

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/002345

発行日 平成27年2月23日(2015. 2. 23)

(43) 国際公開日 平成25年1月3日(2013. 1. 3)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
G 0 2 F 1/1337 (2006.01) G 0 2 F 1/1337 5 2 5 2 H 2 9 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 59 頁)

出願番号	特願2013-522956 (P2013-522956)	(71) 出願人	000003986
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/066591		日産化学工業株式会社
(22) 国際出願日	平成24年6月28日 (2012. 6. 28)		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(31) 優先権主張番号	特願2011-143403 (P2011-143403)	(71) 出願人	513099603
(32) 優先日	平成23年6月28日 (2011. 6. 28)		公立大学法人兵庫県立大学
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		兵庫県神戸市西区学園西町8-2-1
		(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	川月 喜弘
			兵庫県姫路市書写2167 兵庫県立大学 内

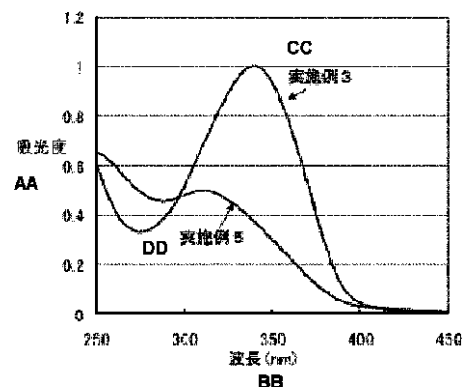
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向膜の製造方法、液晶配向膜及び液晶表示素子

(57) 【要約】

高効率な光配向処理を可能とする液晶配向膜の製造方法、得られる液晶配向膜及び液晶表示素子を提供する。

基板上に光反応基を有するポリイミド前駆体を含有する薄膜を形成し、前薄膜面を加熱しながら、偏光した紫外線を照射し、前記基板上にポリイミド前駆体を含有する高分子からなる液晶配向膜を製造する。



AA Light absorbance
BB Wavelength (nm)
CC Example 3
DD Example 5

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

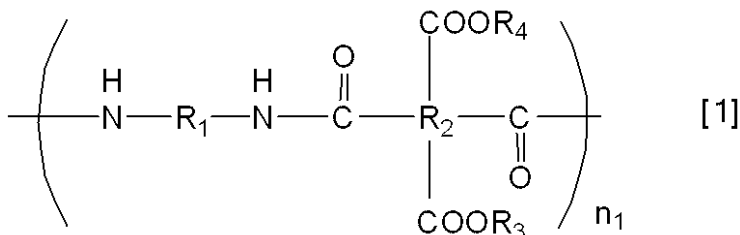
基板上に光反応基を有するポリイミド若しくはポリイミド前駆体を含有する薄膜を形成し、前薄膜面を加熱しながら、偏光した紫外線を照射し、前記基板上にポリイミド前駆体を含有する高分子からなる液晶配向膜を製造することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【請求項 2】

前記光反応基を有するポリイミド前駆体は、下記の式 [1] で表される繰り返し単位及び下記の式 [2] で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の液晶配向膜の製造方法。

10

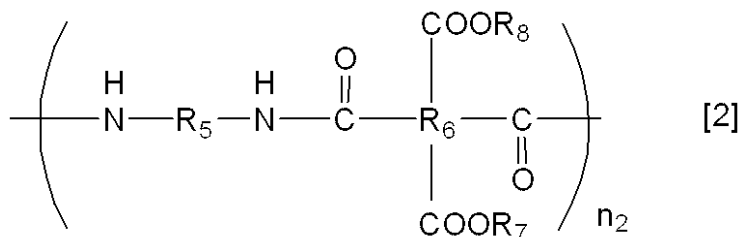
【化 1】



(式 [1] において、 R_1 は 2 価の有機基を表し、 R_2 は 4 価の有機基を表し、 R_3 は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の有機基を表し、 R_4 は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の有機基を表す。 n_1 は正の整数を表す。)

20

【化 2】



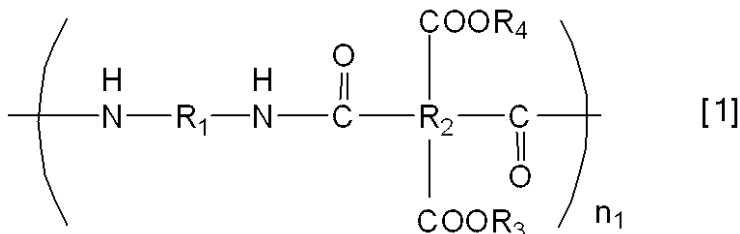
(式 [2] において、 R_5 は光反応基を構成する 2 価の有機基を表す。 R_6 は 4 価の有機基を表し、 R_7 は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の有機基を表し、 R_8 は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の有機基を表す。 n_2 は正の整数を表す。)

30

【請求項 3】

前記光反応基を有するポリイミド前駆体は、下記の式 [1] で表される繰り返し単位及び下記の式 [3] で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の液晶配向膜の製造方法。

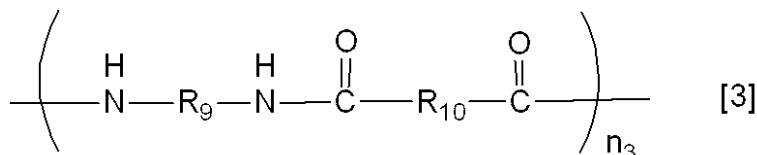
【化 3】



40

(式 [1] において、 R_1 は 2 価の有機基を表し、 R_2 は 4 価の有機基を表し、 R_3 は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の有機基を表し、 R_4 は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の有機基を表す。 n_1 は正の整数を表す。)

【化 4】



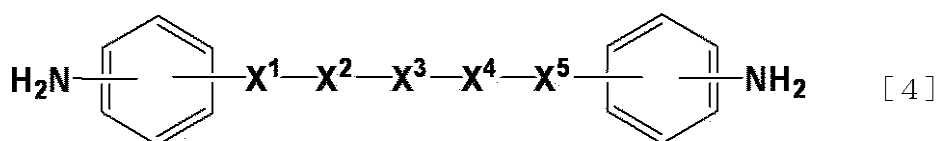
(式[3]において、 R_9 は2価の有機基を表し、 R_{10} は光反応性基を構成する2価の有機基を表す。 n_3 は正の整数を表す。)

【請求項 4】

10

前記光反応基を有するポリイミド前駆体が、下記の式[4]で表されるジアミンを含むジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを重縮合反応させて得られることを特徴とする請求項1に記載の液晶配向膜の製造方法。

【化 5】



(式[1]中、 X^1 は単結合又は炭素数1~6のアルキレン基(但し、隣り合わない $-\text{CH}_2-$ は。エーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合に置き換わってもよい。)を表し、 X^2 は $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ を表し、 X^3 は単結合、炭素数1~10のアルキレン基又は2価のベンゼン環を表し、 X^4 は単結合、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ を表し、 X^5 は単結合又は炭素数1~6のアルキレン基(但し、隣り合わない $-\text{CH}_2-$ は。エーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合に置き換わってもよい。)を表す。さらに、式[4]中には、1つ以上のシンナモイル基を有する。)

20

【請求項 5】

前記薄膜の厚さが、5~300nmであることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

30

【請求項 6】

前記光反応基を有するポリイミド前駆体の含有量が、0.1~30質量%であり、溶剤を含有する液晶配向処理剤を用いて前記薄膜を形成することを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 7】

前記加熱の温度は、前記光反応基を有するポリイミド前駆体が、ポリイミドに変化しない温度範囲から選択された温度であることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 8】

前記加熱の温度は、50~300の範囲内であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

40

【請求項 9】

前記加熱の温度は、80~250の範囲内であることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 10】

紫外線の照射量が、100~1000mJであることを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 11】

請求項1~10のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法により製造されたことを特徴とする液晶配向膜。

50

【請求項 12】

請求項 11 に記載の液晶配向膜を有することを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向膜の製造方法、その製造方法によって得られる液晶配向膜及びその液晶配向膜を使用した液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして知られ、近年では大型のテレビ用途に用いられるなど、目覚ましい発展を遂げている。液晶表示素子は、例えば、電極を備えた透明な一对の基板により液晶層を挟持して構成される。また、液晶表示素子では、液晶が基板間で所望の配向状態となるように有機材料からなる有機膜が液晶配向膜として使用されている。

10

【0003】

すなわち、液晶配向膜は、液晶表示素子の構成部材であって、液晶を挟持する基板の液晶と接する面に形成され、その基板間で液晶を一定の方向に配向させるという役割を担っている。さらに、液晶配向膜には、液晶を、例えば、基板に対して平行な方向など、一定の方向に配向させるという役割に加え、液晶のプレチルト角を制御するという役割がある。こうした液晶配向膜における、液晶の配向を制御する能力（以下、配向制御能と言う。）は、液晶配向膜を構成する有機膜に対して配向処理を行うことによって与えられる。

20

現在、工業的に利用されている主な液晶配向膜は、ポリイミド前駆体（ポリアミック酸（ポリアミド酸）、ポリアミック酸エステル）、ポリイミド等の溶液からなるポリイミド系の液晶配向処理剤を、基板に塗布し成膜することで作製される。

また、基板面に対して液晶を水平配向、平行配向又は傾斜配向等させる場合は、成膜した後、ラビングによる表面延伸処理が行われている。そして、ラビング処理に代わるものとして、偏光紫外線照射等による異方性光化学反応を利用する方法が提案されており、近年では工業化に向けた検討が行われている。

【0004】

ラビング処理は、基板上のポリビニルアルコールやポリアミドやポリイミド等の有機膜に対し、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向に擦り（ラビング）、擦った方向（ラビング方向）に液晶を配向させる方法である。このラビング法は簡便に比較的安定した液晶の配向状態を実現できるため、従来の液晶表示素子の製造プロセスにおいて利用されてきた。

30

【0005】

しかし、ポリイミドなどからなる液晶配向膜の表面を擦るラビング法は、発塵や静電気の発生が問題となることがあった。また、近年の液晶表示素子の高精細化や、対応する基板上の電極や液晶駆動用のスイッチング能動素子による凹凸のため、液晶配向膜の表面は、布で均一に擦ることができず、均一な液晶の配向を実現できないことがあった。

【0006】

40

ラビング処理に代わる液晶配向膜の配向処理方法として、光配向法が盛んに検討されている。例えば、偏光紫外線照射等による異方性光化学反応を利用する光配向方法が提案されており、近年では工業化に向けた検討が行われている。

光配向法には幾つかの方法があるが、一般的には直線偏光又はコリメート（平行化）した光によって液晶配向膜を構成する有機膜の表面に異方性を形成し、その異方性に従って液晶を配向させるものである。

主な具体的な光配向法としては、分解型の光配向法が知られている。分解型の光配向法とは、例えば、ポリイミド膜に偏光紫外線を照射し、分子構造の紫外線吸収の偏光方向依存性を利用して異方的な分解を生じさせ、分解せずに残されたポリイミドにより液晶を配向させる方法である（例えば、特許文献 1 参照。）。

50

【 0 0 0 7 】

また、二量化型の光配向法も知られている。二量化型の光配向法とは、例えば、ポリビニルシナメートを用い、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な2つの側鎖の二重結合部分で二量化反応を生じさせ、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる方法である（例えば、非特許文献1参照。）。

上記のように、光配向法による液晶配向膜の配向処理方法では、ラビングが不要であり、発塵や静電気の発生の懸念が無い。また、光配向法による液晶配向膜の配向処理方法は、表面に凹凸のある液晶表示素子の基板においても配向処理を施すことができ、工業的な生産プロセスとしても好適である。

また、液晶表示素子の表示特性の向上は、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリイミド等の構造を変更する方法、特性の異なるポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリイミド等をブレンドする方法、さらに添加剤を加える方法などを使い、液晶配向性や電気特性等の改善、プレチルト角のコントロール等が行われている。例えば、特定の構造の基を側鎖として有する重合体を用いることが提案されている（特許文献2参照）。

10

しかしながら、液晶表示素子の高性能化、大面積化、表示デバイスの省電力化などが進み、液晶配向膜に求められる特性も厳しいものになってきている。特許文献2等の従来の液晶配向処理剤を用いた場合、焼き付き特性が不十分で、AC（交流）駆動によって液晶配向性能が変化して残像が生じてしまうことが問題であった。

【 先行技術文献 】

20

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 日本特許第 3 8 9 3 6 5 9 号 公 報

【 特許文献 2 】 日本特表 2 0 0 1 - 5 1 7 7 1 9 号 公 報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 非特許文献 1 】 M . S h a d t e t a l . , J p n . J . A p p l . P h y s . 3 1 , 2 1 5 5 (1 9 9 2)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

30

【 0 0 1 0 】

光配向法は、液晶表示素子の配向処理方法として従来から工業的に使用されてきたラビング処理と比べてラビング工程そのものを不要とし、大きな利点を備える。

しかし、例えば、上記した特許文献1に記載の分解型の光配向法では、ポリイミド膜に出力500Wの高圧水銀灯からの紫外光を60分間照射する必要があるなど、長時間かつ大量の紫外線照射が必要となる。

【 0 0 1 1 】

また、二量化型の光配向法においては、数～数十ジュール（J）程度の大量の紫外線照射が必要となる場合がある。さらに、液晶配向膜に対する紫外線の照射量を数十～数百ミリジュール（mJ）程度と少量にできる場合においても、均一な液晶の配向を得るためには、光反応基の導入量を多くする必要がある。そのため、紫外線照射後においても未反応基が残存することがあり、このような液晶配向膜を用いた液晶表示素子では、バックライトや外光により、未反応基が反応し、液晶の配向状態が変化するという不良が発生する問題がある。このように、大量の紫外線照射を必要としたり、未反応な光反応基が残存するのは、液晶配向膜に用いられる有機膜の光反応効率の低さに起因すると解される。

40

すなわち、より光反応効率の高い液晶配向膜用の有機膜材料の開発及び光反応効率を高めることができる液晶配向膜の製造方法の開発が求められている。

【 0 0 1 2 】

本発明は、高い光反応効率を実現し、高効率な配向処理を可能とする液晶配向膜の製造方法、得られた液晶配向膜を備えた液晶表示素子を提供することを目的とする。

50

さらに、本発明は、新規なジアミンを用いて得られるポリイミド前駆体を使用する液晶配向膜の製造方法、得られた液晶配向膜を使用したＡＣ駆動による液晶配向性能の変化が低減され残像特性が良好な液晶表示素子を提供することをお目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

本発明者は、鋭意研究を行った結果、以下の（１）～（１２）の要旨とする本発明を完成するに至った。

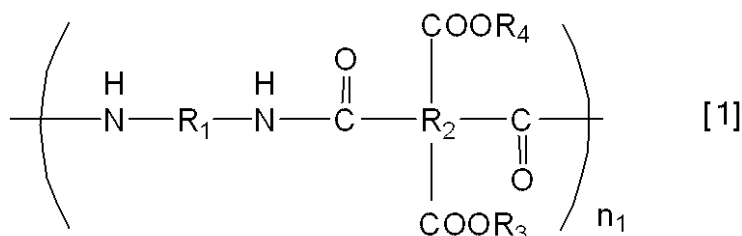
（１）基板上に光反応基を有するポリイミド若しくはポリイミド前駆体を含有する薄膜を形成し、前薄膜面を加熱しながら、偏光した紫外線を照射し、前記基板上にポリイミド前駆体を含有する高分子からなる液晶配向膜を製造することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

10

（２）前記光反応基を有するポリイミド前駆体は、下記の式〔１〕で表される繰り返し単位及び下記の式〔２〕で表される繰り返し単位を含有する前記（１）に記載の液晶配向膜の製造方法。

【００１４】

【化１】

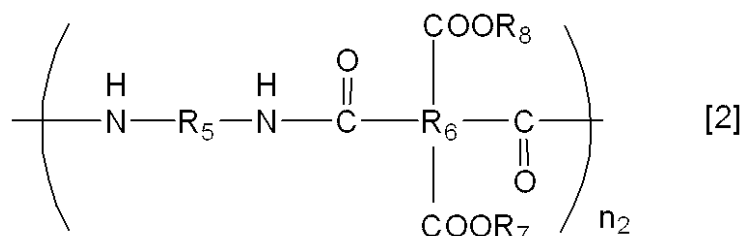


20

（式〔１〕において、 R_1 は２価の有機基を表し、 R_2 は４価の有機基を表し、 R_3 は水素原子又は炭素数１～６の有機基を表し、 R_4 は水素原子又は炭素数１～６の有機基を表す。 n_1 は正の整数を表す。）

【００１５】

【化２】



30

（式〔２〕において、 R_5 は光反応基を構成する２価の有機基を表す。 R_6 は４価の有機基を表し、 R_7 は水素原子又は炭素数１～６の有機基を表し、 R_8 は水素原子又は炭素数１～６の有機基を表す。 n_2 は正の整数を表す。）

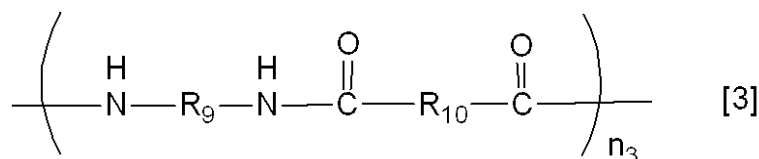
【００１６】

（３）前記光反応基を有するポリイミド前駆体は、上記の式〔１〕で表される繰り返し単位及び下記の式〔３〕で表される繰り返し単位を含有する前記（１）に記載の液晶配向膜の製造方法。

40

【００１７】

【化３】



50

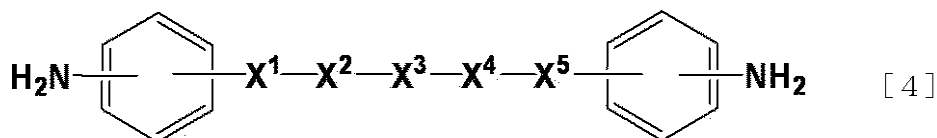
(式[3]において、 R_9 は2価の有機基を表し、 R_{10} は光反応性基を構成する2価の有機基を表す。 n_3 は正の整数を表す。)

【0018】

(4) 前記光反応基を有するポリイミド前駆体が、下記の式[4]で表されるジアミンを含むジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを重縮合反応させて得られるポリイミド前駆体である前記(1)に記載の液晶配向膜の製造方法。

【0019】

【化4】



10

(式[1]中、 X^1 は単結合又は炭素数1~5のアルキレン基(但し、隣り合わない- CH_2 -は。エーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合に置き換わってもよい。)を表し、 X^2 は- $\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は- $\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ を表し、 X^3 は単結合、炭素数1~10のアルキレン基又は2価のベンゼン環を表し、 X^4 は単結合、- $\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は- $\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ を表し、 X^5 は単結合又は炭素数1~6のアルキレン基(但し、隣り合わない- CH_2 -は。エーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合に置き換わってもよい。)を表す。さらに、式[4]中には、1つ以上のシンナモイル基を有する。)

20

【0020】

(5) 前記薄膜の厚さが、5~300nmである前記(1)~(4)のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

(6) 前記光反応基を有するポリイミド前駆体の含有量が、0.1~30質量%であり、溶剤を含有する液晶配向処理剤を用いて前記薄膜を形成する前記(1)~(5)のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

【0021】

(7) 前記加熱の温度は、前記光反応基を有するポリイミド前駆体が、ポリイミドに変化しない温度範囲から選択された温度である前記(1)~(6)のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

30

【0022】

(8) 前記加熱の温度は、50~300の範囲内である前記(1)~(7)のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

(9) 前記加熱の温度は、80~250の範囲内である前記(1)~(8)のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

(10) 紫外線の照射量が、100~1000mJである前記(1)~(9)のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

【0023】

(11) 前記(1)~(10)のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法により製造された液晶配向膜。

40

【0024】

(12) 前記(11)に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、高い光反応効率を実現して、高効率な配向処理を可能とする液晶配向膜の製造方法が提供される。得られた液晶配向膜を用いた液晶表示素子は、高い製造効率で、かつ、液晶配向膜内の光反応残基が少なく、長期間の使用においても液晶の配向状態が変化するという不良が発生しにくい。

本発明では、さらに、液晶配向膜に対するラビングが不要にできる。また、ポリイミド

50

前駆体を含有する高分子膜における高い反応効率の光反応を実現して高効率な液晶配向膜の製造を可能とする。

さらに、本発明において、新規なジアミンから得られるポイミド前記体を使用して液晶配向膜を有する液晶表示素子は、AC駆動による液晶配向性能の変化が低減し、液晶配向性能が変化し難く、残像が発生し難い。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】[実施例A]の実施例3で得られた配向処理前の液晶配向膜及び実施例5で得られた液晶配向膜の紫外吸収スペクトルである。

【図2】[実施例A]の実施例3で得られた配向処理前の液晶配向膜、及び比較例1、2で得られた液晶配向膜の紫外吸収スペクトルである。

【図3】[実施例A]の実施例9で得られた液晶配向膜、及び比較例3、4で得られた液晶配向膜の紫外吸収スペクトルである。

【図4】[実施例A]の実施例10、11及び比較例5～8で得られた液晶セルにおける液晶配向膜を偏光顕微鏡を用いて撮影した顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

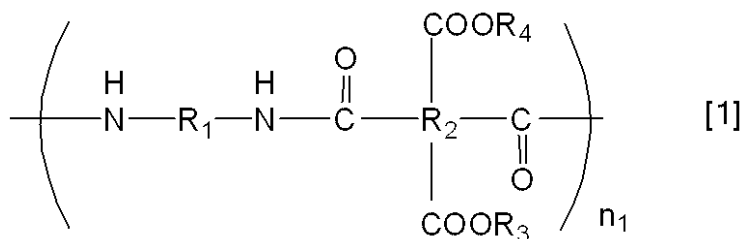
【0027】

本発明の液晶配向膜の製造方法は、ポイミド前駆体を含有する高分子膜を用い、偏光照射によって配向処理を行う方法を使用する。例えば、光反応基を有するポリアミック酸エステル誘導体の膜を基板上に形成し、次いで、加熱をして、加熱状態を維持しながら膜面に偏光した紫外線を照射することにより、基板上にポリアミック酸エステル誘導体からなる液晶配向膜を形成する。

本発明の液晶配向膜の製造方法において用いられるポイミド前駆体は、下記の式[1]で表される繰り返し単位とともに、下記の式[2]で表される繰り返し単位及び下記式[3]で表される繰り返し単位から選ばれる少なくともいずれか一方を含有する。下記の式[2]及び式[3]で表される繰り返し単位は、光反応基を有する。

【0028】

【化5】



【0029】

上記式[1]において、 R_1 は2価の有機基である。 R_2 は4価の有機基を表す。 R_3 は水素原子又は炭素数1～6の有機基を表す。 R_4 は水素原子又は炭素数1～6の有機基を表す。 n_1 は正の整数を表す。

