

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6638396号
(P6638396)

(45) 発行日 令和2年1月29日 (2020.1.29)

(24) 登録日 令和2年1月7日 (2020.1.7)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 2 F 1/1337 (2006.01)
C O 8 G 73/10 (2006.01)G O 2 F 1/1337 5 2 5
C O 8 G 73/10

請求項の数 13 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2015-543897 (P2015-543897)	(73) 特許権者	000003986
(86) (22) 出願日	平成26年10月22日 (2014.10.22)		日産化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/078147		東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02015/060366	(74) 代理人	100090918
(87) 国際公開日	平成27年4月30日 (2015.4.30)		弁理士 泉名 謙治
審査請求日	平成29年10月18日 (2017.10.18)	(74) 代理人	100082887
(31) 優先権主張番号	特願2013-220596 (P2013-220596)		弁理士 小川 利春
(32) 優先日	平成25年10月23日 (2013.10.23)	(72) 発明者	国見 奈穂
(33) 優先権主張国・地域又は機関	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 材料科学研究所内
		(72) 発明者	作本 直樹
			千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内

最終頁に続く

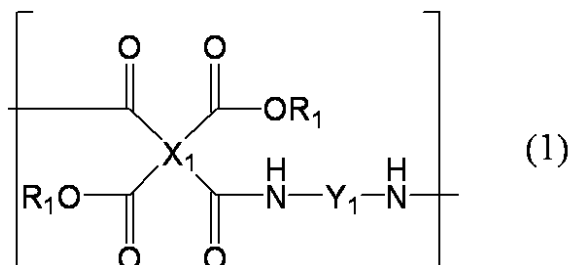
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

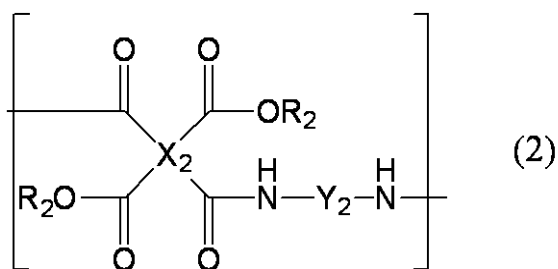
【請求項1】

下記式(1)で表される構造単位と下記式(2)で表される構造単位と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種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

【化1】

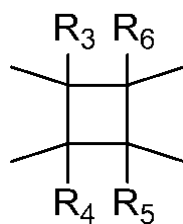


【化 2】



(但し、 X_1 及び X_2 は、式 (XA-1) で表される 4 価の有機基であり、 Y_1 は下記式 (Y1-1) で表される 2 価の有機基であり、 Y_2 は下記式 (Y2-1) 又は (Y2-2) で表される 2 価の有機基であり、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

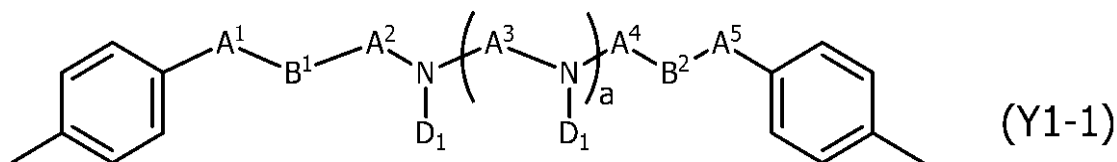
【化 3】



(XA-1)

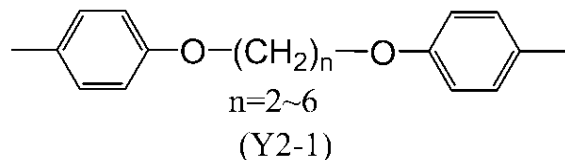
(但し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基、又はフェニル基である。)

【化 4】

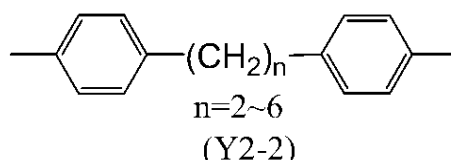


(但し、 A^1 及び A^5 は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素数 1～5 のアルキレン基であり、 A^2 及び A^4 は、それぞれ独立して、炭素数 1～5 のアルキレン基であり、 A^3 は炭素数 1～6 のアルキレン基、又はシクロアルキレン基であり、 B^1 及び B^2 は、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NMe-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-C(=O)NMe-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、又は $-N(Me)C(=O)-$ であり、 D_1 は熱により水素原子に置き換わる基であり、 a は 0 又は 1 である。)

【化 5】



$n=2\sim6$
(Y2-1)



$n=2\sim6$
(Y2-2)

【請求項 2】

前記ポリイミド前駆体が、その有する全構造単位に対して、式 (1) で表される構造単位を 20～80 モル% 有し、式 (2) で表される構造単位を 80～20 モル% 有する請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【請求項 3】

前記式 (1) で表される構造単位中の Y_1 が、下記式 (1-1)～(1-4) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

10

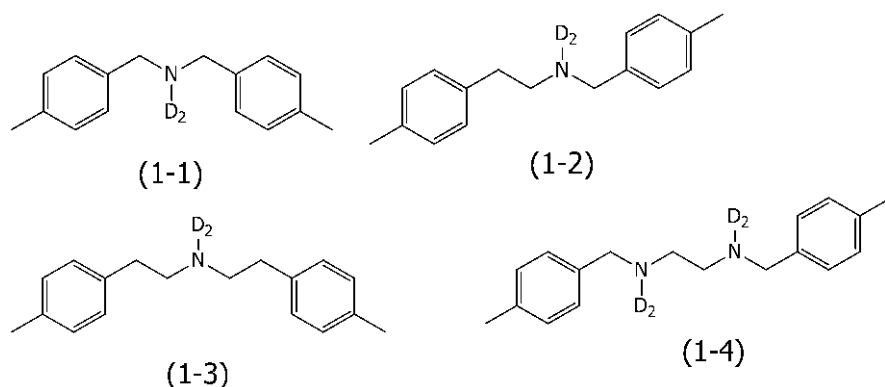
20

30

40

50

【化 6】



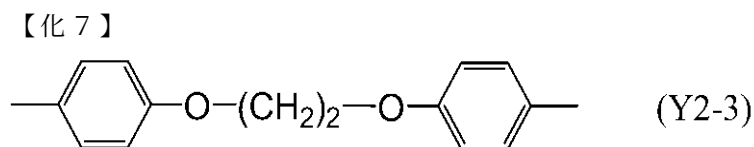
(但し、D₂はtert-ブトキシカルボニル基又は9-フルオレニルメトキシカルボニル基である。)

【請求項4】

前記式（１）で表される構造単位中の Y_1 が、前記式（１－２）で表される請求項３に記載の液晶配向剤。

【請求項 5】

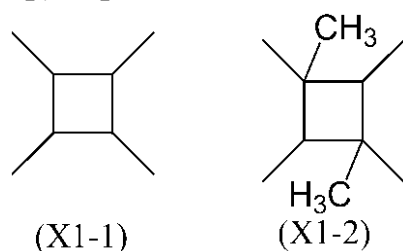
前記式(2)で表される構造単位中の Y_2 が、下記式(Y2-3)で表される請求項1~4のいずれかに記載の液晶配向剤。



【請求項 6】

前記式（１）で表される構造単位中の X_1 及び前記式（２）で表される構造単位中の X_2 が、それぞれ独立して、下記式（ X_1-1 ）又は（ X_1-2 ）で表される請求項１～５のいずれかに記載の液晶配向剤

【化 8】



【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布、焼成して得られた膜に、偏光された紫外線を照射した後、水、又は水と有機溶媒との混合溶媒で接触処理する液晶配向膜の製造方法。

【請求項 8】

水と有機溶媒との混合溶媒が、水と有機溶媒とを20/80～80/20の質量比で含む請求項7に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 9】

前記有機溶媒が、２－プロパノール、メタノール、エタノール、１－メトキシ－２－プロパノール、乳酸エチル、ジアセトンアルコール、３－メトキシプロピオン酸メチル、又は３－エトキシプロピオン酸エチルである請求項７又は８に記載の液晶配向膜の製造方法

【請求項 10】

前記有機溶媒が、2-プロパノール、メタノール、又はエタノールである請求項7～9

のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 1 1】

前記接触処理の後に、前記膜を 150℃以上で加熱する請求項 7～10 のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 1～6 のいずれかに記載の液晶配向剤を用いて得られる液晶配向膜。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

液晶テレビ、液晶ディスプレイなどに用いられる液晶表示素子は、通常、液晶の配列状態を制御するための液晶配向膜が素子内に設けられている。液晶配向膜としては、ポリアミク酸（ポリアミド酸）などのポリイミド前駆体や可溶性ポリイミドの溶液を主成分とする液晶配向剤をガラス基板等に塗布し焼成したポリイミド系の液晶配向膜が主として用いられている。現在、工業的に最も普及している方法によれば、この液晶配向膜は、電極基板上に形成されたポリイミド系液晶配向膜の表面を、綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一方向に擦る、いわゆるラビング処理を行うことで作製されている。

20

【0003】

液晶配向膜の配向過程において膜面をラビング処理する方法は、簡便で生産性に優れた工業的に有用な方法である。しかし、液晶表示素子の高性能化、高精細化、大型化への要求は益々高まり、ラビング処理によって発生する配向膜の表面の傷、発塵、機械的な力や静電気による影響、さらには、配向処理面内の不均一性など種々の問題が明らかとなっ

30

【0004】

てきている。ラビング処理に代わる方法としては、偏光された紫外線を照射することにより、液晶配向能を付与する光配向法が知られている。光配向法による液晶配向処理は、メカニズム的に、光異性化反応を利用したもの、光架橋反応を利用したもの、光分解反応を利用したものなどが提案されている（非特許文献 1）。また、特許文献 1 では、主鎖にシクロブタン環などの脂環構造を有するポリイミド膜を光配向法に用いることが提案されている。

