

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6187457号
(P6187457)

(45) 発行日 平成29年8月30日 (2017. 8. 30)

(24) 登録日 平成29年8月10日 (2017. 8. 10)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006. 01)
C O 8 G 73/10 (2006. 01)G O 2 F 1/1337 5 2 5
C O 8 G 73/10

請求項の数 8 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2014-511239 (P2014-511239)
 (86) (22) 出願日 平成25年4月17日 (2013. 4. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/061420
 (87) 国際公開番号 W02013/157586
 (87) 国際公開日 平成25年10月24日 (2013. 10. 24)
 審査請求日 平成28年4月13日 (2016. 4. 13)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-94759 (P2012-94759)
 (32) 優先日 平成24年4月18日 (2012. 4. 18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003986
 日産化学工業株式会社
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
 (74) 代理人 100090918
 弁理士 泉名 謙治
 (74) 代理人 100082887
 弁理士 小川 利春
 (72) 発明者 作本 直樹
 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化
 学工業株式会社 電子材料研究所内
 (72) 発明者 山極 大輝
 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化
 学工業株式会社 電子材料研究所内

審査官 磯野 光司

最終頁に続く

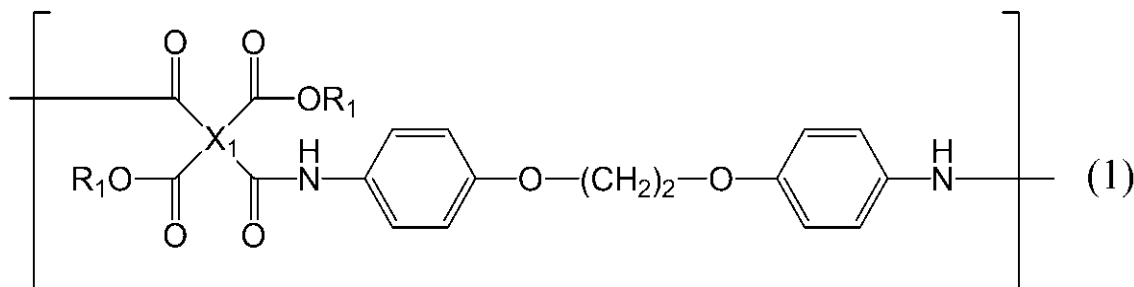
(54) 【発明の名称】 光配向法用の液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

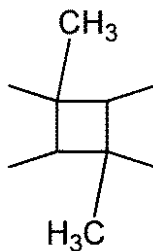
下記式 (1) で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種類の重合体と有機溶媒とを含有することを特徴とする光配向法用の液晶配向剤。

【化 1】



(式 (1) 中、 X_1 は下記式 ($X_1 - 1.1$) で表される構造であり、 R_1 は、水素原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。)

【化 2】



(X1-11)

10

【請求項 2】

上記重合体が、式(1)で表される構造単位を全構造単位1モルに対して、60モル%以上含有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種類である請求項1に記載の光配向法用の液晶配向剤。

【請求項 3】

上記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体又は該ポリイミド前駆体のイミド化重合体が、5000～300000の重量平均分子量を有する請求項1又は2に記載の光配向法用の液晶配向剤。

【請求項 4】

上記重合体の含有量が、1重量%以上10重量%以下である請求項1～3のいずれかに記載の光配向法用の液晶配向剤。

20

【請求項 5】

請求項1～4のいずれかに記載の液晶配向剤から得られる光配向法用の液晶配向膜。

【請求項 6】

請求項5に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

【請求項 7】

請求項1～4のいずれかに記載の液晶配向剤を基板上に塗布、焼成する光配向法用の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 8】

請求項1～4のいずれかに記載の液晶配向剤を基板上に塗布、焼成し、次いで、直線に偏光された紫外線を照射し、洗浄液で洗浄する光配向法用の液晶配向膜の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向膜を作製するための液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、ラビング処理に代わり、光配向処理法、すなわち、偏光された紫外線の照射によって液晶配向能を付与することが可能な液晶配向膜の形成に用いられる液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び液晶表示素子に関する。

【背景技術】

40

【0002】

液晶テレビ、液晶ディスプレイなどに用いられる液晶表示素子は、通常、液晶の配列状態を制御するための液晶配向膜が素子内に設けられている。

現在、工業的に最も普及している方法によれば、この液晶配向膜は、電極基板上に形成されたポリアミク酸及び/又はこれをイミド化したポリイミドからなる膜の表面を、綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一方向に擦る、いわゆるラビング処理を行うことで作製されている。

【0003】

液晶配向膜の配向過程において膜面をラビング処理する方法は、簡便で生産性に優れた工業的に有用な方法である。しかし、液晶表示素子の高性能化、高精細化、大型化への要

50

求は益々高まり、ラビング処理によって発生する配向膜の表面の傷、発塵、機械的な力や静電気による影響、さらには、配向処理面内の不均一性など種々の問題が明らかとなってきた。

【 0 0 0 4 】

ラビング処理に代わる方法としては、偏光された紫外線を照射することにより、液晶配向能を付与する光配向法が知られている。光配向法による液晶配向処理は、メカニズム的に、光異性化反応を利用したもの、光架橋反応を利用したもの、光分解反応を利用したものなどが提案されている（非特許文献 1 参照）。

特許文献 1 では、主鎖にシクロブタン環などの脂環構造を有するポリイミド膜を光配向法に用いることが提案されている。ポリイミドを用いた光配向用配向膜に用いた場合、他に比べて高い耐熱性を有することからその有用性が期待されている。

10

【 0 0 0 5 】

上記のような光配向法は、ラビングレス配向処理方法として、工業的にも簡便な製造プロセスで生産できる利点があるだけでなく、IPS 駆動方式やフリンジフィールドスイッチング（以下、FFS）駆動方式の液晶表示素子においては、上記の光配向法で得られる液晶配向膜を用いることで、ラビング処理法で得られる液晶配向膜に比べて、液晶表示素子のコントラストや視野角特性の向上が期待できるなど液晶表示素子の性能を向上させることが可能であるため、有望な液晶配向処理方法として注目されている。

【 0 0 0 6 】

IPS 駆動方式や FFS 駆動方式の液晶表示素子に用いられる液晶配向膜としては、優れた液晶配向性や電気特性などの基本特性に加えて、IPS 駆動方式や FFS 駆動方式の液晶表示素子において発生する長期交流駆動による残像の抑制が必要とされる。

20

【 0 0 0 7 】

しかしながら、光配向法により得られる液晶配向膜は、ラビングによるものに比べて、高分子膜の配向方向に対する異方性が小さいという問題がある。異方性が小さいと十分な液晶配向性が得られず、液晶表示素子とした場合に、残像が発生するなどの問題が発生する。これに対して、光配向法により得られる液晶配向膜の異方性を高める方法として、光照射後に、光照射によって前記ポリイミドの主鎖が切断されて生成した低分子量成分を除去することが提案されている（特許文献 2）。

【 先行技術文献 】

30

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】日本特開平 9 - 2 9 7 3 1 3 号公報

【特許文献 2】日本特開 2 0 1 1 - 1 0 7 2 6 6 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【非特許文献 1】「液晶光配向膜」木戸 脇、市村 機能材料 1 9 9 7 年 1 1 月号 Vol. 17 No. 11 13 - 22 ページ

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

40

【 0 0 1 0 】

液晶素子の製造工程には、液晶配向膜が形成された基板を洗浄する工程が含まれる。この洗浄工程に用いられる洗浄液としては、水や 2 - プロパノールを主成分とする洗浄液が用いられる。

しかし、本願発明者らが検討した結果、シクロブタンなどの脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体と芳香族ジアミンからなるポリイミド前駆体及びそのイミド化重合体を塗布、焼成して得られる光配向法用の液晶配向膜は、水や 2 - プロパノールなどの有機溶媒を主成分とする洗浄液で洗浄することによって著しく特性が悪化することがわかった。具体的には、得られた膜を洗浄することで、長期交流駆動によって残像が発生することがわかった。

50

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、水や2-プロパノールを主成分とする洗浄液で、液晶配向膜を洗浄した場合でも、良好な残像特性が得られる光配向法用の液晶配向膜を得るための光配向法用の液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び該液晶配向剤を具備する液晶表示素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

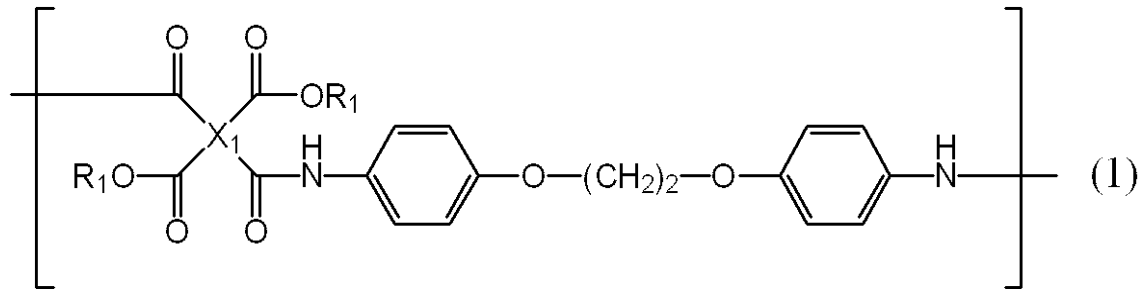
本発明者は、上記の目的を達成するため、鋭意研究を進めたところ、特定構造の脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体と特定構造を有するジアミン化合物から得られるポリイミド前駆体、及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種類の重合体を含有せしめた光配向法用の液晶配向剤により、上記の目的を達成し得ることを見出した。

【 0 0 1 3 】

かくして、本発明は、下記を要旨とするものである。

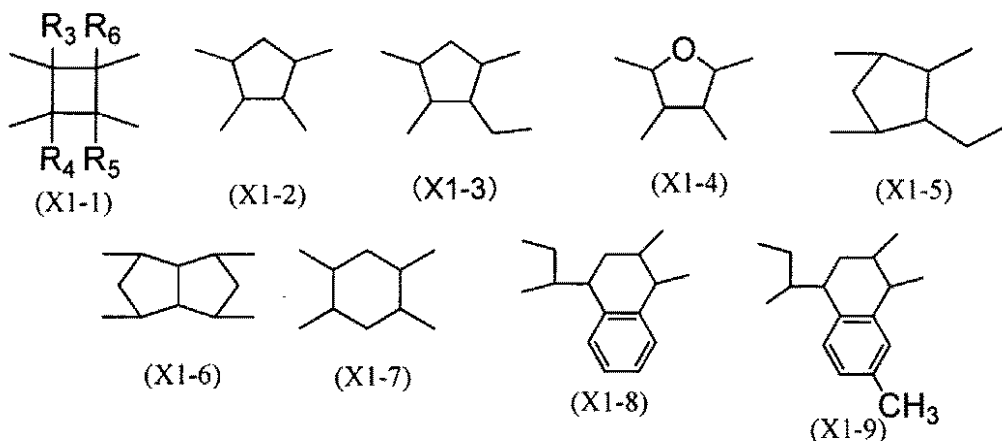
1. 下記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む重合体と有機溶媒とを含有することを特徴とする光配向法用の液晶配向剤。

