(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3738486号
(P3738486)
(45)発行日　平成18年1月25日(2006.1.25)　(24)登録日　平成17年11月11日(2005.11.11)

(51)Int.Cl.　F I
G02F 1/1337 (2006.01)　G02F 1/1337 525
C08G 73/10 (2006.01)　C08G 73/10

請求項の数 4　(全 23 頁)

(21)出願番号　特願平8-137470
(22)出願日　平成8年5月8日(1996.5.8)
(65)公開番号　特開平9-297312
(43)公開日　平成9年11月18日(1997.11.18)
審査請求日　平成15年4月18日(2003.4.18)

(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(72)発明者　保田　慶友
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　西川　通則
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　六鹿　泰顕
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　松木　安生
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液晶配向剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

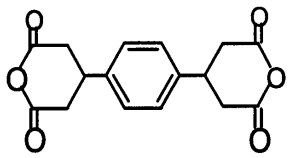
ポリアミック酸およびポリアミック酸を脱水閉環して得られる構造を有するイミド化重合体よりなる群から選ばれる２種以上の重合体を含有してなる液晶配向剤であって、当該液晶配向剤に含有される上記２種以上の重合体はイミド化率が８５％以上である１種以上の重合体と、イミド化率が５０％未満である１種以上の重合体とを含有してなることを特徴とする液晶配向剤。

【請求項２】

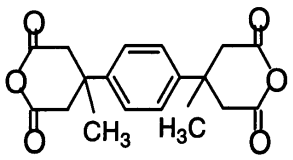
上記ポリアミック酸およびイミド化重合体のテトラカルボン酸二無水物成分が、ブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸二無水物、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－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、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５，８－ジメチル－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、ビシクロ［２，２，２］－オクト－７－エン－２，３，５，６－テト

ラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、または下記式（５）～（８）で表わされる化合物である請求項１に記載の液晶配向剤。

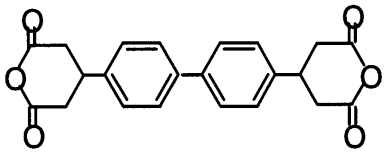
【化８】



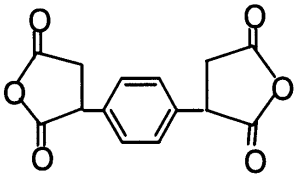
(5)



(6)



(7)

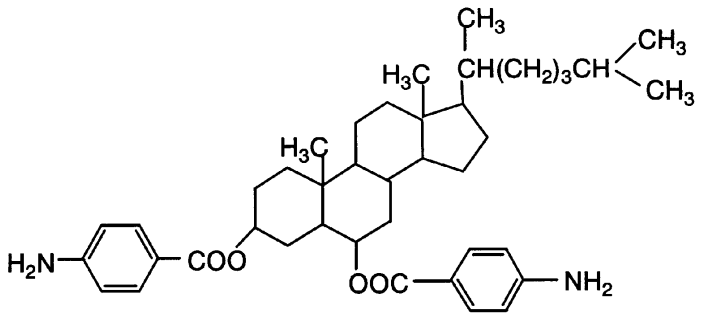


(8)

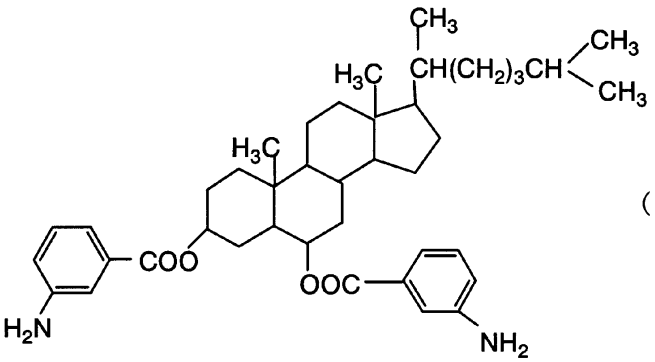
【請求項３】

上記ポリアミック酸およびイミド化重合体のジアミン成分が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、２，７－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）ビスアリニン、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－シクロヘキサンジアミン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニルまたは下記式（９）～（１８）で表される化合物である請求項１に記載の液晶配向剤。

