



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0101393
(43) 공개일자 2024년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)
G02F 1/1334 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08G 73/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0180930
(22) 출원일자 2023년12월13일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
202211665747.X 2022년12월23일 중국(CN)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2초메 5반 1고
(72) 발명자
사쿠모토 나오키
중국 215123 장쑤 프라빈스 쑤저우 시티 쑤저우
인더스트리얼 파크 진지 레이크 애비뉴 99 나노폴
리스 쑤저우 엔더블유-10 닛산 케미컬 매터리얼즈
리서치 쑤저우 컴퍼니 리미티드 씨/오
왕 유
중국 215123 장쑤 프라빈스 쑤저우 시티 쑤저우
인더스트리얼 파크 진지 레이크 애비뉴 99 나노폴
리스 쑤저우 엔더블유-10 닛산 케미컬 매터리얼즈
리서치 쑤저우 컴퍼니 리미티드 씨/오
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 액정 배향제, 액정 배향막 및 액정 표시 소자

(57) 요약

(과제) 아미드 교환 반응이 억제되고, 또한 AC 잔상에 대한 내성이 우수한, 2 종류 이상의 폴리아믹산을 함유하는 액정 배향제, 그 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막, 및 액정 표시 소자를 제공한다.

(해결 수단) 아미드 교환 반응이 억제되고, 또한 AC 잔상에 대한 내성이 우수한, 2 종류 이상의 폴리아미드 전구체를 함유하는 액정 배향제, 액정 배향막 및 액정 표시 소자를 제공한다. 이러한 액정 배향제는, 2 종류 이상의 중합체를 함유하는 중합체 성분 (P), 및 (C) 성분을 함유하는 액정 배향제로서, 상기 중합체 성분 (P) 가, 특정한 조건 (i) ~ (iii) 의 적어도 하나를 만족하고, (C) 성분의 함유량이, 액정 배향제 중의 전체 성분을 100 질량% 로 한 경우, 0.1 질량% 이상, 또한 11 질량% 미만이고, (C) 성분 : 분자 내에 하이드록시기를 1 ~ 4 개 갖고, 또한 카르복시기를 1 ~ 4 개 갖는 탄소수 1 ~ 20 의 지방족 화합물 (C_{HA}).

(52) CPC특허분류

C08G 73/1042 (2013.01)

C08K 5/09 (2013.01)

C09D 179/08 (2013.01)

G02F 1/1334 (2021.01)

G02F 1/1337 (2013.01)

C08L 2205/025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

2 종류 이상의 중합체를 함유하는 중합체 성분 (P), 및 (C) 성분을 함유하는 액정 배향제로서,

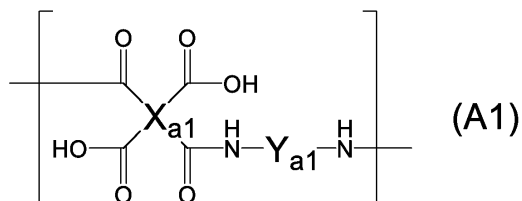
상기 중합체 성분 (P) 가, 이하의 조건 (i) ~ (iii) 의 적어도 하나를 만족하고,

(C) 성분의 함유량이, 액정 배향제 중의 전체 성분을 100 질량% 로 한 경우, 0.1 질량% 이상, 또한 11 질량% 미만인, 상기 액정 배향제.

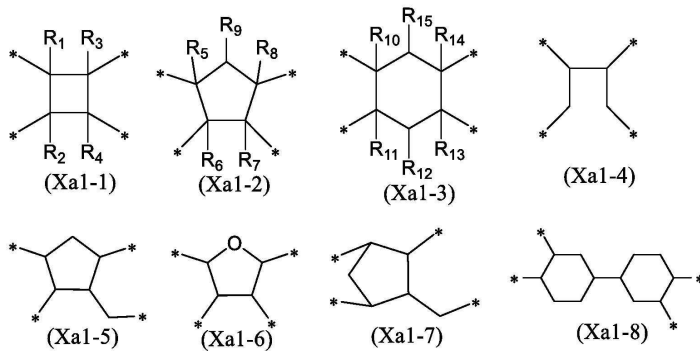
(i) 1 종 이상의 구조 단위를 갖고, 하기 식 (A1) 로 나타내는 구조 단위 (a1) 을 갖는 폴리이미드 전구체 (A) 를 2 종류 이상 포함하는, 중합체 성분 (P1).

(ii) 상기 폴리이미드 전구체 (A) 와 상이한 중합체로서, 1 종 이상의 구조 단위를 갖고, 하기 식 (B1) 로 나타내는 구조 단위 (b1) 을 갖는 폴리이미드 전구체 (B) 를 2 종류 이상 포함하는, 중합체 성분 (P2).

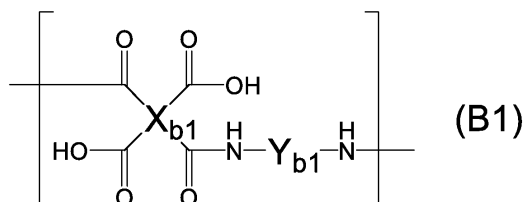
(iii) 상기 폴리이미드 전구체 (A) 와, 상기 폴리이미드 전구체 (B) 를 포함하는, 중합체 성분 (P3).



(식 (A1) 에 있어서, X_{a1} 은 하기 식 (Xa1-1) ~ (Xa1-8) 로 이루어지는 군에서 선택되는 4 개의 유기기를 나타내고, Y_{a1} 은 2 개의 유기기를 나타낸다.)



(식 (Xa1-1) ~ (Xa1-3) 에 있어서, R_1 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기, 또는 페닐기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)



(식 (B1) 에 있어서, X_{b1} 은 탄소수 6 ~ 30 의 방향족기를 갖는 4 개의 유기기를 나타내고, X_{b1} 과 결합하는 카르보닐탄소의 적어도 하나는 X_{b1} 의 방향족기와 결합한다. Y_{b1} 은 2 개의 유기기를 나타낸다.)

(C) 성분 : 분자 내에 하이드록시기를 1 ~ 4 개 갖고, 또한 카르복시기를 1 ~ 4 개 갖는 탄소수 1 ~ 20 의

지방족 화합물 (C_{HA}).

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화합물 (C_{HA}) 가, 탄소수 1 ~ 19 의 지방족 탄화수소의 적어도 1 ~ 4 개의 수소 원자가 하이드록시기로 치환되고, 또한 다른 1 ~ 4 개의 수소 원자가 카르복시기로 치환된 화합물 ($c1_{HA}$) ; 화합물 ($c1_{HA}$) 의 상이한 2 개의 탄소 원자에 결합하는 제 2 급 탄소 원자 ($-CH_2-$) 의 일부가 각각 독립적으로 $-C(=O)-O-$, 또는 $-C(=O)-$ 로 치환되어 이루어지는 화합물 ($c2_{HA}$) ; 화합물 ($c1_{HA}$) 가 갖는 탄소-탄소 결합간에 $-O-$ 가 삽입되어 이루어지는 화합물 ($c3_{HA-1}$), 또는 화합물 ($c2_{HA}$) 가 갖는 카르보닐탄소 이외의 탄소-탄소 결합간에 $-O-$ 가 삽입되어 이루어지는 화합물 ($c3_{HA-2}$) 에서 선택되는, 액정 배향제.

단, 화합물 ($c1_{HA}$), 화합물 ($c2_{HA}$), 화합물 ($c3_{HA-1}$) 및 화합물 ($c3_{HA-2}$) 의 탄소수는 2 ~ 20 이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화합물 (C_{HA}) 가 갖는 카르복시기의 수가 1 인, 액정 배향제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 화합물 (C_{HA}) 가, α -하이드록시산, β -하이드록시산, 또는 그 양방에 해당하는 화합물인, 액정 배향제.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (C) 성분이, 글리콜산, 락트산, 말산, 타르타르산, 시트르산에서 선택되는 적어도 1 종류의 화합물인, 액정 배향제.

청구항 6

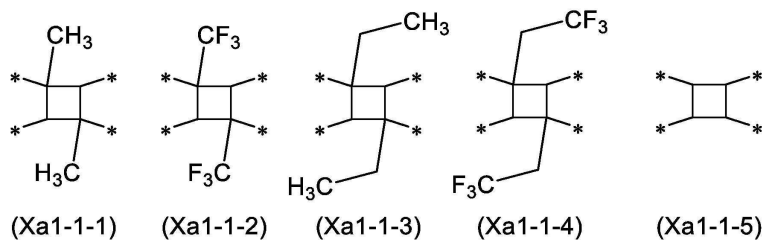
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (A1) 에 있어서, X_{a1} 이 상기 식 (Xa1-1) 로 나타내는 4 개의 유기기인, 액정 배향제.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (A1) 에 있어서, X_{a1} 이 하기 식 (Xa1-1-1) ~ (Xa1-1-5) 로 이루어지는 군에서 선택되는 4 개의 유기기인, 액정 배향제.

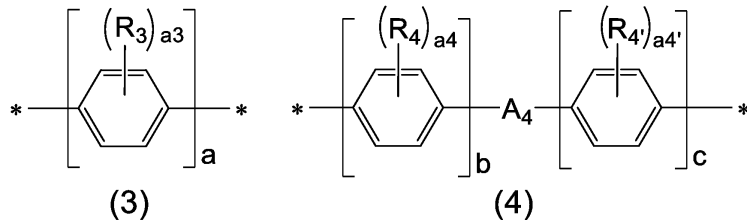


(* 는 결합손을 나타낸다.)

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (A1) 에 있어서, Y_{a1} 이 하기 식 (3) ~ (4) 로 이루어지는 군에서 선택되는 2 개의 유기기인, 액정 배향제.



(식 (3) 및 (4) 에 있어서, R_3 , R_4 , 및 $R_{4'}$ 는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 하이드록시기, 보호되어도 되는 아미노기, 티올기, 니트로기, 인산기, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기기를 나타낸다.

A_4 는, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 티오에스테르 결합, 또는 탄소수 2 ~ 20 의 2 개의 유기기를 나타낸다.

단, 1,4-페닐렌기, 그 페닐렌기 상의 수소 원자의 1 ~ 4 개가 R_4 , 및 $R_{4'}$ 로 치환되어 있는 2 개의 유기기, 또는 이들 2 개의 유기기끼리가 연결된 2 개의 유기기를 제외한다.

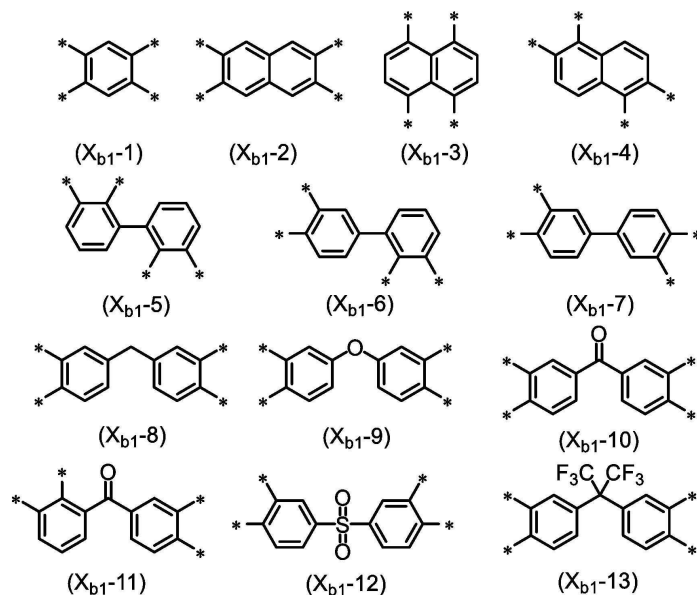
a_3 , a_4 , 및 $a_{4'}$ 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수이다.

a 는, 1 ~ 4 의 정수이다. b 및 c 는 각각 독립적으로 1 ~ 2 의 정수이다. R_3 , R_4 , $R_{4'}$ 가 복수 존재하는 경우, R_3 , R_4 , 및 $R_{4'}$ 의 구조는 동일해도 되고 상이해도 된다. a_3 , a_4 , 및 $a_{4'}$ 가 복수 존재하는 경우, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (B1) 에 있어서, X_{b1} 이 하기 식 (X_{b1-1}) ~ (X_{b1-13}) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 4 개의 유기기인, 액정 배향제.



(* 는 결합손을 나타낸다.)

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (B1) 에 있어서, X_{b1} 이, 상기 식 $(X_{b1}-1) \sim (X_{b1}-7)$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 4 개의 유기기인, 액정 배향제.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

중합체 성분 (P) 를 구성하는 중합체가 산 탈리성기를 갖지 않는, 액정 배향제.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막.

청구항 13

하기의 공정 (1) ~ (3) 을 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법.

공정 (1) : 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정

공정 (2) : 도포한 상기 액정 배향제를 소성하는 공정

공정 (3) : 공정 (2) 에서 얻어진 상기 막에 배향 처리하는 공정

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 배향 처리가, 광 배향 처리인, 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

공정 (3) 후에, 추가로 하기의 소성 공정을 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법.

소성 공정 : $150\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 소성하는 공정.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향막의 제조 방법에 의해 형성된, 액정 배향막.

청구항 17

제 12 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

청구항 18

제 16 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

청구항 19

제 12 항 또는 제 16 항에 기재된 액정 배향막을 형성하는 것을 포함하는, 액정 표시 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정 배향제, 액정 배향막 및 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자는, 예를 들어, 소자 기판과 컬러 필터 기판 사이에 협지된 액정층, 액정층에 전계를 인가하는 화소 전극 및 공통 전극, 액정층의 액정 분자의 배향성을 제어하는 액정 배향막, 화소 전극에 공급되는 전기 신호를 스위칭하는 박막 트랜지스터 (TFT) 등을 구비하고 있다. 액정 분자의 구동 방식으로는, TN (Twisted

Nematic) 방식, VA (Vertical Alignment) 방식 등의 종전계 방식이나, IPS (In-Plane Switching) 방식, FFS (Fringe Field Switching) 방식 등의 횡전계 방식이 알려져 있다.

[0003] 현재, 공업적으로 가장 보급되어 있는 액정 배향막은, 전극 기관 상에 형성된, 폴리아믹산 및/또는 이것을 이미 드화한 폴리이미드로 대표되는 중합체로 이루어지는 막의 표면을, 면, 나일론, 폴리에스테르 등의 천으로 일방향으로 문지르는, 이른바 러빙 처리를 실시함으로써 제조되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조). 러빙 처리는, 간편하고 생산성이 우수한 공업적으로 유용한 방법이다. 한편, 액정 표시 소자의 고성능화, 고정세화, 대형화에 수반하여, 러빙 처리를 대신하는 배향 처리 방법으로서, 편광된 방사선을 조사함으로써, 액정 배향능을 부여하는 광 배향법이 알려져 있다. 광 배향법은, 광 이성화 반응을 이용한 것, 광 가교 반응을 이용한 것, 광 분해 반응을 이용한 것 등이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 2, 비특허문헌 1 참조).

[0004] 또, 액정 배향막을 형성하는 액정 배향제로서, 특성이 상이한 2 종류 이상의 폴리아믹산을 함유하는 액정 배향제가 알려져 있다. 그러한 액정 배향제에서는, 조제, 보존의 과정에서 아미드 교환 반응이 진행되어, 폴리머 조성이 평균화되어 버린다는 것이 알려져 있다. (예를 들어, 특허문헌 3 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) W02016/063834호 공보
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2011-107266호
(특허문헌 0003) W02012/057337호 공보

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 「액정 광 배향막」 키도와키, 이치무라 기능 재료 1997년 11월호 Vol.17, No.11 13 ~ 22 페이지

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 최근에는, 대화면이고 고정세한 액정 표시 소자가 주체가 되고, 또 스마트폰, 태블릿 PC 나 카 내비게이션과 같은 소형의 표시 단말의 보급이 진행되어, 액정 표시 소자에 대한 고품질화의 요구는 종래보다 늘어나 더욱 높아지고 있다. 특히, IPS 방식이나 FFS 방식으로 대표되는 액정 표시 소자에 사용되는 액정 배향막에는, 장기 교류 구동에 의해 발생하는 잔상 (이하, AC 잔상이라고도 한다) 을 억제하기 위한 높은 배향 규제력이 필요하게 된다.

[0008] 특성이 상이한 2 종류 이상의 폴리아믹산을 함유하는 액정 배향제를 사용하는 경우, 제조 비용의 관점에서 바람직한 한편, 아미드 교환 반응의 문제가 발생하기 때문에, 상기에 나타내는 바와 같은 높은 레벨의 요구에 부응할 수 있는 것이 반드시 얻어지는 것은 아니라는 문제가 발생한다.

[0009] 이상과 같은 점에서, 본 발명의 목적은, 아미드 교환 반응이 억제되고, 또한 AC 잔상에 대한 내성이 우수한, 2 종류 이상의 폴리아믹산을 함유하는 액정 배향제, 그 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막, 및 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자는 상기 과제를 달성하기 위해서 예의 연구를 실시한 결과, 특정한 테트라카르복실산 잔기를 갖는 구조 단위를 포함하는 제 1 폴리이미드 전구체와, 특정한 테트라카르복실산 잔기를 갖는 제 2 폴리이미드 전구체와, 하이드록시기를 갖는 특정한 화합물을 포함하는 액정 배향제를 사용하는 것이, 상기의 목적을 달성하기 위해서 매우 유효한 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0011] 본 발명은 이하의 양태를 포함하는 것이다.

[0012] 2 종류 이상의 중합체를 함유하는 중합체 성분 (P), 및 (C) 성분을 함유하는 액정 배향제로서,

[0013] 상기 중합체 성분 (P) 가, 이하의 조건 (i) ~ (iii) 의 적어도 하나를 만족하고,

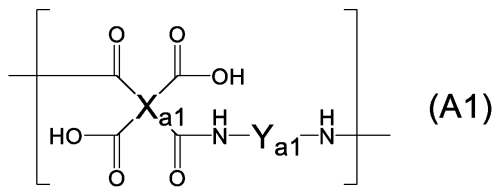
[0014] (C) 성분의 함유량이, 액정 배향제 중의 전체 성분을 100 질량% 로 한 경우, 0.1 질량% 이상, 또한 11 질량% 미만인, 상기 액정 배향제.

[0015] (i) 1 종 이상의 구조 단위를 갖고, 하기 식 (A1) 로 나타내는 구조 단위 (a1) 을 갖는 폴리이미드 전구체 (A) 를 2 종류 이상 포함하는, 중합체 성분 (P1).

[0016] (ii) 상기 폴리이미드 전구체 (A) 와 상이한 중합체로서, 1 종 이상의 구조 단위를 갖고, 하기 식 (B1) 로 나타내는 구조 단위 (b1) 을 갖는 폴리이미드 전구체 (B) 를 2 종류 이상 포함하는, 중합체 성분 (P2).

[0017] (iii) 상기 폴리이미드 전구체 (A) 와, 상기 폴리이미드 전구체 (B) 를 포함하는, 중합체 성분 (P3).

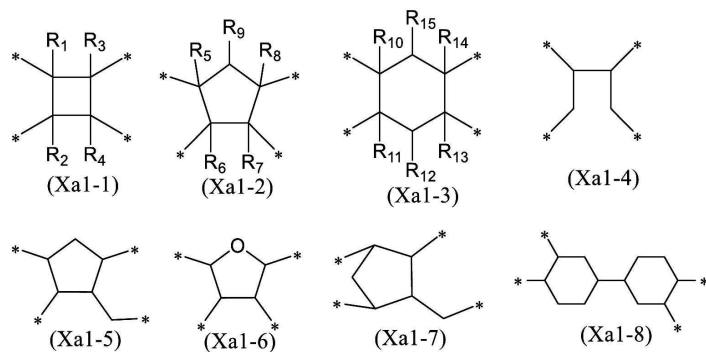
[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] (식 (A1) 에 있어서, X_{a1} 은 하기 식 (Xa1-1) ~ (Xa1-8) 로 이루어지는 군에서 선택되는 4 개의 유기기를 나타내고, Y_{a1} 은 2 개의 유기기를 나타낸다.)

