

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4840137号
(P4840137)

(45) 発行日 平成23年12月21日 (2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日 (2011.10.14)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006.01)
C O 8 G 73/10 (2006.01)G O 2 F 1/1337 5 2 5
C O 8 G 73/10

請求項の数 8 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2006-512823 (P2006-512823)	(73) 特許権者	000003986
(86) (22) 出願日	平成17年4月27日 (2005.4.27)		日産化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/008055		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(87) 国際公開番号	W02005/105892	(74) 代理人	100090918
(87) 国際公開日	平成17年11月10日 (2005.11.10)		弁理士 泉名 謙治
審査請求日	平成20年4月24日 (2008.4.24)	(74) 代理人	100082887
(31) 優先権主張番号	特願2004-132611 (P2004-132611)		弁理士 小川 利春
(32) 優先日	平成16年4月28日 (2004.4.28)	(74) 代理人	100072774
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 山本 量三
(31) 優先権主張番号	特願2005-68290 (P2005-68290)	(72) 発明者	筒井 皇晶
(32) 優先日	平成17年3月11日 (2005.3.11)		千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	後藤 耕平
			千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化
			学工業株式会社 電子材料研究所内
			最終頁に続く

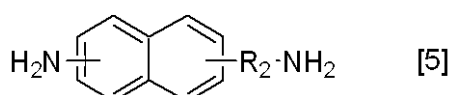
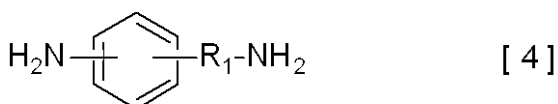
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤並びにそれを用いた液晶配向膜及び液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分と、を重合反応して得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドから選ばれる少なくとも1種を含有する液晶配向剤であって、前記ジアミン成分が、下記式〔4〕で表されるジアミン及び式〔5〕で表されるジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するジアミンであり、かつ、前記ジアミン成分が式〔4〕で表されるジアミンを含有する場合は、前記テトラカルボン酸二無水物成分が、ピロメリット酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、及び3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする液晶配向剤。

【化1】

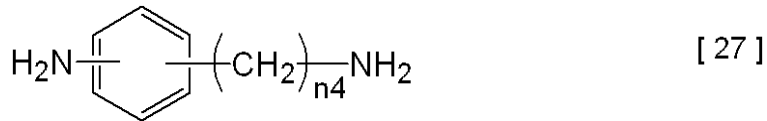


(式中、 R_1 、 R_2 は炭素数 1 ~ 10 の2価の飽和炭化水素基であり、ベンゼン環又はナフタレン環の任意の水素原子一個又は複数個は、アミノ基以外の一価の有機基で置換されてもよい。)

【請求項 2】

前記式 [4] で表されるジアミンが、下記式 [27] で表わされるジアミン (n : 1 ~ 3 の整数) である請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【化 2】

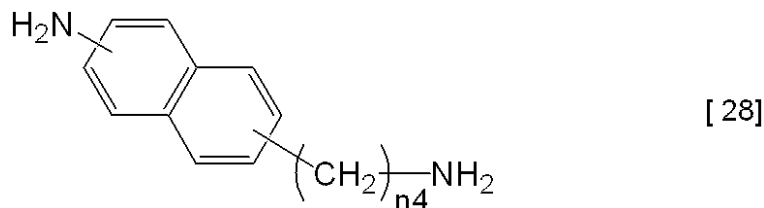


10

【請求項 3】

前記式 [5] で表されるジアミンが、下記式 [28] で表わされるジアミン (n : 1 ~ 3 の整数) である請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【化 3】



20

【請求項 4】

前記テトラカルボン酸二無水物成分が、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、又は 3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸二無水物を 10 mol % 以上含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の液晶配向剤。

【請求項 5】

前記テトラカルボン酸二無水物成分が、ピロメリット酸二無水物を 20 mol % 以上含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の液晶配向剤。

【請求項 6】

テトラカルボン酸二無水物成分：ジアミン成分の反応比率が、モル比で 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の液晶配向剤。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の液晶配向剤を用いて得られる液晶配向膜。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の液晶配向膜を用いた液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示素子を形成する際に用いる液晶配向剤並びにそれを用いた液晶配向膜及び液晶表示素子に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

携帯電話、パソコンのモニターやテレビ等に利用されている液晶表示素子は、液晶分子が基板に形成された液晶配向膜で挟まれた構造を有しており、液晶配向膜によって一定方向に配向した液晶分子が、電圧によって応答することを利用した表示素子である。

【0003】

この液晶配向膜は、液晶配向剤から形成され、液晶分子の配向性や液晶分子のプレチルト角を決定づけ、表示素子の電気特性に大きな影響を与えるため、液晶表示素子において大きな役割を担っている。

50

【 0 0 0 4 】

これまで、表示素子の特性向上を目指した液晶配向膜の開発がなされており、例えば、ビス(アミノメチル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタンを主成分するジアミンとテトラカルボン酸二無水物を縮合させて得られるポリアミド酸、部分的にイミド化したポリアミド酸及びポリイミドを含有するワニスを用いることで、電圧保持率が高く、残留電荷が小さい表示素子を与える液晶配向膜を提供することが提案されている(例えば、特許文献1参照)。また、特定の脂肪族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を用い、液晶配向性を向上させる液晶配向膜が提案されている(例えば、特許文献2参照)。

【 0 0 0 5 】

しかし、脂環式又は脂肪族ジアミンを用いた場合、対応するアミック酸と塩を形成し、その塩の溶解性が低い場合、反応が停止する場合がある。また、塩の溶解性が高い場合でも、形成した塩が消失するまで攪拌を続ける必要があり、通常の場合に比べ反応に時間を要する。このため、シリルアミド系シリル化剤を用いたポリアミド酸エステル及び該ポリアミド酸エステルから得られるポリイミドの製造方法が提案されている(例えば、特許文献3参照)。

【 0 0 0 6 】

一方、芳香族系ジアミンは、重合反応性がよいが、反応させる酸二無水物の種類によっては、得られたポリアミド酸が、低温保存中に不均一化やゲル化を起こす場合がある。

【 0 0 0 7 】

これらポリアミド酸の製造性や安定性が、液晶配向剤の製造製や安定性大きく影響する場合があるため、液晶配向剤として、容易に製造でき、保存安定性も良好であると共に、液晶配向膜の特性(特に電気特性)を向上できることが望まれていた。

【特許文献1】特開平10-7906号公報

【特許文献2】特開平8-248424号公報

【特許文献3】特開2002-322275号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は上記の状況を鑑みなされたものであって、電気特性が良好な液晶配向膜を形成でき、保存安定性及び製造性に優れる液晶配向剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者は、上記の目的を達成するために鋭意研究を行った結果、ジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分と、を重合反応してポリアミック酸又は該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドを含有する液晶配向剤であって、上記ジアミン成分として、特定の構造を有するジアミン化合物、そのうちの一部は従来使用されたことのないジアミン化合物を使用することにより、下記する優れた特性を有する液晶配向剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。なお、本発明で使用する上記ジアミン化合物の幾つかはジアミン化合物としても新規なものである。

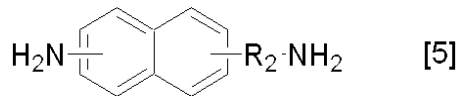
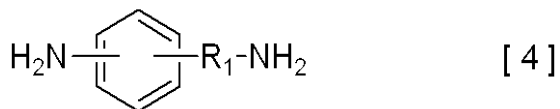
【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は以下の要旨を含むものである。

1. ジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分と、を重合反応して得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドから選ばれる少なくとも1種を含有する液晶配向剤であって、前記ジアミン成分が、下記式[4]で表されるジアミン及び式[5]で表されるジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するジアミンであり、かつ、前記ジアミン成分が式[4]で表されるジアミンを含有する場合は、前記テトラカルボン酸二無水物成分が、ピロメリット酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、及び3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする液晶配向剤。

【 0 0 1 1 】

【 化 1 】



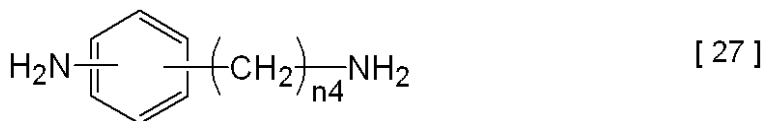
10

(式中、 R_1 、 R_2 は炭素数 1 ～ 10 の 2 価の飽和炭化水素基であり、ベンゼン環又はナフタレン環の任意の水素原子一個又は複数個は、アミノ基以外の一価の有機基で置換されてもよい。)

【 0 0 1 2 】

2 . 前記式 [4] で表されるジアミンが、下記式 [2 7] で表わされるジアミン (n : 1 ～ 3 の整数) である上記 1 に記載の液晶配向剤。

【 化 2 】

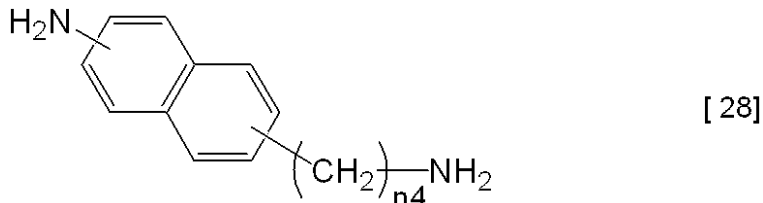


20

【 0 0 1 3 】

3 . 前記式 [5] で表されるジアミンが、下記式 [2 8] で表わされるジアミン (n : 1 ～ 3 の整数) である上記 1 に記載の液晶配向剤。

【 化 3 】



30

【 0 0 1 4 】

4 . 前記テトラカルボン酸二無水物成分が、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、又は 3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸二無水物を 10 mol % 以上含有する上記 1 ～ 3 のいずれかに記載の液晶配向剤。

5 . 前記テトラカルボン酸二無水物成分が、ピロメリット酸二無水物を 20 mol % 以上含有する上記 1 ～ 3 のいずれかに記載の液晶配向剤。

6 . テトラカルボン酸二無水物成分 : ジアミン成分の反応比率が、モル比で 1 : 0.8 ～ 1 : 1.2 であるである上記 1 ～ 5 のいずれかに記載の液晶配向剤。

40

【 0 0 1 5 】

7 . 上記 1 ～ 6 のいずれかに記載の液晶配向剤を用いて得られる液晶配向膜。

8 . 上記 7 に記載の液晶配向膜を用いた液晶表示素子。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

本発明の液晶配向剤によれば、高い電圧保持率、小さい蓄積電荷などの電気的特性に優れた液晶配向膜が得られ、液晶表示素子に好適に用いることができる。また、液晶配向剤自体の製造性、低温を含む広い温度範囲における保存安定性にも優れる。

【 図面の簡単な説明 】

50

【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 実施例 3 8 ～ 4 0 及び比較例 6 の U V 吸収スペクトルを示す。

【 発明を実施するための最良の形態 】

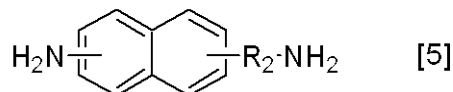
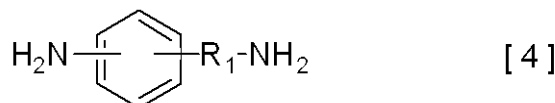
【 0 0 2 1 】

本発明に関して以下に詳細に述べる。

本発明は、重合体を構成する単量体成分としてジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分とを用い、これらを重合反応して得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドから選ばれる少なくとも 1 種を含有する液晶配向剤であって、前記ジアミン成分が、下記式 [4] で表されるジアミン及び式 [5] で表されるジアミンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有するジアミンであり、かつ、前記
 10
 ジアミン成分が式 [4] で表されるジアミンを含有する場合は、前記テトラカルボン酸二無水物成分が、ピロメリット酸二水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、及び 3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレン
 コハク酸二無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする液晶配向剤である。

【 0 0 2 2 】

【 化 4 】



【 0 0 2 3 】

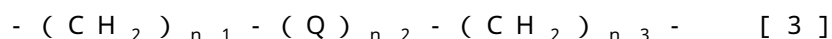
(式中、 R_2 は炭素数 1 ～ 1 0 の 2 価の飽和炭化水素基であり、ベンゼン環又はナフタレン環の任意の水素原子一個又は複数個は、アミノ基以外の一価の有機基で置換されてもよい。)

【 0 0 2 9 】

次に式 [4] 及び式 [5] 中の R について説明する。一般的にポリアミック酸又はポリイミド骨格が剛直な場合、つまりガラス転移温度が高い場合には、液晶配向剤の保存安定性は悪くなる場合がある。よってそれを解決するためにはポリアミック酸又はポリイミド骨格に柔軟性を付与させることが望ましい。液晶配向膜の電圧保持特性や液晶配向性を考慮すると、R は炭素数 1 ～ 1 0 の 2 価の飽和炭化水素基である。R は、直鎖状、分岐構造又は環状構造を有する飽和炭化水素基であり、芳香環を含まない二価の有機基が好ましい。R は芳香族基を含まないので、液晶配向膜の可視 - 紫外線 (U V) 領域の吸光度が低くなるという効果も有する。R は、蓄積電荷特性の観点から炭素数 1 ～ 6 の飽和炭化水素基であることが好ましい。また、液晶配向性の観点からは、直鎖状の飽和炭化水素が好ましい。
 30

【 0 0 3 0 】

本発明で好ましい R は、次の式 [3] で表される。



式 [3] 中、Q は炭素数 3 ～ 7 個の炭化水素環を表し、好ましくは、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環であり、なかでも、環構造が安定なシクロヘキサン環が好ましい。 n_1 及び n_3 は 0 ～ 7、好ましくは 0 ～ 3 の整数である。 n_2 は、0 又は 1 の整数である。但し、 n_1 、 n_2 、 n_3 は同時に 0 にならない。

