(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3603289号
(P3603289)
(45)発行日　平成16年12月22日(2004.12.22)　(24)登録日　平成16年10月8日(2004.10.8)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G02F　1/1337　G02F　1/1337　520

請求項の数 3　(全 20 頁)

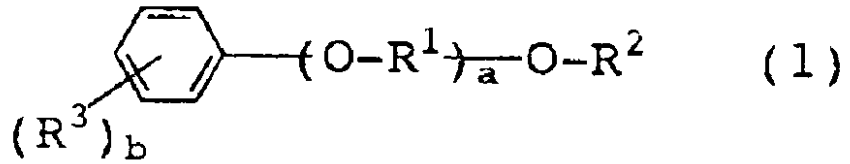
(21)出願番号　特願平8-32204
(22)出願日　平成8年2月20日(1996.2.20)
(65)公開番号　特開平9-230353
(43)公開日　平成9年9月5日(1997.9.5)
審査請求日　平成14年9月10日(2002.9.10)

(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
(74)代理人　100080609
弁理士　大島　正孝
(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　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　河村　繁生
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】液晶配向剤および液晶表示素子

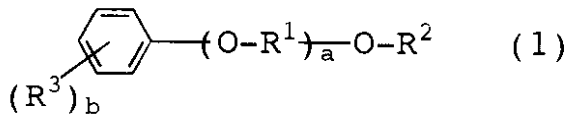
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（１）テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸および該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるイミド化重合体よりなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体、
（２）Ｎ－アルキル－２－ピロリドン類、ラクトン類および１，３－ジアルキル－２－イミダゾリジノン類よりなる群から選ばれる少なくとも１種の第１の溶剤、および
（３）下記一般式（１）
【化１】



［式（１）中、R^1は炭素数２または３のアルキレン基を示し、R^2は炭素数１～４のアルキル基、アセチル基またはプロピオニル基を示し、R^3は炭素数１～３のアルキル基、炭素数１～３のアルコキシル基またはハロゲン原子を示し、ａは１または２を示し、ｂは０～５の整数である。］
で表されるフェニルエーテル系溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも１種の第２の溶剤とを含有してなる溶液であることを特徴とする液晶配向剤。

【請求項２】
第２の溶剤が、エチレングリコールジエーテル系溶剤、ジエチレングリコールジエーテル系溶剤、プロピレングリコールジエーテル系溶剤、ジプロピレングリコールジエーテル系溶剤およびグリコールエーテルエステル系溶剤から選ばれる少なくとも１種である、請求項１記載の液晶配向剤。
【請求項３】
請求項１記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜を具備してなる液晶表示素子。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、液晶表示素子の液晶配向膜を形成するために用いる液晶配向剤および液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、液晶配向性が良好であり、長期に亘る保存安定性に優れ、かつ印刷時の環境温度が変化した場合でも良好な塗膜均一性を与える液晶配向剤およびそれから得られた液晶配向膜を備えた液晶表示素子に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、透明導電膜を介して液晶配向膜が表面に形成されている２枚の基板の間に、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶の層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、前記液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に９０度捻れるようにしたＴＮ（Ｔｗｉｓｔｅｄ　Ｎｅｍａｔｉｃ）型液晶セルを有するＴＮ型液晶表示素子が知られている。このＴＮ型液晶表示素子などの液晶表示素子における液晶の配向は、通常、ラビング処理により液晶分子の配向能が付与された液晶配向膜により実現される。ここに、液晶表示素子を構成する液晶配向膜の材料としては、従来より、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどの樹脂が知られている。特にポリイミドは、耐熱性、液晶との親和性、機械的強度などに優れているため多くの液晶表示素子に使用されている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、従来知られているポリアミック酸やその脱水閉環したイミド化重合体を含有する液晶配向剤を塗布して得られる液晶配向膜を用いて液晶表示素子を作製した場合、印刷時の環境温度などの変化によって膜厚ムラが生じ、液晶表示素子の表示特性に悪影響を与えるという問題を有している。また、液晶配向剤の保存安定性が悪いため、保存中に溶液の粘度変化が生じ、印刷時に膜厚のバラツキを生じてしまうという問題を有している。
【０００４】
本発明は、以上のような事情に基いてなされたものであって、本発明の第１の目的は、ラビング処理などの配向処理によって液晶分子の配向能が確実に付与され、優れた液晶配向性を有する液晶表示素子を構成することができる液晶配向剤を提供することにある。
本発明の第２の目的は、長期に渡る保存安定性に優れた液晶配向剤を提供することにある。
本発明の第３の目的は、印刷時の環境温度が変化した場合でも良好な塗膜均一性を与える液晶配向剤を提供することにある。
本発明の第４の目的は、本発明の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を備えた液晶表示素子を提供することにある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明によれば、本発明の上記目的は、下記の液晶配向剤により達成される。
（１）テトラカルボン酸二無水物（以下、「化合物（Ｉ）」とする）とジアミン化合物（以下、「化合物（ＩＩ）とする」とを反応させて得られるポリアミック酸（以下、「特定重合体（Ｉ）」とする）および該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるイミド化重合体（以下、「特定重合体（ＩＩ）」とする）よりなる群から選ばれる少なくとも１種の重合

