

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5849391号
(P5849391)

(45) 発行日 平成28年1月27日(2016.1.27)

(24) 登録日 平成27年12月11日(2015.12.11)

(51) Int. Cl. F I
GO2F 1/1337 (2006.01) GO2F 1/1337 525
CO8G 73/10 (2006.01) CO8G 73/10

請求項の数 3 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2010-257732 (P2010-257732)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成22年11月18日 (2010.11.18)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2011-170321 (P2011-170321A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成23年9月1日 (2011.9.1)	(74) 代理人	100080609
審査請求日	平成25年8月8日 (2013.8.8)		弁理士 大島 正孝
(31) 優先権主張番号	特願2010-8948 (P2010-8948)	(72) 発明者	犬飼 裕子
(32) 優先日	平成22年1月19日 (2010.1.19)		東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		R株式会社内
前置審査		(72) 発明者	泉 謙一
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S
			R株式会社内
		(72) 発明者	内山 克博
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S
			R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸ならびに該ポリアミック酸を脱水閉環してなるポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種の重合体を含有する液晶配向剤であって、

前記テトラカルボン酸二無水物が、

1 S , 2 S , 4 R , 5 R - シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物および 1 R , 2 S , 4 S , 5 R - シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも一種を、全テトラカルボン酸二無水物に対して 5 ~ 80 モル% 含むものであり、
 上記ジアミンが、

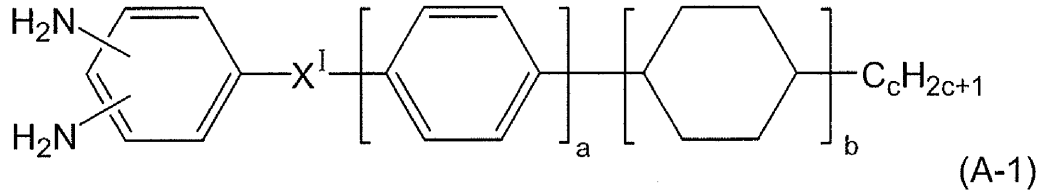
(i) 下記特定ジアミン 1 100 モル% からなるか、あるいは下記特定ジアミン 1 50 モル% 以上と下記特定ジアミン 2 30 モル% 以下とを含有してなり、または

(i i) 下記特定ジアミン 1 20 ~ 97 モル% と下記特定ジアミン 2 3 ~ 80 モル% とからなり、

上記特定ジアミン 1 は、p - フェニレンジアミン、3 , 5 - ジアミノ安息香酸、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノピフェニル、4 , 4 ' - ジアミノ - 2 , 2 ' - ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルアミンおよび 4 , 4 ' - (m - フェニレンジイソプロピリデン) ジアニリンよりなる群から選択される少なくとも一種であり、上記特定ジアミン 2 は、コレスタニルオキシ - 3 , 5 - ジアミノベンゼン、コレ

ステニルオキシ - 3, 5 - ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、3, 5 - ジアミノ安息香酸コレスタニル、3, 5 - ジアミノ安息香酸コレステニル、3, 5 - 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)コレスタニル、3, 6 - ビス(4 - アミノフェノキシ)コレスタニルおよび下記式(A-1)：

【化1】



10

(式(A-1)中、 X^I は炭素数1~3のアルキレン基、* - O -、* - C O O - または* - O C O - (ただし、「*」を付した結合手がジアミノフェニル基と結合する。)であり、aは0または1であり、bは0~2の整数であり、cは1~20の整数である。)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種である、

20

そして

溶媒として、N - メチル - 2 - ピロリドンとエチレングリコール - n - ブチルエーテルの混合物またはN - メチル - 2 - ピロリドンとエチレングリコール - n - ブチルエーテルと - ブチロラクトンとの混合物を含有することを特徴とする、前記液晶配向剤(但し、全テトラカルボン酸二無水物のうち、1S, 2S, 4R, 5R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物が40~80モル%を占めるポリアミック酸を単独で上記重合体として含有する液晶配向剤を除く)。

【請求項2】

上記テトラカルボン酸二無水物が、

1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオン、3 - オキサビシクロ[3.2.1]オクタン - 2, 4 - ジオン - 6 - スピロ - 3' - (テトラヒドロフラン - 2', 5' - 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 - 二無水物および4, 9 - ジオキサトリシクロ[5.3.1.0^{2,6}]ウンデカン - 3, 5, 8, 10 - テトラオンよりなる群から選択される少なくとも1種をさらに含むものである、請求項1に記載の液晶配向剤。

30

40

【請求項3】

分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物をさらに含有する、請求項1~2のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向剤および液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、保存安定性に優れ、特に耐熱性に優れる液晶配向剤、および高品位な表示が可能であり、熱ストレスによ

50

る表示劣化が抑制され、長時間駆動の可能な液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子に用いられる液晶配向膜の材料は、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミック酸、ポリエステルなどの樹脂材料が知られている。なかでもポリアミック酸またはポリイミドからなる液晶配向膜は耐熱性、機械的強度、液晶との親和性などに優れており、多くの液晶表示素子に使用されている（特許文献1～6）。

このうちポリアミック酸は、汎用の有機溶媒に対する溶解性が高いため、液晶表示素子の製造工程における印刷工程が容易な液晶配向剤を得ることができ、且つ樹脂価格が低廉であるという利点がある。しかしながら、ポリアミック酸からなる液晶配向膜を有する液晶表示素子は熱ストレスに脆弱であり、液晶表示素子を長時間駆動した際に、液晶配向膜の劣化による電圧保持率の低下が問題となっている。近年は、液晶テレビに代表されるように液晶表示素子の寿命が10年を超えることを前提に設計される。そのため、液晶表示素子を長時間駆動した場合でも高品位な表示を保つために長時間安定した電圧保持率を示すことが重要となり、配向膜の耐熱信頼性の向上が急務となっている。これまで知られている配向膜の耐熱信頼性（熱ストレス耐性）を向上する方法としては、液晶配向剤にエポキシ化合物を配合することにより液晶配向膜の化学的安定性を増加させる方法（特許文献7）、カルボン酸を有するモノマーを導入したポリアミック酸を適用することによって液晶配向膜の焼成時に分子間架橋を形成し、これにより膜の安定性を増加する方法（特許文献8）などが提案されている。しかしながら、これらの技術によると、所期の性能を發揮するためにはエポキシ化合物またはカルボン酸を多量に使用することが必要であり、液晶配向膜のリワーク性（液晶配向剤の印刷不良時の塗膜剥離の容易性）、ラビング耐性などが損なわれる場合があり、さらなる改善を要する。

【0003】

一方ポリイミドを含有する液晶配向膜は、得られる液晶配向膜の熱ストレス耐性は比較的高いものの、従来知られているポリイミドは汎用の有機溶媒に対する溶解性が十分ではないため、液晶配向剤の保存安定性に問題を生ずる場合がある。

このような事情のもと、汎用の有機溶媒に対して十分な溶解性を有し、且つ熱ストレス耐性に優れる液晶配向膜を形成することができるポリアミック酸/ポリイミド系の液晶配向剤が求められている。

ところで近年、シクロヘキサンテトラカルボン酸無水物を立体選択的に製造する方法が開発され、1S, 2S, 4R, 5R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物および1R, 2S, 4S, 5R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物をそれぞれ選択的に製造することが可能となった（特許文献9、特許文献10および非特許文献1）。特許文献9および10には、テトラカルボン酸二無水物として上記のジアステレオマーをそれぞれ100%用いて合成されたポリアミック酸が記載されており、これらが十分高い分子量を有するポリマーであると説明されている。そして上記ポリアミック酸が液晶表示素子の液晶配向膜用途に使用しうることが記載されてはいるけれども、これらの文献においては液晶配向膜の特性は何ら測定されておらず、原料であるテトラカルボン酸二無水物の構造と得られる液晶配向剤の保存安定性および形成される液晶配向膜の熱ストレス耐性との関連性についての考察は、全くなされていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平4 - 153622号公報

【特許文献2】特開昭60 - 107020号公報

【特許文献3】特開平11 - 258605号公報

【特許文献4】特開昭56 - 91277号公報

【特許文献5】米国特許第5,928,733号明細書

【特許文献6】特開昭62 - 165628号公報

10

20

30

40

50

【特許文献7】特開2008-299318号公報
 【特許文献8】特開2009-157351号公報
 【特許文献9】特開2009-191253号公報
 【特許文献10】特開2009-286706号公報
 【特許文献11】特開平6-222366号公報
 【特許文献12】特開平6-281937号公報
 【特許文献13】特開平5-107544号公報
 【特許文献14】特開2010-97188号公報
 【非特許文献】

【0005】

10

【非特許文献1】高分子学会予稿集、57巻、2号(2002)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、保存安定性に優れ、液晶表示素子を長時間使用した場合にも高品位な表示を持続することが可能な液晶配向膜を与える液晶配向剤を提供することにある。

本発明の別の目的は、長時間使用した場合にも高品位な表示を持続することが可能な液晶表示素子を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸ならびに該ポリアミック酸を脱水閉環してなるポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種の重合体を含む液晶配向剤であって、前記テトラカルボン酸二無水物が、

1S, 2S, 4R, 5R-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物および1R, 2S, 4S, 5R-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも一種を、全テトラカルボン酸二無水物に対して5~80モル%含むものであり、
上記ジアミンが、

