(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3603460号
(P3603460)
(45)発行日　平成16年12月22日(2004.12.22)　(24)登録日　平成16年10月8日(2004.10.8)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G02F 1/1337　G02F 1/1337 525
C08G 73/10　C08G 73/10

請求項の数 2　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願平8-68300
(22)出願日　平成8年3月25日(1996.3.25)
(65)公開番号　特開平9-258229
(43)公開日　平成9年10月3日(1997.10.3)
審査請求日　平成14年9月10日(2002.9.10)

(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100078754
弁理士　大井　正彦
(72)発明者　西川　通則
東京都中央区築地２丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　保田　慶友
東京都中央区築地２丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　河村　繁生
東京都中央区築地２丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

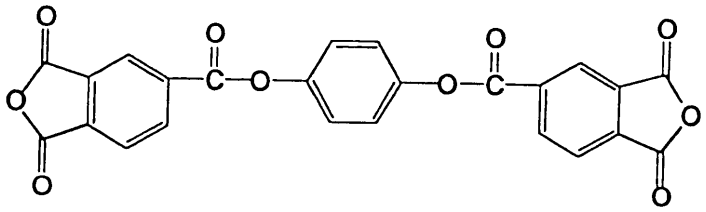
最終頁に続く

(54)【発明の名称】液晶配向剤および液晶表示素子

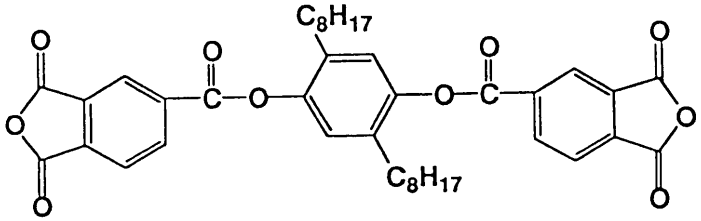
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）～（１０）で表されるテトラカルボン酸二無水物の少なくとも１種を含有するテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させることにより得られるポリアミック酸、および当該ポリアミック酸を脱水閉環させて得られる構造を有するイミド化重合体から選ばれる少なくとも１種の重合体を含有する液晶配向剤であって、
前記ジアミン化合物は、ｐ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－（ｐ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、４，４’－（ｍ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、１，４－シクロヘキサンジアミン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）および下記式（１１）～（１７）で表されるジアミン化合物から選ばれたものであることを特徴とする液晶配向剤。

