

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-279691**(P2007-279691A)**

(43) 公開日 平成19年10月25日(2007.10.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 525	2H090
CO8G 73/12 (2006.01)	CO8G 73/12	4J043

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 70 頁)

(21) 出願番号 特願2007-29477 (P2007-29477) (22) 出願日 平成19年2月8日 (2007.2.8) (31) 優先権主張番号 特願2006-72566 (P2006-72566) (32) 優先日 平成18年3月16日 (2006.3.16) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(71) 出願人 000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号 (71) 出願人 596032100 チッソ石油化学株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 (74) 代理人 100100549 弁理士 川口 嘉之 (74) 代理人 100090516 弁理士 松倉 秀実 (74) 代理人 100089244 弁理士 遠山 勉 (72) 発明者 田村 典央 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ 石油化学株式会社五井研究所内 最終頁に続く
---	---

(54) 【発明の名称】 光配向膜及び液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 特定の構造を有するポリアミック酸に直線偏光を照射し、その後加熱イミド化を行うことにより、液晶の配向安定性に優れ、電圧保持率が高い配向膜を得る。

【解決手段】 1～3個の炭素-炭素二重結合又は1～4個の三重結合を含む不飽和結合含有基を主鎖に少なくとも有するポリアミック酸の溶液を基板に塗布し、形成された膜から溶媒を蒸発させた後、溶媒を蒸発させた前記膜に直線偏光を照射し、その後加熱してポリアミック酸がイミド化されてなる光配向膜を得る。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともジアミン及びテトラカルボン酸二無水物を原料として生成されたポリアミック酸を光の照射によって所定の方に配向させた後、イミド化することによって形成された光配向膜において、

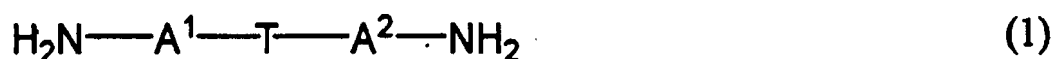
前記ジアミンが A 成分である下記一般式 (1) で表される不飽和結合含有ジアミンの一又は二以上を含むか、

又は前記テトラカルボン酸二無水物が A 成分である下記一般式 (2) で表される不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物の一又は二以上を含むか、

又は前記ジアミンが A 成分である前記不飽和結合含有ジアミンの一又は二以上を含みかつ前記テトラカルボン酸二無水物が A 成分である前記不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物の一又は二以上を含むことを特徴とする光配向膜。

10

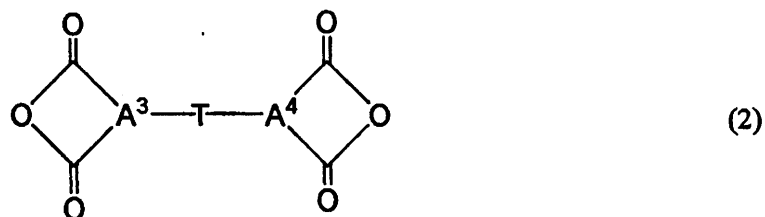
【化 1】



(一般式 (1) 中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立して二価の有機基を表し、T は 1 ~ 3 個の炭素 - 炭素二重結合又は 1 ~ 4 個の三重結合を含む二価の不飽和結合含有基を表す。)

【化 2】

20



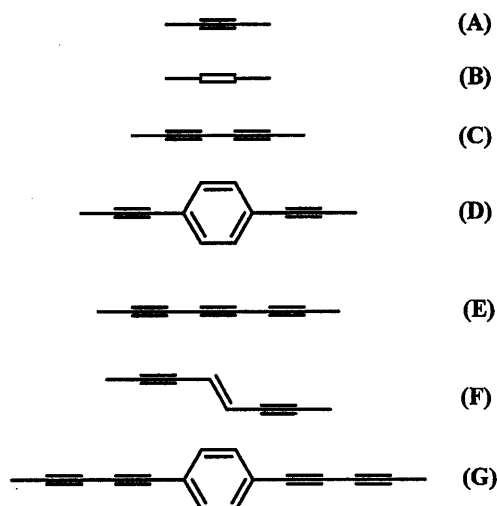
(一般式 (2) 中、 A^3 及び A^4 は、それぞれ独立して三価の有機基を表し、T は 1 ~ 3 個の炭素 - 炭素二重結合又は 1 ~ 4 個の三重結合を含む二価の不飽和結合含有基を表す。)

30

【請求項 2】

前記不飽和結合含有ジアミンが、前記一般式 (1) 中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立して炭素数 6 から 20 の芳香環、炭素数 3 から 10 の脂環、又は炭素数 1 から 10 のアルキレンを表し、それぞれオキシ及びカルボニルを含んでもよく、T は以下の (A) から (G) の群から選ばれる不飽和結合含有基のいずれかを表すジアミンであることを特徴とする請求項 1 記載の光配向膜。

【化 3】



10

【請求項 3】

前記不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物が、前記一般式(2)中、 A^3 及び A^4 はそれぞれ独立して炭素数6から20の芳香環又は炭素数1から20の脂肪族基を表し、それぞれオキシ及びカルボニルを含んでいてもよく、Tは前記(A)から(G)の群から選ばれる不飽和結合含有基のいずれかを表すテトラカルボン酸二無水物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光配向膜。

20

【請求項 4】

前記ジアミンは、下記一般式(3)で表されるジアミンの一又は二以上をB成分としてさらに含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の光配向膜。

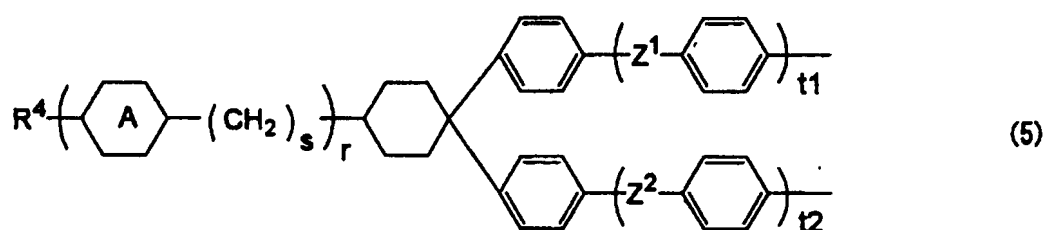
【化 4】



(一般式(3)中、 R^1 は下記一般式(5)～(8)で表される基から選ばれる二価の有機基を表す。)

30

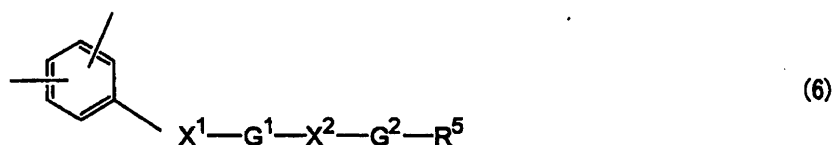
【化 5】



(一般式(5)中、 R^4 はH又は炭素数1～12のアルキルを表し、環Aはそれぞれ独立して1,4-フェニレン又は1,4-シクロヘキシレンを表し、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立して単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 又はOを表し、rは0～3、sはそれぞれ独立して0～5、 t_1 は0～3、 t_2 は0～3の整数を表す。また、1,4-フェニレン又は1,4-シクロヘキシレンの任意のHは炭素数1～4のアルキルで置換されていてもよい。)

40

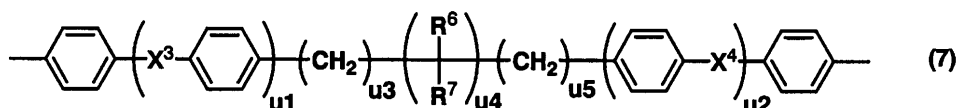
【化 6】



50

(一般式(6)中、 X^1 及び X^2 は単結合、O、COO、OCO、NH、CONH又は炭素数1～12のアルキレンを表し、 G^1 及び G^2 は単結合、又は芳香族環及び脂環式環から選ばれる1～3個の環を含む二価の基を表し、 R^5 はH、F、CN、OH又は炭素数1～30のアルキル、ペルフルオロアルキル若しくはアルコキシを表す。ベンゼン環に対する置換基の結合位置及び2個の遊離基の位置は任意の位置である。但し、 G^2 が単結合であり X^2 が単結合でもなくアルキレンでもない場合は、 R^5 はH又はアルキルであり、また G^1 及び G^2 が共に単結合である場合は、 X^1 、 X^2 及び R^5 の合計の炭素数が3以上である。)

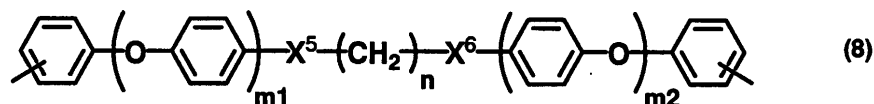
【化7】



10

(一般式(7)中、 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立して単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 又はOを表し、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立してH、炭素数1～12のアルキル、又は炭素数1～12のペルフルオロアルキルを表す。 u_1 、 u_2 、 u_3 、 u_4 、及び u_5 はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。また、1,4-フェニレンの任意のHは炭素数1～4のアルキルで置換されていてもよい。)

【化8】



20

(一般式(8)中、 X^5 及び X^6 はそれぞれ独立して単結合、O、又はSを表し、 m_1 及び m_2 はそれぞれ独立して0又は1を表し、 n は0～10の整数を表す。また、ベンゼン環に対する遊離基の結合位置は任意の位置である。)

【請求項5】

前記テトラカルボン酸二無水物は、下記一般式(4)で表されるテトラカルボン酸二無水物の一又は二以上をB成分としてさらに含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の光配向膜。

30

【化9】



(一般式(4)において、 R^2 は下記一般式(9)～(17)で表される基から選ばれる四価の基を表す。)

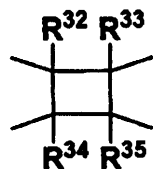
40

【化10】



(一般式(9)中、 G^3 は単結合、炭素数1～12のアルキレン、1,4-フェニレン、又は1,4-シクロヘキシレンを表し、 X^6 はそれぞれ独立して単結合又は CH_2 を表す。)

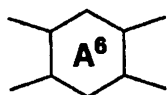
【化 1 1】



(10)

(一般式(10)中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、及び R^{35} はそれぞれ独立してH、メチル、エチル、又はフェニルを表す。)

【化 1 2】

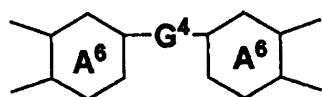


(11)

10

(一般式(11)中、環 A^6 はシクロヘキサン環又はベンゼン環を表す。)

【化 1 3】

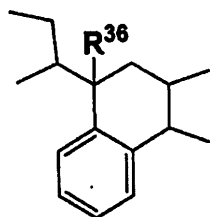


(12)

(一般式(12)中、 G^4 は単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 、O、CO、S、 $C(CH_3)_2$ 、又は $C(CF_3)_2$ を表し、環 A^6 はそれぞれ独立してシクロヘキサン環又はベンゼン環を表す。)

20

【化 1 4】

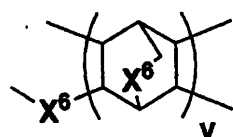


(13)

30

(一般式(13)中、 R^{36} はH、又はメチルを表す。)

【化 1 5】

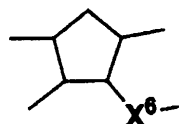


(14)

(一般式(14)中、 X^6 はそれぞれ独立して単結合又は CH_2 を表し、 v は1又は2を表す。)

【化 1 6】

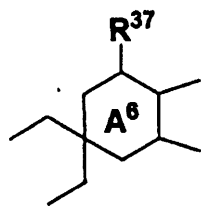
40



(15)

(一般式(15)中、 X^6 は単結合又は CH_2 を表す。)

【化 17】

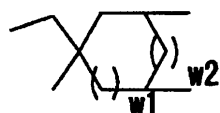


(16)

(一般式(16)中、 R^{37} はH、メチル、エチル、又はフェニルを表し、環 A^6 はシクロヘキサン環又はベンゼン環を表す。)

【化 18】

10



(17)

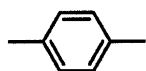
(一般式(17)中、 w_1 及び w_2 はそれぞれ独立して0又は1を表す。ただし $w_1 = 1$ で $w_2 = 0$ であることはない。)

【請求項 6】

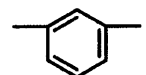
一般式(1)の A^1 及び A^2 が下記構造式(I)から(V)及び下記一般式(VI)、(VII)の群から独立して選択されることを特徴とする請求項2記載の光配向膜。

【化 19】

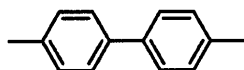
20



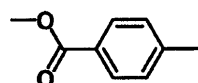
(I)



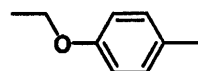
(II)



(III)



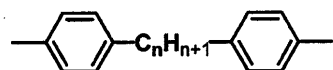
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

30

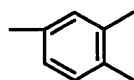
40

(一般式(VI)または(VII)中、 n は1～10の整数を表す。)

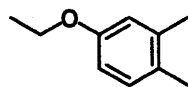
【請求項 7】

一般式(2)の A^3 及び A^4 が下記構造式(VIII)から(X)の群から独立して選択されることを特徴とする請求項3記載の光配向膜。

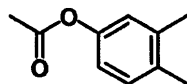
【化 2 0】



(VIII)



(IX)



(X)

10

【請求項 8】

一般式(1)の A^1 及び A^2 が前記構造式(I)、(II)、(III)及び前記一般式(VI)、(VII)の群から独立して選択されることを特徴とする請求項6記載の光配向膜。

【請求項 9】

一般式(2)の A^3 及び A^4 が前記構造式(VIII)で表されることを特徴とする請求項7記載の光配向膜。

【請求項 10】

前記ポリアミク酸の原料の総量に対する、前記不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物及び前記不飽和結合含有ジアミンのモル比は0.3～1.0であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の光配向膜。

20

【請求項 11】

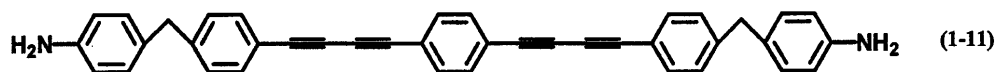
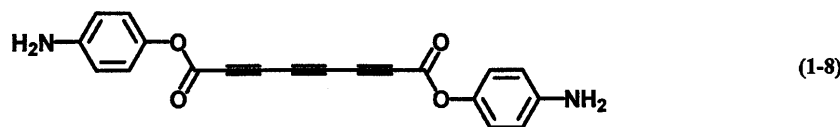
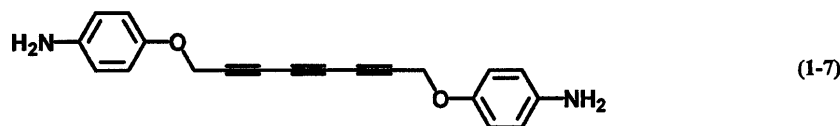
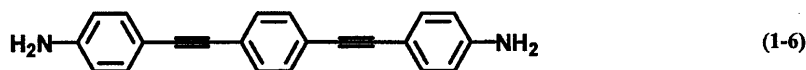
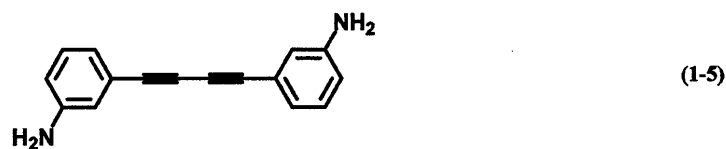
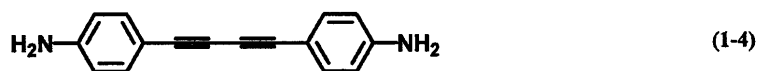
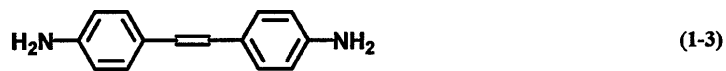
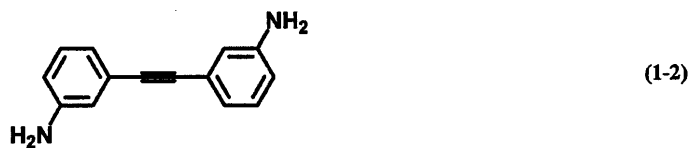
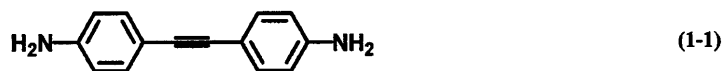
少なくともジアミン及びテトラカルボン酸二無水物を原料として生成されたポリアミク酸を光の照射によって所定の方に配向させた後、イミド化することによって形成された光配向膜において、

前記ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物は、前記ジアミンとしてA成分である下記構造式(1-1)～(1-11)の群から選択される一又は二以上のジアミン、及び前記テトラカルボン酸二無水物としてA成分である下記構造式(2-1)～(2-7)の群から選択される一又は二以上のテトラカルボン酸二無水物のいずれか一方又は両方を含み、

30

さらに前記ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物は、前記ジアミンとしてB成分である下記一般式(3-1)、(3-3)～(3-7)及び下記構造式(3-2)の群から選択される一又は二以上のジアミン、及び前記テトラカルボン酸二無水物としてB成分である下記一般式(4-2)及び下記構造式(4-1)、(4-3)～(4-7)の群から選択される一又は二以上のテトラカルボン酸二無水物のいずれか一方又は両方を含むことを特徴とする光配向膜。

【化 2 1】

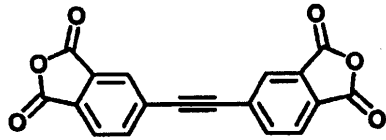


10

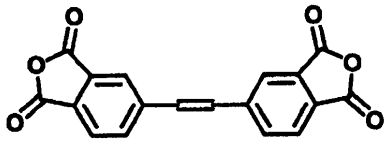
20

30

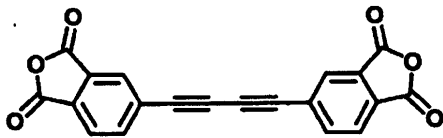
【化 2 2】



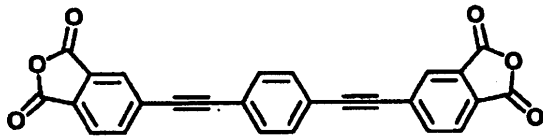
(2-1)



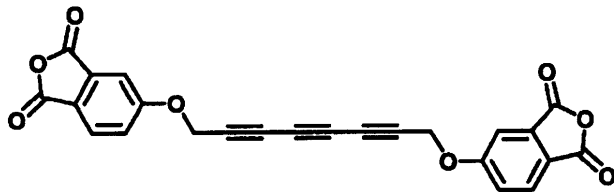
(2-2)



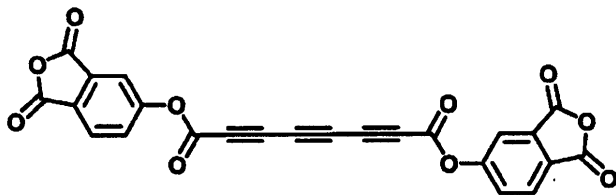
(2-3)



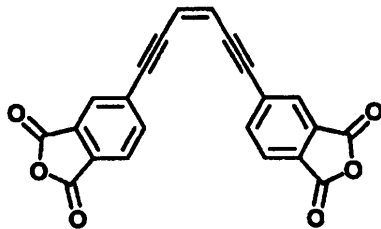
(2-4)



(2-5)



(2-6)



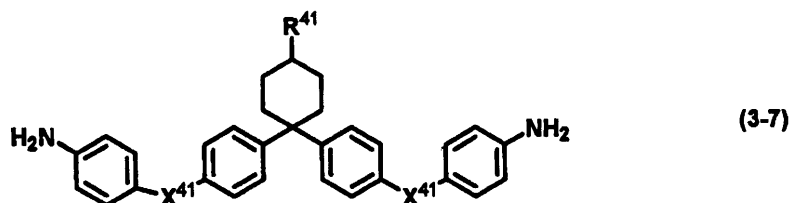
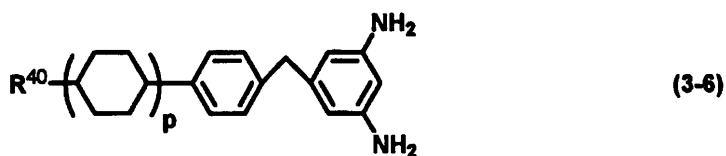
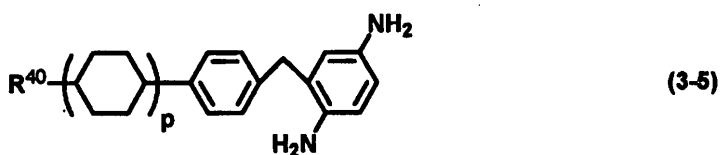
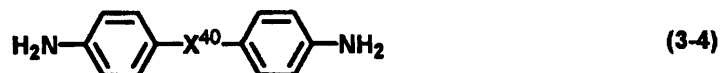
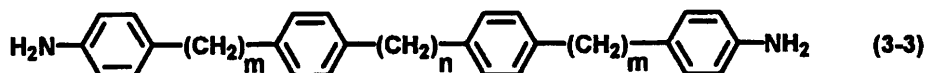
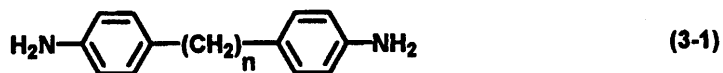
(2-7)

10

20

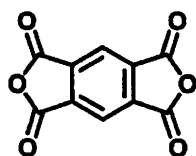
30

【化 2 3】

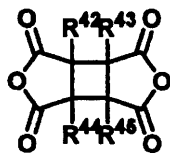


(一般式(3-4)中、 X^{40} は-O-又は-S-を表し、一般式(3-7)中、 X^{41} は独立して- CH_2 -、- CH_2CH_2 -、又は-O-を表し、一般式(3-5)及び(3-6)中、 R^{40} は水素又は炭素数1から20のアルキルを表し、一般式(3-7)中、 R^{41} は水素又は炭素数1から10のアルキルを表し、一般式(3-1)及び(3-3)中、 n は1~6の整数を表し、一般式(3-3)中、 m は独立して1又は2を表し、一般式(3-5)及び(3-6)中、 p は0~2の整数を表す。)

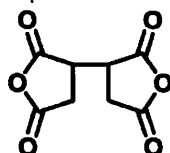
【化 2 4】



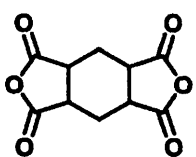
(4-1)



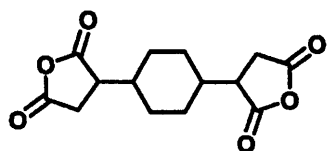
(4-2)



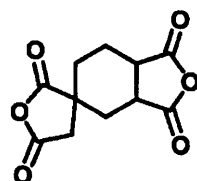
(4-3)



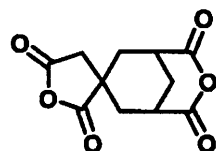
(4-4)



(4-5)



(4-6)



(4-7)