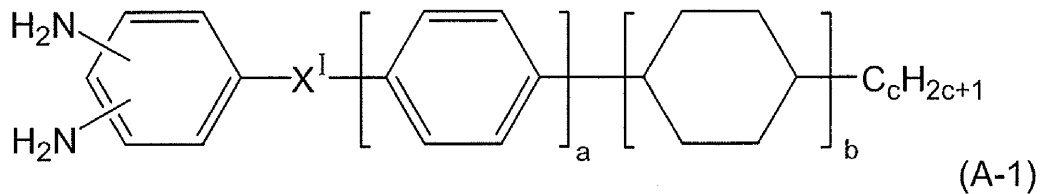
30

(i) 下記特定ジアミン1 100モル%からなるか、あるいは下記特定ジアミン1 50モル%以上と下記特定ジアミン2 30モル%以下とを含有してなり、または
 (ii) 下記特定ジアミン1 20~97モル%と下記特定ジアミン2 3~80モル%とからなり、

上記特定ジアミン1は、p-フェニレンジアミン、3,5-ジアミノ安息香酸、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルアミンおよび4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリンよりなる群から選択される少なくとも一種であり、上記特定ジアミン2は、コレスタニルオキシ-3,5-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-3,5-ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸コレスタニル、3,5-ジアミノ安息香酸コレステニル、3,5-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)コレスタンおよび下記式(A-1)：

40

【化3】



10

(式(A-1)中、 X^I は炭素数1~3のアルキレン基、 $^* - O -$ 、 $^* - COO -$ または $^* - OCO -$ (ただし、「 * 」を付した結合手がジアミノフェニル基と結合する。)であり、 a は0または1であり、 b は0~2の整数であり、 c は1~20の整数である。)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種である、
そして

溶媒として、N-メチル-2-ピロリドンとエチレングリコール-n-ブチルエーテルの混合物またはN-メチル-2-ピロリドンとエチレングリコール-n-ブチルエーテルと-ブチロラクトンとの混合物を含有することを特徴とする、前記液晶配向剤(但し、全テトラカルボン酸二無水物のうち、1S, 2S, 4R, 5R-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物が40~80モル%を占めるポリアミック酸を単独で上記重合体として含有する液晶配向剤を除く)によって達成される。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明の液晶配向剤は、保存安定性に優れるとともに、液晶表示素子に用いたときにこれを長時間稼働させても高品位な表示を持続することが可能な液晶配向膜を与える。従って、かかる液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備する本発明の液晶表示素子は、長時間使用した場合にも高品位な表示を持続することが可能である。

本発明の液晶表示素子は種々の装置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、携帯情報端末、デジタルカメラ、携帯電話、各種モニター、液晶テレビなどなどの表示装置に好適に用いることができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の液晶配向剤は、
テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸ならびに該ポリアミック酸を脱水閉環してなるポリイミドよりなる群から選択される少なくとも1種の重合体を含有する液晶配向剤であって、
前記テトラカルボン酸二無水物が、

1S, 2S, 4R, 5R-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物および1R, 2S, 4S, 5R-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも1種を、全テトラカルボン酸二無水物に対して5~80モル%含むものである。

40

このような特定のテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸ならびに該ポリアミック酸を脱水閉環してなるポリイミドよりなる群から選択される少なくとも1種の重合体を、本明細書中で以下、「特定重合体」ということがある。

【0010】

<テトラカルボン酸二無水物>

本発明におけるポリアミック酸を合成するためのテトラカルボン酸二無水物としては、1S, 2S, 4R, 5R-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物および1R, 2S, 4S, 5R-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物よりなる群から選択される少なく

50

とも1種とその他のテトラカルボン酸二無水物とを併用する。

ここで、1S, 2S, 4R, 5R - シクロヘキサントラカルボン酸二無水物および1R, 2S, 4S, 5R - シクロヘキサントラカルボン酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも1種の全テトラカルボン酸無水物に対する使用割合は5 ~ 80モル%であるが、これを10 ~ 60モル%含むものであることが好ましく、15 ~ 50モル%含むものであることがさらに好ましい。この割合が5モル%未満である場合には形成される液晶配向膜の耐熱信頼性に劣る場合があり、一方80モル%を超える場合には得られる液晶配向膜の保存安定性に劣る場合があるため、好ましくない。

上記テトラカルボン酸二無水物は、1S, 2S, 4R, 5R - シクロヘキサントラカルボン酸二無水物を上記の範囲で含むものであることがより好ましい。

10

【0011】

上記その他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。これらの具体例としては、脂肪族テトラカルボン酸二無水物として、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物などを；

脂環式テトラカルボン酸二無水物として、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、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオン、3 - オキサビシクロ[3.2.1]オクタン - 2, 4 - ジオン - 6 - スピロ - 3' - (テトラヒドロフラン - 2', 5' - 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 - ジカルボン酸二無水物、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、4, 9 - ジオキサトリシクロ[5.3.1.0^{2,6}]ウンデカン - 3, 5, 8, 10 - テトラオンなどを；

20

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などを、それぞれ挙げることができるほか、

特許文献14(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。

30

【0012】

上記その他のテトラカルボン酸二無水物としては、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオン、3 - オキサビシクロ[3.2.1]オクタン - 2, 4 - ジオン - 6 - スピロ - 3' - (テトラヒドロフラン - 2', 5' - 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 - ジカルボン酸二無水物、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 - 二無水物および4, 9 - ジオキサトリシクロ[5.3.1.0^{2,6}]ウンデカン - 3, 5, 8, 10 - テトラオンよりなる群から選択される少なくとも1種(以下、「特定テトラカルボン酸二無水物」という。)を含むものであることが好ましい。

40

上記特定テトラカルボン酸二無水物の使用割合は、上記その他のテトラカルボン酸二無水物の全体に対して、50モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、100モル%であることが特に好ましい。

【0013】

50

<ジアミン>

本発明におけるポリアミック酸を合成するために用いられるジアミンとしては、例えば脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミン、ジアミノオルガノシロキサンなどを挙げることができる。これらの具体例としては、脂肪族ジアミンとして、例えば1,1-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、ペンタメチレンジアミン、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)、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなどを；

芳香族ジアミンとして、例えばp-フェレンジアミン、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スルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、

1,5-ジアミノナフタレン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、

4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2,7-ジ

アミノフルオレン、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、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレ

ン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、

2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-(p-フェ

レンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェ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'-ビス(

4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリ

ジン、2,4-ジアミノピリミジン、3,6-ジアミノアクリジン、3,6-ジアミノカ

ルバゾール、N-メチル-3,6-ジアミノカルバゾール、N-エチル-3,6-ジア

ミノカルバゾール、N-フェニル-3,6-ジアミノカルバゾール、N,N'-ビス(4-

アミノフェニル)-ベンジジン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-N,N'-ジ

メチルベンジジン、1,4-ビス-(4-アミノフェニル)-ピペラジン、3,5-ジ

アミノ安息香酸、コレスタニルオキシ-3,5-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-

3,5-ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、コレ

ステニルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸コレスタニル、3,

5-ジアミノ安息香酸コレステニル、3,5-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、4-(4'-トリフルオロメトキシベンゾイロキシ)シクロヘキシル-3

,5-ジアミノベンゾエート、4-(4'-トリフルオロメチルベンゾイロキシ)シク

ロヘキシル-3,5-ジアミノベンゾエート、1,1-ビス(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、1,1-ビス(4-((アミノフェニル)

メチル)フェニル)-4-ヘプチルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-((アミノ

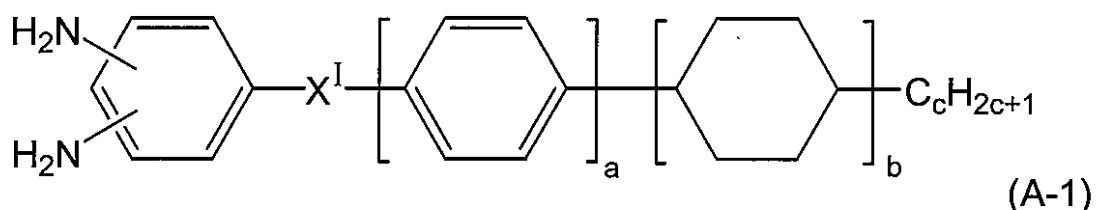
フェノキシ)メチル)フェニル)-4-ヘプチルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-((

アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-(4-ヘプチルシクロヘキシル)シクロヘ

キサンおよび下記式(A-1)

【0014】

【化1】



【0015】

(式(A-1)中、X^Iは炭素数1~3のアルキレン基、* - O -、* - C O O - または * - O C O - (ただし、「*」を付した結合手がジアミノフェニル基と結合する。)であ

10

20

30

40

50

り、 a は 0 または 1 であり、 b は 0 ~ 2 の整数であり、 c は 1 ~ 20 の整数である。) で表される化合物などを;

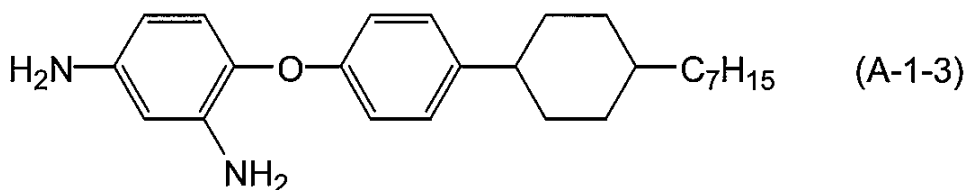
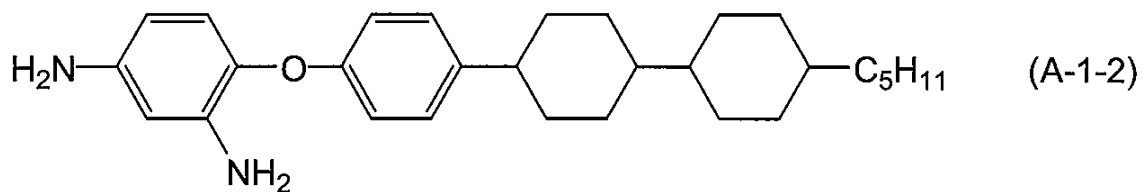
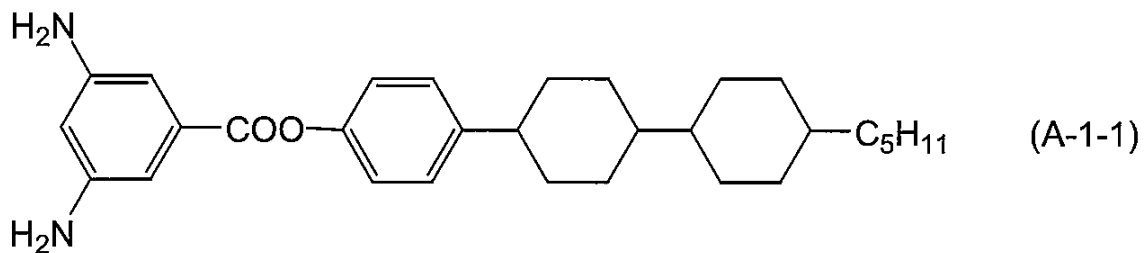
ジアミノオルガノシロキサンとして、例えば 1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル) - テトラメチルジシロキサンなどを、それぞれ挙げる事ができるほか、特許文献 14 (特開 2010 - 97188 号公報) に記載のジアミンを用いることができる。

