



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2021년06월18일  
(11) 등록번호 10-2267590  
(24) 등록일자 2021년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 19/56 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)  
C08L 79/08 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)  
G02F 1/1337 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 19/56 (2013.01)  
C08G 73/1007 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0143868  
(22) 출원일자 2018년11월20일  
심사청구일자 2019년12월11일  
(65) 공개번호 10-2020-0059045  
(43) 공개일자 2020년05월28일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2017009655 A\*  
KR1020150122584 A\*  
KR1020160047030 A\*  
KR1020170127966 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
윤준영  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
구기철  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 정현석

(54) 발명의 명칭 액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 이를 이용한 액정 배향막 및 액정표시소자

**(57) 요약**

본 발명은 제1 액정 배향제용 중합체; 제2 액정 배향제용 중합체; 및 가교제 화합물을 포함하는 액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 이를 이용한 액정 배향막 및 액정 표시소자에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08L 79/08* (2013.01)

*C09D 179/08* (2013.01)

*G02F 1/133723* (2013.01)

(72) 발명자

**조정호**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**권순호**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**윤형석**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**박훈서**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

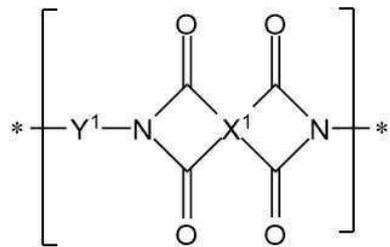
하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제1 액정 배향제용 중합체;

하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제2 액정 배향제용 중합체; 및

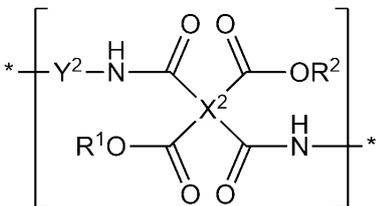
하기 화학식9로 표시되는 가교제 화합물을 포함하고,

제1 액정 배향제용 중합체와 제2 액정 배향제용 중합체는 5:95 내지 95:5의 중량비로 포함되는, 액정 배향제 조성물:

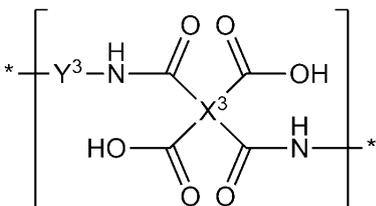
[화학식 1]



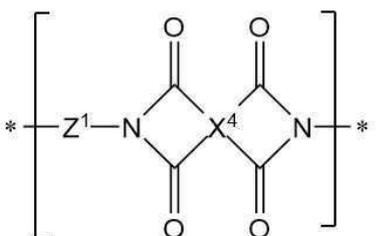
[화학식 2]



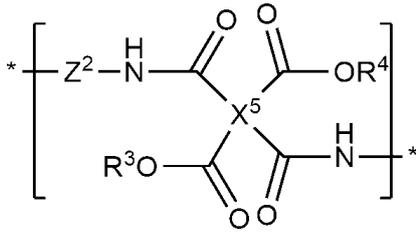
[화학식 3]



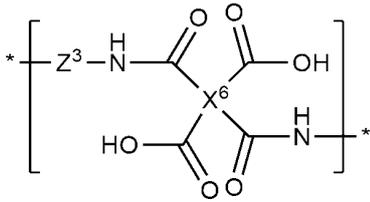
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 1 내지 6에서,

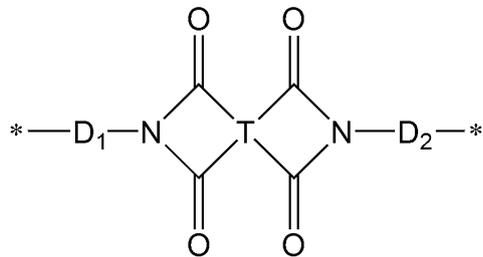
$R^1$  및  $R^2$  중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며,

$R^3$  및  $R^4$  중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며,

$X^1$  내지  $X^6$ 은 각각 독립적으로 4가의 작용기고,

$Y^1$  내지  $Y^3$ 은 각각 독립적으로 하기 화학식 7로 표시되는 2가의 작용기고,

[화학식 7]



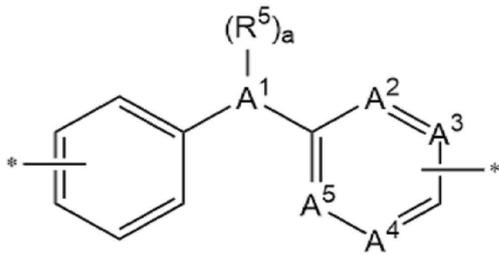
상기 화학식 7에서,

T는 4가의 작용기고,

$D_1$  및  $D_2$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로 알킬렌기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기 중 하나이고,

$Z^1$  내지  $Z^3$ 은 각각 독립적으로 하기 화학식 8로 표시되는 2가의 작용기고,

[화학식 8]



상기 화학식 8에서,

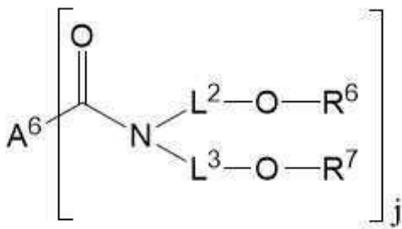
$A^1$ 은 15족 원소이고,

$R^5$ 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이며,

$a$ 는 1 내지 3의 정수이고,

$A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ , 및  $A^5$ 는 질소 또는 탄소이며, 단  $A^2$  내지  $A^5$  중 적어도 하나는 질소이고, 나머지는 탄소이고,

[화학식 9]



상기 화학식9에서,

$A^6$ 는 1가 내지 4가의 작용기이며,

$j$ 은 1 내지 4의 정수이고,

$L^2$  및  $L^3$ 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 중 하나이고,

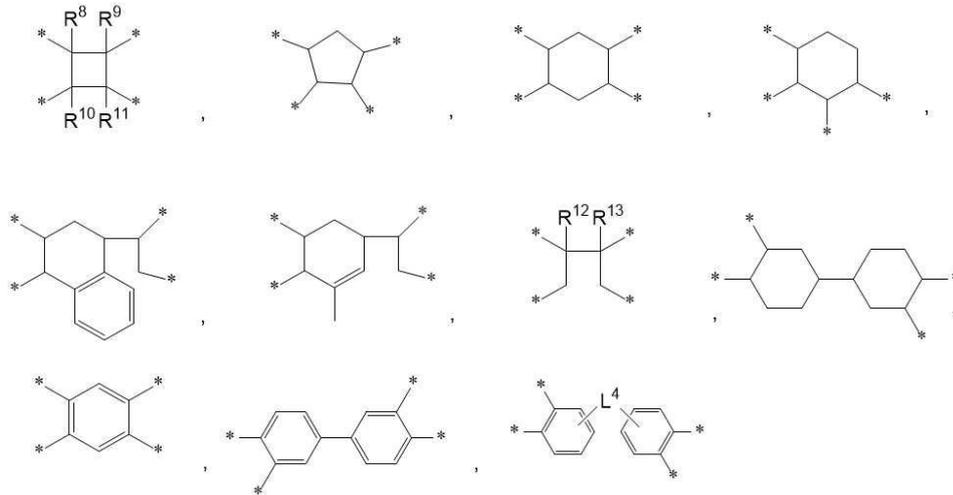
$R^6$  및  $R^7$ 는 각각 독립적으로 규소 함유 1가 작용기이다.

## 청구항 2

제1항에 있어서,

상기  $X^1$  내지  $X^6$ 은 각각 독립적으로 하기 화학식 10에 기재된 4가의 작용기인, 액정 배향제 조성물:

[화학식 10]



상기 화학식 10에서,

R<sup>8</sup> 내지 R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

L<sup>4</sup>는 단일 결합, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>-, -CONH-, -COO-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>O-, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-OCO-, -R<sup>16</sup>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-NR<sup>17</sup>-, 페닐렌 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

R<sup>14</sup> 내지 R<sup>17</sup>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 10의 할로 알킬기 중 하나이고,

b는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 화학식 8에서, A<sup>2</sup> 내지 A<sup>5</sup> 중 하나가 질소이고, 나머지는 탄소인, 액정 배향제 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 화학식 8에서, A<sup>2</sup> 또는 A<sup>5</sup> 중 하나가 질소이고 나머지는 탄소이며, A<sup>3</sup> 및 A<sup>4</sup>는 탄소인, 액정 배향제 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

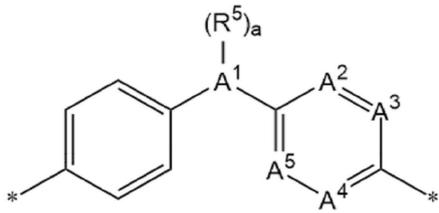
상기 화학식 8에서, A<sup>1</sup>은 질소이고, R<sup>5</sup>은 수소이며, a는 1인, 액정 배향제 조성물.

**청구항 6**

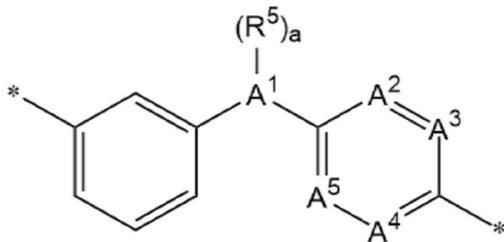
제1항에 있어서,

상기 화학식 8는 하기 화학식 8-1, 화학식 8-2 및 화학식 8-3으로 이루어진 군에서 선택된 2가의 작용기를 포함하는, 액정 배향제 조성물:

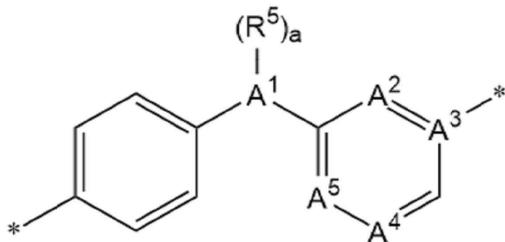
[화학식 8-1]



[화학식 8-2]



[화학식 8-3]



상기 화학식 8-1 내지 8-3에서,

A<sup>1</sup> 내지 A<sup>5</sup>, R<sup>5</sup>, a는 제1항에서 정의한 바와 같다.

### 청구항 7

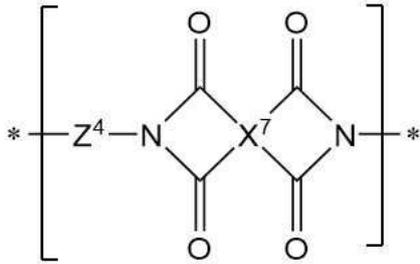
삭제

### 청구항 8

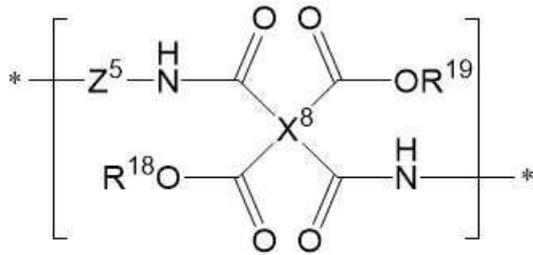
제1항에 있어서,

상기 제2 액정 배향제용 중합체는 하기 화학식 11로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 12로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 13으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 더 포함하는, 액정 배향제 조성물:

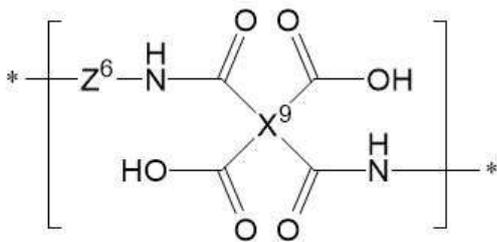
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



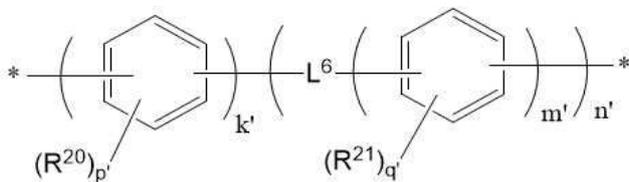
상기 화학식 11 내지 13에서,

R<sup>18</sup> 및 R<sup>19</sup> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며,

X<sup>7</sup> 내지 X<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 4가의 작용기고,

Z<sup>4</sup> 내지 Z<sup>6</sup>는 각각 독립적으로 하기 화학식 14로 표시되는 2가의 작용기고,

[화학식 14]



상기 화학식 14에서,

R<sup>20</sup> 및 R<sup>21</sup>은 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 알케닐, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬, 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알콕시이고,

p' 및 q'는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

L<sup>6</sup>는 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CONH-, -COO-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-,

$-OCH_2-C(CH_3)_2-CH_2O-$ ,  $-COO-(CH_2)_z-OCO-$ , 또는  $-OCO-(CH_2)_z-COO-$ 이며, 여기서,  $z$ 는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,

$k'$  및  $m'$ 은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고,

$n'$ 은 0 내지 3의 정수이다.

### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 화학식 9에서,

$A^6$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

$j$ 은 2이고,

$L^2$  및  $L^3$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

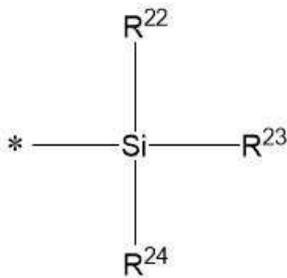
$R^6$  및  $R^7$ 는 각각 독립적으로 규소 함유 1가 작용기인, 액정배향제 조성물.

### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 규소 함유 1가 작용기는 하기 화학식 15로 표시되는, 액정배향제 조성물:

[화학식 15]



상기 화학식 15에서,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$  및  $R^{24}$ 는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 중 하나이다.

### 청구항 11

제1항의 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성하는 단계;

상기 도막을 건조하는 단계;

상기 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계; 및

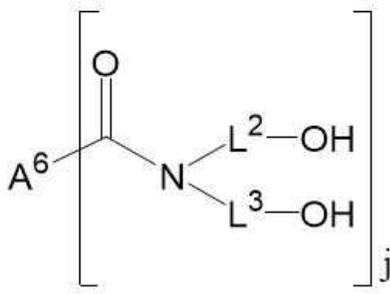
상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계;를 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법.

### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계에서, 상기 배향 처리된 도막에 하기 화학식16으로 표시되는 가교제 화합물이 포함되는, 액정 배향막의 제조 방법:

[화학식16]



상기 화학식 16에서,

$A^6$ ,  $j$ ,  $L^2$ , 및  $L^3$ 는 제1항에서 정의한 바와 같다.

