



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

(45) 공고일자 2024년09월26일  
(11) 등록번호 10-2710874  
(24) 등록일자 2024년09월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 19/56 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)  
G02F 1/1337 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C09K 19/56 (2013.01)  
C08G 73/1035 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7018889
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월02일  
심사청구일자 2021년11월30일
- (85) 번역문제출일자 2018년07월02일
- (65) 공개번호 10-2018-0089487
- (43) 공개일자 2018년08월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/085953
- (87) 국제공개번호 WO 2017/094898  
국제공개일자 2017년06월08일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2015-236340 2015년12월03일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2015135464 A\*  
WO2015152174 A1  
WO2013122062 A1  
WO2011115118 A1  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
닛산 가가쿠 가부시카가이사  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1코
- (72) 발명자  
야마기와 히로키  
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산  
가가쿠 고교 가부시키 가이사 자이료가가쿠켄큐쇼  
나이
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 정현석

(54) 발명의 명칭 액정 배향제, 액정 배향막 및 그것을 사용한 액정 표시 소자

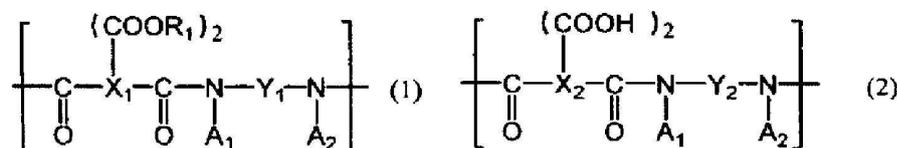
**(57) 요약**

양호한 액정 배향성, 전압 유지율, 에이징 내성 등을 갖는 액정 배향막이 얻어지는 액정 배향제를 제공한다.

하기의 성분 (A) 및 성분 (B) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

성분 (A) : 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 단위와 하기 식 (2) 로 나타내는 구조 단위를 갖는 공중합체.

[화학식 1]



(X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> 는, 독립적으로 4 개의 유기기이고, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> 는, 독립적으로, 2 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 은, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이고, A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환기를 가져도 되는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기 혹은 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기이다.)

성분 (B) : 가교성 관능기를 2 개 이상 갖는 화합물.

(52) CPC특허분류

*C08L 79/08* (2013.01)

*G02F 1/1337* (2013.01)

---



95 몰% 가지며, 또한 식 (2) 로 나타내는 구조 단위를 5 ~ 50 몰% 갖는, 액정 배향제.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 성분 (B) 의 함유량이, 성분 (A) 에 대해서 1 ~ 30 중량% 인, 액정 배향제.

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

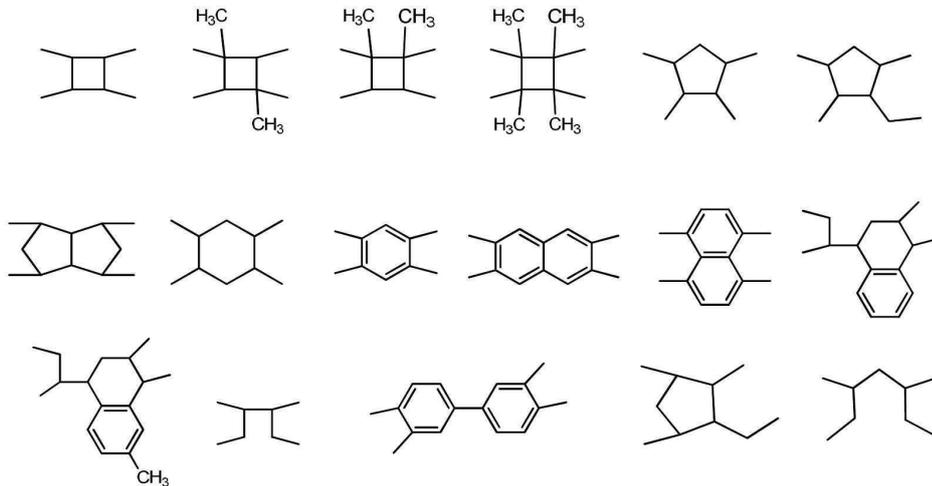
추가로, 유기 용매를 함유하고, 상기 성분 (A) 및 상기 성분 (B) 의 합계 함유량이, 그 유기 용매에 대해서 0.5 ~ 15 질량% 인, 액정 배향제.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (1) 및 식 (2) 에 있어서의,  $X_1$  및  $X_2$  가, 각각 독립적으로, 하기 식으로 나타내는 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 액정 배향제.

[화학식 4]

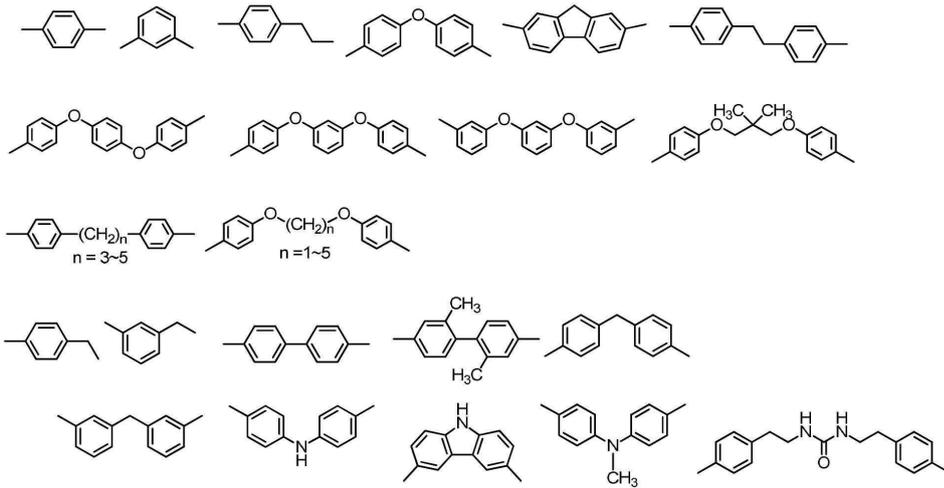


**청구항 7**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (1) 및 식 (2) 에 있어서의,  $Y_1$  및  $Y_2$  가, 각각 독립적으로, 하기 식으로 나타내는 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 액정 배향제.

[화학식 5]

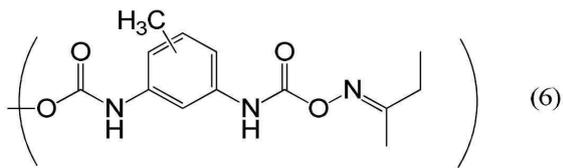


청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 블록 이소시아네이트기가, 하기의 식 (6) 으로 나타내는 유기기인, 액정 배향제.

[화학식 6]

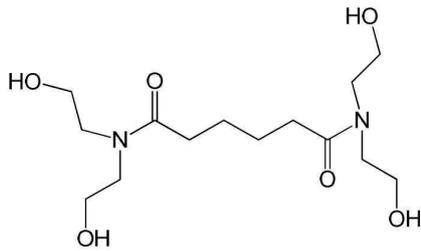


청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 식 (3) 으로 나타내는 화합물이, 하기의 화합물인, 액정 배향제.

[화학식 7]



청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 액정 배향제에서 얻어지는, 액정 배향막.

청구항 11

제 10 항에 기재된 액정 배향막을 갖는, 액정 표시 소자.

청구항 12

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 폴리아믹산에스테르-폴리아믹산 공중합체를 함유하는 액정 배향제, 액정 배향막 및 그것을 사용한 액정 표시 소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 액정 텔레비전, 액정 디스플레이 등에 사용되는 액정 표시 소자는, 통상적으로 액정의 배열 상태를 제어하기 위한 액정 배향막이 소자 내에 형성되어 있다. 액정 배향막은, 액정 표시 소자나 중합성 액정을 사용한 위상 차판 등에 있어서, 액정 분자의 배향을 일정 방향으로 제어하기 위한 막이다. 예를 들어, 액정 표시 소자는, 액정층을 이루는 액정 분자가, 1 쌍의 기관의 각각의 표면에 형성된 액정 배향막 사이에 끼워진 구조를 갖는다. 그리고, 액정 표시 소자에서는, 액정 분자가, 액정 배향막에 의해서 프레틸트각을 수반하여 일정 방향으로 배향되고, 기관과 액정 배향막 사이에 형성된 전극에 대한 전압 인가에 의해서 응답을 한다. 그 결과, 액정 표시 소자는, 액정 분자의 응답에 의한 배향 변화를 이용하여 소망하는 화상의 표시를 행한다.

[0003] 액정 배향막으로는, 지금까지, 폴리아믹산 (폴리아미드산) 등의 폴리이미드 전구체나 가용성 폴리이미드의 용액을 주성분으로 하는 액정 배향제를 유리 기관 등에 도포하고 소성한 폴리이미드계의 액정 배향막이 주로 사용되고 있다.

[0004] 액정 표시 소자의 고기능화에 수반하여, 액정 배향막에 있어서는, 우수한 액정 배향성이나 안정적인 프레틸트각의 발현에 더하여, 높은 전압 유지율, 직류 전압을 인가했을 때의 적은 잔류 전하, 및/또는 직류 전압에 의한 축적된 잔류 전하의 빠른 완화 등의 특성이 중요하지만, 최근에는 액정 표시 소자의 전력 절약화를 목표로 높은 전압 유지율의 재료가 특히 요구되고 있다.

[0005] 폴리이미드계의 액정 배향막에 있어서는, 상기와 같은 요구에 부응하기 위해서, 여러 가지 제안이 이루어져 있다. 예를 들어, 폴리아미드산이나 이미드기 함유 폴리아미드산에 더하여, 특정 구조의 3 급 아민을 함유하는 액정 배향제를 사용한 것 (특허 문헌 1 참조), 이소시아네이트 구조를 갖는 첨가제를 사용한 것 (특허 문헌 2 참조) 등이 제안되어 있다.