【 0 0 3 1 】

以下に、式 [4] 又は式 [5] で表される好ましいジアミンの具体例を挙げるが、これに限定されるものではない。

10

20

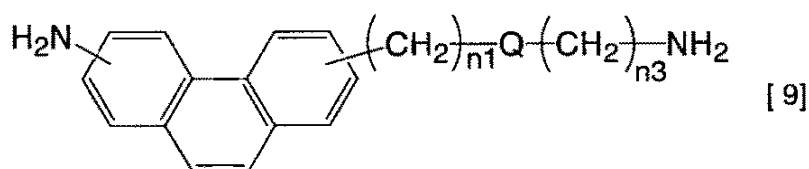
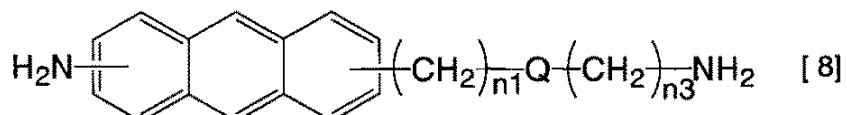
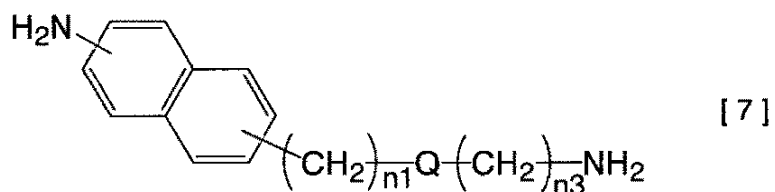
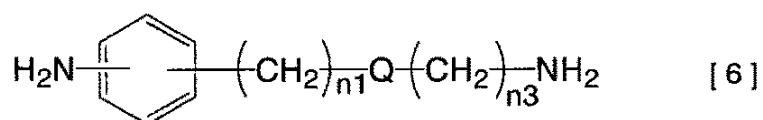
30

40

50

【 0 0 3 2 】

【 化 5 】



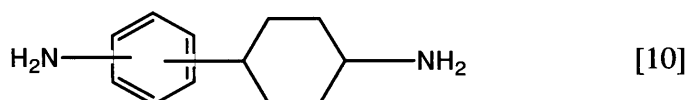
【 0 0 3 3 】

式 [6] 及び式 [7] 中、Q、n1 及び n3 は上記と同じ意味を有し、Q と炭化水素環の炭素数と n1 と n3 の合計は好ましくは 10 以下の整数である。なお、式中、芳香環又は炭化水素環の任意の水素原子の一個又は複数個は、アミノ基以外の一価の有機基で置換されてもよい。

更に、式 [6] の場合の具体例を挙げると、式 [10] ~ 式 [16] のジアミン等が挙げられる。

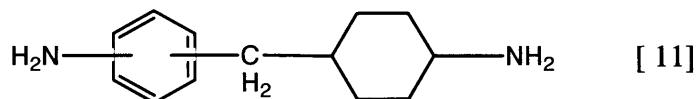
【 0 0 3 4 】

【 化 8 】



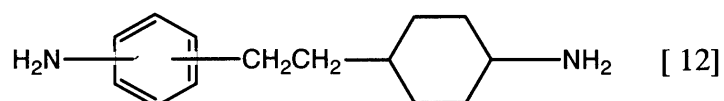
【 0 0 3 5 】

【 化 9 】



【 0 0 3 6 】

【 化 10 】



【 0 0 3 7 】

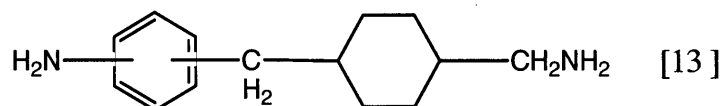
10

20

30

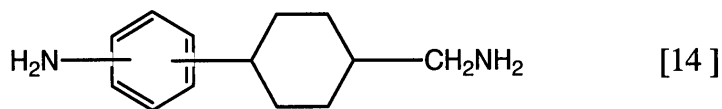
40

【化 1 1】



【 0 0 3 8】

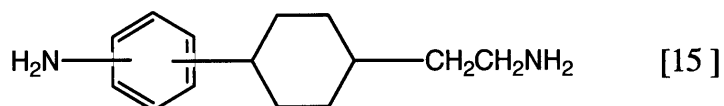
【化 1 2】



10

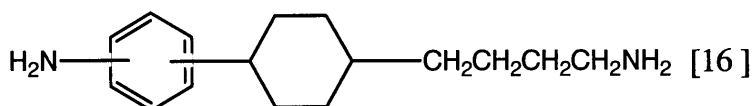
【 0 0 3 9】

【化 1 3】



【 0 0 4 0】

【化 1 4】



20

【 0 0 4 1】

これら式 [1 0] ~ 式 [1 6] のジアミンは、ベンゼン環の任意の水素原子の一個又は複数個は、アミノ基以外の一価の有機基で置換されてもよい。また R の環構造において任意の水素原子は一価のアルキル基で置換されてもよい。また、式 [7] ~ 式 [9] における縮合環の場合の具体例も、式 [6] の場合に準じて同様な化合物が挙げられる。

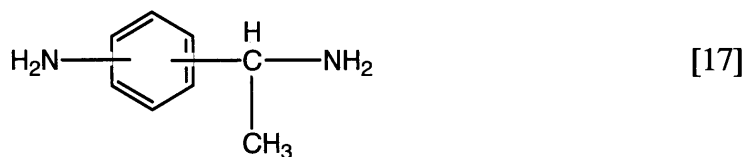
【 0 0 4 2】

R が分岐構造を有する飽和炭化水素基であるジアミンとして、式 [4] の場合の具体例として、式 [1 7] ~ 式 [2 6] のジアミン等が挙げられる。

30

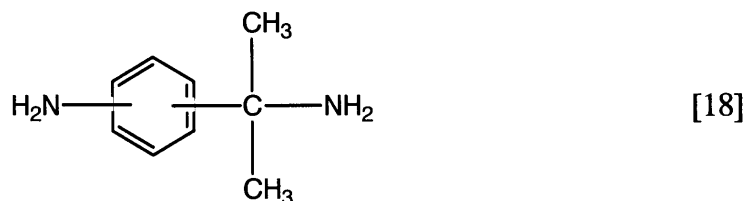
【 0 0 4 3】

【化 1 5】



【 0 0 4 4】

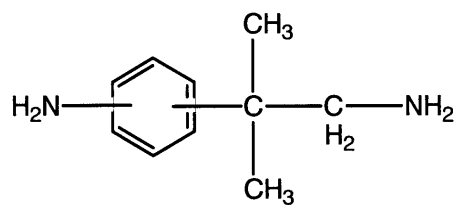
【化 1 6】



40

【 0 0 4 5】

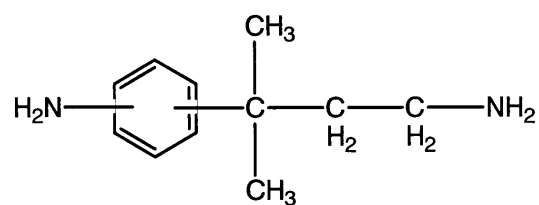
【化 1 7】



[19]

【 0 0 4 6】

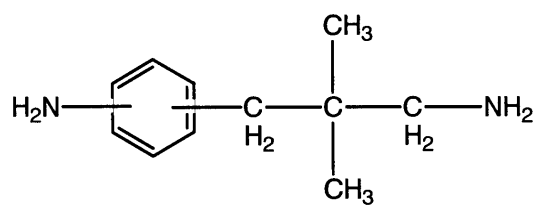
【化 1 8】



[20]

【 0 0 4 7】

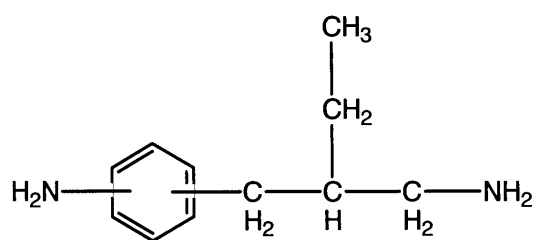
【化 1 9】



[21]

【 0 0 4 8】

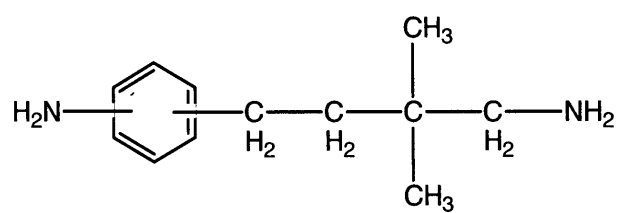
【化 2 0】



[22]

【 0 0 4 9】

【化 2 1】



[23]

【 0 0 5 0】

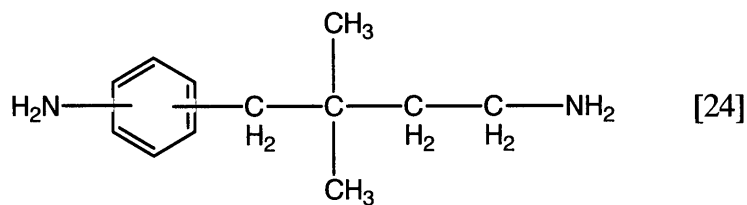
10

20

30

40

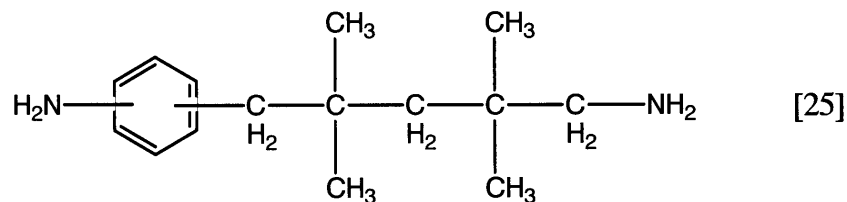
【化 2 2】



【 0 0 5 1】

【化 2 3】

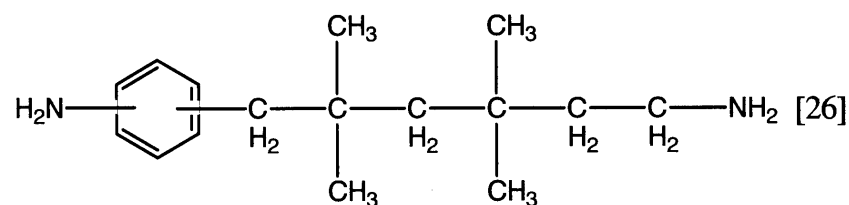
10



【 0 0 5 2】

【化 2 4】

20



【 0 0 5 3】

これら式 [1 7] ~ 式 [2 6] のジアミンは、ベンゼン環の任意の水素原子一個又は複数個は、アミノ基以外の一価の有機基で置換されてもよい。

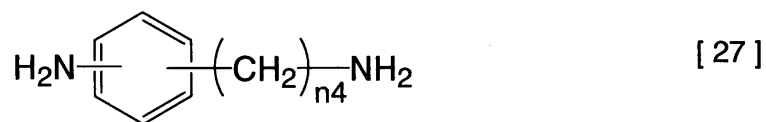
また式 [5] の場合の具体例も、式 [4] に準じて同様な化合物が挙げられる。

30

R が直鎖状の飽和炭化水素基であるジアミンとして、例えば、式 [4] 又は式 [5] の場合、式 [2 7] または式 [2 8] で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 0 5 4】

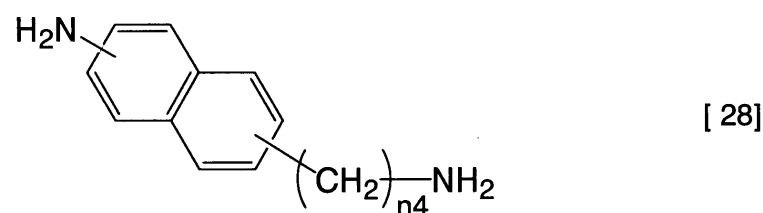
【化 2 5】



【 0 0 5 5】

【化 2 6】

40



【 0 0 5 9】

式 [2 7] 及び式 [2 8] 中、 $n4$ は、1 ~ 10 の整数を表す。また式中、芳香環、縮

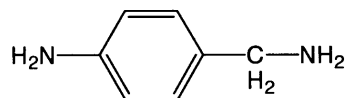
50

環の任意の水素原子一個又は複数個は、アミノ基以外の一価の有機基で置換されてもよい。

更に具体例を挙げると、式 [3 2] ~ 式 [4 3] のジアミン等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

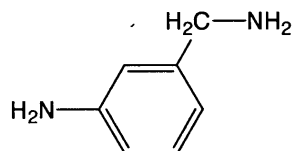
【 化 3 0 】



[32]

【 0 0 6 1 】

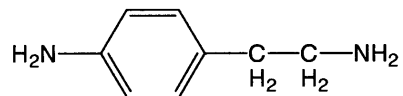
【 化 3 1 】



[33]

【 0 0 6 2 】

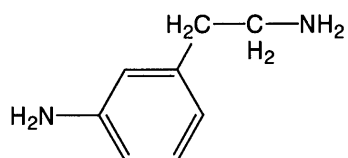
【 化 3 2 】



[34]

【 0 0 6 3 】

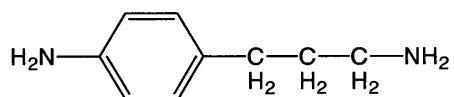
【 化 3 3 】



[35]

【 0 0 6 4 】

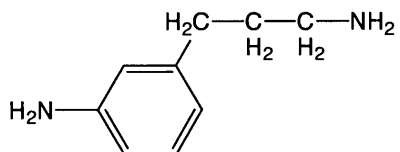
【 化 3 4 】



[36]

【 0 0 6 5 】

【 化 3 5 】



[37]

【 0 0 6 6 】

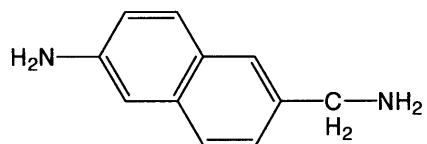
10

20

30

40

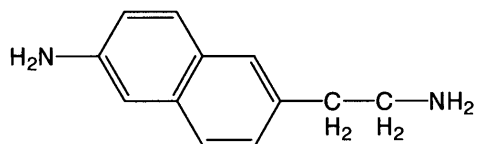
【化 3 6】



[38]

【 0 0 6 7】

【化 3 7】

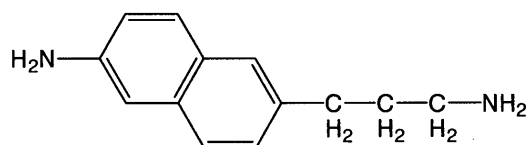


[39]

10

【 0 0 6 8】

【化 3 8】

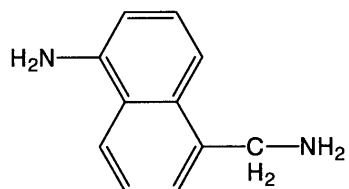


[40]

