



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0058281
(43) 공개일자 2020년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/56 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 19/56 (2013.01)
G02F 1/1337 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0125026
(22) 출원일자 2019년10월10일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2018-216175 2018년11월19일 일본(JP)

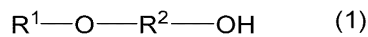
(71) 출원인
제이엔씨 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고
제이엔씨 석유 화학 주식회사
일본국 도쿄도 지요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고
(72) 발명자
모리 사쿠라
(290-8551) 일본국 지바켄 이치하라시 고이카이간
5반치노 1 제이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라
연구소 내
호리타 료코
(290-8551) 일본국 지바켄 이치하라시 고이카이간
5반치노 1 제이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라
연구소 내
(74) 대리인
정영선

전체 청구항 수 : 총 9 항

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

(57) 요약

본 발명은 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민으로부터의 반응 생성물인 중합체 및 용제를 함유하는 액정 배향제로서, 상기 용제가 식 (1)로 나타내는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 특정 빈용제 (A)를 함유하는 액정 배향제에 관한 것이다. 본 발명의 액정 배향제는 잉크젯 인쇄 또는 플렉소 인쇄에서 액정 배향막을 형성하기 위한 도막을 인쇄함에 있어서, 젖음 확산성이 양호하고, 도막의 얼룩을 억제할 수 있으며, 특히 플렉소 인쇄에 있어서 플렉소 인쇄판에 대한 데미지가 적다(팽윤시키기 어렵다)는 특징을 갖는다.



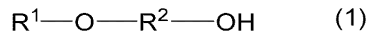
식 중, R^1 은 이소프로필, 이소부틸 또는 t-부틸이고, R^2 는 탄소수 2~4의 알킬렌이다.

명세서

청구범위

청구항 1

테트라카르복실산 이무수물 및 디아민으로부터의 반응 생성물인 중합체 및 용제를 함유하는 액정 배향제로서, 상기 용제가 식 (1)로 나타내는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 특정 빈용제 (A)를 함유하는 액정 배향제:



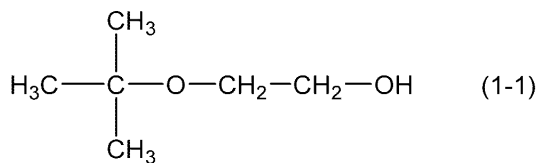
식 중, R^1 은 이소프로필, 이소부틸 또는 t-부틸이고, 그리고,

R^2 는 탄소수 2~4의 알킬렌이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

특정 빈용제 (A)가 식 (1-1)로 나타내는 화합물인 액정 배향제



청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 용제 중에 양용제로서, N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N-에틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 액정 배향제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

특정 빈용제 (A) 이외의 빈용제로서, 부틸셀로솔브, 1-부톡시-2-프로판올, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 디이소부틸케톤, 4-메틸-2-펜탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 액정 배향제.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

특정 빈용제 (A)의 비율이 전체 용제 중량에 대해 0.1~60중량%인 액정 배향제.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

특정 빈용제 (A) 이외의 용제를 포함하는 경우, 상기 양용제의 비율이 전체 용제 중량에 대해 20~89중량%인 액정 배향제.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 액정 배향제를 잉크젯 인쇄 또는 플렉소 인쇄에 의해 도포하는 공정을

포함하는 액정 배향막의 형성 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 액정 배향제를 도포하고, 건조하며, 소성하는 공정을 포함하는 액정 배향막의 형성 방법.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항의 액정 배향막을 형성하는 공정을 포함하는 액정 표시 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아믹산 또는 그 유도체 및 특정 용제를 함유하는 액정 배향제, 이 액정 배향제를 사용하여 형성되는 액정 배향막 또는 이 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 컴퓨터의 모니터, 액정 TV, 비디오 카메라의 뷰파인더, 투사형 디스플레이 등의 다양한 표시 장치, 또는 광프린터 헤드, 광파리에 변환 소자, 라이트 벌브 등의 오프 일렉트로닉스 관련 소자 등, 오늘날 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. 근래, 이들 모드의 문제점 중 하나인 시야각의 협소함을 개선하기 위해 광학 보상 필름을 사용한 TN형 액정 표시 소자, 수직배향과 돌기 구조물의 기술을 병용한 MVA(Multi-domain Vertical Alignment) 모드, 혹은 횡전계 방식의 IPS(In-Plane Switching) 모드, FFS(Fringe Field Switching) 모드 등이 제안되어 실용화되고 있다.

[0003] 액정 표시 소자의 기술 발전은 단순히 이들의 구동 방식이나 소자 구조의 개량뿐만 아니라, 소자에 사용되는 구성 부재의 개량에 의해서도 달성되고 있다. 액정 표시 소자에 사용되는 구성 부재 중에서도, 특히 액정 배향막은 표시 품위에 관계되는 중요한 재료 중 하나이고, 액정 표시 소자의 고품질화에 수반하여 배향막의 성능을 향상시키는 것이 중요해지고 있다.

[0004] 액정 배향막은 액정 배향제로부터 형성된다. 현재, 주로 사용되고 있는 액정 배향제는 폴리아믹산, 폴리아믹산 에스테르 또는 폴리이미드 등의 중합체를 용제에 용해시킨 용액(바니시)이다. 용제로는 중합체의 용해성이 우수한 N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP로 약기하는 경우가 있다)이나 γ -부티로락톤(이하, GBL로 약기하는 경우가 있다) 등의 양용제와, 중합체의 용해성은 낮지만 액정 배향제의 도포성을 높일 수 있는 부틸셀로솔브(이하, BC로 약기하는 경우가 있다) 등의 비용제를 사용할 수 있다. 이 용액을 기판에 도포한 후, 가열 등의 수단에 의해 성막하여 폴리이미드계 액정 배향막을 형성한다. 제막 후, 필요에 따라 상술한 표시 모드에 적절한 배향 처리가 실시된다.

[0005] 공업적으로는 간편하고 대면적의 고속 처리가 가능한 러빙법이 배향 처리법으로서 널리 이용되고 있다. 러빙법은 나일론, 레이온, 폴리에스테르 등의 섬유를 식모한 천을 사용하여 액정 배향막의 표면을 한 방향으로 문지르는 처리이며, 이에 의해 액정 분자의 균일한 배향을 얻는 것이 가능해진다. 그러나, 러빙법에 있어서의 발진이나 정전기의 발생에 기인하는 액정 표시 소자의 표시 불량 등이 이전부터 문제되어 왔다. 러빙에 의한 배향 처리 방법은 현재에도 액정 표시 소자의 제조 공정에서 계속하여 사용되고 있지만, 근래 이를 대신하는 배향 처리법의 개발이 활발히 행해지고 있다.

[0006] 러빙법을 대신하는 배향 처리법으로서 주목받고 있는 것이 광을 조사하여 배향 처리를 실시하는 광배향 처리법이다. 광배향 처리법에는 광분해, 광이성화, 광이량화, 광가교 등 많은 배향 기구가 제안되어 있다(예를 들면, 비특허문헌 1, 특허문헌 1 및 2를 참조). 광배향법은 러빙법에 비해 배향의 균일성이 높고, 또한 비접촉의 배향 처리법이기에 때문에 막에 흠집이 나지 않고, 발진이나 정전기 등의 액정 표시 소자의 표시 불량을 발생시키는 원인을 저감할 수 있는 등의 이점이 있다.

[0007] 한편, 액정 배향막을 형성하기 위한 도막을 기판에 도포하는 방법으로는 스핀코팅법이나 잉크젯 인쇄, 플렉소 인쇄 등이 알려져 있다. 그 중에서도 주류인 것은 잉크젯 인쇄 및 플렉소 인쇄이다.

[0008] 잉크젯 인쇄에서는 기판 상에 바니시를 물방울로서 토출하고, 도막을 형성하면 출구(노즐)의 주사 방향을 따라

면내에 얼룩(줄무늬 얼룩)이 발생하는 경우가 있다. 이 줄무늬 얼룩의 발생 요인은 (1) 기관에 대해 물방울이 충분히 젖어 확산되지 않는 것, (2) 토출된 물방울의 레벨링성이 나쁘고, 불균일하게 용질 성분(고형분)이 석출되는 것, (3) 젖음성이 좋은 용제의 건조가 빠르고, 건조시 도포된 용액이 축퇴하는 것 등이 생각된다(예를 들면, 특허문헌 3을 참조).

[0009] 이러한 문제를 해결하기 위해, 1-부톡시-2-프로판올, 부틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 등에 추가로, 디이소부틸케톤을 병용한 예가 개시되어 있다(예를 들면, 특허문헌 4, 5를 참조). 그러나, 액정 표시 소자의 고품질화에 수반하여 추가적인 개량이 요구되고 있다.

[0010] 또한, 플렉소 인쇄에서는 액정 배향제를 플렉소 인쇄판으로부터 기관에 전사하여 도막을 형성시키면, 레벨링성에 기인한 얼룩이 발생하는 경우가 있다. 디스플레이의 고정밀화에 수반하여, 막 두께가 보다 균일한 액정 배향막을 형성시키는 것이 요구되고 있다. 레벨링성을 높이기 위해서는, 플렉소 인쇄판 및 기관에 대한 젖음 확산성을 좋게 하고, 저표면장력을 부여하는 용제의 사용이 유효하다(특허문헌 6을 참조). 한편, 플렉소 인쇄판을 팽윤시키기 쉬운 용제를 사용하면, 인쇄를 반복하는 사이에 플렉소 인쇄판이 팽윤하고, 팽윤에 의한 판의 변형으로부터 전사한 도막 단부의 직선성이 저해되고, 레벨링성이 악화되어 얼룩이 발생하는 등의 인쇄성의 저하가 염려된다.

[0011] 저표면장력을 부여하는 용제로서 1-부톡시-2-프로판올이나 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 등이 알려져 있지만, 이들 용제는 플렉소 인쇄판을 팽윤시키기 쉽고, 플렉소 인쇄에 사용하려면 상기와 같은 인쇄성 악화의 염려가 있다. 저표면장력을 부여하며, 도막의 레벨링성을 향상시킴과 함께 플렉소 인쇄판을 팽윤시키기 어려운 용제가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-297313호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평10-251646호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2009-063797호
(특허문헌 0004) 국제 공개 제2009/107406호
(특허문헌 0005) 국제 공개 제2016/080458호
(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 평7-287236호

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) 액정, 제3권, 제4호, 262페이지, 1999년

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 과제는 잉크젯 인쇄 또는 플렉소 인쇄에서 액정 배향막을 형성하기 위한 도막을 인쇄함에 있어서, 젖음 확산성이 양호하고, 도막의 얼룩을 억제할 수 있으며, 특히 플렉소 인쇄에 있어서 플렉소 인쇄판에 대한 데미지가 적은(팽윤시키기 어려운) 액정 배향제를 제공하는 것이다. 또한, 상기 액정 배향제를 사용하여 형성된 액정 배향막, 또는 그 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

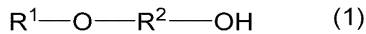
- [0015] 본 발명자들은 식 (1)로 나타내는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 특정 빈용제 (A) 및 중합체를 함유하는 액정 배향제는 젖음 확산성이 양호하고, 도막의 얼룩을 억제할 수 있으며, 특히 플렉소 인쇄에 있어서 플렉소 인쇄판을 팽윤시키기 어려운 것을 알아냈다. 또한, 형성된 액정 배향막은 얼룩이 적고, 막 두께가 보다

균일한 것을 알아내어 본 발명을 완성시켰다. 본 발명은 이하로 이루어진다.

[0016] [1] 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민으로부터의 반응 생성물인 중합체 및 용제를 함유하는 액정 배향제로서;

[0017] 상기 용제가 식 (1)로 나타내는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 특정 bin용제 (A)를 함유하는 액정 배향제;

화학식 1

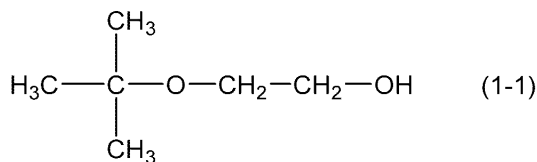


식 중, R^1 은 이소프로필, 이소부틸 또는 t-부틸이고; 그리고,

R^2 는 탄소수 2~4의 알킬렌이다.

[2] 특정 bin용제 (A)가 식 (1-1)로 나타내는 화합물인 [1]에 기재된 액정 배향제.

화학식 2



[3] 상기 용제 중에 양용제로서, N-메틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N-에틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 [1] 또는 [2]에 기재된 액정 배향제.

[4] 특정 bin용제 (A) 이외의 bin용제로서, 부틸셀로솔브, 1-부톡시-2-프로판올, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 디이소부틸케톤, 4-메틸-2-펜탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 [1]~[3]의 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

[5] 특정 bin용제 (A)의 비율이 전체 용제 중량에 대해 0.1~60중량%인 [1]~[4]의 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

[6] 특정 bin용제 (A) 이외의 용제를 포함하는 경우, 상기 양용제의 비율이 전체 용제 중량에 대해 20~89중량%인 [1]~[5]의 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

[7] [1]~[6]의 어느 하나에 기재된 액정 배향제를 잉크젯 인쇄 또는 플렉소 인쇄에 의해 도포하는 공정을 포함하는 액정 배향막의 형성 방법.

[8] [1]~[6]의 어느 하나에 기재된 액정 배향제를 도포하고, 건조하며, 소성하는 공정을 포함하는 액정 배향막의 형성 방법.

[9] [7] 또는 [8]에 기재된 액정 배향막을 형성하는 공정을 포함하는 액정 표시 소자의 제조 방법.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 젖음 확산성이 양호하고 인쇄성이 우수한 액정 배향제를 제공할 수 있다. 그리고, 이 액정 배향제는 도막의 얼룩의 발생을 억제하고, 막 두께가 보다 균일한 액정 배향막을 형성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 주체는 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민으로부터의 반응 생성물인 중합체 및 용제를 함유하는 액정 배향제로서, 상기 용제가 식 (1)로 나타내는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 특정 bin용제

(A)를 함유하는 액정 배향제이다.

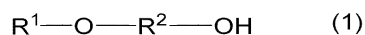
[0032] <본 발명에 사용되는 용제>

[0033] 본 발명의 액정 배향제로 사용되는 용제는 특정 비용제 (A), 양용제, 특정 비용제 (A) 이외의 비용제(이후, 「그 밖의 비용제」로 표기하는 경우가 있다)의 3개의 군으로 나누어진다.

[0034] <특정 비용제 (A)>

[0035] 본 발명의 특정 비용제 (A)는 젖음 확산성이 양호할 뿐만 아니라 플렉소 인쇄시 사용하는 플렉소 인쇄판을 팽윤시키기 어려운 유용한 용제로서, 액정 배향제로 사용할 수 있다. 특정 비용제 (A)는 이하의 식 (1)로 나타내는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

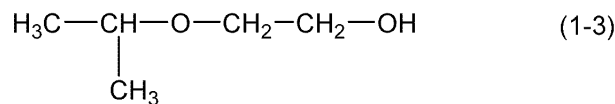
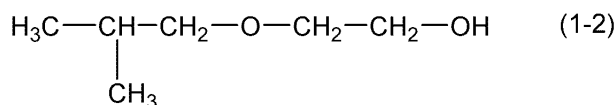
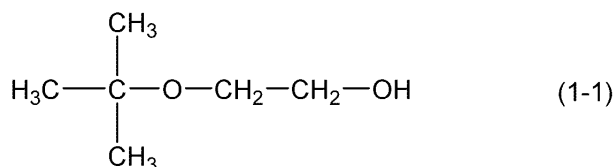
화학식 3



[0037] 식 중, R^1 은 이소프로필, 이소부틸 또는 t-부틸이고, R^2 는 탄소수 2~4의 알킬렌이다.

[0038] 식 (1)로 나타내는 화합물의 구체적인 예로는, 입수의 용이함, 젖음 확산성과 비점의 관점에서, 식 (1-1), 식 (1-2) 또는 식 (1-3)으로 나타내는 용제가 바람직하고, 식 (1-1)로 나타내는 용제가 보다 바람직하다. 또한, 잉크젯 인쇄 및 플렉소 인쇄에 있어서는 젖음 확산성뿐만 아니라 비점도 중요하다. 잉크젯 인쇄 및 플렉소 인쇄로 형성한 도막에 있어서, 특정 비용제 (A)가 건조 공정 전에 휘발하면 저표면장력을 부여하는 용제가 적어지고, 젖음 확산성이 악화되어 인쇄성이 악화되는 염려가 있다. 반대로, 양용제가 먼저 휘발하면 중합체가 석출되는 염려가 있다. 플렉소 인쇄에 있어서는, 도막뿐만 아니라 플렉소 인쇄판 상에 있어서도 동일한 염려가 있다. 식 (1-1), 식 (1-2) 또는 식 (1-3)으로 나타내는 용제의 비점은 NMP, GBL 등의 양용제와의 조합에 있어서, 양호한 인쇄성을 얻는데 적합한 비점이다. 이들 중에서도, 식 (1-1) 및 식 (1-2)로 나타내는 용제가 특히 적합하다.

화학식 4



[0040] <양용제>

[0041] 양용제는 액정 배향막을 형성하는 중합체에 대해 양호한 용해성을 갖는 극성 유기 용제의 군으로부터 선택된다.

[0042] 이러한 극성 유기 용제의 구체예는 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 디메틸이미다졸리디논, N-메틸카프로락탐, N-메틸프로피온아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 디에틸아세트아미드 및 γ -부티로락톤 등의 락톤류이다.

[0043] 이들의 용제 중에서 특히 양호한 용해성을 나타내는 용제는 N-메틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤, 1,3-디메틸-

2-이미다졸리디논, N-에틸-2-피롤리돈이다.

[0044] <그 밖의 빈용제>

[0045] 본 발명의 액정 배향제는 필요에 따라 그 밖의 빈용제를 포함하고 있어도 된다. 그 밖의 빈용제는 표면 에너지가 30mN/m 정도로 비교적 작고, 젖음성이 있는 것이 특징이다.

[0046] 그 밖의 빈용제의 구체예로서, 부틸셀로솔브(에틸렌글리콜모노부틸에테르), 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 1-부톡시-2-프로판올, 락트산에틸, 락트산메틸, 락트산프로필,

[0047] 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸프로필에테르, 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜프로필메틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디이소부틸케톤, 4-메틸-2-펜탄올을 들 수 있다.

[0048] 본 발명의 액정 배향제에 있어서의 용제 전체 중에서, 특정 빈용제 (A)의 양이 많을수록 본 발명의 효과, 즉, 용액의 젖음 확산성은 높아지는 효과를 기대할 수 있지만, 중합체의 석출을 방지하기 위해 양용제를 포함하는 것이 바람직하고, 특정 빈용제 (A)와 양용제의 밸런스(구성 비율)가 좋은 비율로 하는 것이 중요하다. 이에 의해, 도포성이 우수한 액정 배향제를 얻을 수 있다. 특정 빈용제 (A), 양용제, 그 밖의 빈용제의 이들 3종류의 용제는 각각이 상이한 특징을 갖기 때문에 이하에서 말하는 구성 비율을 갖는 것이 중요하다.

[0049] 특정 빈용제 (A)의 전체 용제 중량에 대한 비율은 양호한 젖음 확산성을 얻기 위해 전체 용제 중량에 대해 0.1~60중량%의 비율로 사용하는 것이 바람직하고, 5~50중량%가 보다 바람직하며, 10~45중량%가 더욱 바람직하다.

[0050] 양용제는 용액 중의 중합체의 석출, 잉크젯 장치의 노즐이나 헤드의 막힘, 플렉소 인쇄시 플렉소 인쇄판 상에서의 중합체의 석출을 방지하기 위해 전체 용제 중량에 대해 20중량% 이상의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 인쇄성을 양호하게 유지하기 위해서는 일정량의 빈용제를 사용할 필요가 있으므로, 양용제는 전체 용제 중량에 대해 89중량% 이하의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 양용제의 전체 용제 중량에 대한 비율은 20~89중량%가 바람직하고, 30~84중량%가 보다 바람직하며, 45~75중량%가 더욱 바람직하다.

[0051] 그 밖의 빈용제는 젖음성의 확보를 위해, 전체 용제 중량에 대해 5~40중량%의 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0052] 특정 빈용제 (A)와 그 밖의 빈용제를 병용하는 경우는 특정 빈용제 (A)와 그 밖의 빈용제의 합계 중량%는 전체 용제 중량에 대해 5~50%가 바람직하고, 10~40%가 보다 바람직하며, 25~35%가 더욱 바람직하다.

[0053] 그 밖의 빈용제 중에서도 표면 에너지가 30mN/m 미만이고, 기판에 대한 젖음성을 향상시키는 효과를 갖는 용제, 예를 들면, 부틸셀로솔브, 1-부톡시-2-프로판올, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르를 특정 빈용제 (A)와 병용하는 경우는, 이들의 그 밖의 빈용제의 전체 용제 중량에 대한 비율은 0.1~50중량%가 바람직하고, 3~40중량%가 보다 바람직하며, 3~25중량%가 더욱 바람직하다.

[0054] 또한, 그 밖의 빈용제 중에서도 더욱 표면 에너지가 낮고, 기판에 대한 젖음 확산성을 개선하며, 잉크젯 인쇄에 있어서의 줄무늬 얼룩의 발생을 억제하는데 유용한 용제로서 예를 들면, 디이소부틸케톤, 4-메틸-2-펜탄올, 디펜틸에테르를 들 수 있다. 잉크젯 인쇄 용도에 있어서는 이들의 그 밖의 빈용제를 병용하면 더욱 인쇄성 양호한 배향막이 얻어진다. 이들의 그 밖의 빈용제를 특정 빈용제 (A)와 병용하는 경우는 이들의 그 밖의 빈용제는 전체 용제 중량에 대해 0.1중량% 이상의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 중합체의 석출이나, 잉크젯 장치의 노즐이나, 헤드의 막힘을 방지하기 위해 일정량의 양용제를 사용할 필요가 있으므로, 이들의 그 밖의 빈용제는 전체 용제 중량에 대해 20중량% 이하의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 이들의 그 밖의 빈용제의 전체 용제 중량에 대한 비율은 0.1~20중량%가 바람직하고, 0.1~18중량%가 보다 바람직하며, 0.1~15중량%가 더욱 바람직하다.

[0055] <본 발명의 중합체>

[0056] 본 발명의 중합체는 테트라카르복실산 이무수물 및 그 유도체로부터 선택되는 적어도 하나와, 디아민과의 반응

생성물인 폴리아믹산 및 폴리아믹산의 유도체이다. 상기 테트라카르복실산 이무수물의 유도체란, 테트라카르복실산디에스테르 또는 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드이다. 폴리아믹산의 유도체란, 용제를 함유하는 후술하는 액정 배향제로 했을 때, 용제에 용해하는 성분이고, 그 액정 배향제를 액정 배향막으로 했을 때, 폴리아미드를 주성분으로 하는 액정 배향막을 형성할 수 있는 성분이다. 이러한 폴리아믹산의 유도체로는 예를 들면, 가용성 폴리아미드, 폴리아믹산에스테르 및 폴리아믹산아미드 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 치환시키고 반응시켜 얻어진 폴리아믹산-폴리아미드 공중합체, 또한 5) 당해 폴리아믹산-폴리아미드 공중합체의 일부 또는 전부를 탈수 폐환 반응시킨 폴리아미드이미드를 들 수 있다. 상기 폴리아믹산 및 그 유도체는 1종의 중합체이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 또한 상기 폴리아믹산 및 그 유도체는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민과의 반응 생성물의 구조를 갖는 중합체이면 되고, 다른 원료를 사용하여 테트라카르복실산 이무수물과 디아민과의 반응 이외의 다른 반응에 의한 반응 생성물을 함유해도 된다.

[0057] 폴리아믹산에스테르는 상술한 폴리아믹산과 수산기 함유 화합물, 할로겐화물, 에폭시기 함유 화합물 등을 반응시킴으로써 합성하는 방법이나, 산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산디에스테르 또는 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드와 디아민을 반응시킴으로써 합성하는 방법에 의해, 합성할 수 있다. 산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산디에스테르는 예를 들면, 산 이무수물을 2당량 알코올과 반응시키고 개환하여 얻을 수 있고, 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드는 테트라카르복실산디에스테르를 2당량 염소화제(예를 들면, 염화티오닐 등)와 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 한편, 폴리아믹산에스테르는 아믹산에스테르 구조만을 갖고 있어도 되고, 아믹산 구조와 아믹산에스테르 구조가 병존하는 부분 에스테르화물이어도 된다.

[0058] 또한, 본 발명의 폴리아믹산을 폴리아믹산 유도체인 폴리아미드로 하는 경우에는, 얻어진 폴리아믹산 용액을 탈수제인 무수 초산, 무수 프로피온산, 무수 트리플루오로초산 등의 산 무수물 및 탈수 폐환 촉매인 트리에틸아민, 피리딘, 콜리딘 등의 3차 아민과 함께 온도 20~150℃로 이미드화 반응시켜 얻을 수 있다. 혹은, 얻어진 폴리아믹산 용액으로부터 다량의 빈용제(메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올계 용제나 글리콜계 용제)를 사용하여 폴리아믹산을 석출시키고, 석출시킨 폴리아믹산을 톨루엔, 자일렌 등의 용제 중에서 상기와 동일한 탈수제 및 탈수 폐환 촉매와 함께, 온도 20~150℃로 이미드화 반응시킬 수도 있다.

[0059] 상기 이미드화 반응에 있어서, 탈수제와 탈수 폐환 촉매의 비율은 0.1~10(몰비)인 것이 바람직하다. 양자의 합계 사용량은 당해 폴리아믹산의 합성에 사용한 테트라카르복실산 이무수물의 몰량 합계에 대해 1.5~10배 몰인 것이 바람직하다. 이 화학적 이미드화의 탈수제, 촉매량, 반응 온도 및 반응 시간을 조정함으로써, 이미드화의 정도를 제어하고, 부분 폴리아미드를 얻을 수 있다. 얻어진 폴리아미드는 용제와 분리하여 상술한 용제에 재용해시켜 액정 배향제로서 사용할 수도 있으며, 혹은 용제와 분리하지 않고 액정 배향제로서 사용할 수도 있다.

[0060] 폴리아믹산에스테르는 상술한 폴리아믹산과 수산기 함유 화합물, 할로겐화물, 에폭시기 함유 화합물 등을 반응시킴으로써 합성하는 방법이나, 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산디에스테르 또는 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드와 디아민을 반응시킴으로써 합성하는 방법에 의해 합성할 수 있다. 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도되는 테트라카르복실산디에스테르는 예를 들면, 테트라카르복실산 이무수물을 2당량 알코올과 반응시키고 개환시켜 얻을 수 있고, 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드는 테트라카르복실산디에스테르를 2당량 염소화제(예를 들면, 염화티오닐 등)와 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 한편, 폴리아믹산에스테르는 아믹산에스테르 구조만을 갖고 있어도 되고, 아믹산 구조와 아믹산에스테르 구조가 병존하는 부분 에스테르화물이어도 된다. 본 발명의 광배향용 액정 배향제는 이들의 폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르 및 이들을 이미드화하여 얻어지는 폴리아미드를 하나 포함하고 있어도 되고, 2개 이상 포함하고 있어도 된다.

[0061] 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체의 분자량은 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)으로 7,000~500,000인 것이 바람직하고, 10,000~200,000인 것이 보다 바람직하다. 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체의 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정하여 구할 수 있다.

[0062] 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체는 다량의 빈용제로 침전시켜 얻어지는 고형분을 IR, NMR로 분석함으로써 그 존재를 확인할 수 있다. 또는 KOH나 NaOH 등의 강알칼리의 수용액에 의한 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체의 분해물의 유기 용제에 의한 추출물을 GC, HPLC 또는 GC-MS로 분석함으로써, 사용되어 있는 모노머를 확인할 수 있다.

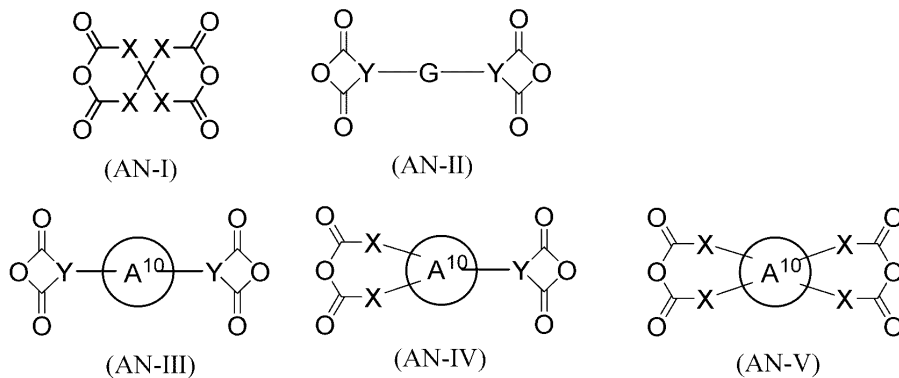
[0063] <테트라카르복실산 이무수물>

[0064] 본 발명의 액정 배향제에 포함되는 폴리아믹산 및 그 유도체를 제조하기 위해 사용되는 테트라카르복실산 이무수물에 대해 설명한다. 본 발명에 사용되는 테트라카르복실산 이무수물은 공지의 테트라카르복실산 이무수물로부터 제한되는 것 없이 선택할 수 있다. 이러한 테트라카르복실산 이무수물은 방향환에 직접 디카르복실산 무수물이 결합된 방향족계(복소방향족계를 포함함) 및 방향환에 직접 디카르복실산 무수물이 결합하고 있지 않는 지방족계(복소환계를 포함함)의 어느 쪽의 군에 속하는 것이어도 된다. 테트라카르복실산 이무수물은 하나의 화합물을 디아민과 반응시켜도 되고, 2개 이상의 화합물을 혼합하여 디아민과 반응시켜도 된다. 본 명세서에 있어서 「테트라카르복실산 이무수물」이란, 하나의 화합물을 지칭할 뿐만 아니라 2개 이상의 화합물의 혼합물도 그 의미에 포함시키는 경우가 있다.

[0065] 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체는 폴리아미드 막의 형성에 사용되는 공지의 폴리아믹산 또는 그 유도체와 동일하게 제조할 수 있다. 테트라카르복실산 이무수물의 총 투입량은 디아민의 총 몰수와 대략 등몰(몰비 0.9~1.1 정도)로 하는 것이 바람직하다.

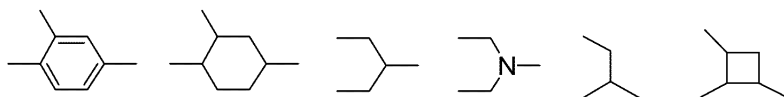
[0066] 이러한 테트라카르복실산 이무수물의 바람직한 예로는, 원료 입수의 용이함이나, 중합체 제조의 용이함이나, 막의 전기 특성의 점에서 식 (AN-I)~식 (AN-V)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다.