体、
（２）Ｎ－アルキル－２－ピロリドン類、ラクトン類および１，３－ジアルキル－２－イミダゾリジノン類よりなる群から選ばれる少なくとも１種の第１の溶剤、および
（３）下記一般式（１）
【０００６】
【化２】



10

【０００７】
［式（１）中、R^1は炭素数２または３のアルキレン基を示し、R^2は炭素数１～４のアルキル基、アセチル基またはプロピオニル基を示し、R^3は炭素数１～３のアルキル基、炭素数１～３のアルコキシル基またはハロゲン元素を示し、ａは１または２を示し、ｂは０～５の整数である。］
で表されるフェニルエーテル系溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも１種の第２の溶剤とを含有してなる溶液であ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、本発明によれば、本発明の上記目的は、さらに、本発明の上記液晶配向剤から得られる液晶配向膜を具備してなる液晶表示素子によって達成される。
20
【０００８】
以下、本発明についてその詳細を説明する。
本発明の液晶配向剤は、化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）とを反応させることにより得られる特定重合体（Ｉ）および／または特定重合体（ＩＩ）よりなるものである。
【０００９】
＜化合物（Ｉ）＞
特定重合体（Ｉ）の合成反応に供される上記化合物（Ｉ）は、テトラカルボン酸二無水物であり、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、１，３－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－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、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、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－ジオンなどの脂肪
30
40
50

族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【００１０】

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）、３，６－ビス（アンヒドロトリメリテート）コレスタン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。

【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、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、３，６－ビス（４－アミノベンゾイルオキシ）コレスタンおよび１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物が特に良好な液晶配向性を示すことから好ましい。

これらは単独でまたは２種以上を組み合わせて使用できる。

【００１２】

＜化合物（ＩＩ）＞

特定重合体（Ｉ）の合成反応に供される上記化合物（ＩＩ）は、ジアミン化合物であり、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、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、４，４’－ジアミノベンズアニリド、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、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、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、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、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）－１０－ヒドロアントラセン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、４，４’－メチレン－ビス（２－クロロアニリン）、２，２’，５，５’－テトラクロロ－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジクロロ－４，４’－ジアミノ－５，５’－ジメトキシビフェニル、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、５－アミノ－１－（４’－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチルインダン、６－アミノ－１－（４’－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチルインダン、２，７－ジアミノフルオレンなどの芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェンなどのヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；１，１－メタキシリレンジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，２－エチレンジアミン、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、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、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，２－ジアミノシクロヘキサン、１，３－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－４，７－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，$0^{2,7}$］－ウンデシレンジメチルジアミン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）などの脂肪族または脂環族ジアミン；

【００１３】

$H_2N-(CH_2)_p-(Si(R)_2-O)_q-Si(R)_2-(CH_2)_p-NH_2$

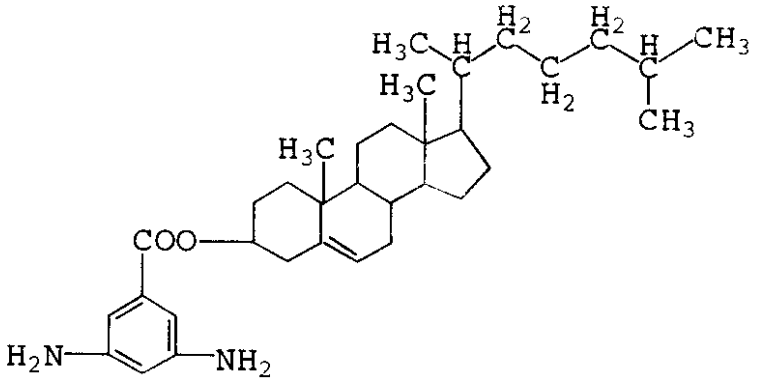
【００１４】

［式中、Ｒはメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基またはフェニル基などのアリール基のような炭素数１～１２の炭化水素基を示し、ｐは１～３、ｑは１～２０のそれぞれ整数を示す］

