



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2010-0053648  
 (43) 공개일자 2010년05월20일

(51) Int. Cl.

*C08L 63/00* (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)  
*C09K 19/56* (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)

- (21) 출원번호 10-2010-7005379  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년09월25일  
 심사청구일자 2010년03월11일  
 (85) 번역문제출일자 2010년03월11일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/067870  
 (87) 국제공개번호 WO 2009/041708  
 국제공개일자 2009년04월02일  
 (30) 우선권주장 JP-P-2007-248867 2007년09월26일 일본(JP)

(71) 출원인

**제이에스알 가부시끼가이샤**

일본 도쿄도 미나토구 히가시신바시 1쵸오메 9반 2코오

(72) 발명자

**아키이케 토시유키**

일본국 도쿄도 츄오쿠 츠키지 5쵸메 6반 10고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이

**니시카와 미치노리**

일본국 도쿄도 츄오쿠 츠키지 5쵸메 6반 10고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이

(74) 대리인

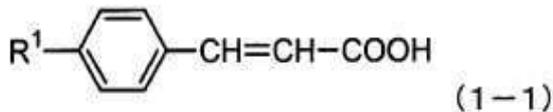
**이철**

전체 청구항 수 : 총 7 항

**(54) 액정 배향제, 액정 배향막과 그의 형성방법 및, 액정 표시 소자**

**(57) 요약**

(A) 하기식 (1-1)로 표시되는 화합물로 대표되는 특정의 화합물, (B) 한 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물, 및 (C) 폴리암산 및 폴리이미드로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 중합체를 함유하는 액정 배향제.

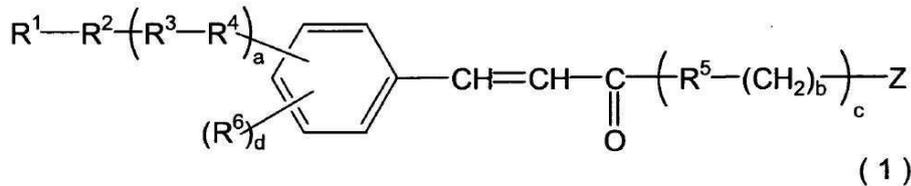


(식 (1-1) 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 5~50의 지환식기로서, 이들 알킬기 또는 지환식기의 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소 원자, 시아노기 또는 아틸기로 치환될 수도 있다.)

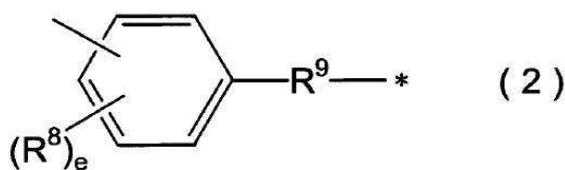
**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- (A) 하기 식(1)로 표시되는 화합물,
- (B) 한 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물, 및
- (C) 폴리암산 및 폴리이미드로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.



(식(1)중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 5~50의 지환식기로서, 이들 알킬기 또는 지환식기의 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소 원자, 시아노기 또는 아릴기로 치환될 수도 있고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>4</sup>는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -COS-, -SCO-, -O-CO-O-, -NH-COO-, -O-CO-NH- 또는 -CO-이며, R<sup>3</sup>는 탄소수 6~20의 2가의 방향족기, 탄소수 5~30의 2가의 지환식기, 탄소수 6~30의 축합환을 갖는 2가의 기 또는 원수(員數) 5~30의 2가의 복소환식기이며, R<sup>3</sup>의 2가의 방향족기, 2가의 지환식기, 축합환을 갖는 2가의 기 또는 2가의 복소환식기의 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소 원자, 메틸기 또는 시아노기로 치환될 수도 있고, R<sup>5</sup>는 단결합, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -NR<sup>7</sup>- (단, R<sup>7</sup>은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 6~20의 아릴기이다) 또는 하기 식(2)로 표시되는 2가의 기이며, R<sup>6</sup>는 불소 원자, 메틸기 또는 시아노기로부터 선택되며, Z는 수산기 또는 카복실기이고, a는 0~3의 정수이며, R<sup>5</sup>가 하기 식(2)로 표시되는 2가의 기일 경우에, b는 0~20의 정수이고, R<sup>5</sup>가 단결합, -O-, -S-, -COO-, -OCO- 또는 -NR<sup>7</sup>- (단, R<sup>7</sup>은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 6~20의 아릴기이다.)일 경우에, b는 1~20의 정수이고, c는 0~4의 정수이며, d는 0~4의 정수이다.

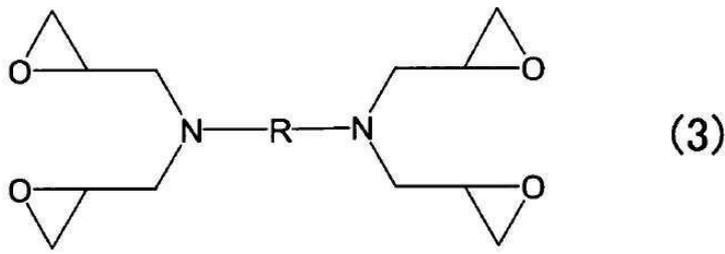


(식(2)중, R<sup>8</sup>는 불소 원자, 시아노기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 6~20의 아릴기이며, R<sup>9</sup>는 단결합, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -COS-, -SCO-, -O-CO-O-, -NH-COO-, -O-CO-NH- 또는 -CO-이며, e는 0~4의 정수이고, 단 식(2)의 「\*」를 붙인 결합수(結合手)가 기-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-와 결합한다.)

**청구항 2**

제1항에 있어서,

(B)화합물이 하기식 (3)으로 표시되는 화합물인 액정 배향제.



(식 (3) 중, R은 방향족환 또는 사이클로헥산환을 가지며, 탄소수 6~40의 2가의 유기기이며, 단 기 R 중에 탄소 원자 또는 황 원자가 함유되어 있을 수도 있다.)

**청구항 3**

제1항에 있어서,

(C)중합체의 100중량부에 대한 (A)화합물의 사용 비율이 1~100 중량부이고, (B)화합물의 사용 비율이 1~100중량부인 액정 배향제.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제를 도포하여 도막을 형성하고, 상기 도막에 방사선을 조사하는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 형성 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

방사선의 조사량이 1J/m<sup>2</sup> 이상 10,000J/m<sup>2</sup> 미만인 액정 배향막의 형성 방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제로 형성된 액정 배향막.

**청구항 7**

제6항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 액정 배향제, 액정 배향막 및 액정 표시 소자에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 러빙 처리를 행하지 않고 편광 또는 비편광의 방사선 조사에 의해 액정 배향막을 형성할 때에 적은 노광량에도 적용할 수 있는 액정 배향제, 균일한 액정 배향능 및 우수한 전기 특성을 나타내는 액정 배향막 및 고품위의 표시 성능을 나타내고 신뢰성이 우수한 액정 표시 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 종래, 정(正)의 유전 이방성을 갖는 네마틱형 액정을, 액정 배향막을 갖는 투명 전극이 딸린 기관에서 샌드위치 구조로 하고, 필요에 따라서, 액정 분자의 장축이 기관 사이에서 0~360° 연속적으로 꼬일 수 있게 하여 이루어지는, TN(Twisted Nematic)형, STN(Super Twisted Nematic)형, IPS(In Plane Switching)형 등의 액정셀을 갖는 액정 표시 소자가 알려져 있다(일본공개특허공보 소56-91277호 및 일본공개특허공보 평1-120528호 참조).

[0003] 이러한 액정 셀에 있어서는, 액정 분자를 기관면에 대하여 소정의 방향으로 배향시키기 위해, 기관 표면에 액정 배향막을 형성할 필요가 있다. 이 액정 배향막은, 통상, 기관 표면에 형성된 유기막 표면을 레이온 등의 천 재

료로 한 방향으로 문지르는 방법(러빙법)에 의해 형성되어 있다. 그러나, 액정 배향막의 형성을 러빙 처리에 의해 행하면, 공정 중에 먼지나 정전기가 발생하기 쉽기 때문에, 배향막 표면에 먼지가 부착하여 표면 불량 발생의 원인이 된다는 문제가 있는 것 외에, TFT(Thin Film Transistor)소자를 갖는 기관의 경우에는, 발생한 정전기에 의해 TFT소자의 회로 파괴가 일어나, 수율 저하의 원인이 된다는 문제도 있다. 또한, 향후 더욱더 고정세화되는 액정 표시 소자에 있어서는, 화소의 고밀도화에 수반하여 불가피적으로 기관 표면에 요철이 발생하기 때문에, 균일하게 러빙 처리를 행하는 것이 더욱 곤란해지고 있다.

[0004] 액정 셀에 있어서의 액정을 배향시키는 다른 수단으로서, 기관 표면에 형성한 폴리비닐 신나메이트, 폴리이미드, 아조벤젠 유도체 등의 감방사선성 박막에 편광 또는 비편광의 방사선을 조사함으로써, 액정 배향능을 부여하는 광배향법이 알려져 있다. 이 방법에 의하면, 정전기나 먼지를 발생하는 일 없이, 균일한 액정 배향을 실현할 수 있다(일본공개특허공보 평6-287453호, 일본공개특허공보 평10-251646호, 일본공개특허공보 평11-2815호, 일본공개특허공보 평11-152475호, 일본공개특허공보 2000-144136호, 일본공개특허공보 2000-319510호, 일본공개특허공보 2000-281724호, 일본공개특허공보 평9-297313호, 일본공개특허공보 2003-307736호, 일본공개특허공보 2004-163646호 및 일본공개특허공보 2002-250924호 참조).

[0005] 그런데, TN(Twisted Nematic)형, STN(Super Twisted Nematic)형 등의 액정 셀에 있어서는, 액정 배향막은 액정 분자를 기관면에 대하여 소정의 각도로 경사배향시키는, 프리틸트각(pretilt angle) 특성을 가질 필요가 있다. 광배향법에 의해 액정 배향막을 형성할 경우에 있어서는, 프리틸트각 특성은, 통상, 조사하는 방사선의 기관면으로의 입사 방향을 기관 법선으로부터 경사시킴으로써 부여된다.

[0006] 상기 광배향법은, 수직 배향 모드의 액정 셀에 있어서 액정 분자의 경사 방향을 제어하는 방법으로서도 유용한 것이 알려져 있다. 즉, 광배향법에 의해 배향 규제능 및 프리틸트각 특성을 부여한 수직 배향막을 사용함으로써, 전압 인가시의 액정 분자의 경사 방향을 균일하게 제어할 수 있는 것이 알려져 있다(일본공개특허공보 2003-307736호, 일본공개특허공보 2004-163646호, 일본공개특허공보 2004-83810호, 일본공개특허공보 평9-211468호 및 일본공개특허공보 2003-114437호 참조).

