

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6841069号  
(P6841069)

(45) 発行日 令和3年3月10日(2021.3.10)

(24) 登録日 令和3年2月22日(2021.2.22)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>GO2F</b>	<b>1/1337</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F	1/1337 525
<b>CO8G</b>	<b>73/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G	73/10
<b>CO8L</b>	<b>79/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	79/04

請求項の数 8 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2017-21401 (P2017-21401)	(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(22) 出願日	平成29年2月8日(2017.2.8)	(74) 代理人	100121821 弁理士 山田 強
(65) 公開番号	特開2017-200991 (P2017-200991A)	(74) 代理人	100122390 弁理士 廣田 美穂
(43) 公開日	平成29年11月9日(2017.11.9)	(74) 代理人	100139480 弁理士 日野 京子
審査請求日	令和1年8月5日(2019.8.5)	(72) 発明者	村上 拓也 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2016-90637 (P2016-90637)	(72) 発明者	村主 拓弥 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内
(32) 優先日	平成28年4月28日(2016.4.28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

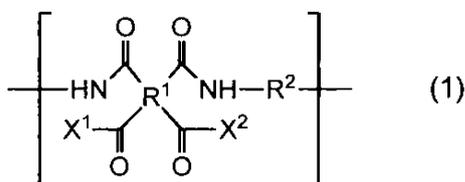
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜及びその製造方法並びに液晶素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される部分構造を有する重合体(P)を含有する液晶配向剤。

【化1】

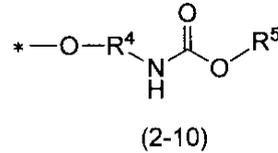
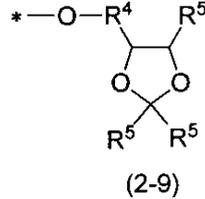
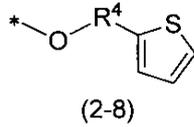
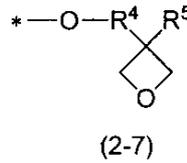
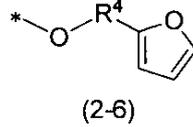
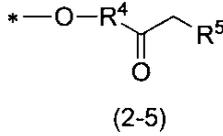
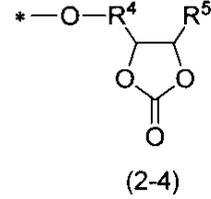
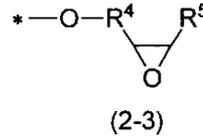
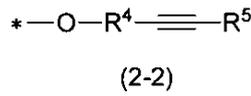
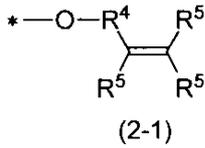


(式(1)中、 $R^1$ は、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物に由来するシクロブタン環構造を有する4価の有機基であり、 $R^2$ は2価の有機基である。 $X^1$ 及び $X^2$ は、それぞれ独立に水酸基又は炭素数1~40の1価の有機基である。ただし、 $X^1$ 及び $X^2$ の少なくともいずれかは、反応性基を有する1価の有機基である。)

【請求項2】

前記式(1)において、 $X^1$ 及び $X^2$ の少なくともいずれかは、下記式(2-1)~式(2-10)のそれぞれで表される構造及び(メタ)アクリロイルオキシ基よりなる群から選ばれる1種である、請求項1に記載の液晶配向剤。

## 【化2】



(式(2-1)~式(2-10)中、 $R^4$ は、置換基を有していてもよい炭素数1~6の2価の脂肪族基であり、 $R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1~6の1価の脂肪族基である。ただし、 $R^4$ 及び $R^5$ のうち任意の2つの脂肪族基同士が結合して環構造を形成していてもよい。式(2-1)、式(2-9)中の複数の $R^5$ は、互いに同じでも異なってもよい。「\*」は結合手であることを示す。)

## 【請求項3】

前記式(1)で表される部分構造を有さない重合体をさらに含有する、請求項1又は2に記載の液晶配向剤。

## 【請求項4】

前記式(1)で表される部分構造を有さない重合体は、ポリアミック酸及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である、請求項3に記載の液晶配向剤。

## 【請求項5】

官能性シラン化合物、酸発生剤、塩基発生剤及びラジカル発生剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、請求項1~4のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

## 【請求項6】

請求項1~5のいずれか一項に記載の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜。

## 【請求項7】

請求項1~5のいずれか一項に記載の液晶配向剤を用いて塗膜を形成し、該塗膜に照射して液晶配向能を付与する、液晶配向膜の製造方法。

## 【請求項8】

請求項6に記載の液晶配向膜を備える液晶素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜及びその製造方法並びに液晶素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶素子は、テレビやモバイル機器、各種モニターなどに広く利用されている。また、液晶素子には、液晶セル中の液晶分子を配向制御するために液晶配向膜が使用されている。液晶配向規制力を有する有機膜を得る方法としては、従来、有機膜をラビングする方法、酸化ケイ素を斜方蒸着する方法、長鎖アルキル基を有する単分子膜を形成する方法、感光性の有機膜に照射する方法(光配向法)などが知られている。

## 【0003】

光配向法は、静電気や埃の発生を抑えつつ感光性の有機膜に均一な液晶配向性を付与す

10

20

30

40

50

ることができ、しかも液晶配向方向の精密な制御も可能であることから、近年、種々検討が進められている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1には、シクロブタン環構造を主鎖に有するポリイミド前駆体又はポリイミドを含有する液晶配向剤を基板上に塗布、焼成して得られる膜に偏光放射線を照射した後、沸点が110～180である有機溶剤と膜を接触させ、次いで、水又は沸点50～105の水溶性有機溶剤と接触させた後、150以上で加熱処理する方法により液晶配向膜を得ることが開示されている。こうした膜の洗浄処理及び加熱処理を行うことで、光配向法により膜に配向能を付与する場合に、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する交流駆動による残像を抑制するようにすることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2014/084362号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の方法では、膜を洗浄及び加熱する工程が必要にあるため、液晶素子を製造する際に工程数が多くなり、コスト高になることや煩雑になることが懸念される。また近年、大画面で高精細の液晶テレビが主体となり、またスマートフォンやタブレットPC等といった小型の表示端末の普及が進み、液晶パネルに対する高精細の要求及び低コスト化の要求は更に高まりつつある。そのため、液晶配向性や残像特性といった、液晶素子の表示品位に関わる各種特性が良好な液晶素子をできるだけ安価に製造できる技術を開発することが以前にも増して重要になってきている。

【0006】

液晶素子は、現在、大画面の液晶テレビから、スマートフォンやタブレットPC等といった小型の表示装置まで幅広い範囲のデバイスや用途に適用されている。また、液晶素子の多用途化に伴い、車内や屋外のように高温となり得る場所に載置又は設置されたり、あるいは従来よりも長時間駆動されたりするようになり、より過酷な高温環境下で使用されることが想定される。そのため、液晶素子としては、耐熱性に対する信頼性が高いことが要求される。しかしながら、シクロブタン環構造を主鎖に有するポリイミド系重合体を含有する液晶配向剤を用いて光配向処理により液晶配向膜を作製する場合、塗膜に対する光照射によって生じた分解物に起因して、得られる液晶素子を高温環境下に長時間曝した場合に微小輝点が発生しやすく、耐熱性に対する信頼性が劣ることが懸念される。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、光配向法を適用する場合に、膜に対して光照射した後に特別な処理を行わなくても耐熱性が良好であって、かつ良好な液晶配向性及び残像特性を示す液晶素子を得ることができる液晶配向剤を提供することを一つの目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記のような従来技術の課題を達成するべく鋭意検討した結果、特定の部分構造を有する重合体を配向膜材料に用いることにより、上記課題を解決可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には以下の手段が提供される。

【0009】

< 1 > 下記式(1)で表される部分構造を有する重合体(P)を含有する液晶配向剤。

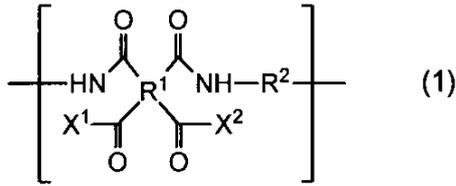
10

20

30

40

## 【化1】



(式(1)中、 $R^1$ は置換基を有していても良いシクロブタン環構造を有する4価の有機基であり、 $R^2$ は2価の有機基である。 $X^1$ 及び $X^2$ は、それぞれ独立に水酸基又は炭素数1~40の1価の有機基である。ただし、 $X^1$ 及び $X^2$ の少なくともいずれかは反応性基を有する1価の有機基である。)

<2> 上記<1>の液晶配向剤を用いて塗膜を形成し、該塗膜に光照射して液晶配向能を付与する、液晶配向膜の製造方法。

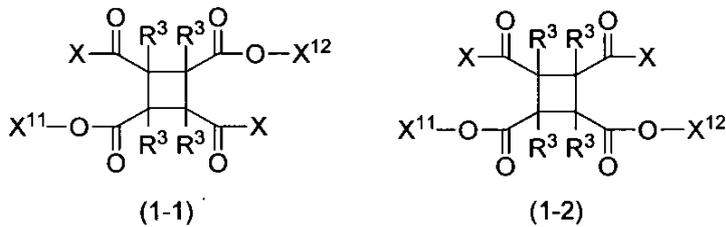
<3> 上記<1>の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜。

<4> 上記<3>に記載の液晶配向膜を備える液晶素子。

<5> 上記式(1)で表される部分構造を有する重合体。

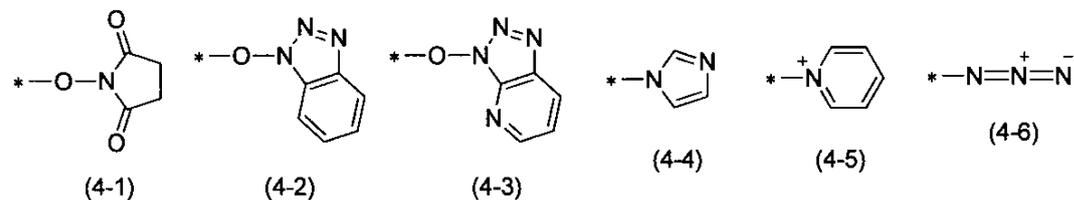
<6> 下記式(1-1)若しくは下記式(1-2)で表される化合物又はその塩。

## 【化2】



(式(1-1)及び式(1-2)中、 $X^{11}$ 及び $X^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~40の1価の有機基である。ただし、 $X^{11}$ 及び $X^{12}$ の少なくともいずれかは、反応性基を有する1価の有機基である。 $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1~10の1価の脂肪族基である。 $X$ は、水酸基、塩素原子、臭素原子、及び下記式(4-1)~式(4-6)のそれぞれで表される構造よりなる群から選ばれる1種である。)

## 【化3】



(式(4-1)~式(4-6)中、「\*」は結合手であることを示す。)

## 【発明の効果】

## 【0010】

本開示の液晶配向剤によれば、放射線の照射後に膜の洗浄や加熱といった特別な処理を行わなくても耐熱性が高く、しかも良好な液晶配向性及び残像特性を示す液晶素子を得ることができる。つまり、光配向法により膜に配向能を付与する場合に、耐熱性が高く、残像が少なく、かつ液晶配向性が良好な液晶素子をつくれるだけ少ない工程数で得ることができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

以下に、本開示の液晶配向剤に配合される成分、及び必要に応じて任意に配合されるその他の成分について説明する。

## 【0012】

10

20

30

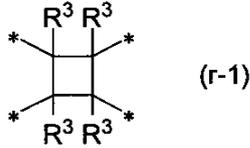
40

50

## 重合体 (P)

本開示の液晶配向剤は、上記式(1)で表される部分構造を有する重合体(P)を含有する。上記式(1)において、 $R^1$ は、シクロブタン環構造を有するテトラカルボン酸誘導体由来する4価の基であり、下記式(r-1)で表される部分構造であることが好ましい。すなわち、重合体(P)は、下記式(1-A)で表される部分構造及び下記式(1-B)で表される部分構造の少なくとも一方を有していることが好ましい。

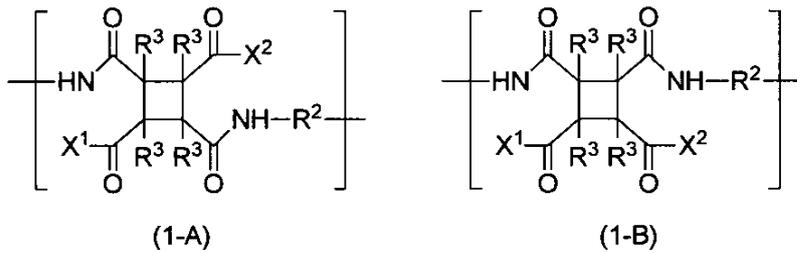
## 【化4】



(式(r-1)中、 $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1~10の1価の脂肪族基である。)

## 【0013】

## 【化5】



(式(1-A)及び式(1-B)中、 $R^2$ 、 $X^1$ 及び $X^2$ は、それぞれ上記式(1)中の $R^2$ 、 $X^1$ 及び $X^2$ と同義である。 $R^3$ は、上記式(r-1)中の $R^3$ と同義である。)

## 【0014】

上記式(r-1)において、 $R^3$ の置換基を有してもよい炭素数1~10の1価の脂肪族基は、炭素数1~10のアルキル基、フッ素含有アルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルコキシ基、又は「-COOR<sup>20</sup>」(ただし $R^{20}$ は、炭素数1~10のアルキル基、フッ素含有アルキル基、アルコキシ基又はフッ素含有アルコキシ基である。)であることが好ましい。なお、式中の4個の $R^3$ は互いに同じでもよく、異なってもよい。

$R^2$ は、ジアミン化合物由来する2価の基であり、従来公知のジアミン化合物から2つの1級アミノ基を除いた2価の基等が挙げられる。

## 【0015】

$X^1$ 及び $X^2$ の炭素数1~40の1価の有機基としては、例えば炭素数1~40の1価の炭化水素基、当該炭化水素基のメチレン基を-O-、-S-、-CO-、-COO-、-COS-、-NR<sup>3</sup>-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>- (ただし、 $R^3$ は、水素原子又は炭素数1~12の1価の炭化水素基である。)、-N=N-、-SO<sub>2</sub>-等で置き換えてなる1価の基A、1価の炭化水素基又は1価の基Aの炭素原子に結合する水素原子の少なくとも1個をハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)、水酸基、アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、メルカプト基、ニトロソ基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、シラノール基、スルフィノ基、ホスフィノ基、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、アシル基等で置換してなる1価の基、複素環を有する1価の基、などが挙げられる。ただし、 $X^1$ 及び $X^2$ の少なくともいずれかは反応性基を有する1価の有機基である。

