

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7613465号
(P7613465)

(45)発行日 令和7年1月15日(2025.1.15)

(24)登録日 令和7年1月6日(2025.1.6)

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

請求項の数 16 (全39頁)

(21)出願番号	特願2022-514451(P2022-514451)	(73)特許権者	000003986 日産化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(86)(22)出願日	令和3年4月2日(2021.4.2)	(74)代理人	110000095 弁理士法人T.S.パートナーズ
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/014272	(74)代理人	100082887 弁理士 小川 利春
(87)国際公開番号	WO2021/206003	(74)代理人	100181331 弁理士 金 鎮文
(87)国際公開日	令和3年10月14日(2021.10.14)	(74)代理人	100183597 弁理士 比企野 健
審査請求日	令和6年3月27日(2024.3.27)	(74)代理人	100161997 弁理士 横井 大一郎
(31)優先権主張番号	特願2020-71204(P2020-71204)	(72)発明者	仲井 崇 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産
(32)優先日	令和2年4月10日(2020.4.10)		最終頁に続く
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

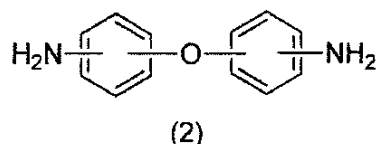
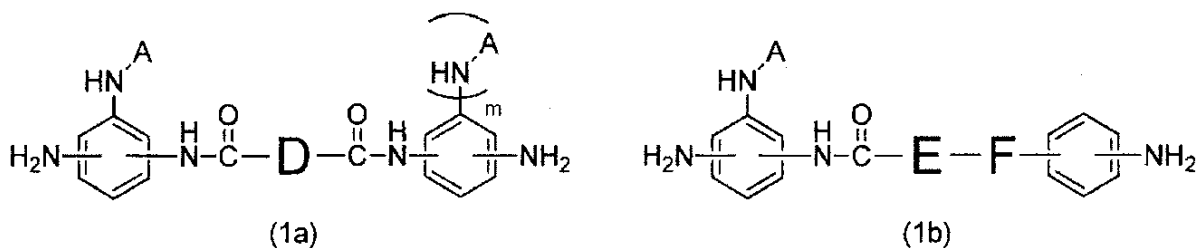
(54)【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分との反応物であるポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミド(A)を含有する液晶配向剤であり、テトラカルボン酸誘導体成分が、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体を含有し、ジアミン成分が、下記式(1a)~(1b)から選ばれる少なくとも1種以上のジアミンと下記式(2)で表されるジアミンとを含有する、液晶配向剤。

【化 1】



10

式中、Dは2価の炭素数1～20の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環を表し、Dは1つ以上の置換基を有していてもよい。Eは単結合、または、2価の炭素数1～20の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは複素環であり、Eは1つ以上の置換基を有していてもよい。Fは単結合、-O-、-OCO-、又は-COO-を表す。mは0又は1の整数である。Aは熱によって脱離し得る有機基を表す。両端のアミノ基を有するベンゼン環の水素原子は、1つ以上の置換基で置換されていてもよい。

20

【請求項 2】

前記式(2)のジアミンの含有量が、前記ジアミン成分に対して50～95モル%である、請求項1に記載の液晶配向剤。

【請求項 3】

前記式(1a)～(1b)から選ばれる少なくとも1種以上のジアミンの含有量が、前記ジアミン成分に対して5～50モル%である、請求項1又は2に記載の液晶配向剤。

【請求項 4】

1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体の含有量が、前記テトラカルボン酸誘導体成分に対して50～100モル%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

30

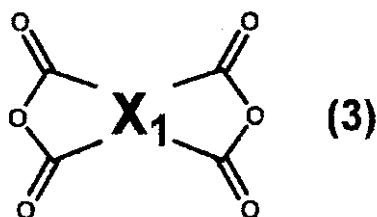
【請求項 5】

前記ポリイミド(A)のイミド化率が20～100%である請求項1～4のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【請求項 6】

前記テトラカルボン酸誘導体成分が、更に下記式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を少なくとも1種以上含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【化 2】

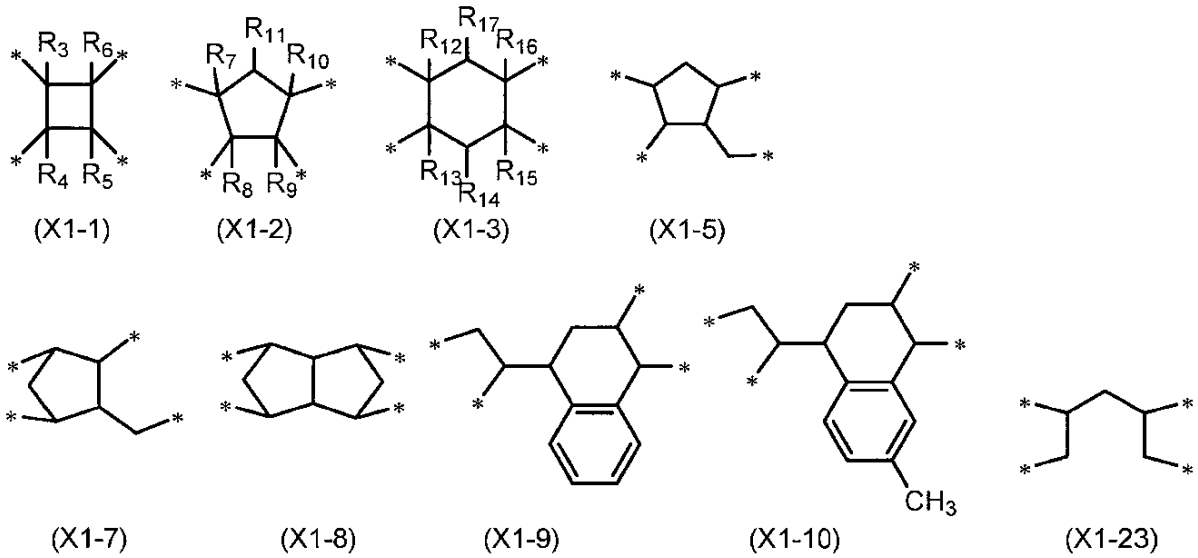


40

式中X₁は、下記の構造から選ばれる構造である。

50

【化3】

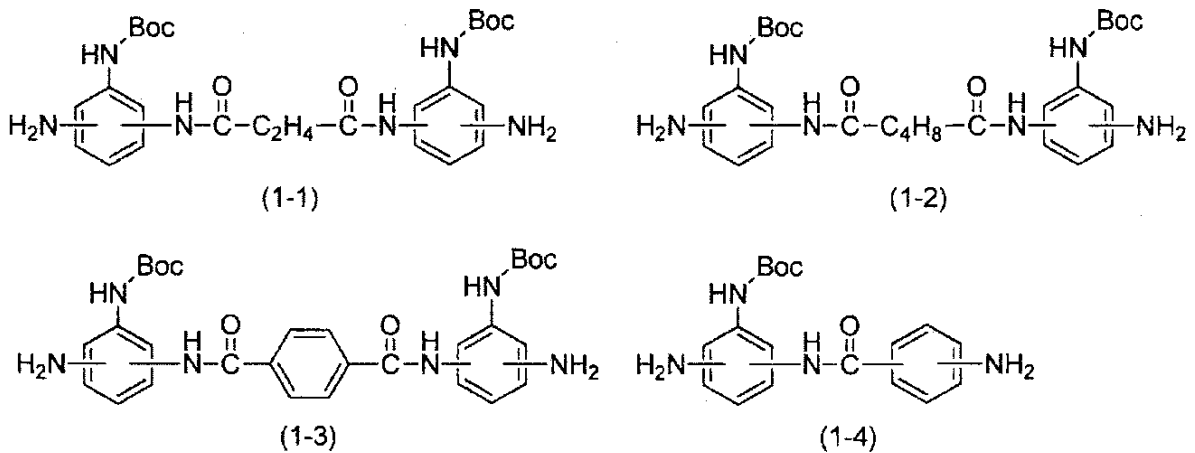


(R₃ ~ R₁₇は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1 ~ 6のアルキル基、炭素数2 ~ 6のアルケニル基、炭素数2 ~ 6のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数1 ~ 6の1価の有機基、又はフェニル基を表す。*は結合手を表す。

【請求項7】

前記式(1a) ~ (1b)から選ばれる少なくとも1種以上のジアミンが、下記式(1-1) ~ (1-4)から選ばれる少なくとも1種以上のジアミンである、請求項1 ~ 6のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【化4】



(Bocは、tert-ブトキシカルボニル基を表す。)

【請求項8】

前記ジアミン成分がさらに、分子内に下記式(iv)の構造を有するジアミン(4)を少なくとも1種以上含有する、請求項1 ~ 7のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

10

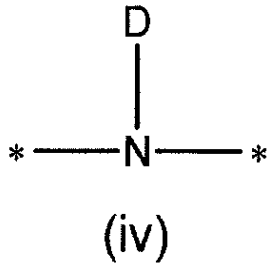
20

30

40

50

【化 5】



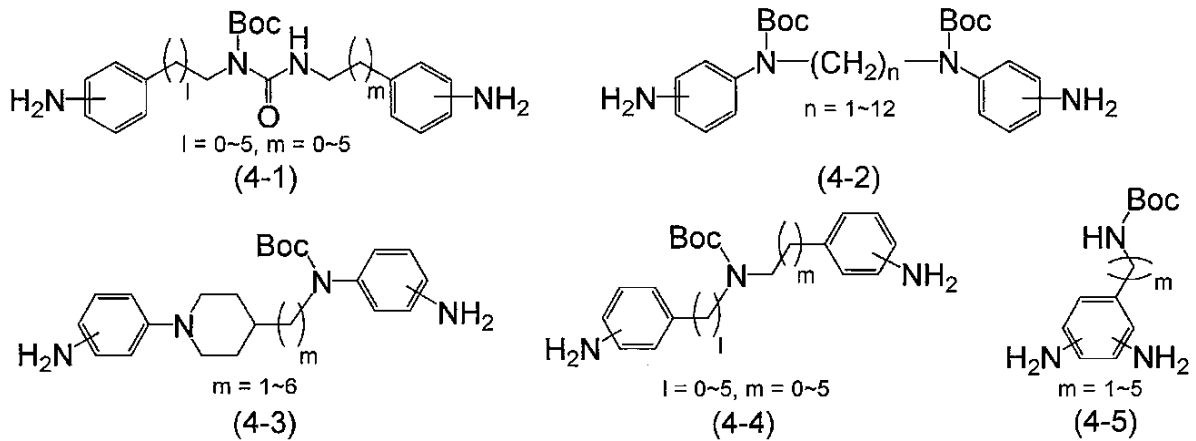
10

上記式 (iv) において、D は熱によって脱離し得る有機基である。* は結合手を表し、少なくとも一方は脂肪族炭化水素に結合する。

【請求項 9】

前記ジアミン (4) が、下記式 (4-1) ~ (4-5) で表される構造から選ばれるジアミンである、請求項 8 に記載の液晶配向剤。

【化 6】



20

Boc は tert - ブトキシカルボニル基を表す。

30

【請求項 10】

前記液晶配向剤が、更に、テトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分との反応物であるポリイミド前駆体 (B) を含有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

【請求項 11】

前記ポリイミド前駆体 (B) がポリアミック酸である、請求項 10 に記載の液晶配向剤。

【請求項 12】

前記ポリイミド前駆体 (B) を得るためのジアミン成分が、分子内にウレア結合、アミド結合、カルボキシ基及びヒドロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を有するジアミン (b1)、並びに窒素原子含有複素環、第二級アミノ基及び第三級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の窒素原子含有構造を有するジアミン (b2) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のジアミンを含有する、請求項 10 又は 11 に記載の液晶配向剤。

40

【請求項 13】

前記ポリイミド (A) 及び / 又はポリイミド前駆体 (B) が、末端修飾されたポリイミド及び / 又はポリイミド前駆体である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項 14】

前記液晶配向剤が、架橋性化合物及び / 又は密着助剤をさらに含有する、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項 15】

50

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

【請求項 16】

請求項 15 の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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

10

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

20

特に、プレチルト角に由来する色味の視野角依存性、いわゆるカラーシフトが問題として指摘されており、本問題を解決するため 1 度以下のプレチルト角を有する液晶配向膜が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平 9 - 188761 号公報

【文献】特開平 10 - 123532 号公報

【文献】国際公開 2019 - 082975 号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

IPS 駆動方式や FFS 駆動方式などの横電界方式の液晶表示素子においては、従来ポジ型液晶が用いられていたが、ネガ型液晶を用いることで、電極上部での透過損失を小さくし、コントラストを向上させることが可能であるため、ネガ型液晶を適用した液晶表示素子が最近検討されている。

しかし、本願発明者が検討した結果、液晶材料としてネガ型液晶を用いると、表示不良（線焼き付き）の発生率が高く、表示品位に優れた液晶表示素子を得ることができなくなることが分かった。

また、ポリイミド系液晶配向剤は、N - メチル - 2 - ピロリドンなどの吸湿性の高い有機極性溶媒が一般的に用いられている。したがって、上記有機溶媒を含むポリイミド系液晶配向剤から塗膜を得る場合、得られる膜が、塗布などを行う環境の影響を受けやすい傾向にあった。特に湿度が高い環境で塗布等を行うと、吸湿によってポリイミドの溶解性が下がり、ポリイミドが析出し、膜が白くなる（吸湿白化）問題があった。また、吸湿白化が起こった膜に対して乾燥や加熱を行っても、本来の液晶配向膜の特性が得られないという問題や、得られる膜に表面荒れが発生する問題が生じていた。

40

また、ポリイミド系液晶配向剤を使用してフレキソ印刷により塗膜を得る場合、フレキソ版上でポリイミド成分が析出し、印刷異物が発生する、又は、インクジェット装置の吐出ヘッド部でポリイミド成分が析出しヘッドの目詰まりを起こすなど、工程上不良につながることもあった。

50

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、上記事情に鑑み、1度以下のプレチルト角を有する液晶配向膜が得られると同時に、液晶材料としてネガ型液晶を用いた場合でも表示不良（線焼き付き）の発生率が低い液晶表示素子が得られる液晶配向剤を提供することにある。また、吸湿白化現象を抑制でき、塗膜を得る際にも異物や目詰まりなどを生じにくく、かつ、得られる膜は、表面荒れの発生が少なく、更には、乾燥や加熱を行っても、本来の液晶配向膜の特性を發揮することができる、液晶配向剤を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

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

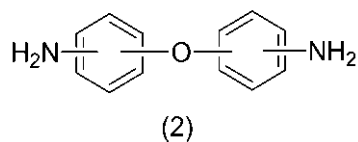
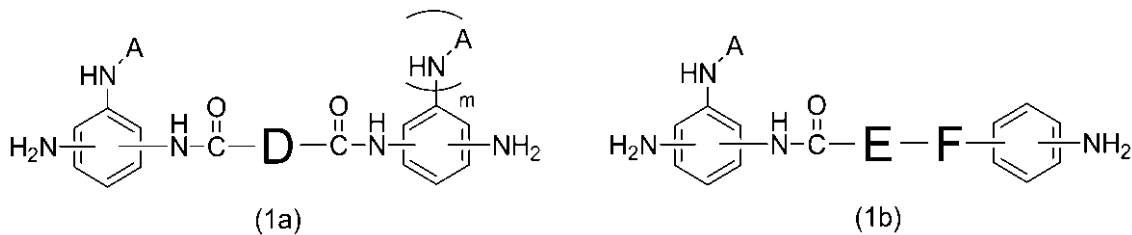
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