【化1】



(式(1)において、 X_1 は下記式(X1-1)～(X1-9)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類であり、 R_1 は、水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基である。)

【化2】



(式(X1-1)において、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、アルキニル基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよい。)

【 0 0 1 4 】

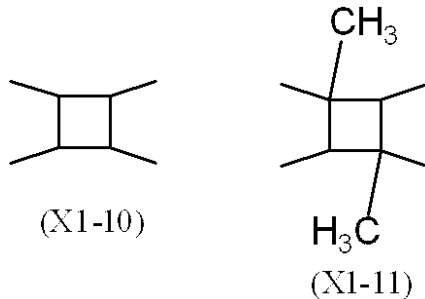
2. 上記重合体が、上記式(1)で表される構造単位を全構造単位1モルに対して、60モル%以上含有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種類である上記1に記載の光配向法用の液晶配向剤。

3. 上記式(1)において、 X_1 が式(X1-1)で表される構造である上記1又は2のいずれかに記載の光配向法用の液晶配向剤。

【0015】

4. 上記式(1)において、 X_1 が、下記式(X1-10)～(X1-11)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類である上記1～3のいずれかに記載の光配向法用の液晶配向剤。

【化3】



10

【0016】

5. 式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体又は該ポリイミド前駆体のイミド化重合体が、5000～300000の重量平均分子量を有する上記1～4のいずれかに記載の光配向法用の液晶配向剤。

6. 上記重合体の含有量が、1重量%以上10重量%以下である上記1～4のいずれかに記載の光配向法用の液晶配向剤。

20

7. 上記1～6のいずれかに記載の光配向法用の液晶配向剤を塗布、焼成して得られる液晶配向膜。

8. 上記1～6のいずれかに記載の光配向法用の液晶配向剤を塗布、焼成し、次いで、直線に偏光された紫外線を照射し、洗浄することによって得られる液晶配向膜。

9. 上記7又は8に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

【発明の効果】

【0017】

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、偏光された紫外線を照射し、液晶配向膜に異方性を付与した後、水や2-プロパノールなどを主成分とする洗浄液で洗浄しても、液晶配向膜の特性が劣化せず、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子の液晶配向膜とした場合に、長期の交流駆動による残像を低減することができる。

30

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、少ない照射エネルギーで良好な残像特性を示す。

【発明を実施するための形態】

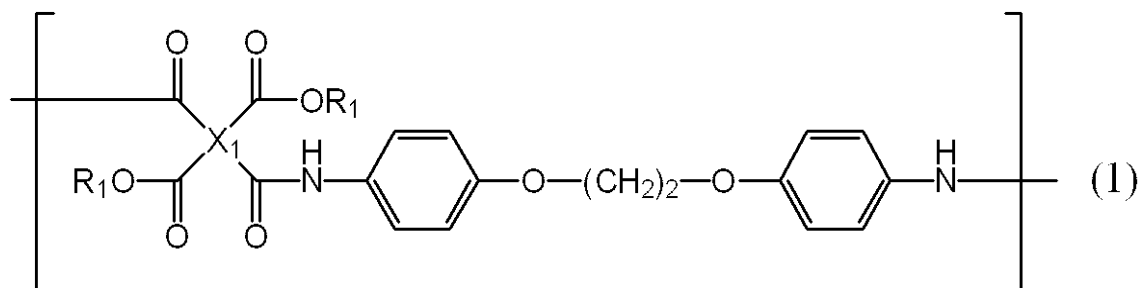
【0018】

<液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、下記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種類の重合体と有機溶媒とを含有することを特徴とする光配向法用の液晶配向剤である。

40

【化4】



【0019】

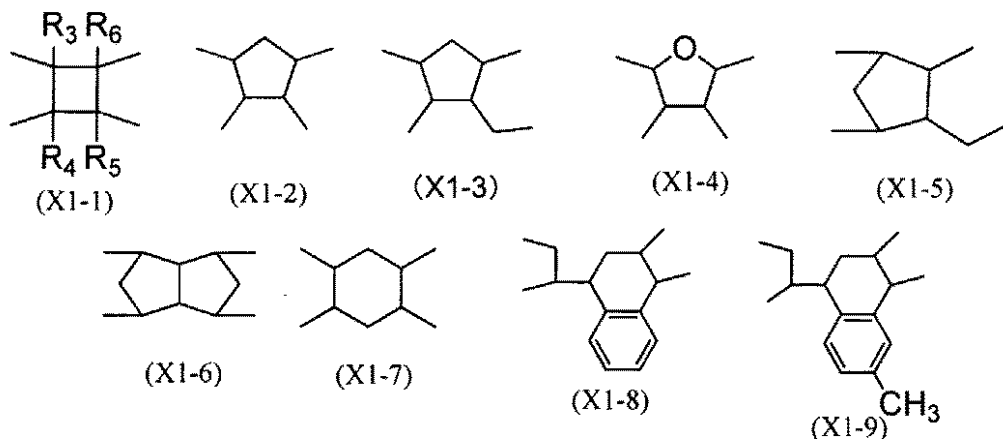
50

式(1)において、 R_1 は、水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基である。加熱によるイミド化のしやすさの観点から、水素原子、又はメチル基が特に好ましい。

【0020】

式(1)において、 X_1 は下記式(X1-1)～(X1-9)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類である。

【化5】

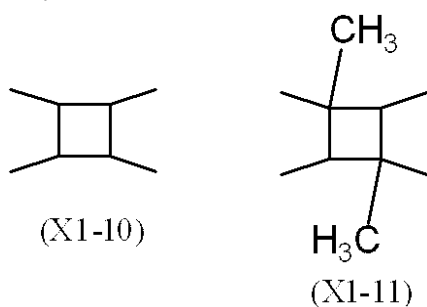


10

【0021】

式(X1-1)において、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、アルキニル基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよい。液晶配向性の観点から、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、又はエチル基が好ましく、水素原子、又はメチル基がより好ましく、さらに好ましくは、下記式(X1-10)～(X1-11)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類である。

【化6】



30

【0022】

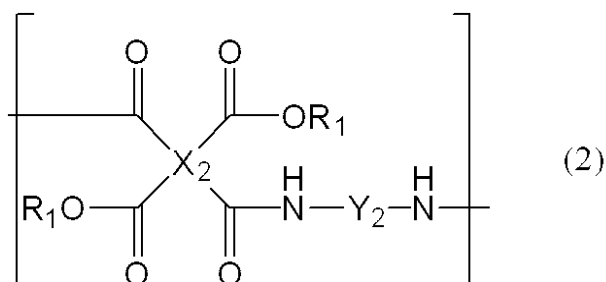
上記式(1)で表される構造単位を含有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体において、上記式(1)で表される構造単位の比率は、重合体中の全構造単位1モルに対して、60モル%～100モル%が好ましい。上記式(1)で表される構造単位の比率が高いほど、良好な液晶配向性を有する液晶配向膜が得られるため、80モル%～100モル%がより好ましく、90モル%～100モル%がさらに好ましい。

40

【0023】

本発明の液晶配向剤は、上記式(1)で表される構造単位以外に下記式(2)で表される構造単位を含有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体であってもよい。

【化 7】



【0024】

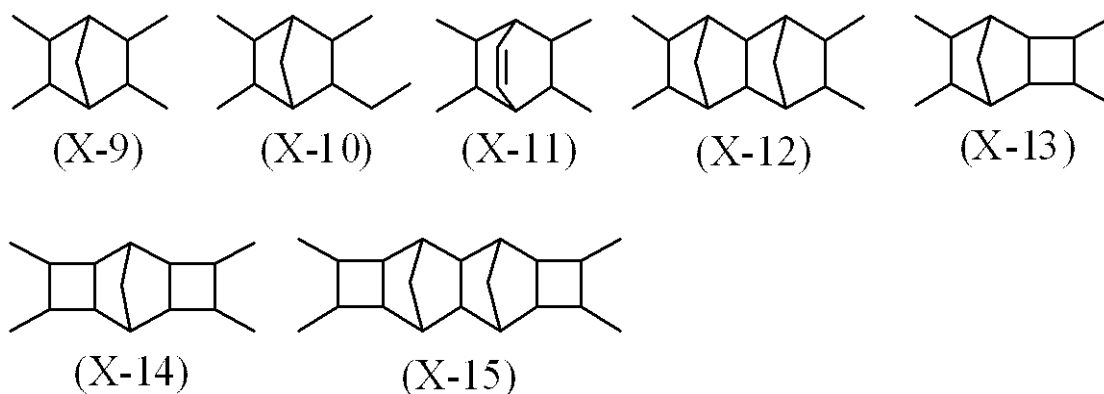
10

式(2)において、 R_1 は上記式(1)の R_1 と同様の定義である。 X_2 は4価の有機基であり、その構造は特に限定されない。具体的例を挙げるならば、下記式(X-9)～(X-42)の構造が挙げられる。化合物の入手性の観点から、 X_2 の構造は、X-17、X-25、X-26、X-27、X-28、X-32、及びX-39が挙げられる。また、直流電圧により蓄積した残留電荷の緩和が早い液晶配向膜を得られるという観点から芳香族環構造を有するテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましく、 X_2 の構造としては、X-26、X-27、X-28、X-32、X-35、又はX-37がより好ましい。

