

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-238564

(P2014-238564A)

(43) 公開日 平成26年12月18日(2014.12.18)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

G 0 2 F 1/1337 (2006.01)

G 0 2 F 1/1337 5 2 5

2 H 2 9 0

C 0 8 G 73/10 (2006.01)

C 0 8 G 73/10

4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2014-27977 (P2014-27977)
 (22) 出願日 平成26年2月17日 (2014.2.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-99101 (P2013-99101)
 (32) 優先日 平成25年5月9日 (2013.5.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100121821
 弁理士 山田 強
 (74) 代理人 100122390
 弁理士 廣田 美穂
 (74) 代理人 100139480
 弁理士 日野 京子
 (72) 発明者 檜下 幸志
 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 林 英治
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
 株式会社内

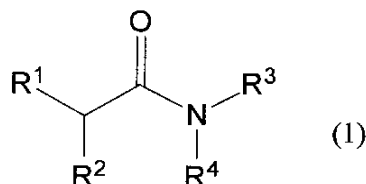
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子、液晶配向膜の製造方法、位相差フィルム及び位相差フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】重合体を十分に溶解させることができ、かつ比較的低温の加熱で液晶配向膜を形成することができる液晶配向剤を提供すること。

【解決手段】ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル及びポリオルガノシロキサンよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体 (A) と、下記式 (1) で表される化合物 (p 1) を含む溶剤と、を含有する液晶配向剤。



(式 (1) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基又は前記炭化水素基の C - C 結合間に、- O -、- C O O - 及び - O C O - から選ばれる少なくとも一種を有する基である。)

【選択図】 なし

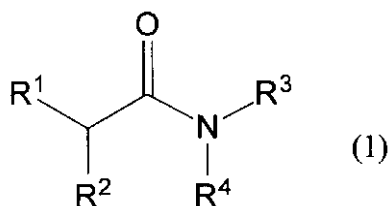
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル及びポリオルガノシロキサンよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体（A）と、

下記式（1）で表される化合物（p1）を含む溶剤と、を含有する液晶配向剤。

【化 1】



10

（式（1）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基又は前記炭化水素基の C - C 結合間に、- O -、- C O O - 及び - O C O - から選ばれる少なくとも一種を有する基である。）

【請求項 2】

前記化合物（p1）の含有量が、前記溶剤の全体量の 5 重量％以上である請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【請求項 3】

前記重合体（A）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、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、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸 2 : 3, 5 : 6 - 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、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、及びピロメリット酸二無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種を含む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、ポリイミド及びポリアミック酸エステルよりなる群から選ばれる少なくとも一種を含む請求項 1 または 2 に記載の液晶配向剤。

20

30

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の液晶配向膜を具備する位相差フィルム。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液晶配向剤を基板に塗布して塗膜を形成し、該塗膜に光照射することにより作製した液晶配向膜。

40

【請求項 8】

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液晶配向剤を基板上に形成する工程と、該塗膜に光照射して液晶配向能を付与する工程と、を含む液晶配向膜の製造方法。

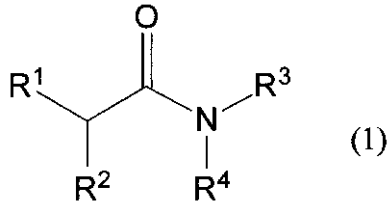
【請求項 9】

ポリアミック酸、ポリイミド及びポリアミック酸エステルよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体を、下記式（1）で表される化合物（p1）を含む有機溶媒中で合成する工程と、

前記合成により得られた重合体と、下記式（1）で表される化合物（p1）を含む溶剤とを含有する液晶配向剤を製造する工程と、を含む液晶配向剤の製造方法。

50

【化 2】



(式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に直鎖状もしくは分岐状の炭素数1～6の炭化水素基又は前記炭化水素基のC-C結合間に、-O-、-COO-及び-OCO-から選ばれる少なくとも一種を有する基である。)

10

【請求項10】

請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶配向剤を基板上に塗布して塗膜を形成する工程と、

前記塗膜に光照射する工程と、

前記光照射した後の塗膜上に重合性液晶を塗布して硬化させる工程と、を含む位相差フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子、液晶配向膜の製造方法、位相差フィルム及び位相差フィルムの製造方法に関し、詳しくは、ポリイミドやポリアミック酸等を十分に溶解させることができ、かつ比較的低温の加熱で液晶配向膜を形成することができる液晶配向剤等に関する。

20

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、透明導電膜が設けられている基板表面に液晶配向膜を形成した液晶表示素子用基板を対向配置するとともに、それら一対の基板間に液晶分子を配向させた状態で封入することで形成されている。かかる液晶表示素子としては、液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に90°捻れるようにした、所謂TN(Twisted Nematic)型素子が知られている。また、TN型素子に比して高いコントラスト比を実現できるSTN(Super Twisted Nematic)型素子、視角依存性の少ないIPS(In-Plane Switching)型素子、視角依存性が少なく且つ液晶の配向に際してラビング処理を必要としないVA(Vertical Alignment)型素子、視角依存性が少ないとともに映像画面の高速応答性に優れた光学補償バンド(OCB)型液晶表示素子が開発されている。

30

【0003】

これらの液晶表示素子にて使用される液晶配向膜は、例えば特許文献1～3に示すように、ポリイミド又はポリアミック酸を1-メチル-2-ピロリドンやγ-ブチロラクトンなどの溶媒に溶解含有させた液晶配向剤を基板に塗布した後、これを加熱することにより形成される。液晶配向剤としてポリイミド又はポリアミック酸を用いることにより、耐熱性、液晶との親和性、機械的強度等に優れた液晶配向膜を得ることができる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平9-241646号公報

【特許文献2】特開2001-305549号公報

【特許文献3】特開平9-278724号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

ここで、ポリイミドやポリアミック酸等を溶解させて液晶配向剤とする場合、上記のとおり、1 - メチル - 2 - ピロリドンや γ - ブチロラクトンなどを用いる必要がある。しかしながら、このような溶媒を用いると、液晶配向剤を基板に塗布して液晶配向膜を形成する上で不都合が生じる場合があると考えられる。

【0006】

具体的には、1 - メチル - 2 - ピロリドンや γ - ブチロラクトンなどは高沸点（例えば200）の溶媒であり、このような高沸点の溶媒を用いる場合、液晶配向膜の形成に際して高温での加熱を行う必要が生じる。

【0007】

また、液晶配向膜の形成は、カラーフィルタが形成された基板に対して行われる。例えばカラーフィルタとして、染料を含有した感放射線性組成物を用いる場合、染料は耐熱性が高くないため、液晶配向膜の形成に際して高温での加熱を行うと、カラーフィルタに悪影響を及ぼしてしまうことが懸念される。

10

【0008】

また、例えば液晶配向膜の形成に際して高温での加熱が必要な場合、製造プロセスでの総熱量がそれだけ増加することとなり、それだけ二酸化炭素の排出量が増加してしまう。

【0009】

本発明は、ポリイミドやポリアミック酸等の重合体を十分に溶解させることができ、かつ比較的低温の加熱で液晶配向膜を形成することができる液晶配向剤を提供することを主たる目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

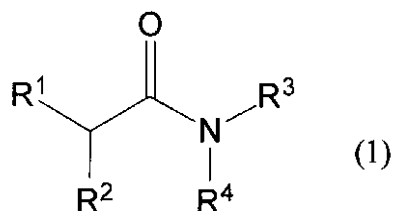
本発明者らは、上記のような従来技術の課題を達成すべく鋭意検討した結果、溶剤の少なくとも一部として特定の化合物を使用することにより上記課題を解決可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明により以下の液晶配向剤が提供される。

【0011】

本発明は一つの側面において、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル及びポリオルガノシロキサンよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体（A）と、下記式（1）で表される化合物（p1）を含む溶剤と、を含有する液晶配向剤を提供する。

30

【化1】



（式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に直鎖状もしくは分岐状の炭素数1～6の炭化水素基又は前記炭化水素基のC - C結合間に、-O-、-COO-及び-OCO-から選ばれる少なくとも一種を有する基である。）

40

【0012】

液晶配向剤の溶剤の少なくとも一部として化合物（p1）を用いることにより、ポリイミドやポリアミック酸等を十分に溶解させることができ、かつ比較的低温の加熱で液晶配向膜を形成することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の液晶配向剤は、重合体成分として、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル及びポリオルガノシロキサンよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体（A）を含むとともに、当該重合体（A）が溶剤に溶解されてなる。以下、当該液晶配

50

向剤について説明する。

【0014】

< ポリアミック酸 >

本発明におけるポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得ることができる。

【0015】

[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のに用いる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1, 2, 3, 4 - 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、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸2 : 3, 5 : 6 - 二無水物、シクロペンタン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物などを；

芳香族テトラカルボン酸二無水物として、例えばピロメリット酸二無水物などを；それぞれ挙げることができるほか、特開2010 - 97188号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。なお、上記テトラカルボン酸二無水物は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0016】

合成に使用するテトラカルボン酸二無水物としては、透明性及び溶剤への溶解性などの観点から、脂環式テトラカルボン酸二無水物を含むものであることが好ましい。また、脂環式テトラカルボン酸二無水物の中でも、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、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、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸2 : 3, 5 : 6 - 二無水物、シクロペンタン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物及び1, 2, 3, 4 - シクロブタ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一種を含むものであることが好ましく、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、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、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸2 : 3, 5 : 6 - 二無水物、シクロペンタン酸二無水物及び1, 2, 3, 4 - シクロブタ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一種を含むものであることが特に好ましい。

【0017】

上記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

10

20

30

40

50

酸二無水物、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、及び 1, 2, 3, 4 - シクロブタ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一種を含む場合、それら化合物の合計の含有量は、ポリアミック酸の合成に使用するテトラカルボン酸二無水物の全量に対して、10モル%以上であることが好ましく、20 ~ 100モル%であることがより好ましい。

【0018】

[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使用す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。これらジアミンの具体例としては、脂肪族ジアミンとして、例えばメ
10
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;

【0019】

芳香族ジアミンとして、例えば p - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、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、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル、2, 7 - ジアミノフルオレン、4, 4' - ジアミ
20
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 - フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4' - (m - フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - 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
30
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、1 - (4 - アミノフェニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 1, 3, 3 - トリメチル - 1H - インデン - 5 - アミン、1 - (4 - アミノフェニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 1, 3, 3 - トリメチル - 1H - インデン - 6 - アミン、3, 5 - ジ
40
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、2, 4 - ジアミノ - N, N - ジアリルアニリン、4 - アミノベンジルアミン、3 - アミノベンジルアミン、メタクリル酸 2 - (2, 4 - ジアミノフェノキシ)エチルのそれぞれで表される化合物などを;

