

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5655583号
(P5655583)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int. Cl. F I
GO2F 1/1337 (2006.01) GO2F 1/1337 525
CO8G 73/10 (2006.01) CO8G 73/10

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2011-8448 (P2011-8448)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成23年1月19日 (2011.1.19)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2012-150251 (P2012-150251A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成24年8月9日 (2012.8.9)	(74) 代理人	100121821
審査請求日	平成25年8月8日 (2013.8.8)		弁理士 山田 強
		(74) 代理人	100122390
			弁理士 廣田 美穂
		(74) 代理人	100143063
			弁理士 安藤 悟
		(74) 代理人	100139480
			弁理士 日野 京子
		(72) 発明者	犬飼 裕子
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

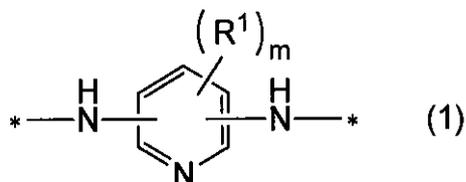
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸及びそのイミド化重合体よりなる群から選択される少なくとも一種の重合体を含有し、

前記重合体は、下記式(1)で表される構造を有することを特徴とする液晶配向剤。

【化1】

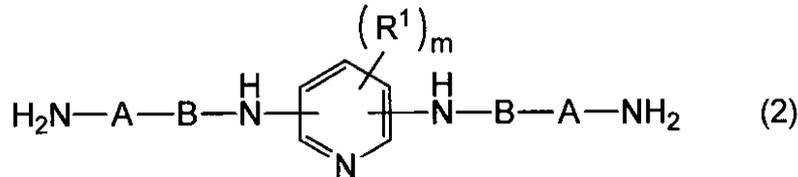


(式(1)中、R¹は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、アルコキシ基又はフルオロアルキル基である。mは0~3の整数であり、mが2又は3の場合、複数のR¹はそれぞれ独立して上記定義を有する。「*」は結合手を示す。)

【請求項2】

前記ジアミンが、下記式(2)で表される化合物を含むものである請求項1に記載の液晶配向剤。

【化 2】



(式(2)中、Aは、それぞれ独立に、単結合、メチレン基、炭素数2～6のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、ピリジレン基、ピリミジニレン基又はトリアジニレン基であり、炭素原子が有する水素原子の少なくとも1つが置換されている。Bは、それぞれ独立に、単結合、-CO-、-COO-又は-CO-NH-である。R¹は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基又はフルオロアルキル基である。mは0～3の整数であり、mが2又は3の場合、複数のR¹はそれぞれ独立して上記定義を有する。)

10

【請求項3】

前記Aは、それぞれ独立に、フェニレン基又は置換フェニレン基である請求項2に記載の液晶配向剤。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか1項に記載の液晶配向剤により形成された液晶配向膜。

【請求項5】

請求項4に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイは、現在、テレビ、カーナビ、携帯電話など多くの機器に適用され、日常生活の必需品として様々な環境下で使用されている。例えば、カーナビなどでは、夏の高温環境下での使用や、長時間の使用などが想定される。そこで、高温環境下において高品位な表示特性を示すとともに、長時間表示を行った際において焼き付きが少ない低残像特性を示す液晶ディスプレイの開発が望まれている。また、これらの特性を有する液晶ディスプレイを得るべく、高温環境下でも高い電圧保持率を維持でき、しかも直流電圧に対する電荷の蓄積(残留DC)が少なくかつ蓄積電荷が抜けやすい液晶表示素子の開発が求められている。このような液晶表示素子を開発するには、電圧保持率や残留DC特性などに大きな影響を及ぼす液晶配向膜の高性能化が鍵となる。その一方で、低残像特性が良好な配向膜は液晶中のイオン密度を増大させてしまう場合が多く、良好な低残像特性と高い電圧保持率とを示す配向膜を作製するのは困難なものとなっていた。

30

【0003】

このような問題を解決するために、従来、液晶配向膜を形成するための液晶配向剤が種々提案されている(例えば、特許文献1や特許文献2参照)。特許文献1では、分子内に2つの1級アミノ基とその1級アミノ基以外の窒素原子とを有するジアミンと、テトラカルボン酸二無水物との反応により得られるイミド化重合体を含む液晶配向剤が提案されている。また、特許文献2では、4,4'-ジアミノジフェニルアミンに代表されるジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応により得られるポリアミック酸等を含む液晶配向剤を用いて、高温環境下での電圧保持率や低残像特性の改善を図ることを提案している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平10-104633号公報

【特許文献2】特許第4052307号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、液晶ディスプレイの高性能化、ひいては液晶表示素子の高性能化への要求は更に高まっており、また、材料の評価、選定はより厳しい条件で行われている。このようなことから、従来のものよりも更に優れた物性を示す液晶配向膜材料が求められている。

【0006】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、高温環境下で高い電圧保持率を示すとともに、低残像特性に優れた液晶表示素子を得るための液晶配向剤、並びにそれを用いて作製される液晶配向膜及び液晶表示素子を提供することを主たる目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記のような従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、ピリジン由来の特定の構造を有するポリアミック酸やそのイミド化重合体を液晶配向剤に含有させることにより、上記課題を解決可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明により以下の液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子、化合物及び重合体が提供される。

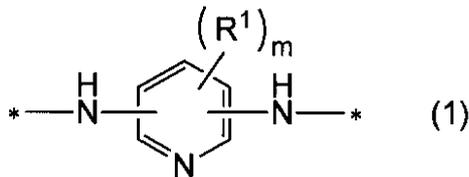
【0008】

本発明によれば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸及びそのイミド化重合体よりなる群から選択される少なくとも一種の重合体を含

20

有し、該重合体が、下記式(1)で表される構造を有することを特徴とする液晶配向剤が提供される。

【化1】



(式(1)中、R¹は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基又はフルオロアルキル基である。mは0～3の整数であり、mが2又は3の場合、複数のR¹はそれぞれ独立して上記定義を有する。「*」は結合手を示す。)