### 청구항 13

제1항의 액정 배향제 조성물의 배향 경화물을 포함하는, 액정 배향막.

### 청구항 14

제13항의 액정 배향막을 포함하는 액정 표시소자.

## 발명의 설명

### 기술분야

[0001] 본 발명은 액정배향막 합성시 높은 이미드화 전환율을 나타내고 우수한 막강도를 가지면서도, 향상된 배향성 및 전기적 특성을 구현할 수 있는 액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 이를 이용한 액정 배향막 및 액정 표시소자에 관한 것이다.

### 배경기술

[0003] 액정 표시소자에 있어서, 액정 배향막은 액정을 일정한 방향으로 배향시키는 역할을 담당하고 있다. 구체적으로, 액정 배향막은 액정 분자의 배열에 방향자(director) 역할을 하여 전기장(electric field)에 의해 액정이 움직여서 화상을 형성할 때, 적당한 방향을 잡도록 해준다. 액정 표시소자에서 균일한 휘도(brightness)와 높은 명암비(contrast ratio)를 얻기 위해서는 액정을 균일하게 배향하는 것이 필수적이다.

[0004] 종래 액정을 배향시키는 방법 중 하나로, 유리 등의 기판에 폴리이미드와 같은 고분자 막을 도포하고, 이 표면을 나일론이나 폴리에스테르 같은 섬유를 이용해 일정한 방향으로 문지르는 러빙(rubbing) 방법이 이용되었다. 그러나 러빙 방법은 섬유질과 고분자막이 마찰될 때 미세한 먼지나 정전기(electrical discharge: ESD)가 발생할 수 있어, 액정 패널 제조 시 심각한 문제점을 야기시킬 수 있다.

[0005] 상기 러빙 방법의 문제점을 해결하기 위하여, 최근에는 마찰이 아닌 광 조사에 의해 고분자 막에 이방성(비등방성, anisotropy)을 유도하고, 이를 이용하여 액정을 배열하는 광 배향법이 연구되고 있다.

[0006] 상기 광배향법에 사용될 수 있는 재료로는 다양한 재료가 소개되어 있으며, 그 중에서도 액정 배향막의 양호한 제반 성능을 위해 폴리이미드가 주로 사용되고 있다. 이를 위하여, 폴리아믹산 또는 폴리아믹산 에스테르와 같은 전구체 형태로 코팅을 한 후 200 °C 내지 230 °C의 온도에서 열처리 공정을 거쳐 폴리이미드를 형성시키고 여기에 광조사를 실행하여 배향처리를 하게 된다.

[0007] 그러나, 이러한 폴리이미드 상태의 막에 광조사를 하여 충분한 액정 배향성을 얻기 위해서는 많은 에너지가 필요해 실제 생산성 확보에 어려움이 생길 뿐 아니라, 광조사 후 배향 안정성을 확보하기 위해 추가적인 열처리 공정도 필요하며, 패널의 대형화로 인해 제조공정상 칼럼 스페이스(Column space, CS)의 쓸림 현상이 발생하면서, 액정 배향막 표면에 헤이즈가 발생하고, 이로 인해 은하수 불량률이 야기되어 패널의 성능이 충분히 구현되지 못하는 한계가 있었다.

[0008] 또한, 액정 표시 소자의 고품위 구동을 위해서는 높은 전압 유지율(voltage holding ratio; VHR)을 나타내어야 하는데, 폴리이미드 만으로는 이를 나타내는데 한계가 있다. 특히, 최근에는 저전력 디스플레이에 대한 요구가 증가함에 따라, 액정배향제는 액정의 배향성이라는 기본 특성뿐 아니라, 직류/교류전압에 의해 발생하는 잔상, 전압유지율과 같은 전기적인 특성에도 영향을 미칠 수 있음을 발견하게 되었고, 이에 우수한 액정 배향성과 전기적 특성을 동시에 구현할 수 있는 액정 배향재료에 대한 개발의 필요성이 커지고 있다.

[0009] 이에, 디스플레이 분야에서 요구되는 높은 막강도의 액정 배향막을 제조하기 위해 다양한 가교제를 액정 배향제 조성물에 첨가하는 방안이 제안되었으나, 가교제 화합물의 안정성이 감소하여, 액정 배향제 조성물이 균일성을 갖기 어려워짐에 따라 신뢰성이 감소하는 한계가 있었다. 뿐만 아니라, 가교제 화합물의 단순 첨가로 인해 고온, 저주파수에서의 전기적 특성이 감소하게 되어 고성능/저전력 디스플레이에 적용 가능한 액정 배향막을 제조하기 어려움이 있었다.

[0010] 이에, 높은 막강도를 갖는 배향막을 제조하면서도, 배향막의 배향특성과 전기적 특성을 높일 수 있으며, 일반적인 액정배향막 제조공정에 적용시에도 높은 이미드화 전환율을 가질 수 있는 액정 배향제 조성물의 개발이 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0012] 본 발명은 액정배향막 합성시 높은 이미드화 전환율을 나타내고 우수한 막강도를 가지면서도, 향상된 배향성 및 전기적 특성을 구현할 수 있는 액정 배향제 조성물에 관한 것이다.

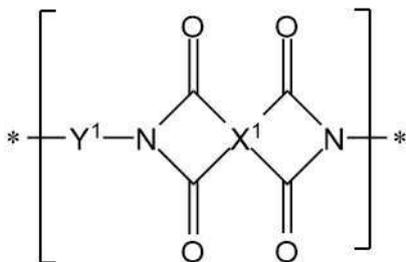
[0013] 또한, 본 발명은 상기의 액정 배향제 조성물을 이용한 액정 배향막의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0014] 본 명세서에서는 또한, 상기 액정 배향제 조성물의 배향 경화물을 포함하는, 액정 배향막과 이를 포함하는 액정 표시소자를 제공하기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

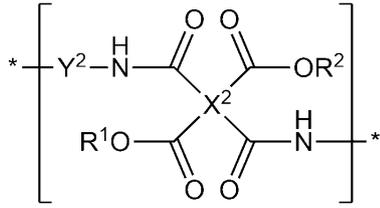
[0016] 본 명세서에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제1 액정 배향제용 중합체; 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제2 액정 배향제용 중합체; 및 하기 화학식9로 표시되는 가교제 화합물을 포함하는, 액정 배향제 조성물이 제공된다.

[0017] [화학식 1]



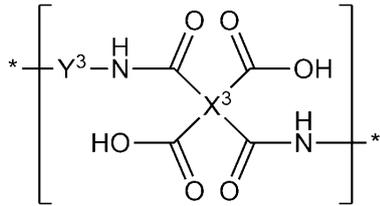
[0018]

[0019] [화학식 2]



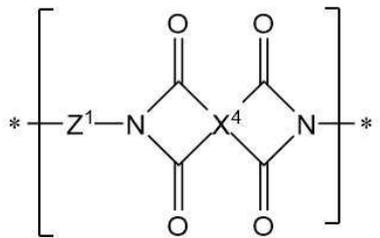
[0020]

[0021] [화학식 3]



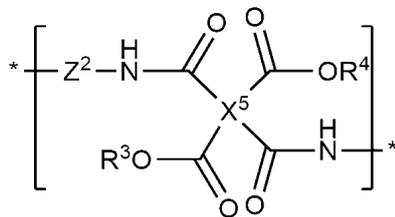
[0022]

[0023] [화학식 4]



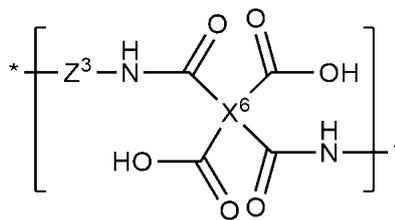
[0024]

[0025] [화학식 5]



[0026]

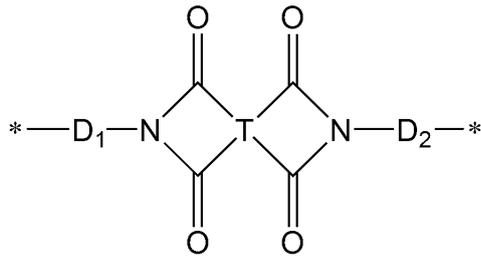
[0027] [화학식 6]



[0028]

[0029] 상기 화학식 1 내지 6에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며, X<sup>1</sup> 내지 X<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 4가의 작용기이고, Y<sup>1</sup> 내지 Y<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 하기 화학식 7로 표시되는 2가의 작용기이고,

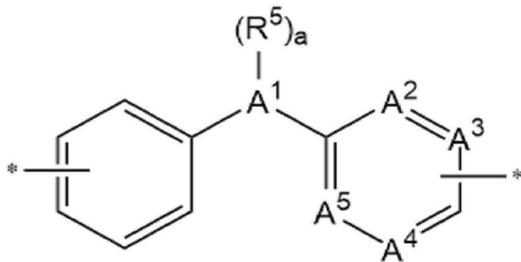
[0030] [화학식 7]



[0031]

[0032] 상기 화학식 7에서, T는 4가의 작용기이고, D<sub>1</sub> 및 D<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로 알킬렌기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기 중 하나이고, Z<sup>1</sup> 내지 Z<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 하기 화학식 8로 표시되는 2가의 작용기이고,

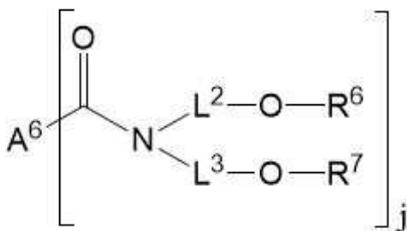
[0033] [화학식 8]



[0034]

[0035] 상기 화학식 8에서, A<sup>1</sup>은 15족 원소이고, R<sup>5</sup>은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이며, a는 1 내지 3의 정수이고, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, 및 A<sup>5</sup>는 질소 또는 탄소이며, 단 A<sup>2</sup> 내지 A<sup>5</sup> 중 적어도 하나는 질소이고, 나머지는 탄소이고,

[0036] [화학식 9]



[0037]

[0038] 상기 화학식9에서, A<sup>6</sup>는 1가 내지 4가의 작용기이며, j은 1 내지 4의 정수이고, L<sup>2</sup> 및 L<sup>3</sup>는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 중 하나이고, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>는 각각 독립적으로 규소 함유 1가 작용기이다.

[0039] 본 명세서에서는 또한, 상기 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성하는 단계; 상기 도막을 건조하는 단계; 상기 건조 단계 직후의 도막에 광을 조사하여 배향 처리하는 단계; 및 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계;를 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법이 제공된다.

[0040] 본 명세서에서는 또한, 상기 액정 배향제 조성물의 배향 경화물을 포함하는, 액정 배향막과 이를 포함하는 액정 표시소자가 제공된다.

[0041] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 및 이를 이용한 액정 배향막에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0043] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

- [0044] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0045] 본 명세서에서, "치환"이라는 용어는 화합물 내의 수소 원자 대신 다른 작용기가 결합하는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정되지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0046] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 카르보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미드기; 아미노기; 카르복시기; 술폰산기; 술폰아미드기; 포스핀옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 시클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1 개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수도 있다.
- [0047] 본 명세서에서, , 또는 는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미하고, 직접결합은 L 로 표시되는 부분에 별도의 원자가 존재하지 않은 경우를 의미한다.
- [0048] 본 명세서에서, 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 10인 것이 바람직하다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로헵틸메틸, 시클로헥틸메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0049] 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기는 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬기의 하나 이상의 수소가 불소로 치환된 것일 수 있고, 탄소수 1 내지 10의 플루오로알콕시기는 상기 탄소수 1 내지 10의 알콕시기의 하나 이상의 수소가 불소로 치환된 것일 수 있다.
- [0050] 할로젠(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.
- [0051] 15족 원소는 질소(N), 인(P), 비소(As), 주석(Sn) 또는 비스무트(Bi)일 수 있다.
- [0052] 질소 산화물은 질소 원자와 산소 원자가 결합한 화합물로서, 질소 산화물 작용기는 작용기 내에 질소 산화물을 포함한 작용기를 의미한다. 상기 질소 산화물 작용기의 예를 들면, 니트로기(-NO<sub>2</sub>) 등을 사용할 수 있다.
- [0053] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 아렌(arene)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 티페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 아릴기는 치환 또는 비치환될 수 있다.
- [0054] 본 명세서에 있어서, 아릴렌기는 아렌(arene)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 이들은 2가의 작용기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기의 설명이 적용될 수 있다.
- [0055] 본 명세서에 있어서, 다가 작용기는 임의의 화합물에 결합된 복수의 수소 원자가 제거된 형태의 잔기로 예를 들어 2가 작용기, 3가 작용기, 4가 작용기를 들 수 있다. 일 예로, 사이클로부탄에서 유래한 4가의 작용기는 사이클로부탄에 결합된 임의의 수소 원자 4개가 제거된 형태의 잔기를 의미한다.
- [0056] 본 명세서에서, 직접결합 또는 단일결합은 해당 위치에 어떠한 원자 또는 원자단도 존재하지 않아, 결합선으로 연결되는 것을 의미한다. 구체적으로, 화학식 중 R<sub>a</sub>, 또는 L<sub>b</sub>(a 및 b는 각각 1 내지 20의 정수)로 표시되는 부분에 별도의 원자가 존재하지 않은 경우를 의미한다.
- [0057] 본 명세서에서, 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석

장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예를 들면, Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 이용하여 Waters PL-GPC220 기기를 이용하여, 평가 온도는 40 °C 이며, 디메틸포름아마이드(DMF) 및 테트라하이드로퓨란(THF)을 50wt%:50wt%의 중량비로 혼합하여 용매로서 사용하였으며 유속은 1mL/min의 속도로, 샘플은 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 μL 의 양으로 공급하며, 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 의 값을 구할 수 있다. 폴리스티렌 표준품의 분자량은 1,000 / 5,000 / 10,000 / 30,000 / 100,000 의 5종을 사용하였다.

[0059] 본 발명에 따른 액정 배향제 조성물은, 부분 이미드화된 폴리이미드 전구체인 제1 액정 배향제용 중합체와 비대칭 피리딘 구조의 디아민으로부터 유래된 폴리이미드 전구체인 제2 액정 배향제용 중합체를 함께 포함하는 것을 주요 특징으로 한다.

