



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월07일
(11) 등록번호 10-1272386
(24) 등록일자 2013년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/56 (2006.01) G02F 1/133 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-0129527
(22) 출원일자 2005년12월26일
심사청구일자 2010년11월02일
(65) 공개번호 10-2006-0074859
(43) 공개일자 2006년07월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00377182 2004년12월27일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US05310863 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오
(72) 발명자
시미즈, 시게오
일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오 제이에스알가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 정두한

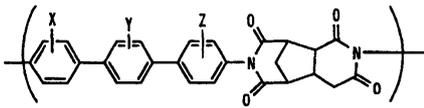
(54) 발명의 명칭 액정 배향제 및 액정 표시 소자

(57) 요약

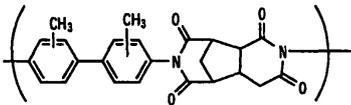
본 발명은 보존 안정성, 도포성을 가지며 액정 배향성이 우수한 액정 배향막을 제공하는 액정 배향제를 제공한다.

본 발명은 하기 화학식 1a로 표시되는 단위 및 하기 화학식 2a 및 3a 각각으로 표시되는 단위의 1개 이상의 단위를 갖는 이미드화 중합체를 포함하는 액정 배향제를 제공한다.

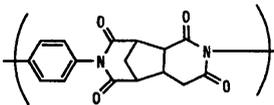
<화학식 1a>



<화학식 2a>



<화학식 3a>

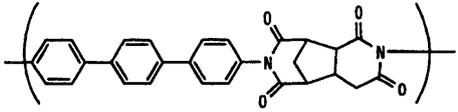


특허청구의 범위

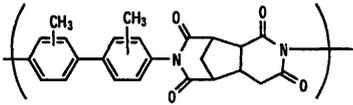
청구항 1

(1) 전체 반복 단위의 30 내지 50 몰%의, 하기 화학식 1a로 표시되는 반복 단위 및 (2) 전체 반복 단위의 30 내지 50 몰%의, 하기 화학식 2a 및 3a 각각으로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 반복 단위를 갖는 이미드화 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

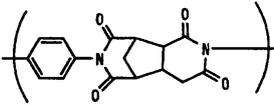
<화학식 1a>



<화학식 2a>



<화학식 3a>



청구항 2

제1항의 액정 배향제로부터 얻어진 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

[0001] <특허 문헌 1> 일본 특허 공개 (평)05-43688호 공보

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0002] 본 발명은 액정 표시 소자의 액정 배향막을 형성하기 위해서 사용되는 액정 배향제 및 액정 표시 소자에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 보존 안정성이 양호하고, 도포성이 양호한 액정 배향막을 제공하는 액정 배향제 및 상기 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자에 관한 것이다.

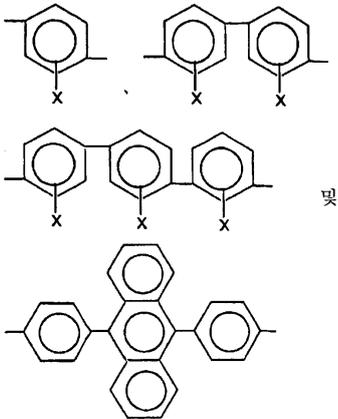
[0003] 현재, 액정 표시 소자로서는, 투명 도전막이 설치되어 있는 기판 표면에 폴리아미산, 폴리이미드 등을 포함하는 액정 배향막을 형성하여 액정 표시 소자용 기판으로 하고, 그의 2매를 대향 배치하여 그의 간극 내에 플러스의 유전 이방성을 갖는 네마틱형 액정층을 형성하여 샌드위치 구조의 셀로 만들고, 액정 분자의 장축이 한쪽 기판으로부터 다른쪽 기판을 향해 연속적으로 90도 비틀어지도록 한, 소위 TN형(Twisted Nematic) 액정 셀을 갖는 TN형 액정 표시 소자가 알려져 있다.

[0004] 또한, TN형 액정 표시 소자에 비해 콘트라스트가 높고, 그의 시각 의존성이 적은 STN(Super Twisted Nematic)형 액정 표시 소자나, 수직 배향형 액정 표시 소자가 개발되어 있다. 이 STN형 액정 표시 소자는, 네마틱형 액정에 광학 활성 물질인 키랄제를 블렌딩한 것을 액정으로서 사용하고, 액정 분자의 장축이 기판 사이에서 180도 이상에 걸쳐서 연속적으로 비틀어지는 상태가 됨으로써 발생하는 복굴절 효과를 이용하는 것이다.

[0005] 최근, 액정 표시 소자의 경량화 등을 목적으로, 종래 사용되었던 유리 기판을 수지 기판으로 바꾸는 것이 시도되고 있다. 수지 기판은 내열 온도가 낮기 때문에, 액정 배향막을 형성할 때의 소성 처리를 저온에서 행할 필요가 있고, 소성 처리에 의한 열 이미드화 반응이 필요 없는 가용성 폴리이미드를 함유하는 액정 배향제가 바람직하다.

[0006] 그러나, 가용성 폴리이미드는 용매와의 친화성이 폴리아미산보다 낮기 때문에, 인쇄시에 막 두께 불균일이나 핀홀 등 도포 불량을 발생시키는 경우가 많다. 따라서, 도포성이 우수한 저온 소성 가능한 액정 배향제의 개발이 요망되었다.

[0007] 상기 특허 문헌 1에는, 유기 용매 가용성 폴리이미드 수지를 포함하는 액정 셀용 배향 처리제이며, 상기 폴리이미드 수지의 이미드 단위를 구성하는 디아민 잔기의 10 몰% 이상이 하기 화학식으로부터 선택되는 배향 처리제가 개시되어 있다.



