

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-194537  
(P2012-194537A)

(43) 公開日 平成24年10月11日(2012.10.11)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>GO2F</b> 1/1337 (2006.01)		GO2F	1/1337 525	2H090
<b>CO8L</b> 79/08 (2006.01)		CO8L	79/08 Z	4J002
<b>CO8K</b> 5/3435 (2006.01)		CO8K	5/3435	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2012-17091 (P2012-17091)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成24年1月30日 (2012.1.30)		J S R株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2011-42673 (P2011-42673)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(32) 優先日	平成23年2月28日 (2011.2.28)	(74) 代理人	100120329
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 天野 一規
		(74) 代理人	100159581
			弁理士 藤本 勝誠
		(74) 代理人	100159499
			弁理士 池田 義典
		(74) 代理人	100158540
			弁理士 小川 博生
		(74) 代理人	100150027
			弁理士 加藤 早苗
		(74) 代理人	100106264
			弁理士 石田 耕治

最終頁に続く

(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) 【要約】 (修正有)

【課題】 光ストレス、熱、湿気等の過酷な環境下で長時間の連続駆動を行う場合であっても良好な電気的特性が維持される液晶配向膜を形成可能な液晶配向剤を提供する。

【解決手段】 [ A ] ポリアミック酸及びこのポリアミック酸を脱水閉環してなるポリイミドからなる群より選択される少なくとも1種の重合体、並びに [ B ] 酸化防止剤を含有する液晶配向剤であって、 [ A ] 重合体が、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られる重合体であり、テトラカルボン酸二無水物として 1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [ 1, 2 - c ] フラン - 1, 3 - ジオン等を含むか、又はジアミンとして 1 - (4 - アミノフェニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 1, 3, 3 - トリメチル - 1 H - インデン - 5 - アミン等を含む。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

[ A ] ポリアミック酸及びこのポリアミック酸を脱水閉環してなるポリイミドからなる群より選択される少なくとも 1 種の重合体、並びに

[ B ] 酸化防止剤

を含有する液晶配向剤であって、

[ A ] 重合体が、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られる重合体であり、テトラカルボン酸二無水物として 1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - ( テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1, 2 - c ] フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5 - ( テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1, 2 - c ] フラン - 1, 3 - ジオン及び 2, 4, 6, 8 - テトラカルボキシビシクロ [ 3 . 3 . 0 ] オクタン - 2, 4, 6, 8 - 二無水物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むか、又はジアミンとして 1 - ( 4 - アミノフェニル ) - 2, 3 - ジヒドロ - 1, 3, 3 - トリメチル - 1 H - インデン - 5 - アミン及び 1 - ( 4 - アミノフェニル ) - 2, 3 - ジヒドロ - 1, 3, 3 - トリメチル - 1 H - インデン - 6 - アミンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことを特徴とする液晶配向剤。

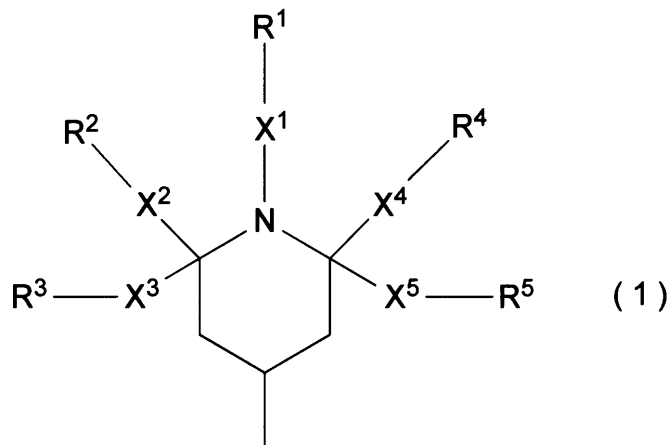
10

## 【請求項 2】

[ B ] 酸化防止剤が、下記式 ( 1 ) 又は式 ( 2 ) で表される基を有する請求項 1 に記載の液晶配向剤。

20

## 【化 1】



30

( 式 ( 1 ) 中、

$R^1$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 13 のアラルキル基、1, 3 - ジオキソブチル基又は 1, 4 - ジオキソブチル基である。また、式 ( 1 ) で表される基は、 $R^1$  で示されるアルキル基、アリール基、アラルキル基、1, 3 - ジオキソブチル基及び 1, 4 - ジオキソブチル基から 1 個の水素原子が除かれ 2 個の基となって、分子鎖の一部を形成していてもよい。

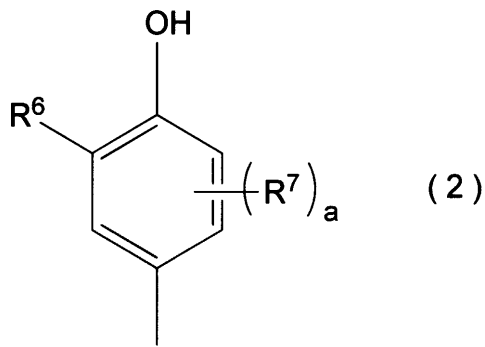
40

$R^2 \sim R^5$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又は炭素数 7 ~ 13 のアラルキル基である。

$X^1$  は、単結合、カルボニル基、 $* - (CH_2)_n - O -$ 、 $* - O -$ 、又は  $* - CONH -$  である。但し、 $*$  で表される結合手は、ピペリジン環と結合する部位を示す。また、 $n$  は、1 ~ 4 の整数である。

$X^2 \sim X^5$  は、それぞれ独立して単結合、カルボニル基、 $** - CH_2 - CO -$  又は  $** - CH_2 - CH(OH) -$  である。但し、 $**$  で表される結合手は、ピペリジン環と結合する部位を示す。) )

## 【化 2】



10

(式(2)中、 $R^6$ は、炭素数4～16の炭化水素基である。但し、上記炭化水素基は炭素骨格鎖中に酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。 $a$ は、0～3の整数である。 $R^7$ は、水素原子又は炭素数1～16の炭化水素基である。但し、 $R^7$ が複数の場合、複数の $R^7$ は同一であっても異なってもよい。)

## 【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載の液晶配向剤から形成される液晶配向膜。

## 【請求項4】

請求項3に記載の液晶配向膜を備える液晶表示素子。

20

## 【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】

現在、TN(Twisted Nematic)型、STN(Super Twisted Nematic)型、VA(Vertical Alignment)型、IPS(In-Plane Switching)型、OCB(Optical Compensated Bend)型等の表示モードを有する液晶表示素子が知られている。これらのいずれの表示モードにおいても、液晶分子の配向状態が液晶配向膜で制御されていることから、液晶配向膜及びこの液晶配向膜の材料となる液晶配向剤の有する特性が液晶表示素子の特性の発現に影響する。

30

## 【0003】

かかる液晶配向剤の材料としては、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル等の樹脂材料が知られており、特にポリアミック酸又はポリイミドを含有する液晶配向剤から形成される液晶配向膜は耐熱性、機械的強度、液晶との親和性等に優れ、多くの液晶表示素子に使用されている(特許文献1～6参照)。

## 【0004】

近年、液晶表示素子の高精細化を始めとする表示品位向上、低消費電力化等の検討が進み、液晶表示素子の利用範囲が拡大している。特に、従来の液晶表示素子に比べて輝度、駆動時間等の使用環境がより苛酷な条件下の使用を想定する液晶テレビ用途は、従来のブラウン管テレビを駆逐する勢いで拡大しつつある。

40

## 【0005】

しかしながら、従来のポリアミック酸又はポリイミドを含有する液晶配向剤から形成される液晶配向膜を備える液晶表示素子は、光ストレス、熱、湿気等の過酷な環境下で長時間の連続駆動を行うと、液晶配向膜が劣化し、液晶セルの電気的特性の悪化等により表示品位が著しく低下するおそれがある。

## 【0006】

このような状況から、長時間の連続駆動を行う場合であっても良好な電気的特性が維持

50

される液晶配向膜を形成可能な液晶配向剤の開発が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平4-153622号公報

【特許文献2】特開昭60-107020号公報

【特許文献3】特開昭56-91277号公報

【特許文献4】米国特許第5928733号明細書

【特許文献5】特開昭62-165628号公報

【特許文献6】特開平11-258605号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は光ストレス、熱、湿気等の過酷な環境下で長時間の連続駆動を行う場合であっても良好な電気的特性が維持される液晶配向膜を形成可能な液晶配向剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するためになされた発明は、

[A] ポリアミック酸及びこのポリアミック酸を脱水閉環してなるポリイミドからなる群より選択される少なくとも1種の重合体（以下、「[A]重合体」とも称する）、並びに