30

【0009】

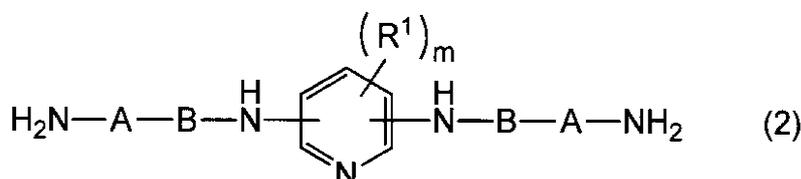
本発明の液晶配向剤によれば、高温環境下において高い電圧保持率を示し、かつ、低残像特性に優れた液晶表示素子を得るための液晶配向膜を作製することができる。また、本発明の液晶配向膜を用いて液晶表示素子を作製することにより、その液晶表示素子において、高温環境で高品位な表示を維持することができるとともに、長時間表示を行った際にも焼き付きを生じにくくすることができる。

【0010】

本発明において、上記ジアミンとしては、下記式(2)で表される化合物を用いるとよく、より具体的には、下記式(2)中におけるAとして、それぞれ独立にフェニレン基又は置換フェニレン基である化合物を用いるとよい。

40

【化2】



(式(2)中、Aは、それぞれ独立に、単結合、メチレン基、炭素数2～6のアルキレン

50

基、フェニレン基、ナフチレン基、ピリジレン基、ピリミジニレン基又はトリアジニレン基であり、炭素原子が有する水素原子の少なくとも1つが置換されていてもよい。Bは、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 又は $-CO-NH-$ である。R¹は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基又はフルオロアルキル基である。mは0～3の整数であり、mが2又は3の場合、複数のR¹はそれぞれ独立して上記定義を有する。)

【0011】

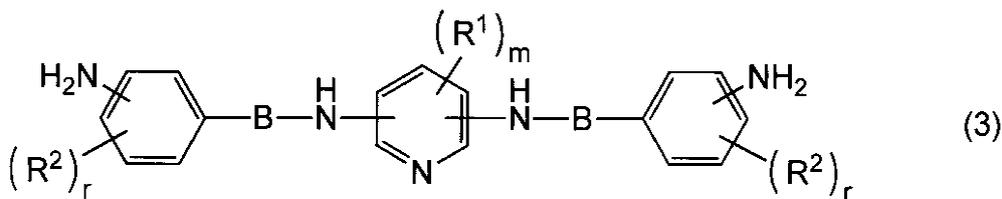
また、本発明によれば、上記記載の液晶配向剤により形成された液晶配向膜、及び当該液晶配向膜を具備する液晶表示素子が提供される。これら液晶配向膜及び液晶表示素子は、特にIPS型の液晶表示素子に好適に使用することができる。

10

【0012】

本発明によれば、下記式(3)で表される化合物が提供される。また、この化合物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる重合体(ポリアミック酸及びそのイミド化重合体)が提供される。

【化3】



20

(式(3)中、Bは、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 又は $-CO-NH-$ である。R¹及びR²は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基又はフルオロアルキル基である。mは0～3の整数であり、mが2又は3の場合、複数のR¹はそれぞれ独立して上記定義を有する。rは、それぞれ独立に、0～4の整数であり、R²が複数存在する場合、それらR²はそれぞれ独立して上記定義を有する。)

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の液晶配向剤は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸及びそのイミド化重合体の少なくともいずれかの重合体を含有する。以下、本発明の液晶配向剤について詳細に説明する。

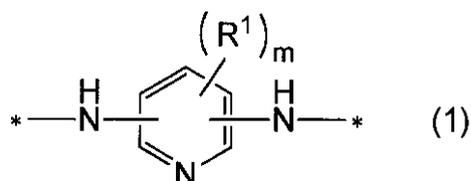
30

【0014】

<ポリアミック酸>

本発明の液晶配向剤に含まれるポリアミック酸の少なくとも一部は、下記式(1)

【化4】



40

(式(1)中、R¹は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基又はフルオロアルキル基である。mは0～3の整数であり、mが2又は3の場合、複数のR¹はそれぞれ独立して上記定義を有する。「*」は結合手を示す。)

で表される構造を有する。

【0015】

上記式(1)のR¹において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などを挙げることができる。

炭素数1～6のアルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec

50

- ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。

【0016】

R¹における炭素数1~6のフルオロアルキル基としては、上記の炭素数1~6のアルキル基として挙げた基の少なくとも1つの水素原子をフッ素原子で置換したものを挙げる事ができる。また、炭素数1~6のアルコキシ基としては、上記の炭素数1~6のアルキル基として挙げた基が酸素原子に結合したものを挙げる事ができ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基等を挙げる事ができる。

mは、0~3の整数であり、好ましくは0~2の整数であり、より好ましくは0である。なお、mが2又は3の場合、複数のR¹は、それぞれ同じでも異なってもよい。

10

【0017】

上記式(1)のピリジン環における2つのNH基の結合位置は特に限定せず、例えば、2,6-位、2,5-位、2,4-位、3,5-位等とすることができる。これらのうち、2つのNH基の結合位置は2,6-位又は2,4-位であるのが好ましく、2,6-位であるのがより好ましい。

【0018】

上記式(1)で表される構造を有するポリアミック酸を得るには、例えば、上記式(1)で表される構造を有するテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させるか、あるいは、テトラカルボン酸二無水物と、上記式(1)で表される構造を有するジアミンとを反応させる。このうち、後者であるのが好ましい。

20

【0019】

[テトラカルボン酸二無水物]

本発明におけるポリアミック酸を合成するためのテトラカルボン酸二無水物としては、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物などを挙げる事ができる。

【0020】

具体的には、脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物などを；

脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、3-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン)、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,5,6-トリカルボキシ-2-カルボキシメチルノルボルナン-2:3,5:6-二無水物、2,4,6,8-テトラカルボキシビシクロ[3.3.0]オクタン-2:3,5:6-二無水物、2,4,6,8-テトラカルボキシビシクロ[3.3.0]オクタン-2:4,6:8-二無水物、4,9-ジオキサトリシクロ[5.3.1.0^{2,6}]ウンデカン-3,5,8,10-テトラオン、1S,2S,4R,5R-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、1R,2S,4S,5R-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物などを；