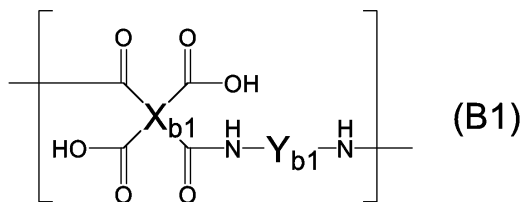
[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] (식 (Xa1-1) ~ (Xa1-3) 에 있어서, R_1 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기, 또는 페닐기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0024] [화학식 3]



[0025]

[0026] (식 (B1) 에 있어서, X_{b1} 은 탄소수 6 ~ 30 의 방향족기를 갖는 4 개의 유기기를 나타내고, X_{b1} 과 결합하는 카르보닐탄소의 적어도 하나는 X_{b1} 의 방향족기와 결합한다. Y_{b1} 은 2 개의 유기기를 나타낸다.)

[0027] (C) 성분 : 분자 내에 하이드록시기를 1 ~ 4 개 갖고, 또한 카르복시기를 1 ~ 4 개 갖는 탄소수 1 ~ 20 의

지방족 화합물 (C_{HA})

- [0028] 또한 본 명세서 전체를 통하여, 이하의 용어 및 약호의 의미는, 각각, 이하와 같다. 할로젠 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등이다.
- [0029] * 는, 어느 경우에도 결합손을 나타낸다. Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타내고, Fmoc 는, 9-플루오레닐메톡시카르보닐기를 나타낸다.

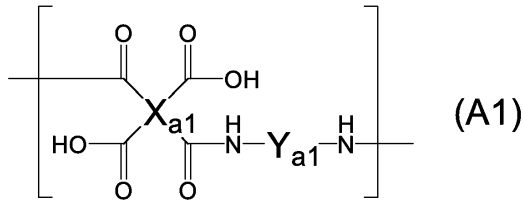
발명의 효과

- [0030] 본 발명에 의하면, 아미드 교환 반응이 억제되고, 또한 AC 잔상에 대한 내성이 우수한, 2 종류 이상의 폴리이미드 전구체를 함유하는 액정 배향제, 그 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막, 및 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 또, 그 액정 표시 소자는, 표시 불량률이 적은 높은 표시 품질을 갖는다.
- [0031] 본 발명의 상기 효과가 얻어지는 메커니즘은 반드시 분명한 것은 아니지만, 대략 다음과 같이 추정된다. 즉, 하이드록시기 및 카르복시기의 양방을 갖는 화합물을 첨가함으로써, 아믹산 중의 카르복실산 주변의 환경을 변화시켜, 아미드 교환 반응을 억제함으로써, 액정 배향능이 우수한 폴리이미드 전구체가 본래의 기능을 발휘하여, 상기의 효과가 얻어진 것으로 생각된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] <중합체 성분 (P)>
- [0033] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분 (P) 는, 2 종류 이상의 중합체를 함유하고, 또한 이하의 조건 (i) ~ (iii) 의 적어도 하나를 만족하는, 중합체 성분이다.
- [0034] (i) 1 종 이상의 구조 단위를 갖고, 상기 식 (A1) 로 나타내는 구조 단위 (a1) 을 갖는 폴리이미드 전구체 (A) 를 2 종류 이상 포함하는, 중합체 성분 (P1).
- [0035] (ii) 상기 폴리이미드 전구체 (A) 와 상이한 중합체로서, 1 종 이상의 구조 단위를 갖고, 상기 식 (B1) 로 나타내는 구조 단위 (b1) 을 갖는 폴리이미드 전구체 (B) 를 2 종류 이상 포함하는, 중합체 성분 (P2).
- [0036] (iii) 상기 폴리이미드 전구체 (A) 와, 상기 폴리이미드 전구체 (B) 를 포함하는, 중합체 성분 (P3).
- [0037] 중합체 성분 (P) 는, 산 탈리성기를 갖지 않는 중합체로 구성되어 있어도 된다. 여기서, 산 탈리성기란, 산에 의해 개열되는 결합을 갖는 기이고, 상기 결합의 개열에 의해 산 탈리성기의 일부 또는 전부가 중합체의 주사슬로부터 탈리되는 기이다.
- [0038] 바람직한 산 탈리성기로서, 아미노기나 하이드록시기 등을 보호하는 보호기를 들 수 있다. 그 보호기로는, 카르바메이트계 보호기 (구체예로서, tert-부톡시카르보닐기, 또는 9-플루오레닐메톡시카르보닐 등), 또는 보호되는 산소 원자와 함께 아세탈 구조나 3 급 에테르 구조를 형성하는 기 등을 들 수 있다.
- [0039] 산 탈리성기를 갖지 않는 중합체는, 예를 들어, 산 탈리성기를 갖지 않는 원료 성분 (산 탈리성기를 갖지 않는 원료의 구체예로서, 산 탈리성기를 갖지 않는 디아민, 산 탈리성기를 갖지 않는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체, 산 탈리성기를 형성하지 않는 말단 수식제 등) 을 사용함으로써 얻어진다.
- [0040] <폴리이미드 전구체 (A)>
- [0041] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분 (P1) 및 (P3) 은, 1 종 이상의 구조 단위를 갖고, 하기 식 (A1) 로 나타내는 구조 단위 (a1) 을 갖는, 폴리이미드 전구체 (A) 를 함유한다. 또한 폴리이미드 전구체 (A) 는 1 종류 또는 2 종류 이상의 중합체를 사용해도 된다. 또, 폴리이미드 전구체 (A) 는, 1 종류의 구조 단위를 가져도 되고, 또는 2 종류 이상의 상이한 구조 단위를 가져도 되고, 또는 3 종류 이상의 상이한 구조 단위를 가져도 되고, 또는 4 종류 이상의 상이한 구조 단위를 가져도 된다.

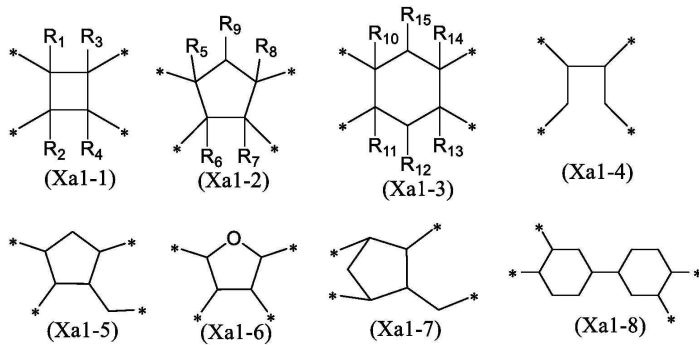
[0042] [화학식 4]



[0043]

[0044] (식 (A1) 에 있어서, X_{a1} 은 하기 식 (Xa1-1) ~ (Xa1-8) 로 이루어지는 군에서 선택되는 4 개의 유기기를 나타내고, Y_{a1} 은 2 개의 유기기를 나타낸다.)

[0045] [화학식 5]



[0046]

[0047] 식 (Xa1-1) ~ (Xa1-3) 에 있어서, R_1 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기, 또는 페닐기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.

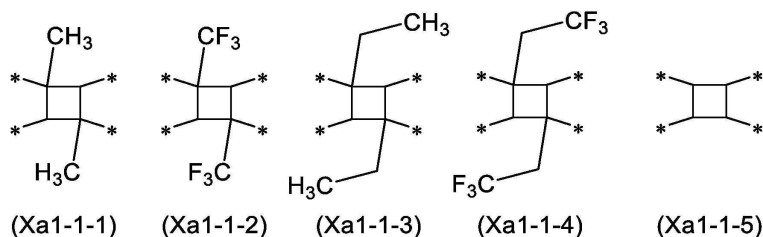
[0048]

상기 R_1 ~ R_{15} 에 있어서의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 상기 R_1 ~ R_{15} 에 있어서의 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기의 구체예로는, 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기 등을 들 수 있고, 이들은 직사슬형이어도 되고 분기형이어도 된다. 상기 R_1 ~ R_{15} 에 있어서의 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기의 구체예로는, 에틸닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기, 3-부티닐기 등을 들 수 있다. 상기 R_1 ~ R_{15} 에 있어서의, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기로는, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 펜타플루오로프로필기 등을 들 수 있다.

[0049]

액정의 배향성이나 액정 표시 소자의 신뢰성의 관점에서, 상기 X_{a1} 은, 상기 식 (Xa1-1) 로 나타내는 4 개의 유기기가 바람직하다. 또한, 광 반응성이 높은 관점에서, R_1 ~ R_4 가 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고, R_1 ~ R_4 의 적어도 1 개가 메틸기인 것이 바람직하고, R_1 ~ R_4 의 적어도 2 개가 메틸기인 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직한 것은, R_1 및 R_4 가 메틸기이고, R_2 및 R_3 이 수소 원자인 경우이다. 상기 식 (Xa1-1) 은, 하기 식 (Xa1-1-1) ~ (Xa1-1-5) 로 이루어지는 군에서 선택되는 4 개의 유기기인 것이 바람직하다.

[0050] [화학식 6]



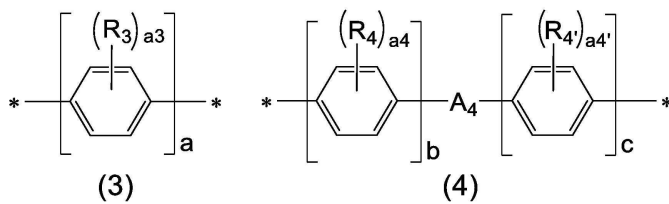
[0051]

[0052] 상기 식 (A1) 에 있어서의 Y_{a1} 의 2 개의 유기기는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (3) ~ (4) 로 나타내는 2 개의 유기기를 들 수 있다. 또한 상기 2 개의 유기기는, 예를 들어, 폴리아미드 전구체 (A) 를 얻기 위한 디아민 성분으로서, 상기 2 개의 유기기를 갖는 디아민을 사용함으로써, 폴리아미드 전구체 (A) 의 구조 단위 중에 도입된다.

[0053] 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 폴리아미드 전구체 (A) 를 구성하는 구조 단위의 적어도 하나는, 하기 식 (3) ~ (4) 로 나타내는 2 개의 유기기로 이루어지는 군에서 선택되는 구조를 갖는 것이 바람직하고, * 가 디아민 유래의 질소 원자에 결합하는 하기 식 (3) ~ (4) 로 나타내는 2 개의 유기기로 이루어지는 군에서 선택되는 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0054] 또, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 상기 식 (A1) 에 있어서, Y_{a1} 이 하기 식 (3) ~ (4) 로 이루어지는 군에서 선택되는 2 개의 유기기인 것이 바람직하다.

[0055] [화학식 7]



[0056]

[0057] (식 (3) 및 (4) 에 있어서, R_3 , R_4 , 및 $R_{4'}$ 는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 하이드록시기, 보호되어도 되는 아미노기, 티올기, 니트로기, 인산기, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기기를 나타낸다.

[0058] A_4 는, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 티오에스테르 결합, 또는 탄소수 2 ~ 20 의 2 개의 유기기를 나타낸다.

단, 1,4-페닐렌기, 그 페닐렌기 상의 수소 원자의 1 ~ 4 개가 R_4 , 및 $R_{4'}$ 로 치환되어 있는 2 개의 유기기, 또는 이들 2 개의 유기기끼리가 연결된 2 개의 유기기를 제외한다.

[0059] a_3 , a_4 , 및 $a_{4'}$ 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 개의 정수 (整數) 이다.

[0060] a 는, 1 ~ 4 의 정수이다. b 및 c 는 각각 독립적으로 1 ~ 2 의 정수이다. R_3 , R_4 , $R_{4'}$ 가 복수 존재하는 경우, R_3 , R_4 , 및 $R_{4'}$ 의 구조는 동일해도 되고 상이해도 된다. a_3 , a_4 , 및 $a_{4'}$ 가 복수 존재하는 경우, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0061] 상기 식 (3) 및 (4) 의 R_3 , R_4 , 및 $R_{4'}$ 에 있어서의 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기기로는, 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 탄화수소기, 당해 탄화수소기의 임의의 메틸렌기를 -O-, -S-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -C(=O)-S-, -NR³- (단, R³ 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 탄화수소기, 또는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.), -CO-NR³- (단, R³ 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 탄화수소기, 또는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.), -Si(R³)₂- (단, R³ 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 탄화수소기를 나타낸다.), -S(=O)₂- 등 (이하, 이들 기를 헤테로 원자 함유기 (A) 라고도 한다.) 으로 치환하여 이루어지는 1 개의 기 (A), 1 개의 탄화수소기, 혹은 1 개의 기 A 의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 적어도 1 개를 할로겐 원자, 하이드록시기, 알콕시기, 니트로기, 보호기로 보호되어도 되는 아미노기, 메르캅토기, 니트로소기, 알킬실릴기, 알콕실릴기, 실란올기, 술폰노기, 포스포노기, 카르복시기, 시아노기, 술폰기, 아실기 등으로 치환하여 이루어지는 1 개의 기 (A2), 복소 고리를 갖는 1 개의 기를 들 수 있다. 또한 기 (A), 기 (A2) 및 복소 고리를 갖는 1 개의 기의 탄소수는 1 ~ 20 이다.

[0062] R_3 , R_4 , 및 $R_{4'}$ 에 있어서의 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기기로는, 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기, 및 당해 탄화수소기의 임의의 메틸렌기를 상기 헤테로 원자 함유기 (A) 로 치환하여 이루어지는 1 개의 기가 보다 한층 바람직하다.

[0063] 상기 보호되어도 되는 아미노기로는, -N(R)₂ 를 들 수 있고, R 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 탄화

수소기, 또는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.

- [0064] R_3 , R_4 , 및 R_4' 에 있어서의 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기기는, 바람직하게는, 메틸기, 메톡시기, 비닐기, 할로젠 원자, 하이드록시기, 보호기로 보호되어도 되는 아미노기, 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기가 갖는 수소 원자의 적어도 하나를 할로젠 원자, 혹은 보호기로 보호되어도 되는 아미노기로 치환하여 이루어지는 1 개의 기이다.
- [0065] 상기 식 (3) 에 있어서의 a 는, 바람직하게는, 1 ~ 2 의 정수이다. 상기 식 (3) 에 있어서의 a_3 은, 바람직하게는, 0 ~ 2 의 정수이고, a_3 이 복수 존재하는 경우, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 상기 식 (4) 에 있어서의 a_4 , 및 a_4' 는, 각각 독립적으로, 바람직하게는, 0 ~ 2 의 정수이고, a_4 , 및 a_4' 가 복수 존재하는 경우, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0066] 상기 식 (4) 의 A_4 에 있어서의 탄소수 2 ~ 20 의 2 개의 유기기로는, 탄소수 2 ~ 20 의 탄화수소기 ; 그 탄화수소기가 갖는 임의의 알킬렌기를, $-C(=O)-$, $-NR-$, $-C(=O)-O-$, $-Si(R^0)_2-$, 및 $-O-C(=O)-$ 의 적어도 하나의 기로 치환하여 이루어지는 2 개의 유기기 (4a) (단, 2 개의 유기기 (4a) 의 탄소수는 2 ~ 20 이다.) ; 탄소수 2 ~ 20 의 탄화수소기의 말단, 및 당해 탄화수소기가 갖는 임의의 알킬렌기의 탄소-탄소 결합간의 적어도 1 개 지점 이상에 $-O-$ 가 삽입되어 이루어지는 2 개의 유기기 (4b) ; 2 개의 유기기 (4a) 가 갖는 임의의 알킬렌기의 탄소-탄소 결합간의 적어도 1 개 지점 이상에 $-O-$ 가 삽입되어 이루어지는 2 개의 유기기 (4c) ; 복소 고리를 갖는 탄소수 2 ~ 20 의 2 개의 유기기 (4d) ; 등을 들 수 있다.
- [0067] 상기 $-NR-$ 에 있어서의 R 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 1 개의 탄화수소기, 또는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다. 상기 $-Si(R^0)_2-$ 에 있어서의 R^0 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 탄화수소기를 나타낸다.
- [0068] 상기 탄화수소기로는, 사슬형 탄화수소기, 또는 지환식 탄화수소기, 혹은 방향족기 (방향족기에 있어서의 방향족 고리 구조로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 구조, 안트라센 고리 등) 를 갖는 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0069] 사슬형 탄화수소기의 구체예로는, 고리형 구조를 갖지 않는, 탄소수 1 ~ 20 의 2 개의 직사슬형 탄화수소기, 또는 분기형 탄화수소기를 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐렌기, 탄소수 2 ~ 20 의 알키닐렌기이다.
- [0070] 지환식 탄화수소기의 구체예로서, 지환식 구조 (예 : 시클로헥실렌기, 또는 비시클로헥실렌기), 또는 지환식 구조와 사슬형 탄화수소 구조를 갖는 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0071] 방향족기를 갖는 탄화수소기의 구체예로서, 방향족기, 방향족기와 사슬형 탄화수소 구조를 갖는 탄화수소기, 방향족기와 지환식 구조를 갖는 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0072] 상기 2 개의 유기기 (4d) 에 있어서의 복소 고리로는, 피페리딘 고리, 피페라진 고리, 모르폴린 고리, 피롤리딘 고리, 피롤 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 이미드 고리, 옥사졸 고리, 이소옥사졸 고리, 티아졸 고리, 이소티아졸 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 또는 피라진 고리, 또는 이들 고리 구조를 구조의 일부에 포함하는 축합 고리 등을 들 수 있고, 상기 고리 상의 수소 원자는 치환되어도 된다. 그 치환기로는, 할로젠 원자, 메틸기, 또는 메톡시기 등을 들 수 있다.
- [0073] 상기 식 (4) 의 A_4 는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 기 「 $-L_1-A-L_1'-$ 」, 또는 복소 고리를 갖는 탄소수 2 ~ 20 의 2 개의 유기기가 바람직하다.
- [0074] 또한 기 「 $-L_1-A-L_1'-$ 」 에 있어서의 L_1 , L_1' 및 A 의 탄소수의 합계는, 2 ~ 20 을 만족한다.
- [0075] L_1 및 L_1' 는, 각각, 독립적으로, 단결합, $-O-$, $-NR-$, $-C(=O)-NR-$, $-C(=O)-$, 또는 $-O-C(=O)-$ 를 나타내고, R 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 1 개의 탄화수소기, 또는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.
- [0076] 기 「 $-L_1-A-L_1'-$ 」 에 있어서의 A 는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CR_0=CR_0-C(=O)-O-$ (R_0 및 R_0' 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.), 또는 그 알킬렌기의 탄소-탄소 결합간에, $-O-$, $-NR-$, $-C(=O)-NR-$, $-C(=O)-NR-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$,

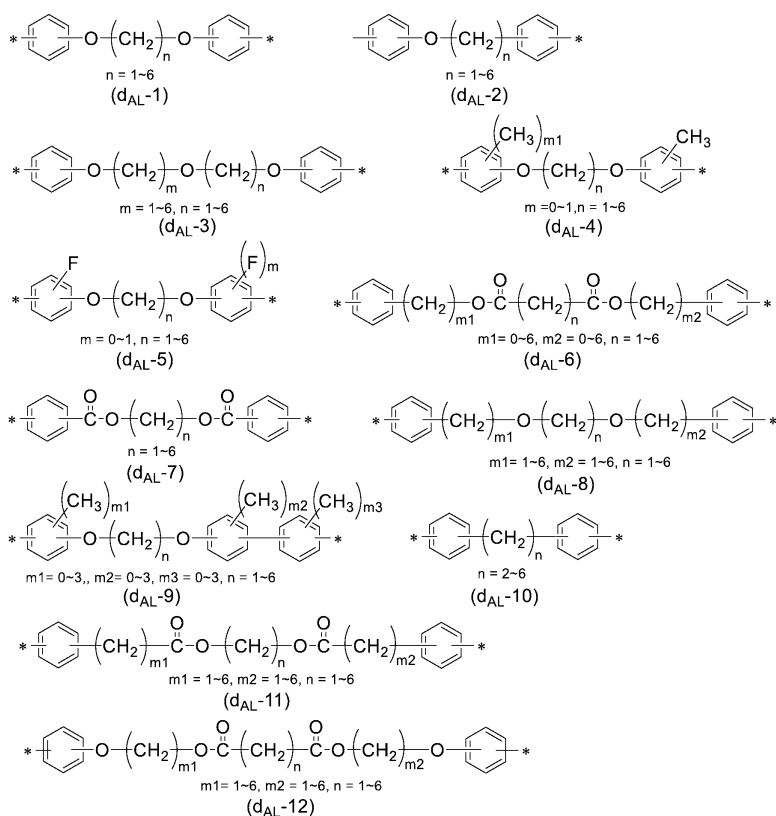
-Si(R^a)₂- 및 -O-C(=O)- 의 적어도 어느 기가 삽입되어 이루어지는 2 개의 유기기, -O-Ar-O-, -O-C(=O)-Ar-C(=O)-O-, -C(=O)-O-Ar-O-C(=O)- 를 나타낸다. 단, L₁ 및 L₁' 가 단결합을 나타내는 경우, A 는 메틸렌기 이외의 기를 나타낸다.

