

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4045595号
(P4045595)

(45) 発行日 平成20年2月13日(2008.2.13)

(24) 登録日 平成19年11月30日(2007.11.30)

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

請求項の数 1 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2003-116757 (P2003-116757)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成15年4月22日(2003.4.22)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2004-325545 (P2004-325545A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成16年11月18日(2004.11.18)	(74) 代理人	100080609
審査請求日	平成17年6月16日(2005.6.16)		弁理士 大島 正孝
		(72) 発明者	清水 成夫
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	大田 芳久
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール株式会社内
		審査官	柏崎 康司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤

(57) 【特許請求の範囲】

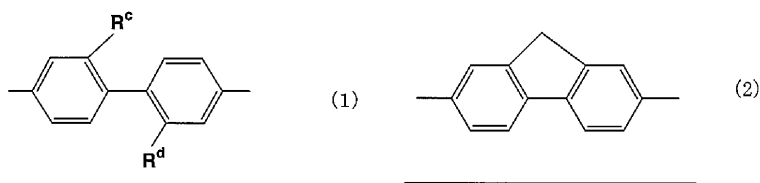
【請求項1】

下記(1)および(2)の条件を共に満足するポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする、液晶配向剤。

(1) 下記式(1)および(2)のそれぞれで示される構造から選ばれる少なくとも一種の構造を有する。

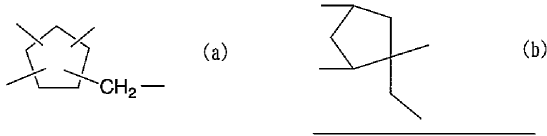
(2) 下記式(a)および(b)のそれぞれで示される構造から選ばれる少なくとも一種の構造を有する。

【化1】



(式中、 R^c と R^d はいずれもメチル基、いずれも水素原子、またはいずれもトリフルオロメチル基である。)

【化 2】



【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に用いられる液晶配向剤に関する。さらに詳しくは、液晶表示素子に優れた残像特性と優れた長期安定性とをもたらす液晶配向膜を与える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表面にポリアミック酸、ポリイミドなどからなる液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その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、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型(Twisted Nematic)液晶セルを有するTN型液晶表示素子が知られている。

【0003】

また、TN型液晶表示素子に比してコントラストが高く、その視角依存性の少ないSTN(Super Twisted Nematic)型液晶表示素子や、垂直配向型液晶表示素子が開発されている。このSTN型液晶表示素子は、ネマチック型液晶に光学活性物質であるカイラル剤をブレンドしたものを液晶として用い、液晶分子の長軸が基板間で180度以上にわたって連続的に捻れる状態となることにより生じる複屈折効果を利用するものである。

【0004】

しかしながら、従来知られているポリアミック酸やそれを脱水閉環して得られる構造を有するイミド系重合体を含有する液晶配向剤を用いてTN型液晶表示素子などを作製した場合、画像表示時(電圧印加時)に発生して液晶配向膜に吸着されたイオン性電荷が、画像消去後(電圧印加の解除後)においても液晶配向膜から脱着されず、電圧解除後における液晶配向膜に電圧が残留蓄積され、この残留電圧に起因して、電圧印加の解除後における表示画面に残像が生じるという問題があり、このような残像が生じる場合には、電圧の印加時と解除時における明暗の差が小さくなり、良好なコントラストが得られないという問題がある。このため、残像が少ない液晶表示素子を与えることができる液晶配向剤の開発が望まれている。

【0005】

また最近では、液晶表示素子の軽量化などを目的として、従来使用されていたガラス基板を樹脂基板とすることが試みられている。樹脂基板は耐熱温度が低いため、液晶配向膜を形成する際の焼成処理を通常よりも低温で行わなければならない、焼成温度が低温では、信頼性などが大きく低下するという問題があり、信頼性に優れた液晶表示素子を与えることが出来る液晶配向剤の開発が望まれている。

【0006】

また、液晶装置の小型化が進み、その一方で光源から出射される光の強度が強くなっているため、液晶表示素子が受ける光の強度が強くなったり、液晶表示素子の温度が高温になったりする。このため、従来使用されているようなポリイミドを配向膜に用いた液晶表示素子では、配向膜が劣化し、製品寿命が低下するという解決が求められる課題がある。

【0007】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであって、本発明の第1の目的は、残像特性に優れた液晶表示素子のための液晶配向膜を与える液晶配向剤を提供することにある。

【0008】

本発明の第2の目的は、信頼性に優れた液晶表示素子を与えることができる液晶配向剤を提供することにある。

【0009】

本発明の第3の目的は、耐光性・耐熱性に優れた液晶表示素子を与えることができる液晶配向剤を提供することにある。

【0010】

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【0011】

【課題を解決するための手段】

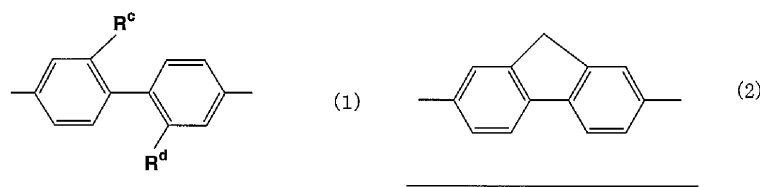
本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、下記(1)および(2)の条件を満たすポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする、液晶配向剤により達成される。

(1) 下記式(1)および(2)のそれぞれで示される構造から選ばれる少なくとも一種の構造(以下、「特定構造(1)」ともいう)を有する。

(2) 下記式(a)および(b)のそれぞれで示される構造から選ばれる少なくとも一種の構造(以下、「特定構造(2)」ともいう)を有する。

【0012】

【化3】

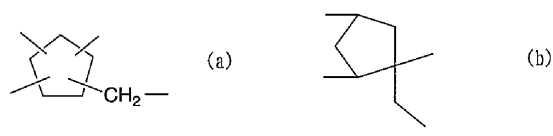


【0013】

(式中、 R^c と R^d はいずれもメチル基、いずれも水素原子、またはいずれもトリフルオロメチル基である。)

【0014】

【化4】



【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いられるイミド化重合体は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを有機溶剤中で反応させて合成したポリアミック酸を、脱水閉環して得ることができる。これら重合体は、2種以上混合して用いてもよい。本発明の液晶配向剤においては、イミド化率が40%以上のイミド化重合体を用いることが好ましい。ここで言う「イミド化率」とは、重合体中の全繰返し単位における、イミド環を有する繰返し単位を百分率で表した数値のことである。

【0017】

特定構造(1)は、ジアミン化合物に、特定構造(1)を有するものを用いることにより、イミド化重合体に導入される。

【0018】

特定構造(1)は、液晶表示素子の残像特性の改善に顕著な効果を有するとともに、信頼性、耐光性、耐熱性を向上させ、液晶表示素子の電気的安定性、製品寿命を向上させる効果を有する。特定構造(1)のうち、特に上記式(1)で表される構造が好ましい。

【0019】

特定構造 2 は、テトラカルボン酸二無水物に特定構造 2 を有するものを用いることにより、イミド化重合体に好ましく導入される。特定構造 2 は、溶液状態での保管中に変化しやすい不安定なポリアミック酸を、脱水閉環して得られたイミド化重合体に溶解可溶性を与えることで、安定な状態で保管可能とする効果を有する。本発明で用いるイミド化重合体における特定構造 1 の含有割合は、全重合体の全繰り返し単位に対して、特定構造 1 を有する繰り返し単位の割合が、好ましくは5~95モル%、より好ましくは10~80モル%、特に好ましくは10~60モル%である。

【0020】

本発明で用いるイミド化重合体における特定構造 2 の含有割合は、全重合体の全繰り返し単位に対して、特定構造 2 を有する繰り返し単位の割合が、好ましくは0.1~50モル%、より好ましくは10~50モル%、特に好ましくは30~50モル%である。

【0021】

[テトラカルボン酸二無水物]

【0022】

特定構造(2)を有するテトラカルボン酸二無水物は、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物および 3 - オキサビシクロ [3 . 2 . 1] オクタン - 2, 4 - ジオン - 6 - スピロ - 3' - (テトラヒドロフラン - 2' 5' - ジオン)、である。

【0023】

また、本発明には、上記特定構造(2)を有する化合物以外の他のテトラカルボン酸二無水物を用いることもできる。当該他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレントトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - フェナントレントトラカルボン酸二無水物、3, 4, 5, 6 - フルオレントトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - アントラセレントトラカルボン酸二無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシノルボルナン - 2 - 酢酸二無水物、(4 ar H, 8 ar H) - デカヒドロ - 1 t, 4 t : 5 c、8 c - ジメタノナフタレン - 2 t, 3 t, 6 c, 7 c - テトラカルボン酸二無水物、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、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジクロロ - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサレント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, 4, 5 - テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5 (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] - フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 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, 3 a, 4, 5, 9 b - 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, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 7 - メチル - 5 (テトラヒドロ