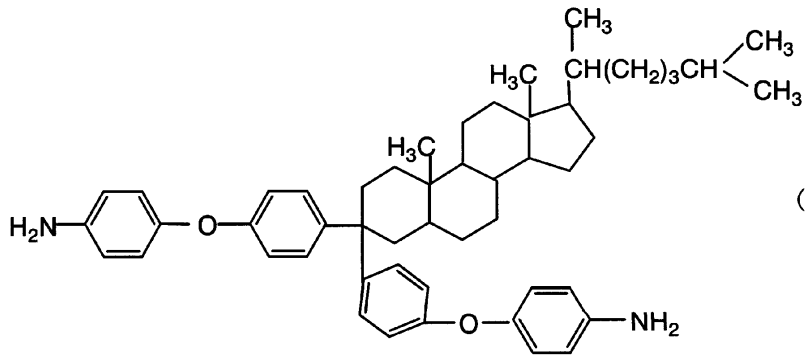
【化９】



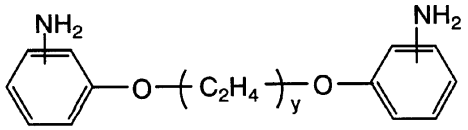
（９）



（１０）



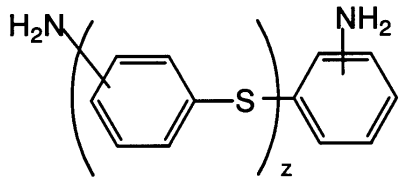
（１１）



（１２）

（式中、ｙは２～１２の整数である。）

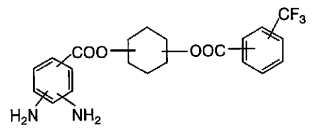
【化１０】



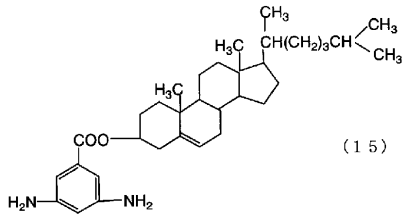
（１３）

（式中、ｚは１～５の整数である。）

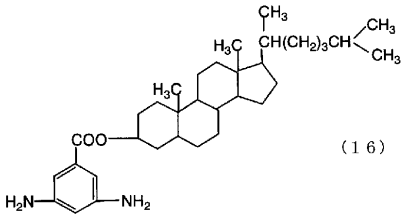
【化１１】



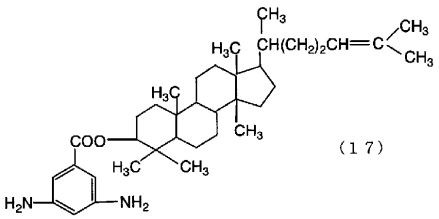
（１４）



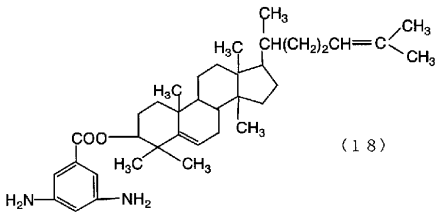
（１５）



（１６）



（１７）



（１８）

【請求項４】

さらに、官能性シラン含有化合物およびエポキシ基含有化合物から選ばれる少なくとも１種を含有してなる、請求項１記載の液晶配向剤。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は液晶配向剤に関する。さらに詳しくは、液晶セルに組み込んだとき液晶セルの電圧印加時の残像消去時間の短い液晶配向剤に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、ポリイミドなどからなる液晶配向膜を有する透明電極付き基板でサンドイッチ構造にし、液晶分子の長軸が基板間で９０度連続的に捻れるようにしてなるＴＮ（Twisted Nematic）型液晶セルを有する液晶表示素子（ＴＮ型液晶表示素子）が知られている。このＴＮ型液晶表示素子における液晶の配向は、ラビング処理が施された液晶配向膜により形成されている。

また最近では、コントラストおよび視角依存性に優れた液晶表示素子であるＳＴＮ（Super Twisted Nematic）型液晶表示素子が開発されている。ＳＴＮ型液晶表示素子は、液晶としてネマチック型液晶に光学活性物質であるカイラル剤をブレンドしたものを用い、液晶分子の長軸を基板間で１８０度以上連続的に捻ることにより生じる複屈折効果を利用するものである。

このＴＮ型およびＳＴＮ型液晶表示素子における液晶の配向は、通常、ラビング処理が施された液晶配向膜により形成されるが、電圧印加時に液晶配向膜面にイオン性電荷が吸着

し、残像が生じるため、十分なコントラストが得られないという問題点を有している。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、液晶の配向性が良好で、液晶セルの印加時の残像消去時間の短い液晶配向剤を提供することである。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的および利点は、ポリアミック酸およびポリアミック酸を脱水閉環して得られる構造を有するイミド化重合体よりなる群から選ばれる２種以上の重合体を含有してなる液晶配向剤であって、当該液晶配向剤に含有される上記２種以上の重合体はイミド化率が８５％以上である１種以上の重合体と、イミド化率が５０％未満である１種以上の重合体とを含有してなることを特徴とする液晶配向剤によって達成される。また、特定の範囲のイミド化率を有する重合体を用いることで、基板との密着性、印刷性、プレチルト角の安定性も同時に改善することができる。

【０００５】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の液晶配向剤に用いられる重合体は、以下に述べるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを有機溶剤中で反応させてポリアミック酸を合成し、さらに必要に応じて該ポリアミック酸を脱水閉環して得ることができる。

【０００６】

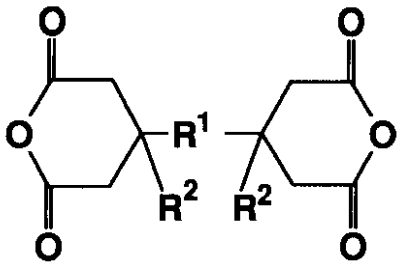
［テトラカルボン酸二無水物］

上記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としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジクロロ－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－テトラメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジシクロヘキシル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、３，５，６－トリカルボキシノルボルナン－２－酢酸二無水物、２，３，４，５－テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、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－５－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－エチル－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－７－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－７－エチル－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－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－８－エチル－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－５，８－ジメチル－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、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸二無水物、ビシクロ［２，２，２］－オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、下記式（Ｉ）および（II）で表さ

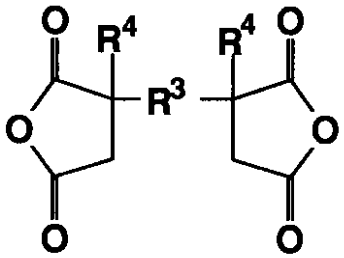
れる化合物などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【０００７】

【化１】



（Ｉ）



(II)

【０００８】

（式中、R^1およびR^3は、芳香環を有する２価の有機基を示し、R^2およびR^4は、水素原子またはアルキル基を示し、複数存在するR^2およびR^4は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。）

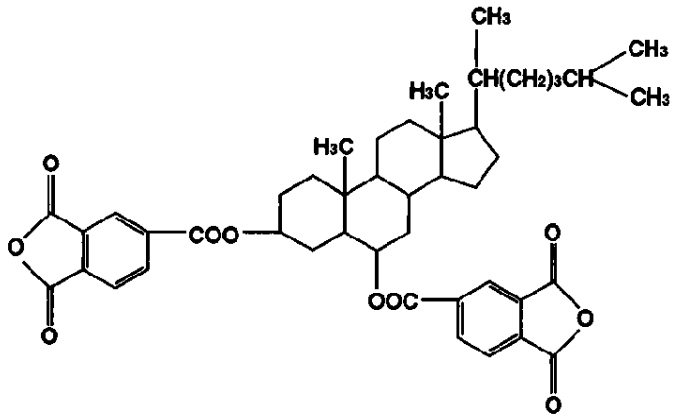
【０００９】

ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－フランテトラカルボン酸二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルプロパン二無水物、３，３’，４，４’－パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（フタル酸）フェニルホスフィンオキサイド二無水物、ｐ－フェニレン－ビス（トリフェニルフタル酸）二無水物、ｍ－フェニレン－ビス（トリフェニルフタル酸）二無水物、ビス（トリフェニルフタル酸）－４，４’－ジフェニルエーテル二無水物、ビス（トリフェニルフタル酸）－４，４’－ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、プロピレングリコール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、１，４－ブタンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、１，６－ヘキサンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、１，８－オクタンジオール－ビス（アンヒドロトリメリテート）、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン－ビス（アンヒドロトリメリテート）、下記式（１）～（４）で表される化合物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げる