[0007] 광배향법에 의해 제조한 액정 배향막은, 각종의 액정 표시 소자에 유효하게 적용될 수 있는 것이다. 그러나, 광배향법에 적용할 수 있는 액정 배향제로서 종래 알려져 있는 것은, 큰 프리틸트각을 얻기 위해 요하는 방사선 조사량이 많다는 문제가 있었다. 예를 들면, 아조벤젠 유도체를 함유하는 박막에 광배향법에 의해 액정 배향능을 부여하는 경우, 충분한 프리틸트각을 얻기 위해서는 그의 광축이 기관 법선으로부터 경사진 방사선을 10,000J/m<sup>2</sup> 이상 조사하지 않으면 안 되는 것이 보고 되어 있다(일본공개특허공보 2002-250924호, 일본공개특허공보 2004-83810호 및 J. of the SID 11/3, 2003, p579 참조).

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 소56-91277호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 평1-120528호
- (특허문헌 0003) 일본공개특허공보 평6-287453호
- (특허문헌 0004) 일본공개특허공보 평10-251646호
- (특허문헌 0005) 일본공개특허공보 평11-2815호
- (특허문헌 0006) 일본공개특허공보 평11-152475호
- (특허문헌 0007) 일본공개특허공보 2000-144136호
- (특허문헌 0008) 일본공개특허공보 2000-319510호
- (특허문헌 0009) 일본공개특허공보 2000-281724호
- (특허문헌 0010) 일본공개특허공보 평9-297313호
- (특허문헌 0011) 일본공개특허공보 2003-307736호
- (특허문헌 0012) 일본공개특허공보 2004-163646호

- (특허문헌 0013) 일본공개특허공보 2002-250924호
- (특허문헌 0014) 일본공개특허공보 2003-307736호
- (특허문헌 0015) 일본공개특허공보 2004-163646호
- (특허문헌 0016) 일본공개특허공보 2004-83810호
- (특허문헌 0017) 일본공개특허공보 평9-211468호
- (특허문헌 0018) 일본공개특허공보 2003-114437호
- (특허문헌 0019) 일본공개특허공보 2002-250924호
- (특허문헌 0020) 일본공개특허공보 2004-83810호

**비특허문헌**

[0009] (비특허문헌 0001) J. of the SID 11/3, 2003, p579

**발명의 내용**

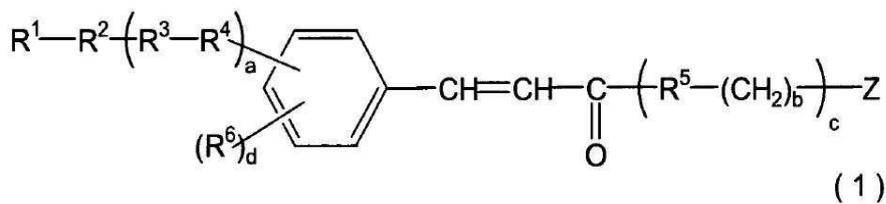
**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명의 목적은 러빙 처리를 행하지 않고 편광 또는 비편광의 방사선 조사에 의해 액정 배향막을 형성할 때에 적은 노광량에도 적용할 수 있는 액정 배향제, 균일한 액정 배향능 및 우수한 전기 특성을 나타내는 액정 배향막 및 고품위의 표시 성능을 나타내고 신뢰성이 우수한 액정 표시 소자를 제공하는 데 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적 및 이점은 이하의 설명에서 분명해질 것이다.

**과제의 해결 수단**

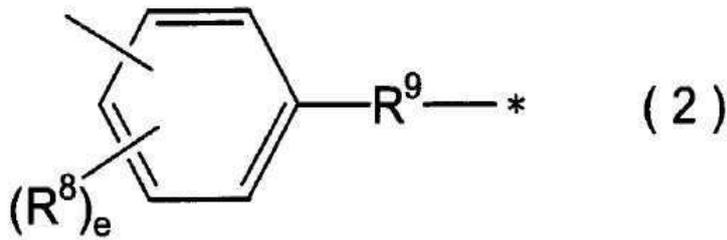
[0012] 본 발명에 의하면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은, 제1로, (A) 하기 식(1)로 표시되는 화합물, (B) 한 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물, 및 (C) 폴리암산 및 폴리이미드로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 중합체를 함유하는 액정 배향제에 의해 달성된다.



[0013]

[0014] (식 (1) 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 5~50의 지환식기로서, 이들 알킬기 또는 지환식기의 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소 원자, 시아노기 또는 아틸기로 치환될 수도 있고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -COS-, -SCO-, -O-CO-O-, -NH-COO-, -O-CO-NH- 또는 -CO-이며, R<sup>3</sup>는 탄소수 6~20의 2가의 방향족기, 탄소수 5~30의 2가의 지환식기, 탄소수 6~30의 축합환을 갖는 2가의 기 또는 원수(員數) 5~30의 2가의 복소환식기이며, R<sup>3</sup>의 2가의 방향족기, 2가의 지환식기, 축합환을 갖는 2가의 기 또는 2가의 복소환식기의 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소 원자, 메틸기 또는 시아노기로 치환될 수도 있고, R<sup>5</sup>는 단결합, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -NR<sup>7</sup>- (단, R<sup>7</sup>은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 6~20의 아틸기이다.) 또는 하기식(2)로 표시되는 2가의 기이며, R<sup>6</sup>는 불소 원자, 메틸기 또는 시아노기로부터 선택되며, Z는 수산기 또는 카복실기이고, a

는 0~3의 정수이며, R<sup>5</sup>가 하기식 (2)로 표시되는 2가의 기일 경우에, b는 0~20의 정수이고, R<sup>5</sup>가 단결합, -O-, -S-, -COO-, -OCO- 또는 -NR<sup>7</sup>- (단, R<sup>7</sup>은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 6~20의 아릴기이다.)일 경우에, b는 1~20의 정수이고, c는 0~4의 정수이며, d는 0~4의 정수이다.



[0015]

[0016] (식 (2) 중, R<sup>8</sup>는 불소 원자, 시아노기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 6~20의 아릴기이며, R<sup>9</sup>는 단결합, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -COS-, -SCO-, -O-CO-O-, -NH-COO-, -O-CO-NH- 또는 -CO- 이며, e는 0~4의 정수이고, 단, 식 (2)의 「\*」를 붙인 결합수(結合手)가 기-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-와 결합한다.)

[0017] 본 발명의 상기 목적은 제2로, 기관상에 상기의 액정 배향제를 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막에 방사선을 조사하는 액정 배향막의 형성 방법에 의해 달성된다.

[0018] 또한, 본 발명의 상기 목적은, 제3으로, 상기 액정 배향제로 형성된 액정 배향막에 의해 달성되고, 제4로, 상기 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자에 의해 달성된다.

**발명의 효과**

[0019] 본 발명의 액정 배향제는, 종래 알려져 있는 액정 배향제와 비교하여, 적은 방사선 조사량의 광배향법에 의해 양호, 또한 균일한 배향 성능을 나타내는 액정 배향막을 얻을 수 있다. 그러므로, 이 액정 배향막을 액정 표시 소자에 적용했을 경우, 액정 표시 소자를 종래보다 매우 저렴하게 제조할 수 있다.

[0020] 본 발명의 액정 배향제로 형성된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자는 여러 가지의 장치에 유효하게 적용할 수 있고, 예를 들면 탁상 계산기, 손목 시계, 탁상 시계, 계수(計數) 표시판, 워드프로세서, 퍼스널 컴퓨터, 액정 텔레비전 등의 장치에 바람직하게 이용된다.

[0021] 본 발명의 액정 배향제는, 특히 TN형의 액정 표시 소자에 적용했을 경우에 그의 유리한 효과를 최대한으로 발휘할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] (발명을 실시하기 위한 최량의 형태)

[0023] [액정 배향제]

[0024] 본 발명의 액정 배향제는 (A) 상기식 (1)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물(A)」라고도 함),

[0025] (B) 한 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물(이하, 「(B)에폭시 화합물」이라고도 함), 및

[0026] (C) 폴리산 및 폴리이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 중합체(이하, 「중합체(C)」라고도 함)를 함유한다. 이하, 본 발명의 액정 배향제가 함유하는 각 성분에 대해서 상세하게 설명한다.

[0027] [화합물(A)]

[0028] 본 발명에서 사용되는 화합물(A)는 상기식 (1)로 표시되는 화합물이다. 상기식 (1)에 있어서의 R<sup>1</sup>으로서, 수소 원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 1~6의 플루오로알킬기 또는 탄소수 17~30의 지환식기가 바람직하다. 이들의 구체예로서는, 탄소수 1~8의 알킬기로서, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기 등을;

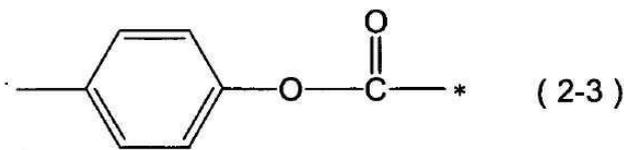
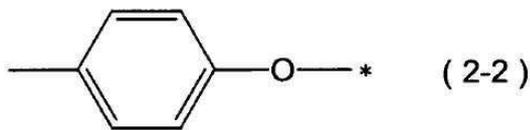
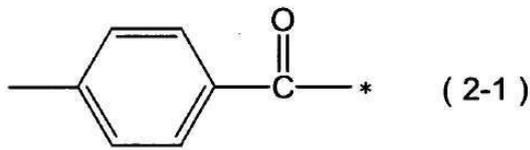
[0029] 탄소수 1~6의 플루오로알킬기로서, 예를 들면 4,4,4-트리플루오로부틸기, 3,3,4,4-펜타플루오로부틸기, 4,4,5,5,5-펜타플루오로펜틸기, 4,4,5,5,6,6,6-헵타플루오로헥실기 등을;

[0030] 탄소수 17~30의 지환식기로서, 예를 들면 콜레스테릴기, 콜레스타닐기 등을, 각각 들 수가 있다.

[0031]  $R^2$  및  $R^4$ 로서는, 각각 독립적으로, 단결합,  $-O-$ ,  $-COO-$  또는  $-OCO-$ 가 바람직하다.

[0032]  $R^3$ 의 구체예로서는, 예를 들면 1,4-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,4-사이클로헥실렌기, 1,3-사이클로헥실렌기, 피리딘-2,5-디일기, 피리미딘-2,5-디일기, 2,5-티오펜디일기, 2,5-푸라닐렌기 또는 CH기가 질소 원자에 의해 치환될 수도 있는 1,4-나프틸렌기 또는 2,6-나프틸렌기를 들 수가 있다. 그 중에서도 1,4-페닐렌기가 바람직하다.

[0033]  $R^5$ 가 상기식 (2)로 표시되는 2가의 기일 경우의 e로서는, 0 또는 1이 바람직하다.  $R^5$ 로서는 단결합이거나,  $-O-$  또는 상기식(2)로 표시되는 2가의 기 중 1,4-페닐렌기, 하기식 (2-1), (2-2) 또는 (2-3)으로 표시되는 2가의 기가 바람직하다.



[0034]

[0035] (상기식 중, 「\*」을 붙인 결합수가 기  $-(CH_2)_b-$ 와 결합한다.)

[0036]  $R^6$ 로서는 불소 원자가 바람직하다.

[0037] a로서는 0 또는 1이 바람직하다.