30

40

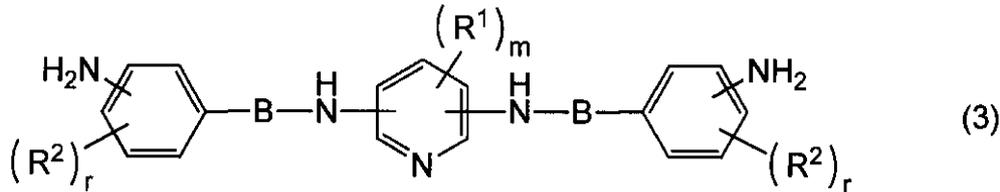
【0021】

芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレントテトラカルボン酸二無水物などを；

それぞれ挙げる事ができるほか、特開2010-97188号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物であって上記以外のものを用いる事ができる。なお、上記のテトラカル

50

【化6】



(式(3)中、Bは、それぞれ独立に、単結合、-CO-、-COO-又は-CO-NH-である。R²は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、アルコキシ基又はフルオロアルキル基である。rは、それぞれ独立に、0~4の整数であり、R²が複数存在する場合、それらR²はそれぞれ独立して上記定義を有する。R¹、mは、上記式(1)のR¹、mとそれぞれ同義である。)

10

【0027】

上記式(3)のR²としては、上記式(1)のR¹で例示した基と同様のものが挙げられる。

rとしては、0~2が好ましく、0がより好ましい。

Bに結合するベンゼン環において、1級アミノ基の結合位置は特に限定しないが、Bに対して3-位又は4-位であるのが好ましく、4-位であるのがより好ましい。

【0028】

ジアミン(D-1)として具体的には、2,6-ビス(4-アミノアニリノ)ピリジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)ピリジン、2,6-ビス(3-アミノアニリノ)ピリジン、2,4-ビス(3-アミノアニリノ)ピリジンが好ましく、これらのうち、特に2,6-ビス(4-アミノアニリノ)ピリジンが好ましい。これらの化合物の少なくともいずれかを用いることにより、ポリアミック酸の主鎖に、「-NH-ピリジン環-NH-」の構造が導入される。これにより、形成された液晶配向膜を用いて液晶表示素子を作製した場合に、その液晶表示素子における高温環境下での電圧保持率特性や、低残像特性を一層高めることができるものと考えられる。

20

【0029】

本発明におけるポリアミック酸を合成するためのジアミンとしては、上記式(2)で表されるジアミン(D-1)のみを使用してもよいし、ジアミン(D-1)とともにその他のジアミンを併用してもよい。

30

【0030】

ここで使用することのできるその他のジアミンとしては、例えば、下記に示す脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミン、ジアミノオルガノシロキサンなどを挙げることができる。これらの具体例としては、脂肪族ジアミンとして、例えば1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどを；

脂環式ジアミンとして、例えば1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなどを；

【0031】

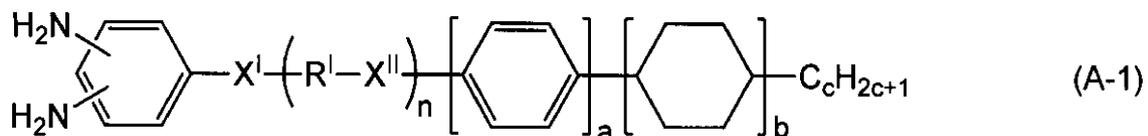
芳香族ジアミンとして、例えばo-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,5-ジアミノナフタレン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4

40

50

、4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、3,6-ジアミノアクリジン、3,6-ジアミノカルバゾール、N-メチル-3,6-ジアミノカルバゾール、N-エチル-3,6-ジアミノカルバゾール、N-フェニル-3,6-ジアミノカルバゾール、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-ベンジジン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-N,N'-ジメチルベンジジン、1,4-ビス-(4-アミノフェニル)-ピペラジン、3,5-ジアミノ安息香酸、ドデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、テトラデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、ドデカノキシ-2,5-ジアミノベンゼン、テトラデカノキシ-2,5-ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ-2,5-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ-2,5-ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ-2,5-ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ-3,5-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-3,5-ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸コレスタニル、3,5-ジアミノ安息香酸コレステニル、3,5-ジアミノ安息香酸ラノスタニル、3,6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタン、3,6-ビス(4-アミノフェノキシ)コレスタン、4-(4'-トリフルオロメトキシベンゾイロキシ)シクロヘキシル-3,5-ジアミノベンゾエート、4-(4'-トリフルオロメチルベンゾイロキシ)シクロヘキシル-3,5-ジアミノベンゾエート、1,1-ビス(4-(4-((アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-ブチルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-(4-((アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-ヘプチルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-(4-((アミノフェノキシ)メチル)フェニル)-4-ヘプチルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-(4-((アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-(4-ヘプチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、2,4-ジアミノ-N,N-ジアリルアニリン、4-アミノベンジルアミン、3-アミノベンジルアミン、1-(2,4-ジアミノフェニル)ピペラジン-4-カルボン酸、4-(モルホリン-4-イル)ベンゼン-1,3-ジアミン、1,3-ビス(N-(4-アミノフェニル)ピペリジニル)プロパン、-アミノ- -アミノフェニルアルキレン、及び下記式(A-1)

【化7】



(式(A-1)中、 X^{I} 及び X^{II} は、それぞれ、単結合、-O-又は-COO-であり、 R^{I} は、炭素数1~3のアルカンジイル基であり、 a は0又は1であり、 b は0~2の整数であり、 c は1~20の整数であり、 n は0又は1である。ただし、 a 及び b が同時に0になることはない。)

で表される化合物などを;

【0032】

ジアミノオルガシロキサンとして、例えば1,3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサンなどを、それぞれ挙げることができるほか、特開2010-97188号公報に記載のジアミンのうち上記以外のものを用いることができる。

【0033】

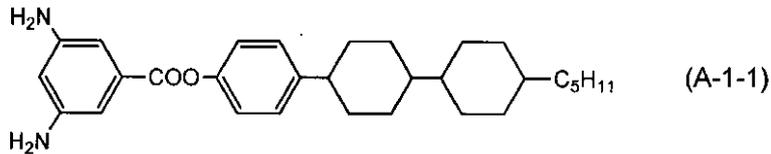
上記式(A-1)における $-X^{\text{I}}-(R^{\text{I}}-X^{\text{II}})_n-$ で表される2価の基としては、炭素数1~3のアルカンジイル基、*-O-、*-COO-又は*-O-CH₂CH₂-O-(ただし、「*」を付した結合手がジアミノフェニル基と結合する。)であるのが好ましい。基 $\text{C}_c\text{H}_{2c+1}$ の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラ

デシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基などを挙げることができる。ジアミノフェニル基における2つの1級アミノ基は、他の基に対して2,4-位又は3,5-位にあるのが好ましい。

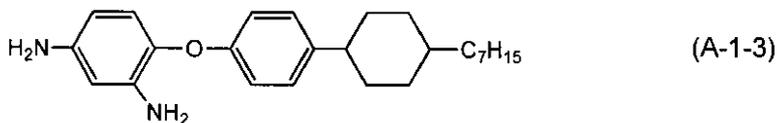
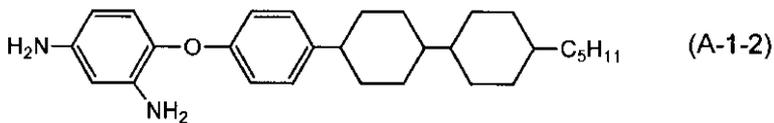
【0034】

上記式(A-1)で表される化合物の具体例としては、例えば下記式(A-1-1)~(A-1-3)のそれぞれで表される化合物などを挙げることができる。

【化8】



10



20

【0035】

ジアミンの全量に対する上記ジアミン(D-1)の比率は、高温環境において高い電圧保持率を維持し、かつ低残像特性をより良好にする観点から、10~100モル%であるのが好ましく、50~100モル%であるのがより好ましく、80~100モル%であるのが更に好ましい。

【0036】

<分子量調節剤>

ポリアミック酸を合成するに際して、上記の如きテトラカルボン酸二無水物及びジアミンとともに、適当な分子量調節剤を用いて末端修飾型の重合体を合成することとしてもよい。かかる末端修飾型の重合体とすることにより、本発明の効果を損なうことなく液晶配向剤の塗布性(印刷性)を更に改善することができる。

30

【0037】

分子量調節剤としては、例えば酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などを挙げることができる。これらの具体例としては、酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、*n*-デシルサクシニック酸無水物、*n*-ドデシルサクシニック酸無水物、*n*-テトラデシルサクシニック酸無水物、*n*-ヘキサデシルサクシニック酸無水物などを；

モノアミン化合物として、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミンなどを；

40

モノイソシアネート化合物として、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを、それぞれ挙げることができる。

【0038】

分子量調節剤の使用割合は、使用するテトラカルボン酸二無水物及びジアミンの合計100重量部に対して、20重量部以下とすることが好ましく、10重量部以下とすることがより好ましい。

【0039】

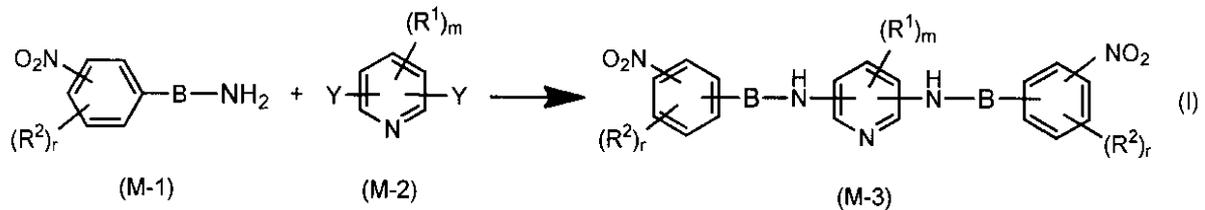
<ジアミン(D-1-1)の合成>

上記式(3)で表される新規化合物であるジアミン(D-1-1)は、有機化学の定法により適宜製造することができる。具体的には、上記式(3)においてBが単結合の化合

50

物の場合、例えば、まず、下記式で表される化合物 (M-1) と化合物 (M-2) とを反応させることによって、中間体 (M-3) を得る (下記反応式 (I) 参照)。

【化 9】



(式中、Yはハロゲン原子である。R¹、R²、m及びrは、それぞれ上記式(3)におけるR¹、R²、m及びrの定義と同じである。)

10

【0040】

Yのハロゲン原子としては、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等が挙げられる。これらのうち、反応性の観点からすると臭素原子が好ましい。

【0041】

反応式(I)の反応は、塩基の存在下、パラジウム触媒などの触媒を用いて行うのが好ましく、その際、ホスフィン化合物を更に用いて行うのが好ましい。

上記反応で使用するパラジウム触媒としては、例えば、トリス(ジベンジリデン)アセトンジパラジウム、Pd(PPh₃)₄、PdCl₂(PPh₃)₂、Pd(OAc)₂、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体等が挙げられる。

20

ホスフィン化合物としては、例えば、2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ピフェニル、トリ(tert-ブチル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、1,1'-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)フェロセン、2,2'-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル、2-ジ-tert-ブチルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)ピフェニル等が挙げられる。

塩基としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、ナトリウムエトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、酢酸ナトリウム等が挙げられる。

【0042】

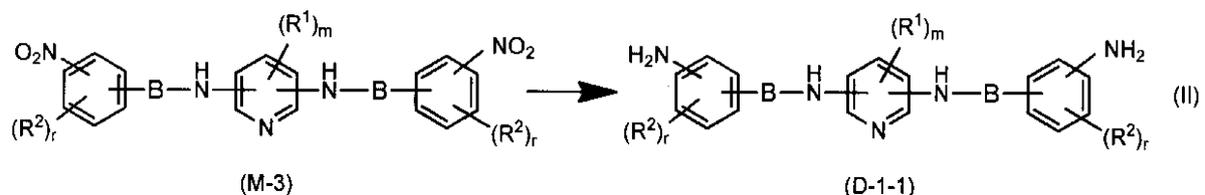
30

反応式(I)の反応温度は、反応方法に応じて適宜設定すればよいが、0~150であるのが好ましく、80~150であるのがより好ましい。反応に使用する有機溶媒としては、例えばトルエンなどを挙げることができる。

【0043】

次いで、中間体(M-3)について、接触還元条件下、ニトロ基の還元及び水酸基の還元的除去を行う。これにより、上記式(3)で表される化合物であるジアミン(D-1-1)を得ることができる(下記反応式(II)参照)。

【化10】



40

(式中、R¹、R²、m及びrは、それぞれ上記式(3)におけるR¹、R²、m及びrの定義と同じである。)

【0044】

反応式(II)の反応は、ニッケル、パラジウム-炭素、PtO₂、Pd(OH)₂などの触媒を用いて、-20~150で行うのが好ましく、0~120で行うのがより好ましい。反応に使用する溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、トルエン、N,

