

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/054858

発行日 平成27年3月30日(2015.3.30)

(43) 国際公開日 平成25年4月18日(2013.4.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/137 (2006.01)	G02F 1/137 525	2H290
C08L 79/08 (2006.01)	C08L 79/08 A	4J002
C08K 5/3445 (2006.01)	C08K 5/3445	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

出願番号	特願2013-538574 (P2013-538574)	(71) 出願人	000003986
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/076359		日産化学工業株式会社
(22) 国際出願日	平成24年10月11日(2012.10.11)		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2011-225275 (P2011-225275)	(74) 代理人	100090918
(32) 優先日	平成23年10月12日(2011.10.12)		弁理士 泉名 謙治
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(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
		Fターム(参考)	2H290 AA73 BD01 BF13 BF24 DA01
			DA03
			4J002 CM041 EU106 GQ00 HA05
			最終頁に続く

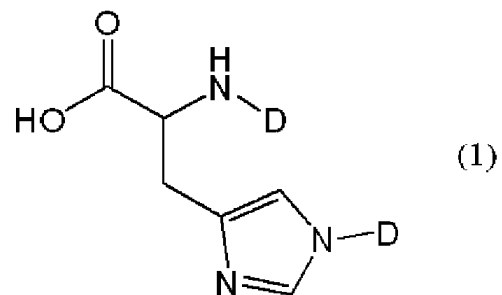
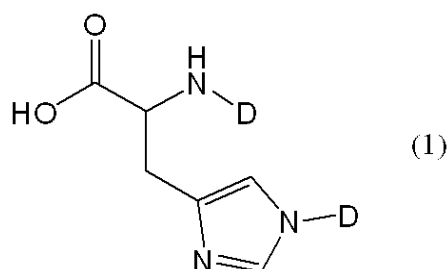
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

(57) 【要約】

高温時の電圧保持率やイオン密度などに優れた、高信頼性の液晶表示素子が得られる液晶配向膜、及び該液晶配向膜を得るための液晶配向剤を提供する。

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と、下記式(1)で表される構造からなる群から選らばれる少なくとも1種類の化合物と、有機溶媒と、を含有する液晶配向剤。(式(1)において、Dはそれぞれ独立にトートキシカルボニル基又は9-フルオレニルメトキシカルボニル基である。)

(化1)

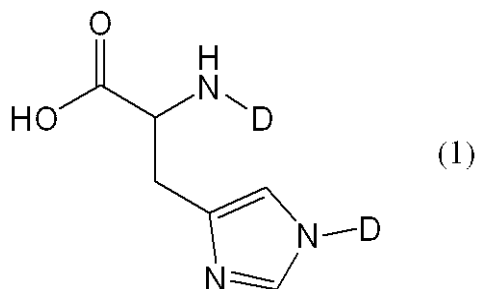


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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と、下記式（１）で表される化合物と、有機溶媒とを含有することを特徴とする液晶配向剤。

【化 1】



10

（式（１）において、Dはそれぞれ独立に、*t*-ブトキシカルボニル基又は9-フルオレニルメトキシカルボニル基である。）

【請求項 2】

前記ポリアミック酸の重量平均分子量が2,000～500,000であり、数平均分子量が1,000～250,000である請求項1に記載の液晶配向剤。

【請求項 3】

前記有機溶媒が、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-イミダゾリジノン及び3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド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又は2に記載の液晶配向剤。

20

【請求項 4】

前記式（１）で表される化合物が、N- α -(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-N-*t*-ブトキシカルボニル-L-ヒスチジンである請求項1～3のいずれかに記載の液晶配向剤。

【請求項 5】

上記式（１）で表される化合物の割合が、ポリアミック酸の構造単位1モルに対して0.01～0.5モル当量である請求項1～4のいずれかに記載の液晶配向剤。

30

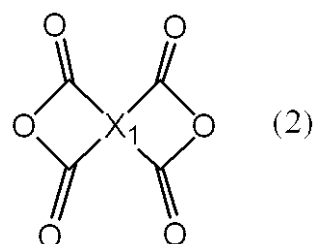
【請求項 6】

ポリアミック酸の液晶配向剤中の濃度が、1質量%～10質量%以下である請求項1～5のいずれかに記載の液晶配向剤。

【請求項 7】

ポリアミック酸が下記式（２）で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類のテトラカルボン酸を含有するテトラカルボン酸とジアミンから得られるポリアミック酸である請求項1～6のいずれかに記載の液晶配向剤。

【化 2】



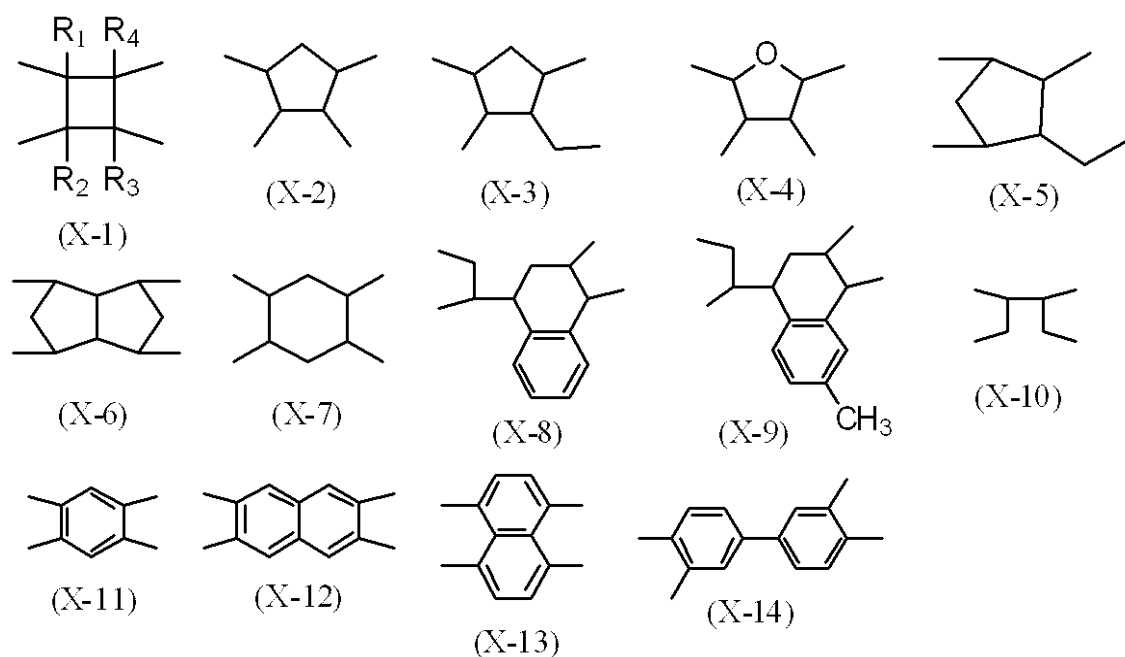
40

（式（２）において、X₁は下記の式（X-1）、（X-2）、（X-3）、（X-4）、（X-5）、（X-6）、（X-7）、（X-8）、（X-9）、（X-10）、（X-11）、（X-12）、（X-13）及び（X-14）で表される構造からなる群から

50

選ばれる少なくとも 1 種類である。)

【化 3】



10

20

(上記式において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 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、アルケニル基、又はフェニル基である。)

【請求項 8】

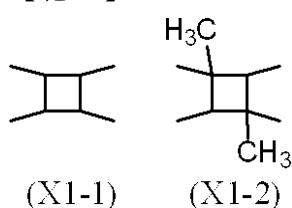
上記式 (2) で表されるテトラカルボン酸二無水物を、全テトラカルボン酸二無水物 1.0 モルに対して、0.6～1.0 モル当量含有する請求項 1～7 のいずれかに記載の液晶配向剤。

【請求項 9】

X_1 が、下記式 (X1-1) 及び (X1-2) で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類である請求項 1～8 のいずれかに記載の液晶配向剤。

30

【化 4】

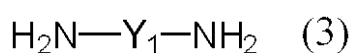


【請求項 10】

ジアミンが、下記式 (3) で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のジアミンを含有する請求項 1～9 のいずれかに記載の液晶配向剤。

40

【化 5】



(式 (3) において、 Y_1 は下記式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。)

[illegible]

10

The image displays seven chemical structures of aromatic compounds, arranged in three rows. The first row contains three structures: 2,6-dimethyl-1,4-phenylene, 4,4'-biphenylene, and 4,4'-methylenediphenylene. The second row contains two structures: a poly(arylene ether) repeat unit with a general formula $(\text{Ar})_n$ where $n=2\sim6$, and 4,4'-oxydiphenylene. The third row contains two structures: 4,4'-oxydiphenylene and 4,4'-oxydiphenylene.

20

請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布、焼成して得られる液晶配向膜。

30

請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布、焼成し、さらに偏光された放射線を照射して得られる液晶配向膜。

照射する放射線の波長が、100～400 nmである請求項12に記載の液晶配向膜。

請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

【技術分野】

40

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、及び得られた液晶配向膜を具備する液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

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。

液晶配向膜としては、これまで、ポリアミック酸（ポリアミド酸ともいう。）などのポリイミド前駆体や可溶性ポリイミドの溶液を主成分とする液晶配向剤を、ガラス基板等に塗布し、焼成したポリイミド系の液晶配向膜が主として用いられている。

液晶表示素子の高精細化に伴い、液晶表示素子のコントラスト低下の抑制や残像現象の低減といった要求から、液晶配向膜においては、優れた液晶配向性や安定したプレチルト

50

角の発現に加えて、高い電圧保持率、交流駆動により発生する残像の抑制、直流電圧を印加した際の少ない残留電荷、直流電圧により蓄積した残留電荷の早い緩和等の特性が重要となっている。

【0003】

ポリイミド系の液晶配向剤においては、上記のような要求にこたえるために、種々の提案がなされている。例えば、ポリアミド酸やイミド基含有ポリアミド酸に加えて、特定構造の3級アミンを含有する液晶配向剤（特許文献1参照）、ピリジン骨格などを有する特定ジアミン化合物を原料に使用した可溶性ポリイミドを含有する液晶配向剤（特許文献2参照）などが提案されている。

また、ポリアミド酸やそのイミド化重合体などに加えて、分子内に1個のカルボン酸基を含有する化合物、分子内に1個のカルボン酸無水物基を含有する化合物、及び分子内に1個の3級アミノ基を含有する化合物から選ばれる化合物を、極少量含有する液晶配向剤（特許文献3参照）、特定構造のテトラカルボン酸二無水物とシクロブタンを有するテトラカルボン酸二無水物と特定のジアミン化合物から得られるポリアミド酸やそのイミド化重合体を含有する液晶配向剤（特許文献4参照）が提案されている。

