

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5109371号
(P5109371)

(45) 発行日 平成24年12月26日 (2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月19日 (2012.10.19)

(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 16 頁)

(21) 出願番号 特願2006-550808 (P2006-550808)
 (86) (22) 出願日 平成17年12月27日 (2005.12.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/023934
 (87) 国際公開番号 W02006/070819
 (87) 国際公開日 平成18年7月6日 (2006.7.6)
 審査請求日 平成20年12月25日 (2008.12.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-378551 (P2004-378551)
 (32) 優先日 平成16年12月28日 (2004.12.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000003986
 日産化学工業株式会社
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
 (74) 代理人 100090918
 弁理士 泉名 謙治
 (74) 代理人 100082887
 弁理士 小川 利春
 (72) 発明者 水野 基央
 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

審査官 山口 裕之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 垂直配向用液晶配向剤、液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子

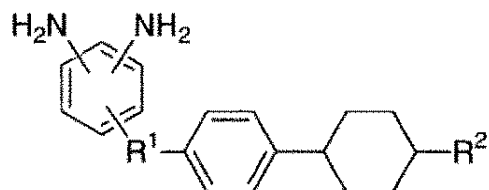
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環したポリイミドのうちの少なくとも一方と、溶媒とを含有する液晶配向剤であって、

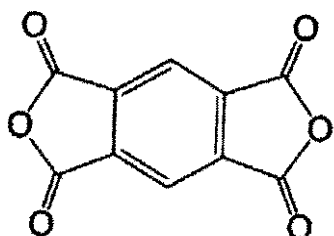
該ポリアミック酸が、式(1)で表されるジアミンを20～80モル%含有するジアミン成分と、式(2)で表される4つのカルボニル基が芳香環構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物を20～100モル%含有するテトラカルボン酸二無水物成分とを反応させて得られることを特徴とする垂直配向用液晶配向剤。

【化1】



(1)

指 揮 中、 R^1 は - O - 及び - CH_2O - から選ばれる2価の有機基であり、 R^2 は炭素数が1以上8以下の直鎖状アルキル基を表す。



(2)

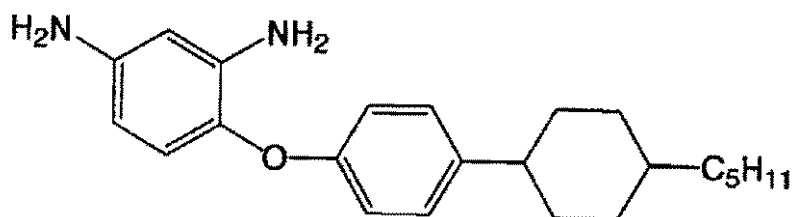
【請求項 2】

液晶配向剤中における、ポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環したポリイミドの合計濃度が 2 ~ 10 重量%である請求項 1 に記載の垂直配向用液晶配向剤。

10

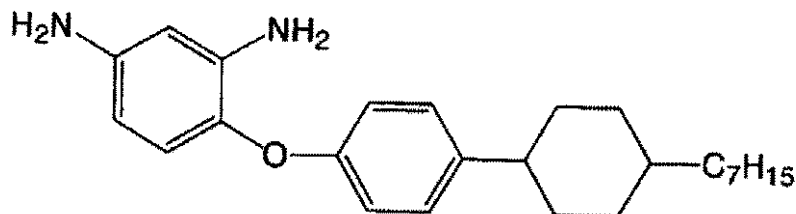
【請求項 3】

式 (1) で表されるジアミンが、式 (6)、式 (7) 又は式 (8) で表されるジアミンである請求項 1 又は 2 に記載の垂直配向用液晶配向剤。

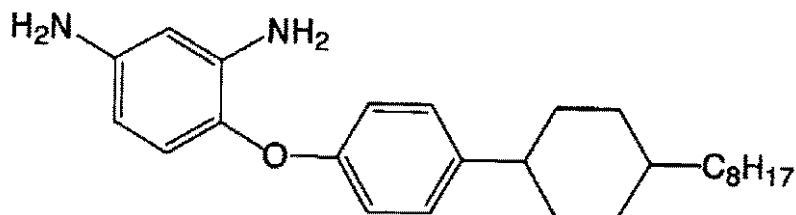


(6)

20



(7)



(8)

30

【請求項 4】

ジアミン成分が、式 (1) で表されるジアミンの他に、p-フェニレンジアミン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,5-ナフタレンジアミン、-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、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、及び3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルからなる群から選ばれる少なくとも1種のジアミンを含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の垂直配向用液晶配向剤。

40

【請求項 5】

溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン及びγ-ブチロラクトンうちの少なくとも一方を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の垂直配向用液晶配向剤。

【請求項 6】

溶媒が、更に、ブチルセロソルブ及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルのうちの少なくとも一方を含有する請求項 5 に記載の垂直配向用液晶配向剤。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の垂直配向用液晶配向剤を用いて得られる液晶配向

