



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0070276
(43) 공개일자 2015년06월24일

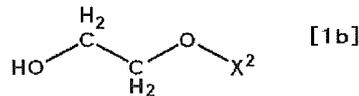
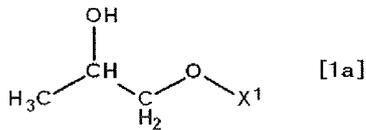
- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08G 73/1078 (2013.01)
C08G 73/1032 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7012391</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년10월18일
심사청구일자 2015년05월12일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년05월12일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/078315</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/061780
국제공개일자 2014년04월24일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2012-231139 2012년10월18일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤
일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1</p> <p>(72) 발명자
미키 노리토시
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이샤 덴시자이료겐큐쇼
나이
도모에 고지
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이샤 덴시자이료겐큐쇼
나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **조성물, 액정 배향 처리제, 액정 배향막 및 액정 표시 소자**

(57) 요약

하기의 (A) 성분, (B) 성분 및 (C) 성분을 함유하는 조성물. (A) 성분 : 하기 식 [1a] 또는 식 [1b] 에서 선택되는 적어도 1 종의 용매.



(식 [1a] 중, X¹ 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타내고, 식 [1b] 중, X² 는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타낸다). (B) 성분 : N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈 또는 γ-부티로락톤에서 선택되는 적어도 1 개의 용매. (C) 성분 : 카르복실기를 갖는 디아민 화합물을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체.

(52) CPC특허분류

C08G 73/1042 (2013.01)

C09D 179/08 (2013.01)

G02F 1/133711 (2013.01)

(72) 발명자

가타야마 마사아키

일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488번지 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이샤 덴시자이료켄큐쇼
나이

호사카 가즈요시

일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488번지 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이샤 덴시자이료켄큐쇼
나이

명세서

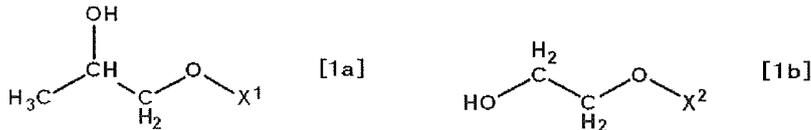
청구범위

청구항 1

하기의 (A) 성분, (B) 성분 및 (C) 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

(A) 성분 : 하기의 식 [1a] 또는 식 [1b] 에서 선택되는 적어도 1 종의 용매.

[화학식 1]



(식 [1a] 중, X¹ 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타내고, 식 [1b] 중, X² 는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타낸다).

(B) 성분 : N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈 또는 γ-부티로락톤에서 선택되는 적어도 1 개의 용매.

(C) 성분 : 카르복실기를 갖는 디아민 화합물을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 성분이 조성물에 함유되는 용매 전체의 50 ~ 99 질량% 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (C) 성분의 카르복실기를 갖는 디아민 화합물이 하기의 식 [2] 로 나타내는 구조를 갖는 디아민 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

[화학식 2]



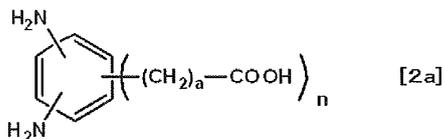
(식 [2] 중, a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다).

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (C) 성분의 카르복실기를 갖는 디아민 화합물이 하기의 식 [2a] 로 나타내는 구조의 디아민 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

[화학식 3]



(식 [2a] 중, a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, n 은 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다).

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

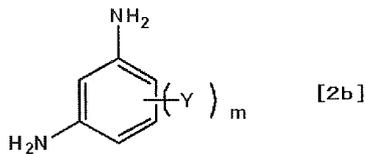
상기 카르복실기를 갖는 디아민 화합물이 상기 (C) 성분에서 사용되는 전체 디아민 중의 20 몰% ~ 100 몰% 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

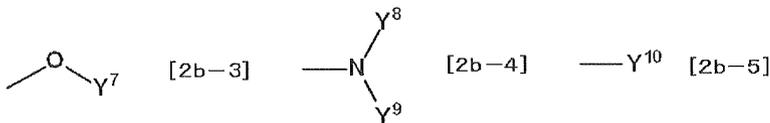
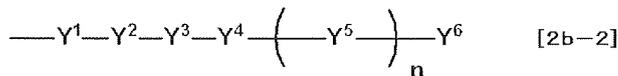
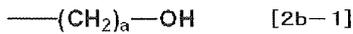
상기 (C) 성분의 디아민 성분이 하기의 식 [2b] 로 나타내는 구조에서 선택되는 적어도 1 종의 디아민 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

[화학식 4]



(식 [2b] 중, Y 는 하기의 식 [2b-1] , 식 [2b-2] , 식 [2b-3] , 식 [2b-4] 또는 식 [2b-5] 의 구조를 나타내고, m 은 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다).

[화학식 5]



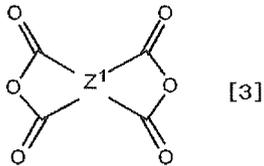
(식 [2b-1] 중, a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, 식 [2b-2] 중, Y¹ 은 단결합, —(CH₂)_a— (a 는 1 ~ 15 의 정수이다), —O—, —CH₂O—, —COO— 또는 —OCO— 를 나타내고, Y² 는 단결합 또는 —(CH₂)_b— (b 는 1 ~ 15 의 정수이다) 를 나타내고, Y³ 은 단결합, —(CH₂)_c— (c 는 1 ~ 15 의 정수이다), —O—, —CH₂O—, —COO— 또는 —OCO— 를 나타내고, Y⁴ 는 벤젠 고리, 시클로헥산 고리 또는 복소 고리에서 선택되는 2 개의 고리형 기, 또는 스테로이드 골격을 갖는 탄소수 12 ~ 25 의 2 개의 유기기를 나타내고, 상기 고리형기 상의 임의의 수소 원자가 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕실기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알콕실기 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, Y⁵ 는 벤젠 고리, 시클로헥산 고리 또는 복소 고리에서 선택되는 2 개의 고리형 기를 나타내고, 이들의 고리형 기 상의 임의의 수소 원자가 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕실기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알콕실기 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, n 은 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, Y⁶ 은 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 18 의 불소 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 18 의 알콕실기 또는 탄소수 1 ~ 18 의 불소 함유 알콕실기를 나타내고, 식 [2b-3] 중, Y⁷ 은 탄소수 8 ~ 22 의 알킬기를 나타내고, 식 [2b-4] 중, Y⁸ 및 Y⁹ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기를 나타내고, 식 [2b-5] 중, Y¹⁰ 은 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기를 나타낸다).

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

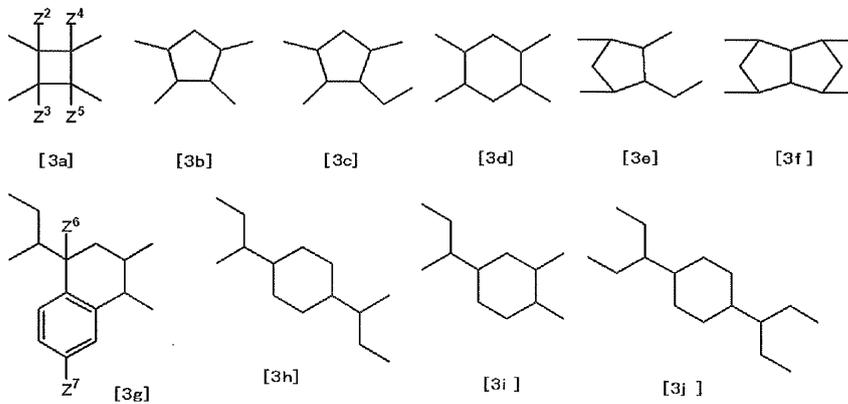
상기 (C) 성분의 테트라카르복실산 2 무수물 성분이 하기의 식 [3] 으로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

[화학식 6]



(식 [3] 중, Z^1 은 하기의 식 [3a] ~ 식 [3j] 에서 선택되는 적어도 1 종의 구조의 기이다).

[화학식 7]



(식 [3a] 중, $Z^2 \sim Z^5$ 는 수소 원자, 메틸기, 염소 원자 또는 벤젠 고리를 나타내고, 각각 동일하거나 상이해도 되고, 식 [3g] 중, Z^6 및 Z^7 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 각각 동일하거나 상이해도 된다).

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

(D) 성분으로서, 1-헥산올, 시클로헥산올, 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 또는 디에틸렌글리콜모노부틸에테르에서 선택되는 적어도 1 개의 용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는 수지 피막.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향 처리제.

청구항 11

제 10 항에 기재된 액정 배향 처리제를 사용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향막.

청구항 12

제 10 항에 기재된 액정 배향 처리제를 사용하여, 잉크젯법으로 얻어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향막.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 기재된 액정 배향막을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 14

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

전극을 구비한 1 쌍의 기관의 사이에 액정층을 가지고 이루어지며, 상기 1 쌍의 기관의 사이에 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물을 배치하고, 상기 전극간에 전압을 인가하면서 상기 중합성 화합물을 중합시키는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자에 사용되는 것을 특징으로 하는 액정 배향막.

청구항 15

제 14 항에 기재된 액정 배향막을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 16

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

전극을 구비한 1 쌍의 기관의 사이에 액정층을 가지고 이루어지며, 상기 1 쌍의 기관의 사이에 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성기를 포함하는 액정 배향막을 배치하고, 상기 전극간에 전압을 인가하면서 상기 중합성기를 중합시키는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자에 사용되는 것을 특징으로 하는 액정 배향막.

청구항 17

제 16 항에 기재된 액정 배향막을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 수지 피막의 형성에 사용되는 조성물, 액정 표시 소자의 제조에 있어서 사용되는 액정 배향 처리제, 이 액정 배향 처리제로부터 얻어지는 액정 배향막 및 이 액정 배향막을 사용한 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고분자 재료 등 유기 재료로 이루어지는 수지 피막은, 형성의 용이함이나 절연 성능 등이 주목되어, 전자 디바이스에 있어서의 층간 절연막이나 보호막 등으로서, 널리 사용되고 있다. 그 중에서도, 표시 디바이스로서 잘 알려진 액정 표시 소자에서는, 유기 재료로 이루어지는 수지 피막이 액정 배향막으로서 사용되고 있다.

[0003] 현재, 산업적으로 이용되고 있는 수지 피막은 내구성이 우수한 폴리이미드계의 유기막이 사용되고 있다. 이 폴리이미드계의 유기막은 폴리이미드 전구체의 폴리아미드산이나 폴리이미드를 함유하는 조성물로 형성된다. 즉, 폴리이미드계의 유기막은 폴리아미드산이나 폴리이미드를 함유하는 조성물을 기관에 도포하여, 소성 프로세스를 거쳐 형성된다. 그 때, 통상적으로, 이들 조성물에는, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP 라고도 한다) 이나 γ -부티로락톤 (γ -BL 이라고도 한다) 등의 고비점의 용매를 사용하기 때문에, 200 ~ 300 °C 정도의 높은 온도에서 소성할 필요가 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평09-278724호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 폴리이미드계의 폴리머를 함유하는 액정 배향 처리제를 사용하여 액정 배향막을 형성할 때, 그 소성 프로세스는, 상기 서술한 이유로, 액정 표시 소자를 제조하는 프로세스 중에서도 고온이 필요하게 된다. 이것은, 폴리이미드계의 폴리머를 함유하는 액정 배향 처리제는 폴리이미드계의 폴리머를 용해하기 위해서 NMP 나 γ -BL 을 용매로 사용하는 점에서, 고온이 필요하게 된다. 그러나, 액정 표시 소자의 기판을 통상적인 유리 기판 대신에, 얇고 경량이지만 내열성이 낮은 플라스틱 기판을 사용하는 경우에는, 보다 저온에서의 소성이 요구되고 있다. 마찬가지로, 고온에서의 소성에 수반되는 액정 표시 소자의 컬러 필터의 색 특성의 열화를 억제하기 위해, 나아가서는, 액정 표시 소자의 제조에 있어서의 에너지 비용을 삭감하기 위해서도, 저온에서의 소성이 필요하게 된다.

[0006] 또한, 액정 배향막은 액정 배향 처리제를 기판에 도포하고, 이어서, 도막을 소성함으로써 형성된다. 그 때, 액정 배향막의 도막성 (도포성이라고도 한다) 을 높이는 것, 즉, 크레이터링이나 이물질에 수반되는 핀홀의 발생을 억제하는 것을 목적으로, 기판에 대해, 액정 배향 처리제의 젖음 확산성을 높이는 것이 요구되고 있다.

[0007] 그래서 본 발명은 상기 특성을 겸비한 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 즉 본 발명은, 폴리이미드계의 폴리머를 함유하는 조성물에 있어서, 저온에서의 소성에 의해 수지 피막을 형성할 수 있는 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그리고, 수지 피막을 형성할 때에, 기판에 대한 도포성이 향상되는 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또, 본 발명은, 상기 서술한 조성물을 사용한 액정 배향 처리제에 있어서, 저온에서의 소성에 의해 액정 배향막을 형성할 수 있는 액정 배향 처리제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 그리고, 액정 배향막을 형성할 때에, 기판에 대한 도포성이 향상되는 액정 배향 처리제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 그리고 본 발명은 상기 서술한 요구에 대응한 액정 배향막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 즉, 저온에서의 소성에 의해 형성할 수 있는 액정 배향막을 제공하는 것 및 기판에 대한 도포성이 향상되는 액정 배향막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 상기 서술한 요구에 대응한 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

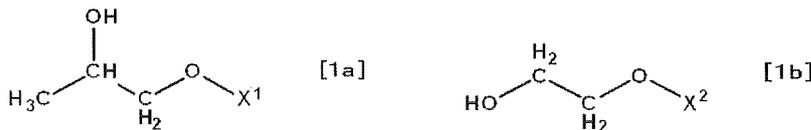
[0011] 본 발명자는 예의 연구를 실시한 결과, 특정 구조를 갖는 용매 및 카르복실기를 갖는 디아민 화합물을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체를 함유하는 조성물이 상기의 목적을 달성하기 위해서 매우 유효한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 즉, 본 발명은 이하의 요지를 갖는 것이다.

[0013] (1) 하기의 (A) 성분, (B) 성분 및 (C) 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

[0014] (A) 성분 : 하기의 식 [1a] 또는 식 [1b] 에서 선택되는 적어도 1 종의 용매.

[0015] [화학식 1]



[0016] (식 [1a] 중, X^1 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타내고, 식 [1b] 중, X^2 는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타낸다).

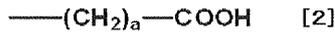
[0018] (B) 성분 : N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈 또는 γ -부티로락톤에서 선택되는 적어도 1 개의 용매.

[0019] (C) 성분 : 카르복실기를 갖는 디아민 화합물을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체.

[0020] (2) 상기 (A) 성분이 조성물에 함유되는 용매 전체의 50 ~ 99 질량% 인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 에 기재된 조성물.

[0021] (3) 상기 (C) 성분의 카르복실기를 갖는 디아민 화합물이 하기의 식 [2] 로 나타내는 구조를 갖는 디아민 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 상기 (2) 에 기재된 조성물.

[0022] [화학식 2]

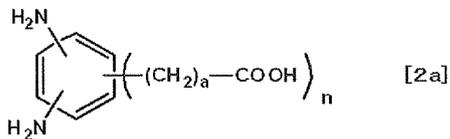


[0023]

[0024] (식 [2] 중, a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다).

[0025] (4) 상기 (C) 성분의 카르복실기를 갖는 디아민 화합물이 하기의 식 [2a] 로 나타내는 구조의 디아민 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 상기 (2) 에 기재된 조성물.

[0026] [화학식 3]



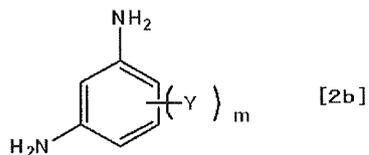
[0027]

[0028] (식 [2a] 중, a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, n 은 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다).

[0029] (5) 상기 카르복실기를 갖는 디아민 화합물이 상기 (C) 성분에서 사용되는 전체 디아민 중의 20 몰% ~ 100 몰% 인 것을 특징으로 하는 상기 (3) 또는 상기 (4) 에 기재된 조성물.

[0030] (6) 상기 (C) 성분의 디아민 성분에서, 하기의 식 [2b] 로 나타내는 구조에서 선택되는 적어도 1 종의 디아민 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) ~ 상기 (5) 중 어느 한 항에 기재된 조성물.

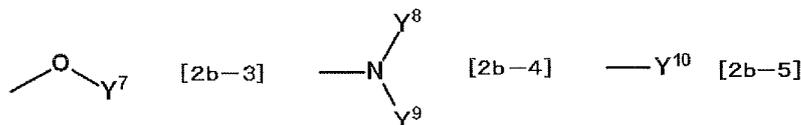
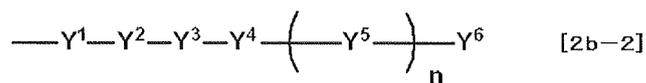
[0031] [화학식 4]



[0032]

[0033] (식 [2b] 중, Y 는 하기의 식 [2b-1] , 식 [2b-2] , 식 [2b-3] , 식 [2b-4] 또는 식 [2b-5] 의 구조를 나타내고, m 은 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다).

[0034] [화학식 5]



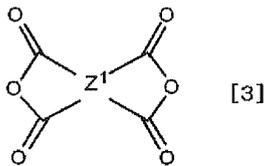
[0035]

[0036] (식 [2b-1] 중, a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, 식 [2b-2] 중, Y¹ 은 단결합, -(CH₂)_a- (a 는 1 ~ 15 의 정

수이다), -O-, -CH₂O-, -COO- 또는 -OCO- 를 나타내고, Y² 는 단결합 또는 -(CH₂)_b- (b 는 1 ~ 15 의 정수이다) 를 나타내고, Y³ 은 단결합, -(CH₂)_c- (c 는 1 ~ 15 의 정수이다), -O-, -CH₂O-, -COO- 또는 -OCO- 를 나타내고, Y⁴ 는 벤젠 고리, 시클로헥산 고리 또는 복소 고리에서 선택되는 2 개의 고리형 기, 또는 스테로이드 골격을 갖는 탄소수 12 ~ 25 의 2 개의 유기기를 나타내고, 상기 고리형기 상의 임의의 수소 원자가 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕실기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알콕실기 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, Y⁵ 는 벤젠 고리, 시클로헥산 고리 또는 복소 고리에서 선택되는 2 개의 고리형 기를 나타내고, 이들의 고리형 기 상의 임의의 수소 원자가 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕실기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알콕실기 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, n 은 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, Y⁶ 은 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 18 의 불소 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 18 의 알콕실기 또는 탄소수 1 ~ 18 의 불소 함유 알콕실기를 나타내고, 식 [2b-3] 중, Y⁷ 은 탄소수 8 ~ 22 의 알킬기를 나타내고, 식 [2b-4] 중, Y⁸ 및 Y⁹ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기를 나타내고, 식 [2b-5] 중, Y¹⁰ 은 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기를 나타낸다).

[0037] (7) 상기 (C) 성분의 테트라카르복실산 2 무수물 성분이 하기의 식 [3] 으로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 (1) ~ 상기 (6) 중 어느 한 항에 기재된 조성물.

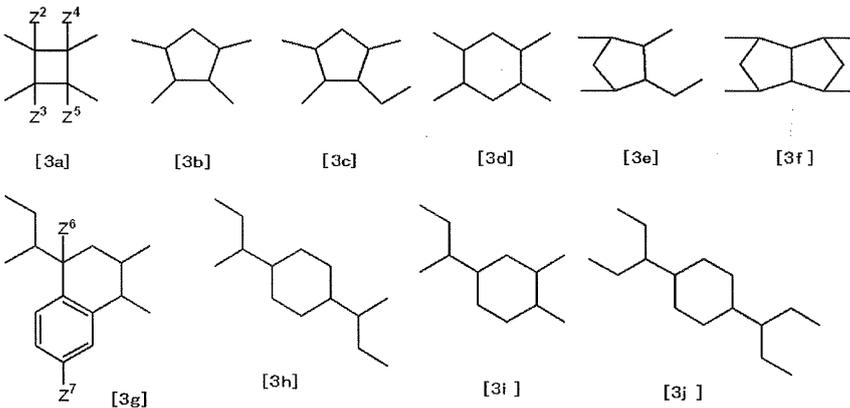
[0038] [화학식 6]



[0039]

[0040] (식 [3] 중, Z¹ 은 하기의 식 [3a] ~ 식 [3j] 에서 선택되는 적어도 1 종의 구조의 기이다).

[0041] [화학식 7]



[0042]

[0043] (식 [3a] 중, Z² ~ Z⁵ 는 수소 원자, 메틸기, 염소 원자 또는 벤젠 고리를 나타내고, 각각 동일하거나 상이해도 되고, 식 [3g] 중, Z⁶ 및 Z⁷ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 각각 동일하거나 상이해도 된다).

[0044] (8) (D) 성분으로서, 1-헥산올, 시클로헥산올, 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 또는 디에틸렌글리콜모노부틸에테르에서 선택되는 적어도 1 개의 용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) ~ 상기 (7) 중 어느 한 항에 기재된 조성물.

[0045] (9) 상기 (1) ~ 상기 (8) 중 어느 한 항에 기재된 조성물로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는 수치 피막.

- [0046] (10) 상기 (1) ~ 상기 (8) 중 어느 한 항에 기재된 조성물로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향 처리제.
- [0047] (11) 상기 (10) 에 기재된 액정 배향 처리제를 사용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향막.
- [0048] (12) 상기 (10) 에 기재된 액정 배향 처리제를 사용하여, 잉크젯법으로 얻어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향막.
- [0049] (13) 상기 (11) 또는 상기 (12) 에 기재된 액정 배향막을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.
- [0050] (14) 전극을 구비한 1 쌍의 기관의 사이에 액정층을 가지고 이루어지며, 상기 1 쌍의 기관의 사이에 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물을 배치하고, 상기 전극간에 전압을 인가하면서 상기 중합성 화합물을 중합시키는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자에 사용되는 것을 특징으로 하는 상기 (11) 또는 상기 (12) 에 기재된 액정 배향막.
- [0051] (15) 상기 (14) 에 기재된 액정 배향막을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.
- [0052] (16) 전극을 구비한 1 쌍의 기관의 사이에 액정층을 가지고 이루어지며, 상기 1 쌍의 기관의 사이에 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성기를 포함하는 액정 배향막을 배치하고, 상기 전극간에 전압을 인가하면서 상기 중합성기를 중합시키는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자에 사용되는 것을 특징으로 하는 상기 (11) 또는 상기 (12) 에 기재된 액정 배향막.
- [0053] (17) 상기 (16) 에 기재된 액정 배향막을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

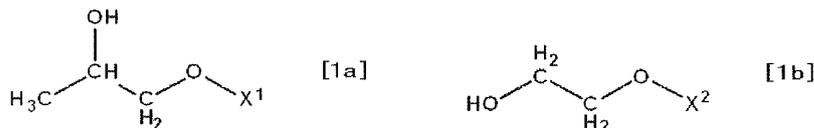
발명의 효과

- [0054] 본 발명의 특정 구조를 갖는 용매 및 카르복실기를 갖는 디아민 화합물을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체를 함유하는 조성물은 저온에서의 소성에 의해 수지 피막을 형성할 수 있다. 또, 본 발명의 조성물은 기관에 대한 젖음 확산성이 향상되고, 수지 피막 상의 크레이터링이나 이물질에 수반되는 핀홀의 발생을 억제할 수 있다.
- [0055] 또, 본 발명의 조성물로 이루어지는 액정 배향 처리제는 저온에서의 소성에 의해 액정 배향막을 형성할 수 있다. 그리고, 이 액정 배향 처리제는 기관에 대한 젖음 확산성이 향상되고, 액정 배향막 상의 크레이터링이나 이물질에 수반되는 핀홀의 발생을 억제할 수 있다. 그 때문에, 이로써 얻어지는 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자는 높은 신뢰성을 갖는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 본 발명자는 예의 연구를 실시한 결과, 이하의 지견을 얻어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0057] 본 발명은 하기의 (A) 성분, (B) 성분 및 (C) 성분을 함유하는 조성물, 액정 배향 처리제, 그 조성물을 사용하여 얻어지는 수지 피막, 그 액정 배향 처리제를 사용하여 얻어지는 액정 배향막, 나아가서는, 그 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자이다.
- [0058] (A) 성분 : 하기의 식 [1a] 또는 식 [1b] 에서 선택되는 적어도 1 종의 용매 (특정 알코올계 용매라고도 한다).