[0006] 한편, 액정 배향제를 구성하는 폴리머 성분으로서, 폴리아믹산에스테르를 사용한 액정 배향제는, 이것을 이미드 화할 때의 가열 처리에 의해서, 분자량 저하를 일으키지 않기 때문에, 폴리아믹산을 사용한 액정 배향제와 비교하여, 액정의 배향 안정성·전압 유지 특성이 우수한 것이 보고되어 있다 (특허 문헌 3 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) (특허 문헌 1) 일본국 공개특허공보 평9-316200호
- (특허문헌 0002) (특허 문헌 2) W02014/178406호
- (특허문헌 0003) (특허 문헌 3) 일본국 공개특허공보 2003-26918호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 그러나, 폴리아미드산에 각종 가교제를 첨가한 액정 배향제를 사용하면, 전압 유지 특성이 우수한 액정 표시 소자는 얻어지기는 하지만, 액정 배향성을 저해하는 경우가 있다.

[0009] 또, 폴리아믹산에스테르를 사용한 액정 배향제는, 상기 서술한 바와 같이, 폴리아믹산을 사용한 액정 배향제와 비교하여 전압 유지 특성이 우수한 액정 표시 소자가 얻어지기 때문에, 이것에 가교제를 첨가하면 추가적인 전압 유지 특성의 향상이 전망되었지만, 예상에 반하여 그 효과는 얻을 수 없었다.

[0010] 본 발명은, 양호한 액정 배향성, 전압 유지율 (Voltage Holding Ratio : 이하, VHR 라고도 한다), 및 에이징

내성을 겸비한 액정 배향막이 얻어지는 액정 배향제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

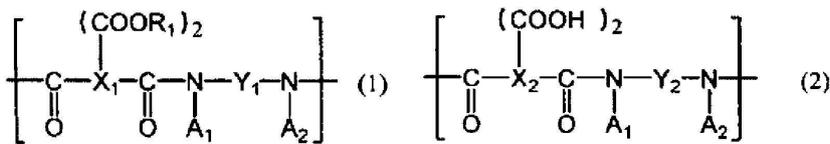
[0011] 본 발명자는 예의 연구를 진행한 바, 폴리아믹산에스테르와 폴리아믹산의 공중합체 (이하, PAE-PAA 공중합체라고도 한다) 와, 특정 구조의 가교제를 병용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성시켰다.

[0012] 즉, 본 발명은 상기한 지건에 기초하는 것으로, 하기를 요지로 하는 것이다.

[0013] 1. 하기의 성분 (A) 및 성분 (B) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

[0014] 성분 (A) : 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 단위와 하기 식 (2) 로 나타내는 구조 단위를 갖는 공중합체.

[0015] [화학식 1]



[0016] 상기 식 (1), 식 (2) 중, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 4 개의 유기기이고, Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 2 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 은, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이고, A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환기를 가져도 되는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기 혹은 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기이다.

[0018] 성분 (B) : 가교성 관능기를 2 개 이상 갖는 화합물.

**발명의 효과**

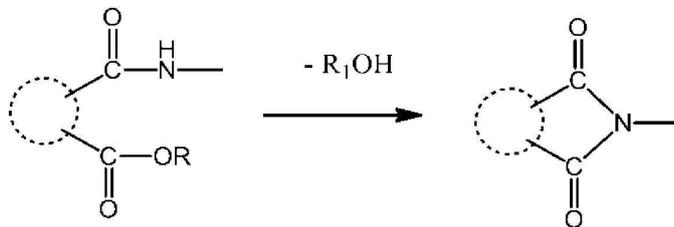
[0019] 본 발명의 액정 배향제에 따르면, 양호한 액정 배향성, 전압 유지율 및 에이징 내성 등의 특성을 겸비한 액정 배향막을 형성할 수 있다. 이것은, 본 발명의 액정 배향제로 형성되는 액정 배향막에 있어서는, 그 표면에 있어서의 미세한 요철을 저감할 수 있는 것이 요인으로 생각된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] <성분 (A) : PAE-PAA 공중합체 >

[0021] 본 발명에 사용되는 PAE-PAA 공중합체는, 폴리이미드를 얻기 위한 폴리이미드 전구체로서, 가열함으로써 하기에 나타내는 이미드화 반응이 가능한 부위를 갖는 폴리머이다.

[0022] [화학식 2]

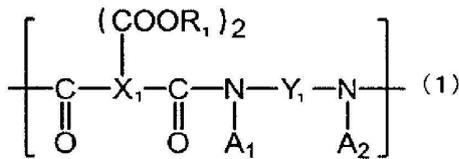


[0023] (R 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이다.)

[0024]

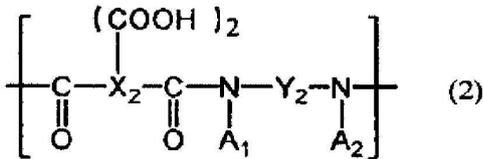
[0025] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 PAE-PAA 공중합체는, 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 단위와, 하기 식 (2) 로 나타내는 구조 단위를 갖는다.

[0026] [화학식 3]



[0027]

[0028] [화학식 4]



[0029]

[0030] 상기 식 (1) 에 있어서, R<sub>1</sub> 은, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이고, 유리 기관에 대한 도포 용이성의 관점에서, 메틸기 또는 에틸기인 것이 바람직하다.

[0031] 상기 식 (1) 및 (2) 에 있어서, A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환기를 가져도 되는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 혹은 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기이다. 상기 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 비시클로헥실기 등을 들 수 있다. 알케닐기로는, 알킬기에 존재하는 1 개 이상의 CH-CH 구조를, C=C 구조로 치환한 것을 들 수 있고, 구체적으로는, 비닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 2-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 2-펜테닐기, 2-헥세닐기, 시클로프로페닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다. 알키닐기로는, 알킬기에 존재하는 1 개 이상의 CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 구조를 C≡C 구조로 치환한 것을 들 수 있고, 구체적으로는, 에틸닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기 등을 들 수 있다.

[0032] 상기한 알킬기, 알케닐기 및 알키닐기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 나아가서는 치환기에 의해서 고리 구조를 형성해도 된다. 또한, 치환기에 의해서 고리 구조를 형성하는 것은, 치환기끼리 또는 치환기와 모(母) 골격의 일부가 결합하여 고리 구조가 되는 것을 의미한다.

[0033] 이 치환기의 예로는, 할로젠기, 수산기, 티올기, 니트로기, 아릴기, 오르가노옥시기, 오르가노티오기, 오르가노실릴기, 아실기, 에스테르기, 티오에스테르기, 인산에스테르기, 아미드기, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등을 들 수 있다.

[0034] 치환기인 할로젠기로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0035] 치환기인 아릴기로는, 페닐기를 들 수 있다. 이 아릴기에는 전술한 다른 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.

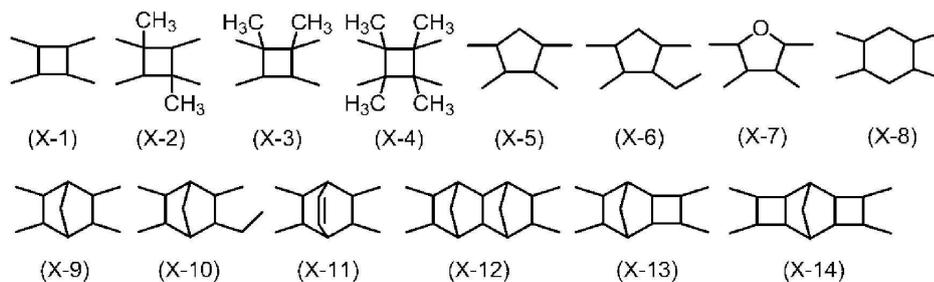
[0036] 치환기인 오르가노옥시기로는, O-R 로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. 이 R 은 동일해도 되고 상이해도 되며, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다. 오르가노옥시기의 구체예로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기 등을 들 수 있다.

[0037] 치환기인 오르가노티오기로는, -S-R 로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. 이 R 로는, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다. 오르가노티오기의 구체예로는, 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 부틸티오기, 펜틸티오기, 헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기 등을 들 수 있다.

[0038] 치환기인 오르가노실릴기로는, -Si-(R)<sub>3</sub> 으로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. 이 R 은 동일해도 되고 상이해도 되며, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다. 오르가노실릴기의 구체예로는, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 트리부틸실릴기, 트리펜틸실릴기, 트리헥실실릴기, 펜틸디메틸실릴기, 헥실디메틸실릴기 등을 들 수 있다.