[0060] 기존의 폴리이미드를 액정 배향막으로 사용하는 경우, 폴리이미드 전구체, 폴리아믹산 또는 폴리아믹산 에스테르를 도포하고 건조하여 도막을 형성한 후, 고온의 열처리 공정을 거쳐 폴리이미드로 전환시키고 여기에 광조사를 실행하여 배향처리를 하였다. 그러나, 이러한 폴리이미드 상태의 막에 광조사를 하여 충분한 액정 배향성을 얻기 위해서는 많은 광 조사 에너지가 필요할 뿐 아니라, 광조사 후 배향 안정성을 확보하기 위해 추가적인 열처리 공정도 거치게 된다. 이와 같은 많은 광 조사 에너지와 추가적인 고온 열처리 공정은 공정비용과, 공정시간 측면에서 매우 불리하므로 실제 대량 생산 공정에 적용하기에는 한계가 있었다.

[0061] 이에 본 발명자들은, 상기와 같이 이미드기 등을 함유하는 특정 구조의 디아민 화합물을 포함한 반응물로부터 제조된 상기 화학식 1 내지 3의 반복 단위를 포함하는 제1 액정 배향제용 중합체를 이용하면, 이미 이미드화된 이미드 반복 단위를 일정 함량 포함하므로, 도막 형성 후 고온의 열처리 공정 없이 바로 광을 조사하여 이방성을 생성시키고, 이후에 열처리를 진행하여 배향막을 완성할 수 있기 때문에, 광 조사 에너지를 크게 줄일 수 있을 뿐 아니라, 1회의 열처리 공정을 포함하는 단순한 공정으로도 배향성과 안정성이 강화된 액정 배향막을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0062] 또한, 본 발명자들은 상기 제1 액정 배향제용 중합체 이외에, 질소 원자 등을 함유한 특정 구조의 디아민 화합물을 포함한 반응물로부터 제조된 상기 화학식 4 내지 6의 반복 단위를 함께 포함하는 제2 액정 배향제용 중합체를 액정 배향제 조성물에 포함시킴으로써, 이로부터 제조되는 액정 배향막은 고온에서 높은 전압유지율을 가질 수 있고, 콘트라스트 비율의 저하나 잔상 현상을 개선할 수 있을 뿐만 아니라 열 스트레스에 의한 배향 안정성 및 배향막의 기계적 강도도 개선됨을 확인하였다.

[0063] 본 발명자들은 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물과 같이 폴리이미드 또는 이의 전구체 중합체와 함께 첨가되는 가교제 화합물이 상기 화학식 9에 나타난 바와 같이, 가교성 작용기인 히드록시기(-OH)의 말단을 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>의 특정 작용기로 치환시킬 경우, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>의 작용기가 보호기로서 작용하여 액정 배향제 조성물 내 분산성이 향상되어, 최종적으로 얻어지는 배향막의 배향특성과 배향안정성이 개선됨을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.

[0064] 또한, 본 발명자들은 상기 일 가교성 작용기인 히드록시기(-OH)의 말단을 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>의 규소 함유 작용기로 치환시킬 경우, 규소 함유 작용기를 포함함에 따라 기존 히드록시기(-OH) 말단의 가교제보다 초기 건조 공정에서의 가교제의 반응성이 줄어들고, 배향을 위한 노광공정 후 가교반응이 시작되어 가교제에 의한 초기배향 저하를 줄여 줌을 확인하였다. 또한, 배향을 위한 노광 후 이미드화가 진행되는 과정에서 이미드화 전환율이 높아지면서 재배열율이 증가해 배향성이 증가되는 기술적 효과가 얻어짐을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.

[0065] 상기 가교제 화합물의 가교성 작용기 말단에 도입된 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>의 작용기는, 액정배향제 조성물 내에서는 가교성 작용기에 의한 가교반응을 억제시켜 불필요한 가교구조 형성을 최소화하여 조성물의 안정성 및 신뢰성을 향상시킬 수 있고, 액정배향막의 건조 또는 소성과정시 열처리에 의해 대략 80 °C 이상의 온도에서 탈착되어 제거되면서 가교성 작용기 말단의 히드록시기가 회복되어 원활한 가교반응을 진행하여 배향막의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0066] 즉, 액정 배향제 조성물 내에서는 상기 화학식 9로 표시되는 가교제 화합물의 구조가 유지되어, 폴리이미드 또는 이의 전구체 중합체와 상기 화학식 9로 표시되는 가교제 화합물 간의 가교반응이 억제될 수 있다. 그리고, 액정 배향제 조성물로부터 액정배향막을 제조하는 건조 공정, 노광 공정, 경화 공정 등을 거치며, 열처리에 의

해 온도가 상승시 상기 화학식 9로 표시되는 가교제 화합물에서 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>의 작용기가 수소원자로 치환되면서, 폴리아미드 또는 이의 전구체 중합체와 후술하는 화학식9로 표시되는 가교제 화합물 간의 가교반응이 진행될 수 있다.

[0067] 따라서, 상기 일 구현예의 액정배향제 조성물은 조성물 내에 첨가되는 가교제 화합물의 가교반응성을 억제하여 가교제 화합물과 폴리아미드 또는 이의 전구체 중합체의 분산성을 충분히 향상시킬 수 있으며, 후술하는 다른 구현예의 액정배향막 제조과정 중에 조성물 내에서 가교제 화합물과 폴리아미드 또는 이의 전구체 중합체간 가교반응을 통해 배향막의 강도가 향상되며, 최종 제조된 액정 배향셀에서 우수한 배향특성 및 전기적 특성을 구현할 수 있게 된다.

[0069] **1. 액정 배향제 조성물**

[0070] 발명의 일 구현예에 따르면 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제1 액정 배향제용 중합체; 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제2 액정 배향제용 중합체 및 상기 화학식 9로 표시되는 가교제 화합물을 포함하는 액정 배향제 조성물이 제공될 수 있다.

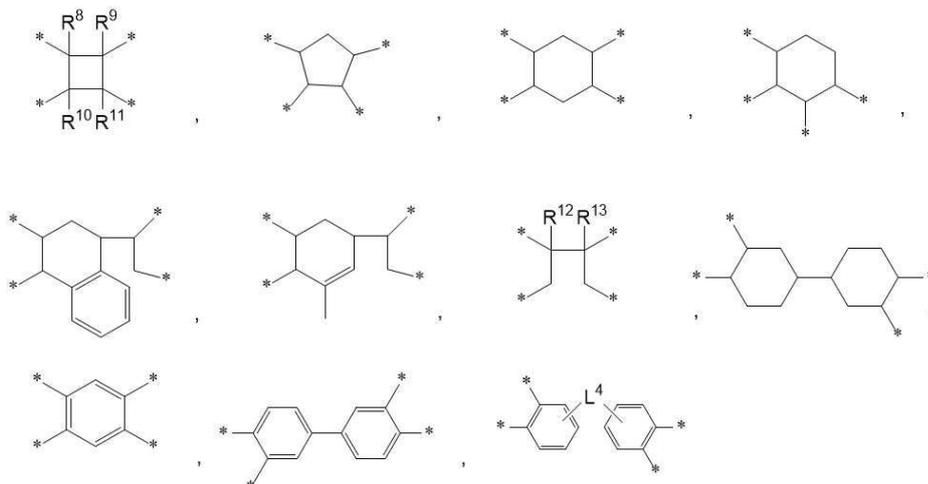
[0071] 구체적으로, 상기 제1 액정 배향제용 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 각각 1종 또는 이들 중 2종의 혼합, 또는 이들 3종 모두의 혼합을 포함할 수 있다.

[0072] 또한, 상기 제2 액정 배향제용 중합체는 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위 각각 1종 또는 이들 중 2종의 혼합, 또는 이들 3종 모두의 혼합을 포함할 수 있다.

[0073] 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물 중 제1 액정 배향제용 중합체 및 제2 액정 배향제용 중합체에 있어서, 상기 화학식 1 내지 6의 반복 단위에서 X<sup>1</sup> 내지 X<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 4가의 작용기일 수 있다. 상기 X<sup>1</sup> 내지 X<sup>6</sup>은 폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르, 또는 폴리아미드 합성시 사용되는 테트라카르복시산디무수물 화합물로부터 유래한 작용기일 수 있다.

[0074] 일 예로, 상기 X<sup>1</sup> 내지 X<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 하기 화학식 10에 기재된 4가의 작용기일 수 있다.

[0075] [화학식 10]

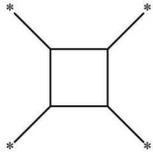


[0076] 상기 화학식 10에서, R<sup>8</sup> 내지 R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, L<sup>4</sup>는 단일 결합, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>-, -CONH-, -COO-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>O-, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-OCO-, -R<sup>16</sup>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-NR<sup>17</sup>-, 페닐렌 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, R<sup>14</sup> 내지 R<sup>17</sup>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 10의 할로 알킬기 중 하나이고, b는 각각 독립적으

로 1 내지 10의 정수이다.

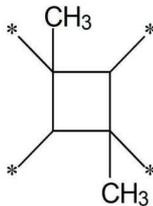
[0079] 보다 바람직하게는 상기  $X^1$  내지  $X^6$ 는 각각 독립적으로 시클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실릭디무수물로부터 유래한 하기 화학식 10-1의 유기기, 1,3-디메틸시클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실릭디무수물로부터 유래한 하기 화학식 10-2의 유기기, 테트라하이드로-[3,3'-바이퓨란]-2,2',5,5'-테트라온으로부터 유래한 하기 화학식 10-3의 유기기, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복시산 디무수물로부터 유래한 하기 화학식 10-4의 유기기, 피로멜리틱산 디무수물로부터 유래한 하기 화학식 10-5의 유기기, 또는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 디무수물로부터 유래한 하기 화학식 10-6의 유기기일 수 있다.

[0080] [화학식 10-1]



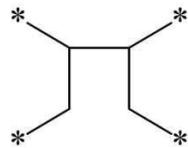
[0081]

[0082] [화학식 10-2]



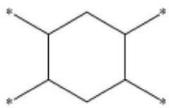
[0083]

[0084] [화학식 10-3]



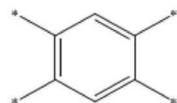
[0085]

[0086] [화학식 10-4]



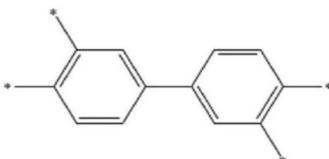
[0087]

[0088] [화학식 10-5]



[0089]

[0090] [화학식 10-6]



[0091]

[0093] 또한, 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물 중 제1 액정 배향제용 중합체는 상기 화학식 1 내지 3의 반복 단위에서  $Y^1$  내지  $Y^3$ 는 각각 독립적으로 상기 화학식 7로 표시되는 2가의 작용기일 수 있다. 상기 제1 액정 배향제용 중합체가 이미 이미드화된 이미드 반복 단위를 함유한 디아민으로부터 합성되므로, 도막 형성 후 고온의 열처리

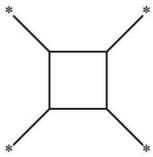
공정 없이 바로 광을 조사하여 이방성을 생성시키고, 이후에 열처리를 진행하여 배향막을 완성할 수 있기 때문에, 광 조사 에너지를 크게 줄일 수 있을 뿐 아니라, 1회의 열처리 공정을 포함하는 단순한 공정으로도 배향성과 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 전압유지 보전율과 전기적 특성 또한 뛰어난 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0094] 상기 화학식 7에서, T는 4가의 작용기고, D<sub>1</sub> 및 D<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 10의 헥테로 알킬렌기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 헥테로아릴렌기 중 하나일 수 있다.

[0095] 상기 화학식 7은 액정 배향제용 중합체 형성에 사용되는 전구체인 이미드기 등을 함유하는 특정 구조의 디아민으로부터 유래한 반복 단위 중 일부분에 해당한다.

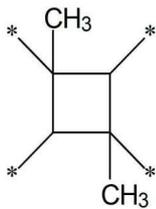
[0096] 구체적으로, 상기 화학식 7에서, T는 하기 화학식 10-1로 표시되는 작용기 또는 하기 화학식 10-2로 표시되는 작용기일 수 있다.

[0097] [화학식 10-1]



[0098]

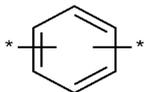
[0099] [화학식 10-2]



[0100]

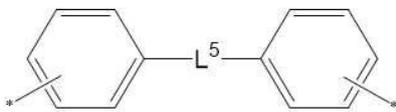
[0102] 또한, 상기 화학식 7에서 D<sub>1</sub> 및 D<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 하기 화학식 17 또는 화학식 18일 수 있다.

[0103] [화학식 17]



[0104]

[0105] [화학식 18]

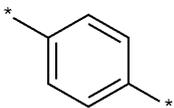


[0106]

[0107] 상기 화학식 18에서, L<sup>5</sup>는 단일 결합, -O-, -SO<sub>2</sub>-, 또는 -CR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>-이며, 여기서, R<sup>25</sup> 및 R<sup>26</sup>은 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이다.

[0108] 바람직하게는, 상기 화학식 17은 하기 화학식 17-1일 수 있다.

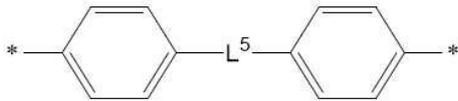
[0109] [화학식 17-1]



[0110]

[0111] 또한, 상기 화학식 18는 하기 화학식 18-1일 수 있다.

[0112] [화학식 18-1]

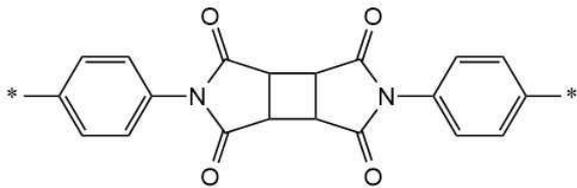


[0113]

[0114] 상기 화학식 18-1에서, L<sup>5</sup>는 O, 또는 CH<sub>2</sub>이다.

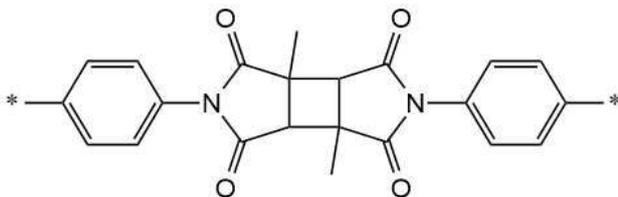
[0115] 보다 구체적으로, 상기 화학식 7로 표시되는 유기기의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 하기 화학식 7-1 또는 화학식 7-2로 표시되는 작용기일 수 있다.

[0116] [화학식 7-1]



[0117]

[0118] [화학식 7-2]



[0119]

[0120] 상기 제1 액정 배향제용 중합체에서 상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 중에서, 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 5 몰% 내지 74몰%, 또는 10 몰% 내지 60몰% 포함할 수 있다.