50

N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、1 - メチル - 2 - ピロリドンなどが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

< ポリアミック酸の合成 >

本発明におけるポリアミック酸は、例えば、上記式(2)で表される化合物、好ましくは上記式(3)で表される化合物を含むジアミンと、上記のテトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより得ることができる。ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの使用割合は、ジアミンのアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましく、0.3~1.2当量となる割合が更に好ましい。

10

【 0 0 4 6 】

ポリアミック酸の合成反応は、好ましくは有機溶媒中において行われる。このときの反応温度は-20 ~ 150 が好ましく、0 ~ 100 がより好ましい。また、反応時間は0.1~24時間であるのが好ましく、0.5~12時間であるのがより好ましい。

【 0 0 4 7 】

ここで、有機溶媒としては、例えば非プロトン性極性溶媒、フェノール及びその誘導体、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、炭化水素などを挙げることができる。

【 0 0 4 8 】

これら有機溶媒の具体例としては、上記非プロトン性極性溶媒として、例えばN - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ - ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどを；

20

上記フェノール誘導体として、例えばm - クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノールなどを；

上記アルコールとして、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどを；

上記ケトンとして、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどを；

30

【 0 0 4 9 】

上記エステルとして、例えば乳酸エチル、乳酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチルなどを；

上記エーテルとして、例えばジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール - n - プロピルエーテル、エチレングリコール - i - プロピルエーテル、エチレングリコール - n - ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラヒドロフランなどを；

40

上記ハロゲン化炭化水素として、例えばジクロロメタン、1,2 - ジクロロエタン、1,4 - ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、o - ジクロルベンゼンなどを；

上記炭化水素として、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテルなどを、それぞれ挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

50

これらの有機溶媒のうち、非プロトン性極性溶媒並びにフェノール及びその誘導体よりなる群（第一群の有機溶媒）から選択される１種以上、又はその第一群の有機溶媒から選択される１種以上と、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素及び炭化水素よりなる群（第二群の有機溶媒）から選択される一種以上との混合物を使用することが好ましい。後者の場合、第二群の有機溶媒の使用割合は、第一群の有機溶媒及び第二群の有機溶媒の合計に対して、好ましくは５０重量％以下であり、より好ましくは４０重量％以下である。

【００５１】

有機溶媒の使用量（ a ）は、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの合計量（ b ）が、反応溶液の全量（ $a + b$ ）に対して０．１～５０重量％になるような量とすることが好ましい。

10

【００５２】

以上のようにして、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。この反応溶液はそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離した上で液晶配向剤の調製に供してもよい。あるいは、単離したポリアミック酸を精製した上で液晶配向剤の調製に供してもよい。ポリアミック酸の単離及び精製は公知の方法に従って行うことができる。

【００５３】

<イミド化重合体>

本発明におけるイミド化重合体（ポリイミド）は、上記合成したポリアミック酸を脱水閉環してイミド化することにより得ることができる。この場合、ポリアミック酸を溶解してなる上記反応溶液をそのまま脱水閉環反応に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで脱水閉環反応に供してもよい。あるいは、単離したポリアミック酸を精製したうえで脱水閉環反応に供してもよい。

20

【００５４】

本発明におけるポリイミドは、その前駆体であるポリアミック酸が有していたアミック酸構造のすべてを脱水閉環した完全イミド化物であってもよく、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸構造とイミド環構造が併存する部分イミド化物であってもよい。本発明におけるポリイミドは、そのイミド化率が３０％以上であることが好ましく、５０～９９％であることがより好ましく、６５～９９％であることがより好ましい。このイミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。ここで、イミド環の一部がイソイミド環であってもよい。

30

【００５５】

ポリアミック酸の脱水閉環は、好ましくはポリアミック酸を加熱する方法により、又はポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。このうち、後者の方法によることが好ましい。

【００５６】

上記ポリアミック酸の溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸のアミック酸構造の１モルに対して０．０１～２．０モルとすることが好ましい。脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの３級アミンを用いることができる。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤１モルに対して０．０１～１．０モルとすることが好ましい。脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。脱水閉環反応の反応温度は好ましくは０～１８０℃であり、より好ましくは１０～１５０℃である。反応時間は好ましくは１．０～１２０時間であり、より好ましくは２．０～３０時間である。

40

【００５７】

このようにしてポリイミドを含有する反応溶液が得られる。この反応溶液は、これをそ

50

のまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除いたうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミドを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、又は単離したポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。これらの精製操作は公知の方法に従って行うことができる。

【0058】

<重合体の溶液粘度>

以上のようにして得られる本発明におけるポリアミック酸又はイミド化重合体（以下、特定重合体ともいう）は、これを濃度10重量%の溶液としたときに、20～800 mPa・sの溶液粘度を持つものであることが好ましく、30～500 mPa・sの溶液粘度を持つものであることがより好ましい。なお、上記重合体の溶液粘度（mPa・s）は、

10

【0059】

<その他の添加剤>

本発明の液晶配向剤は、上記の如く特定重合体を含むが、必要に応じてその他の成分を含むしてもよい。かかるその他の成分としては、例えば、特定重合体以外のその他の重合体、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物（以下、「エポキシ化合物」という。）、官能性シラン化合物などを挙げることができる。

20

【0060】

[その他の重合体]

その他の重合体は、溶液特性及び電気特性の改善のために使用することができる。かかるその他の重合体は、特定重合体以外の重合体であり、例えば式(2)で表される化合物を含まないジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られるポリアミック酸（以下、「他のポリアミック酸」という。）、該他のポリアミック酸を脱水閉環してなるポリイミド（以下、「他のポリイミド」という。）、ポリアミック酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、ポリシロキサン、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ（スチレン-フェニルマレイミド）誘導体、ポリ（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。これらのうち、他のポリアミック酸又は他のポリイミドが好ましく、他のポリアミック酸がより好ましい。なお、他のポリアミック酸又は他のポリイミドを合成するために用いるテトラカルボン酸二無水物及びジアミンとしては、特定重合体を合成するために用いられる化合物を挙げることができる。

30

【0061】

その他の重合体を液晶配向剤に添加する場合、その配合比率は、液晶配向剤中の全重合体量に対して50重量%以下が好ましく、0.1～40重量%がより好ましく、0.1～30重量%が更に好ましい。