화학식 5



[0067] 식 (AN-I), 식 (AN-IV) 및 식 (AN-V)에 있어서, X는 독립적으로 단결합 또는 $-\text{CH}_2-$ 이다. 식 (AN-II)에 있어서 G는 단결합, 탄소수 1~20의 알킬렌, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 또는 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 이다. 식 (AN-II)~식 (AN-IV)에 있어서 Y는 독립적으로 하기 3가 기의 군으로부터 선택되는 하나이며, 결합수는 임의의 탄소에 연결되어 있으며, 이 기의 적어도 하나의 수소는 메틸, 에틸 또는 페닐로 치환되어도 된다.

화학식 6

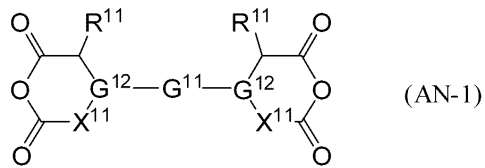


[0069] 식 (AN-III)~식 (AN-V)에 있어서, 고리 A^{10} 은 탄소수 3~10의 단환식 탄화수소기 또는 탄소수 6~30의 축합 다환식 탄화수소기이며, 이 기의 적어도 하나의 수소는 메틸, 에틸 또는 페닐로 치환되어 있어도 되고, 고리에 연결되는 결합수는 고리를 구성하는 임의의 탄소에 연결되어 있으며, 2개의 결합수가 동일한 탄소에 연결되어도 된다.

[0071] 더욱 상세히는 이하의 식 (AN-1)~식 (AN-16-15)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다.

[0072] [식 (AN-1)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

화학식 7



[0073]

[0074] 식 (AN-1)에 있어서, G^{11} 은 단결합, 탄소수 1~12의 알킬렌, 1,4-페닐렌, 또는 1,4-시클로헥실렌이다. X^{11} 은 독립적으로 단결합 또는 $-CH_2-$ 이다. G^{12} 는 독립적으로 하기 3가 기 중 하나이다.

화학식 8

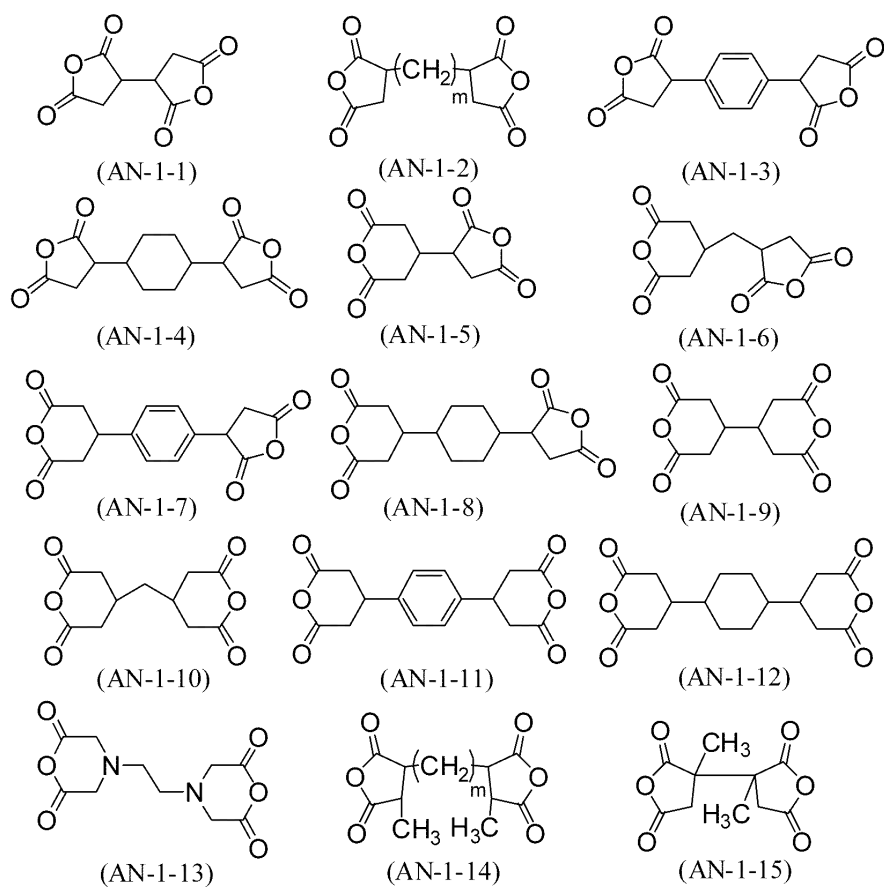


[0075]

[0076] 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} 은 단결합인 경우는 없다. 그리고 R^{11} 은 수소 또는 $-CH_3$ 이다.

[0077] 식 (AN-1)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

화학식 9

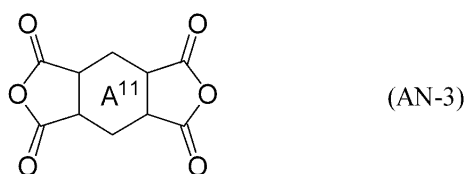


[0078]

[0079] 식 (AN-1-2) 및 (AN-1-14)에 있어서, m은 1~12의 정수이다.

[0080] [식 (AN-3)으로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

화학식 10

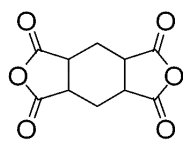


[0081]

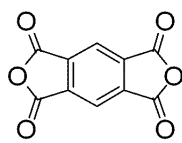
[0082] 식 (AN-3)에 있어서, 고리 A¹¹은 시클로헥산고리 또는 벤젠고리이다.

[0083] 식 (AN-3)으로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

화학식 11



(AN-3-1)



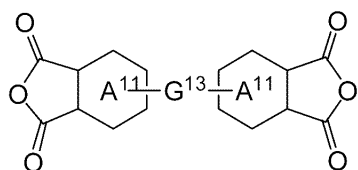
(AN-3-2)

[0084]

[0085]

[식 (AN-4)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

화학식 12



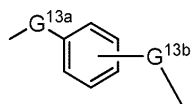
(AN-4)

[0086]

[0087]

식 (AN-4)에 있어서, G^{13} 은 단결합, $-(CH_2)_m-$, $-O-$, $-S-$, $-C(CH_3)_2-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-C(CF_3)_2-$, 또는 하기 식 (G13-1)로 나타내는 2가 기이며, m 은 1~12의 정수이다. 중간 고리 A^{11} 은 각각 독립적으로 시클로헥산고리 또는 벤젠고리이다. G^{13} 은 고리 A^{11} 의 임의의 위치에 결합해도 된다.

화학식 13



(G13-1)

[0088]

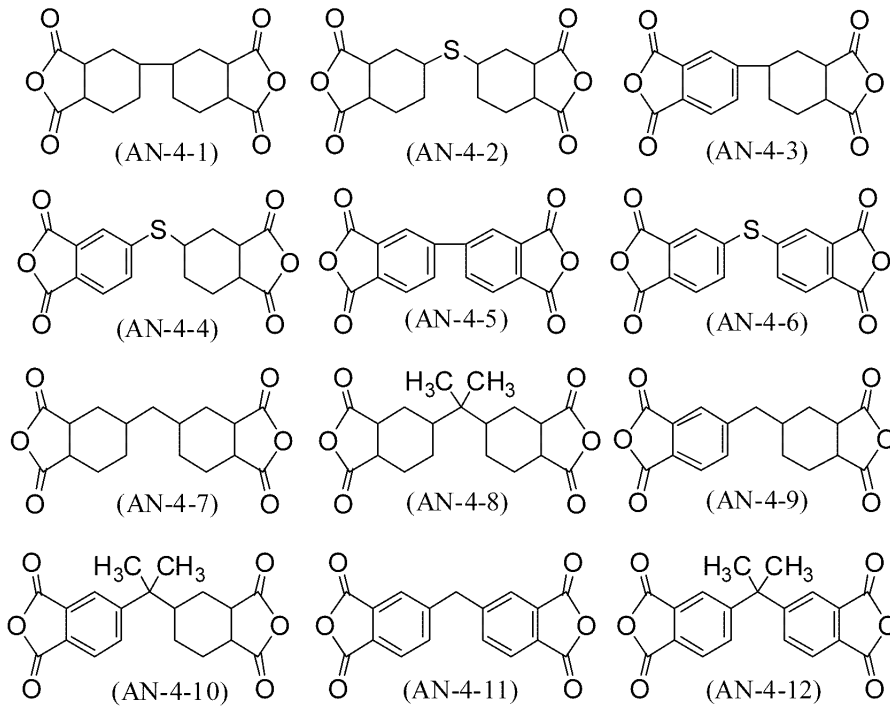
[0089]

식 (G13-1)에 있어서, G^{13a} 및 G^{13b} 는 각각 독립적으로 단결합, $-O-$ 또는 $-NHCO-$ 로 나타내는 2가 기이다. 페닐렌은 1,4-페닐렌 및 1,3-페닐렌이 바람직하다.

[0090]

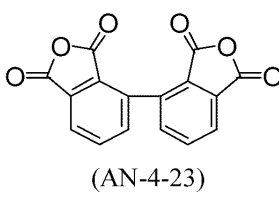
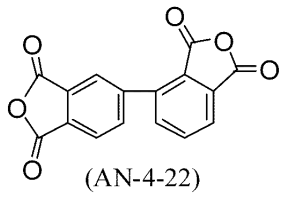
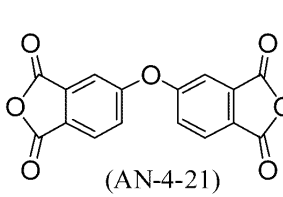
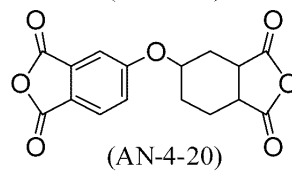
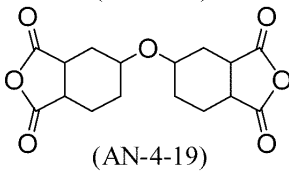
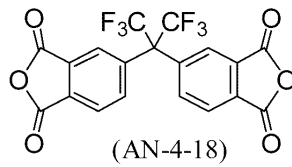
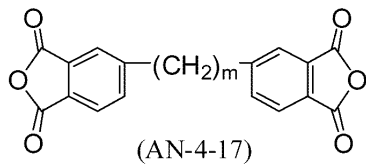
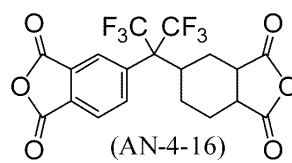
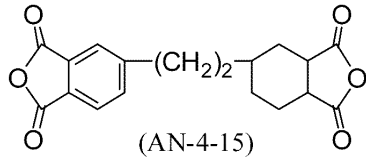
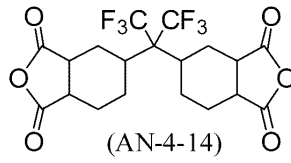
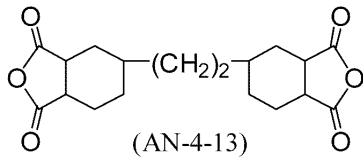
식 (AN-4)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

화학식 14



[0091]

화학식 15

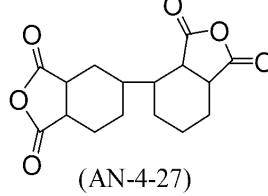
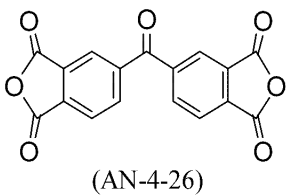
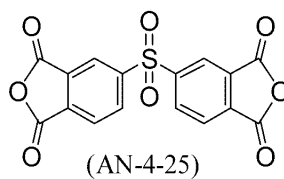
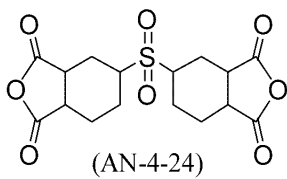


[0092]

[0093]

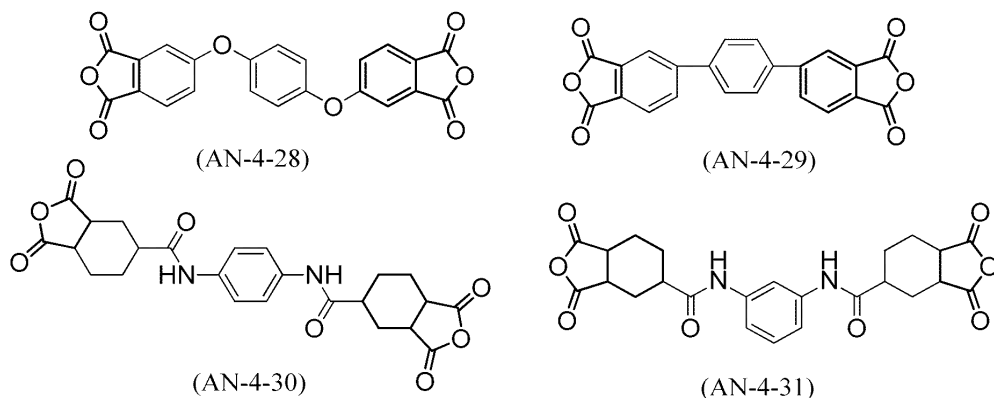
식 (AN-4-17)에 있어서 m은 1~12의 정수이다.

화학식 16



[0094]

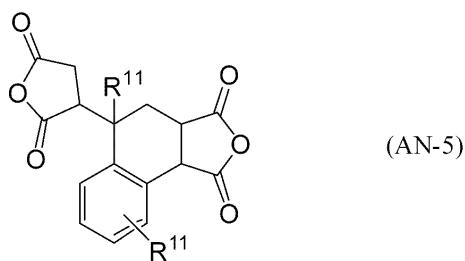
화학식 17



[0095]

[0096] [식 (AN-5)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

화학식 18

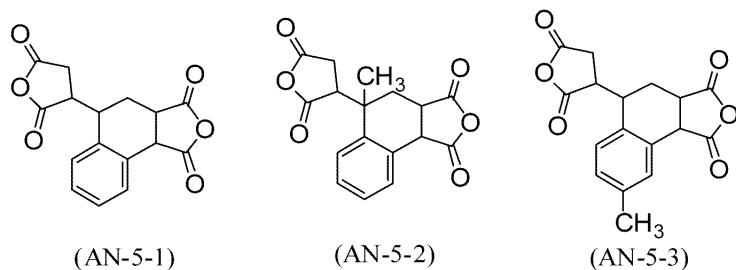


[0097]

[0098] 식 (AN-5)에 있어서, R^{11} 은 독립적으로 수소 또는 $-CH_3$ 이다. 벤젠고리를 구성하는 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 R^{11} 은 벤젠고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다.

[0099] 식 (AN-5)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

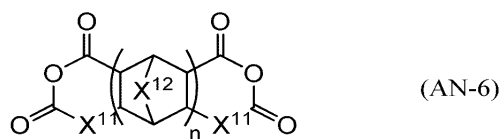
화학식 19



[0100]

[0101] [식 (AN-6)으로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

화학식 20

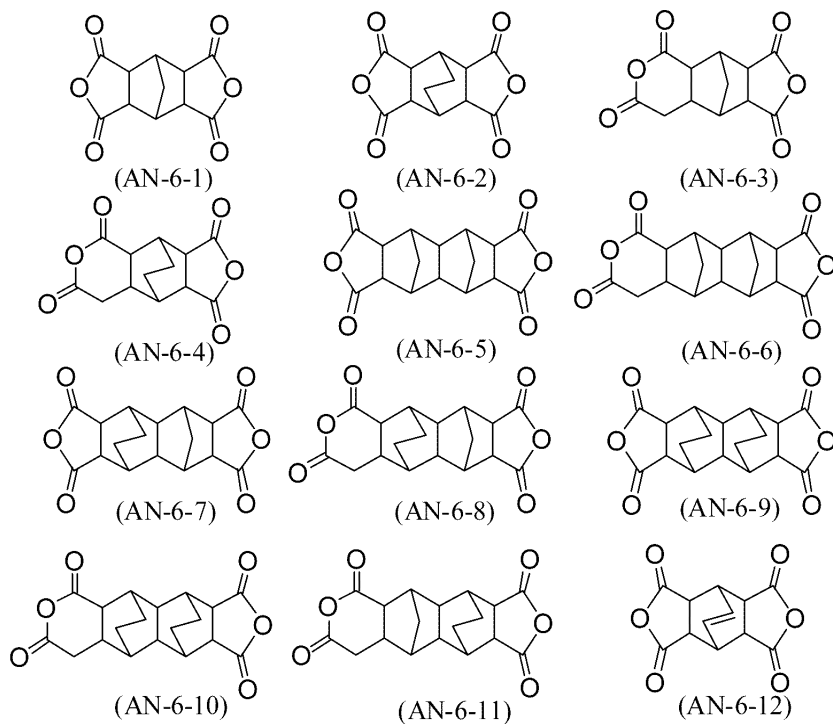


[0102]

[0103] 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 $-\text{CH}=\text{H}-$ 이다. n 은 1 또는 2이다.

[0104] 식 (AN-6)으로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

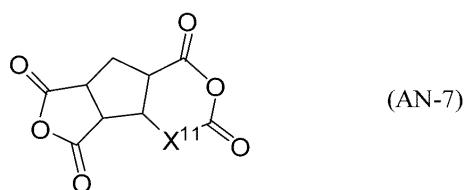
화학식 21



[0105]

[0106] [식 (AN-7)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

화학식 22

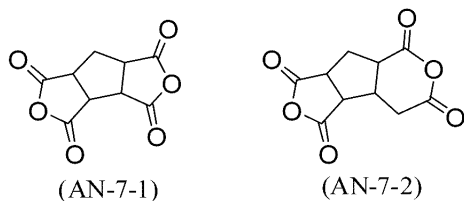


[0107]

[0108] 식 (AN-7)에 있어서, X^{11} 은 단결합 또는 $-\text{CH}_2-$ 이다.

[0109] 식 (AN-7)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

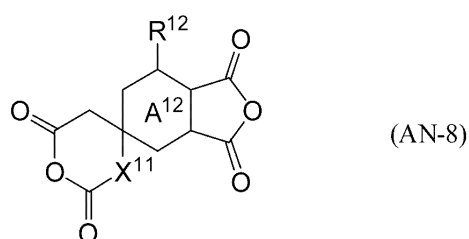
화학식 23



[0110]

[식 (AN-8)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

화학식 24

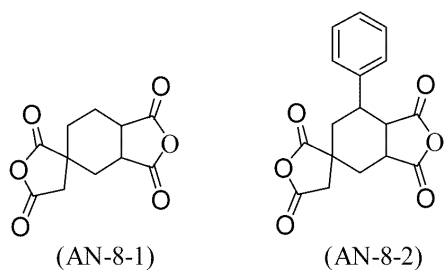


[0112]

[식 (AN-8)에 있어서, X^{11} 은 단결합 또는 $-CH_2-$ 이다. R^{12} 는 수소, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, 또는 페닐이며, 고리 A^{12} 는 시클로헥산고리 또는 시클로헥센고리이다.

[식 (AN-8)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

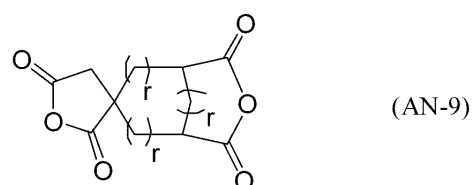
화학식 25



[0115]

[식 (AN-9)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

화학식 26

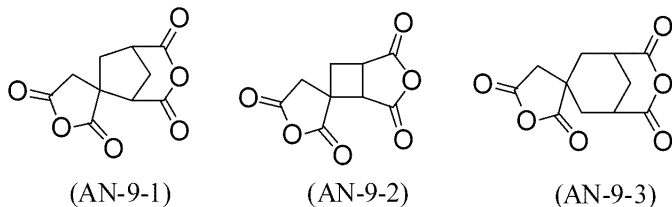


[0117]

[0118] 식 (AN-9)에 있어서, r 은 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

[0119] 식 (AN-9)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

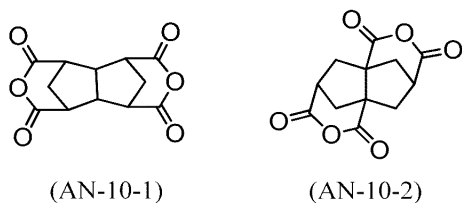
화학식 27



[0120]

[식 (AN-10-1) 및 식 (AN-10-2)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

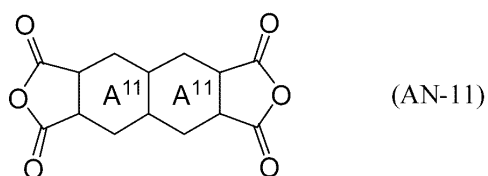
화학식 28



[0122]

[식 (AN-11)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

화학식 29

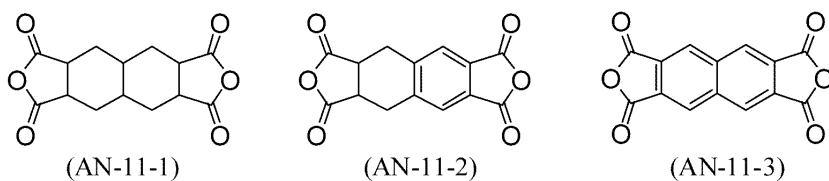


[0124]

식 (AN-11)에 있어서, 고리 A^{11} 은 독립적으로 시클로헥산고리 또는 벤젠고리이다.

식 (AN-11)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

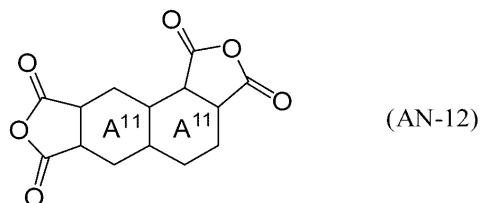
화학식 30



[0127]

[0128] [식 (AN-12)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

화학식 31

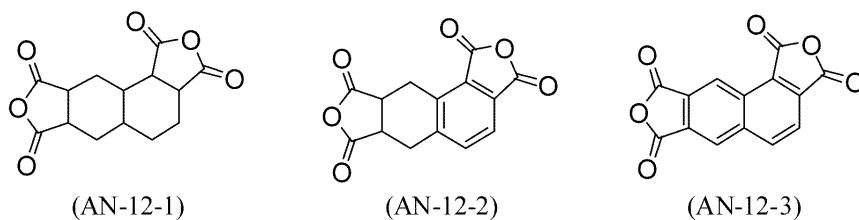


[0129]

[0130] 식 (AN-12)에 있어서, 고리 A¹¹은 각각 독립적으로 시클로헥산고리 또는 벤젠고리이다.

[0131] 식 (AN-12)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

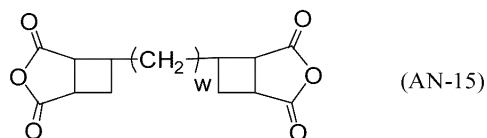
화학식 32



[0132]

[0133] [식 (AN-15)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물]

화학식 33

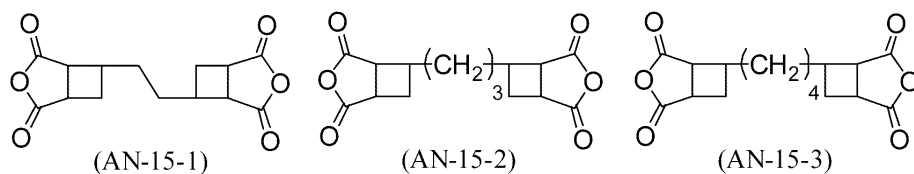


[0134]

[0135] 식 (AN-15)에 있어서, w는 1~10의 정수이다.

[0136] 식 (AN-15)로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

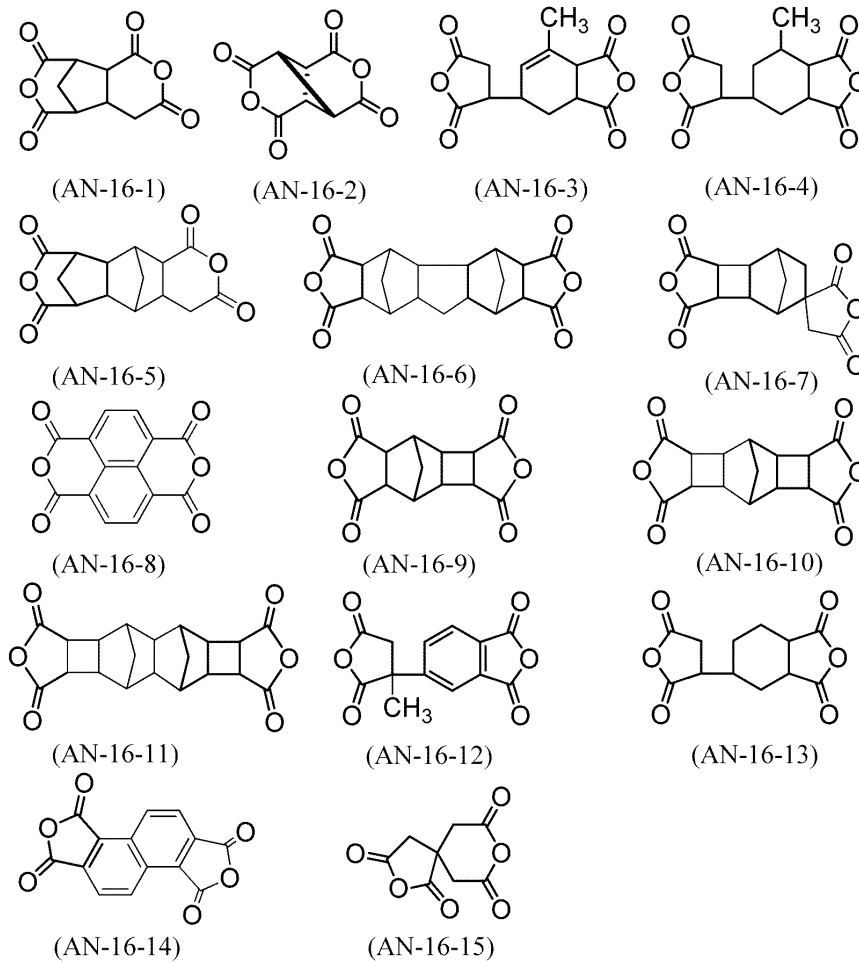
화학식 34



[0137]

[0138] 상기 이외의 테트라카르복실산 이무수물로서 하기 화합물을 들 수 있다.

화학식 35



[0139]

[0140] 상기 테트라카르복실산 이무수물에 있어서, 후술하는 액정 배향막의 각 특성을 향상시키는 바람직한 재료에 대해 설명한다. 액정의 배향성을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 식 (AN-1), 식 (AN-3) 및 식 (AN-4)로 나타내는 화합물이 바람직하고, 식 (AN-1-2), 식 (AN-1-13), 식 (AN-3-2), 식 (AN-4-17) 및 식 (AN-4-29)로 나타내는 화합물이 보다 바람직하며, 식 (AN-1-2)에 있어서는 $m=4$ 또는 8이 바람직하고, 식 (AN-4-17)에 있어서는 $m=4$, 또는 8이 바람직하며, $m=8$ 이 보다 바람직하다.

[0141] 액정 표시 소자의 투과율을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 식 (AN-1-1), 식 (AN-1-2), 식 (AN-3-1), 식 (AN-4-17), 식 (AN-4-30), 식 (AN-5-1), 식 (AN-7-2), 식 (AN-10-1), 식 (AN-16-3), 식 (AN-16-4) 및 식 (PA-1)로 나타내는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 식 (AN-1-2)에 있어서는 $m=4$ 또는 8이 바람직하며, 식 (AN-4-17)에 있어서는 $m=4$ 또는 8이 바람직하고, $m=8$ 이 보다 바람직하다.

[0142] 액정 표시 소자의 전압 유지율(이하, VHR로 약기하는 경우가 있음)을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 식 (AN-1-1), 식 (AN-1-2), 식 (AN-3-1), 식 (AN-4-17), 식 (AN-4-30), 식 (AN-7-2), 식 (AN-10-1), 식 (AN-16-3), 식 (AN-16-4) 및 식 (PA-1)로 나타내는 화합물이 바람직하고, 식 (AN-1-2)에 있어서는 $m=4$ 또는 8이 바람직하며, 식 (AN-4-17)에 있어서는 $m=4$ 또는 8이 바람직하고, $m=8$ 이 보다 바람직하다.

[0143] 액정 배향막의 체적 저항값을 저하시킴으로써, 배향막 중의 잔류 전하(잔류 DC)의 완화 속도를 향상시키는 것이 소부를 막는 방법의 하나로서 유효하다. 이 목적을 중시하는 경우에는, 식 (AN-1-13), 식 (AN-3-2), 식 (AN-4-21), 식 (AN-4-29) 및 식 (AN-11-3)으로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0144] <디아민 및 디히드라지드>

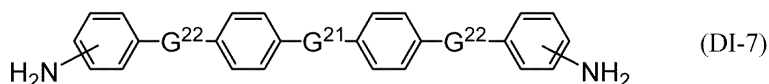
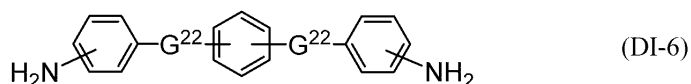
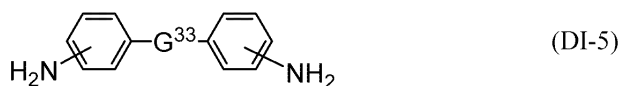
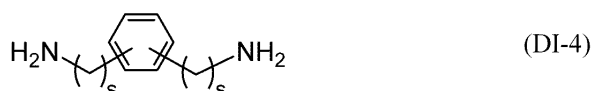
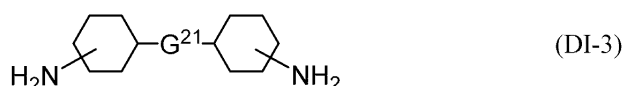
[0145] 본 발명의 폴리아미산 및 그 유도체를 제조하기 위해 사용하는 디아민 및 디히드라지드에 대해 설명한다. 본 발

명의 폴리아믹산 또는 그 유도체를 제조하는 것에 있어서는 공지의 디아민 및 디히드라지드로부터 제한되지 않고 선택할 수 있다.