[0121] 상술한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 이미드 반복 단위를 특정 함량 포함하는 중합체를 이용하면, 상기 제1 액정 배향제용 중합체가 이미 이미드화된 이미드 반복 단위를 일정 함량 포함하므로, 고온의 열처리 공정을 생략하고, 바로 광을 조사하여도 배향성과 안정성이 우수한 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0122] 만일 화학식 1로 표시되는 반복 단위가 상기 함량 범위보다 적게 포함되면 충분한 배향 특성을 나타내지 못하고, 배향 안정성이 저하될 수 있으며, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 함량이 상기 범위를 초과하면 코팅 가능한 안정적인 배향액을 제조하기 어려운 문제가 나타날 수 있다. 이에 따라, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 상술한 함량 범위로 포함하는 것이 보편 안정성, 전기적 특성, 배향 특성 및 배향 안정성이 모두 우수한 액정 배향제용 중합체를 제공할 수 있어 바람직하다.

[0123] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 또는 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는 목적하는 특성에 따라 적절한 함량으로 포함될 수 있다.

[0124] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 전체 반복 단위에 대하여 1 몰% 내지 60 몰%, 바람직하게는 5 몰% 내지 50몰% 포함될 수 있다. 상기 화학식 2으로 표시되는 반복 단위는 광 조사 후 고온 열처리 공정 중 이미드로 전환되는 비율이 낮기 때문에, 상기 범위를 넘어서는 경우 액정과 의 상호작용하는 영역이 낮아지게 되어 상대적으로 배향성이 저하될 수 있다. 따라서, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는 상술한 범위 내에서 공정 특성이 우수하면서도 높은 이미드화율을 구현할 수 있는 액정 배향제용 중합체를 제공할 수 있다.

[0125] 그리고, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 전체 반복 단위에 대하여 0 몰% 내지 95몰%, 바람직하게는 10 몰% 내지 80몰% 포함될 수 있다. 이러한 범위 내에서 우수한 코팅성을 나타내 공정 특성이 우수하면서도 높은 이미드화율을 구현할 수 있는 액정 배향제용 중합체를 제공할 수 있다.

[0126] 한편, 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물 중 제2 액정 배향제용 중합체는 상기 화학식 4 내지 6의 반복 단위

에서  $Z^1$ ,  $Z^2$ , 및  $Z^3$ 는 각각 독립적으로 상기 화학식 8로 표시되는 2가의 작용기일 수 있다. 상기  $Z^1$ ,  $Z^2$ , 및  $Z^3$ 는 상기 화학식 8로 표시되는 2가의 작용기로 정의되어 상술한 효과를 발현할 수 있는 다양한 구조의 액정 배향제용 공중합체를 제공할 수 있다.

[0127] 이처럼 상기 제2 중합체가 상기 화학식 8로 표시되는 특징의 유기작용기를 함유한 디아민으로부터 합성됨에 따라, 고온 환경에서도 높은 전압유지율을 가질 수 있고, 콘트라스트 비율의 저하나 잔상 현상을 개선시켜 전기적 특성을 향상시키는 특징이 있다.

[0128] 상기 화학식 8에서,  $A^1$ 는 15족 원소이고, 상기 15족 원소는 질소(N), 인(P), 비소(As), 주석(Sn) 또는 비스무트(Bi)일 수 있다. 상기  $R^5$ 는 상기  $A^1$ 에 결합하는 작용기로서, a로 표시되는 숫자의 개수만큼  $A^1$  원소에 결합할 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 8에서,  $A^1$ 는 질소이고,  $R^5$ 는 수소이며, a는 1 일 수 있다.

[0129] 한편, 상기 화학식 8에서,  $A^2$  내지  $A^5$  중 적어도 하나는 질소이고, 나머지는 탄소를 만족함에 따라, 상기 질소 원자에 의해 상기 화학식 8은 중심점 또는 중심선을 기준으로 대칭을 이루지 않는 비대칭 구조를 이룰 수 있다. 상기 화학식 8은 액정 배향제용 공중합체 형성에 사용되는 전구체인 질소 원자 등을 함유한 특정 구조의 디아민으로부터 유래한 반복 단위로서, 후술하는 바와 같이 비대칭 디아민을 사용함에 따른 것으로 보인다.

[0130] 상기 화학식 8로 표시되는 작용기는 2차 아민기 또는 3차 아민기를 매개로 2개의 방향족 고리 화합물, 바람직하게는 헥테로 방향족 고리 화합물 및 방향족 고리 화합물이 결합하는 구조적 특징이 있다. 이에 따라, 액정배향제로서의 배향성이나 잔상특성은 동등 수준이상을 만족하면서도, 전압보유율이 향상되어 우수한 전기적 특성을 구현할 수 있다.

[0131] 반면, 2개의 방향족 고리화합물이 2차 아민기 또는 3차 아민기 없이 단일결합으로 결합하는 경우, 액정배향제의 배향성이 불량해지며 전압보유율도 상대적으로 감소하는 기술적 문제가 발생할 수 있다.

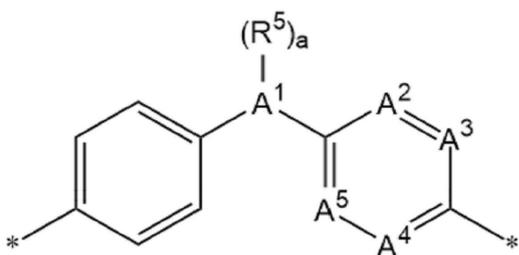
[0132] 또한, 2차 아민기 또는 3차 아민기를 통해 결합하는 2개의 방향족 고리화합물 각각이 질소원자를 포함하지 않는 경우, 아민과 산무수물의 반응으로 형성되는 폴리아미산 또는 폴리아미산 에스터에 대해 이미드화 반응을 진행하더라도(예를 들어, 230 °C 열처리를 통해) 충분한 이미드화 반응을 진행하지 못함에 따라, 최종 액정배향막 내에서 이미드화율이 감소하는 한계가 있다.

[0133] 또한, 상기 화학식 8로 표시되는 작용기는 2개의 방향족 고리 화합물, 바람직하게는 헥테로 방향족 고리 화합물 및 방향족 고리 화합물 각각에 아민기 및 수소만이 결합하고 있을 뿐, 이외의 다른 치환기가 도입되지 않는 것을 특징으로 하며, 헥테로 방향족 고리 화합물 또는 방향족 고리 화합물에 치환기, 예를 들어 플루오로알킬기가 도입될 경우, 치환기에 의한 배향성이 저하되는 기술적인 문제가 발생할 수 있다.

[0134] 보다 구체적으로, 상기 화학식 8에서,  $A^2$  내지  $A^5$  하나가 질소이고, 나머지는 탄소일 수 있고, 상기 화학식 8에서,  $A^2$  또는  $A^5$  중 하나가 질소이고 나머지는 탄소이며,  $A^3$  및  $A^4$ 는 탄소일 수 있다. 즉, 상기 화학식 8에서  $A^2$  내지  $A^5$ 가 포함된 방향족 고리는 피리딘(pyridine) 구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 일 구현예의 액정 배향제용 공중합체가 적용된 액정디스플레이 소자가 높은 전압유지율 및 액정배향성을 구현할 수 있다.

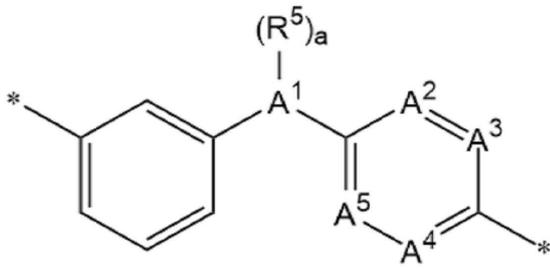
[0135] 또한, 상기 화학식 8는 하기 화학식 8-1, 화학식 8-2, 및 화학식 8-3으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복단위를 포함할 수 있다.

[0136] [화학식 8-1]



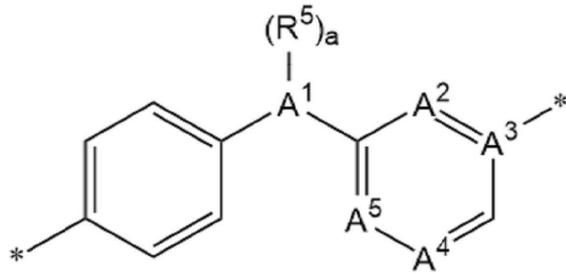
[0137]

[0138] [화학식 8-2]



[0139]

[0140] [화학식 8-3]



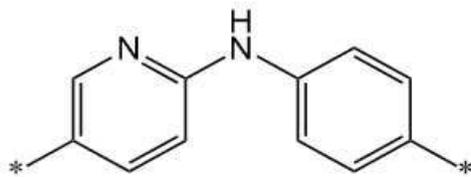
[0141]

[0142] 상기 화학식 8-1 내지 8-3에서, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup>, R<sup>5</sup>, 및 a에 대한 내용은 상기 화학식 8에서 상술한 내용을 포함한다.

[0143] 이와 같이, 상기 화학식 8이 화학식 8-1, 화학식 8-2, 및 화학식 8-3으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 2개의 작용기를 포함함에 따라, 보다 우수한 액정 배향성을 구현할 수 있다.

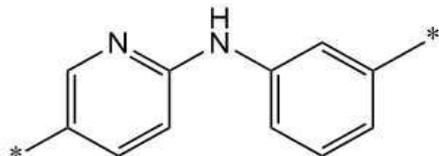
[0144] 보다 구체적으로, 상기 화학식 8로 표시되는 유기기의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 하기 화학식 8-4, 화학식 8-5 및 화학식 8-6으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기일 수 있다.

[0145] [화학식 8-4]



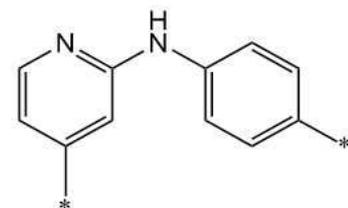
[0146]

[0147] [화학식 8-5]



[0148]

[0149] [화학식 8-6]



[0150]

[0152] 한편, 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물 중 제2 액정 배향제용 중합체는 상기 화학식 4, 화학식 5 및 화학

식 6으로 표시되는 반복 단위 중에서, 이미드 반복 단위인 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 0 몰% 내지 80 몰%, 바람직하게는 0.1 몰% 내지 65 몰% 포함할 수 있다.

[0153] 상술한 바와 같이, 상기 화학식 4로 표시되는 이미드 반복 단위를 특정 함량 포함하는 중합체를 이용하면, 상기 중합체가 이미 이미드화된 이미드 반복 단위를 일정 함량 포함하므로, 고온의 열처리 공정을 생략하고, 바로 광을 조사하여도 배향성과 안정성이 우수한 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0154] 만일 화학식 4로 표시되는 반복 단위가 상기 함량 범위보다 적게 포함되면 충분한 배향 특성을 나타내지 못하고, 배향 안정성이 저하될 수 있으며, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위의 함량이 상기 범위를 초과하면 코팅 가능한 안정적인 배향액을 제조하기 어려운 문제가 나타날 수 있다. 이에 따라, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 상술한 함량 범위로 포함하는 것이 보관 안정성, 전기적 특성, 배향 특성 및 배향 안정성이 모두 우수한 액정 배향제용 중합체를 제공할 수 있어 바람직하다.

[0155] 또한, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 또는 화학식 6으로 표시되는 반복 단위는 목적하는 특성에 따라 적절한 함량으로 포함될 수 있다.

[0156] 구체적으로, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위는 상기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 전체 반복 단위에 대하여 0 몰% 내지 50 몰%, 바람직하게는 0.1 몰% 내지 30 몰% 포함될 수 있다. 상기 화학식 5으로 표시되는 반복 단위는 광 조사 후 고온 열처리 공정 중 이미드로 전환되는 비율이 낮기 때문에, 상기 범위를 넘어서는 경우 전체적인 이미드화율이 부족하여 배향 안정성이 저하될 수 있다. 따라서, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위는 상술한 범위 내에서 공정 특성이 우수하면서도 높은 이미드화율을 구현할 수 있는 액정 배향제용 중합체를 제공할 수 있다.

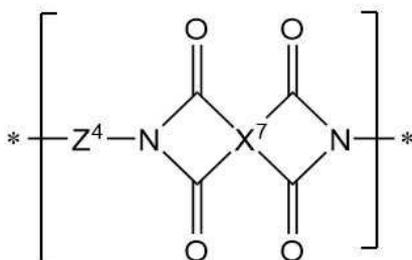
[0157] 그리고, 상기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위는 상기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 전체 반복 단위에 대하여 10 몰% 내지 100 몰%, 바람직하게는 30 몰% 내지 99.8 몰% 포함될 수 있다. 이러한 범위 내에서 우수한 코팅성을 나타내 공정 특성이 우수하면서도 높은 이미드화율을 구현할 수 있는 액정 배향제용 중합체를 제공할 수 있다.

[0159] 한편, 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물은 상기 제1 액정 배향제용 중합체와 제2 액정 배향제용 중합체는 약 5:95 내지 95:5, 바람직하게는 약 15:85 내지 85:15의 중량비로 포함할 수 있다.

[0160] 상술한 바와 같이, 상기 제1 액정 배향제용 중합체는 이미 이미드화된 이미드 반복 단위를 일정 함량 포함하므로, 도막 형성 후 고온의 열처리 공정 없이 바로 광을 조사하여 이방성을 생성시키고, 이후에 열처리를 진행하여 배향막을 완성할 수 있는 특징이 있다. 이와 더불어, 제2 액정 배향제용 중합체는 질소 원자를 함유한 특정 비대칭 구조의 디아민 화합물로 유래한 반복 단위를 포함하므로, 고온 환경에서도 높은 전압유지율을 가질 수 있고, 콘트라스트 비율의 저하나 잔상 현상을 개선시켜 전기적 특성을 향상시키는 특징이 있다. 이와 같은 특징을 갖는 상기 제1 액정 배향제용 중합체와 제2 액정 배향제용 중합체를 상기 중량비 범위로 혼합하여 사용하는 경우, 제1 액정 배향제용 중합체가 갖는 우수한 광반응 특성 및 액정 배향 특성에 제2 액정 배향제용 중합체가 갖는 우수한 전기적 특성을 상호 보완할 수 있으므로, 우수한 코팅성을 나타내 공정 특성이 우수하면서도 높은 이미드화율을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 직류/교류전압에 의해 발생하는 잔상, 전압유지율과 같은 전기적인 특성이 우수한 액정 배향막을 보다 우수한 배향성과 전기적 특성을 동시에 갖는 액정 배향막을 제조할 수 있다.

