

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5365780号
(P5365780)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(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 6 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2009-26835 (P2009-26835)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成21年2月9日(2009.2.9)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2010-2880 (P2010-2880A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成22年1月7日(2010.1.7)	(74) 代理人	100080609
審査請求日	平成23年9月13日(2011.9.13)		弁理士 大島 正孝
(31) 優先権主張番号	特願2008-69302 (P2008-69302)	(74) 代理人	100122404
(32) 優先日	平成20年3月18日(2008.3.18)		弁理士 勝又 秀夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100109287
(31) 優先権主張番号	特願2008-135447 (P2008-135447)		弁理士 白石 泰三
(32) 優先日	平成20年5月23日(2008.5.23)	(72) 発明者	林 英治
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都中央区築地五丁目6番10号 J
			S R株式会社内
		(72) 発明者	中田 正一
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J
			S R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

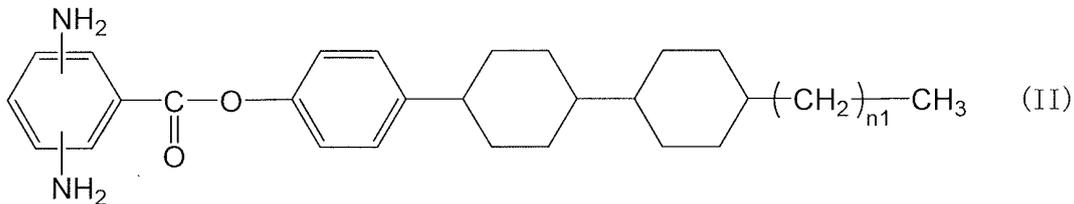
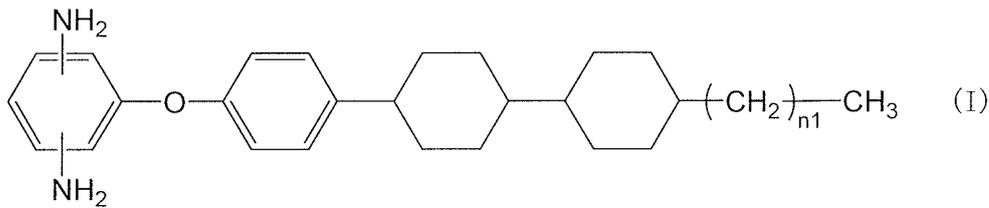
【請求項1】

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およびそのイミド化重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する液晶配向剤であって、

前記ジアミンが、

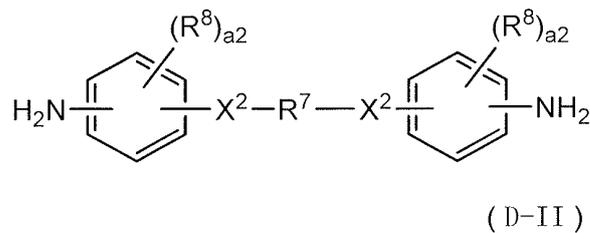
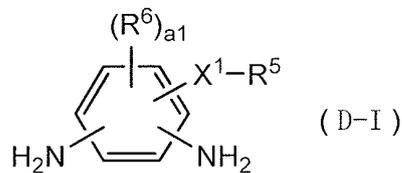
下記式(I)または(II)

【化 1】



(上記式中、 n_1 は、それぞれ独立に、1 ~ 8 の整数である。)
 で表される化合物と、
 下記式 (D - I) および (D - I I)

【化 2】



(式 (D - I) 中、 X^1 は - O - 、 - C O O - 、 - O C O - 、 - N H C O - 、 - C O N H - および - C O - から選ばれる 2 価の有機基を示し、 R^5 はステロイド骨格を有する 1 価の有機基をし、 R^6 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 a_1 は 0 ~ 3 の整数を示し、式 (D - I I) 中、 X^2 は、それぞれ、- O - 、 - C O O - 、 - O C O - 、 - N H C O - 、 - C O N H - および - C O - から選ばれる 2 価の有機基を示し、 R^7 はステロイド骨格を有する 2 価の有機基を示し、 R^8 は、それぞれ、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 a_2 は、それぞれ、0 ~ 3 の整数を示す。)

のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも 1 種とを含むものであることを特徴とする、前記液晶配向剤。

【請求項 2】

テトラカルボン酸二無水物が、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 - 二無水物を含むものである、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【請求項 3】

テトラカルボン酸二無水物と、上記式 (I) および (I I) のそれぞれで表される化合物のいずれをも含まないジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸およびそのイミド化重合体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合体をさらに含有する、請求項 1

10

20

30

40

50

または 2 に記載の液晶配向剤。

【請求項 4】

上記液晶配向剤中に含有されるポリアミック酸の有するアミック酸構造の数ならびにイミド化重合体の有するアミック酸構造の数およびイミド環の数の合計に対するイミド化重合体の有するイミド環の数の割合が 40% 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項 5】

垂直配向型の液晶配向膜の形成に用いられることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備することを特徴とする、液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向剤および液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、液晶表示素子としては、透明導電膜が設けられている基板の表面にポリイミドなどからなる液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その一对(2枚)を対向配置してその間隙内に正の誘電異方性を有するネマチック型液晶の層を充填してサンドイッチ構造のセルとし、当該液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に 90°捻れるようにした、いわゆる TN 型 (Twisted Nematic) 液晶セルを有する TN 型液晶表示素子が知られている。また、最近においては、TN 型液晶表示素子に比してデューティー比が高く、STN (Super Twisted Nematic) 型液晶表示素子が開発されている。この STN 型液晶表示素子は、ネマチック型液晶に光学活性物質であるカイラル剤をブレンドしたものを液晶として用い、当該液晶分子の長軸が基板間で 180°以上にわたって連続的に捻れる状態となることにより生じる複屈折効果を利用するものである。これら TN 型液晶表示素子および STN 型液晶表示素子における液晶の配向は、通常、ラビング処理が施された液晶配向膜により発現される。

また、これらとは別の種類の液晶表示素子として、負の誘電異方性を有する液晶分子を基板に垂直に配向させる VA (Vertical Alignment) 型液晶表示素子も知られている。VA 型液晶表示素子においては、基板間に電圧を印加して液晶分子が基板に平行な方向に向かって傾く際に、液晶分子が基板法線方向から基板面内の一方向に向かって傾くようにする必要がある。このための手段として、例えば、ITO 上に突起を形成して液晶の配向方向を制御する MVA 方式 (特許文献 1 および非特許文献 1)、電極構造を工夫して配向方向を制御する EVA 方式 (非特許文献 2)、光照射によって配向膜を変性して配向方向を制御する光配向方式 (非特許文献 3) などが提案されている。

【0003】

ところで、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの重縮合により得られるポリイミドは、耐熱性および耐薬品性に優れていることが知られている。それゆえ、ポリイミドは様々な用途に用いられており、特に電気、電子材料分野においては、保護材料、絶縁材料などとして広く用いられている。特に液晶表示素子の配向膜用途においては、塗膜の耐久性の観点から、これまでポリイミドがもっぱら用いられてきた。しかし、液晶表示素子の高性能化、表示の高密度化等が図られる中で、ポリイミドの表面特性が特に重視され、従来のポリイミド配向膜にも増して優れた性能が要求されるようになってきている。例えば液晶配向規制力、プレチルト角特性、残像特性などについて、より高度な性能の発現が求められている。

ポリイミドからなる液晶配向膜は、通常、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸や、それを脱水閉環させてなる可溶性のイミド化重合体の有機溶媒溶液である液晶配向剤を、

10

20

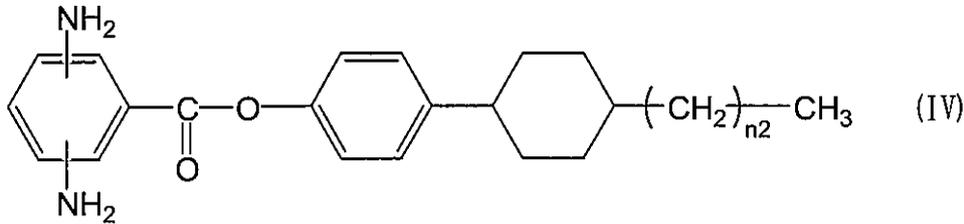
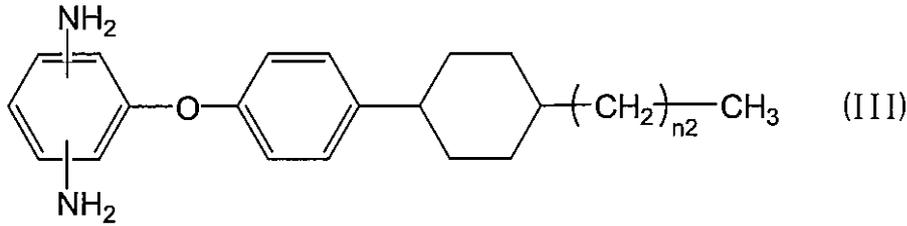
30

40

50

基板上に塗布し、加熱によりイミド化することにより得られる。特許文献2によると、下記式(III)または(IV)

【化1】



10

(式(III)および(IV)中、 n_2 は、それぞれ、4または6である。)で表される構造のジアミンから合成されるポリアミック酸またはそのイミド化重合体を含む液晶配向剤を用いることにより、安定なプレチルト角を与える液晶配向膜が形成されるという。この技術は、液晶配向膜に上記式(III)または(IV)で表されるジアミンに由来する液晶類似骨格を導入することによってプレチルト角の安定化を図ったものである。かかる構造を有する重合体を適用することで、垂直配向性の優れた、VA型液晶表示素子用液晶配向膜(以下、「垂直配向型の液晶配向膜」ともいう。)を形成することができるという。しかし、特許文献2においては、電圧保持率および残像特性は改善されていない。

20

一方、特許文献3では、テトラカルボン酸二無水物として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-2:3,5:6-二無水物を用いて合成される重合体を含む液晶配向剤を用いることにより、高温領域での高い電圧保持率を達成すると報告されている。しかし、この技術においても、残像特性を改善するには至っていない。

30

ここで、液晶表示素子の製造工程に眼を向けると、近年の発展には見るべき進展がある。例えば、一对の基板の間隙内に液晶材料を充填する方法として、従来、間隙を介して一对の基板を対向配置した後、その間隙に液晶を吸入する方法が採られてきた。しかし近年、これに代わる新たな方法として、液晶滴下(One Drop Fill=ODF)方式が提案されている(特許文献4)。ODF方式は、液晶材料の液滴を基板の液晶配向膜上に滴下し、該液滴を対向基板で押し広げつつ、真空中で基板を貼り合わせる方法である。この方法によると、液晶充填工程に要する時間を大幅に短縮できる利点があるが、液晶滴下部分に滴下痕が生じ、これを液晶表示素子としたときに該滴下痕が液晶配向ムラとなって視認されてしまうとの問題が指摘されている。この液晶配向ムラは、液晶配向膜上に液晶材料を滴下したときの衝撃により、液晶配向膜の配向性が局所的に乱れることに起因すると考えられている。この問題を解決するために、液晶配向膜材料からの解決が試みられている(特許文献5)が、未だ不十分であり、特にODF方式によりVA型液晶表示素子を製造する場合の上記液晶配向ムラの抑制が求められている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平11-258605号公報

【特許文献2】特開平09-278724号公報

50

【特許文献3】特許平11-84391号公報
 【特許文献4】特開平6-3635号公報
 【特許文献5】特開2007-183564号公報
 【特許文献6】特開平6-222366号公報
 【特許文献7】特開平6-281937号公報
 【特許文献8】特開平5-107544号公報
 【特許文献9】特開平4-281427号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】“液晶”vol.3 No.2 117(1999年)