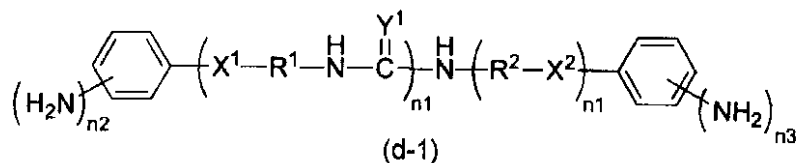
ジアミノオルガノシロキサンとして、例えば、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル) - テトラメチルジシロキサンなどを、それぞれ挙げることができるほか、特開 2010 - 9
50

7188号公報に記載のジアミンを用いることができる。なお、これらのジアミンは、1種を単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

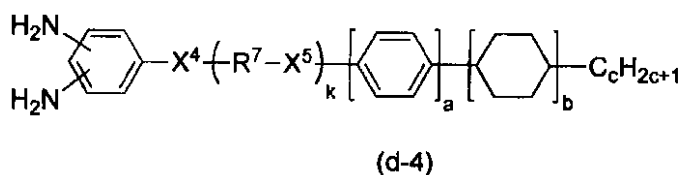
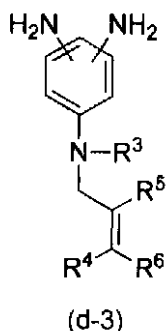
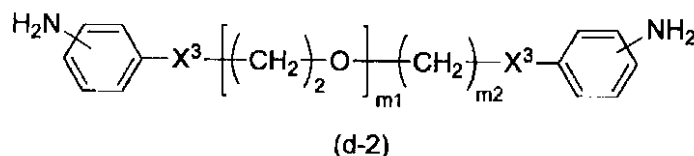
【0020】

本発明におけるポリアミック酸を合成するために使用するジアミンとしては、特に下記式(d-1)で表される化合物、下記式(d-2)で表される化合物、下記式(d-3)で表される化合物及び下記式(d-4)で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種のジアミン(以下、「特定ジアミン」ともいう。)を用いて合成されることが好ましい。

【化2】



10



20

(式(d-1)中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 又は $-\text{COO}-$ であり、 Y^1 は、酸素原子又は硫黄原子であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1~3のアルカンジイル基である。 n_1 は0又は1であり、 n_2 及び n_3 は、 $n_1=0$ の場合、 $n_2+n_3=2$ を満たす整数であり、 $n_1=1$ の場合、 $n_2=n_3=1$ である。式(d-2)中、 X^3 は、単結合、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ であり、 m_1 は0~3の整数である。 m_2 は、 $m_1=0$ の場合に1~12の整数であり、 m_1 が1~3の整数の場合に $m_2=2$ である。式(d-3)中、 R^3 は、炭素数1~12の直鎖状又は分岐状の一価の炭化水素基であり、 R^4 は、水素原子、又は炭素数1~12の直鎖状若しくは分岐状の一価の炭化水素基であり、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。式(d-4)中、 X^4 及び X^5 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ であり、 R^7 は、炭素数1~3のアルカンジイル基である。 a は0又は1であり、 b は0~2の整数であり、 c は1~20の整数であり、 k は0又は1である。但し、 a 及び b が同時に0になることはない。)

30

40

【0021】

(式(d-1)で表される化合物)

上記式(d-1)において、 R^1 及び R^2 の炭素数1~3のアルカンジイル基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-2,3-ジイル基等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、メチレン基、エチレン基又はプロパン-1,3-ジイル基である。

X^1 及び X^2 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 又は $-\text{COO}-$ である。なお、 X^1 と X^2 は、同一でも異なってもよい。これらのうち、 X^1 及び X^2 としては、単結合、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ であることが好ましい。

50

Y^1 は、酸素原子又は硫黄原子である。好ましくは、酸素原子である。

【0022】

式(d-1)で表される化合物が有する2つの一級アミノ基は、 $n_1 = 0$ の場合、同一のベンゼン環に結合されていてもよいし、2つの異なるベンゼン環に1つずつ結合されていてもよい。一方、 $n_1 = 1$ の場合、2つの一級アミノ基は、異なるベンゼン環にそれぞれ1つずつ結合されている。

ベンゼン環上の一級アミノ基の結合位置は特に限定しない。例えばベンゼン環上の一級アミノ基が1つである場合、その結合位置は、他の基に対して、2-位、3-位、4-位のいずれでもよく、3-位又は4-位であることが好ましく、4-位であることがより好ましい。また、ベンゼン環上の一級アミノ基が2つである場合、その結合位置は、他の基に対して、例えば2, 4-位、2, 5-位等が挙げられ、中でも2, 4-位が好ましい。

なお、一級アミノ基が結合するベンゼン環上の水素原子は、炭素数1~10の一価の炭化水素基、若しくは該炭化水素基上の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された一価の基、又はフッ素原子で置換されていてもよい。この場合の一価の炭化水素基としては、例えば炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基(フェニル基など)、アラルキル基(ベンジル基など)等が挙げられる。

【0023】

上記式(d-1)で表される化合物の好ましい具体例としては、 $n_1 = 0$ である化合物として、例えば4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 4-ジアミノジフェニルアミン等を； $n_1 = 1$ である化合物として、例えば1, 3-ビス(4-アミノベンジル)ウレア、1, 3-ビス(4-アミノフェネチル)ウレア、1, 3-ビス(3-アミノベンジル)ウレア、1-(4-アミノベンジル)-3-(4-アミノフェネチル)ウレア、1, 3-ビス(2-(4-アミノフェノキシ)エチル)ウレア、1, 3-ビス(3-(4-アミノフェノキシ)プロピル)ウレア、1, 3-ビス(4-アミノベンジル)チオウレア、1, 3-ビス(2-アミノベンジル)ウレア、1, 3-ビス(2-アミノフェネチル)ウレア、1, 3-ビス(2-(2-アミノベンゾイルオキシ)エチル)ウレア、1, 3-ビス(3-(2-アミノベンゾイルオキシ)プロピル)ウレア等を；それぞれ挙げることができる。なお、上記式(d-1)で表される化合物としては、これらの化合物を1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0024】

(式(d-2)で表される化合物)

上記式(d-2)において、 X^3 は、単結合、-O-又は-S-であり、好ましくは単結合又は-O-である。

$m_1 = 0$ の場合、 m_2 は1~12の整数である。この場合、得られる重合体の耐熱性を良好にする観点からすると、好ましくは m_2 が1~10であり、より好ましくは1~8である。また、良好な液晶配向性を保持しつつラビング耐性を良好にする観点においては $m_1 = 0$ であることが好ましく、液晶分子のプレチルト角を小さくする観点においては m_1 は1~3の整数であることが好ましい。

ベンゼン環上の一級アミノ基の結合位置は特に限定しないが、各々の一級アミノ基が、他の基に対して3-位又は4-位であることが好ましく、4-位がより好ましい。なお、一級アミノ基が結合するベンゼン環上の水素原子は、炭素数1~10の一価の炭化水素基、若しくは該炭化水素基上の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された一価の基、又はフッ素原子で置換されていてもよい。

【0025】

上記式(d-2)で表される化合物の好ましい具体例としては、例えばビス(4-アミノフェノキシ)メタン、ビス(4-アミノフェノキシ)エタン、ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン、ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサン、ビス(4-アミノフェノキシ)ヘプタン、ビス(4-アミノフェノキシ)オクタン、ビス(4-アミノフェノキシ)ノナン、ビス(4-アミノフェノキシ)デカン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-

10

20

30

40

50

アミノフェニル)エタン、ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ビス(4-アミノフェニル)ブタン、ビス(4-アミノフェニル)ペンタン、ビス(4-アミノフェニル)ヘキサン、ビス(4-アミノフェニル)ヘプタン、ビス(4-アミノフェニル)オクタン、ビス(4-アミノフェニル)ノナン、ビス(4-アミノフェニル)デカン、1,3-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)ブタン等を挙げることができる。なお、上記式(d-2)で表される化合物としては、これら例示の化合物を1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0026】

(式(d-3)で表される化合物)

上記式(d-3)において、 R^3 は、炭素数1~12の直鎖状又は分岐状の一価の炭化水素基である。その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基などが挙げられる。 R^3 の炭素数は、1~6であることが好ましく、1~3であることがより好ましい。また、 R^3 としては、鎖状炭化水素基であることが好ましく、アリル基等のアルケニル基であることがより好ましい。

10

【0027】

R^4 は、水素原子、又は炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状の一価の炭化水素基である。当該炭化水素基としては、炭素数1~12の鎖状炭化水素基、炭素数3~12の脂環式炭化水素基、炭素数5~12の芳香族炭化水素基を挙げることができ、その具体例としては、上記 R^3 の説明で例示した基を挙げることができる。 R^4 としては、水素原子又は炭素数1~6の炭化水素基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1~3の炭化水素基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが更に好ましい。

20

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、共に水素原子であることが好ましい。

上記式(d-3)のジアミノフェニル基において、2つの一級アミノ基の結合位置は特に限定しないが、ベンゼン環に結合するN-アリル構造に対して2,4-位又は2,5-位であることが好ましく、2,4-位であることがより好ましい。なお、一級アミノ基が結合するベンゼン環上の水素原子は、炭素数1~10の一価の炭化水素基、若しくは該炭化水素基上の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された一価の基、又はフッ素原子で置換されていてもよい。

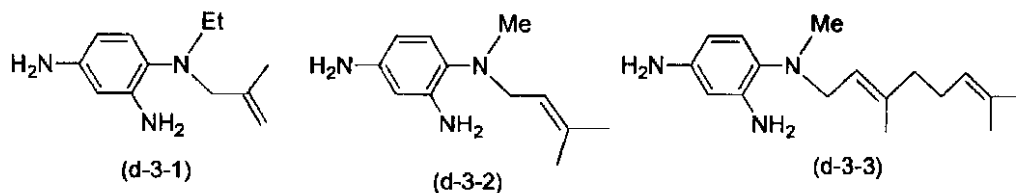
30

【0028】

上記式(d-3)で表される化合物の好ましい具体例としては、例えば2,4-ジアミノ-N,N-ジアリルアニリン、2,5-ジアミノ-N,N-ジアリルアニリン、下記式(d-3-1)~(d-3-3)のそれぞれで表される化合物等を挙げることができる。これらの中でも、2,4-ジアミノ-N,N-ジアリルアニリン又は2,5-ジアミノ-N,N-ジアリルアニリンを好ましく用いることができる。

【化3】

40



【0029】

(式(d-4)で表される化合物)

式(d-4)において、「 $-X^4-(R^7-X^5)_k-$ 」で表される二価の基としては、炭素数1~3のアルカンジイル基、 $*-O-$ 、 $*-COO-$ 又は $*-O-C_2H_4-O$

50

- (但し、「*」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「 $-C_cH_{2c+1}$ 」は、直鎖状であることが好ましく、その具体例としては、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ことができる。

