

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4415740号  
(P4415740)

(45) 発行日 平成22年2月17日 (2010. 2. 17)

(24) 登録日 平成21年12月4日 (2009. 12. 4)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006. 01)  
C O 8 G 73/10 (2006. 01)G O 2 F 1/1337 5 2 5  
C O 8 G 73/10

請求項の数 4 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2004-123736 (P2004-123736)  
 (22) 出願日 平成16年4月20日 (2004. 4. 20)  
 (65) 公開番号 特開2005-308924 (P2005-308924A)  
 (43) 公開日 平成17年11月4日 (2005. 11. 4)  
 審査請求日 平成18年8月25日 (2006. 8. 25)

(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  
 (74) 代理人 100080609  
 弁理士 大島 正孝  
 (72) 発明者 丸谷 英三  
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J  
 S R株式会社内  
 (72) 発明者 栗山 敬祐  
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J  
 S R株式会社内  
 (72) 発明者 六鹿 泰顕  
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J  
 S R株式会社内

最終頁に続く

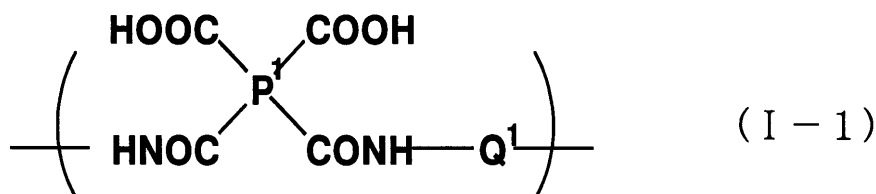
(54) 【発明の名称】 垂直配向型の液晶配向剤および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

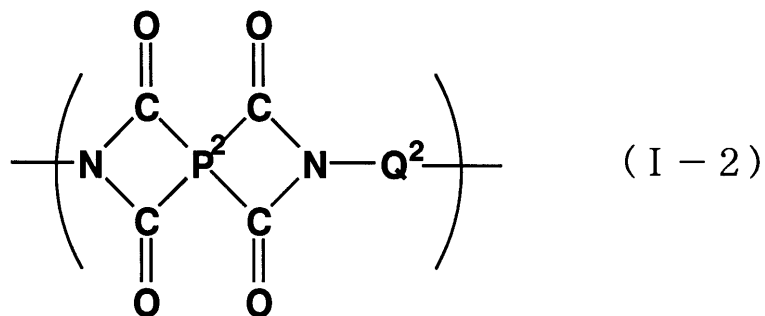
下記式 (I - 1) で表されるアミック酸繰返し単位および下記式 (I - 2) で表されるイミド繰返し単位からなりそしてこれらの繰返し単位の合計に対し該イミド繰返し単位が 60 モル % 以上を占めるイミド化重合体を含有することを特徴とする垂直配向型液晶配向剤。

【化 1】



ここで、 $\text{P}^1$  は 4 価の有機基でありそして  $\text{Q}^1$  は下記式 (Q - 1) あるいは (Q - 2) のそれぞれで表される 2 価の有機基のうち 1 種以上と (Q - 3) あるいは (Q - 4) のそれぞれで表される 2 価の有機基のうち 1 種以上との組み合わせからなる、

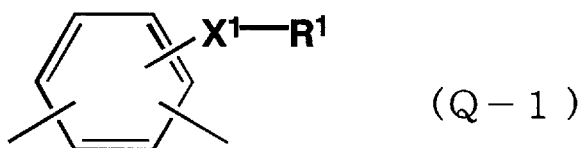
## 【化 2】



10

ここで、 $\text{P}^2$ は4価の有機基でありそして $\text{Q}^2$ は下記式(Q-1)あるいは(Q-2)のそれぞれで表される2価の有機基のうち1種以上と(Q-3)あるいは(Q-4)のそれぞれで表される2価の有機基のうち1種以上との組み合わせからなる、

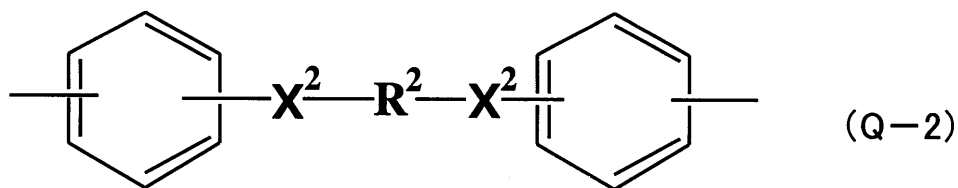
## 【化 3】



20

ここで、 $\text{X}^1$ は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{S}-$ またはアリーレン基でありそして $\text{R}^1$ は、炭素数10~20のアルキル基、脂環式骨格を有する炭素数4~40の1価の有機基またはフッ素原子を有する炭素数6~20の1価の有機基である、

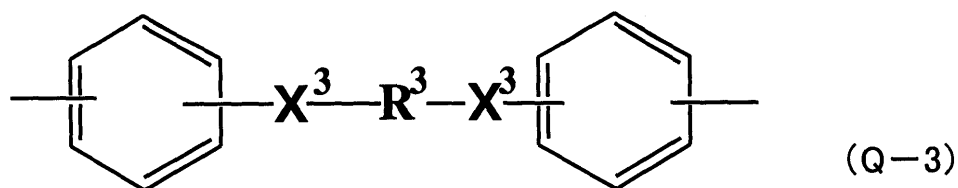
## 【化 4】



30

ここで、 $\text{X}^2$ は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{S}-$ またはアリーレン基でありそして $\text{R}^2$ は、脂環式骨格を有する炭素数4~40の2価の有機基である、

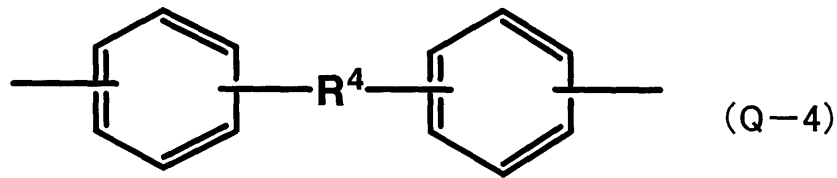
## 【化 5】



40

ここで、 $\text{X}^3$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{S}-$ またはアリーレン基でありそして $\text{R}^3$ は、炭素数1~24のアルキレン基またはハロゲン化アルキレン基である、