かくして、本発明は、上記の知見に基づくものであり、下記の要旨を有する。

テトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分との反応物であるポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミド(A)を含有する液晶配向剤であり、テトラカルボン酸誘導体成分が、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体を含有し、ジアミン成分が、下記式(1a)~(1b)から選ばれる少なくとも1種以上のジアミンと下記式(2)で表されるジアミンとを含有する、液晶配向剤。

【化1】



式中、Dは2価の炭素数1~20の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環を表し、Dは1つ以上の置換基を有していてもよい。Eは単結合、または、2価の炭素数1~20の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは複素環であり、Eは1つ以上の置換基を有していてもよい。Fは単結合、-O-、-OCO-、又は-COO-を表す。mは0又は1の整数である。Aは熱によって脱離し得る有機基を表す。両端のアミノ基を有するベンゼン環の水素原子は、1つ以上の置換基で置換されていてもよい。

【 0 0 0 8 】

なお、本明細書において、Bocは、tert-ブトキシカルボニル基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明の液晶配向剤を用いることで、1度以下のプレチルト角を有する液晶配向膜が得られると共に、液晶材料としてネガ型液晶を用いた場合でも表示不良（線焼き付き）の発生率が低い液晶表示素子が得られる。また、吸湿白化現象を抑制でき、塗膜を得る際にも異物や目詰まりなどを生じにくく、かつ、得られる膜は、表面荒れの発生が少なく、更には、乾燥や加熱を行っても、本来の液晶配向膜の特性を發揮することができる、液晶配向剤を得ることが出来る。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

< 特定重合体 >

本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミド(A)(以下、特定重合体とも称する。)は、特定のテトラカルボン酸二無水物を含有するテトラカルボン酸誘導体成分と特定ジアミンを含有するジアミン成分から得られるポリイミド前駆体をイミド化することにより得られる。ポリイミド(A)は、一種で構成されてもよく、二種以上で構成されてもよい。なお、ポリイミド前駆体としては、ポリアミック酸又はその誘導体(例えば、ポリアミック酸エステル)が挙げられる。

以下に、用いられる材料の具体例及び製造方法を詳述する。

【 0 0 1 1 】

< テトラカルボン酸誘導体 >

本発明の特定重合体の製造に用いられるテトラカルボン酸誘導体成分は、テトラカルボン酸二無水物だけでなく、その誘導体である、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル、テトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライドを用いることができる。前記テトラカルボン酸誘導体成分は、一種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記テトラカルボン酸誘導体成分は、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体を含有する。

【 0 0 1 2 】

上記1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体の好ましい含有量は、全テトラカルボン酸誘導体成分の50~100モル%であることが好ましく、50~95モル%がより好ましく、50~90モル%が更に好ましい。

【 0 0 1 3 】

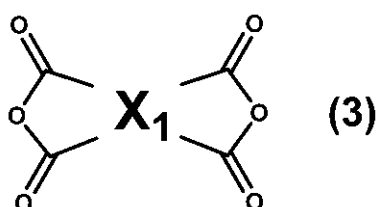
本発明の液晶配向剤に含有される特定重合体の製造に用いられるテトラカルボン酸誘導体成分は、上記1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体に加え、求められる液晶配向剤又は液晶配向膜の特性に応じ、種々のテトラカルボン酸誘導体成分を用いることが出来る。

その好ましい具体例を挙げると、上記以外の非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体、脂環式テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体、芳香族テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を挙げることができる。ここで、芳香族テトラカルボン酸二無水物は、芳香環に結合する少なくとも1つのカルボキシ基を含めて4つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二無水物である。非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物は、鎖状炭化水素構造に結合する4つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二無水物である。但し、鎖状炭化水素構造のみで構成されている必要はなく、その一部に脂環式構造や芳香環構造を有していてもよい。脂環式テトラカルボン酸二無水物は、脂環式構造に結合する少なくとも1つのカルボキシ基を含めて4つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二無水物である。但し、これら4つのカルボキシ基はいずれも芳香環には結合していない。また、脂環式構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状炭化水素構造や芳香環構造を有していてもよい。

テトラカルボン酸誘導体成分としては、なかでも、下記式(3)で表されるものが好ましい。下記式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 1 4 】

【化2】



10

20

30

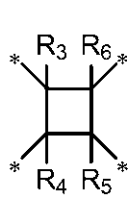
40

50

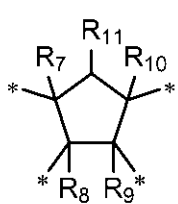
式中 X_1 は、下記式(X1-1)~(X1-25)から選ばれる構造である。

【0015】

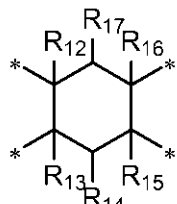
【化3】



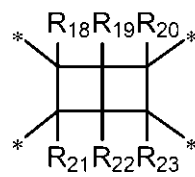
(X1-1)



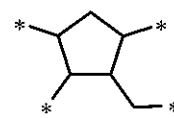
(X1-2)



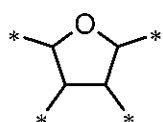
(X1-3)



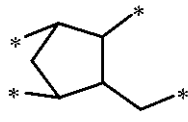
(X1-4)



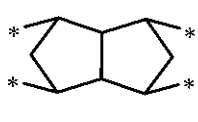
(X1-5)



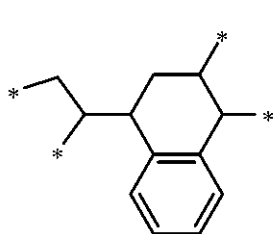
(X1-6)



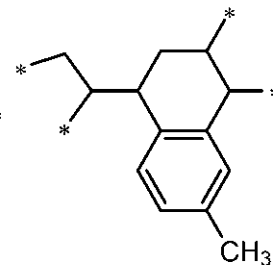
(X1-7)



(X1-8)



(X1-9)

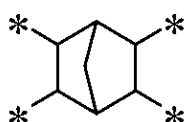


(X1-10)

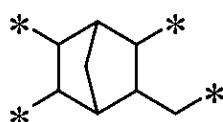
10

【0016】

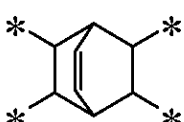
【化4】



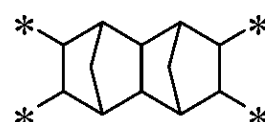
(X1-11)



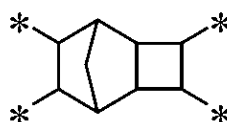
(X1-12)



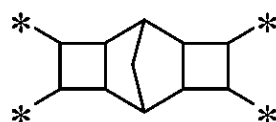
(X1-13)



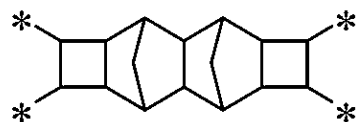
(X1-14)



(X1-15)



(X1-16)

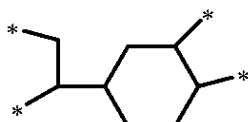


(X1-17)

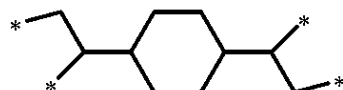
30

【0017】

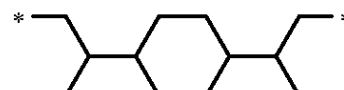
【化5】



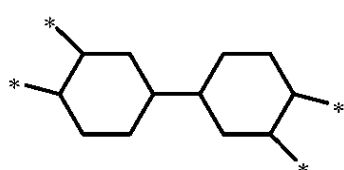
(X1-18)



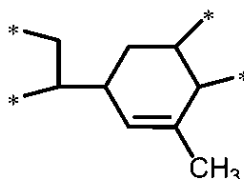
(X1-19)



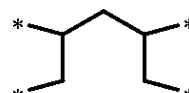
(X1-20)



(X1-21)



(X1-22)



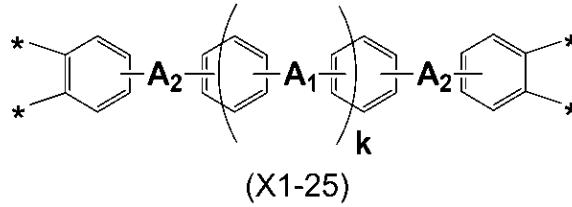
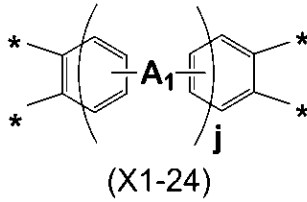
(X1-23)

40

【0018】

50

【化6】



【0019】

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

10

式(X1-24)~(X1-25)において、j及びkは、0又は1の整数であり、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、フェニレン、スルホニル、又はアミド基を表す。複数の A_2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

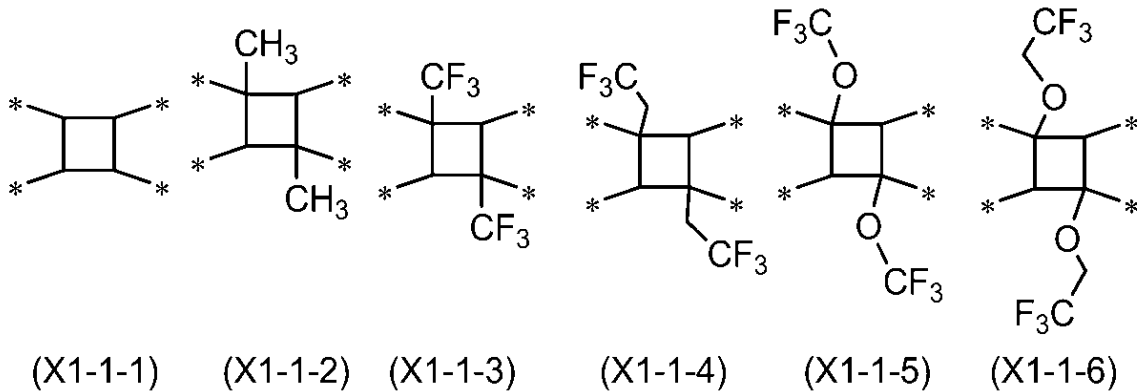
【0020】

式(X1-1)の具体例としては、下記式(X1-1-1)~(X1-1-6)が挙げられる。液晶配向性を高める観点から、(X1-1-1)が特に好ましい。*は上記と同義である。

20

【0021】

【化7】



30

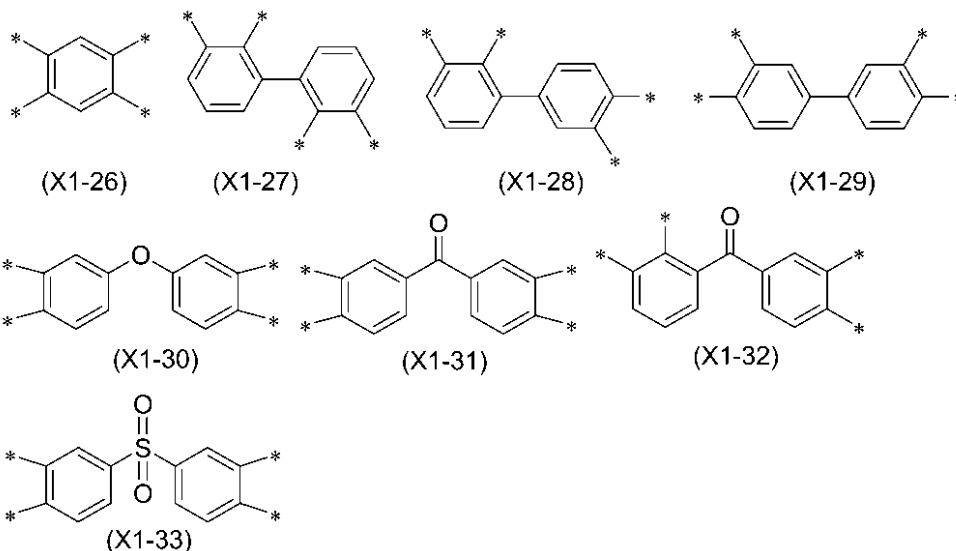
【0022】

上記式(X1-24)、(X1-25)の好ましい具体例としては、下記式(X1-26)~(X1-41)が挙げられる。*は上記と同義である。

40

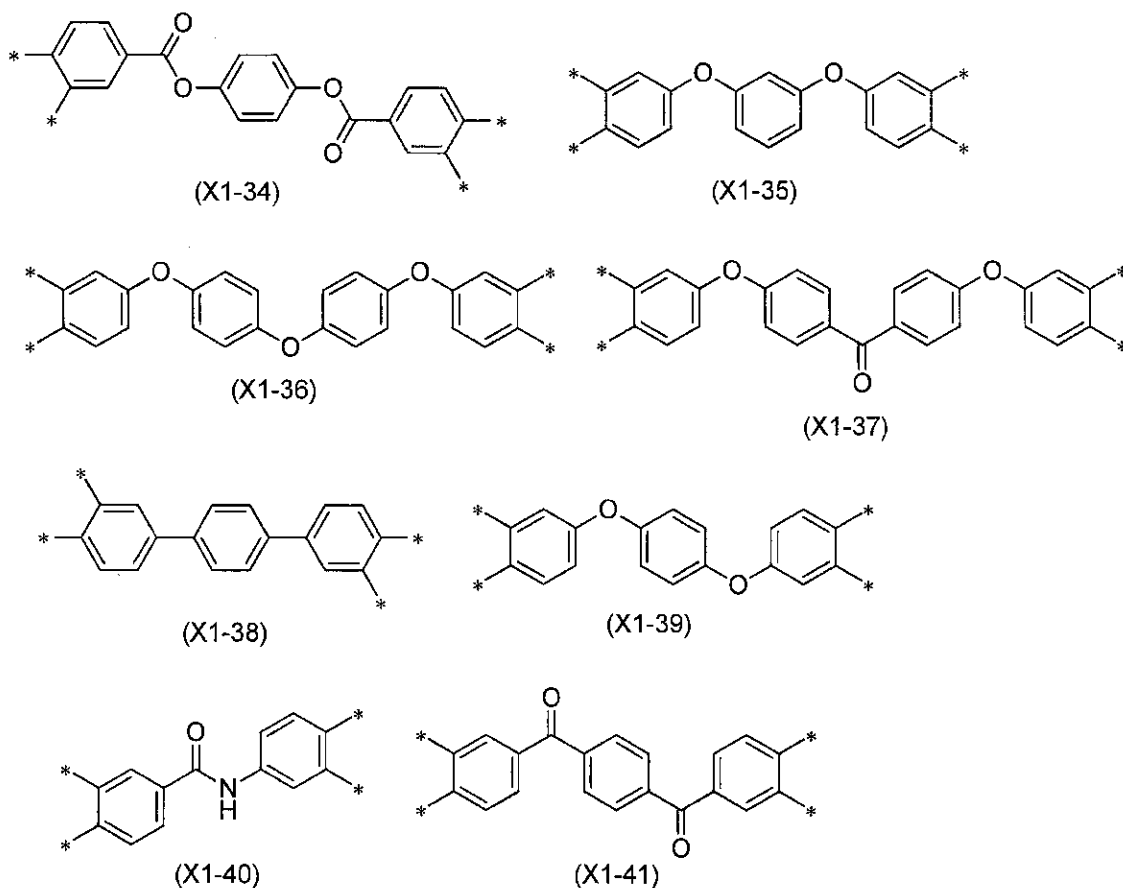
50

【化 8】



10

【化 9】



20

30

40

【 0 0 2 3 】

液晶配向性を高める観点から、上記X₁は、上記式(X1-1)~(X1-3)、(X1-5)、(X1-7)~(X1-9)、(X1-10)又は(X1-23)が好ましく、より好ましくは上記式(X1-1-1)、(X1-1-2)、(X1-2)~(X1-3)、(X1-5)、(X1-7)~(X1-9)、(X1-10)又は(X1-23)である。

