

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6172463号
(P6172463)

(45) 発行日 平成29年8月2日(2017.8.2)

(24) 登録日 平成29年7月14日(2017.7.14)

(51) Int.Cl.		F I			
GO2F	1/1337	(2006.01)	GO2F	1/1337	525
CO8L	79/08	(2006.01)	CO8L	79/08	A
CO8G	73/10	(2006.01)	CO8G	73/10	
			CO8L	79/08	Z

請求項の数 7 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2013-551736 (P2013-551736)	(73) 特許権者	000003986
(86) (22) 出願日	平成24年12月26日 (2012.12.26)		日産化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/083638		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(87) 国際公開番号	W02013/099937	(74) 代理人	100101236
(87) 国際公開日	平成25年7月4日 (2013.7.4)		弁理士 栗原 浩之
審査請求日	平成27年12月11日 (2015.12.11)	(74) 代理人	100166914
(31) 優先権主張番号	特願2011-289972 (P2011-289972)		弁理士 山▲崎▼ 雄一郎
(32) 優先日	平成23年12月28日 (2011.12.28)	(72) 発明者	芦澤 亮一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
		(72) 発明者	山之内 洋一
			千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
		審査官	岩村 貴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子及び液晶表示素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び有機溶媒を含有することを特徴とする液晶配向剤。

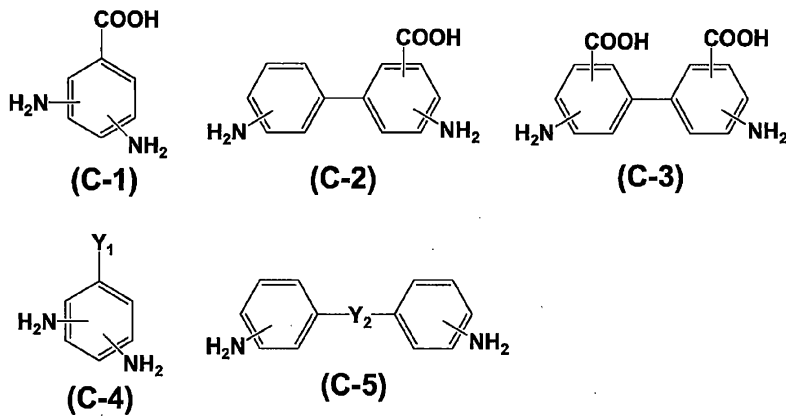
(A)成分：液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体。

(B)成分：1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有する重合性化合物。

(C)成分：メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンと下記式(C-1)～(C-5)から選択される少なくとも一種のジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応により得られるポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体。

10

【化 1】



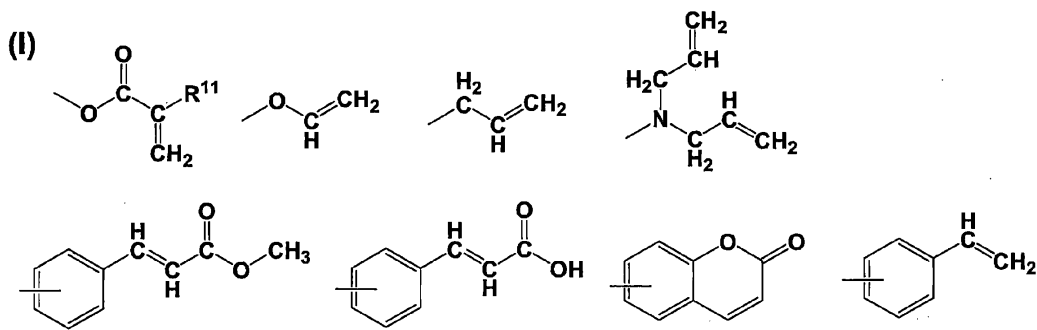
10

(式中 Y_1 は二級アミン、三級アミン、または、複素環構造を有する一価の有機基を表し、 Y_2 は二級アミン、三級アミン、または、複素環構造を有する二価の有機基を表す。)

【請求項 2】

前記光反応性の側鎖が、下記式 (I) から選択される基を含むことを特徴とする請求項 1 に記載する液晶配向剤。

【化 2】



20

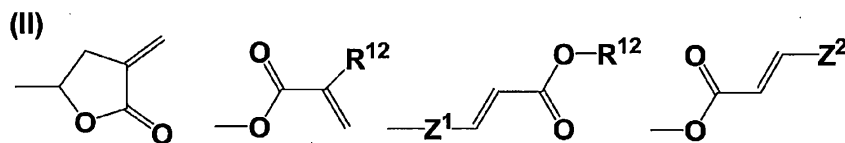
(式中、 R^{11} は、H またはメチル基である。)

30

【請求項 3】

前記光重合または光架橋する基が、下記式 (II) から選択されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する液晶配向剤。

【化 3】



(式中、 R^{12} は H または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 Z^1 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基または炭素数 1 ~ 12 のアルコキシル基によって置換されていてもよい二価の芳香環もしくは複素環であり、 Z^2 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基または炭素数 1 ~ 12 のアルコキシル基によって置換されていてもよい一価の芳香環もしくは複素環である。)

40

【請求項 4】

前記 (C) 成分が、式 (C-1) ~ (C-5) から選択されるジアミンを、前記 (C) 成分の原料の全ジアミン成分の 10 モル% ~ 80 モル% 用いて得られるポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載する液晶配向剤。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載する液晶配向剤を基板に塗布し、焼成して得られる

50

ことを特徴とする液晶配向膜。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載する液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られた液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、この液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射して作製された液晶セルを具備することを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載する液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られた液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、この液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射して液晶セルを作製することを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶分子に電圧を印加した状態で紫外線を照射することによって作製される垂直配向方式の液晶表示素子の製造に使用できる液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子及び液晶表示素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基板に対して垂直に配向している液晶分子を電界によって応答させる方式（垂直配向（V A）方式ともいう）の液晶表示素子の中には、その製造過程において液晶分子に電圧を印加しながら紫外線を照射する工程を含むものがある。

20

【0003】

このような垂直配向方式の液晶表示素子では、あらかじめ液晶組成物中に光重合性化合物を添加し、ポリイミド等の垂直配向膜と共に用いて、液晶セルに電圧を印加しながら紫外線を照射することで、液晶の応答速度を速くする技術（例えば、特許文献 1 及び非特許文献 1 参照。）が知られている（P S A（Polymer Sustained Alignment）型液晶ディスプレイ）。通常、電界に応答した液晶分子の傾く方向は、基板上に設けられた突起や表示用電極に設けられたスリットなどによって制御されているが、液晶組成物中に光重合性化合物を添加し液晶セルに電圧を印加しながら紫外線を照射することにより、液晶分子の傾いていた方向が記憶されたポリマー構造物が液晶配向膜上に形成されるので、突起やスリットのみで液晶分子の傾き方向を制御する方法と比べて、液晶表示素子の応答速度が速

30

【0004】

この P S A 方式の液晶表示素子においては、液晶に添加する重合性化合物の溶解性が低く、添加量を増やすと低温時に析出するといった問題がある。他方で、重合性化合物の添加量を減らすと良好な配向状態が得られなくなる。また、液晶中に残留する未反応の重合性化合物は液晶中の不純物（コンタミ）となるため液晶表示素子の信頼性を低下させるといった問題もある。また、P S A モードで必要な U V 照射処理はその照射量が多いと、液晶中の成分が分解し、信頼性の低下を引き起こす。

【0005】

ここで、光重合性化合物を液晶組成物中ではなく液晶配向膜中に添加することによっても、液晶表示素子の応答速度が速くなることが報告されている（S C - P V A 型液晶ディスプレイ）（例えば、非特許文献 2 参照）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 3 0 7 7 2 0 号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】K.Hanaoka, SID 04 DIGEST、P.1200-1202

【非特許文献 2】K.H Y. -J.Lee, SID 09 DIGEST、P.666-668

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、液晶表示素子の応答速度をさらに速くすることが望まれている。なお、光重合性化合物の添加量を多くすることにより液晶表示素子の応答速度を速くすることが考えられるが、この光重合性化合物が液晶中に未反応のまま残留すると不純物となり、液晶表示素子の信頼性を低下させる原因となるため、少ない添加量で応答速度を速くすることができる重合性化合物が望ましい。

【0009】

また、得られる液晶表示素子の電気特性を良好にすること、とりわけ直流電荷蓄積特性を良好にすることも望まれている。

【0010】

本発明の課題は、上述の従来技術の問題点を解決することにより、垂直配向方式の液晶表示素子の応答速度を向上させることができ、さらに、得られる液晶表示素子の電気特性、とりわけ直流電荷蓄積特性を良好にすることができる液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子及び液晶表示素子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

発明者らは、上記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される重合体に、光反応性の側鎖を有するジアミンと所定構造のジアミンとを原料とするポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される重合体を混合（ブレンド）することにより、上記の課題を解決出来ることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】

即ち、本発明は、以下の要旨を有するものである。

1. 下記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び有機溶媒を含有することを特徴とする液晶配向剤。

(A)成分：液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体。

(B)成分：1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有する重合性化合物。

(C)成分：メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンと下記式(C-1)～(C-5)から選択される少なくとも一種のジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応により得られるポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体。

【0013】

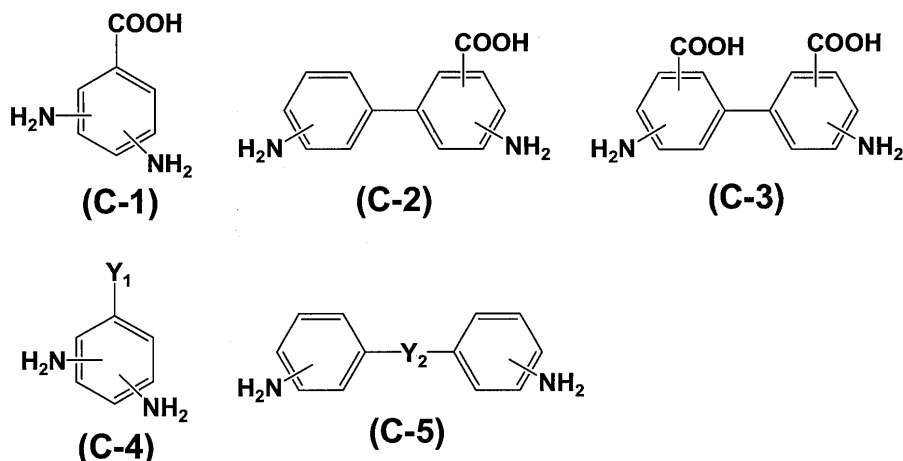
10

20

30

40

【化1】



10

(式中 Y_1 は二級アミン、三級アミン、または、複素環構造を有する一価の有機基を表し、 Y_2 は二級アミン、三級アミン、または、複素環構造を有する二価の有機基を表す。)

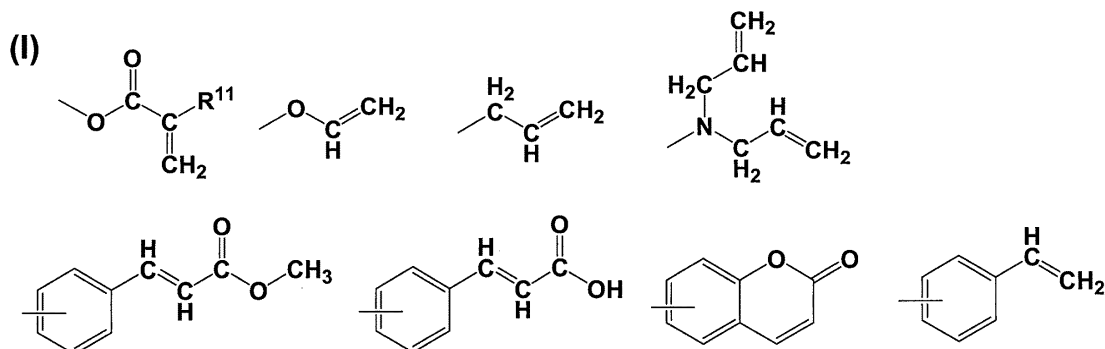
【0014】

2. 前記光反応性の側鎖が、下記式(I)から選択される基を含むことを特徴とする1に記載の液晶配向剤。

20

【0015】

【化2】



30

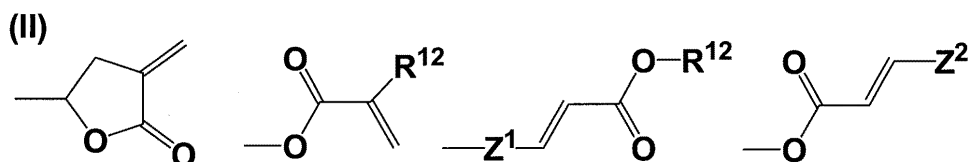
(式中、 R^{11} は、Hまたはメチル基である。)

【0016】

3. 前記光重合または光架橋する基が、下記式(II)から選択されることを特徴とする1または2に記載する液晶配向剤。

【0017】

【化3】



40

(式中、 R^{12} はHまたは炭素数1~4のアルキル基であり、 Z^1 は炭素数1~12のアルキル基または炭素数1~12のアルコキシル基によって置換されていてもよい二価の芳香環もしくは複素環であり、 Z^2 は炭素数1~12のアルキル基または炭素数1~12のアルコキシル基によって置換されていてもよい一価の芳香環もしくは複素環である。)

50

【0018】

4. 前記(C)成分が、式(C-1)~(C-5)から選択されるジアミンを、前記(C)成分の原料の全ジアミン成分の10モル%~80モル%用いて得られるポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される重合体であることを特徴とする1~3のいずれかに記載の液晶配向剤。

【0019】

5. 1~4のいずれかに記載する液晶配向剤を基板に塗布し、焼成して得られることを特徴とする液晶配向膜。

【0020】

6. 1~4のいずれかに記載する液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られた液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、この液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射して作製された液晶セルを具備することを特徴とする液晶表示素子。