## 【0016】

ここで、本明細書において「炭化水素基」は、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を含む意味である。「鎖状炭化水素基」とは、主鎖に環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基を意味する。ただし、飽和でも不飽和でもよい。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環式炭化水素の構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基を意味する。ただし、脂環式炭化水

10

20

30

40

50

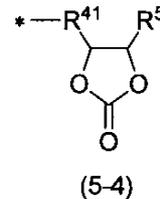
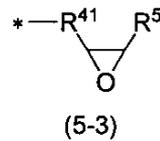
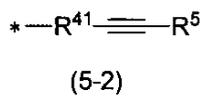
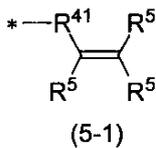
素の構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を有するものも含む。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基を意味する。ただし、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環式炭化水素の構造を含んでいてもよい。「脂肪族基」は、鎖状炭化水素基及び脂環式炭化水素基を意味する。

## 【0017】

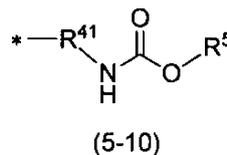
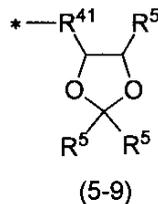
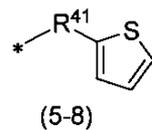
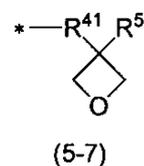
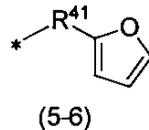
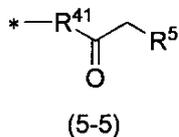
X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> の少なくとも一方が有している反応性基は、熱、光、酸、塩基及びラジカルの少なくとも1種類の存在下において、反応性基同士及び/又はマレイミド化合物との間で共有結合を形成する基であることが好ましい。反応性基は、少なくとも熱及び光の少なくとも一方により反応する基であることが好ましい。反応性基の具体例としては、例えば下記式(5-1)~式(5-10)のそれぞれで表される構造、(メタ)アクリロイルオキシ基、スチリル基、ビニルフェニル基、(メタ)アクリルアミド基、ビニルオキシ基(CH<sub>2</sub>=CH-O-)、下記式(p-1)及び式(p-2)のそれぞれで表される基などが挙げられる。ビニルフェニル基及びビニルオキシ基は、下記式(5-1)で表される構造の一例である。

10

## 【化6】



20

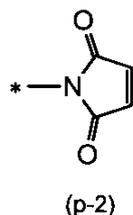
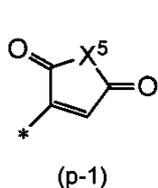


30

(式(5-1)~式(5-10)中、R<sup>41</sup>は、置換基を有していてもよい炭素数1~6の2価の脂肪族基であり、R<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1~6の1価の脂肪族基である。ただし、R<sup>41</sup>及びR<sup>5</sup>のうち任意の2つの脂肪族基同士が結合して環構造を形成していてもよい。式(5-1)、式(5-9)中の複数のR<sup>5</sup>は、互いに同じでも異なってもよい。「\*」は結合手であることを示す。)

## 【0018】

## 【化7】



40

(式(p-1)中、X<sup>5</sup>は、酸素原子又は-NH-である。「\*」は結合手を示す。)

## 【0019】

上記式(5-1)において、R<sup>41</sup>の炭素数1~6の2価の脂肪族基は、アルカンジール基又はアルケンジール基であることが好ましい。R<sup>41</sup>が有していてもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。R<sup>5</sup>の炭素数1~6の1価の

50

脂肪族基はアルキル基又はアルケニル基であることが好ましい。

上記式(5-2)~式(5-10)において、 $R^{4,1}$ の炭素数1~6の2価の脂肪族基はアルカンジイル基が好ましい。 $R^{4,1}$ が有していてもよい置換基については上記式(5-1)の説明が適用される。 $R^5$ の炭素数1~6の1価の脂肪族基はアルキル基が好ましい。式(5-5)中の $R^5$ は、反応性の観点から水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

【0020】

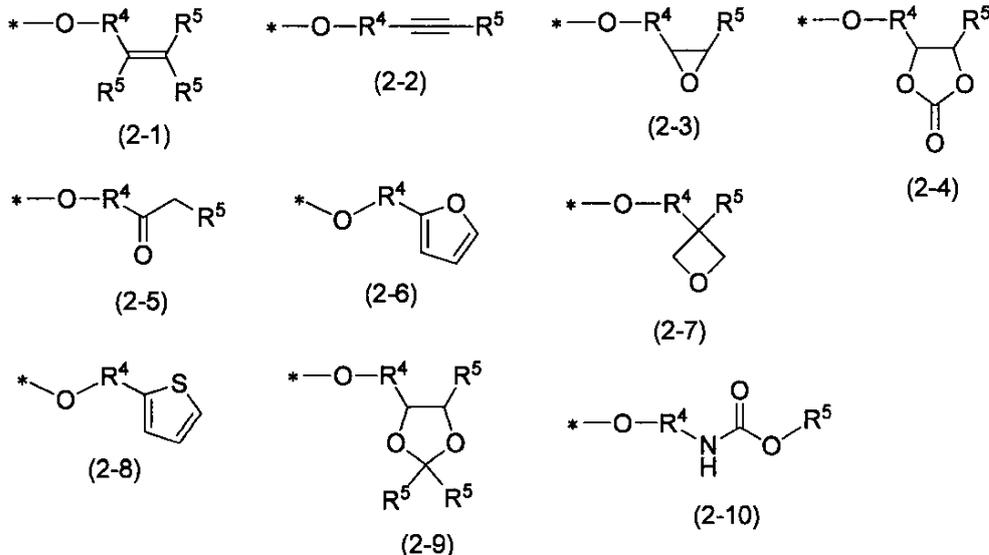
反応性基としては、液晶配向性、AC残像特性及び耐熱性により優れた液晶素子を得る観点から、上記の中でも、上記式(5-1)~式(5-10)のそれぞれで表される構造及び(メタ)アクリロイルオキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類であることが好ましく、上記式(5-1)、式(5-2)、式(5-4)~式(5-6)のそれぞれで表される構造及び(メタ)アクリロイルオキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類であることがより好ましい。なお、本明細書において「(メタ)アクリル」は、アクリル及びメタクリルを意味する。

上記で例示した反応性基は、式(1)中のカルボニル基に直接結合していてもよく、2価の連結基を介して結合していてもよい。当該2価の連結基としては、例えば酸素原子、炭素数1~20のアルカンジイル基、当該アルカンジイル基の炭素-炭素結合間に-O-、-CO-、-COO-等を有する2価の基などが挙げられる。

【0021】

$X^1$ 及び $X^2$ は、少なくともいずれかが、下記式(2-1)~式(2-10)のそれぞれで表される構造及び(メタ)アクリロイルオキシ基よりなる群から選ばれる1種であることが好ましく、下記式(2-1)、式(2-2)、式(2-4)~式(2-6)のそれぞれで表される構造及び(メタ)アクリロイルオキシ基よりなる群から選ばれる1種であることがより好ましい。なお、下記式(2-1)~式(2-10)中の $R^4$ 及び $R^5$ の説明については、上記式(5-1)~式(5-10)中の $R^{4,1}$ 及び $R^5$ の説明がそれぞれ適用される。

【化8】



(式(2-1)~式(2-10)中、 $R^4$ は、置換基を有していてもよい炭素数1~6の2価の脂肪族基であり、 $R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1~6の1価の脂肪族基である。ただし、 $R^4$ 及び $R^5$ のうち任意の2つの脂肪族基同士が結合して環構造を形成していてもよい。式(2-1)、式(2-9)中の複数の $R^5$ は、互いに同じでも異なっていてもよい。「\*」は結合手であることを示す。)

【0022】

[重合体(P)の合成]

重合体(P)を合成する方法は特に限定されないが、好ましい方法として、上記式(1)

10

20

30

40

50

- 1 ) 及び上記式 ( 1 - 2 ) のそれぞれで表される化合物 ( 以下、「特定酸誘導体」ともいう。 ) のうち少なくとも一方を含むテトラカルボン酸誘導体と、ジアミン化合物とを反応させる方法が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

なお、本明細書において「テトラカルボン酸誘導体」は、テトラカルボン酸が有する 4 個のカルボキシル基が脱水縮合したテトラカルボン酸二無水物、及びテトラカルボン酸が有する 4 個のカルボキシル基の少なくとも 1 個が「 - C O X <sup>3</sup> 」 ( ただし X <sup>3</sup> はハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 0 の 1 価の有機基である。 ) で置き換えられた化合物を含む。具体的には、テトラカルボン酸二無水物のほか、例えば、テトラカルボン酸が有する 4 個のカルボキシル基のうち 1 個又は 2 個がエステル化され、残りがカルボキシル基である化合物、  
10  
テトラカルボン酸が有する 4 個のカルボキシル基のうち 1 個又は 2 個がエステル化され、残りのカルボキシル基に脱離基 ( 例えば、ハロゲン原子、上記式 ( 4 - 1 ) ~ 式 ( 4 - 6 ) のそれぞれで表される構造等 ) が導入された化合物又はその塩などが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

上記式 ( 1 - 1 )、式 ( 1 - 2 ) について、R <sup>3</sup> の好ましい例については上記式 ( r - 1 ) の説明が適用される。X <sup>1 1</sup> 及び X <sup>1 2</sup> は、少なくともいずれかが、上記式 ( 2 - 1 ) ~ 式 ( 2 - 1 0 ) のそれぞれで表される構造及び ( メタ ) アクリロイルオキシ基よりなる群から選ばれる 1 種であることが好ましい。また、X <sup>1 1</sup>、X <sup>1 2</sup> が反応性基を有さない基である場合、X <sup>1 1</sup>、X <sup>1 2</sup> は、水素原子又は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基であることが好ましい。  
20

X は、水酸基又は塩素原子であることが好ましい。なお、X が水酸基の場合、特定酸二無水物はテトラカルボン酸ジエステルであり、X が塩素原子又は臭素原子である場合、特定酸二無水物はテトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物である。

【 0 0 2 5 】

[ テトラカルボン酸誘導体 ]

( 特定酸誘導体 )

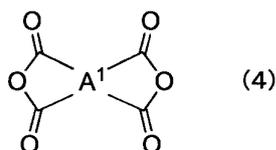
特定酸誘導体は、例えば、[ 1 ] シクロブタン環構造を有するテトラカルボン酸二無水物 ( 以下、「特定テトラカルボン酸二無水物」ともいう。 ) を含むテトラカルボン酸二無水物と、反応性基を有する化合物 ( 以下、「反応性基含有化合物 ( E ) 」ともいう。 ) とを反応させる方法、[ 2 ] 特定テトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と反応性基含有化合物 ( E ) とを反応させてテトラカルボン酸ジエステルを得て、次いで、上記脱離基を有する化合物 ( 例えばハロゲン化剤 ) と反応させる方法、などによって得ることができる。  
30

【 0 0 2 6 】

・ 特定テトラカルボン酸二無水物

特定テトラカルボン酸二無水物は、シクロブタン環構造を有していれば特に限定されず、具体的には下記式 ( 4 ) で表される。

【 化 9 】



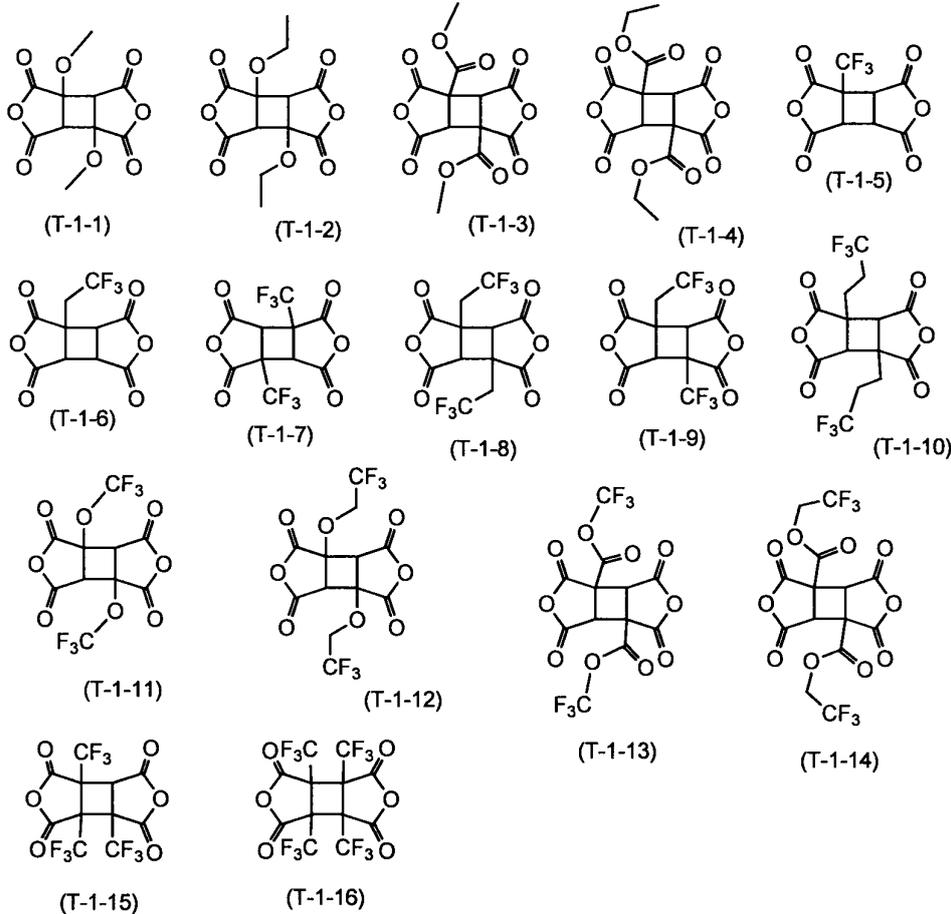
( 式 ( 4 ) 中、A <sup>1</sup> は、シクロブタン環構造を有する 4 価の有機基である。 )

