



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0121018
(43) 공개일자 2013년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01) C09K 19/56 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0041432
(22) 출원일자 2013년04월16일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2012-101365 2012년04월26일 일본(JP)

(71) 출원인
제이엔씨 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고
제이엔씨 석유 화학 주식회사
일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고
(72) 발명자
가타노 유코
일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 제
이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라 켄큐쇼 나이
오오키 요우이치로
일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 제
이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라 켄큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 23 항

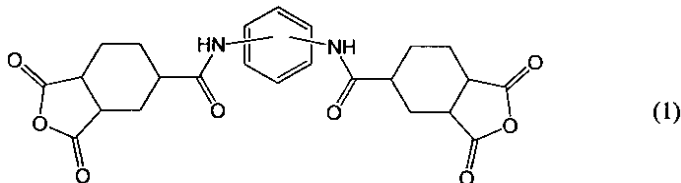
(54) 발명의 명칭 광 배향용 액정 배향막을 형성하기 위한 액정 배향제, 액정 배향막 및 이를 사용한 액정 표시 소자

(57) 요약

(과제) 액정 분자의 배향성이 우수하며, 또한 투과율이 높은 액정 배향제, 이 액정 배향제를 사용한 광 배향막, 및 이 광 배향막을 사용한 액정 표시 소자를 제공한다.

(해결수단) [A] 성분 : 광 반응성 구조를 갖는 폴리아믹산 또는 그 유도체와, [B] 성분 : 하기 식 (1) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 원료로 한 폴리아믹산 또는 그 유도체를 함유하는 광 배향용 액정 배향제로서, 배향막 형성 후, [A] 성분 및 [B] 성분이 상하 2 층으로 나뉘어지는 광 배향용 액정 배향제, 액정 배향막, 및 이를 사용한 액정 표시 소자를 제공한다.

[화학식 125]



(72) 발명자

마츠다 도모유키

일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 제
이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라 캄큐쇼 나이

이자와 게이스케

일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 제
이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라 캄큐쇼 나이

특허청구의 범위

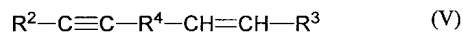
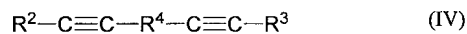
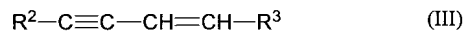
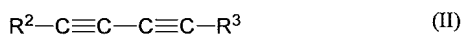
청구항 1

하기 [A] 성분 및 [B] 성분을 함유하는 액정 배향제로서, 배향막 형성 후, [A] 성분 및 [B] 성분이 상하 2 층으로 나뉘어지는 광 배향용 액정 배향제.

[A] 성분 : 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아미산 또는 그 유도체로서, 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민의 적어도 1 개가 하기 식 (I) ~ (VII) 에서 선택되는 적어도 1 개의 광 이성화 또는 광 이량화 가능한 광 반응성 구조를 갖는 폴리아미산 또는 그 유도체

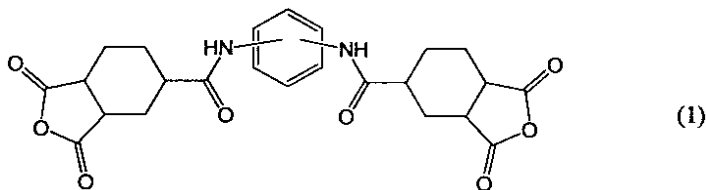
[B] 성분 : 광 반응성 구조를 갖지 않은 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아미산 또는 그 유도체로서, 테트라카르복실산 이무수물이 하기 식 (1) 에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물을 함유하는 폴리아미산 또는 그 유도체

[화학식 1]



식 (I) ~ (VII) 에 있어서, R^2 및 R^3 은 독립적으로 $-NH_2$ 또는 $-CO-O-CO-$ 를 갖는 1 개의 유기기이고, R^4 는 방향 고리를 갖는 2 개의 유기기이다.

[화학식 2]



청구항 2

제 1 항에 있어서,

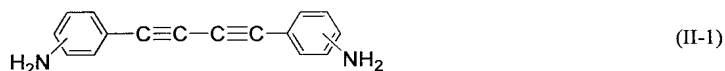
[A] 성분에 있어서, 상기 광 반응성 구조가 폴리아미산 또는 그 유도체의 주사슬에 존재하는 광 배향용 액정 배향제.

청구항 3

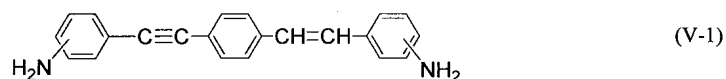
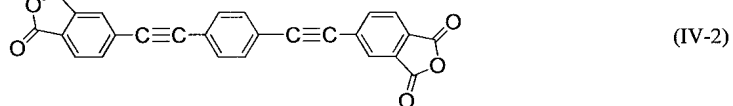
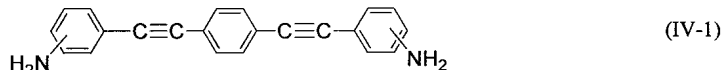
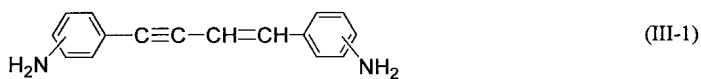
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

[A] 성분에 있어서, 상기 광 반응성 구조가 하기 식 (I-1), (II-1), (III-1), (IV-1), (IV-2), (V-1), (VI-1), 및 (VII-1) ~ (VII-3) 에서 선택되는 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민의 적어도 1 개를 반응시켜 얻어지는 폴리아미산 또는 그 유도체에 존재하는 광 배향용 액정 배향제.

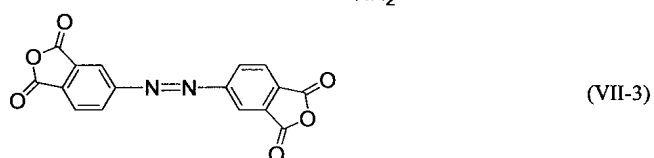
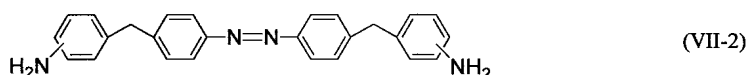
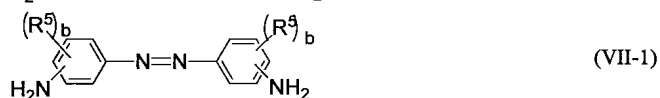
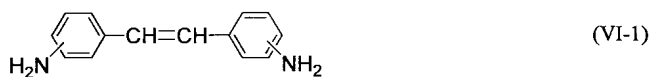
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



식 (I-1), (II-1), (III-1), (IV-1), (V-1), (VI-1), (VII-1) 및 (VII-2) 에 있어서, 고리를 구성하는 어느 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고 ;

식 (VII-1) 에 있어서, R^5 는 독립적으로 $-CH_3$, $-OCH_3$, $-CF_3$, 또는 $-COOCH_3$ 이고 ; 그리고

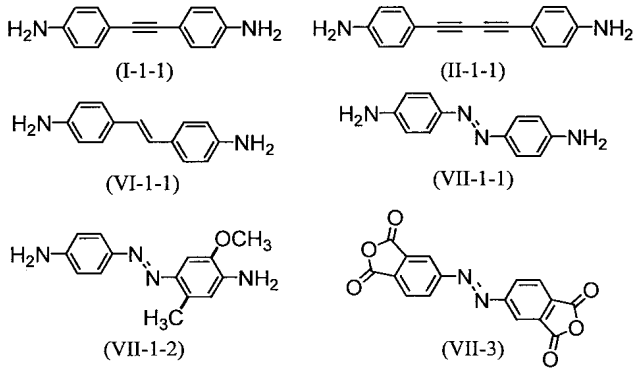
b 는 0 ~ 2 의 정수이다.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

[A] 성분 에 있어서, 상기 광 반응성 구조가 하기 식 (I-1-1), (II-1-1), (VI-1-1), (VII-1-1), (VII-1-2) 및 (VII-3) 에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물 또는 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체에 존재하는 광 배향용 액정 배향제.

[화학식 6]

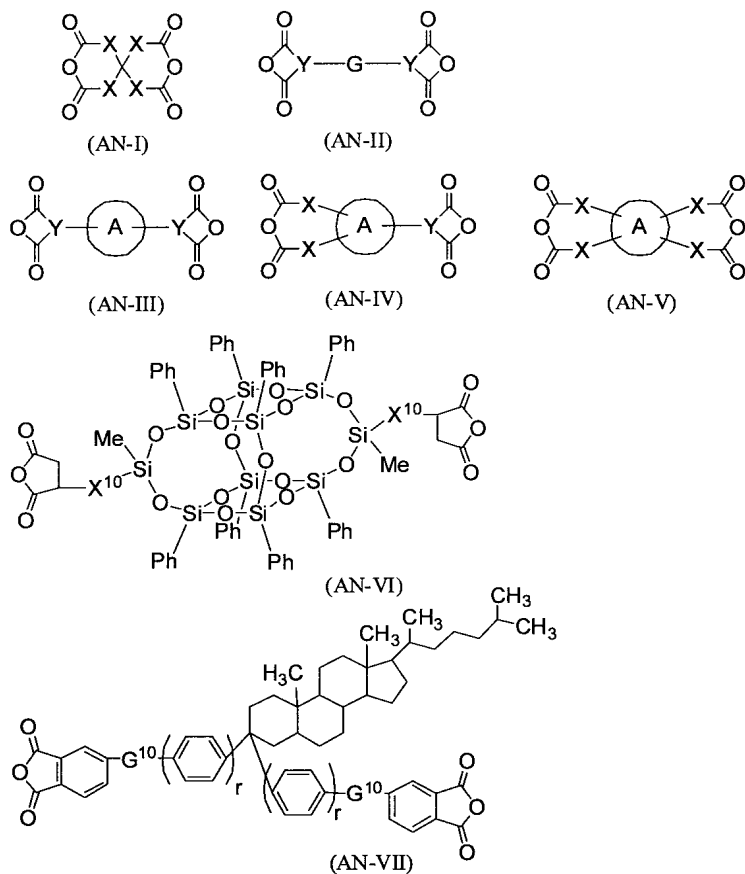


청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

[A] 성분에 있어서, 상기 광 반응성 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 이외의 테트라카르복실산 이무수물이 하기 식 (AN-I) ~ (AN-VII) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물인 광배향용 액정 배향제.

[화학식 7]

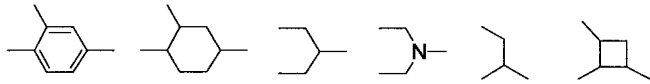


식 (AN-I), (AN-IV) 및 (AN-V) 에 있어서, X 는 독립적으로 단결합 또는 $-\text{CH}_2-$ 이고 ;

식 (AN-II) 에 있어서, G 는 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 또는 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 이고 ;

식 (AN-II) ~ (AN-IV) 에 있어서, Y 는 독립적으로 하기 3 개의 기의 군에서 선택되는 1 개이고,

[화학식 8]



이들 기의 임의의 수소는 메틸, 에틸 또는 페닐로 치환되어도 되고 ;

식 (AN-III) ~ (AN-V) 에 있어서, 고리 A 는 탄소수 3 ~ 10 의 단고리형 탄화수소의 기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 축합 다고리형 탄화수소의 기이고, 이 기의 임의의 수소는 메틸, 에틸 또는 페닐로 치환되어 있어도 되고, 고리에 걸려 있는 결합수는 고리를 구성하는 임의의 탄소에 연결되어 있으며, 2 개의 결합수가 동일한 탄소에 연결되어도 되고 ;

식 (AN-VI) 에 있어서, X^{10} 은 탄소수 2 ~ 6 의 알킬렌이고 ;

Me 는 메틸이고 ;

Ph 는 페닐이고 ;

식 (AN-VII) 에 있어서, G^{10} 은 독립적으로 -O-, -COO- 또는 -OCO- 이고 ; 그리고,

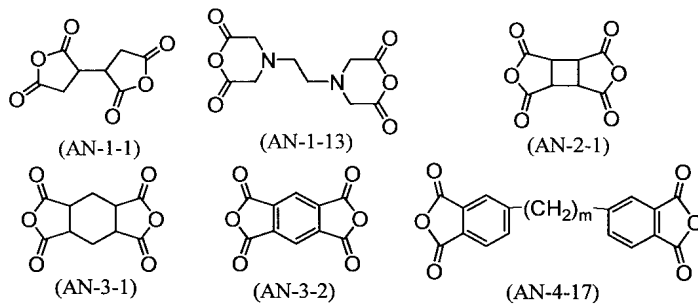
r 은 독립적으로 0 또는 1 이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

[A] 성분에 있어서, 상기 광 반응성 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 이외의 테트라카르복실산 이무수물이 하기 식 (AN-1-1), (AN-1-13), (AN-2-1), (AN-3-1), (AN-3-2), 및 (AN-4-17) 에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물인 광 배향용 액정 배향제.

[화학식 9]



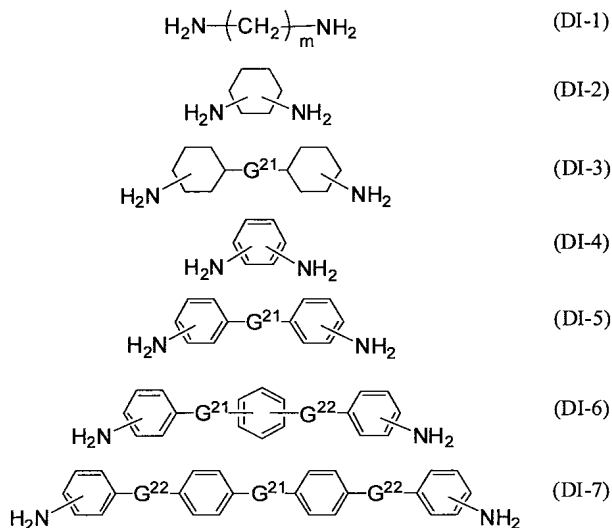
식 (AN-4-17) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이다.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

[A] 성분에 있어서, 상기 광 반응성 구조를 갖는 디아민 이외의 디아민이 하기 식 (DI-1) ~ (DI-17) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 디아민인 광 배향용 액정 배향제.

[화학식 10]



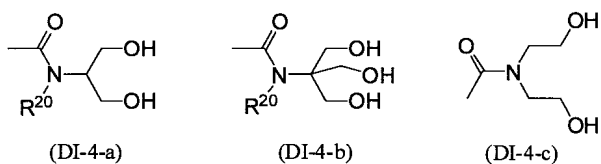
식 (DI-1) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이고 ;

(DI-3) 및 (DI-5) ~ (DI-7) 에 있어서, G^{21} 은 독립적으로 단결합, $-\text{NH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-(\text{CH}_2)_{m'}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{m'}-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}(\text{CH}_3)-$, 또는 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_{m'}-\text{S}-$ 이고, m' 는 독립적으로 1 ~ 12 의 정수이고, k 는 1 ~ 5 의 정수이고 ;

(DI-6) 및 (DI-7) 에 있어서, G^{22} 는 독립적으로 단결합, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌이고 ;

식 (DI-2) ~ (DI-7) 중의 시클로hexan 고리 및 벤젠 고리의 임의의 $-\text{H}$ 는 $-\text{F}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CONH}_2$, 또는 벤질로 치환되어 있어도 되고, 이에 더하여 식 (DI-4) 에 있어서 벤젠 고리의 임의의 $-\text{H}$ 는 하기 식 (DI-4-a) ~ (DI-4-c) 로 치환되어 있어도 되고,

[화학식 11]

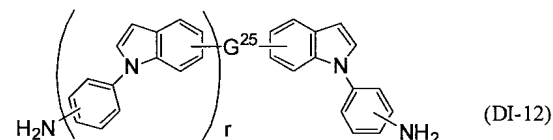
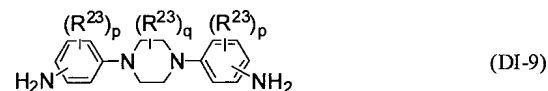
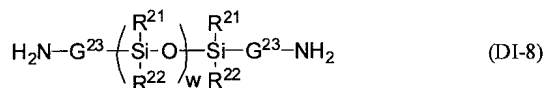


식 (DI-4-a) 및 (DI-4-b) 에 있어서, R^{20} 은 독립적으로 $-\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_3$ 이고 ;

식 (DI-2) ~ (DI-7) 에 있어서, 고리를 구성하는 어느 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고 ; 그리고,

시클로hexan 고리 또는 벤젠 고리에 대한 $-\text{NH}_2$ 의 결합 위치는 G^{21} 또는 G^{22} 의 결합 위치를 제외한 임의의 위치이다.

[화학식 12]



식 (DI-8) 에 있어서, R^{21} 및 R^{22} 는 독립적으로 탄소수 1 ~ 3 의 알킬 또는 페닐이고 ;

G^{23} 은 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌, 페닐렌 또는 알킬 치환된 페닐렌이고 ;

w 는 1 ~ 10 의 정수이고 ;

식 (DI-9) 에 있어서, R^{23} 은 독립적으로 탄소수 1 ~ 5 의 알킬, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시 또는 -Cl 이고 ;

p 는 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고 ;

q 는 0 ~ 4 의 정수이고 ;

식 (DI-10) 에 있어서, R^{24} 는 -H, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬, 페닐, 또는 벤질이고 ;

식 (DI-11) 에 있어서, G^{24} 는 -CH₂- 또는 -NH- 이고 ;

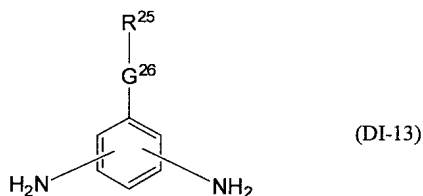
식 (DI-12) 에 있어서, G^{25} 는 단결합, 탄소수 2 ~ 6 의 알킬렌 또는 1,4-페닐렌이고 ;

r 은 0 또는 1 이고 ;

식 (DI-12) 에 있어서, 고리를 구성하는 어느 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고 ; 그리고,

식 (DI-9), (DI-11) 및 (DI-12) 에 있어서, 벤젠 고리에 결합하는 -NH₂ 의 결합 위치는 임의의 위치이고 ;

[화학식 13]

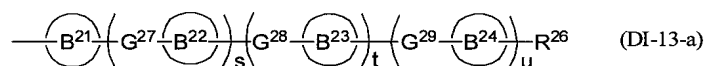


식 (DI-13) 에 있어서, G^{26} 은 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CO-, -CONH-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, 또는 -(CH₂)_{m'}- 이고, m' 는 1 ~ 12 의 정수이고 ;

R^{25} 는 탄소수 3 ~ 20 의 알킬, 페닐, 시클로헥실, 스테로이드 골격을 갖는 기, 또는 하기 식 (DI-13-a) 로 나타내는 기이고, 이 알킬에 있어서, 임의의 -H 는 -F 로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O- 로 치환되어 있

어도 되고, 이 페닐의 -H 는 -F, -CH₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂, -OCF₃, 탄소수 3 ~ 20 의 알킬, 또는 탄소수 3 ~ 20 의 알콕시로 치환되어 있어도 되고, 이 시클로헥실의 -H 는 탄소수 3 ~ 20 의 알킬 또는 탄소수 3 ~ 20 의 알콕시로 치환되어 있어도 되며, 벤젠 고리에 결합하는 -NH₂ 의 결합 위치는 그 고리에 있어서 임의의 위치인 것을 나타내고 ;

[화학식 14]



식 (DI-13-a) 에 있어서, G²⁷, G²⁸ 및 G²⁹ 는 결합기를 나타내고, 이들은 독립적으로 단결합, 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 1 이상의 -CH₂- 는 -O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -CH=CH- 로 치환되어 있어도 되고 ;

고리 B²¹, 고리 B²², 고리 B²³, 및 고리 B²⁴ 는 독립적으로 1,4-페닐렌, 1,4-시클로헥실렌, 1,3-디옥산-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-1,4-디일, 나프탈렌-1,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 나프탈렌-2,7-디일, 또는 안트라센-9,10-디일이고 ;

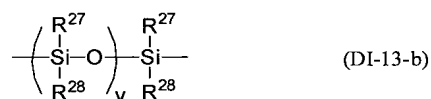
고리 B²¹, 고리 B²², 고리 B²³, 및 고리 B²⁴ 에 있어서, 임의의 -H 는 -F 또는 -CH₃ 으로 치환되어도 되고 ;

s, t 및 u 는 독립적으로 0 ~ 2 의 정수이고, 이들의 합계는 1 ~ 5 이며 ;

s, t 또는 u 가 2 일 때, 각각의 괄호 안의 2 개의 결합기는 동일하거나 상이하여도 되고, 2 개의 고리는 동일하거나 상이하여도 되며 ;

R²⁶ 은 -F, -OH, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬, 탄소수 1 ~ 30 의 불소 치환 알킬, 탄소수 1 ~ 30 의 알콕시, -CN, -OCH₂F, -OCHF₂, 또는 -OCF₃ 이고, 이 탄소수 1 ~ 30 의 알킬의 임의의 -CH₂- 는 하기 식 (DI-13-b) 로 나타내는 2 개의 기로 치환되어 있어도 되고 ;

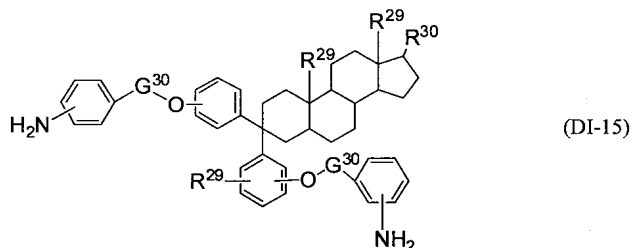
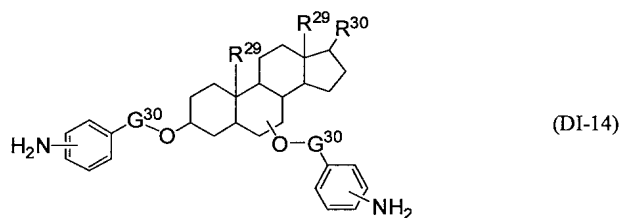
[화학식 15]



식 (DI-13-b) 에 있어서, R²⁷ 및 R²⁸ 은 독립적으로 탄소수 1 ~ 3 의 알킬이고 ;

v 는 1 ~ 6 의 정수이고 ;

[화학식 16]



식 (DI-14) 및 식 (DI-15) 에 있어서, G^{30} 은 독립적으로 단결합, $-CO-$ 또는 $-CH_2-$ 이고 ;

R^{29} 는 독립적으로 $-H$ 또는 $-CH_3$ 이고 ;

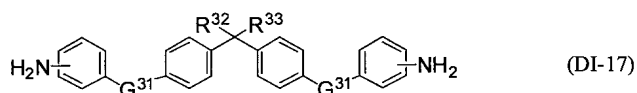
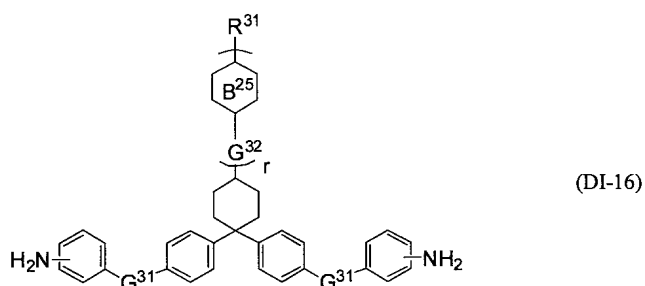
R^{30} 은 $-H$, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬, 또는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐이고 ;

식 (DI-15) 에 있어서의 벤젠 고리의 1 개의 $-H$ 는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬 또는 페닐로 치환되어도 되고 ;

식 (DI-14) 및 식 (DI-15) 에 있어서, 고리를 구성하는 어느 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 것은 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고 ;

벤젠 고리에 결합하는 $-NH_2$ 는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고 ;

[화학식 17]



식 (DI-16) 및 식 (DI-17) 에 있어서, G^{31} 은 독립적으로 $-O-$ 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌이고 ;

G^{32} 는 단결합 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌이고 ;

R^{31} 은 $-H$ 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬이고, 이 알킬의 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 로 치환되어도 되고 ;

R^{32} 는 탄소수 6 ~ 22 의 알킬이고 ;

R^{33} 은 $-H$ 또는 탄소수 1 ~ 22 의 알킬이고 ;

고리 B^{25} 는 1,4-페닐렌 또는 1,4-시클로헥실렌이고 ;

r 은 0 또는 1 이고 ; 그리고,

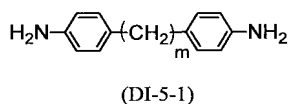
벤젠 고리에 결합하는 $-NH_2$ 는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

[A] 성분 에 있어서, 상기 디아민이 하기 식 (DI-5-1) 에서 선택되는 적어도 1 개인 광 배향용 액정 배향제.

[화학식 18]



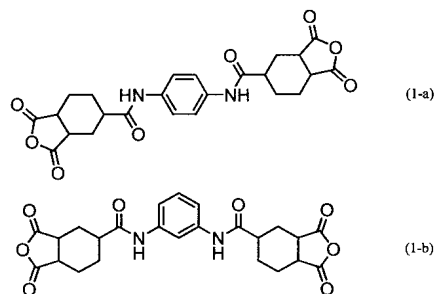
식 (DI-5-1) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이다.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

[B] 성분에 있어서, 식 (1) 이 하기 식 (1-a) 또는 (1-b) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물인 광 배향용 액정 배향제.

[화학식 19]



청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

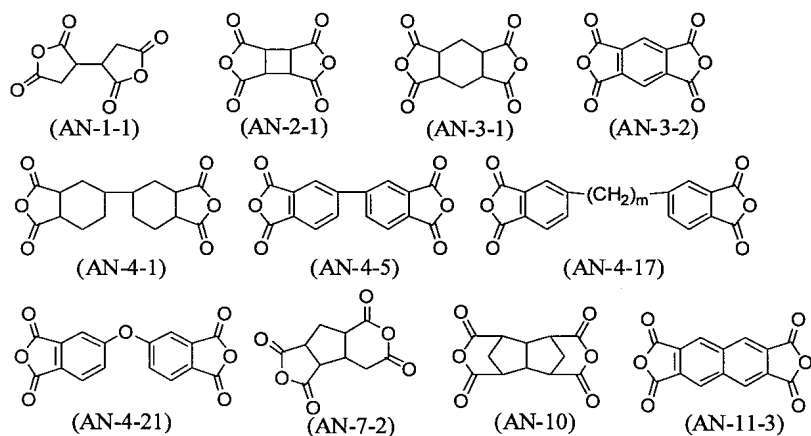
[B] 성분에 있어서, 식 (1) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물 이외의 테트라카르복실산 이무수물이 상기 식 (AN-I) ~ (AN-VII) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물인 광 배향용 액정 배향제.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

[B] 성분에 있어서, 상기 테트라카르복실산 이무수물이 하기 식 (AN-1-1), (AN-2-1), (AN-3-1), (AN-3-2), (AN-4-1), (AN-4-5), (AN-4-17), (AN-4-21), (AN-7-2), (AN-10), 및 (AN-11-3) 에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물인 광 배향용 액정 배향제.

[화학식 20]



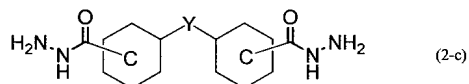
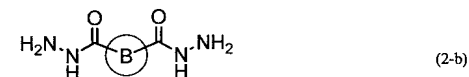
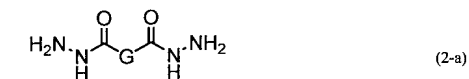
식 (AN-4-17) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이다.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

[B] 성분에 있어서, 디아민이 상기 식 (DI-1) ~ (DI-17) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 디아민, 및/또는 하기 식 (2-a) ~ (2-c) 에서 선택되는 적어도 1 개의 디하이드라지드 화합물인 광 배향용 액정 배향제.

[화학식 21]



식 (2-a) 에 있어서, G 는 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, 또는 -C(CF₃)₂- 이고 ;

식 (2-b) 에 있어서, 고리 B 는 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이고, 이 기의 임의의 수소는 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환되어도 되고 ;

식 (2-c) 에 있어서, 고리 C 는 각각 독립적으로 시클로헥산 고리, 또는 벤젠 고리이고, 이 기의 임의의 수소는 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환되어도 되고 ;

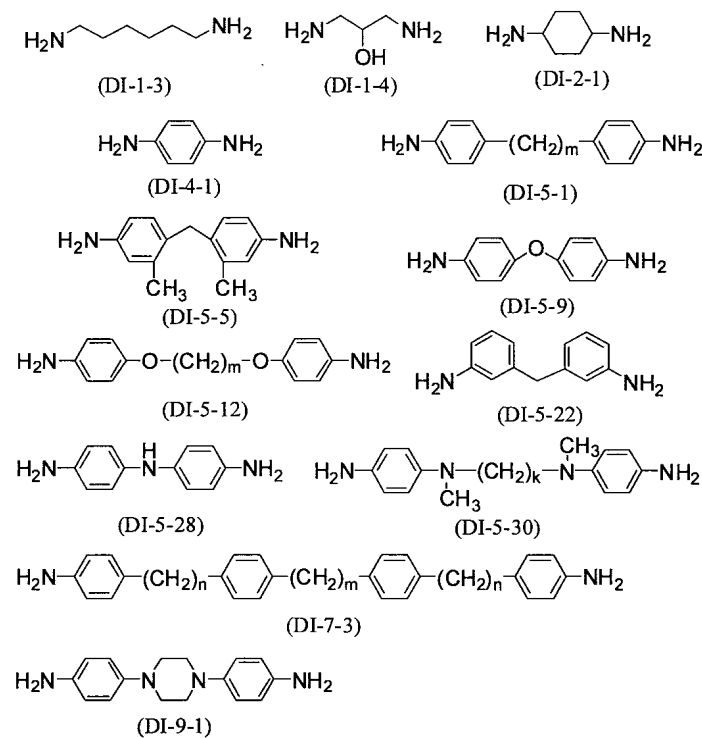
Y 는 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, 또는 -C(CF₃)₂- 이다.

청구항 13

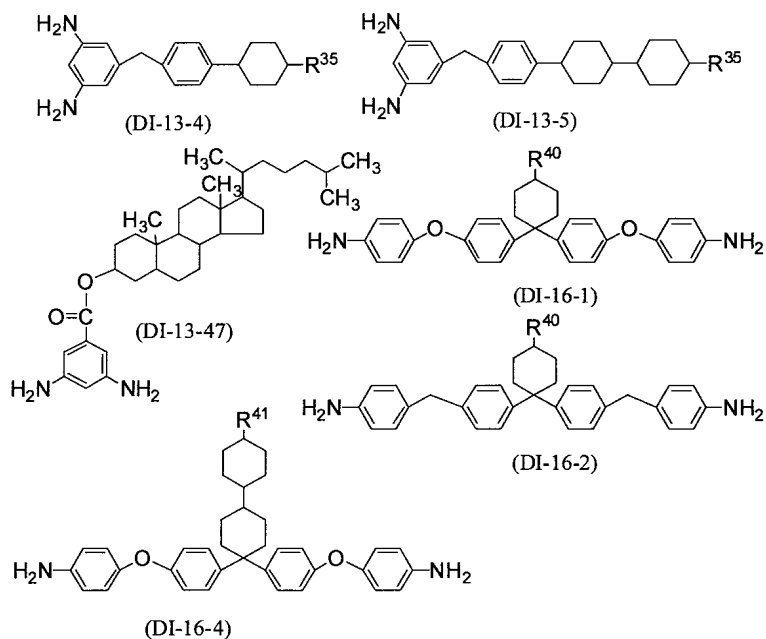
제 12 항에 있어서,

[B] 성분 에 있어서, 디아민이 하기 식 (DI-1-3), (DI-1-4), (DI-2-1), (DI-4-1), (DI-5-1), (DI-5-5), (DI-5-9), (DI-5-12), (DI-5-22), (DI-5-28), (DI-5-30), (DI-7-3), (DI-9-1), (DI-13-4), (DI-13-5), (DI-13-47), (DI-16-1), (DI-16-2), 및 (DI-16-4) 에서 선택되는 적어도 1 개의 디아민인 광 배향용 액정 배향제.

[화학식 22]



[화학식 23]



식 (DI-5-1), (DI-5-12) 및 (DI-7-3) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이고 ;

식 (DI-5-30) 에 있어서, k 는 1 ~ 5 의 정수이고 ;

식 (DI-7-3) 에 있어서, n 은 1 또는 2 이고 ;

식 (DI-13-4) 및 (DI-13-5) 에 있어서, R³⁵ 는 탄소수 1 ~ 30 의 알킬 또는 탄소수 1 ~ 30 의 알콕시이고 ;

식 (DI-16-1) 및 (DI-16-2) 에 있어서, R⁴⁰ 은 -H 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬이고 ;

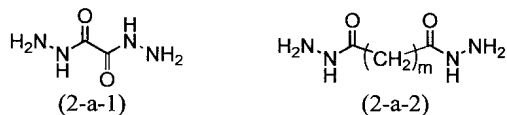
식 (DI-16-4) 에 있어서, R⁴¹ 은 -H 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬이다.

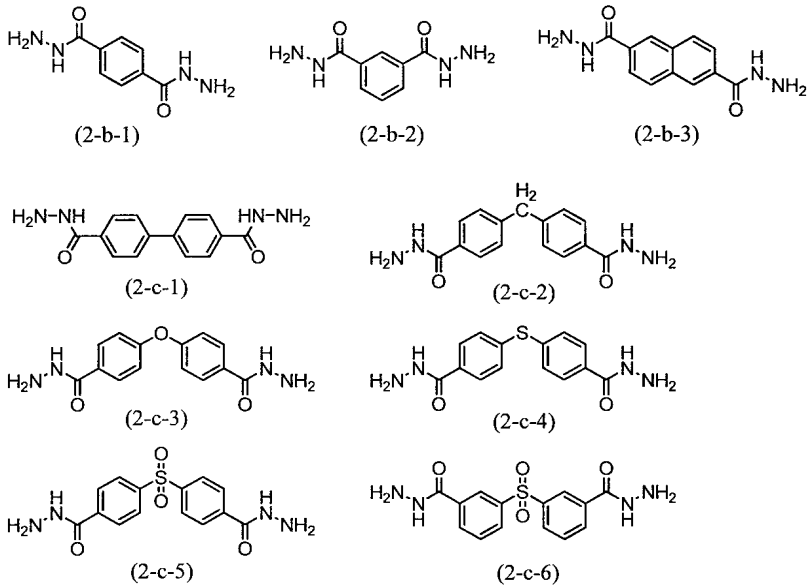
청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

[B] 성분 에 있어서, 상기 디하이드라지드 화합물이 식 (2-a-1) ~ (2-a-2), (2-b-1) ~ (2-b-3) 또는 (2-c-1) ~ (2-c-6) 에서 선택되는 적어도 1 개의 디하이드라지드 화합물인 광 배향용 액정 배향제.

[화학식 24]





식 (2-a-2) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이다.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

[A] 성분 및 [B] 성분을 함유하는 액정 배향제로서, 알케닐 치환 나드이미드 화합물, 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물, 옥사진 화합물, 옥사졸린 화합물, 및 에폭시 화합물로 이루어지는 화합물의 군에서 선택되는 적어도 1 개를 추가로 함유하는 광 배향용 액정 배향제.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

알케닐 치환 나드이미드 화합물이 비스{4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐}메탄, N,N'-m-자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), 및 N,N'-헥사메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)로 이루어지는 화합물의 군에서 선택되는 적어도 1 개인 광 배향용 액정 배향제.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물이 N,N'-에틸렌비스아크릴아미드, N,N'-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아미드, 에틸렌비스아크릴레이트, 및 4,4'-메틸렌비스(N,N-디하이드록시에틸렌아크릴레이트아닐린)으로 이루어지는 화합물의 군에서 선택되는 적어도 1 개인 광 배향용 액정 배향제.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

에폭시 화합물이 N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, 2-[4-(2,3-에폭시프로폭시)페닐]-2-[4-[1,1-비스[4-([2,3-에폭시프로폭시]페닐)]에틸]페닐]프로판, 3,4-에폭시시클로헥세닐메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카르복실레이트, N-페닐말레이미드-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 파라아미노페닐트리메톡시실란, 및 3-아미노프로필트리메톡시실란으로 이루어지는 화합물의 군에서 선택되는 적어도 1 개인 광 배향용 액정 배향제.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제에 의해서 형성된 광 배향용 액정

배향막.

청구항 20

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제를 기판에 도포하는 공정과, 배향제를 도포한 기판을 가열 건조시키는 공정과, 막에 편광 자외선을 조사하는 공정을 거쳐 형성되는 광 배향용 액정 배향막.

청구항 21

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제를 기판에 도포하는 공정과, 배향제를 도포한 기판을 가열 건조시키는 공정과, 건조시킨 막에 편광 자외선을 조사하는 공정과, 이어서 그 막을 가열 소성하는 공정을 거쳐 형성되는 광 배향용 액정 배향막.

청구항 22

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제를 기판에 도포하는 공정과, 배향제를 도포한 기판을 가열 건조시키는 공정과, 건조시킨 막을 가열 소성하는 공정과, 이어서 그 막에 편광 자외선을 조사하는 공정을 거쳐 형성되는 광 배향용 액정 배향막.

청구항 23

제 19 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 특정한 지환식 테트라카르복실산 이무수물을 함유하는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체를 함유하는 광 배향용 액정 배향제, 이 광 배향용 액정 배향제를 사용한 광 배향막 및 이 광 배향막을 갖는 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 퍼스널 컴퓨터의 모니터, 액정 텔레비전, 비디오 카메라의 뷰파인더, 투사형 디스플레이 등의 다양한 표시장치, 나아가서는 광 프린터 헤드, 광 푸리에 변환 소자, 라이트 밸브 등의 옵토일렉트로닉스 관련 소자 등, 현재 제품화되어 일반적으로 유통되고 있는 액정 표시 소자는 네마틱 액정을 사용한 표시 소자가 주류이다. 네마틱 액정 표시 소자의 표시 방식은 TN (Twisted Nematic) 모드, STN (Super Twisted Nematic) 모드가 잘 알려져 있다. 최근, 이들 모드의 문제점의 하나인 시야각의 좁음을 개선하기 위해서, 광학 보상 필름을 사용한 TN 형 액정 표시 소자, 수직 배향과 돌기 구조물의 기술을 병용한 MVA (Multi-domain Vertical Alignment) 모드, 또는 횡전계 방식의 IPS (In-Plane Switching) 모드 등이 제안되어 실용화되어 있다.

[0003] 이들 액정 표시 소자에 균일한 표시 특성을 갖게 하기 위해서는, 액정의 분자 배열을 균일하게 제어할 필요가 있다. 구체적으로는, 기판 상의 액정 분자를 일 방향으로 균일하게 배향시키는 것, 액정 분자에 기판면에서부터 일정한 경사각 (프리틸트각) 을 갖게 하는 것 등이다. 이러한 역할을 담당하는 것이 액정 배향막이다. 액정 배향막은 액정 표시 소자의 표시 품질에 관련된 중요한 요소의 하나로, 표시 소자의 고품질화에 수반하여 액정 배향막의 역할이 해마다 중요해지고 있다.