10

20

30

(一般式(4-2)中、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、および R^{45} は、それぞれ独立して水素又はメチルを表す。)

【請求項12】

前記ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物は、前記ジアミンとしてA成分である前記構造式(1-1)~(1-6)、(1-10)、(1-11)の群から選択される一又は二以上のジアミン、及び前記テトラカルボン酸二無水物としてA成分である前記構造式(2-1)~(2-3)の群から選択される一又は二以上のテトラカルボン酸二無水物のいずれか一方又は両方を含み、

40

さらに前記ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物は、前記ジアミンとしてB成分である前記一般式(3-1)、(3-3)~(3-7)及び前記構造式(3-2)の群から選択される一又は二以上のジアミン、及び前記テトラカルボン酸二無水物としてB成分である前記一般式(4-2)及び前記構造式(4-1)、(4-3)の群から選択される一又は二以上のテトラカルボン酸二無水物のいずれか一方又は両方を含むことを特徴とする請求項11記載の光配向膜。

【請求項13】

前記一般式(3-1)、(3-3)~(3-7)で表されるジアミンが、前記一般式(3-1)、(3-3)~(3-7)中、 X^{40} は-O-を表し、 X^{41} は独立して-CH₂-

50

又は - O - を表し、 R^{40} は水素又は炭素数 1 から 20 のアルキルを表し、 R^{41} は炭素数 1 から 10 のアルキルを表し、 n は 1 ~ 4 の整数を表し、 m は 1 を表し、 p は 0 ~ 2 の整数を表すジアミンであることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の光配向膜。

【請求項 14】

下記式 α で求められるポリイミドの主鎖の配向指数 Δ が 0.5 以上である液晶配向膜であることを特徴とする請求項 1 又は 11 に記載の光配向膜。

$$\Delta = (|A - A|) / \{ (A + A) \times d \} \quad (\alpha)$$

(式 (α) 中、 A は、直線偏光の赤外光を、光配向膜の表面に対して垂直に、かつ赤外光の偏光方向がポリイミドの主鎖の平均配向方向に平行になるように照射したときの波数 1,360 cm^{-1} 付近のイミド環の C - N - C 伸縮振動による積分吸光度を表し、 A は、直線偏光の赤外光を、光配向膜の表面に対して垂直に、かつ赤外光の偏光方向がポリイミドの主鎖の平均配向方向に垂直になるように照射したときの波数 1,360 cm^{-1} 付近のイミド環の C - N - C 伸縮振動による積分吸光度を表し、 d は液晶配向膜の膜厚 (nm) を表す。)

10

【請求項 15】

対向配置されている一对の基板と、前記一对の基板それぞれの対向している面の一方又は両方に形成されている電極と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に形成された液晶層とを有する液晶表示素子において、

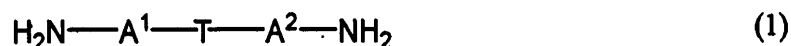
前記液晶配向膜は、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光配向膜であることを特徴とする液晶表示素子。

20

【請求項 16】

下記一般式 (1) で表されるジアミン。

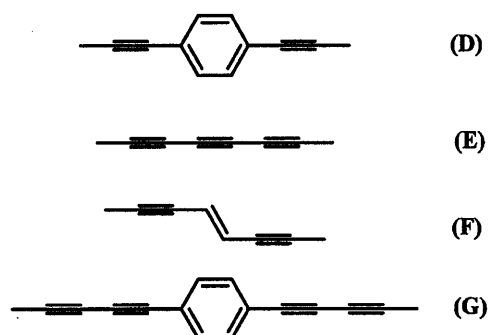
【化 25】



(一般式 (1) 中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立して炭素数 6 から 20 の芳香環、炭素数 1 から 10 の脂環、又は炭素数 1 から 10 のアルキレンを表し、それぞれオキシ及びカルボニルを含んでいてもよく、 T は以下の (D) ~ (G) を表す。ただし T が (D) のとき A^1 および A^2 が共に 1,4 - または 1,3 - フェニレン環であることはない。)

30

【化 26】

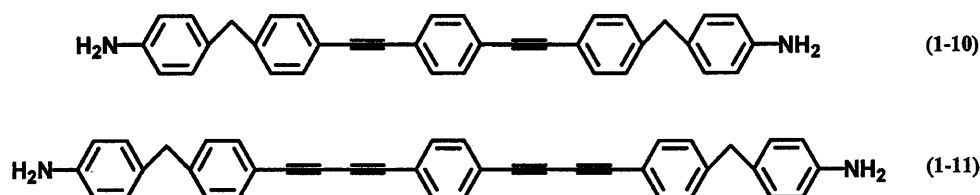


40

【請求項 17】

下記構造式 (1-10) または (1-11) で表される請求項 16 に記載のジアミン。

【化 27】

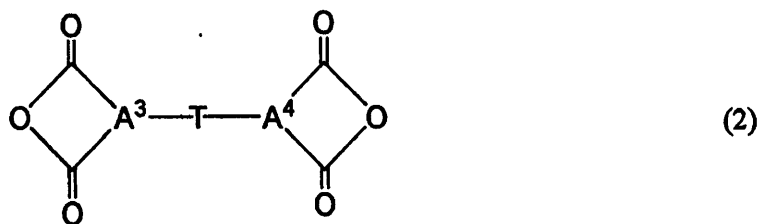


50

【請求項 18】

下記一般式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物。

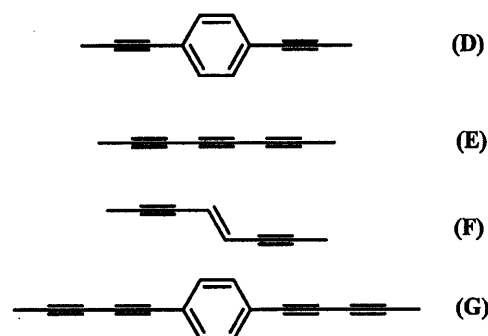
【化 28】



10

(一般式(2)中、 A^3 及び A^4 は、それぞれ独立して炭素数6から20の芳香環又は炭素数1から20の脂肪族基を表し、それぞれオキシ及びカルボニルを含んでいてもよく、Tは下記(D)から(G)の群から選ばれるいずれかを表す。)

【化 29】

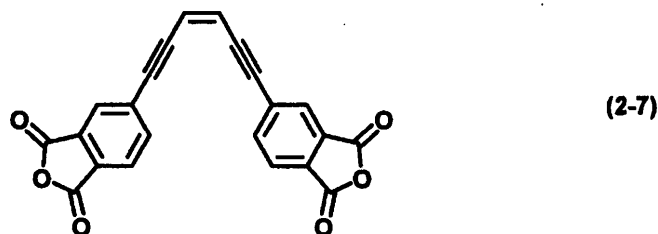


20

【請求項 19】

下記構造式(2-7)で表される請求項18記載のテトラカルボン酸二無水物。

【化 30】



30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光配向膜、その製造法、及び該光配向膜を有する液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

40

液晶表示素子は画面の拡大化やカラー化、コントラストや発色等の表示品位や応答速度向上の要求に伴い、ツイステッドネマチック(Twisted Nematic: TN)から、スーパーツイステッドネマチック(Super Twisted Nematic: STN)へ、さらに画素一つ一つに薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor: TFT)を取り付けたTFT型表示素子へと発展してきている。近年ではTFT型表示素子の駆動方式の改良が進み、例えば視野角をさらに拡大するため、イン-プレーン-スイッチング(In Plain Switching: IPS)方式や垂直配向(Vertical Alignment、以下、VAと略す)方式が開発され、さらに動画対応可能な応答速度を持つ光学補償ベンド(Optically Compensated Bend: OCB)方式が開発されている。

50

【 0 0 0 3 】

用途の面から眺めると、現在液晶ディスプレイはパソコン用モニターからテレビへと適用範囲が広がっている。このためより大きな画面のディスプレイが求められることとなったが、これに伴い画質を均一に保つことが非常に難しくなっている。またモニター用途に比べテレビ用途においては、ユーザーがこれを使用する時間が長くなるため、長時間駆動させても画像に不具合を生じさせない（高信頼性を持つ）ことが求められている。

【 0 0 0 4 】

液晶配向膜は、液晶表示素子において液晶組成物を一定方向に配向させること、基板平面に対して液晶組成物を傾けること（プレチルト角を付与する）の2つの役割を果たしている。基板平面に対する液晶組成物の傾きはプレチルト角と呼ばれる。本明細書中でも以降この名称を使用する。液晶配向膜には、分子配向の経時的な、化学的な、及び熱的な劣化を最小限に抑えるため、ガラス転移点（ T_g ）が高く耐薬品性や耐熱性に優れたポリイミド薄膜がその材料として主に使用されている。液晶配向膜は、通常ポリアミック酸又は可溶性ポリイミドの溶液（以下、ワニスと略す）をスピナー法や印刷法等により電極付ガラス基板に塗布し、その基板を加熱してポリアミック酸を脱水、閉環するか、又は可溶性ポリイミド溶液の溶媒を蒸発させることによってポリイミドの薄膜を得る。さらにローラーに巻き付けた布でこの薄膜を擦る（ラビングする）ことにより、液晶組成物に対する均一な配向特性を液晶配向膜に与えることができる。

【 0 0 0 5 】

しかしながら上記のラビングによる配向処理は、液晶表示素子を製造する上で、以下のいくつかの問題を惹起している。まずラビング操作によって生じる静電気、それにより配向膜表面に吸着されるごみ、又はラビングにより布から溶出する不純物資により、電圧保持率（Voltage Holding Ratio、VHR）等の液晶表示素子における特性が悪化し、ディスプレイの信頼性が低下することがある。また画面の大型化により、ラビング時に基板が変形し、ラビング布が液晶配向膜と接触しない領域が発生することがある。また逆に高精細なディスプレイでは画素が小さくなることにより、電極とその間の高低差が大きくなるため、均一な配向処理が難しく表示ムラの原因となる場合がある。

【 0 0 0 6 】

このようなラビングの問題点を解決するため、光や荷電粒子を用いた非接触の配向処理（いわゆるラビングレス）を行う方法が模索されている。しかしながらこれらの方法では、液晶の配向性が実用上十分でないことがある。また材料又は処理上の理由からVHR等の特性が悪化する場合がある。

【 0 0 0 7 】

非接触の配向処理については、例えば主鎖に二重結合や三重結合を持つ高分子からなる光配向膜が知られている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながらこの光配向膜は、耐熱性については検討されているものの、この文献には作製された配向膜の電気的な特性に関する記載がなく、VHR等の、液晶表示素子の信頼性に係る他の特性については検討の余地が残されている。

【 0 0 0 8 】

また非接触の配向処理については、ポリアミック酸主鎖にアゾベンゼンを有するポリアミック酸を用い、イミド化前に光照射を行い、続いてこれをイミド化させることにより、非常に良好な配向性を有する膜が得られることが知られている（例えば、非特許文献1参照。）。しかしながらこの文献には作製された配向膜の電気的な特性に関する記載がない。

【特許文献1】特開平11-15001号公報

【非特許文献1】Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 412, 293 (2004)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、配向性が良好でV H R等の電氣的な特性も実用に耐えうる光配向膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは鋭意研究開発を進めた結果、少なくともテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを原料として形成されたポリアミック酸であって、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの少なくともいずれか一方又は両方に、A成分である1～3個の炭素-炭素二重結合又は1～4個の三重結合等の不飽和結合含有基を有する化合物を用い、不飽和結合含有基が主鎖に導入されたポリアミック酸の膜に光照射を行い、続いてこれをイミド化させることにより、液晶配向膜に用いたときに液晶組成物の配向安定性に優れ、電圧保持率が高い光配向膜を提供出来ることを見出し、本発明を完成させた。

10

【0011】

本発明は以下から構成される。

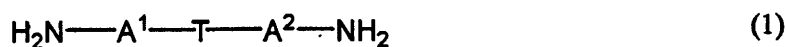
【0012】

[1] 少なくともジアミン及びテトラカルボン酸二無水物を原料として生成されたポリアミック酸を光の照射によって所定の方に配向させた後、イミド化することによって形成された光配向膜において、前記ジアミンがA成分である下記一般式(1)で表される不飽和結合含有ジアミンの一又は二以上を含むか、又は前記テトラカルボン酸二無水物がA成分である下記一般式(2)で表される不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物の一又は二以上を含むか、又は前記ジアミンがA成分である前記不飽和結合含有ジアミンの一又は二以上を含みかつ前記テトラカルボン酸二無水物がA成分である前記不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物の一又は二以上を含むことを特徴とする光配向膜。

20

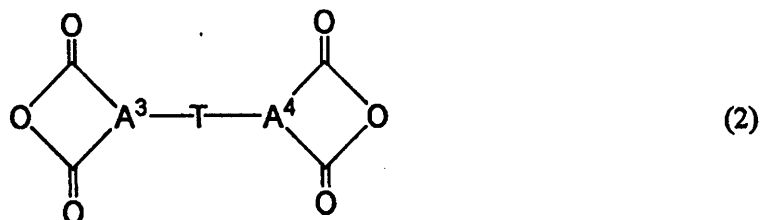
【0013】

【化1】



【0014】

【化2】



30

【0015】

一般式(1)中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立して二価の有機基を表し、Tは1～3個の炭素-炭素二重結合又は1～4個の三重結合を含む二価の不飽和結合含有基を表す。また一般式(2)中、 A^3 及び A^4 は、それぞれ独立して三価の有機基を表し、Tは1～3個の炭素-炭素二重結合又は1～4個の三重結合を含む二価の不飽和結合含有基を表す。

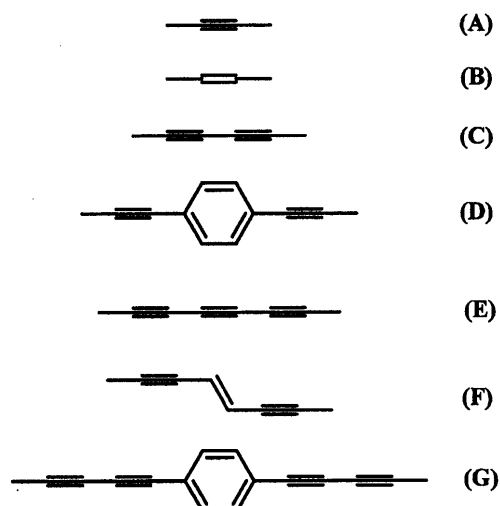
40

【0016】

[2] 前記不飽和結合含有ジアミンが、前記一般式(1)中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立して炭素数6から20の芳香環、炭素数1から10の脂環、又は炭素数1から10のアルキレンを表し、それぞれオキシ及びカルボニルを含んでもよく、Tは以下の(A)から(G)の群から選ばれる不飽和結合含有基のいずれかを表すジアミンであることを特徴とする[1]記載の光配向膜。

【0017】

【化 3】



10

【0018】

〔3〕 前記不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物が、前記一般式(2)中、 A^3 及び A^4 は、それぞれ独立して炭素数6から20の芳香環又は炭素数1から20の脂肪族基を表し、それぞれオキシ及びカルボニルを含んでもよく、Tは前記(A)から(G)の群から選ばれる不飽和結合含有基のいずれかを表すテトラカルボン酸二無水物であることを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載の光配向膜。

20

【0019】

〔4〕 前記ジアミンは、下記一般式(3)で表されるジアミンの一又は二以上をB成分としてさらに含むことを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の光配向膜。

【0020】

【化 4】



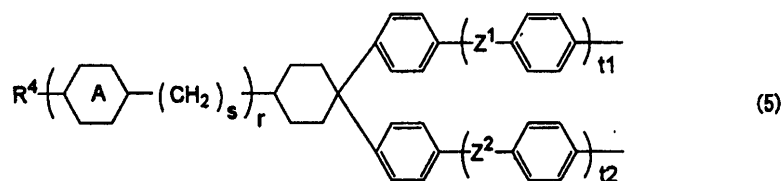
【0021】

一般式(3)中、 R^1 は下記一般式(5)～(8)で表される基から選ばれる二価の有機基を表す。

30

【0022】

【化 5】



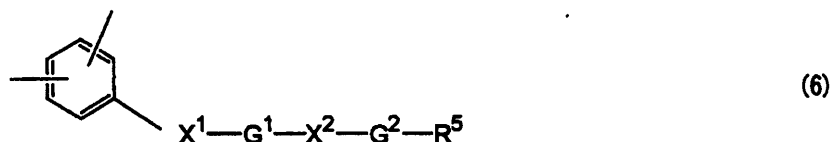
【0023】

一般式(5)中、 R^4 はH又は炭素数1～12のアルキルを表し、環Aはそれぞれ独立して1,4-フェニレン又は1,4-シクロヘキシレンを表し、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立して単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 又はOを表し、rは0～3、sはそれぞれ独立して0～5、 t_1 は0～3、 t_2 は0～3の整数を表す。また、1,4-フェニレン又は1,4-シクロヘキシレンの任意のHは炭素数1～4のアルキルで置換されていてもよい。

40

【0024】

【化 6】



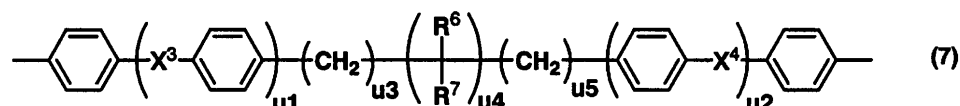
【 0 0 2 5 】

一般式(6)中、 X^1 及び X^2 は単結合、O、COO、OCO、NH、CONH又は炭素数1~12のアルキレンを表し、 G^1 及び G^2 は単結合、又は芳香族環及び脂環式環から選ばれる1~3個の環を含む二価の基を表し、 R^5 はH、F、CN、OH又は炭素数1~30のアルキル、ペルフルオロアルキル若しくはアルコキシを表す。ベンゼン環に対する置換基の結合位置及び2個の遊離基の位置は任意の位置である。但し、 G^2 が単結合であり X^2 が単結合でもなくアルキレンでもない場合は、 R^5 はH又はアルキルであり、また G^1 及び G^2 が共に単結合である場合は、 X^1 、 X^2 及び R^5 の合計の炭素数が3以上である。

10

【 0 0 2 6 】

【化 7】



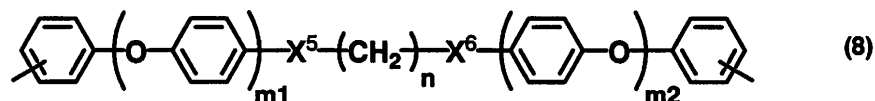
20

【 0 0 2 7 】

一般式(7)中、 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立して単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 又はOを表し、 R^6 及び R^7 はH、炭素数1~12のアルキル、又は炭素数1~12のペルフルオロアルキルを表す。 u_1 、 u_2 、 u_3 、 u_4 、及び u_5 はそれぞれ独立して0~3の整数を表す。また、1,4-フェニレンの任意のHは炭素数1~4のアルキルで置換されていてもよい。

【 0 0 2 8 】

【化 8】



30

【 0 0 2 9 】

一般式(8)中、 X^5 又は X^6 は単結合、O、又はSを表し、 m_1 又は m_2 は0又は1の整数を表し、 n は0~10の整数を表す。また、ベンゼン環に対する置換基及び遊離基の結合位置は任意の位置である。

【 0 0 3 0 】

[5] 前記テトラカルボン酸二無水物は、下記一般式(4)で表されるテトラカルボン酸二無水物の一又は二以上をB成分としてさらに含むことを特徴とする[1]~[4]のいずれか一項に記載の光配向膜。

40

【 0 0 3 1 】

【化 9】



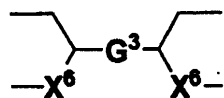
【 0 0 3 2 】

50

一般式(4)において、 R^2 は下記一般式(9)～(17)で表される基から選ばれる四価の基を表す。

【0033】

【化10】



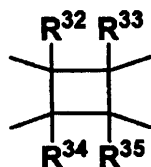
(9)

【0034】

一般式(9)中、 G^3 は単結合、炭素数1～12のアルキレン、1,4-フェニレン、又は1,4-シクロヘキシレンを表し、 X^6 はそれぞれ独立して単結合又は CH_2 を表す。

【0035】

【化11】



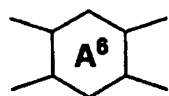
(10)

【0036】

一般式(10)中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、及び R^{35} はH、メチル、エチル、又はフェニルを表す。

【0037】

【化12】



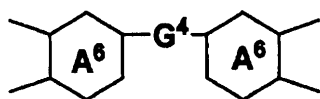
(11)

【0038】

一般式(11)中、環 A^6 はシクロヘキサン環又はベンゼン環を表す。

【0039】

【化13】



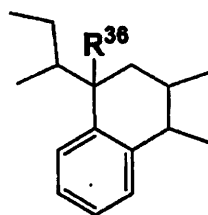
(12)

【0040】

一般式(12)中、 G^4 は単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 、O、CO、S、 $C(CH_3)_2$ 、又は $C(CF_3)_2$ を表し、環 A^6 はそれぞれ独立してシクロヘキサン環又はベンゼン環を表す。

【0041】

【化14】



(13)

【0042】

10

20

30

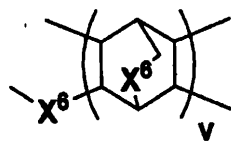
40

50

一般式 (1 3) 中、 R^{36} は H、又はメチルを表す。

【 0 0 4 3 】

【 化 1 5 】



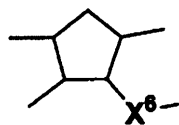
(14)

【 0 0 4 4 】

一般式 (1 4) 中、 X^6 はそれぞれ独立して単結合又は CH_2 を表し、 v は 1 又は 2 を表す。 10

【 0 0 4 5 】

【 化 1 6 】



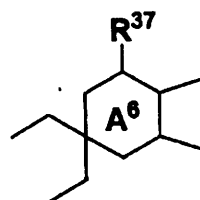
(15)

【 0 0 4 6 】

一般式 (1 5) 中、 X^6 は単結合又は CH_2 を表す。

【 0 0 4 7 】

【 化 1 7 】



(16)

【 0 0 4 8 】

一般式 (1 6) 中、 R^{37} は H、メチル、エチル、又はフェニルを表し、環 A^6 はシクロヘキサン環又はベンゼン環を表す。 30

【 0 0 4 9 】

【 化 1 8 】



(17)

【 0 0 5 0 】

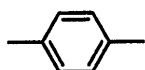
一般式 (1 7) 中、 w_1 及び w_2 は 0 又は 1 を表す。ただし $w_1 = 1$ で $w_2 = 0$ であることはない。

【 0 0 5 1 】

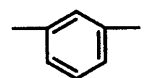
[6] 一般式 (1) の A^1 及び A^2 が下記構造式 (I) から (V) 及び下記一般式 (V I)、(V I I) の群から独立して選択されることを特徴とする [2] 記載の光配向膜。一般式 (V I) または (V I I) 中、 n は 1 ~ 1 0 の整数を表す。 40

【 0 0 5 2 】

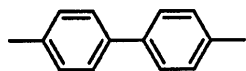
【化 19】



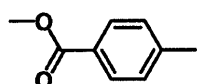
(I)