20

[B] 酸化防止剤

を含有する液晶配向剤であって、

[A] 重合体が、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られる重合体であり、テトラカルボン酸二無水物として1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン及び2, 4, 6, 8-テトラカルボキシピシクロ[3.3.0]オクタン-2, 4, 6, 8-二無水物からなる群より選択される少なくとも1種を含むか、又はジアミンとして1-(4-アミノフェニル)-2, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-1H-インデン-5-アミン及び1-(4-アミノフェニル)-2, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-1H-インデン-6-アミンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする。

30

【0010】

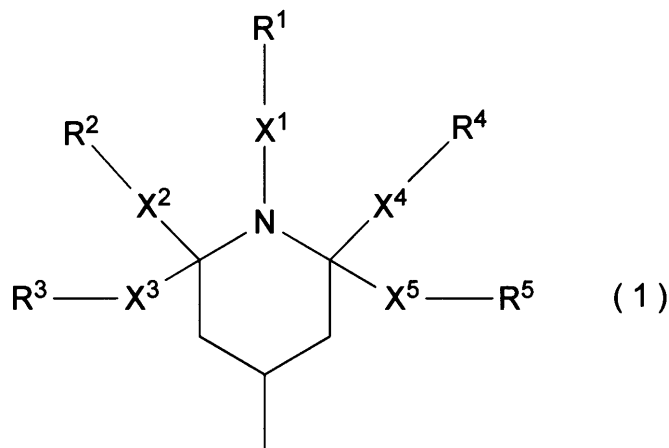
当該液晶配向剤が、[A]重合体及び[B]酸化防止剤を含有することで、光ストレス、熱、湿気等の過酷な環境下で長時間の連続駆動を行う場合であっても良好な電気的特性を維持できる。

【0011】

[B] 酸化防止剤は下記式(1)又は式(2)で表される基を有することが好ましい。

40

## 【化 1】



10

(式(1)中、

$R^1$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 13 のアラルキル基、1, 3 - ジオキソプロチル基又は 1, 4 - ジオキソプロチル基である。また、式(1)で表される基は、 $R^1$  で示されるアルキル基、アリール基、アラルキル基、1, 3 - ジオキソプロチル基及び 1, 4 - ジオキソプロチル基から 1 個の水素原子が除かれ 2 価の基となって、分子鎖の一部を形成していてもよい。

20

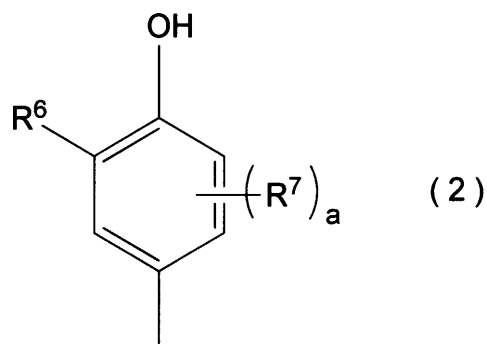
$R^2 \sim R^5$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又は炭素数 7 ~ 13 のアラルキル基である。

$X^1$  は、単結合、カルボニル基、 $* - (CH_2)_n - O -$ 、 $* - O -$ 、又は  $* - CONH -$  である。但し、\* で表される結合手は、ピペリジン環と結合する部位を示す。また、 $n$  は、1 ~ 4 の整数である。

$X^2 \sim X^5$  は、それぞれ独立して単結合、カルボニル基、 $** - CH_2 - CO -$  又は  $** - CH_2 - CH(OH) -$  である。但し、\*\* で表される結合手は、ピペリジン環と結合する部位を示す。

30

## 【化 2】



40

(式(2)中、 $R^6$  は、炭素数 4 ~ 16 の炭化水素基である。但し、上記炭化水素基は炭素骨格鎖中に酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。 $a$  は、0 ~ 3 の整数である。 $R^7$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基である。但し、 $R^7$  が複数の場合、複数の  $R^7$  は同一であっても異なってもよい。)

## 【0012】

[B] 酸化防止剤が上記特定構造の基を有することで、耐光性及び耐高温高湿性をより向上することができる。

## 【0013】

当該液晶配向剤から形成される液晶配向膜及びこの液晶配向膜を備える液晶表示素子も

50

本発明に好適に含まれる。当該液晶表示素子は、種々の装置に好適に適用でき、例えば時計、携帯型ゲーム、ワープロ、ノート型パソコン、カーナビゲーションシステム、カムコーダー、携帯情報端末、デジタルカメラ、携帯電話、各種モニター、液晶テレビ等の表示装置に用いられる。

【発明の効果】

【0014】

本発明の液晶配向剤によれば、光ストレス、熱、湿気等の過酷な環境下で長時間の連続駆動を行う場合であっても良好な電気的特性が維持される液晶配向膜を形成することができ、従って、当該液晶配向膜を備える本発明の液晶表示素子は、表示品位の低下が少なく、種々の装置に有効に適用でき、例えば時計、携帯型ゲーム、ワープロ、ノート型パソコン、カーナビゲーションシステム、カムコーダー、携帯情報端末、デジタルカメラ、携帯電話、各種モニター、液晶テレビ等の表示装置に好適に適用される。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

<液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、[A]重合体及び[B]酸化防止剤を含有する。当該液晶配向剤が、[A]重合体及び[B]酸化防止剤を含有することで、光ストレス、熱、湿気等の過酷な環境下で長時間の連続駆動を行う場合であっても良好な電気的特性を維持できる。また、当該液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない限り、その他の任意成分を含有してもよい。以下、各成分を詳述する。

20

【0016】

<[A]重合体>

[A]重合体は、ポリアミック酸及びこのポリアミック酸を脱水閉環してなるポリイミドからなる群より選択される少なくとも1種の重合体である。[A]重合体としてのポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得られる。以下、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンについて詳述する。

【0017】

[テトラカルボン酸二無水物]

テトラカルボン酸二無水物としては、例えば脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独又は2種以上を組合せて使用できる。

30

【0018】

脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0019】

脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、例えば1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、3-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン)、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,5,6-トリカルボキシ-2-カルボキシメチルノルボルナン-2:3,5:6-二無水物、2,4,6,8-テトラカルボキシビシクロ[3.3.0]オクタン-2,4,6,8-二無水物、4,9-ジオキサトリシクロ[5.3.1.0<sup>2,6</sup>]ウンデカン-3,5,8,10-テトラオン等が挙げられる。

40

【0020】

芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物等が挙げら

50

れる。

【0021】

その他のテトラカルボン酸二無水物としては、特願2010-97188号に記載のテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0022】

テトラカルボン酸二無水物としては、脂環式テトラカルボン酸二無水物を含むものが好ましい。また、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、2, 4, 6, 8-テトラカルボキシシクロ[3.3.0]オクタン-2, 4, 6, 8-二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を含むものがより好ましい。さらに、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、2, 4, 6, 8-テトラカルボキシシクロ[3.3.0]オクタン-2, 4, 6, 8-二無水物を含むものが特に好ましい。テトラカルボン酸二無水物として上記特定化合物を使用することで、耐光性及び耐高温高湿性をより向上することができる。

10

20

【0023】

上記特に好ましい1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、2, 4, 6, 8-テトラカルボキシシクロ[3.3.0]オクタン-2, 4, 6, 8-二無水物の使用割合としては、全テトラカルボン酸二無水物に対して、10モル%以上が好ましく、20モル%~90モル%がより好ましい。

【0024】

[ジアミン]

ジアミンとしては、例えば脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミン、ジアミノオルガノシロキサン等が挙げられる。これらのジアミンは単独で又は2種以上組合せて使用できる。