【0004】

さらに、ポリアミド酸又はポリイミドとともに、特定構造を有するイミド基含有モノマー又はアミック酸部位含有モノマーを含有する液晶配向剤（特許文献5参照）、ポリアミック酸及びポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも1種の重合体と、アミック酸化合物及びイミド化合物から選ばれる少なくとも1種類の化合物とを含有する液晶配向剤（特許文献6参照）が提案されている。

また、近年、ラビング処理に代わる配向処理方法として、偏光された放射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注目されており、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（特許文献7）。

【0005】

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膜を調製できる利点があるだけでなく、IPS（In-Plane-Switching）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、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。

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交流駆動による残像の抑制が必要とされる。しかし、光配向法で得られる液晶配向膜は、液晶の配向規制力、及びその安定性が不十分であり、上記特性を満足することは困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】日本特開平9-316200号公報

【特許文献2】日本特開平10-104633号公報

【特許文献3】日本特開平8-76128号公報

【特許文献4】日本特開平9-138414号公報

【特許文献5】日本特開平6-110061号公報

【特許文献6】日本特開平9-269491号公報

【特許文献7】日本特開平9-297313号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

さらに近年では、大画面で高精細の液晶テレビが主体となり、液晶表示素子に対する要求はますます厳しくなるのに伴い、液晶表示素子の特性に密接に関係する液晶配向膜に対してもより優れた特性が求められている。特に、初期特性が良好なだけでなく、高温下に長時間曝された後であっても、良好な特性を維持する高信頼性が求められている。

【0008】

ポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、有機溶媒に対する溶解性が高く、塗布性が良好であり、重合液を希釈し、そのまま液晶配向剤として使用できるため、液晶配向剤のポリマー成分として広く用いられている。しかしながら、ポリアミック酸からなる液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、液晶表示素子とした場合に、高温時に電圧保持率が低下する、イオン密度が増加するなど信頼性に課題があることが知られている。このような液晶配向膜では、近年求められている液晶表示素子としての高い信頼性を達成することは困難である。

【0009】

さらに、ポリイミド前駆体としてポリアミック酸を使用した場合、焼成時にイミド化と同時にジアミンと酸二無水物への逆反応が進行し、結果として得られるポリイミドの分子量は、もとのポリアミック酸よりも低下してしまう。このようなポリイミド膜に光照射して得られる液晶配向膜は、液晶の配向規制力、及びその安定性がさらに低下してしまう。

本発明は、液晶配向剤がポリアミック酸を含有する場合においても、高温時における電圧保持率やイオン密度などの電気特性に優れた信頼性の高い液晶配向表示素子が得られる液晶配向膜、及び該液晶配向膜を形成するための液晶配向剤、並びに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交流駆動による残像を抑制できる液晶配向膜、及び該液晶配向膜を形成するための液晶配向剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

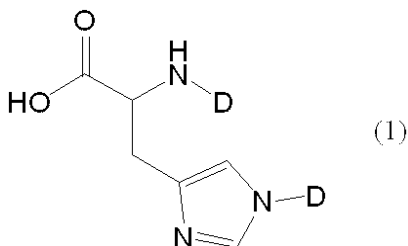
本発明者は、上記の目的を達成するため、鋭意研究を進めたところ、ポリアミック酸と、下記する式(1)で表わされる特定の構造の化合物とを含有する液晶配向剤により上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

かくして、本発明は、下記を要旨とするものである。

1. 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と、下記式(1)で表される化合物と、有機溶媒とを含有する液晶配向剤。

【化1】



(式(1)において、Dはそれぞれ独立に、*t*-ブトキシカルボニル基又は9-フルオレニルメトキシカルボニル基である。)

2. 前記ポリアミック酸の重量平均分子量が2,000~500,000であり、数平均分子量が1,000~250,000である上記1に記載の液晶配向剤。

3. 前記有機溶媒が、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及び3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド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又は2に記載の液晶配向剤。

4. 前記式(1)で表される化合物が、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-ヒスチジンである上記1~3のいずれかに記載の液晶配向剤。

5. 上記式(1)で表される化合物の割合が、ポリアミック酸の構造単位1モルに対して0.01~0.5モル当量である上記1~4のいずれかに記載の液晶配向剤。

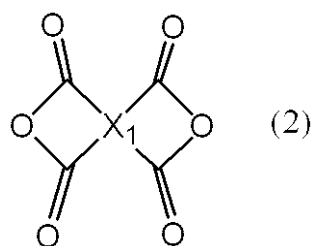
6. ポリアミック酸の液晶配向剤中の濃度が、1質量%以上10質量%以下である上記1~5のいずれかに記載の液晶配向剤。

【0012】

7. ポリアミック酸が下記式(2)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類のテトラカルボン酸を含有するテトラカルボン酸とジアミンから得られるポリアミック酸である上記1~6のいずれかに記載の液晶配向剤。

10

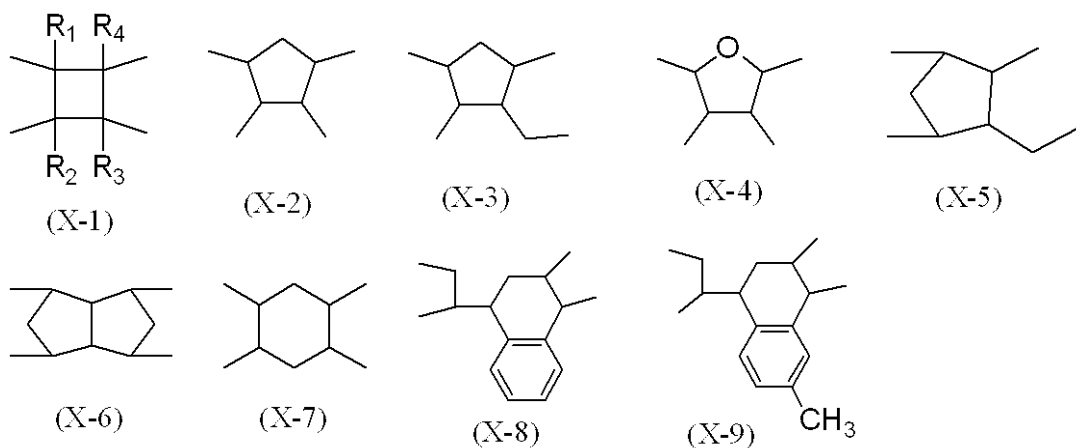
【化2】



(式(2)において、X₁は下記式(X-1)、(X-2)、(X-3)、(X-4)、(X-5)、(X-6)、(X-7)、(X-8)、(X-9)、(X-10)、(X-11)、(X-12)、(X-13)及び(X-14)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。)

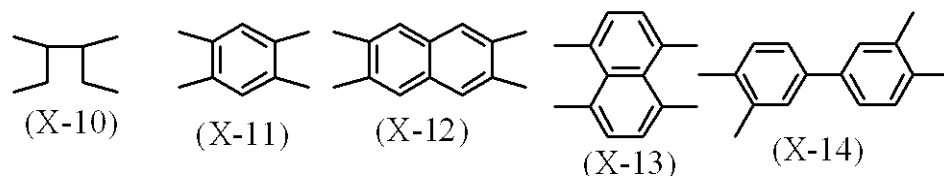
20

【化3】



30

【化4】



40

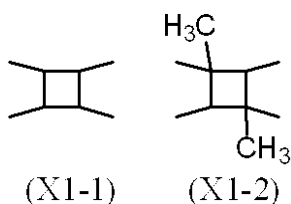
(上記式において、R₁、R₂、R₃、及びR₄は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、アルキニル基、又はフェニル基である。)

【0013】

8. 上記式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物を、全テトラカルボン酸二無水物1.0モルに対して、0.6~1.0モル当量含有するテトラカルボン酸二無水物である上記1~7のいずれかに記載の液晶配向剤。

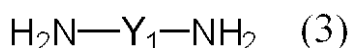
50

【化 5】



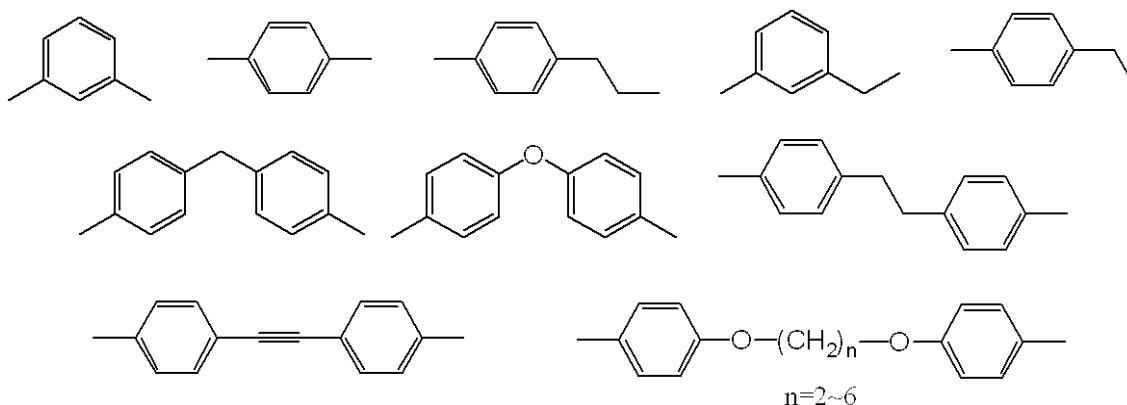
10

【化 6】



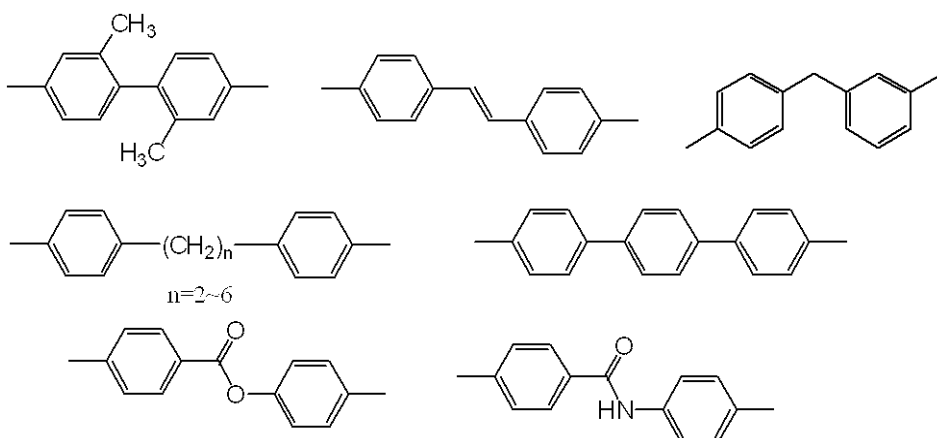
【 0 0 1 5 】

【化 7】



30

【化 8】



40

12. 上記1～10のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布、焼成し、さらに偏光された放射線を照射して得られる液晶配向膜。