[0008] (식 중, X는 수소 원자, 알킬기, 아실기, 알콕시기 또는 할로젠기이다)

[0010] 그러나, 특허 문헌 1에 개시되어 있는 배향제에는 용매 가용성이나 균일한 도포성에 난점이 있는 것이 있고, 이러한 성능에 있어서 반드시 만족할 만한 배향막을 형성할 수 없는 경우가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0011] 본 발명은 이상과 같은 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 본 발명의 제1 목적은, 러빙 처리에 의해서 액정 분자의 배향능이 확실하게 부여되어, 우수한 액정 배향성을 갖는 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자를 제공할 수 있는 액정 배향제를 제공하는 것에 있다.

[0012] 본 발명의 제2 목적은, 보존 안정성이 양호한 액정 배향제를 제공하는 것에 있다.

[0013] 본 발명의 제3 목적은, 도포성이 우수한 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자를 구성할 수 있는 액정 배향제를 제공하는 것에 있다.

[0014] 본 발명의 제4 목적은, 상기 액정 배향막을 제공한 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다.

[0015] 본 발명의 또다른 목적 및 이점은 이하의 설명으로부터 명백해질 것이다.

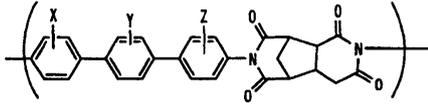
발명의 구성 및 작용

[0016] 본 발명에 따르면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은, 첫째로,

[0017] (1) 전체 반복 단위의 30 내지 50 몰%의, 하기 화학식 1a로 표시되는 반복 단위 및

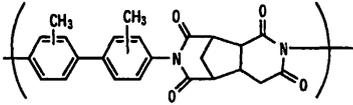
[0018] (2) 전체 반복 단위의 30 내지 50 몰%의, 하기 화학식 2a 및 3a 각각으로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 반복 단위를 갖는 이미드화 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제에 의해 달성된다.

화학식 1a



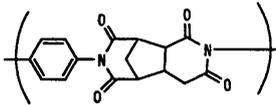
[0019]

화학식 2a



[0020]

화학식 3a



[0021]

[0022] (식 중, X 내지 Z는 동일할 수도 상이할 수도 있는 1가의 유기기이다)

[0023] 본 발명에 따르면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은, 둘째로,

[0024] 본 발명의 액정 배향제로부터 얻어진 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자에 의해서 달성된다.

[0025] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0026] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명에서 사용되는 이미드화 중합체(폴리이미드)는, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 유기 용제 중에서 반응시켜 합성한 폴리아미산을 탈수 폐환하여 얻을 수 있다. 이들 중합체는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 본 발명에서 사용되는 이미드화 중합체에 있어서의 화학식 1a로 표시되는 반복 단위의 함유 비율은, 중합체의 전체 반복 단위에 대하여 바람직하게는 30 내지 50 몰%이고, 또한 화학식 2a 및(또는) 화학식 3a로 표시되는 반복 단위의 함유 비율은, 동일하게 전체 반복 단위에 대하여 바람직하게는 30 내지 50 몰%이다.

[0027] [테트라카르복실산 이무수물]

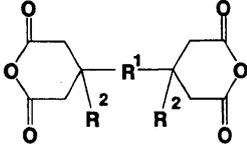
[0028] 본 발명에 있어서의 이미드화 중합체 중의 상기 화학식 1a, 2a 및 3a로 표시되는 반복 단위는, 모두 테트라카르복실산 이무수물에서 유래하는 잔기로서 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물에서 유래하는 잔기를 갖는다. 이러한 잔기를 도입하기 위해서는, 폴리아미산의 합성에 사용하는 테트라카르복실산 이무수물로서 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물을 사용할 수 있다.

[0029] 또한, 화학식 1a로 표시되는 반복 단위를 전체 반복 단위의 30 내지 50 몰% 함유하고, 또한 화학식 2a 및 3a 각각으로 표시되는 반복 단위의 적어도 1종 이상을 30 내지 50 몰% 함유하는 조건을 손상시키지 않는 범위에서, 다른 테트라카르복실산 이무수물을 병용할 수 있다.

[0030] 이러한 다른 테트라카르복실산 이무수물로서는, 예를 들면 부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디클로로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥실테트라카르복실산 이무수물, 3,5,6-트리카르복시노르보르난-2-아세트산 이무수물, 2,3,4,5-테트라히드로푸란테트라카르복실산 이무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-7-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-7-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온,

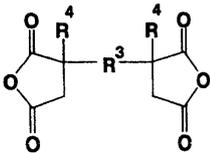
1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온,
 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5,8-디메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸랄)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 이무수물, 비시클로[2,2,2]-옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 3-옥사비시클로[3.2.1]옥탄-2,4-디온-6-스피로-3'-(테트라히드로푸란-2',5'-디온), 하기 화학식 1b 및 2b로 표시되는 화합물 등의 지방족 및 지환식 테트라카르복실산 이무수물;

화학식 1b



[0031]

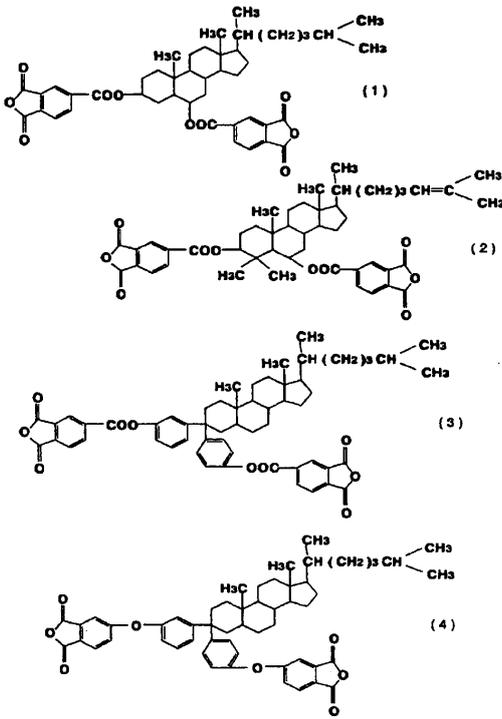
화학식 2b



[0032]

[0033] (식 중, R¹ 및 R³은 방향환을 갖는 2가의 유기기를 나타내고, R² 및 R⁴는 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 복수개 존재하는 R² 및 R⁴는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.)