10

【0021】

7. 1~4のいずれかに記載する液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られた液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、この液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射して液晶セルを作製することを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、液晶の応答速度が速く且つ直流電荷の蓄積が少ない垂直配向方式の液晶表示素子を提供することができる。そして、この液晶配向剤においては、重合性化合物の添加量が少ない場合であっても、応答速度を十分に向上させることができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の液晶配向剤は、上記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び有機溶媒を含有する液晶配向剤である。なお、液晶配向剤とは液晶配向膜を作成するための溶液であり、液晶配向膜とは液晶を所定の方向、本発明においては垂直方向に配向させるための膜である。本発明の液晶配向剤に含有される各成分について、以下に詳述する。

【0024】

[(A)成分]

30

本発明の液晶配向剤は、(A)成分として、液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体を含有する。なお、ポリイミド前駆体としては、ポリアミック酸(ポリアミド酸ともいわれる。)や、ポリアミック酸エステル等が挙げられる。

【0025】

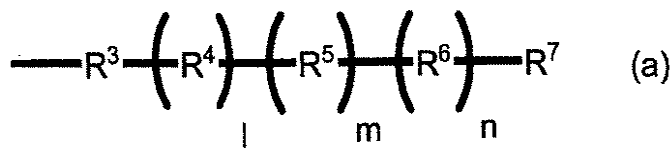
<液晶を垂直に配向させる側鎖>

液晶を垂直に配向させる側鎖は、液晶を基板に対して垂直に配向させることができる構造であれば限定されないが、例えば、長鎖のアルキル基、長鎖アルキル基の途中に環構造や枝分かれ構造を有する基、ステロイド基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子に置き換えた基などが挙げられる。液晶を垂直に配向させる側鎖は、ポリアミック酸等のポリイミド前駆体又はポリイミドの主鎖に直接結合していてもよく、また、適当な結合基を介して結合していてもよい。液晶を垂直に配向させる側鎖としては、例えば下記式(a)で表されるものが挙げられる。

40

【0026】

【化4】



(式(a)中 l 、 m 及び n はそれぞれ独立に0又は1の整数を表し、 R^3 は炭素数2~6のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は炭素数1~3のアルキレン-エーテル基を表し、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立にフェニレン基又はシクロアルキレン基を表し、 R^7 は水素原子、炭素数2~24のアルキル基又はフッ素含有アルキル基、一価の芳香環、一価の脂肪族環、一価の複素環、又はそれらからなる一価の大環状置換体を表す。)

10

【0027】

なお、上記式(a)中の R^3 は、合成の容易性の観点からは、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素数1~3のアルキレン-エーテル基が好ましい。

【0028】

また、式(a)中の R^4 、 R^5 及び R^6 は、合成の容易性及び液晶を垂直に配向させる能力の観点から、下記表1に示す l 、 m 、 n 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の組み合わせが好ましい。

20

【0029】

【表1】

l	m	n	R^4	R^5	R^6
1	1	1	フェニレン	フェニレン	シクロヘキシレン
1	1	1	フェニレン	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン
1	1	1	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン
1	1	0	フェニレン	フェニレン	—
1	1	0	フェニレン	シクロヘキシレン	—
1	1	0	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン	—

30

【0030】

そして、 l 、 m 、 n の少なくとも一つが1である場合、式(a)中の R^7 は、好ましくは水素原子または炭素数2~14のアルキル基もしくはフッ素含有アルキル基であり、より好ましくは水素原子または炭素数2~12のアルキル基もしくはフッ素含有アルキル基である。また、 l 、 m 、 n がともに0である場合、 R^7 は、好ましくは炭素数12~22のアルキル基またはフッ素含有アルキル基、一価の芳香環、一価の脂肪族環、一価の複素環、それらからなる一価の大環状置換体であり、より好ましくは炭素数12~20のアルキル基またはフッ素含有アルキル基である。

40

【0031】

液晶を垂直に配向させる側鎖の存在量は、液晶配向膜が液晶を垂直に配向させることができる範囲であれば特に限定されない。但し、前記液晶配向膜を具備する液晶表示素子において、電圧保持率や残留DC電圧の蓄積など、素子の表示特性を損なわない範囲内で、液晶を垂直に配向させる側鎖の存在量は可能な限り少ない方が好ましい。

【0032】

なお、液晶を垂直に配向させる側鎖を有する重合体が液晶を垂直に配向させる能力は、液晶を垂直に配向させる側鎖の構造によって異なるが、一般的に、液晶を垂直に配向させる側鎖の量が多くなると液晶を垂直に配向させる能力は上がり、少なくなると下がる。また、環状構造を有すると、環状構造を有さないものと比較して、液晶を垂直に配向させる

50

能力が高い傾向がある。

【0033】

<光反応性の側鎖>

光反応性の側鎖とは、紫外線の照射によって反応し、共有結合を形成し得る官能基（以下、光反応性基とも言う）を有する側鎖であり、本発明においては、光反応性基としてメタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含むものである。このように、液晶配向剤に含有させるポリイミド前駆体及びポリイミドの少なくとも一種からなる重合体を、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するものとし、重合性化合物である（B）成分と共に液晶配向剤に用いることにより、後述する実施例に示すように、応答速度を顕著に向上させることができる。

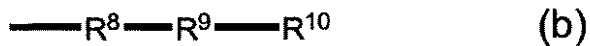
10

【0034】

光反応性の側鎖は、ポリイミド前駆体又はポリイミドの主鎖に直接結合していてもよく、また、適当な結合基を介して結合していてもよい。光反応性の側鎖としては、例えば下記式（b）で表されるものが挙げられる。

【0035】

【化5】



20

（式（b）中、 R^8 は単結合又は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、のいずれかを表し、 R^9 は単結合、又は、非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数1～20のアルキレン基を表し、アルキレン基の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で任意に置き換えられていてもよく、次に挙げるいずれかの基が互いに隣り合わない場合において、これらの基に置き換えられていてもよい； $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、二価の炭素環、二価の複素環。 R^{10} は、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基を表す。）

30

【0036】

なお、上記式（b）中の R^8 は、通常の有機合成的手法で形成させることができるが、合成の容易性の観点から、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ が好ましい。

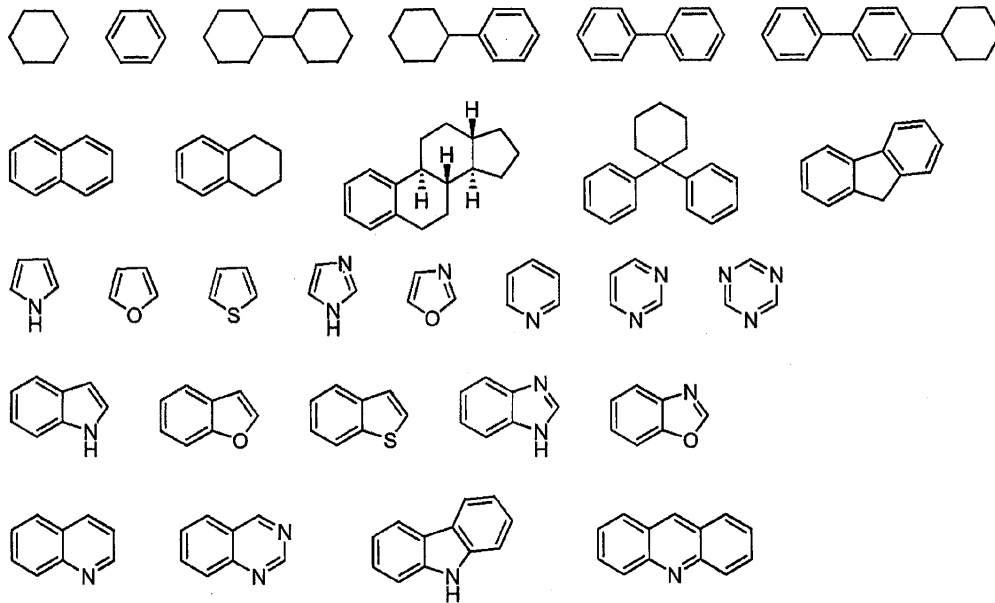
【0037】

また、 R^9 の任意の $-\text{CH}_2-$ を置き換える二価の炭素環や二価の複素環の炭素環や複素環としては、具体的には以下のような構造が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0038】

40

【化6】



10

【0039】

R¹⁰は、光反応性の観点から、メタクリル基、アクリル基またはビニル基であることが好ましい。

20

【0040】

また、上記式(b)は、より好ましくは上記式(I)から選択される基を含む構造である。

【0041】

光反応性の側鎖の存在量は、紫外線の照射によって反応し共有結合を形成することにより液晶の応答速度を速めることができる範囲であることが好ましく、液晶の応答速度をより速めるためには、他の特性に影響が出ない範囲で、可能な限り多いほうが好ましい。

【0042】

<(A)成分の製造方法>

このような液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体である(A)成分を製造する方法は特に限定されないが、例えば、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応によってポリアミック酸を得る方法において、液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミン又は液晶を垂直に配向させる側鎖を有するテトラカルボン酸二無水物や、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミン又はメタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するテトラカルボン酸二無水物を共重合させればよい。

30

40

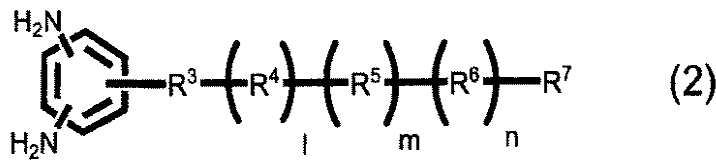
【0043】

液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンとしては、長鎖のアルキル基、長鎖アルキル基の途中に環構造や枝分かれ構造を有する基、ステロイド基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子に置き換えた基を側鎖として有するジアミン、例えば上記式(a)で表される側鎖を有するジアミンを挙げることができる。より具体的には例えば下記式(2)、(3)、(4)、(5)で表されるジアミンを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

50

【0044】

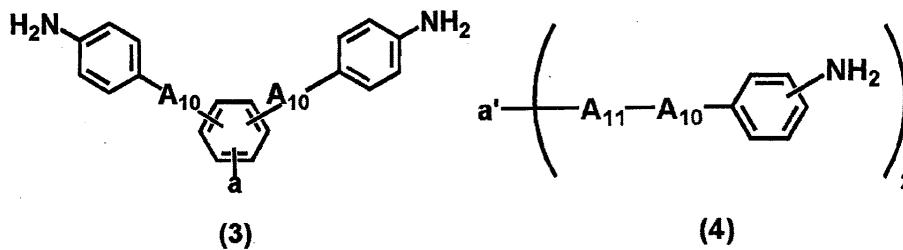
【化7】



(式(2)中の1、m、n、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^7$ の定義は、上記式(a)と同じである。)

【0045】

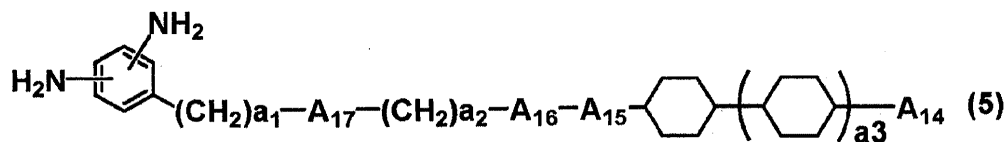
【化8】



(式(3)及び式(4)中、 A_{10} は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC}$
 $\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は $-\text{NH}-$ を表し、 A_{11} は単結合若しくはフェニレン基を表し、 a は上記式(a)で表される液晶を垂直に配向させる側鎖と同一の構造を表し、 a' は上記式(a)で表される液晶を垂直に配向させる側鎖と同一の構造から水素等の元素が一つ取れた構造である二価の基を表す。)

【0046】

【化9】



(式(5)中、 A_{14} は、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数3~20のアルキル基であり、 A_{15} は、1,4シクロヘキシレン基、又は1,4-フェニレン基であり、 A_{16} は、酸素原子、又は $-\text{COO}-*$ (ただし、「*」を付した結合手が A_{15} と結合する)であり、 A_{17} は酸素原子、又は $-\text{COO}-*$ (ただし、「*」を付した結合手が $(\text{CH}_2)_{a_2}$ と結合する。)である。また、 a_1 は0、又は1の整数であり、 a_2 は2~10の整数であり、 a_3 は0、又は1の整数である。)

【0047】

式(2)における二つのアミノ基($-\text{NH}_2$)の結合位置は限定されない。具体的には、側鎖の結合基に対して、ベンゼン環上の2,3の位置、2,4の位置、2,5の位置、2,6の位置、3,4の位置、3,5の位置が挙げられる。なかでも、ポリアミック酸を合成する際の反応性の観点から、2,4の位置、2,5の位置、又は3,5の位置が好ましい。ジアミンを合成する際の容易性も加味すると、2,4の位置、又は3,5の位置がより好ましい。

【0048】

式(2)の具体的な構造としては、下記の式[A-1]~式[A-24]で示されるジアミンを例示することができるが、これに限定されるものではない。

【0049】

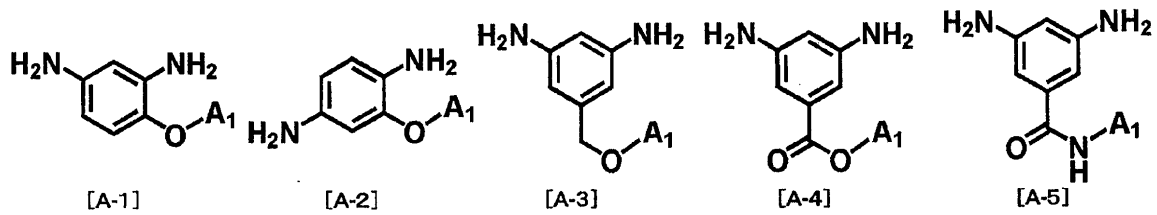
10

20

30

40

【化10】

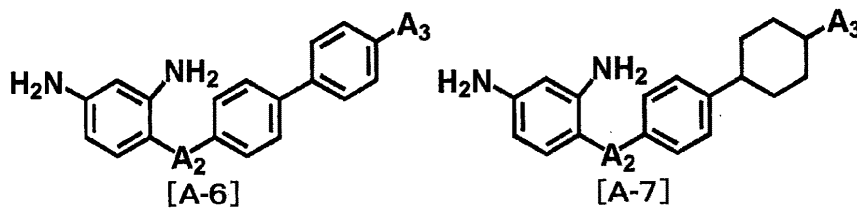


10

(式[A-1]~式[A-5]中、 A_1 は、炭素数2~24のアルキル基又はフッ素含有アルキル基である。)