上記式 (A - 1) における X^I は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、* - O - または * - COO - (ただし、「*」を付した結合手がジアミノフェニル基と結合する。) であることが好ましい。基 $C_c H_{2c+1}$ - の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、 n - プロピル基、 n - ブチル基、 n - ペンチル基、 n - ヘキシル基、 n - ヘプチル基、 n - オクチル基、 n - ノニル基、 n - デシル基、 n - ドデシル基、 n - トリデシル基、 n - テトラデシル基、 n - ペンタデシル基、 n - ヘキサデシル基、 n - ヘプタデシル基、 n - オクタデシル基、 n - ノナデシル基、 n - エイコシル基などを挙げる事ができる。ジアミノフェニル基における 2 つのアミノ基は、他の基に対して 2, 4 - 位または 3, 5 - 位にあることが好ましい。

上記式 (A - 1) で表される化合物の具体例としては、例えばドデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、テトラデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、ドデカノキシ - 2, 5 - ジアミノベンゼン、テトラデカノキシ - 2, 5 - ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ - 2, 5 - ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ - 2, 5 - ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ - 2, 5 - ジアミノベンゼン、下記式 (A - 1 - 1) ~ (A - 1 - 3)

【0016】

【化2】



【0017】

のそれぞれで表される化合物などを挙げる事ができる。

上記式 (A - 1) において、 a および b は、同時には 0 にならないことが好ましい。

上記ジアミンは、p-フェニレンジアミン、3,5-ジアミノ安息香酸、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルアミンおよび4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリンよりなる群から選択される少なくとも1種(以下、「特定ジアミン1」という。)を含むものである。

【0018】

また、本発明の液晶配向剤が垂直配向型(VA型)の液晶表示素子における液晶配向膜の形成に用いられるものである場合には、上記の如き特定ジアミンのほかに、コレスタニルオキシ-3,5-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-3,5-ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸コレスタニル、3,5-ジアミノ安息香酸コレステニル、3,5-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)コレスタンおよび上記式(A-1)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種(以下、「特定ジアミン2」という。)をさらに含むものである。

本発明の液晶配向剤がVA型の垂直配向型の液晶表示素子における液晶配向膜の形成に用いられるものである場合、上記特定ジアミン1および特定ジアミン2の全ジアミンに対する使用割合は、下記のとおりである。

特定ジアミン1: 20~97%、より好ましくは50~95%、特に好ましくは60~90%

特定ジアミン2: 3~80モル%、より好ましくは5~50%、特に好ましくは10~40%

この場合、上記特定ジアミン1および特定ジアミン2の合計の使用割合を、全ジアミンに対して100モル%とすることが好ましい。

【0019】

一方、本発明の液晶配向剤がVA型以外の液晶表示素子(例えばTN(Twisted Nematic)型、STN(Super Twisted Nematic)型、横電界方式(例えばIPS(In-Plane Switching)、FFS(Fringe Field Switching)など)など)における液晶配向膜の形成に用いられるものである場合、上記特定ジアミン1および特定ジアミン2の全ジアミンに対する好ましい使用割合は、下記に記載のとおりである。

特定ジアミン1: 50モル%以上、より好ましくは80モル%以上、特に好ましくは100モル%

特定ジアミン2: 30モル%以下、より好ましくは10%以下、特に好ましくは0モル%

この場合、ジアミンとしては、上記特定ジアミン1および特定ジアミン2の合計を100モル%とすることが好ましく、特定ジアミン1のみを使用することがより好ましい。

【0020】

<分子量調節剤>

前記ポリアミック酸を合成するに際して、上記の如きテトラカルボン酸二無水物およびジミアンとともに、適当な分子量調節剤を用いて末端修飾型の重合体を合成してもよい。ポリアミック酸をかかると末端修飾型の重合体とすることにより、該ポリアミック酸およびこれを脱水閉環してなるポリイミドよりなる群から選択される少なくとも1種の重合体を含有する液晶配向剤は、本発明の効果を損なうことなくその塗布性(印刷性)がさらに向上されたものとなる。

前記分子量調節剤としては、例えば酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネー

10

20

30

40

50

ト化合物などを挙げることができる。これらの具体例としては、酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、*n*-デシルサクシニク酸無水物、*n*-ドデシルサクシニク酸無水物、*n*-テトラデシルサクシニク酸無水物、*n*-ヘキサデシルサクシニク酸無水物などを；

モノアミン化合物として、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミンなどを；

モノイソシアネート化合物として、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを、それぞれ挙げることができる。

分子量調節剤の使用割合は、使用するテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計100重量部に対して、20重量部以下とすることが好ましく、10重量部以下とすることがより好ましい。

【0021】

<ポリアミック酸の合成>

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との使用割合は、ジアミンのアミノ基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、さらに好ましくは0.3~1.2当量となる割合である。

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、好ましくは-20~150、より好ましくは0~100において、好ましくは0.1~24時間、より好ましくは0.5~12時間行われる。

ここで、有機溶媒としては、例えば非プロトン性極性溶媒、フェノールおよびその誘導体、アルコール、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ことができる。

これら有機溶媒の具体例としては、上記非プロトン性極性溶媒として、例えば*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、 γ -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などを；

上記フェノール誘導体として、例えば*m*-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノールなどを；

上記アルコールとして、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどを；

上記ケトンとして、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどを；

【0022】

上記エステルとして、例えば乳酸エチル、乳酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネ-ト、エチルエトキシプロピオネ-ト、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチルなどを；

上記エーテルとして、例えばジエチルエーテル、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、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、テトラヒドロフランなどを；

上記ハロゲン化炭化水素として、例えばジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、*o*-ジクロルベンゼンなどを

10

20

30

40

50

；
上記炭化水素として、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、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などを、それぞれ挙げるができる。

【0023】

これらの有機溶媒のうち、非プロトン性極性溶媒ならびにフェノールおよびその誘導体よりなる群（第1群の有機溶媒）から選択される1種以上、または前期第1群の有機溶媒から選択される1種以上とアルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素および炭化水素よりなる群（第2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2群の有機溶媒の使用割合は、第1群の有機溶媒および第2群の有機溶媒の合計に対して、好ましくは50重量%以下であり、より好ましくは40重量%以下であり、さらに30重量%以下であることが好ましい。

10

有機溶媒の使用量（a）は、テトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計量（b）が、反応溶液の全量（a + b）に対して0.1～50重量%になるような量とすることが好ましい。

以上のようにして、ポリアミック酸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を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、または単離したポリアミック酸を精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。ポリアミック酸を脱水閉環してポリイミドとする場合には、上記反応溶液をそのまま脱水閉環反応に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで脱水閉環反応に供してもよく、または単離したポリアミック酸を精製したうえで脱水閉環反応に供してもよい。ポリアミック酸の単離および精製は公知の方法に従って行うことができる。

20

【0024】

<ポリイミドの合成>

前記ポリイミドは、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。

本発明におけるポリイミドは、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が併存する部分イミド化物であってもよい。本発明におけるポリイミドは、そのイミド化率が30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、特に55%以上であることが好ましい。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。

30

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、また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およ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。

【0025】

上記ポリアミック酸の溶液中に脱水剤およ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0.01～2.0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、トリエチルアミンなどの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0.01～1.0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、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げるができる。脱水閉環反応の反応温度は好ましくは0～180℃であり、より好ましくは10～150℃である。反応時間は好ましくは1.0～12.0時間であり、より好ましくは2.0～3.0時間である。

40

50

このようにしてポリイミドを含有する反応溶液が得られる。この反応溶液は、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液から脱水剤および脱水閉環触媒を除いたうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミドを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、または単離したポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。これらの精製操作は公知の方法に従って行うことができる。

【0026】

<重合体の溶液粘度>

以上のようにして得られる特定重合体は、これを濃度10重量%の溶液としたときに、20～800 mPa・sの溶液粘度を持つものであることが好ましく、30～500 mPa・sの溶液粘度を持つものであることがより好ましい。

上記重合体の溶液粘度(mPa・s)は、当該重合体の良溶媒(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10重量%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。

【0027】

<その他の添加剤>

本発明の液晶配向膜は、上記の如き特定重合体を必須成分として含有するが、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。かかるその他の成分としては、例えばその他の重合体、分子内に少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物(以下、「エポキシ化合物」という。)、官能性シラン化合物などを挙げることができる。

【0028】

[その他の重合体]

