

(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
2018年6月28日(28.06.2018)



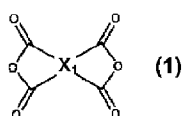
(10) 国際公開番号

WO 2018/117240 A1

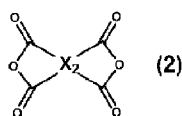
- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/046016
- (22) 国際出願日: 2017年12月21日(21.12.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-247886 2016年12月21日(21.12.2016) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社
(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/
JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町
3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 国見 奈穂(KUNIMI, Naho); 〒2740052
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学工
業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 宮
本 泰宏(MIYAMOTO, Yasuhiro); 〒2740052 千
葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学工
業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 杉
山 崇明(SUGIYAMA, Takaaki); 〒2740052 千
葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学工業株
式会社 材料科学研究所内 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,

(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



(1)



(2)

(57) Abstract: Provided is a liquid crystal alignment agent containing at least one polymer selected from among polyimide precursors and polyimides that are imidized products thereof obtained from: a tetracarboxylic acid derivative component containing at least one substance selected from among a tetracarboxylic acid dianhydride represented by formula (1) and derivatives thereof and at least one substance selected from among a tetracarboxylic acid dianhydride represented by formula (2) and derivatives thereof; and a diamine component containing at least one diamine selected from between formulas (3) and (4).

(57) 要約: 下記式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種類と、下記式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種類と、を含有するテトラカルボン酸誘導体成分と、下記式(3)及び(4)から選ばれる少なくとも1種類のジアミンを含有するジアミン成分と、から得られるポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する液晶配向剤。

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

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、液晶表示素子の製造に用いられる液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜及びこの液晶配向膜を使用した液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶テレビ、液晶ディスプレイ等に用いられる液晶表示素子は、通常、液晶の配列状態を制御するための液晶配向膜が素子内に設けられている。現在、工業的に最も普及している液晶配向膜は、電極基板上に形成された、ポリアミック酸及び／又はこれをイミド化したポリイミドからなる膜の表面を、綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一方向に擦る、いわゆるラビング処理を行うことで作製されている。

[0003] 液晶配向膜の配向過程における膜面のラビング処理は、簡便で生産性に優れた工業的に有用な方法である。しかし、液晶表示素子の高性能化、高精細化、大型化への要求は益々高まり、ラビング処理によって発生する配向膜の表面の傷、発塵、機械的な力や静電気による影響、更には、配向処理面内の不均一性等の種々の問題が明らかとなってきた。ラビング処理に代わる液晶配向処理方法として、偏光された放射線を照射することにより、液晶配向能を付与する光配向法が知られている。光配向法による液晶配向処理は、光異性化反応を利用したもの、光架橋反応を利用したもの、及び光分解反応を利用したもの等が提案されている（非特許文献1参照）。

[0004] また、特許文献1では、主鎖にシクロブタン環等の脂環構造を有するポリイミド膜を光配向法に用いることが提案されている。上記のような光配向法は、工業的に簡便な製造プロセスで液晶配向能を付与することができる。それだけでなく、IPS駆動方式やフリンジフィールドスイッチング（以下、FFS）駆動方式の液晶表示素子において、光配向法により液晶配向能が付

与される液晶配向膜は、ラビング処理により液晶配向能が付与される液晶配向膜に比べて、液晶表示素子のコントラストや視野角特性の向上が期待できる。これらのように、上記のような光配向法は、液晶表示素子の性能を向上させることが可能であるため、有望な液晶配向処理方法として注目されている。IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子に用いられる液晶配向膜としては、優れた液晶配向性や電気特性等の基本特性に加えて、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する長期交流駆動による残像の抑制が必要とされる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9-297313号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：「液晶光配向膜」木戸脇、市村 機能材料 1997年11月号 Vol. 17、 No. 11 13～22ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する長期交流駆動による残像を抑制できる液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び該液晶配向膜を有する液晶表示素子を提供することを目的とする。

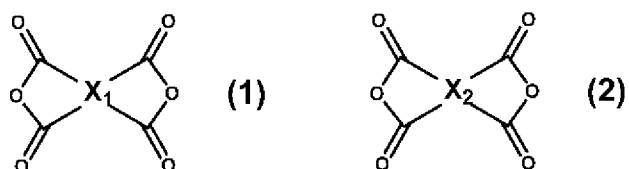
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の目的達成のため、鋭意検討を重ねた結果、特定構造を有するテトラカルボン酸誘導体を有するテトラカルボン酸誘導体成分と、特定構造を有するジアミン成分と、から得られるポリイミド、又はポリイミド前駆体を含有する液晶配向剤を用いることにより、上記の目的を達成し得ることを見出した。かくして、本発明は、下記を要旨とするものである。

[0009] 1. 下記式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体

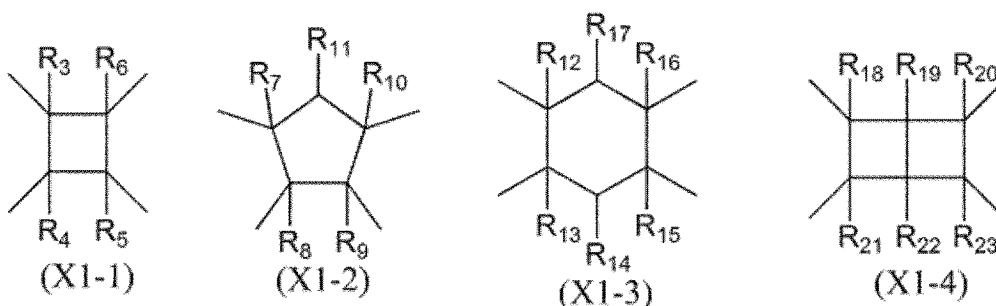
から選ばれる少なくとも 1 種類と、下記式 (2) で表されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体から選ばれる少なくとも 1 種類と、を含有するテトラカルボン酸誘導体成分と、下記式 (3) 及び (4) から選ばれる少なくとも 1 種類のジアミンを含有するジアミン成分と、から得られるポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドから選ばれる少なくとも 1 種の重合体を含有する、液晶配向剤。

[0010] [化1]



式中、 X_1 は下記式 (X1-1) ~ (X1-4) から選ばれる構造であり、 X_2 は下記式 (X2-1) ~ (X2-2) から選ばれる構造である。

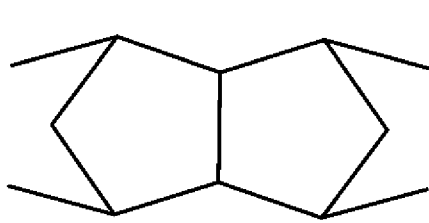
[0011] [化2]



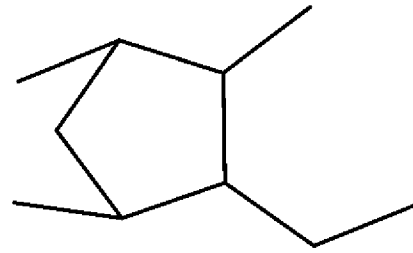
式中、 R_3 から R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも一つは水素原子以外である。 R_7 から R_{23} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよい。

[0012]

[化3]

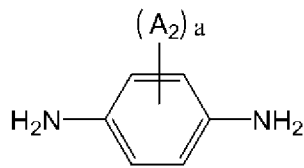


(X2-1)

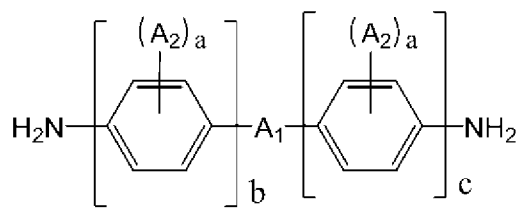


(X2-2)

[0013] [化4]



(3)



(4)

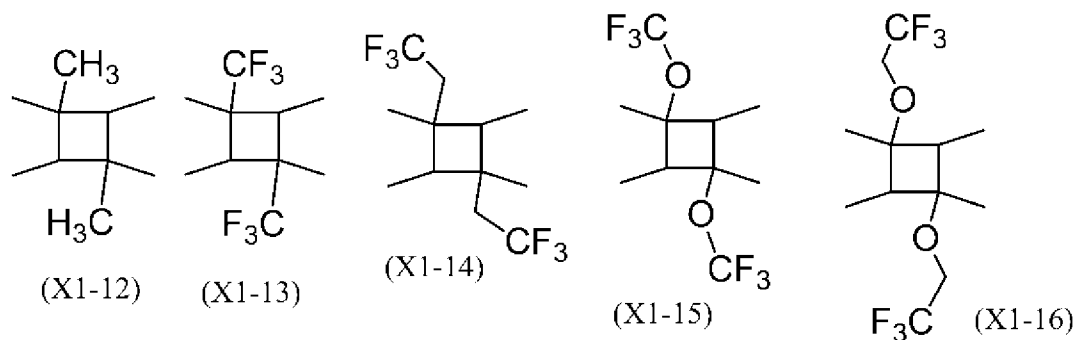
式中、 A_1 は単結合、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、又は炭素数2～20の2価の有機基であり、 A_2 は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基、ニトロ基、リン酸基、又は炭素数1～20の1価の有機基であり、 a は1～4の整数であり、 a が2以上の場合、 A_1 の構造は同一でも異なってもよい。 b 及び c はそれぞれ独立して1～2の整数である。

[0014] 2. 前記式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体の割合が、全テトラカルボン誘導体成分1モルに対して1～30モル%である、1.に記載の液晶配向剤。

[0015] 3. X_1 の構造が下記式(X1-12)～(X1-16)から選ばれる少なくとも1種である、1.又は2.に記載の液晶配向剤。

[0016]

[化5]

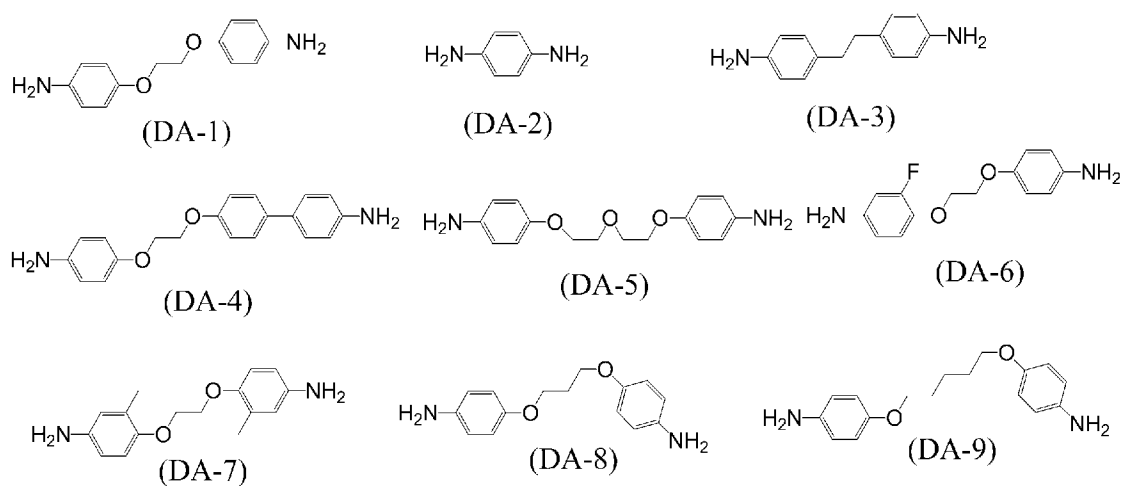


[0017] 4. X_1 の構造が前記式(X1-12)である、1. から3. の何れか1つに記載の液晶配向剤。

[0018] 5. X_2 の構造が前記式(X2-1)で表される、1. から4. の何れか1つに記載の液晶配向剤。

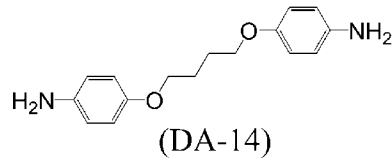
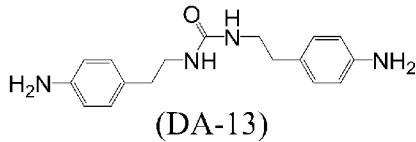
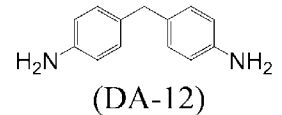
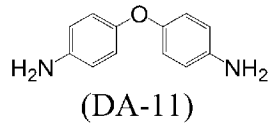
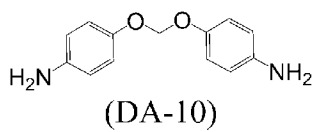
[0019] 6. ジアミン成分が下記式(DA-1)～(DA-20)から選ばれる少なくとも1種を含有する、1. から5. の何れか1項に記載の液晶配向剤。

[0020] [化6]

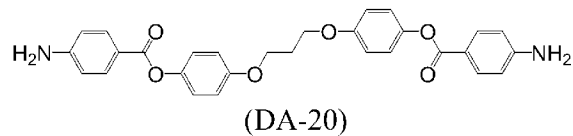
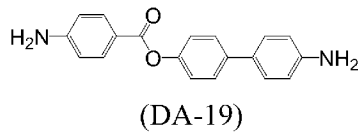
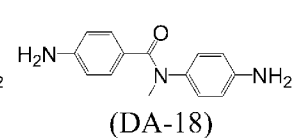
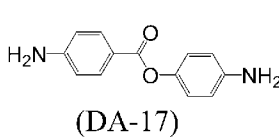
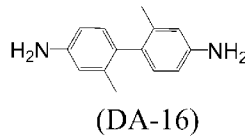
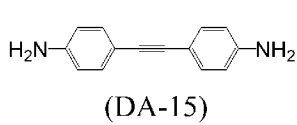


[0021]

[化7]



[0022] [化8]



[0023] 7. 1. から6. の何れか1つに記載の液晶配向剤から得られる、液晶配向膜。

[0024] 8. 7. に記載の液晶配向膜を具備する、液晶表示素子。

[0025] 9. 前記液晶表示素子が、横電界で液晶を駆動するものである、8. に記載の液晶表示素子。

発明の効果

[0026] 本発明の液晶配向剤によれば、液晶配向性や電気特性等の基本特性に優れるのに加えて、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する長期交流駆動による残像を抑制することができる液晶配向膜を得ることができる。

[0027] また、本発明の液晶配向膜及び液晶表示素子によれば、液晶配向性や電気特性等の基本特性に優れるのに加えて、IPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する長期交流駆動による残像を抑制することができる。

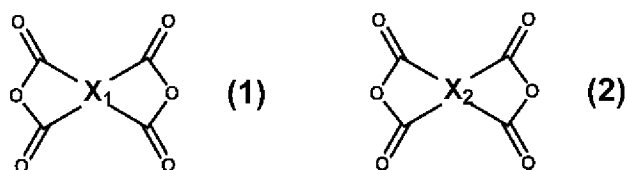
発明を実施するための形態

[0028] 本発明の液晶配向剤は、上述したポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体（以下、特定重合体とも称する）を含有する。以下、特定重合体をなす原料となる各成分について詳述する。