【0030】

上記式[1]で表される繰り返し単位は、下記の式[1-A]で示されるジアミン成分及び下記の式[1-B]で示されるテトラカルボン酸の無水物であるテトラカルボン酸二無水物成分を用いて得ることができる。

【0031】

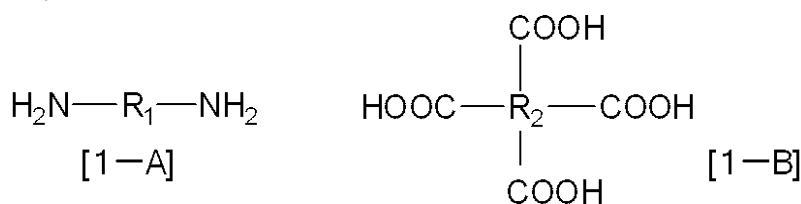
10

20

30

40

【化 6】



【0032】

上記式[1-A]と式[1-B]において、 R_1 及び R_2 は、上記式[1]における R_1 及び R_2 と同一である。

10

【0033】

上記の式[1-A]で示されるジアミン成分の具体例としては、p-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,4-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノフェノール、2,4-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノベンジルアルコール、2,4-ジアミノベンジルアルコール、4,6-ジアミノレゾルシノール、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジフルオロ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジアミノビフェニル、2,3'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジアミノジフェニルメタン、2,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ジアミノジフェニルエーテル、2,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-スルホニルジアニリン、3,3'-スルホニルジアニリン、ビス(4-アミノフェニル)シラン、ビス(3-アミノフェニル)シラン、ジメチル-ビス(4-アミノフェニル)シラン、ジメチル-ビス(3-アミノフェニル)シラン、4,4'-チオジアニリン、3,3'-チオジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、3,3'-ジアミノジフェニルアミン、3,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ジアミノジフェニルアミン、2,3'-ジアミノジフェニルアミン、N-メチル(4,4'-ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(3,3'-ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(3,4'-ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(2,2'-ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(2,3'-ジアミノジフェニル)アミン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,4-ジアミノナフタレン、2,2'-ジアミノベンゾフェノン、2,3'-ジアミノベンゾフェノン、1,5-ジアミノナフタレン、1,6-ジアミノナフタレン、1,7-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、2,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノナフタレン、2,8-ジアミノナフタレン、1,2-ビス(4-アミノフェニル)エタン、1,2-ビス(3-アミノフェニル)エタン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,3-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ブタン、1,4-ビス(3-アミノフェニル)ブタン、ビス(3,5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノベンジル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-[1,4-フェニレンビス(メチレン)]ジアニリン、4,4'-[1,3-フェニレンビス(メチレン)]ジアニリン、3,4'-[1,4-フェニレンビス(メチレン)]ジアニリン、3,4'-

20

30

40

50

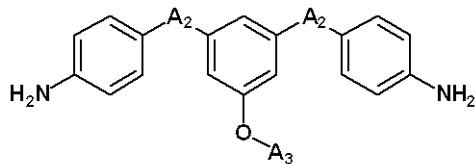
[1, 3 - フェニレンビス(メチレン)] ジアニリン、 3, 3' - [1, 4 - フェニレンビス(メチレン)] ジアニリン、 3, 3' - [1, 3 - フェニレンビス(メチレン)] ジアニリン、 1, 4 - フェニレンビス[(4 - アミノフェニル) メタノン]、 1, 4 - フェニレンビス[(3 - アミノフェニル) メタノン]、 1, 3 - フェニレンビス[(4 - アミノフェニル) メタノン]、 1, 3 - フェニレンビス[(3 - アミノフェニル) メタノン]、 1, 4 - フェニレンビス(4 - アミノベンゾエート)、 1, 4 - フェニレンビス(3 - アミノベンゾエート)、 1, 3 - フェニレンビス(4 - アミノベンゾエート)、 1, 3 - フェニレンビス(3 - アミノベンゾエート)、 ビス(4 - アミノフェニル) テレフタレート、 ビス(3 - アミノフェニル) テレフタレート、 ビス(4 - アミノフェニル) イソフタレート、 ビス(3 - アミノフェニル) イソフタレート、 N, N' - (1, 4 - フェニレン)
 10 ビス(4 - アミノベンズアミド)、 N, N' - (1, 3 - フェニレン) ビス(4 - アミノベンズアミド)、 N, N' - (1, 4 - フェニレン) ビス(3 - アミノベンズアミド)、 N, N' - (1, 3 - フェニレン) ビス(3 - アミノベンズアミド)、 N, N' - ビス(4 - アミノフェニル) テレフタルアミド、 N, N' - ビス(3 - アミノフェニル) テレフタルアミド、 N, N' - ビス(4 - アミノフェニル) イソフタルアミド、 N, N' - ビス(3 - アミノフェニル) イソフタルアミド、 9, 10 - ビス(4 - アミノフェニル) アントラセン、 4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、 2, 2' - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、 2, 2' - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、 2, 2' - ビス(4 - アミノフェニル)
 20 ヘキサフルオロプロパン、 2, 2' - ビス(3 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、 2, 2' - ビス(3 - アミノ - 4 - メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、 2, 2' - ビス(4 - アミノフェニル) プロパン、 2, 2' - ビス(3 - アミノフェニル) プロパン、 2, 2' - ビス(3 - アミノ - 4 - メチルフェニル) プロパン、 1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ) プロパン、 1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ) プロパン、 1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ) ブタン、 1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ) ブタン、 1, 5 - ビス(4 - アミノフェノキシ) ペンタン、 1, 5 - ビス(3 - アミノフェノキシ) ペンタン、 1, 6 - ビス(4 - アミノフェノキシ) ヘキサン、 1, 6 - ビス(3 - アミノフェノキシ) ヘキサン、 1, 7 - ビス(4 - アミノフェノキシ) ヘプタン、 1, 7 - (3 - アミノフェノキシ) ヘプタン、 1, 8 - ビス(4 - アミノフェノキシ) オクタン、 1, 8 - ビス(3 - アミノフェノキシ) オクタン、 1, 9 - ビス(4 - アミノフェノキシ)
 30 ノナン、 1, 9 - ビス(3 - アミノフェノキシ) ノナン、 1, 10 - (4 - アミノフェノキシ) デカン、 1, 10 - (3 - アミノフェノキシ) デカン、 1, 11 - (4 - アミノフェノキシ) ウンデカン、 1, 11 - (3 - アミノフェノキシ) ウンデカン、 1, 12 - (4 - アミノフェノキシ) ドデカン、 1, 12 - (3 - アミノフェノキシ) ドデカン、 4 - (アミノメチル) アニリン、 3 - (アミノメチル) アニリン、 3 - ((アミノメチル) メチル) アニリン、 4 - (2 - アミノエチル) アニリン、 3 - (2 - アミノエチルアニリン) などの芳香族ジアミン、 ビス(4 - アミノシクロヘキシル) メタン、 ビス(4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル) メタンなどの脂環式ジアミン、 1, 3 - ジアミノプロパン、 1, 4 - ジアミノブタン、 1, 5 - ジアミノペンタン、 1, 6 - ジアミノヘキサン、 1, 7 - ジアミノヘプタン、 1, 8 - ジアミノオクタン、 1, 9 - ジアミノノナン、
 40 1, 10 - ジアミノデカン、 1, 11 - ジアミノウンデカン、 1, 12 - ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミンが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

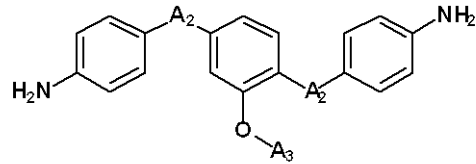
また、上記の式[1 - A]で示されるジアミン成分のその他の例として、ジアミン側鎖にアルキル基、フッ素含有アルキル基、芳香環、脂肪族環又は複素環を有するもの、又は、これらからなる大環状置換体を有するものなどを挙げることもできる。具体的には、下記式[D A 1] ~ [D A 3 0] で示されるジアミン化合物を例示することができる。

【 0 0 3 5 】

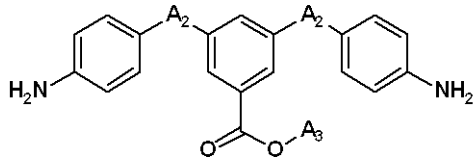
【化 7】



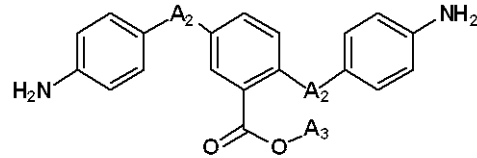
[DA1]



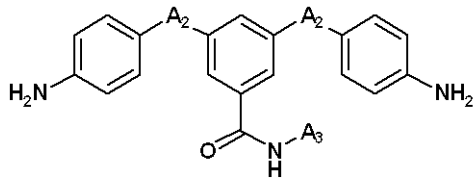
[DA2]



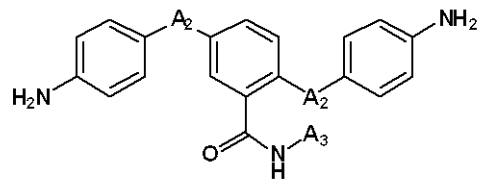
[DA3]



[DA4]



[DA5]



[DA6]

10

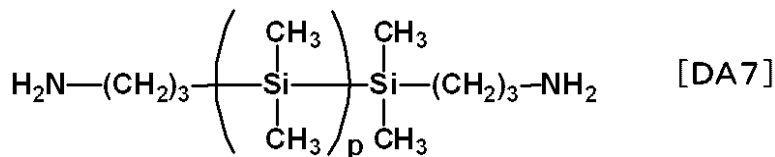
【0036】

上記の式 [DA1] ~ [DA6] 中、A₂ は -COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO- 又は NH- を表し、A₃ は炭素数 1 ~ 22 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、又は炭素数 1 ~ 22 の直鎖状若しくは分岐状フッ素含有アルキル基を表す。

20

【0037】

【化 8】



[DA7]

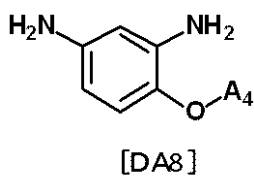
【0038】

式 [DA7] 中、p は 1 ~ 10 の整数を表す。

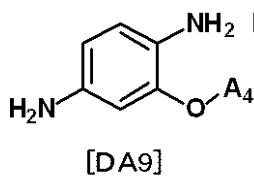
30

【0039】

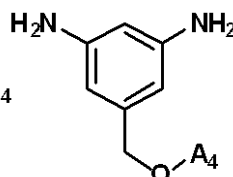
【化 9】



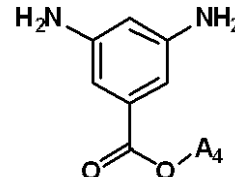
[DA8]



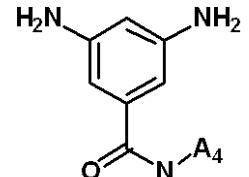
[DA9]



[DA10]



[DA11]



[DA12]

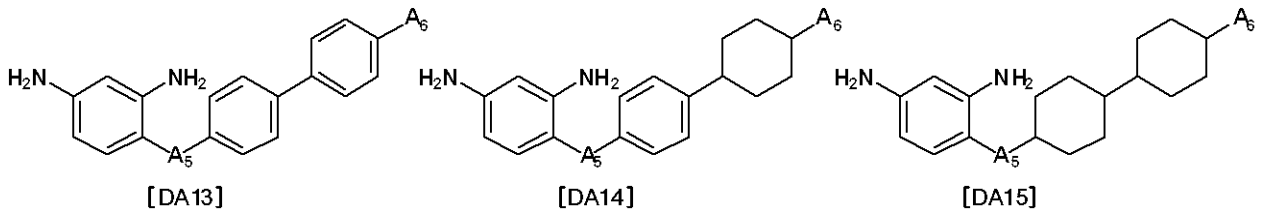
40

【0040】

式 [DA8] ~ [DA12] 中、A₄ は、炭素数 2 ~ 24 のアルキル基又はフッ素含有アルキル基を表す。

【0041】

【化 1 0】



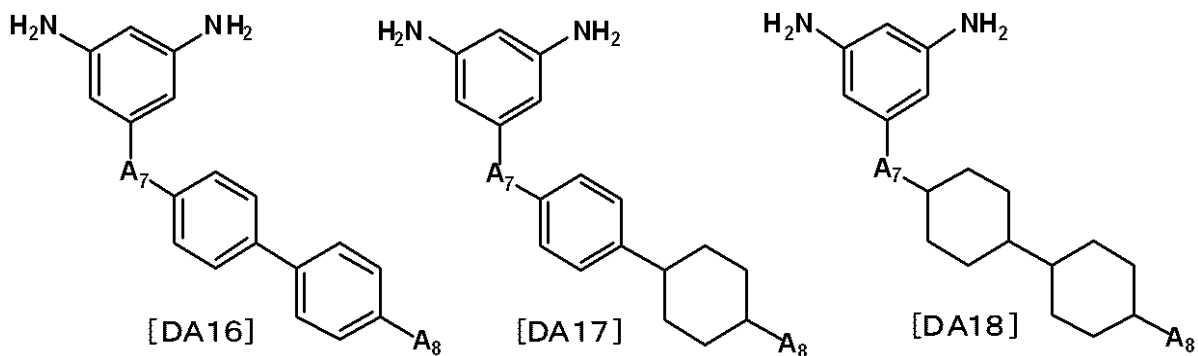
【 0 0 4 2】

式 [DA13] 及び式 [DA15] 中、 A_5 は、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 、又は $-CH_2OCO-$ を表し、 A_6 は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシ基を表す。

10

【 0 0 4 3】

【化 1 1】



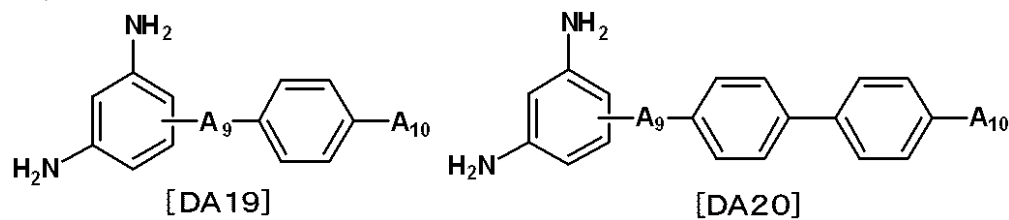
20

【 0 0 4 4】

式 [DA16] ~ [DA18] 中、 A_7 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、又は $-CH_2-$ を表し、 A_8 は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシ基を表す。

【 0 0 4 5】

【化 1 2】



30

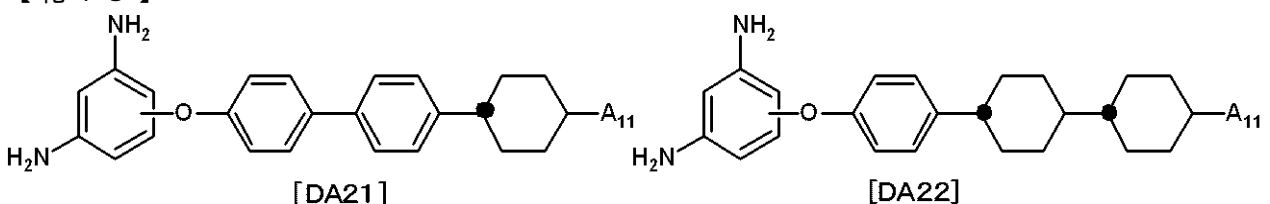
【 0 0 4 6】

式 [DA19] 及び式 [DA20] 中、 A_9 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、又は $-NH-$ を表し、 A_{10} はフッ素基、シアノ基、トリフルオロメタン基、ニトロ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基、又は水酸基を表す。

40

【 0 0 4 7】

【化 1 3】



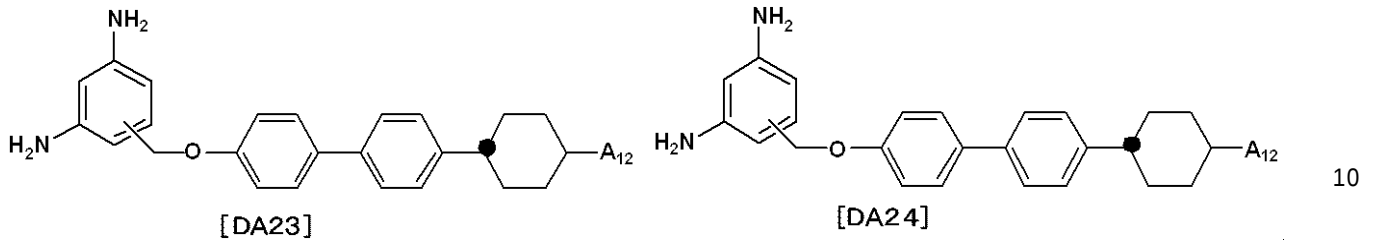
50

【 0 0 4 8 】

式 [D A 2 1] 及び式 [D A 2 2] 中、 A_{11} は、炭素数 3 ~ 12 のアルキル基を表し、1,4-シクロヘキシレンのシス-トランス異性は、それぞれトランス異性体である。

【 0 0 4 9 】

【 化 1 4 】



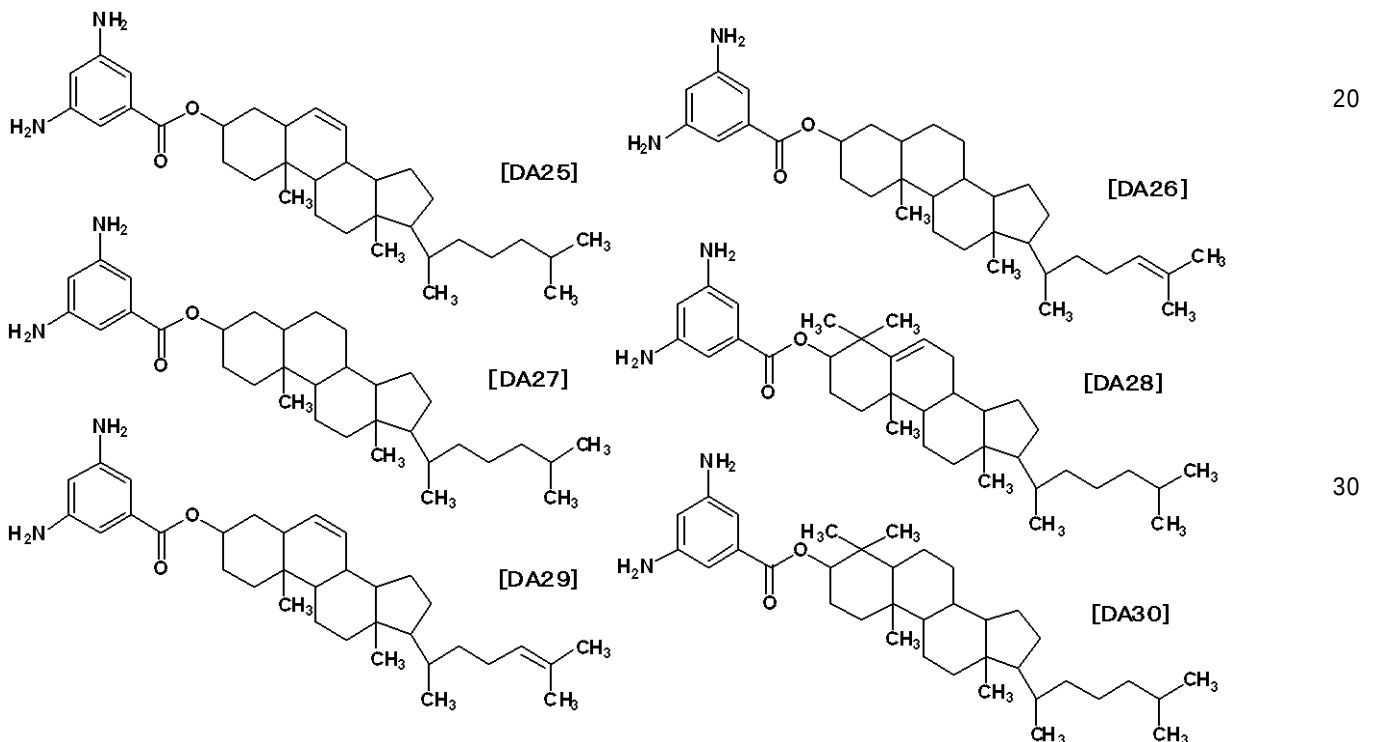
10

【 0 0 5 0 】

式 [D A 2 3] 及び式 [D A 2 4] 中、 A_{12} は、炭素数 3 ~ 12 のアルキル基を表し、1,4-シクロヘキシレンのシス-トランス異性は、それぞれトランス異性体である。

【 0 0 5 1 】

【 化 1 5 】



20

30

【 0 0 5 2 】

上記の式 [1 - B] で示されるテトラカルボン酸の具体例としては、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、3,4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸を挙げることができる。

40

【 0 0 5 3 】

また、他の例のテトラカルボン酸としては、ピロメリット酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,5,6-アントラセンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシ

50

フェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジンテトラカルボン酸、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジン、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸等の二無水物が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

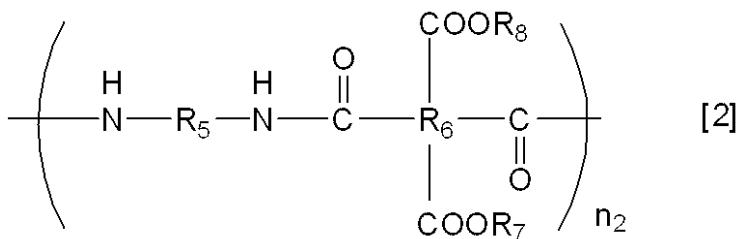
本発明の液晶配向膜の製造方法において用いられるポリイミド前駆体は、上記式〔１〕で表される繰り返し単位とともに、下記の式〔２〕で表される繰り返し単位及び下記式〔３〕で表される繰り返し単位から選ばれる少なくともいずれか一方を含有する。下記の式〔２〕及び式〔３〕で表される繰り返し単位は、光反応基を有する。したがって、本発明の液晶配向膜の製造方法において用いるポリイミド前駆体は、光反応基を有することになる。光反応基としては、光の照射により架橋反応を生じる基であることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

本発明の液晶配向膜の製造方法において用いられるポリイミド前駆体は、上記のように、下記の式〔２〕及び式〔３〕で表される繰返し単位から選ばれる少なくとも一方をも含有する。

