



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0110172  
(43) 공개일자 2017년10월10일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C07C 209/02 (2006.01) C07D 233/61 (2006.01)<br/>C07D 241/12 (2006.01) C07D 241/20 (2006.01)<br/>C07D 401/04 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C07C 209/02 (2013.01)<br/>C07D 233/61 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7026552(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년07월16일<br/>심사청구일자 2017년09월20일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2012-7004340<br/>원출원일자(국제) 2010년07월16일<br/>심사청구일자 2015년07월03일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년09월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/062109</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/010619<br/>국제공개일자 2011년01월27일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2009-170396 2009년07월21일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤<br/>일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1</p> <p>(72) 발명자<br/>미키 노리토시<br/>일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 덴시 자이료 켄큐쇼 나이<br/>미나미 사토시<br/>일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 덴시 자이료 켄큐쇼 나이<br/>가타야마 마사아키<br/>일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 덴시 자이료 켄큐쇼 나이</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인코리아나</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 1 항

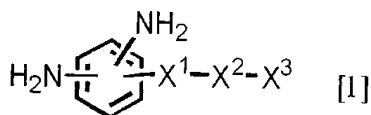
(54) 발명의 명칭 **디아민 화합물, 폴리아미드산, 폴리아미드 및 액정 배향 처리제**

**(57) 요약**

전압 유지율이 높고, 또한 고온하에 장시간 노출된 후라도, 직류 전압에 의해 축적되는 잔류 전하의 완화가 빠른 액정 배향막을 얻을 수 있는 액정 배향 처리제를 구성하는, 폴리아미드산 및/또는 폴리아미드의 원료로서 사용 가능한 신규 디아민 화합물을 제공한다.

식 [1] 로 나타내는 신규 디아민 화합물, 및 그 디아민 화합물을 사용하여 얻어지는 폴리아미드산 및/또는 폴리아미드를 함유하는 액정 배향 처리제.

[화학식 1]



(식 중, X<sup>1</sup> 은 -CO- 또는 -CONH- 를 나타내고, X<sup>2</sup> 는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기 또는 질소 원자를 함유하는 비방향족 복소 고리를 나타내고, X<sup>3</sup> 은 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는, 질소 원자를 2 개 함유하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리의 방향족 복소 고리를 나타낸다)

(52) CPC특허분류

*C07D 241/12* (2013.01)

*C07D 241/20* (2013.01)

*C07D 401/04* (2013.01)

*G02F 1/133723* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

본 명세서에 포함된 모든 발명.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 액정 배향막에 사용하는 중합체의 원료로서 유용한 신규 디아민 화합물, 그것을 사용하여 얻어지는 폴리아미드산 및 폴리아미드, 그리고 액정 배향 처리제에 관한 것이다. 나아가서는, 상기 액정 배향 처리제로부터 얻어지는 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 현재, 액정 표시 소자의 액정 배향막으로는, 폴리아미드산 등의 폴리아미드 전구체나 가용성 폴리아미드의 용액을 주성분으로 하는 액정 배향 처리제 (액정 배향제라고도 한다) 를 유리 기판 등에 도포하여 소성한, 이른바 폴리아미드계의 액정 배향막이 주로 사용되고 있다.

[0003] 액정 배향막은, 액정의 배향 상태를 제어할 목적으로 사용되는 것이다. 그러나, 액정 표시 소자의 고정세화에 수반하여, 액정 표시 소자의 콘트라스트 저하의 억제나 잔상 현상의 저감과 같은 요구로부터, 사용되는 액정 배향막에 있어서도 전압 유지율이 높은 것이나, 직류 전압을 인가했을 때의 잔류 전하가 적은, 및/또는 직류 전압에 의해 축적한 잔류 전하의 완화가 빠르다는 특성이 점차 중요해지고 있었다.

[0004] 폴리아미드계의 액정 배향막에 있어서, 직류 전압에 의해 발생한 잔상이 사라질 때까지의 시간이 짧은 것으로서 폴리아미드산이나 이미드기 함유 폴리아미드산에 추가하여 특정 구조의 3 급 아민을 함유하는 액정 배향제를 사용한 것 (예를 들어 특허문헌 1 참조) 이나, 피리딘 골격 등을 갖는 특정 디아민 화합물을 원료에 사용한 가용성 폴리아미드를 함유하는 액정 배향제를 사용한 것 (예를 들어 특허문헌 2 참조) 등이 알려져 있다. 또, 전압 유지율이 높고, 또한 직류 전압에 의해 발생한 잔상이 사라질 때까지의 시간이 짧은 것으로서 폴리아미드산이나 그 이미드화 중합체 등에 추가하여 분자 내에 1 개의 카르복실산기를 함유하는 화합물, 분자 내에 1 개의 카르복실산 무수물기를 함유하는 화합물 및 분자 내에 1 개의 3 급 아민기를 함유하는 화합물로부터 선택되는 화합물을 극소량 함유하는 액정 배향제를 사용한 것 (예를 들어 특허문헌 3 참조) 이 알려져 있다.

[0005] 그러나, 최근에는 대화면이고 고정세한 액정 텔레비전이 널리 실용화되어 있고, 이와 같은 용도에 있어서의 액정 표시 소자에서는, 지금까지의 문자나 정지 화면을 주로 표시하는 디스플레이 용도와 비교해, 잔상에 대한 요구는 보다 엄격해지고, 또한 가혹한 사용 환경에서의 장기 사용에 견딜 수 있는 특성이 요구되고 있다. 따라서, 사용되는 액정 배향막은 종래보다 신뢰성이 높은 것이 필요해지고 있으며 액정 배향막의 전기 특성에 관해서도, 초기 특성이 양호할 뿐만 아니라, 예를 들어, 고온하에 장시간 노출된 후에도 양호한 특성을 유지하는 것이 요구되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-316200호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평10-104633호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평8-76128호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명의 목적은 전압 유지율이 높고, 또한 고온하에 장시간 노출된 후이어도, 직류 전압에 의해 축적되는 잔류 전하의 완화가 빠른 액정 배향막을 얻을 수 있는 액정 배향 처리제를 형성하는 폴리아미드산 및/또는 폴리이미드 (이하, 중합체라고도 한다) 의 원료로서 사용 가능한 디아민 화합물을 제공하는 것에 있다.

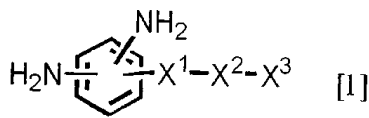
[0008] 또한, 본 발명의 목적은 전압 유지율이 높고, 또한 고온하에 장시간 노출된 후라도, 직류 전압에 의해 축적되는 잔류 전하의 완화가 빠른 액정 배향막을 얻을 수 있는 액정 배향 처리제, 및 가혹한 사용 환경에서의 장기 사용에 견딜 수 있는 신뢰성이 높은 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명자는, 상기 목적을 달성할 수 있도록 예의 연구를 진행한 결과, 특정한 신규 구조를 갖는 디아민 화합물을 알아내어, 그 디아민 화합물을 사용하여 얻어지는 중합체를 함유하는 액정 배향 처리제가 상기의 목적을 달성하는 것을 알아냈다. 본 발명은 이러한 지견에 기초하는 것으로, 이하의 요지를 갖는다.

[0010] (1) 하기 식 [1] 의 디아민 화합물.

[0011] [화학식 1]



[0012] (식 중,  $X^1$  은  $-CO-$ ,  $-CONH-$  를 나타내고,  $X^2$  는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 또는 질소 원자를 함유하는 비방향족 복소 고리를 나타내고,  $X^3$  은 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는, 질소 원자를 2 개 함유하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리의 방향족 복소 고리를 나타낸다)

[0014] (2) 상기 방향족 복소 고리가, 이미다졸 고리, 피라진 고리, 또는 피리미딘 고리인 상기 (1) 에 기재된 디아민 화합물.

[0015] (3) 상기 질소 원자를 함유하는 비방향족 복소 고리가, 피페라진 고리인 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 디아민 화합물.

[0016] (4) 상기 (1) ~ (3) 중 어느 것에 기재된 디아민 화합물을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 2무수물 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산 또는 그 폴리아미드산을 이미드화한 폴리이미드.

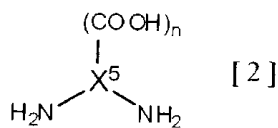
[0017] (5) 상기 디아민 성분 중에, 상기 (1) ~ (3) 중 어느 것에 기재된 디아민 화합물이 1 ~ 80 몰% 함유되는 상기 (4) 에 기재된 폴리아미드산 또는 그 폴리아미드산을 이미드화한 폴리이미드.

[0018] (6) 상기 디아민 성분 중에, 분자 내에 카르복실기를 함유하는 디아민 화합물이 함유되는 상기 (4) 에 기재된 폴리아미드산 또는 그 폴리아미드산을 이미드화한 폴리이미드.

[0019] (7) 상기 디아민 성분 중에, 상기 (1) ~ (3) 중 어느 것에 기재된 디아민의 1 몰에 대해, 분자 내에 카르복실기를 갖는 디아민 화합물이, 0.01 ~ 99 몰 함유되는 상기 (6) 에 기재된 폴리아미드산 또는 그 폴리아미드산을 이미드화한 폴리이미드.

[0020] (8) 상기 분자 내에 카르복실기를 갖는 디아민 화합물이, 하기의 식 [2] 로 나타내는 디아민인 상기 (6) 또는 (7) 에 기재된 폴리아미드산 또는 그 폴리아미드산을 이미드화한 폴리이미드.

[0021] [화학식 2]



[0022] (식 [2] 중,  $X^5$  는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 고리를 갖는 유기기이고, n 은 1 ~ 4 의 정수이다)

[0024] (9) 상기 (4) ~ (8) 중 어느 것에 기재된 폴리아미드산 및 그 폴리아미드산을 이미드화한 폴리이미드 중 적어도 일방과 용매를 함유하는 액정 배향 처리제.

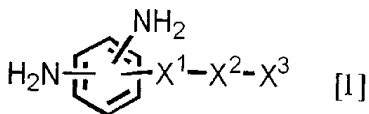
- [0025] (10) 상기 용매 중의 5 ~ 80 질량% 가 빈용매인 상기 (9) 에 기재된 액정 배향 처리제.
- [0026] (11) 상기 (9) 또는 (10) 에 기재된 액정 배향 처리제로부터 얻어지는 액정 배향막.
- [0027] (12) 상기 (11) 에 기재된 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자.