20

【 0 0 6 9】

【化 3 9】

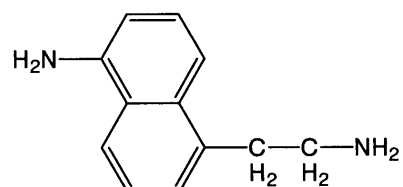


[41]

30

【 0 0 7 0】

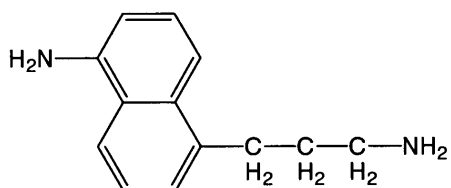
【化 4 0】



[42]

【 0 0 7 1】

【化 4 1】



[43]

40

【 0 0 7 8】

上記の式 [3 2] ~ 式 [4 3] で表されるジアミンは、ベンゼン環、縮環の任意の水素原子一個又は複数個は、アミノ基以外の一価の有機基で置換されてもよい。

50

上記のジアミンの中で、具体的には式[6]、式[7]、式[10]～式[28]、式[32]～式[43]が好ましい。より好ましくは、式[27]、式[28]においてnが1から6の整数であるジアミンである。さらに好ましくは、式[27]、式[28]においてnが1から3の整数である式[32]～式[43]で表されるジアミンである。

【0079】

本発明に用いるジアミン成分は、上述した式[1]で表されるジアミンのうちの少なくとも1種と、その他のジアミンから選ばれる1種又は2種以上とを組み合わせ使用することもできる。以下に、その他のジアミンの例を挙げるがこれに限定されない。

【0080】

脂環式ジアミンとして、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルアミン、及びイソホロンジアミン等が挙げられる。また、芳香族ジアミン類の例として、o-、m-、p-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン類（例えば、2,4-ジアミノトルエン）、1,4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、2,5-ジアミノ-p-キシレン、1,3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、1,4-ジアミノ-2,5-ジクロロベンゼン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビベンジル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、2,2'-ジアミノスチルベン、4,4'-ジアミノスチルベン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、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、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,3-ビス(3-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、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,5-ビス(4-アミノフェノキシ)安息香酸、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビベンジル、2,2-ビス[(4-アミノフェノキシ)メチル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、'-ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフロロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフロロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,4-ジアミノジフェニルアミン、1,8-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノアントラキノン、1,3-ジアミノピレン、1,6-ジアミノピレン、1,8-ジアミノピレン、2,7-ジアミノフルオレン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ベンジジン、2,2'-ジメチルベンジジン、1,2-ビス(4-アミノフェニル)エタン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ブタン、1,5-ビス(4-アミノフェニル)ペンタン、1,6-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサン、1,7-ビス(4-アミノフェニル)ヘプタン、1,8-ビス(4-アミノフェニル)オクタン、1,9-ビス(4-アミノフェニル)ノナン、1,10-ビス(4-アミノフェニル)デカン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン、1,5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、1,6-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサン、1,7-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘプタン、1,8-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタン、1,9-ビス(4-アミノフェノキシ)ノナン、1,10-ビス(4-アミノフェノキシ)デカン、ジ(4-アミノフェニル)プロパン-1,3-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ブタン-1,4-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ペンタン-1,5-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ヘキサン-1,6

10

20

30

40

50

- ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ヘプタン-1,7-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)オクタン-1,8-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ノナン-1,9-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)デカン-1,10-ジオエート、1,3-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ〕プロパン、1,4-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ〕ブタン、1,5-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ〕ペンタン、1,6-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ〕ヘキサン、1,7-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ〕ヘプタン、1,8-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ〕オクタン、1,9-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ〕ノナン、1,10-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ〕デカン、等が挙げられる。

10

【0081】

複素環式ジアミン類としては、2,6-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、2,7-ジアミノジベンゾフラン、3,6-ジアミノカルバゾール、2,4-ジアミノ-6-イソプロピル-1,3,5-トリアジン、2,5-ビス(4-アミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等が挙げられる。

【0082】

そして、脂肪族ジアミンの例として、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,3-ジアミノ-2,2-ジメチルプロパン、1,6-ジアミノ-2,5-ジメチルヘキサン、1,7-ジアミノ-2,5-ジメチルヘプタン、1,7-ジアミノ-4,4-ジメチルヘプタン、1,7-ジアミノ-3-メチルヘプタン、1,9-ジアミノ-5-メチルヘプタン、1,12-ジアミノドデカン、1,18-ジアミノオクタデカン、1,2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン等が挙げられる。

20

【0083】

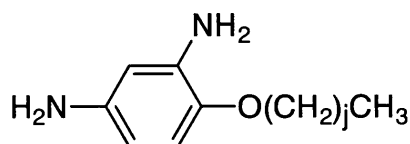
また、長鎖アルキル基、パーフルオロ基、芳香族環状置換基を有する有機基、脂肪族環状置換基を有する有機基、ステロイド骨格基等のプレチルト角を高める効果が知られている有機基が結合した構造のジアミンを組み合わせることで、TF T用液晶素子(プレチルト角が $4^{\circ} \sim 6^{\circ}$)、STN用液晶素子(プレチルト角が $4^{\circ} \sim 8^{\circ}$)、OCB用液晶素子(プレチルト角が $6^{\circ} \sim 10^{\circ}$)、VA用液晶素子(プレチルト角が 90°)用液晶配向剤が得られる。以下にこのようなジアミンの具体例を挙げるが、これに限定されない。

30

以下に示す式[50]のjは5~20の整数であり、式[51]~式[60]及び式[63]~式[66]で表される式中のkは、1~20の整数である。

【0084】

【化48】

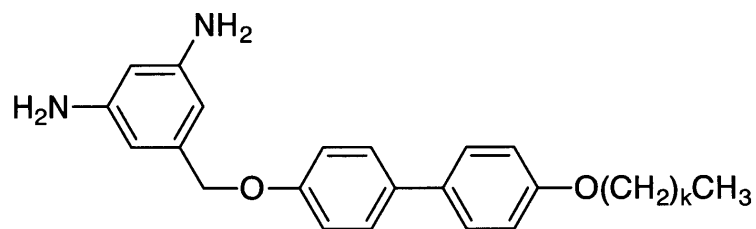


[50]

40

【0085】

【化 4 9】

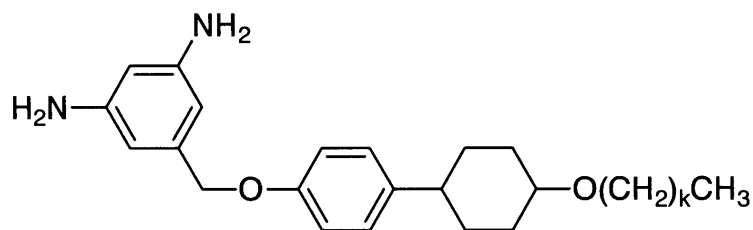


[51]

【 0 0 8 6】

【化 5 0】

10

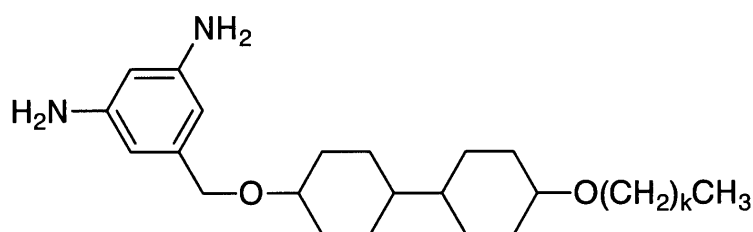


[52]

【 0 0 8 7】

【化 5 1】

20

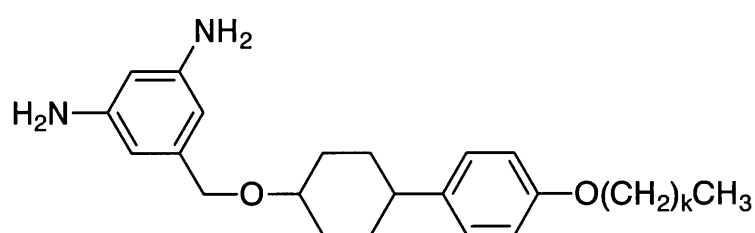


[53]

【 0 0 8 8】

【化 5 2】

30

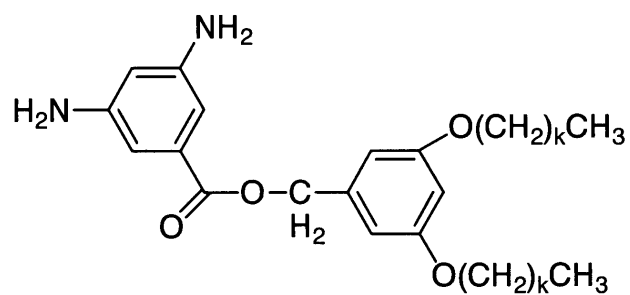


[54]

【 0 0 8 9】

【化 5 3】

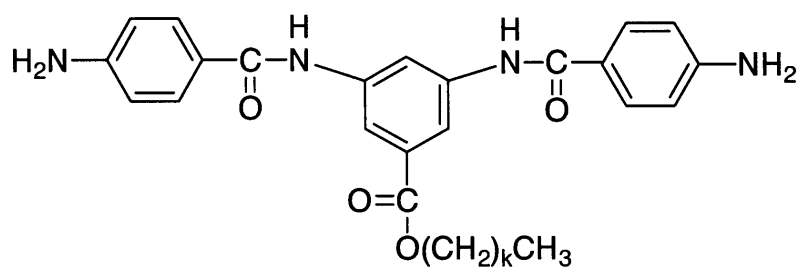
40



[55]

【 0 0 9 0】

【化 5 4】

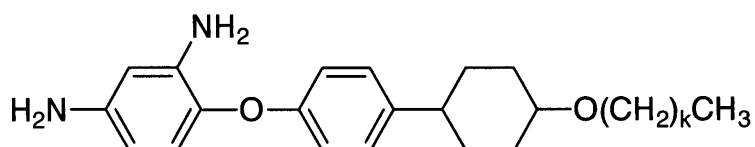


[56]

【 0 0 9 1】

10

【化 5 5】

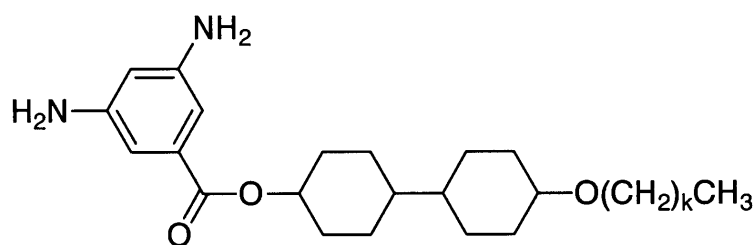


[57]

【 0 0 9 2】

20

【化 5 6】

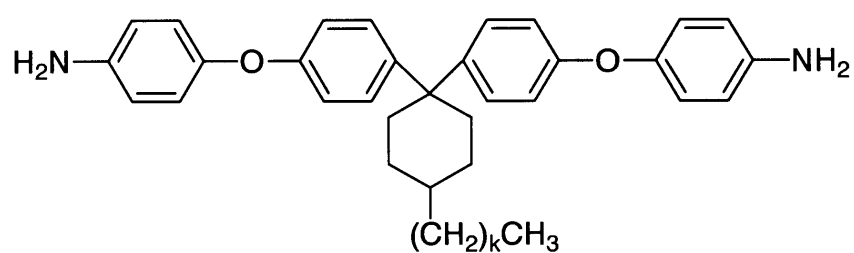


[58]

【 0 0 9 3】

30

【化 5 7】

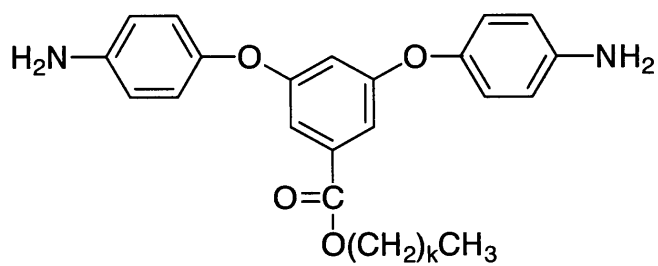


[59]

【 0 0 9 4】

40

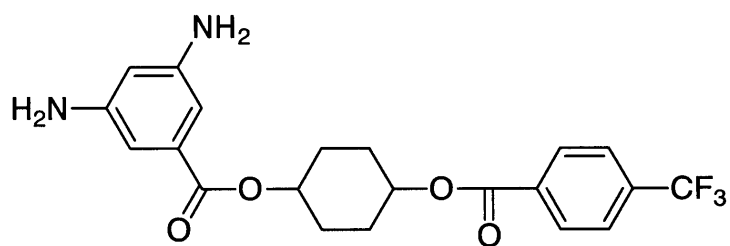
【化 5 8】



[60]

【 0 0 9 5】

【化 5 9】

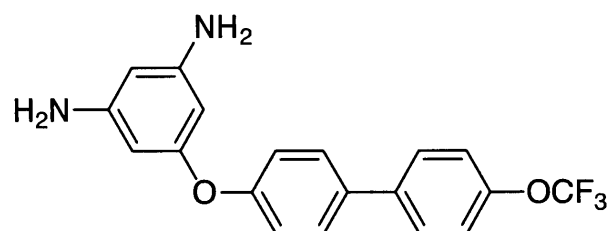


[61]

【 0 0 9 6】

10

【化 6 0】

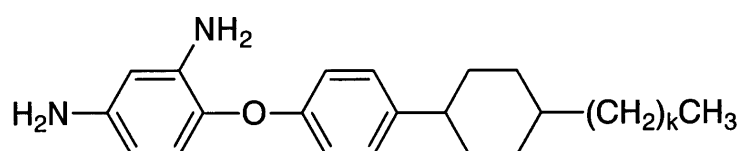


[62]

【 0 0 9 7】

20

【化 6 1】

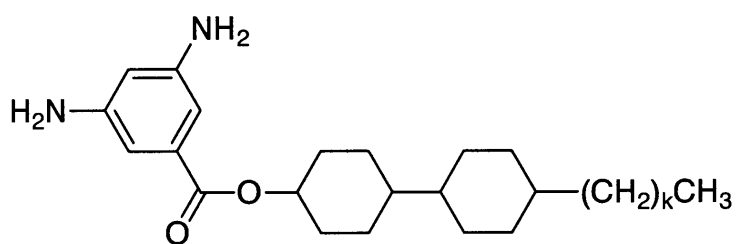


[63]