[0077] 상기 -C(=O)-NR-, 및 -C(=O)-NR-C(=O)- 에 있어서의 R 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 1 개의 탄화수소기, 또는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다. -Si(R^a)₂- 에 있어서의 R^a 는, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 1 개의 탄화수소기를 나타낸다. A 가 갖는 임의의 수소 원자는, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.

[0078] 상기 -O-Ar-O-, -O-C(=O)-Ar-C(=O)-O-, 및 -C(=O)-O-Ar-O-C(=O)- 에 있어서의 Ar 은, 페닐렌기, 또는 비페닐 구조를 나타낸다.

[0079] 상기 식 (3) 및 (4) 의 보다 바람직한 구체예로서, 하기 식 (d_{AL}-1) ~ (d_{AL}-12), (5-1) ~ (5-6), (z-1) ~ (z-7), (o2-1) ~ (o2-12), (h-1) ~ (h-13) 및 (Im-1) ~ (Im-6) 으로 나타내는 구조를 들 수 있다. 또한, 하기 식 (d_{AL}-1) ~ (d_{AL}-8), (5-1) ~ (5-6), (z-1) ~ (z-7), (o2-1) ~ (o2-12) 및 (h-1) ~ (h-13) 으로 나타내는 구조에 있어서, * 와 결합하는 벤젠 고리의 결합 위치는 1,4-위치로 한다. 하기 식 (d_{AL}-9) 에 있어서, 모든 벤젠 고리의 결합 위치는 1,4-위치로 한다.

[0080] [화학식 8]

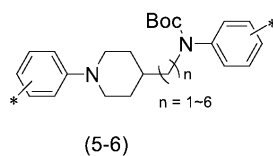
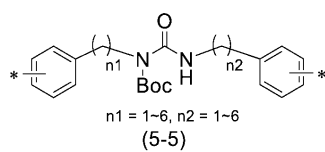
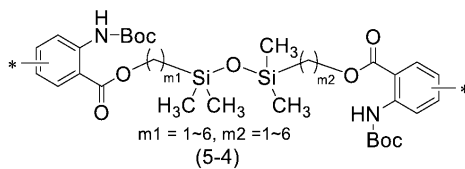
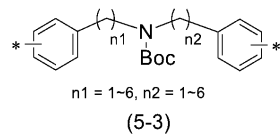
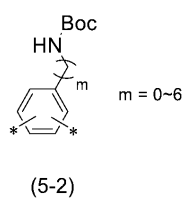
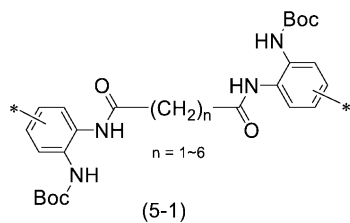


[0081]

[0082] (식 (d_{AL}-6) 에 있어서, m1 및 m2 가 0 인 경우, m1, m2 및 n 의 합계는, 1 ~ 12 이고, m1 및 m2 의 적어도 하나가 0 이외의 정수인 경우, m1, m2 및 n 의 합계는 2 ~ 12 이다. 식 (d_{AL}-8) 에 있어서, m1, m2 및 n 의 합계는 3 ~ 12 이다. 식 (d_{AL}-11) 및 식 (d_{AL}-12) 에 있어서, m1, m2 및 n 의 합계는 3 ~ 12 이다.)

[0083]

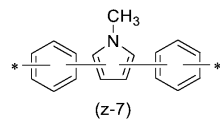
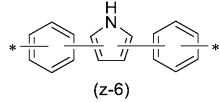
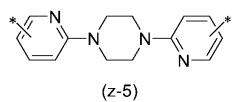
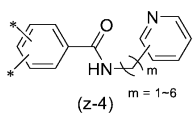
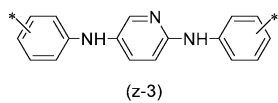
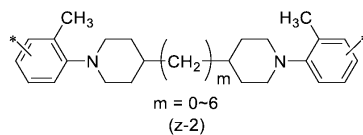
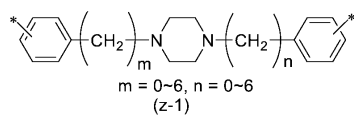
[화학식 9]



[0084]

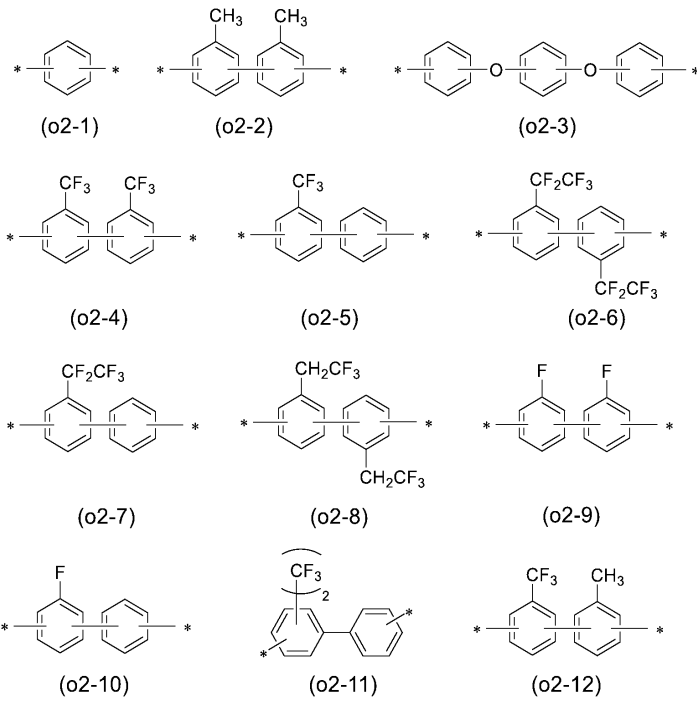
[0085]

[화학식 10]



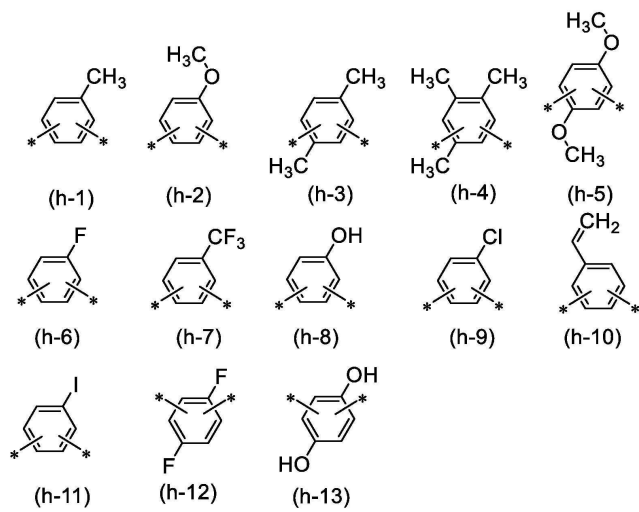
[0086]

[0087] [화학식 11]



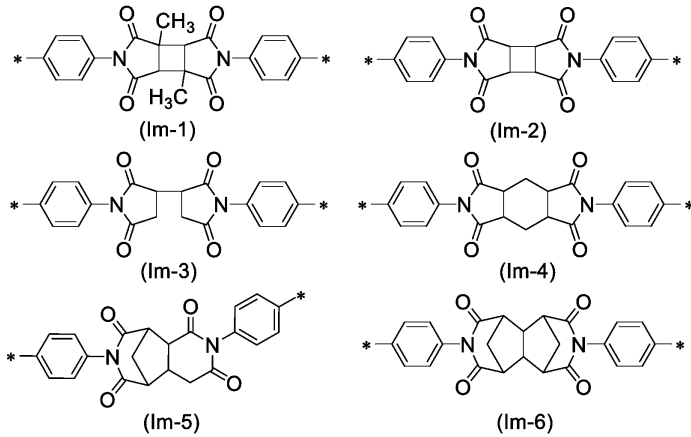
[0088]

[0089] [화학식 12]



[0090]

[0091] [화학식 13]



[0092]

[0093] 또, 상기 식 (A1) 에 있어서의 Y_{a1} 의 2 개의 유기기는, 상기 식 (3) ~ (4) 로 나타내는 2 개의 유기기 이외의 그 밖의 구조여도 된다.

[0094]

그 밖의 구조로서, 상기 식 (3) 에 있어서의 * 와 결합하는 벤젠 고리의 결합 위치가 1,4-위치에서 2,5-위치로 변경된 2 개의 유기기 (3L) ; 상기 식 (4) 에 있어서의 * 와 결합하는 벤젠 고리의 적어도 하나의 결합 위치가 1,4-위치에서 2,5-위치로 변경된 2 개의 유기기 (4L) ; 또는 이하의 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제외한 2 개의 유기기 등을 들 수 있다. 또한 상기 2 개의 유기기 (3L) 및 (4L) 에 있어서, R_3 , R_4 , R_4' , A_4 , a_3 , a_4 , a_4' , a , b , 및 c 의 바람직한 양태는, 상기 식 (3) ~ (4) 와 동일한 의미이다.

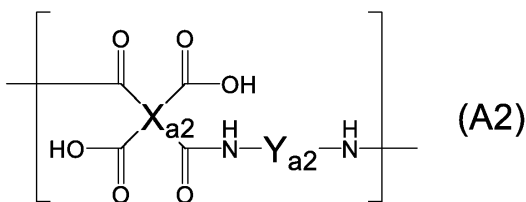
[0095]

1,2-비스(6-아미노-2-나프틸옥시)에탄, 1,2-비스(6-아미노-2-나프틸)에탄, 또는 6-[2-(4-아미노페녹시)에톡시]-2-나프틸아민 등의 나프탈렌 고리를 갖는 방향족 디아민, 4,4'-디아미노아조벤젠, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노벤조페논, 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리미딘, 3,6-디아미노카르바졸, N-메틸-3,6-디아미노카르바졸, 3,6-디아미노아크리딘, N-에틸-3,6-디아미노카르바졸, N-페닐-3,6-디아미노카르바졸, 4,4'-디아미노디페닐아민, 4,4'-디아미노디페닐-N-메틸아민, 4-(2-(메틸아미노)에틸)아닐린, 4-(2-아미노에틸)아닐린, 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸-1H-인단-5-아민, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인단-6-아민, 콜레스타닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스테닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스타닐옥시-2,4-디아미노벤젠, 3,5-디아미노벤조산콜레스타닐, 3,5-디아미노벤조산콜레스테닐, 3,5-디아미노벤조산라노스타닐 및 3,6-비스(4-아미노벤조일옥시)콜레스탄 등의 스테로이드 골격을 갖는 디아민, 1,3-비스(3-아미노프로필)-테트라메틸디실록산 등의 실록산 결합을 갖는 디아민 ; 메타자일릴렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), W02018/117239호에 기재된 식 (Y-1) ~ (Y-167) 중 어느 것으로 나타내는 기에 2 개의 아미노기가 결합한 디아민 등.

[0096]

상기 폴리이미드 전구체 (A) 는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 상기 식 (A1) 로 나타내는 구조 단위 (a_1) 과 함께, 추가로, 하기 식 (A2) 로 나타내는 구조 단위 (a_2) 를 갖는 폴리이미드 전구체여도 된다.

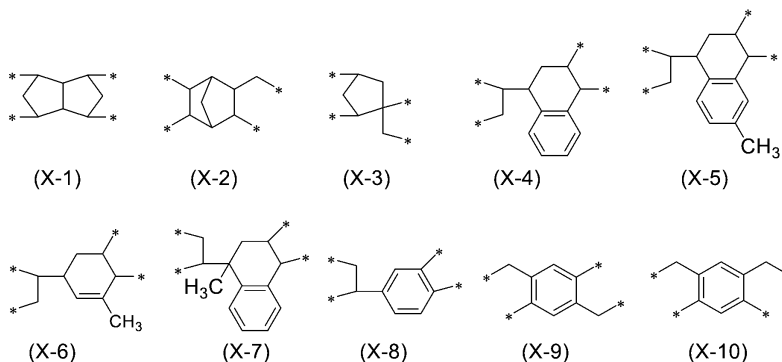
[0097] [화학식 14]



[0098]

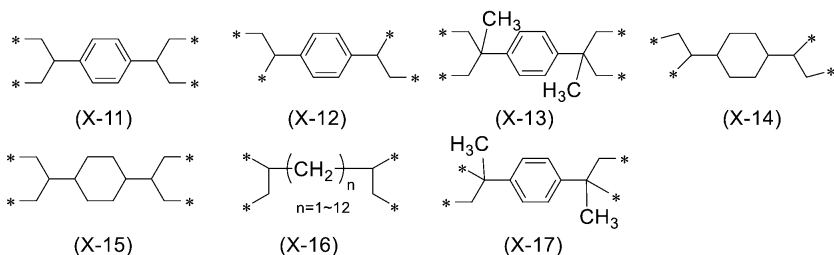
[0099] (식 (A2) 에 있어서, X_{a2} 는 하기 식 (X-1) ~ (X-17) 중 어느 것으로 나타내는 4 개의 유기기, 또는 방향족 테트라카르복실산 이무수물에서 유래하는 4 개의 유기기를 나타내고, Y_{a2} 는 2 개의 유기기를 나타낸다.)

[0100] [화학식 15]



[0101]

[0102] [화학식 16]



[0103]

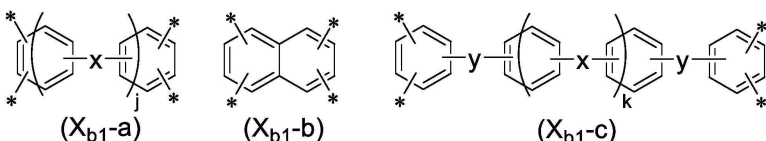
[0104] 상기 식 (A2) 에 있어서의 Y_{a2} 의 2 개의 유기기의 구체예로서, 상기 식 (A1) 에 있어서의 Y_{a1} 의 2 개의 유기기에서 예시한 구조를 바꿈직한 양태를 포함하여 들 수 있다.

[0105] 폴리이미드 전구체 (A) 는, 잔류 DC 유래의 잔상이 적은 관점에서, 우레아 결합을 갖는 2 개의 유기기 ; 아미드 결합을 갖는 2 개의 유기기 ; 질소 원자 함유 복소 고리, 제 2 급 아미노기 및 제 3 급 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 질소 원자 함유 구조를 갖는 2 개의 유기기 ; 및 카르복시기를 갖는 2 개의 유기기로 이루어지는 군에서 선택되는 2 개의 유기기를 갖는 구조 단위를 포함하는 중합체여도 된다.

[0106] 상기 경우에 있어서, Y_{a1} , Y_{a2} 에 있어서의 2 개의 유기기가, 우레아 결합을 갖는 2 개의 유기기 ; 아미드 결합을 갖는 2 개의 유기기 ; 질소 원자 함유 복소 고리, 제 2 급 아미노기 및 제 3 급 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 질소 원자 함유 구조를 갖는 2 개의 유기기 ; 및 카르복시기를 갖는 2 개의 유기기로 이루어지는 군에서 선택되는 2 개의 유기기인 것이 보다 바람직하고, 바람직한 양태로서, 후술하는 특정한 2 개의 유기기의 바람직한 양태를 들 수 있다.

[0107] 상기 방향족 테트라카르복실산 이무수물이란, 방향 고리 (벤젠 고리, 나프탈렌 고리 등) 에 결합하는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함하여 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 단, 방향 고리 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 사슬형 탄화수소 구조나 지환식 구조를 가지고 있어도 된다. 바람직한 구체예로서, 하기 식 (X_{b1-a}) ~ (X_{b1-c}) 중 어느 것으로 나타내는 4 개의 유기기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 하기 식 (X_{b1-1}) ~ (X_{b1-21}) 중 어느 것으로 나타내는 4 개의 유기기를 들 수 있다.

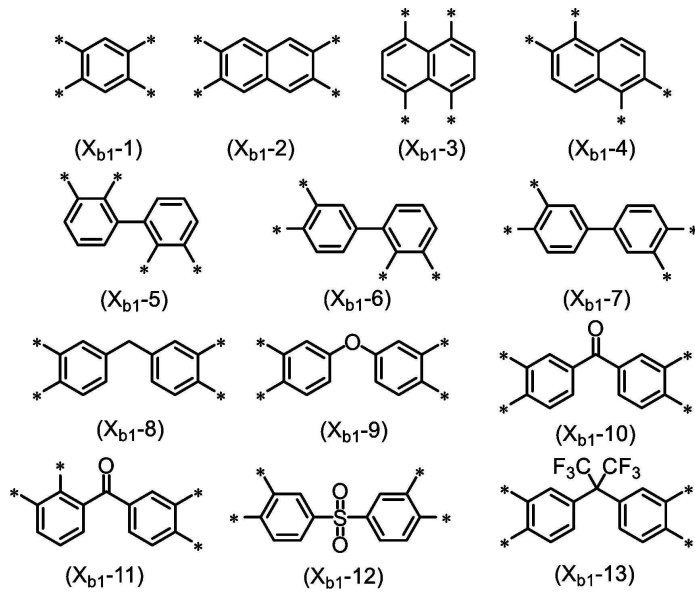
[0108] [화학식 17]



[0109]

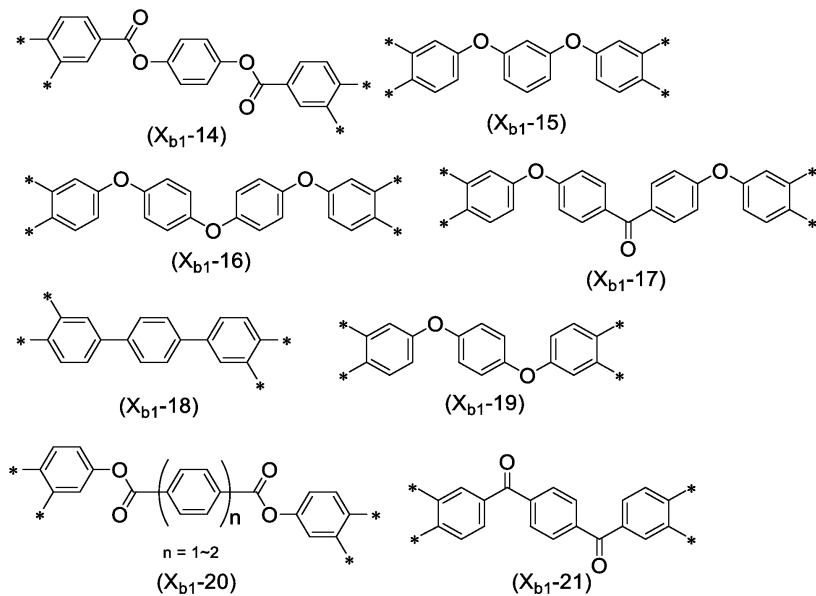
[0110] (x 및 y 는, 각각 독립적으로, 단결합, 에테르, 카르보닐, 에스테르, 탄소수 1 ~ 10 의 알칸디일기, 1,4-페닐렌, 술폰닐 또는 아미드 결합이다. j 및 k 는 0 또는 1 이다.)

[0111] [화학식 18]



[0112]

[0113] [화학식 19]



[0114]

[0115] 폴리아미드 전구체 (A) 는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 구조 단위 (a1) 을 폴리아미드 전구체 (A) 가 갖는 전체 구조 단위의 10 ~ 100 몰% 포함하는 것이 바람직하고, 15 ~ 100 몰% 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0116] 폴리아미드 전구체 (A) 는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 상기 식 (3) ~ (4) 로 나타내는 2 가의 유기기를 갖는 구조 단위를, 폴리아미드 전구체 (A) 가 갖는 전체 구조 단위의 10 ~ 100 몰% 포함하는 것이 바람직하고, 15 ~ 100 몰% 포함하는 것이 보다 바람직하다.