【 0 0 2 7 】

上記式 ( 4 ) において、A <sup>1</sup> は、上記式 ( r - 1 ) で表される構造であることが好ましい。特定テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1 - 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、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、1, 2, 3 - トリメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸  
50

二無水物、1 - エチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジエチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1 - エチル - 3 - 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、下記式 ( T - 1 - 1 ) ~ 式 ( T - 1 - 16 ) のそれぞれで表される化合物などが挙げられる。

## 【化 1 0】



10

20

## 【 0 0 2 8 】

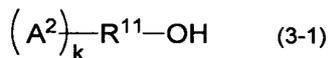
特定テトラカルボン酸二無水物は、これらのうち、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物及び1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましく、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。なお、特定テトラカルボン酸二無水物としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

## 【 0 0 2 9 】

・反応性基含有化合物 ( E )

反応性基含有化合物 ( E ) は、反応性基と、酸二無水物基と反応する官能基とを有していれば特に限定されないが、好ましくは、下記式 ( 3 - 1 ) で表される化合物である。

## 【化 1 1】



(式 ( 3 - 1 ) 中、 $A^2$  は反応性基であり、 $R^{11}$  は単結合又は  $(k + 1)$  価の炭化水素基である。  $k$  は 1 ~ 3 の整数である。 )

## 【 0 0 3 0 】

上記式 ( 3 - 1 ) において、 $R^{11}$  の  $(k + 1)$  価の炭化水素基としては、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が挙げられる。  $k$  は 1 であることが好ましく、この場合の  $R^{11}$  の具体例としては、2 価の鎖状炭化水素基として、例えばメチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基、ヘキサンジイル基、ヘプタンジイル基、オクタンジイル基、ノナンジイル基、デカンジイル基等が挙げ

30

40

50

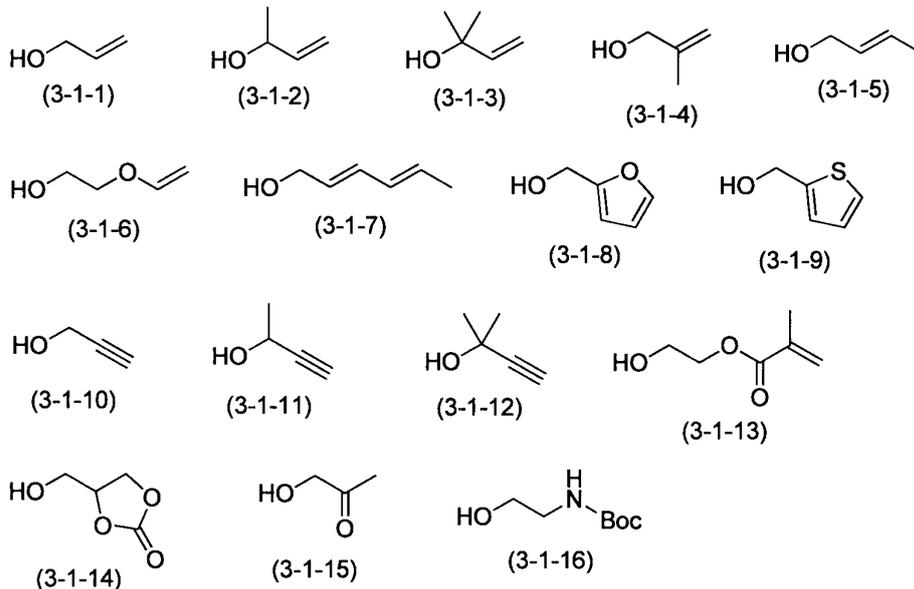
られ、これらは直鎖状でも分岐状でもよい。また、 $R^{11}$ の2価の脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシレン基、 $-R^c-(CH_2)_n-$ (ただし、 $R^c$ はシクロヘキシレン基、 $n$ は1~5の整数である。)などが挙げられ、2価の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニレン基、ピフェニレン基、 $-Ph-(CH_2)_n-$ (ただし、 $Ph$ はフェニレン基、 $n$ は1~5の整数である。)などが挙げられる。

$A^2$ は、上記式(1)の反応性基の説明及び好ましい具体例の説明が適用される。

【0031】

上記式(3-1)で表される化合物の具体例としては、例えば下記(3-1-1)~式(3-1-16)のそれぞれで表される化合物等が挙げられる。なお、反応性基含有化合物(E)は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【化12】



【0032】

・テトラカルボン酸二無水物と反応性基含有化合物(E)との反応

テトラカルボン酸二無水物と反応性基含有化合物(E)との反応は、必要に応じて有機溶媒中で行うことができる。使用する有機溶媒は、テトラカルボン酸二無水物及び反応性基含有化合物(E)に対して不活性であれば特に限定されないが、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン；ヘキサン、ヘプタン、トルエン等の炭化水素；クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系炭化水素；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物、などが挙げられる。なお、これらの有機溶媒は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0033】

反応性基含有化合物(E)の使用割合は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対して、通常2~100モルであり、2~40モルとすることが好ましい。このときの反応温度は、使用する反応性基含有化合物(E)の種類に応じて適宜設定することができるが、 $-20 \sim 150$ とすることが好ましく、 $0 \sim 100$ とすることがより好ましい。反応時間は、 $0.1 \sim 24$ 時間が好ましく、 $0.5 \sim 12$ 時間がより好ましい。また、反応後、必要に応じて再沈殿を行ってもよい。得られた沈殿物は、その後、必要に応じて洗浄及び乾燥することにより、目的とする化合物(テトラカルボン酸ジエステル)を得ることができる。

【0034】

上記方法[2]において、上記反応で得られたテトラカルボン酸ジエステルと、塩化チオニル等の適当なハロゲン化剤と反応させる場合、好ましくは有機溶媒中で行われる。有機溶媒や反応温度、反応時間等の条件については、テトラカルボン酸二無水物と反応性基

10

20

30

40

50

含有化合物（E）との反応条件の説明が適用される。

【0035】

・その他の酸誘導体

重合体（P）の合成に際し、テトラカルボン酸誘導体としては特定酸誘導体のみを用いてもよいが、特定酸誘導体と共に、特定酸誘導体とは異なるテトラカルボン酸誘導体（以下、「その他の酸誘導体」ともいう。）を併用してもよい。その他の酸誘導体としては、例えば、反応性基を有さないテトラカルボン酸ジエステル、反応性基を有さないテトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物、シクロブタン環構造を有さないテトラカルボン酸二無水物（以下、「その他のテトラカルボン酸二無水物」ともいう。）と反応性基含有化合物（E）との反応生成物、テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

10

【0036】

上記その他のテトラカルボン酸二無水物は特に限定されない。具体例としては、脂肪族テトラカルボン酸二無水物として、例えばエチレンジアミン四酢酸二無水物などを；

【0037】

脂環式テトラカルボン酸二無水物として、例えば2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-3a,4,5,9b-テトラヒドロナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-8-メチル-3a,4,5,9b-テトラヒドロナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,5,6-トリカルボキシ-2-カルボキシメチルノルボルナン-2:3,5:6-二無水物、2,4,6,8-テトラカルボキシビシクロ[3.3.0]オクタン-2:4,6:8-二無水物、シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタントテトラカルボン酸二無水物などを；芳香族テトラカルボン酸二無水物として、例えばピロメリット酸二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、1,3-プロピレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)などを；それぞれ挙げることができるほか、特開2010-97188号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。なお、重合体（P）の合成に際し、その他のテトラカルボン酸二無水物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

20

30

【0038】

重合体（P）の合成に際し、特定酸誘導体の使用割合は、本開示の効果を十分に得る観点から、合成に使用するテトラカルボン酸誘導体の合計量に対して、10モル%以上とすることが好ましい。より好ましくは30モル%以上であり、さらに好ましくは50モル%以上である。なお、特定酸誘導体及びその他の酸誘導体はそれぞれ、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

【0039】

[ジアミン化合物]

重合体（P）の合成に使用するジアミン化合物は特に制限されず、種々のジアミン化合物を用いることができる。その具体例としては、脂肪族ジアミンとして、例えばメタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどを；脂環式ジアミンとして、例えば1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などを；

40

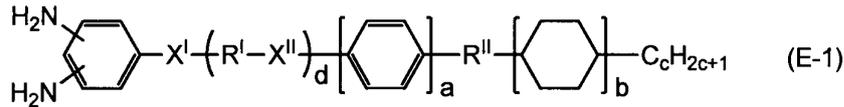
【0040】

芳香族ジアミンとして、例えばドデカノキシジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシジアミノベンゼン、オクタデカノキシジアミノベンゼン、コレスタニルオキシジアミノベンゼン、コレステリルオキシジアミノベンゼン、ジアミノ安息香酸コレスタニル、ジアミノ安息香酸コレステリル、ジアミノ安息香酸ラノスタニル、3,6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタン、3,6-ビス(4-アミノフェノキシ)コレスタン、1,1-ビ

50

ス(4-(4-((アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-ブチルシクロヘキサン、2,5-ジアミノ-N,N-ジアルルアニリン、下記式(E-1)

【化13】



(式(E-1)中、 $X^I$ 及び $X^{II}$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ であり、 $R^I$ は炭素数1~3のアルカンジイル基であり、 $R^{II}$ は単結合又は炭素数1~3のアルカンジイル基であり、 $a$ は0又は1であり、 $b$ は0~2の整数であり、 $c$ は1~20の整数であり、 $d$ は0又は1である。ただし、 $a$ 及び $b$ が同時に0になることはない。)

で表される化合物などの側鎖型ジアミン：

p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4-アミノフェニル-4'-アミノベンゾエート、4,4'-ジアミノアゾベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、1,5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、ビス[2-(4-アミノフェニル)エチル]ヘキサン二酸、ビス(4-アミノフェニル)アミン、N,N-ビス(4-アミノフェニル)メチルアミン、2,6-ジアミノピリジン、1,4-ビス-(4-アミノフェニル)-ピペラジン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-ベンジジン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-(フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4-(4-アミノフェノキシカルボニル)-1-(4-アミノフェニル)ピペリジン、4,4'-[4,4'-プロパン-1,3-ジイルビス(ピペリジン-1,4-ジイル)]ジアニンなどの非側鎖型ジアミンを；

ジアミノオルガノシロキサンとして、例えば、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサンなどを；それぞれ挙げることができるほか、特開2010-97188号公報に記載のジアミンを用いることができる。また、重合体(P)の合成に使用するジアミン化合物は、上記反応性基を有する基を置換基として有していてもよい。

【0041】

重合体(P)の合成に使用するジアミン化合物としては、これらのうち、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン及び4,4'-ジアミノジフェニルエタンの少なくともいずれかを含むことが好ましい。なお、重合体(P)の合成に際し、ジアミン化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

【0042】

[テトラカルボン酸誘導体とジアミン化合物との反応]

テトラカルボン酸誘導体とジアミン化合物との反応は、使用するテトラカルボン酸誘導体に応じて有機化学の定法を適宜組み合わせることができる。

【0043】

例えば、テトラカルボン酸誘導体がテトラカルボン酸ジエステルである場合、テトラカルボン酸ジエステルとジアミン化合物とを、好ましくは有機溶媒中、適当な脱水触媒の存在下で反応させる方法を用いることができる。反応に使用する脱水触媒としては、例えば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ハライド、カルボニルイミダゾール、ジシクロヘキシルカルボジイミド、リン系縮合剤などが挙げられる。これら脱水触媒の使用割合は、テトラカルボン酸ジエステル1モルに対して、2~3モルとすることが好ましく、2~2.5モルとすることがより好ましい。

【0044】

10

20

30

40

50

また、テトラカルボン酸誘導体がテトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物である場合、テトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物とジアミン化合物とを、好ましくは有機溶媒中、適当な塩基の存在下で反応させる方法を用いることができる。反応に使用する塩基としては、例えばピリジン、トリエチルアミン等の3級アミン；水素化ナトリウム、水素化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属類等が挙げられる。塩基の使用割合は、ジアミン化合物1モルに対して、2～4モルとすることが好ましく、2～3モルとすることがより好ましい。なお、テトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物とジアミン化合物との反応は、反応の進行を促進させる目的でルイス酸の存在下で行ってもよい。ルイス酸としては、例えば塩化リチウム等のハロゲン化リチウムなどが挙げられる。

10

## 【0045】

テトラカルボン酸誘導体とジアミン化合物との反応において、反応に供されるテトラカルボン酸誘導体とジアミン化合物との使用割合は、ジアミン化合物のアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸誘導体が有する反応に参与する基「 $-COX^4$ （ $X^4$ は水酸基又は脱離基）」が0.2～2当量となる割合が好ましい。反応温度は、 $-30 \sim 150$ が好ましく、反応時間は0.1～48時間が好ましい。

## 【0046】

反応に使用する有機溶媒としては、例えば非プロトン性極性溶媒、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、炭化水素などを挙げるができる。これらの有機溶媒のうち、非プロトン性極性溶媒よりなる群（第一群の有機溶媒）から選択される1種以上、又は、第一群の有機溶媒から選択される1種以上と、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素及び炭化水素よりなる群（第二群の有機溶媒）から選択される1種以上との混合物を使用することが好ましい。後者の場合、第二群の有機溶媒の使用割合は、第一群の有機溶媒及び第二群の有機溶媒の合計量に対して、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下であり、更に好ましくは30質量%以下である。

20

## 【0047】

特に好ましい有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド、m-クレゾール、キシレノール及びハロゲン化フェノールよりなる群から選択される1種以上を溶媒として使用するか、あるいはこれらの1種以上と他の有機溶媒との混合物を、上記割合の範囲で使用することが好ましい。有機溶媒の使用量(a)は、反応に使用するモノマーの合計量(b)が、反応溶液の全量(a+b)に対して、0.1～50質量%になる量とすることが好ましい。

30

## 【0048】

(末端修飾剤)

重合体(P)の合成に際して、テトラカルボン酸誘導体及びジアミン化合物とともに、機能性基を有する末端修飾剤を用いることにより、重合体(P)として、上記式(1)で表される部分構造を有し、かつ機能性基を重合体末端に有する重合体を得ることができる。この場合、後述する重合体(Q)を重合体(P)と共に液晶配向剤に含有させる場合に液晶配向剤の塗布性をより改善できる点で好ましい。