[0004] 액정 배향막은 액정 배향제를 사용하여 형성된다. 현재 주로 사용되고 있는 액정 배향제는 폴리아믹산 또는 가용성의 폴리아미드를 유기 용제에 용해시킨 용액 (바니시) 이다. 이 용액을 기판에 도포한 후, 가열 등의 수단에 의해 막형성하여 폴리아미드계 액정 배향막을 형성한다. 이 막에 액정 분자를 배향시키는 성질을 부여하는 (배향 처리) 방법으로서, 현재 공업적으로 사용되고 있는 것이 러빙법이다. 러빙법은 나일론, 레이온, 폴리에스테르 등의 섬유를 식모 (植毛) 한 천을 사용하여 액정 배향막의 표면을 일방향으로 문지르는 처리로, 이것에 의해 액정 분자의 균등한 배향을 얻는 것이 가능하게 된다. 그러나, 러빙법은 공정 중에 발생하는 배향막의 긁힘이나 섬유 부스러기 등의 부착에 의한 표시 결함이나, 정전기의 발생에 의해서 TFT (Thin-Film-Transistor) 소자가 파괴되어 일어나는 표시 불량 등의 문제를 안고 있다.

[0005] 이 문제를 해결하기 위해서, 형성된 막에 광을 조사하여 배향 처리를 실시하는 광 배향법이 제안되어, 현재까지

광 분해법, 광 이성화법, 광 이량화법, 광 가교법 등 많은 배향 기구가 소개되고 있다 (예를 들어, 비특허문헌 1 및 특허문헌 1 ~ 5 를 참조). 광 배향법은 러빙법과 비교하여 배향의 균일성이 높고, 또한 비접촉의 배향법이기에 때문에 막에 흠집이 생기지 않아, 부스러기 발생이나 정전기 등의 액정 표시 소자의 표시 불량을 발생시키는 원인을 저감할 수 있는 등의 이점이 있다.

[0006] 광 배향법에 의한 액정 배향막 (이후, 「광 배향막」이라고 약기하는 경우가 있다) 에 사용되는 재료의 검토도 다수 이루어지고 있지만, 테트라카르복실산 이무수물, 특히 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물을 원료로 사용한 폴리이미드를 사용한 광 배향막이 액정 분자를 균일하면서 또한 안정적으로 배향시킬 수 있는 것으로 보고되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 을 참조). 이것은 기판 상에 형성한 막에 자외선 등을 조사하여, 폴리이미드에 화학 변화를 일으키게 함으로써 액정을 일정 방향으로 배향시키는 기능을 부여하는 방법이다. 그러나, 이러한 방식에 의한 광 배향막은 러빙법에 의한 배향막과 비교해서, 불순물 이온의 양이 증가하여 전압 유지율이 저하되는 등, 전기 특성이 떨어진다는 문제가 있었다. 이것을 해결하기 위해서 폴리이미드를 구성하는 분자 구조에 여러 가지 검토가 더해지고 있다 (예를 들어, 특허문헌 2 및 3 을 참조).

[0007] 한편, 광 배향법은 러빙법과 비교하여 액정 분자의 배향성이 떨어지기 때문에, 앵커링 에너지가 작아, 액정 표시 소자의 응답 속도의 저하나 고스트 이미지를 야기한다는 문제가 지적되고 있다.

[0008] 본 발명자들은 폴리아믹산 구조 중에 광 이성화 또는 광 이량화를 일으키는 광 반응성기를 갖는 광 배향막을 검토해 왔다 (예를 들어, 특허문헌 4, 6 및 7 을 참조). 그 광 배향막은 앵커링 에너지가 커, 배향성이 양호하고, 또한 전압 유지율 등 전기 특성이 양호하였다. 그러나, 그 광 반응성기가 광을 흡수하기 때문에 투과율이 낮아진다는 문제가 있어, 개선의 여지가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-297313호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2004-206091호
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2005/83504호 팜플렛
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2005-275364호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2006-171304호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2007-248637호
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2009-069493호

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) 액정, 제3권, 제4호, 262 페이지, 1999년

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 과제는 액정 분자의 배향성이 우수한 액정 배향제를 제공하는 것이다. 본 발명의 과제는 또한 이 액정 배향제를 사용한 광 배향막을 제공하는 것이며, 이 광 배향막을 사용한 액정 표시 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은 식 (1) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 원료로 한 폴리아믹산 또는 그 유도체와 광 반응성 구조를 갖는 폴리아믹산 또는 그 유도체를 함유하는 광 배향용 액정 배향제를 사용함으로써, 배

향성이 양호하고 또한 투과율이 높은 광 배향용 액정 배향막이 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

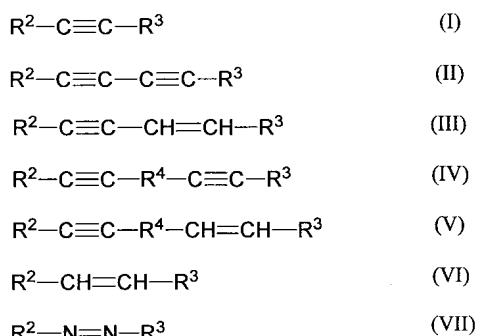
[0013] 본 발명은 이하의 구성으로 이루어진다.

[0014] [1] 하기 [A] 성분 및 [B] 성분을 함유하는 액정 배향제로서, 배향막 형성 후, [A] 성분 및 [B] 성분이 상하 2층으로 나뉘어지는 광 배향용 액정 배향제.

[0015] [A] 성분 : 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체로서, 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민의 적어도 1 개가 하기 식 (I) ~ (VII) 에서 선택되는 적어도 1 개의 광 이성화 또는 광 이량화 가능한 광 반응성 구조를 갖는 폴리아믹산 또는 그 유도체

[0016] [B] 성분 : 광 반응성 구조를 갖지 않은 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체로서, 테트라카르복실산 이무수물이 하기 식 (1) 에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물을 함유하는 폴리아믹산 또는 그 유도체

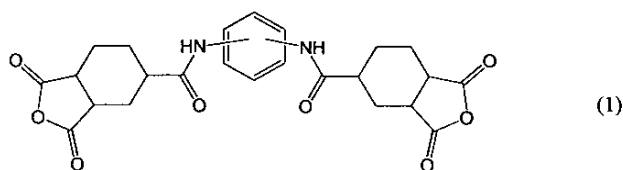
[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] 식 (I) ~ (VII) 에 있어서, R^2 및 R^3 은 독립적으로 $-\text{NH}_2$ 또는 $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ 를 갖는 1 개의 유기기이고, R^4 는 방향 고리를 갖는 2 개의 유기기이다.

[0020] [화학식 2]

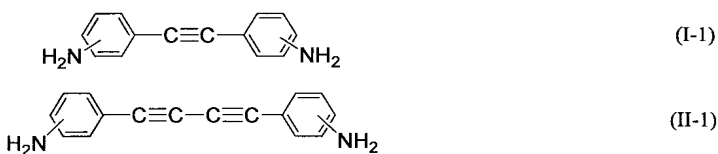


[0021]

[0022] [2] [A] 성분에 있어서, 상기 광 반응성 구조가 폴리아믹산 또는 그 유도체의 주사슬에 존재하는 [1] 에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

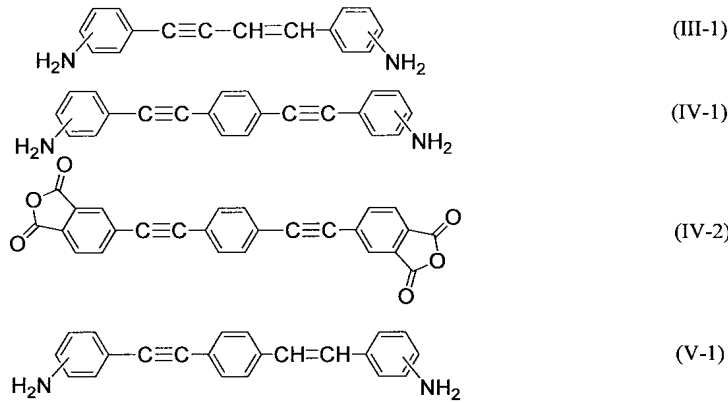
[0023] [3] [A] 성분에 있어서, 상기 광 반응성 구조가 하기 식 (I-1), (II-1), (III-1), (IV-1), (IV-2), (V-1), (VI-1), 및 (VII-1) ~ (VII-3) 에서 선택되는 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민의 적어도 1 개를 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체에 존재하는 [1] 또는 [2] 에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

[0024] [화학식 3]



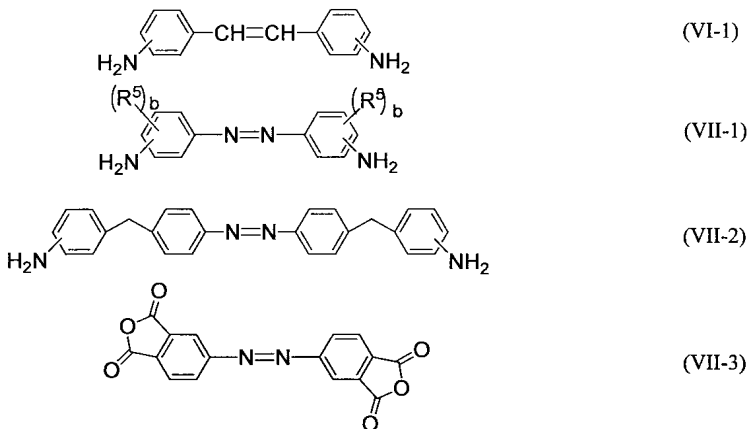
[0025]

[0026] [화학식 4]



[0027]

[0028] [화학식 5]



[0029]

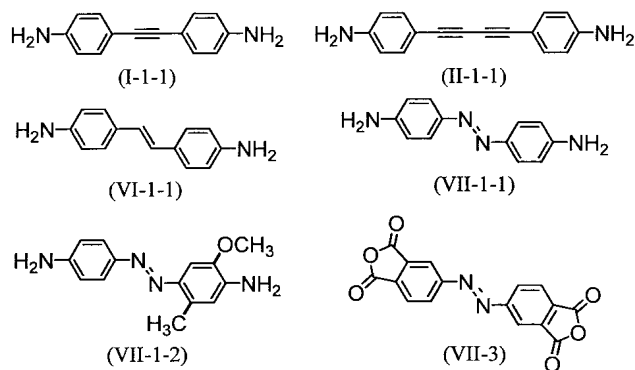
[0030] 식 (I-1), (II-1), (III-1), (IV-1), (V-1), (VI-1), (VII-1) 및 (VII-2) 에 있어서, 고리를 구성하는 어느 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고 ;

[0031] 식 (VII-1) 에 있어서, R⁵ 는 독립적으로 -CH₃, -OCH₃, -CF₃, 또는 -COOCH₃ 이고 ; 그리고

[0032] b 는 0 ~ 2 의 정수이다.

[0033] [4] [A] 성분 에 있어서, 상기 광 반응성 구조가 하기 식 (I-1-1), (II-1-1), (VI-1-1), (VII-1-1), (VII-1-2) 및 (VII-3) 에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물 또는 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체에 존재하는 [3] 에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

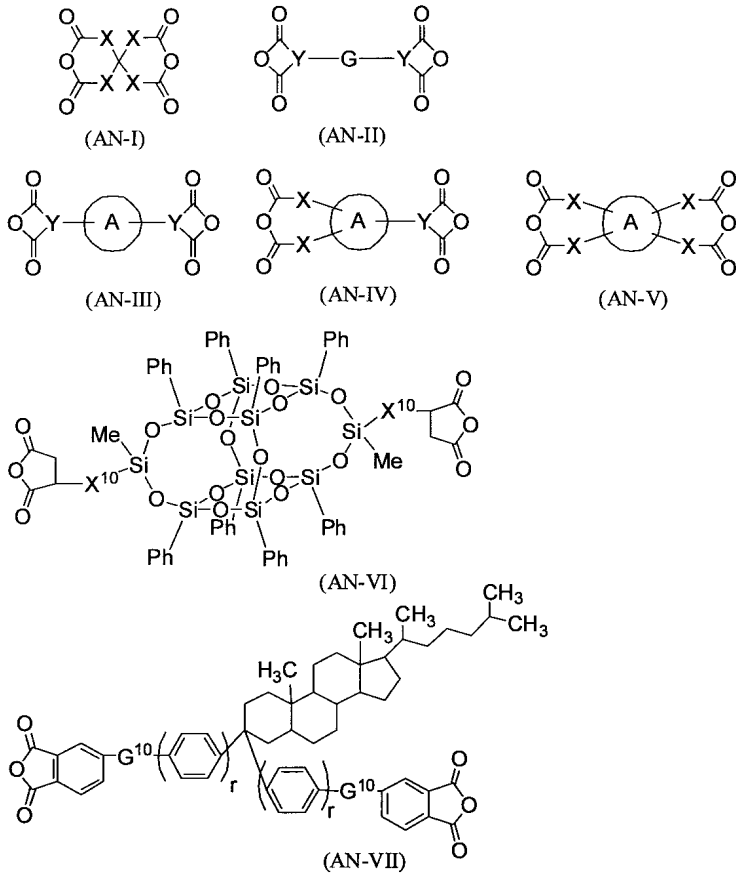
[0034] [화학식 6]



[0035]

[0036] [5] [A] 성분 에 있어서, 상기 광 반응성 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 이외의 테트라카르복실산 이무수물이 하기 식 (AN-I) ~ (AN-VII) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물 인 [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

[0037] [화학식 7]



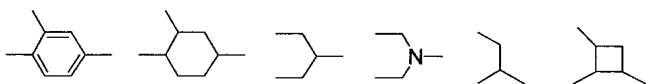
[0038]

[0039] 식 (AN-I), (AN-IV) 및 (AN-V) 에 있어서, X 는 독립적으로 단결합 또는 $-\text{CH}_2-$ 이고 ;

[0040] 식 (AN-II) 에 있어서, G 는 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 또는 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 이고 ;

[0041] 식 (AN-II) ~ (AN-IV) 에 있어서, Y 는 독립적으로 하기 3 개의 기의 군에서 선택되는 1 개이고,

[0042] [화학식 8]



[0043]

[0044] 이들 기의 임의의 수소는 메틸, 에틸 또는 페닐로 치환되어도 되고 ;

[0045] 식 (AN-III) ~ (AN-V) 에 있어서, 고리 A 는 탄소수 3 ~ 10 의 단고리형 탄화수소의 기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 축합 다고리형 탄화수소의 기이고, 이 기의 임의의 수소는 메틸, 에틸 또는 페닐로 치환되어 있어도 되고, 고리에 걸려 있는 결합수는 고리를 구성하는 임의의 탄소에 연결되어 있으며, 2 개의 결합수가 동일한 탄소에 연결되어도 되고 ;

[0046] 식 (AN-VI) 에 있어서, X^{10} 은 탄소수 2 ~ 6 의 알킬렌이고 ;

[0047] Me 는 메틸이고 ;

[0048] Ph 는 페닐이고 ;

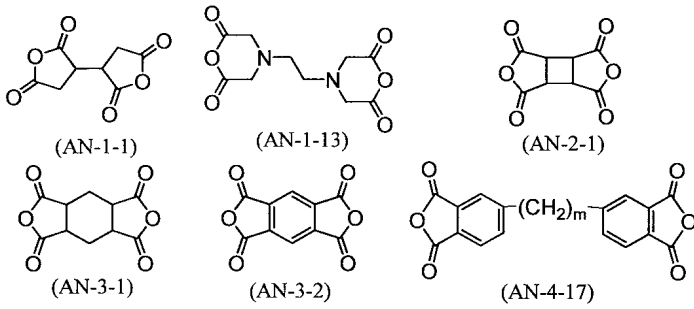
[0049] 식 (AN-VII) 에 있어서, G^{10} 은 독립적으로 $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$ 또는 $-\text{OCO}-$ 이고 ; 그리고,

[0050] r 은 독립적으로 0 또는 1 이다.

[0051] [6] [A] 성분 에 있어서, 상기 광 반응성 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 이외의 테트라카르복실산 이무

수물이 하기 식 (AN-1-1), (AN-1-13), (AN-2-1), (AN-3-1), (AN-3-2), 및 (AN-4-17) 에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물인 [5] 에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

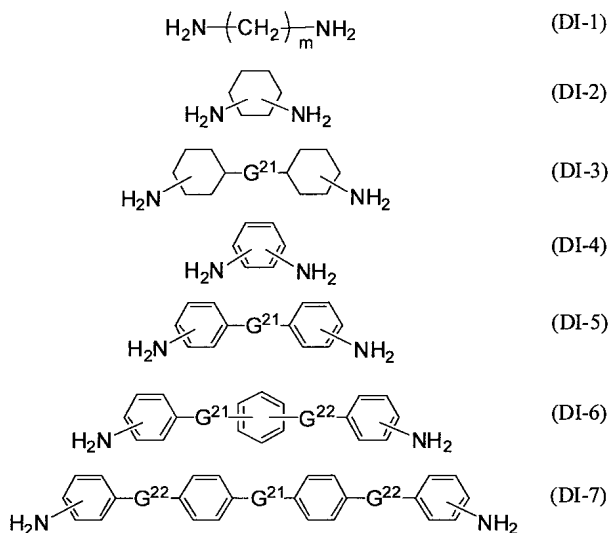
[화학식 9]



식 (AN-4-17) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이다.

[7] [A] 성분 에 있어서, 상기 광 반응성 구조를 갖는 디아민 이외의 디아민이 하기 식 (DI-1) ~ (DI-17) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 디아민인 [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

[화학식 10]



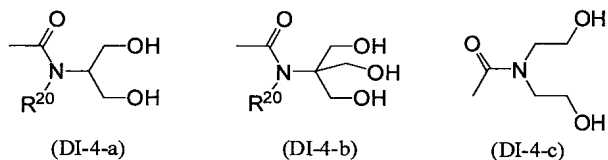
식 (DI-1) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이고 ;

(DI-3) 및 (DI-5) ~ (DI-7) 에 있어서, G^{21} 은 독립적으로 단결합, -NH-, -O-, -S-, -S-S-, -SO₂-, -CO-, -CONH-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -(CH₂)_{m'}-, -O-(CH₂)_{m'}-O-, -N(CH₃)-(CH₂)_k-N(CH₃)-, 또는 -S-(CH₂)_{m'}-S-이고, m' 는 독립적으로 1 ~ 12 의 정수이고, k 는 1 ~ 5 의 정수이고 ;

(DI-6) 및 (DI-7) 에 있어서, G^{22} 는 독립적으로 단결합, -O-, -S-, -CO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌이고 ;

식 (DI-2) ~ (DI-7) 중의 시클로헥산 고리 및 벤젠 고리의 임의의 -H 는 -F, -CH₃, -OH, -CF₃, -CO₂H, -CONH₂, 또는 벤질로 치환되어 있어도 되고, 이에 더하여 식 (DI-4) 에 있어서 벤젠 고리의 임의의 -H 는 하기 식 (DI-4-a) ~ (DI-4-c) 로 치환되어 있어도 되고,

[0062] [화학식 11]



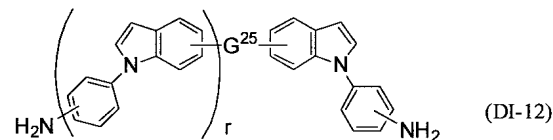
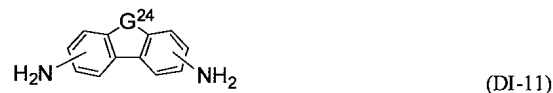
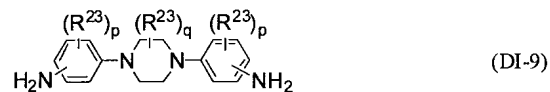
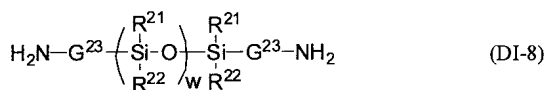
[0063]

[0064] 식 (DI-4-a) 및 (DI-4-b) 에 있어서, R^{20} 은 독립적으로 -H 또는 $-CH_3$ 이고 ;

[0065] 식 (DI-2) ~ (DI-7) 에 있어서, 고리를 구성하는 어느 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고 ; 그리고,

[0066] 시클로hexan 고리 또는 벤젠 고리에 대한 $-NH_2$ 의 결합 위치는 G^{21} 또는 G^{22} 의 결합 위치를 제외한 임의의 위치이다.

[0067] [화학식 12]



[0068]

[0069] 식 (DI-8) 에 있어서, R^{21} 및 R^{22} 는 독립적으로 탄소수 1 ~ 3 의 알킬 또는 페닐이고 ;

[0070] G^{23} 은 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌, 페닐렌 또는 알킬 치환된 페닐렌이고 ;

[0071] w 는 1 ~ 10 의 정수이고 ;

[0072] 식 (DI-9) 에 있어서, R^{23} 은 독립적으로 탄소수 1 ~ 5 의 알킬, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시 또는 -Cl 이고 ;

[0073] p 는 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고 ;

[0074] q 는 0 ~ 4 의 정수이고 ;

[0075] 식 (DI-10) 에 있어서, R^{24} 는 -H, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬, 페닐, 또는 벤질이고 ;

[0076] 식 (DI-11) 에 있어서, G^{24} 는 $-CH_2-$ 또는 $-NH-$ 이고 ;

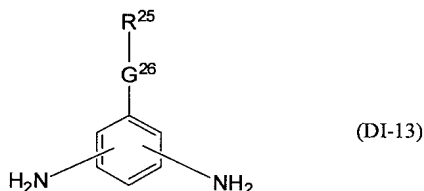
[0077] 식 (DI-12) 에 있어서, G^{25} 는 단결합, 탄소수 2 ~ 6 의 알킬렌 또는 1,4-페닐렌이고 ;

[0078] r 은 0 또는 1 이고 ;

[0079] 식 (DI-12) 에 있어서, 고리를 구성하는 어느 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고 ; 그리고,

[0080] 식 (DI-9), (DI-11) 및 (DI-12) 에 있어서, 벤젠 고리에 결합하는 $-NH_2$ 의 결합 위치는 임의의 위치이고 ;

[0081] [화학식 13]

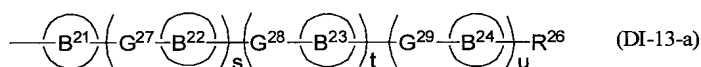


[0082]

[0083] 식 (DI-13) 에 있어서, G^{26} 은 단결합, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CO-$, $-CONH-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, 또는 $-(CH_2)_{m'}-$ 이고, m' 는 1 ~ 12 의 정수이고 ;

[0084] R^{25} 는 탄소수 3 ~ 20 의 알킬, 페닐, 시클로헥실, 스테로이드 골격을 갖는 기, 또는 하기 식 (DI-13-a) 로 나타내는 기이고, 이 알킬에 있어서, 임의의 $-H$ 는 $-F$ 로 치환되어도 되고, 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 로 치환되어 있어도 되고, 이 페닐의 $-H$ 는 $-F$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-OCH_2F$, $-OCHF_2$, $-OCF_3$, 탄소수 3 ~ 20 의 알킬, 또는 탄소수 3 ~ 20 의 알콕시로 치환되어 있어도 되고, 이 시클로헥실의 $-H$ 는 탄소수 3 ~ 20 의 알킬 또는 탄소수 3 ~ 20 의 알콕시로 치환되어 있어도 되며, 벤젠 고리에 결합하는 $-NH_2$ 의 결합 위치는 그 고리에 있어서 임의의 위치인 것을 나타내고 ;

[0085] [화학식 14]



[0086]

[0087] 식 (DI-13-a) 에 있어서, G^{27} , G^{28} 및 G^{29} 는 결합기를 나타내고, 이들은 독립적으로 단결합, 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 1 이상의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-CH=CH-$ 로 치환되어 있어도 되고 ;

[0088] 고리 B^{21} , 고리 B^{22} , 고리 B^{23} , 및 고리 B^{24} 는 독립적으로 1,4-페닐렌, 1,4-시클로헥실렌, 1,3-디옥산-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-1,4-디일, 나프탈렌-1,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 나프탈렌-2,7-디일, 또는 안트라센-9,10-디일이고 ;

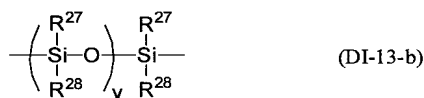
[0089] 고리 B^{21} , 고리 B^{22} , 고리 B^{23} , 및 고리 B^{24} 에 있어서, 임의의 $-H$ 는 $-F$ 또는 $-CH_3$ 으로 치환되어도 되고 ;

[0090] s , t 및 u 는 독립적으로 0 ~ 2 의 정수이고, 이들의 합계는 1 ~ 5 이며 ;

[0091] s , t 또는 u 가 2 일 때, 각각의 괄호 안의 2 개의 결합기는 동일하거나 상이하여도 되고, 2 개의 고리는 동일하거나 상이하여도 되며 ;

[0092] R^{26} 은 $-F$, $-OH$, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬, 탄소수 1 ~ 30 의 불소 치환 알킬, 탄소수 1 ~ 30 의 알콕시, $-CN$, $-OCH_2F$, $-OCHF_2$, 또는 $-OCF_3$ 이고, 이 탄소수 1 ~ 30 의 알킬의 임의의 $-CH_2-$ 는 하기 식 (DI-13-b) 로 나타내는 2 개의 기로 치환되어 있어도 되고 ;

[0093] [화학식 15]

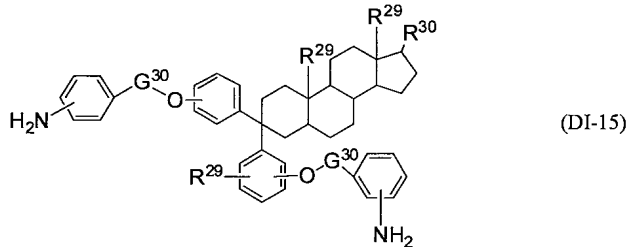
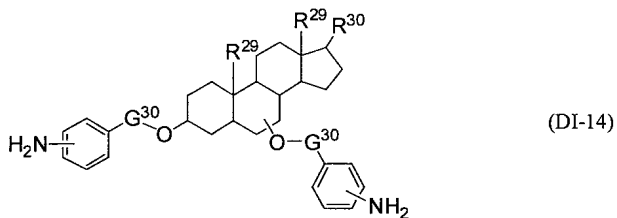


[0094]

[0095] 식 (DI-13-b) 에 있어서, R^{27} 및 R^{28} 은 독립적으로 탄소수 1 ~ 3 의 알킬이고 ;

[0096] v 는 1 ~ 6 의 정수이고 ;

[0097] [화학식 16]



[0098]

[0099] 식 (DI-14) 및 식 (DI-15) 에 있어서, G^{30} 은 독립적으로 단결합, $-CO-$ 또는 $-CH_2-$ 이고 ;

[0100] R^{29} 는 독립적으로 $-H$ 또는 $-CH_3$ 이고 ;

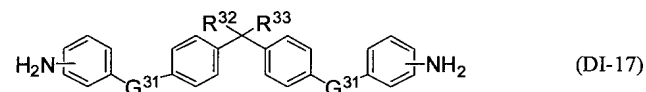
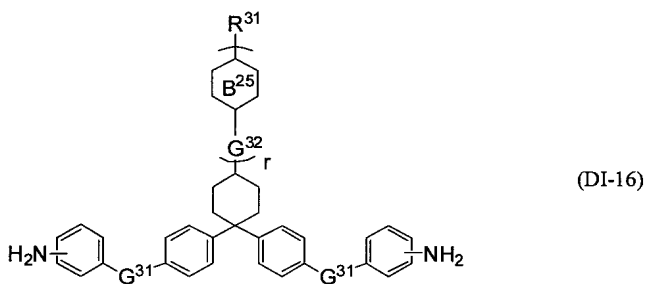
[0101] R^{30} 은 $-H$, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬, 또는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐이고 ;

[0102] 식 (DI-15) 에 있어서의 벤젠 고리의 1 개의 $-H$ 는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬 또는 페닐로 치환되어도 되고 ;

[0103] 식 (DI-14) 및 식 (DI-15) 에 있어서, 고리를 구성하는 어느 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고 ;

[0104] 벤젠 고리에 결합하는 $-NH_2$ 는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고 ;

[0105] [화학식 17]



[0106]

[0107] 식 (DI-16) 및 식 (DI-17) 에 있어서, G^{31} 은 독립적으로 $-O-$ 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌이고 ;

[0108] G^{32} 는 단결합 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌이고 ;

[0109] R^{31} 은 $-H$ 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬이고, 이 알킬의 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 로 치환되어도 되고 ;

[0110] R^{32} 는 탄소수 6 ~ 22 의 알킬이고 ;

[0111] R^{33} 은 $-H$ 또는 탄소수 1 ~ 22 의 알킬이고 ;

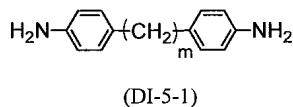
[0112] 고리 B^{25} 는 1,4-페닐렌 또는 1,4-시클로헥실렌이고 ;

[0113] r 은 0 또는 1 이고 ; 그리고,

[0114] 벤젠 고리에 결합하는 -NH₂ 는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다.

[0115] [8] [A] 성분에서, 상기 디아민이 하기 식 (DI-5-1) 에서 선택되는 적어도 1 개인 [7] 에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

[0116] [화학식 18]

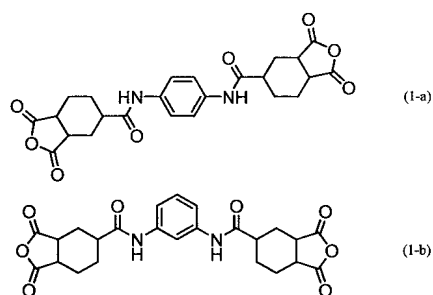


[0117]

[0118] 식 (DI-5-1) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이다.

[0119] [9] [B] 성분에서, 식 (1) 이 하기 식 (1-a) 또는 (1-b) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물인 [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

[0120] [화학식 19]

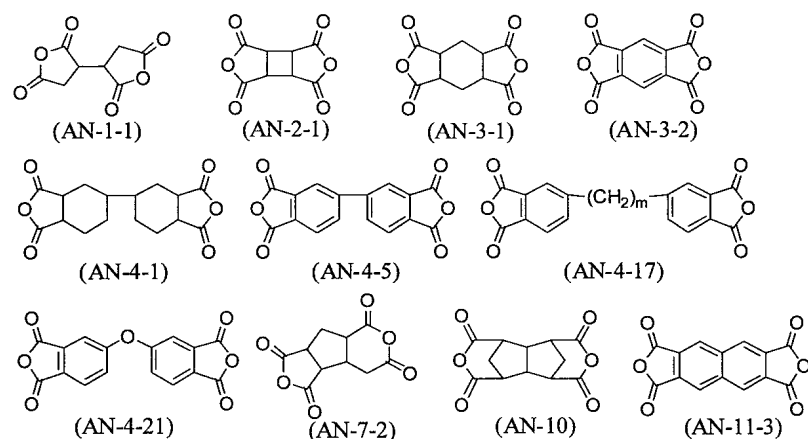


[0121]

[0122] [10] [B] 성분에서, 식 (1) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물 이외의 테트라카르복실산 이무수물이 상기 식 (AN-I) ~ (AN-VII) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물인 [1] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

[0123] [11] [B] 성분에서, 상기 테트라카르복실산 이무수물이 하기 식 (AN-1-1), (AN-2-1), (AN-3-1), (AN-3-2), (AN-4-1), (AN-4-5), (AN-4-17), (AN-4-21), (AN-7-2), (AN-10), 및 (AN-11-3) 에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물인 [10] 에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

[0124] [화학식 20]

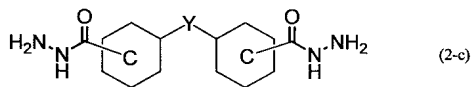
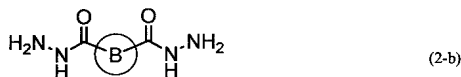
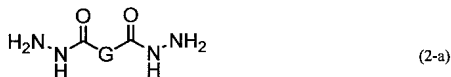


[0125]

[0126] 식 (AN-4-17) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이다.

[0127] [12] [B] 성분에서, 디아민이 상기 식 (DI-1) ~ (DI-17) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 디아민, 및/또는 하기 식 (2-a) ~ (2-c) 에서 선택되는 적어도 1 개의 디하이드라지드 화합물인 [1] ~ [11] 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

[0128] [화학식 21]



[0129]

[0130] 식 (2-a) 에 있어서, G 는 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, 또는 -C(CF₃)₂- 이고 ;

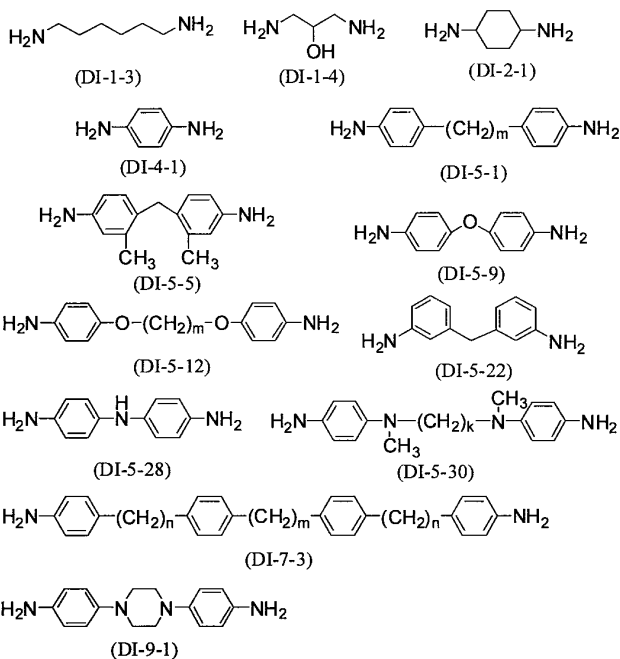
[0131] 식 (2-b) 에 있어서, 고리 B 는 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이고, 이 기의 임의의 수소는 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환되어도 되고 ;

[0132] 식 (2-c) 에 있어서, 고리 C 는 각각 독립적으로 시클로헥산 고리, 또는 벤젠 고리이고, 이 기의 임의의 수소는 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환되어도 되고 ;

[0133] Y 는 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, 또는 -C(CF₃)₂- 이다.

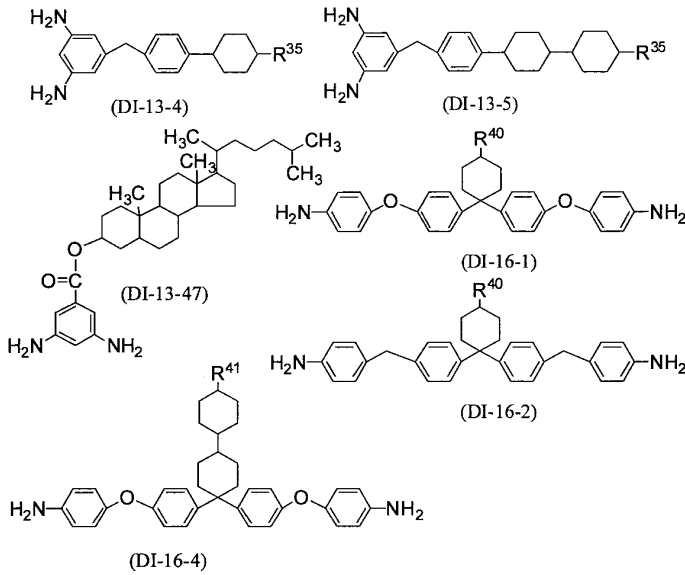
[0134] [13] [B] 성분 에 있어서, 디아민이 하기 식 (DI-1-3), (DI-1-4), (DI-2-1), (DI-4-1), (DI-5-1), (DI-5-5), (DI-5-9), (DI-5-12), (DI-5-22), (DI-5-28), (DI-5-30), (DI-7-3), (DI-9-1), (DI-13-4), (DI-13-5), (DI-13-47), (DI-16-1), (DI-16-2), 및 (DI-16-4) 에서 선택되는 적어도 1 개의 디아민인 [12] 에 기재된 광 배향 용 액정 배향제.

[0135] [화학식 22]



[0136]

[0137] [화학식 23]



[0138]

[0139] 식 (DI-5-1), (DI-5-12) 및 (DI-7-3) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이고 ;

[0140] 식 (DI-5-30) 에 있어서, k 는 1 ~ 5 의 정수이고 ;

[0141] 식 (DI-7-3) 에 있어서, n 은 1 또는 2 이고 ;

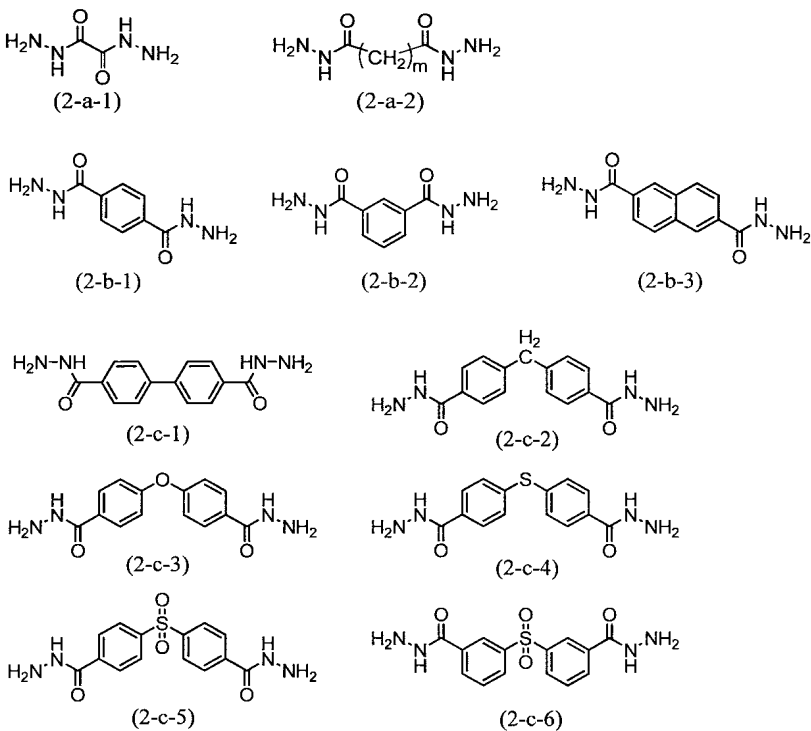
[0142] 식 (DI-13-4) 및 (DI-13-5) 에 있어서, R³⁵ 는 탄소수 1 ~ 30 의 알킬 또는 탄소수 1 ~ 30 의 알콕시이고 ;

[0143] 식 (DI-16-1) 및 (DI-16-2) 에 있어서, R⁴⁰ 은 -H 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬이고 ;

[0144] 식 (DI-16-4) 에 있어서, R⁴¹ 은 -H 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬이다.

[0145] [14] [B] 성분 에 있어서, 상기 디하이드라지드 화합물이 식 (2-a-1) ~ (2-a-2), (2-b-1) ~ (2-b-3) 또는 (2-c-1) ~ (2-c-6) 에서 선택되는 적어도 1 개의 디하이드라지드 화합물인 [12] 또는 [13] 에 기재된 광 배향용 액정 배향제.