【0025】

【化 8】

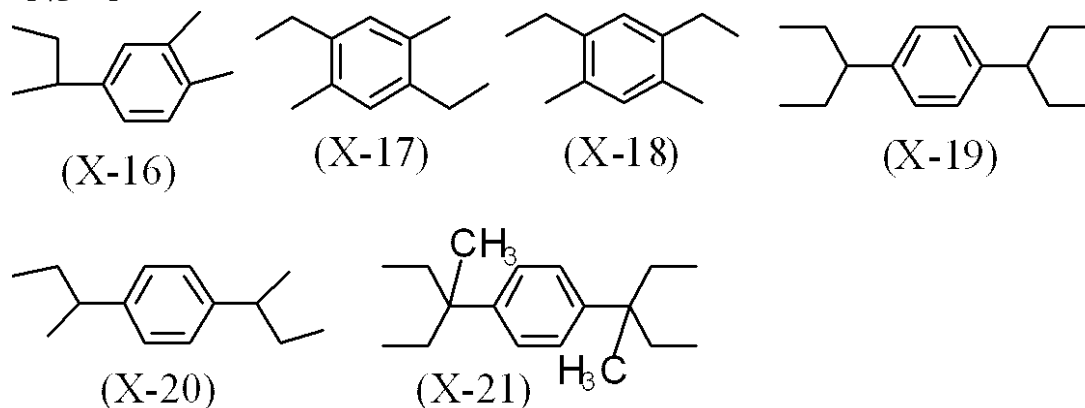
20



30

【0026】

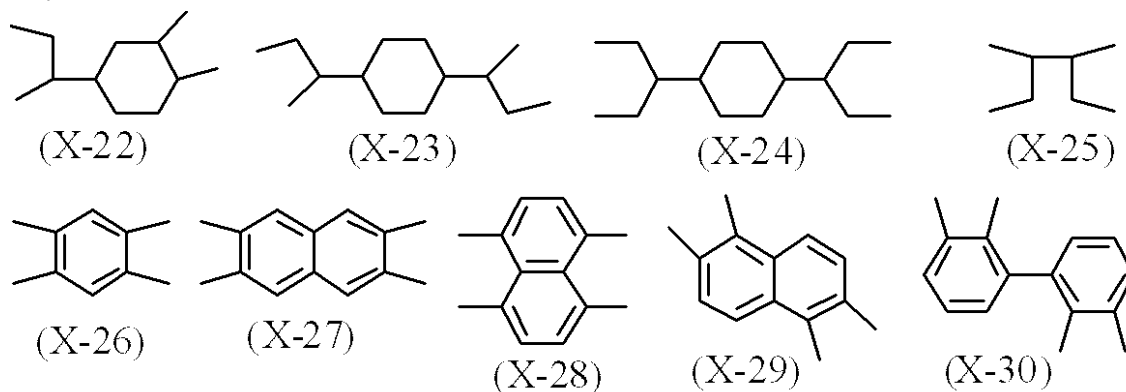
【化 9】



40

【0027】

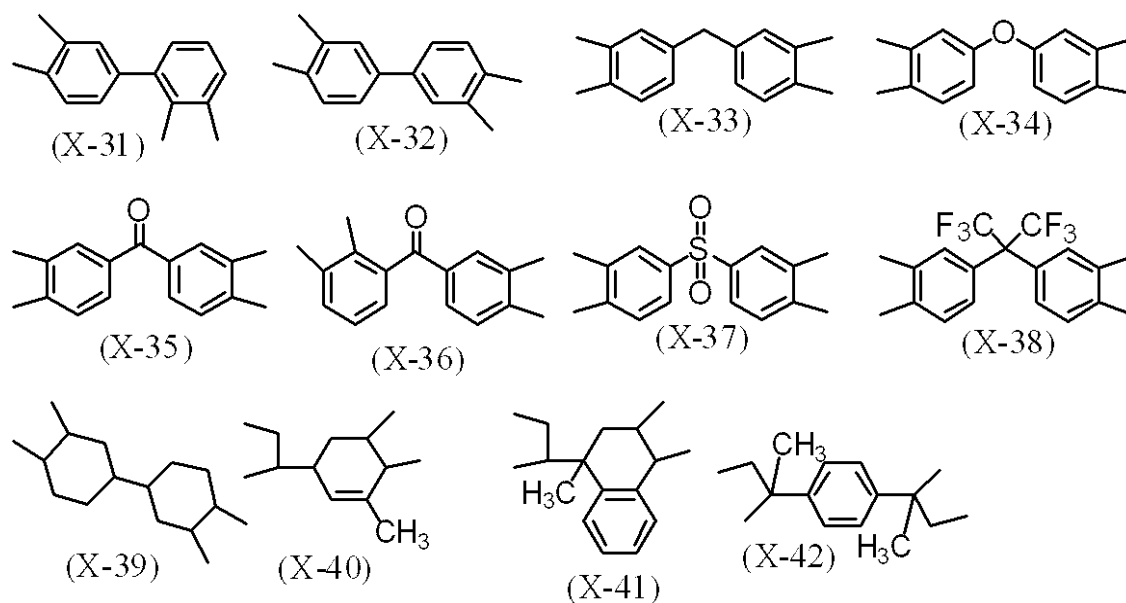
【化10】



10

【0028】

【化11】



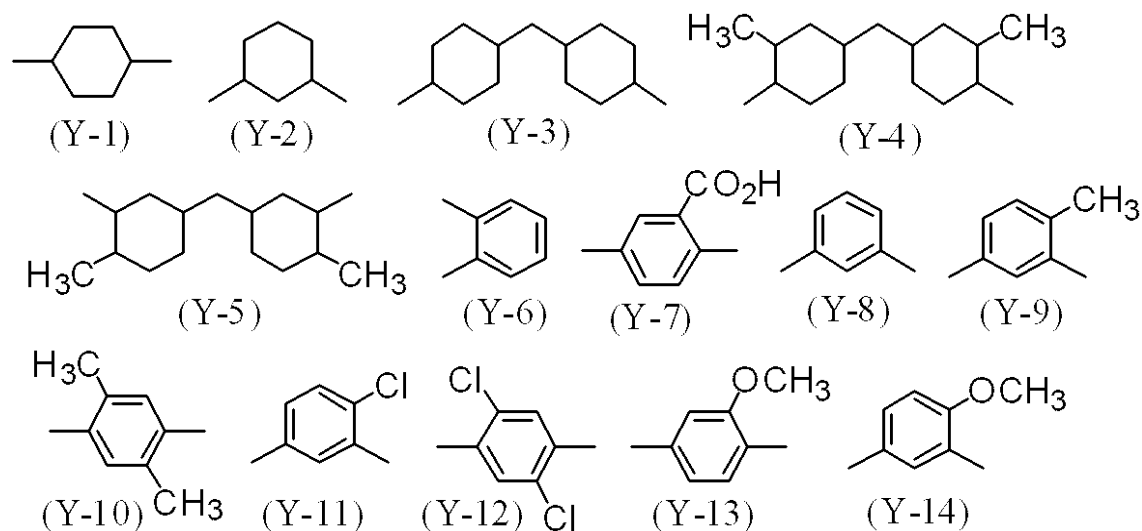
20

30

【0029】

上記式(2)において、 Y_2 は2価の有機基であり、その構造は特に限定されない。 Y_2 の具体例を挙げるならば、下記式(Y-1)~(Y-86)の構造が挙げられる。

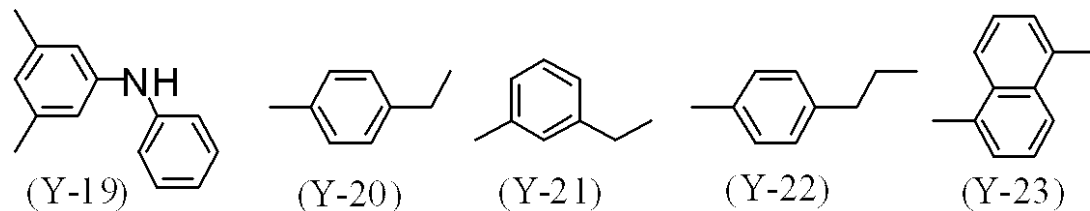
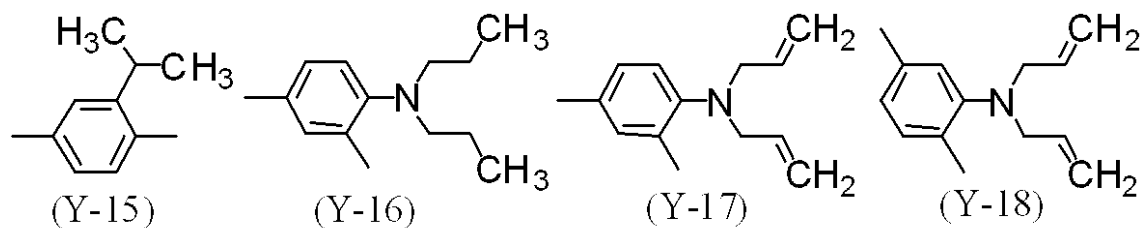
【化12】



