

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4816859号  
(P4816859)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int.Cl.

G02F 1/1337 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

F 1

G02F 1/1337 525

C08L 79/08 A

C08L 79/08 A

C08L 63/00 A

請求項の数 3 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2004-335554 (P2004-335554)	(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(22) 出願日	平成16年11月19日(2004.11.19)	(74) 代理人	100080609 弁理士 大島 正孝
(65) 公開番号	特開2005-275360 (P2005-275360A)	(72) 発明者	夏井 亨 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
(43) 公開日	平成17年10月6日(2005.10.6)	(72) 発明者	黒田 美彦 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
審査請求日	平成19年8月27日(2007.8.27)	(72) 発明者	西川 通則 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2004-48448 (P2004-48448)		
(32) 優先日	平成16年2月24日(2004.2.24)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

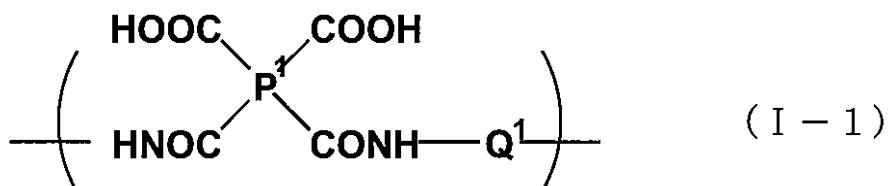
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤

(57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

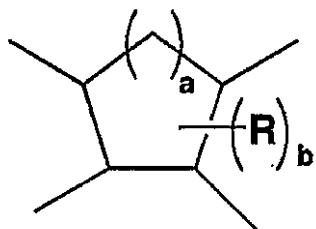
下記式(I-1)で表される繰り返し単位および下記式(I-2)で表される繰り返し単位を有し且つ式(I-1)で表される繰り返し単位の割合が重量で全繰り返し単位の40%~60%である重合体100重量部および分子内に少なくとも2つのエポキシ基を有する化合物を少なくとも5重量部を含有してなり、そして上記重合体は、式(I-1)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸と式(I-2)で表される繰り返し単位を有するポリイミドの混合物であることを特徴とする液晶配向剤。

## 【化1】

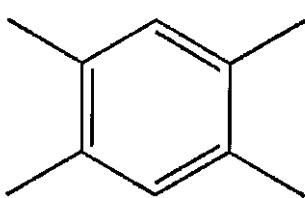


(式中、P¹は下記式(i)または(i'))

【化16】



(i)



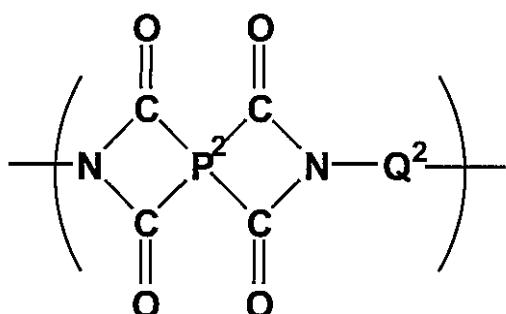
(i')

10

(式中、Rはハロゲン原子、メチル基またはエチル基であり、aは0または1の整数であり、bは0~6の整数である。)

で表される4価の有機基でありそしてQ<sup>1</sup>は2価の有機基である。)

【化2】



(I-2)

20

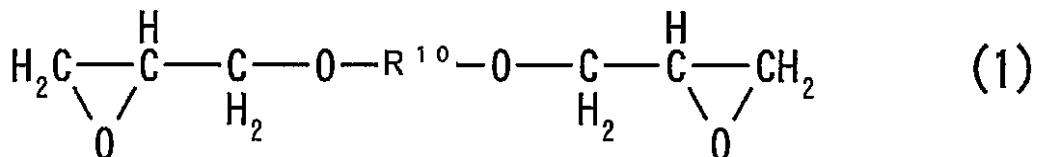
(式中、P<sup>2</sup>は4価の有機基でありそしてQ<sup>2</sup>は2価の有機基である。)

【請求項2】

分子内に少なくとも2つのエポキシ基を有する化合物が下記式(1)で表される化合物および下記式(2)で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のエポキシ含有化合物である請求項1に記載の液晶配向剤。

30

【化3】

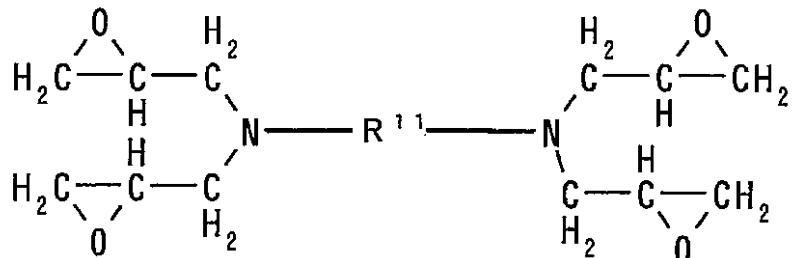


(1)

(式中R<sup>10</sup>は、2価の脂肪族基を示す。)

40

【化4】



(2)

(式中R<sup>11</sup>は、2価の有機基を示す。)

50

**【請求項 3】**

透明導電膜または反射電極が設けられている基板の一面に請求項 1 または 2 に記載の液晶配向剤を塗布し、次いで塗布面を加熱する工程を経ることを特徴とする、液晶配向膜の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、液晶配向剤に関する。さらに詳しくは、液晶表示素子を構成する電極種によらず焼き付き特性が良好な液晶配向剤に関する。

10

**【背景技術】****【0002】**

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ティ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。

**【0003】**

また、カイラル剤の添加によって当該液晶分子の長軸が基板間で 180 度以上にわたって連続的に捻れる状態を達成させ、これにより生じる複屈折効果を利用した STN ( Super Twisted Nematic ) 型液晶表示素子も存在する。さらに最近においては、対向する基板間に負の誘電異方性を有するホメオトロピック配向状態のネマチック液晶層や螺旋軸が基板法線と平行状態にあるコレステリック液晶層を形成させ、それらの液晶層中に色素を添加したゲスト - ホスト型の反射型液晶表示素子も開発されている。これらの液晶表示素子における液晶の配向は、通常、ラビング処理が施された液晶配向膜により発現される。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、ポリアミドおよびポリエスチルなどが知られている。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。

20

**【0004】**

最近では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も拡大している。特に、屋外使用時で高い表示品位を維持できる反射型あるいは半透過型液晶表示素子は携帯端末に用いられるので、外光を反射する機能を発現させるために種々の金属電極（以下、反射電極）が使用されている。しかしながら、反射電極を有する液晶表示素子では従来の ITO 電極で用いられてきた配向膜では焼き付きが生じる問題がある。

30

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明の目的は、ITO に限らずに反射電極を用いた場合でも焼き付き特性に優れた液晶配向膜が得られる液晶表示素子用液晶配向剤を提供することにある。

40

**【0006】**

本発明の他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

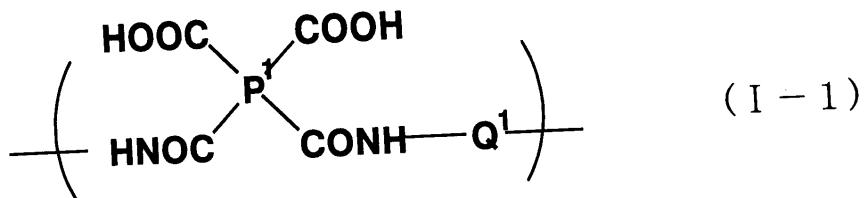
本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、下記式 ( I - 1 ) で表される繰り返し単位および下記式 ( I - 2 ) で表される繰り返し単位を有し且つ式 ( I - 1 ) で表される繰り返し単位の割合が重量で全繰り返し単位の 40 % ~ 60 % である重合体 100 重量部および分子内に少なくとも 2 つのエポキシ基を有する化合物を少なくとも 5 重量部含有しており、そして上記重合体は、式 ( I - 1 ) で表される繰り返し単位を有するポリアミック