30

【0025】

脂肪族ジアミンとしては、例えば1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

【0026】

脂環式ジアミンとしては、例えば1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

40

【0027】

芳香族ジアミンとしては、例えばp-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニ

50

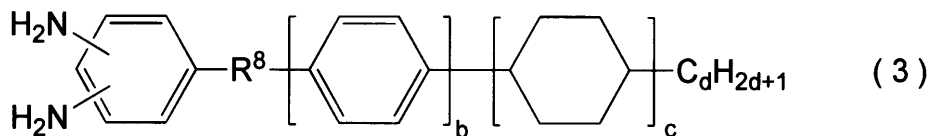
リン、4,4' - (m - フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1,4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、2,6 - ジアミノピリジン、3,4 - ジアミノピリジン、2,4 - ジアミノピリミジン、3,6 - ジアミノアクリジン、3,6 - ジアミノカルバゾール、N - メチル - 3,6 - ジアミノカルバゾール、N - エチル - 3,6 - ジアミノカルバゾール、N - フェニル - 3,6 - ジアミノカルバゾール、N,N' - ビス(4 - アミノフェニル) - ベンジジン、N,N' - ビス(4 - アミノフェニル) - N,N' - ジメチルベンジジン、1,4 - ビス(4 - アミノフェニル) - ピペラジン、1 - (4 - アミノフェニル) - 2,3 - ジヒドロ - 1,3,3 - トリメチル - 1H - インデン - 5 - アミン、1 - (4 - アミノフェニル) - 2,3 - ジヒドロ - 1,3,3 - トリメチル - 1H - インデン - 6 - アミン、3,5 - ジアミノ安息香酸、コレスタニルオキシ - 3,5 - ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ - 3,5 - ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ - 2,4 - ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ - 2,4 - ジアミノベンゼン、3,5 - ジアミノ安息香酸コレスタニル、3,5 - ジアミノ安息香酸コレステニル、3,5 - ジアミノ安息香酸ラノスタニル、3,6 - ビス(4 - アミノベンゾイルオキシ)コレスタン、3,6 - ビス(4 - アミノフェノキシ)コレスタン、4 - (4' - トリフルオロメチルベンゾイロキシ)シクロヘキシル - 3,5 - ジアミノベンゾエート、4 - (4' - トリフルオロメチルベンゾイロキシ)シクロヘキシル - 3,5 - ジアミノベンゾエート、1,1 - ビス(4 - ((アミノフェニル)メチル)フェニル) - 4 - プチルシクロヘキサン、1,1 - ビス(4 - ((アミノフェニル)メチル)フェニル) - 4 - ヘプチルシクロヘキサン、1,1 - ビス(4 - ((アミノフェノキシ)メチル)フェニル) - 4 - ヘプチルシクロヘキサン、1,1 - ビス(4 - ((アミノフェニル)メチル)フェニル) - 4 - (4 - ヘプチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、2,4 - ジアミノ - N,N - ジアリルアニリン、4 - アミノベンジルアミン、3 - アミノベンジルアミン及び下記式(3)で表される化合物等が挙げられる。

10

20

【0028】

【化3】



30

【0029】

上記式(3)中、R<sup>8</sup>は、炭素数1~3のアルキル基、\* - O -、\* - COO - 又は\* - OCO - である。但し、\*はジアミノフェニル基と結合する部位である。bは、0又は1である。cは、0~2の整数である。dは、1~20の整数である。ジアミノフェニル基における2つのアミノ基は、2,4位又は3,5位に結合することが好ましい。また、a及びbがいずれも0でないことが好ましい。

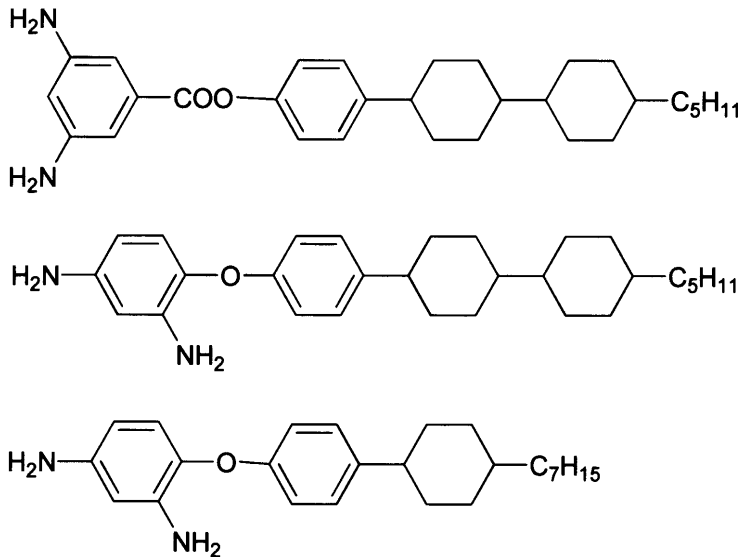
【0030】

上記式(3)で表される化合物としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

40

【0031】

## 【化 4】



10

## 【0032】

ジアミノオルガノシロキサンとしては、例えば 1, 3 - ビス ( 3 - アミノプロピル ) - テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。その他のジアミンとしては、特願 2010 - 97188 号に記載のジアミン等が挙げられる。

20

## 【0033】

ジアミンとしては、芳香族ジアミンを含むものが好ましく、1 - ( 4 - アミノフェニル ) - 2, 3 - ジヒドロ - 1, 3, 3 - トリメチル - 1 H - インデン - 5 - アミン及び 1 - ( 4 - アミノフェニル ) - 2, 3 - ジヒドロ - 1, 3, 3 - トリメチル - 1 H - インデン - 6 - アミンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むものがより好ましい。ジアミンとして上記特定化合物を含むことで、耐光性及び耐高温高湿性をより向上することができる。上記特定化合物の市販品としては、例えば TMDA ( 日本純良薬品製 ) が挙げられる。TMDA は 1 - ( 4 - アミノフェニル ) - 2, 3 - ジヒドロ - 1, 3, 3 - トリメチル - 1 H - インデン - 5 - アミン及び 1 - ( 4 - アミノフェニル ) - 2, 3 - ジヒドロ - 1, 3, 3 - トリメチル - 1 H - インデン - 6 - アミンの混合物である。

30

## 【0034】

上記好ましい芳香族ジアミンの使用割合としては、全ジアミンに対して、20 モル % 以上が好ましく、50 モル % 以上がより好ましく、80 モル % 以上が特に好ましい。一方、この芳香族ジアミンの使用割合の上限としては特に限定されないが、全ジアミンに対して 90 モル % が好ましい。

## 【0035】

また、VA 型配向膜におけるポリアミック酸を合成する際に使用するジアミンは、プレチルト成分として、ドデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、テトラデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、ドデカノキシ - 2, 5 - ジアミノベンゼン、テトラデカノキシ - 2, 5 - ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ - 2, 5 - ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ - 2, 5 - ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ - 2, 5 - ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ - 3, 5 - ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ - 3, 5 - ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、3, 5 - ジアミノ安息香酸コレステニル、3, 5 - ジアミノ安息香酸ラノスタニル、3, 6 - ビス ( 4 - アミノベンゾイルオキシ ) コレスタニル、3, 6 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) コレスタニル、4 - ( 4' - トリフルオロメチルベンゾイロキシ ) シクロヘキシル - 3, 5 - ジアミノベンゾエート、4 - ( 4' - トリフルオロメチルベンゾイロキシ ) シクロヘ

40

50

キシル - 3 , 5 - ジアミノベンゾエート、1 , 1 - ビス ( 4 - ( アミノフェニルメチル ) フェニル ) - 4 - ブチルシクロヘキサン、1 , 1 - ビス ( 4 - ( アミノフェニルメチル ) フェニル ) - 4 - ヘプチルシクロヘキサン、1 , 1 - ビス ( 4 - ( アミノフェノキシメチル ) フェニル ) - 4 - ヘプチルシクロヘキサン、1 , 1 - ビス ( 4 - ( アミノフェニルメチル ) フェニル ) - 4 - ( 4 - ヘプチルシクロヘキシル ) シクロヘキサン、上記式 ( 3 ) で表される化合物等を全ジアミンに対して5モル%以上含むことが好ましく、10モル%含むことがより好ましい。

【0036】

[ ポリアミック酸の合成方法 ]

当該液晶配向剤におけるポリアミック酸は、上記テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得られる。ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物の使用割合としては、ジアミンに含まれるアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2当量~2当量が好ましく、0.3当量~1.2当量がより好ましい。

10

【0037】

ポリアミック酸の合成反応は、好ましくは有機溶媒中において実施され、反応温度としては、-20 ~ 150 が好ましく、0 ~ 100 がより好ましい。反応時間としては、0.1時間~24時間が好ましく、0.5時間~12時間がより好ましい。有機溶媒としては、例えば非プロトン性極性溶媒、フェノール及びその誘導体、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、炭化水素等が挙げられる。

20

【0038】

上記非プロトン性極性溶媒としては、例えばN - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$  - ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド等が挙げられる。

【0039】

上記フェノール誘導体としては、例えばm - クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール等が挙げられる。

【0040】

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

30

【0041】

上記ケトンとしては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0042】

上記エステルとしては、例えば乳酸エチル、乳酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネ - ト、エチルエトキシプロピオネ - ト、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル等が挙げられる。