[0146] [화학식 24]



[0148]

- [0149] 식 (2-a-2)에 있어서, m은 1 ~ 12의 정수이다.
- [0150] [15] [A] 성분 및 [B] 성분을 함유하는 액정 배향제로서, 알케닐 치환 나드이미드 화합물, 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물, 옥사진 화합물, 옥사졸린 화합물, 및 에폭시 화합물로 이루어지는 화합물의 군에서 선택되는 적어도 1 개를 추가로 함유하는 [1] ~ [14] 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제.
- [0151] [16] 알케닐 치환 나드이미드 화합물이 비스{4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐}메탄, N,N'-m-자일렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), 및 N,N'-헥사메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)로 이루어지는 화합물의 군에서 선택되는 적어도 1 개인 [15]에 기재된 광 배향용 액정 배향제.
- [0152] [17] 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물이 N,N'-에틸렌비스아크릴아미드, N,N'-(1,2-디하이드록시에틸렌)비스아크릴아미드, 에틸렌비스아크릴레이트, 및 4,4'-메틸렌비스(N,N-디하이드록시에틸렌아크릴레이트아닐린)으로 이루어지는 화합물의 군에서 선택되는 적어도 1 개인 [15]에 기재된 광 배향용 액정 배향제.
- [0153] [18] 에폭시 화합물이 N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, 2-[4-(2,3-에폭시프로폭시)페닐]-2-[4-[1,1-비스[4-(2,3-에폭시프로폭시)페닐]]에틸]페닐프로판, 3,4-에폭시시클로헥세닐메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카르복실레이트, N-페닐말레이미드-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 파라아미노페닐트리메톡시실란, 및 3-아미노프로필트리메톡시실란으로 이루어지는 화합물의 군에서 선택되는 적어도 1 개인 [15]에 기재된 광 배향용 액정 배향제.
- [0154] [19] [1] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제에 의해서 형성된 광 배향용 액정 배향막.
- [0155] [20] [1] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제를 기판에 도포하는 공정과, 배향제를 도포한 기판을 가열 건조시키는 공정과, 막에 편광 자외선을 조사하는 공정을 거쳐 형성되는 광 배향용 액정 배향막.
- [0156] [21] [1] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제를 기판에 도포하는 공정과, 배향제를 도포한 기판을 가열 건조시키는 공정과, 건조시킨 막에 편광 자외선을 조사하는 공정과, 이어서 그 막을 가열 소성하는 공정을 거쳐 형성되는 광 배향용 액정 배향막.
- [0157] [22] [1] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향제를 기판에 도포하는 공정과, 배향제를 도포한 기판을 가열 건조시키는 공정과, 건조시킨 막을 가열 소성하는 공정과, 이어서 그 막에 편광 자외선을 조사하는 공정을 거쳐 형성되는 광 배향용 액정 배향막.
- [0158] [23] [19] ~ [22] 중 어느 한 항에 기재된 광 배향용 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자.

발명의 효과

- [0159] 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체를 사용한 배향제를 사용하면, 광 조사에 의한 화학 변화의 감도가 양호하고, 액정 분자의 배향성이 우수한 광 배향막을 얻을 수 있으며, 또한 투과율이 높은 광 배향막을 얻을 수 있다. 그리고 이 광 배향막을 갖는 표시 특성이 우수한 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0160] 본 발명에서 사용하는 용어에 관해서 설명한다. 식 (I-1)로 나타내는 화합물을 화합물 (I-1)로 기술하는 경우가 있다. 다른 식으로 나타내는 화합물에 대해서도 동일하게 약기하는 경우가 있다. 화학 구조식을 정의할 때에 사용하는 「임의의」는 위치뿐만 아니라 개수에 관해서도 임의인 것을 나타낸다. 화학 구조식에 있어서, 문자 (예를 들어 A)를 육각형으로 둘러싼 기는 고리 구조의 기 (고리 A)인 것을 의미한다.
- [0161] 본 발명의 광 배향용 액정 배향제에 대해서 설명한다. 본 발명의 광 배향용 액정 배향제는 [A] 성분 : 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체로서, 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민의 적어도 1 개가 하기 식 (I) ~ (VII)에서 선택되는 적어도 1 개의 광 이성화 또는 광 이량화 가능한 광 반응성 구조를 갖는, 폴리아믹산 또는 그 유도체, 및 [B] 성분 : 광 반응성 구조를 갖지 않은 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체로서, 하기 식 (1)에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물이 필수적인 폴리아믹산 또는 그 유도체를 함유하는 광 배향용 액정 배향제이다.
- [0162] 상기 폴리아믹산의 유도체란, 용제를 함유하는 후술하는 액정 배향제로 했을 때에 용제에 용해되는 성분으로,

그 액정 배향제를 후술하는 액정 배향막으로 했을 때, 폴리아미드를 주성분으로 하는 액정 배향막을 형성할 수 있는 성분이다. 이러한 폴리아믹산의 유도체로는, 예를 들어 가용성 폴리아미드, 폴리아믹산에스테르, 폴리하이드라지드산, 폴리아믹산아미드, 및 폴리하이드라지드산-아미드산 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는 1) 폴리아믹산의 모든 아미노와 카르복실이 탈수 폐환 반응한 폴리아미드, 2) 부분적으로 탈수 폐환 반응한 부분 폴리아미드, 3) 폴리아믹산의 카르복실이 에스테르로 변환된 폴리아믹산에스테르, 4) 테트라카르복실산 이무수물 화합물에 포함되는 산 이무수물의 일부를 유기 디카르복실산으로 치환하고 반응시켜 얻어진 폴리아믹산-폴리아미드 공중합체, 또한 5) 그 폴리아믹산-폴리아미드 공중합체의 일부 또는 전부를 탈수 폐환 반응시킨 폴리아미드이미드 등을 들 수 있다. 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체는 1 종의 화합물이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0163] 본 발명의 액정 배향제는 이들 폴리아믹산 또는 그 유도체로부터 선택되는 상기 [A] 성분 및 [B] 성분의 2 가지 성분을 함유하고 있고, [A] 성분과 [B] 성분의 합계량에 대한 [A] 성분의 비율로는 5 중량% ~ 95 중량% 가 바람직하다. [A] 성분의 비율이 적으면, 충분한 배향성이 얻어지지 않을 가능성이 있고, [B] 성분의 비율이 적으면, 본 발명의 목적으로 하는 효과가 얻어지지 않을 가능성이 있다. 그 때문에, [A] 성분의 비율로는 10 중량% ~ 80 중량% 가 보다 바람직하고, 20 중량% ~ 70 중량% 가 더욱 바람직하다.

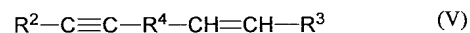
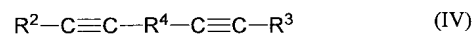
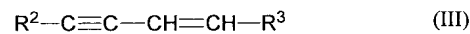
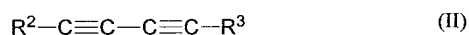
[0164] 본 발명의 액정 배향제를 기판에 도포하고, 예비 가열에 의해서 건조시킨 후, 편광판을 개재하여 자외선의 직선 편광을 조사하면, 편광 방향에 대략 평행한 폴리머 주사슬의, 식 (I) ~ (VII) 에서 선택되는 적어도 1 개의 광 반응성기가 광 이성화 또는 광 이량화를 일으킨다. 편광 방향에 대략 평행한 폴리머의 주사슬이 선택적으로 광 이성화 또는 광 이량화됨으로써, 막을 형성하고 있는 폴리머의 주사슬은 조사한 자외선의 편광 방향에 대하여 대략 직각 방향을 향한 성분이 지배적이 된다. 그 때문에, 기판을 가열하여 폴리아믹산을 탈수·폐환시켜 폴리아미드막으로 한 후, 이 기판을 사용하여 조립한 셀에 주입된 액정 조성물의 액정 분자는 조사한 자외선의 편광 방향에 대하여 직각 방향으로 장축을 고루 맞추어 배향된다. 막에 자외선의 직선 편광을 조사하는 공정은 폴리아미드화를 위한 가열 공정의 전이어도 되고, 가열하여 폴리아미드화한 다음이어도 된다.

[0165] 본 발명의 광 배향용 액정 배향제는 하기 [A] 성분 및 [B] 성분을 함유하는 액정 배향제로서, 배향막 형성 후, [A] 성분 및 [B] 성분이 상하 2 층으로 나뉘어지는 광 배향용 액정 배향제이다.

[0166] [A] 성분 : 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체로서, 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민의 적어도 1 개가 하기 식 (I) ~ (VII) 에서 선택되는 적어도 1 개의 광 이성화 또는 광 이량화 가능한 광 반응성 구조를 갖는 폴리아믹산 또는 그 유도체, 및

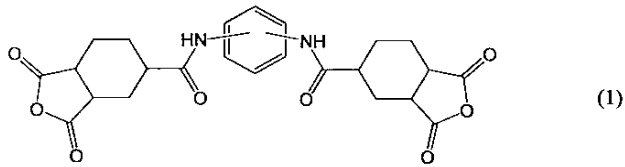
[0167] [B] 성분 : 광 반응성 구조를 갖지 않은 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체로서, 하기 식 (1) 에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물이 필수적인 폴리아믹산 또는 그 유도체.

[0168] [화학식 25]



[0169] 식 (I) ~ (VII) 에 있어서, R^2 및 R^3 은 독립적으로 $-NH_2$ 또는 $-CO-O-CO-$ 를 갖는 1 개의 유기기이고, R^4 는 방향 고리를 갖는 2 개의 유기기이다.

[0171] [화학식 26]



[0172]

[0173] 본 발명의 광 배향용 액정 배향제는 [A] 성분 및 [B] 성분을 함유하는 액정 배향제인데, 각각 분자량을 제어한 폴리머를 기판에 도포하고, 예비 건조를 실시함으로써, 광 반응성 구조를 갖는 [A] 성분을 상층, [B] 성분을 하층으로 분리할 수 있다. 이는, 혼재하는 폴리머에 있어서 표면 에너지가 작은 폴리머는 상층으로, 표면 에너지가 큰 폴리머는 하층으로 분리하는 현상을 사용함으로써 제어할 수 있다. 층 분리의 확인은 형성된 배향막의 표면 에너지가 [A] 성분만을 함유하는 액정 배향제에 의해서 형성된 막의 표면 에너지와 같거나 또는 가까운 값인 것에 의해 확인할 수 있다.

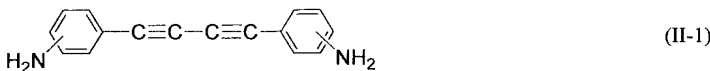
[0174] 본 발명의 [A] 성분에 대해서 설명한다. 본 발명의 [A] 성분은 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체로서, 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민의 적어도 1 개가 상기 식 (I) ~ (VII) 에서 선택되는 적어도 1 개의 광 이성화 또는 광 이량화 가능한 광 반응성 구조를 갖는 폴리아믹산 또는 그 유도체이다.

[0175] [A] 성분에 있어서, 상기 식 (I) ~ (VII) 에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 또는 디아민의 적어도 1 개를 재료에 사용함으로써, 양호한 감광성을 발휘할 수 있다. 바람직한 재료로서 하기 식 (I-1), (II-1), (III-1), (IV-1), (IV-2), (V-1), (VI-1), 및 (VII-1) ~ (VII-3) 의 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 들 수 있다.

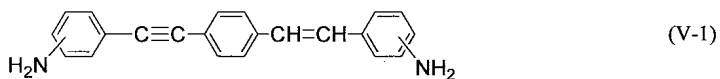
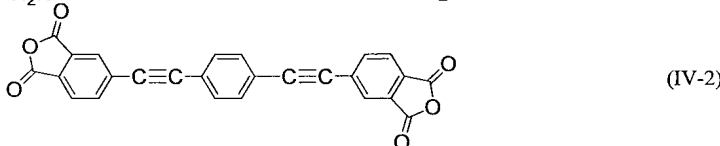
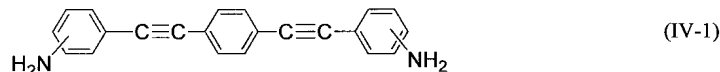
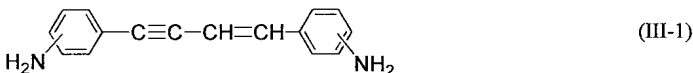
[0176] [화학식 27]



[0177]

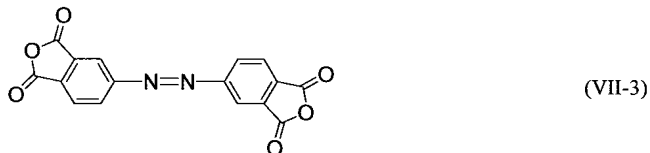
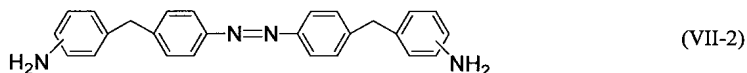
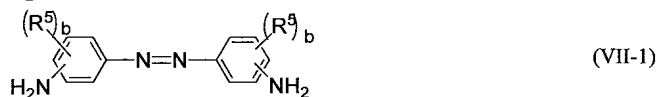


[0178] [화학식 28]



[0179]

[0180] [화학식 29]



[0181]

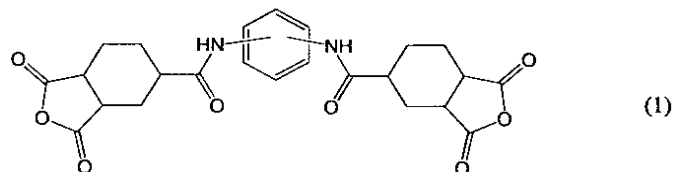
[0182] 식 (I-1), (II-1), (III-1), (IV-1), (V-1), (VI-1), (VII-1) 및 (VII-2) 에 있어서, 고리를 구성하는 어느 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고, 식 (VII-1) 에 있어서, R^5 는 독립적으로 $-CH_3$, $-OCH_3$, $-CF_3$, 또는 $-COOCH_3$ 이고, 그리고 b 는 0 ~ 2 의 정수이다.

[0183] 반응성 및 감광성의 점에서, 상기 식 (II-1), (VI-1), (VII-1), 및 (VII-3) 에서 선택되는 적어도 1 개의 테트라카르복실산 이무수물 또는 디아민을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 식 (II-1), (VI-1) 및 (VII-1) 에 있어서, 특히 아미노기의 결합 위치가 과라 위치인 것을 바람직하게 사용할 수 있고, 그 중에서도 식 (VII-1) 에 있어서 b 가 0 인 것을 보다 바람직하게 사용할 수 있다.

[0184] [A] 성분 에 있어서, 상기 광 반응성 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 및 상기 광 반응성 구조를 갖는 디아민 이외의, 광 반응성 구조를 갖지 않은 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 제한없이 사용할 수 있다.

[0185] 본 발명의 [B] 성분 에 대해서 설명한다. 본 발명의 [B] 성분 은 광 반응성 구조를 갖지 않은 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체이다. 사용되는 테트라카르복실산 이무수물은 하기 식 (1) 이다.

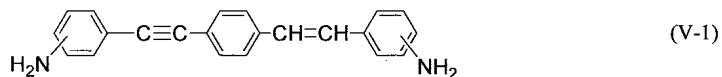
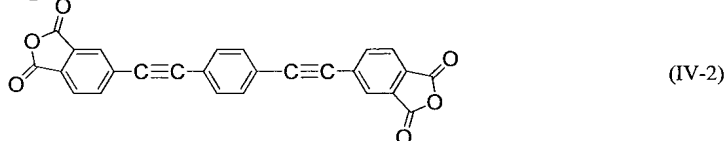
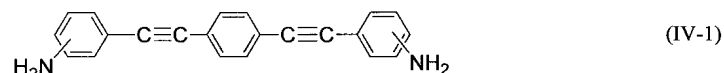
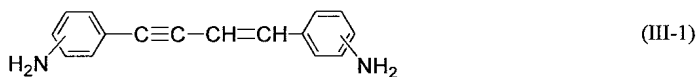
[0186] [화학식 30]



[0187]

[0188] 하기 식 (1) 은 구체적으로는 하기 식 (1-a) 또는 식 (1-b) 이고, 적어도 어느 하나가 필수적이다.

[0189] [화학식 31]



[0190]

[0191] 식 (1-a) 또는 식 (1-b) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물은 하나의 화합물을 단독으로 사용해도 되고, 2

개 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 식 (1-a) 또는 식 (1-b) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물 이외의 테트라카르복실산 이무수물과 혼합하여 사용해도 된다. 이 때의 테트라카르복실산 이무수물 혼합물 중의 식 (1-a) 또는 식 (1-b) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물은 10 중량% 이상의 비율로 사용되며, 30 중량% 이상인 것이 바람직하고, 50 중량% 이상이면 보다 바람직하다.

[0192] [B] 성분에 있어서, 상기 식 (1-a) 및 식 (1-b) 이외의 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 제한없이 사용할 수 있다.

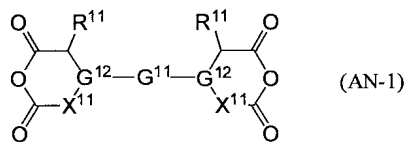
[0193] 본 발명의 폴리아믹산 및 그 유도체를 제조하기 위해 사용하는 테트라카르복실산 이무수물에 대해서 설명한다.

본 발명의 광 배향용 배향제는 상기 [A] 성분 및 상기 [B] 성분의 폴리아믹산 또는 그 유도체를 함유하지만, [A] 성분을 제조하는 데 있어서는, 상기 서술한 광 반응성 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 이외의 테트라카르복실산 이무수물을 추가로 사용할 수 있으며, 공지된 테트라카르복실산 이무수물로부터 제한없이 선택할 수 있다. 또한 [B] 성분을 제조하는 데 있어서는, 상기 식 (1) 이외의 그 밖의 공지된 테트라카르복실산 이무수물로부터 제한없이 선택할 수 있다. 이러한 테트라카르복실산 이무수물은 방향 고리에 직접 디카르복실산 이무수물이 결합된 방향족계 (복소 방향 고리계를 포함한다), 및 방향 고리에 직접 디카르복실산 이무수물이 결합되어 있지 않은 지방족계 (복소 고리계를 포함한다) 중 어느 쪽 군에 속하는 것이어도 된다.

[0194] 이러한 테트라카르복실산 이무수물의 바람직한 예로는, 원료 입수의 용이함이나 폴리머 중합시의 용이함, 막의 전기 특성의 점에서, 식 (AN-I) ~ (AN-VII) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다.

[0195] 더욱 상세하게는 이하의 식 (AN-1) ~ (AN-16-14) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다.

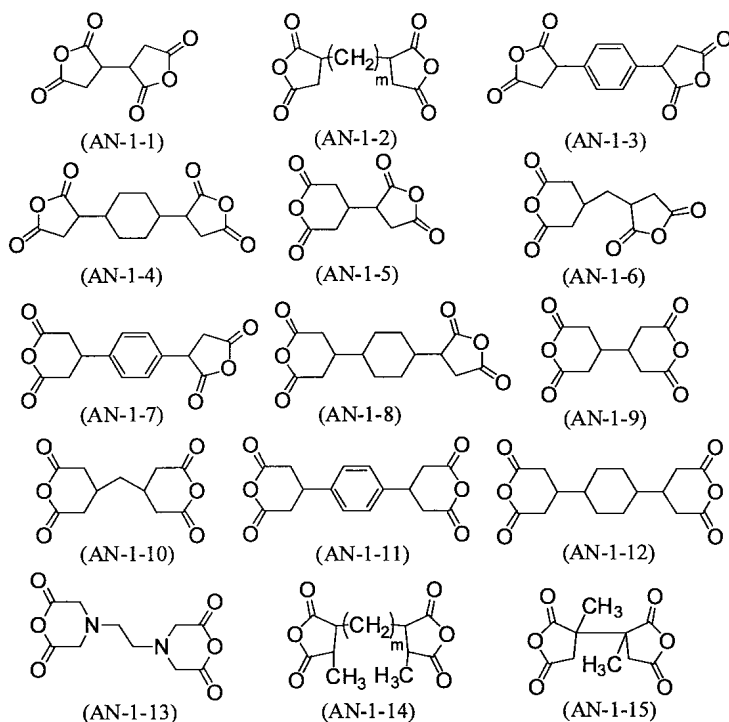
[0196] [화학식 32]



[0197]

[0198] 식 (AN-1) 에 있어서, G^{11} 은 단결합, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌, 1,4-페닐렌, 또는 1,4-시클로헥실렌이다. X^{11} 은 독립적으로 단결합 또는 $-CH_2-$ 이다. G^{12} 는 독립적으로 CH 또는 N 이다. G^{12} 가 CH 일 때, CH 의 수소는 $-CH_3$ 으로 치환되어도 된다. G^{12} 가 N 일 때, G^{11} 이 단결합 및 $-CH_2-$ 인 경우는 없고, X^{11} 가 단결합인 경우는 없다. 그리고 R^{11} 은 $-H$ 또는 $-CH_3$ 이다. 식 (AN-1) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

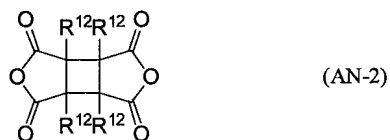
[0199] [화학식 33]



[0200]

[0201] 식 (AN-1-2) 및 (AN-1-14)에 있어서, m은 1 ~ 12의 정수이다.

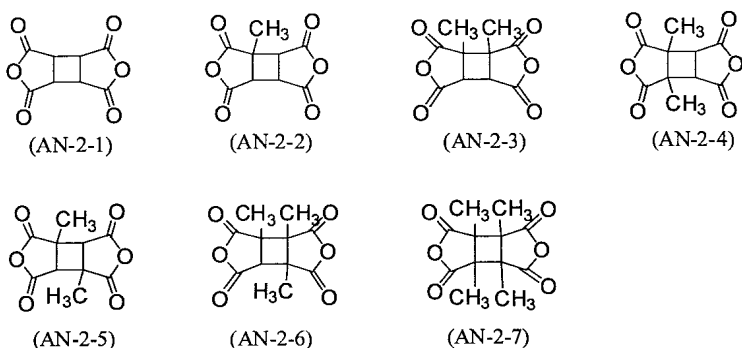
[0202] [화학식 34]



[0203]

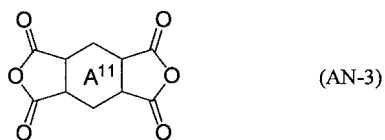
[0204] 식 (AN-2)에 있어서, R¹²는 독립적으로 -H, -CH₃, -CH₂CH₃, 또는 페닐이다. 식 (AN-2)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0205] [화학식 35]



[0206]

[0207] [화학식 36]

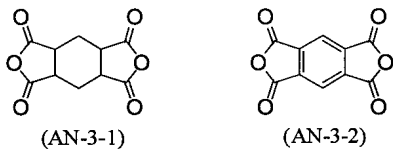


[0208]

[0209] 식 (AN-3)에 있어서, 고리 A¹¹은 시클로헥산 고리 또는 벤젠 고리이다. 식 (AN-3)으로 나타내는 테트라카르

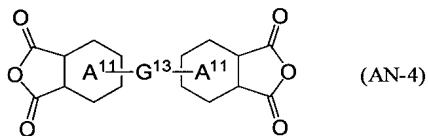
복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0210] [화학식 37]



[0211]

[0212] [화학식 38]

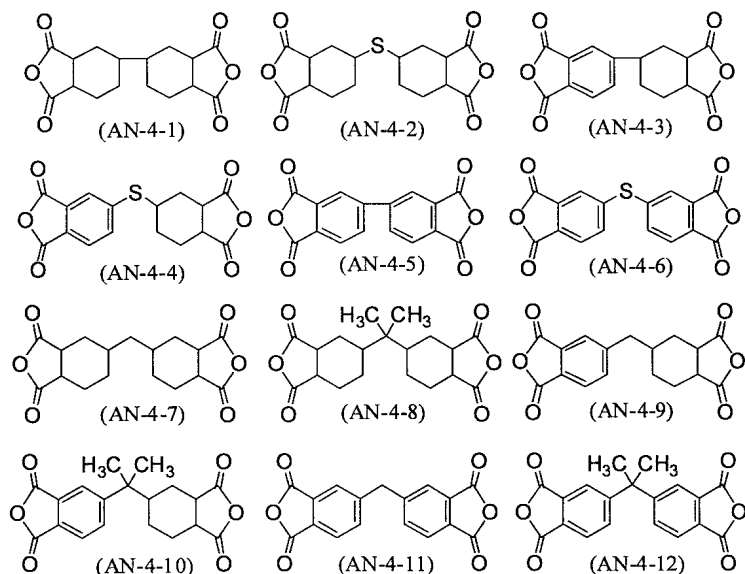


[0213]

[0214] 식 (AN-4) 에 있어서, G^{13} 은 단결합, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-C(CH_3)_2-$, $-SO_2-$, $-CO-$ 또는 $-C(CF_3)_2-$ 이다.

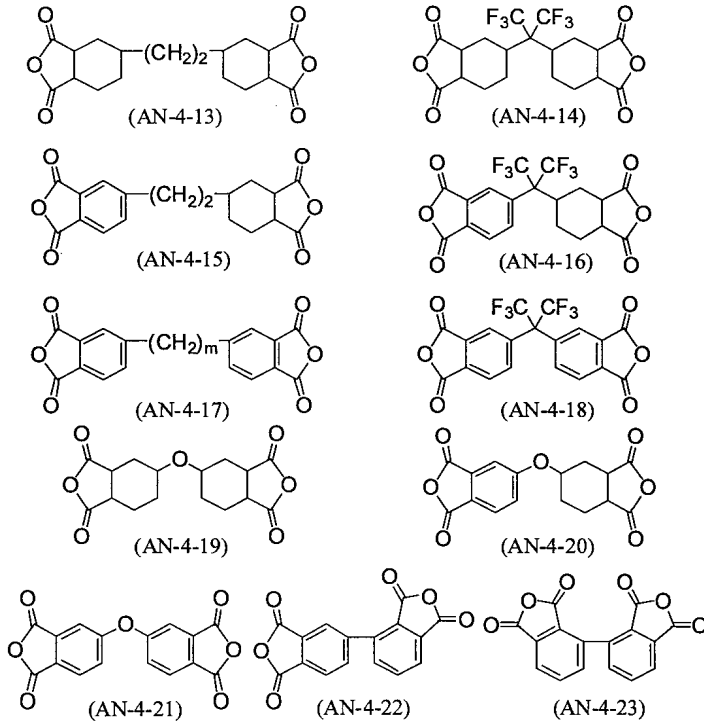
고리 A^{11} 은 각각 독립적으로 시클로헥산 고리 또는 벤젠 고리이다. G^{13} 은 고리 A^{11} 의 임의의 위치에 결합해도 된다. 식 (AN-4) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0215] [화학식 39]



[0216]

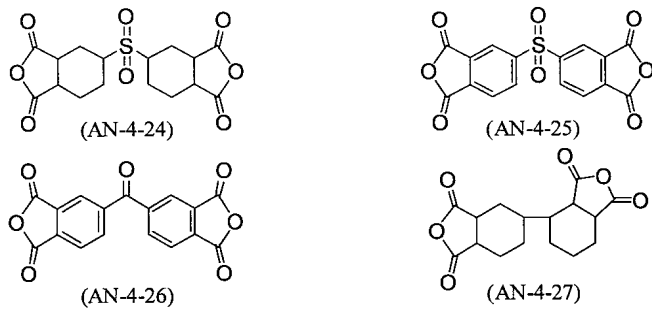
[0217] [화학식 40]



[0218]

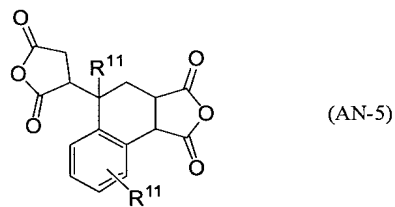
[0219] 식 (AN-4-17) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이다.

[0220] [화학식 41]



[0221]

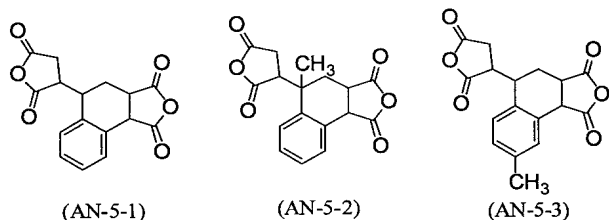
[0222] [화학식 42]



[0223]

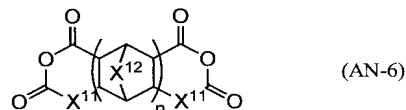
[0224] 식 (AN-5) 에 있어서, R^{11} 은 -H, 또는 -CH₃ 이다. 벤젠 고리를 구성하는 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 R^{11} 은 벤젠 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다. 식 (AN-5) 로 나타내는 테트라 카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0225] [화학식 43]



[0226]

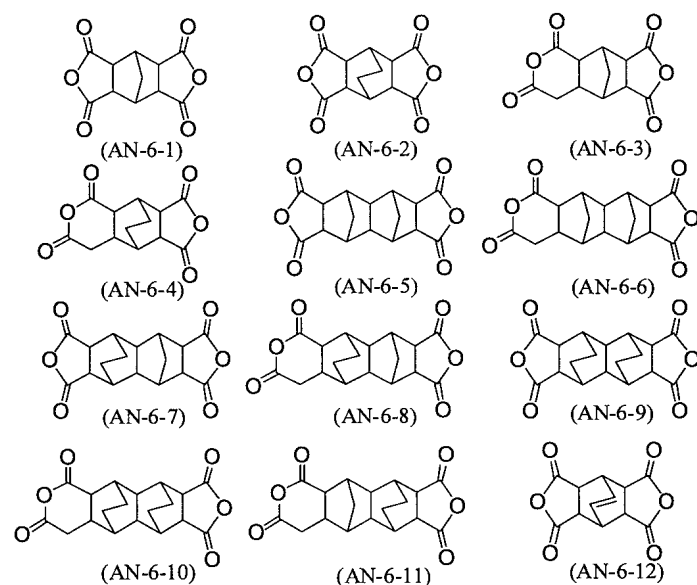
[0227] [화학식 44]



[0228]

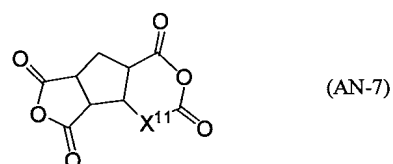
[0229] 식 (AN-6) 에 있어서, X^{11} 은 독립적으로 단결합 또는 $-\text{CH}_2-$ 이다. X^{12} 는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 이다. n 은 1 또는 2 이다. 식 (AN-6) 으로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0230] [화학식 45]



[0231]

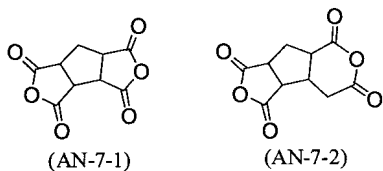
[0232] [화학식 46]



[0233]

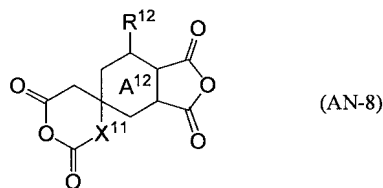
[0234] 식 (AN-7) 에 있어서, X^{11} 은 단결합 또는 $-\text{CH}_2-$ 이다. 식 (AN-7) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0235] [화학식 47]



[0236]

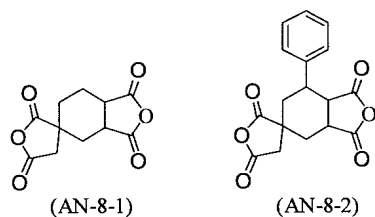
[0237] [화학식 48]



[0238]

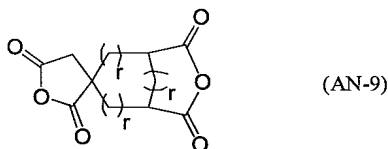
[0239] 식 (AN-8) 에 있어서, X^{11} 은 단결합 또는 $-CH_2-$ 이다. R^{12} 는 $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, 또는 페닐이고, 고리 A^{12} 는 시클로헥산 고리 또는 시클로헥센 고리이다. 식 (AN-8) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0240] [화학식 49]



[0241]

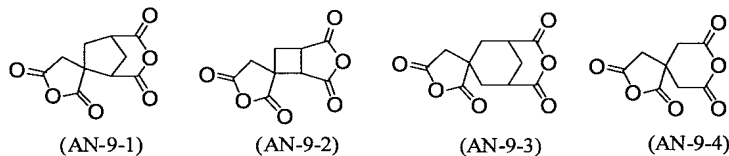
[0242] [화학식 50]



[0243]

[0244] 식 (AN-9) 에 있어서, r 은 각각 독립적으로 0 또는 1 이다. 식 (AN-9) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

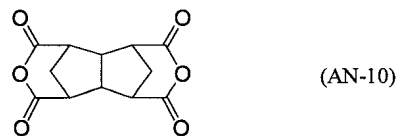
[0245] [화학식 51]



[0246]

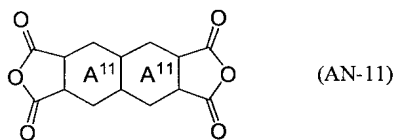
[0247] 식 (AN-10) 은 하기의 테트라카르복실산 이무수물이다.

[0248] [화학식 52]



[0249]

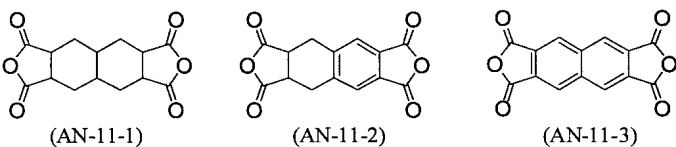
[0250] [화학식 53]



[0251]

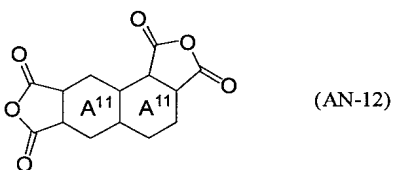
[0252] 식 (AN-11) 에 있어서, 고리 A¹¹ 은 독립적으로 시클로헥산 고리 또는 벤젠 고리이다. 식 (AN-11) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0253] [화학식 54]



[0254]

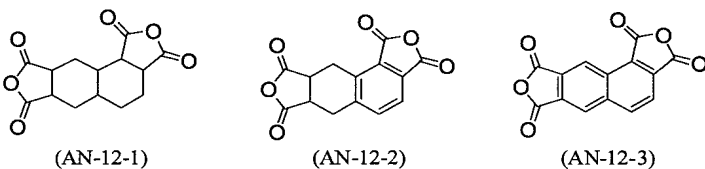
[0255] [화학식 55]



[0256]

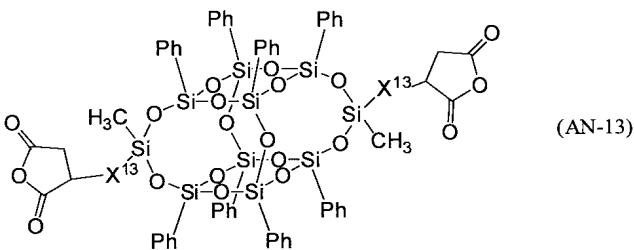
[0257] 식 (AN-12) 에 있어서, 고리 A¹¹ 은 각각 독립적으로 시클로헥산 고리 또는 벤젠 고리이다. 식 (AN-12) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0258] [화학식 56]



[0259]

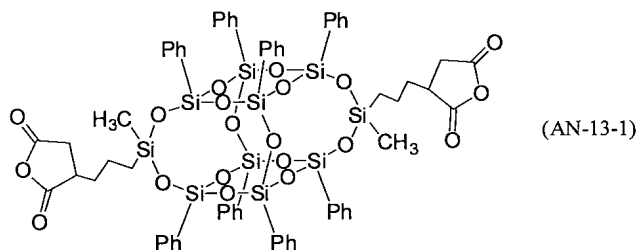
[0260] [화학식 57]



[0261]

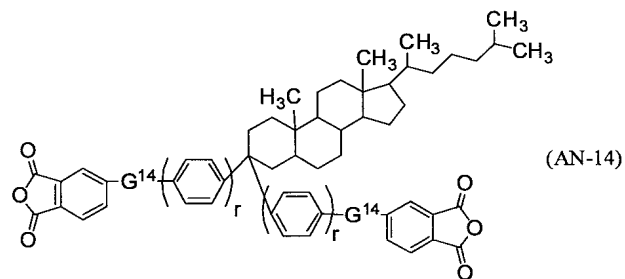
[0262] 식 (AN-13) 에 있어서, X¹³ 은 탄소수 2 ~ 6 의 알킬렌이다. 식 (AN-13) 으로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0263] [화학식 58]



[0264]

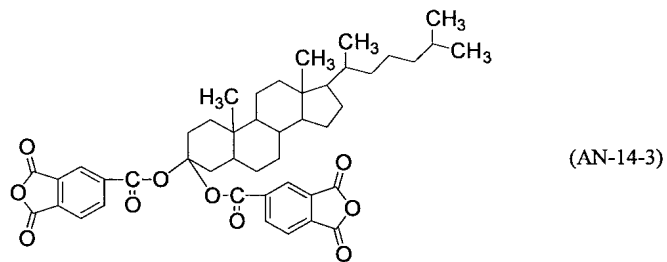
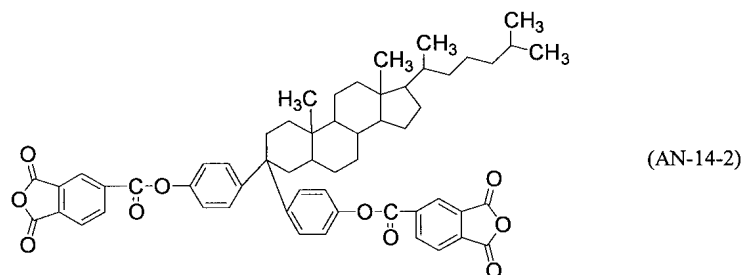
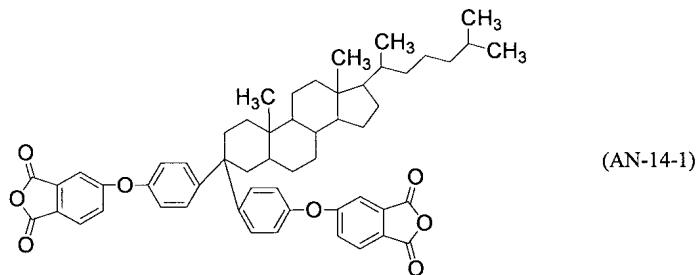
[0265] [화학식 59]



[0266]

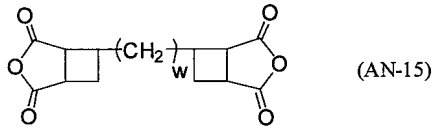
[0267] 식 (AN-14) 에 있어서, G^{14} 는 독립적으로 $-O-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 이고, r 은 독립적으로 0 또는 1 이다. 식 (AN-14) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0268] [화학식 60]



[0269]

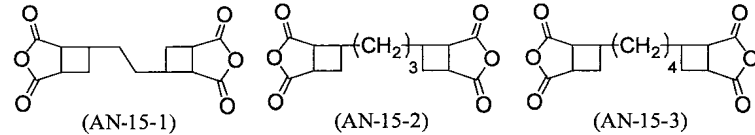
[0270] [화학식 61]



[0271]

[0272] 식 (AN-15) 에 있어서, w 는 1 ~ 10 의 정수이다. 식 (AN-15) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

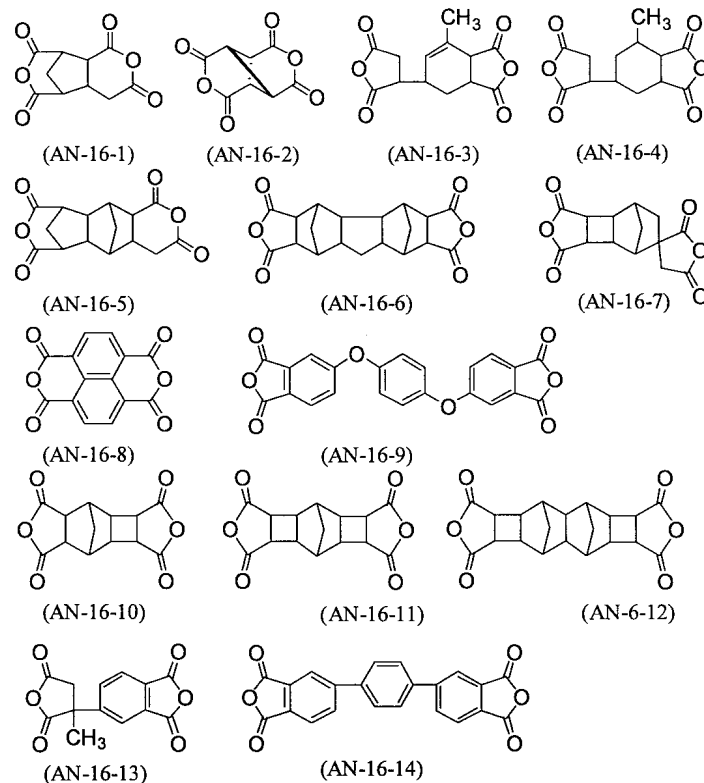
[0273] [화학식 62]



[0274]

[0275] 상기 이외의 테트라카르복실산 이무수물로서, 하기의 화합물을 들 수 있다.