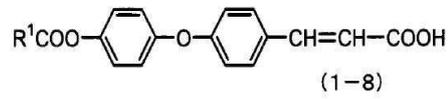
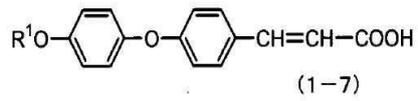
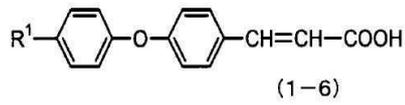
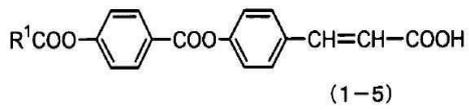
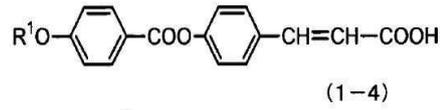
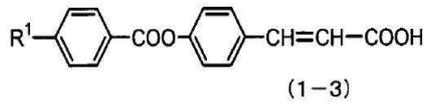
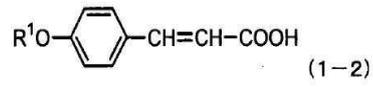
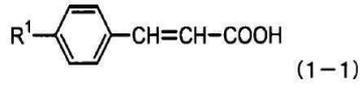
[0038]  $R^5$ 가 단결합 또는 상기식 (2)로 표시되는 2가의 기일 경우의 b로서는 0~10의 정수가 바람직하며,  $R^5$ 가  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$  또는  $-NR^7-$ (단,  $R^7$ 은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 6~20의 아릴기이다.)일 경우의 b로서는 1~10의 정수가 바람직하다.

[0039] c로서는 0 또는 1이 바람직하다.

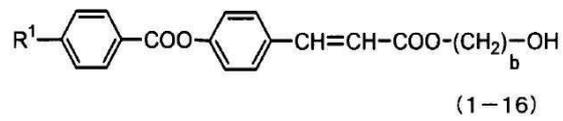
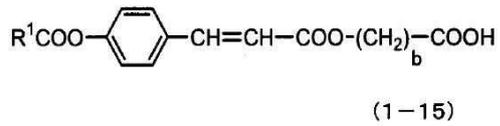
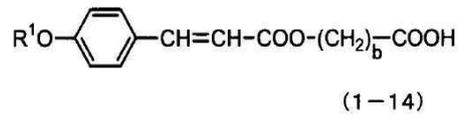
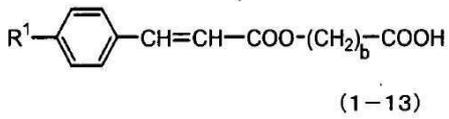
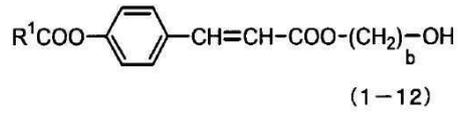
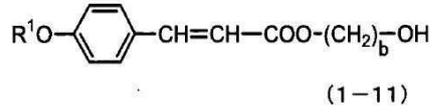
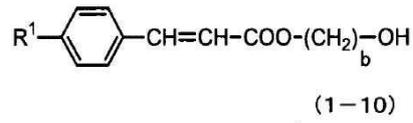
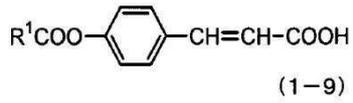
[0040] d로서는 0 또는 1이 바람직하다.

[0041] 상기와 같이, Z는 수산기 또는 카복실기이지만, c가 0인 경우의 Z로서는 수산기인 것이 바람직하다.

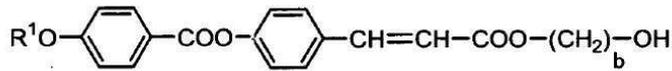
[0042] 본 발명에서 사용되는 화합물(A)의 바람직한 예로서는, 예를 들면, 하기식 (1-1)~(1-26)의 각각으로 표시되는 화합물 등을 들 수가 있다.



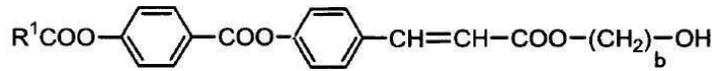
[0043]



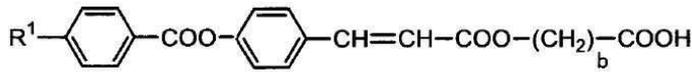
[0044]



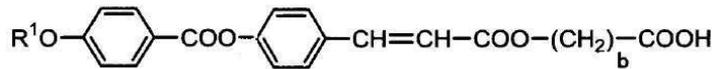
(1-17)



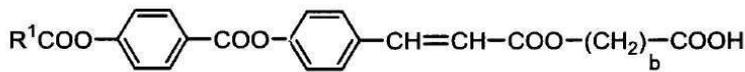
(1-18)



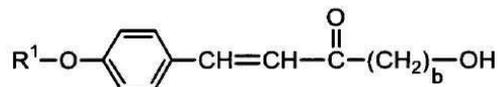
(1-19)



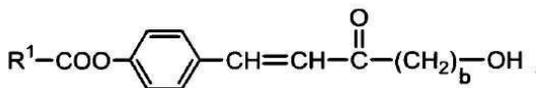
(1-20)



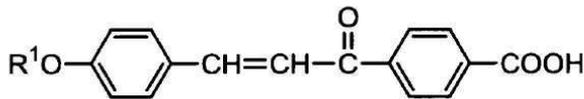
(1-21)



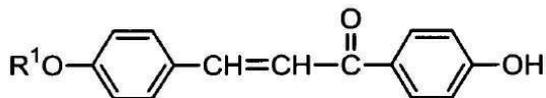
(1-22)



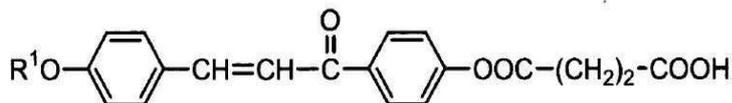
(1-23)



(1-24)



(1-25)



(1-26)

[0045]

[0046]

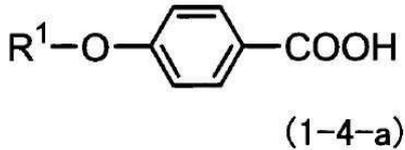
[0047] (식 (1-1)~(1-26) 중, R<sup>1</sup> 및 b는, 각각, 상기식(1)에 있어서 정의한 바와 같다.)

[0048] 상기식(1)로 표시되는 화합물을 합성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 유기화학의 통상의 방법에 의해 적절히 행할 수 있다. 이하, 상기식(1)로 표시되는 화합물 중 몇 종류의 화합물에 대해, 그의 합성 방법의 예를 설명하지만, 합성법은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 예를 들면 상기식 (1-2)로 표시되는 화합물은, 예를 들면 하이드록시신남산과 화합물 R<sup>1</sup>X(여기에서, R<sup>1</sup>은 상기

식(1)에 있어서 정의한 바와 같은 의미이며, X는 할로겐 원자이다.)를 염기(예를 들면, 탄산칼륨 등)의 존재하에서 반응시키고, 이어서 알칼리 금속 화합물(예를 들면, 수산화나트륨 등)의 존재하에서 가수 분해함으로써 합성할 수 있다. X의 할로겐 원자로서는, 요드 원자, 브롬 원자 또는 염소 원자인 것이 바람직하다.

[0050] 상기식 (1-4)로 표시되는 화합물은, 예를 들면 다음의 반응 경로에 의해 합성할 수 있다. 즉, 우선 하이드록시벤조산메틸과 화합물 R<sup>1</sup>X(R<sup>1</sup> 및 X는 상기와 동일한 의미이다.)를 염기(예를 들면, 탄산칼륨 등)의 존재하에서 반응시키고, 계속해서 알칼리 금속 화합물(예를 들면, 수산화나트륨 등)의 존재하에서 가수 분해함으로써, 하기식 (1-4-a)로 표시되는 중간체를 얻는다.



[0051] [0052] (식 (1-4-a) 중, R<sup>1</sup>은 상기식 (1-4)에서 정의한 바와 같은 의미이다.)

[0053] 이어서, 이것을 산클로라이드로 한 후에 염기(예를 들면, 탄산칼륨 등)의 존재하에서 하이드록시신남산과 반응시킴으로써, 식(1-4)로 표시되는 화합물을 얻을 수 있다.

[0054] 상기식 (1-24)로 표시되는 화합물은, 예를 들면 하이드록시벤즈알데히드와 화합물 R<sup>1</sup>X(R<sup>1</sup> 및 X는 상기와 동일한 의미이다.)를 염기(예를 들면, 탄산칼륨 등)의 존재하에서 반응시키고, 이어서 이 반응 생성물을 알칼리 금속 화합물(예를 들면, 수산화나트륨 등)의 존재하에서 아세틸벤조산과 알돌축합시켜, 탈수함으로써 합성할 수 있다.

[0055] 상기식 (1-25)로 표시되는 화합물은, 상기식 (1-24)로 표시되는 화합물의 합성에 있어서 아세틸벤조산 대신에, 아세틸페놀을 사용함으로써 합성할 수 있다.

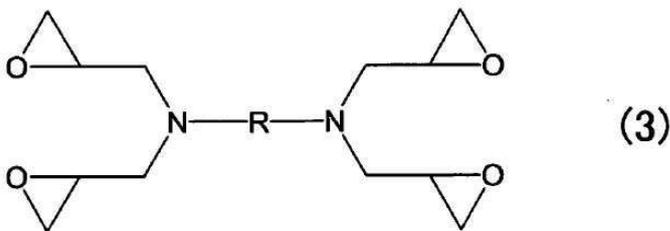
[0056] 또한, 상기식 (1-26)으로 표시되는 화합물은, 상기식 (1-25)로 표시되는 화합물과 무수 숙신산을, 유기 염기(예를 들면, 트리에틸아민 등)의 존재하에서 반응시킴으로써, 합성할 수 있다.

[0057] [(B)에폭시 화합물]

[0058] 본 발명에서 사용되는 (B)에폭시 화합물은 한 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물로서, 가열에 의해 가교 반응을 하는 기능을 갖는다.

[0059] (B)에폭시 화합물로서는, 예를 들면 비스페놀A형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 환상 지방족 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 에폭시 수지, 글리시딜디아민계 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 에폭시기를 갖는 아크릴 수지 등을 들 수 있다. 이들의 시판품으로서, 예를 들면 에폴라이트(Epolight) 400E, 동 3002(료에이사카가쿠 가부시키가이샤 제조), 에피코트 828, 동 152, 에폭시노볼락 180S(재팬 에폭시레진 가부시키가이샤 제조) 등을 들 수 있다.