[0029] <テトラカルボン酸誘導体成分>

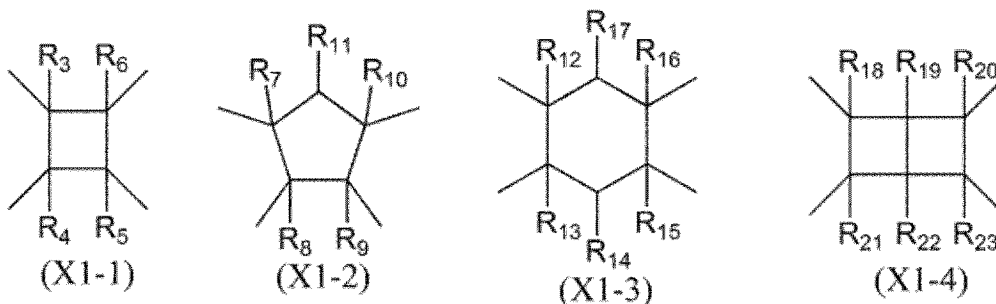
本発明の液晶配向剤に含有される、特定重合体の重合に用いられるテトラカルボン酸誘導体成分には、テトラカルボン酸二無水物だけでなく、そのテトラカルボン酸誘導体であるテトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル化合物又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド化合物を用いることができる。特定重合体の重合に用いられるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体は、下記式（1）で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体から選ばれる少なくとも1種類と、下記式（2）で表されるテトラカルボン酸又はその誘導体から選ばれる少なくとも1種類と、を含有する。

[0030] [化9]



式中、 X_1 は下記式（X1-1）～（X1-4）から選ばれる構造である。

[0031] [化10]

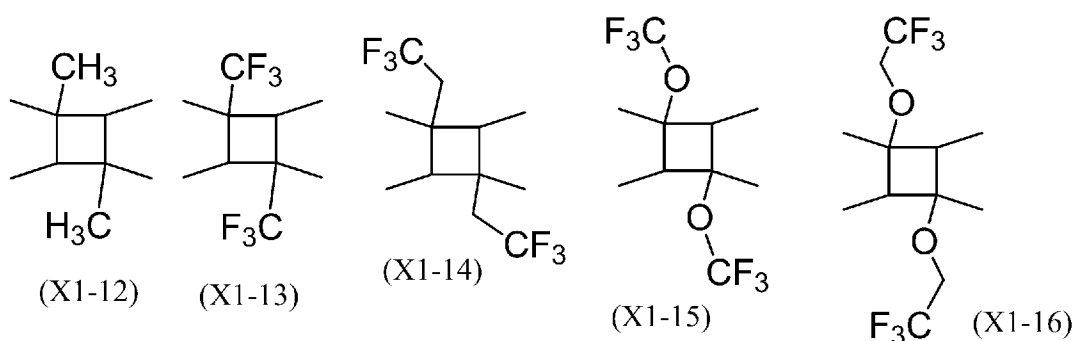


式中、 R_3 から R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数1～6の1価の有機基、又はフェニル

基であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも一つは水素原子以外である。R₇からR₂₃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り、同一でも異なってもよい。

[0032] 長期交流駆動による残像の抑制等の観点からは、X₁の構造は下記式(X1-12)～(X1-16)で表される構造から選ばれる少なくとも1種が好ましく、下記式(X1-12)が特に好ましい。

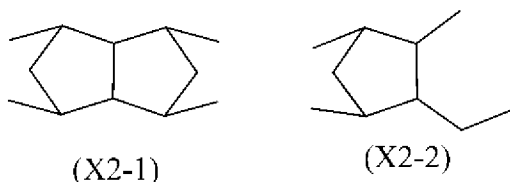
[0033] [化11]



上記式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体の割合は、全テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体1モルに対して50モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましく、80モル%以上がさらに好ましい。

[0034] X₂は下記式(X2-1)～(X2-2)から選ばれる構造である。

[0035] [化12]

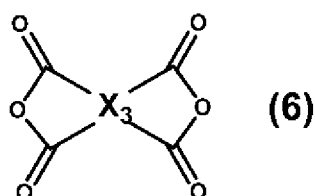


[0036] 上記式(2)において、長期交流駆動による残像の抑制等の観点からは、X₂は下記式(X2-1)で表される構造が好ましい。上記式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体の割合は、全テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体(全テトラカルボン酸誘導体成分)1モルに対して

1～30モル%であることが好ましく、10～30%がより好ましく、10～20%がさらに好ましい。

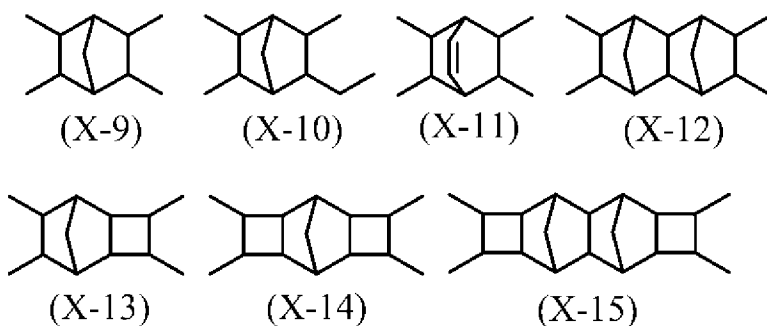
[0037] 特定重合体の重合に用いられるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体は、上記式(1)及び(2)以外に、下記式(6)で表されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体を用いてもよい。

[0038] [化13]



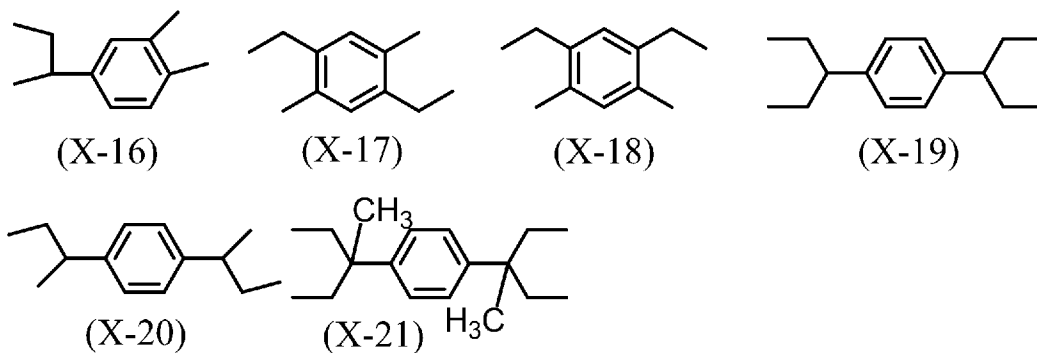
式中、 X_3 は4価の有機基であり、その構造は特に限定されない。具体例を挙げるならば、下記式(X-9)～(X-47)の構造が挙げられる。化合物の入手の容易性の観点から、 X_3 の構造は、X-17、X-25、X-26、X-27、X-28、X-32、X-35、X-37、X-39、X-43、X-44、X-45、X-46、及びX-47が好ましい。また、直流電圧により蓄積した残留電荷の緩和が早い液晶配向膜を得られるという観点から芳香族環構造を有するテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましく、 X_3 の構造としては、X-26、X-27、X-28、X-32、X-35、及びX-37がより好ましい。

[0039] [化14]

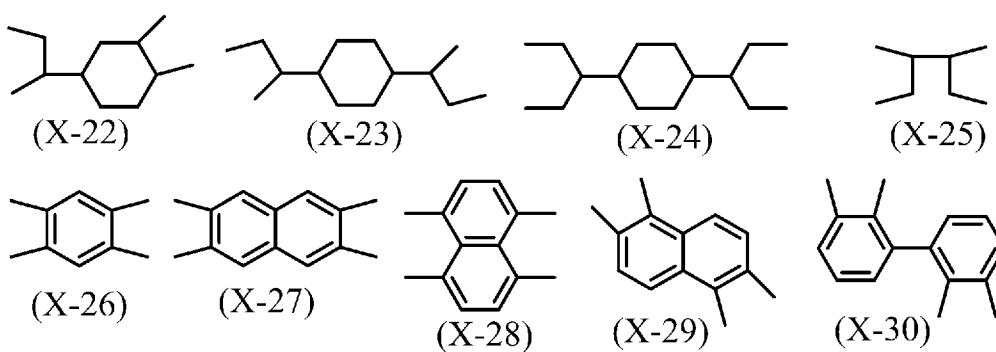


[0040]

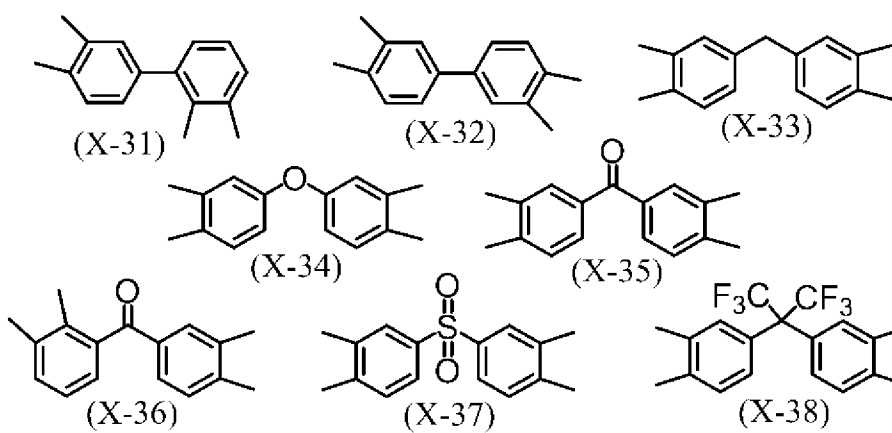
[化15]



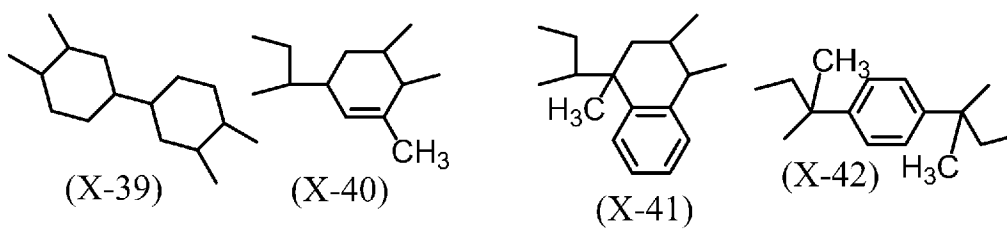
[0041] [化16]



[0042] [化17]

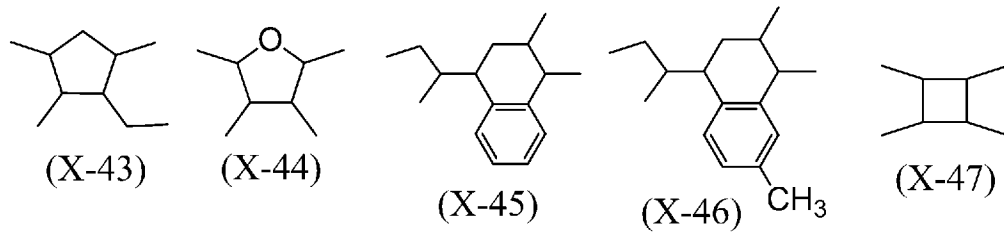


[0043] [化18]



[0044]

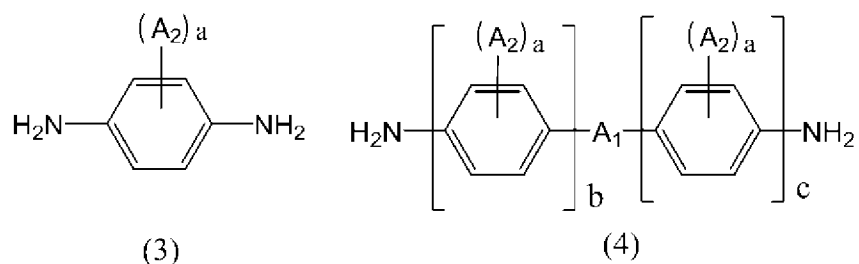
[化19]



[0045] <ジアミン成分>

本発明の液晶配向剤に含有される、特定重合体の重合に用いられるジアミン成分は、下記式（３）及び下記式（４）から選ばれる少なくとも１種を含有する。

[0046] [化20]

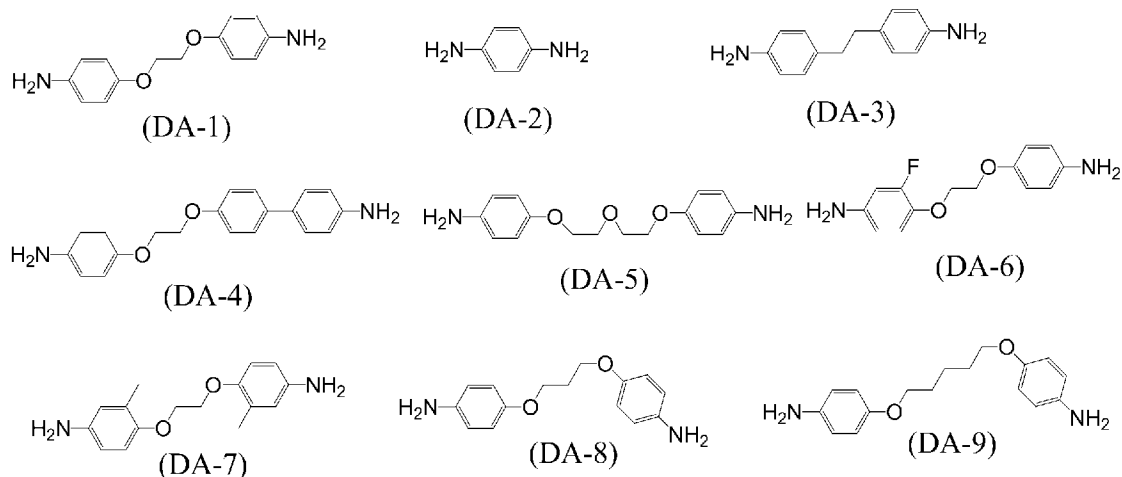


式中、 A_1 は単結合、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、又は炭素数２～２０の２価の有機基であり、 A_2 は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基、ニトロ基、リン酸基、又は炭素数１～２０の１価の有機基であり、 a は１～４の整数であり、 a が２以上の場合、 A_1 の構造は同一でも異なってもよい。 b 及び c はそれぞれ独立して１～２の整数である。