【0043】

上記エーテルとしては、例えばジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

40

【0044】

上記ハロゲン化炭化水素としては、例えばジクロロメタン、1 , 2 - ジクロロエタン、

50

1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン等が挙げられる。

【0045】

上記炭化水素としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテル等が挙げられる。

【0046】

これらの有機溶媒のうち、非プロトン性極性溶媒、フェノール及びその誘導体からなる群（第一群の有機溶媒）より選択される一種以上又は上記第一群の有機溶媒から選択される一種以上とアルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素及び炭化水素からなる群（第二群の有機溶媒）より選択される一種以上との混合物を使用することが好ましい。第二群の有機溶媒の使用割合としては、第一群及び第二群の有機溶媒の合計に対して、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下が特に好ましい。

10

【0047】

有機溶媒の使用量としては、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの合計量に対して0.1質量%～50質量%が好ましい。

【0048】

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

20

【0049】

[ポリイミドの合成方法]

当該液晶配向剤に含有できるポリイミドは、上記ポリアミック酸を脱水閉環してイミド化することにより得られる。

30

【0050】

ポリイミドの合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物及びジアミンとしては、ポリアミック酸の合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物及びジアミンと同様の化合物が挙げられる。好ましいテトラカルボン酸二無水物及びジアミンの種類及び使用割合についてもポリアミック酸の合成の場合と同様である。

【0051】

上記ポリイミドは、原料であるポリアミック酸が有していたアミック酸構造のすべてを脱水閉環した完全イミド化物であってもよく、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸構造とイミド環構造とが併存する部分イミド化物であってもよい。当該液晶配向剤におけるポリイミドのイミド化率としては、30%以上が好ましく、35%～99%がより好ましく、40%～99%が特に好ましい。上記イミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。このとき、イミド環の一部がイソイミド環であってもよい。イミド化率は、ポリイミドの<sup>1</sup>H-NMRにより知ることができる。

40

【0052】

なお、本明細書におけるイミド化率は、ポリイミドを室温で十分に減圧乾燥した後、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解し、テトラメチルシランを基準物質として室温で測定した<sup>1</sup>H-NMRから、下記数式(3)により求めた。

$$\text{イミド化率}(\%) = \{ 1 - (A^1 / A^2) \times \quad \} \times 100 \quad (3)$$

【0053】

50

上記式(3)中、 $A^1$ は化学シフト10ppm付近に現れるNH基のプロトン由来のピーク面積であり、 $A^2$ はその他のプロトン由来のピーク面積であり、 $\alpha$ はポリイミドの前駆体(ポリアミック酸)におけるNH基のプロトン1個に対するその他のプロトンの個数割合である。

【0054】

上記ポリイミドを合成するためのポリアミック酸の脱水閉環は、ポリアミック酸を加熱する方法により、又はポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。好ましくは後者の方法である。

【0055】

脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物等が挙げられる。脱水剤の使用量としては、ポリアミック酸の構造単位1モルに対して0.01モル~20モルが好ましい。

【0056】

脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン等の3級アミンが挙げられる。脱水閉環触媒の使用量としては、使用する脱水剤1モルに対して0.01モル~10モルが好ましい。脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒が挙げられる。脱水閉環反応の反応温度としては、0~180℃が好ましく、100~150℃がより好ましい。反応時間としては、1.0時間~120時間が好ましく、2.0時間~30時間がより好ましい。

【0057】

反応溶液は、そのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除いたうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミドを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、又は単離したポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除くには、例えば溶媒置換等の方法を適用できる。ポリイミドの単離及び精製は、公知の方法に従って行うことができる。

【0058】

当該液晶配向剤が含有できるポリアミック酸又はポリイミドは、分子量が調節された末端修飾型の重合体であってもよい。末端修飾型の重合体を用いることにより、本発明の効果が損なわれることなく液晶配向剤の塗布特性等をさらに改善できる。このような末端修飾型の重合体は、ポリアミック酸を合成する際に、分子量調節剤を重合反応系に添加することにより行われる。分子量調節剤としては、例えば酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物等が挙げられる。

【0059】

酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、*n*-デシルサクシニック酸無水物、*n*-ドデシルサクシニック酸無水物、*n*-テトラデシルサクシニック酸無水物、*n*-ヘキサデシルサクシニック酸無水物等が挙げられる。

【0060】

上記モノアミン化合物としては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、*n*-エイコシルアミン等が挙げられる。

【0061】

上記モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等が挙げられる。

【0062】

10

20

30

40

50

分子量調節剤の使用割合としては、ポリアミック酸を合成する際に使用するテトラカルボン酸二無水物及びジアミンの合計100質量部に対して20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。

【0063】

以上のようにして得られるポリアミック酸又はポリイミドは、濃度10質量%の溶液としたときに、20 mPa・s ~ 800 mPa・s の溶液粘度であることが好ましく、30 mPa・s ~ 500 mPa・s の溶液粘度であることがより好ましい。

【0064】

なお、本明細書における重合体の溶液粘度 (mPa・s) は、所定の溶媒を用いて調製した濃度10質量%の重合体溶液につき、E型回転粘度計を用いて25 において測定した値である。

10

【0065】

< [B] 酸化防止剤 >

[B] 酸化防止剤とは、紫外線や熱等のエネルギーがきっかけで発生したペルオキシラジカル及びヒドロペルオキシドを補足、分解し、物質の酸化劣化を抑制することのできる化合物である。紫外線や熱等により [A] 重合体中にラジカルが発生すると、このラジカルを基点に新たなラジカルや過酸化物が生じ (過酸化物はさらに新たなラジカルを生じる)、高分子素材の機能低下を引き起こす場合がある。[B] 酸化防止剤は、このように発生するラジカルを無効化するラジカル補足剤として機能し、結果として高分子素材の酸化を防止し、その劣化を抑制できる。

20

【0066】

[B] 酸化防止剤としては、上記式 (1) 又は式 (2) で表される基を有することが好ましい。[B] 酸化防止剤が上記特定構造の基を有することで、耐光性及び耐高温高湿性をより向上することができる。

【0067】

上記式 (1) 中、 $R^1$  は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~13のアラルキル基、1,3-ジオキソプロチル基又は1,4-ジオキソプロチル基である。また、式 (1) で表される基は、 $R^1$  で示されるアルキル基、アリール基、アラルキル基、1,3-ジオキソプロチル基及び1,4-ジオキソプロチル基から1個の水素原子が除かれ2価の基となつて、分子鎖の一部を形成していてもよい。 $R^2 \sim R^5$  は、それぞれ独立して炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~13のアラルキル基である。 $X^1$  は、単結合、カルボニル基、 $* - (CH_2)_n - O -$ 、 $* - O -$ 、又は $* - CONH -$  である。但し、\* で表される結合手は、ピペリジン環と結合する部位を示す。また、n は、1~4の整数である。 $X^2 \sim X^5$  は、それぞれ独立して単結合、カルボニル基、 $** - CH_2 - CO -$  又は $** - CH_2 - CH(OH) -$  である。但し、\*\* で表される結合手は、ピペリジン環と結合する部位を示す。上記式 (2) 中、 $R^6$  は、炭素数4~16の炭化水素基である。但し、上記炭化水素基は炭素骨格鎖中に酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。a は、0~3の整数である。 $R^7$  は、水素原子又は炭素数1~16の炭化水素基である。但し、 $R^7$  が複数の場合、複数の $R^7$  は同一であっても異なつていてもよい。

30

40

【0068】

上記 $R^1$  が示す炭素数1~20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基等が挙げられる。上記 $R^1$  が示す炭素数6~20のアリール基としては、例えばフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、4-i-プロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、3-クロロ-4-メチルフェニル基、4-ピリジニル基、2-フェニル-4-キノリニル基、2-(4'-t-ブチルフェニル)-4-キノリニル基、2-(2'-チオフェニル)-4-キノリニル基等が挙げられる。上記 $R^2 \sim R^5$  が示

50

す炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が上げられる。上記 R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> が示す炭素数 7 ~ 13 のアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。上記 R<sup>2</sup> ~ R<sup>5</sup> が示す炭素数 6 ~ 12 のアリアル基としては、例えばフェニル基等が挙げられる。上記 R<sup>6</sup> が示す炭素骨格鎖中に酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい炭素数 4 ~ 16 の炭化水素基としては、例えば tert - ブチル基、1 - メチルペンタデシル基、オクチルチオメチル基、ドデシルチオメチル基等が挙げられる。R<sup>7</sup> が示す炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基としては、例えばメチル基、tert - ブチル基、1 - メチルペンタデシル基、オクチルチオメチル基等が挙げられる。

【0069】

上記式 (1) で表される [B] 酸化防止剤としては、例えばアミン系酸化防止剤等が挙げられ、上記式 (2) で表される [B] 酸化防止剤としては、例えばフェノール系酸化防止剤等が挙げられる。これらの [B] 酸化防止剤は単独又は 2 種以上を組合せて使用できる。