50

酸と式 (I-2) で表される繰り返し単位を有するポリイミドの混合物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。

【0008】

【化1】

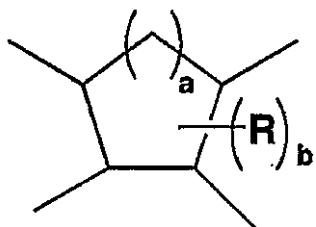


10

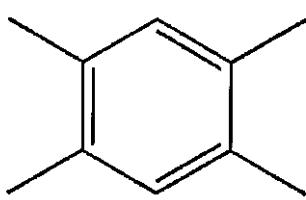
【0009】

(式中、P<sup>1</sup>は下記式(i)または(i')

【化16】



(i)



(i')

20

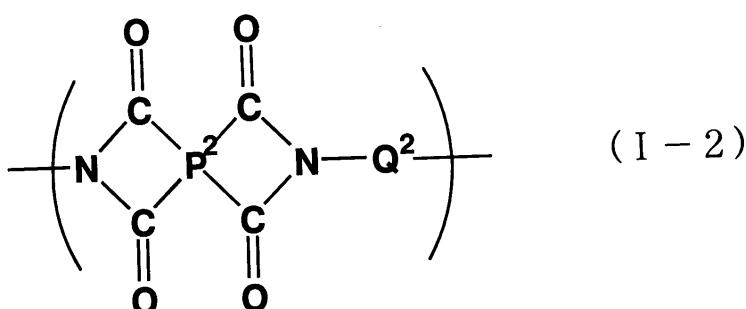
(式中、Rはハロゲン原子、メチル基またはエチル基であり、aは0または1の整数であり、bは0~6の整数である。)

で表される4価の有機基でありそしてQ<sup>1</sup>は2価の有機基である。)

30

【0010】

【化2】



40

【0011】

(式中、P<sup>2</sup>は4価の有機基でありそしてQ<sup>2</sup>は2価の有機基である。)

【発明の効果】

【0012】

本発明の液晶配向剤により形成される液晶配向膜は、ITOに限らずに反射電極を用いた場合でも焼き付き特性に優れた液晶配向膜が得られ、TN型液晶表示素子、STN型液晶表示素子、反射型液晶表示素子および半透過型液晶表示素子など種々の液晶表示素子を構成するために好適に使用することができる。

【0013】

50

本発明の液晶表示素子は、種々の装置に有效地に使用することができ、例えば、卓上計算機、腕時計、置時計、携帯電話、計数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ、液晶テレビなどの表示装置として好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】

本発明における液晶配向剤は、上記式(I-1)で表される繰り返し単位および上記式(I-2)で表される繰り返し単位を有する重合体(以下「特定重合体」ということがある)を含有する。当該重合体は、(1)上記式(I-1)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸と上記式(I-2)で表される繰り返し単位を有するポリイミドとの混合物、および(2)上記式(I-1)で表される繰り返し単位と上記式(I-2)で表される繰り返し単位とが、同一分子中にランダムまたはブロック状に結合してなる重合体(以下、「部分イミド化重合体」ともいう)のうちの、(1)上記式(I-1)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸と上記式(I-2)で表される繰り返し単位を有するポリイミドとの混合物である。10

【0016】

上記ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを開環重付加させて得られる。またポリイミドは、通常、ポリアミック酸を脱水閉環させて得られる。部分イミド化重合体は、通常、ポリアミック酸を部分的に脱水閉環させる方法か、アミック酸プレポリマーとイミドプレポリマーとを結合させてブロック共重合体を合成する方法により、得ることができる。20

【0017】

<ポリアミック酸>

[テトラカルボン酸二無水物]

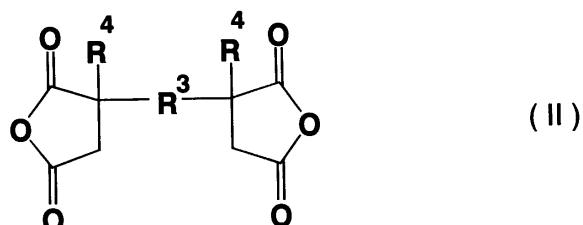
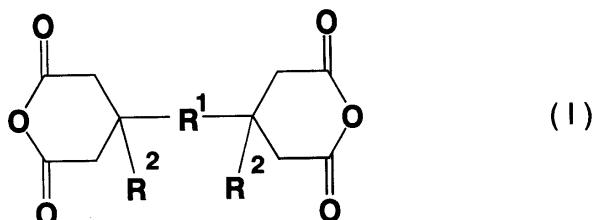
テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジクロロ-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-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-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-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-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-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-50

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、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' - (テトラヒドロフララン - 2', 5' - ジオン)、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；

【0018】

【化3】

10



20

【0019】

(式中、R¹およびR³は、芳香環を有する2価の有機基を示し、R²およびR⁴は、水素原子またはアルキル基を示し、複数存在するR²およびR⁴は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。)

【0020】

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ート)、プロピレングリコール - ビス(アンヒドロトリメリート)、1, 4 - ブタンジオール - ビス(アンヒドロトリメリート)、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス(アンヒドロトリメリート)、1, 8 - オクタンジオール - ビス(アンヒドロトリメリート)、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。