[0059] [화학식 8]



- [0060]
- [0061] (식 [1a] 중, X¹ 은 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타내고, 식 [1b] 중, X² 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다).
- [0062] (B) 성분 : N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈 또는 γ-부티로락톤에서 선택되는 적어도 1 개의 용매 (특

정 극성 용매라고도 한다).

[0063] (C) 성분: 카르복실기를 갖는 디아민 화합물을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (특정 중합체라고도 한다).

[0064] 본 발명의 특정 알코올계 용매는, 통상적으로, 폴리이미드계 폴리머를 함유하는 조성물의 주용매에 사용되는 NMP 나 γ -BL 에 비해 용매의 비점이 낮고, 또한, 본 발명의 특정 중합체를 용해할 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 조성물에 함유되는 용매 전체에 있어서의 특정 알코올계 용매의 도입량을 많게 함으로써, 저온에서의 소성에 의해 수지 피막을 형성할 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명의 특정 알코올계 용매는, 통상적으로, 폴리이미드계의 폴리머를 갖는 조성물에 사용되는 NMP 나 γ -BL 등의 용매에 비해, 용매로서의 표면 장력이 낮다. 그 때문에, 특정 용매를 사용한 조성물은 기관에 대한 젖음 확산성이 높아진다. 그 때문에, 수지 피막 상의 크레이터링에 수반되는 핀홀의 발생을 억제할 수 있다.

[0066] 또, 본 발명의 특정 극성 용매는, 특정 중합체를 용해하는 효과가 높기 때문에, 기관에 도포를 했을 때에, 수지 피막 상의 이물질에 수반되는 핀홀의 발생을 억제할 수 있다.

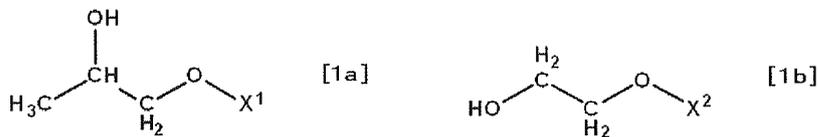
[0067] 이상의 점에서, 본 발명의 조성물은 저온에서의 소성에 의해 수지 피막을 형성할 수 있다. 그리고, 본 발명의 조성물은 기관에 대한 젖음 확산성이 향상되고, 수지 피막 상의 크레이터링이나 이물질에 수반되는 핀홀의 발생을 억제할 수 있다. 또, 본 발명의 조성물로부터 얻어지는 액정 배향 처리제에 있어서도, 동일한 이유로 상기 서술한 효과가 얻어진다.

[0068] 이하, 본 발명의 실시형태를 보다 상세하게 설명한다.

[0069] <특정 알코올계 용매>

[0070] 본 발명의 (A) 성분인 특정 알코올계 용매는 하기의 식 [1a] 또는 식 [1b] 에서 선택되는 적어도 1 종의 용매이다.

[0071] [화학식 9]

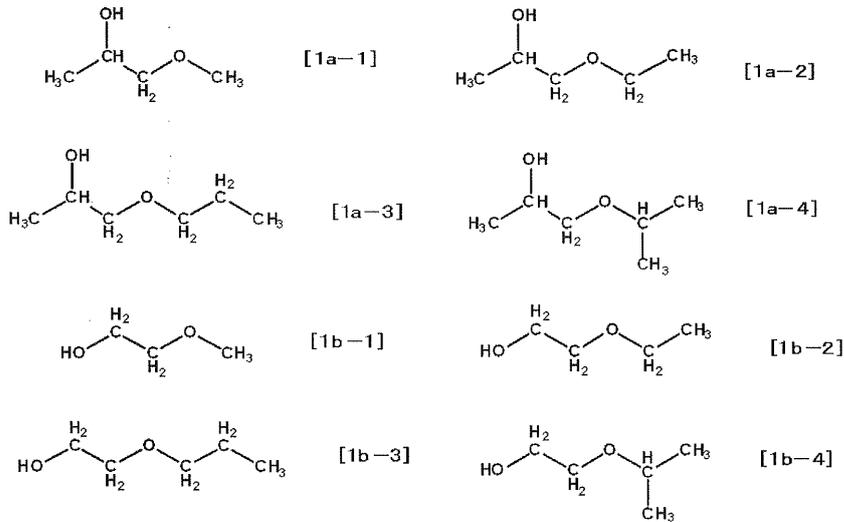


[0072] (식 [1a] 중, X^1 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타낸다).

[0074] (식 [1b] 중, X^2 는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타낸다).

[0075] 구체적으로는, 하기의 식 [1a-1] ~ 식 [1a-4] 및 식 [1b-1] ~ 식 [1b-4] 로 나타내는 구조를 들 수 있다.

[0076] [화학식 10]



[0077]

[0078] 그 중에서도, 용매의 비점 및 입수성의 점에서, 식 [1a-1], 식 [1b-1], 식 [1b-2] 또는 식 [1b-3] 이 바람직하다.

[0079] 본 발명의 특정 알코올계 용매는, 상기 서술한 기관에 대한 젖음 확산성을 높이는 효과를 높이기 위해, 조성물에 함유되는 용매 전체의 50 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 55 ~ 99 질량% 가 바람직하다. 보다 바람직한 것은 55 ~ 95 질량% 이다.

[0080] 조성물 중의 용매 전체 중에서, 본 발명의 특정 알코올계 용매의 양이 많을수록, 본 발명의 효과, 즉, 저온에서의 소성으로 수지 피막 또는 액정 배향막을 형성할 수 있고, 또한, 기관에 대한 도포 용액의 젖음 확산성이 높아져, 도포성이 우수한 수지 피막 또는 액정 배향막을 얻을 수 있다.

[0081] <특정 극성 용매>

[0082] 본 발명의 (B) 성분인 특정 극성 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈 또는 γ-부티로락톤에서 선택되는 적어도 1 개의 용매이다.

[0083] 그 중에서도, N-에틸-2-피롤리돈 또는 γ-부티로락톤이 바람직하다. 보다 바람직한 것은 γ-부티로락톤이다.

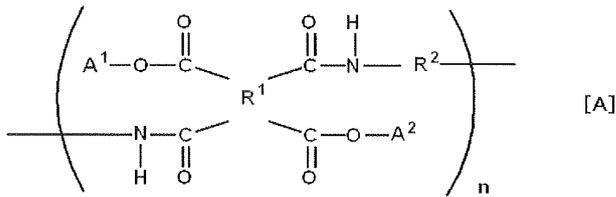
[0084] 본 발명의 특정 극성 용매는, 상기 서술한 저온에서의 소성으로 수지 피막 또는 액정 배향막을 형성하는 것, 및 조성물 또는 액정 배향 처리제를 기관에 도포했을 때에, 수지 피막 상의 이물질에 수반되는 편광의 발생을 억제하는 효과를 높이기 위해, 조성물에 함유되는 용매 전체의 1 ~ 40 질량% 인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 1 ~ 35 질량% 가 바람직하다. 보다 바람직한 것은 1 ~ 30 질량% 이며, 더욱 바람직하게는, 5 ~ 30 질량% 이다.

[0085] <특정 중합체>

[0086] 본 발명의 (C) 성분인 특정 중합체는 카르복실기를 갖는 디아민 화합물을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체이다.

[0087] 폴리이미드 전구체는 하기의 식 [A] 로 나타내는 구조이다.

[0088] [화학식 11]



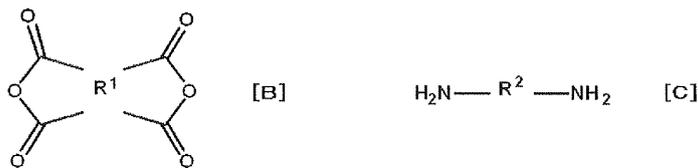
[0089]

[0090] (식 [A] 중, R¹ 은 4 개의 유기기이며, R² 는 카르복실기를 갖는 2 개의 유기기이며, A¹ 및 A² 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기이며, 각각 동일하거나 상이해도 되고, n 은 양의 정수를 나타낸다).

[0091] 상기 디아민 성분으로서는, 분자 내에 1 급 또는 2 급의 아미노기를 2 개 갖는 디아민 화합물이며, 테트라카르복실산 2 무수물 성분으로서는, 테트라카르복실산 화합물, 테트라카르복실산 2 무수물, 디카르복실산디할라이드 화합물, 디카르복실산디알킬에스테르 화합물 또는 디알킬에스테르디할라이드 화합물을 들 수 있다.

[0092] 본 발명의 특정 중합체는, 하기의 식 [B] 로 나타내는 카르복실기를 갖는 디아민 화합물과 하기의 식 [C] 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물을 원료로 함으로써 비교적 간편하게 얻어진다는 이유에서, 하기의 식 [D] 로 나타내는 반복 단위의 구조식으로 이루어지는 폴리아미드산 또는 그 폴리아미드산을 이미드화시킨 폴리이미드가 바람직하다.

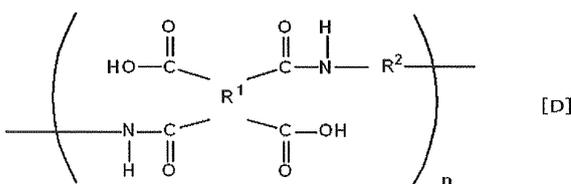
[0093] [화학식 12]



[0094]

[0095] (식 [B] 및 식 [C] 중, R¹ 및 R² 는 식 [A] 에서 정의한 것과 동의의이다).

[0096] [화학식 13]



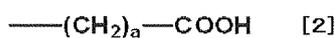
[0097]

[0098] (식 [D] 중, R¹ 및 R² 는 식 [A] 에서 정의한 것과 동의의이다).

[0099] <카르복실기를 갖는 디아민 화합물>

[0100] 본 발명의 카르복실기를 갖는 디아민 화합물은 분자 내에 하기의 식 [2] 로 나타내는 구조를 갖는 디아민 화합물이다.

[0101] [화학식 14]

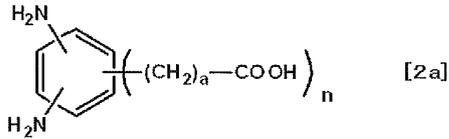


[0102]

[0103] 식 [2] 중, a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, 원료의 입수성이나 합성의 용이함의 점에서, 0 또는 1 의 정수가 바람직하다.

[0104] 식 [2] 로 나타내는 구조를 갖는 디아민 화합물로서, 구체적으로는, 하기의 식 [2a] 로 나타내는 구조를 들 수 있다.

[0105] [화학식 15]



[0106]

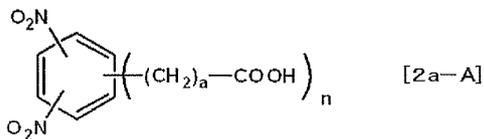
[0107] 식 [2a] 중, a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, 원료의 입수성이나 합성의 용이함의 점에서, 0 또는 1 이 바람직하다.

[0108] 식 [2a] 중, n 은 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, 합성의 용이함의 점에서 1 이 바람직하다.

[0109] 본 발명의 식 [2a] 로 나타내는 디아민 화합물을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 방법으로서는, 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

[0110] 일례로서, 식 [2a] 로 나타내는 디아민 화합물은 하기의 식 [2a-A] 로 나타내는 디니트로체 화합물을 합성하고, 또한 그 니트로기를 환원하여 아미노기로 변환함으로써 얻어진다.

[0111] [화학식 16]



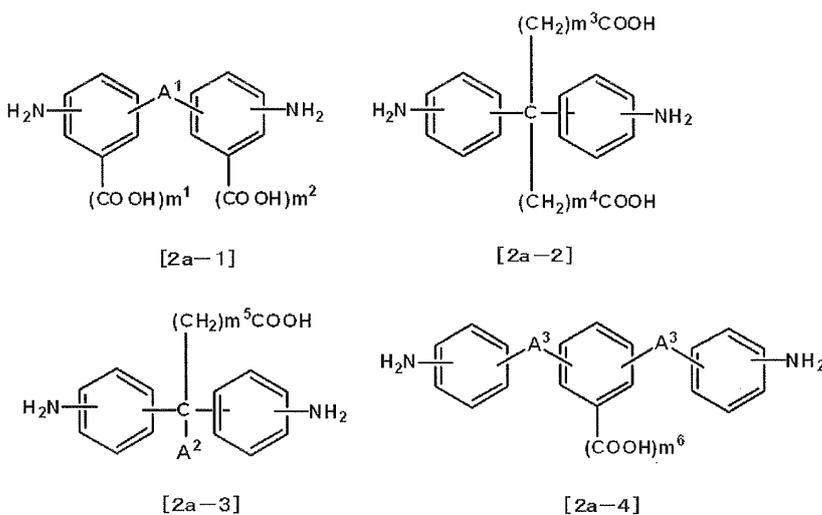
[0112]

[0113] (식 [2a-A] 중, a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, n 은 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다).

[0114] 식 [2a-A] 로 나타내는 디니트로체 화합물의 디니트로기를 환원하는 방법에는, 특별히 제한은 없고, 통상적으로, 아세트산에틸, 톨루엔, 테트라하이드로푸란, 디옥산 또는 알코올계 용제 등의 용매 중, 팔라듐-탄소, 산화백금, 라니니켈, 백금흑, 로듐-알루미나 또는 황화백금탄소 등을 촉매로서 사용하여, 수소 가스, 히드라진 또는 염화수소하에서 반응시키는 방법이 있다.

[0115] 본 발명의 카르복실기를 갖는 디아민 화합물로서는, 또한, 하기의 식 [2a-1] ~ 식 [2a-4] 로 나타내는 구조도 들 수 있다.

[0116] [화학식 17]



[0117]

[0118] 식 [2a-1] 중, A¹ 은 단결합, -CH₂-, -C₂H₄-, -C(CH₃)₂-, -CF₂-, -C(CF₃)₂-, -O-, -CO-, -NH-, -N(CH₃)-, -CONH-, -NHCO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -OCO-, -CON(CH₃)- 또는 -N(CH₃)CO- 를 나타낸다. 그 중에서도, 합성의 용

이합의 점에서, 단결합, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{COO}-$ 또는 $-\text{OCO}-$ 가 바람직하다. 보다 바람직한 것은 단결합, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$ 또는 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 이다.

[0119] 식 [2a-1] 중, m^1 및 m^2 는 각각 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, 또한 $m^1 + m^2$ 는 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, $m^1 + m^2$ 가 1 또는 2 가 바람직하다.

[0120] 식 [2a-2] 중, m^3 및 m^4 는 각각 1 ~ 5 의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, 합성의 용이함의 점에서, 1 또는 2 가 바람직하다.

[0121] 식 [2a-3] 중, A^2 는 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬 또는 분기 알킬기를 나타낸다. 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬 알킬기가 바람직하다.

[0122] 식 [2a-3] 중, m^5 는 1 ~ 5 의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, 1 또는 2 가 바람직하다.

[0123] 식 [2a-4] 중, A^3 은 단결합, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CF}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 또는 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 를 나타낸다. 그 중에서도, 단결합, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$ 또는 $-\text{OCO}-$ 가 바람직하다. 보다 바람직한 것은 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$ 또는 $-\text{OCO}-$ 이다.

[0124] 식 [2a-4] 중, m^6 은 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, 합성의 용이함의 점에서, 1 이 바람직하다.

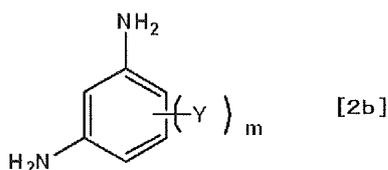
[0125] 본 발명의 카르복실기를 갖는 디아민 화합물은 전체 디아민 성분 중의 20 몰% ~ 100 몰% 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 30 몰% ~ 100 몰% 인 것이 바람직하다.

[0126] 상기의 카르복실기를 갖는 디아민 화합물은, 본 발명의 특정 중합체의 용매에 대한 용해성이나 조성물의 도포성, 액정 배향막으로 한 경우에 있어서의 액정의 배향성, 전압 유지율, 축적 전하 등의 특성에 따라, 1 종류 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0127] <제 2 디아민 화합물>

[0128] 본 발명의 특정 중합체를 제작하기 위한 디아민 성분에는, 제 2 디아민 화합물로서, 하기의 식 [2b] 로 나타내는 디아민 화합물 (제 2 디아민 화합물이라고도 한다) 을 사용할 수 있다.

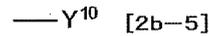
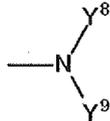
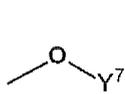
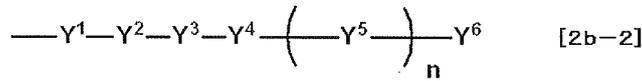
[0129] [화학식 18]



[0130]

[0131] (식 [2b] 중, Y 는 하기의 식 [2b-1] , 식 [2b-2] , 식 [2b-3] , 식 [2b-4] 또는 식 [2b-5] 를 나타내고, m 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다).

[0132] [화학식 19]



[0133]

[0134] 식 [2b-1] 중, a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, 원료의 입수성이나 합성의 용이함의 점에서, 0 또는 1 의 정수가 바람직하다.

[0135] 식 [2b-2] 중, Y¹ 은 단결합, -(CH₂)_a- (a 는 1 ~ 15 의 정수이다), -O-, -CH₂O-, -COO- 또는 -OCO- 를 나타낸다. 그 중에서도, 원료의 입수성이나 합성의 용이함의 점에서, 단결합, -(CH₂)_a- (a 는 1 ~ 15 의 정수이다), -O-, -CH₂O- 또는 -COO- 가 바람직하다. 보다 바람직한 것은 단결합, -(CH₂)_a- (a 는 1 ~ 10 의 정수이다), -O-, -CH₂O- 또는 -COO- 이다.

[0136] 식 [2b-2] 중, Y² 는 단결합 또는 -(CH₂)_b- (b 는 1 ~ 15 의 정수이다) 를 나타낸다. 그 중에서도, 단결합 또는 -(CH₂)_b- (b 는 1 ~ 10 의 정수이다) 가 바람직하다.

[0137] 식 [2b-2] 중, Y³ 은 단결합, -(CH₂)_c- (c 는 1 ~ 15 의 정수이다), -O-, -CH₂O-, -COO- 또는 -OCO- 를 나타낸다. 그 중에서도, 합성의 용이함의 점에서, 단결합, -(CH₂)_c- (c 는 1 ~ 15 의 정수이다), -O-, -CH₂O- 또는 -COO- 가 바람직하다. 보다 바람직한 것은 단결합, -(CH₂)_c- (c 는 1 ~ 10 의 정수이다), -O-, -CH₂O- 또는 -COO- 이다.

[0138] 식 [2b-2] 중, Y⁴ 는 벤젠 고리, 시클로hexan 고리 또는 복소 고리에서 선택되는 2 개의 고리형 기이며, 이들의 고리형 기 상의 임의의 수소 원자는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕실기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알콕실기 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. 또한, Y⁴ 는 스테로이드 골격을 갖는 탄소수 12 ~ 25 의 유기기에서 선택되는 2 개의 유기기여도 된다. 그 중에서도, 합성의 용이함의 점에서, 벤젠 고리, 시클로hexan 고리 또는 스테로이드 골격을 갖는 탄소수 12 ~ 25 의 유기기가 바람직하다.

[0139] 식 [2b-2] 중, Y⁵ 는 벤젠 고리, 시클로hexan 고리 또는 복소 고리에서 선택되는 2 개의 고리형 기를 나타내고, 이들의 고리형 기 상의 임의의 수소 원자가 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕실기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알콕실기 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. 그 중에서도, 벤젠 고리 또는 시클로hexan 고리가 바람직하다.

[0140] 식 [2b-2] 중, n 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. 그 중에서도, 원료의 입수성이나 합성의 용이함의 점에서, 0 ~ 3 이 바람직하다. 보다 바람직한 것은 0 ~ 2 이다.

[0141] 식 [2b-2] 중, Y⁶ 은 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 18 의 불소 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 18 의 알콕실기 또는 탄소수 1 ~ 18 의 불소 함유 알콕실기를 나타낸다. 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 불소 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 18 의 알콕실기 또는 탄소수 1 ~ 10 의 불소 함유 알콕실기가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알콕실기이다. 특히 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕실기이다.

[0142] 식 [2b] 중의 치환기 Y 를 구성하기 위한, 식 [2b-2] 에 있어서의 Y¹, Y², Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶ 및 n 의 바람직한 조합

으로서는, 국제 공개 공보 W02011/132751 (2011. 10. 27 공개) 의 13 항 ~ 34 항의 표 6 ~ 표 47 에 게재되는 (2-1) ~ (2-629) 와 동일한 조합을 들 수 있다. 또한, 국제 공개 공보의 각 표에서는, 본 발명에 있어서의 $Y^1 \sim Y^6$ 이 $Y1 \sim Y6$ 으로서 나타나 있지만, $Y1 \sim Y6$ 은 $Y^1 \sim Y^6$ 으로 바꿔 읽는 것으로 한다.

[0143] 식 [2b-3] 중, Y^7 은 탄소수 8 ~ 22 의 알킬기를 나타낸다.

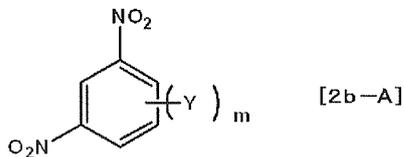
[0144] 식 [2b-4] 중, Y^8 및 Y^9 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기를 나타낸다.

[0145] 식 [2b-5] 중, Y^{10} 은 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기를 나타낸다.

[0146] 본 발명의 식 [2b] 로 나타내는 디아민 화합물을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 방법으로서는, 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

[0147] 일례로서, 식 [2b] 로 나타내는 디아민 화합물은 하기의 식 [2b-A] 로 나타내는 디니트로체 화합물을 합성하고, 또한 그 니트로기를 환원하여 아미노기로 변환함으로써 얻어진다.

[0148] [화학식 20]



[0149]

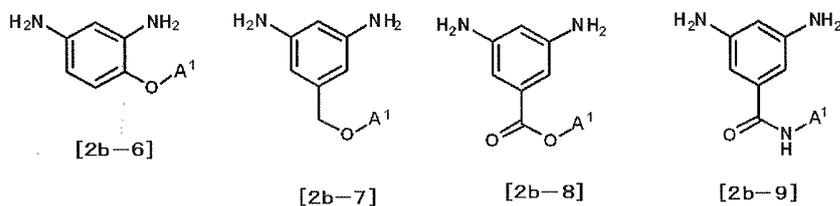
[0150] (식 [2b-A] 중, Y 는 상기 식 [2b-1] , 식 [2b-2] , 식 [2b-3] , 식 [2b-4] 또는 식 [2b-5] 에서 선택되는 적어도 1 개의 구조의 치환기를 나타내고, m 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다).

[0151] 식 [2b-A] 로 나타내는 디니트로체 화합물의 디니트로기를 환원하는 방법에는, 특별히 제한은 없고, 통상적으로, 아세트산에틸, 톨루엔, 테트라하이드로푸란, 디옥산 또는 알코올계 용제 등의 용매 중, 팔라듐-탄소, 산화백금, 라니니켈, 백금흑, 로듐-알루미나 또는 황화백금탄소 등을 촉매로서 사용하여, 수소 가스, 히드라진 또는 염화수소하에서 반응시키는 방법이 있다.

[0152] 하기에, 본 발명의 식 [2] 로 나타내는 제 2 디아민 화합물의 구체적인 구조를 들지만, 이들의 예로 한정되는 것은 아니다.

[0153] 즉, 식 [2] 로 나타내는 제 2 디아민으로서, m-페닐렌디아민, 2,4-디메틸-m-페닐렌디아민, 2,6-디아미노톨루엔, 2,4-디아미노페놀, 3,5-디아미노페놀, 3,5-디아미노벤질알코올, 2,4-디아미노벤질알코올, 4,6-디아미노레조르시놀 외에, 하기의 식 [2b-6] ~ [2b-46] 으로 나타내는 구조의 디아민 화합물을 들 수 있다.