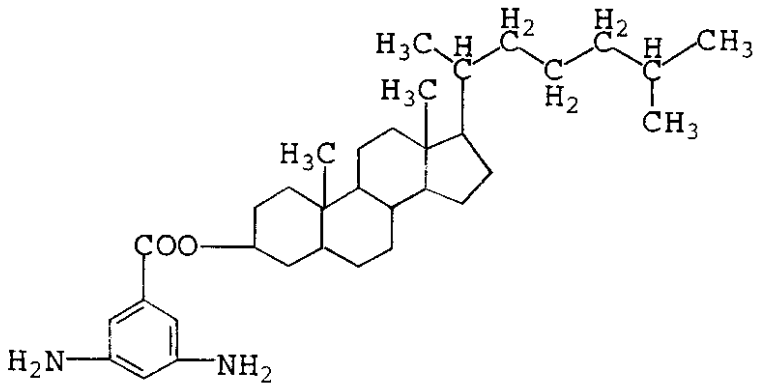
で表されるジアミノオルガノシロキサンおよび；下記式（２）～（８）

【００１５】

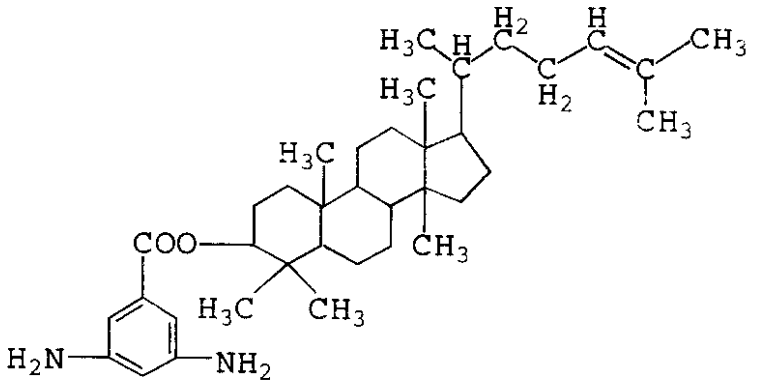
【化３】



(2)

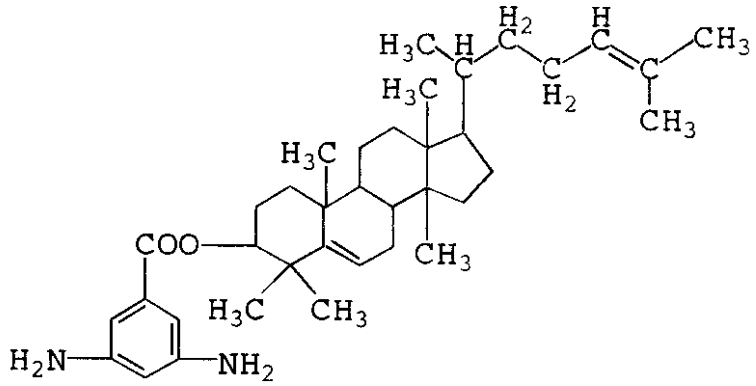


(3)

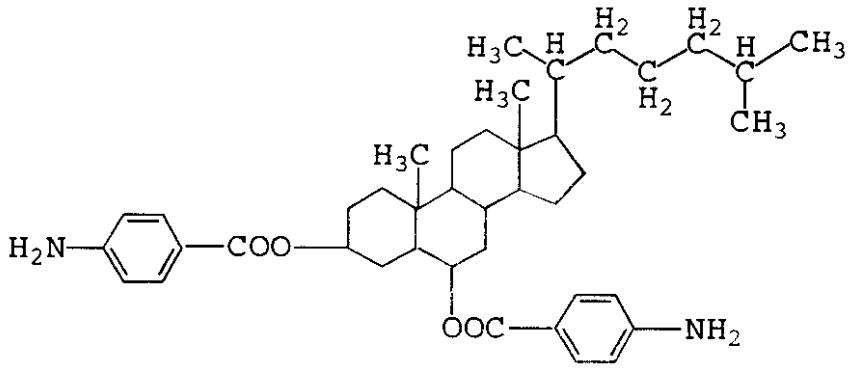


(4)

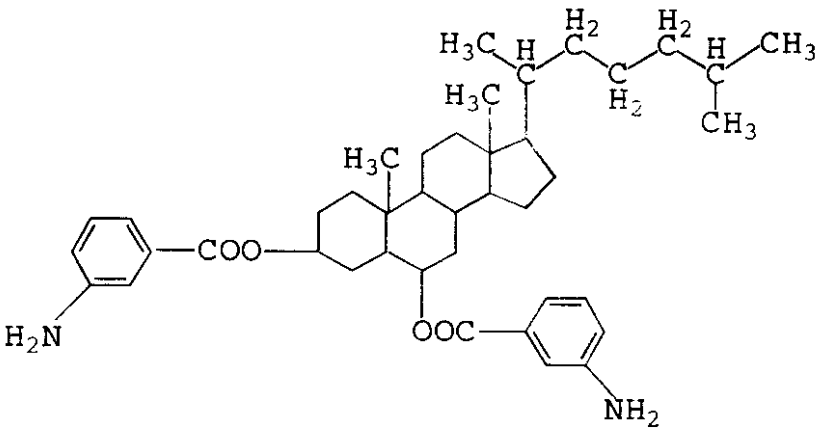
【００１６】
【化４】



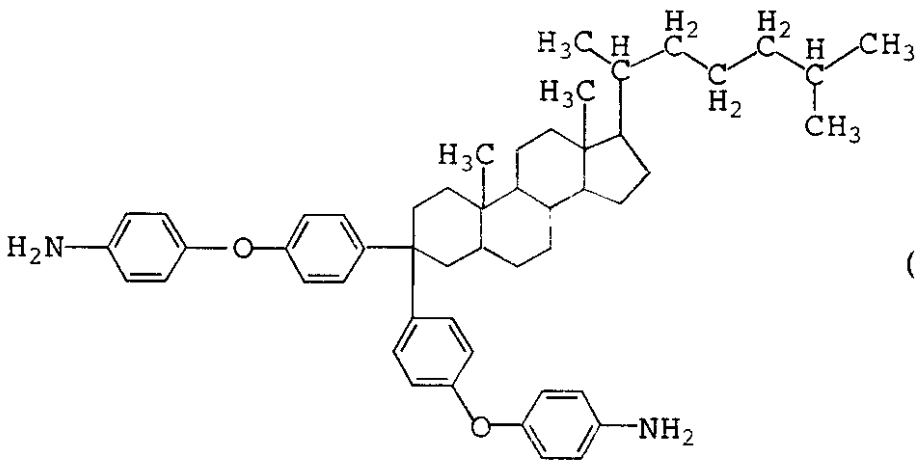
(5)