【0062】

[エポキシ化合物]

上記エポキシ化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2,2-ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N-ジグリシジル-ベンジルアミン、N,N-ジグリシジル-アミノメチルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-シクロヘキシルアミンなどを好ましいものとして挙げることができる。

40

【0063】

50

の全重量に占める割合)は、粘性、揮発性などを考慮して適宜に選択されるが、好ましくは1～10重量%の範囲である。すなわち、本発明の液晶配向剤は、後述するように基板表面に塗布され、好ましくは加熱されることにより液晶配向膜である塗膜又は液晶配向膜となる塗膜が形成されるが、このとき、固形分濃度が1重量%未満である場合には、塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得にくい。一方、固形分濃度が10重量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得にくく、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣るおそれがある。

【0069】

特に好ましい固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する際に用いる方法によって異なる。例えばスピナー法による場合には固形分濃度1.5～6.0重量%の範囲が特に好ましい。印刷法による場合には、固形分濃度を3～9重量%の範囲とし、それにより溶液粘度を12～50mPa・sの範囲とすることが特に好ましい。インクジェット法による場合には、固形分濃度を1～5重量%の範囲とし、それにより、溶液粘度を3～15mPa・sの範囲とすることが特に好ましい。

本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは10～50であり、より好ましくは20～30である。

【0070】

<液晶配向膜及び液晶表示素子>

本発明の液晶配向膜は、上記の液晶配向剤により形成される。また、本発明の液晶表示素子は、上記の液晶配向剤により形成された液晶配向膜を具備するものである。液晶表示素子における動作モードについて、IPS型やTN型、STN型といった水平配向型に適用してもよいし、VA型のような垂直配向型に適用してもよいが、好ましくは水平配向型であり、その中でも特にIPS型に適用するのが好ましい。

【0071】

以下に、本発明の液晶表示素子の製造方法を説明するとともに、その説明の中で本発明の液晶配向膜の製造方法についても説明する。本発明の液晶表示素子は、例えば以下(1)～(3)の工程により製造することができる。工程(1)は、所望の動作モードによって使用基板が異なる。工程(2)及び(3)は各動作モードに共通である。

【0072】

[工程(1):塗膜の形成]

先ず基板上に本発明の液晶配向剤を塗布し、次いで塗布面を加熱することにより基板上に塗膜を形成する。

【0073】

(1-1)TN型、STN型又はVA型液晶表示素子を製造する場合、パターンニングされた透明導電膜が設けられている基板二枚を一对として、その各透明性導電膜形成面上に、本発明の液晶配向剤を、好ましくはオフセット印刷法、スピコート法、ロールコート法又はインクジェット印刷法によりそれぞれ塗布し、次いで、各塗布面を加熱(好ましくは予備加熱(プレバーク)及び焼成(ポストバーク)からなる二段階加熱)することにより塗膜を形成する。

【0074】

基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス;ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリ(脂環式オレフィン)などのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。

基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ(SnO_2)からなるNESAM膜(米国PPG社登録商標)、酸化インジウム-酸化スズ($\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$)からなるITO膜などを用いることができる。なお、パターンニングされた透明導電膜を得るには、例えばパターンなし透明導電膜を形成した後フォトリソグラフィによりパターンを形成する方法、透明導電膜を形成する際に所望のパターンを有するマスクを用いる方法などによることができる。

【0075】

液晶配向剤の塗布に際しては、基板表面及び透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板表面のうち塗膜を形成すべき面に、官能性シラン化合物、官能性チタン化合物などを予め塗布する前処理を施しておいてもよい。

【0076】

液晶配向剤を塗布した後、その塗布面を、次いで予備加熱（プレバーク）し、更に焼成（ポストバーク）することにより塗膜を形成する。プレバーク条件は、例えば40～120において0.1～5分であり、ポストバーク条件は、好ましくは120～300、より好ましくは150～250において、好ましくは5～200分、より好ましくは10～100分である。形成される塗膜の膜厚は、好ましくは0.001～1μmであり、より好ましくは0.005～0.6μmである。

10

【0077】

(1-2)IPS型液晶表示素子を製造する場合、櫛歯型にパターニングされた透明導電膜が設けられている基板の導電膜形成面と、導電膜が設けられていない対向基板の一面とに、本発明の液晶配向剤をそれぞれ塗布し、次いで各塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。このとき使用される基板及び透明導電膜の材質、塗布方法、塗布後の加熱条件、透明導電膜のパターニング方法、基板の前処理ならびに形成される塗膜の好ましい膜厚については上記(1-1)と同様である。

【0078】

上記(1-1)及び(1-2)のいずれの場合も、基板上に液晶配向剤を塗布した後、有機溶媒を除去することによって配向膜となる塗膜が形成される。このとき、本発明の液晶配向剤に含有される重合体が、ポリアミック酸であるか、又はイミド環構造とアミック酸構造とを有するイミド化重合体である場合には、塗膜形成後に更に加熱することによって脱水閉環反応を進行させ、よりイミド化された塗膜としてもよい。

20

【0079】

[工程(2):ラビング処理]

TN型、STN型又はIPS型液晶表示素子を製造する場合には、上記のようにして形成された塗膜を、例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を施す。これにより、液晶分子の配向能が塗膜に付与されて液晶配向膜となる。

【0080】

さらに、上記の液晶配向膜に対し、液晶配向膜の一部に紫外線を照射することによって液晶配向膜の一部の領域のプレチルト角を変化させる処理や、液晶配向膜表面の一部にレジスト膜を形成した上で先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去する処理を行い、液晶配向膜が領域ごとに異なる液晶配向能を持つようになることによって得られる液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。

30

【0081】

なお、VA型液晶表示素子を製造する場合には、上記のようにして形成された塗膜をそのまま液晶配向膜として使用することができるが、上記のラビング処理を施してもよい。

【0082】

[工程(3):液晶セルの構築]

上記のようにして液晶配向膜が形成された一对の基板につき、二枚の基板の液晶配向膜のラビング方向が直交又は逆平行となるように対向配置して液晶セルを構築する。液晶セルを構築するには、例えば以下の2つの方法が挙げられる。

40

第1の方法は、先ずそれぞれの液晶配向膜が対向するように間隙（セルギャップ）を介して2枚の基板を対向配置し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせる。次に、基板表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填し、その後、注入孔を封止することで、液晶セルを構築する。