上記その他の重合体は、溶液特性および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は、特定重合体以外の重合体であり、例えばテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸であって、全テトラカルボン酸二無水物に対する、1S, 2S, 4R, 5R-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物および1R, 2S, 4S, 5R-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも1種の含有割合が、5モル%未満であるか、あるいは80モル%を超える、前記ポリアミック酸(以下、「他のポリアミック酸」という。)、該ポリアミック酸を脱水閉環してなるポリイミド(以下、「他のポリイミド」という。)、ポリアミック酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、ポリシロキサン、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挙げることができる。これらのうち、他のポリアミック酸または他のポリイミドが好ましく、他のポリアミック酸がより好ましい。

【0029】

上記他のポリアミック酸または他のポリイミドを合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、特定重合体を合成するために好ましく使用されるその他のテトラカルボン酸二無水物として上述したものと同様のものを挙げることができるが、好ましくは1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物および1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンよりなる群から選択される少なくとも1種を使用することが好ましい。

上記他のポリアミック酸または他のポリイミドを合成するために用いられるジアミンとしては、特定重合体を合成する際に用いられるジアミンとして上記に例示したもののうちから選択される少なくとも1種を使用することが好ましい。他のポリアミック酸または他のポリイミドを合成するために用いられるジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノピフェニル、コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸および1, 4-ビス-(4-アミノフェニル)-ピペラジンよりなる群から選択される少なくとも1種を使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

その他の重合体の使用割合としては、重合体の合計（上記の特定重合体およびその他の重合体の合計をいう。以下同じ。）に対して好ましくは50重量%以下であり、より好ましくは40重量%以下であり、さらに30重量%以下であることが好ましい。その他の重合体を使用する場合、その使用割合を重合体の合計に対して0.1重量%以上とすれば、その添加の効果が有意に発現される。

【0030】

[エポキシ化合物]

エポキシ化合物は、得られる液晶配向膜の基板に対する接着性および耐熱性をさらに向上する目的で、本発明の液晶配向剤に含有されることができる。

上記エポキシ化合物としては、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が好ましく、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2,2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、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などを好ましいものとして挙げるることができる。

エポキシ化合物は、その使用割合が過小であると上記のような所期の効果が十分に発現されず、一方、使用割合が過大であると液晶配向膜のリワーク性およびラビング耐性が損なわれる。かかる観点からエポキシ化合物の配合割合は、重合体の合計100重量部に対して、30重量部以下とすることが好ましく、0.1~15重量部とすることがより好ましく、好ましくは0.5~8重量部とすることがさらに好ましく、特に1~3重量部とすることが好ましい。

【0031】

[官能性シラン化合物]

上記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、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどを挙げるることができる。

これら官能性シラン化合物の配合割合は、重合体の合計100重量部に対して、好ましくは2重量部以下、より好ましくは0.02~0.2重量部である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

< 液晶配向剤 >

本発明の液晶配向剤は、上記の如き特定重合体および必要に応じて任意的に配合されるその他の添加剤が、好ましくは有機溶媒中に溶解含有されて構成される。

本発明の液晶配向剤に使用される有機溶媒としては、例えばN - メチル - 2 - ピロリドン、 γ - ブチロラクトン、 γ - 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などを挙げることができる。これらは単独で使用することができ、または2種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 3 3 】

本発明の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重量が液晶配向剤の全重量に占める割合）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重量%の範囲である。すなわち、本発明の液晶配向剤は、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または液晶配向膜となる塗膜が形成されるが、固形分濃度が1重量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得ることができず、一方固形分濃度が10重量%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を得ることができず、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣るものとなる。

特に好ましい固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する際に用いる方法によって異なる。例えばスピンナー法による場合には固形分濃度1.5 ~ 4.5重量%の範囲が特に好ましい。印刷法による場合には、固形分濃度を3 ~ 9重量%の範囲とし、それにより溶液粘度を12 ~ 50 mPa · sの範囲とすることが特に好ましい。インクジェット法による場合には、固形分濃度を1 ~ 5重量%の範囲とし、それにより、溶液粘度を3 ~ 15 mPa · sの範囲とすることが特に好ましい。

本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは10 ~ 50 °Cであり、より好ましくは20 ~ 30 °Cである。

【 0 0 3 4 】

< 液晶表示素子 >

本発明の液晶表示素子は、上記の如き本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備するものである。より詳しくは、本発明の液晶表示素子は、液晶セルの両外面に偏光板を配置してなるものであって、該液晶セルは、液晶配向膜を有する基板の2枚を各液晶配向膜面が相対するように対向配置した間に液晶層を挟持した構成を有し、そして前記液晶配向膜が本発明の液晶配向剤から形成されたものであることを特徴とする。

かかる本発明の液晶表示素子は、例えば以下(1)ないし(3)の工程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)および(3)は各動作モードに共通である。

(1) 先ず基板の上に本発明の液晶配向剤を塗布し、次いで塗布面を加熱することにより基板上に塗膜を形成する。

【 0 0 3 5 】

(1 - 1) TN型、STN型またはVA型液晶表示素子を製造する場合、パターンニングさ

れた透明導電膜が片面に設けられている基板の2枚を一对として、その各透明性導電膜形成面上に、本発明の液晶配向剤を、好ましくはオフセット印刷法、スピンコート法またはインクジェット印刷法によりそれぞれ塗布し、次いで、各塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。ここに、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。基板の片面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ（ SnO_2 ）からなるNESEA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、パターンニングされた透明導電膜を得るには、例えばパターンなし透明導電膜を形成した後フォト・エッチングによりパターンを形成する方法、透明導電膜を形成する際に所望のパターンを有するマスクを用いる方法などによることができる。液晶配向剤の塗布に際しては、基板表面および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板表面のうち塗膜を形成すべき面に、官能性シラン化合物、官能性チタン化合物などを予め塗布する前処理を施しておいてもよい。

10

液晶配向剤塗布後、塗布した配向剤の液垂れ防止等の目的で、好ましくは予備加熱（プレベーク）が実施される。プレベーク温度は、好ましくは30～200であり、より好ましくは40～150であり、特に好ましくは40～100である。プレベーク時間は好ましくは0.25～10分であり、より好ましくは0.5～5分である。その後、溶媒を完全に除去し、必要に応じてポリアミック酸を熱イミド化することを目的として焼成（ポストベーク）工程が実施される。この焼成（ポストベーク）温度は、好ましくは80～300であり、より好ましくは120～250であるポストベーク時間は好ましくは5～200分であり、より好ましくは10～100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0.001～1 μm であり、より好ましくは0.005～0.5 μm である。

20

【0036】

（1-2）一方、横電界方式の液晶表示素子を製造する場合、櫛歯型にパターンニングされた透明導電膜が片面に設けられている基板の導電膜形成面と、導電膜が設けられていない対向基板の片面とに、本発明の液晶配向剤をそれぞれ塗布し、次いで各塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。

30

このとき使用される基板および透明導電膜の材質、透明導電膜のパターンニング方法、基板の前処理、液晶配向剤の塗布方法、液晶配向剤を塗布した後の加熱方法ならびに形成される塗膜の膜厚については上記（1-1）と同様である。

【0037】

（2）本発明の方法により製造される液晶表示素子がVA型の液晶表示素子である場合には、上記のようにして形成され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、所望に応じて次に述べるラビング処理を行った後に使用に供してもよい。

一方、VA型以外の液晶表示素子を製造する場合には、上記のようにして形成された塗膜にラビング処理を施すことにより液晶配向膜とする。

ラビング処理は、上記のようにして形成された塗膜面に対し、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り行うことができる。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。

40

さらに、上記のようにして形成された液晶配向膜に対し、例えば液晶配向膜の一部に紫外線を照射することによって液晶配向膜の一部の領域のプレチルト角を変化させる処理（特許文献11（特開平6-222366号公報）および特許文献12（特開平6-281937号公報）参照）、液晶配向膜表面の一部にレジスト膜を形成したうえで先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去する処理を行い、液晶配向膜が領域ごとに異なる液晶配向能を持つようにすることによって得られる液晶表示素子の視界特性を改善すること（特許文献13（特開平5-107544号公報）参照）などが可能である。

50

【0038】

(3) 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枚の基板間に液晶を配置することにより、液晶セルを製造する。ここで、塗膜に対してラビング処理を行った場合には、2枚の基板は、各塗膜におけるラビング方向が互いに所定の角度、例えば直交または逆平行となるように対向配置される。

液晶セルを製造するには、例えば以下の2つの方法が挙げられる。

第1の方法は、従来から知られている方法である。まず、それぞれの液晶配向膜が対向するように間隙(セルギャップ)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、基板表面およ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、注入孔を封止することにより、液晶セルを製造することができる。

第2の方法は、ODF(One Drop Fill)方式と呼ばれる手法である。液晶配向膜を形成した2枚の基板のうちの一方の基板上の所定の場所に例えば紫外光硬化性のシール材を塗布し、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、次いで基板の全面に紫外光を照射してシール剤を硬化することにより、液晶セルを製造することができる。

【0039】

いずれの方法による場合でも、上記のようにして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、液晶注入時の流動配向を除去することが望ましい。

そして、液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせることににより、本発明の液晶表示素子を得ることができる。

ここに、シール剤としては、例えば硬化剤およびスパ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。

前記液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを用いることができ、これらのうちネマティック型液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ピフェニル系液晶、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、ピ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、ピ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、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶；商品名C-15、CB-15(メルク社製)として販売されているようなカイラル剤；p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶などを、さらに添加して使用してもよい。

液晶セルの外表面に貼り合わされる偏光板としては、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」と称される偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板またはH膜そのものからなる偏光板を挙げることができる。

【実施例】

【0040】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。重合例における各重合体溶液の溶液粘度およびポリイミドのイミド化率は以下の方法により測定した。

[重合体溶液の溶液粘度]

重合体溶液の溶液粘度(mPa・s)は、各合成例に記載の溶媒および濃度において、E型回転粘度計を用いて25℃で測定した。

[ポリイミドのイミド化率]