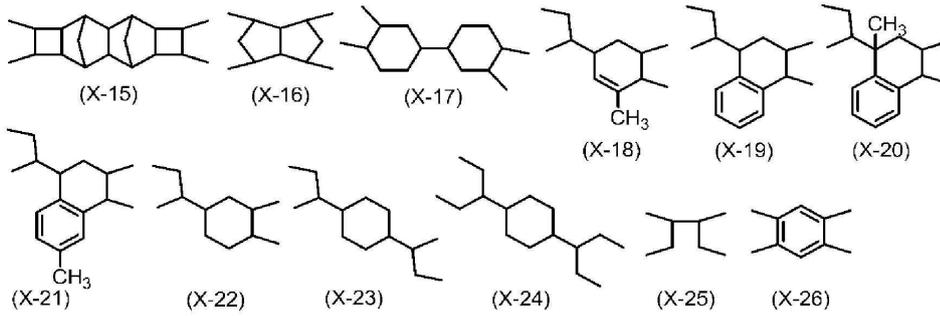
- [0039] 치환기인 아실기로는,  $-C(O)-R$  로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. 이 R 로는, 전술한 알킬기, 알케닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다. 아실기의 구체예로는, 포르밀기, 아세틸기, 프로피오닐기, 부틸기, 이소부틸기, 발레틸기, 이소발레틸기, 벤조일기 등을 들 수 있다.
- [0040] 치환기인 에스테르기로는,  $-C(O)O-R$ , 또는  $OC(O)-R$  로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. 이 R 로는, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0041] 치환기인 티오에스테르기로는,  $-C(S)O-R$ , 또는  $OC(S)-R$  로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. 이 R 로는, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0042] 치환기인 인산에스테르기로는,  $-OP(O)-(OR)_2$  로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. 이 R 은 동일해도 되고 상이해도 되며, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0043] 치환기인 아마이드기로는,  $-C(O)NH_2$ ,  $-C(O)NHR$ ,  $-NHC(O)R$ ,  $-C(O)N(R)_2$ , 또는  $-NRC(O)R$  로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. 이 R 은 동일해도 되고 상이해도 되며, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0044] 치환기인 아릴기에는, 전술한 아릴기와 동일한 것을 들 수 있다. 이 아릴기에는 전술한 다른 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0045] 치환기인 알킬기로는, 전술한 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다. 이 알킬기에는 전술한 다른 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0046] 치환기인 알케닐기로는, 전술한 알케닐기와 동일한 것을 들 수 있다. 이 알케닐기에는 전술한 다른 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0047] 치환기인 알키닐기로는, 전술한 알키닐기와 동일한 것을 들 수 있다. 이 알키닐기에는 전술한 다른 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0048] 상기  $A_1$  및  $A_2$  로는, 일반적으로, 벌크한 구조를 도입하면, 아미노기의 반응성이나 액정 배향성을 저하시킬 가능성이 있기 때문에, 수소 원자, 또는 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기가 특히 바람직하다.
- [0049] 상기 식 (1) 및 식 (2) 에 있어서,  $X_1$  및  $X_2$  는, 4 개의 유기기이면, 그 구조는 특별히 한정되는 것이 아니고, 2 종류 이상이 혼재하고 있어도 된다.  $X_1$  및  $X_2$  의 구체예를 나타내면, 이하에 나타내는 X-1 ~ X-47 을 들 수 있다. 그 중에서도, 모노머의 입수성 및 광조사 감도 그리고 러빙 내성 강도 등의 관점에서,  $X_1$ ,  $X_2$  모두, X-1, X-2, X-3, X-4, X-5, X-6, X-8, X-16, X-19, X-21, X-25, X-26, X-27, X-28, X-32 또는 X-47 이 바람직하다.

[0050] [화학식 5]



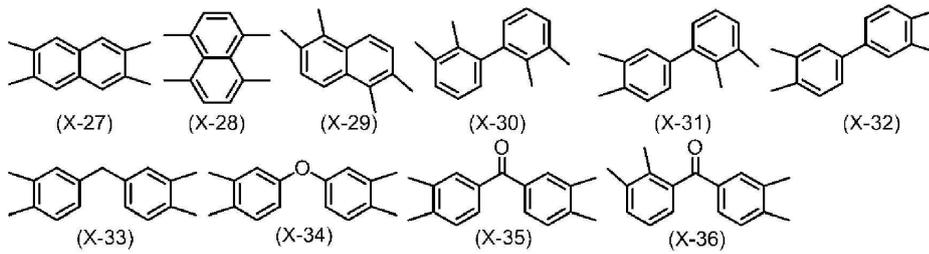
[0051]

[0052] [화학식 6]



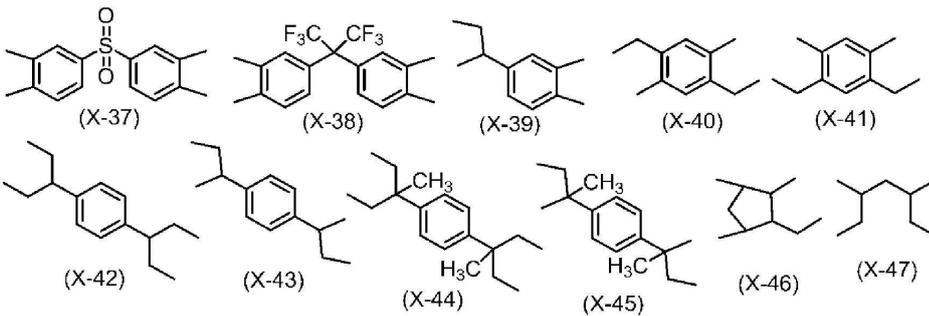
[0053]

[0054] [화학식 7]



[0055]

[0056] [화학식 8]

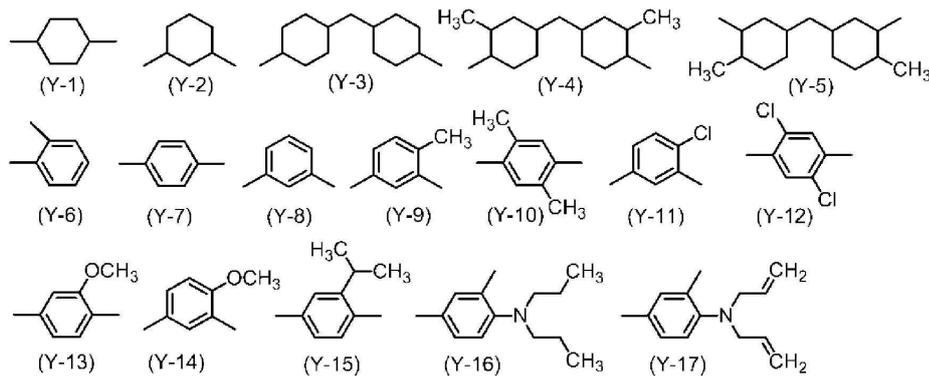


[0057]

[0058] 또, 식 (1) 및 식 (2) 에 있어서,  $Y_1$  및  $Y_2$  는, 2 개의 유기기이고, 특별히 한정되는 것은 아니다.  $Y_1$  및  $Y_2$  는, 동일해도 되거나, 또는 상이해도 된다.

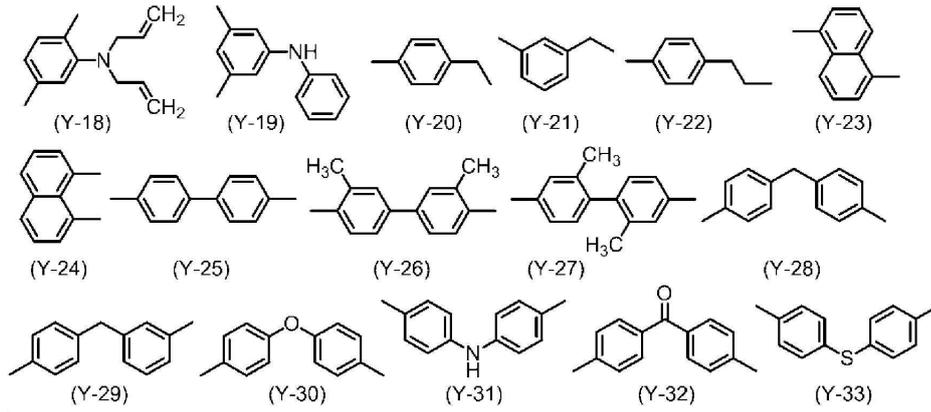
[0059]  $Y_1$  및  $Y_2$  의 구체예를 나타내면, 하기의  $Y-1 \sim Y-99$  를 들 수 있다. 그 중에서도, 모노머의 입수 용이성의 관점에서,  $Y-7, Y-8, Y-20, Y-21, Y-22, Y-28, Y-29, Y-30, Y-31, Y-41, Y-43, Y-64, Y-65, Y-66, Y-68, Y-71, Y-72, Y-98$  또는  $Y-99$  가 바람직하고,  $Y-22, Y-28, Y-30, Y-31, Y-72, Y-98, Y-99, Y-100, Y-101, Y-102, Y-103$  또는  $Y-104$  가 보다 바람직하다.

[0060] [화학식 9]



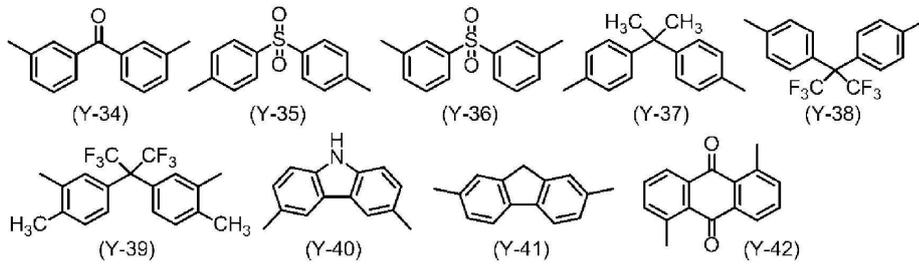
[0061]

[0062] [화학식 10]



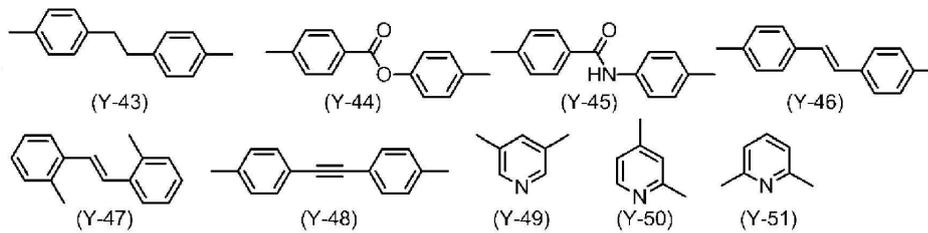
[0063]

[0064] [화학식 11]



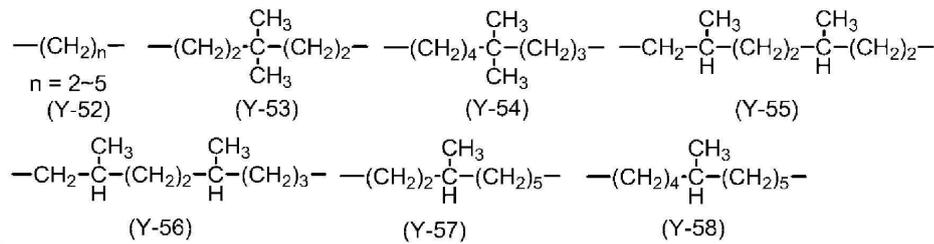
[0065]