10

【非特許文献2】“液晶”vol.3 No.4 272(1999年)

【非特許文献3】“Jpn J. Appl. Phys.” Vol36 L428 (1997年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の第一の目的は、電圧保持率と残像特性に優れた液晶配向膜を与える液晶配向剤を提供することである。本発明の第二の目的は、液晶充填工程にODF方式を採用した場合でも、液晶滴下に起因する液晶配向ムラが生じない液晶配向膜を与える液晶配向剤を提供することである。かかる本発明の液晶配向剤は、特に垂直配向型の液晶表示素子の液晶配向膜の形成に、好ましく使用することができる。

20

本発明のさらに他の目的は、表示品位に優れる液晶表示素子を提供することである。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記の事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するジアミンを用いて合成される特定の重合体を含有する液晶配向剤を用いることにより、電圧保持率と残像特性に優れた液晶配向膜を形成できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の上記目的および利点は、第一に、
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およびそのイミド化重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する液晶配向剤であって、

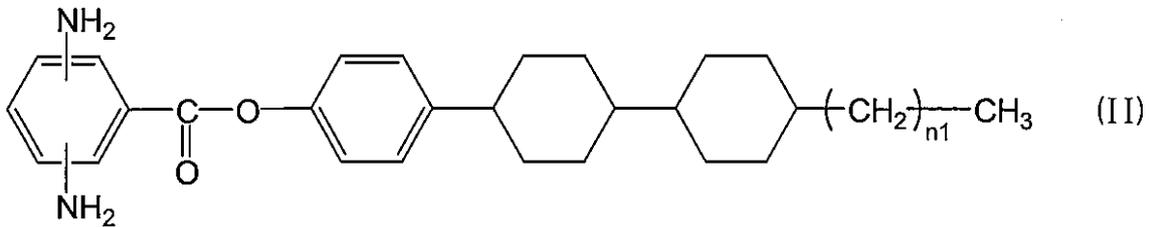
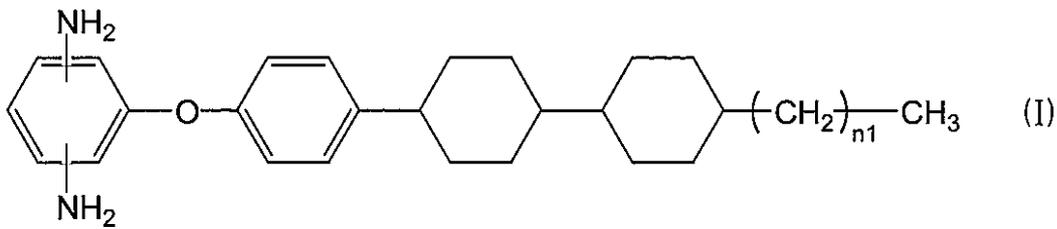
30

前記ジアミンが、

下記式(I)および(II)

【0008】

【化 2】



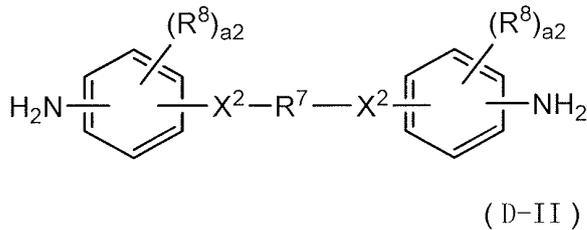
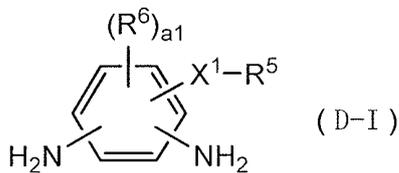
10

【0009】

(上記式中、 n_1 は、それぞれ独立に、1 ~ 8 の整数である。) のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも1種と、下記式 (D-I) および (D-II)

20

【化 2 4】



30

(式 (D-I) 中、 X^1 は -O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH- および -CO- から選ばれる 2 価の有機基を示し、 R^5 はステロイド骨格を有する 1 価の有機基をし、 R^6 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 a_1 は 0 ~ 3 の整数を示し、式 (D-II) 中、 X^2 は、それぞれ、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH- および -CO- から選ばれる 2 価の有機基を示し、 R^7 はステロイド骨格を有する 2 価の有機基を示し、 R^8 は、それぞれ、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 a_2 は、それぞれ、0 ~ 3 の整数を示す。)

40

のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも1種とを含むものである、前記液晶配向剤によって達成される。

本発明の上記目的および利点は、第二に、上記液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備する液晶表示素子によって達成される。

【発明の効果】

【0010】

本発明の液晶配向剤は、電圧保持率と残像特性に優れた液晶配向膜を与える。また、本

50

発明の液晶配向剤は、液晶充填工程にODF方式を採用した場合でも、液晶滴下に起因する液晶配向ムラが生じることのない液晶配向膜を与える。本発明の液晶配向剤は、TN型およびSTN型液晶表示素子などに使用することができ、特にVA型液晶表示素子に特に好適に使用することができる。

本発明の液晶表示素子は、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、計数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビなどの表示装置に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】残像特性評価のための透明電極の構造を示す概略説明図。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

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およびそのイミド化重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含有し、ただし前記ジアミンが、

上記式(I)および(II)のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも1種と、

上記式(D-I)および(D-II)のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも1種と

20

を含むものであることを特徴とする。

<テトラカルボン酸二無水物>

本発明で用いられるポリアミック酸を合成するために使用できるテトラカルボン酸二無水物としては、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジクロロ-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジシクロヘキシル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、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、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-5-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、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-エチル-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、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-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、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-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、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、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-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、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5,8-ジメチル-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、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、ピシクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3-オキサピシクロ[3.2.1]オクタン-2,4-ジ

30

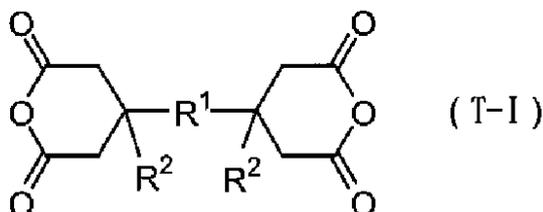
40

50

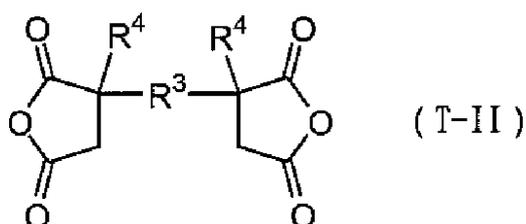
オン - 6 - スピロ - 3' - (テトラヒドロフラン - 2', 5' - ジオン)、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシ - 2 - カルボキシメチルノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - 二無水物、4, 9 - ジオキサトリシクロ [5.3.1.0^{2,6}] ウンデカン - 3, 5, 8, 10 - テトラオン、下記式 (T-I) および (T-II)

【0013】

【化3】



10



20

(式中、R¹ および R³ は、それぞれ、芳香環を有する 2 価の有機基を示し、R² および R⁴ は、それぞれ、水素原子またはアルキル基を示し、複数存在する R² および R⁴ はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

のそれぞれで表される化合物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

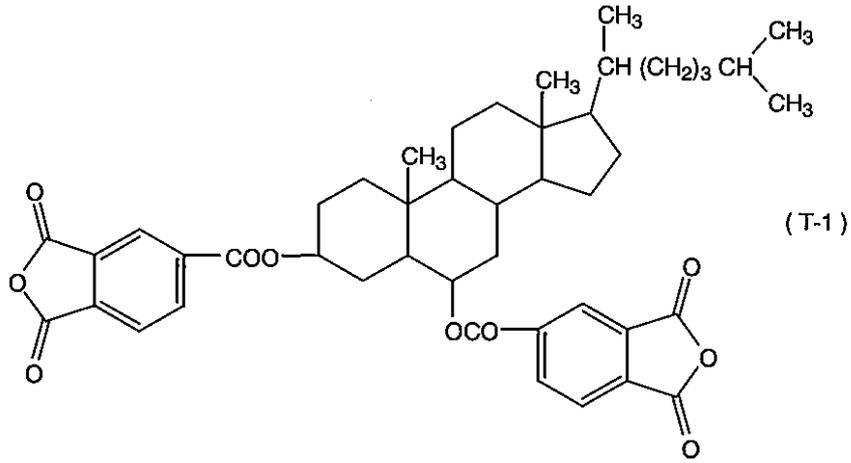
ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' - パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール - ビス(アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコール - ビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 4 - ブタンジオール - ビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 6 - ヘキサジオール - ビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 8 - オクタンジオール - ビス(アンヒドロトリメリテート)、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン - ビス(アンヒドロトリメリテート)、下記式 (T-1) ~ (T-4)