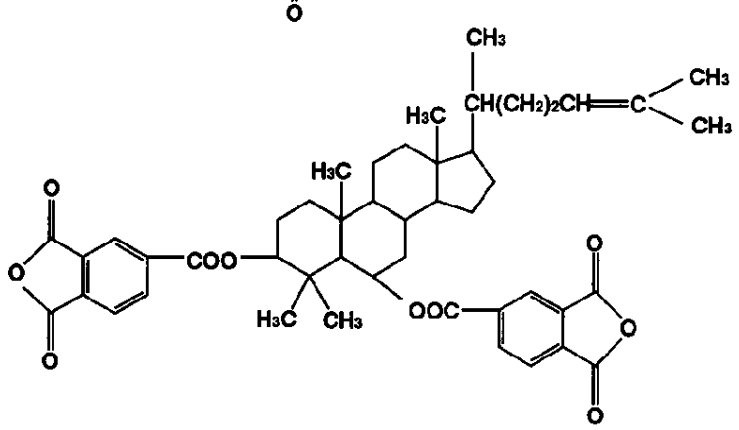
ことができる。これらは１種単独でまたは２種以上組み合わせて用いられる。

【００１０】

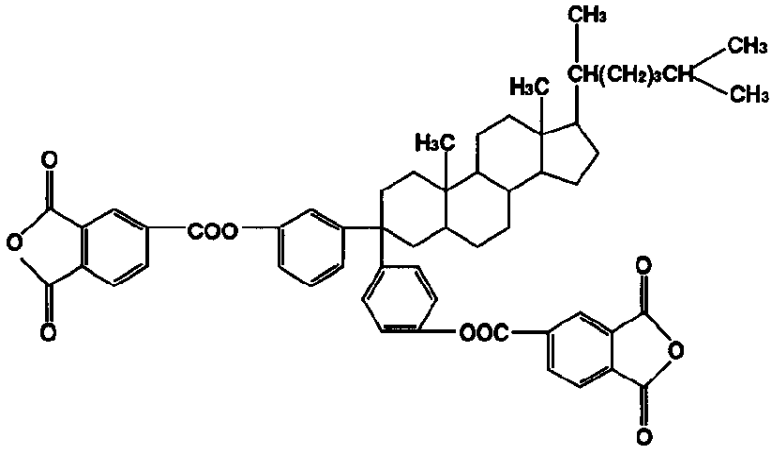
【化２】



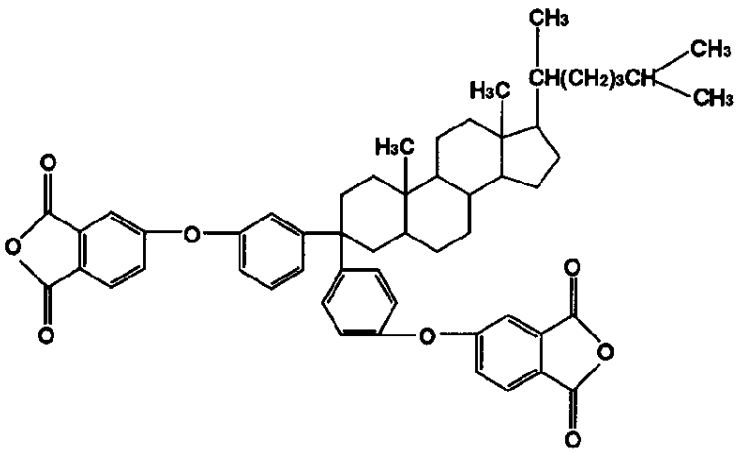
（１）



（２）



（３）



（４）

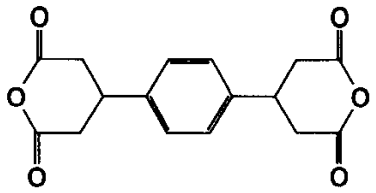
【００１１】

これらのうち、ブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラ

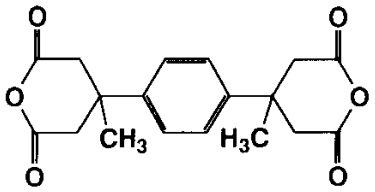
カルボン酸二無水物、１，３－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸二無水物、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－８－メチル－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５，８－ジメチル－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、ビシクロ［２，２，２］－オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、上記式（Ｉ）で表される化合物のうち下記式（５）～（７）で表される化合物および上記式（II）で表される化合物のうち下記式（８）で表される化合物が、良好な液晶配向性を発現させることができる観点から好ましく、特に好ましいものとして、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジメチル－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、ピロメリット酸二無水物および下記式（５）で表される化合物を挙げることができる。

【００１２】

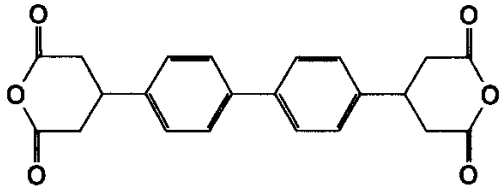
【化３】



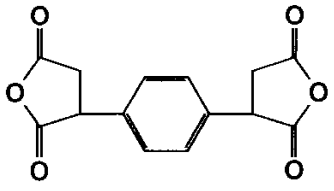
（５）



（６）



（７）



（８）

【００１３】

［ジアミン化合物］

上記ポリアミック酸の合成に使用されるジアミン化合物としては、例えば、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－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エタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノベンズアニリド、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、１，５－ジアミノナフタレン、３，３－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、５－アミノ－１－

（４’ーアミノフェニル）ー１，３，３ートリメチルインダン、６ーアミノー１ー（４’ーアミノフェニル）ー１，３，３ートリメチルインダン、３，４’ージアミノジフェニルエーテル、３，３’ージアミノベンゾフェノン、３，４’ージアミノベンゾフェノン、４，４’ージアミノベンゾフェノン、２，２ービス［４ー（４ーアミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２ービス［４ー（４ーアミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２ービス（４ーアミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２ービス［４ー（４ーアミノフェノキシ）フェニル］スルホン、１，４ービス（４ーアミノフェノキシ）ベンゼン、１，３ービス（４ーアミノフェノキシ）ベンゼン、１，３ービス（３ーアミノフェノキシ）ベンゼン、９，９ービス（４ーアミノフェニル）ー１０ーヒドロアントラセン、２，７ージアミノフルオレン、９，９ービス（４ーアミノフェニル）フルオレン、４，４’ーメチレンービス（２ークロロアニリン）、２，２’，５，５’ーテトラクロロー４，４’ージアミノビフェニル、２，２’ージクロロー４，４’ージアミノー５，５’ージメトキシビフェニル、３，３’ージメトキシー４，４’ージアミノビフェニル、１，４．４’ー（ｐーフェニレンイソプロピリデン）ビスアニリン、４，４’ー（ｍーフェニレンイソプロピリデン）ビスアニリン、２，２’ービス［４ー（４ーアミノー２ートリフルオロメチルフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、４，４’ージアミノー２，２’ービス（トリフルオロメチル）ビフェニル、４，４’ービス［（４ーアミノー２ートリフルオロメチル）フェノキシ］ーオクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；