[0066] [화학식 12]



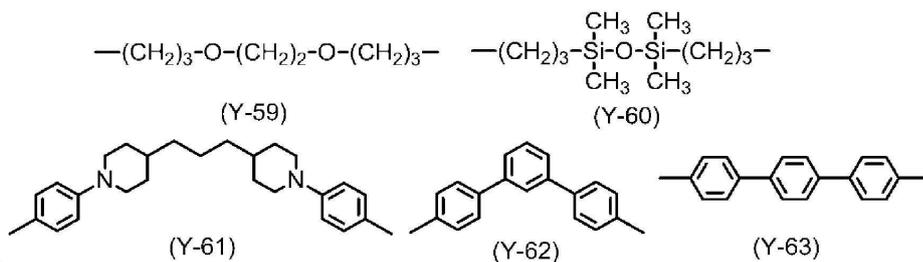
[0067]

[0068] [화학식 13]



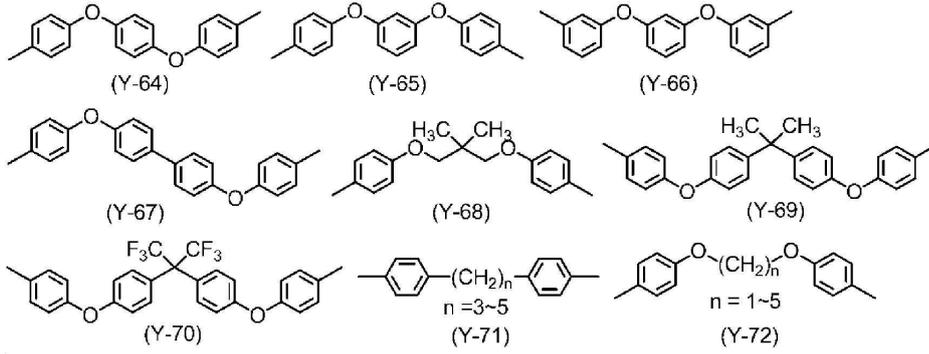
[0069]

[0070] [화학식 14]



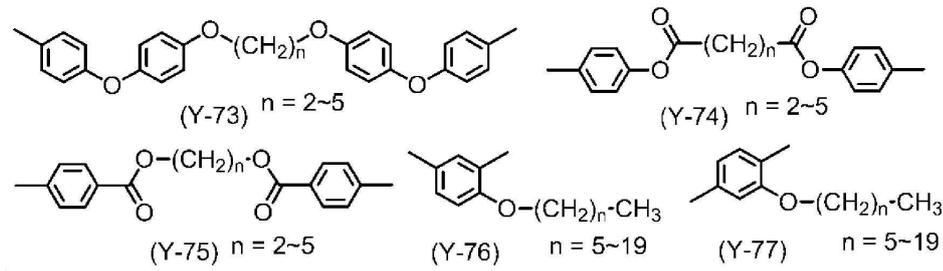
[0071]

[0072] [화학식 15]



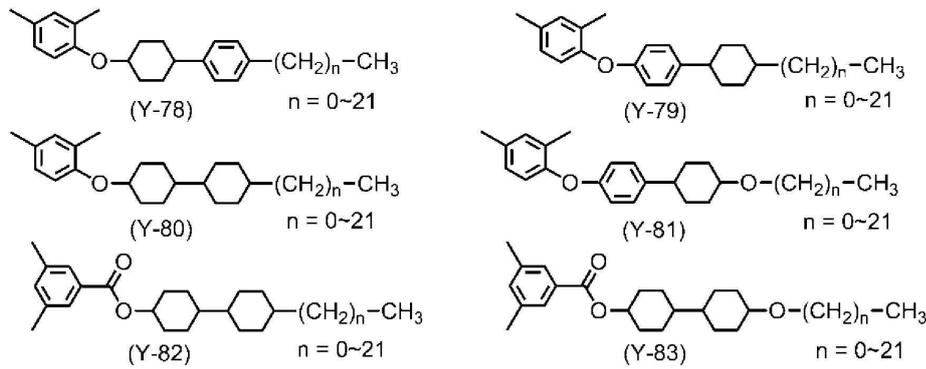
[0073]

[0074] [화학식 16]



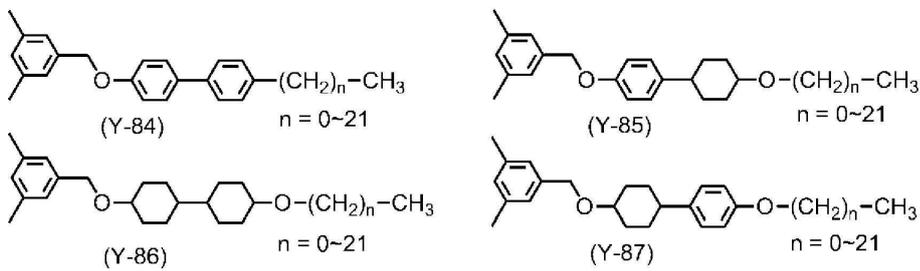
[0075]

[0076] [화학식 17]



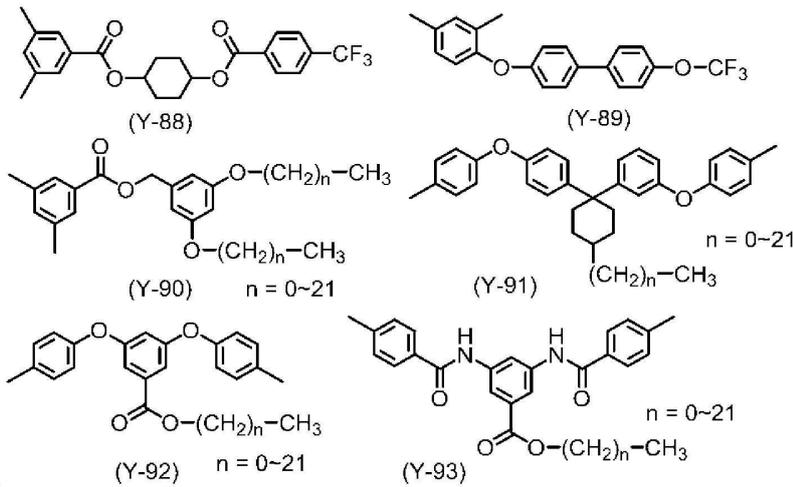
[0077]

[0078] [화학식 18]



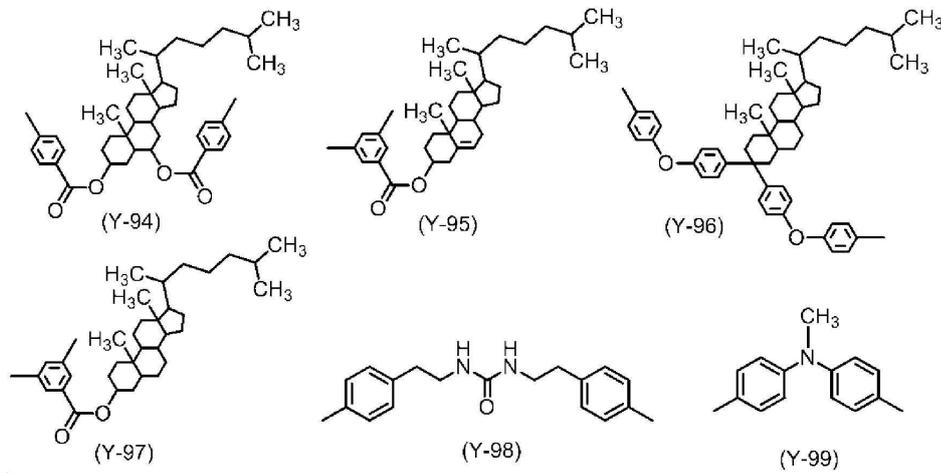
[0079]

[0080] [화학식 19]



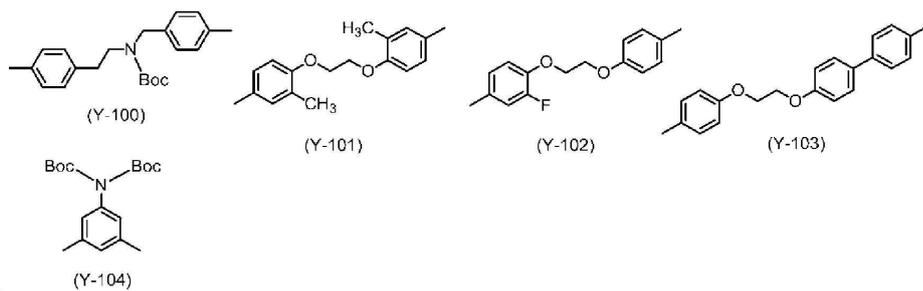
[0081]

[0082] [화학식 20]



[0083]

[0084] [화학식 21]



[0085]

[0086] 상기 PAE-PAA 공중합체에 있어서, 식 (1) 로 나타내는 구조 단위의 (함유) 비율은, 전체 구조 단위에 대해서, 50 ~ 95 몰% 가 바람직하고, 70 ~ 90 몰% 가 보다 바람직하다. 또, 상기 PAE-PAA 공중합체에 있어서, 식 (2) 로 나타내는 구조 단위의 (함유) 비율은, 전체 구조 단위에 대해서, 5 ~ 50 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 30 몰% 가 보다 바람직하다.

[0087] <PAE-PAA 공중합체의 제조 방법>

[0088] 본 발명의 PAE-PAA 공중합체는, 이하의 방법에 의해서 제조된다.