30

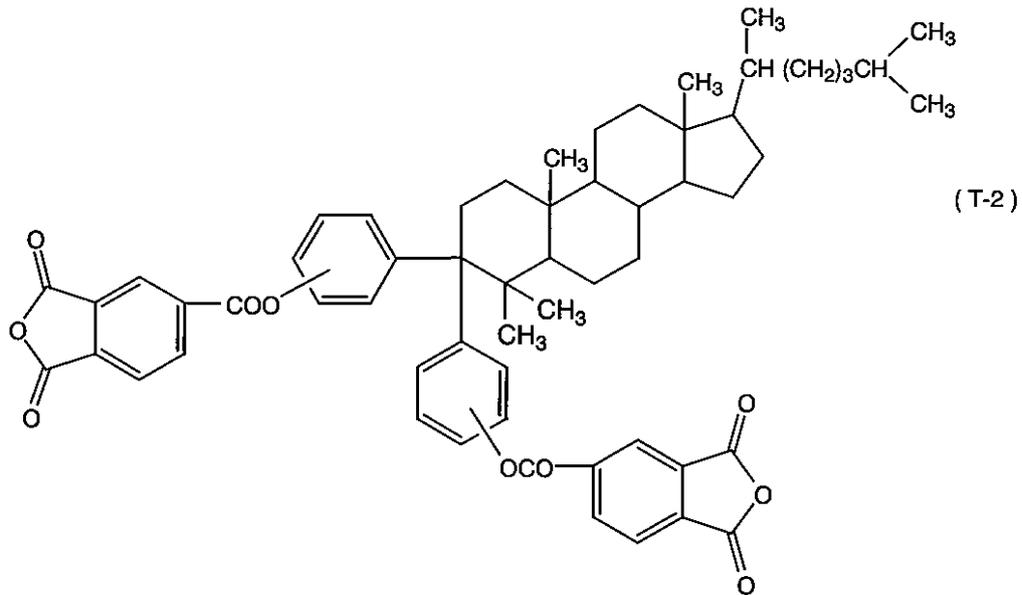
40

【0014】

【化4】



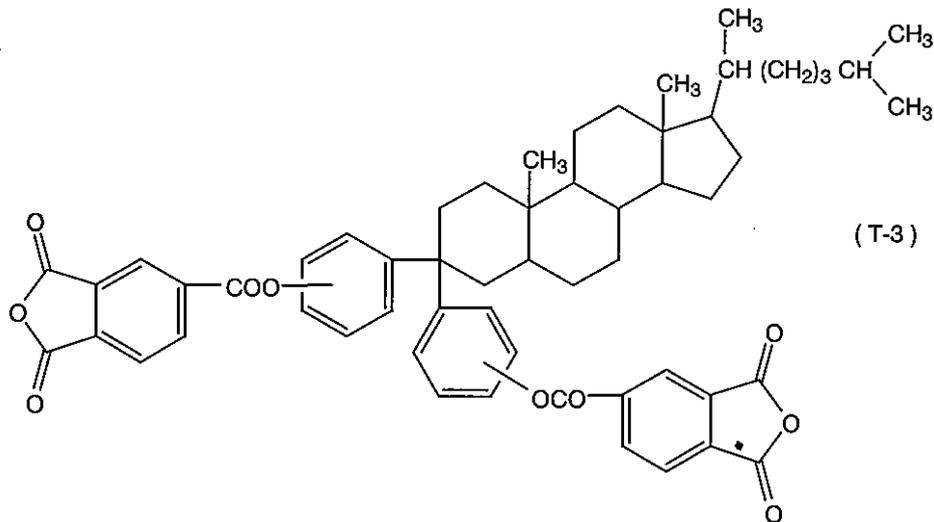
10



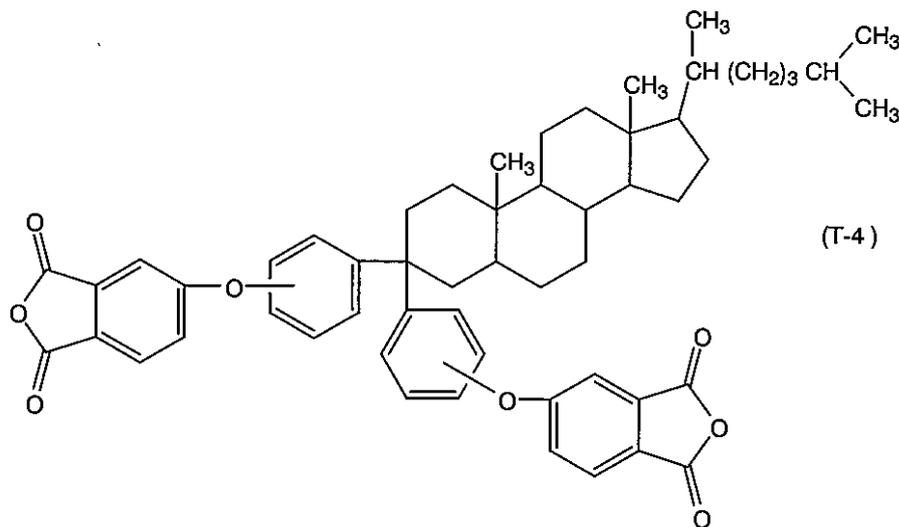
20

30

【化 2 3】



10



20

30

【 0 0 1 5 】

のそれぞれで表される化合物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明で用いられるポリアミック酸を合成するために使用されるテトラカルボン酸二無水物は、上記のうち、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペン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、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、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - 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, 3 a, 4, 5, 9 b - 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、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5, 8 - ジメチル - 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、ピシクロ [2 . 2 . 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、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

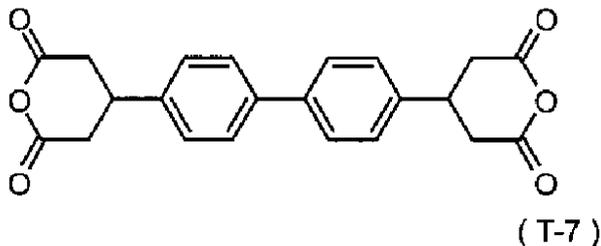
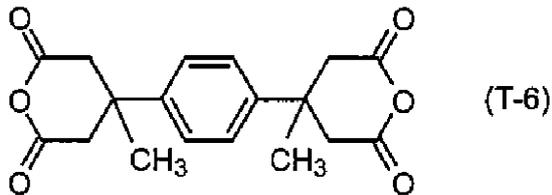
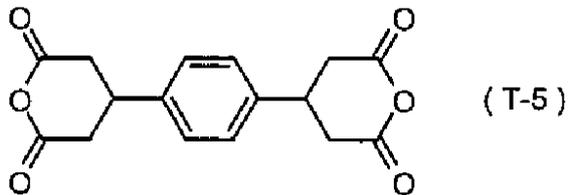
40

50

- 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、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、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、上記式 (T - I) で表される化合物のうちの下記式 (T - 5) ~ (T - 7)

【 0 0 1 6 】

【 化 5 】

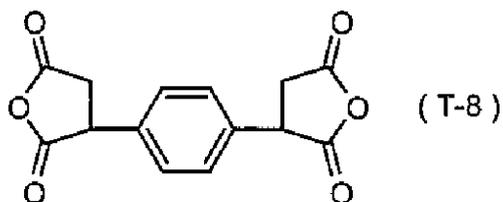


【 0 0 1 7 】

のそれぞれで表される化合物および上記式 (T - I I) で表される化合物のうちの下記式 (T - 8)

【 0 0 1 8 】

【 化 6 】



【 0 0 1 9 】

で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種 (以下、「特定テトラカルボン酸二無水物」という。) を含むものであることが、良好な液晶配向性を発現させることができる観点から好ましい。

特定テトラカルボン酸二無水物としては、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, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル

10

20

30

40

50

) - ナフト [1 , 2 - c] フラン - 1 , 3 - ジオン、 1 , 3 , 3 a , 4 , 5 , 9 b - 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、 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、 ピロメリット酸二無水物および上記式 (T - 1) で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましく、特に 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 - 二無水物が好ましい。

10

本発明で用いられるポリアミック酸を合成するために使用されるテトラカルボン酸二無水物は、上記の如き特定テトラカルボン酸二無水物を、全テトラカルボン酸二無水物に対して、 80 モル % 以上含むものであることが好ましく、 90 モル % 以上含むものであることがより好ましく、特に 95 モル % 以上含むものであることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

< ジアミン >

本発明で用いられるポリアミック酸を合成するために使用されるジアミンは、上記式 (I) および (I I) のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも 1 種を含む。

上記式 (I) および (I I) において、 n 1 は、それぞれ、 3 ~ 6 の整数であることが好ましい。ベンゼン環に結合する 2 個のアミノ基は、他の置換基に対して 2 , 4 位または 3 , 5 位に位置することが好ましい。

20

上記式 (I) で表される化合物は、例えば対応する 4 - (4 - (4 - n - アルキルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェノールと八口ゲン化ジニトロベンゼンとを脱八口ゲン化水素縮合した後、得られるジニトロ化合物を還元することにより合成することができる。上記式 (I I) で表される化合物は、例えば対応する 4 - (4 - (4 - n - アルキルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェノールとジニトロ安息香酸クロリドとのエステル化反応を行った後、得られるジニトロ化合物を還元することにより合成することができる。

上記式 (I) および (I I) のそれぞれで表される化合物は、その有するベンゼン環が一つまたは二つ以上の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基 (好ましくはメチル基) で置換されていてもよい。

30

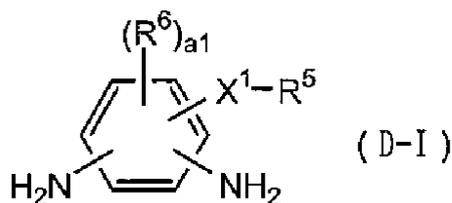
【 0 0 2 1 】

本発明で用いられるポリアミック酸を合成するために使用されるジアミンとしては、上記式 (I) および (I I) のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも 1 種と他のジアミンとが併用される。

ここで併用される他のジアミンとしては、例えば下記式 (D - I)

【 0 0 2 2 】

【 化 7 】



40

【 0 0 2 3 】

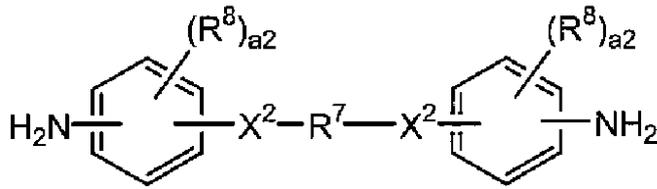
(式 (D - I) 中、 X ¹ は - O - 、 - C O O - 、 - O C O - 、 - N H C O - 、 - C O N H - および - C O - から選ばれる 2 価の有機基を示し、 R ⁵ はステロイド骨格を有する 1 価の有機基をし、 R ⁶ は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 a 1 は 0 ~ 3 の整数を示す。)

50

で表される化合物、下記式 (D - I I)

【 0 0 2 4 】

【 化 8 】



(D-II)

10

【 0 0 2 5 】

(式 (D - I I) 中、 X^2 は、それぞれ、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ および $-CO-$ から選ばれる 2 価の有機基を示し、 R^7 はステロイド骨格を有する 2 価の有機基を示し、 R^8 は、それぞれ、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 a_2 は、それぞれ、0 ~ 3 の整数を示す。)

で表される化合物などのステロイド骨格を有するジアミン；

p - フェニレンジアミン、m - 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エタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、
 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、4, 4' -
 ジアミノジフェニルエーテル、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、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、2,
 2' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジトリフル
 オロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、5 - アミノ - 1 - (4' - アミノフェニル)
) - 1, 3, 3 - トリメチルインダン、6 - アミノ - 1 - (4' - アミノフェニル) - 1,
 3, 3 - トリメチルインダン、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジ
 アミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾ
 フェノン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、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、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ)
 フェニル] スルホン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (4
 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、9
 , 9 - ビス (4 - アミノフェニル) - 10 - ヒドロアントラセン、2, 7 - ジアミノフル
 オレン、9, 9 - ジメチル - 2, 7 - ジアミノフルオレン、9, 9 - ビス (4 - アミノフ
 ェニル) フルオレン、4, 4' - メチレン - ビス (2 - クロロアニリン)、2, 2' , 5
 , 5' - テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、2, 2' - ジクロロ - 4, 4' -
 ジアミノ - 5, 5' - ジメトキシビフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジア
 ミノビフェニル、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、2, 2' - ビス [4 - (4
 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、4
 , 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、4, 4' - ビス
 [(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチル) フェノキシ] - オクタフルオロビフェニル、
 4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニルなどの芳香族ジアミン；

20

30

40

【 0 0 2 6 】

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、ヘプタメチレンジアミン、オクタ
 メチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、イソホロ
 ンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ - 4, 7 -
 メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ [6 . 2 . 1 . 0² . 7] - ウンデ

50

シレンジメチレンジアミン、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、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなどの脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン；

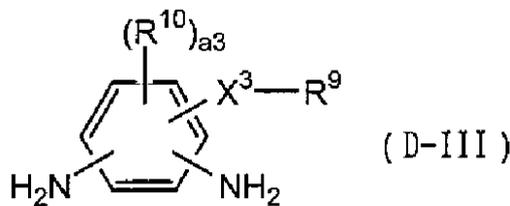
2,3-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、5,6-ジアミノ-2,3-ジシアノピラジン、5,6-ジアミノ-2,4-ジヒドロキシピリミジン、2,4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、2,4-ジアミノ-6-イソプロポキシ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メトキシ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、4,6-ジアミノ-2-ビニル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-5-フェニルチアゾール、2,6-ジアミノプリン、5,6-ジアミノ-1,3-ジメチルウラシル、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール、6,9-ジアミノ-2-エトキシアクリジンラクテート、3,8-ジアミノ-6-フェニルフェナントリジン、1,4-ジアミノピペラジン、3,6-ジアミノアクリジン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルアミン、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、下記式(D-III)