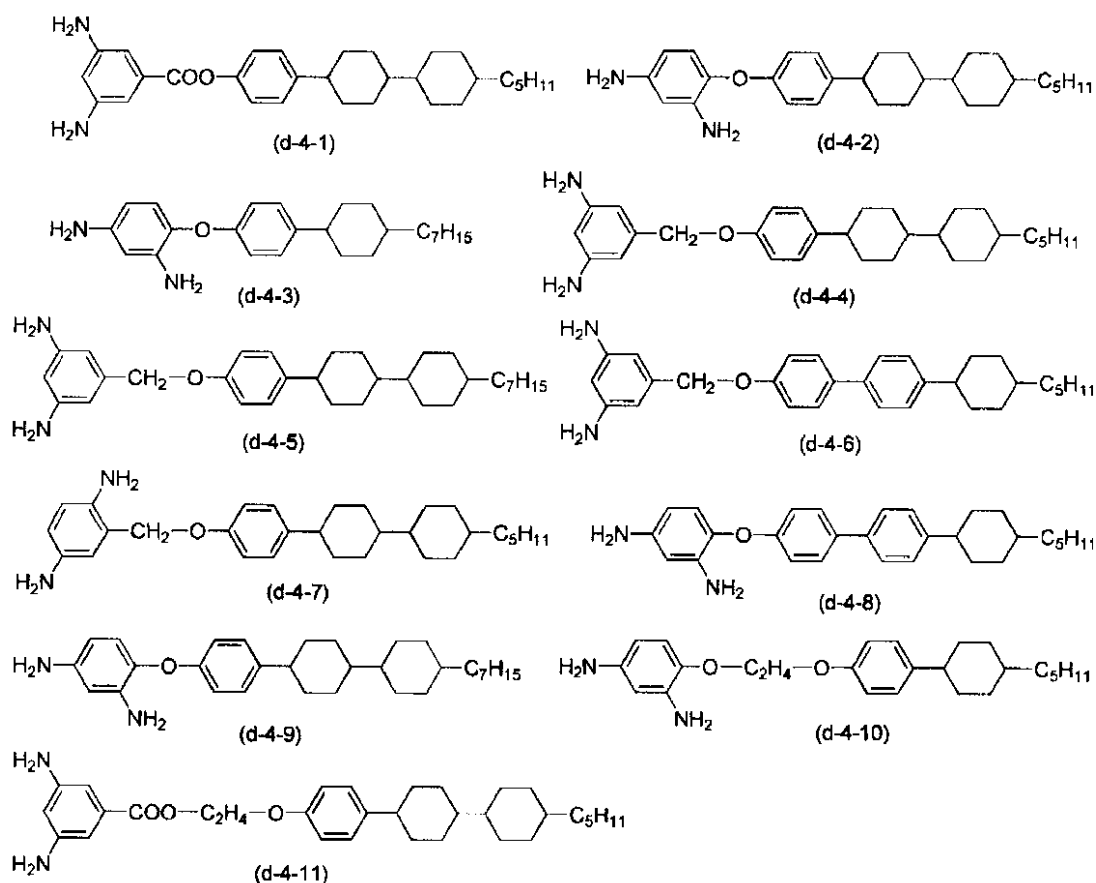
ジアミノフェニル基における2つの一級アミノ基は、基「 X^4 」に対して2, 4-位又は3, 5-位であることが好ましく、2, 4-位であることがより好ましい。なお、一級アミノ基が結合するベンゼン環上の水素原子は、フッ素原子、炭素数1~10の一価の炭化水素基、又は当該炭化水素基上の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された基などで置換されていてもよい。

10

【0030】

上記式(d-4)で表される化合物の好ましい具体例としては、例えば下記式(d-4-1)~(d-4-11)のそれぞれで表される化合物等を挙げることができる。

【化4】



20

30

40

【0031】

本発明のポリアミク酸の合成に際し、特定ジアミンとしては、製造する液晶表示素子の駆動モードに応じて上記化合物の中から適宜選択して使用することができる。具体的には、上記特定ジアミンとして上記式(d-1)で表される化合物を用いることにより、FFS (Fringe Field Switching) 型の液晶表示素子用に好適な液晶配向剤を製造することができる。また、上記式(d-2)で表される化合物及び上記式(d-3)で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種を使用することにより、TN (Twisted Nematic) 型の液晶表示素子用に好適な液晶配向剤を製造することができ、上記式(d-4)で表される化合物を使用することにより、垂直配向型の液晶表示素子用に好適な液晶配向剤を製造することができる。

50

【 0 0 3 2 】

[分子量調節剤]

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及びジアミンとともに、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することとしてもよい。かかる末端修飾型の重合体とすることにより、本発明の効果を損なうことなく液晶配向剤の塗布性（印刷性）をさらに改善することができる。

【 0 0 3 3 】

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及びジアミンの合計 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。

【 0 0 3 4 】

< ポリアミック酸の合成 >

本発明における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、0.3 ~ 1.2 当量となる割合がより好ましい。

ポリアミック酸の合成反応は、好ましくは有機溶媒中において行われる。このときの反応温度は -20 ~ 150 が好ましく、0 ~ 100 がより好ましい。また、反応時間は 0.1 ~ 24 時間が好ましく、0.5 ~ 12 時間がより好ましい。

【 0 0 3 5 】

ここで、有機溶媒としては、例えば非プロトン性極性溶媒、フェノール系溶媒、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、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、*N*-エチル-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、下記式(1)で表される化合物などを；上記フェノール系溶媒として、例えば、フェノール、*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；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ート、エチルエトキシプロピオネート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレートなどを；上記エーテルとして、例えば、ジエチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、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

10

20

30

40

50

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；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、キシレンなどを；それぞれ挙げることができる。

【0036】

これらの有機溶媒のうち、非プロトン性極性溶媒及びフェノール系溶媒よりなる群（第A群の有機溶媒）から選択される一種以上、又は、第A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及び炭化水素よりなる群（第B群の有機溶媒）から選択される一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B群の有機溶媒の使用割合は、第A群の有機溶媒及び第B群の有機溶媒の合計量に対して、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、更に好ましくは30重量%以下である。

有機溶媒の使用量（a）は、テトラカルボン酸二無水物及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。

【0037】

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、又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、又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及び精製は公知の方法に従って行うことができる。

【0038】

<ポリイミド及びポリイミドの合成>

本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミドは、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。

【0039】

上記ポリイミドは、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、40～99%であることがより好ましく、50～99%であることが更に好ましい。このイミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。ここで、イミド環の一部がイソイミド環であってもよい。

【0040】

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

【0041】

上記ポリアミック酸の溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸のアミック酸構造の1モルに対して0.01～20モルとすることが好ましい。脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン等の3級アミンを用いることができる。脱水

10

20

30

40

50

閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤 1 モルに対して 0.01 ~ 10 モルとすることが好ましい。脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、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ことができる。脱水閉環反応の反応温度は、好ましくは 0 ~ 180 であり、より好ましくは 10 ~ 150 である。反応時間は、好ましくは 1.0 ~ 120 時間であり、より好ましくは 2.0 ~ 30 時間である。

【0042】

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、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及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、又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。

10

【0043】

< ポリアミック酸エステル >

本発明の液晶配向剤に含有されるポリアミック酸エステルは、例えば、[I] 上記合成反応により得られたポリアミック酸と、水酸基含有化合物、ハロゲン化物、エポキシ基含有化合物等とを反応させることにより合成する方法、[II] テトラカルボン酸ジエステルとジアミンとを反応させる方法、[III] テトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物とジアミンとを反応させる方法によって得ることができる。

ここで、方法 [I] で使用する水酸基含有化合物としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；フェノール、クレゾール等のフェノール類などが挙げられる。また、ハロゲン化物としては、例えば臭化メチル、臭化エチル、臭化ステアリル、塩化メチル、塩化ステアリル、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - ヨードエタン等が挙げられ、エポキシ基含有化合物としては、例えばプロピレンオキシド等が挙げられる。方法 [II] で使用するテトラカルボン酸ジエステルは、例えば上記ポリアミック酸の合成で例示したテトラカルボン酸二無水物を上記のアルコール類を用いて開環することにより得ることができる。また、方法 [III] で使用するテトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物は、上記の如くして得たテトラカルボン酸ジエステルを、塩化チオニル等の適当な塩素化剤と反応させることにより得ることができる。方法 [II] 及び [III] で使用するジアミンとしては、上記ポリアミック酸の合成で例示したジアミン等を用いることができる。なお、ポリアミック酸エステルは、アミック酸エステル構造のみを有していてもよく、アミック酸構造とアミック酸エステル構造とが併存する部分エステル化物であってもよい。

20

30

【0044】

< 重合体の溶液粘度及び重量平均分子量 >

以上のようにして得られるポリアミック酸、ポリイミド及びポリアミック酸エステルは、これを濃度 10 重量%の溶液としたときに、10 ~ 3,000 mPa・s の溶液粘度を持つものであることが好ましく、20 ~ 1,500 mPa・s の溶液粘度を持つものであることがより好ましい。なお、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 γ - ブチロラクトン、N - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、N - エチル - 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。また、本発明の液晶配向剤に含有させるポリアミック酸、ポリイミド及びポリアミック酸エステルについて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、500 ~ 100,000 であることが好ましく、1,000 ~ 50,000 であることがより好ましい。

40

【0045】

< ポリオルガノシロキサン >

本発明におけるポリオルガノシロキサンは、例えば加水分解性のシラン化合物を、好ましくは適当な有機溶媒、水及び触媒の存在下において、加水分解又は加水分解・縮合することにより得ることができる。

50

【 0 0 4 6 】

ポリオルガノシロキサン合成に使用する加水分解性のシラン化合物としては、例えばメチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、クロロジメチルシラン、メトキシジメチルシラン、エトキシジメチルシラン、クロロトリメチルシラン、プロモトリメチルシラン、ヨードトリメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、オクタデシルトリクロロシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリメトキシシラン、アリ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、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メチルジエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、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、2 - グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、2 - グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、2 - グリシドキシエチルジメチルメトキシシラン、2 - グリシドキシエチルジメチルエトキシシラン、4 - グリシドキシブチルトリメトキシシラン、4 - グリシドキシブチルトリエトキシシラン、4 - グリシドキシブチルメチルジメトキシシラン、4 - グリシドキシブチルメチルジエトキシシラン、4 - グリシドキシブチルジメチルメトキシシラン、4 - グリシドキシブチルジメチルエトキシシラン、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、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、3 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、(メタ)アクリル酸(3 - エチルオキセタン - 3 - イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3 - メチルオキセタン - 3 - イル)メチル、3 - (メタ)アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3 - (メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、2 - (メタ)アクリロキシエチルトリクロロシラン、2 - (メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2 - (メタ)アクリロキシエチルトリエトキシシラン、4 - (メタ)アクリロキシブチルトリクロロシラン、4 - (メタ)アクリロキシブチルトリメトキシシラン、4 - (メタ)アクリロキシブチルトリエトキシシラン等を挙げることができる。なお、「(メタ)アクリロキシ」は、「アクリロキシ」及び「メタクリロキシ」を含む意味である。