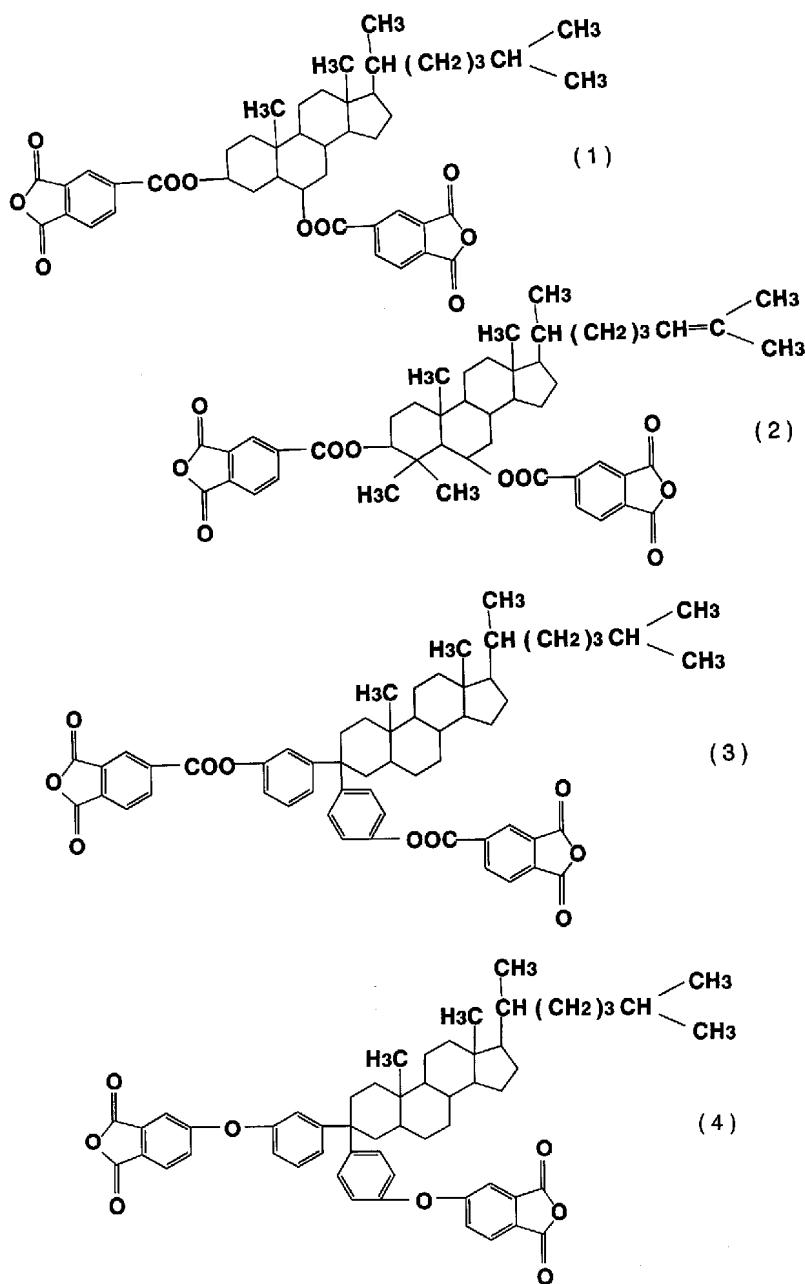
30

40

50

【0021】

【化4】



【0022】

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、1，2 - 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、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 - 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

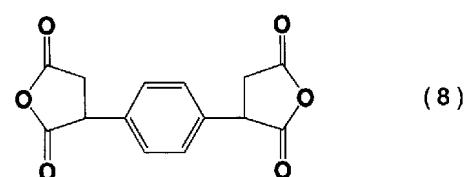
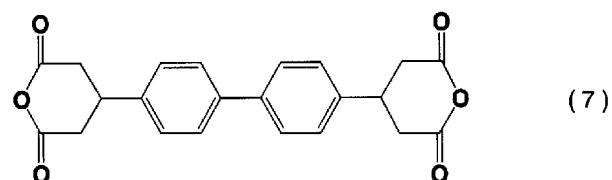
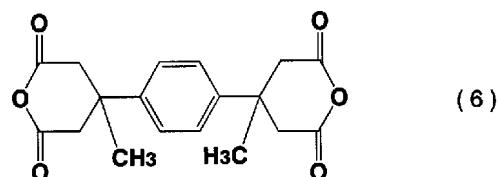
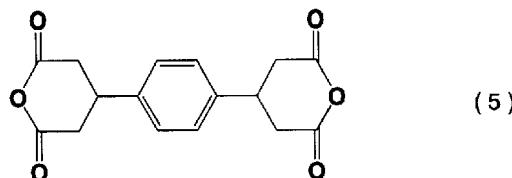
40

50

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 - 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、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)、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(I I)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い。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, 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, 4, 5 - シクロヘキサ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ヘキサメチル酢酸二無水物、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 - 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 - 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、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)、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ができる。

【0023】

## 【化5】



## 【0024】

上記式(I-1)で表される繰り返し単位(アミック酸単位)におけるP<sup>1</sup>で表される4価の有機基と、上記式(I-2)で表される繰り返し単位(イミド単位)P<sup>2</sup>で表される4価の有機基は、いずれもテトラカルボン酸二無水物に由来する基である。これらはそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。上記式(I-1)におけるP<sup>1</sup>は下記式(i)および(i')のそれぞれで表される基である。上記式(I-2)におけるP<sup>2</sup>の好ましいものとしては、脂環骨格を有する基が挙げられ、特に好ましくは下記式(ii)および(ii')のそれぞれで表される基が挙げられる。

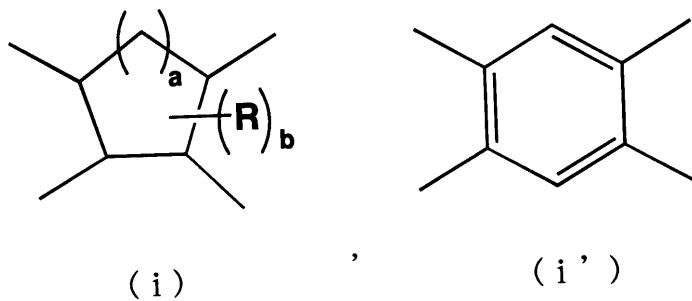
## 【0025】

10

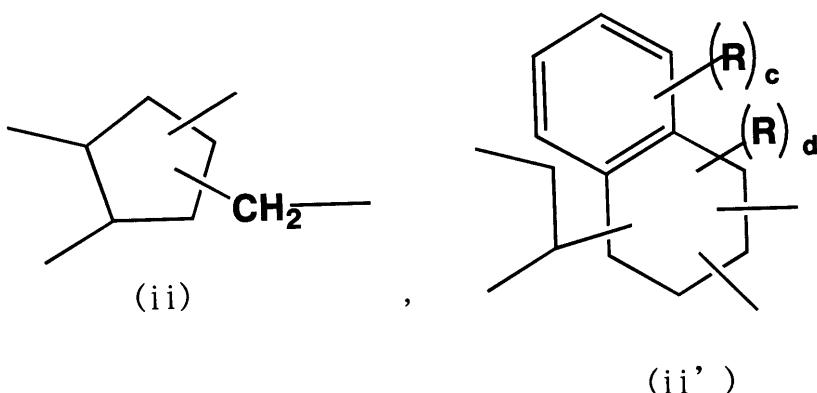
20

30

## 【化6】



10



20

## 【0026】

(式中、Rはハロゲン原子、メチル基またはエチル基であり、aは0または1の整数であり、bは0~6の整数であり、cは0~4であり、dは0~5の整数である。)

## 【0027】

各繰返し単位における好ましいテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、アミック酸単位を構成するテトラカルボン酸二無水物としては、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, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物等が挙げられ、また、イミド単位を構成する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、特に、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-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-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-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-ジオン等が挙げられる。

30

## 【0028】

## [ジアミン化合物]

上記ポリアミック酸の合成に用いら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'

40

50

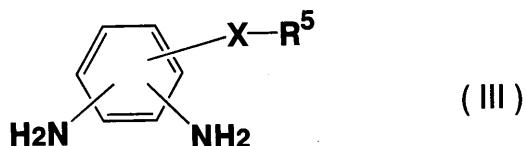
-ジアミノジフェニルエタン、4,4' -ジアミノジフェニルスルフィド、4,4' -ジアミノジフェニルスルホン、3,3' -ジメチル-4,4' -ジアミノビフェニル、4,4' -ジアミノベンズアニリド、4,4' -ジアミノジフェニルエーテル、1,5 -ジアミノナフタレン、2,2' -ジメチル-4,4' -ジアミノビフェニル、5 -アミノ-1-(4' -アミノフェニル)-1,3,3 -トリメチルインダン、6 -アミノ-1-(4' -アミノフェニル)-1,3,3 -トリメチルインダン、3,4' -ジアミノジフェニルエーテル、3,3' -ジアミノベンゾフェノン、3,4' -ジアミノベンゾフェノン、4,4' -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、2,2 -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、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、2,7 -ジアミノフルオレン、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、1,4,4' -(p -フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4' -(m -フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2' -ビス[4-(4 -アミノ-2 -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' -ジアミノ-2,2' -ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4' -ビス[(4 -アミノ-2 -トリフルオロメチル)フェノキシ] -オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；