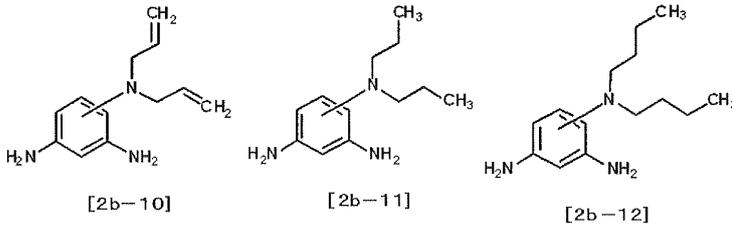
[0154] [화학식 21]



[0155]

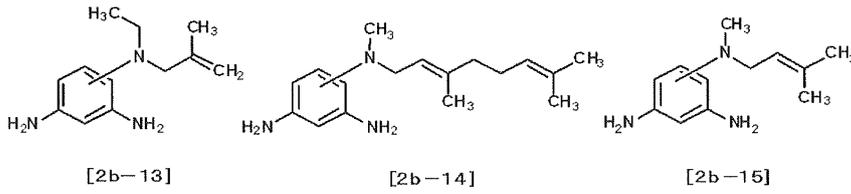
[0156] (식 [2b-6] ~ 식 [2b-9] 중, A^1 은 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기 또는 불소 함유 알킬기를 나타낸다).

[0157] [화학식 22]



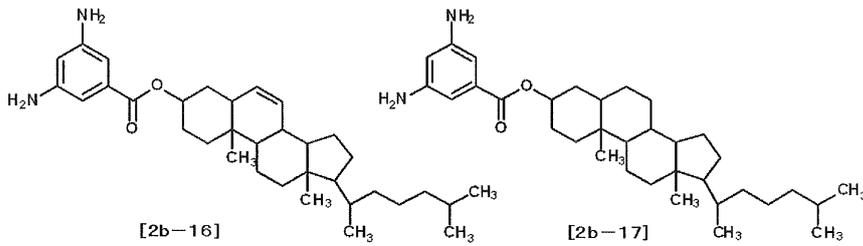
[0158]

[0159] [화학식 23]



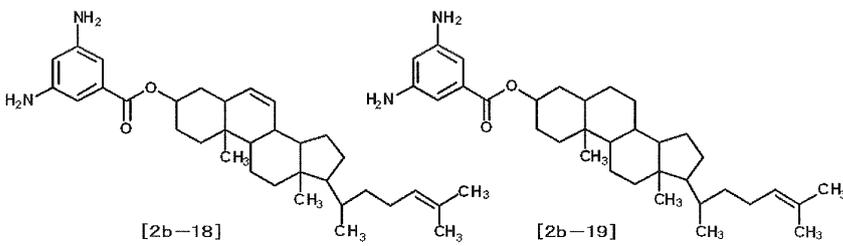
[0160]

[0161] [화학식 24]



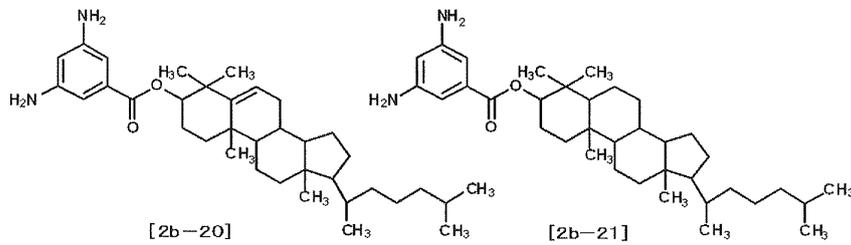
[0162]

[0163] [화학식 25]



[0164]

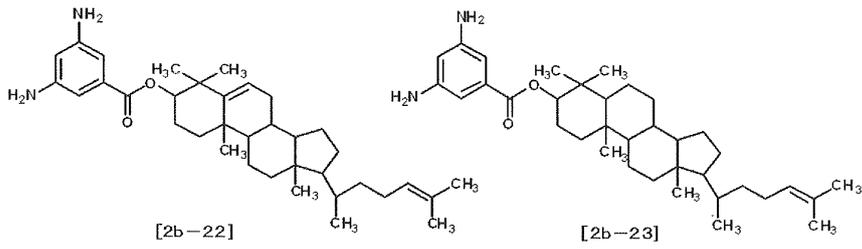
[0165] [화학식 26]



[0166]

[0167]

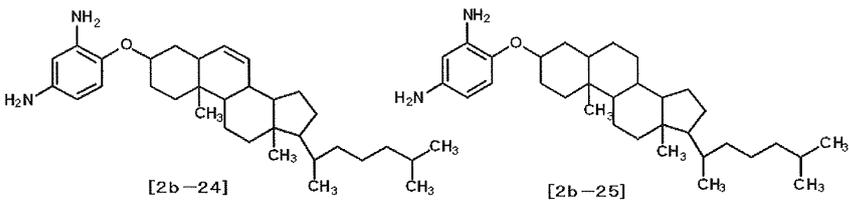
[화학식 27]



[0168]

[0169]

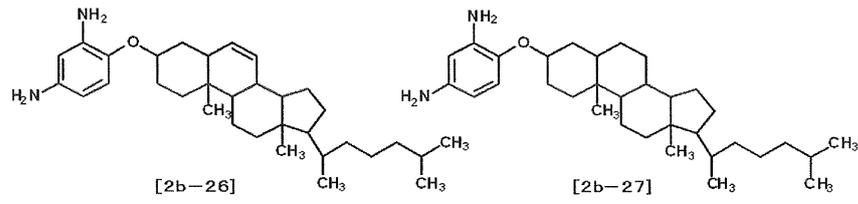
[화학식 28]



[0170]

[0171]

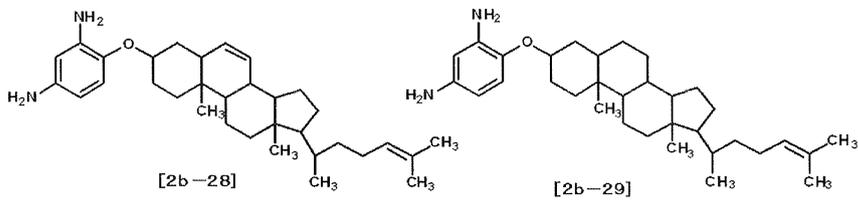
[화학식 29]



[0172]

[0173]

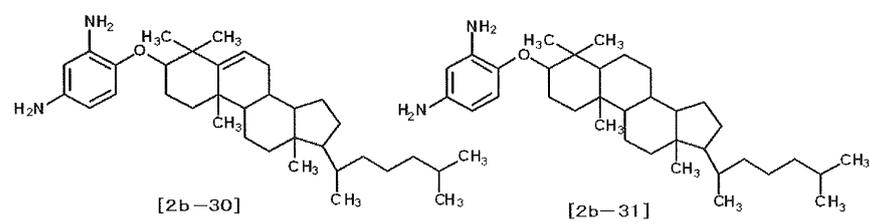
[화학식 30]



[0174]

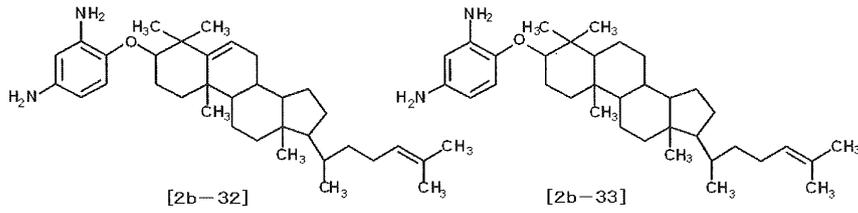
[0175]

[화학식 31]



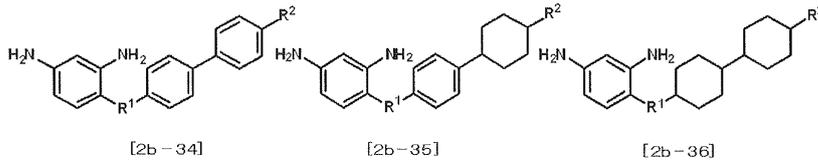
[0176]

[0177] [화학식 32]



[0178]

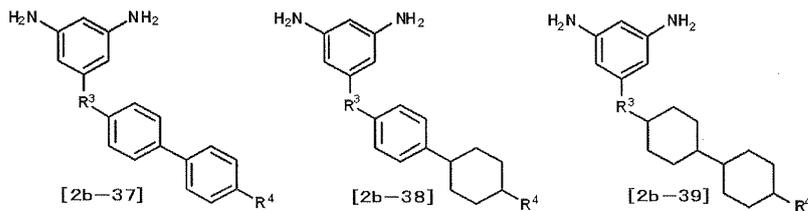
[0179] [화학식 33]



[0180]

[0181] (식 [2b-34] ~ 식 [2b-36] 중, R¹ 은 -O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -COOCH₂- 또는 CH₂OCO- 를 나타내고, R² 는 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기, 알콕시기, 불소 함유 알킬기 또는 불소 함유 알콕시기를 나타낸다).

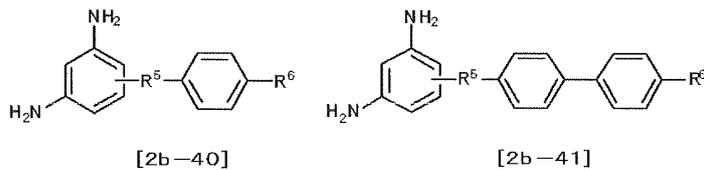
[0182] [화학식 34]



[0183]

[0184] (식 [2b-37] ~ 식 [2b-39] 중, R³ 은 -COO-, -OCO-, -COOCH₂-, -CH₂OCO-, -CH₂O-, -OCH₂- 또는 -CH₂- 를 나타내고, R⁴ 는 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기, 알콕시기, 불소 함유 알킬기 또는 불소 함유 알콕시기를 나타낸다).

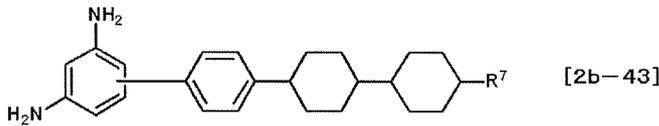
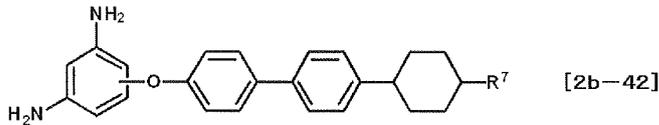
[0185] [화학식 35]



[0186]

[0187] (식 [2b-40] 및 식 [2b-41] 중, R⁵ 는 -COO-, -OCO-, -COOCH₂-, -CH₂OCO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂- 또는 -O- 이며, R⁶ 은 불소기, 시아노기, 트리플루오로메탄기, 니트로기, 아조기, 포르밀기, 아세틸기, 아세톡시기 또는 수산기이다).

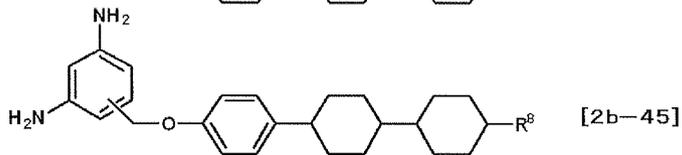
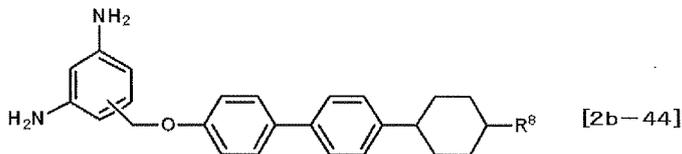
[0188] [화학식 36]



[0189]

[0190] (식 [2b-42] 및 식 [2b-43] 중, R⁷ 은 탄소수 3 ~ 12 의 알킬기를 나타낸다. 또한, 1,4-시클로헥실렌의 시스-트랜스 이성체는 각각 트랜스 이성체가 바람직하다).

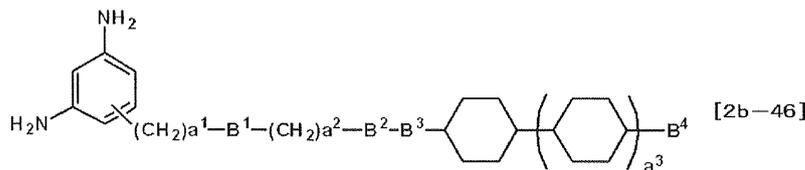
[0191] [화학식 37]



[0192]

[0193] (식 [2b-44] 및 식 [2b-45] 중, R⁸ 은 탄소수 3 ~ 12 의 알킬기를 나타낸다. 또한, 1,4-시클로헥실렌의 시스-트랜스 이성체는 각각 트랜스 이성체가 바람직하다).

[0194] [화학식 38]



[0195]

[0196] (식 [2b-46] 중, B⁴ 는 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 3 ~ 20 의 알킬기를 나타내고, B³ 은 1,4-시클로헥실렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타내고, B² 는 산소 원자 또는 -COO-* (단, 「*」 를 부여한 결합손이 B³ 과 결합한다) 를 나타내고, B¹ 은 산소 원자 또는 -COO-* (단, 「*」 를 부여한 결합손이 (CH₂)_{a²} 와 결합한다) 를 나타낸다. 또, a¹ 은 0 또는 1 의 정수를 나타내고, a² 는 2 ~ 10 의 정수를 나타내고, a³ 은 0 또는 1 의 정수를 나타낸다).

[0197] 본 발명의 제 2 디아민 화합물 중에서, 식 [2b] 중의 치환기 Y 가 식 [2b-2] 로 나타내는 구조의 디아민 화합물을 사용한 조성물은 수지 피막의 소수성을 높게 할 수 있다. 또한, 액정 배향막으로 한 경우에, 액정의 프레틸트각을 높게 할 수 있다. 그 때, 이들의 효과를 높이는 것을 목적으로, 상기 디아민 화합물 중에서도, 식 [2b-28] ~ 식 [2b-39] 또는 식 [2b-42] ~ 식 [2b-46] 으로 나타내는 디아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 것은 식 [2b-24] ~ 식 [2b-39] 또는 식 [2b-42] ~ 식 [2b-46] 으로 나타내는 디아민 화합물이다. 또, 보다 이들의 효과를 높이기 위해, 이들 디아민 화합물은 디아민 성분 전체의 5 몰% 이상 80 몰% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성이나 액정 배향막으로서의 전기 특성의 점에서, 이들 디아민 화합물은 디아민 성분 전체의 5 몰% 이상 60 몰% 이하이다.

특히 바람직하게는, 디아민 성분 전체의 10 몰% 이상 60 몰% 이하이다.

[0198] 본 발명의 제 2 디아민 화합물은, 본 발명의 특정 중합체의 용매에 대한 용해성이나 도포성, 액정 배향막으로 한 경우에 있어서의 액정의 배향성, 전압 유지율, 축적 전하 등의 특성에 따라, 1 종류 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0199] <그 외 디아민 화합물>

[0200] 본 발명의 특정 중합체에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에 있어서, 식 [2a] , 식 [2a-1] ~ 식 [2a-4] 로 나타내는 분자 내에 카르복실기를 갖는 디아민 화합물이나 식 [2b] 로 나타내는 제 2 디아민 화합물 외에, 그 밖의 디아민 화합물 (그 외 디아민 화합물이라고도 한다) 을 디아민 성분으로서 사용할 수 있다.

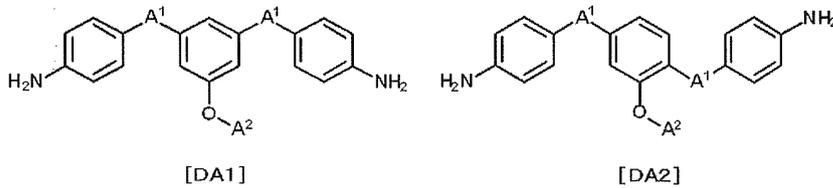
[0201] 하기에, 그 외 디아민 화합물의 구체예를 들지만, 이들의 예로 한정되는 것은 아니다.

[0202] 즉, 그 외 디아민 화합물로서는, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디카르복시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-비페닐, 3,3'-트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노비페닐, 2,2'-디아미노비페닐, 2,3'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-디아미노디페닐메탄, 2,3'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2'-디아미노디페닐에테르, 2,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-술폰닐디아닐린, 3,3'-술폰닐디아닐린, 비스(4-아미노페닐)실란, 비스(3-아미노페닐)실란, 디메틸-비스(4-아미노페닐)실란, 디메틸-비스(3-아미노페닐)실란, 4,4'-티오디아닐린, 3,3'-티오디아닐린, 4,4'-디아미노디페닐아민, 3,3'-디아미노디페닐아민, 3,4'-디아미노디페닐아민, 2,2'-디아미노디페닐아민, 2,3'-디아미노디페닐아민, N-메틸(4,4'-디아미노디페닐)아민, N-메틸(3,3'-디아미노디페닐)아민, N-메틸(3,4'-디아미노디페닐)아민, N-메틸(2,2'-디아미노디페닐)아민, N-메틸(2,3'-디아미노디페닐)아민, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 1,4-디아미노나프탈렌, 2,2'-디아미노벤조페논, 2,3'-디아미노벤조페논, 1,5-디아미노나프탈렌, 1,6-디아미노나프탈렌, 1,7-디아미노나프탈렌, 1,8-디아미노나프탈렌, 2,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 2,7-디아미노나프탈렌, 2,8-디아미노나프탈렌, 1,2-비스(4-아미노페닐)에탄, 1,2-비스(3-아미노페닐)에탄, 1,3-비스(4-아미노페닐)프로판, 1,3-비스(3-아미노페닐)프로판, 1,4-비스(4-아미노페닐)부탄, 1,4-비스(3-아미노페닐)부탄, 비스(3,5-디에틸-4-아미노페닐)메탄, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(4-아미노벤질)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 3,4'-[1,4-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 3,4'-[1,3-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 3,3'-[1,4-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 3,3'-[1,3-페닐렌비스(메틸렌)]디아닐린, 1,4-페닐렌비스[(4-아미노페닐)메탄논], 1,4-페닐렌비스[(3-아미노페닐)메탄논], 1,3-페닐렌비스[(4-아미노페닐)메탄논], 1,3-페닐렌비스[(3-아미노페닐)메탄논], 1,4-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,4-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(4-아미노페닐)이소프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)이소프탈레이트, N,N'-(1,4-페닐렌)비스(4-아미노벤즈아미드), N,N'-(1,3-페닐렌)비스(4-아미노벤즈아미드), N,N'-(1,4-페닐렌)비스(3-아미노벤즈아미드), N,N'-(1,3-페닐렌)비스(3-아미노벤즈아미드), N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, N,N'-비스(3-아미노페닐)테레프탈아미드, N,N'-비스(4-아미노페닐)이소프탈아미드, N,N'-비스(3-아미노페닐)이소프탈아미드, 9,10-비스(4-아미노페닐)안트라센, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐술폰, 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(3-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-메틸페닐)프로판, 1,3-비스(4-아미노페녹시)프로판, 1,3-비스(3-아미노페녹시)프로판, 1,4-비스(4-아미노페녹시)부탄, 1,4-비스(3-아미노페녹시)부탄, 1,5-비스(4-아미노페녹시)펜탄, 1,5-비스(3-아미노페녹시)펜탄, 1,6-비스(4-아미노페녹시)헥산, 1,6-비스(3-아미노페녹시)헥산, 1,7-비스(4-아미노페녹시)헵탄, 1,7-(3-아미노페녹시)헵탄, 1,8-비스(4-아미노페녹시)옥탄, 1,8-비스(3-아미노페녹시)옥탄, 1,9-비스(4-아미노페녹시)노난, 1,9-비스(3-아미노페녹시)노난, 1,10-(4-아미노페녹시)데칸, 1,10-(3-아미노페녹시)데칸, 1,11-(4-아미노페녹시)운데칸, 1,11-(3-아미노페녹시)운데칸, 1,12-(4-아미노페녹시)도데칸, 1,12-(3-아미노페녹시)도데칸, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 1,10-디아미노데칸, 1,11-디아미노운데칸 또

는 1,12-디아미노도데칸 등을 들 수 있다.

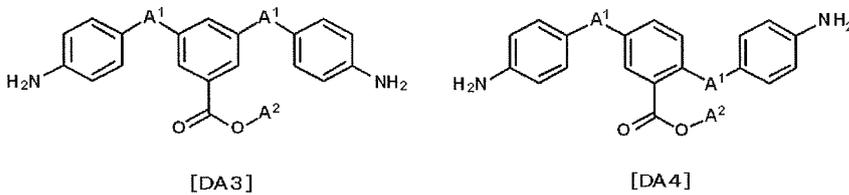
[0203] 또, 그 외 디아민 화합물로서, 디아민 측사슬에 알킬기, 불소 함유 알킬기, 방향 고리, 지방족 고리 또는 복소 고리를 갖는 것, 또한, 이들로 이루어지는 대고리형 치환체를 갖는 것 등을 들 수도 있다. 구체적으로는, 하기의 식 [DA1] ~ [DA13] 으로 나타내는 디아민 화합물을 예시할 수 있다.

[0204] [화학식 39]



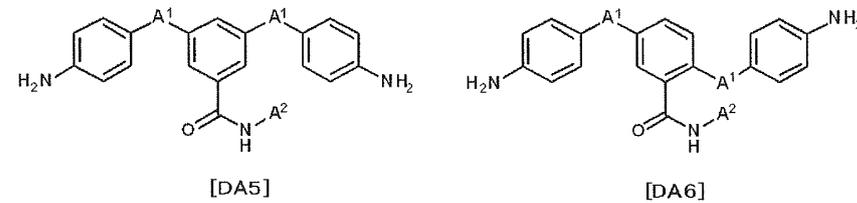
[0205]

[0206] [화학식 40]



[0207]

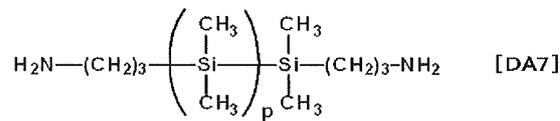
[0208] [화학식 41]



[0209]

[0210] (식 [DA1] ~ 식 [DA6] 중, A¹ 은 -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -CH₂-, -O-, -CO- 또는 -NH- 를 나타내고, A² 는 탄소수 1 ~ 22 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 22 의 직사슬형 혹은 분기형의 불소 함유 알킬기를 나타낸다).

[0211] [화학식 42]

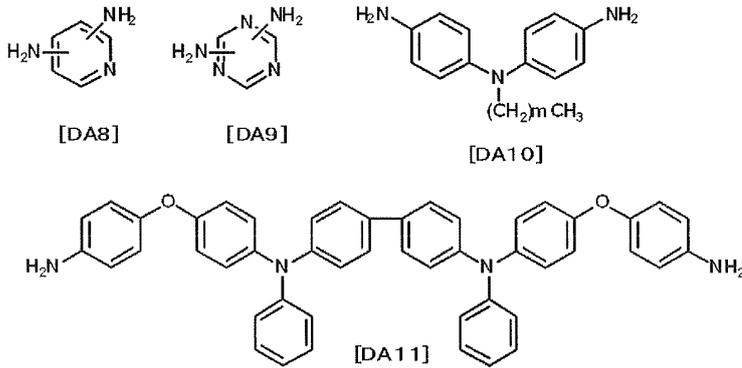


[0212]

[0213] (식 [DA7] 중, p 는 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다).

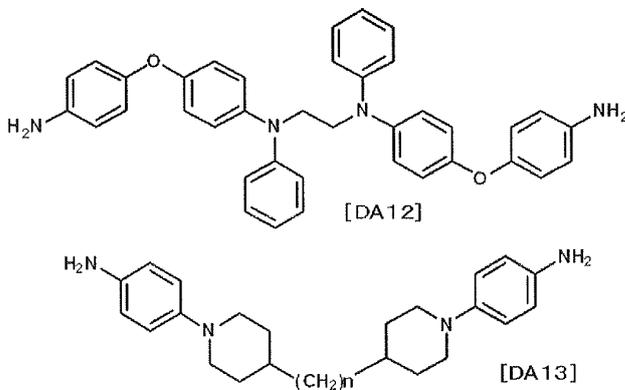
[0214] 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에 있어서, 그 외 디아민 화합물로서, 하기의 식 [DA8] ~ 식 [DA13] 으로 나타내는 디아민 화합물을 사용할 수도 있다.