10

【0027】

20

【化9】



【0028】

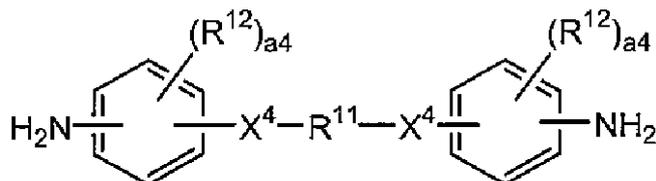
30

(式(D-III)中、R⁹はピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する1価の有機基を示し、X³は2価の有機基を示し、R¹⁰は炭素数1~4のアルキル基を示し、a₃は0~3の整数を示す。)

で表される化合物、下記式(D-IV)

【0029】

【化10】



40

(D-IV)

【0030】

(式(D-IV)中、R¹¹はピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する2価の有機基を示し、X⁴は、それぞれ、2価の有機基を示し、複数存在するX⁴はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、

50

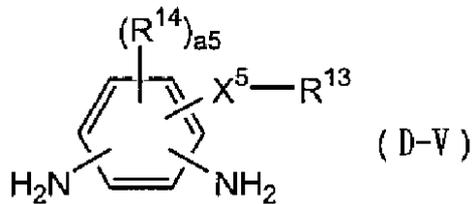
R^{12} は、それぞれ、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 a_4 は、それぞれ、0 ~ 3 の整数を示す。）

で表される化合物などの、分子内に 2 つの 1 級アミノ基および該 1 級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン；

下記式 (D - V)

【 0 0 3 1 】

【 化 1 1 】



10

【 0 0 3 2 】

(式 (D - V) 中、 X^5 は - O - 、 - C O O - 、 - O C O - 、 - N H C O - 、 - C O N H - および - C O - から選ばれる 2 個の有機基を示し、 R^{13} はトリフルオロメチルフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基およびフルオロフェニル基から選ばれる基を有する 1 個の有機基または炭素数 6 ~ 3 0 のアルキル基を示し、 R^{14} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 a_5 は 0 ~ 3 の整数を示す。)

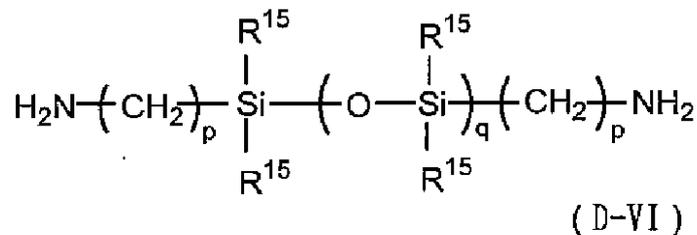
20

で表される化合物などのモノ置換フェニレンジアミン；

下記式 (D - V I)

【 0 0 3 3 】

【 化 1 2 】



30

【 0 0 3 4 】

(式 (D - V I) 中、 R^{15} は、それぞれ、炭素数 1 ~ 1 2 の炭化水素基を示し、複数存在する R^{15} はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 p は、それぞれ、1 ~ 3 の整数であり、 q は 1 ~ 2 0 の整数である。)

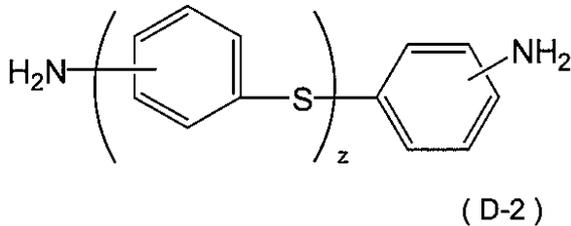
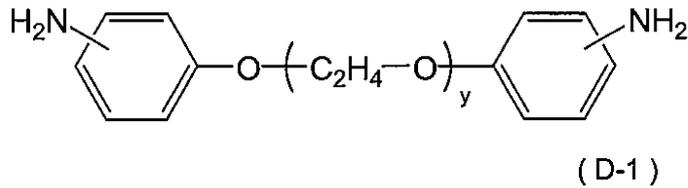
で表される化合物などのジアミノオルガノシロキサン；

下記式 (D - 1) ~ (D - 2)

【 0 0 3 5 】

40

【化 1 3】



10

【 0 0 3 6】

(式(D-1)中の y は2~12の整数であり、式(D-2)中の z は1~5の整数である。)

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。上記芳香族ジアミンならびに上記式(D-1)および(D-2)のそれぞれで表される化合物のベンゼン環は、一つまたは二つ以上の炭素数1~4のアルキル基(好ましくはメチル基)で置換されていてもよい。

20

これらのジアミンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

上記式(D-I)、(D-II)、(D-III)、(D-IV)および(D-V)における R^6 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{12} および R^{14} は、それぞれ、メチル基であることが好ましく、 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 および a_5 は、それぞれ、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

上記式(D-I)および(D-II)の R^5 および R^6 におけるステロイド骨格とは、シクロペンタノ-ペルヒドロフェナントレン核からなる骨格またはその炭素-炭素結合の一つもしくは二つ以上が二重結合となった骨格をいう。かかるステロイド骨格を有する R^5 の1価の有機基および R^6 の2価の有機基としては、それぞれ、炭素数17~40のものが好ましく、炭素数17~30のものがより好ましい。

30

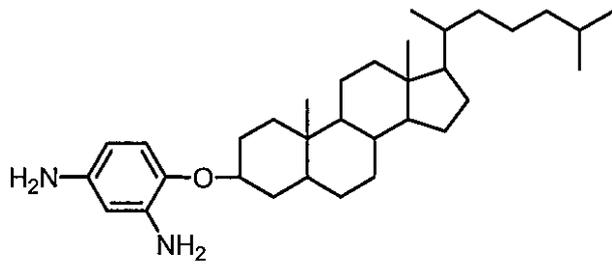
R^5 の具体例としては、例えばコレスタン-3-イル基、コレスタ-5-エン-3-イル基、コレスタ-24-エン-3-イル基、コレスタ-5,24-ジエン-3-イル基、ラノスタン-3-イル基、ラノスタ-5-エン-3-イル基、ラノスタ-24-エン-3-イル基、ラノスタ-5,24-ジエン-3-イル基等を; R^6 の具体例としては、例えばコレスタン-3,6-ジイル基、コレスタ-5-エン-3,6-ジイル基、コレスタ-24-エン-3,6-ジイル基、コレスタン-3,3-ジイル基、ラノスタン-3,6-ジイル基、ラノスタン-3,3-ジイル基等を、それぞれ挙げることができる。

40

上記式(D-I)で表される化合物の具体例としては、例えば下記式(D-3)~(D-7)

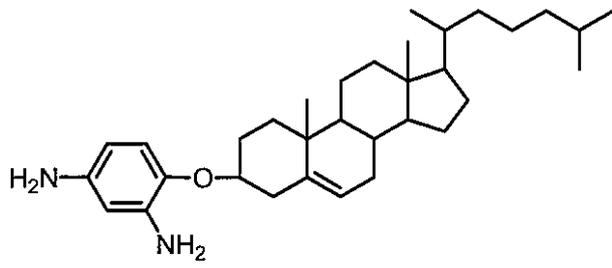
【 0 0 3 7】

【化 1 4】



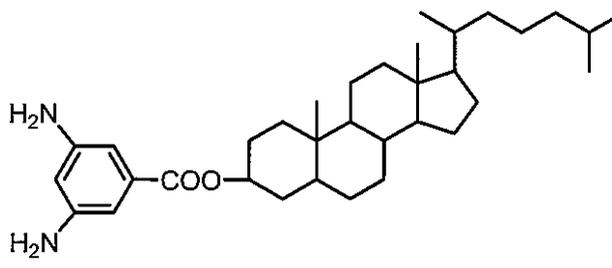
(D - 3)

10



(D - 4)

20

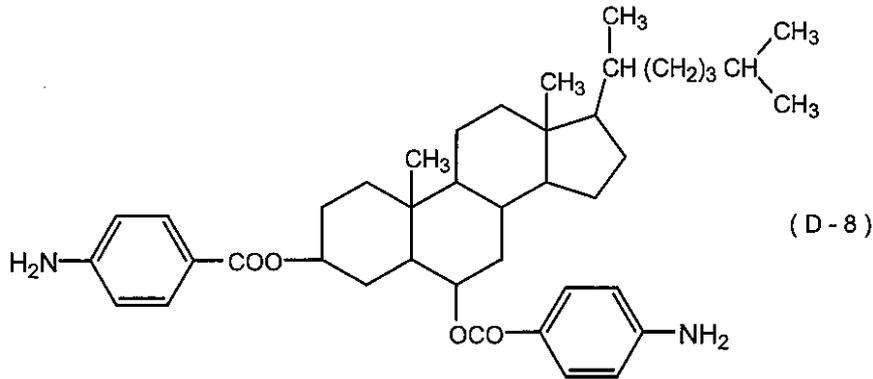


(D - 5)

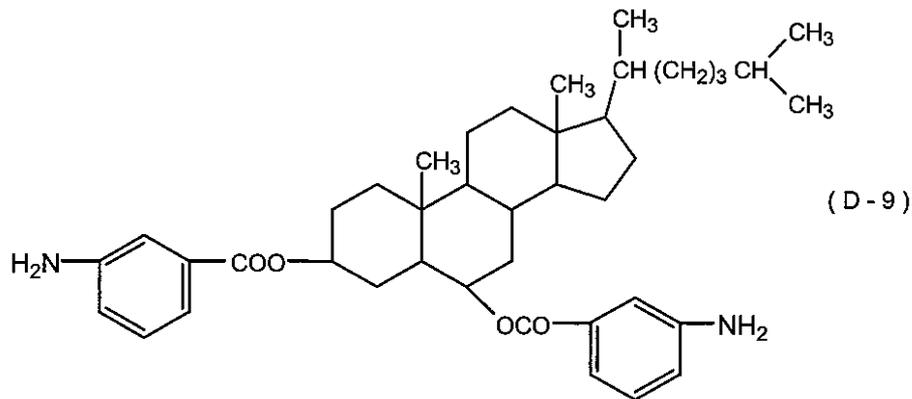
30

【 0 0 3 8 】

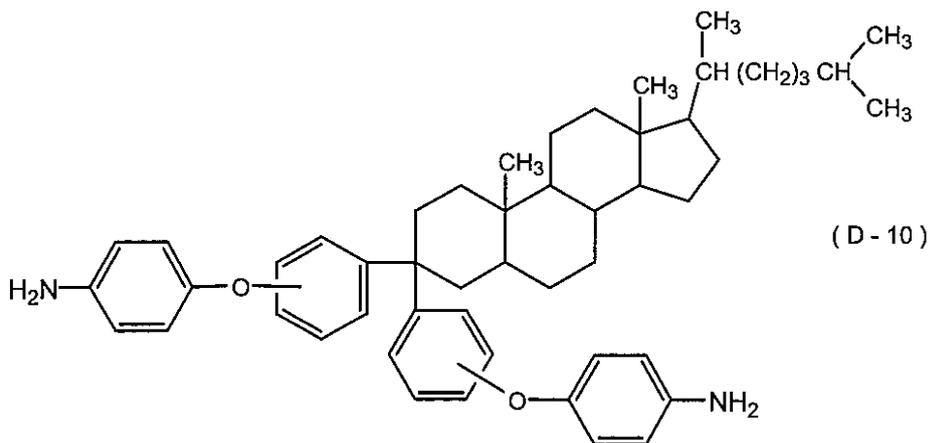
【化 2 2】



10



20



30

【 0 0 4 1】

のそれぞれで表される化合物等を、それぞれ挙げることができる。

上記他のジアミンのうち、上記式 (D-I) で表される化合物および上記式 (D-II) で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種 (以下、「他の特定ジアミン(1)」という。) は必須であり、好ましいものとして、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、2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、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