[0034] 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐술폰 테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르 테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디메틸디페닐실란 테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-테트라페닐실란 테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-푸란 테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술퍼드 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술폰 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐프로판 이무수물, 3,3',4,4'-피플루오로이소프로필렌디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실산 이무수물, 비스(프탈산)페닐포스핀옥시드 이무수물, p-페닐렌-비스(트리페닐프탈산) 이무수물, m-페닐렌-비스(트리페닐프탈산) 이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐에테르 이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐메탄 이무수물, 에틸렌글리콜-비스(안히드로트리멜리테이트), 프로필렌글리콜-비스(안히드로트리멜리테이트), 1,4-부탄디올-비스(안히드로트리멜리테이트), 1,6-헥산디올-비스(안히드로트리멜리테이트), 1,8-옥탄디올-비스(안히드로트리멜리테이트), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판-비스(안히드로트리멜리테이트), 하기 화학식 (1) 내지 (4)로 표시되는 화합물 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용된다.



[0035]

[0036] [디아민 화합물]

[0037] 본 발명에 있어서의 이미드화 중합체 중의 상기 화학식 1a로 표시되는 반복 단위는, 디아민에서 유래하는 잔기로서 p-터페닐기 또는 각 페닐기가 1가의 유기기 X, Y 또는 Z로 치환될 수 있는 p-터페닐기를 갖는다. 1가의 유기기로서는 예를 들면 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 플루오로알킬기가 바람직하다. 이러한 디아민으로서, 예를 들면 4,4'-디아미노-p-터페닐 및 그의 유도체, 구체적으로는 2-메틸-4,4'-디아미노-p-터페닐, 2,2''-디메틸-4,4''-디아미노-p-터페닐, 2,2',2''-트리메틸-4,4''-디아미노-p-터페닐, 2,2',3''-트리메틸-4,4''-디아미노-p-터페닐, 2,3',2''-트리메틸-4,4''-디아미노-p-터페닐, 2,2',2''-트리(트리플루오로메틸)-4,4''-디아미노-p-터페닐 등을 들 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명에 있어서의 이미드화 중합체 중의 상기 화학식 2a로 표시되는 반복 단위는 디아민에서 유래하는 잔기로서 디메틸비페닐기를 갖는다. 이러한 디아민으로서, 예를 들면 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐을 들 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명에 있어서의 이미드화 중합체 중의 상기 화학식 3a로 표시되는 반복 단위는 디아민에서 유래하는 잔기로서 p-페닐렌기를 갖는다. 이러한 디아민은 p-페닐렌디아민이다.

[0040] 또한, 화학식 1a로 표시되는 반복 단위를 전체 반복 단위의 30 내지 50 몰% 함유하고, 또한 화학식 2a 내지 3a로 표시되는 반복 단위의 적어도 1종 이상을 30 내지 50 몰% 함유하는 조건을 손상시키지 않는 범위에서, 상기 와 같은 특정 구조를 갖는 디아민 화합물 이외의 다른 디아민 화합물을 사용할 수도 있다.

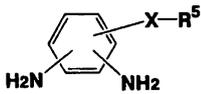
[0041] 다른 디아민 화합물로서는, 예를 들면 m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에탄, 4,4'-디아미노디페닐술포드, 4,4'-디아미노디페닐술포논, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 1,5-디아미노나프탈렌, 5-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 6-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술포, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 9,9-비스(4-아미노페닐)-10-히드로안트라센, 2,7-디아미노플루오렌, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 4,4'-메틸렌-비스(2-클로로아닐린), 2,2',5,5'-테트라클로로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디클로로-4,4'-디아미노-5,5'-디메톡시비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 1,4,4'-(p-페닐렌이소프로필리덴)비스아닐린, 4,4'-(m-페닐렌이소프로필리덴)비스아닐린, 2,2'-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐, 4,4'-비스[(4-아미노-2-트리플루오로메틸)페녹시]-옥타플루오로비페닐 등

의 방향족 디아민;

[0042] 1,1-메타크실릴렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 4,4-디아미노헵타메틸렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 테트라히드로디시클로펜타디에닐렌디아민, 헥사히드로-4,7-메타노인다닐렌디메틸렌디아민, 트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]-운데실렌디메틸디아민, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민) 등의 지방족 및 지환식 디아민;

[0043] 2,3-디아미노피리딘, 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리미딘, 5,6-디아미노-2,3-디아미노피라진, 5,6-디아미노-2,4-디히드록시피리미딘, 2,4-디아미노-6-디메틸아미노-1,3,5-트리아진, 1,4-비스(3-아미노프로필)피페라진, 2,4-디아미노-6-이소프로폭시-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-메톡시-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-메틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-1,3,5-트리아진, 4,6-디아미노-2-비닐-s-트리아진, 2,4-디아미노-5-페닐티아졸, 2,6-디아미노푸린, 5,6-디아미노-1,3-디메틸우라실, 3,5-디아미노-1,2,4-트리아졸, 6,9-디아미노-2-에톡시아크리딘락테이트, 3,8-디아미노-6-페닐페난트린, 1,4-디아미노피페라진, 3,6-디아미노아크리딘, 비스(4-아미노페닐)페닐아민 및 하기 화학식 3b 및 4b로 표시되는 화합물 등의, 분자 내에 2개의 1급 아미노기 및 상기 1급 아미노기 이외의 질소 원자를 갖는 디아민;

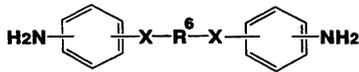
화학식 3b



[0044]

[0045] (식 중, R⁵는 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 피페리딘 및 피페라진으로부터 선택되는 질소 원자를 포함하는 환 구조를 갖는 1가의 유기기를 나타내고, X는 2가의 유기기를 나타낸다.)