## 【0029】

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、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 -ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4 -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<sup>2,7</sup>] -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)などの脂肪族および脂環式ジアミン；  
 2,3 -ジアミノピリジン、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、5,6 -ジアミノ-2,3 -ジシアノピラジン、5,6 -ジアミノ-2,4 -ジヒドロキシピリミジン、2,4 -ジアミノ-6 -ジメチルアミノ-1,3,5 -トリアジン、1,4 -ビス(3 -アミノプロピル)ピペラジン、2,4 -ジアミノ-6 -イソプロポキシ-1,3,5 -トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 -フェニル-1,3,5 -トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 -メチル-s -トリアジン、2,4 -ジアミノ-1,3,5 -トリアジン、4,6 -ジアミノ-2 -ビニル-s -トリアジン、2,4 -ジアミノ-5 -フェニルチアゾール、2,6 -ジアミノブリン、5,6 -ジアミノ-1,3 -ジメチルウラシル、3,5 -ジアミノ-1,2,4 -トリアゾール、6,9 -ジアミノ-2 -エトキシアクリジンラクテート、3,8 -ジアミノ-6 -フェニルフェナントリジン、1,4 -ジアミノピペラジン、3,6 -ジアミノアクリジン、ビス(4 -アミノフェニル)フェニルアミンおよび下記式(I I I)～(I V)で表される化合物などの、分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン；

## 【0030】

【化7】

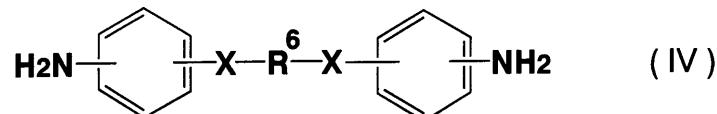


【0031】

(式中、R<sup>5</sup>は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する1価の有機基を示し、Xは2価の有機基を示す。)

【0032】

【化8】



【0033】

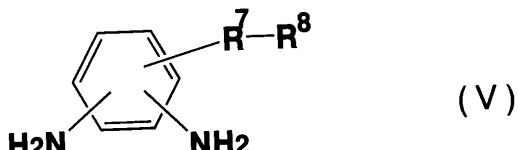
20

(式中、Xは、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する2価の有機基を示し、R<sup>6</sup>は2価の有機基を示し、複数存在するXは、同一でも異なっていてもよい。)

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

【0034】

【化9】



30

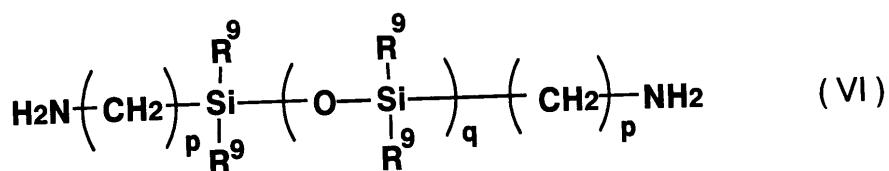
【0035】

(式中、R<sup>7</sup>は、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-および-CO-から選ばれる2価の有機基を示し、R<sup>8</sup>は、ステロイド骨格、トリフルオロメチル基およびフルオロ基から選ばれる基を有する1価の有機基または炭素数6～30のアルキル基を示す。)

【0036】

【化10】

40



【0037】

(式中、R<sup>9</sup>は炭素数1～12の炭化水素基を示し、複数存在するR<sup>9</sup>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。)

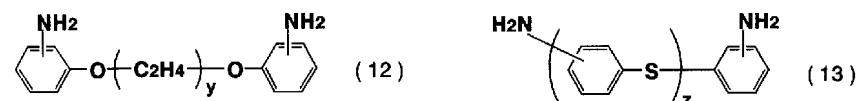
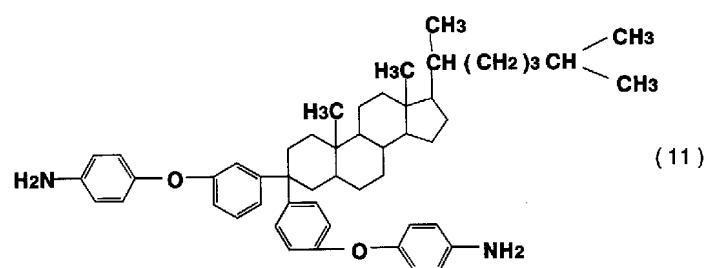
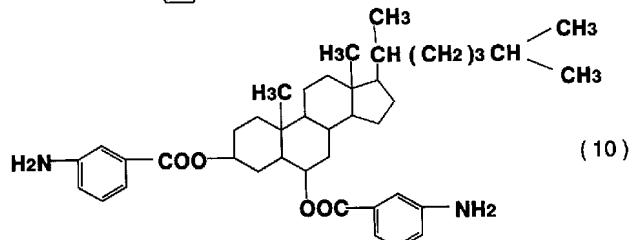
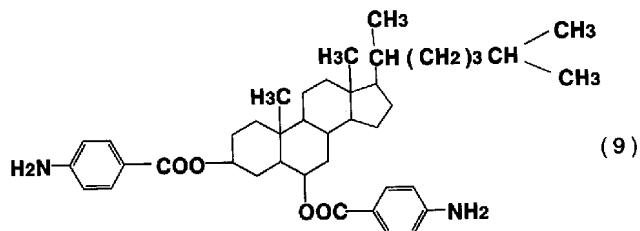
下記式(9)～(13)で表される化合物などを挙げることができる。これらのジアミン

50

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。

【0038】

【化11】



【0039】

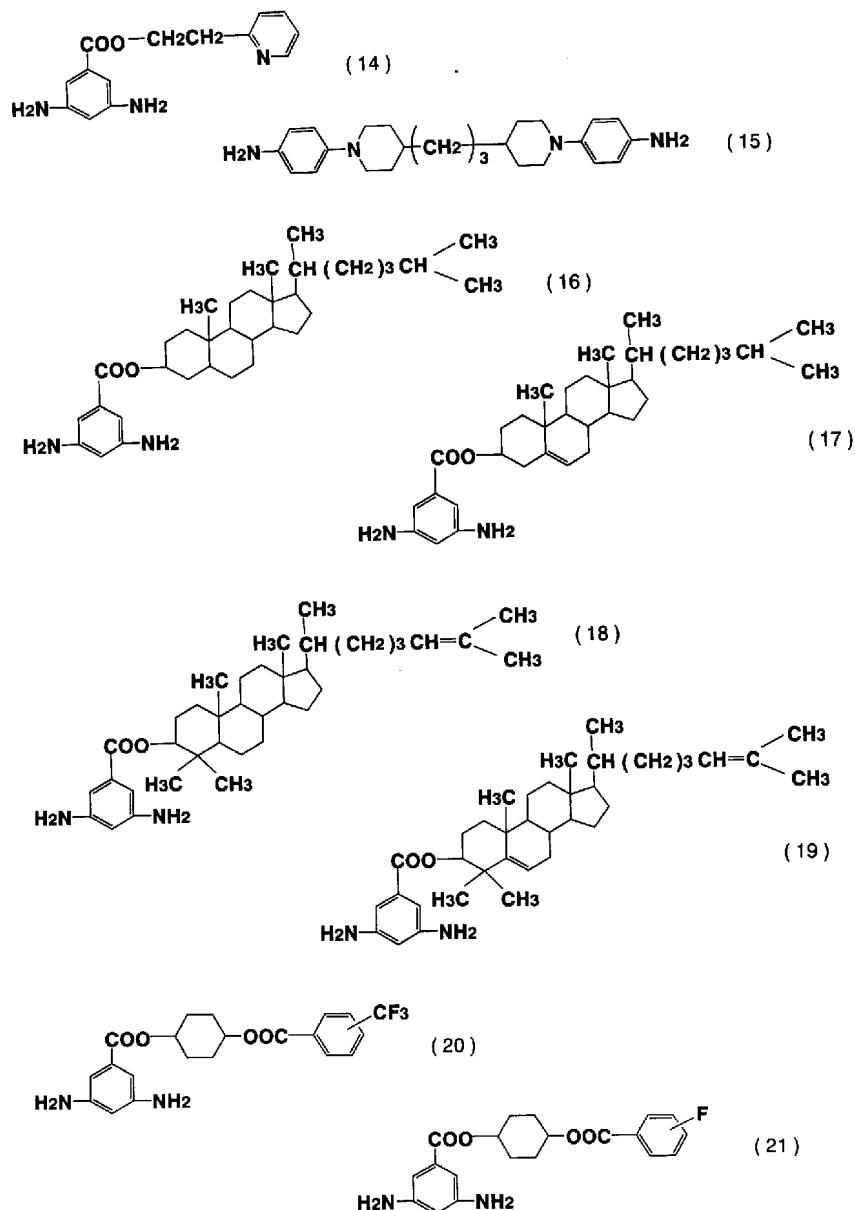
(式中、yは2~12の整数であり、zは1~5の整数である。)