## 【化 6】



ここで、 $R^4$ は、炭素数 1 ~ 24 のアルキレン基またはハロゲン化アルキレン基である。

## 【請求項 2】

10

式 (I - 1) における  $Q^1$  と式 (I - 2) における  $Q^2$  の合計に基づき、 $Q^1$  および  $Q^2$  が、式 (Q - 1) および式 (Q - 2) のそれぞれで表される 2 価の有機基を少なくとも 7 モル % で含有する、請求項 1 に記載の垂直配向型液晶配向剤。

## 【請求項 3】

式 (I - 1) における  $Q^1$  と式 (I - 2) における  $Q^2$  の合計に基づき、 $Q^1$  および  $Q^2$  が、式 (Q - 3) および式 (Q - 4) のそれぞれで表される 2 価の有機基を、少なくとも 10 モル % で含有する、請求項 1 または 2 に記載の垂直配向型液晶配向剤。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の垂直配向型液晶配向剤から得られる液晶配向膜を具備することを特徴とする液晶表示素子。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は垂直配向型の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、良好な垂直配向性、良好な塗布性、高い電圧保持率を兼ね備えた垂直配向型の液晶配向剤および液晶表示素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

省スペース、低消費電力の観点から液晶ディスプレイに代表される液晶表示素子が多方面に亘って使用されており、また活発な開発がなされている。これまでの表示方式としては、誘電異方性が正である液晶を使用し、電圧印加により液晶分子を基板面に対して平行から垂直方向へと駆動する TN 方式や STN 方式が広く使用されてきた。

30

## 【0003】

近年、表示品位の更なる向上に向け TN 方式や STN 方式に加え、誘電異方性が負の液晶を使用し、電圧印加時に液晶分子が基板面に対して垂直から平行に配列する VA 方式が開発された。VA 方式においては、電圧無印加時において黒表示がなされるため TN 方式や STN 方式に比べ、光の透過量を容易に小さくでき、バックライトの輝度を大きくすることなく高い明暗のコントラストを得ることが可能である。

## 【0004】

40

液晶配向膜は、本来液晶分子を一軸方向に配向させることを目的としているが、実際の素子として、より高品位の表示を得る目的から高い電圧保持率かつ低い残留電荷という電気特性を合わせ持つことが求められている。また、VA 方式において液晶配向膜に求められる重要な特性の一つとして、液晶分子の電圧無印加時における初期配向状態が挙げられる。これまでの TN 方式や STN 方式の場合、電圧無印加時における液晶の基板面に対する傾き角は数度程度であり、ラビング処理等の配向処理を必要としていたのに対し、VA 方式では基板面に対して垂直近辺の角度に規制することが求められる。また、この場合ラビング処理を必要としないことが特徴として挙げられる。

## 【0005】

従来、これら液晶配向膜として、耐熱性、液晶との親和性あるいは機械的強度に優れる

50

ことから、いずれの表示モードにおいてもポリアミック酸あるいはこれを脱水閉環したポリイミドが多く、液晶表示素子に使用されている。

【 0 0 0 6 】

現在、垂直配向型液晶表示素子の液晶配向膜は、特許文献 1 に記載されているように液晶配向剤を基板に塗布することで形成され、基本的な特性として液晶の ( 1 ) 垂直配向性が必要となる。近年では、垂直配向性に加えて、( 2 ) 高い電圧保持率と ( 3 ) 基板への良好な塗布性が要求されており、例えば電圧保持率が低いと外部から液晶内への不純物混入等の際に、輝度ムラが生じ易くなる。また、液晶配向剤の基板への塗布性が悪いと、例えば配向膜に膜厚ムラやピンホールを生じ、表示欠陥や輝度ムラの原因となる。

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 3 2 7 0 5 8 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、液晶の垂直配向性、高い電圧保持率および基板への良好な塗布性を全て備えた液晶配向剤を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

本発明の他の目的は、本発明の上記液晶配向剤による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。

【 0 0 0 9 】

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

20

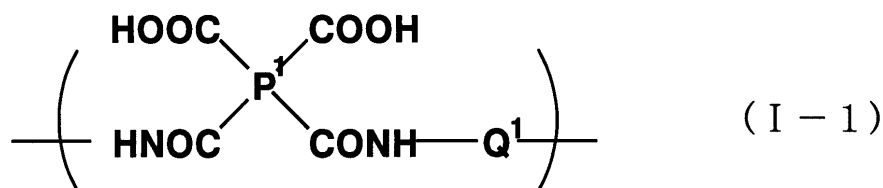
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 1 に、下記式 ( I - 1 ) で表されるアミック酸繰返し単位および下記式 ( I - 2 ) で表されるイミド繰返し単位からなりそしてこれらの繰返し単位の合計に対し該イミド繰返し単位が 6 0 モル % 以上を占めるイミド化重合体を含むことを特徴とする垂直配向型液晶配向剤。

【 0 0 1 1 】

【化 1】



30

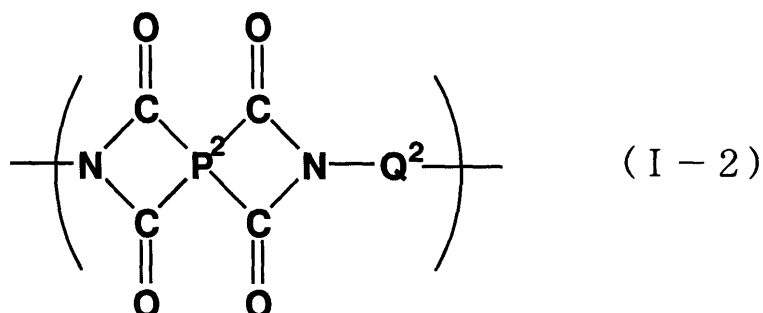
【 0 0 1 2 】

ここで、 $\text{P}^1$  は 4 価の有機基でありそして  $\text{Q}^1$  は下記式 ( Q - 1 ) あるいは ( Q - 2 ) のそれぞれで表される 2 価の有機基のうち 1 種以上と ( Q - 3 ) あるいは ( Q - 4 ) のそれぞれで表される 2 価の有機基のうち 1 種以上との組み合わせからなる、