【0070】

アミン系酸化防止剤としては、例えばコハク酸ジメチルと 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジンエタノールとの重合体、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、メチル 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルセバケート、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル、炭酸 = ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ウンデシルオキシピペリジン - 4 - イル)、ペンタメチルピペリジルメタクリレート、テトラメチルピペリジルメタクリレート、N, N', N'', N''' - テトラキス - (4, 6 - ビス - (ブチル - (N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) アミノ) - トリアジン - 2 - イル) - 4, 7 - ジアザデカン - 1, 10 - ジアミン、ジブチルアミン 1, 3, 5 - トリアジン N, N' - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル - 1, 6 - ヘキサメチレンジアミンと N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ブチルアミンの重縮合物、ポリ [ { 6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル } { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ]、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) [ [ 3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル ] メチル ] ブチルマロネート等が挙げられる。

【0071】

フェノール系酸化防止剤としては、例えばトリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - イソシアヌレート、トリス - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) - ブタン、4, 4' - ブチリデンビス (6 - tert - ブチル - m - クレゾール)、3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリル、ペンタエリトリールテトラキス [ 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオナート ]、ペンタエリスリトリールテトラキス [ 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオナート ]、2, 4, 6 - トリス (3', 5' - ジ - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシベンジル) メシチレン、チオジエチレンビス [ 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート ]、N, N' - ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス [ 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド ]、イソオクチル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、4, 6 - ビス (ドデシルチオメチル) - o - クレゾール、4, 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾール、エチレンビス (オキシエチレン) ビス [ 3 - (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - m - トリル) プロピオネート ]、ヘキサメチレンビス [ 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート ]、1, 3, 5 - トリス [ (

10

20

30

40

50

4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - キシリル ) メチル ] - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 ( 1 H , 3 H , 5 H ) - トリオン、2 , 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - ( 4 , 6 - ビス ( オクチルチオ ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イルアミノ ) フェノール等が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

なお、これらの [ B ] 酸化防止剤としては、市販品を使用することができる。

【 0 0 7 3 】

アミン系酸化防止剤の市販品としては、例えばアデカスタブ LA - 5 2、LA - 5 7、LA - 6 3、LA - 6 8、LA - 7 2、LA - 7 7、LA - 8 1、LA - 8 2、LA - 8 7、LA - 4 0 2、LA - 5 0 2 ( 以上、A D E K A 製 )、CHIMASSORB 1 1 9、CHIMASSORB 2 0 2 0、CHIMASSORB 9 4 4、TINUVIN 6 2 2、TINUVIN 1 2 3、TINUVIN 1 4 4、TINUVIN 7 6 5、TINUVIN 7 7 0、TINUVIN 1 1 1、TINUVIN 7 8 3、TINUVIN 7 9 1 ( 以上、B A S F ジャパン製 ) 等が挙げられる。

10

【 0 0 7 4 】

フェノール系酸化防止剤の市販品としては、例えばアデカスタブ AO - 2 0、同 AO - 3 0、同 AO - 4 0、同 AO - 5 0、同 AO - 6 0、同 AO - 8 0、同 AO - 3 3 0 ( 以上、A D E K A 製 )、IRGANOX 1 0 1 0、IRGANOX 1 0 3 5、IRGAOX 1 0 7 6、IRGANOX 1 0 9 8、IRGANOX 1 1 3 5、IRGANOX 1 3 3 0、IRGANOX 1 7 2 6、IRGANOX 1 4 2 5、IRGANOX 1 5 2 0、IRGANOX 2 4 5、IRGANOX 2 5 9、IRGANOX 3 1 1 4、IRGANOX 3 7 9 0、IRGANOX 5 0 5 7、IRGANOX 5 6 5、IRGAMOD 2 9 5 ( 以上、B A S F ジャパン製 ) 等が挙げられる。

20

【 0 0 7 5 】

イオウ系酸化防止剤の市販品としては、例えばアデカスタブ AO - 4 1 2、同 AO - 5 0 3 ( 以上、A D E K A 製 )、IRGANOX PS 8 0 0、IRGANOX PS 8 0 2 ( 以上、B A S F ジャパン製 ) 等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

また、上記式 ( 1 ) 及び式 ( 2 ) で表される [ B ] 酸化防止剤以外のその他の [ B ] 酸化防止剤としては、例えばリン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤及びこれらのブレンド系化合物等が挙げられる。

30

【 0 0 7 7 】

リン系酸化防止剤としては、例えば 3 , 9 - ビス ( 4 - ノニルフェノキシ ) - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサ - 3 , 9 - ジホスファスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン、3 , 9 - ビス ( オクタデシルオキシ ) - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサ - 3 , 9 - ジホスファスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン、3 , 9 - ビス ( 2 , 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノキシ ) - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサ - 3 , 9 - ジホスファスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン、2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラキス ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) - 6 - [ ( 2 - エチルヘキシル ) オキシ ] - 1 2 H - ジベンゾ [ d , g ] [ 1 , 3 , 2 ] ジオキサホスホシン、トリス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ホスファイト、テトラキス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチル - 5 - メチルフェニル ) [ 1 , 1 - ビフェニル ] - 4 , 4 ' - ジイルビスホスホナイト、トリス [ 2 - [ [ 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラ - tert - ブチルジベンゾ [ d , f ] [ 1 , 3 , 2 ] ジオキサホスフェフィン - 6 - イル ] オキシ ] エチル ] アミン、ビス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス [ 2 , 4 - ビス ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) - 6 - メチルフェニル ] エチルエステル亜リン酸等が挙げられる。

40

【 0 0 7 8 】

イオウ系酸化防止剤としては、例えばジドデシル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ジオクタデシル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

50

リン系酸化防止剤の市販品としては、例えばアデカスタブ PEP - 4 C、同 PEP - 8、同 PEP - 36、HP - 10、2112（以上、ADEKA 製）、GSY - P101（以上、堺化学工業製）、IRGAFOS 168、IRGAFOS 12、IRGAFOS 126、IRGAFOS 38、IRGAFOS P - EPQ（以上、BASF ジャパン製）等が挙げられる。

【0080】

イオウ系酸化防止剤の市販品としては、例えば IRGANOX PS 800FL、IRGANOX PS 802FL（以上、BASF ジャパン製）等が挙げられる。

【0081】

ブレンド系酸化防止剤の市販品としては、例えばアデカスタブ A - 611、同 A - 612、同 A - 613、同 AO - 37、同 AO - 15、同 AO - 18、328（以上、ADEKA 製）、TINUVIN 111、TINUVIN 783、TINUVIN 791（以上、BASF ジャパン製）等が挙げられる。

10

【0082】

これらの [B] 酸化防止剤のうち、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤が好ましい。[B] 酸化防止剤の含有割合としては、[A] 重合体 100 質量部に対して、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下、特に好ましくは 0.1 質量部 ~ 3 質量部以下である。

【0083】

<任意成分>

20

当該液晶配向剤は、[A] 重合体及び [B] 酸化防止剤以外に、本発明の効果を損なわない範囲において、[A] 重合体以外の他の重合体、官能性シラン化合物等の任意成分を含有できる。これらの各任意成分は、単独で使用してもよいし 2 種以上を混合して使用してもよい。以下、各成分を詳述する。

【0084】

[他の重合体]

他の重合体は、溶液特性及び電気特性の改善のために使用できる。他の重合体としては、例えばポリアミック酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、ポリシロキサン、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ（スチレン - フェニルマレイミド）誘導体、ポリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、他の重合体の含有量は、その目的に応じて適宜決定することができる。

30

【0085】

[官能性シラン化合物]

官能性シラン化合物は、当該液晶配向剤の印刷性をより向上する観点から含有できる。官能性シラン化合物としては、例えば 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、2 - アミノプロピルトリメトキシシラン、2 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N - トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10 - トリメトキシシリル - 1, 4, 7 - トリアザデカン、10 - トリエトキシシリル - 1, 4, 7 - トリアザデカン、9 - トリメトキシシリル - 3, 6 - ジアザノニルアセテート、9 - トリエトキシシリル - 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エトキシシラン、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等が挙げられる。官能性シラン化合物の使用割合としては、[A] 重合体 100 質量部に対して、2 質

40

50

量部以下が好ましく、0.1質量部～1質量部がより好ましい。

【0086】

<液晶配向剤の調製方法>

当該液晶配向剤は、上記[A]重合体及び[B]酸化防止剤、並びに必要に応じて任意成分を、好ましくは有機溶媒に溶解された溶液状の組成物として調製される。

【0087】

有機溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -ブチロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル(ブチルセロソルブ)、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組合せて使用できる。