**발명의 효과**

- [0028] 본 발명의 디아민 화합물은, 질소 원자를 2 개 함유하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리의 방향족 복소 고리를 함유하는 특정 구조를 측사슬에 포함하는 신규 디아민 (이하, 특정 디아민 화합물이라고 칭하는 경우도 있다) 이고, 비교적 간편한 방법으로 얻을 수 있다. 그 특정 디아민 화합물에 있어서의 질소 원자를 2 개 함유하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리의 방향족 복소 고리는, 그 공액 구조에 의해 전자의 호핑 사이트로서 기능하므로, 특정 디아민 화합물을 사용한 폴리아미드산 및/또는 그 폴리아미드산을 이미드화한 폴리이미드 중합체로부터 얻어지는 액정 배향막은, 액정 배향막 중의 전하의 이동을 촉진시킬 수 있어 전압 유지율이 높고, 또한 고온하에 장시간 노출된 후에라도, 직류 전압에 의해 축적되는 잔류 전하의 완화가 빠르다는 특성을 가질 수 있다.
- [0029] 이로써, 본 발명의 디아민 화합물을 사용한 폴리아미드산 및/또는 폴리이미드 중합체를 함유하는 액정 배향 처리제로부터 얻어지는 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자는, 신뢰성이 우수하게 되어, 대화면이고 고정세한 액정 텔레비전 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0030] <특정 디아민 화합물>
- [0031] 본 발명의 특정 디아민 화합물은, 하기의 식 [1] 로 나타낸다.
- [0032] [화학식 3]



- [0033]
- [0034] 식 중,  $X^1$  은 -CO- 또는 -CONH- 를 나타내고,  $X^2$  는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 또는 질소 원자를 함유하는 비방향족 복소 고리를 나타내고,  $X^3$  은 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 질소 원자를 2 개 함유하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리의 방향족 복소 고리를 나타낸다.
- [0035] 식 [1] 에 있어서의 두 개의 아미노기 (-NH<sub>2</sub>) 의 결합 위치는 한정되지 않는다. 구체적으로는, 측사슬의 결합기 ( $X^1$ ) 에 대해, 벤젠 고리 상의 2, 3 의 위치, 2, 4 의 위치, 2, 5 의 위치, 2, 6 의 위치, 3, 4 의 위치, 3, 5 의 위치를 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리아미드산을 합성할 때의 반응성의 관점, 및 디아민 화합물을 합성할 때의 용이성도 가미하면, 두 개의 아미노기의 결합 위치가 2, 4 의 위치, 2, 5 의 위치, 3, 5 의 위치가 특히 바람직하다.
- [0036] 식 [1] 중,  $X^1$  은 -CO- 또는 -CONH- 이다.
- [0037] 식 [1] 중,  $X^2$  는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 또는 질소 원자를 함유하는 비방향족 복소 고리이다.
- [0038]  $X^2$  가 탄소수 1 ~ 5 인 알킬렌기인 경우에는, 그 알킬렌기는 직사슬형이어도 되고, 분기되어 있어도 된다. 특히, 알킬렌기의 탄소수는 1 ~ 3 이 바람직하다.
- [0039] 또,  $X^2$  가 질소 원자를 함유하는 비방향족 복소 고리인 경우에는, 예로는, 피롤리딘 고리, 피페리딘 고리, 피페라진 고리, 피라졸리딘 고리, 퀴놀리딘 고리, 이미다졸리딘 고리를 들 수 있다. 특히, 비방향족 복소 고리가 5 원자 고리 또는 6 원자 고리인 것은, 액정 배향막으로 했을 경우에 양호한 배향성이 얻어지므로 바람직하다. 또, 비방향족 복소 고리가 질소 원자를 2 개 함유하는 경우에는, 액정 표시 소자로 했을 경우에, 액정 배향막 계면에 있어서 액정 중의 이온성 불순물을 흡착하여, 액정 표시 소자가 양호한 전기 특성을 유지하므로 바람직하다. 이상의 관점에서, 질소 원자를 함유하는 비방향족 복소 고리로는, 피페라진 고리가 특히 바

람직하다.

[0040]  $X^2$  는,  $X^3$  중의 질소 원자 또는 상기 질소 원자에 인접하는 원자, 바람직하게는 탄소 원자와 결합하고 있으면, 액정 표시 소자에 있어서 직류 전압에 의해 축적되는 잔류 전하의 완화를 빠르게 하는 효과를 발휘하기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0041] 식 [1] 중,  $X^3$  은 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는, 질소 원자를 2 개 함유하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리의 방향족 복소 고리이다. 질소 원자를 2 개 함유하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리의 방향족 복소 고리의 예로는, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 피라진 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리를 들 수 있지만, 그 중에서도, 이미다졸 고리, 피라진 고리, 또는 피리미딘 고리가 바람직하다.  $X^3$  에 있어서의 방향족 복소 고리가 알킬기로 치환되어 있는 경우, 그 알킬기의 탄소수는 1 ~ 3 이 바람직하다.

[0042] 상기 식 [1] 에 있어서의  $X^1$ ,  $X^2$ , 및  $X^3$  의 바람직한 구체적 조합은, 하기의 표 1 및 표 2 에 나타낸 바와 같다.

표 1

	$X^1$	$X^2$	$X^3$
A-1	-CO-	탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌기	이미다졸 고리
A-2	-CO-	탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌기	피라진 고리
A-3	-CO-	탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌기	피리미딘 고리
A-4	-CO-	피롤리딘 고리	이미다졸 고리
A-5	-CO-	피롤리딘 고리	피라진 고리
A-6	-CO-	피롤리딘 고리	피리미딘 고리
A-7	-CO-	피페리진 고리	이미다졸 고리
A-8	-CO-	피페리진 고리	피라진 고리
A-9	-CO-	피페리진 고리	피리미딘 고리
A-10	-CO-	피페리진 고리	이미다졸 고리
A-11	-CO-	피페리진 고리	피라진 고리
A-12	-CO-	피페리진 고리	피리미딘 고리
A-13	-CO-	피라졸리딘 고리	이미다졸 고리
A-14	-CO-	피라졸리딘 고리	피라진 고리
A-15	-CO-	피라졸리딘 고리	피리미딘 고리
A-16	-CO-	퀴누클리딘 고리	이미다졸 고리
A-17	-CO-	퀴누클리딘 고리	피라진 고리
A-18	-CO-	퀴누클리딘 고리	피리미딘 고리
A-19	-CO-	이미다졸리딘 고리	이미다졸 고리
A-20	-CO-	이미다졸리딘 고리	피라진 고리
A-21	-CO-	이미다졸리딘 고리	피리미딘 고리

[0043]

표 2

	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>
A-22	-CONH-	탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌기	이미다졸 고리
A-23	-CONH-	탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌기	피라진 고리
A-24	-CONH-	탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌기	피리미딘 고리
A-25	-CONH-	피롤리딘 고리	이미다졸 고리
A-26	-CONH-	피롤리딘 고리	피라진 고리
A-27	-CONH-	피롤리딘 고리	피리미딘 고리
A-28	-CONH-	피페리진 고리	이미다졸 고리
A-29	-CONH-	피페리진 고리	피라진 고리
A-30	-CONH-	피페리진 고리	피리미딘 고리
A-31	-CONH-	피페리진 고리	이미다졸 고리
A-32	-CONH-	피페리진 고리	피라진 고리
A-33	-CONH-	피페리진 고리	피리미딘 고리
A-34	-CONH-	피라졸리딘 고리	이미다졸 고리
A-35	-CONH-	피라졸리딘 고리	피라진 고리
A-36	-CONH-	피라졸리딘 고리	피리미딘 고리
A-37	-CONH-	퀴누클리딘 고리	이미다졸 고리
A-38	-CONH-	퀴누클리딘 고리	피라진 고리
A-39	-CONH-	퀴누클리딘 고리	피리미딘 고리
A-40	-CONH-	이미다졸리딘 고리	이미다졸 고리
A-41	-CONH-	이미다졸리딘 고리	피라진 고리
A-42	-CONH-	이미다졸리딘 고리	피리미딘 고리

[0044]

[0045]

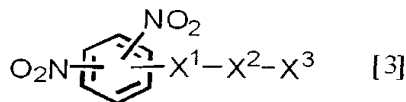
<특정 디아민 화합물의 합성 방법>

[0046]

본 발명의 식 [1] 로 나타내는 특정 디아민 화합물을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 방법으로는 이하의 방법을 들 수 있다.

[0047]

[화학식 4]



[0048]

[0049]

본 발명의 특정 디아민 화합물은, 식 [3] 으로 나타내는 디니트로 화합물을 합성하고, 추가로 디니트로 화합물이 갖는 니트로기를 환원하여 아미노기로 변환함으로써 얻어진다. 디니트로 화합물을 환원하는 방법에는, 특별히 제한은 없고, 통상적으로 팔라듐-탄소, 산화백금, 레이니 니켈, 백금흑, 로듐-알루미늄, 황화백금 탄소 등을 촉매로서 사용하여, 아세트산에틸, 톨루엔, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 알코올계 등의 용매 중, 수소 가스, 히드라진, 염화수소 등에 의해 실시하는 방법이 있다. 식 [3] 중의 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, 및 X<sup>3</sup> 은, 식 [1] 의 정의와 동일한 의미이다.

[0050]

식 [3] 으로 나타내는 디니트로 화합물은, 디니트로벤젠에 대해 X<sup>1</sup> 을 개재하여 -X<sup>2</sup>-X<sup>3</sup> 을 결합시키는 방법 등으로 얻을 수 있고, 예를 들어, X<sup>1</sup> 이 아마이드 결합 (-CONH-) 인 경우에는, 디니트로벤젠산클로라이드와 X<sup>2</sup> 및 X<sup>3</sup> 을 함유하는 아미노 화합물을 알칼리 존재하에서 반응시키는 방법을 들 수 있다. 또, X<sup>1</sup> 이 역아미드 결합 (-HNCO-) 인 경우에는, 아미노기 함유 니트로벤젠과 X<sup>2</sup> 및 X<sup>3</sup> 을 함유하는 산클로라이드를 알칼리 존재하에서 반응시키는 방법을 들 수 있다.

[0051]

상기의 디니트로벤젠산클로라이드로는, 3,5-디니트로벤조산클로라이드, 3,5-디니트로벤조산, 2,4-디니트로벤조산클로라이드, 3,5-디니트로벤질클로라이드, 2,4-디니트로벤질클로라이드, 또는, 아미노기 함유 니트로벤젠으로는, 2,4-디니트로아닐린, 3,5-디니트로아닐린, 2,6-디니트로아닐린 등을 들 수 있다. 원료의 입수성, 반응의 점을 고려하여, 일종 또는 복수종을 선택하여 사용할 수 있다.

[0052]

<중합체>

[0053]

본 발명의 중합체는, 특정 디아민 화합물을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 2무수물의 반응에 의해

얻어지는 폴리아미드산 및 이 폴리아미드산을 탈수 폐환시켜 얻어지는 폴리이미드이다. 이들 폴리아미드산 및 폴리이미드가 모두, 액정 배향막을 얻기 위한 중합체로서 유용하다.

[0054] 본 발명의 중합체를 사용하여 얻어지는 액정 배향막은, 상기 디아민 성분에 있어서의 특정 디아민 화합물의 함유 비율이 많아질수록, 전압 유지율이 높고, 또한 고온하에 장시간 노출된 후이어도, 직류 전압에 의해 축적되는 잔류 전하의 완화가 빨라진다.

[0055] 상기한 특성을 높일 목적에서는, 디아민 성분의 1 몰% 이상이 특정 디아민 화합물인 것이 바람직하다. 나아가서는, 디아민 성분의 5 몰% 이상이 특정 디아민 화합물인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상이다.

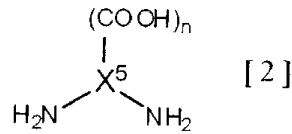
[0056] 디아민 성분의 100 몰% 가 특정 디아민 화합물이어도 되는데, 액정 배향 처리제를 도포할 때의 균일 도포성의 관점에서, 특정 디아민 화합물은 디아민 성분의 80 몰% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 몰% 이하이다.

[0057] <분자 내에 카르복실기를 갖는 디아민 화합물>

[0058] 본 발명에 있어서, 디아민 성분으로서 특정 디아민 화합물과 함께, 분자 내에 카르복실기를 갖는 디아민 화합물을 사용한 경우에는, 상기 특정 디아민 화합물이 갖는 질소 원자를 2 개 갖는 방향족 복소 고리가, 분자 내에 카르복실기를 갖는 디아민 화합물이 갖는 카르복실기와, 염 형성이나 수소 결합과 같은 정전적 상호 작용으로 연결됨으로써, 카르복실기와 질소 함유 방향족 복소 고리 사이에서 전하의 이동이 일어난다. 그 때문에, 질소 함유 방향족 복소 고리 부위로 이동한 전하는, 효율적으로 공중합체의 분자 내, 분자 사이를 이동할 수 있어 그 결과, 이 경우에 얻어지는 액정 배향 처리제는, 액정 배향막으로 했을 때, 전압 유지율이 높고, 또한 고온하에 장시간 노출된 후이어도, 직류 전압에 의해 축적되는 잔류 전하의 완화가 더욱 빠르다는 효과를 발휘한다.