【0040】

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(シクロヘキシリアミン)、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、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、上記式(IIV)で表される化合物のうち下記式(14)で表される化合物、上記式(V)で表される化合物のうち下記式(16)~(21)で表される化合物および上記式(V)で表される化合物のうち下記式(16)~(21)で表される化合物が好ましい。

【0041】

## 【化12】



## 【0042】

## [ポリアミック酸の合成反応]

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、さらに好ましくは0.3~1.2当量となる割合である。

## 【0043】

ポリアミック酸の合成反応は、有機溶媒中において、好ましくは-20~150、より好ましくは0~100の温度条件下で行われる。ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、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、-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例示することができる。また、有機溶媒の使用量(a)は、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(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。

## 【0044】

## [貧溶媒]

前記有機溶媒には、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、シクロヘキサンノール、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、乳酸エチル、乳酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、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ート、エチルエトキシプロピオネート、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、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。

## 【0045】

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。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させる工程を1回または数回行うことにより、ポリアミック酸を精製することができる。

## 【0046】

## [イミド化重合体]

## &lt;イミド化重合体&gt;

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、例えば(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有利に行われる。

## 【0047】

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、好ましくは50~200であり、より好ましくは60~170である。反応温度が50未満では脱水閉環反応が十分に進行し難く、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。

## 【0048】

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、ポリアミック酸の繰り返し単位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と同じ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、好ましくは0~180、より好ましくは10~150である。また、このようにし

10

20

30

40

50

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。

【0049】

[部分イミド]

<イミド基含有ポリアミック酸>

本発明に用いられるイミド基含有ポリアミック酸は、上記ポリアミック酸を部分的にイミド化して得られる構造を有する。本発明に用いられるイミド基含有ポリアミック酸におけるイミド化率は、好ましくは10～90%、さらに好ましくは30～70%である。ここで、「イミド化率」とは、重合体における繰り返し単位の総数に対する、イミド環を形成してなる繰り返し単位の数の割合を%で表したものとする。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。10

【0050】

イミド基含有ポリアミック酸を合成する方法としては、例えば(i)上記ポリアミック酸を加熱することにより部分的に脱水閉環させて合成する方法、(ii)上記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ことにより、部分的に脱水閉環させて合成する方法、または(iii)テトラカルボン酸二無水物、ジアミン化合物および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り、縮合させて合成する方法、(iv)アミック酸プレポリマーとイミドプレポリマーとを結合させてブロック共重合体を得る方法が用いられる。

【0051】

上記(i)の方法において、反応温度は、好ましくは300以下であり、より好ましくは100～250である。反応温度が300を超えると得られるイミド基含有ポリアミック酸の分子量が低下することがある。20

【0052】

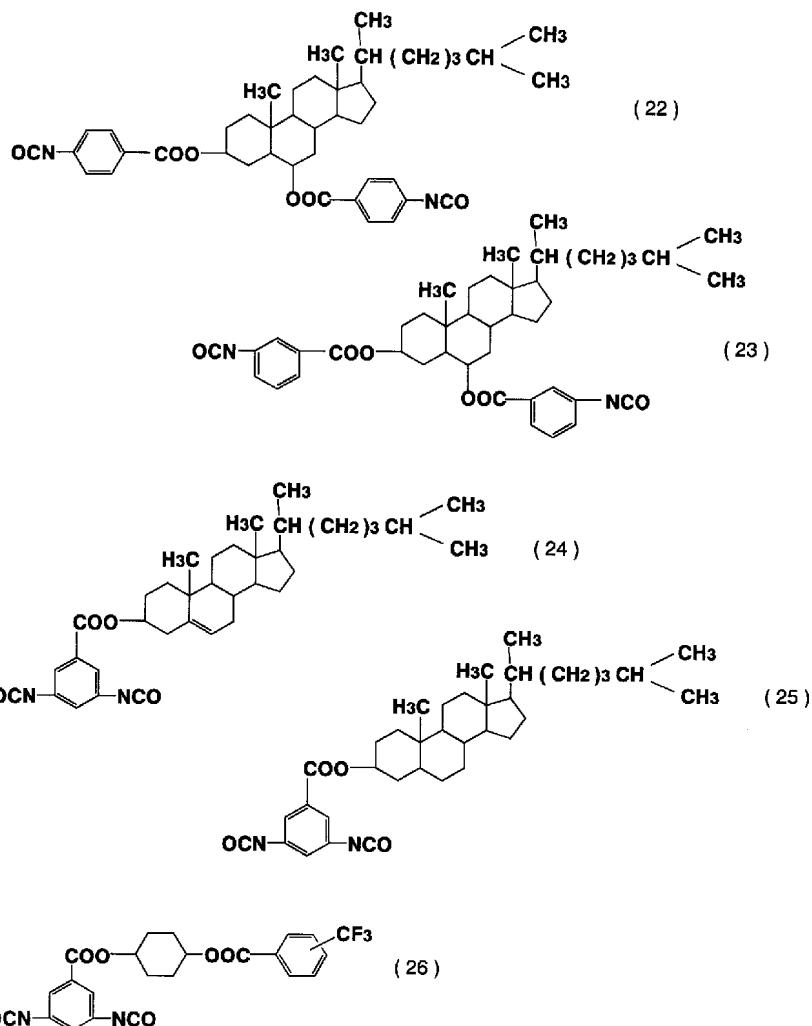
一方、上記(ii)の方法において用いられる脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を挙げることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して0.2～2.0モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの第3級アミンを用いることができる。これらに限定されるものではない。また、イミド化触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.1～1.0モルとするのが好ましい。なお、脱水閉環の反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒と同じ有機溶媒を挙げることができる。そして、脱水閉環の反応温度は、好ましくは0～180、より好ましくは60～150である。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、イミド基含有ポリアミック酸を精製することができる。30

【0053】

上記(iii)の反応において用いら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；シクロヘキサン-1,2-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、1,2-ジメチルシクロヘキサン-1,1'-ジイソシアネート、1,4-ジメチルシクロヘキサン-1,1'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,3,5-トリメチル-2-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート；ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1-メチル-2,4-フェニレンジイソシアネート、1-メチル-2,6-フェニレンジイソシアネート、下記式(22)～(26)で表されるジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートが挙げられる。40

【0054】

## 【化13】



## 【0055】

これらのうち、ジシクロヘキシルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート、1 - メチル - 2 , 4 - フェニレンジイソシアネート、1 - メチル - 2 , 6 - フェニレンジイソシアネートが好ましいものとして挙げられる。これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。なお、上記(i i i)の反応には特に触媒は必要とされず、反応温度は、好ましくは50 ~ 200、より好ましくは100 ~ 160である。

## 【0056】

上記(i v)の方法において、アミック酸プレポリマーは、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との量比を調整して末端にアミノ基または酸無水物基を有する重合体とする以外は、上記ポリアミック酸の合成方法と同じ方法により得ることが出来る。

## 【0057】

イミドプレポリマーは、上記アミック酸プレポリマーを脱水閉環させる方法、あるいは、ジイソシアネート化合物とジアミン化合物との量比を調整して末端にアミノ基またはイソシアネート基を有する重合体とする以外は、上記方法(i i i)と同じ方法により得ることが出来る。