50

。

14. 上記11～13のいずれか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】

【0018】

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜を備える液晶表示素子は、高温でも高い電圧保持率、及び低いイオン密度を有する。さらに、本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、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交流駆動による残像を抑制することができる。

【0019】

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜において、何故に本発明の課題が解決されるかについては、必ずしも明らかではないが、ほぼ次のように考えられる。

10

本発明で使用される特定化合物は、加熱により、イミダゾールとアミノ基を生成する熱塩基発生剤であり、ポリアミク酸の加熱によるイミド化を促進することができる化合物（以下、イミド化促進剤ともいう。）である。このようなイミド化促進剤を添加することにより、液晶配向膜の焼成温度を低くでき、焼成時間を短縮できるなどの液晶配向膜の製造工程を効率化できるという利点がある。また、ポリアミク酸を塗膜、焼成して得られる液晶配向膜のイミド化率が高いほど、信頼性の高い液晶表示素子が得られる。しかし、このようなイミド化促進剤を添加した場合、添加したイミド化促進剤が膜中に残存する場合があります、残存した化合物が液晶中へ溶出し、得られる液晶表示素子の信頼性を低下させる、液晶配向性を低下させるなどの問題が発生するおそれがあった。

20

【0020】

本発明で使用される特定化合物は、加熱により反応性の高い脂肪族アミノ基を生成する。これらの官能基は、ポリアミク酸中のカルボキシル基と反応するため、上記化合物自体がポリマー中に取り込まれ、イミド化促進剤の液晶への溶出が抑制させる。また、本発明に記載の特定化合物は、カルボキシル基を有するため、沸点が高く、高温下でも膜中に残存しやすいため、高いイミド化促進効果を有する。

本発明の特定化合物は、液晶配向剤中ではアミノ基やイミダゾールが保護されているため、ポリアミク酸のカルボキシル基と反応したり、又は塩形成することがないため、溶液の粘度が経時的に変化することない安定な液晶配向剤が得られる。

さらに、本発明で使用される特定化合物は、ポリアミク酸のイミド化を促進するが、液晶配向性を阻害しないため、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交流駆動による残像を抑制することができる。

30

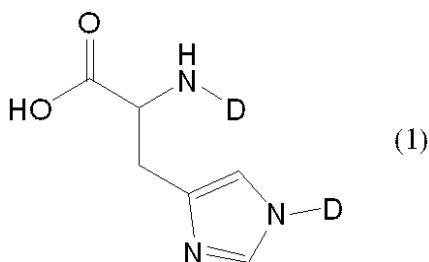
【発明を実施するための形態】

【0021】

<特定化合物>

本発明の液晶配向剤は、下記式（1）で表される構造の化合物を含有することを特徴とする。

【化9】



40

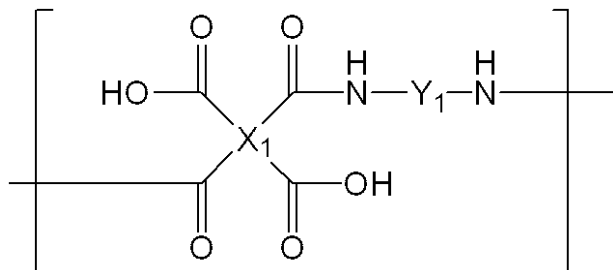
式（1）において、Dはそれぞれ独立にtertブトキシカルボニル基又は9-フルオレニルメトキシカルボニル基である。

式（1）で表される構造の化合物の添加量は、特に制限されるものではないが、多すぎると液晶配向性を阻害してしまう可能性があり、少なすぎると本発明に記載の効果が得られない恐れがある。そのため、式（1）で表される構造の化合物の添加量は、ポリアミッ

50

ク酸の構造単位 1.0 モルに対して、0.01～0.5 モル当量が好ましく、0.05～0.4 モル当量がより好ましく、0.1～0.3 モル当量がさらに好ましい。ここで、ポリアミック酸の構造単位とは、下記式で表される構造を意味する。

【化 10】



10

【0022】

式(1)で表される構造の化合物の具体例としては、N- α , i m-ジ- τ -ブトキシカルボニル-L-ヒスチジン、N- α , i m-ジ- τ -ブトキシカルボニル-D-ヒスチジン、N- α -(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-N- τ - τ -ブトキシカルボニル-L-ヒスチジン、N- α -(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-N- τ - τ -ブトキシカルボニル-D-ヒスチジン、N- α , N- τ -ジ-(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-L-ヒスチジン、N- α , N- τ -ジ-(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-D-ヒスチジンが挙げられ、N- α -(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-N- τ - τ -ブトキシカルボニル-L-ヒスチジンが特に好ましい。

20

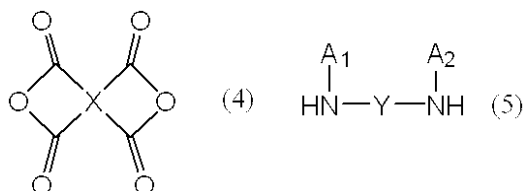
【0023】

<ポリアミック酸>

本発明の液晶配向剤に含有されるポリアミック酸は、下記式(4)で表されるテトラカルボン酸二無水物と下記式(5)で表されるジアミンを重縮合反応させることによって得られるポリマーである。

【0024】

【化 11】

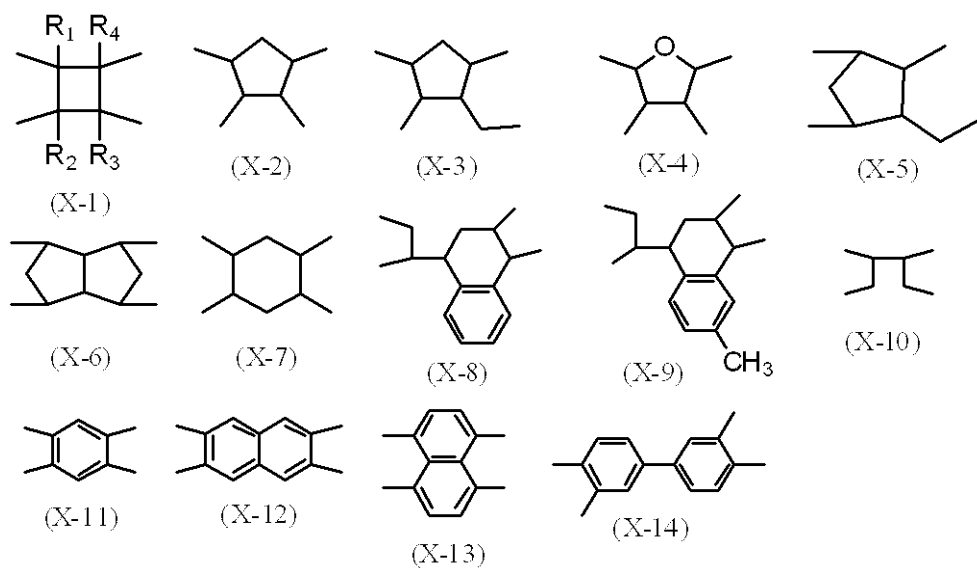


30

式(4)において、Xは4価の有機基であり、その構造は特に限定されない。具体例としては、下記式(X-1)～(X-44)の構造が挙げられる。

【0025】

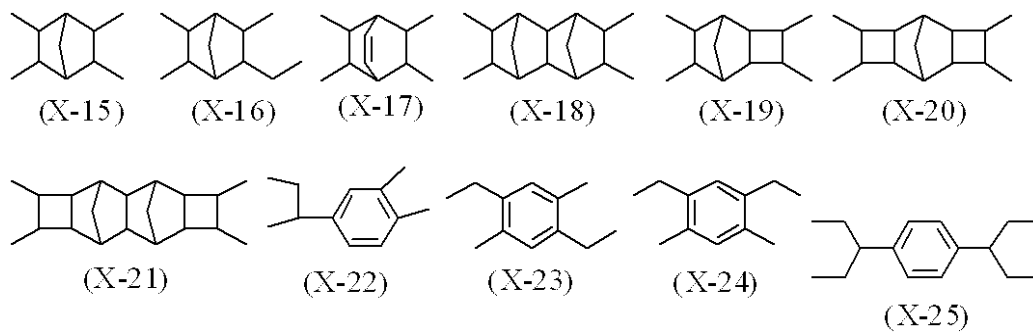
【化 1 2】



10

【 0 0 2 6】

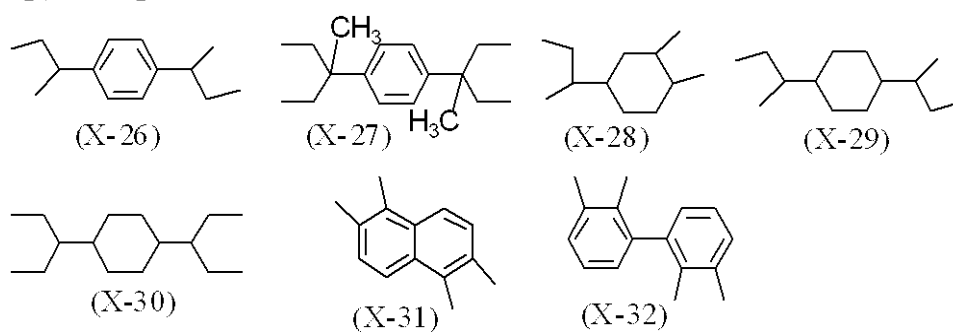
【化 1 3】



20

【 0 0 2 7】

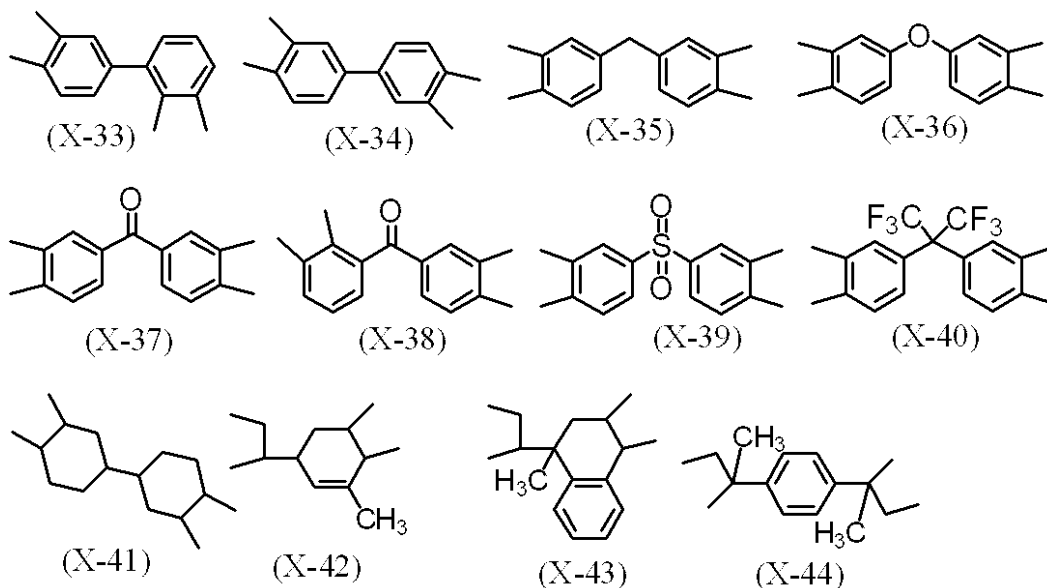
【化 1 4】



30

【 0 0 2 8】

【化 1 5】



10

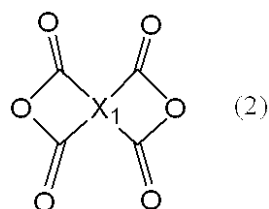
(式 (X-1) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、アルケニル基、又はフェニル基である。)