[0276] [화학식 63]



[0277]

[0278] [A] 성분에 있어서, 각 특성을 향상시키는 바람직한 재료에 대해서 서술한다. 액정 표시 소자의 배향성을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 상기한 산 이무수물 중, 식 (AN-2-1), (AN-3-2), (AN-4-5), (AN-4-17), 및 (AN-4-21) 로 나타내는 화합물이 특히 바람직하다.

[0279] 액정 표시 소자의 투과율을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 상기한 산 이무수물 중, 식 (AN-1-1), (AN-1-13), (AN-2-1) ~ (AN-2-7), 및 (AN-3-1) 로 나타내는 화합물이 특히 바람직하다.

[0280] [B] 성분에 있어서, 각 특성을 향상시키는 바람직한 재료에 대해서 서술한다. 액정 표시 소자의 배향성을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 상기한 산 이무수물 중, 식 (AN-3-2), (AN-4-5), (AN-4-17), (AN-4-21), (AN-7-2), (AN-10), 및 (AN-11-3) 으로 나타내는 화합물이 특히 바람직하다.

[0281] 액정 표시 소자의 투과율을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 상기한 산 이무수물 중, 식 (AN-1-1), (AN-1-13), (AN-2-1), (AN-3-1), (AN-4-1), (AN-7-2), 및 (AN-10) 으로 나타내는 화합물이 특히 바람직하다.

[0282] 본 발명의 폴리아믹산 및 그 유도체를 제조하기 위해 사용하는 디아민에 대해서 설명한다. 본 발명의 [A]

성분 및 [B] 성분의 폴리아믹산 또는 그 유도체를 제조하는 데 있어서, [A] 성분에 있어서는 상기 서술한 광 반응성 구조를 갖는 디아민 화합물 이외의 디아민 화합물을 추가로 사용할 수 있으며, 공지된 디아민 화합물로부터 제한없이 선택할 수 있다. 또한 [B] 성분에 있어서는, 공지된 디아민 화합물로부터 제한없이 선택할 수 있다.

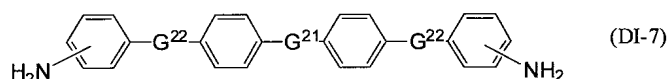
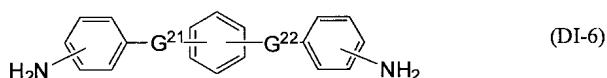
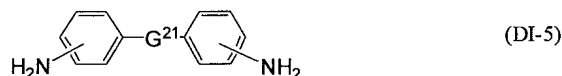
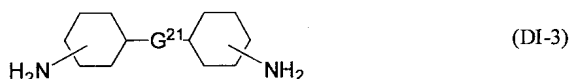
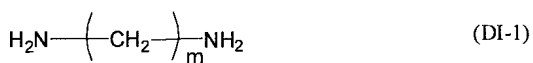
[0283] 디아민 화합물은 그 구조에 따라서 2 종류로 나눌 수 있다. 즉, 2 개의 아미노기를 연결하는 골격을 주사슬로 보았을 때에, 주사슬로부터 분기되는 기, 즉 측사슬기를 갖는 디아민과 측사슬기를 갖지 않은 디아민이다.

이 측사슬기는 프리틸트각을 크게 하는 효과를 갖는 기이다. 이러한 효과를 갖는 측사슬기는 탄소수 3 이상의 기일 필요가 있으며, 구체적인 예로서 탄소수 3 이상의 알킬, 탄소수 3 이상의 알콕시, 탄소수 3 이상의 알콕시알킬, 및 스테로이드 골격을 갖는 기를 들 수 있다. 1 개 이상의 고리를 갖는 기로서, 그 말단의 고리가 치환기로 탄소수 1 이상의 알킬, 탄소수 1 이상의 알콕시 및 탄소수 2 이상의 알콕시알킬 중 어느 하나를 갖는 기도 측사슬기로서의 효과를 갖는다. 이하의 설명에서는, 이러한 측사슬기를 갖는 디아민을 측사슬형 디아민으로 칭하는 경우가 있다. 그리고, 이러한 측사슬기를 갖지 않은 디아민을 비측사슬형 디아민으로 칭하는 경우가 있다.

[0284] 비측사슬형 디아민과 측사슬형 디아민을 적절히 구별하여 사용함으로써, 각각에 필요한 프리틸트각에 대응할 수 있다. 측사슬형 디아민은 본 발명의 특성을 손상시키지 않을 정도로 병용하는 것이 바람직하다. 또한 측사슬형 디아민 및 비측사슬형 디아민에 관해서, 액정에 대한 수직 배향성, 전압 유지율, 고스트 이미지 특성 및 배향성을 향상시킬 목적에서 취사 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0285] 비측사슬형 디아민에 대해서 설명한다. 공지의 측사슬을 갖지 않은 디아민으로는, 이하의 식 (DI-1) ~ (DI-12) 의 디아민을 들 수 있다.

[0286] [화학식 64]



[0287]

상기한 식 (DI-1) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이고, 알킬렌의 임의의 수소는 -OH 로 치환되어도 된다.

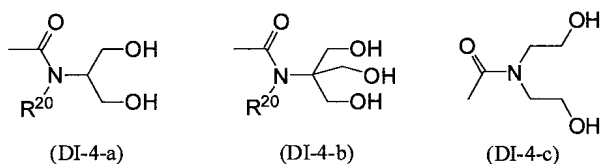
(DI-3) 및 (DI-5) ~ (DI-7) 에 있어서, G^{21} 은 독립적으로 단결합, -NH-, -O-, -S-, -S-S-, -SO₂-, -CO-, -CONH-, -CONCH₃-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -(CH₂)_m-, -O-(CH₂)_m-O-, -N(CH₃)-(CH₂)_k-N(CH₃)-, 또는 -S-(CH₂)_m-S- 이고, m' 는 독립적으로 1 ~ 12 의 정수이고, k 는 1 ~ 5 의 정수이다. (DI-6) 및 (DI-7) 에

있어서, G^{22} 는 독립적으로 단결합, -O-, -S-, -CO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌이다. 식 (DI-2) ~ (DI-7) 중의 시클로hexan 고리 및 벤젠 고리의 임의의 -H 는 -F, -CH₃, -OH, -CF₃, -CO₂H, -CONH₂, 또는 벤질로 치환되어도 되고, 이에 더하여 식 (DI-4) 에 있어서는, 하기 식 (DI-4-a) ~

(DI-4-c) 로 치환되어 있어도 된다. 고리를 구성하는 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그

고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다. 그리고, 시클로헥산 고리 또는 벤젠 고리에 대한 -NH₂의 결합 위치는 G²¹ 또는 G²²의 결합 위치를 제외한 임의의 위치이다.

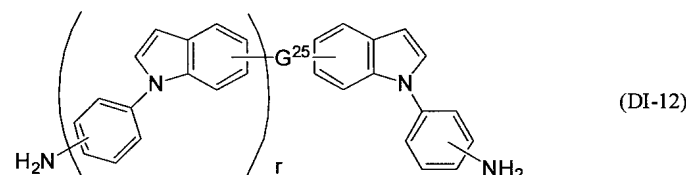
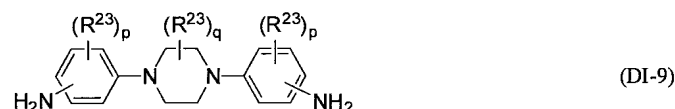
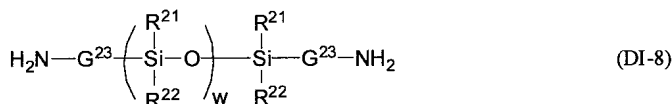
[0289] [화학식 65]



[0290]

[0291] 식 (DI-4-a) 및 (DI-4-b)에 있어서, R²⁰은 독립적으로 -H 또는 -CH₃이다.

[0292] [화학식 66]



[0293]

[0294] 식 (DI-8)에 있어서, R²¹ 및 R²²는 독립적으로 탄소수 1 ~ 3의 알킬 또는 페닐이고, G²³은 독립적으로 탄소수 1 ~ 6의 알킬렌, 페닐렌 또는 알킬 치환된 페닐렌이고, w는 1 ~ 10의 정수이다.

[0295] 식 (DI-9)에 있어서, R²³은 독립적으로 탄소수 1 ~ 5의 알킬, 탄소수 1 ~ 5의 알콕시 또는 -Cl이고, p는 독립적으로 0 ~ 3의 정수이고, q는 0 ~ 4의 정수이다.

[0296] 식 (DI-10)에 있어서, R²⁴는 -H, 탄소수 1 ~ 4의 알킬, 페닐, 또는 벤질이다.

[0297] 식 (DI-11)에 있어서, G²⁴는 -CH₂- 또는 -NH-이다.

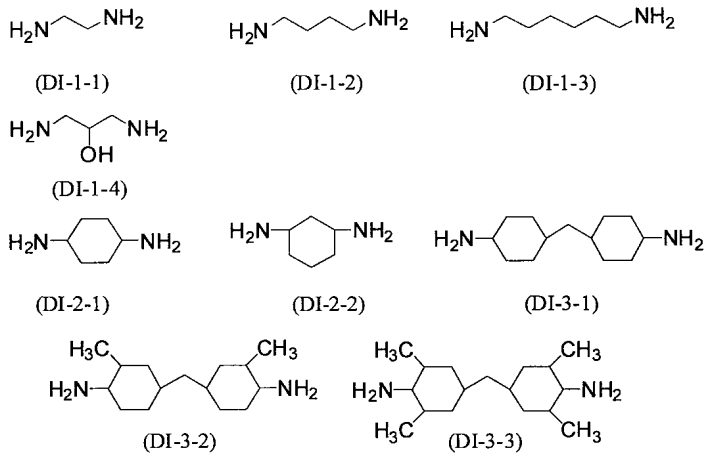
[0298] 식 (DI-12)에 있어서, G²⁵는 단결합, 탄소수 2 ~ 6의 알킬렌 또는 1,4-페닐렌이고, r은 0 또는 1이다. 그리고, 고리를 구성하는 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다.

[0299] 식 (DI-9), 식 (DI-11) 및 식 (DI-12)에 있어서, 벤젠 고리에 결합하는 -NH₂의 결합 위치는 임의의 위치이다.

[0300] 상기 식 (DI-1) ~ (DI-12)의 측사슬을 갖지 않은 디아민으로서, 이하의 식 (DI-1-1) ~ (DI-12-1)의 구체예를 들 수 있다.

[0301] 식 (DI-1) ~ (DI-3)으로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

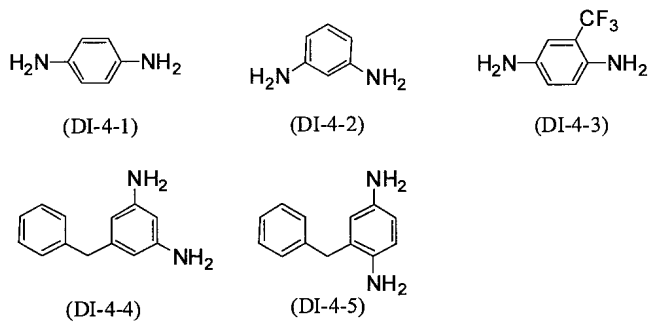
[0302] [화학식 67]



[0303]

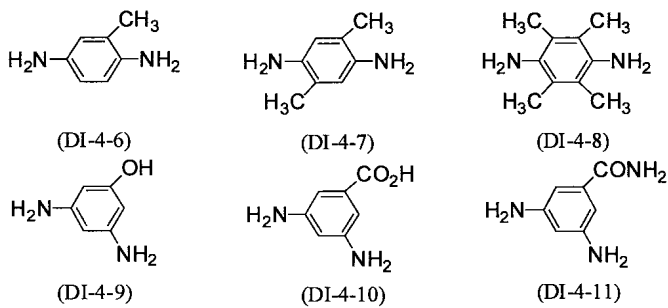
[0304] 식 (DI-4) 로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

[0305] [화학식 68]



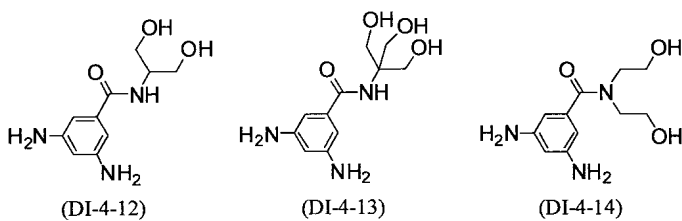
[0306]

[0307] [화학식 69]



[0308]

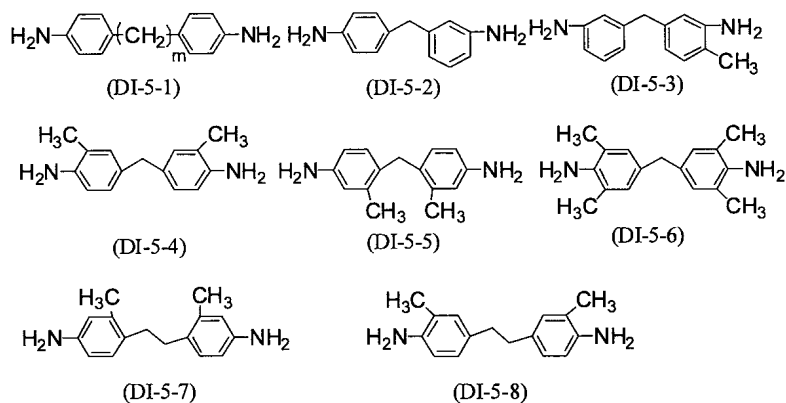
[0309] [화학식 70]



[0310]

[0311] 식 (DI-5) 로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

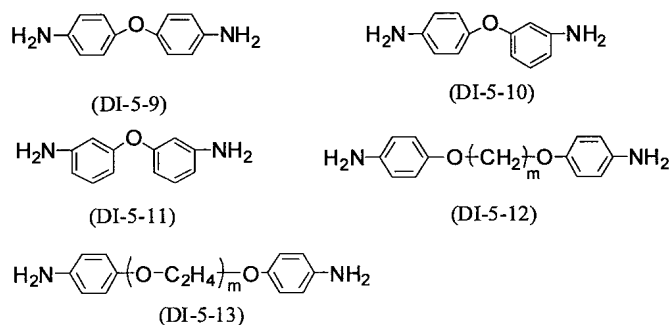
[0312] [화학식 71]



[0313]

[0314] 식 (DI-5-1) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이다.

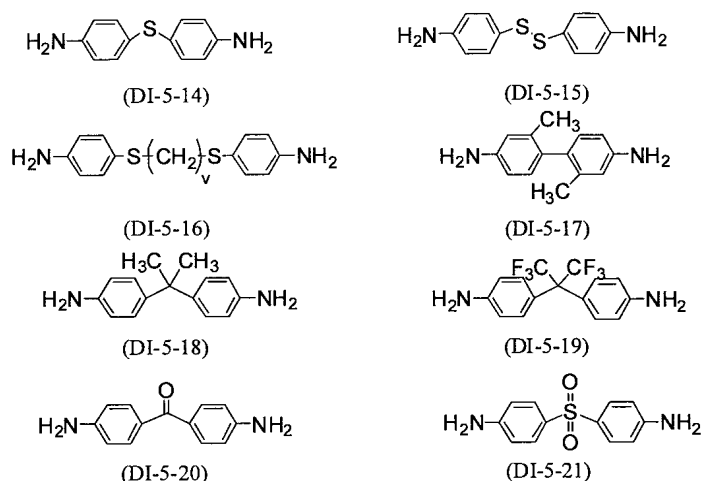
[0315] [화학식 72]



[0316]

[0317] 식 (DI-5-12) 및 식 (DI-5-13) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이다.

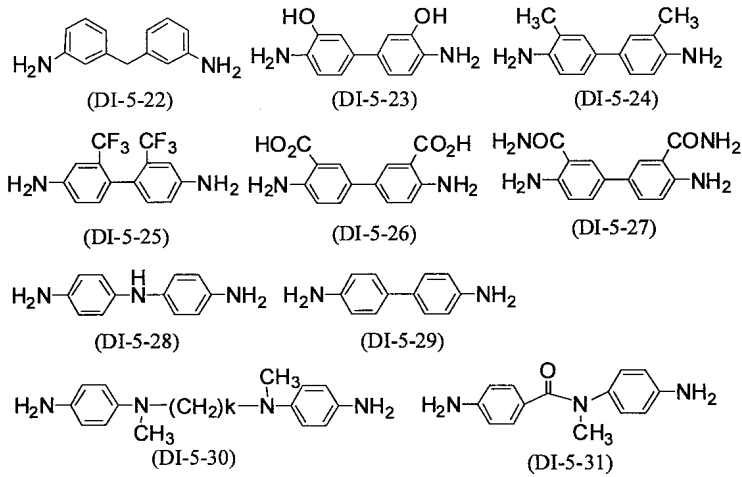
[0318] [화학식 73]



[0319]

[0320] 식 (DI-5-16) 에 있어서, v 는 1 ~ 6 의 정수이다.

[0321] [화학식 74]

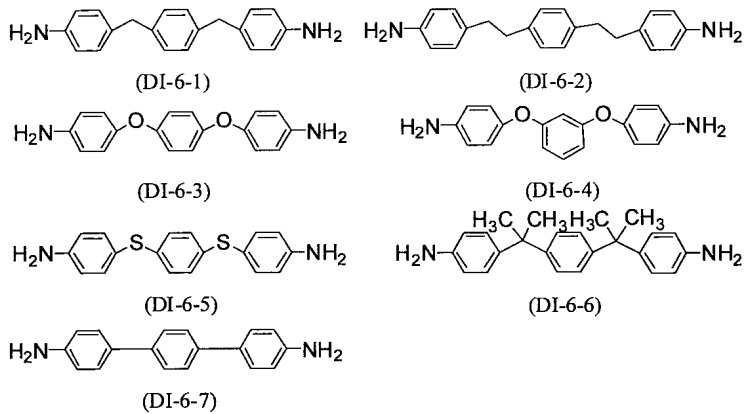


[0322]

[0323] 식 (DI-5-30) 에 있어서, k 는 1 ~ 5 의 정수이다.

[0324] 식 (DI-6) 으로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

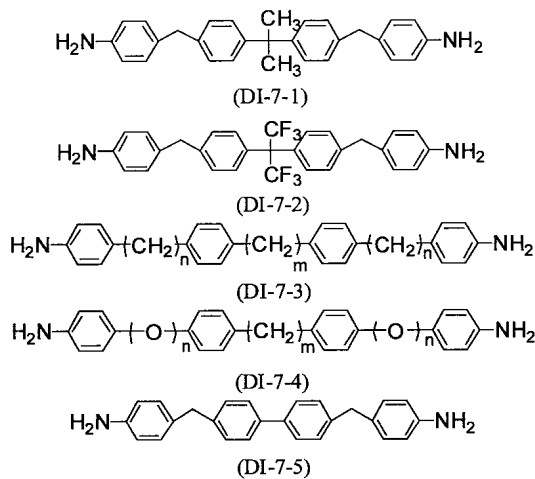
[0325] [화학식 75]



[0326]

[0327] 식 (DI-7) 로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

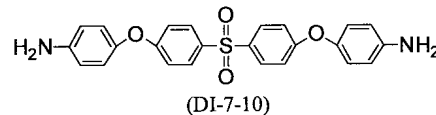
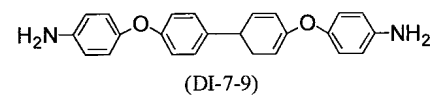
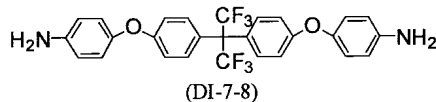
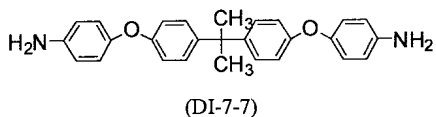
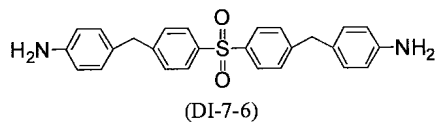
[0328] [화학식 76]



[0329]

[0330] 식 (DI-7-3) 및 (DI-7-4) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이고, n 은 독립적으로 1 또는 2 이다.

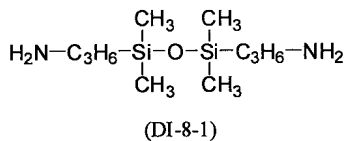
[0331] [화학식 77]



[0332]

[0333] 식 (DI-8) 로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

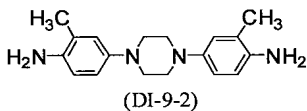
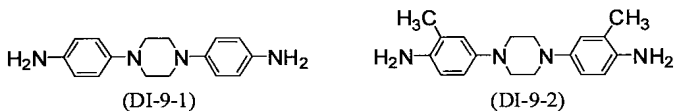
[0334] [화학식 78]



[0335]

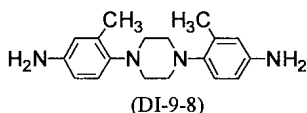
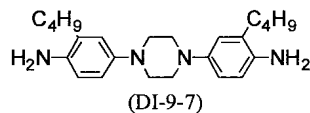
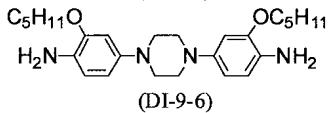
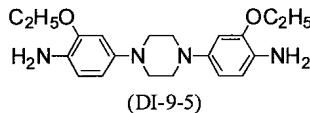
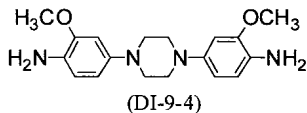
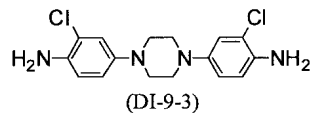
[0336] 식 (DI-9) 로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

[0337] [화학식 79]



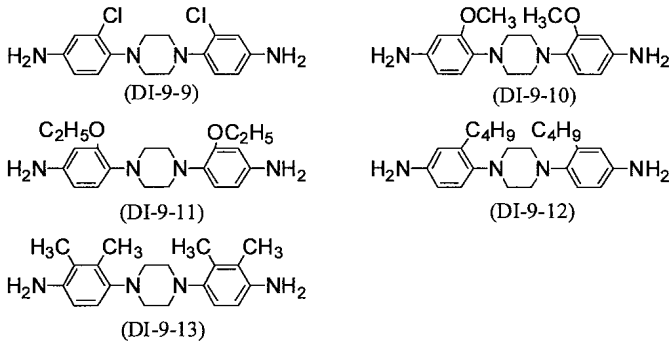
[0338]

[0339] [화학식 80]



[0340]

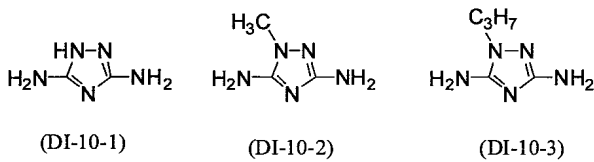
[0341] [화학식 81]



[0342]

[0343] 식 (DI-10) 으로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

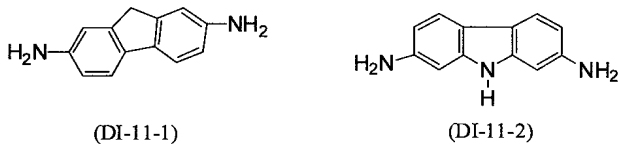
[0344] [화학식 82]



[0345]

[0346] 식 (DI-11) 로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

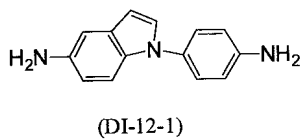
[0347] [화학식 83]



[0348]

[0349] 식 (DI-12) 로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

[0350] [화학식 84]



[0351]

[0352] 이러한 비측사슬형 디아민은 액정 표시 소자의 이온 밀도를 저하시키는 등, 전기 특성을 개선하는 효과가 있다.

본 발명의 액정 배향제에 사용되는 폴리아민산 또는 폴리이미드를 제조하기 위해 사용하는 디아민으로서 비측사슬형 디아민을 사용하는 경우, 디아민 총량에서 차지하는 그 비율을 0 ~ 95 몰% 로 하는 것이 바람직하고, 0 ~ 90 몰% 로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0353] 측사슬형 디아민에 대해서 설명한다. 측사슬형 디아민의 측사슬기로는, 이하의 기를 들 수 있다.

[0354] 측사슬기로서 먼저, 알킬, 알킬옥시, 알킬옥시알킬, 알킬카르보닐, 알킬카르보닐옥시, 알킬옥시카르보닐, 알킬아미노카르보닐, 알케닐, 알케닐옥시, 알케닐카르보닐, 알케닐카르보닐옥시, 알케닐옥시카르보닐, 알케닐아미노카르보닐, 알키닐, 알키닐옥시, 알키닐카르보닐, 알키닐카르보닐옥시, 알키닐옥시카르보닐, 알키닐아미노카르보닐 등을 들 수 있다. 이들 기에 있어서의 알킬, 알케닐 및 알키닐은 모두 탄소수 3 이상의 기이다. 단, 알킬옥시알킬에 있어서는, 기 전체에서 탄소수 3 이상이면 된다. 이들 기는 직사슬형이어도 되고 분기사슬형이어도 된다.

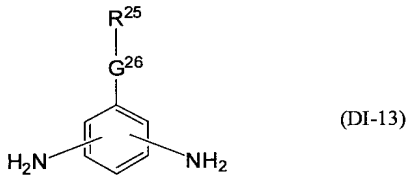
[0355] 다음으로, 말단의 고리가 치환기로서 탄소수 1 이상의 알킬, 탄소수 1 이상의 알콕시 또는 탄소수 2 이상의 알콕시알킬을 갖는 것을 조건으로, 페닐, 페닐알킬, 페닐알킬옥시, 페닐옥시, 페닐카르보닐, 페닐카르보닐옥시, 페닐옥시카르보닐, 페닐아미노카르보닐, 페닐시클로헥실옥시, 탄소수 3 이상의 시클로알킬, 시클로헥실알킬, 시클로헥실옥시, 시클로헥실옥시카르보닐, 시클로헥실페닐, 시클로헥실페닐알킬, 시클로헥실페닐옥시, 비스(시클

로핵실)옥시, 비스(시클로핵실)알킬, 비스(시클로핵실)페닐, 비스(시클로핵실)페닐알킬, 비스(시클로핵실)옥시 카르보닐, 비스(시클로핵실)페닐옥시카르보닐, 및 시클로핵실비스(페닐)옥시카르보닐 등의 고리 구조의 기를 들 수 있다.

[0356] 그리고, 2 개 이상의 벤젠 고리를 갖는 기, 2 개 이상의 시클로핵산 고리를 갖는 기, 또는 벤젠 고리 및 시클로핵산 고리로 구성되는 2 고리 이상의 기로서, 결합기가 독립적으로 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CONH- 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌이고, 말단의 고리가 치환기로서 탄소수 1 이상의 알킬, 탄소수 1 이상의 불소 치환 알킬, 탄소수 1 이상의 알콕시, 또는 탄소수 2 이상의 알콕시알킬을 갖는 고리 집합기를 들 수 있다. 스테로이드 골격을 갖는 기도 측사슬기로서 유효하다.

[0357] 측사슬을 갖는 디아민으로는, 이하의 식 (DI-13) ~ (DI-17) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

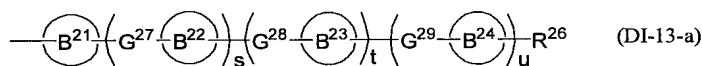
[0358] [화학식 85]



[0360] 식 (DI-13) 에 있어서, G^{26} 은 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CO-, -CONH-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, 또는 -(CH₂)_m- 이고, m' 는 1 ~ 12 의 정수이다. G^{26} 의 바람직한 예는 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CH₂O-, 및 탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌이고, 특히 바람직한 예는 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CH₂O-, -CH₂- 및 -CH₂CH₂- 이다.

R^{25} 는 탄소수 3 ~ 30 의 알킬, 페닐, 스테로이드 골격을 갖는 기, 또는 하기 식 (DI-13-a) 로 나타내는 기이다. 이 알킬에 있어서, 임의의 -H 는 -F 로 치환되어도 되고, 그리고 임의의 -CH₂- 는 -O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어 있어도 된다. 이 페닐의 -H 는 -F, -CH₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂, -OCF₃, 탄소수 3 ~ 30 의 알킬 또는 탄소수 3 ~ 30 의 알콕시로 치환되어 있어도 되고, 이 시클로핵실의 -H 는 탄소수 3 ~ 30 의 알킬 또는 탄소수 3 ~ 30 의 알콕시로 치환되어 있어도 된다. 벤젠 고리에 결합하는 -NH₂ 의 결합 위치는 그 고리에 있어서 임의의 위치인 것을 나타내지만, 그 결합 위치는 메타 또는 파라인 것이 바람직하다. 즉, 기 「 $R^{25}-G^{26}$ 」의 결합 위치를 1 위치로 했을 때, 2 개의 결합 위치는 3 위치와 5 위치, 또는 2 위치와 5 위치인 것이 바람직하다.

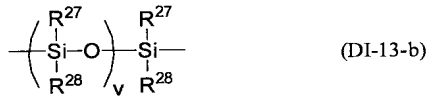
[0361] [화학식 86]



[0363] 식 (DI-13-a) 에 있어서, G^{27} , G^{28} 및 G^{29} 는 결합기로, 이들은 독립적으로 단결합, 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌이고, 이 알킬렌의 1 이상의 -CH₂- 는 -O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -CH=CH- 로 치환되어 있어도 된다. 고

리 B^{21} , 고리 B^{22} , 고리 B^{23} 및 고리 B^{24} 는 독립적으로 1,4-페닐렌, 1,4-시클로핵실렌, 1,3-디옥산-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-1,5-디일, 나프탈렌-2,7-디일 또는 안트라센-9,10-디일이고, 고리 B^{21} , 고리 B^{22} , 고리 B^{23} 및 고리 B^{24} 에 있어서, 임의의 -H 는 -F 또는 -CH₃ 으로 치환되어도 되고, s, t 및 u 는 독립적으로 0 ~ 2 의 정수이고, 이들의 합계는 1 ~ 5 이고, s, t 또는 u 가 2 일 때, 각각의 괄호 안의 2 개의 결합기는 동일하거나 상이하여도 되며, 그리고 2 개의 고리는 동일하거나 상이하여도 된다. R^{26} 은 -F, -OH, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬, 탄소수 1 ~ 30 의 불소 치환 알킬, 탄소수 1 ~ 30 의 알콕시, -CN, -OCH₂F, -OCHF₂, 또는 -OCF₃ 이고, 이 탄소수 1 ~ 30 의 알킬의 임의의 -CH₂- 는 하기 식 (DI-13-b) 로 나타내는 2 개의 기로 치환되어 있어도 된다.

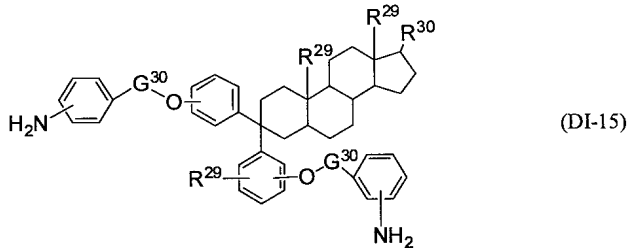
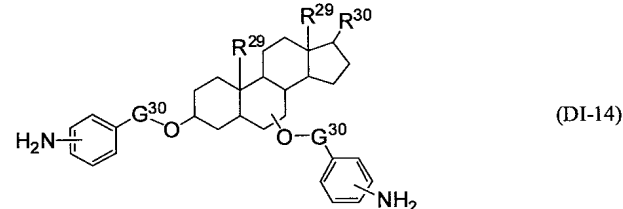
[0364] [화학식 87]



[0365]

[0366] 식 (DI-13-b)에 있어서, R^{27} 및 R^{28} 은 독립적으로 탄소수 1 ~ 3의 알킬이고, v 는 1 ~ 6의 정수이다. R^{26} 의 바람직한 예는 탄소수 1 ~ 30의 알킬 및 탄소수 1 ~ 30의 알콕시이다.

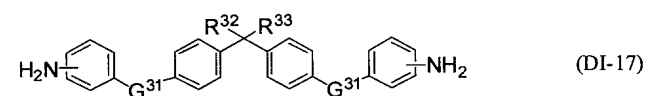
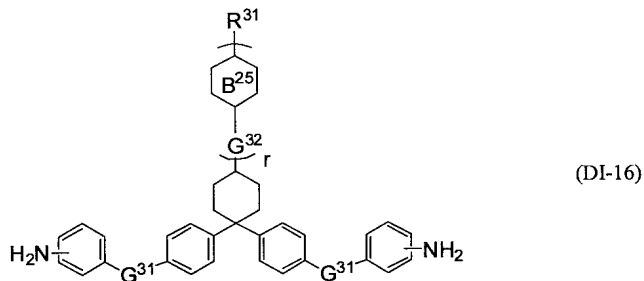
[0367] [화학식 88]



[0368]

[0369] 식 (DI-14) 및 식 (DI-15)에 있어서, G^{30} 은 독립적으로 단결합, $-\text{CO}-$ 또는 $-\text{CH}_2-$ 이고, R^{29} 은 독립적으로 $-\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_3$ 이고, R^{30} 은 $-\text{H}$, 탄소수 1 ~ 20의 알킬, 또는 탄소수 2 ~ 20의 알케닐이다. 식 (DI-15)에 있어서의 벤젠 고리의 1개의 $-\text{H}$ 는 탄소수 1 ~ 20의 알킬 또는 페닐로 치환되어도 된다. 그리고, 고리를 구성하는 어느 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다. 식 (DI-14)에 있어서의 2개의 기 「 $-\text{페닐렌}-\text{G}^{30}-\text{O}-$ 」의 일방은 스테로이드핵의 3 위치에 결합하고, 다른 일방은 스테로이드핵의 6 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 식 (DI-15)에 있어서의 2개의 기 「 $-\text{페닐렌}-\text{G}^{30}-\text{O}-$ 」의 벤젠 고리에 대한 결합 위치는 스테로이드핵의 결합 위치에 대해 각각 메타 위치 또는 파라 위치인 것이 바람직하다. 식 (DI-14) 및 식 (DI-15)에 있어서, 벤젠 고리에 결합하는 $-\text{NH}_2$ 는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다.

[0370] [화학식 89]



[0371]

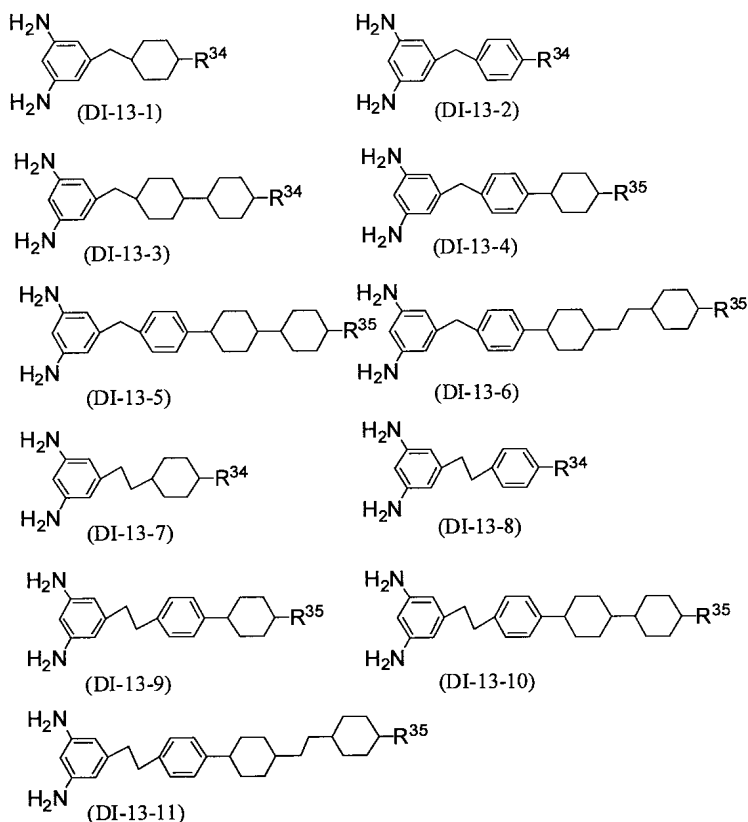
[0372] 식 (DI-16) 및 식 (DI-17)에 있어서, G^{31} 은 독립적으로 $-\text{O}-$ 또는 탄소수 1 ~ 6의 알킬렌이고, G^{32} 는 단결합 또는 탄소수 1 ~ 3의 알킬렌이다. R^{31} 은 $-\text{H}$ 또는 탄소수 1 ~ 20의 알킬이고, 이 알킬의 임의의 $-\text{CH}_2-$

는 -O-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 된다. R^{32} 는 탄소수 6 ~ 22 의 알킬이고, R^{33} 은 -H 또는 탄소수 1 ~ 22 의 알킬이다. 고리 B^{25} 는 1,4-페닐렌 또는 1,4-시클로헥실렌이고, r 은 0 또는 1 이다. 그리고 벤젠 고리에 결합하는 -NH₂ 는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내지만, 독립적으로 G^{31} 의 결합 위치에 대해 메타 위치 또는 파라 위치인 것이 바람직하다.