[0215] [화학식 43]



[0216]

[0217] [화학식 44]

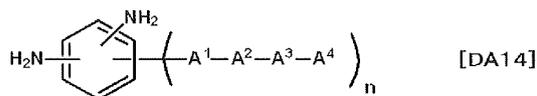


[0218]

[0219] (식 [DA10] 중, m 은 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, 식 [DA13] 중, n 은 1 ~ 5 의 정수를 나타낸다).

[0220] 또한, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에 있어서, 하기의 식 [DA14] 로 나타내는 디아민 화합물을 사용할 수도 있다.

[0221] [화학식 45]

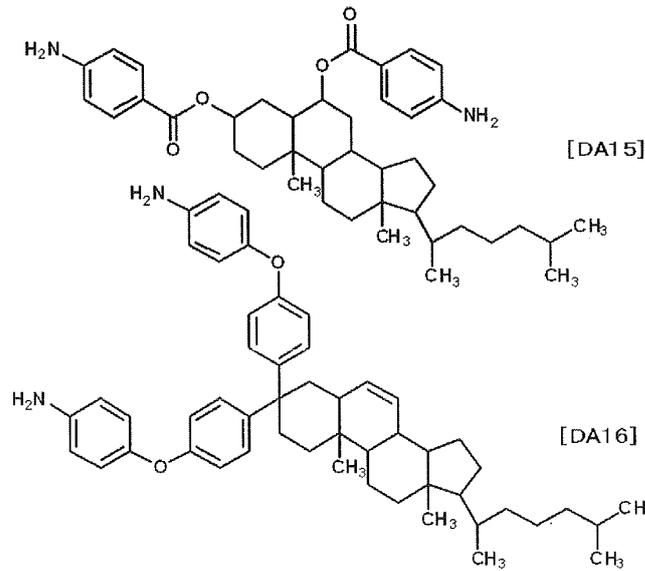


[0222]

[0223] (식 [DA14] 중, A¹ 은 -O-, -NH-, -N(CH₃)-, -CONH-, -NHCO-, -CH₂O-, -OCO-, -CON(CH₃)- 또는 -N(CH₃)CO- 에서 선택되는 2 개의 유기기이며, A² 는 단결합, 탄소수 1 ~ 20 의 지방족 탄화수소기, 비방향족 고리형 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, A³ 은 단결합, -O-, -NH-, -N(CH₃)-, -CONH-, -NHCO-, -COO-, -OCO-, -CON(CH₃)-, -N(CH₃)CO- 또는 -O(CH₂)_m- (m 은 1 ~ 5 의 정수이다) 에서 선택되고, A⁴ 는 질소 함유 방향족 복소 고리이며, n 은 1 ~ 4 의 정수이다).

[0224] 더하여, 그 외 디아민 화합물로서, 하기의 식 [DA15] 및 식 [DA16] 으로 나타내는 디아민 화합물을 사용할 수도 있다.

[0225] [화학식 46]



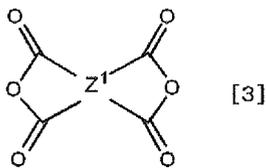
[0226]

[0227] 상기의 그 외 디아민 화합물은, 본 발명의 특정 중합체의 용매에 대한 용해성이나 조성물의 도포성, 액정 배향 막으로 한 경우에 있어서의 액정의 배향성, 전압 유지율, 축적 전하 등의 특성에 따라, 1 종류 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0228] <테트라카르복실산 2 무수물 성분>

[0229] 본 발명의 특정 중합체를 제작하기 위한 테트라카르복실산 2 무수물 성분으로서, 하기의 식 [3] 으로 나타내는 테트라카르복실산 무수물 또는 그 테트라카르복실산 유도체 (특정 테트라카르복실산 2 무수물 성분이라고도 한다) 를 들 수 있다.

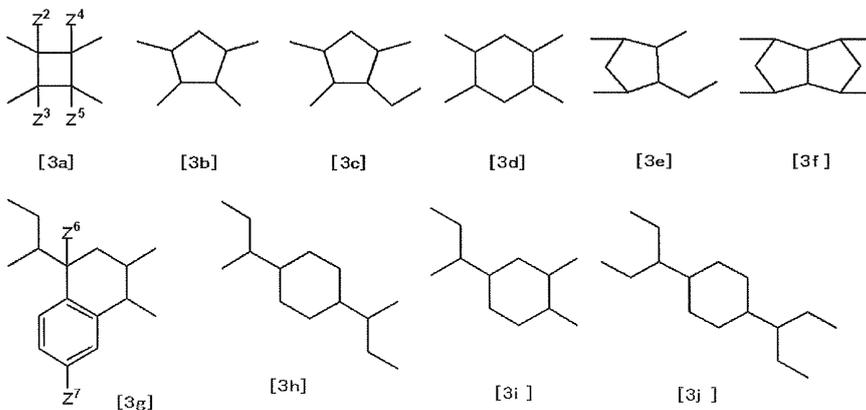
[0230] [화학식 47]



[0231]

[0232] 식 [3] 중, Z¹ 은 하기의 식 [3a] ~ 식 [3j] 에서 선택되는 적어도 1 종의 구조의 기이다.

[0233] [화학식 48]



[0234]

- [0235] 식 [3a] 중, $Z^2 \sim Z^5$ 는 수소 원자, 메틸기, 염소 원자 또는 벤젠 고리를 나타내고, 각각 동일하거나 상이해도 된다.
- [0236] 식 [3g] 중, Z^6 및 Z^7 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 각각 동일하거나 상이해도 된다.
- [0237] 본 발명의 특정 테트라카르복실산 2 무수물 성분인 식 [3] 에 나타내는 구조 중, Z^1 은, 합성의 용이함이나 폴리머를 제조할 때의 중합 반응성의 용이함의 점에서, 식 [3a] , 식 [3c] , 식 [3d] , 식 [3e] , 식 [3f] 또는 식 [3g] 로 나타내는 구조가 바람직하다. 보다 바람직한 것은 식 [3a] , 식 [3e] , 식 [3f] 또는 식 [3g] 로 나타내는 구조이며, 특히 바람직한 것은 식 [3e] , 식 [3f] 또는 식 [3g] 이다.
- [0238] 본 발명의 특정 테트라카르복실산 2 무수물 성분은 전체 테트라카르복실산 2 무수물 성분 중의 1 몰% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 것은 5 몰% 이상이며, 특히 바람직한 것은 10 몰% 이상이다.
- [0239] 또, 식 [3e] , 식 [3f] 또는 식 [3g] 의 구조의 특정 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 사용하는 경우, 그 사용량은, 테트라카르복실산 2 무수물 성분 전체의 20 몰% 이상으로 함으로써, 원하는 효과가 얻어진다. 바람직하게는, 30 몰% 이상이다. 또한, 테트라카르복실산 2 무수물 성분 모두가 식 [3e] , 식 [3f] 또는 식 [3g] 의 구조의 테트라카르복실산 2 무수물 성분이어도 된다.
- [0240] 본 발명의 특정 중합체에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에 있어서, 특정 테트라카르복실산 2 무수물 성분 이외의 그 밖의 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 사용할 수 있다.
- [0241] 그 밖의 테트라카르복실산 2 무수물 성분으로서는, 이하에 나타내는 테트라카르복실산 화합물, 테트라카르복실산 2 무수물, 디카르복실산디할라이드 화합물, 디카르복실산디알킬에스테르 화합물 또는 디알킬에스테르디할라이드 화합물을 들 수 있다.
- [0242] 즉, 그 밖의 테트라카르복실산 2 무수물 성분으로서는, 피로멜리트산, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 2,3,6,7-안트라센테트라카르복실산, 1,2,5,6-안트라센테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판, 비스(3,4-디카르복시페닐)디메틸실란, 비스(3,4-디카르복시페닐)디페닐실란, 2,3,4,5-피리딘테트라카르복실산, 2,6-비스(3,4-디카르복시페닐)피리딘, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산, 3,4,9,10-페틸렌테트라카르복실산 또는 1,3-디페닐-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산을 들 수 있다.
- [0243] 특정 테트라카르복실산 2 무수물 성분 및 그 밖의 테트라카르복실산 2 무수물 성분은, 본 발명의 특정 중합체의 용매에 대한 용해성이나 조성물의 도포성, 액정 배향막으로 한 경우에 있어서의 액정의 배향성, 전압 유지율, 축적 전하 등의 특성에 따라, 1 종류 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0244] <특정 중합체의 제조 방법>
- [0245] 본 발명에 있어서, 특정 중합체를 합성하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 통상적으로, 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 반응시켜 얻어진다. 일반적으로는, 테트라카르복실산 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 테트라카르복실산 2 무수물 성분과, 1 종 또는 복수종의 디아민 화합물로 이루어지는 디아민 성분을 반응시켜, 폴리아미드산을 얻는다. 구체적으로는, 테트라카르복실산 2 무수물과 디아민 성분을 중축합시켜 폴리아미드산을 얻는 방법, 테트라카르복실산과 디아민 성분을 탈수 중축합 반응시켜 폴리아미드산을 얻는 방법 또는 테트라카르복실산디할라이드와 디아민 성분을 중축합시켜 폴리아미드산을 얻는 방법이 사용된다.
- [0246] 폴리아미드산알킬에스테르를 얻으려면, 카르복실산기를 디알킬에스테르화한 테트라카르복실산과 디아민 성분을 중축합시키는 방법, 카르복실산기를 디알킬에스테르화한 테트라카르복실산디할라이드와 디아민 성분을 중축합시키는 방법 또는 폴리아미드산의 카르복실기를 에스테르로 변환하는 방법이 사용된다.
- [0247] 폴리아미드를 얻으려면, 상기의 폴리아미드산 또는 폴리아미드산알킬에스테르를 폐환시켜 폴리아미드로 하는 방법이 사용된다.
- [0248] 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물 성분의 반응은, 통상적으로, 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 유기 용매 중에서 실시한다. 그 때에 사용하는 유기 용매로서는, 본 발명의 (A) 성분인 특정 알

코올계 용매, (B) 성분인 특정 극성 용매, 나아가서는, 생성된 폴리이미드 전구체가 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

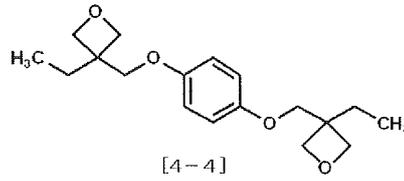
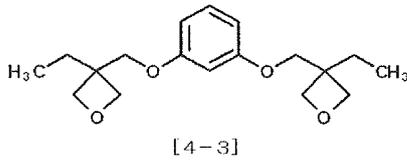
- [0249] 본 발명의 특정 알코올계 용매 및 특정 극성 용매 이외의 용매로서는, 하기의 용매를 들 수 있다.
- [0250] 즉, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 1,3-디메틸-이미다졸리디논, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논 또는 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논 등이다.
- [0251] 이들은 단독으로 사용하거나, 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 폴리이미드 전구체를 용해시키지 않는 용매여도, 생성된 폴리이미드 전구체가 석출되지 않는 범위에서, 상기 용매에 혼합하여 사용해도 된다. 또, 유기 용매 중의 수분은 중합 반응을 저해하고, 나아가서는 생성된 폴리이미드 전구체를 가수 분해시키는 원인이 되므로, 유기 용매는 탈수 건조시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0252] 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 유기 용매 중에서 반응시킬 때에는, 디아민 성분을 유기 용매에 분산 혹은 용해시킨 용액을 교반시켜, 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 그대로, 또는 유기 용매에 분산 혹은 용해시켜 첨가하는 방법, 반대로 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 유기 용매에 분산, 혹은 용해시킨 용액에 디아민 성분을 첨가하는 방법, 테트라카르복실산 2 무수물 성분과 디아민 성분을 교대로 첨가하는 방법 등을 들 수 있고, 이들 중 어느 방법을 사용해도 된다. 또, 디아민 성분 또는 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 각각 복수종 사용하여 반응시키는 경우에는, 미리 혼합한 상태로 반응시켜도 되고, 개별적으로 순차 반응시켜도 되고, 또한 개별적으로 반응시킨 저분자량체를 혼합 반응시켜 중합체로 해도 된다. 그 때의 중합 온도는 -20 ℃ ~ 150 ℃ 의 임의의 온도를 선택할 수 있지만, 바람직하게는 -5 ℃ ~ 100 ℃ 의 범위이다. 또, 반응은 임의의 농도로 실시할 수 있지만, 농도가 너무 낮으면 고분자량의 중합체를 얻는 것이 어려워지고, 농도가 너무 높으면 반응액의 점성이 너무 높아져 균일한 교반이 곤란해진다. 그 때문에, 바람직하게는 1 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다. 반응 초기는 고농도로 실시하고, 그 후, 유기 용매를 추가할 수 있다.
- [0253] 폴리이미드 전구체의 중합 반응에 있어서는, 디아민 성분의 합계 몰수와 테트라카르복실산 2 무수물 성분의 합계 몰수의 비는 0.8 ~ 1.2 인 것이 바람직하다. 통상적인 중축합 반응과 동일하게, 이 몰비가 1.0 에 가까울수록 생성되는 폴리이미드 전구체의 분자량은 커진다.
- [0254] 본 발명의 폴리이미드는 상기의 폴리이미드 전구체를 폐환시켜 얻어지는 폴리이미드이며, 이 폴리이미드에 있어서는, 아미드산기의 폐환율 (이미드화율이라고도 한다) 은 반드시 100 % 일 필요는 없고, 용도나 목적에 따라 임의로 조정할 수 있다.
- [0255] 폴리이미드 전구체를 이미드화시키는 방법으로서, 폴리이미드 전구체의 용액을 그대로 가열하는 열이미드화 또는 폴리이미드 전구체의 용액에 촉매를 첨가하는 촉매 이미드화를 들 수 있다.
- [0256] 폴리이미드 전구체를 용액 중에서 열이미드화시키는 경우의 온도는 100 ℃ ~ 400 ℃, 바람직하게는 120 ℃ ~ 250 ℃ 이며, 이미드화 반응에 의해 생성되는 물을 계 외로 제거하면서 실시하는 편이 바람직하다.
- [0257] 폴리이미드 전구체의 촉매 이미드화는, 폴리이미드 전구체의 용액에, 염기성 촉매와 산무수물을 첨가하고, -20 ~ 250 ℃, 바람직하게는 0 ~ 180 ℃ 에서 교반함으로써 실시할 수 있다. 염기성 촉매의 양은 아미드산기의 0.5 ~ 30 몰배, 바람직하게는 2 ~ 20 몰배이며, 산무수물의 양은 아미드산기의 1 ~ 50 몰배, 바람직하게는 3 ~ 30 몰배이다. 염기성 촉매로서는 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민 또는 트리옥틸아민 등을 들 수 있고, 그 중에서도 피리딘은 반응을 진행시키는데 적당한 염기성을 가지므로 바람직하다. 산무수물로서는, 무수 아세트산, 무수 트리멜리트산 또는 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있고, 그 중에서도 무수 아세트산을 사용하면 반응 종료 후의 정제가 용이해지므로 바람직하다. 촉매 이미드화에 의한 이미드화율은 촉매량과 반응 온도, 반응 시간을 조절함으로써 제어할 수 있다.
- [0258] 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드의 반응 용액으로부터, 생성된 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드를 회수하는 경우에는, 반응 용액을 용매에 투입하여 침전시키면 된다. 침전에 사용하는 용매로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세톤, 헥산, 부틸셀로솔브, 헵탄, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔, 벤젠, 물을 들 수 있다. 용매에 투입하여 침전시킨 폴리머는 여과하여 회수한 후, 상압 혹은 감압하에서, 상온 혹은 가열하여 건조시킬 수 있다. 또, 침전 회수한 중합체를, 유기 용매에 재용해시켜, 재침전 회수하는 조작을 2 ~ 10 회 반복하면, 중합체 중의 불순물을 적게 할 수 있다. 이 때의 용매로서 예를 들어, 알코올류, 케톤류 또는 탄화수소 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 3 종류 이상의 용매를 사용하면, 보다 한층 정제

효율이 오르므로 바람직하다.

- [0259] 본 발명의 특정 중합체의 분자량은, 거기에서 얻어지는 수지 피막 또는 액정 배향막의 강도, 막형성 시의 작업성 및 도막성을 고려한 경우, GPC (Gel Permeation Chromatography) 법으로 측정된 중량 평균 분자량으로 5,000 ~ 1,000,000 으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 10,000 ~ 150,000 이다.
- [0260] <조성물·액정 배향 처리제>
- [0261] 본 발명의 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제는 수지 피막 또는 액정 배향막 (총칭하여 수지 피막이라고도 한다) 을 형성하기 위한 도포 용액이며, 특정 알코올계 용매, 특정 극성 용매 및 특정 중합체를 함유하는 수지 피막을 형성하기 위한 도포 용액이다.
- [0262] 본 발명의 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제에 있어서의, 모든 중합체 성분은 모두가 본 발명의 특정 중합체에도 되고, 본 발명의 특정 중합체에, 그 이외의 다른 중합체가 혼합되어 있어도 된다. 그 때, 그 이외의 다른 중합체의 함유량은 본 발명의 특정 중합체의 0.5 질량% ~ 15 질량%, 바람직하게는 1 질량% ~ 10 질량% 이다. 그 이외의 다른 중합체로서는, 상기 카르복실기를 갖는 디아민 화합물, 제 2 디아민 화합물 또는 특정 테트라카르복실산 2 무수물 성분을 사용하지 않는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드를 들 수 있다. 나아가서는, 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드 이외의 중합체, 구체적으로는, 아크릴폴리머, 메타크릴폴리머, 폴리스티렌 또는 폴리아미드 등을 들 수 있다.
- [0263] 본 발명의 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제 중의 유기 용매는, 도포에 의해 균일한 수지 피막을 형성한다는 관점에서, 유기 용매의 함유량이 70 ~ 99.9 질량% 인 것이 바람직하다. 이 함유량은 목적으로 하는 수지 피막 또는 액정 배향막의 막두께에 따라 적절히 변경할 수 있다.
- [0264] 본 발명의 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제에 사용하는 유기 용매에 있어서의, 모든 유기 용매는 모두가 본 발명의 특정 알코올계 용매 및 특정 극성 용매여도 되고, 본 발명의 유기 용매에, 그 이외의 다른 유기 용매가 혼합되어 있어도 된다.
- [0265] 그 때, 본 발명의 특정 알코올계 용매는 조성물에 함유되는 용매 전체의 50 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 55 ~ 99 질량% 가 바람직하다. 보다 바람직한 것은 55 ~ 95 질량% 이다.
- [0266] 또, 본 발명의 특정 극성 용매는 조성물에 함유되는 용매 전체의 1 ~ 40 질량% 인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 1 ~ 35 질량% 가 바람직하다. 보다 바람직한 것은 1 ~ 30 질량% 이며, 더욱 바람직하게는, 5 ~ 30 질량% 이다.
- [0267] 그 이외의 다른 유기 용매로서는, 특정 중합체를 용해시키는 유기 용매이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예를 이하에 든다.
- [0268] 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, 1,3-디메틸-이미다졸리디논, 메틸에틸케톤, 시클로헥산논, 시클로펜타논 또는 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논 등이다.
- [0269] 본 발명의 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제를 도포했을 때의 수지 피막 또는 액정 배향막의 도막성이나 표면 평활성을 향상시키는 유기 용매, 즉 빈용매를 사용할 수 있다.
- [0270] 수지 피막 또는 액정 배향막의 도막성이나 표면 평활성을 향상시키는 빈용매의 구체예를 이하에 든다.
- [0271] 예를 들어, 에탄올, 이소프로필알코올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 이소펜틸알코올, tert-펜틸알코올, 3-메틸-2-부탄올, 네오펜틸알코올, 1-헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 2-에틸-1-헥산올, 시클로헥산올, 1-메틸시클로헥산올, 2-메틸시클로헥산올, 3-메틸시클로헥산올, 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디헥실에테르, 디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 1,2-부톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 2-펜타논, 3-펜타논, 2-헥사논, 2-헵타논, 4-헵타논, 3-에톡시부틸아세테이트, 1-메틸펜틸아세테이트, 2-에틸부틸아세테이트, 2-에틸헥실아세테이트, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 2-(메톡시메톡시)에탄올, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소아밀에테르, 에

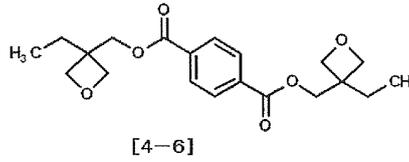
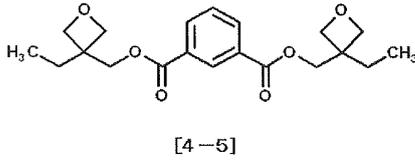
[0282] (식 [4-1] 중, n 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다).

[0283] [화학식 51]



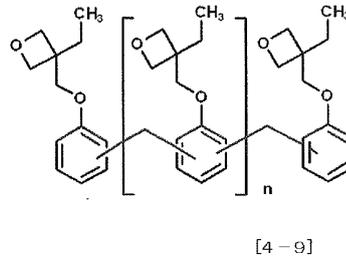
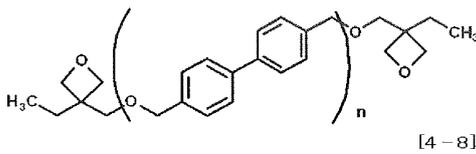
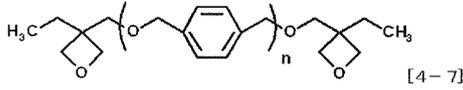
[0284]

[0285] [화학식 52]



[0286]

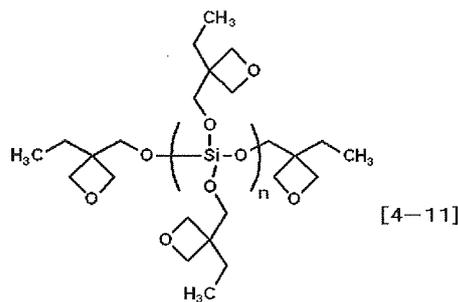
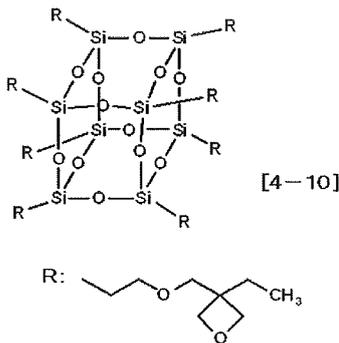
[0287] [화학식 53]



[0288]

[0289] (식 [4-7] 중, n 은 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, 식 [4-8] 중, n 은 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, 식 [4-9] 중, n 은 1 ~ 100 의 정수를 나타낸다).

[0290] [화학식 54]



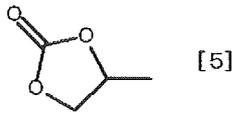
[0291]

[0292] (식 [4-11] 중, n 은 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다).

[0293] 시클로카보네이트기를 갖는 가교성 화합물로서는, 하기의 식 [5] 로 나타내는 시클로카보네이트기를 적어도 2 개 갖는 가교성 화합물이다.

[0294]

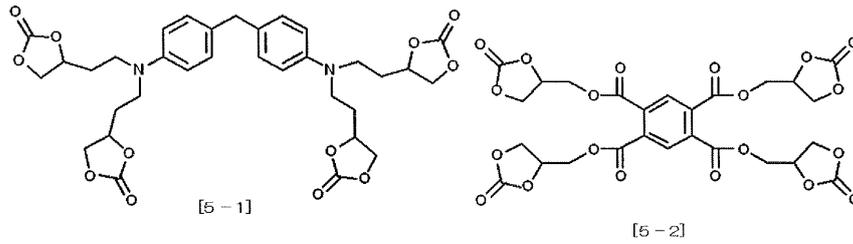
[화학식 55]



[0295]

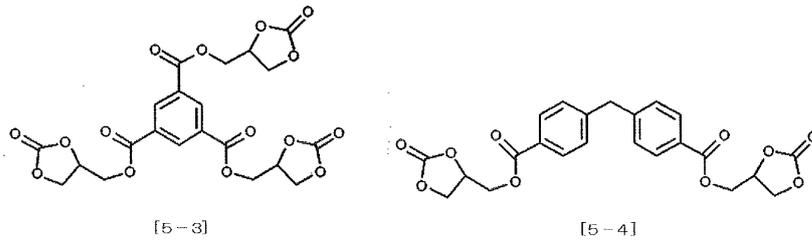
[0296] 구체적으로는, 하기의 식 [5-1] ~ 식 [5-37] 로 나타내는 가교성 화합물이다.

