

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/121979 A1

(51) 国際特許分類:  
G02F 1/1337 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047920

(22) 国際出願日: 2019年12月6日(06.12.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2018-231138 2018年12月10日(10.12.2018) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 仲井 崇(NAKAI, Takashi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 須賀 貴裕(SUGA, Takahiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 栗原 浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

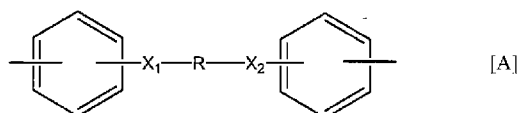
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LIQUID-CRYSTAL ALIGNMENT AGENT, LIQUID-CRYSTAL ALIGNMENT FILM, AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(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) Abstract: A liquid-crystal alignment agent which comprises a polyimide that is a product of reaction between a diamine ingredient and a tetracarboxylic acid dianhydride derivative ingredient comprising at least one dianhydride selected from among aliphatic tetracarboxylic acid dianhydrides and alicyclic tetracarboxylic acid dianhydrides, the diamine ingredient comprising at least one diamine selected from among diamines having a structure of formula [A], wherein the polyimide has a degree of imidization of 70% or higher. In formula [A],  $X_1$  and  $X_2$  are each independently an oxygen atom or a sulfur atom, R is shown by  $[-((CH_2)_2O)_p(CH_2)_2-]$ , and p is an integer of 1-3.

(57) 要約: 脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び脂環式テトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1種からなるテトラカルボン酸二無水物誘導体成分とジアミン成分との反応物であるポリイミドを含有する液晶配向剤であり、ジアミン成分が、下記式[A]の構造を有するジアミンから選ばれる少なくとも1種を含有し、ポリイミドのイミド化率が70%以上である、液晶配向剤。式中 $X_1$ 、 $X_2$ はそれぞれ独立に酸素原子又は硫黄原子であり、Rは $[-((CH_2)_2O)_p(CH_2)_2-]$ で表され、pは1から3の整数である。

WO 2020/121979 A1

## 明 細 書

発明の名称：液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子に関する。

### 背景技術

[0002] 液晶表示素子は、電極を備えた透明な一对の基板により液晶層を挟持して構成される。そして、液晶表示素子では、液晶が基板間で所望の配向状態となるように有機材料からなる有機膜が液晶配向膜として使用されている。すなわち、液晶配向膜は、液晶表示素子の構成部材であって、液晶を挟持する基板の液晶と接する面に形成され、その基板間で液晶を一定の方向に配向させるという役割を担っている。更には、液晶配向膜によって、液晶のプレチルト角を制御することができる。主にポリイミドの構造を選択することでプレチルト角を低くする方法（特許文献1、2参照）などが知られている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開平9－188761号公報

特許文献2：特開平10－123532号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、近年の液晶表示素子の高性能化に伴い、大画面で高精細の液晶テレビなどの用途に加えて、車載用、例えば、カーナビゲーションシステムやメーターパネル、監視用カメラや医療用カメラのモニターなどに液晶表示素子が用いられており、視野角特性の需要からラビング配向膜でも従来よりも低いプレチルト角が要求されるようになっている。

[0005] また、プレチルト角に由来する色味の視野角依存性、いわゆるカラーシフトが問題として指摘されており、本問題を解決するため具体的に1度以下のプレチルト角を有する配向膜が求められている。

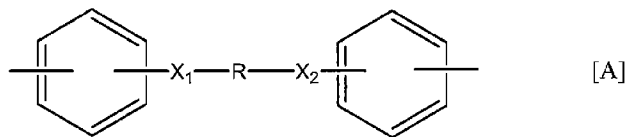
[0006] 発明者らは、上記目的達成の為種々検討を重ねた結果、下記構成による液晶配向剤が上記目的達成に最適であることを見出し、本発明を完成させた。

### 課題を解決するための手段

[0007] かくして、本発明は、上記の知見に基づくものであり、下記の要旨を有する。

脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び脂環式テトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1種からなるテトラカルボン酸二無水物誘導体成分とジアミン成分との反応物であるポリイミドを含有する液晶配向剤であり、ジアミン成分が、下記式[A]の構造を有するジアミンから選ばれる少なくとも1種を含有し、ポリイミドのイミド化率が70%以上である、液晶配向剤。

[0008] [化1]



式中 $X_1$ 、 $X_2$ はそれぞれ独立に酸素原子又は硫黄原子であり、 $R$ は $[-(CH_2)_2O]_p(CH_2)_2-$ で表され、 $p$ は1から3の整数である。

### 発明の効果

[0009] 本発明の液晶配向剤を用いることで、液晶配向膜に求められる種々の特性を満足するとともに、1度以下の低いプレチルト角を与える液晶配向膜を得ることが出来る。

### 発明を実施するための形態

[0010] <脂肪族、脂環式テトラカルボン酸誘導体>

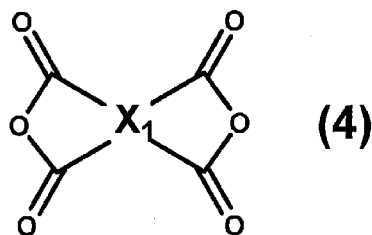
本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミドは、脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び脂環式テトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1種からなるテトラカルボン酸二無水物誘導体成分と特定ジアミンを含有するジアミン成分から得られるポリイミド前駆体をイミド化することにより得られる（以下、特定重合体とも称する）。以下に、用いられる材料の具体例及び

製造方法を詳述する。

[0011] ポリイミド前駆体の製造に用いられるテトラカルボン酸誘導体としては、テトラカルボン酸二無水物だけでなく、その誘導体である、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル、テトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライドが挙げられる。

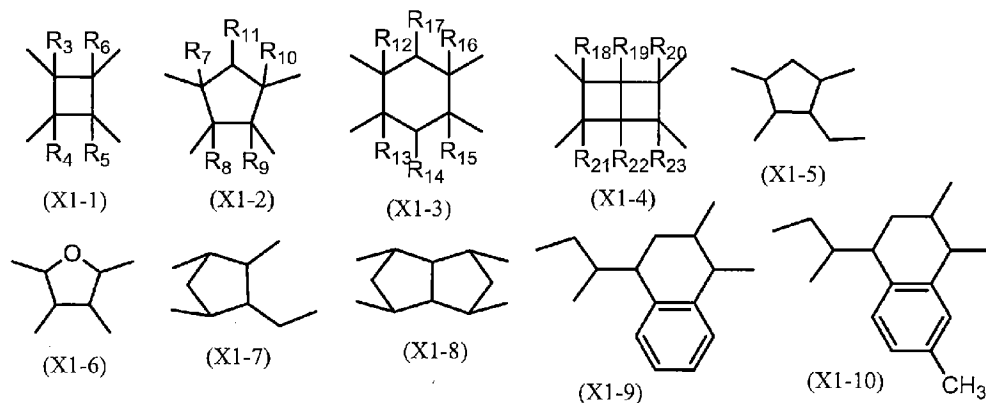
[0012] 脂肪族、脂環式テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体としては、なかでも、下記式（４）で表されるものが好ましい。

[0013] [化2]



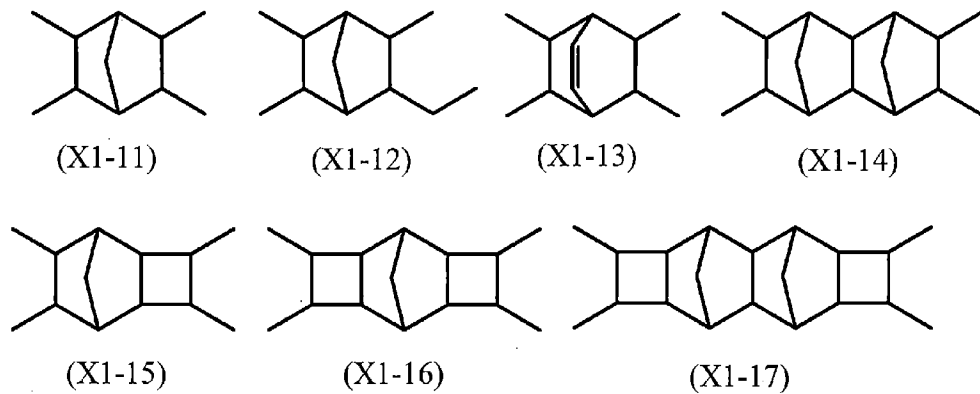
式（４）中、 $X_1$ の好ましい構造は、下記式（ $X_1-1$ ）～（ $X_1-24$ ）が挙げられる。

[0014] [化3]

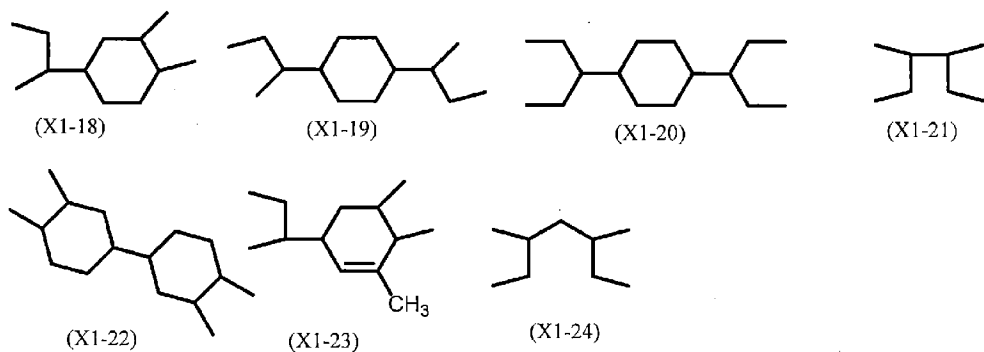


[0015]

[化4]



[0016] [化5]

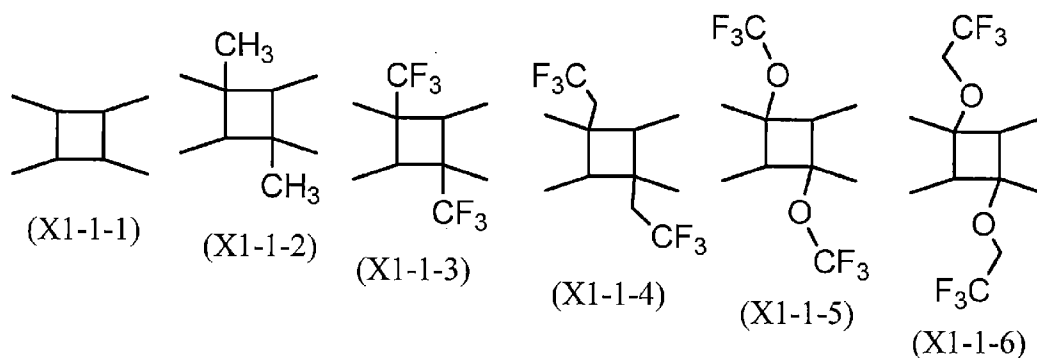


式 (X1-1) ~ (X1-4) において、 $R_3 \sim R_{23}$  は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基、又はフェニル基である。液晶配向性の点から、 $R_3 \sim R_{23}$  は、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、又はエチル基が好ましく、水素原子、又はメチル基が好ましい。