【0050】

【化11】

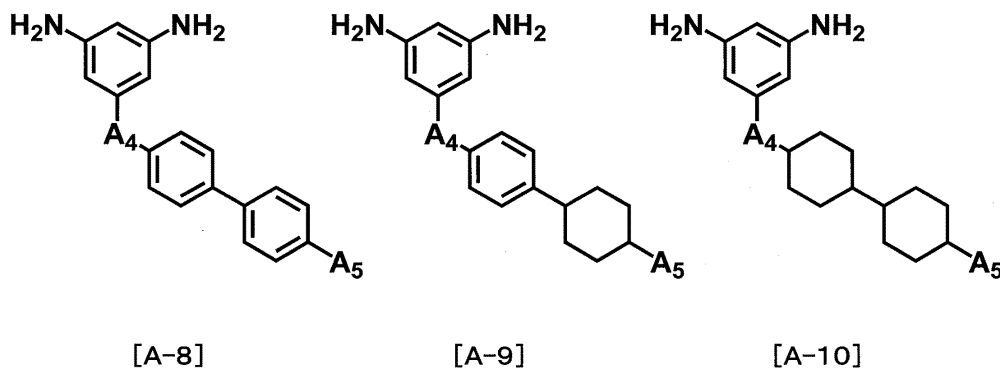


20

(式[A-6]及び式[A-7]中、 A_2 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ を示し、 A_3 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である。)

【0051】

【化12】



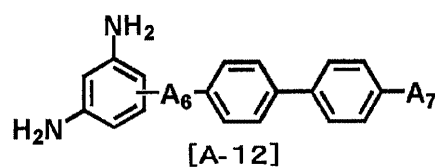
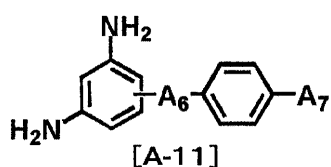
30

(式[A-8]~式[A-10]中、 A_4 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2-$ を示し、 A_5 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である。)

【0052】

40

【化13】

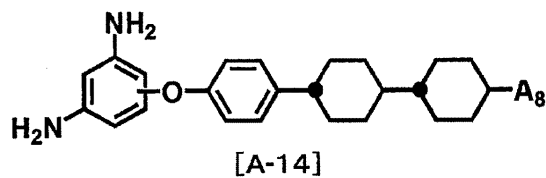
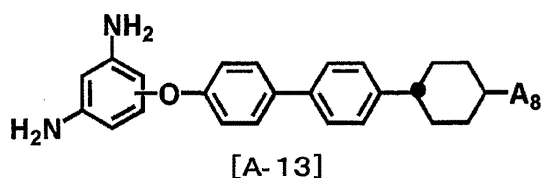


(式[A-11]及び式[A-12]中、 A_6 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、又は $-NH-$ を示し、 A_7 はフッ素基、シアノ基、トリフルオロメタン基、ニトロ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基、又は水酸基である。)

10

【0053】

【化14】

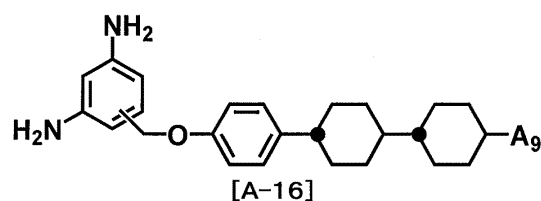
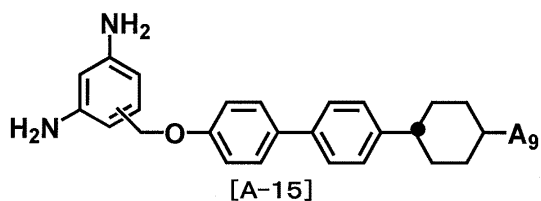


20

(式[A-13]及び式[A-14]中、 A_8 は、炭素数3~12のアルキル基であり、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。)

【0054】

【化15】

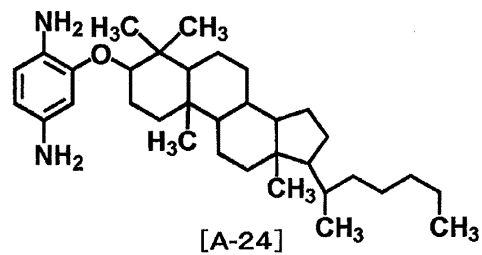
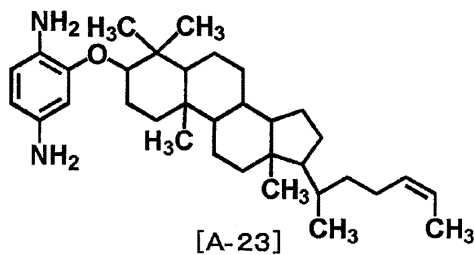
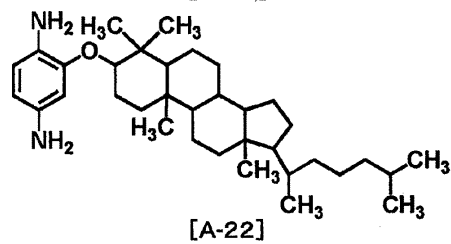
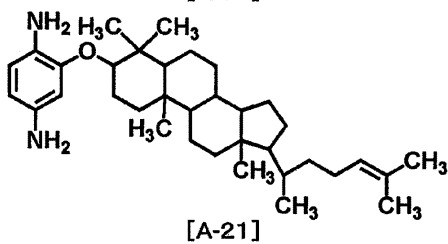
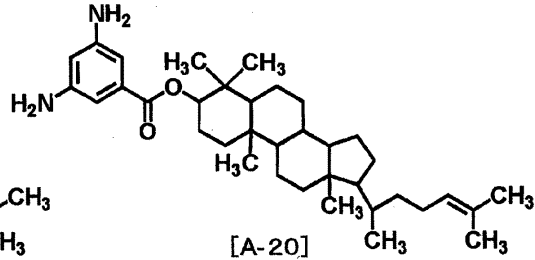
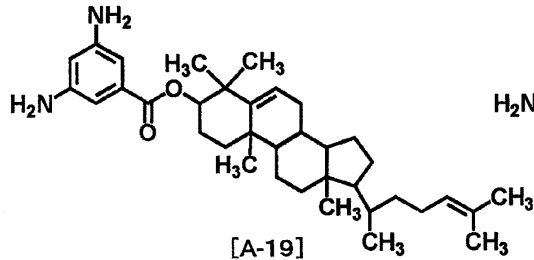
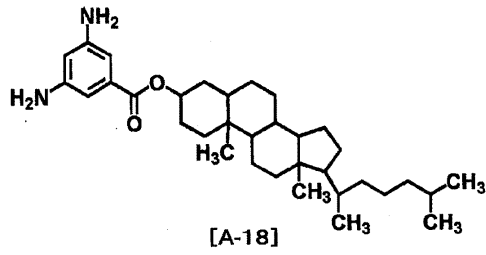
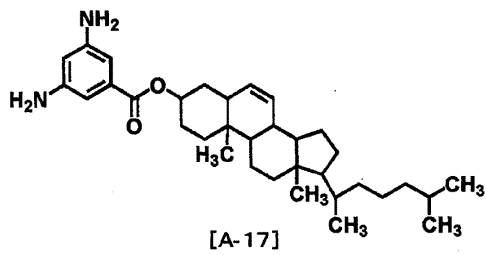


30

(式[A-15]及び式[A-16]中、 A_9 は、炭素数3~12のアルキル基であり、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。)

【0055】

【化16】



10

20

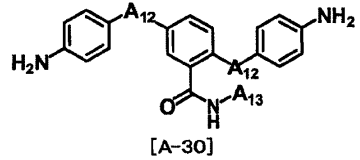
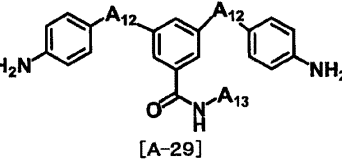
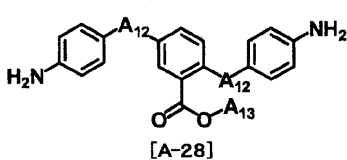
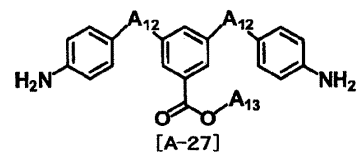
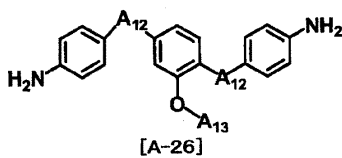
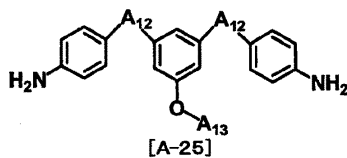
30

【0056】

式(3)で表されるジアミンの具体例としては、下記の式[A-25]~式[A-30]で示されるジアミンを挙げることができるが、これに限るものではない。

【0057】

【化17】



40

(式[A-25]~式[A-30]中、 A_{12} は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は $-\text{NH}-$ を示し、 A_{13} は炭素数1~22のアルキル基又はフッ素含有アルキル基を示す。)

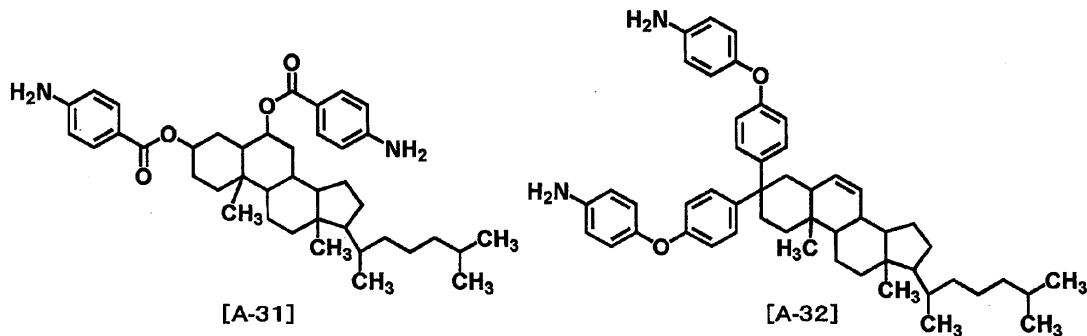
【0058】

50

式(4)で表されるジアミンの具体例としては、下記の式[A-31]~式[A-32]で示されるジアミンを挙げることができるが、これに限るものではない。

【0059】

【化18】



10

【0060】

この中でも、液晶を垂直に配向させる能力、液晶の応答速度の観点から、[A-1]、[A-2]、[A-3]、[A-4]、[A-5]、[A-25]、[A-26]、[A-27]、[A-28]、[A-29]、[A-30]のジアミンが好ましい。

【0061】

上記のジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

20

【0062】

このような液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンは、ポリアミック酸等のポリイミド前駆体やポリイミドである(A)成分の合成に用いる全ジアミン成分の5~50モル%となる量を用いることが好ましく、より好ましくは全ジアミン成分の10~40モル%が液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンであり、特に好ましくは15~30モル%である。このように液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンを、ポリアミック酸等のポリイミド前駆体やポリイミドの合成に用いる全ジアミン成分の5~50モル%量

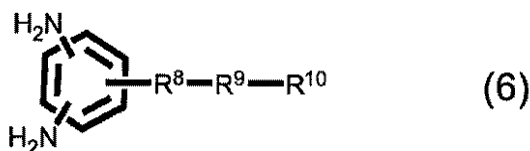
30

【0063】

メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンとしては、例えば、上記式(b)で表される側鎖を有するジアミンを挙げることができる。より具体的には例えば下記の一般式(6)で表されるジアミンを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0064】

【化19】



40

(式(6)中のR⁸、R⁹及びR¹⁰の定義は、上記式(b)と同じである。)

【0065】

式(6)における二つのアミノ基(-NH₂)の結合位置は限定されない。具体的には、側鎖の結合基に対して、ベンゼン環上の2,3の位置、2,4の位置、2,5の位置、2,6の位置、3,4の位置、3,5の位置が挙げられる。なかでも、ポリアミック酸を

50

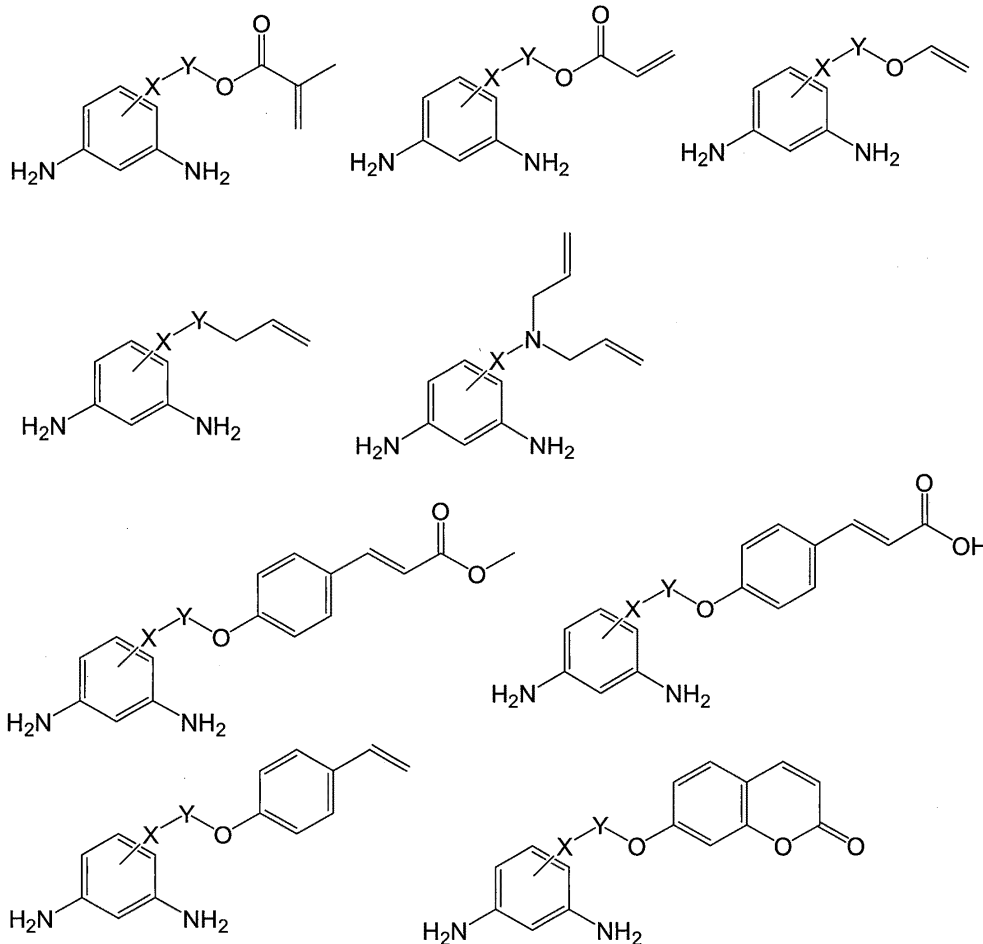
合成する際の反応性の観点から、2, 4の位置、2, 5の位置、又は3, 5の位置が好ましい。ジアミンを合成する際の容易性も加味すると、2, 4の位置、又は3, 5の位置がより好ましい。