ポリイミドの溶液を少量分取して純水に投入し、得られた沈殿を室温で十分に減圧乾燥した後、重水酸化ジメチルスルホキシドに溶解し、テトラメチルシランを基準物質として室温で¹H-NMRを測定した。得られた¹H-NMRスペクトルから、下記数式(1)で示される式によりイミド化率を求めた。

10

20

30

40

50

$$\text{イミド化率}(\%) = (1 - A^1 / A^2 \times) \times 100 \quad (1)$$

(数式(1)中、 A^1 は化学シフト10 ppm付近に現れるNH基のプロトン由来のピーク面積であり、

A^2 はその他のプロトン由来のピーク面積であり、

は重合体の前駆体(ポリアミック酸)におけるNH基のプロトン1個に対するその他のプロトンの個数割合である。)

【0041】

< TN型液晶配向剤用重合体の合成および安定性評価 >

10

[特定重合体としてのポリアミック酸の合成例]

合成例 A - TN 1

テトラカルボン酸二無水物として1S, 2S, 4R, 5R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 112 g (0.50モル) およびピロメリット酸二無水物 109 g (0.50モル) ならびにジアミンとして4, 4' - ジアミノジフェニルメタン 198 g (1.0モル) を、N - メチル - 2 - ピロリドン 246 g および ブチルラクトン 2, 213 g からなる混合溶媒に溶解し、40 で3時間反応を行うことにより、ポリアミック酸(A - TN 1) を15重量%含有する溶液を得た。この溶液の溶液粘度は179 mPa・sであった。

この重合体溶液を20 において3日間静置したところ、ゲル化することなく、保存安定性は良好であった。

20

【0042】

合成例 A - TN 2

テトラカルボン酸二無水物として1R, 2S, 4S, 5R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 67 g (0.30モル) およびピロメリット酸二無水物 153 g (0.70モル) ならびにジアミンとして4, 4' - ジアミノジフェニルメタン 198 g (1.0モル) を、N - メチル - 2 - ピロリドン 246 g および ブチルラクトン 2, 213 g からなる混合溶媒に溶解し、40 で3時間反応を行うことにより、ポリアミック酸(A - TN 2) を15重量%含有する溶液を得た。この溶液の溶液粘度は153 mPa・sであった。

この重合体溶液を20 において3日間静置したところ、ゲル化することなく、保存安定性は良好であった。

30

【0043】

[他のポリアミック酸の合成例]

合成例 a - TN 3

テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物 109 g (0.50モル) および1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 98 g (0.50モル) ならびにジアミンとして4, 4' - ジアミノジフェニルメタン 198 g (1.0モル) を、N - メチル - 2 - ピロリドン 230 g および ブチルラクトン 2, 068 g からなる混合溶媒に溶解し、40 で3時間反応を行うことにより、ポリアミック酸(a - TN 3) を15重量%含有する溶液を得た。この溶液の溶液粘度は193 mPa・sであった。

この重合体溶液を20 において3日間静置したところ、ゲル化することなく、保存安定性は良好であった。

40

【0044】

[特定重合体としてのポリイミドの合成例]

合成例 B - TN 1

テトラカルボン酸二無水物として1S, 2S, 4R, 5R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 112 g (0.50モル) および2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 112 g (0.50モル) ならびにジアミンとしてp - フェニレンジアミン 106 g (0.985モル) および3(3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ) コレス

50

タン 7.8 g (0.015 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 3, 042 g に溶解し、60 で 6 時間反応を行うことにより、ポリアミック酸を含有する溶液を得た。ここで得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は 160 mPa・s であった。

得られたポリアミック酸溶液に、N - メチル - 2 - ピロリドン 3, 380 g を追加し、ピリジン 395 g および無水酢酸 306 g を添加して 110 で 4 時間脱水閉環反応を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな γ -ブチロラクトンで溶媒置換し(本操作にてイミド化反応に使用したピリジンおよび無水酢酸を系外に除去した。以下同じ。)、さらに濃縮することにより、イミド化率約 94% のポリイミド (B - TN1) を 10 重量% 含有する溶液を得た。

この溶液を少量分取し、 γ -ブチロラクトンを加えて濃度 6 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 28 mPa・s であった。

10

この重合体溶液を 20 において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0045】

[他のポリイミドの合成例]

合成例 b - TN2

テトラカルボン酸二無水物として 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 110 g (0.50 モル) および 1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン 155 g (0.50 モル)、ジアミンとして p - フェニレンジアミン 92 g (0.87 モル)、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン 25 g (0.10 モル) および 3, 6 - ビス (4 - アミノベンゾイルオキシ) コレスタン 13 g (0.02 モル) ならびにモノアミンとしてアニリン 2.7 g (0.030 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 960 g に溶解し、60 で 6 時間反応を行って、ポリアミック酸を含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリアミック酸濃度 10 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 59 mPa・s であった。

20

次いで、得られたポリアミック酸溶液に、N - メチル - 2 - ピロリドン 2, 700 g を追加し、ピリジン 396 g および無水酢酸 409 g を添加して 110 で 4 時間脱水閉環を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな γ -ブチロラクトンで溶媒置換し、さらに濃縮することにより、イミド化率約 95% のポリイミド (b - TN2) を 15 重量% 含有する溶液約 2, 520 g を得た。このポリイミド溶液を少量分取し、 γ -ブチロラクトンを加えてポリイミド濃度 6.0 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 18 mPa・s であった。

30

この重合体溶液を 20 において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0046】

合成例 b - TN3

テトラカルボン酸二無水物として 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 224 g (1.0 モル) ならびにジアミンとして p - フェニレンジアミン 106 g (0.985 モル) および 3 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ) コレスタン 7.8 g (0.015 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 3, 042 g に溶解し、60 で 6 時間反応を行い、ポリアミック酸を含有する溶液を得た。ここで得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は 181 mPa・s であった。

40

得られたポリアミック酸溶液に、N - メチル - 2 - ピロリドン 3, 380 g を追加し、ピリジン 395 g および無水酢酸 306 g を添加して 110 で 4 時間脱水閉環反応を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな γ -ブチロラクトンで溶媒置換し、さらに濃縮することにより、イミド化率約 95% のポリイミド (b - TN3) を 10 重量% 含有する溶液を得た。

この溶液を少量分取し、 γ -ブチロラクトンを加えて濃度 6 重量% の溶液として測定し

50

た溶液粘度は35 mPa・sであった。

この重合体溶液を20において3日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0047】

<VA型液晶配向剤用重合体の合成および安定性評価>

[特定重合体としてのポリイミドの合成例]

合成例B-V A

テトラカルボン酸二無水物として1S, 2S, 4R, 5R-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物112g(0.50モル)および2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物112g(0.50モル)ならびにジアミンとして3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル52g(0.1モル)、コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン49g(0.1モル)およびp-フェニレンジアミン87g(0.80モル)をN-メチル-2-ピロリドン1, 652gに溶解し、60で6時間反応を行い、ポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は79 mPa・sであった。

10

次いで、得られたポリアミック酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン3, 835gを追加し、ピリジン79gおよび無水酢酸102gを添加して110で4時間脱水閉環を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約51%のポリイミド(B-V A 1)を約15重量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えてポリイミド濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は102 mPa・sであった。

20

この重合体溶液を20において3日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0048】

合成例B-V A 2

テトラカルボン酸二無水物として1R, 2S, 4S, 5R-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物112g(0.50モル)および2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物112g(0.50モル)ならびにジアミンとして3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル52g(0.1モル)、コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン49g(0.1モル)およびp-フェニレンジアミン87g(0.80モル)をN-メチル-2-ピロリドン1, 652gに溶解し、60で6時間反応を行い、ポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は71 mPa・sであった。

30

次いで、得られたポリアミック酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン3, 835gを追加し、ピリジン79gおよび無水酢酸102gを添加して110で4時間脱水閉環を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約48%のポリイミド(B-V A 2)を約15重量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えてポリイミド濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は99 mPa・sであった。

40

この重合体溶液を20において3日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0049】

合成例B-V A 3

テトラカルボン酸二無水物として1S, 2S, 4R, 5R-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物45g(0.20モル)および2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物180g(0.80モル)ならびにジアミンとして3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル105g(0.20モル)およびp-フェニレンジアミン87g(0.80モル)をN-メチル-2-ピロリドン1, 663gに溶解し、60で6時間反応を

50

行い、ポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて重合体濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 59 mPa · s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に N - メチル - 2 - ピロリドン 3,861 g を追加し、ピリジン 79 g および無水酢酸 102 g を添加して 110 °C で 4 時間脱水閉環を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな N - メチル - 2 - ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約 47% のポリイミド (B - VA3) を約 15 重量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリイミド濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 80 mPa · s であった。

この重合体溶液を 20 °C において 3 日間静置したところ、ゲル化することはない、保存安定性は良好であった。

【0050】

合成例 B - VA4

テトラカルボン酸二無水物として 1R, 2S, 4S, 5R - シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物 45 g (0.20 モル) および 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 180 g (0.80 モル) ならびにジアミンとして 3, 5 - ジアミノ安息香酸コレスタニル 105 g (0.20 モル) および p - フェニレンジアミン 87 g (0.80 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 1,663 g に溶解し、60 °C で 6 時間反応を行い、ポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて重合体濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 66 mPa · s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に N - メチル - 2 - ピロリドン 3,861 g を追加し、ピリジン 79 g および無水酢酸 102 g を添加して 110 °C で 4 時間脱水閉環を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな N - メチル - 2 - ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約 50% のポリイミド (B - VA3) を約 15 重量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリイミド濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 89 mPa · s であった。