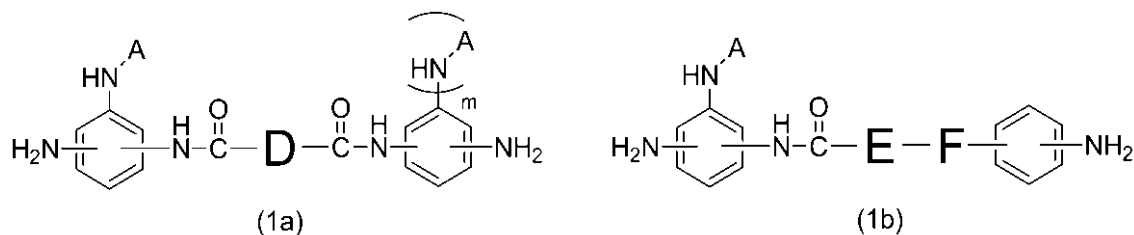
【 0 0 2 4 】

< 特定ジアミン >

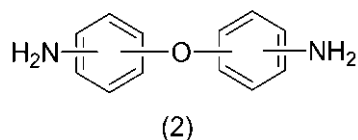
50

本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミド(A)の製造に用いられるジアミン成分は、下記式(1a)~(1b)から選ばれる少なくとも1種以上のジアミンと下記式(2)で表されるジアミンとを含有する。下記式(1a)~(1b)及び下記式(2)で表されるジアミンは、それぞれ、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【化10】



10



(式中、Dは2価の炭素数1~20の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環を表し、Dは1つ以上の置換基を有していてもよい。Eは単結合、または、2価の炭素数1~20の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは複素環であり、Eは1つ以上の置換基を有していてもよい。Fは単結合、-O-、-OCO-、又は-COO-を表す。mは0又は1の整数である。Aは熱によって脱離し得る有機基を表す。両端のアミノ基を有するベンゼン環の水素原子は、1つ以上の置換基で置換されていてもよい。)

20

【0025】

D又はEの置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のフルオロアルキル基、炭素数2~10のフルオロアルケニル基、炭素数1~10のフルオロアルコキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、炭素数1~10のアルキルオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

30

上記熱によって脱離し得る有機基は、熱で分解して脱離することにより、-NHAがアミノ基に変換される有機基であれば特に限定はされない。熱で脱離し得る有機基の構造としては、例えば、ベンジルオキシカルボニル基や9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、第三級ブトキシカルボニル基(tert-ブトキシカルボニル基)などに代表されるカルバメート系の有機基が挙げられるが、熱による脱離の効率が良く、比較的低い温度で脱離し、脱離した際に無害な気体として排出されるという観点では、第三級ブトキシカルボニル基が特に好ましい。なお、本明細書において、有機基とは、例えば、窒素原子や酸素原子を有していても良い炭化水素基である。

【0026】

40

上記式(1a)又は(1b)中の、両端のアミノ基を有するベンゼン環の水素原子は、置換基、具体的にはハロゲン原子または炭素数1~5のアルキル基等で置換されていてもよく、試薬の入手性などにより種々選択されるが、無置換のものが好ましい。また、アミノ基の置換位置は特に限定されないが、合成難易度や試薬の入手性の観点では、アミド結合を基準とすると、メタまたはパラの位置が好ましく、液晶配向性の観点ではパラの位置が特に好ましい。また保護されたアミノ基(すなわち-NHA)を有さないアミノベンゼンにおいても、同様にアミド結合を基準としたときに、メタまたはパラの位置が好ましく、溶解性の観点ではメタの位置が好ましく、液晶配向性の観点ではパラの位置が好ましい。

【0027】

上記式(1a)又は(1b)のD、Eにおける炭素数1~20の飽和炭化水素基として

50

は、例えば、 $-CH_2-$ 又は $-(CH_2)_m-$ (m は2~20の整数である。)などの直鎖状アルキレン基；シクロブチレン基、シクロペンチレン基又はシクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基；又は上記 $-(CH_2)_m-$ が有する炭素-炭素結合の一部が、上記シクロアルキレン基で置き換えられた基が挙げられる。

上記不飽和炭化水素基としては、例えば、炭素数2~20の飽和炭化水素基が有する炭素-炭素結合の一部が、二重結合又は三重結合で置き換えられた基が挙げられる。

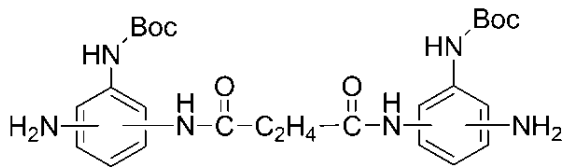
上記芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル構造又はナフタレン環が挙げられる。

上記複素環としては、例えば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、インドール、ベンゾイミダゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、ナフチリジン、キノキサリン、フタラジン、トリアジン、カルバゾール、アクリジン、ペペリジン、ペペラジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン等の窒素原子含有複素環が挙げられる。なかでも、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ペペリジン、ペペラジン、キノリン、カルバゾール又はアクリジンが好ましい。

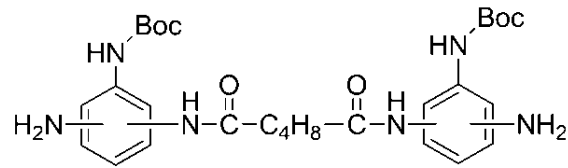
【0028】

上記式(1a)~(1b)から選ばれるジアミンは、下記式(1-1)~(1-4)から選ばれるジアミンが好ましい。

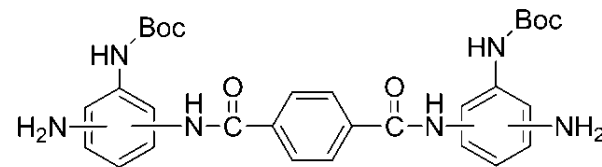
【化11】



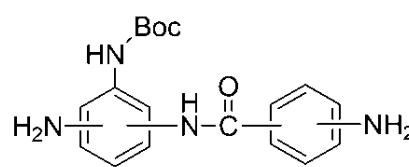
(1-1)



(1-2)



(1-3)



(1-4)

【0029】

上記式(1a)~(1b)から選ばれる少なくとも1種以上のジアミンの含有量は、全ジアミン成分の5~50モル%であることが好ましく、10~50モル%がより好ましく、10~40モル%が更に好ましい。

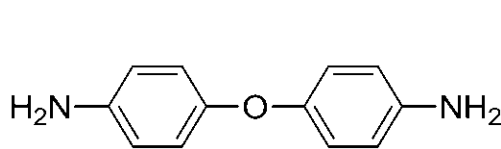
【0030】

上記式(2)中の、両端のアミノ基を有するベンゼン環の水素原子は、置換基、具体的には例えばハロゲン原子または炭素数1~5のアルキル基で置換されていてもよく、試薬の入手性などにより種々選択されるが、無置換のものが好ましい。

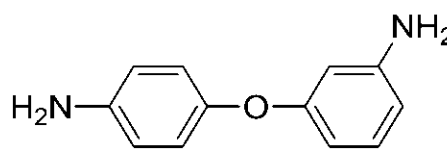
【0031】

上記式(2)で表されるジアミンは、下記式(2-1)~(2-2)で表されるジアミンが好ましい。

【化12】



(2-1)



(2-2)

【0032】

10

20

30

40

50

上記式(2)のジアミンの含有量は、全ジアミン成分の50~95モル%であることが好ましく、50~90モル%がより好ましい。

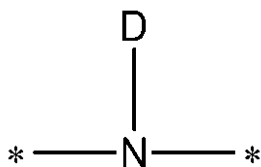
【0033】

本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミド(A)の製造に用いられるジアミン成分は、上記のジアミンに加え、求められる液晶配向剤の特性に応じ、種々のジアミン(以下、その他のジアミンともいう。)を用いることが出来る。

その他のジアミンとしては、分子内に下記式(iv)の構造を有するジアミン(4)；下記式(O)で表されるジアミン；4,4'-ジアミノアゾベンゼン又はジアミノトランなどの光配向性基を有するジアミン；下記式(h-1)~(h-6)で表されるジアミンなどのアミド結合又はウレア結合を有するジアミン；3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノベンジル)ベンゼン、下記式(A-1)~(A-6)で表されるジアミン；窒素原子含有複素環、第二級アミノ基及び第三級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の窒素原子含有構造(以下、特定窒素原子含有構造ともいう。)を有するジアミン；2,4-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノベンジルアルコール、2,4-ジアミノベンジルアルコール、4,6-ジアミノレゾルシノール；4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、2,4-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、3,5-ジアミノ安息香酸及び下記式(3b-1)~式(3b-4)で表されるジアミンなどのカルボキシ基を有するジアミン；4-(2-(メチルアミノ)エチル)アニリン、4-(2-アミノエチル)アニリン、1-(4-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチル-1H-インダン-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；メタクリル酸2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エチル及び2,4-ジアミノ-N,N-ジアリルアニリン等の光重合性基を末端に有するジアミン；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、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及び3,6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタン等のステロイド骨格を有するジアミン；下記式(V-1)~(V-6)で表されるジアミン；1,3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサン等のシロキサン結合を有するジアミン；下記式(Ox-1)~(Ox-2)等のオキサゾリン構造を有するジアミン等のジアミン；国際公開第2018/117239号に記載の式(Y-1)~(Y-167)のいずれかで表される基に2つのアミノ基が結合したジアミン等のジアミンが挙げられる。前記その他のジアミンは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】

【化13】



(iv)

(上記式(iv)において、Dは熱によって脱離し得る有機基である。*は結合手を表し、少なくとも一方は脂肪族炭化水素基に結合する。)

【0035】

10

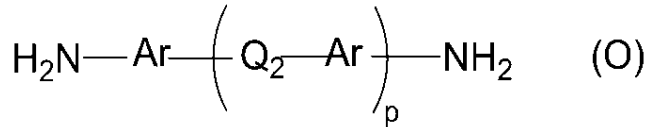
20

30

40

50

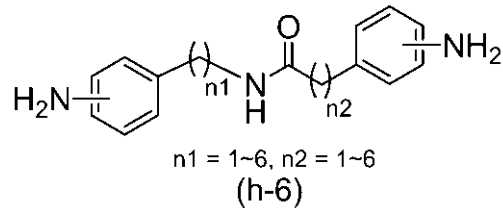
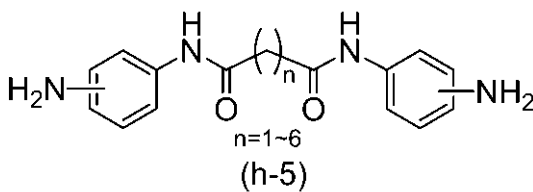
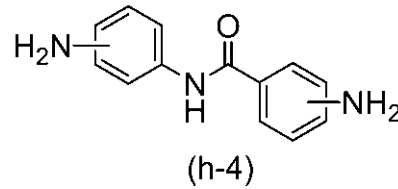
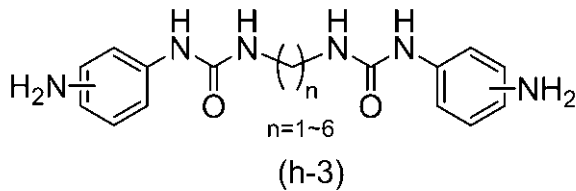
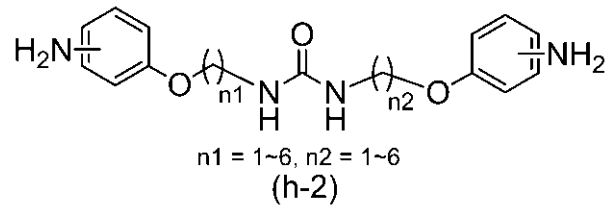
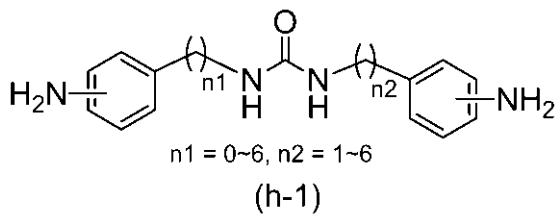
【化14】



(Arは、2個のベンゼン環、ビフェニル構造、又はナフタレン環を表す。2つのArは同一でも異なってもよく、前記ベンゼン環、ビフェニル構造、又はナフタレン環上の任意の水素原子は1個の有機基で置き換えられてもよい。pは0又は1の整数である。Q₂は - (CH₂)_n - (nは2~18の整数である。)、又は該 - (CH₂)_n - の - CH₂ - の少なくとも一部を - O - 、 - C(=O) - 又は - O - C(=O) - のいずれかで置き換えた基を表す。)

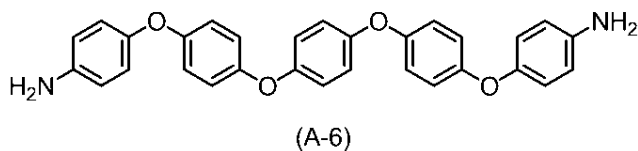
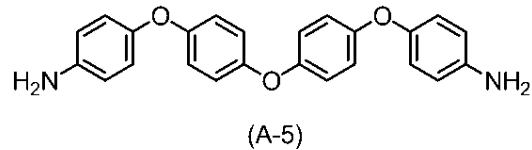
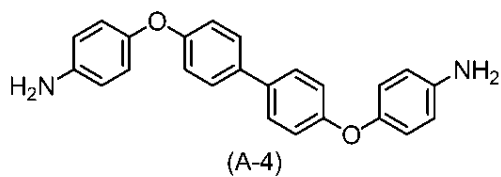
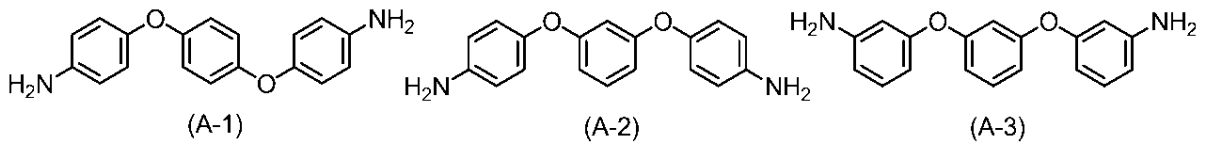
【0036】