(6)



(7)



(8)

【００１７】

で表されるステロイド骨格を含有するジアミンなどを挙げることができる。これらの内、

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）および上記式（２）～（８）で表されるジアミンが特に良好な液晶配向性を示すことから好ましい。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせて使用できる。また、これらジアミンは市販品をそのまま使用しても、再還元して使用してもよい。

【００１８】

＜化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）の使用割合＞

特定重合体（Ｉ）の合成反応に供される化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）との使用割合は、化合物（ＩＩ）に含まれるアミノ基１当量に対して、化合物（Ｉ）に含まれる酸無水物基が０．２～２当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは０．３～１．４当量となる割合である。化合物（Ｉ）に含まれる酸無水物基の割合が０．２当量未満の場合および２当量を超える場合のいずれにおいても、得られる重合体の分子量が小さくなりすぎ、液晶配向剤の塗布性が劣るものとなる場合がある。

【００１９】

＜特定重合体（Ｉ）の合成＞

本発明の液晶配向剤を構成する特定重合体（Ｉ）は、化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）との反応により合成される。特定重合体（Ｉ）の合成反応は、有機溶媒中で、通常０～１５０℃、好ましくは０～１００℃の温度条件下で行われる。反応温度が０℃以下であると化合物の溶剤に対する溶解性が劣り、１５０℃を超えると得られる重合体の分子量が低下する。

【００２０】

特定重合体（Ｉ）の合成に用いられる有機溶媒としては、化合物（Ｉ）、化合物（ＩＩ）および反応で生成する特定重合体（Ｉ）を溶解し得るものであれば特に制限はなく、例えばγ－ブチロラクトン，Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホ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。

【００２１】

有機溶媒の使用量（ａ）としては、反応原料である化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）との総量（ｂ）が反応溶液の全量（ａ＋ｂ）に対して０．１～３０重量％になるような量であることが好ましい。

【００２２】

なお、上記有機溶媒には、特定重合体（Ｉ）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、生成する特定重合体（Ｉ）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、エチレングリコールモノメチルエーテル、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、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－ｎ－プロピルエーテル、エチレングリコール－ｉ－プロピルエーテル、エチレングリコール－ｎ－ブチルエーテル、エチレングリコール－ｎ－ヘキシルエーテル、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ブチルエーテル、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、エチレングリコール－ｎ－プロピルエーテルアセテート、エチレングリコール－ｉ－プロピルエーテルアセテート、エチレングリコール－ｎ－ブチルエーテルアセテート、エチレングリコール－ｎ－ヘキシ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、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、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。

【００２３】

以上の合成反応によって、特定重合体（Ｉ）を溶解してなる重合体溶液が得られる。そして、この重合体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特定重合体（Ｉ）を得ることができる。また、この特定重合体（Ｉ）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、特定重合体（Ｉ）の精製を行うことができる。

【００２４】

＜特定重合体（ＩＩ）＞

本発明の液晶配向剤を構成する特定重合体（ＩＩ）は、下記方法（１）～（３）により調製することができる。なお、特定重合体（ＩＩ）は、一般的にはポリイミドを意味するが、下記方法（２）において、ポリイソイミドが生成する場合があり、本明細書における特定重合体（ＩＩ）は「ポリイミド」と「ポリイソイミド」とを意味するが、合成の容易性からポリイミドであることが好ましい。

【００２５】

方法（１）：特定重合体（Ｉ）を加熱する方法。この方法における加熱温度は、通常６０～２００℃とされ、好ましくは１００～１７０℃とされる。加熱温度が６０℃未満ではイミド化反応が十分に進行せず、加熱温度が２００℃を超えると得られる特定重合体（ＩＩ）の分子量が小さくなることがある。

【００２６】

方法（２）：特定重合体（Ｉ）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。この方法において、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、特定重合体（Ｉ）の繰り返し単位１モルに対して１．６～２０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が、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０．５～１０モルとするのが好ましい。また、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、特定重合体（Ｉ）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。なお、この方法の場合、特定重合体（Ｉ）は、精製されたものである必要はなく、特定重合体（Ｉ）の合成反応溶液をそのまま反応に供することもできる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、通常０～１８０℃、好ましくは６０～１５０℃とされる。