20

【0029】

化合物の入手性の観点から、テトラカルボン酸二無水物としては、下記式 (2) で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のテトラカルボン酸であることが好ましい。

【化 1 6】



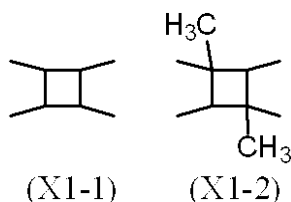
30

(式 (2) において、 X_1 は上記式 (X-1) ～ (X-14) で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。)

得られる液晶配向膜の信頼性をさらに高められることから、 X_1 の構造は、(X-1) ～ (X-7) 及び (X-10) のような、脂肪族基のみからなる構造が好ましく、(X-1) で表される構造がより好ましい。更に、良好な液晶配向性を示すため、 X_1 の構造としては、下記式 (X1-1) 又は (X1-2) がさらに好ましい。

【0030】

【化 1 7】



40

式 (2) で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のテトラカルボン酸二無水物の割合は、全テトラカルボン酸二無水物 1 モルに対して、40～100 モル%、より好ましくは、60～100 モル%である。

【0031】

上記式 (5) において、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有し

50

てもよい炭素数 1～10 の、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基である。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*n*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

アルケニル基としては、上記のアルキル基に存在する 1 つ以上の CH_2-CH_2 構造を、 $\text{CH}=\text{CH}$ 構造に置き換えたものが挙げられ、より具体的には、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。

アルキニル基としては、前記のアルキル基に存在する 1 つ以上の CH_2-CH_2 構造を $\text{C}\equiv\text{C}$ 構造に置き換えたものが挙げられ、より具体的には、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基などが挙げられる。

10

【0032】

上記のアルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基は、全体として炭素数が 1～10 であれば置換基を有していてもよく、更には置換基によって環構造を形成してもよい。なお、置換基によって環構造を形成するとは、置換基同士又は置換基と母骨格の一部とが結合して環構造となることを意味する。

置換基の例としてはハロゲン基、水酸基、チオール基、ニトロ基、アリール基、オルガノオキシ基、オルガノチオ基、オルガノシリル基、アシル基、エステル基、チオエステル基、リン酸エステル基、アミド基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等を挙げることができる。

20

【0033】

置換基であるハロゲン基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

置換基であるアリール基としては、フェニル基が挙げられる。このアリール基には前述した置換基がさらに置換していてもよい。

置換基であるオルガノオキシ基としては、 $\text{O}-\text{R}$ で表される構造を示すことができる。複数のオルガノオキシ基が置換している場合、 R は同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示することができる。これらの R には前述した置換基がさらに置換していてもよい。アルキルオキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基などが挙げられる。

30

置換基であるオルガノチオ基としては、 $-\text{S}-\text{R}$ で表される構造を示すことができる。この R としては、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示することができる。これらの R には前述した置換基がさらに置換していてもよい。アルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基などが挙げられる。

【0034】

置換基であるオルガノシリル基としては、 $-\text{Si}-(\text{R})_3$ で表される構造を示すことができる。この R は同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示することができる。これらの R には前述した置換基がさらに置換していてもよい。アルキルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基などが挙げられる。

40

置換基であるアシル基としては、 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}$ で表される構造を示すことができる。この R としては、前述したアルキル基、アルケニル基、アリール基などを例示することができる。これらの R には前述した置換基がさらに置換していてもよい。アシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バ

50

レリル基、イソバレリル基、ベンゾイル基などが挙げられる。

【0035】

置換基であるエステル基としては、 $-C(O)OR$ 、又は $-OC(O)-R$ で表される構造を示すことができる。このRとしては、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示することができる。これらのRには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

置換基であるチオエステル基としては、 $-C(S)OR$ 、又は $-OC(S)-R$ で表される構造を示すことができる。このRとしては、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示することができる。これらのRには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

10

置換基であるリン酸エステル基としては、 $-OP(O)(OR)_2$ で表される構造を示すことができる。このRは同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示することができる。これらのRには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

【0036】

置換基であるアミド基としては、 $-C(O)NH_2$ 、 $-C(O)NHR$ 、 $-NHC(O)R$ 、 $-C(O)N(R)_2$ 、又は $-NRC(O)R$ で表される構造を示すことができる。このRは同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示することができる。これらのRには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

20

置換基であるアリール基としては、前述したアリール基と同じものを挙げるができる。このアリール基には前述した置換基がさらに置換していてもよい。

置換基であるアルキル基としては、前述したアルキル基と同じものを挙げるができる。このアルキル基には前述した置換基がさらに置換していてもよい。

置換基であるアルケニル基としては、前述したアルケニル基と同じものを挙げるができる。このアルケニル基には前述した置換基がさらに置換していてもよい。

置換基であるアルキニル基としては、前述したアルキニル基と同じものを挙げるができる。このアルキニル基には前述した置換基がさらに置換していてもよい。

【0037】

一般に、嵩高い構造を導入すると、アミノ基の反応性や液晶配向性を低下させる可能性があるため、 A_1 及び A_2 としては、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

30

式(5)において、Yは2価の有機基であり、その構造は特に限定されない。Yの具体例を挙げるならば、下記式(Y-1)～(Y-113)の構造が挙げられる。また、ジアミンは2種以上を混合して用いてもよい。

なかでも、良好な液晶配向性を得るためには、直線性の高いジアミンを用いることが好ましく、Yとしては、Y-7、Y-10、Y-11、Y-12、Y-13、Y-21、Y-22、Y-23、Y-25、Y-26、Y-27、Y-41、Y-42、Y-43、Y-44、Y-45、Y-46、Y-48、Y-61、Y-63、Y-64、Y-71、Y-72、Y-73、Y-74、Y-75、Y-98等が挙げられる。

40

【0038】

上記ジアミンの割合は、全ジアミン1モルに対して、40～100モル%が好ましく、より好ましくは60～100モル%である。

また、プレチルト角を高くしたい場合は、側鎖に長鎖アルキル基、芳香族環、脂肪族環、ステロイド骨格、又はこれらを組み合わせた構造を有するジアミンをポリアミク酸エステルに導入することが好ましく、Yとしては、Y-76、Y-77、Y-78、Y-79、Y-80、Y-81、Y-82、Y-83、Y-84、Y-85、Y-86、Y-87、Y-88、Y-89、Y-90、Y-91、Y-92、Y-93、Y-94、Y-95、Y-96、又はY-97が挙げられる。

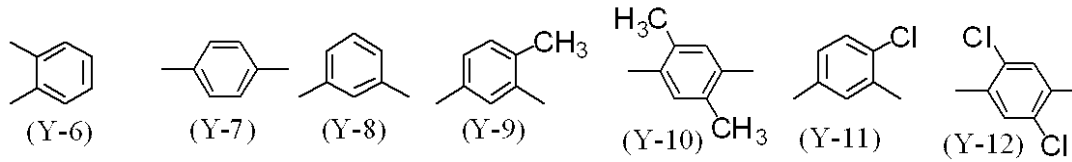
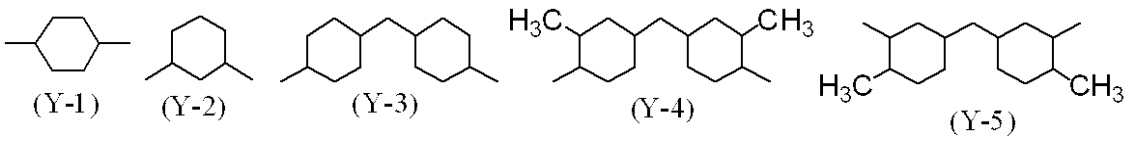
これらジアミンを全ジアミン1モルに対して、1～50モル%、より好ましくは5～2

