

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7008946号
(P7008946)

(45)発行日 令和4年2月10日(2022.2.10)

(24)登録日 令和4年1月14日(2022.1.14)

(51)国際特許分類		F I			
G 0 2 F	1/1337(2006.01)	G 0 2 F	1/1337	5 2 5	
G 0 2 F	1/13 (2006.01)	G 0 2 F	1/13	1 0 1	
C 0 8 G	73/10 (2006.01)	C 0 8 G	73/10		
C 0 8 G	59/32 (2006.01)	C 0 8 G	59/32		
G 0 2 F	1/1333(2006.01)	G 0 2 F	1/1333	5 0 0	

請求項の数 7 (全37頁)

(21)出願番号	特願2018-508033(P2018-508033)	(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
(86)(22)出願日	平成29年3月28日(2017.3.28)	(74)代理人	100097102 弁理士 吉澤 敬夫
(86)国際出願番号	PCT/JP2017/012535	(74)代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
(87)国際公開番号	WO2017/170483	(74)代理人	100103447 弁理士 井波 実
(87)国際公開日	平成29年10月5日(2017.10.5)	(74)代理人	100111730 弁理士 伊藤 武泰
審査請求日	令和2年3月12日(2020.3.12)	(74)代理人	100180873 弁理士 田村 慶政
(31)優先権主張番号	特願2016-66421(P2016-66421)	(72)発明者	巴 幸司 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産
(32)優先日	平成28年3月29日(2016.3.29)		最終頁に続く
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(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】

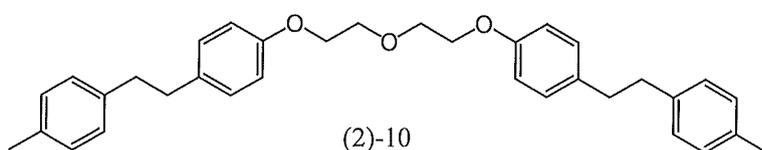
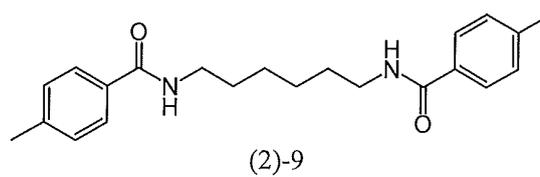
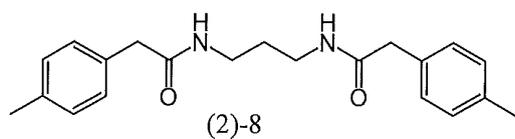
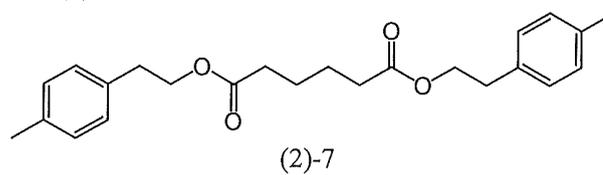
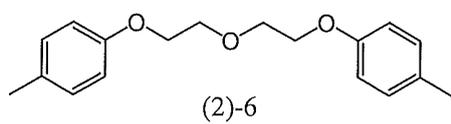
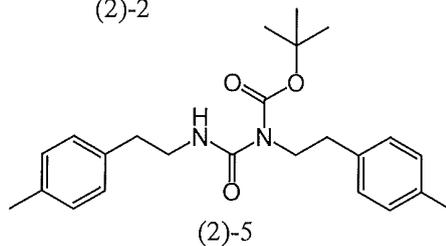
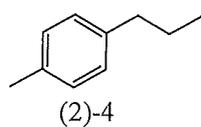
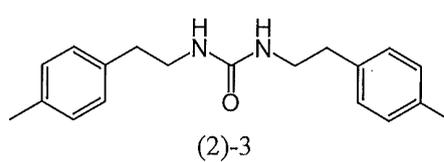
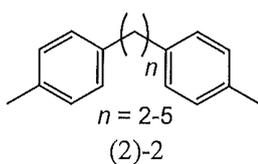
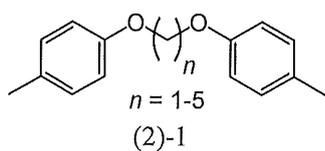
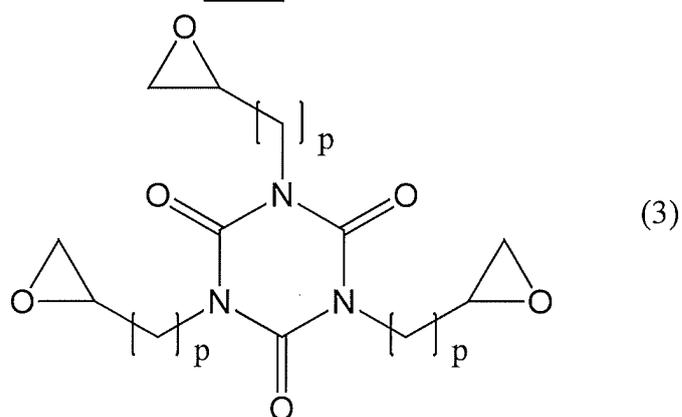
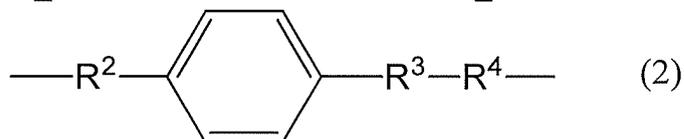
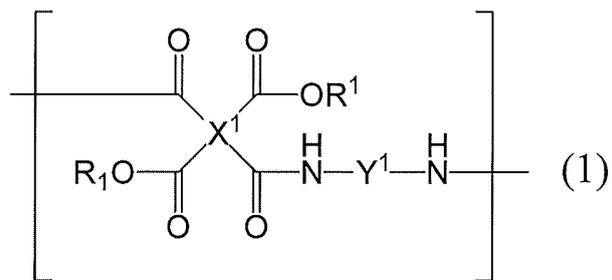
【請求項1】

下記式(1)(式(1)中、X¹はテトラカルボン酸誘導体に由来する4価の有機基であり、Y¹はジアミンに由来し、下記式(2)(式(2)中、R²は単結合又は2価の有機基であり、R³は-(CH₂)_n-で表される構造であり(ただし、nは2~20の整数であり、任意の-CH₂-はそれぞれ隣り合わない条件でエーテル、エステル、アミド、ウレア、カルバメート結合に置き換えられてもよい。)、R⁴は単結合又は2価の有機基であり、ベンゼン環上の任意の水素原子は1価の有機基で置き換えられてもよい。)の構造を有する2価の有機基であり、R¹は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基である)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種を含む重合体、

下記式(3)(式(3)中、pは1~6の整数である)で表される化合物、及び有機溶媒

を含有する液晶配向剤であって、前記式(2)が、下記(2)-1~(2)-10からなる群から選ばれるいずれか1種の構造である、液晶配向剤。

【化 1】



10

20

30

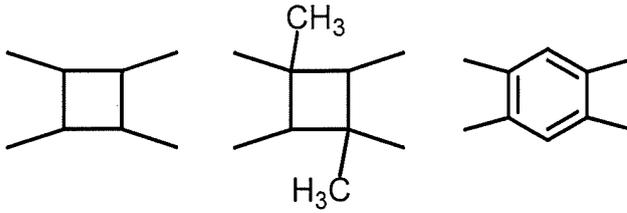
40

50

【請求項 2】

前記式(1)中のX¹が、以下の構造から選ばれる、請求項1に記載の液晶配向剤。

【化 2】



10

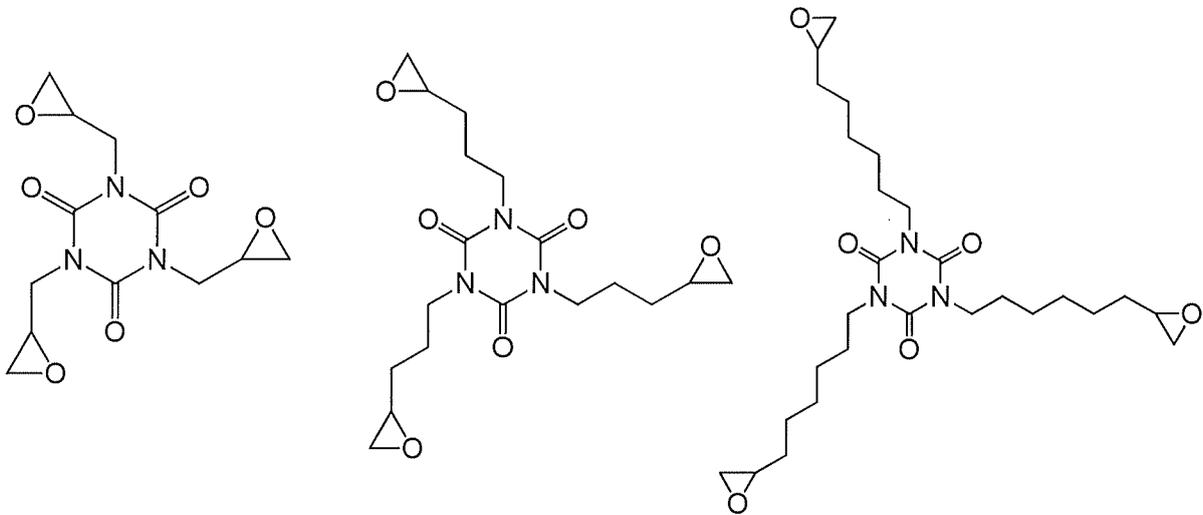
【請求項 3】

上記式(1)で表される構造単位を含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において、上記式(1)で表される構造単位及びそれをイミド化した構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位の比率が、重合体中の全構造単位1モルに対して、20モル%～100モル%である、請求項1又は請求項2に記載の液晶配向剤。

【請求項 4】

上記式(3)の化合物が、以下の構造から選ばれる少なくとも1種である、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【化 3】



20

30

【請求項 5】

上記式(3)で表される化合物が、重合体全体の重量に対して、1～20重量部含有される、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【請求項 6】

請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

【請求項 7】

請求項6に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【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。

【背景技術】

【0002】

液晶配向膜は、液晶表示素子や重合性液晶を用いた位相差板等において、液晶分子の配向を一定方向に制御するための膜である。例えば、液晶表示素子は、液晶層をなす液晶分子

50

が、一对の基板のそれぞれの表面に形成された液晶配向膜で挟まれた構造を有する。そして、液晶表示素子では、液晶分子が、液晶配向膜によってプレチルト角を伴って一定方向に配向し、基板と液晶配向膜との間に設けられた電極への電圧印加により応答をする。その結果、液晶表示素子は、液晶分子の応答による配向変化を利用して所望とする画像の表示を行う。液晶配向膜は、液晶表示素子等において、液晶分子等とともに主要な構成部材となる。

【0003】

液晶配向膜に求められる特性は種々存在する。ラビング処理に対する高い耐性はそのうち重要な特性の一つである。ラビング処理は、液晶表示素子の製造工程において、基板上に形成された高分子膜から液晶配向膜を形成する方法として知られ、現在も工業的に広く用いられている。ラビング処理では、基板上に形成されたポリイミド等の高分子膜に対し、その表面を布で擦る配向処理が行われる。

10

【0004】

こうしたラビング処理においては、液晶配向膜が削れることで発生する粉塵や液晶配向膜に付いた傷が、表示品位を低下させるという問題が知られている。そのため、液晶配向膜にはラビング処理に対する耐性（以下、ラビング耐性とも言う。）が求められている。

【0005】

高いラビング耐性を有する液晶配向膜を形成するための方法としては、テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物とを反応させて得られる重合体及び/またはそのイミド化重合体と、分子内に2個以上のエポキシ基を含有する化合物を含有する液晶配向剤を用いることで、ラビング条件によらず一定のプレチルト角を示す液晶配向膜が得られることが開示されている（特許文献1、2参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開平7-234410号公報
特開平10-338880号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年では、スマートフォン等の液晶表示素子における軽量化、薄型化が急速に進んでいる。それに伴い、液晶パネル製造において、作製後の液晶パネルのガラス基板を研磨する、いわゆる「スリミング工程」が行われることが多い。この工程では、フッ酸などを用いた化学的な方法と、研磨剤を用い物理的に研磨する方法がある。

30

物理的に研磨する場合、研磨に用いる装置によっては、作製した液晶パネルが曲げられることもあり、結果、液晶配向膜に対し、あらゆる方向から応力がかかる。そのため、液晶配向膜の機械的強度が弱い場合、特にカラムスパーサーまわりで膜の破断が起こり、不良の原因となることがある。ラビングに対して十分な耐性を持つこれまでの液晶配向膜も、このスリミング工程に対する耐性が不十分であることが多い。

以上のことから、機械的強度を更に強化した液晶配向膜が求められている。

40

本発明の課題は、機械的強度の高い液晶配向膜及び、それを得るための液晶配向剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記の目的を達成するため、鋭意研究を進めたところ、特定構造の添加剤と特定構造を有するジアミン化合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種類の重合体を含有する液晶配向剤により、上記の目的を達成し得ることを見出した。

かくして、本発明は、下記を要旨とするものである。

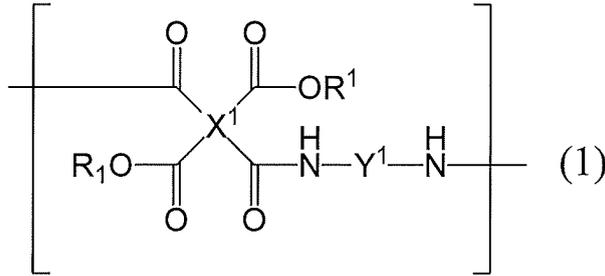
【0009】

50

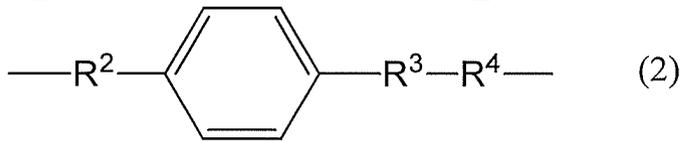
1. 下記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む重合体、下記式(3)で表される化合物、及び有機溶媒を含有する液晶配向剤。