【００２７】
方法（３）：テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネート化合物とを混合し、必要に応じて加熱することによって縮合させる方法。この方法に使用されるジイソシアネート化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物；シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート化合物；ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルエーテル－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルスルホン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド－４，４’－ジイソシアネート、１，２－ジフェニルエタン－ｐ，ｐ’－ジイソシアネート、２，２－ジフェニルプロパン－ｐ，ｐ’－ジイソシアネート、２，２－ジフェニル－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン－ｐ，ｐ’－ジイソシアネート、２，２－ジフェニルブタン－ｐ，ｐ’－ジイソシアネート、ジフェニルジクロロメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルフルオロメタン－４，４’－ジイソシアネート、ベンゾフェノン－４，４’－ジイソシアネート、Ｎ－フェニル安息香酸アミド－４，４’－ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物を挙げることができ、これらは、単独でまたは２種以上組合せて用いることができる。なお、この方法には特に触媒は必要とされず、反応温度は、通常５０～２００℃、好ましくは１００～１６０℃である。このようにして得られる重合体溶液に対し、特定重合体（Ｉ）の精製方法と同様の操作を行うことにより、特定重合体（ＩＩ）を精製することができる。
【００２８】
＜重合体の固有粘度＞
以上のようにして得られる特定重合体（Ｉ）および特定重合体（ＩＩ）の固有粘度（３０℃，Ｎ－メチル－２－ピロリドン中で測定。以下において同じ。）は、通常０．０５～１０ｄｌ／ｇ、好ましくは０．０５～５ｄｌ／ｇである。
【００２９】
＜末端修飾型の重合体＞
本発明の液晶配向剤を構成する特定重合体（Ｉ）および／または特定重合体（ＩＩ）は、末端修飾型の重合体であってもよい。この末端修飾型の重合体は、分子量が調節され、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。末端修飾型の重合体は、特定重合体（Ｉ）を合成する際に、酸無水物、モノアミン化合物またはモノイソシアネート化合物を反応系に添加することにより合成することができる。
【００３０】
末端修飾型の重合体を得るために特定重合体（Ｉ）を合成する際の反応系に添加される酸無水物としては、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、反応系に添加されるモノアミンとしては、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。
【００３１】
＜液晶配向剤＞
本発明の液晶配向剤は、代表的には、上記の特定重合体（Ｉ）および／または特定重合体（ＩＩ）を、後述する第１の溶剤に溶解し、得られる溶液にさらに第２の溶剤を添加して溶液とすることによって調製される。
しかし、この方法に限られるものではなく、例えば特定重合体を第１の溶剤と第２の溶剤との混合物中に溶解する方法、特定の重合体を第２の溶剤に溶解して得られる溶液に第１の溶剤を添加する方法、特定重合体の一部を第１の溶剤に溶解して得られる溶液と、特定

重合体の残部を第２の溶剤に溶解して得られる溶液とを混合する方法など、種々の方法を利用することができる。
そして、本発明の液晶配向剤は、ポリアミック酸またはイミド化重合体よりなる特定重合体を含有することにより、液晶配向膜を形成することができる。
【００３２】
＜特定重合体の濃度＞
液晶配向剤を構成する特定重合体の溶液において、当該特定重合体の含有割合は、好ましくは１～１０重量％、特に好ましくは３～８重量％である。この割合が１重量％未満の場合には、形成される液晶配向膜の膜厚が過少となって薄膜にピンホールが形成される場合があり、一方、１０重量％を越える場合には、当該液晶配向剤は粘度が高いものとなり、膜厚の均一性の高い薄膜を形成することが困難となる場合がある。
【００３３】
＜第１の溶剤＞
第１の溶剤としては、Ｎ－アルキル－２－ピロリドン類、ラクトン類および１，３－ジアルキル－２－イミダゾリジノン類のうち少なくとも１種が用いられる。ここで、Ｎ－アルキル－２－ピロリドン類としては、例えばＮ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドンなどが挙げられる。ラクトン類としては、例えばσ－ブチロラクトンなどが挙げられる。また、１，３－ジアルキル－２－イミダゾリジノン類としては、例えば１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンなどが挙げられる。その使用割合は、液晶配向剤において通常２９～９５重量％、好ましくは３５～９５重量％である。この第１の溶剤の使用割合が２９重量％未満では、特定重合体を十分溶解させることが困難となる場合があり、一方、この割合が９５重量％を越える場合には、相対的に第２の溶剤の使用割合が小さくなるため、膜厚の均一性の高い薄膜を形成することが困難となる場合がある。
【００３４】
＜第２の溶剤＞
第２の溶剤は、上記式（１）で表されるフェニルエーテル系溶剤である。かかる溶剤の具体例としては、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、エチレングリコール－ｎ－プロピルフェニルエーテル、エチレングリコールイソプロピルフェニルエーテル、エチレングリコール－ｎ－ブチルフェニルエーテル、エチレングリコールイソブチルフェニルエーテル、エチレングリコール－ｔ－ブチルフェニルエーテルなどのエチレングリコールジエーテル系溶剤；ジエチレングリコールメチルフェニルエーテル、ジ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－ｎ－プロピルフェニルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルフェニルエーテル、ジエチレングリコール－ｎ－ブチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールイソブチルフェニルエーテル、ジエチレングリコール－ｔ－ブチルフェニルエーテルなどのジエチレングリコールジエーテル系溶剤；プロピレングリコールメチルフェニルエーテル、プロピレングリコールエチルフェニルエーテル、プロピレングリコール－ｎ－プロピルフェニルエーテル、プロピレングリコールイソプロピルフェニルエーテル、プロピレングリコール－ｎ－ブチルフェニルエーテル、プロピレングリコールイソブチルフェニルエーテル、プロピレングリコール－ｔ－ブチルフェニルエーテルなどのプロピレングリコールジエーテル系溶剤；ジプロピレングリコールメチルフェニルエーテル、ジプロピレングリコールエチルフェニルエーテル、ジプロピレングリコール－ｎ－プロピルフェニルエーテル、ジプロピレングリコールイソプロピルフェニルエーテル、ジプロピレングリコール－ｎ－ブチルフェニルエーテル、ジプロピレングリコールイソブチルフェニルエーテル、ジプロピレングリコール－ｔ－ブチルフェニルエーテルなどのジプロピレングリコールジエーテル系溶剤；エチレングリコールフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールフェニルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールフェニルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールフェニルエーテルアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテルプロピオネート、ジプロピレングリコールフェニルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールフェニルエーテルプ

ロピオネートなどのグリコールエーテルエステル系溶剤を挙げることができる。
【００３５】
これらのうち、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メチルフェニルエーテル、プロピレングリコールメチルフェニルエーテル、プロピレングリコールエチルフェニルエーテル、ジプロピ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フェニルエーテルアセテートおよびプロピレングリコールフェニルエーテルアセテートが特に好ましい。
これらは１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。
【００３６】
この第２の溶剤の使用割合は、液晶配向剤において、通常４～７０重量％、好ましくは４～６４重量％である。この割合が７０重量％を越えると、相対的に第１に溶剤の使用割合が小さくなるため、特定重合体が十分に溶解されず、得られる溶液が析出物やゲル分が生じたものとなる場合がある。一方、この割合が４重量％未満では、膜厚の均一性の高い薄膜を形成することが困難となる場合がある。
【００３７】
本発明の液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の溶剤を添加しても良い。かかる他の溶剤としては、特定重合体（Ｉ）の合成に用いられる貧溶媒を例示することができる。他の溶剤の使用割合は、液晶配向剤において、通常３０重量％以下、好ましくは２０重量％以下である。
本発明の液晶配向剤は、特定重合体（Ｉ）および／または特定重合体（ＩＩ）を含有するものであるが、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を含有していてもよい。
【００３８】
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。さらに、特開昭６３－２９１９２２号公報に記載されているテトラカルボン酸二無水物とアミノ基含有シラン化合物との反応物などが含有されていてもよい。
【００３９】
＜液晶表示素子の製造＞
本発明の液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。
【００４０】
（１）パターニングされた透明電極が設けられた基板の透明電極側に、液晶配向剤をロールコーター法、スピンナー法、印刷法などで塗布し、８０～２５０℃、好ましくは１２０～２００℃の温度で加熱して塗膜を形成させる。この塗膜の膜厚は、通常、０．００１～１μｍ、好ましくは０．００５～０．５μｍである。上記基板としては、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からなる透明基板を用いることができる。

【００４１】

（２）形成された塗膜は、ナイロン、レーヨ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塗膜に付与された液晶配向膜となる。また、ラビング処理による方法以外に、塗膜表面に偏光ＵＶを照射する方法や、Ｌａｎｇｍｕｉｒ－Ｂｌｏｄｇｅｔｔ法、一軸延伸法などで塗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。

【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枚作製し、その２枚をそれぞれの液晶配向膜における配向方向が直交または逆平行となるよう間隙（セルギャップ）を介して対向させ、基板の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルとする。この液晶セルの外表面に、偏光方向がそれぞれ基板の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偏光板を張り合わせることにより液晶表示素子とされる。

【００４３】

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などを挙げることができ、その中でもネマティック型液晶を形成させるものが好ましく、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（Ｍｅｒｃｋ　Ｌｔｄ．）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。

【００４４】

液晶セルの外表面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。

【００４５】

【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。なお、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ついて、▲１▼液晶表示素子の液晶配向性、▲２▼液晶配向剤を用いて印刷した塗膜の均一性および▲３▼液晶配向剤の保存安定性について評価した。