[0017] 式 (X1-1) の具体例としては、下記式 (X1-1-1) ~ (X1-1-6) が挙げられる。液晶配向性を高める観点から、(X1-1-1) が特に好ましい。

[0018]

[化6]



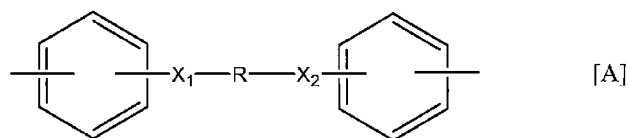
[0019] 本願発明の効果を得る観点から、 $X_1$ は、前記式 (X1-1-1)、(X1-1-2)、(X1-9)、(X1-10)、(X1-21)、(X1-24) が更に好ましい。

[0020] 前記式 (4) で表される化合物は2種類以上であってもよく、 $X_1$ が前記式 (X1-1) である式 (4) と、 $X_1$ が前記式 (X1-2) ~ (X1-24) のいずれかである式 (4) とを含有してもよい。

[0021] <特定ジアミン>

本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミドの製造に用いられるジアミン成分は、下記式 [A] の構造を有するジアミンから選ばれる少なくとも1種を含有する。

[0022] [化7]

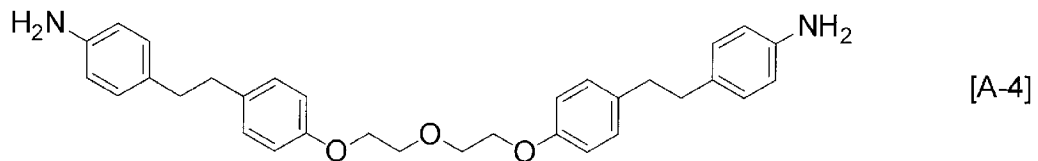
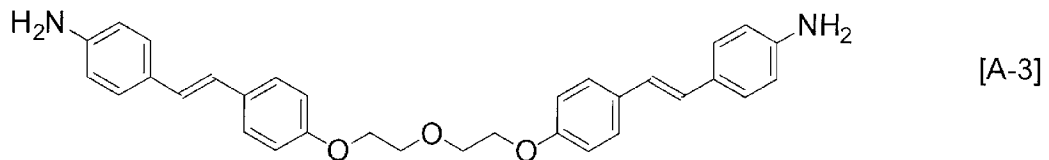
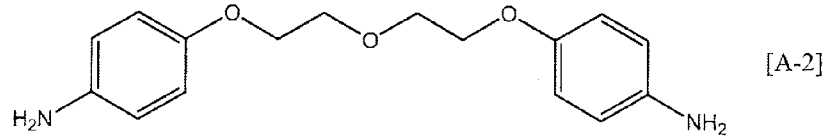
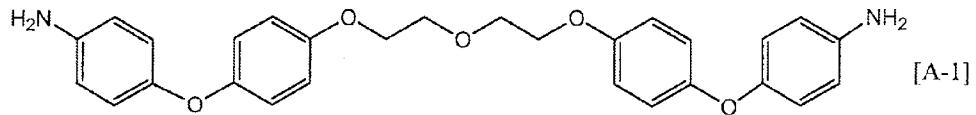


式中  $X_1$ 、 $X_2$  はそれぞれ独立に酸素原子又は硫黄原子であり、 $R$  は  $[-(CH_2)_2O]_p(CH_2)_2-$  で表され、 $p$  は1から3の整数である。

[0023] [A] の好ましい具体例としては、下記式 [A-1] ~ [A-4] のジアミンが挙げられる。これらは単独であっても良いし、複数の組み合わせでも良い。

[0024]

[化8]



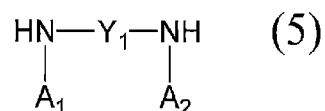
[0025] 上記式 [A] の構造を有するジアミンの好ましい含有量は、全ジアミン成分の 40%～80%であることが好ましく、40%～70%がより好ましく、40%～60%が更に好ましい。

[0026] <その他のジアミン>

本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミドの製造に用いられるジアミン成分は、上記式[A]の構造を有するジアミンに加え、求められる液晶配向剤の特性に応じ、種々のジアミンを用いることが出来る。

[0027] その他のジアミンは、下記式 (5) で表わされる。

[0028] [化9]

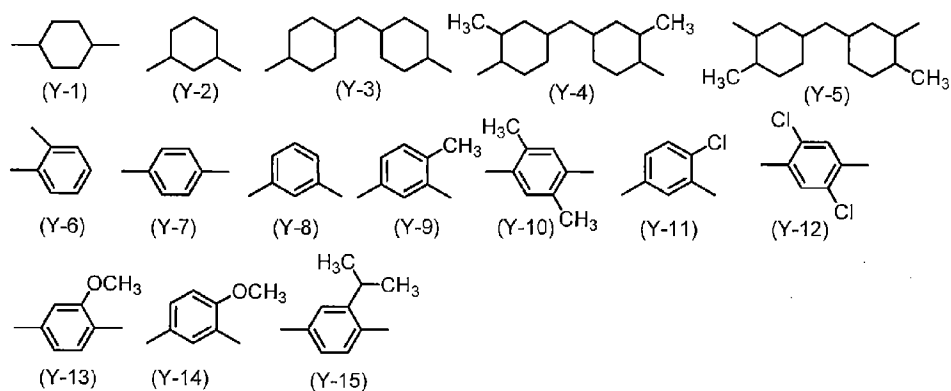


上記式 (5) 中、 $\text{A}_1$  及び  $\text{A}_2$  はそれぞれ独立して、水素原子、又は炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 2～5 のアルケニル基、又は炭素数 2～5 のアルキニル基である。

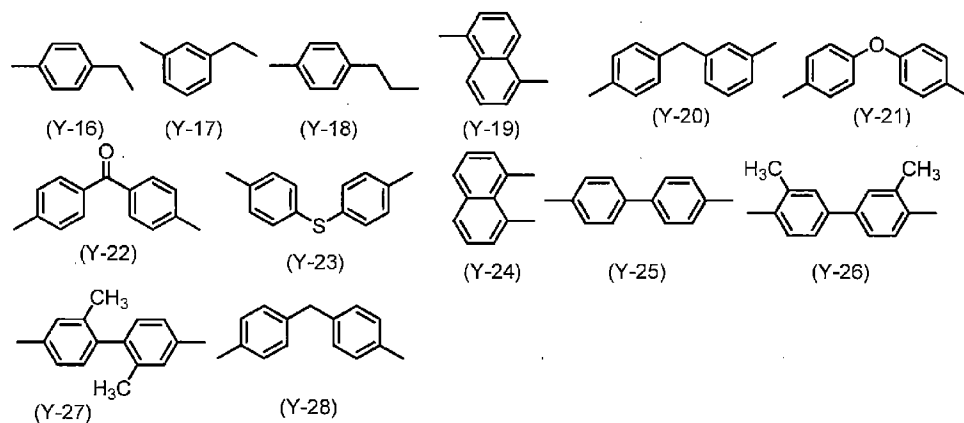
[0029]  $\text{Y}_1$  の構造は特に限定されない。好ましい構造としては以下の (Y-1) ～

(Y-182) が挙げられる。

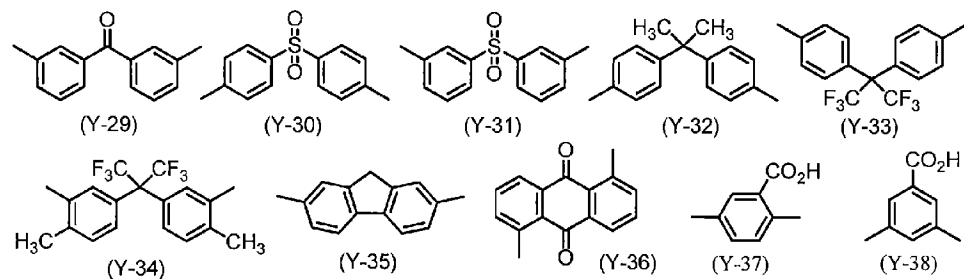
[0030] [化10]



[0031] [化11]

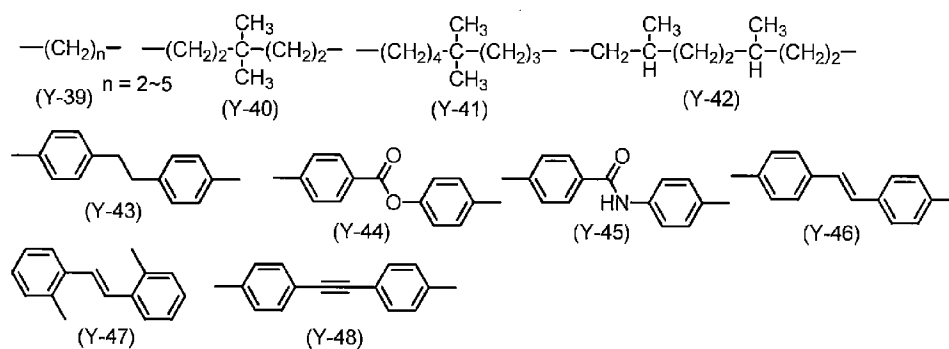


[0032] [化12]