【0005】

上記のような光配向法は、工業的にも簡便な製造プロセスで生産できる利点があるだけでなく、基板に対して水平方向（横方向）に電界を印加し液晶分子をスイッチングする横電界（IPS：In Plane Switching）駆動方式やフリンジフィールドスイッチング（以下、FFS）駆動方式の液晶表示素子においては、上記の光配向法で得られる液晶配向膜を用いることで、ラビング処理法で得られる液晶配向膜に比べて、液晶表示素子のコントラストや視野角特性の向上が期待できる。

40

【0006】

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

しかし、光配向法により得られる液晶配向膜は、ラビングによるものに比べて、高分子膜の配向方向に対する異方性が小さいという問題がある。異方性が小さいと十分な液晶配

50

向性が得られず、液晶表示素子とした場合に、残像が発生するなどの問題が発生する。これに対して、光配向法により得られる液晶配向膜の異方性を高める方法として、光照射によって前記ポリイミドの主鎖が切断されることにより生じる低分子成分（分解生成物）を加熱により除去することが提案されている（特許文献2）。

【0007】

また、最近の液晶表示素子における有効画素面積の拡大化のため、基板の周辺外縁部で画素を形成しない額縁領域を小さくする、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、2枚の基板を接着させて液晶表示素子を作製する際に用いるシール剤が、ポリイミド系液晶配向膜上に塗布されるようになるが、ポリイミドには極性基がないため、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。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平9-297313号公報

【特許文献2】特開2011-107266号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】「液晶光配向膜」木戸脇、市村 機能材料 1997年11月号 V
o1. 17 No. 11 13-22ページ

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、偏光された放射線を照射する、光配向法によって液晶配向能を付与する場合においても、液晶表示素子におけるシール剤や基板との接着性（密着性）に優れた液晶配向膜が得られる液晶配向剤を提供することを目的とする。

また、本発明は、長時間駆動後の残像特性が良好で、優れた黒輝度（コントラスト）を示すIPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子を得ることができる液晶配向膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0011】

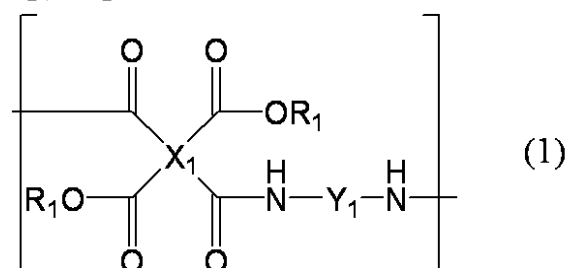
本発明者は鋭意研究を進めたところ、熱により水素原子に置き換わる保護基（以下、熱脱離性基ともいう。）で置換された脂肪族アミノ基を有する芳香族ジアミンとシクロブタン構造を有するテトラカルボン酸二無水物から得られるポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する液晶配向剤により、上記の課題を達成し得ることを見出し、本発明に到達した。

【0012】

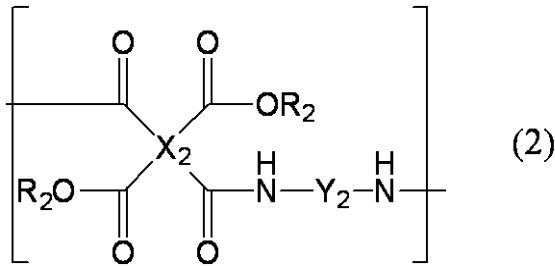
1. 下記式（1）で表される構造単位と下記式（2）で表される構造単位とを有するポリイミド前駆体、及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

40

【化1】



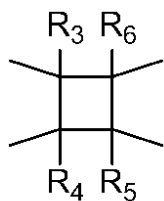
【化 2】



(但し、 X_1 及び X_2 は、下記式 (XA-1) で表される 4 価の有機基であり、 Y_1 は下記式 (Y1-1) で表される 2 価の有機基であり、 Y_2 は下記式 (Y2-1) 又は (Y2-2) で表される 2 価の有機基であり、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【0013】

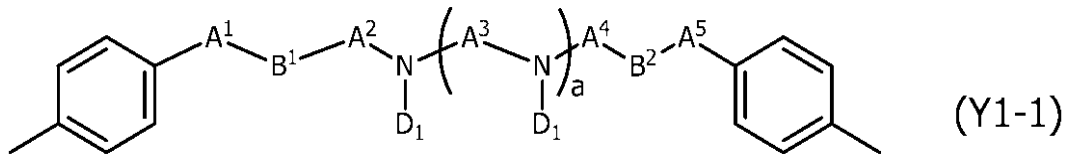
【化 3】



(XA-1)

(但し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基、又はフェニル基である。)

【化 4】

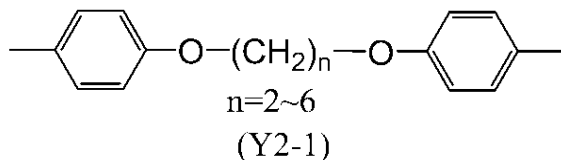


(Y1-1)

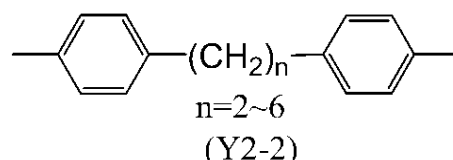
(但し、 A^1 及び A^5 は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素数 1～5 のアルキレン基であり、 A^2 及び A^4 は、それぞれ独立して、炭素数 1～5 のアルキレン基であり、 A^3 は炭素数 1～6 のアルキレン基、又はシクロアルキレン基であり、 B^1 及び B^2 は、それぞれ独立して、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NMe}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NMe}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ 、又は $-\text{N}(\text{Me})\text{C}(=\text{O})-$ であり、 D_1 は熱により水素原子に置き換わる基であり a は 0 又は 1 である。)

【0014】

【化 5】



(Y2-1)



(Y2-2)

2. 前前記ポリイミド前駆体が、その有する全構造単位に対して、式 (1) で表される構造単位を 20～80 モル% 有し、式 (2) で表される構造単位を 80～20 モル% 有する上記 1 に記載の液晶配向剤。

3. 前記式 (1) で表される構造単位中の Y_1 が、下記式 (1-1)～(1-4) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種ある上記 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

10

20

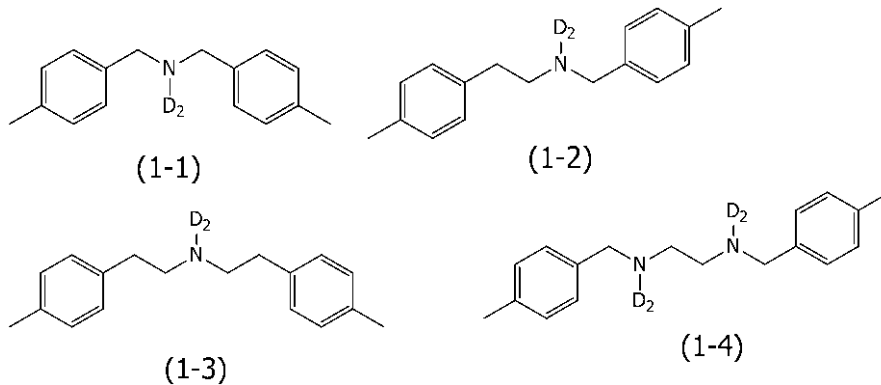
30

40

50

【0015】

【化6】



10

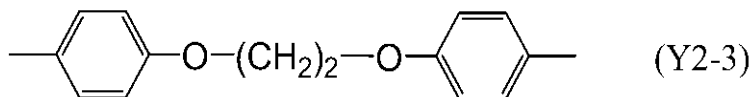
(但し、 D_2 は *tert*-ブトキシカルボニル基である。)

4. 前記式(1)で表される構造単位中の Y_1 が、前記式(1-2)で表される上記3に記載の液晶配向剤。

5. 前記式(2)で表される構造単位中の Y_2 が、下記式(Y2-3)で表される請求項1~4のいずれかに記載の液晶配向剤。

【0016】

【化7】

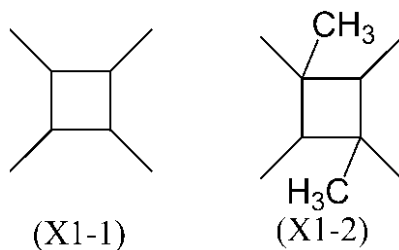


20

6. 前記式(1)で表される構造単位中の X_1 及び前記式(2)で表される構造単位中の X_2 が、それぞれ独立して、下記式(X1-1)又は(X1-2)で表される上記1~5のいずれかに記載の晶配向剤

【0017】

【化8】



30

7. 上記1~6のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布、焼成して得られた膜に、偏光された紫外線を照射した後、水、又は水と有機溶媒との混合溶媒で接触処理する液晶配向膜の製造方法。

8. 水と有機溶媒との混合溶媒が、水と有機溶媒とを20/80~80/20の質量比で含む上記7に記載の液晶配向膜の製造方法。

40

9. 前記有機溶媒が、2-プロパノール、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、乳酸エチル、ジアセトンアルコール、3-メトキシプロピオン酸メチル、又は3-エトキシプロピオン酸エチルである上記7又は8に記載の液晶配向膜の製造方法。

10. 前記有機溶媒が、2-プロパノール、メタノール、又はエタノールである上記7~9のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

11. 前記接触処理の後に、前記膜を150℃以上で加熱する上記7~10のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

12. 上記7~11のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法によって得られる液晶配向

50

膜。

13. 上記12に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

【発明の効果】

【0018】

本発明の液晶配向剤によれば、シール剤との密着性に優れた液晶配向膜が得られる。この液晶配向膜を用いることにより、基板同士の密着性に優れ、衝撃に強い液晶表示素子が得られる。シール剤との密着性が向上するメカニズムについては、必ずしも明らかではないが、加熱によって保護基が脱離しアミノ基が生成される結果、液晶配向膜の表面に極性基であるアミノ基が露出し、かかるアミノ基と、シール剤中の官能基との間の相互作用により、液晶配向膜とシール剤との密着性が向上するものと思われる。