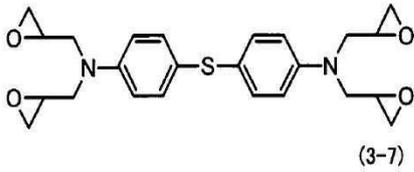
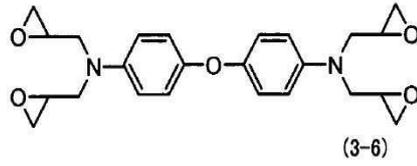
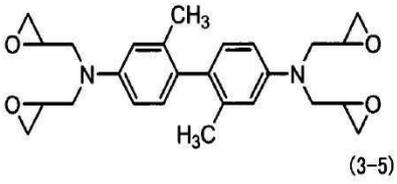
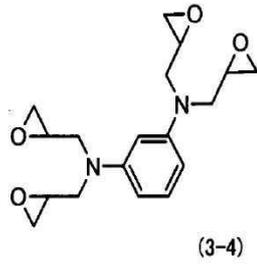
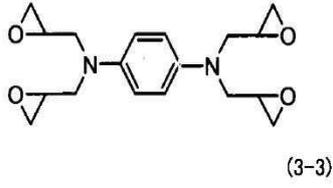
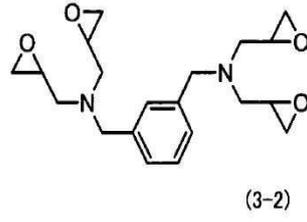
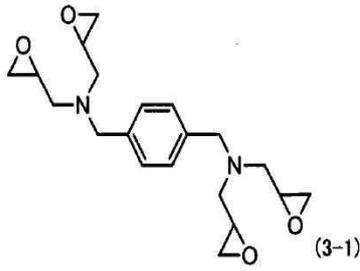
[0060] 이들 중, 글리시딜아민계 에폭시 수지가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 하기식(3)으로 표시되는 화합물이다.



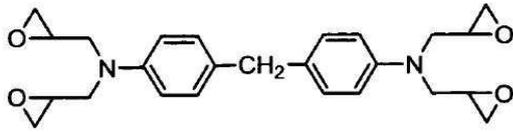
[0061] [0062] (식(3) 중, R은 방향족환 또는 사이클로hexan환을 가지며, 탄소수가 6~40인 2가의 유기기이고, 단, 기 R 중에 산소 원자 또는 황 원자가 포함되어있을 수도 있다.)

[0063] 상기식(3)으로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 하기식 (3-1)~(3-14)의 각각으로 표시되는 화합

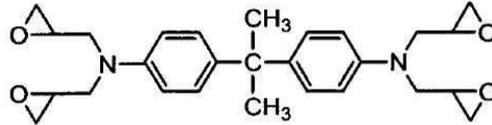
물을 들 수 있다.



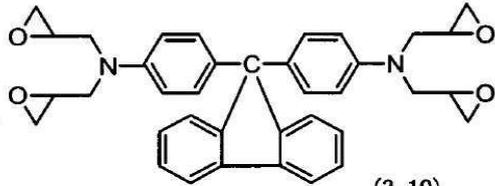
[0064]



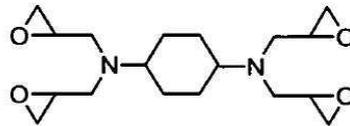
(3-8)



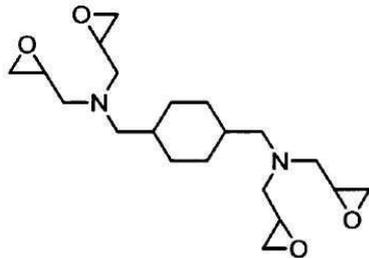
(3-9)



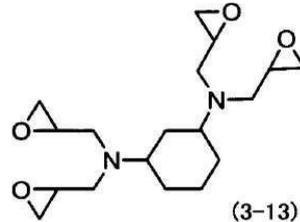
(3-10)



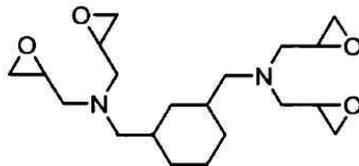
(3-11)



(3-12)



(3-13)



(3-14)

[0065]

[0066]

(B)에폭시 화합물은 가교 반응을 효율 좋게 일으킬 목적으로, 염기 촉매와 병용할 수도 있다. 이러한 염기 촉매로서는, 예를 들면 1-벤질-2-메틸이미다졸 등을 들 수 있다.

[0067]

[중합체(C)]

[0068]

본 발명에서 사용되는 중합체(C)는, 폴리암산 및 폴리이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이다.

[0069]

[폴리암산]

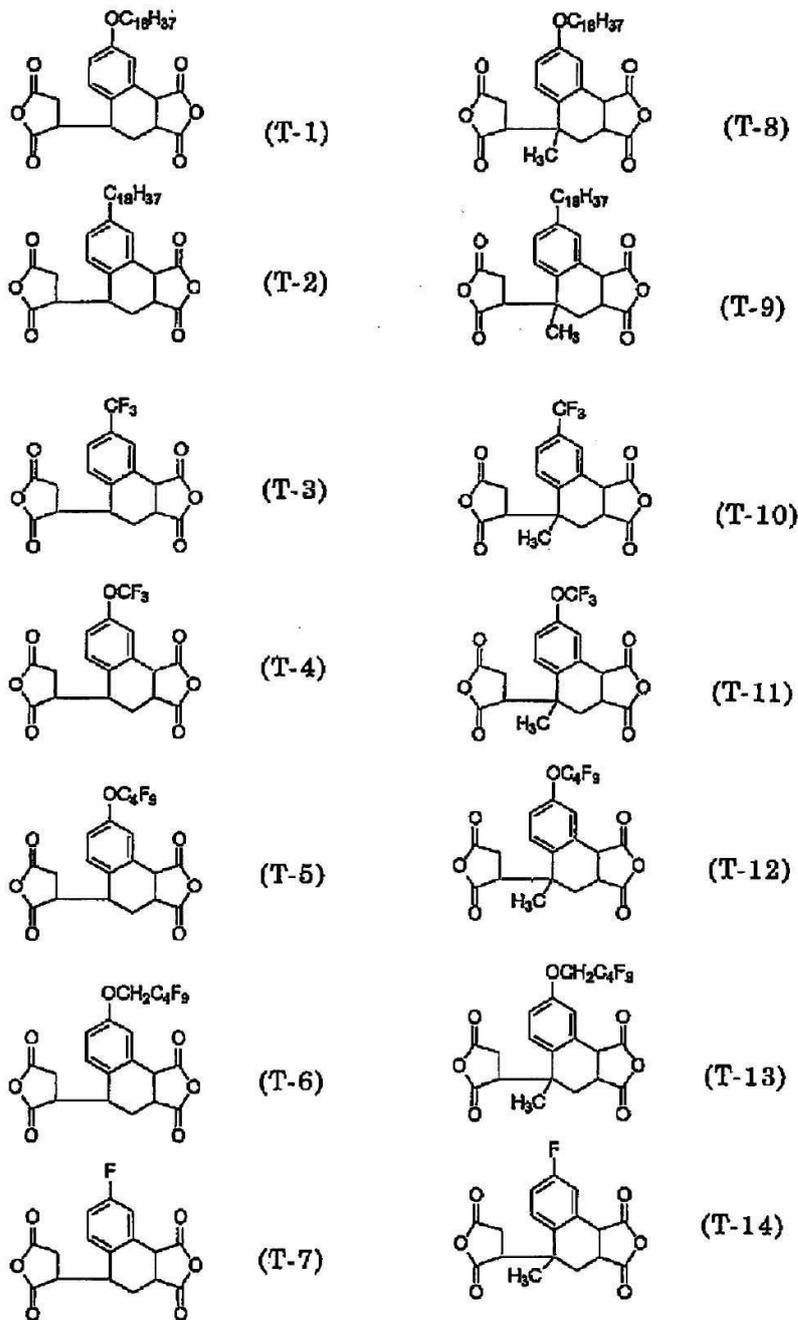
[0070]

폴리암산은 테트라카본산 2무수물과 디아민 화합물을, 바람직하게는 유기용매 중에서 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

[0071]

폴리암산의 합성에 사용되는 테트라카본산 2무수물로서는, 예를 들면, 2,3,5-트리카복시사이클로펜틸아세트산 2무수물, 부탄테트라카본산 2무수물, 1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물, 1,2,3,4-사이클로펜탄테트라카본산 2무수물, 3,5,6-트리카복시노르보난-2-아세트산 2무수물, 2,3,4,5-테트라하이드로푸란테트라카본산 2무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사하이드로-5-(테트라하이드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사하이드로-5-(테트라하이드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-8-메틸-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로푸라닐)-3-메틸-3-사이클로헥센-1,2-디카본산 무수물, 비사이클로[2.2.2]-옥트-7-엔-

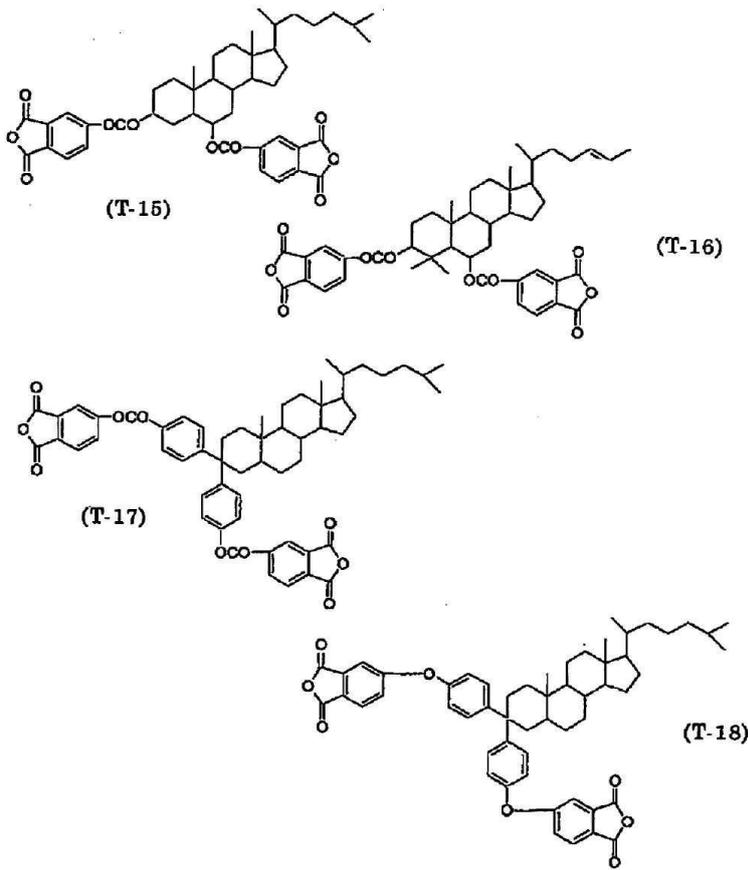
2,3,5,6-테트라카본산 2무수물, 하기식 (T-1)~(T-14)의 각각으로 표시되는 테트라카본산 2무수물 등의 지방족 또는지환식 테트라카본산 2무수물



[0072]

[0073]

피로멜리트산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐술포테트라카본산 2무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카본산 2무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카본산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카본산 2무수물, 3,3',4,4'-디메틸디페닐실란테트라카본산 2무수물, 3,3',4,4'-테트라페닐실란테트라카본산 2무수물, 1,2,3,4-푸란테트라카본산 2무수물, 4,4'-비스(3,4-디카복시페녹시)디페닐설파이드 2무수물, 4,4'-비스(3,4-디카복시페녹시)디페닐술포 2무수물, 4,4'-비스(3,4-디카복시 페녹시)디페닐프로판 2무수물, 3,3',4,4'-피콜루오로이소프로필리덴테트라카본산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카본산 2무수물, 비스(프탈산)페닐포스핀옥사이드 2무수물, p-페닐렌-비스(트리페닐프탈산) 2무수물, m-페닐렌-비스(트리페닐프탈산) 2무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐에테르 2무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐메탄 2무수물, 하기식 (T-15)~(T-18)의 각각으로 표시되는 테트라카본산 2무수물 등의 방향족 테트라카본산 2무수물 등을 들 수가 있다.