50

膜。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の液晶配向膜を用いる液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、垂直配向型液晶表示素子を作成する際に用いる液晶配向剤、該液晶配向剤を用いる液晶配向膜及び液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、液晶の電気光学的変化を利用した表示素子であり、装置的に小型軽量であり、消費電力が小さい等の特性が注目され、近年、各種ディスプレイ用の表示装置として目覚ましい発展を遂げている。中でも正の誘電異方性を有するネマチック液晶を用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し平行に配列させ、かつ、液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を組み合わせた、ツイステッドネマティック型（TN型）の電界効果型液晶表示素子は、その代表的なものである。このようなTN型の液晶表示素子においては、液晶分子の長軸方向を基板表面に均一に平行に配向させること、更に液晶分子を基板に対して一定の傾斜配向角をもって配向させることが重要である。この様に液晶分子を配向させる代表的な方法としては、ポリイミド膜を基板表面にもうけ、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向にラビングし、ラビング方向に液晶分子を配向させる方法が有効であるとされている（例えば、特許文献 1、2 参照）。

【0003】

一方で負の誘電異方性を有するネマチック液晶を基板に対して垂直に配向させ、基板上に形成された電極によって電圧を印加し、電圧を印加した際の液晶層の複屈折変化を利用した垂直配向方式は、従来のTN型方式の液晶表示素子に比べ高いコントラストを示すことが知られている。しかしながら、このような垂直配向方式に用いられる液晶配向膜では従来のTN方式のようにラビング処理によって均一な配向処理を行うことが困難であった。そこで、基板上に形成させた突起や電極の構造を変えて電界方向を制御することにより、ラビング処理なしに電圧印加時の液晶の配向方向を制御する垂直配向方式が近年開発されている。これらの垂直配向方式では、高いコントラストが得られるのと同時に広い視野角特性が得ることができることから表示品位の高い液晶表示素子が可能である。これらの垂直配向方式の液晶表示素子では、TFE（薄膜トランジスタ）を用いたアクティブ駆動が用いられており、液晶配向膜にも液晶の垂直配向性のみならず、焼き付きが少ないことが求められている。このような垂直配向方式に用いられる液晶配向剤として、脂環式酸二無水物とジアミンを用いて得られる重合体の液晶配向剤が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。

近年、液晶表示素子の大型化に伴い、表示素子の画質に大きく影響を与える表示ムラが、これまで以上に問題視されている。そのため、液晶配向膜に求められる性能も、液晶の垂直配向性が良好で、焼き付きが少ないことだけでなく、表示素子面内において表示ムラを生じさせないことが求められている。

【特許文献 1】特開平 3 - 179323 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 143667 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 296599 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、印刷性に優れ、液晶分子を基板に対し垂直に安定に配向させ、かつ表示ムラや表示欠陥が無く、加えて焼き付きを起し難い垂直配向型液晶表示素子を得ることができる垂直配向用液晶配向剤、液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子を提供する

10

20

30

40

50

ことにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

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、本発明を完成するに至った。

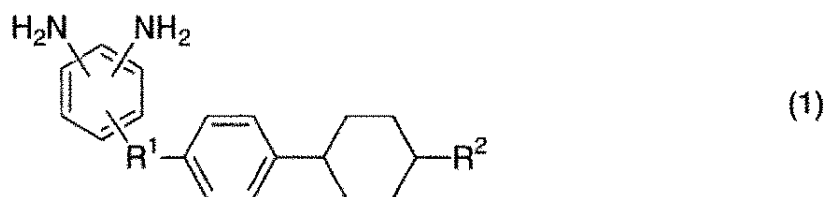
即ち、本発明は、以下の特徴を有する要旨を有するものである。

1. ポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環したポリイミドのうち少なくとも一方と、溶媒とを含有する液晶配向剤であって、該ポリアミック酸が、式(1)で表されるジアミンを20～80モル%含有するジアミン成分と、式(2)で表される4つのカルボニル基が芳香環構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物を20～100モル%含有するテトラカルボン酸二無水物成分とを反応して得られることを特徴とする垂直配向用液晶配向剤。