この重合体溶液を 20 °C において 3 日間静置したところ、ゲル化することはない、保存安定性は良好であった。

【0051】

合成例 B - VA5

テトラカルボン酸二無水物として 1S, 2S, 4R, 5R - シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物 135 g (0.60 モル) および 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 90 g (0.40 モル) ならびにジアミンとして 3, 5 - ジアミノ安息香酸コレスタニル 105 g (0.20 モル)、p - フェニレンジアミン 65 g (0.60 モル) および 3, 5 - ジアミノ安息香酸 30 g (0.20 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 1,697 g に溶解し、60 °C で 6 時間反応を行い、ポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて重合体濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 50 mPa · s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に N - メチル - 2 - ピロリドン 3,939 g を追加し、ピリジン 119 g および無水酢酸 153 g を添加して 110 °C で 4 時間脱水閉環を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな N - メチル - 2 - ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約 66% のポリイミド (B - VA5) を約 15 重量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリイミド濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 79 mPa · s であった。

この重合体溶液を 20 °C において 3 日間静置したところ、ゲル化することはない、保存安定性は良好であった。

【0052】

合成例 B - VA6

テトラカルボン酸二無水物として 1R, 2S, 4S, 5R - シクロヘキサントトラカル

10

20

30

40

50

ボン酸二無水物 45 g (0.20 モル) および 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 179 g (0.80 モル) ならびにジアミンとして 3, 5 - ジアミノ安息香酸コレスタニル 131 g (0.25 モル)、p - フェニレンジアミン 53 g (0.50 モル) および 3, 5 - ジアミノ安息香酸 38 g (0.25 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 1, 697 g に溶解し、60 で 6 時間反応を行い、ポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて重合体濃度 10 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 58 mPa・s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に N - メチル - 2 - ピロリドン 3, 939 g を追加し、ピリジン 119 g および無水酢酸 153 g を添加して 110 で 4 時間脱水閉環を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな N - メチル - 2 - ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約 69% のポリイミド (B - VA6) を約 15 重量% 含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリイミド濃度 10 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 81 mPa・s であった。

この重合体溶液を 20 において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0053】

[他のポリイミドの合成例]

合成例 b - VA7

テトラカルボン酸二無水物として 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 224 g (1.0 モル) ならびにジアミンとして 3, 5 - ジアミノ安息香酸コレスタニル 52 g (0.10 モル)、コレスタニルオキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン 49 g (0.10 モル) および p - フェニレンジアミン 87 g (0.80 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 1, 652 g に溶解し、60 で 6 時間反応を行い、ポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて重合体濃度 10 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 70 mPa・s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に N - メチル - 2 - ピロリドン 3, 835 g を追加し、ピリジン 79 g および無水酢酸 102 g を添加して 110 で 4 時間脱水閉環を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな N - メチル - 2 - ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約 49% のポリイミド (b - VA7) を約 15 重量% 含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリイミド濃度 10 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 80 mPa・s であった。

この重合体溶液を 20 において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0054】

合成例 b - VA8

テトラカルボン酸二無水物として 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 224 g (1.0 モル) ならびにジアミンとして 3, 5 - ジアミノ安息香酸コレスタニル 105 g (0.20 モル)、p - フェニレンジアミン 65 g (0.60 モル) および 3, 5 - ジアミノ安息香酸 30 g (0.20 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 1, 697 g に溶解し、60 で 6 時間反応を行い、ポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて重合体濃度 10 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 50 mPa・s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に N - メチル - 2 - ピロリドン 3, 939 g を追加し、ピリジン 119 g および無水酢酸 153 g を添加して 110 で 4 時間脱水閉環を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな N - メチル - 2 - ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約 67% のポリイミド (b - VA8) を約 15 重量% 含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリイミド濃度 10 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 73 mPa・s であった。

この重合体溶液を 20 において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

< I P S 型液晶配向剤用重合体の合成および安定性評価 >

[特定重合体としてのポリアミック酸の合成例]

合成例 A - I P S 1

テトラカルボン酸二無水物として 1 S , 2 S , 4 R , 5 R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 4 5 g (0 . 2 0 モル) およびピロメリット酸二無水物 1 7 4 g (0 . 8 0 モル) ならびにジアミンとして p - フェニレンジアミン 1 0 8 g (1 . 0 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 1 , 9 0 0 g に溶解し、 4 0 ° で 3 時間反応を行うことにより、ポリアミック酸 (A - I P S 1) を 1 5 重量 % 含有する溶液を得た。

この溶液を少量分取し、 N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリアミック酸濃度 1 0 重量 % の溶液として測定した溶液粘度は 7 5 m P a ・ s であった。

この重合体溶液を 2 0 ° において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【 0 0 5 6 】

[他のポリアミック酸の合成例]

合成例 a - I P S 2

テトラカルボン酸二無水物として 1 R , 2 S , 4 S , 5 R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 1 9 0 g (0 . 8 5 モル) およびピロメリット酸二無水物 3 3 g (0 . 1 5 モル) を用いた以外は、合成例 A - I P S 1 と同様にしてポリアミック酸 (a - I P S 2) を 1 5 重量 % 含有する溶液を得た。

この溶液を少量分取し、 N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリアミック酸濃度 1 0 重量 % の溶液として測定した溶液粘度は 6 3 m P a ・ s であった。

この重合体溶液を 2 0 ° において 3 日間静置したところ、ゲル化が見られ、保存安定性は不良であった。

このポリアミック酸 (a - I P S 2) については、その余の評価を行わなかった。

【 0 0 5 7 】

[特定重合体としてのポリアミック酸の合成例]

合成例 A - I P S 3

テトラカルボン酸二無水物として 1 S , 2 S , 4 R , 5 R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 1 8 0 g (0 . 8 0 モル) およびピロメリット酸二無水物 4 4 g (0 . 2 0 モル) ならびにジアミンとして 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル 1 6 0 g (0 . 8 0 モル) および p - フェニレンジアミン 1 1 0 g (0 . 2 0 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 2 , 3 0 0 g に溶解し、 4 0 ° で 3 時間反応を行うことにより、ポリアミック酸 (A - I P S 3) を 1 5 重量 % 含有する溶液を得た。

この溶液を少量分取し、 N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリアミック酸濃度 1 0 重量 % の溶液として測定した溶液粘度は 7 4 m P a ・ s であった。

この重合体溶液を 2 0 ° において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【 0 0 5 8 】

合成例 A - I P S 4

テトラカルボン酸二無水物として 1 R , 2 S , 4 S , 5 R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 1 8 0 g (0 . 8 0 モル) およびピロメリット酸二無水物 4 4 g (0 . 2 0 モル) を用いた以外は合成例 A - I P S 3 と同様にしてポリアミック酸 (A - I P S 4) を 1 5 重量 % 含有する溶液を得た。

この溶液を少量分取し、 N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリアミック酸濃度 1 0 重量 % の溶液として測定した溶液粘度は 6 0 m P a ・ s であった。

この重合体溶液を 2 0 ° において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【 0 0 5 9 】

合成例 A - I P S 5

10

20

30

40

50

テトラカルボン酸二無水物として1S, 2S, 4R, 5R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 180 g (0.80モル) およびピロメリット酸二無水物 44 g (0.20モル) ならびにジアミンとして4, 4' - ジアミノジフェニルアミン 200 g (1.0モル) をN - メチル - 2 - ピロリドン 2, 400 g に溶解し、40 で3時間反応を行うことにより、ポリアミック酸 (A - IPS5) を15重量%含有する溶液を得た。

この溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリアミック酸濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は65 mPa・sであった。

この重合体溶液を20 において3日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0060】

合成例 A - IPS6

テトラカルボン酸二無水物として1R, 2S, 4S, 5R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 180 g (0.80モル) およびピロメリット酸二無水物 44 g (0.20モル) ならびにジアミンとして4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル 100 g (0.50モル) および4, 4' - ジアミノジフェニルアミン 100 g (0.50モル) を、それぞれ用いた以外は合成例 A - IPS5 と同様にしてポリアミック酸 (A - IPS6) を15重量%含有する溶液を得た。

この溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリアミック酸濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は70 mPa・sであった。

この重合体溶液を20 において3日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0061】

[他のポリアミック酸の合成例]

合成例 a - IPS7

テトラカルボン酸二無水物として1S, 2S, 4R, 5R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 224 g (1.0モル) ならびにジアミンとしてp - フェニレンジアミン 108 g (1.0モル) をN - メチル - 2 - ピロリドン 1, 900 g に溶解し、40 で3時間反応を行うことにより、ポリアミック酸 (a - IPS7) を15重量%含有する溶液を得た。

この溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリアミック酸濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は99 mPa・sであった。

この重合体溶液を20 において3日間静置したところ、ゲル化が観察され、保存安定性は不良であった。

このポリアミック酸 (a - IPS7) については、その余の評価を行わなかった。

【0062】

合成例 a - IPS8

テトラカルボン酸二無水物として1R, 2S, 4S, 5R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 224 g (1.0モル) を用いた以外は合成例 A - IPS5 と同様にしてポリアミック酸 (a - IPS8) を15重量%含有する溶液を得た。

この溶液は、反応温度 (40) において溶液状であったが、これを室温まで冷却する過程でゲル化が生じたため、粘度を測定することはできなかった。

このポリアミック酸 (a - IPS8) については、その余の評価を行わなかった。

【0063】

合成例 a - IPS9

テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物 220 g (1.0モル) およびジアミンとしてp - フェニレンジアミン 110 g (1.0モル) をN - メチル - 2 - ピロリドン 1, 800 g に溶解し、40 で3時間反応を行うことにより、ポリアミック酸 (a - IPS9) を15重量%含有する溶液を得た。