40

【0030】

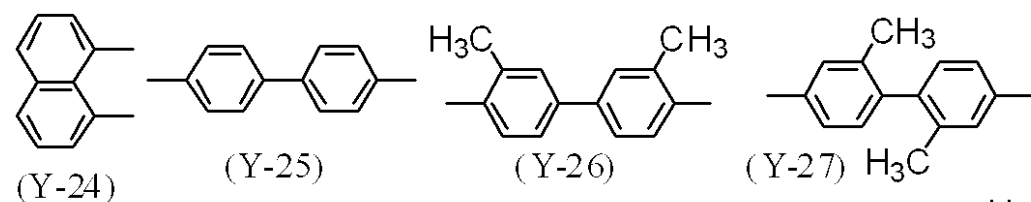
【化 1 3】



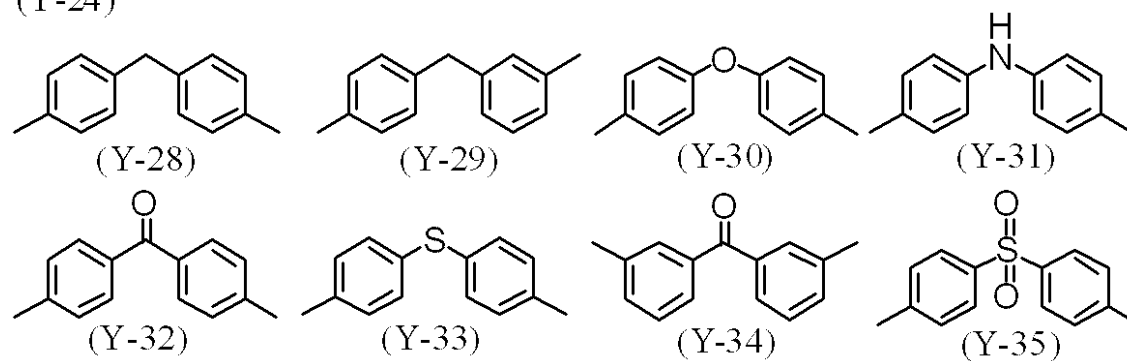
10

【 0 0 3 1】

【化 1 4】



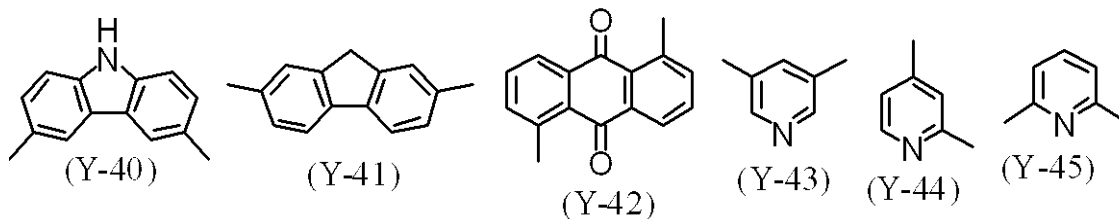
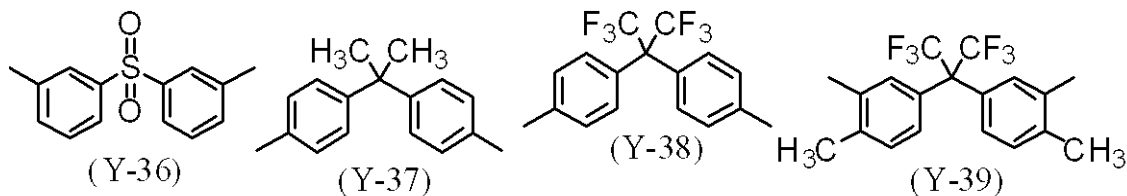
20



30

【 0 0 3 2】

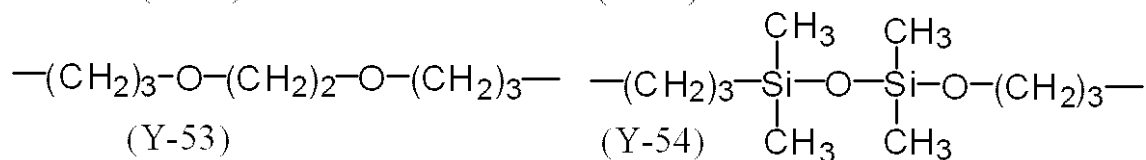
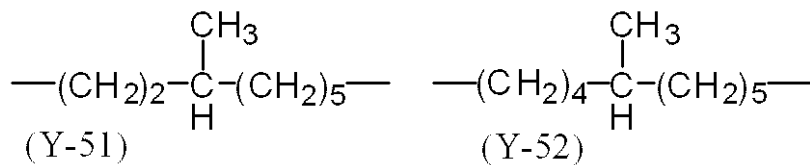
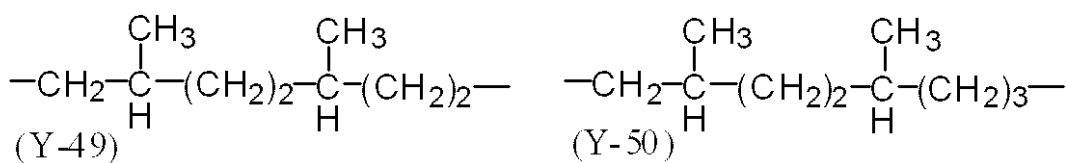
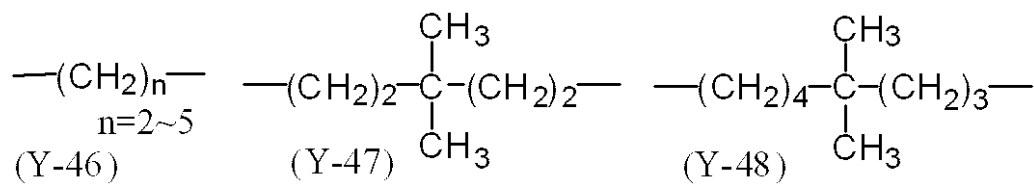
【化 1 5】



40

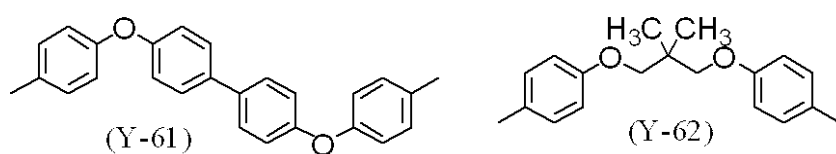
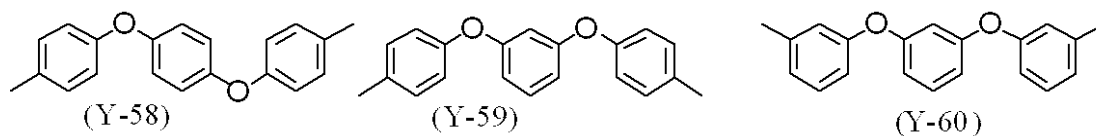
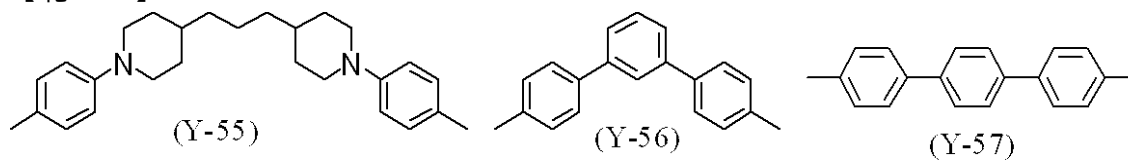
【 0 0 3 3】

【化 1 6】



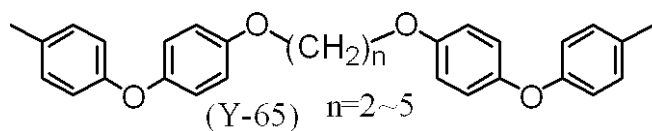
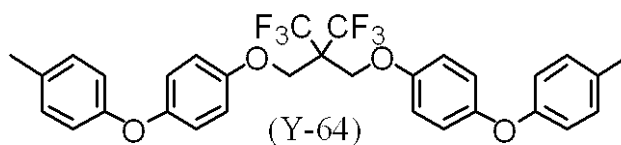
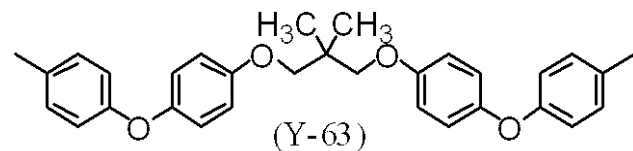
【 0 0 3 4】