[0089] 상기 식 (1) 로 나타내는 구조 단위에 있어서  $X_1$  을 형성하는 테트라카르복실산디에스테르와, 상기 (1) 및 식 (2) 에 있어서  $Y_1$  및  $Y_2$  를 형성하는 디아민을, 축합제, 염기 및 유기 용매의 존재하에서  $-20\text{ }^\circ\text{C} \sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$  에 있어서, 30 분 ~ 24 시간, 바람직하게는 1 ~ 12 시간 중축합 반응시킨 후, 염기

를 중화할 목적에서 인산디페닐을 첨가하고, 상기 식 (2) 로 나타내는 구조 단위에 있어서 X<sub>2</sub> 를 형성하는 테트라카르복실산 혹은 그 2 무수물을 첨가하며, 0 °C ~ 50 °C 의 온도하에서, 30 분 ~ 24 시간, 바람직하게는 1 ~ 12 시간 추가로 반응시킴으로써 제조된다.

[0090] 상기한 반응에 사용하는 유기 용매는, 모노머 및 폴리머의 용해성으로부터 N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 또는 γ-부티로락톤이 바람직하고, 이것들은 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 폴리머의 농도는, 폴리머의 석출이 일어나기 어려우며, 또한 고분자량체가 얻어지기 쉽다는 관점에서, 1 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하다.

[0091] 상기 축합제에는, 트리페닐포스파이트, 디시클로헥실카르보다이미드, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보다이미드염산염, N,N'-카르보닐디이미다졸, 디메톡시-1,3,5-트리아지닐메틸모르폴리늄, 0-(벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로늄테트라플루오로보레이트, 0-(벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로늄헥사플루오로포스페이트, (2,3-디하이드로-2-티옥소-3-벤조옥사졸릴)포스폰산디페닐 등을 사용할 수 있다. 축합제의 첨가량은, 테트라카르복실산디에스테르에 대해서 2 ~ 3 배 몰인 것이 바람직하다.

[0092] 상기 염기로는, 피리딘, 트리에틸아민 등의 3 급 아민을 사용할 수 있다. 염기의 첨가량은, 제거가 용이한 양이며, 또한 고분자량체가 얻어지기 쉽다는 관점에서, 디아민 성분에 대해서 2 ~ 4 배 몰이 바람직하다.

[0093] 상기와 같이 하여 얻어진 PAE-PAA 공중합체는, 반응 용액을 잘 교반시키면서 빈용매에 주입함으로써, 폴리머를 석출시켜 회수할 수 있다. 또, 석출을 수 회 행하고, 빈용매로 세정 후, 상온 혹은 가열 건조시킴으로써 정제된 PAE-PAA 공중합체의 분말을 얻을 수 있다. 빈용매는, 특별히 한정되지 않지만, 물, 메탄올, 에탄올, 헥산, 부틸셀로솔브, 아세톤, 톨루엔 등을 들 수 있다.

[0094] PAE-PAA 공중합체의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 10,000 ~ 305,000 이며, 보다 바람직하게는 10,000 ~ 210,000 이다. 또, 수 평균 분자량은, 바람직하게는 5,000 ~ 152,500 이며, 보다 바람직하게는 10,000 ~ 105,000 이다.

[0095] <성분 (B) : 가교성 관능기를 2 개 이상 함유하는 화합물>

[0096] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 성분 (B) 는, 가교성 관능기를 2 개 이상 함유하는 화합물이다.

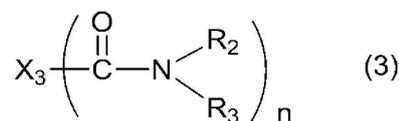
[0097] 가교성 관능기로는, 하이드록실기, 하이드록시알킬아미드기, (메트)아크릴레이트기, 블록 이소시아네이트기, 옥세탄기 및 에폭시기로부터 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0098] 그 중에서도, 입수성 및 전압 유지율 개선 효과의 관점에서, 하이드록실기, 블록 이소시아네이트기 또는 에폭시기가 바람직하고, 하이드록실기 또는 에폭시기가 보다 바람직하다.

[0099] 또한, 성분 (B) 의 화합물은, 그 구조 중에 동일한 가교성 관능기를 2 개 이상 갖고 있어도 되고, 상이한 2 종 이상의 가교성 관능기를 2 개 이상 갖고 있어도 된다.

[0100] 하이드록실기를 2 개 이상 함유하는 화합물로는, 예를 들어, 하기 식 (3) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

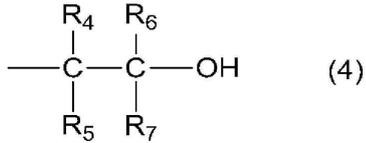
[0101] [화학식 22]



[0102]

[0103] 상기 식 (3) 중, X<sub>3</sub> 은, 탄소수 1 ~ 20 의 지방족 탄화수소기, 또는 방향족 탄화수소기를 함유하는 n 개의 유기기이다. 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 20, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 10, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 5 의 지방족 탄화수소기가 바람직하다. R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 4 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 ~ 4 의 알킬닐기이고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 적어도 1 개는 하기 식 (4) 로 나타내어지는 것이지만, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 모두가 하기 식 (4) 로 나타내어지는 것이 바람직하다. n 은 2 ~ 6 의 정수, 특히 2 가 바람직하다.

[0104] [화학식 23]



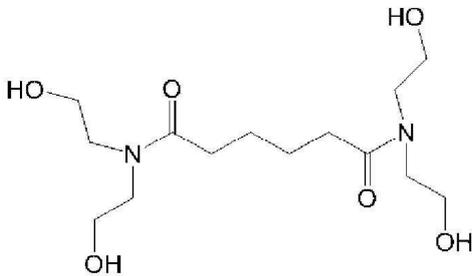
[0105]

[0106] 상기 식 (4) 중,  $R_4 \sim R_7$  은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄화수소기 또는, 하이드록실기로 치환된 탄화수소기이고, 수소 원자가 바람직하다.

[0107]  $X_3$  은, 지방족 탄화수소기인 것이, 상기와 마찬가지로 액정 배향성 및 용해성의 관점에서 바람직하고, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 보다 바람직하다.  $n$  은 2 ~ 6 의 정수를 나타내지만, 용해성의 관점에서  $n$  은 2 ~ 4 가 바람직하다.

[0108] 하이드록실기를 2 개 이상 함유하는 화합물로는, 구체적으로는 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

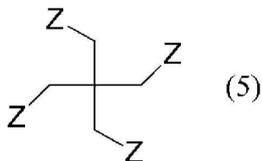
[0109] [화학식 24]



[0110]

[0111] 블록 이소시아네이트기를 2 개 이상 함유하는 화합물로는, 하기 식 (5) 로 나타내는 화합물을 예시할 수 있다.

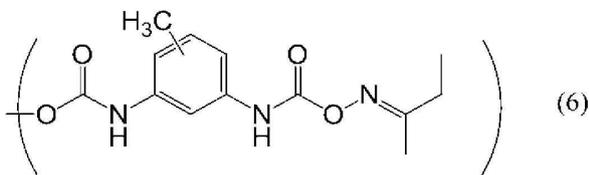
[0112] [화학식 25]



[0113]

[0114] 식 (5) 중,  $Z$  는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 수산기 또는 하기 식 (6) 으로 나타내는 유기기이고,  $Z$  의 적어도 하나는, 하기 식 (6) 으로 나타내는 유기기이다.

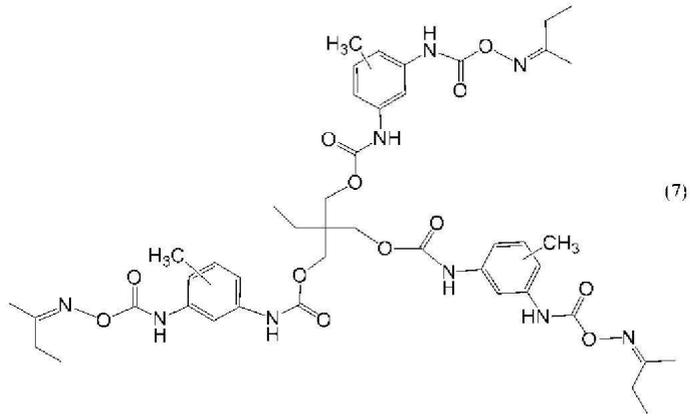
[0115] [화학식 26]



[0116]

[0117] 블록 이소시아네이트기를 2 개 이상 함유하는 화합물로는, 구체적으로는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

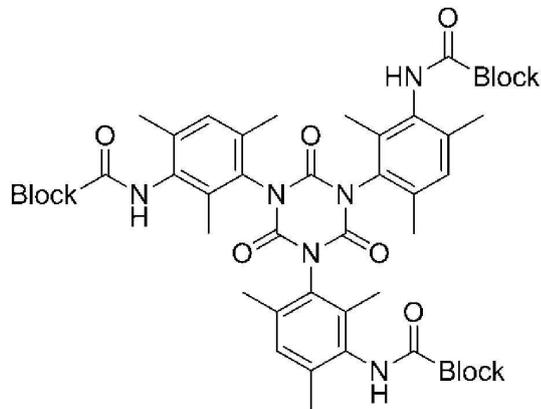
[0118] [화학식 27]



[0119]

[0120] 상기 식 (7) 이외의 블록 이소시아네이트기를 2 개 이상 함유하는 화합물로는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

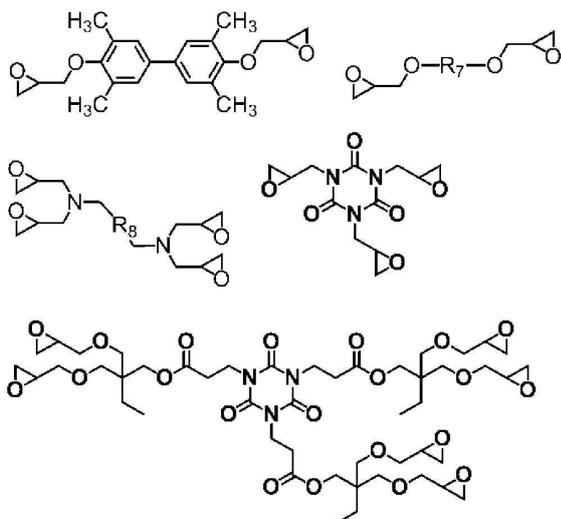
[0121] [화학식 28]