【0066】

メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンとしては、具体的には以下のような化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0067】

【化20】



(式中、Xは単結合、又は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-NH-$ より選ばれる結合基、Yは単結合、又は、非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数1~20のアルキレン基を表す。)

【0068】

上記メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性、液晶表示素子とした際の液晶の応答速度などに応じて、1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

【0069】

また、このようなメタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンは、(A)成分であるポリアミック酸等ポリイミド前駆体やポリイミドの合成に用いる全ジアミン成分の10~70モル%となる量を用いることが好ましく、より好ましくは20~60モル%、特に好ましくは30~50モル%である。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

なお、(A)成分であるポリアミック酸等のポリイミド前駆体やポリイミドは、本発明の効果を損わない限りにおいて、上記液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンや、光反応性基を有するジアミン以外の、その他のジアミンを原料のジアミン成分として併用することができる。具体的には、例えば、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'-ビフェニル、3,3'-トリフルオロメチル-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'-[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

10

20

30

40

50

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)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)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、3,5-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、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)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、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。

10

20

30

【0071】

上記その他のジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

【0072】

(A)成分であるポリアミック酸等の合成で上記のジアミン成分と反応させるテトラカルボン酸二無水物成分は特に限定されない。具体的には、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

40

50

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、オキシジフタルテトラカルボン酸、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、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、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、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロヘプ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、3,4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、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、ビスクロ[3,3,0]オクタン-2,4,6,8-テトラカルボン酸、ビスクロ[4,3,0]ノナン-2,4,7,9-テトラカルボン酸、ビスクロ[4,4,0]デカン-2,4,7,9-テトラカルボン酸、ビスクロ[4,4,0]デカン-2,4,8,10-テトラカルボン酸、トリシクロ[6.3.0.0<2,6>]ウンデカン-3,5,9,11-テトラカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドリナフタレン-1,2-ジカルボン酸、ビスクロ[2,2,2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、テトラシクロ[6,2,1,1,0,2,7]ドデカ-4,5,9,10-テトラカルボン酸、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2:3,5:6ジカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸等が挙げられる。勿論、テトラカルボン酸二無水物も、液晶配向膜にした際の液晶配向性、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上併用してもよい。

【0073】

原料であるジアミン(「ジアミン成分」とも記載する)と原料であるテトラカルボン酸二無水物(「テトラカルボン酸二無水物成分」とも記載する)との反応により、ポリアミック酸を得るにあたっては、公知の合成手法を用いることができる。一般的には、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを有機溶媒中で反応させる方法である。ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分との反応は、有機溶媒中で比較的容易に進行し、かつ副生成物が発生しない点で有利である。

【0074】

上記反応に用いる有機溶媒としては、生成したポリアミック酸等が溶解するものであれば特に限定されない。さらに、ポリアミック酸等が溶解しない有機溶媒であっても、生成したポリアミック酸等が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。なお、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アミック酸等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。反応に用いる有機溶媒としては、例えば、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,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-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、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、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルニルケトン、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、ブ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モノブチルエーテル、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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、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、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、ジグライム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-エチル-1-ヘキサノール等が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。

10

20

【0075】

ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物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し、テトラカルボン酸二無水物成分をそのまま、また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二無水物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、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを交互に添加する方法などが挙げられ、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二無水物成分が複数種の化合物からなる場合は、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高分子量体としてもよい。

30

【0076】

ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを反応させる際の温度は、任意の温度を選択することができ、例えば-20 ~ 150、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、例えば反応液に対してジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分との合計量が1 ~ 50質量%、好ましくは5 ~ 30質量%である。

【0077】

上記の重合反応における、ジアミン成分の合計モル数に対するテトラカルボン酸二無水物成分の合計モル数の比率は、得ようとするポリアミック酸等の分子量に応じて任意の値を選択することができる。通常の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アミック酸等の分子量は大きくなる。あえて好ましい範囲を示すならば0.8 ~ 1.2である。

40

【0078】

本発明に用いられるポリアミック酸を合成する方法は上記の手法に限定されず、一般的なポリアミック酸の合成方法と同様に、上記のテトラカルボン酸二無水物に代えて、対応する構造のテトラカルボン酸又はテトラカルボン酸ジハライドなどのテトラカルボン酸誘導体を用い、公知の方法で反応させることでも対応するポリアミック酸を得ることができる。

【0079】

50

上記したポリアミック酸等のポリイミド前駆体をイミド化させてポリイミドとする方法としては、ポリアミック酸等の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、ポリアミック酸等の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。なお、ポリアミック酸等のポリイミド前駆体からポリイミドへのイミド化率は、必ずしも100%である必要はない。

【0080】

ポリアミック酸を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は、100 ~ 400、好ましくは120 ~ 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ことが好ましい。

【0081】

ポリアミック酸の触媒イミド化は、ポリアミック酸の溶液に、塩基性触媒と酸無水物とを添加し、-20 ~ 250、好ましくは0 ~ 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 ~ 3.0モル倍、好ましくは2 ~ 20モル倍であり、酸無水物の量はアミド酸基の1 ~ 50モル倍、好ましくは3 ~ 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などを挙げることができ、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。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などを挙げることができ、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。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。

【0082】

ポリアミック酸等のポリイミド前駆体や又はポリイミドの反応溶液から、生成したポリアミック酸等のポリイミド前駆体又はポリイミドを回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して沈殿させればよい。沈殿に用いる貧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、水などを挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させたポリマー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、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2 ~ 10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素などが挙げられ、これらの内から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

【0083】

〔(B)成分〕

本発明の液晶配向剤は、(B)成分として、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有する重合性化合物を含有する。すなわち、本発明の液晶配向剤が含有する重合性化合物である(B)成分は、光重合または光架橋する基を有する末端を、1つ以上持っている化合物である。ここで、光重合する基を有する重合性化合物とは、光を照射することにより重合を生じさせる官能基を有する化合物である。また、光架橋する基を有する重合性化合物とは、光を照射することにより、重合性化合物の重合体や、(A)成分や(C)成分である重合体と反応してこれらと架橋することができる官能基を有する化合物である。なお、光架橋する基を有する重合性化合物は、光架橋する基を有する重合性化合物同士でも反応する。

【0084】

このような重合性化合物を、液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体である成分(A)と共に、液晶配向剤に含有させて、SC-PVA型液晶ディスプレイ等の垂直配向方式の液晶表示素子の製造に用いることにより、この液晶を垂直に配向させる側鎖及

10

20

30

40

50

び光反応性の側鎖を有する重合体やこの重合性化合物を単独で用いた場合と比較しても、応答速度を劇的に向上させることができ、少ない重合性化合物の添加量でも応答速度を十分に向上できる。

【0085】

光重合または光架橋する基としては、上記式(II)で表される一価の基が挙げられる。

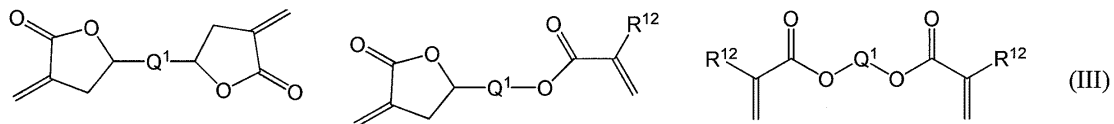
【0086】

重合性化合物である(B)成分の具体例としては、下記式(III)で表されるような2つの末端のそれぞれに光重合する基を有する重合性化合物、下記式(IV)で表されるような光重合する基を有する末端と光架橋する基を有する末端を持つ重合性化合物や、下記式(V)で表されるような2つの末端のそれぞれに光架橋する基を有する重合性化合物が挙げられる。なお、下記式(III)~(V)において、 $R^{1,2}$ 、 Z^1 及び Z^2 は上記式(II)における $R^{1,2}$ 、 Z^1 及び Z^2 と同じであり、 Q^1 は二価の有機基である。 Q^1 は、フェニレン基(-C₆H₄-)、ピフェニレン基(-C₆H₄-C₆H₄-)やシクロヘキシレン基(-C₆H₁₀-)等の環構造を有していることが好ましい。液晶との相互作用が大きくなりやすいためである。

10

【0087】

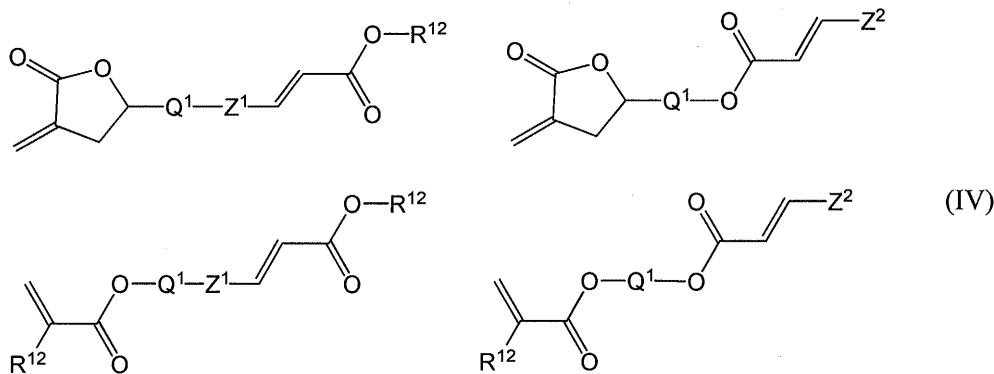
【化21】



20

【0088】

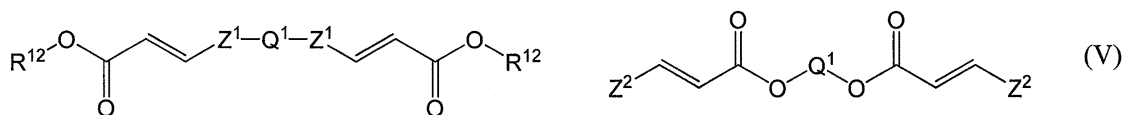
【化22】



30

【0089】

【化23】



40

【0090】

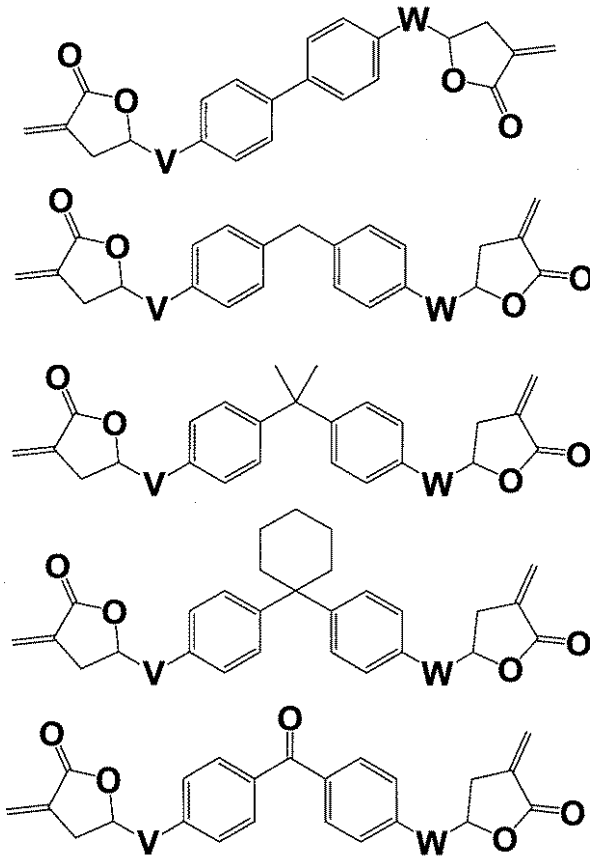
式(III)で表される重合性化合物の具体例としては、下記の重合性化合物が挙げられる。式中、Vは、単結合又は-R¹O-で表されR¹は直鎖もしくは分岐の炭素数1~10のアルキレン基であり、好ましくは、-R¹O-で表されR¹は直鎖もしくは分岐の炭素数2~6のアルキレン基である。また、Wは、単結合又は-OR²-で表されR²は直鎖もしくは分岐の炭素数1~10のアルキレン基であり、好ましくは、-OR²-で表されR²は直鎖もしくは分岐の炭素数2~6のアルキレン基である。なお、V及びWは同一

50

の構造でも異なってもよいが、同一であると合成が容易である。

【0091】

【化24】



10

20

【0092】

この上記式で表される重合性化合物は、両末端に重合性基である -メチレン- -ブチロラクトン基を有する特定の構造の化合物なので、重合体がリジッドな構造をとり液晶の配向固定化能力に優れているためか、後述する実施例に示すように、ポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体を液晶配向膜の材料として用いるSC-PVA型液晶ディスプレイ等の垂直配向方式の液晶表示素子の製造に用いることにより、応答速度を特に大幅に向上させることができる。また、一般的に液晶配向膜の形成過程には溶媒を完全に取り除くために高温で焼成する工程が含まれるが、アクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、ビニロキシ基、エポキシ基などの重合性基を有する化合物では熱安定性に乏しく、高温での焼成に耐えることが難しい。一方、両末端に -メチレン- -ブチロラクトン基を有する上記式に記載されるような重合性化合物は熱重合性に乏しい構造なためか、高温、例えば200以上の焼成温度に十分耐えることができる。