【化15】



【0037】

【化16】



【0038】

10

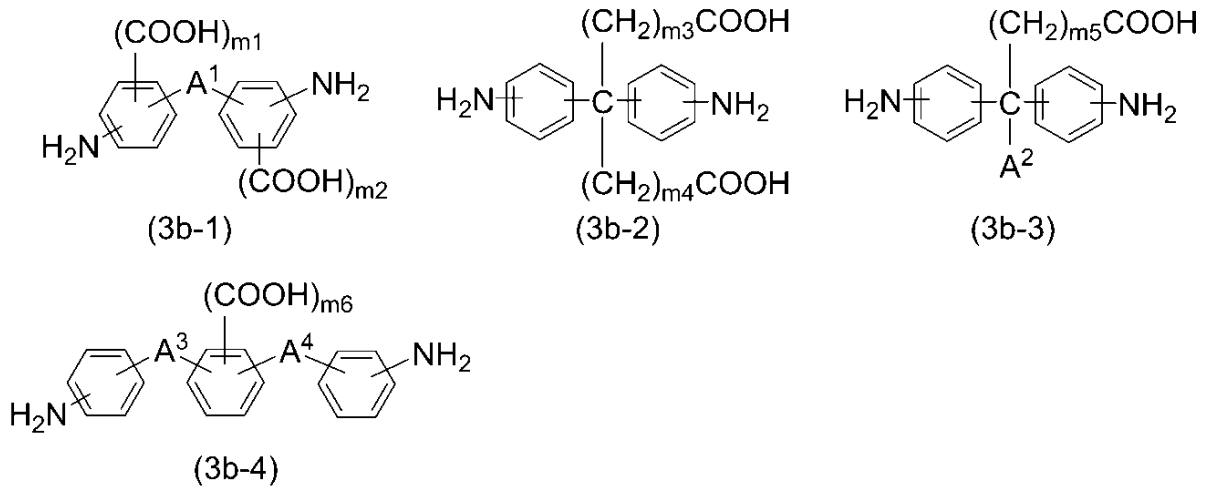
20

30

40

50

【化 1 7】



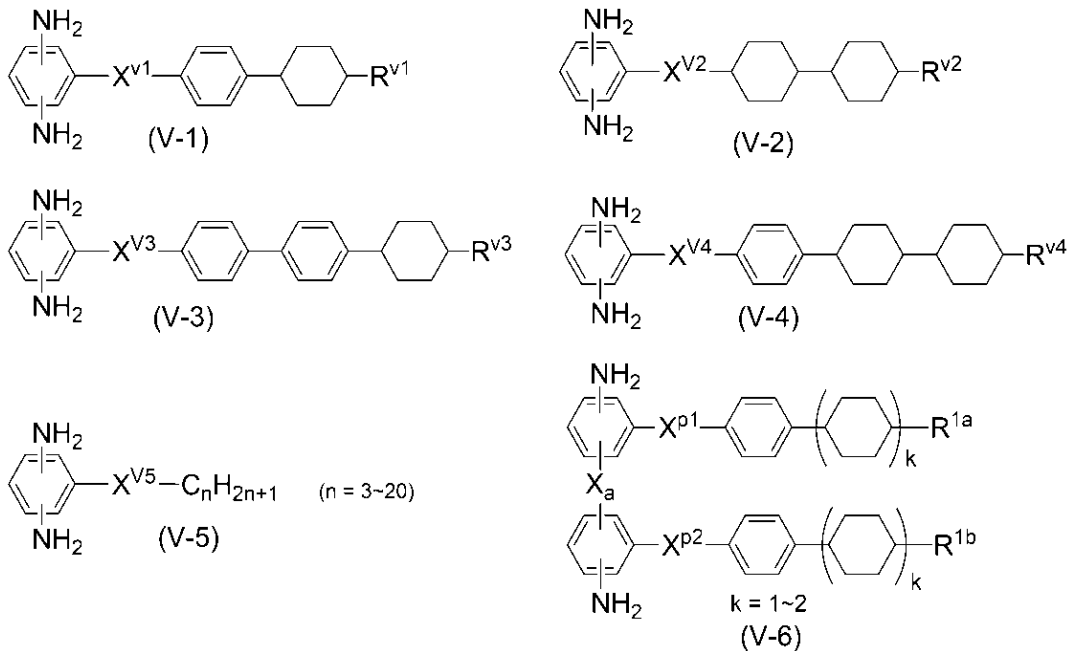
10

(式(3b-1)中、 A^1 は単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 又は $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ を示し、 m_1 及び m_2 はそれぞれ独立して、0~4の整数であり、かつ $m_1 + m_2$ は1~4の整数である。式(3b-2)中、 m_3 及び m_4 はそれぞれ独立して、1~5の整数である。式(3b-3)中、 A^2 は炭素数1~5の直鎖又は分岐アルキル基を表し、 m_5 は1~5の整数である。式(3b-4)中、 A^3 及び A^4 はそれぞれ独立して、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 又は $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ を表し、 m_6 は1~4の整数である。)

20

【0039】

【化 1 8】



30

40

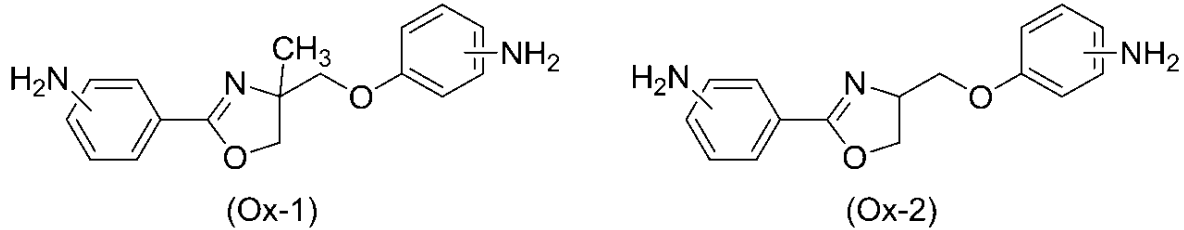
($X^{v1} \sim X^{v4}$ 、 $X^{p1} \sim X^{p2}$ は、それぞれ独立に、 $-(\text{CH}_2)_a-$ (a は1~15の整数である。)、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{OCO}-$ を表し、 X^{v5} は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{OCO}-$ を表す。 X_a は、

50

単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、又は $-O-(CH_2)_m-O-$ (m は1~6の整数を表す。)を表し、 $R^{v1} \sim R^{v4}$ 、 $R^{1a} \sim R^{1b}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数2~20のアルコシアルキル基を表す。2つの k は同一であっても異なってもよい。)

【0040】

【化19】



10

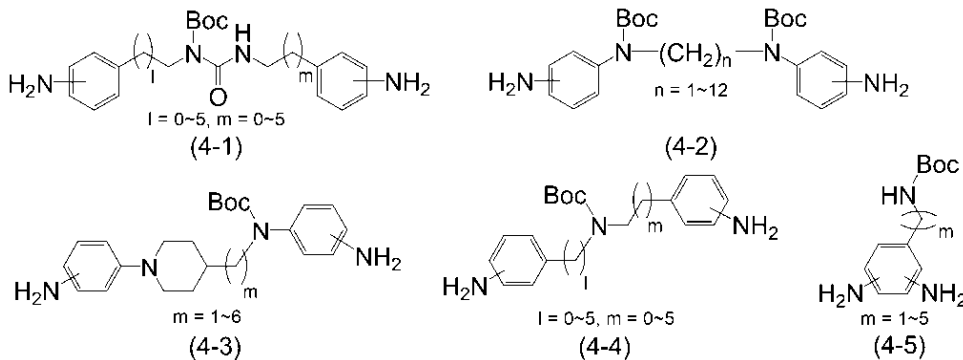
【0041】

上記分子内に上記式(i v)の構造を有するジアミン(4)において、上記式(i v)が有するDにおける熱によって脱離し得る有機基の具体例としては、好ましい態様を含めて上記Aで例示した構造を挙げることができる。また、上記ジアミン(4)は、表示不良(線焼き付き)の発生率を低減する観点から、分子内にベンゼン環を一つ又は2つ有する芳香族ジアミンであることがより好ましい。

【0042】

上記ジアミン(4)の好ましい具体例として、下記式(4-1)~(4-5)で表されるジアミンが挙げられる。

【化20】



30

【0043】

前記分子内に上記式(i v)の構造を有するジアミン(4)の含有量は、全ジアミン成分の5~40モル%であることが好ましく、5~35モル%がより好ましく、5~30モル%が更に好ましい。

【0044】

上記式(0)で表されるジアミンにおいて、ベンゼン環、ビフェニル構造、又はナフタレン環上の任意の水素原子は1価の有機基で置き換えられてもよい。前記1価の有機基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のフルオロアルキル基、炭素数2~10のフルオロアルケニル基、炭素数1~10のフルオロアルコキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、炭素数1~10のアルキルオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0045】

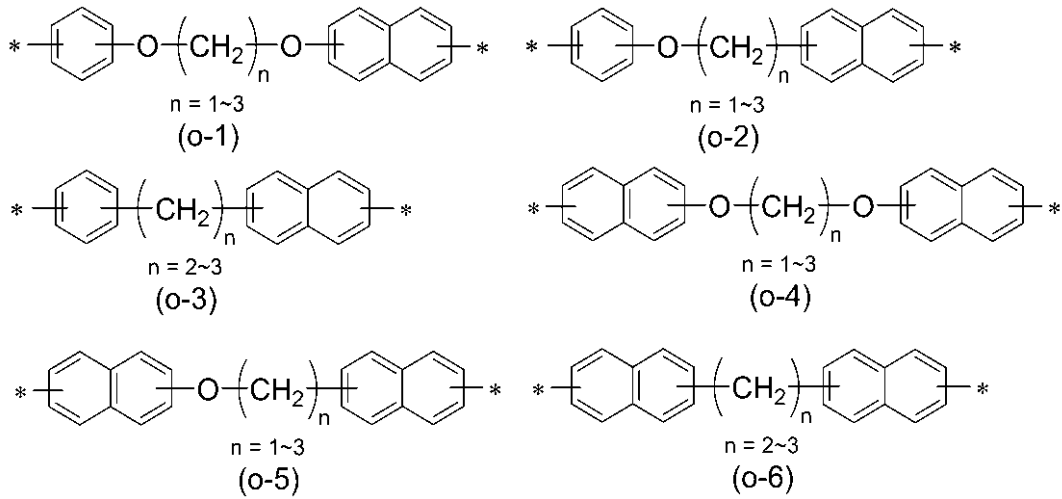
上記式(0)で表されるジアミンから2つのアミノ基を除いた2価の有機基の好ましい具体例として、下記式(o-1)~(o-16)で表される2価の有機基が挙げられる。

*は結合手を表す。

【0046】

50

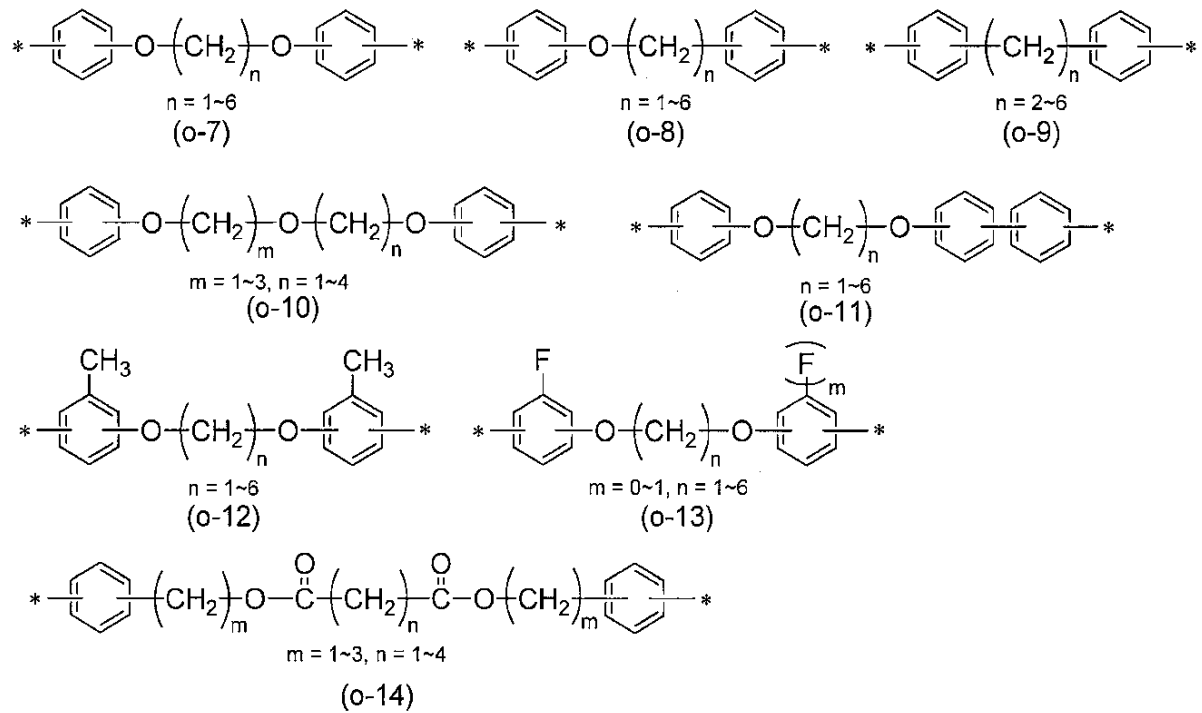
【化 2 1】



10

【 0 0 4 7】

【化 2 2】



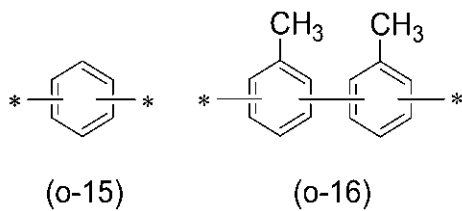
20

30

(式 (o-14) において、2つの m は同一であっても異なってもよい。)

【 0 0 4 8】

【化 2 3】



40

【 0 0 4 9】

上記特定窒素原子含有構造を有するジアミンが有してもよい窒素原子含有複素環としては、例えば、上記で例示した複素環が挙げられる。これらのなかでも、ピリジン、ピリミ

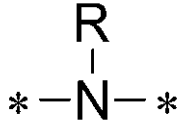
50

ジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジン、キノリン、カルバゾール又はアクリジンが好ましい。