화학식 4b

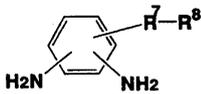


[0046]

[0047] (식 중, X는 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 피페리딘 및 피페라진으로부터 선택되는 질소 원자를 포함하는 환 구조를 갖는 2가의 유기기를 나타내고, R⁶은 2가의 유기기를 나타내고, 복수개 존재하는 X는 동일할 수도 상이할 수도 있다.)

[0048] 하기 화학식 5b로 표시되는 모노 치환 페닐렌디아민류; 하기 화학식 6b로 표시되는 디아미노오르가노실록산;

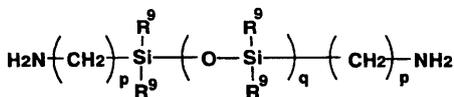
화학식 5b



[0049]

[0050] (식 중, R⁷은 -O-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH- 및 -CO-로부터 선택되는 2가의 유기기를 나타내고, R⁸은 스테로이드 골격, 트리플루오로메틸기 및 플루오로기로 부터 선택되는 기를 갖는 1가의 유기기 또는 탄소수 6 내지 30의 알킬기를 나타낸다.)

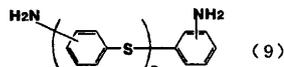
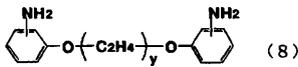
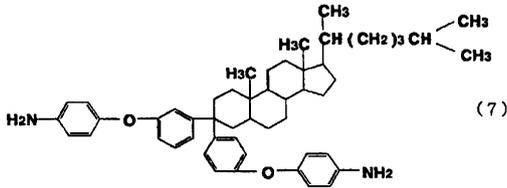
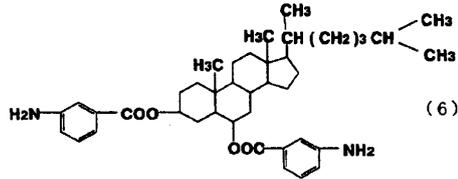
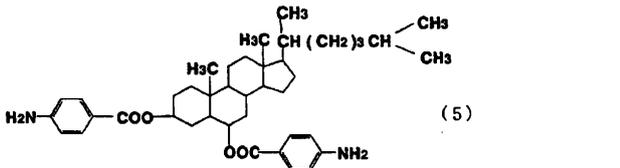
화학식 6b



[0051]

[0052] (식 중, R⁹는 탄소수 1 내지 12의 탄화수소기를 나타내고, 복수개 존재하는 R⁹는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있고, p는 1 내지 3의 정수이고, q는 1 내지 20의 정수이다.)

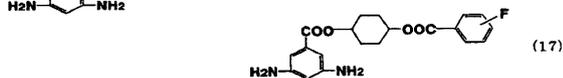
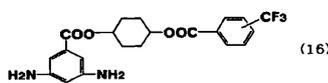
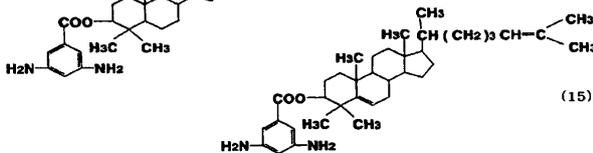
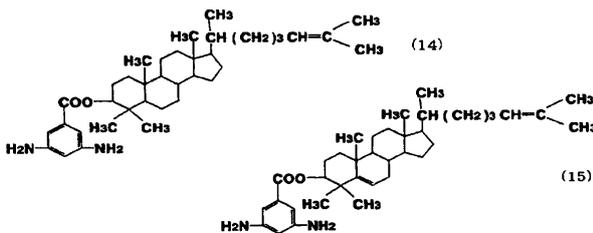
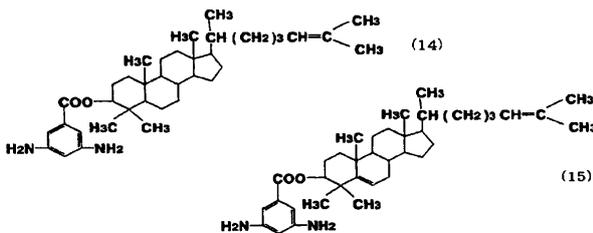
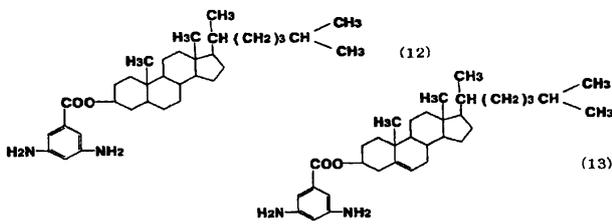
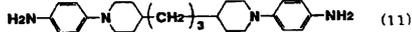
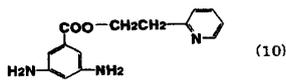
[0053] 하기 화학식 (5) 내지 (9)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 디아민 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.



[0054]

[0055] (식 중, y는 2 내지 12의 정수이고, z는 1 내지 5의 정수이다.)

[0056] 이들 중에서, 상기 화학식 (5) 내지 (9)로 표시되는 화합물, 상기 화학식 3b로 표시되는 화합물 중 하기 화학식 (10)으로 표시되는 화합물, 상기 화학식 4b로 표시되는 화합물 중 하기 화학식 (11)로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 5b로 표시되는 화합물 중 하기 화학식 (12) 내지 (17)로 표시되는 화합물 등이 양호한 배향성을 발현시킬 수 있는 점에서 바람직하다.