【化 1 7】



【 0 0 3 5】

【化 1 8】



10

20

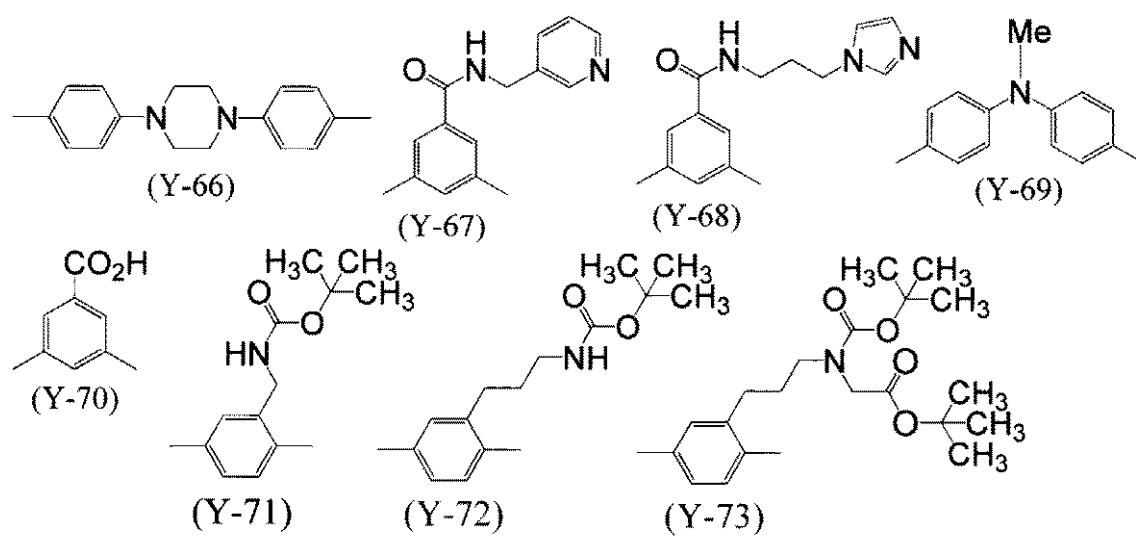
30

40

50

【 0 0 3 6 】

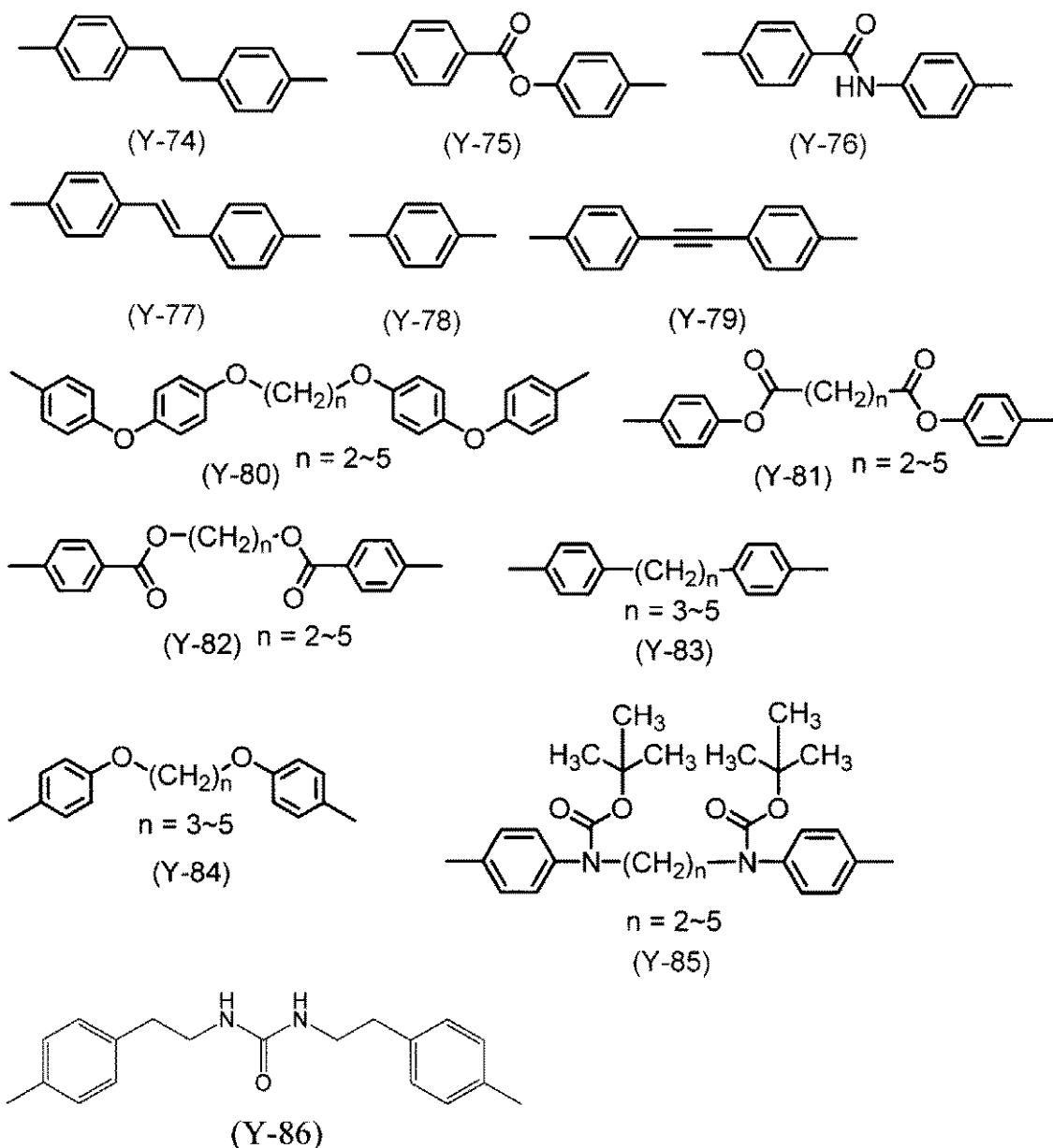
【 化 1 9 】



10

【 0 0 3 7 】

【化 2 0】



10

20

30

【 0 0 3 8 】

液晶配向性の向上が期待できるため、 Y_2 の構造としては、直線性の高い構造が好ましい。具体的な例としては、 $Y-74$ 、 $Y-75$ 、 $Y-76$ 、 $Y-77$ 、又は $Y-78$ がより好ましい。

また、ポリイミド前駆体及びポリイミドの有機溶媒に対する溶解性の向上が期待できるため、 Y_2 の構造としては、 $Y-8$ 、 $Y-20$ 、 $Y-21$ 、 $Y-22$ 、 $Y-28$ 、 $Y-29$ 、 $Y-30$ 、 $Y-71$ 、 $Y-72$ 、 $Y-73$ 、又は $Y-85$ がより好ましい。

40

【 0 0 3 9 】

< ポリアミック酸エステルの製造方法 >

本発明に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸エステルは、以下に示す(1)、(2)又は(3)の方法で合成することができる。

(1) ポリアミック酸から合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミック酸をエステル化することによって合成することができる。

【 0 0 4 0 】

具体的には、ポリアミック酸とエステル化剤を有機溶剤の存在下で - 2 0 ~ 1 5 0

50

、好ましくは0 ～ 50 において、30分～24時間、好ましくは1～4時間反応させることによって合成することができる。

エステル化剤としては、精製によって容易に除去できるものが好ましく、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジ-t-ブチルアセタール、1-メチル-3-p-トリルトリアゼン、1-エチル-3-p-トリルトリアゼン、1-プロピル-3-p-トリルトリアゼン、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリドなどが挙げられる。エステル化剤の添加量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して、2～6モル当量が好ましい。

10

【0041】

上記の反応に用いる溶媒は、ポリマーの溶解性からN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、又はγ-ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。合成時の濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

【0042】

(2) テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとの反応により合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンから合成することができる。

20

具体的には、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとを塩基と有機溶剤の存在下で-20 ～ 150、好ましくは0 ～ 50 において、30分～24時間、好ましくは1～4時間反応させることによって合成することができる。

【0043】

前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジンなどが使用できるが、反応が穏和に進行するためにピリジンが好ましい。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体を得やすいという観点から、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドに対して、2～4倍モルであることが好ましい。

【0044】

30

上記の反応に用いる溶媒は、モノマーおよびポリマーの溶解性からN-メチル-2-ピロリドン、又はγ-ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。合成時のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミック酸エステルの合成に用いる溶媒はできるだけ脱水されていることが好ましく、窒素雰囲気中で、外気の混入を防ぐのが好ましい。

【0045】

(3) テトラカルボン酸ジエステルとジアミンからポリアミック酸エステルを合成する場合

40

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを重縮合することにより合成することができる。

【0046】

具体的には、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを縮合剤、塩基、及び有機溶剤の存在下で0 ～ 150、好ましくは0 ～ 100 において、30分～24時間、好ましくは3～15時間反応させることによって合成することができる。

前記縮合剤には、トリフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、N,N'-カルボニルジイミダゾール、ジメトキシ-1,3,5-トリアジニルメチルモルホリニウム、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムテ

50

トラフルオロボラート、O - (ベンゾトリアゾール - 1 - イル) - N, N, N', N' - テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、(2, 3 - ジヒドロ - 2 - チオキソ - 3 - ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニルなどが使用できる。縮合剤の添加量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して2 ~ 3 倍モルが好ましい。

【0047】

前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミンなどの3級アミンが使用できる。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体得やすいという観点から、ジアミン成分に対して2 ~ 4 倍モルが好ましい。

また、上記反応において、ルイス酸を添加剤として加えることで反応が効率的に進行する。ルイス酸としては、塩化リチウム、臭化リチウムなどのハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の添加量はジアミン成分に対して0 ~ 1.0 倍モルが好ましい。

10

【0048】

上記3つのポリアミック酸エステルの合成方法の中でも、高分子量のポリアミック酸エステルが得られるため、上記(1)又は上記(2)の合成法が特に好ましい。

上記のようにして得られるポリアミック酸エステルの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリアミック酸エステルの粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

【0049】

20

<ポリアミック酸の製造方法>

本発明に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、以下に示す方法により合成することができる。

具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒の存在下で - 20 ~ 150、好ましくは0 ~ 50 において、30分 ~ 24時間、好ましくは1 ~ 12時間反応させることによって合成できる。

【0050】

上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマーおよびポリマーの溶解性からN, N - ジメチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、又はγ - ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。ポリマーの濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体得やすいという観点から、1 ~ 30質量%が好ましく、5 ~ 20質量%がより好ましい。

30

【0051】

上記のようにして得られたポリアミック酸は、反応溶液をよく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させて回収することができる。また、析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥することで精製されたポリアミック酸の粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

【0052】

<ポリイミドの製造方法>

40

本発明に用いられるポリイミドは、前記ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸をイミド化することにより製造することができる。ポリアミック酸エステルからポリイミドを製造する場合、前記ポリアミック酸エステル溶液、又はポリアミック酸エステル樹脂粉末を有機溶媒に溶解させて得られるポリアミック酸溶液に塩基性触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の課程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

【0053】

化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸エステルを、有機溶媒中において塩基性触媒存在下で攪拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチ

50

ルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもトリエチルアミンは反応を進行させるのに十分な塩基性を持つので好ましい。

【0054】

イミド化反応を行うときの温度は、 $-20 \sim 140$ 、好ましくは $0 \sim 100$ であり、反応時間は $1 \sim 100$ 時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸エステル基の $0.5 \sim 30$ モル倍、好ましくは $2 \sim 20$ モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御することができる。イミド化反応後の溶液には、添加した触媒等が残存しているので、以下に述べる手段により、得られたイミド化重合体を回収し、有機溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤とすることが好ましい。

10

【0055】

ポリアミック酸からポリイミドを製造する場合、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応で得られた前記ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の過程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

【0056】

化学的イミド化は、イミド化させたい重合体を、有機溶媒中において塩基性触媒と酸無水物の存在下で攪拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができ、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。

20

【0057】

イミド化反応を行うときの温度は、 $-20 \sim 140$ 、好ましくは $0 \sim 100$ であり、反応時間は $1 \sim 100$ 時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の $0.5 \sim 30$ モル倍、好ましくは $2 \sim 20$ モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の $1 \sim 50$ モル倍、好ましくは $3 \sim 30$ モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御することができる。

30

【0058】

ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸のイミド化反応後の溶液には、添加した触媒等が残存しているので、以下に述べる手段により、得られたイミド化重合体を回収し、有機溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤とすることが好ましい。

【0059】

上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、重合体を析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリアミック酸エステルの粉末を得ることができる。

前記貧溶媒は、特に限定されないが、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。

40

【0060】

<液晶配向剤>

本発明に用いられる液晶配向剤は、特定構造の重合体が有機溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。上記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体から選ばれる少なくとも1種の重合体の分子量は、重量平均分子量で $2,000 \sim 500,000$ が好ましく、より好ましくは $5,000 \sim 300,000$ であり、さらに好ましくは、 $10,000 \sim 100,000$ である。また、数平均分子量は、好ましくは、 $1,000 \sim 250,000$ であり、より好ましくは、 $2,500 \sim 150,000$ であり、さらに好ましくは、 $5,000 \sim 50,000$ である。

50

【 0 0 6 1 】

本発明に用いられる液晶配向剤の重合体の濃度は、形成させようとする塗膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から 1 重量 % 以上であることが好ましく、溶液の保存安定性の点からは 1 0 重量 % 以下とすることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

本発明に用いられる液晶配向剤に含有される有機溶媒は、特定構造の重合体が均一に溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を挙げるならば、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン、N - メチルカプロラクタム、2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、γ - ブチロラクトン、1, 3 - ジメチル - イミダゾリジノン、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド等を挙げることができる。これらは 1 種又は 2 種以上を混合して用いてもよい。また、単独では重合体を均一に溶解できない溶媒であっても、重合体が析出しない範囲であれば、上記の有機溶媒に混合してもよい。