50

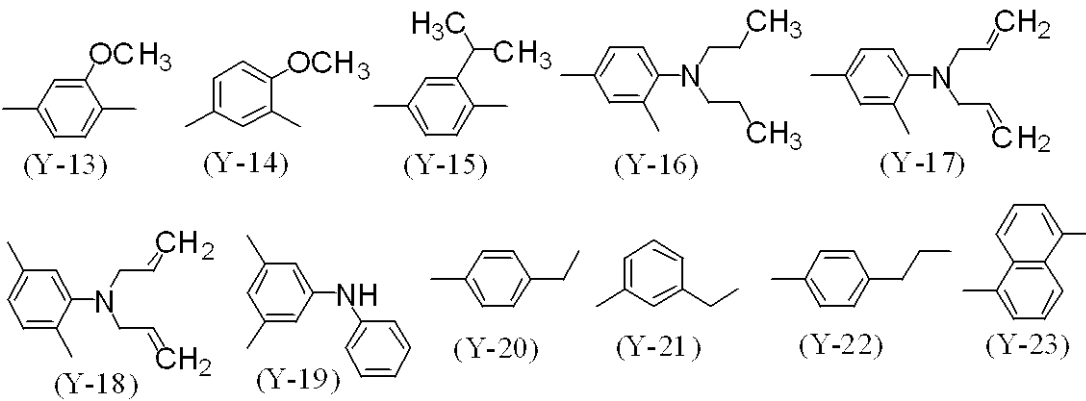
0 モル% 添加することにより、任意のプレチルト角を発現させることができる。

【0039】

【化18】

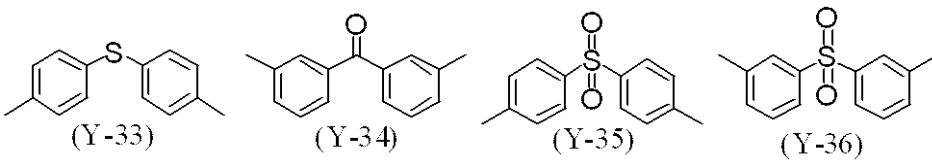
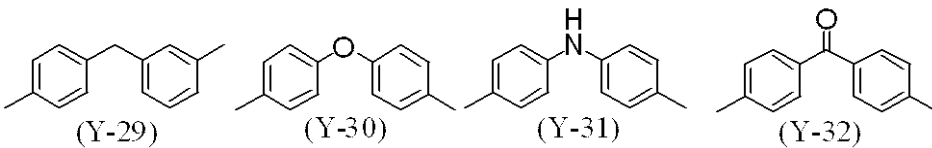
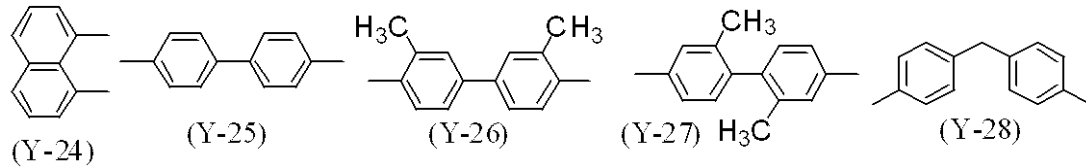


【化19】

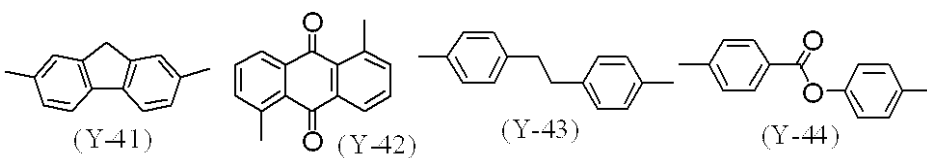
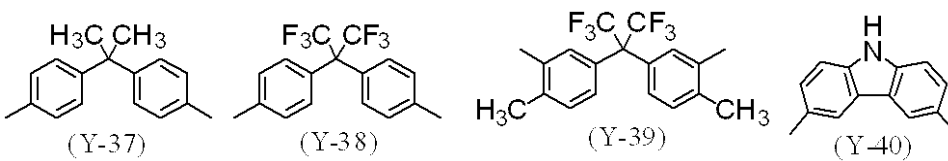