[0373] 측사슬형 디아민의 구체예를 이하에 예시한다. 상기 식 (DI-13) ~ (DI-17) 의 측사슬을 갖는 디아민 화합물로서, 하기 식 (DI-13-1) ~ (DI-17-3) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0374] 식 (DI-13) 으로 나타내는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

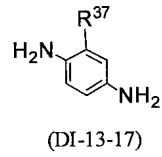
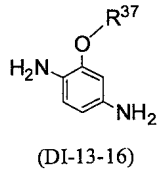
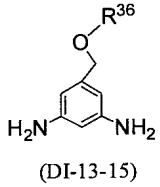
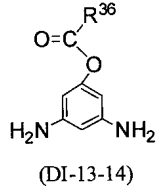
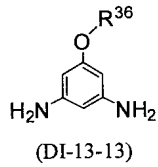
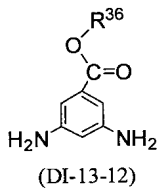
[0375] [화학식 90]



[0376]

[0377] 식 (DI-13-1) ~ (DI-13-11) 에 있어서, R^{34} 는 탄소수 1 ~ 30 의 알킬 또는 탄소수 1 ~ 30 의 알콕시이고, 바람직하게는 탄소수 5 ~ 25 의 알킬 또는 탄소수 5 ~ 25 의 알콕시이다. R^{35} 는 탄소수 1 ~ 30 의 알킬 또는 탄소수 1 ~ 30 의 알콕시이고, 바람직하게는 탄소수 3 ~ 25 의 알킬 또는 탄소수 3 ~ 25 의 알콕시이다.

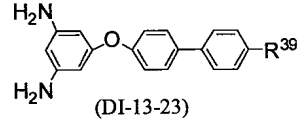
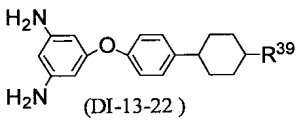
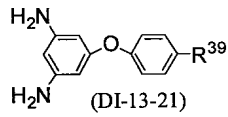
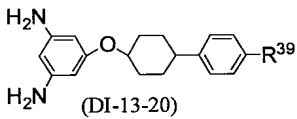
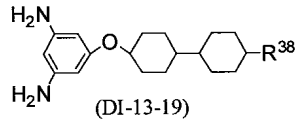
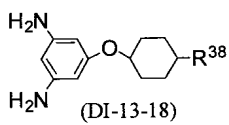
[0378] [화학식 91]



[0379]

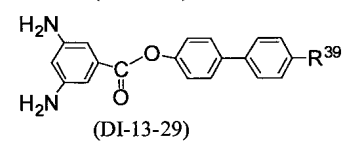
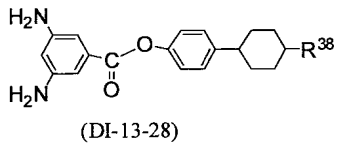
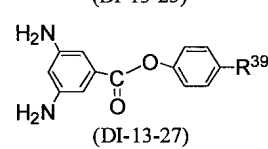
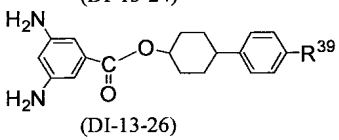
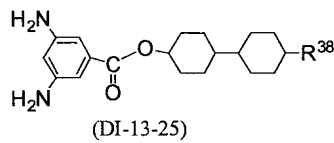
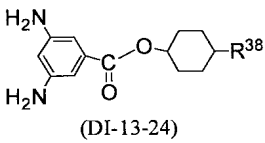
[0380] 식 (DI-13-12) ~ (DI-13-17) 에 있어서, R^{36} 은 탄소수 4 ~ 30 의 알킬이고, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 25 의 알킬이다. R^{37} 은 탄소수 6 ~ 30 의 알킬이고, 바람직하게는 탄소수 8 ~ 25 의 알킬이다.

[0381] [화학식 92]



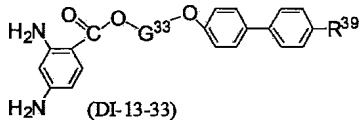
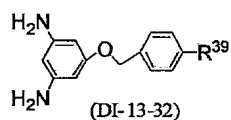
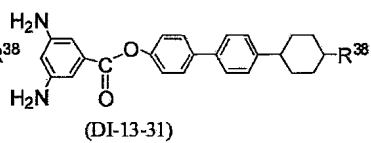
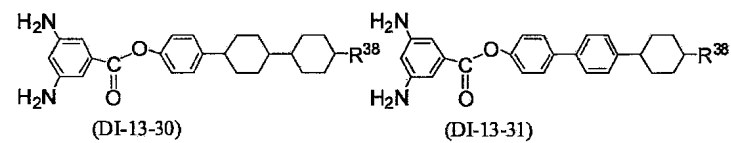
[0382]

[0383] [화학식 93]



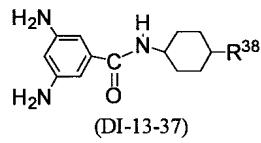
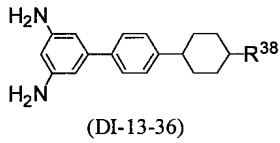
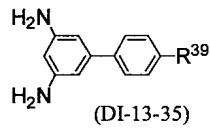
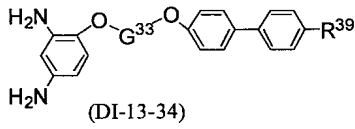
[0384]

[0385] [화학식 94]



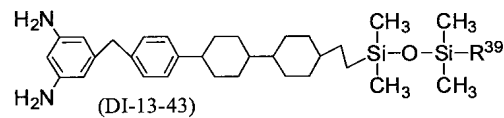
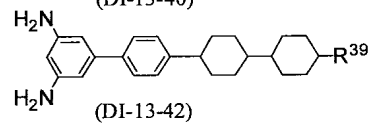
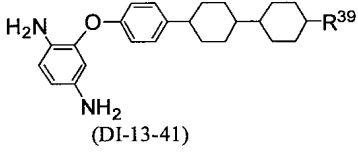
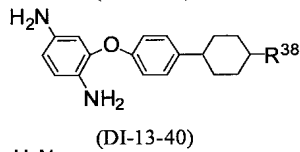
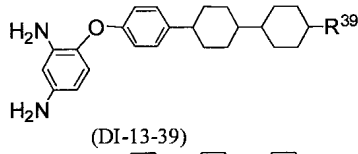
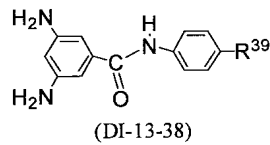
[0386]

[0387] [화학식 95]



[0388]

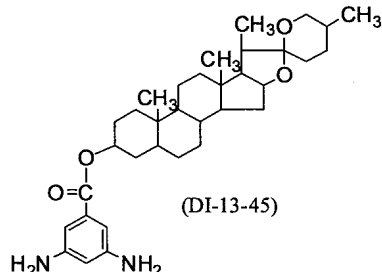
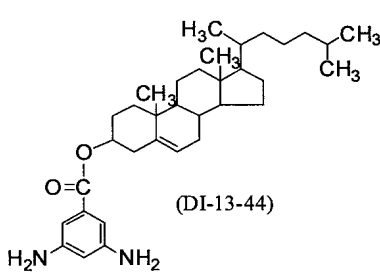
[0389] [화학식 96]



[0390]

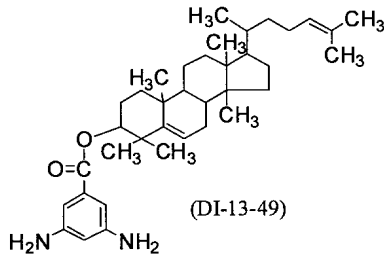
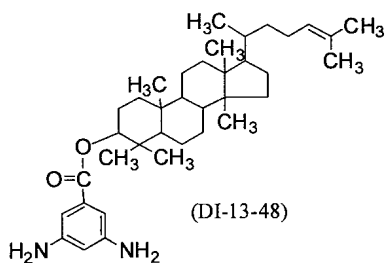
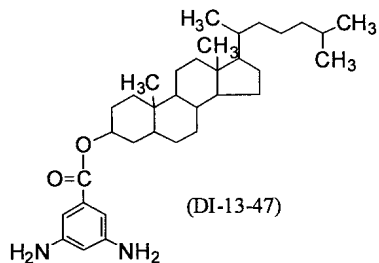
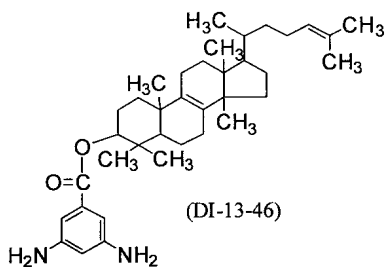
[0391] 식 (DI-13-18) ~ (DI-13-43) 에 있어서, R^{38} 은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시이고, 바람직하게는 탄소수 3 ~ 20 의 알킬 또는 탄소수 3 ~ 20 의 알콕시이다. R^{39} 는 -H, -F, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬, 탄소수 1 ~ 30 의 알콕시, -CN, -OCHF, -OCHF₂ 또는 -OCF₃ 이고, 바람직하게는 탄소수 3 ~ 25 의 알킬, 또는 탄소수 3 ~ 25 의 알콕시이다. 그리고 G^{33} 은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌이다.

[0392] [화학식 97]



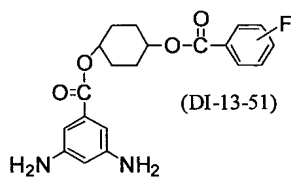
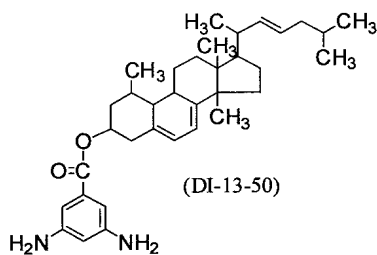
[0393]

[0394] [화학식 98]



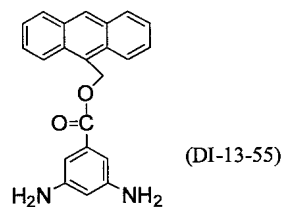
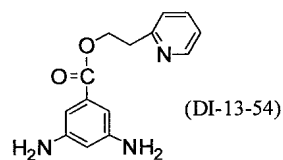
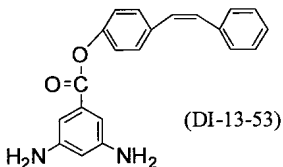
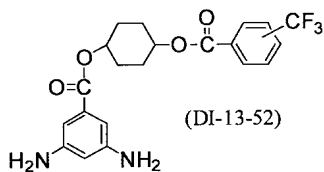
[0395]

[0396] [화학식 99]



[0397]

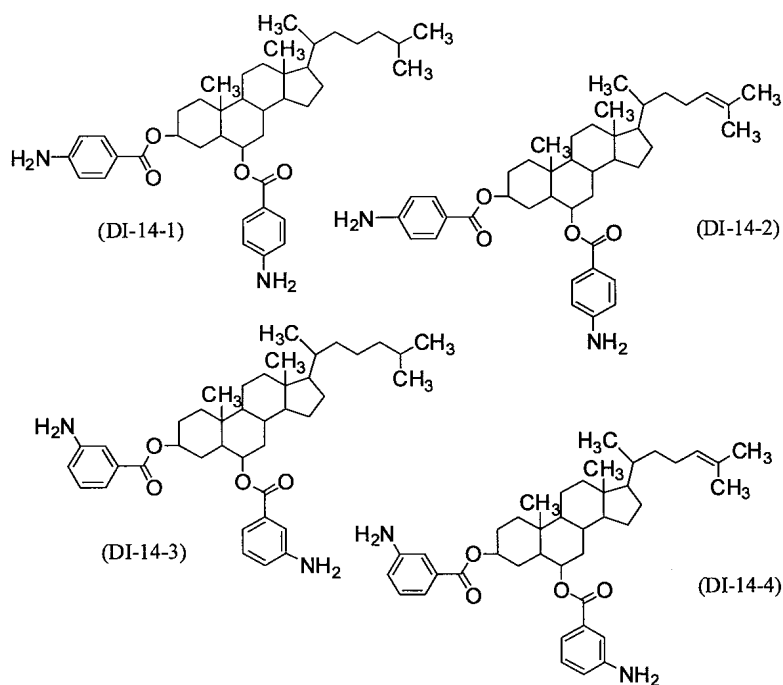
[0398] [화학식 100]



[0399]

[0400] 식 (DI-14) 로 나타내는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

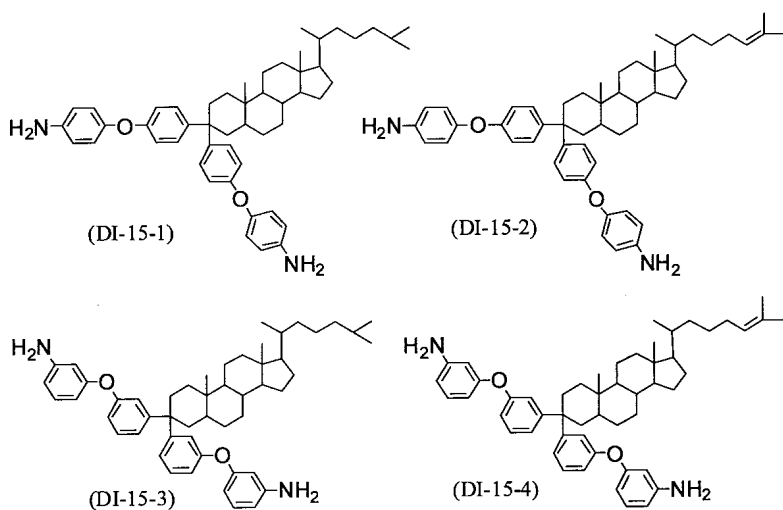
[0401] [화학식 101]



[0402]

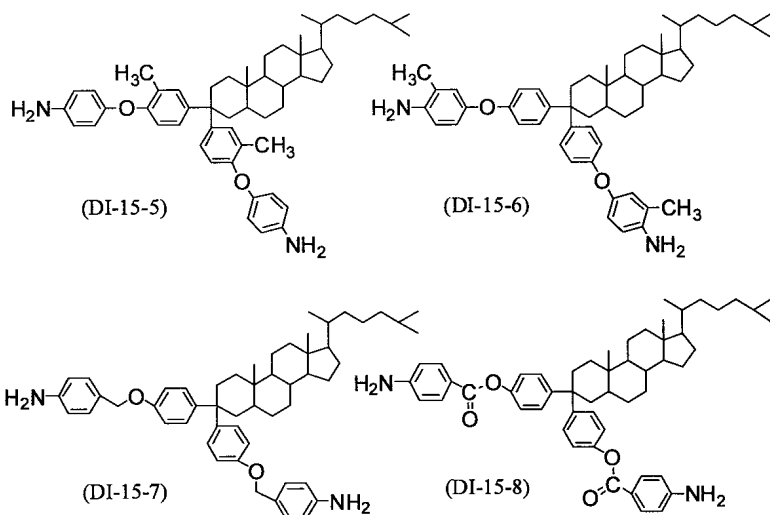
[0403] 식 (DI-15) 로 나타내는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

[0404] [화학식 102]



[0405]

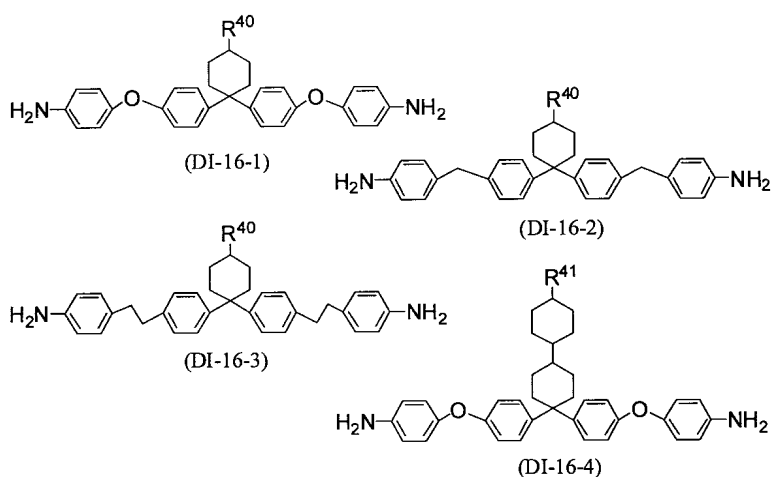
[0406] [화학식 103]



[0407]

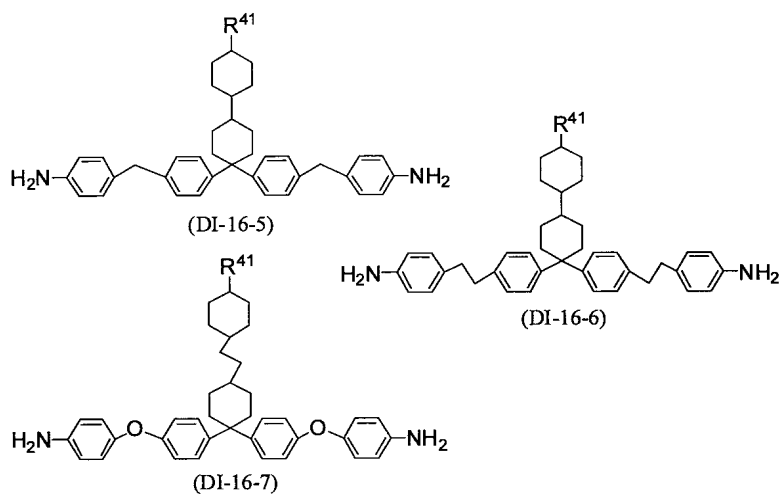
[0408] 식 (DI-16) 으로 나타내는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

[0409] [화학식 104]



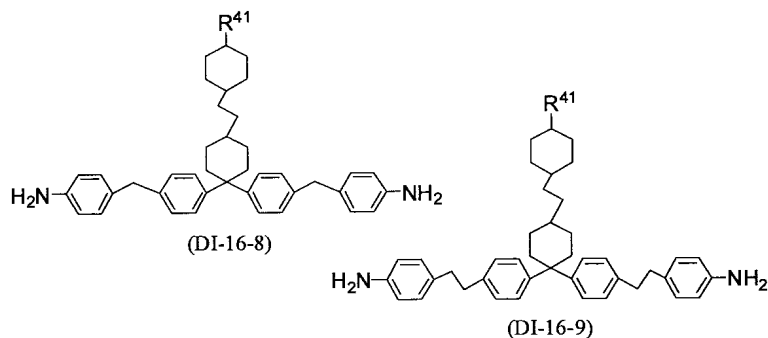
[0410]

[0411] [화학식 105]



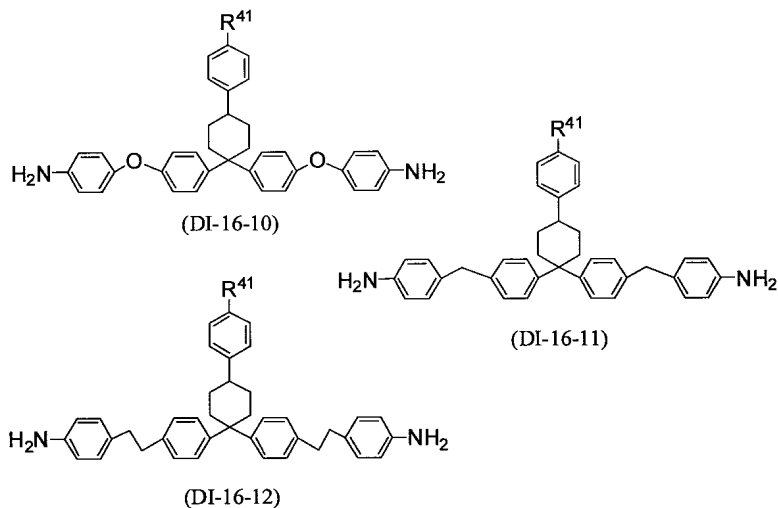
[0412]

[0413] [화학식 106]



[0414]

[0415] [화학식 107]

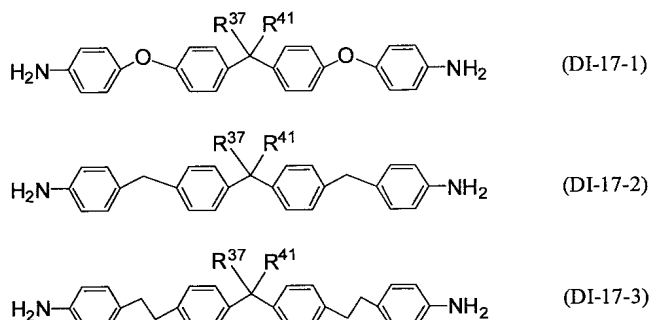


[0416]

[0417] 식 (DI-16-1) ~ (DI-16-12) 에 있어서, R^{40} 은 -H 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬, 바람직하게는 -H 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬이고, 그리고 R^{41} 은 -H 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬이다.

[0418] 식 (DI-17) 로 나타내는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

[0419] [화학식 108]



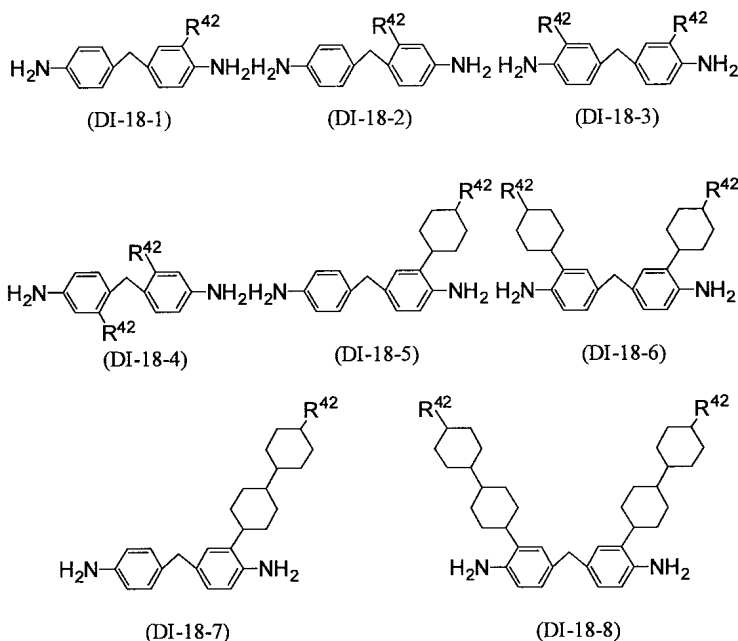
[0420]

[0421] 식 (DI-17-1) ~ (DI-17-3) 에 있어서, R^{37} 은 탄소수 6 ~ 30 의 알킬이고, R^{41} 은 -H 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬이다.

[0422] 본 발명에 있어서의 디아민으로는, 전술한 식 (I-1), (II-1), (III-1), (IV-1), (V-1), (VI-1), 및 (VII-1) ~ (VII-2) 로 나타내는 감광성 디아민 및 식 (DI-1-1) ~ (DI-17-3) 으로 나타내는 디아민 이외의 디아민도 사용할 수 있다. 이러한 디아민으로는, 예를 들어, 식 (DI-13-1) ~ (DI-17-3) 이외의 측사슬 구조를 갖는 디아민을 들 수 있다.

[0423] 예를 들어 하기 식 (DI-18-1) ~ (DI-18-8) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

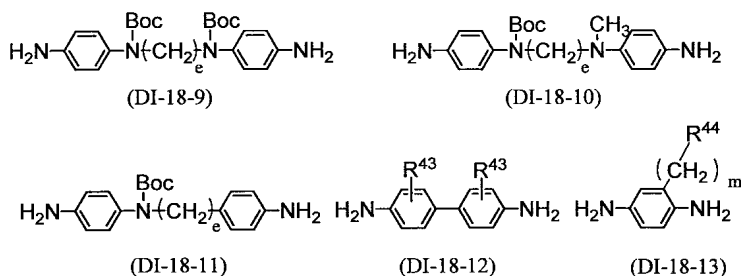
[0424] [화학식 109]



[0425]

[0426] 식 (DI-18-1) ~ (DI-18-8) 중, R^{42} 는 각각 독립적으로 탄소수 3 ~ 30 의 알킬기를 나타낸다.

[0427] [화학식 110]

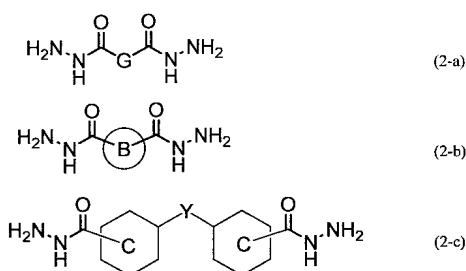


[0428]

[0429] 식 (DI-18-9) ~ (DI-18-11) 에 있어서, e 는 2 ~ 10 의 정수이고, 식 (DI-18-12) 중, R^{43} 은 각각 독립적으로 -H, -NHBoc 또는 -N(Boc)₂ 이고, R^{43} 의 적어도 1 개는 -NHBoc 또는 -N(Boc)₂ 이고, 식 (DI-18-13) 에 있어서, R^{44} 는 -NHBoc 또는 -N(Boc)₂ 이고, 그리고 m 은 1 ~ 12 의 정수이다. 여기서 Boc 는 t-부톡시카르보닐기이다.

[0430] 본 발명의 [B] 성분 에 있어서, 디아민으로서 하기 식 (2-a) ~ (2-c) 에서 선택되는 적어도 1 개의 디하이드라지드를 사용해도 된다.

[0431] [화학식 111]

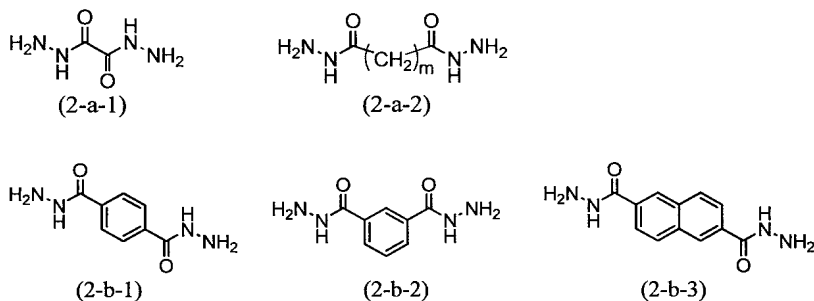


[0432]

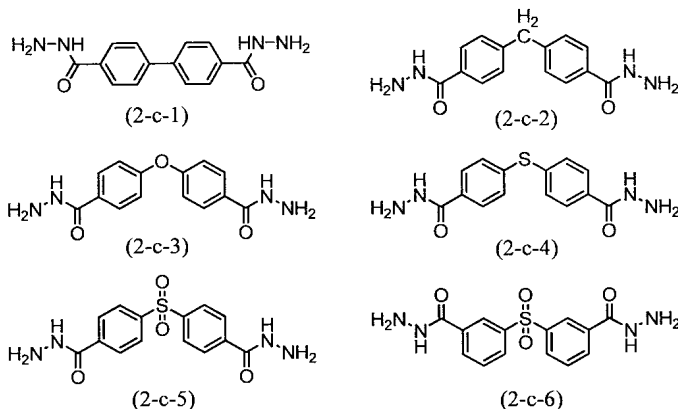
[0433] 식 (2-a) 에 있어서, G 는 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, 또는 -C(CF₃)₂- 이고 ;

- [0434] 식 (2-b) 에 있어서, 고리 B 는 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이고, 이 기의 임의의 수소는 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환되어도 되고 ;
- [0435] 식 (2-c) 에 있어서, 고리 C 는 각각 독립적으로 시클로헥산 고리, 또는 벤젠 고리이고, 이 기의 임의의 수소는 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환되어도 되고 ;
- [0436] Y 는 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-C(CH_3)_2-$, 또는 $-C(CF_3)_2-$ 이다.
- [0437] 상기 디하이드라지드의 구체예로는, 하기 식 (2-a-1) ~ (2-a-2), (2-b-1) ~ (2-b-3) 또는 (2-c-1) ~ (2-c-6) 을 들 수 있다.

[0438] [화학식 112]



[0439]



[0440]

[0441] 식 (2-a-2) 에 있어서, m 은 1 ~ 12 의 정수이다.

[0442] 본 발명의 액정 배향제를 사용하는 액정 표시 소자가 큰 프리틸트각을 필요로 하는 경우, 특히 2 도 이상의 프리틸트각을 발현시키기 위해서는, 본 발명의 액정 배향제에 사용하는 폴리아미산 및 그 유도체의 제조에 있어서, 측사슬형 디아민의 디아민 총량에서 차지하는 비율을 5 ~ 70 몰% 로 하는 것이 바람직하고, 10 ~ 50 몰% 로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0443] 각 디아민에 있어서, 디아민에 대한 모노아민의 비율이 40 몰% 이하의 범위에서, 디아민의 일부가 모노아민으로 치환되어 있어도 된다. 이러한 치환은 폴리아미산을 생성할 때의 중합 반응의 터미네이션을 일으킬 수 있어, 그 이상의 중합 반응의 진행을 억제할 수 있다. 이 때문에, 이러한 치환에 의해서 얻어지는 중합체(폴리아미산 또는 그 유도체)의 분자량을 용이하게 제어할 수 있어, 예를 들어 본 발명의 효과가 손상되는 일 없이 액정 배향제의 도포 특성을 개선할 수 있다. 모노아민으로 치환되는 디아민은, 본 발명의 효과가 손상되지 않는다면, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다. 상기 모노아민으로는, 예를 들어 아닐린, 4-하이드록시아닐린, 시클로헥실아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민, n-운데실아민, n-도데실아민, n-트리데실아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민, n-헵타데실아민, n-옥타데실아민, 및 n-에이코실아민을 들 수 있다.

[0444] [A] 성분 에 있어서, 각 특성을 향상시키는 바람직한 재료에 대해서 서술한다. 상기한 디아민의 구체예 중 액정의 배향성을 더욱 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 디아민이 식 (DI-4-1), (DI-4-12) ~ (DI-4-14), (DI-5-1), (DI-5-5), (DI-5-9), (DI-5-12), (DI-5-22), (DI-5-28), (DI-5-30), (DI-7-3), (DI-9-1), (DI-13-4), (DI-13-5), (DI-13-47), (DI-16-1), (DI-16-2), (DI-16-4), (DI-16-5), (DI-16-7), 및 (DI-16-8) 로 나타

내는 디아민이 바람직하다. 또는 (DI-5-1) 로 나타내는 디아민이 더욱 바람직하다.

[0445] [B] 성분에서, 각 특성을 향상시키는 바람직한 재료에 대해서 서술한다. 상기한 디아민의 구체예 중 액정의 배향성을 더욱 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 디아민이 식 (DI-1-3), (DI-4-1), (DI-5-1), (DI-5-5), (DI-5-9), (DI-5-12), (DI-5-22), (DI-5-28), (DI-5-30), (DI-7-3), (DI-9-1), (DI-13-4), (DI-13-5), (DI-13-47), (DI-16-1), (DI-16-2) 또는 (DI-16-4)로 나타내는 디아민이 바람직하다.

[0446] 상기한 디아민의 구체예 중 투과율을 더욱 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 디아민이 식 (DI-1-3), (DI-1-4), (DI-2-1), (2-a-1), 또는 (2-a-2)로 나타내는 디아민이 바람직하다.

[0447] 상기한 디아민의 구체예 중 배향막의 층 분리성을 더욱 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 디아민이 식 (DI-1-3), (DI-1-4), (DI-2-1), (2-a-1), (2-a-2), (2-b-1) ~ (2-b-3), 또는 (2-c-1) ~ (2-c-6) 으로 나타내는 디아민이 바람직하다. 또는 (DI-1-3), (DI-1-4), (DI-2-1), (2-a-2), (2-b-1), (2-b-2), 또는 (2-c-1) ~ (2-c-3) 으로 나타내는 디아민이 더욱 바람직하다.

[0448] 본 발명의 액정 배향제에 사용하는 폴리아미산 또는 그 유도체는 상기한 산 이무수물의 혼합물과 디아민을 용제 중에서 반응시킴으로써 얻어진다. 이 합성 반응에 있어서는 원료의 선택 이외에 특별한 조건은 필요하지 않고, 통상적인 폴리아미산 합성에 있어서의 조건을 그대로 적용할 수 있다. 사용하는 용제에 대해서는 후술한다.

[0449] 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체는 그 모노머에 모노이소시아네이트 화합물을 추가로 함유하고 있어도 된다. 모노이소시아네이트 화합물을 모노머에 함유함으로써, 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체의 말단이 수식되어, 분자량이 조절된다. 이 말단 수식형의 폴리아믹산 또는 그 유도체를 사용함으로써, 예를 들어 본 발명의 효과가 손상되는 일없이 액정 배향체의 도포 특성을 개선할 수 있다. 모노머 중의 모노이소시아네이트 화합물의 함유량은 모노머 중의 디아민 및 테트라카르복실산 이무수물의 총량에 대하여 1 ~ 10 몰% 인 것이 상기의 관점에서 바람직하다. 상기 모노이소시아네이트 화합물로는, 예를 들어 페닐이소시아네이트 및 나프틸이소시아네이트를 들 수 있다.

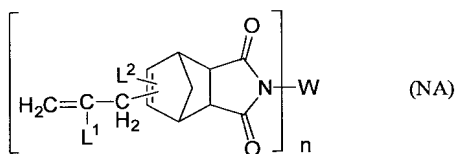
[0450] <알케닐 치환 나드이미드 화합물>

[0451] 예를 들어, 본 발명의 액정 배향제는 액정 표시 소자의 전기 특성을 장기간 안정시킬 목적에서 알케닐 치환 나드이미드 화합물을 추가로 함유하고 있어도 된다. 알케닐 치환 나드이미드 화합물은 1 종으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 알케닐 치환 나드이미드 화합물의 함유량은 상기한 목적에서부터 폴리아믹 산 또는 그 유도체에 대하여 1 ~ 100 중량% 인 것이 바람직하고, 1 ~ 70 중량% 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 50 중량% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0452] 이하에 나드이미드 화합물에 대해서 구체적으로 설명하다.

[0453] 알케닐 치환 나드이미드 화합물은 본 발명에서 사용되는 폴리아믹산 또는 그 유도체를 용해하는 용제에 용해시킬 수 있는 화합물인 것이 바람직하다. 이러한 알케닐 치환 나드이미드 화합물의 예는 하기 식 (NA) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0454] [화학식 113]



[0455]

[0456] 식 (NA)에 있어서, L^1 및 L^2 는 독립적으로 -H, 탄소수 1 ~ 12의 알킬, 탄소수 3 ~ 6의 알케닐, 탄소수 5 ~ 8의 시클로알킬, 아릴 또는 벤질이고, n은 1 또는 2이다.

[0457] 식 (NA)에 있어서, n = 1 일 때, W는 탄소수 1 ~ 12의 알킬, 탄소수 2 ~ 6의 알케닐, 탄소수 5 ~ 8의 시클로알킬, 탄소수 6 ~ 12의 아릴, 벤질, $-Z^1-(O)_r-(Z^2)_k-Z^3-H$ (여기서, Z^1 , Z^2 및 Z^3 은 독립적으로 탄소수 2 ~ 6의 알킬렌이고, r은 0 또는 1이고, 그리고 k는 1 ~ 30의 정수이다)로 나타내는 기, $-(Z^4)_r-B-Z^5-H$ (여기서, Z^4 및 Z^5 는 독립적으로 탄소수 1 ~ 4의 알킬렌 또는 탄소수 5 ~ 8의 시클로알킬렌이고, B는 페닐

렌이고, 그리고 r 은 0 또는 1 이다) 로 나타내는 기, -B-T-B-H (여기서, B 는 페닐렌이고, 그리고 T 는 -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -O-, -CO-, -S-, 또는 -SO₂- 이다) 로 나타내는 기, 또는 이들 기의 1 ~ 3 개의 -H 가 -OH 로 치환된 기이다.

[0458] 이 때, 바람직한 W 는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬, 탄소수 3 ~ 4 의 알케닐, 시클로헥실, 페닐, 벤질, 탄소수 4 ~ 10 의 폴리(에틸렌옥시)에틸, 페닐옥시페닐, 페닐메틸페닐, 페닐이소프로필렌페닐, 및 이들 기의 1 개 또는 2 개의 -H 가 -OH 로 치환된 기이다.

[0459] 식 (NA) 에 있어서, n = 2 일 때, W 는 탄소수 2 ~ 20 의 알킬렌, 탄소수 5 ~ 8 의 시클로알킬렌, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴렌, -Z¹-O-(Z²O)_k-Z³- (여기서, Z¹ ~ Z³, 및 k 의 의미는 상기한 바와 같다) 으로 나타내는 기, -Z⁴-B-Z⁵- (여기서, Z⁴, Z⁵ 및 B 의 의미는 상기한 바와 같다) 로 나타내는 기, -B-(O-B)_r-T-(B-O)_r-B- (여기서, B 는 페닐렌이고, T 는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌, -O- 또는 -SO₂- 이고, r 의 의미는 상기한 바와 같다) 로 나타내는 기, 또는 이들 기의 1 ~ 3 개의 -H 가 -OH 로 치환된 기이다.

[0460] 이 때, 바람직한 W 는 탄소수 2 ~ 12 의 알킬렌, 시클로헥실렌, 페닐렌, 톨릴렌, 자일릴렌, -C₃H₆-O-(Z²-O)_n-O-C₃H₆- (여기서, Z² 는 탄소수 2 ~ 6 의 알킬렌이고, n 은 1 또는 2 이다) 로 나타내는 기, -B-T-B- (여기서, B 는 페닐렌이고, 그리고 T 는 -CH₂-, -O- 또는 -SO₂- 이다) 로 나타내는 기, -B-O-B-C₃H₆-B-O-B- (여기서, B 는 페닐렌이다) 로 나타내는 기, 및 이들 기의 1 개 또는 2 개의 -H 가 -OH 로 치환된 기이다.