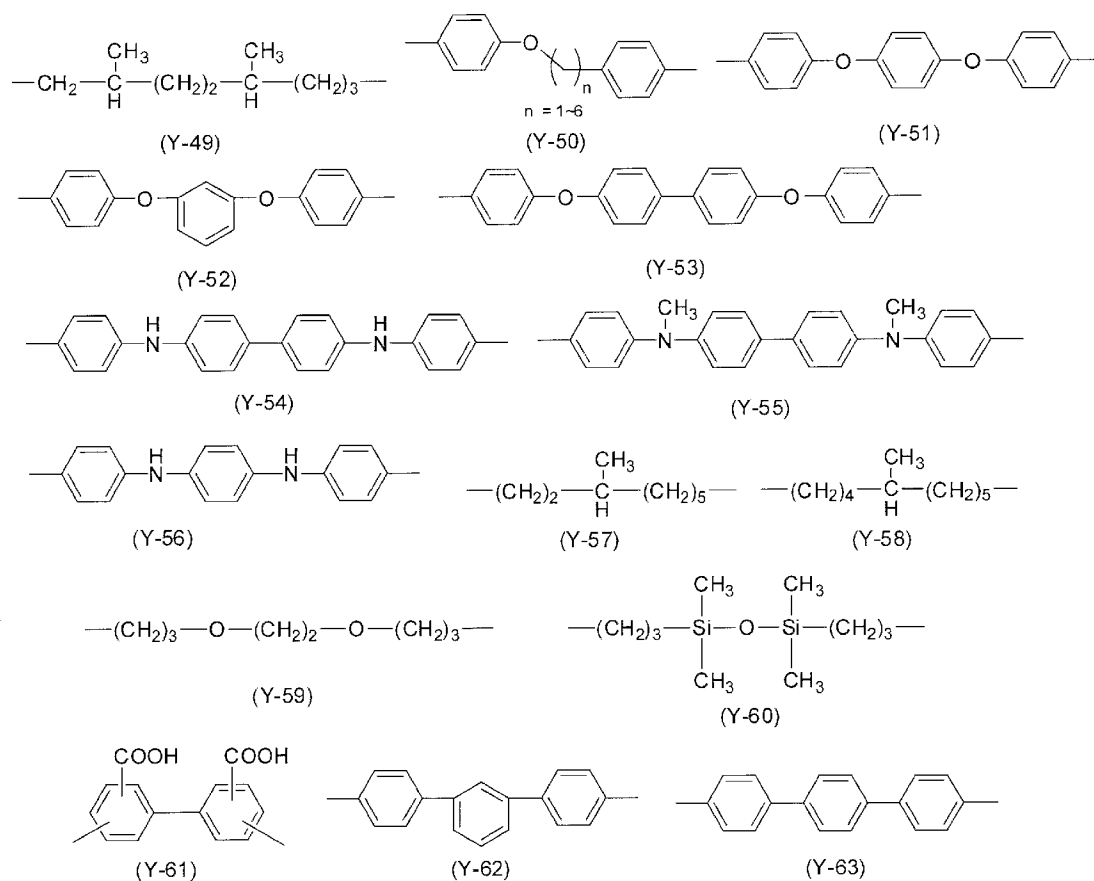


[0033]

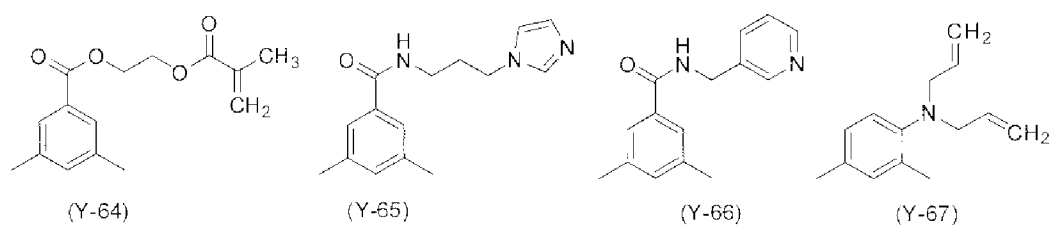
[化13]



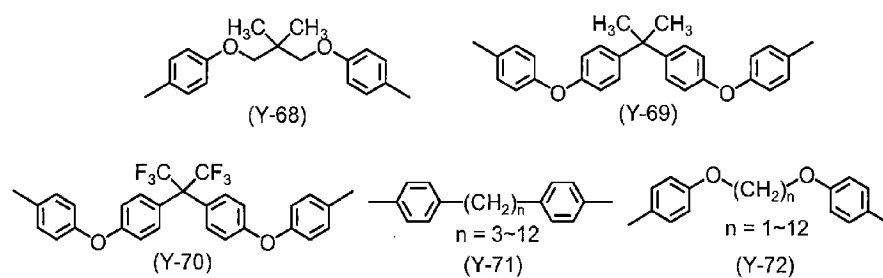
[0034] [化14]



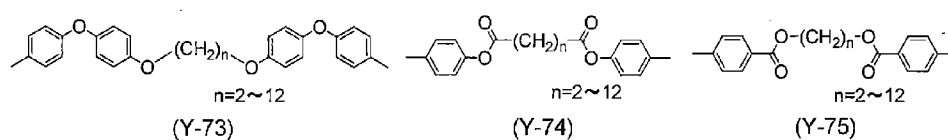
[0035] [化15]



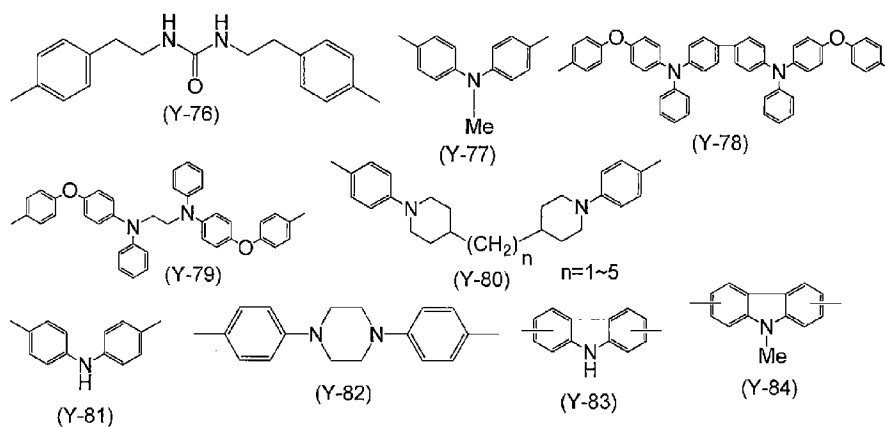
## [0036] [化16]



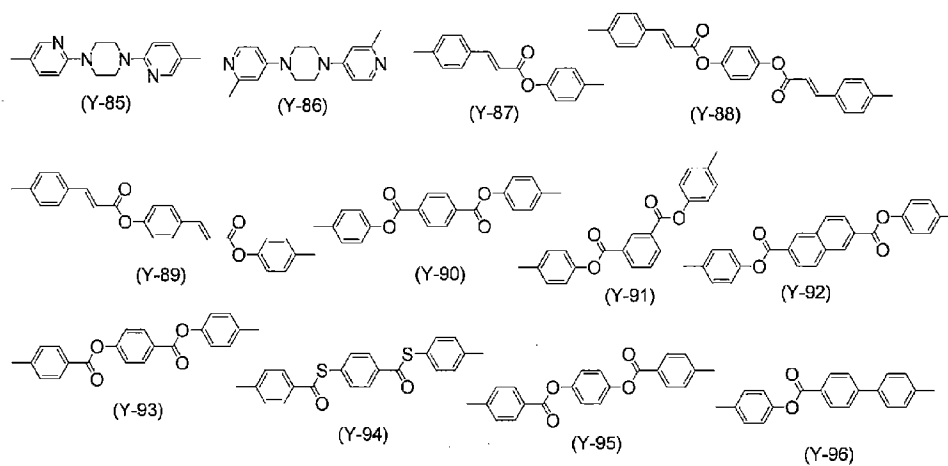
## [0037] [化17]



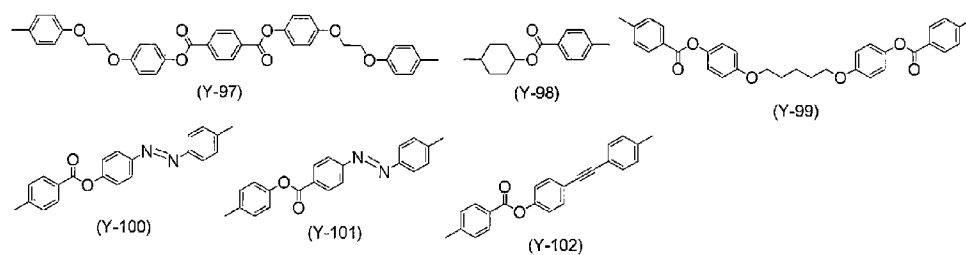
## [0038] [化18]



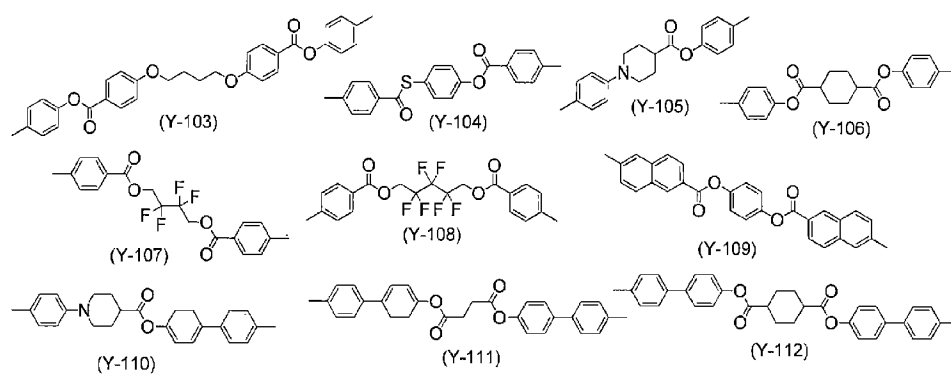
## [0039] [化19]



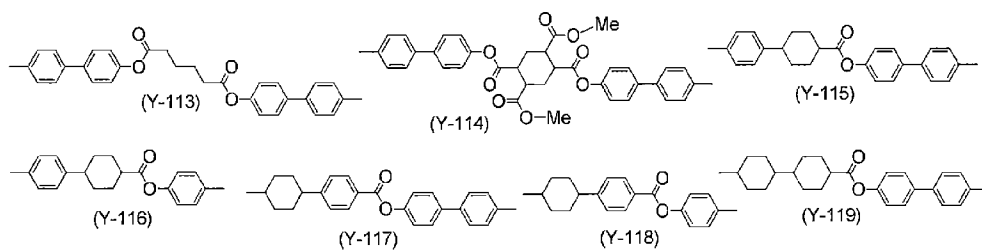
## [0040] [化20]



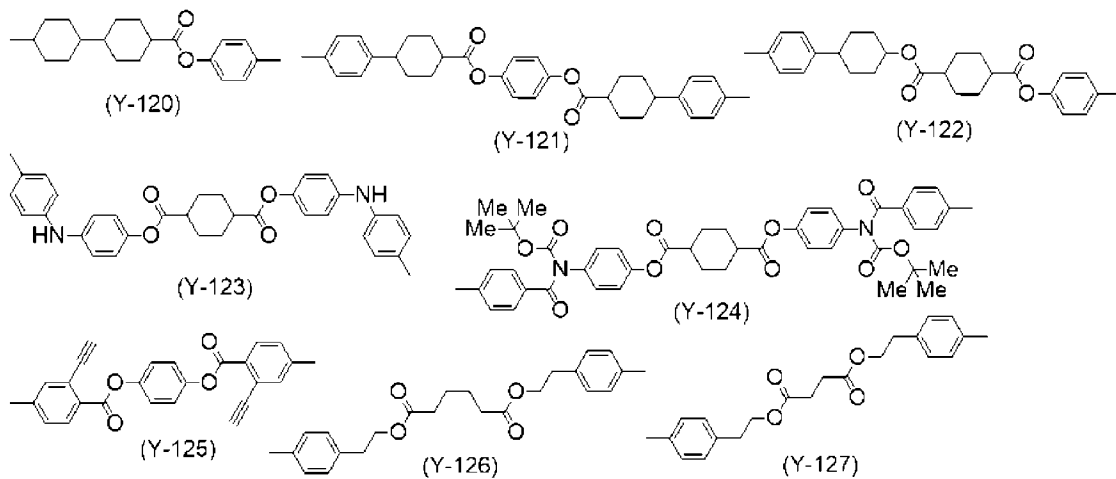
## [0041] [化21]