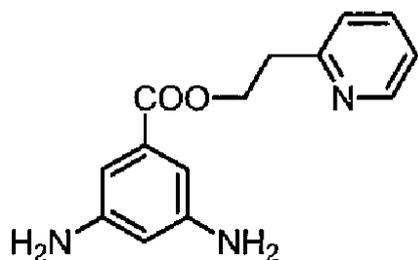
40

50

、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、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、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、上記式(D-III)で表される化合物のうちの下記式(D-11)

【0042】

【化16】



(D-11)

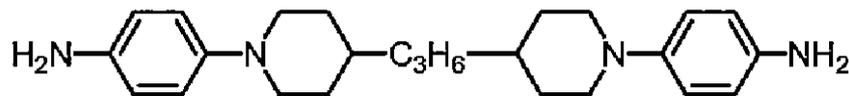
10

【0043】

で表される化合物、上記式(D-IV)で表される化合物のうち下記式(D-12)

【0044】

【化17】



(D-12)

20

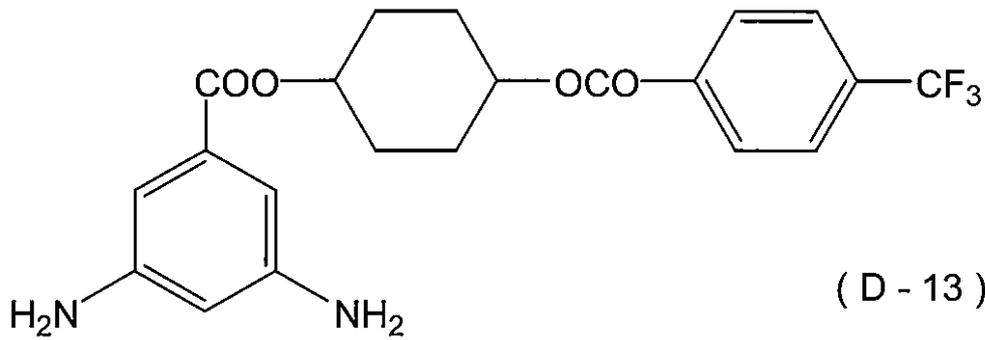
【0045】

で表される化合物、上記式(D-V)で表される化合物のうちドデカノキシ-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、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、下記式(D-13)~(D-15)

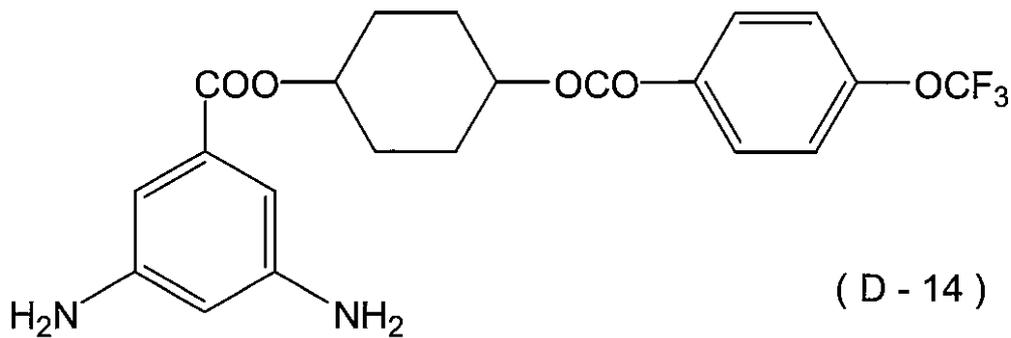
【0046】

30

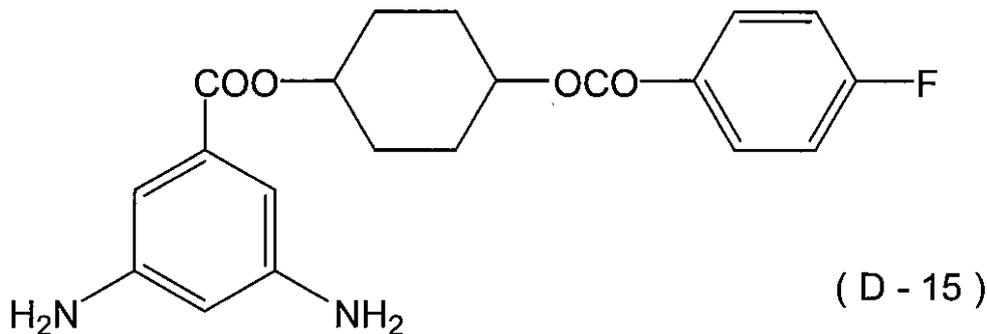
【化 1 8】



10



20



30

【 0 0 4 7 】

のそれぞれで表される化合物および上記式 (D - V I) で表される化合物のうちの 1 , 3 -
 -ビス(3 - アミノプロピル) - テトラメチルジシロキサンよりなる群から選択される少
 なくとも 1 種 (以下、「他の特定ジアミン (2) 」という。) を挙げることができる。

40

本発明で用いられるポリアミック酸を合成するために使用されるジアミンは、上記式 (I)
 および (I I) のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも 1 種を、全ジ
 アミンに対して、5 モル % 以上含むものであることが好ましく、10 ~ 90 モル % 含むも
 のであることがより好ましく、さらに 20 ~ 80 モル % 含むものであることが好ましく、
 特に 30 ~ 50 モル % 含むものであることが好ましい。

本発明で用いられるポリアミック酸を合成するために使用されるジアミンは、上記式 (I)
 および (I I) のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも 1 種のほかに
 、上記の如き他の特定ジアミン (1) および特定ジアミン (2) よりなる群から選択され
 る少なくとも 1 種を含むものであり、ただし他の特定ジアミン (1) は必須であり、他の

50

特定ジアミン(1)および特定ジアミン(2)よりなる群から選択される少なくとも1種を、全ジアミンに対して、10~90モル%含むものであることが好ましく、20~80モル%含むものであることがより好ましく、さらに50~70モル%含むものであることが好ましい。

本発明で用いられるポリアミック酸を合成するために使用されるジアミンは、特に好ましくは以下(1)または(2)のうちの(2)である。

(1)上記式(I)および(II)のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも1種を上記の割合で含み、さらに他の特定ジアミン(2)を、全ジアミンに対して、好ましくは10~90モル%、より好ましくは20~80モル%、さらに好ましくは50~70モル%含むジアミン。

10

(2)上記式(I)および(II)のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも1種を上記の割合で含み、さらに他の特定ジアミン(1)を、全ジアミンに対して、好ましくは1~20モル%、より好ましくは5~10モル%含むジアミン。

上記(2)の場合、就中好ましくは、上記式(I)および(II)のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも1種、他の特定ジアミン(1)ならびに他の特定ジアミン(2)を含むジアミンである。これらの含有割合としては、上記式(I)および(II)のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも1種ならびに特定ジアミン(1)につき、それぞれ上記の割合であり、特定ジアミン(2)につき、全ジアミンに対して、好ましくは10~80モル%、より好ましくは20~70モル%である。

【0048】

20

<ポリアミック酸の合成>

本発明で用いられるポリアミック酸は、上記の如きテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより合成することができる。

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、ジアミンに含まれるアミノ基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0.5~2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.7~1.2当量となる割合である。

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、好ましくは-20~150、より好ましくは0~100の温度条件下、好ましくは0.5~120時間、より好ましくは2~10時間の反応時間で行われる。

30

ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、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の非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量(a)は、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量(b)が、反応溶液の全量(a+b)に対して0.1~30重量%になるような量であることが好ましい。なお、有機溶媒と後述する貧溶媒とを併用する場合には、この有機溶媒の使用量は有機溶媒と貧溶媒との合計の使用量を意味するものと理解されるべきである。

40

【0049】

前記有機溶媒には、ポリアミック酸の貧溶媒であるアルコール、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、生成するポリアミック酸が析出しない範囲で併用することができる。かかる貧溶媒の具体例としては、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、乳酸エチル、乳酸ブチル、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、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-ト、エチルエトキシプロピオネ-ト、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、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

50

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、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、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挙げることができる。

10

ポリアミック酸の合成に際して有機溶媒と貧溶媒とを併用する場合、貧溶媒の使用割合としては、有機溶媒と貧溶媒との合計に対して好ましくは20重量%以下であり、より好ましくは10重量%以下である。

【0050】

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うえで液晶配向剤の調製に供してもよく、または単離したポリアミック酸を精製したうえ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は、上記反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧下乾燥する方法、あるいは、反応溶液をエバポレーターで減圧留去する方法により行うことができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解し、次いで貧溶媒で析出させる方法、あるいは、エバポレーターで減圧留去する工程を1回または数回行う方法により、ポリアミック酸を精製することができる。

20

【0051】

<イミド化重合体>

本発明に用いられるイミド化重合体は、上記の如きポリアミック酸のアミック酸構造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。ここで、ポリアミック酸の有するアミック酸構造のすべてが脱水閉環された完全イミド化体としてもよく、アミック酸構造とイミド環とが併存するイミド化重合体としてもよい。本発明に用いられるイミド化重合体のイミド化率は、好ましくは50%以上であり、より好ましくは55~95%であり、特に60~90%であることが好ましい。ここで、「イミド化率」とは、イミド化重合体におけるアミック酸構造の数とイミド環の数との合計に対するイミド環の数の割合を百分率で表したものである。このとき、イミド環の一部がイソイミド環であってもよい。

30

ポリアミック酸の脱水閉環は、(i)ポリアミック酸を加熱する方法により、または(ii)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およ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うことができる。

上記(i)のポリアミック酸を加熱する方法における反応温度は、好ましくは50~200であり、より好ましくは60~170である。反応温度が50未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が200を超えると得られるイミド化重合体の分子量が低下することがある。反応時間は好ましくは1~120時間であり、より好ましくは2~30時間である。

40

上記(ii)のポリアミック酸の溶液中に脱水剤およ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、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して0.01~20モルとするのが好ましい。また、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。しかし、これらに限定されるものではない。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0.01~10モルとするのが好ましい。なお、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、より

50

好ましくは10～150である。反応時間は好ましくは0.5～30時間であり、より好ましくは2～10時間である。

【0052】

上記方法(i)において得られるイミド化重合体は、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、あるいは得られるイミド化重合体を精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。一方、上記方法(ii)においてはイミド化重合体を含む反応溶液が得られる。この反応溶液は、これをそ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、イミド化重合体を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、または単離したイミド化重合体を精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除くには、例えば溶媒置換などの方法を適用することができる。イミド化重合体の単離、精製は、ポリアミック酸の単離、精製方法として上記したのと同様の操作を行うことにより行うことができる。

10

【0053】

<末端修飾型の重合体>

上記ポリアミック酸およびイミド化重合体は、それぞれ、分子量が調節された末端修飾型のものであってもよい。このような末端修飾型の重合体は、ポリアミック酸を合成する際に、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の適宜の分子量調節剤を反応系に添加することにより合成することができる。ここで、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挙げるることができる。モノアミン化合物としては、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、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、n-オクタデシルアミン、n-エイコシルアミンなどを挙げるができる。モノイソシアネート化合物としては、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挙げるができる。

20

分子量調節剤の使用割合としては、ポリアミック酸を合成する際に使用するテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計100重量部に対して、好ましくは20重量部以下であり、より好ましくは10重量部以下である。

30

【0054】

<重合体の溶液粘度>

以上のようにして得られるポリアミック酸およびイミド化重合体は、それぞれ、濃度10重量%の溶液としたときに、20～800mPa・sの溶液粘度を持つものであることが好ましく、30～500mPa・sの溶液粘度を持つものであることがより好ましい。