30

40

【0093】

なお、光重合または光架橋する基として、 -メチレン- -ブチロラクトン基ではなく、アクリレート基やメタクリレート基を有する重合性化合物であっても、このアクリレート基やメタクリレート基がオキシアルキレン基等のスペーサーを介してフェニレン基と結合している構造を有する重合性化合物であれば、上記両末端に -メチレン- -ブチロラクトン基をそれぞれ有する重合性化合物と同様に、応答速度を特に大幅に向上させることができる。また、アクリレート基やメタクリレート基がオキシアルキレン基等のスペーサーを介してフェニレン基と結合している構造を有する重合性化合物であれば、熱に対する安定性が向上するためか、高温、例えば200以上の焼成温度に十分耐えることができる。

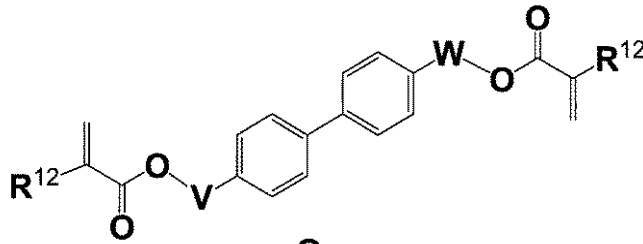
50

【 0 0 9 4 】

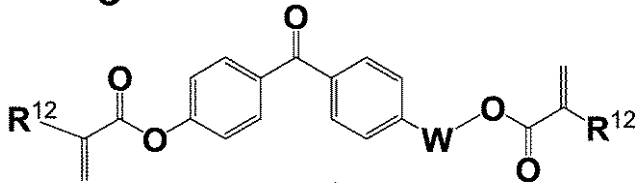
また、式(III)で表される重合性化合物のその他の具体例としては、下記式の重合性化合物が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

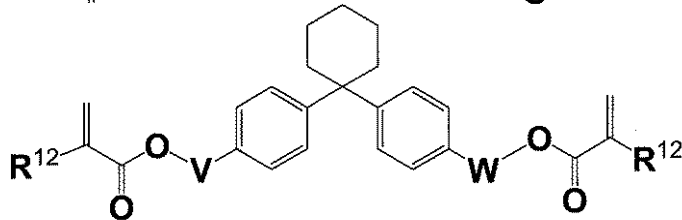
【 化 2 5 】



10



20



30

(式中、Vは、単結合又は $-R^1O-$ で表され R^1 は直鎖もしくは分岐の炭素数1~10のアルキレン基であり、好ましくは、 $-R^1O-$ で表され R^1 は直鎖もしくは分岐の炭素数2~6のアルキレン基である。また、Wは、単結合又は $-OR^2-$ で表され R^2 は直鎖もしくは分岐の炭素数1~10のアルキレン基であり、好ましくは、 $-OR^2-$ で表され R^2 は直鎖もしくは分岐の炭素数2~6のアルキレン基である。V及びWは同一の構造でも異なってもよいが、同一であると合成が容易である。また、 $R^{1,2}$ はHまたは炭素数1~4のアルキル基である。)

【 0 0 9 6 】

<(B)成分の製造方法>

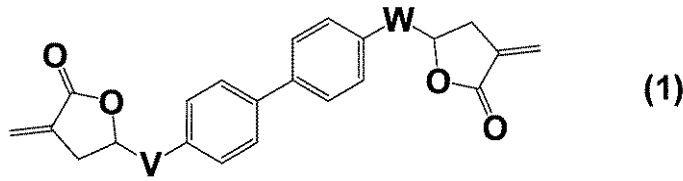
このような重合性化合物である(B)成分の製造方法は特に限定されず、例えば後述する合成例に従って製造することができる。例えば、下記式(1)で表される重合性化合物は、有機合成化学における手法を組み合わせることによって合成することができる。例えば、下記反応式で表されるタラガ等がP.Talaga, M.Schaeffer, C.Benezra and J.L.Stampf, Synthesis, 530(1990)で提案する方法により、 $SnCl_2$ を用いて2-(ブロモメチル)アクリル酸(2-(bromomethyl)propenoic acid)と、アルデヒドまたはケトンとを反応させて、合成することができる。なお、Amberlyst 15は、ロームアンドハース社製の強酸性イオン交換樹脂である。

【 0 0 9 7 】

40

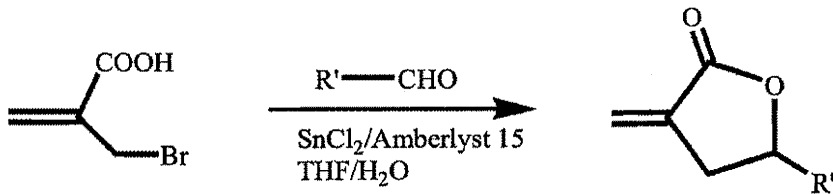
50

【化26】



【0098】

【化27】



10

(式中、R'は一価の有機基を表す。)

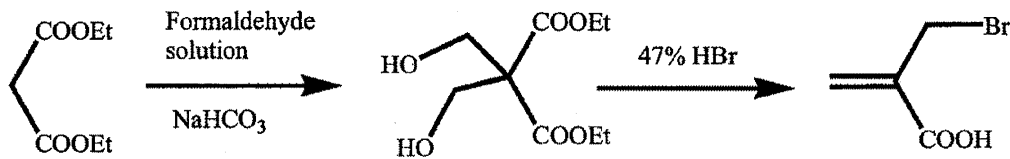
【0099】

また、2-(プロモメチル)アクリル酸は、下記反応式で表されるラマラン等がK.Ramarajan, K.Kamalingam, D.J.O' Donnell and K.D.Berlin, Organic Synthesis, vol.61, 56-59 (1983) で提案する方法で合成することができる。

20

【0100】

【化28】



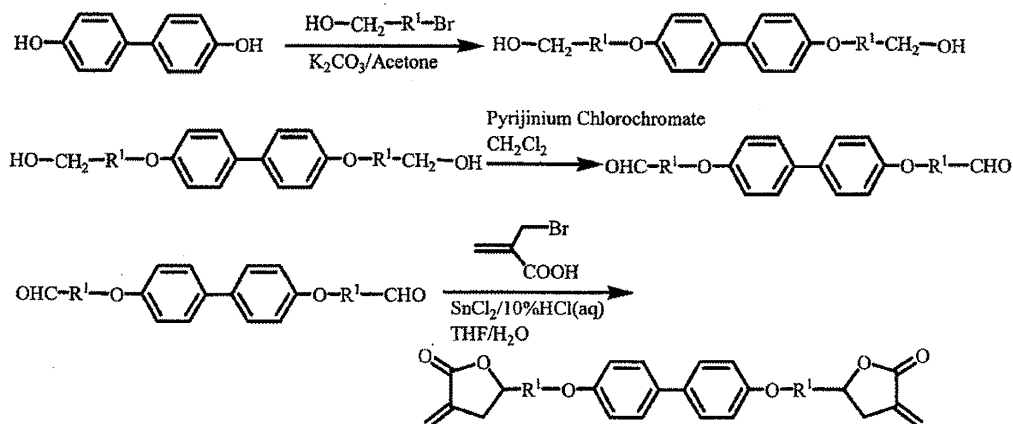
【0101】

具体的な合成例としては、Vが $-R^1O-$ 、Wが $-OR^2-$ で R^1 と R^2 が同一である上記式(1)で表される重合性化合物を合成する場合は、下記反応式で示される2つの方法が挙げられる。

30

【0102】

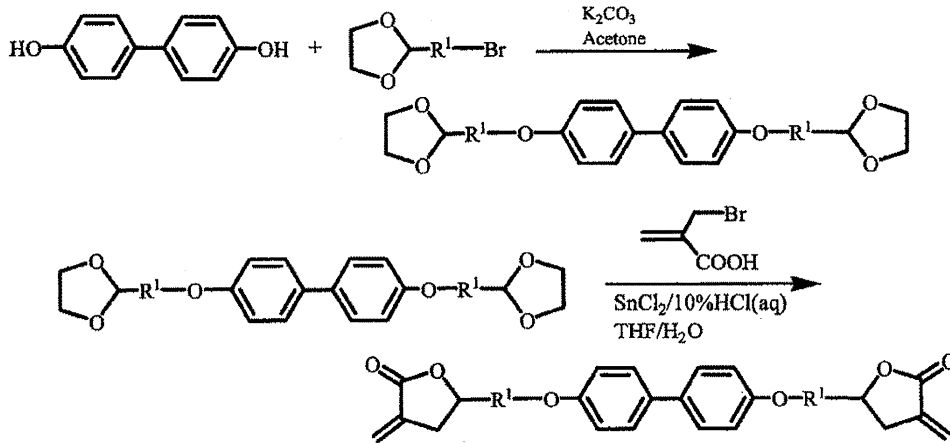
【化29】



40

【0103】

【化30】

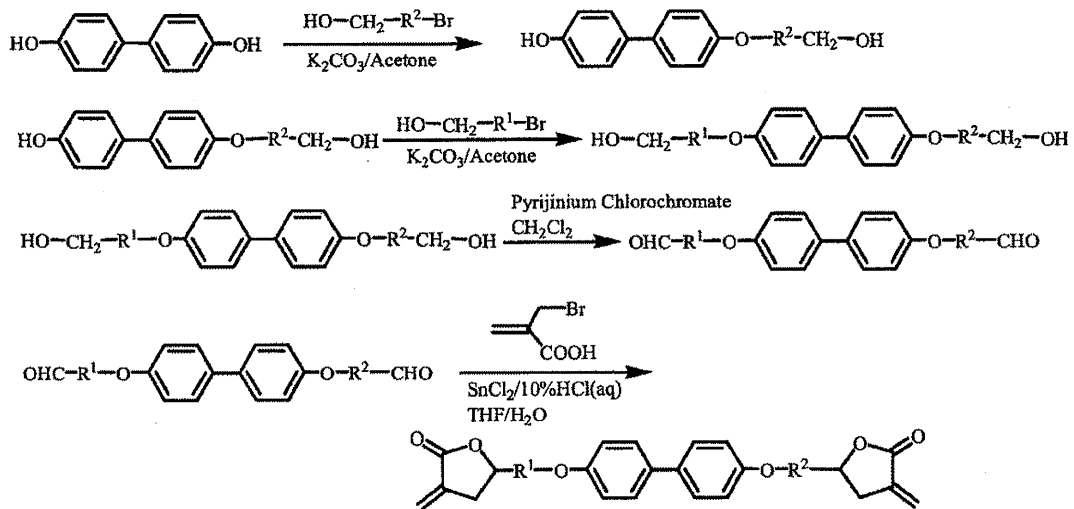


【0104】

また、 R^1 と R^2 が異なる上記式(1)で表される重合性化合物を合成する場合は、下記反応式で示される方法が挙げられる。

【0105】

【化31】

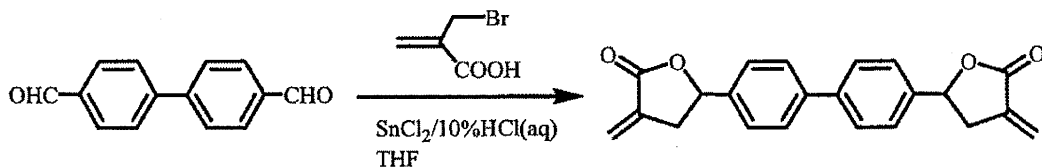


【0106】

そして、V及びWが単結合である上記式(1)で表される重合性化合物を合成する場合は、下記反応式で示される方法が挙げられる。

【0107】

【化32】



【0108】

〔(C)成分〕

本発明の液晶配向剤は、(C)成分として、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を

含む光反応性の側鎖を有するジアミンと、上記式 (C - 1) ~ (C - 5) から選択される少なくとも一種のジアミンと、テトラカルボン酸二無水物の反応により得られるポリイミド前駆体及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される重合体を含有する。

【0109】

「メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖」の定義や具体例等は、上記 [(A) 成分] で記載したものと同様である。また、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンの具体例は、上記 [(A) 成分] で記載したものと同様である。

10

【0110】

また、このようなメタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンは、(C) 成分であるポリアミック酸等ポリイミド前駆体やポリイミドの合成に用いる全ジアミン成分の10モル% ~ 60モル%となる量を用いることが好ましく、より好ましくは10モル% ~ 40モル%、特に好ましくは20モル% ~ 30モル%である。

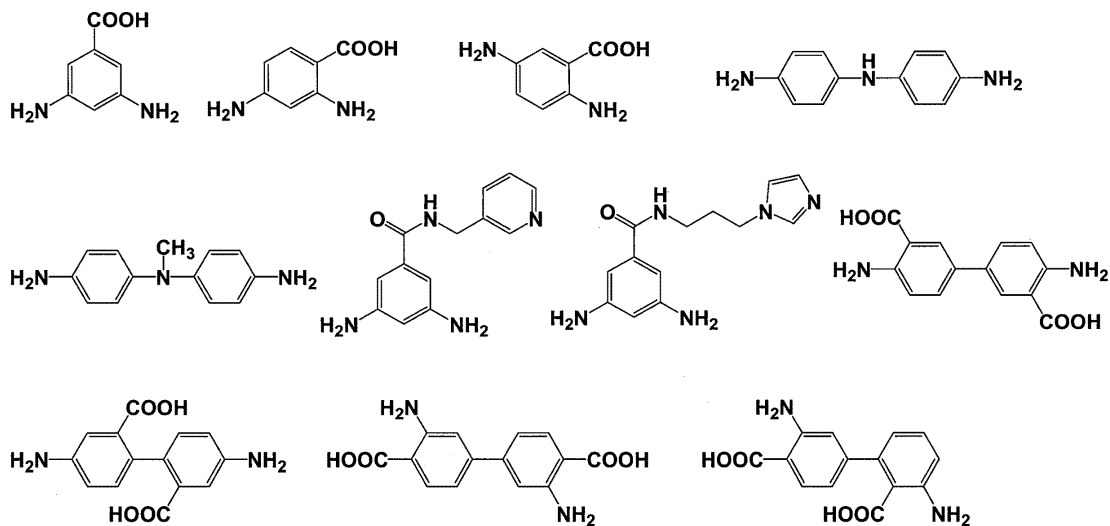
【0111】

そして、(C) 成分である重合体は、上記式 (C - 1) ~ (C - 5) から選択される少なくとも一種のジアミンも原料とするものである。上記式 (C - 1) ~ (C - 5) から選択される少なくとも一種のジアミンも原料とすると、これらは極性の高い特定構造のジアミンであるためか、蓄積電荷特性を改善することができる。上記式 (C - 1) ~ (C - 5) から選択される少なくとも一種のジアミンとしては、次のようなジアミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0112】