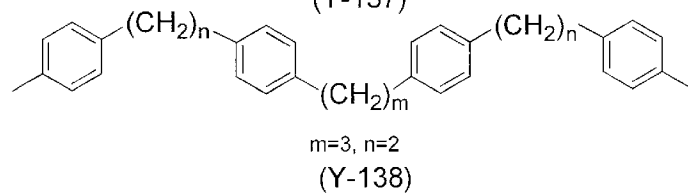
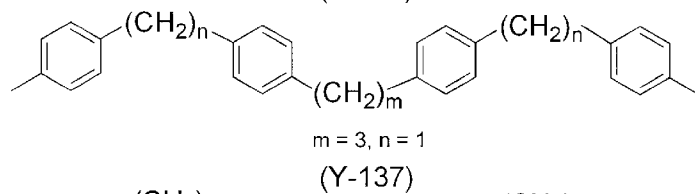
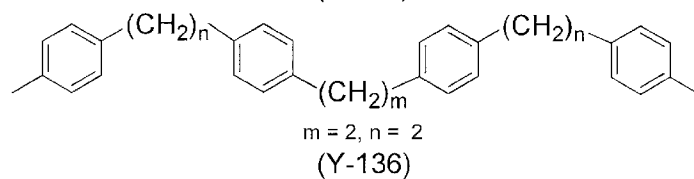
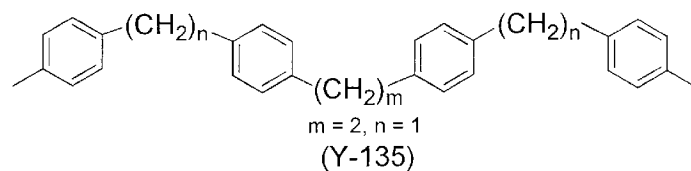
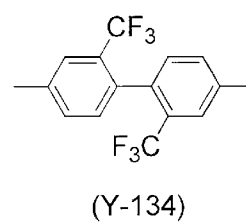
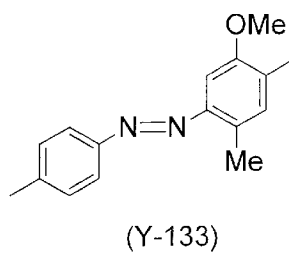
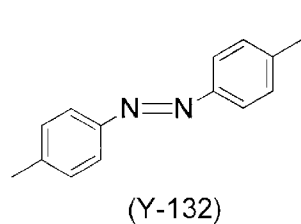
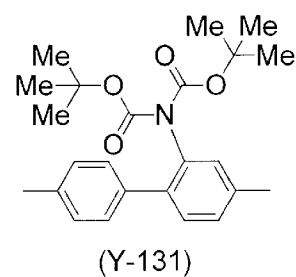
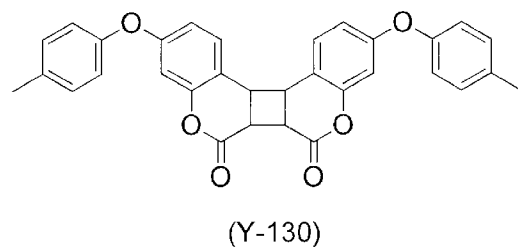
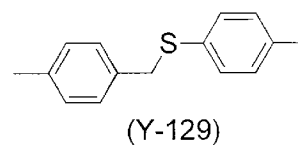
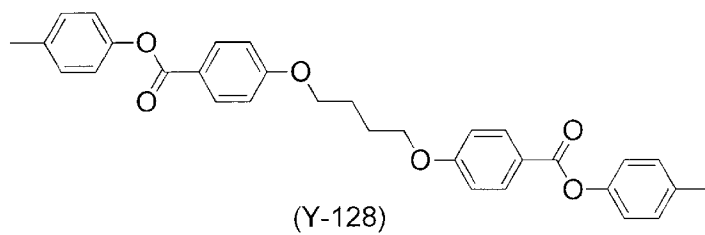
## [0042] [化22]



## [0043] [化23]

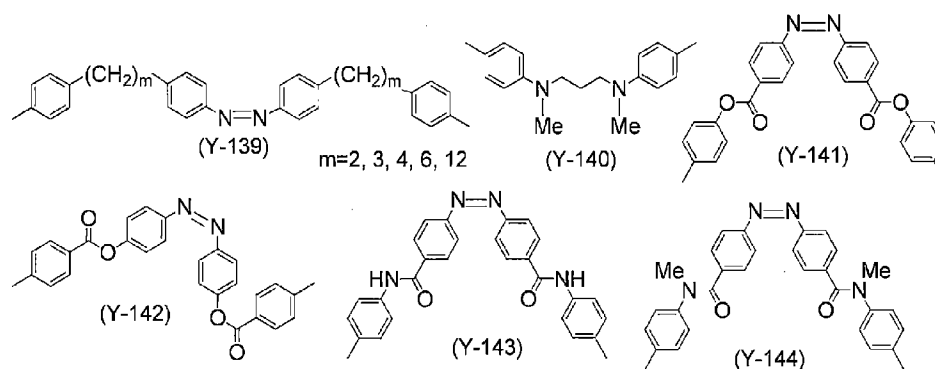


[0044] [化24]

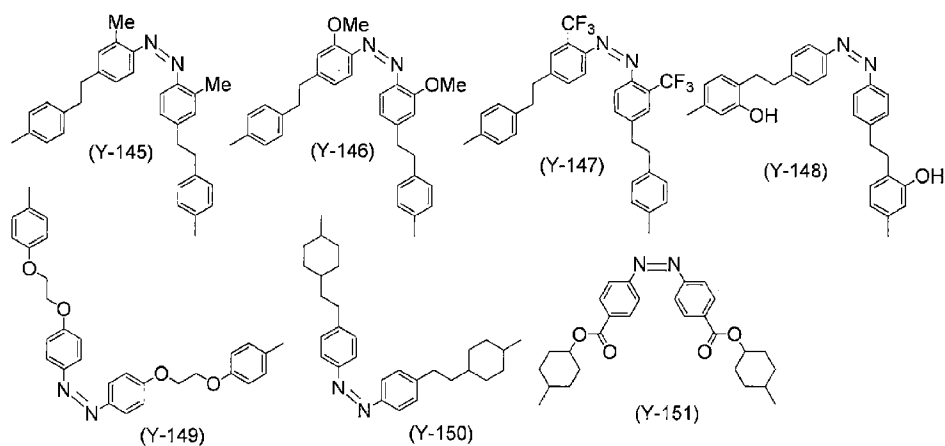


[0045]

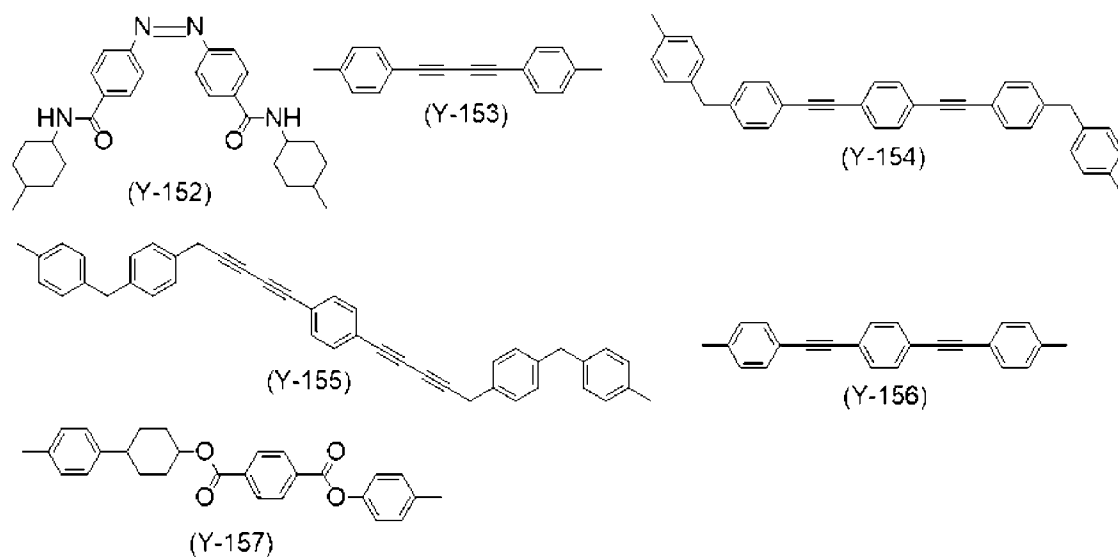
[化25]



[0046] [化26]

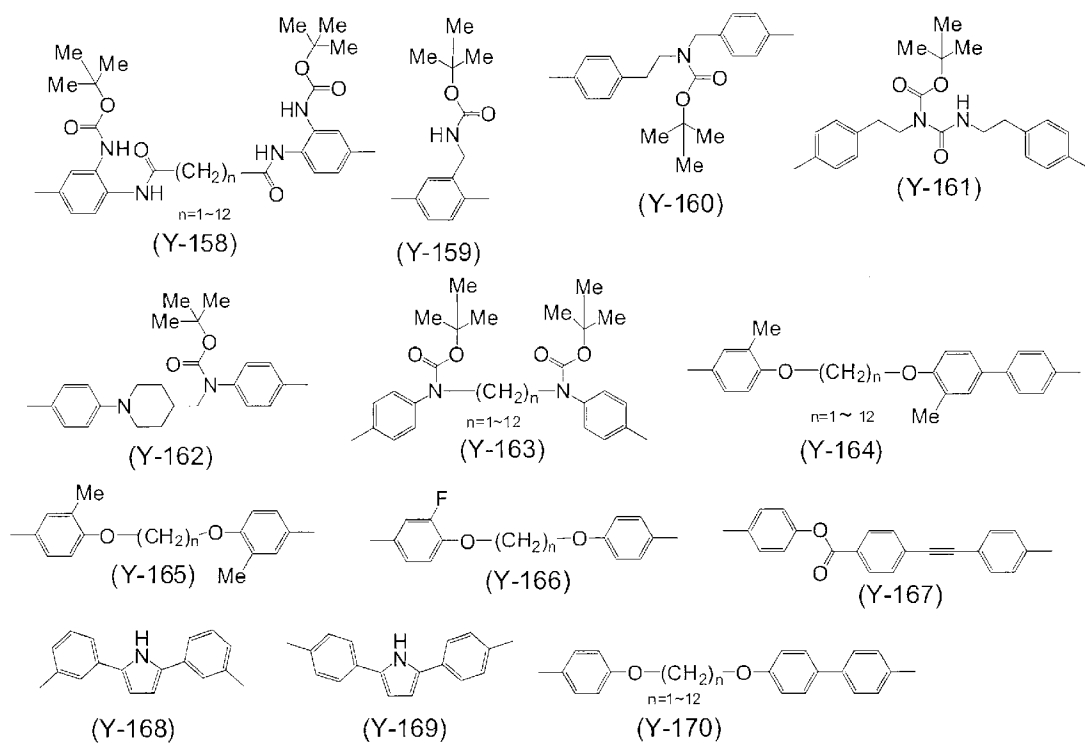


[0047] [化27]