【化１】

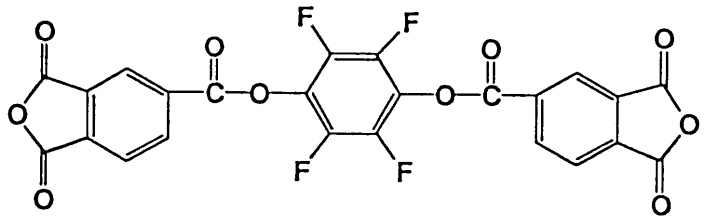
式（１）



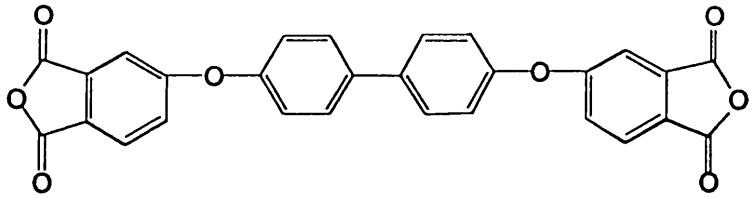
式（２）



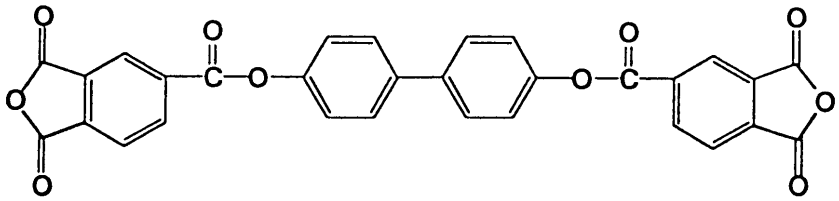
式（３）



式（４）

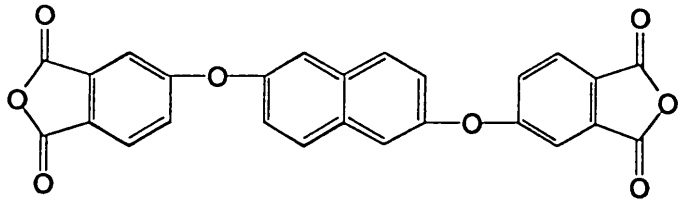


式（５）

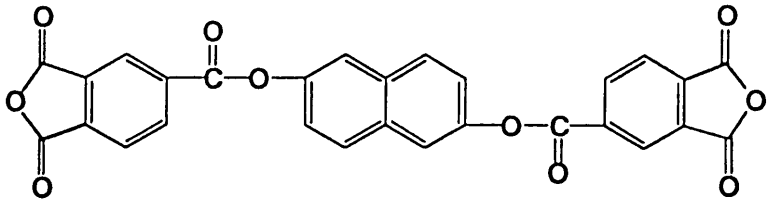


【化２】

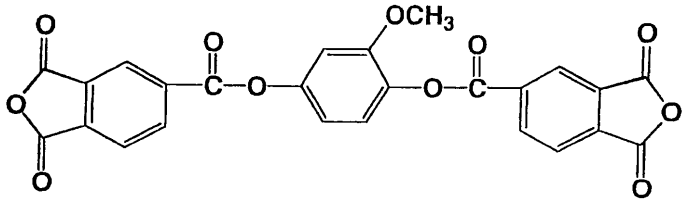
式（６）



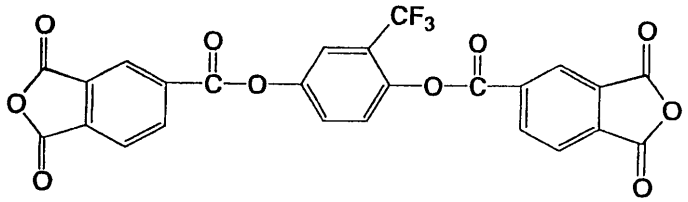
式（７）



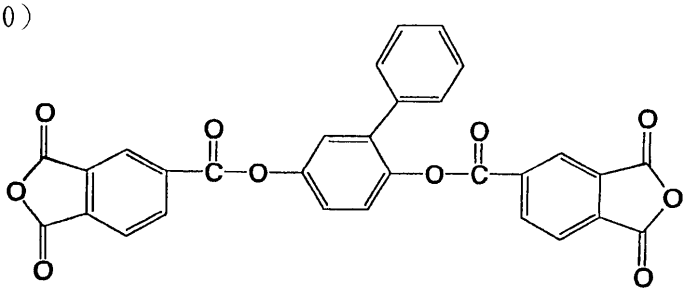
式（８）



式（９）

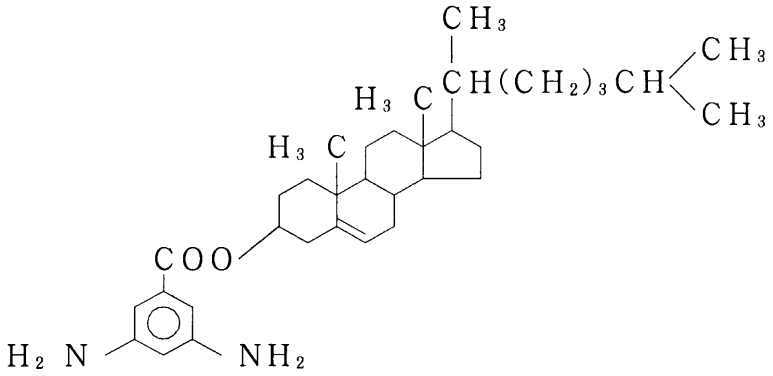


式（10）

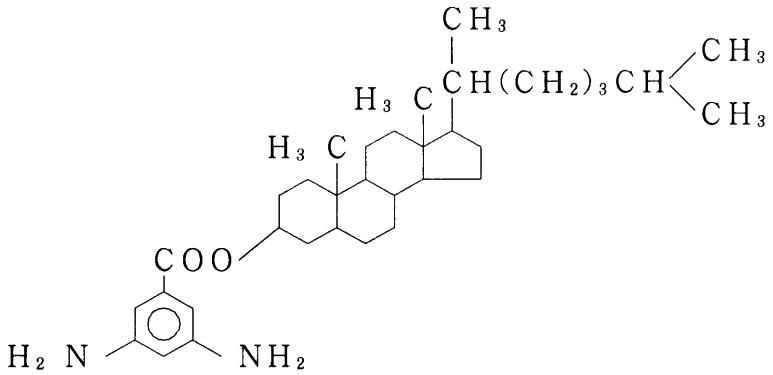


【化３】

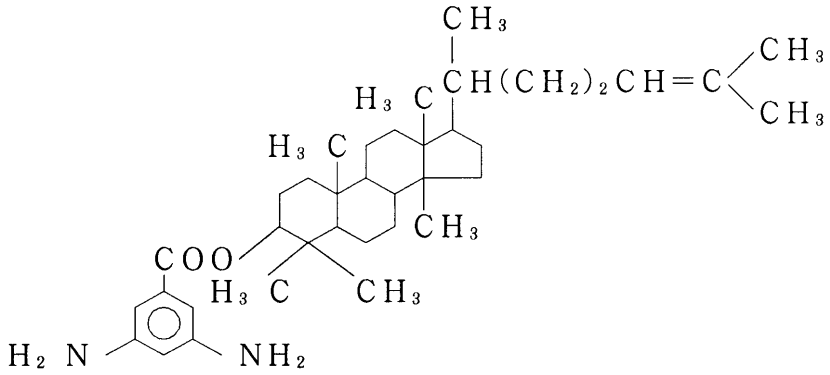
式（11）



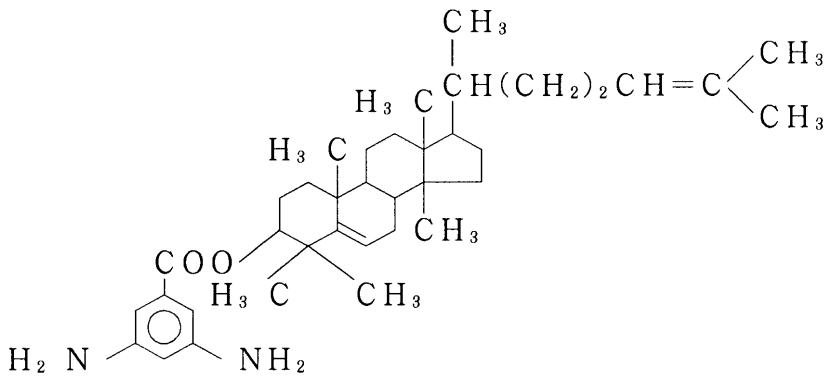
式（12）



式（13）

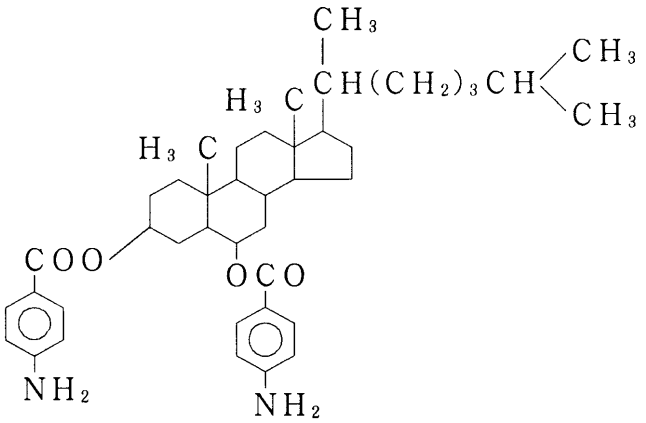


式（14）

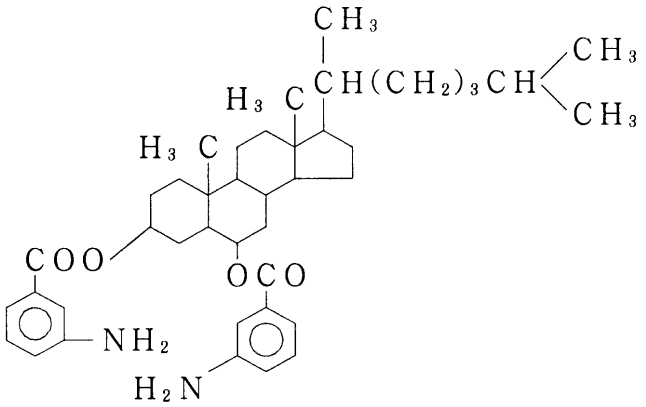


【化４】

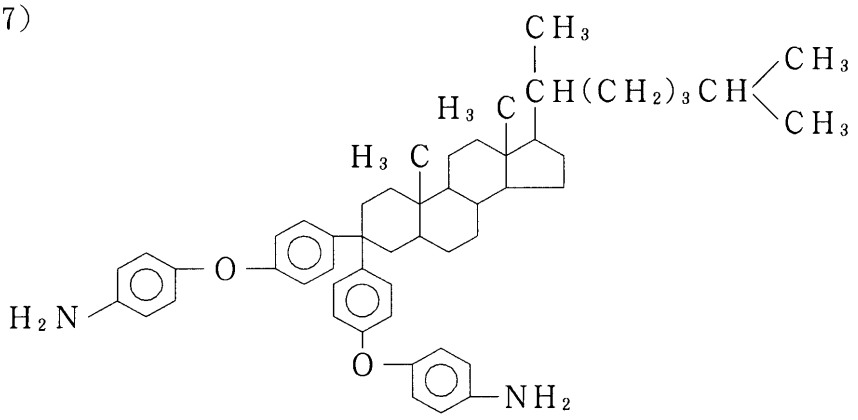
式（15）



式（16）



式（17）



【請求項２】

請求項１記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜を具備してなる液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶表示素子の液晶配向膜を形成するための液晶配向剤に関する。さらに詳しくは、低温焼成によっても液晶配向性の良好な液晶配向膜を形成することができ、当該液晶配向膜の表面にラビング処理に伴う傷（以下「ラビング傷」ともいう。）を生じさせにくい液晶配向剤に関する。