【化33】



30

40

【0113】

このような上記式 (C - 1) ~ (C - 5) から選択される少なくとも一種のジアミンは、(C) 成分であるポリアミック酸等ポリイミド前駆体やポリイミドの合成に用いる全ジアミン成分の10モル% ~ 80モル%となる量を用いることが好ましい。

【0114】

また、本発明の効果を損わない限りにおいて、上記 [(A) 成分] で記載した液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンやその他のジアミンを、(C) 成分の原料として用いてもよい。例えば、液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンも原料とする場合は

50

、該液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンを、(C)成分であるポリアミック酸等ポリイミド前駆体やポリイミドの合成に用いる全ジアミン成分の10モル%~30モル%となる量を用いることが好ましい。

【0115】

また、上記のジアミン成分と反応させるテトラカルボン酸二無水物成分は、上記[(A)成分]に記載したテトラカルボン酸二無水物成分と同様である。

【0116】

(C)成分を製造する方法は、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンと、上記式(C-1)~(C-5)から選択される少なくとも一種のジアミンと、テトラカルボン酸二無水物、さらには、必要に応じて、液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンや、その他のジアミン等を反応させ、ポリイミド前駆体やポリイミドを得ればよい。例えば、上記式(C-1)~(C-5)から選択される少なくとも一種のジアミンも原料とする以外は、上記<(A)成分の製造方法>に記載した製造方法と同じである。

【0117】

本発明の液晶配向剤は、上述したように、液晶を垂直に配向させる側鎖とメタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体である(A)成分と、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有する重合性化合物である(B)成分と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンと上記式(C-1)~(C-5)から選択される所定構造のジアミンとテトラカルボン酸二無水物の反応により得られるポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される重合体である(C)成分と、溶媒とを有するものであればよく、その配合割合に特に限定はないが、(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、1~50質量部であることが好ましく、さらに好ましくは5~30質量部である。また、本発明の液晶配向剤の(A)成分の含有量は1質量%~20質量%が好ましく、より好ましくは3質量%~15質量%、特に好ましくは3質量%~10質量%である。

【0118】

また、(A)成分と(C)成分の含有割合は特に限定されないが、例えば質量比で、(A)成分:(C)成分=1:9~5:5である。

【0119】

また、本発明の液晶配向剤は、(A)成分及び(C)成分以外の他の重合体を含有していてもよい。その際、重合体全成分中におけるかかる他の重合体の含有量は0.5質量%~15質量%が好ましく、より好ましくは1質量%~10質量%である。

【0120】

液晶配向剤が有する重合体の分子量は、液晶配向剤を塗布して得られる液晶配向膜の強度及び、塗膜形成時の作業性、塗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。

【0121】

液晶配向剤が含有する溶媒に特に限定はなく、(A)成分、(B)成分や、(C)成分等の含有成分を溶解または分散できるものであればよい。例えば、上記のポリアミック酸等の合成で例示したような有機溶媒を挙げることができる。中でもN-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N-エチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-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は、溶解性の観点から

10

20

30

40

50

好ましい。勿論、2種類以上の混合溶媒を用いてもよい。

【0122】

また、塗膜の均一性や平滑性を向上させる溶媒を、液晶配向剤の含有成分の溶解性が高い溶媒に混合して使用すると好ましい。塗膜の均一性や平滑性を向上させる溶媒としては、例えば、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、ブ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モノブチルエーテル、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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、2 - エチル - 1 - ヘキサノールなどが挙げられる。これらの溶媒は複数種類を混合してもよい。これらの溶媒を用いる場合は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の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。

【0123】

液晶配向剤には、上記以外の成分を含有させてもよい。その例としては、液晶配向剤を塗布した際の膜厚均一性や表面平滑性を向上させる化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物などが挙げられる。

【0124】

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などが挙げられる。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）などが挙げられる。これらの界面活性剤を使用する場合、その使用割合は、液晶配向剤に含まれる重合体の総量100質量部に対して、好ましくは0.01 ~ 2質量部、より好

10

20

30

40

50

ましくは0.01~1質量部である。

【0125】

液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物などが挙げられる。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、3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。また液晶配向膜の膜強度をさらに上げるために2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン、テトラ(メトキシメチル)ビスフェノール等のフェノール化合物を添加してもよい。これらの化合物を使用する場合は、液晶配向剤に含有される重合体の総量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。

【0126】

さらに、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、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や導電物質を添加してもよい。

【0127】

この液晶配向剤を基板上に塗布して焼成することにより、液晶を垂直に配向させる液晶配向膜を形成することができる。本発明の液晶配向剤は、液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体である(A)成分と共に、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有する重合性化合物である(B)成分を含有するため、得られる液晶配向膜を用いた液晶表示素子の応答速度を速いものとすることができる。また、重合体として、(A)成分だけでなく、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基およびシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンと、上記式(C-1)~(C-5)から選択される少なくとも一種のジアミンと、テトラカルボン酸二無水物の反応により得られるポリイミド前駆体、及び、このポリイミ

ド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体である成分(C)を含有するため、蓄積電荷特性を良好にすることができる。

【0128】

この際、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ず、ガラス基板、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板などを用いることができる。また、液晶駆動のためのITO電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の観点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

【0129】

液晶配向剤の塗布方法は特に限定されず、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェットなどで行う方法や、ディップ、ロールコーター、スリットコーター、スピナーなどが挙げられる。

【0130】

液晶配向剤を塗布することにより形成された塗膜の焼成温度は限定されず、例えば100～350の任意の温度で行うことができるが、好ましくは120～300であり、さらに好ましくは150～250である。この焼成はホットプレート、熱風循環炉、赤外線炉などで行うことができる。

【0131】

また、焼成して得られる液晶配向膜の厚みは特に限定されないが、好ましくは5～300nm、より好ましくは10～100nmである。

【0132】

そして、本発明の液晶表示素子は、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垂直配向方式の液晶表示素子である。具体的には、本発明の液晶配向剤を2枚の基板上に塗布して焼成することにより液晶配向膜を形成し、この液晶配向膜が対向するように2枚の基板を配置し、この2枚の基板の間に液晶で構成された液晶層を挟持し、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射することで作製される液晶セルを具備する垂直配向方式の液晶表示素子である。このように本発明の液晶配向剤により形成された液晶配向膜を用い、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射して、重合性化合物を重合させると共に、重合体が有する光反応性の側鎖同士や、重合体が有する光反応性の側鎖と重合性化合物を反応させることにより、より効率的に液晶の配向が固定化され、応答速度が顕著に優れた液晶表示素子となる。また、蓄積電荷が小さい液晶表示素子となる。

【0133】

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。従来の電極パターンや突起パターンが設けられた基板を用いてもよいが、本発明の液晶表示素子においては、液晶配向膜を形成する液晶配向剤として上記本発明の液晶配向剤を用いているため、片側基板に1～10 μ mのライン/スリット電極パターンを形成し、対向基板にはスリットパターンや突起パターンを形成していない構造においても動作可能であり、この構造の液晶表示素子によって、製造時のプロセスを簡略化でき、高い透過率を得ることができる。

【0134】

また、TFT型の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。

【0135】

透過型の液晶表示素子の場合、上記の如き基板を用いることが一般的であるが、反射型の液晶表示素子では、片側の基板のみならばシリコンウエハー等の不透明な基板も用

10

20

30

40

50

いることが可能である。その際、基板に形成された電極には、光を反射するアルミニウムの如き材料を用いることもできる。

【0136】

液晶配向膜は、この基板上に本発明の液晶配向剤を塗布した後焼成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。

【0137】

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、従来の垂直配向方式で使用される液晶材料、例えばメルク社製のMLC-6608やMLC-6609などのネガ型の液晶を用いることができる。

【0138】

この液晶層を2枚の基板の間に挟持させる方法としては、公知の方法を挙げることができる。例えば、液晶配向膜が形成された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、液晶配向膜が形成された側の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が挙げられる。また、液晶配向膜が形成された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た後に液晶を滴下し、その後液晶配向膜が形成された側の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て封止を行う方法でも液晶セルを作製することができる。このときのスペーサーの厚みは、好ましくは1~30 μ m、より好ましくは2~10 μ mである。

【0139】

液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射することにより液晶セルを作製する工程は、例えば基板上に設置されている電極間に電圧をかけることで液晶配向膜及び液晶層に電界を印加し、この電界を保持したまま紫外線を照射する方法が挙げられる。ここで、電極間にかかる電圧としては例えば5~30Vp-p、好ましくは5~20Vp-pである。紫外線の照射量は、例えば1~60J、好ましくは40J以下であり、紫外線照射量が少ないほうが、液晶表示素子を構成する部材の破壊により生じる信頼性低下を抑制でき、かつ紫外線照射時間を減らせることで製造効率が上がるので好適である。

【0140】

このように、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射すると、重合性化合物が反応して重合体を形成し、この重合体により液晶分子が傾く方向が記憶されることで、得られる液晶表示素子の応答速度を速くすることができる。また、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射すると、重合体である(A)成分や(C)成分が有する光反応性の側鎖同士や、(A)成分や(C)成分が有する光反応性の側鎖と重合性化合物である(B)成分が反応するため、得られる液晶表示素子の応答速度を速くことができ、且つ、蓄積電荷特性も良好になる。

【0141】

また、上記液晶配向剤は、PSA型液晶ディスプレイやSC-PVA型液晶ディスプレイ等の垂直配向方式の液晶表示素子を作製するための液晶配向剤として有用なだけでなく、ラビング処理や光配向処理によって作製される液晶配向膜の用途でも好適に使用できる。

【実施例】

【0142】

以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0143】

[実施例]

<液晶配向剤の調製>

下記液晶配向剤の調製で用いた略号は以下のとおりである。

・酸二無水物

BODA: ビシクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水

10

20

30

40

50

物

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

T C A : 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物

【 0 1 4 4 】

・ ジアミン

p - P D A : p - フェニレンジアミン

m - P D A : m - フェニレンジアミン

P C H : 1, 3 - ジアミノ - 4 - [4 - (4 - ヘプチルシクロヘキシル) フェノキシ] ベンゼン

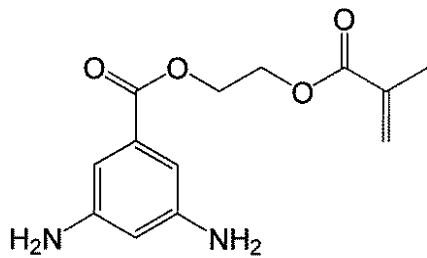
D B A : 3, 5 - ジアミノ安息香酸

10

B E M - S : 下記式で表される 2 - (メタクリロイロキシ) エチル 3, 5 - ジアミノベンゾエート

【 0 1 4 5 】

【 化 3 4 】

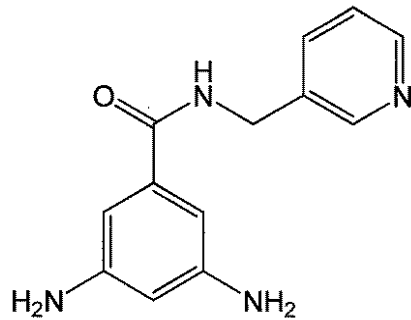


20

3 A M P D A : 下記式で表される 3, 5 - ジアミノ - N - (ピリジン - 3 - イルメチル) ベンズアミド

【 0 1 4 6 】

【 化 3 5 】



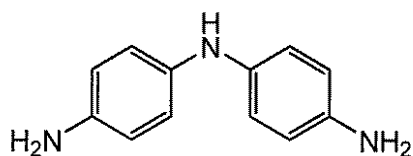
30

D A D P A : 下記式で表される N¹ - (4 - アミノフェニル) ベンゼン - 1, 4 - ジアミン

【 0 1 4 7 】

【 化 3 6 】

40



【 0 1 4 8 】

D A - C o 1 : 3, 5 - ジアミノ安息香酸コレスタニル

【 0 1 4 9 】

50

・溶媒

NMP：N - メチル - 2 - ピロリドン

BCS：ブチルセロソルブ

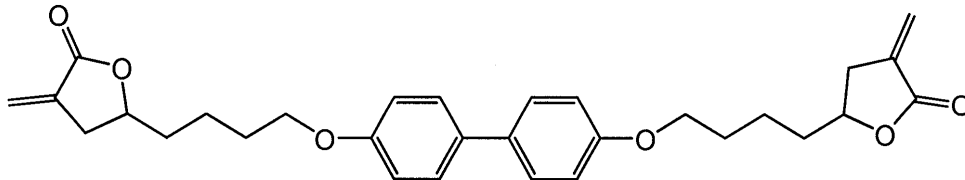
【0150】

・重合性化合物

RM1：下記式で表される重合性化合物5, 5' - (4, 4' - (ビフェニル - 4, 4' - ジイルビス(オキシ))ビス(ブタン - 4, 1 - ジイル)ビス(3 - メチレンジヒドロフラン - 2(3H) - オン)

【0151】

【化37】



【0152】

(重合性化合物(RM1)の合成)

冷却管付き300mlナスフラスコに、4, 4' - ビフェノール 6.7 g (35.9 mmol)、2 - (4 - プロモブチル) - 1, 3 - ジオキソラン 15.0 g (71.7 mmol)、炭酸カリウム19.8 g (143 mmol)、およびアセトン150 mlを加えて混合物とし、60 で48時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。その後、この固体と水200 mlを混合し、クロロホルム80 mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。

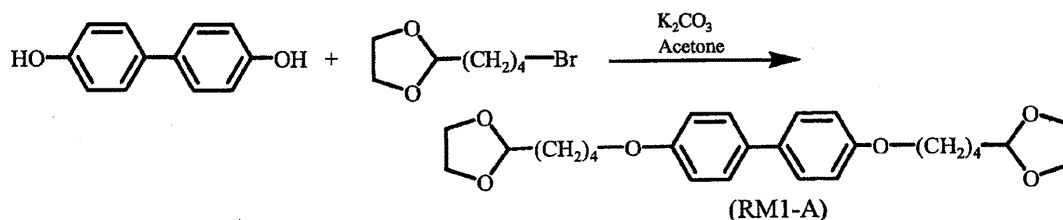
【0153】

分液した有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、濾過した後に減圧下で溶媒を留去し、黄色の固体を得た。この固体を再結晶(ヘキサン/クロロホルム = 4/1(体積比))で精製することにより、白色固体14.6 gを得た。得られた白色固体をNMRで測定した結果を以下に示す。なお、得られた固体を重水素化クロロホルム(CDC1₃)に溶解し、核磁気共鳴装置(ジオール社製)を用いて300 MHzで測定した。この結果から、この白色固体が、下記の反応式に示される中間体化合物(RM1-A)であることが確認された。収率は92%であった。

¹H-NMR(CDC1₃) : 1.65(m, 4H), 1.74(m, 4H), 1.87(m, 4H), 3.86(m, 4H), 3.97(m, 8H), 4.89(t, 2H), 6.92(m, 4H), 7.44(m, 4H).