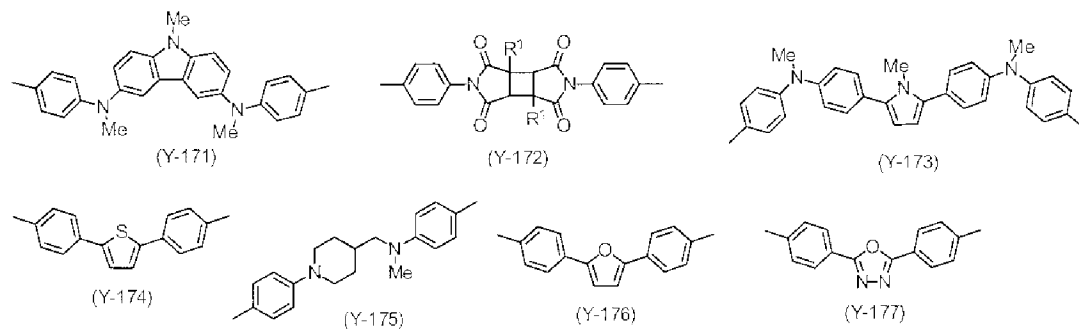


[0048]

## [化28]

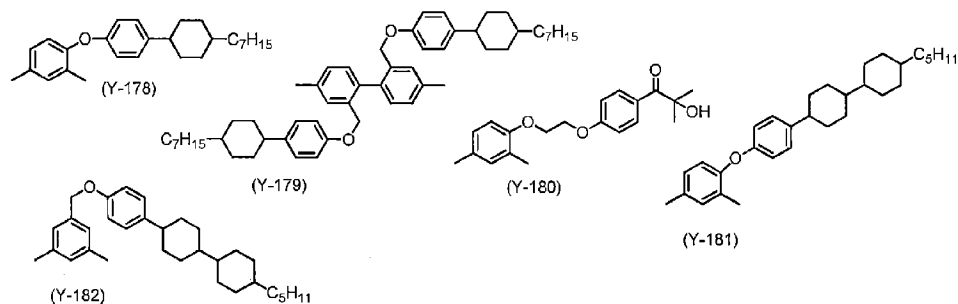


## [0049] [化29]



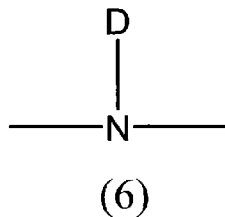
上記式中、Meは、メチル基を表し、 $R^1$ は水素原子または炭素数1～5の炭化水素基を表す。

## [0050] [化30]



[0051] ポリマーの溶解性が向上するという観点で、任意の $Y_1$ の構造中に下記式（6）で表される構造を含むことが好ましい。

[0052] [化31]



上記式（6）において、Dは、好ましくは $150^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $180^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ で脱離し、水素原子に置き換わる熱脱離性基である。上記式（6）で表される構造を含むYの具体例としては、（Y-124）、（Y-131）、（Y-158）～（Y-163）が挙げられる。

[0053] <ポリアミック酸>

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、脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び脂環式テトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1種からなるテトラカルボン酸二無水物誘導体成分と特定ジアミンを含有するジアミン成分から得られるポリイミド前駆体であり、以下に示す方法で製造できる。

[0054] 具体的には、脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び脂環式テトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1種からなるテトラカルボン酸二無水物誘導体成分と特定ジアミンを含有するジアミン成分とを有機溶媒の存在下、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ で、30分～24時間、好ましくは1時間～12時間反応させることによって合成できる。

[0055] 上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマー及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 $\gamma$ -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こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1質量%～30質量%が好ましく、5質量%～20質量%がより好ましい。

[0056] 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、ブチルセロソルフ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

[0057] <ポリアミック酸エステル>

本発明に用いられるポリイミド前駆体の一つであるポリアミック酸エステルは、以下に示す(Ⅰ)、(ⅠⅠ)又は(ⅠⅠⅠ)の方法で製造できる。

[0058] (Ⅰ) ポリアミック酸から製造する場合

ポリアミック酸エステルは、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 $-20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ において、30分～24時間、好ましくは1時間～4時間反応させることによって合成できる。

[0059] 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 $\gamma$ -ブチルアセタール、1-メチルー3-p-トリルトリアゼン、1-エチルー3-p-トリルトリアゼン、1-プロピルー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。エステル化剤の使用量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対し2モル～6モル当量が好ましい。

[0060] 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-メチルー2-ピロリドン、又は $\gamma$ -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。反応液中のポリマ

一の濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1質量%～30質量%が好ましく、5質量%～20質量%がより好ましい。

[0061] (11) テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとの反応により製造する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンから製造できる。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 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ において、30分～24時間、好ましくは1時間～4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。塩基の使用量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体を得やすいという観点から、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドに対し、2倍モル～4倍モルが好ましい。

[0063] 上記の反応に用いる溶媒は、モノマー及びポリマーの溶解性からN-メチル-2-ピロリドン、又は $\gamma$ -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。反応液中のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1質量%～30質量%が好ましく、5質量%～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。

[0064] (111) テトラカルボン酸ジエステルとジアミンとの反応により製造する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを重縮合することにより製造できる。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 $0^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、好ま

しくは0℃～100℃において、30分～24時間、好ましくは3時間～15時間反応させることによって製造できる。

[0065] 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倍モル～3倍モルが好ましい。

[0066] 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。塩基の使用量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体を得やすいという観点から、ジアミン成分に対して2倍モル～4倍モルが好ましい。

[0067] 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倍モル～1.0倍モルが好ましい。

[0068] 上記3つのポリアミック酸エステルの製造方法の中でも、高分子量のポリアミック酸エステルが得られるため、上記(Ⅰ)は上記(ⅠⅠ)の製造法が特に好ましい。

[0069] 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。

[0070] <ポリイミド>

本発明に用いられるポリイミドは、前記ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルをイミド化することにより製造できる。本発明で用いられるポリイミドのイミド化率は電気特性の観点から70%～99%が好ましい。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、イミド化の過程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

[0071] 化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸又は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と酸無水物の存在下で攪拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができ、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。

[0072] イミド化反応を行うときの温度は、例えば-20℃～120℃であり、好ましくは0℃～100℃であり、反応時間は1時間～100時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の0.5倍モル～30倍モル、好ましくは2倍モル～20倍モルであり、酸無水物の量はアミック酸基の1倍モル～50倍モル、好ましくは3倍モル～30倍モルである。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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、特定重合体を含む重合体が有機溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。本発明に記載のポリイミド前駆体及びポリイミドの分子量は、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。

[0077] 本発明の液晶配向剤における特定重合体の含有量は、液晶配向剤中、2質量%～10質量%が好ましく、3質量%～8質量%がより好ましい。

[0078] 本発明の液晶配向剤には特定重合体以外に、任意のテトラカルボン酸誘導体成分と任意のジアミン成分との反応物であるポリアミック酸を含んでいてもよい。

[0079] また、液晶配向剤が上記ポリアミック酸を含有する場合、その割合は、ポリイミド100質量部に対して、10質量部～900質量部が好ましく、25質量部～700質量部がより好ましい。

[0080] 本発明の液晶配向剤における全ての重合体成分は、他の重合体が混合されていても良い。それ以外の重合体としては、セルロース系重合体、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリスチレン、ポリアミド、ポリシロキサン等も挙げられる。それ以外の他の重合体の含有量は、ポリイミドやポリア

ミック酸の合計100質量部に対して、0.5質量部～15質量部が好ましく、1質量部～10質量部がより好ましい。

[0081] 本発明に用いられる液晶配向剤の重合体の濃度は、形成させようとする塗膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から1重量%以上が好ましく、溶液の保存安定性の点からは10重量%以下が好ましい。

[0082] 本発明の液晶配向剤における溶媒は、ポリイミド前駆体及びポリイミドを溶解する溶媒（良溶媒ともいう）や、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）が好ましく用いられる。下記に、その他の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。

[0083] 良溶媒の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド又は4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどを挙げるができる。

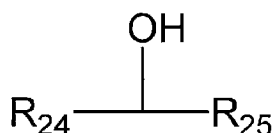
[0084] 貧溶媒の具体例としては、1-ブトキシ-2-プロパノール、2-ブトキシ-1-プロパノール、2-プロポキシエタノール、2-(2-プロポキシエトキシ)エタノール、1-プロポキシ-2-プロパノールエタノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-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、ブチルセロソルブ、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、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、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、プロピレングリコールジアセタート、ジイソブチルエーテル、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、ジイソブチルケトン、エチルカルビトール等が挙げられる。

[0085] また、貧溶媒としては、下記式で表される溶媒、具体例を挙げるとジイソブチルカルビノールも好ましく用いられる。

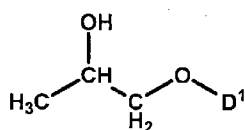
[0086] [化32]



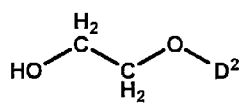
$\text{R}_{24}$ 、 $\text{R}_{25}$ はそれぞれ独立して、直鎖又は分岐の、炭素数1～8のアルキル基である。但し、 $\text{R}_{24}$ と $\text{R}_{25}$ の炭素数の合計は3より大きい整数である。

[0087] また、貧溶媒としては、液晶配向剤に含まれるポリイミド前駆体及びポリイミドの溶媒への溶解性が高い場合は、下記の式[D-1]～式[D-3]で示される溶媒が好ましい。

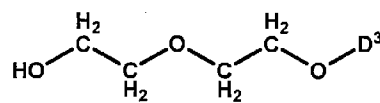
[0088] [化33]