[0122]

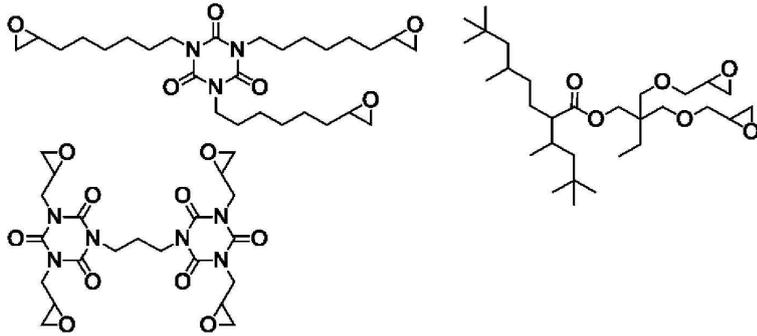
[0123] 에폭시기를 2 개 이상 함유하는 화합물로는, 구체적으로는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

[0124] [화학식 29]



[0125]

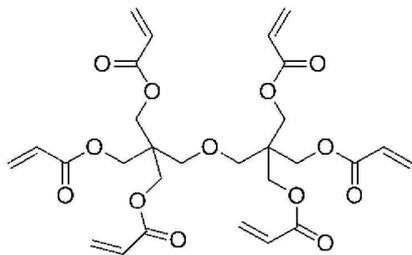
[0126] [화학식 30]



[0127]

[0128] (메트)아크릴레이트기를 2 개 이상 함유하는 화합물로는, 구체적으로는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

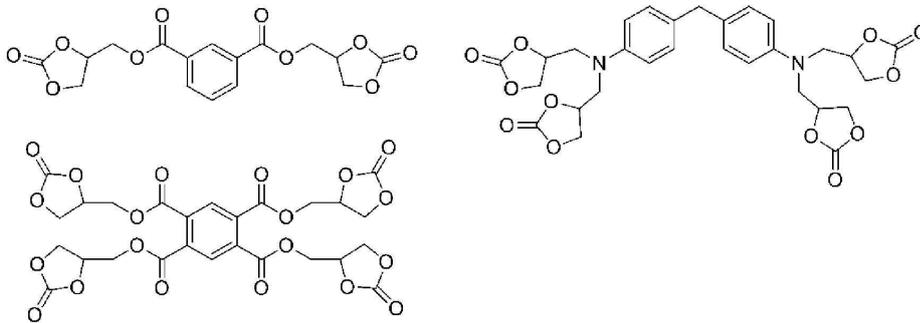
[0129] [화학식 31]



[0130]

[0131] 가교성 관능성을 2 개 이상 갖는 화합물로는, 그 밖에 이하의 화합물도 예시할 수 있다.

[0132] [화학식 32]



[0133]

[0134] 성분 (B) 의 화합물은, 본 발명의 액정 배향제 중의 (A) 성분에 대해서 1 ~ 30 중량% 함유되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 ~ 15 중량% 이다.

[0135] <액정 배향제>

[0136] 본 발명의 액정 배향제는, 상기한 PAE-PAA 공중합체, 및 가교성 관능기를 2 개 이상 함유하는 화합물이 유기 용매 중에 용해된 용액의 형태이다. 각 성분을 유기 용매 중에서 합성한 경우에는, 얻어지는 반응 용액 그 자체여도 되고, 또, 이 반응 용액을 적절한 용매로 희석한 것이어도 된다. 또, 각 성분을 분말로서 얻은 경우에는, 이것을 유기 용매에 용해시켜 용액으로 한 것이어도 된다.

[0137] 본 발명의 액정 배향제에 있어서의, PAE-PAA 공중합체를 함유하는 폴리머 성분의 함유량 (농도) 은, 형성시키고자 하는 폴리이미드막의 두께의 설정에 따라서도 적절히 변경할 수 있는데, 균일하고 결함이 없는 도막을 형성시킨다는 점에서, 유기 용매에 대해서, 폴리머 성분의 함유량은, 0.5 질량% 이상이 바람직하고, 용액의 보존 안정성의 점에서는 15 질량% 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 1 ~ 10 질량% 이다.

[0138] 이 경우, 미리, 폴리머의 농후 용액을 제조하고, 이러한 농후 용액으로부터 액정 배향제로 하는 경우에 희석해도 된다. 이러한 폴리머 성분의 농후 용액의 농도는 10 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 15 질량% 가 보다 바람직하다. 또, 폴리머 성분의 분말을 유기 용매에 용해시켜 용액을 제조할 때 가열해도 된다.

가열 온도는, 20 ~ 150 °C 가 바람직하고, 20 ~ 80 °C 가 특히 바람직하다.

- [0139] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 상기 유기 용매는, 폴리머 성분이 균일하게 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예를 든다면, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈, 디메틸술폰, γ-부티로락톤, 1,3-디메틸-이미다졸리디논, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드 등을 들 수 있다. 이것들은 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 또, 단독으로는 폴리머 성분을 균일하게 용해시킬 수 없는 용매여도, 폴리머가 석출되지 않는 범위이면, 상기한 유기 용매에 혼합해도 된다.
- [0140] 본 발명의 액정 배향제는, 폴리머 성분을 용해시키기 위한 유기 용매 외에, 액정 배향제를 기판에 도포할 때의 도막 균일성을 향상시키기 위한 용매를 함유해도 된다. 이러한 용매는, 일반적으로 상기 유기 용매보다 낮은 표면 장력의 용매가 사용된다. 그 구체예를 들면, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 부틸셀로솔브아세테이트, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨아세테이트, 에틸렌글리콜, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-부톡시-2-프로판올, 1-페녹시-2-프로판올, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르-2-아세테이트, 프로필렌글리콜-1-모노에틸에테르-2-아세테이트, 디프로필렌글리콜, 2-(2-에톡시프로폭시)프로판올, 락트산메틸에스테르, 락트산에틸에스테르, 락트산n-프로필에스테르, 락트산n-부틸에스테르, 락트산이소아밀에스테르 등을 들 수 있다. 이들 용매는 2 종류 이상을 병용해도 된다.
- [0141] 본 발명의 액정 배향제는, 상기한 것 외에, 액정 배향제를 도포했을 때의 막두께 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 화합물, 실란 커플링제나 가교제 등의 각종 첨가제를 함유해도 된다.
- [0142] 막두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 화합물로는, 불소계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0143] 보다 구체적으로는, 예를 들어, 에프톱 (토켄 프로덕트사 상품명, EF301, EF303, EF352), 메가팩 (다이니폰 잉크사 상품명, F171, F173, R-30, 플로라이드 (스미토모 스리엡사 상품명, FC430, FC431, 아사히가드 (아사히 가라스사 상품명, AG710, 서프론 (아사히 가라스사 상품명, S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 등을 들 수 있다.
- [0144] 이들 계면 활성제의 사용 비율은, 액정 배향제에 함유되는 수지 성분의 100 질량부에 대해서, 바람직하게는 0.01 ~ 2 질량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 1 질량부이다.
- [0145] 실란 커플링제는, 액정 배향제가 도포되는 기판과, 그곳에 형성되는 액정 배향막의 밀착성을 향상시킬 목적에서 첨가되는 것이다. 예를 들어, 이하의 각종 실란 커플링제를 구체예로 들 수 있는데, 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- [0146] 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-페닐아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, 3-아미노프로필디에톡시메틸실란 등의 아민계 ; 비닐트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리아소프로폭시실란, 알릴트리에톡시실란, p-스티릴트리에톡시실란 등의 비닐계 ; 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란 등의 에폭시계 ; 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 메타크릴계 ; 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 아크릴계 ; 3-우레이도프로필트리에톡시실란 등의 우레이드계 ; 비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)디술폰아이드, 비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)테트라술폰아이드 등의 술폰아이드계 ; 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란 등의 메르캅토계 ; 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트계 ; 트리에톡시실릴부틸알데히드 등의 알데히드계 ; 트리에톡시실릴프로필메틸카르바메이트, (3-트리에톡시실릴프로필)-t-부틸카르바메이트 등의 카르바메이트계.
- [0147] 실란 커플링제의 첨가량은, 지나치게 많으면 미반응의 것이 액정 배향성에 악영향을 미치는 경우가 있고, 지나치게 적으면 밀착성에 대한 효과가 나타나지 않기 때문에, 폴리머의 고형분에 대해서 0.01 ~ 5.0 중량% 가 바람직하고, 0.1 ~ 1.0 중량% 가 보다 바람직하다.
- [0148] 본 발명의 액정 배향막에는, 도막을 소성할 때, PAE-PAA 공중합체 또는 폴리아믹산에스테르의 이미드화를 효율

적으로 진행시키기 위해서, 이미드화 촉진제를 첨가해도 된다.

[0149] <액정 배향막>

[0150] 본 발명의 액정 배향막은, 본 발명의 액정 배향제를 기판에 도포하고, 필요에 따라서 건조시킨 후, 소성하여 얻어지는 막이다. 본 발명의 액정 배향제를 도포하는 기판으로는 투명성이 높은 기판이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 유리 기판 외에, 아크릴 기판이나 폴리카보네이트 기판 등의 플라스틱 기판을 사용할 수 있다.

액정 표시 소자의 제조에 있어서 본 발명의 액정 배향제를 사용할 경우, 액정 구동을 위한 ITO (Indium Tin Oxide) 전극 등이 형성된 기판을 사용하여, 액정 배향막을 형성하는 것이 바람직하다. 또, 반사형의 액정 표시 소자를 제조할 경우에는, 편축의 기판에만이라면 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 기판에서도 사용할 수 있고, 이 경우의 전극은 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료를 사용할 수도 있다.