【００１４】

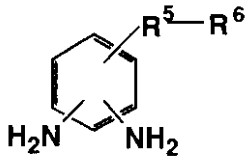
１，１ーメタキシリレンジアミン、１，３ープロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、４，４ージアミノヘプタメチレンジアミン、１，４ージアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロー４，７ーメタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ［６，２，１，０２．７］ーウンデシレンジメチルジアミン、４，４’ーメチレンビス（シクロヘキシルアミン）などの脂肪族および脂環式ジアミン；

【００１５】

下記式（III）で表されるモノ置換フェニレンジアミン類；下記式（IV）で表されるジアミノオルガノシロキサン；

【００１６】

【化４】



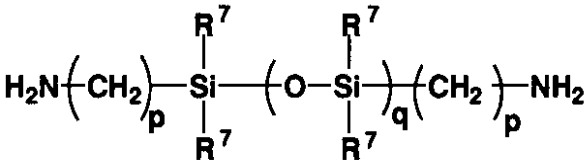
(III)

【００１７】

（式中、R^5は、ーOー、ーCOOー、ーOCOー、ーNHCOー、ーCONHーおよびーCOーから選ばれる２価の有機基を示し、R^6は、ステロイド骨格またはトリフルオロメチル基を有する１価の有機基を示す。）

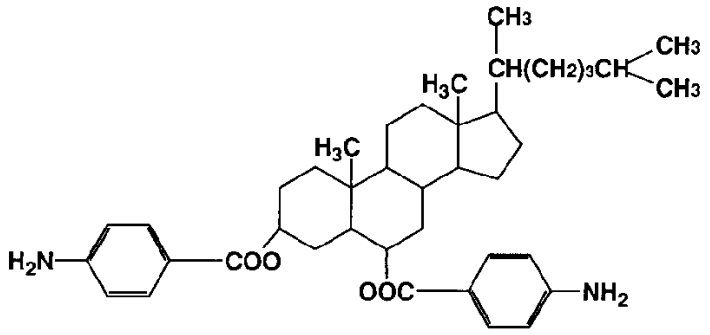
【００１８】

【化５】

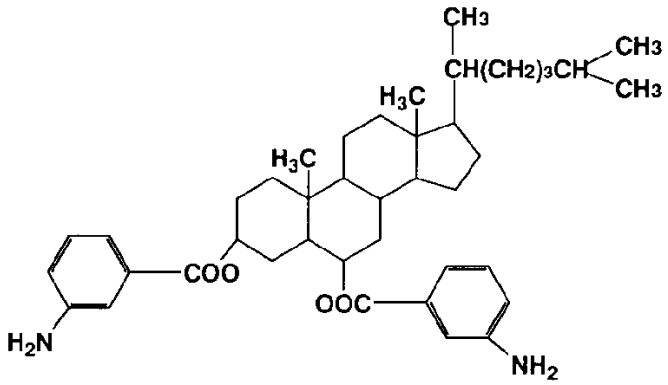


(IV)

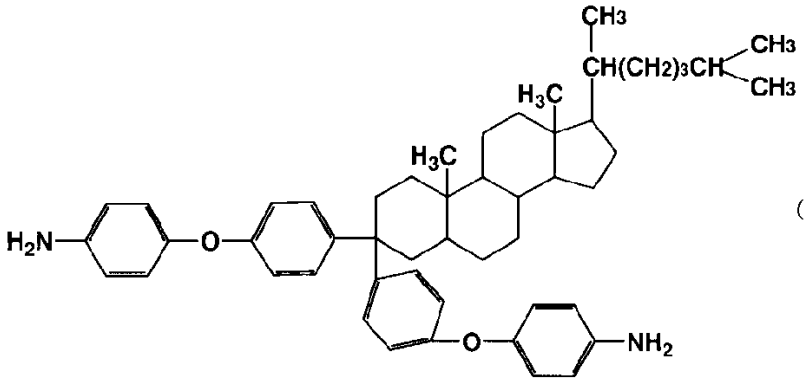
【００１９】
（式中、R^7は炭素数１～１２の炭化水素基を示し、複数存在するR^7は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、ｐは１～３の整数であり、ｑは１～２０の整数である。）
【００２０】
下記式（９）～（１３）で表される化合物などを挙げることができる。これらのジアミン化合物は、単独でまたは２種以上組み合わせて用いることができる。
【００２１】
【化６】



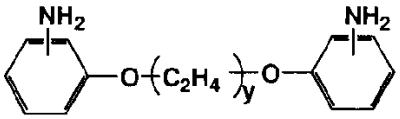
(9)



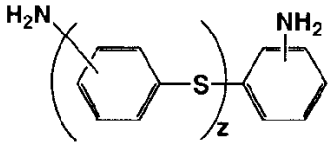
(10)



(11)



(12)



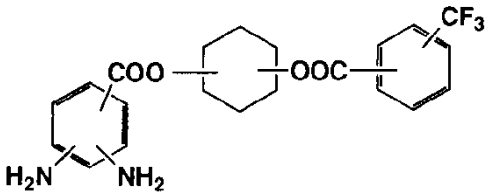
(13)

【００２２】
（式中、ｙは２～１２の整数であり、ｚは１～５の整数である。）
【００２３】
これらのうち、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、２，７－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