10

【0019】

本発明の液晶配向剤により形成される液晶配向膜は、偏光された放射線を照射する、光配向法によって液晶配向能を付与する場合においても、照射によって生じる、液晶配向膜を構成するポリマーなどの分解生成物を、水性液との接触処理により効率的に除去することができる。分解生成物の簡易除去が可能となるメカニズムについては、必ずしも明らかではないが、加熱によって生成するアミノ基により、分解物の水性液への溶解性が向上するものと思われる。

さらに、本発明の液晶配向剤をIPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子に用いることにより、長時間駆動後の残像特性が良好で、優れた黒輝度（コントラスト）を示す液晶表示素子を得ることができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0020】

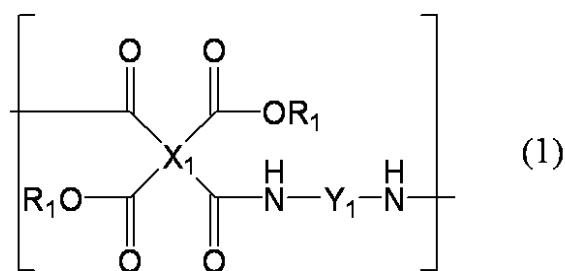
<液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、下記式（1）で表される構造単位と下記式（2）で表される構造単位と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種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤である。本発明では、式（1）で表される構造単位と下記式（2）で表される構造単位とが同一のポリイミド前駆体に存在していてもよく、また、式（1）で表される構造単位と下記式（2）で表される構造単位とが別個のポリイミド前駆体に存在していてもよい。

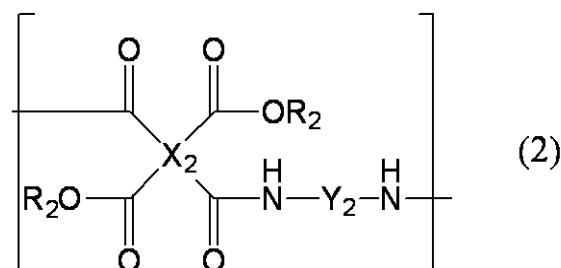
30

【0021】

【化9】



【化10】

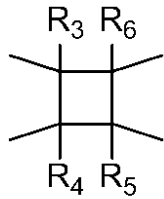


40

式（1）及び式（2）において、 X_1 及び X_2 は、下記式（XA-1）で表される4価の有機基である。

【0022】

【化 1 1】



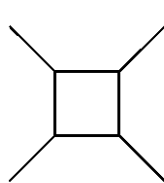
(XA-1)

式 (XA-1) において、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基、又はフェニル基である。液晶配向性の点から、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、又はエチル基が好ましく、水素原子、又はメチル基がより好ましい。

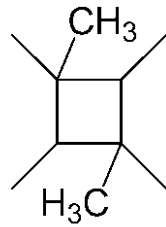
X_1 及び X_2 は、好ましくは、それぞれ独立して、下記式 (X1-1) 又は (X1-2) で表される 4 価の有機基である。

【0023】

【化 1 2】



(X1-1)

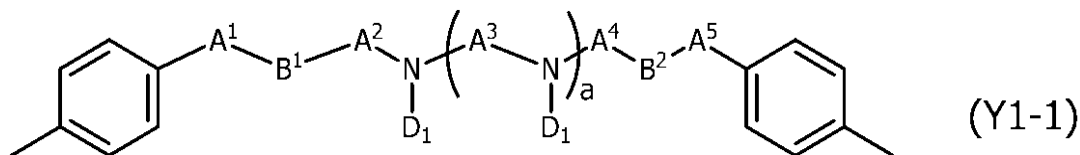


(X1-2)

上記式 (1) 及び式 (2) において、 Y_1 は下記式 (Y1-1) で表される 2 価の有機基であり、 Y_2 は下記式 (Y2-1) 又は (Y2-2) で表される 2 価の有機基であり、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、又は炭素数 1～5 のアルキル基である。加熱によるイミド化のしやすさの点から、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基が好ましい。

【0024】

【化 1 3】



(Y1-1)

式 (Y1-1) において、 A^1 及び A^5 は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素数 1～5 のアルキレン基であり、シール剤中の官能基との反応性の点から、単結合又はメチレン基が好ましい。 A^2 及び A^4 は、炭素数 1～5 のアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、又はエチレン基である。

【0025】

A^3 は、炭素数 1～6 のアルキレン基、又はシクロアルキレン基であり、シール剤中の官能基との反応性の点から、メチレン基又はエチレン基が好ましい。

B^1 及び B^2 は、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NMe-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-C(=O)NMe-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、又は、 $-N(Me)C(=O)-$ であり、得られる液晶配向膜の液晶配向性の点から、単結合、又は、 $-O-$ が好ましい。

D_1 は熱により水素原子に置き換わる基である、熱脱離性基である。この基は、アミノ

10

20

30

40

50

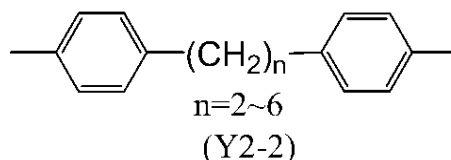
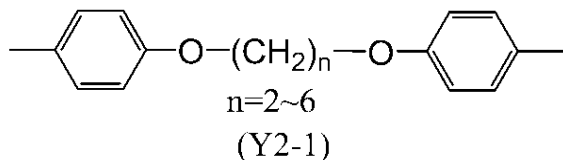
基の保護基であり、熱により水素原子に置き換わる官能基であれば、その構造は特に限定されない。液晶配向剤の保存安定性の点からは、この熱脱離性基は室温において脱離しないことが好ましく、好ましくは80℃以上の熱で脱離する保護基であり、更に好ましくは100℃以上、特に好ましくは120℃以上の熱で脱離する保護基である。脱離する温度は、好ましくは250℃以下であるのが好ましく、より好ましくは230℃以下である。高すぎる脱離する温度は重合体の分解を招くので好ましくない。

D₁は、脱離する温度の点から、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ことが特に好ましい。

aは0又は1である。

【0026】

【化14】

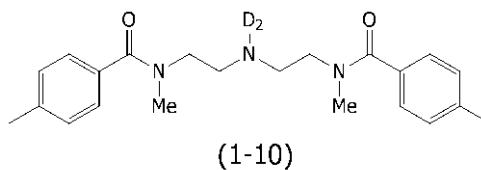
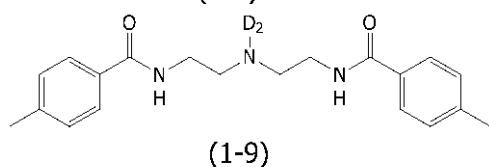
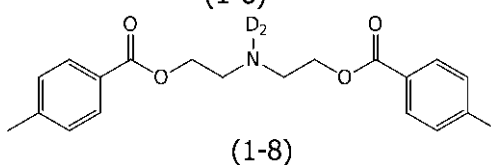
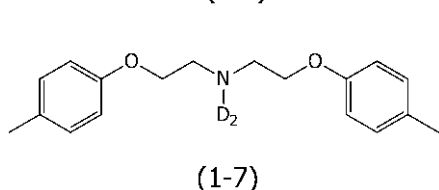
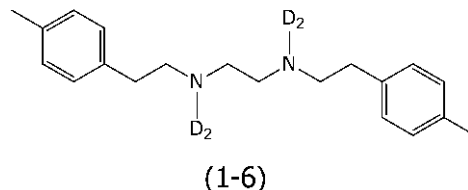
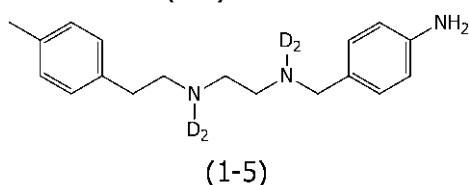
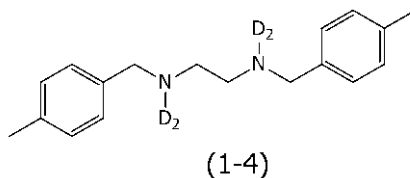
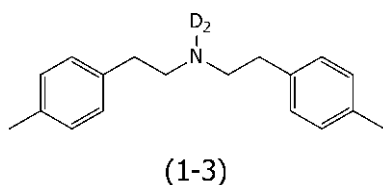
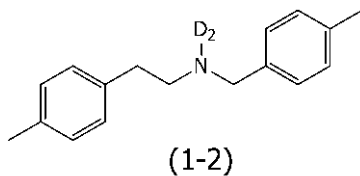
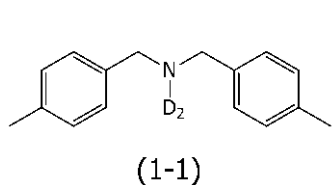