[0151] 본 발명의 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 방법으로는, 예를 들어, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄 또는 잉크젯법을 들 수 있다. 그 밖의 도포 방법으로는, 딥법, 롤 코터법, 슬릿 코터법, 스피너법 또는 스프레이법 등이 있고, 목적에 따라서 이것들을 사용해도 된다.

[0152] 도포막은, 통상적으로 함유되는 유기 용매를 충분히 제거하기 위해서 50 ~ 120 °C 에서 1 ~ 10 분 건조시키고, 그 후 150 ~ 300 °C 에서 5 분 ~ 120 분 소성된다. 소성 후의 도막의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 지나치게 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있기 때문에, 5 ~ 300 nm, 바람직하게는 10 ~ 200 nm 이다.

[0153] 얻어진 액정 배향막을 배향 처리하는 방법으로는, 러빙법, 광배향 처리법 등을 들 수 있다.

[0154] 기판 상에 형성된 도막면의 러빙 처리는, 기존의 러빙 장치를 사용할 수 있다. 이 때의 러빙 천의 재질로는, 코튼, 레이온, 나일론 등을 들 수 있다. 러빙 처리의 조건으로는, 일반적으로, 회전 속도 300 ~ 2000 rpm, 전속 속도 5 ~ 100 mm/s, 압입량 0.1 ~ 1.0 mm 라는 조건이 사용된다. 그 후, 순수나 알코올 등을 사용하여 초음파 세정으로 러빙에 의해서 발생된 잔류물이 제거된다.

[0155] 광배향 처리법으로는, 상기 도막 표면에, 일정 방향으로 편향된 방사선을 조사하고, 경우에 따라서는 추가로, 150 ~ 250 °C 의 온도에서 가열 처리를 행하여, 액정 배향능을 부여하는 방법을 들 수 있다. 방사선으로는, 100 ~ 800 nm 의 파장을 갖는 자외선 및 가시 광선을 사용할 수 있다. 이 중, 100 ~ 400 nm 의 파장을 갖는 자외선이 바람직하고, 200 ~ 400 nm 의 파장을 갖는 것이 특히 바람직하다. 또, 액정 배향성을 개선하기 위해서, 도막 기판을 50 ~ 250 °C 에서 가열하면서, 방사선을 조사해도 된다. 상기 방사선의 조사량은, 1 ~ 10,000 mJ/cm<sup>2</sup> 가 바람직하고, 100 ~ 5,000 mJ/cm<sup>2</sup> 가 특히 바람직하다.

[0156] <액정 표시 소자>

[0157] 본 발명의 액정 표시 소자는, 상기한 수법에 의해서 본 발명의 액정 배향제로부터 액정 배향막 부착 기판을 얻은 후, 공지된 방법으로 액정셀을 제조하여, 액정 표시 소자로 한 것이다.

[0158] 액정 표시 소자의 제조 방법의 일례는 아래와 같다. 먼저, 액정 배향막이 형성된 1 쌍의 기판을 준비하고, 그것들을 바람직하게는 1 ~ 30 μm, 보다 바람직하게는 2 ~ 10 μm 의 스페이서를 사이에 두고, 러빙 방향이 0° ~ 270° 인 임의의 각도가 되도록 설치하고, 주위를 시일제로 고정시킨다. 이어서, 기판 사이에 액정을 주입하여 봉지한다. 액정 봉입의 방법에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 제조된 액정셀 내를 감압으로 한 후에 액정을 주입하는 진공법, 액정을 적하한 후에 봉지를 행하는 적하법 등을 예시할 수 있다.

[0159] [실시예]

[0160] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 이후에 사용하는 화합물의 약호, 및 각 특성의 측정 방법은 다음과 같다.

[0161] <모노머>

[0162] 1,3DMCBDE-C1 : 디메틸1,3-비스(클로로카르보닐)-1,3-디메틸시클로부탄-2,4-디카르복실레이트

[0163] 1,3DMCBDA : 1,3-디메틸1,2,3,4시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물

[0164] PMDA : 피로멜리트산 2 무수물

[0165] PMDE-me : 2,5-비스(메톡시카르보닐)벤젠-1,4디카르복실산

[0166] CBDE : 2,4-비스(메톡시카르보닐)시클로부탄1,3-디카르복실산

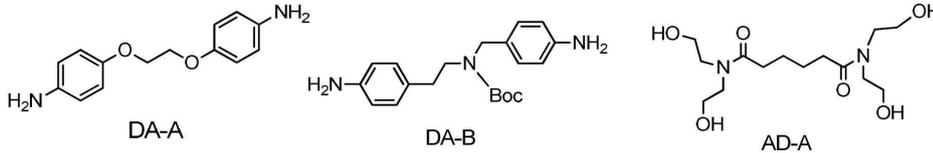
[0167] CBDA : 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물

[0168] DADPA : 4,4'-디아미노디페닐아민

[0169] p-PDA : p-페닐렌디아민

[0170] DBOP : 디페닐(2,3-디하이드로-2-티옥소-3-벤조옥사졸릴)포스포네이트

[0171] [화학식 33]



[0172]

[0173] <용제>

[0174] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0175] BCS : 부틸셀로솔브

[0176] GBL :  $\gamma$ -부티로락톤

[0177] <점도>

[0178] 중합체 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

[0179] <분자량>

[0180] 중합체의 분자량은 GPC (상온 겔 침투 크로마토그래피) 장치에 의해서 측정하고, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 환산치로 하여 수 평균 분자량 (이하, Mn 이라고도 한다.) 과 중량 평균 분자량 (이하, Mw 라고도 한다.) 을 산출하였다

[0181] GPC 장치 : Shodex 사 제조 (GPC-101)

[0182] 칼럼 : Shodex 사 제조 (KD803, KD805 의 직렬)

[0183] 칼럼 온도 : 50 °C

[0184] 용리액 : N,N-디메틸포름아미드 (첨가제로서 브롬화 리튬-수화물 (LiBr·H<sub>2</sub>O) 을 30 mmol/l, 인산·무수 결정 (o-인산) 을 30 mmol/l, 테트라하이드로푸란 (THF) 을 10 ml/l 함유한다)

[0185] 유속 : 1.0 ml /분

[0186] 검량선 작성용 표준 샘플 : 토소사 제조 TSK 표준 폴리에틸렌옥사이드 (중량 평균 분자량 (Mw) 약 900,000, 150,000, 100,000, 30,000), 및, 폴리머 레버리토리사 제조 폴리에틸렌글리콜 (피크 탑 분자량 (Mp) 약 12,000, 4,000, 1,000). 측정은, 피크가 중첩되는 것을 피하기 위해서, 900,000, 100,000, 12,000, 1,000 의 4 종류를 혼합한 샘플, 및 150,000, 30,000, 4,000 의 3 종류를 혼합한 샘플의 2 샘플을 따로 따로 측정하였다

[0187] (합성예 1)

[0188] 교반 장치 및 질소 도입관 부착 2 l 의 4 구 플라스크에, p-PDA 를 1.30 g (12.02 mmol) 및 DA-A 를 1.76 g (7.21 mmol), DA-B 를 1.64 g (4.81 mmol) 취하고, NMP 를 46.10 g 과 GBL 을 106.9 g 및 피리딘 3.58 g (0.44 mol) 을 첨가하여, 용해시켰다. 다음으로, 이 용액을 교반하면서 1,3DMCBDA 를 1.07 g (4.81 mmol) 을 첨가하고, 수랭하에서 5 시간 반응시켰다. 이로써 얻어진 용액에 대해서, 1,3DMCBDE-C1 을 6.02 g (18.5 mmol) 을 첨가하고, 수랭하에서 추가로 14 시간 반응시켰다.

[0189] 얻어진 폴리이미드산에스테르-폴리아미드산 코폴리머 용액에 아크릴로일클로라이드를 2.39 g (2.64 mmol) 첨가하고, 추가로, 4 시간 반응시킨 후, 이 용액을 1061 ml 의 이소프로판올에 교반하면서 투입하고, 석출된 백색 침전을 여과 채취하였다 계속해서, 2655 ml 의 이소프로판올을 5 회로 나누어 사용하여 세정하고, 건조시켰다

로써, 백색의 폴리아미드산에스테르-폴리아미드산 코폴리머 수지 분말 (PWD-1) 을 얻었다. 이 폴리아미드산에스테르-폴리아미드산 코폴리머의 분자량은  $M_n = 13,493$  이고,  $M_w = 27,207$  이었다.