【 0 0 5 6 】

【化 1 6】

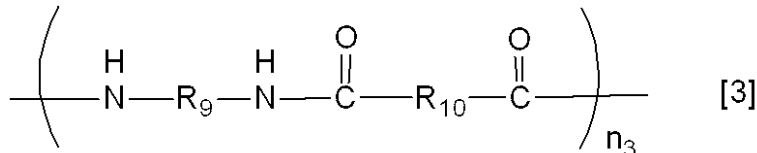


【 0 0 5 7 】

上記式〔２〕において、 R_5 は光反応基を構成する２価の有機基を表す。 R_6 は４価の有機基を表す。 R_7 は水素原子又は炭素数１～６の有機基を表す。 R_8 は水素原子又は炭素数１～６の有機基を表す。 n_7 は正の整数を表す。

【 0 0 5 8 】

【化 1 7】



【 0 0 5 9 】

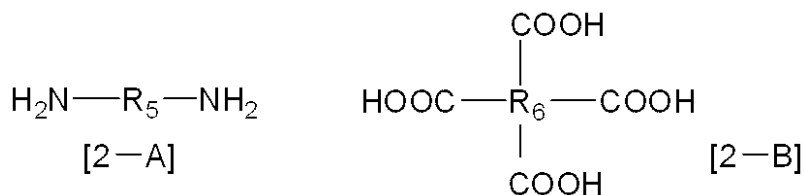
上記式〔 3 〕において、 R_9 は 2 価の有機基を表す。 R_{10} は光反応性基を構成する 2 価の有機基を表す。 n_3 は正の整数を表す。

【 0 0 6 0 】

上記式〔２〕で表される繰り返し単位は、下記の式〔２－Ａ〕で示されるジアミン成分及び下記の式〔２－Ｂ〕で示されるテトラカルボン酸の無水物であるテトラカルボン酸二無水物成分を用いて得ることができる。

【 0 0 6 1 】

【化 1 8】



【0062】

上記式[2-A]と式[2-B]において、 R_5 及び R_6 は、上記式[2]における R_5 及び R_6 と同一である。

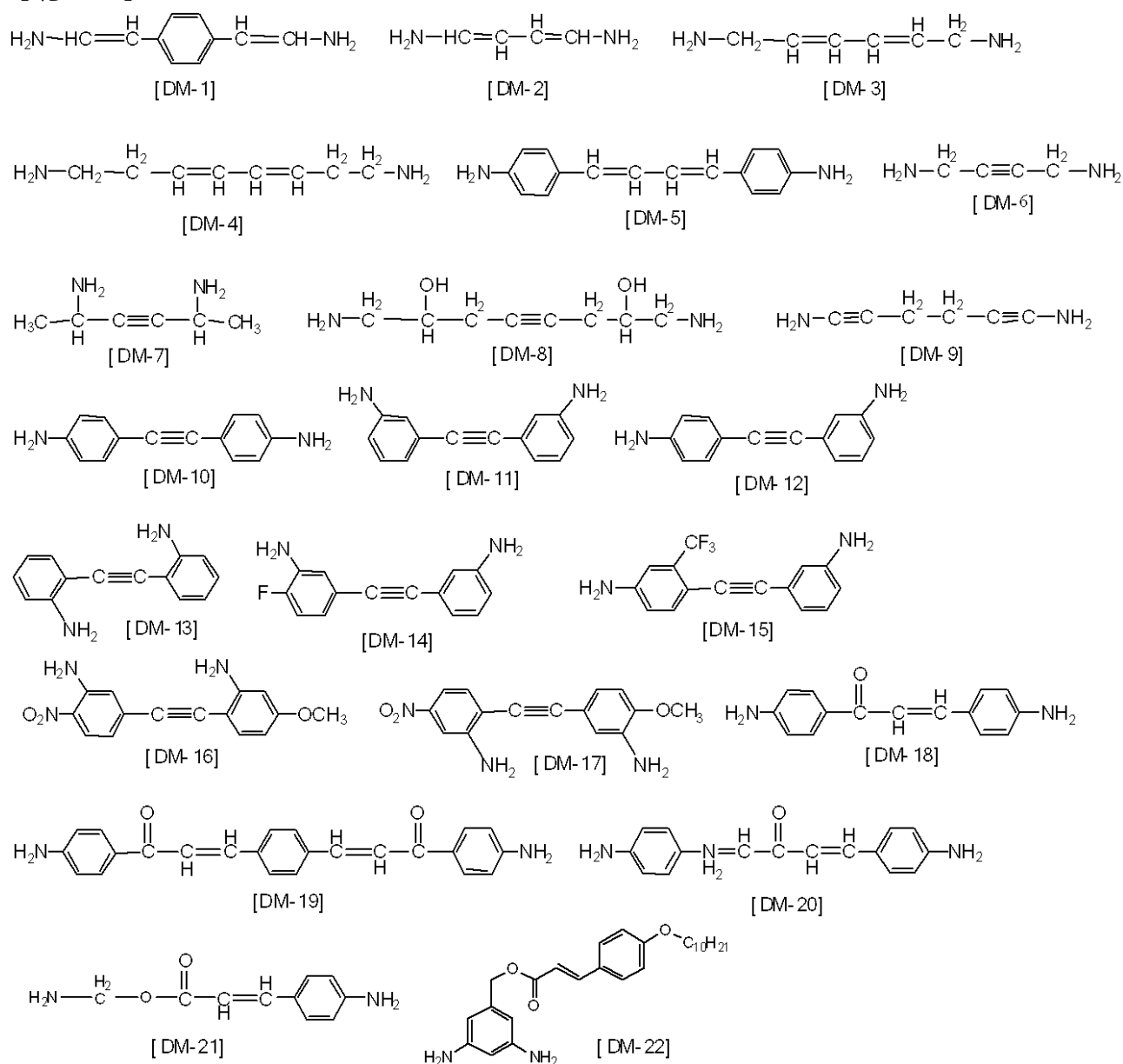
10

【0063】

上記の式[2-A]で示されるジアミン成分としては光架橋性のジアミンを用いることができる。その具体例としては、以下に示す化合物を挙げることができる。

【0064】

【化 1 9】



30

40

【0065】

上記の式[2-B]で示されるテトラカルボン酸の例としては、上述した式[1-B]で示されるテトラカルボン酸について挙げたものと同様のテトラカルボン酸を挙げることがで

50

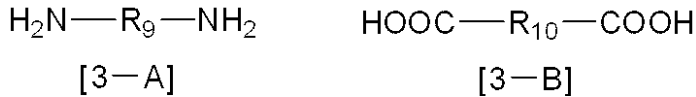
きる。

【 0 0 6 6 】

上記式[3]で表される繰り返し単位は、下記の式[3 - A]で示されるジアミン成分及び下記の式[3 - B]で示されるジカルボン酸成分を用いて得ることができる。

【 0 0 6 7 】

【 化 2 0 】



【 0 0 6 8 】

上記式[3 - A]及び式[3 - B]において、 R_9 及び R_{10} は、上記式[3]における R_9 及び R_{10} と同一である。

【 0 0 6 9 】

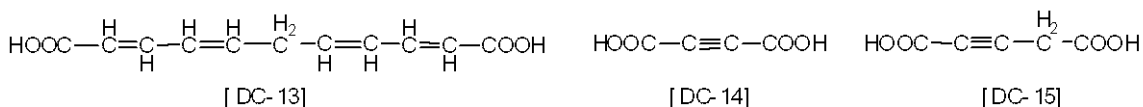
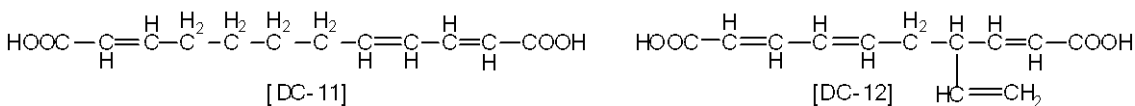
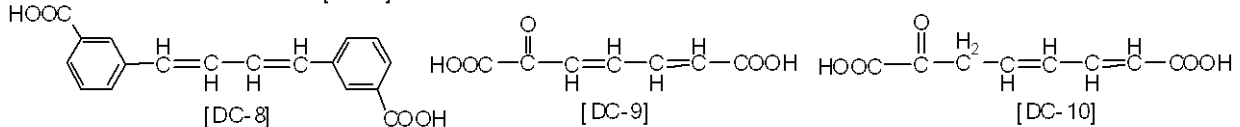
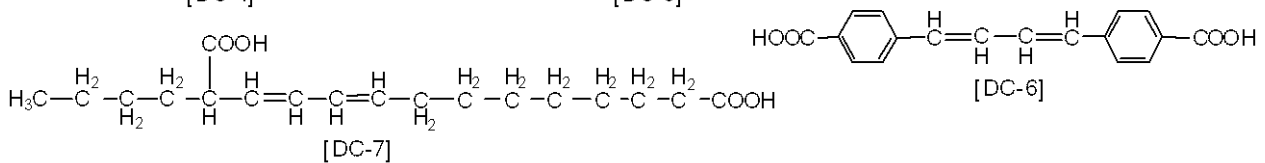
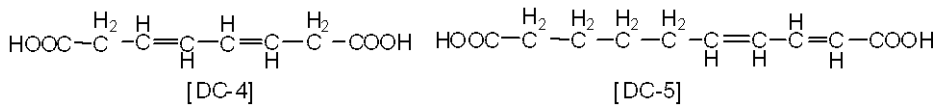
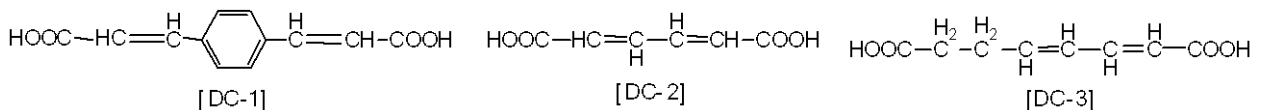
上記の式[3 - A]で示されるジアミン成分の例としては、上述の式[1 - A]で示されるジアミン成分について挙げたものと同様のジアミン成分を挙げることができる。

【 0 0 7 0 】

上記の式[3 - B]で示されるジカルボン酸成分の具体例としては、以下に示す化合物を挙げることができる。

【 0 0 7 1 】

【 化 2 1 】



【 0 0 7 2 】

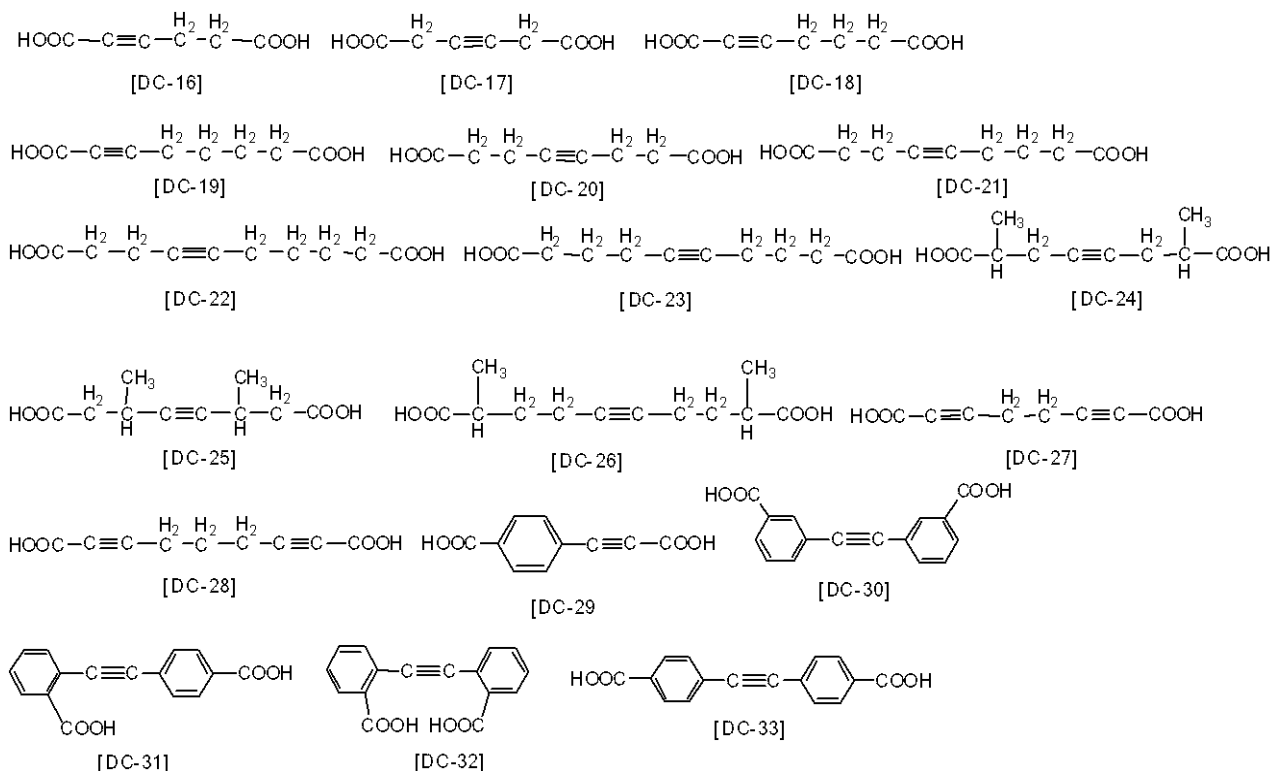
10

20

30

40

【化 2 2】



10

20

【0073】

本発明の液晶配向膜の製造方法で用いられるポリイミド前駆体において、上記式〔1〕で表される繰り返し単位に対する、上記の式〔2〕で表される繰り返し単位及び／又は上記式〔3〕で表される繰り返し単位の含有の比率については、以下のとおりである。

上記の式〔2〕で表される繰り返し単位のみが含まれる場合、モル比換算で、（式〔1〕で表される繰り返し単位）／（式〔2〕で表される繰り返し単位）は、1／99～99／1の範囲が好ましく、5／95～95／5となる範囲がより好ましい。

同様に、上記の式〔3〕で表される繰り返し単位のみが含まれる場合、モル比換算で、（式〔1〕で表される繰り返し単位）／（式〔3〕で表される繰り返し単位）は、1／99～99／1の範囲が好ましく、5／95～95／5となる範囲がより好ましい。

また、上記の式〔2〕で表される繰り返し単位及び上記の式〔3〕で表される繰り返し単位の両方が含まれる場合、モル比換算で、（式〔1〕で表される繰り返し単位）／{（式〔2〕で表される繰り返し単位）＋（式〔3〕で表される繰り返し単位）}は、1／99～99／1の範囲が好ましく、5／95～95／5となる範囲がより好ましい。

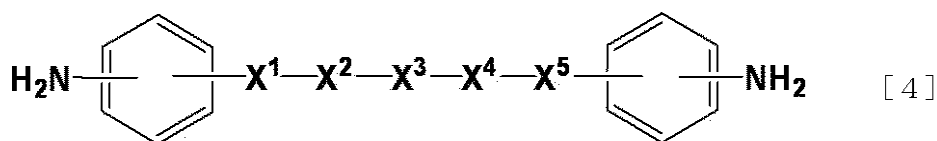
30

【0074】

本発明において、前記光反応基を有するポリイミド前駆体は、下記の式（4）で表される新規なジアミンを含むジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを重縮合反応させて得られるポリイミド前駆体であることができる。

【0075】

【化 2 3】

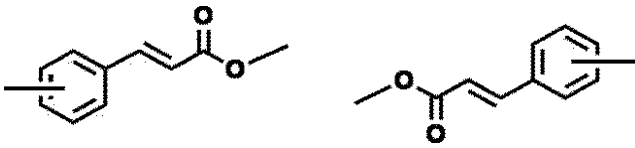


式（4）における、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 は、上記において定義したとおりである。式（4）中には、1つ以上のシンナモイル基を有する。なお、式（4）においてシンナモイル基は、下記の式で表され、式（4）で表されるジアミンは、少なくとも1つ、好ましくは2～4個のシンナモイル基を有する。

50

【 0 0 7 6 】

【 化 2 4 】



【 0 0 7 7 】

また、式(4)において、ベンゼン環が有するアミノ基(- NH₂)の位置は特に限定されないが、液晶配向性能や合成のし易さの観点から、例えば、それぞれ - X¹ - X² - X³ - X⁴ - X⁵ - に対してパラ位又はメタ位に存在することが好ましい。

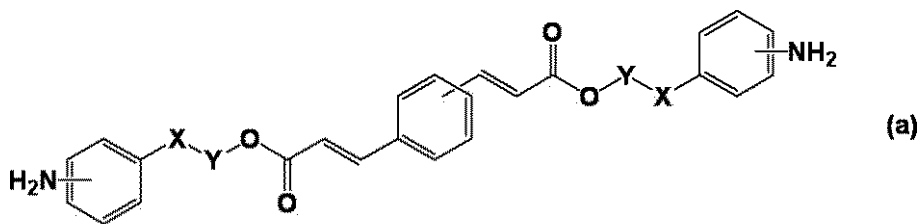
10

【 0 0 7 8 】

式(4)で表される好ましいジアミンとしては、下記ジアミンが挙げられる。

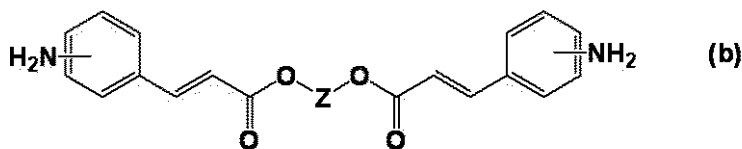
【 0 0 7 9 】

【 化 2 5 】

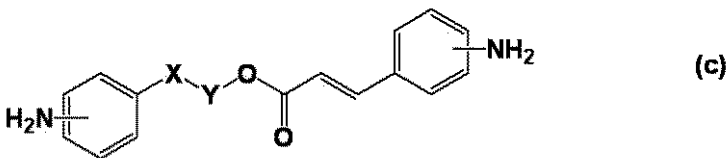


(a)

20

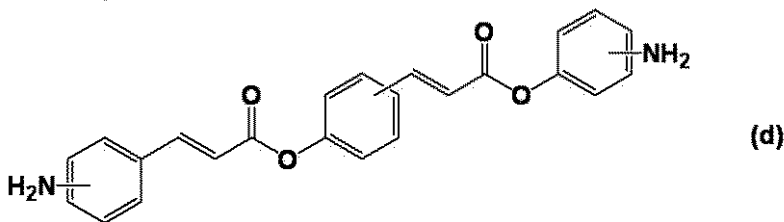


(b)



(c)

30



(d)

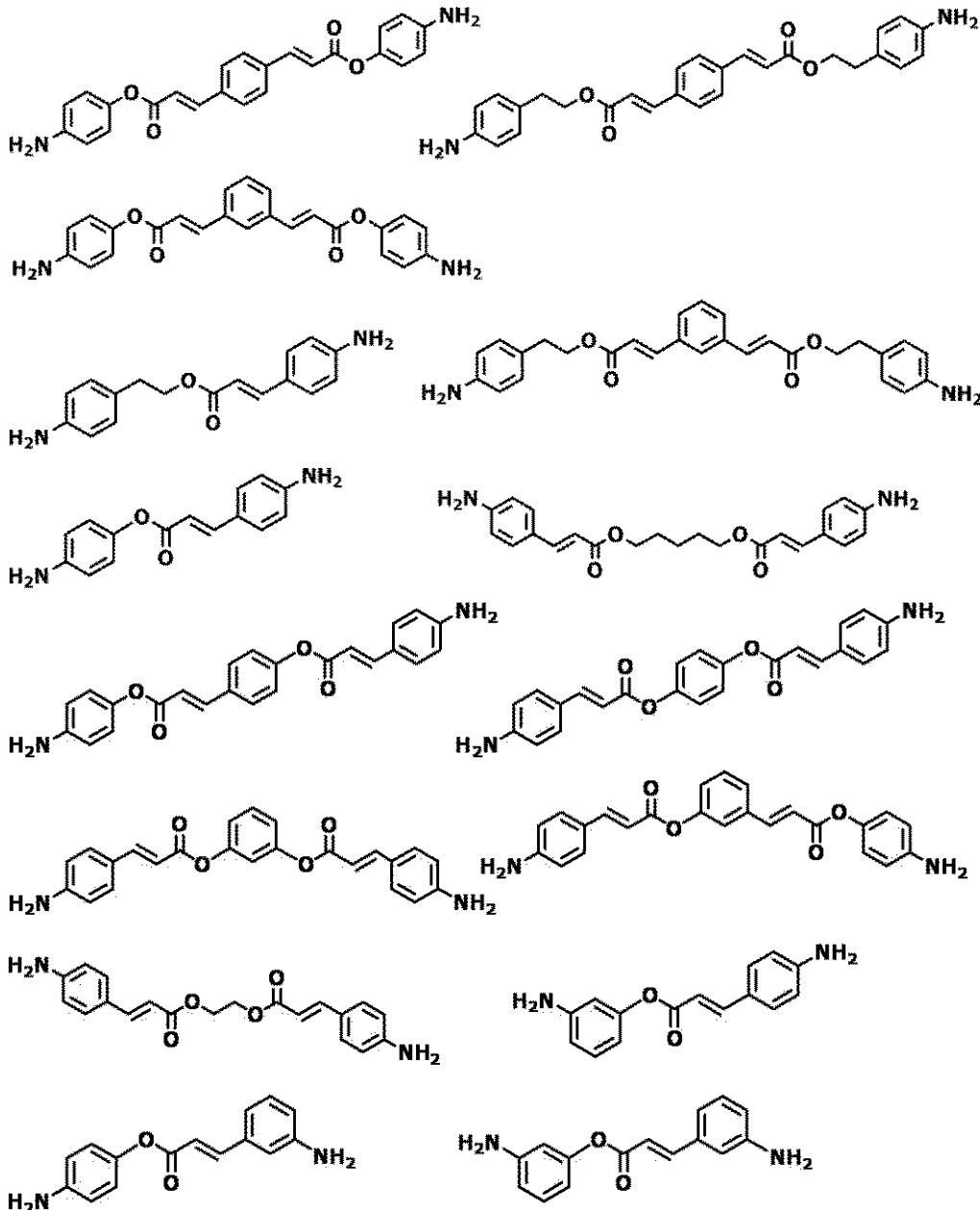
(式中、Xは独立して単結合、エーテル(- O -)、エステル(- COO - 又は - OCO -)又はアミド(- CONH - 又は - NHCO -)の結合基を表し、Yは独立して単結合又は炭素数1～5のアルキレン基を表し、Zは独立して炭素数1～10のアルキレン基又はフェニレン基を表す。各式においては、ベンゼン環上のアミノ基の結合位置や、中央のベンゼン環に対する結合基の位置は特に限定されない。)

40

【 0 0 8 0 】

式(4)で表されるジアミンの具体例としては、下記ジアミンが挙げられる。

【化 2 6】



10

20

30

40

50

【0081】

上記式(4)で表される本発明のジアミンを原料とするポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド等を含有する液晶配向処理剤を用いて形成される液晶配向膜は、AC(交流)駆動による液晶配向性能の変化、例えば、液晶の配向方位の変化が低減されたものである。したがって、この液晶配向膜を有する液晶表示素子は、AC駆動での液晶配向膜の液晶配向性能が安定なため、AC駆動により残像が生じ難く、AC駆動による残像特性が非常に良好であるという効果を奏する。また、上記式(4)で表されるジアミンを用いて形成された液晶配向膜は、液晶配向性能も優れており、配向欠陥が実質的に無いものとすることができる。