【0040】

【化20】



【化21】



10

20

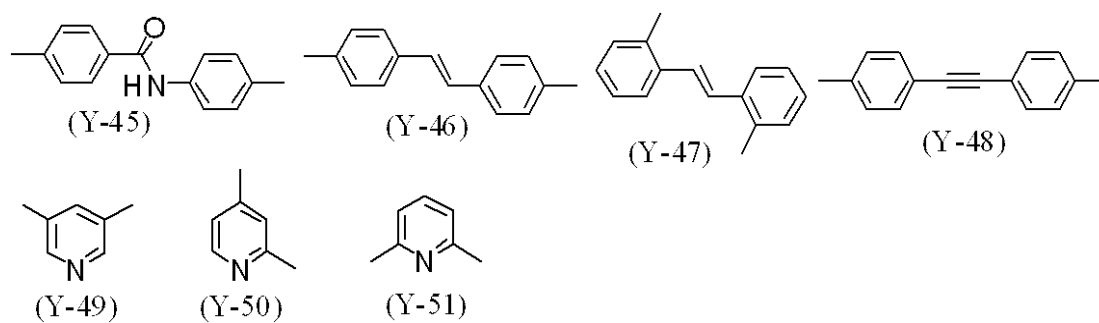
30

40

50

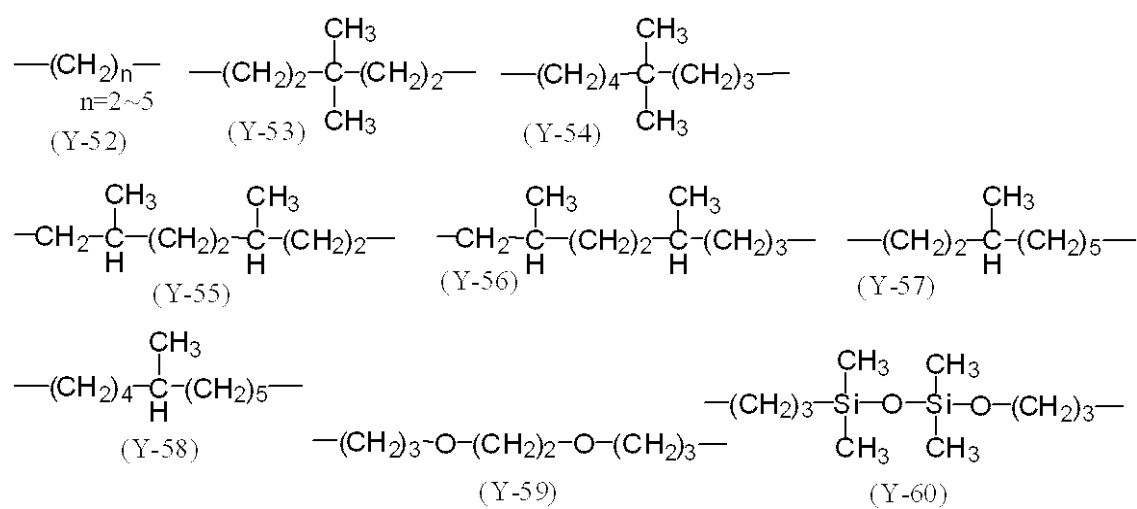
【 0 0 4 1 】

【 化 2 2 】



10

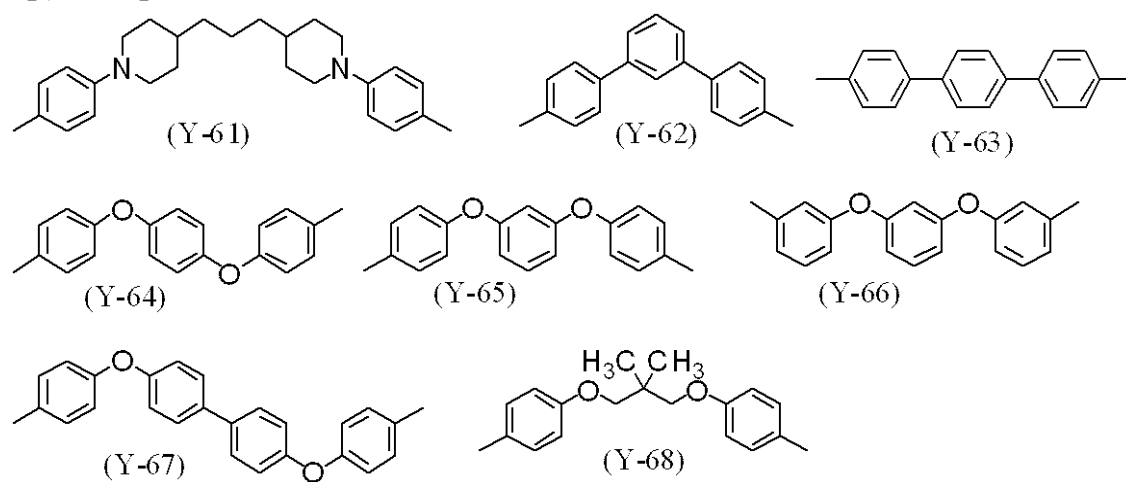
【 化 2 3 】



20

【 0 0 4 2 】

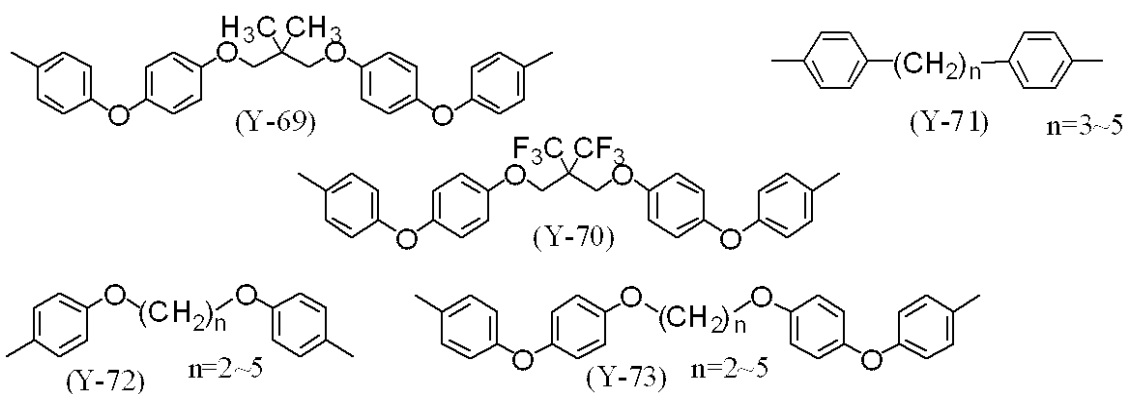
【 化 2 4 】



30

40

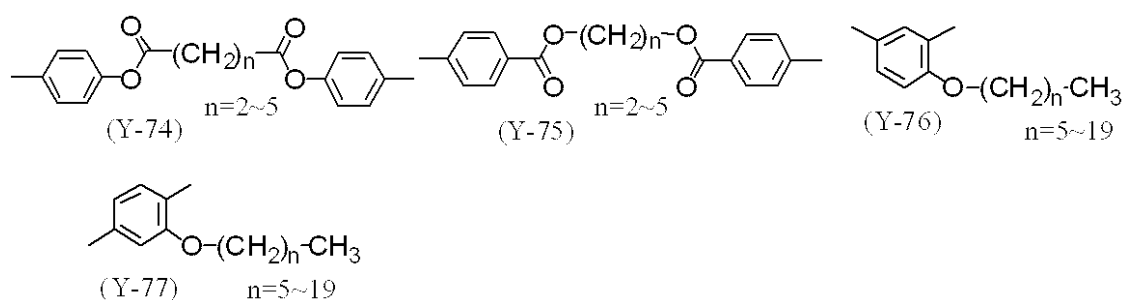
【化 2 5】



10

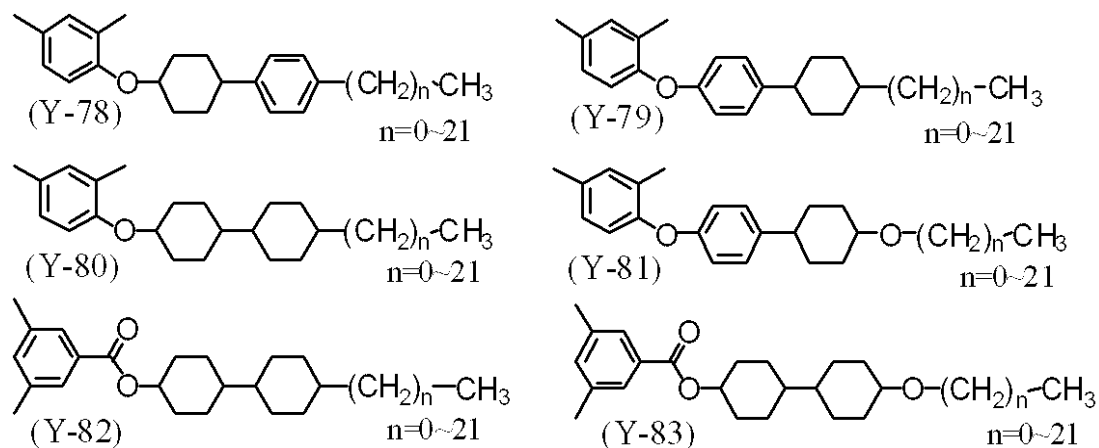
【 0 0 4 3】

【化 2 6】



20

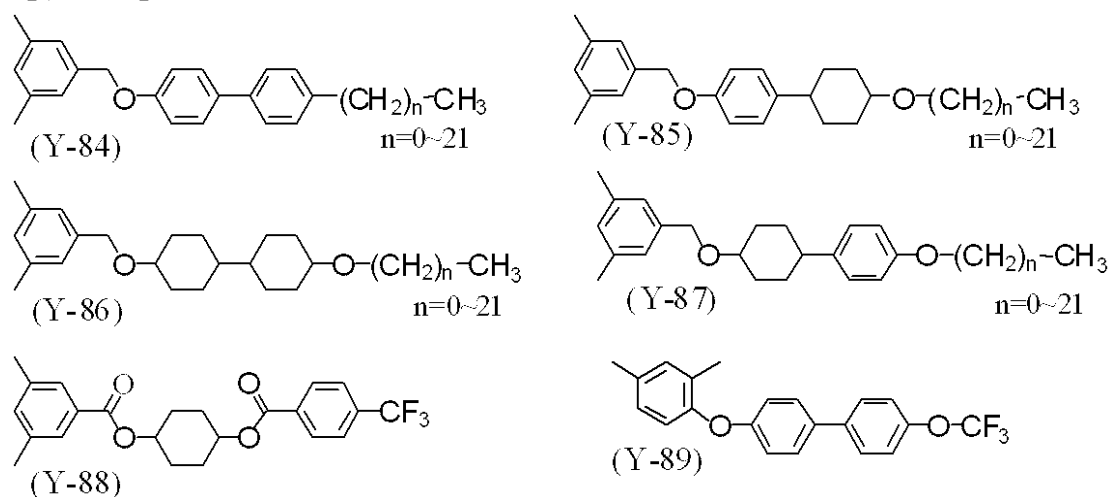
【化 2 7】



30

【 0 0 4 4】

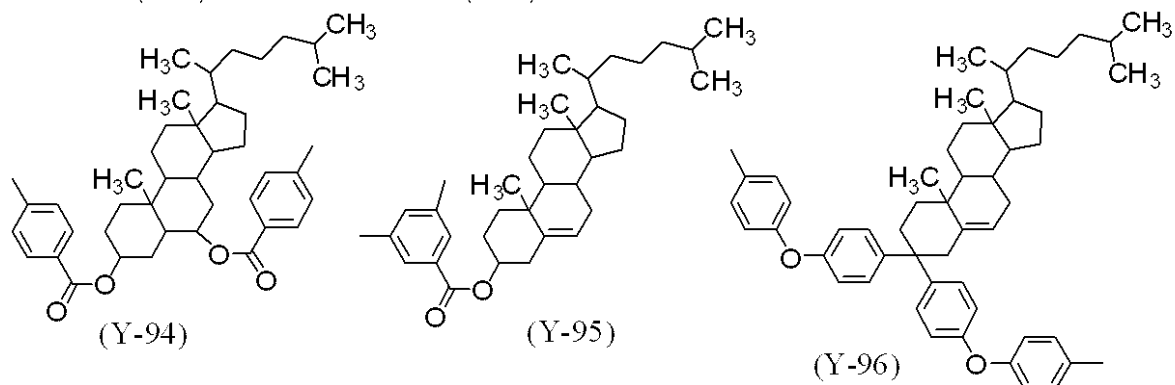
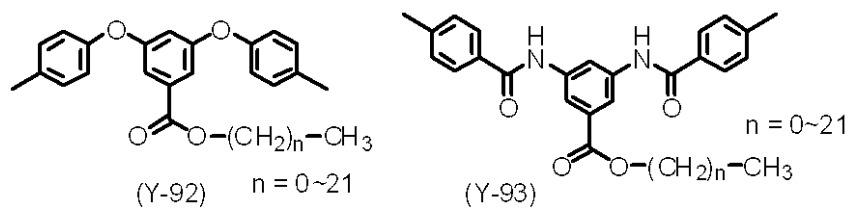
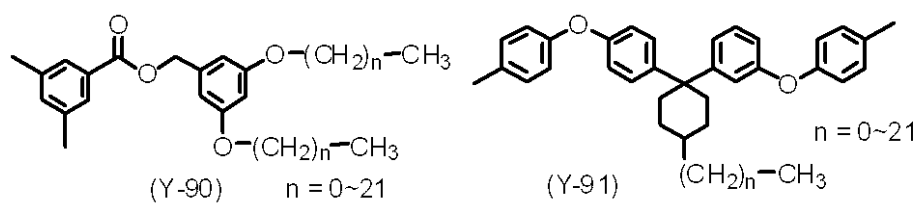
【化 2 8】



40

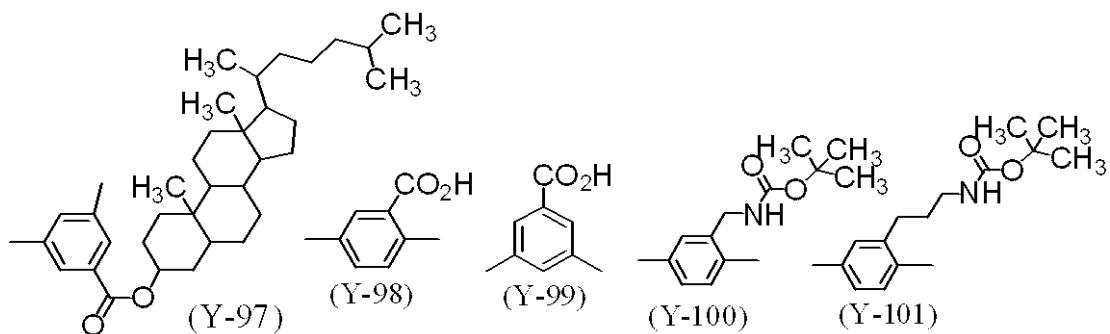
50

【化 2 9】

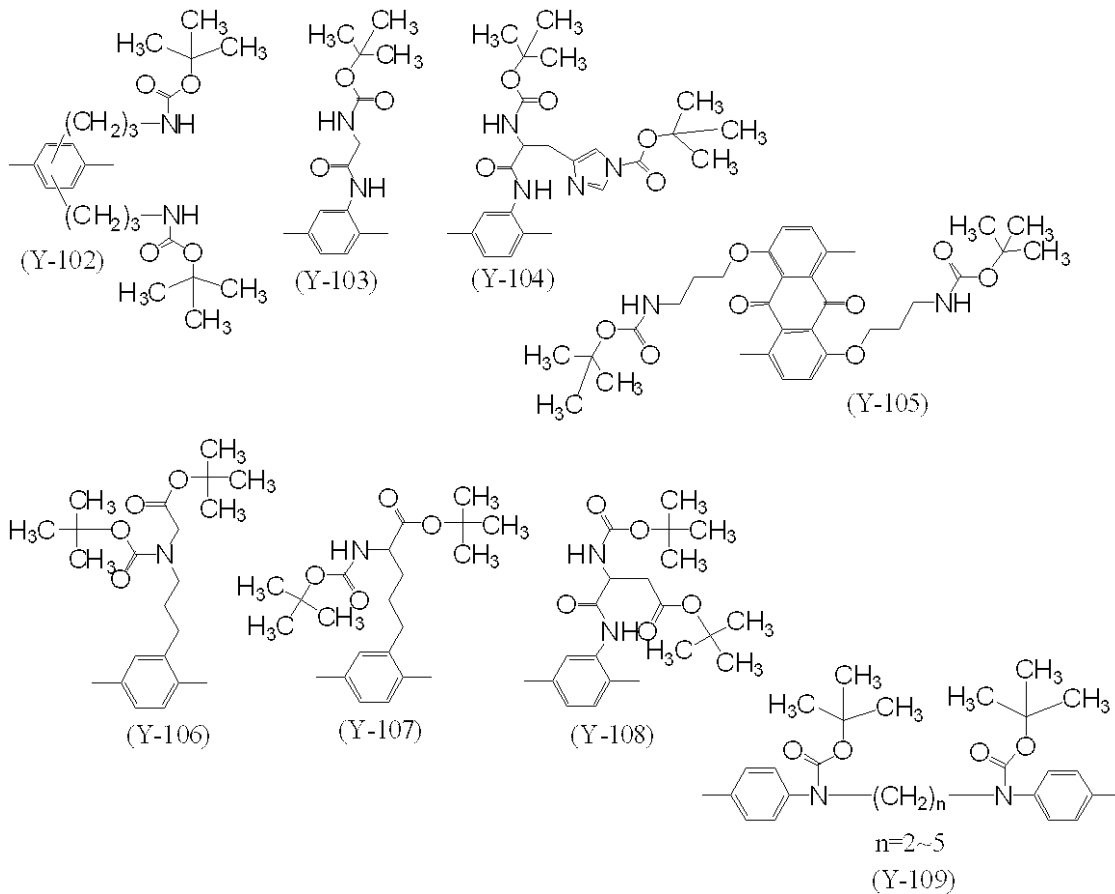


【 0 0 4 5】

【化 3 0】



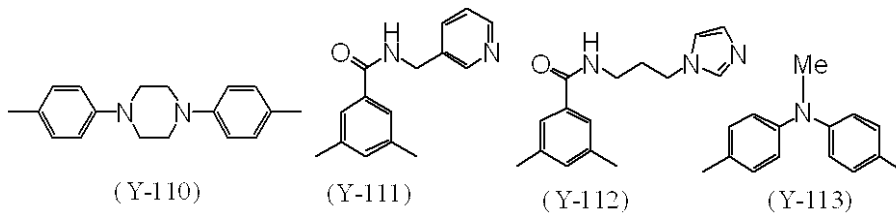
【化 3 1】



10

20

【化 3 2】

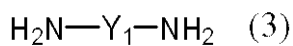


30

【0046】

液晶配向膜としての特性が特に優れるという観点から、本発明に使用されるジアミンとしては、下記式(3)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類のジアミンが特に好ましい。