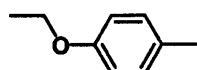
(II)



(III)



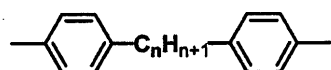
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

10

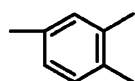
20

【0053】

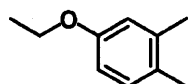
[7] 一般式 (2) の A^3 及び A^4 が下記構造式 (V I I I) から (X) の群から独立して選択されることを特徴とする [3] 記載の光配向膜。

【0054】

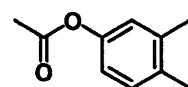
【化 20】



(VIII)



(IX)



(X)

30

【0055】

[8] 一般式 (1) の A^1 及び A^2 が前記構造式 (I)、(I I)、(I I I) 及び前記一般式 (V I)、(V I I) の群から独立して選択されることを特徴とする [6] 記載の光配向膜。

40

【0056】

[9] 一般式 (2) の A^3 及び A^4 が前記構造式 (V I I I) で表されることを特徴とする [7] 記載の光配向膜。

【0057】

[10] 前記ポリアミク酸の原料の総量に対する、前記不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物及び前記不飽和結合含有ジアミンのモル比は 0 . 3 ~ 1 . 0 であることを特徴とする [1] ~ [9] のいずれか一項に記載の光配向膜。

【0058】

[11] 少なくともジアミン及びテトラカルボン酸二無水物を原料として生成されたポ

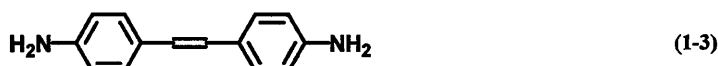
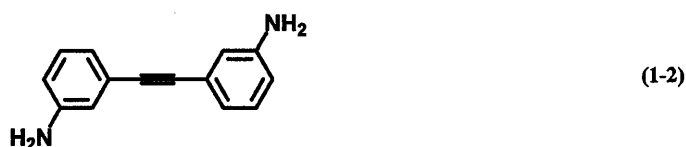
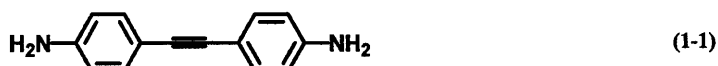
50

リアミック酸を光の照射によって所定の方向に配向させた後、イミド化することによって形成された光配向膜において、前記ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物は、前記ジアミンとしてA成分である下記構造式(1-1)～(1-11)の群から選択される一又は二以上のジアミン、及び前記テトラカルボン酸二無水物としてA成分である下記構造式(2-1)～(2-7)の群から選択される一又は二以上のテトラカルボン酸二無水物のいずれか一方又は両方を含み、さらに前記ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物は、前記ジアミンとしてB成分である下記一般式(3-1)、(3-3)～(3-7)及び下記構造式(3-2)の群から選択される一又は二以上のジアミン、及び前記テトラカルボン酸二無水物としてB成分である下記一般式(4-2)及び下記構造式(4-1)、(4-3)～(4-7)の群から選択される一又は二以上のテトラカルボン酸二無水物のいずれか一方又は両方を含むことを特徴とする光配向膜。

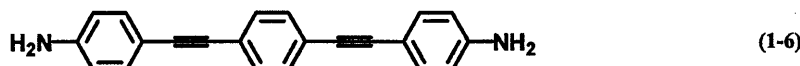
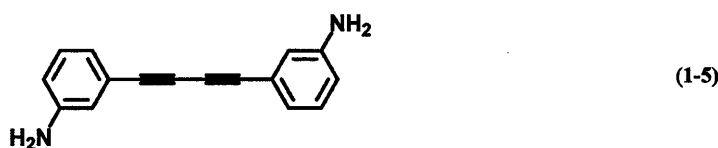
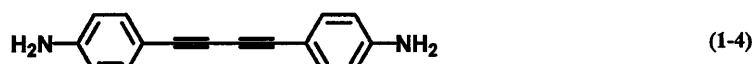
10

【0059】

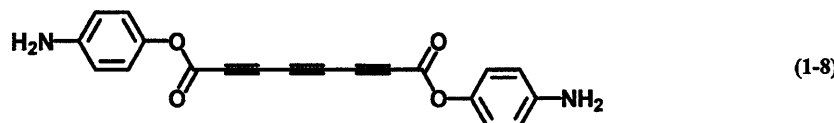
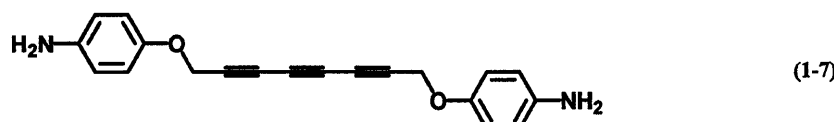
【化21】



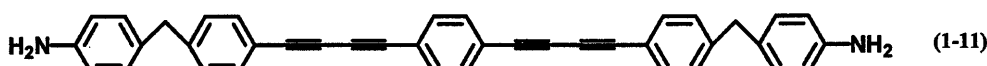
20



30



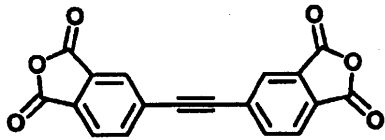
40



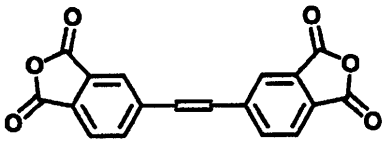
【0060】

50

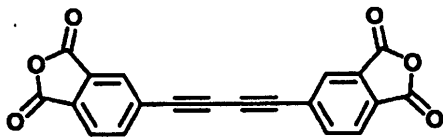
【化 2 2】



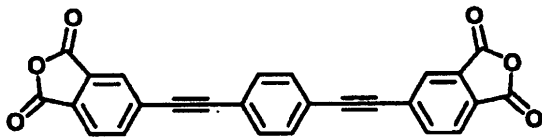
(2-1)



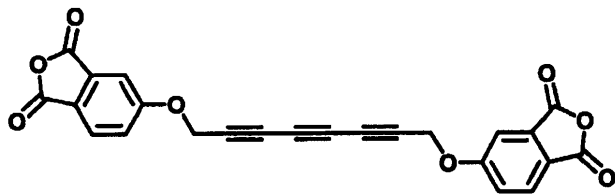
(2-2)



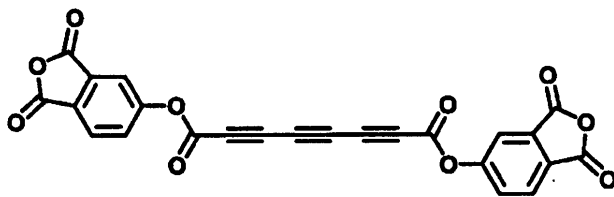
(2-3)



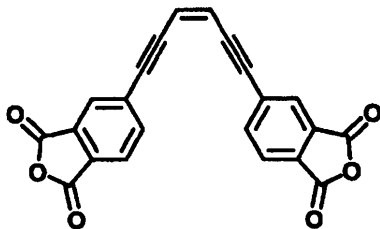
(2-4)



(2-5)



(2-6)



(2-7)

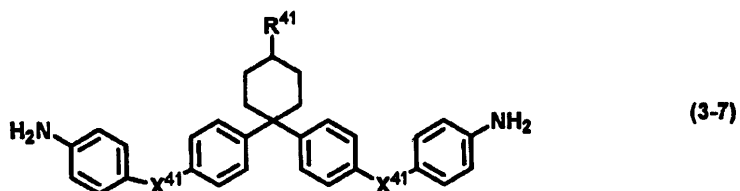
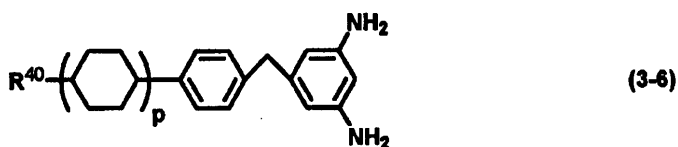
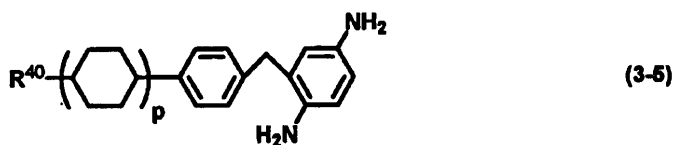
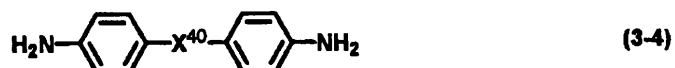
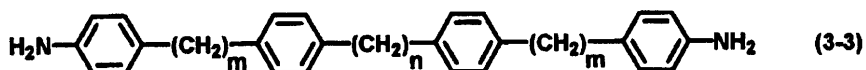
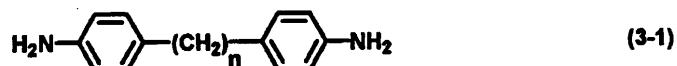
【 0 0 6 1】

10

20

30

【化 2 3】



10

20

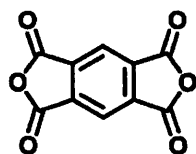
【0062】

一般式(3-4)中、 X^{40} は-O-又は-S-を表し、一般式(3-7)中、 X^{41} は独立して-CH₂-、-CH₂CH₂-、又は-O-を表し、一般式(3-5)及び(3-6)中、 R^{40} は水素又は炭素数1から20のアルキルを表し、一般式(3-7)中、 R^{41} は水素又は炭素数1から10のアルキルを表し、一般式(3-1)及び(3-3)中、 n は1~6の整数を表し、一般式(3-3)中、 m は独立して1又は2を表し、一般式(3-5)及び(3-6)中、 p は0~2の整数を表す。

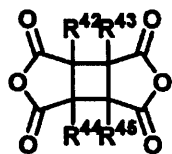
30

【0063】

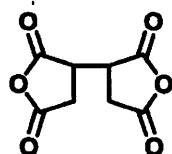
【化 2 4】



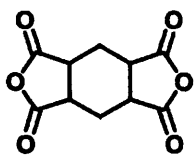
(4-1)



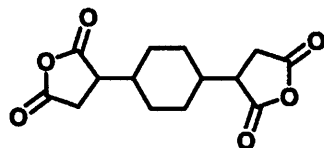
(4-2)



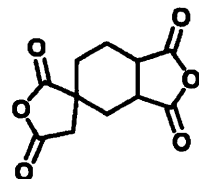
(4-3)



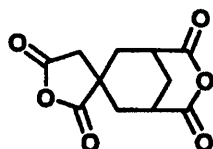
(4-4)



(4-5)



(4-6)



(4-7)

10

20

30

【0064】

一般式(4-2)中、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、および R^{45} は、それぞれ独立して水素又はメチルを表す。

【0065】

[12] 前記ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物は、前記ジアミンとしてA成分である前記構造式(1-1)~(1-6)、(1-10)、(1-11)の群から選択される一又は二以上のジアミン、及び前記テトラカルボン酸二無水物としてA成分である前記構造式(2-1)~(2-3)の群から選択される一又は二以上のテトラカルボン酸二無水物のいずれか一方又は両方を含み、さらに前記ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物は、前記ジアミンとしてB成分である前記一般式(3-1)、(3-3)~(3-7)及び前記構造式(3-2)の群から選択される一又は二以上のジアミン、及び前記テトラカルボン酸二無水物としてB成分である前記一般式(4-2)及び前記構造式(4-1)、(4-3)の群から選択される一又は二以上のテトラカルボン酸二無水物のいずれか一方又は両方を含むことを特徴とする[11]記載の光配向膜。

40

【0066】

[13] 前記一般式(3-1)、(3-3)~(3-7)で表されるジアミンが、前記一般式(3-1)、(3-3)~(3-7)中、 X^{40} は-O-を表し、 X^{41} は独立して-

50

CH_2 - 又は - O - を表し、 R^{40} は水素又は炭素数 1 から 20 のアルキルを表し、 R^{41} は炭素数 1 から 10 のアルキルを表し、 n は 1 ~ 4 の整数を表し、 m は 1 を表し、 p は 0 ~ 2 の整数を表すジアミンであることを特徴とする [1 1] 又は [1 2] に記載の光配向膜。

【 0 0 6 7 】

[1 4] 下記式 α で求められるポリイミドの主鎖の配向指数 Δ が 0 . 5 以上である液晶配向膜であることを特徴とする [1] 又は [1 1] に記載の光配向膜。

$$\Delta = (| A - A |) / \{ (A + A) \times d \} \quad (\alpha)$$

【 0 0 6 8 】

式 (α) 中、 A は、直線偏光の赤外光を光配向膜の表面に対して垂直に、かつ赤外光の偏光方向がポリイミドの主鎖の平均配向方向に平行になるように照射したときの波数 1 , 3 6 0 cm^{-1} 付近のイミド環の C - N - C 伸縮振動による積分吸光度を表し、 A は、直線偏光の赤外光を光配向膜の表面に対して垂直に、かつ赤外光の偏光方向がポリイミドの主鎖の平均配向方向に垂直になるように照射したときの波数 1 , 3 6 0 cm^{-1} 付近のイミド環の C - N - C 伸縮振動による積分吸光度を表し、 d は液晶配向膜の膜厚 (nm) を表す。

【 0 0 6 9 】

[1 5] 対向配置されている一对の基板と、前記一对の基板それぞれの対向している面の一方又は両方に形成されている電極と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に形成された液晶層とを有する液晶表示素子において、前記液晶配向膜は、[1] ~ [1 4] のいずれか一項に記載の光配向膜であることを特徴とする液晶表示素子。

【 0 0 7 0 】

[1 6] 下記一般式 (1) で表されるジアミン。

【 0 0 7 1 】

【 化 2 5 】

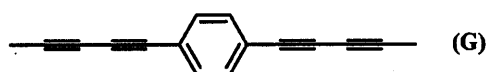
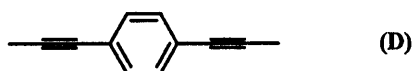


【 0 0 7 2 】

一般式 (1) 中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立して炭素数 6 から 30 の芳香環、炭素数 1 から 10 の脂環、又は炭素数 1 から 10 のアルキレンを表し、それぞれオキシ及びカルボニルを含んでいてもよく、 T は以下の (D) ~ (G) の群から選ばれるいずれかを表す。ただし T が (D) のとき A^1 および A^2 が共に 1 , 4 - または 1 , 3 - フェニレン環であることはない。

【 0 0 7 3 】

【 化 2 6 】



【 0 0 7 4 】

[1 7] 下記構造式 (1 - 1 0) または (1 - 1 1) で表される [1 6] に記載のジアミン

。

10

20

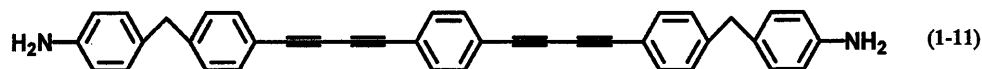
30

40

50

【 0 0 7 5 】

【 化 2 7 】



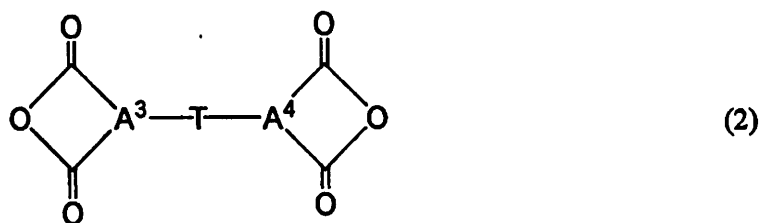
【 0 0 7 6 】

[1 8] 下記一般式 (2) で表されるテトラカルボン酸二無水物。

10

【 0 0 7 7 】

【 化 2 8 】



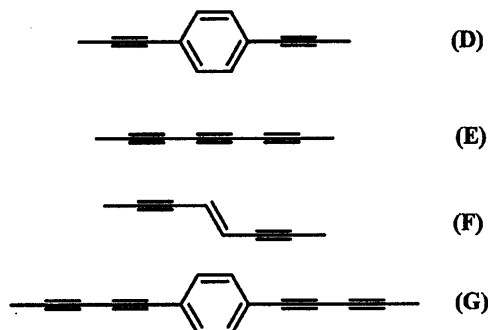
【 0 0 7 8 】

20

一般式 (2) 中、一般式 (2) 中、 A^3 及び A^4 は、それぞれ独立して炭素数 6 から 20 の芳香環又は炭素数 1 から 20 の脂肪族基を表し、それぞれオキシ及びカルボニルを含んでいてもよく、T は下記 (D) から (G) の群から選ばれるいずれかを表す。

【 0 0 7 9 】

【 化 2 9 】



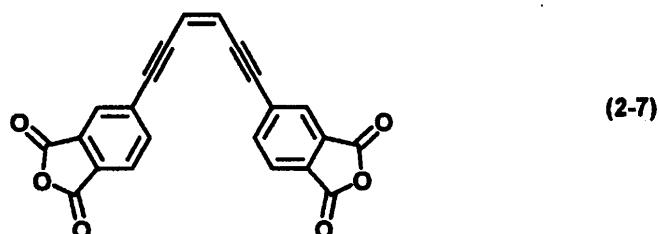
30

【 0 0 8 0 】

[1 9] 下記構造式 (2 - 7) で表される [1 8] 記載のテトラカルボン酸二無水物。

【 0 0 8 1 】

【 化 3 0 】



40

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 8 2 】

ポリアミック酸の原料の A 成分である、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとのうち、少なくともいずれか一方が前記不飽和結合含有基を有する化合物であるポリアミック酸の膜に、イミド化前に光照射を行い、続いてこれをイミド化させて光配向膜とすることに

50

より、液晶組成物の配向安定性に優れ、電圧保持率が高く、かつイオン密度が低い光配向膜を得ることができる。このようにして作製された光配向膜を用いてディスプレイを製造すれば、大画面又は高精細なディスプレイにおいても均一な配向を得ることができる。またラビング処理等の接触式の配向処理に伴う光配向膜の汚染に起因する電気特性の悪化を防ぐことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0083】

本発明の光配向膜は、ポリアミック酸溶液を基板に塗布し、溶媒を除去して作製した膜中のポリアミック酸を光の照射によって所定の方に配向させてイミド化して形成された光配向膜である。前記ポリアミック酸は、二つの酸無水物基とこれらの結合基から成るテトラカルボン酸二無水物と、二つのアミノとこれらの結合基から成るジアミンとを原料とし、これらの原料を用いて得られた反応生成物である。前記ポリアミック酸の原料のA成分として、前記酸二無水物の結合基及び前記アミノの結合基の少なくともいずれかは、1～4個の炭素-炭素二重結合又は三重結合を含む二価の不飽和結合含有基を含んでいる。

10

【0084】

前記不飽和結合含有基中の炭素-炭素二重結合又は三重結合は、少ない光量で高い配向性を得るために、数多く共役している方がよい。しかしながら数多く共役していると熱や光に対する安定性が悪くなることがある。また可視光領域の吸収が大きくなるため、光配向膜としたとき着色が大きくなることがある。したがって二重結合の数は1から2個が、三重結合の数は1から3個が好適であり、二重結合の数は1個が、三重結合の数は2から3個がさらに好適である。

20

【0085】

Tに二重結合が含まれる場合、シス又はトランスの2つの異性体が存在するが、本発明の光配向膜はこれらのどちらの異性体を用いても構わない。

【0086】

前記テトラカルボン酸二無水物が前記不飽和結合含有基を含む場合は、前記ポリアミック酸の原料であるアミンのB成分として、前記不飽和結合含有基を含まない他のジアミンを用いることができる。

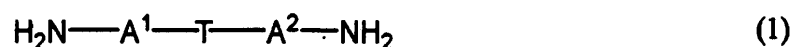
【0087】

前記炭素-炭素二重結合又は三重結合を含む不飽和結合含有ジアミンには、一般式(1)で表されるジアミンが挙げられる。前記不飽和結合含有ジアミンは、一般式(1)で表されるジアミンの一つでもよいし二つ以上でもよい。

30

【0088】

【化31】



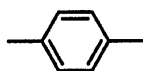
【0089】

前記一般式(1)中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立して炭素数6から20の芳香環、炭素数1から10の脂環、又は炭素数1から10のアルキレンを表す。 A^1 及び A^2 は、それぞれオキシ及びカルボニルを含んでもよい。 A^1 及び A^2 は公知の芳香族基、脂環基、アルキルから選択できるが、製造が容易で光配向膜にした場合の特性が良く、さらに光配向膜に高いVHRを付与する観点から、下記(I)～(VII)で表される基が好ましく、(I)～(V)および(VI)で表される基がより好ましい。なお、式(VI)または(VII)中、nは1から10の整数を表す。

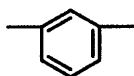
40

【0090】

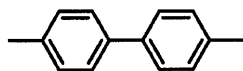
【化 3 2】



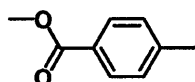
(I)



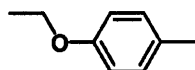
(II)



(III)



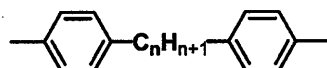
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

10

20

【0091】

A^1 及び A^2 が前記 (I) ~ (III) で表される芳香族基であるポリアミック酸は、良好な配向性を示すが、着色が大きくなる。また A^1 及び A^2 が (IV) ~ (VII) で表されるポリアミック酸は、着色は小さくなるが、配向性が若干悪くなる。(IV) ~ (VII) を A^1 又は A^2 に採用したときのポリアミック酸の配向性は、前記 (I) ~ (III) のような芳香環からなる構成単位を含む前記他のジアミンを前記不飽和結合含有ジアミンとして併用して、前記芳香環からなる構成単位をポリアミック酸の主鎖中に導入することによって、向上させることが出来る。

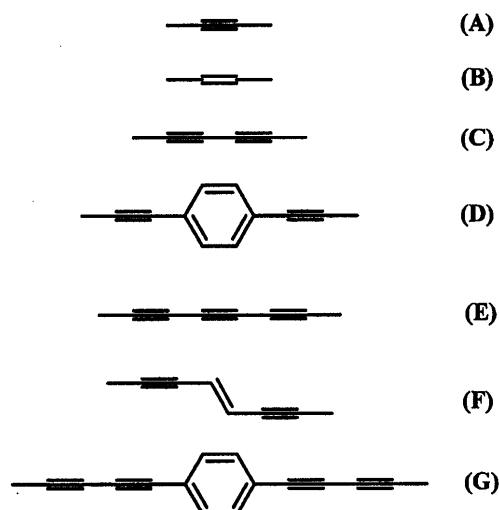
【0092】

また前記一般式 (1) 中、T で表される不飽和結合含有基は、1 ~ 3 個の炭素 - 炭素二重結合又は 1 ~ 4 個の三重結合を含む二価の不飽和結合含有基である。前記不飽和結合含有基は、良好な光配向性を有し、製造が容易な (A) ~ (G) で表される基が好適である。このときより高い光配向性を示すことから、(C) ~ (G) で表される基がさらに好適である。