【0082】

このように、上記式(4)で表されるジアミンを用いて得られる液晶配向膜、及び該液晶配向膜を有する液晶表示素子が、AC駆動による液晶配向性能の変化が低減し、AC駆動による残像が生じ難い理由は、必ずしも明らかではないが、以下のように推測される。例えば、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリイミド等の主鎖に、液晶に配向性を付与することができる式(4)で表されるジアミン由来の特定の光反応性基(すなわち $\text{-HN-C}_6\text{H}_4\text{-X}^1\text{-X}^2\text{-X}^3\text{-X}^4\text{-X}^5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-}$)を導入することにより、

AC駆動によって液晶が動いても、式(4)で表されるジアミン由来の特定の光反応性基が動かされ難くなり、配向方位がずれ難くなるためと推測される。

【0083】

一方、本発明の式(4)で表されるジアミンに由来する構造(特定の光反応性基)を、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリイミド等の主鎖ではなく側鎖に導入した場合は、AC駆動によって動いた液晶に押し付けられて側鎖が動き、この側鎖の動きにあわせて液晶に配向性を付与する式(4)で表されるジアミンに由来する構造が動くため、配向方位が大きくずれ、残像が生じやすい。

【0084】

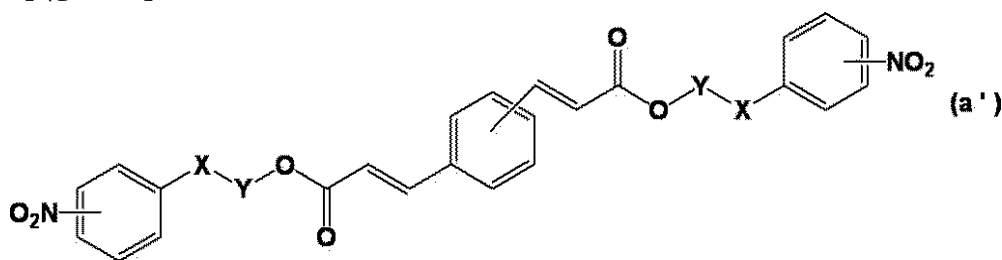
式(4)で表されるジアミンの合成方法は、特に限定されず、例えば後述する合成例に従って製造することができる。上記式(a)で表されるジアミンであれば、以下に示す方法によって合成することができる。

【0085】

式(a)で表されるジアミンは、対応する下記式(a')で表されるジニトロ化合物を合成し、さらにニトロ基を溶媒中で還元しアミノ基に変換することで得られる。ジニトロ化合物を還元する方法には、特に制限はなく、通常、パラジウム-炭素、酸化白金、ラネーニッケル、鉄、塩化スズ、白金黒、ロジウム-アルミナ、硫化白金炭素などを触媒として用いる。なお、オレフィンを還元せずに残したままニトロ基のみを高収率で選択的に還元するという観点からは、鉄や塩化スズを用いた化学還元法を用いることが有効である。還元は、溶媒として、酢酸エチル、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アルコール系などの溶媒を用い、還元剤として、水素ガス、ヒドラジン、塩化水素、塩化アンモニウムなどを用いた反応によって行う。

【0086】

【化27】



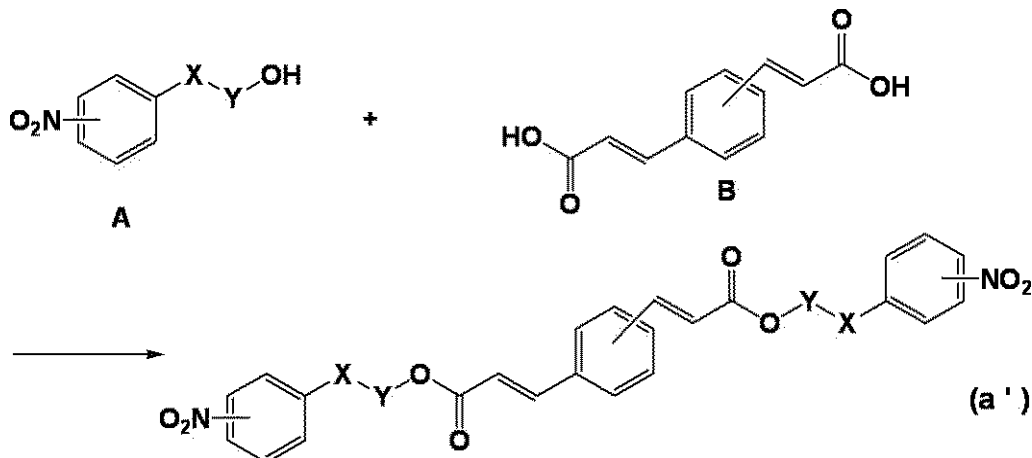
(式中、X及びYは、それぞれ式(a)におけるX及びYと同義である。)

【0087】

式(a')で表されるジニトロ化合物の合成方法は特に限定されず、任意の方法により合成することができる。その具体例としては、例えば、以下の反応式に示される方法で合成することができる。

【0088】

【化28】



【 0 0 8 9 】

上記反応において、ニトロベンゼン化合物 A とカルボン酸を有する化合物 B とを反応させる方法としては、有機溶媒中、例えば、DMA P / D C C、もしくは DMA P / E D C を用いた直接縮合法、カルボン酸を塩化チオニル、塩化オキサリル、塩化ホスホリル、塩化スルフリル、三塩化リン等を用いて酸塩化物としてから反応させる方法がある。なお、DMA P とは 4 - N , N - ジメチルアミノピリジンであり、D C C とはジシクロヘキシルカルボジイミドであり、E D C とは 1 - (3 - ジメチルアミノプロピル) - 3 - エチルカルボジイミド塩酸塩である。

【 0 0 9 0 】

上記ニトロベンゼン化合物 A において、X 及び Y はそれぞれ式 (a) における X 及び Y と同義であり、具体例としては、4 - ニトロフェノール、3 - ニトロフェノール、2 - ニトロフェノール、4 - ニトロベンジルアルコール、3 - ニトロベンジルアルコール、2 - ニトロベンジルアルコール、4 - ニトロフェネチルアルコール、3 - ニトロフェネチルアルコール、2 - ニトロフェネチルアルコール等が挙げられる。必要に応じてベンゼン環と水酸基との間には、連結基 Y が挿入されていても良い。また、ベンゼン環上には、その他の置換基が結合していても良く、ベンゼン環上のニトロ基の置換位置は、目的とするジアミンが得られる置換位置のものが適宜選択される。なお、ここに示した化合物は一例であり、特に限定されるものではない。

10

【 0 0 9 1 】

有機溶媒としては、反応に影響を及ぼさない溶媒、具体的には、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒；テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサンなどのエーテル系溶媒；N, N - ジメチルホルムアミド；N, N - ジメチルアセトアミド；N - メチルピロリドン；ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒を単独、あるいは複数混合して用いることもできる。またこれらの使用量は任意である。

20

【 0 0 9 2 】

他のジアミンも上記式 (a) で表されるジアミンと同様な手法を用いることで合成することができる。

【 0 0 9 3 】

本発明のポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体は、上記式 (4) で表されるジアミンを含むジアミン成分と、テトラカルボン酸成分と反応させることにより、得られるものである。なお、ポリアミック酸エステルは、ポリアミック酸のカルボキシル基をエステルに変換する方法でも得られる。また、これらポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体をイミド化することで、本発明のポリイミドが得られる。

30

また、本発明のポリアミドは、上記式 (4) で表されるジアミンを含むジアミン成分とジカルボン酸のハライドとを塩基存在下で反応させる、又は上記式 (1) で表されるジアミンを含むジアミン成分とジカルボン酸とを適当な縮合剤、塩基の存在下にて反応させることによって得られる。

ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体、ポリイミド及びポリアミドのいずれも液晶配向膜を得るための重合体として有用である。なお、ジアミン成分に含まれる式 (4) で表されるジアミンは、1 種類でも 2 種類以上でもよく、また、ジアミン成分は、式 (4) で表されるジアミン以外のその他のジアミンを 1 種類又は 2 種類以上含んでいてもよい。

40

【 0 0 9 4 】

式 (4) で表されるジアミンの含有量は、ジアミン成分全量に対して 1 0 モル % 以上であり、3 0 ~ 1 0 0 モル % であることが好ましく、さらに好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 モル % である。

なお、本明細書において、特に記載がなければ、割合は、モル数を基準とするものである。

50

【 0 0 9 5 】

また、ジアミン成分が含有していてもよい上記式(4)で表されるジアミン以外のその他のジアミンの例としては、上記式[1-A]で示されるジアミン成分の具体例として挙げたジアミン使用できる。

【 0 0 9 6 】

上記のその他のジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、電圧保持率、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することもできる。

【 0 0 9 7 】

テトラカルボン酸成分とは、テトラカルボン酸及びテトラカルボン酸誘導体から選択される少なくとも一種である。テトラカルボン酸誘導体としては、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステルジクロリド、テトラカルボン酸ジエステル等が挙げられる。

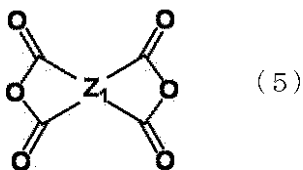
例えば、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸二無水物などとジアミン成分とを反応させることで、ポリアミック酸を得ることができる。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミン成分との反応や、テトラカルボン酸ジエステルとジアミン成分とを適当な縮合剤や塩基の存在下で反応させることにより、ポリアミック酸エステルを得ることができる。なお、用いるテトラカルボン酸成分は、1種類でも2種類以上でもよい。

【 0 0 9 8 】

テトラカルボン酸成分としては、下記式(5)で示されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

【 化 2 9 】



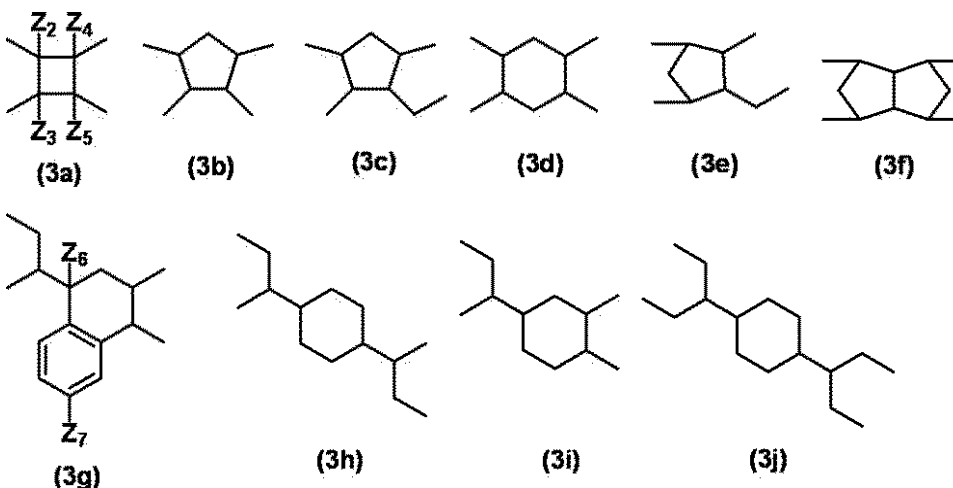
(式(5)中、 Z_1 は炭素数4～8の非芳香族環状炭化水素基を含有する、炭素数4～13の4価の有機基である。)

【 0 1 0 0 】

式(5)中、 Z_1 の具体例としては、下記式(5a)～(5j)で表される4価の有機基が挙げられる。

【 0 1 0 1 】

【 化 3 0 】



10

20

30

40

50

(式(5a)中、 $Z_2 \sim Z_5$ は水素原子、メチル基、塩素原子又はベンゼン環を表し、それぞれ、同じであっても異なってもよく、式(5g)中、 Z_6 及び Z_7 は水素原子又はメチル基を表し、それぞれ、同じであっても異なってもよい。)

【0102】

Z_1 の特に好ましい構造は、重合反応性や合成の容易性から、式(5a)、式(5c)、式(5d)、式(5e)、式(5f)又は式(5g)である。なかでも、式(5a)、式(5e)、式(5f)又は式(5g)が好ましい。

【0103】

また、テトラカルボン酸成分全量に対する式(5)で示されるテトラカルボン酸二無水物の割合は特に限定されず、例えば、テトラカルボン酸成分が上記式(5)で示されるテトラカルボン酸二無水物のみでもよい。勿論、テトラカルボン酸成分は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、式(5)で示されるテトラカルボン酸二無水物以外のテトラカルボン酸やテトラカルボン酸誘導体を含んでいてもよい。その際、テトラカルボン酸成分全量の1モル%以上が上記式(5)で示されるテトラカルボン酸二無水物であることが好ましく、より好ましくは、5モル%以上、さらに好ましくは、10モル%以上である。

10

【0104】

上記式(5)で示されるテトラカルボン酸二無水物以外のその他のテトラカルボン酸二無水物としては、上記式[1-B]で示されるテトラカルボン酸の他の例として挙げられたテトラカルボン酸二無水物が同様に使用できる。

20

【0105】

テトラカルボン酸ジエステルも特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

脂肪族テトラカルボン酸ジエステルの具体的な例としては1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸ジアルキルエステル、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸ジアルキルエステル、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、ビスクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸ジアルキルエステル、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸ジアルキルエステル、シス-3, 7-ジブチルシクロオクタ-1, 5-ジエン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸ジアルキルエステル、トリシクロ[4.2.1.0^{2,5}]ノナン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸-3, 4:7, 8-ジアルキルエステル、ヘキサシクロ[6.6.0.1^{2,7}.0^{3,6}.1^{9,14}.0^{10,13}]ヘキサデカン-4, 5, 11, 12-テトラカルボン酸-4, 5:11, 12-ジアルキルエステル、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボンジアルキルエステル等が挙げられる。

30

40

【0106】

芳香族テトラカルボン酸ジアルキルエステルとしては、ピロメリット酸ジアルキルエステル、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 3', 4-ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 3', 4-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテルジアルキルエステル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホンジアルキルエステル、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカル

50

ボン酸ジアルキルエステル等が挙げられる。

【0107】

本発明のポリアミドを得るためにジアミン成分と反応させるジカルボン酸等は特に限定されない。ポリアミドを得るためにジアミン成分と反応させるジカルボン酸又はその誘導体の脂肪族ジカルボン酸の具体例として、マロン酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ムコン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等を挙げることができる。

【0108】

脂環式系のジカルボン酸としては、1,1-シクロプロパンジカルボン酸、1,2-シクロプロパンジカルボン酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、3,4-ジフェニル-1,2-シクロブタンジカルボン酸、2,4-ジフェニル-1,3-シクロブタンジカルボン酸、1-シクロブテン-1,2-ジカルボン酸、1-シクロブテン-3,4-ジカルボン酸、1,1-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,1-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-(2-ノルボルネン)ジカルボン酸、ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1,4-ジカルボン酸、ビシクロ[2.2.2]オクタン-2,3-ジカルボン酸、2,5-ジオキソ-1,4-ビシクロ[2.2.2]オクタンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、4,8-ジオキソ-1,3-アダマンタンジカルボン酸、2,6-スピロ[3.3]ヘプタンジカルボン酸、1,3-アダマンタン二酢酸、カンファ-酸等を挙げることができる。

【0109】

芳香族ジカルボン酸としては、o-フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-アミノイソフタル酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、2,5-ジメチルテレフタル酸、テトラメチルテレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-アントラセンジカルボン酸、1,4-アントラキノンジカルボン酸、2,5-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、1,5-ビフェニレンジカルボン酸、4,4"-タ-フェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルプロパンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ビベンジルジカルボン酸、4,4'-スチルベンジカルボン酸、4,4'-トランジカルボン酸、4,4'-カルボニルニ安息香酸、4,4'-スルホニルニ安息香酸、4,4'-ジチオニ安息香酸、p-フェニレン二酢酸、3,3'-p-フェニレンジプロピオン酸、4-カルボキシ桂皮酸、p-フェニレンジアクリル酸、3,3'-[4,4'-(メチレンジ-p-フェニレン)]ジプロピオン酸、4,4'-[4,4'-(オキシジ-p-フェニレン)]ジプロピオン酸、4,4'-[4,4'-(オキシジ-p-フェニレン)]二酪酸、(イソプロピリデンジ-p-フェニレンジオキシ)二酪酸、ビス(p-カルボキシフェニル)ジメチルシラン等のジカルボン酸等を挙げることができる。

【0110】

複素環を含むジカルボン酸としては、1,5-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸、3,4-フランジカルボン酸、4,5-チアゾールジカルボン酸、2-フェニル-4,5-チアゾールジカルボン酸、1,2,5-チアジアゾール-3,4-ジカルボン酸、1,2,5-オキサジアゾール-3,4-ジカルボン酸、2,3-ピリジンジカルボン酸、2,4-ピリジンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸、2,6-ピリジンジカルボン酸、3,4-ピリジンジカルボン酸、3,5-ピリジンジカルボン酸等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 1 】

上記の各種ジカルボン酸は酸ジハライドあるいは無水物の構造のものであってもよい。これらのジカルボン酸類は、特に直線的な構造のポリアミドを与えることが可能なジカルボン酸類であることが液晶分子の配向性を保つ上から好ましい。これらの中でも、テレフタル酸、イソテレフタル酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルエタンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルプロパンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルヘキサフルオロプロパンジカルボン酸、2, 2 - ビス(フェニル)プロパンジカルボン酸、4, 4'' - ターフェニルジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 5 - ピリジンジカルボン酸、これらの酸ジハライド等が好ましく用いられる。上記化合物には異性体が存在するものもあるが、それらを含む混合物であってもよい。また、2 種以上の化合物を併用してもよい。なお、本発明に使用するジカルボン酸類は、上記の例示化合物に限定されるものではない。

10

【 0 1 1 2 】

上記式(5)で示されるテトラカルボン酸二無水物、その他のテトラカルボン酸及びそのテトラカルボン酸誘導体、ジカルボン酸等は、液晶配向膜とした際の液晶配向性、電圧保持率、蓄積電荷などの所望の特性に応じて、1 種類又は2 種類以上を混合して使用することもできる。

【 0 1 1 3 】

ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、有機溶媒中で行う。その際に用いる有機溶媒としては、生成したポリアミック酸等のポリイミド前駆体が溶解するものであれば特に限定されない。具体例としては、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ - ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジベンテン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、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モノメチルエーテル、プロピレングリコール - t e r t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、n - ヘキサン、n - ペンタン、n - オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n - ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸メチルエチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸、3 - メトキシプロピオン酸、3 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、ジグリム、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン等が挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、ポリイミド前駆体を溶解させない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない

20

30

40

50

範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリイミド前駆体を加水分解させる原因となるので、有機溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

【0114】

ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを有機溶媒中で反応させる際には、ジアミン成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸成分をそのまま、又は有機溶媒に分散、あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸成分を有機溶媒に分散、あるいは溶解させた溶液にジアミン成分を添加する方法、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを交互に添加する方法等が挙げられ、これらのいずれの方法を用いてもよい。また、ジアミン成分又はテトラカルボン酸成分を、それぞれ複数種用いて反応させる場合は、あらかじめ混合した状態で反応させてもよく、個別に順次反応させてもよく、さらに個別に反応させた低分子量体を混合反応させてもよい。その際の重合温度は -20 ~ 150 の任意の温度を選択することができるが、好ましくは -5 ~ 100

の範囲である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量のポリイミド前駆体（ひいてはポリイミド）を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となる。そのため、ジアミン成分及びテトラカルボン酸成分の総量の濃度は、反応液中で好ましくは 1 ~ 50 質量%、より好ましくは 5 ~ 30 質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することができる。

【0115】

ポリアミック酸等のポリイミド前駆体の重縮合反応においては、ジアミン成分の合計モル数とテトラカルボン酸成分の合計モル数の比は 0.8 ~ 1.2 であることが好ましい。通常、重縮合反応と同様に、このモル比が 1.0 に近いほど生成するポリイミド前駆体の分子量は大きくなる。

【0116】

なお、ポリアミック酸エステルは、上記のようにテトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミン成分との反応や、テトラカルボン酸ジエステルとジアミン成分を適当な縮合剤、塩基の存在下にて反応させることにより得ることができる。また、上記の方法で予めポリアミック酸を合成し、高分子反応を利用してポリアミック酸のカルボキシル基をエステル化することでも得ることができる。

【0117】

具体的には、例えば、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミン成分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、ポリアミック酸エステルを合成することができる。

【0118】

塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン等が使用できるが、反応が穏和に進行するため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。

【0119】

また、テトラカルボン酸ジエステルとジアミン成分を、縮合剤存在下に重縮合する場合、縮合剤としては、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-トリアジン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、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)4-メトキシモルホリウムクロリド

n - 水和物等が使用できる。

【0120】

また、上記縮合剤を用いる方法において、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、臭化リチウム等のハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の添加量は、反応させるジアミン又はテトラカルボン酸ジエステルに対して0.1～1.0倍モル量であることが好ましい。

【0121】

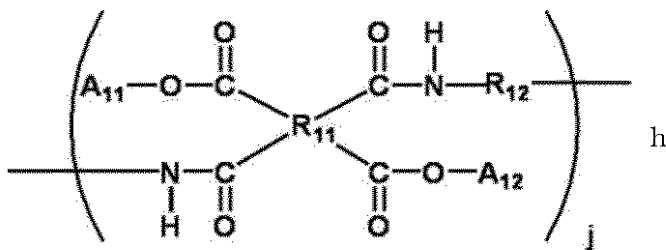
上記の反応に用いる溶媒は、ポリアミック酸を合成する際に用いられる溶媒と同様の溶媒で行うことができるが、モノマー及びポリマーの溶解性からN-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。合成時の濃度は、重合体の析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、テトラカルボン酸ジエステルジクロリド、テトラカルボン酸ジエステル等のテトラカルボン酸誘導体とジアミン成分の反応溶液中での合計濃度が1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミック酸エステル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、窒素雰囲気中で反応させるなど、外気の混入を防ぐのが好ましい。

【0122】

このようにして重合されたポリイミド前駆体は、例えば、下記式[h]で示される繰り返し単位を有する重合体である。

【0123】

【化31】



(式[h]中、 R_{11} は、原料のテトラカルボン酸成分に由来する4価の有機基であり、 R_{12} は、原料のジアミン成分に由来する2価の有機基であり、 A_{11} 及び A_{12} は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、それぞれ同じであっても異なってもよく、jは正の整数を示す。)