上記重合体の溶液粘度(mPa・s)は、当該重合体の良溶媒(例えばN-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトンなど)を用いて調製した濃度10重量%の重合体溶液につき、E型回転粘度計を用いて25℃において測定した値である。

40

【0055】

<その他の成分>

本発明の液晶配向剤は、上記の如きポリアミック酸およびそのイミド化重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を必須の成分として含有するが、それ以外に本発明の効果および利点を損なわない限りにおいて、さらにその他の成分を含有してもよい。かかるその他の成分としては、例えば他の重合体、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を挙げるができる。

上記他の重合体としては、例えばポリオルガノシロキサン、テトラカルボン酸二無水物と上記式(I)および(II)のそれぞれで表される化合物のいずれをも含まないジアミ

50

ン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。）およびそのイミド化重合体（以下、「他のイミド化重合体」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、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または他のイミド化重合体が、ワニス性状および電気特性に優れる点から好ましい。

他のポリアミック酸および他のイミド化重合体を合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物は、上記ポリアミック酸を合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物として例示したところと同様である。他のポリアミック酸および他のイミド化重合体を合成するために用いられるジアミンは、上記ポリアミック酸を合成するために用いることのできる他のジアミンとして例示したところと同様である。この場合、他の特定ジアミン（1）および（2）から選択される少なくとも1種を、全ジアミンに対して、70モル%以上含むジアミンが好ましく、90モル%以上含むジアミンがより好ましい。他のポリアミック酸および他のイミド化重合体は、それぞれ、ジアミンとして上記式（I）および（II）のそれぞれで表される化合物のいずれをも含まないジアミンを用いるほかは、ポリアミック酸およびイミド化重合体の合成方法として上記した方法と同様にして合成することができる。他のポリアミック酸および他のイミド化重合体のうちでは、他のポリアミック酸が好ましい。

本発明の液晶配向剤における他の重合体の使用割合は、重合体の合計（テトラカルボン酸二無水物と上記式（I）または（II）で表される化合物を含むジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸およびそのイミド化重合体ならびに任意的に使用される他の重合体の合計をいう。以下同じ。）に対して、好ましくは80重量%以下であり、より好ましくは60重量%以下であり、さらに40重量%以下であることが好ましい。

【0056】

上記エポキシ化合物は、本発明の液晶配向剤から形成される液晶配向剤の基板表面に対する接着性をより向上する観点から使用することができ、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-ヘキサジオール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、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブromo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などを好ましいものとして挙げることができる。これらエポキシ化合物の配合割合は、重合体の合計100重量部に対して、好ましくは40重量部以下であり、より好ましくは0.1~30重量部である。

上記官能性シラン化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノナン酸メチル、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノナン酸メチ

10

20

30

40

50

ル、N - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、2 グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2 グリシドキシエチルトリエトキシシラン、3 グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどを挙げるができる。

これら官能性シラン化合物の配合割合は、重合体の合計100重量部に対して、好ましくは2重量部以下、より好ましくは0.2重量部以下である。

【0057】

<液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、上記の如きポリアミック酸およびそのイミド化重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体および任意的に添加されるその他の成分が、好ましくは有機溶媒中に溶解含有されて構成される。

上記重合体としては、ポリアミック酸のみを用いてもよく、イミド化重合体のみを用いてもよく、あるいはポリアミック酸およびイミド化重合体の双方を用いてもよい。本発明の液晶配向剤に含有される重合体は、好ましくはイミド化重合体、またはポリアミック酸およびイミド化重合体の組み合わせである。ここで、液晶配向剤中に含有されるポリアミック酸の有するアミック酸構造の数ならびにイミド化重合体の有するアミック酸構造の数およびイミド環の数の合計に対するイミド化重合体の有するイミド環の数の割合（以下、「平均イミド化率」という。本発明の液晶配向剤が他のポリアミック酸および他のイミド化重合体を含有する場合には、平均イミド化率はこれらも含めて計算される数値として理解されるべきである。）が40%以上であることが好ましく、45~90%であることが好ましく、特に50~80%であることが好ましい。

本発明の液晶配向剤に使用することのできる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成反応に用いられるものとして上記に例示した溶媒を挙げるができる。また、ポリアミック酸の合成反応の際に併用することのできるものとして例示した貧溶媒も適宜選択して併用することができる。

【0058】

本発明の液晶配向剤に使用することのできる特に好ましい有機溶媒としては、例えばN - メチル - 2 - ピロリドン、 γ - ブチロラクトン、 γ - ブチロラクタム、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネ - ト、エチルエトキシプロピオネ - ト、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（ブチルセロソルブ）、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、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソブチルケトン、ジイソペンチルエーテル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどを挙げるができる。これらは単独で使用することができ、または2種以上を混合して使用することができる。特に好ましい溶媒組成は、前記の溶媒を組み合わせ得られる組成であって、配向剤中で重合体が析出せず、かつ、配向剤の表面張力が25~40mN/mの範囲となるような組成である。

【0059】

本発明の液晶配向剤における固形分濃度（液晶配向剤中に含有される溶媒以外の成分の合計重量が液晶配向剤の全重量に占める割合）は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、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、基板

10

20

30

40

50

表面に塗布され、溶媒を除去することにより液晶配向膜となる塗膜が形成されるが、固形分濃度が1重量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得難く、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同様に良好な液晶配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣るものとなる。

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、スピンナー法による場合には1.5~4.5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12~50 mPa・sの範囲とするのが特に好ましい。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3~15 mPa・sの範囲とするのが特に好ましい。

10

本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは0~200、より好ましくは20~60である。

【0060】

<液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、上記の如き本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備するものである。本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜は、特に垂直配向型の液晶配向膜として使用するとき、高い電圧保持率および良好な残像特性を最大限に発現する。

本発明の液晶表示素子は、例えば以下の方法によって製造することができる。

20

(1) 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一面に、本発明の液晶配向剤を、例えばロールコーター法、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などの適宜の塗布方法により塗布し、次いで、塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。ここに、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、脂環式ポリオレフィンなどのプラスチックからなる透明基板など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、例えば酸化スズ(SnO₂)からなるNESSA膜(米国PPG社登録商標)、酸化インジウム-酸化スズ(In₂O₃-SnO₂)からなるITO膜などを用いることができる。これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法や、透明導電膜を形成する際に予めマスクを用いる方法が用いられる。液晶配向剤の塗布に際しては、基板表面およ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、基板の該表面に、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しておいてもよい。液晶配向剤塗布後、塗布した配向剤の液垂れ防止等の目的で、好ましくは先ず予備加熱(プレバーク)が実施される。プレバーク温度は、好ましくは30~200であり、より好ましくは40~150であり、特に好ましくは40~100であるプレバーク時間は好ましくは0.25~10分であり、より好ましくは0.5~5分である。そして溶剤を完全に除去した後、さらに加熱(ポストバーク)工程が実施されることが好ましい。このポストバーク温度は好ましくは80~300であり、より好ましくは120~250である。ポストバーク時間は好ましくは5~200分であり、より好ましくは10~100分である。本発明の液晶配向剤は上記の如くして塗布後に有機溶媒を除去することによって配向膜となる塗膜を形成するが、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あるいはイミド環構造とアミック酸構造とを併有するイミド化重合体である場合には、塗膜形成後にさら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。

30

40

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0.005~0.5μmである。

【0061】

(2) 上記のようにして形成された塗膜は、これをそのまま垂直配向型液晶配向膜として用いることができるが、任意的に塗膜面に対して例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの適当な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行ったう

50

えで液晶配向膜として用いてもよい。さらに、ラビング処理後の塗膜に対し、例えば特許文献6（特開平6-222366号公報）や特許文献7（特開平6-281937号公報）に示されているような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、特許文献8（特開平5-107544号公報）に示されているような液晶配向膜表面の一部にレジスト膜を形成したうえ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す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。塗膜面に対してラビング処理を行った場合には、その後必要に応じて洗浄を行ってもよい。

【0062】

(3) 上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、この2枚の基板間に液晶を配置することにより、液晶セルを製造する。液晶セルを製造するには、例えば以下の2つの方法が挙げられる。

第一の方法は、従来から知られている方法である。まず、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、基板表面およ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た後、注入孔を封止することにより、液晶セルを製造することができる。

第二の方法は、ODF（One Drop Fill）方式と呼ばれる手法である。液晶配向膜を形成した2枚の基板のうちの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、さらに液晶配向膜面上に液晶を滴下した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせ、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により、液晶セルを製造することができる。本発明の液晶配向剤は、ODF法によりVA型液晶表示素子を製造したときでも液晶滴下痕に起因する液晶配向ムラが発生しない液晶表示素子を得ることができる利点を有する。この利点は、本発明の液晶配向剤が、上記式(I)および(II)のそれぞれで表される化合物から選択される少なくとも1種のほかに特定ジアミン(1)を含むジアミンを用いて合成された重合体を含有する場合に特に顕著である。

上記第一および第二のいずれの方法による場合でも、次いで、液晶セルを、用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、液晶充填時の流動配向を除去することが望ましい。

そして、液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせることで、本発明の液晶表示素子を得ることができる。

ここに、シール剤としては、例えば硬化剤およ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。液晶としては、ネマティック型液晶およびスメクティック型液晶を挙げることができ、その中でもネマティック型液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、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、ビ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型液晶；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を添加して使用してもよい。

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またはH膜そのものからなる偏光板を挙げることができる。

【実施例】

【0063】

以下、本発明を実施例によりさら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。以下の合成例における、重合体の溶液粘度およびイミド化重合体

10

20

30

40

50

のイミド化率は、それぞれ以下の方法により評価した。

[重合体の溶液粘度]

重合体の溶液粘度は、各合成例で指摘した重合体溶液につき、E型粘度計を用いて25において測定した値である。

[イミド化重合体のイミド化率]

イミド化重合体を室温で減圧乾燥した後、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解し、テトラメチルシランを基準物質として室温で¹H-NMRを測定し、下記数式(i)で示される式により求めた。

$$\text{イミド化率 (\%)} = (1 - A1 / A2 \times \quad) \times 100 \quad (i)$$

10

A1 : 10 ppm付近に現れるNH基のプロトン由来のピーク面積

A2 : その他のプロトン由来のピーク面積

: 重合体の前駆体(ポリアミック酸)における、NH基のプロトン1個に対するその他のプロトンの個数割合

【0064】

< 上記式(I)または(II)で表されるジアミンの合成 >

以下の各合成例は、必要に応じて下記の合成スケールにて繰り返すことにより、以降の合成例における必要量の生成物を確保した。

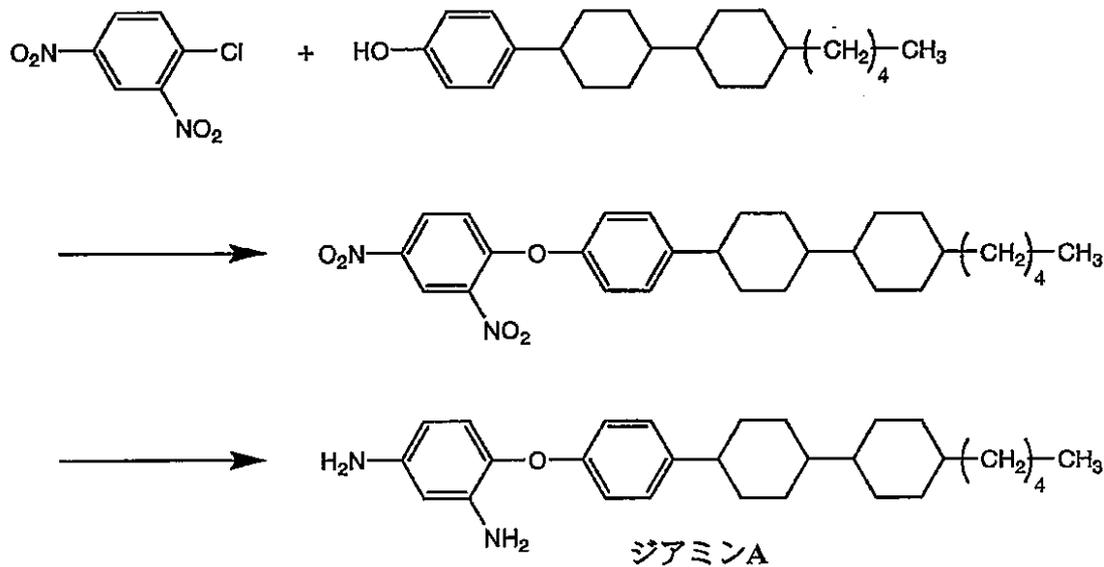
合成例1(1(2,4-ジアミノフェノキシ)-4(4(4-n-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)ベンゼンの合成)

