

(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第6520716号
(P6520716)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日 (2019.5.10)

(51) Int.Cl.

F I

G02F 1/1337 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

G02F 1/1337 525
C08G 73/10

請求項の数 11 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2015-547810 (P2015-547810)	(73) 特許権者	000003986
(86) (22) 出願日	平成26年11月14日 (2014.11.14)		日産化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/080237		東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02015/072554	(74) 代理人	100090918
(87) 国際公開日	平成27年5月21日 (2015.5.21)		弁理士 泉名 謙治
審査請求日	平成29年11月8日 (2017.11.8)	(74) 代理人	100082887
(31) 優先権主張番号	特願2013-237319 (P2013-237319)		弁理士 小川 利春
(32) 優先日	平成25年11月15日 (2013.11.15)	(72) 発明者	萬代 淳彦
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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 材料科学研究所内
		(72) 発明者	野口 勇歩
			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 材料科学研究所内
		審査官	岩村 貴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤及びそれを用いた液晶表示素子

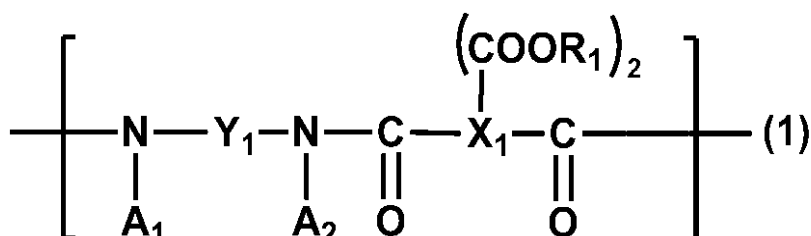
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び有機溶剤を含有することを特徴とする液晶配向剤

(A) 成分：下記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体。

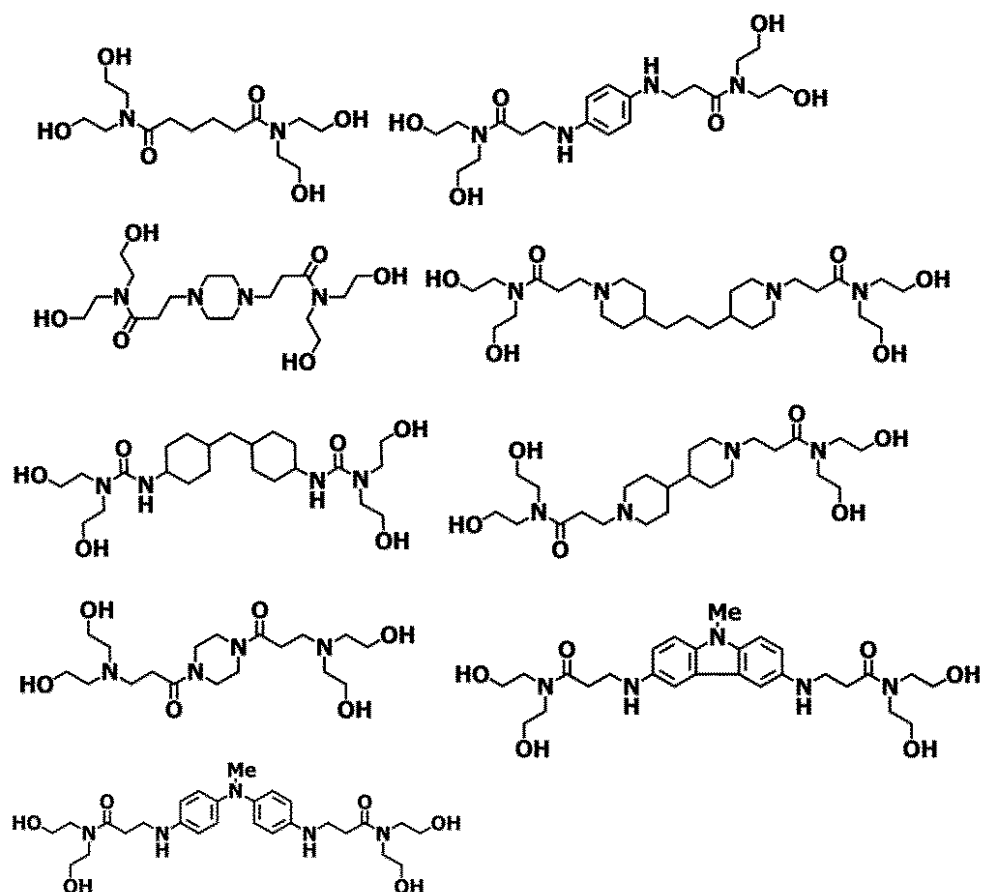
【化 1】



(X₁は、4価の有機基であり、Y₁は、2価の有機基である。R₁は、水素原子、又は炭素数1～5のアルキル基である。A₁及びA₂は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、又は炭素数2～10のアルキニル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。)

(B) 成分：下記式で表されるいずれかの化合物。

【化 2】



10

20

【請求項 2】

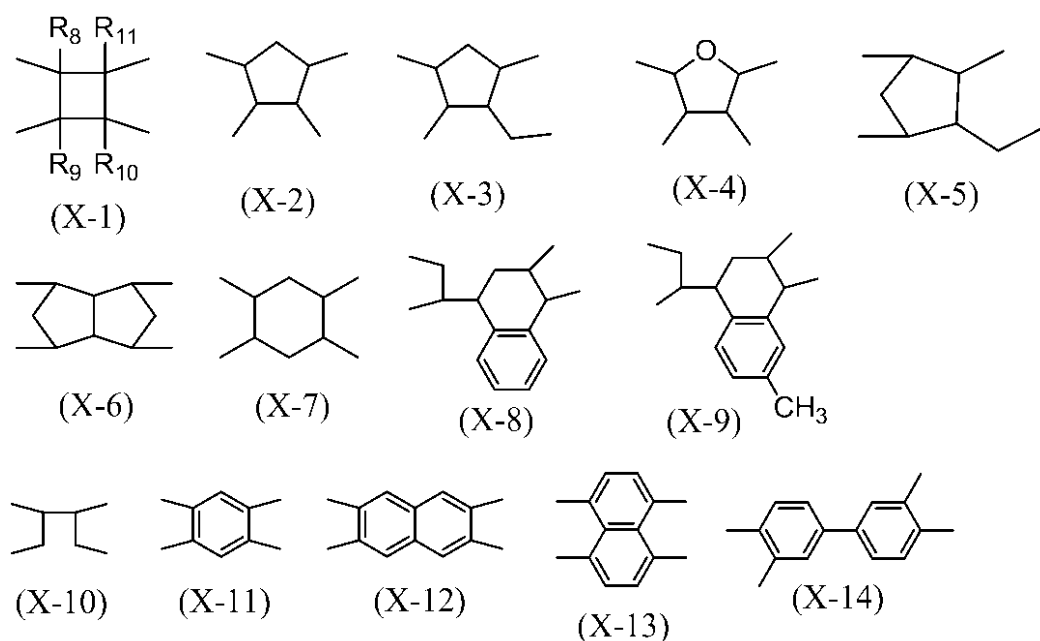
前記 (B) 成分が、前記 (A) 成分に対して 0.1 ~ 20 質量% 含有される、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【請求項 3】

X₁ が、下記式 (X-1) ~ (X-14) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造である、請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

30

【化 3】



40

(R₈ ~ R₁₁) 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

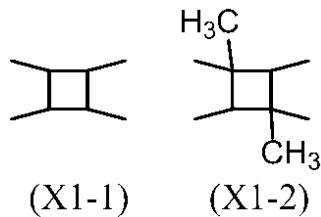
50

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 4】

X_1 が、下記式 (X1-1) 及び (X1-2) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造である、請求項 1～3 のいずれかに記載の液晶配向剤。

【化 4】

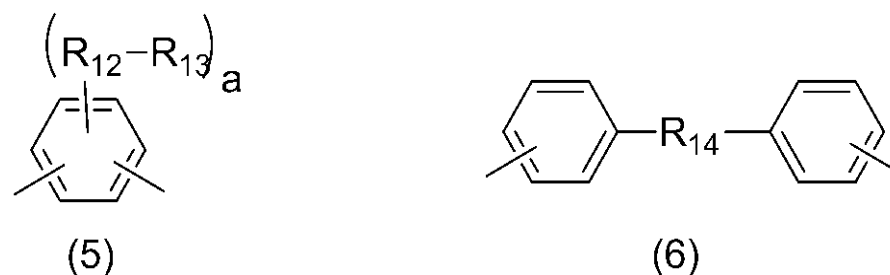


10

【請求項 5】

Y_1 が、下記式 (5) 及び (6) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造である請求項 1～4 のいずれかに記載の液晶配向剤。

【化 5】



20

(R_{12} は単結合、又は炭素数 1～30 の 2 価の有機基であり、 R_{13} は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～30 の 1 価の有機基であり、 a は 1～4 の整数であり、 a が 2 以上の場合は、($R_{12}-R_{13}$) は、互いに同一でも異なってもよい。 R_{14} は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{15}-$ 、アミド結合、エステル結合、ウレア結合、又は炭素数 1～40 の 2 価の有機基であり、 R_{15} は、水素原子、又はメチル基である。)

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布し、焼成する液晶配向膜の製造方法

30

【請求項 7】

請求項 1～5 のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布し、波長 100～400 nm の偏光させた放射線を照射する液晶配向膜の製造方法。

【請求項 8】

焼成後の膜厚が 5～300 nm である請求項 6 又は 7 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1～5 のいずれかに記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

40

【請求項 11】

請求項 9 に記載の液晶配向膜を具備する横電界駆動型液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示素子の製造において用いられる液晶配向剤、この液晶配向剤から得られる液晶配向膜及びこの液晶配向膜を使用した液晶表示素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして知られている。近年

50

では、急速にシェアを拡大してきた携帯電話やタブレット型端末向けの高精細液晶表示素子においても、高い表示品位が求められるほどの目覚ましい発展を遂げている。

液晶表示素子は、電極を備えた透明な一对の基板により液晶層を挟持して構成される。液晶表示素子では、液晶が基板間で所望の配向状態となるように、有機材料からなる有機膜が液晶配向膜として使用されている。すなわち、液晶配向膜は、液晶表示素子の構成部材であって、液晶を挟持する基板の液晶と接する面に形成され、その基板間で液晶を一定の方向に配向させるという役割を担っている。更には、液晶配向膜によって、液晶のプレチルト角を制御することができる。主にポリイミドの構造を選択することでプレチルト角を高くする方法（特許文献1参照）及び低くする方法（特許文献2参照）などが知られている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】日本特開平09-278724号公報

【特許文献2】日本特開平10-123532号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、スマートフォンや携帯電話などのモバイル用途向けに、液晶表示素子が用いられている。これら用途では、できるだけ大きい表示面を確保するため、液晶表示素子の基板間を接着させるために用いるシール剤の幅を、従来に比べて狭くする、所謂狭額縁化が要求されている。かかるパネルの狭額縁化に伴って、液晶表示素子を作製する際に用いるシール剤の塗布位置が、液晶配向膜の端部に接した位置、あるいは液晶配向膜の上部に塗布されるようになるが、ポリイミドには極性基がなく、もしくは少ないため、シール剤と液晶配向膜表面で共有結合が形成されず、基板同士の接着が不十分となる問題点があった。

20

このような場合、特に高温高湿条件下での使用において、シール剤と液晶配向膜との間から水が混入しやすくなり、液晶表示素子の額縁付近に表示ムラが発生してしまうという問題が生じる。従って、ポリイミド系液晶配向膜とシール剤や基板との接着性（密着性）を向上させることが課題となる。上述のごとき液晶配向膜のシール剤や基板との接着性の改善は、液晶配向膜の有する、液晶配向性や電気特性を低下させずに達成されることが必要であり、さらにはこれらの特性を向上させることが要求される。

30

本発明の主目的は、液晶配向性や電気特性を低下することなく、液晶配向膜とシール剤や基板との密着性を向上させることができる液晶配向剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は以下に示す通りである。

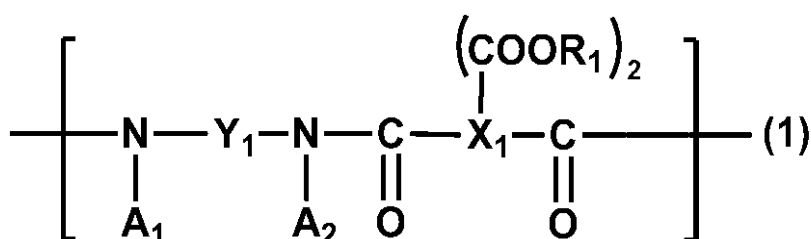
1. 下記の（A）成分、（B）成分、及び有機溶剤を含有することを特徴とする液晶配向剤。

（A）成分：下記式（1）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種類の重合体。

40

（B）成分：ヒドロキシアルキルアミド基を有する化合物。

【化1】



50

(X_1 は、4 価の有機基であり、 Y_1 は、2 価の有機基である。 R_1 は、水素原子、又は炭素数 1～5 のアルキル基である。 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 2～10 のアルケニル基、又は炭素数 2～10 のアルキニル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。)

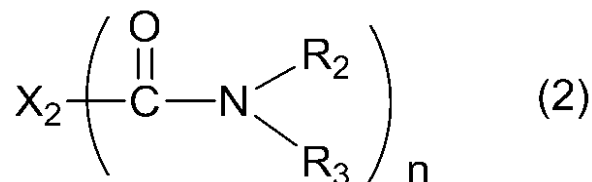
【0006】

2. (B) 成分がヒドロシアルキルアミド基を 2 つ以上有する化合物である、上記 1 に記載の液晶配向剤。

3. (B) 成分が(A)成分に対して 0.1～20 質量%含有される、上記 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

4. (B) 成分が下記式 (2) で表される、上記 1～3 のいずれかに記載の液晶配向剤。

【化 2】

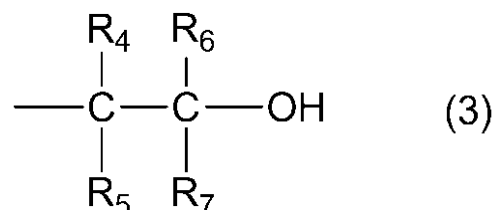


(X_2 は、炭素数 1～20 の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を含む n 価の有機基であり、 n は 2～6 の整数である。 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 2～4 のアルケニル基、又は炭素数 2～4 のアルキニル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。なお、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも 1 つは、置換基としてヒドロキシ基を有する。)

【0007】

5. R_2 及び R_3 のうち少なくとも 1 つが、下記式 (3) である、上記 1～4 のいずれかに記載の液晶配向剤。

【化 3】



($R_4 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はヒドロキシ基で置換された炭化水素基である。)

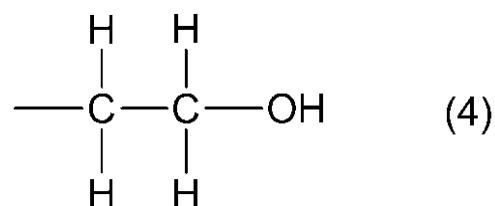
【0008】

6. X_2 中の、カルボニル基に直接結合する原子は、芳香環を形成していない炭素原子である、上記 1～5 のいずれかに記載の液晶配向剤。

7. X_2 が、脂肪族炭化水素基である、上記 1～6 のいずれかに記載の液晶配向剤。

8. R_2 及び R_3 が、下記式 (4) で表される化合物である、上記 1～7 のいずれかに記載の液晶配向剤。

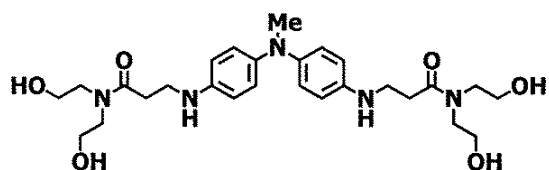
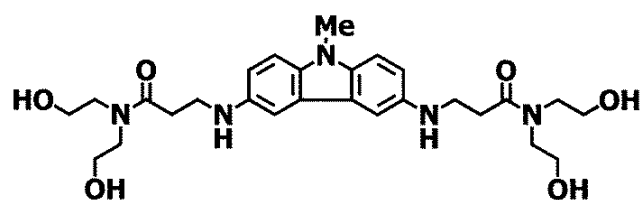
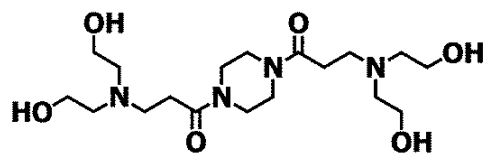
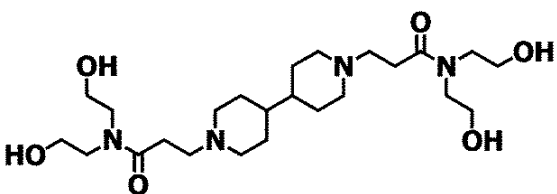
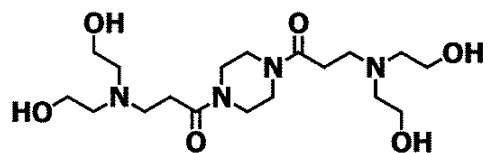
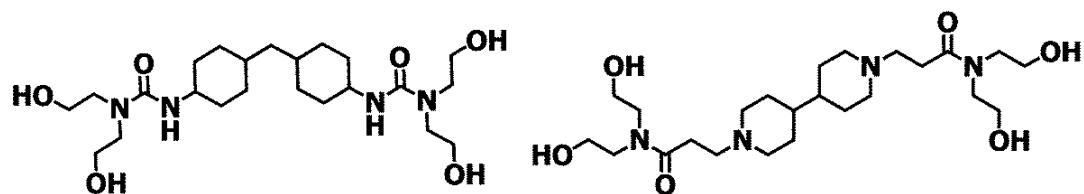
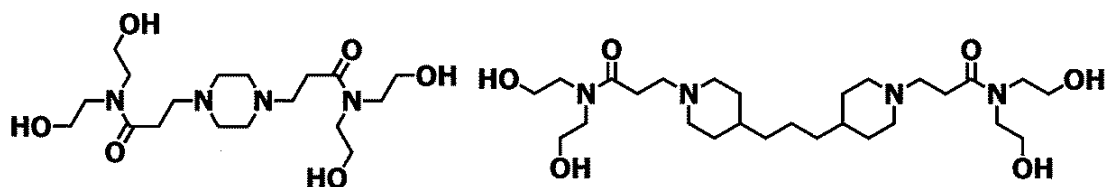
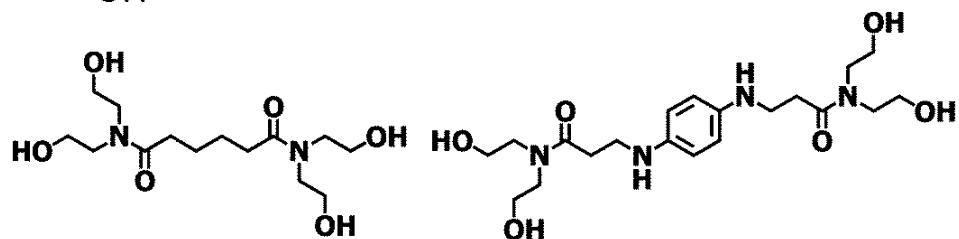
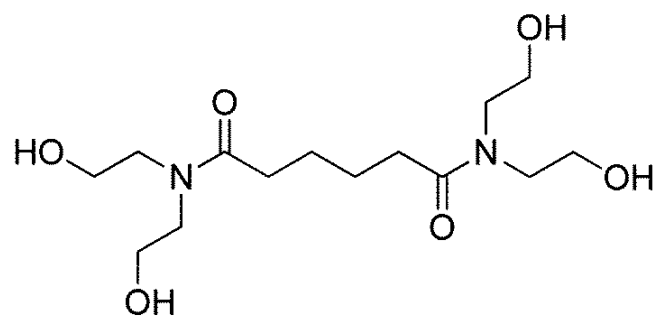
【化 4】