10

上記式(1)で表される構造単位中のY₁は、2種類以上が存在していてもよく、具体例としては、下記の式(1-1)～式(1-21)が挙げられる。

【0027】

【化15】

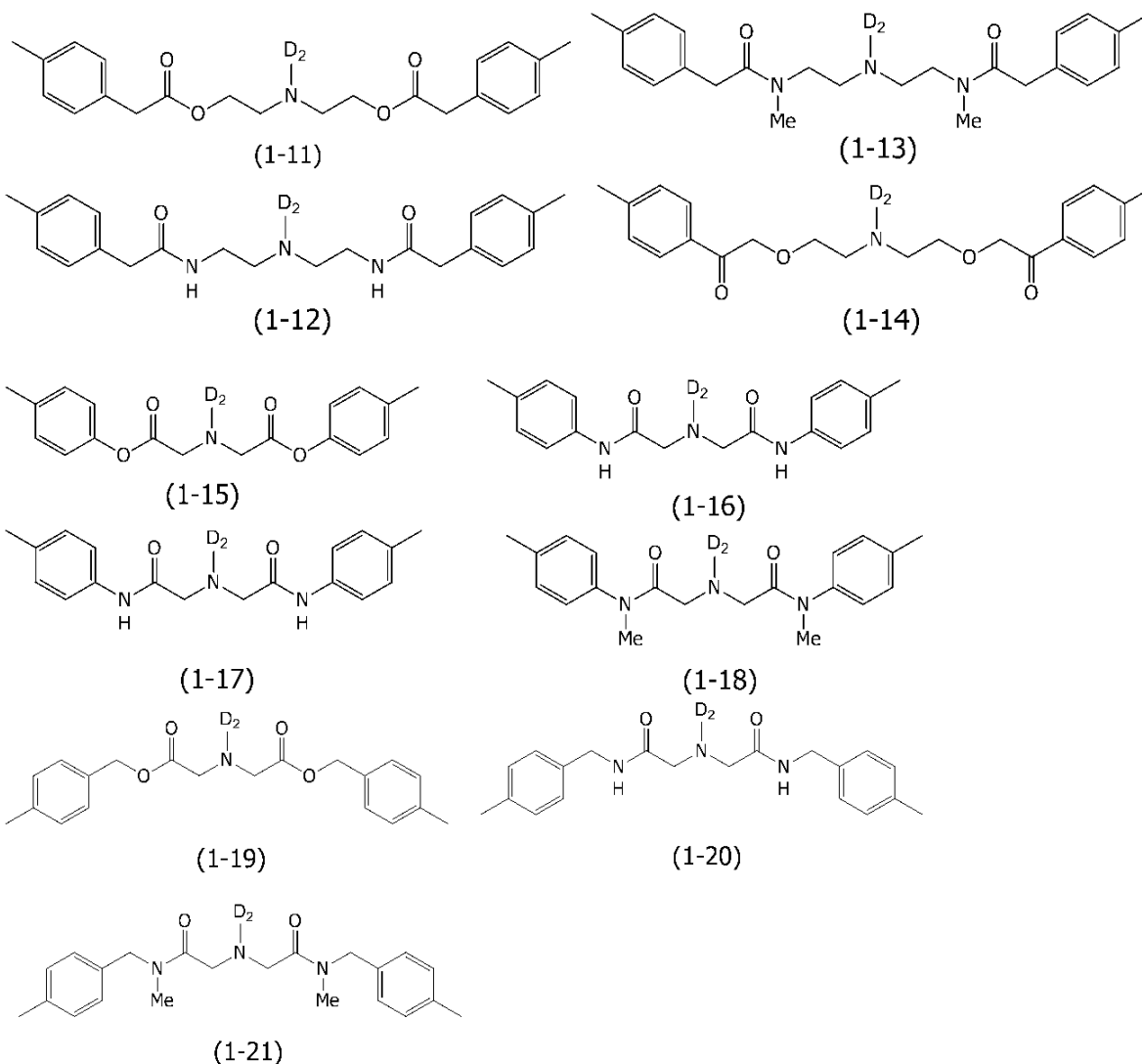


30

40

【0028】

【化 1 6】



10

20

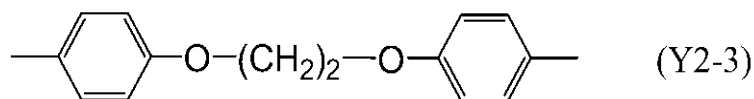
【0 0 2 9】

式(1-1)～(1-21)において、Meはメチル基を表し、D₂は熱により水素原子に置き換わる基であり、tert-ブトキシカルボニル基が好ましい。

上記式(2)で表される構造単位中のY₂の具体例としては、下記式(Y2-3)が挙げられる。

【0 0 3 0】

【化 1 7】



40

上記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体、及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体において、上記式(1)で表される構造単位の割合は、全構造単位に対して、20～80モル%が好ましく、30～60モル%がより好ましい。

上記式(2)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種の重合体において、上記式(2)で表される構造単位の割合は、全構造単位に対して、20～80モル%が好ましく、液晶配向性の点から、30～70モル%がより好ましい。

【0 0 3 1】

<ポリイミド前駆体の製造—ポリアミック酸の製造>

50

本発明における式(1)で表される構造単位と式(2)で表される構造単位とを有す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される。なお、本発明では、式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体と、式(2)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体とは、それぞれ、別個に製造し、両者を混合することにより製造してもよい。

一方、下記するように、テトラカルボン酸若しくはその二無水物と縮重合させるジアミンとして、式(1)で表される構造単位を与えるジアミンと、式(2)で表される構造単位を与えるジアミンとをそれぞれ1種類以上使用し、式(1)で表される構造単位と式(2)で表される構造単位とを有するポリイミド前駆体を製造することが好ましい。

この場合、上記式(1)における X_1 を与えるテトラカルボン酸若しくはその二無水物及び上記式(2)における X_2 を与えるテトラカルボン酸若しくはその二無水物と、 Y_1 を与えるジアミン及び Y_2 を与えるジアミンとを、有機溶媒の存在下で $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ において、30分 $\sim$ 24時間、好ましくは1 $\sim$ 12時間重合反応させることによって製造される。

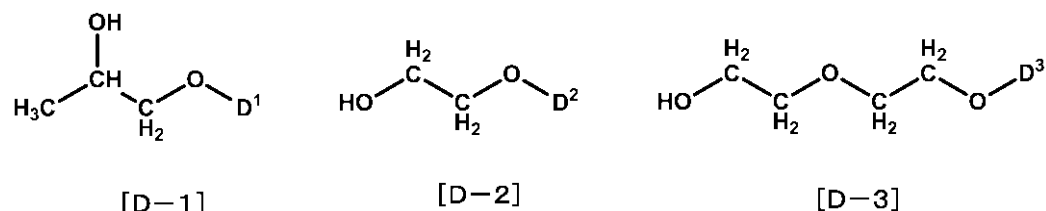
【0032】

ジアミンとテトラカルボン酸との反応は、通常、有機溶媒中で行う。その際に用いる有機溶媒としては、生成したポリ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、反応に用いる有機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-ピロリドンまたは 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または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-ペンタノンまたは下記の式[D-1] $\sim$ 式[D-3]で示される有機溶媒を用いることができる。

【0033】

【化18】



式[D-1]中、 D^1 は炭素数1 $\sim$ 3のアルキル基を示し、式[D-2]中、 D^2 は炭素数1 $\sim$ 3のアルキル基を示し、式[D-3]中、 D^3 は炭素数1 $\sim$ 4のアルキル基を示す。

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 $\sim$ 30質量%が好ましく、5 $\sim$ 20質量%がより好ましい。

【0034】

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

【0035】

＜ポリイミド前駆体の製造ーポリアミック酸エステルの製造＞

本発明のポリイミド前駆体がポリアミック酸エステルである場合、以下に示す（A）、（B）又は（C）の製法で製造することができる。

【0036】

（A）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有機溶剤の存在下で -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 50°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。

10

【0037】

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

20

【0038】

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、かつ高分子量体を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。

【0039】

（B）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

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

30

具体的には、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとを塩基と有機溶剤の存在下で -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 50°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。

【0040】

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

【0041】

上記の反応に用いる溶媒は、モノマーおよびポリマーの溶解性からN-メチル-2-ピロリドン、又は γ -ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。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、かつ高分子量体を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。

40

【0042】

（C）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

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

50

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。

前記縮合剤には、トリフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、N,N'-カルボニルジイミダゾール、ジメトキシ-1,3,5-トリアジニルメチルモルホリニウム、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウム、テトラフルオロボラート、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、(2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニルなどが使用できる。縮合剤の添加量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して2～3倍モルが好ましい。

10

【0043】

前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミンなどの3級アミンが使用できる。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体を得やすいという点から、ジアミンに対して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に対して0～1.0倍モルが好ましい。

【0044】

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(A)又は上記(B)の製造法が特に好ましい。

20

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

【0045】

<ポリイミド>

本発明に用いられるポリイミドは、ポリイミド前駆体である、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有機溶媒に溶解させて得られるポリアミック酸溶液に塩基性触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の課程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

30

【0046】

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

40

【0047】

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

50

【0048】

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。

【0049】

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

【0050】

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

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

【0051】

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

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

【0052】

<液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、上記式(1)で表される構造単位と上記式(2)で表される構造単位とを有するポリイミド前駆体、並びに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(以下、特定構造重合体ともいう。)が有機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。

【0053】

本発明に用いられる液晶配向剤の重合体の濃度は、形成させようとする塗膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から1重量%以上であることが好ましく、溶液の保存安定性の点からは10重量%以下とすることが好ましい。

本発明に用いられる液晶配向剤に含有される有機溶媒は、特定構造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

10

20

30

40

50

、シクロペンタノンまたは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。

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

【0054】

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く、20～90質量%であることがより好ましく、30～80質量%であることが特に好ましい。

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。

【0055】

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、

10

20

30

40

50

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amilエステルまたは前記式〔D-1〕～式〔D-3〕で示される溶媒などを挙げることができる。

【0056】

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また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。

10

これら貧溶媒は、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%であることがより好ましく、20～70質量%であることが特に好ましい。

【0057】

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、上記特定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。

20

【0058】

<液晶配向膜の製造方法>

本発明の液晶配向膜は、液晶配向剤を基板に塗布し、焼成する工程、得られた膜に偏光された紫外線を照射する工程、紫外線を照射した膜を、水、又は水と有機溶媒との混合溶媒で接触処理する工程を含む液晶配向膜の製造方法によって製造されることが好ましい。

水と有機溶媒との混合溶媒において、水と有機溶媒との混合比は、質量比で、20/80～80/20、好ましくは40/60～60/40、特に好ましくは50/50である。

【0059】

有機溶媒の具体例としては、2-プロパノール、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、乳酸エチル、ジアセトンアルコール、3-メトキシプロピオン酸メチル、又は3-エトキシプロピオン酸エチルが挙げられる。なかでも、紫外線照射によって生じる分解生成物の溶解性の点から、有機溶媒としては、2-プロパノール、メタノール又はエタノールが好ましく、2-プロパノールが特に好ましい。