【0093】

30

【化 3 3】



10

【0094】

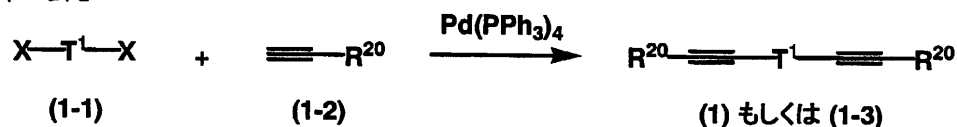
T が前記 (D) ~ (G) で表される一般式 (1) のジアミンは、以下のスキーム 1 に従って合成することができる。

【0095】

【化 3 4】

20

スキーム 1



【0096】

式中 T^1 は 1, 4 - フェニレン、炭素 - 炭素二重結合、三重結合、又は上記 (D) を表し、X は塩素、臭素、又はヨウ素を表し、 R^{20} はアミノ又はニトロを 1 つ有する基を表す。

【0097】

30

すなわち Lambert Brandsma 著、Preparative Acetylenic Chemistry、第 2 版、1988 年、ELSEVIER 社又はヨーロピアン・ジャーナル・オーガニック・ケミストリー、3879 (2001) 等の文献記載の方法に従い、前記スキーム 1 における (1-1) で表されるジハロゲン化合物と前記スキーム 1 における (1-2) で表されるアセチレン化合物とをパラジウム触媒および必要により加えられる助触媒存在下、反応させることによって、前記スキーム 1 における (1) で表されるジアミン又は (1-3) で表されるジニトロ化合物が合成できる。このジニトロ化合物を Organic Synthesis, Collective

Volume, 2, 130 (1943) 等に記載の方法と同様にして、塩化すず等を用い還元することにより、目的とする前記一般式 (1) で表されるジアミンが得られる。

40

【0098】

ここにおいて前記スキーム 1 における (1-1) で表される化合物として、市販のシス - 1, 2 - ジクロロエチレン、トランス - 1, 2 - ジクロロエチレンや J. Am. Chem. Soc., 91, 5673 (1969) や Tetrahedron, 27, 33, (1971) 等に記載のジプロモアセチレンやジヨードアセチレン、Tetrahedron Lett., 40, 8579, (1999) に記載の 1, 4 - ジヨードエチニルベンゼンが使用できる。また前記スキーム 1 における (1-2) で表される化合物は市販の 3 - エチニルアニリン、4 - エチニルアニリン、J. Org. Chem. Soc., 37, 841 (1972) に記載の 4 - (2 - プロピンオキシ) アニリン、又は J. Org. Chem. Soc., 39, 725 (1974) に記載の 4 - ニトロフェノールプロピオール

50

酸エステル等が使用できる。

【 0 0 9 9 】

スキーム 1 の反応で用いられる触媒として、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)等の0価のパラジウム触媒や、ジクロロビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(2)等の二価のパラジウム触媒が好適である。また助触媒としてはヨウ化銅や塩化銅等の1価の銅塩が好適である。また溶媒としてはジエチルアミン、トリエチルアミン、ピロリジン、またはピペリジン等のアミン系やこれらとテトラヒドロフラン又はエチレングリコールジメチルエーテル等の溶媒との混合物が好適である。さらに反応温度は0～これらの溶媒の沸点までの間で選ぶことができるが、反応率を向上させると共に副反応を抑えるため、室温から100の範囲が好適である。

10

【 0 1 0 0 】

一般式(1)で表される化合物および中間体はカラムクロマトグラフィー又は再結晶によって精製することができる。同定は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR等の分光学的手法、又はマススペクトルによって行うことができる。

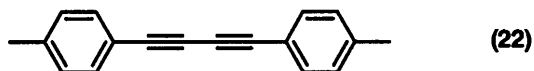
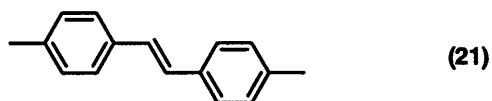
【 0 1 0 1 】

前記一般式(1)で表されるジアミンにおいて、 $A^1 - T - A^2$ で表されるジアミン残基の、後述する本発明の光配向膜におけるジアミンの好適な例として以下の(20)～(55)が挙げられる。

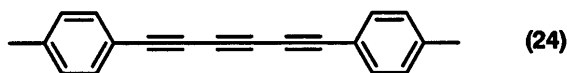
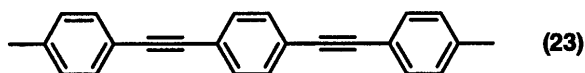
【 0 1 0 2 】

【 化 3 5 】

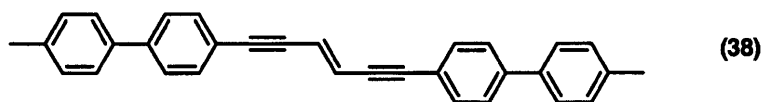
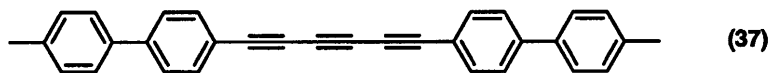
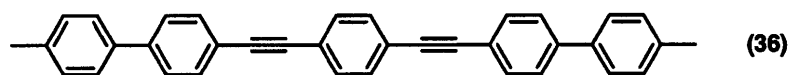
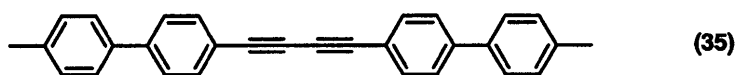
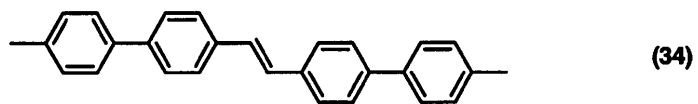
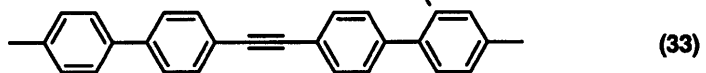
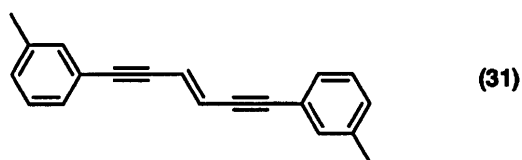
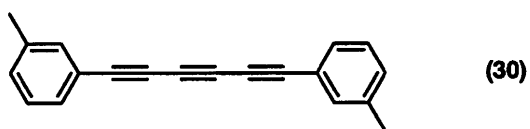
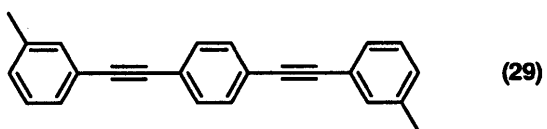
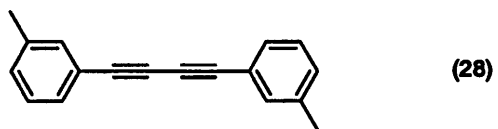
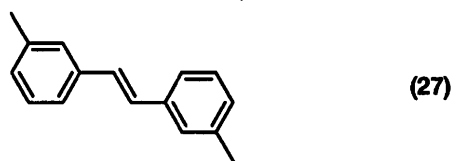
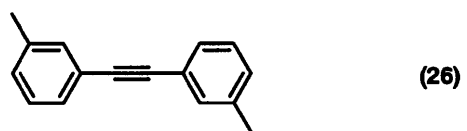
20



30



40

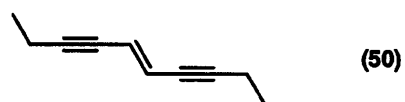
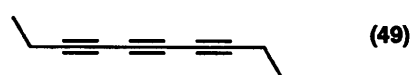
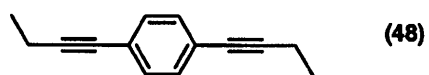
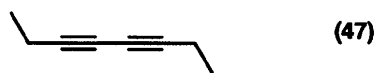
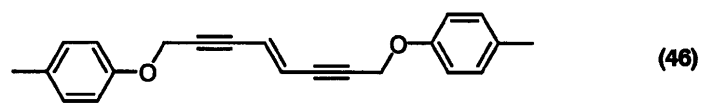
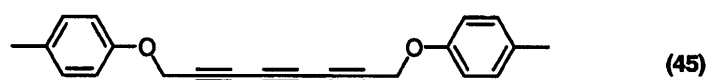
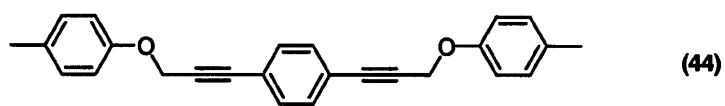
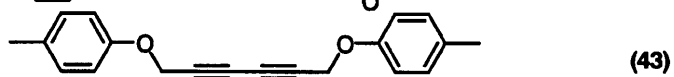
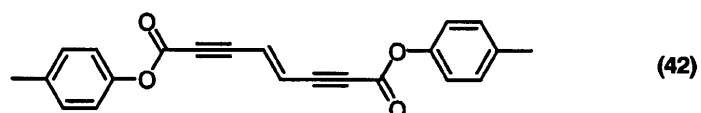
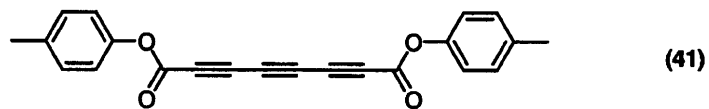
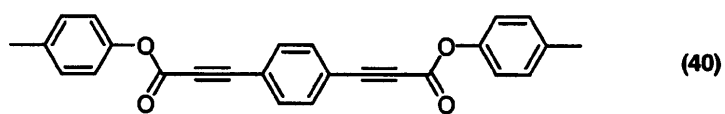
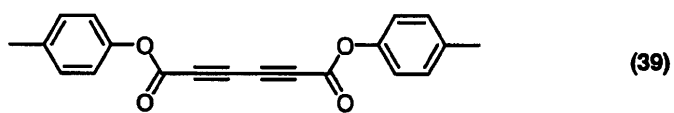


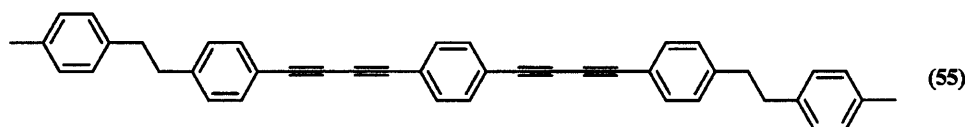
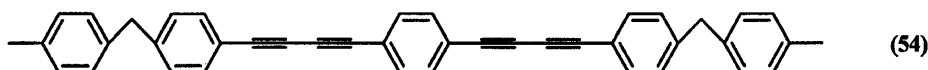
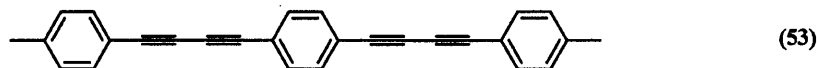
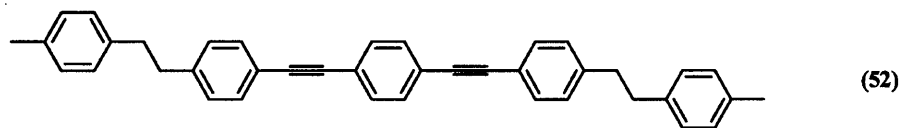
10

20

30

40





10

【0103】

20

前記不飽和結合含有基を含まない他のジアミンは、任意の成分である成分Bとして光配向膜の用途に応じて適宜選択することができる。前記他のジアミンは、前記不飽和結合含有ジアミン以外のジアミンの一つでもよいし、二つ以上でもよい。例えば光配向膜が液晶配向膜として使用される場合には、前記他のジアミンには、液晶配向膜用のポリアミク酸の原料として公知のジアミンを用いることができる。より具体的には、IPS用の液晶配向膜を製造する場合、液晶組成物のプレチルト角を小さくする目的で比較的分子量の小さいジアミンを用いればよい。またTN、VA、又はOCB用の液晶配向膜として大きなプレチルト角が液晶に必要な場合、大きな分子量を有するジアミンを用いればよい。

【0104】

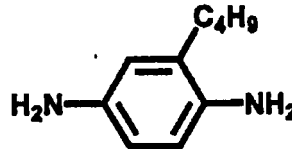
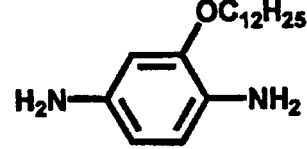
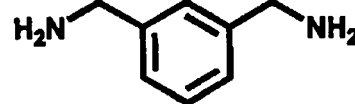
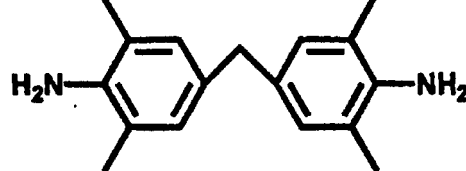
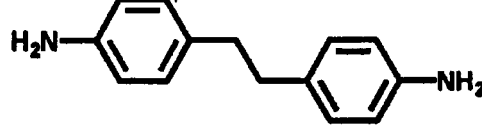
このような公知のジアミンとして特に制限はないが、好適なものとして以下の表1～4の化合物を挙げることが出来る。

30

【0105】

【表 1】

表1 好適な公知のジアミン

No.	ジアミン	No.	ジアミン
1-1	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	1-2	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$
1-3	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	1-4	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$
1-5		1-6	
1-7		1-8	
1-9		1-10	
1-11		1-12	
1-13		1-14	
1-15		1-16	
1-17		1-18	
1-19		1-20	

10

20

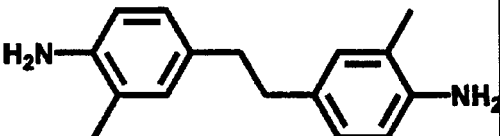
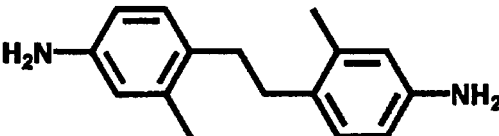
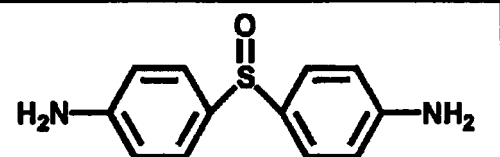
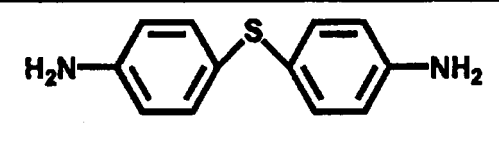
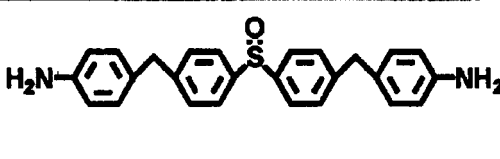
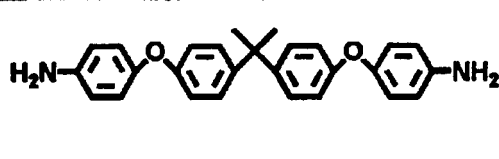
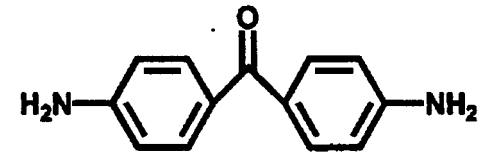
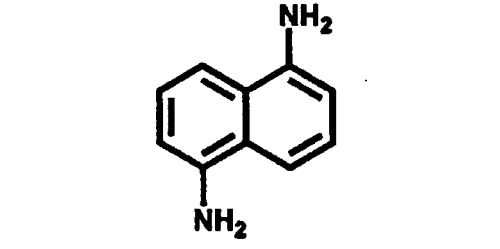
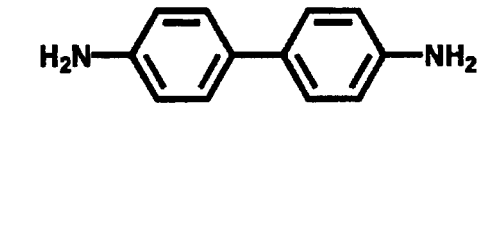
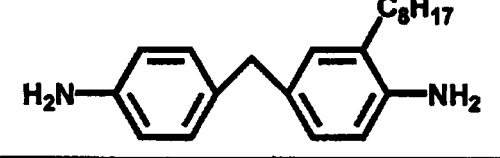
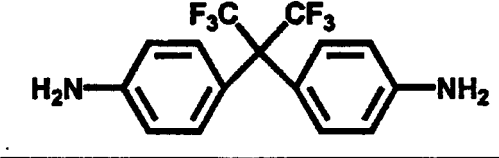
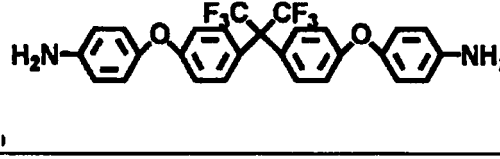
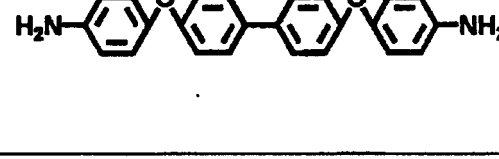
30

40

【 0 1 0 6 】

【表 2】

表 2 好適な公知のジアミン

No.	ジアミン	No.	ジアミン
1-21		1-22	
1-23		1-24	
1-25		1-26	
1-27		1-28	
1-29		1-30	
1-31		1-32	
1-33		1-34	

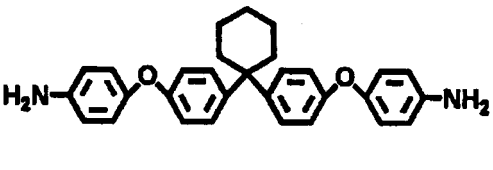
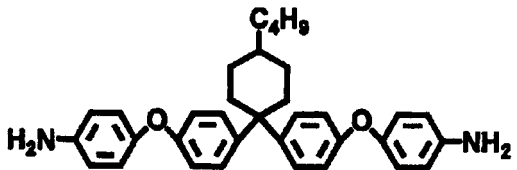
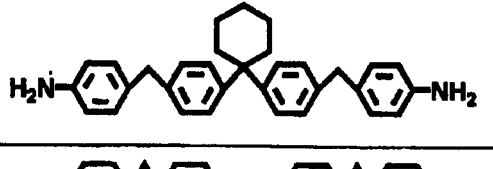
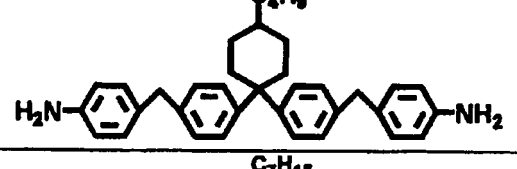
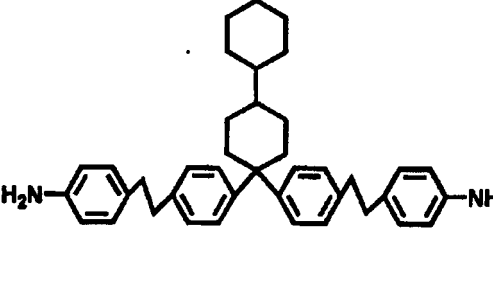
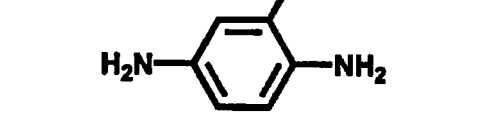
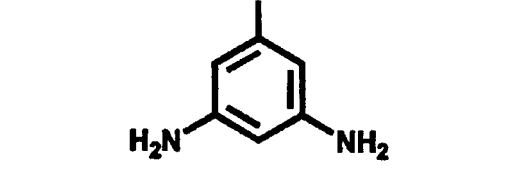
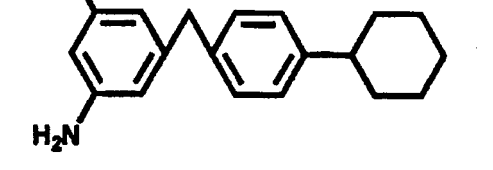
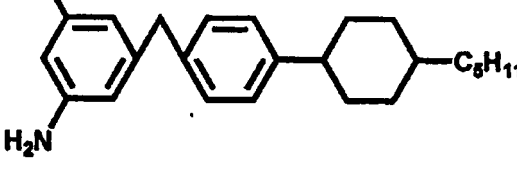
10

20

30

【表 3】

表 3 好適な公知のジアミン

No.	ジアミン	No.	ジアミン
1-35		1-36	
1-37		1-38	
1-39		1-40	
1-41		1-42	
1-43		1-44	
1-45		1-46	

10

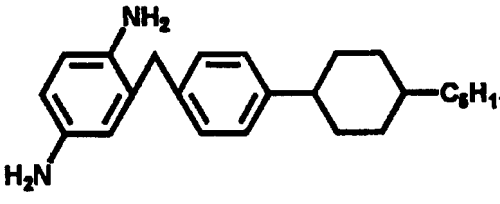
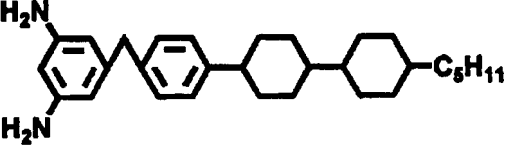
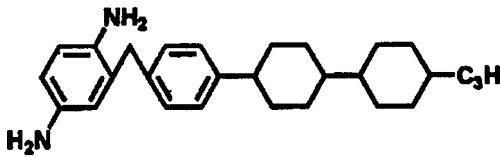
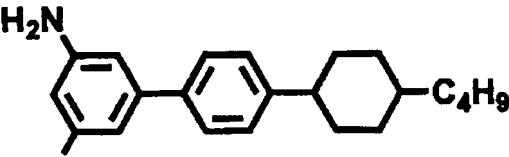
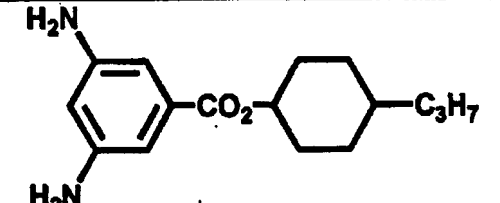
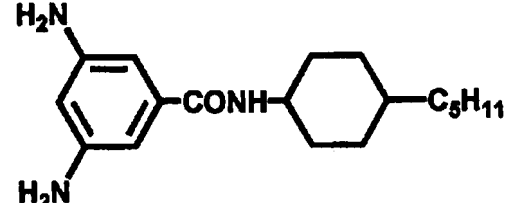
20