【 0 0 1 3 】

40

【化 2】



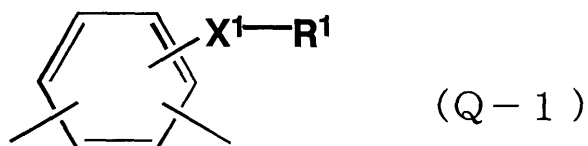
10

【0014】

ここで、 $P^2$ は4価の有機基でありそして $Q^2$ は下記式(Q-1)あるいは(Q-2)のそれぞれで表される2価の有機基のうち1種以上と(Q-3)あるいは(Q-4)のそれぞれで表される2価の有機基のうち1種以上との組み合わせからなる、

【0015】

【化 3】



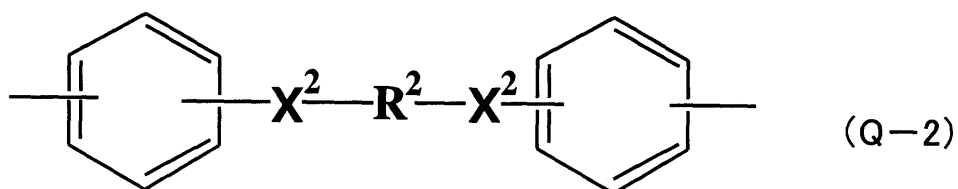
20

【0016】

ここで、 $X^1$ は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ またはアリーレン基でありそして $R^1$ は、炭素数10~20のアルキル基、脂環式骨格を有する炭素数4~40の1価の有機基またはフッ素原子を有する炭素数6~20の1価の有機基である、

【0017】

【化 4】



30

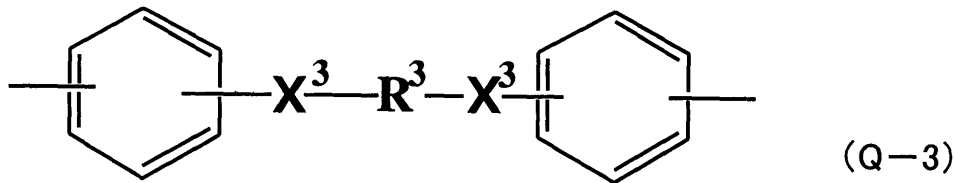
【0018】

ここで、 $X^2$ は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ またはアリーレン基でありそして $R^2$ は、脂環式骨格を有する炭素数4~40の2価の有機基である、

【0019】

40

## 【化 5】



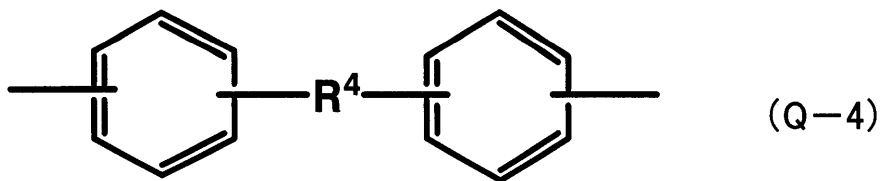
## 【0020】

ここで、 $X^3$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ またはアリーレン基でありそして $R^3$ は、炭素数1～24のアルキレン基またはハロゲン化アルキレン基である、

10

## 【0021】

## 【化 6】



20

## 【0022】

ここで、 $R^4$ は、炭素数1～24のアルキレン基またはハロゲン化アルキレン基である、によって達成される。

## 【0023】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、本発明の垂直配向型液晶配向剤から得られる液晶配向膜を具備することを特徴とする液晶表示素子によって達成される。

## 【発明の効果】

## 【0024】

30

本発明の液晶配向剤によれば、垂直配向性が良好で、塗布性が良く、電圧保持率の高い垂直配向型液晶配向膜が得られる。また本発明の液晶配向剤は“液晶”Vol. 3 No. 2 117 (1999年)および特開平11-258605号に記載されている、ITO上に突起を形成して液晶の配向方向を制御するMVA方式(図1参照)や、“液晶”Vol. 3 No. 4 272 (1999年)に掲載されているような電極構造を工夫して配向方向を制御するEVA方式(図2参照)の垂直配向型液晶表示素子などで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】

## 【0025】

以下、本発明について詳細に説明する。

40

## 【0026】

本発明の垂直配向型液晶配向剤は、イミド化重合体が有機溶媒に溶解されて構成される。イミド化重合体は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸のアミック酸部分を脱水閉環して得られる。

## 【0027】

すなわち、本発明で用いられるイミド化重合体は上記式(I-1)で表されるアミック酸繰返し単位および上記式(I-2)で表されるイミド繰返し単位からなる。上記式(I-1)および(I-2)において、 $P^1$ および $P^2$ の4価の有機基はテトラカルボン酸二無水物から2つの酸無水物基を除去した残基に相当する。

## 【0028】

50

## &lt; テトラカルボン酸無水物 &gt;

上記イミド化重合体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、下記の特  
 定テトラカルボン酸二無水物が好ましい。特定テトラカルボン酸二無水物の具体例として  
 は、例えば、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、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  
 ラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサント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、シス - 3, 7 - ジブチ  
 ルシクロオクタ - 1, 5 - ジエン - 1, 2, 5, 6 - 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 - トリカルボニル - 2 -  
 カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - ジ無水物、2, 3, 4, 5 - テトラヒドロフ  
 ラント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  
 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、ビスクロ [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)、下記式 (I) および (II) で表される化合物などが挙  
 げられる。

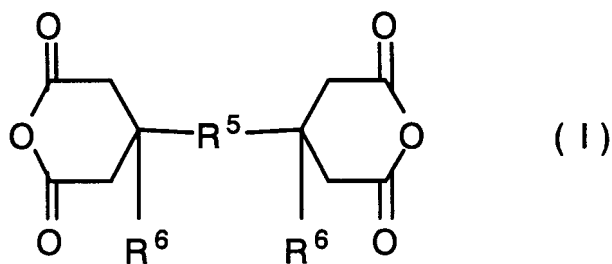
【0029】

10

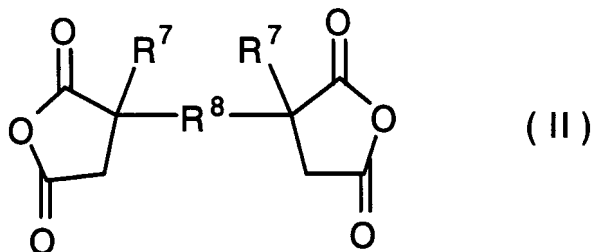
20

30

## 【化 7】



10



20

## 【 0 0 3 0 】

( 式中、 $R^5$ および $R^8$ は、芳香環を有する 2 価の有機基を示し、 $R^6$ および $R^7$ は、水素原子またはアルキル基を示し、複数存在する  $R^6$ および $R^7$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。 )