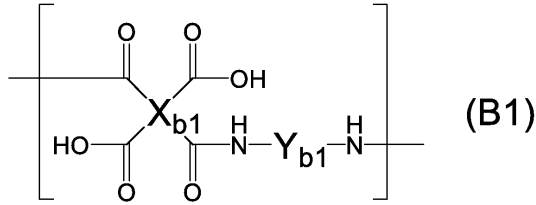
[0117] 폴리아미드 전구체 (A) 가 구조 단위 (a1) 이외의 구조 단위를 포함하는 경우에는, 상기 구조 단위 (a1) 은, 폴리아미드 전구체 (A) 가 갖는 전체 구조 단위의 95 몰% 이하 포함하는 것이 바람직하고, 90 몰% 이하 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0118] <폴리아미드 전구체 (B)>

[0119] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분 (P2) 및 (P3) 은, 폴리아미드 전구체 (A) 와 상이한 중합체로서, 1 종 이상의 구조 단위를 갖고, 하기 식 (B1) 로 나타내는 구조 단위 (b1) 을 갖는, 폴리아미드 전

구체 (B) 를 함유한다. 또한, 폴리이미드 전구체 (B) 는 1 종류 또는 2 종류 이상의 중합체를 사용해도 된다. 또, 폴리이미드 전구체 (B) 는, 1 종류의 구조 단위를 가져도 되고, 또는 2 종류 이상의 상이한 구조 단위를 가져도 되고, 또는 3 종류 이상의 상이한 구조 단위를 가져도 되고, 또는 4 종류 이상의 상이한 구조 단위를 가져도 된다.

[0120] [화학식 20]



[0121]

[0122] (식 (B1) 에 있어서, X_{b1} 은 탄소수 6 ~ 30 의 방향족기를 갖는 4 개의 유기기를 나타내고, X_{b1} 과 결합하는 카르보닐탄소의 적어도 하나는 X_{b1} 의 방향족기와 결합한다. Y_{b1} 은 2 개의 유기기를 나타낸다.)

[0123] 상기 식 (B1) 에 있어서의 X_{b1} 은, 탄소수 6 ~ 30 의 방향족기를 갖는 4 개의 유기기를 나타내고, X_{b1} 과 결합하는 카르보닐탄소의 적어도 하나는 X_{b1} 의 방향족기와 결합한다. 보다 바람직하게는, 방향 고리 (벤젠 고리, 나프탈렌 고리 등) 에 결합하는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함하여 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 이무수물에서 유래하는 4 개의 유기기이다. 단, 방향 고리 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 사슬형 탄화수소 구조나 지환식 구조를 가지고 있어도 된다.

[0124] X_{b1} 의 바람직한 구체예로서, 방향족 테트라카르복실산 화합물에서 유래하는 4 개의 유기기를 들 수 있다. X_{b1} 은 바람직하게는, 상기 식 (X_{b1} -a) ~ (X_{b1} -c) 중 어느 것으로 나타내는 4 개의 유기기이고, 보다 바람직하게는, 상기 식 (X_{b1} -1) ~ (X_{b1} -21) 중 어느 것으로 나타내는 4 개의 유기기이고, 더욱 바람직하게는, 상기 식 (X_{b1} -1) ~ (X_{b1} -13) 중 어느 것으로 나타내는 4 개의 유기기이다. 보다 한층 바람직한 것은, 상기 식 (X_{b1} -1) ~ (X_{b1} -7) 로 이루어지는 군에서 선택되는 4 개의 유기기이다.

[0125] 상기 Y_{b1} 에 있어서의 2 개의 유기기로는, 상기 Y_{a1} 에서 예시한 2 개의 유기기를 들 수 있다. 잔류 DC 유래의 잔상이 적은 관점에서, 폴리이미드 전구체 (B) 는, 우레아 결합을 갖는 2 개의 유기기 ; 아미드 결합을 갖는 2 개의 유기기 ; 질소 원자 함유 복소 고리, 제 2 급 아미노기 및 제 3 급 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 질소 원자 함유 구조를 갖는 2 개의 유기기 ; 및 카르복시기를 갖는 2 개의 유기기로 이루어지는 군에서 선택되는 2 개의 유기기 (이들을 총칭하여 특정한 2 개의 유기기라고도 한다.) 를 갖는 구조 단위를 포함하는 중합체인 것이 바람직하다.

[0126] 또, 잔류 DC 유래의 잔상이 적은 관점에서, 폴리이미드 전구체 (B) 는, Y_{b1} 이, 상기 특정한 2 개의 유기기인 구조 단위를 포함하는 중합체인 것이 바람직하다.

[0127] 또한, 상기 Y_{b1} 에 있어서의 2 개의 유기기로는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 상기 식 (3) ~ (4) 로 나타내는 2 개의 유기기 ; 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 및 4,4'-디아미노디페닐에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제외한 2 개의 유기기 (이들을 총칭하여 특정한 2 개의 유기기 b2 라고도 한다.) 인 것이 바람직하다.

[0128] 상기 우레아 결합을 갖는 2 개의 유기기로는, 예를 들어, 상기 식 (4) 의 A_4 가 기 「-NH-C(=O)-NR-」 를 갖는, 상기 식 (4) 로 나타내는 2 개의 유기기를 들 수 있다.

[0129] 상기 아미드 결합을 갖는 2 개의 유기기로는, 상기 식 (4) 의 A_4 가 아미드 결합을 갖는, 상기 식 (4) 로 나타내는 2 개의 유기기를 들 수 있다.

[0130] 상기 질소 원자 함유 복소 고리, 제 2 급 아미노기 및 제 3 급 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 질소 원자 함유 구조를 갖는 2 개의 유기기로는, 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미

노페리미딘, 3,6-디아미노카르바졸, N-메틸-3,6-디아미노카르바졸, 3,6-디아미노아크리딘, N-에틸-3,6-디아미노카르바졸, N-페닐-3,6-디아미노카르바졸, 상기 식 (z-1) ~ 식 (z-7) 로 나타내는 구조를 갖는 디아민 등의 복소 고리 함유 디아민 ; 4,4'-디아미노디페닐아민, 4,4'-디아미노디페닐-N-메틸아민, N,N'-비스(4-아미노페닐)-벤지딘, N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸벤지딘, 혹은 N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸-1,4-벤젠디아민으로 대표되는 디페닐아민 구조를 갖는 디아민 ; 으로 이루어지는 군에서 선택되는 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제외한 2 개의 유기기를 들 수 있다.

[0131] 상기 카르복시기를 갖는 2 개의 유기기로는, 2,4-디아미노벤조산, 2,5-디아미노벤조산, 3,5-디아미노벤조산, 4,4'-디아미노비페닐-3-카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3-카르복실산, 1,2-비스(4-아미노페닐)에탄-3-카르복실산, 4,4'-디아미노비페닐-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노비페닐-2,2'-디카르복실산, 3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디카르복실산, 3,3'-디아미노비페닐-2,4'-디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3,3'-디카르복실산, 1,2-비스(4-아미노페닐)에탄-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐에테르-3,3'-디카르복실산 등의 카르복시기를 갖는 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제외한 2 개의 유기기를 들 수 있다.

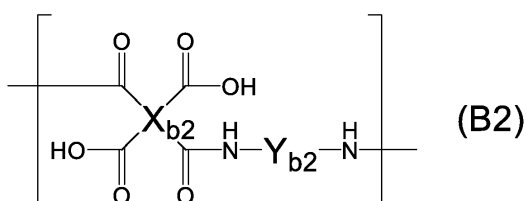
[0132] 폴리이미드 전구체 (B) 는, 잔류 DC 유래의 잔상이 적은 관점에 있어서, 상기 특정한 2 개의 유기기를 갖는 구조 단위 (보다 바람직하게는, 디아민 유래의 질소 원자에 결합하는 상기 특정한 2 개의 유기기를 갖는 구조 단위이다.) 를, 폴리이미드 전구체 (B) 에 포함되는 전체 구조 단위의 1 몰% 이상, 바람직하게는 5 몰% 이상, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0133] 또, 폴리이미드 전구체 (B) 는, 잔류 DC 유래의 잔상이 적은 관점에 있어서, Y_{b1} 이 상기 특정한 2 개의 유기기인 구조 단위를, 폴리이미드 전구체 (B) 에 포함되는 전체 구조 단위의 1 몰% 이상, 바람직하게는 5 몰% 이상, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0134] 또한, 폴리이미드 전구체 (B) 는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, Y_{b1} 이 상기 특정한 2 개의 유기기 $b2$ 인 구조 단위를, 폴리이미드 전구체 (B) 에 포함되는 전체 구조 단위의 1 몰% 이상, 바람직하게는 5 몰% 이상, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 또, Y_{b1} 이 상기 특정한 2 개의 유기기 $b2$ 인 구조 단위를, 폴리이미드 전구체 (B) 에 포함되는 전체 구조 단위의 95 몰% 이하, 90 몰% 이하, 또는 80 몰% 이하여도 된다.

[0135] 상기 폴리이미드 전구체 (B) 는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 상기 식 (B1) 로 나타내는 구조 단위 ($b1$) 과 함께, 추가로, 하기 식 (B2) 로 나타내는 구조 단위 ($b2$) 를 갖는 폴리이미드 전구체여도 된다.

[0136] [화학식 21]



[0137] (식 (B2) 에 있어서, X_{b2} 는 비고리형 지방족 테트라카르복실산 이무수물, 또는 지환식 테트라카르복실산 이무수물에서 유래하는 4 개의 유기기를 나타내고, Y_{b2} 는 2 개의 유기기를 나타낸다.)

[0139] 또한 비고리형 지방족 테트라카르복실산 이무수물은, 사슬형 탄화수소 구조에 결합하는 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 단, 사슬형 탄화수소 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 지환식 구조나 방향 고리 구조를 가지고 있어도 된다.

[0140] 지환식 테트라카르복실산 이무수물은, 지환식 구조에 결합하는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함하여 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 단, 이들 4 개의 카르복시기는 모두 방향 고리에는 결합하고 있지 않다. 또, 지환식 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 사슬형 탄화수소 구조나 방향 고리 구조를 가지고 있어도 된다.

[0141] X_{b2} 는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 바람직하게는, 상기 식 (X-1) ~ (X-17), 또는 (X_{a1-1})

~ (Xa1-8) 중 어느 것으로 나타내는 4 개의 유기기이다.

- [0142] 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 폴리아미드 전구체 (B) 는, 구조 단위 (b1) 을 폴리아미드 전구체 (B) 가 갖는 전체 구조 단위의 10 ~ 100 몰% 포함하는 것이 바람직하고, 15 ~ 100 몰% 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0143] 또, 폴리아미드 전구체 (B) 가 구조 단위 (b1) 이외의 구조 단위를 포함하는 경우에는, 구조 단위 (b1) 은, 폴리아미드 전구체 (B) 가 갖는 전체 구조 단위의 95 몰% 이하 포함하는 것이 바람직하고, 90 몰% 이하 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0144] 폴리아미드 전구체 (B) 는, 상기 구조 단위 (b2) 를 폴리아미드 전구체 (B) 가 갖는 전체 구조 단위의 5 몰% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 10 몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 또, 상기 구조 단위 (b2) 를 폴리아미드 전구체 (B) 가 갖는 전체 구조 단위의 90 몰% 이하 포함하는 것이 바람직하고, 85 몰% 이하 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0145] 상기 중합체 성분 (P) 에 있어서의, 제 1 폴리아미드 전구체의 함유량에 대한 제 2 폴리아미드 전구체의 함유량의 질량 비율 (제 1 폴리아미드 전구체의 함유량/제 2 폴리아미드 전구체의 함유량) 은, 10/90 ~ 90/10 이 바람직하고, 20/80 ~ 90/10 이 보다 바람직하고, 20/80 ~ 80/20 이 더욱 바람직하다.
- [0146] 잔류 DC 유래의 잔상이 적은 관점에 있어서, 폴리아미드 전구체 (A) 의 함유량에 대한 폴리아미드 전구체 (B) 의 함유량의 질량 비율 (폴리아미드 전구체 (A) 의 함유량/폴리아미드 전구체 (B) 의 함유량) 은, 10/90 ~ 90/10 이 바람직하고, 20/80 ~ 90/10 이 보다 바람직하고, 20/80 ~ 80/20 이 더욱 바람직하다.
- [0147] <폴리아미드 전구체 (A) 및 폴리아미드 전구체 (B) 의 제조 방법>
- [0148] 본 발명에 있어서의 폴리아미드 전구체 (A) 및 (B) 는, 예를 들어, W02013/157586호에 기재되는 바와 같은 기지의 방법으로 합성할 수 있다.
- [0149] 구체적으로는, 테트라카르복실산 이무수물을 포함하는 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분을 용매 중에서 (축중합) 반응시킴으로써 얻어진다. 용매로는, 생성된 중합체가 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0150] 예를 들어, 상기 식 (A1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리아미드 전구체 (A) 를 합성하는 경우, 디아민 성분으로는, $-NH-Y_{a1}-NH-$ 의 구조 (Y_{a1} 은 식 (A1) 의 Y_{a1} 과 동일한 정의이다.) 를 갖는 디아민이 사용되고, 또, 테트라카르복실산 유도체 성분으로는, 상기 식 (X_{a1}) 의 구조 (X_{a1} 은 식 (A1) 의 X_{a1} 과 동일한 정의이다.) 를 갖는 테트라카르복실산 이무수물이 사용된다.
- [0151] 폴리아미드 전구체의 합성 반응에 제공되는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 사용 비율은, 디아민의 아미노기 1 당량에 대하여, 테트라카르복실산 이무수물의 산 무수물기가 0.5 ~ 2 당량이 되는 비율이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.8 ~ 1.2 당량이 되는 비율이다. 통상적인 축중합 반응과 동일하게, 이 테트라카르복실산 이무수물의 산 무수물기의 당량이 1 당량에 가까울수록, 생성되는 폴리아미드 전구체의 분자량은 커진다.
- [0152] 폴리아미드 전구체의 합성 반응에 있어서의 반응 온도는 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하다. 또, 반응 시간은 0.1 ~ 24 시간이 바람직하고, 0.5 ~ 12 시간이 보다 바람직하다.
- [0153] 폴리아미드 전구체의 합성 반응은 임의의 농도로 실시할 수 있지만, 반응액에 있어서의 폴리아미드 전구체의 농도는, 바람직하게는 1 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다. 반응 초기는 고농도로 실시하고, 그 후, 용매를 추가할 수도 있다.
- [0154] 디아민 성분과 테트라카르복실산 유도체 성분을 반응시킬 때의 상기 용매의 구체예로는, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭사이드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 들 수 있다. 또, 중합체의 용매 용해성이 높은 경우에는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 또는 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}^1$ (D^1 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타낸다.), $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}^2$ (D^2 는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타낸다.), $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{D}^3$ (D^3 은 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다.) 으로 나타내는 용매를 사용할 수 있다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다.

- [0155] 상기 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}^1$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}^2$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{D}^3$ 으로 나타나는 용매의 구체예로는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0156] <중합체의 용액 점도·분자량>
- [0157] 본 발명의 폴리이미드 전구체 (A), 및 폴리이미드 전구체 (B) 는, 이것을 농도 10 ~ 15 질량% 의 용액으로 했을 때, 예를 들어, 10 ~ 1000 mPa·s 의 용액 점도를 갖는 것이 작업성의 관점에서 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 또한 상기 중합체의 용액 점도 (mPa·s) 는, 당해 중합체의 양용매 (예를 들어, γ -부티로락톤, N-메틸-2-피롤리돈 등) 를 사용하여 조제한 농도 10 ~ 15 질량% 의 중합체 용액에 대해, E 형 회전 점도계를 사용하여 25 ℃ 에 있어서 측정된 값이다.
- [0158] 상기 폴리이미드 전구체 (A), 및 폴리이미드 전구체 (B) 의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (M_w) 은, 바람직하게는 1,000 ~ 500,000 이고, 보다 바람직하게는 2,000 ~ 300,000 이다. 또, M_w 와, GPC 에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량 (M_n) 의 비로 나타내는 분자량 분포 (M_w/M_n) 는, 바람직하게는 15 이하이고, 보다 바람직하게는 10 이하이다. 이 분자량 범위에 있는 것이, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 바람직하다.
- [0159] <말단 봉지제 (封止劑)>
- [0160] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체 (A), 및 폴리이미드 전구체 (B) 를 합성할 때, 상기와 같은 테트라카르복실산 유도체 성분, 및 디아민 성분과 함께, 적당한 말단 봉지제를 사용하여 말단 봉지형의 중합체로 해도 된다. 말단 봉지형의 중합체는, 도막에 의해 얻어지는 액정 배향막의 막 경도의 향상이나, 시일제와 액정 배향막의 밀착 특성의 향상이라는 효과를 갖는다.
- [0161] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체 (A), 폴리이미드 전구체 (B) 의 말단의 예로는, 아미노기, 카르복시기, 산 무수물기 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 아미노기, 카르복시기, 산 무수물기는 통상적인 축합 반응에 의해 얻거나, 또는 이하의 말단 봉지제를 사용하여 말단을 봉지함으로써 얻을 수 있고, 예를 들어, 이하의 말단 봉지제를 사용하여, 동일하게 얻을 수 있다.
- [0162] 말단 봉지제로는, 예를 들어, 무수 아세트산, 무수 말레산, 무수 나프산, 무수 프탈산, 무수 이타콘산, 시클로헥산디카르복실산 무수물, 3-하이드록시프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 3-(3-트리메톡시실릴)프로필)-3,4-디하이드로푸란-2,5-디온, 4,5,6,7-테트라플루오로이소벤조푸란-1,3-디온, 4-에틸닐프탈산 무수물 등의 산 일무수물 ; 이탄산디-tert-부틸, 이탄산디알릴 등의 이탄산디에스테르 화합물 ; 아크릴로일클로라이드, 메타크릴로일클로라이드, 니코틴산클로라이드 등의 클로로카르보닐 화합물 ; 아nil린, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 시클로헥살아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥살아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민 등의 모노아민 화합물 ; 에틸이소시아네이트, 페닐이소시아네이트, 나프틸이소시아네이트, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트 및 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 등의 불포화 결합을 갖는 이소시아네이트 등의 모노이소시아네이트 화합물 ; 에틸이소티오시아네이트, 알릴이소티오시아네이트 등의 이소티오시아네이트 화합물 등을 들 수 있다.
- [0163] 말단 봉지제의 사용 비율은, 사용하는 디아민 성분의 합계 100 몰부에 대하여, 0.01 ~ 20 몰부가 바람직하고, 0.01 ~ 10 몰부가 보다 바람직하다.
- [0164] <화합물 (C)>
- [0165] 본 발명의 액정 배향제는, 분자 내에 하이드록시기를 1 ~ 4 개 갖고, 또한 카르복시기를 1 ~ 4 개 갖는 탄소수 1 ~ 20 의 지방족 화합물 (C_{HA}) 를 함유한다. 또한, 화합물 (C_{HA}) 는 1 종류 또는 2 종류 이상의 화합물을 사용해도 된다.
- [0166] 지방족 화합물 (C_{HA}) 는, 사슬형 화합물 또는 지환식 화합물을 포함하는 화합물이다.
- [0167] 사슬형 화합물이란, 고리형 구조를 포함하지 않고, 사슬형 구조만으로 구성된 직사슬형 화합물 및 분기형 화합물을 의미한다. 지환식 화합물이란, 고리 구조로서 지방족 고리의 구조를 포함하고, 방향 고리 구조를 포함하지 않는 화합물을 의미한다. 지환식 화합물은, 지방족 고리의 구조만으로 구성되고 있어도 되고, 그 일부에 사슬형 구조를 갖는 것도 포함한다. 사슬형 화합물 및 지환식 화합물은, 포화 화합물이어도 되고, 탄소-

탄소 결합의 일부가 이중 결합 또는 삼중 결합으로 치환된 불포화 화합물이어도 된다.