この溶液の溶液粘度は180 mPa・sであった。

この重合体溶液を20 において3日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存

10

20

30

40

50

安定性は良好であった。

【 0 0 6 4 】

合成例 a - I P S 1 0

テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物 2 2 0 g (1 . 0 モル) ならびにジアミンとして 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル 1 6 0 g (0 . 8 0 モル) および p - フェニレンジアミン 2 2 g (0 . 2 0 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 2 , 3 0 0 g に溶解し、4 0 °C で 3 時間反応を行うことにより、ポリアミック酸 (a - I P S 1 0) を 1 5 重量% 含有する溶液を得た。

この溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリアミック濃度 1 0 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 7 1 m P a · s であった。

10

この重合体溶液を 2 0 °C において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【 0 0 6 5 】

合成例 a - I P S 1 1

テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物 2 0 0 g (0 . 9 0 モル) および 1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 2 0 g (0 . 1 0 モル) ならびにジアミンとして 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル 1 6 0 g (0 . 8 0 モル) および p - フェニレンジアミン 2 2 g (0 . 2 0 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 2 , 3 0 0 g に溶解し、4 0 °C で 3 時間反応を行うことにより、ポリアミック酸 (a - I P S 1 1) を 1 5 重量% 含有する溶液を得た。

20

この溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリアミック酸濃度 1 0 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 7 7 m P a · s であった。

この重合体溶液を 2 0 °C において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【 0 0 6 6 】

[特定重合体としてのポリイミドの合成例]

合成例 B - I P S 1

テトラカルボン酸二無水物として 1 S , 2 S , 4 R , 5 R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 1 1 2 g (0 . 5 0 モル) および 2 , 3 , 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 1 1 2 g (0 . 5 0 モル) ならびにジアミンとして p - フェニレンジアミン 8 6 g (0 . 8 0 モル)、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン 2 3 g (0 . 1 0 モル) および 4 , 4 ' - ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル 3 2 g (0 . 1 0 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 2 , 1 0 0 g に溶解し、4 0 °C で 3 時間反応を行い、ポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加え、重合体濃度 1 0 重量% の溶液として測定した溶液粘度は 4 0 m P a · s であった。

30

次いで、得られたポリアミック酸溶液に N - メチル - 2 - ピロリドン 2 , 8 0 0 g を追加し、ピリジン 4 0 0 g および無水酢酸 3 1 0 g を添加して 1 1 0 °C で 4 時間脱水閉環反応を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を ε - ブチロラクトンで溶媒置換し、次いで濃縮することにより、イミド化率約 9 2 % のポリイミド (B - I P S 1) を 1 5 重量% 含有する溶液 2 , 3 0 0 g を得た。この溶液を少量分取し、ε - ブチロラクトンを加えてポリイミド濃度 1 0 重量% の溶液として測定した粘度は 3 6 m P a · s であった。

40

この重合体溶液を 2 0 °C において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【 0 0 6 7 】

合成例 B - I P S 2

テトラカルボン酸二無水物として 1 R , 2 S , 4 S , 5 R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 1 1 2 g (0 . 5 0 モル) および 2 , 3 , 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 1 1 2 g (0 . 5 0 モル) を用いた以外は合成例 B - I P S 1 と同様にしてポリアミック酸溶液を得た。この溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを

50

加えて重合体濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 35 mPa・s であった。

次いで、合成例 B - I P S 1 と同様に脱水閉環反応を行った後、系内の溶媒を γ -ブチロラクトンで溶媒置換し、次いで濃縮することにより、イミド化率約 94% のポリイミド (B - I P S 2) を 15 重量%含有する溶液 2,300 g を得た。この溶液を少量分取し、 γ -ブチロラクトンを加えてポリイミド濃度 10 重量%の溶液として測定した粘度は 34 mPa・s であった。

この重合体溶液を 20 において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0068】

合成例 B - I P S 3

テトラカルボン酸二無水物として 1 S, 2 S, 4 R, 5 R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 112 g (0.50 モル) および 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 112 g (0.50 モル) ならびにジアミンとして p - フェニレンジアミン 97 g (0.90 モル) および 4, 4' - ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル 32 g (0.10 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 2,000 g に溶解し、40 で 3 時間反応を行い、ポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて重合体濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 46 mPa・s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に N - メチル - 2 - ピロリドン 2,700 g を追加し、ピリジン 400 g および無水酢酸 310 g を添加して 110 で 4 時間脱水閉環反応を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を γ -ブチロラクトンで溶媒置換し、次いで濃縮することにより、イミド化率約 93% のポリイミド (B - I P S 3) を 15 重量%含有する溶液 2,300 g を得た。この溶液を少量分取し、 γ -ブチロラクトンを加えてポリイミド濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 42 mPa・s であった。

この重合体溶液を 20 において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0069】

合成例 B - I P S 4

テトラカルボン酸二無水物として 1 R, 2 S, 4 S, 5 R - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 112 g (0.50 モル) および 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 112 g (0.50 モル) を用いた以外は合成例 B - I P S 3 と同様にしてポリアミック酸溶液を得た。この溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えた重合体濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 35 mPa・s であった。

次いで、合成例 B - I P S 3 と同様に脱水閉環反応を行った後、系内の溶媒を γ -ブチロラクトンで溶媒置換し、次いで濃縮することにより、イミド化率約 91% のポリイミド (B - I P S 4) を 15 重量%含有する溶液 2,300 g を得た。この溶液を少量分取し、 γ -ブチロラクトンを加えてポリイミド濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 33 mPa・s であった。

この重合体溶液を 20 において 3 日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0070】

[他のポリイミドの合成例]

合成例 b - I P S 5

テトラカルボン酸二無水物として 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 220 g (1.0 モル) を用いた以外は合成例 B - I P S 1 と同様にしてポリアミック酸溶液を得た。この溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて重合体濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 48 mPa・s であった。

次いで、合成例 B - I P S 1 と同様に脱水閉環反応を行った後、系内の溶媒を γ -ブチロラクトンで溶媒置換し、次いで濃縮することにより、イミド化率約 93% のポリイミド (b - I P S 5) を 15 重量%含有する溶液 2,300 g を得た。この溶液を少量分取し

10

20

30

40

50

、 γ -ブチロラク톤を加えてポリイミド濃度10重量%の溶液として測定した粘度は45 mPa・sであった。

この重合体溶液を20℃において3日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0071】

合成例 b - I P S 6

テトラカルボン酸二無水物として2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物220g(1.0モル)を用いた以外は合成例B-I P S 4と同様にしてポリアミック酸溶液を得た。この溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は45 mPa・sであった。

次いで、合成例B-I P S 4と同様に脱水閉環反応を行った後、系内の溶媒を γ -ブチロラク톤で溶媒置換し、次いで濃縮することにより、イミド化率約93%のポリイミド(b-I P S 6)を15重量%含有する溶液2,300gを得た。この溶液を少量分取し、 γ -ブチロラク톤を加えてポリイミド濃度10重量%の溶液として測定した粘度は41 mPa・sであった。

この重合体溶液を20℃において3日間静置したところ、ゲル化することはなく、保存安定性は良好であった。

【0072】

< T N型液晶配向剤の調製および評価 >

実施例 T N - 1

(I) 液晶配向剤の調製

特定重合体として上記合成例A-T N 1で得られたポリアミック酸(A-T N 1)を含有する溶液のポリアミック酸(A-T N 1)に換算して80重量部に相当する量と、その他の重合体として上記合成例b-T N 2で得られたポリイミド(b-T N 2)を含有する溶液のポリイミド(b-T N 2)に換算して20重量部に相当する量とを合わせ、これにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、 γ -ブチロラク톤(BL)およびブチルセロソルブ(BC)を、最終の溶媒組成がNMP:BL:BC=17:71:12(重量比)となるように加え、さらにエポキシ化合物として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を2重量部加えて、固形分濃度3.5重量%の溶液を調製した。この溶液を十分に攪拌後、孔径1 μ mのフィルターを用いて濾過することにより、液晶配向剤を調製した。

【0073】

(I I) 液晶配向剤の評価

(1) T N型液晶セルの製造

上記で調製した液晶配向剤を、液晶配向膜印刷機(日本写真印刷(株)製)を用いてITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に塗布し、80℃のホットプレート上で1分間加熱(プレバーク)して溶媒を除去した後、200℃のホットプレート上で10分間加熱(ポストバーク)して、平均膜厚600 \AA の塗膜を形成した。

この塗膜に対し、レーヨン布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロール回転数500rpm、ステージ移動速度3cm/秒、毛足押しこみ長さ0.4mmでラビング処理を行い、液晶配向能を付与した。その後、超純水中で1分間超音波洗浄を行ない、次いで100℃クリーンオープン中で10分間乾燥することにより、液晶配向膜を有する基板を得た。この操作を繰り返し、液晶配向膜を有する基板を一对(2枚)得た。

次に、上記一对の基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外縁に、直径5.5 μ mの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤を塗布し、一对の基板を液晶配向膜面が相対するように対向させて圧着した後、接着剤を硬化した。次いで、液晶注入口より一对の基板間に、ネマチック型液晶(メルク社製、MLC-6221)を充填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止することにより、液晶セルを製造した。

【0074】

(2) 耐熱安定性の評価

電圧保持率を指標にして熱ストレスに対する耐久性を評価した。電圧保持率の測定装置としては、(株)東陽テクニカ製、型式「VHR-1」を使用した。

上記で製造した液晶セルにつき、60 において、液晶表示素子に5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、電圧印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した(初期電圧保持率VHR0)。

次いで、熱ストレス印加前電圧保持率測定後の液晶表示素子につき、100 のオープン中で1,000時間静置して熱ストレスを印加した後、上記と同様にして再び電圧保持率を測定した(熱ストレス印加後電圧保持率VHR1)。