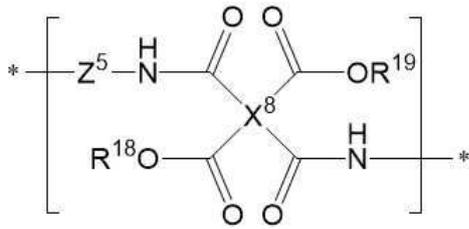
[0162] 한편, 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물 중 상기 제2 액정 배향제용 중합체는 하기 화학식 11로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 12로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 13으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 더 포함할 수 있다.

[0163] [화학식 11]



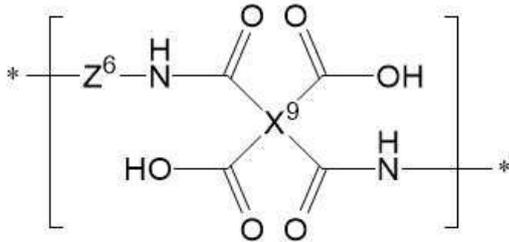
[0164]

[0165] [화학식 12]



[0166]

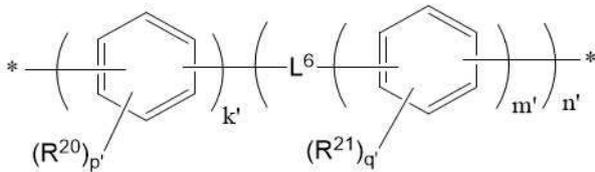
[0167] [화학식 13]



[0168]

[0169] 상기 화학식 11 내지 13에서, R<sup>18</sup> 및 R<sup>19</sup> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며, X<sup>7</sup> 내지 X<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 4가의 작용기이고, Z<sup>4</sup> 내지 Z<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 하기 화학식 14로 표시되는 2가의 작용기이고,

[0170] [화학식 14]



[0171]

[0172] 상기 화학식 14에서, R<sup>20</sup> 및 R<sup>21</sup>은 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 알케닐, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬, 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알콕시이고, p' 및 q'는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, L<sup>6</sup>는 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -COO-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>O-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-, -OCH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-OCO-, 또는 -OCO-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-COO-이며, 여기서, z는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고, k' 및 m'은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, n'은 0 내지 3의 정수이다.

[0173] 상기 화학식 14에서, R<sup>20</sup> 및 R<sup>21</sup>로 치환되지 않은 탄소에는 수소가 결합될 수 있으며, p' 및 q'는 각각 독립적으로 0 내지 4, 또는 1 내지 4, 또는 2 내지 4의 정수이고, p' 또는 q'가 2 내지 4의 정수일 때 복수의 R<sup>20</sup> 또는 R<sup>21</sup>은 동일하거나 서로 상이한 치환기일 수 있다.

[0174] 그리고, 상기 화학식 14에서 k' 및 m'은 각각 독립적으로 0 내지 3, 또는 1 내지 3의 정수일 수 있고, n'은 0 내지 3, 또는 1 내지 3의 정수일 수 있다.

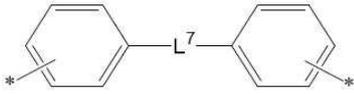
[0175] 보다 구체적으로, 상기 화학식 14는 하기 화학식 19 또는 화학식 20일 수 있다.

[0176] [화학식 19]



[0177]

[0178] [화학식 20]



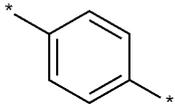
[0179]

[0180] 상기 화학식 20에서,

[0181]  $L^7$ 는 단일 결합,  $-O-$ ,  $-SO_2-$ , 또는  $-CR^{27}R^{28}-$ 이며, 여기서,  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이다.

[0182] 바람직하게는, 상기 화학식 19은 하기 화학식 19-1일 수 있다.

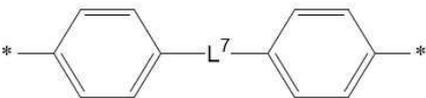
[0183] [화학식 19-1]



[0184]

[0185] 또한, 상기 화학식 20은 하기 화학식 20-1일 수 있다.

[0186] [화학식 20-1]



[0187]

[0188] 상기 화학식 20-1에서,  $L^7$ 는  $O$ , 또는  $CH_2$ 이다.

[0189] 상기  $X^7$  내지  $X^9$ 는 각각 독립적으로 4가의 작용기일 수 있다.

[0190] 일 예로, 상기  $X^7$  내지  $X^9$ 는 각각 독립적으로 상기 화학식 10에 기재된 4가의 작용기를 포함할 수 있다.

[0192] 이때, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위와 상기 화학식 11로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 12로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 13으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위간의 몰비율은 1:100 내지 100:1일 수 있다.

[0194] 상기 제 1 액정 배향제용 중합체, 제 2 액정 배향제용 중합체 각각의 중량평균 분자량(GPC측정)이 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 10000 g/mol 내지 200000 g/mol일 수 있다.

[0196] **2. 가교제 화합물**

[0197] 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물은 상술한 중합체 이외에, 가교제 화합물을 포함할 수 있고, 상기 가교제 화합물은 상기 화학식 9로 표시되는 특정의 화학 구조를 가질 수 있다. 상기 가교제 화합물의 물리/화학적 특성은 상술한 화학식 9의 특정 구조에 기인한 것으로 보인다.

[0198] 상기 화학식 9에서,  $A^6$ 는 1가 내지 4가의 작용기이며,  $j$ 은 1 내지 4의 정수일 수 있다. 상기  $A^6$ 는 가교제 화합물의 중심에 위치하는 작용기이고,  $A^6$ 에 포함된 말단 작용기에 화학식 9에서 중괄호"[]"로 표시된 작용기가  $j$ 개만큼 결합할 수 있다.

[0199] 즉, 상기 화학식 9에서,  $j$ 가 1이면,  $A^6$ 는 1가 작용기이다. 또한,  $j$ 가 2이면,  $A^6$ 는 2가 작용기이다. 또한,  $j$ 가 3이면,  $A^6$ 는 3가 작용기이다. 또한,  $j$ 가 4이면,  $A^6$ 는 4가 작용기이다. 바람직하게는, 상기 화학식9에서,  $j$ 는 2이며,  $A^6$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 구체적으로 부틸렌기일 수 있다.

[0200] 상기 화학식 9에서,  $L^2$  및  $L^3$  는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 아틸렌기 중 하나이고, 바람직하게는  $L^2$  및  $L^3$  각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 예를 들어 에틸렌기일 수 있다.

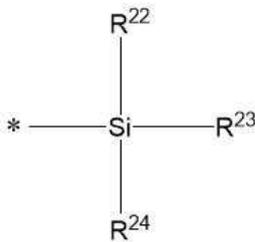
[0201] 상기 화학식 9에서,  $R^6$  및  $R^7$ 는 상기 가교제 화합물의 가교성 작용기인 히드록시기(-OH)의 말단에서 수소원자를 대신하여 치환된 작용기로서, 폴리이미드 또는 이의 전구체 중합체와 상기 화학식 9로 표시되는 가교제 화합물 간의 가교반응을 억제시킬 수 있다.

[0202] 후술하는 바와 같이, 상기  $R^6$  및  $R^7$ 는 액정 배향제 조성물로부터 액정배향막을 제조하는 건조 공정, 노광 공정, 경화 공정 등을 거치며, 대략 80 °C 이상의 온도로 상승시 수소원자로 치환되면서 탈착될 수 있다.

[0203] 상기  $R^6$  및  $R^7$ 는 각각 독립적으로 규소 함유 1가 작용기일 수 있다.

[0204] 구체적으로, 상기 규소 함유 1가 작용기는 하기 화학식 15로 표시되는 작용기일 수 있다.

[0205] [화학식 15]



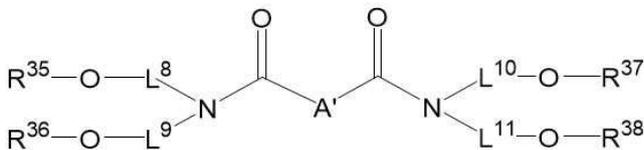
[0206]

[0207] 상기 화학식 15에서,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$  및  $R^{24}$ 는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 중 하나일 수 있다.

[0208] 보다 구체적으로, 상기 화학식 15에서,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$  및  $R^{24}$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬, 바람직하게는 메틸기일 수 있다.

[0209] 상기 화학식 9에서,  $A^6$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,  $j$ 는 2일 수 있다. 즉, 상기 화학식 9로 표시되는 가교제 화합물은 하기 화학식 9-1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0210] [화학식9-1]

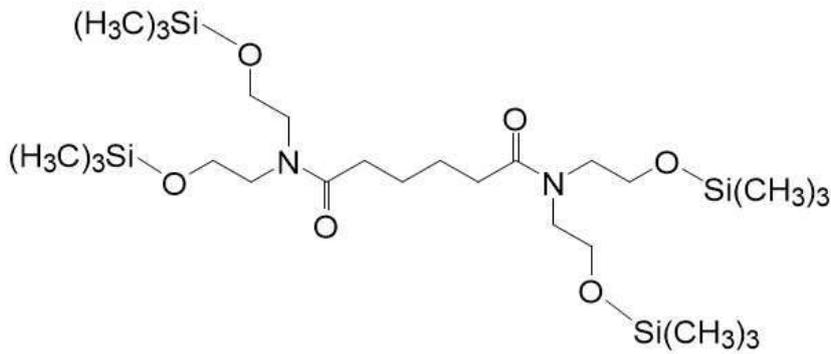


[0211]

[0212] 상기 화학식9-1에서,  $A'$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,  $L^8$  내지  $L^{11}$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,  $R^{35}$  내지  $R^{38}$ 는 각각 독립적으로 규소 함유 1가 작용기일 수 있다

[0213] 보다 구체적으로 상기 화학식9-1로 표시되는 가교제 화합물의 예로는,  $A'$ 는 탄소수 4의 부틸렌기이며,  $L^8$  내지  $L^{11}$ 는 모두 탄소수 2의 에틸렌기이며,  $R^{35}$  내지  $R^{38}$ 는 모두 상기 화학식20로 표시되는 작용기( $R^{32}$ ,  $R^{33}$ , 및  $R^{34}$ 이 메틸기)인 하기 화학식9-2로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

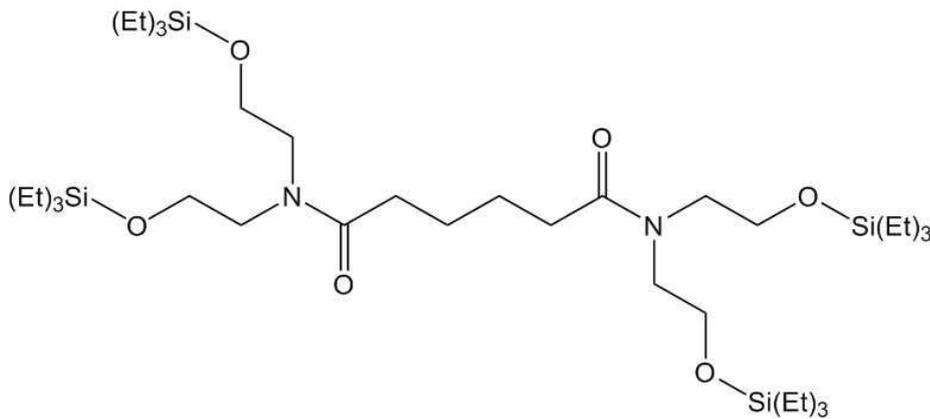
[0214] [화학식9-2]



[0215]

[0216] 또한 상기 화학식9-1로 표시되는 가교제 화합물의 다른 예로는, A'는 탄소수 4의 부틸렌기이며, L<sup>8</sup> 내지 L<sup>11</sup>는 모두 탄소수 2의 에틸렌기이며, R<sup>35</sup> 내지 R<sup>38</sup>는 모두 상기 화학식20로 표시되는 작용기(R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, 및 R<sup>34</sup>이 에틸기)인 하기 화학식9-3로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0217] [화학식9-3]



[0218]

[0220] 상기 화학식9로 표시되는 가교제 화합물은, 상기 액정 배향제 조성물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%, 또는 2 중량% 내지 25 중량%, 또는 3 중량% 내지 25 중량%, 또는 5 중량% 내지 10중량%로 함유될 수 있다. 상기 가교제 화합물의 함량이 지나치게 많아지면, 상기 액정배향제용 중합체의 가교도가 지나치게 증가함에 따라, 상기 중합체의 유연성이 감소할 수 있고, 조성물의 점도 증가로 인한 저장안정성 감소 및 조성물 내에서의 겔화반응으로 인해 기관으로의 도포성이 감소할 수 있다.

[0221] 반면, 상기 가교제 화합물의 함량이 지나치게 작아지면, 상기 액정배향제용 중합체의 가교도 증가에 의한 기계적 강도 및 전기적 특성 향상 효과가 충분히 구현되기 어려울 수 있다.

[0223] **3. 액정 배향막의 제조 방법**

[0224] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 액정 배향제 조성물을 기관에 도포하여 도막을 형성하는 단계(단계 1); 상기 도막을 건조하는 단계(단계 2); 상기 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계(단계 3); 및 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계(단계 4)를 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법을 제공한다.

[0225] 상기 단계 1은, 상술한 액정 배향제 조성물을 기관에 도포하여 도막을 형성하는 단계이다. 상기 액정 배향제 조성물에 관한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함한다.

[0226] 상기 액정 배향제 조성물을 기관에 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 잉크젯 등의 방법이 이용될 수 있다.

[0227] 그리고, 상기 액정 배향제 조성물은 유기 용매에 용해 또는 분산시킨 것일 수 있다. 상기 유기 용매의 구체적인 예로는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 2-피롤리돈, N-

에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸술폰, 테트라메틸우레아, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸술폰,  $\gamma$ -부티로락톤, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-에톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 1,3-디메틸-이미다졸리디논, 에틸아미케톤, 메틸노닐케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소아미케톤, 메틸이소프로필케톤, 사이클로헥사논, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디글라임, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노이소프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노이소프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 혼합하여 사용될 수도 있다.