30

40

【表 4】

表 4 好適な公知のジアミン

No.	ジアミン	No.	ジアミン
1-47		1-48	
1-49		1-50	
1-51		1-52	

10

20

【0109】

また好ましい前記他のジアミンには、下記一般式(3)で表されるジアミンが挙げられる。

【0110】

【化36】



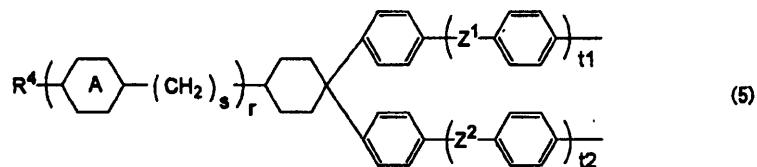
30

【0111】

一般式(3)中、 R^1 は下記一般式(5)~(8)で表される基から選ばれる二価の有機基を表す。

【0112】

【化37】



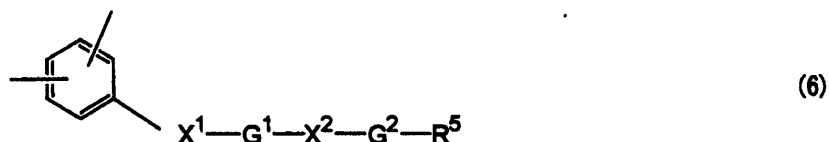
40

【0113】

一般式(5)中、 R^4 はH又は炭素数1~12のアルキルを表し、環Aはそれぞれ独立して1,4-フェニレン又は1,4-シクロヘキシレンを表し、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立して単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 又はOを表し、 r は0~3、 s はそれぞれ独立して0~5、 $t1$ は0~3、 $t2$ は0~3の整数を表す。また、1,4-フェニレン又は1,4-シクロヘキシレンの任意のHは炭素数1~4のアルキルで置換されていてもよい。一般式(5)を含む前記他のジアミンとしては、前記表3における1-35~1-38、1-40及び1-41が挙げられる。

【0114】

【化 3 8】



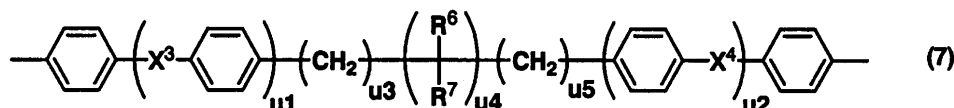
【0 1 1 5】

一般式(6)中、 X^1 及び X^2 は単結合、O、COO、OCO、NH、CONH又は炭素数1～12のアルキレンを表し、 G^1 及び G^2 は単結合、又は芳香族環及び脂環式環から選ばれる1～3個の環を含む二価の基を表し、 R^5 はH、F、CN、OH又は炭素数1～30のアルキル、ペルフルオロアルキル若しくはアルコキシを表す。ベンゼン環に対する置換基の結合位置及び2個の遊離基の位置は任意の位置である。但し、 G^2 が単結合であり X^2 が単結合でもなくアルキレンでもない場合は、 R^5 はH又はアルキルであり、また G^1 及び G^2 が共に単結合である場合は、 X^1 、 X^2 及び R^5 の合計の炭素数が3以上である。一般式(6)を含む前記他のジアミンとしては、前記表1、3及び4における1-9～1-12、1-43～1-52が挙げられる。

10

【0 1 1 6】

【化 3 9】



20

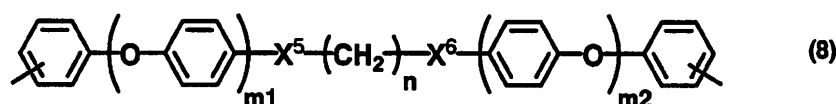
【0 1 1 7】

一般式(7)中、 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立して単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 又はOを表し、 R^6 及び R^7 はH、炭素数1～12のアルキル、又は炭素数1～12のペルフルオロアルキルを表す。 $u1$ 、 $u2$ 、 $u3$ 、 $u4$ 、及び $u5$ はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。また、1,4-フェニレンの任意のHは炭素数1～4のアルキルで置換されていてもよい。一般式(7)を含む前記他のジアミンとしては、前記表1及び2における1-15～1-19、1-26、1-28、1-33が挙げられる。

30

【0 1 1 8】

【化 4 0】



【0 1 1 9】

一般式(8)中、 X^5 又は X^6 は単結合、O、又はSを表し、 $m1$ 又は $m2$ は0又は1の整数を表し、 n は0～10の整数を表す。また、ベンゼン環に対する置換基及び遊離基の結合位置は任意の位置である。一般式(8)を含む前記他のジアミンとしては、前記表1～3における1-14、1-24、又は1-42が挙げられる。

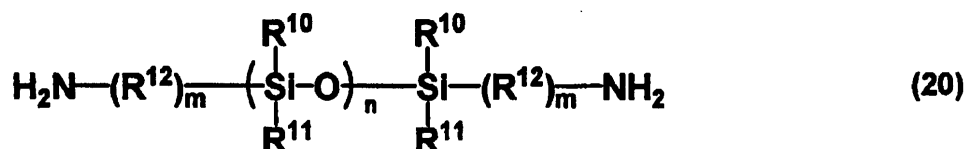
40

【0 1 2 0】

本発明の光配向膜を含む液晶表示素子を作製する際、基板の張り合わせや液晶組成物の注入口をふさぐため、熱又は光硬化性の高分子材料を使用することができる。これらのシール剤や封止剤を使用すると、不純物が溶出し、それらが光配向膜へ付着して液晶表示素子の特性を悪化させる場合がある。これを防ぐ目的で、下記一般式(20)で表されるシロキサン系のジアミンを前記他のジアミンとして用いることができる。

【0 1 2 1】

【化 4 1】



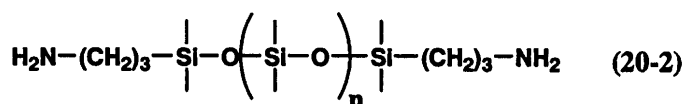
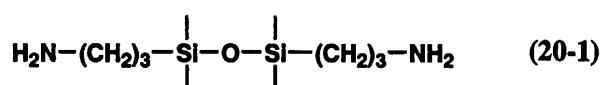
【0 1 2 2】

一般式(20)において、 R^{10} 及び R^{11} は独立して炭素数1～3のアルキル又はフェニルを表す。 R^{10} と R^{11} は同じ基であっても異なる基であってもよい。また、 R^{12} は独立してメチレン、フェニレン又はアルキル置換されたフェニレンを表す。 m は独立して1～6の整数を表し、 n は1～10の整数を表す。一般式(20)で表される前記他のジアミンには、下記の化合物又はポリマーが挙げられる。

10

【0 1 2 3】

【化 4 2】



20

【0 1 2 4】

式(20-2)においてポリマーの分子量は850から3,000である。

【0 1 2 5】

これらのシロキサン系ジアミンの添加量は、上記効果を発現しその他の特性の悪化を防ぐ目的で、ポリアミック酸の原料成分全体に対し0.5モル%から30モル%が好適であり、1モル%から10モル%がさらに好適である。

【0 1 2 6】

前記テトラカルボン酸二無水物には、前記ポリアミック酸の原料である酸のA成分として、前記不飽和結合含有基を有する不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物を用いることができる。前記ジアミンが前記不飽和結合含有基を有する場合は、前記テトラカルボン酸二無水物には、前記ポリアミック酸の原料である酸のB成分として、前記不飽和結合含有基を有さない他のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。

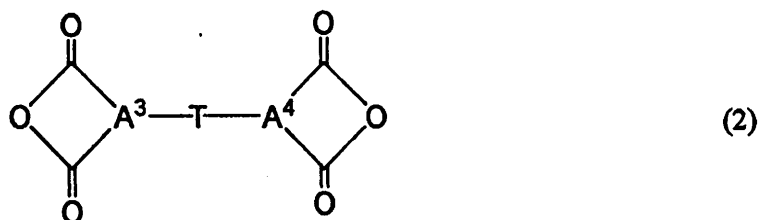
30

【0 1 2 7】

前記不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物には、一般式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。前記不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物は、一般式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物の一つでもよいし、二つ以上でもよい。

【0 1 2 8】

【化 4 3】



40

【0 1 2 9】

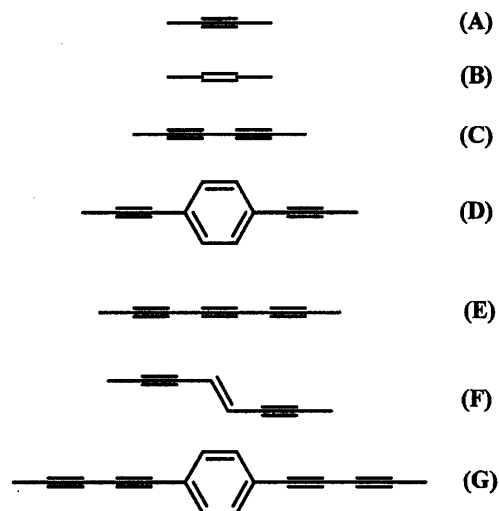
一般式(2)中、 A^3 及び A^4 は、それぞれ独立して炭素数6から20の芳香環又は炭素数1から20の脂肪族基を表す。 A^3 及び A^4 は、それぞれオキシ及びカルボニルを含んで

50

いてもよい。このような A³ 及び A⁴ には、前述した不飽和結合含有ジアミンにおける A¹ 及び A² と同じ基を具体的に例示することができる。また T は、前述した不飽和結合含有ジアミンと同様に、1 ~ 3 個の炭素 - 炭素二重結合又は 1 ~ 4 個の三重結合を含む不飽和結合含有基であり、下記 (A) から (G) の群から選ばれる不飽和結合含有基のいずれかであることが好ましい。

【 0 1 3 0 】

【化 4 4】



10

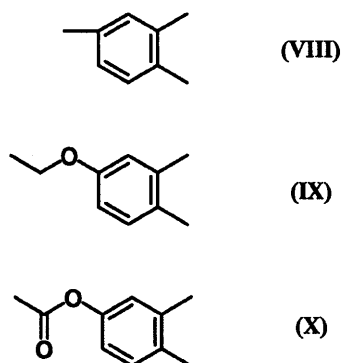
20

【 0 1 3 1 】

A³及びA⁴には、公知の芳香族基、脂環式基、アルキルから選択できるが、製造が容易であり、光配向膜にした場合の特性が良く、さらに光配向膜に高いVHRを付与する観点から、下記(VIII)～(X)が好ましい。A³及びA⁴が(VIII)～(X)で表される芳香族基であるポリアミック酸は、光に対する反応性が若干低下するため、前記(C)から(G)のような二重結合又は三重結合が共役する基をTとして選択することが効果的である。

【 0 1 3 2 】

【化 4 5】



30

40

【 0 1 3 3 】

A³及びA⁴は、光配向膜に高いVHRを付与する観点から、(V I I I)で表される基であることがさらに好ましい。

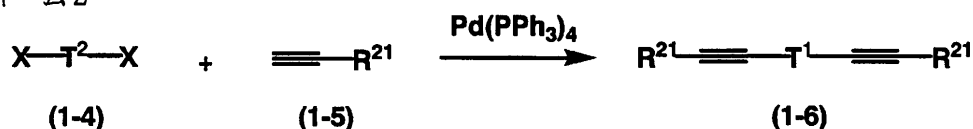
【 0 1 3 4 】

Ｔが前記（Ｄ）～（Ｇ）で表される一般式（２）のテトラカルボン酸二無水物は、以下のスキーム２に従って合成することができる。

【 0 1 3 5 】

【化 4 6】

スキーム 2



【0136】

式中 T^2 は 1, 4 - フェニレン、炭素 - 炭素二重結合、炭素 - 炭素三重結合、又は上記 (D) を表し、X は塩素、臭素、又はヨウ素を表し、 R^{21} はカルボン酸又はカルボン酸エステルの残基を 2 つ有する基を表す。

10

【0137】

すなわち上記の方法と同様に Lambert Brandsma 著、Preparative Acetylenic Chemistry、第 2 版、1988 年、ELSEVIER 社又はヨーロッパ・ジャーナル・オーガニック・ケミストリー、3879 (2001) 等の文献記載の方法に従い、前記スキーム 2 における (1-4) で表されるジハロゲン化物と前記スキーム 2 における (1-5) で表されるアセチレン化合物とをパラジウム触媒および必要によって加えられる助触媒存在下、反応させることによって前記スキーム 2 における (1-6) で表されるテトラカルボン酸又はテトラカルボン酸エステルを有する化合物が合成できる。前記スキーム 2 における (1-6) で表されるテトラカルボン酸又はテトラカルボン酸エステルは塩酸や水酸化ナトリウム水溶液等と加熱することによって加水分解され、テトラカルボン酸に誘導できる。このテトラカルボン酸は、無水酢酸等の脱水剤で処理することによって、目的とする前記一般式 (2) に誘導する事が出来る。

20

【0138】

ここにおいて前記スキーム 2 における (1-4) で表される化合物として、市販の 1, 4 - ジブロモベンゼン、1, 4 - ジヨードベンゼンや上記シス - 1, 2 - ジクロロエチレン、トランス - 1, 2 - ジクロロエチレン、ジブロモアセチレン、ジヨードアセチレン、又は 1, 4 - ジヨードエチニルベンゼンが使用できる。また前記スキーム 2 における (1-5) で表される化合物は特開平 04 - 013650 号公報に記載の 4 - エチニルフタル酸ジエチルエステルや独国特許出願公開第 3430174 号明細書に記載の 4 - プロピニルオキシフタル酸等が使用できる。

30

【0139】

一般式 (2) で表される化合物および中間体はカラムクロマトグラフィー又は再結晶によって精製することができる。同定は $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、IR 等の分光学的手法、又はマススペクトルによって行うことができる。

【0140】

これらの化合物の合成は以下の実施例で詳述する。

【0141】

また $\text{A}^3 - \text{T} - \text{A}^4$ で表される酸二無水物残基の、後述する本発明の光配向膜における酸二無水物の好適な例として以下の (56) ~ (70) が挙げられる。

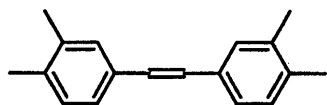
40

【0142】

【化 4 7】



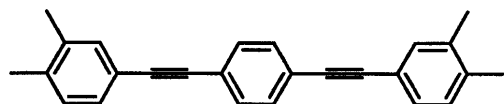
(56)



(57)



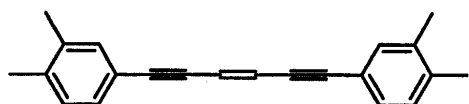
(58)



(59)



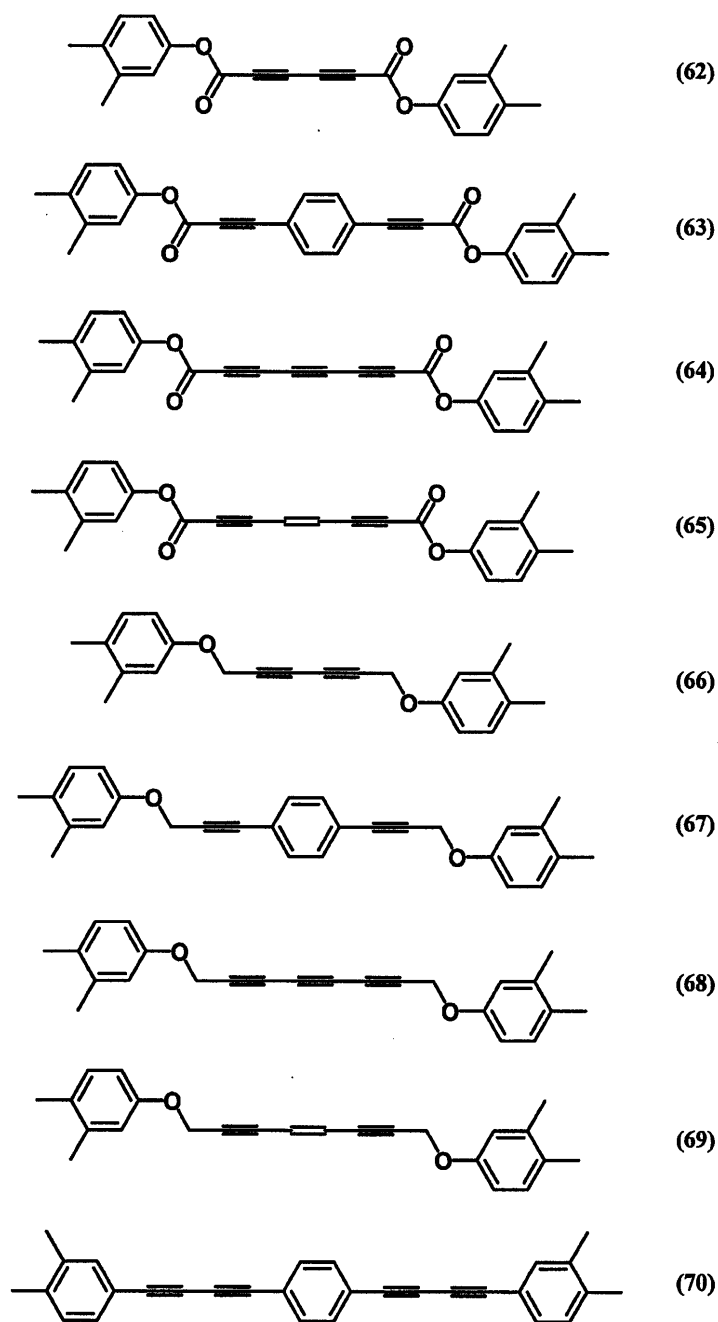
(60)



(61)

10

20



10

20

30

40

50

【 0 1 4 3 】

前記不飽和結合含有基を有さない他のテトラカルボン酸二無水物は、任意の成分である B 成分として光配向膜の用途に応じて適宜選択することができる。前記他のテトラカルボン酸二無水物は、前記不飽和結合含有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の一つでもよいし、二つ以上でもよい。例えば光配向膜が液晶配向膜として使用される場合には、前記他のテトラカルボン酸二無水物には、液晶配向膜用のポリアミク酸の原料として公知のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。より具体的には、光配向膜の光配向性を大きくしたい場合、液晶組成物との相互作用を大きくするために芳香族系のテトラカルボン酸二無水物を用いればよい。またポリアミク酸の着色が大きい場合、脂肪族系のテトラカルボン酸二無水物を用いればこれを改善できる。また V H R が低い場合、脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物を用いればこれを改善できる。

【 0 1 4 4 】

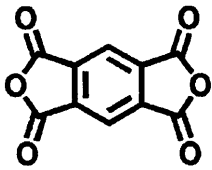
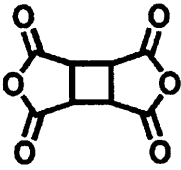
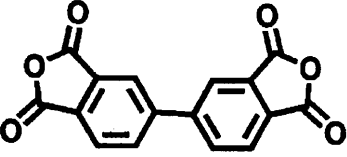
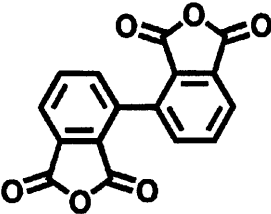
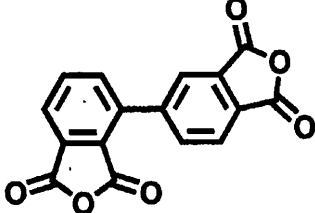
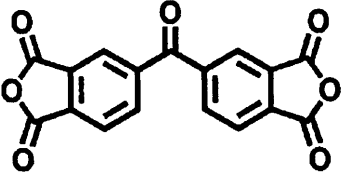
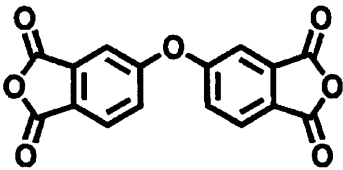
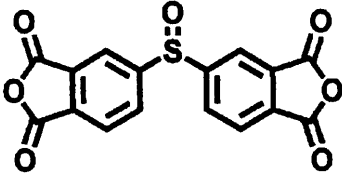
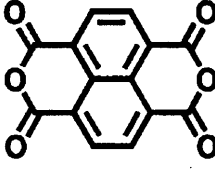
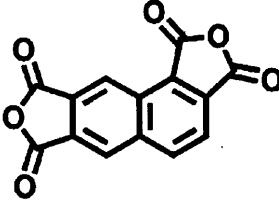
このような公知のテトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されないが、以下の表 5 ~ 8 の化合物を挙げることが出来る。

50

【 0 1 4 5 】

【 表 5 】

表5 好適な公知のテトラカルボン酸二無水物

No.	テトラカルボン酸二無水物	No.	テトラカルボン酸二無水物
2-1		2-2	
2-3		2-4	
2-5		2-6	
2-7		2-8	
2-9		2-10	

10

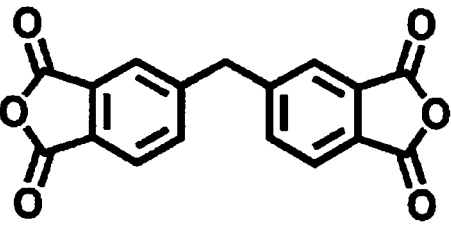
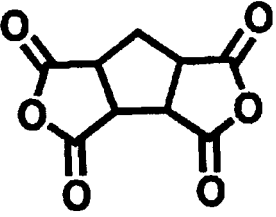
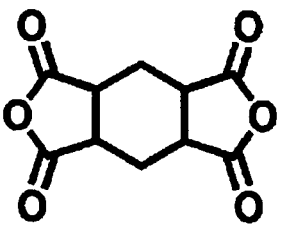
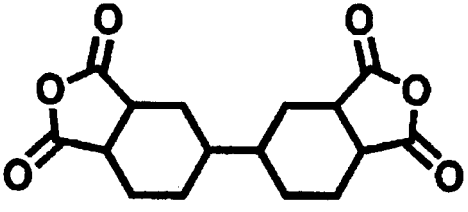
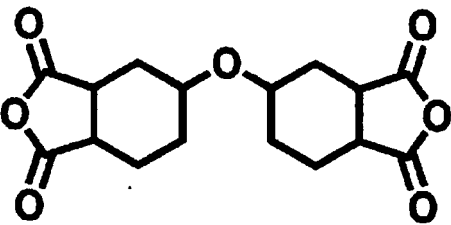
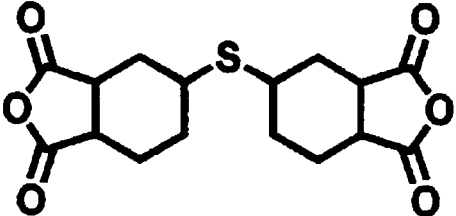
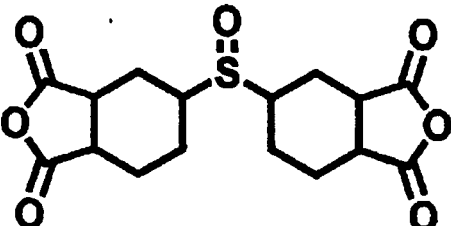
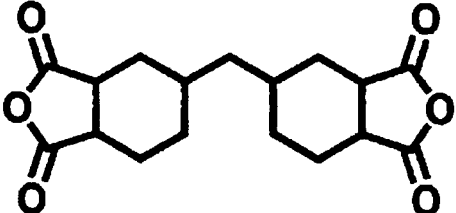
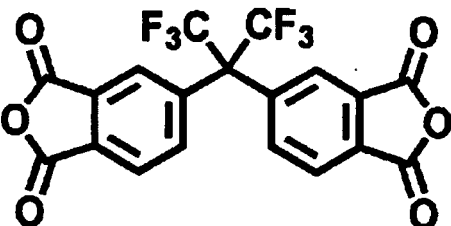
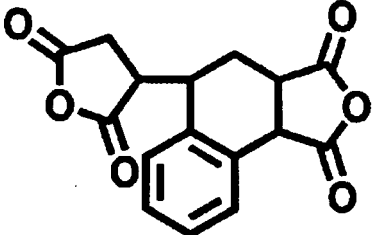
20