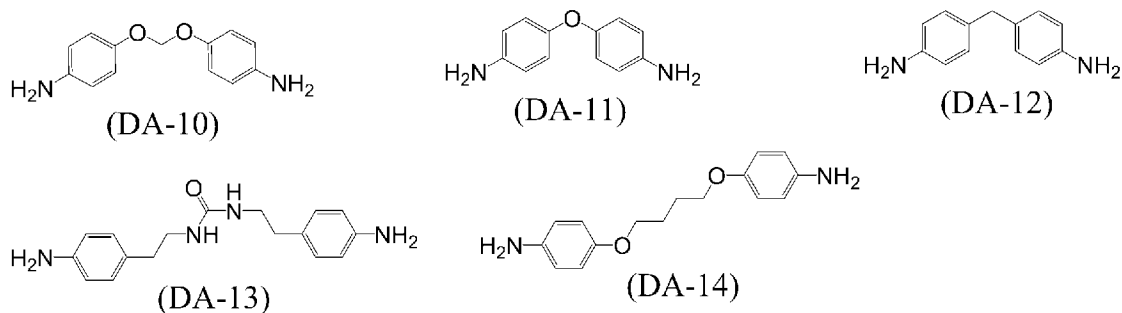
[0047] 長期交流駆動による残像の抑制等の観点からは、上記式（３）及び上記式（４）の具体的構造としては、下記式（ＤＡ－１）～（ＤＡ－２０）の構造が好ましい。なかでも、ＤＡ－１、ＤＡ－２、ＤＡ－４、ＤＡ－５、ＤＡ－７がより好ましい。

[0048]

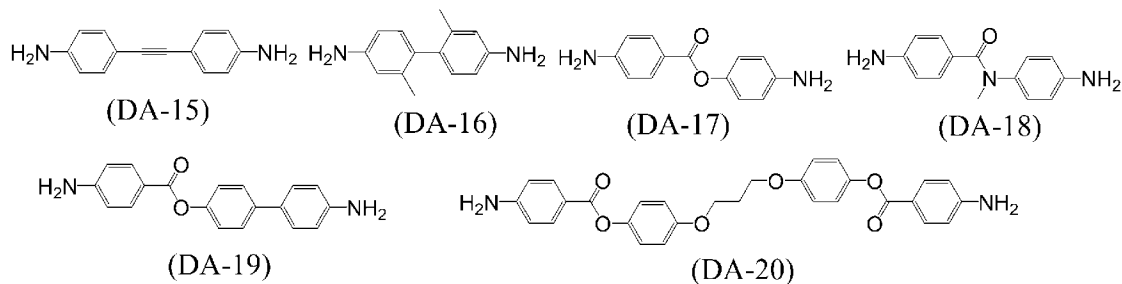
[化21]



[0049] [化22]



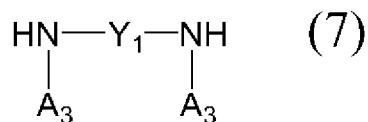
[0050] [化23]



[0051] 上記式（３）及び上記式（４）で表されるジアミンの含有量は、全ジアミン成分１モルに対して、５０～１００モル％が好ましく、７０モル％～１００モル％であることがより好ましい。特定重合体の重合に用いられるジアミンは、上記式（３）及び（４）以外に、下記式（７）で表されるジアミンを含んでもよい。

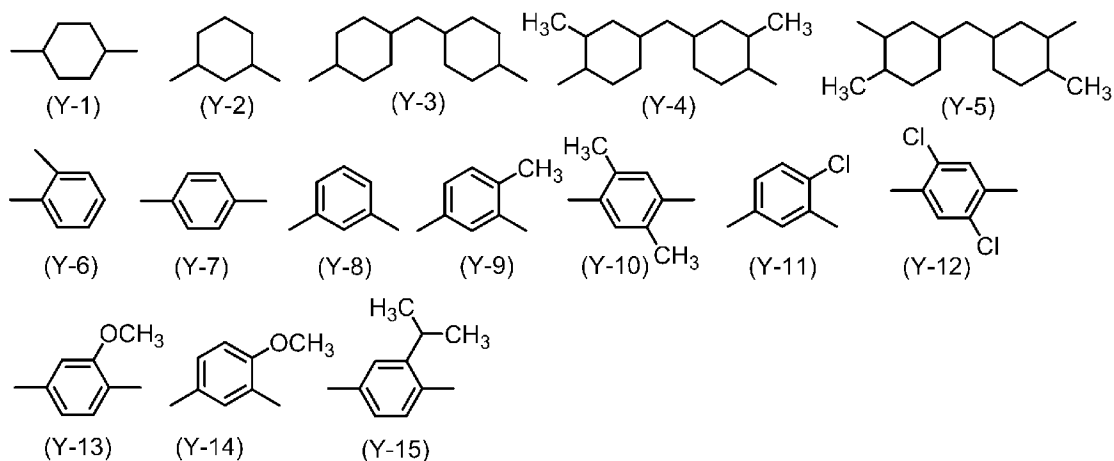
[0052]

[化24]

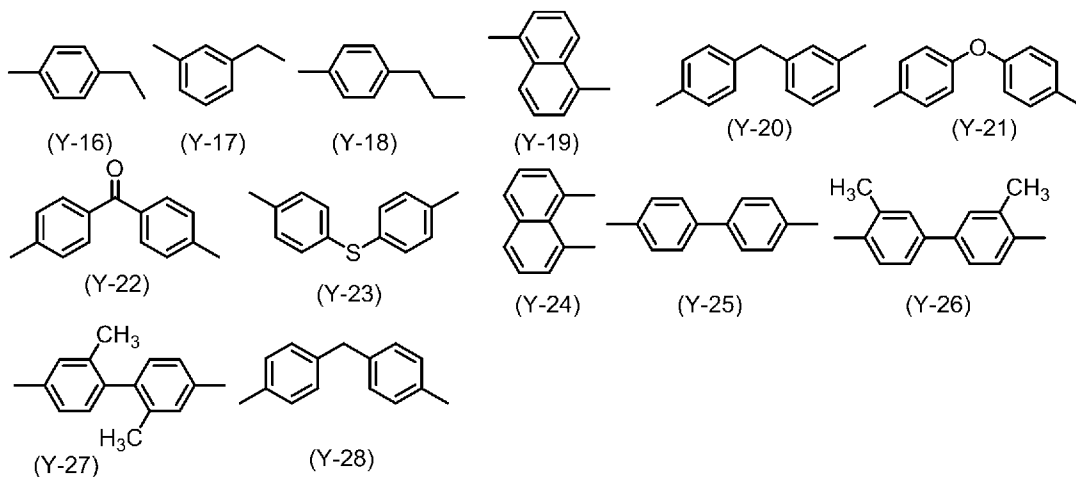


式中、 A_3 は、それぞれ独立して、水素原子又は、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基であり、同一でも異なってもよい。液晶配向性の観点から、 A_3 は水素原子、又はメチル基が好ましい。 Y_1 は2価の有機基であり、その具体的な構造は、下記式(Y-1)～(Y-49)及び(Y-57)～(Y-168)が例示される。

[0053] [化25]

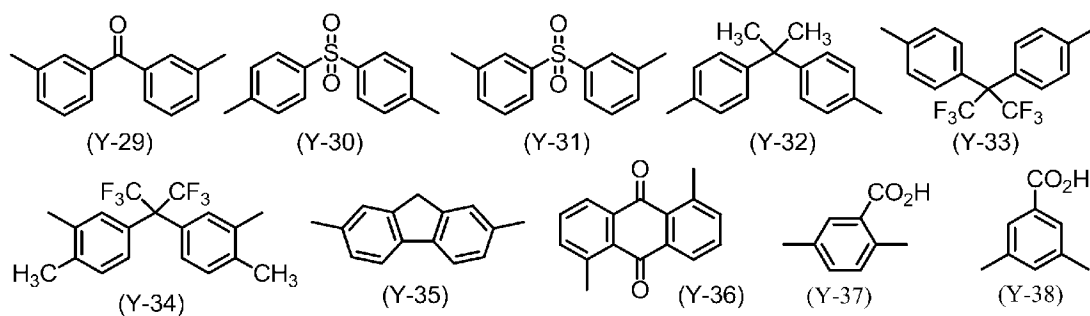


[0054] [化26]

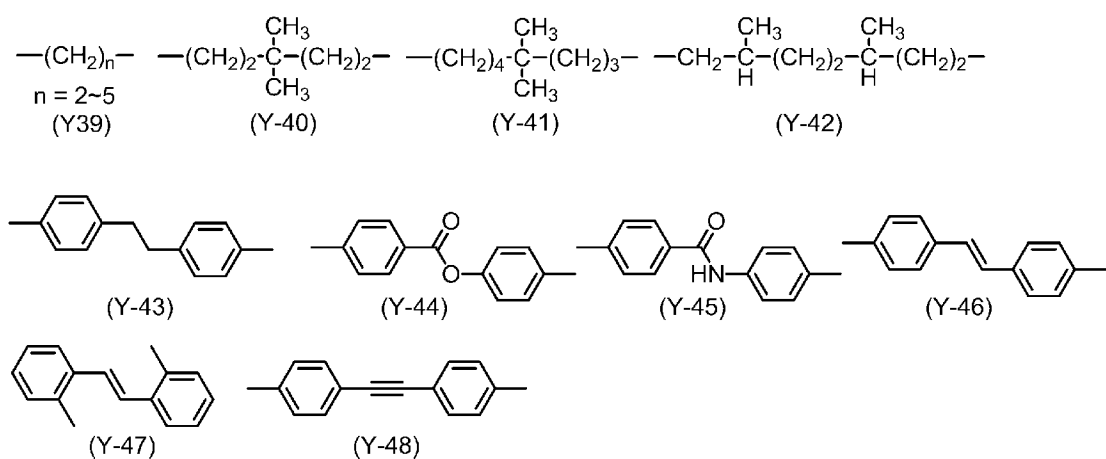


[0055]

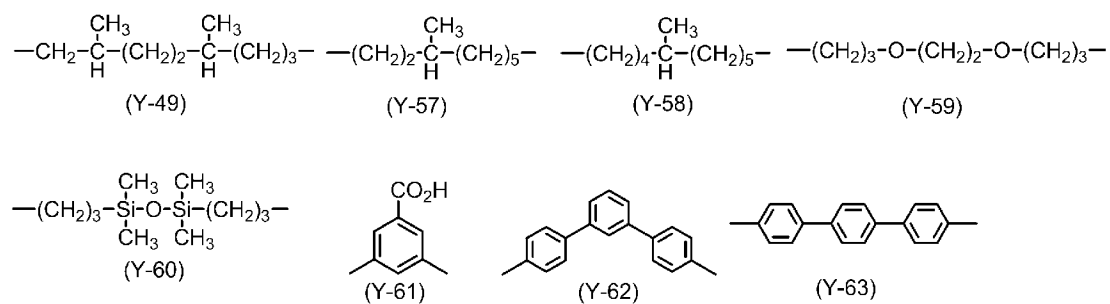
[化27]



[0056] [化28]

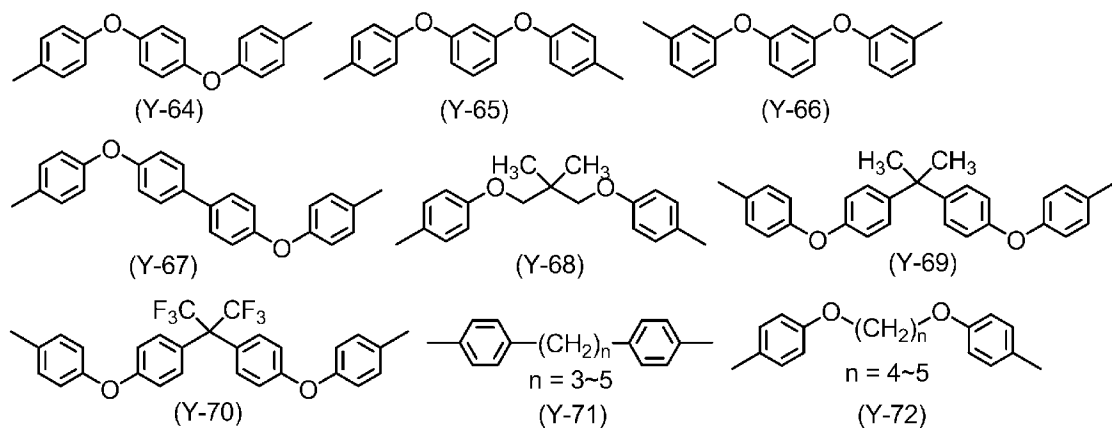


[0057] [化29]

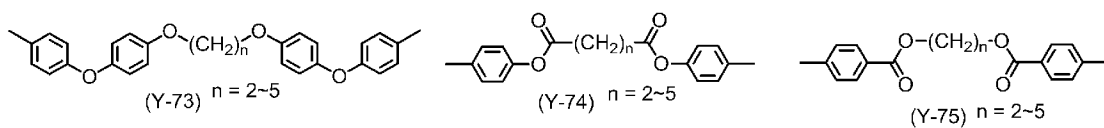


[0058]

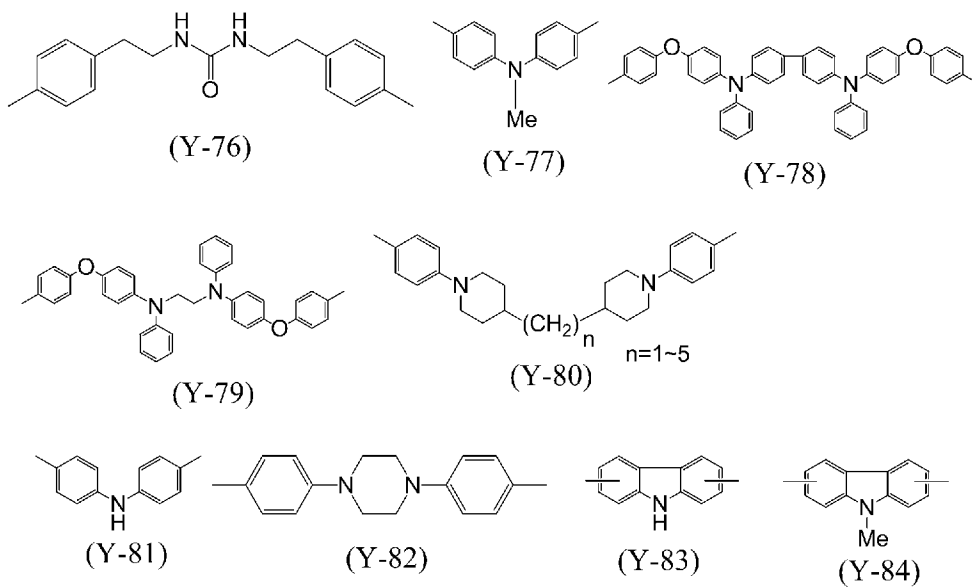
[化30]



[0059] [化31]