【 0 0 6 3 】

本発明に用いられる液晶配向剤は、特定構造の重合体を溶解させるための有機溶媒の他に、液晶配向剤を基板へ塗布する際の塗膜均一性を向上させるための溶媒を含有してもよい。かかる溶媒は、一般的に上記有機溶媒よりも低表面張力の溶媒が用いられる。その具体例を挙げるならば、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、1 - ブトキシ - 2 - プロパノール、1 - フェノキシ - 2 - プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール - 1 - モノメチルエーテル - 2 - アセテート、プロピレングリコール - 1 - モノエチルエーテル - 2 - アセテート、ブチルセロソルブアセテート、ジプロピレングリコール、2 - (2 - エトキシプロポキシ) プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸 n - プロピルエステル、乳酸 n - ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル等が挙げられる。これらの溶媒は 2 種類上を併用してもよい。

【 0 0 6 4 】

本発明の液晶配向剤には、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、本発明に記載の重合体以外の重合体、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的の誘電体若しくは導電物質、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる目的のシランカップリング剤、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物、さらには塗膜を焼成する際にポリイミド前駆体の加熱によるイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を添加しても良い。

【 0 0 6 5 】

< 液晶配向膜の製造方法 >

本発明の液晶配向膜は、液晶配向剤を基板に塗布し、焼成する工程、得られた膜に偏光された紫外線を照射する工程、紫外線を照射した膜を水や 2 - プロパノールを主成分とする洗浄液で洗浄する工程を含む液晶配向膜の製造方法によって、製造されることが好ましい。

【 0 0 6 6 】

(1) 液晶配向剤を基板に塗布し、焼成する工程

上記のようにして得られた液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥、焼成することによりポリイミド膜、又はポリイミド前駆体がイミド化した膜が得られる。

本発明に用いたれる液晶配向剤を塗布する基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、窒化珪素基板、アクリル基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることができ、液晶駆動のためのITO電極等が形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側

の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。本発明に用いられる液晶配向剤の塗布方法としては、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられる。

【0067】

本発明に用いられる液晶配向剤を塗布した後の乾燥、焼成工程は、任意の温度と時間を選択することができる。通常は、含有される有機溶媒を十分に除去するために50～120で1分～10分乾燥させ、その後150～300で5分～120分焼成される。焼成後の塗膜の厚みは、特に限定されないが、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、5～300nm、好ましくは10～200nmである。

【0068】

(2) 得られた膜に偏光された紫外線を照射する工程

上記(1)の方法で得られた膜に、偏光された紫外線を照射する(以下、光配向処理とも言う)ことにより、異方性が付与される。

偏光された紫外線の消光比が高いほど、より高い異方性が付与できるため、好ましい。具体的には、直線に偏光された紫外線の消光比は、10:1以上が好ましく、20:1以上がより好ましい。

【0069】

光配向処理の具体例としては、前記塗膜表面に、直線に偏光された紫外線を照射し、場合によってはさらに150～250の温度で加熱処理を行い、液晶配向能を付与する方法が挙げられる。紫外線線の波長としては、100nm～400nmの波長を有する紫外線が好ましく、200nm～400nmの波長を有するものが特に好ましい。

前記放射線の照射量は、1～10,000mJ/cm²の範囲にあることが好ましく、100～5,000mJ/cm²の範囲にあることが特に好ましい。

【0070】

(3) 紫外線を照射した膜を洗浄する工程

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、水や2-プロパノールを主成分とする洗浄液で洗浄することによって、液晶配向膜として良好な特性を発現することの特徴とする。2-プロパノールは、水よりも膜中の有機物を溶解しやすいため、本発明の液晶配向膜の洗浄液としては、2-プロパノールを含有する洗浄液がより好ましい。

【0071】

液晶配向膜の洗浄方法としては、浸漬処理、噴霧(スプレー)処理などの、膜と液とが十分に接触するような処理が好ましい。なかでも、洗浄液に膜を、好ましくは10秒～1時間、より好ましくは1分～30分浸漬処理する方法が好ましい。接触処理は常温でも加熱してもよいが、好ましくは10～80、より好ましくは20～50で実施される。また、必要に応じて超音波などの接触を高める手段を施すことができる。

【0072】

上記接触処理の後に、使用した有機溶媒を除去する目的で、水、2-プロパノール、アセトンなどの低沸点溶媒によるすすぎ(リンス)や乾燥のいずれか、又は両方を行ってよい。乾燥温度としては、80～250が好ましく、80～150がより好ましい。

【0073】

<液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、前記液晶配向膜の製造方法によって得られた液晶配向膜を具備することを特徴とする。

本発明の液晶表示素子は、上記した手法によって本発明に記載の液晶配向処理剤から前記液晶配向膜の製造方法によって液晶配向膜付きの基板を得た後、公知の方法で液晶セルを作製し、それを使用して液晶表示素子としたものである。

【0074】

液晶セル作製方法の一例として、パッシブマトリクス構造の液晶表示素子を例にとり説明する。尚、画像表示を構成する各画素部分にTFT(Thin Film Transistor)などのスイッチング素子が設けられたアクティブマトリクス構造の液晶表示

10

20

30

40

50

素子であってもよい。

まず、透明なガラス製の基板を準備し、一方の基板の上にコモン電極を、他方の基板の上にセグメント電極を設ける。これらの電極は、例えばITO電極とすることができ、所望の画像表示ができるようパターンニングされる。次いで、各基板の上に、コモン電極とセグメント電極を被覆するようにして絶縁膜を設ける。絶縁膜は、例えば、ゾル-ゲル法によって形成された SiO_2 - TiO_2 からなる膜とすることができる。

【0075】

次に、各基板の上に、本実施の形態の液晶配向膜を形成する。次に、一方の基板に他方の基板を互いの配向膜面が対向するようにして重ね合わせ、周辺をシール材で接着する。シール材には、基板間隙を制御するために、通常、スペーサーを混入しておく。また、シール材を設けない面内部分にも、基板間隙制御用のスペーサーを散布しておくことが好ましい。シール材の一部には、外部から液晶を充填可能な開口部を設けておく。

【0076】

次に、シール材に設けた開口部を通じて、2枚の基板とシール材で包囲された空間内に液晶材料を注入する。その後、この開口部を接着剤で封止する。注入には、真空注入法を用いてもよいし、大気中で毛細管現象を利用した方法を用いてもよい。次に、偏光板の設置を行う。具体的には、2枚の基板の液晶層とは反対側の面に一对の偏光板を貼り付ける。以上の工程を経ることにより、本発明の液晶表示素子が得られる。この液晶表示素子は、液晶配向膜として本発明の液晶配向膜を使用していることから、残像特性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用可能である。

【実施例】

【0077】

以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本実施例、参考例、及び比較例で使用した化合物の略号、及び各特性の測定方法は、以下のとおりである。

【0078】

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BCS：ブチルセロソルブ

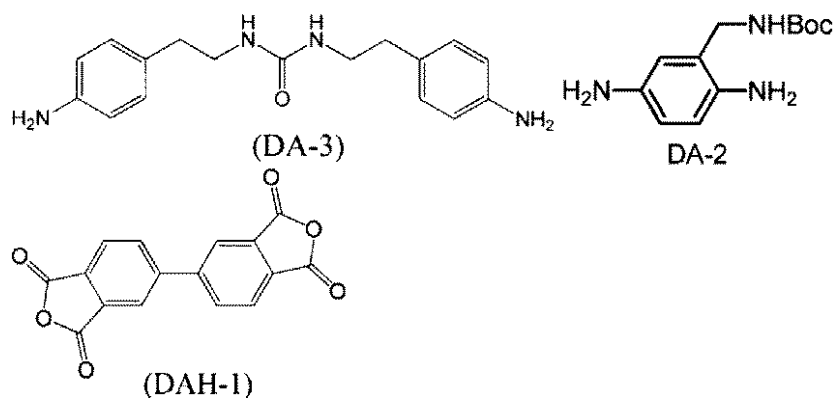
DA-2：下記式(DA-2)

DA-3：下記式(DA-3)

DAH-1：下記式(DAH-1)

添加剤A：N- α -(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-N- τ -t-ブトキシカルボニル-L-ヒスチジン

【化21】



【0079】

[粘度]

合成例において、ポリイミド前駆体溶液の粘度は、E型粘度計TVE-22H(東機産業社製)を用い、サンプル量1.1mL)、コーンロータTE-1(1°34'、R24

)、温度 25 で測定した。

【 0 0 8 0 】

[分子量]

また、ポリイミド前駆体及び該イミド化重合体の分子量は G P C (常温ゲル浸透クロマトグラフィー) 装置によって測定し、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド換算値として数平均分子量 (以下、M n とも言う。) と重量平均分子量 (以下、M w とも言う。) を算出した。

G P C 装置 : S h o d e x 社製 (G P C - 1 0 1)

カラム : S h o d e x 社製 (K D 8 0 3 、 K D 8 0 5 の直列)

カラム温度 : 5 0

溶離液 : N , N - ジメチルホルムアミド (添加剤として、臭化リチウム - 水和物 (L i B r · H ₂ O) が 3 0 m m o l / L 、リン酸・無水結晶 (o - リン酸) が 3 0 m m o l / L 、テトラヒドロフラン (T H F) が 1 0 m l / L)

流速 : 1 . 0 m L / 分

【 0 0 8 1 】

検量線作成用標準サンプル : 東ソー社製 T S K 標準ポリエチレンオキサイド (重量平均分子量 (M w) 約 9 0 0 , 0 0 0 、 1 5 0 , 0 0 0 、 1 0 0 , 0 0 0 、 3 0 , 0 0 0) 、及び、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール (ピークトップ分子量 (M p) 約 1 2 , 0 0 0 、 4 , 0 0 0 、 1 , 0 0 0) 。測定は、ピークが重なるのを避けるため、9 0 0 , 0 0 0 、 1 0 0 , 0 0 0 、 1 2 , 0 0 0 、 1 , 0 0 0 の 4 種類を混合したサンプル、及び 1 5 0 , 0 0 0 、 3 0 , 0 0 0 、 4 , 0 0 0 の 3 種類を混合したサンプルの 2 サンプルを別々に測定。

【 0 0 8 2 】

[液晶セルの作製]

フリンジフィールドスイッチング (F r i n g e F i e l d S w i t c h i n g : 以下、F F S という) モード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを作製する。

始めに、電極付きの基板を準備した。基板は、3 0 m m × 5 0 m m の大きさで、厚さが 0 . 7 m m のガラス基板である。基板上には第 1 層目として対向電極を構成する、ベタ状のパターンを備えた I T O 電極が形成されている。第 1 層目の対向電極の上には第 2 層目として、C V D 法により成膜された S i N (窒化珪素) 膜が形成されている。