【0154】

【化38】



【0155】

次に、冷却管付き500mlナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物(RM1-A)13.3 g (30 mmol)、2 - (プロモメチル)アクリル酸11.6 g (70 mmol)、10%塩酸(aq)50 ml、テトラヒドロフラン(THF)160 ml、塩化スズ(II)13.2 g (70 mmol)、を加えて混合物とし、70 で20時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧濾過して純水200 mlと混合し、そこにジクロロホルム100 mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。

10

20

30

40

50

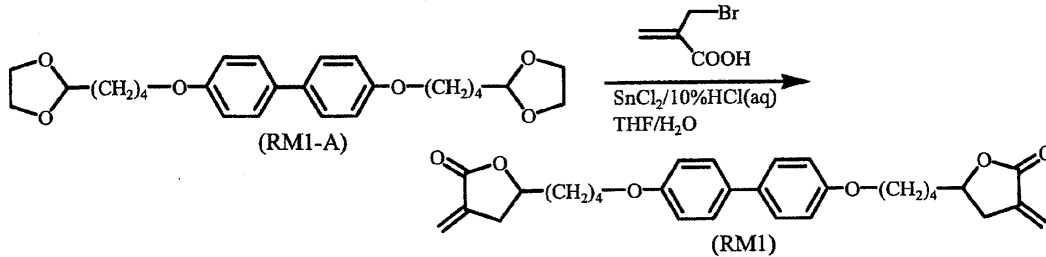
【 0 1 5 6 】

分液した有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し白色固体を得た。この固体を再結晶（ヘキサン/クロロホルム = 2 / 1）で精製することにより、白色固体 9.4 g を得た。得られた白色固体を上記と同様にして NMR で測定した結果、この白色の固体が目的の下記式で表される重合性化合物（RM1）であることが確認された。収率は 64% であった。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.69(m, 12H), 2.61(m, 2H), 3.09(m, 2H), 4.00(t, 4H), 4.57(m, 2H), 5.64(m, 2H), 6.24(m, 2H), 6.92(d, 4H), 7.45(m, 4H).

【 0 1 5 7 】

【 化 3 9 】



10

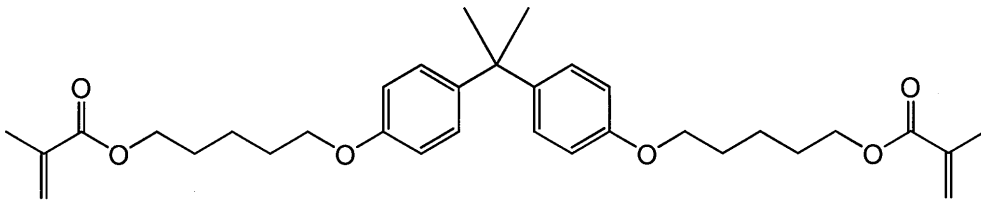
【 0 1 5 8 】

RM2 : 下記式で表される重合性化合物 5, 5' - (4, 4' - (プロパン - 2, 2 - ジイル)ビス(4, 1 - フェニレン))ビス(オキシ)ビス(ペンタン - 5, 1 - ジイル)ビス(2 - メタクリレート)

20

【 0 1 5 9 】

【 化 4 0 】



30

【 0 1 6 0 】

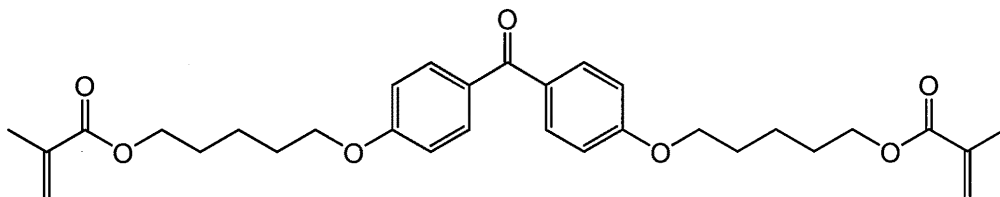
特開昭 63 - 79853 号公報に記載された方法に準じて、RM2 を得た。

【 0 1 6 1 】

RM3 : 下記式で表される重合性化合物 5, 5' - (4, 4' - カルボニルビス(4, 1 - フェニレン)ビス(オキシ))ビス(ペンタン - 5, 1 - ジイル)ビス(2 - メタクリレート)

【 0 1 6 2 】

【 化 4 1 】



40

【 0 1 6 3 】

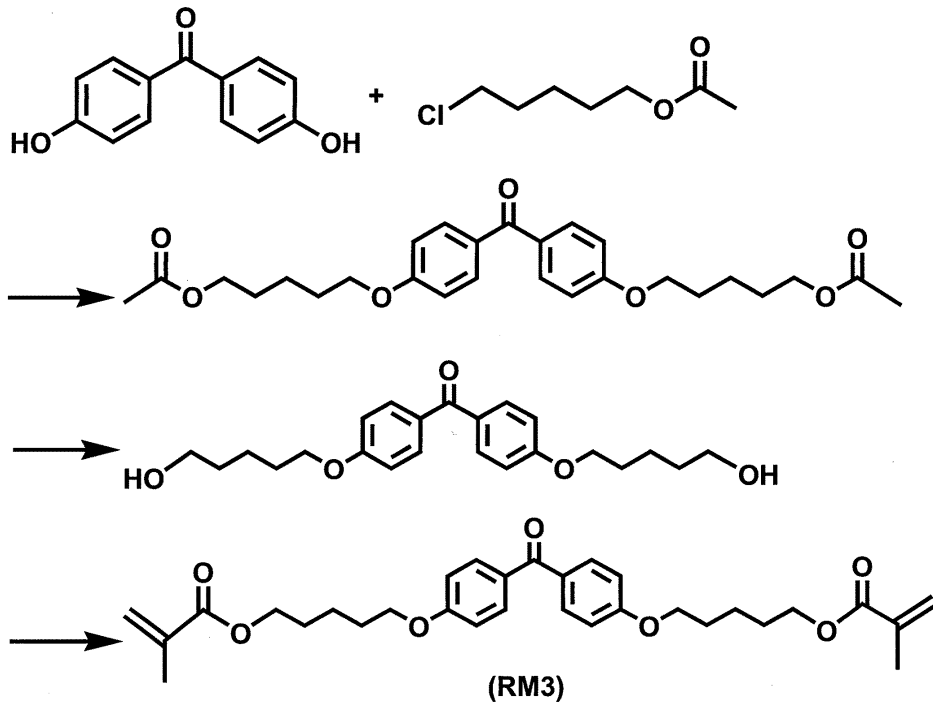
国際公開第 2012 / 133819 号パンフレット（特願 2011 - 252101）の重合性化合物 BP1（4, 4' - (4, 4' - カルボニルビス(4, 1 - フェニレン)ビス(オキシ))ビス(ブタン - 4, 1 - ジイル)ビス(2 - メタクリレート)）の合成に

50

準じて、下記反応でRM3を得た。

【0164】

【化42】



10

20

【0165】

また、ポリマー（ポリイミドやポリアミック酸）の分子量測定条件は、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、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、30,000）、および、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール（分子量約12,000、4,000、1,000）。

【0166】

また、ポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。ポリイミド粉末20mgをNMRサンプル管（草野科学社製 NMRサンプリングチューブスタンダード 5）に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d₆、0.05%TMS混合品）1.0mlを添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液を日本電子データム社製NMR測定器（JNW-ECA500）にて500MHzのプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5~10.0ppm付近に現れるアミック酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。なお下記式において、xはアミック酸のNH基由来のプロトンピーク積算値、yは基準プロトンのピーク積算値、はポリアミック酸（イミド化率が0%）の場合におけるアミック酸のNH基のプロトン1個に対する基準プロトンの個数割合である。

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

30

40

50

【0167】

(合成例1)

BODA (2.0 g、8.0 mmol)、p-PDA (0.87 g、8.0 mmol)、PCH (2.28 g、6.0 mmol)、BEM-S (1.59 g、6.0 mmol) をNMP (27.6 g) 中で混合し、80 で5時間反応させたのち、CBDA (2.31 g、11.8 mmol) とNMP (9.1 g) を加え、40 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 (44 g) にNMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.96 g)、およびピリジン (15.39 g) を加え、50 で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (590 ml) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100 で減圧乾燥しポリイミド粉末 (A) を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は18000、重量平均分子量は29000であった。

10

【0168】

得られたポリイミド粉末 (A) (6.0 g) にNMP (24.0 g) を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にNMP (40.0 g)、およびBCS (30.0 g) を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (A1) を得た。

【0169】

また、上記の液晶配向剤 (A1) 10.0 g に対して重合性化合物RM1を60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (A2) を調製した。

20

【0170】

また、上記の液晶配向剤 (A1) 10.0 g に対して重合性化合物RM2を60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (A3) を調製した。

【0171】

また、上記の液晶配向剤 (A1) 10.0 g に対して重合性化合物RM3を60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (A4) を調製した。

【0172】

(合成例2)

TCA (1.79 g、8.0 mmol)、p-PDA (1.08 g、10.0 mmol)、DA-Col (2.09 g、4.0 mmol)、BEM-S (1.59 g、6.0 mmol) をNMP (26.6 g) 中で混合し、80 で5時間反応させたのち、CBDA (2.31 g、11.8 mmol) とNMP (8.9 g) を加え、40 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 (43 g) にNMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.84 g)、およびピリジン (15.0 g) を加え、50 で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (570 ml) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100 で減圧乾燥しポリイミド粉末 (B) を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は21000、重量平均分子量は31000であった。

30

40

【0173】

得られたポリイミド粉末 (B) (6.0 g) にNMP (24.0 g) を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にNMP (40.0 g)、およびBCS (30.0 g) を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (B1) を得た。

【0174】

また、上記の液晶配向剤 (B1) 10.0 g に対して重合性化合物RM3を60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (B2) を調製した。

【0175】

(合成例3)

50

BODA (2.50 g、10.0 mmol)、DADPA (1.99 g、10.0 mmol)、m-PDA (0.65 g、6.0 mmol)、PCH (1.52 g、4.0 mmol) を NMP (25.4 g) 中で混合し、80 で5時間反応させたのち、CBDA (2.31 g、11.8 mmol) と NMP (8.5 g) を加え、40 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 (41 g) に NMP を加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.94 g)、およびピリジン (15.32 g) を加え、50 で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (550 ml) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100 で減圧乾燥しポリイミド粉末 (C) を得た。このポリイミドのイミド化率は50%であり、数平均分子量は16000、重量平均分子量は21000であった。

10

【0176】

得られたポリイミド粉末 (C) (6.0 g) に NMP (24.0 g) を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液に NMP (40.0 g)、および BCS (30.0 g) を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (C1) を得た。

【0177】

また、液晶配向剤 (A1) 3.0 g と液晶配向剤 (C1) 7.0 g を混合し、液晶配向剤 (C2) を得た。この液晶配向剤 (C2) に重合性化合物 RM3 を60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (C3) を調製した。

【0178】

20

(合成例4)

BODA (2.50 g、10.0 mmol)、DADPA (1.99 g、10.0 mmol)、BEM-S (1.59 g、6.0 mmol)、PCH (1.52 g、4.0 mmol) を NMP (28.2 g) 中で混合し、80 で5時間反応させたのち、CBDA (1.80 g、9.2 mmol) と NMP (9.41 g) を加え、40 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 (46 g) に NMP を加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.99 g)、およびピリジン (15.48 g) を加え、50 で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (610 ml) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100 で減圧乾燥しポリイミド粉末 (D) を得た。このポリイミドのイミド化率は50%であり、数平均分子量は17000、重量平均分子量は27000であった。

30

【0179】

得られたポリイミド粉末 (D) (6.0 g) に NMP (24.0 g) を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液に NMP (40.0 g)、および BCS (30.0 g) を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (D1) を得た。

【0180】

また、液晶配向剤 (A1) 3.0 g と液晶配向剤 (D1) 7.0 g を混合し、液晶配向剤 (D2) を得た。この液晶配向剤 (D2) に重合性化合物 RM1 を60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (D3) を調製した。

40

【0181】

また、液晶配向剤 (D2) に重合性化合物 RM2 を60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (D4) を調製した。

【0182】

また、液晶配向剤 (D2) に重合性化合物 RM3 を60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (D5) を調製した。

【0183】

(合成例5)