【0050】

上記特定窒素原子含有構造を有するジアミンが有していてもよい第二級アミノ基及び第三級アミノ基は、例えば、下記式(n)で表される。

【化24】



10

(n)

上記式(n)において、Rは、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基を表す。「*」は、炭化水素基に結合する結合手を表す。

【0051】

上記式(n)中のRの1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基等のアリアル基等が挙げられる。Rは、好ましくは水素原子又はメチル基である。

20

【0052】

上記特定窒素原子含有構造を有するジアミンの具体例としては、例えば、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-ジアミノカルバゾール、N-メチル-3,6-ジアミノカルバゾール、1,4-ビス-(4-アミノフェニル)-ピペラジン、3,6-ジアミノアクリジン、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、下記式(Dp-1)～(Dp-8)で表されるジアミン、下記式(z-1)～式(z-18)で表されるジアミンが挙げられる。

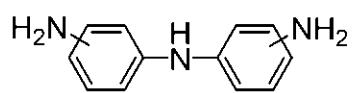
【0053】

30

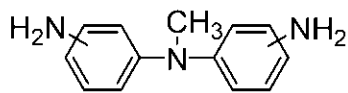
40

50

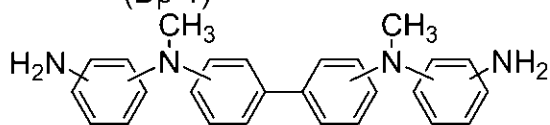
【化 2 5】



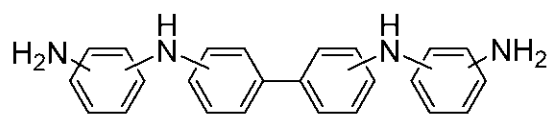
(Dp-1)



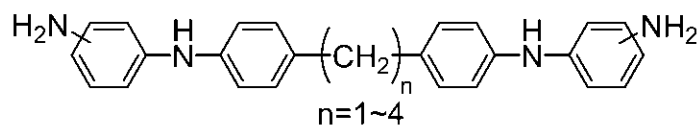
(Dp-2)



(Dp-3)

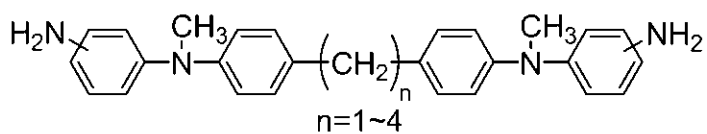


(Dp-4)

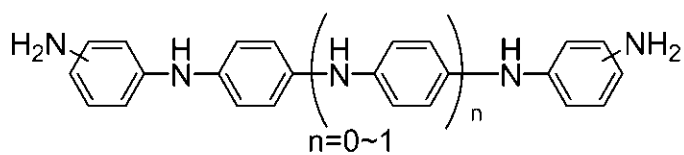


(Dp-5)

10

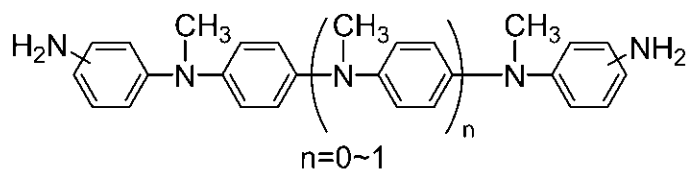


(Dp-6)



(Dp-7)

20



(Dp-8)

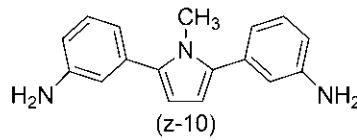
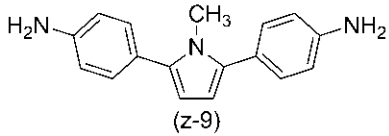
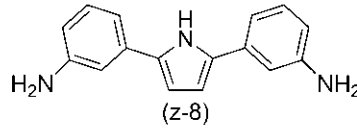
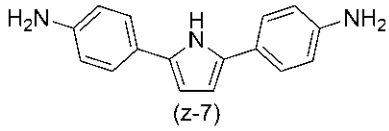
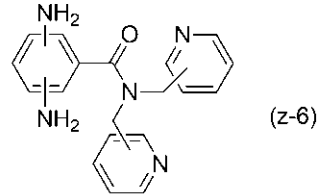
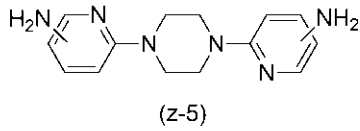
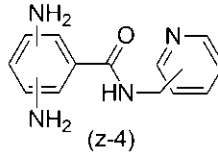
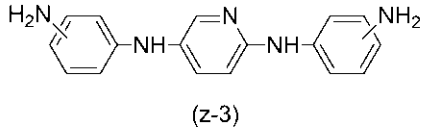
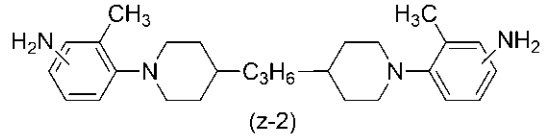
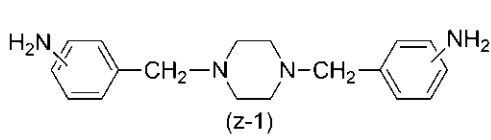
【 0 0 5 4】

30

40

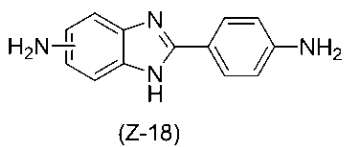
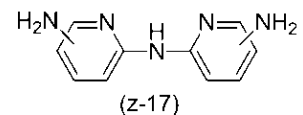
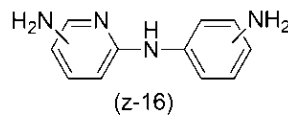
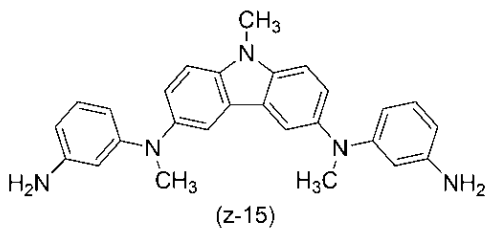
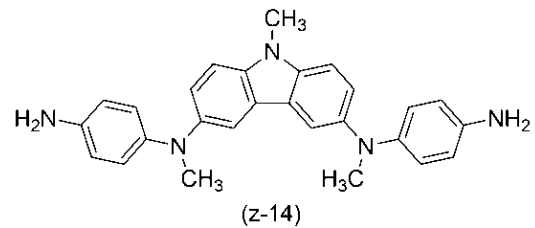
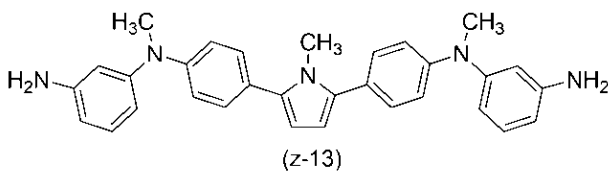
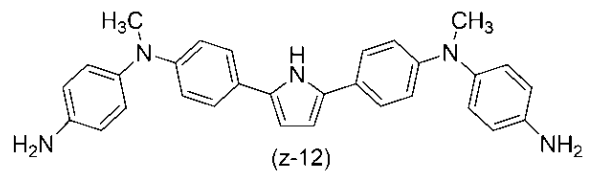
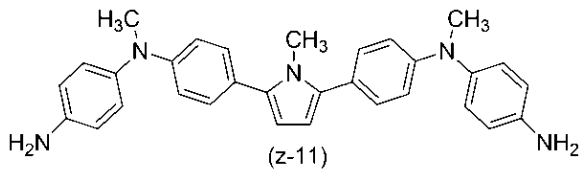
50

【化 2 6】



【 0 0 5 5】

【化 2 7】



【 0 0 5 6】

< 重合体 (B) >

10

20

30

40

50

本発明の液晶配向剤は、残留DC由来の残像を少なくする観点から、テトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分との反応物であるポリイミド前駆体(B) (以下、重合体(B)ともいう)を含有してもよい。ポリイミド前駆体(B)は、一種で構成されてもよく、二種以上で構成されてもよい。ポリイミド前駆体(B)の具体例としては、ポリアミック酸又はその誘導体(例えば、ポリアミック酸エステル)が挙げられ、中でもポリアミック酸が好ましい。

【0057】

重合体(B)を得るためのテトラカルボン酸誘導体成分としては、非環式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又はこれらの誘導体が挙げられる。非環式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の具体例としては、上記特定重合体で例示したテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体が挙げられる。中でも好ましいテトラカルボン酸誘導体成分としては、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体、ベンゼン環、シクロブタン環構造、シクロペンタン環構造及びシクロヘキサン環構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種の部分構造を有するテトラカルボン酸二無水物又はこれらの誘導体を含むことが好ましく、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、上記式(3)で表される化合物又はこれらの誘導体がより好ましい。テトラカルボン酸誘導体成分は、一種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0058】

重合体(B)を得るためのテトラカルボン酸誘導体成分としては、好ましくは、Xが、上記式(X1-1)~(X1-10)、(X1-21)、(X1-23)~(X1-25)から選ばれる式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、又はこれらの誘導体が挙げられる。

【0059】

上記式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物又はこれらの誘導体の使用割合は、重合体(B)の合成に使用される全テトラカルボン酸誘導体成分1モルに対して、1~100モル%が好ましく、5~100モル%がより好ましく、10~100モル%がさらに好ましい。

【0060】

重合体(B)を得るためのジアミン成分としては、例えば、上記特定重合体で例示したジアミン成分が挙げられる。中でも、分子内にウレア結合、アミド結合、カルボキシ基及びヒドロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有するジアミン(以下、ジアミン(b1)ともいう。)及び、上記特定窒素原子含有構造を有するジアミン(以下、ジアミン(b2)ともいう。)からなる群から選ばれる少なくとも1種のジアミンを含むことが好ましい。前記ジアミン成分は、一種のジアミンを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0061】

重合体(B)は1成分又は2成分以上のポリイミド前駆体で構成されてもよい。重合体(B)のより好ましい具体的な態様としては、上記ジアミン(b1)と上記ジアミン(b2)とを含むジアミン成分と、テトラカルボン酸誘導体成分との反応物であるポリイミド前駆体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体(以下、共重合体ともいう)、上記ジアミン(b1)を含むジアミン成分と、テトラカルボン酸誘導体成分との反応物であるポリイミド前駆体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体(B-p1)と、上記ジアミン(b2)を含むジアミン成分と、テトラカルボン酸誘導体成分との反応物であるポリイミド前駆体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体(B-p2)との混合物(以下、重合体ブレンドともいう。)を挙げることができる。上記共重合体または重合体ブレンドは単独で使用してもよく、組み合わせで使用してもよい。

【0062】

上記共重合体において、ジアミン(b1)の好ましい使用量は、重合体(B)を製造す

10

20

30

40

50

るためのジアミン成分の全量に対して、30～100モル%であり、より好ましくは40～100モル%、さらに好ましくは50～100モル%である。

上記共重合体において、ジアミン(b2)の好ましい使用量は、重合体(B)を製造するためのジアミン成分の全量に対して、30～100モル%であり、より好ましくは40～100モル%、さらに好ましくは50～100モル%である。

上記重合体ブレンドにおいて、ジアミン(b1)及びジアミン(b2)の好ましい使用量は、それぞれ、重合体(B-p1)及び重合体(B-p2)を製造するためのジアミン成分の全量に対して、20～100モル%である。ジアミン(b1)のより好ましい使用量は、重合体(B-p1)を製造するためのジアミン成分の全量に対して、20～90モル%であり、さらに好ましくは20～80モル%である。ジアミン(b2)のより好ましい使用量は、重合体(B-p2)を製造するためのジアミン成分の全量に対して、20～80モル%であり、さらに好ましくは30～80モル%である。

10

【0063】

上記ジアミン(b1)の具体例としては、上記式(1a)～(1b)で表されるジアミン、上記式(4-1)で表されるジアミン、上記式(h-1)～(h-6)で表されるジアミン、2,4-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノベンジルアルコール、2,4-ジアミノベンジルアルコール、4,6-ジアミノレゾルシノール、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、2,4-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸又は3,5-ジアミノ安息香酸又は上記式(3b-1)～式(3b-4)で示されるジアミンが挙げられる。

20

【0064】

上記ジアミン(b2)の具体例としては、上記特定重合体で例示したジアミンを挙げることができる。中でも上記式(Dp-1)～(Dp-8)で表されるジアミン、上記式(z-1)～式(z-18)で表されるジアミンが好ましい。

【0065】

上記重合体(B-p1)の含有量と上記重合体(B-p2)の含有量の質量比率は、5/95～95/5であることが好ましく、より好ましくは10/90～90/10である。

【0066】

残留DC由来の残像が少ない観点において、特定重合体と重合体(B)の含有割合が、[特定重合体]/[重合体(B)]の質量比で10/90～90/10であることが好ましく、20/80～90/10であることがより好ましく、20/80～80/20であることが特に好ましい。

30

【0067】

<特定重合体、重合体(B)の製造方法>

本発明に用いられるポリイミド前駆体は、例えば、国際公開公報WO2013/157586に記載されるような公知の方法で合成出来る。

【0068】

また、上記ポリイミド前駆体を閉環(イミド化)させることによりポリイミドを得ることができる。なお、本明細書でいうイミド化率とは、テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体由来のイミド基とカルボキシ基(またはその誘導体)との合計量に占めるイミド基の割合のことである。ポリイミドにおいては、イミド化率は必ずしも100%である必要はなく、用途や目的に応じて任意に調製できる。本発明で用いられる特定重合体であるポリイミド(A)のイミド化率は、表示不良の発生率を低くする観点から20～100%が好ましく、50～99%がより好ましく、更に好ましくは70～99%である。

40

【0069】

ポリイミド前駆体をイミド化させる方法としては、例えば、ポリイミド前駆体の溶液をそのまま加熱する熱イミド化又はポリイミド前駆体の溶液に触媒を添加する触媒イミド化が挙げられる。

【0070】

ポリイミド前駆体を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は、好ましくは100～40

50

0、より好ましくは120～250であり、イミド化反応により生成する水を系外に除きながら行う方が好ましい。

【0071】

ポリイミド前駆体の触媒イミド化は、ポリイミド前駆体の溶液に、塩基性触媒と酸無水物とを添加し、-20～250、好ましくは0～180で攪拌することにより行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の0.5～30モル倍、好ましくは2～20モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の1～50モル倍、好ましくは3～30モル倍である。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などを挙げることができ、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。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など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。触媒イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

10

【0072】

ポリイミド前駆体又はポリイミドの反応溶液から、生成したポリイミド前駆体又はポリイミドを回収する場合には、反応溶液を溶媒に投入して沈殿させればよい。沈殿に用いる溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、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、トルエン、ベンゼン、水などを挙げることができる。溶媒に投入して沈殿させた重合体は濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2～10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類又は炭化水素などが挙げられ、これらの内から選ばれる3種類以上の溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

20

【0073】

本発明で使用する重合体の分子量は、そこから得られる液晶配向膜の強度、膜形成時の作業性及び塗膜性を考慮した場合、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量で5,000～1,000,000とするのが好ましく、より好ましくは、10,000～150,000である。