【００４６】

［液晶表示素子の液晶配向性］

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」と判定した。

【００４７】

［液晶配向剤を用いて印刷した塗膜の均一性］

２５℃および３５℃の環境で印刷した塗膜に関して、触針式膜厚計を用いて、塗膜の平均膜厚および最大膜厚と最小膜厚との差（バラツキ）を測定した。

【００４８】

［液晶配向剤の保存安定性］

２５℃の恒温槽中に液晶配向剤を６カ月間放置し、放置前と放置後の液晶配向剤の粘度をＥ型粘度計を用いて測定した。

【００４９】
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４４．８ｇ、ｐ－フェニレンジアミン２１．０ｇおよび３，５－ジアミノ安息香酸コレステリル３．１ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン６２０ｇに溶解させ、室温で６時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下４０℃で１５時間乾燥させて、固有粘度１．２１ｄｌ／ｇの特定重合体（Ｉａ）６６．０ｇを得た。
【００５０】
合成例２
合成例１で得られた特定重合体（Ｉａ）３０．０ｇを５７０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解し、３４．４ｇのピリジンと２６．６ｇの無水酢酸を添加し、１１０℃で３時間脱水閉環反応を行った。
次いで、反応生成液を合成例１と同様に沈澱させ、固有粘度１．３０ｄｌ／ｇの特定重合体（ＩＩａ）２７．０ｇを得た。
【００５１】
合成例３
合成例１において、ｐ－フェニレンジアミンの代わりに４，４’－ジアミノジフェニルメタン３８．４ｇとした以外は、合成例１と同様にして特定重合体（Ｉｂ）を得、さらにこの特定重合体（Ｉｂ）を用いて合成例２と同様にして、固有粘度１．２４ｄｌ／ｇの特定重合体（ＩＩｂ）２６．２ｇを得た。
【００５２】
合成例４
合成例１において、テトラカルボン酸二無水物をシクロブタンテトラカルボン酸二無水物３９．２ｇ、ジアミンを２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン８２．１ｇとした以外は合成例１と同様にして、固有粘度１．４６ｄｌ／ｇの特定重合体（Ｉｃ）１１５．５ｇを得た。
【００５３】
合成例５
合成例１において、テトラカルボン酸二無水物を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６０．０ｇとした以外は合成例１と同様にして特定重合体（Ｉｄ）を得、さらにこの特定重合体（Ｉｄ）を用いて合成例２と同様にして、固有粘度１．１６ｄｌ／ｇの特定重合体（ＩＩｄ）２６．２ｇを得た。
【００５４】
合成例６
合成例１において、テトラカルボン酸二無水物をピロメリット酸二無水物４３．６ｇとした以外は合成例１と同様にして、固有粘度１．６６ｄｌ／ｇの特定重合体（Ｉｅ）６４．５ｇを得た。
【００５５】
実施例１
（１）液晶配向剤の調製
合成例１で得られた特定重合体（Ｉａ）５ｇを第１の溶剤Ｎ－メチル－２－ピロリドン７１ｇと第２の溶剤エチレングリコールメチルフェニルエーテル４９ｇに溶解させて、固形分濃度４．０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。
この液晶配向剤において特定重合体の含有割合は４．０重量％、第１の溶剤の含有割合は５６．８重量％、および第２の溶剤の含有割合は３９．２重量％である。
【００５６】
この液晶配向剤を、ガラス基板の一面に設けられたＩＴＯ膜からなる透明電極上に液晶配

向膜塗布用印刷機を用いて塗布し、１８０℃で１時間乾燥することにより、塗膜を形成した。この塗膜の膜厚の状態は、２５℃の環境下では平均膜厚が５００オングストローム、最大較差の値が１２オングストローム、３５℃の環境下では平均膜厚４８０オングストローム、最大較差の値が１３オングストロームであった。

【００５７】

（３）液晶配向膜の形成

形成された塗膜の表面に対し、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を用いてラビング処理を行うことにより、液晶分子の配向能を当該塗膜に付与して液晶配向膜を形成した。

ここで、ラビング処理条件は、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であった。

【００５８】

（４）液晶表示素子の作製

上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を２枚作製し、それぞれの基板の外縁部に、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、それぞれの液晶配向膜におけるラビング方向が直交となるように２枚の基板を間隙を介して対向配置し、外縁部同士を当接させて圧着して接着剤を硬化させた。

基板表面および外縁部の接着剤により区画されたセルギャップ内に、ネマティック型液晶（メルク・ジャパン社製、ＭＬＣ－２００２）を充填し、次いで、注入孔をエポキシ系接着剤で封止して液晶セルを構成した。次いで、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に、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するように偏光板を貼り合わせることにより、液晶表示素子を作製した。

以上のようにして作製された液晶表示素子について、液晶配向性を調べたところ、動作電圧をオン・オフさせた時に液晶表示素子中に異常ドメインは認められず、優れた配向性を有するものであることが認められた。

また、当該液晶配向剤について保存安定性を調べたところ、当初の粘度は４１ｃＰ、２５℃で６ヶ月放置後の粘度も４１ｃＰであり、優れた保存安定性を有することが認められた。これらの結果を表１に示す。

【００５９】

実施例２～１８、比較例１～２

表１、表２および表３に示す処方に従い、合成例２～６で得られた特定重合体（Ｉ）または特定重合体（ＩＩ）を用い、実施例１と同様にして液晶配向剤を調製した。次いで、このようにして得られた液晶配向剤の各々を用い、実施例１と同様にして液晶表示素子を作製した。

得られた液晶配向剤の各々について、形成される塗膜の膜厚の状態、液晶表示素子の配向性および保存安定性について評価した。結果を表１、表２および表３に示す。

【００６０】

【表１】

	特定重合体 (wt%)	第1の溶剤 (wt%)	第2の溶剤 (wt%)	膜厚 25℃ 35℃ 平均 (Å)	膜厚 25℃ 35℃ 最大較差 (Å)	液晶配向性	液晶配向剤溶液粘度 (cP) 放置前	液晶配向剤溶液粘度 (cP) 放置後
実施例1	Ia 4.0	(イ) 56.8	(a) 39.2	500 480	12 13	良好	41	41
〃 2	IIa 4.0	(イ) 56.8	(a) 39.2	510 485	12 15	良好	43	43
〃 3	IIa 4.0	(ロ) 56.8	(a) 39.2	505 498	10 11	良好	42	42
〃 4	IIa 4.0	(ハ) 56.8	(a) 39.2	510 500	10 11	良好	41	41
〃 5	IIa 4.0	(ニ) 56.8	(a) 39.2	495 476	13 17	良好	40	40
〃 6	IIa 7.9	(ハ) 52.9	(a) 39.2	730 686	22 24	良好	90	90
〃 7	IIa 9.8	(ハ) 51.0	(a) 39.2	1100 1040	35 38	良好	280	280
〃 8	IIa 1.0	(ハ) 59.8	(a) 39.2	250 230	8 12	良好	5	5
〃 9	IIa 4.0	(ハ) 56.8	(b) 39.2	500 475	13 15	良好	41	41
〃10	IIa 4.0	(ハ) 56.8	(c) 39.2	500 485	14 15	良好	41	41