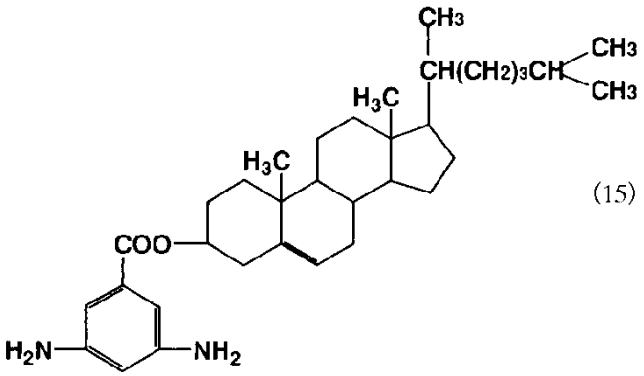
スアニリン、１，４－シクロヘキサンジアミン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、上記式（９）～（１３）で表される化合物、上記式（III）で表される化合物のうち下記式（１４）～（１８）で表される化合物が好ましい。

【００２４】

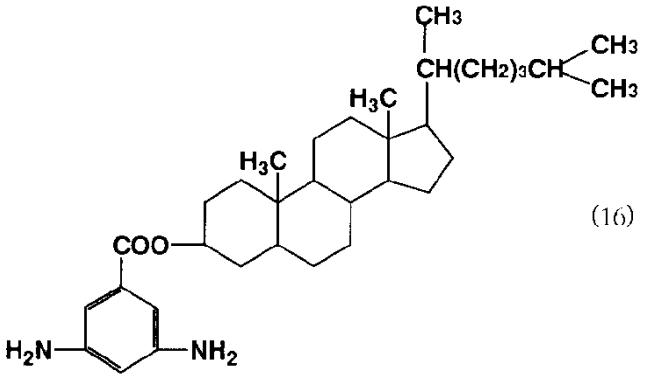
【化７】



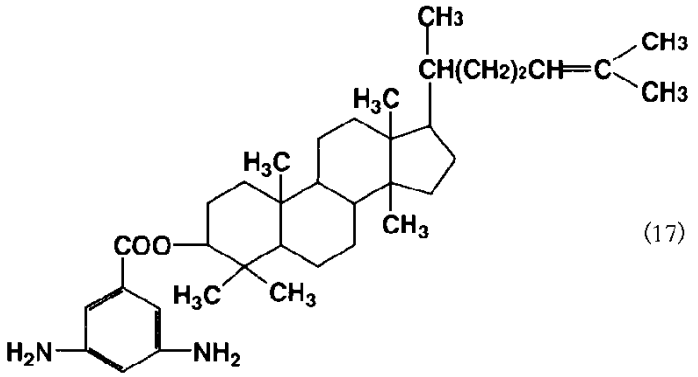
(14)



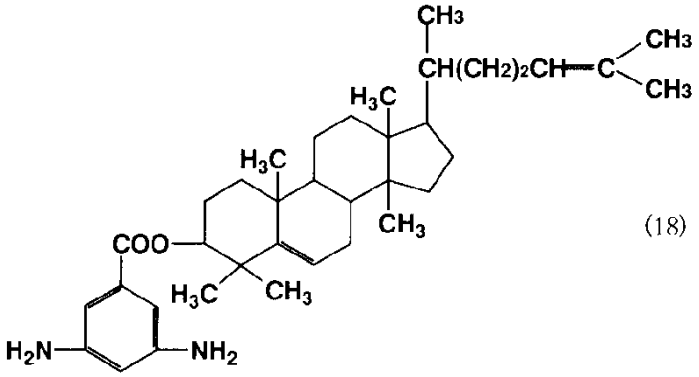
(15)



(16)



(17)



(18)

【００２５】

［ポリアミック酸］
ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割合は、ジアミン化合物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０．２～２当量となる割合が好ましく、より好ましくは０．３～１．２当量となる割合である。
ポリアミック酸の合成反応は、有機溶媒中で、通常０～１５０℃、好ましくは０～１００℃の反応温度で１～４８時間にわたって行われる。上記有機溶媒としては、反応で生成する反応物を溶解しうるものであれば特に制限はない。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、γ－ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；ｍ－クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量は、通常、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量が、反応溶液の全量に対して０．１～３０重量％になるようにするのが好ましい。
【００２６】
なお、上記有機溶媒には、ポリアミック酸の貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などを、生成するポリアミック酸が析出しない範囲で併用することができる。かかる貧溶媒の具体例としては、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、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールメチルフェニルエーテル、エチレングリコールエチルフェニルエーテル、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、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－メチル－３－メトキシブタノール、３－エチル－３－メトキシブタノール、２－メチル－２－メトキシブタノール、２－エチル－２－メトキシブタノール、３－メチル－３－エトキシブタノール、３－エチル－３－エトキシブタノール、２－メチル－２－メトキシブタノール、２－エチル－２－エトキシブタノール、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、１,２－ジクロロエタン、１,４－ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、ｏ－ジクロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせて用いられる。
【００２７】
以上の合成反応によって、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。そして、この反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧下乾燥することによりポリアミック酸を得ることができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解させ、次いで貧溶媒で析出する工程を１回または数回行うことにより、ポリアミック酸の精製を行うことができる。
【００２８】
［イミド化重合体］
本発明の液晶配向剤を構成するイミド化重合体は、上記ポリアミック酸を脱水閉環するこ

とにより調製することができる。ポリアミック酸の脱水閉環は、（ｉ）ポリアミック酸を加熱する方法により、または（ii）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およ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。

【００２９】

上記（ｉ）のポリアミック酸を加熱する方法における反応温度は、通常５０～２００℃とされ、好ましくは６０～１７０℃とされる。反応温度が５０℃未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が２００℃を超えると得られるイミド化重合体の分子量が低下することがある。

【００３０】

一方、上記（ii）のポリアミック酸の溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、重合体Ａの繰り返し単位１モルに対して０．０１～２０モルとするのが好ましい。また、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、トリエチルアミンなどの３級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤１モルに対して０．０１～１０モルとするのが好ましい。なお、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、通常０～１８０℃、好ましくは１０～１５０℃とされる。また、このようにして得られる反応溶液に対し、ポリアミック酸の精製方法と同様の操作を行うことにより、イミド化重合体を精製することができる。

【００３１】

［イミド化重合体のイミド化率］

上記イミド化重合体のイミド化率は、触媒量、反応時間、反応温度を制御することにより、任意に調節することができる。ここで、本明細書における「イミド化率」の定義は、イミド化重合体における繰り返し単位の総数に対する、イミド環またはイソイミド環を形成してなる繰り返し単位の数の割合を、％で表したものとし、本明細書において、脱水閉環反応を行わないポリアミック酸のイミド化率は０％とする。各重合体のイミド化率は、重合体を重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させ、テトラメチルシランを基準物質として室温で^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、下記数式（１）で示される式により求められるものである。