【0009】

9. (B) 成分が下記のいずれかの化合物である、上記 1～8 のいずれかに記載の液晶配向剤。

【化 5】



【0010】

10. X_1 が、下記式 (X-1) ~ (X-14) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造である、上記 1 ~ 9 のいずれかに記載の液晶配向剤。

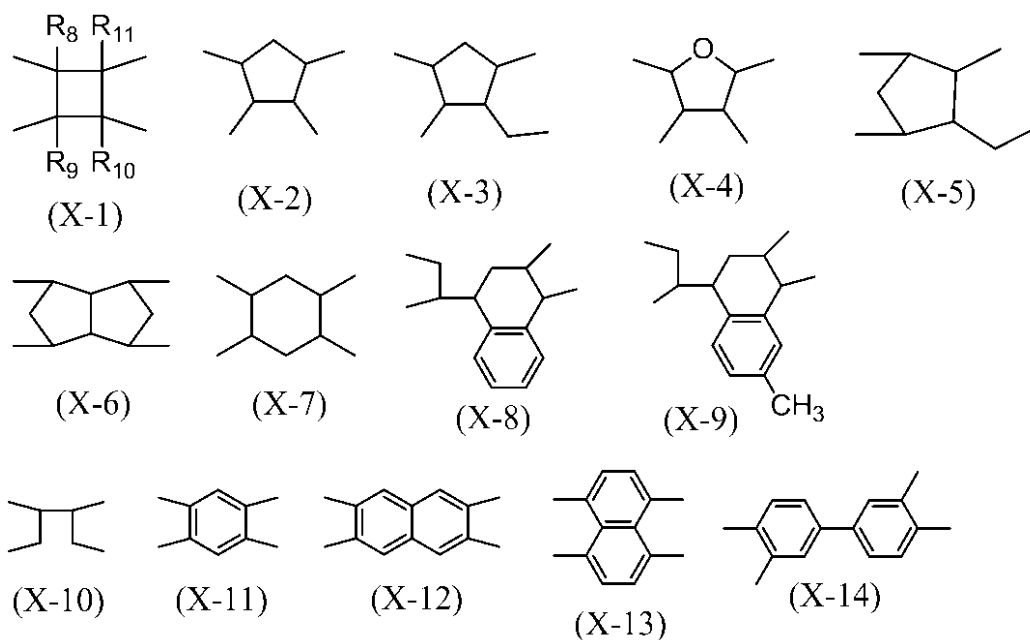
10

20

30

40

【化 6】



10

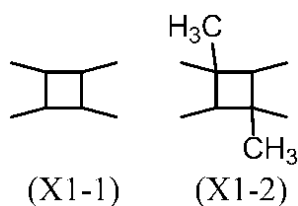
(R₈ ~ R₁₁ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、アルケニル基、又はフェニル基である。)

20

【0011】

11. X₁ が、下記式 (X1-1) 及び (X1-2) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造である、上記 1 ~ 10 のいずれかに記載の液晶配向剤。

【化 7】

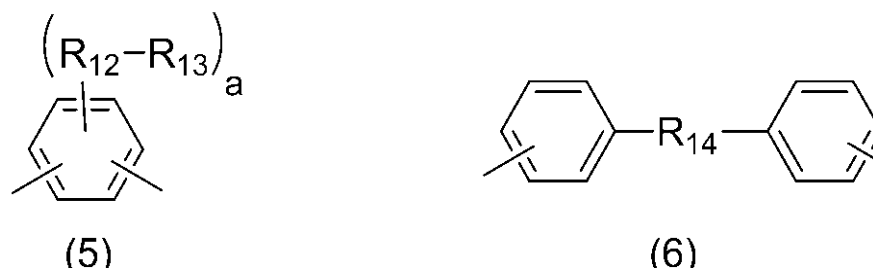


30

【0012】

12. Y₁ が、下記式 (5) 及び (6) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造である、上記 1 ~ 11 のいずれかに記載の液晶配向剤。

【化 8】



40

(R₁₂ は単結合、又は炭素数 1 ~ 30 の 2 価の有機基であり、R₁₃ は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 30 の 1 価の有機基であり、a は 1 ~ 4 の整数であり、a が 2 以上の場合は、(R₁₂ - R₁₃) は、互いに同一でも異なってもよい。R₁₄ は単結合、-O-、-S-、-NR₁₅-、アミド結合、エステル結合、ウレア結合、又は炭素数 1 ~ 40 の 2 価の有機基であり、R₁₅ は、水素原子、又はメチル基である。)

【0013】

13. 上記 1 ~ 12 のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布し、焼成して得られる液晶配向膜。

50

14. 上記1～12のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布し、波長100～400nmの偏光させた放射線を照射して得られる液晶配向膜。

15. 焼成後の膜厚が5～300nmである上記13又は14に記載の液晶配向膜。

16. 上記13～15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。

17. 上記13～15のいずれかに記載の液晶配向膜を具備する横電界駆動型液晶表示素子。

【発明の効果】

【0014】

本発明の液晶配向剤を用いることで、シール剤と液晶配向膜との接着性を高め、高温高湿条件下において液晶表示素子の額縁付近の表示ムラの発生を抑制することができる液晶配向膜を得ることができる。これにより、本発明の液晶配向膜を有する液晶表示素子は、シール剤と液晶配向膜との接着性を高めることで額縁付近の表示ムラが解決でき、大画面で高精細の液晶ディスプレイにできる。

さらに、本発明の液晶配向剤を用いることで、液晶配向性や電気特性を低下させることなく上述の課題を達成することが可能となる。

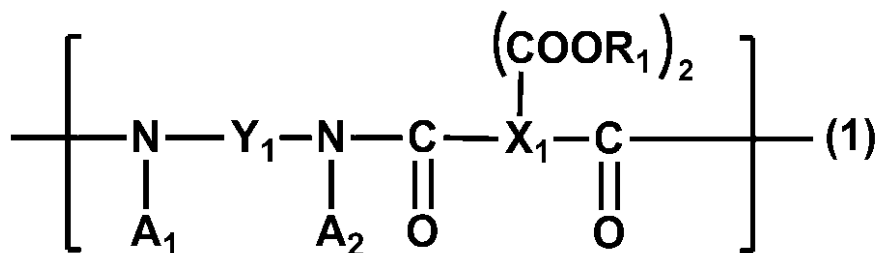
【発明を実施するための形態】

【0015】

< (A) 成分 >

本発明の液晶配向剤に含まれる(A)成分は、下記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種類の重合体である。

【化9】



【0016】

式(1)において、X₁は、4価の有機基であり、Y₁は、2価の有機基である。

R₁は、水素原子、又は炭素数1～5のアルキル基である。

A₁～A₂は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、又は炭素数2～10のアルキニル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

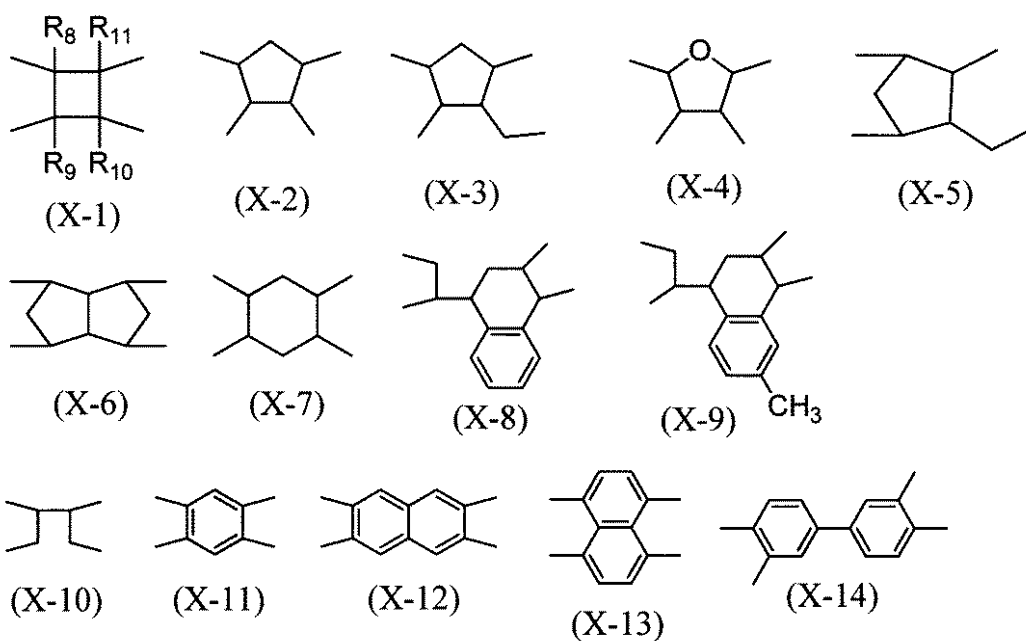
R₁における上記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基などが挙げられる。加熱によるイミド化のしやすさの観点から、R₁は、水素原子、又はメチル基が好ましい。

【0017】

式(1)において、X₁はテトラカルボン酸誘導体由来の4価の有機基であり、その構造は特に限定されるものではない。ポリイミド前駆体中、X₁は2種類以上が混在していてもよい。X₁の具体例を示すならば、下記式(X-1)～(X-44)の構造が挙げられる。

【0018】

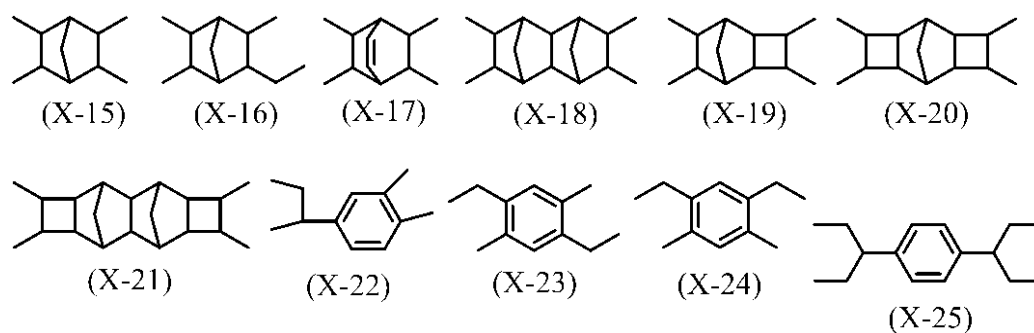
【化 1 0】



10

【 0 0 1 9】

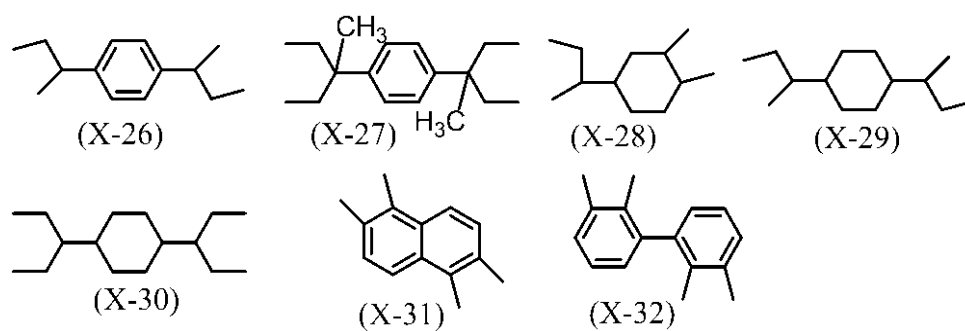
【化 1 1】



30

【 0 0 2 0】

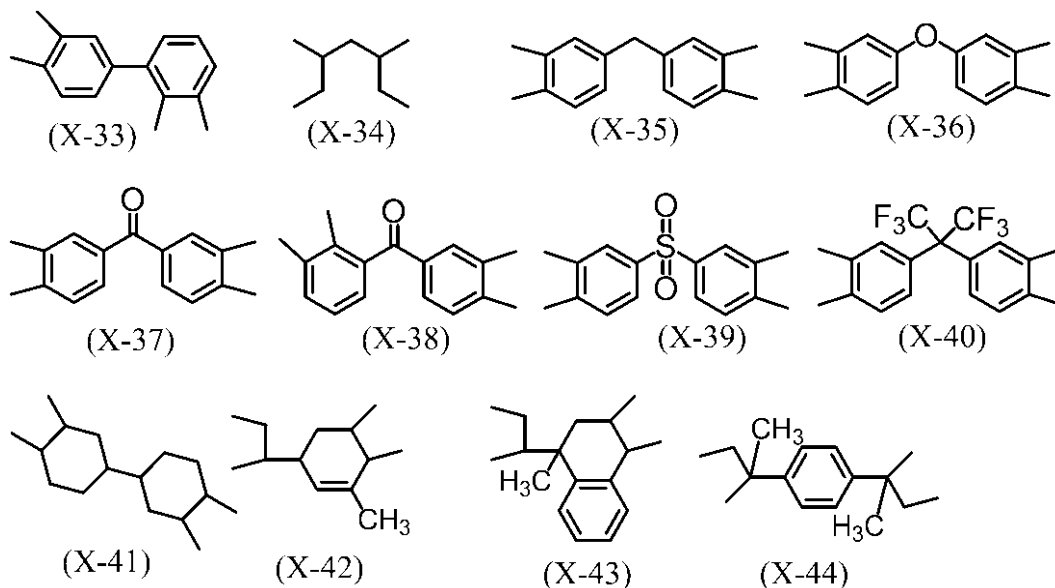
【化 1 2】



40

【 0 0 2 1】

【化 1 3】



10

【0 0 2 2】

上記式 (X-1) における $R_8 \sim R_{11}$ 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、若しくは、フェニル基である。 $R_8 \sim R_{11}$ が嵩高い構造である場合、液晶配向性を低下させる可能性があるため、水素原子、メチル基、又はエチル基がより好ましく、水素原子、又はメチル基が特に好ましい。

20

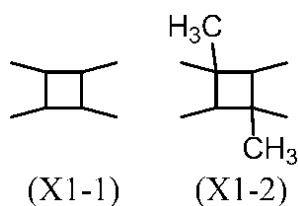
【0 0 2 3】

式 (1) において、 X_1 はモノマーの入手性の観点から、(X-1)～(X-14) から選ばれる構造が好ましい。

得られる液晶配向膜の信頼性をさらに高めることができることから、 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。

30

【化 1 4】



上記 (X-1)～(X-14) から選ばれる構造の好ましい割合としては、 X_1 全体の 20 モル%以上であり、より好ましくは 60 モル%以上、さらに好ましくは 80 モル%以上である。

40

【0 0 2 4】

式 (1) において、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1～10 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 2～10 のアルケニル基、又は置換基を有してもよい炭素数 2～10 のアルキニル基である。

上記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、*t*-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、ビスシクロヘキシル基などが挙げられる。

【0 0 2 5】

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、 $CH=CH$ 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、

50

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。

【0026】

上記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は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。

【0027】

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、又はヨウ素原子が挙げられる。

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他の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。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。オルガノ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。

【0028】

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。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。オルガノ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。

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。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。オルガノ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。

【0029】

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。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。

置換基であるエステル基としては、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}$ 、又は $-\text{OC}(\text{O})-\text{R}$ で表される構造を示すことができる。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。

【0030】

置換基であるチオエステル基としては、 $-\text{C}(\text{S})\text{O}-\text{R}$ 、又は $-\text{OC}(\text{S})-\text{R}$ で表される構造を示すことができる。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。

置換基であるリン酸エステル基としては、 $-\text{OP}(\text{O})-(\text{OR})_2$ で表される構造を示すことができる。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。

【0031】

置換基であるアミド基としては、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、又は、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})_2$ 、 $-\text{NRC}(\text{O})\text{R}$ 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。

10

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、前述した他の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、前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。

【0032】

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、前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。

20

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、前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。

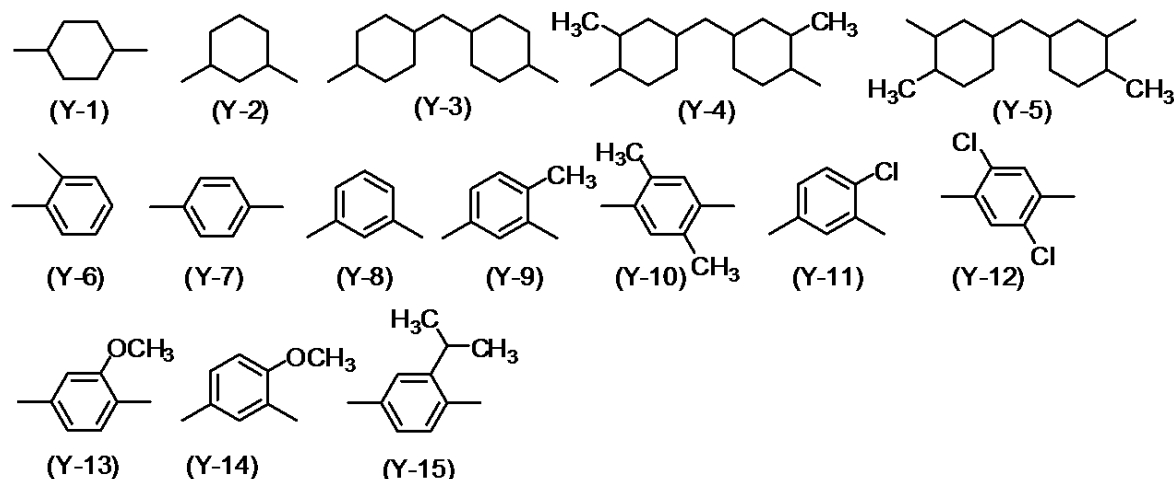
一般に、嵩高い構造を導入すると、アミノ基の反応性や液晶配向性を低下させる可能性があるため、 A_1 及び A_2 としては、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

【0033】

式(1)において、 Y_1 はジアミン由来の2価の有機基であり、その構造は特に限定されない。 Y_1 の構造の具体例としては、下記の(Y-1)～(Y-118)が挙げられる。