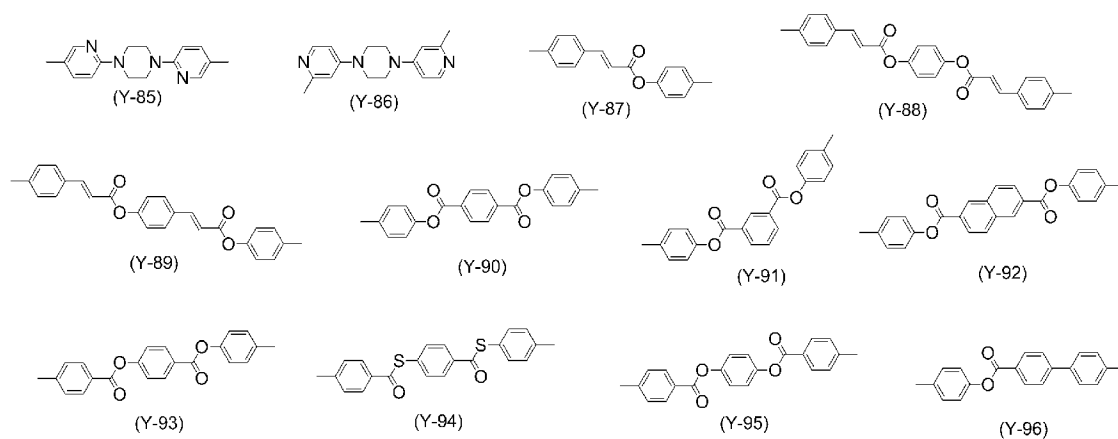


[0060] [化32]

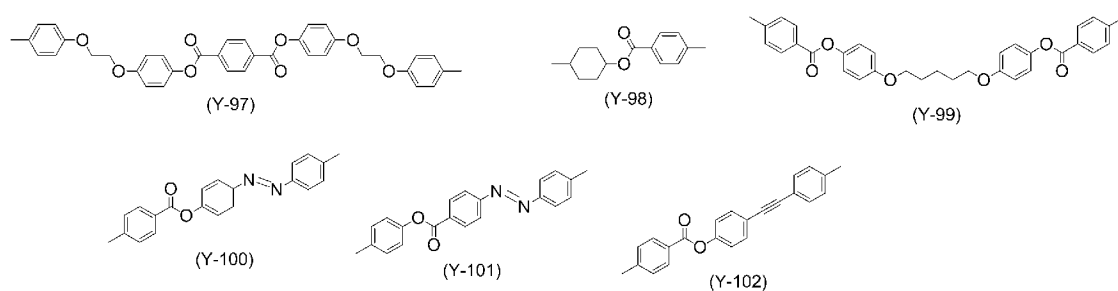


[0061]

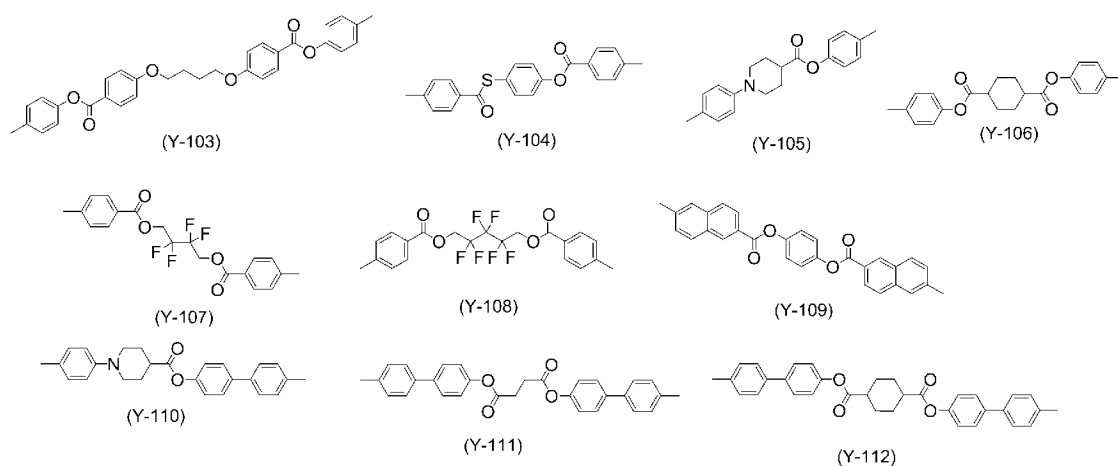
[化33]



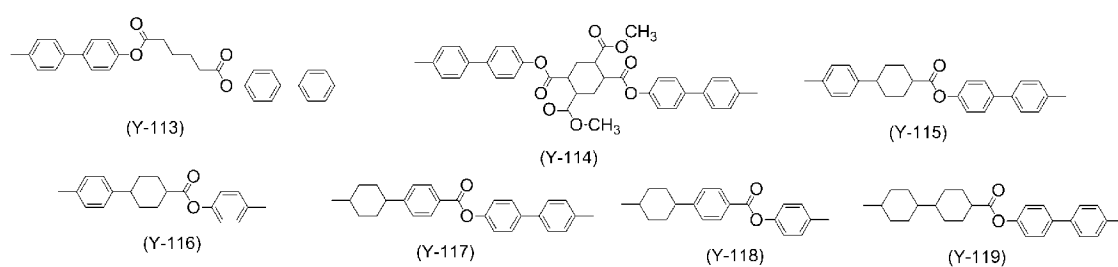
[0062] [化34]



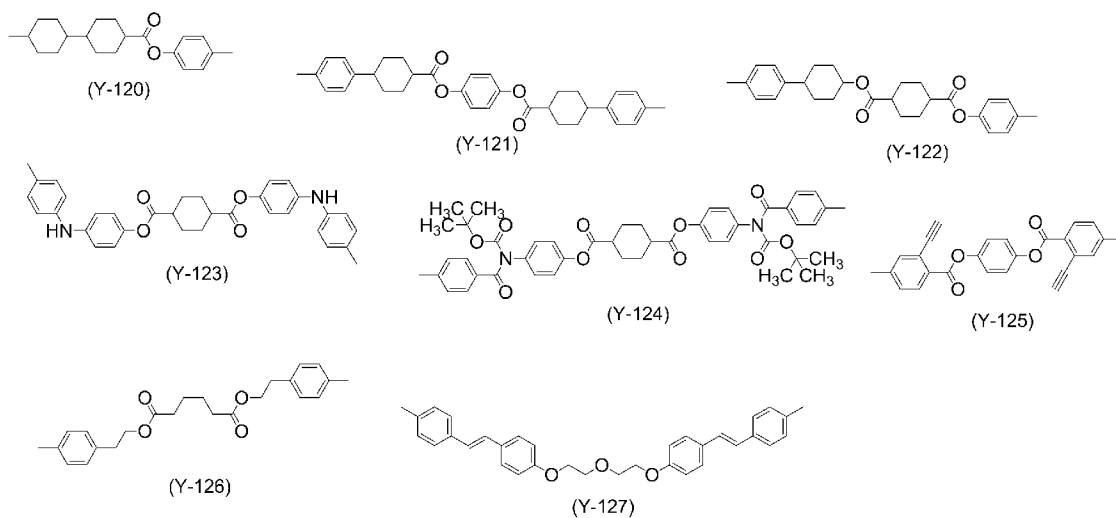
[0063] [化35]



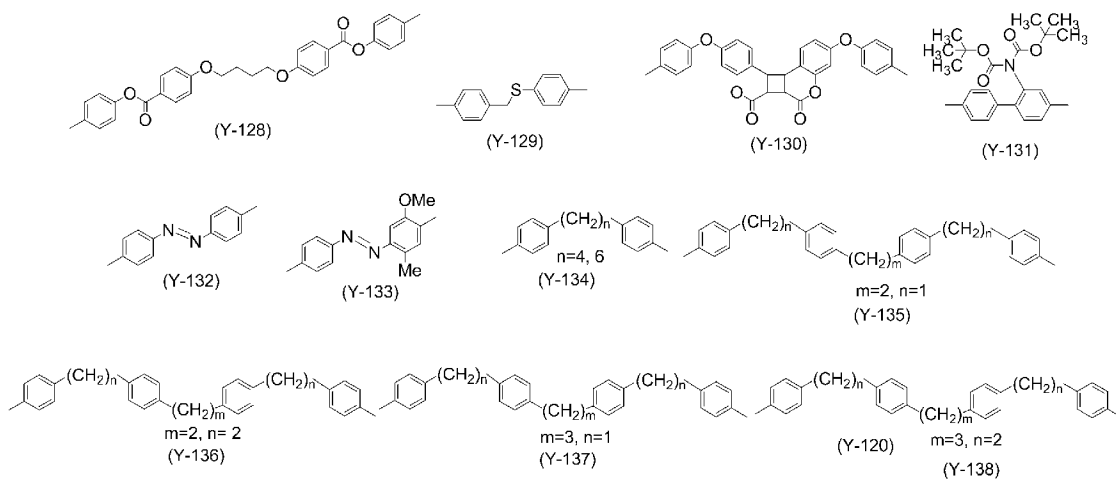
[0064] [化36]



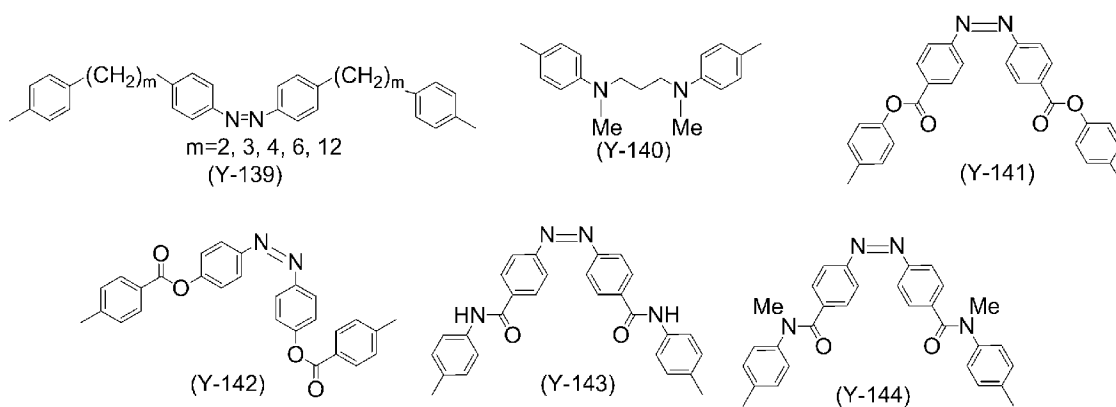
[0065] [化37]



[0066] [化38]

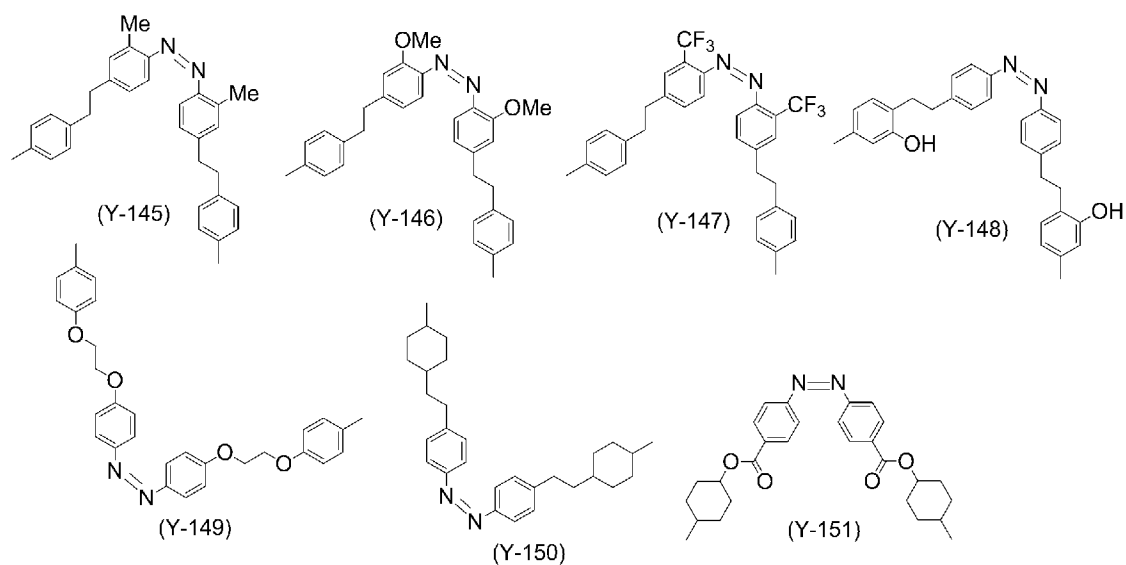


[0067] [化39]

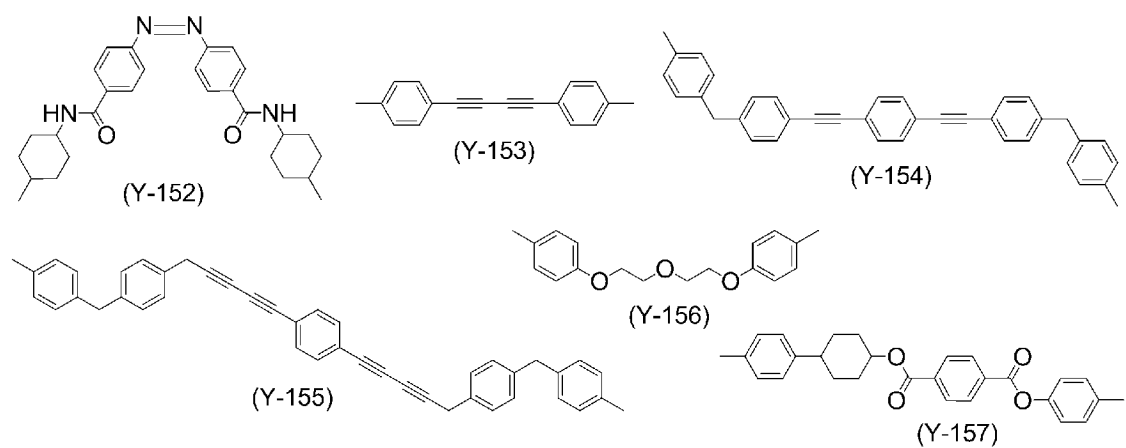


[0068]

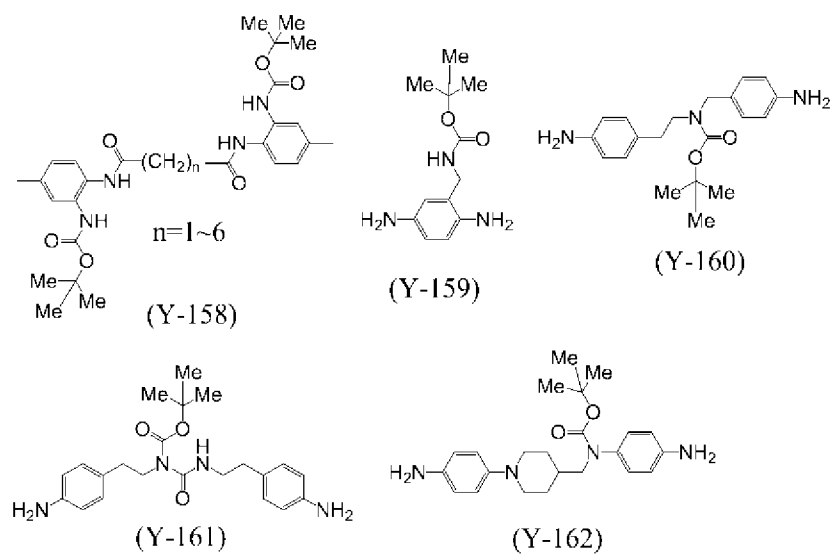
[化40]