【0074】

<末端修飾剤>

本発明における特定重合体、重合体(B)を合成するに際して、上記の如きテトラカルボン酸誘導体成分、及びジアミン成分とともに、適当な末端修飾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。末端修飾型の重合体は、塗膜によって得られる液晶配向膜の膜硬度の向上や、シール剤と液晶配向膜の密着特性の向上という効果を有する。

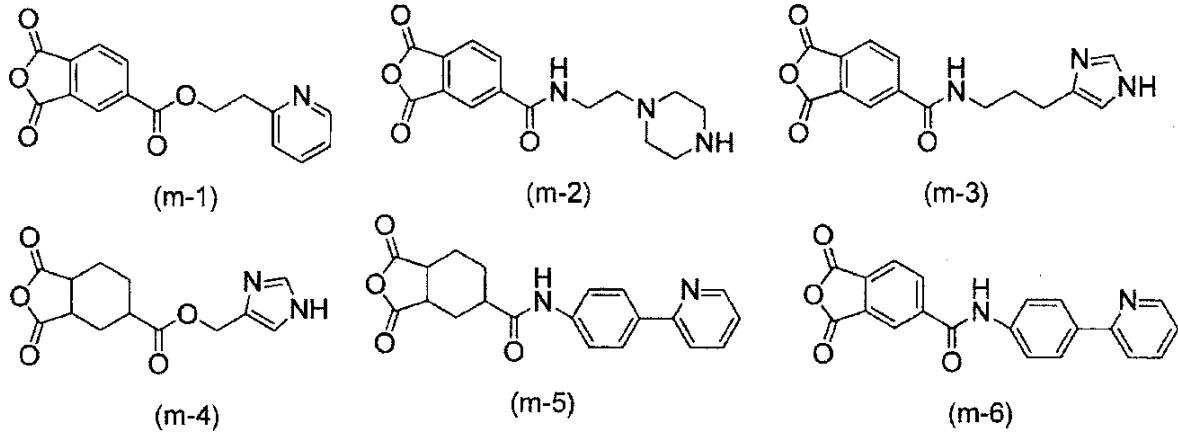
本発明における特定重合体、重合体(B)の末端の例としては、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基又はこれらの誘導体が挙げられる。アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基は通常縮合反応により得られ、前記誘導体は、例えば、以下の末端修飾剤を用いて、末端を修飾するにより得ることができる。

【0075】

末端修飾剤としては、例えば無水酢酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、下記式(m-1)～(m-6)で表される化合物、3-(3-トリメトキシシリル)プロピル)-3, 4-ジヒドロフラン-2, 5-ジオン、4, 5, 6, 7-テトラフルオロイソベンゾフラン-1, 3-ジオン、4-エチニルフタル酸無水物などの酸-無水物；

40

【化 28】



10

二炭酸ジ-tert-ブチル、二炭酸ジアリルなどの二炭酸ジエステル化合物；アクリロイルクロリド、メタクリロイルクロリド、ニコチン酸クロリドなどのクロロカルボニル化合物；アニリン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、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のモノアミン化合物；エチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどのモノイソシアネート化合物などを挙げることができる。

20

【0076】

末端修飾剤の使用割合は、使用するジアミン成分の合計100モル部に対して、0.01~20モル部とすることが好ましく、0.01~10モル部とすることがより好ましい。

【0077】

<液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、特定重合体及び必要に応じて重合体(B)を含有する。本発明の液晶配向剤に含有される重合体成分の含有量は、好ましくは、0.1~30質量%、より好ましくは、3~10質量%である。液晶配向剤に含まれる特定重合体及び重合体(B)の含有量の合計は、好ましくは、1~9質量%、より好ましくは、1.5~9質量%である。尚、合計という場合、構成単位要素の1又は2以上が0質量%である場合も含まれる。

30

本発明の液晶配向剤は、特定重合体、重合体(B)に加えて、その他の重合体を含有していてもよい。その他の重合体の種類としては、ポリイミド前駆体(B)のイミド化物であるポリイミド(B)(但し、特定重合体であるポリイミド(A)を除く。)、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリオルガノシロキサン、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン又はその誘導体、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。

【0078】

液晶配向剤は、液晶配向膜を作製するために用いられるものであり、均一な薄膜を形成させるといった観点から、塗布液の形態をとる。本発明の液晶配向剤においても上記した重合体成分と、有機溶媒とを含有する塗布液であることが好ましい。

40

【0079】

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。その具体例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルラクタアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,

50

N - ジメチルプロパンアミド、N - (n - プロピル) - 2 - ピロリドン、N - イソプロピル - 2 - ピロリドン、N - (n - ブチル) - 2 - ピロリドン、N - (tert - ブチル) - 2 - ピロリドン、N - (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、N - シクロヘキシル - 2 - ピロリドン(これらを総称して「良溶媒」ともいう) などを挙げられる。なかでも、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン、3 - メトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド、3 - ブトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド又は - ブチロラクトンが好ましい。良溶媒の含有量は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の 20 ~ 99 質量% であることが好ましく、20 ~ 90 質量% がより好ましく、特に好ましいのは、30 ~ 80 質量% である。

10

【0080】

また、液晶配向剤に含有される有機溶媒は、上記溶媒に加えて液晶配向剤を塗布する際の塗布性や塗膜の表面平滑性を向上させる溶媒(貧溶媒ともいう。) を併用した混合溶媒の使用が好ましい。併用する有機溶媒の具体例を下記するが、これらに限定されない。

【0081】

例えば、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソブチルカルピノール(2 , 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノール)、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ジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、1 , 2 - ブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、3 - エトキシブチルアセタート、1 - メチルペンチルアセタート、2 - エチルブチルアセタート、2 - エチルヘキシルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、1 - (2 - ブトキシエトキシ) - 2 - プロパノール、2 - (2 - ブトキシエトキシ) - 1 - プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールジアセタート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアセタート、ジエチレングリコールアセタート、プロピレングリコールジアセタート、酢酸 n - ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、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、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、乳酸 n - ブチル、乳酸イソアミル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジイソブチルケトン(2 , 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン) などを挙げることができる。

20

30

【0082】

なかでも、ジイソブチルカルピノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、又はジイソブチルケトンが好ましい。

40

【0083】

良溶媒と貧溶媒との好ましい溶媒の組み合わせとしては、N - メチル - 2 - ピロリドン、- ブチロラクトンとエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、N - エチル - 2 - ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテルとエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、N - メチル - 2 - ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとエチレングリコールモノ

50

ブチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N - エチル - 2 - ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンとジエチレングリコールジエチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルと2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジイソプロピルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルと2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノール、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとジプロピレングリコールジメチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジプロピレングリコールジメチルエーテルなどを挙げることができる。貧溶媒の含有量は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の1 ~ 80質量%が好ましく、10 ~ 80質量%がより好ましく、20 ~ 70質量%が特に好ましい。貧溶媒の種類及び含有量は、液晶配向剤の塗布装置、塗布条件、塗布環境などに応じて適宜選択される。

10

【0084】

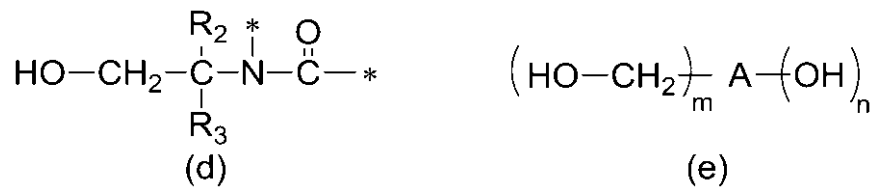
本発明の液晶配向剤は、重合体成分及び有機溶媒以外の成分（以下、添加剤成分ともいう。）を追加的に含有してもよい。このような添加剤成分としては、液晶配向膜と基板との密着性や液晶配向膜とシール剤との密着性を高めるための密着助剤、液晶配向膜の強度を高めるための化合物（以下、架橋性化合物ともいう。）、液晶配向膜の誘電率や電気抵抗を調整するための誘電体や導電物質、イミド化促進剤などが挙げられる。

20

【0085】

上記架橋性化合物として、AC残像（長時間の交流駆動に伴って発生する、液晶配向膜の配向性能が低下することによって生ずる残像）に対して良好な耐性を発現し、膜強度の改善が高い観点から、オキシラニル基、オキセタニル基、保護イソシアネート基、保護イソチオシアネート基、オキサゾリン環構造を含む基、メルドラム酸構造を含む基、シクロカーボネート基及び下記式（d）で表される基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物、又は下記式（e）で表される化合物から選ばれる化合物（以下、これらを総称して化合物（C）ともいう。）であってもよい。

【化29】



30

（R₂及びR₃は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~3のアルキル基又は「* - CH₂ - OH」である。*は結合手であることを示す。Aは芳香環を有する（m + n）価の有機基を表す。mは1~6の整数を表し、nは0~4の整数を表す。Aの芳香環は1価の基で置換されてもよく、該1価の基の具体例としては、上記式（d）のArの置換基で示した1価の有機基（但し、炭素数1~10のアルコキシ基を除く。）が挙げられる。）

40

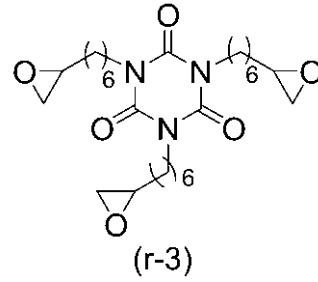
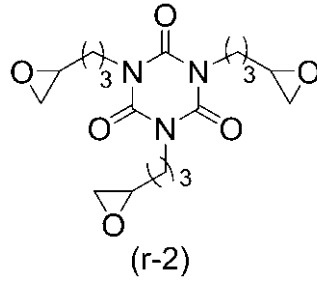
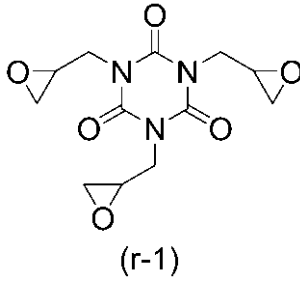
【0086】

オキシラニル基を有する化合物の具体例としては、特開平10 - 338880号公報の段落[0037]に記載の化合物や、国際公開第2017/170483号に記載のトリアジン環を骨格にもつ化合物などの、2個以上のオキシラニル基を有する化合物が挙げられる。これらのうち、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシレンジアミン、1, 3 - ビス（N, N - ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - p - フェレンジアミン、下記式（r - 1）~（r - 3）で表される化合物などの窒素原子を含有する化合物であってもよい。

【0087】

50

【化30】



10

【0088】

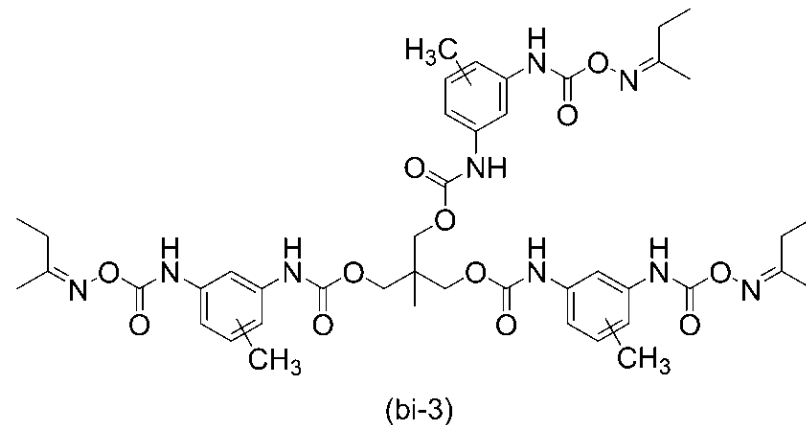
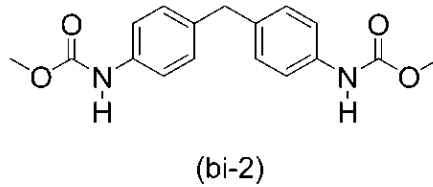
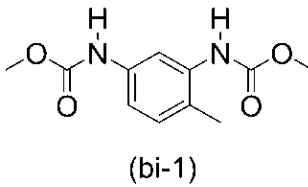
オキセタニル基を有する化合物の具体例としては、国際公開第2011/132751号の段落[0170]～[0175]に記載の2個以上のオキセタニル基を有する化合物等が挙げられる。

【0089】

保護イソシアネート基を有する化合物の具体例としては、日本特開2014-224978号公報の段落[0046]～[0047]に記載の2個以上の保護イソシアネート基を有する化合物、国際公開第2015/141598号の段落[0119]～[0120]に記載の3個以上の保護イソシアネート基を有する化合物等が挙げられ、下記式(bi-1)～(bi-3)で表される化合物であってもよい。

20

【化31】



30

【0090】

保護イソチオシアネート基を有する化合物の具体例としては、日本特開2016-200798号公報に記載の、2個以上の保護イソチオシアネート基を有する化合物が挙げられる。

40

【0091】

オキサゾリン環構造を含む基を有する化合物の具体例としては、日本特開2007-286597号公報の段落[0115]に記載の、2個以上のオキサゾリン構造を含む化合物が挙げられる。

【0092】

メルドラム酸構造を含む基を有する化合物の具体例としては、国際公開第2012/091088号に記載の、メルドラム酸構造を2個以上有する化合物が挙げられる。

【0093】

50

シクロカーボネート基を有する化合物の具体例としては、国際公開第2011/155577号に記載の化合物が挙げられる。

【0094】

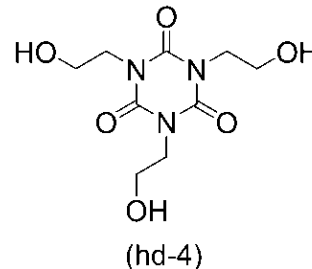
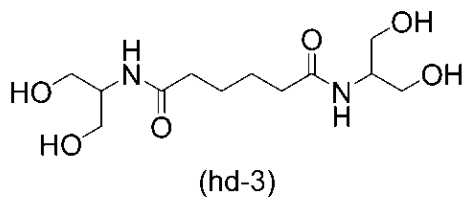
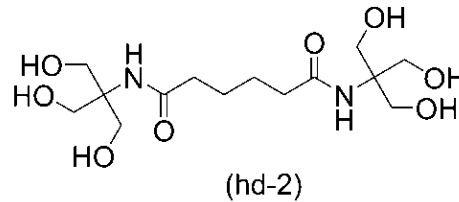
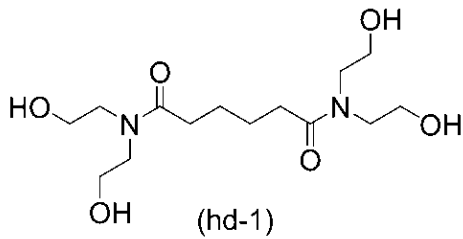
上記式(d)で表される基のR₂、R₃の炭素数1~3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