[0059] 분자 내에 카르복실기를 갖는 디아민 화합물은, 그 구체적 구조에 대해 특별히 한정되지 않지만, 식 [2] 로 나타내는 화합물이 바람직하다

[0060] [화학식 5]

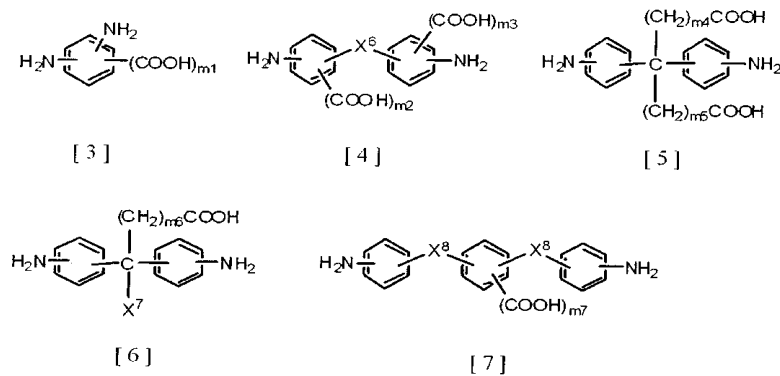


[0061]

[0062] 식 [2] 중, X<sup>5</sup> 는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 고리를 갖는 유기기이고, n 은 1 ~ 4 의 정수이다.

[0063] 식 [2] 를 구체적으로 나타내면, 하기의 식 [3] ~ [7] 의 구조를 들 수 있다.

[0064] [화학식 6]



[0065]

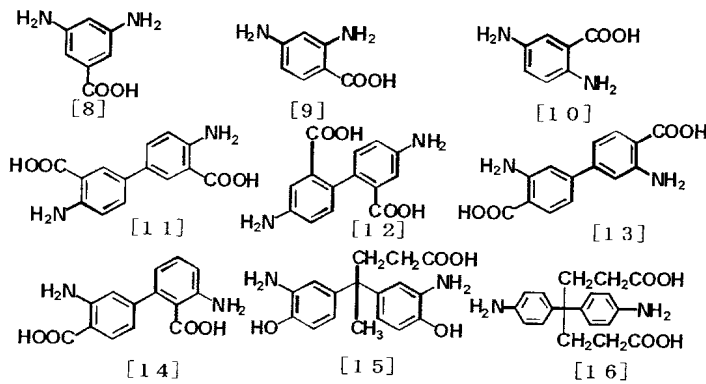
[0066] 식 [3] 중, m1 은 1 ~ 4 의 정수이고, 식 [4] 중, X<sup>6</sup> 은 단결합, -CH<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)-, -CONH-, -NHCO-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -COO-, -OCO-, -CON(CH<sub>3</sub>)-, 또는 -N(CH<sub>3</sub>)CO- 이고, m2 및 m3 은 각각 0 ~ 4 의 정수이고, 또한 m2 + m3 은 1 ~ 4 의 정수를 나타내고, 식 [5] 중, m4 및

m5 는 각각 1 ~ 5 의 정수이고, 식 [6] 중, X<sup>7</sup> 은 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬 또는 분기 알킬기이고, m6 은 1 ~ 5 의 정수이고, 식 [7] 중, X<sup>8</sup> 은 단결합, -CH<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)-, -CONH-, -NHCO-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -COO-, -OCO-, -CON(CH<sub>3</sub>)-, 또는 -N(CH<sub>3</sub>)CO- 이고, m7 은 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다.

[0067] 식 [3] ~ 식 [7] 의 구조에 있어서, 바람직하게는, 식 [3] 중, m1 이 1 ~ 2 의 정수인 구조, 식 [4] 중, X<sup>6</sup> 이 단결합, -CH<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)-, -CONH-, -NHCO-, -COO-, 또는 -OCO- 이고, m2 및 m3 은 함께 1 의 정수인 구조, 식 [7] 중, X<sup>8</sup> 은 단결합, -CH<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -NH-, -CONH-, -NHCO-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -COO-, 또는 -OCO- 이고, m7 은 1 ~ 2 의 정수인 구조이다.

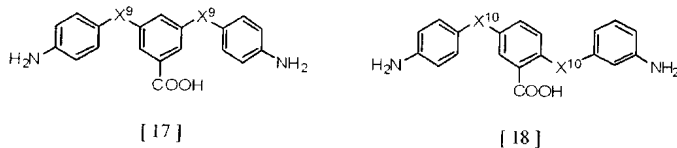
[0068] 식 [3] ~ 식 [7] 로 나타내는 디아민 화합물의 구체예로서 하기의 식 [8] ~ 식 [18] 의 화합물을 들 수 있다.

[0069] [화학식 7]



[0070]

[0071] [화학식 8]



[0072]

[0073] 식 [17] 중, X<sup>9</sup> 는 단결합, -CH<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -NH-, -CONH-, -NHCO-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -COO-, 또는 -OCO- 이고, 식 [18] 중, X<sup>10</sup> 은 단결합, -CH<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -NH-, -CONH-, -NHCO-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -COO-, 또는 -OCO- 이다.

[0074] [그 밖의 디아민 화합물]

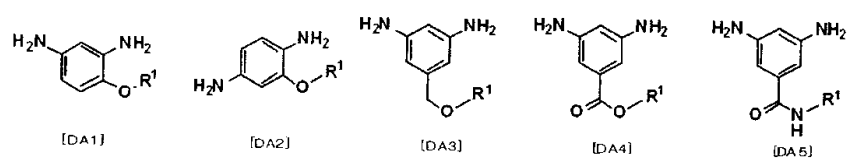
[0075] 본 발명에 있어서는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 한도 내에서, 특정 디아민 화합물, 및 상기 분자 내에 카르복실기를 갖는 디아민 화합물에 추가하여, 그 밖의 디아민 화합물을 디아민 성분으로서 병용할 수 있다. 그 구체예를 이하에 든다.

[0076] p-페닐렌디아민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-디메틸-m-페닐렌디아민, 2,5-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 2,5-디아미노페놀, 2,4-디아미노페놀, 3,5-디아미노페놀, 3,5-디아미노벤질알코올, 2,4-디아미노벤질알코올, 4,6-디아미노레조르시놀, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-비페닐, 3,3'-트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노비페닐, 2,2'-디아미노비페닐, 2,3'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-디아미노디페닐메탄, 2,3'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2'-디아미노디페닐에테르, 2,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-술폰디아닐린, 3,3'-술폰디아닐린, 비스(4-아미노페닐)실란, 비스(3-

아미노페닐)실란, 디메틸-비스(4-아미노페닐)실란, 디메틸-비스(3-아미노페닐)실란, 4,4'-티오디아닐린, 3,3'-티오디아닐린, 4,4'-디아미노디페닐아민, 3,3'-디아미노디페닐아민, 3,4'-디아미노디페닐아민, 2,2'-디아미노디페닐아민, 2,3'-디아미노디페닐아민, N-메틸(4,4'-디아미노디페닐)아민, N-메틸(3,3'-디아미노디페닐)아민, N-메틸(3,4'-디아미노디페닐)아민, N-메틸(2,2'-디아미노디페닐)아민, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 1,4-디아미노나프탈렌, 2,2'-디아미노벤조페논, 2,3'-디아미노벤조페논, 1,5-디아미노나프탈렌, 1,6-디아미노나프탈렌, 1,7-디아미노나프탈렌, 1,8-디아미노나프탈렌, 2,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 2,7-디아미노나프탈렌, 2,8-디아미노나프탈렌, 1,2-비스(4-아미노페닐)에탄, 1,2-비스(3-아미노페닐)에탄, 1,3-비스(4-아미노페닐)프로판, 1,3-비스(3-아미노페닐)프로판, 1,4-비스(4-아미노페닐)부탄, 1,4-비스(3-아미노페닐)부탄, 비스(3,5-디에틸-4-아미노페닐)메탄, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(4-아미노벤질)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 3,4'-[1,4-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 3,4'-[1,3-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 3,3'-[1,4-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 3,3'-[1,3-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 1,4-페닐렌비스[(4-아미노페닐)메타논], 1,4-페닐렌비스[(3-아미노페닐)메타논], 1,3-페닐렌비스[(4-아미노페닐)메타논], 1,3-페닐렌비스[(3-아미노페닐)메타논], 1,4-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,4-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(4-아미노페닐)이소프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)이소프탈레이트, N,N'-(1,4-페닐렌)비스(4-아미노벤즈아미드), N,N'-(1,3-페닐렌)비스(4-아미노벤즈아미드), N,N'-(1,4-페닐렌)비스(3-아미노벤즈아미드), N,N'-(1,3-페닐렌)비스(3-아미노벤즈아미드), N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, N,N'-비스(3-아미노페닐)테레프탈아미드, N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드, N,N'-비스(3-아미노페닐)이소프탈아미드, 9,10-비스(4-아미노페닐)안트라센, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐술폰, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(3-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-메틸페닐)프로판, 1,3-비스(4-아미노페녹시)프로판, 1,3-비스(3-아미노페녹시)프로판, 1,4-비스(4-아미노페녹시)부탄, 1,4-비스(3-아미노페녹시)부탄, 1,5-비스(4-아미노페녹시)펜탄, 1,5-비스(3-아미노페녹시)펜탄, 1,6-비스(4-아미노페녹시)헥산, 1,6-비스(3-아미노페녹시)헥산, 1,7-비스(4-아미노페녹시)헵탄, 1,7-(3-아미노페녹시)헵탄, 1,8-비스(4-아미노페녹시)옥탄, 1,8-비스(3-아미노페녹시)옥탄, 1,9-비스(4-아미노페녹시)노난, 1,9-비스(3-아미노페녹시)노난, 1,10-(4-아미노페녹시)데칸, 1,10-(3-아미노페녹시)데칸, 1,11-(4-아미노페녹시)운데칸, 1,11-(3-아미노페녹시)운데칸, 1,12-(4-아미노페녹시)도데칸, 1,12-(3-아미노페녹시)도데칸, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 1,10-디아미노데칸, 1,11-디아미노운데칸, 1,12-디아미노도데칸 등을 들 수 있다.

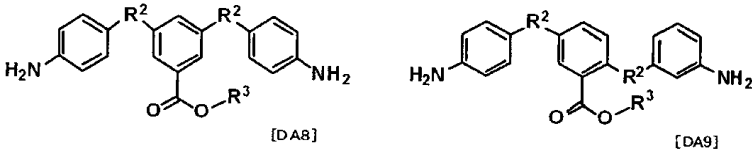
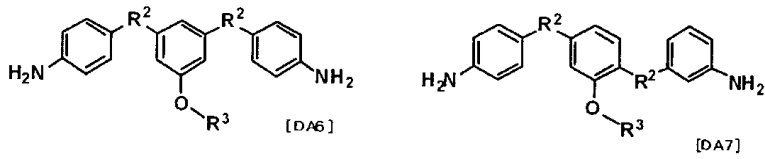
[0077] 또, 디아민 측사슬로서 알킬기, 불소 함유 알킬기, 방향 고리, 지방족 고리, 복소 고리, 및 그들로 이루어지는 고리형 치환기를 갖는 디아민 화합물을 들 수 있다. 그 디아민 화합물의 구체예로는, 하기의 식 [DA1] ~ 식 [DA26] 으로 나타내는 디아민 화합물을 들 수 있다.

[0078] [화학식 9]



[0079] 식 [DA1] ~ 식 [DA5] 중, R<sup>1</sup> 은 탄소수 1 이상 22 이하의 알킬기 또는 불소 함유 알킬기이다.

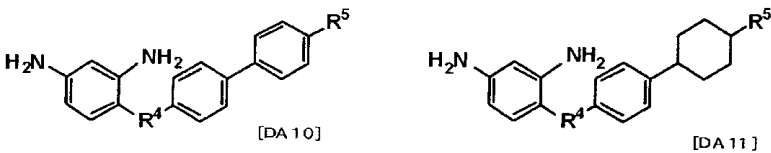
[0081] [화학식 10]



[0082]

[0083] 식 [DA6] ~ 식 [DA9] 중, R<sup>2</sup> 는 -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -CH<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, 또는 -NH- 를 나타내고, R<sup>3</sup> 은 탄소수 1 이상 22 이하의 알킬기 또는 불소 함유 알킬기를 나타낸다.