【００６１】
【表２】

	特定重合体 (wt%)	第1の溶剤 (wt%)	第2の溶剤 (wt%)	膜厚 25℃ 35℃ 平均 (Å)	膜厚 25℃ 35℃ 最大較差 (Å)	液晶配向性	液晶配向剤溶液粘度 (cP) 放置前	液晶配向剤溶液粘度 (cP) 放置後
〃11	IIa 4.0	(ハ) 56.8	(d) 39.2	505 495	13 15	良好	41	41
〃12	IIa 4.0	(イ) 56.8	(e) 39.2	500 485	13 15	良好	41	41
〃13	Ia 4.0	(イ) 91.0	(a) 5.0	500 485	20 23	良好	41	41
〃14	Ia 4.0	(イ) 31.0	(a) 65.0	500 476	21 24	良好	41	41
〃15	Ia 4.0	(イ) 31.0	(a) 55.0	500 486	8 8	良好	41	41
〃16	Ic 4.0	(イ) 56.8	(a) 39.2	520 500	13 15	良好	45	45
〃17	IId 4.0	(ハ) 56.8	(a) 39.2	486 477	12 13	良好	34	34
〃18	Ie 4.0	(イ) 56.8	(a) 39.2	530 519	12 13	良好	52	52

【００６２】
【表３】

	特定重合体 (wt%)	第1の溶剤 (wt%)	第2の溶剤 (wt%)	膜厚 25℃ 35℃ 平均 (Å)	膜厚 25℃ 35℃ 最大較差 (Å)	液晶配向性	液晶配向剤溶液粘度 (cP) 放置前	液晶配向剤溶液粘度 (cP) 放置後
比較例1	Ie 4.0	(イ) 96.0	— 0.0	540 500	68 110	表示不良発生	55	39
〃 2	Ie 4.0	(イ) 56.8	(f) 39.2	520 498	55 59	表示不良発生	56	40

【００６３】
表１、表２および表３において、「特定重合体」の欄、「第１の溶剤」の欄および「第２の溶剤」の欄における上段は用いた溶剤の種類、下段はその割合を重量％で示す。
【００６４】
また、表１、表２および表３において、第１の溶剤および第２の溶剤および比較用の溶剤の種類は次のとおりである。
第１の溶剤
（イ）Ｎ－メチル－２－ピロリドン
（ロ）Ｎ－エチル－２－ピロリドン
（ハ）γ－ブチロラクトン
（ニ）１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン
第２の溶剤
（ａ）エチレングリコールメチルフェニルエーテル
（ｂ）エチレングリコールエチルフェニルエーテル
（ｃ）ジエチレングリコールメチルフェニルエーテル
（ｄ）プロピレングリコールメチルフェニルエーテル
（ｅ）エチレングリコールフェニルエーテルアセテート
（ｆ）ブチルセロソルブ
【００６５】
【発明の効果】
本発明によれば、特定の重合体、特定の第１の溶剤および特定の第２の溶剤が含有されてなるものであるため、印刷時の環境温度が変化した場合でも膜厚の均一性の高い塗膜を形成することができて、良好な液晶配向性を有する液晶配向膜を形成することができ、しかも保存安定性に優れた液晶配向剤が得られる。
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を施した液晶配向膜表面にレジスト膜を部分的に形成して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。
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、ＳＴＮ（Ｓｕｐｅｒ　Ｔｗｉｓｔｅｄ　Ｎｅｍａｔｉｃ）型、ＳＨ（Ｓｕｐｅｒ　Ｈｏｍｅｏｔｒｏｐｉｃ）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。

【００６６】
以上詳述した本発明の好ましい態様につき下記する。
１．テトラカルボン酸二無水物が、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、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、３，６－ビス（４－アミノベンゾイルオキシ）コレスタンまたは１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物である液晶配向剤。
２．ジアミンが、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）または上記式（２）～（８）で表されるジアミンである液晶配向剤。
３．特定重合体（Ｉ）および／または特定重合体（ＩＩ）１～１０重量％と、Ｎ－アルキル－２－ピロリドン類、ラクトン類および１，３－ジアルキル－２－イミダゾリジノン類から選ばれた少なくとも１種よりなる第１の溶剤２９～９５重量％と、上記一般式（１）で表されるフェニルエーテル系溶剤からなる第２の溶剤４～７０重量％とを含有してなる溶液であることを特徴とする液晶配向剤。
４．化合物（Ｉ）が、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メチルフェニルエーテル、プロピレングリコールメチルフェニルエーテル、プロピレングリコールエチルフェニルエーテル、ジプロピ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フェニルエーテルアセテートまたはプロピレングリコールフェニルエーテルアセテートである液晶配向剤。

フロントページの続き

(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

審査官　藤岡　善行

(56)参考文献　特開平０５－２２４２１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
G02F　1/1337
C08G 73/00