【００３２】

【数１】

イミド化率（％）＝（１－Ａ^{1}／Ａ^{2}×α）×１００　　・・・（１）

Ａ^{1}：ＮＨ基のプロトン由来のピーク面積（１０ｐｐｍ）

Ａ^{2}：その他のプロトン由来のピーク面積

α　：重合体の前駆体（ポリアミック酸）における、ＮＨ基のプロトン１個に対するその他のプロトンの個数割合

【００３３】

［末端修飾型の重合体］

本発明の液晶配向剤を構成する重合体は、分子量が調節された末端修飾型のものであってもよい。この末端修飾型の重合体を用いることにより、本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性などを改善することができる。このような末端修飾型のものは、ポリアミック酸を合成する際に、酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などを反応系に添加することにより合成することができる。ここで、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などを挙げることができる。また、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－エイコシルアミンなどを挙げることができる。また、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などを挙げることができる。

【００３４】

［重合体の対数粘度］

本発明の液晶配向剤を構成する重合体は、その対数粘度（ηｌｎ）の値が、好ましくは０．０５～１０ｄｌ／ｇ、さらに好ましくは０．０５～５ｄｌ／ｇのものである。ここに、対数粘度（ηｌｎ）の値は、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを溶媒として用い、重合体の濃度が０．５ｇ／１００ミリリットルである溶液について３０℃で粘度の測定を行い、下記数式（２）で示される式によって求められるものである。

【００３５】

【数２】

$$\eta ln = \frac{ln(\text{溶液流下時間}/\text{溶媒流下時間})}{(\text{ポリマーの重量濃度})} \quad \cdots (2)$$

【００３６】

［液晶配向剤］

本発明の液晶配向剤は、イミド化率の異なる２種以上の重合体が有機溶媒中に溶解含有されて構成される。本発明の液晶配向剤における２種以上の重合体は、イミド化率が８５％以上である１種以上の重合体と、イミド化率が５０％未満である１種以上の重合体とを含有してなり、好ましくは、含有される重合体全体の平均イミド化率が５０％以上である。また、当該液晶配向剤が３種以上の重合体を含有してなる場合、各重合体の配合割合は、イミド化率の最も大きな重合体を、全重合体に対して２～９９重量％含有することが好ましく、５～９８重量％含有することが特に好ましい。

【００３７】

上記重合体の組み合わせの配合割合とその組み合わせによる固有の効果としては、例えば以下のものが挙げられる。

イミド化率が８５％以上である１種以上の重合体と、イミド化率が５０％未満である１種以上の重合体とを含有してなる、基板との密着性が良好である。この組み合わせにおける各重合体の配合割合としては、イミド化率が８５％以上である重合体を、全重合体に対して５０～９９重量％含有することが好ましい。

【００３８】

本発明の液晶配向剤における重合体の含有割合は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、好ましくは液晶配向剤全体に対して０．１～２０重量％、さらに好ましくは１～１０重量％の範囲とされる。すなわち、重量体溶液からなる液晶配向剤は、印刷法、スピンコート法などにより基板表面に塗布され、次いで、これを乾燥することにより、配向膜材料である塗膜が形成されるのであるが、重合体の含有割合が０．１重量％未満である場合には、この塗膜の膜厚が過少となって良好な液晶配向膜を得ることができない場合があり、２０重量％を越える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘度が増大して塗布特性に劣るものとなる場合がある。

重合体を溶解させる有機溶媒としては、重合体を溶解できるものであれば特に制限されるものではなく、例えばポリアミック酸の合成反応や脱水閉環反応に用いられるものとして例示した溶媒を挙げることができる。また、ポリアミック酸の合成反応の際に併用することができるものとして例示した貧溶媒も適宜選択して併用することができる。

【００３９】

本発明の液晶配向剤は、重合体と塗布される基板表面との接着性を向上させる観点から、

官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物が配合されていてもよい。このような官能性シラン含有化合物としては、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などを挙げることができる。また、エポキシ基含有化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、２，２－ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，３，５，６－テトラグリシジル－２，４－ヘキサンジオール、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，－テトラグリシジル－ｍ－キシレンジアミン、１，３－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサンなどを好ましいものとして挙げることができる。これら官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物の配合割合は、重合体１００重量部に対して、通常、４０重量部以下、好ましくは０．１～３０重量部である。

【００４０】

［液晶表示素子］

本発明の液晶配向剤を用いて得られる液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

（１）パターニングされた透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、本発明の液晶配向剤を、例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法などの方法によって塗布し、次いで塗布面を加熱することにより被膜を形成する。ここに基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムなど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た透明導電膜としては、SnO_2からなるＮＥＳＡ膜、In_2O_3－SnO_2からなるＩＴＯ膜などを用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法、予めマスクを用いる方法などが用いられる。

液晶配向剤の塗布に際しては、基板およ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、基板及び透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネートなどを塗布することもできる。また加熱温度は、８０～２５０℃とされ、好ましくは１２０～２００℃とされる。形成される被膜の膜厚は、通常、０．００１～１μｍ、好ましくは０．００５～０．５μｍである。

【００４１】

（２）形成された被膜は、ナイロンなどの合成繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を行うことにより、液晶分子の配向能が被膜に付与されて液晶配向膜となる。また、ラビング処理による方法以外に、被膜表面に偏光紫外線を照射して配向能を付与する方法や、一軸延伸法、ラングミュア・ブロジェット法などで被膜を得る方

法などにより、液晶配向膜を形成することもできる。なお、ラビング処理時に発生する微粉末（異物）を除去して表面を清浄な状態とするために、形成された液晶配向膜をイソプロピルアルコールなどによって洗浄することが好ましい。また、本発明の液晶配向剤により形成された液晶配向膜に、例えば特開平６－２２２３６６号公報や特開平６－２８１９３７号公報に示されているような、紫外線を部分的に照射することによってプレチルト角を変化させるような処理、あるいは特開平５－１０７５４４号公報に示されているような、ラビング処理された液晶配向膜上にレジスト膜を部分的に形成し、先行のラビング処理とは異なる方向にラビング処理を行った後、前記レジスト膜を除去して、液晶配向膜の配向能を変化させるような処理を行うことによって、液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。