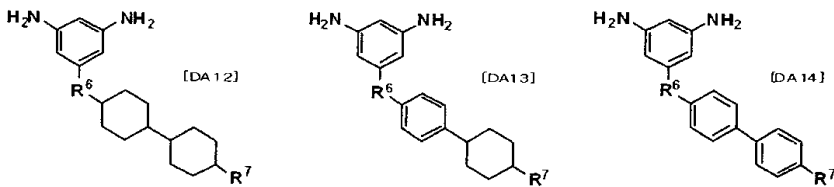
[0084] [화학식 11]



[0085]

[0086] 식 [DA10] 및 식 [DA11] 중, R<sup>4</sup> 는 -O-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -COOCH<sub>2</sub>-, 또는 -CH<sub>2</sub>OCO- 를 나타내고, R<sup>5</sup> 는 탄소수 1 이상 22 이하의 알킬기, 알콕시기, 불소 함유 알킬기 또는 불소 함유 알콕시기이다.

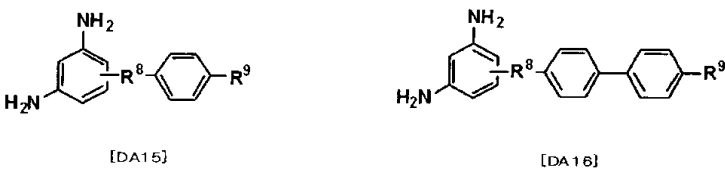
[0087] [화학식 12]



[0088]

[0089] 식 [DA12] ~ 식 [DA14] 중, R<sup>6</sup> 은 -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -COOCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>OCO-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, 또는 -CH<sub>2</sub>- 를 나타내고, R<sup>7</sup> 은 탄소수 1 이상 22 이하의 알킬기, 알콕시기, 불소 함유 알킬기 또는 불소 함유 알콕시기이다.

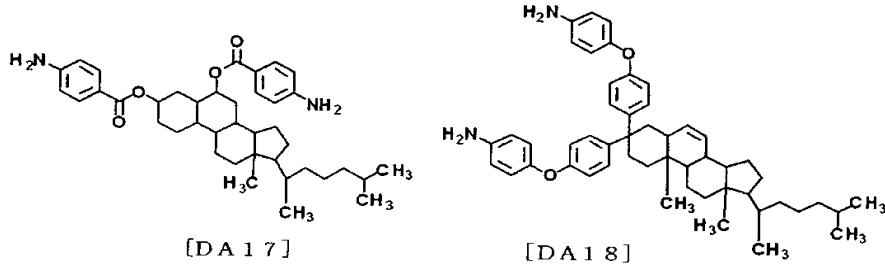
[0090] [화학식 13]



[0091]

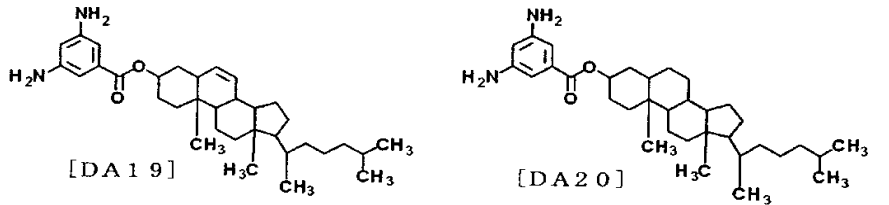
[0092] 식 [DA15] 및 식 [DA16] 중, R<sup>8</sup> 은 -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -COOCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>OCO-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -O-, 또는 -NH- 를 나타내고, R<sup>9</sup> 는 불소기, 시아노기, 트리플루오로메탄기, 니트로기, 아조기, 포르밀기, 아세틸기, 아세톡시기, 또는 수산기이다.

[0093] [화학식 14]



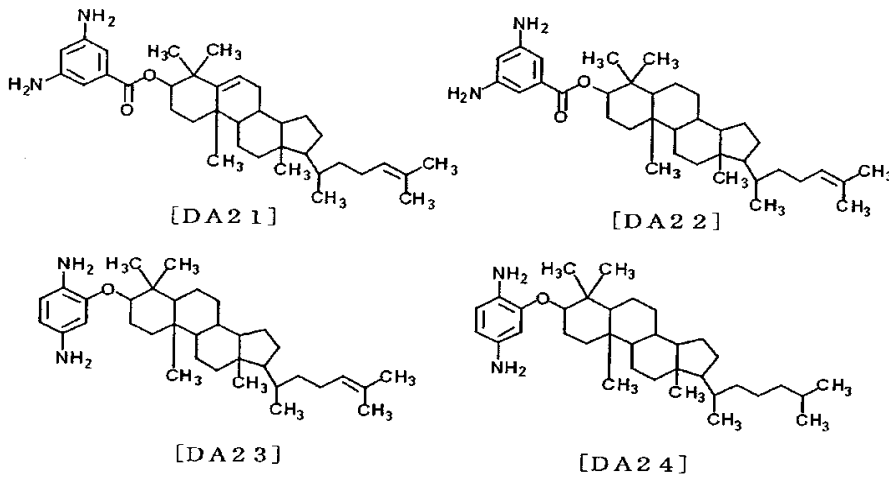
[0094]

[0095] [화학식 15]



[0096]

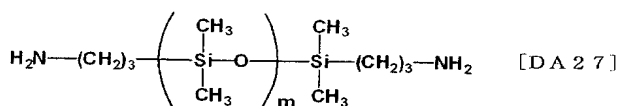
[0097] [화학식 16]



[0098]

[0099] 추가하여, 하기의 식 [DA27] 로 나타내는 디아미노실록산 등도 들 수 있다.

[0100] [화학식 17]



[0101]

[0102] (식 [DA27] 중, m 은 1 ~ 10 의 정수이다)

[0103] 그 밖의 디아민 화합물은 액정 배향막으로 했을 때의 액정 배향성, 전압 유지 특성, 축적 전하 등의 특성에 따라, 1 종류 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0104] <테트라카르복실산 2무수물>



용매라도, 생성된 폴리아미드산이 석출되지 않는 범위에서 상기 용매에 혼합하여 사용해도 된다.

- [0111] 또, 유기 용매 중의 수분은 중합 반응을 저해하고, 나아가서는 생성된 폴리아미드산을 가수분해시키는 원인이 되므로, 유기 용매는 가능한 한 탈수 건조시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0112] 테트라카르복실산 2무수물과 디아민 성분을 유기 용매 중에서 반응시킬 때에는, 디아민 성분을 유기 용매에 분산 혹은 용해시킨 용액을 교반시키고, 테트라카르복실산 2무수물을 그대로, 또는 유기 용매에 분산 혹은 용해시켜 첨가하는 방법, 반대로 테트라카르복실산 2무수물을 유기 용매에 분산 혹은 용해시킨 용액에 디아민 성분을 첨가하는 방법, 테트라카르복실산 2무수물과 디아민 성분을 교대로 첨가하는 방법 등을 들 수 있고, 이들 중 어느 방법을 사용해도 된다. 또, 테트라카르복실산 2무수물 또는 디아민 성분이 복수종의 화합물로 이루어지는 경우에는, 미리 혼합한 상태에서 반응시켜도 되고, 개별적으로 순차 반응시켜도 되고, 또한 개별적으로 반응시킨 저분자량체를 혼합 반응시켜 고분자량체로 해도 된다.
- [0113] 그 때의 중합 온도는 -20 ℃ ~ 150 ℃ 의 임의의 온도를 선택할 수 있는데, 바람직하게는 -5 ℃ ~ 100 ℃ 의 범위이다. 또, 반응은 임의의 농도로 실시할 수 있지만, 농도가 지나치게 낮으면 고분자량의 중합체를 얻는 것이 어려워지고, 농도가 지나치게 높으면 반응액의 점성이 지나치게 높아져 균일한 교반이 곤란해지므로, 테트라카르복실산 2무수물과 디아민 성분의 반응 용액 중에서의 합계 농도가, 바람직하게는 1 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다. 반응 초기는 고농도로 실시하고, 그 후, 유기 용매를 추가할 수 있다.
- [0114] 폴리아미드산의 중합 반응에 있어서는, 테트라카르복실산 2무수물의 합계 몰수와 디아민 성분의 합계 몰수의 비는 0.8 ~ 1.2 인 것이 바람직하다. 통상적인 중합 반응과 동일하게, 이 몰비가 1.0 에 가까울수록 생성되는 폴리아미드산의 분자량은 커진다.
- [0115] 본 발명의 폴리이미드는, 상기의 폴리아미드산을 탈수 폐환시켜 얻어지는 폴리이미드이고, 액정 배향막을 얻기 위한 중합체로서 유용하다.
- [0116] 본 발명의 폴리이미드에 있어서, 아미드산기의 탈수 폐환율 (이미드화율) 은 반드시 100 % 일 필요는 없고, 용도나 목적에 따라 임의로 조정할 수 있다.
- [0117] 폴리아미드산을 이미드화시키는 방법으로는, 폴리아미드산의 용액을 그대로 가열하는 열 이미드화, 폴리아미드산의 용액에 촉매를 첨가하는 촉매 이미드화를 들 수 있다.
- [0118] 폴리아미드산을 용액 중에서 열이미드화시키는 경우의 온도는, 100 ℃ ~ 400 ℃ , 바람직하게는 120 ℃ ~ 250 ℃ 이고, 이미드화 반응에 의해 생성되는 물을 계외로 제거하면서 실시하는 쪽이 바람직하다.
- [0119] 폴리아미드산의 촉매 이미드화는, 폴리아미드산의 용액에 염기성 촉매와 산무수물을 첨가하고, -20 ℃ ~ 250 ℃ , 바람직하게는 0 ℃ ~ 180 ℃ 에서 교반함으로써 실시할 수 있다. 염기성 촉매의 양은 아미드산기의 0.5 ~ 30 몰배, 바람직하게는 2 ~ 20 몰배이고, 산무수물의 양은 아미드산기의 1 ~ 50 몰배, 바람직하게는 3 ~ 30 몰배이다. 염기성 촉매로는 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민 등을 들 수 있고, 그 중에서도 피리딘은 반응을 진행시키는데 적당한 염기성을 가지므로 바람직하다. 산무수물로는, 무수 아세트산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있고, 그 중에서도 무수 아세트산을 사용하면 반응 종료 후의 정제가 용이해지므로 바람직하다. 촉매 이미드화에 의한 이미드화율은, 촉매량과 반응 온도, 반응 시간을 조절함으로써 제어할 수 있다.
- [0120] 폴리아미드산 또는 폴리이미드의 반응 용액으로부터, 생성된 폴리아미드산 또는 폴리이미드를 회수하는 경우에는, 반응 용액을 빈용매에 투입하여 침전시키면 된다. 침전에 사용하는 빈용매로는 메탄올, 아세톤, 헥산, 부틸셀로솔브, 헵탄, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에탄올, 톨루엔, 벤젠, 물 등을 들 수 있다. 빈용매에 투입하여 침전시킨 폴리머는 여과하여 회수한 후, 상압 혹은 감압하에서, 상온 혹은 가열하여 건조시킬 수 있다. 또, 침전 회수한 중합체를 유기 용매에 재용해시켜, 재침전 회수하는 조작을 2 ~ 10 회 반복하면, 중합체 중의 불순물을 적게 할 수 있다. 이 때의 빈용매로서 예를 들어, 알코올류, 케톤류, 탄화수소 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 3 종류 이상의 빈용매를 사용하면 보다 한층 정제의 효율이 오르므로 바람직하다.
- [0121] 본 발명의 액정 배향 처리제에 함유되는 폴리아미드산 및 폴리이미드의 분자량은, 그로부터 얻어지는 도포막의 강도 및, 도포막 형성시의 작업성, 도포막의 균일성을 고려했을 경우, GPC (Gel Permeation Chromatography) 법으로 측정된 중량 평균 분자량으로 5,000 ~ 1,000,000 으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는,

10,000 ~ 150,000 이다.