[0146] 디아민은 그 구조에 따라 2종류로 나눌 수 있다. 즉, 2개의 아미노를 잇는 골격을 주쇄로 보았을 때, 주쇄로부터 분기하는 기, 즉 측쇄기를 갖는 디아민과 측쇄기를 갖지 않는 디아민이다. 이하의 설명에서는 이러한 측쇄기를 갖는 디아민을 측쇄형 디아민으로 칭하는 경우가 있다. 그리고, 이러한 측쇄기를 갖지 않는 디아민을 비측쇄형 디아민으로 칭하는 경우가 있다. 이 측쇄기는 프리틸트각을 크게하는 효과를 갖는 기이다. 비측쇄형 디아민과 측쇄형 디아민을 적절히 구분하여 사용함으로써, 각각에 필요한 프리틸트각에 대응할 수 있다. 측쇄형 디아민은 본 발명의 특성을 저해하지 않는 정도로 병용하는 것이 바람직하다. 또한 측쇄형 디아민 및 비측쇄형 디아민에 대해 액정에 대한 수직 배향성, 전압 유지율, 소부 특성 및 배향성을 향상시키는 목적으로 취사 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0147] 주지된 디아민, 디히드라지드를 이하에 나타낸다.

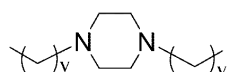
화학식 36



[0148]

[0149] 상기 식 (DI-1)에 있어서, G^{20} 은 $-\text{CH}_2-$ 또는 식 (DI-1-a)이며, G^{20} 이 $-\text{CH}_2-$ 인 경우에 있어서, 적어도 하나의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{NH}-$, $-\text{O}-$ 으로 치환되어도 되고, m 은 1~12의 정수이며, 알킬렌의 적어도 하나의 수소는 $-\text{OH}$ 또는 $-\text{CH}_3$ 으로 치환되어도 되고, G^{20} 이 식 (DI-1-a)의 경우에 있어서 m 은 0이다.

화학식 37



(DI-1-a)

[0150]

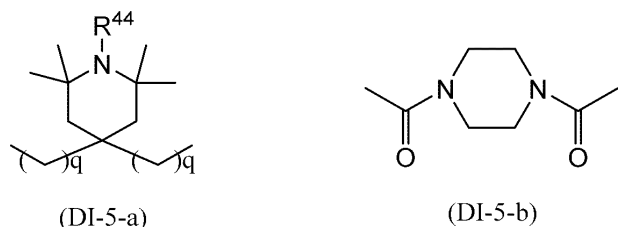
[0151] 식 (DI-1-a)에 있어서, v 는 1~6의 정수이다.

[0152] 식 (DI-3) 및 식 (DI-7)에 있어서, G^{21} 은 독립적으로 단결합, $-NH-$, $-NCH_3-$, $-O-$, $-S-$, $-S-S-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-COO-$, $-CONCH_3-$, $-CONH-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-(CH_2)_m-$, $-O-(CH_2)_m-O-$, $-N(CH_3)-(CH_2)_k-N(CH_3)-$, $-(O-C_2H_4)_m-O-$, $-O-CH_2-C(CF_3)_2-CH_2-O-$, $-O-CO-(CH_2)_m-CO-O-$, $-CO-O-(CH_2)_m-O-CO-$, $-(CH_2)_m-NH-(CH_2)_m-$, $-CO-(CH_2)_k-NH-(CH_2)_k-$, $-(NH-(CH_2)_m)_k-NH-$, $-CO-C_3H_6-(NH-C_3H_6)_n-CO-$, 또는 $-S-(CH_2)_m-S-$ 이며, m 은 독립적으로 1~12의 정수이고, k 는 1~5의 정수이며, n 은 1 또는 2이다.

[0153] 식 (DI-4)에 있어서, s 는 독립적으로 0~2의 정수이다.

[0154] 식 (DI-5)에 있어서, G^{33} 은 독립적으로 단결합, $-NH-$, $-NCH_3-$, $-O-$, $-S-$, $-S-S-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-COO-$, $-CONCH_3-$, $-CONH-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-(CH_2)_m-$, $-O-(CH_2)_m-O-$, $-N(CH_3)-(CH_2)_k-N(CH_3)-$, $-(O-C_2H_4)_m-O-$, $-O-CH_2-C(CF_3)_2-CH_2-O-$, $-O-CO-(CH_2)_m-CO-O-$, $-CO-O-(CH_2)_m-O-CO-$, $-(CH_2)_m-NH-(CH_2)_m-$, $-CO-(CH_2)_k-NH-(CH_2)_k-$, $-(NH-(CH_2)_m)_k-NH-$, $-CO-C_3H_6-(NH-C_3H_6)_n-CO-$, 또는 $-S-(CH_2)_m-S-$, $-N(Boc)-(CH_2)_e-N(Boc)-$, $-NH-(CH_2)_e-N(Boc)-$, $-N(Boc)-(CH_2)_e-$, 하기 식 (DI-5-a) 또는 하기 식 (DI-5-b)로 나타내는 기이며, m 은 독립적으로 1~12의 정수이고, k 는 1~5의 정수이며, e 는 2~10의 정수이고, n 은 1 또는 2이다.

화학식 38



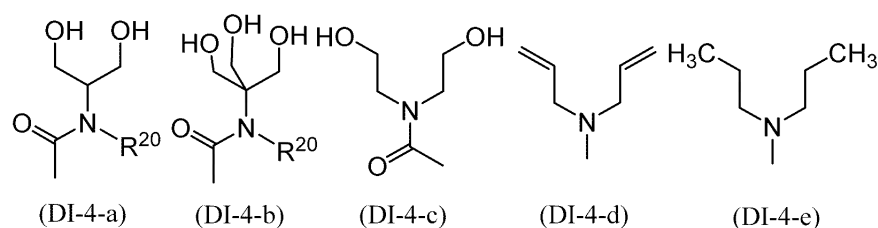
[0155]

[0156] (DI-5-a)에 있어서, q 는 0~6의 정수이며, R^{44} 는 수소, $-OH$, 탄소수 1~6의 알킬, 또는 탄소수 1~6의 알콕시이다.

[0157] 식 (DI-6) 및 식 (DI-7)에 있어서, G^{22} 은 독립적으로 단결합, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, 또는 탄소수 1~10의 알킬렌이다.

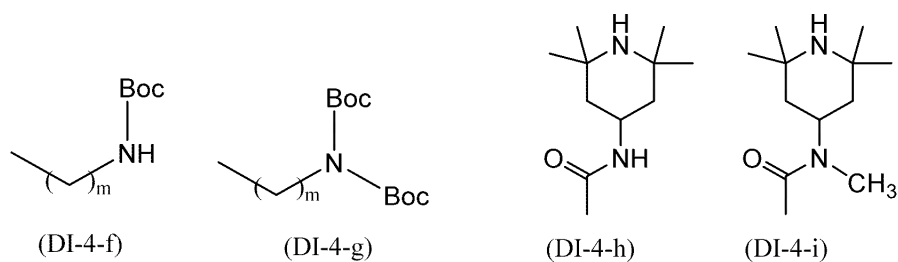
[0158] 식 (DI-2)~식 (DI-7) 중의 시클로헥산고리 및 벤젠고리의 적어도 하나의 수소는 $-F$, $-Cl$, 탄소수 1~3의 알킬렌, $-OCH_3$, $-OH$, $-CF_3$, $-CO_2H$, $-CONH_2$, $-NHC_6H_5$, 페닐, 또는 벤질로 치환되어도 되고, 추가로 식 (DI-4)에 있어서는, 시클로헥산고리 및 벤젠고리의 적어도 하나의 수소는 하기 식 (DI-4-a)~(DI-4-i)로 나타내는 기의 군으로부터 선택되는 하나로 치환되어 있어도 되고, 식 (DI-5)에 있어서는, G^{33} 이 단결합인 때에는 시클로헥산고리 및 벤젠고리가 적어도 하나인 수소는 $NHBoc$ 또는 $N(Boc)_2$ 로 치환되어 있어도 된다.

화학식 39



[0159]

화학식 40

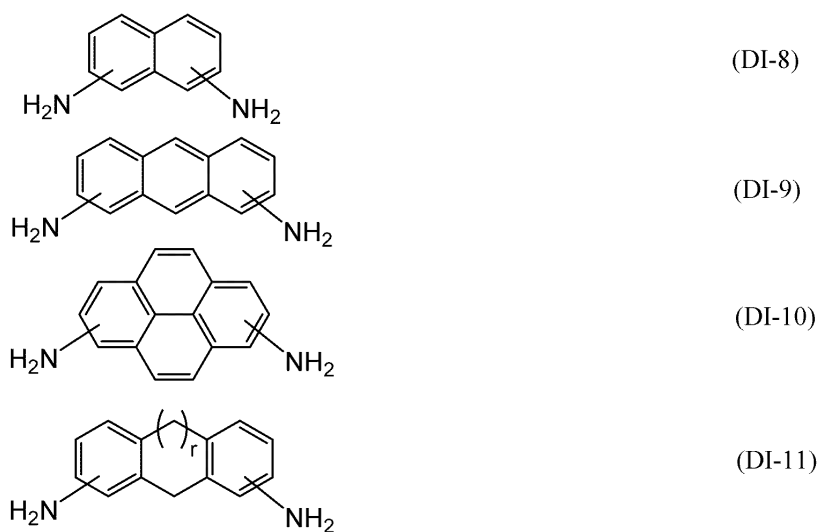


[0160]

[0161] 식 (DI-4-a) 및 식 (DI-4-b)에 있어서, R^{20} 은 독립적으로 수소 또는 $-CH_3$ 이다. 식 (DI-4-f) 및 식 (DI-4-g)에 있어서, m은 0~12의 정수이며, Boc는 t-부톡시카르보닐이다.

[0162] 상기 식 중, 고리를 구성하는 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다. 그리고, 시클로헥산고리 또는 벤젠고리에 대한 $-NH_2$ 의 결합 위치는 G^{21} , G^{22} 또는 G^{33} 의 결합 위치를 제외한 임의의 위치이다.

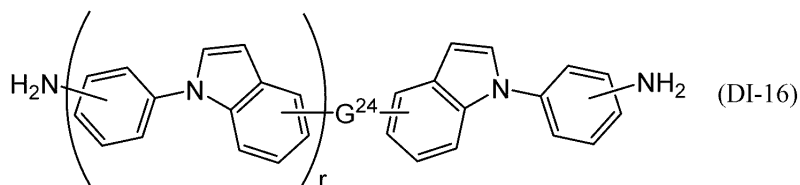
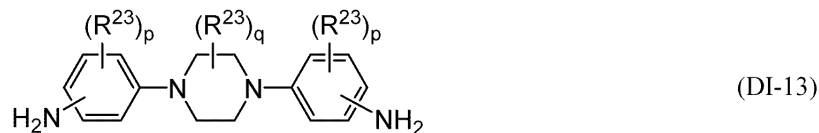
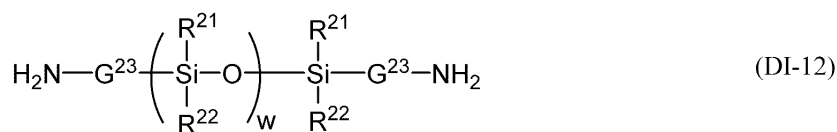
화학식 41



[0163]

[0164] 식 (DI-11)에 있어서, r은 0 또는 1이다. 식 (DI-8)~식 (DI-11)에 있어서, 고리에 결합하는 $-NH_2$ 의 결합 위치는 임의의 위치이다.

화학식 42



[0165]

[0166] 식 (DI-12)에 있어서, R^{21} 및 R^{22} 는 독립적으로 탄소수 1~3의 알킬 또는 페닐이고, G^{23} 은 독립적으로 탄소수 1~6의 알킬렌, 페닐렌 또는 알킬 치환된 페닐렌이며, w 는 1~10의 정수이다.

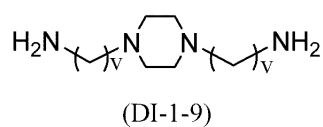
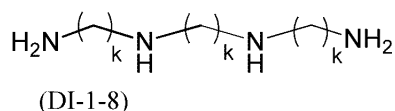
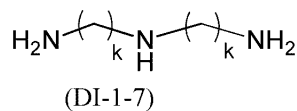
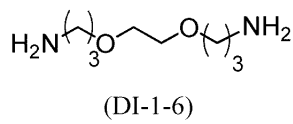
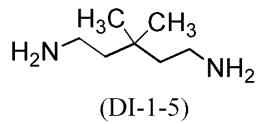
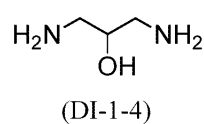
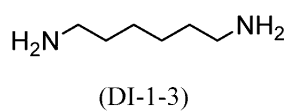
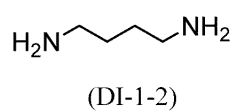
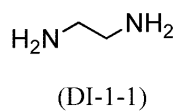
[0167] 식 (DI-13)에 있어서, R^{23} 은 독립적으로 탄소수 1~5의 알킬, 탄소수 1~5의 알콕시 또는 -Cl이며, p 는 독립적으로 0~3의 정수이고, q 는 0~4의 정수이다.

[0168] 식 (DI-14)에 있어서, 고리 B는 단환의 복소환식 방향족기이고, R^{24} 는 수소, -F, -Cl, 탄소수 1~6의 알킬, 알콕시, 알케닐, 알키닐이며, q 는 독립적으로 0~4의 정수이다. 식 (DI-15)에 있어서, 고리 C는 복소환식 방향족기 또는 복소환식 지방족기이다. 식 (DI-16)에 있어서, G^{24} 는 단결합, 탄소수 2~6의 알킬렌 또는 1,4-페닐렌이고, r 은 0 또는 1이다. 그리고, 고리를 구성하는 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다. 식 (DI-13)~식 (DI-16)에 있어서, 고리에 결합하는 -NH₂의 결합 위치는 임의의 위치이다.

[0169] 상기 식 (DI-1)~식 (DI-16)의 측쇄를 갖지 않는 디아민으로서, 이하의 식 (DI-1-1)~식 (DI-16-1)의 구체예를 들 수 있다.

[0170] 식 (DI-1)로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

화학식 43

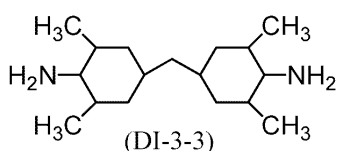
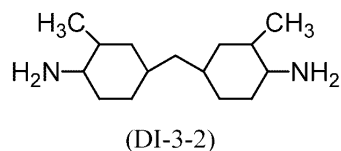
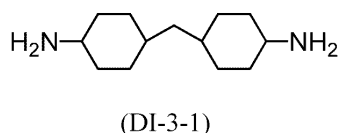
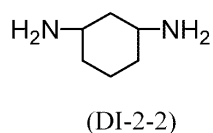
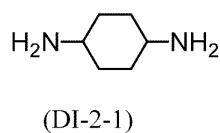


[0171]

[0172] 식 (DI-1-7) 및 식 (DI-1-8)에 있어서, k는 각각 독립적으로 1~3의 정수이다. 식 (DI-1-9)에 있어서, v는 1~6의 정수이다.

[0173] 식 (DI-2)~식 (DI-3)으로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

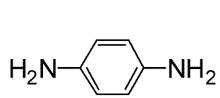
화학식 44



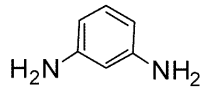
[0174]

[0175] 식 (DI-4)로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

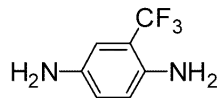
화학식 45



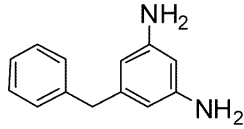
(DI-4-1)



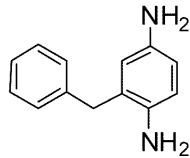
(DI-4-2)



(DI-4-3)



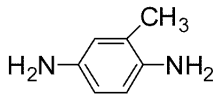
(DI-4-4)



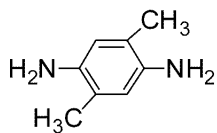
(DI-4-5)

[0176]

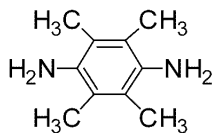
화학식 46



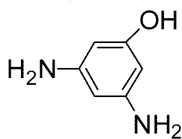
(DI-4-6)



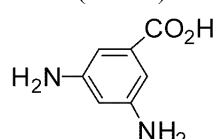
(DI-4-7)



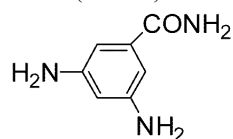
(DI-4-8)



(DI-4-9)



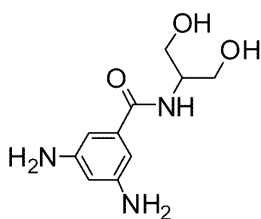
(DI-4-10)



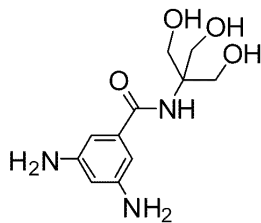
(DI-4-11)

[0177]

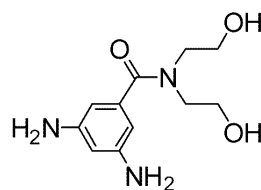
화학식 47



(DI-4-12)



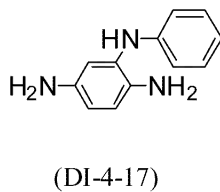
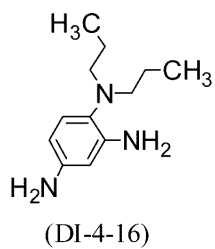
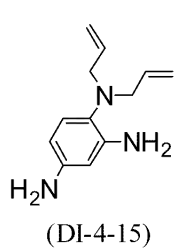
(DI-4-13)



(DI-4-14)

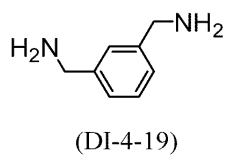
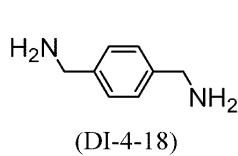
[0178]

화학식 48



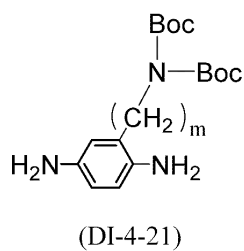
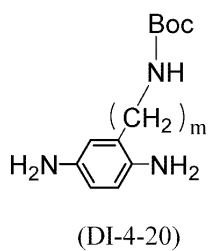
[0179]

화학식 49



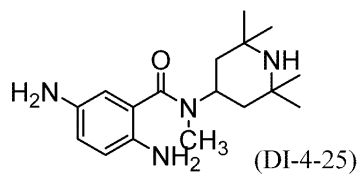
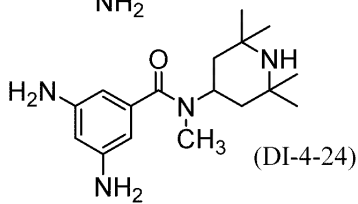
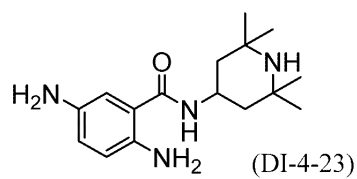
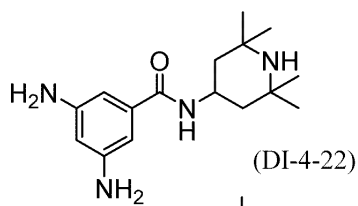
[0180]

화학식 50



[0181]

화학식 51

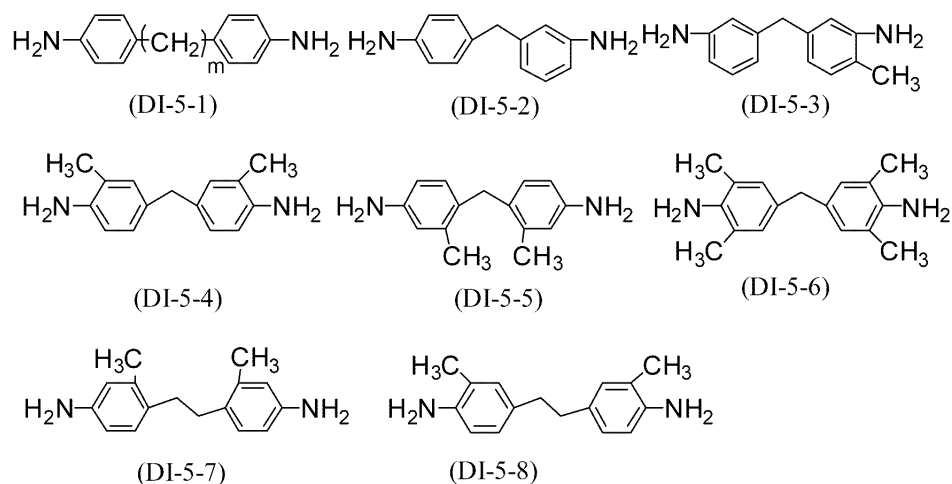


[0182]

[0183]

식 (DI-5)로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

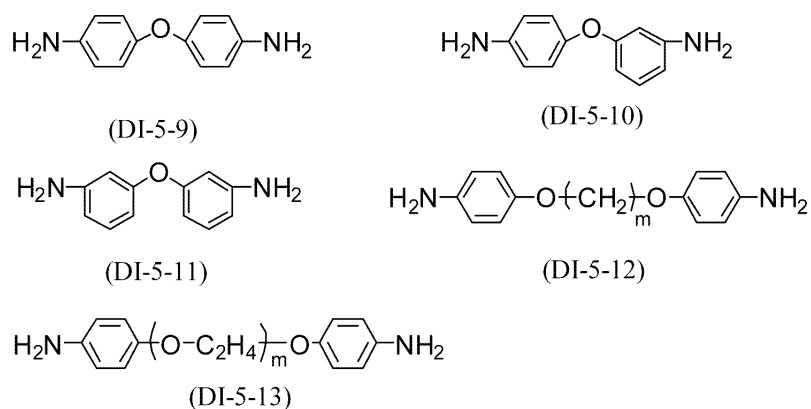
화학식 52



[0184]

[0185] 식 (DI-5-1)에 있어서, m은 1~12의 정수이다.

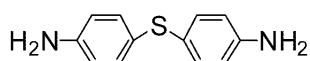
화학식 53



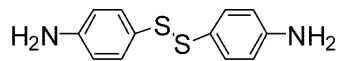
[0186]

[0187] 식 (DI-5-12) 및 식 (DI-5-13)에 있어서, m은 1~12의 정수이다.

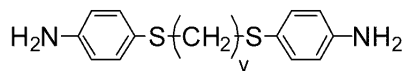
화학식 54



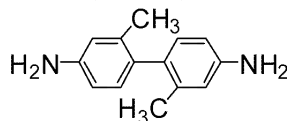
(DI-5-14)



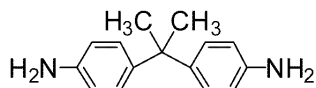
(DI-5-15)



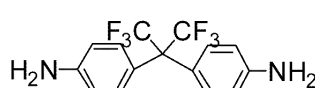
(DI-5-16)



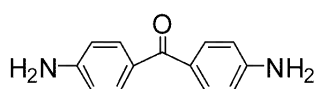
(DI-5-17)



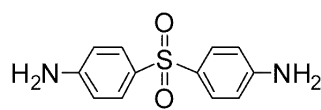
(DI-5-18)



(DI-5-19)



(DI-5-20)



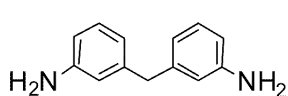
(DI-5-21)

[0188]

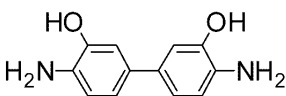
[0189]

식 (DI-5-16)에 있어서, v 는 1~6의 정수이다.

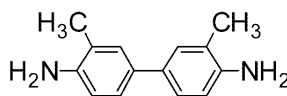
화학식 55



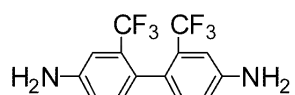
(DI-5-22)



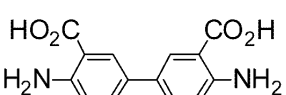
(DI-5-23)



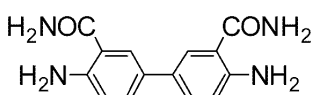
(DI-5-24)



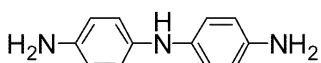
(DI-5-25)



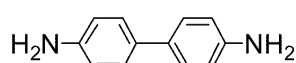
(DI-5-26)



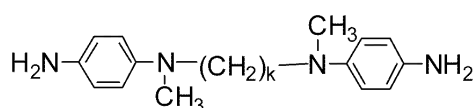
(DI-5-27)



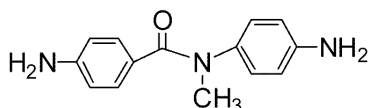
(DI-5-28)



(DI-5-29)



(DI-5-30)



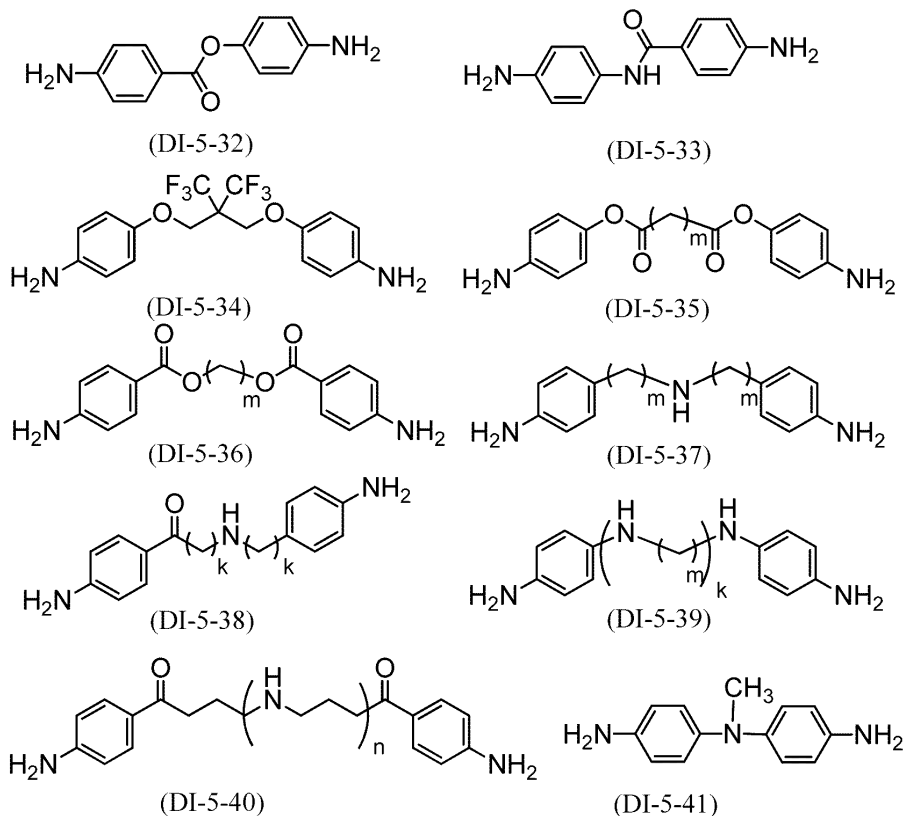
(DI-5-31)

[0190]

[0191]

식 (DI-5-30)에 있어서, k 는 1~5의 정수이다.

화학식 56

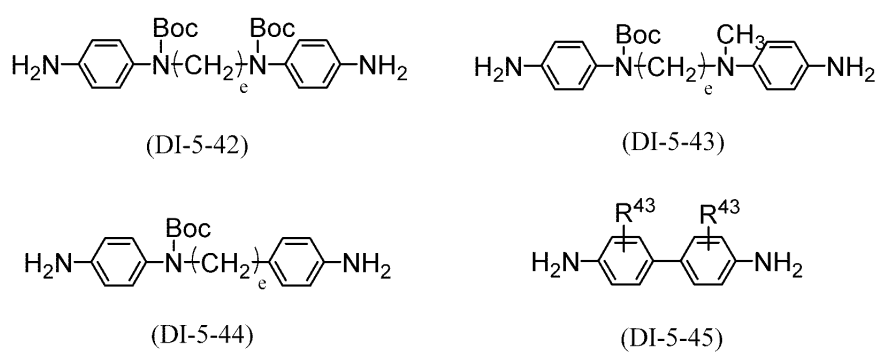


[0192]

[0193]

식 (DI-5-35)~식 (DI-5-37) 및 식 (DI-5-39)에 있어서, m은 1~12의 정수이고, 식 (DI-5-38) 및 식 (DI-5-39)에 있어서, k는 1~5의 정수이며, 식 (DI-5-40)에 있어서, n은 1 또는 2의 정수이다.

화학식 57

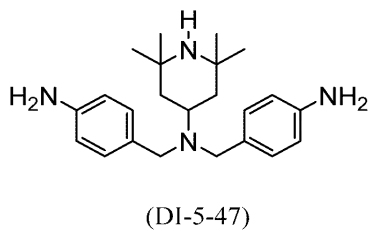
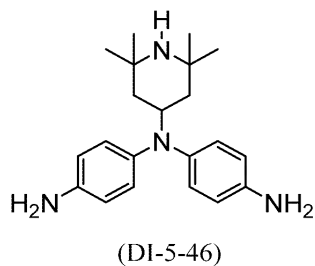


[0194]

[0195]

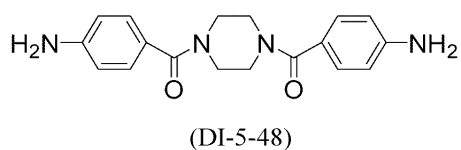
식 (DI-5-42)~식 (DI-5-44)에 있어서, e는 2~10의 정수이고, 식 (DI-5-45)에 있어서, R⁴³은 수소, NHBoc 또는 N(Boc)₂이다. 식 (DI-5-42)~식 (DI-5-45)에 있어서, Boc는 t-부톡시카르보닐이다.