【０００２】

【従来の技術】

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当該表面に液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その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形成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度捻れるようにした、いわゆるＴＮ（Ｔｗｉｓｔｅｄ　Ｎｅｍａｔｉｃ）型液晶セルを有するＴＮ型液晶表示素子が知られている。このＴＮ型液晶表示素子などにおける液晶の配向は、通常、基板上に形成された樹脂膜の表面にラビング処理などの配向処理を施すことによって形成される液晶配向膜により発現されるものである。ここに、前記樹脂膜を構成する樹脂としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどが知られており、これらの樹脂のうち、特にポリイミドは、耐熱性、液晶との親和性、機械的強度などに優れているため、液晶表示素子における液晶配向膜の構成材料として多用されている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリイミドなどを含有する従来の液晶配向剤を基板上に塗布し、１７０℃程度の低温条件下に塗膜を焼成して樹脂膜を形成する場合には、形成される樹脂膜の表面に配向処理を施しても良好な液晶配向性を有する液晶配向膜を得ることができず、このような液晶配向膜が形成された基板を搭載してなる液晶表示素子において表示不良が発生するという問題がある。

また、従来の液晶配向剤を用いて形成される樹脂膜の表面にラビング処理を施すと、形成される液晶配向膜の表面にラビング傷が発生しやすく、これに起因する表示不良が発生するという問題もある。

本発明は、以上のような問題を解決するためになされたものである。

【０００４】

本発明の第１の目的は、樹脂膜を形成する際の焼成温度が低い場合であっても、当該樹脂膜を配向処理することにより、液晶分子の配向能が確実に付与された液晶配向膜を形成することができ、当該液晶配向膜を備えた液晶表示素子において、優れた液晶配向性を発現させることができる液晶配向剤を提供することにある。本発明の第２の目的は、液晶配向膜を形成する際のラビング処理によっても、ラビング傷のつきにくい強靱な樹脂膜（ラビング傷のない液晶配向膜）を形成することができる液晶配向剤を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

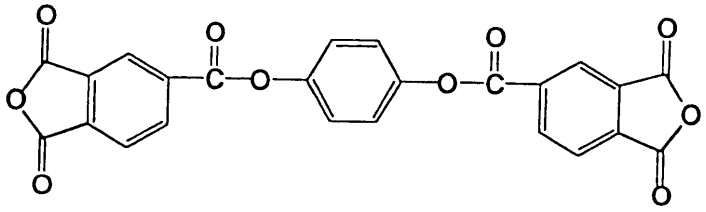
本発明の液晶配向剤は、下記式（１）～（１０）で表されるテトラカルボン酸二無水物（以下「特定テトラカルボン酸二無水物」ともいう）の少なくとも１種を含有するテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させることにより得られるポリアミック酸（以下「ポリアミック酸（Ａ）」ともいう）、および当該ポリアミック酸を脱水閉環させて得られる構造を有するイミド化重合体（以下「イミド化重合体（Ｂ）」ともいう）から選ばれる少なくとも１種の重合体を含有する液晶配向剤であって、

前記ジアミン化合物は、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エーテル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－（ｐ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、４，４’－（ｍ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、１，４－シクロヘキサンジアミン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）および下記式（１１）～（１７）で表されるジアミン化合物から選ばれたものであることを特徴とする。