【0095】

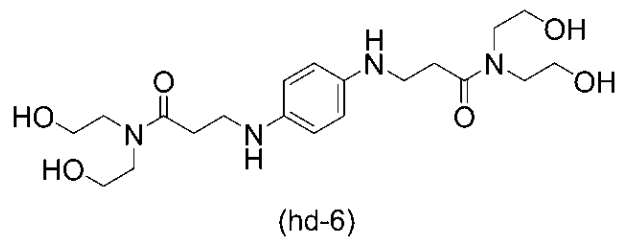
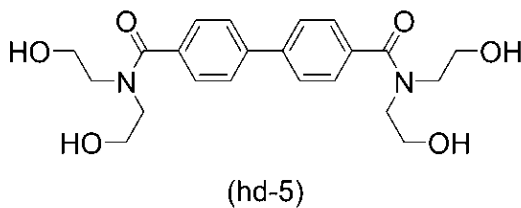
上記式(d)で表される基を有する化合物の具体例としては、国際公開第2015/072554号や、日本特開2016-118753号公報の段落[0058]に記載の、上記式(d)で表される基を2個以上有する化合物、日本特開2016-200798号公報に記載の化合物等が挙げられ、下記式(hd-1)~(hd-8)で表される化合物

10

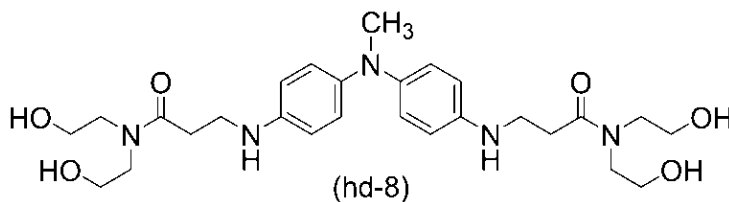
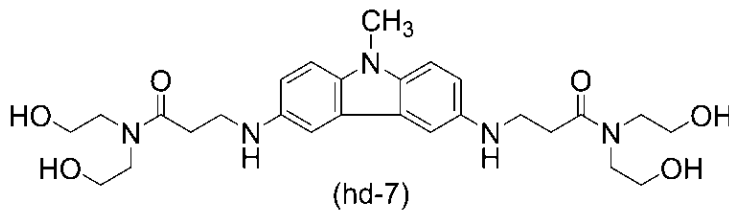
【化32】



20



30



40

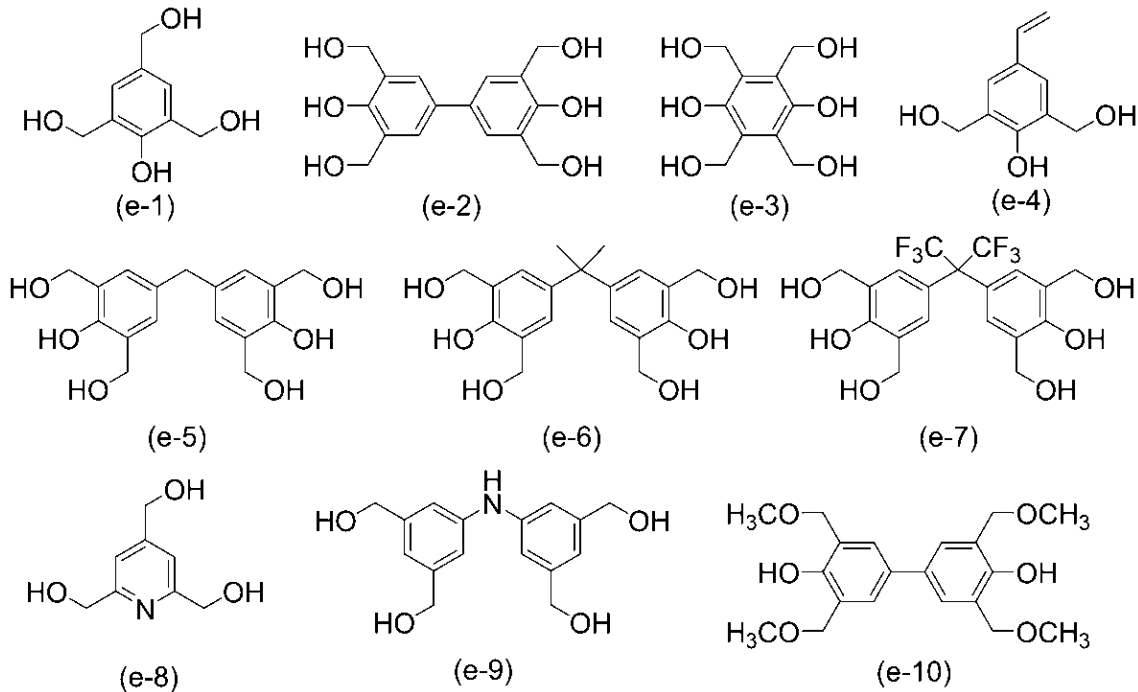
【0096】

上記式(e)のAにおける芳香環を有する(m+n)価の有機基としては、例えば、炭素数6~30の(m+n)価の芳香族炭化水素基、炭素数6~30の芳香族炭化水素基が直接又は連結基を介して結合した(m+n)価の有機基、芳香族複素環を有する(m+n)価の基が挙げられる。上記芳香族炭化水素としては、例えばベンゼン、ナフタレンなど

50

が挙げられる。芳香族複素環としては、例えばピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、ピリダジン環、ピラジン環、ベンゾイミダゾール環、インドール環、キノキサリン環、アクリジン環などが挙げられる。上記連結基としては、 $-NR-$ （Rは水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す。）、炭素数1～10のアルキレン基、又は上記アルキレン基から水素原子を一つ除いた基、2価又は3価のシクロヘキサン環等が挙げられる。尚、上記アルキレン基の任意の水素原子は、フッ素原子又はトリフルオロメチル基などの有機基で置換されてもよい。具体例を挙げるならば、国際公開第2010/074269号に記載の化合物、下記式(e-1)～(e-10)で表される化合物が挙げられる。

【化33】



【0097】

上記化合物は架橋性化合物の一例であり、これらに限定されるものではない。例えば、国際公開第2015/060357号の53頁[0105]～55頁[0116]に開示されている上記以外の成分などが挙げられる。また、架橋性化合物は、2種類以上組み合わせてもよい。

【0098】

本発明の液晶配向剤における、架橋性化合物の含有量は、液晶配向剤に含まれる重合体成分100質量部に対して、0.5～20質量部であることが好ましく、架橋反応が進行し、かつAC残像に対して良好な耐性を発現する観点から、より好ましくは1～15質量部である。

【0099】

上記密着助剤としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-

3, 6 - ジアザノニルアセテート、9 - トリエトキシシリル - 3, 6 - ジアザノニルアセテート、N - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - ビス(オキシエチレン) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ビス(オキシエチレン) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p - スチリルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリス - (トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤を使用する場合は、AC残像に対して良好な耐性を発現する観点から、液晶配向剤に含まれる重合体成分100質量部に対して0.1~30質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~20質量部である。

【0100】

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質量が液晶配向剤の全質量に占める割合)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0.5~15質量%、より好ましくは1~10質量%の範囲である。

特に好ましい固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する際に用いる方法によって異なる。例えばスピンコート法による場合、固形分濃度は1.5~4.5質量%の範囲が特に好ましい。印刷法による場合には、固形分濃度を3~9質量%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質量%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。

【0101】

<液晶配向膜・液晶表示素子>

本発明の液晶配向膜は、上記液晶配向剤から得られる。本発明の液晶配向膜は、水平配向型若しくは垂直配向型(VA型)の液晶配向膜に用いることができるが、中でもIPS方式又はFFS方式等の水平配向型の液晶表示素子に好適な液晶配向膜である。本発明の液晶表示素子は、上記液晶配向膜を具備するものである。本発明の液晶表示素子は、例えば以下の工程(1)~(3)を含む方法により製造することができる。

(1)液晶配向剤を基板上に塗布する工程

パターンニングされた透明導電膜が設けられている基板の一面に、本発明の液晶配向剤を、例えばロールコーター法、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などの適宜の塗布方法により塗布する。ここで基板としては、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。また、反射型の液晶表示素子では、片側の基板のみになれば、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。また、IPS型又はFFS型の液晶素子を製造する場合には、歯型にパターン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と、電極が設けられていない対向基板とを用いる。

(2)塗膜を焼成する工程

液晶配向剤塗布後、塗布した配向剤の液垂れ防止等の目的で、好ましくは先ず予備加熱(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。そして

、さらに加熱（ポストバーク）工程が実施されることが好ましい。この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、5～300nmが好ましく、10～200nmがより好ましい。

【0102】

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るが、該塗膜に対し配向能付与処理を施してもよい。配向能付与処理としては、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、塗膜に対して偏光又は非偏光の放射線を照射する光配向処理などが挙げられる。

10

【0103】

光配向処理において、塗膜に照射する放射線としては、例えば150～800nmの波長の光を含む紫外線及び可視光線を用いることができる。放射線が偏光である場合、直線偏光であっても部分偏光であってもよい。また、用いる放射線が直線偏光又は部分偏光である場合には、照射は基板面に垂直の方向から行ってもよく、斜め方向から行ってもよく、又はこれらを組み合わせて行ってもよい。非偏光の放射線を照射する場合には、照射の方向は斜め方向とする。

（3）液晶セルを作製する工程

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。具体的には以下の2つの方法が挙げられる。第一の方法は、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する。次いで、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶組成物を注入充填して膜面に接触した後、注入孔を封止する。

20

【0104】

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、更に液晶配向膜面上の所定の数箇所に液晶組成物を滴下する。その後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせて液晶組成物を基板の全面に押し広げて膜面に接触させる。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。いずれの方法による場合でも、更に、用いた液晶組成物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。

30

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。

シール剤としては、例えば硬化剤及びスペ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等を用いることができる。液晶としては、例えば、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い。

【0105】

40

そして、必要に応じ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、例えば、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」と称される偏光フィルム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。

【0106】

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、インフォメーションディスプレイなどの各種表示装置に用いることができる。

50

【実施例】

【0107】

以下に、本発明について実施例等を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、化合物、溶媒の略号は、以下のとおりである。

(有機溶媒)

NMP：N - メチル - 2 - ピロリドン

GBL：γ - ブチロラクトン

BCA：エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート

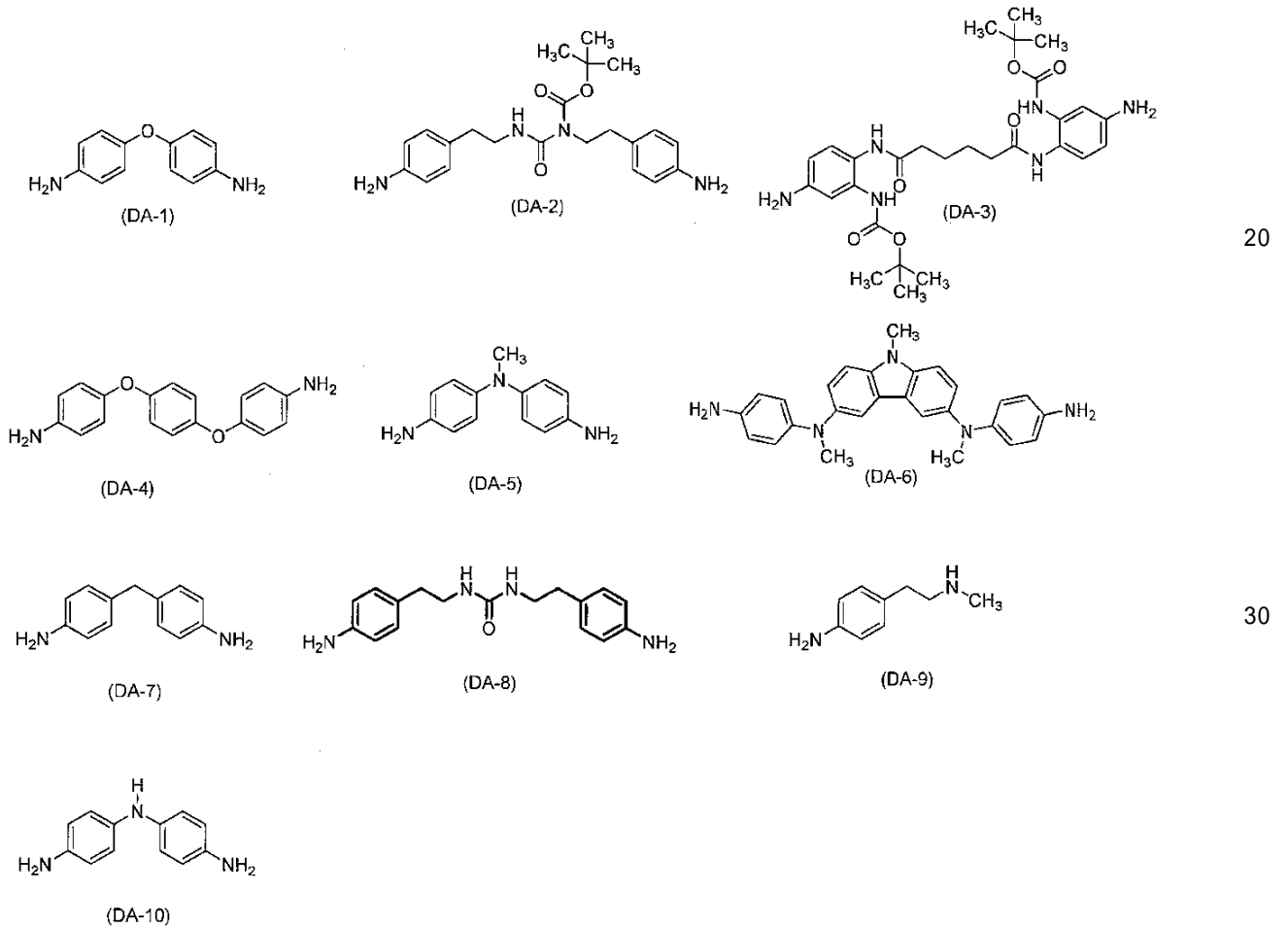
【0108】

(ジアミン)

DA - 1 ~ DA - 10：下記構造式に示す化合物

【0109】

【化34】



【0110】

(テトラカルボン酸誘導体)