30

【 0 1 4 6 】

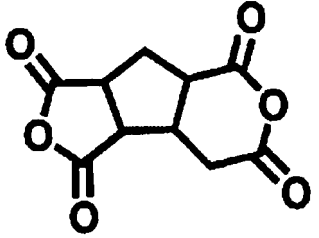
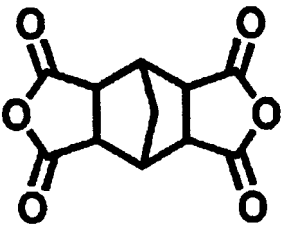
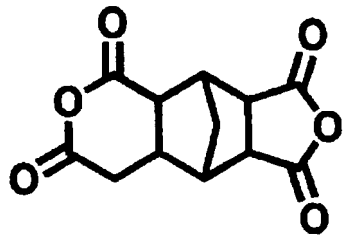
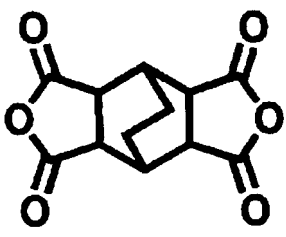
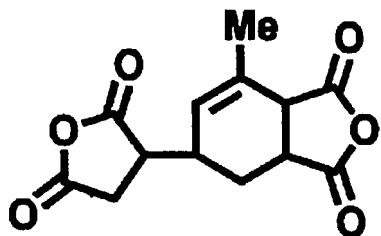
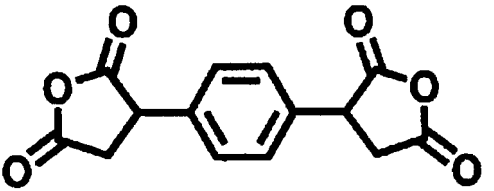
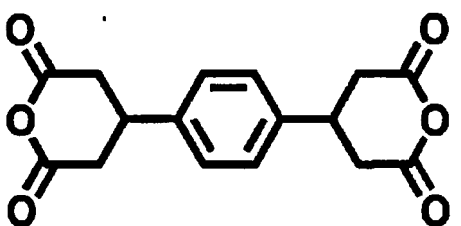
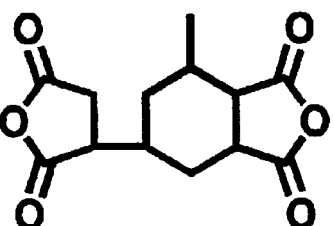
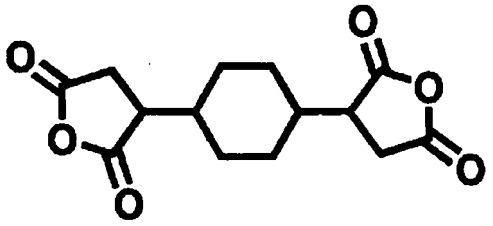
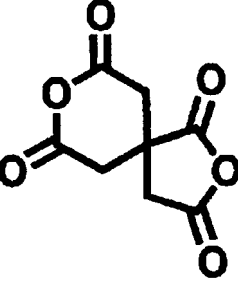
【表 6】

表 6 好適な公知のテトラカルボン酸二無水物

No.	テトラカルボン酸二無水物	No.	テトラカルボン酸二無水物
2-11		2-12	
2-13		2-14	
2-15		2-16	
2-17		2-18	
2-19		2-20	

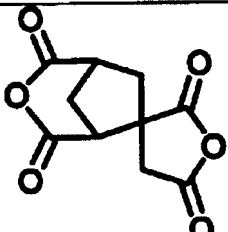
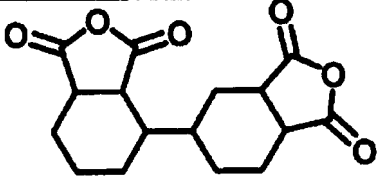
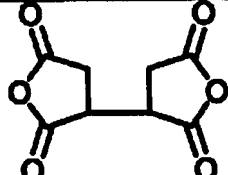
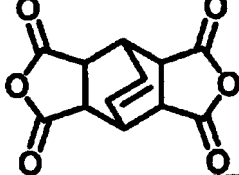
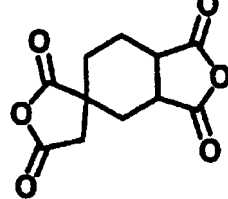
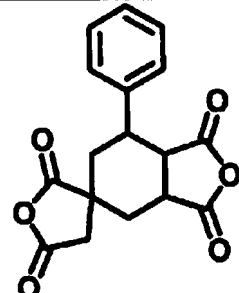
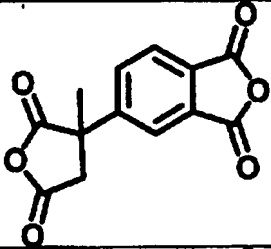
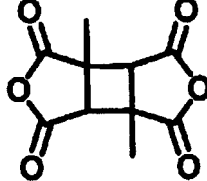
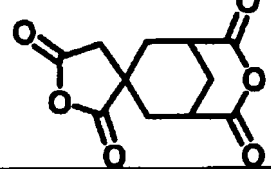
【表 7】

表 7 好適な公知のテトラカルボン酸二無水物

No.	テトラカルボン酸二無水物	No.	テトラカルボン酸二無水物
2-21		2-22	
2-23		2-24	
2-25		2-26	
2-27		2-28	
2-29		2-30	

【表 8】

表 8 好適な公知のテトラカルボン酸二無水物

No.	テトラカルボン酸二無水物	No.	テトラカルボン酸二無水物
2-31		2-32	
2-33		2-34	
2-35		2-36	
2-37		2-38	
2-39			

10

20

30

【0149】

これらの化合物の中には異性体を含むものがあるが、これらの異性体混合物であってもかまわない。また、上記表の酸二無水物を組み合わせて使用してもよい。また本発明に使用するテトラカルボン酸二無水物は上記化合物以外でもよい。

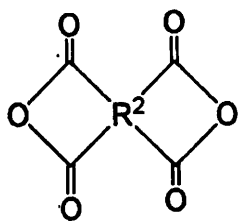
【0150】

前記他のテトラカルボン酸二無水物として好ましいテトラカルボン酸二無水物には、下記一般式(4)で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0151】

40

【化 4 8】



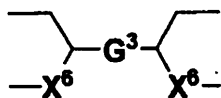
(4)

【 0 1 5 2】

一般式(4)において、 R^2 は下記一般式(9)～(17)で表される基から選ばれる
四価の基を表す。 10

【 0 1 5 3】

【化 4 9】



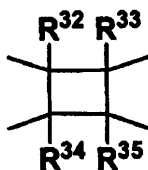
(9)

【 0 1 5 4】

一般式(9)中、 G^3 は単結合、炭素数1～12のアルキレン、1,4-フェニレン、
又は1,4-シクロヘキシレンを表し、 X^6 はそれぞれ独立して単結合又は $-CH_2-$ を表
す。一般式(9)を含む前記他のテトラカルボン酸二無水物としては、前記表7及び8に
おける2-26、2-27、2-29及び2-33が挙げられる。 20

【 0 1 5 5】

【化 5 0】



(10)

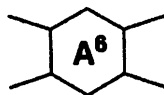
30

【 0 1 5 6】

一般式(10)中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、及び R^{35} はH、メチル、エチル、又はフェニル
を表す。一般式(10)を含む前記他のテトラカルボン酸二無水物としては、前記表5及
び8における2-2及び2-38が挙げられる。

【 0 1 5 7】

【化 5 1】



(11)

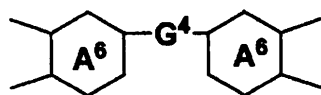
40

【 0 1 5 8】

一般式(11)中、 A^6 はシクロヘキサン環又はベンゼン環を表す。一般式(11)を
含む前記他のテトラカルボン酸二無水物としては、前記表5及び6における2-1及び2
-13が挙げられる。

【 0 1 5 9】

【化 5 2】



(12)

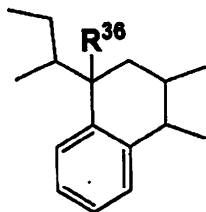
50

【 0 1 6 0 】

一般式 (1 2) 中、 G^4 は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、又は $-C(CF_3)_2-$ を表し、 A^6 はそれぞれ独立してシクロヘキサン環又はベンゼン環を表す。一般式 (1 2) を含む前記他のテトラカルボン酸二無水物としては、前記表 5、6 及び 8 における 2 - 3 ~ 2 - 7、2 - 11、2 - 14 ~ 2 - 16、2 - 18、2 - 19 及び 2 - 32 が挙げられる。

【 0 1 6 1 】

【 化 5 3 】



(13)

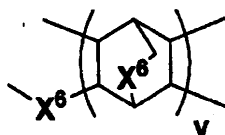
10

【 0 1 6 2 】

一般式 (1 3) 中、 R^{36} は H、又はメチルを表す。一般式 (1 3) を含む前記他のテトラカルボン酸二無水物としては、前記表 6 における 2 - 20 が挙げられる。

【 0 1 6 3 】

【 化 5 4 】



(14)

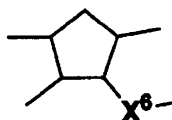
20

【 0 1 6 4 】

一般式 (1 4) 中、 X^6 はそれぞれ独立して単結合又は $-CH_2-$ を表し、 v は 1 又は 2 を表す。一般式 (1 4) を含む前記他のテトラカルボン酸二無水物としては、前記表 7 における 2 - 22 ~ 2 - 24 が挙げられる。

【 0 1 6 5 】

【 化 5 5 】



(15)

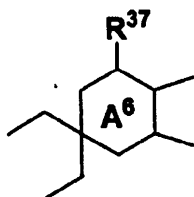
30

【 0 1 6 6 】

一般式 (1 5) 中、 X^6 は単結合又は $-CH_2-$ を表す。一般式 (1 5) を含む前記他のテトラカルボン酸二無水物としては、前記表 6 及び 7 における 2 - 12 及び 2 - 21 が挙げられる。

【 0 1 6 7 】

【 化 5 6 】



(16)

40

【 0 1 6 8 】

一般式 (1 6) 中、 R^{37} は H、メチル、エチル、又はフェニルを表し、 A^6 はシクロヘキサン環又はベンゼン環を表す。一般式 (1 6) を含む前記他のテトラカルボン酸二無水

50

物としては、前記表 8 における 2 - 3 5 及び 2 - 3 6 が挙げられる。

【 0 1 6 9 】

【 化 5 7 】



(17)

【 0 1 7 0 】

一般式 (1 7) 中、w 1 及び w 2 は 0 又は 1 を表す。ただし w 1 = 1 で w 2 = 0 であることはない。一般式 (1 7) を含む前記他のテトラカルボン酸二無水物としては、前記表 7 及び 8 における 2 - 3 0 及び 2 - 3 1 が挙げられる。

【 0 1 7 1 】

前記ポリアミック酸の原料の総量に対する、前記不飽和結合含有テトラカルボン酸二無水物及び前記不飽和結合含有ジアミン (すなわち A 成分) のモル比は、十分な液晶配向性を発現させる観点から、0 . 3 ~ 1 . 0 であることが好ましく、0 . 5 ~ 1 . 0 であることがより好ましい。他のテトラカルボン酸二無水物及びジアミン (すなわち B 成分) の使用量は、A¹ ~ A⁴ の構造、及び、得られるポリアミック酸の着色や光配向性、得られる光配向膜を用いる液晶表示素子の電気特性やプレチルト角等の諸物性に応じて適宜に決めることができる。

【 0 1 7 2 】

本発明の光配向膜は、前記ポリアミック酸の原料である前記テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させてなるポリアミック酸と、これを溶解させる溶媒とを含有する、ポリアミック酸の溶液 (ワニス) の膜を形成し、このポリアミック酸の膜に光を照射してポリアミック酸を配向させ、光を照射した膜中のポリアミック酸をイミド化させることによって得ることができる。

【 0 1 7 3 】

前記ポリアミック酸は、前述したテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応生成物であり、ポリイミドを主成分とする光配向膜を形成することができる成分である。このようなポリアミック酸としては、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとが等量で反応したポリアミック酸そのものの他に、例えば 1) ポリアミック酸を部分的に脱水閉環反応させた部分ポリイミド、又は 2) 前記ポリアミック酸の原料として用いるテトラカルボン酸二無水物の一部を有機ジカルボン酸に置き換えて反応させて得られたポリアミック酸 - ポリアミド共重合体を含む。このようなポリマーを本発明の光配向膜に用いる場合、イミド化に伴う液晶配向能力の増大効果が低下することがあるので、ポリイミドやポリアミドの割合はなるべく小さいほうがよい。また前記ポリアミック酸の重合度は特に限定されないが、例えば重量平均分子量が、配向膜の経時劣化を防ぐために 1 0 , 0 0 0 以上が好ましく、また取り扱い易さの点から 2 0 0 , 0 0 0 以下が好ましい。

【 0 1 7 4 】

前記溶媒には、前記ポリアミック酸及び後述する他の成分を溶解することができる公知の溶媒を用いることができる。このような溶媒には、例えば N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 、ジメチルホルムアミド (D M F) 、ジメチルアセトアミド (D M A c) 、ジメチルスルホキシド (D M S O) 、エチレングリコールモノブチルエーテル (B C) 、エチレングリコールモノエチルエーテル、γ - ブチロラクトン、の一種又はこれら二種類以上の混合物等が挙げられる。

【 0 1 7 5 】

光配向膜に要求される特性をさらに効果的に発現させる目的で、前記ポリアミック酸は他のポリアミック酸と混合して使用してもよい。(このような複数のポリマーをブレンドすることを「ポリマーブレンド」と呼ぶ。) このとき十分な光配向性を付与するため、本発明におけるポリアミック酸の含有量は他の固形分に対し 5 0 重量 % 以上が好適であり、8 0 重量 % 以上がさらに好適である。

10

20

30

40

50

【0176】

上記ポリマーブレンドにおいて薄膜化したときの表面エネルギーの値が異なる複数のポリマーでこれを行った場合、表面張力の低い成分は自発的に膜表面に偏析しやすい。このようなポリマーブレンドを行うことによって、光配向膜の表面に良好な液晶配向性を示す層を、バルク（膜中）に良好な電気的特性を発現する層を形成し、これら両方の特性に優れた配向膜を得る方法が、特開平8-43831号公報に開示されている。

【0177】

本発明においてもこのようなポリマーブレンドを行うことが出来る。このときプレチルト角を発現するポリアミック酸を表面張力の低い成分とし、より大きな表面張力を発現するポリマーとして、本発明におけるポリアミック酸を選択するのが、高い配向性や電圧保持率を光配向膜に付与する上で好ましい。このときプレチルト角を発現するポリアミック酸として本発明におけるポリアミック酸を使用してもよい。ブレンドされるポリマーの表面張力はポリアミック酸の構造（側鎖又はノ及びフッ素やケイ素の有無）や分子量等によって調整することができる。

10

【0178】

光配向膜としてのより良い特性を発現させるため、本発明におけるポリアミック酸は、他のさらに公知の全てのポリマーから選ばれる一種以上と混合されてもよい。このとき全ポリマー中に占める本発明におけるポリアミック酸の割合は、本発明の効果を発現させるため、50重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましい。

【0179】

本発明におけるポリアミック酸及び他の固形分の上記の溶媒中の濃度は特に限定されるものではなく、下記の種々の塗布法に合わせ、最適な値を選べばよい。通常、塗布時のムラやピンホール等を抑えるため、ワニス重量に対し、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは1～10重量%である。

20

【0180】

本発明におけるワニスに有機シリコン化合物を添加することは、光配向膜のガラス基板への密着性や硬さを調節する観点から好ましい。本発明におけるワニスに添加する有機シリコン化合物は特に限定されるものではないが、例えば、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニ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、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、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、ジメチルポリシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン等のシリコーンオイルが挙げられる。

30

【0181】

該有機シリコン化合物のワニスへの添加割合は、上記の光配向膜に要求される特性を損なうことなく、光配向膜を用いた液晶表示素子における表示不良を改善することが出来る範囲であれば特に制限はない。しかしながら、これらを多く添加すると、光配向膜としたとき液晶の配向不良が生ずることがある。したがって、これらの濃度はワニスに含有されるポリマーの重量に対し、0.01～5重量%の範囲であることが好ましく、特に好ましくは0.1～3重量%の範囲である。

40

【0182】

ポリアミック酸のカルボン酸残基と反応してポリアミック酸同士を繋ぐ、いわゆる架橋剤を本発明の液晶配向剤に添加すること、特性の経時劣化や環境による劣化を防ぐために重要である。このような架橋剤としては、特許第3049699号公報、特開2005-275360号公報、特開平10-212484号公報等に記載されているような多官能エポキシ、イソシアネート材料等が挙げられる。また架橋剤自身が反応して網目構造のポリマーとなり、ポリアミック酸もしくはポリイミドを用いて作製した液晶配向剤を用いる液晶配向膜の強度を向上するような材料も上記と同様な目的に使用することが出来る。こ

50

のような架橋剤としては、特開平 10 - 310608 号公報、特開 2004 - 341030 号公報等に記載されているような多官能ビニルエーテル、マレイミド、またはビスアリルナジイミド誘導体等が挙げられる。なお本発明に用いられる架橋剤はこれら以外でもよい。

【0183】

本発明の液晶配向剤の作製に用いられるポリマー（ポリアミク酸もしくはポリイミド）に対するこれらの架橋剤の割合は、本発明の効果を発現させるため、5 ~ 200 重量%の範囲が好ましく、10 ~ 100 重量%の範囲がより好ましい。

【0184】

液晶組成物に対し十分な配向性を発現する観点から、本発明の光配向膜は、以下の手順で製造されることが好ましい。

（１）前記ワニスを刷毛塗り法、浸漬法、スピナー法、スプレー法、印刷法等により基板上に塗布する。

（２）基板上に形成されたワニスの膜から、50 ~ 120 、好ましくは 80 ~ 100 で溶媒を蒸発させる。

（３）直線偏光を前記膜に照射して前記膜中のポリアミク酸を配向させる。

（４）ポリアミク酸を配向させた前記膜を 150 ~ 400 、好ましくは 180 ~ 280 で加熱しイミド化する。

【0185】

なお、本発明の光配向膜を液晶配向膜として用いた液晶表示素子において所定のプレチルト角を発現させたい場合、光を照射する際に基板に対し任意の角度から直線偏光を照射する方法や、基板に対し垂直方向からの直線偏光照射と任意の角度からの非偏光照射とを組み合わせる方法で行うことができる。

【0186】

さらに、ワニスの塗布前に基板表面上をシランカップリング剤で処理し、その上に成膜すれば、膜と基板との接着性が改善される。

【0187】

本発明の光配向膜の製造において、前記ポリアミク酸の配向には直線偏光が用いられる。ポリアミク酸主鎖は、直線偏光の照射によって、直線偏光の偏光方向に対して垂直な方向又は平行な方向に配向する。前記直線偏光は、前記膜中のポリアミク酸を配向させることができる光であれば特に限定されない。前記ポリアミク酸の光配向処理における直線偏光の照射量は $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。また直線偏光の波長は 300 ~ 400 nm であることが好ましい。直線偏光の膜表面に対する照射角度は特に限定されないが、液晶に対する強い配向規制力を発現させたい場合、膜表面に対してなるべく垂直であることが配向処理の時間を短縮する観点から好ましい。

【0188】

また本発明の光配向膜の製造において、プレチルト角を発現させたい場合に前記膜に照射される光は、偏光であっても非偏光であってもよい。プレチルト角を発現させたい場合に前記膜に照射される光の照射量は $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、その波長は 300 ~ 400 nm であることが好ましい。プレチルト角を発現させたい場合に前記膜に照射される光の前記膜表面に対する照射角度は特に限定されないが、30 ~ 60 ° であることが配向処理の時間を短縮する観点から好ましい。

【0189】

本発明の光配向膜は、液晶配向膜として用いられる場合に液晶に対する配向規制力を十分に発現させ、配向不良の惹起を抑制する観点から、下記式 α で求められる光配向膜におけるポリイミドの主鎖の配向指数 Δ が 0.5 以上であることが好ましい。配向指数 Δ は大きければ大きいほど良いが、光配向膜の製造時の生産性を上げ、また光配向膜の光分解による性能低下を抑制する観点から、30 以下であることが好ましく、0.9 ~ 1.0 であることがより好ましい。

$$\Delta = (|A_{\parallel} - A_{\perp}|) / \{ (A_{\parallel} + A_{\perp}) \times d \} \quad (\alpha)$$

【0190】

式(α)中、 $A_{\parallel}$ は、直線偏光の赤外光を光配向膜の表面に対して垂直に、かつ赤外光の偏光方向がポリイミドの主鎖の平均配向方向に平行になるように照射したときの波数 $1,360\text{ cm}^{-1}$ 付近のイミド環のC-N-C伸縮振動による吸収バンドのピーク値又は積分吸光度を表し、 $A_{\perp}$ は、直線偏光の赤外光を光配向膜の表面に対して垂直に、かつ赤外光の偏光方向がポリイミドの主鎖の平均配向方向に垂直になるように照射したときの波数 $1,360\text{ cm}^{-1}$ 付近のイミド環のC-N-C伸縮振動による吸収バンドのピーク値又は積分吸光度を表す。 d は光配向膜の膜厚(nm)である。

【0191】

$A_{\parallel}$ 及び $A_{\perp}$ は、赤外線分光光度計(好ましくはFT-IR)の光源と、基板とその表面に形成された光配向膜とを有する試料を保持する試料ホルダーとの間に偏光子を配置し、ポリイミドの主鎖の配向方向が偏光子の偏光方向と平行になるようにして試料ホルダーに前記試料を固定し、赤外吸光度を測定し、試料を試料ホルダーに固定した状態で偏光子を90度回転させて偏光子を通過した赤外光の偏光方向がポリイミドの主鎖の配向方向と垂直になるようにして赤外吸光度を測定することによって求めることができる。なお、この方法では、シリコンやフッ化カルシウム(ホタル石： CaF_2)等赤外光が透過する基板上に作製された試料が用いられる。

【0192】

d は段差計又はエリブソメータ等の公知の膜厚測定装置によって測定することができる。また d は、前記ワニスの粘度や基板へのワニスの塗布条件によって調整することができる。前記ワニスの粘度は、ポリアミック酸等の固形分の濃度や、ワニスの養生(攪拌時間)によって調整することができる。