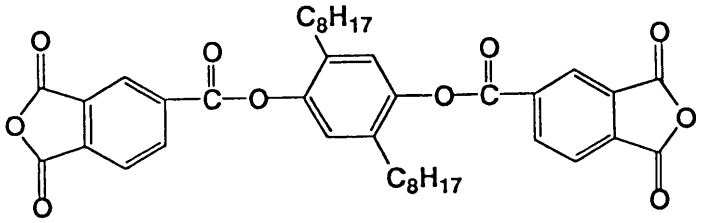
【０００６】

【化５】

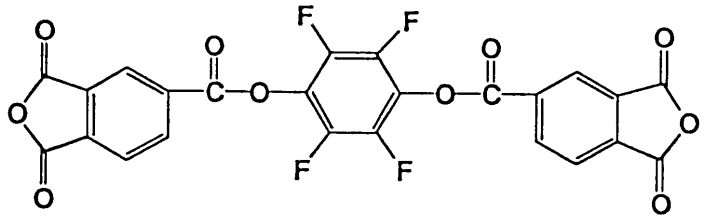
式（１）



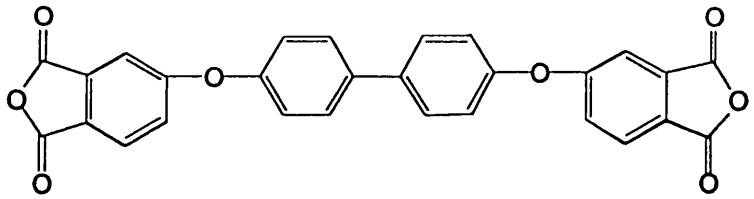
式（２）



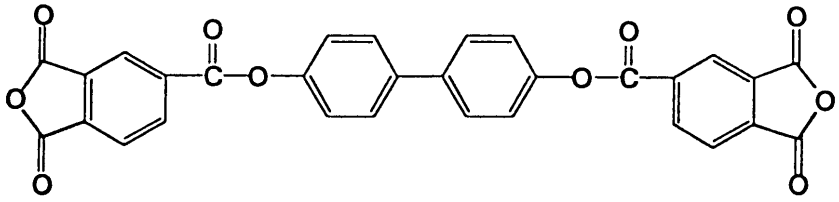
式（３）



式（４）

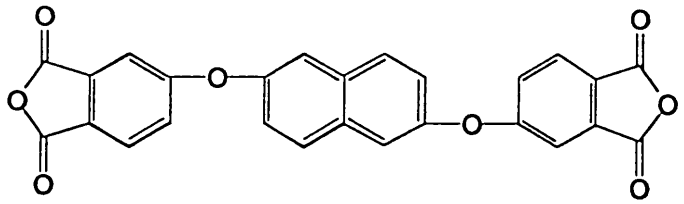


式（５）

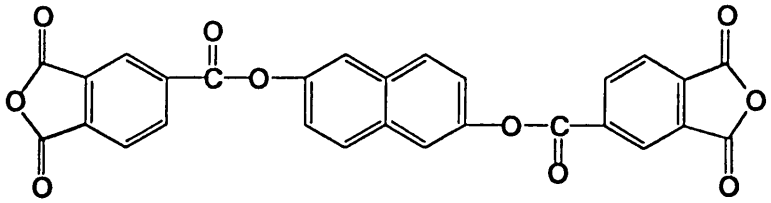


【０００７】
【化６】

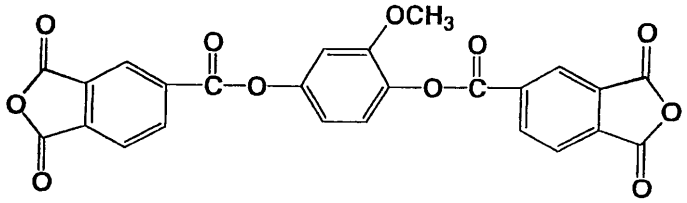
式（６）



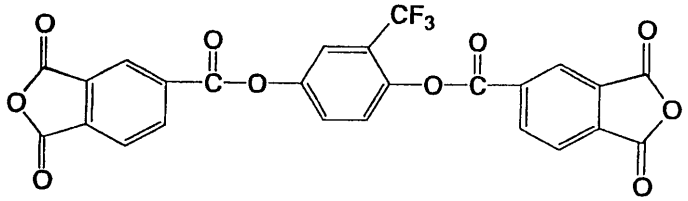
式（７）



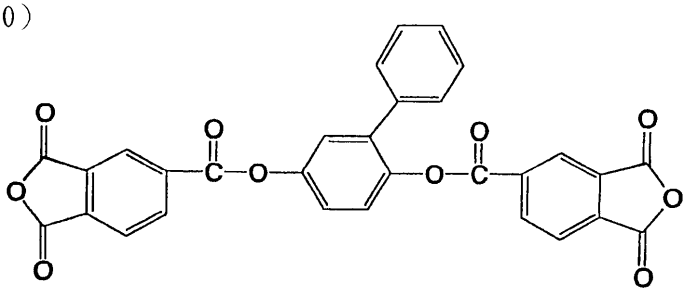
式（８）



式（９）



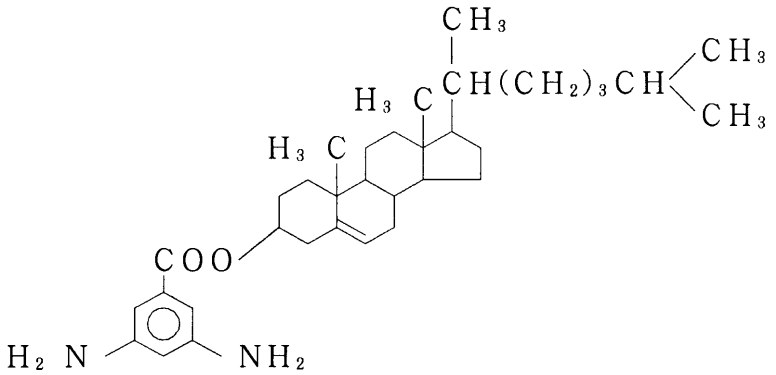
式（10）



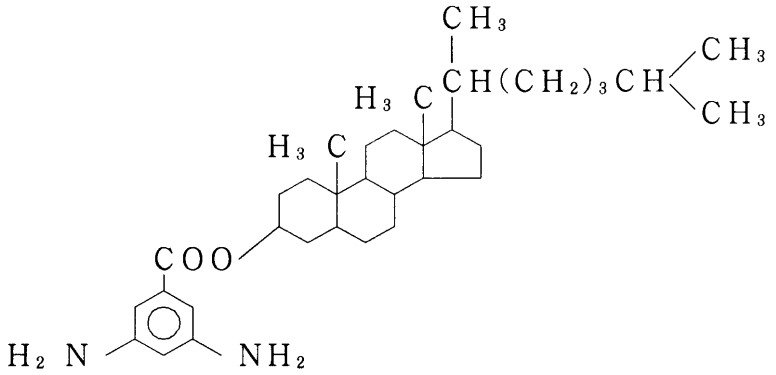
【０００８】

【化７】

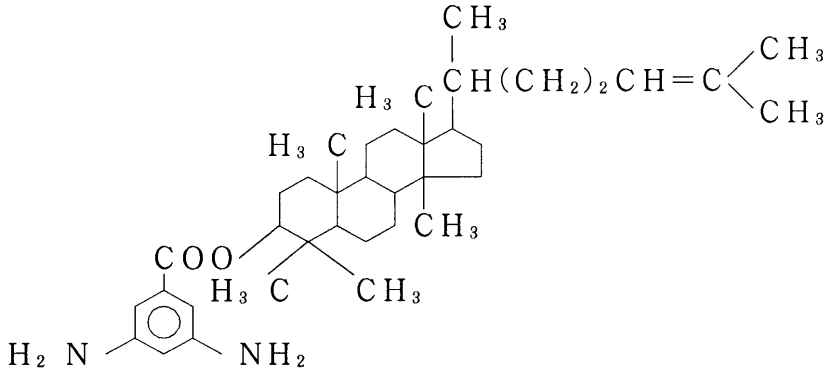
式（11）



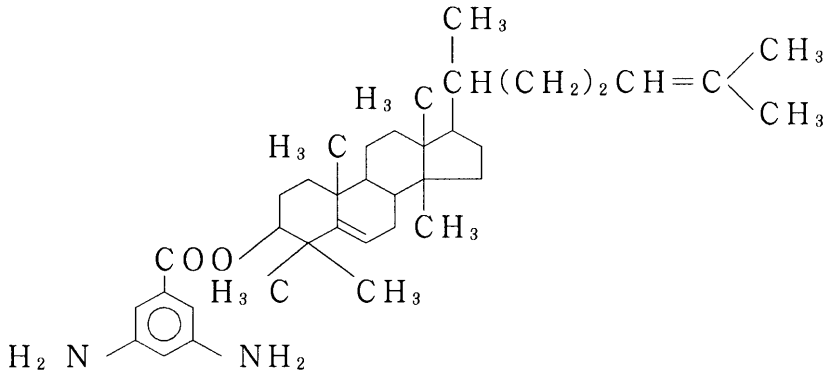
式（12）



式（13）

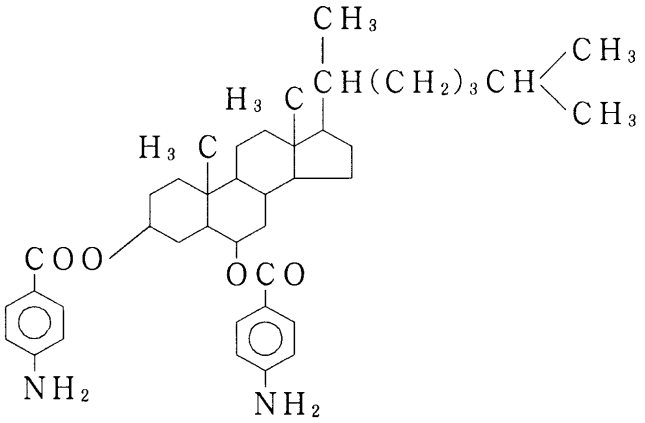


式（14）

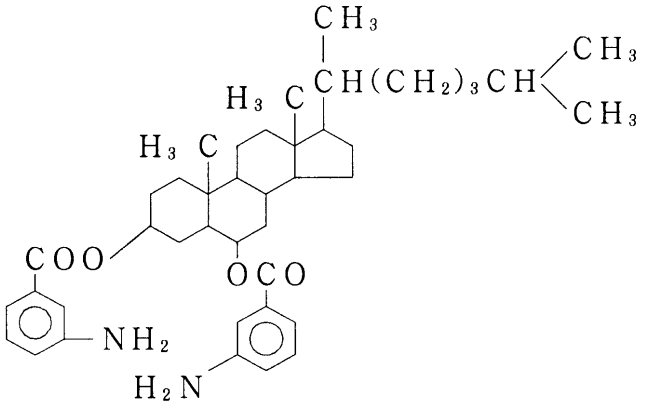


【０００９】
【化８】

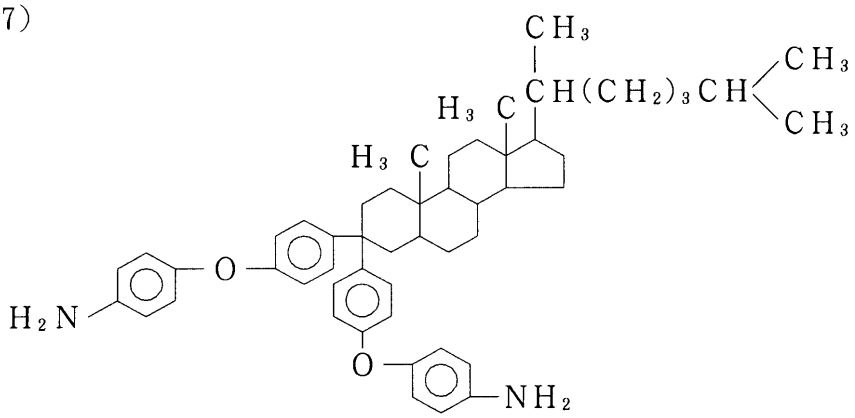
式（15）



式（16）



式（17）



【００１０】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

＜特定テトラカルボン酸二無水物＞

ポリアミック酸（Ａ）の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物には、上記式（１）～（１０）で表される特定テトラカルボン酸二無水物の少なくとも１種が含有されている。これらの化合物は１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００１１】

特定テトラカルボン酸二無水物を使用して合成される重合体〔ポリアミック酸（Ａ）および／またはイミド化重合体（Ｂ）〕から選ばれる少なくとも１種を含有させて調製される液晶配向剤によれば、低温焼成（１５０～１７０℃）により樹脂膜を形成する場合であっても、当該樹脂膜の表面を配向処理することによって液晶配向性の良好な液晶配向膜を形成することができる。なお、この明細書において「焼成」とは、液晶配向剤を塗布した後に加熱することによって、溶剤を除去する工程を意味するが、加熱によってポリアミック