【００４２】

（３）上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を２枚作成し、それぞれの液晶配向膜におけるラビング方向が直交または逆平行となるように、２枚の基板を間隙（セルギャップ）を介して対向させ、２枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板の表面およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。そして、液晶セルの外表面、すなわち、液晶セルを構成するそれぞれの基板の他面側に、偏光板を、その偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜のラビング方向と一致または直交するように貼り合わせることにより、液晶表示素子が得られる。

上記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂などを用いることができる。

上記液晶としては、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶を挙げることができ、その中でもネマティック型液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。また、これらの液晶に、例えばコレスチルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名「Ｃ－１５」、「ＣＢ－１５」（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、ｐ－デシロキシベンジリデン－ｐ－アミノ－２－メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

また、液晶セルの外側に使用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膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板またはＨ膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。

【００４３】

【実施例】

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

以下の実施例および比較例により作製された各液晶表示素子における評価方法を以下に示す。

［液晶配向剤の平均イミド化率］

液晶配向剤の一部を大過剰のメタノールに注ぎ、沈殿物を乾燥した後、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させ、各重合体のイミド化率の測定法と同様の方法で、該沈殿物のイミド化率を求めた。

［液晶の配向性］

液晶表示素子に電圧をオン・オフさせた時の液晶セル中の異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合を「良好」と判断した。

［残像消去時間］

液晶セルに１０Ｖ直流電圧を１時間印加した後電圧をＯＦＦとし、目視で残像が消去するまでの時間を測定した。

［基板との密着性］
ＩＴＯ膜からなるストライプ電極（間隔：１ｍｍ、ＩＴＯ膜厚：２０００オングストローム）を設けた基板上に液晶配向剤を塗布し、乾燥させて形成した薄膜をラビング処理（処理条件：毛足押し込み長０．６ｍｍ、ロールの回転数４００ｒｐｍ、ロール直径１３ｃｍ、ステージの移動速度３ｃｍ／秒）したときの剥離の度合いを評価した。
【００４４】
［液晶表示素子のプレチルト角安定性］
ラビング布(レーヨン製)の配向膜塗布基板への毛足押し込み長さを、０．２ｍｍ、０．４ｍｍ、０．６ｍｍと変量した場合のプレチルト角を、「Ｔ．Ｊ．Ｓｃｈｆｆｅｒ，ｅｔ．ａｌ．，Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，ｖｏｌ．１９，２０１３（１９８０）」に記載の方法に準拠し、Ｈｅ－Ｎｅレーザー光を用いる結晶回転法により測定し、最大値と最小値の差で評価した。値が小さいほどプレチルト角のラビング依存性が少なく安定であることを示す。
［印刷性］
液晶配向剤を膜厚１０００オングストロームになるようにＩＴＯ蒸着したガラス基板(10cm×10cm)１００枚に印刷し、印刷不良品の発生率で評価した。印刷面内での膜厚ムラ(最大膜厚と最小膜圧の差)が１００オングストローム以上であるか、０．５μｍ以上の大きさのピンホールがあるものを印刷不良品とし、膜厚は触針式の膜厚計「アルファステップ」（米国ＴＥＮＣＯＲ　ＩＮＳＴＲＵＭＥＮＴＳ社製）を用いて測定した。不良品率１％以下ならば印刷性良好である。
【００４５】
合成例１
２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物４３．０５ｇ、ｐ－フェニレンジアミン２０．４ｇおよび３，５－ジアミノ安息香酸コレステリル（上記式（１５）で表される化合物）１．５ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン２６０ｇに溶解させ、室温で６時間反応させた。反応溶液を大量のメタノールに注いで沈澱、精製し、固有粘度０．８０ｄｌ／ｇ、イミド化率０％の重合体(α－１）を得た。
合成例２
合成例１と同様にして得られた反応溶液に、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１０４０ｇ、ピリジン１５．２ｇおよび無水酢酸１９．６ｇをそれぞれ加え、１１０℃で脱水閉環反応を３時間行った後、合成例１と同様に重合体の沈殿、精製を行い、固有粘度０．７ｄｌ／ｇ、イミド化率３０％の重合体(α－２）を得た。
合成例３
ピリジン２２．８ｇおよび無水酢酸２９．４ｇを用いた以外は合成例２と同様にして、固有粘度０．８５ｄｌ／ｇ、イミド化率５０％の重合体（α－３）を得た。
合成例４
ピリジン４５．６ｇおよび無水酢酸５８．８ｇを用いた以外は合成例２と同様にして、固有粘度１．１ｄｌ／ｇ、イミド化率８０％の重合体（α－４）を得た。
合成例５
ピリジン７５．９ｇおよび無水酢酸５８．８ｇを用いた以外は合成例２と同様にして、固有粘度１．５ｄｌ／ｇ、イミド化率９５％の重合体（α－５）を得た。
【００４６】
合成例６
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３８．０６ｇ、ジアミノジフェニルメタン２２．２ｇおよび３，５－ジアミノ安息香酸コレステリル４．７３ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン１９０ｇに溶解させ、室温で１５時間反応させた。反応溶液を大量のメタノールに注いで沈澱、精製し、固有粘度０．７０ｄｌ／ｇ、イミド化率０％の重合体(β－１）を得た。
合成例７

合成例６と同様にして得られた反応溶液に、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１０４０ｇ、ピリジン１４．４ｇおよび無水酢酸１８．５ｇをそれぞれ加え、８０℃で脱水閉環反応を３時間行った後、合成例６と同様に重合体の沈殿、精製を行い、固有粘度０．８７ｄｌ／ｇ、イミド化率７０％の重合体(β－２）を得た。

合成例８

ピリジン１７．２ｇおよび無水酢酸２２．３ｇを用いた以外は合成例７と同様にして、固有粘度１．２ｄｌ／ｇ、イミド化率８７％の重合体（β－３）を得た。

合成例９

ピリジン３８．３ｇおよび無水酢酸８６．５ｇを用いた以外は合成例７と同様にして、固有粘度１．７ｄｌ／ｇ、イミド化率９９％の重合体（β－４）を得た。

【００４７】

合成例１０

ピロメリット酸二無水物３２．１７ｇ、ジアミノジフェニルメタン２７．０６ｇおよび３，５－ジアミノ安息香酸コレステリル５．７６ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン２６０ｇに溶解させ、室温で１５時間反応させた。反応溶液を大量のメタノールに注いで沈澱、精製し、固有粘度１．９７ｄｌ／ｇ、イミド化率０％の重合体(γ）を得た。