【0124】

式[h]において、 R_{11} 及び R_{12} がそれぞれ1種類であり同一の繰り返し単位を有する重合体でもよく、また、 R_{11} や R_{12} が複数種であり異なる構造の繰り返し単位を有する重合体でもよい。

【0125】

式[h]において、 R_{11} は原料である下記式[k]等で示されるテトラカルボン酸成分に由来する基である。また、 R_{12} は原料である下記式[s]等で示されるジアミン成分に由来する基であり、例えば、 R_{12} が上記式(4)で表されるジアミン由来の基であれば、 $-C_6H_4-X^1-X^2-X^3-X^4-X^5-C_6H_4-$ である。なお、上記式[h]は、上記式(4)で表されるジアミンを原料とすることにより、主鎖に $-HN-C_6H_4-X^1-X^2-X^3-X^4-X^5-C_6H_4-NH-$ が導入されたポリイミド前駆体である。

【0126】

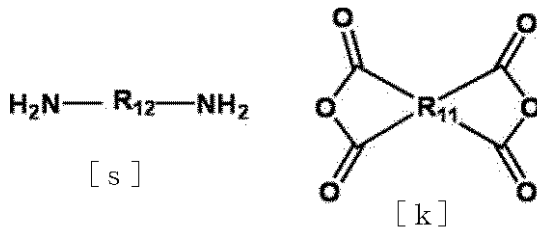
10

20

30

40

【化 3 2】



(式 [k] 及び式 [s] 中、 R_{11} 及び R_{12} は、式 [h] で定義したものと同一である。)

10

【 0 1 2 7 】

式 [h] のようなポリイミド前駆体を脱水閉環させることにより、ポリイミドが得られる。

【 0 1 2 8 】

ポリイミド前駆体をイミド化させる方法としては、ポリイミド前駆体の溶液をそのまま加熱する熱イミド化又はポリイミド前駆体の溶液に触媒を添加する触媒イミド化が挙げられる。

【 0 1 2 9 】

ポリイミド前駆体を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は、 $100 \sim 400$ 、好ましくは $120 \sim 250$ であり、イミド化反応により生成する水を系外に除きながら行うのが好ましい。

20

【 0 1 3 0 】

ポリイミド前駆体の触媒イミド化は、ポリイミド前駆体の溶液に、塩基性触媒と酸無水物とを添加し、 $-20 \sim 250$ 、好ましくは $0 \sim 180$ で攪拌することにより行うことができる。塩基性触媒の量はアミド酸基の $0.5 \sim 30$ 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ド酸基の $1 \sim 50$ モル倍、好ましくは $3 \sim 30$ モル倍である。

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。

30

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る。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。触媒イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

【 0 1 3 1 】

なお、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体、ポリイミド等の反応溶液から、生成したポリイミド前駆体やポリイミドを回収する場合には、反応溶液を溶媒に投入して沈殿させればよい。沈殿に用いる溶媒としてはメタノール、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、水等を挙げることができる。溶媒に投入して沈殿させたポリイミド前駆体やポリイミドは、濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収したポリイミド前駆体やポリイミドを、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿して回収する操作を $2 \sim 10$ 回繰り返すと、ポリイミド前駆体やポリイミド中の不純物を少なくすることができる。この際の溶媒としては、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素等が挙げられ、これら中から選ばれる 3 種類以上の溶媒を用いると、より一層、精製の効率が上がるので好ましい。

40

【 0 1 3 2 】

ポリイミドのアミド酸基の脱水閉環率 (イミド化率) は必ずしも 100% である必要はなく、 $0 \sim 100\%$ の範囲で用途や目的に応じて任意に選ぶことができるが、 $50 \sim 100$

50

0 % が好ましい。

【 0 1 3 3 】

ポリアミドもポリアミック酸エステルと同様に合成することができる。

【 0 1 3 4 】

本発明のポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド等の分子量は、得られる重合体被膜（液晶配向膜）の強度、重合体被膜形成時の作業性、重合体被膜の均一性を考慮した場合、GPC（Gel Permeation Chromatography）法で測定した重量平均分子量で5,000～1,000,000とするのが好ましく、より好ましくは、10,000～150,000である。

【 0 1 3 5 】

本発明の液晶配向膜の製造方法は、上述のポリイミド前駆体を含有する薄膜を基板上に形成し、次いで、加熱して、さらに、加熱状態を維持しながら膜面に偏光した紫外線を照射する。そして、その偏光した紫外線照射により高い反応効率の光架橋反応を誘起し、ポリイミド前駆体を含有する薄膜中に異方性を導入することにより、基板上にポリイミド前駆体を含有する液晶配向膜を形成する。

【 0 1 3 6 】

本発明においては、ポリイミド前駆体を含有する薄膜の中にポリイミドが含まれないことが望ましい。仮に、不可避免的にポリイミド前駆体を含有する薄膜の中にポリイミドが含まれることがあっても、その含有量は、ポリイミド前駆体に対し、30モル%以下が望ましく、20モル%以下がより望ましく、10モル%以下がさらに好ましい。

ポリイミドは比較的剛直な高分子材料であり、薄膜中に多く含まれると、ポリイミド前駆体を含有する膜の柔軟性が損なわれる。また、偏光照射時に加熱処理を併用する効果が損なわれ、ポリイミド前駆体を含有する膜中での光反応の進行を妨げる可能性がある。その結果、光反応によるポリイミド前駆体を含有する膜への異方性の導入を妨げる懸念がある。

【 0 1 3 7 】

したがって、基板上に形成されたポリイミド前駆体を含有する薄膜の加熱温度については、薄膜の高い光反応効率を実現する範囲の温度であって、ポリイミド前駆体の化学反応を生じさせない範囲の温度とすることが好ましい。すなわち、加熱温度の上限としては、用いるポリイミド前駆体の種類により、熱反応を生じてポリイミドに変化しない範囲の温度を選択することが好ましい。下限については、用いるポリイミド前駆体の種類により、後述する光反応性の向上効果を発現させることのできる温度を選択することが好ましい。

具体的には、基板上に形成されたポリイミド前駆体を含有する薄膜の加熱温度は50～300であり、好ましくは80～250の範囲であり、150～200とすることがさらに好ましい。

基板上のポリイミド前駆体を含有する薄膜の加熱とその加熱状態の維持は、例えば、ホットプレート、熱循環型オープン又はIR（赤外線）型オープンなどを用いて行うことができる。なかでも、紫外線照射を行うことが容易なホットプレートを選択して用いることが好ましい。

【 0 1 3 8 】

ポリイミド前駆体を含有する薄膜の膜面に偏光した紫外線を照射する場合、基板に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。使用する紫外線の波長としては、100～400nmの範囲の紫外線を使用することがきる。好ましくは、使用するポリイミド前駆体の種類によりフィルター等を介して最適な波長を選択する。例えば、選択的に光架橋反応を誘起できるように、300～400nmの範囲の紫外線を選択して使用することがきる。紫外線としては、例えば、高圧水銀灯から放射される光を用いることができる。

【 0 1 3 9 】

本発明の液晶配向膜の製造方法においては、使用するポリイミド前駆体を含有する薄膜での光反応を非常に高い効率で進行させることができる。具体的には、従来の光配向法に

10

20

30

40

50

比べ 1 / 10 程度の紫外線照射量で、液晶配向膜を構成するポリイミド前駆体を含有する薄膜における光反応を進行させることができ、光反応の効率を約 10 倍程度高めることが可能となる。

【0140】

その結果、本発明においては、光を照射して行う配向処理に際し、紫外線の照射量を、従来の光配向法に比べてはるかに少ない量とすることが可能である。すなわち、本発明においては、従来の光配向法で必要とされた数 J ~ 数十 J に比べてはるかに少ない紫外線の照射量で、液晶の配向制御能を備えた液晶配向膜を製造することが可能である。具体的には、10 ~ 1000 mJ、好ましくは 20 ~ 800 mJ の範囲の紫外線照射量で、液晶配向膜を製造することが可能となる。その場合、10 ~ 20 mW の強度の紫外線を数秒 ~ 数十秒照射することにより液晶配向膜を製造することができ、液晶配向膜の製造のスループット（処理能力）の向上も可能となる。

10

【0141】

上記したように、本発明の液晶配向膜の製造方法においては、ポリイミド前駆体を含有する薄膜の加熱を行い、加熱状態を維持しながら偏光した紫外線を照射して、少ない紫外線照射量により高い効率で液晶配向膜を製造することができる。すなわち、本発明は、液晶配向膜を高い製造効率で製造することができる。

また、本発明の液晶配向膜の製造方法を利用し、得られた液晶配向膜を用いて液晶表示素子を製造することができる。

20

次に、本発明の液晶配向膜を用いた液晶表示素子について説明する。

【0142】

本発明の液晶配向処理剤は、上記ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド等を含有するものである。液晶配向処理剤とは液晶配向膜を形成するための溶液であり、液晶配向膜を形成するための重合体成分を有機溶媒に分散又は溶解した溶液である。ここで、液晶配向膜とは液晶を所定の方向に配向させるための膜である。

本発明においては、上記重合体成分として、本発明の上記ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体、ポリイミド及びポリアミドから選択される少なくとも一種を含有する。

30

【0143】

また、本発明のポリイミド前駆体は、溶剤に溶解され、液状の液晶配向処理剤を構成して、ポリイミド前駆体を含有する薄膜の形成に使用することが可能であり、さらに液晶配向膜の製造に使用することが可能である。その際、液晶配向処理剤中のポリイミド前駆体の含有量は、0.1 ~ 30 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 30 質量% であり、特に好ましくは 1 ~ 25 質量% である。

【0144】

本発明の液晶配向処理剤において、含有する重合体成分は、全てが本発明の上記ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド等であってもよく、また、本発明の上記ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド等の重合体成分中に、その他の重合体が混合されていてもよい。重合体成分としてその他の重合体を含有する場合、重合体成分全量におけるその他の重合体の含有量は 0.5 ~ 50 質量%、好ましくは 1 ~ 30 質量% である。

40

【0145】

その他の重合体としては、例えば、テトラカルボン酸二無水物成分、ジカルボン酸等と反応させるジアミン成分として、本発明の上記式（4）で表されるジアミン以外のジアミンのみを使用して得られるポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド等が挙げられる。さらに、ポリイミド前駆体、ポリイミド及びポリアミド以外の重合体、具体的には、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリスチレン等も挙げられる。

【0146】

本発明の液晶配向処理剤において、本発明の上記ポリアミック酸、ポリアミック酸エス

50

テル等のポリイミド前駆体、ポリイミド及びポリアミドから選択される少なくとも一種と、必要に応じて混合するその他の重合体とを合計した含有割合は、重合体成分全量中、0.1～30質量%であり、1～25質量%が好ましく、より好ましくは3～15質量%、特に好ましくは3～10質量%である。

【0147】

本発明の液晶配向処理剤において用いられる有機溶媒は、本発明のポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド等の重合体成分を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。その具体例として、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグライム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等が挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

【0148】

本発明の液晶配向処理剤は、本発明の効果を損なわない限り、液晶配向処理剤を塗布した際の重合体被膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる有機溶媒（貧溶媒ともいわれる）又は化合物を含有してもよい。さらに、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物などを含有してもよい。

【0149】

膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる貧溶媒の具体例としては、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、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モノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、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の低表面張力を有する有機溶媒が挙げられる。

【0150】

これらの貧溶媒は1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。上記のような貧溶媒を用いる場合は、液晶配向処理剤に含まれる有機溶媒全体の5～80質量%であることが好ましく、より好ましくは20～60質量%である。

【0151】

膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等が挙げられる。より具体的には、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、F173、R-30（大日本インキ社製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子社製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、液晶配向剤に含有される重合体成分の100質量部に対して、好ましくは0.01～2質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

【0152】

液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物としては、官能性シラン含有化合物、エポキシ基含有化合物等が挙げられる。例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

【0153】

基板との密着性を向上させる化合物を使用する場合、その使用量は、液晶配向処理剤に含有される重合体成分100質量部に対して0.1～30質量部であることが好ましく、より好ましくは1～20質量部である。使用量が0.1質量部未満であると、密着性向上の効果は期待できず、30質量部よりも多くなると液晶の配向性が悪くなる場合がある。

【0154】

本発明の液晶配向処理剤には、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向膜の誘電率や導電性等の電気特性を変化させる目的で、誘電体や導電物質、さら

10

20

30

40

50

には、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を添加してもよい。

【0155】

本発明の液晶配向処理剤は、基板上に塗布、焼成した後、必要に応じてラビング処理や光照射（放射線照射）による配向処理をして、液晶配向膜として用いることができる。このような本発明の液晶配向膜は、上記式（4）で表されるジアミンを原料とするポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド等で形成されるため、AC駆動による液晶配向性能が変化し難い。

【0156】

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、ガラス基板の他、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も用いることができる。プロセスの簡素化の観点からは、液晶駆動のためのITO（Indium Tin Oxide）電極などが形成された基板を用いることが好ましい。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ェハなどの不透明な基板も使用でき、この場合の電極としてはアルミ等の光を反射する材料も使用できる。また、TF型（TFT）の液晶表示素子のような高機能素子においては、液晶駆動のための電極と基板の間にトランジスタの如き素子が形成されたものが用いられる。

【0157】

液晶配向処理剤の塗布方法は、特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット法等の方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコート法、スリットコート法、スピンナー法、スプレー法等があり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

【0158】

液晶配向処理剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブン、IR（赤外線）型オーブン等の加熱手段により50～300℃、好ましくは80～250℃で溶媒を蒸発させて液晶配向膜（重合体の薄膜）とすることができる。焼成後の液晶配向膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは5～300nm、より好ましくは10～100nmである。液晶を水平配向や傾斜配向させる場合は、焼成後の液晶配向膜をラビング、偏光紫外線照射等で処理することにより、液晶を配向させることができる。例えば、偏光紫外線等の光を照射することにより、式（4）で表されるジアミン由来等の光反応基が二量化反応して、それにより生じた異方性で液晶を配向させることができる。

偏光紫外線の照射は、液晶配向膜を加熱しながら照射してもよい。

【0159】

基板上に形成されたポリイミド前駆体を含有する薄膜は、例えば、ホットプレートなどを用い、80～250℃での加熱を行う。このとき、加熱温度の上限としては、用いるポリイミド前駆体の種類により、熱反応を生じてポリイミドに変化しない範囲の温度を選択する。下限については、用いるポリイミド前駆体の種類により、光反応性の向上効果を発現させる温度を選択する。

上記範囲内の選択された温度で加熱を行いながら、上述したように光照射条件を選択して、ポリイミド前駆体を含有する薄膜の膜面に対し、一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。こうして基板上に、液晶の配向制御能を備えた液晶配向膜を製造することができる。

【0160】

本発明の液晶表示素子は、上記した手法により本発明の液晶配向処理剤から液晶配向膜付き基板を得た後、公知の方法で液晶セルを作製し、液晶表示素子としたものである。一例を挙げるならば、対向するように配置された2枚の基板と、基板間に設けられた液晶層と、基板と液晶層との間に設けられ本発明の液晶配向処理剤により形成された上記液晶配向膜とを有する液晶セルを具備する液晶表示素子である。このような本発明の液晶表示素子としては、水平配向（IPS：In-Plane Switching）方式、ツイストネマティック（T

10

20

30

40

50

N : Twisted Nematic) 方式、O C B 配向 (O C B : Optically Compensated Bend) や、垂直配向 (V A : Vertical Alignment) 方式等が挙げられる。なお、液晶配向膜は、2 枚の基板のうち、少なくとも一方に設けられていればよい。

【0161】

本発明の液晶表示素子に用いる基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されないが、通常は、基板上に液晶を駆動するための透明電極が形成された基板である。具体例としては、上記液晶配向膜で記載した基板と同様のものを挙げることができる。

【0162】

また、液晶配向膜は、この基板上に本発明の液晶配向処理剤を塗布した後焼成し、必要に応じてラビング処理や偏光紫外線等の放射線を照射することにより形成されるものであり、詳しくは上述したとおりである。

10

【0163】

本発明の液晶表示素子の液晶層を構成する液晶材料は特に限定されず、正の誘電異方性を有するポジ型液晶、負の誘電異方性を有するネガ型液晶等を用いることができる。具体例としては、従来 of 水平配向方式で使用される液晶材料、例えばメルク社製の M L C - 2041 などを用いることができる。

【0164】

液晶セルの作製の一例を挙げるならば、液晶配向膜の形成された 1 対の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜上にビーズ等のスペーサーを散布し、液晶配向膜面が内側になるようにして、もう一方の基板を貼り合わせ、液晶を減圧注入して封止する方法、スペーサーを散布した液晶配向膜面に液晶を滴下した後に基板を貼り合わせて封止を行う方法等が例示できる。スペーサーの厚みは、好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。さらに、水平配向方式の液晶表示素子の場合は、このように液晶を封止した後に、基板の外側に偏光板を配置する。

20

【0165】

以上のようにして、本発明の液晶配向処理剤を用いて作製された液晶表示素子は、A C 駆動による液晶配向性能の変化が抑制された液晶配向膜を有するため、残像特性に非常に優れ、焼き付きが生じにくく、表示不良やコントラストの低下も生じ難い。

【実施例】

【0166】

以下、本発明の実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

30

【実施例 A】

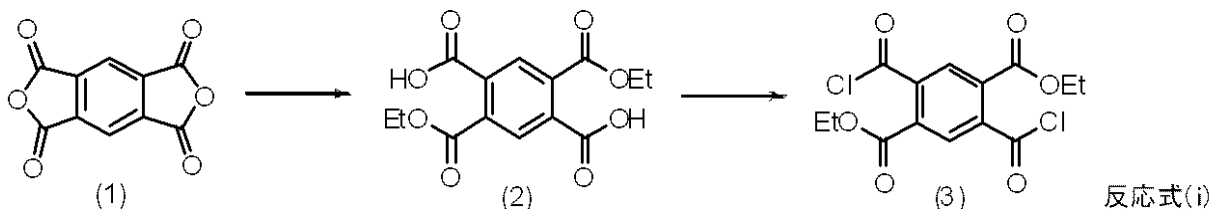
【0167】

< 合成例 1 (モノマー (3) の合成) >

モノマー (3) は、反応式 (i) に従い合成した。

【0168】

【化 3 3】



40

【0169】

モノマー (1) 20 g (0.09 mol) を乾燥エタノール 60 ml に加え、固体が全て溶解するまで攪拌還流した後、さらに 2 時間攪拌還流させた。反応終了後、固体が僅かに析出するまでエタノールを減圧留去した。乾燥エタノールの約 50% (volume) の反応溶液を室温下で冷却し、析出物を濾過分別した後、エタノールで洗浄し目的物のモノマー (2) を得た。さらに、濾液の溶媒を減圧留去し、目的物異性体の混合物を得た。この

50

異性体の混合物を酢酸エチルで再結晶することによりモノマー(2)を得た。収量は10gで、収率35.2%であった。

なお、得られたモノマー(2)の¹H-NMRは、TMS(Si(CH₃)₄)を基準物質として、重水素化ジメチルスルホキシド(DMSOと略称する。)の溶媒中で、NMR測定装置(JEOL社製、500MHz)を用いて行った。モノマー(2)の¹H-NMR測定結果を以下に示すが、他の化合物についても同様である。

¹H-NMR(500MHz, DMSO, δ ppm)=1.27(t, J=7.09Hz, 6H, -CH₂-CH₃-), 4.28(q, J=7.04Hz, 4H, -CH₂-CH₃), 7.96(s, 2H, Ph)。

【0170】

モノマー(2)4.77g(0.015mol)と酢酸エチル35mlの混合液に、N,N'-ジメチルホルムアミドを少量加えた。次に、塩化チオニルを3ml加え攪拌還流させた。固体が全て溶解したことを確認した後、さらに1時間攪拌還流させた。反応終了後、溶媒と過剰の塩化チオニルを減圧留去した。生成物はヘキサンで再結晶して精製し、精製されたモノマー(3)を得た。収量は4.3gで、収率80.5%であった。¹H-NMRの溶媒は、重水素化クロロホルム(CDCl₃)とした。

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃, δ ppm)=1.43(t, J=7.12Hz, 6H, -CH₂-CH₃-), 4.46(q, J=7.1Hz, 4H, -CH₂-CH₃), 8.16(s, 2H, Ph)。

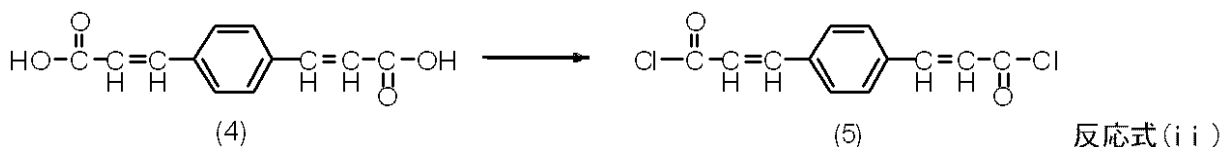
【0171】

<合成例2(モノマー(5)の合成)>

モノマー(5)は、反応式(ii)に従い合成した。

【0172】

【化34】



【0173】

モノマー(4)4.8g(0.022mol)と50mlの酢酸エチルの混合液に、N,N'-ジメチルホルムアミドを少量加えた。次に、塩化チオニルを6ml加え攪拌還流させた。固体が全て溶解したことを確認後、さらに1時間攪拌還流させた。反応終了後、溶媒と過剰の塩化チオニルを減圧留去した。生成物は酢酸エチル/ヘキサン系で再結晶して精製し、精製されたモノマー(5)を得た。収量は3.5gで、収率62.4%であった。¹H-NMRの溶媒は、重水素化クロロホルム(CDCl₃)とした。

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃, δ ppm)=6.72(d, J=15.7Hz, 2H, -CH=CH-), 7.65(s, 4H, Ph), 7.82(d, J=15.7Hz, 2H, -CH=CH-)

【0174】

(分子量測定)

ポリアミック酸エステル誘導体の分子量の測定は、後記する[実施例B]に記載したポリマーの分子量測定方法と同様に行なった。

【0175】

<合成例3(6FPAE2-8の合成)>

APHFP1.49g(4.5mmol)とLiCl1.5gを60mlの乾燥NMPに加え、室温で固体が全て溶解するまで攪拌した。その後、クロロトリメチルシラン0.12gを加えた。この溶液にモノマー(3)0.31g(0.9mmol)、モノマー(5)0.91g(3.5mmol)、及び乾燥THF5mlの混合溶液を室温で滴下し、滴下漏斗を2mlの乾燥THFで洗い流した後、1時間攪拌した。その後、徐々に反応温度を上げ、40℃でさらに3時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を800mlの水に注ぎ、生成したポリマーを分離した後、濾過分別し、エタノールとアセトンで洗浄した。次いで、ポリマーを乾燥させた後、NMPに溶解し、エタノール、及びクロロホルムにより再沈殿させて精製した。その後、沈殿物を濾過分別し、十分に乾燥させ、Mnが31,