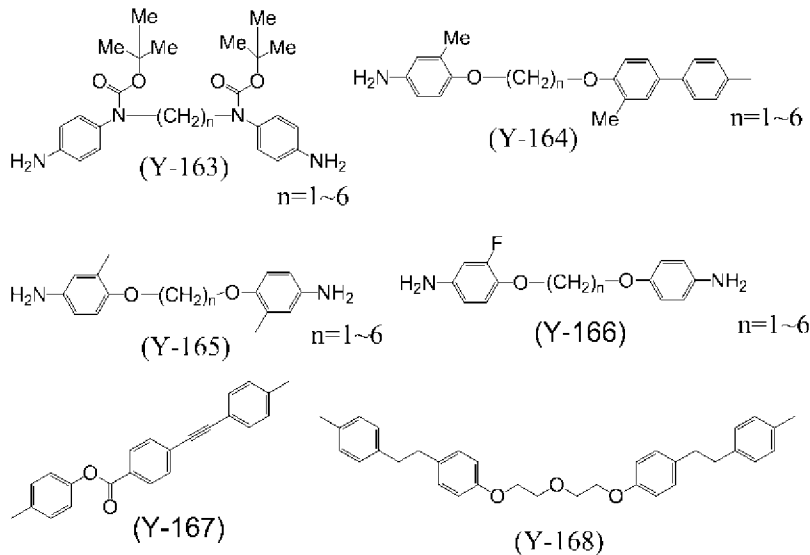
[0069] [化41]



[0070] [化42]

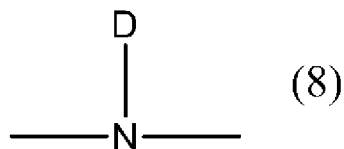


[0071] [化43]



[0072] ポリマーの溶解性が向上するという観点で、 Y_1 の構造中に、下記式（8）で表される構造を含むことが好ましい。

[0073] [化44]



式中、Dはt-ブトキシカルボニル基である。

[0074] 上記式（8）の構造を含む Y_1 の具体例としては、Y-158、Y-159、Y-160、Y-161、Y-162、Y-163が挙げられる。

[0075] <ポリアミック酸エステル製造方法>

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

[0076] （1）ポリアミック酸から合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミック酸をエステル化することによって合成できる。具体的には、ポリアミック酸とエステル化剤を有機溶媒の存在下で $-20\sim150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim50^{\circ}\text{C}$ において、30分～24時間、好ましくは1～4時間反応させることによって合成することができる。

[0077] エステル化剤としては、精製によって容易に除去できるものが好ましく、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N, N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N, N-ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N, N-ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、N, N-ジメチルホルムアミドジ-*t*-ブチルアセタール、1-メチルー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等が挙げられる。エステル化剤の添加量は、ポリアミック酸の繰返し単位1モルに対して、2～6モル当量が好ましく、2～4モル当量がより好ましい。

[0078] 上記の反応に用いる有機溶媒は、重合体の溶解性からN, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルー2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン等が好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。合成時における有機溶媒中の重合体の濃度は、重合体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、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

[0079] (2) テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとの反応により合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンから合成することができる。具体的には、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとを、塩基と有機溶媒の存在下で-20～150℃、好ましくは0～50℃において、30分～24時間、好ましくは1～4時間反応させることによって合成することができる。

[0080] 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等が使用できるが、反応が穏和に進行するためにピリジンが好ましい。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体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て、2～4倍モルであることが好ましく、2～3倍モルがより好ましい。上記の反応に用いる有機溶

媒は、モノマー及び重合体の溶解性からN-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン等が好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0081] 合成時における有機溶媒中の重合体濃度は、重合体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、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミック酸エステルの合成に用いる有機溶媒は、できるだけ脱水されていることが好ましく、反応は窒素雰囲気中を行い、外気の混入を防ぐのが好ましい。

[0082] (3) テトラカルボン酸ジエステルとジアミンからポリアミック酸を合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを重縮合することにより合成することができる。具体的には、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを縮合剤、塩基、及び有機溶媒の存在下で0～150℃、好ましくは0～100℃において、30分～24時間、好ましくは3～15時間反応させることによって合成することができる。

[0083] 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等が使用できる。縮合剤の添加量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して2～3倍モルであることが好ましく、2～2.5倍モルがより好ましい。

[0084] 前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミン等の3級アミンが使用できる。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体を得やすいという観

点から、ジアミン成分に対して2～4倍モルが好ましく、2～3倍モルがより好ましい。前記有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。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、臭化リチウム等のハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の添加量はジアミン成分に対して0～1.0倍モルが好ましく、2.0～3.0倍モルがより好ましい。

[0085] 上記3つのポリアミック酸エステルの合成方法の中でも、高分子量のポリアミック酸エステルが得られるため、上記(1)又は上記(2)の合成法が特に好ましい。上記のようにして得られるポリアミック酸エステルの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、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。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、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、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール等が好ましい。

[0086] <ポリアミック酸の製造方法>

本発明に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、以下の方法により合成することができる。具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒の存在下で-20～150℃、好ましくは0～50℃において、30分～24時間、好ましくは1～12時間反応させることによって合成できる。

[0087] 上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマー及び重合体の溶解性からN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン等が好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。重合体の濃度は、重合体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、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

[0088] 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、重合体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、2-プロパノール、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、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール等が好ましい。

[0089] <ポリイミドの製造方法>

本発明に用いられるポリイミドは、前記ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸をイミド化することにより製造することができる。ポリアミック酸エステルからポリイミドを製造する場合、前記ポリアミック酸エステル溶液、又はポリアミック酸エステル樹脂粉末を有機溶媒に溶解させて得られるポリアミック酸溶液に、塩基性触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の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。

[0090] 化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸エステルを、有機溶媒中において塩基性触媒存在下で攪拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもトリエチルアミンは反応を進行させるのに十分な塩基性を持つので好ましい。

[0091] イミド化反応を行うときの温度は、 $-20 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は $1 \sim 100$ 時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸エステル基の $0.5 \sim 30$ 倍モル、好ましくは $2 \sim 20$ 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。

[0092] ポリアミック酸からポリイミドを製造する場合、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応で得られた前記ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミ

ド化反応が進行し、イミド化の課程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

[0093] 化学的イミド化は、イミド化させたい重合体を、有機溶媒中において塩基性触媒と酸無水物の存在下で攪拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができ、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。

[0094] イミド化反応を行うときの温度は、 $-20 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は $1 \sim 100$ 時間で行うことができる。塩基性触媒の量はポリアミック酸基の $0.5 \sim 30$ 倍モル、好ましくは $2 \sim 20$ 倍モルであり、酸無水物の量はポリアミック酸基の $1 \sim 50$ 倍モル、好ましくは $3 \sim 30$ 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。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。

[0095] 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重合体の粉末を得ることができる。前記貧溶媒は、特に限定されないが、メタノール、2-プロパノール、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、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン等が好ましい。

[0096] <液晶配向剤>

本発明に用いられる液晶配向剤は、重合体成分が有機溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。重合体の分子量は、重量平均分子量で2,000～500,000が好ましく、より好ましくは5,000～300,000であり、さらに好ましくは、10,000～100,000である。また、数平均分子量は、好ましくは、1,000～250,000であり、より好ましくは、2,500～150,000であり、さらに好ましくは、5,000～50,000である。

[0097] 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質量%以上であることが好ましく、溶液の保存安定性の点からは10質量%以下とすることが好ましい。特に好ましい重合体の濃度は、2～8質量%である。

[0098] 本発明の液晶配向剤に含有される有機溶媒は、重合体成分が均一に溶解するものであれば特に限定されない。具体例を挙げるならば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、γ-ブチロラクトン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。また、単独では重合体成分を均一に溶解できない溶媒であっても、重合体が析出しない範囲であれば、上記の有機溶媒に混合してもよい。

[0099] 本発明の液晶配向剤は、重合体成分を溶解させるための有機溶媒の他に、液晶配向剤を基板へ塗布する際の塗膜均一性を向上させるための溶媒を含有してもよい。かかる溶媒は、一般的に上記有機溶媒よりも低表面張力の溶媒が用いられる。具体例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、

エチレングリコール、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール、１－ブトキシ－２－プロパノール、１－フェノキシ－２－プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート、プロピレングリコール－１－モノエチルエーテル－２－アセテート、ブチルセロソルブアセテート、ジプロピレングリコール、２－（２－エトキシプロポキシ）プロパノール、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等が挙げられる。これらの溶媒は２種以上を併用してもよい。

[0100] 本発明の液晶配向剤には、上記の他、特定重合体以外の重合体、液晶配向膜の誘電率や導電性等の電気特性を変化させる目的の誘電体若しくは導電物質、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる目的のシランカップリング剤、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物、さらには塗膜を焼成する際にポリアミック酸のイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を添加してもよい。

[0101] <液晶配向膜・液晶表示素子>

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、窒化珪素基板とともに、アクリル基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることもできる。その際、液晶を駆動させるためのITO電極等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等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等の光を反射する材料も使用できる。

[0102] 液晶配向剤の塗布方法は、特に限定されないが、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等で行う方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スリットコート法、スピナー法又はスプレー法等があり、目的に応じてこ

れらを用いてもよい。

[0103] 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）型オーブン等の加熱手段により、溶媒を蒸発させて液晶配向膜とすることができる。本発明の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1～10分焼成し、その後、150～300℃で5～120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、5～300nmが好ましく、10～200nmがより好ましい。

[0104] 本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜を配向処理する方法は、光配向法が好適である。光配向法の好ましい例としては、前記液晶配向膜の表面に、一定方向に偏向された放射線を照射し、場合により、好ましくは、150～250℃の温度で加熱処理を行い、液晶配向性（液晶配向能ともいう）を付与する方法が挙げられる。放射線としては、100～800nmの波長を有する紫外線又は可視光線を用いることができる。なかでも、好ましくは100～400nm、より好ましくは、200～400nmの波長を有する紫外線である。

[0105] また、液晶配向性を改善するために、液晶配向膜が塗膜された基板を50～250℃で加熱しながら、放射線を照射してもよい。また、前記放射線の照射量は、1～10,000mJ/cm²が好ましい。なかでも、100～5,000mJ/cm²が好ましい。このようにして作製した液晶配向膜は、液晶分子を一定の方向に安定して配向させることができる。偏光された紫外線の消光比が高いほど、より高い異方性が付与できるため、好ましい。具体的には、直線に偏光された紫外線の消光比は、10：1以上が好ましく、20：1以上がより好ましい。

[0106] 更に、前記の方法で、偏光された放射線を照射した液晶配向膜に、水や溶媒を用いて、接触処理をすることもできる。上記接触処理に使用する溶媒としては、放射線の照射によって液晶配向膜から生成した分解物を溶解する溶

媒であれば、特に限定されるものではない。具体例としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、ブチルセロソルブ、乳酸エチル、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、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エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル又は酢酸シクロヘキシル等が挙げられる。なかでも、汎用性や溶媒の安全性の点から、水、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール又は乳酸エチルが好ましい。より好ましいのは、水、1-メトキシ-2-プロパノール又は乳酸エチルである。溶媒は、1種類でも、2種類以上組み合わせてもよい。

[0107] 上記の接触処理、すなわち、偏光された放射線を照射した液晶配向膜に水や溶媒を接触させる処理としては、浸漬処理や噴霧処理（スプレー処理ともいう）が挙げられる。これらの処理における処理時間は、放射線によって液晶配向膜から生成した分解物を効率的に溶解させる点から、10秒～1時間であることが好ましい。なかでも、1分～30分間浸漬処理をすることが好ましい。また、前記接触処理時の溶媒は、常温でも加温してもよいが、好ましくは、10～80℃である。なかでも、20～50℃が好ましい。加えて、分解物の溶解性の点から、必要に応じて、超音波処理等を行ってもよい。

[0108] 前記接触処理の後に、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン又はメチルエチルケトン等の低沸点溶媒によるすすぎ（リンスともいう）や液晶配向膜の焼成を行うことが好ましい。その際、リンスと焼成のどちらか一方を行っても、又は、両方を行ってもよい。焼成の温度は、150～300℃であることが好ましい。なかでも、180～250℃が好ましい。より好ましいのは、200～230℃である。また、焼成の時間は、10秒～30分が好ましい。なかでも、1～10分が好ましい。

[0109] 本発明の液晶配向膜は、IPS方式やFFS方式等の横電界方式の液晶表示素子の液晶配向膜として好適であり、特に、FFS方式の液晶表示素子の液晶配向膜として有用である。液晶表示素子は、本発明の液晶配向剤から得

られる液晶配向膜付きの基板を得た後、既知の方法で液晶セルを作製し、該液晶セルを使用して得られる。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) 等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。

[0110] 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。

[0111] 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を用いてもよい。次に、偏光板の設置を行う。具体的には、2枚の基板の液晶層とは反対側の面に一對の偏光板を貼り付ける。

[0112] 上記のようにして、本発明の液晶配向剤を用いることで、交流駆動による残像を抑制し、かつ、シール剤及び下地基板との密着性を両立する液晶配向膜を得ることができる。特に、偏光された放射線を照射して得られる液晶配向膜に対して有用である。

実施例

[0113] 以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下における化合物の略号及び各特性の測定方法は、次のとおりである。