上記の特定テトラカルボン酸二無水物以外に、本発明の効果を妨げない範囲であれば、他のテトラカルボン酸二無水物を併用してもよい。

## 【 0 0 3 1 】

他の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の如き脂肪族テトラカルボン酸二無水物；

30

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レ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 ) ~ ( 8 ) で表される化合物の如き芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げる

40

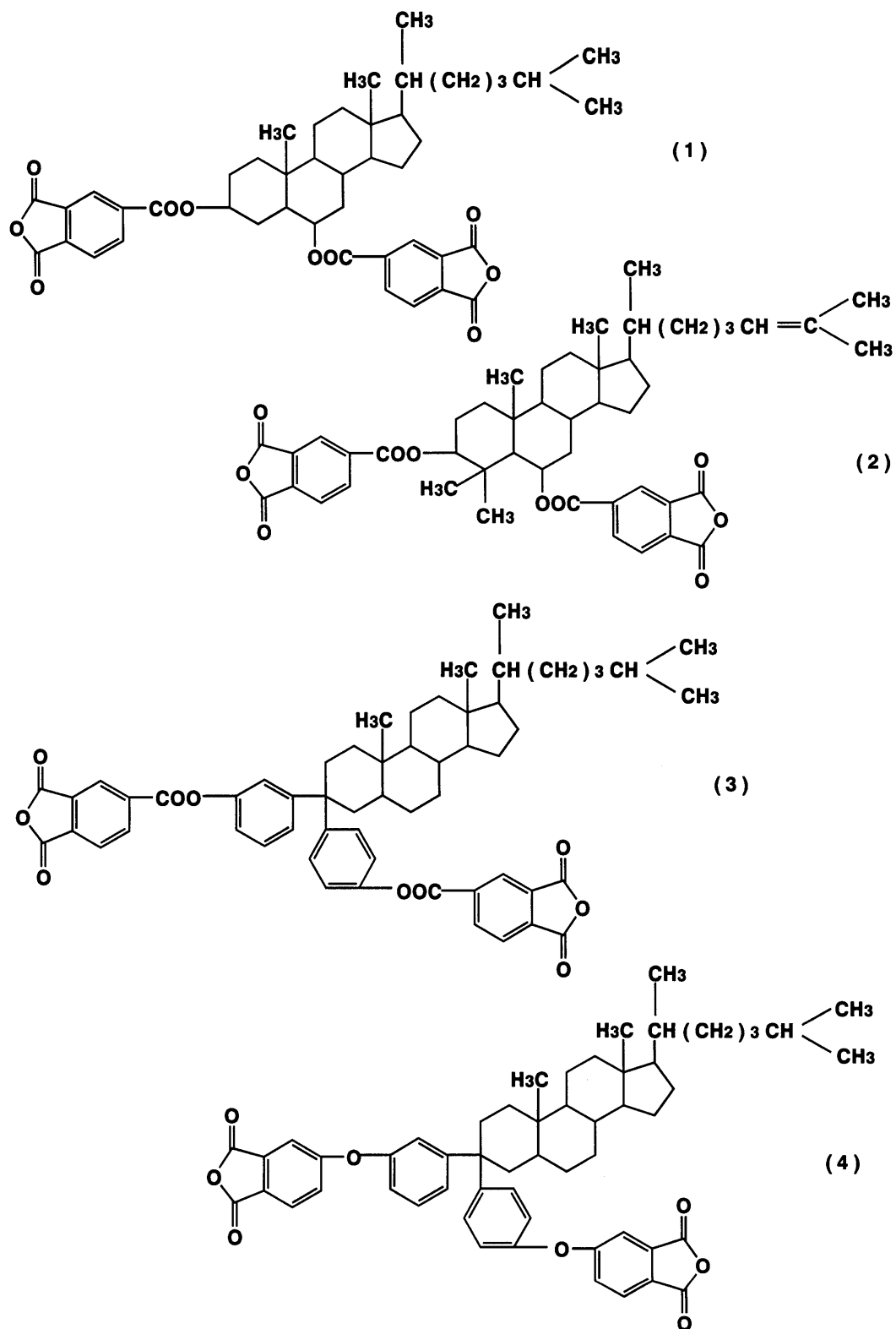
50



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。

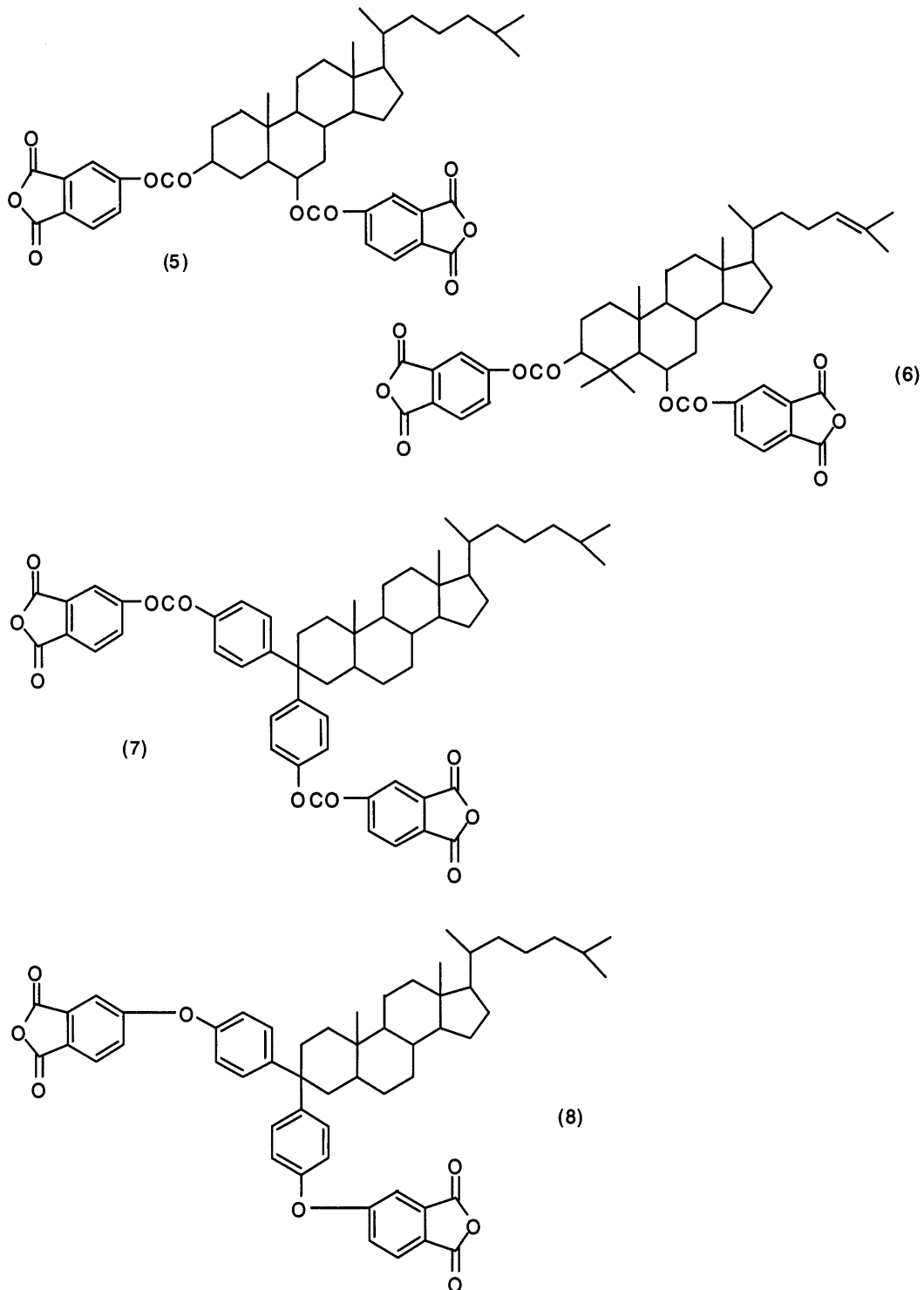
【 ０ ０ ３ ２ 】

【 化 ８ 】



【 ０ ０ ３ ３ 】

## 【化 9】



## 【 0 0 3 4 】

上記脂環式テトラカルボン酸二無水物のうち、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 - 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、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、シス - 3, 7 - ジブチルシクロオクタ - 1, 5 - ジエン - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水

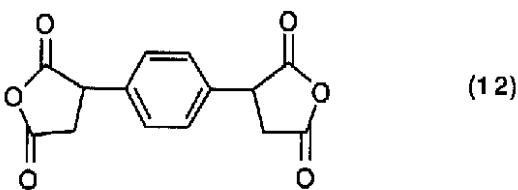
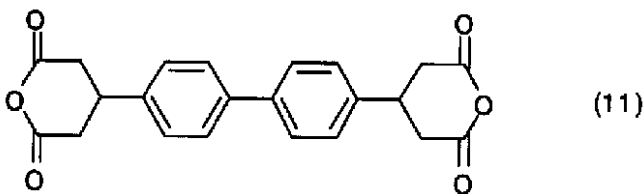
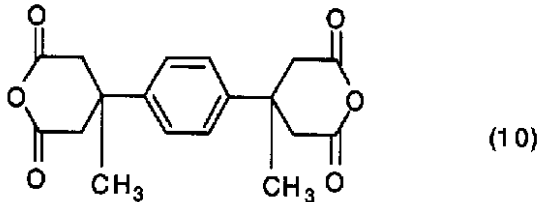
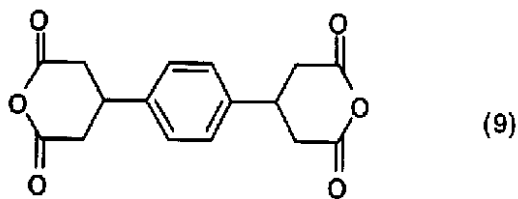
物、3, 5, 6 - トリカルボニル - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - ジ無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 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、ビスクロ [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)、上記式 (I) で表される化合物のうち下記式 (9) ~ (11) 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 (12) 