第2の方法は、ODF（One Drop Fill）方式と呼ばれる手法である。この手法では、まず、液晶配向膜を形成した2枚の基板のうち一方の基板上の所定の場所に例えば紫外光硬化性のシール材を塗布し、更に液晶配向膜面上に液晶を滴下した後、液

50

晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせる。次いで、基板の全面に紫外光を照射してシール剤を硬化することで、液晶セルを構築する。

【0083】

シール剤としては、例えば硬化剤及びスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂などを用いることができる。

【0084】

液晶としては、ネマチック液晶、スメクチック液晶を挙げることができ、その中でもネマチック液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ピフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ピフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などを用いることができる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶；商品名「C-15」、「CB-15」（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤；p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶などを、添加して使用してもよい。

【0085】

そして、構築された液晶セルの外表面に、偏光板を、その偏光方向が各基板に形成された液晶配向膜のラビング方向と一致又は直交するように貼り合わせる。これにより、液晶表示素子を得ることができる。液晶セルの外表面に貼り合わされる偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と称される偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板又はH膜そのものからなる偏光板を挙げることができる。

【0086】

本発明の液晶表示素子は、種々の装置に有効に適用することができ、例えば、時計、携帯型ゲーム、ワープロ、ノート型パソコン、カーナビゲーションシステム、カムコーダー、PDA、デジタルカメラ、携帯電話、各種モニター、液晶テレビなどの表示装置に用いることができる。

【実施例】

【0087】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

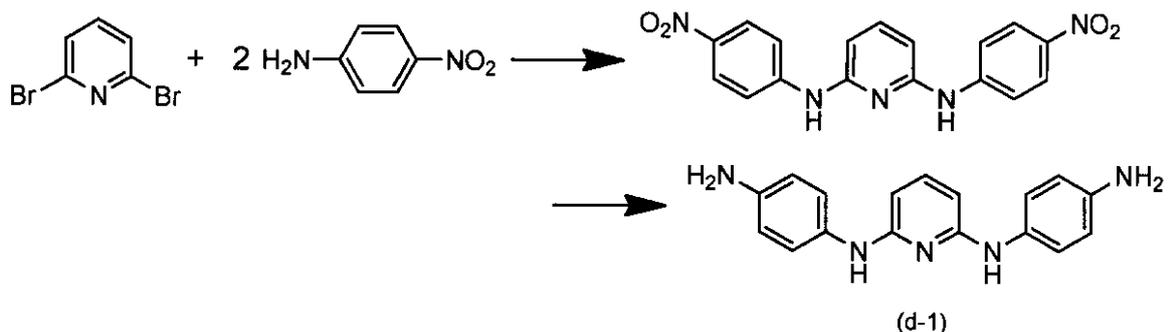
【0088】

<ジアミンの合成>

[合成例1]

下記スキーム1に従って、化合物(d-1)を合成した。なお、必要に応じて下記のスケールで繰り返すことにより、以降のポリアミック酸の合成例における必要量を確保した。

【化11】



scheme1

【0089】

冷却管及び温度計を備えた1L三口フラスコに、窒素雰囲気下中、4-ニトロアニリン 33.1g、2,6-ジブロモピリジン 23.7g、トリス(ジベンジリデン)アセトン

ジパラジウム 3.7 g、2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ピフェニル 2.4 g、ナトリウム tert-ブトキシド 28.8 g、トルエン 500 mL を混合し、110 で 12 時間加熱攪拌し反応させた。放冷した後、析出物をろ過により回収した。蒸留水、エタノールで十分に洗浄した後乾燥し、中間体 28.8 g (収率 82%) を得た。

【0090】

続いて、冷却管及び温度計を備えた 1 L 三口フラスコに、窒素雰囲気下中、中間体 28.8 g、Pd/C 5.0 g、テトラヒドロフラン 400 mL、エタノール 100 mL を混合し、攪拌した。ヒドラジン-水和物 41 mL を滴下し、25 で 1 時間攪拌した後、70 で 6 時間加熱攪拌し反応させた。反応溶液に N,N-ジメチルホルムアミド 100 mL を添加した後、セライトろ過により Pd/C を除去した。ろ液と蒸留水 300 mL とを混合し、析出物をろ過により回収した。蒸留水、エタノールで十分に洗浄した後乾燥し、ジアミン化合物 (d-1) 18.4 g (収率 77%) を得た。

【0091】

< ポリアミック酸の合成 >

[合成例 2]

N-メチル-2-ピロリドン 2800 g に、ジアミンとして化合物 (d-1) を 291 g (1.0 mol) および、テトラカルボン酸二無水物として、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 196 g (1.0 mol) とを溶解し、40 で 4 時間反応を行った。これにより、ポリアミック酸 (PA-1) を 15 重量% 含有する溶液を得た。この溶液を 10 重量% に希釈し、粘度を測定した結果は、58 mPa·s であった。

【0092】

[合成例 3 ~ 8、比較合成例 1 ~ 6]

テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの種類、使用したモル数を下記表 1 のようにした以外は、合成例 1 と同様にしてポリアミック酸 (PA-2) ~ (PA-7)、(PAR-1) ~ (PAR-6) をそれぞれ 15 重量% 含有する溶液を得た。

【表 1】

	テトラカルボン酸無水物/mol			ジアミン/mol						重合体	
	T-1	T-2	T-3	d-1	d-2	d-3	d-4	d-5	d-6	名称	溶液粘度 /mPa·s
合成例 2	-	-	1	1	-	-	-	-	-	PA-1	58
合成例 3	-	-	1	0.5	0.5	-	-	-	-	PA-2	73
合成例 4	-	0.5	0.5	1	-	-	-	-	-	PA-3	89
合成例 5	-	0.2	0.8	0.5	0.5	-	-	-	-	PA-4	82
合成例 6	-	-	1	0.5	-	0.5	-	-	-	PA-5	52
合成例 7	-	-	1	0.5	-	-	0.5	-	-	PA-6	47
合成例 8	0.8	0.2	-	0.5	0.5	-	-	-	-	PA-7	80
比較合成例 1	-	-	1	-	-	-	-	1	-	PAR-1	77
比較合成例 2	-	-	1	-	-	-	-	-	1	PAR-2	65
比較合成例 3	-	-	1	-	0.5	-	-	0.5	-	PAR-3	74
比較合成例 4	-	0.5	0.5	-	-	-	-	1	-	PAR-4	91
比較合成例 5	-	0.2	0.8	-	0.5	-	-	0.5	-	PAR-5	81
比較合成例 6	-	-	1	-	-	0.5	-	0.5	-	PAR-6	60