화학식 58



[0196]

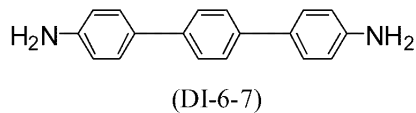
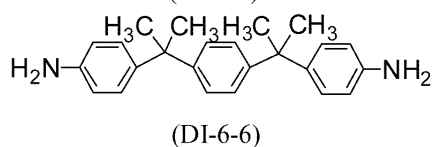
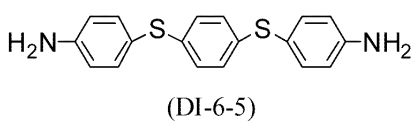
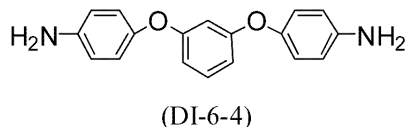
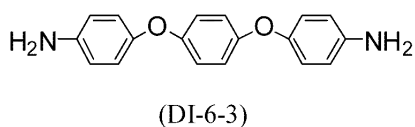
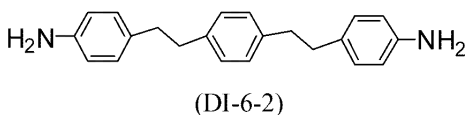
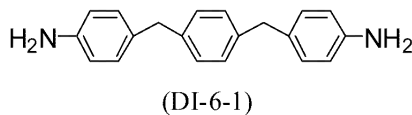
화학식 59



[0197]

[0198] 식 (DI-6)으로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

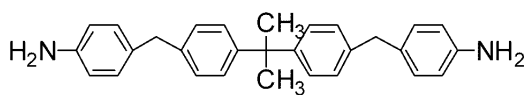
화학식 60



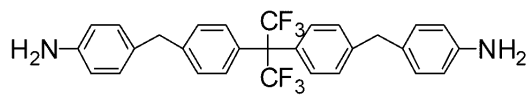
[0199]

[0200] 식 (DI-7)로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

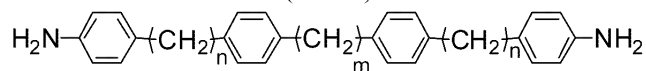
화학식 61



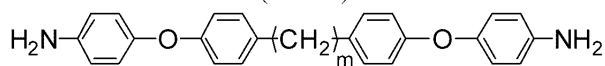
(DI-7-1)



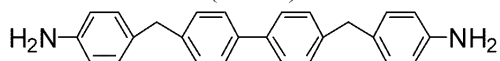
(DI-7-2)



(DI-7-3)



(DI-7-4)



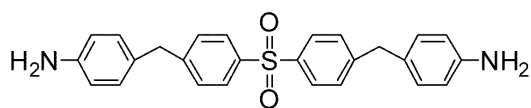
(DI-7-5)

[0201]

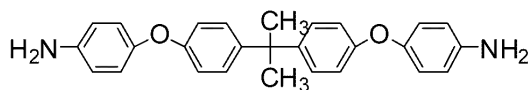
[0202]

식 (DI-7-3) 및 식 (DI-7-4)에 있어서, m은 1~12의 정수이며, n은 독립적으로 1 또는 2이다.

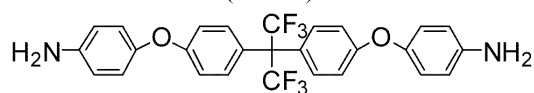
화학식 62



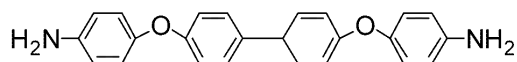
(DI-7-6)



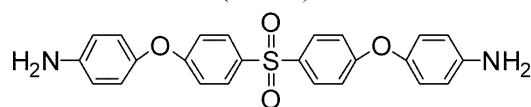
(DI-7-7)



(DI-7-8)



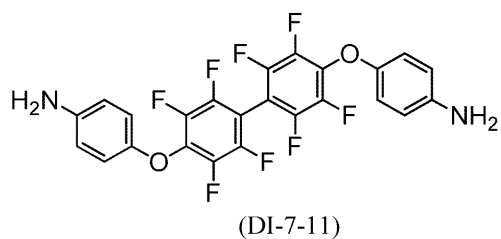
(DI-7-9)



(DI-7-10)

[0203]

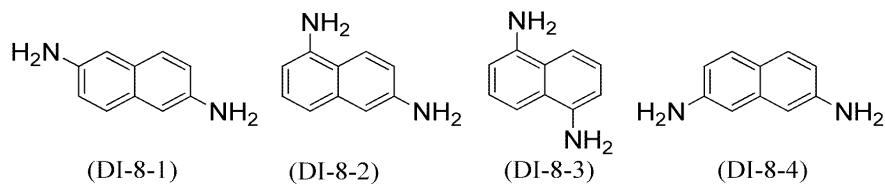
화학식 63



[0204]

[0205] 식 (DI-8)로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

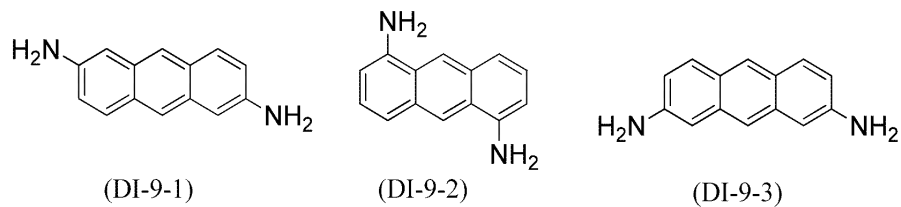
화학식 64



[0206]

[0207] 식 (DI-9)로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

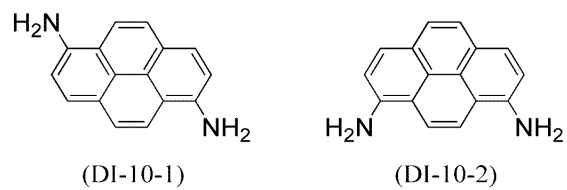
화학식 65



[0208]

[0209] 식 (DI-10)으로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

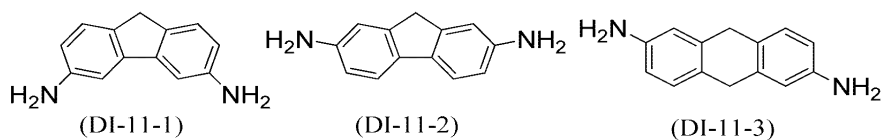
화학식 66



[0210]

[0211] 식 (DI-11)로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

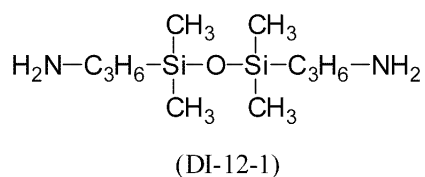
화학식 67



[0212]

[0213] 식 (DI-12)로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

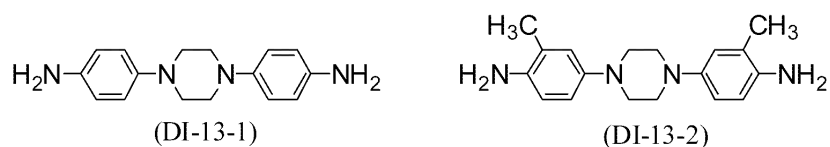
화학식 68



[0214]

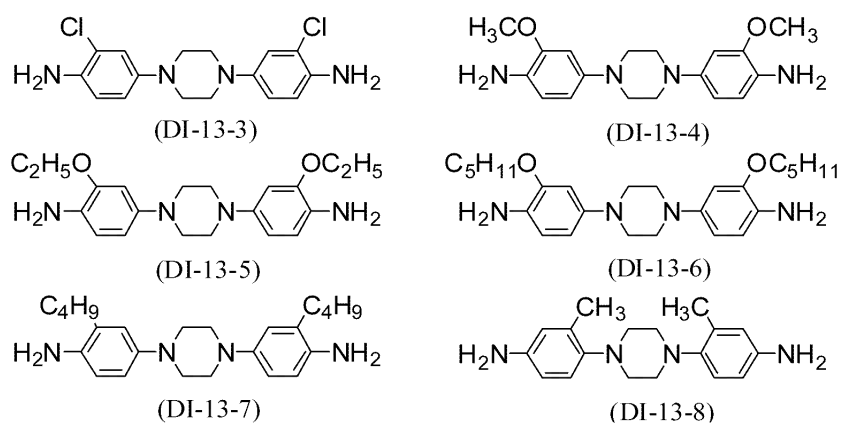
[0215] 식 (DI-13)으로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

화학식 69



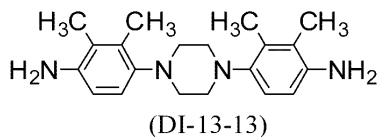
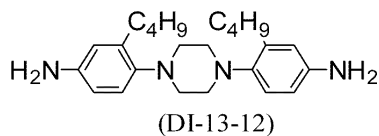
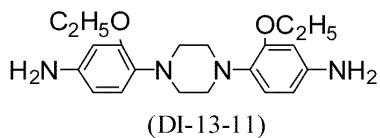
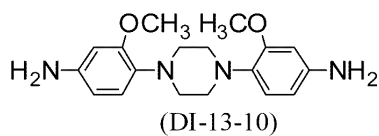
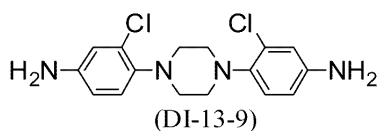
[0216]

화학식 70



[0217]

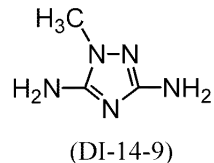
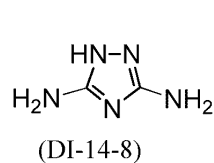
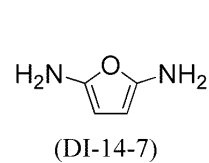
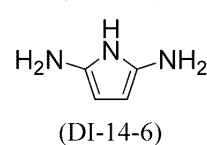
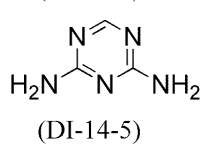
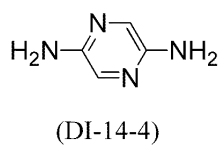
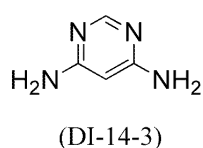
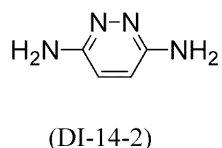
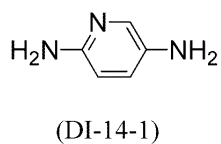
화학식 71



[0218]

[0219] 식 (DI-14)로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

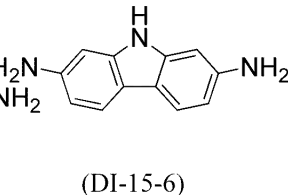
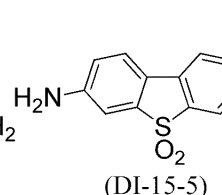
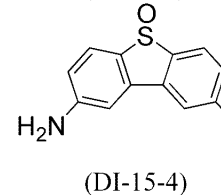
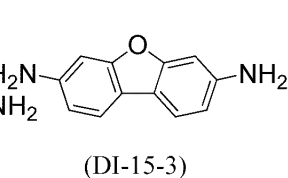
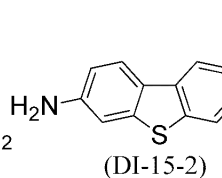
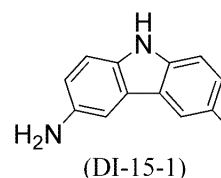
화학식 72



[0220]

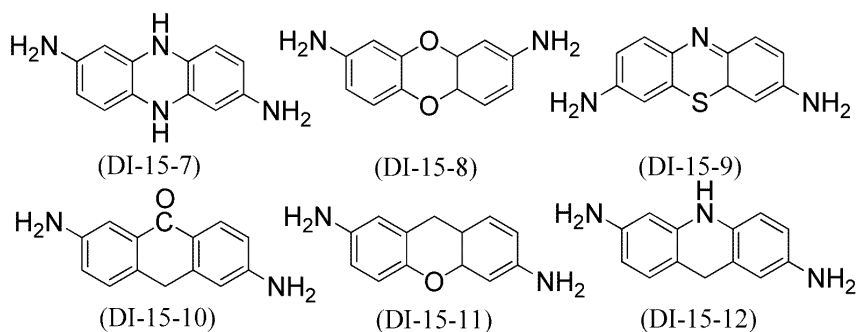
[0221] 식 (DI-15)로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

화학식 73



[0222]

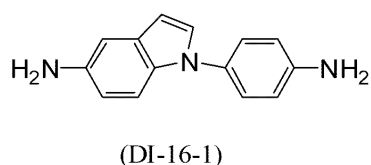
화학식 74



[0223]

[0224] 식 (DI-16)으로 나타내는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.

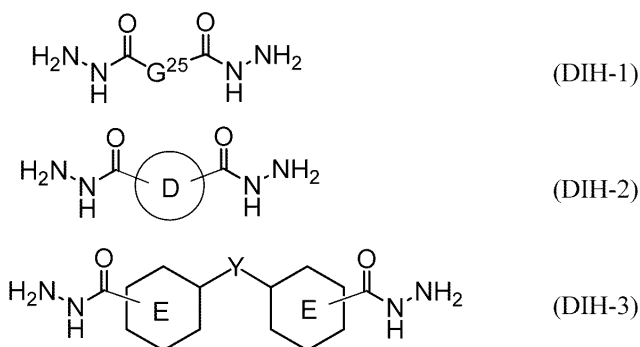
화학식 75



[0225]

[0226] 디히드라지드에 대해 설명한다. 주지된 측쇄를 갖지 않는 디히드라지드로는 이하의 식 (DIH-1)~식 (DIH-3)을 들 수 있다.

화학식 76

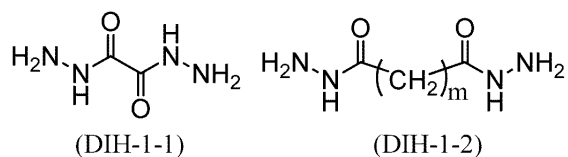


[0227]

[0228] 식 (DIH-1)에 있어서, G^{25} 는 단결합, 탄소수 1~20의 알킬렌, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-C(CH_3)_2-$, 또는 $-C(CF_3)_2-$ 이다. 식 (DIH-2)에 있어서, 고리 D는 시클로헥산고리, 벤젠고리 또는 나프탈렌고리이며, 이 기의 적어도 하나의 수소는 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환되어도 된다. 식 (DIH-3)에 있어서, 고리 E는 각각 독립적으로 시클로헥산고리, 또는 벤젠고리이고, 이 기의 적어도 하나의 수소는 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환되어 있어도 되며, Y는 단결합, 탄소수 1~20의 알킬렌, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-C(CH_3)_2-$, 또는 $-C(CF_3)_2-$ 이다. 식 (DIH-2) 및 식 (DIH-3)에 있어서, 고리에 결합하는 $-CONHNH_2$ 의 결합 위치는 임의의 위치이다.

[0229] 식 (DIH-1)~(DIH-3)의 예를 이하에 나타낸다.

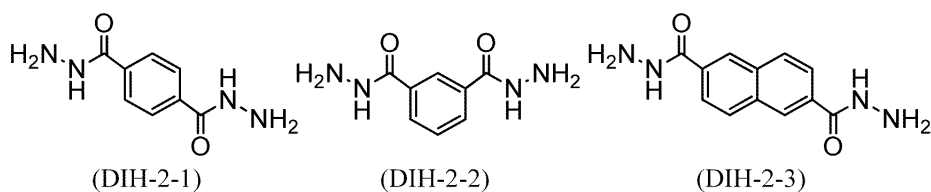
화학식 77



[0230]

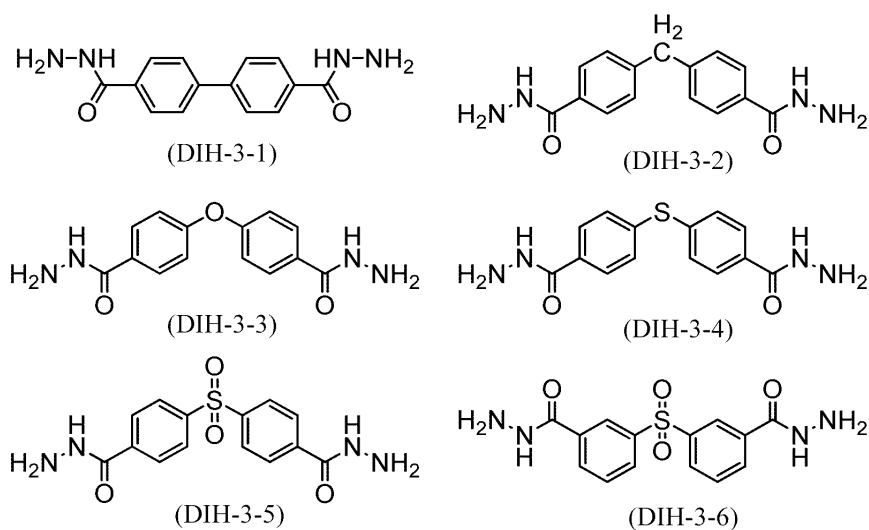
[0231] 식 (DIH-1-2)에 있어서, m은 1~12의 정수이다.

화학식 78



[0232]

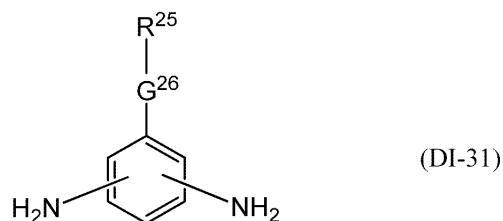
화학식 79



[0233]

[0234] 프리틸트각을 크게 하는 목적에 적합한 디아민에 대해 설명한다. 프리틸트각을 크게 하는 목적에 적합한 측쇄기를 갖는 디아민으로는 식 (DI-31)~식 (DI-35), 식 (DI-36-1)~식 (DI-36-8)을 들 수 있다.

화학식 80

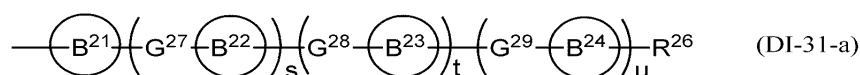


[0235]

[0236]

식 (DI-31)에 있어서, G^{26} 은 단결합, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CO-$, $-CONH-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, 또는 $-(CH_2)_m-$ 이며, m' 은 1~12의 정수이다. G^{26} 의 바람직한 예는 단결합, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2O-$ 및 탄소수 1~3의 알킬렌이고, 특히 바람직한 예는 단결합, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2O-$, $-CH_2-$ 및 $-CH_2CH_2-$ 이다. R^{25} 는 탄소수 3~30의 알킬, 페닐, 스테로이드 골격을 갖는 기, 또는 하기 식 (DI-31-a)로 나타내는 기이다. 이 알킬에 있어서, 적어도 하나의 수소는 $-F$ 로 치환되어도 되고, 그리고 적어도 하나의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어 있어도 된다. 이 페닐의 수소는 $-F$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-OCH_2F$, $-OCHF_2$, $-OCF_3$, 탄소수 3~30의 알킬 또는 탄소수 3~30의 알콕시로 치환되어 있어도 된다. 벤젠고리에 결합하는 $-NH_2$ 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 1위로 했을 때, 2개의 결합 위치는 3위와 5위, 또는 2위와 5위인 것이 바람직하다.

화학식 81

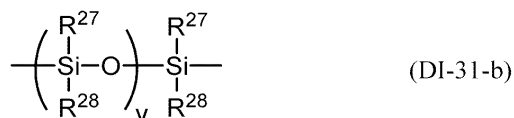


[0237]

[0238]

식 (DI-31-a)에 있어서, G^{27} , G^{28} 및 G^{29} 는 결합기이며, 이들은 독립적으로 단결합, 또는 탄소수 1~12의 알킬렌이고, 이 알킬렌의 1 이상의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-CH=CH-$ 로 치환되어 있어도 된다. 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-1,5-디일, 나프탈렌-2,7-디일 또는 안트라센-9,10-디일이며, 고리 B^{21} , 고리 B^{22} , 고리 B^{23} 및 고리 B^{24} 에 있어서, 적어도 하나의 수소는 $-F$ 또는 $-CH_3$ 으로 치환되어 있어도 되고, s , t 및 u 는 독립적으로 0~2의 정수로서, 이들의 합계는 1~5이며, s , t 또는 u 가 2일 때, 각각의 괄호 내의 2개의 결합기는 동일해도 상이해도 되고, 그리고, 2개의 고리는 동일해도 상이해도 된다. R^{26} 은 수소, $-F$, $-OH$, 탄소수 1~30의 알킬, 탄소수 1~30의 불소치환알킬, 탄소수 1~30의 알콕시, $-CN$, $-OCH_2F$, $-OCHF_2$, 또는 $-OCF_3$ 이며, 이 탄소수 1~30의 알킬의 적어도 하나의 $-CH_2-$ 는 하기 식 (DI-31-b)로 나타내는 2가 기로 치환되어 있어도 된다.

화학식 82

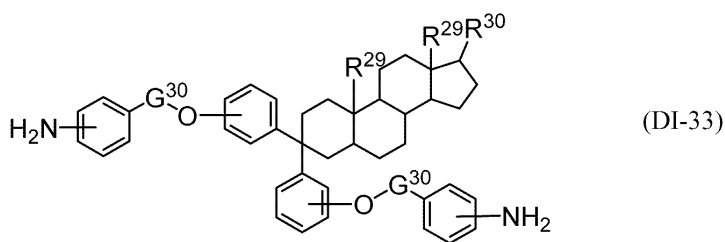
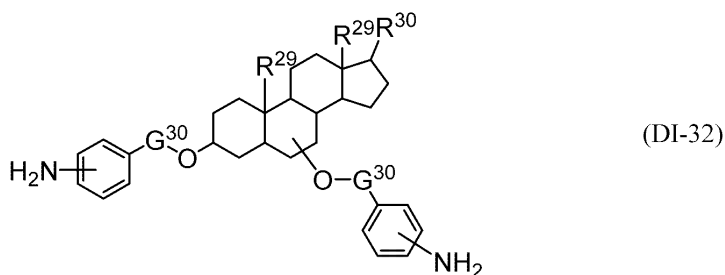


[0239]

[0240]

식 (DI-31-b)에 있어서, R^{27} 및 R^{28} 은 독립적으로 탄소수 1~3의 알킬이며, v 는 1~6의 정수이다. R^{26} 의 바람직한 예는, 탄소수 1~30의 알킬 및 탄소수 1~30의 알콕시이다.

화학식 83

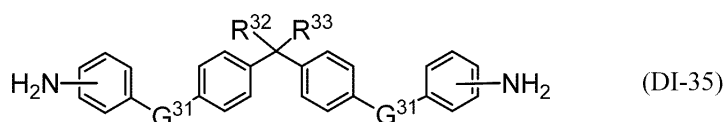
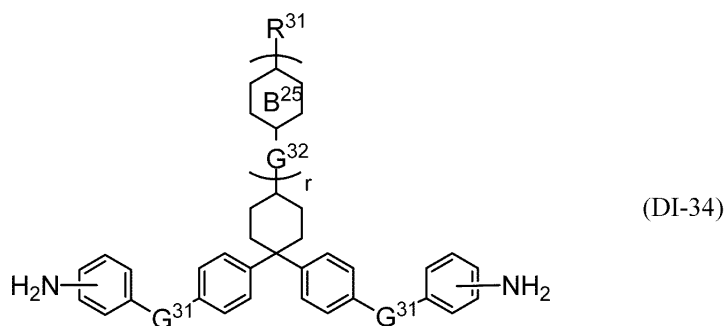


[0241]

[0242]

식 (DI-32) 및 식 (DI-33)에 있어서, G^{30} 은 독립적으로 단결합, $-\text{CO}-$ 또는 $-\text{CH}_2-$ 이며, R^{29} 는 독립적으로 수소 또는 $-\text{CH}_3$ 이고, R^{30} 은 수소, 탄소수 1~20의 알킬, 또는 탄소수 2~20의 알케닐이다. 식 (DI-33)에 있어서의 벤젠 고리가 적어도 하나인 수소는 탄소수 1~20의 알킬 또는 페닐로 치환되어도 된다. 그리고, 고리를 구성하는 몇 개의 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다. 식 (DI-32)에 있어서의 2개의 기 「-페닐렌- G^{30} -O-」의 한쪽은 스테로이드 핵의 3위에 결합하고, 다른 한쪽은 스테로이드 핵의 6위에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 식 (DI-33)에 있어서의 2개의 기 「-페닐렌- G^{30} -O-」의 벤젠고리에 대한 결합 위치는 스테로이드 핵의 결합 위치에 대해 각각 메타 자리 또는 파라 자리인 것이 바람직하다. 식 (DI-32) 및 식 (DI-33)에 있어서, 벤젠고리에 결합하는 $-\text{NH}_2$ 는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다.

화학식 84



[0243]

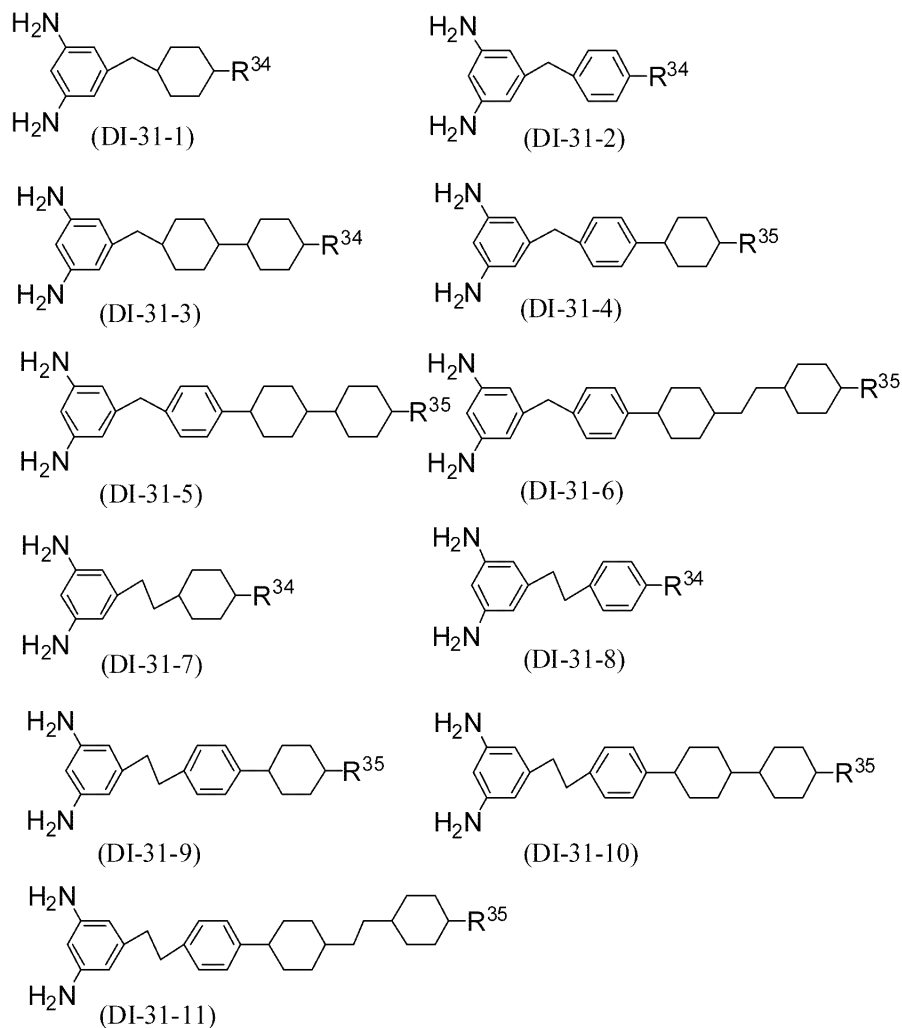
[0244]

식 (DI-34) 및 식 (DI-35)에 있어서, G^{31} 은 독립적으로 -O- 또는 탄소수 1~6의 알킬렌이고, G^{32} 는 단결합 또는 탄소수 1~3의 알킬렌이다. R^{31} 은 수소 또는 탄소수 1~20의 알킬이며, 이 알킬의 적어도 하나의 $-CH_2-$ 는 -O-, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어도 된다. R^{32} 는 탄소수 6~22의 알킬이며, R^{33} 은 수소 또는 탄소수 1~22의 알킬이다. 고리 B^{25} 는 1,4-페닐렌 또는 1,4-시클로헥실렌이고, r 은 0 또는 1이다. 그리고 벤젠고리에 결합하는 $-NH_2$ 는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내지만, 독립적으로 G^{31} 의 결합 위치에 대해 메타 자리 또는 파라 자리인 것이 바람직하다.

[0245]

식 (DI-31)로 나타내는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

화학식 85

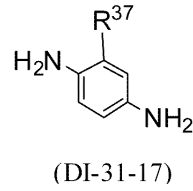
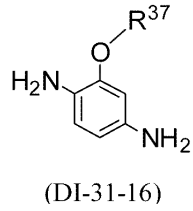
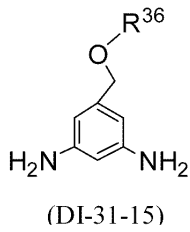
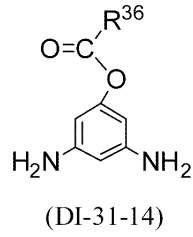
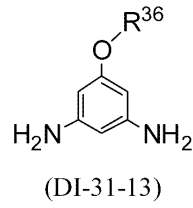
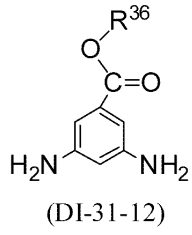


[0246]

[0247]

식 (DI-31-1)~식 (DI-31-11)에 있어서, R³⁴는 탄소수 1~30의 알킬 또는 탄소수 1~30의 알콕시이고, 바람직하게는 탄소수 5~25의 알킬 또는 탄소수 5~25의 알콕시이다. R³⁵는 탄소수 1~30의 알킬 또는 탄소수 1~30의 알콕시이며, 바람직하게는 탄소수 3~25의 알킬 또는 탄소수 3~25의 알콕시이다.

화학식 86

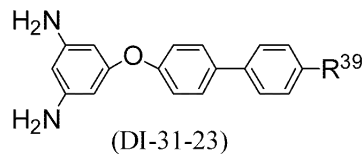
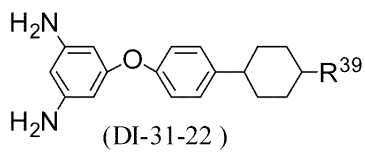
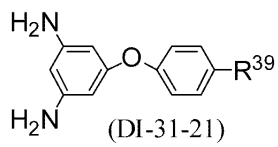
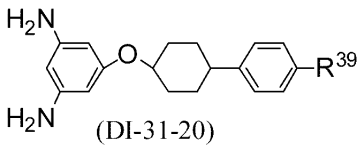
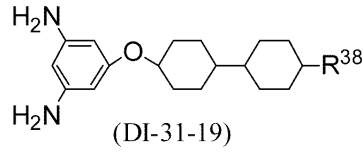
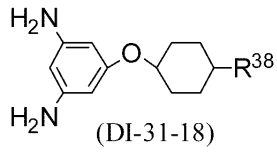


[0248]

[0249]

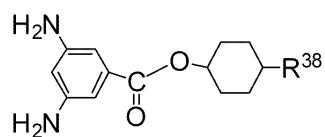
식 (DI-31-12)~식 (DI-31-17)에 있어서, R^{36} 은 탄소수 4~30의 알킬이며, 바람직하게는 탄소수 6~25의 알킬이다. R^{37} 은 탄소수 6~30의 알킬이고, 바람직하게는 탄소수 8~25의 알킬이다.