- [0122] <액정 배향 처리제>
- [0123] 본 발명의 액정 배향 처리제는, 액정 배향막을 형성하기 위한 도포액이고, 고분자 피막을 형성하기 위한 고분자 성분이 용매 중에 용해된 용액이다. 여기서, 상기의 고분자 성분에는, 상기한 본 발명의 중합체의 적어도 일종의 중합체가 함유된다. 그 때, 고분자 성분의 함유량은 액정 배향 처리제 중, 1 질량% ~ 20 질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 질량% ~ 15 질량%, 특히 바람직하게는 3 ~ 10 질량% 이다.
- [0124] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 성분은 전부가 본 발명의 중합체이어도 되고, 본 발명의 효과를 해치지 않는 한도 내에서 다른 중합체를 함유해도 된다. 고분자 성분이 다른 중합체를 함유하는 경우, 그 함유량은 본 발명의 중합체의 1 질량부에 대해, 0.05 ~ 4 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 3 질량부이다.
- [0125] 상기 다른 중합체는, 예를 들어, 테트라카르복실산 2무수물 성분과 반응시키는 디아민 성분으로는, 상기 특정 디아민 화합물 이외의 디아민 화합물을 사용하여 얻어지는 폴리이미드산 또는 그 폴리이미드산을 이미드화한 폴리이미드 등을 들 수 있다.
- [0126] 본 발명의 액정 배향 처리제로 사용하는 용매는, 고분자 성분을 용해시키는 유기 용매가 바람직하고, 그 구체예를 이하에 든다.
- [0127] N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸 카프로락탐, 2-피롤리돈, N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸술폰, 테트라메틸우레아, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸술폰, γ-부티로락톤, 1,3-디메틸-이미다졸리디논, 에틸아밀케톤, 메틸노닐케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 메틸이소프로필케톤, 시클로헥산, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디글라임, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다.
- [0128] 본 발명의 액정 배향 처리제는, 상기 이외의 성분을 함유해도 된다. 그 예로는, 액정 배향 처리제를 도포했을 때의 막두께 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 용매나 화합물, 액정 배향막과 기관의 밀착성을 향상시키는 화합물 등이다.
- [0129] 막두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 용매로는, 액정 배향 처리제 중의 고분자 성분에 대한 용해성이 작은 빈용매를 들 수 있다. 빈용매의 구체예로는 다음의 것을 들 수 있다.
- [0130] 예를 들어, 이소프로필알코올, 메톡시메틸펜탄올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨, 에틸카르비톨아세테이트, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜-tert-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노프로필에테르, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 트리프로필렌글리콜메틸에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 디이소프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 디이소부틸렌, 아밀아세테이트, 부틸부틸레이트, 부틸에테르, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥센, 프로필에테르, 디헥실에테르, 1-헥사놀, n-헥산, n-펜탄, n-옥탄, 디에틸에테르, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-부톡시-2-프로판올, 1-페녹시-2-프로판올, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르-2-아세테이트, 프로필렌글리콜-1-모노에틸에테르-2-아세테이트, 디프로필렌글리콜, 2-(2-에톡시프로폭시)프로판올, 락트산메틸에스테르, 락트산에틸에스테르, 락트산 n-프로필에스테르, 락트산 n-부틸에스테르, 락트산이소아밀에스테르 등의 저표면 장력을 갖는 용매 등을 들 수 있다.
- [0131] 이들 빈용매는 1 종류이어도 되고, 복수 종류를 혼합하여 사용해도 된다. 상기와 같은 빈용매를 사용하는 경우에는, 빈용매는, 액정 배향 처리제에 함유되는 용매 전체의 5 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 ~ 60 질량% 이다.

- [0132] 막두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 화합물로는, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0133] 보다 구체적으로는, 예를 들어, 에프톱 EF301, EF303, EF352 (토켄 프로덕츠 사 제조), 메가팍 F171, F173, R-30 (다이니폰 잉크사 제조), 플루오라드 FC430, FC431 (스미토모 3M 사 제조), 아사히가드 AG710, 서프론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (아사히 유리사 제조) 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제의 사용 비율은, 액정 배향 처리제에 함유되는 고분자 성분의 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.01 ~ 2 질량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 1 질량부이다.
- [0134] 액정 배향막과 기판의 밀착성을 향상시키는 화합물의 구체예로는, 다음으로 나타내는 관능성 실란 함유 화합물이나 에폭시기 함유 화합물 등을 들 수 있다.
- [0135] 예를 들어, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-트리에톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 10-트리에톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 9-트리메톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, 9-트리에톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-벤질-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, N,N,N',N',-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N',-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄 등을 들 수 있다.
- [0136] 기관과의 밀착성을 향상시키는 화합물을 사용하는 경우, 그 사용량은 액정 배향 처리제에 함유되는 고분자 성분의 100 질량부에 대해 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 질량부이다. 사용량이 0.1 질량부 미만이면 밀착성 향상의 효과를 기대할 수 없고, 30 질량부보다 많아지면 액정의 배향성이 나빠지는 경우가 있다.
- [0137] 본 발명의 액정 배향 처리제로는 상기 외에, 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위이면, 액정 배향막의 유전율이나 도전성 등의 전기 특성을 변화시킬 목적으로 유전체나 도전 물질, 나아가서는, 액정 배향막으로 했을 때의 막의 경도나 치밀도를 높일 목적의 가교성 화합물을 첨가해도 된다.
- [0138] <액정 배향막·액정 표시 소자>
- [0139] 본 발명의 액정 배향 처리제는, 기관 상에 도포, 소성한 후, 러빙 처리나 광 조사 등으로 배향 처리를 하고, 또는 수직 배향 용도 등에서는 배향 처리없이 액정 배향막으로서 사용할 수 있다. 이 때, 사용하는 기관으로는 투명성이 높은 기관이면 특별히 한정되지 않고, 유리 기관, 혹은 아크릴 기관이나 폴리카보네이트 기관 등의 플라스틱 기관 등을 사용할 수 있다. 또한, 액정 구동을 위한 ITO 전극 등이 형성된 기관을 사용하는 것이 프로세스의 간소화의 관점에서 바람직하다. 또, 반사형의 액정 표시 소자에서는 편축의 기관만이라면 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 것이라도 사용할 수 있고, 이 경우의 전극은 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다.
- [0140] 액정 배향 처리제의 도포 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 잉크젯 등으로 실시하는 방법이 일반적이다. 그 밖의 도포 방법으로는, 딥, 롤 코터, 슬릿 코터, 스피너 등이 있어, 목적에 따라 이들을 사용해도 된다.
- [0141] 액정 배향 처리제를 기관 상에 도포한 후의 소성은, 핫 플레이트 등의 가열 수단에 의해 50 ℃ ~ 300 ℃, 바람직하게는 80 ℃ ~ 250 ℃ 에서 실시하고, 용매를 증발시켜, 도포막을 형성시킬 수 있다. 소성 후에 형성되는 도포막의 두께는, 지나치게 두꺼우면 액정 표시 소자의 소비 전력의 면에서 불리하게 되고, 지나치게 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있으므로, 바람직하게는 5 ~ 300 nm, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 nm 이다. 액정을 수평 배향이나 경사 배향시키는 경우에는, 소성 후의 도포막을 러빙 또는 편광 자외선 조사 등으로 처리한다.

[0142] 본 발명의 액정 표시 소자는, 상기한 수법에 의해 본 발명의 액정 배향 처리제로부터 액정 배향막이 형성된 기판을 얻은 후, 공지된 방법으로 액정 셀을 제작하여, 액정 표시 소자로 한 것이다.

[0143] 액정 셀 제작의 일례를 들면, 액정 배향막이 형성된 1 쌍의 기판을 준비하고, 일방의 기판의 액정 배향막 상에 스페이서를 산포하여, 액정 배향막면이 내측이 되도록 하고, 타방의 기판을 첩합하고, 액정을 감압 주입하여 봉지하는 방법, 또는, 스페이서를 산포한 액정 배향막면에 액정을 적하한 후에 기판을 첩합하여 봉지를 실시하는 방법 등을 예시할 수 있다. 이 때의 스페이서의 두께는, 바람직하게는 1 ~ 30  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 2 ~ 10  $\mu\text{m}$  이다.

[0144] 이상과 같이 하여, 본 발명의 액정 배향 처리제를 사용하여 제작된 액정 표시 소자는, 신뢰성이 우수하게 되어, 대화면이고 고정세한 액정 텔레비전 등에 바람직하게 이용할 수 있다.

[0145] 실시예

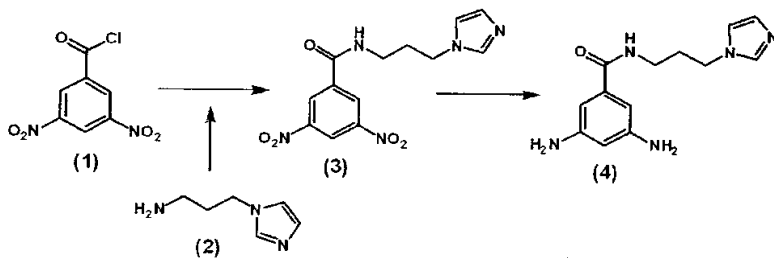
[0146] 이하에 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 해석은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0147] [디아민 화합물의 합성]

[0148] <실시예 1>

[0149] 디아민 화합물 (4) 의 합성

[0150] [화학식 18]



[0151]

[0152] 화합물 (2) (57.00 g, 455 mmol), 및 트리에틸아민 (46.08 g, 455 mmol) 의 테트라하이드로푸란 (1000 g) 용액을 10  $^{\circ}\text{C}$  이하로 냉각하고, 화합물 (1) (100.00 g, 434 mmol) 의 테트라하이드로푸란 (500 g) 용액을 발열에 주의하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 온도를 23  $^{\circ}\text{C}$  로 올려 다시 반응을 실시하였다. HPLC (고속 액체 크로마토그래프) 로 반응의 종료를 확인 후, 증류수 (9 l) 중에 반응액을 따른 후, 석출된 고체를 여과, 수세 후, 2-프로판올 (200 g) 로 분산 세정하여, 화합물 (3) 을 얻었다 (득량 : 120.6 g, 득률 : 89 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $^1\text{H}$  핵자기공명분광) (400MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm) ) : 9.21 (1H, t), 9.05 (2H, d), 8.97 (1H, t), 7.66 (1H, s), 7.22 (1H, s), 6.90 (1H, s), 4.05 (2H, t), 3.31 (2H, q), 2.01 (2H, tt).

[0153]

[0154] 이어서, 화합물 (3) (100.00 g, 313 mmol), 5 % 팔라듐카본 (함수형, 10.00 g, 10 wt %), 및 N,N-디메틸포름아미드 (2000 g) 의 혼합물을, 수소 존재하에서, 23  $^{\circ}\text{C}$  에서 교반하였다. 반응 종료 후, 질소 치환한 후, 활성탄 (10.00 g) 을 첨가하여 23  $^{\circ}\text{C}$  에서 1 시간 교반하였다. 그 후, 촉매 및 활성탄을 여과에 의해 제거하고, 액을 증류 제거하여, 미정제 결정을 얻었다. 이 미정제 결정에 2-프로판올 (300 g) 을 첨가하여 23  $^{\circ}\text{C}$  에서 30 분 교반하였다. 여과, 건조를 실시하여, 디아민 화합물 (4) 를 얻었다 (득량 : 76.3 g, 득률 : 94 %).