10

20

30

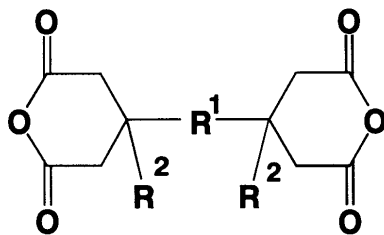
40

50

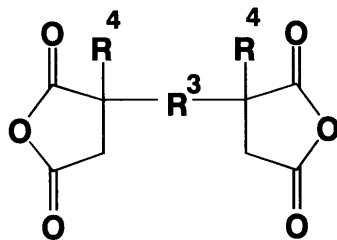
- 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] - フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 7 - エチル - 5 (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] - フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] - フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5, 8 - ジメチル - 5 (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] - フラン - 1, 3 - ジオン、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラン) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、ピシクロ [2, 2, 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、3 - オキサピシクロ [3 . 2 . 1] オクタン - 2, 4 - ジオン - 6 - スピロ - 3' - (テトラヒドロフラン - 2' 5' - ジオン)、(4 a r H, 8 a r H) - デカヒドロ - 1 t, 4 t : 5 c, 8 c - ジメタノナフタレン - 2 t, 3 t, 6 c, 7 c - テトラカルボン酸二無水物、下記式 (I) および (II) で表される化合物などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【 0 0 2 4 】

【 化 5 】



(I)



(II)

【 0 0 2 5 】

(式中、 R^1 および R^3 は、芳香環を有する 2 価の有機基を示し、 R^2 および R^4 は、水素原子またはアルキル基を示し、複数存在する R^2 および R^4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【 0 0 2 6 】

下記式 (1 1) ~ (1 8) で表される化合物；

【 0 0 2 7 】

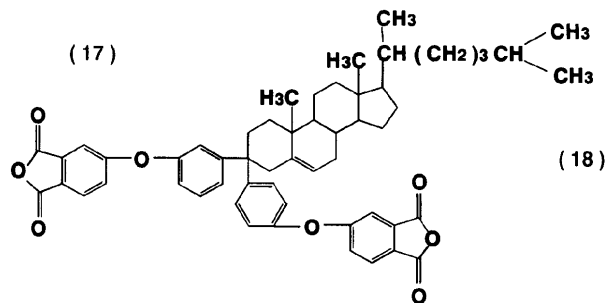
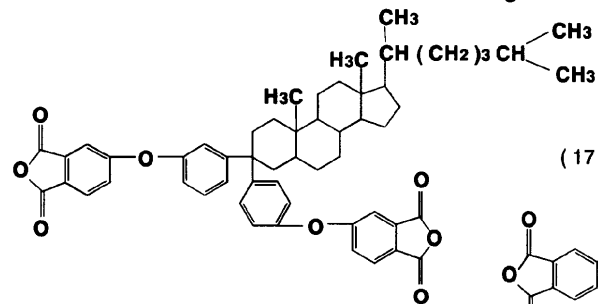
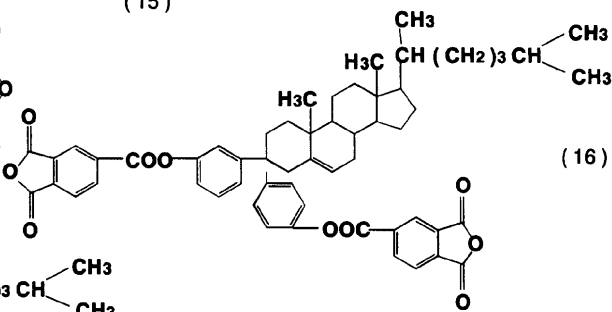
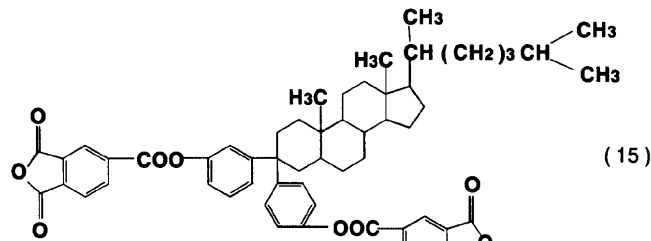
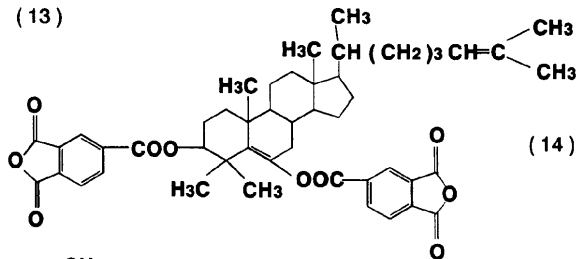
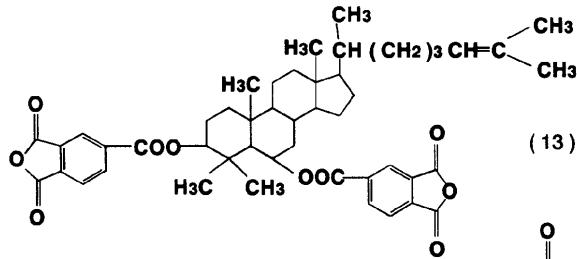
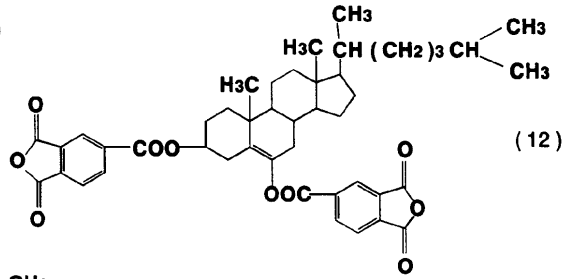
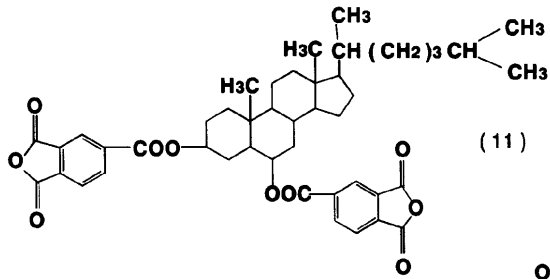
【 化 6 】

10

20

30

40



【 0 0 2 8 】

下記式 (1 9) ~ (2 1) で表される化合物 ;

【 0 0 2 9 】

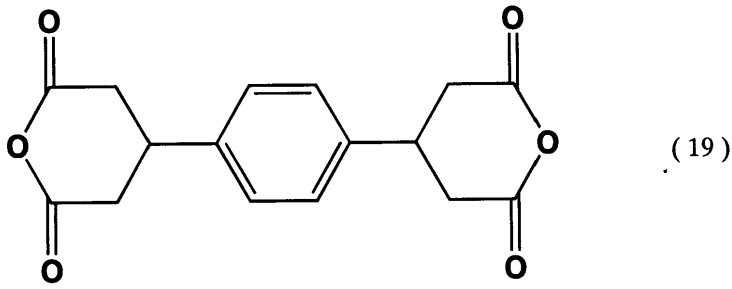
【 化 7 】

10

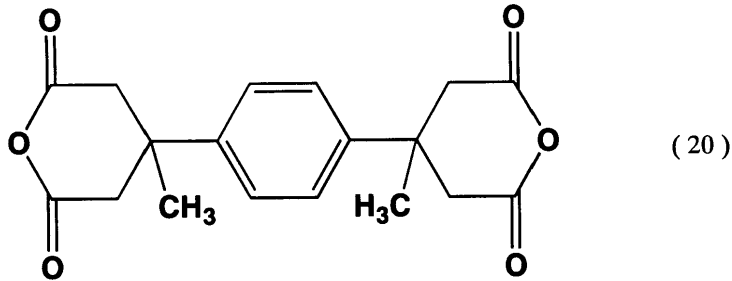
20

30

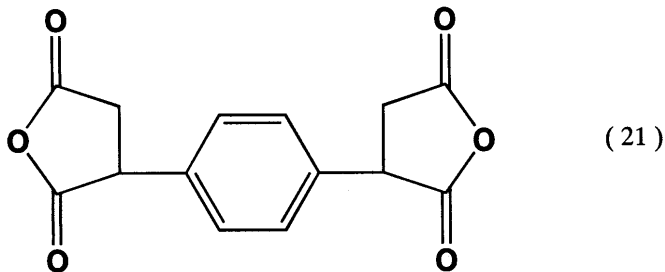
40



10



20



30

【 0 0 3 0 】

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、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' - パーフオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、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)などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