【 0 0 4 7 】

ポリオルガノシロキサン合成に際し使用することのできる有機溶媒としては、例えば炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、アルコールなどを挙げることができる。ここで、上記炭化水素としては、例えばトルエン、キシレンなどを；上記ケトンとしては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル n - アミルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノンなどを；上記エステルとしては、例えば酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、乳酸エチルなどを；上記エーテルとしては、例えば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、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを；上記アルコールとしては、例えば 1 - ヘキサノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、エチ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エチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテルなどを、それ

それ挙げることができる。これらのうち非水溶性の有機溶媒を用いることが好ましい。なお、これらの有機溶媒は、１種を単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

【００４８】

上記ポリオルガノシロキサンを合成する場合の有機溶媒の使用量は、全シラン化合物１００重量部に対して、好ましくは１０～１０，０００重量部、より好ましくは５０～１，０００重量部である。また、上記ポリオルガノシロキサンを製造する際の水の使用量は、使用する全シラン化合物に対して、好ましくは０．５～１００倍モル、より好ましくは１～３０倍モルである。

【００４９】

上記ポリオルガノシロキサンの合成に際して使用することができる触媒としては、例えば酸、アルカリ金属化合物、有機塩基、チタン化合物、ジルコニウム化合物などを挙げることができる。ここで、上記酸としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸、蔞酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、リン酸など；上記アルカリ金属化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシドなどを；上記有機塩基としては、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、ピロールの如き１～２級有機アミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ピリジン、４-ジメチルアミノピリジン、ジアザビスクロウンデセンの如き３級の有機アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの如き４級の有機アミンなどを；それぞれ挙げることができる。

上記触媒としては、特に有機塩基が好ましい。有機塩基の使用量は、有機塩基の種類、温度などの反応条件などにより異なり、適宜に設定されるべきであるが、例えば全シラン化合物に対して好ましくは０．０１～３倍モルであり、より好ましくは０．０５～１倍モルである。

【００５０】

上記ポリオルガノシロキサンを製造する際の加水分解又は加水分解・縮合反応は、加水分解性のシラン化合物の１種又は２種以上を有機溶媒に溶解し、得られた溶液を有機塩基及び水と混合して、例えば油浴などにより加熱することにより実施することが好ましい。

加水分解・縮合反応時には、加熱温度を好ましくは１３０以下、より好ましくは４０～１００として、好ましくは０．５～１２時間、より好ましくは１～８時間加熱することが望ましい。加熱中は、混合液を撹拌してもよいし、還流下に置いてもよい。

反応終了後、反応液から分取した有機溶媒層を水で洗浄することが好ましい。この洗浄に際しては、少量の塩を含む水、例えば０．２重量％程度の硝酸アンモニウム水溶液などを用いて洗浄することにより、洗浄操作が容易になる点で好ましい。洗浄は洗浄後の水層が中性になるまで行い、その後有機溶媒層を、必要に応じて無水硫酸カルシウム、モレキュラーシーブスなどの乾燥剤で乾燥した後、溶媒を除去することにより、目的とするポリオルガノシロキサンを得ることができる。なお、本発明におけるポリオルガノシロキサンとしては市販品を用いてもよい。

【００５１】

本発明の液晶配向剤に含有されるポリオルガノシロキサンとしては、上記縮合反応により得られる反応性のポリオルガノシロキサンと反応性化合物とを反応させることにより、反応性ポリオルガノシロキサンの側鎖に反応性化合物に由来する構造が導入されたものを用いてもよい。ここで、反応性ポリオルガノシロキサンとしては、例えばエポキシ基、不飽和二重結合、メルカプト基、アミノ基等を有するポリオルガノシロキサンを挙げることができる。また、反応性化合物としては、例えば長鎖アルキル基を有する化合物、２つ以上の環（例えばベンゼン環やシクロヘキサン環など）が連結された構造を有する化合物、ステロイド骨格を有する化合物、不飽和二重結合を有する化合物等を挙げることができる。具体的には、反応性化合物として例えば特願２０１３-７７４９３号明細書に記載の化合物などを用いることができる。

【００５２】

なお、反応性ポリオルガノシロキサンと反応性化合物との反応は、有機化学の定法に従って行うことができる。例えば、反応性ポリオルガノシロキサンがエポキシ基を有する場合、反応性化合物としてカルボン酸を用いることにより、反応性ポリオルガノシロキサンの側鎖に反応性化合物に由来する構造を導入することができる。また、反応性ポリオルガノシロキサンが不飽和二重結合を有する場合、反応性化合物としてメルカプト基又はアミノ基を有する化合物を用いることにより、反応性ポリオルガノシロキサンの側鎖に反応性化合物に由来する構造を導入することができる。

【 0 0 5 3 】

本発明におけるポリオルガノシロキサンにおいて、GPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、500～100,000であることが好ましく、1,000～30,000であることがより好ましく、1,000～20,000であることが更に好ましい。

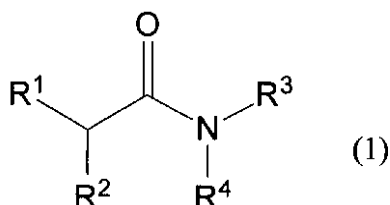
10

【 0 0 5 4 】

< 溶剤 >

本発明の液晶配向剤に含有される溶剤は、溶剤成分として下記式(1)で表される化合物(p1)を少なくとも含む。

【 化 5 】



20

(式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に直鎖状もしくは分岐状の炭素数1～6の炭化水素基又は前記炭化水素基のC-C結合間に、-O-、-COO-及び-OCO-から選ばれる少なくとも一種を有する基である。)

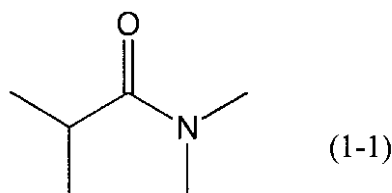
【 0 0 5 5 】

式(1)の $R^1 \sim R^4$ において、炭素数1～6の炭化水素基としては、炭素数1～6の鎖状炭化水素基、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基などが挙げられ、これらは飽和でも不飽和でもよく、直鎖状でも分岐状でもよい。 $R^1 \sim R^4$ 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、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基、アリル基等を含む1価の不飽和炭化水素基；などを挙げることができる。好ましくは、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数1～6の鎖状炭化水素基であり、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基である。なお、式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一でも異なってもよい。

30

化合物(p1)の好ましい具体例としては、例えば下記式(1-1)で表される化合物(N,N,2-トリメチルプロピオンアミド)を挙げることができる。

【 化 6 】



40

【 0 0 5 6 】

化合物(p1)の含有量は、液晶配向剤に含まれる溶剤の全体量に対して、0.1重量%以上であることが好ましく、1重量%以上であることがより好ましく、5重量%以上であることがさらに好ましく、10重量%以上であることが特に好ましい。また、含有量の上限については、印刷性の観点から、液晶配向剤に含まれる溶剤の全体量に対して、好ましくは90重量%以下であり、より好ましくは85重量%以下であり、更に好ましくは8

50

0 重量 % 以下である。

【 0 0 5 7 】

また、化合物 (p 1) の含有量の上限は、表面凹凸性の観点から、液晶配向剤に含まれる溶剤の全体量に対して、好ましくは 9 5 重量 % 以下であり、より好ましくは 9 0 重量 % 以下である。なお、化合物 (p 1) には、不純物として N - メチルイソブチルアミド、イソブチルアミド、イソブチロニトリル、ジメチルアミンなどが含有されていることがある。かかる場合、上記の化合物 (p 1) の含有比率の好ましい範囲については、こうした不純物を含めた化合物 (p 1) の量を規定するものとする。

【 0 0 5 8 】

[その他の溶剤]

本発明の液晶配向剤の調製に使用される溶剤としては、上記の化合物 (p 1) 以外のその他の溶剤を使用してもよい。当該その他の溶剤としては、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 (ダイアセトンアルコール)、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 - ト、エチルエトキシプロピオネ - 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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (D P M)、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、t e r t - ブチルアルコール、t e r t - ペンタノール、3 - ブトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド、3 - メトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド、3 - ヘキシルオキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド、イソプロポキシ - N - イソプロピル - プロピオンアミド、n - ブトキシ - N - イソプロピル - プロピオンアミド、N - エチル - 2 - ピロリドン、N - プロピル - 2 - ピロリドン、N - ブチル - 2 - ピロリドン、N - (t - ブチル) - 2 - ピロリドン、N - ペンチル - 2 - ピロリドン、N - メトキシプロピル - 2 - ピロリドン、N - エトキシエチル - 2 - ピロリドン、N - メトキシブチル - 2 - ピロリドン、1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ダイアセトンアルコール、t e r t - ブチルアルコール、t e r t - ペンタノール等を挙げることができる。なお、その他の溶剤は、上記のものを 1 種単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 5 9 】

上記その他の溶剤の含有量は、上記化合物 (p 1) の配合による効果を十分に得る観点から、液晶配向剤に含まれる溶剤の全体量に対して、好ましくは 9 9 重量 % 以下であり、より好ましくは 9 5 重量 % 以下であり、更に好ましくは 8 0 重量 % 以下である。また、上記その他の溶剤の含有量の下限は、印刷性を良好にする観点から、液晶配向剤に含まれる溶剤の全体量に対して、好ましくは 1 0 重量 % 以上であり、より好ましくは 1 5 重量 % であり、さらに好ましくは 2 0 重量 % 以上である。

【 0 0 6 0 】

< その他の添加剤 >

本発明の液晶配向剤は、上記の如き重合体及び溶剤を含有するが、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、上記重合体以外のその他の重合体、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物 (以下、「エポキシ基含有化合物」という)、官能性シラン化合物、ラジカル発生剤等を挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

[その他の重合体]

上記その他の重合体は、溶液特性や電気特性の改善のために使用することができる。かかるその他の重合体としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ(スチレン-フェニルマレイミド)誘導体、ポリ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。当該その他の重合体を液晶配向剤に添加する場合、その配合比率は、該組成物中の全重合体量に対して、50重量%以下が好ましく、0.1~40重量%がより好ましく、0.1~30重量%が更に好ましい。

【 0 0 6 2 】

[エポキシ基含有化合物]

エポキシ基含有化合物は、液晶配向膜における基板表面との接着性を向上させるために使用することができる。ここで、エポキシ基含有化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、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-ジグリシジリアルミノメチル)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等を挙げることができる。

これらエポキシ化合物を液晶配向剤に添加する場合、その配合比率は、液晶配向剤中に含まれる重合体の合計100重量部に対して40重量部以下が好ましく、0.1~30重量部がより好ましい。

【 0 0 6 3 】

[官能性シラン化合物]

上記官能性シラン化合物は、液晶配向剤の印刷性の向上を目的として使用することができる。このような官能性シラン化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、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-トリエ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、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-ジアザノナン酸メチル、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

これら官能性シラン化合物を液晶配向剤に添加する場合、その配合比率は、重合体の合計100重量部に対して2重量部以下が好ましく、0.02~0.2重量部がより好ましい。

【 0 0 6 4 】

[ラジカル発生剤]