20

下記スキーム1

【0065】

【化19】



30

40

スキーム 1

【0066】

に従って1(2,4-ジアミノフェノキシ)-4(4(4-n-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)ベンゼン(以下、「ジアミンA」ともいう。)を合成した。

窒素雰囲気下、1-クロロ-2,4-ジニトロベンゼン20.3g(0.1モル)、4(4(4-n-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェノール32.9g(0.1モル)および炭酸カリウム41.4g(0.3モル)を、ジメチルホルムアミド500

50

mLに溶解し、室温で6時間反応を行った。反応溶液に蒸留水500mLを加え十分に攪拌した後、クロロホルム500mLで抽出し、得られた有機層を蒸留水で抽出洗浄した。洗浄後の有機層を硫酸マグネシウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去して1(2,4-ジニトロフェノキシ)-4(4(4-n-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)ベンゼン47.0gを得た。

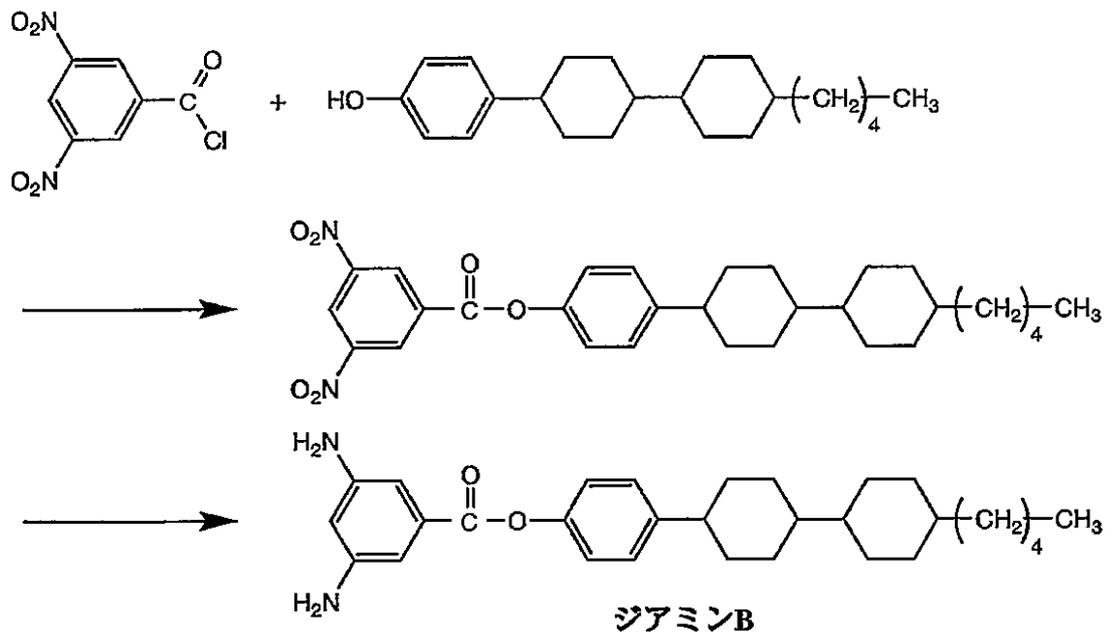
次いで、窒素雰囲気下、上記の1(2,4-ジニトロフェノキシ)-4(4(4-n-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)ベンゼン24.8g(0.05モル)に、パラジウム/カーボン(Pd/C)18.2gおよびテトラヒドロフラン300mLを加えて70で1時間攪拌した。この混合物に、ヒドラジーン水和物30mLを加え、窒素下、80で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、触媒をろ別し、ろ液を濃縮し、さらにクロロホルム300mLを加えて全量溶解した後、有機溶剤層を蒸留水で抽出洗浄した。有機溶剤層を硫酸マグネシウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮して、ジアミンAの粗製物を得た。この粗製物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらに溶媒を除去することにより、ジアミンA 18.1gを得た。

合成例2(3,5-ジアミノ安息香酸 4(4(4-n-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニルの合成)

下記スキーム2

【0067】

【化20】



スキーム 2

【0068】

に従って3,5-ジアミノ安息香酸 4(4(4-n-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニル(以下、「ジアミンB」ともいう。)を合成した。

窒素雰囲気下、4(4(4-n-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニール32.9g(0.1モル)、トリエチルアミン10.6g(0.105モル)およびテトラヒドロフラン300mLを混合して0で攪拌し、溶解した。この溶液に、3,5-ジニトロベンゾイルクロリド21.8g(0.105モル)とテトラヒドロフラン100mLとの混合液を30分かけて滴下し、さらに室温で3時間攪拌して反応を行った。析出した塩をろ別した後、ろ液を濃縮し、さらにクロロホルム300mLを加えて全量溶解し、蒸留水で抽出洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水後、ロータリーエバポレータ

ーで濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらに溶媒を除去することにより、3, 5 - ジニトロ安息香酸 4 (4 (4 - n - ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニル 51.2 g を得た。

次いで、窒素雰囲気下、上記の3, 5 - ジニトロ安息香酸 4 (4 (4 - n - ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニル 26.1 g (0.05モル)に、塩化スズ二水和物 112.8 g (0.5モル)および酢酸エチル 400 mL を加え、3時間、加熱還流して反応を行った。反応終了後、反応溶液を飽和フッ化カリウム水溶液 400 mL と混合し、十分攪拌した後に分液し、得られた有機層を蒸留水で抽出洗浄した。次いで有機層を硫酸マグネシウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、さらにカラムクロマトグラフにより精製し、次いで溶媒を除去することにより、ジアミン B 17.4 g を得た。

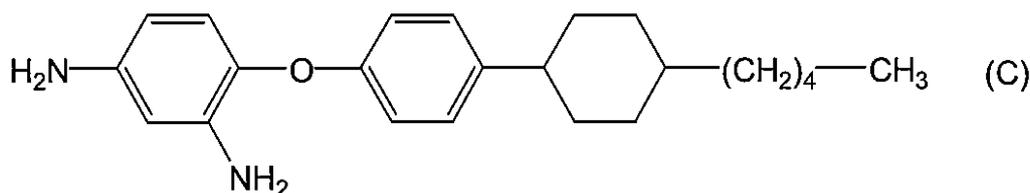
10

合成例 3

特許文献 2 (特開平 09 - 278724 号公報) に記載の方法に従って、下記式

【0069】

【化 21】



20

【0070】

で表されるジアミン C を合成した。

合成例 4

特許文献 9 (特開平 4 - 281427 号公報) に記載の方法に従って、上記式 (D - 5) で表される化合物 (以下、「化合物 (D - 5)」という。) を合成した。

<イミド化重合体の合成>

合成例 5

テトラカルボン酸二無水物として 3, 5, 6 - トリカルボキシ - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - ジ無水物 12.5 g (0.05モル) ならびにジアミンとして p - フェニレンジアミン 3.2 g (0.03モル) および上記合成例 1 で合成したジアミン A 8.7 g (0.02モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 98 g に溶解し、60 °C で 6 時間反応を行った。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP を加えてポリアミック酸濃度 10 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 5.1 mPa · s であった。

30

次いで、得られたポリアミック酸溶液に NMP 120 g を追加し、ピリジン 20 g および無水酢酸 20 g を添加して 110 °C で 4 時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たな ブチロラクトンで溶剤置換 (この溶剤置換操作により、脱水閉環反応に使用したピリジンおよび無水酢酸を系外に除去した。以下同じ。) することにより、イミド化率約 90% のイミド化重合体 (A - 1) を含有する溶液約 170 g を得た。この溶液につき、重合体濃度 10 重量% の ブチロラクトン溶液として測定した溶液粘度は 6.2 mPa · s であった。

40

合成例 6

テトラカルボン酸二無水物として 3, 5, 6 - トリカルボキシ - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - ジ無水物 12.5 g (0.05モル) ならびにジアミンとして p - フェニレンジアミン 3.2 g (0.03モル) およびジアミン B 9.2 g (0.02モル) を NMP 98 g に溶解し、60 °C で 6 時間反応を行った。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP を加えてポリアミック酸濃度 10 重量% の溶液として測定し

50

た溶液粘度は61 mPa・sであった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液にNMP 120 gを追加し、ピリジン20 gおよび無水酢酸20 gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たなブチロラクトンで溶剤置換することにより、イミド化率約90%のイミド化重合体(A-2)を含有する溶液約160 gを得た。この溶液につき、重合体濃度10重量%のブチロラクトン溶液として測定した溶液粘度は71 mPa・sであった。

【0071】

合成例7

テトラカルボン酸二無水物として2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物11 g(0.05モル)ならびにジアミンとしてp-フェニレンジアミン3.2 g(0.03モル)およびジアミンA 8.7 g(0.02モル)をNMP 93 gに溶解し、60℃で6時間反応を行った。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMPを加えてポリアミック酸濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は48 mPa・sであった。

10

次いで、得られたポリアミック酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン120 gを追加し、ピリジン20 gおよび無水酢酸20 gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たなブチロラクトンで溶剤置換することにより、イミド化率約90%のイミド化重合体(A-3)を含有する溶液約160 gを得た。この溶液につき、重合体濃度10重量%のブチロラクトン溶液として測定した溶液粘度は58 mPa・sであった。

20

合成例8

テトラカルボン酸二無水物として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12.5 g(0.05モル)ならびにジアミンとしてp-フェニレンジアミン3.2 g(0.03モル)、ジアミンA 6.5 g(0.015モル)および化合物(D-5)2.6 g(0.005モル)をNMP 100 gに溶解し、60℃で6時間反応を行った。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMPを加えてポリアミック酸濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は47 mPa・sであった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液にNMP 124 gを追加し、ピリジン20 gおよび無水酢酸20 gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たなブチロラクトンで溶剤置換することにより、イミド化率約90%のイミド化重合体(A-4)を含有する溶液約180 gを得た。この溶液につき、重合体濃度10重量%のブチロラクトン溶液として測定した溶液粘度は57 mPa・sであった。

30

【0072】

合成例9

テトラカルボン酸二無水物として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12.5 g(0.05モル)ならびにジアミンとしてp-フェニレンジアミン3.2 g(0.03モル)、ジアミンB 6.9 g(0.015モル)および化合物(D-5)2.6 g(0.005モル)をNMP 101 gに溶解し、60℃で6時間反応を行った。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMPを加えてポリアミック酸濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は46 mPa・sであった。