[0297] [화학식 56]



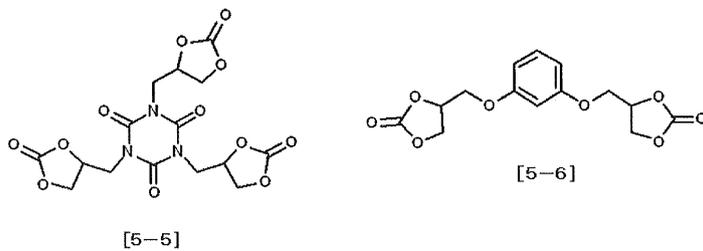
[0298]

[0299] [화학식 57]



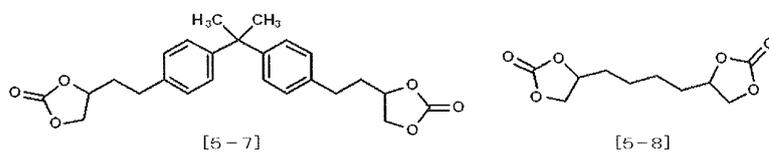
[0300]

[0301] [화학식 58]



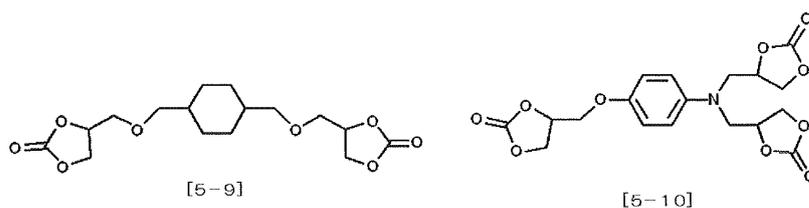
[0302]

[0303] [화학식 59]



[0304]

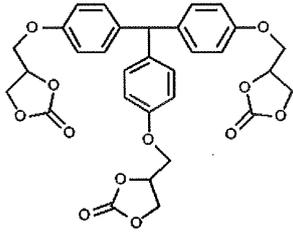
[0305] [화학식 60]



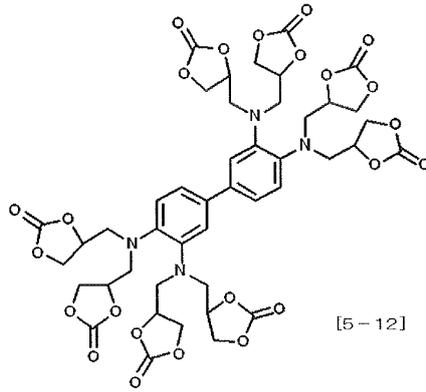
[0306]

[0307]

[화학식 61]



[5-11]

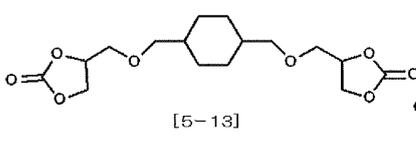


[5-12]

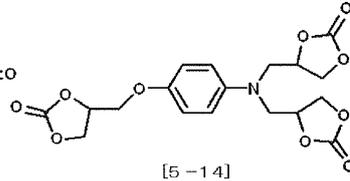
[0308]

[0309]

[화학식 62]



[5-13]

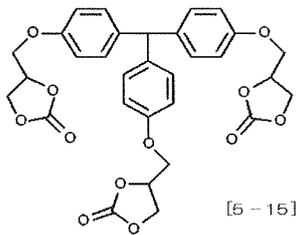


[5-14]

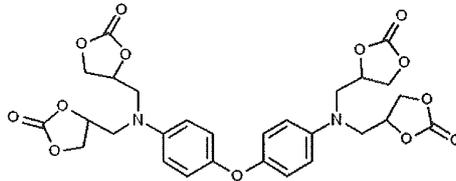
[0310]

[0311]

[화학식 63]



[5-15]

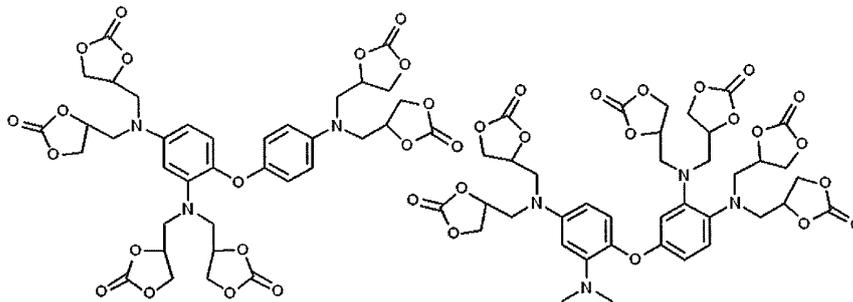


[5-16]

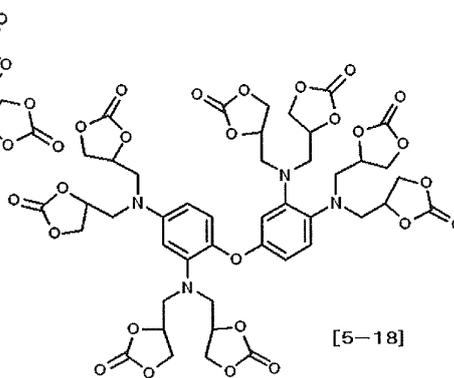
[0312]

[0313]

[화학식 64]



[5-17]

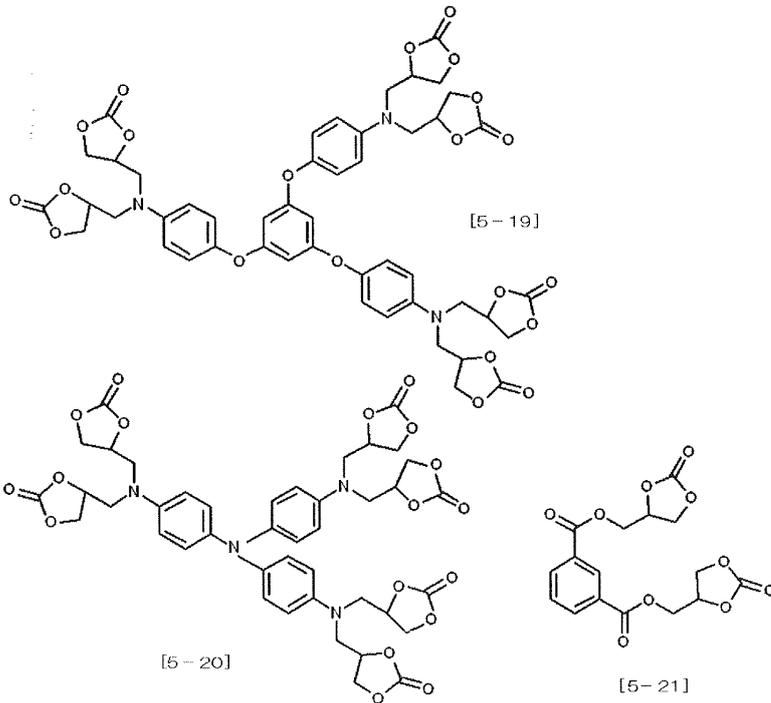


[5-18]

[0314]

[0315]

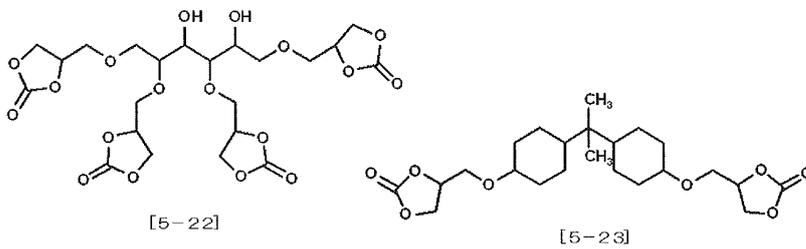
[화학식 65]



[0316]

[0317]

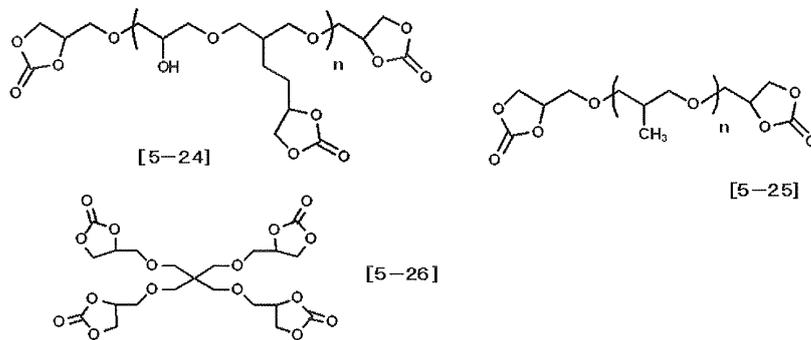
[화학식 66]



[0318]

[0319]

[화학식 67]

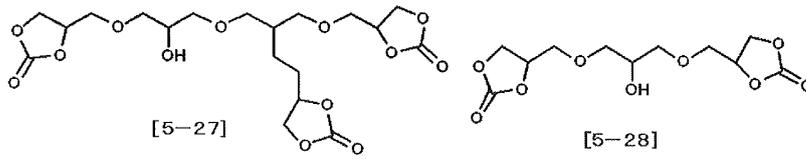


[0320]

[0321]

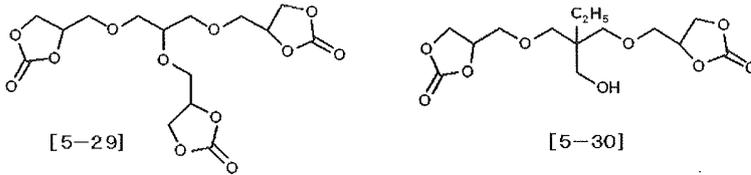
(식 [5-24] 중, n 은 1 ~ 10 의 정수를 나타내고, 식 [5-25] 중, n 은 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다).

[0322] [화학식 68]



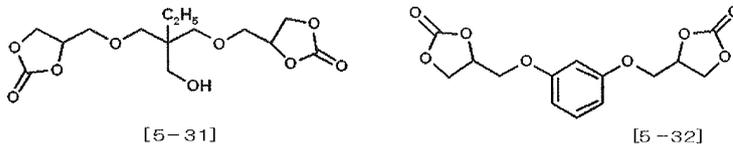
[0323]

[0324] [화학식 69]



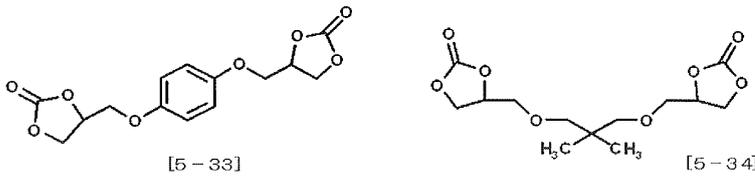
[0325]

[0326] [화학식 70]



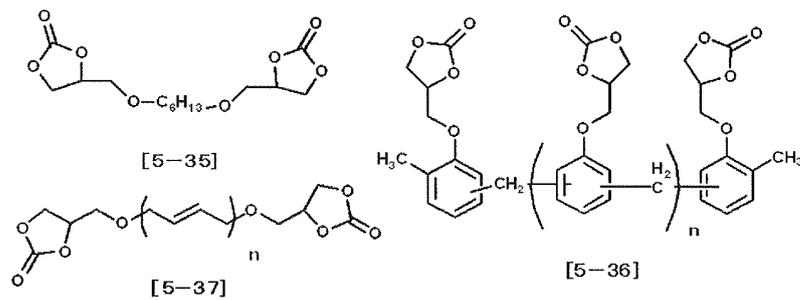
[0327]

[0328] [화학식 71]



[0329]

[0330] [화학식 72]

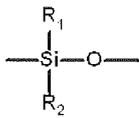


[0331]

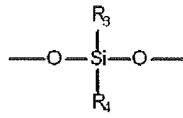
[0332] (식 [5-36] 중, n 은 1 ~ 100 의 정수를 나타내고, 식 [5-37] 중, n 은 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다).

[0333] 또한, 하기의 식 [5-38] ~ 식 [5-40] 에 나타내는 적어도 1 종의 구조를 갖는 폴리실록산을 들 수도 있다.

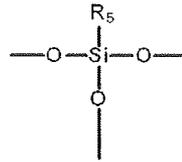
[0334] [화학식 73]



[5-38]



[5-39]



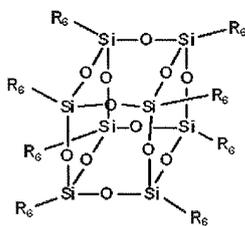
[5-40]

[0335]

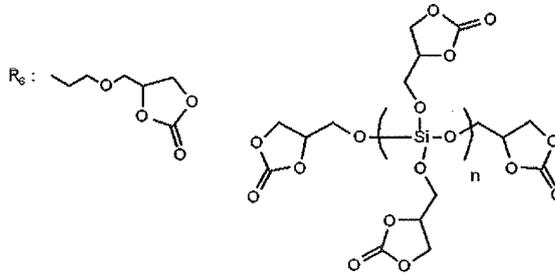
[0336] (식 [5-38] ~ 식 [5-40] 중, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 는, 각각 독립적으로, 식 [5] 로 나타내는 구조, 수소 원자, 수산기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 알콕실기, 지방족 고리 또는 방향족 고리를 나타내고, 적어도 1 개는 식 [5] 로 나타내는 구조를 나타낸다).

[0337] 보다 구체적으로는, 하기의 식 [5-41] 및 식 [5-42] 의 화합물을 들 수 있다.

[0338] [화학식 74]



[5-41]



[5-42]

[0339]

[0340] (식 [5-42] 중, n 은 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다).

[0341] 하이드록실기 및 알콕실기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 치환기를 갖는 가교성 화합물로서는, 예를 들어, 하이드록실기 또는 알콕실기를 갖는 아미노 수지, 예를 들어, 멜라민 수지, 우레아 수지, 구아나민 수지, 글리콜우릴-포름알데히드 수지, 숙시닐아미드-포름알데히드 수지 또는 에틸렌우레아-포름알데히드 수지 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 아미노기의 수소 원자가 메틸올기 또는 알콕시메틸기 또는 그 양방으로 치환된 멜라민 유도체, 벤조구아나민 유도체, 또는 글리콜우릴을 사용할 수 있다. 이 멜라민 유도체 또는 벤조구아나민 유도체는 2 량체 또는 3 량체로서 존재하는 것도 가능하다. 이들은 트리아진 고리 1 개당, 메틸올기 또는 알콕시메틸기를 평균 3 개 이상 6 개 이하 갖는 것이 바람직하다.

[0342] 이와 같은 멜라민 유도체 또는 벤조구아나민 유도체의 예로서는, 시판품의 트리아진 고리 1 개당 메톡시메틸기가 평균 3.7 개 치환되어 있는 MX-750, 트리아진 고리 1 개당 메톡시메틸기가 평균 5.8 개 치환되어 있는 MW-30 (이상, 산와 케미컬사 제조) 이나 사이멜 300, 301, 303, 350, 370, 771, 325, 327, 703, 712 등의 메톡시메틸화멜라민, 사이멜 235, 236, 238, 212, 253, 254 등의 메톡시메틸화부톡시메틸화멜라민, 사이멜 506, 508 등의 부톡시메틸화멜라민, 사이멜 1141 과 같은 카르복실기 함유 메톡시메틸화이소부톡시메틸화멜라민, 사이멜 1123 과 같은 메톡시메틸화에톡시메틸화벤조구아나민, 사이멜 1123-10 과 같은 메톡시메틸화부톡시메틸화벤조구아나민, 사이멜 1128 과 같은 부톡시메틸화벤조구아나민, 사이멜 1125-80 과 같은 카르복실기 함유 메톡시메틸화에톡시메틸화벤조구아나민 (이상, 미즈이 사이아나미드사 제조) 을 들 수 있다. 또, 글리콜우릴의 예로서, 사이멜 1170 과 같은 부톡시메틸화글리콜우릴, 사이멜 1172 와 같은 메틸올화글리콜우릴 등, 파워더 링크 1174 와 같은 메톡시메틸올화글리콜우릴 등을 들 수 있다.

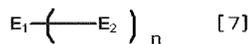
[0343] 하이드록실기 또는 알콕실기를 갖는 벤젠 또는 페놀성 화합물로서는, 예를 들어, 1,3,5-트리스(메톡시메틸)벤젠, 1,2,4-트리스(이소프로폭시메틸)벤젠, 1,4-비스(sec-부톡시메틸)벤젠 또는 2,6-디하이드록시메틸-p-tert-부틸페놀 등을 들 수 있다.

[0344] 보다 구체적으로는, 국제 공개 공보 W02011/132751 (2011. 10. 27 공개) 의 62 페이지 ~ 66 페이지에 게재되는, 식 [6-1] ~ 식 [6-48] 로 나타내는 가교성 화합물을 들 수 있다.

[0345] 중합성 불포화 결합을 갖는 가교성 화합물로서는, 예를 들어, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 트리(메트)아크릴로일옥시에톡시트리메틸올프로판 또는 글리세린폴리글리시딜에테르폴리(메트)아크릴레이트 등의 중합성 불포화기를 분자 내에 3 개 갖는 가교성 화합물, 또한, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 비스페놀 A 형 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 비스페놀형 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르디(메트)아크릴레이트, 프탈산디글리시딜에스테르디(메트)아크릴레이트 또는 하이드록시피발산네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트 등의 중합성 불포화기를 분자 내에 2 개 갖는 가교성 화합물, 더하여, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-페녹시-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시프로필프탈레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 글리세린모노(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸인산에스테르 또는 N-메틸올(메트)아크릴아미드 등의 중합성 불포화기를 분자 내에 1 개 갖는 가교성 화합물을 들 수 있다.

[0346] 더하여, 하기의 식 [7] 로 나타내는 화합물을 사용할 수도 있다.

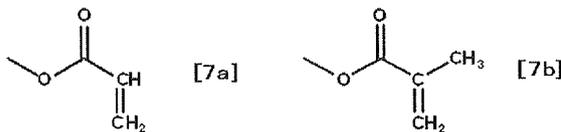
[0347] [화학식 75]



[0348]

[0349] (식 [7] 중, E₁ 은 시클로헥산 고리, 비시클로헥산 고리, 벤젠 고리, 비페닐 고리, 터페닐 고리, 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 안트라센 고리 또는 페난트렌 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타내고, E₂ 는 하기의 식 [7a] 또는 식 [7b] 에서 선택되는 기를 나타내고, n 은 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다).

[0350] [화학식 76]



[0351]

[0352] 상기 화합물은 가교성 화합물의 일레이며, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, 본 발명의 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제에 사용하는 가교성 화합물은 1 종류여도 되고, 2 종류 이상 조합해도 된다.

[0353] 본 발명의 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제에 있어서의, 가교성 화합물의 함유량은, 모든 중합체 성분 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 150 질량부인 것이 바람직하다. 가교 반응이 진행되어 목적으로 하는 효과를 발현시키기 위해서는, 모든 중합체 성분 100 질량부에 대해 0.1 ~ 100 질량부가 보다 바람직하고, 특히, 1 ~ 50 질량부가 가장 바람직하다.

[0354] 본 발명의 조성물을 사용한 액정 배향 처리제를 사용하여 액정 배향막으로 했을 때, 액정 배향막 중의 전하 이동을 촉진하고, 그 액정 배향막을 사용한 액정 셀의 전하 누출을 촉진시키는 화합물로서, 국제 공개 공보 WO2011/132751 (2011. 10. 27 공개) 의 69 페이지 ~ 73 페이지에 기재되는, 식 [M1] ~ 식 [M156] 에서 나타내는 질소 함유 복소 고리 아민 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 이 아민 화합물은 조성물에 직접 첨가해도 상관없지만, 적당한 용매로 농도 0.1 질량% ~ 10 질량%, 바람직하게는 1 질량% ~ 7 질량% 의 용액으로 하고 나서 첨가하는 것이 바람직하다. 이 용매로서는, 상기 서술한 중합체를 용해시키는 유기 용매이면 특별히 한정되지 않는다.

[0355] 본 발명의 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제를 도포했을 때의 수지 피막 또는 액정 배향막의 막두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 수지 피막 또는 액정 배향막과 기판의 밀착성을 향상시키는 화합물 등을 사용할 수도 있다.

- [0356] 수지 피막 또는 액정 배향막의 막두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 화합물로서는, 불소계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0357] 보다 구체적으로는, 예를 들어, 에프탑 EF301, EF303, EF352 (이상, 토켄 프로덕츠사 제조), 메가팍 F171, F173, R-30 (이상, 다이니폰 잉크사 제조), 플로라드 FC430, FC431 (이상, 스미토모 3M 사 제조), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (이상, 아사히 글라스사 제조) 등을 들 수 있다. 이들의 계면 활성제의 사용 비율은, 조성물 또는 액정 배향 처리제에 함유되는 모든 중합체 성분 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.01 ~ 2 질량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 1 질량부이다.
- [0358] 수지 피막 또는 액정 배향막과 기관의 밀착성을 향상시키는 화합물의 구체예로서는, 이하에 나타내는 관능성 실란 함유 화합물이나 에폭시기 함유 화합물을 들 수 있다.
- [0359] 예를 들어, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-우레이드프로필트리메톡시실란, 3-우레이드프로필트리에톡시실란, 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, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산 또는 N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄 등을 들 수 있다.
- [0360] 이들 기관과 밀착시키는 화합물을 사용하는 경우에는, 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제에 함유되는 모든 중합체 성분 100 질량부에 대해 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 질량부이다. 0.1 질량부 미만이면 밀착성 향상의 효과는 기대할 수 없고, 30 질량부보다 많아지면 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제의 보존 안정성이 나빠지는 경우가 있다.
- [0361] 본 발명의 조성물 또는 그것을 사용한 액정 배향 처리제에는, 상기의 반응매, 가교성 화합물, 수지 피막 또는 액정 배향막의 막두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 화합물 및 기관과 밀착시키는 화합물 외에, 본 발명의 효과가 저해되지 않는 범위이면, 수지 피막 또는 액정 배향막의 유전율이나 도전성 등의 전기 특성을 변화시키는 목적의 유전체나 도전 물질을 첨가해도 된다.
- [0362] <수지 피막>
- [0363] 본 발명의 조성물은, 기관 상에 도포, 소성한 후, 수지 피막으로서 사용할 수 있다. 이 때에 사용하는 기관으로서, 목적으로 하는 디바이스에 따라, 유리 기관, 실리콘 웨이퍼, 아크릴 기관이나 폴리카보네이트 기관 등의 플라스틱 기관 등도 사용할 수 있다. 조성물의 도포 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는, 딥법, 롤 코터법, 슬릿 코터법, 스프레이법, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄 또는 잉크젯법 등으로 실시하는 방법이 일반적이다. 이들은 목적에 따라 이들을 사용해도 된다.
- [0364] 조성물을 기관 상에 도포한 후는, 핫 플레이트, 열순환형 오븐 또는 IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단에 의해 50 ~ 250 °C, 바람직하게는 80 ~ 200 °C, 더욱 바람직하게는, 80 ~ 150 °C 에서 용매를 증발시켜 수지 피막으로 할 수 있다. 소성 후의 수지 피막의 두께는, 목적에 따라, 0.01 ~ 100 μm 로 조정할 수 있다.
- [0365] <액정 배향막·액정 표시 소자>
- [0366] 본 발명의 조성물을 사용한 액정 배향 처리제는, 기관 상에 도포, 소성한 후, 러빙 처리나 광 조사 등으로 배향 처리를 하여, 액정 배향막으로서 사용할 수 있다. 또, 수직 배향 용도 등의 경우에는 배향 처리없이도 액정 배향막으로서 사용할 수 있다. 이 때에 사용하는 기관으로서, 투명성이 높은 기관이면 특별히 한정되지 않고, 유리 기관 외에, 아크릴 기관이나 폴리카보네이트 기관 등의 플라스틱 기관 등도 사용할 수 있다. 프로세스의 간소화의 관점에서는, 액정 구동을 위한 ITO 전극 등이 형성된 기관을 사용하는 것이 바람직하다.