【化15】

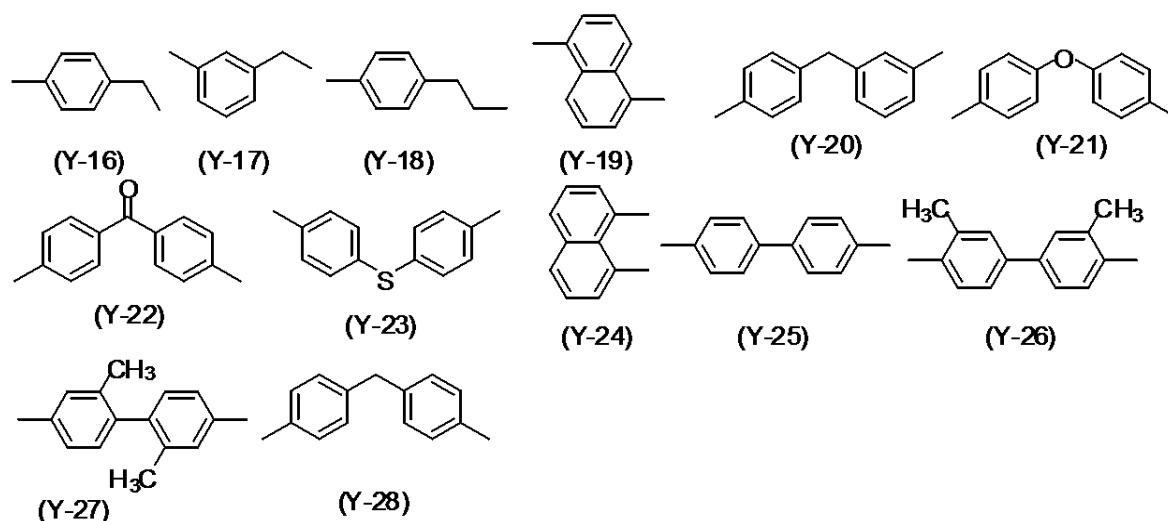
30



40

【0034】

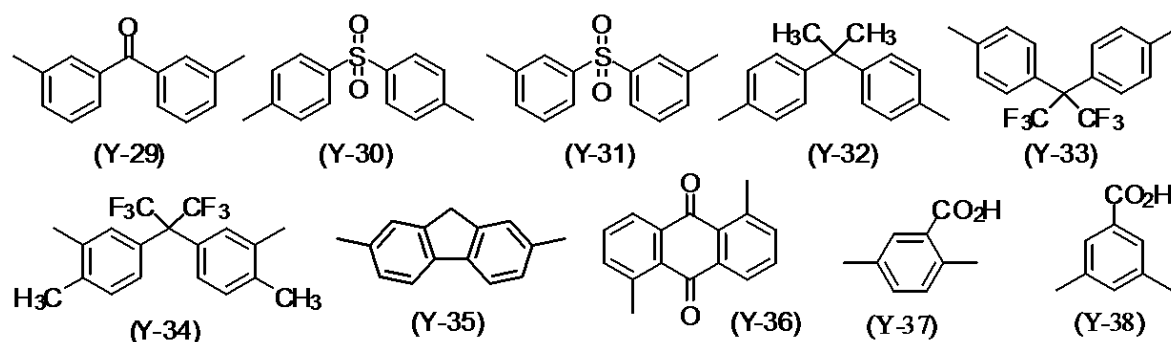
【化 1 6】



10

【 0 0 3 5】

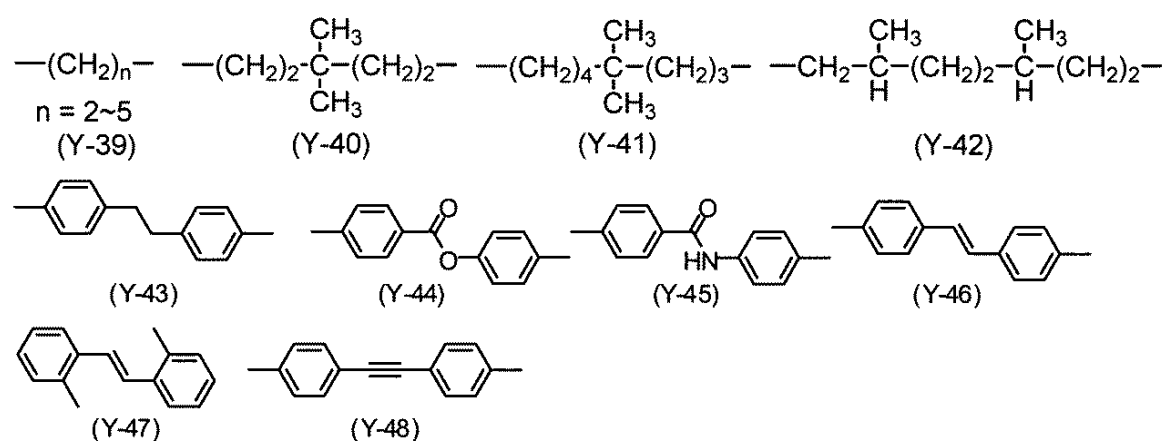
【化 1 7】



20

【 0 0 3 6】

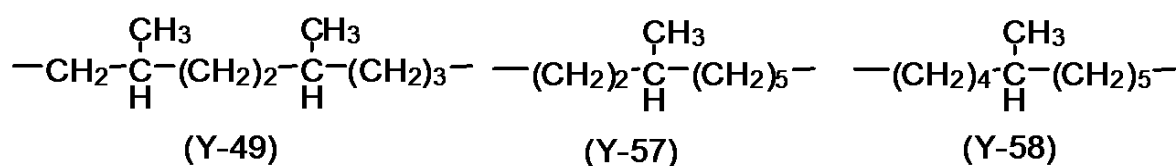
【化 1 8】



30

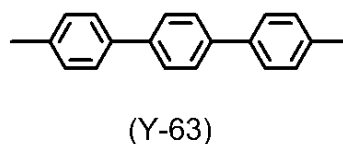
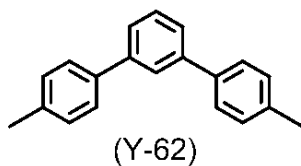
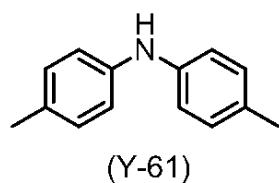
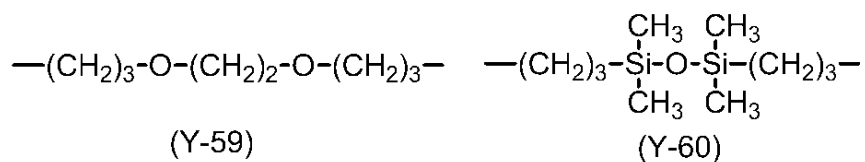
【 0 0 3 7】

【化 1 9】



40

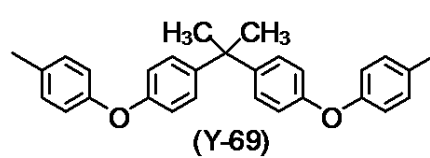
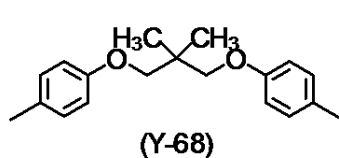
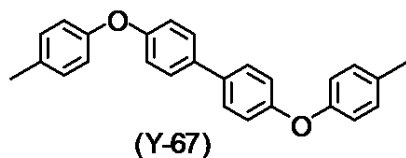
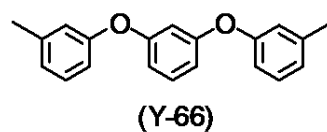
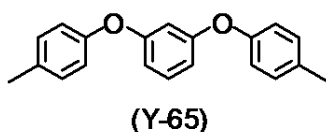
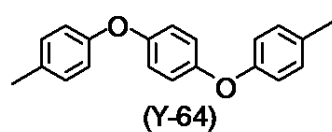
【化 2 0】



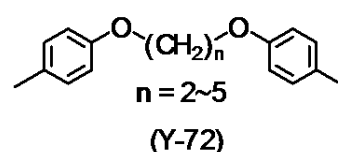
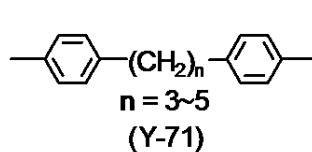
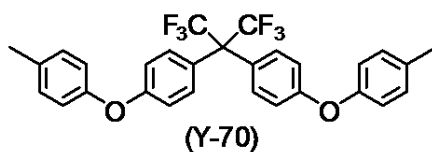
10

【 0 0 3 8】

【化 2 1】

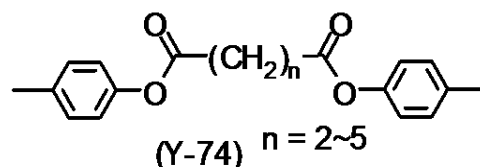
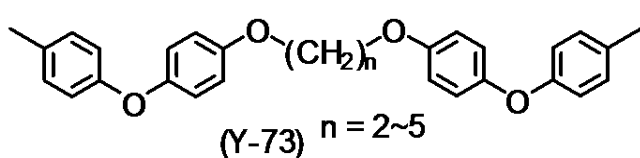


20

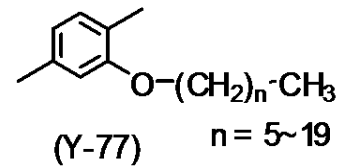
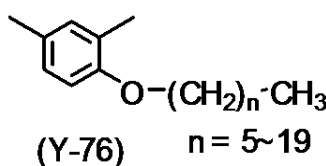
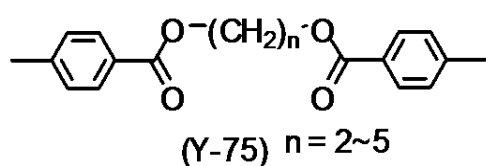


【 0 0 3 9】

【化 2 2】

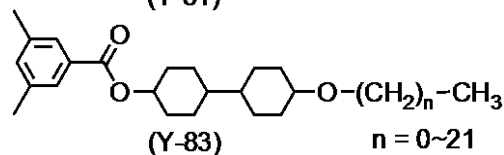
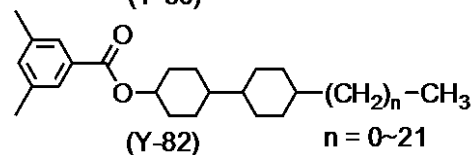
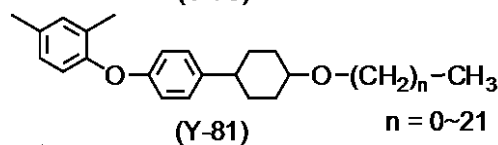
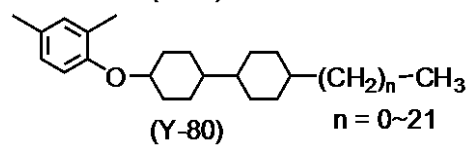
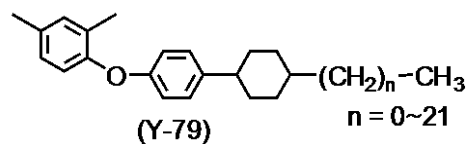
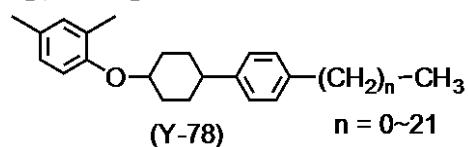


30



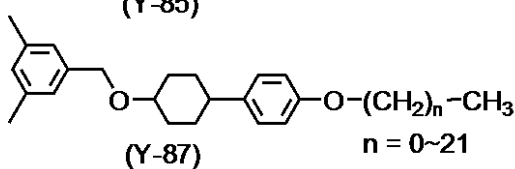
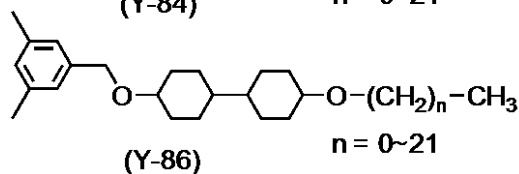
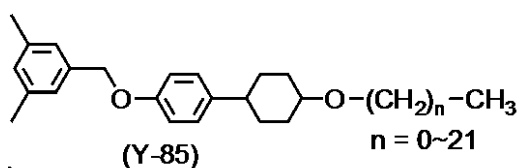
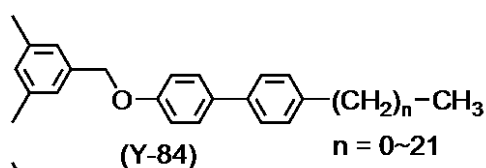
【 0 0 4 0】

【化 2 3】



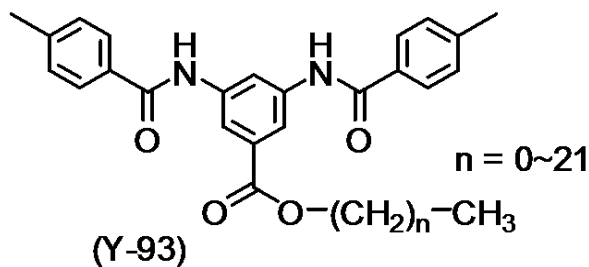
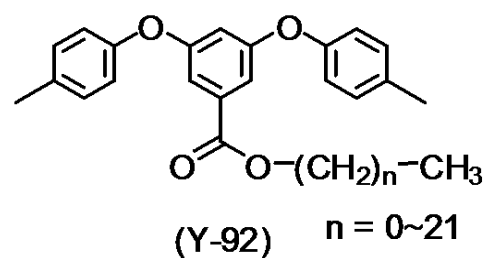
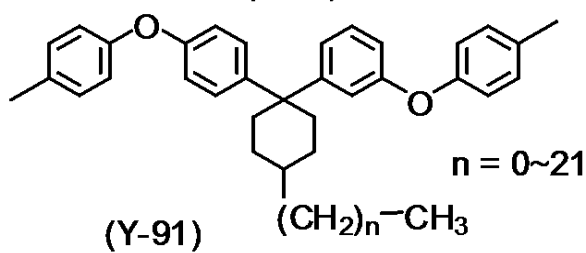
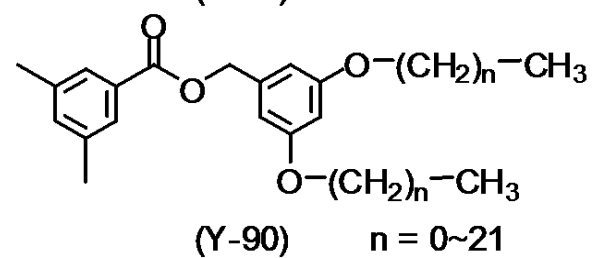
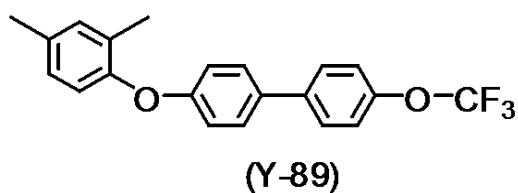
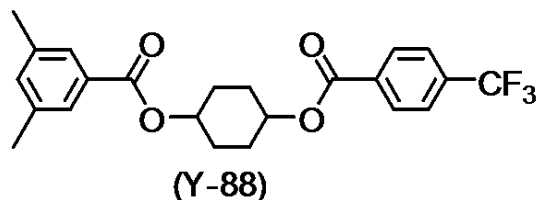
【0 0 4 1】

【化 2 4】



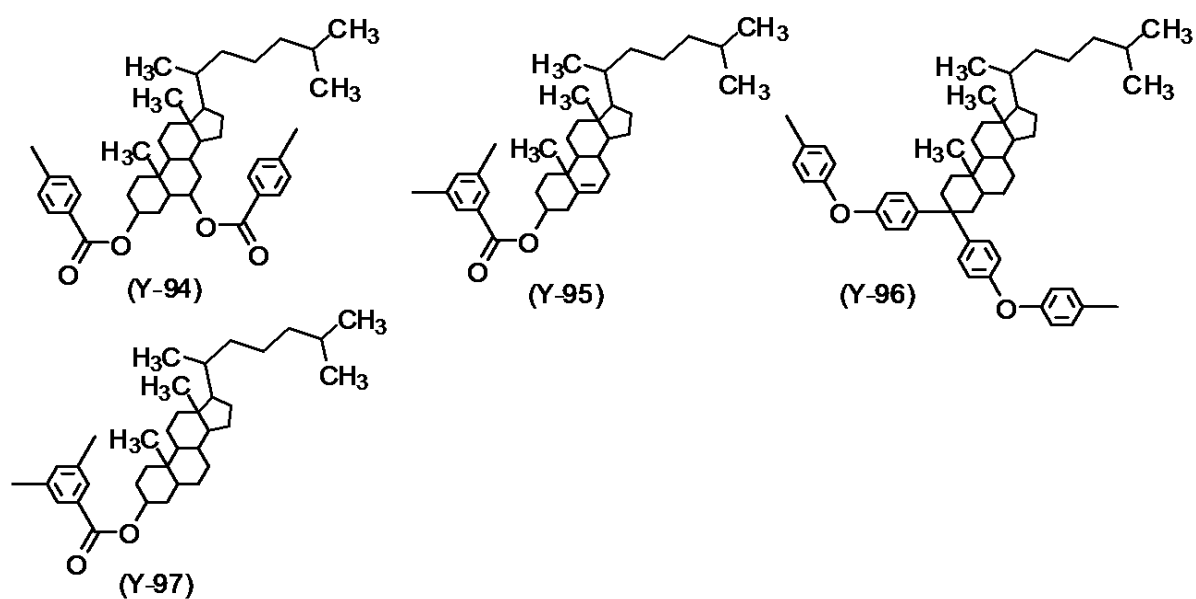
【0 0 4 2】

【化 2 5】



【0 0 4 3】

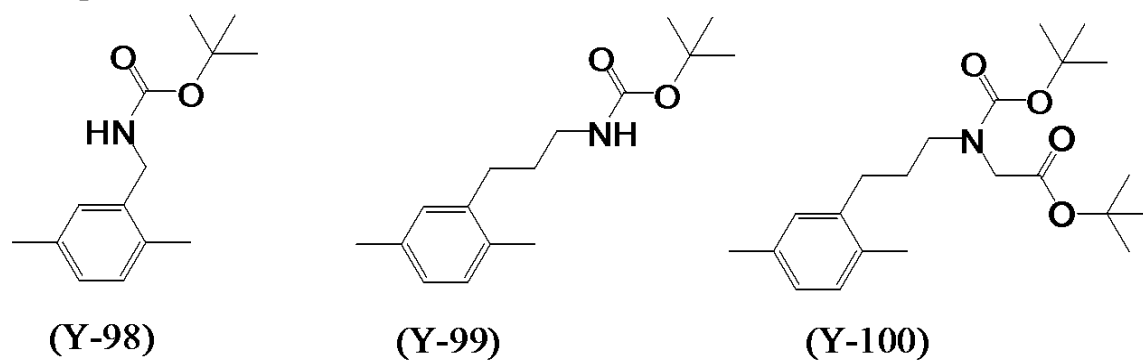
【化 2 6】



10

【 0 0 4 4】

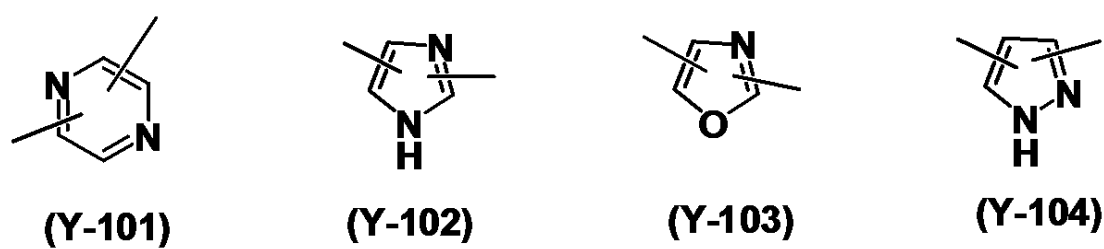
【化 2 7】



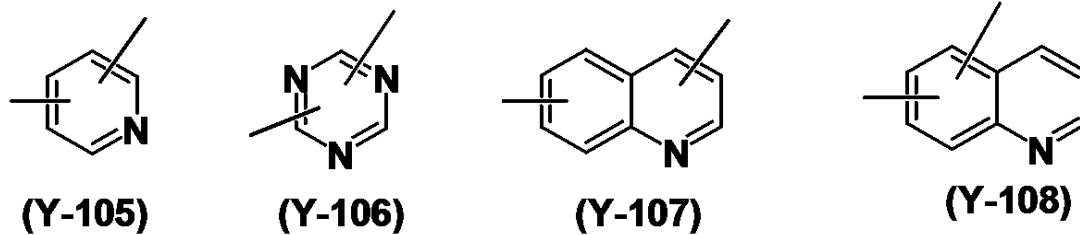
20

【 0 0 4 5】

【化 2 8】



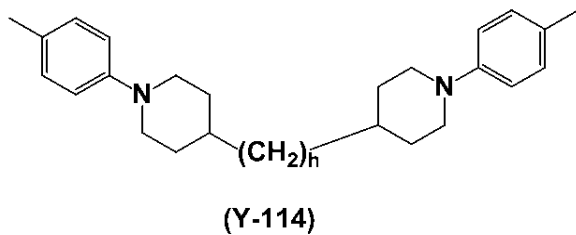
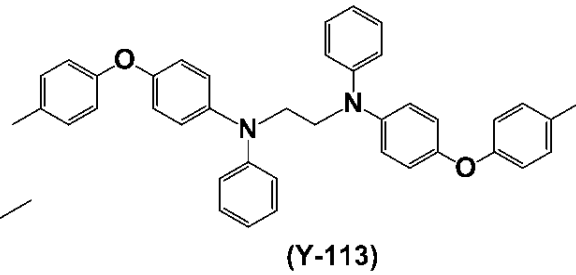
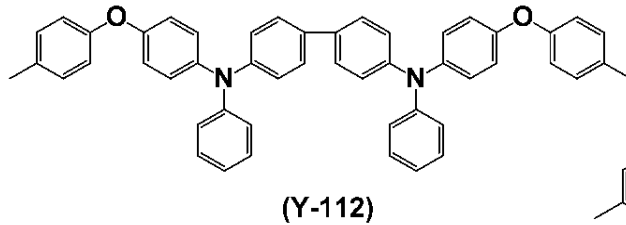
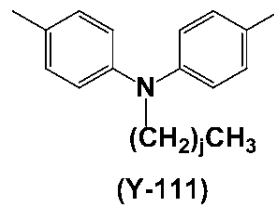
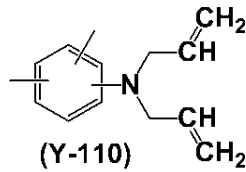
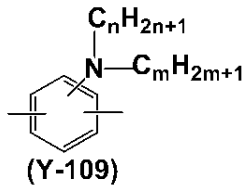
30