【 0 0 9 8】

30

【化 6 2】

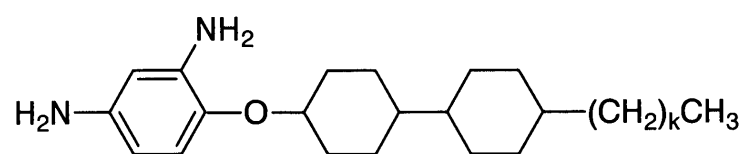


[64]

【 0 0 9 9】

40

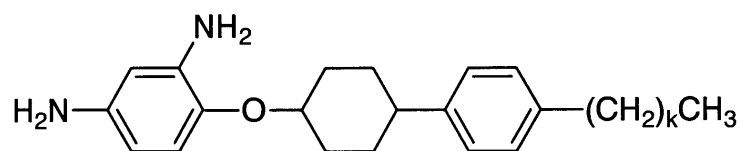
【化 6 3】



[65]

【 0 1 0 0】

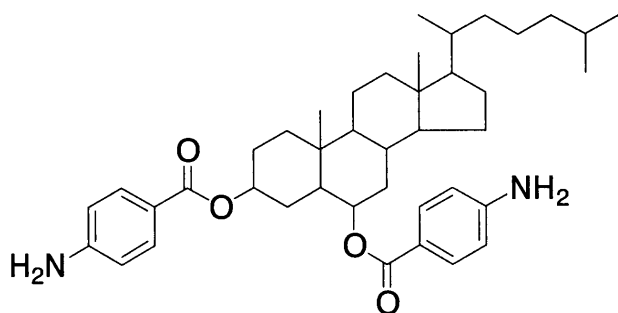
【化 6 4】



[66]

【 0 1 0 1】

【化 6 5】

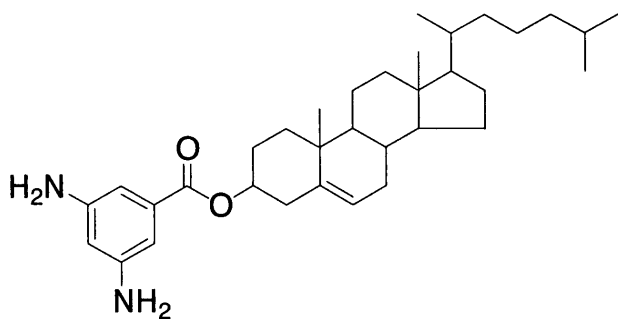


[67]

10

【 0 1 0 2】

【化 6 6】

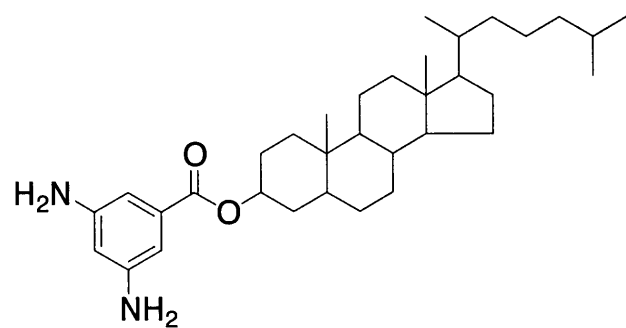


[68]

20

【 0 1 0 3】

【化 6 7】



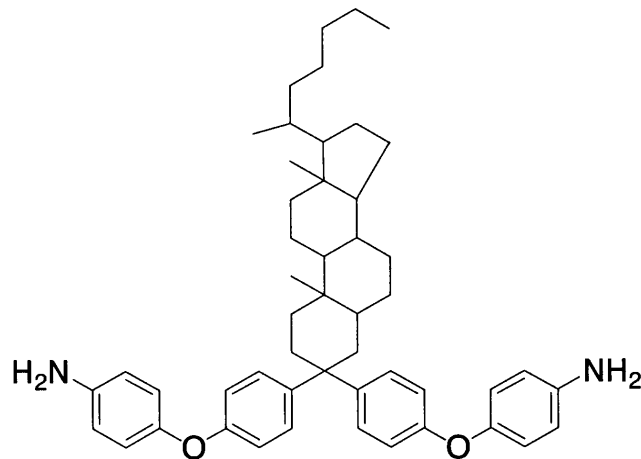
[69]

30

【 0 1 0 4】

40

【化 6 8】



[70]

10

【 0 1 0 5 】

本発明の液晶配向剤に用いられるジアミン成分中、式[4]又は式[5]で表されるジアミンは1mol%以上含有することが好ましい。より好ましくは10mol%以上含有することである。式[4]又は式[5]で表されるジアミンの比率が少なすぎると、液晶配向剤の保存安定性、電気特性が悪くなる場合がある。

20

【 0 1 0 6 】

本発明に用いるテトラカルボン酸二無水物成分は、前記ジアミン成分が式[4]で表されるジアミンを含有する場合は、ピロメリット酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、及び3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するものである。なお、前記ジアミン成分が式[5]で表されるジアミンを含有する場合は、本発明に用いるテトラカルボン酸二無水物成分は特に限定されない。

【 0 1 0 7 】

脂環式構造又は脂肪族構造を有するものとしては、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、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、1,2,3,4-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、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、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[3,3,0]オクタン-2,4,6,8-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、シス-3,7-ジブチルシクロオクタ-1,5-ジエン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ[4.2.1.0^{2,5}]ノナン-3,4,7,8-テトラカルボン酸-3,4:7,8-二無水物、ヘキサシクロ[6.6.0.1^{2,7}.0^{3,6}.1^{9,14}.0^{10,13}]ヘキサデカン-4,5,11,12-テトラカルボン酸-4,5:11,12-二無水物、などが挙げられる。芳香族酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、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、2,3,3',4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナ

30

40

50

フタレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0108】

テトラカルボン酸二無水物成分として、その10mol%以上が、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、又は3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物を使用する場合は、電圧保持率が向上するので好ましい。

【0109】

テトラカルボン酸二無水物成分として、その20mol%以上が、ピロメリット酸二無水物を使用すれば、液晶配向性が向上し、かつ蓄積電荷が低減するので好ましい。

【0110】

本発明の液晶配向剤に用いられるテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分の重合反応方法は特に限定されない。一般的には、有機溶剤中で混合することにより重合反応してポリアミック酸とすることができ、このポリアミック酸を脱水閉環させることによりポリイミドとすることができる。

【0111】

テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを有機溶媒中で混合させる方法としては、ジアミン成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸二無水物成分をそのまま、又は有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸二無水物成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミン成分を添加する方法、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを交互に添加する方法などが挙げられる。また、テトラカルボン酸二無水物成分及びジアミン成分のうち少なくとも一方が複数種の化合物からなる場合は、これら複数種の成分をあらかじめ混合した状態で重合反応させてもよく、個別に順次重合反応させてもよい。

【0112】

テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分を有機溶剤中で重合反応させる際の温度は、通常0℃～150℃、好ましくは5℃～100℃、より好ましくは10℃～80℃である。温度が高い方が重合反応は早く終了するが、高すぎると高分子量の重合体得られない場合がある。また、重合反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、好ましくは1～50質量%、より好ましくは5～30質量%である。重合反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加しても構わない。

【0113】

上記反応の際に用いられる有機溶媒は、生成したポリアミック酸が溶解するものであれば特に限定されない。あえてその具体例を挙げるならば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。これらは単独でも、また混合して使用してもよい。さらに、ポリアミック酸を溶解させない溶媒であっても、生成したポリアミック酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミック酸を加水分解させる原因となるので、有機溶媒はなるべく脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

【0114】

ポリアミック酸の重合反応に用いるテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分の比率は、モル比で1:0.8～1:1.2であることが好ましく、このモル比が1:1に近いほど得られるポリアミック酸の分子量は大きくなる。ポリアミック酸の分子量は、小さすぎるとそこから得られる塗膜の強度が不十分となる場合があり、逆にポリアミック酸の分子量が大きすぎると、そこから製造される液晶配向剤の粘度が高くなり過ぎて、塗膜形成時の作業性、塗膜の均一性が悪くなる場合がある。従って、本発明の液晶配向剤に用いるポリアミック酸の重量平均分子量は2,000～500,000が好ましく、より好ま

10

20

30

40

50

しくは5,000~300,000である。

【0115】

上記のようにして得られたポリアミック酸は、そのまま本発明の液晶配向剤に用いても構わないが、脱水閉環させたポリイミドとしてから用いてもよい。ただし、ポリアミック酸の構造によっては、イミド化反応により不溶化して液晶配向剤に用いることが困難となる場合がある。この場合はポリアミック酸中のアミック酸基全てをイミド化させず、適度な溶解性が保てる範囲でイミド化させたものであっても構わない。

【0116】

ポリアミック酸を脱水閉環させるイミド化反応は、ポリアミック酸の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が一般的であるが、比較的低温でイミド化反応が進行する化学的イミド化の方が、得られるポリイミドの分子量低下が起りにくく好ましい。

10

【0117】

化学的イミド化は、ポリアミック酸を有機溶媒中において、塩基性触媒と酸無水物の存在下で攪拌することにより行うことができる。このときの反応温度は-20℃~250℃、好ましくは0℃~180℃であり、反応時間は1~100時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の0.5~30モル倍、好ましくは2~20モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の1~50モル倍、好ましくは3~30モル倍である。塩基性触媒や酸無水物の量が少ないと反応が十分に進行せず、また多すぎると反応終了後に完全に除去することが困難となる。

20

【0118】

この時に用いる塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などを挙げることができ、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。有機溶媒としては前述したポリアミック酸重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。化学的イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

【0119】

このようにして得られたポリイミド溶液は、添加した触媒が溶液内に残存しているので、本発明の液晶配向剤に用いるためには、このポリイミド溶液を、攪拌している貧溶媒に投入し、沈殿回収することが好ましい。ポリイミドの沈殿回収に用いる貧溶媒としては特に限定されないが、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼンなどが例示できる。貧溶媒に投入することにより沈殿したポリイミドは濾過・洗浄して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱乾燥してパウダーとすることが出来る。このパウダーを更に良溶媒に溶解して、再沈殿する操作を2~10回繰り返すと、ポリイミドを精製することもできる。一度の沈殿回収操作では不純物が除ききれないときは、この精製工程を行うことが好ましい。この際の貧溶媒として例えばアルコール類、ケトン類、炭化水素など3種類以上の貧溶媒を混合もしくは順次用いることで、より一層精製の効率が高まるので好ましい。

30

40

【0120】

また、ポリアミック酸も同様の操作で沈殿回収及び精製することもできる。ポリアミック酸の重合に用いた溶媒を本発明の液晶配向剤中に含有させたくない場合や、反応溶液中に未反応のモノマー成分や不純物が存在する場合には、この沈殿回収及び精製を行えばよい。

【0121】

本発明の液晶配向剤は、以上のようにして得られるポリアミック酸又は該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドから選ばれた重合体の少なくとも一種を含有するものであるが、通常はこれらの重合体を有機溶媒に溶解させた溶液として用いられる。液晶配向剤

50

は、ポリアミック酸又はポリイミドの反応溶液をそのまま用いてもよく、反応液から沈殿回収したものを有機溶媒に再溶解してもよい。

【 0 1 2 2 】

この有機溶媒としては、含有される重合体を溶解させるものであれば特に限定されない。あえて、その具体例を挙げるならば、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - メチルカプロラクタム、2 - ピロリドン、N - エチルピロリドン、N - ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ - ブチロラクトン、1, 3 - ジメチル - イミダゾリジノン等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

10

【 0 1 2 3 】

また、単独では重合体を溶解させない溶媒であっても、重合体が析出しない範囲であれば、本発明の液晶配向剤に混合することができる。特に、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、1 - ブトキシ - 2 - プロパノール、1 - フェノキシ - 2 - プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール - 1 - モノメチルエーテル - 2 - アセテート、プロピレングリコール - 1 - モノエチルエーテル - 2 - アセテート、ジプロピレングリコール、2 - (2 - エトキシプロポキシ) プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n - プロピルエステル、乳酸n - ブチルエステル、乳酸イソアミルエステルなどの低表面張力を有する溶媒を適度に混在させることができる。これにより、基板への塗布時に塗膜均一性が向上することが知られており、本発明の液晶配向剤においても好適に用いられる。

20

【 0 1 2 4 】

本発明の液晶配向剤の固形分濃度は、形成させようとする液晶配向膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、1 ~ 10 質量%とすることが好ましい。1 質量%未満では均一で欠陥のない塗膜を形成させることが困難となり、10 質量%よりも多いと溶液の保存安定性が悪くなる場合がある。

【 0 1 2 5 】

その他、本発明の液晶配向剤には、基板に対する塗膜の密着性を向上させるために、シランカップリング剤等の添加剤を加えてもよい。また、本発明の重合体以外のポリアミック酸やポリイミドを混合したり、アクリル系樹脂、ポリ尿素、ポリアミドやポリウレタン等の、重合体以外の樹脂成分を添加してもよい。

30

【 0 1 2 6 】

以上のようにして得られた本発明の液晶配向剤は、濾過した後、基板に塗布し、乾燥、焼成して塗膜とすることができ、この塗膜面をラビングや光照射などの配向処理をすることにより、液晶配向膜として使用されるものである。

【 0 1 2 7 】

この際、用いる基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板などを用いることができ、液晶駆動のためのITO電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の観点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

40

【 0 1 2 8 】

液晶配向剤の塗布方法としては、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられるが、生産性の面から工業的には転写印刷法が広く用いられており、本発明の液晶配向剤においても好適に用いられる。

【 0 1 2 9 】

液晶配向剤を塗布した後の乾燥の工程は、必ずしも必要とされないが、塗布後から焼成

50

までの時間が基板ごとに一定していない場合や、塗布後ただちに焼成されない場合には、乾燥工程を含める方が好ましい。この乾燥は、基板の搬送等により塗膜形状が変形しない程度に溶媒が蒸発していればよく、その乾燥手段については特に限定されない。具体例を挙げるならば、温度 $50^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは温度 $80^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で、 $0.5\sim 30$ 分間、好ましくは $1\sim 5$ 分間乾燥させる方法がとられる。

【0130】

液晶配向剤を塗布した基板の焼成は、温度 $100^{\circ}\sim 350^{\circ}\text{C}$ の任意の温度で行うことができるが、好ましくは温度 $150^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは温度 $180^{\circ}\sim 250^{\circ}\text{C}$ である。液晶配向剤中にポリアミック酸を含有する場合は、この焼成温度によってポリアミック酸からポリイミドへの転化率が変化するが、本発明の液晶配向剤は、必ずしも 100% イミド化させる必要は無い。ただし、液晶セル製造行程で必要とされる、シール剤の硬化等の熱処理温度より、 10°C 以上高い温度で焼成することが好ましい。