10

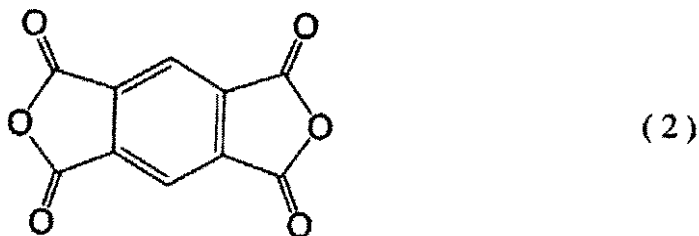
【0006】

【化1】



20

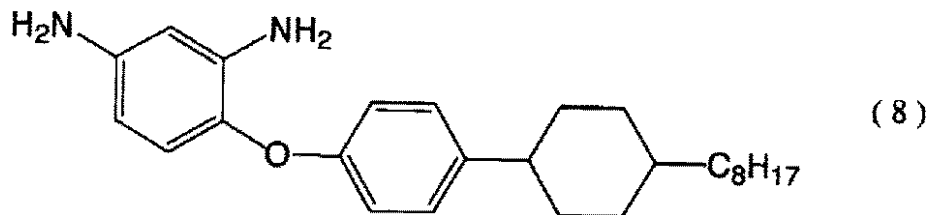
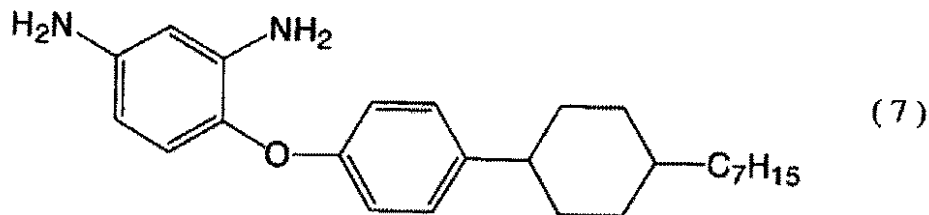
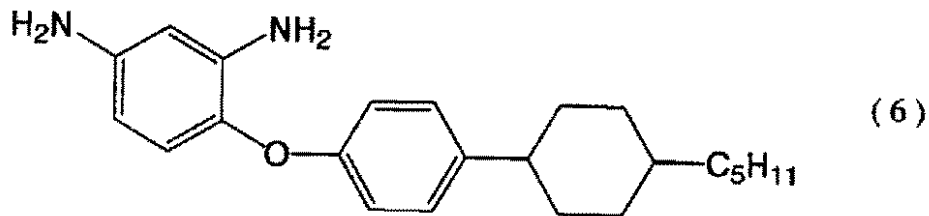
式中、 R^1 は -O- 及び -CH₂O- より選ばれる2価の有機基であり、 R^2 は炭素数が1以上8以下の直鎖状アルキル基を表す。



30

2. 液晶配向剤中における、ポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環したポリイミドの合計濃度が2～10重量%である上記1に記載の垂直配向用液晶配向剤。

3. 式(1)で表されるジアミンが、後記する、式(6)、式(7)又は式(8)で表されるジアミンである上記1又は2に記載の垂直配向用液晶配向剤。



4. ジアミン成分が、式(1)で表されるジアミンの他に、p-フェニレンジアミン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,5-ナフタレンジアミン、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、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、及び3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルからなる群から選ばれる少なくとも1種のジアミンを含有する上記1~3のいずれかに記載の垂直配向用液晶配向剤。

5. 溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン及びγ-ブチロラクトンうちの少なくとも一方を含有する上記1~4のいずれかに記載の垂直配向用液晶配向剤。

6. 溶媒が、更に、ブチルセロソルブ及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルのうちの少なくとも一方を含有する上記5に記載の垂直配向用液晶配向剤。

7. 上記1~6のいずれかに記載の垂直配向用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る液晶表示素子。

【発明の効果】

【0007】

本発明の垂直配向用液晶配向剤は、印刷性、塗膜均一性に優れ、かつ優れた液晶配向性を有し、焼き付きを起こしにくく、表示ムラや表示欠陥のない優れた表示性能を有する垂直配向型液晶表示素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下に本発明について詳細に述べる。

本発明の垂直配向用液晶配向剤は、ポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環したポリイミドのうちの少なくとも一方と、溶媒とを含有する。そして、該ポリアミック酸が、式(1)で表されるジアミンを20~80モル%含有するジアミン成分と、4つのカルボニル基が芳香環構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物を20~100モル%含有するテトラカルボン酸二無水物成分とを反応して得られることを特徴とする。

本発明においては、上記の式(2)で表される4つのカルボニル基が芳香環構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物を、テトラカルボン酸二無水物成分の20モル%以上含有することで、液晶表示素子の焼き付きを起こしにくいという効果を得ることができる。この点においては50モル%以上がより好ましい。

【 0 0 0 9 】

上記の式(2)で表される4つのカルボニル基が芳香環構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物の代表的具体例としては、ピロメリット酸二無水物が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

本発明において、テトラカルボン酸二無水物成分は、4つのカルボニル基が芳香環構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物を前記の規定範囲内であれば、複数種組み合わせて用いることもできるし、また、その他のテトラカルボン酸二無水物を組み合わせて用いることもできる。

その他のテトラカルボン酸二無水物としては、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物や4つのカルボニル基が芳香環構造に直接結合したテトラカルボン酸二無水物以外の芳香族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられるが、特に限定されない。

【 0 0 1 5 】

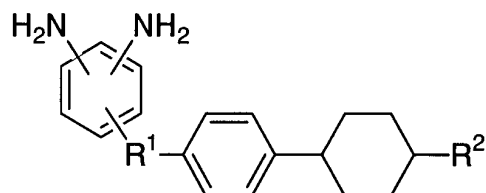
その他のテトラカルボン酸二無水物の具体例として、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロヘプタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5 - テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物、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、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、ビスクロ[4, 3, 0]ノナン - 2, 4, 7, 9 - テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[4, 4, 0]デカン - 2, 4, 7, 9 - テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[4, 4, 0]デカン - 2, 4, 8, 10 - テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ[6.3.0.0<2, 6>]ウンデカン - 3, 5, 9, 11 - テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