上記ラジカル発生剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線の照射によってラジカルを発生可能な化合物であり、ラジカル反応性化合物の反応を促進することを目的として液晶配向剤(特に、PSAモード型液晶表示素子の製造用の液晶配向剤)に含有させることができる。

かかるラジカル発生剤としては、特に制限されるものではなく従来公知の化合物を使用

10

20

30

40

50

することができる。ラジカル発生剤の具体例としては、例えばアセトフェノン、ベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、ミヒラーケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、チオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、ジフェニル(2,4,6-トリメトキシベンゾイル)ホスフィンオキシサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキシサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシサイド、1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-,2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(O-アセチルオキシム)、ポリメチルフェニルシラン等が挙げられる。ラジカル発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

ラジカル発生剤を液晶配向剤に添加する場合、その配合比率は、重合体の合計100重量部に対して20重量部以下が好ましく、0.1~5重量部がより好ましい。

【0065】

液晶配向剤に含有させるその他の添加剤としては、上記のほか、アルミニウム、チタニウム及びジルコニウムから選択される金属のアセチルアセトン錯体又はアセト酢酸錯体などの金属キレート化合物、フェノール基含有化合物などの硬化促進剤、界面活性剤、分子内に少なくとも一つのオキセタニル基を有する化合物、酸化防止剤などを使用することができる。

【0066】

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又は液晶配向膜となる塗膜が形成されるが、このとき、固形分濃度が1重量%未満である場合には、塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得ることができない。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。

【0067】

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。例えばスピンコート法による場合には、固形分濃度1.5~4.5重量%の範囲が特に好ましい。オフセット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12~50mPa・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3~15mPa・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℃であり、より好ましくは20~30℃である。

【0068】

<液晶配向膜及び液晶表示素子>

本発明の液晶配向膜は、上記のように調製された液晶配向剤により形成される。また、本発明の液晶表示素子は、本発明の液晶配向剤を用いて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を適用する駆動モードは特に限定せず、TN型、STN型、IPS型、FFS型、VA型、MVA型などの種々の駆動モードに適用することができる。以下に、本発明の液晶表示素子の製造方法を説明するとともに、その説明の中で本発明の液晶配向膜の製造方法について説明する。

【 0 0 6 9 】

本発明の液晶表示素子は、例えば以下の(1)～(3)の工程により製造することができる。工程(1)は、所望の駆動モードによって使用基板が異なる。工程(2)及び(3)は各駆動モードに共通である。

【 0 0 7 0 】

[工程(1) : 塗膜の形成]

先ず基板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。

(1-1) TN型、STN型又はVA型液晶表示素子を製造する場合、パターニングされた透明導電膜が設けられている基板二枚を一对として、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、ロールコーター法又はインクジェット印刷法によりそれぞれ塗布する。液晶配向剤の塗布方法としては、これらの中でもオフセット印刷法に好ましく適用することができる。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。基板の一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NE SA膜(米国PPG社登録商標)、酸化インジウム-酸化スズ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$)からなるITO膜などを用いることができる。パター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リソ・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、基板表面及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

20

【 0 0 7 1 】

液晶配向剤の塗布後、塗布した配向剤の液垂れ防止などの目的で、好ましくは予備加熱(プレバーク)が実施される。プレバーク温度は、好ましくは30～200であり、より好ましくは40～150であり、特に好ましくは40～100である。プレバーク時間は、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、溶剤を完全に除去し、必要に応じて重合体に存在するアミック酸構造を熱イミド化することを目的として焼成(ポストバーク)工程が実施される。この焼成(ポストバーク)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。ポストバーク時間は、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。

30

【 0 0 7 2 】

(1-2) IPS型又はFFS型液晶表示素子を製造する場合、櫛歯型にパターニングされた透明導電膜又は金属膜からなる電極が設けられている基板の電極形成面と、電極が設けられていない対向基板の一面とに、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。このとき使用される基板及び透明導電膜の材質、塗布方法、塗布後の加熱条件、透明導電膜又は金属膜のパターニング方法、基板の前処理ならびに形成される塗膜の好ましい膜厚については上記(1-1)と同様である。金属膜としては、例えばクロムなどの金属からなる膜を使用することができる。

40

【 0 0 7 3 】

上記(1-1)及び(1-2)のいずれの場合も、基板上に液晶配向剤を塗布した後、有機溶媒を除去することによって配向膜となる塗膜が形成される。このとき、本発明の液晶配向剤に含有される重合体が、ポリアミック酸であるか、イミド環構造とアミック酸構造とを有するイミド化重合体であるか、又はアミック酸エステル構造とアミック酸構造とを有する重合体の場合には、塗膜形成後に更に加熱することによって脱水閉環反応を進行させ、よりイミド化された塗膜としてもよい。

50

【 0 0 7 4 】

[工程 (2) : 配向能付与処理]

次いで、基板上に形成された塗膜に対し、必要に応じてラビング処理又は光照射処理を行うことにより、該塗膜に液晶配向能を付与する。

【 0 0 7 5 】

まず、ラビング処理について、TN型、STN型、IPS型又はFFS型液晶表示素子を製造する場合、上記工程(1)で形成した塗膜を、例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を施す。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。一方、VA型液晶表示素子を製造する場合、上記工程(1)で形成した塗膜をそのまま液晶配向膜として使用することができ、該塗膜に対しラビング処理を施してもよい。

10

なお、ラビング処理後の液晶配向膜に対して、更に、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や、液晶配向膜表面の一部にレジスト膜を形成した上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してもよい。この場合、得られる液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。

【 0 0 7 6 】

一方、光照射処理(光配向法)による場合、塗膜形成後の基板に対し、偏光又は非偏光の放射線を塗膜面に対して照射することにより、該塗膜に対して液晶配向能を付与する。ここで、放射線としては、例えば150~800nmの波長の光を含む紫外線又は可視光線を用いることができる。中でも、300nm~400nmの波長の光を含む紫外線が好ましい。光照射方向は、用いる放射線が偏光(直線偏光又は部分偏光)している場合には、塗膜面に対して垂直方向としてもよいし、プレチルト角付与のために斜め方向としてもよい。一方、非偏光の放射線を照射する場合には、光照射は塗膜面に対して斜め方向から行う必要がある。

20

光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマレーザーなどを使用することができる。上記の好ましい波長領域の紫外線は、光源を、例えばフィルター、回折格子などと併用する手段などにより得ることができる。放射線の照射量としては、好ましくは 1 J/m^2 以上 $20,000\text{ J/m}^2$ 未満であり、より好ましくは $10\sim10,000\text{ J/m}^2$ である。なお、光配向処理によれば、基板上に形成した塗膜に光照射することにより塗膜に液晶配向能が付与されて液晶配向膜が作製される。

30

【 0 0 7 7 】

[工程 (3) : 液晶セルの構築]

上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、対向配置した2枚の基板間に液晶を配置することにより液晶セルを製造する。液晶セルを製造するには、例えば以下の2つの方法が挙げられる。

第一の方法は、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。また、第二の方法は、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剤を塗布し、さらに液晶配向膜面上の所定の数箇所に液晶を滴下した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせるとともに液晶を基板の全面に押し広げ、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。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、液晶充填時の流動配向を除去することが望ましい。

40

50

【 0 0 7 8 】

シール剤としては、例えば硬化剤及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。

液晶としては、ネマチック液晶及びスメクチック液晶を挙げることができ、その中でもネマチック液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などを用いることができる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、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、添加して使用してもよい。

10

【 0 0 7 9 】

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より、本発明の液晶表示素子を得ることができる。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又はH膜そのものからなる偏光板を挙げることができる。

【 0 0 8 0 】

なお、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、例えば直交又は逆平行となるように対向配置される。また、塗膜に対して光照射を行った場合には、液晶配向膜が水平配向性であれば、液晶配向膜が形成された2枚の基板における、照射した直線偏光放射線の偏光方向のなす角度及びそれぞれの基板と偏光板との角度を調整することにより、TN型又はSTN型液晶セルを有する液晶表示素子を得ることができる。一方、液晶配向膜が垂直配向性の場合には、液晶配向膜が形成された2枚の基板における配向容易軸の方向が平行となるようにセルを構成し、これに、偏光板を、その偏光方向が配向容易軸と45°の角度をなすように貼り合わせることで、垂直配向型液晶セルを有する液晶表示素子とすることができる。

20

【 0 0 8 1 】

本発明の液晶表示素子は、PSA（Polymer Sustained Alignment）技術によってプレチルト角が付与された液晶配向膜を有する素子であってもよい。こうしたPSAモード液晶表示素子は、例えば以下の工程（I - 1）～（I - 3）を含む方法によって製造することができる。

30

（I - 1）導電膜を有する一对の基板の該導電膜上に液晶配向剤をそれぞれ塗布し、次いでこれを加熱して塗膜を形成する工程、

（I - 2）該塗膜を形成した一对の基板を、液晶及び光重合性化合物を含む液晶層を介して塗膜が対向するように配置して液晶セルを構築する工程、及び

（I - 3）一对の基板の有する導電膜間に電圧を印加した状態で液晶セルに光照射する工程、を含む方法。

【 0 0 8 2 】

上記工程（I - 1）について、使用される基板及び透明導電膜の材質、塗布方法、塗布後の加熱条件、透明導電膜又は金属膜のパターニング方法、基板の前処理ならびに形成される塗膜の好ましい膜厚については上記（1 - 1）と同様である。なお、上記工程（I - 1）で形成された塗膜は、そのまま以下の工程に供してもよく、必要に応じて塗膜面に対するラビング処理を行った後に以下の工程に供してもよい。

40

【 0 0 8 3 】

上記工程（I - 2）では、上記工程（3）で液晶を充填又は滴下する際に、液晶と共に光重合性化合物（光重合性モノマー）を用いることにより、液晶及び光重合性化合物を含む液晶層を形成する以外は上記工程（3）と同様にして液晶セルを構築する。光重合性化合物としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基などといったラジカル重合が可能な官能基を有する化合物を用いることができる。反応性の観点からすると、多官能

50

性であることが好ましく、中でもアクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくともいずれかを分子内に2個以上有することがより好ましい。また、液晶分子の配向性を安定に維持する観点から、光重合性化合物としては、液晶骨格としてシクロヘキサン環及びベンゼン環のうちの少なくともいずれか一種の環を分子内に合計2個以上有する化合物を用いることが好ましい。なお、このような光重合性化合物としては従来公知のものを使用することができる。光重合性化合物の配合割合は、使用する液晶性化合物の全体量に対して0.1～0.5重量%とすることが好ましい。

【0084】

上記工程(I-3)では、液晶セルの構築後、一对の基板の有する導電膜間に電圧を印加した状態で液晶セルに放射線を照射する。ここで印加する電圧は、例えば5～50Vの直流又は交流とすることができる。照射する放射線の波長、光源の種類については上記光配向法の説明を適用することができる。光の照射量としては、好ましくは1,000J/m²以上200,000J/m²未満であり、より好ましくは1,000～150,000J/m²である。なお、こうしたPSA処理によれば、基板上に形成した塗膜に光照射することにより塗膜に液晶配向能が付与されて液晶配向膜が作製される。