[0074]

[0075]

이들 중 바람직한 것으로서, 1,3,3a,4,5,9b-헥사하이드로-5-(테트라하이드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사하이드로-5-(테트라하이드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-8-메틸-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 2,3,5-트리카복시사이클로펜틸아세트산 2무수물, 부탄테트라카본산 2무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물, 1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물, 피로멜리트산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐술포테트라카본산 2무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카본산 2무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카본산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카본산 2무수물 및, 상기식 (T-1), (T-2) 및 (T-15)~(T-18)의 각각으로 표시되는 테트라카본산 2무수물을 들 수 있다.

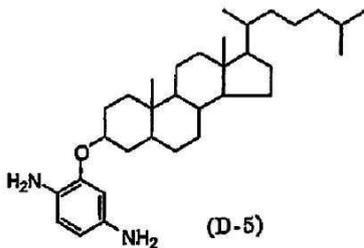
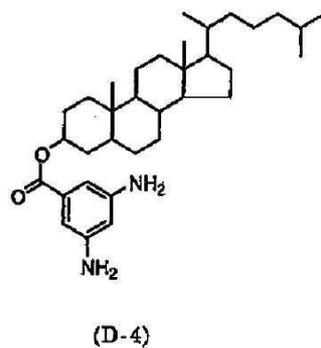
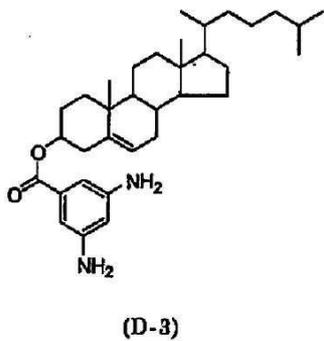
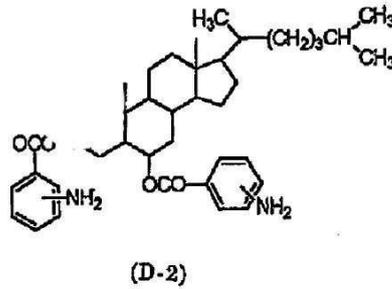
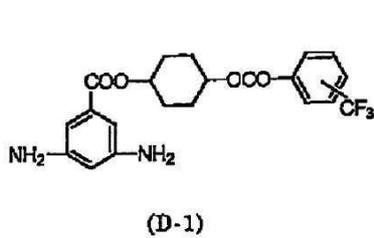
[0076]

이들 테트라카본산 2무수물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0077]

폴리아민산의 합성에 사용되는 디아민 화합물로서는, 예를 들면 p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에탄, 4,4'-디아미노디페닐설파이드, 4,4'-디아미노디페닐술포, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 1,5-디아미노나프탈렌, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 5-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 6-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2-비스(4-아미노페녹시)프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술포, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 9,9-비스(4-아미노페닐)-10-하이드로안트라센, 2,7-디아미노플루오렌, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 4,4'-메틸렌-비스(2-클로로아닐린), 2,2',5,5'-테트라클로로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디클로로-4,4'-디아미노-5,5'-디메톡시비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-(p-페닐렌이소프로필리덴)비스아닐린, 4,4'-(m-페닐렌이소프로필리덴)비스아닐린, 2,2-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐, 4,4'-비스[(4-아미노-2-트리플루오로메틸)페녹시]-옥타플루오로비페닐, 6-(4-카르보닐옥시)헥실옥시(2,4-디아미노벤젠), 6-(4'-플루오로-4-카르보닐옥시)헥실옥시(2,4-디아미노벤젠), 8-(4-카르보닐옥시)옥틸옥시(2,4-디아미노벤젠), 8-(4'-플루오로-4-카르보닐옥시)옥틸옥시(2,4-디아미노벤젠), 1-도데실옥시-2,4-디아미노벤젠, 1-테트라데실옥시-2,4-디아미노

벤젠, 1-펜타데실옥시-2,4-디아미노벤젠, 1-헥사데실옥시-2,4-디아미노벤젠, 1-옥타데실옥시-2,4-디아미노벤젠, 1-콜레스테릴옥시-2,4-디아미노벤젠, 1-콜레스타닐옥시-2,4-디아미노벤젠, 도데실옥시(3,5-디아미노벤조일), 테트라데실옥시(3,5-디아미노벤조일), 펜타데실옥시(3,5-디아미노벤조일), 헥사데실옥시(3,5-디아미노벤조일), 옥타데실옥시(3,5-디아미노벤조일), 콜레스테릴옥시(3,5-디아미노벤조일), 콜레스타닐옥시(3,5-디아미노벤조일), (2,4-디아미노페녹시)팔미테이트, (2,4-디아미노페녹시)스테아릴레이트, (2,4-디아미노페녹시)-4-트리플루오로메틸벤조에이트, 하기식 (D-1)~(D-5)의 각각으로 표시되는 디아민 화합물 등의 방향족 디아민



[0078]

;

[0079]

디아미노테트라페닐티오펜 등의 헤테로 원자를 갖는 방향족 디아민;

[0080]

메타크실릴렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 1,4-디아미노사이클로헥산, 이소포론디아민, 테트라하이드로디사이클로펜타디엔일렌디아민, 헥사하이드로-4, 7-메타노인달렌디메틸렌디아민, 트리사이클로[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]-운데실렌디메틸디아민, 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실아민) 등의 지방족 또는 지환식 디아민;

[0081]

디아미노헥사메틸디실옥산 등의 디아미노오가노실옥산 등을 들 수 있다.

[0082]

이들 중 바람직한 것으로서, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,7-디아미노플루오렌, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-(p-페닐렌이소프로필리덴)비스아닐린, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐, 4,4'-비스[(4-아미노-2-트리플루오로메틸)페녹시]-옥타플루오로비페닐, 1-헥사데실옥시-2,4-디아미노벤젠, 1-옥타데실옥시-2,4-디아미노벤젠, 1-콜레스테릴옥시-2,4-디아미노벤젠, 1-콜레스타닐옥시-2,4-디아미노벤젠, 헥사데실옥시(3,5-디아미노벤조일), 옥타데실옥시(3,5-디아미노벤조일), 콜레스테릴옥시(3,5-

아미노벤조일), 콜레스타닐옥시(3,5-디아미노벤조일) 및 상기식 (D-1)~(D-5)의 각각으로 표시되는 디아민 화합물을 들 수 있다.

- [0083] 이들 디아민 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0084] 폴리암산의 합성 반응에 제공되는 테트라카본산 2무수물과 디아민 화합물의 사용 비율은, 디아민 화합물에 포함되는 아미노기 1당량에 대하여, 테트라카본산 2무수물의 산무수물기가 0.2~2당량이 되는 비율이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.3~1.2당량이 되는 비율이다.
- [0085] 폴리암산의 합성 반응은, 바람직하게는 유기 용매 중에 있어서, 바람직하게는 -20~150℃, 보다 바람직하게는 0~100℃의 온도 조건하에 있어서, 바람직하게는 0.5~24시간, 보다 바람직하게는 2~10시간 행해진다. 여기에서, 유기 용매로서는, 합성되는 폴리암산을 용해할 수 있는 것이라면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸이미다졸리딘, 디메틸술폰, γ-부티로락톤, 테트라메틸우레아, 헥사메틸포스포트리아미드 등의 비프로톤계 극성 용매; m-크레졸, 크실레놀, 페놀, 할로겐화 페놀 등의 페놀계 용매를 들 수 있다. 유기 용매의 사용량(a: 단, 유기 용매와 후술의 빈(貧)용매를 병용할 경우에는, 이들의 합계 사용량을 말함)은, 테트라카본산 2무수물 및 디아민 화합물의 합계량(b)이 반응 용액의 전량(a+b)에 대하여 바람직하게는 0.1~50중량%, 보다 바람직하게는 5~30중량%이 되는 양이다.
- [0086] 또한, 상기 유기 용매에는, 폴리암산의 빈용매인 알코올, 케톤, 에스테르, 에테르, 할로겐화 탄화수소, 탄화수소 등을, 생성하는 폴리암산이 석출되지 않는 범위에서 병용할 수 있다. 이러한 빈용매의 구체예로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 사이클로헥산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 트리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 락트산에틸, 락트산부틸, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 사이클로헥산, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 옥살산디에틸, 말론산디에틸, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 에틸렌글리콜-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜-i-프로필에테르, 에틸렌글리콜-n-부틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 테트라하이드로푸란, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,4-디클로로부탄, 트리클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다.
- [0087] 폴리암산을 제조할 때에 유기 용매 중에 상기와 같은 빈용매를 병용할 경우, 그의 사용 비율은 생성하는 폴리암산이 석출되지 않는 범위에 있어서 적절하게 설정할 수 있지만, 바람직하게는 전(全)용매 중의 50중량% 이하이다.
- [0088] 이상과 같이 하여, 폴리암산을 용해하여 이루어지는 반응 용액이 얻어진다. 이 반응 용액은 그대로 액정 배향제의 조제에 제공할 수도 있으며, 반응 용액 중에 함유되는 폴리암산을 단리한 후에 액정 배향제의 조제에 제공할 수도 있고, 또는 단리한 폴리암산을 정제한 후에 액정 배향제의 조제에 제공할 수도 있다. 폴리암산의 단리는, 상기 반응 용액을 대량의 빈용매 중에 부어서 석출물을 얻고, 이 석출물을 감압하에 건조시키는 방법, 또는, 반응 용액을 이배퍼레이터로 감압 증류제거하는 방법에 의해 행할 수 있다. 또한, 이 폴리암산을 다시 유기 용매에 용해시키고, 이어서 빈용매로 석출시키는 방법, 또는, 이배퍼레이터로 감압 증류제거하는 공정을 1회 또는 수회 행하는 방법에 의해, 폴리암산을 정제할 수 있다.
- [0089] [폴리이미드]
- [0090] 본 발명에 있어서의 폴리이미드는, 상기와 같은 폴리암산이 갖는 암산 구조를 탈수 폐환시킴으로써 제조할 수 있다. 이때, 암산 구조의 전부를 탈수 폐환하여 완전히 이미드화할 수도 있고, 또는 암산 구조 중의 일부만을 탈수 폐환하여 암산 구조와 이미드구조가 병존하는 부분 이미드화물로 할 수도 있다.
- [0091] 폴리암산의 탈수 폐환은, (i) 폴리암산을 가열하는 방법에 의해, 또는 (ii) 폴리암산을 유기 용매에 용해시키고, 이 용액 중에 탈수제 및 탈수 폐환 촉매를 첨가하여 필요에 따라 가열하는 방법에 의해 행해진다.
- [0092] 상기 (i)의 폴리암산을 가열하는 방법에 있어서의 반응 온도는, 바람직하게는 50~200℃이며, 보다 바람직하게는 60~170℃이다. 반응 온도가 50℃ 미만에서는 탈수 폐환 반응이 충분히 진행되지 않고, 반응 온도가 200℃를 넘으면 얻어지는 폴리이미드의 분자량이 저하되는 경우가 있다. 폴리암산을 가열하는 방법에 있어서의 반응 시간은, 바람직하게는 0.5~48시간이며, 보다 바람직하게는 2~20시간이다.