10

20

30

40

50

400であり、Mwが66,000のポリアミック酸エステル誘導体(6FPAE2-8)粉末(A)を得た。

【0176】

<合成例4(6FPAE5-5の合成)>

APHFP1.49g(4.5mmol)とLiCl 1.5gを60mlの乾燥NMPに加え、室温で固体が全て溶解するまで攪拌した。その後、クロロトリメチルシラン0.12gを加えた。この溶液にモノマー(3)0.77g(2.2mmol)、モノマー(5)0.57g(2.2mmol)、及び乾燥THF5mlの混合溶液を室温で滴下し、滴下漏斗を2mlの乾燥THFで洗い流した後、1時間攪拌した。その後、徐々に反応温度を上げ、40℃でさらに3時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を800mlの水に注ぎ、生成したポリマーを分離した後、濾過分別し、エタノールとアセトンで洗浄した。次いで、ポリマーを乾燥させた後、NMPに溶解し、エタノール、及びクロロホルムにより再沈殿させて精製した。その後、沈殿物を濾過分別し、十分に乾燥させ、Mnが28,600であり、Mwが52,800のポリアミック酸エステル誘導体(6FPAE5-5)粉末(B)を得た。

10

【0177】

<実施例1>

合成例3で得られたポリアミック酸エステル誘導体(6FPAE2-8)粉末(A)にNMP及びBCSを加えて4質量%に希釈し、液晶配向処理剤(Ⅰ)を得た。この液晶配向処理剤に濁りや析出などの異常は見られず、樹脂成分は均一に溶解していることが確認された。

20

【0178】

<実施例2>

合成例4で得られたポリアミック酸エステル誘導体(6FPAE5-5)粉末(B)にNMP及びBCSを加えて4質量%に希釈し、液晶配向処理剤(ⅠⅠ)を得た。この液晶配向処理剤に濁りや析出などの異常は見られず、樹脂成分は均一に溶解していることが確認された。

【0179】

<実施例3>

実施例1で得られたポリアミック酸エステル誘導体(6FPAE2-8)を含有する液晶配向処理剤(Ⅰ)を用い、透明なガラス基板(厚さ1.1mm、横30mm、縦40mm)上にスピンコートし、80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、膜厚40nmの塗膜を形成し、配向処理前の液晶配向膜付き基板を得た。

30

【0180】

<実施例4>

実施例2で得られたポリアミック酸エステル誘導体(6FPAE5-5)を含有する液晶配向処理剤(ⅠⅠ)を用い、透明なガラス基板上にスピンコートし、80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、膜厚40nmの塗膜を形成し、配向処理前の液晶配向膜付き基板を得た。

【0181】

<実施例5>

実施例3で得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、これをホットプレート上で240℃に加熱し、その加熱状態を維持したまま、基板上の液晶配向膜面に対して一定の方向から偏光板(目白プレジジョン社製)を介して偏光された紫外線(ウシオ電機社製高圧水銀ランプ、目白プレジジョン社製偏光照射装置)を照射した。偏光された紫外線の強度は、波長365nmで14mWとし、紫外線照射量は500mJとした。こうして、配向処理された液晶配向膜付き基板を得た。

40

【0182】

<比較例1>

実施例3で得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、これを室温に維持したま

50

ま、基板上の液晶配向膜面に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射した。偏光された紫外線の強度は、波長 365 nm で 14 mW とし、紫外線照射量は 500 mJ とした。こうして、液晶配向膜の形成された液晶配向膜付き基板を得た。

【0183】

< 比較例 2 >

実施例 3 で得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、これを室温に維持したまま、基板上の液晶配向膜面に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射した。偏光された紫外線の強度は、波長 365 nm で 14 mW とし、紫外線照射量は 4500 mJ とした。こうして、液晶配向膜の形成された液晶配向膜付き基板を得た。

【0184】

< 実施例 6 >

実施例 4 で得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、これをホットプレート上で 160 に加熱し、その加熱状態を維持したまま、基板上の液晶配向膜面に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射した。偏光された紫外線の強度は、波長 365 nm で 14 mW とし、紫外線照射量は 250 mJ とした。こうして、配向処理された液晶配向膜付き基板を得た。

【0185】

< 実施例 7 >

ホットプレート上での加熱温度を 200 としたこと以外、実施例 6 と同様の方法に従い配向処理された液晶配向膜付き基板を得た。

【0186】

< 実施例 8 >

ホットプレート上での加熱温度を 240 としたこと以外、実施例 6 と同様の方法に従い配向処理された液晶配向膜付き基板を得た。

実施例 3 ~ 8、比較例 1 及び比較例 2 において得られた液晶配向膜付き基板の作製条件について表 1 にまとめて示す。

【0187】

【表 1】

	液晶配向処理剤	加熱処理温度	偏光紫外線照射量
実施例 3	(I)	(無し)	(無し)
実施例 4	(II)	(無し)	(無し)
実施例 5	(I)	240℃	500 mJ
実施例 6	(II)	160℃	250 mJ
実施例 7	(II)	200℃	250 mJ
実施例 8	(II)	240℃	250 mJ
比較例 1	(I)	室温	500 mJ
比較例 2	(I)	室温	4500 mJ

【0188】

< 実施例 9 >

液晶配向処理剤 A5 (後記する[実施例 B]に記載)を、石英基板(厚さ 1.1 mm、横 40 mm、縦 40 mm)にスピンコートした。次いで、90 のホットプレートで 60 秒間乾燥した後、200 の熱風循環式オーブンで 30 分間焼成を行い、膜厚 100 nm の液晶配向膜を形成した。次いで、ホットプレート上で 240 に加熱し、その加熱状態を維持したまま、基板上の液晶配向膜面に偏光板を介して 313 nm の紫外線を 1000 mJ / cm² 照射し、液晶配向膜付き基板を得た。

< 比較例 3 >

実施例 9 と同様にして、液晶配向膜を形成し、室温(23)で基板の液晶配向膜面に偏光板を介して 313 nm の紫外線を 1000 mJ / cm² 照射し、液晶配向膜付き基板を得た。

< 比較例 4 >

10

20

30

40

50

実施例 9 と同様にして、液晶配向膜を形成し、加熱及び紫外線照射のない液晶配向膜付き基板を得た。比較例 4 の紫外線吸収スペクトルは、実施例 9 及び比較例 3 の比較対象とした。

実施例 9、比較例 3、4 において得られた液晶配向膜付き基板の作製条件について表 2 にまとめて示す。

【 0 1 8 9 】

【表 2】

	液晶配向処理剤	加熱処理温度	偏光紫外線照射量
実施例 9	A 5	2 4 0℃	1 0 0 0 m J
比較例 3	A 5	室温	1 0 0 0 m J
比較例 4	A 5	室温	(無し)

10

【 0 1 9 0 】

[液晶配向膜の評価 1]

(紫外吸収スペクトルの測定方法)

液晶配向膜の紫外吸収スペクトルの測定は、UV - Vis 吸光高度測定法により行なった。

実施例 5 で得られた配向処理された液晶配向膜付き基板を用い、液晶配向膜の紫外吸収スペクトルを測定した。併せて、実施例 3 で得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、配向処理前の液晶配向膜の紫外吸収スペクトルを測定して比較対象とした。

20

【 0 1 9 1 】

図 1 は、実施例 3 で得られた配向処理前の液晶配向膜及び実施例 5 で得られた液晶配向膜の紫外吸収スペクトルである。

【 0 1 9 2 】

図 1 では、実施例 5 で得られた液晶配向膜の紫外吸収スペクトルを示し、比較対象として、加熱や偏光紫外線照射がなされていない実施例 3 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトルを示す。図 1 に示すように、実施例 5 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトル (図 1 では、「実施例 5 」と記載) と、実施例 3 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトル (図 1 では、「実施例 3 」と記載) を比較した場合、実施例 5 の液晶配向膜において波長 3 5 0 n m 付近の吸光度が大きく低下していることが分かる。この吸光度の低下は、ホットプレート上での 2 4 0 の加熱と 5 0 0 m J の偏光紫外線の照射処理によるものと解される。実施例 3 の液晶配向膜の波長 3 0 0 ~ 3 5 0 n m 近辺の吸収は、液晶配向膜を構成するポリアミック酸エステル誘導体の含有する光反応基に由来する吸収と解され、ホットプレート上での 2 4 0 の加熱と 5 0 0 m J の偏光紫外線の照射処理により、ポリアミック酸エステル誘導体の膜において光架橋反応が効率良く進行したことが分かる。

30

【 0 1 9 3 】

次いで、比較例 1 の液晶配向膜の形成された液晶配向膜付き基板と、比較例 2 の液晶配向膜の形成された液晶配向膜付き基板を用い、それぞれの液晶配向膜の紫外吸収スペクトルを測定した。併せて、実施例 3 で得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、配向処理前の液晶配向膜の紫外吸収スペクトルを測定して比較対象とした。

40

【 0 1 9 4 】

図 2 は、の実実施例 3 で得られた配向処理前の液晶配向膜、並びに比較例 1、2 で得られた液晶配向膜の紫外吸収スペクトルである。

【 0 1 9 5 】

図 2 では、比較例 1 の液晶配向膜及び比較例 2 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトルを示し、比較対象として、加熱や偏光紫外線照射がなされていない実施例 3 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトルを示す。図 2 に示すように、実施例 3 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトル (図 2 では、「実施例 3 」と記載) と、比較例 1 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトル (図 2 では、「比較例 1 」と記載) を比較した場合、比較例 1 の液晶配向膜において波長 3 0

50

0 ~ 350 nm 近辺の吸光度が低下していることが分かる。同様に、比較例 2 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトル（図 2 中では、「比較例 2」と記載）を比較すると、比較例 2 の液晶配向膜において、さらに波長 300 ~ 350 nm 近辺の吸光度が低下していることが分かる。このことから、偏光紫外線の照射量の増大に従い、液晶配向膜の波長 300 ~ 350 nm 近辺の吸光度が低下していることが分かる。波長 300 ~ 350 nm 近辺の吸収は、液晶配向膜を構成するポリアミック酸エステル誘導体の含有する光反応基に由来する吸収と解され、偏光紫外線の照射処理により、ポリアミック酸エステル誘導体の膜において光架橋反応が進行したことが分かる。

【0196】

また、図 1 と図 2 とを比較すると、図 2 に示す比較例 2 の液晶配向膜の波長 300 ~ 350 nm 近辺の吸光度と、図 1 に示す実施例 5 で得られた液晶配向膜の波長 300 ~ 350 nm 近辺の吸光度とが同等の値であることが分かる。実施例 5 における偏光紫外線の照射量は 500 mJ であり、比較例 2 の液晶配向膜における偏光紫外線照射量は 4500 mJ である。このことから、偏光した紫外線の照射時に 240 °C の加熱処理を併用した実施例 5 の液晶配向膜では、非常に高い効率で光反応が進行したことがわかる。実施例 5 の液晶配向膜の場合、その光反応の効率は、比較例 1、2 などの、偏光照射時に加熱処理を併用しない液晶配向膜の場合に比べ、10 倍程度向上していることがわかった。

図 3 は本発明の実施例 9 で得られた液晶配向膜の紫外吸収スペクトルであり、比較対象として、室温にて偏光紫外線を照射した比較例 3 及び加熱や偏光紫外線照射がなされていない比較例 4 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトルを併せて示す。図 3 に示すように、実施例 9 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトル（図 3 中では、「実施例 9」と記載した。）と比較例 3 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトル（図 3 中では、「比較例 3」と記載した。）を比較すると、実施例 9 の液晶配向膜において波長 310 nm 付近の吸光度が大きく低下していることが分かる。この吸光度の低下は、ホットプレート上での 240 °C の加熱と 1000 mJ の偏光紫外線の照射処理によるものと解される。実施例 9 の液晶配向膜の波長 300 nm ~ 350 nm 近辺の吸収は、液晶配向膜を構成するポリアミック酸誘導体の含有する光反応基に由来する吸収と解され、ホットプレート上での 240 °C の加熱と 1000 mJ の偏光紫外線の照射処理により、ポリアミック酸誘導体の膜において光架橋反応が効率良く進行したことが分かる。偏光した紫外線の照射時に 240 °C の加熱処理を併用した実施例 9 の液晶配向膜では、非常に高い効率で光反応が進行したことがわかる。

【0197】

[液晶配向膜の評価 2]

実施例 6 で得られた配向処理された液晶配向膜付き基板を用い、液晶配向膜の紫外吸収スペクトルを測定した。併せて、実施例 4 で得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、紫外吸収スペクトルを測定して比較対象とした。実施例 4 で得られた液晶配向膜の紫外吸収スペクトルにおける波長 350 nm 付近の吸収極大の吸光度は 1.0 であるのに対し、実施例 6 の液晶配向膜の紫外吸収スペクトルにおける波長 350 nm 付近の吸収極大の吸光度は 0.76 であり、実施例 6 の液晶配向膜の波長 350 nm 付近の吸光度が大きく低下していることが分かった。その結果から、偏光した紫外線の照射時に 160 °C の加熱処理を併用した実施例 6 の液晶配向膜では、高い効率で光反応が進行したことがわかった。

【0198】

同様に、実施例 7、8 で得られた配向処理された液晶配向膜付き基板を用い、液晶配向膜の紫外吸収スペクトルを測定し、波長 350 nm 付近の吸収極大の吸光度を評価したところ、いずれも 0.70 であった。実施例 6 の液晶配向膜と比較した場合、吸収極大の吸光度の低下の程度が若干大きく、実施例 7 の液晶配向膜と実施例 8 の液晶配向膜では、吸収極大の吸光度の低下の程度は同等であった。

以上の評価結果から、偏光した紫外線を液晶配向膜に照射する時に加熱処理を併用する場合、160 °C の加熱温度で光反応効率の向上の効果が十分となり、200 °C 以上の加熱温度においても、光反応効率の向上効果は、160 °C の場合とほぼ同等となることがわか

った。すなわち、液晶配向膜の配向処理における偏光紫外線照射時の加熱温度としては、液晶配向膜を構成するポリアミック酸エステル誘導体のポリイミドへの変化を抑制できる、160～200 とすることが特に好ましいことがわかった。

【0199】

<実施例10>

実施例1で得られた液晶配向処理剤(I)を用いて液晶配向膜を作製し、その液晶配向膜を用いた液晶セルを製造した。液晶セルは、液晶配向膜の特性に対応して、平行配向の液晶セルとした。得られた液晶セルを一对の偏光板で挟持することにより液晶表示素子を構成することができる。

【0200】

液晶セルの製造方法としては、液晶配向処理剤(I)をITO電極付きガラス基板(縦30mm×横40mm、厚さ1.1mm)にスピンコートし、80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、膜厚40nmの塗膜として液晶配向膜を形成し、配向処理前の液晶配向膜付き基板を得た。基板上に形成された液晶配向膜はいずれも膜厚の均一性に優れ、液晶配向処理剤(I)は優れた塗布性を示すことがわかった。

【0201】

得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、これをホットプレート上で240℃に加熱し、その加熱状態を維持したまま、基板上の液晶配向膜面に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射した。偏光された紫外線の強度は、波長365nmで14mWとし、紫外線照射量は250mJとした。こうして、配向処理された液晶配向膜付き基板を得た。

この液晶配向膜付き基板を2枚用意し、一方の液晶配向膜面上に14μmのスペーサ(日本触媒社製、真し球)を散布した後、この上からシール剤(三井化学社製XN-1500T)を塗布した。次いで、他方の基板と液晶配向膜面が向き合うようにして貼り合わせ、シール剤を150℃で150分間加熱することにより硬化して空セルを作製した。この空セルに毛細管現象を利用し、液晶の等方相温度以上である105℃で、ネマティック液晶(メルク社製ZLI-4792)を注入して、液晶セルを得た。

【0202】

<実施例11>

偏光された紫外線の照射量を500mJとしたこと以外は、上述の実施例10と同様の方法に従い液晶セルを製造した。

【0203】

<比較例5>

偏光された紫外線の照射量を50mJとしたこと以外は、上述の実施例10と同様の方法に従い液晶セルを製造した。

【0204】

<比較例6>

実施例1で得られた液晶配向処理剤(I)を用いて液晶配向膜を作製し、その液晶配向膜を用いた液晶セルを製造した。液晶セルは、実施例10と同様に平行配向の液晶セルとした。

【0205】

液晶セルの製造方法としては、液晶配向処理剤(I)をITO電極付きガラス基板にスピンコートし、80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、膜厚40nmの塗膜として液晶配向膜を形成し、配向処理前の液晶配向膜付き基板を得た。

【0206】

得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、これを室温に維持したまま、基板上の液晶配向膜面に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射した。偏光された紫外線の強度は、波長365nmで14mWとし、紫外線照射量は50mJとした。こうして、配向処理された液晶配向膜付き基板を得た。

【0207】

この液晶配向膜付き基板を２枚用意し、一方の液晶配向膜面上に１４μmのスペーサを散布した後、この上からシール剤を塗布した。次いで、他方の基板と液晶配向膜面が向き合うようにして貼り合わせた後、シール剤を１５０℃で１５０間加熱することにより硬化して空セルを作製した。この空セルに毛細管現象を利用し、液晶の等方相温度以上である１０５℃で、ネマティック液晶（メルク社製ＺＬＩ－４７９２）を注入して、液晶セルを得た。

【０２０８】

< 比較例 ７ >

偏光された紫外線の照射量を２５０mJとしたこと以外は、比較例１０と同様の方法に従い液晶セルを製造した。

10

【０２０９】

< 比較例 ８ >

偏光された紫外線の照射量を５００mJとしたこと以外は、比較例１０と同様の方法に従い液晶セルを製造した。

実施例１０、１１及び比較例５～８において作製された液晶セルの液晶配向膜の作製条件を表３にまとめて示す。

【０２１０】

【表 ３】

	液晶配向処理剤	加熱処理温度	偏光紫外線照射量
実施例 １０	(I)	２４０℃	２５０mJ
実施例 １１	(I)	２４０℃	５００mJ
比較例 ５	(I)	２４０℃	５０mJ
比較例 ６	(I)	室温	５０mJ
比較例 ７	(I)	室温	２５０mJ
比較例 ８	(I)	室温	５００mJ

20

【０２１１】

[液晶表示素子の評価]

実施例１０、１１及び比較例５～８で得られた液晶セルの液晶配向膜について、偏光顕微鏡（ニコン社製）を用いた液晶の配向状態の評価を行った。

30

【０２１２】

図４は、実施例１０、１１及び比較例５～８の液晶セルを偏光顕微鏡写真を比較して示す図である。

【０２１３】

図４に示すように、実施例１０、１１で得られた液晶セルでは、欠陥は観察されなかった。そして、偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じることが確認され、液晶は均一に平行配向していることが確認された。紫外線照射量が２５０mJである実施例６の液晶セルでも、十分な配向処理がなされていることがわかる。

一方、比較例５～８で得られた液晶セルでは、多数の欠陥が観察され、液晶の均一な配向が形成されていないことがわかった。紫外線照射量が５００mJである比較例６の液晶セルでも液晶の均一配向は実現されず、十分な配向処理がなされていないことがわかった。

40

【０２１４】

以上の観察結果から、偏光された紫外線の照射時に２４０℃の加熱処理を併用する実施例１０及び実施例１１の液晶セルでは、少ない紫外線照射量でも液晶の配向制御を行うことが可能であることがわかった。また、偏光紫外線の照射時に加熱処理を併用する場合、必要とされる紫外線照射量は、２５０mJ程度と、従来の光配向法に比べてはるかに少量ですむことがわかった。

【０２１５】

次いで、実施例１０、１１で得られた液晶セルを用い、それぞれをクロスニコル配置さ

50

れた一対の偏光板で挟持し、液晶表示素子を構成した。得られた液晶表示素子では、それぞれ、基板上のITO電極間に電圧を印加することにより、液晶の配向変化が引き起こされ、光の透過量を変化させることができることを確認した。

以上の評価結果から、本発明の液晶配向膜の製造方法を用い、少ない紫外線照射量によって作製された本発明の液晶配向膜は、液晶表示素子を提供できることがわかった。

〔実施例 B〕

【0216】

実施例において使用された略号の意味は、以下のとおりである。

CBD A : 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

p - PDA : p - フェニレンジアミン

10

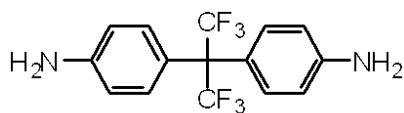


p-PDA

NMP : N - メチル - 2 - ピロリドン

B C S : ブチルセロソルブ

A P H F P :



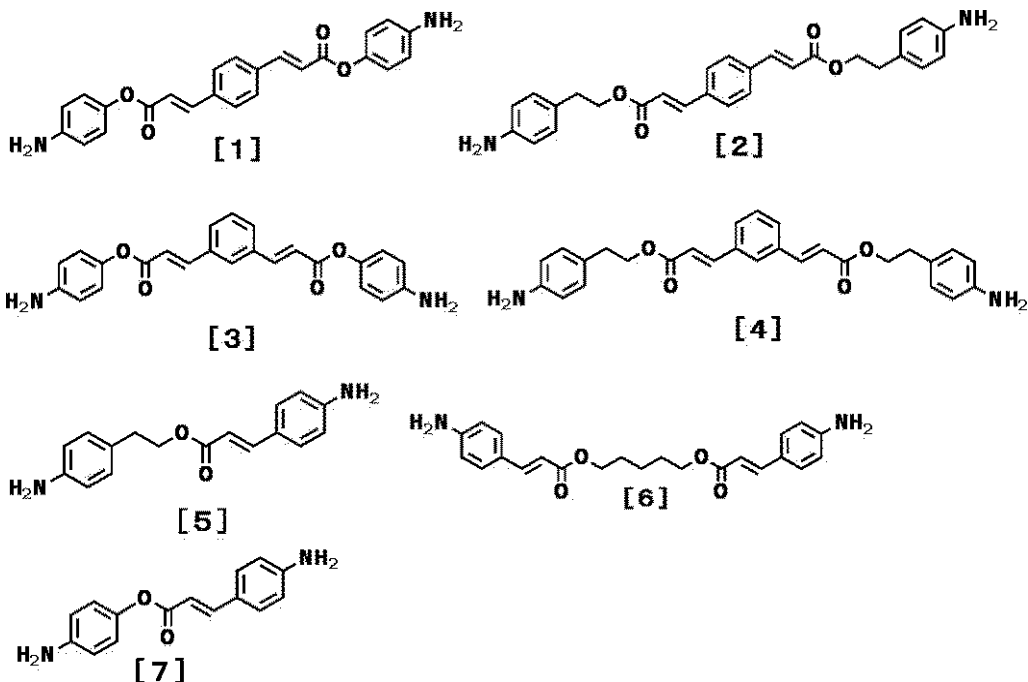
APHFP

20

ジアミン [1] ~ [7] : 下記式で表されるジアミン [1] ~ [7]