【0085】

その後、液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせることにより、本発明の液晶表示素子を得ることができる。偏光板の説明については上記の説明を適用することができる。

【0086】

<位相差フィルム>

本発明の液晶配向剤を用いて位相差フィルムを製造する場合、工程中にほこりや静電気が発生するのを抑えつつ均一な液晶配向膜を形成することが可能である点、放射線の照射時に適当なフォトリソマスクを使用することによって基板上に液晶配向方向が異なる複数の領域を任意に形成できる点で、光配向法を利用することが好ましい。例えば、以下の工程(II-1)～(II-3)を経ることによって位相差フィルムを製造することができる。

【0087】

[工程(II-1)：液晶配向剤による塗膜の形成]

まず、本発明の液晶配向剤を基板上に塗布して塗膜を形成する。ここで使用される基板としては、トリアセチルセルロース(TAC)、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、ポリアミド、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートなどの合成樹脂からなる透明基板を好適に例示することができる。これらのうち、TACは、液晶表示素子における偏光フィルムの保護層として一般的に使用されている。また、ポリメチルメタクリレートは、溶媒の吸湿性が低い点、光学特性が良好である点及び低コストである点において、位相差フィルム用の基板として好ましく使用することができる。なお、液晶配向剤の塗布に使用する基板に対しては、基板表面と塗膜との密着性を更に良好にするために、基板表面のうち塗膜を形成する面に従来公知の前処理が実施されていてもよい。

【0088】

位相差フィルムは、多くの場合、偏光フィルムと組み合わせて使用される。このとき、所期する光学特性を発揮できるように、偏光フィルムの偏光軸に対する角度を特定の方向に精密に制御して位相差フィルムを貼り合わせる必要がある。従って、ここで、所定角度の方向に液晶配向能を有する液晶配向膜を、TACフィルムやポリメチルメタクリレートなどの基板上に形成することにより、位相差フィルムを偏光フィルム上にその角度を制御しつつ貼り合わせる工程を省略することができる。またこれにより、液晶表示素子の生産性の向上に寄与することができる。所定角度の方向に液晶配向能を有する液晶配向膜を形成するには、本発明の液晶配向剤を用いて光配向法によって行うことが好ましい。

【0089】

基板上への液晶配向剤の塗布は、適宜の塗布方法によることができ、例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法、インクジェット法、バーコーター法、エクストリュージョンダイ法、ダイレクトグラビアコーター法、チャンバードクターコーター法、オフセッ

10

20

30

40

50

トグラビアコーター法、一本ロールキスコーター法、小径のグラビアロールを使ったりリバースキスコーター法、3本リバースロールコーター法、4本リバースロールコーター法、スロットダイ法、エアードクターコーター法、正回転ロールコーター法、ブレードコーター法、ナイフコーター法、含浸コーター法、MBコーター法、MBリバースコーター法などを採用することができる。

塗布後、塗布面を加熱（バーク）して塗膜を形成する。この時の加熱温度は、 $40 \sim 150$ とすることが好ましく、 $80 \sim 140$ とすることがより好ましい。加熱時間は、 $0.1 \sim 15$ 分とすることが好ましく、 $1 \sim 10$ 分とすることがより好ましい。基板上に形成される塗膜の膜厚は、好ましくは $1 \sim 1,000 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $5 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ である。

10

【0090】

[工程(II-2)：光照射工程]

次いで、上記のようにして基板上に形成された塗膜に対し光を照射することにより、塗膜に液晶配向能を付与する。これにより、基板上に液晶配向膜が作製される。ここで照射する光の波長、光の種類、使用する光源の説明については上記工程(2)の光配向処理の説明を適用することができる。光の照射量は、 $0.1 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ とすることが好ましく、 $1 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ とすることがより好ましく、 $2 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ とすることが更に好ましい。

【0091】

[工程(II-3)：液晶層の形成]

次いで、上記のようにして光照射した後の塗膜上に、重合性液晶を塗布して硬化させる。これにより、重合性液晶を含む塗膜（液晶層）を形成する。ここで使用される重合性液晶は、加熱及び光照射のうちの少なくとも一種の処理によって重合する液晶化合物又は液晶組成物である。このような重合性液晶としては、従来公知のものを使用することができ、具体的には、例えば非特許文献1（「UVキュアラブル液晶とその応用」、液晶、第3巻第1号（1999）、pp34～42）に記載されているネマチック液晶を挙げることができる。また、コレステリック液晶；ディスコティック液晶；カイラル剤を添加されたツイストネマティック配向型液晶などであってもよい。重合性液晶は、複数の液晶化合物の混合物であってもよい。重合性液晶は更に、公知の重合開始剤、適当な溶媒などを含有する組成物であってもよい。

20

30

液晶配向剤を用いて形成された塗膜上に上記のような重合性液晶を塗布するには、例えばバーコーター法、ロールコーター法、スピンナー法、印刷法、インクジェット法などの適宜の塗布方法を採用することができる。

【0092】

次いで、上記のように形成された重合性液晶の塗膜に対して、加熱及び光照射から選択される一種以上の処理を施すことにより、該塗膜を硬化して液晶層を形成する。これらの処理を重疊的に行うことが、良好な配向が得られることから好ましい。

塗膜の加熱温度は、使用する重合性液晶の種類によって適宜に選択されるべきである。例えばメルク社製のRMS03-013Cを使用する場合、 $40 \sim 80$ の範囲の温度で加熱することが好ましい。加熱時間は、好ましくは $0.5 \sim 5$ 分である。

40

照射光としては、 $200 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲の波長を有する非偏光の紫外線を好ましく使用することができる。光の照射量としては、 $50 \sim 10,000 \text{ mJ/cm}^2$ とすることが好ましく、 $100 \sim 5,000 \text{ mJ/cm}^2$ とすることがより好ましい。

形成される液晶層の厚さとしては、所望の光学特性によって適宜に設定される。例えば波長 540 nm の可視光における $1/2$ 波長板を製造する場合は、形成した位相差フィルムの位相差が $240 \sim 300 \text{ nm}$ となるような厚さが選択され、 $1/4$ 波長板であれば、位相差が $120 \sim 150 \text{ nm}$ となるような厚さが選択される。目的の位相差が得られる液晶層の厚さは、使用する重合性液晶の光学特性によって異なる。例えばメルク製のRMS03-013Cを使用する場合、 $1/4$ 波長板を製造するための厚さは、 $0.6 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲である。

50

【 0 0 9 3 】

上記のようにして得られた位相差フィルムは、液晶表示素子の位相差フィルムとして好ましく適用することができる。本発明の液晶配向剤を用いて製造された位相差フィルムが適用される液晶表示素子はその駆動方式に制限がなく、例えばＴＮ型、ＳＴＮ型、ＩＰＳ型、ＦＦＳ型、ＶＡ型などの公知の各種方式に適用することができる。上記位相差フィルムは、液晶表示素子の視認側に配置された偏光板の外側面に対し、位相差フィルムにおける基板側の面が貼付されて用いられる。従って、位相差フィルムの基板をＴＡＣ製又はアクリル基材とし、該位相差フィルムの基板を偏光フィルムの保護膜としても機能させる態様とすることが好ましい。

【 0 0 9 4 】

なお、位相差フィルムを工業的規模で生産する方法としてロール・トゥー・ロール方式がある。この方法は、長尺状の基材フィルムの巻回体からフィルムを巻き出し、その巻き出したフィルム上に液晶配向膜を形成する処理、液晶配向膜上に重合性液晶を塗布して硬化する処理、及び必要に応じて保護フィルムを積層する処理までを連続した工程で行い、それら工程を経た後のフィルムを巻回体として回収する方法である。本発明の液晶配向剤を用いて形成した位相差フィルムは基板に対する密着性が良好であり、これを巻回体として保管等した場合にも液晶配向膜と基板とが剥離しにくい。よって、ロール・トゥー・ロール方式によって位相差フィルムを製造する際における製品歩留まりの低下を抑制することができる。

【 0 0 9 5 】

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、ＰＤＡ、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン、各種モニター、液晶テレビなどの表示装置に用いることができる。

【 実施例 】

【 0 0 9 6 】

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

【 0 0 9 7 】

合成例における各重合体溶液の溶液粘度、ポリイミドのイミド化率、重量平均分子量、及びエポキシ当量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（ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）は、所定の溶媒を用い、重合体濃度 10 重量％に調整した溶液について、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、重水素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）によりイミド化率〔％〕を求めた。

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

（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、 α 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。）

〔 重合体の重量平均分子量 〕

重量平均分子量は、以下の条件におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算値である。

カラム：東ソー（株）製、TSK gel GRCXLII

溶剤：テトラヒドロフラン

温度：40

圧力：68 kgf/cm²

【エポキシ当量】

エポキシ当量は、JIS C 2105に記載の塩酸-メチルエチルケトン法により測定した。

【0098】

<重合体(A)の合成>

【合成例1：ポリイミド(PI-1)の合成】

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22.4 g (0.1モル)、ジアミンとしてp-フェニレンジアミン8.6 g (0.08モル)及び3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル10.5 g (0.02モル)を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)166 gに溶解し、60℃で6時間反応を行い、ポリアミック酸を20重量%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、NMP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90 mPa・sであった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMPを追加してポリアミック酸濃度7重量%の溶液とし、ピリジン11.9 g及び無水酢酸15.3 gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換(本操作によって脱水閉環反応に使用したピリジン及び無水酢酸を系外に除去した。以下同じ。)することにより、イミド化率約68%のポリイミド(PI-1)を26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、NMP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45 mPa・sであった。次いで、反応溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、ポリイミド(PI-1)を得た。

【0099】

【合成例2：ポリイミド(PI-2)の合成】

テトラカルボン酸二無水物として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24.9 g (0.10モル)、ジアミンとしてp-フェニレンジアミン8.6 g (0.08モル)及び3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル10.4 g (0.02モル)を、NMP176 gに溶解し、60℃で6時間反応を行い、ポリアミック酸を20重量%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、NMP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103 mPa・sであった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMPを追加してポリアミック酸濃度7重量%の溶液とし、ピリジン11.9 g及び無水酢酸15.3 gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約71%のポリイミド(PI-2)を26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、NMP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57 mPa・sであった。次いで、反応溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、ポリイミド(PI-2)を得た。