또, 반사형의 액정 표시 소자에서는, 편축의 기관판이라면 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 기관도 사용할 수 있고, 이 경우의 전극으로서서는 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다.

- [0367] 액정 배향 처리제의 도포 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄 또는 잉크젯법 등으로 실시하는 방법이 일반적이다. 그 밖의 도포 방법으로서는, 딥법, 롤 코터법, 슬릿 코터법, 스피너법 또는 스프레이법 등이 있고, 목적에 따라 이들을 사용해도 된다.
- [0368] 액정 배향 처리제를 기관 상에 도포한 후는, 핫 플레이트, 열순환형 오븐 또는 IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단에 의해 50 ~ 250 ℃, 바람직하게는 80 ~ 200 ℃, 더욱 바람직하게는, 80 ~ 150 ℃ 에서 용매를 증발시켜 액정 배향막으로 할 수 있다. 소성 후의 액정 배향막의 두께는, 너무 두꺼우면 액정 표시 소자의 소비 전력의 면에서 불리해지고, 너무 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있으므로, 바람직하게는 5 ~ 300 nm, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 nm 이다. 액정을 수평 배향이나 경사 배향시키는 경우에는, 소성 후의 액정 배향막을 러빙 또는 편광 자외선 조사 등으로 처리한다.
- [0369] 본 발명의 액정 표시 소자는, 상기한 수법에 의해, 본 발명의 액정 배향 처리제로부터 액정 배향막이 형성된 기관을 얻은 후, 공지된 방법으로 액정 셀을 제작하여 액정 표시 소자로 한 것이다.
- [0370] 액정 셀의 제작 방법으로서는, 액정 배향막이 형성된 1 쌍의 기관을 준비하고, 편방의 기관의 액정 배향막 상에 스페이서를 살포하고, 액정 배향막면이 내측이 되도록 하여, 다른 편방의 기관을 첩합하고, 액정을 감압 주입하여 밀봉하는 방법, 또는, 스페이서를 살포한 액정 배향막면에 액정을 적하한 후에 기관을 첩합하여 밀봉을 실시하는 방법 등을 예시할 수 있다.
- [0371] 또한, 본 발명의 액정 배향 처리제는 전극을 구비한 1 쌍의 기관의 사이에 액정층을 가지고 이루어지며, 1 쌍의 기관의 사이에 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물을 배치하고, 전극간에 전압을 인가하면서, 활성 에너지선의 조사 및 가열 중 적어도 일방에 의해 중합성 화합물을 중합시키는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자에도 바람직하게 사용된다. 여기서, 활성 에너지선으로서는, 자외선이 바람직하다. 자외선으로서는, 파장이 300 ~ 400 nm, 바람직하게는 310 ~ 360 nm 이다. 가열에 의한 중합의 경우, 가열 온도는 40 ~ 120 ℃, 바람직하게는 60 ~ 80 ℃ 이다. 또, 자외선의 조사와 가열을 동시에 실시해도 된다.
- [0372] 상기의 액정 표시 소자는, PSA (Polymer Sustained Alignment) 방식에 의해, 액정 분자의 프레틸트를 제어하는 것이다. PSA 방식에서는, 액정 재료 중에 소량의 광 중합성 화합물, 예를 들어 광 중합성 모노머를 혼입해 두고, 액정 셀을 조립한 후, 액정층에 소정의 전압을 인가한 상태로 광 중합성 화합물에 자외선 등을 조사하고, 생성된 중합체에 의해 액정 분자의 프레틸트를 제어한다. 중합체가 생성될 때의 액정 분자의 배향 상태가 전압을 제거한 후에 있어서도 기억되므로, 액정층에 형성되는 전계 등을 제어함으로써, 액정 분자의 프레틸트를 조정할 수 있다. 또, PSA 방식에서는, 러빙 처리를 필요로 하지 않기 때문에, 러빙 처리에 의해 프레틸트를 제어하는 것이 어려운 수직 배향형의 액정층의 형성에 적합하다.
- [0373] 즉, 본 발명의 액정 표시 소자는, 상기한 수법에 의해 본 발명의 액정 배향 처리제로부터 액정 배향막이 형성된 기관을 얻은 후, 액정 셀을 제작하고, 자외선의 조사 및 가열 중 적어도 일방에 의해 중합성 화합물을 중합함으로써 액정 분자의 배향을 제어하는 것으로 할 수 있다.
- [0374] PSA 방식의 액정 셀 제작의 일례를 든다면, 액정 배향막이 형성된 1 쌍의 기관을 준비하고, 편방의 기관의 액정 배향막 상에 스페이서를 살포하고, 액정 배향막면이 내측이 되도록 하여, 다른 편방의 기관을 첩합하고, 액정을 감압 주입하여 밀봉하는 방법, 또는, 스페이서를 살포한 액정 배향막면에 액정을 적하한 후에 기관을 첩합하여 밀봉을 실시하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0375] 액정에는, 열이나 자외선 조사에 의해 중합되는 중합성 화합물이 혼합된다. 중합성 화합물로서는, 아크릴레이트 기나 메타크릴레이트기 등의 중합성 불포화기를 분자 내에 1 개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다. 그 때, 중합성 화합물은 액정 성분의 100 질량부에 대해 0.01 ~ 10 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 5 질량부이다. 중합성 화합물이 0.01 질량부 미만이면, 중합성 화합물이 중합되지 않아 액정의 배향을 제어할 수 없게 되고, 10 질량부보다 많아지면, 미반응의 중합성 화합물이 많아져 액정 표시 소자의 노광 특성이 저하된다.
- [0376] 액정 셀을 제작한 후는, 액정 셀에 교류 또는 직류의 전압을 인가하면서, 열이나 자외선을 조사하여 중합성 화합물을 중합한다. 이로써, 액정 분자의 배향을 제어할 수 있다.

[0377] 더하여, 본 발명의 액정 배향 처리제는 전극을 구비한 1 쌍의 기관의 사이에 액정층을 가지고 이루어지며, 상기 1 쌍의 기관의 사이에 활성 에너지선 및 열중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성기를 포함하는 액정 배향막을 배치하고, 전극간에 전압을 인가하는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자에도 바람직하게 사용된다. 여기서, 활성 에너지선으로서, 자외선이 바람직하다. 자외선으로서, 파장이 300 ~ 400 nm, 바람직하게는 310 ~ 360 nm 이다. 가열에 의한 중합의 경우, 가열 온도는 40 ~ 120 °C, 바람직하게는 60 ~ 80 °C 이다. 또, 자외선의 조사와 가열을 동시에 실시해도 된다.

[0378] 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성기를 포함하는 액정 배향막을 얻기 위해서는, 이 중합성기를 함유하는 화합물을 액정 배향 처리제 중에 첨가하는 방법이나, 중합성기를 함유하는 중합체 성분을 사용하는 방법을 들 수 있다. 본 발명의 액정 배향 처리제는, 열이나 자외선의 조사에 의해, 반응하는 2 중 결합 부위를 가지는 특정 화합물을 함유하고 있기 때문에, 자외선의 조사 및 가열 중 적어도 일방에 의해 액정 분자의 배향을 제어할 수 있다.

[0379] 액정 셀 제작의 일례를 든다면, 액정 배향막이 형성된 1 쌍의 기관을 준비하고, 편방의 기관의 액정 배향막 상에 스페이서를 살포하고, 액정 배향막면이 내측이 되도록 하여, 다른 편방의 기관을 첩합하고, 액정을 감압 주입하여 밀봉하는 방법, 또는, 스페이서를 살포한 액정 배향막면에 액정을 적하한 후에 기관을 첩합하여 밀봉을 실시하는 방법 등을 들 수 있다.

[0380] 액정 셀을 제작한 후는, 액정 셀에 교류 또는 직류의 전압을 인가하면서, 열이나 자외선을 조사함으로써, 액정 분자의 배향을 제어할 수 있다.

[0381] 이상과 같이 하여, 본 발명의 액정 배향 처리제를 사용하여 제작된 액정 표시 소자는 신뢰성이 우수한 것이 되고, 대화면으로 고정밀한 액정 텔레비전 등에 바람직하게 이용할 수 있다.

[0382] 실시예

[0383] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

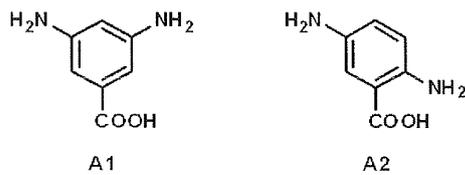
[0384] 합성예, 실시예 및 비교예에서 사용하는 약어는 이하와 같다.

[0385] (카르복실기를 갖는 디아민 화합물)

[0386] A1 : 3,5-디아미노벤조산 (하기의 식 [A1] 로 나타내는 디아민 화합물)

[0387] A2 : 2,5-디아미노벤조산 (하기의 식 [A2] 로 나타내는 디아민 화합물)

[0388] [화학식 77]



[0389] (제 2 디아민 화합물)

[0391] B1 : 1,3-디아미노-4-[4-(트랜스-4-n-헵틸시클로헥실)페녹시] 벤젠 (하기의 식 [B1] 로 나타내는 디아민 화합물)

[0392] B2 : 1,3-디아미노-4-[4-(트랜스-4-n-헵틸시클로헥실)페녹시메틸] 벤젠 (하기의 식 [B2] 로 나타내는 디아민 화합물)

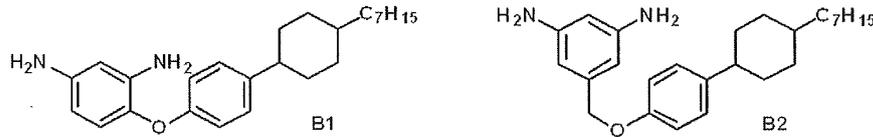
[0393] B3 : 1,3-디아미노-4-(4-[트랜스-4-(트랜스-4-n-펜틸시클로헥실)시클로헥실] 페녹시)벤젠 (하기의 식 [B3] 으로 나타내는 디아민 화합물)

[0394] B4 : 하기의 식 [B4] 로 나타내는 디아민 화합물

[0395] B5 : 1,3-디아미노-4-옥타데실옥시벤젠 (하기의 식 [B5] 로 나타내는 디아민 화합물)

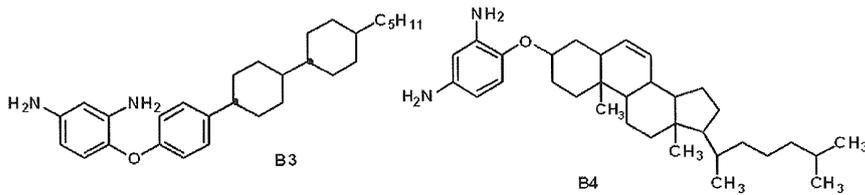
[0396] B6 : 하기의 식 [B6] 으로 나타내는 디아민 화합물

[0397] [화학식 78]



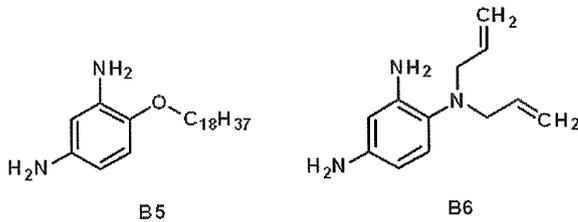
[0398]

[0399] [화학식 79]



[0400]

[0401] [화학식 80]



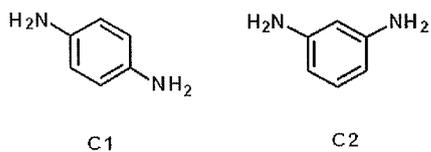
[0402]

[0403] (그 외 디아민 화합물)

[0404] C1 : p-페닐렌디아민 (하기의 식 [C1] 로 나타내는 디아민 화합물)

[0405] C2 : m-페닐렌디아민 (하기의 식 [C2] 로 나타내는 디아민 화합물)

[0406] [화학식 81]



[0407]

[0408] (테트라카르복실산 성분)

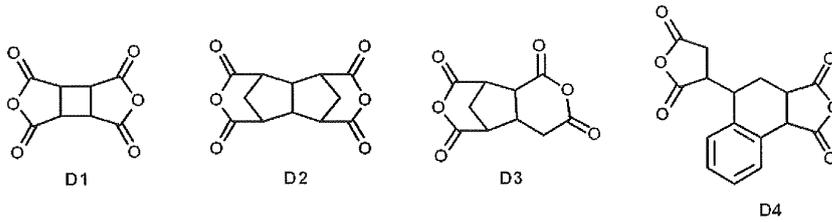
[0409] D1 : 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물 (하기의 식 [D1] 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물)

[0410] D2 : 비시클로 [3,3,0] 옥탄-2,4,6,8-테트라카르복실산 2 무수물 (하기의 식 [D2] 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물)

[0411] D3 : 하기의 식 [D3] 으로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물

[0412] D4 : 하기의 식 [D4] 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물

[0413] [화학식 82]



[0414]

[0415] (본 발명의 (A) 성분 (특정 알코올계 용매))

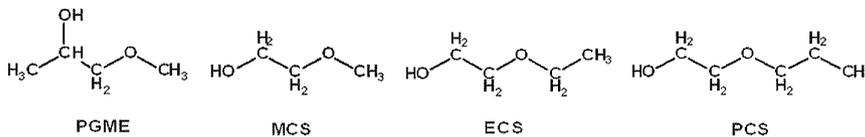
[0416] PGME : 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (본 발명의 식 [1a-1] 로 나타내는 용매)

[0417] MCS : 에틸렌글리콜모노메틸에테르 (본 발명의 식 [1b-1] 로 나타내는 용매)

[0418] ECS : 에틸렌글리콜모노에틸에테르 (본 발명의 식 [1b-2] 로 나타내는 용매)

[0419] PCS : 에틸렌글리콜모노프로필에테르 (본 발명의 식 [1b-3] 으로 나타내는 용매)

[0420] [화학식 83]



[0421]

[0422] (본 발명의 (B) 성분 (특정 극성 용매))

[0423] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0424] NEP : N-에틸-2-피롤리돈

[0425] γ -BL : γ -부티로락톤

[0426] (본 발명의 (D) 성분 (그 밖의 유기 용매))

[0427] BCS : 에틸렌글리콜모노부틸에테르

[0428] (폴리이미드 전구체 및 폴리이미드의 분자량 측정)

[0429] 합성예에 있어서의 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드의 분자량은, 상온 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 장치 (GPC-101) (쇼와 덴코사 제조), 칼럼 (KD-803, KD-805) (Shodex 사 제조) 을 사용하여, 이하와 같이 하여 측정했다.

[0430] 칼럼 온도 : 50 ℃

[0431] 용리액 : N,N'-디메틸포름아미드 (첨가제로서, 브롬화리튬-수화물 (LiBr · H₂O) 이 30 mmol/ℓ (리터), 인산 · 무수 결정 (σ -인산) 이 30 mmol/ℓ, 테트라하이드로푸란 (THF) 이 10 ml/ℓ)

[0432] 유속 : 1.0 ml/분

[0433] 검량선 작성용 표준 샘플 : TSK 표준 폴리에틸렌옥사이드 (분자량 ; 약 900,000, 150,000, 100,000, 및 30,000) (토소사 제조) 및 폴리에틸렌글리콜 (분자량 ; 약 12,000, 4,000, 및 1,000) (폴리머 라보라토리사 제조).

[0434] (폴리이미드의 이미드화율의 측정)

[0435] 합성예에 있어서의 폴리이미드의 이미드화율은 다음과 같이 하여 측정했다. 폴리이미드 분말 20 mg 을 NMR (핵자기 공명) 샘플관 (NMR 샘플링 튜브 스탠다드, ϕ 5 (쿠사노 과학사 제조)) 에 넣어, 중수소화디메틸설폭시드 (DMSO-d₆, 0.05 질량% TMS (테트라메틸실란) 혼합물) (0.53 ml) 를 첨가하고, 초음파를 가하여 완전히 용해시켰다. 이 용액을 NMR 측정기 (JNW-ECA500) (닛폰 전자 데이텀사 제조) 로 500 MHz 의 프로톤 NMR 을 측정

했다. 이미드화율은 이미드화 전후에서 변화하지 않는 구조에서 유래하는 프로톤을 기준 프로톤으로서 정하고, 이 프로톤의 피크 적산치와, 9.5 ppm ~ 10.0 ppm 부근에 나타나는 아미드산의 NH 기에서 유래하는 프로톤 피크 적산치를 이용하여 이하의 식에 의해 구했다.

[0436]

$$\text{이미드화율 (\%)} = (1 - a \cdot x/y) \times 100$$

[0437]

상기 식에 있어서, x 는 아미드산의 NH 기 유래의 프로톤 피크 적산치, y 는 기준 프로톤의 피크 적산치, a 는 폴리이미드산 (이미드화율이 0 %) 의 경우에 있어서의 아미드산의 NH 기 프로톤 1 개에 대한 기준 프로톤의 개수 비율이다.

[0438]

「본 발명의 (C) 성분인 특정 중합체 (폴리이미드 전구체 및 폴리이미드) 의 합성」

[0439]

<합성예 1>

[0440]

D1 (3.00 g, 15.3 mmol), A1 (2.33 g, 15.3 mmol) 을 PGME (48.0 g) 중에서 혼합하고, 40 °C 에서 8 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도 10.0 질량% 의 폴리이미드산 용액 (1) 을 얻었다. 이 폴리이미드산의 수평균 분자량은 13,500, 중량 평균 분자량은 32,100 이었다.

[0441]

<합성예 2>

[0442]

D2 (7.65 g, 30.6 mmol), A2 (5.82 g, 38.3 mmol) 를 NMP (24.7 g) 중에서 혼합하고, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, D1 (1.50 g, 7.65 mmol) 과 NMP (20.2 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리이미드산 용액을 얻었다.

[0443]

얻어진 폴리이미드산 용액 (40.0 g) 에, NMP 를 첨가하여 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.81 g), 피리딘 (3.75 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (800 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리이미드 분말 (2) 를 얻었다. 이 폴리이미드의 이미드화율은 55 % 이며, 수평균 분자량은 15,800, 중량 평균 분자량은 40,600 이었다.

[0444]

<합성예 3>

[0445]

D2 (1.91 g, 7.63 mmol), B1 (2.43 g, 6.39 mmol), A1 (0.97 g, 6.38 mmol) 을 PGME (31.2 g) 중에서 혼합하고, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, D1 (1.00 g, 5.10 mmol) 과 PGME (25.6 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 8 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 10.0 질량% 의 폴리이미드산 용액 (3) 을 얻었다. 이 폴리이미드산의 수평균 분자량은 13,900, 중량 평균 분자량은 36,500 이었다.

[0446]

<합성예 4>

[0447]

D2 (3.73 g, 14.9 mmol), B1 (4.73 g, 12.4 mmol), A1 (1.89 g, 12.4 mmol) 을 NMP (20.3 g) 중에서 혼합하고, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, D1 (1.95 g, 9.94 mmol) 과 NMP (16.6 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리이미드산 용액을 얻었다.

[0448]

얻어진 폴리이미드산 용액 (40.0 g) 에, NMP 를 첨가하여 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.80 g), 피리딘 (3.75 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4.5 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (800 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리이미드 분말 (4) 를 얻었다. 이 폴리이미드의 이미드화율은 60 % 이며, 수평균 분자량은 14,600, 중량 평균 분자량은 37,200 이었다.

[0449]

<합성예 5>

[0450]

D2 (5.61 g, 22.4 mmol), B1 (4.27 g, 11.2 mmol), A1 (2.13 g, 14.0 mmol), C1 (0.30 g, 2.77 mmol) 을 NMP (22.1 g) 중에서 혼합하고, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, D1 (1.10 g, 5.61 mmol) 과 NMP (18.1 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리이미드산 용액을 얻었다.

[0451]

얻어진 폴리이미드산 용액 (40.0 g) 에, NMP 를 첨가하여 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.80 g), 피리딘 (3.75 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (800 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리이미드 분말 (5) 를 얻었다. 이 폴리이미드의 이미드화율은 57 % 이며, 수평균 분자량은 16,500, 중량 평균 분자량은 39,900 이었다.

- [0452] <합성예 6>
- [0453] D2 (5.21 g, 20.8 mmol), B2 (3.52 g, 8.92 mmol), A1 (2.26 g, 14.9 mmol), B6 (1.21 g, 5.95 mmol) 을 NMP (23.0 g) 중에서 혼합하고, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, D1 (1.75 g, 8.92 mmol) 과 NMP (18.8 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액을 얻었다.
- [0454] 얻어진 폴리아미드산 용액 (40.0 g) 에, NMP 를 첨가하여 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.80 g), 피리딘 (3.75 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (800 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (6) 을 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 50 % 이며, 수평균 분자량은 18,100, 중량 평균 분자량은 42,500 이었다.
- [0455] <합성예 7>
- [0456] D2 (3.57 g, 14.3 mmol), B3 (3.71 g, 8.58 mmol), A2 (2.61 g, 17.2 mmol), C2 (0.31 g, 2.87 mmol) 를 NMP (21.4 g) 중에서 혼합하고, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, D1 (2.80 g, 14.3 mmol) 과 NMP (17.5 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액을 얻었다.
- [0457] 얻어진 폴리아미드산 용액 (40.0 g) 에, NMP 를 첨가하여 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.80 g), 피리딘 (3.75 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4.5 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (800 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (7) 을 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 60 % 이며, 수평균 분자량은 19,100, 중량 평균 분자량은 43,000 이었다.
- [0458] <합성예 8>
- [0459] D2 (6.12 g, 24.5 mmol), B4 (2.26 g, 4.59 mmol), A2 (3.96 g, 26.0 mmol) 를 NMP (22.3 g) 중에서 혼합하고, 80 °C 에서 6 시간 반응시킨 후, D1 (1.20 g, 6.12 mmol) 과 NMP (18.3 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액을 얻었다.
- [0460] 얻어진 폴리아미드산 용액 (40.0 g) 에, NMP 를 첨가하여 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.80 g), 피리딘 (3.75 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 3.5 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (800 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (8) 을 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 48 % 이며, 수평균 분자량은 15,800, 중량 평균 분자량은 36,900 이었다.
- [0461] <합성예 9>
- [0462] D3 (6.50 g, 29.0 mmol), B1 (3.31 g, 8.70 mmol), A1 (3.09 g, 20.3 mmol) 을 NMP (38.7 g) 중에서 혼합하고, 40 °C 에서 5 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액을 얻었다.
- [0463] 얻어진 폴리아미드산 용액 (40.0 g) 에 NMP 를 첨가하고, 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.70 g), 피리딘 (3.60 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (700 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (9) 를 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 54 % 이며, 수평균 분자량은 17,500, 중량 평균 분자량은 40,100 이었다.
- [0464] <합성예 10>
- [0465] D3 (6.50 g, 29.0 mmol), B5 (3.28 g, 8.71 mmol), B6 (1.18 g, 5.80 mmol), A2 (2.21 g, 14.5 mmol) 를 NMP (39.5 g) 중에서 혼합하고, 40 °C 에서 5 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액을 얻었다.
- [0466] 얻어진 폴리아미드산 용액 (40.0 g) 에 NMP 를 첨가하고, 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.81 g), 피리딘 (3.70 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (900 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (10) 을 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 55 % 이며, 수평균 분자량은 16,500, 중량 평균 분자량은 38,200 이었다.