CA - 1 ~ CA - 5：下記構造式に示す化合物

【0111】

10

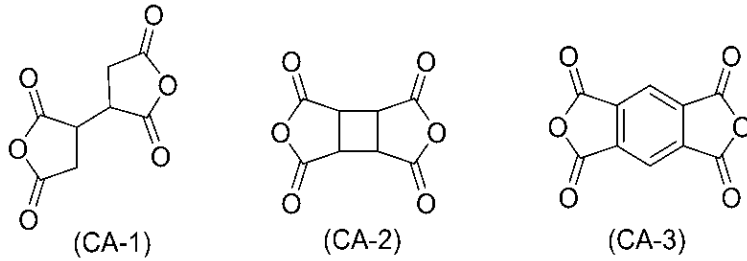
20

30

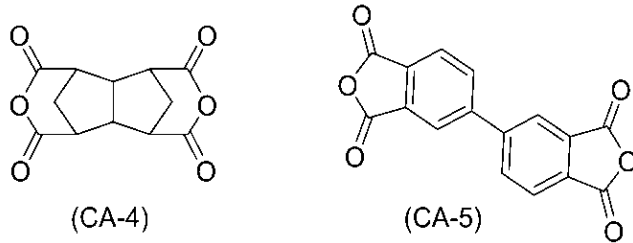
40

50

【化 3 5】



10



【 0 1 1 2】

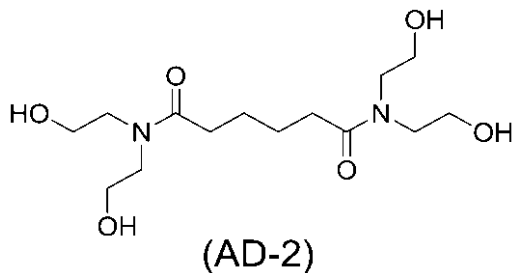
(添 加 剤)

A D - 1 : 3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

A D - 2 : 下記構造式に示す化合物。

【 0 1 1 3】

【化 3 6】



30

【 0 1 1 4】

< 粘 度 >

合成例において、重合体溶液の粘度は、E型粘度計TVE-22H(東機産業社製)を用い、サンプル量1.1mL、コーンロータTE-1(1°34'、R24)、温度25で測定した。

【 0 1 1 5】

< ポリイミドのイミド化率の測定 >

合成例におけるポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。ポリイミド粉末30mgをNMR(核磁気共鳴)サンプル管(NMRサンプリングチューブスタンダード, 5(草野科学社製))に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d₆, 0.05質量% TMS(テトラメチルシラン)混合品)(0.53mL)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付近に現れるアミック酸の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。

40

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

上記式において、xはアミック酸のNH基由来のプロトンピーク積算値、yは基準プロ

50

トンのピーク積算値、 はポリアミック酸（イミド化率が0%）の場合におけるアミック酸の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。

【0116】

[重合体の合成]

(合成例1)

攪拌装置及び窒素導入管付きの200mL四つ口フラスコに、DA-1を8.04g（40.2mmol）、DA-2を4.36g（10.9mmol）、DA-3を12.2g（21.9mmol）量り取り、NMPを98.4g加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-1を9.40g（47.4mmol）添加し、さらにNMPを37.6g加え、窒素雰囲気下50℃で2時間攪拌した。さらに、CA-2を4.65g（23.7mmol）添加し、さらにNMPを18.6g加え、窒素雰囲気下23℃で2時間攪拌し、ポリアミック酸（PAA-0）の溶液を得た（粘度：1250mPa・s）。

10

攪拌子の入った200mL三角フラスコに得られた上記ポリアミック酸（PAA-0）の溶液を100g取り、末端修飾剤である二炭酸ジ-tert-ブチル（以下、Boc₂Oともいう）を1.24g（5.68mmol）添加し、40℃で15時間攪拌した後に、末端修飾されたポリアミック酸（PAA-0-1）の溶液を得た。

攪拌子の入った200mL三角フラスコに、上記（PAA-0-1）の溶液を100g分取し、NMPを66.7g、無水酢酸を14.2g、ピリジンを4.70g加え、室温で30分間攪拌した後、60℃で4時間反応させた。この反応溶液を650gのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄した後、温度80℃で減圧乾燥し、ポリイミドの粉末（イミド化率：89%）を得た。

20

さらに、攪拌子の入った100mL三角フラスコに、このポリイミドの粉末を9.60g分取し、NMPを70.4g加えて、70℃にて24時間攪拌して溶解させ、ポリイミド（SPI-1）の溶液を得た。

【0117】

<合成例2~4>

下記表1に示す、ジアミン及びテトラカルボン酸誘導体を使用し、それぞれ、合成例1と同様の手順で実施することにより、下記表1に示すポリイミド（SPI-2）~（SPI-4）の溶液を得た。表1中、化合物名の下に表記している数値は、テトラカルボン酸誘導体成分については、合成に使用したテトラカルボン酸誘導体の質量（g）を表し、ジアミン成分については、合成に使用したジアミンの質量（g）を表す。末端修飾処理については、Boc₂Oと記載しているものは、合成例1と同様の手順で実施した。

30

【0118】

【表1】

	重合体	テトラカルボン酸誘導体		ジアミン			末端修飾	イミド化率
		CA-1	CA-2	DA-1	DA-2	DA-3		
合成例1	SPI-1	CA-1 9.40 g	CA-2 4.65 g	DA-1 8.04 g	DA-2 4.36 g	DA-3 12.2 g	Boc ₂ O	89%
合成例2	SPI-2	CA-1 9.66 g	CA-2 4.74 g	DA-2 8.96 g	DA-3 6.26 g	DA-4 12.1 g	Boc ₂ O	90%
合成例3	SPI-3	CA-1 9.02 g	CA-2 4.46 g	DA-2 4.18 g	DA-3 11.7 g	DA-4 11.3 g	Boc ₂ O	88%
合成例4	SPI-4	CA-1 9.02 g	CA-2 4.46 g	DA-3 15.6 g	DA-4 12.3 g	—	Boc ₂ O	89%

40

【0119】

<合成例5~11>

50

下記表 2 に示す、ジアミン及びテトラカルボン酸誘導体を使用し、それぞれ、合成例 1 と同様の手順で実施することにより、下記表 2 に示すポリアミック酸 (P A A - 1) ~ (P A A - 7) の溶液を得た。表 2 中、化合物名の下に表記している数値は、テトラカルボン酸誘導体成分については、合成に使用したテトラカルボン酸誘導体の質量 (g) を表し、ジアミン成分については、合成に使用したジアミンの質量 (g) を表す。

【 0 1 2 0 】

【表 2】

		酸二無水物		ジアミン			固形分濃度 (%)
合成例5	PAA-1	CA-2 9.32 g	—	DA-6 12.6 g	DA-7 3.97 g	—	12
合成例6	PAA-2	CA-2 7.26 g	CA-3 2.18 g	DA-5 4.27 g	DA-6 6.32 g	DA-7 2.97 g	15
合成例7	PAA-3	CA-2 6.04 g	CA-4 8.76 g	DA-8 12.5 g	DA-9 4.21 g	—	15
合成例8	PAA-4	CA-1 6.94 g	CA-2 6.04 g	DA-1 5.61 g	DA-8 6.27 g	DA-9 3.16 g	15
合成例9	PAA-5	CA-1 6.94 g	CA-2 6.04 g	DA-8 12.5 g	DA-9 4.21 g	—	15
合成例10	PAA-6	CA-2 9.18 g	CA-5 6.36 g	DA-7 14.3 g	—	—	15
合成例11	PAA-7	CA-4 7.51 g	CA-5 7.94 g	DA-2 4.78 g	DA-7 3.57 g	DA-10 5.98 g	15

10

20

【 0 1 2 1 】

[液晶配向剤の調製]

< 実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 5 >

サンプル管に合成例 1 ~ 11 で得られたポリアミック酸及びポリイミドの溶液を、それぞれ下記の表に示される量を秤取し、更に NMP、GBL、BCA、AD-1 を 1 質量% 含む GBL 溶液及び AD-2 を 10 質量% 含む NMP 溶液を下記の表に示される量をそれぞれ秤取し、攪拌しながら加えた。室温で 2 時間攪拌することにより、液晶配向剤 (1) ~ (11) を得た。

30

【 0 1 2 2 】

【表 3】

	液晶配向剤	ポリマー1	ポリマー2	ポリマー3	NMP	GBL	BCA	AD-1	AD-2
実施例1	(1)	SPI-1 4.83 g	—	—	1.75 g	10.4 g	3.00 g	—	—
実施例2	(2)	SPI-1 0.97 g	PAA-1 2.90 g	PAA-3 0.77 g	1.77 g	9.84 g	3.00 g	0.58 g	0.17 g
実施例3	(3)	SPI-1 0.97 g	PAA-2 2.42 g	PAA-4 1.16 g	1.86 g	9.84 g	3.00 g	0.58 g	0.17 g
実施例4	(4)	SPI-1 0.97 g	PAA-2 2.90 g	PAA-5 0.77 g	1.77 g	9.84 g	3.00 g	0.58 g	0.17 g
実施例5	(5)	SPI-1 2.00 g	PAA-6 3.73 g	—	0.83 g	9.40 g	3.00 g	0.80 g	0.24 g
実施例6	(6)	SPI-1 1.33 g	PAA-0 0.40 g	PAA-7 3.73 g	1.09 g	9.40 g	3.00 g	0.80 g	0.24 g

40

【 0 1 2 3 】

50

【表 4】

		ポリマー1	ポリマー2	ポリマー3	NMP	GBL	BCA	AD-1	AD-2
比較例1	(7)	SPI-2 4.83 g	—	—	1.57 g	9.84 g	3.00 g	—	—
比較例2	(8)	SPI-3 4.83 g	—	—	1.57 g	9.84 g	3.00 g	—	—
比較例3	(9)	SPI-4 4.83 g	—	—	1.57 g	9.84 g	3.00 g	—	—
比較例4	(10)	SPI-2 0.97 g	PAA-1 2.90 g	PAA-3 0.77 g	1.77 g	9.84 g	3.00 g	0.58 g	0.17 g
比較例5	(11)	SPI-2 0.97 g	PAA-1 1.93 g	PAA-3 1.55 g	1.96 g	9.84 g	3.00 g	0.58 g	0.17 g

10

【0124】

以下に、プレチルト角、電圧保持率を評価するための液晶表示素子の作製方法を示す。

[液晶表示素子の作製]

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

次に、上記で得られた液晶配向剤を孔径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に、スピンコート塗布にて塗布した。80 °Cのホットプレート上で2分間乾燥させた後、230 °CのIR式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100 nmの塗膜を形成させて液晶配向膜付き基板を得た。この液晶配向膜をレーヨン布でラビング（ローラー直径：120 mm、ローラー回転数：1000 rpm、移動速度：20 mm/sec、押し込み長：0.4 mm）した後、純水中にて1分間超音波照射をして洗浄を行い、エアブローにて水滴を除去した後、80 °Cで10分間乾燥して液晶配向膜付き基板を得た。この液晶配向膜付き基板を2枚用意し、その1枚の液晶配向膜面上に4 μmのスペーサーを散布した後、その上からシール剤を印刷し、もう1枚の基板をラビング方向が逆方向、かつ膜面が向き合うようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、ネガ型液晶MLC-7026（メルク社製）を注入し、注入口を封止して液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを120 °Cで1時間加熱し、23 °Cで一晩放置してから各評価に用いた。

20

30

【0125】

<プレチルト角>

オプトメトリクス社製AxoScanミューラマトリクスポラリメーターを用い、上記液晶表示素子内のプレチルト角を評価した。プレチルト角の値が低いほど良好である。

【0126】

<電圧保持率>

上記液晶表示素子に60 °Cの温度下で1 Vの電圧を60 μsec印加し、500 msec後の電圧を測定して、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として評価した。電圧保持率の値が高いほど良好である。なお、液晶表示素子の電気特性の1つである電圧保持率が上昇すると、液晶表示素子の表示不良の1つである線焼き付きが発生しにくくなることが知られている。

40

【0127】

上記実施例1～6、及び比較例1～5の各液晶配向剤を使用して得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子について、上記プレチルト角評価および電圧保持率評価の結果を下記表5に示す。

【0128】

50

【表 5】

	液晶配向剤	プレチルト角 (°)	電圧保持率 (%)
実施例1	(1)	0.7	89
実施例2	(2)	0.9	90
実施例3	(3)	1.0	91
実施例4	(4)	1.0	89
実施例5	(5)	0.9	88
実施例6	(6)	1.0	91
比較例1	(7)	0.7	62
比較例2	(8)	0.7	71
比較例3	(9)	0.7	72
比較例4	(10)	0.9	63
比較例5	(11)	1.0	60

【0129】

< 白化特性の評価 >

実施例 1 ~ 6、及び比較例 1 ~ 5 で得られた液晶配向剤をクロム基板上に 0.1 mL 滴下し、温度 23℃、湿度 68% の環境下に静置した。この液滴の縁と中央部分を光学顕微鏡で観察し、析出物が発生するまでの時間を計測した。

尚、本評価では溶解しているポリイミドが析出又は凝集することで、液滴が白く濁る現象を白化現象と定義する。液滴が全く白化していない状態を「○」とし、液滴の縁のみが白化した状態を「△」とし、液滴の全面が白化している状態を「×」として評価した。○となる時間が長いほど良好である。

【0130】

10

20

30

40

50

【表 6】

	液晶配向剤	白化試験時間 [min]				
		0	15	30	60	90
実施例1	(1)	○	○	○	○	○
実施例2	(2)	○	○	○	○	○
実施例3	(3)	○	○	○	○	○
実施例4	(4)	○	○	○	○	○
実施例5	(5)	○	○	○	○	○
実施例6	(6)	○	○	○	○	○
比較例1	(7)	○	△	×	×	×
比較例2	(8)	○	○	△	×	×
比較例3	(9)	○	○	○	△	×
比較例4	(10)	○	○	△	×	×
比較例5	(11)	○	○	△	×	×

【 0 1 3 1 】

本発明の実施例の液晶配向剤を使用することにより、1度以下のブレチルト角を有する液晶配向膜が得られたと共に、液晶材料としてネガ型液晶を用いた場合でも電圧保持率が高い液晶表示素子（すなわち、表示不良（線焼き付き）の発生率が低い液晶表示素子）が得られた。

また、本発明の実施例の液晶配向剤を使用することにより、吸湿白化現象を抑制でき、塗膜を得る際にも異物や目詰まりなどを生じにくく、かつ、得られる膜は、表面荒れの発生が少なく、更には、乾燥や加熱を行っても、本来の液晶配向膜の特性を発揮することができる、液晶配向剤を得ることができた。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 3 2 】

本発明の液晶配向剤を用いて作製した液晶表示素子は、表示品位に優れた液晶表示素子とすることができ、IPS方式又はFFS方式等の水平配向型の液晶表示素子に代表される、種々の方式による表示素子に好適に用いられる。

【 0 1 3 3 】

なお、2020年4月10日に出願された日本特許出願2020-071204号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 化学株式会社 材料科学研究所内
(72)発明者 中原 翔一郎
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内
- (72)発明者 新津 新平
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内
- (72)発明者 玉井 友基
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内
- (72)発明者 別府 功一郎
中華人民共和国江蘇省蘇州市蘇州工業園区金鷄湖大道9 9 号蘇州納米城西北区1 0 幢 日産化学材料科技(蘇州)有限公司内
- 審査官 磯崎 忠昭
- (56)参考文献 国際公開第2 0 1 9 / 0 2 2 2 1 5 (W O , A 1)
国際公開第2 0 1 5 / 1 9 9 1 4 9 (W O , A 1)
特開2 0 1 6 - 0 4 8 3 6 2 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
G 0 2 F 1 / 1 3 3 7
C 0 8 G 7 3 / 1 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)