- [0168] 상기 화합물 (C_{HA})의 탄소수는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 바람직하게는 2 ~ 18 이고, 2 ~ 10 이고, 2 ~ 6 이다.
- [0169] 상기 화합물 (C_{HA})가 갖는 카르복시기의 수는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 1 ~ 3 개가 보다 바람직하고, 1 ~ 2 개가 더욱 바람직하고, 1 개가 가장 바람직하다.
- [0170] 상기 화합물 (C_{HA})의 바람직한 구체예로서 예를 들어, 탄소수 1 ~ 19의 지방족 탄화수소의 적어도 1 ~ 4 개의 수소 원자가 하이드록시기로 치환되고, 또한, 다른 1 ~ 4 개의 수소 원자가 카르복시기로 치환된 화합물 ($c1_{HA}$); 화합물 ($c1_{HA}$)의 상이한 2 개의 탄소 원자에 결합하는 제 2 급 탄소 원자 ($-CH_2-$)의 일부가 각각 독립적으로 $-C(=O)-O-$, 또는 $-C(=O)-$ 로 치환되어 이루어지는 화합물 ($c2_{HA}$); 화합물 ($c1_{HA}$)가 갖는 탄소-탄소 결합간에 $-O-$ 가 삽입되어 이루어지는 화합물 ($c3_{HA}-1$), 또는 화합물 ($c2_{HA}$)가 갖는 카르보닐탄소 이외의 탄소-탄소 결합간에 $-O-$ 가 삽입되어 이루어지는 화합물 ($c3_{HA}-2$) 등을 들 수 있다. 단, 화합물 ($c1_{HA}$), 화합물 ($c2_{HA}$), 화합물 ($c3_{HA}-1$) 및 화합물 ($c3_{HA}-2$)의 탄소수는 2 ~ 20 이다. 상기 지방족 탄화수소는, 고리형 구조를 포함하지 않는 탄소수 1 ~ 19의 비고리형 지방족 탄화수소여도 되고, 고리형 구조를 포함하는 탄소수 3 ~ 19의 고리형 지방족 탄화수소여도 된다.
- [0171] 상기 하이드록시기 및 카르복시기가 결합하는 탄소 원자의 적어도 하나는, 제 1 급 탄소 원자여도 되고, 제 2 급 탄소 원자여도 되고, 또는 제 3 급 탄소 원자여도 된다.
- [0172] 상기 화합물 (C_{HA})는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, α -하이드록시산, β -하이드록시산, 또는 그 양방에 해당하는 화합물 등이 바람직하다.
- [0173] 여기서, 카르복시기가 결합하고 있는 탄소 원자를 기준 탄소 원자로 했을 때, 하이드록시기가 이 기준 탄소 원자에 결합하고 있는 구조를 갖는 화합물을 α -하이드록시산이라고 하고, 하이드록시기가 이 기준 탄소의 옆의 탄소 원자에 결합하고 있는 구조를 갖는 화합물을 β -하이드록시산이라고 한다. 또한 상기 화합물 (C_{HA})는, α -하이드록시산과 β -하이드록시산의 양방의 조건을 만족하는 화합물을 포함한다. 상기 (C_{HA})가 키랄 화합물인 경우, L 체, D 체, 및 DL 체 중 어느 것을 사용해도 된다.
- [0174] 상기 화합물 (C_{HA})의 보다 바람직한 구체예로서, 글리콜산, 락트산, 말산, 타르타르산, 시트르산, β -하이드록시부티르산을 들 수 있다. 특히, 글리콜산, 락트산이 특히 바람직하다.
- [0175] 화합물 (C_{HA})의 함유량의 합계는, 액정 배향제 중의 전체 성분을 100 질량%로 한 경우, 0.1 질량% 이상이고, 또한 11 질량% 미만이다. 화합물 (C_{HA})의 함유량의 합계는, 액정 배향제 중의 전체 성분을 100 질량%로 한 경우, 보다 바람직하게는, 0.2 질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.3 질량% 이상이다.
- [0176] 또, 액정 배향제의 (C) 성분 이외의 성분의 합계 질량이 액정 배향제의 전체 질량에서 차지하는 비율은, 액정 배향제 중의 전체 성분을 100 질량%로 한 경우, 99.9 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 99.8 질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 99.7 질량% 이하이다. 또한, 액정 배향제의 (C) 성분 이외의 성분의 합계 질량이 액정 배향제의 전체 질량에서 차지하는 비율은, 액정 배향제 중의 전체 성분을 100 질량%로 한 경우, 88 질량% 보다 크다.
- [0177] 본 발명의 액정 배향제는, 유기 용매 (단, (C) 성분을 제외한다.)를 함유한다. 유기 용매의 구체예로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸락트아미드, N,N-디메틸프로피온아미드, 테트라메틸우레아, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 디메틸술폰사이드, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로헥타논, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, N-(n-프로필)-2-피롤리돈, N-이소프로필-2-피롤리돈, N-(n-부틸)-2-피롤리돈, N-(tert-부틸)-2-피롤리돈, N-(n-펜틸)-2-피롤리돈, N-메톡시프로필-2-피롤리돈, N-에톡시에틸-2-피롤리돈, N-메톡시부틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈 (이들을 총칭하여 「양용매」라고도 한다)을 들 수 있다. 그 중에서도, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드 또는 γ -부티로락톤이 바람직하다. 양용매의 함유량은, 액정 배향제 중의 전체 성분을 100 질량%로 한 경우, 20 질량% 이상이 바람직하고, 30 질량% 이상이 바람직하다.

- [0178] 또, 액정 배향제에 함유되는 유기 용매는, 상기 용매에 더하여 액정 배향제를 도포할 때의 도포성이나 도막의 표면 평활성을 향상시키는 용매 (빈용매라고도 한다.) 를 병용한 혼합 용매의 사용이 바람직하다. 빈용매의 함유량은, 액정 배향제 중의 전체 성분을 100 질량% 로 한 경우 1 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 보다 바람직하고, 10 질량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0179] 또, 상기 양용매 및 빈용매의 함유량의 합계는, 액정 배향제 중의 전체 성분을 100 질량% 로 한 경우, 99.9 질량% 이하가 바람직하고, 99.8 질량% 이하가 보다 바람직하고, 99.7 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0180] 빈용매의 종류 및 함유량은, 액정 배향제의 도포 장치, 도포 조건, 도포 환경 등에 따라 적절히 선택된다. 상기 빈용매의 구체예를 하기하지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0181] 디이소프로필에테르, 디이소부틸에테르, 디이소부틸카르비놀 (2,6-디메틸-4-헵타놀), 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 3-에톡시부틸아세테이트, 1-메틸헥실아세테이트, 2-에틸부틸아세테이트, 2-에틸헥실아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소아밀에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 1-(2-부톡시에톡시)-2-프로판올, 2-(2-부톡시에톡시)-1-프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 아세트산n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산시클로헥실, 아세트산4-메틸-2-펜틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 락트산n-부틸, 락트산이소아밀, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디이소부틸케톤 (2,6-디메틸-4-헵타논) 등을 들 수 있다.
- [0182] 빈용매로는, 그 중에서도, 디이소부틸카르비놀, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 또는 디이소부틸케톤이 바람직하다.
- [0183] 양용매와 빈용매의 바람직한 용매의 조합으로는, N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ -부티로락톤과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ -부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜디아세테이트, N,N-디메틸락탐아미드와 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N,N-디메틸락탐아미드와 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N,N-디메틸락탐아미드와 프로필렌글리콜디아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜모노에틸에테르와 부틸셀로솔브아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜모노메틸에테르와 부틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸락탐아미드와 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ -부티로락톤과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, N-에틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜디아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디프로필렌글리콜디메틸에테르, γ -부티로락톤과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디이소부틸케톤, γ -부티로락톤과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜디아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈과 γ -부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 γ -부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소프로필에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ -부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소부틸카르비놀, N-메틸-2-피롤리돈과 γ -부티로락톤과 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N-에틸-2-피롤리

돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜디아세테이트와 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 프로필렌글리콜디아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소부틸케톤, N-에틸-2-피롤리돈과 γ -부티로락톤과 디이소부틸케톤, N-에틸-2-피롤리돈과 N,N-디메틸락트아미드와 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르와 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, γ -부티로락톤과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트와 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트와 프로필렌글리콜디메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 아세트산4-메틸-2-펜틸과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 시클로헥사논과 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 들 수 있다.

[0184] 액정 배향제에 있어서의 고형분 농도 (액정 배향제의 용매 이외의 성분의 합계 질량이 액정 배향제의 전체 질량에서 차지하는 비율) 은, 점성, 휘발성 등을 고려하여 적절히 선택되지만, 바람직하게는 1 ~ 10 질량% 의 범위이다. 균일하고 결함이 없는 도막을 형성시킨다는 점에서는, 1 질량% 이상이 바람직하고, 용액의 보존 안정성의 점에서는, 10 질량% 이하가 바람직하다. 특히 바람직한 고형분 농도는, 2 ~ 8 질량% 이다.

[0185] 고형분 농도의 범위는, 기관에 액정 배향제를 도포할 때에 사용하는 방법에 의해 적절히 선택해도 된다. 예를 들어 스핀 코트 도포를 실시하는 경우에는, 고형분 농도가 1.5 ~ 4.5 질량% 인 것이 특히 바람직하다. 인쇄법에 의한 경우에는, 고형분 농도를 3 ~ 9 질량% 로 하고, 그것에 의해 용액 점도를 12 ~ 50 mPa·s 로 하는 것이 특히 바람직하다. 잉크젯법에 의한 경우에는, 고형분 농도를 1 ~ 5 질량% 로 하고, 그것에 의해, 용액 점도를 3 ~ 15 mPa·s 로 하는 것이 특히 바람직하다. 액정 배향제를 조제할 때의 온도는, 바람직하게는 10 ~ 50 °C 이고, 보다 바람직하게는 20 ~ 30 °C 이다.

[0186] 액정 배향제 중의 중합체 성분의 농도는, 형성시키고자 하는 도막의 두께의 설정에 따라 적절히 변경할 수 있다. 균일하고 결함이 없는 도막을 형성시킨다는 점에서, 액정 배향제 중의 중합체 성분의 농도 (중합체의 합계 농도) 는, 1 질량% 이상이 바람직하고, 용액의 보존 안정성의 점에서는, 10 질량% 이하가 바람직하다. 특히 바람직한 중합체의 농도는, 2 ~ 8 질량% 이다.

[0187] 액정 배향제 중의 중합체 성분 (P) 의 함유량 (중합체 성분 (P) 를 구성하는 중합체의 합계량) 은, 본 개시의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분의 합계 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 10 질량부 이상이고, 보다 바람직하게는 20 질량부 이상이고, 더욱 바람직하게는 50 질량부 이상이다.

[0188] 액정 배향제가 후술하는 그 밖의 중합체를 포함하는 경우, 중합체 성분 (P) 의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 중합체의 합계 100 질량부에 대하여, 99.9 질량부 이하가 바람직하고, 99 질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0189] 본 발명의 액정 배향제는, 그 밖에, 필요에 따라 상기 이외의 성분을 함유하고 있어도 된다. 당해 성분으로는, 예를 들어, 폴리이미드 전구체 (A) 및 (B) 이외의 그 밖의 중합체 ; 에폭시기, 이소시아네이트기, 옥세타닐기, 시클로카보네이트기, 블록 이소시아네이트기, 하이드록시기 및 알콕시기에서 선택되는 적어도 1 종의 치환기를 갖는 가교성 화합물 (단, 상기 화합물 (C_{HA}) 를 제외한다.), 그리고 중합성 불포화기를 갖는 가교성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 ; 관능성 실란 화합물 ; 금속 킬레이트 화합물 ; 경화 촉진제 ; 계면 활성제 ; 산화 방지제 ; 증감제 ; 방부제 ; 액정 배향막의 유전율이나 전기 저항을 조정하기 위한 화합물 ; 이미드화를 촉진하기 위한 화합물 등을 들 수 있다.

[0190] 그 밖의 중합체의 구체예를 들면, 폴리실록산, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리오르가노실록산, 셀룰로오스 유도체, 폴리아세탈, 폴리스티렌 유도체, 폴리(스티렌-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(이소부틸렌-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(비닐에테르-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(스티렌-페닐말레이미드) 유도체, 폴리(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 중합체 등을 들 수 있다.

[0191] 폴리(스티렌-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로는, SMA1000, 2000, 3000 (Cray Valley 사 제조), GSM301 (기후셀락 제조소사 제조) 등을 들 수 있고, 폴리(이소부틸렌-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로는, 이소반-600 (쿠라레사 제조) 를 들 수 있고, 폴리(비닐에테르-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로는, Gantrez AN-139 (메틸비닐에테르 무수 말레산 수지, 애쉬랜드사 제조) 를 들 수 있다. 그 밖의 중합체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 그 밖의 중합체의 함유 비율은, 액정 배향제 중에 포함되는 중합체의 합계 100 질량부에 대하여, 90 질량부 이하가 바람직하고, 80 질량부 이하가 보다 바람직하다. 또, 그 밖의 중합체의 함유 비율은, 액정 배향제 중에 포함되는 중합체의 합계 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상이 바람직하고, 1 질량부 이상이 보다 바람직하다.

[0192] 상기 가교성 화합물의 바람직한 구체예로는, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르,

폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, 에피코트 828 (미즈비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 에피코트 807 (미즈비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 F 형 에폭시 수지, YX-8000 (미즈비시 케미컬사 제조) 등의 수소 첨가 비스페놀 A 형 에폭시 수지, YX6954BH30 (미즈비시 케미컬사 제조) 등의 비페닐 골격 함유 에폭시 수지, EPPN-201 (닛폰 화약사 제조) 등의 페놀 노볼락형 에폭시 수지, EOCN-102S (닛폰 화약사 제조) 등의 (o, m, p-) 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, TEPIC (닛산 화학사 제조) 등의 트리글리시딜이소시아누레이트, 셀록사이드 2021P (다이셀사 제조) 등의 지환식 에폭시 수지, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일릴렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 또는 N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄으로 대표되는 제 3 급 질소 원자를 함유하는 화합물, 테트라키스(글리시딜옥시메틸)메탄 등의 옥시라닐기를 2 개 이상 갖는 화합물 ; W02011/132751호의 단락 [0170] ~ [0175] 에 기재된 옥세타닐기를 2 개 이상 갖는 화합물 ; 콜로네이트 AP 스테이블 M, 콜로네이트 2503, 2515, 2507, 2513, 2555, 밀리오네이트 MS-50 (이상, 토소사 제조), 타케네이트 B-830, B-815N, B-820NSU, B-842N, B-846N, B-870N, B-874N, B-882N (이상, 미즈이 화학사 제조) 등의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물 ; 2,2'-비스(2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(5-메틸-2-옥사졸린), 1,2,4-트리스(2-옥사졸리닐)-벤젠, 에포크로스 (닛폰 촉매사 제조) 와 같은 옥사졸린기를 갖는 화합물 ; W02011/155577호의 단락 [0025] ~ [0030], [0032] 에 기재된 시클로카보네이트기를 갖는 화합물 ; N,N,N',N'-테트라키스(2-하이드록시메틸)아디프아미드, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 등의 하이드록시기나 알콕시기를 갖는 화합물 ; 글리세린모노(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트 (1,2-, 1,3-체 혼합물), 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 글리세린1,3-디글리세로레이트디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 펜타에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 헥사에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 상기 가교성 화합물의 함유량은 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.

[0193] 상기 유전율이나 전기 저항을 조정하기 위한 화합물로는, 3-피콜릴아민 등의 질소 원자 함유 방향족 복소 고리를 갖는 모노아민을 들 수 있다. 질소 원자 함유 방향족 복소 고리를 갖는 모노아민의 함유량은 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.

[0194] 상기 관능성 실란 화합물의 바람직한 구체예로는, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필디에톡시메틸실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 트리스[3-(트리메톡시실릴)프로필]이소시아누레이트, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다. 관능성 실란 화합물의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.

[0195] 상기 이미드화를 촉진하기 위한 화합물로는, 염기성의 부위 (예 : 제 1 급 아미노기, 지방족 히드로 고리 (예 : 피롤리딘 골격), 방향족 히드로 고리 (예 : 이미다졸 고리, 인돌 고리), 또는 구아니디노기 등) 를 갖는 화합물 (단, 상기 가교성 화합물 및 밀착 보조제는 제외한다.), 또는 소성시에 상기 염기성의 부위가 발생하는 화합물이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 소성시에 상기 염기성의 부위가 발생하는 화합물이고, 바람직한 구체예를 들면, 아미노산이 갖는 염기성의 부위의 일부 또는 전부가 보호된 아미노산을 들 수 있다. 상기 아미노산이 갖는 염기성의 부위의 보호기로는, Boc 기 등의 카르바메이트계 보호기를 들 수 있다. 상기 아미노산의 구체예로는, 글리신, 알라닌, 시스테인, 메티오닌, 아스파라긴, 글루타민, 발린, 류신, 페닐알라닌, 티로신, 트립토판, 프롤린, 하이드록시프롤린, 아르기닌, 히스티딘, 리신, 오르니틴을 들 수 있다. 이미드화를 촉진하기 위한 화합물의 보다 바람직한 구체예를 들면, N- α -(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N- τ -(tert-부톡시카르

보닐)-L-히스티딘을 들 수 있다. 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 상기 이미드화를 촉진하기 위한 화합물의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여, 0.1 ~ 30 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부, 더욱 바람직하게는 5 ~ 20 질량부이다.

[0196] (액정 배향막 및 액정 표시 소자)

[0197] 본 발명에 관련된 액정 표시 소자는, 상기 액정 배향제를 사용하여 형성한 액정 배향막을 구비한다.

[0198] 본 발명의 액정 배향막은, 예를 들어, 이하의 공정 (1) ~ (2) 를 포함하는 방법, 공정 (1) ~ (3) 을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0199] 액정 표시 소자의 동작 모드는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, TN 방식, STN 방식, 수직 배향 방식 (VA-MVA 방식, VA-PVA 방식 등을 포함한다.), 면내 스위칭 방식 (IPS 방식, FFS 방식), 광학 보상 벤드 방식 (OCB 방식) 등 여러 가지 동작 모드에 적용할 수 있다.

[0200] 본 발명의 액정 표시 소자는, 예를 들어, 이하의 공정 (1) ~ (4) 를 포함하는 방법, 공정 (1) ~ (2) 및 (4) 를 포함하는 방법, 공정 (1) ~ (3), (4-2) 및 (4-4) 를 포함하는 방법, 또는 공정 (1) ~ (3), (4-3) 및 (4-4) 를 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0201] 또, 본 발명의 액정 표시 소자의 하나의 양태는, 이하의 공정 (1) ~ (2), 또는 공정 (1) ~ (3) 을 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법에 의해 형성된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자이다.

[0202] <공정 (1) : 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정>

[0203] 공정 (1) 은, 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정이다. 공정 (1) 의 구체예는 이하와 같다.

[0204] 패터닝된 투명 도전막이 형성되어 있는 기판의 일면에, 액정 배향제를, 예를 들어 롤 코터법, 스핀 코트법, 인쇄법, 잉크젯법 등의 적절한 도포 방법에 의해 도포한다. 여기서 기판의 재질로는, 투명성이 높은 기판이면 특별히 한정되지 않고, 유리, 질화규소와 함께, 아크릴, 폴리카보네이트 등의 플라스틱 등을 사용할 수도 있다.

또, 반사형의 액정 표시 소자에서는, 편층의 기판만이라면, 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 것이어도 사용할 수 있고, 이 경우의 전극에는 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다. 또, IPS 방식 또는 FFS 방식의 액정 표시 소자를 제조하는 경우에는, 빗살형으로 패터닝된 투명 도전막 또는 금속막으로 이루어지는 전극이 형성되어 있는 기판과, 전극이 형성되어 있지 않은 대향 기판을 사용한다.

[0205] IPS 방식의 액정 표시 소자에 있어서 사용되는 빗살 전극 기판인 IPS 기판은, 예를 들어, 기재와, 기재 상에 형성되고, 빗살상으로 배치된 복수의 선상 전극과, 기재 상에 선상 전극을 덮도록 형성된 액정 배향막을 갖는다.

[0206] 또한 FFS 방식의 액정 표시 소자에 있어서 사용되는 빗살 전극 기판인 FFS 기판은, 예를 들어, 기재와, 기재 상에 형성된 면 전극과, 면 전극 상에 형성된 절연막과, 절연막 상에 형성되고, 빗살상으로 배치된 복수의 선상 전극과, 절연막 상에 선상 전극을 덮도록 형성된 액정 배향막을 갖는다.