【0193】

また光配向膜におけるポリイミドの主鎖の平均配向方向は、光配向膜の表面に対して垂直な方向から光配向膜を見たときにポリイミドの主鎖が平均して配向している方向を言い、直線偏光の赤外光を光配向膜の表面に対して垂直に照射しながら、光配向膜の表面に対する垂線を回転軸として光配向膜を回転させたときの $A_{\parallel}$ - $A_{\perp}$ の正負及びその値によって判断することができる。つまり $A_{\parallel}$ - $A_{\perp}$ が正でありかつ最大値であるとき、ポリイミド主鎖の平均配向方向は直線偏光の偏光方向と平行であり、負でありかつ最小値であるとき、ポリイミドの主鎖の平均配向方向は直線偏光の偏光方向に対して垂直である。

【0194】

本発明の光配向膜は、液晶ディスプレイ用の液晶組成物の配向用途以外に、光学補償材やその他すべての液晶材料の配向制御に用いることができる。

【0195】

本発明は、対向配置されている一对の基板と、前記一对の基板それぞれの対向している面の一方又は両方に形成されている電極と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に形成された液晶層とを有する液晶表示素子において、前記液晶配向膜が本発明の光配向膜である液晶表示素子を提供する。

【0196】

前記基板は、その用途に応じて適当な基板が用いられる。前記基板は、表示の観点によれば、ガラス等の透明の基板が好ましく、光配向膜におけるポリイミド主鎖の配向指数 Δ を確認する観点によれば、シリコンやフッ化カルシウム等の赤外光を透過する基板が好ましい。

【0197】

前記電極は、基板の一面に形成される電極であれば特に限定されない。このような電極には、例えばITOや金属の蒸着膜等が挙げられる。また電極は、基板の一方の面の全面に形成されていてもよいし、例えばパターン化されている所望の形状に形成されていてもよい。電極の前記所望の形状には、例えば櫛型又はジグザグ構造等が挙げられる。電極は、一对の基板のうちの一方の基板に形成されていてもよいし、両方の基板に形成されていてもよい。電極の形成の形態は液晶表示素子の種類に応じて異なり、例えばIPS型液晶

表示素子の場合は前記一对の基板の一方に電極が配置され、その他の液晶表示素子の場合は前記一对の基板の双方に電極が配置される。前記基板又は電極の上に前記液晶配向膜が形成される。

【0198】

前記液晶層は、液晶配向膜が形成された面が対向している前記一对の基板によって液晶組成物が挟持される形で形成される。液晶層の形成では、微粒子や樹脂シート等の、前記一对の基板の間に介在して適当な間隔を形成するスペーサを必要に応じて用いることができる。

【0199】

前記液晶組成物には、特に限定されず公知の液晶組成物を用いることができる。

10

【0200】

本発明の光配向膜は、液晶配向膜として液晶表示素子を形成したときに、公知の全ての液晶組成物に対してその特性を改善できるが、前述した方法によって製造された本発明の光配向膜は、特に、ラビング処理の行いにくい大画面ディスプレイの配向欠陥改善に効果が大きい。このような大画面ディスプレイはTFTにより駆動制御されている。またこのようなTFT型液晶表示素子に使用される液晶組成物は、特許第3086228号公報、特許2635435号公報、特表平5-501735号公報、及び特開平9-255956号公報に記載されている。したがって本発明の光配向膜は、これらに記載された液晶組成物と組み合わせて用いるのが好ましい。

【0201】

20

VA方式の液晶表示素子においては、視野角を改善するため、電場をかけたときに倒れる液晶組成物の方向を放射状に制御することが行われている。その方法の1つとして、光配向膜の上にマスクを置き、複数の配向処理を行うことが検討されている。本発明の光配向膜はこのような配向分割を行う上でも好適である。

【0202】

本発明の液晶表示素子におけるプレチルト角は、例えば中央精機製液晶特性評価装置OMS-CA3型を用いて、Journal of Applied Physics, Vol. 48, No. 5, p. 1783-1792 (1977)に記載されているクリスタルローテーション法によって測定することができる。

【0203】

30

本発明の液晶表示素子は、液晶表示素子の信頼性に係る電気特性において優れている。このような電気特性としては、電圧保持率及びイオン密度が挙げられる。

【0204】

電圧保持率(VHR)は、フレイム周期間に液晶表示素子に印加された電圧が液晶表示素子に保持される割合であり、液晶表示素子の表示特性を示す。本発明の液晶表示素子は、4.5V及び周波数30Hzの矩形波を用い、60の温度の条件で測定される電圧保持率が90.0%以上であり、4.5Vおよび周波数0.3Hzの矩形波を用い、60の温度の条件で測定される電圧保持率が85.0%以上であることが、表示不良を防ぐ観点から好ましい。

【0205】

40

イオン密度は、液晶表示素子内の不純物イオンの挙動を示す指標であることが知られている。本発明の液晶表示素子は、イオン密度が500pC以下であることが、液晶表示素子の焼き付きを防ぐ観点から好ましい。

【実施例】

【0206】

以下実施例により、本発明の光配向膜における実際の製法及び効果を具体的に示す。実施例中、NMRはジメチルスルホキシド中で測定した。分子量の測定はGPCを用い、ポリスチレンを標準溶液とし、溶出液はDMFを用いた。粘度は、回転粘度計(東機産業株式会社製、TV-20)を用い測定した。光照射は井内盛栄堂製250W高圧水銀灯を用い、波長310~380nm付近の紫外線を照射した。照射は室温、空気中で行った。な

50

お本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 2 0 7 】

液晶表示素子の評価法

以下に実施例で用いた液晶表示素子の評価法を記載する。

1．配向性

偏光顕微鏡観察による目視により行った。

2．プレチルト角

クリスタルローテーション法により行った。

3．電圧保持率

「水嶋他、第14回液晶討論会予稿集 p78」に記載の方法により、二通りの測定方法で行った。第一の測定条件は、ゲート幅69 μ s、周波数30Hz、波高 $\pm$ 4.5Vであり、温度60で行った。第二の測定条件は、ゲート幅69 μ s、周波数0.3Hz、波高 $\pm$ 4.5Vであり、温度60で行った。

10

4．液晶中のイオン量測定（イオン密度）

応用物理、第65巻、第10号、1065（1996）に記載の方法に従い、東陽テクニカ社製、液晶物性測定システム6254型を用いて測定した。周波数0.01Hzの三角波を用い、 $\pm$ 10Vの電圧範囲、温度60で測定した。

5．偏光IR

FT-IR装置（分光器：Mattson Galaxy 3020、検出器：mercury cadmium telluride）を用い、測定温度32、積算400

20

6．膜厚測定

エリプソメータ（溝尻光学工業所 DVA-FL3G）を用い、632.8nmのレーザー光を照射して測定した。

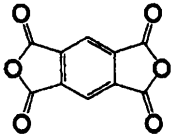
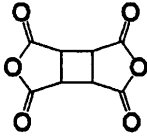
【 0 2 0 8 】

実施例 1

下記組成からなるワニスAの調製

【 0 2 0 9 】

【 化 5 8 】

	mol%	
	50	4,4'-Diaminotolane
	25	PMDA
	25	CBTA

30

40

【 0 2 1 0 】

4,4'-ジアミノトラン（1.2534g、6.018mmol）をNMP（N-メチル-2-ピロリドン、22.5g）に溶解し、PMDA（0.5901g、3.009mmol）及びCBTA（0.6564g、3.009mmol）を室温以下に保ちながら加えた。2時間攪拌後、BC（エチレングリコールモノブチルエーテル、22.5g）を加えた。このものの粘度は350mPa・sであった。この溶液を60で約4時間攪拌したところ、粘度33mPa・sのワニスを得た（重量平均分子量；45,000）。

【 0 2 1 1 】

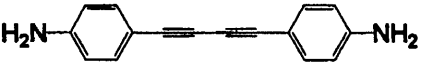
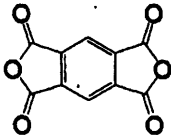
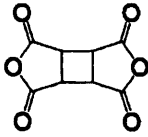
50

実施例 2

下記組成からなるワニス B の調製

【 0 2 1 2 】

【 化 5 9 】

		mol%	
	4,4'-Diaminodiphenyl-1,4-butyne	50	
	PMDA	25	10
	CBTA	25	

【 0 2 1 3 】

4, 4' - ジアミノジフェニル - 1, 4 - ブタジイン (1 . 3 2 1 6 g、5 . 6 9 0 m m o l) を N M P (2 2 . 5 g) に溶解し、P M D A (0 . 6 2 0 5 g、2 . 8 4 5 m m o l) 及び C B T A (0 . 5 5 7 9 g、2 . 8 4 5 m m o l) を室温以下に保ちながら加えた。2 時間攪拌後、B C (2 2 . 5 g) を加えた。このものの粘度は 1 7 0 m P a ・ s であった。この溶液を 6 0 で約 2 時間攪拌したところ、粘度 2 8 m P a ・ s のワニスを得た (重量平均分子量 ; 3 7 , 0 0 0) 。

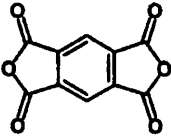
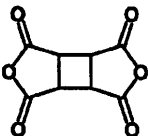
【 0 2 1 4 】

実施例 3

下記組成からなるワニス C の調製

【 0 2 1 5 】

【 化 6 0 】

		mol%	
	4,4'-Diaminostilbene	50	30
	PMDA	25	
	CBTA	25	40

【 0 2 1 6 】

4, 4' - ジアミノスチルベン (1 . 2 5 9 0 g、5 . 5 9 2 m m o l) を N M P (2 2 . 5 g) に溶解し、P M D A (0 . 6 5 3 5 g、2 . 9 9 6 m m o l) 及び C B T A (0 . 5 8 7 5 g、2 . 9 9 6 m m o l) を室温以下に保ちながら加えた。2 時間攪拌後、B C (2 2 . 5 g) を加えた。このものの粘度は 1 4 0 m P a ・ s であった。この溶液を 6 0 で約 2 時間攪拌したところ、粘度 3 2 m P a ・ s のワニスを得た (重量平均分子量 ; 4 6 , 0 0 0) 。

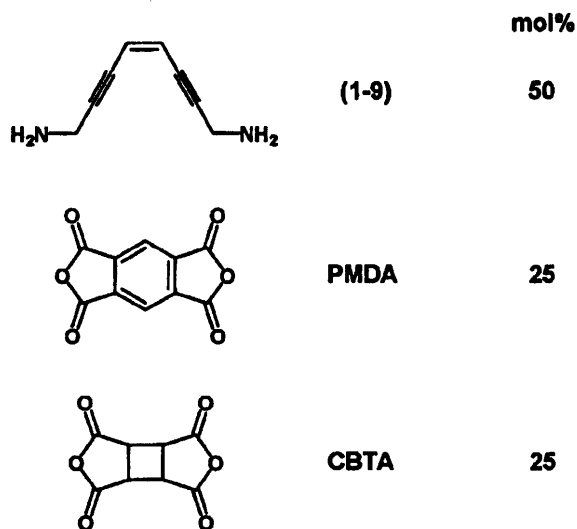
【 0 2 1 7 】

実施例 4

化合物 (1 - 9) の合成及びこれを用いた下記ワニス D の合成

【 0 2 1 8 】

【 化 6 1 】



10

20

【 0 2 1 9 】

(ワニスの合成)

US 6 5 1 4 9 9 5 又は J . A m . C h e m . S o c . , 1 2 3 , 9 6 7 5 (2 0 0 1) に従って合成した化合物 (1 - 9) (0 . 9 8 2 9 g 、 7 . 3 2 5 m m o l) を N M P (2 2 . 5 g) に溶解し、PMDA (0 . 7 1 8 3 g 、 3 . 6 6 3 m m o l) 及び C B T A (0 . 7 9 8 9 g 、 3 . 6 6 3 m m o l) を室温以下に保ちながら加えた。60 で2時間攪拌後、BC (2 2 . 5 g) を加えた。このものの粘度は 2 1 0 m P a ・ s であった。この溶液を 6 0 で約4時間攪拌したところ、粘度 3 1 m P a ・ s のワニスを得た (重量平均分子量 ; 3 8 , 0 0 0) 。

30

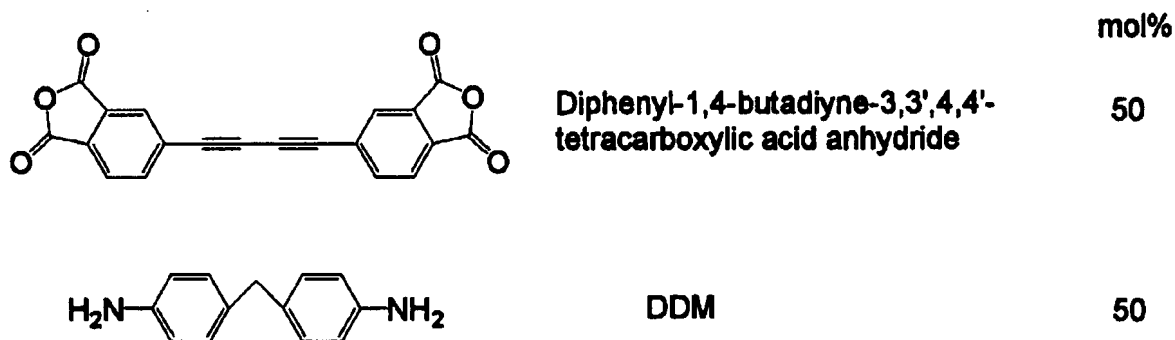
【 0 2 2 0 】

実施例 5

下記組成からなるワニス E の調製

【 0 2 2 1 】

【 化 6 2 】



40

【 0 2 2 2 】

DDM (1 . 8 3 4 0 g 、 9 . 2 5 0 m m o l) を N M P (2 2 . 5 g) に溶解し、ジフェニル - 1 , 4 - ブタジイン - 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラカルボン酸二無水物 (3 . 1 6 6 0 g 、 9 . 2 5 0 m m o l) を室温以下に保ちながら加えた。2時間攪拌後、BC (2 2 . 5 g) を加えた。このものの粘度は 5 8 m P a ・ s であった。この溶液を 5 0 で約1時間攪拌したところ、粘度 3 0 m P a ・ s のワニスを得た (重量平均分子量 ; 4 9

50

, 0 0 0)。

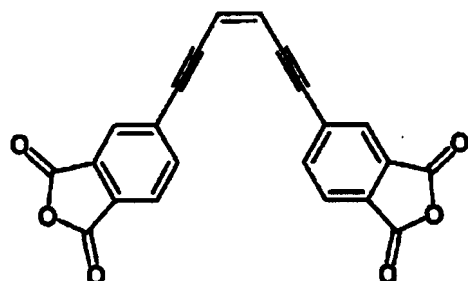
【 0 2 2 3 】

実施例 6

化合物 (2 - 7) の合成及びこれを用いた下記ワニス F の合成

【 0 2 2 4 】

【 化 6 3 】



(2-7)

mol%

50

10



DDM

50

【 0 2 2 5 】

(化合物 (2 - 7) の合成)

4 - エチニルフタル酸 ジエチルエステル (1 0 . 0 g 、 4 1 m m o l) 、 シス - 1 , 2 - ジクロロエチレン (2 . 0 g 、 2 1 m m o l) 、 P d (P P h ₃) ₄ (1 . 1 5 g 、 1 . 0 m m o l) 、 C u I (0 . 3 8 g 、 2 . 0 m m o l) の混合物をジブチルアミン (5 0 m L) 中、窒素雰囲気下、室温で 2 4 時間反応させた。溶媒を減圧留去後、残さをカラムクロマトグラフィー (シリカゲル / トルエン : 酢酸エチル = 5 : 1 (v / v)) で精製し、目的とする化合物を得た。 1 7 . 3 g 、収率 8 2 % 。

【 0 2 2 6 】

得られた化合物 (1 7 . 0 g 、 3 2 . 9 m m o l) をエタノール (8 0 m L) 中に溶解し、 1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 (6 0 m L) を加え、 1 時間還流した。冷却後、溶媒を留去し、残さに 6 M 塩酸 1 0 0 m L を加えた。析出した沈殿をろ過し、 1 0 0 で 1 0 時間真空乾燥することによって、目的物を得た。 1 1 . 7 g 、収率 9 1 % 。

【 0 2 2 7 】

得られた化合物 (1 1 . 0 g 、 2 7 . 2 m m o l) 及び無水酢酸 (5 0 m l) の混合物を 3 時間還流した。冷却後、析出した沈殿をろ過し、 8 0 で 5 時間真空乾燥することによって、目的の化合物 (2 - 7) を得た。 7 . 4 g 、収率 7 4 % 。得られた化合物 (2 - 7) の ¹H NMR スペクトルのピークを以下に示す。

¹H NMR (p p m) ; 8 . 0 0 (d , 2 H , J = 1 . 5 0 H z) , 7 . 9 6 (d d , 2 H , J = 8 . 0 0 , 1 . 5 0 H z) , 7 . 7 8 (d d , 2 H , J = 8 . 0 0 , 1 . 5 0 H z) , 6 . 5 2 (s , 2 H) 。

【 0 2 2 8 】

(ワニスの合成)

化合物 (2 - 7) (1 . 6 2 5 1 g 、 4 . 4 1 3 m m o l) を N M P (2 2 . 5 g) に溶解し、 D D M (0 . 8 7 4 8 g 、 4 . 4 1 3 m m o l) を室温以下に保ちながら加えた。 6 0 で 2 時間攪拌後、 B C (2 2 . 5 g) を加えた。このものの粘度は 1 2 7 m P a ・ s であった。この溶液を 6 0 で約 4 時間攪拌したところ、粘度 3 7 m P a ・ s のワニスを得た (重量平均分子量 ; 4 9 , 0 0 0) 。

【 0 2 2 9 】

実施例 7

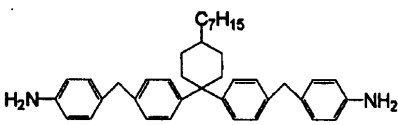
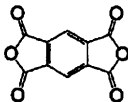
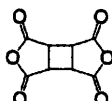
下記組成からなるワニス G の調製

40

50

【 0 2 3 0 】

【 化 6 4 】

	4,4'-Diaminodiphenyl-1,4-butyne	mol%	40
	(1-40)		10
	PMDA		25
	CBTA		25

10

【 0 2 3 1 】

4, 4' - ジアミノジフェニル - 1, 4 - ブタジイン (0 . 9 2 5 6 g、 3 . 9 8 5 m m o l)、及び化合物 (1 - 4 0) (0 . 5 4 2 7 g、 0 . 9 9 6 2 m m o l) を N M P (2 2 . 5 g) に溶解し、 P M D A (0 . 5 4 3 2 g、 2 . 4 9 1 m m o l) 及び C B T A (0 . 4 8 8 4 g、 2 . 4 9 1 m m o l) を室温以下に保ちながら加えた。2 時間攪拌後、 B C (2 2 . 5 g) を加えた。このものの粘度は 9 8 m P a ・ s であった。この溶液を 6 0 で約 2 時間攪拌したところ、粘度 2 7 m P a ・ s のワニスを得た (重量平均分子量 ; 4 6 , 0 0 0)。

20

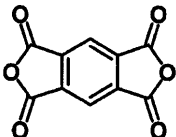
【 0 2 3 2 】

実施例 8

下記組成からなるワニス H の調製

【 0 2 3 3 】

【 化 6 5 】

	(1-10)	mol%	50
	PMDA		50

30

【 0 2 3 4 】

J . A m . C h e m . S o c . , 6 8 , 2 6 0 0 (1 9 4 6) に従って合成した 4 - アミノ - 4' - プロモジフェニルメタン (7 4 g、 2 8 0 m m o l)、トリメチルシリルアセチレン (3 0 g、 3 1 0 m m o l)、PdCl₂(PPh₃)₂ (4 . 9 g、 7 . 0 m m o l)、およびヨウ化銅 (2 . 6 g、 1 4 . 0 m m o l) の混合物をトリエチルアミン (1 5 0 m l) 中 5 0 で 3 0 分攪拌し、その後 3 時間還流させた。冷却後溶媒を減圧留去した。残さにトルエン (3 0 0 m l) を加え、純水 (3 0 0 m l) で 3 回洗浄した。有機層を無水 M g S O₄ で乾燥し、ろ過後溶媒を減圧流去した。得られた 4 - アミノ - 4' - トリメチルシリルエチニルジフェニルメタンの粗生成物は精製せずに次の反応に用いた。

40

【 0 2 3 5 】

上記生成物 (8 2 g、 2 9 0 m m o l) にテトラブチルアンモニウムフロリド T H F 溶液

50

(1 M、293 mL) を室温以下で加えた。室温で一晩攪拌した後、溶媒を減圧留去した。上記と同様にトルエン-純水系で抽出操作を行った後、乾燥および溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/トルエン)で精製し、4-アミノ-4'-エチルジフェニルメタンを得た。収量48 g、収率82%。

【0236】

上記化合物(5.0 g、24 mmol)、1,4-ジヨードベンゼン(3.6 g、11 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (840 mg、1.2 mmol)、およびヨウ化銅(460 mg、2.4 mmol)の混合物をトリエチルアミン(30 mL)中50℃で30分攪拌し、その後3時間還流させた。冷却後溶媒を減圧留去した。残さをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/塩化メチレン→塩化メチレン:メタノール=50:1(v/v))で精製し、目的とする化合物(1-10)を得た。収量1.5 g、収率26%。得られた化合物(1-10)の ^1H NMRスペクトルのピークを以下に示す。

^1H NMR; 7.48 (s, 4H)、7.43 (d, 4H, $J=8.15\text{ Hz}$)、7.16 (d, 4H, $J=8.15\text{ Hz}$)、6.97 (d, 4H, $J=8.20\text{ Hz}$)、6.64 (d, 4H, $J=8.40\text{ Hz}$) 3.89 (s, 4H)、3.59 (br s, 4H) .