[0461] 이러한 알케닐 치환 나드이미드 화합물은, 예를 들어 일본 특허 제2729565호에 기재되어 있는 바와 같이, 알케닐 치환 나드산 무수물 유도체와 디아민을 80 ~ 220 °C 의 온도에서 0.5 ~ 20 시간 유지함으로써 합성하여 얻어지는 화합물이나 시판되고 있는 화합물을 사용할 수 있다. 알케닐 치환 나드이미드 화합물의 구체예로서, 이하에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0462] N-메틸-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-메틸-알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-메틸-메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-메틸-메탈릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2-에틸헥실)-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드,

[0463] N-(2-에틸헥실)-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-알릴-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-알릴-알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-알릴-메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-이소프로페닐-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-이소프로페닐-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-이소프로페닐-메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-시클로헥실-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-시클로헥실-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-시클로헥실-메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-페닐-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드,

[0464] N-페닐-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-벤질-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-벤질-알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-벤질-메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2-하이드록시에틸)-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2-하이드록시에틸)-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2-하이드록시에틸)-메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드,

[0465] N-(2,2-디메틸-3-하이드록시프로필)-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2,2-디메틸-3-하이드록시프로필)-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2,3-디하이드록시프로필)-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2,3-디하이드록시프로필)-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(3-하이드록시-1-프로페닐)-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(4-하이드록시시클로헥실)-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드,

[0466] N-(4-하이드록시페닐)-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(4-하이드록시페닐)-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(4-하이드록시페닐)-메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-

(3-하이드록시페닐)-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(3-하이드록시페닐)-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(p-하이드록시벤질)-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-{2-(2-하이드록시에톡시)에틸}-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드,

[0467] N-{2-(2-하이드록시에톡시)에틸}-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-{2-(2-하이드록시에톡시)에틸}-메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-{2-(2-하이드록시에톡시)에틸}-메탈릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-[2-(2-(2-하이드록시에톡시)에톡시)에틸]-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-[2-(2-(2-하이드록시에톡시)에톡시)에틸]-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-[2-(2-(2-하이드록시에톡시)에톡시)에틸]-메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-{4-(4-하이드록시페닐이소프로필리덴)페닐}-알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-{4-(4-하이드록시페닐이소프로필리덴)페닐}-알릴(메틸)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-{4-(4-하이드록시페닐이소프로필리덴)페닐}-메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, 및 이들의 올리고머,

[0468] N,N'-에틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-에틸렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-에틸렌-비스(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-트리메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-헥사메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-헥사메틸렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-도데카메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-도데카메틸렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-시클로헥실렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-시클로헥실렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드),

[0469] 1,2-비스{3'-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)프로폭시}에탄, 1,2-비스{3'-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)프로폭시}에탄, 1,2-비스{3'-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)프로폭시}에탄, 비스[2'-(3'-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)프로폭시)에틸]에테르, 비스[2'-(3'-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)프로폭시)에틸]에테르, 1,4-비스{3'-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)프로폭시}부탄, 1,4-비스{3'-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)프로폭시}부탄,

[0470] N,N'-p-페닐렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-p-페닐렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-페닐렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-페닐렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-(1-메틸)-2,4-페닐렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-p-자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-p-자일릴렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-자일릴렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드),

[0471] 2,2-비스[4-(4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]메탄, 비스[4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]메탄,

[0472] 비스[4-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]메탄, 비스[4-(메탈릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]메탄, 비스[4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]에테르, 비스[4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]에테르, 비스[4-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]에테르, 비스[4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]술폰, 비스[4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]술폰,

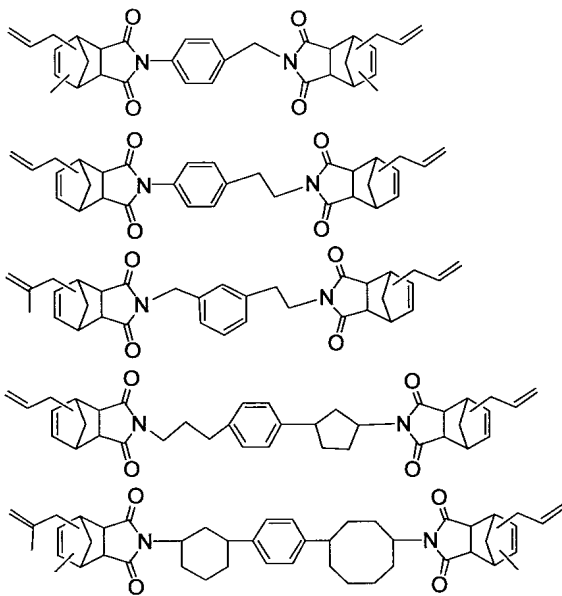
[0473] 비스[4-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]술폰, 1,6-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)-3-하이드록시-헥산, 1,12-비스(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)-3,6-디하이드록시-도데칸, 1,3-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)-5-하이드록시-시클로헥산, 1,5-비스{3'-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)프로폭시}-3-하이드록시-펜탄, 1,4-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)-2-하이드록시-벤젠,

[0474] 1,4-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)-2,5-디하이드록시-벤젠, N,N'-p-(2-하이드록시)자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-p-(2-하이드록시)자일릴렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-(2-하이드록시)자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-(2-하이드록시)자일릴렌-비스(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-p-(2,3-디하이드록시)자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드),

[0475] 2,2-비스[4-{4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)-2-하이드록시-페녹시}페닐]프로판, 비스{4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)-2-하이드록시-페닐}메탄, 비스{3-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)-4-하이드록시-페닐}에테르, 비스{3-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)-5-하이드록시-페닐}술폰, 1,1,1-트리{4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)}페녹시메틸프로판, N,N',N"-트리(에틸렌메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)이소시아누레이트, 및 이들의 올리고머 등.

[0476] 또한, 본 발명에 사용되는 알케닐 치환 나드이미드 화합물은 비대칭인 알킬렌·페닐렌기를 포함하는 하기 식으로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0477] [화학식 114]



[0478]

[0479] 알케닐 치환 나드이미드 화합물 중, 바람직한 화합물을 이하에 나타낸다.

[0480] N,N'-에틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-에틸렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-에틸렌-비스(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-트리메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-헥사메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-도데카메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-도데카메틸렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-시클로헥실렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-시클로헥실렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드),

[0481] N,N'-p-페닐렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-p-페닐렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-페닐렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-페닐렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-{(1-메틸)-2,4-페닐렌}-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-p-자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-p-자일릴렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-자일릴렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), 2,2-비스[4-{4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페녹시}페닐]프로판, 2,2-비스[4-{4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페녹시}페닐]프로판,

이미드}페녹시}페닐]프로판, 2,2-비스[4-{4-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페녹시}페닐]프로판, 비스{4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}메탄, 비스{4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}메탄.

[0482] 비스{4-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}메탄, 비스{4-(메탈릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}메탄, 비스{4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}에테르, 비스{4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}에테르, 비스{4-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}에테르, 비스{4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}술폰, 비스{4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}술폰, 비스{4-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}술폰.

[0483] 더욱 바람직한 알케닐 치환 나드이미드 화합물을 이하에 나타낸다.

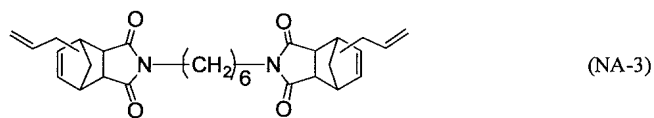
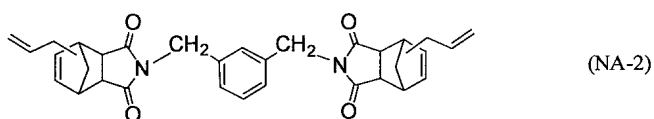
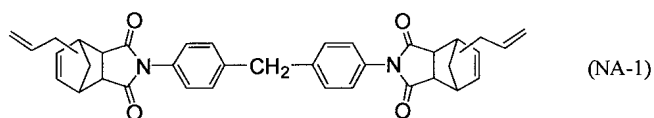
[0484] N,N'-에틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-에틸렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-에틸렌-비스(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-트리메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-헥사메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-헥사메틸렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-도데카메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-도데카메틸렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-시클로헥실렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-시클로헥실렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드).

[0485] N,N'-p-페닐렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-p-페닐렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-페닐렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-페닐렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-{(1-메틸)-2,4-페닐렌}-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-p-자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-p-자일릴렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-m-자일릴렌-비스(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드).

[0486] 2,2-비스[4-{4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페녹시}페닐]프로판, 2,2-비스[4-{4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페녹시}페닐]프로판, 2,2-비스[4-{4-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페녹시}페닐]프로판, 비스{4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}메탄, 비스{4-(알릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}메탄, 비스{4-(메탈릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}메탄, 비스{4-(메탈릴메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}메탄.

[0487] 그리고, 특히 바람직한 알케닐 치환 나드이미드 화합물로는, 하기 식 (NA-1) 로 나타내는 비스{4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드}페닐}메탄, 식 (NA-2) 로 나타내는 N,N'-m-자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드), 및 식 (NA-3) 으로 나타내는 N,N'-헥사메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)를 들 수 있다.

[0488] [화학식 115]



[0489]

- [0490] <라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물>
- [0491] 예를 들어, 본 발명의 액정 배향제는, 액정 표시 소자의 전기 특성을 장기간 안정시킬 목적에서, 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 추가로 함유하고 있어도 된다. 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물은 1 종의 화합물이어도 되고, 2 종 이상의 화합물이어도 된다. 또, 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물에는 알케닐 치환 나드이미드 화합물은 포함되지 않는다. 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 함유량은 상기한 목적에서부터 폴리아믹산 또는 그 유도체에 대하여 1 ~ 100 중량% 인 것이 바람직하고, 1 ~ 70 중량% 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 50 중량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0492] 또, 알케닐 치환 나드이미드 화합물에 대한 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 비율은, 액정 표시 소자의 이온 밀도를 저감하고, 이온 밀도의 시간경과적인 증가를 억제하며, 나아가 잔상의 발생을 억제하기 위해서, 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물/알케닐 치환 나드이미드 화합물이 중량비로 0.1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 5 인 것이 보다 바람직하다.
- [0493] 이하에 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물에 대해서 구체적으로 설명한다.
- [0494] 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물로는, (메트)아크릴산에스테르, (메트)아크릴산아미드 등의 (메트)아크릴산 유도체, 및 비스말레이미드를 들 수 있다. 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물은 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 2 개 이상 갖는 (메트)아크릴산 유도체인 것이 보다 바람직하다.
- [0495] (메트)아크릴산에스테르의 구체예로는, 예를 들어 (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산-2-메틸시클로헥실, (메트)아크릴산디시클로펜타닐, (메트)아크릴산디시클로펜타닐옥시에틸, (메트)아크릴산이소보로닐, (메트)아크릴산페닐, (메트)아크릴산벤질, (메트)아크릴산-2-하이드록시에틸, 및 (메트)아크릴산-2-하이드록시프로필을 들 수 있다.
- [0496] 2 관능 (메트)아크릴산에스테르의 구체예로는, 예를 들어 에틸렌비스아크릴레이트, 토아 합성 화학 공업 (주)의 제품인 아로닉스 M-210, 아로닉스 M-240 및 아로닉스 M-6200, 닛폰 가야쿠 (주)의 제품인 KAYARAD HDDA, KAYARAD HX-220, KAYARAD R-604 및 KAYARAD R-684, 오사카 유기 화학 공업 (주)의 제품인 V260, V312 및 V335HP, 그리고 큐에이샤 유지 화학 공업 (주)의 제품인 라이트아크릴레이트 BA-4EA, 라이트아크릴레이트 BP-4PA 및 라이트아크릴레이트 BP-2PA 를 들 수 있다.
- [0497] 3 관능 이상의 다관능 (메트)아크릴산에스테르의 구체예로는, 예를 들어 4,4'-메틸렌비스(N,N-디하이드록시에틸렌아크릴레이트아닐린), 토아 합성 화학 공업 (주)의 제품인 아로닉스 M-400, 아로닉스 M-405, 아로닉스 M-450, 아로닉스 M-7100, 아로닉스 M-8030, 아로닉스 M-8060, 닛폰 가야쿠 (주)의 제품인 KAYARAD TMPTA, KAYARAD DPCA-20, KAYARAD DPCA-30, KAYARAD DPCA-60, KAYARAD DPCA-120, 및 오사카 유기 화학 공업 (주)의 제품인 VGPT 를 들 수 있다.
- [0498] (메트)아크릴산아미드 유도체의 구체예로는, 예를 들어 N-이소프로필아크릴아미드, N-이소프로필메타크릴아미드, N-n-프로필아크릴아미드, N-n-프로필메타크릴아미드, N-시클로프로필아크릴아미드, N-시클로프로필메타크릴아미드, N-에톡시에틸아크릴아미드, N-에톡시에틸메타크릴아미드, N-테트라하이드로푸르푸릴아크릴아미드, N-테트라하이드로푸르푸릴메타크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-에틸-N-메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-메틸-N-n-프로필아크릴아미드, N-메틸-N-이소프로필아크릴아미드, N-아크릴로일피페리딘, N-아크릴로일피롤리딘, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-에틸렌비스아크릴아미드, N,N'-디하이드록시에틸렌비스아크릴아미드, N-(4-하이드록시페닐)메타크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, N-부틸메타크릴아미드, N-(iso-부톡시메틸)메타크릴아미드, N-[2-(N,N-디메틸아미노)에틸]메타크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드, N-(메톡시메틸)메타크릴아미드, N-(하이드록시메틸)-2-메타크릴아미드, N-벤질-2-메타크릴아미드, 및 N,N'-메틸렌비스메타크릴아미드를 들 수 있다.
- [0499] 상기한 (메트)아크릴산 유도체 중, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-디하이드록시에틸렌-비스아크릴아미드, 에틸렌비스아크릴레이트, 및 4,4'-메틸렌비스(N,N-디하이드록시에틸렌아크릴레이트아닐린)이 특히 바람직하다.
- [0500] 비스말레이미드로는, 예를 들어 케이·아이 화성 (주) 제조의 BMI-70 및 BMI-80, 및 야마토 화성 공업 (주) 제조의 BMI-1000, BMI-3000, BMI-4000, BMI-5000 및 BMI-7000 을 들 수 있다.
- [0501] <옥사진 화합물>
- [0502] 예를 들어, 본 발명의 액정 배향제는 액정 표시 소자에 있어서의 전기 특성을 장기간 안정시킬 목적에서 옥사진

화합물을 추가로 함유하고 있어도 된다. 옥사진 화합물은 1 종의 화합물이어도 되고, 2 종 이상의 화합물이어도 된다. 옥사진 화합물의 함유량은 상기한 목적에서부터 폴리아믹산 또는 그 유도체에 대하여 0.1 ~ 50 중량% 인 것이 바람직하고, 1 ~ 40 중량% 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 20 중량% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0503] 이하에 옥사진 화합물에 대해서 구체적으로 설명한다.

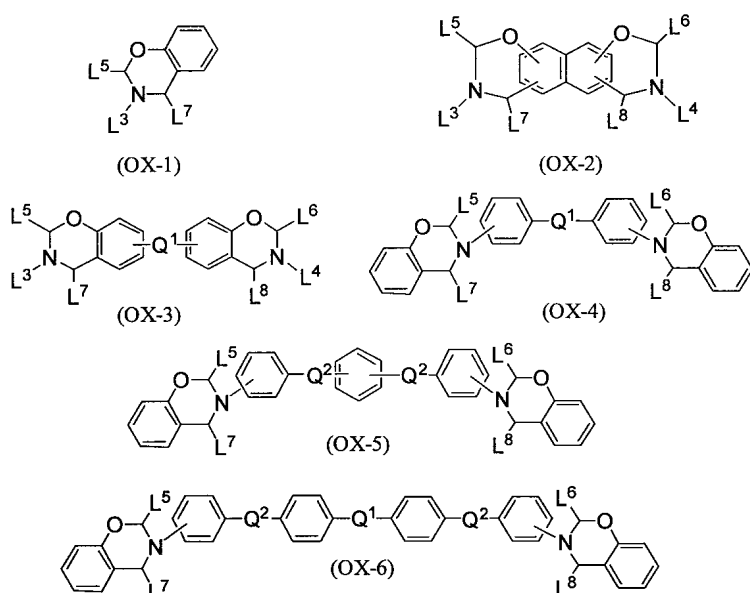
[0504] 옥사진 화합물은 폴리아믹산 또는 그 유도체를 용해시키는 용매에 가용이고, 이에 더해서 개환 중합성을 갖는 옥사진 화합물이 바람직하다.

[0505] 또한 옥사진 화합물에 있어서의 옥사진 구조의 수는 특별히 한정되지 않는다.

[0506] 옥사진의 구조에는 여러 가지 구조가 알려져 있다. 본 발명에서는 옥사진의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 옥사진 화합물에 있어서의 옥사진 구조에는, 벤조옥사진이나 나프토옥사진 등의, 축합 다고리 방향족기를 포함하는 방향족기를 갖는 옥사진의 구조를 들 수 있다.

[0507] 옥사진 화합물로는, 예를 들어 하기 식 (OX-1) ~ (OX-6) 에 나타내는 화합물을 들 수 있다. 또 하기 식에 있어서, 고리의 중심을 향해서 표시되어 있는 결합은 고리를 구성하면서 또한 치환기의 결합이 가능한 어느 탄소에 결합되어 있는 것을 나타낸다.

[0508] [화학식 116]



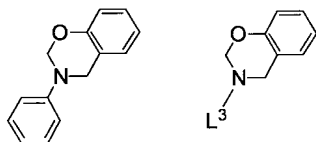
[0509]

[0510] 식 (OX-1) ~ (OX-3) 에 있어서, L^3 및 L^4 는 탄소수 1 ~ 30 의 유기기이고, 식 (OX-1) ~ (OX-6) 에 있어서, $L^5 \sim L^8$ 은 -H 또는 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기이고, 식 (OX-3), 식 (OX-4) 및 식 (OX-6) 에 있어서, Q^1 은 단결합, -O-, -S-, -S-S-, -SO₂-, -CO-, -CONH-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -(CH₂)_v-, -O-(CH₂)_v-O-, -S-(CH₂)_v-S- 이고, 여기서 v 는 1 ~ 6 의 정수이고, 식 (OX-5) 및 식 (OX-6) 에 있어서, Q^2 는 독립적으로 단결합, -O-, -S-, -CO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌이고, Q^2 에 있어서의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리에 결합하고 있는 수소는 독립적으로 -F, -CH₃, -OH, -COOH, -SO₃H, -PO₃H₂ 와 치환되어 있어도 된다.

[0511] 또한, 옥사진 화합물에는, 옥사진 구조를 측사슬에 갖는 올리고머나 폴리머, 옥사진 구조를 주사슬 중에 갖는 올리고머나 폴리머가 포함된다.

[0512] 식 (OX-1) 로 나타내는 옥사진 화합물로는, 예를 들어 이하의 옥사진 화합물을 들 수 있다.

[0513] [화학식 117]



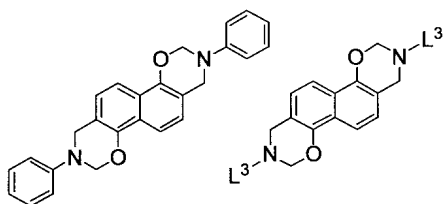
(OX-1-1)

(OX-1-2)

[0515] 식 (OX-1-2) 에 있어서, L^3 은 탄소수 1 ~ 30 의 알킬이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬이 더욱 바람직하다.

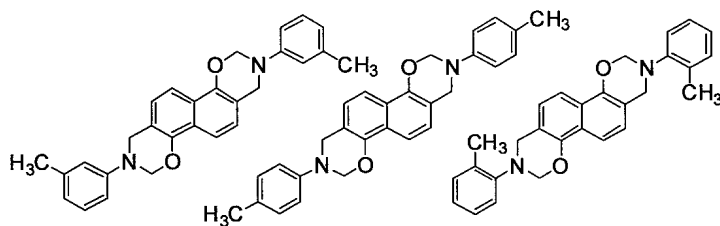
[0516] 식 (OX-2) 로 나타내는 옥사진 화합물로는, 예를 들어 이하의 옥사진 화합물을 들 수 있다.

[0517] [화학식 118]



(OX-2-1)

(OX-2-2)



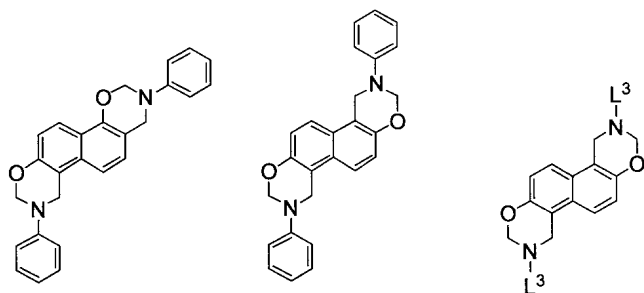
(OX-2-3)

(OX-2-4)

(OX-2-5)

[0518]

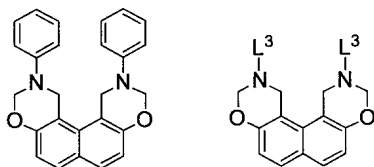
[0519] [화학식 119]



(OX-2-6)

(OX-2-7)

(OX-2-8)



(OX-2-9)

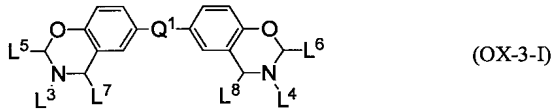
(OX-2-10)

[0520]

[0521] 식 중, L^3 은 탄소수 1 ~ 30 의 알킬이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬이 더욱 바람직하다.

[0522] 식 (OX-3) 으로 나타내는 옥사진 화합물로서는, 하기 식 (OX-3-I) 로 나타내는 옥사진 화합물을 들 수 있다.

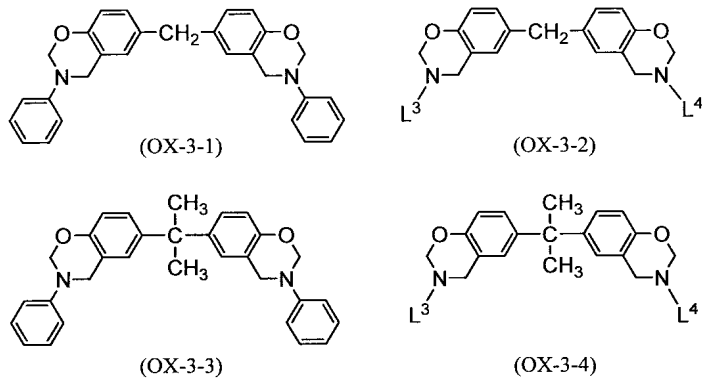
[0523] [화학식 120]



[0524]

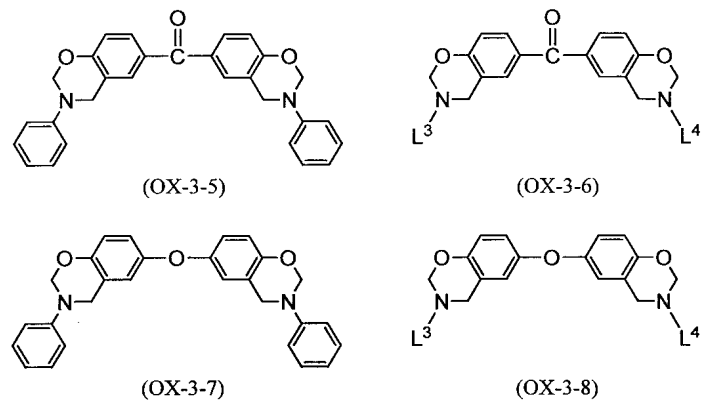
[0525] 식 (OX-3-I) 에 있어서, L^3 및 L^4 는 탄소수 1 ~ 30 의 유기기이고, L^5 내지 L^8 은 -H 또는 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기이고, Q^1 은 단결합, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 또는 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 이다. 식 (OX-3-I) 로 나타내는 옥사진 화합물로는, 예를 들어 이하의 옥사진 화합물을 들 수 있다.

[0526] [화학식 121]



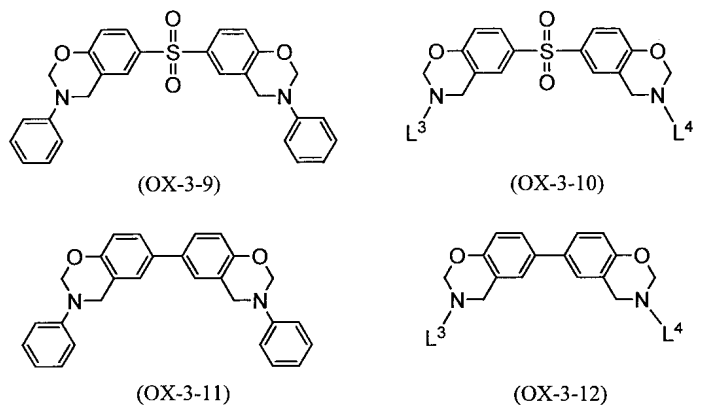
[0527]

[0528] [화학식 122]



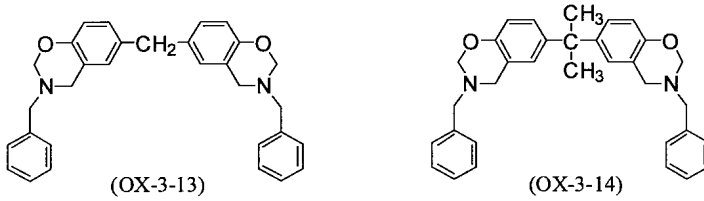
[0529]

[0530] [화학식 123]



[0531]

[0532] [화학식 124]

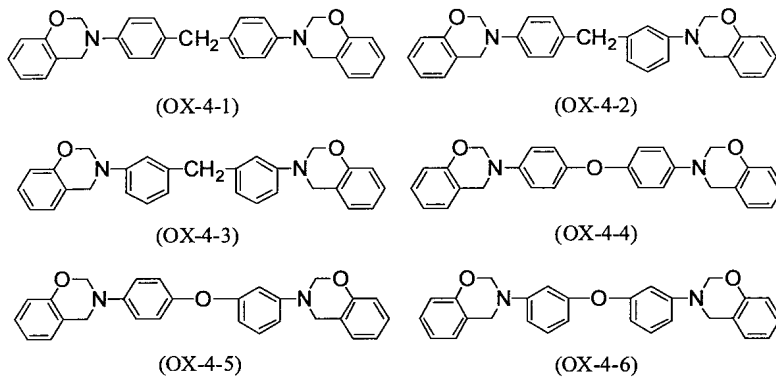


[0533]

[0534] 식 중, L³ 및 L⁴ 는 탄소수 1 ~ 30 의 알킬이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬이 더욱 바람직하다.

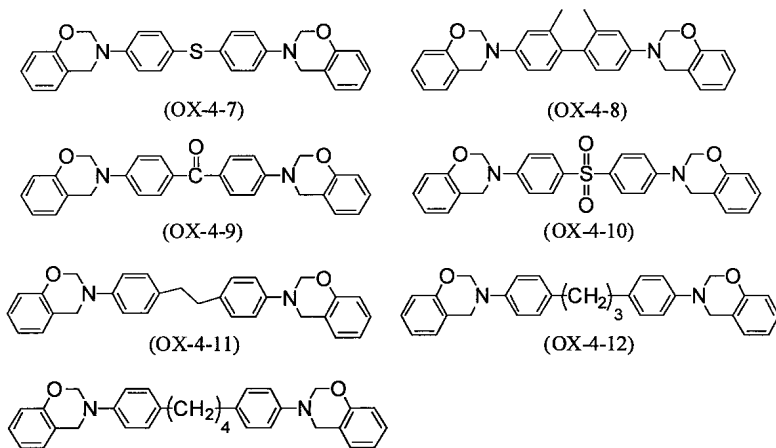
[0535] 식 (OX-4) 로 나타내는 옥사진 화합물로서는, 예를 들어 이하의 옥사진 화합물을 들 수 있다.

[0536] [화학식 125]



[0537]

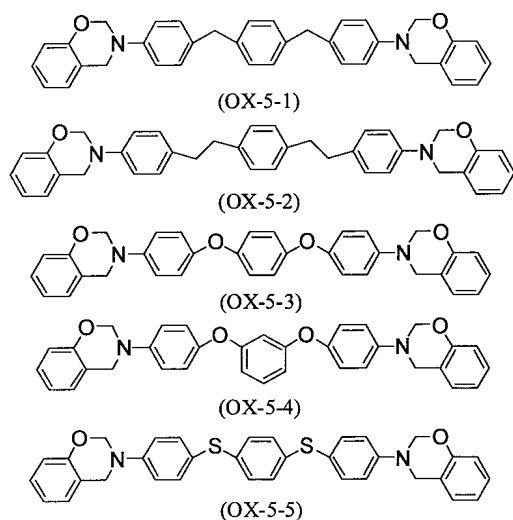
[0538] [화학식 126]



[0539]

[0540] 식 (OX-5) 로 나타내는 옥사진 화합물로서는, 예를 들어 이하의 옥사진 화합물을 들 수 있다.

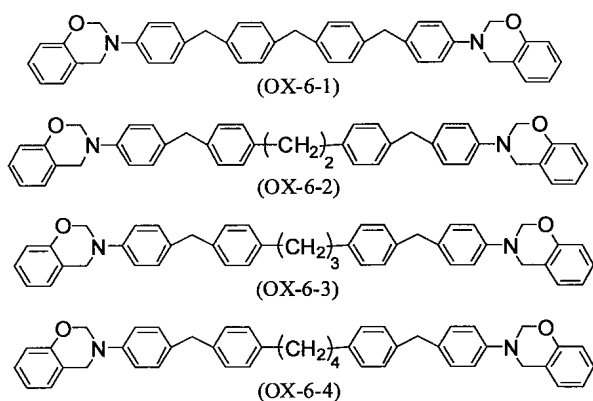
[0541] [화학식 127]



[0542]

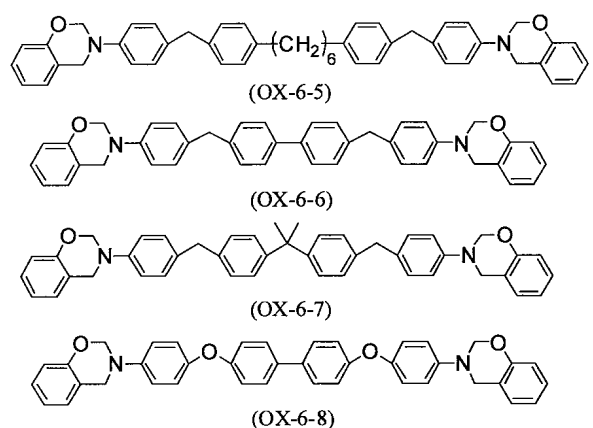
[0543] 식 (OX-6) 으로 나타내는 옥사진 화합물로서는, 예를 들어 이하의 옥사진 화합물을 들 수 있다.

[0544] [화학식 128]



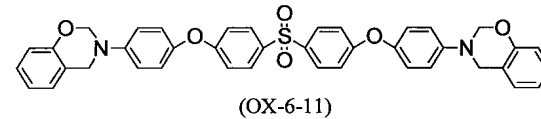
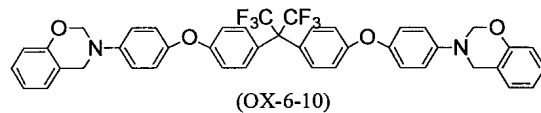
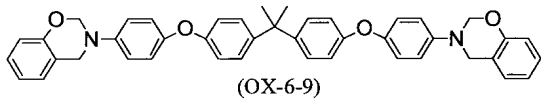
[0545]

[0546] [화학식 129]



[0547]

[0548] [화학식 130]



[0549]

[0550] 이들 중 보다 바람직하게는, 식 (OX-2-1), (OX-3-1), (OX-3-3), (OX-3-5), (OX-3-7), (OX-3-9), (OX-4-1) ~ (OX-4-6), (OX-5-3), (OX-5-4), 및 (OX-6-2) ~ (OX-6-4) 로 나타내는 옥사진 화합물을 들 수 있다.

[0551] 옥사진 화합물은 국제 공개 2004/009708호 팜플렛, 일본 공개특허공보 평11-12258호, 일본 공개특허공보 2004-352670호에 기재된 방법과 동일한 방법으로 제조할 수 있다.

[0552] 식 (OX-1) 로 나타내는 옥사진 화합물은 페놀 화합물과 1 급 아민과 알데히드를 반응시킴으로써 얻어진다 (국제 공개 2004/009708호 팜플렛 참조).

[0553] 식 (OX-2) 로 나타내는 옥사진 화합물은, 1 급 아민을 포름알데하이드에 서서히 첨가하는 방법에 의해 반응시킨 후, 나프톨계 수산기를 갖는 화합물을 첨가하여 반응시킴으로써 얻어진다 (국제 공개 2004/009708호 팜플렛 참조).

[0554] 식 (OX-3) 으로 나타내는 옥사진 화합물은 유기 용매 중에서 페놀 화합물 1 몰, 그 페놀성 수산기 1 개에 대하여 적어도 2 몰 이상의 알데히드 및 1 몰의 1 급 아민을, 2 급 지방족 아민, 3 급 지방족 아민 또는 염기성 할로젠소 복소 고리 화합물의 존재하에서 반응시킴으로써 얻어진다 (국제 공개 2004/009708호 팜플렛 및 일본 공개특허공보 평11-12258호 참조).

[0555] 식 (OX-4) ~ (OX-6) 으로 나타내는 옥사진 화합물은 4,4'-디아미노디페닐메탄 등의, 복수의 벤젠 고리와 그들을 결합하는 유기기를 갖는 디아민, 포르말린 등의 알데히드 및 페놀을, n-부탄올 중, 90 °C 이상의 온도에서 탈수 축합 반응시킴으로써 얻어진다 (일본 공개특허공보 2004-352670호 참조).

[0556] <옥사졸린 화합물>

[0557] 예를 들어, 본 발명의 액정 배향제는 액정 표시 소자에 있어서의 전기 특성을 장기간 안정시킬 목적에서 옥사졸린 화합물을 추가로 함유하고 있어도 된다. 옥사졸린 화합물은 옥사졸린 구조를 갖는 화합물이다. 옥사졸린 화합물은 1 종의 화합물이어도 되고, 2 종 이상의 화합물이어도 된다. 옥사졸린 화합물의 함유량은 상기한 목적에서부터 폴리아믹산 또는 그 유도체에 대하여 0.1 ~ 50 중량% 인 것이 바람직하고, 1 ~ 40 중량% 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 20 중량% 인 것이 바람직하다. 또는, 옥사졸린 화합물의 함유량은 옥사졸린 화합물 중의 옥사졸린 구조를 옥사졸린으로 환산했을 때에 폴리아믹산 또는 그 유도체에 대하여 0.1 ~ 40 중량% 인 것이 상기한 목적에서부터 바람직하다.

[0558] 이하에 옥사졸린 화합물에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0559] 옥사졸린 화합물은 1 개의 화합물 중에 옥사졸린 구조를 1 종만 갖고 있어도 되고, 2 종 이상 갖고 있어도 된다. 또 옥사졸린 화합물은 1 개의 화합물 중에 옥사졸린 구조를 1 개 가지고 있으면 되지만, 2 개 이상 갖는 것이 바람직하다. 또한 옥사졸린 화합물은 옥사졸린 고리 구조를 측사슬에 갖는 중합체이어도 되고, 공중합체이어도 된다. 옥사졸린 구조를 측사슬에 갖는 중합체는 옥사졸린 구조를 측사슬에 갖는 모노머의 단독 중합체이어도 되고, 옥사졸린 구조를 측사슬에 갖는 모노머와 옥사졸린 구조를 갖지 않은 모노머의 공중합체이어도 된다. 옥사졸린 구조를 측사슬에 갖는 공중합체는 옥사졸린 구조를 측사슬에 갖는 2 종 이상의 모노머의 공중합체이어도 되고, 옥사졸린 구조를 측사슬에 갖는 2 종 이상의 모노머와 옥사졸린 구조를 갖지 않은 모노머의 공중합체이어도 된다.

[0560] 옥사졸린 구조는 옥사졸린 구조 중의 산소 및 질소의 일방 또는 양방과 폴리아믹산의 카르보닐기가 반응할 수 있도록 옥사졸린 화합물 중에 존재하는 구조인 것이 바람직하다.

- [0561] 옥사졸린 화합물로는, 예를 들어 2,2'-비스(2-옥사졸린), 1,2,4-트리스-(2-옥사졸리닐-2)-벤젠, 4-푸란-2-일메틸렌-2-페닐-4H-옥사졸-5-온, 1,4-비스(4,5-디하이드로-2-옥사졸릴)벤젠, 1,3-비스(4,5-디하이드로-2-옥사졸릴)벤젠, 2,3-비스(4-이소프로페닐-2-옥사졸린-2-일)부탄, 2,2'-비스-4-벤질-2-옥사졸린, 2,6-비스(이소프로필-2-옥사졸린-2-일)피리딘, 2,2'-이소프로필리덴비스(4-tert-부틸-2-옥사졸린), 2,2'-이소프로필리덴비스(4-페닐-2-옥사졸린), 2,2'-메틸렌비스(4-tert-부틸-2-옥사졸린), 및 2,2'-메틸렌비스(4-페닐-2-옥사졸린)을 들 수 있다. 이들 외에, 에포크로스 (상품명, (주) 닛폰 촉매 제조) 와 같은 옥사졸릴을 갖는 폴리머나 올리고머도 들 수 있다. 이들 중 보다 바람직하게는, 1,3-비스(4,5-디하이드로-2-옥사졸릴)벤젠을 들 수 있다.
- [0562] <에폭시 화합물>
- [0563] 예를 들어, 본 발명의 액정 배향제는 액정 표시 소자에 있어서의 전기 특성을 장기간 안정시킬 목적에서 에폭시 화합물을 추가로 함유하고 있어도 된다. 에폭시 화합물은 1 종의 화합물이어도 되고, 2 종 이상의 화합물이어도 된다. 에폭시 화합물의 함유량은 상기한 목적에서부터 폴리아믹산 또는 그 유도체에 대하여 0.1 ~ 50 중량% 인 것이 바람직하고, 1 ~ 40 중량% 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 20 중량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0564] 이하에 에폭시 화합물에 대해서 구체적으로 설명한다.
- [0565] 에폭시 화합물로는, 분자 내에 에폭시 고리를 1 개 또는 2 개 이상 갖는 각종 화합물을 들 수 있다. 분자 내에 에폭시 고리를 1 개 갖는 화합물로는, 예를 들어 페닐글리시딜에테르, 부틸글리시딜에테르, 3,3,3-트리플루오로메틸프로필렌옥사이드, 스티렌옥사이드, 헥사플루오로프로필렌옥사이드, 시클로헥센옥사이드, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, N-글리시딜프탈이미드, (노나플루오로-N-부틸)에폭사이드, 퍼플루오로에틸글리시딜에테르, 에피클로로하이드린, 에피브로모하이드린, N,N-디글리시딜아닐린, 및 3-[2-(퍼플루오로헥실)에폭시]-1,2-에폭시프로판을 들 수 있다.
- [0566] 분자 내에 에폭시 고리를 2 개 갖는 화합물로는, 예를 들어 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 3,4-에폭시시클로헥세닐메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카복실레이트 및 3-(N,N-디글리시딜)아미노프로필트리메톡시실란을 들 수 있다.
- [0567] 분자 내에 에폭시 고리를 3 개 갖는 화합물로는, 예를 들어 2-[4-(2,3-에폭시프로폭시)페닐]-2-[4-[1,1-비스(4-([2,3-에폭시프로폭시)페닐])에틸]페닐]프로판 (상품명 「테크모아 VG3101L」, (미츠이 화학 (주) 제조)) 를 들 수 있다.
- [0568] 분자 내에 에폭시 고리를 4 개 갖는 화합물로는, 예를 들어 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, 및 3-(N-알릴-N-글리시딜)아미노프로필트리메톡시실란을 들 수 있다.
- [0569] 상기한 것 외에, 분자 내에 에폭시 고리를 갖는 화합물의 예로서 에폭시 고리를 갖는 올리고머나 중합체도 들 수 있다. 에폭시 고리를 갖는 모노머로는, 예를 들어 글리시딜(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실(메트)아크릴레이트, 및 메틸글리시딜(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0570] 에폭시 고리를 갖는 모노머와 공중합을 행하는 다른 모노머로는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, iso-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 스티렌, 메틸스티렌, 클로르메틸스티렌, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸(메트)아크릴레이트, N-시클로헥실말레이미드 및 N-페닐말레이미드를 들 수 있다.
- [0571] 에폭시 고리를 갖는 모노머의 중합체의 바람직한 구체예로는, 폴리그리시딜메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 에폭시 고리를 갖는 모노머와 다른 모노머와의 공중합체의 바람직한 구체예로는, N-페닐말레이미드-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, N-시클로헥실말레이미드-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 벤질메타크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 부틸메타크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 공중합체 및 스티렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체를 들 수 있다.
- [0572] 이들 예 중에서도, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산,

N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, 상품명 「테크모아 VG3101L」, 3,4-에폭시시클로헥세닐메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카복실레이트, N-페닐말레이미드-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 및 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란이 특히 바람직하다.