上記で測定したVHR0およびVHR1の値を用いて、下記数式(1)

$$VHR = VHR0 - VHR1 \quad (1)$$

によって熱ストレス印加前後の電圧保持率の差 VHR を求めた。この値が5%以内である場合、耐熱安定性は良好であると評価できる。

評価結果は表1に示した。

【0075】

実施例TN-2およびTN-3ならびに比較例tn-1およびtn-2

上記実施例TN-1において、特定重合体およびその他の重合体として、それぞれ表1に記載の種類および量の重合体を含有する溶液を使用し、各溶媒を、最終の溶媒組成が表1に記載のとおりとなるように加えたほかは実施例TN-1と同様にして液晶配向剤を調製して評価した。

評価結果は表1に示した。

表1中の「-」は、当該欄に該当する重合体を使用しなかったことを表す。比較例tn-1では、その他の重合体として2種の重合体を混合使用した。

表1における溶媒の略称は、それぞれ以下の意味である。

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

BL: -ブチロラクトン

BC: ブチルセロソルブ

【0076】

10

20

【 表 1 】

	重 合 体				溶媒組成			耐熱安定性		
	特定重合体		その他の重合体		NMP (重量%)	BL (重量%)	BC (重量%)	初期電圧 保持率 VHR0 (%)	熱ストレス 印加後 電圧保持率 VHR1 (%)	熱ストレス 印加前後の 電圧保持率 の差 ΔVHR (%)
	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)						
実施例 TN-1	A-TN1	80	b-TN2	20	17	71	12	98.9	96.5	2.4
実施例 TN-2	A-TN2	80	b-TN2	20	17	71	12	99.4	96.2	3.2
実施例 TN-3	B-TN1	100	-	0	10	75	15	99.0	96.9	2.1
比較例 tn-1	-	0	a-TN3	80	17	71	12	98.7	88.9	9.8
			b-TN2	20						
比較例 tn-2	-	0	b-TN3	100	10	75	15	99.2	92.1	7.1

10

20

30

40

【 0 0 7 7 】

< V A 型液晶配向剤の調製および評価 >

50

実施例 V A - 1

(I) 液晶配向剤の調製

重合体として、上記合成例 B - V A 1 で得られたポリイミド (B - V A 1) を含有する溶液に、N - メチル - 2 - ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、さらにエポキシ化合物として N , N , N ' , N ' - テトラグリシジル - m - キシレンジアミンを、使用したポリイミドの 100 重量部に対して 5 重量部加えて十分に攪拌し、溶媒組成が N - メチル - 2 - ピロリドン : ブチルセロソルブ = 50 : 50 (重量比)、固形分濃度 3 . 5 重量 % の溶液とした。この溶液孔径 1 μ m のフィルターを用いて濾過することにより、液晶配向剤を調製した。

(I I) 液晶配向剤の評価

10

(1) V A 型液晶セルの製造

厚さ 1 mm のガラス基板の片面に設けられた I T O 膜からなる透明導電膜上に、上記で調製した液晶配向剤をスピナーにより塗布し、ホットプレート上 80 ° で 1 分間のプレバークを行い、次いでホットプレート上 210 ° で 30 分間ポストバークすることにより、膜厚 80 nm の塗膜 (液晶配向膜) を形成した。この操作を繰り返し、液晶配向膜を有する基板を 2 枚 (一対) 得た。

次に、上記一対の基板のうちの 1 枚の液晶配向膜を有する面の外縁に、直径 3 . 5 μ m の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤を塗布し、一対の基板を各液晶配向膜が相対するように対向させて圧着した後、接着剤を硬化した。次いで、液晶注入口より基板間に、ネガ型液晶 (メルク社製、M L C - 6608) を充填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止し、液晶セルを製造した。

20

(2) 耐熱安定性の評価

上記で製造した液晶セルを用いて、上記実施例 T N 1 と同様にして耐熱安定性の評価をした。ただし、V A 型の液晶セルの場合、熱ストレス印加前後の電圧保持率の差 V H R の値が 2 % 以内である場合に耐熱安定性は良好であると評価できる。

評価結果は表 2 に示した。

【 0078 】

実施例 V A - 2 ~ V A - 6 ならびに比較例 v a - 1 および v a - 2

上記実施例 V A - 1 において、重合体として、それぞれ表 2 に記載の重合体を含有する溶液を使用したほかは実施例 V A - 1 と同様にして液晶配向剤を調製して評価した。

30

評価結果は表 2 に示した。

表 2 中の「 - 」は、当該欄に該当する重合体を使用しなかったことを表す。

表 2 における溶媒の略称は、表 1 の場合と同様である。

【 0079 】

【表 2】

	重 合 体				溶媒組成		耐熱安定性		
	特定重合体		その他の重合体		NMP (重量%)	BC (重量%)	初期電圧 保持率 VHR0 (%)	熱ストレス 印加後 電圧保持率 VHR1 (%)	熱ストレス 印加前後の 電圧保持率 の差 ΔVHR (%)
	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)					
実施例 VA-1	B-VA1	100	-	0	50	50	99.0	97.4	1.6
実施例 VA-2	B-VA2	100	-	0	50	50	99.4	97.6	1.8
実施例 VA-3	B-VA3	100	-	0	50	50	99.2	97.6	1.6
実施例 VA-4	B-VA4	100	-	0	50	50	99.5	97.8	1.7
実施例 VA-5	B-VA5	100	-	0	50	50	99.1	98.0	1.1
実施例 VA-6	B-VA6	100	-	0	50	50	99.3	98.0	1.3
比較例 va-1	-	0	b-VA7	100	50	50	99.3	96.2	3.1
比較例 va-2	-	0	b-VA8	100	50	50	99.2	97.0	2.2

10

20

30

40

【0080】

<IPS型液晶配向剤の調製および評価>

実施例IPS-1

(I) 液晶配向剤の調製

重合体として、上記合成例A-IPS1で得られたポリアミック酸(A-IPS1)を含有する溶液に、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルフを加え

50

、さらにエポキシ化合物としてN, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシレンジアミンを、使用したポリアミック酸の100重量部に対して5重量部加えて十分に攪拌し、溶媒組成がN - メチル - 2 - ピロリドン : ブチルセロソルブ = 80 : 20 (重量比)、固形分濃度3.5重量%の溶液とした。この溶液孔径1 μmのフィルターを用いて濾過することにより、液晶配向剤を調製した。

(II) 液晶配向剤の評価

(1) 液晶セルの製造

上記で調製した液晶配向剤を用いたほかは実施例TN - 1におけるのと同様にして液晶セルを製造し、耐熱安定性の評価を行った。

評価結果は表3に示した。

10

なお、ここで製造した液晶セルはTN型液晶セルであるが、IPS型液晶セルの耐熱安定性評価用試料としてTN型液晶セルを代替的に用いることができることを、本発明者らは経験的に確認している。

【0081】

実施例IPS - 2 ~ IPS - 5および比較例ips - 1 ~ ips - 3

上記実施例IPS - 1において、重合体として、それぞれ表3に記載の重合体を含有する溶液を使用したほかは実施例IPS - 1と同様にして液晶配向剤を調製して評価した。

評価結果は表3に示した。

実施例IPS - 6 ~ 9ならびに比較例ips - 4およびips - 5

上記実施例IPS - 1において、重合体として、それぞれ表3に記載の重合体を含有する溶液を、溶媒としてN - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、 γ - ブチロラクトン (BL) およびブチルセロソルブ (BC) を、それぞれ使用し、これらの各溶媒を最終の溶媒組成がNMP : BL : BC = 10 : 70 : 20 (重量比) となるように加えたほかは、実施例IPS - 1と同様にして液晶配向剤を調製して評価した。

20

評価結果は表3に示した。

表3中の「-」は、当該欄に該当する重合体を使用しなかったことを表す。

表3における溶媒の略称は、表1の場合と同様である。

【0082】

【 表 3 】

	重 合 体				溶媒組成			耐熱安定性		
	特定重合体		その他の重合体		NMP (重量%)	BL (重量%)	BC (重量%)	初期電圧 保持率 VHR0 (%)	熱ストレス 印加後 電圧保持率 VHR1 (%)	熱ストレス 印加前後の 電圧保持率 の差 ΔVHR (%)
	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)						
実施例 IPS-1	A-IPs1	100	-	0	80	0	20	97.5	95.5	2.0
実施例 IPS-2	A-IPs3	100	-	0	80	0	20	97.6	94.4	3.2
実施例 IPS-3	A-IPs4	100	-	0	80	0	20	99.3	94.8	4.5
実施例 IPS-4	A-IPs5	100	-	0	80	0	20	98.6	94.0	4.6
実施例 IPS-5	A-IPs6	100	-	0	80	0	20	99.2	95.0	4.2
実施例 IPS-6	B-IPs1	100	-	0	10	70	20	99.2	98.0	1.2
実施例 IPS-7	B-IPs2	100	-	0	10	70	20	99.7	97.8	1.9
実施例 IPS-8	B-IPs3	100	-	0	10	70	20	98.9	98.0	0.9
実施例 IPS-9	B-IPs4	100	-	0	10	70	20	99.3	98.3	1.0
比較例 ips-1	-	0	a-IPs9	100	80	0	20	98.3	90.0	8.3
比較例 ips-2	-	0	a-IPs10	100	80	0	20	98.4	90.9	7.5
比較例 ips-3	-	0	a-IPs11	100	80	0	20	98.6	88.5	10.1
比較例 ips-4	-	0	b-IPs5	100	10	70	20	99.6	94.5	5.1
比較例 ips-5	-	0	b-IPs6	100	10	70	20	99.1	94.0	5.1

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 孝人
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 清水 靖記

(56)参考文献 特開2009-286706(JP,A)
特開2009-191253(JP,A)
特開2009-294281(JP,A)
特開2011-065149(JP,A)
特開2010-070721(JP,A)
特開2010-039032(JP,A)
特開2008-297360(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/1337
C08G 73/00-73/26

CAplus/REGISTRY(STN)