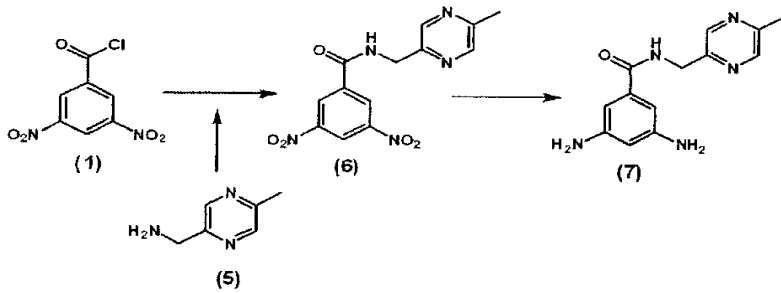
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm) ) : 8.05 (1H, t), 7.62 (1H, t), 7.16 (1H, t), 6.85 (1H, t), 6.16 (2H, d), 5.89 (1H, t), 4.82 (4H, broad), 3.94 (2H, t), 3.43 (2H, q), 1.85 (2H, tt).

[0155]

[0156] <실시예 2>

[0157] 디아민 화합물 (7) 의 합성

[0158] [화학식 19]



[0159]

[0160] 화합물 (5) (24.00 g, 195 mmol), 및 트리에틸아민 (19.72 g, 195 mmol) 의 테트라하이드로푸란 (500 g) 용액을 10 °C 이하로 냉각하고, 화합물 (1) (42.80 g, 186 mmol) 의 테트라하이드로푸란 (142 g) 용액을 발열에 주의하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 온도를 23 °C 로 올려 다시 반응을 실시하였다. HPLC 로 반응의 종료를 확인 후, 증류수 (3.9 l) 중에 반응액을 따른 후, 석출된 고체를 여과, 수세 후, 2-프로판올 (240 g) 로 분산 세정하여, 화합물 (6) 을 얻었다 (득량 : 51.3 g, 득률 : 87 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm) ) : 9.87 (1H, broad) , 9.10 (2H, d ) ,

8.97 (1H, t) , 8.57 (1H, d) , 8.50 (1H, t) , 4.65 (2H, s) , 2.84

(3H, s) .

[0161]

[0162] 이어서, 화합물 (6) (45.00 g, 142 mmol), 5 % 팔라듐카본 (함수품, 4.5 g, 10 wt%), 및 1,4-디옥산 (675 g)/DMF (200 g) 의 혼합물을, 수소 존재하에서, 70 °C 에서 교반하였다. 반응 종료 후, 질소 치환한 후, 활성탄 (4.5 g) 을 첨가하여 70 °C 에서 1 시간 교반하였다. 그 후, 촉매 및 활성탄을 여과에 의해 제거하고, 액을 증류 제거하여, 미정제 결정을 얻었다. 얻어진 미정제물을 2-프로판올 (100 g) 로 분산 세정함으로써, 디아민 화합물 (7) 을 얻었다 (득량 : 33.7 g, 득률 : 92 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm) : 8.60 (1H, t) , 8.42 (1H, m) ,

8.38 (1H, d) , 6.22 (2H, d) , 5.92 (1H, t) , 4.84 (4H, s) , 4.43

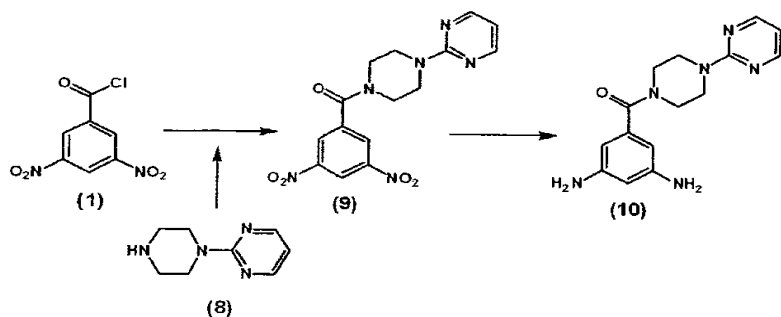
(2H, d) , 2.43 (3H, s) .

[0163]

[0164] <실시예 3>

[0165] 디아민 화합물 (10) 의 합성

[0166] [화학식 20]



[0167]

[0168] 화합물 (8) (24.00 g, 146 mmol), 및 트리에틸아민 (14.79 g, 146 mmol) 의 테트라하이드로푸란 (332 g) 용액을 10 °C 이하로 냉각하고, 화합물 (1) (32.10 g, 139 mmol) 의 테트라하이드로푸란 (100 g) 용액을 발열에 주의하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 온도를 23 °C 로 올려 다시 반응을 실시하였다. HPLC 로 반응의 종료를 확인 후, 증류수 (3.9 l) 중에 반응액을 따른 후, 석출된 고체를 여과, 수세 후, 2-프로판올 (200 g)

로 분산 세정하여, 화합물 (9) 을 얻었다 (득량 : 47.6 g, 득률 : 95 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm) ) : 8.88 (1H, t) , 8.70 (2H, d) ,  
8.40 (2H, t) , 6.68 (1H, t) , 3.9 (2H, broad) , 3.75 (4H, broad) , 3.  
42 (2H, broad) .

[0169]

[0170]

이어서, 화합물 (9) (40.00 g, 112 mmol), 5 % 팔라듐카본 (함수품, 4.0 g, 10 wt%), 및 DMF (800 g) 의 혼합물을, 수소 존재하에서, 70 °C 에서 교반하였다. 반응 종료 후, 촉매를 셀라이트로 여과한 후, 이베퍼레이터로 용매를 증류 제거하여, 미정제물을 얻었다. 얻어진 미정제물을 2-프로판올 (12 g) 로 분산 세정하여, 디아민 화합물 (10) 을 얻었다 (득량 : 1.7 g, 득률 : 68 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm) ) : 8.35 (2H, d) , 6.63 (1H, t) ,  
5.82 (1H, t) , 5.75 (2H, d) , 4.86 (4H, s) , 3.70 (4H, broad) , 3.49  
(4H, broad) .

[0171]

[0172]

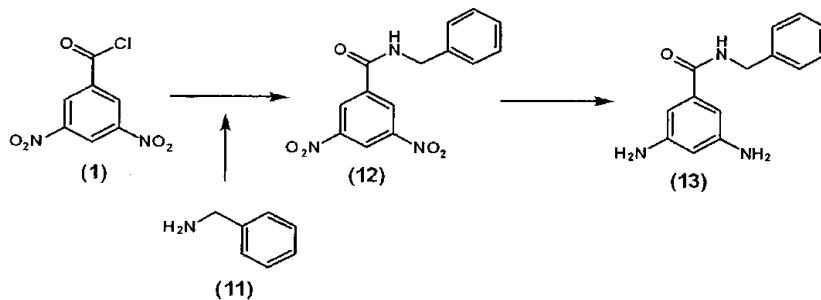
<합성에 1>

[0173]

디아민 화합물 (13) 의 합성

[0174]

[화학식 21]



[0175]

[0176]

화합물 (11) (15.22 g, 142 mmol), 및 트리에틸아민 (15.09 g, 149 mmol) 의 테트라하이드로푸란 (150 g) 용액을 10 °C 이하로 냉각하고, 화합물 (1) (31.1 g, 135 mmol) 의 테트라하이드로푸란 (50 g) 용액을 발열에 주의하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 온도를 23 °C 로 올려 다시 반응을 실시하였다. HPLC 로 반응의 종료를 확인 후, 증류수 (1 l) 중에 반응액을 따른 후, 석출된 고체를 여과하여, 수세하였다. 그 후, 고체를 에탄올 (300 g) 로 분산 세정하여, 화합물 (12) 를 얻었다 (득량 : 36.92 g, 득률 : 90 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm) ) : 9.75 (1H, broad) , 9.10 (2H, s ) ,

[0177]

8.97-8.92 (1H, m) , 7.40-7.22 (5H, m) , 4.59-4.52 (2H, m) .

[0178]

이어서, 화합물 (12) (36.00 g, 119 mmol), 5 % 팔라듐카본 (함수형, 3.6 g, 10 wt%), 및 1,4-디옥산 (300 g) 의 혼합물을, 수소 존재하에서, 60 °C 에서 교반하였다. 반응 종료 후, 촉매를 셀라이트로 여과한 후, 이베퍼레이터로 용매를 증류 제거하여, 미정제물을 얻었다. 얻어진 미정제물을 메탄올 (200 g) 로 재결정하여, 디아민 화합물 (13) 을 얻었다 (득량 : 21.5 g, 득률 : 72 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm) ) : 8.55 (1H, broad) , 7.34-7.17 ( 5H, m) , 6.28 (2H, s) , 6.98-6.94 (1H, m) , 4.85-4.74 (4H, broad) , 4 .42-4.35 (2H, m) .

[0179]

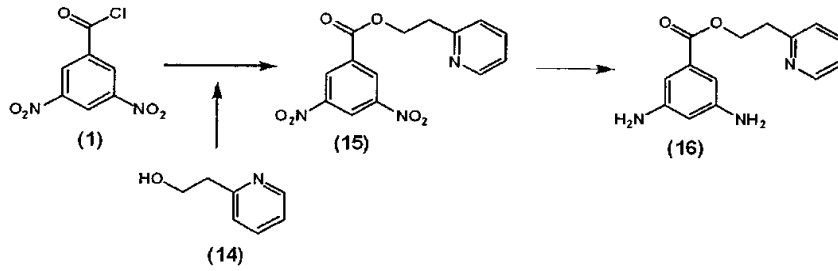
[0180]

<합성에 2>

[0181]

디아민 화합물 (16) 의 합성

[0182] [화학식 22]



[0183]

[0184] 화합물 (14) (23.45 g, 190 mmol), 및 트리에틸아민 (19.23 g, 277 mmol) 의 테트라하이드로푸란 (230 g) 용액을 10 °C 이하로 냉각하고, 화합물 (1) (41.68 g, 180 mmol) 의 테트라하이드로푸란 (110 g) 용액을 발열에 주의하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 온도를 23 °C 로 올려 다시 반응을 실시하였다. HPLC (고속 액체 크로마토그래프) 로 반응의 종료를 확인 후, 증류수 (1.5 ℓ) 중에 반응액을 따른 후, 석출된 고체를 여과하여, 수세하였다. 그 후, 고체를 에탄올 (380 g) 로 분산 세정하여, 화합물 (15) 을 얻었다 (득량 : 50.82 g, 득률 : 89 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm) ) : 9.76 (1H, t) , 9.09-9.02 (2H, m) ,

8.99-8.93 (1H, m) , 8.50 (1H, broad) , 7.64-7.60 (1H, m) , 7.36-7.32 (1H, m) , 7.20-7.14 (1H, m) , 4.57 (2H, s) , 3.35 (2H, s) .

[0185]

[0186] 이어서, 화합물 (15) (48.00 g, 151 mmol), 5 % 팔라듐카본 (합수형, 4.8 g, 10 wt%), 및 1,4-디옥산 (490 g) 의 혼합물을, 수소 존재하에서, 60 °C 에서 교반하였다. 반응 종료 후, 촉매를 셀라이트로 여과한 후, 이배퍼레이터로 용매를 증류 제거하여, 미정제물을 얻었다. 얻어진 미정제물을 에탄올 (300 g) 로 분산 세정하여, 디아민 화합물 (16) 을 얻었다 (득량 : 27.20 g, 득률 : 70 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm) ) : 8.64 (1H, t) , 8.50 (1H, d) , 8.44 (1H, d) , 7.67 (1H, d) , 7.34 (1H, q) , 6.23 (2H, d) , 5.94 (1H, s) , 4.87 (4H, s) , 4.39 (2H, d) .

[0187]

[0188] [폴리아미드산 및 폴리아미드의 합성]

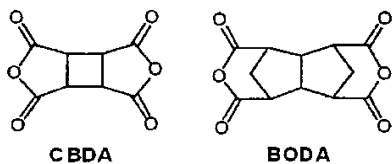
[0189] 이하에 사용한 테트라카르복실산 2무수물 등의 화합물의 약호를 나타냈다.