- [0190] 상기에서 얻어진 폴리아미드산에스테르-폴리아미드산 코폴리머 수지 분말 (PWD-1) 을 GBL 에 용해시켜, 고형분 농도 12 질량% 의 폴리아미드산에스테르-폴리아미드산 코폴리머 용액 (Copolymer-1) 을 얻었다.
- [0191] (합성예 2)
- [0192] 교반 장치 및 질소 도입관 부착 200 ml 의 4 구 플라스크에, CBDE 를 8.40 g (3.23 mmol) 및 DA-A 를 5.57 g (2.28 mmol), DADPA 를 3.03 g (1.52 mmol) 취하고, NMP 를 106.57 g 및 트리에틸아민 6.92 g (6.84 mmol) 을 첨가하여, 용해시켰다. 다음으로, 이 용액을 교반하면서 DBOP 를 24.77 g (6.46 mmol) 첨가하고, 수랭하에서 5 시간 반응시켰다. 이 후, 추가로 용액을 교반하면서, 인산디페닐을 1.90 g (0.76 mmol), PMDA 를 1.08 g (0.49 mmol), NMP 를 22.84 g 추가하고, 수랭하에서 다시, 5 시간 반응시켰다.
- [0193] 얻어진 폴리아미드산에스테르-폴리아미드산 코폴리머 용액을 2000 ml 의 이소프로판올에 교반하면서 투입하고, 석출된 백색 침전을 여과 채취하고, 계속해서, 407.83 ml 의 메탄올을 4 회로 나누어 사용하여 세정하고, 건조시킴으로써, 백색의 폴리아미드산에스테르-폴리아미드산 코폴리머 수지 분말 (PWD-2) 을 얻었다.
- [0194] 상기에서 얻어진 폴리아미드산에스테르-폴리아미드산 코폴리머 수지 분말 (PWD-2) 을 NMP 에 용해시켜, 고형분 농도 12 질량% 의 폴리아미드산에스테르-폴리아미드산 코폴리머 용액 (Copolymer-2) 을 얻었다.
- [0195] (비교 합성예 1)
- [0196] 교반 장치 및 질소 도입관 부착 2 l 의 4 구 플라스크에, p-PDA 를 10.00 g (92.4 mmol) 및 DA-A 를 13.60 g (55.5 mmol), DA-B 를 12.60 g (37.0 mmol) 취하고, NMP 를 379.00 g 과 GBL 을 1023.00 g 및 피리딘 34.60 g (0.43 mol) 을 첨가하여, 용해시켰다. 다음으로, 이 용액을 교반하면서 1,3DMCBDE-C1 을 58.30 g (179.4 mmol) 을 첨가하고, 수랭하에서 14 시간 반응시켰다.
- [0197] 얻어진 폴리아미드산 용액에 아크릴로일클로라이드를 2.41 g (26.6 mmol) 첨가하고, 추가로, 4 시간 반응시킨 후, 이 용액을 8653 ml 의 이소프로판올에 교반하면서 투입하여, 석출된 백색 침전을 여과 채취하였다 계속해서, 21635 ml 의 이소프로판올을 5 회로 나누어 사용하여 세정하고, 건조시킴으로써, 백색의 폴리아미드산에스테르 수지 분말 (PWD-3) 을 얻었다. 이 폴리아미드산에스테르의 분자량은  $M_n = 24,366$  이고,  $M_w = 54,808$  이었다.
- [0198] 상기에서 얻어진 폴리아미드산에스테르 수지 분말 (PWD-3) 을 GBL 에 용해시켜, 고형분 농도 12 질량% 의 폴리아미드산에스테르 용액 (PAE-1) 을 얻었다.
- [0199] (비교 합성예 2)
- [0200] 교반 장치 및 질소 도입관 부착 15 l 의 4 구 플라스크에, p-PDA 를 761.05 g (1.75 mol) 및 DA-A 를 256.50 g (1.05 mol), DA-B 를 258.56 g (0.7 mol) 취하고, NMP 를 9671.41 g 첨가하여, 용해시켰다. 다음으로, 이 용액을 교반하면서 1,3DMCBDA 를 761.05 g (3.39 mol) 을 첨가하고, 용액의 고형분 농도가 12% 가 되도록 NMP 로 희석하였다 이 용액을 수랭하에서 14 시간 반응시켜, 폴리아미드산 용액 (PAA-1) 을 얻었다. 이 폴리아미드산의 분자량은  $M_n = 14,366$  이고,  $M_w = 28,508$  이었다.
- [0201] (실시예 1)
- [0202] 교반자를 넣은 20 ml 샘플관에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아미드산에스테르-폴리아미드산 코폴리머 용액 (Copolymer-1) 을 5.50 g 취하고, AD-A 의 NMP (10 질량% 희석) 용액을 0.28 g, 추가로 NMP 로 1.0 질량% 로 희석한 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 용액을 0.55 g, NMP 를 1.70 g 첨가하였다 그 후, BCS 를 2.00 g 첨가하고, 마그네틱 스테어로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (A-1) 를 얻었다. (A-1) 의 점도는 35 mPa · S 였다. 액정 배향제 (A-1) 을 -20 °C 에서 1 주일 보관해도 고형물의 석출이 확인되지 않아, 균일한 용액이었다.
- [0203] (실시예 2)
- [0204] 교반자를 넣은 20 ml 샘플관에, 합성예 2 에서 얻어진 폴리아미드산에스테르-폴리아미드산 코폴리머 용액 (Copolymer-2) 을 7.50 g 취하고, AD-A 의 NMP (10 질량% 희석) 용액을 0.45 g, 추가로 NMP 로 1.0 질량% 로 희석한 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 용액을 0.9 g, NMP 를 3.12 g 첨가하였다 그 후, BCS 를 3.00

g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (A-2) 를 얻었다. (A-2) 의 점도는 37 mPa · S 였다. 액정 배향제 (A-2) 를 -20 °C 에서 1 주일 보관한 결과, 고형물의 석출이 확인되지 않아, 균일한 용액이었다.

[0205] (비교예 1)

[0206] 교반자를 넣은 20 ml 샘플관에, 비교 합성에 1 에서 얻어진 폴리아미드산에스테르 용액 (PAE-1) 을 7.50 g 취하고, AD-A 의 NMP (10 질량% 희석) 용액을 0.45 g, 추가로 NMP 로 1.0 질량% 로 희석한 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 용액을 0.90 g, NMP 를 2.48 g 첨가하였다 그 후, BCS 를 3.00 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (B-1) 를 얻었다. (B-1) 의 점도는 32 mPa · S 였다. 액정 배향제 (B-1) 을 -20 °C 에서 1 주일 보관한 결과, 고형물의 석출이 확인되지 않아, 균일한 용액이었다.

[0207] (비교예 2)

[0208] 교반자를 넣은 20 ml 샘플관에, 비교 합성에 2 에서 얻어진 폴리아미드산 용액 (PAA-1) 을 8.21 g 취하고, AD-A 의 NMP (10 질량% 희석) 용액을 0.45 g, 추가로 NMP 로 1.0 질량% 로 희석한 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 용액을 0.90 g, NMP 를 3.12 g 첨가하였다 그 후, BCS 를 3.00 g 첨가하고, 마그네틱 스테러로 30 분간 교반하여, 액정 배향제 (B-2) 를 얻었다. (B-2) 의 점도는 35 mPa · S 였다. 액정 배향제 (B-2) 를 -20 °C 에서 1 주일 보관한 결과, 고형물의 석출이 확인되지 않아, 균일한 용액이었다.

[0209] (실시예 3)

[0210] 실시예 1 에서 얻어진 액정 배향제 (A-1) 을 1.0 μm 의 필터로 여과한 후, 투명 전극 부착 유리 기판 상에 스핀 코트하여, 온도 80 °C 의 핫 플레이트 상에서 5 분간 건조시켰다. 그 후, 온도 230 °C 의 열풍 순환식 오븐에서 10 분간의 소성을 거쳐, 막두께 100 nm 의 이미드화된 막을 얻었다. 소성막에 대해서, 편광판을 통한 254 nm 의 자외선을 250 mJ/cm<sup>2</sup> 조사하였다 이로써, 액정 배향막 부착 기판을 얻었다.

[0211] 액정셀의 전기 특성을 평가하기 위해서, 상기 액정 배향막 부착 기판을 2 장 준비하고, 그 1 장의 액정 배향막 상에 6 μm 의 스페이서를 산포하였다 그 위로부터 시일제를 인쇄하고, 다른 1 장의 기판을 액정 배향막면이 마주 보고 광배향 방향이 직교하도록 하여 붙인 후, 시일제를 경화시켜 공셀을 만들었다 이 공셀에 감압 주입법에 의해서, 액정 ML-7026-100 (메르크 · 자판 제조) 을 주입하고, 주입구를 봉지하여, IPS 액정셀을 얻었다. 이 액정셀을 120 °C 30 분 열처리하고, 그 후 실온까지 제랭 (除冷) 하여 셀의 관찰을 행한 결과, 배향성은 양호하였다

[0212] <전압 유지율의 측정>

[0213] 상기 액정셀에 60 °C 의 온도하에서 1 V 의 전압을 60 μs 동안 인가하고, 500 ms 후의 전압을 측정하여, 전압을 어느 정도 유지할 수 있는지를 전압 유지율로서 계산하였다

[0214] 이 결과, 배향제 (A-1) 로 이루어지는 배향막 1 의 60 °C 에 있어서의 전압 유지율은 85.4 % 였다.

[0215] (실시예 4)

[0216] 합성에 2 에서 얻어진 본 발명의 액정 배향제를 사용하여, 실시예 3 과 동일한 평가를 행하였다 단, 배향 처리 레이온 천에 의한 러빙 처리 (롤 직경 120 mm, 회전수 1000 rpm, 이동 속도 20 mm/sec, 압입 길이 0.3 mm) 로 행하였다. 이 결과는 후술하는 표 1 에 기재한다.

[0217] (비교예 3)

[0218] 비교예 1 에서 얻어진 본 발명의 액정 배향제를 사용하여, 실시예 3 과 동일한 평가를 행하였다 이 결과는 후술하는 표 1 에 기재한다.

[0219] (비교예 4)

[0220] 비교예 1 에서 얻어진 본 발명의 액정 배향제를 사용하여, 실시예 3 과 동일한 평가를 행하였다 단, 광조사는 편광판을 통하여, 254 nm 의 자외선을 500 mJ/cm<sup>2</sup> 조사하여 행하였다.

[0221] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 3, 4 의 결과는 후술하는 표 1 에 기재한다.

표 1

	액정 배향제	배향성	전압 유지율 (%)
			60°C
실시예 3	실시예 1	양호	85.4
실시예 4	실시예 2	양호	83.4
비교예 3	비교예 1	양호	80.8
비교예 4	비교예 2	양호	82.6

[0222]

[0223]

산업상 이용가능성

[0224]

본 발명의 액정 배향제를 사용하여 형성되는 액정 배향막은, 액정 배향성이 향상될 뿐만 아니라, 전압 유지율, 직류 전압의 잔류 등의 전기적 특성도 개선된다. 그 결과, TN 소자, STN 소자, TFT 액정 소자, 나아가서는, 수직 배향형의 액정 표시 소자 등에 널리 유용하다.

[0225]

또한, 2015년 12월 3일에 출원된 일본 특허출원 2015-236340호의 명세서, 특허청구범위, 도면 및 요약서의 내용 전체를 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.