[0228] 또한, 상기 액정 배향제 조성물은 유기 용매 외에 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 액정 배향제 조성물이 도포되었을 때, 막 두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키거나, 혹은 액정 배향막과 기판의 밀착성을 향상시키거나, 혹은 액정 배향막의 유전율이나 도전성을 변화시키거나, 혹은 액정 배향막의 치밀성을 증가시킬 수 있는 첨가제가 추가로 포함될 수 있다. 이러한 첨가제로는 각종 용매, 계면 활성제, 실란계 화합물, 유전체 또는 가교성 화합물 등이 예시될 수 있다.

[0229] 상기 단계 2는, 상기 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 형성된 도막을 건조하는 단계이다.

[0230] 상기 도막을 건조하는 단계는 도막의 가열, 진공 증발 등의 방법을 이용할 수 있으며, 50 °C 내지 150 °C, 또는 60 °C 내지 140 °C에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0232] 상기 단계 3은, 상기 도막에 광을 조사하여 배향 처리하는 단계이다.

[0233] 상기 배향 처리 단계에서의 도막은 건조단계 직후의 도막을 의미할 수도 있고, 상기 건조단계 이후 열처리를 거친 후의 도막일 수도 있다. 상기 "건조 단계 직후의 도막"은 건조 단계 이후에 건조 단계 이상의 온도로 열처리하는 단계의 진행 없이 바로 광 조사하는 것을 의미하며, 열처리 이외의 다른 단계는 부가가 가능하다.

[0234] 보다 구체적으로, 기준에 폴리아믹산 또는 폴리아믹산에스테르를 포함하는 액정 배향제를 사용하여 액정 배향막을 제조하는 경우에는 폴리아믹산의 이미드화를 위하여 필수적으로 고온의 열처리를 진행한 후 광을 조사하는 단계를 포함하지만, 상술한 일 구현예의 액정 배향제를 이용하여 액정 배향막을 제조하는 경우에는 상기 열처리 단계를 포함하지 않고, 바로 광을 조사하여 배향 처리한 후, 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화함으로써 배향막을 제조할 수 있다.

[0235] 그리고, 상기 배향 처리하는 단계에서 광 조사는 150 nm 내지 450 nm 파장의 편광된 자외선을 조사하는 것일 수 있다. 이 때, 노광의 세기는 액정 배향제용 중합체의 종류에 따라 다르며, 10 mJ/cm<sup>2</sup> 내지 10 J/cm<sup>2</sup>의 에너지, 바람직하게는 30 mJ/cm<sup>2</sup> 내지 2 J/cm<sup>2</sup>의 에너지를 조사할 수 있다.

[0236] 상기 자외선으로는, 석영유리, 소다라임 유리, 소다라임프리 유리 등의 투명 기판 표면에 유전이방성의 물질이 코팅된 기판을 이용한 편광 장치, 미세하게 알루미늄 또는 금속 와이어가 증착된 편광판, 또는 석영유리의 반사에 의한 브루스터 편광 장치 등을 통과 또는 반사하는 방법으로 편광 처리된 자외선 중에서 선택된 편광 자외선을 조사하여 배향 처리를 한다. 이때 편광된 자외선은 기판면에 수직으로 조사할 수도 있고, 특정한 각으로 입사각을 경사하여 조사할 수도 있다. 이러한 방법에 의하여 액정분자의 배향 능력이 도막에 부여되게 된다.

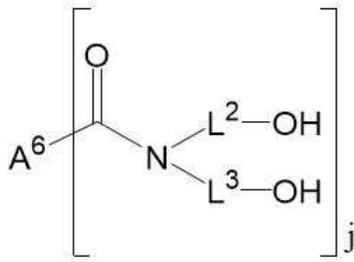
[0237] 또한, 상기 배향 처리하는 단계에서 러빙 처리는 러빙천을 이용하는 방법을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 러빙 처리는 금속 롤러에 러빙천의 옷감을 붙인 러빙 롤러를 회전시키면서 열처리 단계 이후의 도막의 표면을 한 방향으로 러빙할 수 있다.

[0238] 상기 단계 4는, 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계이다.

[0239] 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계에서, 상기 배향 처리된 도막에서 상기 화학식9로 표시되는 가교제 화합물에서 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>의 작용기가 수소원자로 치환되면서 탈착될 수 있고, 또한 상기 가교제 화합물, 그리고 폴리아믹산 반복단위, 폴리아믹산에스테르 반복단위, 폴리이미드 반복단위 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 포함한 중합체간의 가교반응이 진행될 수 있다.

[0240] 구체적으로, 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계에서, 상기 배향 처리된 도막에 하기 화학식16으로 표시되는 가교제 화합물이 포함될 수 있다.

[0241] [화학식16]



[0242]

[0243] 상기 화학식 16에서,  $A^6$ ,  $j$ ,  $L^2$ , 및  $L^3$ 는 상기 일 구현예의 화학식9에서 정의한 바와 같다.

[0244] 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물에 상기 화학식 16으로 표시되는 가교제 화합물이 포함될 경우, 조성물 내에서부터 일부 가교반응을 진행함에 따라 가교제 화합물이 조성물 내에 고르게 분산되기 어렵다.

[0245] 반면, 본 발명은 액정 배향제 조성물 내에서는 상기 화학식 9로 표시되는 가교제 화합물을 첨가하여 조성물 내에서의 가교반응을 억제하였다가, 액정배향막을 제조하는 상기 1차 열처리 단계에서 자발적으로 화학식 9로 표시되는 가교제 화합물이 화학식 16으로 표시되는 가교제 화합물로 전환되도록 유도할 수 있다. 이에 따라, 조성물에서는 가교제 화합물의 분산성 및 안정성을 높일 수 있고, 배향막에서는 가교구조 형성을 통해 막강도 향상 효과를 구현할 수 있다.

[0246] 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계는 기존에 폴리아믹산 또는 폴리아믹산 에스테르를 포함하는 액정 배향제용 중합체를 이용하여 액정 배향막을 제조하는 방법에서도 광 조사 이후에 실시하는 단계로, 액정 배향제를 기판에 도포하고, 광을 조사하기 이전에, 또는 광을 조사하면서 액정 배향제를 이미드화 시키기 위하여 실시하는 열처리 단계와는 구분된다.

[0248] 이때, 상기 열처리는 핫 플레이트, 열풍 순환로, 적외선로 등의 가열 수단에 의해 실시될 수 있으며, 150 내지 300 °C, 또는 200 내지 250 °C에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0249] 한편, 상기 도막을 건조하는 단계(단계 2) 이후에 필요에 따라, 상기 건조 단계 직후의 도막에 건조 단계 이상의 온도로 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 열처리하는 핫 플레이트, 열풍 순환로, 적외선로 등의 가열 수단에 의해 실시될 수 있으며, 150 °C 내지 250 °C에서 수행되는 것이 바람직하다. 이 과정에서 액정 배향제를 이미드화 시킬 수 있다.

[0250] 즉, 상기 액정 배향막의 제조 방법은 상술한 액정 배향제를 기판에 도포하여 도막을 형성하는 단계(단계 1); 상기 도막을 건조하는 단계(단계 2); 상기 건조 단계 직후의 도막에 건조 단계 이상의 온도로 열처리하는 단계(단계 3); 상기 열처리된 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계(단계 4) 및 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계(단계 5)를 포함할 수 있다.

[0252] **4. 액정 배향막**

[0253] 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 액정 배향막의 제조 방법에 따라 제조된 액정 배향막이 제공된다. 구체적으로, 상기 액정 배향막은 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물의 배향 경화물을 포함할 수 있다. 상기 배향 경화물이란, 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물의 배향공정 및 경화공정을 거쳐 얻어지는 물질을 의미한다.

[0254] 상술한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 화학식 3으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제1 액정 배향제용 중합체와, 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제2 액정 배향제용 중합체 및 상기 화학식 9로 표시되는 가교제 화합물을 혼합하여 이용하면, 배향성과 안정성이 강화된 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0255] 구체적으로, 상기 액정 배향막은 하기 수화식1로 계산되는 막강도가 3 % 이하, 또는 0.01% 내지 2.5%, 또는 0.01% 내지 2.0%, 또는 1.0% 내지 2.0%일 수 있다.

[0256] [수화식1]

- [0257] 막강도 = 러빙처리 후 액정 배향막의 헤이즈 - 러빙처리 전 액정 배향막의 헤이즈.
- [0258] 상기 액정배향막에 대한 러빙처리는 배향막 표면을 sindo engineering사의 rubbing machine을 이용하여 1000 rpm으로 회전시키면서 러빙처리하는 방법을 사용할 수 있으며, 헤이즈 값은 헤이즈미터(hazemeter)를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0259] 상기 액정 배향막의 두께가 크게 한정되는 것은 아니나, 0.01 μm 내지 1000 μm 범위내에서 자유롭게 조절 가능하며, 예를 들어 0.01μm 내지 0.3μm일 수 있다. 상기 액정 배향막의 두께가 특정 수치만큼 증가하거나 감소하는 경우 액정 배향막에서 측정되는 물성 또한 일정 수치만큼 변화할 수 있다.
- [0261] **5. 액정 표시 소자**
- [0262] 또한, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 액정 배향막을 포함하는 액정 표시소자가 제공된다.
- [0263] 상기 액정 배향막은 공지의 방법에 의해 액정셀에 도입될 수 있으며, 상기 액정셀은 마찬가지로 공지의 방법에 의해 액정 표시소자에 도입될 수 있다. 상기 액정 배향막은 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 특정 함량 포함하는 중합체로부터 제조되어 우수한 제반 물성과 함께 뛰어난 안정성을 구현할 수 있다. 이에 따라, 높은 신뢰도를 나타낼 수 있는 액정 표시소자를 제공하게 된다.
- [0264] 구체적으로, 상기 액정 표시소자는 1V, 1Hz, 60 °C 온도에서 TOYO corporation의 6254C 장비를 이용하여 측정된 전압 보유율이 70% 이상 또는 70% 내지 99%일 수 있다. 상기 액정 배향표시소자의 1V, 1Hz, 60 °C 온도에서 TOYO corporation의 6254C 장비를 이용하여 측정된 전압 보유율이 70% 미만으로 감소할 경우, 저전력에서 고품위의 구동특성을 갖는 액정 표시소자의 구현이 어려워질 수 있다.
- [0265] 또한, 상기 액정 표시소자는 상판 및 하판에 편광판을 서로 수직이 되도록 부착한 후, 7,000 cd/m<sup>2</sup>의 백라이트 위에 부착하고 PR-880 장비를 이용해 측정된 블랙 상태의 휘도인 초기 휘도(L0)와 상온에서 교류전압 7 V로 120 시간 구동한 후 측정된 블랙상태의 휘도인 나중 휘도(L1) 간의 차이를 초기 휘도(L0) 값으로 나누고 100을 곱한 값인 휘도변동율이 상기 액정 표시소자의 휘도변동율이 5% 미만일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0267] 본 발명에 따르면, 액정배향막 합성시 높은 이미드화 전환율을 나타내고 우수한 막강도를 가지면서도, 향상된 배향성 및 전기적 특성을 구현할 수 있는 액정 배향제 조성물, 상기 액정 배향제 조성물을 기판에 도포 및 건조한 후 고온의 열처리 공정을 생략하고, 바로 광을 조사하여 배향 처리한 후, 이를 열처리하여 경화함으로써, 광 조사 에너지를 줄일 수 있을 뿐 아니라, 단순한 공정을 통해 배향성과 안정성이 우수하고 고온에서도 높은 전압 유지율을 가지며 콘트라스트 비율의 저하나 잔상 현상을 개선시켜 전기적 특성 및 또한 뛰어난 액정 배향막을 제공할 수 있는 액정 배향막의 제조 방법, 및 이를 이용한 액정 배향막 및 액정 표시소자가 제공될 수 있다.

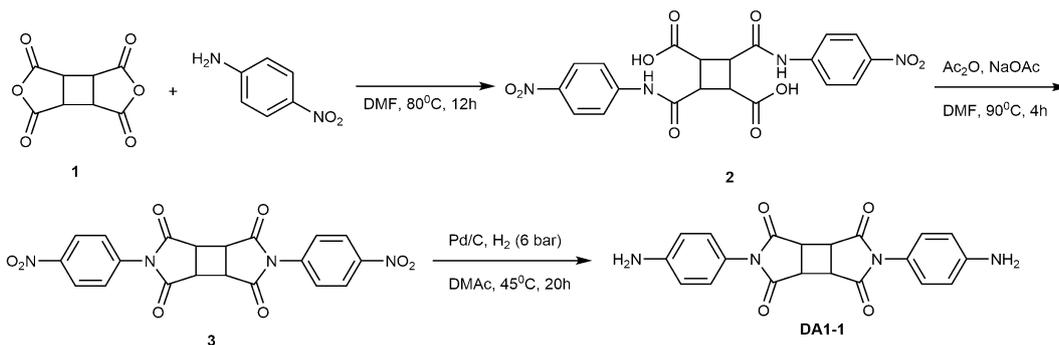
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0269] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

**<제조예 및 비교제조예>**

**제조예 1: 디아민 DA1-1의 제조**

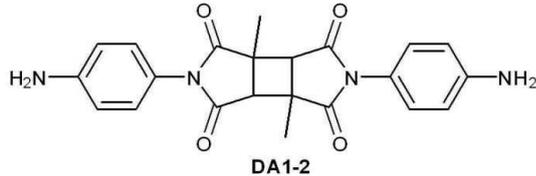
- [0273] 하기 반응식과 같이 제조하였다.



- [0274]

[0275] 구체적으로, CBDA(사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물, 화합물 1)과 4-니트로아닐린(4-nitroaniline)을 DMF(Dimethylformamide)에 용해시켜 혼합물을 제조하였다. 이어서, 상기 혼합물을 약 80 °C에서 약 12 시간 동안 반응시켜 화합물 2의 아미산을 제조하였다. 이후, 상기 아미산을 DMF에 용해시키고, 아세트산 무수물 및 아세트산 나트륨을 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 이어서, 상기 혼합물에 포함된 아미산을 약 90 °C에서 약 4 시간 동안 이미드화시켜 화합물 3을 얻었다. 이렇게 얻어진 화합물 3의 이미드를 DMAc(Dimethylacetamide)에 용해시킨 후, Pd/C를 첨가하고 혼합물을 제조하였다. 이를 약 45 °C 및 약 6 bar의 수소 압력 하에서 약 20 시간 동안 환원시켜 디아민 DA1-1을 제조하였다.