40

50

【 0 0 3 1 】

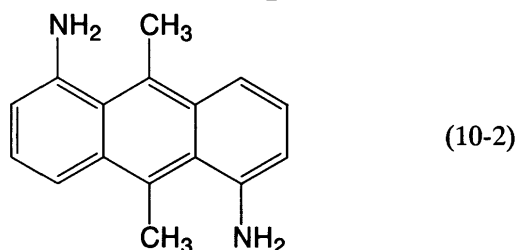
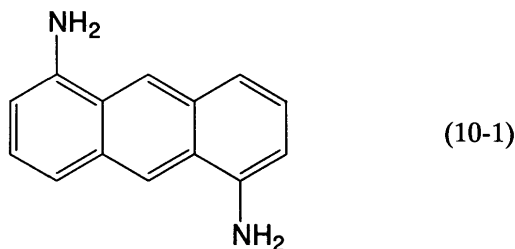
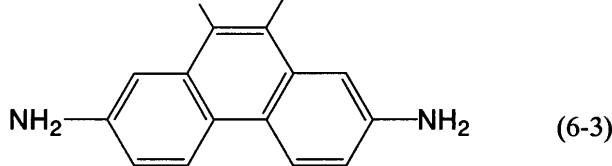
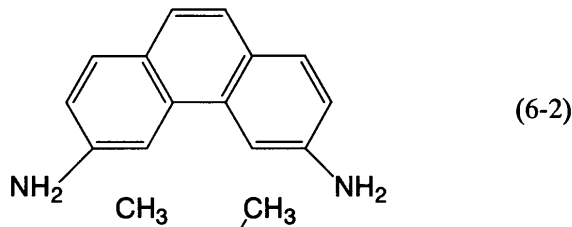
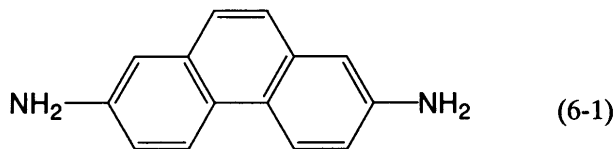
[ジアミン化合物]

特定構造 (1) を有するジアミン化合物は、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノピフェニル、2, 2' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノピフェニルおよび2, 7 - ジアミノフルオレンである。

また、本発明には、上記特定構造 (1) を有する化合物以外の他のジアミン化合物を用いることもできる。当該他のジアミン化合物としては、例えば、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノピフェニル、3, 3' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノピフェニル、2, 2', 5, 5' - テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノピフェニル、2, 2' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジメトキシピフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノピフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル、4, 4' - ビス[(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチル) フェノキシ] - オクタフルオロピフェニル、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、1, 5 - ジアミノナフタレン、1, 8 - ジアミノナフタレン、下記式 (6 - 1) ~ (6 - 3) で表される化合物、2, 7 - ジアミノフルオレン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、下記式 (10 - 1) ~ (10 - 2) で表される化合物、

【 0 0 3 2 】

【化 8】



【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

50

p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、5 - アミノ - 1 - (4' - アミノフェニル) - 1, 3, 3 - トリメチルインダン、6 - アミノ - 1 - (4' - アミノフェニル) - 1, 3, 3 - トリメチルインダン、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - メチレン - ビス(2 - クロロアニリン)、1, 4, 4' - (p - フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4' - (m - フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2' - ビス[4 - (4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミン；

【0034】

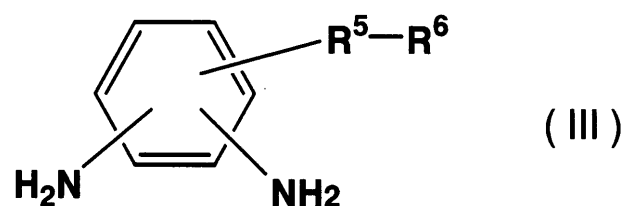
1, 1 - メタキシリレンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4 - ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエレンジアミン、ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}] - ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；

【0035】

2, 3 - ジアミノピリジン、2, 6 - ジアミノピリジン、3, 4 - ジアミノピリジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、5, 6 - ジアミノ - 2, 3 - ジシアノピラジン、5, 6 - ジアミノ - 2, 4 - ジヒドロキシピリミジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ジメチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 4 - ビス(3 - アミノプロピル)ピペラジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - イソプロポキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、4, 6 - ジアミノ - 2 - ビニル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 5 - フェニルチアゾール、2, 6 - ジアミノプリン、5, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル、3, 5 - ジアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、6, 9 - ジアミノ - 2 - エトキシアクリジンラクテート、3, 8 - ジアミノ - 6 - フェニルフェナントリジン、1, 4 - ジアミノピペラジン、3, 6 - ジアミノアクリジン、ビス(4 - アミノフェニル)フェニルアミンおよび下記式(III) ~ (IV)で表される化合物などの、分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン；

【0036】

【化9】



【0037】

(式中、R⁵は2価の有機基を示し、R⁶は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリ

10

20

30

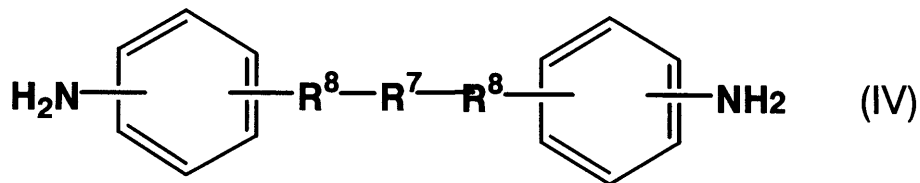
40

50

ジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する 1 価の有機基を示す。
)

【 0 0 3 8 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 3 9 】

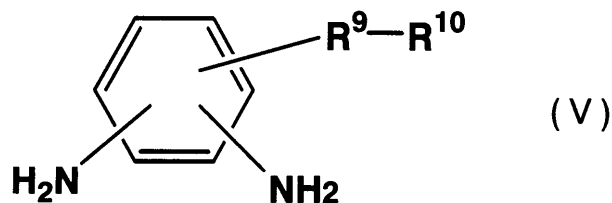
(式中、 R^7 は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する 2 価の有機基を示し、 R^8 は 2 価の有機基を示し、複数存在する R^8 は、同一でも異なってもよい。)

【 0 0 4 0 】

下記式 (V) で表されるモノ置換フェニレンジアミン類；下記式 (VI) で表されるジアミノオルガノシロキサン；

【 0 0 4 1 】

【 化 1 1 】



20

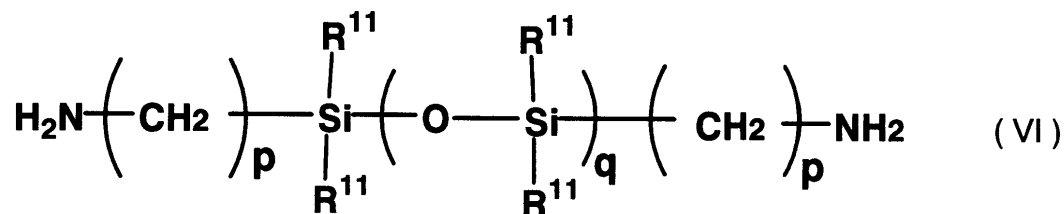
【 0 0 4 2 】

(式中、 R^9 は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ および $-CO-$ から選ばれる 2 価の有機基を示し、 R^{10} は、炭素数 6 ~ 30 のアルキル基を示す。)

30

【 0 0 4 3 】

【 化 1 2 】



40

【 0 0 4 4 】

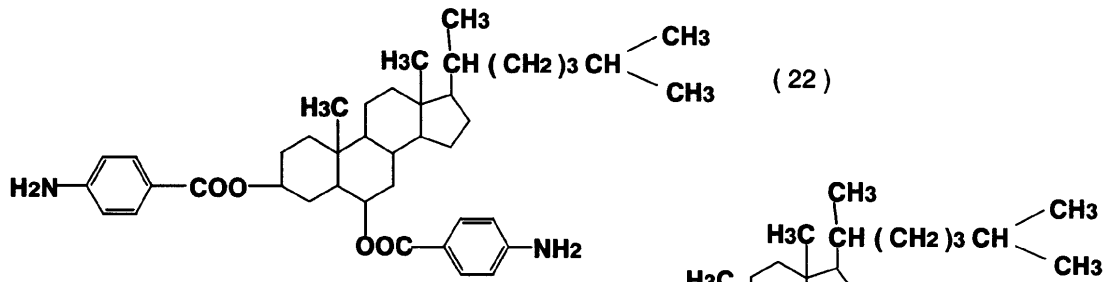
(式中、 R^{11} は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を示し、複数存在する R^{11} は、それぞれ同一でも異なってもよく、 p は 1 ~ 3 の整数であり、 q は 1 ~ 20 の整数である。)

【 0 0 4 5 】

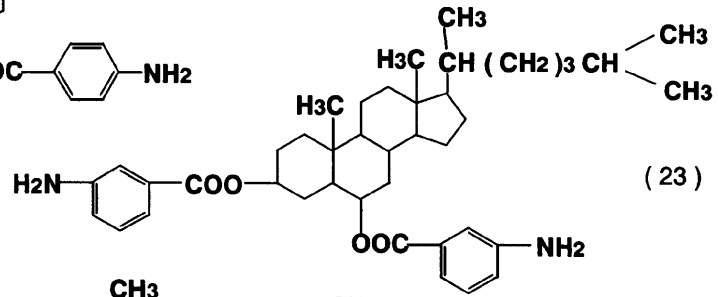
下記式 (22) ~ (100) で表される化合物などを挙げるができる。これらのジアミン化合物は、単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 4 6 】