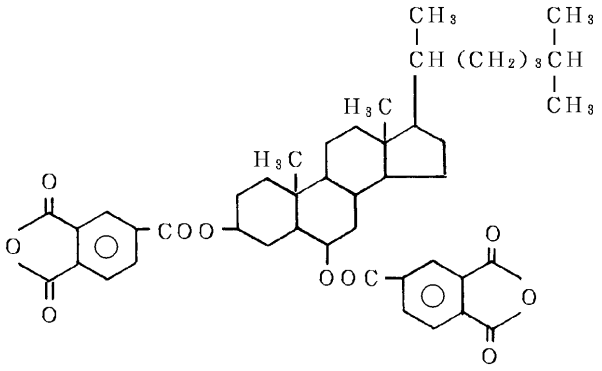
酸からなる樹脂膜の脱水閉環が起こり、一部イミド化または完全にイミド化された樹脂膜となる場合がある。
また、特定テトラカルボン酸二無水物を使用することにより、芳香環を有する剛直な構造を、合成される重合体に導入することができ、該重合体を含有する液晶配向剤によって、ラビング傷のつきにくい樹脂膜を形成することができる。
【００１２】
＜併用可能なテトラカルボン酸二無水物＞
ポリアミック酸（Ａ）の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物は、その全てが特定テトラカルボン酸二無水物により構成されていてもよいが、本発明の効果が損なわれない範囲内において、特定テトラカルボン酸二無水物以外のテトラカルボン酸二無水物を併用することもできる。ここで、合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物に占める特定テトラカルボン酸二無水物の含有割合は、通常１０～１００モル％とされ、好ましくは２０～１００モル％とされる。
【００１３】
併用することの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、１，３－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、１，３，３ａ，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、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－トリカルボキシノルボルナン－２－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、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸二無水物、ビシクロ［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などの脂肪族または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、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－ヘキサンジオール－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）、３，６－ビス（アンヒドロトリメリテート）コレスタンなどの芳香族テトラカルボン酸二無水物；下記式（１８）～（２１）で表されるステロイド骨格を含有するテトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらのテトラカルボン酸二無水物は１種単独でまたは２種以上組み合わせて用いることができる。