[0190] (테트라카르복실산 2무수물)

[0191] CBDA : 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2무수물

[0192] BODA : 비시클로[3,3,0]옥탄-2,4,6,8-테트라카르복실산 2무수물

[0193] [화학식 23]



[0194]

[0195] (디아민 화합물)

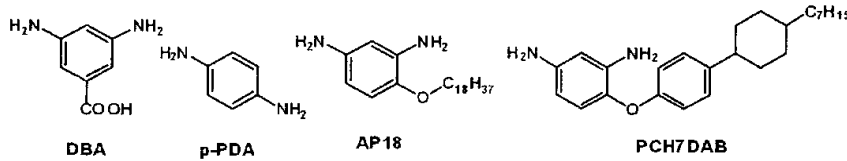
[0196] DBA : 3,5-디아미노벤조산

[0197] p-PDA : p-페닐렌디아민

[0198] AP18: : 1,3-디아미노-4-옥타데실옥시벤젠

[0199] PCH7DAB : 1,3-디아미노-4- [4-(트랜스-4-n-헵틸시클로헥실)페녹시] 벤젠

[0200] [화학식 24]



[0201]

[0202] (유기 용매)

[0203] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0204] BCS : 부틸셀로솔브

[0205] <폴리이미드의 분자량 측정>

[0206] 합성예에 있어서의 폴리이미드의 분자량은, 쇼와 전공사 제조 상온 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 장치 (GPC-101), Shodex 사 제조 칼럼 (KD-803, KD-805) 을 사용하여 이하와 같이 하여 측정하였다.

[0207] 칼럼 온도 : 50 °C

[0208] 용리액 : N,N'-디메틸포름아미드 (첨가제로서 브롬화리튬 1 수화물 (LiBr · H<sub>2</sub>O) 가 30 mmol/l , 인산·무수 결정 (o-인산) 이 30 mmol/l , 테트라하이드로푸란 (THF) 이 10 ml/l )

[0209] 유속 : 1.0 ml/분

[0210] 검량선 작성용 표준 샘플 : 토소사 제조 TSK 표준 폴리에틸렌옥사이드 (분자량 약 900,000, 150,000, 100,000, 30,000), 및, 폴리머 래버러토리스사 제조 폴리에틸렌글리콜 (분자량 약 12,000, 4,000, 1,000).

[0211] <이미드화율의 측정>

[0212] 합성예에 있어서의 폴리이미드의 이미드화율은 다음과 같이 하여 측정하였다.

[0213] 폴리이미드 분말 20 mg 을 NMR 샘플관 (쿠사노 과학사 제조 NMR 샘플링 튜브 스탠다드 φ5) 에 넣고, 중수소화 디메틸설폭사이드 (DMSO-d<sub>6</sub>, 0.05 % TMS (테트라메틸실란) 혼합물) 0.53 ml 를 첨가하여, 초음파를 가해 완전하게 용해시켰다. 이 용액을 일본 전자 데이탑사 제조 NMR 측정기 (JNW-ECA500) 로 500 MHz 의 프로톤 NMR 을 측정하였다. 이미드화율은, 이미드화 전후에서 변화하지 않는 구조에서 유래하는 프로톤을 기준 프로톤으로서 결정하여, 이 프로톤의 피크 적산값과 9.5 ~ 10.0 ppm 부근에 나타나는 아미드산의 NH 기에서 유래하는 프로톤 피크 적산값을 사용하여 이하의 식에 의해 구하였다.

[0214] 이미드화율 (%) = (1 - a · x / y) × 100

[0215] 상기 식에 있어서, x 는 아미드산의 NH 기 유래의 프로톤 피크 적산값, y 는 기준 프로톤의 피크 적산값, a 는 폴리아미드산 (이미드화율이 0 %) 인 경우에 있어서의 아미드산의 NH 기 프로톤 1 개에 대한 기준 프로톤의 개수 비율이다.

[0216] <실시예 4>

[0217] BODA (3.24 g, 13.0 mmol), p-PDA (0.65 g, 6.01 mmol), PCH7DAB (3.30 g, 8.67 mmol), 및 실시예 1 에서 얻어진 디아민 화합물 (4) (0.68 g, 2.62 mmol) 을 NMP (14.5 g) 중에서 혼합하여, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, CBDA (0.85 g, 4.34 mmol) 와 NMP (11.9 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜 폴리아미드산 용액 (A) (농도 : 24.8 질량%) 을 얻었다. 이 폴리아미드산의 수평균 분자량은 22,800, 중량 평균 분자량은 53,900 이었다.

[0218] <실시예 5>

[0219] 실시예 4 에서 얻은 폴리아미드산 용액 (A) (20.0 g) 에 NMP 를 첨가하여, 폴리아미드산의 농도를 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (2.65 g), 및 피리딘 (2.07 g) 을 첨가하여 80 °C 에서 2 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (350 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리이미드 분말 (B) 를 얻었다. 이 폴리이미드의 이미

드화율은 40 % 이고, 수평균 분자량은 18,800, 중량 평균 분자량은 49,500 이었다.

[0220]

<실시예 6>

[0221]

BODA (3.25 g, 13.0 mmol), DBA (0.52 g, 3.42 mmol), PCH7DAB (3.30 g, 8.67 mmol), 및 실시예 1 에서 얻어진 디아민 화합물 (4) (1.36 g, 5.24 mmol) 를 NMP (15.5 g) 중에서 혼합하여, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, CBDA (0.85 g, 4.34 mmol) 와 NMP (12.7 g) 를 첨가하여, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜 폴리아미드산 용액 (C) (농도 : 24.8 질량%) 를 얻었다. 이 폴리아미드산의 수평균 분자량은 24,100, 중량 평균 분자량은 55,500 이었다.

[0222]

<실시예 7>

[0223]

실시예 6 에서 얻은 폴리아미드산 용액 (C) (20.1 g) 에 NMP 를 첨가하여, 폴리아미드산의 농도를 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (2.66 g), 및 피리딘 (2.07 g) 을 첨가하여 80 °C 에서 2 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (350 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (D) 을 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 40 % 이고, 수평균 분자량은 19,900, 중량 평균 분자량은 51,500 이었다.

[0224]

<실시예 8>

[0225]

BODA (3.15 g, 12.6 mmol), p-PDA (1.01 g, 9.34 mmol), AP18 (1.25 g, 3.32 mmol), 및 실시예 2 에서 얻어진 디아민 화합물 (7) (1.10 g, 4.28 mmol) 을 NMP (8.35 g) 중에서 혼합하여, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, CBDA (0.85 g, 4.34 mmol) 와 NMP (6.83 g) 를 첨가하여, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜 폴리아미드산 용액을 얻었다. 이 폴리아미드산의 수평균 분자량은 21,500, 중량 평균 분자량은 52,400 이었다.

[0226]

얻어진 폴리아미드산 용액 (20.0 g) 에 NMP 를 첨가하여, 폴리아미드산의 농도를 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (2.65 g), 및 피리딘 (2.07 g) 을 첨가하여 80 °C 에서 2 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (350 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (E) 를 얻었다. 폴리아미드의 이미드화율은 40 % 이고, 수평균 분자량은 18,100, 중량 평균 분자량은 48,700 이었다.

[0227]

<실시예 9>

[0228]

BODA (3.22 g, 12.9 mmol), DBA (0.79 g, 5.19 mmol), PCH7DAB (3.22 g, 8.46 mmol), 및 실시예 2 에서 얻어진 디아민 화합물 (7) (0.92 g, 3.58 mmol) 을 NMP (13.5 g) 중에서 혼합하여, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, CBDA (0.85 g, 4.34 mmol) 와 NMP (11.0 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜 폴리아미드산 용액을 얻었다. 이 폴리아미드산의 수평균 분자량은 23,700, 중량 평균 분자량은 54,000 이었다.

[0229]

얻어진 폴리아미드산 용액 (20.1 g) 에 NMP 를 첨가하여, 폴리아미드산의 농도를 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (2.65 g), 및 피리딘 (2.07 g) 을 첨가하여 80 °C 에서 2 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (350 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (F) 를 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 40 % 이고, 수평균 분자량은 19,900, 중량 평균 분자량은 49,800 이었다.

[0230]

<실시예 10>

[0231]

BODA (2.97 g, 11.9 mmol), p-PDA (0.70 g, 6.47 mmol), PCH7DAB (3.06 g, 8.04 mmol), 및 실시예 3 에서 얻어진 디아민 화합물 (10) (0.51 g, 1.71 mmol) 을 NMP (12.6 g) 중에서 혼합하여, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, CBDA (0.85 g, 4.34 mmol) 와 NMP (10.3 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜 폴리아미드산 용액 (G) (농도 : 26.1 질량%) 를 얻었다. 이 폴리아미드산의 수평균 분자량은 21,200, 중량 평균 분자량은 52,100 이었다.

[0232]

<실시예 11>

[0233]

실시예 10 에서 얻은 폴리아미드산 용액 (G) (20.0 g) 에 NMP 를 첨가하여, 폴리아미드산의 농도를 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (2.67 g), 및 피리딘 (2.05 g) 을 첨가하여 80 °C 에서 2 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (360 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (H) 를 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 40 % 이고, 수평균 분자량은 18,100, 중량 평균 분자량은 48,500 이었다.

[0234] <합성에 3>

[0235] BODA (3.22 g, 12.9 mmol), p-PDA (0.65 g, 6.00 mmol), PCH7DAB (3.26 g, 8.57 mmol), 및 합성에 1 에서 얻어진 디아민 화합물 (13) (0.62 g, 2.56 mmol) 을 NMP (15.2 g) 중에서 혼합하여, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, CBDA (0.84 g, 4.28 mmol) 와 NMP (11.1 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜 폴리아미드산 용액 (I) (농도 : 24.6 질량%) 을 얻었다. 이 폴리아미드산의 수평균 분자량은 22,100, 중량 평균 분자량은 53,200 이었다.

[0236] <합성에 4>

[0237] 합성에 3 에서 얻은 폴리아미드산 용액 (I) (20.1 g) 에 NMP 를 첨가하여, 폴리아미드산의 농도를 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (2.68 g), 및 피리딘 (2.04 g) 을 첨가하여 80 °C 에서 2 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (350 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (J) 를 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드 화율은 41 % 이고, 수평균 분자량은 18,400, 중량 평균 분자량은 49,100 이었다.

[0238] <합성에 5>

[0239] BODA (3.29 g, 13.2 mmol), p-PDA (0.67 g, 6.14 mmol), PCH7DAB (3.34 g, 8.77 mmol), 및 합성에 2 에서 얻어진 디아민 화합물 (16) (0.68 g, 2.79 mmol) 을 NMP (15.0 g) 중에서 혼합하여, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, CBDA (0.86 g, 4.39 mmol) 와 NMP (11.5 g) 를 첨가하여, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜 폴리아미드산 용액 (K) (농도 : 25.0 질량%) 를 얻었다. 이 폴리아미드산의 수평균 분자량은 22,600, 중량 평균 분자량은 54,900 이었다.

[0240] <합성에 6>

[0241] 합성에 5 에서 얻은 폴리아미드산 용액 (K) (20.0 g) 에 NMP 를 첨가하여, 폴리아미드산의 농도를 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (2.65 g), 및 피리딘 (2.08 g) 을 첨가하여 80 °C 에서 2 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (320 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (L) 을 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드 화율은 40 % 이고, 수평균 분자량은 18,900, 중량 평균 분자량은 49,200 이었다.

[0242] 실시예 4 ~ 11, 및 합성에 3 ~ 6 (폴리아미드산 및 폴리아미드의 합성) 의 반응 조건 (각 성분의 mol) 및 이미드화율을, 정리하여 표 3 과 표 4 에 나타낸다.