【0010】

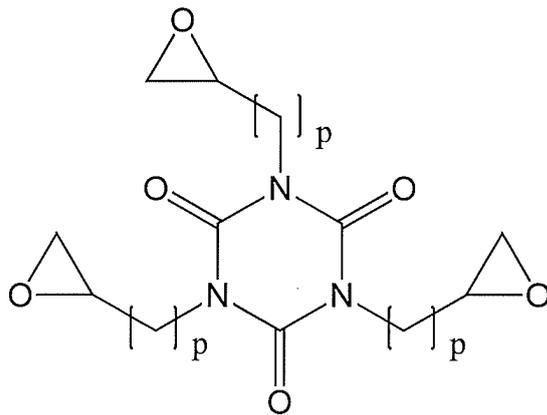
【化1】



10



(2)



(3)

20

【0011】

式(1)中、X¹はテトラカルボン酸誘導体由来する4価の有機基であり、

30

Y¹はジアミン由来し、式(2)の構造を有する2価の有機基であり、

R¹は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基である。

式(2)中、R²は単結合又は2価の有機基であり、R³は-(CH₂)_n-で表される構造であり(ただし、nは2~20の整数であり、任意の-CH₂-はそれぞれ隣り合わない条件でエーテル、エステル、アミド、ウレア、カルバメート結合に置き換えられてもよい。)、R⁴は単結合又は2価の有機基であり、ベンゼン環上の任意の水素原子は1価の有機基で置き換えられてもよい。

式(3)中、pは1~6の整数である。

【発明の効果】

【0012】

40

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、膜の機械的強度と、膜の液晶配向性を両立させることができるため、ラビング工程は元より、スリミング工程に対しても、膜の削れや破断等が発生せず、結果として、良好な表示特性を持つ液晶表示素子を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の液晶配向剤は、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種を含む重合体(以下、特定重合体とも言う。)、上記式(3)で表される化合物(以下、特定化合物とも言う。)及び有機溶媒を含有する液晶配向剤である。以下、各構成要件につき詳述す

50

る。

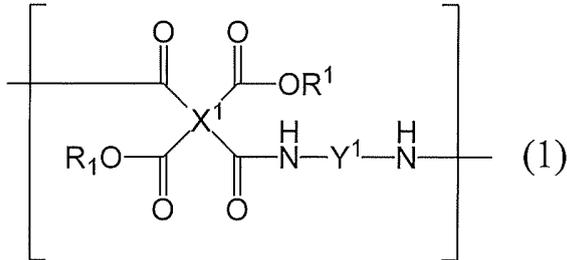
【0014】

< 特定重合体 >

本発明の液晶配向剤に含有される特定重合体とは、下記式(1)の構造単位を含有する重合体である。

【0015】

【化2】



10

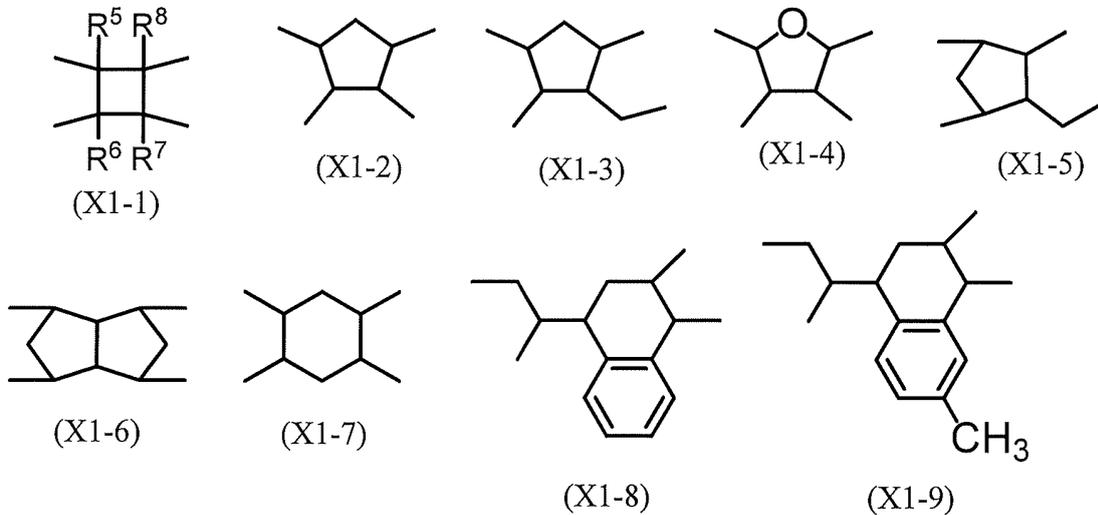
【0016】

式(1)中、X1はテトラカルボン酸誘導体由来する4価の有機基である。具体的な構造としては、下記式(X1-1)~(X1-45)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類である。

20

【0017】

【化3】



30

【0018】

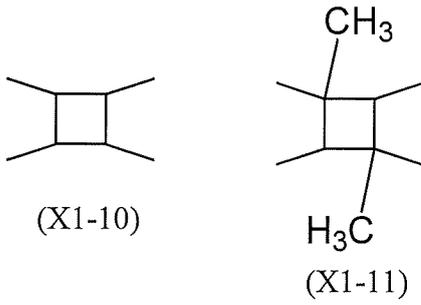
式(X1-1)において、R5、R6、R7、及びR8はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、アルキニル基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよい。液晶配向性の観点から、R5、R6、R7、及びR8は、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、又はエチル基が好ましく、水素原子、又はメチル基がより好ましく、さらに好ましくは、下記式(X1-10)~(X1-11)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類である。

40

【0019】

50

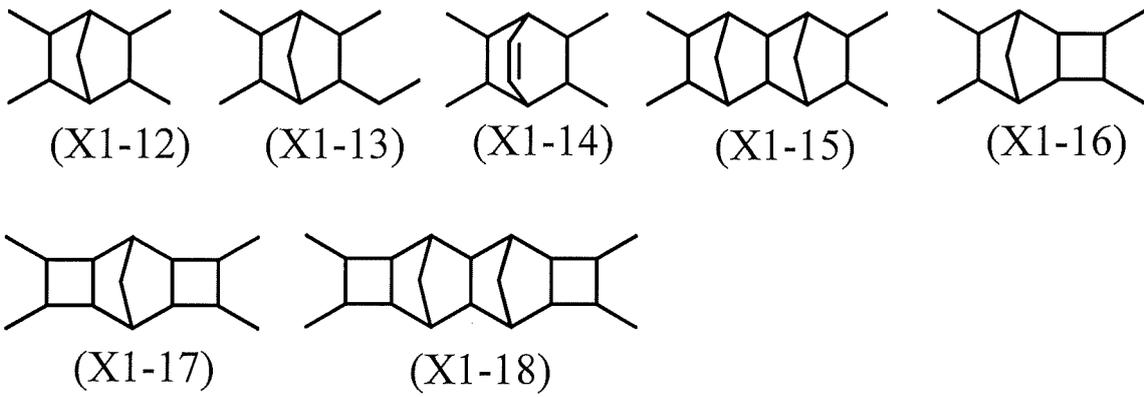
【化 4】



10

【 0 0 2 0 】

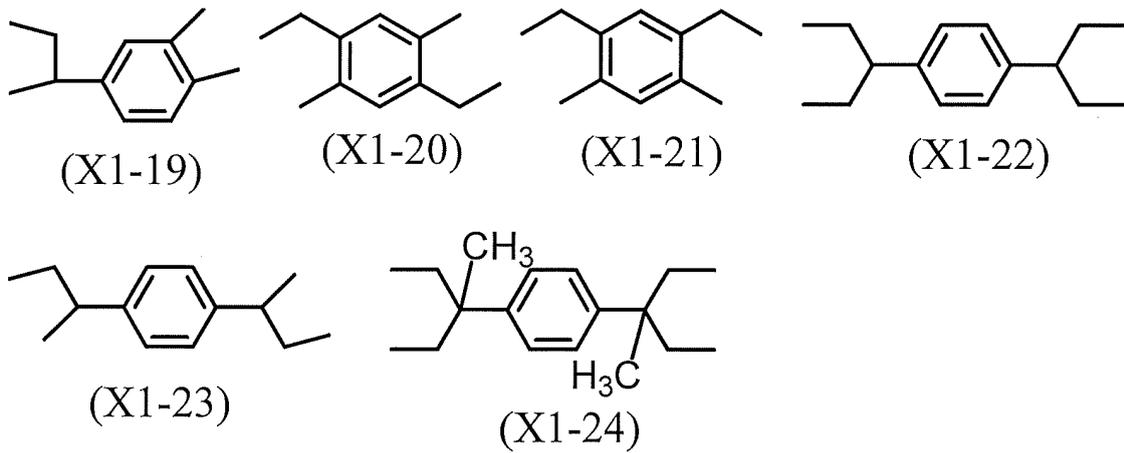
【化 5】



20

【 0 0 2 1 】

【化 6】



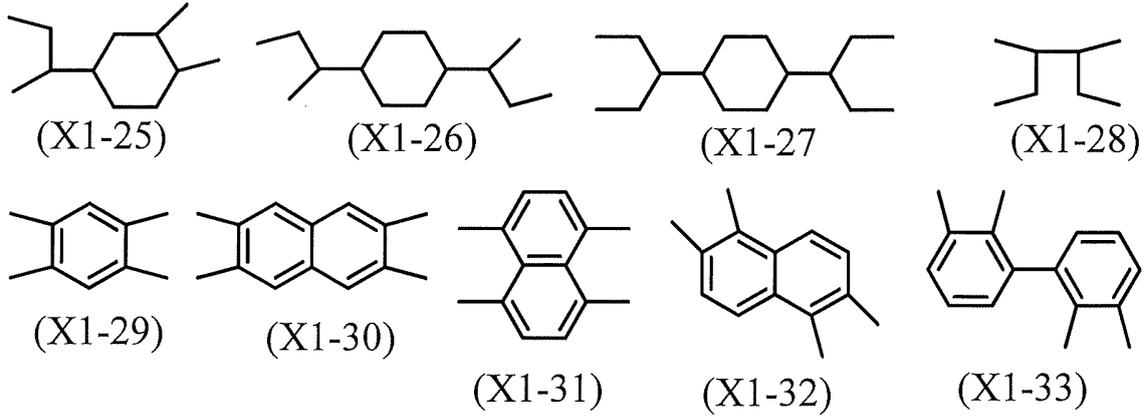
30

【 0 0 2 2 】

40

50

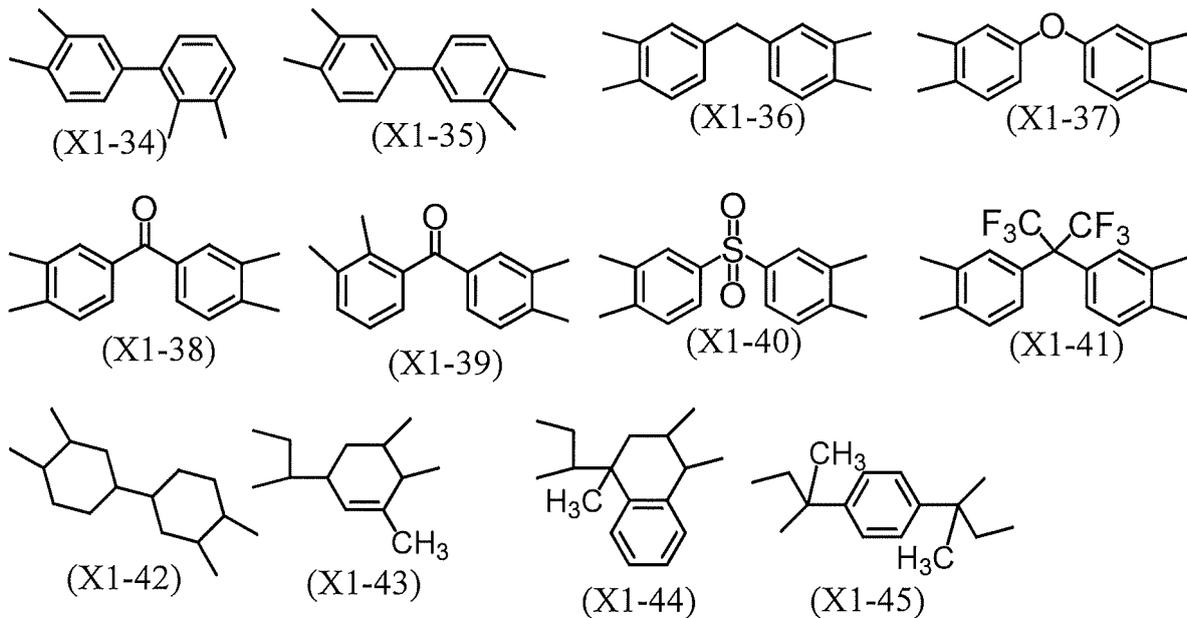
【化7】



10

【0023】

【化8】



20

30

【0024】

これらの構造の中でも、液晶配向性、信頼性の観点から、(X1-10)、(X1-11)、(X1-29)が好ましく、(X1-10)、(X1-11)がより好ましい。

式(1)において、 R_1 は、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観点から、水素原子、又はメチル基が特に好ましい。