【0100】

【合成例3：ポリイミド(PI-3)の合成】

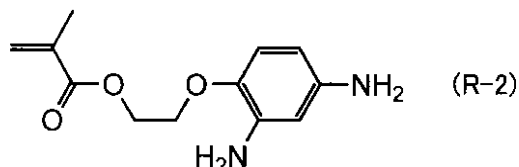
テトラカルボン酸二無水物として2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物22.4 g (0.1モル)、ジアミンとして3-(2, 4-ジアミノフェノキシ)コレスタン14.8 g (0.03モル)、メタクリル酸2-(2, 4-ジアミノフェノキシ)エチル(下記式(R-2)で表される化合物)4.73 g (0.02モル)、及び1-(4-アミノフェニル)-2, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-1H-インデン-5-アミン13.3 g (0.05モル)をNMP221 gに溶解し、60℃で6時間反応を行い、ポリアミック酸を20重量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP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 $92 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMPを追加してポリアミック酸濃度7重量%の溶液とし、ピリジン7.9g及び無水酢酸10.2gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMP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(PI-3)を25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、NMP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 $47 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。次いで、反応溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、ポリイミド(PI-3)を得た。

【化7】

10



【0101】

[合成例4：ポリアミック酸(PA-1)の合成]

テトラカルボン酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物200g(1.0mol)、ジアミンとして2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル210g(1.0mol)を、NMP370g及びγ-ブチロラクトン3,300gの混合溶媒に溶解し、40℃で3時間反応を行い、固形分濃度10重量%、溶液粘度 $160 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のポリアミック酸溶液を得た。次いで、このポリアミック酸溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、ポリアミック酸(PA-1)を得た。

20

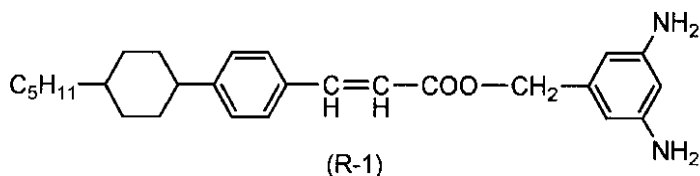
【0102】

[合成例5：ポリアミック酸(PA-2)の合成]

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7.0g(0.031mol)、ジアミンとして下記式(R-1)で表される化合物(r1)13g(2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物1molに対して1molに相当する。)を、NMP80gに溶解し、60℃で4時間反応を行うことにより、ポリアミック酸(PA-3)を20重量%含有する溶液を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は $2,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。なお、化合物(r1)は、特開2011-100099号公報の記載に従って合成した。次いで、このポリアミック酸溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、ポリアミック酸(PA-2)を得た。

30

【化8】



40

【0103】

[合成例6：ポリアミック酸(PA-3)の合成]

攪拌装置及び窒素導入管付きの50ml四つ口フラスコに、ジアミンとして1,3-ビス(4-アミノフェニル)ウレア(BAPU)0.60g(2.0mmol)、及びp-フェニレンジアミン(p-PDA)1.95g(18.0mmol)を入れ、N,N,2-トリメチルプロピオンアミド30gを加え、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攪拌しながら、テトラカルボン酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物3.70g(18.9mmol)を添加し、更に固形分濃度が12重量%になるようにN,N,2-トリメチルプロピオンアミドを加

50

え、窒素雰囲気下、室温で4時間攪拌してポリアミック酸(PA-3)の溶液を得た。

【0104】

[合成例7:ポリアミック酸(PA-4)の合成]

テトラカルボン酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.61 g (0.1 mol)、及びジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルアミン(4,4'-DADPA) 18.73 g (0.094 mol)をN,N,2-トリメチルプロピオンアミド345.1 g中で混合し、室温で5時間反応させた。重合反応は容易かつ均一に進行し、ポリアミック酸(PA-4)を得た。

【0105】

[合成例8:ポリアミック酸(PA-5)の合成]

ジアミンとして2,4-ジアミノ-N,N-ジアルルアニリン 14.64 g (0.072 mol)、モノアミンとしてn-ドデシルアミン 2.96 g (0.016 mol)、及びテトラカルボン酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 15.69 g (0.08 mol)をN,N,2-トリメチルプロピオンアミド300 g中、室温で4時間反応させ、ポリアミック酸(PA-5)の溶液を得た。

10

【0106】

[合成例9:ポリアミック酸(PA-6)の合成]

ジアミンとしてビス[2-(4-アミノフェニル)エチル]ヘキサン二酸 10.36 g、及び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 19.63 gをN,N,2-トリメチルプロピオンアミド170 g中、室温で4時間反応させ、ポリアミック酸(PA-6)の溶液を得た。

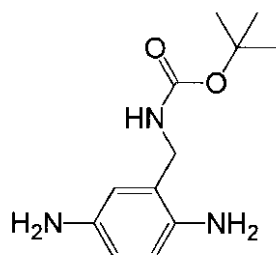
20

【0107】

[合成例10:ポリアミック酸(PA-7)の合成]

ジアミンとしてビス[2-(4-アミノフェニル)エチル]ヘキサン二酸 11.88 g、下記式(R-3)で表される化合物 6.8 g及びテトラカルボン酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 11.27 gをN,N,2-トリメチルプロピオンアミド170 g中、室温で4時間反応させ、ポリアミック酸(PA-7)の溶液を得た。

【化9】



(R-3)

30

【0108】

[合成例11:ポリオルガノシロキサン(APS-1)の合成]

攪拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた反応容器に、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(ECTS) 100.0 g、メチルイソブチルケトン 500 g及びトリエチルアミン 10.0 gを仕込み、室温で混合した。次いで、脱イオン水 100 gを滴下漏斗より30分かけて滴下した後、還流下で攪拌しつつ、80℃で6時間反応を行った。反応終了後、有機層を取り出し、0.2重量%硝酸アンモニウム水溶液により、洗浄後の水が中性になるまで洗浄した後、減圧下で溶媒及び水を留去することにより、反応性ポリオルガノシロキサン(EPS-1)を粘調な透明液体として得た。この反応性ポリオルガノシロキサンについて、¹H-NMR分析を行ったところ、化学シフト(δ) = 3.2 ppm付近にエポキシ基に基づくピークが理論強度どおりに得られ、反応中にエポキシ基の副反応が起こっていないことが確認された。得られた反応

40

50

性ポリオルガノシロキサン(の重量平均分子量 Mw は 3,500、エポキシ当量は 180 g / モルであった。

次いで、200 mL の三口フラスコに、反応性ポリオルガノシロキサン(EPS - 1) を 10.0 g、溶媒としてメチルイソブチルケトン 30.28 g、反応性化合物として 4 - ドデシルオキシ安息香酸 3.98 g、及び触媒として UCAT 18X (商品名、サンアプロ(株)製) 0.10 g を仕込み、100 で 48 時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを加えて得た溶液を 3 回水洗し、有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン(APS - 1) を 9.0 g 得た。得られた重合体の重量平均分子量 Mw は 9,900 であった。

【0109】

・析出耐性試験

[実施例 1]

合成例 1 で得られた重合体(PI - 1) を 0.5 g と N - メチル - 2 - ピロリドン 4.5 g とを混合し溶解させた。これに、下記表 1 に記載の溶媒(以下、第二溶剤)をポリマーが析出するまでそれぞれ添加していき、目視により溶液が白濁した段階でポリマーが析出したと判断した。析出耐性試験の評価は、ポリマー析出がなかった場合を「良好」、第二溶剤を 5 g 以上添加して析出した場合を「可」、第二溶剤を 5 g 未満で析出した場合を「不可」とした。その結果、N, N, 2 - トリメチルプロピオンアミドは、析出耐性「良好」であった。

[実施例 2 ~ 8]

使用する第二溶剤の種類を、それぞれ下記表 1 に記載のとおり変更した以外は、上記実施例 1 と同様の方法により析出耐性試験を実施した。その結果を下記表 1 に併せて示した。

【0110】

【表 1】

	第二溶剤	析出耐性試験	
		析出までの添加量	評価
実施例 1	N, N, 2 - トリメチルプロピオンアミド	析出せず	良好
実施例 2	ブチルセロソルブ	4g	不可
実施例 3	ダイアセトンアルコール	6g	可
実施例 4	ジエチレングリコールジエチルエーテル	4g	不可
実施例 5	ジイソブチルケトン	4g	不可
実施例 6	プロピレンカーボネート	析出せず	良好
実施例 7	N - エチル - 2 - ピロリドン	析出せず	良好
実施例 8	γ - ブチロラクトン	析出せず	良好

【0111】

・液晶配向剤の調製及び評価

[実施例 9 A]

< 液晶配向剤の調製 >

重合体(A)として合成例 1 で得たポリイミド(PI - 1) 100 重量部を、N, N, 2 - トリメチルプロピオンアミド(p 1) 及びブチルセロソルブ(BC) からなる混合溶媒(溶剤組成が p 1 : BC = 50 : 50 (重量比)) に溶解し、固形分濃度 6.5 重量% の溶液とした。この溶液を孔径 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(S - 1) を調製した。なお、液晶配向剤(S - 1) は、主に垂直配向型液晶表示素子の製造に用いられる。

【0112】

<印刷性の評価1(160)>

上記で調製した液晶配向剤(S-1)について、 $1.0\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、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た。その後、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、160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の塗膜を形成し、塗膜のべとつき有無を調べた。この塗膜を倍率20倍の顕微鏡で観察して印刷ムラ及びピンホールの有無を調べた。評価は、べとつきが無く、印刷ムラ及びピンホールが殆ど観察されなかった場合を印刷性良好(○)、べとつきが有るもしくは印刷ムラ及びピンホールの少なくともいずれかが観察された場合を印刷性不良(×)として行った。その結果、上記液晶配向剤の印刷性(160)は「良好」であった。

10

【0113】

<印刷性の評価2(220)>

上記で調製した液晶配向剤(S-1)について、ポストバーク時の加熱温度を160から220に変更した点以外は上記の「印刷性の評価1」と同様にして評価を行った。その結果、上記液晶配向剤の印刷性(220)は「良好」であった。

【0114】

[実施例10A~15A及び比較例1A]

使用する重合体(A)、並びに溶剤の種類及び組成を、それぞれ下記表2に記載のとおり変更した以外は、上記実施例9Aと同様の方法により液晶配向剤(S-2)~(S-7)及び(SR-1)をそれぞれ調製した。また、上記実施例9Aと同様にして印刷性の評価を行った。その結果を下記表2に示す。なお、表2中、重合体(A)の配合比は、液晶配向剤に含有される重合体の全体量100重量%に対する各重合体の含有率(重量%)を示す。また、液晶配向剤(S-1)~(S-3)は主に垂直配向型液晶表示素子の製造用、液晶配向剤(S-4)は主に光配向法による垂直配向型液晶表示素子の製造用、液晶配向剤(S-5)~(S-6)、(SR-1)は主にIPS型やFFS型液晶表示素子の製造用、液晶配向剤(S-7)は主にTN型液晶表示素子の製造用にそれぞれ用いられる。

20

【0115】

【表2】

30

	配向剤の組成			印刷性評価		液晶配向剤
	重合体(A)		溶剤組成(重量比)	バーク温度		
	種類	配合比(重量%)		160℃	220℃	
実施例9A	PI-1	100	a/b=50/50	○	○	S-1
実施例10A	PI-2	100	a/b=80/20	○	○	S-2
実施例11A	PI-1	95	a/b/c=40/20/40	○	○	S-3
	APS-1	5				
実施例12A	PA-2	30	a/b=50/50	○	○	S-4
	PA-1	70				
実施例13A	PA-3	100	a/c=80/20	○	○	S-5
実施例14A	PA-4	100	a/b=80/20	○	○	S-6
実施例15A	PA-5	100	a/b/c=60/20/20	○	○	S-7
比較例1A	PI-1	100	d/b=50/50	x	○	SR-1