40

## 【0049】

末端修飾剤としては、例えば酸一無水物、モノカルボニルクロリド、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などを挙げるができる。末端修飾剤が有する機能性基としては、例えば、上記反応性基、チオール基、保護されたアミノ基等が挙げられる。

このような末端修飾剤の具体例としては、(メタ)アクリロイルクロリド、2-フランカルボニルクロリド、フルフリルアミン、2-アミノエタンチオール、3-アミノプロパンチオール、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1,2-ジアミノエタン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1,3-ジアミノプロパンなどを挙げるができる。なお、末端修飾剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

50

上記合成に際し、末端修飾剤の使用割合は、使用するジアミン化合物の合計100モル部に対して、20モル部以下とすることが好ましく、0.001~10モル部とすることがより好ましい。

【0050】

重合体(P)は、上記式(1-1)及び上記式(1-2)のそれぞれで表される化合物の少なくとも一方を含むテトラカルボン酸誘導体と、ジアミン化合物との反応生成物である。この反応生成物は、テトラカルボン酸誘導体に由来する構造単位及びジアミン化合物に由来する構造単位のみを有する重合体であってもよく、テトラカルボン酸誘導体に由来する構造単位及びジアミン化合物に由来する構造単位とは異なるその他の部分構造を更に有していてもよい。その他の部分構造としては、例えば、上記末端修飾剤に由来する部分構造等が挙げられる。

10

【0051】

以上のようにして、ポリアミック酸エステルである重合体(P)を溶解してなる反応溶液が得られる。この反応溶液はそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸エステルを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。ポリアミック酸エステルは、アミック酸エステル構造のみを有していてもよく、アミック酸構造とアミック酸エステル構造とが併存する部分エステル化物であってもよい。なお、ポリアミック酸エステルの合成方法は上記に限らず、例えばポリアミック酸と、反応性基を有するアルコール類又はハロゲン化アルキルとを反応させる方法などによって得ることもできる。

20

【0052】

以上のようにして得られる重合体(P)は、これを濃度15質量%の溶液としたときに、20~1,800 mPa・sの溶液粘度を持つものであることが好ましく、50~1,500 mPa・sの溶液粘度を持つものであることがより好ましい。なお、重合体(P)の溶液粘度(mPa・s)は、重合体(P)の良溶媒(例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドンなど)を用いて調製した濃度15質量%の重合体溶液につき、E型回転粘度計を用いて25℃において測定した値である。

【0053】

重合体(P)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは1,000~500,000であり、より好ましくは2,000~300,000である。また、Mwと、GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)との比で表される分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは7以下であり、より好ましくは5以下である。このような分子量範囲にあることで、液晶素子の良好な配向性及び安定性を確保することができる。

30

【0054】

重合体(P)を含む液晶配向剤を用いて膜を形成した場合、上記式(1)で表される部分構造を有さない重合体のみを重合体成分として含む液晶配向剤を用いた場合との対比で、光配向処理による分解物の発生を抑制できる利点がある。これは、主鎖中のシクロブタン環は[2+2]の逆反応で分解が起こり、低分子化することによって膜に異方性を与えると考えられているが、その際、反応性基による反応により、実質的に発生する分解物を膜中の成分に結合させておくことが可能となり、分解物の発生を低減できるためと推測される。ただし、これはあくまでも推測であり、本開示の内容を何ら限定するものではない。

40

【0055】

その他の成分

<重合体(Q)>

本開示の液晶配向剤は、重合体成分として重合体(P)のみを含有していてもよいが、重合体(P)とともに、ポリアミック酸及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体(Q)を含有しているとよい。重合体(P)と重合体(Q)とを含有する液晶配向剤を用いて基板上に塗膜を形成した場合、表面エネルギーの相違により、重合体

50

(P)を塗膜の外層に偏在させることが可能となり、これにより液晶配向性及びAC残像特性をより改善できることが推測される。

【0056】

(ポリアミック酸)

重合体(Q)としてのポリアミック酸は、例えばテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させることによって得ることができる。反応に使用するテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物としては、重合体(P)の説明で例示したテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物等が挙げられる。

【0057】

ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との使用割合は、ジアミン化合物のアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が、0.2~2当量となる割合が好ましく、0.3~1.2当量となる割合がより好ましい。ポリアミック酸の合成反応は、好ましくは有機溶媒中において行われる。このときの反応温度は-20~150が好ましく、反応時間は0.1~24時間が好ましい。重合体(Q)としてポリアミック酸を含有させた場合、重合体(P)の配合による効果を得つつ、印刷性をさらに改善できる点で好ましい。

10

【0058】

(ポリイミド)

重合体(Q)としてのポリイミドは、例えば上記の如くして合成されたポリアミック酸を脱水閉環してイミド化することにより得ることができる。ポリイミドは、その前駆体であるポリアミック酸が有していたアミック酸構造のすべてを脱水閉環した完全イミド化物であってもよく、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸構造とイミド環構造とが併存する部分イミド化物であってもよい。液晶配向剤の調製に使用するポリイミドは、そのイミド化率が20%以上であることが好ましく、30~99%であることがより好ましく、40~99%であることが更に好ましい。このイミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。ここで、イミド環の一部がイソイミド環であってもよい。

20

【0059】

ポリアミック酸の脱水閉環は、好ましくはポリアミック酸を加熱する方法により、又はポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。このうち、後者の方法によることが好ましい。

30

【0060】

ポリアミック酸の溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸のアミック酸構造の1モルに対して0.01~20モルとすることが好ましい。脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン等の3級アミンを用いることができる。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.01~10モルとすることが好ましい。脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンとの反応に使用する化合物として例示した有機溶媒を挙げることができる。脱水閉環反応の反応温度は、好ましくは0~180であり、反応時間は、好ましくは1.0~120時間である。重合体(Q)としてポリイミドを含有させた場合、重合体(P)の配合による効果を得つつ、電気特性をさらに改善することが可能となる点で好ましい。

40

【0061】

重合体(Q)は、これを濃度15質量%の溶液としたときに、20~1,800mPa・sの溶液粘度を持つものが好ましく、50~1,500mPa・sの溶液粘度を持つものがより好ましい。なお、重合体(Q)の溶液粘度(mPa・s)は、重合体(Q)の良溶媒(例えば - ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドンなど)を用いて調製した濃度15質量%の重合体溶液につき、E型回転粘度計を用いて25において測定した値である。

50

## 【0062】

重合体(Q)のGPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは1,000~500,000であり、より好ましくは2,000~300,000である。また、Mwと、GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)との比で表される分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは7以下であり、より好ましくは5以下である。

## 【0063】

本開示の液晶配向剤が重合体(Q)を含有する場合において、重合体(P)の含有割合は、重合体(P)及び重合体(Q)の合計100質量部に対して、3質量部以上とすることが好ましく、5~95質量部とすることがより好ましく、10~90質量部とすることがさらに好ましく、15~85質量部とすることが特に好ましい。なお、重合体(P)及び重合体(Q)はそれぞれ、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

10

## 【0064】

本開示の液晶配向剤は、その他の成分として重合体(Q)以外の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、重合体(P)及び重合体(Q)以外の重合体(以下、「その他の重合体」という。)、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物(以下「エポキシ基含有化合物」という。)、官能性シラン化合物、光重合性化合物、酸化防止剤、金属キレート化合物、硬化促進剤、架橋剤、イミド化促進剤、界面活性剤、充填剤、分散剤、光増感剤、酸発生剤、塩基発生剤、ラジカル発生剤等が挙げられる。本開示の液晶配向剤は、重合体(P)と共に、官能性シラン化合物、酸発生剤、塩基発生剤及びラジカル発生剤よりなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましい。

20

## 【0065】

(その他の重合体)

その他の重合体は、溶液特性や電気特性の改善のために使用することができる。かかるその他の重合体としては、例えば、ポリオルガノシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ(スチレン-フェニルマレイミド)誘導体、ポリ(メタ)アクリレートなどを主骨格とする重合体などを挙げることができる。その他の重合体の配合割合は、液晶配向剤に配合する重合体の合計100質量部に対して、50質量部以下とすることが好ましく、30質量部以下とすることがより好ましく、20質量部以下とすることがさらに好ましい。

30

## 【0066】

(エポキシ基含有化合物)

エポキシ基含有化合物は、液晶配向膜における基板表面との接着性や電気特性を向上させるために使用することができる。このようなエポキシ基含有化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N-ジグリシジル-ベンジルアミン、N,N-ジグリシジル-アミノメチルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-シクロヘキシルアミン等が挙げられる。その他、エポキシ基含有化合物の例としては、国際公開第2009/096598号記載のエポキシ基含有ポリオルガノシロキサンをを用いることができる。エポキシ基含有化合物を液晶配向剤に添加する場合、その配合割合は、液晶配向剤中に含まれる重合体の合計100質量部に対して、50質量部以下とすることが好ましく、0.1~30質量部とすることがより好ましい。

40

## 【0067】

(官能性シラン化合物)

官能性シラン化合物は、液晶配向剤の印刷性の向上を目的として使用することができる

50

。このような官能性シラン化合物としては、例えば3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、10 - トリメトキシシリル - 1, 4, 7 - トリアザデカン、N - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2 - グリシドキシエチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。官能性シラン化合物を液晶配向剤に添加する場合、その配合比率は、重合体の合計100質量部に対して、5質量部以下が好ましく、0.02 ~ 3質量部がより好ましく、0.1 ~ 2質量部がさらに好ましい。

10

## 【0068】

(酸発生剤)

酸発生剤としては、熱又は光によって酸を発生する化合物として公知の化合物の中から適宜選択して使用することができる。具体的には、熱酸発生剤として、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩等を、光酸発生剤として、例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩；1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートテトラヒドロチオフェニウム塩；N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド等のN - スルホニルオキシイミド化合物等を、それぞれ挙げることができる。酸発生剤を液晶配向剤に添加する場合、その配合割合は、重合体の合計100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、0.1 ~ 30質量部がより好ましい。

20

## 【0069】

(塩基発生剤)

塩基発生剤としては、熱又は光によって塩基を発生する化合物として公知の化合物の中から適宜選択して使用することができる。具体的には、例えばイミダゾール系熱塩基発生剤；オルトニトロベンジルカルバメート系、 $\alpha$  - ジメチル - 3, 5 - ジメトキシベンジルカルバメート系、アシルオキシイミノ系の光塩基発生剤などを用いることができる。塩基発生剤を液晶配向剤に添加する場合、その配合割合は、重合体の合計100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、0.1 ~ 30質量部がより好ましい。

30

## 【0070】

(ラジカル発生剤)

ラジカル発生剤としては、熱又は光によってラジカルを発生する化合物として公知の化合物の中から適宜選択して使用することができる。具体的には、熱ラジカル発生剤として、例えばt - ブチルヒドロペルオキシド、ペルオキシ酢酸t - ブチル等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2' - アゾビス(イソブチロニトリル)等のアゾ化合物；レドックス系開始剤；などを、光ラジカル発生剤として、例えばアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フルオレン、トリフェニルアミン、3 - メチルアセトフェノン、4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタノン - 1, 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル)ケトン等を、それぞれ挙げることができる。ラジカル発生剤を液晶配向剤に添加する場合、その配合割合は、重合体の合計100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、0.1 ~ 30質量部がより好ましい。

40

## 【0071】

&lt;溶剤&gt;

本開示の液晶配向剤は、重合体(P)及び必要に応じて使用されるその他の成分が、好ましくは適当な溶媒中に分散又は溶解してなる液状の組成物として調製される。

使用する有機溶媒としては、例えばN - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピ

50

ロリドン、1,2-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル(ブチルセロソルブ)、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エチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。これらは、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0072】

液晶配向剤における固形分濃度(液晶配向剤の溶媒以外の成分の合計質量が液晶配向剤の全質量に占める割合)は、粘性、揮発性などを考慮して適宜に選択されるが、好ましくは1~10質量%の範囲である。すなわち、液晶配向剤は、後述するように基板表面に塗布され、好ましくは加熱されることにより、液晶配向膜である塗膜又は液晶配向膜となる塗膜が形成される。このとき、固形分濃度が1質量%未満である場合には、塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜が得にくくなる。一方、固形分濃度が10質量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜が得にくく、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布性が低下する傾向にある。

本開示の液晶配向剤における重合体(P)の含有割合は、液晶配向剤中の固形成分(溶媒以外の成分)の合計100質量部に対して、好ましくは3質量部以上、より好ましくは5質量部以上、さらに好ましくは10質量部以上である。

#### 【0073】

##### 液晶配向膜及び液晶素子

本開示の液晶配向膜は、上記のように調製された液晶配向剤により形成される。また、本開示の液晶素子は、上記で説明した液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜を具備する。液晶素子における液晶の動作モードは特に限定されず、例えばTN(Twisted Nematic)型、STN(Super Twisted Nematic)型、VA(Vertical Alignment)型(VA-MVA型、VA-PVA型などを含む。)、IPS(In-Plane Switching)型、FFS(fringe field switching)型、OCB(Optically Compensated Bend)型など種々のモードに適用することができる。液晶素子は、例えば以下の工程1~工程3を含む方法により製造することができる。工程1は、所望の動作モードによって使用基板が異なる。工程2及び工程3は各動作モード共通である。

#### 【0074】

##### (工程1:塗膜の形成)

まず基板上に液晶配向剤を塗布し、好ましくは塗布面を加熱することにより基板上に塗膜を形成する。基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス;ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリ(脂環式オレフィン)などのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )からなるNE SA膜(米国PPG社登録商標)、酸化インジウム-酸化スズ( $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ )からなるITO膜などを用いることができる。TN型、STN型又はVA型の液晶素子を製造する場合には、パターンニングされた透明導電膜が設けられている基板二枚を用いる。一方、IPS型又はFFS型の液晶素子を製造する場合には、櫛歯型にパターンニングされた透明導電膜又は金属膜からなる電極が設けられている基板と、電極が設けられていない対向基板とを用いる。金属膜としては、例えばクロムなどの金属からなる膜を使用