- [0573] 보다 체계적으로는, 에폭시 화합물로는, 예를 들어 글리시딜에테르, 글리시딜에스테르, 글리시딜아민, 에폭시기 함유 아크릴계 수지, 글리시딜아미드, 글리시딜이소시아누레이트, 사슬형 지방족형 에폭시 화합물, 및 고리형 지방족형 에폭시 화합물을 들 수 있다. 또, 에폭시 화합물은 에폭시기를 갖는 화합물을 의미하고, 에폭시 수지는 에폭시기를 갖는 수지를 의미한다.
- [0574] 에폭시 화합물로는, 예를 들어 글리시딜에테르, 글리시딜에스테르, 글리시딜아민, 에폭시기 함유 아크릴계 수지, 글리시딜아미드, 글리시딜이소시아누레이트, 사슬형 지방족형 에폭시 화합물, 및 고리형 지방족형 에폭시 화합물을 들 수 있다.
- [0575] 글리시딜에테르로는, 예를 들어 비스페놀 A 형 에폭시 화합물, 비스페놀 F 형 에폭시 화합물, 비스페놀 S 형 에폭시 화합물, 비스페놀형 에폭시 화합물, 수소화 비스페놀-A 형 에폭시 화합물, 수소화 비스페놀-F 형 에폭시 화합물, 수소화 비스페놀-S 형 에폭시 화합물, 수소화 비스페놀형 에폭시 화합물, 브롬화 비스페놀-A 형 에폭시 화합물, 브롬화 비스페놀-F 형 에폭시 화합물, 페놀노볼락형 에폭시 화합물, 크레졸노볼락형 에폭시 화합물, 브롬화 페놀노볼락형 에폭시 화합물, 브롬화 크레졸노볼락형 에폭시 화합물, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 화합물, 나프탈렌 골격 함유 에폭시 화합물, 방향족 폴리글리시딜에테르 화합물, 디시클로펜타디엔페놀형 에폭시 화합물, 지환식 디글리시딜에테르 화합물, 지방족 폴리글리시딜에테르 화합물, 폴리술폰아이드형 디글리시딜에테르 화합물, 및 비페놀형 에폭시 화합물을 들 수 있다.
- [0576] 글리시딜에스테르로는, 예를 들어 디글리시딜에스테르 화합물 및 글리시딜에스테르에폭시 화합물을 들 수 있다.
- [0577] 글리시딜아민으로는, 예를 들어 폴리글리시딜아민 화합물 및 글리시딜아민형 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0578] 에폭시기 함유 아크릴계 화합물로는, 예를 들어 옥시라닐을 갖는 모노머의 단독 중합체 및 공중합체를 들 수 있다.
- [0579] 글리시딜아미드로는, 예를 들어 글리시딜아미드형 에폭시 화합물을 들 수 있다.
- [0580] 사슬형 지방족형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 알켄 화합물의 탄소-탄소 이중 결합을 산화시켜 얻어지는, 에폭시기를 함유하는 화합물을 들 수 있다.
- [0581] 고리형 지방족형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 시클로알켄 화합물의 탄소-탄소 이중 결합을 산화시켜 얻어지는, 에폭시기를 함유하는 화합물을 들 수 있다.
- [0582] 비스페놀 A 형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 jER828, jER1001, jER1002, jER1003, jER1004, jER1007, jER1010 (모두 미츠비시 화학 (주) 제조), 에포토토 YD-128 (토토 화성 (주) 제조), DER-331, DER-332, DER-324 (모두 The Dow Chemical Company 제조), 에피클론 840, 에피클론 850, 에피클론 1050 (모두 DIC (주) 제조), 에포믹 R-140, 에포믹 R-301, 및 에포믹 R-304 (모두 미즈이 화학 (사) 제조) 를 들 수 있다.
- [0583] 비스페놀 F 형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 jER806, jER807, jER4004P (모두 미츠비시 화학 (주) 제조), 에포토토 YDF-170, 에포토토 YDF-175S, 에포토토 YDF-2001 (모두 토토 화성 (주) 제조), DER-354 (다우 케미컬사 제조), 에피클론 830, 및 에피클론 835 (모두 DIC (주) 제조) 를 들 수 있다.
- [0584] 비스페놀형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판의 에폭시화물을 들 수 있다.
- [0585] 수소화 비스페놀-A 형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 산토토 ST-3000 (토토 화성 (주) 제조), 리카레진 HBE-100 (신닛폰 이화 (주) 제조), 및 데나콜 EX-252 (나가세 켐텍스 (주) 제조) 를 들 수 있다.
- [0586] 수소화 비스페놀형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 수소화 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판의 에폭시화물을 들 수 있다.
- [0587] 브롬화 비스페놀-A 형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 jER5050, jER5051 (모두 미츠비시 화학 (주) 제조), 에포토토 YDB-360, 에포토토 YDB-400 (모두 토토 화성 (주) 제조), DER-530, DER-538 (모두 The Dow Chemical Company 제조), 에피클론 152, 및 에피클론 153 (모두 DIC (주) 제조) 를 들 수 있다.
- [0588] 페놀노볼락형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 jER152, jER154 (모두 미츠비시 화학 (주) 제조), YDPN-638 (토토

화성사 제조), DEN431, DEN438 (모두 The Dow Chemical Company 제조), 에피클론 N-770 (DIC (주) 제조), EPPN-201, 및 EPPN-202 (모두 닛폰 가야쿠 (주) 제조) 를 들 수 있다.

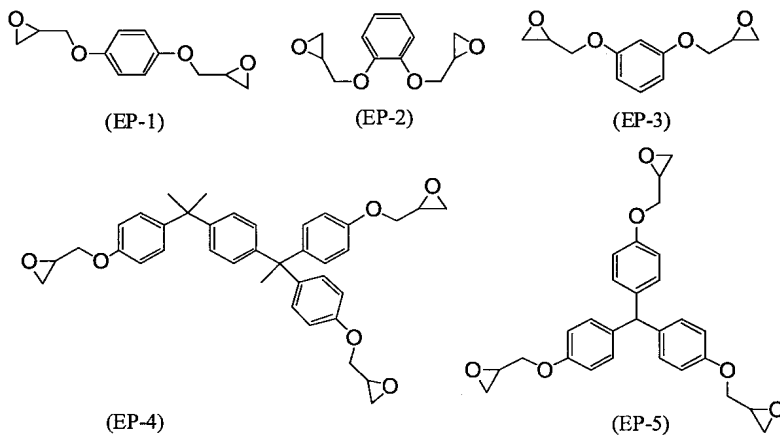
[0589] 크레졸노볼락형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 jER180S75 (미츠비시 화학 (주) 제조), YDCN-701, YDCN-702 (모두 토토 화성사 제조), 에피클론 N-665, 에피클론 N-695 (모두 DIC (주) 제조), EOCN-102S, EOCN-103S, EOCN-104S, EOCN-1020, EOCN-1025, 및 EOCN-1027 (모두 닛폰 가야쿠 (주) 제조) 를 들 수 있다.

[0590] 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 jER157S70 (미츠비시 화학 (주) 제조), 및 에피클론 N-880 (DIC (주) 제조) 를 들 수 있다.

[0591] 나프탈렌 골격 함유 에폭시 화합물로는, 예를 들어 에피클론 HP-4032, 에피클론 HP-4700, 에피클론 HP-4770 (모두 DIC (주) 제조), 및 NC-7000 (닛폰 가야쿠사 제조) 를 들 수 있다.

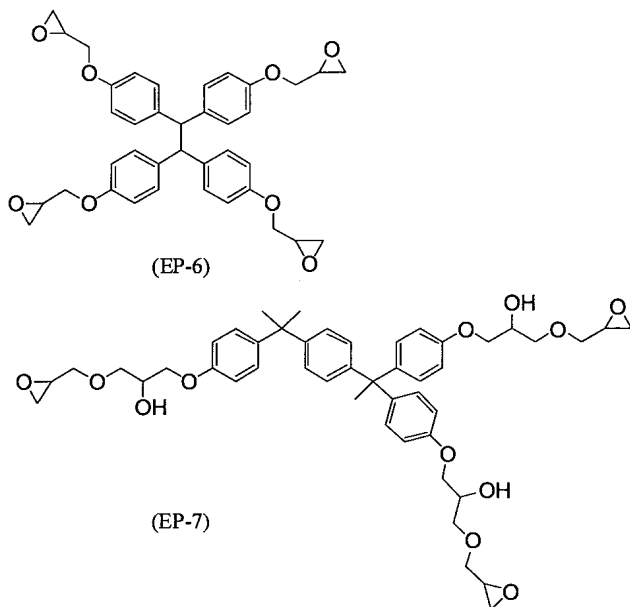
[0592] 방향족 폴리글리시딜에테르 화합물로는, 예를 들어 하이드로퀴논디글리시딜에테르 (하기 식 EP-1), 카테콜디글리시딜에테르 (하기 식 EP-2), 레조르시놀디글리시딜에테르 (하기 식 EP-3), 2-[4-(2,3-에폭시프로폭시)페닐]-2-[4-[1,1-비스[4-([2,3-에폭시프로폭시]페닐)]에틸]페닐]프로판 (하기 식 EP-4), 트리스(4-글리시딜옥시페닐)메탄 (하기 식 EP-5), jER1031S, jER1032H60 (모두 미츠비시 화학 (주) 제조), TACTIX-742 (The Dow Chemical Company 제조), 테나콜 EX-201 (나가세 캠텍스 (주) 제조), DPPN-503, DPPN-502H, DPPN-501H, NC6000 (모두 닛폰 가야쿠 (주) 제조), 테크모아 VG3101L (미즈이 화학 (주) 제조), 하기 식 EP-6 으로 나타내는 화합물, 및 하기 식 EP-7 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0593] [화학식 131]



[0594]

[0595] [화학식 132]



[0596]

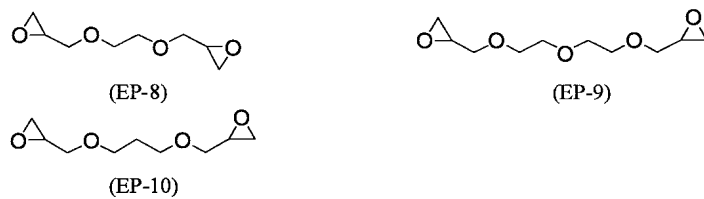
[0597] 디시클로펜타디엔페놀형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 TACTIX-556 (The Dow Chemical Company 제조), 및 에피

클론 HP-7200 (DIC (주) 제조) 를 들 수 있다.

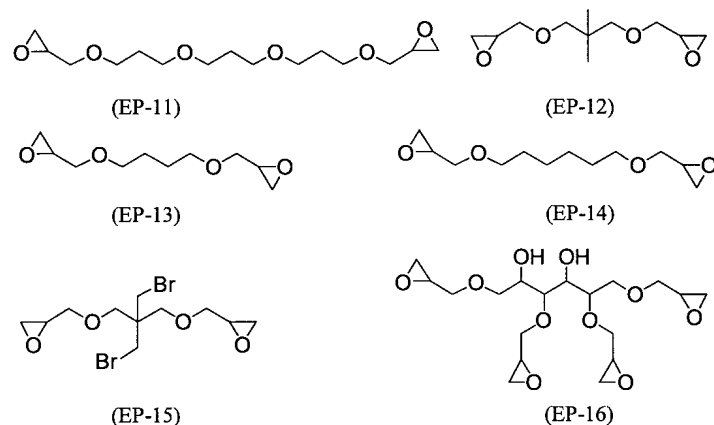
[0598] 지환식 디글리시딜에테르 화합물로는, 예를 들어 시클로헥산디메탄올디글리시딜에테르 화합물, 및 리카레진 DME-100 (신닛폰 이화 (주) 제조) 를 들 수 있다.

[0599] 지방족 폴리글리시딜에테르 화합물로는, 예를 들어 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 (하기 식 EP-8), 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르 (하기 식 EP-9), 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르 (하기 식 EP-10), 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르 (하기 식 EP-11), 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르 (하기 식 EP-12), 1,4-부탄디올디글리시딜에테르 (하기 식 EP-13), 1,6-헥산디올디글리시딜에테르 (하기 식 EP-14), 디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르 (하기 식 EP-15), 데나콜 EX-810, 데나콜 EX-851, 데나콜 EX-8301, 데나콜 EX-911, 데나콜 EX-920, 데나콜 EX-931, 데나콜 EX-211, 데나콜 EX-212, 데나콜 EX-313 (모두 나가세 캠폅텍스 (주) 제조), DD-503 ((주) ADEKA 제조), 리카레진 W-100 (신닛폰 이화 (주) 제조), 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올 (하기 식 EP-16), 글리세린폴리글리시딜에테르, 소르비톨폴리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨폴리글리시딜에테르, 데나콜 EX-313, 데나콜 EX-611, 데나콜 EX-321, 및 데나콜 EX-411 (모두 나가세 캠폅텍스 (주) 제조) 를 들 수 있다.

[0600] [화학식 133]



[0602] [화학식 134]

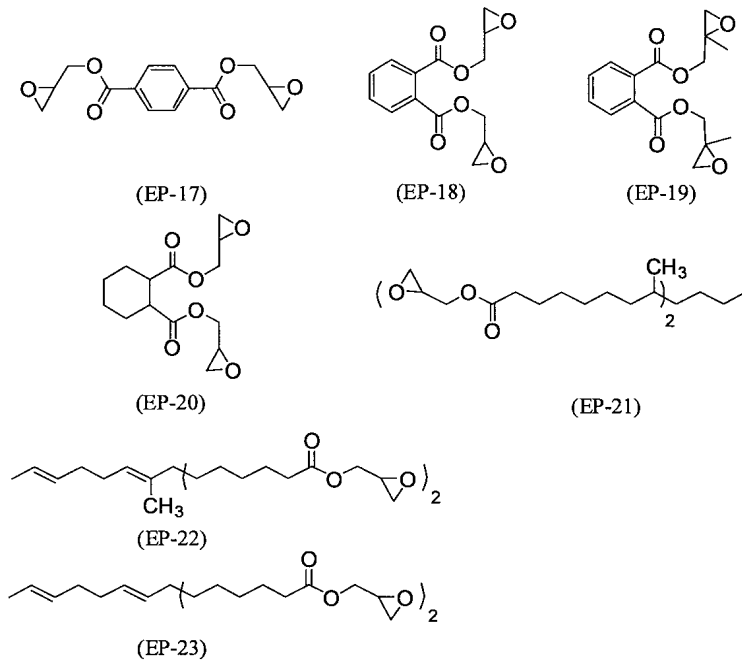


[0604] 폴리술폰화이드형 디글리시딜에테르 화합물로는, 예를 들어 FLDP-50, 및 FLDP-60 (모두 도레이 티오콜 (주) 제조) 를 들 수 있다.

[0605] 비페놀형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 YX-4000, YL-6121H (모두 미츠비시 화학 (주) 제조), NC-3000P, 및 NC-3000S (모두 닛폰 가야쿠 (주) 제조) 를 들 수 있다.

[0606] 디글리시딜에스테르 화합물로는, 예를 들어 디글리시딜테레프탈레이트 (하기 식 EP-17), 디글리시딜프탈레이트 (하기 식 EP-18), 비스(2-메틸옥시라닐메틸)프탈레이트 (하기 식 EP-19), 디글리시딜헥사하이드로프탈레이트 (하기 식 EP-20), 하기 식 EP-21 로 나타내는 화합물, 하기 식 EP-22 로 나타내는 화합물, 및 하기 식 EP-23 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0607] [화학식 135]



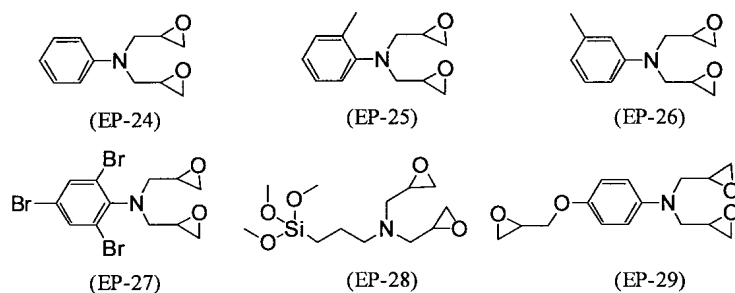
[0608]

[0609] 글리시딜에스테르에폭시 화합물로는, 예를 들어 jER871, jER872 (모두 미츠비시 화학 (주) 제조), 에피클론 200, 에피클론 400 (모두 DIC (주) 제조), 데나콜 EX-711, 및 데나콜 EX-721 (모두 나가세 캄텍스 (주) 제조)를 들 수 있다.

[0610]

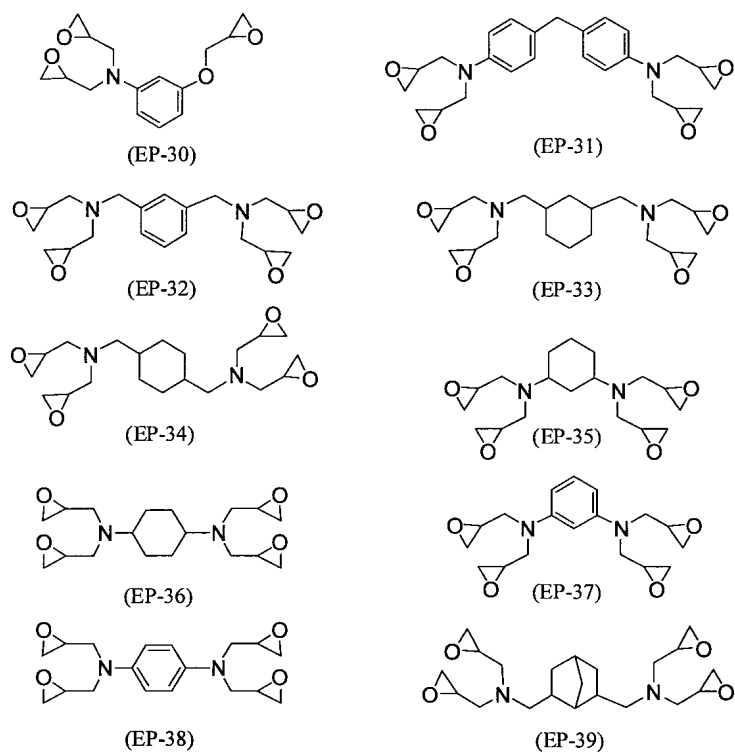
폴리글리시딜아민 화합물로는, 예를 들어 N,N-디글리시딜아닐린 (하기 식 EP-24), N,N-디글리시딜-o-톨루이딘 (하기 식 EP-25), N,N-디글리시딜-m-톨루이딘 (하기 식 EP-26), N,N-디글리시딜-2,4,6-트리브로모아닐린 (하기 식 EP-27), 3-(N,N-디글리시딜)아미노프로필트리메톡시실란 (하기 식 EP-28), N,N,O-트리글리시딜-p-아미노페놀 (하기 식 EP-29), N,N,O-트리글리시딜-m-아미노페놀 (하기 식 EP-30), N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄 (하기 식 EP-31), N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일릴렌디아민 (TETRAD-X (미츠비시 가스 화학 (주) 제조), 하기 식 EP-32), 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산 (TETRAD-C (미츠비시 가스 화학 (주) 제조), 하기 식 EP-33), 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산 (하기 식 EP-34), 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노)시클로헥산 (하기 식 EP-35), 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노)시클로헥산 (하기 식 EP-36), 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노)벤젠 (하기 식 EP-37), 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노)벤젠 (하기 식 EP-38), 2,6-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)비스클로[2.2.1]헵탄 (하기 식 EP-39), N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 (하기 식 EP-40), 2,2'-디메틸-(N,N,N',N'-테트라글리시딜)-4,4'-디아미노비페닐 (하기 식 EP-41), N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐에테르 (하기 식 EP-42), 1,3,5-트리스(4-(N,N-디글리시딜)아미노페녹시)벤젠 (하기 식 EP-43), 2,4,4'-트리스(N,N-디글리시딜아미노)디페닐에테르 (하기 식 EP-44), 트리스(4-(N,N-디글리시딜)아미노페닐)메탄 (하기 식 EP-45), 3,4,3',4'-테트라키스(N,N-디글리시딜아미노)비페닐 (하기 식 EP-46), 3,4,3',4'-테트라키스(N,N-디글리시딜아미노)디페닐에테르 (하기 식 EP-47), 하기 식 EP-48 로 나타내는 화합물, 및 하기 식 EP-49 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0611] [화학식 136]



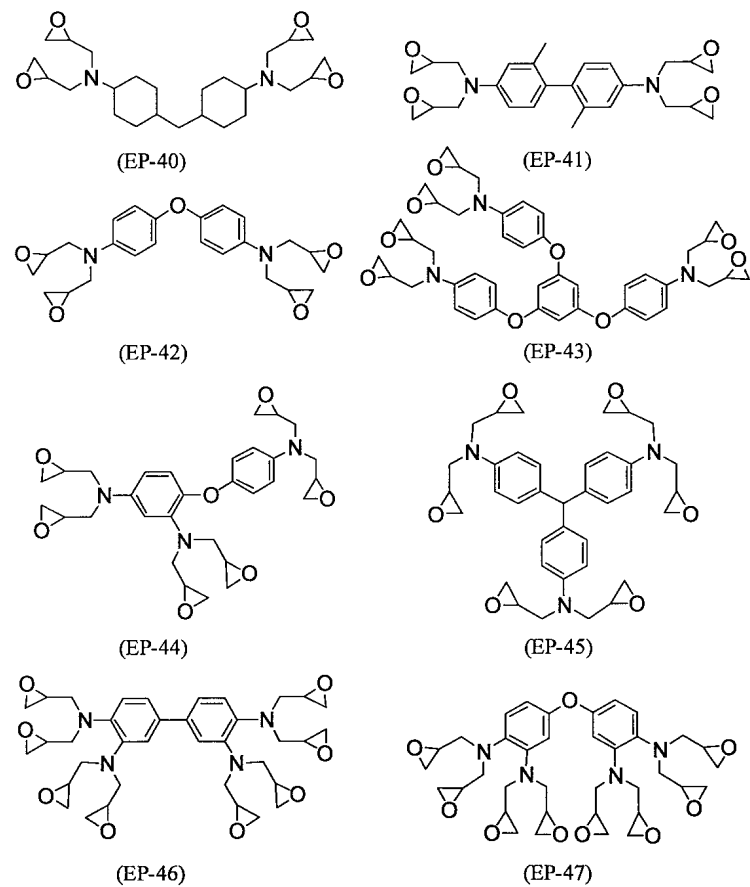
[0612]

[0613] [화학식 137]



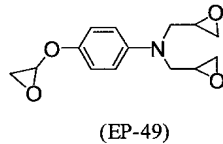
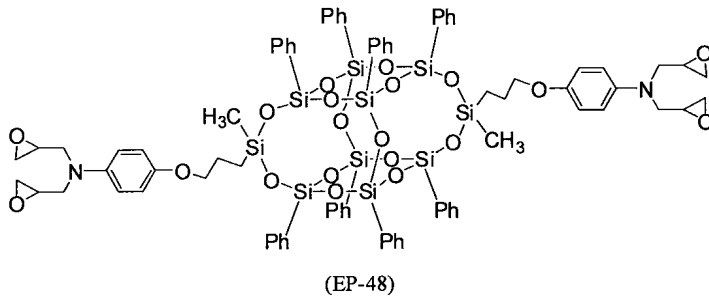
[0614]

[0615] [화학식 138]



[0616]

[0617] [화학식 139]



[0618]

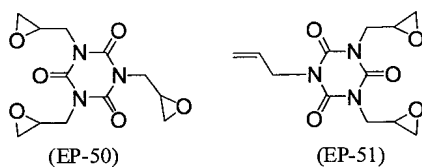
[0619] 옥시라닐을 갖는 모노머의 단독 중합체로는, 예를 들어 폴리글리시딜메타크릴레이트를 들 수 있다. 옥시라닐을 갖는 모노머의 공중합체로는, 예를 들어 N-페닐말레이미드-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, N-시클로헥실말레이미드-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 벤질메타크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 부틸메타크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 및 스티렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체를 들 수 있다.

[0620] 옥시라닐을 갖는 모노머로는, 예를 들어 글리시딜(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실(메트)아크릴레이트, 및 메틸글리시딜(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0621] 옥시라닐을 갖는 모노머의 공중합체에 있어서의 옥시라닐을 갖는 모노머 이외의 다른 모노머로는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, iso-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 스티렌, 메틸스티렌, 클로르메틸스티렌, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸(메트)아크릴레이트, N-시클로헥실말레이미드, 및 N-페닐말레이미드를 들 수 있다.

[0622] 글리시딜이소시아누레이트로는, 예를 들어 1,3,5-트리글리시딜-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 (하기 식 EP-50), 1,3-디글리시딜-5-알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 (하기 식 EP-51), 및 글리시딜이소시아누레이트형 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0623] [화학식 140]

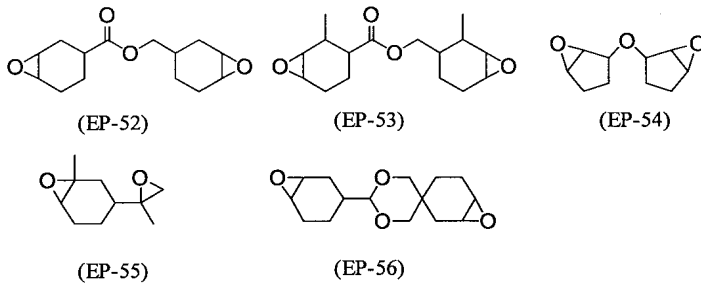


[0624]

[0625] 사슬형 지방족형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 에폭시화 폴리부타디엔, 및 에포리드 PB3600 ((주) 다이셀 제조) 를 들 수 있다.

[0626] 고리형 지방족형 에폭시 화합물로는, 예를 들어 3,4-에폭시시클로헥세닐메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카르복실레이트 (셀록사이드 2021 ((주) 다이셀 제조), 하기 식 EP-52), 2-메틸-3,4-에폭시시클로헥실메틸-2'-메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카르복실레이트 (하기 식 EP-53), 2,3-에폭시시클로펜탄-2',3'-에폭시시클로펜탄에테르 (하기 식 EP-54), ε-카프로락톤 변성 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 1,2:8,9-디에폭시리모넨 (셀록사이드 3000 ((주) 다이셀 제조), 하기 식 EP-55), 하기 식 EP-56 으로 나타내는 화합물, CY-175, CY-177, CY-179 (모두 The Ciba-Geigy Chemical Corp. 제조 (헌트맨 재팬 (주)로부터 입수할 수 있다)), EHPD-3150 ((주) 다이셀 제조), 및 고리형 지방족형 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0627] [화학식 141]



[0628]

[0629] 에폭시 화합물은 폴리글리시딜아민 화합물, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 화합물, 크레졸노볼락형 에폭시 화합물, 및 고리형 지방족형 에폭시 화합물 중 하나 이상인 것이 바람직하고, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, 상품명 「테크모아 VG3101L」, 3,4-에폭시시클로헥세닐메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카복실레이트, N-페닐말레이미드-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, N,N,O-트리글리시딜-p-아미노페놀, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 화합물, 및 크레졸노볼락형 에폭시 화합물 중 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0630] 또한 예를 들어, 본 발명의 액정 배향제는 각종 첨가제를 추가로 함유하고 있어도 된다. 각종 첨가제로는, 예를 들어 폴리아미산 및 그 유도체 이외의 고분자 화합물 및 저분자 화합물을 들 수 있고, 각각의 목적에 따라서 선택하여 사용할 수 있다.

[0631] 예를 들어, 상기 고분자 화합물로는, 유기 용매에 가용성인 고분자 화합물을 들 수 있다. 이러한 고분자 화합물을 본 발명의 액정 배향제에 첨가하는 것은 형성되는 액정 배향막의 전기 특성이나 배향성을 제어하는 관점에서 바람직하다. 그 고분자 화합물로는, 예를 들어 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에스테르, 폴리에폭사이드, 폴리에스테르폴리올, 실리콘 변성 폴리우레탄, 및 실리콘 변성 폴리에스테르를 들 수 있다.

[0632] 또한, 상기 저분자 화합물로는, 예를 들어 1) 도포성의 향상을 희망할 때에는 이러한 목적에 따른 계면 활성제, 2) 대전 방지의 향상을 필요로 할 때에는 대전 방지제, 3) 기관과의 밀착성의 향상을 희망할 때에는 실란 커플링제나 티탄계의 커플링제, 또한, 4) 저온에서 이미드화를 진행시키는 경우에는 이미드화 촉매를 들 수 있다.

[0633] 실란 커플링제로는, 예를 들어 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸트리메톡시실란, 파라아미노페닐트리메톡시실란, 파라아미노페닐트리에톡시실란, 메타아미노페닐트리메톡시실란, 메타아미노페닐트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로필아민, 및 N,N'-비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]에틸렌디아민을 들 수 있다. 바람직한 실란 커플링제는 3-아미노프로필트리에톡시실란이다.

[0634] 이미드화 촉매로는, 예를 들어 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민 등의 지방족 아민류; N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, 메틸 치환 아닐린, 하이드록시 치환 아닐린 등의 방향족 아민류; 피리딘, 메틸 치환 피리딘, 하이드록시 치환 피리딘, 퀴놀린, 메틸 치환 퀴놀린, 하이드록시 치환 퀴놀린, 이소퀴놀린, 메틸 치환 이소퀴놀린, 하이드록시 치환 이소퀴놀린, 이미다졸, 메틸 치환 이미다졸, 하이드록시 치환 이미다졸 등의 고리형 아민류를 들 수 있다. 상기 이미드화 촉매는 N,N-디메틸아닐린, o-, m-, p-하이드록시아닐린, o-, m-, p-하이드록시피리딘, 및 이소퀴놀린에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 것이 바람직하다.

[0635] 실란 커플링제의 첨가량은 통상 폴리아미산 또는 그 유도체의 총 중량의 0 ~ 20 중량% 이고, 0.1 ~ 10 중량% 인 것이 바람직하다.

[0636] 이미드화 촉매의 첨가량은 통상 폴리아미산 또는 그 유도체의 카르보닐기에 대하여 0.01 ~ 5 등량이고, 0.05 ~ 3 등량인 것이 바람직하다.

[0637] 그 밖의 첨가제의 첨가량은 그 용도에 따라서 다르지만, 통상 폴리아미산 또는 그 유도체의 총 중량의 0 ~ 100 중량% 이고, 0.1 ~ 50 중량% 인 것이 바람직하다.

- [0638] 또한 예를 들어, 본 발명의 액정 배향제는 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위 (바람직하게는 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체의 20 중량% 이내의 양) 에서, 아크릴산 폴리머, 아크릴레이트 폴리머, 및, 테트라카르복실산 이무수물, 디카르복실산 또는 그 유도체와 디아민과의 반응 생성물인 폴리아미드이미드 등의 다른 폴리머 성분을 추가로 함유하고 있어도 된다.
- [0639] 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체는 폴리아미드의 막의 형성에 사용되는 공지된 폴리아믹산 또는 그 유도체와 동일하게 제조할 수 있다. 테트라카르복실산 이무수물의 총 투입량은 디아민의 총 몰수와 거의 등몰 (몰비 0.9 ~ 1.1 정도) 로 하는 것이 바람직하다.
- [0640] 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체의 분자량은 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 으로 10,000 ~ 500,000 인 것이 바람직하고, 20,000 ~ 200,000 인 것이 보다 바람직하다. 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체의 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법에 의한 측정으로부터 구할 수 있다.
- [0641] 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체는 다량의 빈용제로 침전시켜 얻어지는 고형분을 IR, NMR 로 분석함으로써 그 존재를 확인할 수 있다. 또한 KOH 나 NaOH 등의 강알칼리 수용액에 의한 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체의 분해물의 유기 용제에 의한 추출물을 GC, HPLC 또는 GC-MS 로 분석함으로써, 사용되고 있는 모노머를 확인할 수 있다.
- [0642] 또한 예를 들어, 본 발명의 액정 배향제는 액정 배향제의 도포성이나 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체의 농도 조정의 관점에서 용제를 추가로 함유하고 있어도 된다. 상기 용제는 고분자 성분을 용해하는 능력을 가진 용제이면 각별한 제한없이 적용 가능하다. 상기 용제는 폴리아믹산, 가용성 폴리아미드 등의 고분자 성분의 제조 공정이나 용도면에서 통상적으로 사용되고 있는 용제를 폭넓게 포함하며, 사용 목적에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 상기 용제는 1 종이어도 되고 2 종 이상의 혼합 용제이어도 된다.
- [0643] 용제로는, 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체의 친용제나, 도포성 개선을 목적으로 한 다른 용제를 들 수 있다.
- [0644] 폴리아믹산 또는 그 유도체에 대하여 친용제인 비프로톤성 극성 유기 용제로는, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸이미다졸리돈, N-메틸카프롤락탐, N-메틸프로피온아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰사이드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 디에틸아세트아미드, γ -부티로락톤 등의 락톤을 들 수 있다.
- [0645] 도포성 개선 등을 목적으로 한 다른 용제의 예로는, 락트산알킬, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 테트라린, 이소포론, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 디에틸렌글리콜모노알킬에테르, 에틸렌글리콜모노알킬 또는 페닐아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 말론산디에틸 등의 말론산디알킬, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 디프로필렌글리콜모노알킬에테르, 이들 아세테이트류 등의 에스테르 화합물을 들 수 있다.
- [0646] 이들 중에서, 상기 용제는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸이미다졸리돈, γ -부티로락톤, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 및 디프로필렌글리콜모노메틸에테르가 특히 바람직하다.
- [0647] 본 발명의 배향제 중의 폴리아믹산의 농도는 0.1 ~ 40 중량% 인 것이 바람직하다. 이 배향제를 기판에 도포할 때에는, 막두께의 조정을 위해서, 함유되어 있는 폴리아믹산을 미리 용제에 의해 희석하는 조작이 필요해지는 경우가 있다.
- [0648] 본 발명 배향제에 있어서의 고형분 농도는 특별히 한정되는 것이 아니라, 하기의 각종 도포법에 맞춰 최적의 값을 고르면 된다. 통상적으로 도포시의 불균일이나 핀홀 등을 억제하기 위해, 바니시 중량에 대하여 바람직하게는 0.1 ~ 30 중량%, 보다 바람직하게는 1 ~ 10 중량% 이다.
- [0649] 본 발명의 액정 배향막에 대해서 상세히 설명한다. 본 발명의 액정 배향막은 전술한 본 발명의 액정 배향제의 도포막을 가열함으로써 형성되는 막이다. 본 발명의 액정 배향막은 액정 배향제로부터 액정 배향막을 제작하는 통상적인 방법에 의해 얻을 수 있다. 예를 들어 본 발명의 액정 배향막은 본 발명의 액정 배향제의 도포막을 형성하는 공정과, 가열 건조시키는 공정과, 가열 소성하는 공정을 거침으로써 얻을 수 있다. 본 발명의 액정 배향막에 대해서는, 필요에 따라서 도포막 공정, 가열 건조 공정 후에 광을 조사하거나, 또는 가열 소성 공정 후에 광을 조사하여 이방성을 부여해도 된다.
- [0650] 도포막은, 통상적인 액정 배향막의 제작과 동일하게, 액정 표시 소자에 있어서의 기판에 본 발명의 액정 배향제

를 도포함으로써 형성할 수 있다. 기관으로는, ITO (Indium Tin Oxide), IZO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$), IGZO (In-Ga-ZnO_4) 전극 등의 전극이나 컬러 필터 등이 형성되어 있어도 되는 유리제 기판을 들 수 있다.

- [0651] 액정 배향제를 기관에 도포하는 방법으로는 스핀너법, 인쇄법, 딥핑법, 적하법, 잉크젯법 등이 일반적으로 알려져 있다. 이들 방법은 본 발명에 있어서도 동일하게 적용 가능하다.
- [0652] 상기 가열 건조 공정은 오븐 또는 적외로 안에서 가열 처리하는 방법, 핫 플레이트 상에서 가열 처리하는 방법 등이 일반적으로 알려져 있다. 가열 건조 공정은 용제의 증발이 가능한 범위 내의 온도에서 실시하는 것이 바람직하고, 가열 소성 공정에서의 온도에 대하여 비교적 낮은 온도에서 실시하는 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는 가열 건조 온도는 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위인 것, 나아가 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0653] 상기 가열 소성 공정은 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체가 탈수·폐환 반응을 나타내는 데 필요한 조건으로 실시할 수 있다. 상기 도포막의 소성은 오븐 또는 적외로 안에서 가열 처리하는 방법, 핫 플레이트 상에서 가열 처리하는 방법 등이 일반적으로 알려져 있다. 이들 방법도 본 발명에 있어서 동일하게 적용 가능하다. 일반적으로 $100 \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도에서 1 분간 $\sim$ 3 시간 실시하는 것이 바람직하고, $120 \sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하며, $150 \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하다.
- [0654] 본 발명의 액정 배향막의 형성 방법에 있어서, 액정을 수평 및/또는 수직 방향에 대하여 일 방향으로 배향시키기 위해서, 배향막에 이방성을 부여하는 수단으로서 러빙법이나 광 배향법 등 공지된 형성 방법을 바람직하게 사용할 수 있다. 특히 광 배향법을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0655] 광 배향법에 의한 본 발명의 액정 배향막의 형성 방법에 대해서 상세히 설명한다. 광 배향법을 사용한 본 발명의 액정 배향막은, 도포막을 가열 건조시킨 후, 방사선의 직선 편광 또는 무편광을 조사함으로써 도포막에 이방성을 부여하고, 그 막을 가열 소성함으로써 형성할 수 있다. 또는, 도포막을 가열 건조시키고, 가열 소성한 후에, 방사선의 직선 편광 또는 무편광을 조사함으로써 형성할 수 있다. 배향성 면에서, 방사선의 조사 공정은 가열 소성 공정 전에 실시하는 것이 바람직하다.
- [0656] 그리고, 액정 배향막의 액정 배향능을 올리기 위해서, 도포막을 가열하면서 방사선의 직선 편광 또는 무편광을 조사할 수도 있다. 방사선의 조사는 도포막을 가열 건조시키는 공정 또는 가열 소성하는 공정에서 실시해도 되고, 가열 건조 공정과 가열 소성 공정의 사이에 실시해도 된다. 그 공정에 있어서의 가열 건조 온도는 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위인 것, 나아가 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위인 것이 바람직하다. 또한 그 공정에 있어서의 가열 소성 온도는 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위인 것, 나아가 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0657] 방사선으로는, 예를 들어 $150 \sim 800\text{ nm}$ 의 파장의 광을 포함하는 자외선 또는 가시광을 사용할 수 있는데, $300 \sim 400\text{ nm}$ 의 광을 포함하는 자외선이 바람직하다. 또한, 직선 편광 또는 무편광을 사용할 수 있다. 이들 광은 상기 도포막에 액정 배향능을 부여할 수 있는 광이면 특별히 한정되지 않지만, 액정에 대하여 강한 배향 규제력을 발현시키고자 하는 경우, 직선 편광이 바람직하다.
- [0658] 본 발명의 액정 배향막은 저에너지의 광 조사로도 높은 액정 배향능을 나타낼 수 있다. 상기 방사선 조사 공정에 있어서의 직선 편광의 조사량은 $0.05 \sim 20\text{ J/cm}^2$ 인 것이 바람직하고, $0.5 \sim 10\text{ J/cm}^2$ 가 보다 바람직하다. 또한 직선 편광의 파장은 $200 \sim 400\text{ nm}$ 인 것이 바람직하고, $300 \sim 400\text{ nm}$ 인 것이 보다 바람직하다. 직선 편광의 막 표면에 대한 조사 각도는 특별히 한정되지 않지만, 액정에 대한 강한 배향 규제력을 발현시키고자 하는 경우, 막 표면에 대하여 되도록이면 수직인 것이 배향 처리 시간 단축의 관점에서 바람직하다. 또한, 본 발명의 액정 배향막은 직선 편광을 조사함으로써 직선 편광의 편광 방향에 대하여 수직인 방향으로 액정을 배향시킬 수 있다.
- [0659] 프리틸트각을 발현시키고자 하는 경우에 상기 막에 조사하는 광은 진술한 바와 같이 직선 편광이거나 무편광이어도 된다. 프리틸트각을 발현시키고자 하는 경우에 상기 막에 조사되는 광의 조사량은 $0.05 \sim 20\text{ J/cm}^2$ 인 것이 바람직하고, $0.5 \sim 10\text{ J/cm}^2$ 가 특히 바람직하며, 그 파장은 $250 \sim 400\text{ nm}$ 인 것이 바람직하고, $300 \sim 380\text{ nm}$ 가 특히 바람직하다. 프리틸트각을 발현시키고자 하는 경우에 상기 막에 조사하는 광의 상기 막 표면에 대한 조사 각도는 특별히 한정되지 않지만, $30 \sim 60$ 도인 것이 배향 처리 시간 단축의 관점에서 바람직하다.
- [0660] 방사선의 직선 편광 또는 무편광을 조사하는 공정에 사용하는 광원에는, 초고압 수은 램프, 고압 수은 램프, 저압 수은 램프, Deep UV 램프, 할로겐 램프, 메탈할라이드 램프, 하이파워 메탈할라이드 램프, 크세논 램프, 수

은 크세논 램프, 엑시머 램프, KrF 엑시머 레이저, 형광 램프, LED 램프, 나트륨 램프, 마이크로웨이브 여기 무전극 램프 등을 제한없이 사용할 수 있다.