- [0093] 한편, 상기 (ii)의 폴리암산의 용액 중에 탈수제 및 탈수 폐환 촉매를 첨가하는 방법에 있어서, 탈수제로서는, 예를 들면 무수아세트산, 무수프로피온산, 무수트리플루오로아세트산 등의 산무수물을 사용할 수 있다. 탈수제의 사용량은, 암산 구조 단위 1몰에 대하여 0.01~20몰로 하는 것이 바람직하다. 탈수 폐환 촉매로서는, 예를 들면 피리딘, 콜리딘, 루티딘, 트리에틸아민 등의 3급 아민을 사용할 수 있다. 그러나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 탈수 폐환 촉매의 사용량은, 사용하는 탈수제 1몰에 대하여 0.01~10몰로 하는 것이 바람직하다. 탈수 폐환 반응에 사용되는 유기 용매로서는, 폴리암산의 합성에 사용되는 것으로서 예시한 유기 용매를 들 수 있다. 탈수 폐환 반응의 반응 온도는, 바람직하게는 0~180℃, 보다 바람직하게는 10~150℃이며, 반응 시간은, 바람직하게는 0.5~20시간이며, 보다 바람직하게는 1~8시간이다.
- [0094] 상기 방법 (i)에 있어서 얻어지는 폴리이미드는, 이것을 그대로 액정 배향제의 조제에 제공할 수도 있고, 또는 얻어지는 폴리이미드를 정제한 후에 액정 배향제의 조제에 제공할 수도 있다. 한편, 상기 방법 (ii)에 있어서는 폴리이미드를 함유하는 반응 용액이 얻어진다. 이 반응 용액은 이것을 그대로 액정 배향제의 조제에 제공할 수도 있고, 반응 용액으로부터 탈수제 및 탈수 폐환 촉매를 제거한 후에 액정 배향제의 조제에 제공할 수도 있으며, 폴리이미드를 단리한 후에 액정 배향제의 제조에 제공할 수도 있고, 또는 단리한 폴리이미드를 정제한 후에 액정 배향제의 조제에 제공할 수도 있다. 반응 용액으로부터 탈수제 및 탈수 폐환 촉매를 제거하려면, 예를 들면 용매 치환 등의 방법을 적용할 수 있다. 폴리이미드의 단리, 정제는, 폴리암산의 단리, 정제 방법으로서 상기한 바와 동일한 조작을 행함으로써 행할 수 있다.
- [0095] [다른 중합체]
- [0096] 본 발명에 있어서의 중합체(C)는, 상기와 같은 폴리암산 및 폴리이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종만으로 되어 있을 수도 있고, 폴리암산 및 폴리이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 외에 다른 중합체를 함유 할 수도 있다. 다른 중합체는, 용액 특성 및 전기 특성의 개선을 위해 사용할 수 있으며, 그의 예로서는, 예를 들면 폴리암산에스테르, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리실옥산, 셀룰로오스 유도체, 폴리아세탈, 폴리스티렌 유도체, 폴리(스티렌-페닐말레이미드) 유도체, 폴리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0097] 본 발명에 있어서의 중합체(C)가 다른 중합체를 함유하는 것일 경우, 그 함유비율로서는, 중합체(C)의 전량(全量)에 대하여, 바람직하게는 50중량% 이하이다.
- [0098] 본 발명에 있어서의 중합체(C)로서는, 다른 중합체를 함유하지 않는 것이 가장 바람직하다.
- [0099] [액정 배향제]
- [0100] 본 발명의 액정 배향제는, 상기와 같은 화합물(A), (B)에폭시 화합물 및 중합체(C)를 필수 성분으로서 함유하고, 바람직하게는 용액으로서 조제된다.
- [0101] 본 발명의 액정 배향제는, 상기 (A)~(C)성분 외에, 필요에 따라 기타 성분을 함유할 수 있다. 이러한 기타 성분으로서, 예를 들면 감방사선성 가교제, 감응성 실란 화합물 등을 들 수 있다.
- [0102] 상기 감방사선성 가교제로서는, 예를 들면 상기 식(1)로 표시되는 화합물과 상기 글리시딜디아민계 에폭시 수지와 반응물 등을 들 수 있다.
- [0103] 상기 식(1)로 표시되는 화합물과 글리시딜디아민계 에폭시 수지와 반응시에 사용되는 양자의 비율로서는, 글리시딜디아민계 에폭시 수지의 1당량에 대한 상기 식(1)로 표시되는 화합물의 양으로서, 바람직하게는 0.01~10당량이며, 보다 바람직하게는 0.2~2당량이다. 반응 온도는, 바람직하게는 20~250℃, 보다 바람직하게는 50~180℃이며, 반응 시간은, 바람직하게는 0.5~200시간, 보다 바람직하게는 1~10시간이다. 반응 시에는, 필요에 따라서 적당한 염기 촉매 등을 첨가하여 반응을 촉진시킬 수도 있다.
- [0104] 반응은 유기 용매 중에서 행하는 것이 바람직하다. 여기에서 사용할 수 있는 유기 용매로서는, 비프로톤성인 유기 용매가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면 1-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있다. 유기 용매 중에서 반응을 행할 경우, 반응 용액의 전량에 대한 상기 식(1)로 표시되는 화합물과 상기 글리시딜디아민계 에폭시 수지와 함께 중량의 비율(고형분 농도)은, 바람직하게는 1중량% 이상이며, 보다 바람직하게는 5~50중량%이다.
- [0105] 상기 관능성 실란 화합물은, 얻어지는 액정 배향막의 기관과의 접착성을 향상시킬 목적으로 사용할 수 있다. 관능성 실란 화합물로서는, 예를 들면 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실

란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, N-에톡시카보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-에톡시카보닐-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, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 등을 들 수가 있으며, 또한 일본공개특허공보 소63-291922호 공보에 기재되어 있는, 테트라카본산 2무수물과 아미노기를 갖는 실란 화합물과의 반응물 등을 들 수 있다.

- [0106] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 각 성분의 사용 비율은 이하와 같다.
- [0107] 화합물(A)의 사용 비율은, 중합체의 합계(중합체(C)의 합계, 즉 폴리암산, 폴리이미드 및 다른 중합체의 합계를 말함. 이하 동일)의 100중량부에 대하여 바람직하게는 1~100중량부이며, 보다 바람직하게는 10~50중량부이다.
- [0108] (B)에폭시 화합물의 사용 비율은, 중합체의 합계 100중량부에 대하여 바람직하게는 1~100중량부이며, 보다 바람직하게는 10~50중량부이다.
- [0109] (B)에폭시 화합물과 함께 염기 촉매를 사용할 경우, 염기 촉매의 사용 비율로서는, 에폭시 화합물 100중량부에 대하여 바람직하게는 50중량부 이하이며, 보다 바람직하게는 20중량부 이하이다.
- [0110] 본 발명의 액정 배향제가 감열성 가교제를 함유할 경우, 그 사용 비율로서는, 중합체의 합계 100중량부에 대하여 바람직하게는 50중량부 이하이며, 보다 바람직하게는 20중량부 이하이다.
- [0111] 본 발명의 액정 배향제가 감방사선성 가교제를 함유할 경우, 그의 사용 비율로서는, 중합체의 합계 100중량부에 대하여, 바람직하게는 50중량부 이하이며, 보다 바람직하게는 20중량부 이하이다.
- [0112] 본 발명의 액정 배향제가 감응성 실란 화합물을 함유할 경우, 그의 사용 비율로서는, 중합체의 합계 100중량부에 대하여, 바람직하게는 50중량부 이하이며, 보다 바람직하게는 20중량부 이하이다.
- [0113] 본 발명의 액정 배향제를 용액 상태로 하여 조제할 경우에 사용되는 용매로서는, 상기한 (A)~(C)의 각 성분 및 임의적으로 함유되는 그 외의 성분을 용해시키고, 이들과 반응하지 않는 유기 용매라면 특별히 제한은 없다. 이러한 용매로서는, 예를 들면 폴리암산의 합성에 사용되는 것으로서 예시한 유기 용매 등을 들 수 있다. 이때, 폴리암산의 합성에 사용되는 것으로서 예시한 비용매를 병용할 수도 있다. 이들 유기 용매는 단독으로 사용할 수 있으며, 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0114] 본 발명의 액정 배향제의 조제에 사용되는 바람직한 용매는, 상기 유기 용매 중의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 얻어지는 것으로서, 하기의 바람직한 고형분 농도에 있어서 액정 배향제에 함유되는 각 성분이 석출되지 않고, 또한 액정 배향제의 표면 장력이 25~40mN/m의 범위가 되는 것이다.
- [0115] 본 발명의 액정 배향제의 고형분 농도, 즉 액정 배향제 중의 용매 이외의 전 성분의 중량이 액정 배향제의 전 중량에서 차지하는 비율은, 점성, 휘발성 등을 고려하여 선택되지만, 바람직하게는 1~10중량%의 범위이다. 본 발명의 액정 배향제는, 기관 표면에 도포되어, 액정 배향막이 되는 도막을 형성하지만, 고형분 농도가 1중량% 미만일 경우에는, 이 도막의 막두께가 지나치게 얇아져 양호한 액정 배향막을 얻기 힘든 경우가 있다. 한편, 고형분 농도가 10중량%를 넘는 경우에는, 도막의 막두께가 지나치게 두꺼워져 양호한 액정 배향막을 얻기 힘들고, 또한, 액정 배향제의 점성이 증대되어 도포 특성이 부족할 경우가 있다. 특히 바람직한 고형분 농도의 범위는, 기관에 액정 배향제를 도포할 때에 채용하는 방법에 의해 달라진다. 예를 들면, 스피너법에 의한 경우에는 1.5~4.5중량%의 범위가 특히 바람직하다. 인쇄법에 의한 경우에는, 고형분 농도를 3~9중량%의 범위로 하여, 그에 따라 용액 점도를 12~50mPa·s의 범위로 하는 것이 특히 바람직하다. 잉크젯법에 의한 경우에는, 고형분 농도를 1~5중량%의 범위로 하여, 그에 따라 용액 점도를 3~15mPa·s의 범위로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0116] 본 발명의 액정 배향제를 조제할 때의 온도는, 바람직하게는, 0℃~200℃, 보다 바람직하게는 20℃~60℃이다.
- [0117] [액정 배향막의 형성 방법]