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, 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、シス - 3, 7 - ジブチルシクロオクタ - 1, 5 - ジエン - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、3, 5, 6 - トリカルボニル - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - ジ無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、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) および下記式 (12) で表される化合物を挙げることができる。

【0035】

10

20

## 【化 10】



## 【0036】

その他のテトラカルボン酸二無水物の中で好ましいものは、ブタン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である。

## 【0037】

これらテトラカルボン酸二無水物のうち、脂環式テトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物に対して50モル%以上であることが好ましい。

## 【0038】

<ジアミン>

上記式(I-1)および(I-2)における $Q^1$ および $Q^2$ のそれぞれが表す(Q-1)、(Q-2)、(Q-3)および(Q-4)のそれぞれで表される基は、ジアミン由来の基であり、ジアミンから2つのアミノ基を除去した残基に相当する。以下、(Q-1)または(Q-2)のそれぞれで表される基を有するジアミンを、「特定ジアミン1」ということがある。

## 【0039】

上記式(Q-1)において、 $R^1$ で表される炭素数10~20のアルキル基としては、例えば、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、n-エイコシル基などが挙げられる。

## 【0040】

また、脂環式骨格を有する炭素数4~40の1価の有機基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロデカンなどのシクロアルカン由来の脂環式骨格を有する1価の有機基；コレステロール、コレスタノールなどのステロイド骨格を

10

20

30

40

50

有する 1 価の有機基；ノルボルネン、アダマンタンなどの有橋脂環式骨格を有する 1 価の有機基などが挙げられる。これらの中で、特に好ましくはステロイド骨格を有する 1 価の有機基である。上記脂環式骨格を有する 1 価の有機基は、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子で置換された基であってもよい。