화학식 87

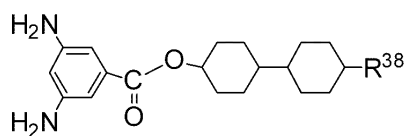


[0250]

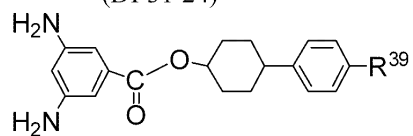
화학식 88



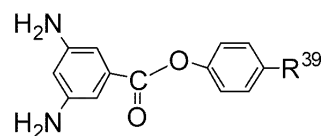
(DI-31-24)



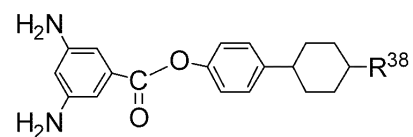
(DI-31-25)



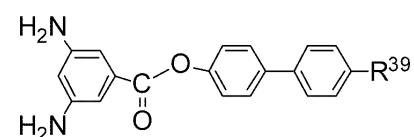
(DI-31-26)



(DI-31-27)



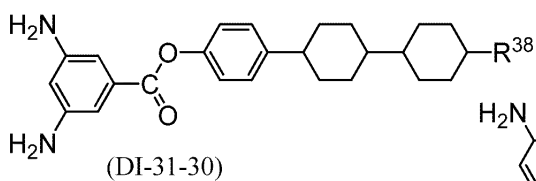
(DI-31-28)



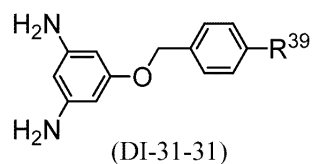
(DI-31-29)

[0251]

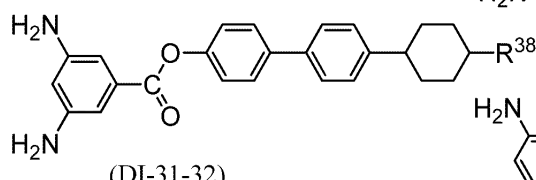
화학식 89



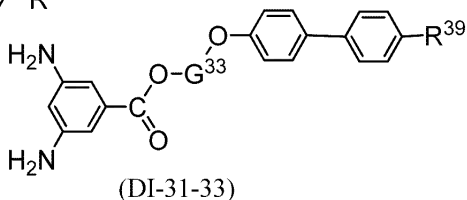
(DI-31-30)



(DI-31-31)



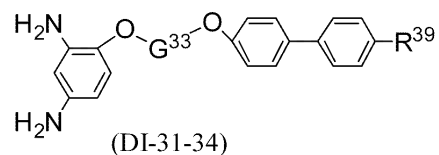
(DI-31-32)



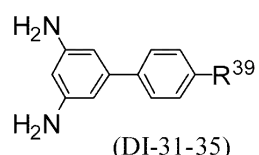
(DI-31-33)

[0252]

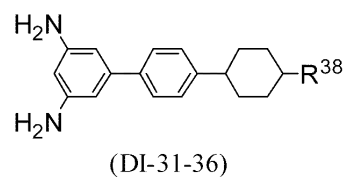
화학식 90



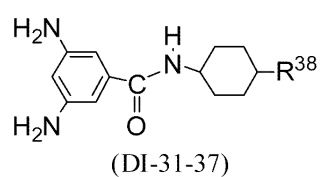
(DI-31-34)



(DI-31-35)



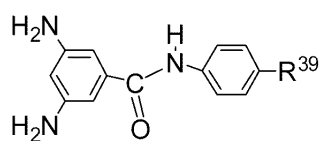
(DI-31-36)



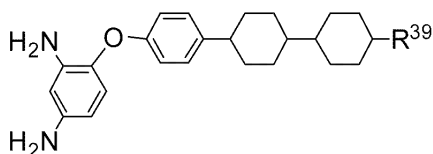
(DI-31-37)

[0253]

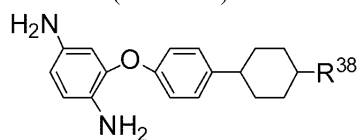
화학식 91



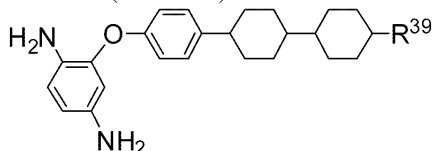
(DI-31-38)



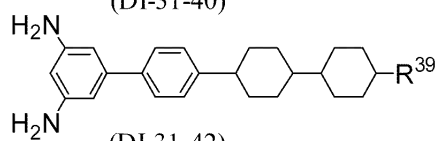
(DI-31-39)



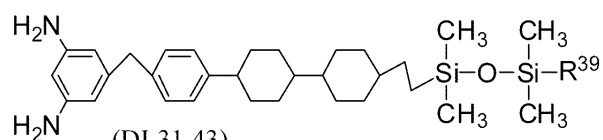
(DI-31-40)



(DI-31-41)



(DI-31-42)



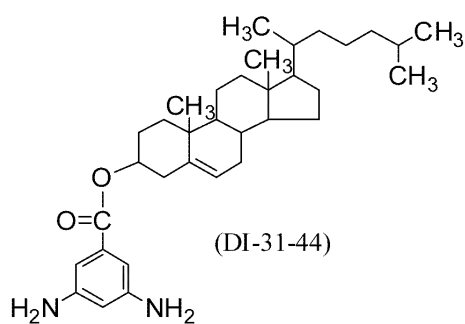
(DI-31-43)

[0254]

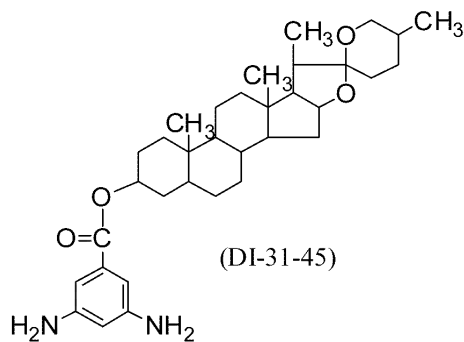
[0255]

식 (DI-31-18)~식 (DI-31-43)에 있어서, R³⁸은 탄소수 1~20의 알킬 또는 탄소수 1~20의 알콕시이고, 바람직하게는 탄소수 3~20의 알킬 또는 탄소수 3~20의 알콕시이다. R³⁹는 수소, -F, 탄소수 1~30의 알킬, 탄소수 1~30의 알콕시, -CN, -OCH₂F, -OCHF₂ 또는 -OCF₃이며, 바람직하게는 탄소수 3~25의 알킬, 또는 탄소수 3~25의 알콕시이다. 그리고 G³³은 탄소수 1~20의 알킬렌이다.

화학식 92



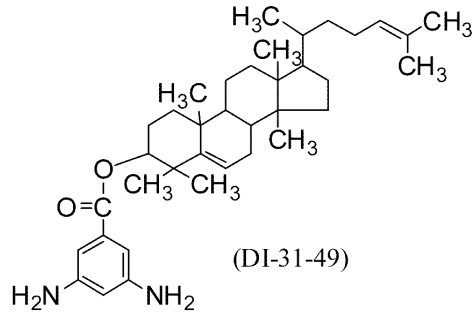
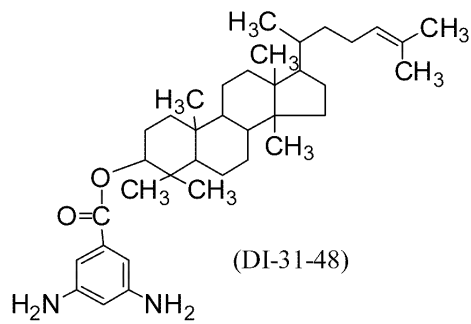
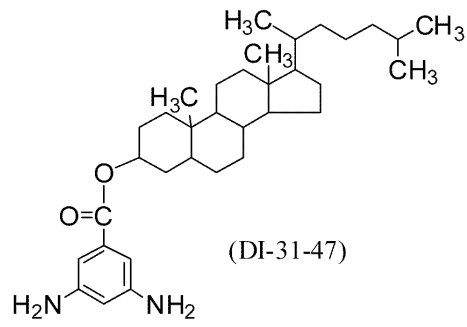
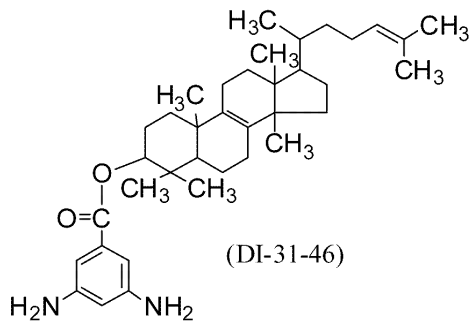
(DI-31-44)



(DI-31-45)

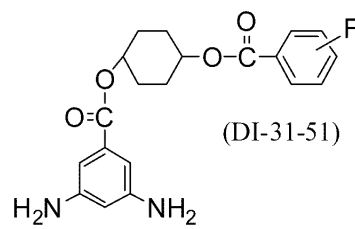
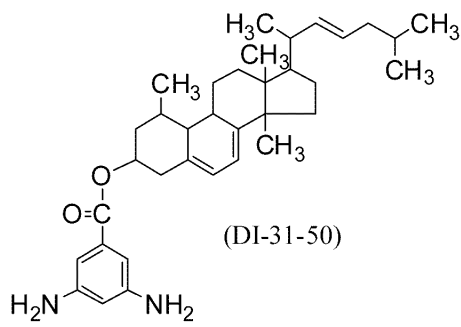
[0256]

화학식 93



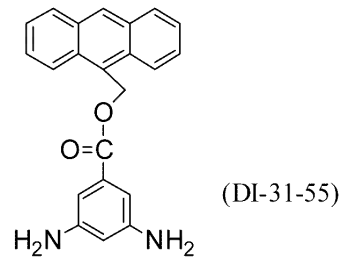
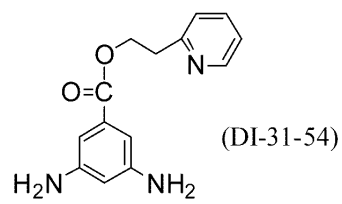
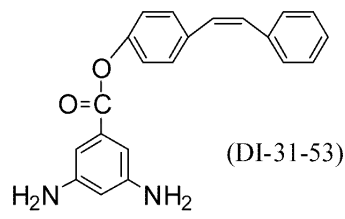
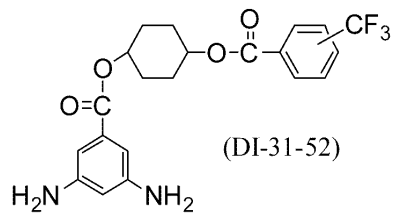
[0257]

화학식 94



[0258]

화학식 95

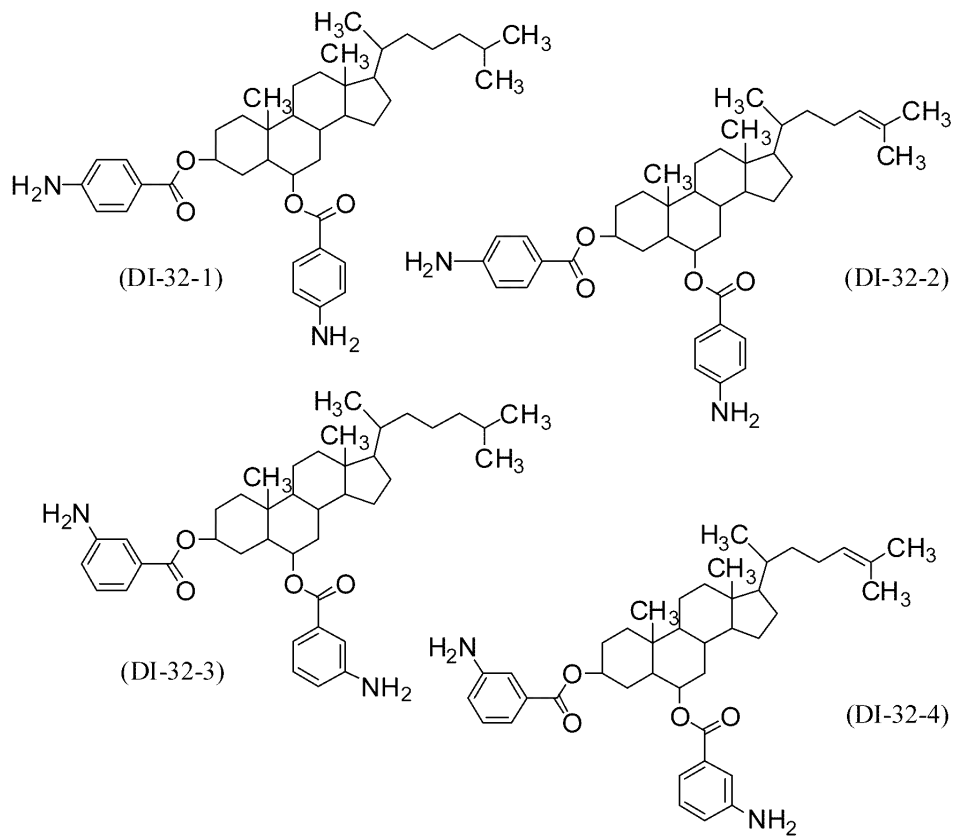


[0259]

[0260]

식 (DI-32)로 나타내는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

화학식 96

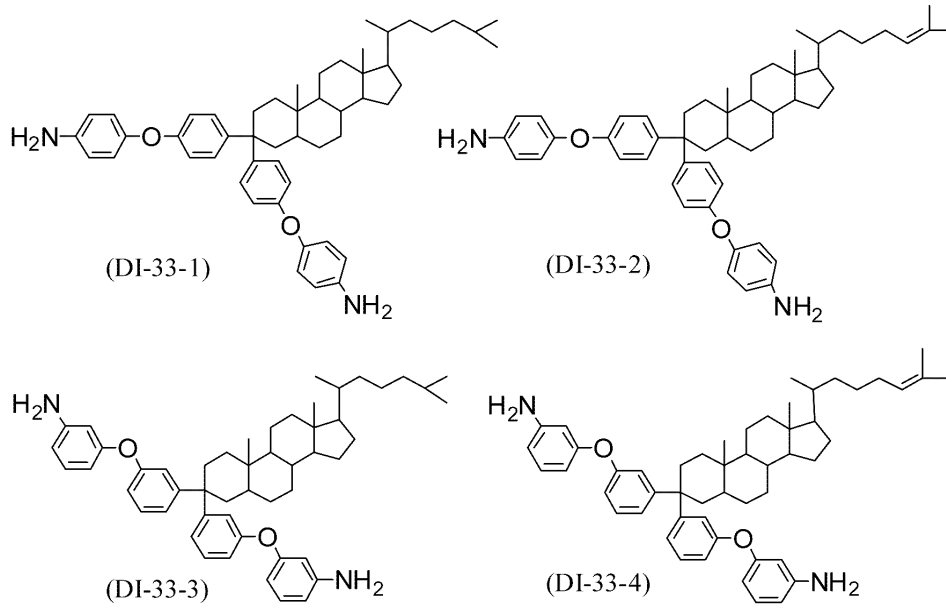


[0261]

[0262]

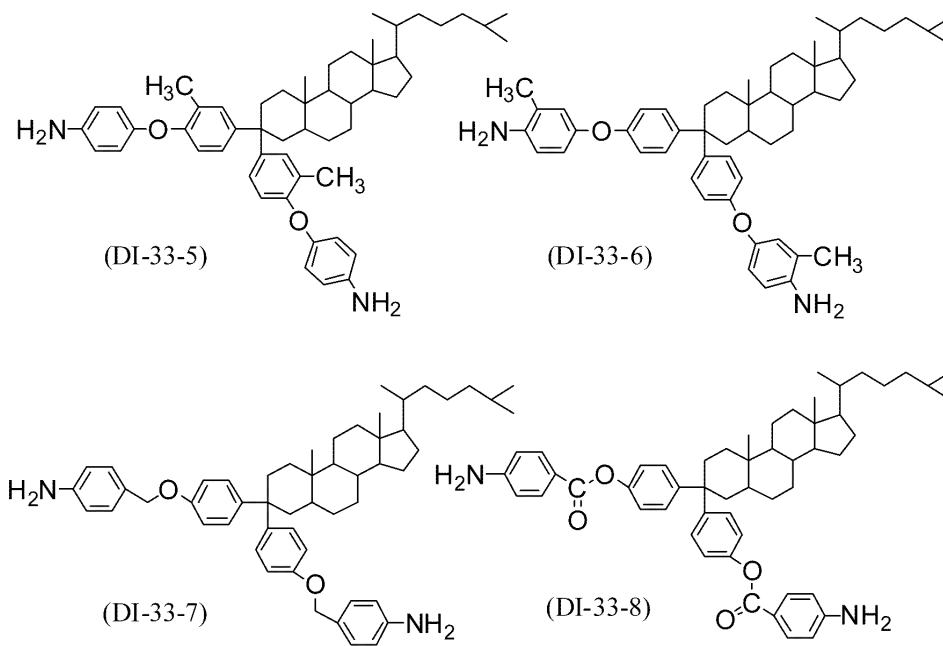
식 (DI-33)으로 나타내는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

화학식 97



[0263]

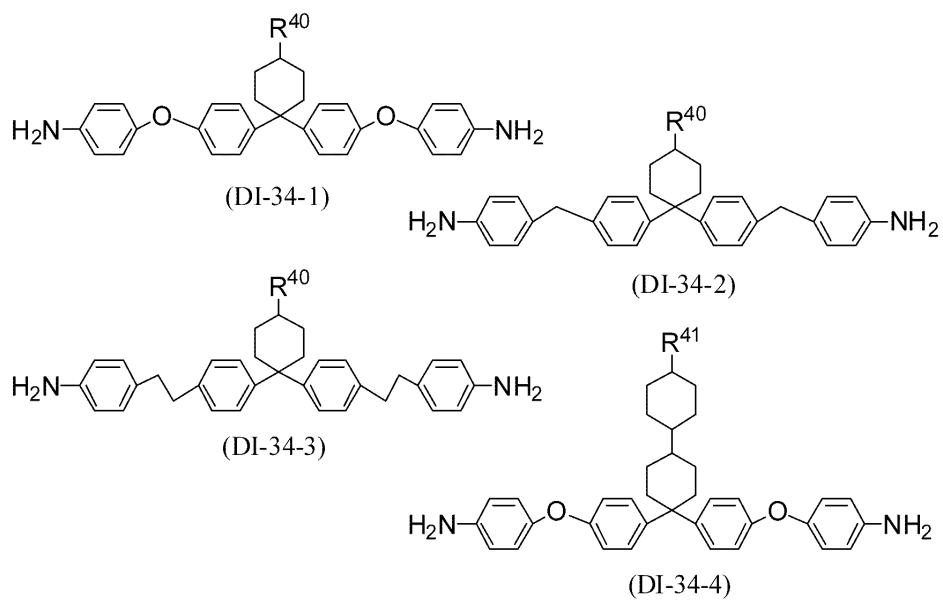
화학식 98



[0264]

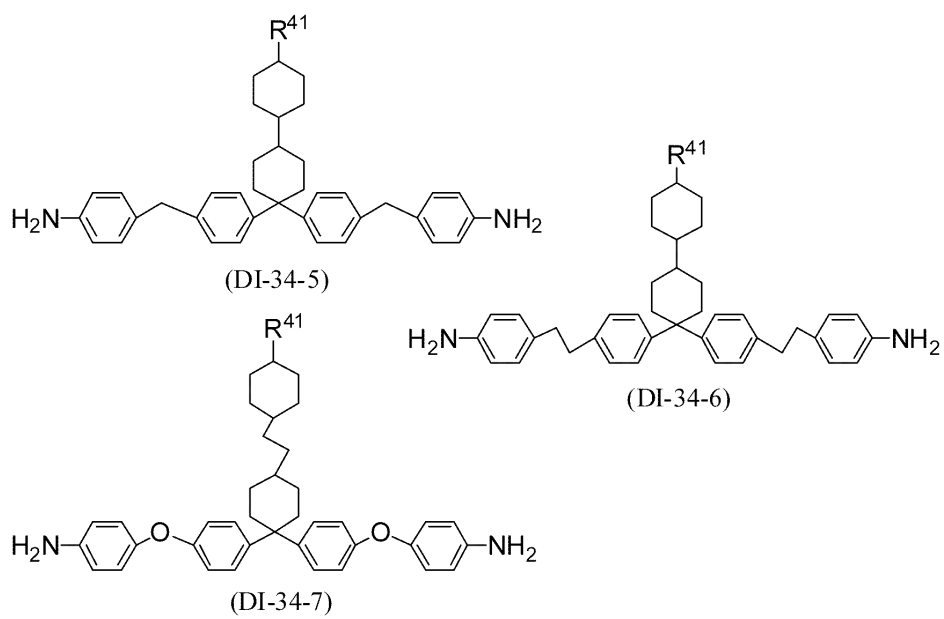
[0265] 식 (DI-34)로 나타내는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

화학식 99



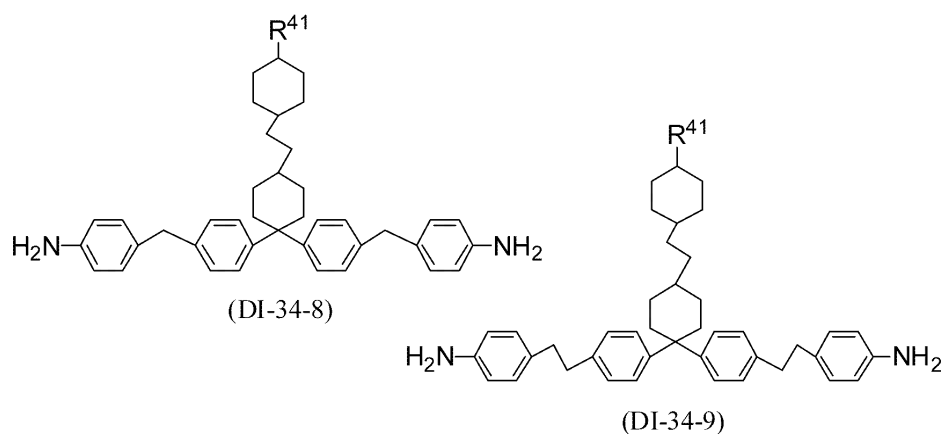
[0266]

화학식 100



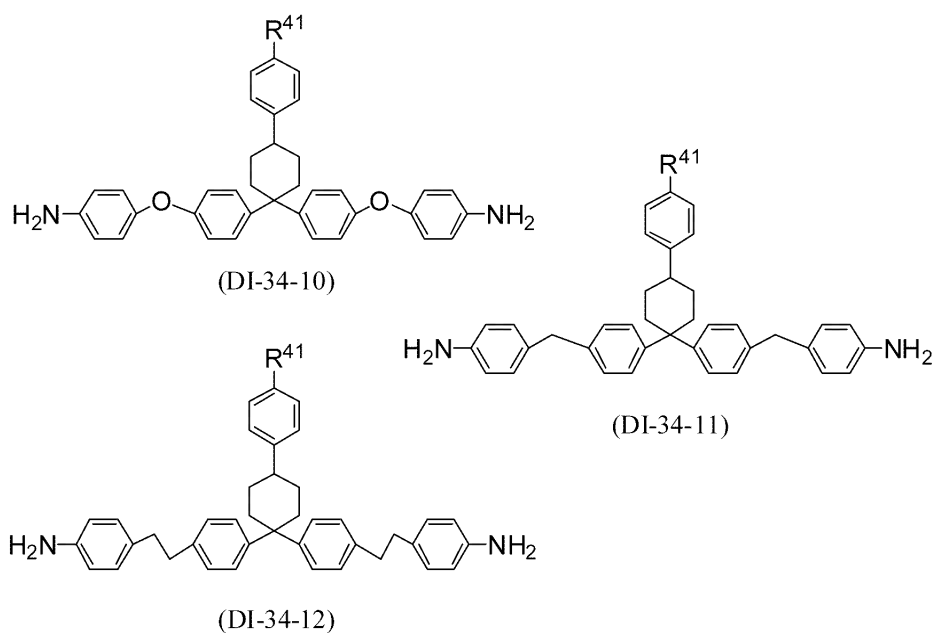
[0267]

화학식 101



[0268]

화학식 102

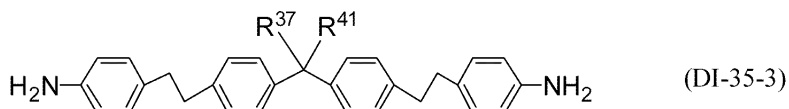
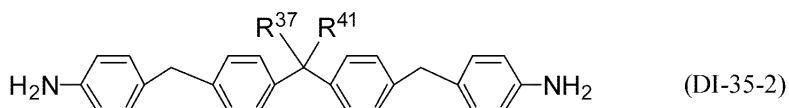
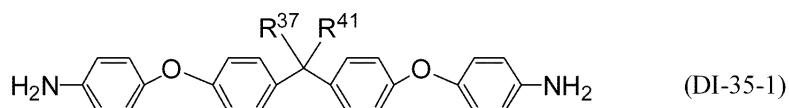


[0269]

[0270] 식 (DI-34-1)~식 (DI-34-12)에 있어서, R^{40} 은 수소 또는 탄소수 1~20의 알킬, 바람직하게는 수소 또는 탄소수 1~10의 알킬이고, 그리고 R^{41} 은 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬이다.

[0271] 식 (DI-35)로 나타내는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

화학식 103

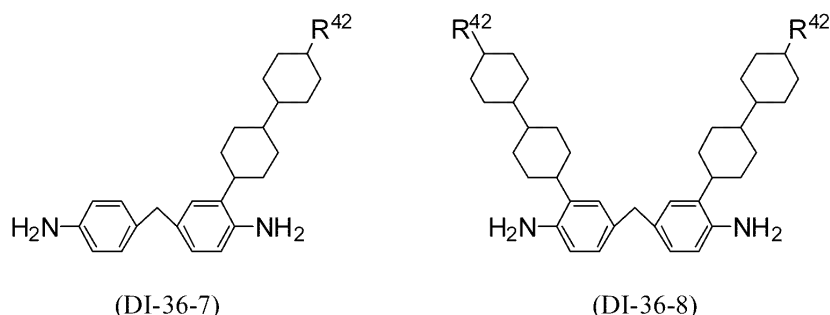
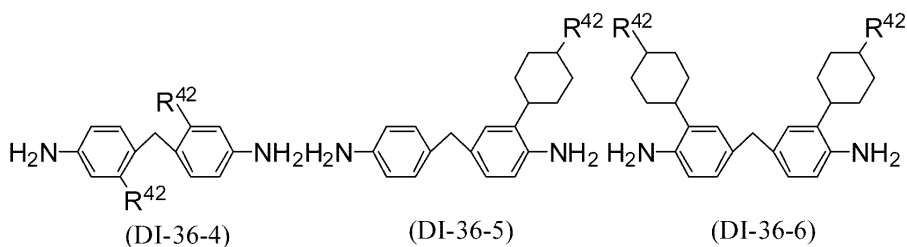
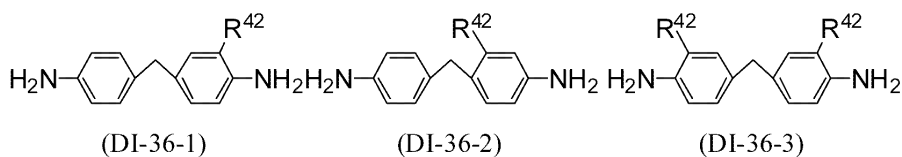


[0272]

[0273] 식 (DI-35-1)~식 (DI-35-3)에 있어서, R^{37} 은 탄소수 6~30의 알킬이며, R^{41} 은 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬이다.

[0274] 식 (DI-36-1)~식 (DI-36-8)로 나타내는 화합물을 이하에 나타낸다.

화학식 104



[0275]

[0276] 식 (DI-36-1)~식 (DI-36-8)에 있어서, R^{42} 는 각각 독립적으로 탄소수 3~30의 알킬을 나타낸다.

[0277] 상기 디아민 및 디히드라지드에 있어서, 후술하는 액정 배향막의 각 특성을 향상시키는 바람직한 재료에 대해 말한다. 액정의 배향성을 추가로 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 식 (DI-1-3), 식 (DI-5-1), 식 (DI-5-5), 식 (DI-5-9), 식 (DI-5-12), 식 (DI-5-13), 식 (DI-5-29), 식 (DI-6-7), 식 (DI-7-3) 및 식 (DI-11-2)로 나타

내는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 식 (DI-5-1)에 있어서는 $m=2, 4$ 또는 6 이 바람직하고, $m=4$ 가 보다 바람직하다. 식 (DI-5-12)에 있어서는 $m=2\sim6$ 이 바람직하며, $m=5$ 가 보다 바람직하다. 식 (DI-5-13)에 있어서는 $m=1$ 또는 2 가 바람직하고, $m=1$ 이 보다 바람직하다.

[0278] 투과율을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 식 (DI-1-3), 식 (DI-2-1), 식 (DI-5-1), 식 (DI-5-5), 식 (DI-5-24) 및 식 (DI-7-3)으로 나타내는 디아민을 사용하는 것이 바람직하고, 식 (DI-2-1)로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다. 식 (DI-5-1)에 있어서는 $m=2, 4$ 또는 6 인 것이 바람직하며, $m=4$ 가 보다 바람직하다. 식 (DI-7-3)에 있어서는 $m=2$ 또는 3 , $n=1$ 또는 2 가 바람직하고, $m=3$, $n=1$ 이 보다 바람직하다.

[0279] 액정 표시 소자의 VHR을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 식 (DI-2-1), 식 (DI-4-1), 식 (DI-4-2), 식 (DI-4-10), 식 (DI-4-15), 식 (DI-4-22), 식 (DI-5-28), 식 (DI-5-30) 및 식 (DI-13-1)로 나타내는 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 식 (DI-2-1), 식 (DI-5-1) 및 식 (DI-13-1)로 나타내는 디아민이 보다 바람직하다. 식 (DI-5-1)에 있어서는 $m=1$ 이 바람직하다. 식 (DI-5-30)에 있어서는 $k=2$ 가 바람직하다.

[0280] 액정 배향막의 체적 저항값을 저하시킴으로써, 배향막 중의 잔류 전하(잔류 DC)의 완화 속도를 향상시키는 것이 소부를 막는 방법의 하나로서 유효하다. 이 목적을 중시하는 경우에는, 식 (DI-4-1), 식 (DI-4-2), 식 (DI-4-10), 식 (DI-4-15), 식 (DI-5-1), 식 (DI-5-12), 식 (DI-5-13), 식 (DI-5-28), 식 (DI-4-20), 식 (DI-4-21), 식 (DI-7-12) 및 식 (DI-16-1)로 나타내는 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 식 (DI-4-1), 식 (DI-5-1) 및 식 (DI-5-13)으로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다. 식 (DI-5-1)에 있어서 $m=2, 4$ 또는 6 이 바람직하며, $m=4$ 가 보다 바람직하다. 식 (DI-5-12)에 있어서는 $m=2\sim6$ 이 바람직하고, $m=5$ 가 보다 바람직하다. 식 (DI-5-13)에 있어서는 $m=1$ 또는 2 가 바람직하며, $m=1$ 이 보다 바람직하다. 식 (DI-7-12)에 있어서는 $m=3$ 또는 4 가 바람직하고, $m=4$ 가 보다 바람직하다.