本発明において、テトラカルボン酸二無水物成分と反応させるジアミン成分は、式(1)

【 0 0 1 7 】

【化3】



(1)

【 0 0 1 8 】

(式中、 R^1 は - O - 、 - CH₂O - より選ばれる2価の有機基であり、 R^2 は炭素数が1以上8以下の直鎖状アルキル基を表す。)

で表されるジアミンを全ジアミン成分中20～80モル%含有する。式(1)で表されるジアミンの含有量が20モル%以上で良好な液晶配向性を得られるが、好ましくは25モル%以上であり、より好ましくは30モル%以上である。また、式(1)で表されるジアミンの含有量が80モル%以下で液晶配向剤の良好な印刷性を得られるが、好ましくは70モル%以下であり、より好ましくは50モル%以下である。

【 0 0 1 9 】

式(1)の R^1 は - O - 及び - CH₂O - より選ばれる2価の有機基であり、 R^2 は炭素数が1以上8以下の好ましくは直鎖状アルキル基である。 R^2 の炭素数が好ましくは4

10

20

30

40

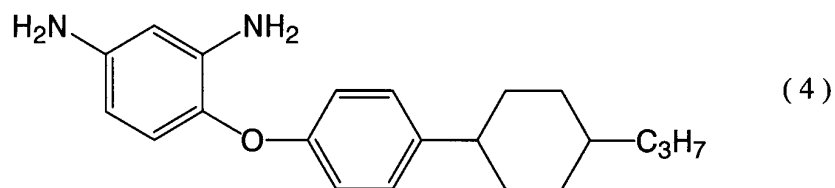
50

以上 8 以下、特に好ましくは 5 以上 8 以下の直鎖状アルキル基の場合、より良好な液晶の垂直配向性が得られるため好適である。

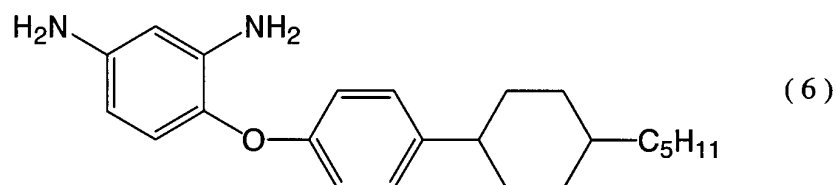
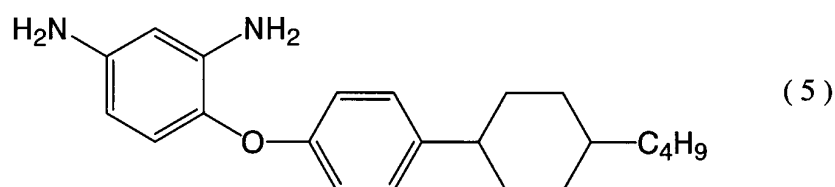
上記ジアミンの具体例としては、以下の式 (4) ~ (12) で示されるジアミン等が挙げられる。なかでも、式 (6)、式 (7) 又は式 (8) で示されるジアミンが好ましい。

【 0 0 2 0 】

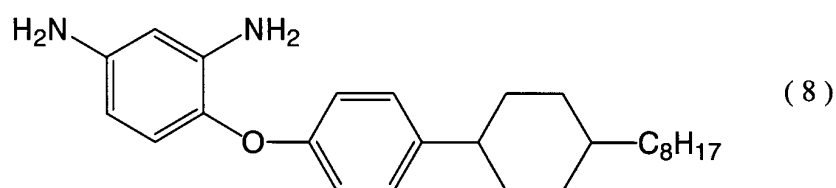
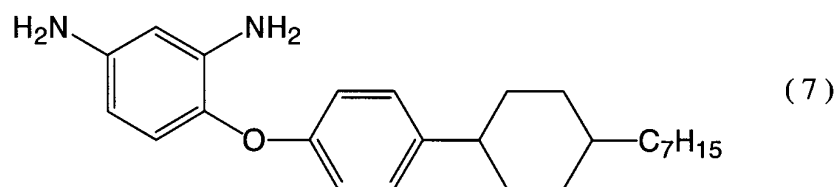
【 化 4 】