40

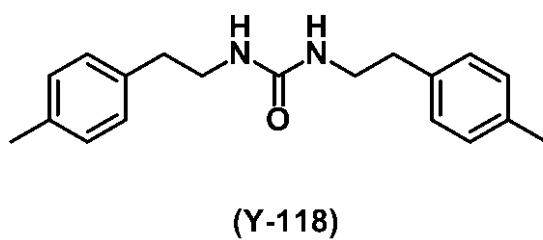
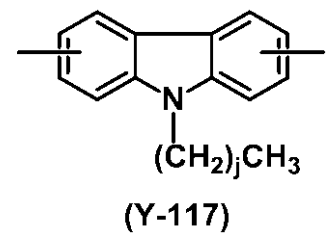
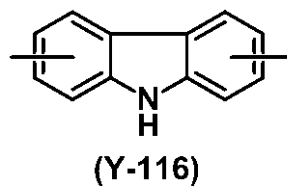
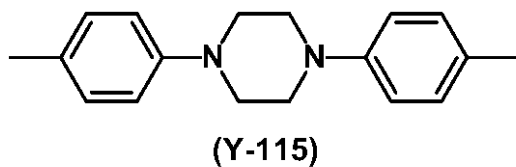
【 0 0 4 6】

【化 2 9】



【0047】

【化 3 0】



(式 (Y-109) 中、 m 、及び n は、それぞれ 1 ~ 11 の整数であり、 $m+n$ は 2 ~ 12 の整数である。式 (Y-114) 中、 h は 1 ~ 3 の整数であり、式 (Y-111) 及び (Y-117) 中、 j は 0 ~ 3 の整数である。)

【0048】

Y_1 の構造としては、得られる液晶配向膜の液晶配向性やプレチルト角の観点から、下記式 (5) 及び (6) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造であることがより好ましい。

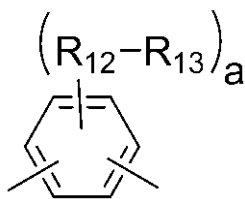
10

20

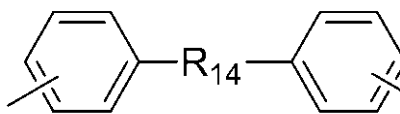
30

40

【化 3 1】



(5)



(6)

式 (5) 中、 R_{12} は単結合、又は炭素数 1～30 の 2 価の有機基であり、 R_{13} は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～30 の 1 価の有機基である。

a は 1～4 の整数であり、 a が 2 以上の場合、 $(R_{12}-R_{13})$ は、互いに同一でも異なってもよい。

式 (6) 中の R_{14} は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{15}-$ 、アミド結合、エステル結合、ウレア結合、又は炭素数 1～40 の 2 価の有機基であり、 R_{15} は、水素原子、又はメチル基である。

【0049】

式 (5) 及び式 (6) で表される Y_1 の具体例としては、直線性の高い構造は、液晶配向膜としたときに液晶の配向性を高めることができるため、 $(Y-7)$ 、 $(Y-21)$ 、 $(Y-22)$ 、 $(Y-23)$ 、 $(Y-25)$ 、 $(Y-43) \sim (Y-46)$ 、 $(Y-48)$ 、 $(Y-63)$ 、 $(Y-71) \sim (Y-75)$ 、 $(Y-98)$ 、 $(Y-99)$ 、 $(Y-100)$ 、 $(Y-118)$ 等が好ましい。

液晶配向性を高めることができる上記構造の割合としては、 Y_1 全体の 20 モル%以上が好ましく、より好ましくは 60 モル%以上、さらに好ましくは 80 モル%以上である。通常、好ましくは 90 モル%以下である。

【0050】

液晶配向膜としたときの液晶のプレチルト角を高くしたい場合には、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 Y_1 が有することが好ましい。そのような Y_1 としては、 $(Y-76) \sim (Y-97)$ が挙げられる。

プレチルト角を高くしたい場合の上記構造の割合としては、 Y_1 全体の 1～30 モル%が好ましく、1～20 モル%がより好ましい。

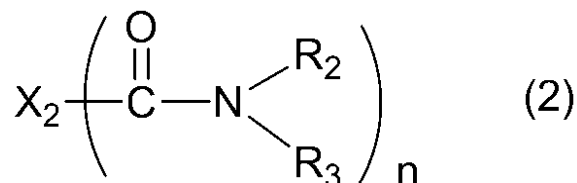
本発明に用いるポリイミド前駆体は、ジアミン成分とテトラカルボン酸誘導体との反応により得られるものであり、ポリアミック酸やポリアミック酸エステル等が挙げられる。

【0051】

< (B) 成分 >

本発明の液晶配向剤に含有される (B) 成分は、ヒドロキシアルキルアミド基を有する化合物である。(B) 成分は、ヒドロキシアルキルアミド基を有していれば、その他の構造は特に限定されないが、入手性等の点から、好ましい例として、下記式 (2) で表される化合物が挙げられる。

【化 3 2】



X_2 は炭素数 1～20 の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を含む n 価の有機基である。 n は 2～6 の整数である。

【0052】

10

20

30

40

50

R_2 及び R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1～4 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 2～4 のアルケニル基、又は置換基を有してもよい炭素数 2～4 のアルキニル基である。また、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも 1 つは、ヒドロキシ基で置換された炭化水素基を表す。

中でも、式 (2) の X_2 中の、カルボニル基に直接結合する原子は、芳香環を形成していない炭素原子であることが液晶配向性の観点から好ましい。また、式 (2) の X_2 は、液晶配向性及び溶解性の観点から、脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数 1～10 であることがより好ましい。

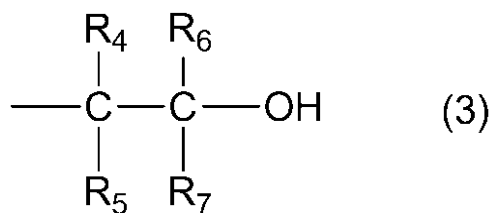
式 (2) 中、 n は、溶解性の観点から、2～4 が好ましい。

【0053】

10

式 (2) 中、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも 1 つは、下記式 (3) で表される構造であることが、反応性の観点から好ましく、下記式 (4) で表される構造であることがさらに好ましい。

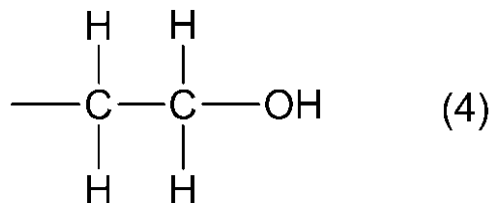
【化 3 3】



20

式 (3) 中、 $R_4 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はヒドロキシ基で置換された炭化水素基である。

【化 3 4】

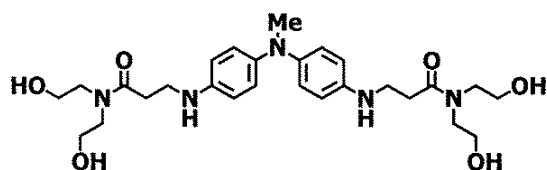
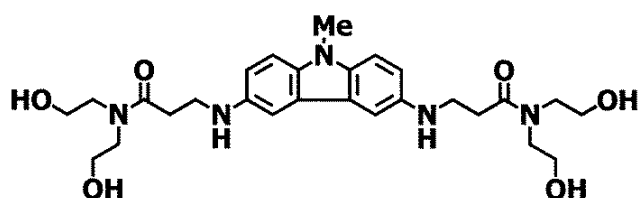
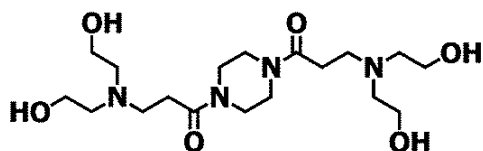
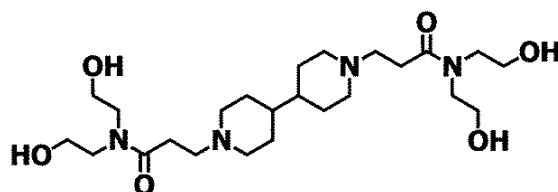
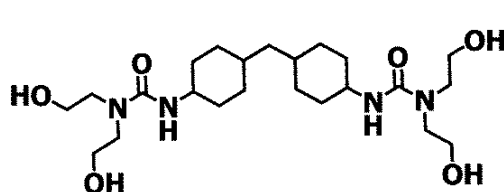
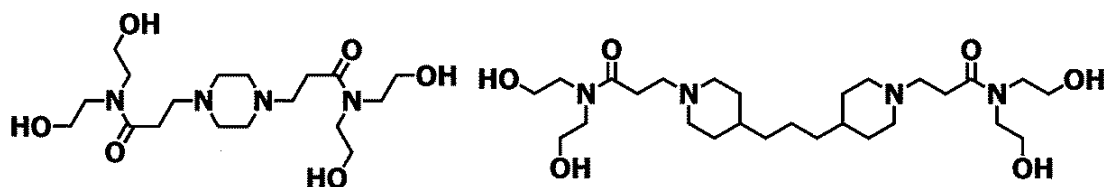
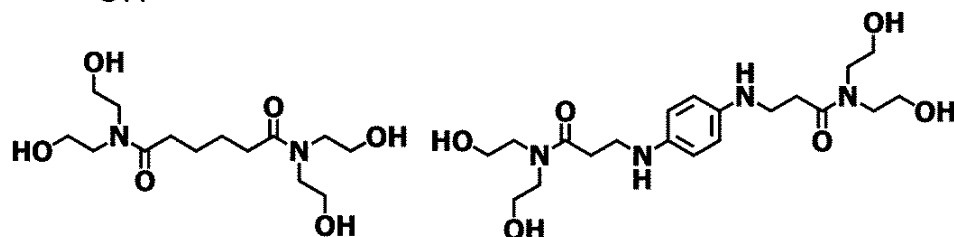
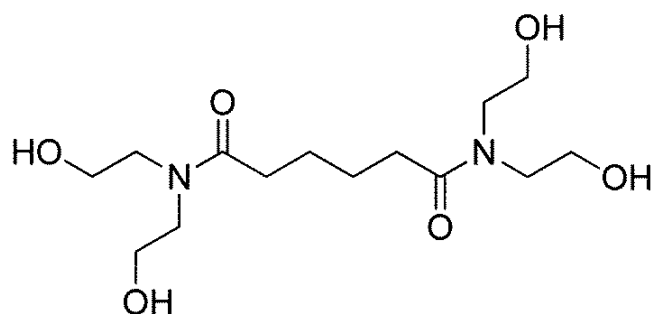


【0054】

30

(B) 成分の好ましい具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【化 3 5】



【0055】

(B) 成分は、多すぎると液晶配向性やプレチルト角に影響を与え、少なすぎると本発明の効果が得られない。そのため、(B) 成分の含有量は、(A) 成分に対して、0.1 ~ 20 質量%が好ましく、1 ~ 10 質量%がより好ましい。

【0056】

<ポリイミド前駆体ーポリアミック酸の製造>

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、以下の方法により製造することができる。

具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、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。

【0057】

10

20

30

40

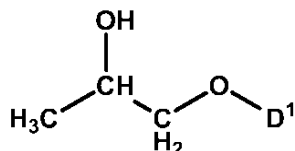
50

ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、溶媒中で行う。その際に用いる溶媒としては、生成したポリイミド前駆体が溶解するものであれば特に限定されない。下記に、反応に用いる溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、又は1,3-ジメチル-イミダゾリジノンが挙げられる。

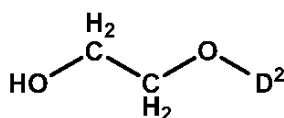
また、ポリイミド前駆体の溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン又は下記の式〔D-1〕～式〔D-3〕で示される溶媒を用いることができる。

【0058】

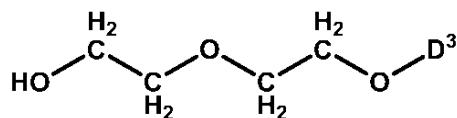
【化36】



〔D-1〕



〔D-2〕



〔D-3〕

式〔D-1〕中、 D^1 は炭素数1～3のアルキル基を示し、式〔D-2〕中、 D^2 は炭素数1～3のアルキル基を示し、式〔D-3〕中、 D^3 は炭素数1～4のアルキル基を示す。

【0059】

これら溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、ポリイミド前駆体を溶解させない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、前記溶媒に混合して使用してもよい。また、溶媒中の水分は、重合反応を阻害し、さらには生成したポリイミド前駆体を加水分解させる原因となるので、溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

反応系中におけるポリアミック酸ポリマーの濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量が得やすいという点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

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、下記貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させて回収することができる。また、析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥することで、精製されたポリアミック酸の粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

【0060】

＜ポリイミド前駆体ーポリアミック酸エステル製造＞

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

(1) ポリアミック酸から製造する場合

ポリアミック酸エステルは、前記のように製造されたポリアミック酸をエステル化することによって製造できる。具体的には、ポリアミック酸とエステル化剤を、溶媒の存在下で、 $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 50^\circ\text{C}$ において、30分～24時間、好ましくは1～4時間反応させることによって製造することができる。

【0061】

エステル化剤としては、精製によって容易に除去できるものが好ましく、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジ-tert-ブチルアセタール、1-メチル-3-p-トリルトリアゼン、1-エチル-3-p-トリルトリアゼン

10

20

30

40

50

ン、1-プロピル-3-p-トリルトリアゼン、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリドなどが挙げられる。エステル化剤の添加量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して、2~6モル当量が好ましく、2~2.5モル当量がより好ましい。

【0062】

溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は1,3-ジメチル-イミダゾリジノンが挙げられる。また、ポリイミド前駆体の溶媒溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、又は前記式〔D-1〕
~式〔D-3〕で示される溶媒を用いることができる。

10

【0063】

これら溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、ポリイミド前駆体を溶解しない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、前記溶媒に混合して使用してもよい。また、溶媒中の水分は、重合反応を阻害し、さらには生成したポリイミド前駆体を加水分解させる原因となるので、溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

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

20

【0064】

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

具体的には、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンを、塩基と溶媒の存在下で、-20~150℃、好ましくは0~50℃において、30分~24時間、好ましくは1~4時間反応させることによって製造することができる。

塩基には、ピリジン、トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジンなどが使用できるが、反応が穏和に進行するためにピリジンが好ましい。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量が得やすいという点から、テトラカルボン酸ジエステルジクロリド
に対して、2~4倍モルであることが好ましく、2.5~3倍モルがより好ましい。

30

【0065】

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

【0066】

(3) テトラカルボン酸ジエステルとジアミンから製造する場合

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

縮合剤には、トリフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、N,N'-カルボニルジイミダゾール、ジメトキシ-1,3,5-トリアジニルメチルモルホリニウム、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウム、テトラフルオロボラート、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、(2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-

40

50

3-ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニルなどが使用できる。縮合剤の添加量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して2～3倍モルが好ましく、2～2.5倍モルがより好ましい。

【0067】

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

また、上記反応において、ルイス酸を添加剤として加えることで、反応が効率的に進行する。ルイス酸としては、塩化リチウム、臭化リチウムなどのハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の添加量はジアミン成分に対して0～1.0倍モルが好ましく、0～0.5倍モルがより好ましい。

10

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

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

【0068】

<ポリイミド>

20

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

化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸エステルを、溶媒中において塩基性触媒の存在下で、攪拌することにより行うことができる。溶媒としては、前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としては、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等が挙げられる。中でもトリエチルアミンは反応を進行させるのに十分な塩基性を持つので好ましい。

30

【0069】

イミド化反応を行うときの温度は、 $-20 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は1～100時間、好ましくは1～5時間で行うことができる。

塩基性触媒の量は、アミック酸エステル基の0.5～30モル倍、好ましくは2～20モル倍である。

得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間等を調節することで制御することができる。

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

40

【0070】

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

化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸を、溶媒中において塩基性触媒と酸無水物の存在下で、攪拌することにより行うことができる。溶媒としては、前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としては、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げるこ

50

ができる。中でもピリジンは、反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては、無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができる、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。

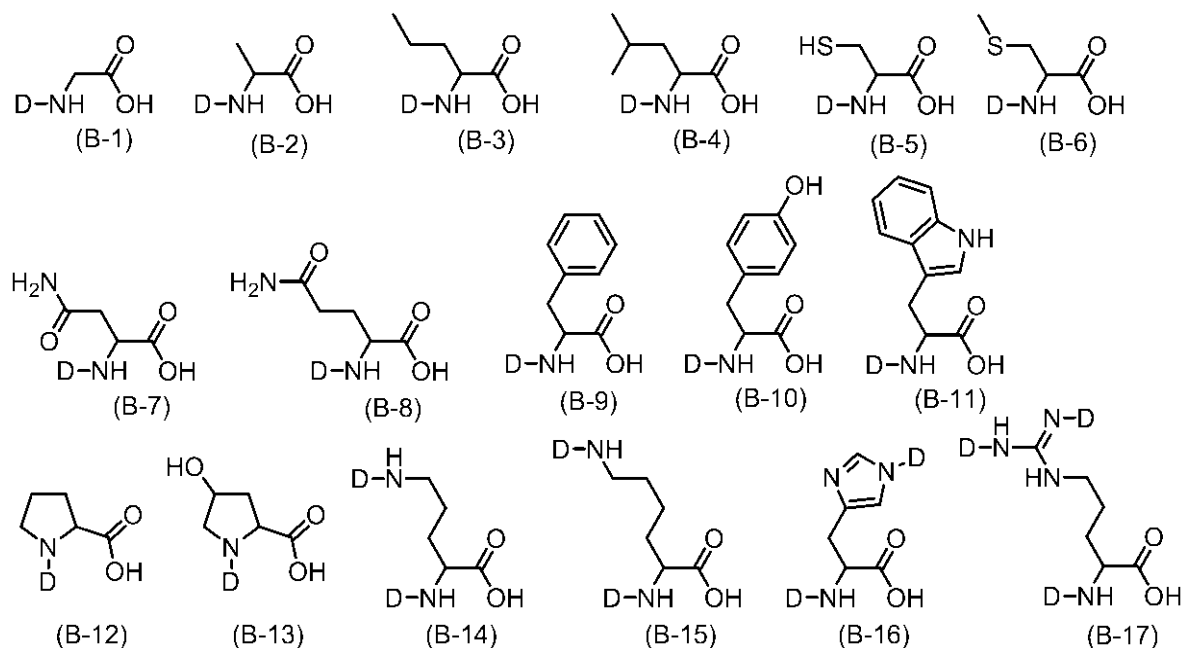
イミド化反応を行うときの温度は、 $-20 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は $1 \sim 100$ 時間、好ましくは $1 \sim 5$ 時間で行うことができる。

塩基性触媒の量は、アミック酸基の $0.5 \sim 30$ モル倍、好ましくは $2 \sim 20$ モル倍であり、酸無水物の量は、アミック酸基の $1 \sim 50$ モル倍、好ましくは $3 \sim 30$ モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間等を調節することで制御することができる。