- [0118] 본 발명의 액정 배향제는, 액정 배향막을 형성하기 위하여 적합하게 사용할 수 있다. 액정 배향막을 형성하는 방법으로서, 예를 들면, 기관상에 본 발명의 액정 배향제를 도포하여 도막을 형성하고, 이어서 당해 도막에 방사선을 조사함으로써 액정 배향능을 부여하는 방법을 들 수 있다.
- [0119] 우선, 패턴 형상의 투명 도전막이 형성된 기관의 투명 도전막층에, 본 발명의 액정 배향제를, 예를 들면 롤코터법, 스피너법, 인쇄법, 잉크젯법 등의 적절한 도포 방법에 의해 도포한다. 도포 후, 도포한 액정 배향제의 액 흘러내림 방지 등의 목적으로, 바람직하게는 예비 가열(프리 베이킹)이 실시된다. 프리 베이킹 온도는, 바람직하게는 30~200℃이고, 보다 바람직하게는 40~150℃이며, 특히 바람직하게는 40~100℃이다. 프리 베이킹 시간은, 바람직하게는 0.1~10분이고, 보다 바람직하게는 0.5~5분이다. 그 후, 용매를 완전히 제거하는 것 등을 목적으로 하여, 소성(포스트 베이킹) 공정이 실시된다. 이 포스트 베이킹 온도는, 바람직하게는 80~300℃이고, 보다 바람직하게는 120~250℃이다. 포스트 베이킹 시간은, 바람직하게는 1~300분이고, 보다 바람직하게는 2~120분이다. 여기에서 형성되는 도막의 막두께는, 용매 제거 후의 두께로서, 바람직하게는 0.001~1μm이고, 보다 바람직하게는 0.05~0.5μm이다.
- [0120] 상기 기관으로서, 예를 들면 플로트 유리, 소다 유리와 같은 유리, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트와 같은 플라스틱으로 이루어지는 투명 기관 등을 사용할 수 있다.
- [0121] 상기 투명 도전막으로서, SnO<sub>2</sub>로 이루어지는 NESA막, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>로 이루어지는 ITO막 등을 사용할 수 있다. 이들 투명 도전막의 패터닝에는, 포토·에칭법이나 투명 도전막을 형성할 때에 마스크를 사용하는 방법 등이 이용된다.
- [0122] 액정 배향제를 도포할 때에는, 기관 또는 투명 도전막과 도막과의 접촉성을 더욱 양호하게 하기 위해, 기관 및 투명 도전막상에, 미리 관능성 실란 화합물, 티타네이트 등을 도포해 둘 수도 있다.
- [0123] 이어서, 상기 도막에 직선 편광 또는 부분 편광된 방사선 또는 무편광의 방사선을 조사하고, 경우에 따라서 추가로 150~250℃의 온도에서, 바람직하게는 1~120분간 가열 처리를 행함으로써, 액정 배향능을 부여한다. 여기에서, 방사선으로서, 예를 들면 150~800nm의 파장의 빛을 함유하는 자외선 및 가시광선을 이용할 수 있지만, 300~400nm의 파장의 빛을 함유하는 자외선이 바람직하다. 이용하는 방사선이 직선 편광 또는 부분 편광되고 있는 경우에는, 조사는 기관면에 수직인 방향으로부터 행할 수도 있고, 프리틸트각을 부여하기 위해 경사 방향으로부터 행할 수도 있으며, 또한 이들을 조합하여 행할 수도 있다. 무편광의 방사선을 조사할 경우에는, 조사 방향은 비스듬한 방향일 필요가 있다.
- [0124] 사용하는 광원으로서, 예를 들면 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 중수소 램프, 메탈 할라이드 램프, 아르곤 공명 램프, 크세논 램프, 엑시머 레이저 등을 사용할 수 있다. 상기의 바람직한 파장 영역의 자외선은, 상기 광원을, 예를 들면 필터, 회절 격자 등과 병용하는 수단 등에 의해 얻을 수 있다.
- [0125] 방사선의 조사량으로서, 바람직하게는 1J/m<sup>2</sup> 이상 10,000J/m<sup>2</sup> 미만이며, 보다 바람직하게는 10~3,000J/m<sup>2</sup>이다. 또한 종래 알려져 있는 액정 배향제로 형성된 도막에 광배향법에 의해 액정 배향능을 부여하는 경우, 10,000J/m<sup>2</sup> 이상의 방사선 조사량이 필요했다. 그러나, 본 발명의 액정 배향제를 사용하면, 광배향법을 사용할 때의 방사선 조사량이 10,000J/m<sup>2</sup> 미만, 더욱이 3,000J/m<sup>2</sup> 이하, 특히 1,000J/m<sup>2</sup> 이하, 그 중에서도 800J/m<sup>2</sup> 이하라도 양호한 액정 배향성을 부여할 수 있어, 액정 표시 소자의 제조 비용 삭감에 도움이 된다.
- [0126] 또한, 본 발명에 있어서의 「프리틸트각」이란, 기관면과 평행한 방향에서의 액정 분자의 기울기 각도를 나타낸다.
- [0127] [액정 표시 소자의 제조 방법]
- [0128] 본 발명의 액정 배향제를 사용하여 형성되는 액정 표시 소자는, 예를 들면 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.
- [0129] 전술한 바와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기관을 한 쌍(2장) 준비하여, 이들이 갖는 액정 배향막을, 조사한 직선 편광 방사선의 편광 방향이 소정의 각도가 되도록 대향시키고, 기관 사이의 주변부를 시일제로 시일링하여, 액정을 주입, 충전하고, 액정 주입구를 봉지하여 액정 셀을 구성한다. 이어서, 액정 셀을, 사용한 액정이 등방상(等方相)을 취하는 온도까지 가열한 후, 실온까지 냉각하여, 주입 시의 유동 배향을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0130] 그리고, 그의 양면에, 편광판을 그의 편광 방향이 각각 기관의 액정 배향막의 배향 용이축과 소정의 각도를 이

루도록 점합시킴으로써, 액정 표시 소자로 한다. 액정 배향막이 수평 배향성일 경우, 액정 배향막이 형성된 2장의 기판에 있어서의, 조사한 직선 편광 방사선의 편광 방향이 이루는 각도 및 각각의 기판과 편광판과의 각도를 조정함으로써, TN형 또는 STN형 액정 셀을 갖는 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 한편, 액정 배향막이 수직 배향성일 경우에는, 액정 배향막이 형성된 2장의 기판에 있어서의 배향 용이축의 방향이 평행이 되도록 셀을 구성하고, 이것에, 편광판을, 그의 편광 방향이 배향 용이축과 45° 각도를 이루도록 점합시킴으로써, 수직 배향형 액정 셀을 갖는 액정 표시 소자로 할 수 있다.

[0131] 상기 시일체로서는, 예를 들면 스페이서로서의 산화 알루미늄구(球) 및 경화제를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다.

[0132] 상기 액정으로서, 예를 들면 네마틱형 액정, 스펙틱형 액정 등을 사용할 수 있다. TN형 액정 셀 또는 STN형 액정 셀의 경우, 정(正)의 유전 이방성을 갖는 네마틱형 액정이 바람직하고, 예를 들면 비페닐계 액정, 페닐사이클로헥산계 액정, 에스테르계 액정, 터페닐계 액정, 비페닐사이클로헥산계 액정, 피리미딘계 액정, 디옥산계 액정, 비사이클로옥탄계 액정, 큐반계 액정 등이 이용된다. 또한 상기 액정에, 예를 들면 콜레스테릴 클로라이드, 콜레스테릴 노나에이트, 콜레스테릴 카보네이트 등의 콜레스테릭 액정; 상품명 「C-15」, 「CB-15」(머크사 제조)로서 판매되고 있는 바와 같은 키랄제; p-데실옥시벤질리덴-p-아미노-2-메틸부틸신나메이트 등의 강유전성 액정 등을, 추가로 첨가하여 사용할 수도 있다.

[0133] 한편, 수직 배향형 액정 셀의 경우에는, 부(負)의 유전 이방성을 갖는 네마틱형 액정이 바람직하고, 예를 들면 디시아노벤젠계 액정, 피리다진계 액정, 쉬프염기계 액정, 아족시계 액정, 비페닐계 액정, 페닐사이클로헥산계 액정 등이 사용된다.

[0134] 액정 셀의 외층에 사용되는 편광판으로서, 폴리비닐알코올을 연신 배향시키면서 요드를 흡수시킨 「H막」이라고 불리는 편광막을 아세트산 셀룰로오스 보호막 사이에 끼운 편광판, 또는 H막 그 자체로 이루어지는 편광판 등을 들 수 있다.

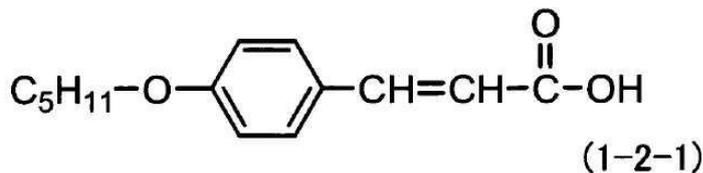
[0135] 실시예

[0136] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0137] 〈화합물(A)의 합성〉

[0138] 합성예 1

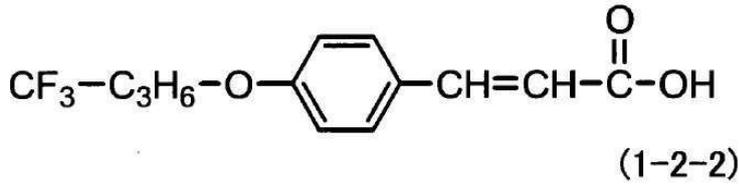
[0139] 1L의 가지형 플라스크에 p-하이드록시신남산 82g, 탄산칼륨 304g 및 N-메틸-2-피롤리돈 400mL를 넣고, 실온에서 1시간 교반을 행한 후, 1-브로모펜탄 166g을 가하여 100℃에서 5시간 교반했다. 그 후, 감압에서 용매를 증류제거했다. 다음으로, 수산화나트륨 48g 및 물 400mL를 가하여 3시간 환류하여 가수 분해 반응을 행했다. 반응 종료 후, 반응계를 염산으로 중화하고, 생성된 침전물을 회수하여 에탄올로 재결정함으로써, 하기식 (1-2-1)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물(1-2-1)」이라고 함)의 백색 결정을 80g얻었다.



[0140]

[0141] 합성예 2

[0142] 합성예 1에 있어서, 1-브로모펜탄 대신에 1-요도-4,4,4-트리플루오로부탄 262g을 사용한 것 외에는 합성예 1과 동일하게 하여, 하기식 (1-2-2)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물(1-2-2)」라고 함)의 백색 결정을 90g얻었다.



[0143]

[0144]

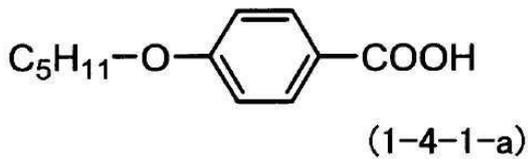
합성예 3

[0145]

1L의 가지형 플라스크에 4-하이드록시벤조산메틸 91.3g, 탄산칼륨 182.4g 및 N-메틸-2-피롤리돈 320mL를 넣고, 실온에서 1시간 교반을 행한 후, 1-브로모펜탄 99.7g을 가하여 100℃에서 5시간 교반했다. 반응 종료 후, 물로 재침전을 행했다. 다음으로, 이 침전물에 수산화나트륨 48g 및 물 400mL를 가하여 3시간 환류하여 가수분해 반응을 행했다.

[0146]

반응 종료 후, 염산으로 중화하고, 생성된 침전물을 회수하여 에탄올로 재결정 함으로써, 하기식 (1-4-1-a)로 표시되는 화합물의 백색 결정을 102g 얻었다.