することができる。基板への液晶配向剤の塗布は、電極形成面上に、好ましくはオフセット印刷法、スピンコート法、ロールコーター法又はインクジェット印刷法により行う。

【0075】

液晶配向剤を塗布した後、塗布した液晶配向剤の液垂れ防止などの目的で、好ましくは予備加熱（プレバーク）が実施される。プレバーク温度は、好ましくは30～200であり、プレバーク時間は、好ましくは0.25～10分である。その後、溶剤を完全に除去し、必要に応じて、重合体に存在するアミック酸構造を熱イミド化することを目的として焼成（ポストバーク）工程が実施される。このときの焼成温度（ポストバーク温度）は、好ましくは80～300であり、ポストバーク時間は、好ましくは5～200分である。このようにして形成される膜の膜厚は、好ましくは0.001～1μmである。基板上に液晶配向剤を塗布した後、有機溶媒を除去することによって、液晶配向膜、又は液晶配向膜となる塗膜が形成される。

10

【0076】

（工程2：配向処理）

TN型、STN型、IPS型又はFFS型の液晶素子を製造する場合、上記工程1で形成した塗膜に液晶配向能を付与する処理（配向処理）を実施する。これにより、液晶分子の配向能が塗膜に付与されて液晶配向膜となる。配向処理としては、塗膜を例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦ることによって塗膜に液晶配向能を付与するラビング処理、基板上に形成した塗膜に光照射を行って塗膜に液晶配向能を付与する光配向処理などが挙げられる。特に、重合体（P）は光感度が高く、少ない露光量でも塗膜に異方性を発現させることができることから、光配向法を好ましく適用することができる。一方、垂直配向型の液晶素子を製造する場合には、上記工程1で形成した塗膜をそのまま液晶配向膜として使用することができるが、該塗膜に対し配向処理を施してもよい。

20

【0077】

光配向処理における光照射は、ポストバーク工程後の塗膜に対して照射する方法、プレバーク工程後であってポストバーク工程前の塗膜に対して照射する方法、プレバーク工程及びポストバーク工程の少なくともいずれかにおいて塗膜の加熱中に塗膜に対して照射する方法、等により行うことができる。光配向処理において、塗膜に照射する放射線としては、例えば150～800nmの波長の光を含む紫外線及び可視光線を用いることができる。好ましくは、200～400nmの波長の光を含む紫外線である。放射線が偏光である場合、直線偏光であっても部分偏光であってもよい。また、用いる放射線が直線偏光又は部分偏光である場合には、照射は基板面に垂直の方向から行ってもよく、斜め方向から行ってもよく、又はこれらを組み合わせて行ってもよい。非偏光の放射線を照射する場合には、照射の方向は斜め方向とする。

30

使用する光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマレーザーなどを使用することができる。放射線の照射量は、好ましくは400～50,000J/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは1,000～20,000J/m<sup>2</sup>である。塗膜に対する光照射は、反応性を高めるために塗膜を加温しながら行ってもよい。

40

【0078】

配向能付与のための光照射後において、基板表面を例えば水、有機溶媒（例えば、メタノール、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、乳酸エチル等）又はこれらの混合物を用いて洗浄する処理や、基板を加熱する処理を行ってもよい。本開示の液晶配向剤を用いて塗膜を形成した場合、こうした洗浄処理や加熱処理を実施しなくても表示性能が良好な液晶素子が得られ、プロセス低減を図ることができる点で好ましい。

【0079】

（工程3：液晶セルの構築）

上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、対向配置した2枚の基板

50

間に液晶を配置することにより液晶セルを製造する。液晶セルを製造するには、例えば、(1)液晶配向膜が対向するように間隙(スペーサー)を介して2枚の基板を対向配置し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填した後、注入孔を封止する方法、(2)液晶配向膜を形成した一方の基板上の所定の場所にシール剤を塗布し、さらに液晶配向膜面上の所定の数箇所に液晶を滴下した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせるとともに液晶を基板の全面に押し広げる方法(ODF方式)等が挙げられる。製造した液晶セルにつき、さらに、用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、液晶充填時の流動配向を除去することが望ましい。

【0080】

10

シール剤としては、例えば硬化剤及びスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂などを用いることができる。スペーサーとしては、フォトスペーサー、ビーズスペーサー等を用いることができる。液晶としては、ネマチック液晶及びスメクチック液晶を挙げることができ、その中でもネマチック液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などを用いることができる。また、これらの液晶に、例えばコレステリック液晶、カイラル剤、強誘電性液晶などを添加して使用してもよい。

【0081】

20

続いて、必要に応じて液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせ、液晶素子とする。偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と称される偏光フィルムを酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板又はH膜そのものからなる偏光板が挙げられる。

【0082】

本開示の液晶素子は種々の用途に有効に適用することができ、例えば、時計、携帯型ゲーム、ワープロ、ノート型パソコン、カーナビゲーションシステム、カムコーダー、PDA、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン、各種モニター、液晶テレビ、インフォメーションディスプレイなどの各種表示装置や、調光フィルム等に用いることができる。また、本開示の液晶配向剤を用いて形成された液晶素子は位相差フィルムに適用することもできる。

30

【実施例】

【0083】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0084】

以下の例において、重合体の分子量は以下の方法により測定した。

[重合体の分子量]

以下の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の数平均分子量( $M_n$ )及び重量平均分子量( $M_w$ )を測定し、分子量分布( $M_w/M_n$ )を求めた。

40

測定装置：東ソー(株)製、HLC-8020

カラム：東ソー(株)製、TSK guard column、TSK gel-M、及びTSK gel-2500を直列に接続して使用

展開溶媒：ジメチルホルムアミド3Lに対して臭化リチウム・一水和物9.4g及びリン酸1.7gを溶解した溶液

温度：35

流速：1.0mL/分

【0085】

以下の例で使用した主な化合物の構造と略号は以下の通りである。

50

(テトラカルボン酸二無水物)

TA - 1 ; 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物

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

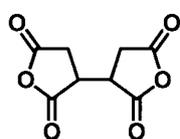
TA - 3 ; (1R, 2R, 3S, 4S) - 1, 3 - ジメチルシクロブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物

TA - 4 ; trans - 1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物

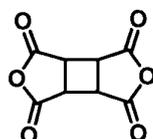
TA - 5 ; 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物

TA - 6 ; ピロメリット酸二無水物

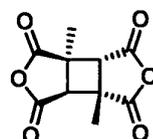
【化14】



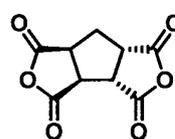
(TA-1)



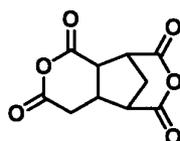
(TA-2)



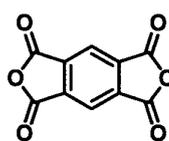
(TA-3)



(TA-4)



(TA-5)



(TA-6)

10

20

【0086】

(ジアミン)

DA - 1 ; パラフェニレンジアミン

DA - 2 ; 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン

DA - 3 ; 4, 4' - エチレンジアニリン

DA - 4 ; 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル

DA - 5 ; N - (tert - ブトキシカルボニル) - 2, 5 - ジアミノベンジルアミン

DA - 6 ; 4 - アミノ - N - (4 - アミノフェニル) - N - (tert - ブトキシカルボニル) ベンズアミド

DA - 7 ; 4, 4' - ジアミノジフェニルアミン

DA - 8 ; 4, 4' - ジアミノ - N<sub>4</sub>, N<sub>4</sub>' - ビス(4 - アミノフェニル) - N<sub>4</sub>, N<sub>4</sub>' - ジメチルビフェニル

DA - 9 ; N - 2 - (4 - アミノフェニルエチル) - N - メチルアミン

DA - 10 ; 6, 6' - (ピペラジン - 1, 4 - ジイル) - ビス(ピリジン - 3 - アミン)

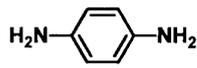
DA - 11 ; 1, 4 - フェノキシレン - ビス(4 - アミノベンゾネート)

DA - 12 ; 4 - アミノフェニル - 3 - (4 - アミノフェニル) - 2 - メチルアクリレート

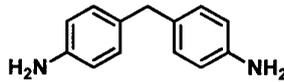
ト

30

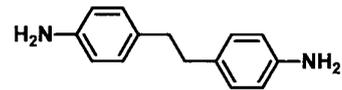
## 【化15】



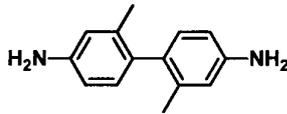
(DA-1)



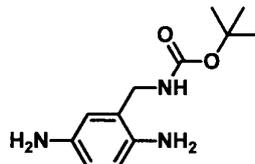
(DA-2)



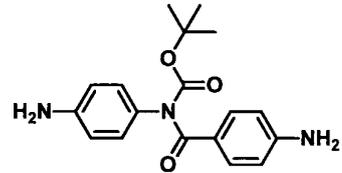
(DA-3)



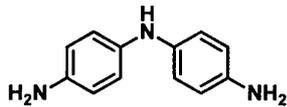
(DA-4)



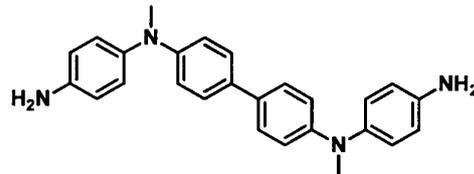
(DA-5)



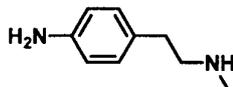
(DA-6)



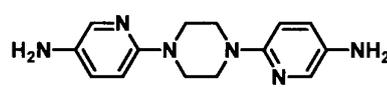
(DA-7)



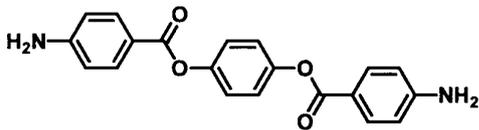
(DA-8)



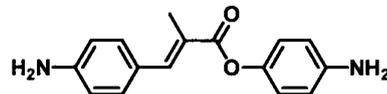
(DA-9)



(DA-10)



(DA-11)



(DA-12)

## 【0087】

(末端修飾剤)

EC-1; メタクリロイルクロリド

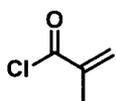
EC-2; 2-フランカルボニルクロリド

EC-3; フルフリルアミン

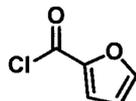
EC-4; 2-アミノエタンチオール

EC-5; N-(tert-ブトキシカルボニル)-1,2-ジアミノエタン

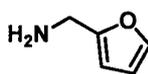
## 【化16】



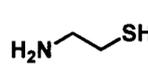
(EC-1)



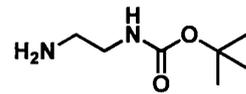
(EC-2)



(EC-3)



(EC-4)



(EC-5)

## 【0088】

(イミド化促進剤)

I-1; 3-(2-ヒドロキシフェニル)-N-(ピリジン-3-イルメチル)プロパンアミド

I-2; N-(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

(官能性シラン化合物)

S-1; 3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

(エポキシ基含有化合物)

CL-1; N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタ

10

20

30

40

50

ン

CL - 2 ; N , N , N ' , N ' - テトラキス ( 2 - ヒドロキシエチル ) エチレンジアミン  
( 脱水触媒 )

DMT - MM ; 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

( 溶剤 )

NMP ; N - メチル - 2 - ピロリドン

BL ; - ブチロラクトン

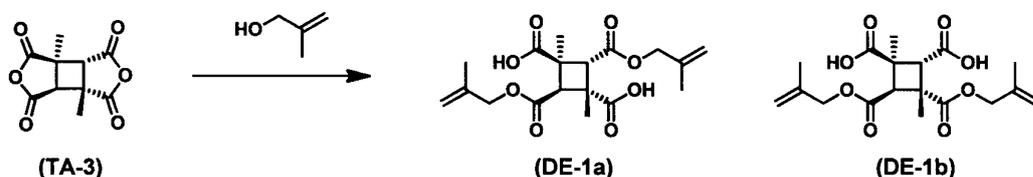
BC ; プチルセロソルブ

【 0 0 8 9 】

[ 実施例 1 a ]

窒素導入管、還流冷却管、及び温度計を備えた 200 mL 三口フラスコに、TA - 3 を 22.42 g ( 100 mmol )、テトラヒドロフランを 100 mL、ピリジン を 0.79 g ( 10.0 mmol ) 入れ、窒素気流下で撹拌して懸濁させた。この懸濁液に -メタリルアルコール 15.14 g ( 210 mmol ) を加え、室温で 2 時間撹拌した。さらに 60 で 8 時間反応させ、無色透明な溶液を得た。この反応溶液を 60 で減圧濃縮し、さらに真空乾燥し、下記式 ( DE - 1 a ) で表される化合物と下記式 ( DE - 1 b ) で表される化合物との混合物 ( 以下、DE - 1 a / b という ) 36.84 g を得た。

【 化 1 7 】



【 0 0 9 0 】

[ 実施例 2 a ]

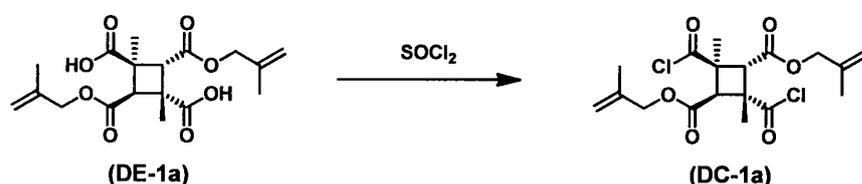
窒素導入管及び還流冷却管を備えた 100 mL ナスフラスコに、DE - 1 a / b を 18.42 g ( 50.0 mmol )、トルエンを 100 mL 入れ、80 で 30 分間撹拌した。その後、撹拌しながら室温まで冷却し、さらに室温で 30 分間撹拌した。得られた懸濁液をろ過し、トルエン 5 mL で 2 回洗浄した。得られた固体を 60 で真空乾燥し、白色粉末の DE - 1 a 15.47 g を得た ( 42.0 mmol、収率 84% )。

【 0 0 9 1 】

[ 実施例 3 a ]

窒素導入管、還流冷却管、及び温度計を備えた 500 mL 三口フラスコに、DE - 1 a を 14.74 g ( 40.0 mmol )、ヘプタンを 80 mL、ピリジン を 0.032 g ( 0.40 mmol ) 入れ、窒素気流下 75 で撹拌した。塩化チオニル 14.28 g ( 120 mmol ) を 20 分かけてゆっくり滴下し、反応の進行に伴う発泡を確認した。滴下終了後、75 で 2 時間反応させ、無色透明な溶液を得た。この反応溶液を 60 で減圧濃縮し、過剰の塩化チオニルを留去した。得られた液体にヘプタン 80 mL を加えて室温で撹拌し、析出した不溶分をろ過により除去した。このろ液を 60 で減圧濃縮し、さらに高真空下 60 で 4 時間乾燥し、無色透明液体の下記式 ( DC - 1 a ) で表される化合物 15.89 g を得た ( 39.2 mmol、収率 98% )。