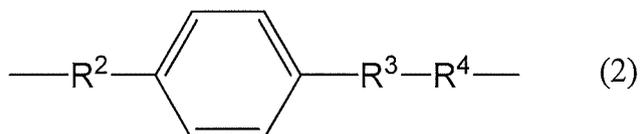
上記式(1)で表される構造単位を含有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体において、上記式(1)で表される構造単位及びそれをイミド化した構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位の比率は、重合体中の全構造単位1モルに対して、20モル%~100モル%が好ましく、液晶配向性と信頼性の両立の観点から、30モル%~70モル%がより好ましく、50モル%~70モル%がさらに好ましい。

40

Y_1 はジアミンに由来し、下記式(2)の構造を有する2価の有機基である。

【0025】

【化9】



50

【 0 0 2 6 】

R² は単結合又は 2 価の有機基であり、単結合が好ましい。

R³ は - (C H₂)_n - で表される構造である。n は 2 ~ 1 0 の整数であり、3 ~ 7 が好ましい。また、任意の - C H₂ - はそれぞれ隣り合わない条件でエーテル、エステル、アミド、ウレア、カルバメート結合に置き換えられてもよい。

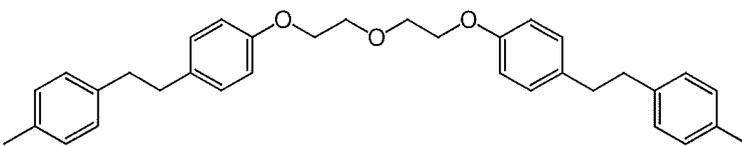
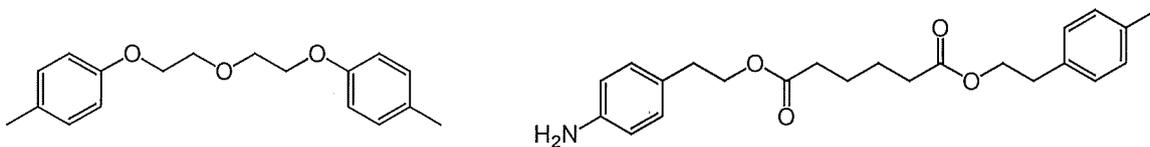
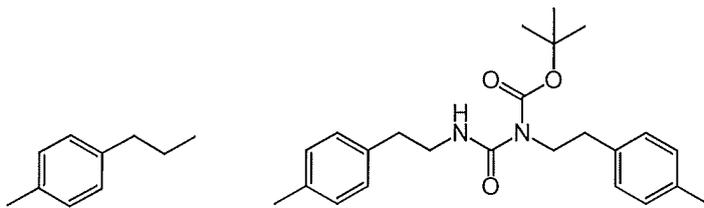
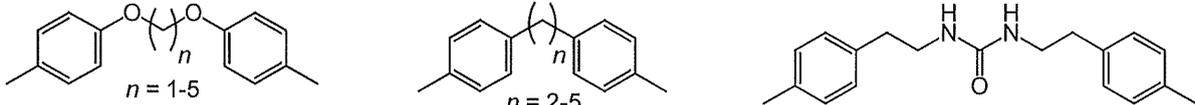
R⁴ は単結合又は 2 価の有機基である。

ベンゼン環上の任意の水素原子は 1 価の有機基で置き換えられてもよく、フッ素原子又はメチル基が好ましい。

具体的には、以下のような構造が挙げられるがこれらに限定されない。

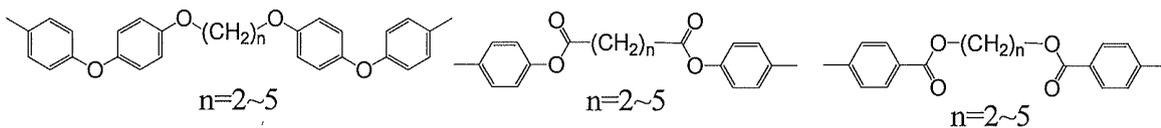
【 0 0 2 7 】

【 化 1 0 】



【 0 0 2 8 】

【 化 1 1 】



【 0 0 2 9 】

10

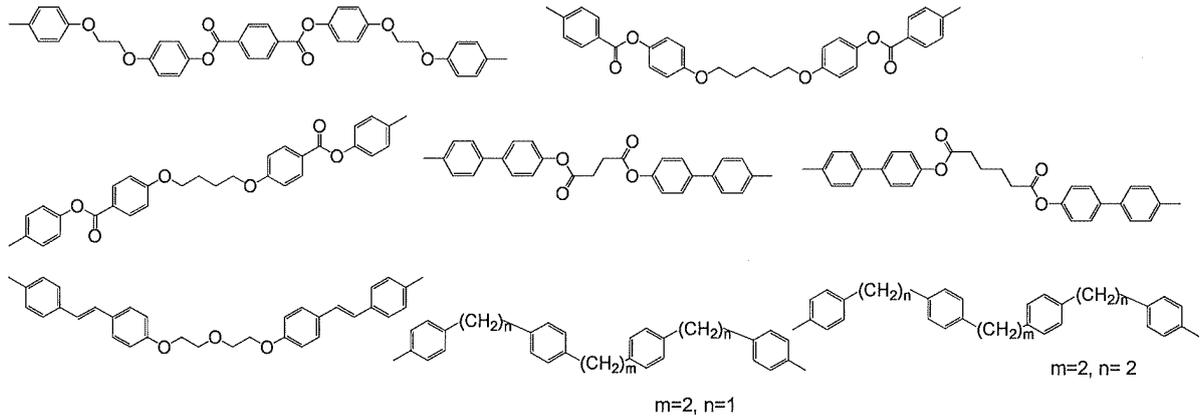
20

30

40

50

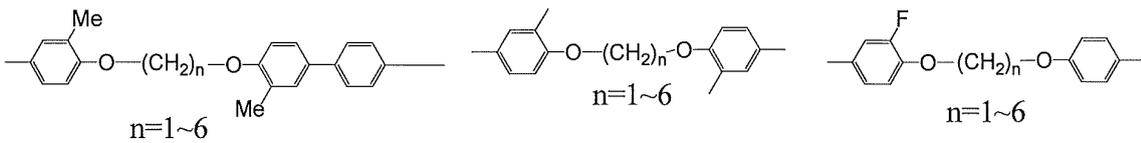
【化 1 2】



10

【 0 0 3 0】

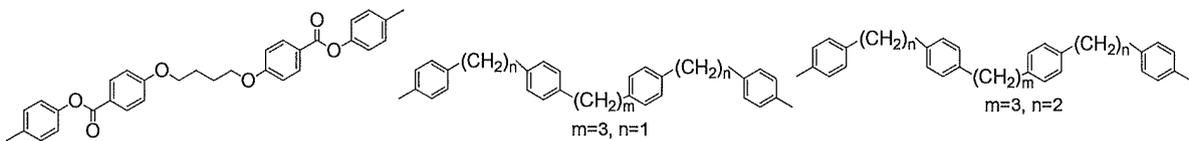
【化 1 3】



20

【 0 0 3 1】

【化 1 4】



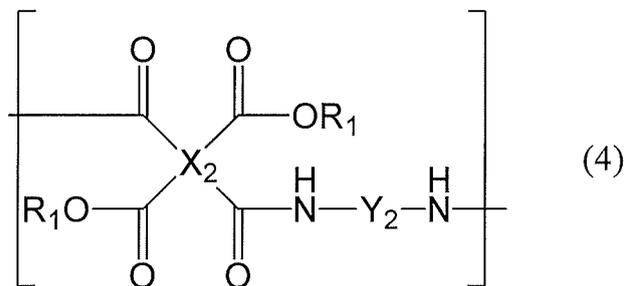
【 0 0 3 2】

本発明の液晶配向剤に含有される特定重合体は、上記式(1)で表される構造単位以外に下記式(4)で表される構造単位を含有してもよい。

30

【 0 0 3 3】

【化 1 5】



40

【 0 0 3 4】

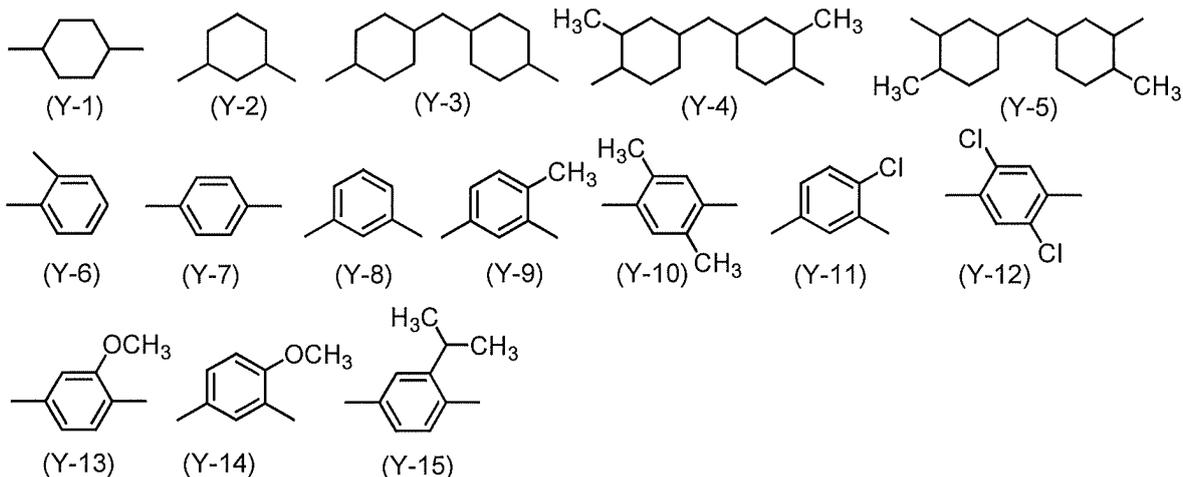
式(4)において、 R_1 は上記式(1)の R_1 と同様の定義である。 X_2 はテトラカルボン酸誘導体由来する4価の有機基であり、その構造は特に限定されない。具体的例を挙げるならば、上記式(X1-1)~(X-45)の構造が挙げられる。

上記式(4)において、 Y_2 はジアミン由来する2価の有機基であり、その構造は特に限定されない。 Y_2 の具体例を挙げるならば、下記式(Y-1)~(Y-137)の構造が挙げられる。