[D-1]



[D-2]



[D-3]

式[D-1]中、 $\text{D}^1$ は炭素数1～3のアルキル基を示し、式[D-2]中

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

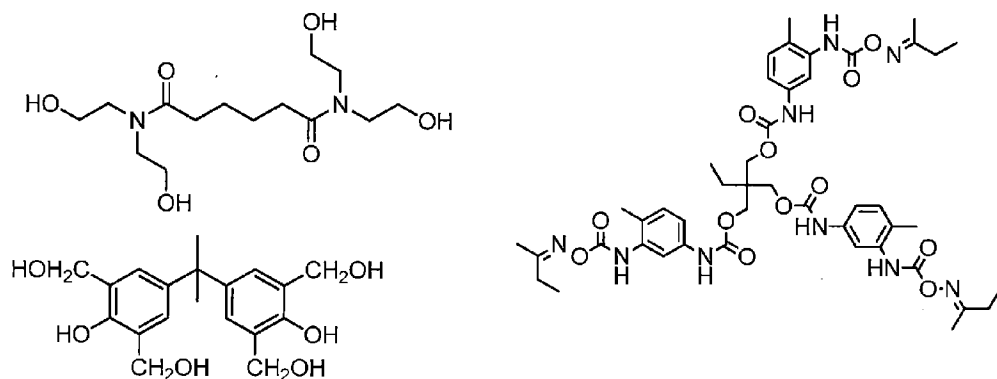
[0089] 良溶媒と貧溶媒との溶媒の組み合わせとしては、印刷性が良好な点から、N-メチル-2-ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンと $\gamma$ -ブチロラクトンとエチレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンと $\gamma$ -ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N-エチル-2-ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンと $\gamma$ -ブチロラクトンと4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンとジエチレングリコールジエチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンと $\gamma$ -ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルと2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、N-メチル-2-ピロリドンと $\gamma$ -ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジイソプロピルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンと $\gamma$ -ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルと2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、N-メチル-2-ピロリドンと $\gamma$ -ブチロラクトンとジプロピレングリコールジメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジプロピレングリコールジメチルエーテル、N-エチル-2-ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジプロピレングリコールジメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどの組合せなどを挙げることができる。これら貧溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の1～80重量%が好ましく、10～80重量%がより好ましく、20～70重量%が特に好ましい。溶媒の種類及び含有量は、液晶配向剤の塗布装置、塗布条件、塗布環境などに応じて適宜選択される。

[0090] また、本発明の液晶配向剤は、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基又はシクロカーボネート基を有する架橋性化合物、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基からなる群より選ばれる

少なくとも１種の置換基を有する架橋性化合物、又は重合性不飽和結合を有する架橋性化合物を含んでいてもよい。

[0091] そのような架橋性化合物は、その目的に応じ種々の公知の化合物を用いることが出来る。好ましく用いられるのは下記の化合物である。

[0092] [化34]



[0093] 架橋性化合物の含有量は、全ての重合体成分100質量部に対して、0.1質量部～150質量部が好ましい。なかでも、架橋反応が進行し目的の効果を発現させるためには、0.1質量部～100質量部が好ましく、より好ましいのは、1質量部～50質量部である。

[0094] 本発明の液晶配向剤は、液晶配向剤を塗布した際の液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物を含有することができる。

[0095] 液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

[0096] 界面活性剤の使用量は、液晶配向剤に含有される全ての重合体成分 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 質量部～2 質量部、より好ましくは 0.01 質量部～1 質量部である。

[0097] また、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や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含むせしめてもよい。

上記シランカップリング剤としては、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、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、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、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。これらシランカップリング剤の使用量は、液晶配向性を高める点から、液晶配向剤に含有される重合体成分100質量部に対して、0.1~30質量部が好ましく、0.1~20質量部がより好ましい。

[0098] <液晶配向膜、液晶表示素子>

本発明の液晶配向膜は、上記の液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥、焼成し

て得られる膜である。本発明の液晶配向剤を塗布する基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、窒化珪素基板、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板等を用いることもできる。その際、液晶を駆動させるためのITO電極などが形成された基板を用いると、プロセスの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では、片側の基板のみにならばシリコンウエハーなどの不透明な物でも使用でき、この場合の電極にはアルミニウムなどの光を反射する材料も使用できる。

[0099] 液晶配向剤の塗布方法は、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷又はインクジェット法などで行う方法が一般的であり、その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピナー法又はスプレー法などが知られている。

[0100] 液晶配向剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブン又はIR（赤外線）型オーブンなどの加熱手段により、溶媒を蒸発させて液晶配向膜とすることができる。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、含有される溶媒を十分に除去するために50℃～120℃で1分～10分焼成し、その後、150℃～300℃で5分～120分焼成する条件が挙げられる。焼成後の液晶配向膜の厚みは、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、5nm～300nmが好ましく、10nm～200nmがより好ましい。

[0101] 本発明の液晶配向剤は、基板上に塗布、焼成した後、ラビング処理や、光配向処理などで配向処理し、また、垂直配向用途などでは配向処理無しで、液晶配向膜として使用できる。ラビング処理や光配向処理などの配向処理では、既知の方法や装置が使用できる。

[0102] 液晶セルの作製方法の一例として、パッシブマトリクス構造の液晶表示素子を例にとり説明する。なお、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。

[0103] 具体的には、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ている。次いで、各基板の上に、コモン電極とセグメント電極を被覆するようにして絶縁膜を設ける。絶縁膜は、例えば、ゾルーゲル法によって形成された $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ の膜とすることができる。

[0104] 次に、各基板の上に液晶配向膜を形成し、一方の基板に他方の基板を互いの液晶配向膜面が対向するようにして重ね合わせ、周辺をシール剤で接着する。シール剤には、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き、また、シール剤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。シール剤の一部には、外部から液晶を充填可能な開口部を設けておく。次いで、シール剤に設けた開口部を通じて、2枚の基板とシール剤で包囲された空間内に液晶材料を注入し、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。液晶材料は、ポジ型液晶材料やネガ型液晶材料のいずれでもよいが、好ましいのは、ネガ型液晶材料である。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。

## 実施例

[0105] 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。

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

GBL：γ-ブチロラクトン

BCS：ブチルセロソルブ

DA-1：下記構造式に示す化合物。 (式(1)の化合物)

DA-2：下記構造式に示す化合物。 (式(2)の化合物)

DA-3：下記構造式に示す化合物。

DA-4：下記構造式に示す化合物。

CA-1：下記構造式に示す化合物。

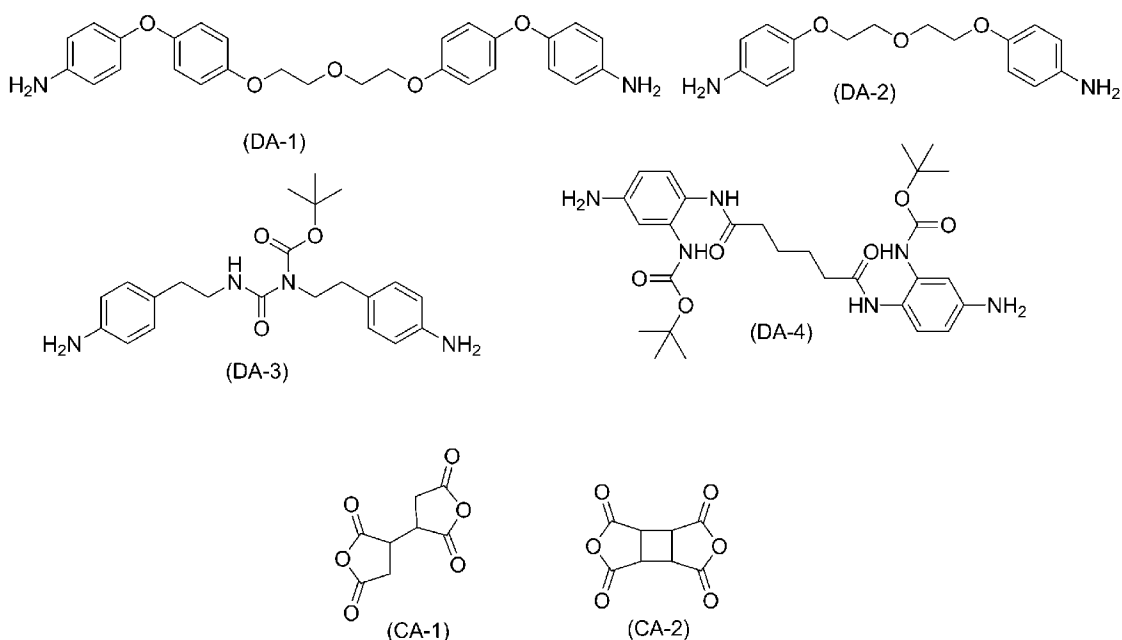
(BDA：1，2，3，4－ブタンテトラカルボン酸二無水物)

CA-2：下記構造式に示す化合物。

(CBDA：1，2，3，4，－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物)

AD-1：3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

[0106] [化35]



[0107] <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1.1 mL、コーンロータTE-1（1° 34'、R24）、温度25℃で測定した。

[0108] <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サンプリングチューブスタンダード，φ5（草野科学社製））に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d<sub>6</sub>，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500MHzのプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5ppm～10.0ppm付近に現れるアミド酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。

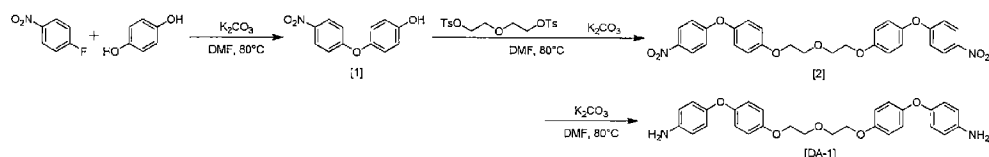
$$[0109] \quad \text{イミド化率}(\%) = (1 - \alpha \cdot x / y) \times 100$$

上記式において、 $x$ はアミド酸のNH基由来のプロトンピーク積算値、 $y$ は基準プロトンのピーク積算値、 $\alpha$ 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。

#### [0110] （合成例1）

以下の反応式に従い、化合物[1]、化合物[2]を経て、化合物[DA-1]を合成した。

#### [0111] [化36]



#### [0112] 化合物[1]の合成

ジメチルホルムアミド（400g）中、4-フルオロニトロベンゼン（50.0g、354mmol）、ヒドロキノン（78.0g）、炭酸カリウム（73.4g）、を加え、80℃で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、純水（800g）中に反応液を流し入れながら攪拌し、結晶を析出させた。結晶を濾過した後、濾物にメタノール（1200g）を加えて攪拌し、濾過して濾液を濃縮することで粗体（40g）を得た。粗体に対し、エタノール（320g）を加えて80℃で加熱攪拌した後、純水（400g）を加えて攪拌し、結晶を析出させた。結晶を濾過、濾物を乾燥させることで、化合物[1]を得た（収量：34.5g、収率：42%、黄土色結晶）。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 9.60(br, 1H), 8.22(d, 2H,  $J = 9.6$  Hz), 7.04(d, 2H,  $J = 9.6$  Hz), 7.02(d, 2H,  $J = 9.0$  Hz), 6.85(d, 2H,  $J = 9.0$  Hz).