【0088】

当該液晶配向剤の固形分濃度(液晶配向剤のうち有機溶媒を除いた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、揮発性等を考慮して適宜に選択されるが、好ましくは1質量%～10質量%である。当該液晶配向剤を基板表面に塗布し、有機溶媒を除去することにより液晶配向膜となる塗膜を形成する際に、固形分濃度が1質量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得難い場合があり、一方、固形分濃度が10質量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって同様に良好な液晶配向膜を得難くなる場合があり、また液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性に劣る場合がある。

【0089】

より好ましい固形分濃度範囲としては、基板に液晶配向剤を塗布する際に用いる方法によって異なる。例えば、スピンナー法による場合には1.5質量%～4.5質量%の範囲が好ましい。印刷法による場合には、3質量%～9質量%の範囲とし、溶液粘度としては12mPa・s～50mPa・sの範囲とすることが好ましい。インクジェット法による場合には、1質量%～5質量%の範囲とし、溶液粘度としては3mPa・s～15mPa・sの範囲とすることが好ましい。

【0090】

当該液晶配向剤を調製する際の温度としては、10～50℃が好ましく、20～30℃がより好ましい。

【0091】

<液晶配向膜の形成方法及び液晶表示素子の製造方法>

当該液晶配向剤から形成される液晶配向膜及びこの液晶配向膜を備える液晶表示素子も本発明に好適に含まれる。当該液晶表示素子は、種々の装置に好適に適用でき、例えば時計、携帯型ゲーム、ワープロ、ノート型パソコン、カーナビゲーションシステム、カムコーダー、携帯情報端末、デジタルカメラ、携帯電話、各種モニター、液晶テレビ等の表示装置に用いられる。

【0092】

本発明の液晶配向膜は、基板上に当該液晶配向剤を塗布し、次いで塗布面を加熱することにより基板上に形成される。また、本発明の液晶表示素子は当該液晶配向膜を備える。以下、当該液晶配向膜の形成方法及び当該液晶表示素子の製造方法について詳述する。

## 【0093】

## (1-1)

TN型、STN型又はVA型液晶表示素子を製造する場合、パターンニングされた透明導電膜が設けられている基板二枚を一对として、その各透明性導電膜形成面上に、本発明の液晶配向剤を、好ましくはオフセット印刷法、スピンコート法又はインクジェット印刷法によりそれぞれ塗布し、次いで、各塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラス等のガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、脂環式オレフィン等のプラスチックからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )からなるNESEA膜(米国PPG製、登録商標)、酸化インジウム-酸化スズ( $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ )からなるITO膜等を用いることができる。

10

## 【0094】

パターンニングされた透明導電膜を得る方法としては、例えばパターンなしの透明導電膜を形成した後フォト・エッチングによりパターンを形成する方法、透明導電膜を形成する際に所望のパターンを有するマスクを用いる方法等が挙げられる。液晶配向剤の塗布に際し、基板表面及び透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板表面の塗膜を形成する面に、官能性シラン化合物、官能性チタン化合物等を予め塗布する前処理を施しておいてもよい。

## 【0095】

20

当該液晶配向剤を塗布した後、液垂れ防止等の目的で、好ましくは予備加熱(プレベーク)が実施される。プレベークの温度としては、30 ~ 200 が好ましく、40 ~ 150 がより好ましく、40 ~ 100 が特に好ましい。プレベークの時間としては0.25分~10分が好ましく、0.5分~5分がより好ましい。

## 【0096】

次に溶媒を完全に除去し、必要に応じてポリアミック酸を熱イミド化することを目的として焼成(ポストベーク)が実施される。ポストベークの温度としては、80 ~ 300 が好ましく、120 ~ 250 がより好ましい。ポストベークの時間としては、5分~200分が好ましく、10分~100分がより好ましい。形成される塗膜の膜厚としては、0.001 $\mu\text{m}$ ~1 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.005 $\mu\text{m}$ ~0.5 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

30

## 【0097】

## (1-2)

IPS型液晶表示素子を製造する場合、櫛歯型にパターンニングされた透明導電膜が設けられている基板の導電膜形成面と、導電膜が設けられていない対向基板の一面とに、本発明の液晶配向剤を好ましくはオフセット印刷法、スピンコート法又はインクジェット印刷法によってそれぞれ塗布し、次いで各塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。このとき使用される基板及び透明導電膜の材質、透明導電膜のパターンニング方法、基板の前処理並びに液晶配向剤を塗布した後の加熱方法については上記(1-1)と同様である。形成される塗膜の好ましい膜厚は、上記(1-1)と同様である。

## 【0098】

40

(2)本発明の方法により製造される液晶表示素子がVA型の液晶表示素子である場合には、上記のようにして形成された塗膜をそのまま液晶配向膜として使用することができるが、所望に応じて次に述べるラビング処理を行った後に使用に供してもよい。一方、VA型以外の液晶表示素子を製造する場合には、上記のようにして形成された塗膜にラビング処理を施すことにより液晶配向膜とする。

## 【0099】

ラビング処理は、上記のようにして形成された塗膜面に対し、例えばナイロン、レーヨン、コットン等の繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦ることにより行うことができる。これにより、液晶分子の配向能が塗膜に付与されて液晶配向膜となる。さらに、上記のようにして形成された液晶配向膜に対し、例えば特開平6-222366号公

50

報や特開平6-281937号公報に示されているような液晶配向膜の一部に紫外線を照射することによって液晶配向膜の一部の領域のプレチルト角を変化させる処理や、特開平5-107544号公報に示されているような液晶配向膜表面の一部にレジスト膜を形成したうえで先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去する処理を行い、液晶配向膜が領域ごとに異なる液晶配向能を持つようにすることによって得られる液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。

#### 【0100】

(3) 当該液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、対向配置した2枚の基板間に液晶を配置することにより、液晶セルを製造する。ここで、塗膜に対してラビング処理を行った場合には、2枚の基板は、各塗膜におけるラビング方向が互いに所定の角度、例えば直交又は逆平行となるように対向配置される。液晶セルを製造するには、例えば以下の2つの方法が挙げられる。

10

#### 【0101】

第一の方法としては、従来から知られている方法であって、まず、それぞれの液晶配向膜が対向するように間隙(セルギャップ)を介して2枚の基板を対向配置し、2枚の基板の周辺部について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を注入充填した後、注入孔を封止することにより、液晶セルを製造できる。

#### 【0102】

第二の方法としては、ODF(One Drop Fill)方式と呼ばれる手法であって、液晶配向膜を形成した2枚の基板のうち一方の基板上の所定の場所に、例えば紫外光硬化性のシール材を塗布し、さらに液晶配向膜面上の所定の数箇所に液晶を滴下した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせるとともに液晶を基板の全面に押し広げ、次いで基板の全面に紫外光を照射してシール剤を硬化することにより、液晶セルを製造することができる。

20

#### 【0103】

いずれの方法による場合でも、上記のようにして製造した液晶セルにつき、さらに用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、液晶注入時の流動配向を除去することが望ましい。そして、液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせることににより、当該液晶表示素子が得られる。

30

#### 【0104】

シール剤としては、例えば、スペーサーとしての酸化アルミニウム球及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂等が挙げられる。液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶等が挙げられる。これらのうちネマティック型液晶が好ましい。VA型液晶セルの場合、負の誘電異方性を有するネマティック型液晶が好ましい。このような液晶としては、例えばジシアノベンゼン系液晶、ピリダジン系液晶、シッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ピフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶等が挙げられる。TN型液晶セル又はSTN型液晶セルの場合、正の誘電異方性を有するネマティック型液晶が好ましい。このような液晶としては例えばピフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ピフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ピシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶等が挙げられる。また上記液晶に、例えばコレステリルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネート等のコレステリック液晶(メルク製、C-15、CB-15)として市販されているようなカイラル剤; p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメート等の強誘電性液晶等をさらに添加して使用できる。

40

#### 【0105】

液晶セルの外表面に貼り合わされる偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させた「H膜」と称される偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板又はH膜そのものからなる偏光板が挙げられる。