40

【0116】

なお、表2における溶剤組成の記号は、それぞれ以下の意味である。

a : N,N,2-トリメチルプロピオンアミド

b : ブチルセロソルブ

c : ダイアセトンアルコール

d : N-メチル-2-ピロリドン

50

【 0 1 1 7 】

表 2 に示すように、実施例の液晶配向剤はいずれも 1 6 0 、 2 2 0 のベーク温度で印刷性が良好であった。一方、比較例の液晶配向剤は 1 6 0 のベーク温度では塗膜にべとつきがあり、印刷性が不良であった。このことから、実施例の液晶配向剤は、ポリイミドやポリアミック酸等を十分に溶解させることができ、かつ比較的低温の加熱で液晶配向膜を形成することができると言える。

【 0 1 1 8 】

[実施例 1 6 A ~ 2 0 A]

使用する重合体 (A)、並びに溶剤の種類及び組成を、それぞれ下記表 3 に記載のとおり変更した以外は、上記実施例 9 A と同様の方法により液晶配向剤 (S - 8) ~ (S - 1 2) をそれぞれ調製した。また、上記実施例 9 A と同様にして印刷性の評価を行った。その結果を下記表 3 に示す。なお、表 3 中、重合体 (A) の配合比は、液晶配向剤に含有される重合体の全体量 1 0 0 重量 % に対する各重合体の含有率 (重量 %) を示す。また、液晶配向剤 (S - 9) は主に垂直配向型液晶表示素子の製造用、液晶配向剤 (S - 8)、(S - 1 0)、(S - 1 1) は主に I P S 型や F F S 型液晶表示素子の製造用、液晶配向剤 (S - 1 2) は主に光配向法による I P S 型や F F S 型液晶表示素子の製造用にそれぞれ用いられる。

【 0 1 1 9 】

【 表 3 】

	配向剤の組成			印刷性評価		液晶配向剤
	重合体(A)		溶剤組成(重量比)	ベーク温度		
	種類	配合比(重量%)		160℃	220℃	
実施例16A	PA-6	100	a/e=95/5	○	○	S-8
実施例17A	PI-3	100	a/f=90/10	○	○	S-9
実施例18A	PA-6	100	a/i/b=5/45/50	○	○	S-10
実施例19A	PA-6	20	a/c/b=10/40/50	○	○	S-11
	PI-1	80		○	○	
実施例20A	PA-7	100	a/i/c=20/20/60	○	○	S-12

【 0 1 2 0 】

なお、表 3 における溶剤組成の記号は、それぞれ以下の意味である。なお、上記表 2 と同じ記号は図 2 と同じ化合物を意味する。

e : ジエチレングリコールジエチルエーテル

f : ジイソブチルケトン

i : γ - ブチロラクトン

【 0 1 2 1 】

表 3 に示すように、実施例 1 6 A ~ 2 0 A の液晶配向剤ではいずれも 1 6 0 、 2 2 0 のベーク温度で印刷性が良好であった。

【 0 1 2 2 】

[実施例 9 B]

< 液晶配向剤の調製 >

上記実施例 9 A と同様の溶剤組成にて、溶液粘度が 6 m P a · s となるように重合体溶液を別途調製し、0.2 μ m のフィルターによりろ過して液晶配向剤 (S - 1 a) を調製した。液晶配向剤 (S - 1 a) は、インクジェット塗布性の評価に供した。

【 0 1 2 3 】

< 塗布膜の表面凹凸性の評価 >

上記実施例 9 A の印刷性の評価 2 (2 2 0) の評価で得た塗膜を原子間力顕微鏡 (A F M) にて観察し、中心平均粗さ (R a) を測定した。評価は、R a が 1 0 n m 未満の場合を表面凹凸性「良好」、1 0 n m 以上の場合を「不良」として行った。なお一般に、重合体に対する溶解性が良好な溶剤を用いると塗膜の表面張力が上がり、塗膜のレベリング

性（表面凹凸性）が低下する傾向にある。その一方で、液晶配向剤は、良好な膜を得る観点から、表面張力が低くかつ重合体に対する溶解性が良好であることが好ましい。この実施例では表面凹凸性が「良好」の結果であった。

【0124】

< インクジェット塗布性の評価 >

ITOからなる透明電極付きガラス基板を200℃のホットプレート上で1分間加熱し、次いで、紫外線/オゾン洗浄を行って透明電極面の水の接触角を10°以下とした直後のものを基板として用いた。上記で調製した液晶配向剤（S-1a）を、インクジェット塗布機（芝浦メカトロニクス（株）製）を用いて上記透明電極付きガラス基板の透明電極面上に塗布した。このときの塗布条件は、2,500回/（ノズル・分）、吐出量250mg/10秒にて2往復（計4回）塗布とした。塗布後、1分間静置した後、80℃にて加熱することによって、平均膜厚0.1μmの塗膜を形成した。得られた塗膜につき、干渉縞計測ランプ（ナトリウムランプ）照射下、肉眼で観察し、ムラおよびハジキの双方が見られない場合をインクジェット塗布性「良好」とし、ムラおよびハジキのうちの少なくとも片方が見られた場合をインクジェット塗布性「不良」として評価したところ、この液晶配向剤のインクジェット塗布性は、「良好」であった。

【0125】

[実施例10B～20B及び比較例1B]

液晶配向剤（S-2）～（S-12）及び（SR-1）について、上記実施例9Bと同様にして表面凹凸性の評価を行った。その結果を下記表4に示す。

[比較例2B]

使用する溶剤を、NMP、プロピレンカーボネート（PC）及びブチルセロソルブ（BC）からなる混合溶媒（溶剤組成がNMP：PC：BC＝40：30：30（重量比））に溶解した点以外は上記実施例9Aと同様にして液晶配向剤（SR-2）を調製した。また、上記実施例9Bと同様にして塗膜の表面凹凸性の評価を行った。その結果を下記表4に示す。

【0126】

【表4】

	液晶配向剤	表面凹凸性
実施例9B	S-1	良好
実施例10B	S-2	良好
実施例11B	S-3	良好
実施例12B	S-4	良好
実施例13B	S-5	良好
実施例14B	S-6	良好
実施例15B	S-7	良好
実施例16B	S-8	可
実施例17B	S-9	良好
実施例18B	S-10	可
実施例19B	S-11	良好
実施例20B	S-12	良好
比較例1B	SR-1	良好
比較例2B	SR-2	不良

【0127】

表4に示すように、実施例の液晶配向剤はいずれも表面凹凸性の評価が「良好」又は「

可」であった。一方、溶剤成分として化合物（p 1）を含まない比較例 2 B では、表面凹凸性が「不良」の評価であった。以上の実験結果から、実施例の液晶配向剤は、重合体の溶解性（析出耐性）と塗膜のレベリング性（表面凹凸性）とを兼ね備えており、また低温焼成でも印刷性が良好であることが分かった。これに対し、比較例の液晶配向剤は、低温焼成での印刷性が不良であるか、又は塗膜のレベリング性が不良であった。

【0128】

[実施例 2 1 : 位相差フィルム]

(1) 液晶配向剤の調製

合成例 1 0 で得た重合体（P A - 7）1 0 0 重量部を、N , N , 2 - トリメチルプロピオンアミド（D M I B）及びブチルセルソルブ（B C）からなる混合溶媒（D M I B : B C = 6 0 : 4 0（重量比））に溶解し、固形分濃度が 5 重量%の溶液とした。この溶液を孔径 0 . 2 μ m のフィルターで濾過することにより液晶配向剤を調製した。

10

(2) 位相差フィルムの製造

基板としての T A C フィルムの一面に、上記で調製した液晶配向剤を、バーコーターを用いて塗布し、オープン内にて 1 2 0 で 2 分間ベークして膜厚 1 0 0 n m の塗膜を形成した。次いで、この塗膜表面に H g - X e ランプ及びグランテラープリズムを用いて 2 5 4 n m の輝線を含む偏光紫外線 5 0 0 m J / c m ² を基板法線から垂直に照射した。次いで、重合性液晶（R M S 0 3 - 0 1 3 C、メルク社製）を孔径 0 . 2 μ m のフィルターでろ過した後、この重合性液晶を、光照射後の塗膜上にバーコーターにより塗布して重合性液晶の塗膜を形成した。温度 5 0 に調整したオープン内で 1 分間ベークした後、H g - X e ランプを用いて 3 6 5 n m の輝線を含む非偏光の紫外線 1 , 0 0 0 m J / c m ² を塗膜面に対して垂直の方向から照射し、重合性液晶を硬化して液晶層を形成することにより、位相差フィルムを製造した。

20

【0129】

(3) 液晶配向性の評価

上記（2）で製造した位相差フィルムにつき、クロスニコル下での目視及び偏光顕微鏡（倍率 2 . 5 倍）によって異常ドメインの有無を観察することにより液晶配向性（光配向性）を評価した。評価は、目視にて配向性が良好かつ偏光顕微鏡にて異常ドメインが観察されなかった場合を液晶配向性「良好」、目視では異常ドメインが観察されなかったが偏光顕微鏡にて異常ドメインが観察された場合を液晶配向性「可」、目視及び偏光顕微鏡にて異常ドメインが観察された場合を液晶配向性「不良」として行った。その結果、この位相差フィルムは液晶配向性「良好」と評価された。

30

【0130】

(4) 密着性

上記（2）で製造した位相差フィルムを用いて、液晶配向剤により形成した塗膜の基板との密着性について評価した。まず、ガイドの付いた等間隔スペーサーを用い、カッターナイフにより位相差フィルムの液晶層側の面から切り込みを入れ、1 0 個 × 1 0 個の格子パターンを形成した。各切り込みの深さは、液晶層表面から基板厚さの中ほどまで達するようにした。次いで、上記格子パターンの全面を覆うようにセロハンテープを密着させた後、該セロハンテープを引き剥がした。引き剥がし後の格子パターンの切り込み部をクロスニコル下における目視によって観察して密着性を評価した。評価は、切り込み線に沿った部分及び格子パターンの交差部分に剥離が確認されなかった場合を密着性「良好」、上記部分に剥離が観察された格子目の個数が、格子パターン全体の個数に対して 1 5 % 未満の場合を密着性「可」、上記部分に剥離が観察された格子目の個数が、格子パターン全体の個数に対して 1 5 % 以上であった場合を密着性「不良」として行った。その結果、この位相差フィルムは密着性「良好」であった。

40

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H290 AA15 AA18 AA33 AA73 BA30 BF13 BF24 DA01 DA03
4J043 QB26 RA34 SA06 SA64 SB01 TA22 TB01 UA032 UA052 UA121
ZB21 ZB23