【0071】

なお、ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸のイミド化反応では、イミド化促進剤を使用することができる。以下にイミド化促進剤の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【化37】



上記式(B-1)から(B-17)におけるDは、それぞれ独立して、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(B-14)～(B-17)に存在する複数のDは、互いに同一であっても異なってもよい。加熱による脱保護後の塩基性が高くなるほど、ポリアミック酸エステル及びポリアミック酸のイミド化促進効果がさらに高まる。よって、熱イミド化促進効果をより高めるという点から(B-14)～(B-17)が好ましく、中でも(B-17)が特に好ましい。

【0072】

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

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

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

【0073】

<液晶配向剤>

本発明に用いられる液晶配向剤は、前記した(A)成分であるポリイミド前駆体及び該

10

20

30

40

50

ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体（以下、特定構造の重合体とする）、及び（B）成分であるヒドロキシアルキルアミド基を有する化合物が、溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。

特定構造重合体の分子量は、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、10,000～100,000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。

【0074】

本発明の液晶配向剤中の重合体の濃度は、形成させようとする塗膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点からは、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3～6.5質量%である。

本発明の液晶配向剤に含有される溶媒（良溶媒ともいう）は、特定構造重合体が均一に溶解するものであれば特に限定されない。

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-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどを挙げることができる。

【0075】

なかでも、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、又はγ-ブチロラクトンを用いることが好ましい。

さらに、本発明の重合体の溶媒への溶解性が高い場合は、前記式〔D-1〕～式〔D-3〕で示される溶媒を用いることが好ましい。

本発明の液晶配向剤における良溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の20～99質量%であることが好ましい。なかでも、20～90質量%が好ましい。より好ましいのは、30～80質量%である。

【0076】

本発明の液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない限り、液晶配向剤を塗布した際の液晶配向膜の塗膜性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒ともいう）を用いることができる。下記に、貧溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。

例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、1,2-ブトキシエタン、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、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、3-エトキシブチルアセタート、1-メチルペンチルアセタート、2-エチルブチル

アセタート、2-エチルヘキシルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、2-(メトキシメトキシ)エタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、フルフリルアルコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、1-(ブトキシエトキシ)プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジプロピレングリコール、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ジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセタート、ジエチレングリコールアセタート、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、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、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、前記式〔D-1〕～式〔D-3〕で示される溶媒などを挙げる
ことができる。

10

20

なかでも、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル又はジプロピレングリコールジメチルエーテルを用いることが好ましい。

【0077】

貧溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の1～80質量%であることが好ましく、10～80質量%がさらに好ましく、20～70質量%がより好ましい。

30

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

【0078】

<液晶配向膜>

<液晶配向膜の製造方法>

本発明の液晶配向膜は、上記液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥し、焼成して得られる膜である。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、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る。さらに、液晶駆動のためのITO電極等が形成された基板を用いることが、プロセスの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では、片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極は、アルミニウム等の光を反射する材料も使用できる。

40

【0079】

本発明の液晶配向剤の塗布方法としては、スピコート法、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、含有される溶媒を十分に除去するために、50～

50

120℃、好ましくは60～100℃で、1～10分間、好ましくは2～5分間乾燥させ、その後、150～300℃、好ましくは200～240℃で、5～120分間、好ましくは10～30分間焼成する。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。

【0080】

得られた液晶配向膜を配向処理する方法としては、ラビング法、光配向処理法などが挙げられる。

ラビング処理は、既存のラビング装置を利用して行うことができる。この際のラビング布の材質としては、コットン、ナイロン、レーヨンなどが挙げられる。ラビング処理の条件としては一般に、回転速度300～2000rpm、送り速度5～100mm/s、押し込み量0.1～1.0mmという条件が用いられる。その後、純水やアルコールなどを用いて超音波洗浄により、ラビングで生じた残渣が除去される。

【0081】

光配向処理法の実例としては、前記塗膜表面に、一定方向に偏向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の波長を有するも紫外線が特に好ましい。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が好ましく、100～5,000mJ/cm²が特に好ましい。上記のよう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。

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

上記で、偏光された放射線を照射した膜は、次いで、水及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む溶媒で接触処理してもよい。

【0082】

接触処理に使用する溶媒としては、光照射によって生成した分解物を溶解する溶媒であれば、特に限定されるものではない。具体例としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、ブチルセロソルブ、乳酸エチル、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、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エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの溶媒は2種以上を併用してもよい。

汎用性や安全性の点から、水、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール及び乳酸エチルからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。水、2-プロパノール、又は水と2-プロパノールの混合溶媒が特に好ましい。

【0083】

本発明において、偏光された放射線を照射した膜と溶媒を含む溶液の接触処理は、浸漬処理、噴霧（スプレー）処理などの、膜と液とが、好ましくは十分に接触するような方法で行なわれる。なかでも、溶媒を含む溶液中に、好ましくは10秒～1時間、より好ましくは1～30分浸漬処理する方法が好ましい。接触処理は、常温でも加温してもよいが、好ましくは10～80℃、より好ましくは20～50℃で実施される。また、必要に応じて、超音波などの接触を高める手段を施すことができる。

接触処理の後に、使用した溶液中の溶媒を除去する目的で、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトンなどの低沸点溶媒によるすすぎ（リンス）や乾燥のいずれか、又は両方を行ってよい。

【0084】

さらに、溶媒を含む溶液による接触処理をした膜は、溶媒の乾燥及び膜中の分子鎖の再配向を目的に、150℃以上で加熱してもよい。

加熱の温度としては、150～300℃が好ましい。温度が高いほど、分子鎖の再配向が促進されるが、温度が高すぎると分子鎖の分解を伴う恐れがある。そのため、加熱温度としては、180～250℃がより好ましく、200～230℃が特に好ましい。

加熱する時間は、短すぎると、分子鎖の再配向の効果が得られない可能性があり、長すぎると、分子鎖が分解してしまう可能性があるため、10秒～30分が好ましく、1～10分がより好ましい。

【0085】

＜液晶表示素子＞

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

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

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

【0086】

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

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

【0087】

次に、シール材に設けた開口部を通じて、2枚の基板とシール材で包囲された空間内に液晶材料を注入する。その後、この開口部を接着剤で封止する。注入には、真空注入法を用いてもよいし、大気中で毛細管現象を利用した方法を用いてもよい。次に、偏光板の設置を行う。具体的には、2枚の基板の液晶層とは反対側の面に一对の偏光板を貼り付ける。以上の工程を経ることにより、本発明の液晶表示素子が得られる。

本発明において、シール剤としては、例えば、エポキシ基、アクリロイル基、(メタ)アクリロイル基、ヒドロキシル基、アリル基、アセチル基などの反応性基を有する、紫外線照射や加熱によって硬化する樹脂が用いられる。特に、エポキシ基と(メタ)アクリロイル基の両方の反応性基を有する硬化樹脂系を用いるのが好ましい。

【0088】

本発明のシール剤には、接着性、耐湿性の向上を目的として、無機充填剤を配合してもよい。使用しうる無機充填剤としては、特に限定されないが、具体的には、球状シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、酸化チタン、チタンブラック、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられる。好ましくは、球状シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、酸化チタン、チタンブラッ

ク、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、又は珪酸アルミニウムが挙げられる。前記の無機充填剤は2種以上を混合して用いてもよい。

【実施例】

【0089】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に限定して解釈されるものではない。以下に、用いた化合物の略号を示す。

NMP：N-メチル-2-ピロリドン GBL：γ-ブチロラクトン
BCS：ブチルセロソルブ IPA：2-プロパノール
NEP：N-エチル-2-ピロリドン PB：プロピレングリコールモノブチルエーテル 10

DA-2：下記式（DA-2）で表される化合物

DA-3：下記式（DA-3）で表される化合物

DA-4：下記式（DA-4）で表される化合物

DA-5：p-フェニレンジアミン

DA-6：3, 5-ジアミノ安息香酸

DA-7：4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

DA-8：4, 4'-ジアミノジフェニルアミン

DA-9：1, 3-ビス（4-アミノフェノキシ）プロパン

DA-10：1, 5-ビス（4-アミノフェノキシ）ペンタン 20

DA-11：下記式（DA-11）で表される化合物

DA-12：下記式（DA-12）で表される化合物

DA-13：4, 4'-エチレンジアニリン

DA-14：下記式（DA-14）で表される化合物

DA-15：下記式（DA-15）で表される化合物

DA-16：下記式（DA-16）で表される化合物

DA-17：下記式（DA-17）で表される化合物

DA-18：下記式（DA-18）で表される化合物

DA-19：下記式（DA-19）で表される化合物

DA-20：下記式（DA-20）で表される化合物 30

DA-21：下記式（DA-21）で表される化合物

DA-22：4-アミノベンジルアミン

DA-23：3-アミノベンジルアミン

DA-24：N, N-ジアリル-2, 4-ジアミノアニリン

【0090】

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

DC-2：1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

DC-3：3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

DC-4：1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物

DC-5：ビスクロ[3. 3. 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物 40

DC-6：3,4-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二無水物

DC-7：ピロメリット酸無水物

DC-8：下記式（DC-8）で表される化合物

DE-1：下記式（DE-1）で表される化合物

添加剤A：下記式で表される化合物（Primid XL552（エムスケミー社製））

添加剤B：下記式で表される化合物（Primid SF4510（エムスケミー社製））

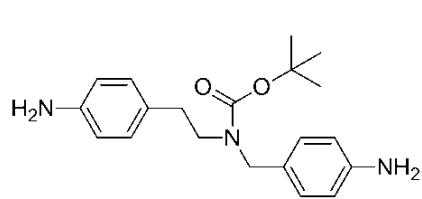
添加剤C：下記式で表されるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ダイセル・サイテック社製）

添加剤D：下記式で表される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 50

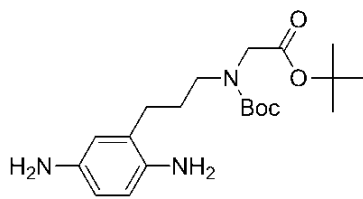
なお、以下の化学式において、Meはメチル基、Buはn-ブチル基、Bocはt-ブトキシ基を表す。

【0091】

【化38】

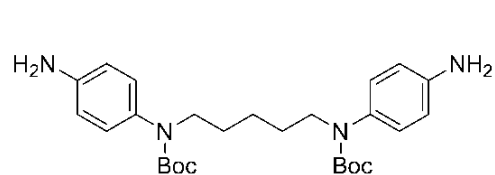


DA-11

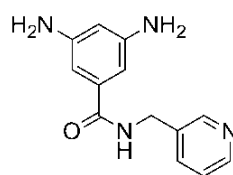


DA-12

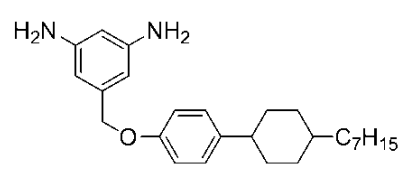
10



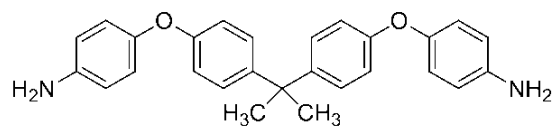
DA-14



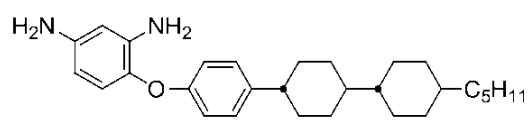
DA-15



DA-16

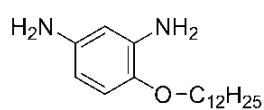


DA-17

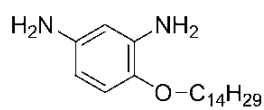


DA-18

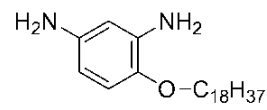
20



DA-19



DA-20

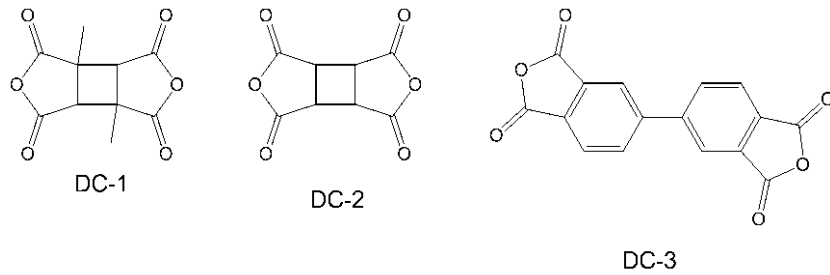


DA-21

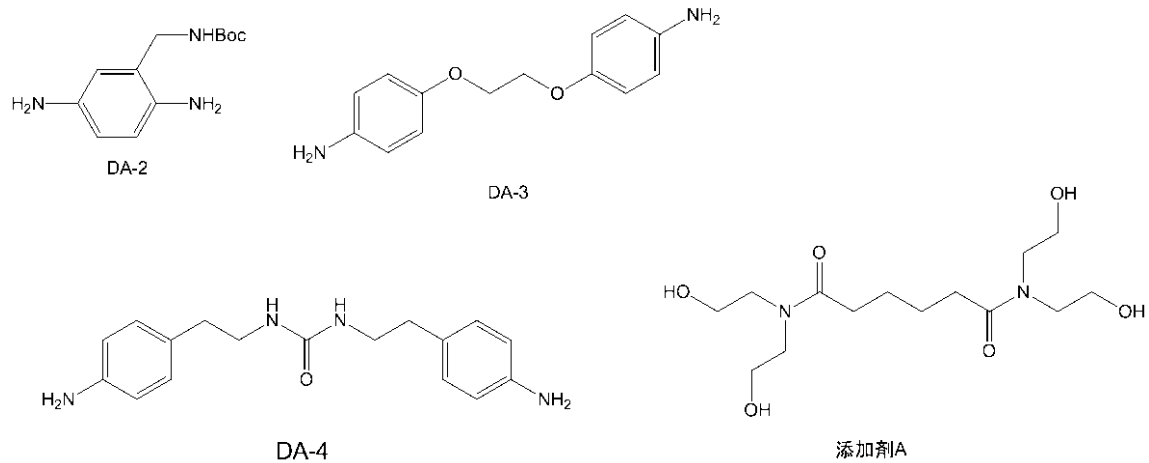
【0092】

30

【化 3 9】



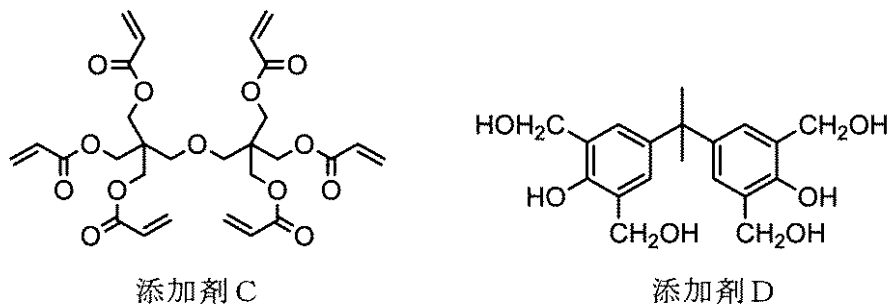
10



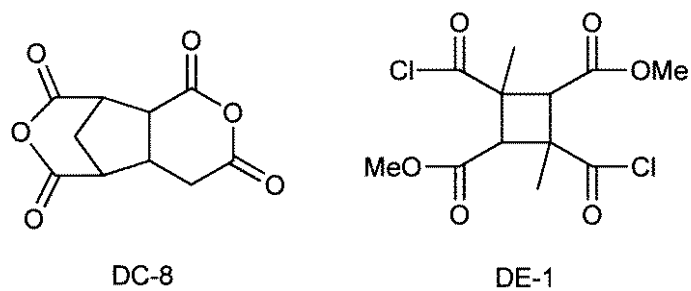
20

【0 0 9 3】

【化 4 0】



30



40

【0 0 9 4】

各特性の測定方法は、以下のとおりである。

〔粘度〕

ポリアミック酸エステル及びポリアミック酸溶液の粘度は、E型粘度計TVE-22H（東機産業社製）を用い、サンプル量1.1mL（ミリリットル）、コーンロータTE-1（1°34'、R24）、温度25℃で測定した。

〔分子量〕

ポリアミック酸エステル及びポリアミック酸の分子量は、GPC（常温ゲル浸透クロマ

50

トグラフィー) 装置によって測定し、ポリエチレングリコール (ポリエチレンオキシド) 換算値として、数平均分子量 (以下、 M_n とも言う) と重量平均分子量 (以下、 M_w とも言う) を算出した。

GPC装置: Shodex社製 (GPC-101)

カラム: Shodex社製 (KD803、及びKD805の直列)

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 ($LiBr \cdot H_2O$) が30mmol/L (リットル)、リン酸・無水結晶 (オーリン酸) が30mmol/L、テトラヒドロフラン (THF) が10ml/L)

流速: 1.0ml/分

10

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サイド (重量平均分子量 (M_w) 約900,000、150,000、100,000、及び30,000) 及びポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール (ピークトップ分子量 (M_p) が、約12,000、4,000、及び1,000) を用いた。測定は、ピークが重なるのを避けるため、900,000、100,000、12,000、及び1,000の4種類を混合したサンプル、並びに150,000、30,000、及び4,000の3種類を混合したサンプルの2サンプルを別々に実施した。

【0095】

[イミド化率の測定]

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 (NMRサンプリングチューブスタンダード, $\phi 5$ (草野科学社製)) に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド ($DMSO-d_6$, 0.05質量% TMS (テトラメチルシラン) 混合品) (0.53mL) を添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液をNMR測定機 (JNW-ECA500) (日本電子データム社製) にて、500MHzのプロトンNMRを測定した。

20

【0096】

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付近に現れるアミド酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い、以下の式によって求めた。

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

30

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

【0097】

<合成例1>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-5を2.92g (27.0mmol) 及びジアミンDA-2を0.71g (3.0mmol) 量り取り、NMPを81.76g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、カルボン酸二無水物DC-1を6.46g (28.8mmol) 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4時間攪拌して、ポリアミック酸溶液 (PAA-1) 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230mPa·sであった。また、このポリアミック酸の分子量は $M_n = 11,131$ 、 $M_w = 30,009$ であった。

40

【0098】

<合成例2>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-5を2.27g (21.0mmol) 及びジアミンDA-4を2.69g (9.0mmol) 量り取り、NMPを61.87g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、カルボン酸二無水物DC-2を5.59g (28.5mmol) 添加し、更に、固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、室温で4時間攪拌して

50

、ポリアミック酸溶液（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410 mPa・sであった。また、このポリアミック酸の分子量は $M_n = 9,042$ 、 $M_w = 19,958$ であった。

【0099】

<合成例3>

攪拌装置及び窒素導入管付きの2000 mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-3を110.47 g（452 mmol）、DA-2を18.94 g（79.5 mmol）量り取り、NMPを1587 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、カルボン酸二無水物DC-1を111.18 g（496 mmol）添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、40℃で20時間攪拌して

10

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183 mPa・sであった。また、このポリアミック酸の分子量は $M_n = 12356$ 、 $M_w = 25544$ であった。

【0100】

<合成例4>

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

20

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

攪拌子を入れた200 mL三角フラスコに、得られたポリイミド樹脂粉末20.69 gを量り取り、NMPを151.71 g加え、40℃で24時間攪拌して溶解させ、固形分濃度が12質量%のポリイミド溶液（PI-1）を得た。

【0101】

<合成例5>

攪拌装置及び窒素導入管付きの200 mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-3を4.20 g（17.19 mmol）、及びジアミンDA-4を7.70 g（25.81 mmol）量り取り、NMPを158 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、カルボン酸二無水物DC-3を12.02 g（40.85 mmol）添加し、更に、固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、室温で24時間攪拌して、ポリアミック酸（PAA-4）の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25℃における粘度は390 mPa・sであった。