- [0467] <합성예 11>
- [0468] D4 (5.05 g, 16.8 mmol), B2 (3.32 g, 8.41 mmol), C2 (0.45 g, 4.16 mmol), A2 (2.35 g, 15.4 mmol) 를 NMP (22.1 g) 중에서 혼합하고, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, D1 (2.20 g, 11.2 mmol) 과 NMP (18.1 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 5.5 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액을 얻었다.
- [0469] 얻어진 폴리아미드산 용액 (40.0 g) 에 NMP 를 첨가하고, 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.80 g), 피리딘 (3.68 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4.5 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (800 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (11) 을 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 61 % 이며, 수평균 분자량은 18,400, 중량 평균 분자량은 39,100 이었다.
- [0470] <합성예 12>
- [0471] D4 (4.29 g, 14.3 mmol), B1 (3.26 g, 8.57 mmol), B6 (1.74 g, 8.56 mmol), A1 (1.74 g, 11.4 mmol) 을 NMP (22.8 g) 중에서 혼합하고, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, D1 (2.80 g, 14.3 mmol) 과 NMP (18.7 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 5.5 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액을 얻었다.
- [0472] 얻어진 폴리아미드산 용액 (40.0 g) 에 NMP 를 첨가하고, 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.70 g), 피리딘 (3.60 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 3 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (700 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (12) 를 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 55 % 이며, 수평균 분자량은 17,500, 중량 평균 분자량은 39,300 이었다.
- [0473] <합성예 13>
- [0474] D1 (9.50 g, 48.4 mmol), A1 (7.37 g, 48.4 mmol) 을 NMP (50.6 g) 중에서 혼합하고, 40 °C 에서 8 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액 (13) 을 얻었다. 이 폴리아미드산의 수평균 분자량은 17,300, 중량 평균 분자량은 42,900 이었다.
- [0475] <합성예 14>
- [0476] D2 (7.65 g, 30.6 mmol), A2 (5.82 g, 38.3 mmol) 를 NMP (24.7 g) 중에서 혼합하고, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, D1 (1.50 g, 7.65 mmol) 과 NMP (20.2 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액을 얻었다.
- [0477] 얻어진 폴리아미드산 용액 (40.0 g) 에, NMP 를 첨가하여 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.81 g), 피리딘 (3.75 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (800 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (14) 를 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 55 % 이며, 수평균 분자량은 15,800, 중량 평균 분자량은 40,600 이었다.
- [0478] <합성예 15>
- [0479] D2 (7.37 g, 29.5 mmol), B1 (9.34 g, 24.5 mmol), A1 (3.73 g, 24.5 mmol) 을 NMP (40.1 g) 중에서 혼합하고, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, D1 (3.85 g, 19.6 mmol) 과 NMP (32.8 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액 (15) 를 얻었다. 이 폴리아미드산의 수평균 분자량은 19,500, 중량 평균 분자량은 46,200 이었다.
- [0480] <합성예 16>
- [0481] 합성예 15 에서 얻어진 폴리아미드산 용액 (15) (40.0 g) 에, NMP 를 첨가하여 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (4.80 g), 피리딘 (3.75 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (800 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (16) 을 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 60 % 이며, 수평균 분자량은 17,100, 중량 평균 분자량은 40,100 이었다.
- [0482] <합성예 17>
- [0483] D2 (3.92 g, 15.7 mmol), B1 (4.97 g, 13.1 mmol), C1 (1.41 g, 13.0 mmol) 을 NMP (20.4 g) 중에서

혼합하고, 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, D1 (2.05 g, 10.5 mmol) 과 NMP (16.7 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 5.5 시간 반응시켜, 수지 고형분 농도가 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액을 얻었다.

[0484] 얻어진 폴리아미드산 용액 (40.0 g) 에, NMP 를 첨가하여 6 질량% 로 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (5.40 g), 피리딘 (4.18 g) 을 첨가하고, 80 °C 에서 3 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (800 ml) 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (17) 을 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 61 % 이며, 수평균 분자량은 16,300, 중량 평균 분자량은 39,100 이었다.

[0485] 본 발명의 특정 중합체 (폴리아미드 전구체 및 폴리아미드) 를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	수지 성분	테트라카르복실산 성분	디아민 성분			이미드화율 (%)
			카르복실기를 갖는 디아민 화합물	제2 디아민 화합물	그외 디아민 화합물	
합성예1	폴리아미드산용액(1)	D1 (3.00g, 15.3mmol)	A1 (2.33g, 13.3mmol)			*1
합성예2	폴리아미드분말(2)	D1 (1.50g, 7.65mmol), D2 (7.65g, 30.6mmol)	A2 (5.82g, 38.3mmol)			55
합성예3	폴리아미드산용액(3)	D1 (1.00g, 5.10mmol), D2 (1.91g, 7.63mmol)	A1 (0.97g, 6.38mmol)	B1 (2.43g, 6.39mmol)		*1
합성예4	폴리아미드분말(4)	D1 (1.95g, 9.94mmol), D2 (3.73g, 14.9mmol)	A1 (1.89g, 12.4mmol)	B1 (4.73g, 12.4mmol)		60
합성예5	폴리아미드분말(5)	D1 (1.10g, 5.61mmol), D2 (5.61g, 22.4mmol)	A1 (2.13g, 14.0mmol)	B1 (4.27g, 11.2mmol)	C1 (0.30g, 2.77mmol)	57
합성예6	폴리아미드분말(6)	D1 (1.75g, 8.92mmol), D2 (5.21g, 20.8mmol)	A1 (2.26g, 14.9mmol)	E2 (3.52g, 8.92mmol), E6 (1.21g, 5.95mmol)		50
합성예7	폴리아미드분말(7)	D1 (2.80g, 14.3mmol), D2 (3.57g, 14.3mmol)	A2 (2.61g, 17.2mmol)	E3 (3.71g, 8.58mmol)	C2 (0.31g, 2.87mmol)	60
합성예8	폴리아미드분말(8)	D1 (1.20g, 6.12mmol), D2 (6.12g, 24.5mmol)	A2 (3.96g, 26.0mmol)	B4 (2.26g, 4.59mmol)		48
합성예9	폴리아미드분말(9)	D3 (6.50g, 29.0mmol)	A1 (3.09g, 20.3mmol)	B1 (3.31g, 8.70mmol)		54
합성예10	폴리아미드분말(10)	D3 (6.50g, 29.0mmol)	A2 (2.21g, 14.5mmol)	E5 (3.26g, 8.71mmol), E6 (1.18g, 5.80mmol)		55
합성예11	폴리아미드분말(11)	D1 (2.20g, 11.2mmol), D4 (5.05g, 16.8mmol)	A2 (2.35g, 15.4mmol)	B2 (3.32g, 8.41mmol)	C2 (0.45g, 4.16mmol)	61
합성예12	폴리아미드분말(12)	D1 (2.80g, 14.3mmol), D4 (4.29g, 14.3mmol)	A1 (1.74g, 11.4mmol)	B1 (3.26g, 8.57mmol), B6 (1.74g, 8.56mmol)		55
합성예13	폴리아미드산용액(13)	D1 (9.50g, 48.4mmol)	A1 (7.37g, 43.4mmol)			*1
합성예14	폴리아미드분말(14)	D1 (1.50g, 7.65mmol), D2 (7.65g, 30.6mmol)	A2 (5.82g, 38.3mmol)			55
합성예15	폴리아미드산용액(15)	D1 (3.85g, 19.6mmol), D2 (7.37g, 29.5mmol)	A1 (3.73g, 24.5mmol)	B1 (9.34g, 24.5mmol)		*1
합성예16	폴리아미드분말(16)	D1 (3.85g, 19.6mmol), D2 (7.37g, 29.5mmol)	A1 (3.73g, 24.5mmol)	B1 (9.34g, 24.5mmol)		60
합성예17	폴리아미드분말(17)	D1 (2.05g, 10.5mmol), D2 (3.92g, 15.7mmol)		B1 (4.97g, 13.1mmol)	C1 (1.41g, 13.0mmol)	61

[0486] *1 : 폴리아미드산.

[0488] 「본 발명의 조성물 및 액정 배향 처리제의 제조」

[0489] 하기하는 실시예 1 ~ 실시예 23, 비교예 1 ~ 비교예 10 에서는, 조성물의 제조예를 기재한다. 또, 이들 조성물은 액정 배향 처리제의 평가를 위해서도 사용된다.

[0490] 본 발명의 조성물 및 액정 배향 처리제를 표 2 ~ 표 4 에 나타낸다.

[0491] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 얻어진 조성물 또는 액정 배향 처리제를 사용하여, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 배향 처리제의 잉크젯 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」, 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」, 「액정 셀의 제작 및 액정 배향성의 평가 (PSA 셀)」 및 「전압 유지율의 평가」 를 실시했다. 그 조건은 하기와 같다.

[0492] 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」

[0493] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 얻어진 조성물을 세공 직경 1 μm 의 멤브레인 필터로 가압 여과하고, -15 °C 에서 48 시간 보관한 용액을 사용하여, 도포성의 평가를 실시했다. 도포에는, 스핀 코터 (1H-D7) (미카사사 제조) 를 사용했다. 도포는 순수 및 IPA (이소프로필알코올) 로 세정을 실시한 30 × 40 mm ITO 전극이 형성된 기판 (세로 40 mm × 가로 30 mm, 두께 0.7 mm) 의 ITO 면에 스핀 코트하고, 도포로부터 가건조까지의 시간이 30 초, 가건조가 핫 플레이트 상에서 80 °C 에서 5 분간의 조건에서 실시했다.

[0494] 그리고, 얻어진 수지 피막의 핀홀의 평가를 실시했다. 수지 피막의 핀홀의 평가는 수지 피막을 나트륨 램프

하에서 육안으로 관찰함으로써 실시했다. 구체적으로는, 수지 피막 상에 확인된 크레이터링 및 이물질에 수반되는 핀홀의 수를 세어, 핀홀의 수가 적은 것일수록, 본 평가에 우수하다고 했다.

[0495] 또한, 본 발명의 실시예 및 비교예에서 얻어진 조성물은 액정 배향 처리제에 사용할 수 있다. 그 때문에, 본 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 피막의 도포성의 결과는 액정 배향막의 인쇄성의 결과로도 했다.

[0496] 표 5 ~ 표 7 에 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 피막 (액정 배향막) 의 핀홀의 수를 나타낸다.

[0497] 「액정 배향 처리제의 잉크젯 도포성의 평가」

[0498] 본 발명의 실시예 7 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (7) 및 실시예 11 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (11) 을 세공 직경 1 μm 의 멤브레인 필터로 가압 여과하고, $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 48 시간 보관한 용액을 사용하여, 잉크젯 도포성의 평가를 실시했다. 잉크젯 도포기에는, HIS-200 (히타치 플랜트 테크놀로지사 제조) 을 사용했다. 도포는, 순수 및 IPA 로 세정을 실시한 ITO (산화인듐주석) 증착 기관 상에, 도포 면적이 $70 \times 70\text{ mm}$, 노즐 피치가 0.423 mm, 스캔 피치가 0.5 mm, 도포 속도가 40 mm/초, 도포로부터 가건조까지의 시간이 60 초, 가건조가 핫플레이트 상에서 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5 분간의 조건에서 실시했다.

[0499] 얻어진 액정 배향막의 핀홀의 평가를 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」 와 동일한 조건에서 실시했다.

[0500] 표 5 에 실시예에서 얻어진 액정 배향막의 핀홀의 수를 나타낸다.

[0501] 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」

[0502] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 얻어진 액정 배향 처리제를 세공 직경 1 μm 의 멤브레인 필터로 가압 여과하고, $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 48 시간 보관한 용액을 사용하여, 액정 셀의 제작 (통상 셀) 을 실시했다. 이 용액을 순수 및 IPA 로 세정을 실시한 $30 \times 40\text{ mm}$ ITO 전극이 형성된 기관 (세로 40 mm \times 가로 30 mm, 두께 0.7 mm) 의 ITO 면에 스핀 코트하고, 핫 플레이트 상에서 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5 분간 가열 처리를 하여 막두께가 100 nm 의 폴리이미드 액정 배향막이 형성된 ITO 기관을 얻었다. 이 ITO 기관의 도막면을 롤 직경이 120 mm 인 러빙 장치로 레이온 천을 사용하여, 롤 회전수가 1000 rpm, 롤 진행 속도가 50 mm/sec, 압입량이 0.1 mm 의 조건에서 러빙 처리했다.

[0503] 얻어진 액정 배향막이 형성된 ITO 기관을 2 매 준비하고, 액정 배향막면을 내측으로 하여 6 μm 의 스페이서를 사이에 두고 조합하여, 시일제 (XN-1500T) (미즈이 화학사 제조) 를 인쇄했다. 이어서, 타방의 기관과 액정 배향막면이 마주보도록 하여 첩합한 후, 시일제를 열순환형 크린 오븐 중에서 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 90 분간 가열 처리를 함으로써 경화하여 빈 셀을 제작했다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, 액정을 주입하고, 주입구를 밀봉하여 액정 셀 (통상 셀) 을 얻었다.

[0504] 또한, 실시예 1 및 실시예 2 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (1) 및 액정 배향 처리제 (2), 비교예 1 ~ 비교예 5 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (24) ~ 액정 배향 처리제 (28) 을 사용한 액정 셀에는, 액정에 네마틱 액정 (MLC-2003) (머크·제팬사 제조) 을 사용했다.

[0505] 또, 실시예 3 ~ 실시예 6 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (3) ~ 액정 배향 처리제 (6), 실시예 8 ~ 실시예 10 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (8) ~ 액정 배향 처리제 (10), 실시예 12 ~ 실시예 23 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (12) ~ 액정 배향 처리제 (23) 및 비교예 6 ~ 비교예 10 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (29) ~ 액정 배향 처리제 (33) 을 사용한 액정 셀에는, 액정에 네마틱 액정 (MLC-6608) (머크·제팬사 제조) 을 사용했다.

[0506] 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」

[0507] 상기의 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 에서 얻어진 액정 셀을 사용하여, 액정 배향성의 평가를 실시했다. 액정 배향성은, 액정 셀을 편광 현미경 (ECLIPSE E600WPOL) (니콘사 제조) 으로 관찰하여, 배향 결함의 유무를 확인했다. 구체적으로는, 배향 결함이 보이지 않은 것을, 본 평가에 우수하다고 했다 (표 5 ~ 표 7 중에, 양호로 나타냈다).

[0508] 표 5 ~ 표 7 에 실시예 및 비교예에서 얻어진 액정 배향성의 결과를 나타낸다.

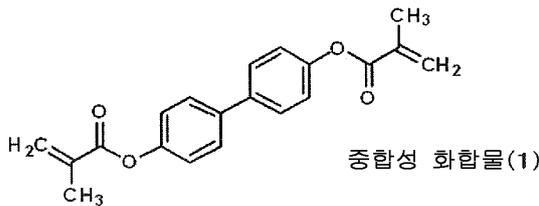
[0509] 「액정 셀의 제작 및 액정 배향성의 평가 (PSA 셀)」

[0510] 실시예 5 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (5), 실시예 9 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (9) 및 실시예 20 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (20) 을 세공 직경 1 μm 의 멤브레인 필터로 가압 여과하고, $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 48 시간 보

관한 용액을 사용하여, 액정 셀의 제작 및 액정 배향성의 평가 (PSA 셀) 를 실시했다. 이 용액을, 순수 및 IPA 로 세정한 중심에 10 × 10 mm 의 패턴 간격 20 μm 의 ITO 전극이 형성된 기판 (세로 40 mm × 가로 30 mm, 두께 0.7 mm) 과 중심에 10 × 40 mm 의 ITO 전극이 형성된 기판 (세로 40 mm × 가로 30 mm, 두께 0.7 mm) 의 ITO 면에 스핀 코트하고, 핫 플레이트 상에서 100 °C 에서 5 분간 가열 처리를 하여 막두께가 100 nm 의 폴리이미드 도막을 얻었다. 도막면을 순수로 세정한 후, 열순환형 크린 오븐 중에서 100 °C 에서 15 분간 가열 처리를 하여, 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다.

[0511] 이 액정 배향막이 형성된 기판을, 액정 배향막면을 내측으로 하여, 6 μm 의 스페이서를 사이에 두고 조합하고, 시일제로 주위를 접착하여 빈 셀을 제작했다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, 네마틱 액정 (MLC-6608) (머크·재팬사 제조) 에, 하기의 식으로 나타내는 중합성 화합물 (1) 을, 네마틱 액정 (MLC-6608) 의 100 질량% 에 대해 중합성 화합물 (1) 을 0.3 질량% 혼합한 액정을 주입하고, 주입구를 밀봉하여, 액정 셀을 얻었다.

[0512] [화학식 84]



[0513]

[0514] 얻어진 액정 셀에, 교류 5 V 의 전압을 인가하면서, 조도 60 mW 의 메탈 할라이드 램프를 사용하여, 350 nm 이하의 파장을 컷트하고, 365 nm 환산으로 20 J/cm² 의 자외선 조사를 실시하여, 액정의 배향 방향이 제어된 액정 셀 (PSA 셀) 을 얻었다. 액정 셀에 자외선을 조사하고 있을 때의 조사 장치 내의 온도는 50 °C 였다.

[0515] 이 액정 셀의 자외선 조사 전과 자외선 조사 후의 액정의 응답 속도를 측정했다. 응답 속도는 투과율 90 % 부터 투과율 10 % 까지의 T90 → T10 을 측정했다.

[0516] 실시예에서 얻어진 PSA 셀은, 자외선 조사 전의 액정 셀에 비해, 자외선 조사 후의 액정 셀의 응답 속도가 빨라진 점에서, 액정의 배향 방향이 제어된 것을 확인했다. 또, 어느 액정 셀과도, 편광 현미경 (ECLIPSE E600WPOL) (니콘사 제조) 으로의 관찰에 의해, 액정은 균일하게 배향되어 있는 것을 확인했다.

[0517] 「전압 유지율의 평가」

[0518] 상기의 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 에서 얻어진 액정 셀에, 80 °C 의 온도하에서 1 V 의 전압을 60 μs 인가하고, 16.67 ms 후 및 50 ms 후의 전압을 측정하여, 전압이 어느 정도 유지되어 있는지를 전압 유지율 (VHR 이라고도 한다) 로서 계산했다. 또한, 측정은, 전압 유지율 측정 장치 (VHR-1) (토요 테크니카사 제조) 를 사용하여, Voltage : ± 1 V, Pulse Width : 60 μs, Flame Period : 16.67 ms 또는 50 ms 의 설정으로 실시했다.

[0519] 표 8 에 실시예 및 비교예에서 얻어진 전압 유지율의 결과를 나타낸다.

[0520] <실시예 1>

[0521] 합성예 1 의 합성 수법으로 얻어진 수지 고형분 농도 10.0 질량% 의 폴리이미드산 용액 (1) (20.0 g) 에, PGME (11.5 g), NMP (1.57 g) 를 첨가하고, 25 °C 에서 2 시간 교반하여, 조성물 (1) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (1) 은 액정 배향 처리제 (1) 로서도 평가에 사용했다.

[0522] 얻어진 조성물 (1) 및 액정 배향 처리제 (1) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0523] <실시예 2>

[0524] 합성예 2 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (2) (1.55 g) 에, PGME (21.9 g), γ-BL (2.43 g) 을 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (2) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (2) 는 액정 배향 처리제 (2) 로서도 평가에 사용했다.

- [0525] 얻어진 조성물 (2) 및 액정 배향 처리제 (2) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」, 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 및 「전압 유지율의 평가」 를 실시했다.
- [0526] <실시예 3>
- [0527] 합성예 3 의 합성 수법으로 얻어진 수지 고형분 농도 10.0 질량% 의 폴리아미드산 용액 (3) (10.5 g) 에, PGME (5.36 g), NMP (1.65 g) 를 첨가하고, 25 °C 에서 2 시간 교반하여, 조성물 (3) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (3) 은 액정 배향 처리제 (3) 으로서도 평가에 사용했다.
- [0528] 얻어진 조성물 (3) 및 액정 배향 처리제 (3) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」, 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 및 「전압 유지율의 평가」 를 실시했다.
- [0529] <실시예 4>
- [0530] 합성예 3 의 합성 수법으로 얻어진 수지 고형분 농도 10.0 질량% 의 폴리아미드산 용액 (3) (10.0 g) 에, PGME (1.97 g), γ -BL (1.57 g), BCS (3.13 g) 를 첨가하고, 25 °C 에서 2 시간 교반하여, 조성물 (4) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (4) 는 액정 배향 처리제 (4) 로서도 평가에 사용했다.
- [0531] 얻어진 조성물 (4) 및 액정 배향 처리제 (4) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.
- [0532] <실시예 5>
- [0533] 합성예 4 의 합성 수법으로 얻어진 폴리아미드 분말 (4) (1.60 g) 에, PGME (22.6 g), γ -BL (2.51 g) 을 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (5) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (5) 는 액정 배향 처리제 (5) 로서도 평가에 사용했다.
- [0534] 얻어진 조성물 (5) 및 액정 배향 처리제 (5) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」, 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」, 「액정 셀의 제작 및 액정 배향성의 평가 (PSA 셀)」 및 「전압 유지율의 평가」 를 실시했다.
- [0535] <실시예 6>
- [0536] 합성예 4 의 합성 수법으로 얻어진 폴리아미드 분말 (4) (1.60 g) 에, PCS (15.0 g), γ -BL (2.51 g), BCS (7.52 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (6) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (6) 은 액정 배향 처리제 (6) 으로서도 평가에 사용했다.
- [0537] 얻어진 조성물 (6) 및 액정 배향 처리제 (6) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.
- [0538] <실시예 7>
- [0539] 합성예 4 의 합성 수법으로 얻어진 폴리아미드 분말 (4) (1.30 g) 에, PCS (21.5 g), γ -BL (7.17 g), BCS (10.8 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (7) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (7) 은 액정 배향 처리제 (7) 로서도 평가에 사용했다.
- [0540] 얻어진 액정 배향 처리제 (7) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「액정 배향 처리제의 잉크젯 도포성의 평가」 를 실시했다.
- [0541] <실시예 8>
- [0542] 합성예 5 의 합성 수법으로 얻어진 폴리아미드 분말 (5) (1.55 g) 에, MCS (14.6 g), NEP (3.64 g), BCS (6.07 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (8) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발

생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (8) 은 액정 배향 처리제 (8) 로서도 평가에 사용했다.

[0543] 얻어진 조성물 (8) 및 액정 배향 처리제 (8) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0544] <실시에 9>

[0545] 합성예 5 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (5) (1.60 g) 에, PGME (15.0 g), γ -BL (7.52 g), BCS (2.51 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (9) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (9) 는 액정 배향 처리제 (9) 로서도 평가에 사용했다.

[0546] 얻어진 조성물 (9) 및 액정 배향 처리제 (9) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」, 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 및 「액정 셀의 제작 및 액정 배향성의 평가 (PSA 셀)」 를 실시했다.

[0547] <실시에 10>

[0548] 합성예 6 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (6) (1.60 g) 에, PGME (22.6 g), γ -BL (2.51 g) 을 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (10) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (10) 은 액정 배향 처리제 (10) 으로서도 평가에 사용했다.

[0549] 얻어진 조성물 (10) 및 액정 배향 처리제 (10) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0550] <실시에 11>

[0551] 합성예 6 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (6) (1.30 g) 에, PGME (32.3 g), γ -BL (3.58 g) 을 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (11) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (11) 은 액정 배향 처리제 (11) 로서도 평가에 사용했다.

[0552] 얻어진 액정 배향 처리제 (11) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「액정 배향 처리제의 잉크젯 도포성의 평가」 를 실시했다.

[0553] <실시에 12>

[0554] 합성예 6 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (6) (1.60 g) 에, PCS (17.6 g), NEP (5.01 g), BCS (2.51 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (12) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (12) 는 액정 배향 처리제 (12) 로서도 평가에 사용했다.

[0555] 얻어진 조성물 (12) 및 액정 배향 처리제 (12) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0556] <실시에 13>

[0557] 합성예 7 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (7) (1.60 g) 에, ECS (15.0 g), NMP (5.01 g), BCS (5.01 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (13) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (13) 은 액정 배향 처리제 (13) 으로서도 평가에 사용했다.

[0558] 얻어진 조성물 (13) 및 액정 배향 처리제 (13) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0559] <실시에 14>

[0560] 합성예 8 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (8) (1.55 g) 에, PGME (21.9 g), γ -BL (2.43 g) 을 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (14) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의

이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (14) 는 액정 배향 처리제 (14) 로서도 평가에 사용했다.

[0561] 얻어진 조성물 (14) 및 액정 배향 처리제 (14) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0562] <실시예 15>

[0563] 합성예 8 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (8) (1.60 g) 에, MCS (21.3 g), γ -BL (1.25 g), BCS (2.51 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (15) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (15) 는 액정 배향 처리제 (15) 로서도 평가에 사용했다.

[0564] 얻어진 조성물 (15) 및 액정 배향 처리제 (15) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0565] <실시예 16>

[0566] 합성예 9 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (9) (1.60 g) 에, PGME (22.6 g), γ -BL (2.51 g) 을 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (16) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (16) 은 액정 배향 처리제 (16) 으로서도 평가에 사용했다.