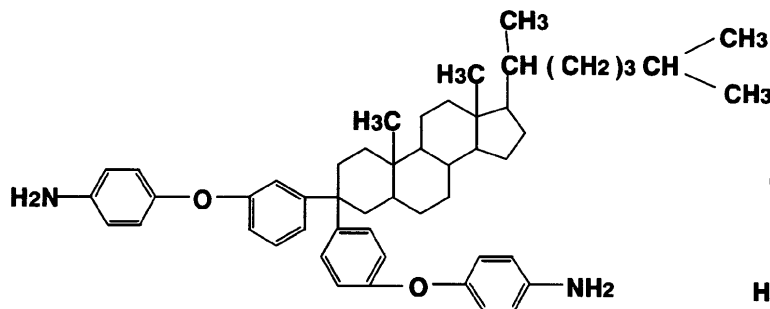
【 化 1 3 】



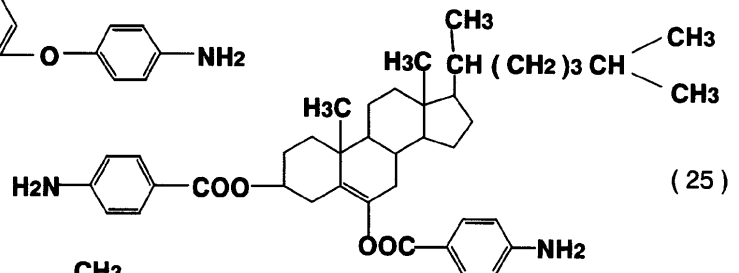
(22)



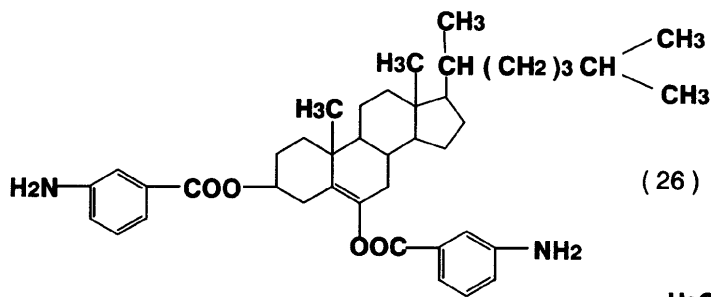
(23)



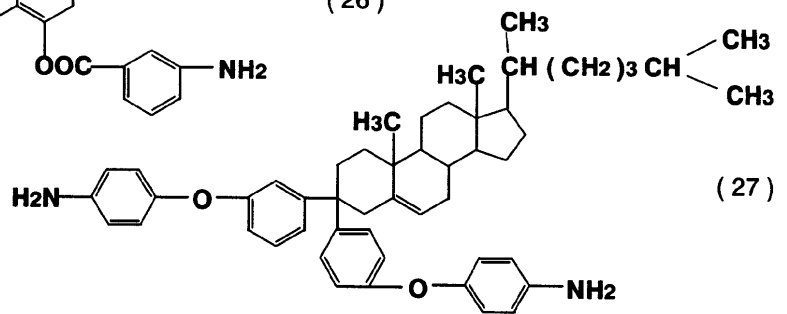
(24)



(25)



(26)



(27)

【 0 0 4 7 】

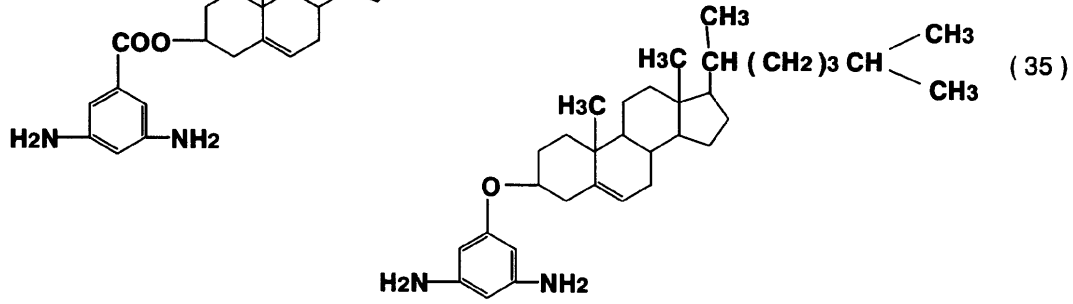
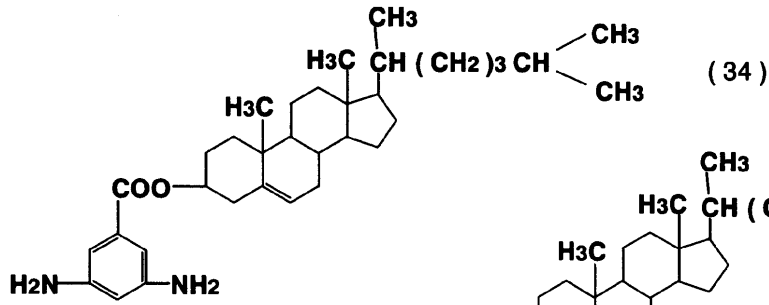
【 化 1 4 】

10

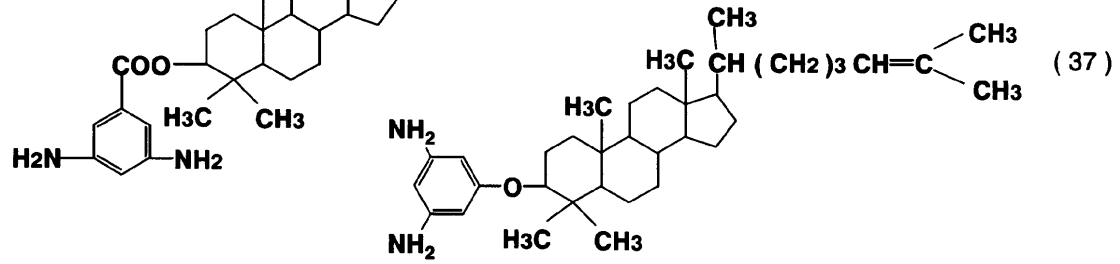
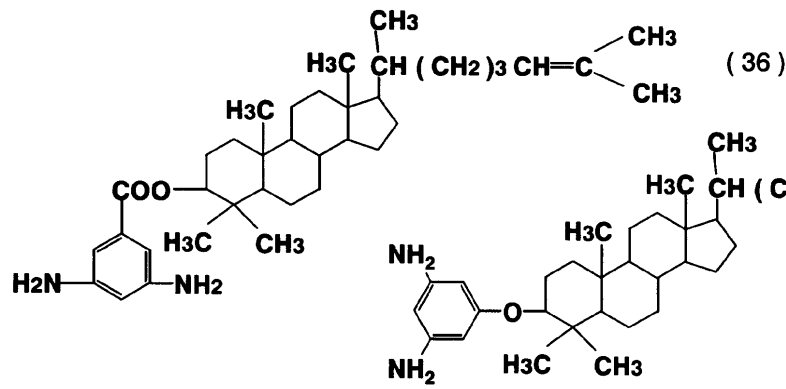
20

30

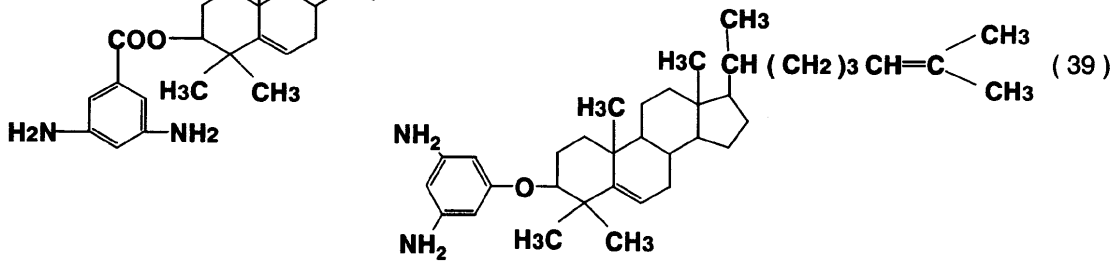
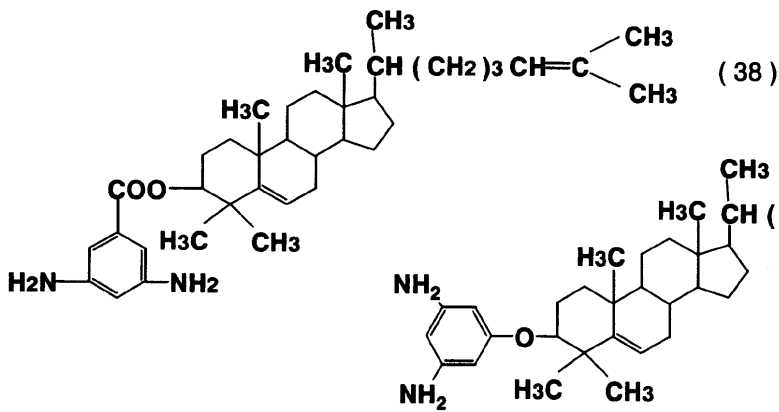
40