10

【0131】

焼成後の塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは $5\sim 300\text{nm}$ 、より好ましくは $10\sim 100\text{nm}$ である。

【0132】

本発明の液晶表示素子は、上記した手法により本発明の液晶配向剤から液晶配向膜付き基板を得た後、公知の方法で液晶セルを作成し、液晶表示素子としたものである。

20

【0133】

液晶セルの製造方法は特に限定されないが、一例を挙げるならば、液晶配向膜が形成された1対の基板の液晶配向膜面でスペーサーを挟み、液晶配向膜のラビング方向が $0^{\circ}\sim 270^{\circ}$ の任意の角度となるように基板を設置した後、周囲をシール剤で固定し、液晶を注入して封止する方法が一般的である。その際、用いるスペーサーは、好ましくは $1\sim 30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim 10\mu\text{m}$ である。

【0134】

液晶封入の方法については特に限定されないが、例えば、作製した液晶セル内を減圧にした後液晶を注入する真空法、液晶を滴下した後封止を行う滴下法等を挙げることができる。

30

【0135】

このようにして、本発明の液晶配向剤を用いて作製した液晶表示素子は、優れた電気特性を有しているため、コントラストの低下や焼き付きの起こり難い液晶表示デバイスとすることができ、TN液晶表示素子、STN液晶表示素子、TFE液晶表示素子、OCB液晶表示素子、更には、横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子などネマティック液晶を用いた種々の方式による表示素子に好適に用いられる。また、使用する液晶を選択することで、強誘電性及び反強誘電性の液晶表示素子にも使用することができる。

【0136】

以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

【実施例】

【0137】

本実施例で使用する略号の説明

(テトラカルボン酸二無水物)

CBD A : 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

TD A : 3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸二無水物

PMD A : ピロメリット酸二無水物

(ジアミン)

3 - ABA : 3 - アミノベンジルアミン (式 [33])

50

4 - A B A : 4 - アミノベンジルアミン (式 [3 2])
 6 - A N a M A : 6 - アミノナフタレンメチルアミン (式 [3 8])
 6 - D A N : 2 , 6 - ジアミノナフタレン
 4 - A P h A : 2 - (4 - アミノフェニル) エチルアミン (式 [3 4])
 6 - A N a E A : 2 - (6 - アミノナフタレン) エチルアミン (式 [3 9])
 D A D O B : 1 , 3 - ジアミノ - 4 - ドデシルオキシベンゼン
 D A H O B : 1 , 3 - ジアミノ - 4 - ヘキサデシルオキシベンゼン
 D A O O B : 1 , 3 - ジアミノ - 4 - オクタデシルオキシベンゼン
 p - P D A : p - フェニレンジアミン
 B A P B : 1 , 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン
 D D M : 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン
 B A P E : 1 , 2 - ビス (4 - アミノフェニル) エタン
 D A E : 1 , 2 - ジアミノエタン
 D A D P A : 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルアミン
 B A P P : 1 , 5 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ペンタン

(有機溶媒)

N M P : N - メチル - 2 - ピロリドン

B C S : ブチルセロソルブ

G B L : - ブチロラクトン

T H F : テトラヒドロフラン

D M S O : ジメチルスルホキシド

D M F : N , N - ジメチルホルムアミド

T F A : トリフルオロ酢酸

E t 3 N ; トリエチルアミン

t - B u O H ; t - ブタノール

(その他)

D P P A : ジフェニルフォスホリルアジド

A c C l : 塩化アセチル

B o c ; t - ブトキシカルボニル

【 0 1 3 8 】

(合成例 1) C B D A / 4 - A B A

C B D A 1 8 . 8 3 g (0 . 0 9 6 m o l) と 4 - A B A 1 2 . 2 2 g (0 . 1 m o l) を N M P 2 7 9 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、数平均分子量が 1 2 , 8 3 6 、重量平均分子量が 2 8 , 1 6 5 のポリアミック酸溶液を得た。なお各種平均分子量の測定には (株) センシュウ科学社製

常温ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) 装置 (S S C - 7 2 0 0) 、 S h o d e x 社製カラム (K D 8 0 3 、 8 0 5) を用いた。尚、測定には東ソー社製 T S K 標準ポリエチレンオキサイド (分子量 約 9 0 0 , 0 0 0 、 1 5 0 , 0 0 0 、 1 0 0 , 0 0 0 、 3 0 , 0 0) とポリマーラボラトリー社製ポリエチレングリコール (分子量 約 1 2 , 0 0 0 、 4 , 0 0 0 、 1 , 0 0 0) を検量線作成用標準サンプルとして使い、数平均分子量及び重量平均分子量を計算した。さらに、この溶液に貧溶媒 B C S と N M P を加え、ポリアミック酸が 5 質量 % 、 B C S が 2 0 質量 % となるように調製し、液晶配向剤とした。

【 0 1 3 9 】

(合成例 2) C B D A / 3 - A B A

C B D A 1 9 . 2 2 g (0 . 0 9 8 m o l) と 3 - A B A 1 2 . 2 2 g (0 . 1 m o l) を N M P 2 8 3 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 2 8 , 1 1 4 、重量平均分子量が 4 5 , 4 2 9 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 B C S と N M P を加え、ポリアミック酸が 5 質量 % 、 B C S が 2 0 質量 % となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0140】

(合成例3) CBDA / 4 - APhA

CBDA 19.41 g (0.099 mol) と 4 - APhA 13.62 g (0.1 mol) を NMP 297 g 中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が7,950、重量平均分子量が14,498のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

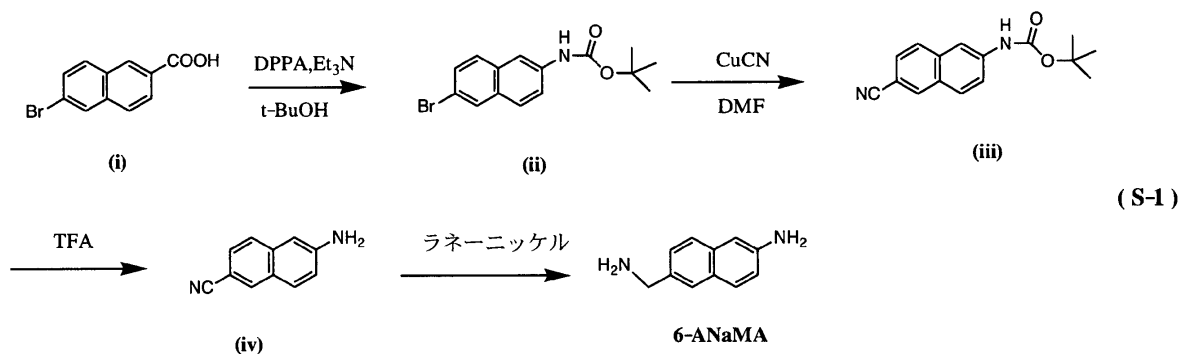
【0141】

(合成例4) CBDA / 6 - ANaMA

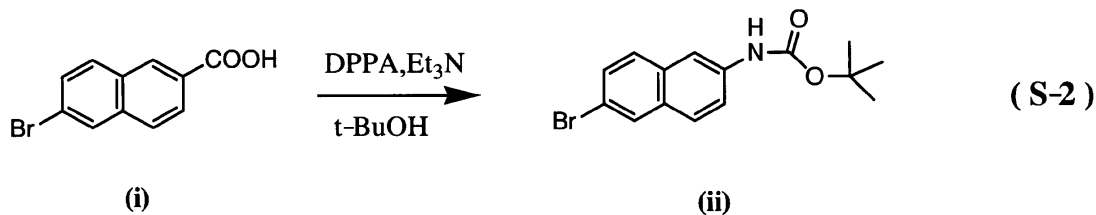
6 - アミノナフタレンメチルアミン(6 - ANaMA)を下記(S-1)に示すスキームで合成した。なお、この、6 - アミノナフタレンメチルアミンは、未だ文献未載の新規化合物である。

【0142】

【化69】



【第一工程】



【0143】

2 L ガラス製 4 つ口フラスコにアルゴン気流下、化合物 (i) (55.0 g 220 mmol)、トリエチルアミン (26.6 g 260 mmol)、t - ブタノール (1,000 mL) を加え、室温で攪拌して溶解させる。50 °C まで内温を昇温させた。これにジフェニルフォスホリルアジド (72.3 g 260 mmol) / t - ブタノール 100 mL を滴下した。滴下後、フラスコの内温を 75 °C まで昇温し、4 時間攪拌した。その後、放冷し、ろ過で得られたろ液を濃縮して、153 g の濃縮残渣を得た。

この濃縮残渣を、カラムクロマトで精製 (充填剤: シリカゲル、展開溶媒: クロロホルム) し、化合物 (ii) (56.2 g、収率: 79.5%) を得た。

【0144】

10

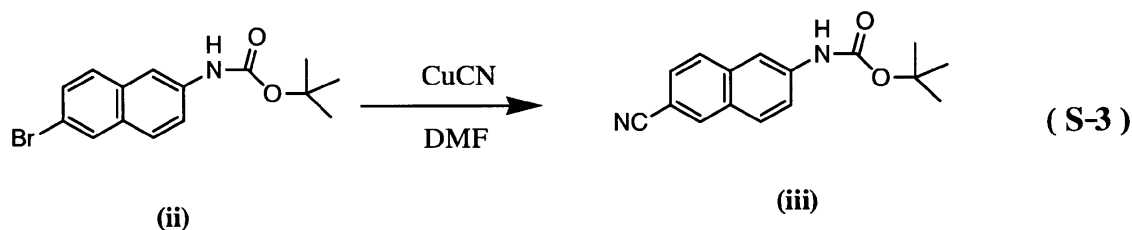
20

30

40

【化 7 0】

【第二工程】



【0145】

10

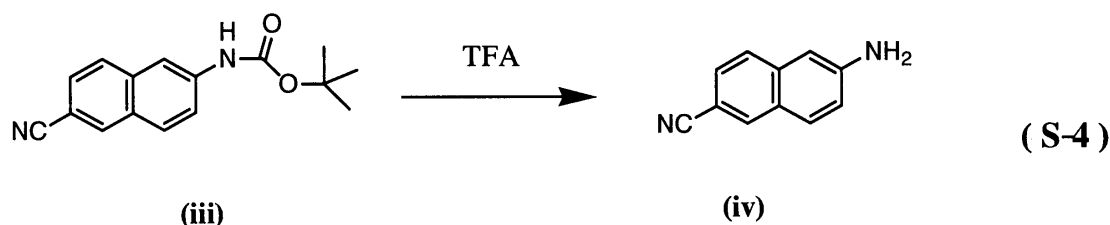
ガラス製 1 L 四つ口フラスコに、前記の第一工程で得られた化合物 (ii) (56.2 g 174 mmol)、ジメチルフォルムアミド (220 mL) 及びシアン化銅 (23.4 g 261 mmol) を仕込み、内温を 85 °C まで昇温した後 1 時間攪拌した。その後、温度 100 °C で 2 時間、温度 145 °C で 4 時間攪拌した。その後、前記の溶液を室温まで冷却し、純水 (1,000 mL) に加え、析出物を生成させた。この析出物をろ過し、水洗した後に乾燥させた。この乾燥物をクロマト精製 (充填剤: NH シリカゲル、展開溶媒: クロロホルム) し、化合物 (iii) (13.9 g 収率: 29.8 質量%) を得た。

【0146】

【化 7 1】

【第三工程】

20



【0147】

30

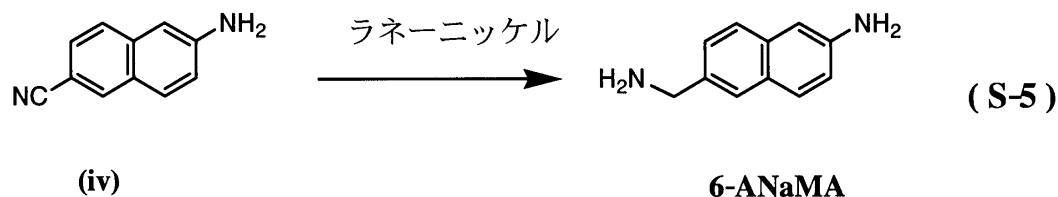
ガラス製 300 mL 四つ口フラスコに化合物 (iii) (13.9 g 51.8 mmol) とトリフロオロ酢酸 (50 mL) を仕込み、室温で攪拌して溶解させた。2 時間攪拌後、温度 5 °C 以下に冷却し、10 % 水酸化ナトリウム水溶液 (150 mL) を加えた。その後、1 時間攪拌して、生成した析出物をろ過し、乾燥した。この乾燥物を、クロマト精製 (充填剤: NH シリカゲル、展開溶媒: n - ヘキサン / クロロホルム = 1 / 1) した後に、更に中圧カラムクロマト精製 (充填剤: ODS、移動相: 60 % アセトニトリル) して、化合物 (iv) (6.0 g、収率: 69 %) を得た。

【0148】

【化 7 2】

【第四工程】

40



【0149】

300 mL テフロン製加圧容器に、前記の第四工程で得られた化合物 (iv) (6.0 g 35.7 mmol)、エタノール (100 mL)、イソプロピルアルコール (100 mL)、28 % アンモニア水 (16.7 mL) 及びラネーニッケル (1.6 g) を仕込んだ。水素圧

50

で内圧を 0.4 MPa にし接触水素化反応を開始した。温度 40 °C で 4 時間攪拌後、ろ過し、ろ液を濃縮し、粗体 6.6 g 得た。この粗体をカラムクロマト精製（充填剤：MH シリカゲル、展開溶媒：クロロホルム / クロロホルム / メタノール = 1 / 1）して、6-ANaMA (3.1 g 収率：50%) を得た。

【0150】

得られた 6-ANaMA を $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) を用いて同定して結果を以下に示す。

7.63-7.55(m, 3H)、7.33-7.31(d, 1H)、6.69(s, 1H)、6.94-6.92(dd, 1H)、3.95(s, 2H)、3.81(s, 2H)、1.63(s, 2H)

次に CBDA 1.14 g (0.00582 mol) と、上記と同様にして得られた 6-ANaMA 1.03 g (0.006 mol) を NMP 25 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 18,935、重量平均分子量が 39,763 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0151】