【 0 0 3 5】

50

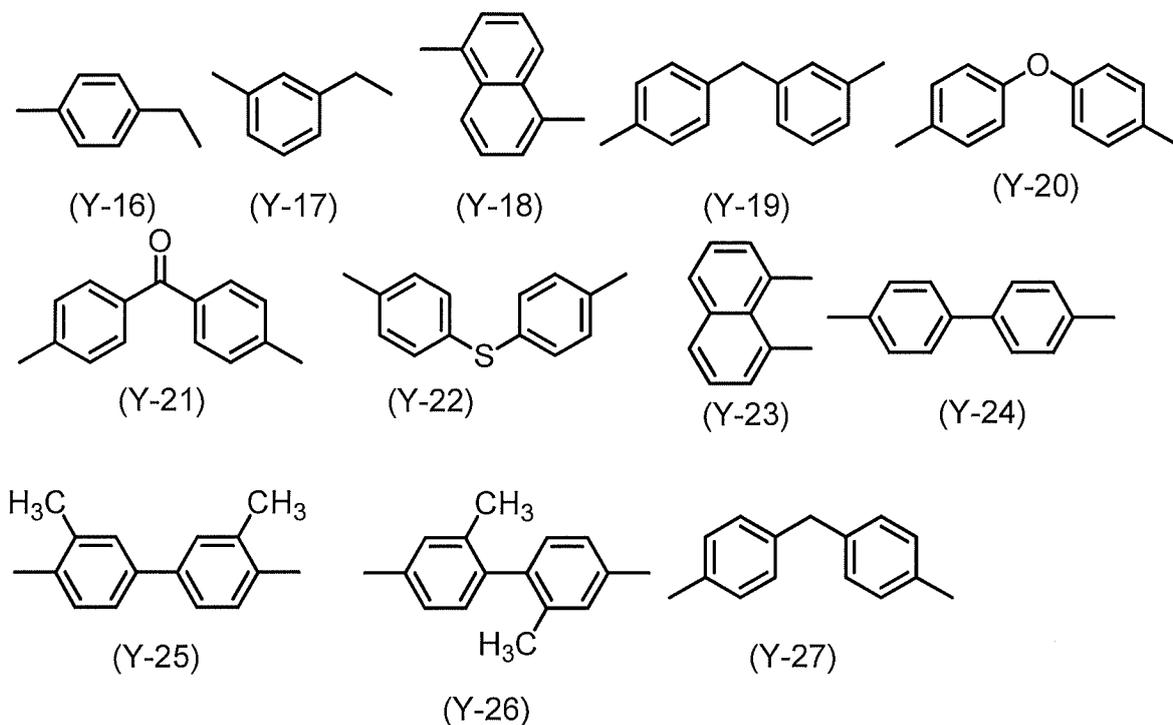
【化 1 6】



10

【 0 0 3 6】

【化 1 7】

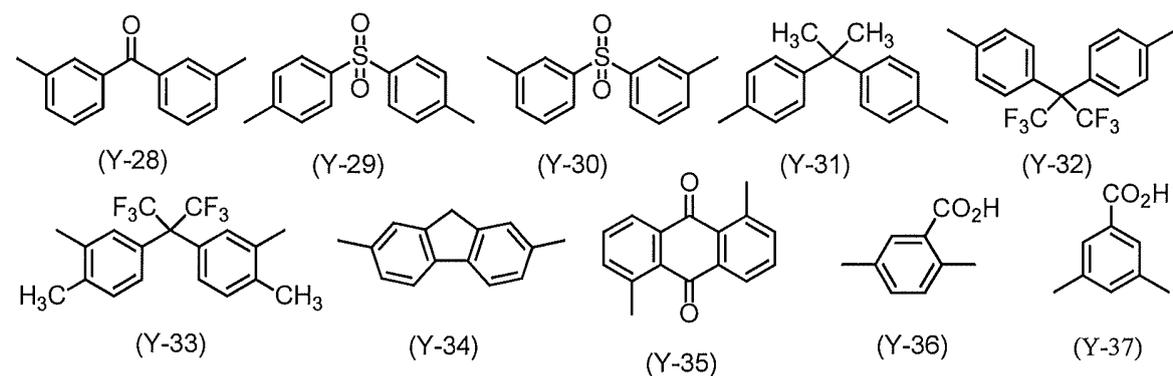


20

30

【 0 0 3 7】

【化 1 8】

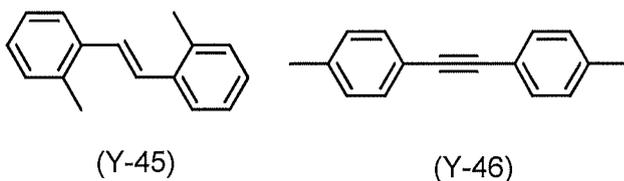
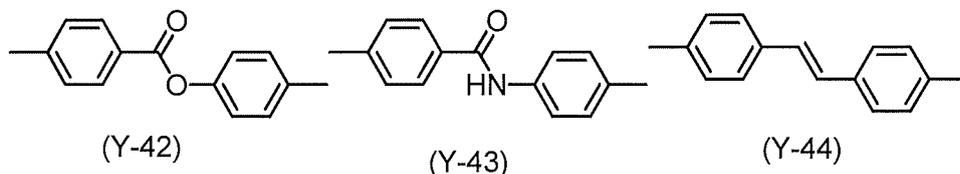
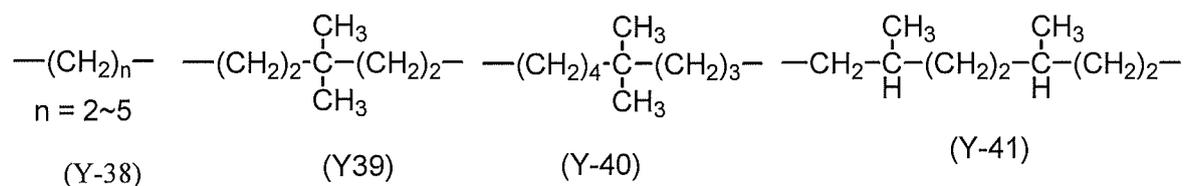


40

50

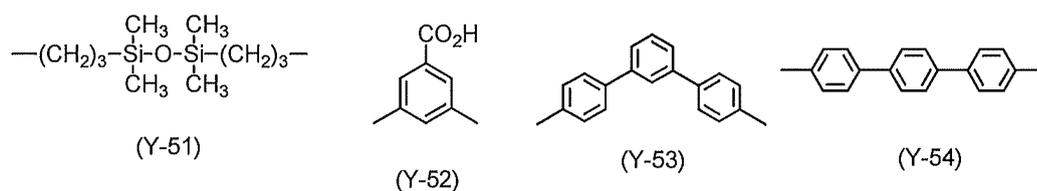
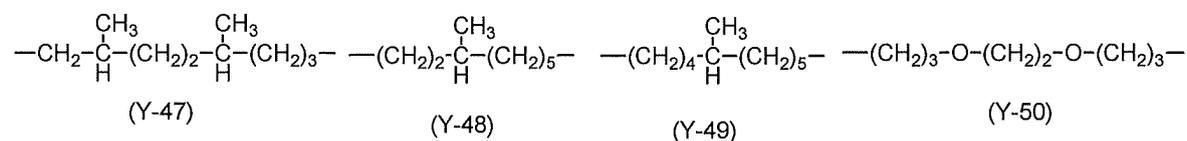
【 0 0 3 8 】

【 化 1 9 】



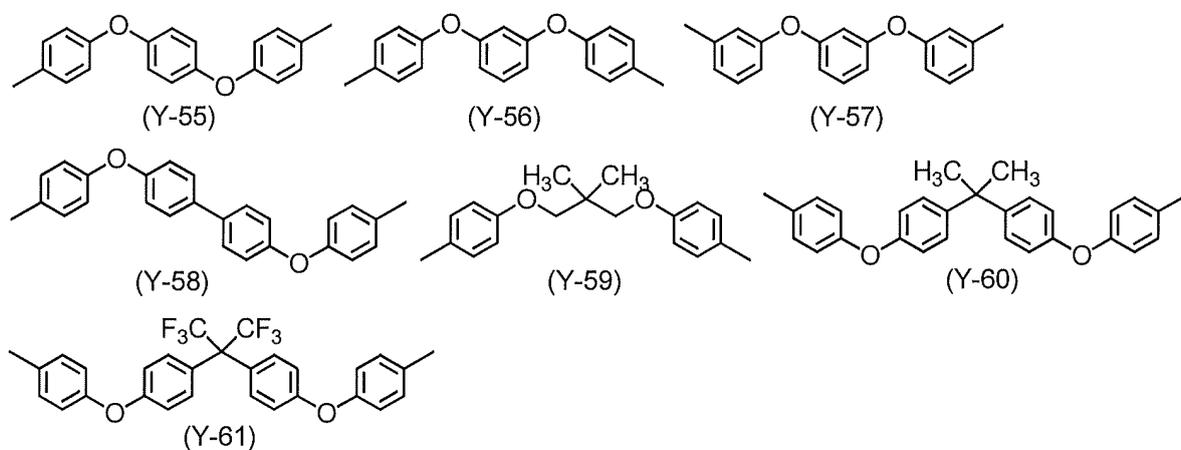
【 0 0 3 9 】

【 化 2 0 】



【 0 0 4 0 】

【 化 2 1 】



【 0 0 4 1 】

10

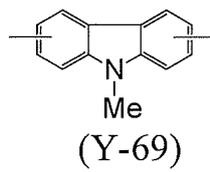
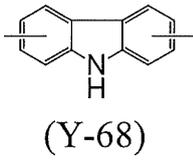
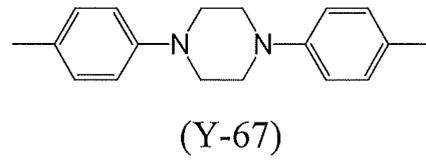
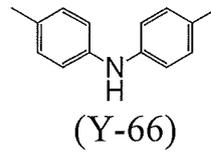
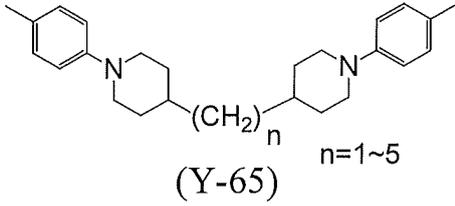
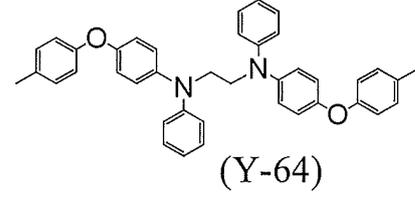
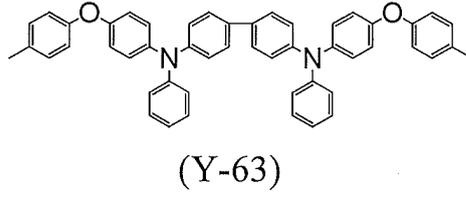
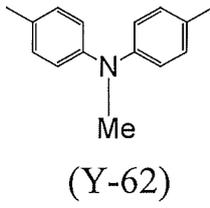
20

30

40

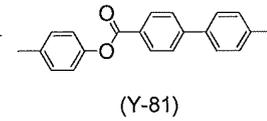
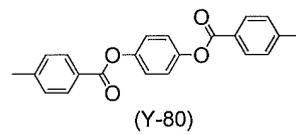
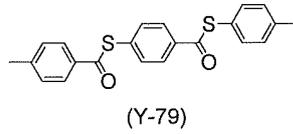
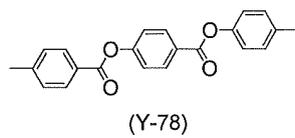
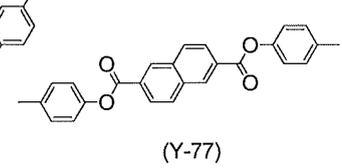
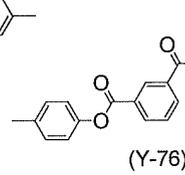
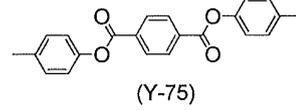
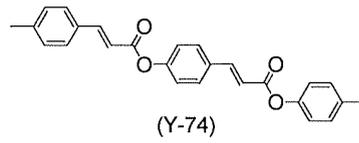
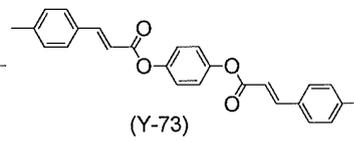
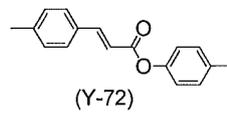
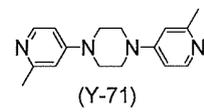
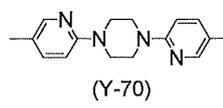
50