30

【0060】

(1) 液晶配向剤を基板に塗布し、焼成する工程

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

本発明に用いられる液晶配向剤を塗布する基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、窒化珪素基板、アクリル基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることができ、液晶駆動のためのITO電極等が形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。本発明に用いられる液晶配向剤の塗布方法としては、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられる。

40

【0061】

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

50

【0062】

(2) 得られた膜に偏光された紫外線を照射する工程

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

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

【0063】

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

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

【0064】

(3) 紫外線を照射した膜を接触処理する工程

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、水、又は水と有機溶媒との混合溶媒で接触処理せしめることが好ましい。これによって、液晶配向膜としてさらに良好な特性を発現することができる。

液晶配向膜の接触処理としては、浸漬処理、噴霧(スプレー)処理などの、膜と液とが十分に接触する処理が好ましい。接触処理としては、水、又は水と有機溶媒との混合溶媒からなる水性液に膜を、好ましくは10秒~1時間、より好ましくは1分~30分浸漬処理する方法が好ましい。接触処理は常温でも加温してもよいが、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。

【0065】

水と有機溶媒との混合溶媒は、水と有機溶媒との質量比が、好ましくは20/80~80/20、より好ましくは40/60~60/40で含む。有機溶媒としては、2-プロパノール、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、乳酸エチル、ジアセトンアルコール、3-メトキシプロピオン酸メチル、又は3-エトキシプロピオン酸エチルが挙げられる。なかでも、2-プロパノール、メタノール、又はエタノールが好ましく、特に、2-プロパノールが好ましい。

上記接触処理の後に、使用した有機溶媒を除去する目的で、水、2-プロパノール、アセトンなどの低沸点溶媒によるすすぎ(リンス)や乾燥のいずれか、又は両方を行ってよい。

【0066】

(4) 膜の加熱工程

上記で溶媒による接触処理をした膜は、溶媒の乾燥や膜中の分子鎖の再配向を目的に、60~300℃で加熱してもよい。温度が高いほど、膜中の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ため、150~250℃が好ましく、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、短すぎると本発明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。

【0067】

<液晶表示素子>

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

本発明の液晶表示素子は、上記した手法によって本発明に記載の液晶配向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

10

20

30

40

50

製し、それを使用して液晶表示素子としたものである。

【0068】

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

まず、透明なガラス製の基板を準備し、一方の基板の上にコモン電極を、他方の基板の上にセグメント電極を設ける。これらの電極は、例えばITO電極とすることができ、所望の画像表示ができるようパターンニングされる。次いで、各基板の上に、コモン電極とセグメント電極を被覆するようにして絶縁膜を設ける。絶縁膜は、例えば、ゾルーゲル法によって形成された $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ からなる膜とすることができる。

10

【0069】

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。

【0070】

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。

20

【0071】

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。

【0072】

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、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、珪酸アルミニウムである。前記の無機充填剤は2種以上を混合して用いても良い。

30

40

【実施例】

【0073】

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

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BCS：ブチルセロソルブ

DA-A：N-tert-ブトキシカルボニル-N-(2-(4-アミノフェニル)エチル)-N-(4-アミノベンジル)アミン

DA-1：1,2-ビス(4-アミノフェノキシ)エタン

50

DA-2: 2-tert-ブトキシカルボニルアミノメチル-p-フェニレンジアミン (式中、Bocは、tert-ブトキシカルボニル基を表す)

DA-3: N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-N, N'-ビス(tert-ブトキシカルボニル)-1, 2-ジアミノエタン (式中、Bocは、tert-ブトキシカルボニル基を表す)

DA-5: 下記式 (DA-5)

DA-6: 下記式 (DA-6)

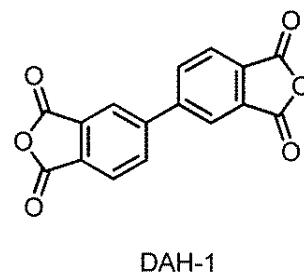
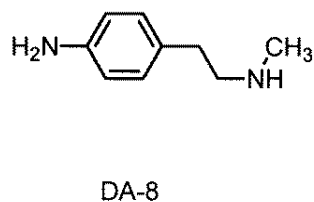
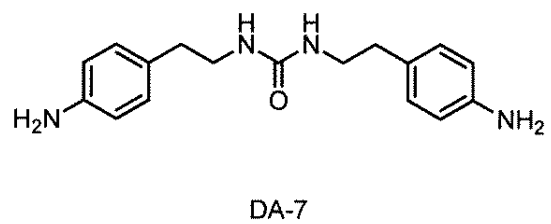
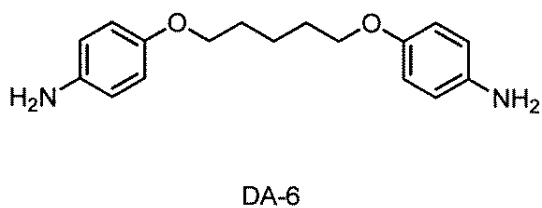
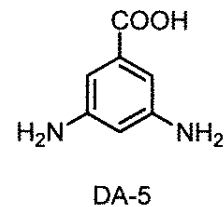
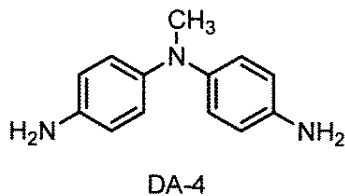
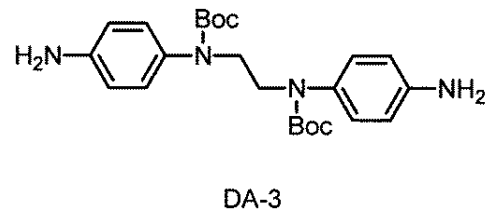
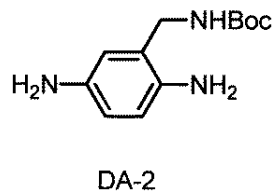
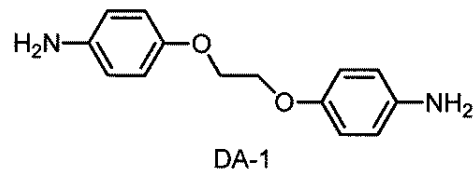
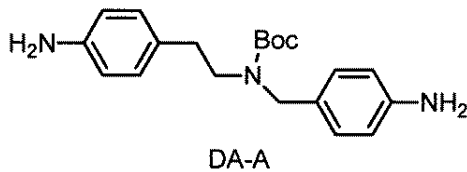
DA-7: 下記式 (DA-7)

DA-8: 下記式 (DA-8)

DAH-1: 下記式 (DAH-1)

【0074】

【化19】



【0075】

実施例で使用した各特性の測定方法は、以下のとおりである。

[¹H NMR]

装置: フーリエ変換型超伝導核磁気共鳴装置 (FT-NMR) INOVA-400 (Va

10

20

30

40

50

rian製) 400MHz

溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-d₆)

標準物質：テトラメチルシラン (TMS)

積算回数：8、又は、32

【0076】

[¹³C {¹H} NMR]

装置：フーリエ変換型超伝導核磁気共鳴装置 (FT-NMR) INOVA-400 (Varian製) 100MHz

溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-d₆)

標準物質：テトラメチルシラン (TMS)

積算回数：256

【0077】

[DSC]

装置：示差走査熱量測定装置 DSC1STARe システム (メトラートレド製)

パン：密閉型 Au パン

昇温速度：10℃/min

融点：最も低温での吸熱ピーク温度を解析

【0078】

[粘度]

ポリイミド前駆体溶液の粘度は、E型粘度計 TVE-22H (東機産業社製) を用い、サンプル量 1.1mL、コーンロータ TE-1 (1°34'、R24)、温度 25℃で測定した。

[分子量]

ポリイミド前駆体及び該イミド化重合体の分子量は GPC (常温ゲル浸透クロマトグラフィ) 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、Mnとも言う。) と重量平均分子量 (以下、Mwとも言う。) を算出した。

GPC装置：Shodex社製 (GPC-101)

カラム：Shodex社製 (KD803、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·H₂O) が 30mmol/L、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

【0079】

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 (Mw) 約 900,000、150,000、100,000、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 (Mp) 約 12,000、4,000、1,000)。測定は、ピークが重なるのを避けるため、900,000、100,000、12,000、1,000の4種類を混合したサンプル、及び150,000、30,000、4,000の3種類を混合したサンプルの2サンプルを別々に測定。

【0080】

<イミド化率の測定>

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、φ5 (草野科学社製)) に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-d₆, 0.05% TMS (テトラメチルシラン) 混合品) (0.53ml) 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。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

10

20

30

40

50

ーク積算値と、 $9.5 \text{ ppm} \sim 10.0 \text{ ppm}$ 付近に現れるアミド酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。

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

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

【0081】

<密着性の評価>

密着性評価のサンプルは、以下のように作製した。30mm×40mmのITO基板に、スピコート塗布にて液晶配向剤を塗布した。塗布された基板を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波長254nmの紫外線を200mJ/cm²照射した後、さらに偏光板を介して消光比26:1の直線偏光した波長254nmの紫外線を照射した。この基板を、純水に3分間浸漬させ、230℃のホットプレート上で14分間加熱し、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ビーズスパーサー（日揮触媒化成社製、真絲球SW-D14.0）を塗布した後、基板短辺側から5mmの位置に、シール剤（協立化学社製XN-1500T）を滴下した。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。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。貼り合わせた2枚の基板をクリップにて固定した後、150℃の温度で1時間熱硬化させてサンプルを作製した。

その後、サンプル基板を島津製作所社製の卓上形精密万能試験機AGS-X500N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。

【0082】

<液晶セルの作製>

以下の方法で、FFS（Fringe Field Switching）モード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを作製した。