[0057]

- [0058] [폴리아믹산의 합성]
- [0059] 폴리아믹산의 합성 반응에 사용되는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 사용 비율은 디아민의 아미노기 1 당량에 대하여 테트라카르복실산 이무수물의 산 무수물기가 0.2 내지 2 당량이 되는 비율이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 1.2 당량이 되는 비율이다.
- [0060] 폴리아믹산의 합성 반응은 유기 용매 중에서 바람직하게는 -20 °C 내지 150 °C, 보다 바람직하게는 0 내지 100 °C의 온도 조건하에서 행해진다.
- [0061] 유기 용매로서는, 합성되는 폴리아믹산을 용해시킬 수 있는 것이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, γ-부티로락톤, 테트라메틸요소, 헥사메틸포스포트리아미드와 같은 비양성자계 극성 용매; m-크레졸, 크실레놀, 페놀, 할로겐화 페놀과 같은 페놀계 용매를 들 수 있다. 또한, 유기 용매의 사용량(α)은 통상 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민 화합물의 총량(β)이 반응 용액의 전량(α+β)에 대하여 0.1 내지 30 중량%가 되는 양인 것이 바람직하다.
- [0062] 또한, 상기 유기 용매에는, 폴리아믹산의 빈용매인 알코올류, 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 할로겐화 탄화수소류, 탄화수소류 등을 생성되는 폴리아믹산이 석출되지 않는 범위에서 병용할 수 있다. 이러한 빈용매의 구체 예로서는, 예를 들면 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 시클로헥산올, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 트리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 락트산에틸, 락트산부틸, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 옥살산디에틸, 말론산디에틸, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜 메틸에테르, 에틸렌글리콜 에틸에테르, 에틸렌글리콜-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜-i-프로필에테르, 에틸렌글리콜-n-부틸에테르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,4-디클로로부탄, 트리클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다.
- [0063] 이상과 같이 하여, 폴리아믹산을 용해하여 제조되는 반응 용액이 얻어진다. 또한, 이 반응 용액을 대량의 빈용매 중에 부어 석출물을 얻고, 이 석출물을 감압하에 건조시킴으로써 폴리아믹산을 얻을 수 있다. 또한, 이 폴리아믹산을 다시 유기 용매에 용해시키고, 계속해서 빈용매로 석출시키는 공정을 1회 또는 수회 행함으로써 폴리아믹산을 정제할 수 있다.
- [0064] [이미드화 중합체의 합성]
- [0065] 본 발명의 액정 배향제를 구성하는 이미드화 중합체는 상기 폴리아믹산을 탈수 폐환함으로써 합성할 수 있다. 폴리아믹산의 탈수 폐환은 (i) 폴리아믹산을 가열하는 방법에 의해, 또는 (II) 폴리아믹산을 유기 용매에 용해시키고, 이 용액 중에 탈수제 및 탈수 폐환 촉매를 첨가하여 필요에 따라서 가열하는 방법에 의해 행해진다.
- [0066] 상기 (i)의 폴리아믹산을 가열하는 방법에 있어서의 반응 온도는 바람직하게는 50 내지 200 °C이고, 보다 바람직하게는 60 내지 170 °C이다. 반응 온도가 50 °C 미만이면 탈수 폐환 반응이 충분히 진행되지 않고, 반응 온도가 200 °C를 초과하면 얻어지는 이미드화 중합체의 분자량이 저하되는 경우가 있다.
- [0067] 한편, 상기 (II)의 폴리아믹산 용액 중에 탈수제 및 탈수 폐환 촉매를 첨가하는 방법에 있어서, 탈수제로서는, 예를 들면 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 트리플루오로아세트산 등의 산 무수물을 사용할 수 있다. 탈수제의 사용량은 원하는 이미드화율에 의존하지만, 폴리아믹산의 반복 단위 1 몰에 대하여 0.01 내지 20 몰로 하는 것이 바람직하다. 또한, 탈수 폐환 촉매로서는, 예를 들면 피리딘, 콜리딘, 루티딘, 트리에틸아민 등의 3급 아민을 사용할 수 있다. 그러나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 탈수 폐환 촉매의 사용량은 사용하는 탈수제 1 몰에 대하여 0.01 내지 10 몰로 하는 것이 바람직하다. 이미드화율은 상기 탈수제, 탈수 폐환제의 사용량이 많을수록 높게 할 수 있다. 이미드화율(아믹산 단위의 이미드 단위로의 변화율)은 액정 표시 소자의 잔상 소거 속도의 관점에서 40 % 이상이 바람직하다. 또한, 탈수 폐환 반응에 사용되는 유기 용매로서는, 폴리아믹산의 합성에 사용되는 것으로서 예시한 유기 용매를 들 수 있다. 또한, 탈수 폐환 반응의 반응 온도는 바람직하게는 0 내지 180 °C이고, 보다 바람직하게는 10 내지 150 °C이다. 또한, 이와 같이 하여 얻어지는 반응 용액에 대하여, 폴리아믹산의 정제 방법에 있어서와 동일한 조작을 행함으로써 이미드화 중합체를 정제할 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명에 있어서의 이미드화 중합체에 대한 전체 반복 단위란, 1 몰의 테트라카르복실산 이무수물과 1 몰의 디아민과의 반응 단위의 전부를 의미한다. 그것은 아미산 단위와 이미드화 단위를 포함하거나 또는 이미드 단위만을 포함한다.

[0069] [말단 수식형의 중합체]

[0070] 본 발명에서 사용되는 폴리아미산 및 이미드화 중합체는 분자량이 조절된 말단 수식형의 것일 수도 있다. 이 말단 수식형의 중합체를 사용함으로써, 본 발명의 효과가 손상되지 않고 액정 배향제의 도포 특성 등을 개선할 수 있다. 이러한 말단 수식형 중합체는 폴리아미산을 합성할 때에, 예를 들면 산 일무수물, 모노아민 화합물, 모노이소시아네이트 화합물 등의 단관능성 화합물을 반응계에 첨가함으로써 합성할 수 있다. 산 일무수물로서는, 예를 들면 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 이타콘산, n-테실숙신산 무수물, n-도데실숙신산 무수물, n-테트라데실숙신산 무수물, n-헥사데실숙신산 무수물 등을 들 수 있다. 또한, 모노아민 화합물로서는, 예를 들면 아닐린, 시클로헥실아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민, n-운데실아민, n-도데실아민, n-트리데실아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민, n-헵타데실아민, n-옥타데실아민, n-에이코실아민 등을 들 수 있다. 또한, 모노이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면 페닐이소시아네이트, 나프틸이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0071] [중합체의 대수 점도]

[0072] 이상과 같이 하여 얻어지는 폴리아미산 및 이미드화 중합체는, 그의 대수 점도 (η_{in})의 값이 바람직하게는 0.05 내지 10 dl/g, 보다 바람직하게는 0.05 내지 5 dl/g이다.