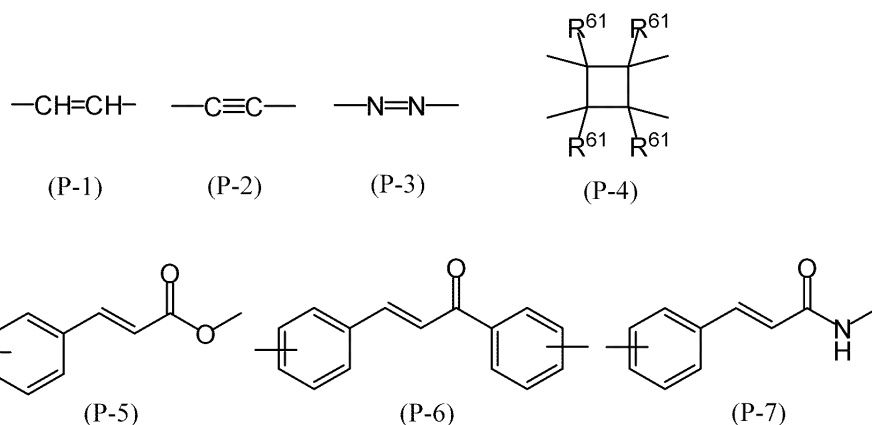
[0281] 각 디아민에 있어서, 디아민에 대한 모노아민의 비율이 40몰% 이하의 범위에서 디아민의 일부가 모노아민으로 치환되어 있어도 된다. 이러한 치환은 폴리아믹산을 생성할 때 중합 반응의 터미네이션을 일으키는 경우가 있고, 그 이상의 중합 반응의 진행을 억제할 수 있다. 이 때문에, 이러한 치환에 의해 얻어지는 중합체(폴리아믹산 또는 그 유도체)의 분자량을 용이하게 제어할 수 있고, 예를 들면, 본 발명의 효과가 저해되지 않고 액정 배향제의 도포 특성을 개선할 수 있다. 모노아민으로 치환되는 디아민은 본 발명의 효과가 저해되지 않으면 1종 이어도 2종 이상이어도 된다. 상기 모노아민으로는 예를 들면, 아닐린, 4-히드록시아닐린, 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 -에이코실 아민을 들 수 있다.

[0282] 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체는 그 모노머에 모노이소시아네이트 화합물을 추가로 포함하고 있어도 된다. 모노이소시아네이트 화합물을 모노머에 포함함으로써 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체의 말단이 수식되어 분자량이 조절된다. 이 말단 수식형 폴리아믹산 또는 그 유도체를 사용함으로써, 예를 들면, 본 발명의 효과가 저해되지 않고, 액정 배향제의 도포 특성을 개선할 수 있다. 모노머 중의 모노 이소시아네이트 화합물의 함유량은 모노머 중의 디아민 및 테트라카복실산 이무수물의 총량에 대해 1~10몰%인 것이 상기 관점에서 바람직하다. 상기 모노 이소시아네이트 화합물로는 예를 들면, 페닐 이소시아네이트 및 나프틸이소시아네이트를 들 수 있다.

[0283] <광반응성 구조를 갖는 모노머>

[0284] 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체를 광의 조사 예를 들면, 자외선의 조사에 의해 액정 배향능이 부여되는 광배향막으로서 사용하는 경우에는, 폴리아믹산 및 그 유도체의 원료로서 광반응성 구조를 갖는 모노머를 바람직하게 사용할 수 있다. 광반응성 구조를 갖는 모노머를 사용함으로써, 광반응성 구조를 갖는 폴리아믹산 및 그 유도체를 합성할 수 있다. 광반응성 구조란, 예를 들면, 자외선 조사에 의해 이성화를 일으키는 식 (P-1)~식 (P-3)으로 나타내는 광이성화 구조, 분해를 일으키는 하기 식 (P-4)로 나타내는 광분해 구조, 이량화를 일으키는 식 (P-5)~식 (P-7)로 나타내는 광이량화 구조 등을 들 수 있다.

화학식 105

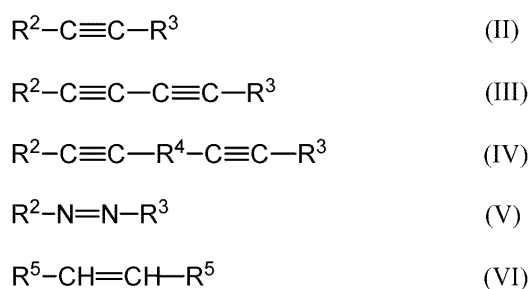


[0285]

[0286] 식 (P-4) 중, R⁶¹은 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬 또는 페닐이다.

[0287] 식 (P-1)~식 (P-3)으로 나타내는 광이성화 구조를 갖는 화합물로는 감광성이 양호한 하기 식 (II)~식 (VI)로 나타내는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하고, 식 (V)로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.

화학식 106



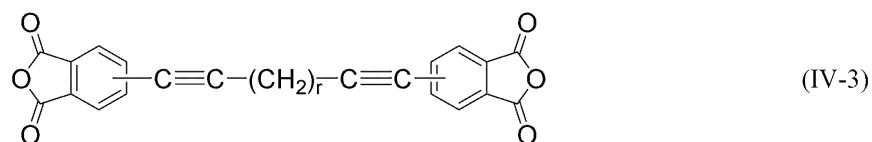
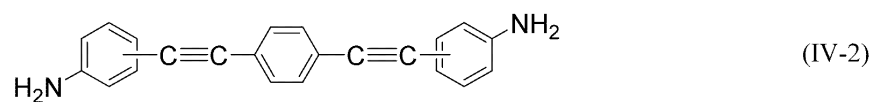
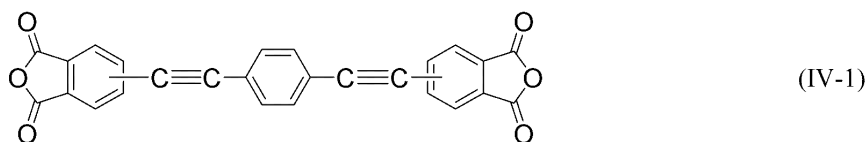
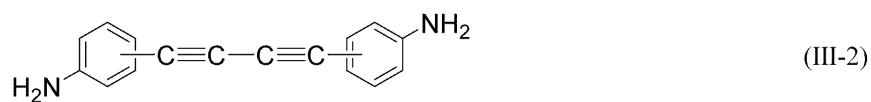
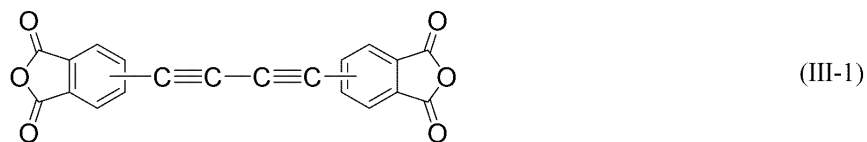
[0288]

[0289] 식 (II)~식 (V)에 있어서, R² 및 R³은 -NH₂를 갖는 1가 유기기 또는 -CO-O-CO-를 갖는 1가 유기기이며, 식 (I V)에 있어서, R⁴는 2가 유기기이고, 식 (VI)에 있어서, R⁵는 독립적으로 -NH₂ 또는 -CO-O-CO-를 갖는 방향고리이다.

[0290] 광이성화 구조는 본 발명에 있어서의 폴리아믹산 또는 그 유도체의 주쇄 혹은 측쇄의 어느 쪽으로 포함되어도 되지만, 주쇄에 포함됨으로써, 횡전계 방식의 액정 표시 소자에 바람직하게 사용할 수 있다.

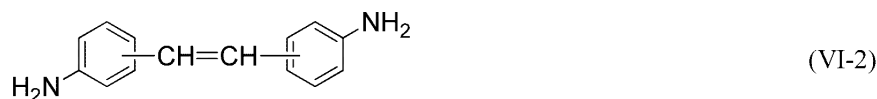
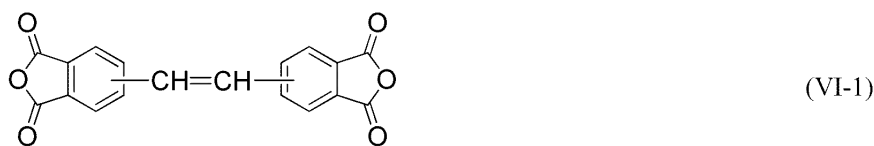
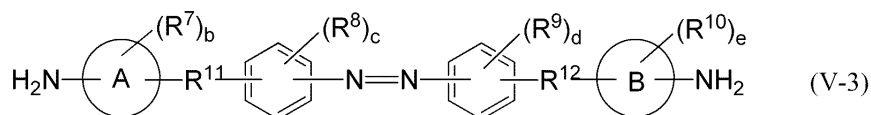
[0291] 상기 광이성화 구조를 갖는 재료로는 하기 식 (II-1), 식 (II-2), 식 (III-1), 식 (III-2), 식 (IV-1)~(IV-3), 식 (V-1)~식 (V-3), 식 (VI-1) 및 식 (VI-2)로 나타내는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 바람직하게 사용할 수 있다.

화학식 107



[0292]

화학식 108

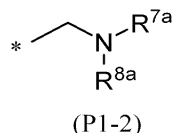
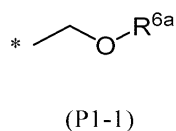


[0293]

[0294]

상기 각 식에 있어서, 고리를 구성하는 어느 하나의 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는 그 고리에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타내고, 식 (IV-3)에 있어서, r은 1에서 10의 정수이며, 식 (V-2)에 있어서, R⁶은 독립적으로 -CH₃, -OCH₃, -CF₃, -COOCH₃, 하기 식 (P1-1)로 나타내는 기, 또는 하기 식 (P1-2)로 나타내는 기이며, a는 독립적으로 0~2의 정수이고, 식 (V-3)에 있어서, 고리 A 및 고리 B는 각각 독립적으로 단환식 탄화수소, 축합 다환식 탄화수소 및 복소환으로부터 선택되는 적어도 하나이며, R¹¹은 탄소수 1~20의 직쇄 알킬렌, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, -N(CH₃)CO-, 또는 -CON(CH₃)-이고, R¹²은 탄소수 1~20의 직쇄 알킬렌, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, -N(CH₃)CO-, 또는 -CON(CH₃)-이며, R¹¹ 및 R¹²에 있어서, 직쇄 알킬렌의 -CH₂-의 1개 또는 2개는 -O-로 치환되어도 되고, R⁷~R¹⁰은 각각 독립적으로 -F, -CH₃, -OCH₃, -CF₃ 또는 -OH이며 그리고, b~e는 각각 독립적으로 0~4의 정수이다.

화학식 109



[0295]

[0296]

식 (P1-1) 및 식 (P1-2)에 있어서, R^{6a}~R^{8a}는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 무치환의 알킬, 치환 또는 무치환의 알카노일, 또는 치환 또는 무치환의 아릴카르보닐을 나타낸다. R^{6a}~R^{8a}는 서로 동일해도 상이해도 된다. *은 식 (V-2)에 있어서의 벤젠고리에 대한 결합 위치를 나타낸다.

[0297]

식 (P1-1)에 있어서, R^{6a}에 있어서의 알킬은 직쇄 형상, 분기 형상, 고리 형상의 어느 것이어도 된다. 알킬의 바람직한 탄소수는 1~10이고, 보다 바람직하게는 1~6이며, 더욱 바람직하게는 1~4이고, 더욱 보다 바람직하게

는 1~3이다. 알킬의 구체예로서, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 헥실, 이소헥실, 1-메틸펜틸, 1-에틸부틸 등을 예시할 수 있다.

[0298] R^{6a} 에 있어서의 알카노일은 직쇄 형상, 분기 형상, 고리 형상의 어느 것이어도 된다. 알카노일의 바람직한 탄소수는 1~10이며, 보다 바람직하게는 1~6이고, 더욱 바람직하게는 1~2이며, 더욱 보다 바람직하게는 1이다. 알카노일의 구체예로서 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부타노일, 이소부타노일, sec-부타노일, tert-부타노일, 펜타노일, 이소펜타노일, 네오펜타노일, tert-펜타노일, 1-메틸부타노일, 1-에틸프로판올, 헥사노일, 이소헥사노일, 1-메틸펜타노일, 1-에틸부타노일 등을 예시할 수 있다.

[0299] R^{6a} 에 있어서의 아릴카르보닐의 아릴은 단환이어도 축합환이어도 된다. 아릴의 바람직한 탄소수는 6~22이고, 보다 바람직하게는 6~14이며, 더욱 바람직하게는 6~10이다. 아릴의 구체예로서 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸 등을 예시할 수 있다. 아릴카르보닐의 구체예로서, 페닐카르보닐, 1-나프틸카르보닐 등을 예시할 수 있다. R^{6a} 에 있어서의 알킬, 알카노일 및 아릴카르보닐은 각각 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서 수산기, 아미노, 할로게노 등을 들 수 있다.

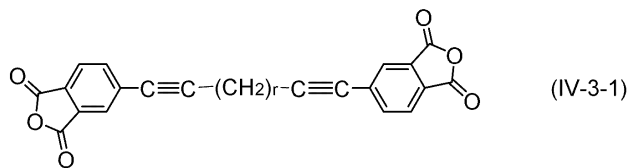
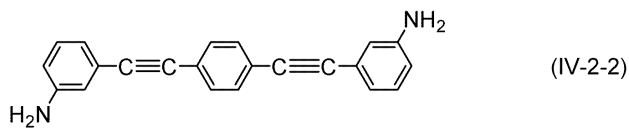
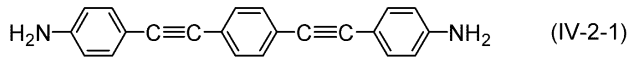
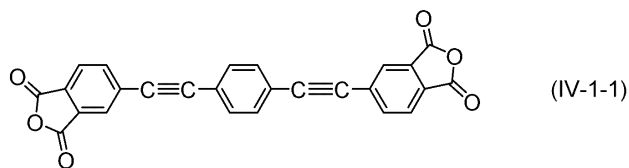
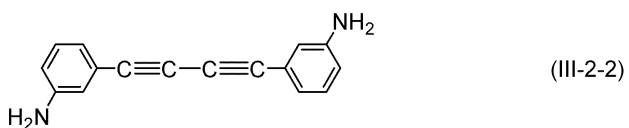
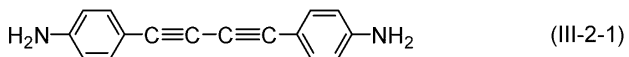
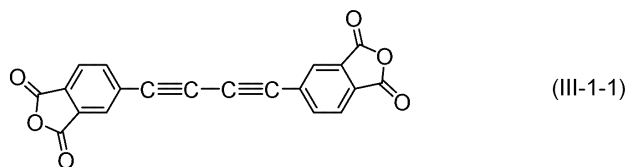
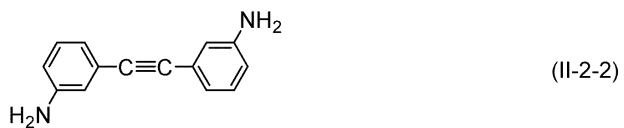
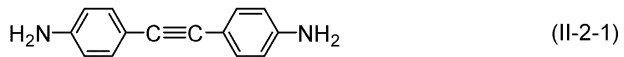
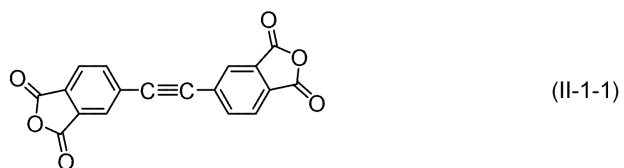
[0300] 이들 중에서, 최종적으로 제조되는 액정 배향막의 성능을 양호하게 할 수 있는 점에서, R^{6a} 는 메틸, 에틸, 프로필, 수소, 메탄올, 페닐인 것이 바람직하다.

[0301] 식 (P1-2)에 있어서, R^{7a} 및 R^{8a} 에 있어서의 알킬, 알카노일, 아릴카르보닐 및 이들의 기로 치환할 수 있는 치환기의 설명과 바람직한 범위, 구체예에 대해서는, 상기 식 (P1-1)의 R^{6a} 에 있어서의 알킬, 알카노일, 아릴카르보닐 및 이들의 기로 치환할 수 있는 치환기에 대한 설명과 바람직한 범위, 구체예를 참조할 수 있다.

[0302] 상기 식 (V-1), 식 (V-2) 및 식 (VI-2)로 나타내는 화합물은 그 감광성의 관점에서 특히 바람직하게 사용할 수 있다. 식 (V-2) 및 식 (VI-2)에 있어서는 2개의 아미노의 결합 위치가 모두 파라 자리인 화합물이 바람직하다. 또한, 식 (V-2)에 있어서는, $a=0$ 인 화합물 및 한쪽의 벤젠고리 상의 치환기에 있어서의 a 가 0으로, 또한 R^6 이 식 (p1-1)인 화합물을 그 배향성의 관점에서 보다 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 식 (IV-3)으로 나타내는 화합물은 감광성을 발현하는 이외의 목적으로 사용할 수도 있다.

[0303] 식 (II-1)~식 (VI-2)로 나타내는 자외선 조사로 이성화를 일으킬 수 있는 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 또는 디아민은 하기 식 (II-1-1)~식 (VI-2-3)으로 구체적으로 나타낼 수 있다.

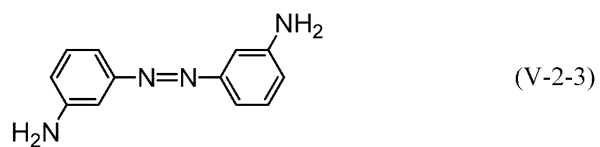
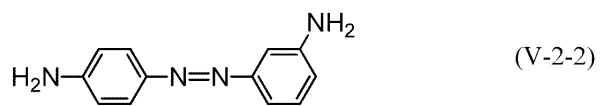
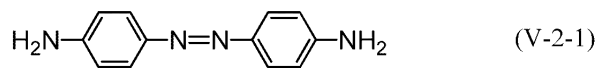
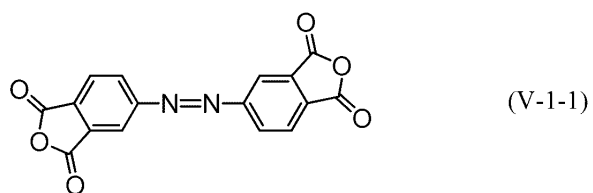
화학식 110



[0304]

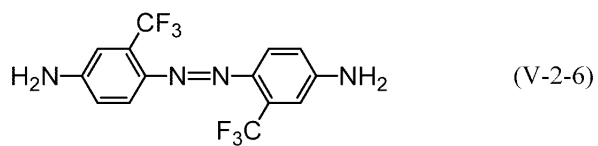
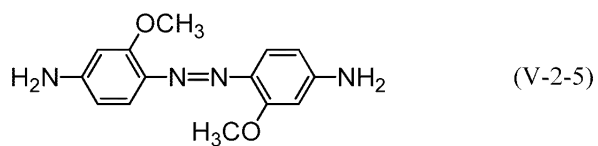
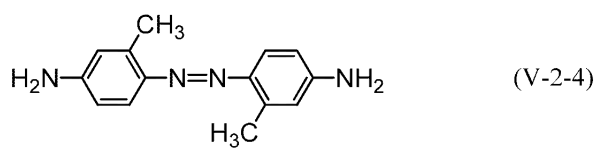
[0305] 식 (IV-3-1)에 있어서, r은 1에서 10의 정수이다.

화학식 111



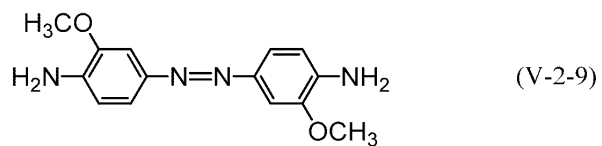
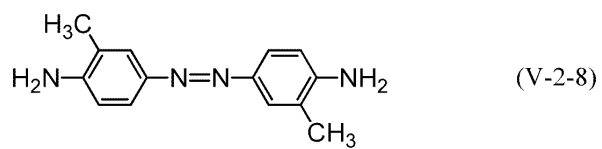
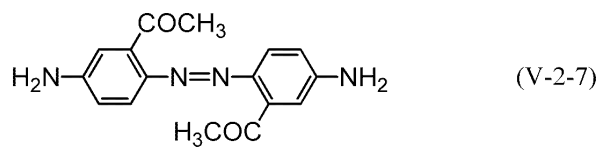
[0306]

화학식 112



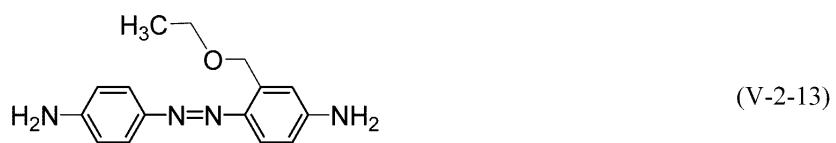
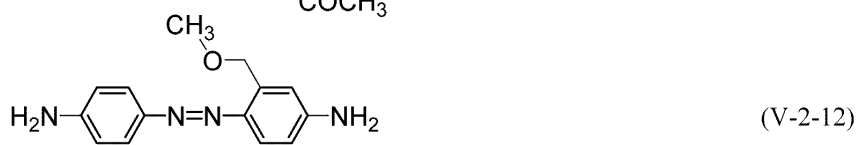
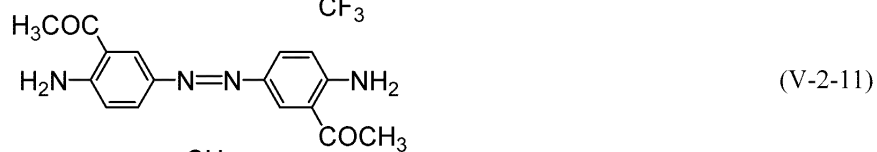
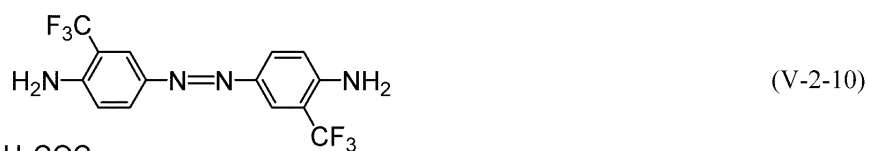
[0307]

화학식 113



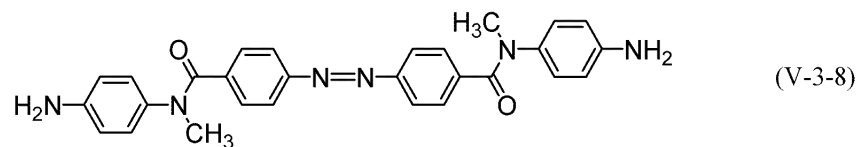
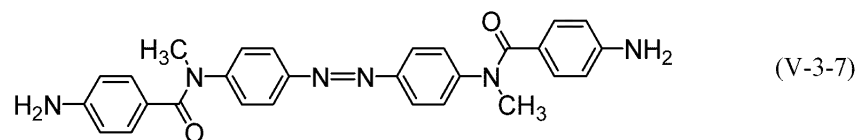
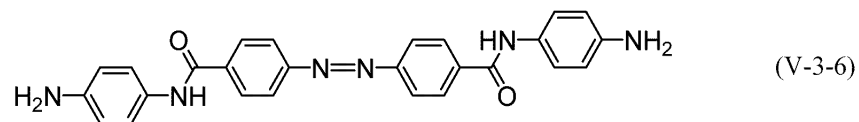
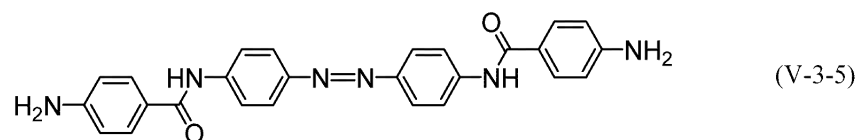
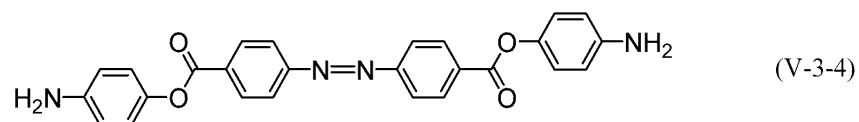
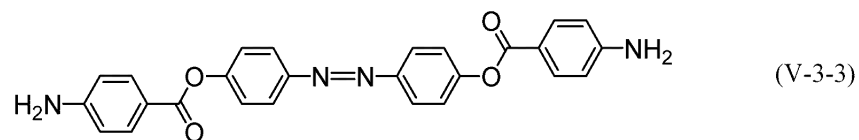
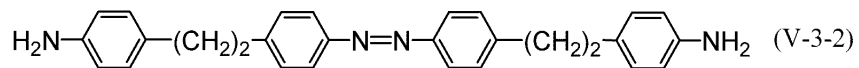
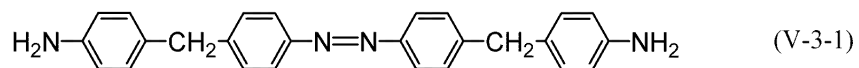
[0308]

화학식 114



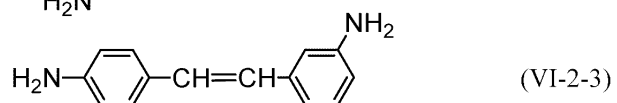
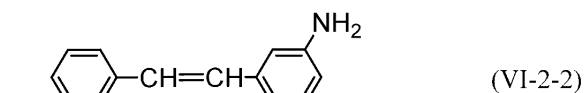
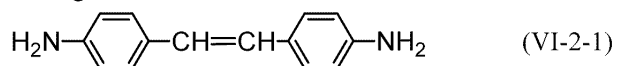
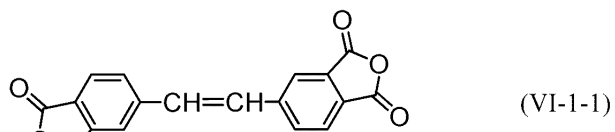
[0309]

화학식 115



[0310]

화학식 116



[0311]

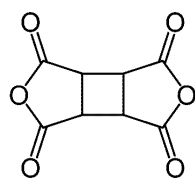
[0312]

액정 분자를 보다 한 방향으로 배향시키는 것을 중시하는 경우에는, 식 (V-1-1), 식 (V-2-1), 식 (V-2-4)~식 (V-2-13) 및 식 (V-3-1)~식 (V-3-8)로 나타내는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 투과율을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 식 (V-2-4)~식 (V-2-13), 식 (V-3-1)~식 (V-3-8)로 나타내는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 액정 배향막을 형성했을 때 보다 큰 이방성을 발현하는 점에서, 식 (V-2-1), 식 (V-2-12) 및 식 (V-2-13)으로 나타내는 화합물을 보다 바람직하게 사용할 수 있다.

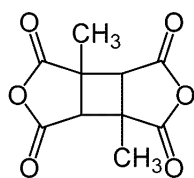
[0313]

식 (P-4)로 나타내는 광분해 구조를 갖는 화합물로는 하기 식 (PA-1)~식 (PA-7)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

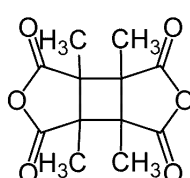
화학식 117



(PA-1)



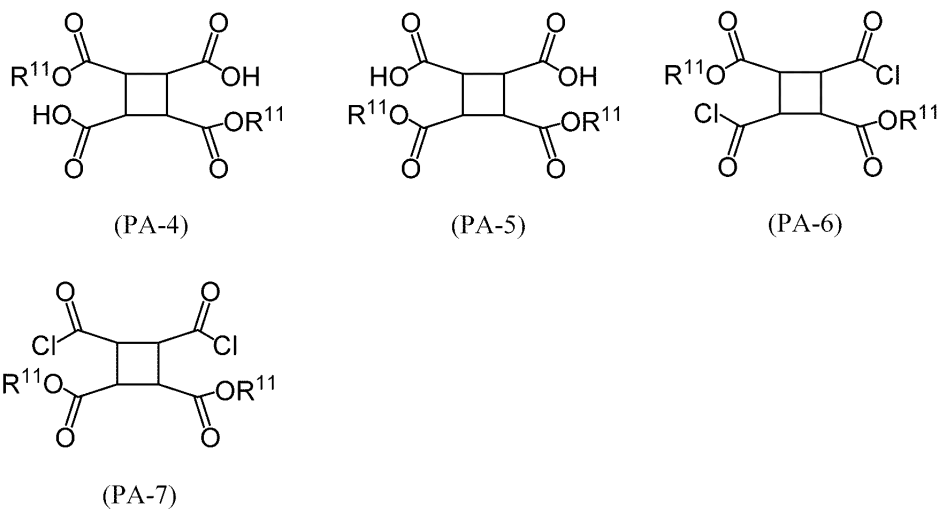
(PA-2)



(PA-3)

[0314]

화학식 118



[0315]

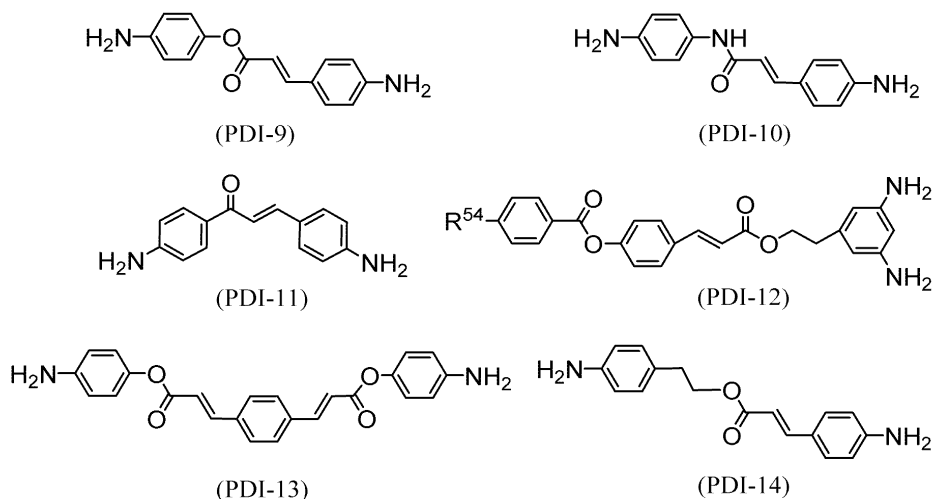
[0316] 식 (PA-4)~식 (PA-7)에 있어서, R^{11} 은 탄소수 1~5의 알킬이다.