10



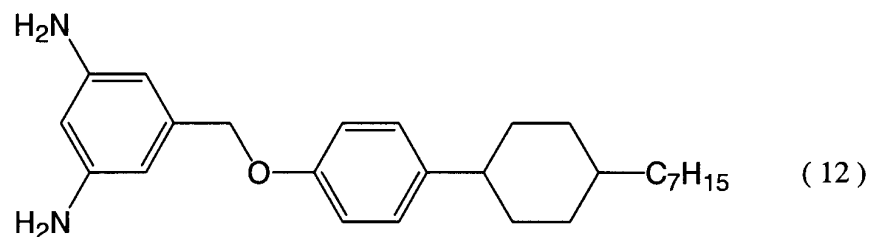
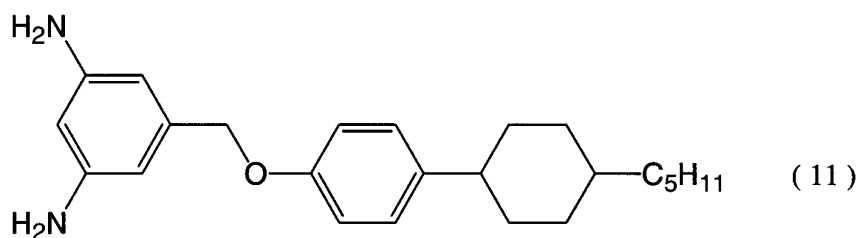
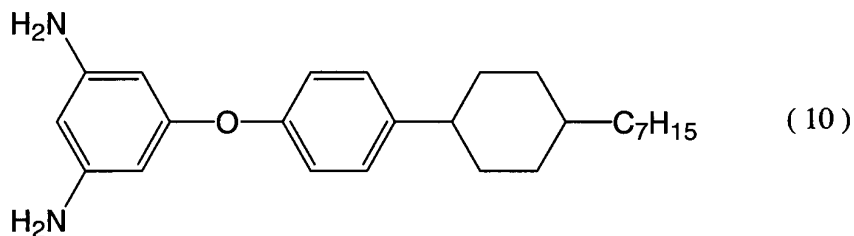
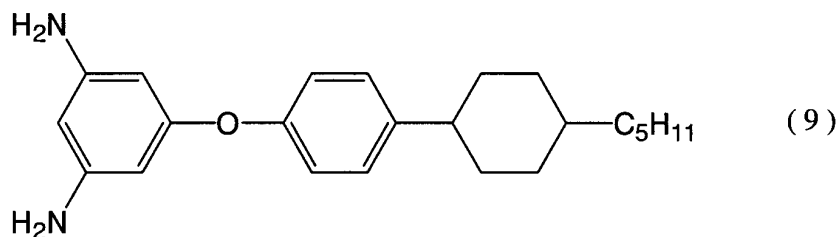
20



30

【 0 0 2 1 】

【化 5】



【 0 0 2 2 】

本発明に用いるジアミン成分は、式(1)で表されるジアミンが前記の規定範囲内であれば、複数種組み合わせることもできる。また、式(1)で表されるジアミン20～80モル%とその他のジアミン80～20モル%を組み合わせるが、その際、その他のジアミンを複数種組み合わせることもできる。

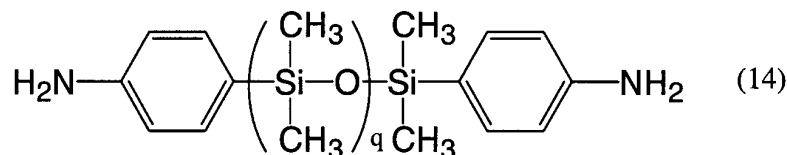
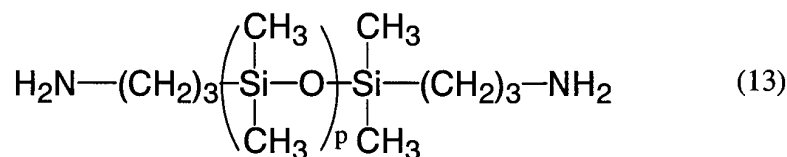
【 0 0 2 3 】

その他のジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,5-ナフタレンジアミン、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、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエ-テル、2,2-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、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、4,4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等の芳香族ジアミン；ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルエ-テル、ジアミノシクロヘキサン等の脂環式ジアミン；及び、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, 6 - ジアミノヘキサン等の脂肪族ジアミン等が挙げられる。
更には、式(13)又は(14)

【0024】

【化6】



(式中、p及びqはそれぞれ1～10の整数)
で表されるジアミノシロキサンが挙げられる。

【0025】

これらの中でも、p - フェニレンジアミン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェニル)ベンゼン、1, 5 - ナフタレンジアミン、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、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、及び3, 3' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニルからなる群から選ばれる少なくとも1種が、テトラカルボン酸二無水物成分との重合反応性がより高いため好ましい。

【0026】

本発明に用い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のうち少なくとも一方は、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分を反応させて得られるが、この方法は特に限定されない。一般的には、有機溶媒中で混合することにより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。

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又はジアミン成分が複数種の化合物からなる場合は、これらの成分をあらかじめ混合した状態で反応させてもよく、個別に順次反応させてもよい。

【0027】

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媒中で反応させる際の温度は、0～150、好ましくは5～100の任意の温度を選択することができる。温度が高い方が反応は早く終了するが、高すぎると高分子量の重合体を得られない場合がある。また、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重量%、より好ましくは5～30重量%である。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。

【0028】

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。その具体例を挙げると、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

10

20

30

40

50

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 -ブチロラクトン等などの極性溶媒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。

【0029】

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は、ポリアミック酸溶液の還元粘度換算で0.05~5.0dl/g(温度30℃のN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl)とするのが好ましく、より好ましくは0.5~2.0dl/gである。