【0093】

表 1 中、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの略称は、それぞれ以下のとおりである。

[テトラカルボン酸二無水物]

T-1: 2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物

T-2: ピロメリット酸二無水物

T-3: 1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

[ジアミン]

d-2: p-フェニレンジアミン

d - 3 : 1 , 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン

d - 4 : 4 - アミノフェニル - 4 ' - アミノベンゾエート

d - 5 : 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルアミン

d - 6 : 2 , 4 - ジアミノジフェニルアミン

【 0 0 9 4 】

< 液晶配向剤の調製 >

[実施例 1]

上記合成例 2 で得たポリアミック酸 (P A - 1) を含有する溶液に、 γ -ブチロラクトン (B L)、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 及びブチルセロソルブ (B C) を加え、更にエポキシ化合物として N , N , N ' , N ' - テトラグリシジル - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタンを、重合体の合計 1 0 0 重量部に対して 2 0 重量部加えて十分に攪拌し、溶媒組成が B L : N M P : B C = 4 0 : 4 0 : 2 0 (重量比)、固形分濃度 4 . 0 重量 % の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターを用いて濾過し、液晶配向剤を得た。

10

【 0 0 9 5 】

[実施例 2 ~ 7、比較例 1 ~ 6]

ポリアミック酸の種類をそれぞれ (P A - 2) ~ (P A - 7)、(P A R - 1) ~ (P A R - 6) のいずれかに変更した以外は実施例 1 と同様にして液晶配向剤を調製した。

【 0 0 9 6 】

< 液晶セルの製造 >

調製した実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 6 のそれぞれの液晶配向剤を、スピンコーターを用いて I T O 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に塗布し、80℃ のホットプレート上で 1 分間加熱 (プレバーク) して溶媒を除去した後、200℃ のホットプレート上で 1 0 分間加熱 (ポストバーク) して、平均膜厚 6 0 0 \AA の塗膜を形成した。この塗膜に対し、レーヨン布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロール回転数 1 0 0 0 r p m、ステージ移動速度 2 5 m m / 秒、毛足押し込み長さ 0 . 4 m m でラビング処理を行い、液晶配向能を付与した。その後、超純水中で 1 分間超音波洗浄を行い、次いで 1 0 0 $^{\circ}$ C クリーンオープン中で 1 0 分間乾燥することにより、液晶配向膜を有する基板を得た。この操作を繰り返し、液晶配向膜を有する基板を一对 (2 枚) 得た。

20

【 0 0 9 7 】

次に、上記一对の基板の液晶配向膜を有するどちらか一枚の外縁に、直径 5 . 5 μ m の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤を塗布した後、液晶配向膜面が相対するように、かつ各配向膜におけるラビング方向が直交するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。次いで、液晶注入口より一对の基板間に、ネマチック液晶 (メルク社製、M L C - 2 0 4 2) を充填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止することにより、液晶セルを製造した。

30

【 0 0 9 8 】

< 液晶セルの評価 >

(1) 電圧保持率の測定

上記で製造した液晶セルにつき、90℃ の温度下で、5 V の電圧を 6 0 マイクロ秒の印加時間、1 6 7 ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から 1 6 7 ミリ秒後の電圧保持率 (V H R) を測定した。測定装置は (株) 東陽テクニカ製 V H R - 1 を使用した。電圧保持率が 9 0 % 以上の場合を「良好」、9 0 % 未満の場合を「不良」と評価した。

40

【 0 0 9 9 】

(2) 残留 D C の測定

上記で製造した液晶セルにつき、60℃ の温度下で 3 V のオフセット電圧を加えた 3 0 H z / \pm 3 V の矩形波を 1 2 0 分間印加し、3 V のオフセット電圧を切った直後に液晶セルに残る残留 D C 電圧 (V) をフリッカー消去法で測定した。残留 D C 電圧が 1 V 以下を「良好」、1 V よりも大きい場合を「不良」と評価した。

【 0 1 0 0 】

50

上記(1)及び(2)の結果を以下の表2に示す。

【表2】

	重合体	電圧保持特性		低残像特性	
		VHR /%	評価	残留DC電圧 /V	評価
実施例1	PA-1	95.6	良好	0.2	良好
実施例2	PA-2	91.5	良好	0.3	良好
実施例3	PA-3	92.1	良好	0.6	良好
実施例4	PA-4	90.3	良好	0.4	良好
実施例5	PA-5	91.5	良好	0.1	良好
実施例6	PA-6	94.2	良好	0.1	良好
実施例7	PA-7	90.4	良好	0.2	良好
比較例1	PAR-1	89.7	不良	1.4	不良
比較例2	PAR-2	85.1	不良	2	不良
比較例3	PAR-3	80.2	不良	1.5	不良
比較例4	PAR-4	84.0	不良	2.4	不良
比較例5	PAR-5	77.8	不良	1.8	不良
比較例6	PAR-6	79.6	不良	1.2	不良

10

20

【0101】

表2に示すように、実施例1～6の液晶セルは、いずれも、高温環境での電圧保持特性が良好であるとともに、残留DC特性が良好であった。中でも、実施例1,6の液晶セルは、90での電圧保持率が94%以上と高く、かつ計測した残留DC電圧が0.2V以下であり、高温環境での電圧保持特性及び低残像特性の両者が特に優れていた。これに対し、比較例1～6のものでは、いずれも、電圧保持率が90%未満と低く、また、残留DC電圧については1.2V以上と大きい値を示した。

フロントページの続き

- (72)発明者 泉 謙一
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 阿部 翼
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 廣田 かおり

- (56)参考文献 特開平3 - 81264 (JP, A)
Taremi, Fatemeh; Mehdipour-Ataei, Shahram; Mahmoudi, Ali, Synthesis and properties of new heat-resistant pyridine-based polyimides containing preformed amide units, Iranian Polymer Journal (2010), 19(11), 875-883, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2010年, volume19(11), p875-883
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/1337
CAplus/REGISTRY(STN)