#### 【実施例】

50

## 【0106】

以下、実施例に基づき本発明を詳述するが、この実施例の記載に基づいて本発明が限定的に解釈されるものではない。

## 【0107】

< [ A ] 重合体の合成 >

## [ 合成例 1 ]

テトラカルボン酸二無水物として 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 ( T C A ) 17.9 g ( 0.08 モル ) 及び 1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5 - ( テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1, 2 - c ] フラン - 1, 3 - ジオン ( T D A ) 6.0 g ( 0.02 モル )、並びにジアミンとして p - フェニレンジアミン ( P D A ) 2.2 g ( 0.02 モル )、3, 5 - ジアミノ安息香酸コレスタニル ( H C D A ) 10.4 g ( 0.02 モル ) 及び 3, 5 - ジアミノ安息香酸 ( D A B ) 9.1 g ( 0.06 モル ) を N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) 182 g に溶解し、60 で 6 時間反応を行い、ポリアミック酸を 10 質量 % 含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は 99 m P a · s であった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、N M P 423 g を追加し、ピリジン 7.9 g 及び無水酢酸 10.2 g を添加して 110 で 4 時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな N M P で溶媒置換することにより、イミド化率約 51 % のポリイミド ( A - 1 ) を 15 質量 % 含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、N M P を加えてポリイミド濃度 10 質量 % の溶液として測定した溶液粘度は 55 m P a · s であった。

10

20

## 【0108】

## [ 合成例 2 ]

テトラカルボン酸二無水物として T C A 18.0 g ( 0.08 モル ) 及び 1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - ( テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1, 2 - c ] フラン - 1, 3 - ジオン ( M T D A ) 6.3 g ( 0.02 モル )、並びにジアミンとして P D A 2.2 g ( 0.02 モル )、H C D A 10.5 g ( 0.02 モル ) 及び D A B 9.2 g ( 0.06 モル ) を N M P 185 g に溶解し、60 で 6 時間反応を行い、ポリアミック酸を 10 質量 % 含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は 92 m P a · s であった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、N M P 429 g を追加し、ピリジン 8.0 g 及び無水酢酸 10.3 g を添加して 110 で 4 時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな N M P で溶媒置換することにより、イミド化率約 48 % のポリイミド ( A - 2 ) を 15 質量 % 含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、N M P を加えてポリイミド濃度 10 質量 % の溶液として測定した溶液粘度は 50 m P a · s であった。

30

## 【0109】

## [ 合成例 3 ]

テトラカルボン酸二無水物として T C A 18.0 g ( 0.08 モル ) 及び 2, 4, 6, 8 - テトラカルボキシビシクロ [ 3.3.0 ] オクタン - 2, 4, 6, 8 - 二無水物 ( B O D A ) 5.0 g ( 0.02 モル )、並びにジアミンとして P D A 2.2 g ( 0.02 モル )、H C D A 10.5 g ( 0.02 モル ) 及び D A B 9.2 g ( 0.06 モル ) を N M P 179 g に溶解し、60 で 6 時間反応を行い、ポリアミック酸を 10 質量 % 含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は 81 m P a · s であった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、N M P 416 g を追加し、ピリジン 7.9 g 及び無水酢酸 10.2 g を添加して 110 で 4 時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな N M P で溶媒置換することにより、イミド化率約 50 % のポリイミド ( A - 3 ) を 15 質量 % 含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、N M P を加えてポリイミド濃度 10 質量 % の溶液として測定した溶液粘度は 42 m P a · s であった。

40

## 【0110】

## [ 合成例 4 ]

50

テトラカルボン酸二無水物としてTCA 22.5 g (0.1モル)、並びにジアミンとして1-(4-アミノフェニル)-2,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-1H-インデン-5-アミン及び1-(4-アミノフェニル)-2,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-1H-インデン-6-アミンの混合物(TMDA) 10.7 g (0.04モル)及びHCDA 10.5 g (0.02モル)及びDAB 6.1 g (0.04モル)をNMP 199 gに溶解し、60 で6時間反応を行い、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は80 mPa・sであった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMP 462 gを追加し、ピリジン7.9 g及び無水酢酸10.2 gを添加して110 で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約44%のポリイミド(A-4)を15質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMPを加えてポリイミド濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は66 mPa・sであった。

【0111】

[合成例5]

テトラカルボン酸二無水物としてTCA 18.0 g (0.08モル)及びTDA 6.0 g (0.02モル)、並びにジアミンとしてTMDA 5.3 g (0.02モル)及びHCDA 10.5 g (0.02モル)及びDAB 9.2 g (0.06モル)をNMP 196 gに溶解し、60 で6時間反応を行い、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は84 mPa・sであった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMP 455 gを追加し、ピリジン7.9 g及び無水酢酸10.2 gを添加して110 で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約49%のポリイミド(A-5)を15質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMPを加えてポリイミド濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は52 mPa・sであった。

【0112】

[合成例6]

テトラカルボン酸二無水物としてTCA 17.9 g (0.08モル)及びMTDA 6.3 g (0.02モル)、並びにジアミンとしてTMDA 5.3 g (0.02モル)、HCDA 10.4 g (0.02モル)及びDAB 9.1 g (0.06モル)をNMP 196 gに溶解し、60 で6時間反応を行い、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は75 mPa・sであった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMP 455 gを追加し、ピリジン7.9 g及び無水酢酸10.2 gを添加して110 で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約47%のポリイミド(A-6)を15質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMPを加えてポリイミド濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は49 mPa・sであった。

【0113】

[合成例7]

テトラカルボン酸二無水物としてTCA 17.8 g (0.08モル)及びBODA 5.0 g (0.02モル)、並びにジアミンとしてTMDA 5.3 g (0.02モル)、HCDA 10.4 g (0.02モル)及びDAB 9.1 g (0.06モル)をNMP 190 gに溶解し、60 で6時間反応を行い、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は85 mPa・sであった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMP 442 gを追加し、ピリジン7.9 g及び無水酢酸10.2 gを添加して110 で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約56%のポリイミド(A-7)を15質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMPを加えてポリイミド濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は50 mPa・sであった。

【0114】

10

20

30

40

50

## [ 合成例 8 ]

テトラカルボン酸二無水物としてTCA20.1g(0.09モル)及びTDA3.0g(0.01モル)、並びにジアミンとしてPDA2.2g(0.02モル)、HCDA10.4g(0.02モル)及びDAB9.1g(0.06モル)をNMP179gに溶解し、60で6時間反応を行い、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は112mPa・sであった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMP416gを追加し、ピリジン7.9g及び無水酢酸10.2gを添加して110で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約52%のポリイミド(A-8)を15質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMPを加えてポリイミド濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は69mPa・sであった。

10

## 【 0115 】

## [ 合成例 9 ]

テトラカルボン酸二無水物としてTCA20.2g(0.09モル)及びMTDA3.1g(0.01モル)、並びにジアミンとしてPDA2.2g(0.02モル)、HCDA10.5g(0.02モル)及びDAB9.1g(0.06モル)をNMP181gに溶解し、60で6時間反応を行い、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は120mPa・sであった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMP419gを追加し、ピリジン8.0g及び無水酢酸10.2gを添加して110で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約49%のポリイミド(A-9)を15質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMPを加えてポリイミド濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は75mPa・sであった。

20

## 【 0116 】

## [ 合成例 10 ]

テトラカルボン酸二無水物としてTCA20.2g(0.09モル)及びBODA2.5g(0.01モル)、並びにジアミンとしてPDA2.2g(0.02モル)、HCDA10.5g(0.02モル)及びDAB9.1g(0.06モル)をNMP178gに溶解し、60で6時間反応を行い、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は119mPa・sであった。次いで、得られたポリアミック酸溶液にNMP413gを追加し、ピリジン7.9g及び無水酢酸10.2gを添加して110で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約49%のポリイミド(A-10)を15質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMPを加えてポリイミド濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は68mPa・sであった。

30

## 【 0117 】

## [ 合成例 11 ]

テトラカルボン酸二無水物としてTCA22.4g(0.1モル)、並びにジアミンとしてTMDA2.7g(0.01モル)、HCDA10.5g(0.02モル)及びDAB10.7g(0.07モル)をNMP185gに溶解し、60で6時間反応を行い、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は101mPa・sであった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMP429gを追加し、ピリジン7.9g及び無水酢酸10.2gを添加して110で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約53%のポリイミド(A-11)を15質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMPを加えてポリイミド濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は59mPa・sであった。

40

## 【 0118 】

## [ 合成例 12 ]

テトラカルボン酸二無水物としてTCA22.4g(0.1モル)、並びにジアミンと

50

してPDA 2.6 g (0.02モル)、HCDA 10.4 g (0.02モル)及びDAB 9.1 g (0.06モル)をNMP 176 gに溶解し、60 で6時間反応を行い、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は102 mPa・sであった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMP 410 gを追加し、ピリジン7.9 g及び無水酢酸10.2 gを添加して110 で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約47%のポリイミド(A-12)を15質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMPを加えてポリイミド濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は56 mPa・sであった。

【0119】

[合成例13]