[0317] 이들의 화합물 중에는 상기 식 (PA-1) 및 식 (PA-2)로 나타내는 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0318] 한편, 식 (PA-1)~식 (PA-7)로 나타내는 화합물은 광이성화 반응에 기초하는 액정 배향능을 이용한 액정 배향제, 광이량화에 기초하는 액정 배향능을 이용한 액정 배향제, 또는 러빙용 액정 배향제에 사용하는 중합체 원료 모노머로서 사용하는 경우는 광반응성 구조를 갖지 않는 테트라카르복실산 이무수물로서 취급된다.

[0319] 식 (P-5)~식 (P-7)로 나타내는 광반응성 구조를 갖는 화합물로는 하기 식 (PDI-9)~식 (PDI-14)로 나타내는 디아민 화합물을 들 수 있다.

화학식 119



[0320]

[0321] 식 (PDI-12)에 있어서, R^{54} 는 탄소수 1~10의 알킬 또는 알콕시이고, 알킬 또는 알콕시의 적어도 하나인 수소는 불소로 치환되어 있어도 된다.

[0322] 상기 식 (PDI-9), (PDI-11) 및 식 (PDI-14)를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0323] 광반응성 구조를 갖지 않는 (비감광성)테트라카르복실산 이무수물 및 광반응성 구조를 갖는 (감광성)테트라카르

복실산 이무수물을 병용하는 양태에 있어서는, 배향막의 광에 대한 감도의 저하를 막기 위해 본 발명의 폴리아미산 또는 그 유도체를 제조할 때 원료로서 사용하는 테트라카르복실산 이무수물의 전체량에 대해 감광성 테트라카르복실산 이무수물은 0~70몰%가 바람직하고, 0~50몰%가 특히 바람직하다. 또한, 광에 대한 감도, 전기 특성, 잔상 특성 등, 전술한 제반 특성을 개선하기 위해 감광성 테트라카르복실산 이무수물을 2개 이상 병용해도 된다.

[0324] 광반응성 구조를 갖지 않는 (비감광성)디아민 및 광반응성 구조를 갖는 (감광성)디아민을 병용하는 양태에 있어서는, 배향막의 광에 대한 감도의 저하를 막기 위해 본 발명의 폴리아미산 또는 그 유도체를 제조할 때 원료로서 사용하는 디아민의 전체량에 대해 감광성 디아민은 20~100몰%가 바람직하고, 50~100몰%가 특히 바람직하다. 또한, 광에 대한 감도, 잔상 특성 등, 전술한 제반 특성을 개선하기 위해 감광성 디아민을 2개 이상 병용해도 된다. 상기와 같이, 본 발명의 양태에는 테트라카르복실산 이무수물의 전체량이 비감광성 테트라카르복실산 이무수물로 차지되는 경우가 포함되지만, 그 경우에서도 디아민의 전체량의 최저 20몰%가 감광성 디아민인 것이 요구된다.

[0325] <액정 배향제>

[0326] 본 발명의 액정 배향제는 본 발명의 폴리아미산 또는 그 유도체 1종류로 구성되어 있어도 되고, 본 발명의 폴리아미산 또는 그 유도체를 2종류 이상 혼합하고 있어도 되고, 또한, 본 발명의 폴리아미산 또는 그 유도체 이외의 다른 중합체를 혼합하고 있어도 된다. 다른 중합체란, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리실록산, 셀룰로오스 유도체, 폴리아세탈, 폴리스티렌 유도체, 폴리(스티렌-페닐말레이미드) 유도체, 폴리(메타)아크릴레이트 등을 들 수가 있다. 그러나, 액정 배향제의 보존 안정성, 액정 배향제의 표시 소자 기판에 대한 인쇄성 및 형성되는 액정 배향막의 특성을 고려하면 본 발명의 폴리아미산 또는 그 유도체끼리의 혼합으로 얻어지는 액정 배향제가 바람직하다.

[0327] 이러한 2성분의 중합체를 사용하는 경우, 예를 들면, 한쪽에는 액정 배향능이 우수한 성능을 갖는 중합체를 선택하고, 다른 한쪽에는 액정 표시 소자의 전기적 특성을 개선하는데 우수한 성능을 갖는 중합체를 선택하는 양태가 있다. 이 경우, 각각의 중합체의 구조나 분자량을 제어함으로써, 이들의 중합체를 용제에 용해한 액정 배향제를 후술하는 바와 같이, 기판에 도포하고, 예비 건조를 행하여 박막을 형성하는 과정에서 액정 배향능이 우수한 성능을 갖는 중합체를 박막의 상층으로, 액정 표시 소자의 전기적 특성을 개선하는데 우수한 성능을 갖는 중합체를 박막의 하층으로 편석시킬 수 있다. 이것에는 혼재하는 중합체에 있어서, 표면 에너지가 작은 중합체가 상층으로, 표면 에너지의 큰 중합체가 하층으로 분리되는 현상을 응용할 수 있다. 이러한 층 분리의 확인은 형성된 배향막의 표면 에너지가 상층으로 편석시키는 것을 의도한 중합체만을 함유하는 액정 배향제에 의해 형성된 막의 표면 에너지와 동일하거나 가까운 값인 것으로 확인할 수 있다.

[0328] 층 분리를 발현시키는 방법으로서, 상층으로 편석시키고 싶은 중합체의 분자량을 작게 하는 것도 들 수 있다.

[0329] 폴리아미산끼리의 혼합으로 이루어지는 액정 배향제에서는 상층으로 편석시키고 싶은 중합체를 폴리아미드로 함으로써 층 분리를 발현시킬 수도 있다.

[0330] 상기 박막의 상층으로 편석하는 폴리아미산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 사용되는 테트라카르복실산 이무수물로는 상기 예시한 공지의 테트라카르복실산 이무수물로부터 제한되지 않고 선택할 수 있다.

[0331] 박막의 상층으로 편석하는 폴리아미산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 사용되는 테트라카르복실산 이무수물은 식 (AN-1-1), 식 (AN-4-17) 및 식 (PA-1)로 나타내는 화합물이 바람직하고, 식 (AN-4-17)이 보다 바람직하다. 식 (AN-4-17)에 있어서는 $m=4$ 또는 8이 바람직하고, $m=8$ 이 보다 바람직하다.

[0332] 박막의 상층으로 편석하는 폴리아미산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 사용되는 디아민 및 디히드라지드로는 상기 예시한 공지의 디아민 및 디하이드로자이드로부터 제한되지 않고 선택할 수 있다.

[0333] 박막의 상층으로 편석하는 폴리아미산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 사용되는 디아민 및 디히드라지드로는 식 (DI-4-1), 식 (DI-5-1) 및 식 (DI-7-3)으로 나타내는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도 식 (DI-5-1)에 있어서, $m=1, 2$ 또는 4가 바람직하고, $m=4$ 가 보다 바람직하다. 식 (DI-7-3)에 있어서는 $m=3, n=1$ 이 바람직하다.

[0334] 박막의 상층으로 편석하는 폴리아미산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 사용되는 비감광성 디아민은 디아민의 전체량 중 방향족 디아민을 30몰% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 50몰% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하다.

- [0335] 상술한 광이성화 구조를 갖는 산 이무수물 및 디아민은 박막의 상층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 바람직하게 사용된다.
- [0336] 박막의 하층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 사용되는 테트라카르복실산 이무수물로는 상기 예시한 공지의 테트라카르복실산 이무수물로부터 제한되지 않고 선택할 수 있다.
- [0337] 박막의 하층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 사용되는 테트라카르복실산 이무수물로는 식 (AN-3-2), 식 (AN-1-13), 식 (AN-1-1) 및 식 (AN-4-21)로 나타내는 화합물이 바람직하고, 식 (AN-1-1) 및 식 (AN-3-2)이 보다 바람직하다.
- [0338] 박막의 하층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 사용되는 테트라카르복실산 이무수물은 테트라카르복실산 이무수물의 전체량 중 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 10몰% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 30몰% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0339] 박막의 하층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 사용되는 디아민 및 디히드라지드로는 상기 예시한 공지의 디아민 및 디하이드로자이드로부터 제한되지 않고 선택할 수 있다.
- [0340] 박막의 하층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 사용되는 디아민 및 디히드라지드로는 식 (DI-4-1), 식 (DI-4-2), 식 (DI-4-10), 식 (DI-5-9), 식 (DI-5-28), 식 (DI-5-30) 및 식 (DIH-2-1)로 나타내는 화합물이 바람직하다. 그 중에서도 식 (DI-5-30)에 있어서, $k=2$ 인 디아민이 바람직하다.
- [0341] 박막의 하층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체를 합성하기 위해 사용되는 디아민은 방향족 디아민을 전체 디아민에 대해 30몰% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 50몰% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0342] 박막의 상층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체 및 박막의 하층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체는 모두, 각각, 본 발명의 액정 배향제의 필수 성분인 폴리아믹산 또는 그 유도체의 합성 방법으로서 하기 기재한 것에 준하여 합성할 수 있다.
- [0343] 박막의 상층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체 및 박막의 하층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체의 합계량에 대한 박막의 상층으로 편석하는 폴리아믹산 또는 그 유도체의 비율로는 5중량%~50중량%가 바람직하고, 10중량%~40중량%가 더욱 바람직하다.
- [0344] 본 발명의 배향제 중의 폴리아믹산의 농도는 0.1~40중량%인 것이 바람직하다. 이 배향제를 기판에 도포하는 경우에는, 막 두께의 조절을 위해 함유되어 있는 폴리아믹산을 미리 용제에 의해 희석하는 조작이 필요한 경우가 있다.
- [0345] 본 발명의 배향제에 있어서의 고형분 농도는 특별히 한정되는 것이 아니고, 하기 다양한 도포법에 맞추어 최적값을 선택하면 된다. 통상, 도포시 얼룩이나 핀홀 등을 억제하기 위해 바니시 중량에 대해 바람직하게는 0.1~30중량%, 보다 바람직하게는 1~10중량%이다.
- [0346] 본 발명의 액정 배향제의 점도는 도포하는 방법, 폴리아믹산 또는 그 유도체의 농도, 사용하는 폴리아믹산 또는 그 유도체의 종류, 용제의 종류와 비율에 의해 바람직한 범위가 상이하다. 예를 들면, 인쇄기에 의한 도포의 경우는 5~100mPa·s가 바람직하고, 10~80mPa·s가 보다 바람직하다. 5mPa·s 보다 작으면 충분한 막 두께를 얻는 것이 어려워지고, 100mPa·s를 초과하면 인쇄 얼룩이 커지는 경우가 있다. 스프인코트에 의한 도포의 경우는 5~200mPa·s가 바람직하고, 10~100mPa·s가 보다 바람직하다. 잉크젯 장치를 사용하여 도포하는 경우는 5~50mPa·s가 바람직하고, 5~20mPa·s가 보다 바람직하다. 액정 배향제의 점도는 회전 점도 측정법에 의해 측정되고 예를 들면, 회전 점도계(토키산교 제조 TVE-20L형)를 이용하여 측정(측정 온도: 25℃)된다.
- [0347] <알케닐 치환 나디이미드 화합물>
- [0348] 예를 들면, 본 발명의 액정 배향제는 액정 표시 소자의 전기 특성을 장기간 안정시키는 목적으로부터, 알케닐 치환 나디이미드 화합물을 추가로 함유하고 있어도 된다. 알케닐 치환 나디이미드 화합물은 1종으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 알케닐 치환 나디이미드 화합물의 함유량은 상기 목적으로부터, 폴리아믹산 또는 그 유도체에 대해 1~100중량%인 것이 바람직하고, 1~70중량%인 것이 보다 바람직하며, 1~50중량%인 것이 더욱 바람직하다. 알케닐 치환 나디이미드 화합물은 본 발명에서 사용되는 폴리아믹산 또는 그 유도체를 용해하는 용제에 용해시킬 수 있는 화합물인 것이 바람직하다. 바람직한 알케닐 치환 나디이미드 화합물에는 일본 공개특허공보 2013-242526호 등에 개시되어 있는 알케닐 치환 나디이미드 화합물을 들 수 있다. 특히 바람직한
- | | | | |
|-----|----|-------|-------|
| 알케닐 | 치환 | 나디이미드 | 화합물로는 |
|-----|----|-------|-------|

비스(4-(알릴비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐)메탄, N,N'-m-자일릴렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드), N,N'-헥사메틸렌-비스(알릴비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드)를 들 수 있다.

[0349] <라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물>

[0350] 예를 들면, 본 발명의 액정 배향제는 액정 표시 소자의 전기 특성을 장기간 안정시키는 목적으로부터, 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 추가로 함유하고 있어도 된다. 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물은 1종의 화합물이어도 되고, 2종 이상의 화합물이어도 된다. 한편, 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물에는 알케닐 치환 나디이미드 화합물은 포함되지 않는다. 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 함유량은 상기 목적으로부터 폴리아미산 또는 그 유도체에 대해 1~100중량%인 것이 바람직하고, 1~70중량%인 것이 보다 바람직하며, 1~50중량%인 것이 더욱 바람직하다.

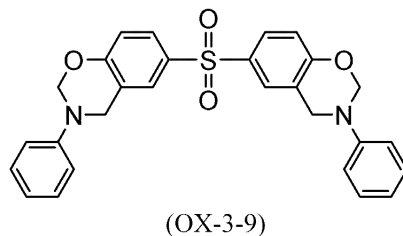
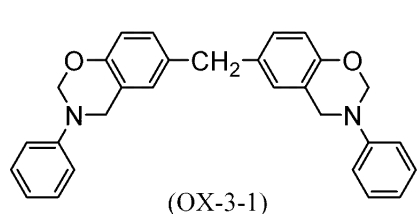
[0351] 한편, 알케닐 치환 나디이미드 화합물에 대한 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 비율은 액정 표시 소자의 이온 밀도를 저감하며, 이온 밀도의 경시적 증가를 억제하고, 또한 잔상의 발생을 억제하기 위해 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물/알케닐 치환 나디이미드 화합물이 중량비로 0.1~10인 것이 바람직하고, 0.5~5인 것이 보다 바람직하다. 바람직한 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물에는 일본 공개특허공보 2013-242526호 등에 개시되어 있는 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0352] <옥사진 화합물>

[0353] 예를 들면, 본 발명의 액정 배향제는 액정 표시 소자에 있어서의 전기 특성을 장기간 안정시키는 목적으로부터 옥사진 화합물을 추가로 함유하고 있어도 된다. 옥사진 화합물은 1종의 화합물이어도 되고, 2종 이상의 화합물이어도 된다. 옥사진 화합물의 함유량은 상기 목적으로부터 폴리아미산 또는 그 유도체에 대해 0.1~50중량%인 것이 바람직하고, 1~40중량%인 것이 보다 바람직하며, 1~20중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0354] 옥사진 화합물은 폴리아미산 또는 그 유도체를 용해시키는 용제에 가용이며, 추가로 개환 중합성을 갖는 옥사진 화합물이 바람직하다. 바람직한 옥사진 화합물에는 식 (OX-3-1), 식 (OX-3-9)로 나타내는 옥사진 화합물, 그 밖에 일본 공개특허공보 2013-242526호 등에 개시되어 있는 옥사진 화합물을 들 수 있다.

화학식 120



[0355]

[0356] <옥사졸린 화합물>

[0357] 예를 들면, 본 발명의 액정 배향제는 액정 표시 소자에 있어서의 전기 특성을 장기간 안정시키는 목적으로부터 옥사졸린 화합물을 추가로 함유하고 있어도 된다. 옥사졸린 화합물은 옥사졸린 구조를 갖는 화합물이다. 옥사졸린 화합물은 1종의 화합물이어도 되고, 2종 이상의 화합물이어도 된다. 옥사졸린 화합물의 함유량은 상기 목적으로부터, 폴리아미산 또는 그 유도체에 대해 0.1~50중량%인 것이 바람직하고, 1~40중량%인 것이 보다 바람직하며, 1~20중량%인 것이 바람직하다. 또는, 옥사졸린 화합물의 함유량은 옥사졸린 화합물 중의 옥사졸린 구조를 옥사졸린으로 환산했을 때 폴리아미산 또는 그 유도체에 대해 0.1~40중량%인 것이 상기 목적으로부터 바람직하다. 바람직한 옥사졸린 화합물에는 일본 공개특허공보 2013-242526호 등에 개시되어 있는 옥사졸린 화합물을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸린)벤젠을 들 수 있다.

[0358] <에폭시 화합물>

[0359] 예를 들면, 본 발명의 액정 배향제는 액정 표시 소자에 있어서의 전기 특성을 장기간 안정시키는 목적으로부터 에폭시 화합물을 추가로 함유하고 있어도 된다. 에폭시 화합물은 1종의 화합물이어도 되고, 2종 이상의 화합물

이어도 된다. 에폭시 화합물의 함유량은 상기 목적으로부터, 폴리아믹산 또는 그 유도체에 대해 0.1~50중량%인 것이 바람직하고, 1~40중량%인 것이 보다 바람직하며, 1~20중량%인 것이 더욱 바람직하다. 에폭시 화합물로는 일본 공개특허공보 2013-242526호 등에 개시되어 있는 에폭시 화합물을 들 수 있다. 바람직한 에폭시 화합물로는 N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, (3,3',4,4'-디에폭시)비시클로헥실을 들 수 있다.

[0360] <첨가제>

[0361] 또한 예를 들면, 본 발명의 액정 배향제는 각종 첨가제를 추가로 함유하고 있어도 된다. 각종 첨가제로는 예를 들면, 폴리아믹산 및 그 유도체 이외의 고분자 화합물 및 저분자 화합물을 들 수 있고, 각각의 목적에 따라 선택하여 사용할 수 있다.

[0362] 예를 들면, 상기 고분자 화합물로는 유기 용제에 가용성인 고분자 화합물을 들 수 있다. 이러한 고분자 화합물을 본 발명의 액정 배향제에 첨가하는 것은 형성되는 액정 배향막의 전기 특성이나 배향성을 제어하는 관점에서 바람직하다. 당해 고분자 화합물로는 예를 들면, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에스테르, 폴리에폭시드, 폴리에스테르 폴리올, 실리콘 변성 폴리우레탄 및 실리콘 변성 폴리에스테르를 들 수 있다.

[0363] 또한, 상기 저분자 화합물로는 예를 들면, 1) 도포성 향상을 원할 때에는 이러한 목적에 따른 계면 활성제, 2) 대전 방지의 향상을 필요로 할 때에는 대전 방지제, 3) 기관과의 밀착성 향상을 원할 때에는 실란 커플링제나 티탄계 커플링제, 또한, 4) 저온에서 이미드화를 진행시키는 경우는 이미드화 촉매를 들 수 있다. 실란 커플링제로는 일본 공개특허공보 2013-242526호 등에 개시되어 있는 에실란 커플링제를 들 수 있다. 바람직한 실란 커플링제는 3-아미노프로필트리메톡시실란이다. 이미드화 촉매로는 일본 공개특허공보 2013-242526호 등에 개시되어 있는 이미드화 촉매를 들 수 있다.

[0364] <액정 배향막>

[0365] 본 발명의 액정 배향막에 대해 상세히 설명한다. 본 발명의 액정 배향막은 전술한 본 발명의 액정 배향제의 도막을 가열함으로써 형성되는 막이다. 본 발명의 액정 배향막은 액정 배향제로부터 액정 배향막을 제작하는 통상의 방법에 의해 얻을 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 액정 배향막은 본 발명의 액정 배향제의 도막을 형성하는 공정과, 가열 건조하는 공정과, 가열 소성하는 공정을 거침으로써 얻을 수 있다. 본 발명의 액정 배향막에 대해서는 필요에 따라 후술하는 바와 같이, 가열 건조 공정, 가열 소성 공정을 거쳐 얻어지는 막을 러빙 처리하고 이방성을 부여해도 된다. 또는, 필요에 따라 도막 공정, 가열 건조 공정 후에 광을 조사하고, 또는 가열 소성 공정 후에 광을 조사하여 이방성을 부여해도 된다. 또한 러빙 처리를 하지 않는 VA용 액정 배향막으로 사용해도 된다.

[0366] 도막은 통상 액정 배향막의 제작과 동일하게 액정 표시 소자에 있어서의 기관에 본 발명의 액정 배향제를 도포함으로써 형성할 수 있다. 기관에는 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(In₂O₃-ZnO), IGZO(In-Ga-ZnO₄) 전극 등의 전극이나, 컬러 필터 등이 형성되어 있어도 되는 글래스제, 질화 규소제, 아크릴제, 폴리카보네이트제, 폴리이미드제 등의 기관을 들 수 있다.

[0367] 액정 배향제를 기관에 도포하는 방법으로는 스핀너법, 인쇄법, 디핑법, 적하법, 잉크젯법 등이 일반적으로 알려져 있다. 이들 방법은 본 발명에 있어서도 동일하게 적용 가능하다.

[0368] 상기 가열 건조 공정은 오븐 또는 적외 오븐 중에서 가열 처리하는 방법, 핫플레이트 상에서 가열 처리하는 방법 등이 일반적으로 알려져 있다. 가열 건조 공정은 용제의 증발이 가능한 범위 내의 온도에서 실시하는 것이 바람직하고, 가열 소성 공정에 있어서의 온도에 대해 비교적 낮은 온도에서 실시하는 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 가열 건조 온도는 30℃~150℃의 범위인 것, 또는 50℃~120℃의 범위인 것이 바람직하다.

[0369] 상기 가열 소성 공정은 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체가 탈수·폐환 반응을 나타내는데 필요한 조건으로 행할 수 있다. 상기 도막의 소성은 오븐 또는 적외 오븐 중에서 가열 처리하는 방법, 핫플레이트 상에서 가열 처리하는 방법 등이 일반적으로 알려져 있다. 이들 방법도 본 발명에 있어서 동일하게 적용 가능하다. 일반적으로 100~300℃ 정도의 온도에서 1분~3시간 행하는 것이 바람직하고, 120~280℃가 보다 바람직하며, 150~250℃가 더욱 바람직하다. 또한, 상이한 온도에서 복수회 가열 소성할 수 있다. 상이한 온도로 설정된 복수의 가열 장치를 이용해도 되고, 1대의 가열 장치를 이용하여 상이한 온도로 순차적으로 변화시키면서 행해도 된다. 상이한 온도에서 2회 가열 소성을 행하는 경우, 1회째는 90~180℃, 2회째는 185℃ 이상의 온도에서 행하는 것이 바람직하다.

다. 또한, 저온도에서 고온으로 온도를 변화시켜 소성할 수 있다. 온도를 변화시켜 소성을 행하는 경우, 초기 온도는 90~180℃가 바람직하다. 최종 온도는 185~300℃가 바람직하고, 190~230℃가 보다 바람직하다.

- [0370] 본 발명의 액정 배향막의 형성 방법에 있어서, 액정을 수평 및/또는 수직 방향에 대해 한 방향으로 배향시키기 위해 배향막에 이방성을 부여하는 수단으로서 러빙법이나 광배향법 등 공지의 형성 방법을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0371] 러빙법을 사용한 본 발명의 액정 배향막은 본 발명의 액정 배향제를 기판에 도포하는 공정과, 배향제를 도포한 기판을 가열 건조하는 공정과, 그 막을 가열 소성하는 공정과, 막을 러빙 처리하는 공정을 거쳐 형성할 수 있다.
- [0372] 러빙 처리는 통상 액정 배향막의 배향 처리를 위한 러빙 처리와 동일하게 행할 수 있고, 본 발명의 액정 배향막에 있어서 충분한 리타이레이션이 얻어지는 조건이면 된다. 바람직한 조건은 모죽 압입량 0.2~0.8mm, 스테이지 이동 속도 5~250mm/sec, 롤러 회전 속도 500~2,000rpm이다.
- [0373] 광배향법에 의한 본 발명의 액정 배향막의 형성 방법에 대해 상세히 설명한다. 광배향법을 사용한 본 발명의 액정 배향막은 도막을 가열 건조한 후, 방사선의 직선편광 또는 무편광을 조사함으로써, 도막에 이방성을 부여하고, 그 막을 가열 소성함으로써 형성할 수 있다. 또는, 도막을 가열 건조하고, 가열 소성한 후에, 방사선의 직선편광 또는 무편광을 조사함으로써 형성할 수 있다. 배향성의 관점에서 방사선의 조사 공정은 가열 소성 공정 전에 행하는 것이 바람직하다.
- [0374] 또한, 액정 배향막의 액정 배향능을 올리기 위해 도막을 가열하면서 방사선의 직선편광 또는 무편광을 조사할 수도 있다. 방사선의 조사는 도막을 가열 건조하는 공정, 또는 가열 소성하는 공정에서 행해도 되고, 가열 건조 공정과 가열 소성 공정 사이에 행해도 된다. 당해 공정에 있어서의 가열 건조 온도는 30℃~150℃의 범위인 것, 또는 50℃~120℃의 범위인 것이 바람직하다. 또한 당해 공정에 있어서의 가열 소성 온도는 30℃~300℃의 범위인 것, 또는 50℃~250℃의 범위인 것이 바람직하다.
- [0375] 방사선으로는 예를 들면, 150~800nm의 파장광을 포함하는 자외선 또는 가시광을 사용할 수 있지만, 300~400nm의 광을 포함하는 자외선이 바람직하다. 또한, 직선편광 또는 무편광을 사용할 수 있다. 이들 광은 상기 도막에 액정 배향능을 부여할 수 있는 광이면 특별히 한정되지 않지만, 액정에 대해 강한 배향 규제력을 발현시키고 싶은 경우, 직선편광이 바람직하다.
- [0376] 본 발명의 액정 배향막은 저에너지의 광조사에서도 높은 액정 배향능을 나타낼 수 있다. 상기 방사선 조사 공정에 있어서의 직선편광의 조사량은 0.05~20J/cm²인 것이 바람직하고, 0.5~10J/cm²가 보다 바람직하다. 또한 직선편광의 파장은 200~400nm인 것이 바람직하며, 300~400nm인 것이 보다 바람직하다. 직선편광의 막 표면에 대한 조사 각도는 특별히 한정되지 않지만, 액정에 대한 강한 배향 규제력을 발현시키고 싶은 경우, 막 표면에 대해 가능한 수직인 것이 배향 처리 시간 단축의 관점에서 바람직하다. 또한, 본 발명의 액정 배향막은 직선편광을 조사함으로써, 직선편광의 편광 방향에 대해 수직인 방향으로 액정을 배향시킬 수 있다.
- [0377] 방사선의 직선편광 또는 무편광을 조사하는 공정에 사용되는 광원에는 초고압 수은 램프, 고압 수은 램프, 저압 수은 램프, Deep UV 램프, 할로겐 램프, 메탈할라이드 램프, 하이파워 메탈할라이드 램프, 크세논 램프, 수은 크세논 램프, 엑시머 램프, KrF 엑시머 레이저, 형광 램프, LED 램프, 나트륨 램프, 마이크로웨이브 여기 무전극 램프 등을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0378] 본 발명의 액정 배향막은 전술한 공정 이외의 다른 공정을 추가로 포함하는 방법에 의해 바람직하게 얻어진다. 예를 들면, 본 발명의 액정 배향막은 소성 또는 방사선 조사 후 막을 세정액으로 세정하는 공정은 필수로 하지 않지만, 다른 공정의 사정에 따라 세정 공정을 형성할 수 있다.
- [0379] 세정액에 의한 세정 방법으로는 브러싱, 제트스프레이, 증기 세정 또는 초음파 세정 등을 들 수 있다. 이들 방법은 단독으로 행해도 되고, 병용해도 된다. 세정액으로는 순수 또는, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등의 각종 알코올류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 염화 메틸렌 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.
- [0380] 본 발명의 액정 배향막의 액정 배향능을 높이기 위해, 가열 소성 공정의 전후, 러빙 공정의 전후, 또는, 편광 또는 무편광의 방사선 조사의 전후에 열이나 광에 의한 어닐링 처리를 사용할 수 있다. 당해 어닐링 처리에 있

어서, 어닐링 온도가 30~180℃, 바람직하게는 50~150℃이며, 시간은 1분~2시간이 바람직하다. 또한, 어닐링 처리에 사용하는 어닐링 광에는 UV 램프, 형광 램프, LED 램프 등을 들 수 있다. 광의 조사량은 0.3~10J/cm²인 것이 바람직하다.