【化 2 2】



【 0 0 4 2】

【化 2 3】



【 0 0 4 3】

10

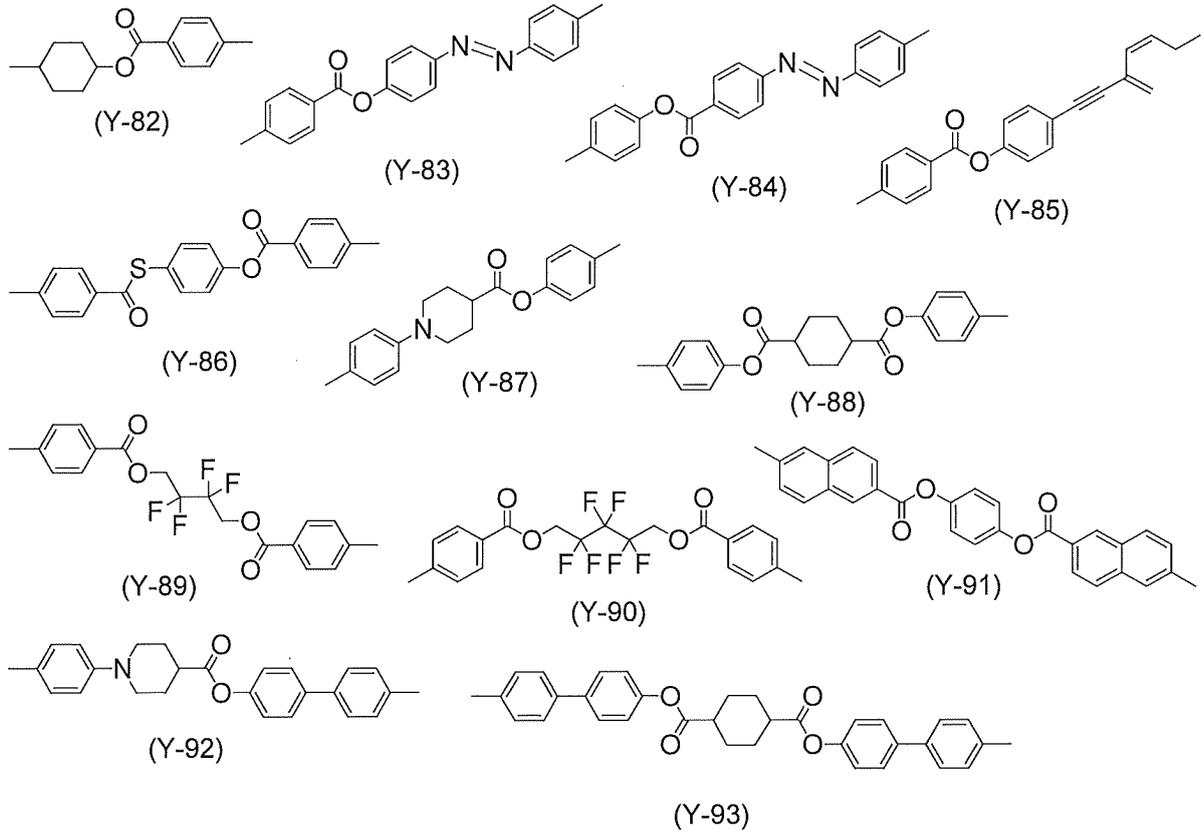
20

30

40

50

【化 2 4】

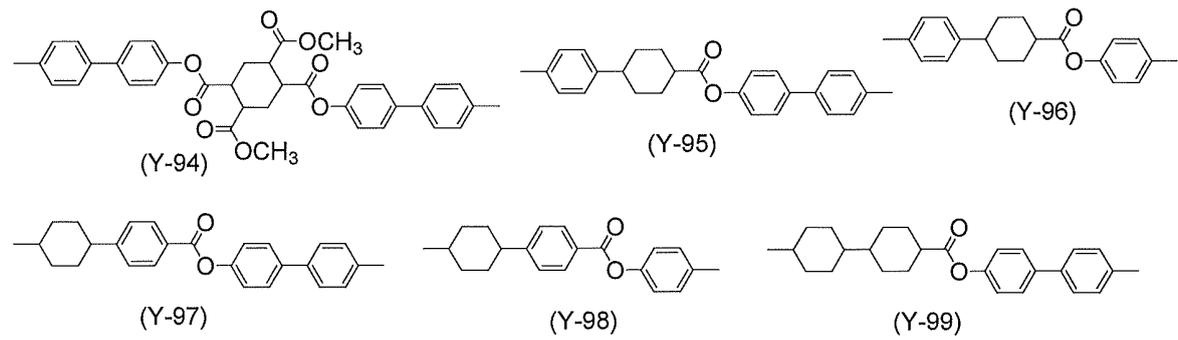


10

20

【 0 0 4 4】

【化 2 5】



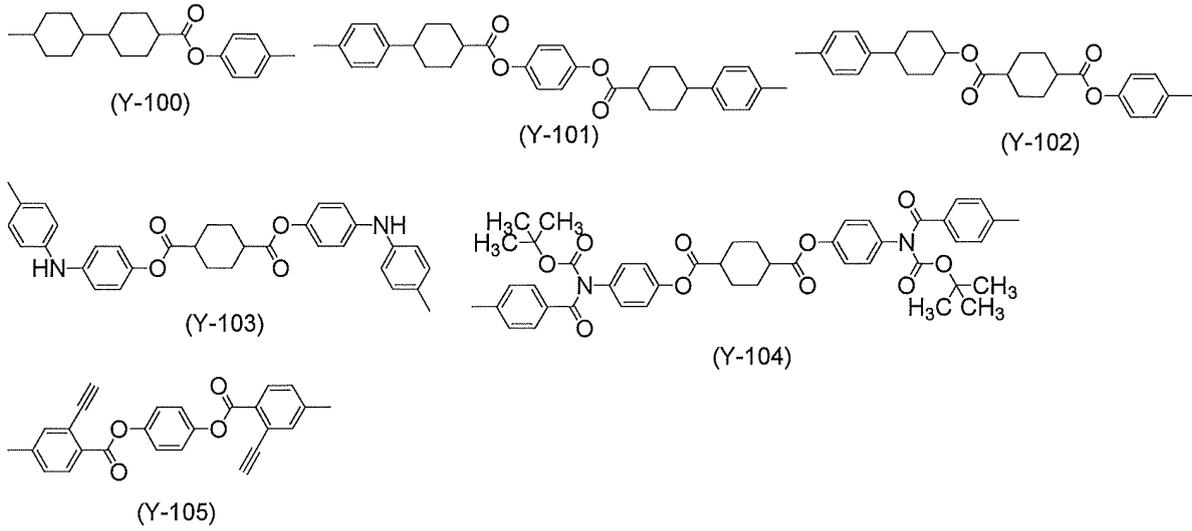
30

【 0 0 4 5】

40

50

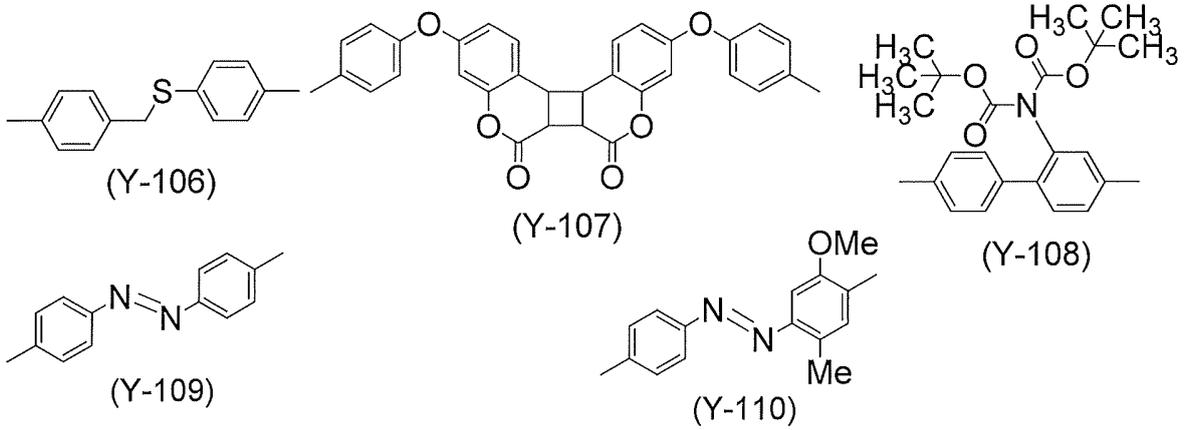
【化 2 6】



10

【 0 0 4 6】

【化 2 7】

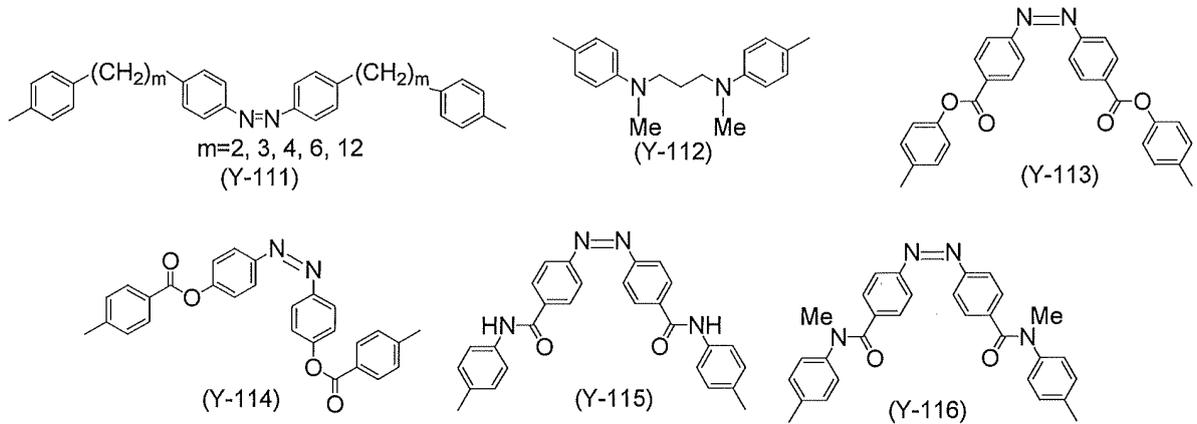


20

30

【 0 0 4 7】

【化 2 8】

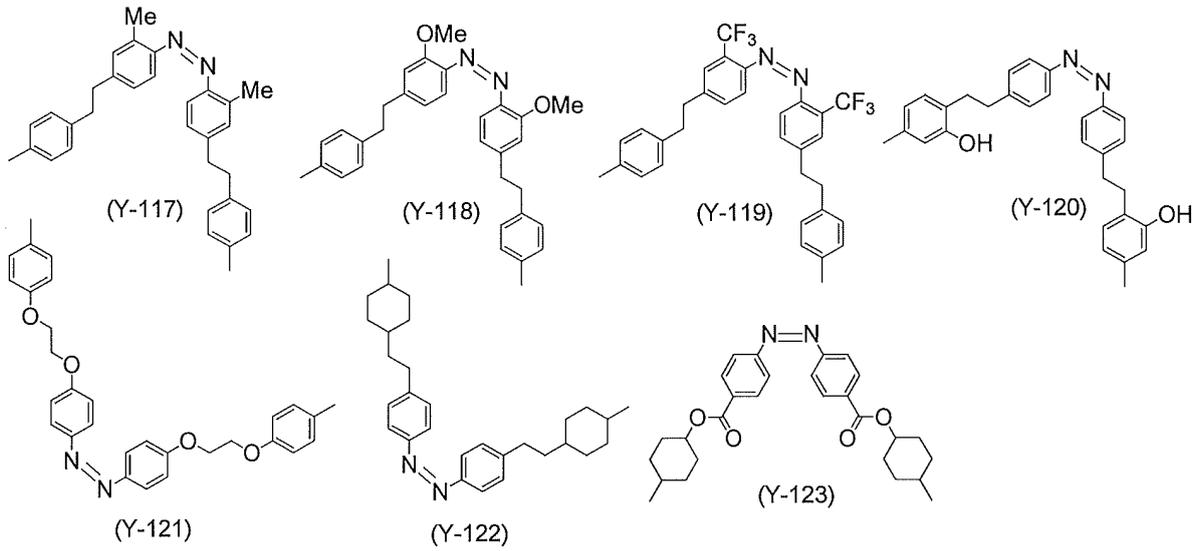


40

【 0 0 4 8】

50

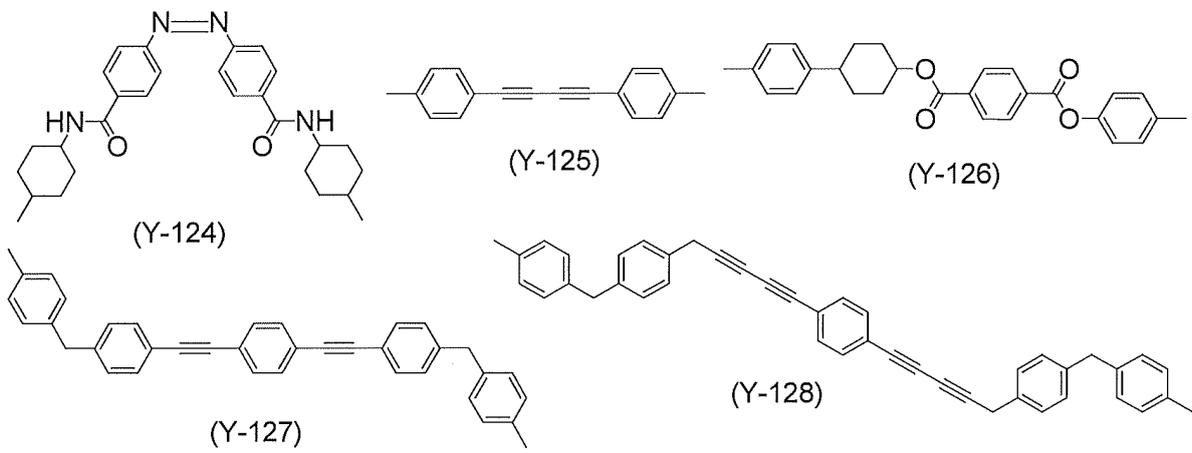
【化 2 9】



10

【 0 0 4 9】

【化 3 0】



20

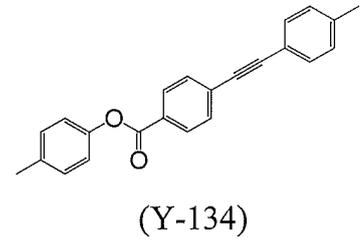
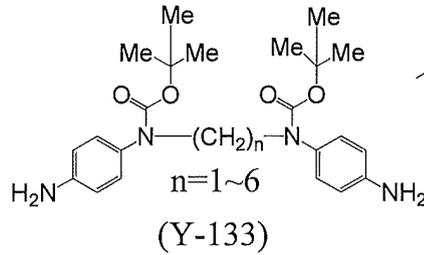
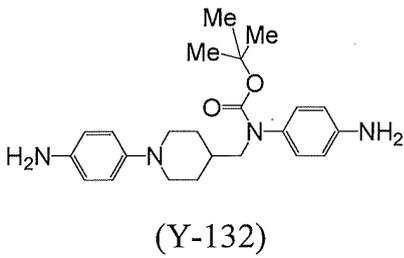
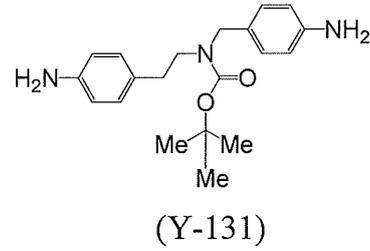
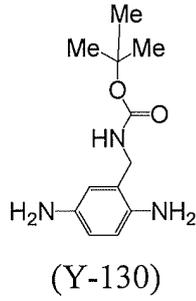
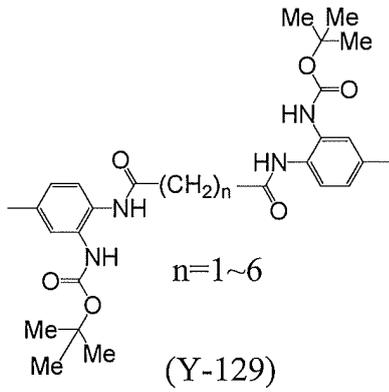
30

【 0 0 5 0】

40

50

【化 3 1】



10

20

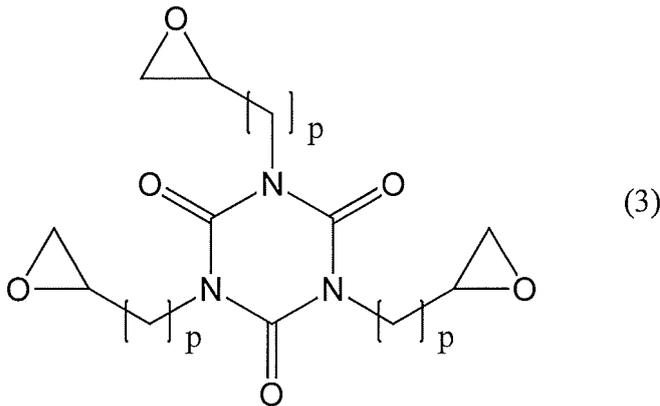
【 0 0 5 1】

< 特定化合物 >

本発明の液晶配向剤に含有される特定化合物は、下記式(3)で表される。

【 0 0 5 2】

【化 3 2】



30

【 0 0 5 3】

式(3)中、 p は1~6、好ましくは1~3の整数であり、より好ましくは1である。

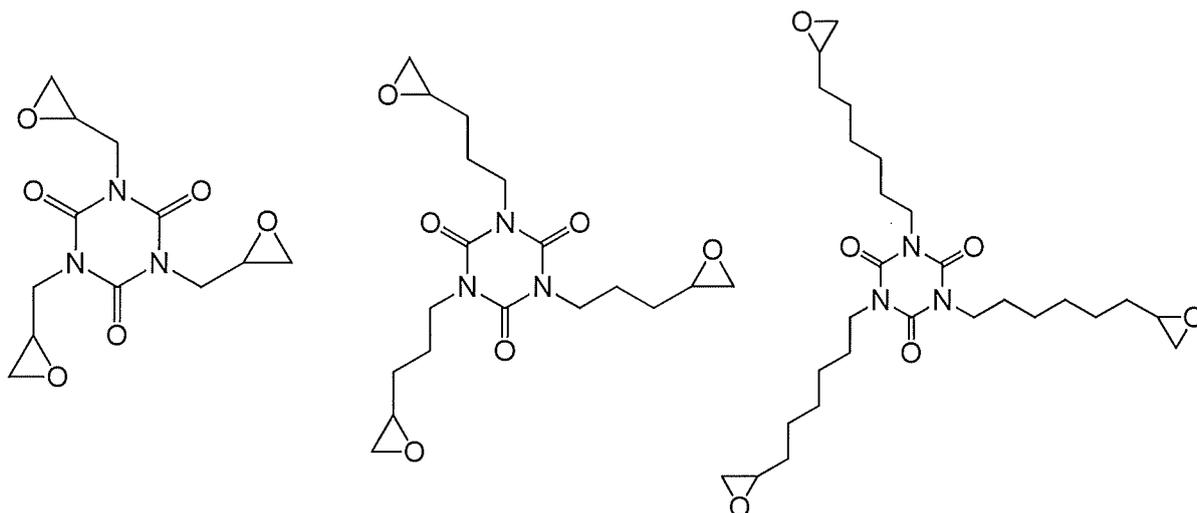
具体例としては、以下の構造が挙げられる。

【 0 0 5 4】

40

50

【化 3 3】



10

【0055】

上記式(3)で表される化合物の好ましい含有量としては、1 - 20重量部が好ましく、1 - 10重量部がより好ましい。

また、本発明の効果を損ねない範囲において、上記式(3)の化合物は、2種類以上用いてもよい。

20

【0056】

< ポリアミック酸エステルの製造方法 >

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

【0057】

(1) ポリアミック酸から合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミック酸をエステル化することによって合成することができる。