[0207] 액정 배향제를 기판에 도포하여, 성막하는 방법으로는, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 잉크젯법, 또는 스프레이법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 잉크젯법에 의한 도포, 성막법을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0208] <공정 (2) : 도포한 액정 배향제를 소성하는 공정>

[0209] 공정 (2) 은, 기판 상에 도포한 액정 배향제를 소성하여, 막을 형성하는 공정이다. 공정 (2) 의 구체예는 이하와 같다.

[0210] 공정 (1) 에 있어서 액정 배향제를 기판 상에 도포한 후에는, 핫 플레이트, 열순환형 오븐 또는 IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단에 의해, 용매를 증발시키거나, 폴리아믹산으로 대표되는 폴리이미드 전구체의 열이미드화를 실시하거나 할 수 있다. 액정 배향제를 도포한 후의 건조, 소성 공정은, 임의의 온도와 시간을 선택할 수 있고, 복수회 실시해도 된다. 액정 배향제를 소성하는 온도로는, 예를 들어 40 ~ 180 °C 에서 실시할 수 있다. 프로세스를 단축하는 관점에서, 40 ~ 150 °C 에서 실시해도 된다. 소성 시간으로는 특별히 한정되지 않지만, 1 ~ 10 분 또는 1 ~ 5 분을 들 수 있다. 폴리아믹산으로 대표되는 폴리이미드 전구체의 열이미드화를 실시하는 경우에는, 상기 공정 후, 예를 들어 150 ~ 300 °C, 또는 150 ~ 250 °C 에서 소성하는 공정을 추가해도 된다. 소성 시간으로는 특별히 한정되지 않지만, 5 ~ 40 분, 또는 5 ~ 30 분의 소성 시간을 들 수 있다.

- [0211] 소성 후의 막상물의 막두께는, 지나치게 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있으므로, 5 ~ 300 nm 가 바람직하고, 10 ~ 200 nm 가 보다 바람직하다.
- [0212] <공정 (3) : 공정 (2) 에서 얻어진 막에 배향 처리하는 공정>
- [0213] 공정 (3) 은, 경우에 따라, 공정 (2) 에서 얻어진 막에 배향 처리하는 공정이다. 즉, IPS 방식 또는 FFS 방식 등의 수평 배향 방식의 액정 표시 소자에서는 그 도막에 대해 배향능 부여 처리를 실시한다. 한편, VA 방식 또는 PSA 방식 등의 수직 배향 방식의 액정 표시 소자에서는, 형성한 도막을 그대로 액정 배향막으로서 사용할 수 있지만, 그 도막에 대해 배향능 부여 처리를 실시해도 된다. 액정 배향막의 배향 처리 방법으로는, 러빙 배향 처리법, 광 배향 처리법을 들 수 있다. 광 배향 처리법으로는, 상기 막상물의 표면에, 바람직하게는 일정 방향으로 편광된 방사선을 조사하여, 바람직하게는, 가열 처리를 실시하여, 액정 배향성 (액정 배향 능이라고도 한다) 을 부여하는 방법을 들 수 있다. 방사선으로는, 100 ~ 800 nm 의 파장을 갖는 자외선 또는 가시광선을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 100 ~ 400 nm, 보다 바람직하게는, 200 ~ 400 nm 의 파장을 갖는 자외선이다.
- [0214] 상기 방사선의 조사량은, 1 ~ 10,000 mJ/cm² 가 바람직하고, 그 중에서도, 100 ~ 5,000 mJ/cm² 가 보다 바람직하다. 또, 방사선을 조사하는 경우, 액정 배향성을 개선하기 위해서, 상기 막상물을 갖는 기판을, 50 ~ 250 °C 에서 가열하면서 조사해도 된다. 이와 같이 하여 제조한 상기 액정 배향막은, 액정 분자를 일정한 방향으로 안정적으로 배향시킬 수 있다.
- [0215] 조사광의 광원으로는, 예를 들어 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, Deep UV 램프, 중수소 램프, 메탈 할라이드 램프, 아르곤 공명 램프, 크세논 램프, 수은 크세논 램프, 엑시머 레이저 (예를 들어, KrF 엑시머 레이저), 형광 램프, LED 램프, 할로겐 램프 (예를 들어, 나트륨 램프), 마이크로 웨이브 여기 무전극 램프 등을 사용할 수 있다.
- [0216] 또, 조사광으로서 편광 상태의 광을 사용한 경우, 편광광의 소광비가 높을수록 보다 높은 이방성을 부여할 수 있는 점에서, 예를 들어, 자외선의 경우에는, 편광 자외선의 소광비는 10 : 1 이상이 보다 바람직하고, 20 : 1 이상이 더욱 바람직하다.
- [0217] 또한 상기의 방법으로, 편광된 방사선을 조사한 도막이나 러빙 배향 처리를 실시한 도막에, 물이나 용매를 사용하여, 접촉 처리해도 된다. 또, 상기 배향 처리를 실시한 막은, 접촉 처리를 실시하지 않고, 가열 처리를 실시해도 된다. 또한, 상기 접촉 처리를 실시한 막에 추가로 가열 처리를 실시해도 된다.
- [0218] 상기 접촉 처리에 사용하는 용매로는, 방사선의 조사에 의해 막상물로부터 생성된 분해물을 용해시키는 용매이면, 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체예로는, 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올아세테이트, 부틸셀로솔브, 락트산에틸, 락트산메틸, 디아세톤알코올, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산시클로헥실 등을 들 수 있다. 용매는, 1 종류여도 되고, 2 종류 이상 조합해도 된다.
- [0219] 상기의 방사선을 조사한 도막, 또는 접촉 처리를 실시한 막에 대한 가열 처리의 온도는, 50 ~ 300 °C 가 보다 바람직하고, 120 ~ 300 °C 가 보다 바람직하고, 150 ~ 300 °C 가 더욱 바람직하고, 150 ~ 250 °C 가 가장 바람직하다. 가열 처리의 시간으로는, 각각 1 ~ 30 분으로 하는 것이 바람직하다.
- [0220] <공정 (4) : 액정 셀을 제조하는 공정>
- [0221] 상기와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기판을 2 장 준비하고, 대향 배치한 2 장의 기판 사이에 액정을 배치한다. 구체적으로는 이하의 2 가지 방법을 들 수 있다.
- [0222] 제 1 방법은, 먼저, 각각의 액정 배향막이 대향하도록 간극 (셀 갭) 을 개재하여 2 장의 기판을 대향 배치한다. 이어서, 2 장의 기판의 주변부를 시일제를 사용하여 접합 (貼合) 하고, 기판 표면 및 시일제에 의해 구획된 셀 갭 내에 액정 조성물을 주입 충전하여 막면에 접촉시킨 후, 주입공을 봉지한다.
- [0223] 또, 제 2 방법은, ODF (One Drop Fill) 방식이라고 불리는 수법이다. 액정 배향막을 형성한 2 장의 기판 중 일방의 기판 상의 소정의 장소에, 예를 들어 자외광 경화성의 시일제를 도포하고, 또한 액정 배향막면 상의 소정의 수 지점에 액정 조성물을 적하한다. 그 후, 액정 배향막이 대향하도록 타방의 기판을 접합하여 액정 조성물을 기판의 전체면에 눌러서 퍼지게 하여 막면에 접촉시킨다. 이어서, 기판의 전체면에 자외광을 조사하여 시일제를 경화시킨다. 어느 방법에 의한 경우에도, 또한, 사용한 액정 조성물이 등방상을 취하는 온도

까지 가열한 후, 실온까지 서랭함으로써, 액정 충전시의 유동 배향을 제거하는 것이 바람직하다.

- [0224] 또한 도막에 대해 러빙 배향 처리를 실시한 경우에는, 2 장의 기관은, 각 도막에 있어서의 러빙 방향이 서로 소정의 각도, 예를 들어 직교 또는 역평행이 되도록 대향 배치된다.
- [0225] 시일제로는, 예를 들어 경화제 및 스페이서로서의 산화알루미늄구를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다.
- [0226] 상기 액정 조성물로는, 특별히 제한은 없고, 적어도 1 종의 액정 화합물 (액정 분자) 을 포함하는 조성물로서, 네마틱상을 나타내는 액정 조성물 (이하, 네마틱 액정이라고도 한다.), 스멕틱상을 나타내는 액정, 또는 콜레스테릭상을 나타내는 액정 조성물을 들 수 있고, 그 중에서도 네마틱 액정이 바람직하다. 또, 유전율 이방성이 정 (正) 또는 부 (負) 인 각종 액정 조성물을 사용할 수 있다. 또한 이하에서는, 유전율 이방성이 정인 액정 조성물을 포지티브형 액정이라고도 하고, 유전율 이방성이 부인 액정 조성물을 네거티브형 액정이라고도 한다.
- [0227] 상기 액정 조성물은, 불소 원자, 하이드록시기, 아미노기, 불소 원자 함유기 (예를 들어, 트리플루오로메틸기), 시아노기, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 이소티오시아네이트기, 복소 고리, 시클로알칸, 시클로알켄, 스테로이드 골격, 벤젠 고리, 또는 나프탈렌 고리를 갖는 액정 화합물을 포함해도 되고, 분자 내에 액정성을 발현하는 강직한 부위 (메소겐 골격) 를 2 개 이상 갖는 화합물 (예를 들어, 강직한 2 개의 비페닐 구조, 또는 터페닐 구조가 알킬기로 연결된 바이메소겐 화합물) 을 포함해도 된다.
- [0228] 또, 상기 액정 조성물은, 액정 배향성을 향상시키는 관점에서, 첨가물을 추가로 함유해도 된다. 이와 같은 첨가물은, 중합성기 ((메트)아크릴로일기 등) 를 갖는 화합물 등의 광 중합성 모노머 ; 광학 활성인 화합물 (예 : 머크 (주) 사 제조의 S-811 등) ; 산화 방지제 ; 자외선 흡수제 ; 색소 ; 소포제 ; 중합 개시제 ; 또는 중합 금지제 등을 들 수 있다.
- [0229] 포지티브형 액정으로는, 머크사 제조의 ZLI-2293, ZLI-4792, MLC-2003, MLC-2041, MLC-3019, 또는 MLC-7081 등을 들 수 있다.
- [0230] 네거티브형 액정으로는, 예를 들어 머크사 제조의 MLC-6608, MLC-6609, MLC-6610, MLC-7026, 또는 MLC-7026-100 등을 들 수 있다.
- [0231] 또, 중합성기를 갖는 화합물을 함유하는 액정으로서, 머크사 제조의 MLC-3023 을 들 수 있다.
- [0232] 본 발명의 액정 배향제는, 전극을 구비한 1 쌍의 기관 사이에 액정층을 가지고 이루어지고, 1 쌍의 기관 사이에 활성 에너지선 및 열의 적어도 일방에 의해 중합하는 중합성 화합물을 포함하는 액정 조성물을 배치하고, 전극간에 전압을 인가하면서, 활성 에너지선의 조사 및 가열의 적어도 일방에 의해, 중합성 화합물을 중합시키는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자 (PSA 방식의 액정 표시 소자) 에도 바람직하게 사용된다.
- [0233] 또, 본 발명의 액정 배향제는, 전극을 구비한 1 쌍의 기관 사이에 액정층을 가지고 이루어지고, 상기 1 쌍의 기관 사이에 활성 에너지선 및 열의 적어도 일방에 의해 중합하는 중합성기를 포함하는 액정 배향막을 배치하고, 전극간에 전압을 인가하는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자 (SC-PVA 방식의 액정 표시 소자) 에도 바람직하게 사용된다.
- [0234] <공정 (4-2) : PSA 방식의 액정 표시 소자의 경우>
- [0235] 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물을 주입 또는 적하하는 점 이외에는 상기 (4) 와 동일하게 실시된다. 중합성 화합물로는, 예를 들어 아크릴레이트기나 메타크릴레이트기 등의 중합성 불포화기를 분자 내에 1 개 이상 갖는 중합성 화합물을 들 수 있다.
- [0236] <공정 (4-3) : SC-PVA 방식의 액정 표시 소자의 경우>
- [0237] 상기 (4) 와 동일하게 한 후, 후술하는 자외선을 조사하는 공정을 거쳐 액정 표시 소자를 제조하는 방법을 채용해도 된다. 이 방법에 의하면, 상기 PSA 방식의 액정 표시 소자를 제조하는 경우와 동일하게, 적은 광 조사량으로 응답 속도가 우수한 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 중합성기를 갖는 화합물은, 상기 중합성 불포화기를 분자 내에 1 개 이상 갖는 화합물이어도 되고, 그 함유량은, 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 질량부이다. 또, 상기 중합성기는 액정 배향제에 사용하는 중합체가 가지고 있어도 되고, 이와 같은 중합체로는, 예를 들어 상기 광 중합성기를 말단에 갖는 디아민을 포함하는 디아민 성분을 반응에 사용하여 얻어지는 중합체를 들 수 있다.

[0238] <공정 (4-4) : 자외선을 조사하는 공정>

[0239] 상기 (4-2) 또는 (4-3) 에서 얻어진 1 쌍의 기관이 갖는 도전막간에 전압을 인가한 상태에서 액정 셀에 광 조사한다. 여기서 인가하는 전압은, 예를 들어 5 ~ 50 V 의 직류 또는 교류로 할 수 있다. 또, 조사하는 광으로는, 예를 들어 150 ~ 800 nm 의 파장의 광을 포함하는 자외선 및 가시광선을 사용할 수 있지만, 300 ~ 400 nm 의 파장의 광을 포함하는 자외선이 바람직하다. 조사광의 광원으로는, 예를 들어 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 중수소 램프, 메탈 할라이드 램프, 아르곤 공명 램프, 크세논 램프, 엑시머 레이저 등을 사용할 수 있다. 광의 조사량은, 바람직하게는 1,000 ~ 200,000 J/m² 이고, 보다 바람직하게는 1,000 ~ 100,000 J/m² 이다.

[0240] 그리고, 필요에 따라 액정 셀의 외측 표면에 편광판을 첩합함으로써 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 액정 셀의 외표면에 첩합되는 편광판으로는, 폴리비닐알코올을 연신 배향시키면서 요오드를 흡수시킨 「H 막」 이라고 칭해지는 편광 필름을 아세트산셀룰로오스 보호막으로 사이에 끼운 편광판 또는 H 막 그 자체로 이루어지는 편광판을 들 수 있다.

[0241] 실시예

[0242] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 사용한 화합물의 약호, 및 각 특성의 측정 방법은 이하와 같다.

[0243] (용매)

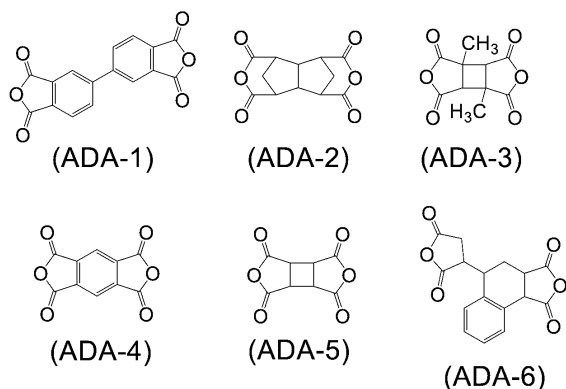
[0244] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0245] BCS : 부틸셀로솔브

[0246] (테트라카르복실산 이무수물)

[0247] (ADA-1) ~ (ADA-6) : 각각, 하기 식 (ADA-1) ~ (ADA-6) 으로 나타내는 화합물

[0248] [화학식 22]

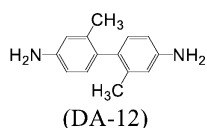
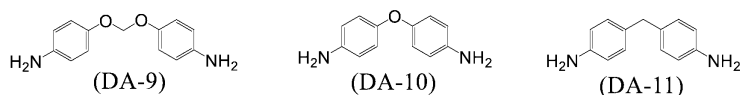
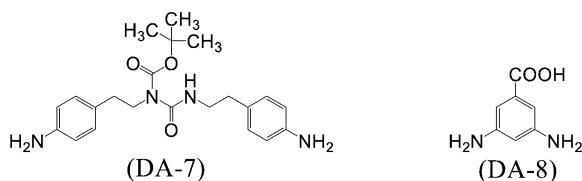
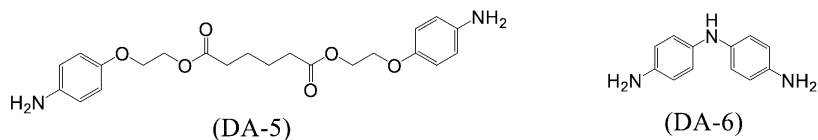
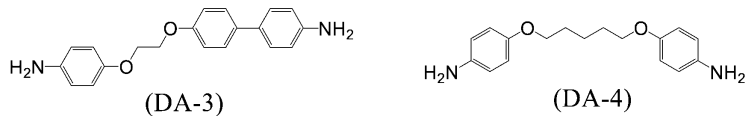
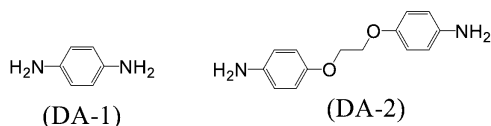


[0249]

[0250] (디아민)

[0251] (DA-1) ~ (DA-12) : 각각, 하기 식 (DA-1) ~ (DA-12) 로 나타내는 화합물

[0252] [화학식 23]



[0253]

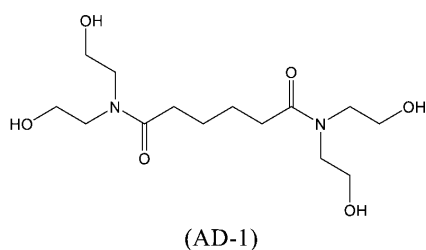
[0254] (첨가제)

[0255] AD-1 : 하기 식 (AD-1) 로 나타내는 화합물

[0256] 첨가제 A : N- α -(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N- τ -(tert-부톡시카르보닐)-L-히스티딘

[0257] 첨가제 B : 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란

[0258] [화학식 24]



[0259]

[0260] [점도의 측정]

[0261] 합성예에 있어서, 폴리아믹산 용액의 점도는, E 형 점도계 TVE-22H (토키 산업사 제조) 를 사용하여, 샘플량 1.1 mL, 콘 로터 TE-1 (1° 34', R24), 온도 25 °C 에서 측정하였다.

[0262] (디아민의 합성)

[0263] 하기 모노머 합성예 1 에 있어서의 생성물은 ^1H -NMR 분석에 의해 동정하였다. 분석 조건은 하기와 같다.

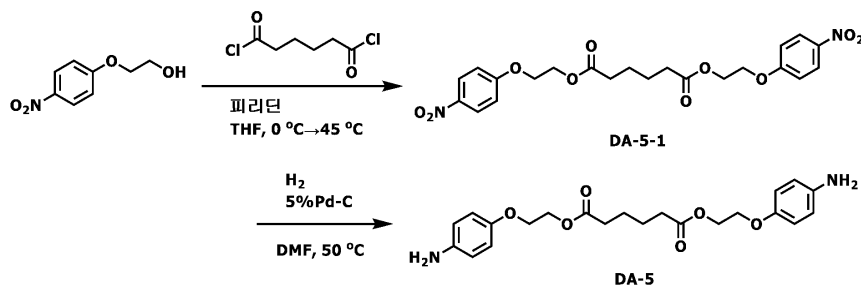
[0264] 장치 : BRUKER ADVANCE IIII-500 MHz

[0265] 측정 용매 : 중수소화 디메틸설폭사이드 (DMSO- d_6)

[0266] 기준 물질 : 테트라메틸실란 (TMS) (δ 0.0 ppm for ^1H)

[0267] <모노머 합성에 1 : DA-5 의 합성>

[0268] [화학식 25]



[0269]

[0270] 2-(4-니트로페녹시)에탄올 (30.0 g, 0.164 mol) 에 대해, THF (테트라하이드로푸란, 120 g) 및 피리딘 (14.0 g, 0.177 mol) 을 주입하고, 빙욕 (0 °C) 에서 냉각시키면서 교반하였다. 얻어진 용액 중에, THF (60 g) 에 용해시킨 아디프산디클로라이드 (17.0 g, 0.0929 mol) 를 적하하고, 적하 종료 후, 실온 (25 °C) 에서 20 분 간 교반하고, 그 후 45 °C 에서 18 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 실온 (25 °C) 으로 냉각시키고, 물 (540 g) 을 첨가하여 결정을 석출시켰다. 여과에 의해 얻어진 결정을 건조시켜, 조결정 (粗結晶) (39 g) 을 얻었다. 조결정에 THF (300 g) 를 첨가하고 70 °C 에서 가열 교반하고, 빙욕 (0 °C) 에서 냉각시키면서 메탄올 (400 g) 을 첨가하여 재결정시켰다. 이것을 여과하고, 얻어진 결정을 건조시켜, DA-5-1 을 얻었다 (수량 : 34.0 g, 0.0713 mol, 수율 88 %).