【 0 0 8 3 】

第 2 層目の S i N 膜の膜厚は 5 0 0 n m であり、層間絶縁膜として機能する。第 2 層目の S i N 膜の上には、第 3 層目として I T O 膜をパターンニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置され、第 1 画素および第 2 画素の 2 つの画素を形成している。各画素のサイズは、縦 1 0 m m で横約 5 m m である。このとき、第 1 層目の対向電極と第 3 層目の画素電極とは、第 2 層目の S i N 膜の作用により電氣的に絶縁されている。

【 0 0 8 4 】

第 3 層目の画素電極は、中央部分が屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成された櫛歯状の形状を有する。各電極要素の短手方向の幅は 3 μ m であり、電極要素間の間隔は 6 μ m である。各画素を形成する画素電極が、中央部分の屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成されているため、各画素の形状は長方形状ではなく、電極要素と同様に中央部分で屈曲する、太字のくの字に似た形状を備える。そして、各画素は、その中央の屈曲部分を境にして上下に分割され、屈曲部分の上側の第 1 領域と下側の第 2 領域を有する。

【 0 0 8 5 】

各画素の第 1 領域と第 2 領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっている。すなわち、後述する液晶配向膜のラビング方向を基準とした場合、画素の第 1 領域では画素電極の電極要素が + 1 0 ° の角度 (時計回り) をなすように形成され、画素の第 2 領域では画素電極の電極要素が - 1 0 ° の角度 (時計回り) をなすように形成されている。すなわち、各画素の第 1 領域と第 2 領域とでは、画素

10

20

30

40

50

電極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作（インプレーン・スイッチング）の方向が互いに逆方向となるように構成されている。

【0086】

次に、得られた液晶配向剤を1.0 μmのフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板と裏面にITO膜が成膜されている高さ4 μmの柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピンコート塗布にて塗布した。80 のホットプレート上で5分間乾燥させた後、230 の熱風循環式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100 nmの塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して消光比10:1以上の直線偏光した波長254 nmの紫外線を照射し、液晶配向膜付き基板を得た。

【0087】

上記、2枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が0°になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-2041（メルク社製）を注入し、注入口を封止して、FFS駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを110 で1時間加熱し、一晩放置してから各評価に使用した。

【0088】

（長期交流駆動による残像評価）

上記した残像評価に使用した液晶セルと同様の構造の液晶セルを準備した。

この液晶セルを用い、60 の恒温環境下、周波数60 Hzで±5 Vの交流電圧を200時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間をショートさせた状態にし、そのまま室温に一日放置した。

【0089】

放置の後、液晶セルを偏光軸が直交するように配置された2枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態バックライトを点灯させておき、透過光の輝度が最も小さくなるように液晶セルの配置角度を調整した。そして、第1画素の第2領域が最も暗くなる角度から第1領域が最も暗くなる角度まで液晶セルを回転させたときの回転角度を角度Δとして算出した。第2画素でも同様に、第2領域と第1領域とを比較し、同様の角度Δを算出した。そして、第1画素と第2画素の角度Δ値の平均値を液晶セルの角度Δとして算出した。

【0090】

〔イミド化率の測定〕

合成例におけるポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。ポリイミド粉末20 mgをNMRサンプル管（NMRサンプリングチューブスタンダード、φ5（草野科学製））に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d6, 0.05% TMS（テトラメチルシラン）混合品）（0.53 mL）を添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液をNMR測定機（JNW-ECA500）（日本電子データム製）にて500 MHzのプロトンNMRを測定した。

【0091】

イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5 ppm～10.0 ppm付近に現れるアミド酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。

$$\text{イミド化率}(\%) = (1 - \alpha \cdot x / y) \times 100$$

上記式において、xはアミド酸のNH基由来のプロトンピーク積算値、yは基準プロトンのピーク積算値、αはポリアミド酸（イミド化率が0%）の場合におけるアミド酸のNH基プロトン1個に対する基準プロトンの個数割合である。

【0092】

（合成例1）

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100 mL四つ口フラスコに、1,2-ビス（4-アミノフェノキシ）エタンを4.89 g（20.02 mmol）取り、NMPを69.75 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を3.72 g（18.97 mmol）

10

20

30

40

50

）添加し、更に固形分濃度が10質量%になるようにNMPを加え、室温で24時間攪拌してポリアミック酸（PAA-1）の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は143 mPa・sであった。また、このポリアミック酸の分子量は $M_n = 12777$ 、 $M_w = 29720$ であった。

【0093】

（合成例2）

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000 mL四つ口フラスコに、1,2-ビス（4-アミノフェノキシ）エタンを110.47 g（452 mmol）、DA-2を18.94 g（79.5 mmol）取り、NMPを1587 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を111.18 g（496 mmol）添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、40 で20時間攪拌してポリアミック酸（PAA-2）の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は183 mPa・sであった。また、このポリアミック酸の分子量は $M_n = 12356$ 、 $M_w = 25544$ であった。

【0094】

（合成例3）

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの3000 mL四つ口フラスコに得られたポリアミック酸溶液（PAA-2）を950 g取り、NMPを678 g加え、30分攪拌した。得られたポリアミック酸溶液に、無水酢酸を77.11 g、ピリジンを19.92 g加えて、60 で3時間加熱し、化学イミド化を行った。得られた反応液を6600 mLのメタノールに攪拌しながら投入し、析出した沈殿物をろ取り、続いて、6600 mLのメタノールで3回洗浄し、2000 mLのメタノールで2回洗浄した。得られた樹脂粉末を60 で12時間乾燥することで、ポリイミド樹脂粉末を得た。

このポリイミド樹脂粉末のイミド化率は、75%、分子量は $M_n = 8156$ 、 $M_w = 17408$ であった。

攪拌子を入れた200 mL三角フラスコに得られたポリイミド樹脂粉末20.69 gを取り、NMPを151.71 g加え、40 で24時間攪拌し溶解させて、ポリイミド溶液（PI-1）を得た。

【0095】

（合成例4）

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの200 mL四つ口フラスコに、1,2-ビス（4-アミノフェノキシ）エタンを4.20 g（17.19 mmol）、DA-3を7.70 g（25.81 mmol）取り、NMPを158 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらDAH-1を12.02 g（40.85 mmol）添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、室温で24時間攪拌してポリアミック酸（PAA-6）の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は390 mPa・sであった。

【0096】

（合成例5）

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの500 mL四つ口フラスコに、4,4'-ジアミノジフェニルエタンを8.81 g（44.0 mmol）、DA-3を19.69 g（65.99 mmol）取り、NMPを146 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物を6.54 g（33.0 mmol）添加し、更に固形分濃度が15質量%になるようにNMPを加え、室温で2時間攪拌した。

次に、NMPを146 g加えて、DAH-1を22.01 g（74.81 mmol）添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加えて、室温で24時間攪拌し、ポリアミック酸（PAA-7）の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は399 mPa・sであった。

【0097】

(合成例6)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの1000mL四つ口フラスコに、DA-3を59.75g(200mmol)取り、NMPを284g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物を11.89g(60.01mmol)添加し、更に固形分濃度が15質量%になるようにNMPを加え、室温で2時間攪拌した。

次に、NMPを284g加えて、DAH-1を39.43g(134mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加えて、室温で24時間攪拌し、ポリアミック酸(PAA-8)の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は405mPa・sであった。

10

【0098】

(合成例7)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mL四つ口フラスコに、4,4'-ジアミノジフェニルアミンを63.76g(320mmol)、3,5-ジアミノ安息香酸を12.17g(79.99mmol)取り、NMPを1094g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、DAH-1を112.59g(383mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加えて、室温で24時間攪拌し、ポリアミック酸(PAA-9)の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は384mPa・sであった。

20

【0099】

(合成例8)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mL四つ口フラスコに、DA-3を119.35g(400mmol)取り、NMPを1536g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、DAH-1を39.43g(386mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加えて、室温で24時間攪拌し、ポリアミック酸(PAA-10)の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は372mPa・sであった。

【0100】

(比較合成例1)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタンを4.25g(20.02mmol)取り、NMPを70.85g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を3.82g(19.48mmol)添加し、更に固形分濃度が10質量%になるようにNMPを加え、室温で24時間攪拌してポリアミック酸(PAA-3)の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は156mPa・sであった。また、このポリアミック酸の分子量はMn = 13966、Mw = 33163であった。

30

【0101】

(比較合成例2)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパンを5.17g(20.01mmol)取り、NMPを72.03g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を3.79g(19.33mmol)添加し、更に固形分濃度が10質量%になるようにNMPを加え、室温で24時間攪拌してポリアミック酸(PAA-4)の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は162mPa・sであった。また、このポリアミック酸の分子量はMn = 25902、Mw = 40413であった。

40

【0102】

(比較合成例3)

50

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの3000mL四つ口フラスコに、NMPを1378g加えて、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を98.05g(0.502mol)添加した。このテトラカルボン酸二無水物のスラリー液を攪拌しながら、p-フェニレンジアミンを52.18g(0.483mol)添加し、更に固形分濃度が8質量%になるようにNMPを加え、室温で24時間攪拌してポリアミック酸(PAA-5)の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25における粘度は182mPa・sであった。また、このポリアミック酸の分子量は $M_n = 18712$ 、 $M_w = 41702$ であった。

【0103】

(参考例1)

攪拌子を入れた20mLサンプル管に、合成例1で得られたポリアミック酸溶液(PAA-1)を12.00g取り、NMPを4.03g、及びBCSを4.00g加えて、マグネチックスターラーで30分間攪拌し液晶配向剤(A-1)を得た。

【0104】

(比較例1)

攪拌子を入れた20mLサンプル管に、比較合成例1で得られたポリアミック酸溶液(PAA-3)を12.06g取り、NMPを4.09g、及びBCSを4.03g加えて、マグネチックスターラーで30分間攪拌し液晶配向剤(B-1)を得た。

【0105】

(比較例2)

攪拌子を入れた20mLサンプル管に、比較合成例2で得られたポリアミック酸溶液(PAA-4)を12.06g取り、NMPを4.02g、及びBCSを4.13g加えて、マグネチックスターラーで30分間攪拌し液晶配向剤(B-2)を得た。

【0106】

(比較例3)