[0073] 상기 대수 점도(η_{in})의 값은, N-메틸-2-피롤리돈을 용매로서 사용하고, 농도가 0.5 g/100 밀리리터인 용액에 대하여 30 °C에서 점도의 측정을 행하여, 하기 수학적 식 1에 의해서 구해지는 것이다.

수학적 식 1

$$\eta_{in} = \frac{\ln(\text{용액 유하 시간} / \text{용매 유하 시간})}{(\text{중합체의 중량 농도})}$$

[0074]

[0075] [이미드화율]

[0076] 폴리아미드를 실온에서 감압 건조시킨 후, 중수소화 디메틸술폭시드에 용해시키고, 테트라메틸 실란을 기준 물질로서 실온에서 ¹H-NMR을 측정하여, 하기 수학적 식 2로 표시되는 식에 의해 구하였다.

수학적 식 2

[0077] 이미드화율(%) = $(1 - A^1/A^2 \times \alpha) \times 100$

[0078] A¹: NH기의 양성자 유래의 피크 면적(10 ppm)

[0079] A²: 그 밖의 양성자 유래의 피크 면적

[0080] α: 중합체의 전구체(폴리아미산)에 있어서의, NH기의 양성자 1개에 대한 그 밖의 양성자의 갯수 비율

[0081] [액정 배향제]

[0082] 본 발명의 액정 배향제는 상기 이미드화 중합체가 통상 유기 용매 중에 용해 함유되어 구성된다.

[0083] 본 발명의 액정 배향제를 제조할 때의 온도는 바람직하게는 0 °C 내지 200 °C이고, 보다 바람직하게는 20 °C 내지 60 °C이다.

[0084] 상기 유기 용매로서는, 예를 들면 1-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, γ-부티로락탐, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 락트산부틸, 아세트산부틸, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 에틸렌글리콜 메틸에테르, 에틸렌글리콜 에틸에테르, 에틸렌글리콜-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜-i-프로필에테르, 에틸렌글리콜-n-부틸에테르(부틸셀로

솔브), 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트 등을 들 수 있다.

[0085] 본 발명의 액정 배향제에 있어서의 고형분 농도는 점성, 휘발성 등을 고려하여 선택되지만, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 범위이다. 즉, 본 발명의 액정 배향제는 기관 표면에 도포되어, 액정 배향막이 되는 도막이 형성되지만, 고형분 농도가 1 중량% 미만인 경우에는, 이 도막의 막 두께가 너무 얇아져서 양호한 액정 배향막을 얻을 수 없고, 고형분 농도가 10 중량%를 초과하는 경우에는, 도막의 막 두께가 너무 두꺼워져서 양호한 액정 배향막을 얻을 수 없으며, 또한 액정 배향제의 점성이 증대하여 도포 특성이 열악해진다.

[0086] 본 발명의 액정 배향제에는 목적의 물성을 손상시키지 않는 범위 내에서, 기관 표면에 대한 접착성을 향상시키는 관점에서, 관능성 실란 함유 화합물 또는 에폭시 화합물이 함유되어 있을 수도 있다. 이러한 관능성 실란 함유 화합물로서는, 예를 들면 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-트리에톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 10-트리에톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 9-트리메톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, 9-트리에톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-벤질-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다. 이러한 에폭시 화합물로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜에테르, 글리세린 디글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3-(N-알릴-N-글리시딜)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(N,N-디글리시딜)아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0087] [액정 표시 소자]

[0088] 본 발명의 액정 표시 소자는, 예를 들면 다음 방법에 의해서 제조할 수 있다.

[0089] (1) 패턴화된 투명 도전막이 설치되어 있는 기관의 일면에, 본 발명의 액정 배향제를 예를 들면 롤 코터법, 스피너법, 인쇄법 등의 방법에 의해서 도포하고, 계속해서 도포면을 가열함으로써 도막을 형성한다. 기관으로서, 예를 들면 플로트 유리, 소다 유리 등의 유리; 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카르보네이트 등의 플라스틱으로 형성되는 투명 기관을 사용할 수 있다. 기관의 일면에 설치되는 투명 도전막으로서, 산화주석(SnO₂)을 포함하는 NESA막(미국 PPG사 등록 상표), 산화인듐-산화주석(In₂O₃-SnO₂)을 포함하는 ITO막 등을 사용할 수 있다. 이들 투명 도전막의 패턴화에는, 포토·에칭법이나 미리 마스크를 사용하는 방법이 사용된다. 액정 배향제의 도포에 있어서는, 기관 표면 및 투명 도전막과 도막과의 접착성을 더욱 양호하게 하기 위해서, 기관의 상기 표면에, 관능성 실란 함유 화합물 또는 관능성 티탄 함유 화합물 등을 미리 도포할 수도 있다. 액정 배향제 도포 후의 가열 온도는 바람직하게는 80 내지 300 ℃이고, 보다 바람직하게는 120 내지 250 ℃이다. 또한, 폴리암산을 함유하는 본 발명의 액정 배향제는, 도포 후에 유기 용매를 제거함으로써 배향막이 되는 도막을 형성하지만, 더욱 가열함으로써 탈수 폐환을 진행시켜, 보다 이 미드화가 진행된 도막으로 만들 수도 있다. 형성되는 도막의 막 두께는 바람직하게는 0.001 내지 1 μm이고, 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.5 μm이다.