【0030】

上記のようにして得られたポリアミック酸は、そのまま本発明の垂直配向用液晶配向剤に用いることもできるが、脱水閉環させたポリイミドとしてから用いることもできる。その際、ポリイミドはポリイミド溶液の還元粘度換算で0.05~5.0dl/g(温度30℃のN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl)とするのが好ましく、より好ましくは0.5~2.0dl/gである。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ので、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。

【0031】

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して行う熱イミド化、ポリアミック酸の溶液に触媒を添加して行う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こりにくく好ましい。

【0032】

上記イミド化反応は、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。

上記の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、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。

【0033】

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、本発明の垂直配向用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

10

20

30

40

50

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、ベンゼンなどを挙げることができる。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できる。

【0034】

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ができる。一度の沈殿回収操作では不純物が除ききれないときは、この精製工程を繰り返して行うことが好ましい。この際、用いる貧溶媒は、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用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

10

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。

【0035】

本発明の垂直配向用液晶配向剤は、以上のようにして得られたポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドのうちの少なくとも一方（以下、ポリマー成分と称す。）と溶媒とを含有するポリマー溶液である。ポリアミック酸又はポリイミドを製造する際の有機溶媒が適切である場合には、その反応溶液をそのまま本発明の垂直配向用液晶配向剤として用いてもよく、これを希釈して用いてもよい。また、上記反応溶液から沈殿回収したポリマー成分を有機溶媒に再溶解して本発明の垂直配向用液晶配向剤としてもよい。本発明の垂直配向用液晶配向剤におけるポリマー成分の合計濃度は、特に限定されないが、好ましくは2～10重量％、特に好ましくは3～7重量％である。ポリマー成分の濃度が少ない場合には均一で欠陥のない膜を得ることが難しく、逆に多すぎる場合には液晶配向膜として適切な厚みの薄膜を得ることが難しくなる。

20

【0036】

本発明に用いる溶媒としては、前記ポリマー成分を溶解させるものであれば特に限定されない。その好ましい具体例としては、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、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。中でも、N-メチル-2-ピロリドン及び γ -ブチロラクトンのうちの少なくとも一方を含有することが好ましい。さらに、これらの好ましい溶媒を単独で用いる場合の全量、又は併用して用いる場合の合計量は、全溶媒量の20～80重量％とすると、液晶配向剤を均一に印刷し易くなるので好ましく、より好ましくは30～70重量％である。

30

【0037】

また、単独ではポリマー成分を溶解させない溶媒であっても、ポリマー成分の溶解性を損なわない範囲であれば、混合して用いることができる。特に、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルピトール、ブチルカルピトール、エチルカルピトールアセテート、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、2-(2-ブトキシプロポキシ)プロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、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

40

50

媒を適度に混在させることにより、基板への塗布時に塗膜均一性がより向上する。中でも、ブチルセロソルブ及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルのうち少なくとも一方を含有することが好まし。これらの好ましい溶媒を単独で用いる場合の全量、又は併用して用いる場合の合計量は、全溶媒量の20～80重量%とすることが好ましい。より好ましくは30～60重量%である。

【0038】

かくして、本発明に含有する好ましい溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン及びブチロラクトンのうち少なくとも一方と、ブチルセロソルブ及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルのうち少なくとも一方とを含有する溶媒が好ましい。そして全溶媒量の0～60%は、N-メチル-2-ピロリドン、ブチロラクトン、ブチルセロソルブ及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル以外の他の溶媒であってもよい。好ましくは全溶媒量の0～40%である。

【0039】

更に、本発明の垂直配向用液晶配向剤は、それを用いて得られる液晶配向膜と基板の密着性を向上させる目的で、カップリング剤等の添加剤を含有することもできる。その具体例としては、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、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、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、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、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサジオール、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-ジグリシジリアミノメチル)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などが挙げられる。

【0040】

これら官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物は、液晶配向剤に含まれる全ポリアミック酸及びポリイミドの合計量100重量部に対して0.1～20重量部であることが好ましく、より好ましくは1～10重量部である。なお、全ポリアミック酸及びポリイミドの合計量とは、ポリアミック酸及びポリイミドのいずれかを用いる場合は、その用いられる方の重合体の全量、又両重合体を併用して用いる場合は、それぞれの量を合計した全量をいう。

【0041】

本発明の液晶配向剤は、通常スピンコート、印刷などの方法により凹凸を有する電極付きガラス基板やカラーフィルター付きガラス基板、パターンを形成した電極付ガラス基板などの基板上に塗布することができるが、生産性の観点からは印刷法が好適である。この

ような印刷は、通常、温度 20 ~ 30 、湿度 60 % 以下で行われるのが一般的である。塗布された液晶配向剤は、40 ~ 120 でホットプレート又はオーブンをを用いて乾燥処理がなされた後に、ホットプレート、オーブンなどにより焼成され、液晶配向膜が形成される。この際の焼成温度は 120 ~ 350 の任意の温度を選択することができ、また焼成時間は、昇温降温過程を含めて 3 分 ~ 180 分の任意の時間を選ぶことができる。さらに必要に応じ、配向膜表面をレーヨンやコットン布等でラビング処理を行うこともできる。