攪拌子を入れた20mLサンプル管に、比較合成例3で得られたポリアミック酸溶液(PAA-5)を5.02g取り、NMPを3.00g、及びBCSを2.00g加えて、マグネチックスターラーで30分間攪拌し液晶配向剤(B-3)を得た。

【0107】

(参考例2)

参考例1で得られた液晶配向剤(A-1)を1.0 μ mのフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板と裏面にITO膜が成膜されている高さ4 μ mの柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピンコート塗布にて塗布した。80のホットプレート上で5分間乾燥させた後、230の熱風循環式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して消光比26:1の直線偏光した波長254nmの紫外線を1.0J/cm²照射した。

【0108】

次に、2-プロパノールに浸漬し、3分間超音波洗浄した後、80の熱風循環式オーブンで5分間乾燥させ、液晶配向膜付き基板を得た。上記、2枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が0°になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-2041(メルク社製)を注入し、注入口を封止して、FFS駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを110で1時間加熱し、一晚放置して、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.57度であった。

【0109】

(参考例3)

配向膜付き基板の洗浄を水で行った以外は、参考例2と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.61度であった。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 0 】

(比較例 4)

比較例 1 で得られた液晶配向剤 (B - 1) を用いた以外は、参考例 2 と同様の方法で F F S 駆動液晶セルを作製した。この F F S 駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0 . 7 4 度であった。

【 0 1 1 1 】

(比較例 5)

比較例 2 で得られた液晶配向剤 (B - 2) を用いた以外は、参考例 2 と同様の方法で F F S 駆動液晶セルを作製した。この F F S 駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、1 . 2 8 度であった。

【 0 1 1 2 】

(比較例 6)

比較例 3 で得られた液晶配向剤 (B - 3) を用い、偏光板を介して 2 5 4 n m の紫外線を 1 . 5 J / c m ² 照射した以外は、参考例 3 と同様の方法で F F S 駆動液晶セルを作製した。この F F S 駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、1 . 0 2 度であった。

【 0 1 1 3 】

【表 1】

	液晶配向剤	洗浄液	長期交流駆動による残像 (角度 Δ)
参考例 2	(A-1)	2-プロパノール	0 . 5 7°
参考例 3	(A-1)	水	0 . 6 1°
比較例 4	(B-1)	2-プロパノール	0 . 7 4°
比較例 5	(B-2)	2-プロパノール	1 . 2 8°
比較例 6	(B-3)	2-プロパノール	1 . 0 2°

【 0 1 1 4 】

(実施例 4)

撹拌子を入れた 2 0 m L サンプル管に、合成例 3 で得られたポリイミド溶液 (P I - 1) を 1 0 . 7 3 g 取り、NMP を 5 . 2 7 g、及び B C S を 4 . 0 0 g 加えて、マグネチックスターラーで 3 0 分間撹拌し液晶配向剤 (A - 2) を得た。

【 0 1 1 5 】

(実施例 5)

撹拌子を入れた 2 0 m L サンプル管に、合成例 3 で得られたポリイミド溶液 (P I - 1) を 5 . 5 6 g、合成例 4 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 6) を 5 . 4 7 g 取り、NMP を 4 . 9 7 g、B C S を 4 . 0 1 g、及び添加剤 A を 0 . 1 9 g 加えて、マグネチックスターラーで 3 0 分間撹拌し液晶配向剤 (A - 3) を得た。

【 0 1 1 6 】

(実施例 6)

撹拌子を入れた 2 0 m L サンプル管に、合成例 3 で得られたポリイミド溶液 (P I - 1) を 5 . 5 4 g、合成例 5 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 7) を 5 . 0 7 g 取り、NMP を 5 . 3 8 g、B C S を 4 . 0 1 g、及び添加剤 A を 0 . 1 9 g 加えて、マグネチックスターラーで 3 0 分間撹拌し液晶配向剤 (A - 4) を得た。

【 0 1 1 7 】

(実施例 7)

撹拌子を入れた 2 0 m L サンプル管に、合成例 3 で得られたポリイミド溶液 (P I - 1) を 5 . 5 2 g、合成例 6 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 8) を 5 . 4 9 g 取

り、NMPを4.99 g、BCSを4.00 g、及び添加剤Aを0.19 g加えて、マグネチックスターラーで30分間攪拌し液晶配向剤(A-5)を得た。

【0118】

(実施例8)

攪拌子を入れた20 mLサンプル管に、合成例3で得られたポリイミド溶液(PI-1)を5.49 g、合成例7で得られたポリアミック酸溶液(PAA-9)を5.22 g取り、NMPを5.28 g、BCSを4.03 g、及び添加剤Aを0.19 g加えて、マグネチックスターラーで30分間攪拌し液晶配向剤(A-6)を得た。

【0119】

(実施例9)

攪拌子を入れた20 mLサンプル管に、合成例3で得られたポリイミド溶液(PI-1)を5.54 g、合成例8で得られたポリアミック酸溶液(PAA-10)を5.48 g取り、NMPを4.98 g、BCSを4.01 g、及び添加剤Aを0.19 g加えて、マグネチックスターラーで30分間攪拌し液晶配向剤(A-7)を得た。

【0120】

(実施例10)

実施例4で得られた液晶配向剤(A-2)を孔径1.0 μm のフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板と裏面にITO膜が成膜されている高さ4 μm の柱状スパーサーを有するガラス基板に、スピンコート塗布にて塗布した。80 のホットプレート上で5分間乾燥させた後、230 の熱風循環式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100 nmの塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して消光比26:1の直線偏光した波長254 nmの紫外線を0.2 J/cm²照射した。

【0121】

次に、2-プロパノールに浸漬した後、80 の熱風循環式オーブンで5分間乾燥させ、液晶配向膜付き基板を得た。上記、2枚の基板を一組とし、基板の上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が0°になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-2041(メルク社製)を注入し、注入口を封止して、FFS駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを110 で1時間加熱し、一晩放置して、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.53度であった。

【0122】

(実施例11)

実施例5で得られた液晶配向剤(A-3)を用いた以外は、実施例10と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.51度であった。

【0123】

(実施例12)

実施例6で得られた液晶配向剤(A-4)を用いた以外は、実施例10と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.55度であった。

【0124】

(実施例13)

実施例7で得られた液晶配向剤(A-5)を用いた以外は、実施例10と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.50度であった。

【0125】

10

20

30

40

50

(実施例 14)

実施例 8 で得られた液晶配向剤 (A - 6) を用いた以外は、実施例 10 と同様の方法で F F S 駆動液晶セルを作製した。この F F S 駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.48 度であった。

【0126】

(実施例 15)

実施例 9 で得られた液晶配向剤 (A - 7) を用いた以外は、実施例 10 と同様の方法で F F S 駆動液晶セルを作製した。この F F S 駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.51 度であった。

【0127】

(実施例 16)

配向膜付き基板の洗浄を水と 2 - プロパノール混合溶液 (水 : 2 - プロパノール = 50 : 50) で行った以外は、実施例 10 と同様の方法で F F S 駆動液晶セルを作製した。この F F S 駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.40 度であった。

【0128】

【表 2】

	液晶配向剤	洗浄液	長期交流駆動による残像 (角度 Δ)
実施例 10	(A - 2)	2 - プロパノール	0.53°
実施例 11	(A - 3)	2 - プロパノール	0.51°
実施例 12	(A - 4)	2 - プロパノール	0.55°
実施例 13	(A - 5)	2 - プロパノール	0.50°
実施例 14	(A - 6)	2 - プロパノール	0.48°
実施例 15	(A - 7)	2 - プロパノール	0.51°
実施例 16	(A - 8)	水 : 2 - プロパノール = 50 : 50	0.40°

【産業上の利用可能性】

【0129】

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、I P S 駆動方式や F F S 駆動方式の液晶表示素子において発生する交流駆動による残像を低減することができ、残像特性に優れた I P S 駆動方式や F F S 駆動方式の液晶表示素子が得られる。よって、I P S 駆動方式や F F S 駆動方式の液晶表示素子や液晶テレビの液晶配向膜として特に有用である。

【0130】

なお、2012 年 4 月 18 日に出願された日本特許出願 2012 - 094759 号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2011-100032 (JP, A)
特開 2011-107266 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/1337
CAplus / REGISTRY (STN)

专利名称(译)	用于光学取向方法的液晶取向剂，液晶取向膜和液晶显示元件		
公开(公告)号	JP6187457B2	公开(公告)日	2017-08-30
申请号	JP2014511239	申请日	2013-04-17
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	作本直樹 山極大輝		
发明人	作本 直樹 山極 大輝		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/105 C08G73/1078 C09D179/08 G02F1/133723		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08G73/10		
优先权	2012094759 2012-04-18 JP		
其他公开文献	JPWO2013157586A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

还提供了一种液晶取向剂，液晶取向膜和液晶显示元件，用于获得用于在用清洗液洗涤时具有良好余像特性的光取向方法的液晶取向膜。一种用于光取向方法的液晶取向剂，其包含选自式(1)表示的聚酰亚胺前体和聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物和有机溶剂中的至少一种聚合物。

<chemistry num =“1”> <IMGid =“000029”file =“2013157586.tif”he =“21”img-format =“tif”wi =“79”img-content =“drawing”/> (X1是具有特定结构的四价有机基团，R1是氢原子或具有1至4个碳原子的烷基)

(19) 日本国特許庁(JP)		(12) 特 許 公 報(B2)		(11) 特許番号 特許第6187457号 (P6187457)	
(45) 発行日 平成29年8月30日(2017. 8. 30)		(24) 登録日 平成29年8月10日(2017. 8. 10)			
(51) Int. Cl. G02F 1/1337 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)		F I G02F 1/1337 525 C08G 73/10			
請求項の数 8 (全 27 頁)					
(21) 出願番号 特願2014-511239 (P2014-511239) (86) (22) 出願日 平成25年4月17日(2013. 4. 17) (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/061420 (87) 国際公開番号 W02013/157586 (87) 国際公開日 平成25年10月24日(2013. 10. 24) (87) 審査請求日 平成25年4月13日(2016. 4. 13) (31) 優先権主張番号 特願2012-94759 (P2012-94759) (32) 優先日 平成24年4月18日(2012. 4. 18) (33) 優先権主張国 日本国(JP)		(73) 特許権者 000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 100090918 (74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 100082887 (74) 代理人 弁理士 小川 利春 (72) 発明者 作本 直樹 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 (72) 発明者 山極 大輝 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 審査官 磯野 光司 最終頁に続く			
(54) 【発明の名称】 光配向法用の液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子					