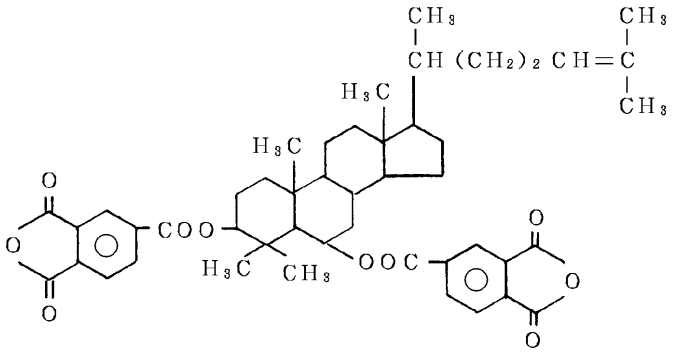
【００１４】

【化９】

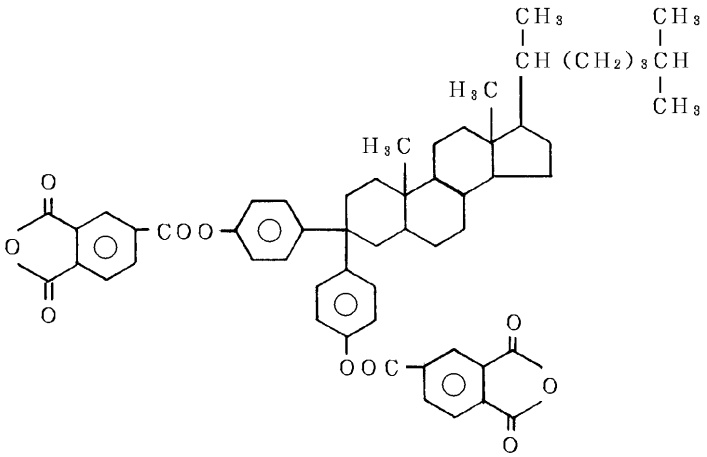
式（18）



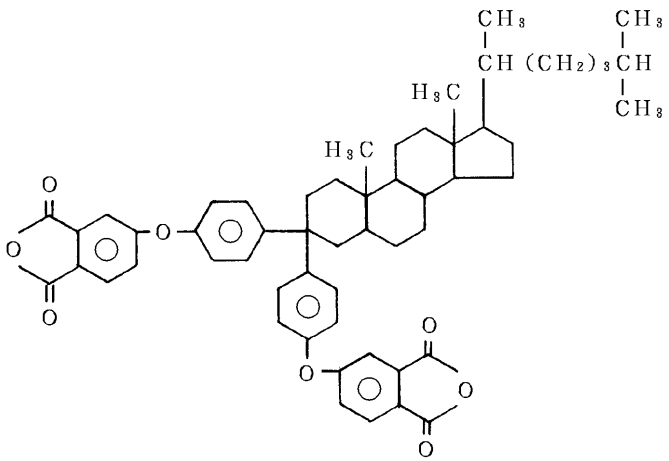
式（19）



式（20）



式（21）



【００１５】
＜ジアミン化合物＞

ポリアミック酸（Ａ）の合成反応に供されるジアミン化合物としては、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エーテル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－（ｐ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、４，４’－（ｍ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、１，４－シクロヘキサンジアミン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）および上記式（１１）～（１７）で表されるジアミン化合物が用いられる。これらのジアミン化合物によれば、良好な液晶配向性を発現させることができる。

【００１６】

これらのジアミン化合物は、１種単独でまたは２種以上組み合わせて用いることができる。また、これらのジアミン化合物は、市販品をそのまま使用しても、市販品を再還元してから使用してもよい。

【００１７】

＜ポリアミック酸（Ａ）＞

本発明の液晶配向剤を構成するポリアミック酸（Ａ）は、特定テトラカルボン酸二無水物の少なくとも１種を含有するテトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物とを反応させることにより合成される。

【００１８】

ポリアミック酸（Ａ）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化合物の使用割合は、ジアミン化合物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０．２～２当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは０．３～１．４当量となる割合である。使用割合をこのような範囲に規定することにより、好適な分子量のポリアミック酸（Ａ）が得られ、これにより、調製される液晶配向剤に優れた塗布性を発現させることができる。

【００１９】

ポリアミック酸（Ａ）の合成反応は、有機溶媒中において、通常０～１５０℃、好ましくは０～１００℃の温度条件下で行われる。反応温度が０℃未満であると、反応原料（テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物）の溶解性が低下する傾向があり、反応温度が１５０℃を超えると、得られるポリアミック酸（Ａ）の分子量が低下する傾向がある。

【００２０】

ポリアミック酸（Ａ）の合成に用いられる有機溶媒としては、反応原料および生成するポリアミック酸（Ａ）を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えばγ－ブチロラクトン，Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホ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）としては、反応原料の総量（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。

【００２１】

なお、前記有機溶媒には、ポリアミック酸（Ａ）の貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などを、生成するポリアミック酸（Ａ）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、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、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、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコールフェニルメチルエーテル、エチレングリコー

ルフェニルエチルエーテル、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ブチルエーテル、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、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－メチル－３－メトキシブタノール、３－エチル－３－メトキシブタノール、２－メチル－２－メトキシブタノール、２－エチル－２－メトキシブタノール、３－メチル－３－エトキシブタノール、３－エチル－３－エトキシブタノール、２－メチル－２－メトキシブタノール、２－エチル－２－エトキシブタノール、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、キシレンなどを挙げることができる。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせて用いられる。

【００２２】

以上の合成反応によって、ポリアミック酸（Ａ）を溶解してなる反応溶液が得られる。そして、この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ことによりポリアミック酸（Ａ）を得ることができる。また、このポリアミック酸（Ａ）を再び有機溶媒に溶解させ、次いで貧溶媒で析出させる工程を１回または数回行うことにより、ポリアミック酸（Ａ）の精製を行うことができる。

【００２３】

＜イミド化重合体（Ｂ）＞

本発明の液晶配向剤を構成するイミド化重合体（Ｂ）は、下記方法（１）～（２）により調製することができる。

なお、本発明の液晶配向剤を構成する『イミド化重合体（Ｂ）』には、ポリアミック酸のイミド化重合体として一般的な「ポリイミド」と、下記方法において生成されることがある「ポリイソイミド」とが含まれる。ここに、「ポリイミド」は「ポリイソイミド」よりも合成が容易である点で好ましい。

【００２４】

方法（１）：上記ポリアミック酸（Ａ）を加熱する方法。

この方法における反応温度は、通常６０～２５０℃とされ、好ましくは１００～１７０℃とされる。反応温度が６０℃未満では脱水閉環が十分に進行せず、反応温度が２５０℃を超えると得られるイミド化重合体（Ｂ）の分子量が低下する傾向がある。

【００２５】

方法（２）：上記ポリアミック酸（Ａ）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。

この方法において、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（Ａ）の繰り返し単位１モルに対して１．６～２０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第３級アミンを用いることができるが、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０．５～１０モルとするのが好ましい。なお、脱水閉環に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸（Ａ）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。脱水閉環の反応温度は、通常０～１８０℃、好ましくは６０～１５０℃とされる。また、このようにして得られる反応溶液に対し、ポリアミック酸（Ａ）の精製方法と同様の操作を行うことにより、イミド化重合体（Ｂ）を精製することができる。

【００２６】
＜重合体の対数粘度＞
以上のようにして得られるポリアミック酸（Ａ）およびイミド化重合体（Ｂ）は、その対数粘度（ηｌｎ）の値が０．０５～１０ｄｌ／ｇであることが好ましく、さらに好ましくは０．０５～５ｄｌ／ｇとされる。なお、この明細書における重合体の対数粘度（ηｌｎ）の値は、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを溶媒として用い、濃度が０．５ｇ／１００ミリリットルである溶液について３０℃で粘度の測定を行い、下記数式によって求められるものである。
【００２７】
【数１】