初めに電極付きの基板を準備した。基板は、30mm×50mm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ITO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SiN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ITO膜をパターンニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置され、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。

【0083】

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。

【0084】

各画素の第1領域と第2領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっている。すなわち、後述する液晶配向膜のラビング方向を基準とした場合、画素の第1領域では画素電極の電極要素が+10°の角度（時計回り）を

なすように形成され、画素の第2領域では画素電極の電極要素が -10° の角度（時計回り）をなすように形成されている。すなわち、各画素の第1領域と第2領域とでは、画素電極と対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。

【0085】

次に、得られた液晶配向剤を孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板と裏面にITO膜が成膜されている高さ $4\ \mu\text{m}$ の柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピコート塗布にて塗布した。 80°C のホットプレート上で5分間乾燥させた後、 230°C の熱風循環式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚 $100\ \text{nm}$ の塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して消光比 $10:1$ 以上の直線偏光した波長 $254\ \text{nm}$ の紫外線を照射した。この基板を、水及び有機溶媒から選ばれる少なくとも1種類の溶媒に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させ、 $150^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ のホットプレート上で5分間加熱し、液晶配向膜付き基板を得た。上記、2枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が 0° になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-2041（メルク社製）を注入し、注入口を封止して、FFS駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを 110°C で1時間加熱し、一晚放置してから各評価に使用した。

【0086】

<長期交流駆動による残像評価>

上記した方法により作製した液晶セルに対して、 60°C の恒温環境下、周波数 $60\ \text{Hz}$ で $\pm 5\ \text{V}$ 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、交流駆動焼き付き Δ が 0.3 未満を「良好」とし、それ以上を「不良」とした。

【0087】

<液晶セルの輝点の評価（コントラスト）>

上記で作製した液晶セルのコントラスト評価は、黒輝度の評価により行った。具体的には、液晶セルをクロスニコルで設置し、倍率を5倍にした偏光顕微鏡（ECLIPSE E600WPOL）（ニコン社製）で液晶セルを観察し、確認された輝点の数を数えた。

輝点の数が10個未満を「良好」、それ以上を「不良」とした。

【0088】

<ジアミン化合物の合成>

[芳香族ジアミン化合物（DA-A）の合成]

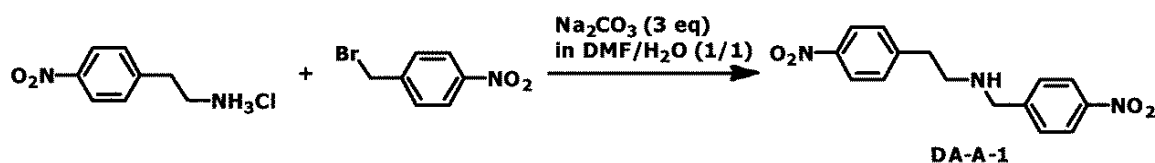
以下に示す3ステップの経路で芳香族ジアミン化合物（DA-A）を合成した。

（合成例1）

第1ステップ：N-（2-（4-ニトロフェニル）エチル）-N-（4-ニトロベンジル）アミン（DA-A-1）の合成

【0089】

【化20】



10

20

30

40

50

2-(4-ニトロフェニル)エチルアミン塩酸塩(50.0 g, 247 mmol)を水(300 g), DMF(50.0 g)に溶解し、炭酸ナトリウム(78.4 g, 740 mmol)を加え、4-ニトロベンジルブロミド(53.3 g, 247 mmol)のDMF溶液(200 g)を25℃で1時間かけて滴下した。滴下中、DMF/水=1/1(w/w, 100 g)を追加し、析出物による攪拌不良を解消した。そのまま室温で20時間攪拌し、さらに、40℃で4時間攪拌した後、高速液体クロマトグラフィー(以下、HPLCと略す)で原料の消失を確認した。その後、反応液を室温に放冷し、析出物をろ過し、水(150 g)で2回、2-プロパノール(50.0 g)で2回洗浄し、50℃で減圧乾燥することで、N-2-(4-ニトロフェニル)エチル-N-(4-ニトロベンジル)アミンを得た(白色固体、収量: 73 g、収率: 99%)。

10

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.18 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, C_6H_4), 8.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, C_6H_4), 7.59 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, C_6H_4), 7.52 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, C_6H_4), 3.87 (s, 2H, CH_2), 2.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.80 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.46 (s, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 149.8, 149.5, 146.6, 146.3, 130.3, 129.2, 123.7, 123.6, 52.4, 50.0, 36.0 (each s).

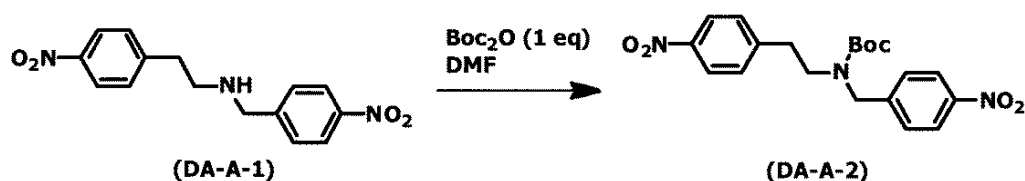
融点(DSC): 123℃

【0090】

第2ステップ: N-tert-ブトキシカルボニル-N-(2-(4-ニトロフェニル)エチル)-N-(4-ニトロベンジル)アミン(DA-A-2)の合成

20

【化21】



N-2-(4-ニトロフェニル)エチル-N-4-ニトロベンジルアミン(73 g, 0.24 mol)をDMF(371 g)に溶解し、二炭酸ジtert-ブチル(54 g, 0.24 mol)を2~8℃で10分かけて滴下した。その後、20℃で4時間攪拌し、原料の消失を確認した。続いて、DMFを減圧留去し、反応液に酢酸エチル(371 g)を加え、水(371 g)で3回洗浄した。その後、有機相を濃縮しオレンジ色オイルを得た(粗収量: 96 g、粗収率: 97%)。この粗物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=7/3(v/v), Rf=0.3)で精製することで黄色オイルを得た。(粗収量: 82.0 g、粗収率: 82.8%(2ステップ))。この黄色オイルにメタノール(118 g)を加え、50℃で溶解させた後、攪拌しながら冷却し、0~5℃で30分攪拌後、ろ過、乾燥することで、N-tert-ブトキシカルボニル-N-2-(4-ニトロフェニル)エチル-N-4-ニトロベンジルアミンを得た(白色粉末、収量: 74.5 g、収率: 78%(2ステップ))。

30

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.22 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, C_6H_4), 8.18-8.16 (br, 2H, C_6H_4), 7.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, C_6H_4), 7.48 (br, 2H, C_6H_4), 4.57-4.54 (br, 2H, CH_2), 3.55-3.49 (br, 2H, CH_2), 2.97 (br, 2H, CH_2), 1.36-1.32 (br, 9H, tert-Bu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 155.2, 154.8, 147.9, 147.5, 147.1, 147.0, 146.5, 130.6, 128.7, 128.4, 124.0, 123.8, 79.7, 50.3, 49.2, 48.4, 34.3, 34.0, 28.2 (each s).

40

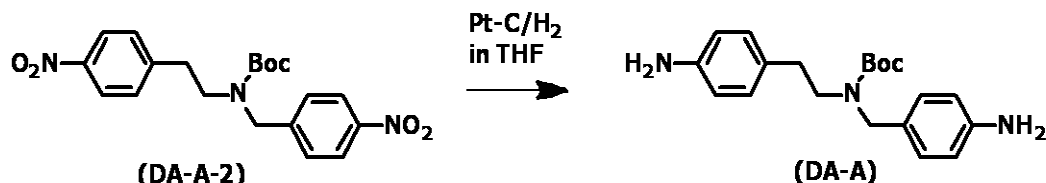
融点(DSC): 77℃

【0091】

第3ステップ: N-tert-ブトキシカルボニル-N-(2-(4-アミノフェニル)エチル)-N-(4-アミノベンジル)アミン(DA-A)の合成

50

【化 2 2】



N-tert-ブトキシカルボニル-N-2-(4-ニトロフェニル)エチル-N-4-ニトロベンジルアミン(74 g, 0.18 mol)をテトラヒドロフラン(370 g)に溶解し、3%白金-炭素(7.4 g)を加え、水素雰囲気下、室温で72時間攪拌した。原料の消失をHPLCで確認し、ろ過により触媒を除去し、ろ液を濃縮、乾燥することでDA-Aの粗物を薄黄色オイルとして得た(粗収量: 66 g、粗収率: 105%)。これをトルエン(198 g)に80℃で溶解後、2℃で1時間攪拌して結晶を析出させた。析出した固体をろ過し、乾燥することでDA-Aを得た(白色粉末、収量: 56 g、収率: 90%)。

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 6.92 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, C_6H_4), 6.84-6.76 (br, 2H, C_6H_4), 6.54 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, C_6H_4), 6.50 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, C_6H_4), 4.98 (s, 2H, NH_2), 4.84 (s, 2H, NH_2), 4.16 (br, 2H, CH_2), 3.13 (br, 2H, CH_2), 2.51 (br, 2H, CH_2), 1.41 (s, 9H, tert-Bu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 155.4, 154.9, 148.2, 147.2, 129.5, 129.3, 129.1, 128.9, 126.6, 125.7, 114.5, 114.3, 78.9, 78.8, 50.2, 49.2, 48.4, 33.9, 33.3, 28.5 (each s).