[0113] 化合物 [2] の合成

ジメチルホルムアミド (276 g) 中、ジエチレングリコールジトシラート (30.2 g、72.8 mmol)、化合物 [1] (34.5 g)、炭酸カリウム (30.2 g) を加え、80℃で15時間攪拌した。室温まで冷却した後、純水 (552 g) を加えて攪拌したところ、フラスコ底部に粘性体が生じた。上澄みをデカンテーションで除去した後、メタノール (100 g) を加えて攪拌し、再度上澄みをデカンテーションで除去した。残った粘性体にメタノール (100 g) を加えて攪拌したところ、粘性体が次第に固化した。塊を砕いて攪拌し、濾過、濾物を乾燥させることで粗体 (35.5 g) を得た。粗体に対し、ジメチルホルムアミド (71 g) を加え、80℃で加熱攪拌した後、メタノール (142 g) を加えて結晶を析出させた。室温まで冷却し、濾過、濾物を乾燥させた。得られた結晶を再度ジメチルホルムアミド・メタノールで再結晶操作し、濾物をメタノール (100 g) でスラリー洗浄した後、濾過、濾物を乾燥させることで化合物 [2] を得た (収量 : 24.9 g、収率 : 64%、薄茶色結晶)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 8.23(d, 4H,  $J = 9.6$  Hz), 7.14(d, 4H,  $J = 9.2$  Hz), 7.16-7.04(m, 8H), 4.17-4.14(m, 4H), 3.86-3.83(m, 4H).

[0114] [DA-1] の合成

テトラヒドロフラン (200 g) 中、化合物 [2] (24.9 g、46.8 mmol) と5%パラジウムカーボン (2.5 g) を加え、水素雰囲気下、室温で18時間した後、40℃で6時間攪拌した。窒素置換した後、触媒を濾過し、濾液を濃縮することで粗体 (22.3 g) を得た。粗体に対し、酢酸エチル (23 g) を加え、70℃で加熱溶解させた後、ヘキサン (45 g) を加えて室温まで冷却させたところ、オイルアウトした後に固化した。塊を砕いたうえで、攪拌、濾過、濾物を乾燥させることで、化合物 [DA-1]

1] を得た (収量 : 21.2 g、収率 : 96%、白色結晶)。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) : 6.88(d, 4H,  $J = 9.2$  Hz), 6.80(d, 4H,  $J = 9.2$  Hz), 6.70(d, 4H,  $J = 9.2$  Hz), 6.55(d, 4H,  $J = 9.2$  Hz), 4.91(br, 4H), 4.06-4.03(m, 4H), 3.79-3.76(m, 4H).

[0115] (合成例2)

(実施例)

攪拌装置及び窒素導入管付きの50mLのナスフラスコに、DA-1を3.90g (8.3mmol)、DA-3を1.79g (4.5mmol)、DA-4を1.25g (2.3mmol) 量り取り、NMPを27.3g 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1.93g (9.8mmol) 添加し、さらにNMPを7.7g 加え、窒素雰囲気下50℃で6時間攪拌した。さらに、CA-2を1.0g (5.1mmol) 添加し、さらにNMPを3.8g 加え、窒素雰囲気下23℃で2時間攪拌し、ポリアミック酸の溶液 (粘度 : 440 mPa·s) PAA-B1を得た。

[0116] 攪拌子の入った100mL三角フラスコに、このポリアミック酸の溶液を20g 分取し、NMPを13.3g、無水酢酸を1.86g、ピリジンと0.48g 加え、室温で30分間攪拌した後、55℃で3時間反応させた。この反応溶液を125g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80℃で減圧乾燥し、ポリイミドの粉末 (イミド化率 : 85%) を得た。

[0117] さらに、攪拌子の入った50mLナスフラスコに、このポリイミドの粉末を2.4g 分取し、NMPを17.6g 加えて、50℃にて24時間攪拌して溶解させ、ポリイミドの溶液SPI-A1を得た。

[0118] (合成例3)

(実施例)

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mLのナスフラスコに、DA-2を5.55g (19.3mmol)、DA-3を4.18g (10.5mmol)

1)、DA-4を2.92g(5.3mmol)量り取り、NMPを50.6g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4.51g(22.8mmol)添加し、さらにNMPを18.0g加え、窒素雰囲気下50℃で6時間攪拌した。さらに、CA-2を2.26g(11.5mmol)添加し、さらにNMPを8.8g加え、窒素雰囲気下23℃で2時間攪拌し、ポリアミック酸の溶液(粘度:1230mPa·s)PAA-B2を得た。

[0119] 攪拌子の入った100mL三角フラスコに、このポリアミック酸の溶液を30.0g分取し、NMPを20.0g、無水酢酸を3.31g、ピリジンを0.86g加え、室温で30分間攪拌した後、55℃で3時間反応させた。この反応溶液を190g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80℃で減圧乾燥し、ポリイミドの粉末(イミド化率:84%)を得た。

[0120] さらに、攪拌子の入った50mLナスフラスコに、このポリイミドの粉末を3.0g分取し、NMPを22.0g加えて、50℃にて24時間攪拌して溶解させ、ポリイミドの溶液SPI-A2を得た。

[0121] (合成例4)

(比較例)

合成例2で得られたポリアミック酸の溶液PAA-B1を20.0g分取し、NMPを13.3g、無水酢酸を1.86g、ピリジンを0.48g加え、室温で30分間攪拌した後、55℃で1時間30分反応させた。この反応溶液を125g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80℃で減圧乾燥し、ポリイミドの粉末(イミド化率:55%)を得た。

[0122] さらに、攪拌子の入った50mLナスフラスコに、このポリイミドの粉末を2.4g分取し、NMPを17.6g加えて、50℃にて24時間攪拌して溶解させ、ポリイミドの溶液SPI-B1を得た。

[0123] (合成例5)

## (比較例)

合成例 2 で得られたポリアミック酸の溶液 P A A - B 1 を 30.0 g 分取し、NMP を 20.0 g、無水酢酸を 3.31 g、ピリジンを 0.86 g 加え、室温で 30 分間攪拌した後、55℃で 1 時間 30 分反応させた。この反応溶液を 190 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 80℃で減圧乾燥し、ポリイミドの粉末（イミド化率：54%）を得た。

[0124] さらに、攪拌子の入った 50 mL ナスフラスコに、このポリイミドの粉末を 3.0 g 分取し、NMP を 22.0 g 加えて、50℃にて 24 時間攪拌して溶解させ、ポリイミドの溶液 S P I - B 2 を得た。

[0125] （実施例 1、2）

合成例 2、3 で得られたポリイミドの溶液に、NMP、GBL、BCS、AD-1 を 1 重量%含む NMP 溶液を、下記の表 1 に示す組成になるように、攪拌しながら加え、更に室温で 2 時間攪拌することにより実施例 1、2 の液晶配向剤を得た。

[0126] （比較例 1～4）

合成例 2、3 で得られたポリアミック酸の溶液、及び合成例 4、5 で得られたポリイミドの溶液に、NMP、GBL、BCS、AD-1 を 1 重量%含む NMP 溶液を、下記の表 2 に示す組成になるように、攪拌しながら加え、更に室温で 2 時間攪拌することにより比較例 1～4 の液晶配向剤を得た。

[0127] [表1]

|       | ポリマー 1                | NMP    | GBL    | BCS    | AD-1   |
|-------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
| 実施例 1 | S P I - A 1<br>3.33 g | 0.07 g | 3.20 g | 3.00 g | 0.40 g |
| 実施例 2 | S P I - A 2<br>3.33 g | 0.07 g | 3.20 g | 3.00 g | 0.40 g |

[0128]

[表2]

|       | ポリマー 1                   | NMP       | G B L     | B C S     | A D - 1   |
|-------|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 比較例 1 | P A A - B 1<br>3 . 0 0 g | 2 . 1 0 g | 4 . 7 3 g | 4 . 5 0 g | 0 . 6 0 g |
| 比較例 2 | P A A - B 2<br>3 . 0 0 g | 2 . 1 0 g | 4 . 7 3 g | 4 . 5 0 g | 0 . 6 0 g |
| 比較例 3 | S P I - B 1<br>3 . 3 3 g | 0 . 0 7 g | 3 . 2 0 g | 3 . 0 0 g | 0 . 4 0 g |
| 比較例 4 | S P I - B 2<br>3 . 3 3 g | 0 . 0 7 g | 3 . 2 0 g | 3 . 0 0 g | 0 . 4 0 g |

[0129] 以下に、プレチルト角を評価するための液晶セルの作製方法を示す。

[液晶セルの作製]

始めに電極付きの基板を準備した。基板は、30mm×40mmの大きさで、厚さが1.1mmのガラス基板である。基板上には膜厚35nmのITO電極が形成されており、電極は縦40mm、横10mmのストライプパターンである。

[0130] 次に、液晶配向剤を孔径1.0μmのフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板に、スピコート塗布にて塗布した。80℃のホットプレート上で2分間乾燥させた後、230℃のIR式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させて液晶配向膜付き基板を得た。この液晶配向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：1000rpm、移動速度：20mm/sec、押し込み長：0.4mm）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後、80℃で10分間乾燥して液晶配向膜付き基板を得た。この液晶配向膜付き基板を2枚用意し、その1枚の液晶配向膜面上に4μmのスペーサーを散布した後、その上からシール剤を印刷し、もう1枚の基板をラビング方向が逆方向、かつ膜面が向き合うようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-3019（メルク株式会社製）を注入し、注入口を封止して液晶セルを得た。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各評価に用いた。

## [0131] &lt;プレチルト角&gt;

オプトメトリクス社製AxoScanミューラーマトリクスポーラリメーターを用い、上記液晶セル1内のプレチルト角を評価した。

[0132] 上記実施例1・2、及び比較例1～4の各液晶配向剤を使用する液晶表示素子について、上記の通り実施したプレチルト角の結果を下記表3に示す。

[0133] [表3]

|      | ポリマー1  | プレチルト角<br>(°) |
|------|--------|---------------|
| 実施例1 | SPI-A1 | 0.6           |
| 実施例2 | SPI-A2 | 0.7           |
| 比較例1 | PAA-B1 | 1.6           |
| 比較例2 | PAA-B2 | 1.9           |
| 比較例3 | SPI-B1 | 1.4           |
| 比較例4 | SPI-B2 | 1.7           |