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 ~ 150、好ましくは0 ~ 50において、30分~24時間、好ましくは1~4時間反応させることによって合成することができる。

30

【0058】

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 - t - 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。

40

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 - 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。合成時の濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量が得やすいという観点から、1 ~ 30質量%が好ましく、5 ~ 20質量%がより好ましい。

【0059】

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

50

することができる。

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 ~ 150、好ましくは 0 ~ 50 において、30分 ~ 24時間、好ましくは 1 ~ 4時間反応させることによって合成することができる。

【0060】

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、かつ高分子量体が得やすいという観点から、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。

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。合成時のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいという観点から、1 ~ 30質量%が好ましく、5 ~ 20質量%がより好ましい。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合成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。

【0061】

(3)テトラカルボン酸ジエステルとジアミンからポリアミック酸エステルを合成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合成することができる。

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合成することができる。

【0062】

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。

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、かつ高分子量体が得やすいという観点から、ジアミン成分に対して2 ~ 4倍モルが好ましい。

【0063】

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

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

上記のようにして得られるポリアミック酸エステルの溶液は、よく攪拌させながら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。

【0064】

<ポリアミック酸の製造方法>

本発明に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、以下に示す方法により合成することができる。

10

20

30

40

50

具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒の存在下で - 20 ~ 150、好ましくは 0 ~ 50 において、30分 ~ 24時間、好ましくは 1 ~ 12時間反応させることによって合成できる。

【0065】

上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマーおよびポリマーの溶解性から N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、又は - 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。ポリマーの濃度は、ポリマーの析出が起りにくく、かつ高分子量が得やすいという観点から、1 ~ 30 質量% が好ましく、5 ~ 20 質量% がより好ましい。

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。

10

【0066】

< ポリイミドの製造方法 >

本発明に用いられるポリイミドは、前記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りにくいので好ましい。

20

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。

【0067】

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。

30

【0068】

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

40

化学的イミド化は、イミド化させたい重合体を、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る。中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。

【0069】

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基の 0

50

、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。

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。

【0070】

<液晶配向剤>

本発明に用いられる液晶配向剤は、特定構造の重合体が有機溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。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選ばれる少なくとも1種の重合体の分子量は、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。

【0071】

本発明に用いられる液晶配向剤には、本発明に記載の重合体以外の重合体が含有されていてもよい。その中でも、上記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド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種を含む特定重合体と、特定重合体以外の、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種を含む重合体が含まれていると、本発明の効果をより発現できるため好ましい。さらに、上記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド及びポリアミック酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む特定重合体と、特定重合体以外の、ポリアミック酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む重合体が含まれていると、より好ましい。

【0072】

本発明に用いられる液晶配向剤の重合体の濃度(特定重合体以外の重合体が含まれる場合は、それらの合計の濃度を意味する。)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。

【0073】

<有機溶媒>

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、特定構造の重合体が均一に溶解するもの(以下、良溶媒ともいう)であれば特に限定されない。その具体例を挙げるならば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、 γ -ブチロラクトン、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド等を挙げるることができる。これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。また、単独では重合体を均一に溶解できない溶媒であっても、重合体が析出しない範囲であれば、上記の有機溶媒に混合してもよい。液晶配向剤における良溶媒は、溶媒全体の20～99質量%であることが好ましく、20～90質量%がより好ましく、30～80質量%が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

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）を含有することができる。かかる溶媒は、一般的に上記有機溶媒よりも低表面張力の溶媒が用いられる。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%が好ましい。なかでも、10～80質量%が好ましい。より好ましいのは20～70質量%である。

【 0 0 7 5 】

下記に、貧溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、1,2-ブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、3-エトキシブチルアセタート、1-メチルペンチルアセタート、2-エチルブチルアセタート、2-エチルヘキシルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、2-(メトキシメトキシ)エタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、フルフリルアルコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、1-(ブトキシエトキシ)プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセタート、ジエチレングリコールアセタート、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル又は下記式[D-1]～式[D-3]で示される溶媒などを挙げるこ

式[D-1]中、D¹は炭素数1～3のアルキル基を示し、式[D-2]中、D²は炭素

10

20

30

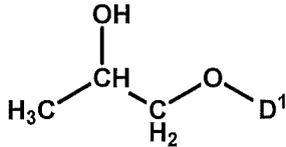
40

50

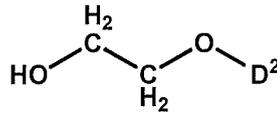
数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、式 [D - 3] 中、D³ は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。

【 0 0 7 6 】

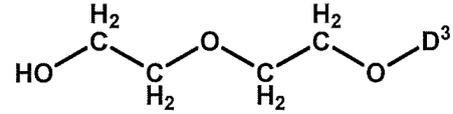
【 化 3 4 】



[D-1]



[D-2]



[D-3]

10

【 0 0 7 7 】

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、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート又はジプロピレングリコールジメチルエーテルを用いることが好ましい。

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、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よい。

20

【 0 0 7 8 】

< 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、得られた膜に配向処理を施す工程を経て製造される。

(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、スピコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられる。

30

【 0 0 7 9 】

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分乾燥させ、その後150 ~ 300 で5分 ~ 120分焼成される。焼成後の塗膜の厚みは、特に限定されないが、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、5 ~ 300 nm、好ましくは10 ~ 200 nmである。

40

【 0 0 8 0 】

(2) 得られた膜に配向処理を施す工程

配向処理としては、公知の方法で行われるラビング処理の他、偏光紫外線を照射し、膜中の光反応性基の光反応によって膜に液晶配向性を付与する光配向処理が挙げられる。

光配向処理の場合、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や2 - プロパノールを主成分とする洗浄液で洗浄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。具体的には以下のような工程である。

【 0 0 8 1 】

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(以下、光配向処理とも

50

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。

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 nm ~ 400 nmの波長を有する紫外線が好ましく、200 nm ~ 400 nm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, 000 mJ / cm²の範囲にあることが好ましく、100 ~ 5, 000 mJ / cm²の範囲にあることが特に好ましい。

10

【0082】

(3) 紫外線を照射した膜を洗浄する工程

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、水や2 - プロパノールを主成分とする洗浄液で洗浄することによって、液晶配向膜として良好な特性を発現することを特徴とする。2 - プロパノールは、水よりも膜中の有機物を溶解しやすいため、本発明の液晶配向膜の洗浄液としては、2 - プロパノールを含有する洗浄液がより好ましい。

液晶配向膜の洗浄方法としては、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ような処理が好ましい。なかでも、洗浄液に膜を、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。

20

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。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。乾燥温度としては、80 ~ 250 が好ましく、80 ~ 150 がより好ましい。

【0083】

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

30

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。

【0084】

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 - ゲル法によって形成されたSiO₂ - TiO₂からなる膜とすることができる。

40

次に、各基板の上に、本実施の形態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。

【0085】

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。

50

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。この液晶表示素子は、液晶配向膜として本発明の液晶配向膜を使用していることから、残像特性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用可能である。

【実施例】

【0086】

以下に、本発明について実施例等を挙げて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。なお、化合物、溶媒の略号は、以下のとおりである。

【0087】

NMP：N - メチル - 2 - ピロリドン

GBL： - ブチロラクトン

BCS：ブチルセロソルブ

PB：プロピレングリコールモノブチルエーテル

IPA：イソプロパノール

DBOP：ジフェニル(2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホナート

DA - 1：下記構造式(DA - 1)

DA - 2：下記構造式(DA - 2)

DA - 3：下記構造式(DA - 3)

DA - 4：下記構造式(DA - 4)

DA - 5：下記構造式(DA - 5)

DA - 6：下記構造式(DA - 6)

DA - 7：下記構造式(DA - 7)

DA - 8：下記構造式(DA - 8)

DA - 9：下記構造式(DA - 9)

CA - 1：下記構造式(CA - 1)

CA - 2：下記構造式(CA - 2)

CA - 3：下記構造式(CA - 3)

CA - 4：下記構造式(CA - 4)

CA - 5：下記構造式(CA - 5)

CA - 6：下記構造式(CA - 6)

AD - 1：下記構造式(AD - 1)

AD - 2：下記構造式(AD - 2)

AD - 3：下記構造式(AD - 3)

AD - 4：下記構造式(AD - 4)

AD - 5：下記構造式(AD - 5)

AD - 6：下記構造式(AD - 6)

【0088】

10

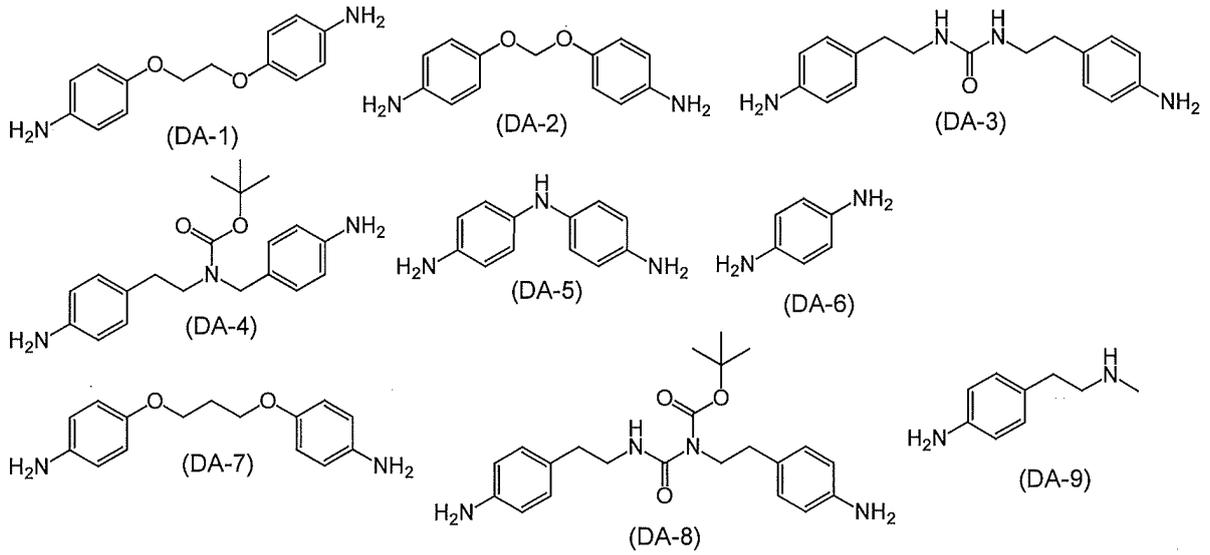
20

30

40

50

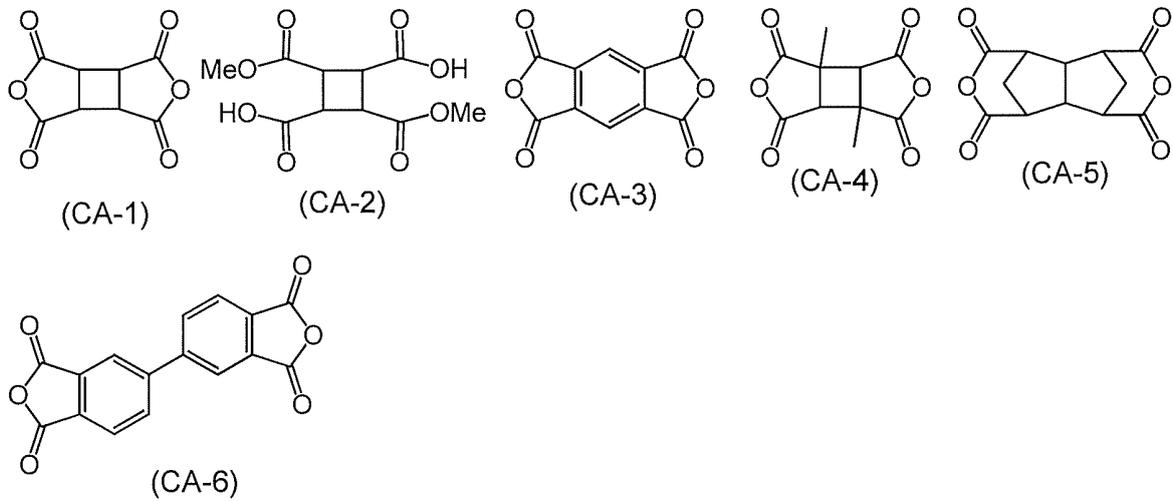
【化 3 5】



10

【 0 0 8 9 】

【化 3 6】

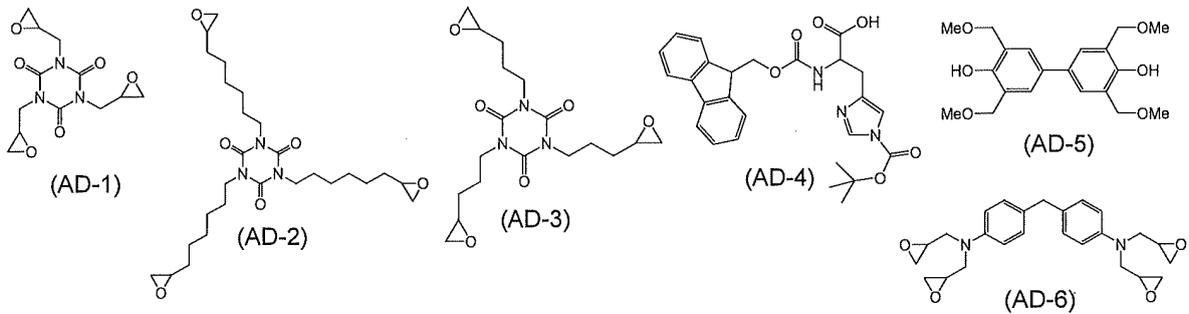


20

30

【 0 0 9 0 】

【化 3 7】



40

【 0 0 9 1 】

[粘度]