(合成例 5) CBDA / 6-ANaEA

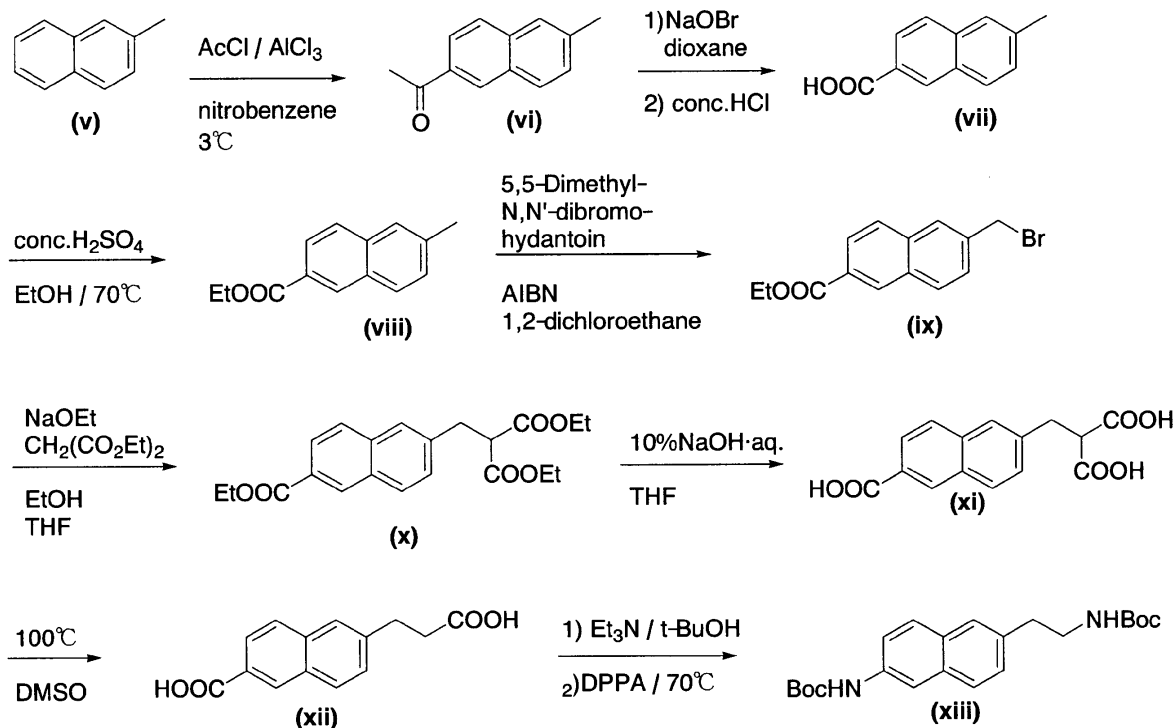
2-(6-アミノナフタレン)エチルアミン(6-ANaEA)を以下のように合成した。なお、この、2-(6-アミノナフタレン)エチルアミンは文献未載の新規化合物である。

【0152】

10

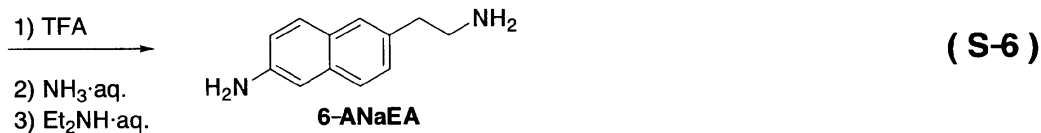
20

【化 7 3】



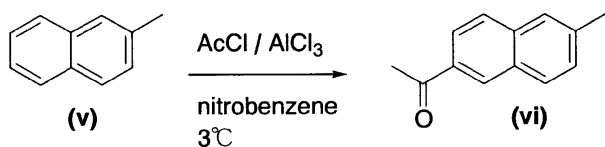
10

20



(S-6)

[第 1 工程]



(S-7)

30

【0 1 5 3】

2 L ガラス製ナスフラスコにアルゴン気流下、塩化アルミニウム(147.6 g, 1.11 mol)、ニトロベンゼン(1,000 mL)を加え、室温で攪拌して溶解した。これに塩化アセチル(79.0 mL, 1.11 mol)、ニトロベンゼン(500 mL)を加えて室温で20分攪拌した後氷冷した。これを溶液 P とする。

【0 1 5 4】

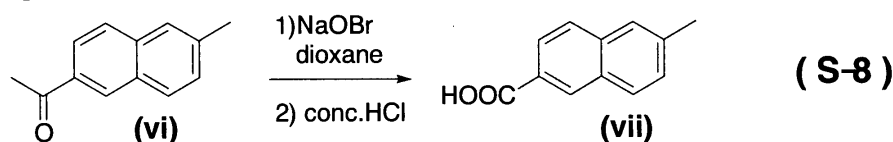
3 L ガラス製4つ口フラスコにアルゴン気流下、2-メチルナフタレン(150 g, 1.01 mol)、ニトロベンゼン(750 mL)を加え、氷冷(温度 3°C)した。これに前記で調製した溶液 P を滴下し、 $3^\circ\sim 5^\circ\text{C}$ で1時間攪拌した後、氷水に加えた。有機層を分液し、水層からクロロホルム(300 mL \times 3)で抽出したものと合わせ、純水(500 mL)、飽和重曹水(500 mL)、飽和食塩水(500 mL)で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後濃縮し、粗生成物(vi)(167 g)を得た。これをこのまま第2工程に用いた。

40

【0 1 5 5】

【化 7 4】

[第 2 工程]



【0156】

1 L ガラス製ナスフラスコに 48% 苛性ソーダ水溶液 (302 g) と氷水 (430 g) を仕込み、氷冷した状態で、これに臭素 (190.1 g, 1.19 mol) を滴下し 30 分間攪拌した。これを溶液 Q とする。

10

【0157】

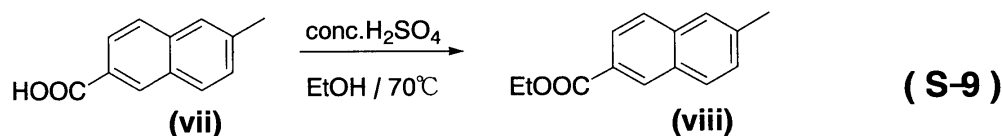
2 L ガラス製 4 つ口フラスコに、第 1 工程で得られた粗生成物 (vi) (55 g, 299 mmol) と 1, 4 - ジオキサン (760 mL) を仕込み、39 °C に加熱し、これに溶液 Q を滴下した。その際、反応溶液は徐々に発熱した。滴下終了後、60 °C で 20 分間攪拌し、氷冷 (4 °C) した。これに濃塩酸 (285 mL) を滴下した後、亜硫酸ナトリウム (74 g) を加え、THF (1,000 mL) で有機層を抽出した。水層から THF (500 mL) 抽出したものと合わせ、飽和食塩水 (300 mL × 6) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濃縮し、粗生成物 (97 g) を得た。その得られた粗生成物をクロロホルムでスラリー洗浄することにより、化合物 (vii) (31 g, 167 mmol) を得た。

20

【0158】

【化 7 5】

[第 3 工程]



【0159】

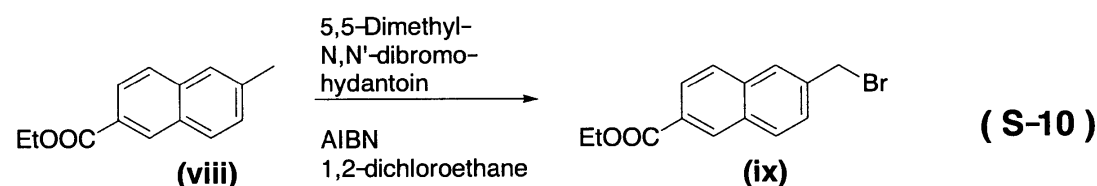
3 L ガラス製 4 つ口フラスコに、第 2 工程で得られた化合物 (vii) (143 g, 0.77 mol)、エタノール (2,000 mL) を仕込み、濃硫酸 (14 mL) を加え、70 °C に昇温した。反応途中に、更に濃硫酸を 6 mL と 20 mL の 2 回に分けて加え、72 時間攪拌した。この溶液を室温に冷却してから濃縮し、酢酸エチルを加えた。このようにして得られた溶液を飽和食塩水、飽和重曹水、飽和食塩水で順次洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち濃縮して、粗生成物 (viii) (162 g, 86%, purity) を得た。これをそのまま第 4 工程に用いた。

30

【0160】

【化 7 6】

[第 4 工程]



40

【0161】

2 L ナスフラスコにアルゴン気流下、第 3 工程で得られた粗生成物 (viii) (154 g, 721 mmol) に 1, 2 - ジクロロエタン (770 mL) を加えて溶解した。これに 5, 5 - ジメチル - N, N' - ジブROMOヒダントイン (108 g, 377 mmol)、

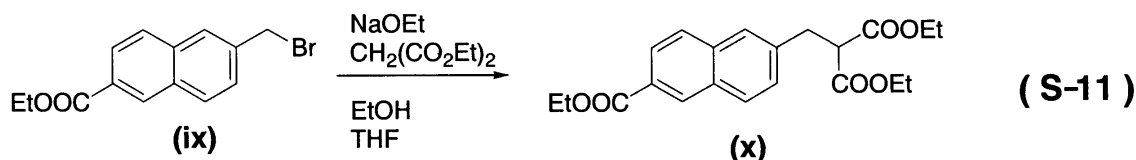
50

AIBN(629mg, 0.6mol%)を加えてから加熱し、還流した。1時間還流した後、5,5-ジメチル-N,N'-ジブロモヒダントイン(10.8g, 37.8mmol)とAIBN(72.0mg)を加え、更に2時間還流した。室温まで冷却してから、亜硫酸ナトリウム(70g)、重曹(30g)及び純水を加え、水層と有機層を分離した。そして、水層からクロロホルムで抽出したものと有機層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して粗生成物(ix)(231g, 78%purity)を得た。これをこのまま第5工程に用いた。

【0162】

【化77】

[第5工程]



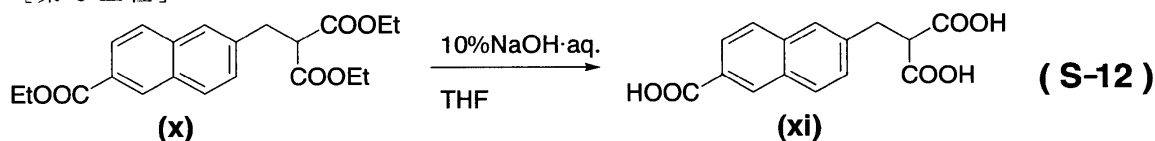
【0163】

2L四つ口フラスコにアルゴン気流下、エタノール(800mL)を仕込み、これに金属ナトリウム(20.0g, 870mmol)を少量ずつ加えて溶解した。それに、マロン酸ジエチル(132mL, 869mmol)を加えた後、50°Cで1時間攪拌した。この溶液に、第4工程で得られた粗生成物(ix)(232g, 791mmol)のTHF(500mL)溶液を滴下した後、70°Cで1時間攪拌した。この溶液を室温に冷却してから、純水を加えた後、エタノールとTHFを減圧留去した。これにクロロホルム(1,500mL)を加えて抽出し、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮して粗生成物(302g)を得た。この粗生成物をカラムクロマト精製(充填剤:シリカゲル、展開溶媒:ノルマルヘキサン/クロロホルム=1/1)し、化合物(x)(205g, 551mmol, 70%)を得た。

【0164】

【化78】

[第6工程]



【0165】

2L四つ口フラスコに、第5工程で得られた化合物(x)(205g, 551mmol)とTHF(400mL)を仕込み、10%水酸化ナトリウム水溶液(400mL)を加え、57°Cで3時間攪拌した。これを氷冷し、濃塩酸(150mL)とTHF(500mL)を加え、分液して有機層を取り出した。これに水層から200mLのTHF、100mLのTHFで合わせて2回抽出したものを合わせて飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して粗生成物(xi)(215g)を得た。これをこのまま第7工程に用いた。

【0166】

10

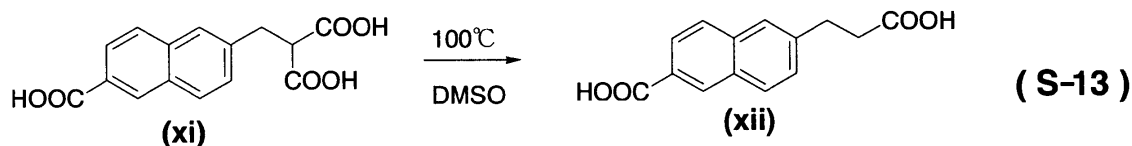
20

30

40

【化 7 9】

[第 7 工程]



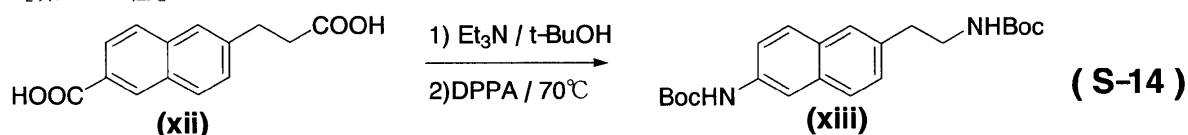
【0167】

2 L ナスフラスコに、第 6 工程で得られた粗生成物 (x) (215 g) と DMSO (1, 000 mL) を仕込み、100 °C で 1 時間攪拌した。この溶液を減圧濃縮した後、クロロホルムでスラリー洗浄し、化合物 (xii) (63 g, 256 mmol) を得た。

【0168】

【化 8 0】

[第 8 工程]



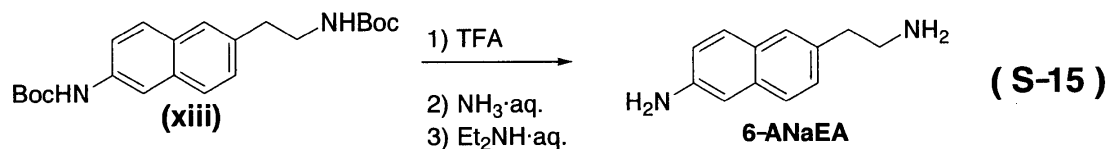
【0169】

3 L 4 口フラスコにアルゴン気流下、第 7 工程で得られた化合物 (xii) (63 g, 256 mmol) と t - ブタノール (2, 000 mL) を仕込み、トリエチルアミン (90 mL) を加えてから 30 分間攪拌した。これに、DPPA (126 mL, 584 mmol) を加えた後、120 時間還流した。この溶液を減圧濃縮し、それに酢酸エチルと純水を加えて有機層に抽出した。この有機層と、水層からクロロホルムで抽出したものと合わせ、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮して粗生成物 (204 g) を得た。この粗生成物をカラムクロマト精製 (充填剤: シリカゲル、展開溶媒: クロロホルム / 酢酸エチル = 50 / 1 10 / 1) し、更にメタノールで再結晶させて、化合物 (xiii) (61 g, 159 mmol, 61%) を得た。