30

合成例で用いた各成分の使用量、及び得られたポリイミド系重合体を、表1にまとめて示す。

【0102】

【表 1】

	ポリイミド系 重合体	ジアミン成分		テトラカルボン酸成分
		ジアミン化合物	ジアミン化合物	カルボン酸二無水物
合成例1	PAA-1	DA-5 2.92g(27.0mmol)	DA-2 0.71g(3.0mmol)	DC-1 6.46g(28.8mmol)
合成例2	PAA-2	DA-5 2.27g(21.0mmol)	DA-4 2.69g(9.0mmol)	DC-2 5.59g(28.5mmol)
合成例3	PAA-3	DA-3 110.47g(452mmol)	DA-2 18.94g(79.5mmol)	DC-1 111.18g(496mmol)
合成例4	PI-1	DA-3 110.47g(452mmol)	DA-2 18.94g(79.5mmol)	DC-1 111.18g(496mmol)
合成例5	PAA-4	DA-3 4.20g(17.2mmol)	DA-4 7.70g(25.8mmol)	DC-3 12.02g(40.9mmol)

【0103】

[液晶配向剤の調製]

(実施例1)

攪拌子を入れた20mlサンプル管に、合成例1で得られたポリアミク酸溶液(PAA-1)を11.00g量り取り、NMPを5.00g、BCSを4.00g、イミド化促進剤としてN-α-(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-N-tert-ブトキシカルボニル-L-ヒスチジンを0.15g、及び添加剤Aを0.06g加え、室温で3時間攪拌し、液晶配向剤A1を得た。

この液晶配向剤A1を用いて、下記に示すような手順で密着性の評価用基板及び液晶セルの作製を行った。

【0104】

[密着性の評価用基板の作製、及び評価]

<基板の作製>

30mm×40mmのITO基板に、スピンコート塗布にて液晶配向剤A1を塗布した。その後、80℃のホットプレート上で2分間乾燥させ、次いで、230℃の熱風循環式オーブンで14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500mJ/cm²照射し、次いで、230℃の熱風循環式オーブンで14分間焼成を行い、液晶配向膜付き基板を得た。

このようにして得られた2枚の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜面上に、4μmビーズスペーサーを塗布した後、シール剤(協立化学社製、XN-1500T)を滴下した。次いで、他方の基板の液晶配向膜面を内側にし、基板の重なり幅が1cmになるように、貼り合わせを行った。その際、貼り合わせ後のシール剤の直径が、3mmとなるようにシール剤滴下量を調整した。貼り合わせた2枚の基板をクリップにて固定した後、150℃で1時間熱硬化させて、密着性評価用の基板を作製した。

<密着性の評価>

基板を卓上形精密万能試験機(島津製作所社製、AGS-X 500N)にて、上下基板の端の部分を固定した後、基板中央部の上部から押し込みを行い、剥離する際の圧力(N)を測定した。

【0105】

[FFS駆動液晶セルの作製、及び液晶配向性の評価]

始めに電極付きの基板を準備した。基板は、30mm×35mmの大きさで、厚さが0.7mmのガラス基板である。基板上には第1層目として対向電極を構成する、ベタ状のパターンを備えたIZO電極が形成されている。第1層目の対向電極の上には第2層目として、CVD法により成膜されたSiN(窒化珪素)膜が形成されている。第2層目のS

i N膜の膜厚は500nmであり、層間絶縁膜として機能する。第2層目のSiN膜の上には、第3層目としてIZO膜をパターニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置され、第1画素および第2画素の2つの画素を形成している。各画素のサイズは、縦10mmで横約5mmである。このとき、第1層目の対向電極と第3層目の画素電極とは、第2層目のSiN膜の作用により電氣的に絶縁されている。

【0106】

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

各画素の第1領域と第2領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっている。すなわち、後述する液晶配向膜の液晶配向方向を基準とした場合、画素の第1領域では画素電極の電極要素が+10°の角度をなすように形成され、画素の第2領域では画素電極の電極要素が-10°の角度をなすように形成されている。すなわち、各画素の第1領域と第2領域とでは、画素電極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作（インプレーン・スイッチング）の方向が互いに逆方向となるように構成されている。

【0107】

次に、液晶配向剤を1.0μmのフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板に、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2分間乾燥させた後、230℃の熱風循環式オーブンで14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500mJ/cm²照射し、液晶配向膜付き基板を得た。また、対向基板として電極が形成されていない高さ4μmの柱状スペーサーを有するガラス基板にも、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。

液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡（ニコン社製、ECLIPSE E600WPOL）にて観察し、配向欠陥がないものを「良好」、配向欠陥があるものは「不良」とした。

【0108】

〔液晶セルの交流駆動焼付き評価〕

上記で作製した液晶セルを用い、60℃の恒温環境下、周波数30Hzで±10Vの交流電圧を120時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間をショートさせた状態にし、そのまま室温に一日放置した。

放置の後、液晶セルを偏光軸が直交するように配置された2枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態バックライトを点灯させておき、透過光の輝度が最も小さくなるように液晶セルの配置角度を調整した。そして、第1画素の第2領域が最も暗くなる角度から第1領域が最も暗くなる角度まで液晶セルを回転させたときの回転角度を角度Δとして算出した。第2画素でも同様に、第2領域と第1領域とを比較し、同様の角度Δを算出した。そして、第1画素と第2画素の角度Δ値の平均値を、液晶セルの角度Δとして算出した。交流駆動焼付きΔが0.1未満を良好とし、それ以上を不良とした。

【0109】

＜実施例2＞

攪拌子を入れた20mlサンプル管に、合成例1で得られたポリアミックス酸溶液（PAA-1）を2.20g、合成例2で得られたポリアミックス酸溶液（PAA-2）を7.3

3 g 量り取り、NMP を 6.47 g、BCS を 4.00 g、イミド化促進剤として N- α - (9-フルオレニルメトキシカルボニル) -N- τ -tert-ブトキシカルボニル-L-ヒスチジンを 0.15 g、及び添加剤 A を 0.06 g 加え、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 A 2 を得た。

この液晶配向剤 A 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により密着性評価及び交流駆動焼き付き評価を行った。

【0110】

<実施例 3>

攪拌子を入れた 20 ml サンプル管に、合成例 4 で得られたポリイミド溶液 (PI-1) を 4.58 g、合成例 5 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-4) を 4.58 g 量り取り、NMP を 6.83 g、BCS を 4.00 g、イミド化促進剤として N- α - (9-フルオレニルメトキシカルボニル) -N- τ -tert-ブトキシカルボニル-L-ヒスチジンを 0.15 g、及び添加剤 A を 0.06 g 加え、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 A 3 を得た。

この液晶配向剤 A 3 を用い、254 nm の紫外線を 200 mJ/cm² 照射し、エチルラクトートに 3 分間浸漬させ、次いで、純水に 1 分間浸漬させた。その後、230 °C の熱風循環式オーブンで 14 分間焼成を行い、液晶配向膜付き基板を得た以外は、実施例 1 と同様な方法により密着性評価及び交流駆動焼き付き評価を行った。

【0111】

<比較例 1>

添加剤 A を添加していないこと以外は、実施例 1 と同様な方法により液晶配向剤 B 1 を得た。この液晶配向剤 B 1 を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により密着性評価及び交流駆動焼き付き評価を行った。

<比較例 2>

添加剤 A を添加していないこと以外は、実施例 2 と同様な方法により液晶配向剤 B 2 を得た。この液晶配向剤 B 2 を用いた以外は、実施例 2 と同様な方法により密着性評価及び交流駆動焼き付き評価を行った。

【0112】

<比較例 3>

添加剤 A を添加していないこと以外は、実施例 3 と同様な方法により液晶配向剤 B 3 を得た。この液晶配向剤 B 3 を用いた以外は、実施例 3 と同様な方法により密着性評価及び交流駆動焼き付き評価を行った。

【0113】

表 2 には、実施例 1 ~ 3、及び比較例 1 ~ 3 で得られた液晶配向剤中に含まれる成分の組成などをまとめて示した。表 2 中、ポリイミド系重合体の (混合比率) は、各重合体の混合比率 (質量%) を表す。溶媒の (比率) は、各有機溶媒のポリマー溶液全体に対する比率 (質量%) を表す。添加剤の (phr) は、重合体固形分に対する添加剤含有比率 (質量%) を表す。また、固形分濃度の単位は、質量% である。

表 3 には、実施例 1 ~ 3、及び比較例 1 ~ 3 における FFS 駆動液晶セルの作製条件を、まとめて示した。表 3 中、「-」は、未処理を表す。

表 4 には、実施例 1 ~ 3、及び比較例 1 ~ 3 における各評価結果等をまとめて示した。

【0114】

10

20

30

40

【表 2】

	液晶配向剤	ポリイミド系重合体 (混合比率)		溶媒 (比率)	添加剤 (phr)	固形分 濃度
実施例 1	液晶配向剤 A 1	PAA-1 (100)	—	NMP (74.5), BCS (20)	添加剤 A (5%)	5.5
実施例 2	液晶配向剤 A 2	PAA-1 (20)	PAA-2 (80)	NMP (74.5), BCS (20)	添加剤 A (5%)	5.5
実施例 3	液晶配向剤 A 3	PI-1 (50)	PAA-4 (50)	NMP (74.5), BCS (20)	添加剤 A (5%)	5.5
比較例 1	液晶配向剤 B 1	PAA-1 (100)	—	NMP (74.5), BCS (20)	—	5.5
比較例 2	液晶配向剤 B 2	PAA-1 (20)	PAA-2 (80)	NMP (74.5), BCS (20)	—	5.5
比較例 3	液晶配向剤 B 3	PI-1 (50)	PAA-4 (50)	NMP (74.5), BCS (20)	—	5.5

10

【0115】

【表 3】

	偏光された 紫外線照射量	溶媒 接触処理	追加加熱 処理
実施例 1	500mJ	—	230℃14分間
実施例 2	500mJ	—	230℃14分間
実施例 3	200mJ	エチルラクトート	230℃14分間
比較例 1	500mJ	—	230℃14分間
比較例 2	500mJ	—	230℃14分間
比較例 3	200mJ	エチルラクトート	230℃14分間

20

【0116】

【表 4】

	混合比率 (質量%)		添加剤 (phr)	液晶 配向剤	密着 強度[N]	液晶 配向性	交流駆動 焼付
実施例 1	PAA-1 (100)	—	添加剤 A (5%)	A 1	13	良好	良好
実施例 2	PAA-1 (20)	PAA-2 (80)	添加剤 A (5%)	A 2	16	良好	良好
実施例 3	PAA-1 (50)	PAA-4 (50)	添加剤 A (5%)	A 3	13	良好	良好
比較例 1	PAA-1 (100)	—	—	B 1	9	良好	良好
比較例 2	PAA-1 (20)	PAA-2 (80)	—	B 2	11	良好	良好
比較例 3	PAA-1 (50)	PAA-4 (50)	—	B 3	8	良好	良好

30

40

【0117】

<合成例 6>

攪拌装置及び窒素導入管付きの500mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-5を4.58g(42.4mmol)およびジアミンDA-12を1.79g(4.71mmol)量り取り、NMPを84.7g、GBLを254g、及び塩基としてピリジン8.40

50

g (106 mmol) を加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。次にこのジアミン溶液を攪拌しながら DE-1 を 14.4 g (44.2 mmol) 添加し、15℃で一晩反応させた。一晩攪拌後、アクリロイルクロリドを 1.23 g (13.6 mmol) 加えて、15℃で4時間反応させた。得られたポリアミック酸エステルの溶液を、1477 g の IPA に攪拌しながら投入し、析出した白色沈殿をろ取し、続いて、沈殿物を 738 g の IPA で5回洗浄し、乾燥することで白色のポリアミック酸エステル樹脂粉末 17.3 g を得た。収率は、96.9%であった。また、このポリアミック酸エステルの分子量は $M_n = 14,288$ 、 $M_w = 29,956$ であった。

得られたポリアミック酸エステル樹脂粉末 3.69 g を 100 mL 三角フラスコにとり GBL を 33.2 g 加え、窒素雰囲気下室温で24時間攪拌し溶解させて、ポリアミック酸エステル溶液 (PAE-1) を得た。

【0118】

<合成例7>

攪拌装置及び窒素導入管付きの200 mL 四つ口フラスコに、ジアミン DA-5 を 2.50 g (23.1 mmol)、ジアミン DA-14 を 0.59 g (1.22 mmol) 量り取り、NMP を 42.8 g、GBL を 129 g、及び塩基としてピリジン 4.34 g (54.9 mmol) を加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。次にこのジアミン溶液を攪拌しながら DE-1 を 7.44 g (22.9 mmol) 添加し、15℃で一晩反応させた。一晩攪拌後、アクリロイルクロリドを 0.63 g (7.01 mmol) 加えて、15℃で4時間反応させた。得られたポリアミック酸エステルの溶液を、574 g の IPA に攪拌しながら投入し、析出した白色沈殿をろ取し、続いて、沈殿物を 382 g の IPA で5回洗浄し、乾燥することで白色のポリアミック酸エステル樹脂粉末 8.82 g を得た。収率は、97.8%であった。また、このポリアミック酸エステルの分子量は $M_n = 16,617$ 、 $M_w = 37,387$ であった。

得られたポリアミック酸エステル樹脂粉末 0.80 g を 20 mL 三角フラスコにとり GBL を 7.20 g 加え、窒素雰囲気下室温で24時間攪拌し溶解させて、ポリアミック酸エステル溶液 (PAE-2) を得た。

【0119】

<合成例8>

攪拌装置及び窒素導入管付きの200 mL 四つ口フラスコに、ジアミン DA-5 を 1.23 g (11.3 mmol)、ジアミン DA-13 を 0.80 g (3.77 mmol) 量り取り、NMP を 27.0 g、GBL を 91.2 g、及び塩基としてピリジン 2.69 g (34.0 mmol) を加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。次にこのジアミン溶液を攪拌しながら DE-1 を 4.61 g (14.2 mmol) 添加し、15℃で一晩反応させた。一晩攪拌後、アクリロイルクロリドを 0.39 g (4.34 mmol) 加えて、15℃で4時間反応させた。得られたポリアミック酸エステルの溶液を、384 g の IPA に攪拌しながら投入し、析出した白色沈殿をろ取し、続いて、沈殿物を 256 g の IPA で5回洗浄し、乾燥することで白色のポリアミック酸エステル樹脂粉末 5.11 g を得た。収率は、89.6%であった。また、このポリアミック酸エステルの分子量は $M_n = 14,806$ 、 $M_w = 32,719$ であった。

得られたポリアミック酸エステル樹脂粉末 0.80 g を 20 mL 三角フラスコにとり GBL を 7.20 g 加え、窒素雰囲気下室温で24時間攪拌し溶解させて、ポリアミック酸エステル溶液 (PAE-3) を得た。

【0120】

<合成例9>

攪拌装置及び窒素導入管付きの200 mL 四つ口フラスコに、ジアミン DA-5 を 2.80 g (25.9 mmol)、ジアミン DA-2 を 1.45 g (6.47 mmol) 量り取り、NMP を 111 g、及び塩基としてピリジン 6.18 g (78.1 mmol) を加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。次にこのジアミン溶液を攪拌しながら DE-1 を 9.89 g (30.4 mmol) 添加し、15℃で一晩反応させた。一晩攪拌後、ア

10

20

30

40

50

クリロイルクロリドを0.38 g (4.21 mmol) 加えて、15℃で4時間反応させた。得られたポリアミク酸エステルの溶液を、1230 gの水に攪拌しながら投入し、析出した白色沈殿をろ取し、続いて、沈殿物を1230 gのIPAで5回洗浄し、乾燥することで白色のポリアミク酸エステル樹脂粉末10.2 gを得た。収率は、83.0%であった。また、このポリアミク酸エステルの分子量は $M_n = 20,786$ 、 $M_w = 40,973$ であった。

得られたポリアミク酸エステル樹脂粉末0.80 gを20 mL三角フラスコにとりGBLを7.19 g加え、窒素雰囲気下室温で24時間攪拌し溶解させて、ポリアミク酸エステル溶液 (PAE-4) を得た。

【0121】

10

<合成例10>

攪拌装置及び窒素導入管付きの1000 mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-3を14.4 g (58.8 mmol)、ジアミンDA-12を2.48 g (6.53 mmol) 量り取り、NMPを622 g、及び塩基としてピリジン11.6 g (147 mmol) を加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。次にこのジアミン溶液を攪拌しながらDE-1を20.0 g (61.4 mmol) 添加し、15℃で一晩反応させた。一晩攪拌後、アクリロイルクロリドを1.70 g (18.8 mmol) 加えて、15℃で4時間反応させた。得られたポリアミク酸エステルの溶液を、2691 gのIPAに攪拌しながら投入し、析出した白色沈殿をろ取し、続いて、沈殿物を1345 gのIPAで5回洗浄し、乾燥することで白色のポリアミク酸エステル樹脂粉末31.4 gを得た。収率は、95.9%であった。また、このポリアミク酸エステルの分子量は $M_n = 13,012$ 、 $M_w = 25,594$ であった。

20

得られたポリアミク酸エステル樹脂粉末3.70 gを100 mL三角フラスコにとりNMPを33.3 g加え、窒素雰囲気下室温で24時間攪拌し溶解させて、ポリアミク酸エステル溶液 (PAE-5) を得た。

【0122】

<合成例11>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100 mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-6を0.91 g (5.98 mmol)、ジアミンDA-8を4.78 g (23.9 mmol) 量り取り、NMPを13.3 g、及びGBLを6.66 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらカルボン酸二無水物DC-4を4.76 g (24.0 mmol) 添加し、GBLを9.99 g加えて、室温で2時間攪拌した。次に、GBLを20.0 g加えて攪拌した後、カルボン酸二無水物DC-7を1.31 g (6.00 mmol) 添加し、GBLを4.80 g加えて、室温で24時間攪拌し、ポリアミク酸溶液 (PAA-5) を得た。得られたポリアミク酸溶液の25℃における粘度は4,147 mPa·sであった。また、ポリアミク酸の分子量は $M_n = 24,333$ 、 $M_w = 60,010$ であった。

30

【0123】

<合成例12>

攪拌装置及び窒素導入管付きの1000 mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-3を48.86 g (200 mmol)、ジアミンDA-11を18.47 g (50.0 mmol) 量り取り、NMPを770 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらカルボン酸二無水物DC-1を51.11 g (228 mmol) 添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、40℃で20時間攪拌してポリアミク酸溶液を得た。このポリアミク酸溶液の温度25℃における粘度は193 mPa·sであった。また、このポリアミク酸の分子量は $M_n = 9890$ 、 $M_w = 22458$ であった。

40

攪拌装置及び窒素導入管付きの3000 mL四つ口フラスコに得られたポリアミク酸溶液を1200 g量り取り、NMPを400 g加え、窒素を流しながら30分攪拌した。得られたポリアミク酸溶液に、無水酢酸を93.10 g、ピリジンを24.05 g加え

50

て、55℃で2時間半加熱し、化学イミド化を行った。得られた反応液を6600 mLのメタノールに攪拌しながら投入し、析出した沈殿物をろ取り、続いて、沈殿物を6600 mLのメタノールで3回洗浄し、2000 mLのメタノールで2回洗浄した。得られた樹脂粉末を60℃で12時間乾燥することで、ポリイミド樹脂粉末(2)を得た。

このポリイミド樹脂粉末のイミド化率は、70%、分子量は $M_n = 6737$ 、 $M_w = 4181$ であった。

攪拌子を入れた200 mL三角フラスコに得られたポリイミド樹脂粉末(2)を20.69 g秤量し、NMPを151.71 g加え、窒素雰囲気下40℃で24時間攪拌し溶解させて、固形分濃度が12質量%のポリイミド溶液(PI-2)を得た。