【0041】

さらに、 $R^1$ で表されるフッ素原子を有する炭素数 6 ~ 20 の 1 価の有機基としては、例えば、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -デシル基などの炭素数 6 ~ 20 の直鎖状アルキル基；シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの炭素数 6 ~ 20 の脂環式炭化水素基；フェニル基、ピフェニル基などの炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基などの有機基における水素原子の一部または全部を、フッ素原子またはフルオロアルキル基で置換した基が挙げられる。

10

【0042】

また、上記式 (Q - 1) における  $X^1$  で表される基は、単結合、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S- またはアリーレン基例えばフェニレン基であり、これらのうち、特に好ましくは -O-、-COO-、-OCO- で表される基である。

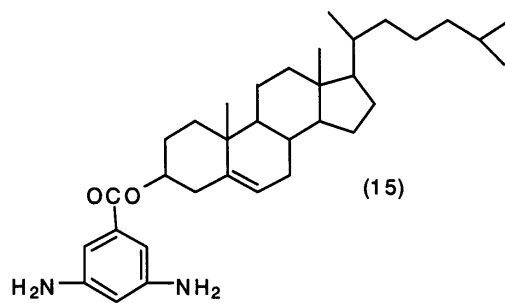
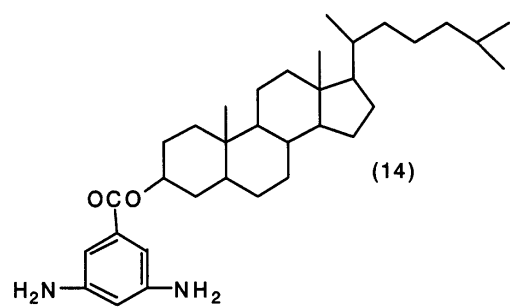
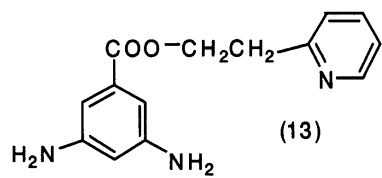
【0043】

上記式 (Q - 1) で表される基を有するジアミンの具体例としては、ドデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、下記式 (13) ~ (29) で表される化合物を好ましいものとして挙げることができる。

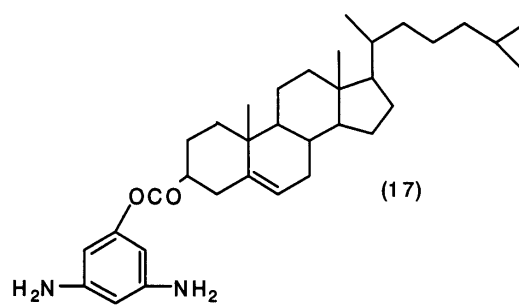
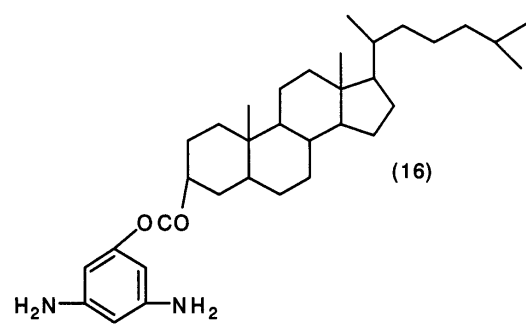
20

【0044】

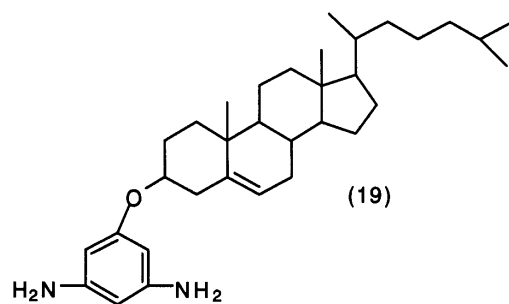
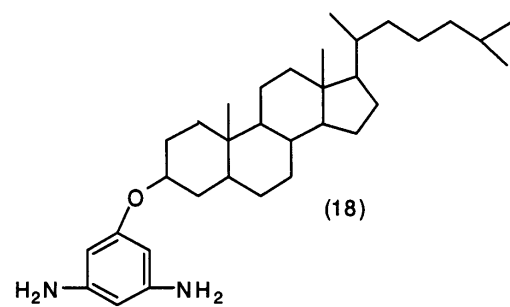
【化 1 1】



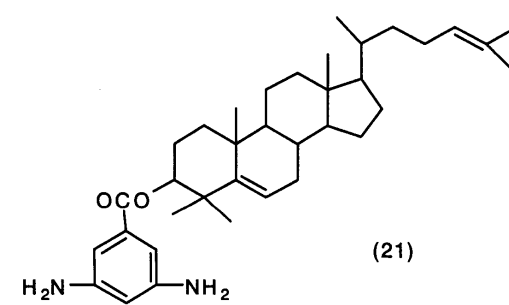
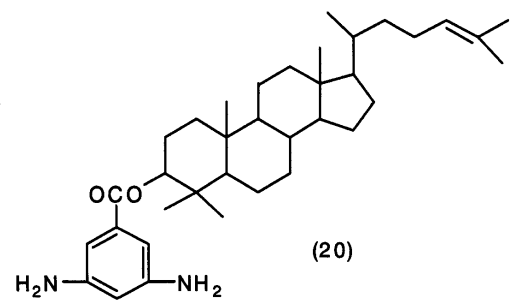
10



20



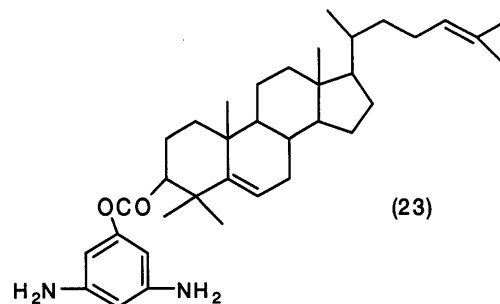
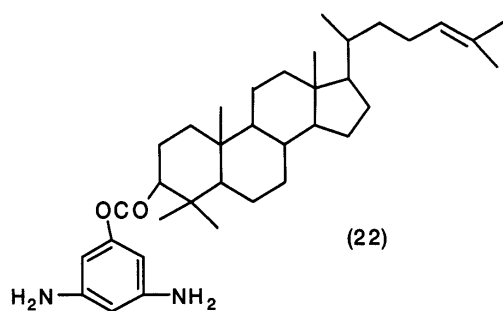
30