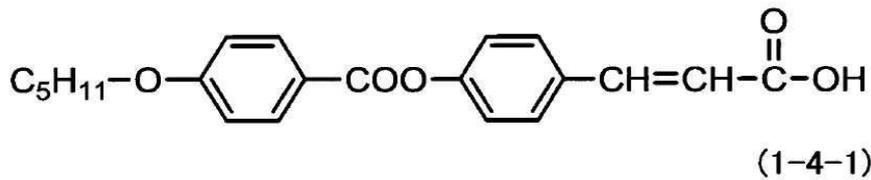
[0147]

[0148]

그 중 10.41g을 취하여 200mL의 가지형 플라스크 안에 넣고, 이것에 염화티오닐 100mL 및 N,N-디메틸포름아미드 77 μL를 가하여 80℃에서 1시간 교반했다. 다음으로, 감압하에서 염화티오닐을 증류 제거하고, 염화메틸렌을 가하여 탄산수소나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켜, 농축을 행한 후, 테트라하이드로푸란 200mL를 가했다.

[0149]

한편, 상기와는 다른 500mL의 3구(口) 플라스크에 하이드록시신남산 7.39g, 탄산칼륨 13.82g, 테트라부틸암모늄 0.48g 및 물 100mL를 넣었다. 이 수용액을 빙냉하여, 여기에 상기의 테트라하이드로푸란 용액을 천천히 적하하고, 추가로 2시간 교반을 행했다. 반응 종료 후, 염산을 가하여 중화시키고, 아세트산에틸로 추출한 후, 황산마그네슘으로 건조시켜, 농축을 행한 후, 에탄올로 재결정함으로써, 하기식 (1-4-1)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물(1-4-1)」이라고 함)의 백색 결정을 9.0g 얻었다.



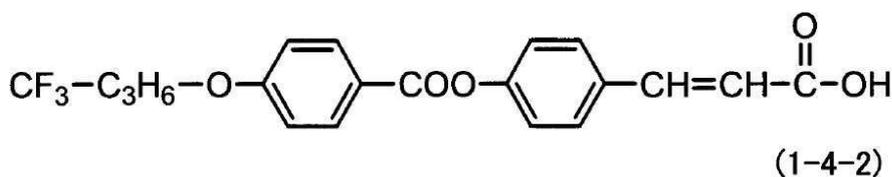
[0150]

[0151]

합성예 4

[0152]

합성예 3에 있어서, 1-브로모펜탄 대신에, 1-요도-4,4,4-트리플루오로부탄 157g을 사용한 것 외에는 합성예 3과 동일하게 하여, 하기식 (1-4-2)로 표시되는 화합물(이하, 「화합물(1-4-2)」라고 함)의 백색 결정을 10g 얻었다.



[0153]

- [0154] <폴리아민 및 폴리이미드의 합성>
- [0155] 합성예 5
- [0156] 2,3,5-트리카복시사이클로펜틸아세트산 2무수물 0.1몰(22.42g)과 1,3-비스(아미노메틸)사이클로헥산 0.1몰(14.23g)을 N-메틸-2-피롤리돈 146.6g에 용해시키고, 60℃에서 6시간 반응시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 대과잉의 메탄올 중에 부어, 반응 생성물을 침전시키고, 회수한 침전물을 메탄올로 세정하여, 감압하 40℃에서 15시간 건조시킴으로써, 대수 점도 0.71dl/g의 폴리아민(이하, 「중합체 1a」라고 함) 32g을 얻었다.
- [0157] 합성예 6
- [0158] 상기 합성예 5에서 합성한 중합체 1a 중의 15g을 취해, 여기에 N-메틸-2-피롤리돈 60g, 피리딘 1.80g 및 무수아세트산 2.31g을 가하여, 120℃에서 4시간 이미드화 반응을 행했다. 이어서, 이 반응 혼합액을 대과잉의 메탄올 중에 부어, 반응 생성물을 침전시켰다. 그 후, 이 침전물을 메탄올로 세정하여, 감압하에서 15시간 건조시킴으로써, 폴리이미드(이하, 「중합체 1b」라고 함) 12g을 얻었다. 중합체 1b의 이미드화율은 50%였다.
- [0159] 실시예 1
- [0160] (1) 액정 배향제의 조제
- [0161] 화합물(A)로서 상기 합성예 1에서 합성한 화합물(1-2-1)을 25중량부, (B)에폭시 화합물로서 상기식 (3-2)로 표시되는 에폭시 화합물을 25중량부 및 중합체 (C)로서 상기 합성예 5에서 얻어진 중합체 1a를 100중량부 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켜 고형분 농도 3.0중량%의 용액으로 하여, 이 용액을 공경 1 $\mu$ m의 필터로 여과함으로써, 액정 배향제(1)를 조제했다.
- [0162] (2) 액정 표시 소자의 제조
- [0163] 상기에서 조제한 액정 배향제(1)를, ITO막으로 이루어지는 투명 전극이 부착된 유리 기판의 투명 전극면상에 스피너를 이용하여 도포하고, 80℃의 핫 플레이트에서 1분간 프리 베이킹을 행한 후, 추가로 200℃에서 1시간 포스트 베이킹함으로써, 막두께 0.1 $\mu$ m의 도막을 형성했다. 이 도막의 표면에, Hg-Xe 램프 및 글란 테일러 프리즘을 이용하여, 313nm의 회선을 포함하는 편광 자외선 1,000J/m<sup>2</sup>를 기판 법선으로부터 40° 기울어진 방향에서 조사함으로써, 액정 배향능을 부여하여 액정 배향막을 형성했다.
- [0164] 상기와 동일한 조작을 반복하여, 액정 배향막을 투명 도전막 면상에 갖는 유리 기판을 한 쌍(2장) 제작했다.
- [0165] 이 한 쌍의 기판 각각에 액정 배향막을 형성한 면의 주위부에, 직경 5.5 $\mu$ m의 산화알루미늄구를 함유하는 에폭시 수지 접착제를 스크린 인쇄에 의해 도포한 후, 편광 자외선 조사 방향이 직교가 되도록 기판을 서로 겹쳐 압착하고, 150℃에서 1시간 가열하여 접착제를 열경화했다. 이어서, 기판의 간극에 액정 주입구로부터 포지티브형의 네마틱형 액정(머크사 제조, MLC-6221, 키랄제 들어감)을 주입하여 충전한 후, 에폭시계 접착제로 액정 주입구를 봉지했다. 또한, 액정 주입시의 유동 배향을 제거하기 위해, 이것을 150℃에서 10분 가열하고 나서 실온까지 서서히 냉각시켰다. 다음으로, 기판의 외측 양면에, 편광판을, 그의 편광 방향이 서로 직교하고, 그리고, 액정 배향막의 편광 방향과 평행이 되도록 접합시킴으로써, TN형 액정 표시 소자를 제조했다.
- [0166] 이 액정 표시 소자의 평가를 이하와 같이 하여 행했다. 결과는 표 2에 나타냈다.
- [0167] (3) 액정 배향성의 평가
- [0168] 상기에서 제조한 액정 표시 소자에 5V의 전압을 ON·OFF(인가·해제)했을 때의 명암의 변화에 있어서의 이상 도메인의 유무를 광학 현미경에 의해 관찰하여, 이상 도메인이 없는 경우를 「양호」로 했다.
- [0169] (4) 전압 유지율의 평가
- [0170] 상기에서 제조한 액정 표시 소자에, 5V의 전압을 60마이크로 초의 인가 시간, 167밀리초의 스패스로 인가한 후, 인가 해제로부터 167밀리초후의 전압 유지율을 측정했다. 측정 장치는 가부시키가이샤 토요테크니카 제조 VHR-1을 사용했다. 전압 유지율이 90% 이상인 경우를 「양」으로 했다.
- [0171] 실시예 2~10
- [0172] 실시예 1에 있어서, 화합물(A), (B) 에폭시 화합물 및 중합체(C)의 종류를 각각 표 1에 기재한 대로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여, 액정 배향제 2~10을 각각 합성했다.
- [0173] 이들 액정 배향제를 각각 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 액정 표시 소자를 제조하고, 평가했다. 결과를

표 2에 나타냈다.

[0174] 실시예 11~20

[0175] 상기 실시예 1~10에서 제조한 액정 배향제 1~10을 각각 사용하고, 편광 자외선의 조사량을 200J/m<sup>2</sup>로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 액정 표시 소자를 제조하여 평가했다.

[0176] 결과를 표 2에 나타냈다.

표 1

	화합물(A) 명칭	(B) 에폭시 화합물 명칭	중합체(C) 명칭	액정 배향제 명칭
실시예 1	(1-2-1)	(3-2)	중합체 1 a	액정 배향제 1
실시예 2	(1-2-1)	(3-8)	중합체 1 a	액정 배향제 2
실시예 3	(1-2-1)	(3-14)	중합체 1 a	액정 배향제 3
실시예 4	(1-2-2)	(3-14)	중합체 1 a	액정 배향제 4
실시예 5	(1-2-2)	(3-14)	중합체 1 b	액정 배향제 5
실시예 6	(1-4-1)	(3-2)	중합체 1 a	액정 배향제 6
실시예 7	(1-4-1)	(3-8)	중합체 1 a	액정 배향제 7
실시예 8	(1-4-1)	(3-14)	중합체 1 a	액정 배향제 8
실시예 9	(1-4-2)	(3-14)	중합체 1 a	액정 배향제 9
실시예 10	(1-4-2)	(3-14)	중합체 1 b	액정 배향제 10

[0177]

표 2

	액정 배향제 명칭	편광 자외선 조사량 ( $J/m^2$ )	액정 배향성	전압유지율
실시예 1	액정 배향제 1	1,000	양호	양
실시예 2	액정 배향제 2	1,000	양호	양
실시예 3	액정 배향제 3	1,000	양호	양
실시예 4	액정 배향제 4	1,000	양호	양
실시예 5	액정 배향제 5	1,000	양호	양
실시예 6	액정 배향제 6	1,000	양호	양
실시예 7	액정 배향제 7	1,000	양호	양
실시예 8	액정 배향제 8	1,000	양호	양
실시예 9	액정 배향제 9	1,000	양호	양
실시예 10	액정 배향제 10	1,000	양호	양
실시예 11	액정 배향제 1	200	양호	양
실시예 12	액정 배향제 2	200	양호	양
실시예 13	액정 배향제 3	200	양호	양
실시예 14	액정 배향제 4	200	양호	양
실시예 15	액정 배향제 5	200	양호	양
실시예 16	액정 배향제 6	200	양호	양
실시예 17	액정 배향제 7	200	양호	양
실시예 18	액정 배향제 8	200	양호	양
실시예 19	액정 배향제 9	200	양호	양
실시예 20	액정 배향제 10	200	양호	양

[0178]

[0179]

이상의 실시예로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 액정 배향제는, 적은 방사선 조사량의 광배향법에 의해 양호한 액정 배향성 및 전기 특성을 갖는 액정 배향막을 형성할 수 있고, 특히 TN형의 액정 표시 소자에 적합하게 적용할 수 있다.

[0180]

또한, 본 발명의 액정 배향제로 형성된 액정 배향막은, 액정의 배향성이 매우 우수하기 때문에, 이것을 액정 도포형의 위상차 필름에 적용하는 것도 가능하다.

[0181]