【0237】

化合物(1-10)(0.8642 g、1.769 mmol)をNMP(11.2 g)に溶解し、PMDA(0.3858 g、1.769 mmol)を室温以下に保ちながら加えた。60℃で2時間攪拌後、BC(11.2 g)を加えた。その後70℃で約3時間攪拌することによって、粘度40 mPa・sのワニスHを得た(重量平均分子量; 96,000)。

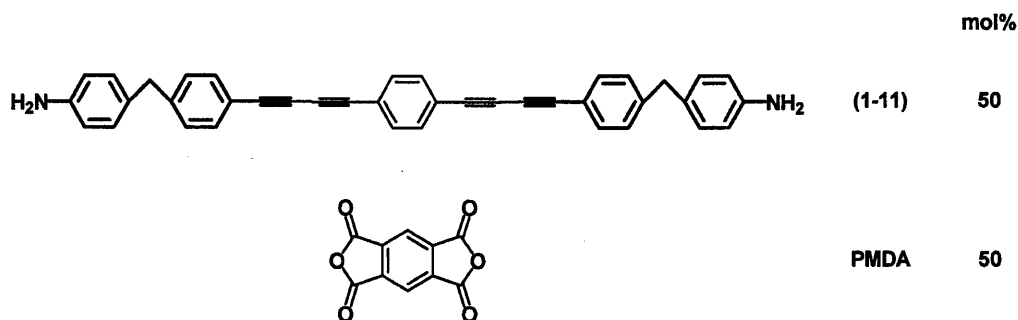
【0238】

実施例9

下記組成からなるワニスIの調製

【0239】

【化66】



【0240】

上記4-アミノ-4'-エチルジフェニルメタン(5.0 g、24 mmol)、Tetrahedron Lett., 40, 8579, (1999)に従って合成した1,4-ジヨードエチルベンゼン(4.5 g、12 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (840 mg、1.2 mmol)、およびヨウ化銅(460 mg、2.4 mmol)の混合物をトリエチルアミン(30 mL)中50℃で30分攪拌し、その後3時間還流させた。冷却後溶媒を減圧留去した。残さをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/塩化メチレン→塩化メチレン:メタノール=50:1(v/v))で精製し、目的とする化合物(1-11)を得た。収量2.2 g、収率17%。得られた化合物(1-11)の ^1H NMRスペクトルのピークを以下に示す。

^1H NMR; 7.40 (s, 4H)、7.36 (d, 4H, $J=8.20\text{ Hz}$)、7.18 (d, 4H, $J=8.20\text{ Hz}$)、6.97 (d, 4H, $J=8.40\text{ Hz}$)、6.64 (d, 4H, $J=8.40\text{ Hz}$) 3.89 (s, 4H)、3.60 (br s, 4H) .

【0241】

化合物(1-11)(0.8888g、1.656mmol)をNMP(11.2g)に溶解し、PMDA(0.3612g、1.656mmol)を室温以下に保ちながら加えた。60で2時間攪拌後、BC(11.2g)を加えた。その後70で約2時間攪拌することによって、粘度38mPa・sのワニスIを得た(重量平均分子量; 83,000)。

【0242】

実施例10

サンプル瓶にワニスAを3g計り取り、BCを加え5gとした。片面にITO電極を設けた透明ガラス基板上に、この約3重量%のポリアミック酸溶液を滴下し、スピナー法により塗布した(2,300rpm、15秒)。塗布後、基板を80で5分間加熱し、溶媒を蒸発させた後、偏光板を介して直線偏光を照射した(365nmでエネルギー約5J/cm²)。光照射後の基板をオープン中で23030分間加熱処理し、膜厚約60nmの光配向膜を得た。

10

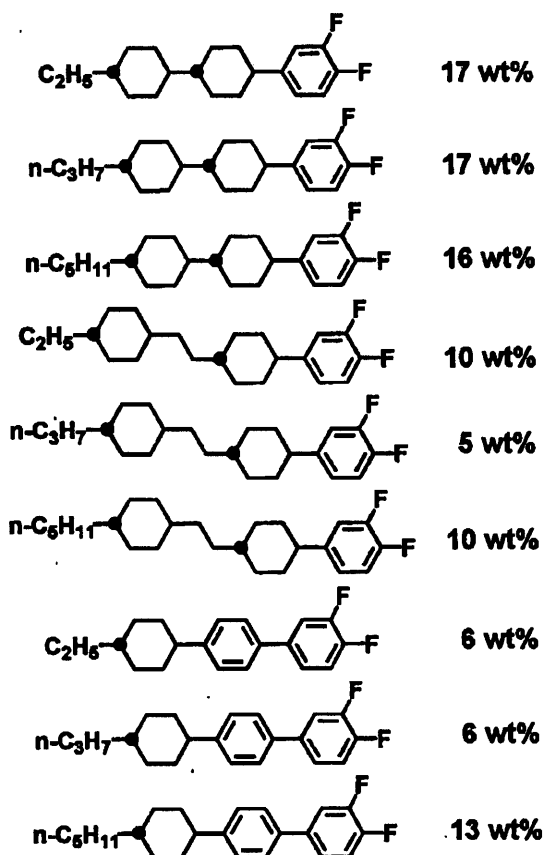
【0243】

ITO電極上に上記の光配向膜が形成された基板2枚を、それぞれの光配向膜について照射された直線偏光の偏光方向が平行になるように、かつ光配向膜が形成されている面を対向させ、さらに対向する光配向膜の間に液晶組成物を注入させるための空隙を形成して合わせ、セル厚7μmの液晶セルA(液晶表示素子)を組み立てた。このセルに下記に示す液晶組成物Aを注入した。

20

【0244】

【化67】



30

40

【0245】

この液晶セルAを目視により観察したところ、液晶が流動した方向に沿って液晶が並びいわゆる流動配向が若干観察された。この液晶セルAを110で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで冷却した。この液晶セルAを顕微鏡で観察したところ、液晶の

50

配向欠陥は観察されなかった。偏光顕微鏡をクロスニコル状態にし、液晶セル A を回転させたときの明瞭な明及び暗状態となった（微小な白点はギャップ剤による光ぬけ）。液晶セル A の暗状態の写真を図 1 に示す。

【 0 2 4 6 】

この液晶セル A のプレチルト角、VHR（電圧保持率）及びイオン密度を以下の表 9 に示す。

【 0 2 4 7 】

【 表 9 】

表 9

プレチルト角 (度)	0. 1
VHR (%) 30Hz	99. 1
0. 3Hz	90. 5
イオン密度 (pC)	220

10

【 0 2 4 8 】

実施例 1 1

ワニス A をワニス B に変えた以外は、上記実施例 1 0 と同様な方法で液晶セル B を作製した。この液晶セル B ではアイソトロピック処理前に流動配向は観察されなかった。アイソトロピック処理後、偏光顕微鏡で液晶セル B を写真観察したところ、液晶には配向欠陥はなく、液晶組成物はきれいに配向していることがわかった。また液晶セル B を回転させたとき明瞭な明及び暗状態が観察された。液晶セル B の暗状態の写真を図 2 に示す（微小な白点はギャップ剤による光ぬけ）。またこの液晶セル B のプレチルト角、VHR 及びイオン密度を以下の表 1 0 に示す。

20

【 0 2 4 9 】

【 表 1 0 】

表 1 0

プレチルト角 (度)	0. 0
VHR (%) 30Hz	99. 0
0. 3Hz	90. 0
イオン密度 (pC)	261

30

【 0 2 5 0 】

実施例 1 2

ワニス A をワニス C に変えた以外は、上記実施例 1 0 と同様な方法で液晶セル C を作製した。この液晶セル C ではアイソトロピック処理前に流動配向が若干観察された。アイソトロピック処理後、偏光顕微鏡で液晶セル C を写真観察したところ、液晶には配向欠陥はなく、液晶組成物はきれいに配向していることがわかった。液晶セル C を回転させたときの明及び暗状態も実施例 1 0 とほぼ同様な結果であった。またこの液晶セル C のプレチルト角、VHR 及びイオン密度を以下の表 1 1 に示す。

40

【 0 2 5 1 】

【表 1 1】

表 1 1

プレチルト角 (度)	0. 1
VHR (%) 30Hz	98. 5
0. 3Hz	87. 2
イオン密度 (pC)	340

【0 2 5 2】

10

実施例 1 3

ワニス A をワニス E に変えた以外は、上記実施例 1 0 と同様な方法で液晶セル E を作製した。この液晶セル E ではアイソトロピック処理前に流動配向は観察されなかった。アイソトロピック処理後、偏光顕微鏡で液晶セル E を写真観察したところ、液晶には配向欠陥はなく、液晶組成物はきれいに配向していることがわかった。液晶セル E を回転させたときの明及び暗状態も実施例 1 1 とほぼ同様な結果であった。またこの液晶セル E のプレチルト角、VHR 及びイオン密度を以下の表 1 2 に示す。

【0 2 5 3】

【表 1 2】

表 1 2

20

プレチルト角 (度)	0. 0
VHR (%) 30Hz	99. 2
0. 3Hz	90. 5
イオン密度 (pC)	154

【0 2 5 4】

実施例 1 4

ワニス A をワニス G に変え、直線偏光を基板に対し 70 度の角度から照射した以外は、上記実施例 1 0 と同様な方法で液晶セル G を作製した。この液晶セル G ではアイソトロピック処理前に流動配向は観察されなかった。アイソトロピック処理後、偏光顕微鏡で液晶セル G を写真観察したところ、液晶には配向欠陥はなく、液晶組成物はきれいに配向していることがわかった。液晶セル G を回転させたときの明及び暗状態も実施例 1 1 とほぼ同様な結果であった。またこの液晶セル G のプレチルト角、VHR 及びイオン密度を以下の表 1 3 に示す。

30

【0 2 5 5】

【表 1 3】

表 1 3

40

プレチルト角 (度)	2. 3
VHR (%) 30Hz	99. 2
0. 3Hz	90. 4
イオン密度 (pC)	181

【0 2 5 6】

実施例 1 5

ワニス A をワニス H に変えた以外は、上記実施例 1 0 と同様な方法で液晶セル H を作製した。この液晶セル H ではアイソトロピック処理前に流動配向が若干観察された。アイソ

50

トロピック処理後、偏光顕微鏡で液晶セルHを写真観察したところ、液晶には配向欠陥はなく、液晶組成物はきれいに配向していることがわかった。液晶セルHを回転させたときの明及び暗状態も実施例10とほぼ同様な結果であった。またこの液晶セルHのプレチルト角、VHR及びイオン密度を以下の表14に示す。

【0257】

【表14】

表14

プレチルト角 (度)	0.1
VHR (%) 30Hz	90.3
0.3Hz	83.4
イオン密度 (pC)	580

10

【0258】

実施例16

ワニスAをワニスIに変えた以外は、上記実施例10と同様な方法で液晶セルIを作製した。この液晶セルIではアイソトロピック処理前に流動配向は察されなかった。アイソトロピック処理後、偏光顕微鏡で液晶セルIを写真観察したところ、液晶には配向欠陥はなく、液晶組成物はきれいに配向していることがわかった。液晶セルIを回転させたときの明及び暗状態も実施例11とほぼ同様な結果であった。またこの液晶セルIのプレチルト角、VHR及びイオン密度を以下の表15に示す。

20

【0259】

【表15】

表15

プレチルト角 (度)	0.1
VHR (%) 30Hz	90.5
0.3Hz	84.7
イオン密度 (pC)	450

30

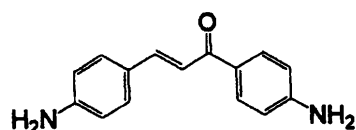
【0260】

比較例1

特開平11-15001号公報に記載されている4,4'-ジアミノカルコンを用い、以下の組成で実施例1と同様にワニスJを調製した(粘度; 14 mPa·s、重量平均分子量; 24,000)。

【0261】

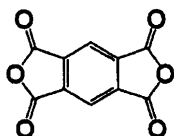
【化 6 8】



4,4'-Diaminocalcone

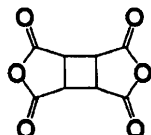
mol%

50



PMDA

25



CBTA

25

10

【 0 2 6 2】

ワニス A の代わりにワニス J を用いた以外は、実施例 10 と同様な方法で液晶セル J を製作した。偏光顕微鏡で液晶セル J を観察したところ、アイソトロピック処理前において著しい流動配向が観察された。アイソトロピック処理後に偏光顕微鏡で観察したところ、液晶には著しい配向欠陥が観察された。液晶セル J の暗状態を表した偏光顕微鏡写真を図 3 に示す。またこの液晶セル H のプレチルト角、VHR 及びイオン密度を以下の表 16 に示す。

20

【 0 2 6 3】

【表 1 6】

表 1 6

プレチルト角 (度)	0. 0
VHR (%) 30Hz	95. 7
0. 3Hz	73. 4
イオン密度 (pC)	1070

30

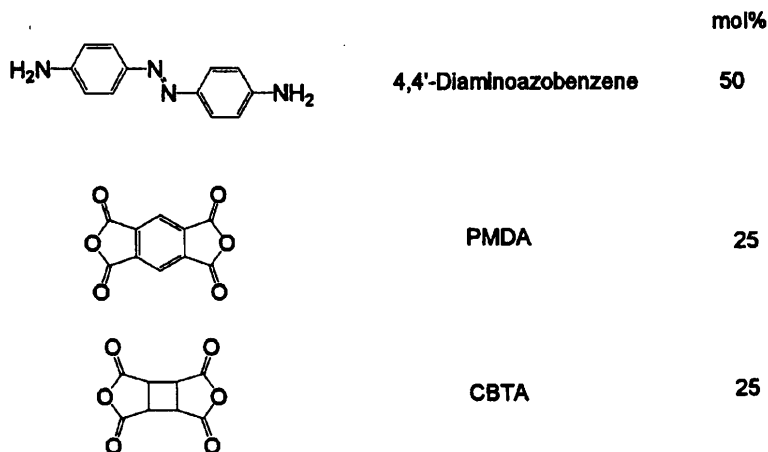
【 0 2 6 4】

比較例 2

Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 412, 293 (2004) に記載されている 4, 4' - ジアミノアゾベンゼンを用い、以下の組成で実施例 1 と同様にワニス K を調製した (粘度 ; 37 mPa · s、重量平均分子量 ; 58, 000)。

【 0 2 6 5】

【化 6 9】



10

【 0 2 6 6】

ワニス A の代わりにワニス K を用いた以外は、実施例 10 と同様な方法で液晶セル K を製作した。偏光顕微鏡で液晶セル K を観察したところ、この液晶セル K ではアイソトロピック処理前に流動配向は観察されなかった。アイソトロピック処理後、配向欠陥は観察されずきれいな配向が観察された。液晶セル K を回転させたときの明及び暗状態も実施例 11 とほぼ同様な結果であった。またこの液晶セル K のプレチルト角、VHR 及びイオン密度を以下の表 17 に示す。この系の場合配向性は良好であるが、電気特性が悪いことが分かる。

20

【 0 2 6 7】

【表 17】

表 17

プレチルト角 (度)	0. 0
VHR (%) 30Hz	96. 5
0. 3Hz	78. 8
イオン密度 (pC)	850

30

【 0 2 6 8】

比較例 3

230 30 分間のポリアミック酸膜の加熱処理後に直線偏光を照射した以外は実施例 11 と同様な方法で液晶セル L を作製した。偏光顕微鏡で液晶セル L を観察したところ、アイソトロピック処理前において流動配向が観察された。アイソトロピック処理後に偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が観察された。液晶セル L の暗状態を表した偏光顕微鏡写真を図 4 に示す。またこの液晶セル L のプレチルト角、VHR 及びイオン密度を以下の表 18 に示す。

40

【 0 2 6 9】

【表 18】

表 18

プレチルト角 (度)	0. 0
VHR (%) 30Hz	95. 1
0. 3Hz	40. 0
イオン密度 (pC)	1160

50

【 0 2 7 0 】

上記実施例と比較例との比較で明らかなように、本発明の光配向膜を有する液晶表示素子は、その液晶において欠陥のない良好な配向性を示し、またVHRが高く、イオン密度も小さい。

【 0 2 7 1 】

実施例 17 ~ 21

基板をシリコン基板に変えた以外は実施例 10、11、12、15、及び16と同様な方法に従って光配向膜を作製した。この光配向膜の配向指数 Δ を偏光IRによって測定した結果を以下の表19に示す。

【 0 2 7 2 】

10

【表 19】

表19

実施例	ワニス	配向指数 Δ	膜厚 (nm)
17	A	0.91	83.0
18	B	1.51	70.8
19	C	0.99	73.9
20	H	0.85	79.3
21	I	1.23	75.3

【 0 2 7 3 】

20

比較例 4 及び 5

基板をシリコン基板に変えた以外は比較例 1 及び 3 と同様な方法に従って光配向膜を作製した。この光配向膜の配向指数 Δ を偏光IRによって測定した結果を以下の表20に示す。

【 0 2 7 4 】

【表 20】

表20

比較例	ワニス	配向指数 Δ	膜厚 (nm)
4	J	0.00	76.6
5	B	0.00	79.0

30

【 0 2 7 5 】

表19及び表20から明らかなように、実施例17~21の光配向膜は、0.5以上、より詳しくは0.85以上の配向指数 Δ を示しており、特に実施例17~19及び21の光配向膜は、0.5以上、より詳しくは0.9以上の配向指数 Δ を示しており、高い液晶配向能を有することがわかる。一方、比較例4及び5の光配向膜は全く液晶配向能を持たないことが想像できる。

【 0 2 7 6 】

40

なお、前記第一の測定条件による電圧保持率は、高いほど良く、好ましくは90.0%以上、より好ましくは98.0%以上、さらに好ましくは98.5%以上であり、また前記第二の測定条件による電圧保持率は、好ましくは83.0%以上、より好ましくは85.0%以上、さらに好ましくは87.0%以上であれば、液晶表示素子が、電圧が印加された後次に印加されるまでの電圧低下がなく、これに伴う表示の劣化がない点で優れていることを示している。

【 0 2 7 7 】

また、前記イオン密度は、小さいほど液晶表示素子として優れていることを示し、600 pC以下であることが好ましく、500 pC以下であることがより好ましく、400 pC以下であることがさらに好ましく、300 pC以下であることがより一層好ましい。

50

【図面の簡単な説明】

【 0 2 7 8 】

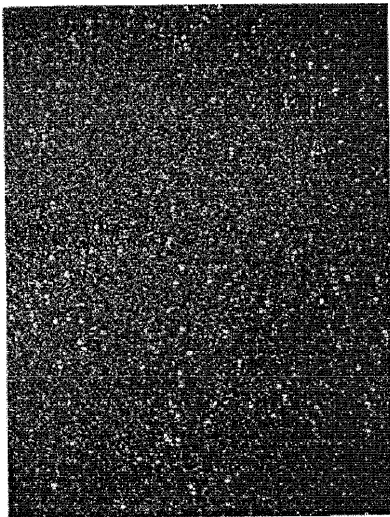
【図 1】液晶セル A の暗状態を表した偏光顕微鏡写真である。

【図 2】液晶セル B の暗状態を表した偏光顕微鏡写真である。

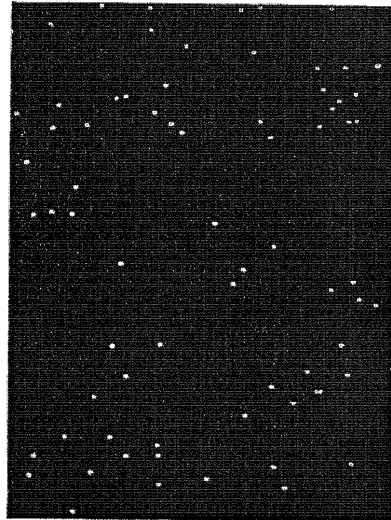
【図 3】液晶セル J の暗状態を表した偏光顕微鏡写真である。

【図 4】液晶セル L の暗状態を表した偏光顕微鏡写真である。

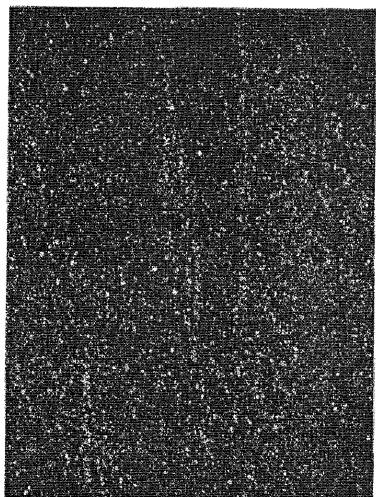
【図 1】



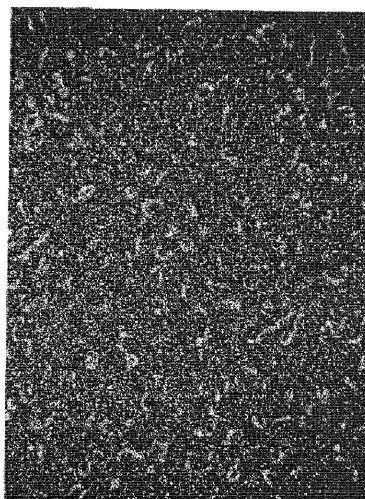
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H090 HB09Y HB10Y HC08 HC15 HD14 MB12
4J043 PA04 PC016 PC076 PC166 PC206 QB15 QB26 RA34 SA06 SA42
SA46 SA47 SA54 SB01 SB02 SB03 TA22 TA66 TA70 TA71
TB01 TB02 TB03 UA022 UA032 UA042 UA082 UA121 UA122 UA131
UA141 UA151 UA161 UA171 UA181 UA232 UB011 UB012 UB022 UB091
UB101 UB102 UB121 UB122 UB152 UB282 UB302 UB401 VA021 XA16
YA10 ZA55 ZB11 ZB23

专利名称(译)	光配向膜及び液晶表示素子		
公开(公告)号	JP2007279691A	公开(公告)日	2007-10-25
申请号	JP2007029477	申请日	2007-02-08
[标]申请(专利权)人(译)	智索股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Chisso公司 チッソ石油化学株式会社		
[标]发明人	田村典央		
发明人	田村 典央		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/12		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08G73/12		
F-TERM分类号	2H090/HB09Y 2H090/HB10Y 2H090/HC08 2H090/HC15 2H090/HD14 2H090/MB12 4J043/PA04 4J043/PC016 4J043/PC076 4J043/PC166 4J043/PC206 4J043/QB15 4J043/QB26 4J043/RA34 4J043/SA06 4J043/SA42 4J043/SA46 4J043/SA47 4J043/SA54 4J043/SB01 4J043/SB02 4J043/SB03 4J043/TA22 4J043/TA66 4J043/TA70 4J043/TA71 4J043/TB01 4J043/TB02 4J043/TB03 4J043/UA022 4J043/UA032 4J043/UA042 4J043/UA082 4J043/UA121 4J043/UA122 4J043/UA131 4J043/UA141 4J043/UA151 4J043/UA161 4J043/UA171 4J043/UA181 4J043/UA232 4J043/UB011 4J043/UB012 4J043/UB022 4J043/UB091 4J043/UB101 4J043/UB102 4J043/UB121 4J043/UB122 4J043/UB152 4J043/UB282 4J043/UB302 4J043/UB401 4J043/VA021 4J043/XA16 4J043/YA10 4J043/ZA55 4J043/ZB11 4J043/ZB23 2H290/AA15 2H290/AA33 2H290/AA53 2H290/AA73 2H290/BA13 2H290/BA52 2H290/BD11 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/BF26 2H290/BF34 2H290/BF42 2H290/BF64 2H290/BF81 2H290/DA01 2H290/DA03		
代理人(译)	川口义行 远山 勉		
优先权	2006072566 2006-03-16 JP		
其他公开文献	JP5481771B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：通过将线性偏振光施加到具有特定结构的聚酰胺酸然后在加热下酰亚胺化，提供具有优异的液晶取向稳定性和高电压保持率的取向膜。ŽSOLUTION：光取向膜是通过以下方法获得的：将聚酰胺酸溶液涂布在基材上，其中聚酰胺酸在其主链中含有至少一个具有1至3个碳-碳双键的不饱和基团或1至3的基团。4个三键;从形成的薄膜中蒸发溶剂;在溶剂蒸发后将线性偏振光施加到膜上;然后加热薄膜以酰亚胺化聚酰胺酸。Ž