[0661] 본 발명의 액정 배향막은 전술한 공정 이외의 다른 공정을 추가로 포함하는 방법에 의해 바람직하게 얻어진다. 예를 들어, 본 발명의 액정 배향막은 소성 또는 방사선 조사 후의 막을 세정액으로 세정하는 공정을 필수로 하지는 않지만, 다른 공정의 형편에 의해 세정 공정을 둘 수 있다.

[0662] 세정액에 의한 세정 방법으로는, 브러싱, 젯 스프레이, 증기 세정 또는 초음파 세정 등을 들 수 있다. 이들 방법은 단독으로 실시해도 되고, 병용해도 된다. 세정액으로는 순수 또는, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등의 각종 알코올류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 염화메틸렌 등의 할로겐계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류를 사용할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 물론, 이들 세정액은 충분히 정제된 불순물이 적은 것이 사용된다. 이러한 세정 방법은 본 발명의 액정 배향막의 형성에 있어서의 상기 세정 공정에도 적용할 수 있다.

[0663] 본 발명의 액정 배향막의 액정 배향능을 높이기 위해서, 가열 소성 공정의 전후, 러빙 공정의 전후, 혹은, 편광 또는 무편광의 방사선 조사의 전후에 열이나 광에 의한 어닐 처리를 사용할 수 있다. 그 어닐 처리에 있어서, 어닐 온도가 30 ~ 180 °C, 바람직하게는 50 ~ 150 °C 이고, 시간은 1 분 ~ 2 시간이 바람직하다. 또한, 어닐 처리에 사용하는 어닐 광에는 UV 램프, 형광 램프, LED 램프 등을 들 수 있다. 광의 조사량은 0.3 ~ 10 J/cm² 인 것이 바람직하다.

[0664] 본 발명의 액정 배향막의 막두께는 특별히 한정되지 않지만, 10 ~ 300 nm 인 것이 바람직하고, 30 ~ 150 nm 인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 액정 배향막의 막두께는 단차계나 엘립소미터 등의 공지된 막두께 측정 장치에 의해 측정할 수 있다.

[0665] 본 발명의 액정 배향막은 특히 큰 배향의 이방성을 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 이방성의 크기는 일본 공개특허공보 2005-275364호 등에 기재된 편광 IR 을 사용한 방법으로 평가할 수 있다. 또한 이하의 실시예에 나타내는 바와 같이 엘립소메트리를 사용한 방법에 의해서도 평가할 수 있다. 본 발명의 배향막을 액정 조성물용 배향막으로서 사용한 경우, 보다 큰 막의 이방성을 갖는 재료가 액정 조성물에 대하여 큰 배향 규제력을 갖는 것으로 생각된다.

[0666] 본 발명의 액정 배향막은, 액정 디스플레이용 액정 조성물의 배향 용도 이외에, 광학 보상재나 기타 모든 액정 재료의 배향 제어에 사용할 수 있다. 또한 본 발명의 배향막은 큰 이방성을 갖기 때문에, 단독으로 광학 보상재 용도에 사용할 수 있다.

[0667] 본 발명의 액정 표시 소자에 대해서, 상세히 설명한다.

[0668] 본 발명은, 대향 배치되어 있는 한 쌍의 기관과, 상기 한 쌍의 기관 각각의 대향하고 있는 면의 일방 또는 양방에 형성되어 있는 전극과, 상기 한 쌍의 기관 각각의 대향하고 있는 면에 형성된 액정 배향막과, 상기 한 쌍의 기관 사이에 형성된 액정층을 갖는 액정 표시 소자에 있어서, 상기 액정 배향막이 본 발명의 배향막인 액정 표시 소자를 제공한다.

[0669] 상기 전극은 기관의 일면에 형성되는 전극이면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 전극에는, 예를 들어 ITO 나 금속의 증착막 등을 들 수 있다. 또한 전극은 기관의 일방의 면의 전체면에 형성되어 있어도 되며, 예를 들어 패턴화되어 있는 원하는 형상으로 형성되어 있어도 된다. 전극의 상기 원하는 형상에는, 예를 들어 빗형 또는 지그재그 구조 등을 들 수 있다. 전극은 한 쌍의 기관 중 일방의 기관에 형성되어 있어도 되고, 양방의 기관에 형성되어 있어도 된다. 전극의 형성 형태는 액정 표시 소자의 종류에 따라 상이하여, 예를 들어 IPS 형 액정 표시 소자의 경우에는 상기 한 쌍의 기관의 일방에 전극이 배치되고, 그 밖의 액정 표시 소자의 경우에는 상기 한 쌍의 기관의 쌍방에 전극이 배치된다. 상기 기관 또는 전극 위에 상기 액정 배향막이 형성된다.

[0670] 상기 액정층은 액정 배향막이 형성된 면이 대향하고 있는 상기 한 쌍의 기관에 의해 액정 조성물이 사이에 끼여 지지되는 형태로 형성된다. 액정층의 형성에서는, 미립자나 수지 시트 등의, 상기 한 쌍의 기관 사이에 개재되어 적당한 간격을 형성하는 스페이서를 필요에 따라서 사용할 수 있다.

[0671] 액정 조성물에는 특별히 제한은 없고, 유전율 이방성이 정(正) 또는 부(負)인 각종 액정 조성물을 사용할 수 있다. 유전율 이방성이 정인 바람직한 액정 조성물에는, 일본 특허 제3086228호, 일본 특허 제2635435호, 일본 공표특허공보 평5-501735호, 일본 공개특허공보 평8-157826호, 일본 공개특허공보 평8-231960호, 일본 공

개특허공보 평9-241644호 (EP885272A1 명세서), 일본 공개특허공보 평9-302346호 (EP806466A1 명세서), 일본 공개특허공보 평8-199168호 (EP722998A1 명세서), 일본 공개특허공보 평9-235552호, 일본 공개특허공보 평9-255956호, 일본 공개특허공보 평9-241643호 (EP885271A1 명세서), 일본 공개특허공보 평10-204016호 (EP844229A1 명세서), 일본 공개특허공보 평10-204436호, 일본 공개특허공보 평10-231482호, 일본 공개특허공보 2000-087040호, 일본 공개특허공보 2001-48822호 등에 개시되어 있는 액정 조성물을 들 수 있다.

[0672] 유전율 이방성이 부인 바람직한 액정 조성물에는, 일본 공개특허공보 소57-114532호, 일본 공개특허공보 평2-4725호, 일본 공개특허공보 평4-224885호, 일본 공개특허공보 평8-40953호, 일본 공개특허공보 평8-104869호, 일본 공개특허공보 평10-168076호, 일본 공개특허공보 평10-168453호, 일본 공개특허공보 평10-236989호, 일본 공개특허공보 평10-236990호, 일본 공개특허공보 평10-236992호, 일본 공개특허공보 평10-236993호, 일본 공개특허공보 평10-236994호, 일본 공개특허공보 평10-237000호, 일본 공개특허공보 평10-237004호, 일본 공개특허공보 평10-237024호, 일본 공개특허공보 평10-237035호, 일본 공개특허공보 평10-237075호, 일본 공개특허공보 평10-237076호, 일본 공개특허공보 평10-237448호 (EP967261A1 명세서), 일본 공개특허공보 평10-287874호, 일본 공개특허공보 평10-287875호, 일본 공개특허공보 평10-291945호, 일본 공개특허공보 평11-029581호, 일본 공개특허공보 평11-080049호, 일본 공개특허공보 2000-256307호, 일본 공개특허공보 2001-019965호, 일본 공개특허공보 2001-072626호, 일본 공개특허공보 2001-192657호 등에 개시되어 있는 액정 조성물을 들 수 있다.

[0673] 유전율 이방성이 정 또는 부인 액정 조성물에 1 종 이상의 광학 활성 화합물을 첨가하여 사용하는 것도 전혀 문제없다.

[0674] 실시예

[0675] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다. 실시예에 있어서의 액정 표시 소자의 평가법은 다음과 같다.

[0676] <중량 평균 분자량 (Mw)>

[0677] 폴리아믹산의 중량 평균 분자량은 2695 세퍼레이션 모듈·2414 시차 굴절계 (Waters 제조) 를 사용하여 GPC 법에 의해 측정하고, 폴리스티렌 환산함으로써 구하였다. 얻어진 폴리아믹산을 인산-DMF 혼합 용액 (인산/DMF = 0.6/100 : 중량비) 으로, 폴리아믹산 농도가 약 2 중량% 가 되도록 희석하였다. 칼럼은 HSPgel RT MB-M (Waters 제조) 를 사용하여, 상기 혼합 용액을 전개제로 하고, 칼럼 온도 50 ℃, 유속 0.40 ml/min 의 조건으로 측정을 실시하였다. 표준 폴리스티렌은 토소 (주) 제조 TSK 표준 폴리스티렌을 사용하였다.

[0678] <배향막의 리타레이션 및 막두께 측정>

[0679] 분광 엘립소미터 M-2000U (J. A. Woollam Co. Inc. 제조) 를 사용하여 구하였다. 본 실시예의 경우, 막의 리타레이션값은 폴리머 주사슬의 배향도에 비례하여 커진다. 즉 큰 리타레이션값을 갖는 것은 큰 배향도를 갖는다.

[0680] <배향막의 투과율 측정>

[0681] UV-Vis 스펙트럼 측정 장치 (닛폰 분광 V-660) 를 사용하여, 배향막의 투과율을 측정하였다. 배향막이 형성되어 있지 않은 유리 기판을 참조로 하였다.

[0682] 실시예에 있어서 사용하는 용제는 다음과 같다.

[0683] <용제>

[0684] N-메틸-2-피롤리돈 : NMP

[0685] 부틸셀로솔브 (에틸렌글리콜모노부틸에테르) : BC

[0686] <첨가제>

[0687] 첨가제 (Ad1) : 비스[4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]메탄

[0688] 첨가제 (Ad2) : N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄

[0689] 첨가제 (Ad3) : 3-아미노프로필트리에톡시실란

[0690] 첨가제 (Ad4) : 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란

[0691] 첨가제 (Ad5) : 1,3-비스(4,5-디하이드로-2-옥사졸릴)벤젠

[0692] <1. [A] 의 폴리아믹산의 합성>

[0693] [합성에 1]

[0694] 온도계, 교반기, 원료 투입구 및 질소 가스 도입구를 구비한 50 ml 의 갈색 4 구 플라스크에 디아민 (VII-1-1) 1.543 g 및 탈수 NMP 30.0 g 을 넣고, 건조 질소 기류하에 교반 용해하였다. 이어서 산 이무수물 (AN-2-1) 1.140 g, (AN-3-2) 0.317 g 및 탈수 NMP 7.0 g 을 넣고, 실온에서 24 시간 교반을 계속하였다. 이 반응 용액에 BC 10.0 g 을 첨가하여, 폴리머 고형분 농도가 6 중량% 의 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액을 PA1 로 한다. PA1 에 함유되는 폴리아믹산의 중량 평균 분자량은 44,400 이었다.

[0695] [합성에 2 ~ 10]

[0696] 표 1 에 나타낸 바와 같이 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 변경한 것 이외에는, 합성에 1 에 준거하여 폴리머 고형분 농도가 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA2) ~ (PA10) 을 조제하였다. 합성에 1 의 결과를 포함하여, 얻어진 폴리아믹산의 중량 평균 분자량의 측정 결과를 표 1 에 정리하였다.

[0697] [표 1]

합성에 No.	폴리아믹산 No.	테트라카르복실산 이무수물 (몰%)	디아민 (몰%)	중량 평균 분자량
1	PA1	AN-2-1 (80) AN-3-2 (20)	VII-1-1	44,400
2	PA2	AN-4-17 (m=8)	VII-1-1 (50) DI-5-1 (m=4) (50)	38,400
3	PA3	AN-4-17 (m=8)	VII-1-1 (70) DI-5-1 (m=4) (30)	33,000
4	PA4	AN-4-17 (m=8)	VII-1-1 (25) VI-1-1 (25) DI-5-1 (m=4) (50)	51,700
5	PA5	AN-4-17 (m=8)	VII-1-1 (50) DI-5-1 (m=8) (50)	42,600
6	PA6	AN-4-17 (m=8) (50) VII-3 (50)	DI-5-1 (m=4)	40,700
7	PA7	AN-4-17 (m=6) (50) AN-4-5 (50)	VII-1-1 (80) DI-5-1 (m=2) (10) DI-16-7(R ⁴¹ :C ₇ H ₁₅)	69,000
8	PA8	AN-4-17 (m=8) (70) AN-4-21 (30)	VII-1-1 (80) DI-5-1 (m=2) (10) DI-16-4(R ⁴¹ :C ₈ H ₁₁)	45,000
9	PA9	AN-4-17 (m=6) (80) AN-3-1 (20)	VII-1-1 (80) DI-4-12 (20)	21,000
10	PA10	AN-4-17 (m=8) (80) AN-1-1 (20)	VII-1-1 (80) DI-5-1 (m=1) (10) DI-4-13 (10)	25,200

[0698]

[0699] <2. [B] 의 폴리아믹산의 합성>

[0700] [합성에 11]

[0701] 온도계, 교반기, 원료 투입구 및 질소 가스 도입구를 구비한 50 ml 의 갈색 4 구 플라스크에 디아민 (DI-1-3) 0.596 g 및 탈수 NMP 30g 을 넣고, 건조 질소 기류하에 교반 용해하였다. 이어서 산 이무수물 (1-a) (니혼 세이카 (주) 제조) 2.404 g 및 탈수 NMP 7.0 g 을 넣고, 실온에서 24 시간 교반을 계속하였다. 이 반응 용액에 BC 10.0 g 을 첨가하여, 폴리머 고형분 농도가 6 중량% 의 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액을 PA11 로 한다. PA11 에 함유되는 폴리아믹산의 중량 평균 분자량은 57,300 이었다.

[0702] [합성에 12 ~ 29]

[0703] 표 2 에 나타낸 바와 같이 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 변경한 것 이외에는, 합성에 11 에 준거하여 폴리머 고형분 농도가 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA12) ~ (PA29) 를 조제하였다. 합성에 11 의 결과를 포함하여, 얻어진 폴리아믹산의 중량 평균 분자량의 측정 결과를 표 2 에 정리하였다.

[0704] [표 2]

합성에 No.	폴리아믹산 No.	테트라카르복실산 이무수물 (몰%)	디아민 (몰%)	중량 평균 분자량
11	PA11	1-a	DI-1-3	57,300
12	PA12	1-a	DI-1-4	32,400
13	PA13	1-a	2-a-2 (m=4)	55,400
14	PA14	1-a	2-a-2 (m=7)	132,100
15	PA15	1-a	2-a-2 (m=8)	83,300
16	PA16	1-a	2-a-2 (m=10)	91,300
17	PA17	1-a	2-b-1	64,800
18	PA18	1-a	2-b-1 (50) DI-1-3 (50)	79,900
19	PA19	1-a	2-b-1 (70) DI-7-3 (m=3,n=1) (30)	71,900
20	PA20	1-a	2-b-1 (50) DI-5-1 (m=2) (50)	89,000
21	PA21	1-a (80) AN-2-1 (20)	2-b-1	53,200
22	PA22	1-a	2-b-2	62,900
23	PA23	1-a (85) AN-1-13 (15)	2-b-2 (95) DI-9-1 (5)	58,600
24	PA24	1-a (80) AN-3-1 (20)	2-b-2	77,900
25	PA25	1-b	DI-1-3	68,200
26	PA26	1-b	2-b-1	72,500
27	PA27	1-a (50) AN-3-2 (50)	DI-4-1	101,600
28	PA28	1-a (40) AN-3-1 (10) AN-3-2 (50)	DI-4-1 (80) DI-5-1 (m=1) (20)	98,300
29	PA29	AN-2-1 (50) AN-3-2 (50)	DI-5-1 (m=1)	56,500

[0705]

[0706] 폴리머 [A]로서, 합성에 1에서 합성한 폴리아믹산 PA1과, 폴리머 [B]로서 합성에 11에서 합성한 폴리아믹산 PA11을 중량비로 [A]/[B] = 3/7로 혼합하여, PA30으로 하였다.

[0707] [A] 성분과 [B] 성분 폴리아믹산의 종류 및 [A]/[B] 혼합비를 변경한 것 이외에는, PA30에 준거하여 폴리머 고형분 농도가 6 중량%의 폴리아믹산 용액 (PA31) ~ (PA99)를 조제하였다. PA30을 포함하여, [A] 성분과 [B] 성분 폴리아믹산의 종류 및 [A]/[B] 혼합비를 표 (3-1) ~ 표 (3-10)에 정리하였다.

[0708] [표 3-1]

폴리아믹산 No.	[A] 성분의 폴리아믹산 No.	[B] 성분의 폴리아믹산 No.	[A]/[B]혼합비 (중량비)
PA30	PA1	PA11	3/7
PA31		PA13	
PA32		PA15	
PA33		PA17	
PA34		PA20	
PA35		PA29	
PA36		PA13	
PA37	PA1	PA15	2/8
PA38		PA20	
PA39		PA29	

[0709]

[0710] [표 3-2]

폴리아믹산 No.	[A] 성분의 폴리아믹산 No.	[B] 성분의 폴리아믹산 No.	[A]/[B]혼합비 (중량비)
PA40	PA2	PA11	3/7
PA41		PA12	
PA42		PA14	
PA43		PA15	
PA44		PA17	
PA45		PA18	
PA46		PA20	
PA47		PA22	
PA48		PA29	
PA49	PA2	PA12	2/8
PA50		PA13	
PA51		PA14	
PA52		PA15	
PA53		PA17	
PA54		PA19	
PA55		PA22	
PA56		PA29	
PA57	PA2	PA13	1/9
PA58		PA15	
PA59		PA16	
PA60		PA17	
PA61		PA29	

[0711]

[0712] [표 3-3]

폴리아믹산 No.	[A] 성분의 폴리아믹산 No.	[B] 성분의 폴리아믹산 No.	[A]/[B]혼합비 (중량비)
PA62	PA3	PA20	5/5
PA63		PA21	
PA64		PA23	
PA65		PA24	
PA66		PA29	
PA67	PA3	PA20	3/7
PA68		PA21	
PA69		PA23	
PA70		PA24	
PA71		PA29	

[0713]

[0714] [표 3-4]

폴리아믹산 No.	[A] 성분의 폴리아믹산 No.	[B] 성분의 폴리아믹산 No.	[A]/[B]혼합비 (중량비)
PA72	PA4	PA11	3/7
PA73		PA17	
PA74		PA20	
PA75		PA29	

[0715]

[0716] [표 3-5]

폴리아믹산 No.	[A] 성분의 폴리아믹산 No.	[B] 성분의 폴리아믹산 No.	[A]/[B]혼합비 (중량비)
PA76	PA5	PA11	3/7
PA77		PA17	
PA78		PA20	
PA79		PA29	

[0717]

[0718] [표 3-6]

폴리아믹산 No.	[A] 성분의 폴리아믹산 No.	[B] 성분의 폴리아믹산 No.	[A]/[B]혼합비 (중량비)
PA80	PA6	PA11	3/7
PA81		PA17	
PA82		PA20	
PA83		PA29	

[0719]

[0720] [표 3-7]

폴리아믹산 No.	[A] 성분의 폴리아믹산 No.	[B] 성분의 폴리아믹산 No.	[A]/[B]혼합비 (중량비)
PA84	PA7	PA18	2/8
PA85		PA25	
PA86		PA27	
PA87		PA29	

[0721]

[0722] [표 3-8]

폴리아믹산 No.	[A] 성분의 폴리아믹산 No.	[B] 성분의 폴리아믹산 No.	[A]/[B]혼합비 (중량비)
PA88	PA8	PA18	3/7
PA89		PA25	
PA90		PA28	
PA91		PA29	

[0723]

[0724] [표 3-9]

폴리아믹산 No.	[A] 성분의 폴리아믹산 No.	[B] 성분의 폴리아믹산 No.	[A]/[B]혼합비 (중량비)
PA92	PA9	PA11	3/7
PA93		PA26	
PA94		PA27	
PA95		PA29	

[0725]

[0726] [표 3-10]

폴리아믹산 No.	[A] 성분의 폴리아믹산 No.	[B] 성분의 폴리아믹산 No.	[A]/[B]혼합비 (중량비)
PA96	PA10	PA23	2/8
PA97		PA26	
PA98		PA28	
PA99		PA29	

[0727]

[0728] [A] 성분으로서 폴리아믹산 용액 (PA10) 과 [B] 성분으로서 폴리아믹산 용액 (PA23) 을 [A]/[B] = 3/7 로 혼합하여 조제한 폴리아믹산 용액 (PA96) 에, 첨가제 (Ad1) 을 폴리머 중량당 10 중량% 의 비율로 첨가하였다. 얻어진 폴리아믹산 용액을 PA100 으로 한다.

[0729] 표 3-11 에 나타난 바와 같이 폴리아믹산 용액에 첨가제 (Ad2) ~ (Ad5) 를 표에 나타내는 비율로 폴리아믹산 용액 (PA96), (PA97), 그리고 (PA98) 에 첨가하여 (PA101) ~ (PA104) 를 조제하였다.

[0730] [표 3-11]

폴리아믹산 No.	폴리아믹산 용액	첨가제	첨가량 (중량%)
PA100	PA96	Ad1	10
PA101	PA96	Ad2	5
PA102	PA97	Ad3	4
PA103	PA97	Ad4	3
PA104	PA98	Ad5	3

[0731]

[0732] <3. 리타레이션 · 투과율 측정용 기관의 제작 및 측정 방법>

[0733] [실시예 1]

[0734] 폴리머 고형분 농도 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA30) 에 NMP/BC = 4/1 (중량비) 의 혼합 용제를 첨가하고, 폴리머 고형분 농도 4 중량% 로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 액정 배향제를 유리 기관에 스피너 (미카사 주식회사 제조, 스핀 코터 (1H-DX2)) 로 도포하였다. 또, 이후의 실시예, 비교예도 포함하여, 액정 배향제의 점도에 따라서 스피너의 회전 속도를 조정하고, 배향막이 하기의 막두께가 되도록 하였다. 폴리아믹산 용액 도포 후, 핫 플레이트 (애즈윈 주식회사 제조, EC 핫 플레이트 (EC-1200N)) 위에서 70 ℃ 로 80 초간 가열 건조시키고, 우시오 전기 (주) 제조의 멀티라이트 ML-501C/B 를 사용하여, 기관에 대해 연직 방향에서부터 편광판을 개재하여 자외선의 직선 편광을 조사하였다. 이 때의 노광 에너지는 우시오 전기 (주) 제조의 자외선 적산 광량계 UIT-150 (수광기 UVD-S365) 를 사용하여 광량을 측정하고, 파장 365 nm 에서 $5.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ 가 되도록 노광 시간을 조정하였다. 자외선의 조사는 장치 전체를 자외선 방지 필름으로 덮고, 실온, 공기 중에서 실시하였다. 이어서, 클린 오븐 (에스펙 주식회사 제조, 클린 오븐 (PVHC-231)) 중에서, 230 ℃ 에서 15 분간 가열 처리하여, 막두께 $100 \pm 10 \text{ nm}$ 의 배향막을 형성하였다. 얻어진 기관의 리타레이션을 측정한 결과, 3.66 nm 였다. 또한, 얻어진 기관의 투과율을 측정한 결과, 파장 300 nm 에서의 투과율은 71.3 % 였다.

[0735] [실시예 2 ~ 46]

[0736] 폴리머 고형분 농도 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA31 ~ PA34, PA36 ~ PA38, PA40 ~ PA47, PA49 ~ PA55, PA57 ~ PA60, PA62 ~ PA65, PA67 ~ PA70, PA72 ~ PA74, PA76 ~ PA78, PA80 ~ PA82, 및 PA84 ~ PA86) 에 NMP/BC = 4/1 (중량비) 의 혼합 용제를 첨가하고, 폴리머 고형분 농도 4 중량% 로 희석하여 액정 배향제로

하였다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 1 에 준한 방법으로 측정용 기판을 제작하여 리타레이션과 투과율을 측정하였다. 실시예 1 의 결과와 함께 표 4-1 ~ 표 4-7 에 정리하였다. 폴리아믹산 용액 PA31 ~ PA34, PA36 ~ PA38, PA40 ~ PA47, PA49 ~ PA55, PA57 ~ PA60, PA62 ~ PA65, PA67 ~ PA70, PA72 ~ PA74, PA76 ~ PA78, PA80 ~ PA82, 및 PA84 ~ PA86 에 따라서 순서대로 실시예 2 ~ 46 으로 하였다.

[비교예 1 ~ 11]

폴리머 고형분 농도 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA35, PA39, PA48, PA56, PA61, PA66, PA71, PA75, PA79, PA83, 및 PA87) 에 NMP/BC = 4/1 (중량비) 의 혼합 용제를 첨가하고, 폴리머 고형분 농도 4 중량% 로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 1 에 준한 방법으로 측정용 기판을 제작하고 투과율과 리타레이션을 측정하였다. 폴리아믹산 용액 PA35, PA39, PA48, PA56, PA61, PA66, PA71, PA75, PA79, PA83, 및 PA87 에 따라서 순서대로 비교예 1 ~ 11 로 하였다. 실시예 1 ~ 46 의 결과와 함께 표 4-1 ~ 표 4-7 에 정리하였다.

[표 4-1]

실시예 No.	폴리아믹산No.	리타레이션 (nm)	투과율 (%@300nm)
실시예 1	PA30	3.66	71.3
실시예 2	PA31	2.67	69.8
실시예 3	PA32	2.36	71.9
실시예 4	PA33	4.25	73.8
실시예 5	PA34	2.14	68.8
비교예 1	PA35	1.01	51.4
실시예 6	PA36	1.33	72.1
실시예 7	PA37	1.03	76.6
실시예 8	PA38	1.11	71.3
비교예 2	PA39	0.57	54.7

[표 4-2]

실시예 No.	폴리아믹산No.	리타레이션 (nm)	투과율 (%@300nm)
실시예 9	PA40	6.90	70.3
실시예 10	PA41	7.62	69.9
실시예 11	PA42	7.05	70.3
실시예 12	PA43	8.34	66.3
실시예 13	PA44	9.16	68.0
실시예 14	PA45	7.68	70.5
실시예 15	PA46	6.10	73.2
실시예 16	PA47	8.14	74.8
비교예 3	PA48	4.36	53.5
실시예 16	PA49	3.85	73.2
실시예 17	PA50	6.84	71.6
실시예 18	PA51	4.71	71.0
실시예 19	PA52	5.54	67.2
실시예 20	PA53	5.24	69.9
실시예 21	PA54	5.90	72.8
실시예 22	PA55	5.42	75.2
비교예 4	PA56	2.31	56.3
실시예 23	PA57	3.15	73.5
실시예 24	PA58	2.64	69.6
실시예 25	PA59	1.97	78.1
실시예 26	PA60	2.04	70.0
비교예 5	PA61	0.02	58.1

[표 4-3]

실시예 No.	폴리아믹산No.	리타레이션 (nm)	투과율 (%@300nm)
실시예 27	PA62	14.09	64.1
실시예 28	PA63	14.20	65.8
실시예 29	PA64	14.35	72.0
실시예 30	PA65	14.41	71.9
비교예 6	PA66	12.20	49.0
실시예 31	PA67	9.70	72.3
실시예 32	PA68	9.67	67.7
실시예 33	PA69	9.88	74.5
실시예 34	PA70	9.85	74.1
비교예 7	PA71	6.89	50.5

[0745] [표 4-4]

실시에 No.	폴리아믹산No.	리타레이션 (nm)	투과율 (%@300nm)
실시에 35	PA72	3.58	65.4
실시에 36	PA73	4.29	63.2
실시에 37	PA74	3.36	67.2
비교예 8	PA75	1.93	56.0

[0746]

[0747] [표 4-5]

실시에 No.	폴리아믹산No.	리타레이션 (nm)	투과율 (%@300nm)
실시에 38	PA76	7.39	70.2
실시에 39	PA77	7.55	68.4
실시에 40	PA78	7.82	70.9
비교예 9	PA79	5.13	52.8

[0748]

[0749] [표 4-6]

실시에 No.	폴리아믹산No.	리타레이션 (nm)	투과율 (%@300nm)
실시에 41	PA80	2.65	71.2
실시에 42	PA81	2.89	69.9
실시에 43	PA82	3.22	71.3
비교예 10	PA83	1.10	54.8

[0750]

[0751] [표 4-7]

실시에 No.	폴리아믹산No.	리타레이션 (nm)	투과율 (%@300nm)
실시에 44	PA84	10.81	76.4
실시에 45	PA85	10.20	78.3
실시에 46	PA86	10.43	77.7
비교예 11	PA87	4.38	59.9

[0752]

[0753] [실시에 47]

[0754] 폴리머 고형분 농도 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA88) 에 NMP/BC = 4/1 (중량비) 의 혼합 용제를 첨가하고, 폴리머 고형분 농도 4 중량% 로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 액정 배향제를 유리 기판에 스피너 (미카사 주식회사 제조, 스핀 코터 (1H-DX2)) 로 도포하였다. 폴리아믹산 용액 도포 후, 핫 플레이트 (애즈윈 주식회사 제조, EC 핫 플레이트 (EC-1200N)) 위에서 70 °C 에서 80 초간 가열 건조시키고, 우시오 전기 (주) 제조의 UV 램프 (UVL-1500M2-N1) 를 사용하여, 기판에 대해 연직 방향에서부터 편광판을 개재하여 자외선의 직선 편광을 조사하였다. 이 때의 노광 에너지는 우시오 전기 (주) 제조의 자외선 적산 광량계 UIT-150 (수광기 UVD-S365) 를 사용하여 광량을 측정하고, 파장 365 nm 에서 $5.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ 가 되도록 노광 시간을 조정하였다.

자외선의 조사는 장치 전체를 자외선 방지 필름으로 덮고, 실온, 공기 중에서 실시하였다. 이어서, 클린 오븐 (에스펙 주식회사 제조, 클린 오븐 (PVHC-231)) 중에서, 230 °C 에서 15 분간 가열 처리하여, 막두께 $100 \pm 10 \text{ nm}$ 의 배향막을 형성하였다. 마지막으로, 가열 후의 기판을 클린 오븐 중에서, 120 °C 에서 30 분간 가열 어닐을 실시하였다. 얻어진 기판의 리타레이션을 측정한 결과, 10.25 nm 였다. 또한, 얻어진 기판의 투과율을 측정한 결과, 파장 300 nm 에서의 투과율은 74.2 % 였다.

[0755] [실시에 48 ~ 52]

[0756] 폴리머 고형분 농도 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA88 ~ PA90, 및 PA92 ~ PA94) 에, NMP/BC = 4/1 (중량비) 의 혼합 용제를 첨가하고, 폴리머 고형분 농도 4 중량% 로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시에 47 에 준한 방법으로 측정용 기판을 제작하고 리타레이션과 투과율을 측정하였다. 실시에 47 의 결과와 함께 표 4-8 및 표 4-9 에 정리하였다. 폴리아믹산 용액 PA88 ~ PA90, PA92 ~ PA94 에 따라서 순서대로 실시에 48 ~ 52 로 하였다.

[0757] [비교예 12 및 13]

[0758] 폴리머 고형분 농도 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA91 및 PA95) 에 NMP/BC = 4/1 (중량비) 의 혼합 용제를 첨가하고, 폴리머 고형분 농도 4 중량% 로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시에 47 에 준한 방법으로 측정용 기판을 제작하고 투과율과 리타레이션을 측정하였다. 폴리아믹산 용액 PA91 및 PA95 를 비교예 12 및 13 으로 하였다. 실시에 47 ~ 52 의 결과와 함께 표 4-8 및 표 4-9 에 정리하였다.

[0759] [표 4-8]

실시예 No.	폴리아믹산No.	리타레이션 (nm)	투과율(%@300nm)
실시예 47	PA88	10.25	74.2
실시예 48	PA89	10.96	76.8
실시예 49	PA90	11.02	72.6
비교예 12	PA91	5.66	50.3

[0760]

[0761] [표 4-9]

실시예 No.	폴리아믹산No.	리타레이션 (nm)	투과율(%@300nm)
실시예 50	PA92	9.46	71.3
실시예 51	PA93	10.21	72.7
실시예 52	PA94	9.96	69.0
비교예 13	PA95	2.96	49.4

[0762]

[0763] [실시예 53]

[0764] 폴리머 고형분 농도 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA96) 에 NMP/BC = 4/1 (중량비) 의 혼합 용제를 첨가하고, 폴리머 고형분 농도 4 중량% 로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 액정 배향제를 유리 기판에 스핀너 (미카사 주식회사 제조, 스핀 코터 (1H-DX2)) 로 도포하였다. 폴리아믹산 용액 도포 후, 핫 플레이트 (애즈윈 주식회사 제조, EC 핫 플레이트 (EC-1200 N)) 위에서 70 °C 에서 80 초간 가열 건조시키고, 우시오 전기 (주) 제조의 멀티라이트 ML-501C/B 를 사용하여, 기판에 대해 연직 방향에서부터 편광판을 개재하여 자외선의 직선 편광을 조사하였다. 이 때의 노광 에너지는 우시오 전기 (주) 제조의 자외선 적산 광량계 UIT-150 (수광기 UVD-S365) 를 사용하여 광량을 측정하고, 파장 365 nm 에서 $5.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ 가 되도록 노광 시간을 조정하였다. 자외선 노광 중, 기판의 온도는 50 °C 로 가열하였다. 자외선의 조사는 장치 전체를 자외선 방지 필름으로 덮고, 실온, 공기 중에서 실시하였다. 이어서, 클린 오븐 (에스펙 주식회사 제조, 클린 오븐 (PVHC-231)) 중에서, 230 °C 에서 15 분간 가열 처리하여, 막두께 $100 \pm 10 \text{ nm}$ 의 배향막을 형성하였다. 마지막으로, 가열 후의 기판을 클린 오븐 중에서, 120 °C 에서 30 분간의 가열 어닐을 실시하였다. 얻어진 기판의 리타레이션을 측정한 결과, 11.81 nm 였다. 또한, 얻어진 기판의 투과율을 측정한 결과, 파장 300 nm 에서의 투과율은 74.8 % 였다.

[0765] [실시예 54 및 55]

[0766] 폴리머 고형분 농도 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA97 및 PA98) 에 NMP/BC = 4/1 (중량비) 의 혼합 용제를 첨가하고, 폴리머 고형분 농도 4 중량% 로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 53 에 준한 방법으로 측정용 기판을 제작하고 리타레이션과 투과율을 측정하였다. 폴리아믹산 용액 PA97 및 PA98 을 실시예 54 및 55 로 하고, 실시예 53 의 결과와 함께 표 4-10 에 정리하였다.

[0767] [비교예 14]

[0768] 폴리머 고형분 농도 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA99) 에 NMP/BC = 4/1 (중량비) 의 혼합 용제를 첨가하고, 폴리머 고형분 농도 4 중량% 로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 53 에 준한 방법으로 측정용 기판을 제작하고 투과율과 리타레이션을 측정하였다. 실시예 53 ~ 55 의 결과와 함께 표 4-10 에 정리하였다.

[0769] [표 4-10]

실시예 No.	폴리아믹산No.	리타레이션 (nm)	투과율(%@300nm)
실시예 53	PA96	11.81	74.8
실시예 54	PA97	11.26	79.2
실시예 55	PA98	11.1	70.4
비교예 14	PA99	5.02	58.9

[0770]

[0771] [실시예 56 ~ 60]

[0772] 폴리머 고형분 농도 6 중량% 의 폴리아믹산 용액 (PA100 ~ PA104) 에 NMP/BC = 4/1 (중량비) 의 혼합 용제를 첨가하고, 폴리머 고형분 농도 4 중량% 로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 53 에 준한 방법으로 측정용 기판을 제작하고 리타레이션과 투과율을 측정하였다. 폴리아믹산 용액 PA100 ~ PA104 에 따라서 순서대로 실시예 56 ~ 60 으로 하고, 표 4-11 에 정리하였다.

[0773] [표 4-11]

실시예 No.	폴리아믹산 No.	리타레이션 (nm)	투과율 (%@300nm)
실시예 56	PA100	10.13	75.2
실시예 57	PA101	10.62	74.9
실시예 58	PA102	11.00	80.1
실시예 59	PA103	10.94	80.1
실시예 60	PA104	10.76	70.5

[0774]

[0775] 실시예 1 ~ 60 및 비교예 1 ~ 14 의 비교에 의해, 본 발명의 배향막은 리타레이션을 향상시켜, 액정에 대해 높은 배향성을 부여하는 데에 있어서 매우 유용하며, 또한 투과율이 크게 개선되는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0776]

본 발명의 특정한 지환식 산 이무수물을 원료로서 사용한 폴리아믹산 및 그 유도체와 광 반응성 구조를 갖는 폴리아믹산 및 그 유도체를 함유하는 광 배향용 액정 배향제를 액정 배향제로서 사용하면, 액정 분자의 배향성이 우수하며, 또한 투과율이 높은 배향막을 제공할 수 있다. 그리고 이 배향막을 갖는 표시 특성이 우수한 액정 표시 소자를 제공할 수 있다.