融点(DSC): 103℃

【0092】

(実施例1)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100 mL四つ口フラスコに、DA-1を2.93 g (12.00 mmol)、DA-Aを4.43 g (11.99 mmol)を量り取り、NMPを81.98 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を5.35 g (23.88 mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを9.11 g加え、室温で24時間攪拌してポリアミク酸溶液(PAA-1)を得た。このポリアミク酸溶液の温度25℃における粘度は205 mPa·sであった。また、このポリアミク酸のMnは10530、Mwは29900であった。

得られたポリアミク酸溶液(PAA-1)15.00 gを100 mL三角フラスコに量り取り、NMP9.00 g及びBCS6.00 gを加え、25℃にて8時間混合して、液晶配向剤(A-1)を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0093】

(実施例2)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100 mL四つ口フラスコに得られたポリアミク酸溶液(PAA-1)を20 g量り取り、NMPを14.29 g加え、30分攪拌した。得られたポリアミク酸溶液に、無水酢酸を1.48 g、ピリジン0.38 g加えて、60℃で3時間加熱し、化学的イミド化を行った。得られた反応液を139 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、続いて、139 mLのメタノールで3回洗浄した。得られた樹脂粉末を60℃で12時間乾燥することで、ポリイミド樹脂粉末を得た。

このポリイミド樹脂粉末のイミド化率は、75%、Mnは7120、Mwは12485であった。

攪拌子を入れた50 mL三角フラスコに得られたポリイミド樹脂粉末1.80 gを量り取り、NMPを13.20 g加え、40℃で24時間攪拌し溶解させて、ポリイミド溶液(PI-1)を得た。さらに、得られたポリイミド溶液(PI-1)10.00 gを100 mL三角フラスコに量り取り、NMP6.02 g、BCS4.00 gを加え、25℃に

て8時間混合して、液晶配向剤(A-2)を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0094】

(実施例3)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、DA-1を3.52g(14.40mmol)、DA-Aを3.55g(9.60mmol)を量り取り、NMPを81.60g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を5.30g(23.64mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを9.07g加え、室温で24時間攪拌してポリアミック酸溶液(PAA-2)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Mnは19890、Mwは39960であった。

10

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに得られたポリアミック酸溶液(PAA-2)を25g量り取り、NMPを8.33g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1.78g、ピリジンを0.46g加えて、55℃で3時間加熱し、化学的イミド化を行った。得られた反応液を137mL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、続いて、140mLのメタノールで3回洗浄した。得られた樹脂粉末を60℃で12時間乾燥することで、ポリイミド樹脂粉末を得た。

このポリイミド樹脂粉末のイミド化率は、67%、Mnは13480、Mwは24000であった。

20

攪拌子を入れた50mL三角フラスコに得られたポリイミド樹脂粉末2.42gを量り取り、NMPを17.75g加え、40℃で24時間攪拌し溶解させて、ポリイミド溶液(PI-2)を得た。さらに、得られたポリイミド溶液(PI-2)10.00gを100mL三角フラスコに量り取り、NMP6.00g、BCS4.00gを加え、25℃にて8時間混合して、液晶配向剤(A-3)を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0095】

(実施例4)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、DA-1を2.25g(9.20mmol)、DA-Aを5.10g(13.80mmol)を量り取り、NMPを82.47g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を5.15g(22.98mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを9.07g加え、室温で24時間攪拌してポリアミック酸溶液(PAA-3)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120mPa・sであった。また、このポリアミック酸のMnは12120、Mwは29310であった。

30

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに得られたポリアミック酸溶液(PAA-3)を25g量り取り、NMPを8.33g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1.69g、ピリジンを0.44g加えて、55℃で3時間加熱し、化学的イミド化を行った。得られた反応液を136mL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、続いて、136mLのメタノールで3回洗浄した。得られた樹脂粉末を60℃で12時間乾燥することで、ポリイミド樹脂粉末を得た。

40

このポリイミド樹脂粉末のイミド化率は、68%、Mnは8300、Mwは22020であった。

攪拌子を入れた50mL三角フラスコに得られたポリイミド樹脂粉末2.38gを量り取り、NMPを17.45g加え、40℃で24時間攪拌し溶解させて、ポリイミド溶液(PI-3)を得た。さらに、得られたポリイミド溶液(PI-3)10.00gを100mL三角フラスコに量り取り、NMP6.00g、BCS4.00gを加え、25℃に

50

て8時間混合して、液晶配向剤（A-4）を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0096】

（実施例5）

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、p-フェニレンジアミンを0.54g（5.00mmol）、DA-1を1.83g（7.50mmol）、DA-Aを4.62g（12.50mmol）を量り取り、NMPを82.57g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を5.57g（24.83mmol）添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを9.17g加え、室温で24時間攪拌してポリアミック酸溶液（PAA-4）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132mPa・sであった。また、このポリアミック酸のMnは19150、Mwは34500であった。

10

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに得られたポリアミック酸溶液（PAA-4）を25g量り取り、NMPを9.17g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3.66g、ピリジンを0.95g加えて、55℃で3時間加熱し、化学的イミド化を行った。得られた反応液を320mL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、続いて、140mLのメタノールで3回洗浄した。得られた樹脂粉末を60℃で12時間乾燥することで、ポリイミド樹脂粉末を得た。

20

このポリイミド樹脂粉末のイミド化率は、75%、Mnは13930、Mwは30010であった。

攪拌子を入れた50mL三角フラスコに得られたポリイミド樹脂粉末3.60gを量り取り、NMPを26.40g加え、40℃で24時間攪拌し溶解させて、ポリイミド溶液（PI-4）を得た。さらに、得られたポリイミド溶液（PI-4）10.00gを100mL三角フラスコに量り取り、NMP6.00g、BCS4.00gを加え、25℃にて8時間混合して、液晶配向剤（A-4）を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0097】

（実施例6）

30

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、DA-4を4.27g（20.00mmol）、DA-5を0.76g（5.00mmol）量り取り、NMPを31.31g、GBLを44.73gを加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、DAH-1を7.19g（24.45mmol）添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMP13.57gを加えて、室温で24時間攪拌し、ポリアミック酸（PAA-5）の溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度25℃における粘度は810mPa・sであった。

攪拌子を入れた100mLサンプル管に、得られたポリアミック酸溶液（PAA-5）を22.00g、実施例2で得られたポリイミド溶液（PI-1）を14.67g量り取り、NMPを27.33g、及びBCSを16.00g加えて、マグネチックスターラーで2時間攪拌し液晶配向剤（A-5）を得た。

40

【0098】

（実施例7）

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、DA-6を1.43g（5.00mmol）、DA-7を2.98g（10.00mmol）、DA-8を1.50g（10.00mmol）量り取り、NMPを65.23gを加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を4.56g（23.25mmol）添加し、更に固形分濃度が10質量%になるようにNMP29.00g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

50

る粘度は190 mPa・sであった。

攪拌子を入れた100 mLサンプル管に、得られたポリアミック酸溶液(PAA-6)を22.00 g、実施例2で得られたポリイミド溶液(PI-1)を14.65 g量り取り、NMPを27.36 g、及びBCSを16.00 g加えて、マグネチックスターラーで2時間攪拌し液晶配向剤(A-6)を得た。

【0099】

(比較例1)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100 mL四つ口フラスコに、DA-1を5.37 g(21.98 mmol)を量り取り、NMPを54.05 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を4.64 g(20.70 mmol)添加し、更に固形分濃度が10質量%になるようにNMPを9.01 g加え、室温で24時間攪拌して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520 mPa・sであった。また、このポリアミック酸のMnは16530、Mwは37900であった。

得られたポリアミック酸溶液(PAA-7)18.00 gを100 mL三角フラスコに量り取り、NMP6.00 g、BCS6.00 gを加え、25℃にて8時間混合して、液晶配向剤(B-1)を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0100】

(比較例2)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの50 mL四つ口フラスコに、DA-1を1.71 g(7.00 mmol)、DA-2を1.66 g(7.00 mmol)を量り取り、NMPを41.93 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を2.98 g(13.31 mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを4.66 g加え、室温で24時間攪拌して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225 mPa・sであった。また、このポリアミック酸のMnは14780、Mwは30350であった。

得られたポリアミック酸溶液(PAA-8)15.00 gを100 mL三角フラスコに量り取り、NMP9.00 g及びBCS6.00 gを加え、25℃にて8時間混合して、液晶配向剤(B-2)を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0101】

(比較例3)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの50 mL四つ口フラスコに、DA-1を1.34 g(5.50 mmol)、DA-3を2.43 g(5.50 mmol)を量り取り、NMPを40.39 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を2.35 g(10.49 mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを4.49 g加え、室温で24時間攪拌して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185 mPa・sであった。また、このポリアミック酸のMnは20600、Mwは42900であった。

得られたポリアミック酸溶液(PAA-9)15.00 gを100 mL三角フラスコに量り取り、NMP9.00 g及びBCS6.00 gを加え、25℃にて8時間混合して、液晶配向剤(B-3)を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0102】

上記した実施例1~2で得られた液晶配向剤(A-1)~(A-7)、及び比較例1~3で得られた液晶配向剤(B-1)~(B-3)の仔細を下記の表1に示す。

【0103】

【表1】

	液晶配向剤	重合体	ジアミン
実施例1	(A-1)	ポリアミック酸 (PAA-1)	DA-1、DA-A
実施例2	(A-2)	ポリイミド (PI-1)	DA-1、DA-A
実施例3	(A-3)	ポリイミド (PI-2)	DA-1、DA-A
実施例4	(A-4)	ポリイミド (PI-3)	DA-1、DA-A
実施例5	(A-5)	ポリイミド (PI-4)	DA-1、DA-A、p-フェニレンジアミン
実施例6	(A-6)	ポリイミド (PI-1) ポリアミック酸 (PAA-5)	DA-1、DA-A、DA-4、DA-5
実施例7	(A-7)	ポリイミド (PI-1) ポリアミック酸 (PAA-6)	DA-1、DA-A、DA-6、DA-7、DA-8
比較例1	(B-1)	ポリアミック酸 (PAA-7)	DA-1
比較例2	(B-2)	ポリアミック酸 (PAA-8)	DA-1、DA-2
比較例3	(B-3)	ポリアミック酸 (PAA-9)	DA-1、DA-3