¹ H-NMR (500MHz) in DMSO-d₆ : δ (ppm) = 8.19 (d, J = 9.5 Hz, 4H), 7.16 (d, J = 9.5 Hz, 4H), 4.37 (q, 4H), 4.34 (q, 4H), 2.33 (t, 4H), 1.54-1.51 (m, 4H).

[0271]

[0272] 상기에서 얻어진 DA-5-1 (29.0 g, 0.0609 mol) 에 대해, DMF (N,N-디메틸포름아미드, 290 g) 를 첨가하여 질소 치환한 후, 카본 담지 팔라듐 (5 % Pd 카본 분말 (함수품) K 타입, 엔·이·캠캣사 제조) (2.32 g) 을 첨가하여 다시 질소 치환하고, 수소 테들러 백을 장착하고, 50 °C 에서 18 시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 멤브레인 필터에 통과시켜 카본 담지 팔라듐을 제거 후, 여과액에 물 (1000 g) 을 첨가하고 교반하고 결정을 석출시켰다. 이것을 여과하여, 조결정 (24 g) 을 얻었다. 조결정에 THF (92 g) 를 첨가하고 50 °C 에서 가열 교반하고 슬러리 세정하고, 이어서 빙욕 (0 °C) 에서 냉각 후, 여과하고, 얻어진 결정을 건조시켜, 결정 (22 g) 을 얻었다. 얻어진 결정에 DMF (66 g) 를 첨가하고 50 °C 에서 가열 교반하고, 이어서 빙욕 (0 °C) 에서 냉각 후, 아세토니트릴 (88 g) 을 첨가하여 재결정시켰다. 이것을 여과하고, 얻어진 결정을 건조시켜, DA-5 를 얻었다 (수량 : 17.0 g, 0.0408 mol, 수율 67 %).

¹ H-NMR (500MHz) in DMSO-d₆ : δ (ppm) = 6.65 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 6.49 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 4.60 (s, 4H), 4.26 (t, 4H), 4.01 (t, 4H), 2.33 (t, 4H), 1.56-1.53 (m, 4H).

[0273]

[0274] (중합체의 합성)

[0275] <합성에 1>

[0276] 교반 장치가 부착된 및 질소 도입관이 부착된 500 mL 4 구 플라스크에, DA-1 을 2.16 g (20.0 mmol), DA-2 를 7.33 g (30.0 mmol), DA-3 을 9.61 g (30.0 mmol), DA-7 을 7.97 g (20.0 mmol) 을 취하고, NMP 를 311.3 g 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서 ADA-3 을 20.85 g (93.0 mmol) 첨가하고, 또한 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록 NMP 를 40.1 g 첨가하고, 40 °C 하에서 24 시간 교반하여 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 얻었다. 이 폴리아믹산의 점도는 405 mPa·s 였다.

[0277] <합성에 2>

[0278] 교반 장치가 부착된 및 질소 도입관이 부착된 200 mL 4 구 플라스크에, DA-6 을 6.38 g (32.0 mmol), DA-8 을 1.22 g (8.0 mmol) 을 취하고, NMP 를 110.1 g 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서, ADA-1 을 11.18 g (38.0 mmol) 첨가하고, 또한 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록 NMP 를 27.5 g 첨가하고, 25 °C 하에서 24 시간 교반하여 폴리아믹산 용액 (PAA-2) 를 얻었다. 이 폴리아믹산의

점도는 398 mPa · s 였다.

[0279] <합성예 3>

[0280] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 의 4 구 플라스크에, DA-4 를 3.44 g (12.0 mmol), DA-5 를 1.25 g (3.0 mmol) 칭량하여 취하고, NMP 를 45.8 g 첨가하고 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서, ADA-3 을 3.13 g (14.0 mmol) 첨가하고, 또한 NMP 를 11.5 g 첨가하고, 질소 분위기하 40 ℃ 에서 24 시간 교반하여 폴리아믹산 용액 (PAA-3) 을 얻었다. 이 폴리아믹산의 점도는 320 mPa · s 였다.

[0281] <합성예 4>

[0282] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 의 가지형 플라스크에, DA-6 을 3.19 g (16.0 mmol), DA-8 을 0.61 g (4.00 mmol) 칭량하여 취하고, NMP 를 33.3 g 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서, ADA-2 를 1.25 g (5.0 mmol) 첨가하고, 또한 NMP 를 3.7 g 첨가하고, 질소 분위기하 50 ℃ 에서 2 시간 교반하였다. 또한, NMP 를 32.0 g 첨가하고, 이어서, ADA-1 을 5.41 g (18.4 mmol) 첨가하고, 또한 NMP 를 7.7 g 첨가하고, 질소 분위기하 70 ℃ 에서 12 시간 교반하여 폴리아믹산 용액 (PAA-4) 를 얻었다. 이 폴리아믹산의 점도는 320 mPa · s 였다.

[0283] <합성예 5>

[0284] 교반 장치가 부착된 및 질소 도입관이 부착된 2000 mL 4 구 플라스크에 DA-9 (13.7 g, 59.3 mmol) 를 넣고, NMP 153.3 g 을 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서 ADA-1 (16.6 g, 56.5 mmol) 을 첨가하고, 또한 NMP 를 17.0 g 첨가하고, 질소 분위기하 40 ℃ 에서 24 시간 교반하여 폴리아믹산 용액 (PAA-5) 를 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 25 ℃ 에 있어서의 점도는 504 mPa · s 였다.

[0285] <합성예 6>

[0286] 교반 장치가 부착된 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 4 구 플라스크에, DA-10 을 1.85 g (9.23 mmol) 및 DA-8 을 2.10 g (13.82 mmol) 을 칭량하여 취하고, NMP 39.7 g 을 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서 ADA-4 를 4.82 g (22.08 mmol) 첨가하고, 또한 NMP 를 10.0 g 첨가하고, 실온에서 24 시간 교반하여 폴리아믹산 용액 (PAA-6) 을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 ℃ 에 있어서의 점도는 257 mPa · s 였다.

[0287] <합성예 7>

[0288] 교반 장치가 부착된 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 4 구 플라스크에 DA-4 를 7.45 g (26.0 mmol) 넣고, NMP 를 67.0 g 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서 ADA-4 를 4.86 g (24.8 mmol) 첨가하고, 또한 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록 NMP 를 23.3 g 첨가하고, 질소 분위기하, 50 ℃ 에서 가열하면서 20 시간 교반하여 폴리아믹산 용액 (PAA-7) 을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 ℃ 에 있어서의 점도는 530 mPa · s 였다.

[0289] <합성예 8>

[0290] 교반 장치가 부착된 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 4 구 플라스크에 DA-11 을 0.99 g (5.00 mmol), DA-6 을 3.99 g (20.0 mmol) 넣고, NMP 를 57.2 g 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서 ADA-6 을 1.50 g (5.00 mmol) 과 NMP 를 1.07 g 첨가하고, 질소 분위기하, 수랭하에서 3 시간 교반하였다. 그 후, ADA-5 를 3.53 g (18.0 mmol) 첨가하고, 또한 고형분 농도가 10 질량% 가 되도록 NMP 를 31.8 g 첨가하고, 다시 질소 분위기하, 수랭하에서 3 시간 교반하여 폴리아믹산 용액 (PAA-8) 을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 ℃ 에 있어서의 점도는 165 mPa · s 였다.

[0291] <합성예 9>

[0292] 교반 장치가 부착된 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 4 구 플라스크에 DA-12 를 7.45 g (30.0 mmol) 넣고, NMP 를 92.3 g 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서 ADA-3 을 6.22 g (27.8 mmol) 첨가하고, 또한 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록 NMP 를 7.94 g 첨가하고, 다시 질소 분위기하, 40 ℃ 에서 가열하면서 24 시간 교반하여 폴리아믹산 용액 (PAA-9) 를 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 ℃ 에 있어서의 점도는 347 mPa · s 였다.

[0293] 상기 합성예에서 얻어진 폴리아믹산의 사양을 표 1 에 나타낸다. 표 중, 테트라카르복실산 성분의 괄호 안의 수치는, 중합에 사용한 테트라카르복실산 성분의 총량 100 몰부에 대하여, 사용한 각 테트라카르복실산 이무수물의 양 (몰부) 을 나타낸다. 디아민 성분의 괄호 안의 수치는, 중합에 사용한 디아민 성분의 총량 100 몰부에 대하여, 사용한 각 디아민의 양 (몰부) 을 나타낸다.

표 1

	폴리아믹산	테트라카르복실산 성분		디아민 성분			
합성예 1	PAA-1	ADA-3 (100)	—	DA-1 (20)	DA-2 (30)	DA-3 (30)	DA-7 (20)
합성예 2	PAA-2	ADA-1 (100)	—	DA-6 (80)	DA-8 (20)		—
합성예 3	PAA-3	ADA-3 (100)	—	DA-4 (80)	DA-5 (20)	—	
합성예 4	PAA-4	ADA-1 (79)	ADA-2 (21)	DA-6 (80)	DA-8 (20)	—	—
합성예 5	PAA-5	ADA-1 (100)		DA-9 (100)			
합성예 6	PAA-6	ADA-4 (40)		DA-8 (60)	DA-10 (40)		
합성예 7	PAA-7	ADA-4 (100)		DA-4 (100)			
합성예 8	PAA-8	ADA-5 (80)	ADA-6 (20)	DA-6 (80)	DA-11 (20)		
합성예 9	PAA-5	ADA-3 (100)		DA-12 (100)			

[0294]

[0295] (액정 배향제의 조제)

[0296] <예 1>

[0297] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 8.67 g, 합성예 2 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-2) 를 8.67 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 11.14 g, DL-락트산 (MACKLIN 사 제조 품명 : DL-락트산 순도 : 85 ~ 90 %) 을 0.20 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-1) 을 얻었다.

[0298] <예 2>

[0299] 상기 예 1 과 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-1) 을 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-1-48h) 를 얻었다.

[0300] <예 3>

[0301] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 8.67 g, 합성예 2 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-2) 를 8.67 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 10.94 g, DL-락트산 (MACKLIN 사 제조 품명 : DL-락트산 순도 : 85 ~ 90 %) 을 0.40 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-2) 를 얻었다.

[0302] <예 4>

[0303] 상기 예 3 과 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-2) 를 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-2-48h) 를 얻었다.

- [0304] <예 5>
- [0305] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 8.67 g, 합성예 2 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-2) 를 8.67 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 11.24 g, 시트르산 (MACKLIN 사 제조 품명 : 시트르산 순도 : 99.5 % 이상) 을 0.2 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-3) 을 얻었다.
- [0306] <예 6>
- [0307] 상기 예 5 와 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-3) 을 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-3-48h) 를 얻었다.
- [0308] <예 7>
- [0309] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 8.67 g, 합성예 2 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-2) 를 8.67 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 10.94 g, 시트르산 (MACKLIN 사 제조 품명 : 시트르산 순도 : 99.5 % 이상) 을 0.4 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-4) 를 얻었다.
- [0310] <예 8>
- [0311] 상기 예 7 과 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-4) 를 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-4-48h) 를 얻었다.
- [0312] <예 9>
- [0313] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 8.67 g, 합성예 2 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-2) 를 8.67 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 11.34 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-5) 를 얻었다.
- [0314] <예 10>
- [0315] 상기 예 9 와 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-5) 를 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-5-48h) 를 얻었다.
- [0316] <예 11>
- [0317] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 3 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-3) 을 5.20 g, 합성예 4 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-4) 를 12.13 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 11.35 g, DL-락트산 (MACKLIN 사 제조 품명 : DL-락트산 순도 : 85 ~ 90 %) 을 0.2 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-6) 을 얻었다.
- [0318] <예 12>
- [0319] 상기 예 11 과 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-6) 을 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-6-48h) 를 얻었다.
- [0320] <예 13>
- [0321] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 3 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-3) 을 5.20 g, 합성예 4 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-4) 를 12.13 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 11.55 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-7) 을 얻었다.
- [0322] <예 14>
- [0323] 상기 예 13 과 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-7) 을 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-7-48h) 를 얻었다.

- [0324] 예 1 ~ 14 에서 얻어진 액정 배향제의 제 1 중합체, 제 2 중합체, (C) 성분의 종류 및 (C) 성분의 비율은 하기 표 2 와 같다.
- [0325] 하기의 예에 있어서, 예 1 ~ 8 및 예 11 ~ 12 는, 본 발명의 실시예이고, 예 9 ~ 10 및 예 13 ~ 14 는 비교 예이다.
- [0326] 표 중, (C) 성분의 괄호 안의 수치는, 각 액정 배향제의 총량 100 질량부에 대한, 각 화합물의 함유량 (질량부) 을 나타낸다.

표 2

	액정 배향제	제 1 중합체	제 2 중합체	(C) 성분 (비율)	25℃ 정치 시간
예 1	AL-1	PAA-1	PAA-2	락트산 (0.5질량%)	—
예 2	AL-1-48h	PAA-1	PAA-2	락트산 (0.5질량%)	48시간
예 3	AL-2	PAA-1	PAA-2	락트산 (1.0질량%)	—
예 4	AL-2-48h	PAA-1	PAA-2	락트산 (1.0질량%)	48시간
예 5	AL-3	PAA-1	PAA-2	시트르산 (0.5질량%)	—
예 6	AL-3-48h	PAA-1	PAA-2	시트르산 (0.5질량%)	48시간
예 7	AL-4	PAA-1	PAA-2	시트르산 (1.0질량%)	—
예 8	AL-4-48h	PAA-1	PAA-2	시트르산 (1.0질량%)	48시간
예 9	AL-5	PAA-1	PAA-2	—	—
예 10	AL-5-48h	PAA-1	PAA-2	—	48시간
예 11	AL-6	PAA-3	PAA-4	락트산 (0.5질량%)	—
예 12	AL-6-48h	PAA-3	PAA-4	락트산 (0.5질량%)	48시간
예 13	AL-7	PAA-3	PAA-4	—	—
예 14	AL-7-48h	PAA-3	PAA-4	—	48시간

[0327]

[0328] [FFS 구동 방식의 액정 셀의 제조 (광 배향 처리)]

[0329] (예 15 ~ 24)

[0330] FFS 구동 방식의 액정 표시 소자의 구성을 구비한 액정 셀을 제조하였다.

[0331] 맨 처음에 전극이 부착된 기판을 준비하였다. 기판은, 30 mm × 50 mm 의 크기이고, 두께가 0.7 mm 인 유리 기판을 사용하였다. 기판 상에는 제 1 층재로서 대향 전극을 구성하는, 솔리드상의 패턴을 구비한 ITO 전극이 형성되어 있다. 제 1 층재의 대향 전극 상에는 제 2 층재로서, CVD 법에 의해 성막된 SiN (질화규소) 막이 형성되어 있었다. 제 2 층재의 SiN 막은, 중간 절연막으로서 기능하는, 막두께가 500 nm 인 것을 사용하였다. 제 2 층재의 SiN 막 상에는, 제 3 층재로서 ITO 막을 패터닝하여 형성된 빗살상의 화소 전극이 배치되고, 제 1 화소 및 제 2 화소의 2 개의 화소가 형성되어 있었다. 각 화소의 사이즈는, 세로 10 mm 이고 가로 약 5 mm 였다. 이 때, 제 1 층재의 대향 전극과 제 3 층재의 화소 전극은, 제 2 층재의 SiN 막의 작용에 의해 전기적으로 절연되어 있었다.

[0332] 제 3 층재의 화소 전극은, 중앙 부분이 내각 160° 로 굴곡된 폭 3 μm 의 전극 요소가 6 μm 의 간격을 두고 평행이 되도록 복수 배열된 빗살 형상을 가지고 있고, 1 개의 화소는, 복수의 전극 요소의 굴곡부를 연결하는 선을

경계로 제 1 영역과 제 2 영역을 가지고 있었다.

[0333] 각 화소의 제 1 영역과 제 2 영역을 비교하면, 그것들을 구성하는 화소 전극의 전극 요소의 형성 방향이 상이한 것으로 되어 있었다. 즉, 상기 복수의 전극 요소의 굴곡부를 연결하는 방향을 기준으로 한 경우, 화소의 제 1 영역에서는 화소 전극의 전극 요소가 시계 방향으로 80°의 각도를 이루도록 형성되고, 화소의 제 2 영역에서는 화소 전극의 전극 요소가 반시계 방향으로 80°의 각도를 이루도록 형성되어 있었다. 즉, 각 화소의 제 1 영역과 제 2 영역에서는, 화소 전극과 대향 전극 사이의 전압 인가에 의해 야기되는 액정 분자의, 기판면 내에서의 회전 동작(인플레이н·스위칭)의 방향이 서로 역방향이 되도록 구성되어 있었다.

[0334] 다음으로, 상기 액정 배향제의 조제에 1 ~ 10에서 얻어진 액정 배향제(AL-1) ~ (AL-5) 및 (AL-1-48h) ~ (AL-5-48h)를 1.0 μm 의 필터로 여과한 후, 상기 전극이 부착된 기판과 이면에 ITO막이 성막되어 있는 높이 4 μm 의 주상 스페이서를 갖는 유리 기판에, 각각 스핀 코트 도포로 도포하였다. 80℃의 핫 플레이트 상에서 5분간 건조시킨 후, 230℃의 열풍 순환식 오븐에서 30분간 소성을 실시하여, 막두께 100 nm의 도막을 형성시켰다. 다음으로, 광 배향 처리를 실시하였다. 구체적으로는, 이 도막면에 편광판을 개재하여 소광비 10 : 1 이상의 직선 편광한 파장 254 nm의 자외선을 조사하였다. 또한 조사한 자외선의 조사량은, 하기의 표 3에 기재된 조건으로 실시하였다. 하기의 제조예에 있어서, 예 15 ~ 22는, 본 발명의 실시예이고, 예 23 ~ 24는 비교예이다.

[0335] 다음으로, 상기의 조사막이 부착된 기판을 230℃의 핫 플레이트 상에서 30분간 가열하는 가열 공정을 실시하여, 액정 배향막이 부착된 기판을 얻었다.

표 3

	액정 배향제	배향 처리 방법
예 15	AL-1	광 배향(400 mJ/cm ²)
예 16	AL-1-48h	광 배향(400 mJ/cm ²)
예 17	AL-2	광 배향(400 mJ/cm ²)
예 18	AL-2-48h	광 배향(400 mJ/cm ²)
예 19	AL-3	광 배향(400 mJ/cm ²)
예 20	AL-3-48h	광 배향(400 mJ/cm ²)
예 21	AL-4	광 배향(400 mJ/cm ²)
예 22	AL-4-48h	광 배향(400 mJ/cm ²)
예 23	AL-5	광 배향(400 mJ/cm ²)
예 24	AL-5-48h	광 배향(400 mJ/cm ²)

[0336]

[0337] 상기의 액정 배향막이 부착된 기판을 2장 준비하고, 액정 주입구를 남기고 주위에 시일제(미즈이 화학사 제조 XN-1500T)를 인쇄하고, 액정 배향막면이 마주보고 배향 방향이 0°가 되도록 하여 붙였다. 그 후, 120℃에서 90분간의 가열 처리를 실시하고, 시일제를 경화시켜 빈 셀을 제조하였다. 이 빈 셀에 네거티브형 액정 MLC-7026-100(머크사 제조)을 상온에서 진공 주입한 후, 주입구를 봉지하여 안티패럴렐 배향의 액정 셀로 하였다. 얻어진 FFS 구동 방식의 액정 셀을 120℃에서 1시간 가열하고, 23℃에서 하룻밤 방치하고 나서 하기하는 각 평가에 사용하였다.