【0124】

10

<合成例13>

攪拌装置及び窒素導入管付きの50 mL四つ口フラスコに、カルボン酸二無水物DC-5を0.89 g (3.56 mmol)、ジアミンDA-16を(2.50 g, 6.33 mmol)、ジアミンDA-15を1.53 g (6.32 mmol)及びジアミンDA-5を0.59 g (5.46 mmol)量り取り、16.6 gのNEP中で混合し、窒素を流しながら80℃で5時間反応させた。その後、カルボン酸二無水物DC-2を2.80 g (14.3 mmol)とNEPを8.31 g加え、40℃で6時間反応させ、固形分濃度が25質量%のポリアミック酸を得た。

得られたポリアミック酸溶液30.0 gにNMPを加え、固形分濃度が6質量%となるように希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸を4.40 gおよびピリジン3.30 g加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液を460 mLのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。続いて、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(3)を得た。このポリイミドのイミド化率は75%であり、数平均分子量は16,800、重量平均分子量は44,300であった。

20

次いで、ポリイミド粉末(3)を0.50 g秤量し、NEPを11.3 g加え、窒素雰囲気下70℃で24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、PB(7.52 g)を加え、40℃で4時間攪拌して、ポリイミド溶液(PI-3)を得た。

【0125】

<合成例14>

攪拌装置及び窒素導入管付きの50 mL四つ口フラスコに、カルボン酸二無水物DC-5を2.55 g (10.2 mmol)、ジアミンDA-17を1.27 g (3.09 mmol)及びジアミンDA-6を2.67 g (17.5 mmol)量り取り、17.0 gのNEP中で混合し、窒素を流しながら80℃で5時間反応させた。その後、カルボン酸二無水物DC-2を2.00 g (10.2 mmol)とNEPを8.50 g加え、40℃で6時間反応させ、固形分濃度が25質量%のポリアミック酸を得た。

30

得られたポリアミック酸溶液30.0 gにNMPを加え、固形分濃度が6質量%となるように希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸を4.40 gおよびピリジン3.30 g加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液を460 mLのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。続いて、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(4)を得た。このポリイミドのイミド化率は76%であり、数平均分子量は18,500、重量平均分子量は46,500であった。

40

次いで、ポリイミド粉末(4)を0.80 g秤量し、NEPを7.52 gを加え、窒素雰囲気下70℃で24時間攪拌して、ポリイミド溶液(PI-4)を得た。

【0126】

<合成例15>

攪拌装置及び窒素導入管付きの50 mL四つ口フラスコに、カルボン酸二無水物DC-5を4.21 g (16.8 mmol)、ジアミンDA-18を2.95 g (6.82 mmol)及びジアミンDA-6を2.42 g (15.9 mmol)量り取り、21.4 gのNMP中で混合し、窒素を流しながら80℃で5時間反応させた後、カルボン酸二無水物DC-2を1.10 g (5.61 mmol)とNMPを10.7 g加え、40℃で6時間

50

反応させ、固形分濃度が25質量%のポリアミック酸を得た。

得られたポリアミック酸溶液30.0gにNMPを加え、固形分濃度が6質量%となるように希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸を4.40gおよびピリジンを3.30g加え、80℃で3.5時間反応させた。この反応溶液を460mlのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。続いて、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(5)を得た。このポリイミドのイミド化率は80%であり、数平均分子量は17,600、重量平均分子量は43,500であった。

次いで、ポリイミド粉末(5)を2.50g秤量し、NMPを18.3g加え、窒素雰囲気下70℃で24時間攪拌して溶解させ、固形分濃度が12質量%のポリイミド溶液(PI-5)を得た。

【0127】

<合成例16>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-21を3.77g(10.00mmol)量り取り、NMPを50.0g加え、すべて溶解したのを確認した後、カルボン酸二無水物DC-6を9.01g(30.00mmol)固体のままゆっくり加え、窒素を流しながら40℃で3時間反応させた。

一方でメカニカルスターラーを備え付けた300mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-5を9.73g(90.00mmol)量り取り、NMPを111.1gと先に調整した反応溶液を加え、すべて溶解したのを確認した後、カルボン酸二無水物DC-6を20.27g(67.50mmol)固体のままゆっくり加え、NMP10.00gでフラスコ壁を洗浄し、40℃で6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の分子量は数平均分子量は10,200、重量平均分子量は23,600であった。

次いで、攪拌装置及び窒素導入管付きの200mL四つ口フラスコに、上記で得られたポリアミック酸溶液を40.00g量り取り、NMPを74.3g加え、無水酢酸を19.02g(186.29mmol)、ピリジンを8.84g(111.71mmol)を加え、室温で30分攪拌した後、40℃で2.5時間反応させた。反応終了後、反応溶液を室温に戻し、約10℃に冷やしたメタノール500mlにゆっくり注ぎ固体を析出させ、沈殿物を濾別した。続いて、沈殿物を200mlのメタノールで2回リパルプ洗浄を行い、100℃で真空乾燥させポリイミド粉末(6)を得た。

攪拌子を備えた100ml枝付ナスフラスコに、上記の操作で得られたポリイミド粉末(6)を4.0g測り取り、GBLを62.67g加え、窒素雰囲気下50℃で攪拌し溶解させることにより、固形分濃度が6.0質量%のポリイミド溶液(PI-6)を得た。

【0128】

<合成例17>

攪拌装置及び窒素導入管付きの500mL四つ口フラスコに、カルボン酸二無水物DC-2を19.86g(0.101mol)、カルボン酸二無水物DC-7を9.81g(0.045mol)、ジアミンDA-22を5.50g(0.045mol)、ジアミンDA-24を12.20g(0.060mol)、及びジアミンDA-19を13.16g(0.045mol)量り取り、NMP242.1g中、室温で窒素を流しながら18時間反応させ、固形分濃度20質量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25℃における粘度は597mPa・sであった。またこのポリアミック酸の分子量は、 $M_n = 14224$ 、 $M_w = 36140$ であった。

次いで、上記で得られたポリアミック酸溶液140.0gに、NMPを210.0g加えて希釈し、固形分濃度8.0質量%のポリアミック酸溶液を調製し、無水酢酸21.08gとピリジン8.99gを加え、50℃で2時間反応させて化学イミド化した。得られたポリイミド溶液を室温程度まで冷却後、メタノール1330g中に投入し、沈殿物を濾別した。続いて、沈殿物をメタノールで2回洗浄した後、100℃で減圧乾燥して、ポリイミド粉末(7)を得た。このポリイミドの数平均分子量は10920、重量平均分子量は31108であった。また、イミド化率は85%であった。

攪拌子を備えた100ml枝付ナスフラスコに、上記の操作で得られたポリイミド粉末

10

20

30

40

50

(7)を11.0g測り取り、GBLを80,7g加え、窒素雰囲気下50℃で20時間攪拌し溶解させることにより、固形分濃度が12.0質量%のポリイミド溶液(PI-7)を得た。

【0129】

<合成例18>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、カルボン酸二無水物DC-2を18.53g(0.095mol)、カルボン酸二無水物DC-7を8.83g(0.041mol)、ジアミンDA-23を6.60g(0.054mol)、ジアミンDA-24を8.23g(0.041mol)、ジアミンDA-20を12.98g(0.041mol)量り取り、NMP239.1g中、室温で窒素を流しながら22時間反応させポリアミック酸(PAA-2)の濃度20wt%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693mPa・sであった。またこのポリアミック酸の分子量は、 $M_n=20366$ 、 $M_w=54052$ であった。

次いで、攪拌装置及び窒素導入管付きの500mL四つ口フラスコに、上記で得られたポリアミック酸溶液160.0gにNMPを240.0g加えて希釈し、固形分濃度8.0質量%のポリアミック酸溶液を調製し、無水酢酸22.26gとピリジン9.49gを加え、50℃で2時間反応させてイミド化した。得られたポリイミド溶液を室温程度まで冷却後、メタノール1511g中に投入し、沈殿物を濾別した。続いて、沈殿物をメタノールで2回洗浄した後、100℃で減圧乾燥して、ポリイミド粉末(8)を得た。このポリイミドの数平均分子量は13306、重量平均分子量は35615であった。また、イミド化率は85%であった。

攪拌子を備えた100mL枝付ナスフラスコに、上記の操作で得られたポリイミド粉末(8)を11.0g測り取り、GBLを80,7g加え、窒素雰囲気下50℃で20時間攪拌し溶解させることにより、固形分濃度が12.0質量%のポリイミド溶液(PI-8)を得た。

【0130】

<合成例19>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-21を3.77g(10.00mmol)量り取り、NMPを50.0g加え、すべて溶解したのを確認した後、カルボン酸二無水物DC-8を6.73g(30.00mmol)固体のままゆっくり加え、窒素雰囲気下40℃で3時間反応させた。

一方でメカニカルスターラーを備え付けた300mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-5を9.73g(90.00mmol)量り取り、NMPを111.1gと先に調整した反応溶液を加え、すべて溶解したのを確認した後、カルボン酸二無水物DC-8を15.13g(67.50mmol)固体のままゆっくり加え、NMP10.00gでフラスコ壁を洗浄し、窒素雰囲気下40℃で6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の分子量は数平均分子量は9,000、重量平均分子量は21,600であった。

次いで、攪拌装置及び窒素導入管付きの200mL四つ口フラスコに、上記で得られたポリアミック酸溶液を38.00g量り取り、NMPを70.3g加え、無水酢酸を19.02g(186.29mmol)、ピリジンを8.84g(111.71mmol)を加え、室温で30分攪拌した後、40℃で2.5時間反応させた。反応終了後、反応溶液を室温に戻し、約10℃に冷やしたメタノール500mLにゆっくり注ぎ固体を析出させ、沈殿物を濾別した。続いて、沈殿物を200mLのメタノールで2回リパルプ洗浄を行い、100℃で真空乾燥させポリイミド粉末(9)を得た。

攪拌子を備えた100mL枝付ナスフラスコに、上記の操作で得られたポリイミド粉末(9)を4.0g測り取り、GBLを62.67g加え、窒素雰囲気下50℃で攪拌し溶解させることにより、固形分濃度が6.0質量%のポリイミド溶液(PI-9)を得た。

【0131】

<合成例20>

攪拌装置及び窒素導入管付きの2000mL四つ口フラスコに、DA-8を63.76g (320mmol)、DA-6を12.17g (79.99mmol)取り、NMPを1094g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、DC-3を112.59g (383mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加えて、室温で24時間攪拌し、ポリアミック酸(PAA-6)の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25℃における粘度は384mPa・sであった。

【0132】

<合成例21>

攪拌装置及び窒素導入管付きの2000mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-10を5.00g (17.46mmol)量り取り、NMPを48.17g加え溶解させ、氷浴下10℃以下に冷却し、カルボン酸二無水物DC-7を3.50g (16.06mmol)少しずつ加え、室温に戻し粘度が安定するまで反応させ、固形分濃度15質量%のポリアミック酸溶液(PAA-7)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420mPa・sであり、数平均分子量12,500、重量平均分子量は33800であった。

10

【0133】

<合成例22>

攪拌装置及び窒素導入管付きの2000mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-7を1.98g (10.00mmol)、ジアミンDA-8を8.40g (40.00mmol)量り取り、NMPを152.10g加え溶解させ、約10℃に冷却し、カルボン酸二無水物DC-2を7.35g (38.00mmol)を少しずつ加え、続いてカルボン酸二無水物DC-6を3.00g (10.00mmol)少しずつ加え、室温に戻し粘度が安定するまで反応させ、固形分濃度が12質量%のポリアミック酸溶液(PAA-8)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180mPa・sであった。

20

【0134】

<合成例23>

攪拌装置及び窒素導入管付きの2000mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-9を4.51g (17.46mmol)測り取り、NMPを45.39g加え溶解させ、氷浴下10℃以下に冷却し、カルボン酸二無水物DC-7を3.50g (16.06mmol)少しずつ加え、室温に戻し粘度が安定するまで反応させ、固形分濃度が15質量%のポリアミック酸溶液(PAA-9)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390mPa・sであり、数平均分子量11,200、重量平均分子量は31800であった。

30

【0135】

<合成例24>

攪拌装置及び窒素導入管付きの2000mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-7を1.98g (10.00mmol)、ジアミンDA-8を8.40g (40.00mmol)量り取り、NMPを144.25g加え溶解させ、約10℃に冷却し、カルボン酸二無水物DC-2を9.29g (47.50mmol)個体のまま少しずつ加え、室温に戻してから粘度が安定するまで反応させ、固形分濃度が12質量%のポリアミック酸溶液(PAA-10)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250mPa・sであった。

40

【0136】

<合成例25>

攪拌装置及び窒素導入管付きの5000mL四つ口フラスコに、ジアミンDA-7を29.73g (150.00mmol)量り取り、NMPを169.8g、GBLを169.8g加え、すべて溶解したのを確認した後、窒素雰囲気下約10℃にてカルボン酸二無水物DC-2を13.83g (70.50mmol)固体のままゆっくり加え、30分攪拌し、その後、カルボン酸二無水物DC-7を16.36g (50.00mmol)固体の

50

まま加え、室温に戻し6時間反応させ、固形分濃度が15質量%のポリアミック酸溶液を得た。数平均分子量は9,400、重量平均分子量は11,500であった。

攪拌子を備えた1Lの三角フラスコに、上記の操作で得られたポリアミック酸溶液を350g測り取り、GBLを393.75g、BCSを131.25g加え、3時間攪拌し、固形分濃度が6.0質量%のポリアミック酸溶液(PAA-11)を得た。

【0137】

<実施例4>

合成例4で得られたポリイミド溶液(PI-1)を4.58g、合成例20で得られたポリアミック酸溶液(PAA-6)を4.58g量り取り、NMPを6.83g、BCSを4.00g、イミド化促進剤として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-ヒスチジンを0.15g、及び添加剤Aを0.06g加え、室温で3時間攪拌し、液晶配向剤A4を得た。

【0138】

<実施例5>

合成例4で得られたポリイミド溶液(PI-1)を3.67g、合成例20で得られたポリアミック酸溶液(PAA-6)を5.50g量り取り、NMPを6.83g、BCSを4.00g、イミド化促進剤として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-ヒスチジンを0.15g、及び添加剤Aを0.06g加え、室温で3時間攪拌し、液晶配向剤A5を得た。

【0139】

<実施例6>

合成例12で得られたポリイミド溶液(PI-2)を4.59g、合成例20で得られたポリアミック酸溶液(PAA-6)を4.57g量り取り、NMPを6.85g、BCSを4.00g、イミド化促進剤として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-ヒスチジンを0.15g、及び添加剤Aを0.06g加え、室温で3時間攪拌し、液晶配向剤A6を得た。

【0140】

<実施例7>

合成例4で得られたポリイミド溶液(PI-1)を9.17g量り取り、NMPを6.83g、BCSを4.00g、イミド化促進剤として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-ヒスチジンを0.15g、及び添加剤Aを0.06g加え、室温で3時間攪拌し、液晶配向剤A7を得た。

【0141】

<実施例8>

合成例12で得られたポリイミド溶液(PI-1)を8.85g量り取り、NMPを7.15g、BCSを4.00g、イミド化促進剤として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-ヒスチジンを0.15g、及び添加剤Aを0.06g加え、室温で3時間攪拌し、液晶配向剤A7を得た。

<実施例9>

添加剤Aの代わりに添加剤Bを添加したこと以外は、実施例4と同様な方法により液晶配向液晶配向剤A9を得た。

<実施例10>

添加剤Aの代わりに添加剤Bを添加したこと以外は、実施例5と同様な方法により液晶配向液晶配向剤A10を得た。

【0142】

<実施例11>

添加剤Aの代わりに添加剤Bを添加したこと以外は、実施例6と同様な方法により液晶配向液晶配向剤A11を得た。

<実施例12>

添加剤Aの代わりに添加剤Bを添加したこと以外は、実施例7と同様な方法により液晶

10

20

30

40

50

配向液晶配向剤 A 1 2 を得た。

<実施例 1 3>

添加剤 A の代わりに添加剤 B を添加したこと以外は、実施例 8 と同様な方法により液晶配向液晶配向剤 A 1 3 を得た。

【0 1 4 3】

<実施例 1 4>

合成例 6 で得られたポリアミック酸エステル溶液 (P A E - 1) を 4. 4 0 g、合成例 1 1 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 5) を 5. 5 0 g 量り取り、N M P を 0. 5 2 g、G B L を 5. 5 8 g、B C S を 4. 0 1 g、イミド化促進剤として 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 - ヒスチジンを 0. 1 5 g、及び添加剤 A を 0. 0 6 g 加え、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 A 1 4 を得た。

【0 1 4 4】

<実施例 1 5>

合成例 7 で得られたポリアミック酸エステル溶液 (P A E - 2) を 4. 4 1 g、合成例 1 1 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 5) を 5. 4 9 g 量り取り、N M P を 0. 5 0 g、G B L を 5. 6 0 g、B C S を 4. 0 0 g、イミド化促進剤として 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 - ヒスチジンを 0. 1 5 g、及び添加剤 A を 0. 0 6 g 加え、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 A 1 5 を得た。

【0 1 4 5】

<実施例 1 6>

合成例 8 で得られたポリアミック酸エステル溶液 (P A E - 3) を 4. 4 2 g、合成例 1 1 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 5) を 5. 4 9 g 量り取り、N M P を 0. 5 0 g、G B L を 5. 6 0 g、B C S を 4. 0 0 g、イミド化促進剤として 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 - ヒスチジンを 0. 1 5 g、及び添加剤 A を 0. 0 6 g 加え、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 A 1 6 を得た。

【0 1 4 6】

<実施例 1 7>

合成例 9 で得られたポリアミック酸エステル溶液 (P A E - 4) を 4. 4 2 g、合成例 1 1 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 5) を 5. 5 0 g 量り取り、N M P を 0. 5 0 g、G B L を 5. 6 0 g、B C S を 4. 0 0 g、イミド化促進剤として 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 - ヒスチジンを 0. 1 5 g、及び添加剤 A を 0. 0 6 g 加え、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 A 1 7 を得た。

【0 1 4 7】

<実施例 1 8>

合成例 1 0 で得られたポリアミック酸エステル溶液 (P A E - 5) を 4. 4 2 g、合成例 1 1 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 5) を 5. 4 9 g 量り取り、N M P を 0. 5 0 g、G B L を 5. 6 0 g、B C S を 4. 0 0 g、イミド化促進剤として 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 - ヒスチジンを 0. 1 5 g、及び添加剤 A を 0. 0 6 g 加え、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 A 1 8 を得た。

【0 1 4 8】

<実施例 1 9>

合成例 6 で得られたポリアミック酸エステル溶液 (P A E - 1) を 1 1. 0 g 量り取り、G B L を 4. 9 9 g、B C S を 4. 0 2 g、及びイミド化促進剤として 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 - ヒスチジンを 0. 1 5 g、添加剤 A を 0. 0 6 g 加え、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 A 1 9 を得

た。

【0149】

<比較例4>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例4と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B4を得た。

<比較例5>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例5と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B5を得た。

<比較例6>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例6と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B6を得た。

10

【0150】

<比較例7>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例7と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B7を得た。

<比較例8>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例8と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B8を得た。

<比較例9>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例9と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B9を得た。

20

【0151】

<比較例10>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例10と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B10を得た。

<比較例11>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例11と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B11を得た。

<比較例12>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例12と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B12を得た。

30

【0152】

<比較例13>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例13と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B13を得た。

<比較例14>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例14と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B14を得た。

<比較例15>

添加剤Aの代わりに添加剤Cを添加したこと以外は、実施例5と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B15を得た。

40

【0153】

<比較例16>

添加剤Aの代わりに添加剤Cを添加したこと以外は、実施例6と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B16を得た。

<比較例17>

添加剤Aの代わりに添加剤Dを添加したこと以外は、実施例5と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B17を得た。

<比較例18>

添加剤Aの代わりに添加剤Dを添加したこと以外は、実施例6と同様な方法により液晶

50

配向液晶配向剤 B 1 8 を得た。

【0154】

上記実施例 4～13、及び比較例 4～8、15～18 でそれぞれ得られた液晶配向剤を用いて、実施例 3 と同様な方法により得られた密着性評価の結果、及び液晶セルの液晶配向性の評価、交流駆動焼き付き評価を行った結果を、表 5-1 及び表 5-2 にまとめて示す。