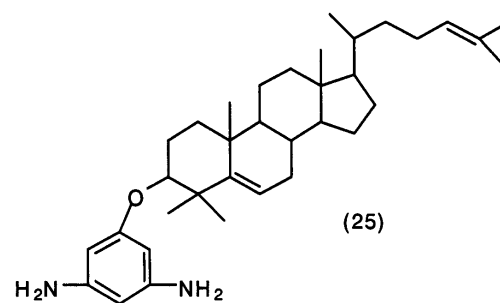
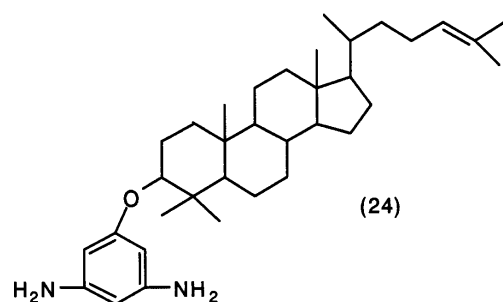
40

【 0 0 4 5 】

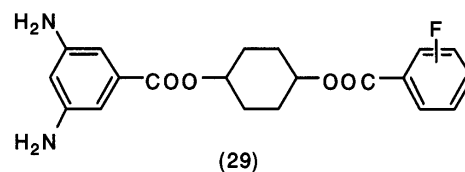
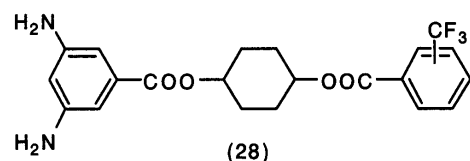
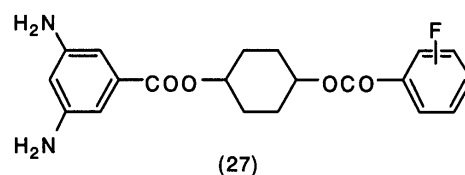
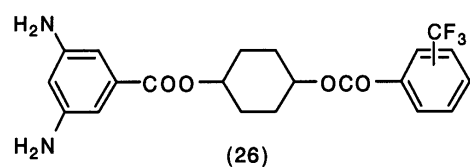
## 【化 1 2】



10



20



30

## 【0046】

また、上記式（Q - 2）において $R^2$ で表される脂環式骨格を有する炭素数4～40の2価の有機基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロデカンなどのシクロアルカン由来の脂環式骨格を有する2価の有機基；コレステロール、コレスタノールなどのステロイド骨格を有する2価の有機基；ノルボルネン、アダマンタンなどの有橋脂環式骨格を有する2価の有機基などが挙げられる。これらの中で、特に好ましくはステロイド骨格を有する2価の有機基である。上記脂環式骨格を有する2価の有機基は、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子で置換された基であってもよい。

40

## 【0047】

$X^2$ で表される基は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ またはアリーレン基例えばフェニレン基であり、これらのうち、特に好ましくは $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ で表される基である。2つの $X^2$ は同一でも異なってもよい。

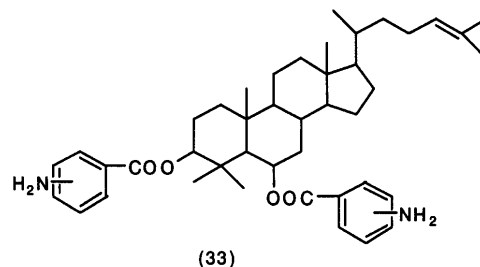
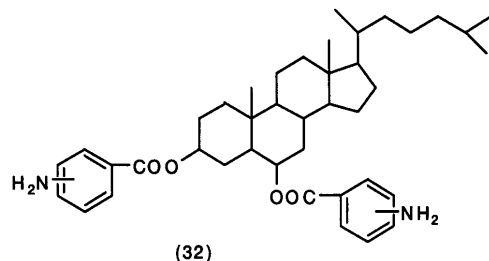
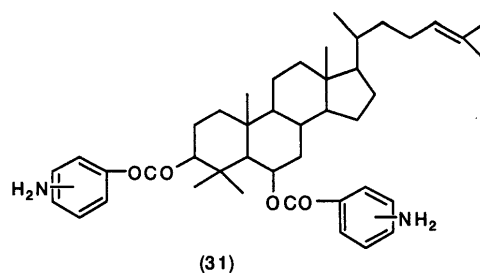
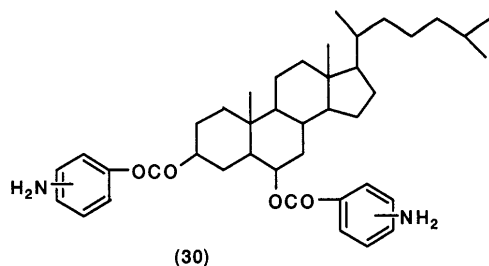
## 【0048】

また、上記式（Q - 2）で表される基を有するジアミンの具体例としては、下記式（30）～（33）で表されるジアミンを好ましいものとして挙げるができる。

## 【0049】

50

## 【化 13】



10

## 【0050】

次に、(Q - 3) および (Q - 4) で表される基について説明する。以下、(Q - 3) または (Q - 4) のそれぞれで表される基を有するジアミンを、「特定ジアミン2」ということがある。

20

## 【0051】

式 (Q - 3) において  $R^3$  で表される炭素数 1 ~ 24 のアルキレン基またはハロゲン化アルキレン基としては、例えば  $-(CH_2)_p-$  (ここで、 $p$  は 1 ~ 24 の整数である) で表される基の如き直鎖状アルキレン基、2, 2 - プロピレン基の如き分岐アルキレン基あるいはこれらの基の水素原子がハロゲン原子で置換された基を挙げることができる。ハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましい。 $X^3$  で表される基は単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$  またはアリーレン基であり、これらのうち、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$  が好ましい。2つの  $X^3$  は同一でも異なってもよい。

30

## 【0052】

また、式 (Q - 4) において  $R^4$  で表される炭素数 1 ~ 24 のアルキレン基またはハロゲン化アルキレン基としては、上記式 (Q - 3) における  $R^3$  と同様の基を例示することができる。