[0567] 얻어진 조성물 (16) 및 액정 배향 처리제 (16) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0568] <실시예 17>

[0569] 합성예 9 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (9) (1.60 g) 에, PCS (22.6 g), γ -BL (5.01 g), BCS (2.51 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (17) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (17) 은 액정 배향 처리제 (17) 로서도 평가에 사용했다.

[0570] 얻어진 조성물 (17) 및 액정 배향 처리제 (17) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0571] <실시예 18>

[0572] 합성예 10 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (10) (1.50 g) 에, PCS (17.6 g), NMP (5.88 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (18) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (18) 은 액정 배향 처리제 (18) 로서도 평가에 사용했다.

[0573] 얻어진 조성물 (18) 및 액정 배향 처리제 (18) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0574] <실시예 19>

[0575] 합성예 11 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (11) (1.65 g) 에, PGME (23.3 g), γ -BL (2.59 g) 을 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (19) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (19) 는 액정 배향 처리제 (19) 로서도 평가에 사용했다.

[0576] 얻어진 조성물 (19) 및 액정 배향 처리제 (19) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0577] <실시예 20>

[0578] 합성예 11 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (11) (1.60 g) 에, PGME (20.1 g), γ -BL (2.51 g), BCS (2.51 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (20) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (20) 은 액정 배향

처리제 (20) 으로서도 평가에 사용했다.

[0579] 얻어진 조성물 (20) 및 액정 배향 처리제 (20) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」, 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 및 「액정 셀의 제작 및 액정 배향성의 평가 (PSA 셀)」 를 실시했다.

[0580] <실시예 21>

[0581] 합성예 11 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (11) (1.60 g) 에, PCS (17.6 g), γ -BL (2.51 g), BCS (5.01 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (21) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (21) 은 액정 배향 처리제 (21) 로서도 평가에 사용했다.

[0582] 얻어진 조성물 (21) 및 액정 배향 처리제 (21) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0583] <실시예 22>

[0584] 합성예 12 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (12) (1.60 g) 에, PGME (22.6 g), γ -BL (2.51 g) 을 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (22) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (22) 는 액정 배향 처리제 (22) 로서도 평가에 사용했다.

[0585] 얻어진 조성물 (22) 및 액정 배향 처리제 (22) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0586] <실시예 23>

[0587] 합성예 12 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (12) (1.55 g) 에, MCS (17.0 g), γ -BL (1.21 g), BCS (6.07 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (23) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (23) 은 액정 배향 처리제 (23) 으로서도 평가에 사용했다.

[0588] 얻어진 조성물 (23) 및 액정 배향 처리제 (23) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0589] <비교예 1>

[0590] 합성예 13 의 합성 수법으로 얻어진 수지 고형분 농도 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액 (13) (5.50 g) 에, NMP (17.4 g) 를 첨가하고, 25 °C 에서 2 시간 교반하여, 조성물 (24) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (24) 는 액정 배향 처리제 (24) 로서도 평가에 사용했다.

[0591] 얻어진 조성물 (24) 및 액정 배향 처리제 (24) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0592] <비교예 2>

[0593] 합성예 13 의 합성 수법으로 얻어진 수지 고형분 농도 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액 (13) (5.50 g) 에, NMP (13.1 g), BCS (4.31 g) 를 첨가하고, 25 °C 에서 2 시간 교반하여, 조성물 (25) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (25) 는 액정 배향 처리제 (25) 로서도 평가에 사용했다.

[0594] 얻어진 조성물 (25) 및 액정 배향 처리제 (25) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0595] <비교예 3>

[0596] 합성예 14 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (14) (1.25 g) 에, γ -BL (19.6 g) 을 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (26) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (26) 은 액정 배향 처리제 (26) 으로서도 평가에 사

용했다.

- [0597] 얻어진 조성물 (26) 및 액정 배향 처리제 (26) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」, 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 및 「전압 유지율의 평가」 를 실시했다.
- [0598] <비교예 4>
- [0599] 합성예 14 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (14) (1.30 g) 에, γ -BL (19.6 g), BCS (4.07 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (27) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (27) 은 액정 배향 처리제 (27) 로서도 평가에 사용했다.
- [0600] 얻어진 조성물 (27) 및 액정 배향 처리제 (27) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.
- [0601] <비교예 5>
- [0602] 합성예 14 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (14) (1.30 g) 에, PGME (20.4 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (28) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (28) 은 액정 배향 처리제 (28) 로서도 평가에 사용했다.
- [0603] 얻어진 조성물 (28) 및 액정 배향 처리제 (28) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.
- [0604] <비교예 6>
- [0605] 합성예 15 의 합성 수법으로 얻어진 수지 고형분 농도 25.0 질량% 의 폴리아미드산 용액 (15) (5.50 g) 에, NMP (17.4 g) 를 첨가하고, 25 °C 에서 2 시간 교반하여, 조성물 (29) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (29) 는 액정 배향 처리제 (29) 로서도 평가에 사용했다.
- [0606] 얻어진 조성물 (29) 및 액정 배향 처리제 (29) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」, 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 및 「전압 유지율의 평가」 를 실시했다.
- [0607] <비교예 7>
- [0608] 합성예 16 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (16) (1.30 g) 에, γ -BL (20.4 g) 을 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (30) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (30) 은 액정 배향 처리제 (30) 으로서도 평가에 사용했다.
- [0609] 얻어진 조성물 (30) 및 액정 배향 처리제 (30) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」, 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 및 「전압 유지율의 평가」 를 실시했다.
- [0610] <비교예 8>
- [0611] 합성예 16 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (16) (1.30 g) 에, γ -BL (16.3 g), BCS (4.07 g) 를 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여, 조성물 (31) 을 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (31) 은 액정 배향 처리제 (31) 로서도 평가에 사용했다.
- [0612] 얻어진 조성물 (31) 및 액정 배향 처리제 (31) 을 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.
- [0613] <비교예 9>
- [0614] 합성예 16 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (16) (1.25 g) 에, PGME (19.6 g) 를 첨가하고, 70 °C 에

서 24 시간 교반하여, 조성물 (32) 를 얻었다. 이 조성물에, 탁함이나 석출물의 발생 등의 이상은 보이지 않아, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 또한, 이 조성물 (32) 는 액정 배향 처리제 (32) 로서도 평가에 사용했다.

[0615] 얻어진 조성물 (32) 및 액정 배향 처리제 (32) 를 사용하여, 상기 서술한 조건에서, 「조성물 및 액정 배향 처리제의 도포성의 평가」, 「액정 셀의 제작 (통상 셀)」 및 「액정 배향성의 평가 (통상 셀)」 를 실시했다.

[0616] <비교예 10>

[0617] 합성예 17 의 합성 수법으로 얻어진 폴리이미드 분말 (17) (1.30 g) 에, PGME (20.4 g) 를 첨가하고, 70 ℃ 에서 24 시간 교반했다. 용액 중에 폴리이미드 분말의 녹다 남은 것이 보였기 때문에, 추가로 70 ℃ 에서 12 시간 교반했지만, 폴리이미드 분말을 완전히 용해할 수 없었다.

[0618] 그 때문에, 조성물 (33) 및 액정 배향 처리제 (33) 을 제작할 수 없었다.

표 2

	조성물	액정배향처리제	특정 중합체	유기 용매 (비율)			고형분 농도*2
				(A)성분	(B)성분	(D)성분	
실시예1	조성물 (1)	액정배향처리제 (1)	폴리아미드산 용액 (1)	PGME (95)	NMP (5)		6
실시예2	조성물 (2)	액정배향처리제 (2)	폴리이미드 분말 (2)	PGME (90)	γ-BL (10)		6
실시예3	조성물 (3)	액정배향처리제 (3)	폴리아미드산 용액 (3)	PGME (90)	NMP (10)		6
실시예4	조성물 (4)	액정배향처리제 (4)	폴리아미드산 용액 (3)	PGME (70)	γ-BL (10)	BCS (20)	6
실시예5	조성물 (5)	액정배향처리제 (5)	폴리이미드 분말 (4)	PGME (90)	γ-BL (10)		6
실시예6	조성물 (6)	액정배향처리제 (6)	폴리이미드 분말 (4)	PCS (60)	γ-BL (10)	BCS (30)	6
실시예7	조성물 (7)	액정배향처리제 (7)	폴리이미드 분말 (4)	PCS (60)	γ-BL (10)	BCS (30)	3.5
실시예8	조성물 (8)	액정배향처리제 (8)	폴리이미드 분말 (5)	MCS (60)	NEP (15)	BCS (25)	6
실시예9	조성물 (9)	액정배향처리제 (9)	폴리이미드 분말 (5)	PGME (60)	γ-BL (30)	BCS (10)	6
실시예10	조성물 (10)	액정배향처리제 (10)	폴리이미드 분말 (6)	PGME (90)	γ-BL (10)		6
실시예11	조성물 (11)	액정배향처리제 (11)	폴리이미드 분말 (6)	PGME (90)	γ-BL (10)		3.5
실시예12	조성물 (12)	액정배향처리제 (12)	폴리이미드 분말 (6)	PCS (70)	NEP (20)	BCS (10)	6
실시예13	조성물 (13)	액정배향처리제 (13)	폴리이미드 분말 (7)	ECS (60)	NMP (20)	BCS (20)	6
실시예14	조성물 (14)	액정배향처리제 (14)	폴리이미드 분말 (8)	PGME (90)	γ-BL (10)		6
실시예15	조성물 (15)	액정배향처리제 (15)	폴리이미드 분말 (8)	MCS (85)	γ-BL (5)	BCS (10)	6

[0619]

[0620] *2 : 조성물 (액정 배향 처리제) 중의 중합체가 차지하는 비율을 나타낸다.

표 3

	조성물	액정배향처리제	특정 중합체	유기 용매 (비율)			고형분 농도*3
				(A)성분	(B)성분	(D)성분	
실시예16	조성물 (16)	액정배향처리제 (16)	폴리이미드 분말 (9)	PGME (90)	γ-BL (10)		6
실시예17	조성물 (17)	액정배향처리제 (17)	폴리이미드 분말 (9)	PCS (70)	γ-BL (20)	BCS (10)	6
실시예18	조성물 (18)	액정배향처리제 (18)	폴리이미드 분말 (10)	PCS (75)	NMP (25)		6
실시예19	조성물 (19)	액정배향처리제 (19)	폴리이미드 분말 (11)	PGME (90)	γ-BL (10)		6
실시예20	조성물 (20)	액정배향처리제 (20)	폴리이미드 분말 (11)	PGME (80)	γ-BL (10)	BCS (10)	6
실시예21	조성물 (21)	액정배향처리제 (21)	폴리이미드 분말 (11)	PCS (70)	γ-BL (10)	BCS (20)	6
실시예22	조성물 (22)	액정배향처리제 (22)	폴리이미드 분말 (12)	PGME (90)	γ-BL (10)		6
실시예23	조성물 (23)	액정배향처리제 (23)	폴리이미드 분말 (12)	MCS (70)	γ-BL (5)	BCS (25)	6

[0621]

[0622] *3 : 조성물 (액정 배향 처리제) 중의 중합체가 차지하는 비율을 나타낸다.

표 4

	조성물	액정배향처리제	특정 중합체	유기 용매 (비율)			고형분 농도*4
				(A)성분	(B)성분	(D) 성분	
비교예 1	조성물 (24)	액정배향처리제 (24)	폴리아미드산 용액 (13)		NMP(100)		6
비교예 2	조성물 (25)	액정배향처리제 (25)	폴리아미드산 용액 (13)		NMP(80)	BCS(20)	6
비교예 3	조성물 (26)	액정배향처리제 (26)	폴리이미드 분말(14)		γ -BL(100)		6
비교예 4	조성물 (27)	액정배향처리제 (27)	폴리이미드 분말(14)		γ -BL(80)	BCS(20)	6
비교예 5	조성물 (28)	액정배향처리제 (28)	폴리이미드 분말(14)	PGME(100)			6
비교예 6	조성물 (29)	액정배향처리제 (29)	폴리아미드산 용액 (15)		NMP(100)		6
비교예 7	조성물 (30)	액정배향처리제 (30)	폴리이미드 분말(16)		γ -BL(100)		6
비교예 8	조성물 (31)	액정배향처리제 (31)	폴리이미드 분말(16)		γ -BL(80)	BCS(20)	6
비교예 9	조성물 (32)	액정배향처리제 (32)	폴리이미드 분말(16)	PGME(100)			6
비교예 10	조성물 (33)	액정배향처리제 (33)	폴리이미드 분말(17)	PGME(100)			6

[0623]

[0624] *4 : 조성물 (액정 배향 처리제) 중의 중합체가 차지하는 비율을 나타낸다.

표 5

	조성물	액정배향처리제	특정 중합체	핀홀의 수	액정 배향성
실시예1	조성물 (1)	액정배향처리제 (1)	폴리아미드산 용액(1)	< 3 개	양호
실시예2	조성물 (2)	액정배향처리제 (2)	폴리이미드 분말(2)	< 3 개	양호
실시예3	조성물 (3)	액정배향처리제 (3)	폴리아미드산 용액(3)	< 3 개	양호
실시예4	조성물 (4)	액정배향처리제 (4)	폴리아미드산 용액(3)	< 3 개	양호
실시예5	조성물 (5)	액정배향처리제 (5)	폴리이미드 분말 (4)	< 3 개	양호
실시예6	조성물 (6)	액정배향처리제 (6)	폴리이미드 분말(4)	< 3 개	-
실시예7	조성물 (7)	액정배향처리제 (7)	폴리이미드 분말(4)	< 3 개	양호
실시예8	조성물 (8)	액정배향처리제 (8)	폴리이미드 분말(5)	< 3 개	양호
실시예9	조성물 (9)	액정배향처리제 (9)	폴리이미드 분말(5)	< 3 개	양호
실시예10	조성물 (10)	액정배향처리제 (10)	폴리이미드 분말(6)	< 3 개	양호
실시예11	조성물 (11)	액정배향처리제 (11)	폴리이미드 분말(6)	< 3 개	-
실시예12	조성물 (12)	액정배향처리제 (12)	폴리이미드 분말(6)	< 3 개	양호
실시예13	조성물 (13)	액정배향처리제 (13)	폴리이미드 분말(7)	< 3 개	양호
실시예14	조성물 (14)	액정배향처리제 (14)	폴리이미드 분말(8)	< 3 개	양호
실시예15	조성물 (15)	액정배향처리제 (15)	폴리이미드 분말(8)	< 3 개	양호

[0625]

표 6

	조성물	액정배향처리제	특정 중합체	핀홀의 수	액정 배향성
실시예16	조성물 (16)	액정배향처리제 (16)	폴리이미드 분말(9)	<3개	양호
실시예17	조성물 (17)	액정배향처리제 (17)	폴리이미드 분말(9)	<3개	양호
실시예18	조성물 (18)	액정배향처리제 (18)	폴리이미드 분말(10)	<3개	양호
실시예19	조성물 (19)	액정배향처리제 (19)	폴리이미드 분말(11)	<3개	양호
실시예20	조성물 (20)	액정배향처리제 (20)	폴리이미드 분말(11)	<3개	양호
실시예21	조성물 (21)	액정배향처리제 (21)	폴리이미드 분말(11)	<3개	양호
실시예22	조성물 (22)	액정배향처리제 (22)	폴리이미드 분말(12)	<3개	양호
실시예23	조성물 (23)	액정배향처리제 (23)	폴리이미드 분말(12)	<3개	양호

[0626]

표 7

	조성물	액정배향처리제	특정 중합체	핀홀의 수	액정 배향성
비교예 1	조성물 (24)	액정배향처리제 (24)	폴리아미드산 용액(13)	26개	*7
비교예 2	조성물 (25)	액정배향처리제 (25)	폴리아미드산 용액(13)	20개	*8
비교예 3	조성물 (26)	액정배향처리제 (26)	폴리이미드 분말(14)	30개	*7
비교예 4	조성물 (27)	액정배향처리제 (27)	폴리이미드 분말(14)	23개	*8
비교예 5	조성물 (28)	액정배향처리제 (28)	폴리이미드 분말(14)	8개*5	*9
비교예 6	조성물 (29)	액정배향처리제 (29)	폴리아미드산 용액(15)	24개	*7
비교예 7	조성물 (30)	액정배향처리제 (30)	폴리이미드 분말(16)	27개	*7
비교예 8	조성물 (31)	액정배향처리제 (31)	폴리이미드 분말(16)	22개	*8
비교예 9	조성물 (32)	액정배향처리제 (32)	폴리이미드 분말(16)	9개*5	*9
비교예 10	조성물 (33)	액정배향처리제 (33)	폴리이미드 분말(17)	*6	*6

[0627]

[0628]

*5 : 이물질에 수반되는 핀홀이 보였다.

[0629]

*6 : 폴리이미드 분말이 완전히 용해되지 않아, 조성물 및 액정 배향 처리제를 조정할 수 없었다.

[0630]

*7 : 배향 결함이 25 개 이상 확인되었다.

[0631]

*8 : 배향 결함이 11 개 ~ 24 개 확인되었다.

[0632]

*9 : 배향 결함이 5 개 ~ 10 개 확인되었다.

표 8

	액정배향처리제	특정 중합체	전압 유지율 (%)
실시예 2	액정배향처리제 (2)	폴리이미드 분말(2)	90.5
실시예 3	액정배향처리제 (3)	폴리아미드산 용액(3)	91.6
실시예 5	액정배향처리제 (5)	폴리이미드 분말(4)	93.4
비교예 3	액정배향처리제 (26)	폴리이미드 분말(14)	86.9
비교예 6	액정배향처리제 (29)	폴리아미드산 용액(15)	84.3
비교예 7	액정배향처리제 (30)	폴리이미드 분말(16)	90.4

[0633]

상기의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예의 조성물은, 비교예의 조성물에 비해, 기관에 도포를 했을 때에, 크레이터링이나 이물질에 수반되는 핀홀이 발생하지 않는 균일한 도막성을 나타냈다. 구체적으로는, 동일한 폴리이미드 전구체 또는 용매 가용형 폴리이미드를 사용한 조성물에서의 비교, 즉, 실시예 1 과 비교예 1 또는 비교예 2 의 비교, 실시예 2 와 비교예 3 또는 비교예 4 의 비교, 실시예 3 과 비교예 6 의 비교, 및 실시예 5 와 비교예 7 또는 비교예 8 의 비교이다. 또한, 본 발명의 (B) 성분인 특정 극성 용매를 사용한 실시예에서는, 이물질에 수반되는 핀홀의 발생을 억제할 수 있었다. 구체적으로는, 실시예 2 와 비교예 5 의 비교 및 실시예 5 와 비교예 9 의 비교이다.

[0634]

[0635]

또, 본 발명의 조성물을 사용한 액정 배향 처리제로부터 얻어진 액정 배향막도 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 구체적으로는, 동일한 폴리이미드 전구체 또는 용매 가용형 폴리이미드를 사용한 조성물에서의 비교, 즉, 실시예 1 과 비교예 1 또는 비교예 2 의 비교, 실시예 2 와 비교예 3 또는 비교예 4 의 비교, 실시예 3 과 비교예 6 의 비교, 및 실시예 5 와 비교예 7 또는 비교예 8 의 비교이다. 또한, 실시예 2 와 비교예 5 의 비교 및 실시예 5 와 비교예 9 의 비교이다. 특히, 측사슬을 갖는 디아민 화합물을 디아민 성분에 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 또는 용매 가용형 폴리이미드를 사용한 액정 배향 처리제여도, 상기와 마찬가지로, 핀홀이 발생하지 않는 균일한 도막성을 나타냈다.

[0636]

또한, 액정 셀의 액정 배향성의 평가에 있어서, 본 발명의 조성물을 사용한 액정 배향 처리제로부터 얻어진 액정 셀은, 비교예의 조성물을 사용한 액정 배향 처리제로부터 얻어진 액정 셀에 비해, 핀홀에 의한 배향 결함이 보이지 않아, 균일한 액정 배향성을 얻을 수 있었다. 구체적으로는, 동일한 폴리이미드 전구체 또는 용매 가용형 폴리이미드를 사용한 액정 배향 처리제에서의 비교, 즉, 실시예 1 과 비교예 1 또는 비교예 2 의 비교, 실시예 2 와 비교예 3 또는 비교예 4 의 비교, 실시예 3 과 비교예 6 의 비교, 및 실시예 5 와 비교예 7 또는 비교예 8 의 비교이다. 또한, 실시예 2 와 비교예 5 의 비교 및 실시예 5 와 비교예 9 의 비교이다.

[0637]

더하여, 전압 유지율의 평가에 있어서, 본 발명의 조성물을 사용한 액정 배향 처리제로부터 얻어진 액정 셀은, 비교예의 조성물을 사용한 액정 배향 처리제로부터 얻어진 액정 셀에 비해, 높은 값을 나타냈다. 구체적으로는, 동일한 폴리이미드 전구체 또는 용매 가용형 폴리이미드를 사용한 액정 배향 처리제에서의 비교, 즉, 실시예 2 와 비교예 3 의 비교, 실시예 3 과 비교예 6 의 비교, 및 실시예 5 와 비교예 7 의 비교이다.

[0638]

산업상 이용가능성

[0639]

본 발명의 조성물은, 기관에 도포를 할 때에, 크레이터링이나 이물질에 수반되는 핀홀이 발생하지 않는 균일한 도막성을 나타내는 수치 피막을 얻을 수 있다. 또, 본 발명의 조성물을 사용한 액정 배향 처리제에서도, 동일한 결과를 얻을 수 있다.

[0640]

더하여, 본 발명의 액정 배향 처리제는 크레이터링이나 이물질에 수반되는 핀홀에 의한 배향 결함이 발생하지 않는 액정 셀을 얻을 수 있다. 특히, 측사슬을 갖는 디아민 화합물을 디아민 성분에 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 또는 용매 가용형 폴리이미드를 사용한 액정 배향 처리제여도, 동일한 결과를 얻을 수 있다.

[0641]

또한, 본 발명의 액정 배향 처리제는, 저온에서의 소성에서도, 높은 전압 유지율을 발현할 수 있다.

[0642]

또, 본 발명의 액정 배향 처리제는 액정의 투과 상태 (투명 상태라고도 한다) 와 산란 상태의 사이에서 스위칭을 실시하는 액정 표시 소자, 즉, 고분자 분산형 액정 (PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal)) 이나 고분

자 네트워크 액정 (PNLC (Polymer Network Liquid Crystal)) 을 사용한 액정 표시 소자에 대해서도 유용하다.

[0643] 특히, 전압 무인가 시는 투명 상태가 되고, 전압 인가 시에 산란 상태가 되는 리버스형의 소자에 대해 유용하다. 이 리버스형의 소자는 유리 기판이나, 나아가서는, PET (폴리에틸렌테레프탈레이트) 나 아크릴 기판 등의 플라스틱 기판을 사용한 표시를 목적으로 하는 액정 디스플레이, 나아가서는, 광의 투과와 차단을 제어하는 조광창, 광 셔터 소자, 차 등의 교통 기판의 조광창 및 투명 디스플레이의 이판 등에 대해 유용해진다.

[0644] 따라서, 본 발명의 액정 배향 처리제로부터 얻어진 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자는 신뢰성이 우수한 것이 되고, 대화면으로 고정밀한 액정 텔레비전 등에 바람직하게 이용할 수 있고, TN 소자, STN 소자, TFT 액정 소자, 특히 수직 배향형의 액정 표시 소자에 유용하다.

[0645] 또한, 본 발명의 액정 배향 처리제로부터 얻어진 액정 배향막은, 액정 표시 소자를 제작할 때에, 자외선을 조사할 필요가 있는 액정 표시 소자에 대해서도 유용하다. 즉, 전극을 구비한 1 쌍의 기판의 사이에 액정층을 가지고 이루어지며, 상기 1 쌍의 기판의 사이에 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물을 배치하고, 상기 전극간에 전압을 인가하면서 상기 중합성 화합물을 중합시키는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자, 나아가서는, 전극을 구비한 1 쌍의 기판의 사이에 액정층을 가지고 이루어지며, 상기 1 쌍의 기판의 사이에 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방으로 중합되는 중합성기를 포함하는 액정 배향막을 배치하고, 상기 전극간에 전압을 인가하면서 상기 중합성기를 중합시키는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자에 대해서도 유용하다.