合成例において、重合体溶液の粘度は、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。

50

【 0 0 9 2 】

[ポリイミドのイミド化率の測定]

合成例におけるポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。ポリイミド粉末 30 mg を NMR (核磁気共鳴) サンプル管 (NMR サプリングチューブスタンダード, 5 (草野科学社製)) に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-d₆, 0.05 質量% TMS (テトラメチルシラン) 混合品) (0.53 ml) 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 500 MHz のプロトン NMR を測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5 ppm ~ 10.0 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。

10

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

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、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。

【 0 0 9 3 】

(合成例 1)

攪拌装置及び窒素導入管付きの 200 mL の四つ口フラスコに、DA-1 を 11.2 g (46.0 mmol) 量り取り、NMP を 129 g 加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-1 を 8.38 g (43.0 mmol) 添加し、さらに NMP を 47.4 g 加え、窒素雰囲気下 23 で 5 時間攪拌してポリアミック酸の溶液 (PAA-1) を得た。このポリアミック酸の溶液の温度 25 における粘度は 154 mPa·s であった。

20

【 0 0 9 4 】

(合成例 2)

攪拌装置及び窒素導入管付きの 200 mL の四つ口フラスコに、CA-2 を 9.97 g (38.3 mmol) 投入した後、NMP を 197 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 12.1 g (120 mmol)、DA-2 を 5.06 g (22.0 mmol)、DA-3 を 1.79 g (6.00 mmol)、DA-4 を 4.09 g (12.0 mmol) 加えて、攪拌して溶解させた。

30

この溶液を水冷下で攪拌しながら、DBOP を 30.1 g (78.6 mmol) 添加し、更に NMP を 27.1 g 加え、室温で 12 時間攪拌してポリアミック酸エステルの溶液を得た。このポリアミック酸エステルの溶液の温度 25 における粘度は 39.3 mPa·s であった。

【 0 0 9 5 】

このポリアミック酸エステル溶液を 1700 g の IPA 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄した後、温度 100 で減圧乾燥し、ポリアミック酸エステルの粉末を得た。

攪拌子の入った 200 mL 三角フラスコに、このポリアミック酸エステルの粉末を 16.0 g 分取し、NMP を 117 g 加えて、50 にて 30 時間攪拌して溶解させ、ポリアミック酸エステルの溶液 (PAE-1) を得た。

40

【 0 0 9 6 】

(合成例 3)

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの 500 mL の四つ口フラスコに DA-1 を 7.32 g (30.0 mmol)、DA-5 を 23.9 g (120 mmol) 取り、NMP、GBL をそれぞれ 158 g 加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら CA-1 を 12.8 g (65.0 mmol)、NMP、GBL をそれぞれ 40.0 g 加えて、窒素雰囲気下、23 で 3 時間攪拌した。さらに、CA-3 を 16.3 g (75.0 mmol)、NMP、GBL をそれぞれ 23.0 g 加え、50 で 15 時間反応させポリアミック酸の溶液 (PAA-2) を得た。このポリアミック酸の溶

50

液の温度 25 における粘度は 370 mPa・s であった。

【0097】

(合成例 4)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの 1 L セパラブルフラスコに、DA - 1 を 42.7 g (175 mmol)、DA - 4 を 59.7 g (175 mmol) 取り、NMP を 586 g 加えて、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら CA - 4 を 74.5 g (332 mmol) 添加し、さらに NMP を 230 g 加え、室温で 24 時間攪拌してポリアミック酸の溶液 (PAA - 3) を得た。このポリアミック酸の溶液の温度 25 における粘度は 832 mPa・s であった。

攪拌子の入った 1 L 三角フラスコに、このポリアミック酸の溶液 (PAA - 3) を 200 g 分取し、NMP を 100 g、無水酢酸を 21.8 g、ピリジン を 2.81 g 加え、室温で 30 分間攪拌した後、60 で 3 時間反応させた。この反応溶液を 700 g のメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄した後、温度 60 で減圧乾燥し、ポリイミドの粉末を得た。このポリイミドの粉末のイミド化率は、68% であった。

攪拌子の入った 200 mL 三角フラスコに、このポリイミドの粉末を 32.7 g 分取し、NMP を 240 g 加えて、70 にて 20 時間攪拌して溶解させ、ポリイミドの溶液 (SPI - 1) を得た。

【0098】

(合成例 5)

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 - 2 を 7.14 g (31.0 mmol) 取り、NMP、GBL をそれぞれ 32 g 加え、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 CA - 5 を 2.33 g (9.30 mmol)、NMP、GBL をそれぞれ 6.00 g 加えて、窒素雰囲気下、40 で 12 時間攪拌した。さらに、CA - 6 を 6.13 g (20.8 mmol)、NMP、GBL をそれぞれ 6.00 g 加え、23 で 5 時間攪拌してポリアミック酸の溶液 (PAA - 4) を得た。このポリアミック酸の溶液の温度 25 における粘度は 787 mPa・s であった。

【0099】

(合成例 6)

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 1.37 g (5.60 mmol)、DA - 6 を 0.908 g (8.40 mmol)、DA - 7 を 2.17 g (8.40 mmol)、DA - 8 を 2.23 g (5.60 mmol) 取り、NMP を 76.8 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 CA - 4 を 5.99 g (26.7 mmol) 添加し、さらに NMP を 16.1 g 加え、室温で 24 時間攪拌してポリアミック酸の溶液 (PAA - 5) を得た。このポリアミック酸の溶液の温度 25 における粘度は 397 mPa・s であった。

【0100】

(合成例 7)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの 500 mL 四つ口フラスコに、DA - 5 を 15.9 g (80.0 mmol)、DA - 3 を 5.96 g (20.0 mmol) 取り、NMP を 230 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水冷下で攪拌しながら CA - 1 を 4.41 g (22.5 mmol) 添加し、NMP を 12.3 g 加えて 40 で 12 時間攪拌した。さらに、CA - 5 を 18.8 g (75.0 mmol)、NMP を 13.2 g 加え、50 で 10 時間攪拌してポリアミック酸の溶液 (PAA - 6) を得た。このポリアミック酸の溶液の温度 25 における粘度は 1405 mPa・s であった。

【0101】

(合成例 8)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの 500 mL 四つ口フラスコに、DA - 3 を 26.8 g (89.8 mmol)、DA - 9 を 9.01 g (60.0 mmol) 取り、NMP を 290 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水冷下で攪拌しな

10

20

30

40

50

からCA-1を27.9g(142mmol)添加し、NMPを71.4g加えて23で2時間攪拌してポリアミック酸の溶液(PAA-7)を得た。このポリアミック酸の溶液の温度25における粘度は750mPa・sであった。

【0102】

(合成例9)

攪拌装置及び窒素導入管付きの200mLの四つ口フラスコに、DA-5を9.96g(50.0mmol)量り取り、NMPを132g加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-1を8.82g(45.0mmol)添加し、さらにNMPを36.0g加え、窒素雰囲気下23で5時間攪拌してポリアミック酸の溶液(PAA-8)を得た。このポリアミック酸の溶液の温度25における粘度は164mPa・sであった。

10

【0103】

(実施例1)

攪拌子が入った50mL三角フラスコに、合成例1で得られたポリアミック酸溶液(PAA-1)を15.2g分取し、NMPを9.44g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを1質量%含むNMP溶液を1.48g、AD-1を10質量%含むNMP溶液を0.357g、およびBCSを6.62g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-1)を得た。

【0104】

(実施例2)

攪拌子が入った50mL三角フラスコに、合成例2で得られたポリアミック酸エステル溶液(PAE-1)を7.30g分取し、NMPを3.18g、GBLを1.75g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを1質量%含むNMP溶液を0.750g、AD-1を10質量%含むNMP溶液を0.422g、およびBCSを3.35g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-2)を得た。

20

【0105】

(実施例3)

攪拌子が入った50mL三角フラスコに、合成例2で得られたポリアミック酸エステル溶液(PAE-1)を7.30g分取し、NMPを3.24g、GBLを1.75g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを1質量%含むNMP溶液を0.750g、AD-2を10質量%含むNMP溶液を0.362g、およびBCSを3.35g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-3)を得た。

30

【0106】

(実施例4)

攪拌子が入った50mL三角フラスコに、合成例2で得られたポリアミック酸エステル溶液(PAE-1)を7.30g分取し、NMPを3.00g、GBLを1.75g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを1質量%含むNMP溶液を0.750g、AD-2を10質量%含むNMP溶液を0.596g、およびBCSを3.35g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-4)を得た。

【0107】

(実施例5)

攪拌子を入れた50mL三角フラスコに、合成例2で得られたポリイミド溶液(PAE-1)2.19g、合成例3で得られたポリアミック酸溶液(PAA-2)を4.51g分取し、NMPを3.79g、GBLを2.05g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを1質量%含むNMP溶液を0.750g、AD-1を10質量%含むNMP溶液を0.100g、およびBCSを3.35g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-5)を得た。

40

【0108】

(実施例6)

攪拌子を入れた50mL三角フラスコに、合成例2で得られたポリイミド溶液(PAE-

50

1) 2.19 g、合成例3で得られたポリアミック酸溶液(PAA-2)を4.51 g分取し、NMPを3.69 g、GBLを2.05 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを1質量%含むNMP溶液を0.750 g、AD-1を10質量%含むNMP溶液を0.210 g、およびBCSを3.35 g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-6)を得た。

【0109】

(実施例7)

攪拌子を入れた50 mL三角フラスコに、合成例2で得られたポリイミド溶液(PAE-1) 2.19 g、合成例3で得られたポリアミック酸溶液(PAA-2)を4.51 g分取し、NMPを3.72 g、GBLを2.05 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを1質量%含むNMP溶液を0.750 g、AD-2を10質量%含むNMP溶液を0.180 g、およびBCSを3.35 g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-7)を得た。

10

【0110】

(実施例8)

攪拌子を入れた50 mL三角フラスコに、合成例2で得られたポリイミド溶液(PAE-1) 2.19 g、合成例3で得られたポリアミック酸溶液(PAA-2)を4.51 g分取し、NMPを3.54 g、GBLを2.05 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを1質量%含むNMP溶液を0.750 g、AD-2を10質量%含むNMP溶液を0.360 g、およびBCSを3.35 g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-8)を得た。

20

【0111】

(実施例9)

攪拌子を入れた50 mL三角フラスコに、合成例4で得られたポリイミド溶液(SPI-1) 2.63 g、合成例5で得られたポリアミック酸溶液(PAA-4)を4.62 g分取し、NMPを3.32 g、GBLを3.45 g、AD-1を10質量%含むNMP溶液を0.297 g、PBを3.60 g加え、さらにAD-4を0.139 g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-9)を得た。

【0112】

(実施例10)

攪拌子を入れた50 mL三角フラスコに、合成例6で得られたポリアミック酸溶液(PAA-5) 2.79 g、合成例7で得られたポリアミック酸溶液(PAA-6)を3.60 g取った。NMPを5.85 g、AD-1を10質量%含むNMP溶液を0.450 g、BCSを5.40 g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-10)を得た。

30

【0113】

(実施例11)

攪拌子を入れた50 mL三角フラスコに、合成例6で得られたポリアミック酸溶液(PAA-5) 9.97 g、合成例8で得られたポリアミック酸溶液(PAA-7)を7.43 g取った。NMPを7.29 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを1質量%含むNMP溶液を2.20 g、AD-3を10質量%含むNMP溶液を1.10 g、BCSを12.0 g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-11)を得た。

40

【0114】

(比較例1)

攪拌子の入った50 mL三角フラスコに、合成例1で得られたポリアミック酸溶液(PAA-1)を15.2 g分取し、NMPを9.80 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを1質量%含むNMP溶液を1.48 g、およびBCSを6.62 g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(B-1)を得た。

【0115】

50

(比較例 2)