[0090] (2) 형성된 도막면을, 예를 들면 나일론, 레이온, 면 등의 섬유로 제조되는 천을 권취한 롤로 일정 방향으로 문지르는 러빙 처리를 행한다. 이에 의해, 액정 분자의 배향능이 도막에 부여되어 액정 배향막이 된다.

[0091] 또한, 본 발명의 액정 배향제에 의해 형성된 액정 배향막에, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)6-222366호 공보나 일본 특허 공개 (평)6-281937호 공보에 기재된 바와 같은, 자외선을 부분적으로 조사함으로써 프리틸트각을 변화시키는 처리, 또는 일본 특허 공개 (평)5-107544호 공보에 개시되어 있는 바와 같은, 러빙 처리를 실시한 액정 배향막 표면에 레지스트막을 부분적으로 형성하고, 이전의 러빙 처리와 다른 방향으로 러빙 처리를 행한 후에 레지스트막을 제거하여, 액정 배향막의 액정 배향능을 변화시키는 처리를 행함으로써, 액정 표시 소자의 시

계 특성을 개선하는 것이 가능하다.

[0092] (3) 상기와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기관과, 투명 도전막이 패터닝되지 않는 기관을 각각 1매씩 제조하고, 각각의 액정 배향막에 있어서의 러빙 방향이 직교 또는 역평행해지도록, 2매의 기관을 간극(셀 갭)을 개재하여 대향 배치하고, 2매의 기관의 주변부를 시일제를 사용하여 접합하며, 기관 표면 및 시일제에 의해 구획된 셀 갭 내에 액정을 주입 충전하고, 주입 구멍을 밀봉하여 액정 셀을 구성한다. 또한, 액정 셀의 외표면, 즉 액정 셀을 구성하는 각각의 기관의 다른 면측에, 편광판을 그 편광 방향이 상기 기관의 일면에 형성된 액정 배향막의 러빙 방향과 일치 또는 직교하도록 접합시킴으로써 액정 표시 소자가 얻어진다.

[0093] 여기서, 시일제로서는, 예를 들면 경화제 및 스페이서로서의 산화알루미늄규를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다.

[0094] 액정으로서, 네마틱형 액정 및 스멕틱형 액정을 들 수 있고, 그 중에서도 네마틱형 액정이 바람직하며, 예를 들면 시프 베이스계 액정, 아족시계 액정, 비페닐계 액정, 페닐시클로hexan계 액정, 에스테르계 액정, 터페닐계 액정, 비페닐시클로hexan계 액정, 피리미딘계 액정, 디옥산계 액정, 비시클로옥탄계 액정, 큐반계 액정 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들 액정에, 예를 들면 콜레스틸클로라이드, 콜레스테틸노나에이트, 콜레스테틸카르보네이트 등의 콜레스테릭형 액정이나 상품명 「C-15」 「CB-15」(머크사 제조)로서 판매되고 있는 것과 같은 키랄제 등을 첨가하여 사용할 수도 있다. 또한, p-테실옥시벤질리덴-p-아미노-2-메틸부틸신나메이트 등의 강유전성 액정도 사용할 수 있다.

[0095] 또한, 액정 셀의 외표면에 접합되는 편광판으로서, 폴리비닐알코올을 연신배향시키면서 요오드를 흡수시킨 H막이라 불리는 편광막을 아세트산셀룰로오스 보호막 사이에 끼운 편광판 또는 H막 그 자체로 이루어지는 편광판을 들 수 있다.

[0096] <실시예>

[0097] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예로 제한되는 것은 아니다. 이하의 실시예 및 비교예에 의해 제조된 각 액정 배향제 및 액정 표시 소자에 있어서의 평가 방법을 이하에 나타내었다.

[0098] [액정 배향제의 인쇄성 시험]

[0099] 중합체 또는 액정 배향제를 γ -부티로락톤/N-메틸피롤리돈/부틸셀로솔브(77/3/20(중량비)) 혼합 용매에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들고, 이 용액을 공경 1 μm 의 필터를 사용하여 여과하여, 본 발명의 액정 배향제를 제조하였다. 상기 액정 배향제를 액정 배향막 인쇄기(닛뽀샤신 인사쓰끼사 제조)를 사용하여 ITO막을 포함하는 투명 전극이 부착된 유리 기관의 투명 전극면에 도포하고, 80 °C의 핫 플레이트 상에서 1 분간 건조 후, 180 °C의 핫 플레이트 상에서 20 분간 건조시켜 평균 막 두께 600 \AA 의 피막을 형성하였다. 이 기관을 배울 20배의 현미경에서 관찰하고, 인쇄 불균일 및 핀 홀의 유무에 의해서 인쇄성의 양호 및 불량을 판정하였다.

[0100] [액정 배향제의 보존 안정성]

[0101] 소정의 조성으로 제조한 액정 배향제를 40 °C 보관고에서 1 개월 보관하고, 1 개월 후의 배향제가 균일하게 용해되어 있으면 ○, 균일하게 용해되어 있지 않으면 ×라 하였다.

[0102] [액정 표시 소자의 전압 유지율]

[0103] 액정 표시 소자에 5 V의 전압을 60 마이크로초의 인가 시간, 16.7 밀리초의 스캔으로 인가한 후, 인가 해제로부터 16.7 밀리초 후의 전압 유지율을 측정하였다. 측정 장치는 (주)도요 테크니카 제조 VHR-1을 사용하였다.