同様に、上記実施例 14～19、及び比較例 9～14 でそれぞれ得られた液晶配向剤を用いて、実施例 1 と同様な方法により得られた液晶セルについての密着性評価及び交流駆動焼き付き評価を行った結果を、表 5-1 及び表 5-2 にまとめて示す。

【0155】

【表 5-1】

	混合比率 (質量%)		添加剤 (phr)	液晶 配向剤	密着 強度[N]	液晶 配向性	交流駆動 焼付
実施例 4	P I-1 (50)	P A A-6 (50)	添加剤 A (5%)	A 4	20	良好	良好
実施例 5	P I-1 (40)	P A A-6 (60)	添加剤 A (5%)	A 5	24	良好	良好
実施例 6	P I-2 (40)	P A A-6 (60)	添加剤 A (5%)	A 6	28	良好	良好
実施例 7	P I-1 (100)	—	添加剤 A (5%)	A 7	15	良好	良好
実施例 8	P I-2 (100)	—	添加剤 A (5%)	A 8	20	良好	良好
実施例 9	P I-1 (50)	P A A-6 (50)	添加剤 B (5%)	A 9	15	良好	良好
実施例 10	P I-1 (40)	P A A-6 (60)	添加剤 B (5%)	A 10	20	良好	良好
実施例 11	P I-2 (40)	P A A-6 (60)	添加剤 B (5%)	A 11	24	良好	良好
実施例 12	P I-1 (100)	—	添加剤 B (5%)	A 12	12	良好	良好
実施例 13	P I-2 (100)	—	添加剤 B (5%)	A 13	15	良好	良好
実施例 14	P A E-1 (40)	P A A-5 (60)	添加剤 A (5%)	A 14	18	良好	良好
実施例 15	P A E-2 (40)	P A A-5 (60)	添加剤 A (5%)	A 15	17	良好	良好
実施例 16	P A E-3 (40)	P A A-5 (60)	添加剤 A (5%)	A 16	15	良好	良好
実施例 17	P A E-4 (40)	P A A-5 (60)	添加剤 A (5%)	A 17	20	良好	良好
実施例 18	P A E-5 (40)	P A A-5 (60)	添加剤 A (5%)	A 18	18	良好	良好
実施例 19	P A E-1 (100)	—	添加剤 A (5%)	A 19	12	良好	良好

10

20

30

40

【表 5-2】

	混合比率 (質量%)		添加剤 (phr)	液晶 配向剤	密着 強度[N]	液晶 配向性	交流駆動 焼付
比較例 4	PI-1 (50)	PAA-6 (50)	—	B 4	8	良好	良好
比較例 5	PI-1 (40)	PAA-6 (60)	—	B 5	10	良好	良好
比較例 6	PI-2 (40)	PAA-6 (60)	—	B 6	12	良好	良好
比較例 7	PI-1 (100)	—	—	B 7	5	良好	良好
比較例 8	PI-2 (100)	—	—	B 8	8	良好	良好
比較例 9	PAE-1 (40)	PAA-5 (60)	—	B 9	11	良好	良好
比較例 10	PAE-2 (40)	PAA-5 (60)	—	B 10	10	良好	良好
比較例 11	PAE-3 (40)	PAA-5 (60)	—	B 11	9	良好	良好
比較例 12	PAE-4 (40)	PAA-5 (60)	—	B 12	12	良好	良好
比較例 13	PAE-5 (40)	PAA-5 (60)	—	B 13	11	良好	良好
比較例 14	PAE-1 (100)	—	—	B 14	5	良好	良好
比較例 15	PI-1 (40)	PAA-6 (60)	添加剤 C (5%)	B 15	18	不良	不良
比較例 16	PI-2 (40)	PAA-6 (60)	添加剤 C (5%)	B 16	21	不良	不良
比較例 17	PI-1 (40)	PAA-6 (60)	添加剤 D (5%)	B 17	23	不良	不良
比較例 18	PI-2 (40)	PAA-6 (60)	添加剤 D (5%)	B 18	28	不良	不良

【0156】

＜実施例 20＞

合成例 21 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-7) を 8.0 g、合成例 22 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-8) を 40.0 g 量り取り、NMP を 31.7 g と BCS を 20.0 g 及び添加剤 A を 0.30 g 加え、40℃で 4 時間攪拌し、液晶配向剤 A20 を得た。

【0157】

＜密着性の測定＞

得られた液晶配向剤 A20 を 1.0 μm のフィルターで濾過した後、透明電極付きガラス基板上にスピコートし、80℃のホットプレート上で 5 分間乾燥させた後、230℃で 20 分間焼成して、膜厚 100 nm のポリイミド膜を得た。実施例 1 と同様の手順で密着性評価用のサンプル基板を作製し、卓上形精密万能試験機 (島津製作所製、AGS-X500N) にて、上下基板の端の部分の部分を固定した後、基板中央部の上部から押し込みを行い、剥離する際の圧力 (N) を測定した。

【0158】

＜液晶表示素子の作製＞

実施例 1 で用いたものと同様の基板を用意し、次いで、50℃のホットプレート上で 5 分間乾燥後、230℃で 20 分間焼成して膜厚 60 nm の塗膜として、各基板上にポリイミド膜を得た。このポリイミド膜上を、所定のラビング方向で、レーヨン布によりラビング (ロール径 120 mm、回転数 500 rpm、移動速度 30 mm/sec、押し込み量

0.3 mm) した後、純水中にて1分間超音波照射を行い、80℃で10分間乾燥した。

その後、上記液晶配向膜付きの2種類の基板を用いて、それぞれのラビング方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3.8 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たのち、注入口を封止してアンチパラレル配向の液晶セルとした。得られた液晶セルは、FFSモード液晶表示素子を構成する。その後、得られた液晶セルを120℃で1時間加熱し、一晩放置してから各評価に使用した。

【0159】

<液晶配向性の評価>

液晶セルの配向状態の評価を上記した実施例1と同様の方法により行った。

10

<液晶セルの交流駆動焼付き>

実施例1と同様の方法で第1画素と第2画素の角度Δ値の平均値を液晶セルの角度Δとして算出した。交流駆動焼き付きΔが0.2未満を良好とし、それ以上を不良とした。

【0160】

<実施例21>

合成例23で得られたポリアミク酸溶液(PAA-9)を8.0g、合成例24で得られたポリアミク酸溶液(PAA-9)を40.0g秤量し、NMPを31.7gとBCSを20.0g及び添加剤Aを0.30g加え、40℃で4時間攪拌し、液晶配向剤A21を得た。

【0161】

20

<比較例19>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例20と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B19を得た。

<比較例20>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例21と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B20を得た。

<比較例21>

添加剤Aの代わりに添加剤Cを添加したこと以外は、実施例20と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B21を得た。

【0162】

30

<比較例22>

添加剤Aの代わりに添加剤Cを添加したこと以外は、実施例21と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B22を得た。

<比較例23>

添加剤Aの代わりに添加剤Dを添加したこと以外は、実施例20と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B23を得た。

<比較例24>

添加剤Aの代わりに添加剤Dを添加したこと以外は、実施例21と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B24を得た。

【0163】

40

上記実施例20、21、及び比較例20～24でそれぞれ得られた液晶配向剤を用いて、実施例20と同様な方法により得られた密着性評価の結果、及び液晶セルの液晶配向性の評価、交流駆動焼き付き評価を行った結果を、表6にまとめて示す。

【0164】

【表 6】

	混合比率 (質量%)		添加剤 (phr)	液晶 配向剤	密着 強度[N]	液晶 配向性	交流駆動 焼付
実施例 2 0	PAA-7 (20)	PAA-8 (80)	添加剤 A (5%)	A 2 0	1 7	良好	良好
実施例 2 1	PAA-9 (20)	PAA-10 (80)	添加剤 A (5%)	A 2 1	1 8	良好	良好
比較例 1 9	PAA-7 (20)	PAA-8 (80)	—	B 1 9	1 0	良好	良好
比較例 2 0	PAA-9 (20)	PAA-10 (80)	—	B 2 0	1 0	良好	良好
比較例 2 1	PAA-7 (20)	PAA-8 (80)	添加剤 C (5%)	B 2 1	1 3	不良	不良
比較例 2 2	PAA-9 (20)	PAA-10 (80)	添加剤 C (5%)	B 2 2	1 3	不良	不良
比較例 2 3	PAA-7 (20)	PAA-8 (80)	添加剤 D (5%)	B 2 3	1 6	不良	不良
比較例 2 4	PAA-9 (20)	PAA-10 (80)	添加剤 D (5%)	B 2 4	1 5	不良	不良

10

【0165】

<実施例 2 2>

20

合成例 1 3 で得られたポリイミド溶液 (PI-3) を 11.8 g、合成例 1 4 で得られたポリイミド溶液 (PI-4) を 8.3 g 秤量し、PB を 12.5 g 及び添加剤 A を 0.07 g 加え、40℃で 4 時間攪拌し、液晶配向剤 A 2 2 を得た。

【0166】

<密着性の測定>

得られた液晶配向剤 A 2 2 を 1.0 μm のフィルターで濾過した後、透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、ホットプレート上にて 100℃で 5 分間、熱循環型クリーンオープンにて 230℃で 30 分間加熱処理をして膜厚が 100 nm のポリイミド液晶配向膜付きの ITO 基板を得た。実施例 1 と同様の手順で密着性評価用のサンプル基板を作製し、卓上形精密万能試験機 (島津製作所製、AGS-X 500N) にて、上下基板の端

30

の部分を固定した後、

基板中央部の上部から押し込みを行い、剥離する際の圧力 (N) を測定した。

【0167】

<液晶配向性の評価>

得られた液晶配向剤 A 2 2 を 1.0 μm のフィルターで濾過した後、液晶セルの作製を行った。この溶液を純水及び IPA にて洗浄を行った 100×100 mm ITO 電極付き基板 (縦 100 mm×横 100 mm、厚さ 0.7 mm) の ITO 面にスピンコートし、ホットプレート上にて 100℃で 5 分間、熱循環型クリーンオープンにて 230℃で 30 分間加熱処理をして膜厚が 100 nm のポリイミド液晶配向膜付きの ITO 基板を得た。

得られた液晶配向膜付きの ITO 基板を 2 枚用意し、液晶配向膜面を内側にして 6 μm のスペーサー挟んで組み合わせ、シール剤で周囲を接着して空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、MLC-6608 (メルク・ジャパン製) を注入し、注入口を封止して液晶セル (垂直配向セル) を得た。得られた液晶セルを 120℃で 1 時間加熱し、該液晶セルの配向状態の評価を上記した実施例 1 と同様の方法により行った。

40

【0168】

<実施例 2 3>

合成例 1 5 で得られたポリイミド溶液 (PI-5) を 20.8 g を秤量し、NMP を 1.3 g、BCS を 19.6 g 及び添加剤 A を 0.13 g 加え、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 A 2 3 を得た。

【0169】

50

<比較例 2 5>

添加剤 A を添加していないこと以外は、実施例 2 2 と同様な方法により液晶配向液晶配向剤 B 2 5 を得た。

<比較例 2 6>

添加剤 A を添加していないこと以外は、実施例 2 3 と同様な方法により液晶配向液晶配向剤 B 2 6 を得た。

【0 1 7 0】

上記実施例 2 2、2 3、及び比較例 2 5、2 6 でそれぞれ得られた液晶配向剤を用いて、実施例 2 2 と同様な方法により得られた試験基板についての密着性の評価の結果、及び液晶セルについての液晶配向性の評価を行った結果を、表 7 にまとめて示す。

10

【0 1 7 1】

<実施例 2 4>

合成例 1 6 で得られたポリイミド溶液 (P I - 6) を 5. 0 g、合成例 2 5 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 1 1) を 2 0. 0 g 秤量し、添加剤 A を 0. 0 8 g 加え、室温で 2 4 時間攪拌し、液晶配向剤 A 2 4 を得た。

【0 1 7 2】

<密着性の測定>

得られた液晶配向剤 A 2 4 を 1. 0 μm のフィルターで濾過した後、透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度 8 0 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で 6 0 秒乾燥させた後、2 2 0 $^{\circ}\text{C}$ の I R (赤外線) オープンを用いて窒素雰囲気下で 2 0 分間焼成を行い、膜厚が 1 0 0 n m のポリイミド液晶配向膜付きの I T O 基板を得た。実施例 1 と同様の手順で密着性評価用のサンプル基板を作製し、卓上形精密万能試験機 (島津製作所製、A G S - X 5 0 0 N) にて、上下基板の端の部分の部分を固定した後、基板中央部の上部から押し込みを行い、剥離する際の圧力 (N) を測定した。

20

【0 1 7 3】

<液晶配向性の評価>

得られた液晶配向剤 A 2 4 を 1. 0 μm のフィルターで濾過した後、液晶セルの作製を行った。この溶液を純水及び I P A にて洗浄を行った 1 0 0 $\times$ 1 0 0 m m I T O 電極付き基板 (縦 1 0 0 m m $\times$ 横 1 0 0 m m、厚さ 0. 7 m m) の I T O 面にスピンコートし、温度 8 0 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で 6 0 秒乾燥させた後、2 2 0 $^{\circ}\text{C}$ の I R (赤外線) オープンを用いて窒素雰囲気下で 2 0 分間焼成を行い、膜厚 1 0 0 n m の塗膜を形成させた。この塗膜面をロール径 1 2 0 m m のラビング装置でコットン布 (吉川製 Y A - 2 5 C) を用いて、ロール回転数 1 0 0 0 r p m、ロール進行速度 5 0 m m / s e c、押し込み量 0. 4 m m の条件でラビングし、液晶配向膜付き基板を得た。

30

得られた液晶配向膜付きの I T O 基板を 2 枚用意し、2 枚の基板を液晶配向膜面が向かいラビング方向が直行するようにして 6 μm のスペーサー挟んで組み合わせ、シール剤で周囲を接着して空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、M L C - 2 0 0 3 (メルク・ジャパン社製) を注入し、注入口を封止して液晶セル (T N 配向セル) を得た。得られた液晶セルを 1 2 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間加熱し、該液晶セルの配向状態の評価を上記した実施例 1 と同様な方法により行った。

40

【0 1 7 4】

<実施例 2 5>

合成例 1 7 で得られたポリイミド溶液 (P I - 7) を 6 4. 2 g と、合成例 1 8 で得られたポリイミド溶液 (P I - 8) を 2 7. 5 g 混合し、さらにこの溶液に G B L 2 3. 8 g、N M P 4 1. 8 g、B C S 6 2. 7 g および添加剤 A を 0. 6 6 g 加え、5 0 $^{\circ}\text{C}$ で 2 0 時間攪拌し、液晶配向剤 A 2 5 を得た。

<実施例 2 6>

合成例 1 9 で得られたポリイミド溶液 (P I - 9) を 5. 0 g、合成例 2 5 で得られたポリアミック酸溶液 (P A A - 1 1) を 2 0. 0 g 秤量し、添加剤 A を 0. 0 8 g 加え、室温で 2 4 時間攪拌し、液晶配向剤 A 2 6 を得た。

50

【0175】

<比較例27>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例24と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B27を得た。

<比較例28>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例25と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B28を得た。

<比較例29>

添加剤Aを添加していないこと以外は、実施例26と同様な方法により液晶配向液晶配向剤B29を得た。

10

【0176】

上記実施例24～26、及び比較例27～29でそれぞれ得られた液晶配向剤を用いて、実施例24と同様な方法により得られた密着性評価の結果、及び液晶セルの液晶配向性の評価を行った結果を表7にまとめて示す。

【0177】

【表7】

	混合比率 (質量%)		添加剤 (phr)	液晶 配向剤	密着 強度[N]	液晶 配向性
実施例22	PI-3 (60)	PI-4 (40)	添加剤A (5%)	A22	21	良好
実施例23	PI-5 (100)	—	添加剤A (5%)	A23	13	良好
実施例24	PI-6 (20)	PAA-11 (80)	添加剤A (5%)	A24	16	良好
実施例25	PI-7 (70)	PI-8 (30)	添加剤A (5%)	A25	14	良好
実施例26	PI-9 (20)	PAA-11 (80)	添加剤A (5%)	A26	17	良好
比較例25	PI-3 (60)	PI-4 (40)	—	B25	12	良好
比較例26	PI-5 (100)	—	—	B26	6	良好
比較例27	PI-6 (20)	PAA-11 (80)	—	B27	9	良好
比較例28	PI-7 (70)	PI-8 (30)	—	B28	7	良好
比較例29	PI-9 (20)	PAA-11 (80)	—	B29	9	良好

20

30

【産業上の利用可能性】

【0178】

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、シール剤や基板との接着性（密着性）を満足し、なおかつ、液晶配向性や電気特性を両立した特性が発現する。このような本発明の液晶配向膜を備える、IPS、及びFFS駆動方式の液晶表示素子では、発生する交流駆動により生じる残像や、直流電圧により蓄積した残留電荷による表示焼きつきが抑制され、かつ、高いシール密着性を有する。そのため、高い表示品位が求められる広範な液晶表示素子における利用が可能である。

40

【0179】

なお、2013年11月15日に出願された日本特許出願2013-237319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。

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2013-010889 (JP, A)
特開2012-042694 (JP, A)
米国特許出願公開第2012/0172542 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/1337
C08G 73/10
CAplus/REGISTRY (STN)

专利名称(译)	液晶取向剂和使用其的液晶显示装置		
公开(公告)号	JP6520716B2	公开(公告)日	2019-05-29
申请号	JP2015547810	申请日	2014-11-14
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	萬代淳彦 野口勇歩		
发明人	萬代 淳彦 野口 勇歩		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	G02F1/133723 C08G73/1042 C08G73/105 C08G73/1078 C09D179/08		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08G73/10		
审查员(译)	岩村 貴		
优先权	2013237319 2013-11-15 JP		
其他公开文献	JPWO2015072554A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种液晶取向剂，其能够提高密封剂与液晶取向膜的密合性，并且能够抑制在高温高湿条件下液晶显示元件的框架附近的显示不均匀的发生。液晶取向剂含有(A)成分，(B)成分和有机溶剂。组分(A)：至少一种选自具有由式(1)表示的结构单元的聚酰亚胺前体和聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的聚合物。组分(B)：具有羟烷基酰胺基团的化合物。[化学式1] (X 1独立地为四价有机基团; Y 1为二价有机基团; R 1为氢原子或1至5个碳原子的烷基; A 1和A 2独立地表示氢原子，1至10个碳原子的烷基和2至10个碳原子具有2至10个碳原子的烯基或炔基，这些基团可具有取代基。

(19) 日本国特許庁(JP)		(12) 特 許 公 報(B2)		(11) 特許番号 特許第6520716号 (P6520716)	
(45) 発行日 令和1年5月29日(2019. 5. 29)				(24) 登録日 令和1年5月10日(2019. 5. 10)	
(51) Int. Cl. G02F 1/1337 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)		F I G02F 1/1337 525 C08G 73/10			
請求項の数 11 (全 53 頁)					
(21) 出願番号 特願2015-547810 (P2015-547810) (86) (22) 出願日 平成26年11月14日(2014.11.14) (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/080237 (87) 国際公開番号 W02015/072554 (87) 国際公開日 平成27年5月21日(2015. 5. 21) (87) 審査請求日 平成29年11月8日(2017. 11. 8) (31) 優先権主張番号 特願2013-237319 (P2013-237319) (32) 優先日 平成25年11月15日(2013.11.15) (33) 優先権主張国 日本国(JP)		(73) 特許権者 000003986 日産化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 (74) 代理人 100090918 弁理士 泉名 謙治 (74) 代理人 100082887 弁理士 小川 利春 (72) 発明者 萬代 淳彦 千葉県船橋市鈴身町4-8-8 船地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 野口 勇歩 千葉県船橋市鈴身町4-8-8 船地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 審査官 岩村 貴			
最終頁に続く					
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤及びそれを用いた液晶表示素子					