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 : 1, 2-ビス (4-アミノフェノキシ) エタン

DA-2 : ビス (4-アミノフェノキシ) メタン

DA-3 : N-tert-ブトキシカルボニル-N-(2-(4-アミノフェニル)エチル)-N-(4-アミノベンジル)アミン

DA-4 : p-フェニレンジアミン

DA-5 : 下記式 (DA-5) 参照

DA-6 : 4, 4'-ジアミノジフェニルアミン

DA-7 : 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

DA-8 : 下記式 (DA-8) 参照

CA-1 : 下記式 (CA-1) 参照

CA-2 : 下記式 (CA-2) 参照

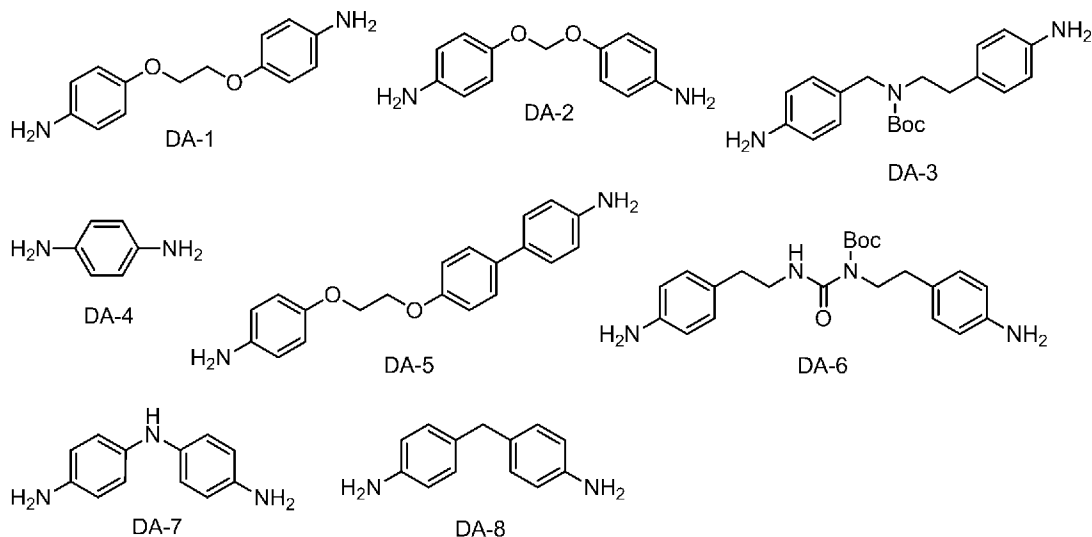
CA-3 : 下記式 (CA-3) 参照

CA-4 : 下記式 (CA-4) 参照

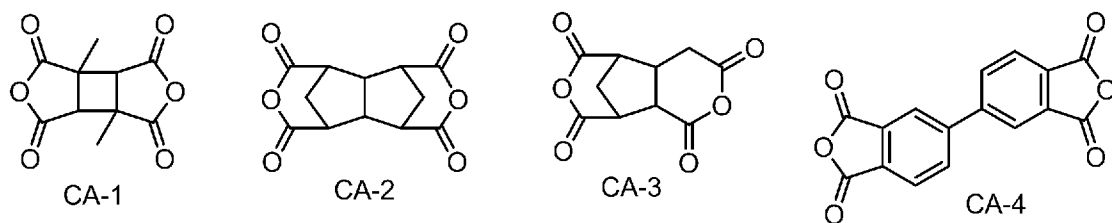
AD-1 : 下記式 (AD-1) 参照

[0114]

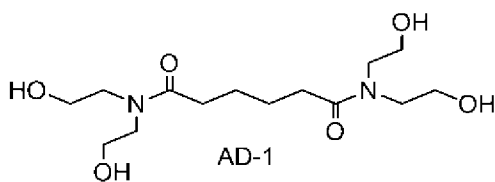
[化45]



[0115] [化46]



[0116] [化47]



[0117] [粘度]

溶液の粘度は、E型粘度計TVE-22H（東機産業社製）を用い、サンプル量1.1ml、コーンロータTE-1（1°34'、R24）、温度25℃で測定した。

[0118] [分子量]

分子量はGPC（常温ゲル浸透クロマトグラフィー）装置によって測定し、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド換算値として数平均分子量（Mnと重量平均分子量（Mw）を算出した。

GPC装置：Shodex社製（GPC-101）、カラム：Shodex

×社製（KD803、KD805の直列）、カラム温度：50℃、溶離液：N，N-ジメチルホルムアミド（添加剤として、臭化リチウム水和物（LiBr・H₂O）が30mmol/L、リン酸・無水結晶（オーリン酸）が30mmol/L、テトラヒドロフラン（THF）が10ml/L）、流速：1.0ml/分

[0119] 検量線作成用標準サンプル：東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサイド（重量平均分子量（M_w） 約900,000、150,000、100,000、30,000）、及び、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール（ピークトップ分子量（M_p）約12,000、4,000、1,000）。測定は、ピークが重なるのを避けるため、900,000、100,000、12,000、1,000の4種類を混合したサンプル、及び150,000、30,000、4,000の3種類を混合したサンプルの2サンプルを別々に測定した。

[0120] <イミド化率の測定>

ポリイミド粉末20mgをNMR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-d₆，0.05%TMS（テトラメチルシラン）混合品）（0.53ml）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。

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

[0121] 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、α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。

[0122] [液晶セルの作製]

フリンジフィールドスイッチング (Fringe Field Switching : FFS) モード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを作製する。始めに、電極付きの基板を準備した。基板は、30mm×50mmの大きさで、厚さが0.7mmのガラス基板である。基板上には第1層目として対向電極を構成する、ベタ状のパターンを備えたITO電極が形成されている。第1層目の対向電極の上には第2層目として、CVD法により成膜されたSiN（窒化珪素）膜が形成されている。第2層目のSiN膜の膜厚は500nmであり、層間絶縁膜として機能する。第2層目のSiN膜の上には、第3層目としてITO膜をパターニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置され、第1画素及び第2画素の2つの画素を形成している。各画素のサイズは、縦10mmで横約5mmである。このとき、第1層目の対向電極と第3層目の画素電極とは、第2層目のSiN膜の作用により電氣的に絶縁されている。

[0123] 第3層目の画素電極は、中央部分が屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成された櫛歯状の形状を有する。各電極要素の短手方向の幅は3 μ mであり、電極要素間の間隔は6 μ mである。各画素を形成する画素電極が、中央部分の屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成されているため、各画素の形状は長方形状ではなく、電極要素と同様に中央部分で屈曲する、太字のくの字に似た形状を備える。そして、各画素は、その中央の屈曲部分を境にして上下に分割され、屈曲部分の上側の第1領域と下側の第2領域を有する。

[0124] 各画素の第1領域と第2領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっている。すなわち、後述する液晶配向膜のラビング方向を基準とした場合、画素の第1領域では画素電極の電極要素が+10°の角度（時計回り）をなすように形成され、画素の第2領域では画素電極の電極要素が-10°の角度（時計回り）をなすように形成されている。すなわち、各画素の第1領域と第2領域とでは、画素電極と対

向電極ととの間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作（インプレーン・スイッチング）の方向が互いに逆方向となるように構成されている。

[0125] 次に、液晶配向剤を $1.0\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板と、裏面にITO膜が成膜されている高さ $4\ \mu\text{m}$ の柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピコート法により塗布した。 80°C のホットプレート上で5分間乾燥させた後、 230°C の熱風循環式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚 $100\ \text{nm}$ の塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して消光比 $10:1$ 以上の直線偏光した波長 $254\ \text{nm}$ の紫外線を照射した。この基板を、水及び有機溶媒から選ばれる少なくとも1種類の溶媒に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させ、 $150\sim 300^\circ\text{C}$ のホットプレート上で5分間加熱し、液晶配向膜付き基板を得た。上記、2枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が 0° になる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（メルク社製）を注入し、注入口を封止して、FFS駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを 110°C で1時間加熱し、一晩放置してから各評価に使用した。

[0126] [長期交流駆動による残像評価]

上記した残像評価に使用した液晶セルと同様の構造の液晶セルを準備した。この液晶セルを用い、 60°C の恒温環境下、周波数 $60\ \text{Hz}$ で $\pm 5\ \text{V}$ の交流電圧を120時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間をショートさせた状態にし、そのまま室温に一日放置した。

[0127] 放置の後、液晶セルを偏光軸が直交するように配置された2枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態でバックライトを点灯させておき、透過光の輝度が最も小さくなるように液晶セルの配置角度を調整した。そして、第1画素の第2領域が最も暗くなる角度から第1領域が最も暗くなる角度まで液晶セルを回転させたときの回転角度を角度 Δ として算出した。第2画素でも

同様に、第2領域と第1領域とを比較し同様の角度 Δ を算出した。

[0128] [鉛筆硬度の評価]

鉛筆硬度評価のサンプルは、以下のように作製した。30mm×40mmのITO基板に、スピンコート法により塗布にて液晶配向剤を塗布した。80℃のホットプレート上で2分間乾燥させた後、230℃の熱風循環式オーブンで14分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面にラビングや偏光紫外線照射等の配向処理を施し、液晶配向膜付き基板を得た。この基板を、水及び有機溶媒から選ばれる少なくとも1種類の溶媒に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させ、150℃～300℃のホットプレート上で14分間加熱し、液晶配向膜付き基板を得た。この基板を鉛筆硬度試験法（JIS K5400）で測定した。

[0129] [密着性の評価]

密着性評価のサンプルは、以下のように作製した。30mm×40mmのITO基板に、スピンコート法により液晶配向剤を塗布した。80℃のホットプレート上で2分間乾燥させた後、230℃の熱風循環式オーブンで14分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面にラビングや偏光紫外線照射等の配向処理を施し、液晶配向膜付き基板を得た。この基板を、水及び有機溶媒から選ばれる少なくとも1種類の溶媒に3分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させ、150℃～300℃のホットプレート上で14分間加熱し、液晶配向膜付き基板を得た。

[0130] このようにして得られた2枚の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜面上に4 μ mビーズスペーサーを塗布した後、シール剤（協立化学製XN-1500T）を滴下した。次いで、他方の基板の液晶配向膜面を内側にし、基板の重なり幅が1cmになるように、貼り合わせを行った。その際、貼り合わせ後のシール剤の直径が3mmとなるようにシール剤滴下量を調整した。貼り合わせた2枚の基板をクリップにて固定した後、150℃1時間熱硬化させて、密着性評価用のサンプルを作製した。その後、サンプル基板を島津製作所製の卓上形精密万能試験機AGS-X500Nにて、上下基板の端の

部分を固定した後、基板中央部の上部から押し込みを行い、剥離する際の圧力（N）を測定した。

[0131] <合成例 1>

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、DA-1を2.78g（11.4mmol）、DA-2を3.50g（15.2mmol）、DA-3を3.89g（11.4mmol）を取り、NMPを46.3g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-1を6.64g（29.6mmol）、CA-2を1.42g（5.70mmol）添加し、更に固形分濃度が18質量%になるようにNMPを36.8g加え、40℃で24時間攪拌してポリアミック酸溶液（A）（粘度：850mPa・s）を得た。ポリアミック酸の分子量は、 $M_n = 15500$ 、 $M_w = 36500$ であった。

[0132] <合成例 2～12>

下記表1に示す、ジアミン成分、テトラカルボン酸成分、及びNMPを使用し、それぞれ、反応温度、固形分濃度、合成例1と同様に実施することにより、下記表1に示すポリアミック酸溶液（B）～（L）を得た。また、得られたポリアミック酸の粘度、及び分子量は、下記表1に示す。

[0133]

[表1]

合成例	重合体	テトラカルボン酸成分				ジアミン成分								添加NMP (g)	反応温 度	固形分濃度 (%)	粘度 (mPa·s)	分子量 Mn/Mw
		CA-1	CA-2	CA-3	CA-4	DA-1	DA-2	DA-3	DA-4	DA-5	DA-6	DA-7	DA-8					
合成例1	ポリアミン酸溶液(A)	6.64g (29.6mmol)	1.42g (5.70mmol)			2.78g (11.4mmol)	3.50g (15.2mmol)	3.89g (11.4mmol)						46.3+38.8	40	18	830	15500/36500
合成例2	ポリアミン酸溶液(B)	6.85g (30.6mmol)	1.43g (5.70mmol)			4.64g (19.0mmol)	1.75g (7.60mmol)	3.89g (11.4mmol)						46.8+37.7	40	18	760	13800/33000
合成例3	ポリアミン酸溶液(C)	11.38g (50.6mmol)	2.44g (9.75mmol)			4.76g (19.5mmol)		4.44g (13.0mmol)	1.41g (13.0mmol)	6.25g (19.5mmol)				121.6+52.1	40	15	549	11500/27600
合成例4	ポリアミン酸溶液(D)	4.32g (19.3mmol)	0.938g (3.75mmol)			4.89g (20.0mmol)					1.99g (4.99mmol)			39.0+50.0	40	12	220	9980/26400
合成例5	ポリアミン酸溶液(E)		4.13g (18.5mmol)		4.56g (15.5mmol)								1.31g (6.61mmol)	48.2+38.3	70	15	932	14400/40000
合成例6	ポリアミン酸溶液(F)	4.60g (20.5mmol)		0.976g (3.90mmol)		3.18g (13.0mmol)		4.44g (13.0mmol)						43.1+53.6	40	12	135	10300/28900
合成例7	ポリアミン酸溶液(G)	4.60g (20.5mmol)		0.874g (3.90mmol)		3.18g (13.0mmol)		4.44g (13.0mmol)						43.1+52.9	40	12	160	11300/30600
合成例8	ポリアミン酸溶液(H)	7.92g (35.3mmol)				2.78g (11.4mmol)	3.50g (15.2mmol)	3.89g (11.4mmol)						46.4+36.1	40	18	690	8800/21500
合成例9	ポリアミン酸溶液(I)	7.92g (35.3mmol)				4.64g (19.0mmol)	1.75g (7.60mmol)	3.89g (11.4mmol)						46.8+36.1	40	18	715	9500/24000
合成例10	ポリアミン酸溶液(J)	171g (764mmol)				58.6g (240mmol)		54.6g (160mmol)	17.3g (160mmol)	76.9g (240mmol)				194.4+83.3	40	12	426	12400/33000
合成例11	ポリアミン酸溶液(K)	5.36g (23.9mmol)				5.08g (20.8mmol)					2.07g (5.19mmol)			82.6+9.18	40	12	218	8130/23600
合成例12	ポリアミン酸溶液(L)	7.46g (34.6mmol)				4.40g (18.0mmol)		5.65g (18.0mmol)						42.3+17.9	40	18	820	10500/20900

[0134] <合成例 1 3>

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの 100 ml 四つ口フラスコに得られたポリアミック酸溶液 (A) を 30 g 取り、NMP を 15.0 g 加え、30 分攪拌した。得られたポリアミック酸溶液に、無水酢酸を 3.32 g、ピリジンを 0.43 g 加えて、55℃で3時間加熱し、化学イミド化を行った。得られた反応液を 213 ml のメタノールに攪拌しながら投入し、析出した沈殿物をろ取り、続いて、213 ml のメタノールで3回洗浄した。得られた樹脂粉末を 60℃で12時間乾燥することで、ポリイミド樹脂粉末 (A) を得た。このポリイミド樹脂粉末のイミド化率は 65% であり、 $M_n = 6800$ 、 $M_w = 12000$ であった。

[0135] <合成例 1 4 ~ 2 3>

下記表 2 に示す、ポリアミック酸溶液、NMP、無水酢酸、ピリジン、及びメタノールを使用した以外は、合成例 1 3 と同様に実施することにより、下記表 2 に示すポリイミド樹脂粉末 (B) ~ (K) を得た。

[0136] [表2]