【 化 1 8 】



【 0 0 9 2 】

[ 実施例 4 a ]

10

20

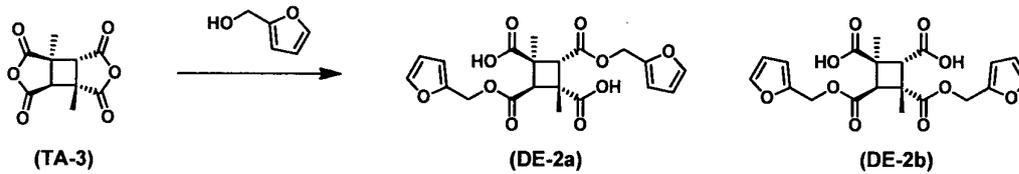
30

40

50

- メタリルアルコール 15.14 g (210 mmol) をフルフリルアルコール 20.60 g (210 mmol) に変更した以外は実施例 1 a と同様にして、下記式 (DE-2a) で表される化合物と下記式 (DE-2b) で表される化合物との混合物 (以下、DE-2a/b という) 42.04 g を得た。

【化 19】



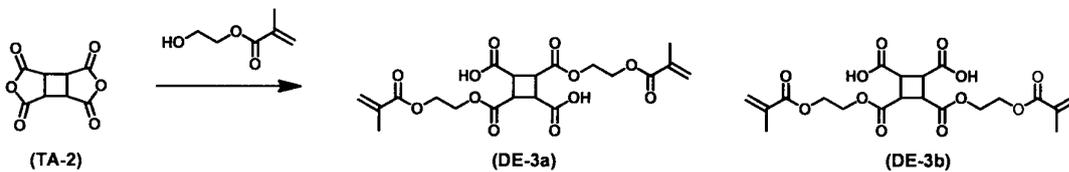
10

【0093】

[実施例 5 a]

窒素導入管、還流冷却管、及び温度計を備えた 100 mL 三口フラスコに、TA-2 を 9.81 g (50 mmol)、テトラヒドロフランを 50 mL、ピリジン を 0.40 g (5.0 mmol) 入れ、窒素気流下で撹拌して懸濁させた。この懸濁液にメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 13.66 g (105 mmol) を加え、室温で 2 時間撹拌した。さらに 40 °C で 24 時間反応させ、無色透明な溶液を得た。この反応溶液を 40 °C で減圧濃縮し、さらに真空乾燥し、下記式 (DE-3a) で表される化合物と下記式 (DE-3b) で表される化合物との混合物 (以下、DE-3a/b という) 22.82 g を得た。

【化 20】



20

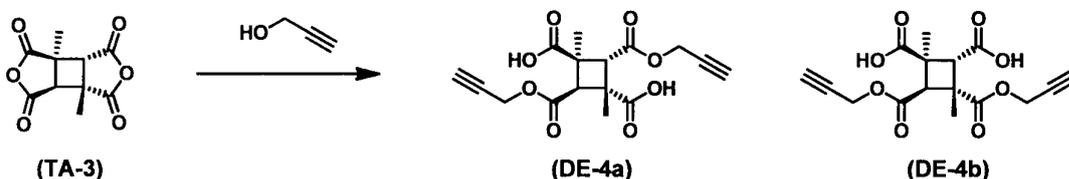
【0094】

[実施例 6 a]

- メタリルアルコール 15.14 g (210 mmol) をプロパルギルアルコール 11.77 g (210 mmol) に変更した以外は実施例 1 a と同様にして、下記式 (DE-4a) で表される化合物と下記式 (DE-4b) で表される化合物との混合物 (以下、DE-4a/b という) 33.63 g を得た。

30

【化 21】



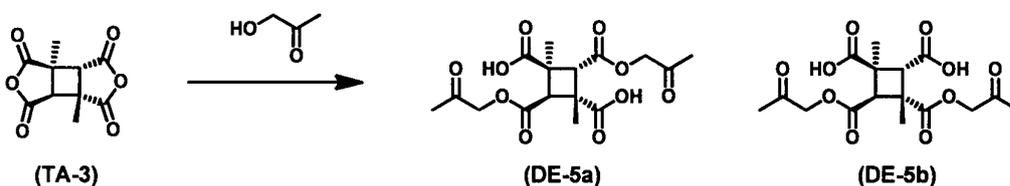
【0095】

[実施例 7 a]

- メタリルアルコール 15.14 g (210 mmol) をヒドロキシアセトン 15.56 g (210 mmol) に変更した以外は実施例 1 a と同様にして、下記式 (DE-5a) で表される化合物と下記式 (DE-5b) で表される化合物との混合物 (以下、DE-5a/b という) 37.23 g を得た。

40

【化 22】



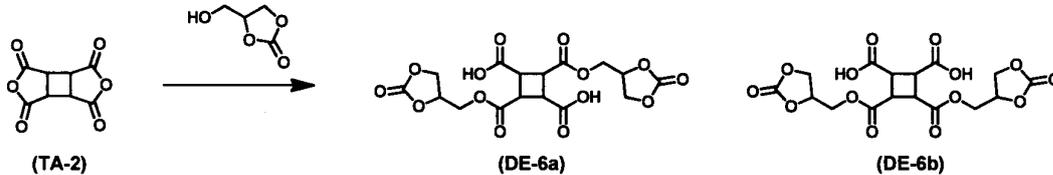
50

## 【0096】

## [実施例8a]

メタクリル酸2-ヒドロキシエチル13.66g(105mmol)をグリセロール1,2-カルボナート12.40g(105mmol)に変更した以外は実施例5aと同様にして、下記式(DE-6a)で表される化合物と下記式(DE-6b)で表される化合物との混合物(以下、DE-6a/bという)21.61gを得た。

## 【化23】



10

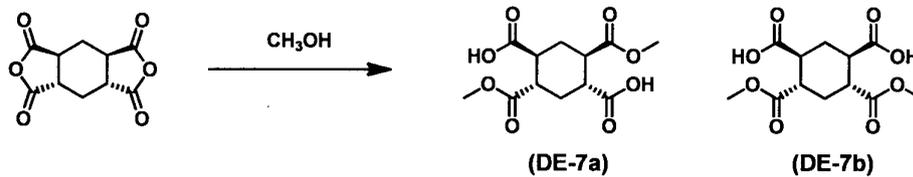
## 【0097】

## [合成例9]

窒素導入管、還流冷却管、及び温度計を備えた100mL三口フラスコに、1S, 2S, 4R, 5R-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を9.81g(50mmol)、テトラヒドロフランを50mL、ピリジンを0.40g(5.0mmol)入れ、窒素気流下で撹拌して懸濁させた。この懸濁液にメタノール6.4g(200mmol)を加え、室温で24時間撹拌し、無色透明な溶液を得た。この反応溶液を60で減圧濃縮し、さらに真空乾燥し、下記式(DE-7a)で表される化合物と下記式(DE-7b)で表される化合物との混合物(以下、DE-7a/bという)14.41gを得た。

20

## 【化24】

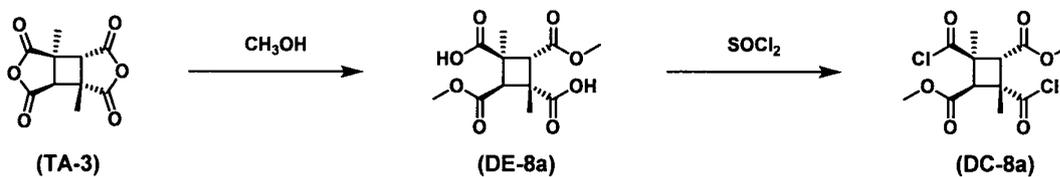


## 【0098】

## [合成例10]

国際公開第2010/092989号の実施例4に記載の方法に従い、下記式(DE-8a)で表される化合物を合成した。また、国際公開第2010/092989号の実施例47に記載の方法に従い、下記式(DC-8a)で表される化合物を合成した。

## 【化25】



30

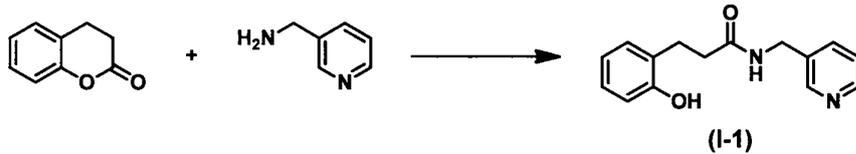
## 【0099】

## [合成例11]

窒素導入管、還流冷却管、及び温度計を備えた50mLのナスフラスコに、3,4-ジヒドロクマリンを1.63g(11.0mmol)、3-(アミノメチル)ピリジンを1.08g(10.0mmol)、テトラヒドロフランを10mL入れ、窒素気流下80で3時間加熱還流した。この反応溶液にヘプタン40mLを加えて生成物を析出させ、ろ過した。得られた固体をヘプタンで洗浄、減圧乾燥し、3-(2-ヒドロキシフェニル)-N-(ピリジン-3-イルメチル)プロパンアミド2.51g(9.8mmol)を得た。

40

## 【化 2 6】



## 【 0 1 0 0】

## [ 合成例 1 2 ]

国際公開第 2 0 1 1 / 1 1 5 1 1 8 号の合成例 7 に記載の方法に従い、N - ( t e r t - ブトキシカルボニル ) - 2 , 5 - ジアミノベンジルアミンを合成した。

10

## 【 0 1 0 1】

## [ 実施例 1 ]

窒素導入管及び温度計を備えた 5 0 m L 三口フラスコに、D E - 1 a / b を 3 . 5 4 g ( 9 . 6 m m o l )、D A - 1 を 1 . 0 8 g ( 1 0 . 0 m m o l )、NMP を 3 1 . 0 g、トリエチルアミンを 0 . 5 1 g ( 5 . 0 m m o l ) 入れ、約 1 0 ℃ に冷却し、トリアジン系脱水縮合剤である DMT - MM を 8 . 3 0 g ( 3 0 . 0 m m o l ) 加え、窒素気流下室温で 2 4 時間反応させた。得られた重合溶液を NMP により希釈し、メタノール中に撹拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、メタノール中で撹拌洗浄を 2 回繰り返し、6 0 ℃ で真空乾燥し、白色粉末のポリアミック酸エステル ( P A E - 1 ) を得た。この重合体の数平均分子量  $M_n$  は 1 1 , 0 0 0、分子量分布  $M_w / M_n$  は 3 . 0

20

## 【 0 1 0 2】

## [ 実施例 2 ]

D E - 1 a / b を D E - 1 a 3 . 5 4 g ( 9 . 6 m m o l ) に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリアミック酸エステル ( P A E - 2 ) を得た。この重合体の数平均分子量  $M_n$  は 1 2 , 0 0 0、分子量分布  $M_w / M_n$  は 4 . 1 であった。

## 【 0 1 0 3】

## [ 実施例 3 ]

D E - 1 a / b を D E - 1 a 2 . 8 3 ( 7 . 6 8 m m o l ) 及び D E - 7 a / b 0 . 5 5 3 g ( 1 . 9 2 m m o l ) に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリアミック酸エステル ( P A E - 3 ) を得た。この重合体の数平均分子量  $M_n$  は 2 1 , 0 0 0、分子量分布  $M_w / M_n$  は 3 . 5 であった。

30

## 【 0 1 0 4】

## [ 実施例 4 ]

窒素導入管及び温度計を備えた 5 0 m L 三口フラスコに、D A - 1 を 1 . 0 3 g ( 9 . 5 m m o l )、D A - 3 を 0 . 1 0 6 g ( 0 . 5 0 m m o l )、NMP を 2 0 . 0 g 入れ、約 1 0 ℃ に冷却し、ジアミン溶液を調製した。ここに、D C - 1 a 3 . 8 9 g ( 9 . 6 m m o l ) をピリジン 1 . 9 0 g ( 2 1 . 6 m m o l ) 及び B L 2 0 . 0 g に予め溶解させて調製した酸クロライド溶液を加え、窒素気流下室温で 4 時間反応させた。この重合溶液に E C - 1 を 0 . 2 0 9 g ( 2 . 0 m m o l ) 加えて、さらに 4 時間反応させた。得られた重合溶液を B L により希釈し、脱イオン水中に撹拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、イソプロパノール中で撹拌洗浄を 2 回繰り返し、6 0 ℃ で真空乾燥し、白色粉末のポリアミック酸エステル ( P A E - 4 ) を得た。この重合体の数平均分子量  $M_n$  は 8 , 0 0 0、分子量分布  $M_w / M_n$  は 2 . 1 であった。

40

## 【 0 1 0 5】

## [ 実施例 5 ]

窒素導入管及び温度計を備えた 5 0 m L 三口フラスコに、D A - 1 を 0 . 9 7 3 g ( 9 . 0 m m o l )、D A - 6 を 0 . 3 2 7 g ( 1 . 0 m m o l )、NMP を 2 0 . 0 g 入れ、約 1 0 ℃ に冷却し、ジアミン溶液を調製した。ここに、D C - 1 a 3 . 8 9 g ( 9 . 6 m m o l ) をピリジン 1 . 9 0 g ( 2 1 . 6 m m o l ) 及び B L 2 0 . 0 g に予め溶

50

解させて調製した酸クロライド溶液を加え、窒素気流下室温で4時間反応させた。この重合溶液にEC-2を0.261g(2.0mmol)加えて、さらに4時間反応させた。得られた重合溶液をBLにより希釈し、脱イオン水中に攪拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、イソプロパノール中で攪拌洗浄を2回繰り返し、60で真空乾燥し、白色粉末のポリアミック酸エステル(PAE-5)を得た。この重合体の数平均分子量Mnは25,000、分子量分布Mw/Mnは4.5であった。