[0104] 합성예 1

[0105] 테트라카르복실산 이무수물로서 2,3,5-트리카르복시시클로펜타아세트산 이무수물 224.17 g(1 몰), 디아민 화합물로서 p-페닐렌디아민 54.07 g(0.5 몰), 4,4"-디아미노-p-터페닐 130.17 g(0.5 몰)을 N-메틸-2-피롤리돈 4500 g에 용해시키고, 60 °C에서 6 시간 반응시켰다. 계속해서, 반응 용액을 대과잉의 메틸 알코올에 부어 반응 생성물을 침전시켰다. 그 후, 메틸 알코올로 세정하고, 감압하 40 °C에서 15 시간 건조시킴으로써 대수 점도 0.85 dl/g의 폴리아믹산 380 g을 얻었다. 얻어진 폴리아믹산 30 g을 N-메틸-2-피롤리돈 570 g에 용해시키고, 피리딘 23.4 g 및 무수 아세트산 18.1 g을 첨가하여 110 °C에서 4 시간 탈수 폐환시키고 상기와 같이 하여 침전, 세정, 감압을 행하고, 대수 점도 0.94 dl/g, 이미드화율 90 %의 폴리이미드(이것을 「폴리이미드(B1)」

이라 함) 18.5 g을 얻었다.

[0106] 합성예 2 내지 6 및 비교 합성예 1 내지 2

[0107] 테트라카르복실산 이무수물, 디아민을 표에 기재된 화합물로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일하게 하여, 표 1에 나타내는 대수 점도, 이미드화율의 폴리이미드 B2 내지 B6, b1, b2를 얻었다.

표 1

합성예	디아민 화합물 (mol)	산무수물 (mol)	폴리아미드산 (dl/g)	폴리이미드		폴리이미드
				이미드화율 (%)	대수 점도 (dl/g)	
2	D2(0.5), D3(0.5)	T1(1.0)	0.76	88	0.95	B2
3	D1(0.25), D2(0.5), D3(0.25)	T1(1.0)	0.65	88	0.81	B3
4	D1(0.48), D2(0.48), D4(0.04)	T1(1.0)	0.71	87	0.88	B4
5	D2(0.48), D3(0.48), D4(0.04)	T1(1.0)	0.7	89	0.82	B5
6	D1(0.5), D2(0.5)	T1(0.9), T2(0.1)	0.64	92	0.69	B6
비교 합성예						
1	D2(1.0)	T1(1.0)	0.74	88	0.92	b1
2	D3(1.0)	T1(1.0)	0.59	87	0.73	b2

[0108]

[0109] 표 1에 있어서의 디아민 화합물과 테트라카르복실산 이무수물은 하기와 같다.

[0110] <디아민 화합물>

[0111] D1: p-페닐렌디아민

[0112] D2: 4,4"-디아미노-p-터페닐

[0113] D3: 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐

[0114] D4: 상기 화학식 (12)로 표시되는 디아민

[0115] <테트라카르복실산 이무수물>

[0116] T1: 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물

[0117] T2: 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온

[0118] 실시예 1

[0119] 합성예 1에서 얻어진 이미드화 중합체(B1) 2 g을 γ-부티로락톤에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액으로 만들고, 이 용액을 공경 1 μm의 필터로 여과하여 본 발명의 액정 배향제를 제조하고, 보존 안정성을 평가하였다.

[0120] 상기 액정 배향제를 액정 배향막 도포용 인쇄기를 사용하여 ITO막을 포함하는 투명 전극이 부착된 유리 기판의 투명 전극면에 도포하고, 180 °C의 핫 플레이트 상에서 20 분간 건조시켜 건조 막 두께 0.05 μm의 도막을 형성하고, 인쇄성의 양호 및 불량을 평가하였다.

[0121] 이 도막에 레이온제 천을 권취한 물을 갖는 러빙 머신에 의해, 물의 회전수 500 rpm, 스테이지의 이동 속도 1 cm/초, 모족(毛足) 압입 길이 0.4 mm에서 러빙 처리를 행하였다.

[0122] 다음에, 한쌍의 러빙 처리된 액정을 끼운 기판의 액정 배향막을 갖는 각각의 외연(外緣)에, 직경 17 μm의 산화

알루미늄구 포함 에폭시 수지 접착제를 스크린 인쇄 도포한 후, 한쌍의 액정을 끼운 기관을 액정 배향막 면이 마주 대하도록, 또한 러빙 방향이 역평행해지도록 겹쳐 압착하여, 접착제를 경화시켰다.

[0123] 계속해서, 액정 주입구로부터 한쌍의 기관 사이에 네마틱형 액정(머크사 제조, MLC-5081)을 충전한 후, 에폭시계 접착제로 액정 주입구를 밀봉하고, 기관 외측의 양면에 편광판을, 편광판의 편광 방향이 각각의 기관의 액정 배향막의 러빙 방향과 일치하도록 접합시켜 본 발명의 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0124] 얻어진 액정 표시 소자의 전압 유지율에 대하여 평가하였다. 인쇄성 시험 결과와 함께 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0125] 실시예 2 내지 6, 비교예 1 내지 2

[0126] 표 2에 나타내는 중합체를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 액정 배향제를 제조하고, 이것을 사용하여 액정 표시 소자를 제조하여 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예	중합체	보존 안정성	인쇄성	전압 유지율 (%)
1	B1	○	양호	98 이상
2	B2	○	양호	98 이상
3	B3	○	양호	98 이상
4	B4	○	양호	98 이상
5	B5	○	양호	98 이상
6	B6	○	양호	98 이상
비교예				
1	b1	×	×	98 이상
2	b2	○	×	98 이상

[0127]

발명의 효과

[0128] 본 발명에 따르면, 보존 안정성이 양호하고, 도포성이 우수하며, 액정 배향성이 양호한 액정 배향막을 형성할 수 있는 액정 배향제를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 액정 배향제에 의해 형성되는 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자는, 다양한 장치에 효과적으로 사용할 수 있고, 예를 들면 탁상 계산기, 손목 시계, 탁상시계, 계수 표시관, 휴대 전화, 워드 프로세서, 퍼스널 컴퓨터, 액정 데이터 프로젝터, 액정 텔레비전 등의 표시 장치로서 바람직하게 사용할 수 있다.