【0170】

【化 8 1】

[第 9 工程]



【0171】

500 mL ナスフラスコに、第 8 工程で得られた化合物 (xiii) (31 g, 81 mmol) を仕込み、トリフルオロ酢酸 (150 mL) を氷冷しながら加えた。この溶液を減圧濃縮し、純水 (200 mL) を加えて氷冷し、濃アンモニア水 (50 mL) を加えて析出した固体を濾過した。得られた固体をイオン交換水 (250 mL) に懸濁させ、ジエチルアミン (10 mL) を加えて、室温で 2 時間攪拌した後、固体を濾過し、減圧乾燥 (60 °C、1 mmHg) して粗生成物 (16.5 g) を得た。更に、この粗生成物をイオン交換水 (200 mL) に懸濁させ、ジエチルアミン (10 mL) を加えて、室温で 2 時間攪拌した後、固体を濾過し、減圧乾燥 (60 °C、1 mmHg) して 6 - ANaEA (13.5 g, 72 mmol, 89%) を得た。

【0172】

10

20

30

40

50

得られた 6 - A N a E A を $^1\text{H NMR}$ (DMSO - d 6) 及び $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO - d 6) で同定した結果を以下に示す。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO-d6) 7.50(d, J=8.8Hz, 1H),
7.41(d, J=8.8Hz, 1H), 7.40(s, 1H), 7.13(dd, J=8.8, 2.0Hz, 1H), 6.89(dd, J=8.8,
2.0Hz, 1H), 6.77(d, J=8.8, 2.0Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO-d6) 146.0,
133.5, 132.6, 128.0, 127.5, 126.4, 125.1, 118.4, 105.9, 44.0, 40.3;
MS(MALDI-TOF) 185.8

次に C B D A 1.14 g (0.00582 mol) と合成した 6 - A N a E A 1.12 g (0.006 mol) を NMP 26 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 20,885、重量平均分子量が 38,924 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0173】

(合成例 6) TDA / 6 - A N a M A

TDA 1.78 g (0.00594 mol) と 6 - A N a M A 1.03 g (0.006 mol) を NMP 32 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 10,432、重量平均分子量が 19,820 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0174】

(合成例 7) TDA / 6 - A N a E A

TDA 1.78 g (0.00594 mol) と 6 - A N a E A 1.12 g (0.006 mol) を NMP 33 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 9,441、重量平均分子量が 15,860 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0175】

(合成例 8) C B D A / p - P D A , 4 - A B A (50)

C B D A 19.02 g (0.097 mol) と p - P D A 5.41 g (0.05 mol) と 4 - A B A 6.11 g (0.05 mol) を NMP 275 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 11,322、重量平均分子量が 21,775 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0176】

(合成例 9) C B D A / p - P D A , 6 - A N a M A (50)

C B D A 1.47 g (0.00752 mol) と p - P D A 0.43 g (0.004 mol) と 6 - A N a M A 0.69 g (0.004 mol) を NMP 30 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 41,427、重量平均分子量が 86,996 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0177】

(合成例 10) C B D A / p - P D A , 6 - A N a E A (50)

C B D A 1.49 g (0.0076 mol) と p - P D A 0.43 g (0.004 m

01)と6-ANaEA 0.75 g (0.004 mol)をNMP 30.7 g中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が52,727、重量平均分子量が109,181のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0178】

(合成例11) CBDA / 4-ABA, DADOB (20)

CBDA 19.22 g (0.098 mol)と4-ABA 9.77 g (0.08 mol)とDADOB 5.85 g (0.02 mol)をNMP 197 g中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が13,557、重量平均分子量が26,993のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0179】

(合成例12) CBDA / p-PDA, 3-ABA (10)

CBDA 18.63 g (0.095 mol)とp-PDA 9.73 g (0.09 mol)と3-ABA 1.22 g (0.01 mol)をNMP 266 g中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が15,867、重量平均分子量が34,665のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0180】

(合成例13) TDA / 4-ABA (SPI)

TDA 29.73 g (0.099 mol)と4-ABA 12.22 g (0.1 mol)をNMP 238 g中、室温で24時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。このポリアミック酸溶液50 gをNMPにより5質量%に希釈し、さらにイミド化触媒として無水酢酸18.1 g、ピリジン8.4 gを加え、40°Cで3時間反応させ、可溶性ポリイミド樹脂溶液を調製した。この溶液を0.6 Lのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、乾燥し、白色の可溶性ポリイミド(SPI)樹脂を得た。合成例1と同様な方法で得られた可溶性ポリイミドの分子量を測定した結果、数平均分子量は8,127、重量平均分子量は14,284であった。この粉末1 gをNMP 15 g、BCS 4 gに溶解させ、可溶性ポリイミドが5質量%、BCSが20質量%の可溶性ポリイミド溶液を調製し、液晶配向剤とした。

【0181】

(合成例14) TDA / 4-APhA (SPI)

TDA 30.03 g (0.1 mol)と4-APhA 13.62 g (0.1 mol)をNMP 247 g中、室温で24時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。このポリアミック酸溶液50 gをNMPにより5質量%に希釈し、さらにイミド化触媒として無水酢酸17.5 g、ピリジン8.2 gを加え、40°Cで3時間反応させ、可溶性ポリイミド樹脂溶液を調製した。この溶液を0.6 Lのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、乾燥し、白色の可溶性ポリイミド(SPI)樹脂を得た。合成例1と同様な方法で得られた可溶性ポリイミドの分子量を測定した結果、数平均分子量は6,255、重量平均分子量は15,638であった。この粉末1 gをNMP 15 g、BCS 4 gに溶解させ、可溶性ポリイミドが5質量%、BCSが20質量%の可溶性ポリイミド溶液を調製し、液晶配向剤とした。

【0182】

(合成例15) CBDA, TDA (20) / 3-ABA, DADOB (10) (SPI)

C B D A 15.49 g (0.079 mol) と T D A 6.01 g (0.02 mol) と 3 - A B A 11.00 g (0.09 mol) と D A D O B 2.92 g (0.01 mol) を N M P 201 g 中、室温で 24 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。このポリアミック酸溶液 50 g を N M P により 5 質量% に希釈し、さらにイミド化触媒として無水酢酸 21.5 g、ピリジン 10.0 g を加え、40 ° C で 3 時間反応させ、可溶性ポリイミド樹脂溶液を調製した。この溶液を 0.6 L のメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、乾燥し、白色の可溶性ポリイミド (S P I) 樹脂を得た。合成例 1 と同様な方法で得られた可溶性ポリイミドの分子量を測定した結果、数平均分子量は 5,145、重量平均分子量は 12,297 であった。この粉末 1 g を N M P 15 g、B C S 4 g に溶解させ、可溶性ポリイミドが 5 質量%、B C S が 20 質量% の可溶性ポリイミド溶液を調製し、液晶配向剤とした。

【0183】

(合成例 16) P M D A / 4 - A B A

P M D A 21.37 g (0.098 mol) と 4 - A B A 12.22 g (0.1 mol) を N M P 246 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 11,552、重量平均分子量が 21,936 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 B C S と N M P を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、B C S が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0184】

(合成例 17) P M D A / 3 - A B A

P M D A 21.59 g (0.099 mol) と 3 - A B A 12.22 g (0.1 mol) を N M P 248 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 11,922、重量平均分子量が 18,111 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 B C S と N M P を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、B C S が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0185】

(合成例 18) P M D A / 4 - A P h A

P M D A 21.59 g (0.099 mol) と 4 - A P h A 13.62 g (0.1 mol) を N M P 258 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 9,645、重量平均分子量が 17,114 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 B C S と N M P を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、B C S が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0186】

(合成例 19) P M D A / 6 - A N a M A

P M D A 0.85 g (0.00388 mol) と 6 - A N a M A 0.69 g (0.004 mol) を N M P 17.7 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 22,359、重量平均分子量が 40,162 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 B C S と N M P を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、B C S が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0187】

(合成例 20) P M D A / 6 - A N a E A

P M D A 0.85 g (0.00388 mol) と 6 - A N a E A 0.75 g (0.004 mol) を N M P 18.3 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結

10

20

30

40

50

果、数平均分子量が21,059、重量平均分子量が37,508のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0188】

(合成例21) CBDA, PMDA(50)/4-ABA

CBDA 9.81 g (0.05 mol) と PMDA 10.36 g (0.0475 mol) と 4-ABA 12.22 g (0.1 mol) を NMP 184 g 中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が16,335、重量平均分子量が39,424のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

10

【0189】

(合成例22) CBDA, PMDA(80)/4-ABA

CBDA 3.92 g (0.02 mol) と PMDA 16.79 g (0.077 mol) と 4-ABA 12.22 g (0.1 mol) を NMP 187 g 中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が13,937、重量平均分子量が25,928のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

20

【0190】

(合成例23) CBDA, PMDA(80)/3-ABA

CBDA 3.92 (0.02 mol) と PMDA 17.23 g (0.079 mol) と 3-ABA 12.22 g (0.1 mol) を NMP 189 g 中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が17,695、重量平均分子量が28,721のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0191】

(合成例24) CBDA, PMDA(80)/4-ApHA

CBDA 3.92 g (0.02 mol) と PMDA 16.79 g (0.077 mol) と 4-ApHA 13.62 g (0.1 mol) を NMP 195 g 中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が10,268、重量平均分子量が19,672のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

30

【0192】

(合成例25) CBDA, PMDA(80)/6-ANaMA

CBDA 0.24 g (0.0012 mol) と PMDA 0.97 g (0.00468 mol) と 6-ANaMA 1.03 g (0.006 mol) を NMP 25.7 g 中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が22,329、重量平均分子量が42,648のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

40

【0193】

(合成例26) CBDA, PMDA(80)/6-ANaEA

CBDA 0.24 g (0.02 mol) と PMDA 0.97 g (0.074 mol) と 6-ANaEA 1.12 g (0.1 mol) を NMP 26.7 g 中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法

50

で分子量を測定した結果、数平均分子量が20,124、重量平均分子量が34,211のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0194】

(合成例27) CBDA, PMDA(80)/DDM, 4-ABA(50)

CBDA 3.92 g(0.02 mol)とPMDA 16.90 g(0.0775 mol)とDDM 9.91 g(0.05 mol)と4-ABA 6.11 g(0.05 mol)をNMP 209 g中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が15,092、重量平均分子量が29,672のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

10

【0195】

(合成例28) CBDA, PMDA(80)/DDM, 4-ABA(10)

CBDA 3.92 g(0.02 mol)とPMDA 17.01 g(0.078 mol)と4-ABA 1.22 g(0.01 mol)とDDM 17.84 g(0.09 mol)をNMP 227 g中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が16,881、重量平均分子量が36,179のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

20

【0196】

(合成例29) CBDA, PMDA(80)/DDM, 6-ANaMA(10)

CBDA 0.24 g(0.0012 mol)とPMDA 1.01 g(0.00468 mol)とDDM 1.07 g(0.0054 mol)と6-ANaMA 0.10 g(0.0006 mol)をNMP 28 g中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が22,778、重量平均分子量が52,389のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

30

【0197】

(合成例30) CBDA, PMDA(80)/DDM, 6-ANaEA(10)

CBDA 0.24 g(0.0012 mol)とPMDA 1.02 g(0.078 mol)とDDM 1.07 g(0.0054 mol)と6-ANaEA 0.11 g(0.0006 mol)をNMP 28.4 g中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が25,778、重量平均分子量が55,165のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

40

【0198】

(合成例31) CBDA, PMDA(80)/BAPB, 4-ABA(70)

CBDA 3.92 g(0.02 mol)とPMDA 17.01 g(0.078 mol)と4-ABA 8.55 g(0.07 mol)とBAPB 8.77 g(0.03 mol)をNMP 217 g中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例1と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が10,732、重量平均分子量が19,902のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒BCSとNMPを加え、ポリアミック酸が5質量%、BCSが20質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0199】

(合成例32) PMDA/4-ABA, DAHOB(10)

50

PMDA 20.94 g (0.096 mol) と 4-ABA 11.00 g (0.09 mol) と DAHOB 3.49 g (0.01 mol) を NMP 201 g 中、室温で 10 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 7,038、重量平均分子量が 12,695 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0200】

(合成例 33) CBDA, PMDA (80) / 4-ABA, DADPA (30), BAPP (10)

10

CBDA 3.92 g (0.02 mol) と PMDA 17.01 g (0.078 mol) と 4-ABA 7.33 g (0.06 mol) と DADPA 5.98 g (0.03 mol) と BAPP 2.86 g (0.01 mol) を NMP 210 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 12,080、重量平均分子量が 29,113 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0201】

(合成例 34) CBDA, PMDA (80) / 4-ABA, p-PDA (50)

20

CBDA 3.92 g (0.02 mol) と PMDA 16.58 g (0.076 mol) と 4-ABA 6.11 g (0.05 mol) と p-PDA 5.41 g (0.05 mol) を NMP 288 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 13,979、重量平均分子量が 30,055 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0202】

(合成例 35) CBDA, PMDA (80) / 4-ABA, BAPB (10)

30

CBDA 3.92 g (0.02 mol) と PMDA 17.01 g (0.078 mol) と 4-ABA 11.00 g (0.09 mol) と BAPB 2.92 g (0.01 mol) を NMP 198 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 11,943、重量平均分子量が 24,961 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量% となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0203】

(合成例 36) PMDA / 4-ABA : CBDA / 4-ABA = 8 : 2

合成例 1 で調製した液晶配向剤を 20 質量%、合成例 16 で調製した液晶配向剤を 80 質量% 含むようにブレンドし、液晶配向剤とした。

【0204】

40

(合成例 37) TDA / p-PDA, DAOOB (10) (SPI)

TDA 30.03 g (0.1 mol) と p-PDA 9.73 g (0.09 mol) と DAOOB 3.77 g (0.01 mol) を NMP 247 g 中、50 °C で 24 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。このポリアミック酸溶液 50 g を NMP により 5 質量% に希釈し、さらにイミド化触媒として無水酢酸 17.6 g、ピリジン 8.2 g を加え、40 °C で 3 時間反応させ、可溶性ポリイミド樹脂溶液を調製した。この溶液を 0.6 L のメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、乾燥し、白色の可溶性ポリイミド (SPI) 樹脂を得た。合成例 1 と同様な方法で得られた可溶性ポリイミドの分子量を測定した結果、数平均分子量は 13,430、重量平均分子量は 26,952 であった。この粉末 1 g を -BL 15 g、BCS