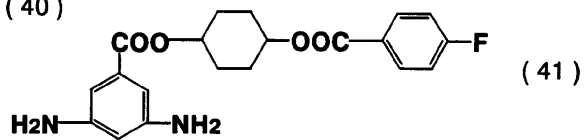
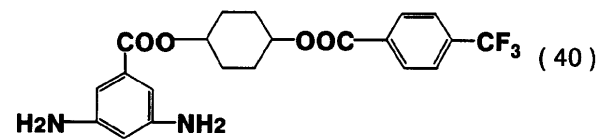
10



20



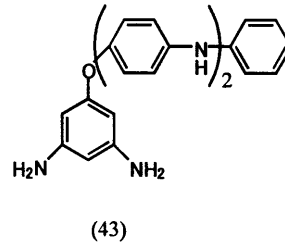
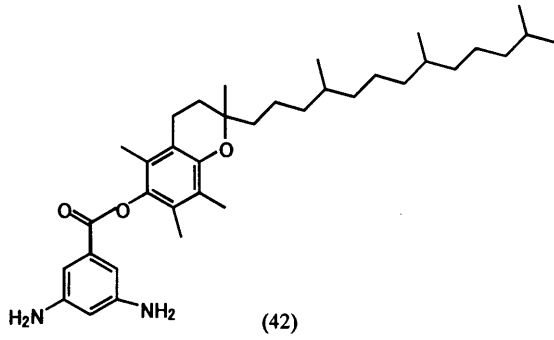
30



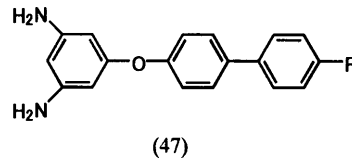
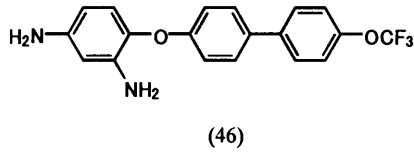
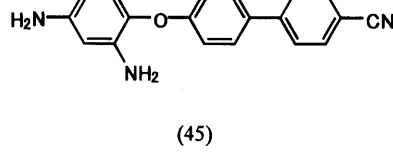
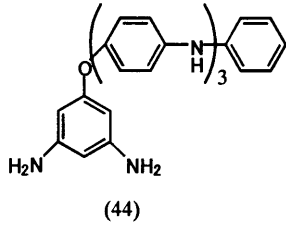
40

【 0 0 4 9 】

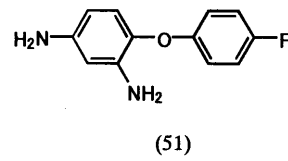
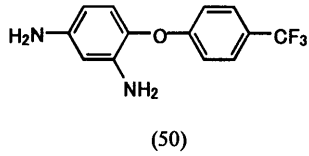
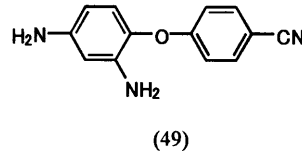
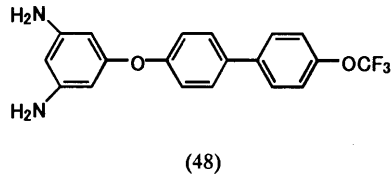
【 化 1 6 】



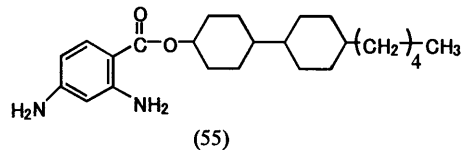
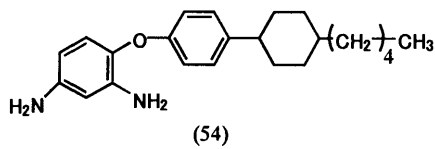
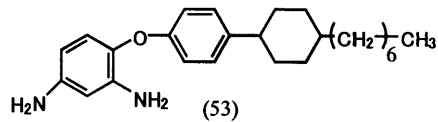
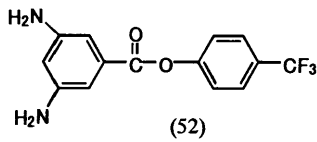
10



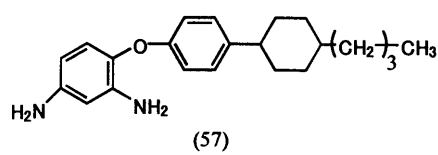
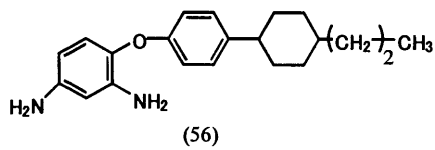
20

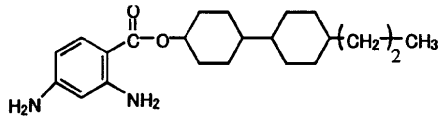


30

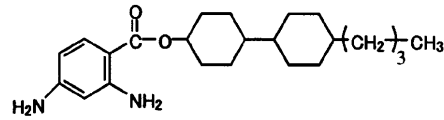


40

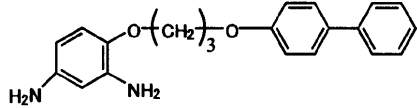




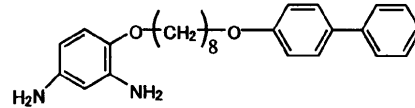
(58)



(59)

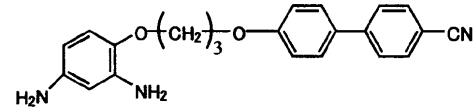


(60)

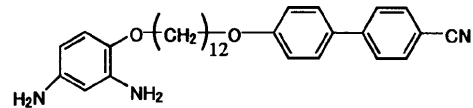


(61)

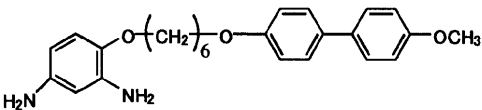
10



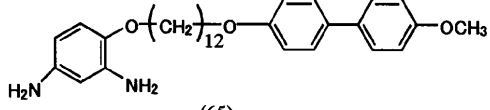
(62)



(63)

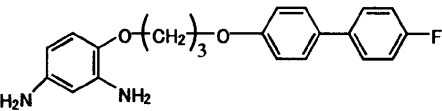


(64)

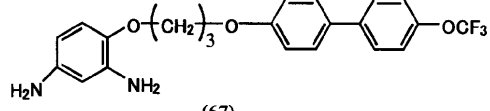


(65)

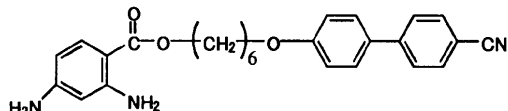
20



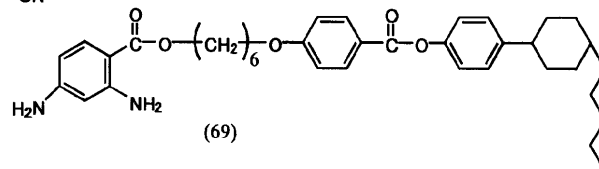
(66)



(67)

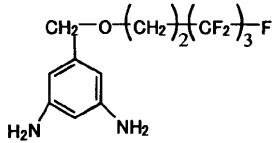


(68)

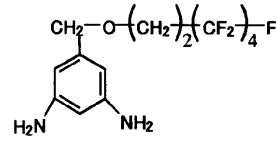


(69)

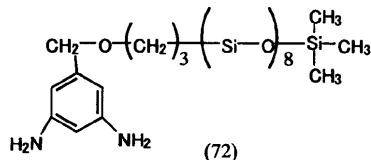
30



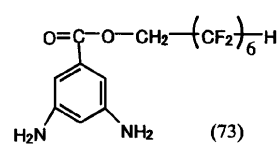
(70)



(71)

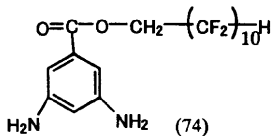


(72)

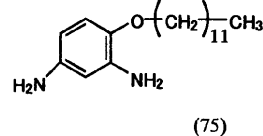


(73)