[0134] 本発明の実施例の液晶配向剤を使用する液晶表示素子は、プレチルト角が低く、視野角特性に優れることが判る。

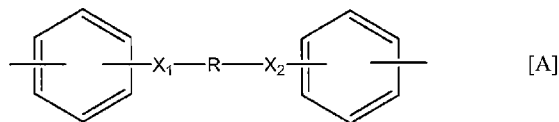
**産業上の利用可能性**

[0135] 本発明の液晶配向剤を用いることで、液晶配向膜に求められる種々の特性を満足するとともに、1度以下の低いプレチルト角を与える液晶配向膜を得ることが出来る。

## 請求の範囲

〔請求項1〕 脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び脂環式テトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1種からなるテトラカルボン酸二無水物誘導体成分とジアミン成分との反応物であるポリイミドを含有する液晶配向剤であり、ジアミン成分が、下記式〔A〕の構造を有するジアミンから選ばれる少なくとも1種を含有し、ポリイミドのイミド化率が70%以上である、液晶配向剤。

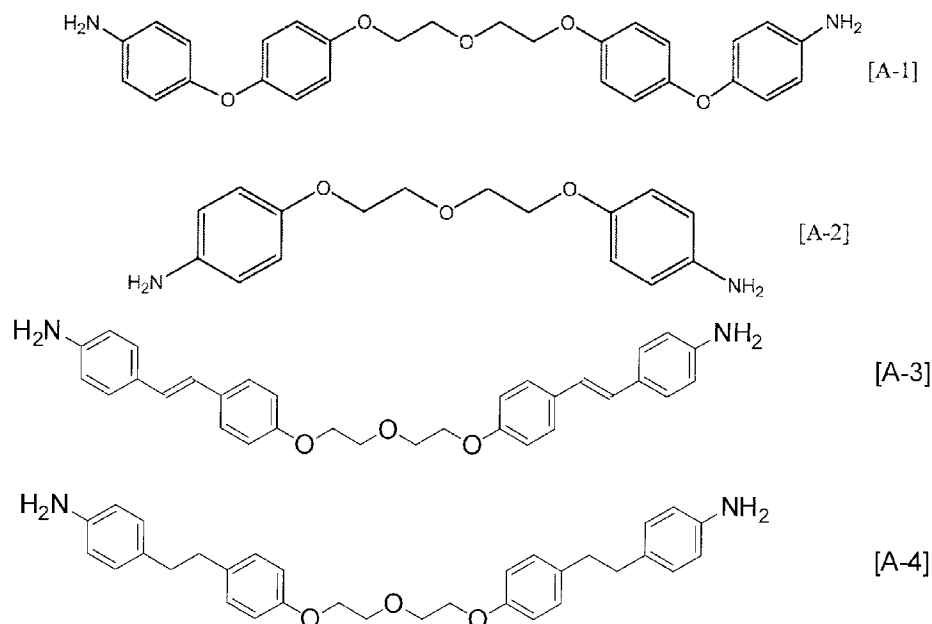
〔化1〕



式中 $X_1$ 、 $X_2$ はそれぞれ独立に酸素原子又は硫黄原子であり、 $R$ は $[-((CH_2)_2O)_p(CH_2)_2-]$ で表され、 $p$ は1から3の整数である。

〔請求項2〕 前記式〔A〕の構造を有するジアミンが、下記式〔A-1〕～式〔A-4〕から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の液晶配向剤。

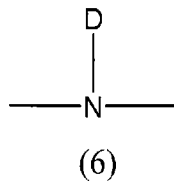
〔化2〕



[請求項3] 前記式〔A〕の構造を有するジアミンが、全ジアミン成分の40%～80%である、請求項1または請求項2に記載の液晶配向剤。

[請求項4] 前記ジアミン成分がさらに、その構造中に下記式（6）の構造を有するジアミンを含む、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。

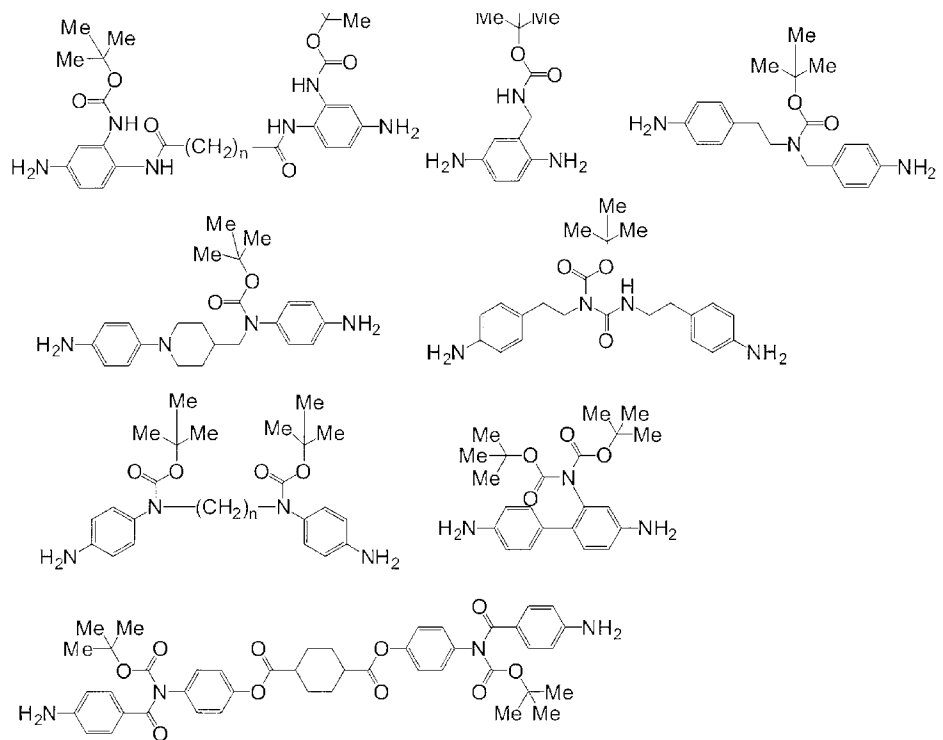
[化3]



上記式（6）において、Dは、150℃～230℃で脱離し、水素原子に置き換わる熱脱離性基である。

[請求項5] 上記式（6）の構造を有するジアミンが、下記のジアミンから選ばれる少なくとも1種である、請求項4に記載の液晶配向剤。

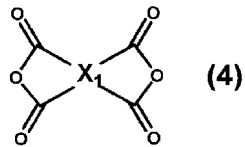
[化4]



式中nは1から12の整数である。

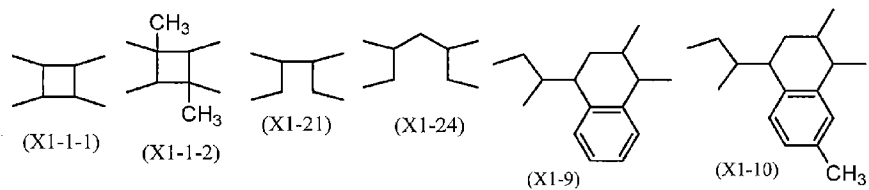
[請求項6] 脂肪族テトラカルボン酸二無水物及び脂環式テトラカルボン酸二無水物が、下記式（４）で表される、請求項１から請求項５のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[化5]



式中 $X_1$ は、下記の構造から選ばれる構造である。

[化6]



[請求項7] 更に、テトラカルボン酸二無水物誘導体とジアミンとの反応物であるポリアミック酸を含有する、請求項１から請求項６のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[請求項8] 請求項１から請求項７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9] 請求項８の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047920

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F 1/1337 (2006.01) i; C08G 73/10 (2006.01) i  
FI: G02F1/1337 525; C08G73/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337; C08G73/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2020 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2020 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2020 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2015-215462 A (JSR CORPORATION) 03.12.2015 (2015-12-03) paragraphs [0082]-[0117], synthesis examples 24, 27, examples 15, 18 | 1-9                   |
| A         | JP 2016-117861 A (JSR CORPORATION) 30.06.2016 (2016-06-30) paragraphs [0090]-[0103], synthesis example 3, example 3             | 1-9                   |
| A         | JP 2013-185032 A (JNC CORPORATION) 19.09.2013 (2013-09-19) paragraphs [0251]-[0269], synthesis example 18                       | 1-9                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 February 2020 (19.02.2020)

Date of mailing of the international search report  
03 March 2020 (03.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2019/047920

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family                                                                                                                                                                         | Publication Date |
|-----------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| JP 2015-215462 A                        | 03 Dec. 2015     | US 2015/0323837 A1<br>paragraphs [0143]-<br>[0192], synthesis<br>examples 24, 27,<br>examples 15, 18<br>CN 105093687 A<br>KR 10-2015-0128550<br>A<br>TW 201542367 A<br>(Family: none) |                  |
| JP 2016-117861 A                        | 30 Jun. 2016     | (Family: none)                                                                                                                                                                        |                  |
| JP 2013-185032 A                        | 19 Sep. 2013     | (Family: none)                                                                                                                                                                        |                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                             |                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>G02F 1/1337(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i<br>FI: G02F1/1337 525; C08G73/10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                             |                                                              |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>G02F1/1337; C08G73/10<br>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2020年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2020年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2020年<br>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）<br>CAplus/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                              |                                                                                             |                                                              |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                             |                                                              |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                           | 関連する<br>請求項の番号                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2015-215462 A (JSR株式会社) 03.12.2015 (2015-12-03)<br>段落[0082]-[0117], 合成例24, 27, 実施例15, 18 | 1-9                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2016-117861 A (JSR株式会社) 30.06.2016 (2016-06-30)<br>段落[0090]-[0103], 合成例3, 実施例3           | 1-9                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2013-185032 A (JNC株式会社) 19.09.2013 (2013-09-19)<br>段落[0251]-[0269], 合成例18                | 1-9                                                          |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                             |                                                              |
| * 引用文献のカテゴリー<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献<br>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                                             |                                                              |
| 国際調査を完了した日<br>19.02.2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                             | 国際調査報告の発送日<br>03.03.2020                                     |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                             | 権限のある職員（特許庁審査官）<br>岩村 貴 2L 6007<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3295 |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/047920

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献                                                                                                                 | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| JP   | 2015-215462 | A | 03.12.2015 | US 2015/0323837 A1<br>段落[0143]-[0192], 合成例<br>24, 27, 実施例15, 18<br>CN 105093687 A<br>KR 10-2015-0128550 A<br>TW 201542367 A |     |
| JP   | 2016-117861 | A | 30.06.2016 | (ファミリーなし)                                                                                                                   |     |
| JP   | 2013-185032 | A | 19.09.2013 | (ファミリーなし)                                                                                                                   |     |