【0217】

【化35】



30

40

【0218】

< ¹H - NMR の測定 >

合成例における ¹H - NMR の測定条件は、以下の通りである。

装置 : フーリエ変換型超伝導核磁気共鳴装置 (F T - N M R) I N O V A - 4 0 0 (V a

50

rian社製) 400MHz

溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d₆)及び重水素化クロロホルム(CDCl₃)

標準物質：テトラメチルシラン(TMS)

【0219】

<ポリマーの分子量測定>

ポリマー(ポリアミック酸等)の分子量の測定条件は、以下の通りである。

装置：センシュー科学社製 常温ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)装置(SSC-7200)、

カラム：Shodex社製カラム(KD-803、及びKD-805)

カラム温度：50

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(LiBr·H₂O)が30mmol/L(リットル)、リン酸・無水結晶(o-リン酸)が30mmol/L、テトラヒドロフラン(THF)が10ml/L)

流速：1.0ml/分

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキシド(分子量約900,000、150,000、100,000、及び30,000)、及びポリマ-ラポラトリー社製 ポリエチレングリコール(分子量 約12,000、4,000、及び1,000)。

【0220】

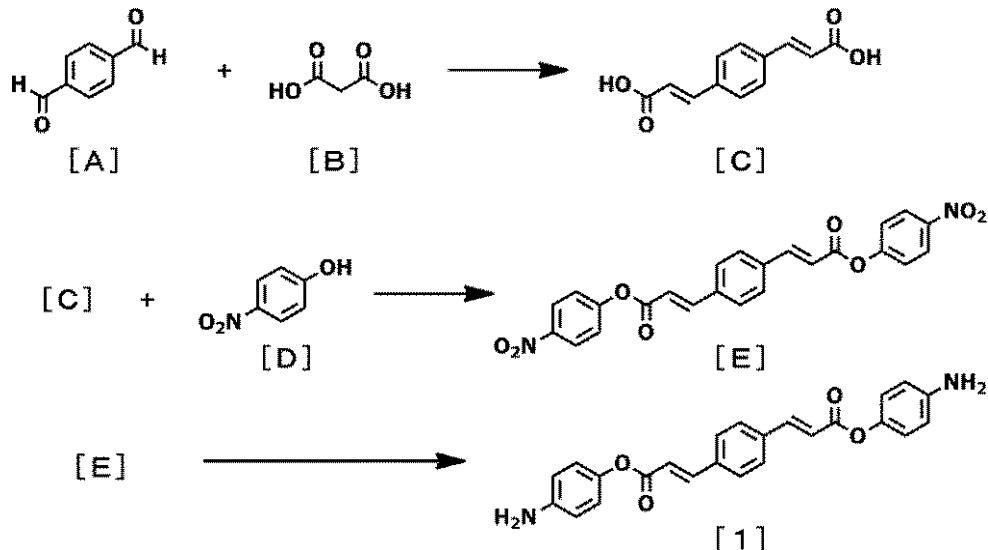
<ジアミンの合成>

(合成例1)

ジアミン[1]((E,E)-Bis-(4'-aminophenyl) 1,4-benzenediacylate)の合成

【0221】

【化36】



30

40

【0222】

2L四つ口フラスコに、テレフタルアルデヒド[A](40.00g、298mmol)、ピリジン(46g)、及びピペリジン(7.0g)を加え、攪拌しながら反応溶液を100に加熱した。次いで、反応溶液中に、マロン酸[B](140.0g、1.34mol)のピリジン溶液(500g)を滴下した。反応終了をHPLC(高速液体クロマトグラフィー)で確認後、反応溶液を40まで冷却し、蒸留水(1L)に反応溶液を注いだ。次いで、この反応溶液が酸性になるまで濃塩酸を加えた後、固体をろ過した。その後、水洗し、さらにメタノール洗浄し、減圧乾燥して、化合物[C]を得た(収量：60.3g、収率：93%)。得られた化合物[C]の¹H-NMR測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm):12.4(2H, brs), 7.74(4H, s), 7.60(2H, d), 6.61(2H,

50

d).

【 0 2 2 3 】

次に、1 L 四つ口フラスコに、化合物 [C] (3 0 . 0 0 g 、 1 3 8 m m o l) 、 4 - ニトロフェノール [D] (4 2 . 0 8 g 、 3 0 3 m m o l) 、 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 (以下、 E D C と省略) (6 8 . 5 3 g 、 3 5 8 m m o l) 、 4 - N , N - ジメチルアミノピリジン (以下、 D M A P と省略) (3 . 5 6 g 、 2 7 . 5 m m o l) 、 及びテトラヒドロフラン (以下、 T H F と省略) (6 0 0 g) を加え、 2 3 で撹拌を行った。反応終了を H P L C で確認後、反応溶液を酢酸エチル (5 0 0 m L) / 蒸留水 (1 L) 混合溶液に注ぎ、固体をろ過した。その後、酢酸エチル / メタノール 1 : 1 混合溶液で洗浄し、減圧乾燥して、化合物 [E] を得た (収量 : 6 0 . 6 g 、 収率 : 9 6 %) 。得られた化合物 [E] の ^1H - N M R 測定結果を以下に示す。

10

^1H -NMR(400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.36-8.31(4H, m), 7.92(2H, d), 7.68(4H, s), 7.40-7.37(4H, m), 6.70(2H, d)。

【 0 2 2 4 】

次に、2 L 四つ口フラスコに、化合物 [E] (6 3 . 3 0 g 、 1 3 8 m m o l) 、 塩化スズ (1 8 2 . 5 g 、 9 6 2 m m o l) 、 T H F (6 3 0 g) 、 及び蒸留水 (4 4 0 g) を加え、 7 0 で加熱撹拌を行った。反応終了を H P L C で確認後、N , N - ジメチルアセトアミド (1 L) を加えた後、反応溶液を酢酸エチル (2 . 5 L) で希釈し、副生物である水酸化スズが析出しなくなるまで、炭酸水素ナトリウムを加えた。その後、上澄みをろ過し、ろ液を分液し水層を除去した。その後、有機層をそれぞれ 1 L の飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (2 回) 、 及びブライン (2 回) で順次洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、エバポレーターで溶媒を留去し、粗物を得た後、メタノール (2 0 0 m L) を加え、室温 (2 3) 下で 3 0 分間撹拌した。その後、再度ろ過し、メタノール洗浄を行い、減圧乾燥して、ジアミン [1] を得た (収量 : 2 4 . 0 g 、 収率 : 4 4 %) 。得られたジアミン [1] の ^1H - N M R 測定結果を以下に示す。

20

^1H -NMR(400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.83(4H, s), 7.79(2H, d), 6.89(2H, d), 6.81-6.78(4H, m), 6.56-6.53(4H, m), 5.04(4H, brs)。

【 0 2 2 5 】

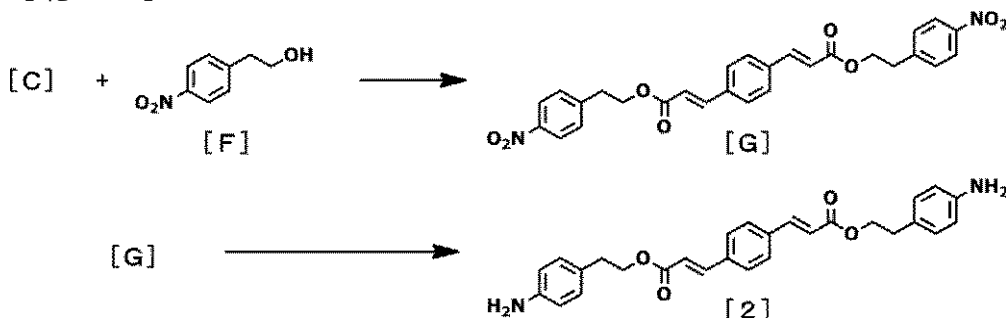
(合成例 2)

30

ジアミン [2] ((E , E) - Bis - (4 ' - aminophenylethyl) 1 , 4 - benzenediacylate) の合成

【 0 2 2 6 】

【 化 3 7 】



40

【 0 2 2 7 】

1 L 四つ口フラスコに、化合物 [C] (3 0 . 2 1 g 、 1 3 8 m m o l) 、 2 - (4 - ニトロフェニル) エタノール [F] (5 0 . 9 1 g 、 3 0 5 m m o l) 、 E D C (6 8 . 9 8 g 、 3 6 0 m m o l) 、 D M A P (3 . 3 8 g 、 2 7 . 9 m m o l) 、 及び T H F (6 0 0 g) を加え、 2 3 で撹拌を行った。反応終了を H P L C で確認後、反応溶液を酢酸エチル (1 L) / 蒸留水 (1 L) 混合溶液に注ぎ、固体をろ過した。その後、酢酸エチル / メタノール 1 : 1 混合溶液で洗浄し、減圧乾燥して、化合物 [G] を得た (収量 : 7 0 . 9 g 、 収率 : 9 9 %) 。

【 0 2 2 8 】

50

次に、2 L 四つ口フラスコに、化合物 [G] (71.48 g、138 mmol)、塩化スズ (183.4 g、969 mmol)、THF (715 g)、及び蒸留水 (500 g) を加え、70 で加熱撹拌を行った。反応終了を HPLC で確認後、N,N-ジメチルアセトアミド (1 L) を加えた後、反応溶液を酢酸エチル (2.5 L) で希釈し、副生物である水酸化スズが析出しなくなるまで、炭酸水素ナトリウムを加えた。その後、上澄みをろ過し、ろ液を分液し水層を除去した。その後、有機層をそれぞれ 1 L の飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (2 回)、及びブライン (2 回) で順次洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、エバポレーターで溶媒を留去し、粗物を得た後、メタノール (200 mL) を加え、室温下で 30 分間撹拌した。その後、再度ろ過し、メタノール洗浄を行い、減圧乾燥して、ジアミン [2] を得た (収量 : 30.6 g、収率 : 48%)。得られたジアミン [2] の ^1H -NMR 測定結果を以下に示す。

10

^1H -NMR (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.66(2H, d), 7.73(4H, s), 7.60(2H, d), 6.90-6.88(4H, m), 6.66(2H, d), 6.45-6.46(4H, m), 4.88(4H, brs), 4.21(4H, t), 2.75(4H, t).

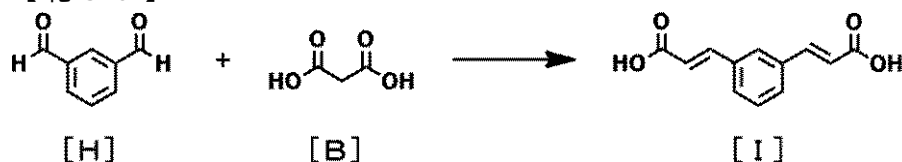
【 0 2 2 9 】

(合成例 3)

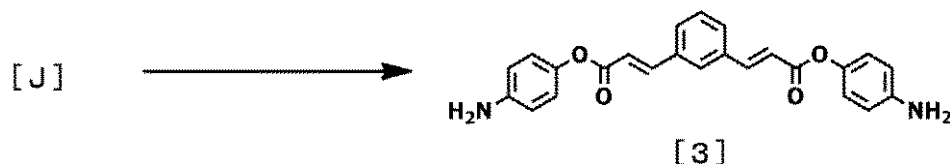
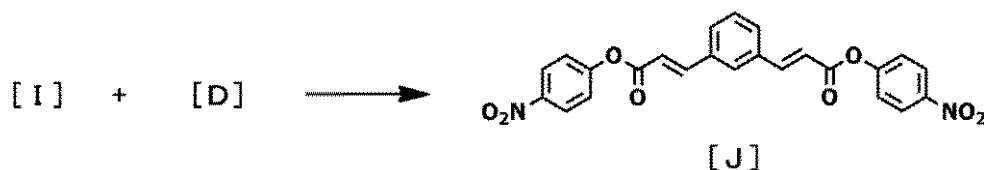
ジアミン [3] ((E,E)-Bis-(4'-aminophenyl) 1,3-benzenediacylate) の合成

【 0 2 3 0 】

【 化 3 8 】



20



30

【 0 2 3 1 】

2 L 四つ口フラスコに、イソフタルアルデヒド [H] (50.00 g、373 mmol)、ピリジン (78 g)、及びピペリジン (9.5 g) を加え、撹拌しながら反応溶液を 100 に加熱した。次いで、反応溶液中に、マロン酸 [B] (169.5 g、1.68 mmol) のピリジン溶液 (600 g) を滴下した。反応終了を HPLC で確認後、反応溶液を 40 まで冷却し、蒸留水 (1 L) に反応溶液を注いだ。次いで、この反応溶液が酸性になるまで濃塩酸を加えた後、固体をろ過した。その後、水洗し、化合物 [I] の粗物を得た。この粗物を酢酸エチル / メタノール 1 : 1 混合溶液で室温下、30 分間撹拌した。その後、ろ過し、酢酸エチルで洗浄した後、減圧乾燥して、化合物 [I] を得た (収量 : 80.2 g、収率 : 99%)。得られた化合物 [I] の ^1H -NMR 測定結果を以下に示す。

40

^1H -NMR (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 12.4(2H, brs), 8.07(1H, s), 7.72(2H, dd), 7.61(2H, d), 7.46(1H, t).

【 0 2 3 2 】

次に、1 L 四つ口フラスコに、化合物 [I] (30.00 g、138 mmol)、4-ニトロフェノール [D] (40.17 g、289 mmol)、EDC (63.26 g、330 mmol)、DMAP (3.36 g、27.5 mmol)、及び THF (600 g)

50

を加え、23 で撹拌を行った。反応終了をHPLCで確認後、反応溶液を酢酸エチル(500 mL)/蒸留水(1 L)混合溶液に注ぎ、固体をろ過した。その後、酢酸エチルで洗浄し、減圧乾燥して、化合物[J]を得た(収量: 62.1 g、収率: 98%)。得られた化合物[J]の¹H-NMR測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 8.37(1H, s), 8.32-8.29(4H, m), 7.92(2H, d), 7.88(2H, dd), 7.56-7.51(5H, m), 7.08(2H, d).

【0233】

次に、2 L 四つ口フラスコに、化合物[J](62.1 g、135 mmol)、塩化スズ(182.5 g、962 mmol)、THF(630 g)、及び蒸留水(630 g)を加え、70 で加熱撹拌を行った。反応終了をHPLCで確認後、反応溶液を酢酸エチル(2 L)で希釈し、副生物である水酸化スズが析出しなくなるまで、炭酸水素ナトリウムを加えた。その後、上澄みをろ過し、ろ液を分液し水層を除去した。その後、有機層をそれぞれ1 Lの飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(2回)、及びブライン(2回)で順次洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、エバポレーターで溶媒を留去し、粗物を得た後、メタノール(200 mL)を加え、室温下30分間撹拌した。その後、再度ろ過し、メタノール洗浄を行い、減圧乾燥してジアミン[3]を得た(収量: 34.1 g、収率: 54%)。得られたジアミン[3]の¹H-NMR測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 8.27(1H, s), 7.82-7.77(4H, m), 7.49(1H, t), 6.96(2H, d), 6.82-6.78(4H, m), 6.56-6.53(4H, m), 5.04(4H, brs).

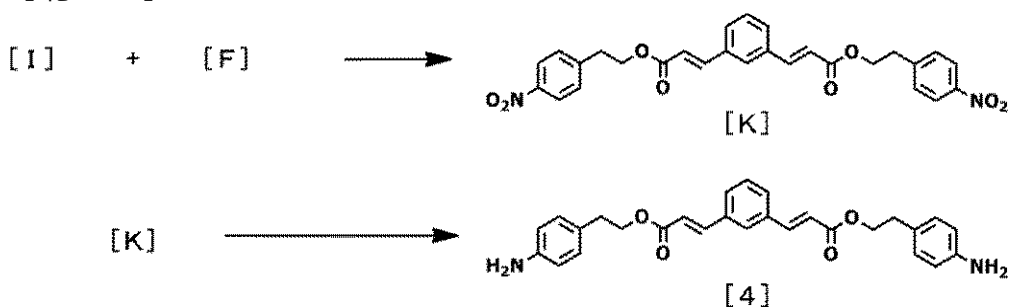
【0234】

(合成例4)

ジアミン[4]((E,E)-Bis-(4'-aminophenylethyl) 1,3-benzenediacylate)の合成

【0235】

【化39】



【0236】

1 L 四つ口フラスコに、化合物[I](54.92 g、252 mmol)、2-(4-ニトロフェニル)エタノール[F](92.58 g、554 mmol)、EDC(125.4 g、654 mmol)、DMAP(6.15 g、50.3 mmol)、及びTHF(1.1 Kg)を加え、23 で撹拌を行った。反応終了をHPLCで確認後、反応溶液に酢酸エチル(1 L)/ヘキサン(500 mL)/蒸留水(1 L)を加え、分液操作により、水層を除去した。その後、有機層をブライン(1 L)で3回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、エバポレーターで溶媒を留去し、化合物[K]の粗物を得た。この粗物にメタノール(300 g)を加え、室温で30分間撹拌した。その後、ろ過し、減圧乾燥して、化合物[K]を得た(収量: 82.2 g、収率: 63%)。得られた化合物[K]の¹H-NMR測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 8.17-8.14(4H, m), 8.11(1H, s), 7.70(2H, dd), 7.62(1H, s), 7.59-7.56(5H, m), 7.42(1H, t), 6.71(2H, d), 4.41(4H, t), 3.10(4H, t).

【0237】

次に、2 L 四つ口フラスコに、化合物[K](82.21 g、139 mmol)、塩化スズ(211.3 g、1.11 mol)、THF(820 g)、及び蒸留水(820 g)を加え、70 で加熱撹拌を行った。反応終了をHPLCで確認後、反応溶液を酢酸エチル(2.5 L)で希釈し、副生物である水酸化スズが析出しなくなるまで、炭酸水素ナ

リウムを加えた。その後、上澄みをろ過し、ろ液を分液し水層を除去した。その後、有機層をそれぞれ 1 L の飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (2 回)、及びブライン (2 回) で順次洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、エバポレーターで溶媒を留去し、粗物を得た後、メタノール (200 mL) を加え、室温下 30 分間撹拌した。その後、再度ろ過し、メタノール洗浄を行い、減圧乾燥して、ジアミン [4] を得た (収量: 46.1 g、収率: 73%)。得られたジアミン [4] の ^1H -NMR 測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.66(2H, d), 7.63(1H, s), 7.54-7.39(1H, m), 7.07-7.04(4H, m), 6.68-6.65(4H, m), 6.45(2H, d), 5.04(4H, brs), 4.37(4H, t), 2.91(4H, t)。

10

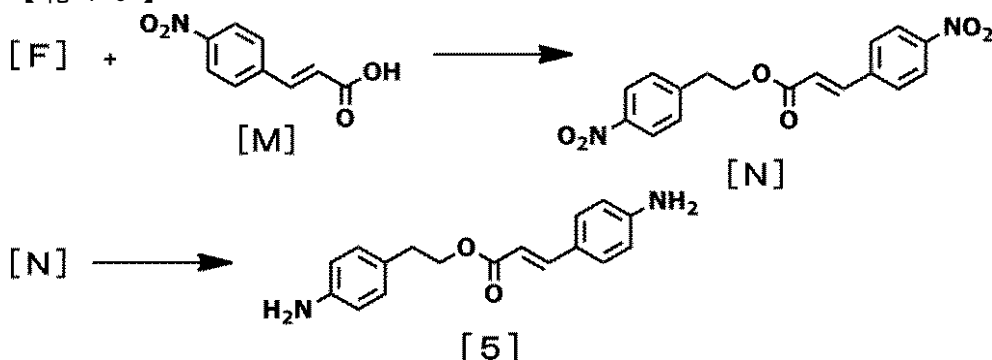
【0238】

(合成例 5)

ジアミン [5] ((E)-4-aminophenethyl 3-(4-aminophenyl)acrylate) の合成

【0239】

【化 40】



20

【0240】

500 mL の反応容器に化合物 [M] (12.7 g、65.8 mmol)、2-(4-ニトロフェニル)エタノール [F] (10 g、59.8 mmol)、EDC (15 g、77.7 mmol)、DMAP (365 mg、3 mmol)、及び THF 200 g を加え、窒素置換をした後、室温にて撹拌した。反応終了後、蒸留水 (2 L) に反応溶液を注ぎ、得られた結晶をイソプロピルアルコール (100 g) にて懸濁洗浄し、化合物 [N] を得た (収量: 18.4 g、収率: 90%)。

30

【0241】

次いで、500 mL の反応容器に、上記で得られた化合物 [N] (22.4 g、65.5 mmol)、塩化スズ (II) (80 g、458.7 mmol)、THF 200 g、及び蒸留水 100 g を加え、60 にて加熱撹拌した。反応終了後、反応液に炭酸水素ナトリウムを加えて中和し、酢酸エチルで抽出した。抽出液の溶媒を留去した後、得られた黄色結晶を乾燥させ、ジアミン [5] を得た (収量: 14.0 g、収率: 76%)。得られたジアミン [5] の ^1H -NMR 測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (400MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ ppm): 7.46(1H, d), 7.37 (2H, d), 6.92(2H, d), 6.56-6.47 (4H, m), 6.20(1H, d), 5.78(2H, s), 4.89(2H, s), 4.18(2H, t), 2.74(2H, t)。

40

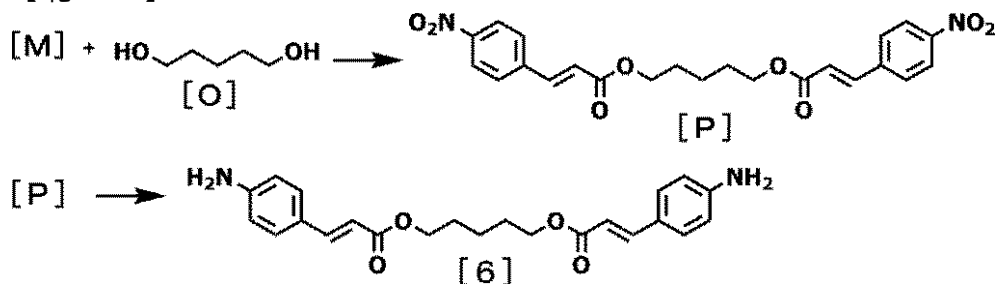
【0242】

(合成例 6)

ジアミン [6] ((2E,2'E)-pentane-1,5-diyl bis(3-(4-aminophenyl)acrylate)) の合成

【0243】

【化 4 1】



【0 2 4 4】

10

500 mL の反応容器に化合物 [M] (37.5 g、160.2 mmol)、化合物 [O] (6.4 g、61.6 mmol)、EDC (41.6 g、172.5 mmol)、DMAP (828 mg、6.8 mmol)、及び THF 300 g を加え室温にて攪拌した。反応終了後、蒸留水 (2 L) に反応溶液を注ぎ、結晶を析出させた。析出した結晶を減圧乾燥し、化合物 [P] を得た (30 g)。