【化 3 3】

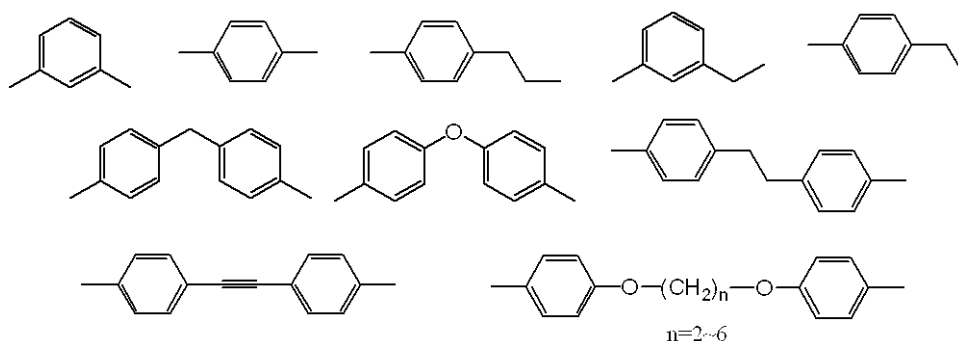


式(3)において、 Y_1 は下記式で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類である。

【0047】

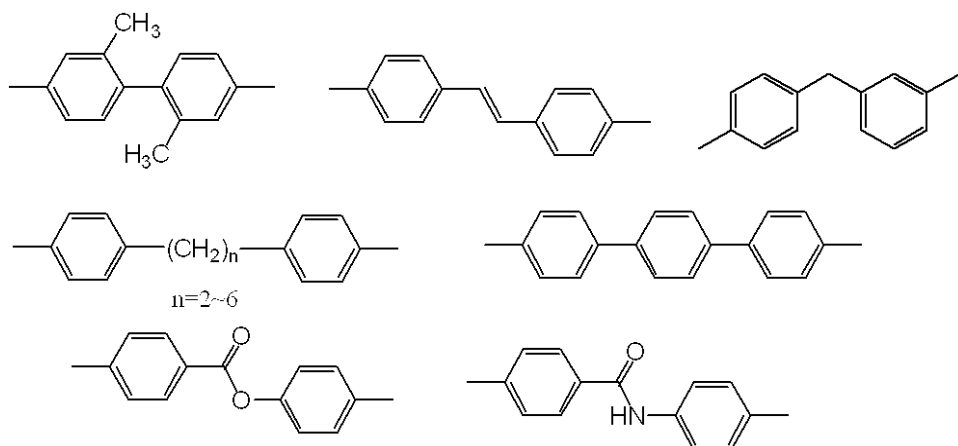
40

【化 3 4】



10

【化 3 5】



20

上記式（3）で表されるジアミンの割合は、全ジアミン 1.0 モルに対して、0.6 ~ 1.0 モル当量が好ましく、より好ましくは、0.8 ~ 1.0 モル当量である。

【0048】

< 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 °C、好ましくは 0 ~ 50 °C 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。

30

上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマー及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、γ-ブチロラクトン等が好ましく、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（ポリアミック酸）の濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量が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。

【0049】

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。貧溶媒としては、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。

40

【0050】

< 液晶配向剤 >

本発明の液晶配向剤は、ポリアミック酸と式（1）で表される化合物が、有機溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。

ポリアミック酸の分子量は、重量平均分子量で 2,000 ~ 500,000 が好ましく、より好ましくは 5,000 ~ 300,000 であり、さらに好ましくは、10,000

50

～100,000である。また、数平均分子量は、好ましくは、1,000～250,000であり、より好ましくは、2,500～150,000であり、さらに好ましくは、5,000～50,000である。

本発明の液晶配向剤のポリマー濃度は、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質量%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10質量%以下とすることが好ましい。特に好ましくは、ポリマー濃度は2～8質量%である。

【0051】

本発明の液晶配向剤に含有される有機溶媒は、ポリアミック酸と式(1)で表される化合物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、単独ではポリマー成分を均一に溶解できない溶媒であっても、ポリマー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。

【0052】

本発明の液晶配向剤は、ポリマー成分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種類以上を併用してもよい。

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、ポリアミック酸以外の重合体、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等を添加しても良い。

【0053】

<液晶配向膜>

本発明の液晶配向膜は、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、焼成して得られた塗膜であり、この塗膜面にラビング処理や放射線照射などの配向処理を施すことによって得られる。

本発明の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れ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。

【0054】

本発明の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。

本発明の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1～10分乾燥させ、その後150～300℃で5～120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。

【0055】

本発明の液晶配向剤は、光配向処理法で膜を処理する場合に、特に有用である。

光配向処理法の実例としては、前記塗膜表面に、一定方向に偏光した放射線を照射し、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。

放射線の波長としては、100～800nmの波長を有する紫外線及び可視光線を用いることができる。このうち、100～400nmの波長を有する紫外線が好ましく、200～400nmの波長を有するものが特に好ましい。

また、液晶配向性を改善するために、塗膜基板を50～250℃で加熱しつつ、放射線を照射してもよい。

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。

以上の様にして作製した液晶配向膜は、液晶分子を一定の方向に安定して配向させることができる。

【0056】

<液晶表示素子>

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剤から液晶配向膜付き基板を得て、配向処理を行った後、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。

液晶セルの製造方法は特に限定されないが、一例を挙げるならば、液晶配向膜が形成された1対の基板を、液晶配向膜面を内側にして、好ましくは1～30μm、より好ましくは2～10μmのスペーサーを挟んで設置した後、周囲をシール剤で固定し、液晶を注入して封止する方法が一般的である。

液晶封入の方法については特に制限されず、作製した液晶セル内を減圧にした後液晶を注入する真空法、液晶を滴下した後封止を行う滴下法などが例示できる。

【実施例】

【0057】

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して解釈されるものではない。

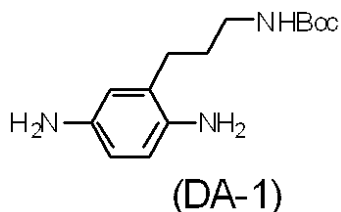
実施例及び比較例で使用した化合物の略号は、以下のとおりである。

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BCS：ブチルセロソルブ

DA-1：下記式(DA-1)

【化36】



(式中、BOCは、tert-ブトキシカルボニル基を意味する。)

【0058】

粘度、電圧保持率、イオン密度、及びFFS駆動液晶セルの交流駆動焼き付き特性の評価方法は、以下のとおりである。

[粘度]

ポリアミク酸エステル及びポリアミク酸溶液の粘度は、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。

【0059】

〔電圧保持率〕

液晶配向剤を透明電極付きガラス基板上にスピコートし、温度80℃のホットプレート上で5分間の乾燥、230℃の熱風循環式オーブンで15分間の焼成を経て膜厚100nmのイミド化した膜を得た。この塗膜面に、ラビング、又は偏光UV照射によって配向処理を施し、液晶配向膜付き基板を得た。このような液晶配向膜付き基板を2枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に6μmのスペーサーを散布した後、2枚の基板の配向が逆平行になるように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが6μmの空セルを作製した。この空セルに液晶（MLC-2041、メルク社製）を常温で真空注入し、注入口を封止して液晶セルとした。

10

上記液晶セルの電圧保持率の測定は以下のようにして行った。

4Vの電圧を60μs間印加し、16.67ms後の電圧を測定することで、初期値からの変動を電圧保持率として計算した。測定の際、液晶セルの温度を23℃、60℃、及び90℃とし、それぞれの温度で測定して、算定した。

【0060】

〔イオン密度〕

上記液晶セルのイオン密度の測定は以下のようにして行った。

20

東陽テクニカ社製の6254型液晶物性評価装置を用いて測定を行った。10V、0.01Hzの三角波を印加し、得られた波形のイオン密度に相当する面積を三角形近似法により算出し、イオン密度とした。測定の際、液晶セルの温度を23℃、及び60℃とし、それぞれの温度で測定を行った。

【0061】

〔FFS駆動液晶セルの交流駆動焼き付き特性（ ΔV_{50} ）〕

第1層目に電極として、形状の膜厚50nmのITO電極を、第2層目に絶縁膜として、形状の膜厚500nmの窒化珪素を、第3層目に電極として、櫛歯形状のITO電極（電極幅：3μm、電極間隔：6μm、電極高さ：50nm）を有するフリンジフィールドスイッチング（Fringe Field Switching：以下、FFSという）駆動用電極が形成されているガラス基板上に、スピコート塗布にて液晶配向剤を塗布した。次いで、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15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254nmの紫外線を照射し、230℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、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、同様に塗膜を形成させ、配向処理を施した。

30

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。

40

このFFS駆動液晶セルの58℃の温度下でのV-T特性（電圧-透過率特性）を測定した後、 $\pm 4V/120Hz$ の矩形波を4時間印加した。4時間後、電圧を切り、58℃の温度下で60分間放置した後、再度V-T特性を測定し、矩形波印加前後の透過率50%となる電圧の差（ ΔV_{50} ）を算出し、FFS駆動液晶セルの交流駆動焼き付き特性とした。

【0062】

（合成例1）

攪拌装置及び窒素導入管付きの1000ml四つ口フラスコに、NMPを288g採り、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を35.30g（0.180

50

mol) 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18.40 g (0.170 mol) 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175 mPa・sであった。

【0063】

(合成例2)

攪拌装置及び窒素導入管付きの2000 ml 四つ口フラスコに、p-フェニレンジアミンを58.39 g (0.540 mol)、DA-1を15.92 g (0.060 mol)、及びNMPを1862 g 採り、混合攪拌して、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113.08 g (0.577 mol) 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-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186 mPa・sであった。

(合成例3)

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、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ウレアを211.85 g (0.710 mol)、NMPを2007 g 加えて、攪拌し、溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を193.25 g (0.657 mol) 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6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83 mPa・sであった。

【0064】

(実施例1)