テトラカルボン酸二無水物としてTCA 22.3 g (0.1モル)、並びにジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルメタン3.9 g (0.02モル)、HCDA 5.2 g (0.01モル)、コレスタニルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン4.9 g (0.01モル)及びDAB 9.1 g (0.06モル)をNMP 182 gに溶解し、60 で6時間反応を行い、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液の溶液粘度は117 mPa・sであった。次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMP 423 gを追加し、ピリジン10.2 g及び無水酢酸13.2 gを添加して110 で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換することにより、イミド化率約67%のポリイミド(A-13)を15質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMPを加えてポリイミド濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は70 mPa・sであった。

【0120】

<液晶配向剤の調製>

各液晶配向剤の調製に用いた[B]酸化防止剤は以下のとおりである。

【0121】

<[B]酸化防止剤>

B-1: IRGANOX 1010FF (フェノール系酸化防止剤)

B-2: アデカスタブLA-72 (アミン系酸化防止剤)

B-3: TINUVIN 622LD (アミン系酸化防止剤)

B-4: IRGAFOS 12 (リン系酸化防止剤)

B-5: IRGANOX PS 800FL (イオウ系酸化防止剤)

B-6: アデカスタブAO-40 (フェノール系酸化防止剤)

【0122】

[実施例1]

[A]重合体としてのポリイミド(A-1)100質量部を含有する溶液に、NMP及びエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテルを加え、[B]酸化防止剤としての上記(B-1)を3質量部加えて十分に攪拌し、溶媒組成がNMP:エチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル=60:40(質量比)、固形分濃度3.0質量%の溶液とした。この溶液を孔径1μmのフィルターを用いて濾過することにより、液晶配向剤を調製した。

【0123】

[実施例2~23及び比較例1~9]

配合する成分の種類と含有量とを、それぞれ表1に記載の種類及び含有量とした以外は、実施例1と同様に操作して、各液晶配向剤を調製した。なお、表1中の「-」は、該当する成分を使用しなかったことを示す。

【0124】

<液晶配向膜の形成>

厚さ1mmのITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に、各液晶配向剤をスピナーにより塗布し、ホットプレートにて80 で1分間プレバークを行い、次い

10

20

30

40

50

で 210 にて 30 分間ポストバークすることにより、膜厚約 80 nm の液晶配向膜を形成した。

【0125】

< 液晶表示素子の製造 >

上記液晶配向膜の形成を繰り返し、液晶配向膜を有する基板を一对(2枚)得た。次に、上記一对の基板の液晶配向膜を有するどちらか一枚の外縁に、直径 5.5 μm の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤を塗布した後、液晶配向膜面が相対するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。次いで、液晶注入口より一对の基板間に、ネマチック型液晶(メルク製、MLC-6608)を充填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止することにより、液晶セルを製造した。また、これを繰り返しもう一对の液晶セルを製造した。

10

【0126】

< 評価 >

上記形成した液晶配向膜及び製造した液晶表示素子について以下の評価をした。結果を表 1 に併せて示す。

【0127】

[ 耐光性 ]

上記製造した液晶セル一对について、70 において 5 V の電圧を 60 マイクロ秒の印加時間、167 ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から 167 ミリ秒後の電圧保持率を、東陽テクニカ製 VHR-1 により測定した。この値を初期電圧保持率 ( $VH_1$ ) (%) とした。次いで、初期電圧保持率測定後の液晶セルに対し、カーボンアークを光源とするウェザーメーターを用いて 1,000 時間の光照射を行った。光照射後の液晶セルにつき、上記と同様の方法により再度電圧保持率を測定した。この値を光照射後電圧保持率 ( $VH_2$ ) (%) とした。電圧保持率の減少量  $VHR$  (%) を下記式から求め、耐光性とした。

20

$$VHR(\%) = VH_1 - VH_2$$

$VHR$  が 2.5% 未満であった場合は耐光性を優良、2.5% 以上 5.0% 未満であった場合を良好、5.0% 以上であった場合を不良と判断した。

【0128】

[ 耐高温高湿性 ]

上記製造したもう一对の液晶セルにつき、70 において 5 V の電圧を 60 マイクロ秒の印加時間、167 ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から 167 ミリ秒後の電圧保持率を、東陽テクニカ製 VHR-1 により測定した。この値を初期電圧保持率 ( $VH_3$ ) (%) とした。次いで、初期電圧保持率測定後の液晶セルを 60 °C、湿度 90% に設定されたオープンで 500 時間保管した後の液晶セルにつき、上記と同様の方法により再度電圧保持率を測定した。この値を高温高湿ストレス後電圧保持率 ( $VH_4$ ) (%) とした。電圧保持率の減少量  $VHR'$  (%) を下記式から求め、耐高温高湿性とした。

30

$$VHR'(\%) = VH_3 - VH_4$$

$VHR'$  が 3.0% 未満であった場合は耐高温高湿性を優良、3.0% 以上 5.0% 未満であった場合を良好、5.0% 以上であった場合を不良と判断した。

40

【0129】

【表 1】

	液晶配向剤の組成				評価		
	[A]重合体		[B]酸化防止剤		VH <sub>1</sub> (%)	耐光性 (%)	耐高温高湿性 (%)
	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)			
実施例1	A-1	100	B-1	3	99.1	3.8	2.6
実施例2	A-2	100	B-1	3	99.2	3.4	2.5
実施例3	A-3	100	B-1	3	99.1	4.4	2.7
実施例4	A-4	100	B-1	3	99.1	4.2	2.9
実施例5	A-5	100	B-1	3	99.4	2.2	2.1
実施例6	A-6	100	B-1	3	99.6	2.4	1.5
実施例7	A-7	100	B-1	0.1	99.2	2.5	1.8
実施例8	A-8	100	B-1	10	98.9	4.4	4.6
実施例9	A-9	100	B-1	5	98.8	4.2	4.8
実施例10	A-10	100	B-1	3	98.9	3.8	4.1
実施例11	A-11	100	B-1	3	98.9	3.9	4.1
実施例12	A-4	100	B-2	3	99.5	4.2	2.6
実施例13	A-4	100	B-3	3	99.5	4.0	2.6
実施例14	A-4	100	B-4	3	99.1	4.7	2.8
実施例15	A-4	100	B-5	3	99.1	4.9	2.8
実施例16	A-4	100	B-6	1	99.4	4.1	2.5
実施例17	A-4	100	B-1	0.1	98.9	4.9	3.9
実施例18	A-4	100	B-1	10	99.8	3.1	4.8
実施例19	A-5	100	B-2	3	99.5	1.9	2.2
実施例20	A-5	100	B-3	3	99.2	2.0	2.5
実施例21	A-11	100	B-4	3	98.7	4.5	4.7
実施例22	A-11	100	B-5	3	99.0	4.2	4.7
実施例23	A-11	100	B-6	3	98.9	3.9	4.8
比較例1	A-12	100	—	—	97.2	10.5	9.9
比較例2	A-12	100	B-1	3	99.2	3.8	8.8
比較例3	A-12	100	B-2	3	99.5	3.5	6.9
比較例4	A-12	100	B-3	3	99.4	3.8	7.7
比較例5	A-13	100	—	—	97.6	9.1	10.3
比較例6	A-13	100	B-1	3	99.5	3.1	6.2
比較例7	A-13	100	B-1	10	99.5	3.0	10.7
比較例8	A-1	100	—	—	97.2	10.2	6.9
比較例9	A-1	100	—	—	97.3	8.8	5.3

10

20

30

40

## 【0130】

表1の結果から明らかなように、本発明の液晶配向剤は光ストレス、熱及び湿気の過酷な環境下で長時間の連続駆動を行う場合であっても良好な電気的特性が維持される液晶配向膜を形成可能なことがわかった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0131】

本発明の液晶配向剤によれば、光ストレス、熱、湿気等の過酷な環境下で長時間の連続駆動を行う場合であっても良好な電気的特性が維持される液晶配向膜を形成することができる。従って、当該液晶配向膜を備える本発明の液晶表示素子は、表示品位の低下が少なく、種々の装置に有効に適用でき、例えば時計、携帯型ゲーム、ワープロ、ノート型パソコン、カーナビゲーションシステム、カムコーダー、携帯情報端末、デジタルカメラ、携帯電話、各種モニター、液晶テレビ等の表示装置に好適に適用される。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100133651

弁理士 森田 慶子

(74)代理人 100176876

弁理士 各務 幸樹

(74)代理人 100177976

弁理士 根木 義明

(74)代理人 100154472

弁理士 新庄 孝

(72)発明者 内山 克博

東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 野口 峻一

東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 2H090 HB09Y HB10Y HB11Y HB12Y HC06 HC08 HD15 JB02 JB03 KA05  
KA07 KA08 MA01 MA02 MA07 MB03 MB08  
4J002 CM041 EU076 EU086 FD076 GP00 GQ00