표 3

실시예		디아민 성분			테트라카르복실산 성분		이미드 화율 (%)
		특정 디아민 화합물	그 외의 디아민 화합물				
4	폴리아미드산 [A]	(4) (2.62mmol)	p-PDA (6.01mmol)	PCH7DAB (8.67mmol)	CBDA (4.34mmol)	BODA (13.0mmol)	—
5	폴리아미드 분말 [B]	(4) (2.62mmol)	p-PDA (6.01mmol)	PCH7DAB (8.67mmol)	CBDA (4.34mmol)	BODA (13.0mmol)	40
6	폴리아미드산 [C]	(4) (5.24mmol)	DBA (3.42mmol)	PCH7DAB (8.67mmol)	CBDA (4.34mmol)	BODA (13.0mmol)	—
7	폴리아미드 분말 [D]	(4) (5.24mmol)	DBA (3.42mmol)	PCH7DAB (8.67mmol)	CBDA (4.34mmol)	BODA (13.0mmol)	40
8	폴리아미드 분말 [E]	(7) (4.28mmol)	p-PDA (9.34mmol)	AP18 (3.32mmol)	CBDA (4.34mmol)	BODA (12.6mmol)	40
9	폴리아미드 분말 [F]	(7) (3.58mmol)	DBA (5.19mmol)	PCH7DAB (8.46mmol)	CBDA (4.34mmol)	BODA (12.9mmol)	40
10	폴리아미드산 [G]	(10) (1.71mmol)	p-PDA (6.47mmol)	PCH7DAB (8.04mmol)	CBDA (4.34mmol)	BODA (11.9mmol)	—
11	폴리아미드 분말 [H]	(10) (1.71mmol)	p-PDA (6.47mmol)	PCH7DAB (8.04mmol)	CBDA (4.34mmol)	BODA (11.9mmol)	40

[0243]

표 4

합성에		디아민 성분			테트라카르복실산 성분		이미드화율 (%)
3	폴리아미드산 [I]	(13) (2.57mmol)	p-PDA (6.00mmol)	PCH7DAB (8.57mmol)	CBDA (4.28mmol)	BODA (12.9mmol)	—
4	폴리이미드 분말 [J]	(13) (2.57mmol)	p-PDA (6.00mmol)	PCH7DAB (8.57mmol)	CBDA (4.28mmol)	BODA (12.9mmol)	40
5	폴리아미드산 [K]	(16) (2.63mmol)	p-PDA (6.14mmol)	PCH7DAB (8.77mmol)	CBDA (4.39mmol)	BODA (13.2mmol)	—
6	폴리이미드 분말 [L]	(16) (2.63mmol)	p-PDA (6.14mmol)	PCH7DAB (8.77mmol)	CBDA (4.39mmol)	BODA (13.2mmol)	41

[0244]

[0245]

[액정 배향 처리제의 조제 · 평가]

[0246]

<실시에 12>

[0247]

실시에 4 에서 얻어진 폴리아미드산 용액 [A] (10.0 g) 에 NMP (10.2 g), 및 BCS (20.0 g) 를 첨가하여, 25 °C 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [1] 을 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의 이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다.

[0248]

[액정 셀의 제작]

[0249]

상기에서 얻은 액정 배향 처리제 [1] 을 3 cm × 4 cm (세로 × 가로) ITO 전극이 형성된 기관의 ITO 면에 스핀 코팅하고, 80 °C 에서 5 분간, 210 °C 의 열풍 순환식 오븐에서 1 시간 소성을 실시하여, 막두께 100 nm 의 폴리이미드 도포막을 제작하였다.

[0250]

이 액정 배향막이 형성된 기관을, 물 직경 120 mm, 레이온 천의 러빙 장치로, 회전수 300 rpm, 롤 진행 속도 20 mm/sec, 압입량 0.3 mm 의 조건에서 러빙 처리를 하여, 액정 배향막이 형성된 기관을 얻었다.

[0251]

이 액정 배향막이 형성된 기관을 2 장 준비하고, 그 1 장의 액정 배향막 면상에 6 μm 의 비즈 스페이서를 산포한 후, 그 위로부터 시일제를 인쇄하였다. 준비한 다른 1 장의 기관을, 액정 배향막면을 내측으로 하고, 러빙 방향이 역방향이 되도록 하여 붙인 후, 시일제를 경화시켜 공셀을 제작하였다. 이 공셀에 감압 주입법에 의해, 액정 MLC-6608 (머크 재팬사 제조) 을 주입하여, 안티페러렐 배향의 네마틱 액정 셀을 얻었다.

[0252]

[전압 유지율의 평가]

[0253]

상기에서 얻어진 액정 셀에, 80 °C 의 온도하에서 4 V 의 전압을 60 μs 인가하고, 16.67 ms 후 및 1667 ms 후의 전압을 측정하여, 전압이 어느 정도 유지되어 있는지를 전압 유지율 (%) 로서 계산하였다. 결과는, 표 5 에 나타낸다.

[0254]

[잔류 전하의 완화의 평가]

[0255]

전압 유지율 측정 후의 액정 셀에, 직류 전압 10 V 를 30 분 인가하고, 1 초간 단락시킨 후, 액정 셀 내에 발생하고 있는 전위를 1800 초간 측정하였다. 그리고, 50 초 후 및 1000 초 후의 잔류 전하 (V) 를 측정하였다. 또한, 측정에는 토요 테크니카사 제조 6254 형 액정 물성 평가 장치를 사용하였다. 결과는, 표 6 에 나타낸다.

[0256]

[고온 방치 후의 평가]

[0257]

잔류 전하 측정 후의 액정 셀을, 100 °C 로 설정한 고온조에 7 일간 방치한 후, 전압 유지율 및 잔류 전하의 측정을 실시하였다. 결과는, 후술하는 표 5 및 표 6 에 나타낸다.

[0258]

이하의 실시예 13 ~ 19, 및 비교예 1 ~ 4 에서 얻어지는 액정 배향 처리제에 대해서, 실시예 12 와 동일하게, 이들 액정 배향 처리제를 사용하여 액정 셀을 제작하여, 추가로 각 액정 셀의 평가를 실시하였다. 그들 결과를 정리하여 표 5 및 표 6 에 나타낸다.

[0259]

<실시에 13>

[0260]

실시에 5 에서 얻어진 폴리이미드 분말 [B] (5.1 g) 에 NMP (36.3 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 40 시간 교반하

여 용해시켰다. 이 용액에 NMP (18.1 g), 및 BCS (25.6 g) 를 첨가하여, 25 °C 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [2] 를 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의 이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다.

[0261] <실시예 14>

[0262] 실시예 6 에서 얻어진 폴리아미드산 용액 [C] (10.0 g) 에 NMP (10.2 g), 및 BCS (20.0 g) 를 첨가하여, 25 °C 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [3] 을 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의 이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다.

[0263] <실시예 15>

[0264] 실시예 7 에서 얻어진 폴리아미드 분말 [D] (5.0 g) 에 NMP (30.3 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 40 시간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에 NMP (14.8 g), 및 BCS (33.8 g) 를 첨가하여, 25 °C 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [4] 를 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의 이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다.

[0265] <실시예 16>

[0266] 실시예 8 에서 얻어진 폴리아미드 분말 [E] (5.1 g) 에 NMP (33.0 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 40 시간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에 NMP (17.1 g), 및 BCS (29.8 g) 를 첨가하여, 25 °C 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [5] 를 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의 이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다.

[0267] <실시예 17>

[0268] 실시예 9 에서 얻어진 폴리아미드 분말 [F] (5.2 g) 에 NMP (34.5 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 40 시간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에 NMP (16.5 g), 및 BCS (30.3 g) 를 첨가하여, 25 °C 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [6] 을 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의 이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다.

[0269] <실시예 18>

[0270] 실시예 10 에서 얻어진 폴리아미드산 용액 [G] (10.0 g) 에 NMP (15.6 g), 및 BCS (17.1 g) 를 첨가하여, 25 °C 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [7] 을 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의 이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다.

[0271] <실시예 19>

[0272] 실시예 11 에서 얻어진 폴리아미드 분말 [H] (5.0 g) 에 NMP (35.5 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 40 시간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에 NMP (17.8 g), 및 BCS (25.1 g) 를 첨가하여, 25 °C 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [8] 을 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의 이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다.

[0273] <비교예 1>

[0274] 합성예 3 에서 얻어진 폴리아미드산 용액 [I] (10.0 g) 에 NMP (18.8 g), 및 BCS (12.2 g) 를 첨가하여, 25 °C 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [9] 를 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의 이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다.

[0275] <비교예 2>

[0276] 합성예 4 에서 얻어진 폴리아미드 분말 [J] (4.7 g) 에 NMP (38.6 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 40 시간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에 NMP (19.4 g), 및 BCS (15.8 g) 를 첨가하여, 25 °C 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [10] 을 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의 이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다.

[0277] <비교예 3>

[0278] 합성예 5 에서 얻어진 폴리아미드산 용액 [K] (10.4 g) 에 NMP (17.5 g), 및 BCS (15.3 g) 를 첨가하여, 25 °C 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [11] 을 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의

이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다

[0279] <비교예 4>

[0280] 합성예 6 에서 얻어진 폴리이미드 분말 [L] (4.5 g) 에 NMP (34.5 g) 를 첨가하고, 70 ℃ 에서 40 시간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에 NMP (17.2 g), 및 BCS (18.8 g) 를 첨가하여, 25 ℃ 에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향 처리제 [12] 를 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 혼탁이나 석출 등의 이상은 보이지 않았고, 고분자 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다.

표 5

	액정 배향 처리제	전압 유지율 (%)			
		액정 셀 제작시		고온 방치 후	
		16.67ms	1667ms	16.67ms	1667ms
<b>폴리아미드산</b>					
실시예 12	[1]	93.1	58.9	93.1	57.1
실시예 14	[3]	93.1	58.6	93.0	57.0
실시예 18	[7]	93.0	59.0	93.2	56.2
비교예 1	[9]	92.1	56.1	91.1	51.1
비교예 3	[11]	92.3	56.5	91.5	51.4
<b>폴리아미드</b>					
실시예 13	[2]	97.9	61.6	97.8	61.2
실시예 15	[4]	97.8	61.5	97.7	60.9
실시예 16	[5]	97.6	61.3	97.6	61.2
실시예 17	[6]	97.5	61.2	97.3	60.9
실시예 19	[8]	97.4	61.2	97.5	61.0
비교예 2	[10]	97.3	59.8	96.3	57.8
비교예 4	[12]	97.6	60.1	96.8	58.9

[0281]

표 6

	액정 배향 처리제	잔류 전하의 완화 (V)			
		액정 셀 제작시		고온 방치 후	
		50초 후	1000초 후	50초 후	1000초 후
<b>폴리아미드산</b>					
실시예 12	[1]	0.96	0.11	0.99	0.12
실시예 14	[3]	0.90	0.10	1.01	0.12
실시예 18	[7]	0.78	0.09	0.82	0.10
비교예 1	[9]	1.05	0.15	1.08	0.43
비교예 3	[11]	1.07	0.13	1.04	0.31
<b>폴리아미드</b>					
실시예 13	[2]	1.12	0.17	1.19	0.18
실시예 15	[4]	0.63	0.14	0.72	0.16
실시예 16	[5]	0.98	0.15	1.02	0.17
실시예 17	[6]	1.07	0.15	1.11	0.18
실시예 19	[8]	0.78	0.14	0.81	0.16
비교예 2	[10]	1.07	0.13	1.14	0.31
비교예 4	[12]	1.17	0.21	1.45	0.58

[0282]

[0283] 산업상 이용가능성

[0284] 본 발명의 디아민 화합물을 함유하는 액정 배향 처리제는, 액정 배향막으로 했을 때, 전압 유지율이 높고, 또한 고온하에 장시간 노출된 후이어도, 잔류 전압에 의해 축적되는 전하의 완화가 빠른 액정 배향막이 얻어진다. 나아가서는 가혹한 사용 환경에서의 장기 사용에 견딜 수 있는 신뢰성이 높은 액정 표시 소자를 제공할 수 있다. 그 결과, TN 소자, STN 소자, TFT 액정 소자, 나아가서는, 수직 배향형이나 수평 배향형 (IPS) 의 액정 표시 소자 등에 유용하다.

[0285] 또한, 2009년 7월 21일에 출원된 일본 특허 출원 2009-170396호의 명세서, 특허 청구의 범위, 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아 들이는 것이다.