[0277] **제조예 2: 디아민 DA1-2의 제조**

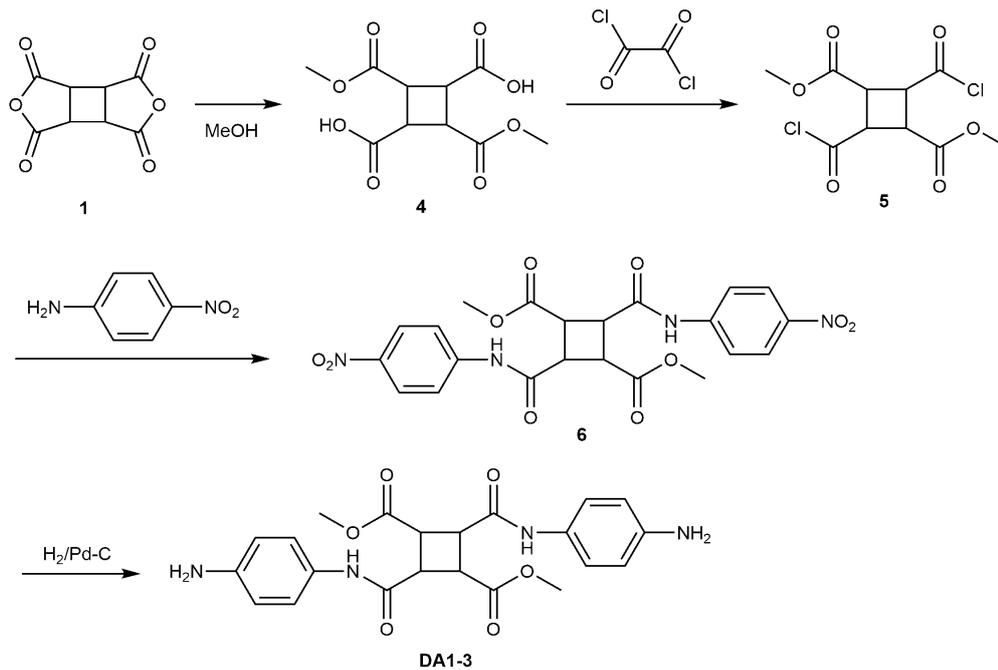


[0278]

[0279] CBDA(사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물) 대신에 DMCBDA(1,3-디메틸사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물)을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 구조를 갖는 DA1-2를 제조하였다.

[0281] **제조예 3: 디아민 DA1-3의 합성**

[0282] 하기 반응식과 같이 제조하였다.



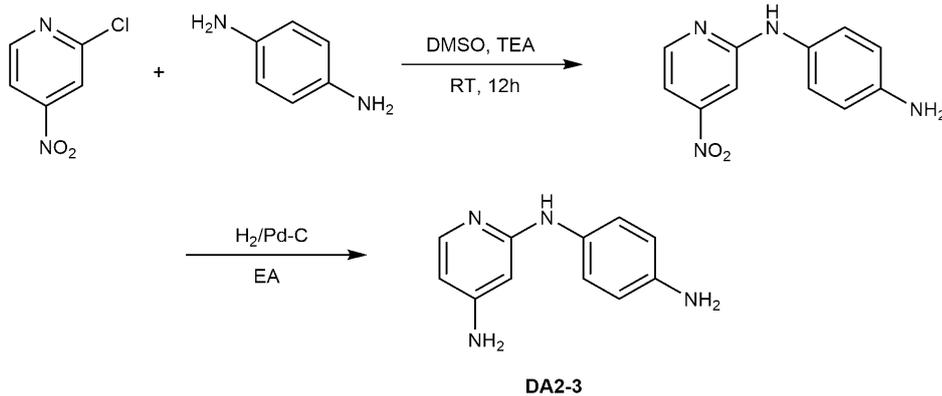
[0283]

[0284] 구체적으로, CBDA(사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물, 화합물 1) 25 g을 250 mL의 메탄올에 넣고 1~2 방울의 염산을 첨가한 후 약 75 °C에서 약 5 시간 동안 가열 환류하였다. 용매를 감압하여 제거한 후 에틸 아세테이트와 노르말헥산을 300 mL 첨가하여 고형화하였다. 생성된 고체를 감압 필터하고 약 40 °C에서 감압 건조한 후 화합물 4, 32 g을 얻었다.

[0285] 수득한 화합물 4, 34 g에 100 mL의 톨루엔을 첨가하고 상온에서 옥살릴 클로라이드(oxalyl chloride) 35 g을 적하하였다. 2~3 방울의 디메틸포름아미드(DMF)를 적가하고 약 50 °C에서 약 16 시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각한 후 용매와 잔류 옥살릴 클로라이드를 감압하여 제거하였다. 노란색 고체 생성물에 노르말헥산 300 mL 첨가한 후 약 80 °C에서 가열 환류하였다. 가열된 반응 용액을 여과하여 노르말헥산에 녹지 않는 impurity를 제거하고 천천히 상온까지 냉각하여 생성된 흰 색의 결정을 여과한 후 약 40 °C의 감압 오븐에서 건조하여 화합물 5, 32.6 g을 얻었다.



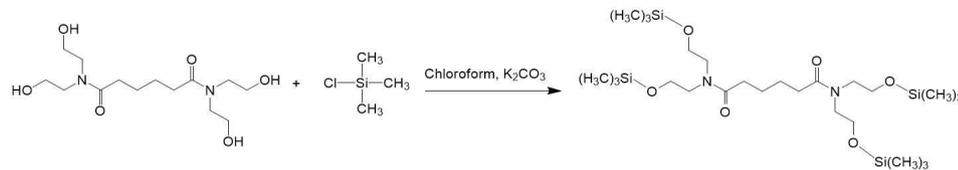
[0300] 제조예 6: 디아민 DA2-3의 합성



[0302]

[0303] 상기 2-클로로-5-니트로피리딘(2-chloro-5-nitropyridine, 화합물 7) 대신에 2-클로로-4-니트로피리딘(2-chloro-4-nitropyridine)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 4와 동일한 방법으로 디아민 화합물 DA2-3을 제조하였다.

[0305] 제조예 7: 가교제의 제조



[0306]

[0307] N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸)아디프아마이드(N,N,N',N'-Tetrakis (2-hydroxyethyl)adipamide) 5 g(15.6 mmol)와 클로로트리메틸실란 (Chlorotrimethylsilane) 10.2 g(94 mmol)를 클로로포름(Chloroform) 150 ml에 투입한 후, 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 17.3 g(125 mmol)을 첨가하고 0 °C 질소환경 하에서 10시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 셀라이트 패트에 여과한 여액을 농축하여 N1,N1,N6,N6-테트라키스(2-(트리메틸실틸옥시)에틸)아디프아마이드(N1,N1,N6,N6-tetrakis(2-(trimethylsilyloxy)ethyl)adipamide) 7.3 g(수율 77 %)을 제조하였다.

[0309] 비교제조예1: 가교제의 제조

[0310] 상기 제조예 7의 반응물인 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시에틸) 아디프아마이드(N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamide)을 비교제조예1의 가교제로 사용하였다.

[0312] <합성예 >

[0313] 합성예 1 내지 4: 제1 중합체 합성

[0314] 합성예 1: 액정 배향제용 중합체 P-1의 제조

[0315] 상기 제조예 1에서 제조한 DA1-1, 5.0 g(13.3 mmol)과 무수 N-메틸 피롤리돈(NMP) 71.27 g에 완전히 녹였다. 그리고, ice bath 하에서 1,3-디메틸-사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물(DMCBDA) 2.92 g(13.03 mmol)을 상기 용액에 첨가하고 약 16 시간 동안 상온에서 교반하여 액정 배향제용 중합체 P-1을 제조하였다.

[0316] GPC를 통해 상기 중합체 P-1의 분자량을 확인한 결과, 수평균분자량(Mn)이 15,500 g/mol이고, 중량평균분자량(Mw)이 31,000 g/mol이었다. 그리고, 중합체 P-1의 모노머 구조는 사용한 모노머의 당량비에 의해 정해지는 것으로, 분자 내 이미드 구조의 비율이 50.5%, 아믹산 구조의 비율이 49.5%이었다.

[0318] 합성예 2: 액정 배향제용 중합체 P-2의 제조

[0319] 상기 제조예 2에서 제조한 DA1-2, 5.376 g을 NMP 74.66 g에 먼저 녹인 후, 1,3-디메틸-사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물(DMCBDA) 2.92 g을 첨가하고 약 16 시간 동안 상온에서 교반하였다. 이후, 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 중합체 P-2를 제조하였다.

[0320] GPC를 통해 상기 중합체 P-2의 분자량을 확인한 결과, 수평균분자량(Mn)이 17,300 g/mol이고, 중량평균분자량(Mw)이 34,000 g/mol이었다. 그리고, 중합체 P-2는 분자 내 이미드 구조의 비율이 50.5%, 아믹산 구조의 비율이

49.5%이었다.

[0322] **합성예 3: 액정 배향제용 중합체 P-3의 제조**

[0323] 상기 제조예 2에서 제조한 **DA1-2**, 5.0 g, 페닐렌디아민(p-phenylenediamine) 1.07 g를 NMP 89.81 g에 먼저 녹인 후, 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물(CBDA) 1.90 g과 옥시디프탈산 디무수물 3.00 g을 첨가하고 약 16 시간 동안 상온에서 교반하여 중합체 **P-3**를 제조하였다.

[0324] GPC를 통해 상기 중합체 **P-3**의 분자량을 확인한 결과, 수평균분자량(Mn)이 17,000 g/mol이고, 중량평균분자량(Mw)이 33,000 g/mol이었다. 그리고, 중합체 **P-3**는 분자 내 이미드 구조의 비율은 33.8%, 아믹산 구조의 비율은 66.2%이었다.

[0326] **합성예 4: 액정 배향제용 중합체 P-4의 제조**

[0327] 상기 제조예 2에서 제조한 **DA1-1**, 5.0 g 및 상기 제조예 3에서 제조한 **DA1-3**, 3.93 g을 NMP 127.94 g에 먼저 녹인 후, 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물(CBDA) 5.28 g를 첨가하고 약 16 시간 동안 상온에서 교반하여 액정 배향제용 중합체 **P-4**을 제조하였다.

[0330] **합성예 5 내지 25: 제2 중합체 합성**

[0331] **합성예 5: 액정 배향제용 중합체 Q-1**

[0332] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 19.743 g(0.099 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 225.213 g에 완전히 녹였다.

[0333] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g (0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-1**을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-1**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 27,000 g/mol이었다.

[0335] **합성예 6: 액정 배향제용 중합체 Q-2**

[0336] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 14.637 g (0.073 mol) 을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 225.213 g에 완전히 녹였다.

[0338] 그리고, ice bath 하에서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 디무수물(3,3',4,4'-Biphenyl Tetracarboxylic Acid Dianhydride, BPDA) 20.0 g (0.068 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-2**을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-2**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 24,000 g/mol이었다.

[0340] **합성예 7: 액정 배향제용 중합체 Q-3**

[0341] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 19.211 g (0.096 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 222.194 g에 완전히 녹였다.

[0342] 그리고, ice bath 하에서 1,2,4,5-시클로헥산테트라카복실산 디무수물(1,2,4,5-Cyclohexanetetracarboxylic Dianhydride, HPMDA) 20.0 g (0.089 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-3**을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-3**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 26,500 g/mol이었다.

[0344] **합성예 8: 액정 배향제용 중합체 Q-4**

[0345] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 1.974 g (0.01 mol), p-페닐렌디아민 (p-phenylenediamine, p-PDA) 9.596 g(0.089 mol)을 무수 N-메틸 피롤리돈(anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 178.897 g에 완전히 녹였다.

[0346] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g(0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-4**을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-4**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 24,500 g/mol이었다.

[0348] **합성예 9: 액정 배향제용 중합체 Q-5**

[0349] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 9.872 g (0.049 mol) p-페닐렌디아민 (p-phenylenediamine, p-PDA)

5.331 g (0.049 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈(anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 199.482 g에 완전히 녹였다.

- [0350] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g(0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-5**를 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-5**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 27,500 g/mol이었다.
- [0352] **합성예 10: 액정 배향제용 중합체 Q-6**
- [0353] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 1.974 g (0.01 mol), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline, ODA) 17.768 g(0.089 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 225.208 g에 완전히 녹였다.
- [0354] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g (0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-6**를 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-6**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 28,500 g/mol이었다.
- [0356] **합성예 11: 액정 배향제용 중합체 Q-7**
- [0357] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 9.872 g (0.049 mol) 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline, ODA) 9.871 g (0.049 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 225.21 g에 완전히 녹였다.
- [0358] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g (0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-7**를 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-7**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 27,000 g/mol이었다.
- [0360] **합성예 12: 액정 배향제용 중합체 Q-8**
- [0361] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 1.974 g (0.01 mol), 4,4'-메틸렌디아닐린(4,4'-Methylenedianiline,MDA) 17.593 g(0.089 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 224.218 g에 완전히 녹였다.
- [0362] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g (0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-8**를 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-8**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 29,500 g/mol이었다.
- [0364] **합성예 13: 액정 배향제용 중합체 Q-9**
- [0365] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 9.872 g (0.049 mol) 4,4'-메틸렌디아닐린(4,4'-Methylenedianiline,MDA) 9.774 g (0.049 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 224.66 g에 완전히 녹였다.
- [0366] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0g (0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-9**를 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-9**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 28,000 g/mol이었다.
- [0368] **합성예 14: 액정 배향제용 중합체 Q-10**
- [0369] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 1.464 g (0.007 mol), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine, p-PDA) 7.114 g(0.066 mol)을 무수 N-메틸 피롤리돈(anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 161.939 g에 완전히 녹였다.
- [0370] 그리고, ice bath 하에서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 디무수물(3,3',4,4'-Biphenyl Tetracarboxylic Acid Dianhydride, BPDA) 20.0 g (0.068 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-10**를 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-10**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 27,500 g/mol이었다.
- [0372] **합성예 15: 액정 배향제용 중합체 Q-11**
- [0373] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 1.464 g (0.007 mol), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline, ODA)

13.172 g(0.066 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 196.272 g에 완전히 녹였다.