BODA (2.50 g、10.0 mmol)、DBA (1.52 g、10.0 mmol)、m-PDA (0.65 g、6.0 mmol)、PCH (1.52 g、4.0 mmol)

50

)をNMP(24.2g)中で混合し、80℃で5時間反応させたのち、CBDA(1.88g、9.6mmol)とNMP(8.08g)を加え、40℃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(39g)にNMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(4.93g)、およびピリジン(15.28g)を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(520ml)に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末(E)を得た。このポリイミドのイミド化率は50%であり、数平均分子量は19000、重量平均分子量は34000であった。

【0184】

得られたポリイミド粉末(E)(6.0g)にNMP(24.0g)を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にNMP(40.0g)、およびBCS(30.0g)を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤(E1)を得た。

10

【0185】

また、液晶配向剤(A1)3.0gと液晶配向剤(E1)7.0gを混合し、液晶配向剤(E2)を得た。この液晶配向剤(E2)に重合性化合物RM3を60mg(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(E3)を調製した。

【0186】

また、液晶配向剤(B1)3.0gと液晶配向剤(E1)7.0gを混合し、液晶配向剤(E4)を得た。この液晶配向剤(E4)に重合性化合物RM3を60mg(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(E5)を調製した。

20

【0187】

(合成例6)

BODA(2.50g、10.0mmol)、DBA(1.52g、10.0mmol)、BEM-S(1.59g、6.0mmol)、PCH(1.52g、4.0mmol)をNMP(27.04g)中で混合し、80℃で5時間反応させたのち、CBDA(1.88g、9.6mmol)とNMP(9.01g)を加え、40℃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(44g)にNMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(4.6g)、およびピリジン(14.25g)を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(600ml)に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末(F)を得た。このポリイミドのイミド化率は50%であり、数平均分子量は21000、重量平均分子量は48000であった。

30

【0188】

得られたポリイミド粉末(F)(6.0g)にNMP(24.0g)を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にNMP(40.0g)、およびBCS(30.0g)を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤(F1)を得た。

【0189】

また、液晶配向剤(A1)3.0gと液晶配向剤(F1)7.0gを混合し、液晶配向剤(F2)を得た。この液晶配向剤(F2)に重合性化合物RM3を60mg(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(F3)を調製した。

40

【0190】

また、液晶配向剤(B1)3.0gと液晶配向剤(F1)7.0gを混合し、液晶配向剤(F4)を得た。この液晶配向剤(F4)に重合性化合物RM3を60mg(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(F5)を調製した。

【0191】

(合成例7)

50

DBA (3.04 g、20.0 mmol) を NMP (20.66 g) 中で溶解し、CBDA (3.84 g、19.6 mmol) と NMP (6.89 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 (34 g) に NMP (45.9 g)、および BCS (34.4 g) を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (G1) を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は16000、重量平均分子量は20000であった。

【0192】

また、液晶配向剤 (A1) 3.0 g と液晶配向剤 (G1) 7.0 g を混合し、液晶配向剤 (G2) を得た。この液晶配向剤 (G2) に重合性化合物 RM3 を 60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (G3) を調製した。

10

【0193】

(合成例8)

DBA (2.13 g、14.0 mmol)、PCH (2.28 g、6.0 mmol) を NMP (24.77 g) 中で溶解し、CBDA (3.84 g、19.6 mmol) と NMP (8.26 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 (40.0 g) に NMP (55.1 g)、および BCS (41.3 g) を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (H1) を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は17000、重量平均分子量は23000であった。

【0194】

20

また、液晶配向剤 (A1) 3.0 g と液晶配向剤 (H1) 7.0 g を混合し、液晶配向剤 (H2) を得た。この液晶配向剤 (H2) に重合性化合物 RM3 を 60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (H3) を調製した。

【0195】

(合成例9)

DBA (2.13 g、14.0 mmol)、BEM-S (1.59 g、6.0 mmol) を NMP (22.68 g) 中で溶解し、CBDA (3.84 g、19.6 mmol) と NMP (7.56 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 (37 g) に NMP (50.39 g)、および BCS (37.8 g) を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (I1) を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は19000、重量平均分子量は24000であった。

30

【0196】

また、液晶配向剤 (A1) 3.0 g と液晶配向剤 (I1) 7.0 g を混合し、液晶配向剤 (I2) を得た。この液晶配向剤 (I2) に重合性化合物 RM3 を 60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (I3) を調製した。

【0197】

(合成例10)

DBA (1.22 g、8.0 mmol)、3AMPDA (1.45 g、6.0 mmol)、BEM-S (1.59 g、6.0 mmol) を NMP (24.3 g) 中で溶解し、CBDA (3.84 g、19.6 mmol) と NMP (8.1 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 (39 g) に NMP (54.0 g)、および BCS (40.5 g) を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (J1) を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は12000、重量平均分子量は17000であった。

40

【0198】

また、液晶配向剤 (A1) 3.0 g と液晶配向剤 (J1) 7.0 g を混合し、液晶配向剤 (J2) を得た。この液晶配向剤 (J2) に重合性化合物 RM3 を 60 mg (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (J3) を調製

50

した。

【0199】

<液晶セルの作製>

(実施例1)

合成例4で得られた液晶配向剤(D3)を用いて下記に示すような手順で液晶セルの作製を行った。合成例4で得られた液晶配向剤(D3)を、画素サイズが $100\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ でライン/スペースがそれぞれ $5\mu\text{m}$ のITO電極パターンが形成されているITO電極基板のITO面にスピコートし、 80°C のホットプレートで90秒間乾燥した後、 200°C 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。

10

【0200】

また、液晶配向剤(D3)を電極パターンが形成されていないITO面にスピコートし、 80°C のホットプレートで90秒乾燥させた後、 200°C 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。

【0201】

上記の2枚の基板について一方の基板の液晶配向膜上に $6\mu\text{m}$ のビーズスパーサーを散布した後、その上からシール剤(協立化学製XN-1500T)を印刷した。次いで、もう一方の基板の液晶配向膜が形成された側の面を内側にして、先の基板と貼り合せた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルにネガ型の液晶(MLC-6608)を減圧注入法によって注入し、 120°C で再配向処理を1時間行い、液晶セル1を作製した。

20

【0202】

得られた液晶セル1の応答速度を、下記方法により測定した。その後、この液晶セル1に 20Vp-p の電圧を印加した状態で、この液晶セル1の外側から 365nm のバンドパスフィルターを通したUVを 20J 照射した。その後、再び応答速度を測定し、UV照射前後での応答速度を比較した。結果を表2に示す。

【0203】

また、液晶配向剤(D3)を電極パターンが形成されていないITO面にスピコートし、 80°C のホットプレートで90秒乾燥させた後、 200°C 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基板を2枚用意し、一方の基板の液晶配向膜上に $6\mu\text{m}$ のビーズスパーサーを散布した後、その上からシール剤(協立化学製XN-1500T)を印刷した。次いで、もう一方の基板の液晶配向膜が形成された側の面を内側にして、先の基板と貼り合せた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルにネガ型の液晶(MLC-6608)を減圧注入法によって注入し、 120°C で再配向処理を1時間行い、液晶セルを作製した。この液晶セルの外側から 365nm のバンドパスフィルターを通したUVを 20J 照射し、液晶セル2とした。

30

【0204】

「応答速度の測定方法」

まず、バックライト、クロスニコルの状態にした一組の偏光版、光量検出器の順で構成される測定装置において、一組の偏光版の間に上記で作成した液晶セル1を配置した。このときライン/スペースが形成されているITO電極のパターンがクロスニコルに対して 45° の角度になるようにした。そして、上記の液晶セル1に電圧 $\pm 4\text{V}$ 、周波数 1kHz の矩形波を印加し、光量検出器によって観測される輝度が飽和するまでの変化をオシロスコープにて取り込み、電圧を印加していない時の輝度を 0% 、 $\pm 4\text{V}$ の電圧を印加し、飽和した輝度の値を 100% として、輝度が 10% から 90% まで変化するのにかかる時間を応答速度とした。

40

【0205】

「残留DC電圧の評価」

上記で製造した液晶セル2に対し、直流 2V を重畳した 30Hz 、 2.8Vpp の矩形波を 23°C で 100 時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル2内に残留した電圧(

50

残留DC電圧)をフリッカー消去法により求めた。この値は残像特性の指標となり、この値がおおむね50mV以下であるとき、残像特性に優れているといえる。

【0206】

(実施例2)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(D4)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

【0207】

(実施例3)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(D5)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

10

【0208】

(比較例1)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(C3)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

【0209】

(比較例2)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(E3)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

【0210】

(実施例4)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(F3)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

20

【0211】

(比較例3)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(G3)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

【0212】

(比較例4)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(H3)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

30

【0213】

(実施例5)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(I3)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

【0214】

(実施例6)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(J3)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

【0215】

(比較例5)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(A2)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

40

【0216】

(比較例6)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(A3)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

【0217】

(比較例7)

液晶配向剤(D3)のかわりに液晶配向剤(A4)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度を比較した。また残留DC電圧の測定を行った。

50

【 0 2 1 8 】

(比較例 8)

液晶配向剤 (D 3) のかわりに液晶配向剤 (B 2) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行って、U V 照射前後での応答速度を比較した。また残留 D C 電圧の測定を行った。

【 0 2 1 9 】

【 表 2 】

	液晶配向剤	応答速度 (m s e c)		残留 D C 電圧 (m V)
		初期	U V 後	
実施例 1	D 3	6 2 8	3 2	1 6
実施例 2	D 4	5 9 3	3 7	2 4
実施例 3	D 5	6 2 0	2 9	0
比較例 1	C 3	6 8 4	3 0 9	3 6
比較例 2	E 3	7 1 2	4 4 8	1 0
実施例 4	F 3	6 4 2	3 3	1 9
比較例 3	G 3	5 8 4	3 7 8	4 2
比較例 4	H 3	6 3 1	4 2 0	5 4
実施例 5	I 3	6 5 3	2 6	8
実施例 6	J 3	6 7 9	3 5	0
比較例 5	A 2	5 8 7	3 9	4 9 0
比較例 6	A 3	7 4 3	3 4	3 7 0
比較例 7	A 4	6 8 8	3 1	5 2 5
比較例 8	B 2	6 3 2	3 6	2 6 7

10

20

【 0 2 2 0 】

表 2 に示すように、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分の全てを含有する実施例 1 ~ 6 では、充分に応答速度を向上し且つ残留 D C 電圧の蓄積を抑制することが可能であった。一方、比較例 5 ~ 8 では、応答速度が十分に向上したが、残留 D C 電圧が蓄積しやすかった。また、比較例 1 ~ 4 では、残留 D C 電圧の蓄積を抑制することができたが、応答速度が向上し難かった。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2010/047011(WO, A1)
国際公開第2011/105575(WO, A1)
特開2010-286666(JP, A)
特開2002-322278(JP, A)
特開2009-185283(JP, A)
特開2007-304509(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1337
C08G 73/10
C08L 79/08

专利名称(译)	液晶取向剂，液晶取向膜，液晶显示元件和液晶显示元件的制造方法		
公开(公告)号	JP6172463B2	公开(公告)日	2017-08-02
申请号	JP2013551736	申请日	2012-12-26
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	芦澤亮一 山之内洋一		
发明人	芦澤 亮一 山之内 洋一		
IPC分类号	G02F1/1337 C08L79/08 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/1007 C08G73/105 C08G73/1053 C08G73/1067 C08G73/1078 C08G73/1082 C08L79/08 C08L2205/02 G02F1/133723 G02F1/133788 G02F2001/133715		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08L79/08.A C08G73/10 C08L79/08.Z		
代理人(译)	栗原博之		
审查员(译)	岩村 贵		
优先权	2011289972 2011-12-28 JP		
其他公开文献	JPWO2013099937A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(A) 以下，(B)，含有成分(C)和有机溶剂的液晶取向剂。组分(A)：和侧链垂直配向液晶，甲基丙烯酰基，丙烯酰基，乙烯基，烯丙基，香豆素基，和含有至少一种从苯乙烯基中选择的光反应性的侧链和肉桂酰基具有聚酰亚胺前体，和，至少一种聚合物选定通过酰亚胺化得到的聚酰亚胺的聚酰亚胺前体。组分(B)：具有光聚合性或光交联基团的聚合性化合物的一个或多个端部。(C)成分：甲基丙烯酰基，丙烯酰基，乙烯基，烯丙基，香豆素基，具有含有光反应性侧链的至少一种苯乙烯基选择，肉桂酰基，下面的化学式(C-1的二胺)-(从C-5)，通过四羧酸二酐反应而获得的聚酰亚胺前体中的至少一种二胺和至少选择通过酰亚胺化得到的聚酰亚胺的聚酰亚胺前体一种聚合物。[化学式1] (其中Y1是仲胺，叔胺，或具有杂环结构的一价有机基团，Y2是仲胺，叔胺，或具有杂环结构的二价有机基团。)

(11) 特許番号 特許第6172463号 (P6172463)	(12) 特許公報(B2)	(13) 特許公報(B2)
(45) 発行日 平成29年8月2日(2017.8.2)	(24) 登録日 平成29年7月14日(2017.7.14)	
(51) Int. Cl. G02F 1/1337 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)	F I G O 2 F 1/1337 5 2 5 C O 8 L 79/08 A C O 8 G 73/10 C O 8 L 79/08 Z	請求項の数 7 (全 43 頁)
(21) 出願番号 特願2013-551736(P2013-551736)	(86) (22) 出願日 平成24年12月26日(2012.12.26)	(87) 国際出願番号 PCT/JP2012/083638
(88) 国際公開番号 WO2013/099937	(89) 国際公開日 平成25年7月4日(2013.7.4)	(90) 審査請求日 平成27年12月11日(2015.12.11)
(91) 優先権主張番号 特願2011-289972(P2011-289972)	(92) 優先日 平成23年12月28日(2011.12.28)	(93) 優先権主張国 日本国(JP)
(73) 特許権者 000003886 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1	(74) 代理人 弁理士 栗原 浩之 100101236 弁理士 山▲崎▼ 雄一郎 100166914	(72) 発明者 芦澤 亮一 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 山之内 洋一 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
審査官 岩村 貴		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子及び液晶表示素子の製造方法