【0 2 4 5】

次いで、500 mL の反応容器に上記で得られた化合物 [P] (15 g、33.0 mmol)、塩化スズ (II) (43.8 g、231.0 mmol)、THF 150 g、及び蒸留水 150 g を加え、60 にて加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液に炭酸水素ナトリウムを加えて中和し、酢酸エチルで抽出した。抽出液の溶媒を留去した後、得られた黄色結晶を酢酸エチル及びヘキサンで順次懸濁洗浄し、ジアミン [6] を得た (収量: 11.9 g、収率: 91%)。得られたジアミン [6] の $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.47(2H,d), 7.36(4H,d), 6.55(4H,d), 6.22(2H,d), 5.76(4H,s), 4.10(4H,t), 1.99-1.63(4H, m), 1.46-1.40(2H,m)。

20

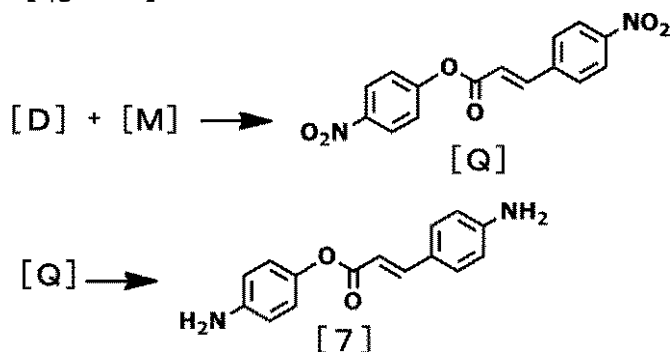
【0 2 4 6】

(合成例 7)

ジアミン [7] ((E)-4-aminophenyl 3-(4-aminophenyl)acrylate) の合成

【0 2 4 7】

【化 4 2】



30

【0 2 4 8】

500 mL の反応容器に化合物 [M] (34 g、193.2 mmol)、化合物 [D] 25.0 g、179.7 mmol)、EDC (40.4 g、191.7 mmol)、DMAP (2.2 g、18 mmol)、及び THF 300 g を加え室温にて攪拌した。反応終了後、蒸留水 (3 L) に反応溶液を注ぎ、析出した白色結晶を濾別した。得られた粗結晶を、イソプロピルアルコール (200 g) にて懸濁洗浄して、化合物 [Q] を得た (52 g、165.7 mmol)。

40

【0 2 4 9】

次いで、2 L の反応容器に、上記で得られた化合物 [Q] (30 g、95.5 mmol)、還元鉄 (21.0 g、382 mmol)、塩化アンモニウムクロライド (40.8 g、762.8 mmol)、N,N-ジメチルホルムアルデヒド 200 g、酢酸エチル 200 g、及び蒸留水 400 g を加え、70 で加熱攪拌した。反応終了後、酢酸エチルにて

50

抽出し、活性炭処理を行った。その後、ろ過し、さらに溶媒を留去することで粗結晶を得た。得られた粗結晶をメタノール、及びヘキサンにて順次懸濁洗浄して精製し、ジアミン[7]を得た(収量: 19.4 g、収率: 80%)。得られたジアミン[7]の¹H-NMR測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 7.60(1H, d), 7.43(2H, d), 6.78(2H, d), 6.77-6.36(4H, m), 6.10(1H, d), 5.85(2H, s), 5.02(2H, s)。

【0250】

(比較合成例1)

ジアミンDA-1の合成

日本特公表2001-517719号公報の実施例1に従って、ジアミンDA-1を合成した。

10

【0251】

<液晶配向処理剤の調製>

(液晶配向処理剤A1)

ジアミン[1](1.20 g、3.0 mmol)にNMP(5.0 g)を加え、室温で攪拌して完全に溶解させた後、CBDA(0.53 g、2.8 mmol)とNMP(5.0 g)を加え、室温で10時間反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(10 g)にNMP(10.0 g)及びBCS(5.0 g)を加え、室温にて5時間攪拌することにより、液晶配向処理剤A1を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は6000であり、重量平均分子量は10500であった。

20

【0252】

(液晶配向処理剤A2)

ジアミン[2](1.37 g、3.0 mmol)にNMP(5.4 g)を加え、室温で攪拌して完全に溶解させた後、CBDA(0.55 g、2.8 mmol)とNMP(5.4 g)を加え、室温で10時間反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(10 g)にNMP(10.0 g)及びBCS(5.0 g)を加え、室温にて5時間攪拌することにより、液晶配向処理剤A2を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は3800であり、重量平均分子量は5000であった。

【0253】

(液晶配向処理剤A3)

ジアミン[3](1.20 g、3.0 mmol)にNMP(5.0 g)を加え、室温で攪拌して完全に溶解させた後、CBDA(0.55 g、2.8 mmol)とNMP(5.0 g)を加え、室温で10時間反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(10 g)にNMP(10.0 g)及びBCS(5.0 g)を加え、室温にて5時間攪拌することにより、液晶配向処理剤A3を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は8100であり、重量平均分子量は16000であった。

30

【0254】

(液晶配向処理剤A4)

ジアミン[4](1.37 g、3.0 mmol)にNMP(5.4 g)を加え、室温で攪拌して完全に溶解させた後、CBDA(0.55 g、2.8 mmol)とNMP(5.4 g)を加え、室温で10時間反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(10 g)にNMP(10.0 g)及びBCS(5.0 g)を加え、室温にて5時間攪拌することにより、液晶配向処理剤A4を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は5200であり、重量平均分子量は7600であった。

40

【0255】

(液晶配向処理剤A5)

ジアミン[5](7.06 g、25.0 mmol)にNMP(32.3 g)を加え、室温で攪拌して完全に溶解させた後、CBDA(4.51 g、23.0 mmol)とNMP(33.2 g)を加え、室温で10時間反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(40 g)にNMP(40.0 g)及びBCS(20.0 g)を加え、室

50

温にて5時間攪拌することにより、液晶配向処理剤A5を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は10500であり、重量平均分子量は57000であった。

【0256】

(液晶配向処理剤A6)

ジアミン[6](1.18g、3.0mmol)にNMP(4.9g)を加え、室温で攪拌して完全に溶解させた後、CBDA(0.53g、2.7mmol)とNMP(4.9g)を加え、室温で10時間反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(10g)にNMP(10.0g)及びBCS(5.0g)を加え、室温にて5時間攪拌することにより、液晶配向処理剤A6を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は8800であり、重量平均分子量は35000であった。

10

【0257】

(液晶配向処理剤A7)

ジアミン[7](1.14g、4.5mmol)にNMP(5.6g)を加え、室温で攪拌して完全に溶解させた後、CBDA(0.83g、4.2mmol)とNMP(5.6g)を加え、室温で10時間反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(10g)にNMP(10.0g)及びBCS(5.0g)を加え、室温にて5時間攪拌することにより、液晶配向処理剤A7を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は13800であり、重量平均分子量は35500であった。

(液晶配向処理剤A8)

ジアミン[5](3.53g、12.5mmol)及びp-PDA(1.35g、12.5mmol)にNMP(27.0g)を加え、室温で攪拌して完全に溶解させた後、CBDA(4.66g、23.8mmol)とNMP(27.0g)を加え、室温で10時間反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(40g)にNMP(40.0g)及びBCS(20.0g)を加え、室温で5時間攪拌することにより、液晶配向処理剤A8を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は11500であり、重量平均分子量は25000であった。

20

【0258】

(液晶配向処理剤B1)

DA-1(5.10g、14.0mmol)にNMP(22.0g)を加え、室温で攪拌して完全に溶解させた後、CBDA(2.66g、13.6mmol)とNMP(22.0g)を加え、室温で5時間反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(40g)にNMP(40.0g)及びBCS(20.0g)を加え、室温にて5時間攪拌することにより、液晶配向処理剤B1を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は6500であり、重量平均分子量は26000であった。

30

【0259】

(実施例1)

液晶配向処理剤A1を用いて、下記に示す手順で液晶セルの作製を行った。

基板は、30mm×40mmの大きさで、厚さが0.7mmのガラス基板であり、ITO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たものを用いた。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3μmであり、電極要素間の間隔は6μmである。各画素を形成する画素電極は、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。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配向処理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+10°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-10°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、画素電極と対

40

50

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。

【0260】

液晶配向処理剤 A 1 を、準備された上記電極付き基板にスピンコートした。次いで、90 のホットプレートで60秒間乾燥した後、200 の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。次いで、基板を240 のホットプレートに乗せ、液晶配向膜面に偏光板を介して313nmの紫外線を20mJ/cm²照射し、液晶配向膜付き基板を得た。また、対向基板として電極が形成されていない高さ4μmの柱状スペーサーを有するガラス基板にも、上記と同様にして、液晶配向処理剤 A 1 を用いて液晶配向膜を形成し、配向処理を施した。

10

【0261】

一方の基板の液晶配向膜上にシール剤（協立化学社製、XN-1500T）を印刷した。次いで、もう一方の基板を、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、IPS（In-Planes Switching）モード液晶表示素子の構成を備えた液晶セル（IPSモード用液晶セル）を得た。

【0262】

（液晶配向性能評価）

上記で得られたIPSモード用液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡にて観察し、配向欠陥がないものを「良好」、配向欠陥があるものは「不良」とした。結果を表4に示す。

20

【0263】

（残像評価）

上記で得られたIPSモード用液晶セルを、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、電圧無印加の状態では光源を点灯させておき、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。次いで、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（配向方位角）を、初期配向方位角として算出した。次いで、室温環境下、周波数30Hzで8V_{pp}の交流電圧を24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1時間放置した。放置の後、同様にして配向方位角を測定し、交流駆動前後の配向方位角の差、すなわち、（交流駆動前の配向方位角）-（交流駆動後の配向方位角）を、Δ配向方位角（°）として算出した。結果を表4に示す。

30

【0264】

（実施例2）

液晶配向処理剤 A 1 のかわりに液晶配向処理剤 A 2 を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、液晶配向性能評価及び残像評価を行った。

【0265】

（実施例3）

液晶配向処理剤 A 1 のかわりに液晶配向処理剤 A 3 を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、液晶配向性能評価及び残像評価を行った。

40

【0266】

（実施例4）

液晶配向処理剤 A 1 のかわりに液晶配向処理剤 A 4 を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、液晶配向性能評価及び残像評価を行った。

【0267】

（実施例5）

液晶配向処理剤 A 1 のかわりに液晶配向処理剤 A 5 を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、液晶配向性能評価及び残像評価を行った。

【0268】

50

(実施例 6)

液晶配向処理剤 A 1 のかわりに液晶配向処理剤 A 6 を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行って、液晶配向性能評価及び残像評価を行った。

(実施例 7)

液晶配向処理剤 A 1 のかわりに液晶配向処理剤 A 7 を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行って、液晶配向性能評価及び残像評価を行った。

(実施例 8)

液晶配向処理剤 A 1 のかわりに液晶配向処理剤 A 8 を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行って、液晶配向性能評価及び残像評価を行った。

【0269】

10

【表 4】

	液晶配向処理剤	液晶配向性能	△配向方位角 (°)
実施例 1	A 1	良好	0.62
実施例 2	A 2	良好	0.60
実施例 3	A 3	良好	0.32
実施例 4	A 4	良好	0.70
実施例 5	A 5	良好	0.14
実施例 6	A 6	良好	0.05
実施例 7	A 7	良好	0.20
実施例 8	A 8	良好	0.32

20

【0270】

この結果、表 4 に示すように、室温で 24 時間という低温且つ短時間の測定条件にも関わらず、上記式 (4) で表されるジアミンを原料としてポリイミド系ポリマーの主鎖骨格中に特定の光反応性基を導入した実施例 1 ~ 6 は、比較例 1 と比べて、交流駆動前後の配向方位角の差が小さく、残像特性が顕著に向上していることがわかる。また、実施例 1 ~ 6 は液晶配向性も良好であった。さらに、他のジアミンを共重合した実施例 7 においても、良好な液晶配向性能及び A C 焼き付き特性を示すことがわかった。すなわち、本発明の液晶配向処理剤を用いることにより、液晶配向性及び残像特性に優れた液晶配向膜を得ることができる。また、本発明の液晶配向処理剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子は、液晶配向性及び残像特性に優れているため、表示不良、コントラストの低下、焼き付き等の起こり難い液晶表示デバイスとすることができる。

30

【0271】

< 比較例 9 >

液晶配向処理剤 A 1 を用い、室温にて液晶配向膜面に偏光板を介して 313 nm の紫外線を 20 mJ / cm² 照射した以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、液晶配向性能評価を行った。

< 比較例 10 >

液晶配向処理剤 A 1 の代わりに液晶配向処理剤 A 2 を用いた以外は比較例 9 と同様の操作を行って、液晶配向性能評価を行った。

40

< 比較例 11 >

液晶配向処理剤 A 1 の代わりに液晶配向処理剤 A 3 を用いた以外は比較例 9 と同様の操作を行って、液晶配向性能評価を行った。

< 比較例 12 >

液晶配向処理剤 A 1 の代わりに液晶配向処理剤 A 4 を用いた以外は比較例 9 と同様の操作を行って、液晶配向性能評価を行った。

< 比較例 13 >

液晶配向処理剤 A 1 の代わりに液晶配向処理剤 A 5 を用いた以外は比較例 9 と同様の操作を行って、液晶配向性能評価を行った。

< 比較例 14 >

50

液晶配向処理剤 A 1 の代わりに液晶配向処理剤 A 7 を用いた以外は比較例 9 と同様の操作を行って、液晶配向性能評価を行った。

< 比較例 1 5 >

液晶配向処理剤 A 1 の代わりに液晶配向処理剤 A 8 を用いた以外は比較例 9 と同様の操作を行って、液晶配向性能評価を行った。

【 0 2 7 2 】

次に、上記実施例 1 ～ 7 で得られた液晶セルの液晶配向性能と以下の比較例 9 ～ 1 5 で得られた液晶セルの液晶配向性能をまとめて表 5 に示す。

【 0 2 7 3 】

【 表 5 】

	液晶配向処理剤	加熱処理温度	偏光紫外線 照射量	液晶配向性能
実施例 1	A 1	2 4 0℃	2 0 m J	良好
実施例 2	A 2	2 4 0℃	2 0 m J	良好
実施例 3	A 3	2 4 0℃	2 0 m J	良好
実施例 4	A 4	2 4 0℃	2 0 m J	良好
実施例 5	A 5	2 4 0℃	2 0 m J	良好
実施例 6	A 7	2 4 0℃	2 0 m J	良好
実施例 7	A 8	2 4 0℃	2 0 m J	良好
比較例 9	A 1	室温	2 0 m J	不良
比較例 1 0	A 2	室温	2 0 m J	不良
比較例 1 1	A 3	室温	2 0 m J	不良
比較例 1 2	A 4	室温	2 0 m J	不良
比較例 1 3	A 5	室温	2 0 m J	不良
比較例 1 4	A 7	室温	2 0 m J	不良
比較例 1 5	A 8	室温	2 0 m J	不良

10

20

30

【 0 2 7 4 】

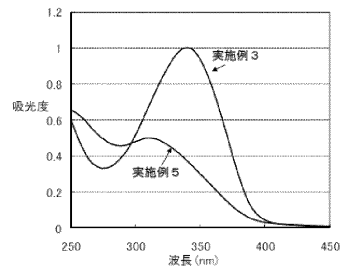
表 5 に示すように 2 4 0 で加熱処理を行いながら偏光紫外線を照射することで液晶配向性が良好になることがわかる。これは加熱処理を行いながら紫外線照射を行うことでシナモイル基の光二量化反応が促進されていることに由来すると考えられる。

【 産業上の利用可能性 】

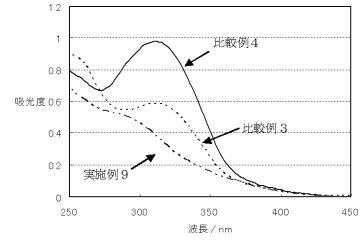
【 0 2 7 5 】

本発明によれば、高い光反応効率を実現して、高効率な配向処理を可能とする液晶配向膜が得られ、該液晶配向膜を用いることにより、効率よく、かつ長期間の使用においても液晶の配向状態が変化するという不良が発生しにくい液晶表示素子を提供することが可能である。

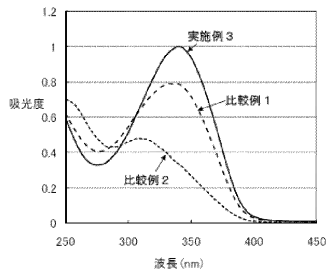
【図 1】



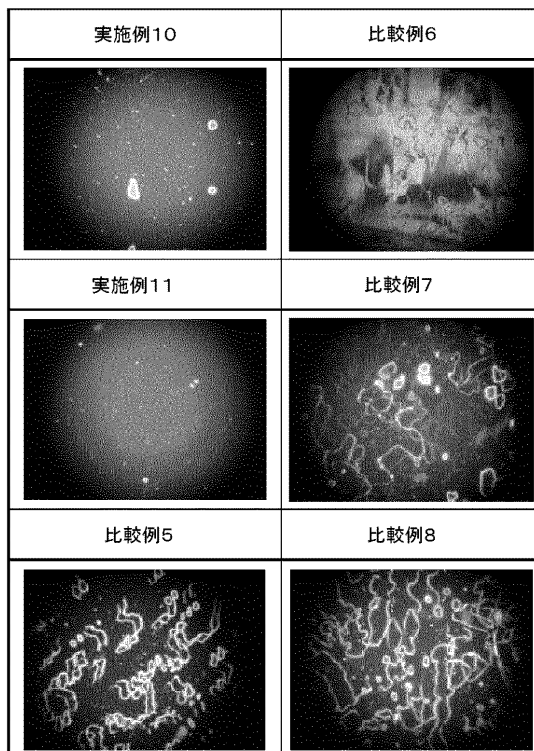
【図 3】



【図 2】



【図 4】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2012/066591												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G02F1/1337(2006.01) i														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G02F1/1337														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2002-82336 A (JSR Corp.), 22 March 2002 (22.03.2002), paragraphs [0008] to [0009], [0019] to [0033], [0081] to [0091] (Family: none)</td> <td>1-3, 5-9, 11, 12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2006-350347 A (L.G. Philips LCD Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), paragraphs [0066] to [0102] & US 2006/0280881 A1 & GB 611468 DO & DE 102006027226 A & FR 2886940 A & KR 10-2006-0130386 A & CN 1881047 A</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-256484 A (JSR Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text (Family: none)</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2002-82336 A (JSR Corp.), 22 March 2002 (22.03.2002), paragraphs [0008] to [0009], [0019] to [0033], [0081] to [0091] (Family: none)	1-3, 5-9, 11, 12	Y	JP 2006-350347 A (L.G. Philips LCD Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), paragraphs [0066] to [0102] & US 2006/0280881 A1 & GB 611468 DO & DE 102006027226 A & FR 2886940 A & KR 10-2006-0130386 A & CN 1881047 A	10	A	JP 2007-256484 A (JSR Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text (Family: none)	1-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	JP 2002-82336 A (JSR Corp.), 22 March 2002 (22.03.2002), paragraphs [0008] to [0009], [0019] to [0033], [0081] to [0091] (Family: none)	1-3, 5-9, 11, 12												
Y	JP 2006-350347 A (L.G. Philips LCD Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), paragraphs [0066] to [0102] & US 2006/0280881 A1 & GB 611468 DO & DE 102006027226 A & FR 2886940 A & KR 10-2006-0130386 A & CN 1881047 A	10												
A	JP 2007-256484 A (JSR Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text (Family: none)	1-12												
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 16 August, 2012 (16.08.12)		Date of mailing of the international search report 28 August, 2012 (28.08.12)												
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer												
Facsimile No.		Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066591

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/68197 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 June 2006 (29.06.2006), entire text & JP 4779974 B & CN 101057177 A & KR 10-2007-0087565 A	1-12
A	JP 11-15001 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 January 1999 (22.01.1999), entire text & US 6274695 B1 & EP 980016 A1 & WO 1998/049596 A1 & DE 69840045 D & TW 461980 B & CN 1253635 A	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/066591	
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G02F1/1337			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2002-82336 A（ジェイエスアール株式会社）2002.03.22, 【0008】－【0009】、【0019】－【0033】、【0081】－【0091】 (ファミリーなし)	1-3, 5-9, 11, 12	
Y		10	
A		4	
Y	JP 2006-350347 A（エルジー フィリップス エルシーデー カン パニー リミテッド）2006.12.28, 【0066】－【0102】 & US 2006/0280881 A1 & GB 611468 D0 & DE 102006027226 A & FR 2886940 A & KR 10-2006-0130386 A & CN 1881047 A	10	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 16.08.2012		国際調査報告の発送日 28.08.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 高松 大 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2 L 3310

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 6 5 9 1
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-256484 A (J S R株式会社) 2007. 10. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2006/68197 A1 (日産化学工業株式会社) 2006. 06. 29, 全文 & JP 4779974 B & CN 101057177 A & KR 10-2007-0087565 A	1-12
A	JP 11-15001 A (日産化学工業株式会社) 1999. 01. 22, 全文 & US 6274695 B1 & EP 980016 A1 & WO 1998/049596 A1 & DE 69840045 D & TW 461980 B & CN 1253635 A	1-12

 フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72)発明者 近藤 瑞穂

兵庫県姫路市書写 2 1 6 7 兵庫県立大学内

(72)発明者 後藤 耕平

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 萬代 淳彦

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 南 悟志

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 名木 達哉

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

F ターム(参考) 2H290 AA73 BB63 BD01 BF24 DA01 DA03

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	制造液晶取向膜的方法，液晶取向膜和液晶显示元件		
公开(公告)号	JPWO2013002345A1	公开(公告)日	2015-02-23
申请号	JP2013522956	申请日	2012-06-28
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社 公立大学法人兵庫県立大学		
[标]发明人	川月喜弘 近藤瑞穂 後藤耕平 萬代淳彦 南悟志 名木達哉		
发明人	川月 喜弘 近藤 瑞穂 後藤 耕平 萬代 淳彦 南 悟志 名木 達哉		
IPC分类号	G02F1/1337		
FI分类号	G02F1/1337.525		
F-TERM分类号	2H290/AA73 2H290/BB63 2H290/BD01 2H290/BF24 2H290/DA01 2H290/DA03		
优先权	2011143403 2011-06-28 JP		
其他公开文献	JP6057895B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种能够进行高效的光取向处理的液晶取向膜的制造方法，得到的液晶取向膜和液晶显示装置。在基板上形成包含具有光反应性基团的聚酰亚胺前体的薄膜，同时在加热前薄膜表面的同时照射偏振紫外线，由在基板上包含聚酰亚胺前体的聚合物组成的液晶取向产生膜。