40

次いで、得られたポリアミック酸溶液にNMP 126 gを追加し、ピリジン20 gおよび無水酢酸20 gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たなブチロラクトンで溶剤置換することにより、イミド化率約90%のイミド化重合体(A-5)を含有する溶液約185 gを得た。この溶液につき、重合体濃度10重量%のブチロラクトン溶液として測定した溶液粘度は56 mPa・sであった。

50

合成例 10

テトラカルボン酸二無水物として 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 11.2 g (0.05 モル) ならびにジアミンとして p - フェニレンジアミン 3.2 g (0.03 モル)、ジアミン A 6.5 g (0.015 モル) および化合物 (D - 5) 2.6 g (0.005 モル) を NMP 94 g に溶解し、60 °C で 6 時間反応を行った。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP を加えてポリアミック酸濃度 10 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 45 mPa・s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に NMP 118 g を追加し、ピリジン 20 g および無水酢酸 20 g を添加して 110 °C で 4 時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たな ブチロラクトンで溶剤置換することにより、イミド化率約 90% のイミド化重合体 (A - 6) を含有する溶液約 180 g を得た。この溶液につき、重合体濃度 10 重量% の ブチロラクトン溶液として測定した溶液粘度は 58 mPa・s であった。

【0073】

合成例 11

テトラカルボン酸二無水物として 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 12.5 g (0.05 モル) ならびにジアミンとして p - フェニレンジアミン 3.2 g (0.03 モル)、ジアミン A 6.5 g (0.015 モル) および化合物 (D - 5) 2.6 g (0.005 モル) を NMP 100 g に溶解し、60 °C で 6 時間反応を行った。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP を加えてポリアミック酸濃度 10 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 47 mPa・s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に NMP 1243 g を追加し、ピリジン 4 g および無水酢酸 5.1 g を添加して 110 °C で 4 時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たな ブチロラクトンで溶剤置換することにより、イミド化率約 45% のイミド化重合体 (A - 7) を含有する溶液約 170 g を得た。この溶液につき、重合体濃度 10 重量% の ブチロラクトン溶液として測定した溶液粘度は 63 mPa・s であった。

【0074】

<他の重合体の合成>

(他のイミド化重合体の合成)

合成例 12

テトラカルボン酸二無水物として 3, 5, 6 - トリカルボキシ - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - 二無水物 12.5 g (0.05 モル) ならびにジアミンとして p - フェニレンジアミン 3.2 g (0.03 モル) およびジアミン C 7.0 g (0.02 モル) を NMP 910 g に溶解し、60 °C で 6 時間反応を行った。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP を加えてポリアミック酸濃度 10 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 55 mPa・s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に NMP 1,100 g を追加し、ピリジン 200 g および無水酢酸 200 g を添加して 110 °C で 4 時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たな ブチロラクトンで溶剤置換することにより、イミド化率約 90% のイミド化重合体 (A - 8) を含有する溶液約 1,600 g を得た。この溶液につき、重合体濃度 10 重量% の ブチロラクトン溶液として測定した溶液粘度は 65 mPa・s であった。

【0075】

合成例 13

テトラカルボン酸二無水物として 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 12.5 g (0.05 モル) ならびにジアミンとして p - フェニレンジアミン 4.3 g (0.04 モル) および化合物 (D - 5) 5.2 g (0.01 モル) を NMP 88 g に溶解し、60 °C で 6 時間反応を行った。得られたポ

10

20

30

40

50

リアミック酸溶液を少量分取し、NMPを加えてポリアミック酸濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は45 mPa・sであった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液にNMP 110 gを追加し、ピリジン20 gおよび無水酢酸20 gを添加して110 で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たな γ -ブチロラクトンで溶剤置換することにより、イミド化率約90%のイミド化重合体(A-9)を含有する溶液約170 gを得た。この溶液につき、重合体濃度10重量%の γ -ブチロラクトン溶液として測定した溶液粘度は55 mPa・sであった。

(他のポリアミック酸の合成)

合成例14

テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物55 g(0.25モル)および1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物49 g(0.25モル)ならびにジアミンとしてp-フェニレンジアミン54 g(0.5モル)をNMP 630 gに溶解し、60 で6時間反応を行うことにより、ポリアミック酸(B-1)を20重量%含有する溶液約1,200 gを得た。このポリアミック酸溶液を少量分取し、NMPを加えてポリアミック酸濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は70 mPa・sであった。

【0076】

実施例1(参考例)

<液晶配向剤の調製>

上記合成例5で得られたイミド化重合体(A-1)を含有する溶液および上記合成例14で得られたポリアミック酸(B-1)を含有する溶液を、それぞれの溶液に含有される重合体の重量比が(A-1):(B-1)=80:20となるように混合し、これに γ -ブチロラクトン、NMPおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成が γ -ブチロラクトン:NMP:ブチルセロソルブ=71:17:12(重量比)、固形分濃度2.5%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することにより、液晶配向剤(S-1)を調製した。この液晶配向剤に含有される重合体の平均イミド化率を表1に示した。

<垂直配向型液晶セルの製造>

上記液晶配向剤(S-1)を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に、スピンコート法により塗布し、80 のホットプレート上で1分間プレバーク後、200 のホットプレート上で10分間ポストバークして、平均膜厚60 nmの塗膜(液晶配向膜)を形成した。この操作を繰り返し、透明電極面に液晶配向膜を有する基板を一对(2枚)製造した。

上記液晶配向膜付き基板一对の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、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重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化した。次いで、液晶注入口より一对の基板間に、ネガ型液晶(メルク社製、MLC-6608)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、垂直配向型液晶セルを製造した。この液晶セルにつき、以下のように電圧保持率および残像特性の評価を行った。評価結果を表1に示した。

【0077】

<電圧保持率の評価>

上記垂直配向型液晶セルに対し、65 において1Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は(株)東陽テクニカ製、VHR-1を使用した。

<残像特性の評価>

基板として、図1に示したようなパターンの2つのITO製透明電極を有するガラス基板を用いたほかは上記<垂直配向型液晶セルの製造>と同様にして垂直配向型液晶セルを製造した。

この液晶セルに対し、40~50 の環境下で、バックライト光を照射しつつ、電極A

10

20

30

40

50

に6.0V、電極Bに0.5Vの直流電圧を、同時に168時間印加した。ストレス解放後、電極A、Bに直流電圧0.1~5.0Vを0.1V刻みに印加し、それぞれの電圧での電極A、Bの輝度差により残像特性を判断した。輝度差が認められない場合を残像特性「優」、輝度差が小さい場合を残像特性「良」、輝度差が大きい場合を残像特性「不良」と判断した。

実施例2~12および比較例1~3(実施例2~5は参考例)

表1に記載の重合体組成に従った以外は、実施例1と同様にして液晶配向剤(S-2)~(S-12)および(R-1)~(R-3)をそれぞれ調製し、液晶セルを製造して評価した。評価結果を表1に示した。

なお、表1における重合体種類名の後のカッコ内の数値は、使用した重合体溶液に含有される重合体の量(重量部)であり、実施例9~11および比較例3においてはポリアミン酸溶液を使用しなかった。

【0078】

【表1】

	液晶配向剤				液晶セル	
	名称	重合体		平均イミド化率	電圧保持率	残像特性
		イミド化重合体種類(重量部)	ポリアミン酸種類(重量部)			
実施例1	S-1	A-1(80)	B-1(20)	66%	99%	優
実施例2	S-2	A-2(80)	B-1(20)	66%	99%	良
実施例3	S-3	A-1(60)	B-1(40)	46%	98%	優
実施例4	S-4	A-2(60)	B-1(40)	45%	97%	良
実施例5	S-5	A-3(80)	B-1(20)	67%	99%	優
実施例6	S-6	A-4(80)	B-1(20)	66%	99%	優
実施例7	S-7	A-5(80)	B-1(20)	66%	99%	良
実施例8	S-8	A-6(80)	B-1(20)	67%	99%	優
実施例9	S-9	A-4(100)	なし	90%	99%	優
実施例10	S-10	A-5(100)	なし	90%	99%	良
実施例11	S-11	A-6(100)	なし	90%	99%	優
実施例12	S-12	A-7(80)	B-1(20)	36%	98%	優
比較例1	R-1	A-8(80)	B-1(20)	68%	96%	不良
比較例2	R-2	A-9(80)	B-1(20)	68%	98%	良
比較例3	R-3	A-9(100)	なし	90%	99%	優

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

実施例 1 3

< 液晶配向ムラ特性の評価 >

上記実施例 6 で調製した液晶配向剤 (S - 6) を、 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、スピンコート法により塗布し、 8 0 ° のホットプレート上で 1 分間プレバーク後、 2 0 0 ° のホットプレート上で 1 0 分間ポストバークして、平均膜厚 6 0 n m の塗膜 (液晶配向膜) を形成した。この操作を繰り返し、透明電極面に液晶配向膜を有する基板を一对 (2 枚) 製造した。

上記で製造した液晶配向膜を有する基板のうち一枚の液晶配向膜面上に、マイクロピペットを用いて高さ 5 m m の位置から超純水の水滴 5 μ L を滴下し、そのまま室温で自然乾燥した。

上記のように、液晶配向膜面上に液滴落下による衝撃を与えた基板を含む一对の基板を用いたほかは上記実施例 1 と同様にして、垂直配向型液晶セルを製造した。

この液晶セルにつき、室温にて交流 6 . 0 V (ピーク - ピーク)、 3 0 H z の矩形波を印加しながらクロスニコル下で観察したときに、超純水の水滴痕が液晶配向ムラとして視認されなかった場合を液晶配向ムラ特性「優」とし、これがわずかに視認された場合を液晶配向ムラ特性「良」とし、これがはっきりと視認された場合を液晶配向ムラ特性「不良」として評価した。結果を表 2 に示した。

なお、上記における超純水の水滴滴下は、 O D F 工程における液晶滴下による衝撃の影響を調べるための代替評価である。

実施例 1 4 ~ 1 9 ならびに比較例 4 および 5

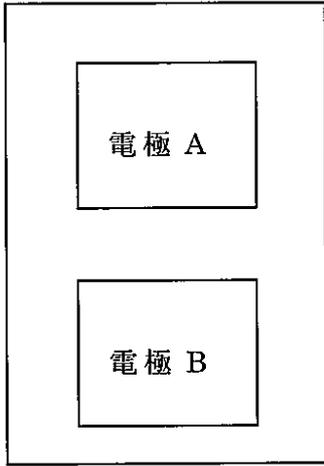
液晶配向剤として、表 2 に記載のものをそれぞれ用いたほかは、上記実施例 1 3 と同様にして液晶配向膜面上に超純水の水滴滴下による衝撃を与えた基板を含む一对の基板を用いて垂直配向型液晶セルを製造し、液晶配向ムラ特性を評価した。結果を表 2 に示した。

【 0 0 8 0 】

【表 2】

	液晶配向剤 名称	液晶配向ムラ 特性
実施例 1 3	S - 6	優
実施例 1 4	S - 7	優
実施例 1 5	S - 8	優
実施例 1 6	S - 9	優
実施例 1 7	S - 1 0	優
実施例 1 8	S - 1 1	優
実施例 1 9	S - 1 2	良
比較例 4	R - 2	不良
比較例 5	R - 3	不良

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 阿部 翼
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 伊東 忍
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 清水 靖記

- (56)参考文献 特開2007-248637(JP,A)
特開2004-067589(JP,A)
特開2003-073474(JP,A)
特開2002-040437(JP,A)
国際公開第97/043687(WO,A1)
国際公開第2008/117760(WO,A1)
国際公開第2009/084665(WO,A1)
国際公開第2008/117759(WO,A1)
特開平01-295226(JP,A)
特開昭59-142526(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1333、1/1337
C08G 73/00-73/26
CAplus/REGISTRY(STN)