液晶配向膜の厚みは任意であるが、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 50 ~ 3000 、より好ましくは 100 ~ 1000 である。

10

【0042】

液晶セルは通常の方法により作製することができ、その作製方法は特に限定されない。一般的には、少なくとも一方の基板上に液晶配向膜が形成されたガラス基板にシール剤を塗布し、一定のギャップが保持できるように分散されたスペーサーを介して 2 枚の基板を張り合わせシール剤を硬化させる。あらかじめ液晶注入口から液晶を注入した後に注入口を封止し、液晶セルを作製することができる。用いる液晶は、負の誘電率異方性を有するフッ素系液晶やシアノ系液晶などを用いることができる。

【0043】

本発明の垂直配向用液晶配向剤は、印刷性に優れ、はじきや膜厚むらがない液晶配向膜を形成できる。そして、この液晶配向剤を用いる垂直配向型液晶表示素子は、液晶の優れた垂直配向性を有し、焼き付きを起こしにくく、表示むらや表示欠陥のないという表示特性を有しているため、垂直配向型液晶表示素子に有用であり、ラビング処理を必要としないMVA型の垂直配向型液晶表示素子においても好適に用いることができる。

20

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。

【実施例】

【0044】

実施例 1

ピロメリット酸二無水物 8.724 g (0.04 mol)、p - フェニレンジアミン (以下 p - PD と略す) 2.877 g (0.0266 mol) 及び 4 - [4 - (4 - トランス - n - ヘプチルシクロヘキシル)フェノキシ] - 1,3 - ジアミノベンゼン 4.567 g (0.012 mol) を N - メチル - 2 - ピロリドン (以下、NMP と称す。) 91.6 g 中、室温で 3 時間反応させ、ポリアミック酸溶液を調製した。得られたポリアミック酸溶液の還元粘度は 0.7 dl / g (30 の NMP 中、濃度 0.5 g / dl) であった。

30

このポリアミック酸溶液 25 g に NMP 20 g とブチルセロソルブ (以下 BC と称す。) 30 g を添加して、固形分濃度 5 % のポリアミック酸溶液を調製し、液晶配向剤とした。

【0045】

この液晶配向剤を清浄なクロム蒸着基板上に印刷したところ、はじきや膜厚ムラのない均一な塗膜を得ることができた。

40

【0046】

この液晶配向剤を透明電極付きガラス基板に 2000 rpm でスピンコートし、温度 210 で 60 分焼成することにより膜厚 1000 のポリイミド膜を得た。この塗膜付きのガラス基板上に 6 μm のスペーサーを散布した後、もう一枚の塗膜付きガラス基板を張り合わせて空セルとし、これに負の誘電率異方性を持つネマチック液晶 (メルク社製 MLC - 6608) を注入して液晶セルを作製した。この液晶セルを偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が見られず、またアイソジャイア (isogyre) が視野の中心に見られることから、この液晶セルでは液晶が均一に垂直配向していることが確認された。

【0047】

50

また、この液晶セルに、温度 23 で周波数 30 Hz 矩形波の AC ± 3 V に加え、DC 3 V を印加して観察したところ、表示欠陥や表示ムラは観察されなかった。

【0048】

さらに、焼き付き評価を以下の方法で行った。まず、暗室中で倍率40倍の偏光顕微鏡でクロスニコル下に液晶セルをセットし透過してきた光を横河電気社製遮光筒式輝度計（型番 3298）の白黒用センサーから、400 cd/m² のレンジで横河電気社製オシロスコープ（型番 DL7440）に送り電圧値を測定したところ 2.5 mV であった。この液晶セルに 10 V の直流電圧を3時間印加し、電圧印加を解除した後の黒表示状態を同様に輝度計にて計測したところ 2.5 mV であり、電圧印加前と比較したところ輝度変化は見られなかった。

10

【0062】

実施例 2

ピロメリット酸二無水物 4.362 g (0.02 mol)、p-PD 3.028 g (0.028 mol) 及び 4-[4-(4-トランス-n-ヘプチルシクロヘキシル)フェノキシ]-1,3-ジアミノベンゼン 4.567 g (0.012 mol) を NMP 43.8 g 中、室温で3時間反応させた後、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 3.53 g (0.018 mol) を NMP 87.76 g とともに加えて3時間反応を行い、ポリアミック酸溶液を調製した。得られたポリアミック酸溶液の還元粘度は 0.6 dl/g (30 の NMP 中、濃度 0.5 g/dl) であった。このポリアミック酸溶液 25 g に NMP 20 g と BC 30 g を添加して、固形分濃度 5% のポリアミック酸溶液を調製し、液晶配向剤とした。

20

【0063】

この液晶配向剤を清浄なクロム蒸着基板上に印刷したところ、はじきや膜厚ムラのない均一な塗膜を得ることができた。

【0064】

この液晶配向剤を用いて、実施例 1 と同様に液晶セルを作製し、この液晶セルの偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が見られず、またアイソジャイアが視野の中心に見られることから、この液晶セルでは液晶が均一に垂直配向していることが確認された。