## 【0058】

これらのプレポリマーにおける各末端のアミノ基と酸無水物基、あるいはアミノ基とイソシアネート基を反応させることにより、ブロック共重合体を合成することができる。

## 【0059】

[末端修飾]

## &lt;末端修飾型の重合体&gt;

上記ポリアミック酸およびイミド基含有ポリアミック酸は、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。

## 【0060】

## [対数粘度]

## &lt;重合体の対数粘度&gt;

以上のようにして得られるポリアミック酸およびイミド基含有ポリアミック酸の対数粘度( $\eta^{1/n}$ )の値は好ましくは0.05~1.0dl/g、より好ましくは0.05~5dl/gである。

## 【0061】

本発明における対数粘度( $\eta^{1/n}$ )の値は、N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として用い、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、下記式(A)によって求められるものである。

## 【0062】

## 【数1】

$$\eta^{1/n} = \frac{1n \text{ (溶液流下時間) } / \text{ 溶媒流下時間}}{\text{ (ポリマーの重量濃度)}} \quad (A)$$

## 【0063】

## &lt;液晶配向剤&gt;

本発明の液晶配向剤は、上記重合体が、有利には、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を構成する重合体は、上記式(I-1)で表される繰返し単位を全繰返し単位の40~60%で含有する。上記式(I-1)で表される繰り返し単位:上記式(I-2)で表される繰り返し単位との割合は、4:6~6:4が好ましく、最も好ましいのは5:5である。

## 【0064】

本発明の液晶配向剤を構成する有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成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。

## 【0065】

本発明の液晶配向剤における固体分濃度は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、好ましくは1~10重量%の範囲である。すなわち、本発明の液晶配向剤は、基板表面

に塗布され、液晶配向膜となる塗膜が形成されるが、固体分濃度が1重量%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。固体分濃度が10重量%を超える場合には、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、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣り易くなる。また、本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは0～200であり、より好ましくは20～60である。

## 【0066】

本発明の液晶配向剤は、分子内に少なくとも2つのエポキシ基を有する化合物（以下、「エポキシ基含有化合物」ともいう）を重合体100重量部に対して少なくとも5重量部含有する。

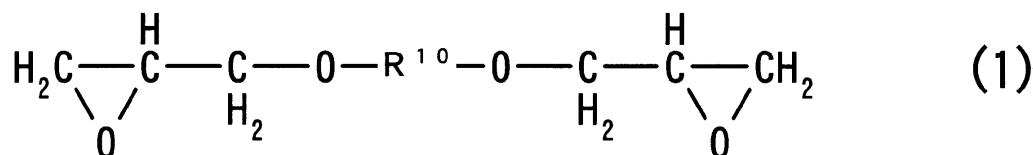
10

## 【0067】

かかるエポキシ基含有化合物としては、例えば下記式（1）

## 【0068】

## 【化14】



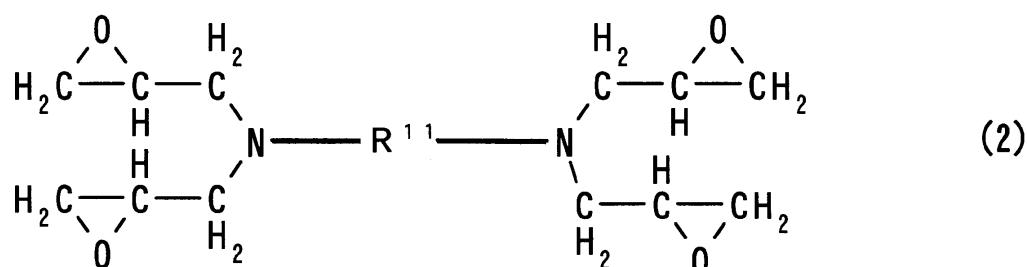
20

## 【0069】

ここで、 $\text{R}^{10}$ は2価の脂肪族基を示す、  
で表される化合物 および下記式（2）

## 【0070】

## 【化15】



30

## 【0071】

ここで、 $\text{R}^{11}$ は2価の有機基を示す、  
で表される化合物を挙げることができる。エポキシ基含有化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いることができる。

## 【0072】

かかる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-ジプ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-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N,N,N',N'-テトラグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどを好ましいものとして挙げることができる。かかるエポキシ化合物の含有量としては、配向剤に含まれる前記特定ポリマー100重量部に対して好ましくは5～40重量部、さらに好ましくは1

40

50

0～30重量部であって、配向剤としての特性を損なわない程度に含有することができる。

【0073】

また、本発明の液晶配向剤は、官能性シラン含有化合物を含有していてもよい。かかる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。

10

20

【0074】

これら官能性シラン含有化合物の配合割合は、重合体100重量部に対して、好ましくは、40重量部以下、より好ましくは0.1～30重量部である。

【0075】

<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。

【0076】

(1) パターニングされた透明導電膜が設けられている基板の一面に、本発明の液晶配向剤を例えばロールコーティング法、スピナー法、印刷法、インクジェット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塗膜を形成する。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(SnO<sub>2</sub>)からなるNEESA膜(米国PPG社登録商標)、酸化インジウム-酸化スズ(Indium Oxide-SnO<sub>2</sub>)からなるITO膜などを用いることができる。これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法や予めマスクを用いる方法が用いられる。反射電極にはAlやAgなどの金属、あるいは、これらの金属を含有する合金などを用いることができる。十分な反射率を有してさえいればこれらに限定されるものではない。液晶配向剤の塗布に際しては、基板表面および透明導電膜や反射電極と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板の該表面に、官能性シラン含有化合物、官能性チタン含有化合物などを予め塗布することもできる。液晶配向剤塗布後の加熱温度は、好ましくは80～300℃であり、より好ましくは120～250℃である。ポリアミック酸を含有する本発明の液晶配向剤は、塗布後に有機溶媒を除去することによって配向膜となる塗膜を形成するが、さらに加熱することによって脱水閉環を進行させ、よりイミド化された塗膜とすることもできる。形成される塗膜の膜厚は、好ましくは0.001～1μmであり、より好ましくは0.005～0.5μmである。

30

40

【0077】

(2) 形成された塗膜面を、例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を行う。これにより、液晶分子の配向

50

能が塗膜に付与されて液晶配向膜となる。

【0078】

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、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、液晶配向膜の液晶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。

【0079】

(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)を介して対向配置し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面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注入充填し、注入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透明基板側に、偏光板を配することにより、液晶表示素子が得られる。

【0080】

ここに、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するエポキシ樹脂などを用いることができる。

【0081】

液晶としては、ネマティック型液晶およびスマクティック型液晶を挙げることができる。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を用いることができる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、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型液晶や商品名「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。

【0082】

また、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またはH膜そのものからなる偏光板を挙げることができる。

【実施例】

【0083】

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。実施例および比較例における透明性、電圧保持率、焼き付きは以下の方法により評価した。

【0084】

【透明性】

測定装置にはHITACHI U-2010型分光光度計(日立製作所(株)製)を用いた。厚さ1.5mmの石英基板上に、上記のようにして調製された本発明の液晶配向剤をスピナーを用いて塗布し、180℃で1時間乾燥することにより乾燥膜厚800nmの塗膜を形成した。作製された塗膜の透過率測定を行った。透過率測定は、波長700nm、600nm、500nm、450nm、400nm、350nmおよび300nmにおける値を求めた。何れの測定波長においても透過率が90%以上である場合を良、それ以外をの場合を不良と判断した。

【0085】

【電圧保持率】

10

20

30

40

50

液晶表示素子に 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測定した。測定装置は（株）東陽テクニカ製 VHR-1 を使用した。電圧保持率が 90 % 以上の場合を良、それ以外の場合を不良と判断した。