## 【0106】

## [実施例6]

窒素導入管及び温度計を備えた50mL三口フラスコに、DE-2a/bを4.04g(9.6mmol)、DA-1を0.995g(9.2mmol)、EC-3を0.078g(0.8mmol)、NMPを31.0g、トリエチルアミンを0.51g(5.0mmol)入れ、約10に冷却し、DMT-MMを8.30g(30.0mmol)加え、窒素気流下室温で24時間反応させた。得られた重合溶液をNMPにより希釈し、メタノール中に攪拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、メタノール中で攪拌洗浄を2回繰り返し、60で真空乾燥し、白色粉末のポリアミック酸エステル(PAE-6)を得た。この重合体の数平均分子量Mnは15,000、分子量分布Mw/Mnは3.2であった。

10

## 【0107】

## [実施例7]

窒素導入管及び温度計を備えた50mL三口フラスコに、DE-3a/bを2.19g(4.8mmol)、DE-8aを1.38g(4.8mmol)、DA-1を1.08g(10.0mmol)、NMPを31.0g、トリエチルアミンを0.51g(5.0mmol)入れ、約10に冷却し、DMT-MMを8.30g(30.0mmol)加え、窒素気流下室温で24時間反応させた。得られた重合溶液をNMPにより希釈し、メタノール中に攪拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、メタノール中で攪拌洗浄を2回繰り返し、60で真空乾燥し、白色粉末のポリアミック酸エステル(PAE-7)を得た。この重合体の数平均分子量Mnは18,000、分子量分布Mw/Mnは1.8であった。

20

## 【0108】

## [実施例8]

窒素導入管及び温度計を備えた50mL三口フラスコに、DE-4a/bを3.23g(9.6mmol)、DA-1を0.995g(9.2mmol)、EC-4を0.062g(0.8mmol)、NMPを31.0g、トリエチルアミンを0.51g(5.0mmol)入れ、約10に冷却し、DMT-MMを8.30g(30.0mmol)加え、窒素気流下室温で24時間反応させた。得られた重合溶液をNMPにより希釈し、メタノール中に攪拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、メタノール中で攪拌洗浄を2回繰り返し、60で真空乾燥し、白色粉末のポリアミック酸エステル(PAE-8)を得た。この重合体の数平均分子量Mnは12,000、分子量分布Mw/Mnは3.3であった。

30

## 【0109】

## [実施例9]

窒素導入管及び温度計を備えた50mL三口フラスコに、DE-5a/bを3.57g(9.6mmol)、DA-1を0.796g(7.36mmol)、DA-5を0.437g(1.84mmol)、EC-5を0.128g(0.80mmol)、NMPを31.0g、トリエチルアミンを0.51g(5.0mmol)入れ、約10に冷却し、DMT-MMを8.30g(30.0mmol)加え、窒素気流下室温で24時間反応させた。得られた重合溶液をNMPにより希釈し、メタノール中に攪拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、メタノール中で攪拌洗浄を2回繰り返し、60で真空乾燥し、白色粉末のポリアミック酸エステル(PAE-9)を得た。この重合体の数平均分子量Mnは12,000、分子量分布Mw/Mnは3.5であった。

40

50

## 【0110】

## [実施例10]

窒素導入管及び温度計を備えた50mL三口フラスコに、DE-6a/bを2.08g(4.8mmol)、DE-8aを1.38g(4.8mmol)、DA-1を0.796g(7.36mmol)、DA-5を0.437g(1.84mmol)、EC-5を0.128g(0.80mmol)、NMPを31.0g、トリエチルアミンを0.51g(5.0mmol)入れ、約10℃に冷却し、DMT-MMを8.30g(30.0mmol)加え、窒素気流下室温で24時間反応させた。得られた重合溶液をNMPにより希釈し、メタノール中に攪拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、メタノール中で攪拌洗浄を2回繰り返し、60℃で真空乾燥し、白色粉末のポリアミック酸エステル(PAE-9)を得た。この重合体の数平均分子量Mnは20,000、分子量分布Mw/Mnは3.0であった。

10

## 【0111】

## [合成例13]

窒素導入管及び温度計を備えた50mL三口フラスコに、DA-1を1.08g(10.0mmol)、NMPを16.0g入れ、約10℃に冷却し、ジアミン溶液を調製した。ここに、DC-8a 3.12g(9.6mmol)をピリジン1.90g(21.6mmol)及びBL16.0gに予め溶解させて調製した酸クロライド溶液を加え、窒素気流下室温で4時間反応させた。得られた重合溶液をBLにより希釈し、脱イオン水中に攪拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、イソプロパノール中で攪拌洗浄を2回繰り返し、60℃で真空乾燥し、白色粉末のポリアミック酸エステル(PAE-11)を得た。この重合体の数平均分子量Mnは19,000、分子量分布Mw/Mnは1.5であった。

20

## 【0112】

## [合成例14]

テトラカルボン酸二無水物としてTA-3を100モル部、ジアミンとしてDA-1を100モル部、NMPに溶解し、室温で6時間反応を行い、ポリアミック酸(PAA-1)を20質量%含有する溶液を得た。

## 【0113】

## [合成例15]

テトラカルボン酸二無水物としてTA-2を100モル部、ジアミンとしてDA-4を100モル部、NMPに溶解し、室温で6時間反応を行い、ポリアミック酸(PAA-2)を20質量%含有する溶液を得た。

30

## 【0114】

## [合成例16]

テトラカルボン酸二無水物としてTA-1を100モル部、ジアミンとしてDA-7を100モル部、NMPに溶解し、室温で6時間反応を行い、ポリアミック酸(PAA-3)を20質量%含有する溶液を得た。

## 【0115】

## [合成例17]

テトラカルボン酸二無水物としてTA-4を100モル部、ジアミンとしてDA-2を80モル部及びDA-8を20モル部、NMPに溶解し、室温で6時間反応を行い、ポリアミック酸(PAA-3)を20質量%含有する溶液を得た。

40

## 【0116】

重合体の合成に使用した化合物の種類及び配合割合を下記表1に示した。なお、下記表1中、「モル比」は、合成に使用した各化合物の使用割合(モル比)を表す(下記表3についても同じ)。

## 【0117】

【 表 1 】

重合体名称	テトラカルボン酸誘導体		ジアミン化合物		末端修飾剤	
	種類	モル比	種類	モル比	種類	モル比
実施例 1	(PAE-1)	100	(DA-1)	100	—	—
実施例 2	(PAE-2)	100	(DA-1)	100	—	—
実施例 3	(PAE-3)	80	(DE-7 a/b)	20	—	—
実施例 4	(PAE-4)	100	(DC-1 a)	95	(DA-3)	5
実施例 5	(PAE-5)	100	(DC-1 a)	90	(DA-6)	10
実施例 6	(PAE-6)	100	(DE-2 a/b)	100	—	—
実施例 7	(PAE-7)	50	(DE-8 a)	50	—	—
実施例 8	(PAE-8)	100	(DE-4 a/b)	100	—	—
実施例 9	(PAE-9)	100	(DE-5 a/b)	80	(DA-5)	20
実施例 10	(PAE-10)	50	(DE-6 a/b)	50	(DA-5)	20
合成例 13	(PAE-11)	100	(DC-8 a)	100	—	—
合成例 14	(PAA-1)	100	(TA-3)	100	—	—
合成例 15	(PAA-2)	100	(TA-2)	100	—	—
合成例 16	(PAA-3)	100	(TA-1)	100	—	—
合成例 17	(PAA-4)	100	(TA-4)	80	(DA-8)	20

【 0 1 1 8 】

10

20

30

40

50

[ 実施例 11 : 光配向 FFS 型液晶表示素子 ]

( 1 ) 液晶配向剤の調製

重合体として実施例 1 で得た重合体 ( PAE - 1 ) を、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( GBL )、N - メチル - 2 - ピロリドン ( NMP ) 及びブチルセロソルブ ( BC ) からなる混合溶媒 ( GBL : NMP : BC = 80 : 10 : 10 ( 質量比 ) ) に溶解し、固形分濃度が 4 . 0 質量% の溶液とした。この溶液を孔径 0 . 2  $\mu$ m のフィルターで濾過することにより液晶配向剤 ( R - 1 ) を調製した。

【 0119 】

( 2 ) 塗布性の評価

上記で調製した液晶配向剤 ( R - 1 ) を、ガラス基板の上にスピナーを用いて塗布し、80 のホットプレートで 1 分間プレベークを行った後、庫内を窒素置換した 230 のオーブンで 30 分間加熱 ( ポストベーク ) することにより、平均膜厚 0 . 1  $\mu$ m の塗膜を形成した。この塗膜を倍率 100 倍及び 10 倍の顕微鏡で観察して膜厚ムラ及びピンホールの有無を調べた。評価は、100 倍の顕微鏡で観察しても膜厚ムラ及びピンホールの双方とも観察されなかった場合を塗布性「良好」、100 倍の顕微鏡では膜厚ムラ及びピンホールの少なくとも一方が観察されたが、10 倍の顕微鏡では膜厚ムラ及びピンホールの双方とも観察されなかった場合を塗布性「可」、10 倍の顕微鏡で膜厚ムラ及びピンホールの少なくとも一方が明確に観察された場合を塗布性「不良」とした。本実施例では、100 倍の顕微鏡でも膜厚ムラ及びピンホールの双方とも観察されず、塗布性は「良好」であった。

【 0120 】

( 3 ) 塗膜中の重合体成分のイミド化率の測定

上記 ( 2 ) で得た塗膜につき、FT - IR 測定における  $1360\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収 ( イミド基の C - N 伸縮振動由来の吸収 ) による吸光度  $A_1$  と、 $1500\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収 ( 芳香環の C = C 伸縮振動由来の吸収 ) による吸光度  $A_2$  から、下記数式 ( 4 ) によりイミド化率 ( % ) を算出した。

$$\text{イミド化率 ( \% )} = \left\{ \left( \frac{A_{1230}}{A_{2230}} \right) / \left( \frac{A_{1300}}{A_{2300}} \right) \right\} \times 100 \quad \dots ( 4 )$$

( 数式 ( 4 ) 中、 $A_{1230}$  及び  $A_{2230}$  は、上記 ( 2 ) で得た塗膜の測定結果であり、 $A_{1300}$  及び  $A_{2300}$  は、庫内を窒素置換した 300 のオーブンで 90 分間加熱した塗膜の測定結果である。ただし、300 で加熱した塗膜のイミド化率が 100 % であるとした。 )

その結果、この塗膜のイミド化率は 30 % であった。

【 0121 】

( 4 ) 密着性

上記 ( 2 ) で製造した塗膜を用いて、液晶配向剤により形成した塗膜と基板との密着性について評価した。まず、ガイドの付いた等間隔スペーサーを用い、カッターナイフにより塗膜に切り込みを入れ、1 cm  $\times$  1 cm の範囲内に 10 個  $\times$  10 個の格子パターンを形成した。各切込みの深さは、塗膜の中ほどまで達するようにした。次いで、上記格子パターンの全面を覆うようにセロハンテープを密着させた後、該セロハンテープを引き剥がした。引き剥がし後の格子パターンの切込み部をクロスニコル下における目視によって観察して密着性を評価した。評価は、切込み線に沿った部分及び格子パターンの交差部分に剥離が確認されなかった場合を密着性「 $\square$ 」、上記部分に剥離が観察された格子目の個数が、格子パターン全体の個数に対して 15 % 未満の場合を密着性「○」、15 % 以上 20 % 未満であった場合を密着性「 $\square$ 」、20 % 以上であった場合を「x」として行った。その結果、この塗膜は密着性「 $\square$ 」であった。

【 0122 】

( 5 ) 光配向法による液晶表示素子の製造

平板電極、絶縁層及び櫛歯状電極がこの順で片面に積層されたガラス基板と、電極が設けられていない対向ガラス基板とのそれぞれの面上に、上記で調製した液晶配向剤 ( R -

1) を膜厚が  $0.1 \mu\text{m}$  になるようにスピナーを用いて塗布し、 $80^\circ\text{C}$  のホットプレートで1分、 $200^\circ\text{C}$  のクリーンオーブンで1時間乾燥して塗膜を形成した。この塗膜表面に、Hg-Xeランプを用いて、 $254\text{nm}$ の輝線を含む偏光の紫外線  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$  を基板法線方向から照射し、液晶配向膜を形成した。次に、上記光照射処理を行った一对の基板について、液晶配向膜を形成した面の縁に液晶注入口を残して直径  $5.5 \mu\text{m}$  の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、光照射時の偏光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように基板を重ね合わせて圧着し、 $150^\circ\text{C}$  で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、一对の基板間に液晶注入口よりネマチック液晶(メルク社製、MLC-7028)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを  $150^\circ\text{C}$  で加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に偏光板を貼り合わせて横電界(FFS)方式液晶表示素子を作製した。

10

## 【0123】

## (6) 液晶配向性の評価

上記(5)で製造した液晶表示素子につき、 $5\text{V}$ の電圧をON・OFF(印加・解除)したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を顕微鏡によって倍率50倍で観察した。評価は、異常ドメインが観察されなかった場合を液晶配向性「良好」とし、異常ドメインが観察された場合を液晶配向性「不良」とした。その結果、この実施例では「良好」の評価であった。

## 【0124】

## (7) 駆動ストレス後のコントラスト評価(AC残像特性の評価)

基板の外側両面に偏光板を貼り合わせなかった点以外は上記(5)と同様の操作を行い、FFS型液晶セルを作製した。このFFS型液晶セルにつき、交流電圧  $10\text{V}$  で30時間駆動した後に、光源と光量検出器の間に偏光子と検光子を配置した装置を使用して、下記数式(2)で表される最小相対透過率(%)を測定した。

20

$$\text{最小相対透過率}(\%) = (B_0 - B_{100}) / (B_{100} - B_0) \times 100 \quad \dots (2)$$

(数式(2)中、 $B_0$ は、ブランクでクロスニコル下の光の透過量である。 $B_{100}$ は、ブランクでパラニコル下の光の透過量である。は、クロスニコル下で偏光子と検光子の間に液晶表示素子を挟み最小となる光透過量である。)

暗状態の黒レベルは液晶表示素子の最小相対透過率で表され、FFS型液晶表示素子では暗状態での黒レベルが小さいほどコントラストが優れる。最小相対透過率が  $1.0\%$  未満のものをAC残像特性「 $\square$ 」とし、 $1.0\%$ 以上 $1.5\%$ 未満のものを「○」とし、 $1.5\%$ 以上 $2.0\%$ 未満のものを「 $\square$ 」、 $2.0\%$ 以上のものを「x」とした。その結果、この実施例では「 $\square$ 」の評価であった。