- [0374] 그리고, ice bath 하에서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 디무수물(3,3',4,4'-Biphenyl Tetracarboxylic Acid Dianhydride, BPDA) 20.0 g (0.068 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-11**을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-11**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 25,500 g/mol이었다.
- [0376] **합성예 16: 액정 배향제용 중합체 Q-12**
- [0377] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 1.464 g (0.007 mol), 4,4'-메틸렌디아닐린(4,4'-Methylenedianiline,MDA) 13.043 g(0.066 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 195.537 g에 완전히 녹였다.
- [0378] 그리고, ice bath 하에서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 디무수물(3,3',4,4'-Biphenyl Tetracarboxylic Acid Dianhydride, BPDA) 20.0 g (0.068 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정배향용 중합체 **Q-12**을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-12**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 27,000 g/mol이었다.
- [0380] **합성예 17: 액정 배향제용 중합체 Q-13**
- [0381] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 1.921 g (0.01 mol), p-페닐렌디아민 (p-phenylenediamine, p-PDA) 9.337 g (0.086mol)을 무수 N-메틸 피롤리돈(anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 177.128 g에 완전히 녹였다.
- [0382] 그리고, ice bath 하에서 1,2,4,5-시클로헥산테트라카복실산 디무수물(1,2,4,5-Cyclohexanetetracarboxylic Dianhydride, HPMDA) 20.0 g (0.089 mmol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-13**을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-13**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 23,500 g/mol이었다.
- [0384] **합성예 18: 액정 배향제용 중합체 Q-14**
- [0385] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 1.921 g (0.01 mol), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline, ODA) 17.289 g (0.086 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 222.189 g에 완전히 녹였다.
- [0386] 그리고, ice bath 하에서 1,2,4,5-시클로헥산테트라카복실산 디무수물(1,2,4,5-Cyclohexanetetracarboxylic Dianhydride, HPMDA) 20.0 g (0.089 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-14**을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-14**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 26,500 g/mol이었다.
- [0388] **합성예 19: 액정 배향제용 중합체 Q-15**
- [0389] 상기 제조예 4에서 제조된 디아민 **DA2-1**, 1.921 g (0.01 mol), 4,4'-메틸렌디아닐린(4,4'-Methylenedianiline,MDA) 17.119 g (0.086 mol)을 무수 N-메틸 피롤리돈(anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 177.128 g에 완전히 녹였다.
- [0390] 그리고, ice bath 하에서 1,2,4,5-시클로헥산테트라카복실산 디무수물(1,2,4,5-Cyclohexanetetracarboxylic Dianhydride, HPMDA) 20.0 g (0.089 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-15**을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 **Q-15**의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 25,000 g/mol이었다.
- [0392] **합성예 20: 액정 배향제용 중합체 Q-16**
- [0393] 상기 제조예 5에서 제조된 디아민 **DA2-2**, 1.974 g (0.01 mol), p-페닐렌디아민 (p-phenylenediamine, p-PDA) 9.596 g(0.089 mol)을 무수 N-메틸 피롤리돈(anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 178.897 g에 완전히 녹였다.
- [0394] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g(0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 **Q-16**을 제조하였다. GPC를 통해 상

기 중합체 Q-16의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 22,500 g/mol이었다.

[0396] **합성예 21: 액정 배향제용 중합체 Q-17**

[0397] 상기 제조예 5에서 제조된 디아민 DA2-2, 1.974 g (0.01 mol), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline, ODA) 17.768 g(0.089 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 225.208 g에 완전히 녹였다.

[0398] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g (0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 Q-17을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 Q-17의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 24,500 g/mol이었다.

[0400] **합성예 22: 액정 배향제용 중합체 Q-18**

[0401] 상기 제조예 5에서 제조된 디아민 DA2-2, 1.974 g (0.01 mol), 4,4'-메틸렌디아닐린(4,4'-Methylenedianiline,MDA) 17.593 g(0.089 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 224.218 g에 완전히 녹였다.

[0402] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g (0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 Q-18을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 Q-18의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 23,000 g/mol이었다.

[0404] **합성예 23: 액정 배향제용 중합체 Q-19**

[0405] 상기 제조예 6에서 제조된 디아민 DA2-3, 1.974 g (0.01 mol), p-페닐렌디아민 (p-phenylenediamine, p-PDA) 9.596 g(0.089 mol)을 무수 N-메틸 피롤리돈(anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 178.897 g에 완전히 녹였다.

[0406] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g(0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 Q-19을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 Q-19의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 21,500 g/mol이었다.

[0408] **합성예 24: 액정 배향제용 중합체 Q-20**

[0409] 상기 제조예 6에서 제조된 디아민 DA2-3, 1.974 g (0.01 mol), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline, ODA) 17.768 g(0.089 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 225.208 g에 완전히 녹였다.

[0410] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g (0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 Q-20을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 Q-20의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 24,500 g/mol이었다.

[0412] **합성예 25: 액정 배향제용 중합체 Q-21**

[0413] 상기 제조예 6에서 제조된 디아민 DA2-3, 1.974 g (0.01 mol), 4,4'-메틸렌디아닐린(4,4'-Methylenedianiline,MDA) 17.593 g(0.089 mol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 224.218 g에 완전히 녹였다.

[0414] 그리고, ice bath 하에서 피로멜리틱산 디무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA) 20.0 g (0.092 mol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 Q-21을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 Q-21의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 21,000 g/mol이었다.

[0416] <실시예>

[0417] **실시예 1: 액정 배향제 조성물의 제조**

[0418] NMP, GBL, 2-부톡시에탄올의 혼합 용매에 하기 표 1에 나타난 바와 같은 조성으로 제1중합체, 및 제2중합체를 녹여서 얻어진 용액을 얻었다. 그리고, 상기 용액에 가교제로 상기 제조예 7에서 얻어진 N1,N1,N6,N6-tetrakis(2-(trimethylsilyloxy)ethyl)adipamide를 전체 용액을 기준 5 중량%로 첨가한 후 25 °C에서 16시간 교반하였다. 폴리(테트라플루오렌에틸렌) 재질의 기공 사이즈가 0.1µm인 필터로 가압 여과하여 액정 배향제 조성물을 제조하였다.

[0420] 실시예 2: 액정 배향제 조성물의 제조

[0421] 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 조성으로, 가교제를 전체 용액을 기준 10 중량%로 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 배향제 조성물을 제조하였다.

[0423] 비교예 1: 액정 배향제 조성물의 제조

[0424] 상기 제조예7의 가교제를 첨가하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 배향제 조성물을 제조하였다.

[0426] 비교예 2: 액정 배향제 조성물의 제조

[0427] 상기 제조예7의 가교제 대신, 비교제조예1의 N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamide을 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 배향제 조성물을 제조하였다.

표 1

[0429]	제1 중합체		제2 중합체		제1 및 제2 중합체의 혼합중량비	가교제	
	종류	투입량 (g)	종류	투입량 (g)		종류	투입량 (중량%)
실시예 1	P-1	10	Q-1	10	20:80	제조예 7	5
실시예 2	P-1	10	Q-1	10	20:80	제조예 7	10
비교예 1	P-1	10	Q-1	10	20:80	-	-
비교예 2	P-1	10	Q-1	10	20:80	비교제조예1	5

[0430] <실험예 >

[0431] 액정배향막의 제조

[0432] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 액정 배향제 조성물을 이용하여 액정 배향막을 제조하였다.

[0433] 2.5cm X 2.7cm의 크기를 갖는 사각형 유리기관 상에 두께 60 nm, 면적 1 cm X 1 cm의 ITO 전극이 패턴된 전압 유지비율(VHR)용 상·하 기관 각각에 스핀 코팅 방식으로 액정 배향제 조성물을 도포하였다. 이어서, 액정 배향제가 도포된 기관을 약 70℃의 핫플레이트 위에 두어 3분간 건조하여 용매를 증발시켰다.

[0434] 이렇게 얻어진 도막을 배향 처리하기 위해, 상/하판 각각의 도막에 선 편광자가 부착된 노광기를 이용하여 254 nm의 자외선을 약 0.1~1 J/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 조사하였다. 이후, 배향 처리된 상/하판을 약 230 ℃의 오븐에서 30 분간 소성(경화)하여 막 두께 0.1 μm의 액정 배향막을 얻었다.

[0436] 액정 배향셀의 제조

[0437] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 액정 배향제 조성물을 이용하여 액정 배향셀을 제조하였다.

[0438] 4.5 μm 크기의 볼 스페이서가 함침된 실링제(sealing agent)를 액정 주입구를 제외한 상판의 가장자리에 도포하였다. 그리고, 상판 및 하판에 형성된 액정 배향막이 서로 마주 보며 배향 방향이 서로 나란하도록 정렬시킨 후, 상하판을 합착하고 실링제를 UV 및 열 경화함으로써 빈 셀을 제조하였다. 그리고, 상기 빈 셀에 액정을 주입하고 주입구를 실링제로 밀봉하여, 액정 배향셀을 제조하였다.

[0440] 1) 액정 배향 특성 평가

[0441] 상기와 같이 제조된 액정셀의 상판 및 하판에 편광판을 서로 수직이 되도록 부착하였다. 이때 하판에 부착된 편광판의 편광축은 액정셀의 배향축과 평행하도록 하였다. 그리고, 편광판이 부착된 액정셀을 밝기 7,000 cd/m<sup>2</sup>의 백라이트 위에 놓고 육안으로 빛샘을 관찰하였다. 이때, 액정 배향막의 배향 특성이 우수해 액정을 잘 배열시킨다면 서로 수직으로 부착된 상, 하의 편광판에 의해 빛이 통과되지 않고 불량 없이 어둡게 관찰이 된다. 이러한 경우의 배향 특성을 '양호'로, 액정 흐름 자국이나 휘점과 같은 빛샘이 관찰되면 '불량'으로 표 2에 표시하였다.

[0443] 2) 전압 보유율(voltage holding ratio, VHR) 측정

[0444] 상기 제조한 액정 배향셀의 전기적 특성인 전압 보유율(voltage holding ratio, VHR)를 TOYO corporation의 6254C 장비를 이용하여 측정하였다. 전압 보유율(VHR)은 1 Hz, 60 ℃ 온도에서 측정했다(VHR 60도 1 Hz p-LC

조건). 상기 액정 배향셀의 전압 보유율(VHR)에 대한 측정 결과는 100%가 이상적인 값이며, 측정 결과가 70% 이상이면 '양호', 70% 미만이면 '불량'으로 평가하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0446] **3) 배향안정성 평가(AC 잔상)**

[0447] 상기 제조한 액정 배향셀의 상판 및 하판에 편광판을 서로 수직이 되도록 부착하였다. 상기 편광판이 부착된 액정셀을 7,000 cd/m<sup>2</sup>의 백라이트 위에 부착하고 블랙 상태의 휘도를 휘도 밝기 측정 장비인 PR-788 장비를 이용해 측정하였다. 그리고, 상기 액정셀을 상온에서 교류전압 7 V로 120 시간 구동하였다. 이후, 액정셀의 전압을 끈 상태에서 상술한 바와 동일하게 블랙 상태의 휘도를 측정하였다. 액정셀의 구동 전 측정된 초기 휘도(L0)와 구동 후 측정된 나중 휘도(L1) 간의 차이를 초기 휘도(L0) 값으로 나누고 100을 곱하여 휘도 변동율을 계산하였다. 이렇게 계산된 휘도 변동율은 0%에 가까울수록 배향 안정성이 우수함을 의미한다. 이러한 휘도 변화율의 측정 결과를 통해 다음 기준 하에 잔상 수준을 평가하였다. AC 잔상은 최소화하는 것이 바람직하며, 측정 결과에서 휘도 변동율이 5% 미만이면 '우수', 휘도 변동율이 5% 내지 10%이면 '보통', 휘도 변동율이 10%를 초과하면 '불량'으로 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0449] **4) 막강도**

[0450] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 액정 배향막에 대하여, 상기 액정 배향막 표면을 sindo engineering사의 rubbing machine을 이용하여 1000 rpm으로 회전시키면서 러빙처리한 후 헤이즈미터(hazemeter)를 사용하여 헤이즈 값을 측정하고, 하기 수학적식1과 같이 러빙처리 전의 헤이즈 값과의 차이를 계산하여 막강도를 평가하였다. 상기 헤이즈 변화값이 적을수록 막강도가 우수한 것이다.

[0451] [수학적식1]

[0452] 막강도 = 러빙처리 후 액정 배향막의 헤이즈 - 러빙처리 전 액정 배향막의 헤이즈.

[0454] **5) 이미드화 전환율(%)**

[0455] 상기 실시예 및 비교예의 액정 배향제 조성물로부터 얻어진 액정 배향막에 대하여, ATR법으로 FT-IR스펙트럼을 측정하여, 상기 배향막에 포함된 중합체 분자 내 이미드 구조 비율을 측정하였다.

**표 2**

[0457]

	액정배향특성 평가	액정배향안정성 평가	전압보유율 평가	막강도(%)	이미드화 전환율(%)
실시예 1	양호	우수	양호	1 내지2	98
실시예 2	양호	우수	양호	1	98
비교예 1	양호	보통	양호	50	90
비교예 2	불량	보통	양호	3	95

[0458] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예의 액정 배향제 조성물은 부분 이미드화된 폴리이미드 전구체인 제1 액정 배향제용 중합체와 비대칭 피리딘 구조의 디아민으로부터 유래된 폴리이미드 전구체인 제2 액정 배향제용 중합체를 함께 포함함에 따라, 초기 열경화 과정 없이도 우수한 배향성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라, AC 잔상 관련 휘도 변동율이 5% 미만으로 매우 우수하고, 고온환경에서의 전압 유지 보전을 또한 70% 이상으로 양호하여 전기적 특성 측면에서 우수한 효과를 발휘한 것을 확인하였다.

[0459] 또한, 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 조성물 내에 폴리이미드계 중합체와 함께 제조예 7의 가교제가 함유된 실시예의 액정 배향제 조성물은, 러빙처리 전후 헤이즈 변화값이 1% 내지 2%로 매우 낮아 뛰어난 막강도를 나타냄과 동시에 이미드화 전환율이 98% 이상으로 나타남을 확인할 수 있었다.

[0460] 반면, 제조예 7의 가교제가 함유되지 않은 비교예 1의 액정 배향제 조성물로부터 얻어진 배향막은 러빙처리 전후 헤이즈 변화값이 50%로 급증하여 막강도가 매우 불량할 뿐만 아니라, 이미드화 전환율이 90%로 나타나 본원 실시예와 비교하여 열등함을 확인할 수 있었다.

[0461] 한편, 비교예 2의 액정배향제 조성물에서 사용된 비교제조예 1의 가교제의 경우, AC 잔상 관련 휘도 변동율이 10% 를 초과하여 불량한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이미드화 전환율이 95%로 나타나, 상기 실시예에 비해 감소한 것으로 나타났다. 그리고, 비교예 2의 액정 배향제 조성물로부터 얻어진 배향막은 러빙처리 전후 헤이즈 변화값이 3%로 나타나 상기 실시예에 비하여 막강도가 불량함을 확인할 수 있었다.