$$\eta \ell n = \frac{\ell n（溶液流下時間／溶媒流下時間）}{（ポリマーの重量濃度）}$$

【００２８】
＜末端修飾型の重合体＞
本発明の液晶配向剤を構成する重合体〔ポリアミック酸（Ａ）および／またはイミド化重合体（Ｂ）〕は、末端修飾型のものであってもよい。末端修飾型のポリアミック酸（Ａ）およびイミド化重合体（Ｂ）を用いることにより、分子量が調節され、本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性などを改善することができる。このような末端修飾型のものは、ポリアミック酸（Ａ）を合成する際に、酸一無水物、モノアミン化合物またはモノイソシアネート化合物を反応系に添加することにより合成することができる。
【００２９】
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ことができる。また、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ことができる。さらに、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ことができる。
【００３０】
＜液晶配向剤＞
本発明の液晶配向剤は、ポリアミック酸（Ａ）およびイミド化重合体（Ｂ）から選ばれる少なくとも１種の重合体が有機溶媒中に溶解含有されて構成される。この液晶配向剤を構成する有機溶媒としては、ポリアミック酸（Ａ）の合成反応に用いられるものとして例示した溶媒を挙げることができる。また、ポリアミック酸（Ａ）の合成反応の際に併用することが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。
【００３１】
本発明の液晶配向剤を構成する重合体〔ポリアミック酸（Ａ）および／またはイミド化重合体（Ｂ）〕の濃度は、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％の範囲とされる。すなわち、本発明の液晶配向剤は、基板表面に塗布され、塗膜を焼成することにより、液晶配向膜となる樹脂膜が形成されるが、重合体の濃度が１重量％未満である場合には、この樹脂膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得ることができず、重合体の濃度が１０重量％を超える場合には、樹脂膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得ることができず、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。
【００３２】

本発明の液晶配向剤には、ポリアミック酸（Ａ）および／またはイミド化重合体（Ｂ）の基板表面に対する接着性を向上させる観点から、官能性シラン含有化合物が含有されていてもよい。かかる官能性シラン含有化合物としては、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、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などを挙げることができる。

【００３３】

＜液晶表示素子＞

本発明の液晶配向剤を用いて得られる液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

（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印刷法によって塗布し、次いで、塗膜を焼成することにより有機溶媒を除去して樹脂膜を形成する。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、ポリカーボネートなどのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ（SnO_2）からなるＮＥＳＡ膜（米国ＰＰＧ社登録商標）、酸化インジウム－酸化スズ（In_2O_3－SnO_2）からなるＩＴＯ膜などを用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法や予めマスクを用いる方法が用いられる。なお、液晶配向剤の塗布方法としては、印刷法のほか、ロールコーター法、スピンナー法などを適用することもできる。

【００３４】

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に対する樹脂膜の接着性をさらに良好にするために、基板の該表面に、官能性シラン含有化合物、官能性チタン含有化合物などを予め塗布することもできる。加熱温度は８０～２５０℃とされ、好ましくは１２０～２００℃とされる。形成される樹脂膜の膜厚は、通常０．００１～１μｍであり、好ましくは０．００５～０．５μｍである。

なお、ポリアミック酸（Ａ）を含有する本発明の液晶配向剤は、塗布後に有機溶媒を除去することによって液晶配向膜となる樹脂膜を形成するが、前述のように、さらに当該樹脂膜を加熱することによって脱水閉環を進行させ、イミド化された樹脂膜とすることもできる。

【００３５】

（２）基板表面に形成された樹脂膜面を、例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を行う。これにより、液晶分子の配向能が樹脂膜に付与されて液晶配向膜となる。また、ラビング処理による方法以外に、樹脂膜表面に偏光紫外線を照射して配向能を付与する方法や、一軸延伸法、ラングミュア・ブロジェット法などで樹脂膜を得る方法などにより、液晶配向膜を形成することもできる。

【００３６】

なお、上記のようにして形成された液晶配向膜に、紫外線を部分的に照射することによってプレチルト角を変化させるような処理（例えば特開平６－２２２３６６号公報，特開平６－２８１９３７号公報参照）、液晶配向膜の表面にレジスト膜を部分的に形成し、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前記レジスト膜を除去して、液晶配向膜の配向能を変化させるような処理（特開平５－１０７５４４号公報参照）を施すことにより、液晶表示素子の視野角特性を改善することができる。

【００３７】

（３）上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を２枚作製し、それぞれの液晶配向膜におけるラビング方向、すなわち配向処理方向が直交または逆平行となるように、２枚の基板を、間隙（セルギャップ）を介して対向配置し、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、注入孔を封止して液晶セルを構成する。そして、液晶セルの外表面、すなわち、液晶セルを構成するそれぞれの基板の他面側に、偏光板を、その偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜のラビング方向と一致または直交するように貼り合わせることにより、液晶表示素子が得られる。

【００３８】

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、例えばコレスチルクロライド、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や商品名「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などを添加して使用することもできる。さらに、ｐ－デシロキシベンジリデン－ｐ－アミノ－２－メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

また、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。

【００３９】

【実施例】

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。

なお、以下の実施例および比較例に係る液晶配向剤の評価として、形成された液晶配向膜の表面を光学顕微鏡（倍率１００倍）によりで観察し、ラビング傷の発生状況を調べた。また、作製された液晶表示素子の各々について、電圧をオン・オフさせた時の液晶表示素子中の異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合を「良好」と判定した。

【００４０】

〔合成例１〕

上記式（１）で表される特定テトラカルボン酸二無水物４５．８３ｇ（０．１０モル）と４，４’－ジアミノジフェニルメタン１７．８４ｇ（０．０９モル）と上記式（１１）で表されるジアミン化合物５．２１ｇ（０．０１モル）とをＮ－メチル－２－ピロリドン４５０ｇに溶解させ、室温で６時間反応させた。

次いで、反応溶液を大過剰の純水に注いで反応生成物を沈澱させた。その後、沈殿物を分離して純水で洗浄し、減圧下４０℃で１５時間乾燥させることにより、対数粘度（ηｌｎ）１．２８ｄｌ／ｇのポリアミック酸（Ａ）〔これを「ポリアミック酸（Ａ－１）」とする。〕５３．４ｇを得た。