攪拌子を入れた20 ml 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6.00 g 採り、NMPを2.00 g、BCSを2.00 g、及びN- α -(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-N- ϵ -t-ブトキシカルボニル-L-ヒスチジンを0.084 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(A1-1)を得た。

【0065】

(実施例2)

攪拌子を入れた20 ml サンプル管に、合成例2で得られたポリアミック酸溶液(PAA-1)を6.00 g 採り、NMPを2.01 g、BCSを2.00 g、及びN- α -(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-N- ϵ -t-ブトキシカルボニル-L-ヒスチジンを0.084 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(A1-2)を得た。

【0066】

(比較例1)

攪拌子を入れた20 ml 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6.04 g 採り、NMPを2.03 g、及びBCSを2.01 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(B1-1)を得た。

【0067】

(実施例3)

実施例1で得られた液晶配向剤(A1-1)を1.0 μ mのフィルターで濾過した後、透明電極付きガラス基板(横30 mm、縦40 mm、厚さ1.1 mm)上にスピコートし、温度80℃のホットプレート上で5分間の乾燥、温度230℃で15分の焼成を経て膜厚100 nmのポリイミド膜を得た。この塗膜面に偏光板を介して254 nmの紫外線を1500 mJ/cm² 照射し、230℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、液晶配向膜付き基板を得た。

このような液晶配向膜付き基板を2枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に6 μ mのス

10

20

30

40

50

ペーサーを散布した後、2枚の基板の配向が逆平行になるように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが6 μm の空セルを作製した。この空セルに液晶（MLC-2041、メルク社製）を常温で真空注入し、注入口を封止して液晶セルとした。この液晶セルについて、電圧保持率を測定し、その後イオン密度の測定を行った。23℃、60℃、及び90℃での電圧保持率は、それぞれ99.4%、98.7%、97.3%であった。23℃及び60℃でのイオン密度はそれぞれ、23 pC/cm²、92 pC/cm²であった。

【0068】

（実施例4）

実施例2で得られた液晶配向剤（A1-2）を用いた以外は、実施例4と同様の方法で液晶セルを作製した。この液晶セルについて、電圧保持率を測定し、その後イオン密度の測定を行った。23℃、60℃、及び90℃での電圧保持率は、それぞれ99.4%、99.0%、97.6%であった。23℃及び60℃でのイオン密度はそれぞれ、13 pC/cm²、64 pC/cm²であった。

【0069】

（比較例2）

比較例1で得られた液晶配向剤（B1-1）を用いた以外は、実施例4と同様の方法で液晶セルを作製した。この液晶セルについて、電圧保持率を測定し、その後イオン密度の測定を行った。23℃、60℃、及び90℃での電圧保持率は、それぞれ99.4%、98.7%、96.8%であった。23℃及び60℃でのイオン密度はそれぞれ、87 pC/cm²、183 pC/cm²であった。

【0070】

実施例3～4及び比較例2で得られた電圧保持率及びイオン密度の結果を表1にまとめて示す。

【表1】

	電圧保持率[%]			イオン密度[pC/cm ²]	
	23℃	60℃	90℃	23℃	60℃
実施例3	99.4	98.8	97.4	25	91
実施例4	99.4	99	97.6	12	54
比較例2	99	98.5	96.6	49	240

【0071】

（実施例5）

実施例1で得られた液晶配向剤（A1-1）を1.0 μm のフィルターで濾過した後、第1層目として、膜厚50 nmのITO電極を、第2層目として、絶縁膜として膜厚500 nmの窒化ケイ素を、第3層目として、櫛歯形状のITO電極（電極幅：3 μm 、電極間隔：6 μm 、電極高さ：50 nm）を有するFFS駆動用電極が形成されているガラス基板上に、スピンコート法にて塗布した。次いで、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15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254 nmの紫外線を1500 mJ/cm²照射し、230℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、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4 μm の柱状スペーサーを有するガラス基板にも、同様に塗膜を形成させ、配向処理を施した。

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。

このFFS駆動液晶セルについて、交流駆動焼き付き特性を評価した結果、 ΔV_{50} は1.9 mVであった。

【0072】

(比較例 3)

比較例 1 で得られた液晶配向剤 (B 1 - 1) を用いた以外は、実施例 5 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、交流駆動焼き付き特性を評価した結果、 ΔV_{50} は 5. 0 mV であった。

(実施例 6)

攪拌子を入れた 3000 ml フラスコに、合成例 3 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 3) を 1305. 7 g 取り、NMP を 467. 9 g、B C S を 326. 4 g、及び N - α - (9 - フルオレニルメトキシカルボニル) - N - τ - τ - ブトキシカルボニル - L - ヒスチジンを 12. 6 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 2 - 1) を得た。

10

(実施例 7)

攪拌子を入れた 100 ml フラスコに、合成例 3 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 3) を 43. 52 g 取り、NMP を 15. 60 g、B C S を 10. 88 g、及び N - α - (9 - フルオレニルメトキシカルボニル) - N - τ - τ - ブトキシカルボニル - L - ヒスチジンを 0. 21 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 2 - 1) を得た。

(比較例 4)

攪拌子を入れた 100 ml フラスコに、合成例 ○ で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 3) を 43. 52 g 取り、NMP を 15. 60 g、及び B C S を 10. 88 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 (B 2 - 1) を得た。

20

(実施例 8)

実施例 6 で得られた液晶配向剤 (A 2 - 1) を 1. 0 μ m のフィルターで濾過した後、透明電極付きガラス基板 (横 30 mm、縦 40 mm、厚さ 1. 1 mm) 上にスピコートし、温度 80 $^{\circ}$ C のホットプレート上で 5 分間の乾燥、温度 230 $^{\circ}$ C で 15 分の焼成を経て膜厚 100 nm のポリイミド膜を得た。このポリイミド膜をレーヨン布でラビング (ロール径 120 mm、回転数 1000 rpm、移動速度 20 mm/sec、押し込み量 0. 4 mm) し、液晶配向膜付き基板を得た。

このような液晶配向膜付き基板を 2 枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に 6 μ m のスパーサーを散布した後、2 枚の基板の配向が逆平行になるように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが 6 μ m の空セルを作製した。この空セルに液晶 (M L C - 2041、メルク社製) を常温で真空注入し、注入口を封止して液晶セルとした。この液晶セルについて、電圧保持率を測定し、その後イオン密度の測定を行った。23 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C、及び 90 $^{\circ}$ C での電圧保持率は、それぞれ 99. 4%、98. 5%、97. 6% であった。23 $^{\circ}$ C 及び 60 $^{\circ}$ C でのイオン密度はそれぞれ、25 pC/cm²、141 pC/cm² であった。

30

(実施例 9)

実施例 7 で得られた液晶配向剤 (A 2 - 2) を用いた以外は、実施例 8 と同様の方法で液晶セルを作製した。この液晶セルについて、電圧保持率を測定し、その後イオン密度の測定を行った。23 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C、及び 90 $^{\circ}$ C での電圧保持率は、それぞれ 99. 3%、98. 3%、97. 5% であった。23 $^{\circ}$ C 及び 60 $^{\circ}$ C でのイオン密度はそれぞれ、31 pC/cm²、152 pC/cm² であった。

40

(比較例 5)

比較例 4 で得られた液晶配向剤 (B 2 - 1) を用いた以外は、実施例 8 と同様の方法で液晶セルを作製した。この液晶セルについて、電圧保持率を測定し、その後イオン密度の測定を行った。23 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C、及び 90 $^{\circ}$ C での電圧保持率は、それぞれ 98. 8%、97. 1%、95. 2% であった。23 $^{\circ}$ C 及び 60 $^{\circ}$ C でのイオン密度はそれぞれ、131 pC/cm²、313 pC/cm² であった。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、液晶表示素子とした場合においては、

50

高温時でも高い電圧保持率、低いイオン密度を達成し、高い信頼性を有し、さらに、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子とした場合においては、発生する交流駆動による残像を低減し、且つ直流電圧により蓄積した残留電荷の緩和が早いため、残像特性に優れ、IPS駆動方式やFFS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有用である。

なお、2011年10月12日に出願された日本特許出願2011-225275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。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/076359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08K5/3445(2006.01)i, C08L79/08(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, C08K5/3445, C08L79/08

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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/115080 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraph [0136]; synthesis examples 5, 16 to 21; examples 7 to 10; comparative examples 6 to 7; examples 25 to 39; comparative examples 19 to 21 (Family: none)	1-14
X	WO 2011/115078 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraph [0076]; synthesis example 3; example 9 (Family: none)	1-9, 11-14

☐ 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
31 October, 2012 (31.10.12)Date of mailing of the international search report
13 November, 2012 (13.11.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 7 6 3 5 9									
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, C08K5/3445(2006.01)i, C08L79/08(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, C08K5/3445, C08L79/08											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>				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
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	WO 2011/115080 A1（日産化学工業株式会社）2011.09.22, 段落【0136】、合成例5、16-21、実施例7-10、 比較例6-7、実施例25-39、比較例19-21 （ファミリーなし）	1-14									
X	WO 2011/115078 A1（日産化学工業株式会社）2011.09.22, 段落【0076】、合成例3、実施例9 （ファミリーなし）	1-9, 11-14									
☐ 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。											
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> の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 </td> </tr> </table>				* 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	の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						
* 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	の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 31.10.2012		国際調査報告の発送日 13.11.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 磯野 光司 電話番号 03-3581-1101 内線 3293	2 L 3 4 1 1								

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, BN, 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, PA, 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

(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)	液晶配向剂、液晶配向膜及び液晶表示素子		
公开(公告)号	JPWO2013054858A1	公开(公告)日	2015-03-30
申请号	JP2013538574	申请日	2012-10-11
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	作本直樹		
发明人	作本 直樹		
IPC分类号	G02F1/1337 C08L79/08 C08K5/3445		
CPC分类号	C08K5/3445 C08L79/08 G02F1/133723 G02F1/133788		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08L79/08.A C08K5/3445		
F-TERM分类号	2H290/AA73 2H290/BD01 2H290/BF13 2H290/BF24 2H290/DA01 2H290/DA03 4J002/CM041 4J002/EU106 4J002/GQ00 4J002/HA05		
优先权	2011225275 2011-10-12 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供能够得到在高温和离子密度下具有优异的电压保持率的，可靠性高的液晶显示元件的液晶取向膜以及用于获得该液晶取向膜的液晶取向剂。液晶取向剂，其包含由四羧酸二酐和二胺得到的聚酰胺酸，选自下式(1)表示的结构的至少一种化合物和有机溶剂。(在式(1)中，每个D独立地是叔丁氧基羰基或9-苄基甲氧基羰基。)(化学式1)