50

4 g に溶解させ、可溶性ポリイミドが 5 質量%、BCS が 20 質量%の可溶性ポリイミド溶液を調製し、液晶配向剤とした。

【0205】

(合成例 38) TDA / p-PDA, DAOOB (10) (SPI) : CBDA, PMDA (50) / 4-ABA=2:8

合成例 37 で調製した液晶配向剤を 20 質量%、合成例 21 で調製した液晶配向剤を 80 質量%含むようにブレンドし、液晶配向剤とした。

【0206】

(比較合成例 1) CBDA / p-PDA

CBDA 18.24 g (0.093 mol) と p-PDA 10.81 g (0.1 mol) を NMP 334 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 72,383、重量平均分子量が 180,395 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

10

【0207】

(比較合成例 2) CBDA / BAPB

CBDA 18.63 g (0.095 mol) と BAPB 29.23 g (0.1 mol) を NMP 271 g 中、室温で 10 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 25,126、重量平均分子量が 50,853 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

20

【0208】

(比較合成例 3) CBDA, PMDA (80) / DDM

CBDA 3.92 g (0.02 mol) と PMDA 16.14 g (0.074 mol) と DDM 19.83 g (0.1 mol) を NMP 226 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 25,316、重量平均分子量が 54,214 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

30

【0209】

(比較合成例 4) CBDA / 6-DAN

CBDA 1.49 g (0.095 mol) と 6-DAN 1.27 g (0.1 mol) を NMP 31.7 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 18,669、重量平均分子量が 35,820 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

40

【0210】

(比較合成例 5) CBDA / DDM

CBDA 19.02 g (0.097 mol) と DDM 19.83 g (0.1 mol) を NMP 349 g 中、室温で 5 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行し、合成例 1 と同様な方法で分子量を測定した結果、数平均分子量が 42,439、重量平均分子量が 80,710 のポリアミック酸溶液を得た。さらに、この溶液に貧溶媒 BCS と NMP を加え、ポリアミック酸が 5 質量%、BCS が 20 質量%となるように調製し、液晶配向剤とした。

【0211】

(比較合成例 6) PMDA / BAPB

PMDA 19.87 g (0.091 mol) と BAPB 21.21 g (0.1 mol)

50

をNMP 233g中、室温で反応させポリアミック酸溶液を調製した。重合反応は容易かつ均一に進行したが、5時間後、溶液は白濁した。

【0212】

(比較合成例7) CBDA / p - PDA, DAE (50)

CBDA 18.83g (0.096mol) と p - PDA 5.41g (0.05mol) と DAE 3.0g (0.05mol) をNMP 245g中、室温で反応させポリアミック酸溶液を調製した。しかし重合反応中白い析出物が発生し、重合が均一に進行しなかった。この析出物は24時間攪拌後も無くならなかった。

【0213】

(比較合成例8) CBDA, TDA (20) / p - PDA, DADOB (20)

CBDA 14.71g (0.075mol) と TDA 6.01g (0.02mol) と p - PDA 9.73g (0.09mol) と DADOB 2.92g (0.01mol) をNMP 189g中、室温で5時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。このポリアミック酸溶液50gをNMPにより5質量%に希釈し、さらにイミド化触媒として無水酢酸22.3g、ピリジン10.4gを加え、40°Cで反応させたが、途中で不溶化した。

【0214】

(実施例1)

合成例1で得られた液晶配向剤を用い、電圧保持特性、電荷蓄積特性、保存安定性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0215】

<電圧保持特性の評価> (電圧保持率)

液晶配向剤をITO電極付きガラス基板にスピンコートし、80°Cのホットプレート上で5分間乾燥させた後、220°Cの熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面をロール径120mmのラビング装置でレーヨン布を用いて、ロール回転数700rpm、ロール進行速度10mm/sec、押し込み量0.6mmの条件でラビングし、液晶配向膜付き基板を得た。

【0216】

この液晶配向膜付き基板を2枚用意し、その1枚の液晶配向膜面上に6μmのスペーサーを散布した後、その上からシール剤を印刷し、もう1枚の基板を液晶配向膜面が向き合いラビング方向が直行するようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-2003(メルク・ジャパン社製)を注入し、注入口を封止して、ツイストネマティック液晶セルを得た。このセルを偏光顕微鏡下で観察したところ、液晶は均一に配向していた。

【0217】

このツイストネマティック液晶セルに、23°Cの温度下で4Vの電圧を60μs間印加し、16.67ms後の電圧を測定し、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した[(株)東陽テクニカ製VHR-1電圧保持率測定装置を使用し、voltage: ±4V、pulse width: 60μs、flame period: 16.67msの設定で測定。]。また、60°Cの温度下でも同様の測定をした。

【0218】

<電荷蓄積特性の評価> (直流電圧印可後の残留電圧)

電圧保持特性を測定したツイストネマティック液晶セルに、23°Cの温度下で直流3Vの電圧を重畳した±3V/30Hzの矩形波を60分間印加し、直流3Vを切った直後の液晶セル内に残る残留電圧を光学的フリッカー消去法で測定した。

<保存安定性評価>

液晶配向剤を23°C、-20°Cで保存し、三ヵ月後析出の有無を確認した。

【0219】

(実施例2~37)

合成例2~38で得られた本発明の液晶配向剤を用いて、実施例1と同様に液晶セルを作成した。このセルを偏光顕微鏡下で観察したところ、液晶は均一に配向していた。この

10

20

30

40

50

液晶セルを用いて実施例 1 と同様に電圧保持率、蓄積電荷特性、保存安定性の評価を行った。この結果は後述する表 1 に示す。

【 0 2 2 0 】

(比較例 1 ~ 5)

比較合成例 1 ~ 5 で得られた液晶配向剤を用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。この結果は後述する表 1 に示す。

比較例 1 では、液晶配向剤は三ヵ月後、析出した。比較例 2 では電圧保持率が低い結果となった比較合成例 3、4 で得られた液晶配向剤は、一ヶ月後に析出した。比較例 5 では蓄積電荷特性が悪い結果となった。

【 0 2 2 1 】

【表 1】

	液晶配向剤	樹脂成分	電圧保持率(%)		蓄積電荷 (V)	保存安定性	
			23℃	60℃		23℃	- 20℃
実施例1	合成例1	CBDA/4-ABA	99.2	97.4	0.5	析出なし	析出なし
実施例2	合成例2	CBDA/3-ABA	99.3	97.6	0.5	析出なし	析出なし
実施例3	合成例3	CBDA/4-ApPh	99.0	95.7	0.7	析出なし	析出なし
実施例4	合成例4	CBDA/6-ANaMA	99.0	96.0	0.2	析出なし	析出なし
実施例5	合成例5	CBDA/6-ANaEA	99.0	95.8	0.2	析出なし	析出なし
実施例6	合成例6	TDA/6-ANaMA	99.0	96.0	0.2	析出なし	析出なし
実施例7	合成例7	TDA/6-ANaEA	99.0	95.8	0.2	析出なし	析出なし
実施例8	合成例8	CBDA/p-PDA,4-ABA(50)	99.0	96.2	0.2	析出なし	析出なし
実施例9	合成例9	CBDA/p-PDA,6-ANaMA(50)	99.3	96.5	0.2	析出なし	析出なし
実施例10	合成例10	CBDA/p-PDA,6-ANaEA(50)	99.3	96.0	0.2	析出なし	析出なし
実施例11	合成例11	CBDA/4-ABA,DADOB(20)	99.3	97.8	0.6	析出なし	析出なし
実施例12	合成例12	CBDA/p-PDA,3-ABA(10)	99.0	97.5	0.2	析出なし	析出なし
実施例13	合成例13	TDA/4-ABA(SPI)	99.4	98.1	0.3	析出なし	析出なし
実施例14	合成例14	TDA/4-ApPh(SPI)	99.0	96.5	0.9	析出なし	析出なし
実施例15	合成例15	CBDA,TDA(20)/3-ABA,DADOB(10)(SPI)	99.3	97.5	0.5	析出なし	析出なし
実施例16	合成例16	PMDA/4-ABA	99.0	96.0	0	析出なし	析出なし
実施例17	合成例17	PMDA/3-ABA	99.0	96.0	0	析出なし	析出なし
実施例18	合成例18	PMDA/4-ApPh	98.9	95.0	0	析出なし	析出なし
実施例19	合成例19	PMDA/6-ANaMA	99.1	95.5	0	析出なし	析出なし
実施例20	合成例20	PMDA/6-ANaEA	99.1	95.0	0	析出なし	析出なし
実施例21	合成例21	CBDA,PMDA(50)/4-ABA	99.2	97.1	0	析出なし	析出なし
実施例22	合成例22	CBDA,PMDA(80)/4-ABA	99.0	96.6	0	析出なし	析出なし
実施例23	合成例23	CBDA,PMDA(80)/3-ABA	99.1	96.7	0	析出なし	析出なし
実施例24	合成例24	CBDA,PMDA(80)/4-ApPh	98.9	95.5	0	析出なし	析出なし
実施例25	合成例25	CBDA,PMDA(80)/6-ANaMA	98.9	96.0	0	析出なし	析出なし
実施例26	合成例26	CBDA,PMDA(80)/6-ANaEA	99.2	95.5	0	析出なし	析出なし
実施例27	合成例27	CBDA,PMDA(80)/DDM,4-ABA(50)	99.2	97.1	0	析出なし	析出なし
実施例28	合成例28	CBDA,PMDA(80)/DDM,4-ABA(10)	99.2	97.1	0	析出なし	析出なし
実施例29	合成例29	CBDA,PMDA(80)/DDM,6-ANaMA(10)	99.2	96.9	0	析出なし	析出なし
実施例30	合成例30	CBDA,PMDA(80)/DDM,6-ANaEA(10)	99.2	96.5	0	析出なし	析出なし
実施例31	合成例31	CBDA,PMDA(80)/BAPB,4-ABA(70)	99.0	96.1	0	析出なし	析出なし
実施例32	合成例32	PMDA/4-ABA,DAHOB(10)	99.0	97.5	0	析出なし	析出なし
実施例33	合成例33	CBDA,PMDA(80)/4-ABA,DADPA(30),BAPP(10)	99.1	97.1	0	析出なし	析出なし
実施例34	合成例34	CBDA,PMDA(80)/4-ABA,p-PDA(50)	99.0	96.3	0	析出なし	析出なし
実施例35	合成例35	CBDA,PMDA(80)/4-ABA,BAPP(10)	99.1	97.0	0	析出なし	析出なし
実施例36	合成例36	CBDA/4-ABA:PMDA/4-ABA=2:8	99.1	97.1	0	析出なし	析出なし
実施例37	合成例38	TDA/p-PDA,DAOOB(10)(SPI):CBDA,PMDA(50)/4-ABA=2:8	99.4	98.1	0	析出なし	析出なし
比較例1	比較合成例1	CBDA/p-PDA	99.2	97.0	0.2	析出	析出
比較例2	比較合成例2	CBDA/BAPB	95.0	90.4	1.5	析出なし	析出なし
比較例3	比較合成例3	CBDA,PMDA(80)/DDM	99.2	97.0	0	析出	析出
比較例4	比較合成例4	CBDA/6-DAN	99.1	94.1	0.2	析出	析出
比較例5	比較合成例5	CBDA/DDM	99.3	97.2	0.9	析出なし	析出なし

【 0 2 2 2 】

(実施例 3 8)

合成例 1 で得られた本発明の液晶配向剤を用いて、液晶配向膜の UV 吸収スペクトルを測定した。結果を図 1 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 2 2 3 】

< UV吸収スペクトル測定 >

液晶配向剤を石英基板にスピンコートし、80 ° Cのホットプレート上で5分間乾燥させた後、230 ° Cの熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100 nmの塗膜を形成させた。この液晶配向膜付き基板のUV吸収スペクトルをUV-3100PC (SHIMADZU)を用いて測定した。

【 0 2 2 4 】

(実施例39、40)

合成例2、3で得られた本発明の液晶配向剤を用いて、実施例38と同様の評価を行った。この結果は後述する図1に示す。

10

【 0 2 2 5 】

(比較例6)

比較合成例5で得られた本発明の液晶配向剤を用いて、実施例38と同様の評価を行った。この結果、実施例38～実施例40に比べて、250 nm～400 nmの吸光度が大きくなった。

また、UV吸収スペクトルは後述する図1に示す。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 2 6 】

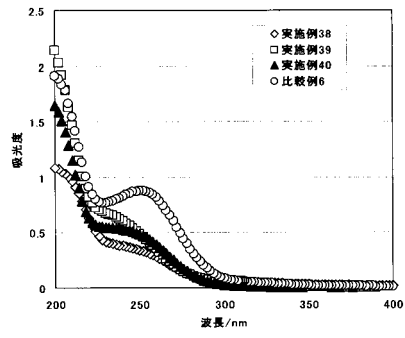
本発明による液晶配向剤は製造性、保存安定性に優れ、かつ電気特性に優れた液晶配向膜を得ることができる。そのため、本発明の液晶配向剤を用いて作製した液晶表示素子は、コントラストの低下や焼き付きの起こり難い液晶表示デバイスとすることができ、TN液晶表示素子、STN液晶表示素子、TFT液晶表示素子、OCB液晶表示素子、更には、横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子などネマティック液晶を用いた種々の方式による表示素子に好適に用いられる。また、使用する液晶を選択することで、強誘電性及び反強誘電性の液晶表示素子にも使用することができる。さらに従来の液晶配向膜は可視 - UV領域の吸光度が高いために、光を長時間照射すると分解し、液晶表示特性が悪くなることがあったが、本発明による液晶配向剤は、可視 - UV領域の吸光度が低いためにバックライトの強い大型テレビ、液晶プロジェクター用液晶表示素子等にも好適に使用することができる。

20

30

なお、2004年4月28日に出願された日本特許出願2004-132611号及び2005年3月11日に出願された日本特許出願2005-068290号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 志田 啓文

千葉県船橋市坪井町7-2-2番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

(72)発明者 石津谷 正英

千葉県船橋市坪井町7-2-2番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

審査官 磯野 光司

(56)参考文献 特開平01-165622(JP,A)

特開昭63-207862(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1337

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)