【００４１】
〔合成例２〕
上記式（１）で表される特定テトラカルボン酸二無水物に代えて、上記式（２）で表される特定テトラカルボン酸二無水物６８．２８ｇ（０．１０モル）を使用したこと以外は合成例１と同様にして、対数粘度（ηｌｎ）１．１７ｄｌ／ｇのポリアミック酸（Ａ）〔これを「ポリアミック酸（Ａ－２）」とする。〕７１．８ｇを得た。
【００４２】
〔合成例３〕
上記式（１）で表される特定テトラカルボン酸二無水物に代えて、上記式（３）で表される特定テトラカルボン酸二無水物５０．６３ｇ（０．１０モル）を使用したこと以外は合成例１と同様にして、対数粘度（ηｌｎ）１．１５ｄｌ／ｇのポリアミック酸（Ａ）〔これを「ポリアミック酸（Ａ－３）」とする。〕５８．８ｇを得た。
【００４３】
〔合成例４〕
上記式（１）で表される特定テトラカルボン酸二無水物に代えて、上記式（４）で表される特定テトラカルボン酸二無水物４７．８４ｇ（０．１０モル）を使用したこと以外は合成例１と同様にして、対数粘度（ηｌｎ）１．７１ｄｌ／ｇのポリアミック酸（Ａ）〔これを「ポリアミック酸（Ａ－４）」とする。〕６０．８ｇを得た。
【００４４】
〔合成例５〕
上記式（１）で表される特定テトラカルボン酸二無水物に代えて、上記式（５）で表される特定テトラカルボン酸二無水物５３．４４ｇ（０．１０モル）を使用したこと以外は合成例１と同様にして、対数粘度（ηｌｎ）１．２３ｄｌ／ｇのポリアミック酸（Ａ）〔これを「ポリアミック酸（Ａ－５）」とする。〕６５．８ｇを得た。
【００４５】
〔合成例６〕
上記式（１）で表される特定テトラカルボン酸二無水物に代えて、上記式（６）で表される特定テトラカルボン酸二無水物４５．２４ｇ（０．１０モル）を使用したこと以外は合成例１と同様にして、対数粘度（ηｌｎ）１．６４ｄｌ／ｇのポリアミック酸（Ａ）〔これを「ポリアミック酸（Ａ－６）」とする。〕５８．４ｇを得た。
【００４６】
〔合成例７〕
上記式（１）で表される特定テトラカルボン酸二無水物に代えて、上記式（７）で表される特定テトラカルボン酸二無水物５０．８４ｇ（０．１０モル）を使用したこと以外は合成例１と同様にして、対数粘度（ηｌｎ）１．１９ｄｌ／ｇのポリアミック酸（Ａ）〔これを「ポリアミック酸（Ａ－７）」とする。〕６３．８ｇを得た。
【００４７】
〔比較合成例１〕
上記式（１）で表される特定テトラカルボン酸二無水物に代えてピロメリット酸二無水物２２．８１ｇ（０．１０モル）を使用したこと以外は合成例１と同様にして、対数粘度（ηｌｎ）１．７０ｄｌ／ｇのポリアミック酸〔これを「ポリアミック酸（ａ－１）」とする。〕３５．９ｇを得た。
【００４８】
〔実施例１〕
〔１〕液晶配向剤の調製：
Ｎ－メチル－２－ピロリドンと３－エトキシプロピオン酸エチルとの混合溶液（混合重量比＝９０：１０）に合成例１で得られたポリアミック酸（Ａ－１）を溶解させて固形分濃度４重量％の溶液とし、この溶液を孔径１μｍのフィルターで濾過することにより本発明の液晶配向剤を調製した。
【００４９】

〔２〕液晶表示素子の作製：
（ｉ） 厚さ１ｍｍのガラス基板の一面に設けられたＩＴＯ膜からなる透明導電膜上に、上記〔１〕により調製された本発明の液晶配向剤を塗布用の印刷機を用いて塗布し、塗膜を１６０℃で１時間焼成することにより、乾燥膜厚０．０５μｍの樹脂膜を形成した。
【００５０】
（ii） 形成された樹脂膜の表面を、レーヨン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシーンを用いてラビング処理を行うことにより、液晶分子の配向能を樹脂膜に付与して液晶配向膜を形成した。ここに、ラビング処理条件は、ロールの回転数５００ｒｐｍ、ステージの移動速度１ｃｍ／秒とした。形成された液晶配向膜にはラビング傷の発生は認められなかった。
【００５１】
（iii） 上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を２枚作製し、それぞれの基板の外縁部に、直径１７μｍの酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂系接着剤をスクリーン印刷法により塗布した後、それぞれの液晶配向膜におけるラビング方向が直交するように２枚の基板を間隙を介して対向配置し、外縁部同士を当接させて圧着して接着剤を硬化させた。
【００５２】
（iv） 基板の表面および外縁部の接着剤により区画されたセルギャップ内に、ネマティック型液晶「ＭＬＣ－２００１」（メルク・ジャパン社製）を注入充填し、次いで、注入孔をエポキシ系接着剤で封止して液晶セルを構成した。その後、液晶セルの外表面に、偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜のラビング方向と一致するように偏光板を貼り合わせることにより、液晶表示素子を作製した。以上のようにして作製された液晶表示素子は、動作電圧をオン・オフしたときにおいて異常ドメインは認められず、優れた液晶配向性を有するものであった。
【００５３】
〔実施例２～７，比較例１〕
下記表１に示す処方に従って、ポリアミック酸（Ａ－１）に代えて、合成例２～７および比較合成例１で得られたポリアミック酸のそれぞれを使用したこと以外は実施例１〔１〕と同様にして、本発明の液晶配向剤を調製した。次いで、このようにして得られた液晶配向剤の各々を用い、実施例１〔２〕と同様にして液晶表示素子を作製した。各実施例および比較例１について、液晶配向膜におけるラビング傷の発生状況および液晶表示素子の液晶配向性の評価結果を実施例１の評価結果と併せて表１に示す。
【００５４】
【表１】

		液晶配向剤を構成する重合体	ラビング傷の発生状況	液晶配向性
実施例	1	ポリアミック酸（Ａ－１）	発生せず	良好
	2	ポリアミック酸（Ａ－２）	発生せず	良好
	3	ポリアミック酸（Ａ－３）	発生せず	良好
	4	ポリアミック酸（Ａ－４）	発生せず	良好
	5	ポリアミック酸（Ａ－５）	発生せず	良好
	6	ポリアミック酸（Ａ－６）	発生せず	良好
	7	ポリアミック酸（Ａ－７）	発生せず	良好
比較例1		ポリアミック酸（ａ－１）	発生	配向不良発生

【００５５】

【発明の効果】

（１）本発明の液晶配向剤によれば、樹脂膜を形成する際の焼成温度が低い場合であっても、当該樹脂膜を配向処理することにより、液晶分子の配向能が確実に付与された液晶配向膜を形成することができ、当該液晶配向膜を備えた液晶表示素子において、優れた液晶配向性を発現させることができる。

（２）本発明の液晶配向剤によれば、ラビング傷のつきにくい強靱な樹脂膜（ラビング傷のない液晶配向膜）を形成することができる。

【００５６】

本発明の液晶配向剤により形成される液晶配向膜は、ＴＮ型液晶表示素子のみならずＳＴＮ（Ｓｕｐｅｒ　Ｔｗｉｓｔｅｄ　Ｎｅｍａｔｉｃ）型液晶表示素子、ＳＨ（Ｓｕｐｅｒ　Ｈｏｍｅｏｔｒｏｐｉｃ）型液晶表示素子、ＩＰＳ（Ｉｎ－Ｐｌａｎｅ－Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）型液晶表示素子、強誘電性液晶表示素子および反強誘電性液晶表示素子など種々の液晶表示素子を構成するために好適に使用することができる。また、当該液晶配向膜を備えた液晶表示素子は、液晶の配向性および信頼性にも優れ、種々の装置に有効に使用することができ、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、液晶テレビなどの表示装置として好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者　六鹿　泰顕
東京都中央区築地２丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　松木　安生
東京都中央区築地２丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

審査官　藤岡　善行

(56)参考文献　特開昭５９－０１２４２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１７１０３３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－０９１３２９（ＪＰ，Ａ）
特開昭４８－０９０３９５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G02F　1/1337
C08G 73/10