	重合体	ポリアミック酸溶液	添加NMP (g)	濃度 (%)	イミド化条件			使用メタノール (ml)	Mn./Mw.
					無水酢酸 (g)	ピリジン (g)	イミド化率		
合成例 13	ポリイミド樹脂粉末(A)	ポリアミック酸溶液(A) 30.0g	15.0	12	3.32	0.43	65%	213	6800/12000
合成例 14	ポリイミド樹脂粉末(B)	ポリアミック酸溶液(B) 50.0g	25.0	12	5.55	0.72	68%	356	7000/12300
合成例 15	ポリイミド樹脂粉末(C)	ポリアミック酸溶液(C) 67.0g	33.5	10	5.8	1.5	62%	472	12200/30600
合成例 16	ポリイミド樹脂粉末(D)	ポリアミック酸溶液(D) 80g	26.7	9	5.84	3.02	63%	506	9300/20000
合成例 17	ポリイミド樹脂粉末(E)	ポリアミック酸溶液(F) 30.0g	15.0	8	1.96	0.72	65%	209	7200/14000
合成例 18	ポリイミド樹脂粉末(F)	ポリアミック酸溶液(G) 30.0g	15.0	8	1.98	0.51	70%	142	8600/15600
合成例 19	ポリイミド樹脂粉末(G)	ポリアミック酸溶液(H) 15.0g	37.5	8	3.41	0.88	69%	248	5700/11300
合成例 20	ポリイミド樹脂粉末(H)	ポリアミック酸溶液(I) 15.0g	37.5	8	3.39	0.88	67%	248	5700/11200
合成例 21	ポリイミド樹脂粉末(I)	ポリアミック酸溶液(J) 2250g	750	9	171	35.4	66%	14028	11000/28000
合成例 22	ポリイミド樹脂粉末(J)	ポリアミック酸溶液(K) 80g	26.7	9	5.89	1.52	70%	499	7400/16300
合成例 23	ポリイミド樹脂粉末(K)	ポリアミック酸溶液(L) 15.0g	15.0	12	3.32	0.42	70%	148	7100/12500

[0137] <合成例 2 4 ~ 2 8>

下記表 1 - 2 に示す、ジアミン成分、テトラカルボン酸成分、及び NMP を使用し、それぞれ、反応温度、固形分濃度、合成例 1 と同様に実施することにより、下記表 1 - 2 に示すポリアミック酸溶液 (M) ~ (Q) を得た。ま

た、得られたポリアミック酸の粘度、及び分子量は、下記表 1 - 2 に示す。

[0138]

[表1-2]

	重合体	テトラカルボン酸成分				ジアミン成分				添加NMP (g)	反応温度 (°C)	固形分濃 度 (%)	粘度 (mPa·s)	分子量 Mn./Mw.
		CA-1	CA-2	CA-4	DA-1	DA-2	DA-3	DA-6						
合成例24	ポリアミンク酸溶液(M)	7.24g (32.3mmol)	0.95g (3.80mmol)	-	4.64g (19.0mmol)	1.75g (7.60mmol)	3.89g (11.4mmol)	-	51.1+33.0	40	18	937	10200/26800	
合成例25	ポリアミンク酸溶液(N)	-	1.50g (6.00mmol)	6.73g (22.9mmol)	-	6.91g (30.0mmol)	-	-	73.0+12.9	25	15	753	14100/36700	
合成例26	ポリアミンク酸溶液(O)	4.29g (19.1mmol)	0.938g (3.75mmol)	-	4.89g (20.0mmol)	-	1.71g (5.01mmol)	-	42.7+44.0	40	12	196	9750/25800	
合成例27	ポリアミンク酸溶液(P)	4.27g (19.0mmol)	0.938g (3.75mmol)	-	5.19g (21.2mmol)	-	1.28g (3.75mmol)	-	42.0+43.7	40	12	191	9400/23200	
合成例28	ポリアミンク酸溶液(Q)	6.39g (28.5mmol)	0.876g (3.50mmol)	-	6.84g (28.0mmol)	-	-	2.78g (6.98mmol)	59.6+64.4	40	12	196	9730/26200	

[0139] <合成例 29～31>

表 2 に示す、ポリアミック酸溶液、NMP、無水酢酸、ピリジン、及びメタノールを使用した以外は、合成例 13 と同様に実施することにより、下記表 2-2 に示すポリイミド樹脂粉末 (M) ～ (Q) を得た。

[0140] [表2-2]

	重合体	ポリアミック酸溶液	添加NMP (g)	濃度 (%)	イミド化条件			使用メタノール (ml)	Mn/Mw
					無水酢酸 (g)	ピリジン (g)	イミド化率		
合成例29	ポリイミド樹脂粉末(M)	ポリアミック酸溶液(M) 60.0g	30.0	12	6.80	1.77	70%	296	7200/14300
合成例30	ポリイミド樹脂粉末(O)	ポリアミック酸溶液(O) 60.0g	20.0	9	4.55	2.40	64%	261	8400/19500
合成例30	ポリイミド樹脂粉末(P)	ポリアミック酸溶液(P) 60.0g	20.0	9	4.70	2.42	63%	261	8200/18900
合成例31	ポリイミド樹脂粉末(Q)	ポリアミック酸溶液(Q) 60.0g	20.0	9	4.55	2.35	68%	261	8800/20200

[0141] <実施例 1>

合成例 1 で得られた 18 質量%のポリアミック酸溶液 (A) 10.00 g を 100 ml 三角フラスコに取り、NMP 14.00 g、BCS 6.00 g を加え、25℃にて8時間混合して、液晶配向剤 (1) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0142] <実施例 2>

合成例 13 で得られたポリイミド樹脂粉末 (A) 1.80 g を 100 ml 三角フラスコに取り、固形分濃度が 15% になるように NMP を 10.2 g 加え、70℃で24時間攪拌し溶解させてポリイミド溶液 (K) を得た。このポリイミド溶液に AD-1 を 0.09 g、NMP を 2.90 g、GBL を 9.00 g、BCS を 6.00 g 添加し、室温で3時間攪拌し、液晶配向剤 (2) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0143] <実施例 3～5>

ポリイミド樹脂粉末 (A) の代わりに、ポリイミド樹脂粉末 (B) ～ (D) を用いた以外は、実施例 2 と同様に実施することで、液晶配向剤 (3) ～ (5) を得た。

[0144] <実施例 6>

実施例 5 で得られた 15 質量%のポリイミド溶液 (D) 5.50 g と 15 質量%のポリアミック酸溶液 (E) 5.50 g を 100 ml 三角フラスコに取り、AD-1 を 0.83 g、NMP を 4.82 g、GBL を 7.35 g、BCS を 6.00 g 添加して室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 (6) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0145] <実施例 7 ~ 8>

ポリイミド樹脂粉末 (A) の代わりに、ポリイミド樹脂粉末 (E) ~ (F) を用いた以外は、実施例 2 と同様に実施することで、液晶配向剤 (7) ~ (8) を得た。

[0146] <比較例 1>

ポリアミック酸溶液 (A) の代わりに、ポリアミック酸溶液 (H) を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施することで、液晶配向剤 (9) を得た。

[0147] <比較例 2 ~ 6>

ポリイミド樹脂粉末 (A) の代わりに、ポリイミド樹脂粉末 (G) ~ (K) を用いた以外は、実施例 2 と同様に実施することで、液晶配向剤 (10) ~ (14) を得た。

[0148] <実施例 9>

実施例 1 で得られた液晶配向剤 (1) を 1.0 μm 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と裏面に ITO 膜が成膜されている高さ 4 μm の柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピンコート法により塗布した。80℃のホットプレート上で 5 分間乾燥させた後、230℃の熱風循環式オーブンで 20 分間焼成を行い、膜厚 100 nm の塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して消光比 26 : 1 の直線偏光した波長 254 nm の紫外線を 0.25 J / cm^2 照射した。この基板を、純水 : 2-プロパノール = 1 / 1 の混合溶液に 3 分間浸漬させ、次いで純水に 1 分間浸漬させ、230℃のホットプレート上で 14 分間乾燥させて、液晶配向膜付き基板を得

た。

[0149] 得られた上記2枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が 0° になる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（メルク社製）を注入し、注入口を封止して、FFS駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを 110°C で1時間加熱し、一晩放置して、長期交流駆動による残像評価を実施した。長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、 0.20 であった。

[0150] <実施例10～16、比較例7～12>

液晶配向剤（1）の代わりに、それぞれ、表3に示した液晶配向剤を用い、また、紫外線の照射量、及び浸漬溶液を表3に示したものにした以外は、実施例9と同様の方法でFFS駆動液晶セルを作製し、長期交流駆動による残像評価を実施した。それぞれにおける長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値を、表3に示す。

[0151]

[表3]

	液晶配向剤	紫外線照射 (J/cm ²)	浸漬溶液	液晶セルの 角度Δ値 (度)
実施例 9	(1)	0.25	純水/2-プロパノール = 1/1	0.2
実施例 10	(2)	0.2	純水/2-プロパノール = 1/1	0.07
実施例 11	(3)	0.25	純水/2-プロパノール = 1/1	0.05
実施例 12	(4)	0.4	なし	0.06
実施例 13	(5)	0.25	エチルラクテート	0.1
実施例 14	(6)	0.25	エチルラクテート	0.07
実施例 15	(7)	0.35	純水/2-プロパノール = 1/1	0.08
実施例 16	(8)	0.35	純水/2-プロパノール = 1/1	0.1
比較例 7	(9)	0.25	純水/2-プロパノール = 1/1	0.35
比較例 8	(10)	0.2	純水/2-プロパノール = 1/1	0.16
比較例 9	(11)	0.25	純水/2-プロパノール = 1/1	0.1
比較例 10	(12)	0.4	なし	0.13
比較例 11	(13)	0.25	エチルラクテート	0.12
比較例 12	(14)	0.35	純水/2-プロパノール = 1/1	0.15

[0152] <実施例 17>

上記の液晶配向剤(1)を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と裏面にITO膜が成膜されている高さ4μmの柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピンコート法により塗布した。80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、230℃の熱風循環式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して消光比26:1の直線偏光した波長254nmの紫外線を0.25J/cm²照射した後、純水:2-プロパノール=1/1の混合溶液に5分間浸漬させ、次いで純水に1分間浸漬させた230℃のホットプレート上で14分間加熱して、液晶配向膜付き基板を得た。この基板を鉛筆硬度試験法(JIS K5400)で測定した結果、3Hであった。

[0153] <実施例 18~25、比較例 13~18>

液晶配向剤(1)の代わりに、それぞれ、表4に示した液晶配向剤を用い

、また、紫外線の照射量、及び浸漬溶液を表4に示したものにした以外は、実施例17と同様にして鉛筆硬度試験用のサンプルをそれぞれ作製した。それぞれの鉛筆硬度試験の評価を行った結果を、表4に示す。

[0154] [表4]

	液晶配向剤	紫外線照射 (J/cm ²)	浸漬溶液	鉛筆硬度試験 評価
実施例18	(1)	0.25	純水/2-プロパノール = 1 / 1	3H
実施例19	(2)	0.2	純水/2-プロパノール = 1 / 1	2H
実施例20	(3)	0.25	純水/2-プロパノール = 1 / 1	4H
実施例21	(4)	0.4	なし	2H
実施例22	(5)	0.25	エチルラクテート	2H
実施例23	(6)	0.25	エチルラクテート	4H
実施例24	(7)	0.35	純水/2-プロパノール = 1 / 1	2H
実施例25	(8)	0.35	純水/2-プロパノール = 1 / 1	3H
比較例13	(9)	0.25	純水/2-プロパノール = 1 / 1	H
比較例14	(10)	0.2	純水/2-プロパノール = 1 / 1	H
比較例15	(11)	0.25	純水/2-プロパノール = 1 / 1	3H
比較例16	(12)	0.4	なし	H<
比較例17	(13)	0.25	エチルラクテート	H
比較例18	(14)	0.35	純水/2-プロパノール = 1 / 1	H<

[0155] <実施例26>

実施例1で得られた液晶配向剤(1)を1.0μmのフィルターで濾過した後、30mm×40mmのITO基板に、スピンコート法により塗布した。80℃のホットプレート上で2分間乾燥させた後、230℃の熱風循環式オーブンで14分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面にロール径120mmのラビング装置を用いて、ロール回転数300rpm、ロール進行速度20mm/sec、押し込み量0.1mmの条件で、レーヨン布でラビング処理して、純水に1分間浸漬させて超音波洗浄し、80℃の熱循環オーブンで乾燥させ、液晶配向膜付き基板を得た。

[0156] このようにして得られた2枚の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜面

上に4 μm ビーズスパーサーを塗布した後、シール剤（協立化学製XN-1500T）を滴下した。次いで、他方の基板の液晶配向膜面を内側にし、基板の重なり幅が1 cmになるように、貼り合わせを行った。その際、貼り合わせ後のシール剤の直径が3 mmとなるようにシール剤滴下量を調整した。貼り合わせた2枚の基板をクリップにて固定した後、150℃1時間熱硬化させて、密着性評価用のサンプルを作製した。密着性の評価を行った結果、剥離する際の強度は、20 Nであった。

[0157] <実施例27～33、比較例19～24>

液晶配向剤（1）の代わりに、それぞれ、表5に示した液晶配向剤を用い、また、紫外線の照射量、及び浸漬溶液を表5に示したものにした以外は、実施例26と同様の方法で密着性評価用のサンプルを作製した。密着性の評価を行った結果を、表5に示す。

[0158] [表5]

	液晶配向剤	紫外線照射 (J/cm ²)	浸漬溶液	密着強度 [N]
実施例26	(1)	0.25	純水/2-プロパノール = 1/1	20
実施例27	(2)	0.2	純水/2-プロパノール = 1/1	15
実施例28	(3)	0.25	純水/2-プロパノール = 1/1	13
実施例29	(4)	0.4	なし	18
実施例30	(5)	0.25	エチルラクテート	16
実施例31	(6)	0.25	エチルラクテート	24
実施例32	(7)	0.35	純水/2-プロパノール = 1/1	16
実施例33	(8)	0.35	純水/2-プロパノール = 1/1	12
比較例19	(9)	0.25	純水/2-プロパノール = 1/1	15
比較例20	(10)	0.2	純水/2-プロパノール = 1/1	8
比較例21	(11)	0.25	純水/2-プロパノール = 1/1	6
比較例22	(12)	0.4	なし	8
比較例23	(13)	0.25	エチルラクテート	9
比較例24	(14)	0.35	純水/2-プロパノール = 1/1	8

[0159] <実施例34>

合成例 29 で得られたポリイミド樹脂粉末 (M) 1.80 g を 100 ml 三角フラスコに取り、固形分濃度が 15 % になるように NMP を 10.2 g 加え、70℃で 24 時間攪拌し溶解させてポリイミド溶液 (M) を得た。このポリイミド溶液に AD-1 を 0.09 g、NMP を 2.90 g、GBL を 9.00 g、BCS を 6.00 g 添加し、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 (15) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0160] <実施例 35>

実施例 34 と同様にして得られた 15 質量%のポリイミド溶液 (M) 6.00 g と合成例 25 で得られた 15 質量%のポリアミック酸溶液 (N) 6.00 g を 100 ml 三角フラスコに取り、AD-1 を 0.09 g、NMP を 2.90 g、GBL を 9.00 g、BCS を 6.00 g 添加して室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 (16) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0161] <実施例 36>

合成例 30 で得られたポリイミド樹脂粉末 (O) 1.80 g を 100 ml 三角フラスコに取り、固形分濃度が 15 % になるように NMP を 10.2 g 加え、70℃で 24 時間攪拌し溶解させてポリイミド溶液 (O) を得た。このポリイミド溶液に AD-1 を 0.09 g、NMP を 2.90 g、GBL を 9.00 g、BCS を 6.00 g 添加し、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 (17) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0162] <実施例 37>