40



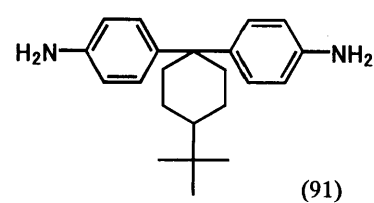
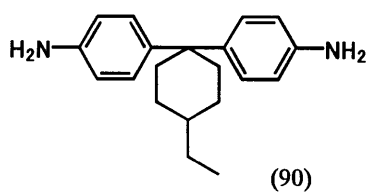
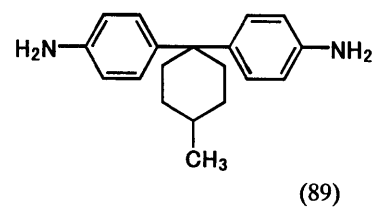
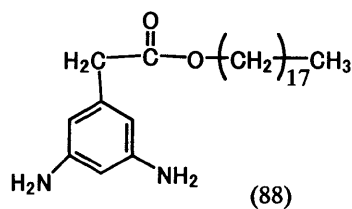
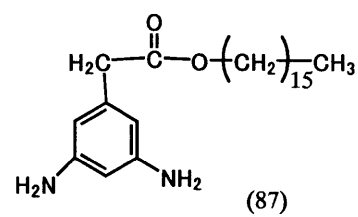
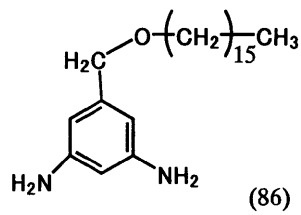
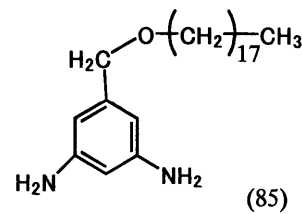
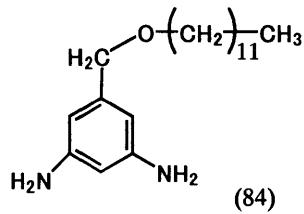
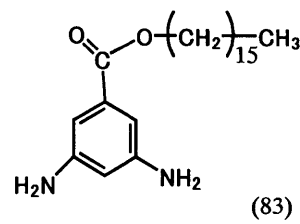
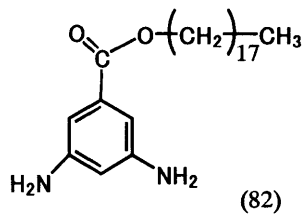
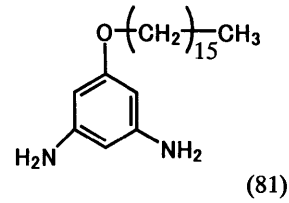
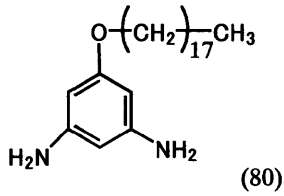
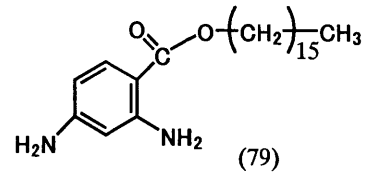
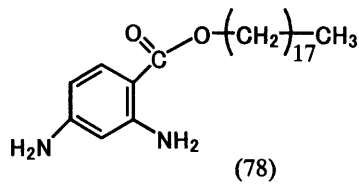
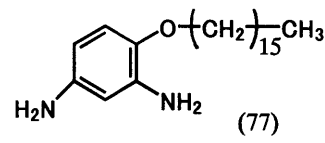
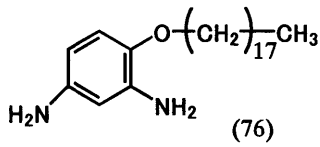
(74)



(75)

【 0 0 5 1 】

【 化 1 8 】



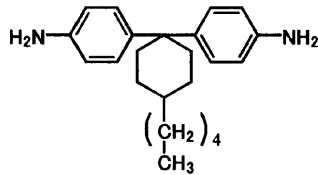
10

20

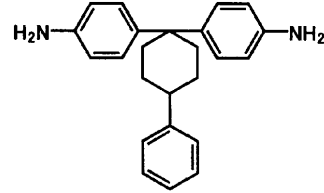
30

40

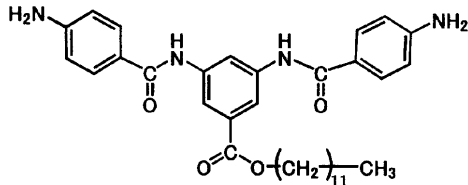
【化 19】



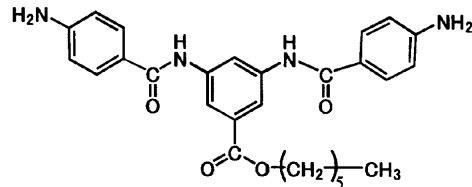
(92)



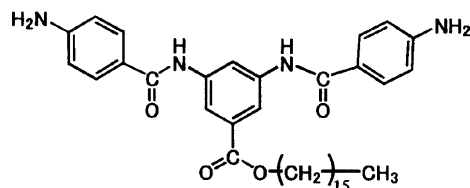
(93)



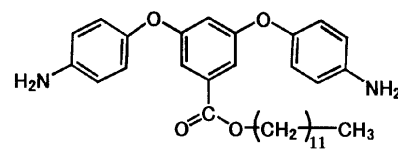
(94)



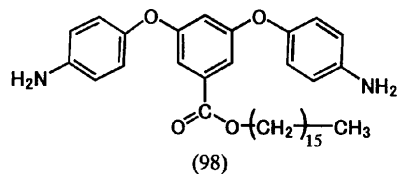
(95)



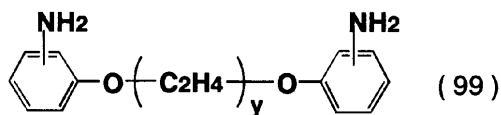
(96)



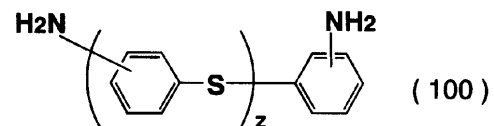
(97)



(98)



(99)



(100)

【0053】

(式中、 y は 2 ~ 12 の整数であり、 z は 1 ~ 5 の整数である。)

これらのうち、 p -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、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、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-シクロヘキサジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、3,6-ジアミノアクリジン、上記式(III)で表される化合物のうち下記式(101)で表される化合物、上記式(IV)で表される化合物のうち下記式(102)で表される化合物および上記式(V)で表される化合物のうちドデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、上記式(22)~(100)で表される化合物が好ましく、特に好ましいものとして、 p -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,4-シクロヘキサジアミン、ドデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、上記式(22)~

10

20

30

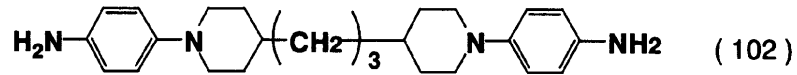
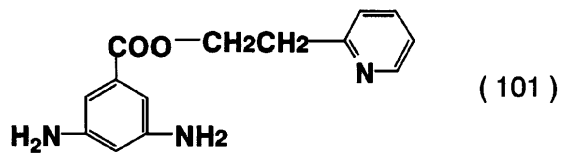
40

50

(41) で表される化合物を挙げることができる。

【0054】

【化20】



10

【0055】

[ポリアミック酸の合成]

ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミンの使用割合は、ジアミンのアミノ基 1 当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が 0.2 ~ 2 当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは 0.3 ~ 1.2 当量となる割合である。

【0056】

ポリアミック酸の合成反応は、有機溶媒中において、好ましくは -20 ~ 150、より好ましくは 0 ~ 100 の温度条件下で行われる。

20

【0057】

ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えば 1 - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ - ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m - クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を例示することができる。また、有機溶媒の使用量 () は、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量 () が、反応溶液の全量 (+) 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。

30

【0058】

なお、上記有機溶媒には、ポリアミック酸の貧溶媒であるアルコール類、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が析出しない範囲で併用することができる。斯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、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、乳酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネ - ト、エチルエトキシプロピオネ - ト、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール - n - プロピルエーテル、エチレングリコール - i - プロピルエーテル、エチレングリコール - n - ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、1, 4 - ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン、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。

40

50

【0059】

以上のようにして、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。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を得ることができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解させ、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、ポリアミック酸を精製することができる。

【0060】

[イミド化重合体の合成]

本発明の液晶配向剤を構成するイミド化重合体は、上記ポリアミック酸を脱水閉環することにより合成することができる。ポリアミック酸の脱水閉環は、(i)ポリアミック酸を加熱する方法により、または(ii)ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。

10

【0061】

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

【0062】

一方、上記(ii)のポリアミック酸の溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、所望するイミド化率によるが、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して0.01~20モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.01~10モルとするのが好ましい。イミド化率は上記の脱水剤、脱水閉環剤の使用量が多いほど高くすることができる。イミド化率は液晶表示素子の残像除去速度の観点から40%以上が好ましい。なお、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、好ましくは0~180であり、より好ましくは10~150である。また、このようにして得られる反応溶液に対し、ポリアミック酸の精製方法における同様の操作を行うことにより、イミド化重合体を精製することができる。

20

30

【0063】

[末端修飾型の重合体]

本発明で用いられるポリアミック酸およびイミド化重合体は、分子量が調節された末端修飾型のものであってもよい。この末端修飾型の重合体を用いることにより、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重合体は、ポリアミック酸を合成する際に、酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などを反応系に添加することにより合成することができる。ここで、酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、n-デシルサクシニック酸無水物、n-ドデシルサクシニック酸無水物、n-テトラデシルサクシニック酸無水物、n-ヘキサデシルサクシニック酸無水物などを挙げることができる。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。また、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。

40

【0064】

50

[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およびイミド化重合体は、その対数粘度 (η_{ln}) の値が好ましくは $0.05 \sim 10 \text{ dl/g}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 5 \text{ dl/g}$ である。