[0338] [FFS 구동 방식의 액정 셀의 제조(러빙 배향 처리)]

[0339] (예 25 ~ 28)

[0340] 상기와 동일한 전극이 부착된 기판, 및 주상 스페이서를 갖는 유리 기판을 준비하였다. 그리고, 상기 액정 배향제의 조제에 11 ~ 14에서 얻어진 액정 배향제(AL-6) ~ (AL-7) 및 (AL-6-48h) ~ (AL-7-48h)를 사용한 것 이외에는, 상기와 동일한 순서로 막두께 100 nm의 도막을 형성시켰다. 다음으로, 상기 광 배향 처리를 이하에 기재된 러빙 배향 처리로 변경하여, 배향 처리를 실시하였다. 구체적으로는, 도막이 형성된 기판을, 레이온천으로 러빙(롤러 직경 : 140 mm, 롤러 회전수 : 1000 rpm, 이동 속도 : 30 mm/sec, 압입 길이 : 0.3 mm)하였다. 그 후, 순수 중에서 1분간 초음파 조사를 하여 세정을 실시하고, 에어 블로우로 물방울을 제

거한 후, 80 ℃ 에서 10 분간 건조시켜 액정 배향막이 부착된 기판을 얻었다.

[0341] 이와 같이 하여 얻어진 상기 액정 배향막이 부착된 기판을 2 장 준비하고, 상기와 동일한 순서로 FFS 구동 방식의 액정 셀을 제조하고, 하기하는 각 평가에 사용하였다.

[0342] 또한 액정 셀의 제조예와, 액정 셀의 제조에 사용한 액정 배향제 및 배향 처리 방법을 표 4 에 나타낸다. 하기의 제조예에 있어서, 예 25 ~ 26 은, 본 발명의 실시예이고, 예 27 ~ 28 은 비교예이다.

표 4

	액정 배향제	배향 처리 방법
예 2 5	A L - 6	러빙 배향
예 2 6	A L - 6 - 4 8 h	러빙 배향
예 2 7	A L - 7	러빙 배향
예 2 8	A L - 7 - 4 8 h	러빙 배향

[0343]

[장기 교류 구동에 의한 잔상 평가 (배향 유래의 잔상 평가)]

[0344]

[0345] 상기에서 제조한 FFS 구동 방식의 액정 셀을 사용하여, 60 ℃ 의 항온 환경하, 주파수 60 Hz 로 ± 5 V 의 교류 전압을 120 시간 인가하였다. 그 후, 액정 셀의 화소 전극과 대향 전극 사이를 쇼트시킨 상태로 하고, 그대로 실온에 하루 방치하였다.

[0346]

방치 후, 액정 셀을 편광축이 직교하도록 배치된 2 장의 편광판 사이에 설치하고, 전압 무인가의 상태로 백라이트를 점등시켜 두고, 투과광의 휘도가 가장 작아지도록 액정 셀의 배치 각도를 조정하였다. 그리고, 제 1 화소의 제 2 영역이 가장 어두워지는 각도로부터 제 1 영역이 가장 어두워지는 각도까지 액정 셀을 회전시켰을 때의 회전 각도를 각도 Δ_1 로서 산출하였다. 제 2 화소에서도 동일하게, 제 2 영역과 제 1 영역을 비교하여, 동일한 각도 Δ_2 를 산출하였다. 그리고, 제 1 화소에서 얻어진 각도 Δ_1 과 제 2 화소에서 얻어진 각도 Δ_2 의 평균값을 액정 셀의 각도 Δ 로서 산출한 결과를 하기 표 5 에 나타낸다. 또한, 25 ℃ 에서 48 시간 정치 있음과 없음의 경우에서의 각도 Δ 의 차이 (이하, 변화값 (X) 라고도 한다.) 도 하기 표 5 에 나타낸다. 또한 변화값 (X) 는, 하기 식을 사용하여 산출하였다.

[0347]

변화값 (X) = A - B

[0348]

A : 25 ℃ 에서 48 시간 정치시킨 액정 배향제를 사용하여 제조한 액정 셀의 각도 Δ

[0349]

B : 25 ℃ 에서 48 시간 정치시키지 않은 액정 배향제를 사용하여 제조한 액정 셀의 각도 Δ

[0350]

이 변화값 (X) 의 값이 작거나, 혹은 마이너스의 값인 경우, 아미드 교환에 의해 발생하는 액정 배향성의 악화가 억제되거나, 또는 액정 배향성이 양화 (良化) 되는 것을 의미한다.

표 5

	액정 배향제	배향 처리 방법	장기 교류 구동의 잔상 (각도 Δ)	변화값 (X)	비고
예 1 5	AL-1	광 배향	0. 1 1°	0. 1 0°	실시에
예 1 6	AL-1-48h	광 배향	0. 2 1°		
예 1 7	AL-2	광 배향	0. 1 3°	0. 0 4°	실시에
예 1 8	AL-2-48h	광 배향	0. 1 7°		
예 1 9	AL-3	광 배향	0. 2 0°	0. 1 0°	실시에
예 2 0	AL-3-48h	광 배향	0. 3 0°		
예 2 1	AL-4	광 배향	0. 1 8°	0. 1 2°	실시에
예 2 2	AL-4-48h	광 배향	0. 3 0°		
예 2 3	AL-5	광 배향	0. 2 0°	0. 4 0°	비교예
예 2 4	AL-5-48h	광 배향	0. 6 0°		
예 2 5	AL-6	러빙 배향	0. 0 2°	0. 0 3°	실시에
예 2 6	AL-6-48h	러빙 배향	0. 0 5°		
예 2 7	AL-7	러빙 배향	0. 0 3°	0. 1 7°	비교예
예 2 8	AL-7-48h	러빙 배향	0. 2 0°		

[0351]

[0352] 본 발명의 실시예인 예 15 ~ 22 및 예 25 ~ 26 은, 비교예인 예 23 ~ 24 및 예 27 ~ 28 에 대해, 변화값 (X) 가 작은 것이 확인되었다.

[0353] 또, 예 15 ~ 18 과 예 19 ~ 22 의 비교예 의해, 락트산을 사용한 경우에, 보다 작은 변화값 (X) 가 얻어져, 양호한 특성을 나타내는 것이 확인되었다.

[0354] 요컨대, 본 발명의 액정 배향제를 사용함으로써, 아마이드 교환 반응에 의해 발생하는 액정 배향성의 악화를 억제할 수 있거나, 또는 액정 배향성이 유지되거나, 혹은 양화되는 것이 확인되었다.

[0355] <예 29>

[0356] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 8.67 g, 합성예 5 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-5) 를 6.97 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 13.08 g, DL-락트산 (MACKLIN 사 제조 품명 : DL-락트산 순도 : 85 ~ 90 %) 을 0.2 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-8) 을 얻었다.

[0357] <예 30>

[0358] 상기 예 29 와 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-8) 을 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 °C 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-8-48h) 를 얻었다.

[0359] <예 31>

[0360] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 8.67 g, 합성예 6 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-6) 을 6.97 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 13.08 g, DL-락트산 (MACKLIN 사 제조 품명 : DL-락트산 순도 : 85 ~ 90 %) 을 0.2 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-9) 를 얻었다.

[0361] <예 32>

[0362] 상기 예 31 과 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-9) 를 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 °C 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-9-48h) 를 얻었다.

[0363] <예 33>

- [0364] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 6.93 g, 합성예 8 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-8) 을 12.48 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 9.27 g, DL-락트산 (MACKLIN 사 제조 품명 : DL-락트산 순도 : 85 ~ 90 %) 을 0.20 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-10) 을 얻었다.
- [0365] <예 34>
- [0366] 상기 예 33 과 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-10) 을 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 °C 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-10-48h) 를 얻었다.
- [0367] <예 35>
- [0368] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 9 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-9) 를 5.20 g, 합성예 2 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-2) 를 14.56 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 9.00 g, DL-락트산 (MACKLIN 사 제조 품명 : DL-락트산 순도 : 85 ~ 90 %) 을 0.20 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-11) 을 얻었다.
- [0369] <예 36>
- [0370] 상기 예 35 와 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-11) 을 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 °C 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-11-48h) 를 얻었다.
- [0371] <예 37>
- [0372] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 8.67 g, 합성예 5 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-5) 를 6.97 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 13.28 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-12) 를 얻었다.
- [0373] <예 38>
- [0374] 상기 예 37 과 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-12) 를 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 °C 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-12-48h) 를 얻었다.
- [0375] <예 39>
- [0376] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 8.67 g, 합성예 6 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-6) 을 6.97 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 13.28 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-13) 을 얻었다.
- [0377] <예 40>
- [0378] 상기 예 39 와 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-13) 을 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 °C 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-13-48h) 를 얻었다.
- [0379] <예 41>
- [0380] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 6.93 g, 합성예 8 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-8) 을 12.48 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 9.47 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-14) 를 얻었다.
- [0381] <예 42>
- [0382] 상기 예 41 과 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-14) 를 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 °C 에서 24 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-14-48h) 를 얻었다.
- [0383] <예 43>

- [0384] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 9 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-9) 를 5.20 g, 합성예 2 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-2) 를 14.56 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 9.20 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 또한 첨가제 A 를 0.21 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-15) 를 얻었다.
- [0385] <예 44>
- [0386] 상기 예 43 과 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-15) 를 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-15-48h) 를 얻었다.
- [0387] <예 45>
- [0388] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 7 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-7) 을 5.20 g, 합성예 4 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-4) 를 12.13 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 11.35 g, DL-락트산 (MACKLIN 사 제조 품명 : DL-락트산 순도 : 85 ~ 90 %) 을 0.20 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-16) 을 얻었다.
- [0389] <예 46>
- [0390] 상기 예 45 와 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-16) 을 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-16-48h) 를 얻었다.
- [0391] <예 47>
- [0392] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 7 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-7) 을 2.00 g, 합성예 8 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-8) 을 9.60 g, 첨가제 B 의 1 질량% NMP 용액을 2.10 g, NMP 를 2.20 g, DL-락트산 (MACKLIN 사 제조 품명 : DL-락트산 순도 : 85 ~ 90 %) 을 0.1 g, BCS 를 4.00 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분 교반하여, 액정 배향제 (AL-17) 을 얻었다.
- [0393] <예 48>
- [0394] 상기 예 44 와 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-17) 을 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-17-48h) 를 얻었다.
- [0395] <예 49>
- [0396] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 7 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-7) 을 5.20 g, 합성예 4 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-4) 를 12.13 g, 첨가제 B 의 NMP 1.0 질량% 용액을 2.08 g, AD-1 의 NMP 10 질량% 용액을 1.04 g, NMP 를 11.55 g, BCS 를 8.00 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (AL-18) 을 얻었다.
- [0397] <예 50>
- [0398] 상기 예 49 와 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-18) 을 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-18-48h) 를 얻었다.
- [0399] <예 51>
- [0400] 교반자를 넣은 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 7 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-7) 을 2.00 g, 합성예 8 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-8) 을 9.60 g, 첨가제 B 의 1 질량% NMP 용액을 1.20 g, NMP 를 3.20 g, BCS 를 4.00 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분 교반하여, 액정 배향제 (AL-19) 를 얻었다.
- [0401] <예 52>
- [0402] 상기 예 47 과 동일한 방법으로 액정 배향제 (AL-19) 를 조제한 후, 얻어진 액정 배향제를 25 ℃ 에서 48 시간 정치시켜, 액정 배향제 (AL-19-48h) 를 얻었다.
- [0403] 예 29 ~ 52 에서 얻어진 액정 배향제의 제 1 중합체, 제 2 중합체, (C) 성분의 종류 및 (C) 성분의 비율은 하기 표 6 과 같다.
- [0404] 하기의 예에 있어서, 예 29 ~ 36 및 예 45 ~ 예 48 은, 본 발명의 실시예이고, 예 37 ~ 44 및 예 49 ~ 52 는 비교예이다.

[0405] 표 중, (C) 성분의 괄호 안의 수치는, 각 액정 배향제의 총량 100 질량부에 대한, 각 화합물의 함유량 (질량부) 을 나타낸다.

표 6

	액정 배향제	제 1 중합체	제 2 중합체	(C) 성분 (비율)	25℃ 정치 시간
예 29	AL-8	PAA-1	PAA-5	락트산 (0.5질량%)	—
예 30	AL-8-48h	PAA-1	PAA-5	락트산 (0.5질량%)	48시간
예 31	AL-9	PAA-1	PAA-6	락트산 (0.5질량%)	—
예 32	AL-9-48h	PAA-1	PAA-6	락트산 (0.5질량%)	48시간
예 33	AL-10	PAA-1	PAA-8	락트산 (0.5질량%)	—
예 34	AL-10-48h	PAA-1	PAA-8	락트산 (5.0질량%)	48시간
예 35	AL-11	PAA-9	PAA-2	락트산 (0.5질량%)	—
예 36	AL-11-48h	PAA-9	PAA-2	락트산 (5.0질량%)	48시간
예 37	AL-12	PAA-1	PAA-5	—	—
예 38	AL-12-48h	PAA-1	PAA-5	—	48시간
예 39	AL-13	PAA-1	PAA-6	—	—
예 40	AL-13-48h	PAA-1	PAA-6	—	48시간
예 41	AL-14	PAA-1	PAA-8	—	—
예 42	AL-14-48h	PAA-1	PAA-8	—	48시간
예 43	AL-15	PAA-9	PAA-2	—	—
예 44	AL-15-48h	PAA-9	PAA-2	—	48시간
예 45	AL-16	PAA-7	PAA-4	락트산 (0.5질량%)	—
예 46	AL-16-48h	PAA-7	PAA-4	락트산 (0.5질량%)	48시간
예 47	AL-17	PAA-7	PAA-8	락트산 (0.5질량%)	—
예 48	AL-17-48h	PAA-7	PAA-8	락트산 (0.5질량%)	48시간
예 49	AL-18	PAA-7	PAA-4	— —	—
예 50	AL-18-48h	PAA-7	PAA-4	—	48시간
예 51	AL-19	PAA-7	PAA-8	— —	—
예 52	AL-19-48h	PAA-7	PAA-8	—	48시간

[0406]

[0407] [FFS 구동 방식의 액정 셀의 제조 (광 배향 처리)]

[0408] (예 53 ~ 68)

[0409] 상기 예 29 ~ 44 에서 조제한 액정 배향제 (AL-8) ~ (AL-15) 및 (AL-8-48h) ~ (AL-15-48h) 를 사용하여, 조사한 자외선의 양을 하기의 표 7 로 변경한 것 이외에는, 상기 예 15 ~ 24 에 기재된 방법과 동일한 방법을 사용하여, FFS 구동 방식의 액정 셀을 제조하였다. 하기의 제조예에 있어서, 예 53 ~ 60 은, 본 발명의 실시예이고, 예 61 ~ 68 은 비교예이다.

표 7

	액정 배향제	배향 처리 방법
예 5 3	A L - 8	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 5 4	A L - 8 - 4 8 h	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 5 5	A L - 9	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 5 6	A L - 9 - 4 8 h	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 5 7	A L - 1 0	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 5 8	A L - 1 0 - 4 8 h	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 5 9	A L - 1 1	광 배향 (5 0 0 m J / c m ²)
예 6 0	A L - 1 1 - 4 8 h	광 배향 (5 0 0 m J / c m ²)
예 6 1	A L - 1 2	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 6 2	A L - 1 2 - 4 8 h	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 6 3	A L - 1 3	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 6 4	A L - 1 3 - 4 8 h	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 6 5	A L - 1 4	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 6 6	A L - 1 4 - 4 8 h	광 배향 (4 0 0 m J / c m ²)
예 6 7	A L - 1 5	광 배향 (5 0 0 m J / c m ²)
예 6 8	A L - 1 5 - 4 8 h	광 배향 (5 0 0 m J / c m ²)

[0410]

[0411]

[FFS 구동 방식의 액정 셀의 제조 (러빙 배향 처리)]

[0412]

(예 69 ~ 76)

[0413]

상기 예 45 ~ 52 에서 조제한 액정 배향제 (AL-16) ~ (AL-19) 및 (AL-16-48h) ~ (AL-19-48h) 를 사용한 것 이외에는, 상기 예 25 ~ 28 에 기재된 방법과 동일한 방법을 사용하여, FFS 구동 방식의 액정 셀을 제조하였다. 또한 액정 셀의 제조에 사용한 액정 배향제 및 배향 처리 방법을 표 8 에 나타낸다. 하기의 제조예에 있어서, 예 69 ~ 72 는, 본 발명의 실시예이고, 예 73 ~ 76 은 비교예이다.

표 8

	액정 배향제	배향 처리 방법
예 6 9	A L - 1 6	러빙 배향
예 7 0	A L - 1 6 - 4 8 h	러빙 배향
예 7 1	A L - 1 7	러빙 배향
예 7 2	A L - 1 7 - 4 8 h	러빙 배향
예 7 3	A L - 1 8	러빙 배향
예 7 4	A L - 1 8 - 4 8 h	러빙 배향
예 7 5	A L - 1 9	러빙 배향
예 7 6	A L - 1 9 - 4 8 h	러빙 배향

[0414]

[0415]

[장기 교류 구동에 의한 잔상 평가 (배향 유래의 잔상 평가)]

[0416]

상기 예 53 ~ 예 76 에서 제조한 액정 셀을 사용하여, 상기의 기재와 동일한 방법으로, 장기 교류 구동에 의한 잔상 평가를 실시하였다. 결과를 표 9 에 나타낸다.

표 9

	액정 배향제	배향 처리 방법	장기 교류 구동의 잔상 (각도 Δ)	변화값 (X)	비고
예 5 3	A L - 8	광 배향	0 . 2 5°	0 . 1 1°	실시에
예 5 4	A L - 8 - 4 8 h	광 배향	0 . 3 6°		
예 5 5	A L - 9	광 배향	0 . 4 2°	0 . 1 3°	실시에
예 5 6	A L - 9 - 4 8 h	광 배향	0 . 5 5°		
예 5 7	A L - 1 0	광 배향	0 . 1 5°	0 . 0 6°	실시에
예 5 8	A L - 1 0 - 4 8 h	광 배향	0 . 2 1°		
예 5 9	A L - 1 1	광 배향	0 . 3 7°	0 . 0 8°	실시에
예 6 0	A L - 1 1 - 4 8 h	광 배향	0 . 4 5°		
예 6 1	A L - 1 2	광 배향	0 . 3 3°	0 . 5 0°	비교예
예 6 2	A L - 1 2 - 4 8 h	광 배향	0 . 8 3°		
예 6 3	A L - 1 3	광 배향	0 . 5 2°	0 . 5 1°	비교예
예 6 4	A L - 1 3 - 4 8 h	광 배향	1 . 0 3°		
예 6 5	A L - 1 4	광 배향	0 . 2 2°	0 . 1 9°	비교예
예 6 6	A L - 1 4 - 4 8 h	광 배향	0 . 4 1°		
예 6 7	A L - 1 5	광 배향	0 . 4 3°	0 . 4 8°	비교예
예 6 8	A L - 1 5 - 4 8 h	광 배향	0 . 9 1°		
예 6 9	A L - 1 6	러빙 배향	0 . 0 8°	0 . 0 4°	실시에
예 7 0	A L - 1 6 - 4 8 h	러빙 배향	0 . 1 2°		
예 7 1	A L - 1 7	러빙 배향	0 . 0 6°	0 . 0 1°	실시에
예 7 2	A L - 1 7 - 4 8 h	러빙 배향	0 . 0 7°		
예 7 3	A L - 1 8	러빙 배향	0 . 1 2°	0 . 2 4°	비교예
예 7 4	A L - 1 8 - 4 8 h	러빙 배향	0 . 3 6°		
예 7 5	A L - 1 9	러빙 배향	0 . 0 7°	0 . 0 8°	비교예
예 7 6	A L - 1 9 - 4 8 h	러빙 배향	0 . 1 5°		

[0417]

[0418]

본 발명의 실시예인 예 53 ~ 60 및 예 69 ~ 예 72 는, 비교예인 예 61 ~ 68 및 예 73 ~ 76 에 대해, 변화값 (X) 가 작은 것이 확인되었다. 요컨대, 본 발명의 액정 배향제를 사용함으로써, 아미드 교환 반응에 의해 발생하는 액정 배향성의 악화를 억제할 수 있거나, 또는 액정 배향성이 유지되거나, 혹은 양화되는 것이 확인되었다.