攪拌子の入った 50 mL 三角フラスコに、合成例 9 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-8) を 15.2 g 分取し、NMP を 10.2 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを 1 質量% 含む NMP 溶液を 1.58 g、AD-1 を 10 質量% 含む NMP 溶液を 0.316 g、および BCS を 7.04 g 加え、マグネチックスターラーで 2 時間攪拌して、液晶配向剤 (B-2) を得た。

【0116】

(比較例 3)

攪拌子の入った 50 mL 三角フラスコに、合成例 2 で得られたポリアミック酸エステル溶液 (PAE-1) を 7.72 g 分取し、NMP を 3.18 g、GBL を 1.75 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを 1 質量% 含む NMP 溶液を 0.750 g、および BCS を 3.35 g 加え、マグネチックスターラーで 2 時間攪拌して、液晶配向剤 (B-3) を得た。

10

【0117】

(比較例 4)

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 2 で得られたポリイミド溶液 (PAE-1) 2.19 g、合成例 3 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-2) を 4.51 g 分取し、NMP を 3.89 g、GBL を 2.05 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを 1 質量% 含む NMP 溶液を 0.750 g、および BCS を 3.35 g 加え、マグネチックスターラーで 2 時間攪拌して、液晶配向剤 (B-4) を得た。

20

【0118】

(比較例 5)

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 2 で得られたポリイミド溶液 (PAE-1) 2.19 g、合成例 3 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-2) を 4.51 g 分取し、NMP を 3.64 g、GBL を 2.05 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを 1 質量% 含む NMP 溶液を 0.750 g、AD-5 を 10 質量% 含む NMP 溶液を 0.260 g、および BCS を 3.35 g 加え、マグネチックスターラーで 2 時間攪拌して、液晶配向剤 (B-5) を得た。

【0119】

(比較例 6)

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 2 で得られたポリイミド溶液 (PAE-1) 2.19 g、合成例 3 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-2) を 4.51 g 分取し、NMP を 3.60 g、GBL を 2.05 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを 1 質量% 含む NMP 溶液を 0.750 g、AD-6 を 10 質量% 含む NMP 溶液を 0.300 g、および BCS を 3.35 g 加え、マグネチックスターラーで 2 時間攪拌して、液晶配向剤 (B-6) を得た。

30

【0120】

(実施例 12)

実施例 1 で得られた液晶配向剤 (A-1) を、細孔径 1 μ m のメンブランフィルタで加圧濾過した後、全面に ITO 電極が付いたガラス基板の ITO 面にスピンコートし、80 のホットプレート上で 2 分間乾燥させた。その後、230 の IR 式オーブンで 20 分間焼成を行い、膜厚 100 nm の塗膜を形成させて液晶配向膜付き基板を得た。

40

【0121】

<鉛筆硬度の評価>

得られた液晶配向膜付き基板をこの基板を鉛筆硬度試験法 (JIS K5400) で測定した結果、2H であり良好であった。

以下に、液晶配向性を評価するための液晶セルの作製方法を示す。

FFS 方式の液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを作製する。初めに、電極付きの基板を準備した。基板は、30 mm \times 35 mm の大きさで、厚さが 0.7 mm 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、IZO 電極が全面に形成されてい

50

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、IZO膜をパターンニングして形成された歯状の画素電極が配置され、第1画素及び第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10 μ m、横約5 μ m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。

【0122】

第3層目の画素電極は、中央部分が屈曲した、くの字形の電極要素を複数配列して構成された、歯状の形状を有する。各電極要素の短手方向の幅は3 μ mであり、電極要素間の間隔は6 μ m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。

【0123】

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。

【0124】

次に、実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)を、1.0 μ 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に、スピコート塗布にて塗布した。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20分間焼成を行い、膜厚60nmのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜をレーヨン布でラビング(ローラー直径:120mm、ローラー回転数:500rpm、移動速度:30mm/sec、押し込み長:0.3mm、ラビング方向:3層目IZO歯電極に対して10°傾いた方向)した後、純水中にて1分間超音波照射をして洗浄を行い、エアブローにて水滴を除去した。その後、80°で15分間乾燥して、液晶配向膜付き基板を得た。また、対向基板として、裏面にITO電極が形成されている、高さ4 μ mの柱状スペーサーを有するガラス基板にも、上記と同様にしてポリイミド膜を形成し、上記と同様の手順で、配向処理が施された液晶配向膜付き基板を得た。これら2枚の液晶配向膜付き基板を1組とし、基板上に液晶注入口を残した形でシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い、ラビング方向が逆平行になるようにして張り合わせた。その後、シール剤を硬化させて、セルギャップが4 μ mの空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-7026-100(メルク社製)を注入し、注入口を封止して、FFS方式の液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを120°で1時間加熱し、23°で一晩放置してから液晶配向性の評価に使用した。

【0125】

<液晶配向性の評価>

この液晶セルを用い、60°の恒温環境下、周波数30Hzで10VPPの交流電圧を168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短絡させた状態にし、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として算出

10

20

30

40

50

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、同様の角度を算出した。そして、第1画素と第2画素の角度値の平均値を液晶セルの角度として算出した。この液晶セルの角度の値が0.6度を越える場合には、「不良」と定義し評価した。この液晶セルの角度の値が0.6度を越えない場合には、「良好」と定義し評価した。また、上記のように処理を行った液晶セルにて液晶配向性の評価を行ったところ、は0.10°であり良好であった。

【0126】

(実施例13)

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12と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、2Hであり良好であった。

10

また、実施例12と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、は0.15°であり良好であった。

【0127】

(実施例14)

実施例3で得られた液晶配向剤(A-3)を用いた以外は、実施例12と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、2Hであり良好であった。

また、実施例12と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、は0.13°であり良好であった。

【0128】

(実施例15)

実施例4で得られた液晶配向剤(A-4)を用いた以外は、実施例12と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、3Hであり良好であった。

20

また、実施例12と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、は0.17°であり良好であった。

【0129】

(実施例16)

実施例5で得られた液晶配向剤(A-5)を用いた以外は、実施例12と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、2Hであり良好であった。

また、実施例12と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、は0.41°であり良好であった。

30

【0130】

(実施例17)

実施例6で得られた液晶配向剤(A-6)を用いた以外は、実施例12と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、3Hであり良好であった。

また、実施例12と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、は0.45°であり良好であった。

【0131】

(実施例18)

実施例7で得られた液晶配向剤(A-7)を用いた以外は、実施例12と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、2Hであり良好であった。

40

また、実施例12と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、は0.43°であり良好であった。

【0132】

(実施例19)

実施例8で得られた液晶配向剤(A-8)を用いた以外は、実施例12と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、3Hであり良好であった。

また、実施例12と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、は0.49°であり良好であった。

【0133】

(実施例20)

50

実施例 9 で得られた液晶配向剤 (A - 9) を、細孔径 $1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルタで加圧濾過した後、全面に I T O 電極が付いたガラス基板の I T O 面にスピンコートし、温度 80 のホットプレート上で 2 分間乾燥させた。その後、温度 230 の熱風循環式オーブンで 20 分間の焼成を経て、膜厚 110 nm のイミド化した膜を得た。焼成膜に対して、偏光板を介した 254 nm の紫外線を 200 mJ/cm^2 照射を行った。その後 I P A / 水 = 1 : 1 混合溶媒で 5 分間基板洗浄し、さらに 230 の熱風循環式オーブンで 20 分間焼成を行った。これにより、液晶配向膜付き基板を得た。

実施例 12 と同様に鉛筆硬度を評価した結果、2 H であり良好であった。

【0134】

実施例 9 で得られた液晶配向剤 (A - 9) を $1.0 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、実施例 12 に記載の電極付き基板上にスピンコートし、温度 80 のホットプレート上で 2 分間乾燥させた。その後、温度 230 の熱風循環式オーブンで 20 分間の焼成を経て、膜厚 110 nm のイミド化した膜を得た。焼成膜に対して、偏光板を介した 254 nm の紫外線を 200 mJ/cm^2 照射を行った。その後 I P A / 水 = 1 : 1 混合溶媒で 5 分間基板洗浄し、さらに 230 の熱風循環式オーブンで 20 分間焼成を行った。これにより、液晶配向膜付き基板を得た。

【0135】

あとは実施例 12 に記載と同様に、上記液晶配向膜付き基板を 2 枚用意しセルギャップが $4 \mu\text{m}$ の空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶 M L C - 7026 - 100 (メルク社製) を注入し、注入口を封止して、F F S 方式の液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを 120 で 1 時間加熱し、 23 で一晩放置してから液晶配向性の評価に使用した。

実施例 12 と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、 θ は 0.10° であり良好であった。

【0136】

(実施例 21)

実施例 10 で得られた液晶配向剤 (A - 10) を、細孔径 $1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルタで加圧濾過した後、全面に I T O 電極が付いたガラス基板の I T O 面にスピンコートし、温度 80 のホットプレート上で 2 分間乾燥させた。その後、温度 230 の熱風循環式オーブンで 30 分間の焼成を経て、膜厚 100 nm のイミド化した膜を得た。焼成膜に対して、偏光板を介した 254 nm の紫外線を 150 mJ/cm^2 照射を行った。その後さらに 230 の熱風循環式オーブンで 30 分間焼成を行った。これにより、液晶配向膜付き基板を得た。

実施例 12 と同様に鉛筆硬度を評価した結果、4 H であり良好であった。

【0137】

実施例 10 で得られた液晶配向剤 (A - 10) を $1.0 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、実施例 11 に記載の電極付き基板上にスピンコートし、温度 80 のホットプレート上で 2 分間乾燥させた。その後、温度 230 の熱風循環式オーブンで 30 分間の焼成を経て、膜厚 100 nm のイミド化した膜を得た。焼成膜に対して、偏光板を介した 254 nm の紫外線を 150 mJ/cm^2 照射を行った。その後さらに 230 の熱風循環式オーブンで 30 分間焼成を行った。これにより、液晶配向膜付き基板を得た。

【0138】

あとは実施例 12 に記載と同様に、上記液晶配向膜付き基板を 2 枚用意しセルギャップが $4 \mu\text{m}$ の空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶 M L C - 7026 - 100 (メルク社製) を注入し、注入口を封止して、F F S 方式の液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを 120 で 1 時間加熱し、 23 で一晩放置してから液晶配向性の評価に使用した。

実施例 12 と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、 θ は 0.21° であり良好であった。

【0139】

(実施例 2 2)

実施例 1 1 で得られた液晶配向剤 (A - 1 1) を用いた以外は、実施例 2 1 と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、4 H であり良好であった。

また、実施例 2 1 と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、 θ は 0.13° であり良好であった。

【0 1 4 0】

(比較例 7)

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 1 2 と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、H であり不良であった。

また、実施例 1 2 と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、 θ は 0.05° であり良好であった。

10

【0 1 4 1】

(比較例 8)

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 1 2 と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、2 H であり良好であった。

また、実施例 1 2 と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、 θ は 1.5° であり不良であった。

【0 1 4 2】

(比較例 9)

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 1 2 と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、F であり不良であった。

20

また、実施例 1 2 と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、 θ は 0.11° であり良好であった。

【0 1 4 3】

(比較例 1 0)

比較例 4 で得られた液晶配向剤 (B - 4) を用いた以外は、実施例 1 2 と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、HB であり不良であった。

また、実施例 1 2 と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、 θ は 0.45° であり良好であった。

【0 1 4 4】

30

(比較例 1 1)

比較例 5 で得られた液晶配向剤 (B - 5) を用いた以外は、実施例 1 2 と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、2 H であり良好であった。

また、実施例 1 2 と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、 θ は 0.86° であり不良であった。

【0 1 4 5】

(比較例 1 2)

比較例 4 で得られた液晶配向剤 (B - 6) を用いた以外は、実施例 1 2 と同様の方法で鉛筆硬度を評価した結果、2 H であり良好であった。

また、実施例 1 2 と同様の方法で液晶配向性の評価を行ったところ、 θ は 0.65° であり不良であった。

40

表 1 に、実施例および比較例で得られた液晶配向剤を用いた際の、鉛筆硬度の評価、および液晶配向性の評価の結果を示す。

【0 1 4 6】

【表 1】

表 1.

	液晶配向剤	架橋性添加剤	鉛筆硬度	液晶配向性
実施例12	(A-1)	(AD-1)	良好	良好
実施例13	(A-2)	(AD-1)	良好	良好
実施例14	(A-3)	(AD-2)	良好	良好
実施例15	(A-4)	(AD-2)	良好	良好
実施例16	(A-5)	(AD-1)	良好	良好
実施例17	(A-6)	(AD-1)	良好	良好
実施例18	(A-7)	(AD-2)	良好	良好
実施例19	(A-8)	(AD-2)	良好	良好
実施例20	(A-9)	(AD-1)	良好	良好
実施例21	(A-10)	(AD-1)	良好	良好
実施例22	(A-11)	(AD-3)	良好	良好
比較例7	(B-1)	—	不良	良好
比較例8	(B-2)	(AD-1)	良好	不良
比較例9	(B-3)	—	不良	良好
比較例10	(B-4)	—	不良	良好
比較例11	(B-5)	(AD-5)	良好	不良
比較例12	(B-6)	(AD-6)	良好	不良

10

20

30

40

50

フロントページの続き

化学工業株式会社 材料科学研究所内

- (72)発明者 宮本 泰宏
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
- (72)発明者 小西 玲久
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
- (72)発明者 石井 秀則
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
- (72)発明者 磯貝 英之
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内

審査官 磯崎 忠昭

- (56)参考文献 特開平07 - 234410 (JP, A)
特開平05 - 001152 (JP, A)
特開2007 - 139949 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G02F 1 / 1337
G02F 1 / 13
C08G 73 / 10
C08G 59 / 32
G02F 1 / 1333
CAplus / REGISTRY (STN)