【 0065 】

本発明における対数粘度 (η_{ln}) の値は、N - メチル - 2 - ピロリドン⁽ⁱ⁾を溶媒として用い、濃度が 0.5 g/100 ミリリットルである溶液について 30°C で粘度の測定を行い、下記式 (i) によって求められるものである。

【 0066 】

【 数 1 】

10

η_{ln} (溶液流下時間 / 溶媒流下時間)

$$\eta_{ln} = \frac{\text{溶液流下時間} / \text{溶媒流下時間}}{\text{(ポリマーの重量濃度)}} \quad (i)$$

【 0067 】

[液晶配向剤]

20

本発明の液晶配向剤は、上記ポリアミック酸および/またはイミド化重合体が、通常、有機溶媒中に溶解含有されて構成される。

【 0068 】

本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは $0 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $20 \sim 60^\circ\text{C}$ である。

【 0069 】

本発明の液晶配向剤を構成する有機溶媒としては、例えば、1 - メチル - 2 - ピロリドン、 γ - ブチロラクトン、 γ - ブチロラクタム、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール - n - プロピルエーテル、エチレングリコール - i - プロピルエーテル、エチレングリコール - n - ブチルエーテル (ブチルセロソルブ)、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどを挙げることができる。

30

【 0070 】

本発明の液晶配向剤における固形分濃度は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、好ましくは $1 \sim 10$ 重量%の範囲にある。すなわち、本発明の液晶配向剤は、基板表面に塗布され、液晶配向膜となる塗膜が形成されるが、固形分濃度が 1 重量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得ることができず、固形分濃度が 10 重量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得ることができず、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。

40

【 0071 】

本発明の液晶配向剤には、目的の物性を損なわない範囲内で、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やエポキシ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、

50

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。エポキシ化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2 - ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6 - テトラグリシジル - 2, 4 - ヘキサンジオール、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 - ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, N', N', - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3 - (N - アリル - N - グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - (N, N - ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

【0072】

[液晶表示素子]

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。

【0073】

(1) パターニングされた透明導電膜が設けられている基板の一面に、本発明の液晶配向剤を例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法などの方法によって塗布し、次いで、塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。ここに、基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート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、例えば酸化スズ(SnO_2)からなるNE SA膜(米国PPG社登録商標)、酸化インジウム - 酸化スズ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$)からなるITO膜などを用いることができ、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。液晶配向剤の塗布に際しては、基板表面および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板の該表面に、官能性シラン含有化合物、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。液晶配向剤塗布後の加熱温度は、好ましくは80 ~ 300 とされ、より好ましくは120 ~ 250 とされる。なお、ポリアミック酸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配向膜となる塗膜を形成するが、さらに加熱することによって脱水閉環を進行させ、よりイミド化された塗膜とすることもできる。形成される塗膜の膜厚は、好ましくは0.001 ~ 1 μm であり、より好ましくは0.005 ~ 0.5 μm である。

【0074】

(2) 形成された塗膜面を、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塗膜に付与されて液晶配向膜となる。

【0075】

10

20

30

40

50

また、本発明の液晶配向剤により形成された液晶配向膜に、例えば特開平6 - 2 2 2 3 6 6号公報や特開平6 - 2 8 1 9 3 7号公報に示されているような、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、あるいは特開平5 - 1 0 7 5 4 4号公報に示されているような、ラビング処理を施した液晶配向膜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レジスト膜を除去して、液晶配向膜の液晶配向能を変化させるような処理を行うことによって、液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。

【0076】

(3) 上記のようにして液晶配向膜が形成された基板と、透明導電膜のパターニングされていない基盤とをそれぞれ1枚ずつ作製し、それぞれの液晶配向膜におけるラビング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により、液晶表示素子が得られる。

【0077】

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。

【0078】

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、ピフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ピフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などを用いることができる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック型液晶や商品名「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。

【0079】

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。

【0080】

【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。以下の実施例および比較例により作製された各液晶表示素子における評価方法を以下に示す。

【0081】

[イミド化重合体のイミド化率・液晶配向剤の平均イミド化率]
重合体または液晶配向剤を室温で減圧乾燥した後重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させ、テトラメチルシランを基準物質として室温で¹H - NMRを測定し、下記式(ii)で示される式により求めた。なお、脱水閉環反応を行っていないポリアミック酸のイミド化率は0%とした。

【0082】

イミド化率(%) = (1 - A¹ / A² ×) × 100 ……(ii)

A¹: NH基のプロトン由来のピーク面積(10ppm)

A²: その他のプロトン由来のピーク面積

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

10

20

30

40

50

他のプロトンの個数割合

【0083】

[イミド化重合体・液晶配向剤の溶解性]

重合体または液晶配向剤を室温で減圧乾燥した後、固形分濃度10重量%溶液になるように室温で - ブチロラクトンに一時間振とうして溶解させ、目視にて溶け残りがなくどうか確認し、完全に溶けたものをOK、溶け残ったものをNGとした。

【0084】

[液晶表示素子の残留DC電圧]

液晶表示素子に直流1.0Vを重畳した30Hz、3.0Vの矩形波を70℃の環境温度で1時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧をフリッカ - 消去法により残留DC電圧を求めた。

10

【0085】

[液晶表示素子の残像消去時間]

液晶表示素子に直流3.0V、交流6.0V(ピーク - ピーク)を重畳した30Hz、3.0Vの矩形波を70℃の環境温度で20時間印加した後、電圧をOFFとし、目視により残像が消去するまでの時間を測定した。

【0086】

[液晶表示素子の信頼性試験]

高温高湿環境(温度70℃, 相対湿度80%)下において、液晶表示素子を、5V、60Hzの矩形波で駆動させ、1500時間経過後における白いシミ状の表示欠陥の有無を偏光顕微鏡で観察した。

20

【0087】

[液晶配向膜の耐光性・耐熱性]

パターンニングされた透明導電膜が設けられている基板の一面に、本発明の液晶配向剤を塗膜し、カーボンアークを光源とするウェザーメーターで5,000時間照射実験を実施し、2枚の基板とも該基板を用いて液晶表示素子を作成、電圧保持率を測定し、照射実験を実施していない以外は同様の手順で作成した液晶表示素子の電圧保持率の測定値から、以下の式にて耐光性・耐熱性効果係数を算出した。

【0088】

耐光性・耐熱性効果係数 = $100 - \{ (\text{照射実験無し液晶表示素子の電圧保持率} - \text{照射実験後の液晶表示素子の電圧保持率}) / \text{照射実験無し液晶表示素子の電圧保持率} \} \times 100$

30

【0089】

合成例1~36および比較合成例1~3

N - メチル - 2 - ピロリドンに、表1~3に示す組成で、ジアミン、テトラカルボン酸二無水物(表中、「酸無水物」と表示)の順で加えて固形分濃度15重量%の溶液とし、60℃で6時間反応させて、表1~3に示す対数粘度を有するポリアミック酸を得た。得られたポリアミック酸に、ポリアミック酸の総量に対してピリジンを5倍モル、無水酢酸を3倍モル加えた後、110℃に加熱して4時間脱水閉環反応を行った。得られた溶液をジエチルエーテルで再沈殿させた後、回収、乾燥して、表1~3に示す対数粘度、イミド化率のイミド化重合体B1~B36、b1、b2を得た。

40

【0090】

【表1】

合成例	ジアミン化合物 (mmol)	酸無水物 (mmol)	ポリミック酸 (dl/g)	イミド化重合体		重合体	溶解性
				イミド化率(%)	対数粘度 (dl/g)		
1	D-1(50)	T-1(50)	2.6	95	2.7	B1	OK
2	D-2(50)	T-1(50)	0.5	97	0.5	B2	OK
3	D-4(50)	T-1(50)	0.9	98	0.8	B3	OK

【 0 0 9 1 】

【 表 2 】

合成例	ジアミン化合物 (mmol)	酸無水物 (mmol)	ポリミク ク酸 (dl/g)	イミド化重合体		重 合 体	溶 解 性
				イミド化 率 (%)	対数粘度 (dl/g)		
4	D-1 (45), D-5 (5)	T-1 (50)	0.9	97	0.9	B4	OK
5	D-1 (45), D-6 (5)	T-1 (50)	1	98	0.9	B5	OK
6	D-1 (22), D-3 (22), D-8 (6)	T-1 (50)	0.7	94	0.7	B6	OK
7	D-1 (45), D-10 (5)	T-1 (50)	0.9	99	0.8	B7	OK
8	D-1 (22), D-3 (22), D-6 (6)	T-1 (50)	0.8	98	0.8	B8	OK
9	D-1 (48), D-7 (2)	T-1 (50)	0.8	97	0.7	B9	OK
10	D-4 (48), D-6 (2)	T-1 (50)	0.9	94	0.8	B10	OK
11	D-1 (49), D-6 (1)	T-1 (50)	0.8	95	0.7	B11	OK
12	D-1 (48), D-6 (2)	T-1 (50)	0.9	97	0.9	B12	OK
13	D-1 (44), D-8 (6)	T-1 (50)	0.9	99	0.8	B13	OK
14	D-1 (48.5), D-6 (1.5)	T-1 (50)	0.8	97	0.7	B14	OK
15	D-1 (45.5), D-8 (4.5)	T-1 (50)	0.8	96	0.6	B15	OK
16	D-1 (47.5), D-6 (2.5)	T-1 (50)	0.7	94	0.7	B16	OK
17	D-1 (47), D-8 (3)	T-1 (50)	0.8	95	0.6	B17	OK
18	D-1 (48.5), D-8 (1.5)	T-1 (50)	0.8	97	0.7	B18	OK
19	D-1 (45), D-5 (5)	T-1 (25), T-2 (25)	0.9	99	0.8	B19	OK
20	D-1 (45), D-6 (5)	T-1 (25), T-2 (25)	0.7	100	0.6	B20	OK
21	D-2 (45), D-5 (5)	T-1 (25), T-2 (25)	1.1	98	0.9	B21	OK