30

【0065】

また、この液晶セルについて、実施例 1 と同様の評価をしたところ表示欠陥や表示ムラは観察されず、輝度計による評価において電圧印加前後ともに 2.5 mV を示し焼き付きは起こらなかった。

【0066】

比較例 1

1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 7.844 g (0.04 mol)、p-PD 2.877 g (0.0266 mol) 及び 4-[4-(4-トランス-n-ヘプチルシクロヘキシル)フェノキシ]-1,3-ジアミノベンゼン 4.567 g (0.012 mol) を NMP 86.6 g 中、室温で3時間反応させ、ポリアミック酸溶液を調製した。得られたポリアミック酸溶液の還元粘度は 0.7 dl/g (30 の NMP 中、濃度 0.5 g/dl) であった。このポリアミック酸溶液 25 g に NMP 20 g と BC 30 g を添加して、固形分濃度 5% のポリアミック酸溶液を調製した。

40

【0067】

この溶液を清浄なクロム蒸着基板上に印刷したところ、はじきや膜厚ムラのない均一な塗膜を得ることができた。

【0068】

この溶液を用いて、実施例 1 と同様に液晶セルを作製し、この液晶セルの偏光顕微鏡で

50

観察したところ配向欠陥が見られず、またアイソジャイアが視野の中心に見られることから、この液晶セルでは液晶が均一に垂直配向していることが確認された。

【 0 0 6 9 】

また、この液晶セルについて、実施例 1 と同様に評価したところ表示ムラは観察されなかった。また、この液晶セルは輝度計による評価において電圧印加前に 2 . 5 mV を示し、10 V の直流電圧を 3 時間印可し電圧の印加を解除した後には 7 . 8 mV と輝度のずれが観測され焼き付きが起こった。

【 0 0 7 0 】

比較例 2

ピロメリット酸二無水物 8 . 7 2 4 g (0 . 0 4 m o l)、p - P D 2 . 8 7 7 g (0 . 0 2 6 6 m o l) 及び 1 , 3 - ジアミノ - 4 - オクタデシルオキシベンゼン 4 . 5 2 g (0 . 0 1 2 m o l) を N M P 9 1 . 4 g 中、室温で 3 時間反応させ、ポリアミック酸溶液を調製した。得られたポリアミック酸溶液の還元粘度は 0 . 7 d l / g (3 0 の N M P 中、濃度 0 . 5 g / d l) であった。このポリアミック酸溶液 2 5 g に N M P 2 0 g と B C 3 0 g を添加して、固形分濃度 5 % のポリアミック酸溶液を調製した。

【 0 0 7 1 】

この溶液を清浄なクロム蒸着基板上に印刷したところ、はじきや膜厚ムラのない均一な塗膜を得ることができた。

【 0 0 7 2 】

この溶液を用いて、実施例 1 と同様に液晶セルを作製し、この液晶セルの偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が見られず、また、アイソジャイアが視野の中心に見られることから、この液晶セルでは液晶が均一に垂直配向していることが確認された。この液晶セルについては駆動時に表示欠陥が観察された。

【 0 0 7 3 】

比較例 3

ピロメリット酸二無水物 8 . 7 2 4 g (0 . 0 4 m o l)、及び 4 - [4 - (4 - トランス - n - ヘプチルシクロヘキシル) フェノキシ] - 1 , 3 - ジアミノベンゼン 1 5 . 2 2 g (0 . 0 4 m o l) を N M P 1 3 5 . 7 g 中、室温で 3 時間反応させ、ポリアミック酸溶液を調製した。得られたポリアミック酸溶液の還元粘度は 0 . 7 d l / g (3 0 の N M P 中、濃度 0 . 5 g / d l) であった。このポリアミック酸溶液 2 5 g に N M P 2 0 g と B C 3 0 g を添加して、固形分濃度 5 % のポリアミック酸溶液を調製した。

【 0 0 7 4 】

この溶液を清浄なクロム蒸着基板上に印刷したところ、はじきや膜厚ムラのない均一な塗膜を得ることができた。

【 0 0 7 5 】

この溶液を用いて、実施例 1 と同様に液晶セルを作製し、この液晶セルの偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が見られ、またアイソジャイアが見られなかったことから、この液晶セルでは液晶が均一に垂直配向していないことが確認された。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 6 】

本発明の垂直配向用液晶配向剤は、印刷性、塗膜均一性に優れ、液晶分子を基板に対し垂直に安定に配向させ、かつ表示欠陥や表示ムラが無く、焼き付きを起こし難いという効果を有しているため、垂直配向型液晶表示素子に好適に用いることができる。

なお、2004 年 1 2 月 2 8 日に出願された日本特許出願 2 0 0 4 - 3 7 8 5 5 1 号の明細書、特許請求の範囲、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。

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第03/042752(WO,A1)
特開2004-341030(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
G02F 1/1337