10

20

【0104】

(実施例8)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)を孔径1.0 μmのフィルターで濾過した後、上記<密着性の評価>の方法でサンプルを作製し、シール密着性の評価を行った。密着強度は、12.7 Nであった。

30

【0105】

(実施例9)

偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水/2-プロパノール=1/1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、上記<密着性の評価>の方法でサンプルを作製し、シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、13.2 Nであった。

【0106】

(実施例10)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例2で得られた液晶配向剤(A-2)を用いた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製し、シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、11.0 Nであった。

40

【0107】

(実施例11)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例2で得られた液晶配向剤(A-2)を用い、かつ偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水/2-プロパノール=1/1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製した。シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、11.0 Nであった。

【0108】

(実施例12)

50

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例3で得られた液晶配向剤(A-3)を用いた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製し、シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、10.2Nであった。

【0109】

(実施例13)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例3で得られた液晶配向剤(A-3)を用い、かつ偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水/2-プロパノール=1/1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製した。シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、10.3Nであった。

10

【0110】

(実施例14)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例4で得られた液晶配向剤(A-4)を用いた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製し、シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、15.1Nであった。

【0111】

(実施例15)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例4で得られた液晶配向剤(A-4)を用い、かつ偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水/2-プロパノール=1/1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製した。シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、15.4Nであった。

20

【0112】

(実施例16)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例5で得られた液晶配向剤(A-5)を用いた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製し、シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、12.9Nであった。

【0113】

(実施例17)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例5で得られた液晶配向剤(A-5)を用い、かつ偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水/2-プロパノール=1/1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製した。シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、13.1Nであった。

30

【0114】

(実施例18)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例6で得られた液晶配向剤(A-6)を用い、かつ偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水/2-プロパノール=1/1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製した。シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、25.2Nであった。

40

【0115】

(実施例19)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例7で得られた液晶配向剤(A-7)を用い、かつ偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水/2-プロパノール=1/1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製した。シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、20.0Nであった。

【0116】

(比較例4)

50

比較例 1 で得られた液晶配向剤 (B-1) を用いた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製し、シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、3.7 N であった。

【0117】

(比較例 5)

比較例 2 で得られた液晶配向剤 (B-2) を用いた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製し、シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、8.0 N であった。

【0118】

(比較例 6)

比較例 2 で得られた液晶配向剤 (B-3) を用いた以外は、上記<密着性の評価>と同様の方法でサンプルを作製し、シール密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、7.3 N であった。

【0119】

【表 2】

	液晶配向剤	接触処理の溶媒	密着強度 [N]
実施例 8	(A-1)	純水	12.7
実施例 9	(A-1)	純水/2-プロパノール = 1/1	13.2
実施例 10	(A-2)	純水	11.0
実施例 11	(A-2)	純水/2-プロパノール = 1/1	11.0
実施例 12	(A-3)	純水	10.2
実施例 13	(A-3)	純水/2-プロパノール = 1/1	10.3
実施例 14	(A-4)	純水	15.1
実施例 15	(A-4)	純水/2-プロパノール = 1/1	15.4
実施例 16	(A-5)	純水	12.9
実施例 17	(A-5)	純水/2-プロパノール = 1/1	13.1
実施例 18	(A-6)	純水/2-プロパノール = 1/1	25.2
実施例 19	(A-7)	純水/2-プロパノール = 1/1	20.0
比較例 4	(B-1)	純水	3.7
比較例 5	(B-2)	純水	8.0
比較例 6	(B-3)	純水	7.3

【0120】

(実施例 20)

実施例 1 で得られた液晶配向剤 (A-1) を孔径 1.0 μm のフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板と裏面に ITO 膜が成膜されている高さ 4 μm の柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピンコート塗布にて塗布した。80 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で 5 分間乾燥させた後、230 $^{\circ}\text{C}$ の熱風循環式オーブンで 20 分間焼成を行い、膜厚 100 nm の塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して消光比 26 : 1 の直線偏光した波長 254 nm の紫外線を 0.2 J / cm^2 照射した。この基板を、純水に 3 分間浸漬

させ、230℃のホットプレート上で14分間乾燥させて、液晶配向膜付き基板を得た。上記、2枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が0°になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-2041（メルク株式会社製）を注入し、注入口を封止して、FFS駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを110℃で1時間加熱し、一晩放置して、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度Δの値は、0.3度以下であり、良好であった。また、セル中の輝点観察を行った結果、輝点の数が10個未満であり、良好であった。

【0121】

10

（実施例21）

偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水／2-プロパノール＝1／1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、実施例20と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度Δの値は、0.3度以下であり、良好であった。また、セル中の輝点観察を行った結果、輝点の数が10個未満であり、良好であった。

【0122】**（実施例22）**

実施例1で得られた液晶配向剤（A-1）の代わりに、実施例2で得られた液晶配向剤（A-2）を用いた以外は、実施例20と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度Δの値は、0.3度以下であり、良好であった。また、セル中の輝点観察を行った結果、輝点の数が10個未満であり、良好であった。

20

【0123】**（実施例23）**

実施例1で得られた液晶配向剤（A-1）の代わりに、実施例3で得られた液晶配向剤（A-3）を用い、かつ偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水／2-プロパノール＝1／1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、実施例20と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度Δの値は、0.3度以下であり、良好であった。また、セル中の輝点観察を行った結果、輝点の数が10個未満であり、良好であった。

30

【0124】**（実施例24）**

実施例1で得られた液晶配向剤（A-1）の代わりに、実施例4で得られた液晶配向剤（A-4）を用い、かつ偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水／2-プロパノール＝1／1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、実施例20と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度Δの値は、0.3度以下であり、良好であった。また、セル中の輝点観察を行った結果、輝点の数が10個未満であり、良好であった。

40

【0125】**（実施例25）**

実施例1で得られた液晶配向剤（A-1）の代わりに、実施例5で得られた液晶配向剤（A-5）を用い、かつ偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水／2-プロパノール＝1／1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、実施例20と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度Δの値は、0.3度以下であり、良好であった。また、セル中の

50

輝点観察を行った結果、輝点の数が10個未満であり、良好であった。

【0126】

(実施例26)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例6で得られた液晶配向剤(A-6)を用い、かつ偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水/2-プロパノール=1/1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、実施例20と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.3度以下であり、良好であった。また、セル中の輝点観察を行った結果、輝点の数が10個未満であり、良好であった。

10

【0127】

(実施例27)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、実施例7で得られた液晶配向剤(A-7)を用い、かつ偏光紫外線を照射した後、基板を純水に3分間浸漬させる代わりに、純水/2-プロパノール=1/1の混合溶液に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた以外は、実施例20と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.3度以下であり、良好であった。また、セル中の輝点観察を行った結果、輝点の数が10個未満であり、良好であった。

20

【0128】

(比較例7)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、比較例1で得られた液晶配向剤(B-1)を用いた以外は、実施例20と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.3度以上であり、不良であった。また、セル中の輝点観察を行った結果、輝点の数が10個以上であり、不良であった。

【0129】

(比較例8)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、比較例2で得られた液晶配向剤(B-2)を用いた以外は、実施例20と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.3度以上であり、不良であった。また、セル中の輝点観察を行った結果、輝点の数が10個以上であり、不良であった。

30

【0130】

(比較例9)

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)の代わりに、比較例3で得られた液晶配向剤(B-3)を用いた以外は、実施例20と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製した。このFFS駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.3度以上であり、不良であった。また、セル中の輝点観察を行った結果、輝点の数が10個以上であり、不良であった。

40

【産業上の利用可能性】

【0131】

本発明の液晶配向剤を用いることにより、高いシール密着性を有した液晶配向膜を得ることが出来る。また、本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、コントラスト低下の要因である輝点が少なく、且つIPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する交流駆動による残像を低減することができ、残像特性に優れたIPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子が得られる。そのため、高い表示品位が求められる液晶表示素子における利用が可能である。

なお、2013年10月23日に出願された日本特許出願2013-220596号の明細書、特許請求の範囲、図面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

50

示として、取り入れるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 萬代 淳彦

千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内

審査官 磯崎 忠昭

(56)参考文献 国際公開第2011/115077 (WO, A1)

国際公開第2012/133826 (WO, 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，液晶取向膜和液晶显示装置		
公开(公告)号	JP6638396B2	公开(公告)日	2020-01-29
申请号	JP2015543897	申请日	2014-10-22
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	国見奈穂 作本直樹 萬代淳彦		
发明人	国見 奈穂 作本 直樹 萬代 淳彦		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/10 C08G73/1067 C08G73/1071 C09K19/56 G02F1/133723 G02F1/133788 G02F2001/133738 B05D3/007		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08G73/10		
审查员(译)	矶崎忠明		
优先权	2013220596 2013-10-23 JP		
其他公开文献	JPWO2015060366A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

为了提供一种液晶取向剂，可以获得具有良好的密封密合性和良好的残留图像特性，且紫外线照射后形成的分解物的除去性优异的液晶取向膜。液晶取向剂，其含有选自具有式(1)表示的结构单元和式(2)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中的至少一种聚合物：X2为四价有机基团，Y1和Y2为二价有机基团，R1和R2为氢原子或C1-5烷基。

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6638396号 (P6638396)
(45) 発行日 令和2年1月29日 (2020.1.29)	(24) 登録日 令和2年1月7日 (2020.1.7)	
(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 13 (全 35 頁)		
(21) 出願番号 特願2015-543897 (P2015-543897) (86) (22) 出願日 平成26年10月22日 (2014.10.22) (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/078147 (87) 国際公開番号 W02015/060366 (87) 国際公開日 平成27年4月30日 (2015.4.30) 審査請求日 平成29年10月18日 (2017.10.18) (31) 優先権主張番号 特願2013-220596 (P2013-220596) (32) 優先日 平成25年10月23日 (2013.10.23) (33) 優先権主張国・地域又は機関 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 100082887 弁理士 小川 利春 (72) 発明者 国見 奈穂 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 作本 直樹 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内	最終頁に続く
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子		