10

20

30

40

【 0 0 9 2 】

【 表 3 】

合成例	ジアミン化合物 (mmol)	酸無水物 (mmol)	ポリアミ ク酸 (dl/g)	イミド化重合体		重 合 体	溶 解 性
				イミド化 率(%)	対数粘度 (dl/g)		
22	D-1(45), D-10(5)	T-1(25), T-2(25)	0.9	95	0.7	B22	OK
23	D-4(45), D-5(5)	T-1(25), T-2(25)	0.7	97	0.6	B23	OK
24	D-1(48), D-7(2)	T-1(25), T-2(25)	0.6	98	0.5	B24	OK
25	D-4(48), D-6(2)	T-1(25), T-2(25)	0.6	98	0.6	B25	OK
26	D-1(45), D-5(5)	T-1(25), T-4(25)	0.9	94	0.8	B26	OK
27	D-1(45), D-6(5)	T-1(25), T-4(25)	0.6	94	0.6	B27	OK
28	D-2(45), D-5(5)	T-1(25), T-4(25)	0.8	94	0.7	B28	OK
29	D-1(45), D-10(5)	T-1(25), T-4(25)	0.7	96	0.7	B29	OK
30	D-4(45), D-5(5)	T-1(25), T-4(25)	0.6	97	0.5	B30	OK
31	D-1(48), D-7(2)	T-1(25), T-4(25)	0.7	97	0.7	B31	OK
32	D-4(48), D-6(2)	T-1(25), T-4(25)	0.7	97	0.5	B32	OK
33	D-1(25), D-2(25)	T-1(25), T-4(25)	0.6	95	0.7	B33	OK
34	D-1(40), D-6(5), D-8(5)	T-1(25), T-4(25)	0.5	94	0.6	B34	OK
35	D-1(25), D-3(25)	T-1(50)	0.8	96	0.7	B35	OK
36	D-1(45), D-9(5)	T-2(50)	0.8	94	0.7	B36	OK
比較合成例							
1	D-3(50)	T-1(50)	0.9	96	0.8	b1	OK
2	D-3(25), D-11(25)	T-1(25)T-4(25)	1.1	97	1	b2	OK
3	D-3(40), D-6(19)	T-3(50)	0.7	イミド化体が溶解せず			NG

10

20

30

40

【0093】

表1～3におけるジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物は下記のとおり。

【0094】

<ジアミン化合物>

D-1: 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノピフェニル

D-2: 2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノピフェニル

D-3: p-フェニレンジアミン

D-4: 2, 7-ジアミノフルオレノン

D-5: 上記式(22)で表されるジアミン

D-6: 上記式(32)で表されるジアミン

50

D - 7 : 上記式 (3 3) で表されるジアミン
 D - 8 : 上記式 (3 4) で表されるジアミン
 D - 9 : 上記式 (3 5) で表されるジアミン
 D - 1 0 : 上記式 (4 0) で表されるジアミン
 D - 1 1 : 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン

【 0 0 9 5 】

< テトラカルボン酸二無水物 >

T - 1 : 2 , 3 , 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物
 T - 2 : 3 - オキサビシクロ [3 . 2 . 1] オクタン - 2 , 4 - ジオン - 6 - スピロ - 3 ' - (テトラヒドロフラン - 2 ' , 5 ' - ジオン)
 T - 3 : ピロメリット酸二無水物
 T - 4 : (4 a r H , 8 a r H) - デカヒドロ - 1 t , 4 t : 5 c , 8 c - ジメタノナフタレン - 2 t , 3 t , 6 c , 7 c - テトラカルボン酸二無水物

【 0 0 9 6 】

実施例 1

合成例 1 で得られたイミド化重合体 (B 1) 2 g を - ブチロラクトンに溶解させて、固形分濃度 4 重量 % の溶液とし、この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過し、本発明の液晶配向剤を調製した。

【 0 0 9 7 】

上記液晶配向剤を、液晶配向膜塗布用印刷機を用いて I T O 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に塗布し、180 のホットプレート上で 2 0 分間乾燥し、乾燥膜厚 0 . 0 5 μ m の塗膜を形成した。

【 0 0 9 8 】

この塗膜にレーヨン製の布を巻き付けたロールを有するラッピングマシンにより、ロールの回転数 5 0 0 r p m 、ステージの移動速度 1 c m / 秒、毛足押し込み長さ 0 . 4 m m でラッピング処理を行った。

【 0 0 9 9 】

次に、一对のラッピング処理された液晶挟持基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径 1 7 μ m の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、一对の液晶挟持基板を液晶配向膜面が相対するように、しかもラッピング方向が逆平行になるように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。

【 0 1 0 0 】

次いで、液晶注入口より一对の基板間に、ネマティック型液晶 (メルク社製、M L C - 5 0 8 1) を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のラッピング方向と一致するように張り合わせ、本発明の液晶表示素子を作製した。

【 0 1 0 1 】

得られた液晶表示素子の残留 D C 電圧値、残像消去時間、信頼性、耐光性・耐熱性について評価した。評価結果を表 5 に示す。

【 0 1 0 2 】

実施例 2 ~ 3 7 および比較例 1 ~ 2

表 4 および表 5 に示す重合体を用いた以外は実施例 1 と同様にして、液晶配向剤を調製し、これを用いて液晶表示素子を作製し、評価を行った。評価結果を表 4 および表 5 に示す。

【 0 1 0 3 】

【 表 4 】

10

20

30

40

実施例	重合体		残留 DC(V)	残像消去 時間(分)	信頼性	耐光性・耐熱性 効果係数
	種類	重量比				
1	B1	-	0.03	1	良好	96
2	B2	-	0.02	1	良好	96
3	B3	-	0.04	1	良好	92
4	B4	-	0.02	1	良好	93
5	B5	-	0.06	1	良好	94
6	B6	-	0.03	1	良好	90
7	B7	-	0.04	1	良好	91
8	B8	-	0.03	1	良好	90
9	B9	-	0.01	1	良好	94
10	B10	-	0.02	1	良好	95
11	B11	-	0.05	1	良好	96
12	B12	-	0.02	1	良好	95
13	B13	-	0.04	1	良好	98
14	B14	-	0.04	2	良好	95
15	B15	-	0.03	1	良好	96
16	B16	-	0.02	1	良好	96
17	B17	-	0.04	1	良好	95
18	B18	-	0.01	1	良好	96
19	B19	-	0.02	1	良好	94
20	B20	-	0.04	1	良好	95
21	B21	-	0.04	1	良好	93
22	B22	-	0.01	1	良好	94

10

20

30

40

【 0 1 0 4 】

【 表 5 】

実施例	重合体		残留 DC (V)	残像消去 時間(分)	信頼性	耐光性・耐熱性 効果係数
	種類	重量比				
23	B23	-	0.02	1	良好	95
24	B24	-	0.05	1	良好	95
25	B25	-	0.04	1	良好	94
26	B26	-	0.03	1	良好	93
27	B27	-	0.03	1	良好	96
28	B28	-	0.04	1	良好	93
29	B29	-	0.03	1	良好	94
30	B30	-	0.05	1	良好	91
31	B31	-	0.04	1	良好	95
32	B32	-	0.03	1	良好	94
33	B33	-	0.05	1	良好	92
34	B1/B2	50/50	0.03	1	良好	95
35	B34	-	0.03	2	良好	90
36	B35	-	0.04	2	良好	80
37	B36	-	0.03	2	良好	78
比較例						
1	b1	-	0.15	10	白シミ	95
2	b2	-	0.05	11	白シミ	23

10

20

30

【0105】

【発明の効果】

本発明の液晶配向剤によれば、液晶配向膜としたとき、膜厚、ラビング条件などの工程条件に依らず信頼性の高い、液晶表示素子用として好適な液晶配向膜が得られる。

40

【0106】

さらに、本発明の液晶配向剤を用いて形成した配向膜を有する液晶表示素子は、信頼性、耐光性、耐熱性に優れ、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、携帯電話、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶データプロジェクタ、液晶テレビなどの表示装置に用いられる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-183120(JP,A)
特開2001-264771(JP,A)
特開2001-131285(JP,A)
特開2000-180861(JP,A)
特開2001-114892(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/13-1/19