30

## 【0125】

## (8) 微小輝点観察(耐熱信頼性試験)

微小輝点の評価は、基板の外側両面に偏光板を貼り合わせなかった点以外は上記(5)と同様の操作を行い製造した液晶セルを  $100^\circ\text{C}$  の恒温槽に21日間保管した後、液晶セル中の微小輝点の有無を顕微鏡にて観察することにより行った。光配向処理のための光照射によって生成した分解物が膜中に残ったままの場合、液晶表示素子を高温環境下に長時間曝すことによって分解物が膜表面にブリードアウトし、液晶中で徐々に結晶化し、微小輝点として観察されることが分かっている。なお、観察領域は、 $680 \mu\text{m} \times 680 \mu\text{m}$ 、顕微鏡倍率は100倍にて行った。評価は、微小輝点が観察されない場合は「 $\square$ 」とし、微小輝点の数が1点又は2点観察された場合は「 $\square$ 」とし、微小輝点の数が3点以上5点以下観察された場合は「x」とし、微小輝点が6点以上観察された場合は「xx」とした。その結果、この実施例では「 $\square$ 」の評価であった。

40

## 【0126】

## [実施例12~22、比較例1~3]

上記実施例11において、液晶配向剤に含有させる重合体及び添加剤の種類及び配合比率を下記表2に示す通りに変更したほかは実施例11と同様にして液晶配向剤を調製する

50

とともに、F F S型液晶表示素子又は液晶セルを製造して各種評価を行った。評価結果は下記表2に示した。なお、表2中、液晶配向剤中の重合体1及び重合体2の配合比率は固形分換算の質量部により示し、添加剤1及び添加剤2の配合比率は、重合体1及び重合体2の固形分質量の合計を100質量部としたときの質量部により示した。

【0127】

【 表 2 】

	液晶配向剤				液晶配向膜				液晶セル		
	重合体1 【質量部】	重合体2 【質量部】	添加剤1 【質量部】	添加剤2 【質量部】	塗布性	イミド化率	密着性	液晶配向性	AC残像特性	耐熱性 (微小輝点観察)	
実施例 1 1	(PAE-1) 100部	—	—	—	良好	30%	△	良好	△	○	
実施例 1 2	(PAE-2) 100部	—	(I-1) 20部	—	良好	82%	△	良好	◎	○	
実施例 1 3	(PAE-3) 100部	—	(I-2) 20部	—	良好	70%	△	良好	○	○	
実施例 1 4	(PAE-4) 20部	(PAA-2) 80部	(I-1) 20部	(S-1) 1部	良好	81%	◎	良好	◎	◎	
実施例 1 5	(PAE-4) 40部	(PAA-3) 60部	(I-1) 20部	—	良好	85%	◎	良好	◎	◎	
実施例 1 6	(PAE-4) 40部	(PAA-4) 60部	(I-1) 20部	(S-1) 1部	良好	86%	◎	良好	◎	◎	
実施例 1 7	(PAE-5) 40部	(PAA-2) 60部	(I-1) 20部	(S-1) 1部	良好	89%	◎	良好	◎	◎	
実施例 1 8	(PAE-6) 40部	(PAA-2) 60部	(I-1) 20部	(S-1) 1部	良好	83%	◎	良好	◎	◎	
実施例 1 9	(PAE-7) 40部	(PAA-2) 60部	(I-1) 20部	—	良好	84%	◎	良好	○	○	
実施例 2 0	(PAE-8) 40部	(PAA-2) 60部	(I-1) 20部	—	良好	78%	◎	良好	◎	○	
実施例 2 1	(PAE-9) 40部	(PAA-2) 60部	(I-1) 20部	—	良好	80%	◎	良好	◎	○	
実施例 2 2	(PAE-10) 40部	(PAA-2) 60部	(I-1) 20部	—	良好	80%	◎	良好	○	○	
比較例 1	(PAA-1) 100部	—	—	—	良好	39%	△	不良	△	××	
比較例 2	(PAE-11) 100部	—	(I-2) 20部	—	良好	67%	△	良好	◎	×	
比較例 3	(PAE-11) 40部	(PAA-3) 60部	(I-2) 20部	—	可	65%	○	良好	◎	×	

【 0 1 2 8 】

10

20

30

40

50

実施例 11 ~ 22 では、液晶配向剤の塗布性及び密着性、並びに液晶表示素子における液晶配向性、AC 残像特性及び耐熱性のバランスが取れていた。特に、実施例 14 ~ 18、20、21 では、上記特性がいずれも「良好」、「 $\Delta$ 」又は「 $\square$ 」の結果であり、各種特性のバランスに優れていた。また、実施例 19、22 では、AC 残像特性が「 $\square$ 」の評価とやや劣る結果であったものの、塗布性や液晶配向性、耐熱性については他の実施例と同様に良好な結果であった。これに対し、比較例 1 ~ 3 は、複数の評価項目において実施例より劣る結果であった。

また、実施例 12 ~ 22 と比較例 1 を比較すると、実施例の方が、高イミド化率を示し、AC 残像特性が良好となった。これは、おそらくイミド化率が高くなることで、液晶との相互作用が高まり、液晶配向性が改善されたことによるものと考えられる。

10

また、比較例 1 の結果より、ポリアミック酸では光分解性が低く、同等の偏光紫外線の露光量では液晶配向性が不良となることが分かった。

さらに、実施例 14 ~ 18、20 ~ 22 と、比較例 3 との対比により、末端を修飾したポリアミック酸エステルと、ポリアミック酸を含有する液晶配向剤は、ポリアミック酸エステルとポリアミック酸の相分離に由来する微小凹凸が抑制され塗布性が良好になったものと考えられる。

以上の実施例 11 ~ 22 と比較例 1 ~ 3 の結果より、反応性基を側鎖に有するポリアミック酸エステルを含有する液晶配向剤によれば、光配向処理後に膜中の分解物を洗い流すための洗浄処理を行わなくても耐熱性（特に、長期耐熱性）が良好であることが分かった。実施例 14 ~ 18 では、長期耐熱性が特に優れており、微小輝点の原因物質である光分解物の拡散及び/又は結晶化を抑制していることが示唆された。

20

【0129】

[合成例 18 ~ 22]

テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の種類及び量を表 3 に示す通りに変更した以外は合成例 14 と同様にして、ポリアミック酸 (PAA-5 ~ PAA-9) を含有する溶液を得た。

【0130】

[実施例 23]

窒素導入管及び温度計を備えた 50 mL 三口フラスコに、DA-1 を 1.08 g (10.0 mmol)、NMP を 20.0 g 入れ、約 10  $^{\circ}$ C に冷却し、ジアミン溶液を調製した。ここに、DC-1a 3.89 g (9.6 mmol) をピリジン 1.90 g (21.6 mmol) 及び BL 20.0 g に予め溶解させて調製した酸クロライド溶液を加え、窒素気流下室温で 4 時間反応させた。得られた重合溶液を BL により希釈し、脱イオン水中に攪拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、イソプロパノール中で攪拌洗浄を 2 回繰り返して、60  $^{\circ}$ C で真空乾燥し、白色粉末のポリアミック酸エステル (PAE-12) を得た。この重合体の数平均分子量  $M_n$  は 20,000、分子量分布  $M_w/M_n$  は 3.20 であった。

30

[実施例 24 ~ 27]

テトラカルボン酸誘導体及びジアミン化合物の種類及び量を下記表 3 に示す通りに変更した以外は実施例 23 と同様にして、ポリアミック酸エステル (PAE-13 ~ PAE-16) を得た。重合体 (PAE-13) の数平均分子量  $M_n$  は 22,000、分子量分布  $M_w/M_n$  は 3.90 であり、重合体 (PAE-14) の数平均分子量  $M_n$  は 30,000、分子量分布  $M_w/M_n$  は 4.10 であった。重合体 (PAE-15) の数平均分子量  $M_n$  は 11,000、分子量分布  $M_w/M_n$  は 3.00 であり、重合体 (PAE-16) の数平均分子量  $M_n$  は 10,000、分子量分布  $M_w/M_n$  は 2.90 であった。

40

【0131】

[実施例 28]

国際公開第 2015/152174 号の合成例 4 に記載の方法を参考にして、下記の方法によりポリアミック酸エステル-ポリアミック酸共重合体 (PAE-17) を合成した。

50

窒素導入管及び温度計を備えた100 mL三口フラスコに、DE-1aを3.50 g (9.5 mmol)、NMPを55.4 g加えて攪拌して溶解させた。次いで、トリエチルアミンを2.11 g (20.9 mmol)、DA-1を2.05 g (19.0 mmol)添加して攪拌して溶解させた。この溶液を約10 に冷却し、(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を7.28 g (19.0 mmol)添加し、更にNMPを11.9 g加えて、窒素気流下室温で12時間反応させた。その後、リン酸ジフェニル0.95 g (3.80 mmol)とTA-3を2.00 g (8.93 mmol)添加し、更にNMPを11.9 g加えて、窒素気流下室温で12時間反応させた。得られた重合溶液をメタノール中(600 g)に攪拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、メタノール中で攪拌洗浄を2回繰り返した後、60

10

で真空乾燥して、ポリアミック酸エステル-ポリアミック酸共重合体(PAE-17)の粉末を得た。この重合体の数平均分子量 $M_n$ は20,000、分子量分布 $M_w/M_n$ は3.50であった。

【0132】

【 表 3 】

重合体名称	テトラカルボン酸誘導体		ジアミン化合物		末端修飾剤	
	種類	モル比	種類	モル比	種類	モル比
合成例18	(PAA-5)	90	(TA-6)	10	(DA-4)	50
合成例19	(PAA-6)	90	(TA-2)	10	(DA-4)	50
合成例20	(PAA-7)	90	(TA-2)	10	(DA-4)	50
合成例21	(PAA-8)	90	(TA-2)	10	(DA-4)	50
合成例22	(PAA-9)	90	(TA-2)	10	(DA-4)	50
実施例23	(PAE-12)	100	(DC-1a)	—	(DA-1)	100
実施例24	(PAE-13)	100	(DC-1a)	—	(DA-11)	100
実施例25	(PAE-14)	100	(DC-1a)	—	(DA-12)	100
実施例26	(PAE-15)	100	(DC-1a)	—	(DA-1)	80
実施例27	(PAE-16)	100	(DC-1a)	—	(DA-1)	50
実施例28	(PAE-17)	80	(TA-3)	20	(DA-1)	100

10

20

30

40

【 0 1 3 3 】

[ 実施例 2 9 ~ 4 1 ]

上記実施例 1 1 において、液晶配向剤に含有させる重合体及び添加剤の種類を下記表 4

50

に示す通りに変更したほかは実施例 1 1 と同様にして液晶配向剤を調製するとともに、F F S 型液晶表示素子又は液晶セルを製造して各種評価を行った。評価結果は下記表 4 に示した。

【 0 1 3 4 】

【 表 4 】

	液晶配向剤				液晶配向膜			液晶セル		
	重合体1 【質量部】	重合体2 【質量部】	添加剤1 【質量部】	添加剤2 【質量部】	塗布性	イミド化率	密着性	液晶配向性	AC残像特性	耐熱性 (微小輝点観察)
実施例 29	(PAE-12) 10部	(PAA-5) 90部	(I-1) 20部	—	良好	72%	◎	良好	◎	◎
実施例 30	(PAE-12) 10部	(PAA-6) 90部	(I-1) 20部	—	良好	60%	◎	良好	◎	◎
実施例 31	(PAE-12) 10部	(PAA-7) 90部	(I-1) 20部	—	良好	78%	◎	良好	◎	◎
実施例 32	(PAE-12) 10部	(PAA-8) 90部	(I-1) 20部	—	良好	70%	◎	良好	◎	◎
実施例 33	(PAE-12) 10部	(PAA-9) 90部	(I-1) 20部	—	良好	74%	◎	良好	◎	◎
実施例 34	(PAE-13) 10部	(PAA-7) 90部	(I-1) 20部	—	良好	76%	◎	良好	◎	◎
実施例 35	(PAE-14) 10部	(PAA-7) 90部	(I-1) 20部	—	良好	73%	◎	良好	◎	◎
実施例 36	(PAE-15) 10部	(PAA-7) 90部	(I-1) 20部	—	良好	71%	◎	良好	◎	◎
実施例 37	(PAE-16) 10部	(PAA-7) 90部	(I-1) 20部	—	良好	69%	◎	良好	◎	◎
実施例 38	(PAE-17) 10部	(PAA-7) 90部	(I-1) 20部	—	良好	75%	◎	良好	◎	◎
実施例 39	(PAE-12) 100部	—	(I-1) 20部	(CL-1) 20部	良好	89%	○	良好	◎	○
実施例 40	(PAE-12) 100部	—	(I-1) 20部	(CL-2) 20部	良好	86%	○	良好	○	○
実施例 41	(PAE-12) 10部	(PAA-7) 90部	(I-1) 20部	(CL-1) 20部	良好	77%	◎	良好	◎	◎

【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

50

液晶配向剤の塗布性及び密着性並びに液晶表示素子における液晶配向性、A C 残像特性及び耐熱性について、実施例 29 ~ 41 では、いずれも「良好」、「」又は「○」の結果であり、各種特性のバランスが取れていた。中でも、実施例 31 は液晶配向性及び A C 残像特性が特に良好であり、実施例 41 は密着性が特に良好であった。

また、実施例 29 ~ 37 は耐熱性が特に優れており、重合体 1 の比率が 10 部と少ない組成でも良好な液晶配向性及び A C 残像特性を示した。これは、重合体 1 のポリアミック酸エステル疎水性が高く、重合体 2 のポリアミック酸との層分離が促進され、配向膜表層に重合体 1 に由来するポリイミドが偏在しやすいためであると考えられる。また、重合体 1 の比率が少ないと、光分解物の発生量が少なくなるため焼成炉の汚染を低減でき、かつ、配向膜中に残留する光分解物が少なくなるため、高温環境下に曝した場合にも微小輝点の発生が少なく、耐熱性が向上したものと考えられる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 須原 遼  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 安池 伸夫  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 檜下 幸志  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 岡田 敬  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 磯崎 忠昭

- (56)参考文献 特開2016-057605(JP,A)  
特開2016-029465(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1337  
C08G 73/10  
C08L 79/04  
CAplus/REGISTRY(STN)