- [0381] 본 발명의 액정 배향막의 막 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10~300nm인 것이 바람직하고, 30~150nm인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 액정 배향막의 막 두께는 단차계나 엘립소미터 등의 공지의 막 두께 측정 장치에 의해 측정할 수 있다.
- [0382] 본 발명의 액정 배향막은 특히 큰 배향의 이방성을 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 이방성의 크기는 일본 공개특허공보 2005-275364호 등에 기재된 편광 IR을 사용한 방법으로 평가할 수 있다. 또한, 이하의 실시예에 나타내는 바와 같이 엘립소미터를 이용한 방법에 따라서도 평가할 수 있다. 상세히는 분광 엘립소미터에 의해 액정 배향막의 리타레이션 값을 측정할 수 있다. 막의 리타레이션 값은 중합체 주쇄의 배향도에 비례하여 커진다. 즉, 커진 리타레이션 값을 갖는 것은 큰 배향도를 갖고, 액정 배향막으로써 사용했을 경우, 보다 큰 이방성을 갖는 배향막이 액정 조성물에 대해 큰 배향 규제력을 갖는다고 생각된다.
- [0383] 본 발명의 액정 배향막은 횡전계 방식의 액정 표시 소자에 바람직하게 사용할 수 있다. 횡전계 방식의 액정 표시 소자에 사용하는 경우, Pt각이 작을수록 또한 액정 배향능이 높을수록 어두운 상태에서의 흑표시 레벨은 높아지고, 콘트라스트가 향상한다. Pt각은 0.1° 이하가 바람직하다.
- [0384] 본 발명의 액정 배향막은 스마트폰, 태블릿, 차재 모니터, 텔레비전 등, 액정 디스플레이용 액정 조성물의 배향 제어에 사용할 수 있다. 액정 디스플레이용 액정 조성물의 배향 용도 이외에 광학 보상재나 그 밖의 모든 액정 재료의 배향 제어에 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 배향막은 큰 이방성을 가지므로, 단독으로 광학 보상재 용도로 사용할 수 있다.
- [0385] <액정 표시 소자>
- [0386] 본 발명의 액정 표시 소자에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 대향 배치되어 있는 한 쌍의 기관과, 상기 한 쌍의 기관 각각의 대향하고 있는 면의 한쪽 또는 양쪽에 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.
- [0387] 상기 전극은 기관의 일면에 형성되는 전극이면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 전극에는 예를 들면, ITO나 금속의 증착막 등을 들 수 있다. 또한, 전극은 기관의 한쪽 면의 전면에 형성되어 있어도 되고, 예를 들면, 패턴화되어 있는 원하는 형상으로 형성되어 있어도 된다. 전극의 상기 원하는 형상에는 예를 들면, 빗형 또는 지그재그 구조 등을 들 수 있다. 전극은 한 쌍의 기관 중에 한쪽 기관에 형성되어 있어도 되고, 양쪽 기관에 형성되어 있어도 된다. 전극의 형성의 형태는 액정 표시 소자의 종류에 따라 상이하고, 예를 들면, IPS형 액정 표시 소자의 경우는 상기 한 쌍의 기관의 한쪽에 전극이 배치되고, 그 밖의 액정 표시 소자의 경우는 상기 한 쌍의 기관의 쌍방으로 전극이 배치된다. 상기 기관 또는 전극 상에 상기 액정 배향막이 형성된다.
- [0388] 상기 액정층은 액정 배향막이 형성된 면이 대향하고 있는 상기 한 쌍의 기관에 의해 액정 조성물이 협지되는 형태로 형성된다. 액정층의 형성에는 미립자나 수지 시트 등의 상기 한 쌍의 기관 사이에 개재하여 적당한 간격을 형성하는 스페이서를 필요에 따라 사용할 수 있다.
- [0389] 액정층의 형성 방법으로는 진공 주입법과 ODF(One Drop Fill)법이 알려져 있다.
- [0390] 진공 주입법에서는 배향막 면이 대향하도록 공극(셀갭)을 형성하고, 또한 액정의 주입구를 남기고, 시일을 인쇄하고, 기관을 접착한다. 기관 표면 및 시일제에 의해 구획된 셀갭 내에 진공 차압을 이용하여 액정을 주입 충전한 후, 주입구를 봉지하고, 액정 표시 소자를 제조한다.
- [0391] ODF법에서는 한 쌍의 기관 중 한쪽의 배향막 면의 외주에 시일제를 인쇄하고, 시일제의 내측 영역에 액정을 적하한 후, 배향막 면이 대향하도록 다른 한쪽의 기관을 접착한다. 그리고, 액정을 기관의 전면에 눌러 확장하고, 이어서 기관의 전면에 자외광을 조사하여 시일제를 경화하고, 액정 표시 소자를 제조한다.
- [0392] 기관의 접착에 사용되는 시일제에는 UV 경화형 이외에 열경화형도 알려져 있다. 시일제의 인쇄는 예를 들면, 스크린 인쇄법에 의해 행할 수 있다.
- [0393] 액정 조성물에는 특별히 제한은 없고, 유전율 이방성이 정 또는 음인 각종 액정 조성물을 사용할 수 있다. 유전율 이방성이 정인 바람직한 액정 조성물에는 일본 특허 제3086228호 공보, 일본 특허 제2635435호 공보, 일본

공표특허공보 평5-501735호, 일본 공개특허공보 평8-157826호, 일본 공개특허공보 평8-231960호, 일본 공개특허공보 평9-241644호(EP885272A1), 일본 공개특허공보 평9-302346호(EP806466A1), 일본 공개특허공보 평8-199168호(EP722998A1), 일본 공개특허공보 평9-235552호, 일본 공개특허공보 평9-255956호, 일본 공개특허공보 평9-241643호(EP885271A1), 일본 공개특허공보 평10-204016호(EP844229A1), 일본 공개특허공보 평10-204436호, 일본 공개특허공보 평10-231482호, 일본 공개특허공보 2000-087040호, 일본 공개특허공보 2001-48822호 등에 개시되어 있는 액정 조성물을 들 수 있다.

[0394] 상기 음의 유전율 이방성을 갖는 액정 조성물이 바람직한 예로서, 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), 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, 일본 공개특허공보 2010-037428호, 국제 공개 제2011/024666호, 국제 공개 제2010/072370호, 일본 공표특허공보 2010-537010호, 일본 공개특허공보 2012-077201호, 일본 공개특허공보 2009-084362호 등에 개시되어 있는 액정 조성물을 들 수 있다.

[0395] 유전율 이방성이 정 또는 음인 액정 조성물에 1종 이상의 광학 활성 화합물을 첨가하여 사용하는 것도 아무런 지장이 없다.

[0396] 본 발명의 액정 표시 소자에 음의 유전율 이방성을 갖는 액정 조성물을 사용함으로써, 잔상 특성이 우수하고 또한 배향 안정성이 양호한 액정 표시 소자를 제공할 수 있다.

[0397] 또한 예를 들면, 본 발명의 액정 표시 소자에 사용하는 액정 조성물은 예를 들면, 배향성을 향상시키는 관점에서 첨가물을 추가로 첨가해도 된다. 이러한 첨가물은 광중합성 모노머, 광학 활성인 화합물, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 색소, 소포제, 중합 개시제, 중합 금지제 등이다. 바람직한 광중합성 모노머, 광학 활성인 화합물, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 색소, 소포제, 중합 개시제, 중합 금지제로는 국제 공개 제2015/146330호 등에 개시되어 있는 화합물을 들 수 있다.

[0398] PSA(polymer sustained alignment) 모드의 액정 표시 소자에 적합시키기 위해 중합 가능한 화합물을 액정 조성물에 혼합할 수 있다. 중합 가능한 화합물의 바람직한 예는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 화합물, 비닐옥시 화합물, 프로페닐 에테르, 에폭시 화합물(옥시란, 옥세탄), 비닐케톤 등의 중합 가능한 기를 갖는 화합물이다. 바람직한 화합물로는 국제 공개 제2015/146330호 등에 개시되어 있는 화합물을 들 수 있다.

[0399] 실시예

[0400] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명한다. 한편, 실시예에 있어서 사용하는 평가법 및 화합물은 다음과 같다.

[0401] <평가법>

[0402] 1. 중량 평균 분자량(Mw)

[0403] 폴리아미산의 중량 평균 분자량은 2695 세퍼레이션 모듈·2414 시차 굴절계(Waters 제조)를 이용하여 GPC법에 의해 측정하고, 폴리스티렌 환산함으로써 구했다. 얻어진 폴리아미산을 인산-DMF 혼합 용액(인산/DMF=0.6/100 : 중량비)으로 폴리아미산 농도가 약 2중량%가 되도록 희석했다. 칼럼은 HSPgel RT MB-M(Waters 제조)를 사용하고, 상기 혼합 용액을 전개제로서 칼럼온도 50℃, 유속 0.40mL/min의 조건으로 측정을 행했다. 표준 폴리스티렌은 토소(주) 제조 TSK 표준 폴리스티렌을 사용했다.

[0404] 2. 드롭 시험에 의한 젖음 확산의 평가

[0405] NICHIRYO 제조 Nichipet EX PlusII(용량 범위 : 0.5~10μl)에 BioPointe Scientific 제조 Pipette Tips(Volume : 20μl)을 장착하고, 후술하는 방법에서 조제한 폴리아미산 용액(이하, 바니시)을 10μl 충전하고, ITO(산화 인듐 주석) 증착 유리 기판에 적하하고, 적하 후 4분간 정치한 후, 60℃의 핫플레이트 상에서 10분간 건조시켰다. 그 후, 도막의 직경을 자로 측정하고, 이하의 판단 기준으로 젖음 확산을 평가했다.

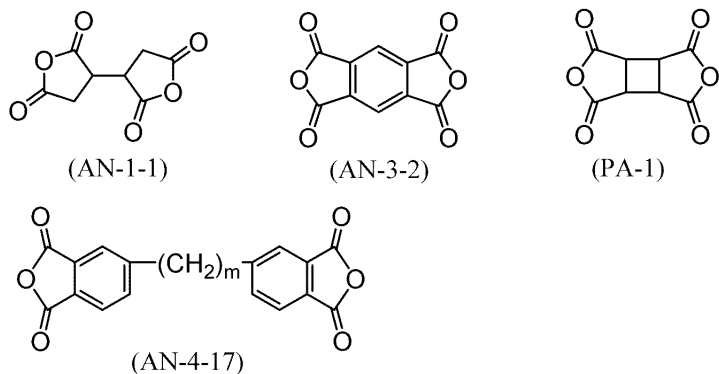
- [0406] 드롭 시험에 의한 젖음 확산 판단 기준
- [0407] 38mm 미만 ×
- [0408] 38mm 이상 42mm 미만 △
- [0409] 42mm 이상 45mm 미만 ○
- [0410] 45mm 이상 ◎
- [0411] 3. 잉크젯 인쇄에 있어서의 줄무늬 얼룩의 평가
- [0412] 코니카미놀타사 제조 잉크젯 장치 EB100XY100을 이용하여 후술하는 방법에서 조제한 폴리아믹산 용액(이하, 바니시)을 ITO(산화 인듐 주석) 증착 유리 기판에 인쇄하고, 인쇄 후 기판을 3분간 정치하고, 60℃ 핫플레이트 상에서 80초간 건조시켰다. 그 후, 도막의 줄무늬 얼룩의 유무를 육안으로 확인했다.
- [0413] 4. 플렉소 인쇄판의 용제 내성 시험
- [0414] 자른 플렉소 인쇄판의 중량을 측정하고, 평가 용제에 침지하고 24시간 방치했다. 24시간 후, 침지한 플렉소 인쇄판의 중량을 측정하고, 하기 식 (1A)를 이용하여 용제에 의한 플렉소 인쇄판의 팽윤율을 산출했다. 또한, 담긴 플렉소 인쇄판의 형상을 육안으로 확인했다. 팽윤율이 낮고, 또한, 플렉소 인쇄판의 형상을 변화시키지 않는 용제일수록 플렉소 인쇄판에 데미지를 부여하기 어려운 용제라고 말할 수 있다.
- [0415] 플렉소 인쇄판 : APR 제조 플렉소 인쇄판(APR은 등록상표)
- [0416] 약 1.5cm×약 1.5cm
- [0417] 용제량 : 플렉소 인쇄판의 중량에 대해 30배의 중량
- [0418] 방치 시간 : 24시간

수학식 1

$$\text{팽윤율} = \frac{\text{침지 후의 판의 중량} - \text{침지 전의 판의 중량}}{\text{침지 전의 판의 중량}} \times 100(\%) \quad \dots \text{식 (1A)}$$

- [0419]
- [0420] 5. 플렉소 인쇄의 도포성 시험
- [0421] 후술하는 방법에서 조제한 폴리아믹산 용액(이하, 바니시)을 플렉소 인쇄판에 전사하고, 2분간 방치한 후, 한쪽 면에 ITO를 증착한 유리 기판의 ITO 측 면에 인쇄했다. 인쇄 후 2분간 정치하고, 60℃의 핫플레이트 상에서 80초간 건조시켰다. 그 후, 도막의 얼룩의 유무를 육안으로 확인했다. 인쇄 조건은 이하와 같다.
- [0422] 인쇄기 : 코무라테크사 SmartLabo-III
- [0423] 플렉소 인쇄판 : APR제조 플렉소 인쇄판(APR은 등록상표)
- [0424] 기판 : ITO(산화 인듐 주석) 증착 유리 기판
- [0425] 도포 면적 : 20mm×20mm
- [0426] 얼룩이 심하게 발생한 경우를 불량, 발생했지만 경도인 경우를 양호, 발생하지 않은 경우를 최량으로 했다.
- [0427] <테트라카르복실산 이무수물>

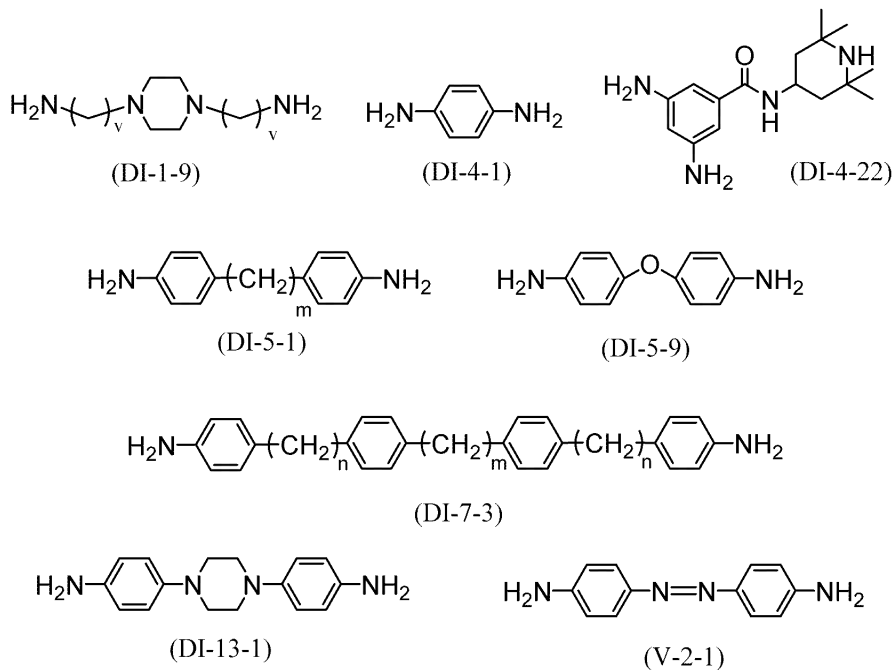
화학식 121



[0428]

[0429] <디아민>

화학식 122



[0430]

[0431] <용제>

[0432] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0433] GBL : γ -부티로락톤

[0434] BC : 부틸셀로솔브

[0435] BP : 1-부톡시-2-프로판올

[0436] EDM : 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르

[0437] DIBK : 디이소부틸케톤

[0438] MIBC : 4-메틸-2-펜탄올

[0439] ETB : 에틸렌글리콜모노터서리부틸에테르 (식 (1-1))

[0440] EIB : 에틸렌글리콜모노이소부틸에테르 (식 (1-2))

[0441] EIP : 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르 (식 (1-3))

[0442] BDM : 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르

[0443] <첨가제>

[0444] Add.1 : 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠

[0445] Add.2 : 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란

[0446] <폴리아믹산의 합성>

[0447] [합성예 A-1]

[0448] 온도계, 교반기, 원료 투입 투입구 및 질소 가스 도입구를 구비한 200mL의 갈색 4구 플라스크에 식 (V-2-1)로 나타내는 화합물 3.2786g, 식 (DI-5-1)(m=2)로 나타내는 화합물 0.6148g, 식 (DI-13-1)로 나타내는 화합물 0.2591g과 탈수 NMP 68.0g을 넣고, 건조 질소 기류하 교반 용해했다. 이어서, 식 (AN-4-17)(m=8)로 나타내는 화합물 7.8475g, 추가로 탈수 NMP 80.0g을 넣고 실온에서 24시간 교반을 계속했다. 이 반응 용액에 BC 40.0g을 첨가하여 고형분 농도가 6중량%의 바니시를 얻었다. 이 바니시를 (PA-1)로 한다. (PA-1)에 포함되는 폴리아믹산의 중량 평균 분자량은 10,200이었다.

[0449] [합성예 A-2~A-8]

[0450] 테트라카르복실산 이무수물, 디아민 및 용제 조성을 변경한 것 이외에는, 합성예 A-1에 준거하여 바니시 (PA-2)~(PA-8)를 조제했다. 원료 및 용제의 조성비를 (PA-1)과 함께 표 1에 나타낸다. 본 실시예의 표에 있어서, 용제의 조성비는 바니시의 고형분 농도를 포함한 중량%로 나타내고 있다.

표 1

합성예 No.	바니시 No.	테트라카르복실산 이무수물 (몰%)	디아민 (몰%)	중량 평균 분자량	용제의 조성비(중량%)					
					NMP	BC	BP	ETP	EIB	EIP
A-1	PA-1	AN-4-17 ; m=8 (100)	V-2-1 (80) DI-5-1 ; m=2 (15) DI-13-1 (5)	10,200	74	20				
A-2	PA-2	AN-4-17 ; m=8 (100)	V-2-1 (80) DI-5-1 ; m=2 (15) DI-13-1 (5)	11,100	74		20			
A-3	PA-3	AN-4-17 ; m=8 (100)	V-2-1 (80) DI-5-1 ; m=2 (15) DI-13-1 (5)	10,800	74			20		
A-4	PA-4	AN-4-17 ; m=8 (50) PA-1 (50)	V-2-1 (80) DI-5-9 (14) DI-4-22 (5) DI-13-1 (1)	12,500	64	30				
A-5	PA-5	AN-4-17 ; m=8 (50) PA-1 (50)	V-2-1 (80) DI-5-9 (14) DI-4-22 (5) DI-13-1 (1)	12,500	64			30		
A-6	PA-6	AN-4-17 ; m=8 (100)	V-2-1 (80) DI-5-1 ; m=2 (15) DI-13-1 (5)	10,900	74				20	
A-7	PA-7	AN-4-17 ; m=8 (100)	V-2-1 (80) DI-5-1 ; m=2 (15) DI-13-1 (5)	11,200	74					20
A-8	PA-8	AN-4-17 ; m=8 (50) PA-1 (50)	V-2-1 (80) DI-5-9 (14) DI-4-22 (5) DI-13-1 (1)	13,100	64				30	

[0451]

[0452] [합성예 B-1]

[0453] 온도계, 교반기, 원료 투입 투입구 및 질소 가스 도입구를 구비한 200mL의 갈색 4구 플라스크에 식 (DI-13-1)로 나타내는 화합물 3.8246g, 식 (DI-5-9)로 나타내는 화합물 1.7122g, 식 (DI-4-1)로 나타내는 화합물 0.6165g 및 탈수 NMP 48.0g을 넣고, 건조 질소 기류하 교반 용해했다. 식 (AN-1-1)로 나타내는 화합물 3.6708g, 식 (AN-3-2)로 나타내는 화합물 2.1760g, 추가로 탈수 NMP 100.0g을 넣고, 실온에서 24시간 교반을 계속했다. 이 반응 용액에 BC 40.0g을 첨가하고, 고형분 농도가 6중량%인 바니시를 얻었다. 이 바니시를 (PB-1)로 한다. (PB-1)에 포함되는 폴리아믹산의 중량 평균 분자량은 50,200이었다.

[0454] [합성예 B-2, B-3 및 B-6]

[0455] 용제 조성을 변경한 것 이외에는, 합성예 B-1에 준거하여 바니시 (PB-2), (PB-3) 및 (PB-6)을 조제했다. 원료 및 용제의 조성비를 (PB-1)과 함께 표 2에 나타낸다.

[0456] [합성예 B-4 및 B-5]

[0457] 테트라카르복실산 이무수물, 디아민, 용제 조성 및 고형분 농도를 변경한 것 이외에는, 합성예 B-1에 준거하여 고형분 농도 8.4중량%의 바니시 (PB-4) 및 (PB-5)를 조제했다. 원료 및 용제의 조성비를 (PB-1)과 함께 표 2에 나타낸다.

표 2

합성예 No.	바니시 No.	테트라카르복실산 이무수물 (몰%)	디아민 (몰%)	중량 평균 분자량	용제의 조성비(중량%)				
					NMP	BC	BP	ETP	EIB
B-1	PB-1	AN-3-2 (35) AN-1-1 (65)	DI-13-1 (50) DI-5-9 (30) DI-4-1 (20)	50,200	74	20			
B-2	PB-2	AN-3-2 (35) AN-1-1 (65)	DI-13-1 (50) DI-5-9 (30) DI-4-1 (20)	51,000	74		20		
B-3	PB-3	AN-3-2 (35) AN-1-1 (65)	DI-13-1 (50) DI-5-9 (30) DI-4-1 (20)	51,200	74			20	
B-4	PB-4	AN-3-2 (35) AN-1-1 (65)	DI-5-1 (50) DI-1-9 (30) DI-7-3 (20)	50,100	69.6			22	
B-5	PB-5	AN-3-2 (35) AN-1-1 (65)	DI-5-1 (50) DI-1-9 (30) DI-7-3 (20)	50,100	69.6	22			
B-6	PB-6	AN-3-2 (35) AN-1-1 (65)	DI-13-1 (50) DI-5-9 (30) DI-4-1 (20)	51,200	74				20

[0458]

[0459] <바니시 블렌드>

[0460] [합성예 C-1]

[0461] [A] 합성예 A-1로 조제한 바니시 (PA-1)과, [B] 합성예 B-1로 조제한 바니시 (PB-1)을 [A]/[B]=3.0/7.0(중량비)으로 혼합했다. 이 혼합 용액을 추가로 각종 용제에서 희석하고, 고형분 농도 4.0중량%로 하고, 이에, 첨가제 (Add.1)을 바니시의 고형분 농도에 대해 10중량부, 첨가제 (Add.2)를 바니시의 고형분 농도에 대해 10중량부의 비율로 첨가했다. 얻어진 바니시를 (PC-1)로 한다.

[0462] [합성예 C-2~C-25]

[0463] [A] 바니시 (PA-1)~(PA-8)로부터 선택되는 하나와, [B] 바니시 (PB-1)~(PB-6)으로부터 선택되는 하나를 [A]/[B]=3.0/7.0(중량비)으로 혼합하고, 추가로 각종 용제에 의해 희석을 실시하여, 고형분 농도가 4.0중량%인 바니시 (PC-1)~(PC-16)을, 고형분 농도가 5.5중량%인 바니시 (PC-17)~(PC-25)를 조제했다. 또한, 바니시 (PC-4), (PC-6), (PC-16), (PC-24)에 대해서는 첨가제 Add.1 및 Add.2를 첨가했다. Add.1 및 Add.2는 바니시의 고형분 농도에 대해 각각 10중량부 첨가했다. 사용한 바니시, 용제의 조성비(중량%) 및 첨가제의 첨가량을 (PC-1)과 함께 표 3에 나타낸다.

표 3

합성예 No.	바니시 No.	[A] 성분 바니시	[B] 성분 바니시	용제의 조성비(중량%)											첨가제
				NMP	GBL	BC	BP	EDM	BDM	ETB	EIB	EIP	DIBK	MIBC	
C-1	PC-1	PA-1	PB-1	50	13	20		11	1				1		○
C-2	PC-2	PA-1	PB-1	50	13	32							1		
C-3	PC-3	PA-1	PB-1	50	13	20		2	10				1		
C-4	PC-4	PA-2	PB-2	50	13		20	11	1				1		○
C-5	PC-5	PA-2	PB-2	50	13		32						1		
C-6	PC-6	PA-3	PB-3	50	13			11	1	20			1		○
C-7	PC-7	PA-3	PB-3	50	13					30			3		
C-8	PC-8	PA-1	PB-3	50	13	10		11	1	10			1		
C-9	PC-9	PA-3	PB-1	50	13	13		11	1	5			3		
C-10	PC-10	PA-1	PB-3	50	13	10				22			1		
C-11	PC-11	PA-3	PB-3	50	13			11	1	20				1	
C-12	PC-12	PA-1	PB-3	50	13	6		11	1	10				5	
C-13	PC-13	PA-1	PB-6	50	13	6		11	1		10			5	
C-14	PC-14	PA-6	PB-6	50	13			11	1	3	15			3	
C-15	PC-15	PA-7	PB-1	50	13	10		11	1			10	1		
C-16	PC-16	PA-7	PB-3	50	13					10	20			3	
C-17	PC-17	PA-5	PB-4	54.5	10					30					
C-18	PC-18	PA-5	PB-4	54.5						40					
C-19	PC-19	PA-4	PB-5	54.5	10	10				20					
C-20	PC-20	PA-5	PB-4	54.5	10					30					○
C-21	PC-21	PA-4	PB-5	54.5		20				20					
C-22	PC-22	PA-8	PB-4	54.5	10					15	15				
C-23	PC-23	PA-7	PB-4	54.5	10	8				12		10			
C-24	PC-24	PA-4	PB-5	54.5	10	30									○
C-25	PC-25	PA-4	PB-5	54.5		40									

[0464]

[0465] [실시예 1]

[0466] <드롭 시험에 의한 젖음 확산의 평가>

[0467] 블렌드 조제한 고휘분 농도 4.0중량%의 바니시 (PC-6)을 액정 배향제로서 상기 기재된 방법으로 드롭 시험을 행했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0468] <잉크젯(IJ) 인쇄에 있어서의 줄무늬 얼룩의 평가>

[0469] 또한, 상기 바니시 (PC-6)을 상기 기재된 방법으로 잉크젯 인쇄를 행했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0470] [실시예 2~11, 비교예 1~5]

[0471] 액정 배향제로서 사용하는 바니시를 변경한 것 이외에는, 실시예 1에 준한 방법으로 드롭 시험에 의한 젖음 확산 및 잉크젯(IJ) 인쇄에 있어서의 얼룩을 평가했다. 결과를 실시예 1과 함께 표 4에 나타낸다.

표 4

실시예 No.	바니시 No.	드롭	잉크젯(IJ)
		젖음 확산	줄무늬 얼룩
실시예 1	PC-6	◎	없음
실시예 2	PC-7	◎	없음
실시예 3	PC-8	○	없음
실시예 4	PC-9	○	없음
실시예 5	PC-10	◎	없음
실시예 6	PC-11	◎	없음
실시예 7	PC-12	◎	없음
실시예 8	PC-13	◎	없음
실시예 9	PC-14	◎	없음
실시예 10	PC-15	○	없음
실시예 11	PC-16	◎	없음
비교예 1	PC-1	△	없음
비교예 2	PC-2	×	있음
비교예 3	PC-3	×	있음
비교예 4	PC-4	△	없음
비교예 5	PC-5	×	있음

[0472]

[0473]

표 4에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 특정 반응제 (A)인 ETB, EIB 및/또는 EIP를 함유하는 바니시(PC-6)~(PC-16))를 사용한 실시예 1~11에 있어서는 드롭 시험에 있어서의 젖음 확산의 평가 결과는 상기 평가 방법에 있어서 ◎ 또는 ○이었다. 또한, 잉크젯 인쇄에 있어서의 줄무늬 얼룩의 평가에 있어서도, 도막에 줄무늬 얼룩은 발생하지 않고, 양호한 결과가 되었다. 또한, 첨가제를 첨가한 바니시 (PC-6)에 있어서도, 드롭 시험에 있어서의 젖음 확산의 평가 결과는 양호하고, 잉크젯 인쇄에 있어서의 줄무늬 얼룩의 평가에 있어서도, 도막에 줄무늬 얼룩은 발생하지 않고, 양호한 결과가 되었다. 한편, ETB, EIB 및/또는 EIP 대신에 이들과 구조가 유사한 BC 또는 BP를 함유하는 바니시((PC-1)~(PC-5))를 사용한 비교예 1~5에 있어서는 드롭 시험에 있어서의 젖음 확산은 상기 평가 방법에 있어서 △ 또는 ×로, 젖음 확산성이 나쁘고, 잉크젯 인쇄에 있어서의 줄무늬 얼룩의 평가에 있어서도 비교예 2, 3 및 5에서는 도막에 줄무늬 얼룩이 발생하고, 양호한 젖음 확산성과 줄무늬 얼룩 방지를 양립시킬 수 없었다.

[0474]

[참고예 1]

[0475]

<플렉소 인쇄판의 용제 내성 시험>

[0476]

용제로서 NMP를 사용하고, 상기 기재된 방법으로 플렉소 인쇄판의 용제 내성 시험을 행했다. 그 결과를 표 5에 나타낸다.

[0477]

[참고예 2, 3, 실시예 12~14, 비교예 6~8]

[0478]

평가에 사용하는 용제를 변경한 것 이외에는, 참고예 1에 준한 방법으로 GBL, BC, ETB, EIB, EIP, EDM, BDM 및 BP의 평가를 행했다. 결과를 참고예 1과 함께 표 5에 나타낸다.

표 5

실시예 No.	사용 용제	판의 중량(g)		팽윤율 (%)	침지 후의 판의 상태
		침지 전	침지 후		
참고예 1	NMP	0.448	0.479	6.9	변화 없음
참고예 2	GBL	0.438	0.444	1.4	변화 없음
참고예 3	BC	0.436	0.481	10.3	변화 없음
실시예 12	ETB	0.429	0.462	7.7	변화 없음
실시예 13	EIB	0.471	0.521	10.6	변화 없음
실시예 14	EIP	0.517	0.551	6.6	변화 없음
비교예 6	EDM	0.537	0.735	36.9	판이 휘어짐
비교예 7	BDM	0.463	0.759	63.9	판이 휘어짐
비교예 8	BP	0.409	0.487	19.1	판이 휘어짐

[0479]

[0480] 실시예 12~14에 있어서, 팽윤율은 6.6%~10.6%로 낮은 값이고, 침지 후 판의 변화는 볼 수 없었다. 한편, 비교예 6~8에 있어서, 팽윤율은 19.1%~63.9%로 매우 높은 값이며, 침지 후, 판의 휘어짐이 확인되었다. 이상의 결과로부터 ETB, EIB 및 EIP는 플렉소 인쇄판을 팽윤시키기 어렵고, 플렉소 인쇄판에 데미지를 부여하기 어려운 것을 알았다. 한편, EDM, BDM, BP는 플렉소 인쇄판의 팽윤율이 높고, 또한 침지 후, 플렉소 인쇄판에 휘어짐이 확인됨으로써, 플렉소 인쇄판을 변형시켜, 데미지를 부여하기 쉬운 것이 확인되었다.

[0481]

[실시예 15]

[0482]

<플렉소 인쇄의 도포성 시험>

[0483]

블랜드 조제한 고휘분 농도 5.5중량%의 바니시 (PC-17)을 액정 배향제로서 상기 기재된 방법으로 플렉소 인쇄의 도포성 시험을 행했다. 결과를 표 6에 나타낸다.

[0484]

[실시예 16~21, 비교예 9, 10]

[0485]

액정 배향제로서 사용하는 바니시를 변경한 것 이외에는, 실시예 15에 준한 방법으로 도포성을 평가했다. 결과를 실시예 15와 함께 표 6에 나타낸다.

표 6

실시예 No.	바니시 No.	도포성
실시예 15	PC-17	최량
실시예 16	PC-18	최량
실시예 17	PC-19	최량
실시예 18	PC-20	최량
실시예 19	PC-21	최량
실시예 20	PC-22	최량
실시예 21	PC-23	최량
비교예 9	PC-24	양호
비교예 10	PC-25	불량

[0486]

[0487] 표 6에 나타내는 바와 같이, 실시예 15~21에 있어서는, 얼룩은 발생하지 않고, 인쇄성은 양호했다. 한편, 비교예 9 및 10에 있어서는 얼룩의 발생이 확인되었다. 본 발명의 특정 반응제 (A)인 ETB, EIB 및/또는 EIP를 함유하는 바니시를 사용하여 플렉소 인쇄를 행하면 도포성이 양호하다는 것이 확인되었다.

산업상 이용가능성

[0488] 본 발명에 의해 제공되는 액정 배향제는 젖음 확산성이 양호하고 인쇄성이 우수하며, 도막의 얼룩의 발생을 억제하고, 막 두께가 보다 균일한 액정 배향막을 형성할 수 있다. 본 발명의 액정 배향제를 사용하여 형성되는 액정 배향막에 의해 고품질의 액정 표시 소자를 제조할 수 있다.