## 【0086】

## [焼き付き]

液晶表示素子に直流 1.0 V を重畠した 30 Hz、2.0 V の矩形波を 70 の環境温度で 1 時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧をフリッカ - 消去法により残留 DC 電圧を求めた。残留 DC の値が液晶表示素子を構成する電極種によらず 2 V 以下であり、各電極種間での残留 DC の差異が 0.5 V 以下である場合を良、それ以外の場合を不良とした。 10

## 【0087】

## 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 224.17 g (0.5 モル) および 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 157.14 g (0.5 モル)、ジアミン化合物として p - フェニレンジアミン 94.62 g (0.875 モル)、2,2' - ジトリフルオロメチル - 4,4' - ジアミノビフェニル 32.02 g (0.1 モル) および 3,6 - ビス (4 - アミノベンゾイルオキシ) コレスタン 6.43 g (0.01 モル)、モノアミンとして 4 - アミノフェニルオクタデシルエーテル 10.85 g (0.03 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 4,500 g に溶解させ、60 で 6 時間反応させた。次いで、反応溶液を大過剰のメチルアルコール中に注いで反応生成物を沈殿させた。その後、メチルアルコールで洗浄し、減圧下 40 で 15 時間乾燥させることにより、対数粘度 0.87 d1 / g のポリアミック酸 410 g を得た。得られたポリアミック酸 30 g を N - メチル - 2 - ピロリドン 570 g に溶解させ、ピリジン 23.4 g および無水酢酸 18.1 g を添加し 110 で 4 時間脱水閉環させ、上記と同様にして沈殿、洗浄、減圧を行い、対数粘度 0.80 d1 / g のポリイミド（これを「ポリイミド (A-1)」とする）17.5 g を得た。 20

## 【0088】

## 合成例 2

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 224.17 g (0.5 モル) および 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 157.14 g (0.5 モル)、ジアミン化合物として p - フェニレンジアミン 94.62 g (0.875 モル)、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン 24.85 g (0.1 モル) および 3,6 - ビス (4 - アミノベンゾイルオキシ) コレスタン 6.43 g (0.01 モル)、モノアミンとして 4 - アミノフェニルオクタデシルエーテル 10.85 g (0.03 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 4,500 g に溶解させ、60 で 6 時間反応させた。次いで、反応溶液を大過剰のメチルアルコール中に注いで反応生成物を沈殿させた。その後、メチルアルコールで洗浄し、減圧下 40 で 15 時間乾燥させることにより、対数粘度 0.82 d1 / g のポリアミック酸 370 g を得た。得られたポリアミック酸 30 g を N - メチル - 2 - ピロリドン 570 g に溶解させ、ピリジン 23.4 g および無水酢酸 18.1 g を添加し 110 で 4 時間脱水閉環させ、上記と同様にして沈殿、洗浄、減圧を行い、対数粘度 0.77 d1 / g のポリイミド（これを「ポリイミド (A-2)」とする）18.5 g を得た。 40

## 【0089】

## 合成例 3

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 22.42 g (0.05 モル) および 1,3,3a,4,5,9b - ヘキサヒドロ -

10

20

30

40

50

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 298.57 g ( 0.95 モル ) 、ジアミン化合物として p - フェニレンジアミン 83.81 g ( 0.775 モル ) 、 2 , 2 ' - ジトリフルオロメチル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル 64.04 g ( 0.2 モル ) および 3 , 6 - ビス ( 4 - アミノベンゾイルオキシ ) コレスタン 6.43 g ( 0.01 モル ) 、モノアミンとしてアニリン 2.79 g ( 0.03 モル ) を N - メチル - 2 - ピロリドン 4 , 500 g に溶解させ、 60 で 6 時間反応させた。次いで、反応溶液を大過剰のメチルアルコール中に注いで反応生成物を沈澱させた。その後、メチルアルコールで洗浄し、減圧下 40 で 15 時間乾燥させることにより、対数粘度 0.85 d1/g のポリアミック酸 410 g を得た。得られたポリアミック酸 30 g を N - メチル - 2 - ピロリドン 570 g に溶解させ、ピリジン 23.4 g および無水酢酸 18.1 g を添加し 110 で 4 時間脱水閉環させ、上記と同様にして沈殿、洗浄、減圧を行い、対数粘度 0.83 d1/g のポリイミド ( これを「ポリイミド ( A - 3 ) 」とする ) 15.1 g を得た。 10

## 【 0090 】

## 合成例 4

合成例 2 において、 p - フェニレンジアミン 95.7 g ( 0.885 モル ) 、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン ( 上記式 ( V I ) で表される化合物 ) 24.85 g ( 0.1 モル ) およびモノアミンとして n - オクタデシルアミン 8.09 g ( 0.03 モル ) とした以外は合成例 2 と同様にして、対数粘度 0.65 d1/g のポリイミド ( これを「ポリイミド ( A - 4 ) 」とする ) 19.4 g を得た 20

## 【 0091 】

## 合成例 5

テトラカルボン酸二無水物としてシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 196.12 g ( 1.0 モル ) 、ジアミン化合物として 2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル 212 g ( 1.0 モル ) を N - メチル - 2 - ピロリドン 4500 g に溶解させ、 60 で 6 時間反応させた。次いで、反応溶液を大過剰のメチルアルコール中に注いで反応生成物を沈澱させた。その後、メチルアルコールで洗浄し、減圧下 40 で 15 時間乾燥させることにより、対数粘度 0.90 d1/g のポリアミック酸 ( これを「ポリアミック酸 ( B - 1 ) 」とする ) 410 g を得た。 30

## 【 0092 】

## 合成例 6

合成例 5 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 109.06 g ( 0.5 モル ) およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 98.06 g ( 0.5 モル ) とし、ジアミン化合物を 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル 200.2 g ( 1.0 モル ) とした以外は合成例 5 と同様にして、対数粘度 0.93 d1/g のポリアミック酸 ( これを「ポリアミック酸 ( B - 2 ) 」とする ) 410 g を得た。 40

## 【 0093 】

## 合成例 7

合成例 5 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 109.06 g ( 0.5 モル ) およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 98.06 g ( 0.5 モル ) とし、ジアミン化合物を 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン 198.3 g ( 1.0 モル ) とした以外は合成例 5 と同様にして、対数粘度 0.95 d1/g のポリアミック酸 ( これを「ポリアミック酸 ( B - 3 ) 」とする ) 410 g を得た。 40

## 【 0094 】

## 合成例 8

合成例 1 においてモノアミンである 4 - アミノフェニルオクタデシルエーテルを除き、 p - フェニレンジアミンを 96.24 g ( 0.89 モル ) 用いた以外は合成例 1 と同様にしてイミドプレポリマーを合成し、 N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解させて固形分濃度 10 重量 % の溶液とした。また、上記合成例 6 で得られたポリアミック酸 ( B - 2 ) をアミック酸プレポリマーとして用い、同様に N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解させて固形 50

分濃度 10 重量% の溶液とした。次に、イミドプレポリマー溶液 500 g とアミック酸ブレポリマー 500 g を混合して 2 時間攪拌した後、反応溶液を大過剰のメチルアルコール中に注いで反応生成物を沈澱させた。その後、メチルアルコールで洗浄し、減圧下 40 で 15 時間乾燥させることにより、対数粘度 0.95 d1/g のポリアミック酸とポリイミドからなる重合体（ポリアミック酸の割合は、重量比で 50%）（これを「重合体（C-1）」とする）100 g を得た。