実施例 36 と同様にして得られた 15 質量%のポリイミド溶液 (O) 6.00 g と合成例 5 で得られた 15 質量%のポリアミック酸溶液 (E) 6.00 g を 100 ml 三角フラスコに取り、AD-1 を 0.09 g、NMP を 2.90 g、GBL を 9.00 g、BCS を 6.00 g 添加して室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 (18) を得た。この液晶配向剤に、濁りや析出等の異

常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0163] <実施例 38～39>

ポリイミド樹脂粉末 (M) の代わりに、ポリイミド樹脂粉末 (Q) ～ (P) を用いた以外は、実施例 34 と同様に実施することで、液晶配向剤 (19) ～ (20) を得た。

[0164] <実施例 40～45>

液晶配向剤 (1) の代わりに、それぞれ、表 3-2 に示した液晶配向剤を用い、また、紫外線の照射量、及び浸漬溶液を表 3-2 に示したもの以外は、実施例 9 と同様の方法で FFS 駆動液晶セルを作製し、長期交流駆動による残像評価を実施した。それぞれにおける長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値を、表 3-2 に示す。

[0165] [表3-2]

	液晶配向剤	紫外線照射 (J/cm ²)	浸漬溶液	液晶セルの 角度 Δ 値 (度)
実施例 40	(15)	0.25	純水 / 2-プロパノール = 1 / 1	0.06
実施例 41	(16)	0.25	純水 / 2-プロパノール = 1 / 1	0.1
実施例 42	(17)	0.25	エチルラクテート	0.09
実施例 43	(18)	0.25	エチルラクテート	0.06
実施例 44	(19)	0.25	エチルラクテート	0.06
実施例 45	(20)	0.25	エチルラクテート	0.06

[0166] <実施例 46～51>

液晶配向剤 (1) の代わりに、それぞれ、表 4-2 に示した液晶配向剤を用い、また、紫外線の照射量、及び浸漬溶液を表 4-2 に示したものにした以外は、実施例 17 と同様にして鉛筆硬度試験用のサンプルをそれぞれ作製した。それぞれの鉛筆硬度試験の評価を行った結果を、表 4-2 に示す。

[0167]

[表4-2]

	液晶配向剤	紫外線照射 (J/cm ²)	浸漬溶液	鉛筆硬度試験 評価
実施例 4 6	(15)	0.25	純水／2-プロパノール = 1／1	4H
実施例 4 7	(16)	0.25	純水／2-プロパノール = 1／1	4H
実施例 4 8	(17)	0.25	エチルラクトート	2H
実施例 4 9	(18)	0.25	エチルラクトート	4H
実施例 5 0	(19)	0.25	エチルラクトート	2H
実施例 5 1	(20)	0.25	エチルラクトート	2H

[0168] <実施例 5 2 ～ 5 7>

液晶配向剤（１）の代わりに、それぞれ、表５－２に示した液晶配向剤を用い、また、紫外線の照射量、及び浸漬溶液を表５－２に示したものにした以外は、実施例２６と同様の方法で密着性評価用のサンプルを作製した。密着性の評価を行った結果を、表５－２に示す。

[0169] [表5-2]

	液晶配向剤	紫外線照射 (J/cm ²)	浸漬溶液	密着強度 [N]
実施例 5 2	(15)	0.25	純水／2-プロパノール = 1／1	13
実施例 5 3	(16)	0.25	純水／2-プロパノール = 1／1	20
実施例 5 4	(17)	0.25	エチルラクトート	17
実施例 5 5	(18)	0.25	エチルラクトート	23
実施例 5 6	(19)	0.25	エチルラクトート	16
実施例 5 7	(20)	0.25	エチルラクトート	15

産業上の利用可能性

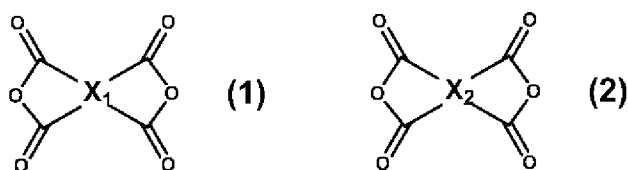
[0170] 本発明の液晶配向剤により、良好な残像特性に加え、高い膜硬度とシール密着性を有する液晶配向膜を得ることができる。よって、本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、液晶パネル製造における歩留りが高く、かつIPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子において発生する交流駆動による残像を低減することができ、残像特性に優れたIPS駆動方式やFFS駆動方式の液晶表示素子を得られる。そのため、高い表示品位が求められ

る液晶表示素子における利用が可能である。

請求の範囲

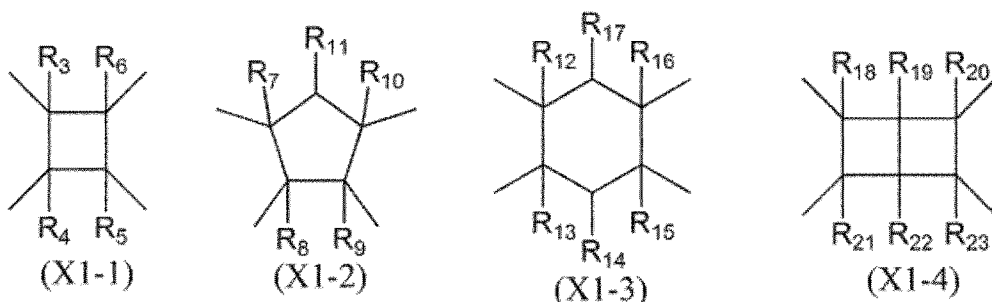
〔請求項1〕 下記式（1）で表されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種類と、下記式（2）で表されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種類と、を含有するテトラカルボン酸誘導体成分と、下記式（3）及び（4）から選ばれる少なくとも1種類のジアミンを含有するジアミン成分と、から得られるポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

〔化1〕



式中、 X_1 は下記式（X1-1）～（X1-4）から選ばれる構造であり、 X_2 は下記式（X2-1）～（X2-2）から選ばれる構造である。

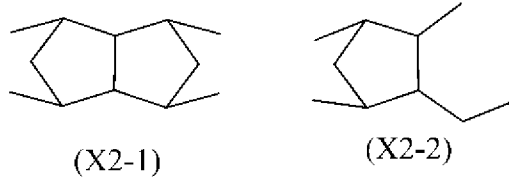
〔化2〕



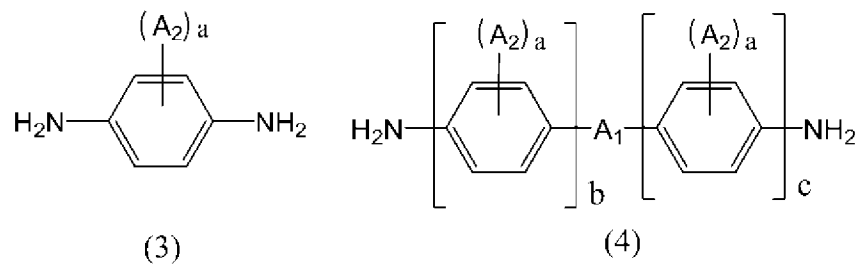
式中、 R_3 から R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数1～6の1価の有機基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも一つは水素原子以外である。 R_7 から R_{23} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6

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り、同一でも異なってもよい。

[化3]



[化4]

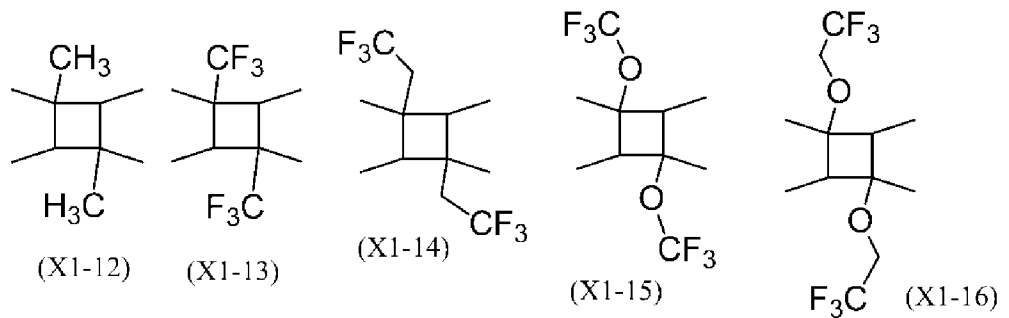


式中、 A_1 は単結合、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、又は炭素数 2 ～ 20 の 2 価の有機基であり、 A_2 は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基、ニトロ基、リン酸基、又は炭素数 1 ～ 20 の 1 価の有機基であり、 a は 1 ～ 4 の整数であり、 a が 2 以上の場合、 A_1 の構造は同一でも異なってもよい。 b 及び c はそれぞれ独立して 1 ～ 2 の整数である。

[請求項2] 前記式 (2) で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体の割合が、全テトラカルボン誘導体成分 1 モルに対して 1 ～ 30 モル %であることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶配向剤。

[請求項3] X_1 の構造が下記式 (X1-12) ～ (X1-16) から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の液晶配向剤。

[化5]

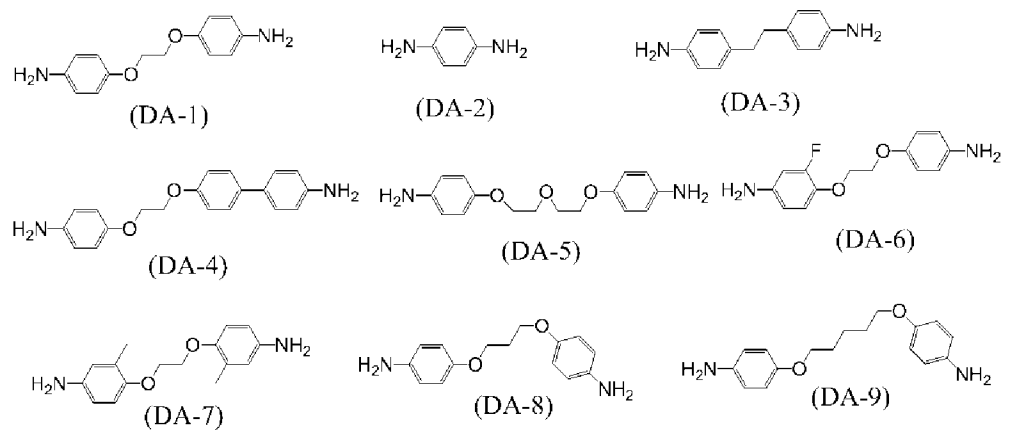


[請求項4] X_1 の構造が前記式(X1-12)であることを特徴とする請求項1から請求項3の何れか1項に記載の液晶配向剤。

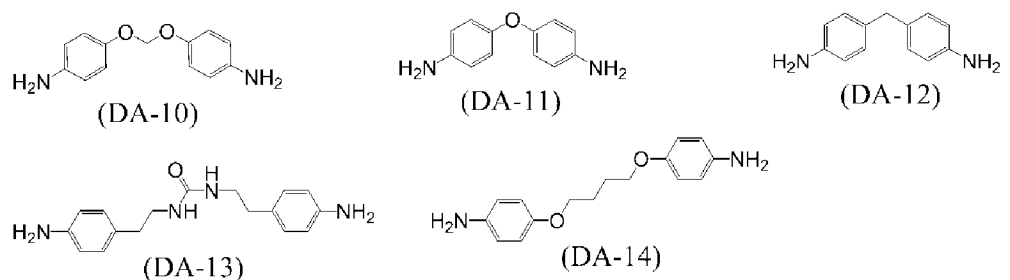
[請求項5] X_2 の構造が前記式(X2-1)で表されることを特徴とする請求項1から請求項4の何れか1項に記載の液晶配向剤。

[請求項6] ジアミン成分が下記式(DA-1)～(DA-20)から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1から請求項5の何れか1項に記載の液晶配向剤。

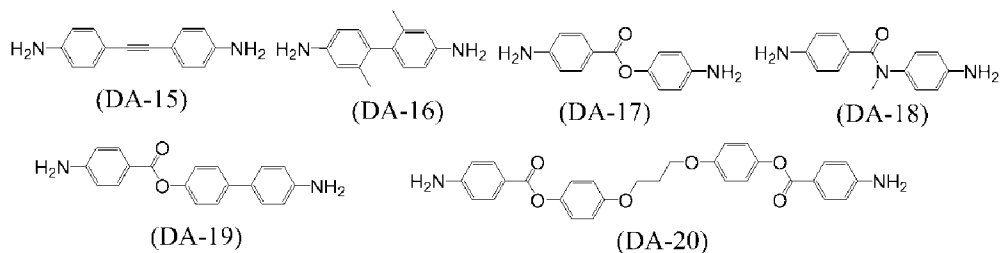
[化6]



[化7]



[化8]



[請求項7] 請求項1から請求項6の何れか1項に記載の液晶配向剤から得られることを特徴とする液晶配向膜。

[請求項8] 請求項7に記載の液晶配向膜を具備することを特徴とする液晶表示素子。

[請求項9] 前記液晶表示素子が、横電界で液晶を駆動するものであることを特徴とする請求項8に記載の液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02F1/1337 (2006.01) i, C08G73/10 (2006.01) i

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)

Int.Cl. 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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	CN 106190176 A (JNC CORPORATION) 07 December 2016, paragraphs [0565]-[0569], [0614]-[0665] & JP 2016-224415 A, paragraphs [0321]-[0324], [0358]-[0378]	1-9
X A	JP 2014-219656 A (JSR CORPORATION) 20 November 2014, paragraphs [0012]-[0015], [0057]-[0084] & CN 104099106 A	1-2, 5-9 3-4
X A	JP 2015-215462 A (JSR CORPORATION) 03 December 2015, paragraphs [0080], [0084]-[0111] & US 2015/0323837 A1, paragraphs [0140], [0149]-[0184] & CN 105093687 A	1, 6-9 2-5
X A	JP 2002-287136 A (MINOLTA CO., LTD.) 03 October 2002, paragraphs [0096], [0143]-[0146] (Family: none)	1, 6-8 2-5, 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

"T" 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
12 March 2018 (12.03.2018)

Date of mailing of the international search report
27 March 2018 (27.03.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
X	CN 106190176 A (JNC CORPORATION) 2016.12.07, 段落[0565]-[0569], [0614]-[0665] & JP 2016-224415 A, 段落[0321]-[0324], [0358]-[0378]	1-9
X A	JP 2014-219656 A (JSR株式会社) 2014.11.20, 段落[0012]-[0015], [0057]-[0084] & CN 104099106 A	1-2, 5-9 3-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

「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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.03.2018

国際調査報告の発送日

27.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岩村 貴

2 L

6007

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
X A	JP 2015-215462 A (J S R株式会社) 2015.12.03, 段落[0080], [0084]-[0111] & US 2015/0323837 A1, 段落[0140], [0149]-[0184] & CN 105093687 A	1, 6-9 2-5
X A	JP 2002-287136 A (ミノルタ株式会社) 2002.10.03, 段落[0096], [0143]-[0146] (ファミリーなし)	1, 6-8 2-5, 9