合成例１１

２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物４０．８ｇ、４，４’－ジヒドロキシジフェニルメタン７．３ｇ、ｐ－フェニレンジアミン１５．６ｇおよび３，５－ジアミノ安息香酸コレステリル１．４２ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン２６０ｇに溶解させ、室温で６時間反応させた。この反応溶液に、Ｎ－メチル－２－ピロリドン９１０ｇ、ピリジン２１．６ｇおよび無水酢酸２７．９ｇをそれぞれ加え、１１０℃で脱水閉環反応を３時間行った。反応溶液を大量のメタノールに注いで重合体の沈殿、精製を行い、固有粘度０．７４ｄｌ／ｇ、イミド化率４０％の重合体(δ－１）を得た。

合成例１２

ピリジン７２．０ｇおよび無水酢酸５５．８ｇを用いた以外は合成例１１と同様にして、固有粘度１．０８ｄｌ／ｇ、イミド化率８０％の重合体(δ－２）を得た。

【００４８】

実施例１

合成例５で得られた重合体（α－５）４．５ｇと合成例６で得られた重合体（β－１）０．５ｇをＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解させて、固形分濃度４重量％の溶液とし、この溶液を孔径１μｍのフィルターで濾過し、液晶配向剤を調製した。この液晶配向剤の平均イミド化率は、８５．５％であった。

上記液晶配向剤を、液晶配向膜塗布用印刷機を用いてＩＴＯ膜からなる透明電極付きガラス基板の上に透明電極面に塗布し、１８０℃で１時間乾燥し、乾燥膜厚０．０５μｍの塗膜を形成した。

この塗膜にレーヨン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシーンにより、ロールの回転数５００ｒｐｍ、ステージの移動速度１ｃｍ／秒、毛足押し込み長さ０．４ｍｍでラビング処理を行った。

次に、一対のラビング処理された基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径１７μｍの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、一対の基板を液晶配向膜面が相対するように、しかもラビング方向が直交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、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶（メルク社製、ＭＬＣ－２００１）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように張り合わせ、液晶表示素子を作製した。

得られた液晶表示素子の、液晶の配向性、残像消去時間および基板との密着性について評価を行ったところ、液晶の配向性は良好で、残像消去時間は１秒と小さい値であった。また、基板との密着性は良好であった。結果を表１に示す。

【００４９】
実施例２～９
実施例１において、合成例１～１２で得られた重合体を表１に示した割合で用い、液晶配向剤を調製した以外は、実施例１と同様にして液晶表示素子を作製し、評価を行った。結果を表１に併せて示す。
【００５０】
【表１】

実施例	重合体 <>内はｲﾐﾄﾞ化率（%）			組成比（重量比）	平均ｲﾐﾄﾞ化率(%)	液晶の配向性	残像消去時間(秒)	基板との密着性
実施例1	α－5 <95>	β－1 <0>		90:10	85.5	良好	1	良好
実施例2	α－5 <95>	δ－1 <40>		90:10	89.5	良好	1	良好
実施例3	α－5 <95>	δ－1 <40>		80:20	84.0	良好	1	良好
実施例4	α－5 <95>	δ－1 <40>		60:40	73.0	良好	1	良好
実施例5	α－5 <95>	γ <0>		90:10	85.5	良好	2	良好
実施例6	α－5 <95>	α－2 <30>		90:10	88.5	良好	2	良好
実施例7	α－2 <30>	α－5 <95>	β－1 <0>	2.5:95:2.5	91.0	良好	3	良好
実施例8	α－5 <95>	β－1 <0>	β－4 <99>	45:10:45	87.3	良好	2	良好
実施例9	α－5 <95>	β－4 <99>	γ <0>	42.5:42.5:15	82.5	良好	2	良好

【００５５】
比較例１～４
実施例１において、合成例１～１２で得られた重合体を表４に示した割合で用い、液晶配向剤を調製した以外は、実施例１と同様にして液晶表示素子を作製し、液晶の配向性、残

像消去時間、基板との密着性、プレチルト角安定性および印刷性について評価を行った。結果を表４に併せて示す。

【００５６】

【表４】

比較例	重合体 < >内はイミド化率(%)		組成比（重量比）	平均イミド化率(%)	液晶の配向性	残像消去時間(秒)	基板との密着性	プレチルト角安定性	印刷不良率(%)
比較例１	α－５ < 95 >		－	95.0	良好	１５	不良	3.0°	5.0
比較例２	γ < 0 >		－	0.0	不良	－	良好	－	1.0
比較例３	β－４ < 99 >		－	99.0	良好	１０	不良	2.0°	4.0
比較例４	α－４ < 80 >	δ－２ < 80 >	50:50	80.0	良好	７	一部剥離	3.0°	2.0

【００５７】

【発明の効果】

本発明の液晶配向剤によれば、液晶表示素子とした場合、液晶配向性が良好で、残像消去時間が短い液晶配向膜が得られる。

本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、ＴＮ型およびＳＴＮ型液晶表示素子に好適に使用できる以外に、使用する液晶を選択することにより、ＳＨ（Super Homeotropic）型、ＩＰＳ（In-Plane Switcing）型、強誘電性および反強誘電性の液晶表示素子などにも好適に使用することができる。

さらに、本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビなどの表示装置に用いられる。

【００５８】

以上詳述した本発明の好ましい態様につき下記する。

１．イミド化率が８５％以上である１種以上の重合体と、イミド化率が５０％未満である１種以上の重合体とを含有してなり、イミド化率が８５％以上である重合体を、全重合体に対して５０～９９重量％含有する液晶配向剤。

２．イミド化率の異なる２種以上の重合体を含有してなる液晶配向剤であって、平均イミド化率の値が５０％以上である液晶配向剤。

３．イミド化率の異なる重合体の各成分の対数粘度ηｌｎの値が０．０５～１０ｄｌ／ｇである液晶配向剤。

４．イミド化率の異なる３種以上の重合体を含有してなる液晶配向剤であって、イミド化率の最も大きな重合体を、全重合体に対して２～９９重量％含有する液晶配向剤。

フロントページの続き

審査官　藤岡　善行

(56)参考文献　特開平０５－２１６０４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１５７７５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１９７５３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０５１３１６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－００６９２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２３４４１０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－００４７２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２１６０４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１５７７５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１９７５３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０５１３１６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－００６９２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２３４４１０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－００４７２０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G02F 1/1337
C08G 73/10