## 【0095】

## 合成例 9

合成例 2 においてモノアミンである 4-アミノフェニルオクタデシルエーテルを除き、p-フェニレンジアミンを 96.24 g (0.89 モル) とした以外は合成例 2 と同様にしてイミドプレポリマーを合成し、N-メチル-2-ピロリドンに溶解させて固形分濃度 10 重量% の溶液とした。また、上記合成例 5 で得られたポリアミック酸（B-1）をアミック酸ブレポリマーとして用い、同様に N-メチル-2-ピロリドンに溶解させて固形分濃度 10 重量% の溶液とした。次に、イミドプレポリマー溶液 500 g とアミック酸ブレポリマー 500 g を混合して 2 時間攪拌した後、反応溶液を大過剰のメチルアルコール中に注いで反応生成物を沈澱させた。その後、メチルアルコールで洗浄し、減圧下 40 で 15 時間乾燥させることにより、対数粘度 0.93 d1/g のポリアミック酸とポリイミドからなる重合体（ポリアミック酸の割合は、重量比で 50%）（これを「重合体（C-2）」とする）100 g を得た。

## 【0096】

## 合成例 10

合成例 4 においてモノアミンである 4-アミノフェニルオクタデシルエーテルを除き、p-フェニレンジアミンを 97.32 g (0.90 モル) 用いた以外は合成例 4 と同様にしてイミドプレポリマーを合成し、N-メチル-2-ピロリドンに溶解させて固形分濃度 10 重量% の溶液とした。また、上記合成例 7 で得られたポリアミック酸（B-3）をアミック酸ブレポリマーとして用い、同様に N-メチル-2-ピロリドンに溶解させて固形分濃度 10 重量% の溶液とした。次に、イミドプレポリマー溶液 500 g とアミック酸ブレポリマー 500 g を混合して 2 時間攪拌した後、反応溶液を大過剰のメチルアルコール中に注いで反応生成物を沈澱させた。その後、メチルアルコールで洗浄し、減圧下 40 で 15 時間乾燥させることにより、対数粘度 0.97 d1/g のポリアミック酸とポリイミドからなる重合体（ポリアミック酸の割合は、重量比で 50%）（これを「重合体（C-3）」とする）100 g を得た。

## 【0097】

## 実施例 1

合成例 1 で得られたポリイミド（A-1）および合成例 5 で得られたポリアミック酸（B-1）を、ポリイミド：ポリアミック酸 = 50 : 50（重量比）になるように、N-メチル-2-ピロリドン / -ブチロラクトン混合溶剤（重量比 30 / 70）に溶解させて、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（分子量 約 4000）を重合体 100 に対して 10 重量部（p h r）溶解させ固形分濃度 4 重量% の溶液とし、十分な攪拌後、この溶液を孔径 1 μm のフィルターを用いて濾過し、本発明の液晶配向剤を調製した。上記液晶配向剤を、厚さ 1 mm のガラス基板の一面に設けられたITO膜からなる透明導電膜上、および、A1 からなる反射膜上に、スピナーを用いて塗布（回転数：2,000 r p m, 塗布時間：1 分間）し、200 で 1 時間乾燥することにより乾燥膜厚 0.08 μm の被膜を形成した。この被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 400 r p m、ステージの移動速度 3 cm / 秒、毛足押し込み長さ 0.4 mm でラビング処理を行った。上記液晶配向膜塗布基板を、イソプロピルアルコール中に 1 分間浸漬した後、100 のホットプレート上で 5 分間乾燥した。次に、一対の透明電極 / 透明電極基板、および、一対の透明電極 / 反射電極基板の上記液晶配向膜塗布基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、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

10

20

30

40

50

圧着し、接着剤を硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間に、ネマティック型液晶（メルク社製、MLC-6221）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し、基板の外側の両面に偏光板を張り合わせ、液晶表示素子を作製した。得られた液晶表示素子の電圧保持率、焼き付きを評価した。厚さ1.5mmの石英基板上に、上記のようにして調製された本発明の液晶配向剤をスピンドルを用いて塗布し、液晶表示素子作製時と同様にして塗膜を形成した。作製された塗膜の透過率測定から透明性を評価した。結果を表1に示す。本発明で得られた液晶配向剤は、電圧保持率とフリッカー特性が良好である事が確認された。

#### 【0098】

実施例2～15

10

下記表1に示す处方に従って、合成例1～10で得られたポリイミド（A-1）～（A-4）、ポリアミック酸（B-1）～（B-3）、部分イミド（C-1）～（C-3）とエポキシ基含有化合物とをブチロラクトンを主成分とする混合溶剤に溶解させ固形分濃度4.0%の溶液を得、この溶液を孔径1μmのフィルターでろ過することにより、本発明の液晶配向剤を調整した。このようにして調整された液晶配向剤の各々を用い、実施例1と同様にして、基板表面上に被膜を形成し、当該液晶配向膜が形成された基板を用いて液晶表示素子を作製した。そして、透明性、電圧保持率と焼き付き特性を評価した。結果を表1に示す。

なお、実施例8および13～15は参考例である。

#### 【0099】

比較例1～5

20

下記表1に示す处方に従って、実施例と同様に晶表示素子を作製した。そして、透明性、電圧保持率と焼き付き特性を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0100】

【表1】

	重合体	重合体 混合比	添加剤種	添加量(phr)	透明性	電圧保持率	透過型反射型	焼き付き 透過型反射型
実施例1	A-1	B-1	50/50 ポリエチレングリコールジグリジルエーテル	10	良	良	良	良
実施例2	A-2	B-1	40/60 ポリエチレングリコールジグリジルエーテル	20	良	良	良	良
実施例3	A-3	B-3	50/50 ポリエチレングリコールジグリジルエーテル	10	良	良	良	良
実施例4	A-3	B-3	50/50 1,3,5,6-テトラグリジル-2,4-ヘキサンジオール	10	良	良	良	良
実施例5	A-3	B-2	50/50 1,3,5,6-テトラグリジル-2,4-ヘキサンジオール	10	良	良	良	良
実施例6	A-2	B-2	40/60 1,3-ビス(N,N-ジグリジルアミノメチル)シクロヘキサン	10	良	良	良	良
実施例7	A-4	B-2	50/50 1,3-ビス(N,N-ジグリジルアミノメチル)シクロヘキサン	10	良	良	良	良
実施例8	A-4	B-3	50/50 N,N,N',N'-テトラグリジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	20	良	良	良	良
実施例9	A-1	B-1	50/50 ポリエチレングリコールジグリジルエーテル	5	良	良	良	良
実施例10	A-1	B-1	50/50 N,N,N',N'-テトラグリジル-4,4'-キリレンジアミン	5	良	良	良	良
実施例11	A-2	B-3	45/55 ポリエチレングリコールジグリジルエーテル	20	良	良	良	良
実施例12	A-1	B-3	50/50 エチレングリコールジグリジルエーテル	20	良	良	良	良
実施例13	C-1		ポリエチレングリコールジグリジルエーテル	20	良	良	良	良
実施例14	C-2		エチレングリコールジグリジルエーテル	20	良	良	良	良
実施例15	C-3		N,N,N',N'-テトラグリジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	20	良	良	良	良
比較例1	A-1		ポリエチレングリコールジグリジルエーテル	10	良	良	良	不良
比較例2	A-1	B-1	50/50		良	良	良	不良
比較例3	B-3		1,3-ビス(N,N-ジグリジルアミノメチル)シクロヘキサン	10	良	良	良	不良
比較例4	C-1				良	良	良	良
比較例5	C-3				良	良	良	良

---

フロントページの続き

審査官 磯野 光司

(56)参考文献 特開2003-073471 (JP, A)

特開2002-327058 (JP, A)

特開2002-323701 (JP, A)

特開平11-038418 (JP, A)

特開平10-333153 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 02 F 1 / 1337

C A p l u s ( S T N )

R E G I S T R Y ( S T N )