## 【0053】

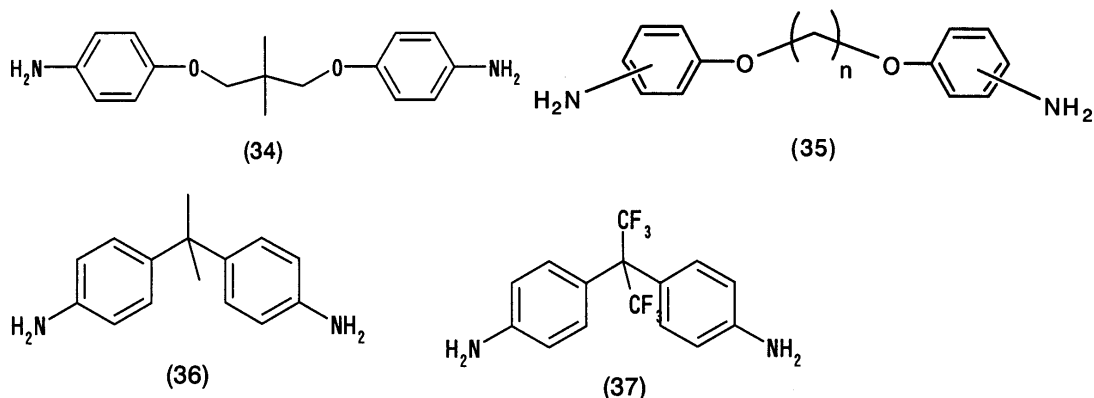
(Q - 3) で表されるジアミンの内、特に好ましいものとしては、下記式 (34) (35) で表される化合物などが挙げられる。また (Q - 4) で表されるジアミンの内、特に好ましいものとして、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 1, 2 - ジフェニルエタン、4, 4' - ジアミノ - 1, 3 - ジフェニルプロパンおよび下記式 (36)、(37) で表される化合物などが挙げられる。

40

## 【0054】



## 【化 1 4】



10

## 【0055】

上式(35)において、好ましくは  $n = 1 \sim 12$  の整数であり、より好ましくは  $n = 2 \sim 6$  の整数である。

## 【0056】

本発明で用いられるポリアミック酸の合成においては、本発明の効果を損なわない程度に、他のジアミン化合物を併用することができる。他の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' - 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 - (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；

20

30

40

## 【0057】

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；

## 【0058】

50

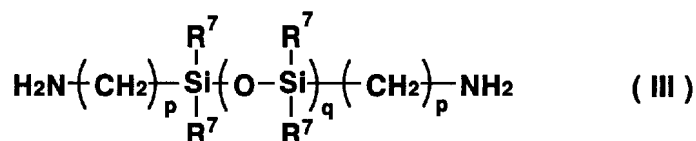
2, 3 - ジアミノピリジン、2, 6 - ジアミノピリジン、3, 4 - ジアミノピリジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、5, 6 - ジアミノ - 2, 3 - ジシアノピラジン、5, 6 - ジアミノ - 2, 4 - ジヒドロキシピリミジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ジメチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 4 - ビス(3 - アミノプロピル)ピペラジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - イソプロポキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - 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 - ジアミノプリン、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；

【0059】

下記式(III)で表されるジアミノオルガノシロキサンなどが挙げられる。

【0060】

【化15】



【0061】

(式中、 $\text{R}^7$ は炭素数1～12の炭化水素基を示し、複数存在する $\text{R}^7$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、 $p$ は1～3の整数であり、 $q$ は1～20の整数である。)

【0062】

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。

【0063】

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、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などが好ましい。

【0064】

本発明におけるイミド化重合体は、上記式(I-1)で表されるアミック酸繰返し単位を上記式(II-2)で表されるイミド繰返し単位からなり、それぞれの単位を両者の合計に対し40モル%以下、好ましくは25モル%以下、および60モル%以上、好ましくは75モル%以上で含有する。特に好ましくは、アミック酸繰返し単位を10～25モル%そしてイミド繰返し単位を75～90モル%で含有する。

【0065】

本発明の液晶配向剤に含まれるイミド化重合体における特定ジアミン1に由来する2価の有機基の割合は、ジアミン成分総量に対して、好ましくは7モル%以上であり、さらに

10

20

30

40

50

好ましくは 10 モル% 以上である。この使用割合が 7 モル% 未満の場合は、垂直配向性に十分な効果が得られない場合がある。

#### 【0066】

本発明の液晶配向剤に含まれるイミド化重合体における特定ジアミン 2 に由来する 2 価の有機基の割合は、ジアミン成分総量に対して、好ましくは 10 モル% 以上であり、さらに好ましくは 20 モル% 以上である。この使用割合が 10 モル% 未満の場合は、良好な塗布性が得られない場合がある。

#### 【0067】

##### <イミド化重合体の合成>

イミド化重合体は前駆体であるポリアミッ酸のアミッ酸部分を脱水閉環することにより得られる。

##### [イミド化重合体前駆体であるポリアミッ酸の合成]

ポリアミッ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の使用割合は、ジアミンのアミノ基 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。

#### 【0068】

ポリアミッ酸の合成反応は、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。

#### 【0069】

ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミッ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、 $\gamma$  - ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド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。また、有機溶媒の使用量 ( ) は、好ましくは、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 ( ) が、反応溶液の全量 ( + ) に対して 0.1 ~ 30 重量% になるような量である。

#### 【0070】

なお、上記有機溶媒には、ポリアミッ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、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン (ジアセトンアルコール)、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、シクロヘキサノン、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。

#### 【0071】

以上のようにして、ポリアミッ酸を溶解してなる反応溶液が得られる。そして、この

10

20

30

40

50

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。

【0072】

〔ポリアミック酸のイミド化〕

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合成することができる。本発明に用いられるイミド化重合体は、アミック酸とイミドの全繰返し単位におけるイミド環を有する繰返し単位の割合（以下、「イミド化率」ともいう）が60モル%以上である構造を有する。イミド化率が60モル%以上、さらに好ましくは75モル%以上の重

10

【0073】

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。

【0074】

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

20

【0075】

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、所望するイミド化率によるが、ポリアミック酸の繰返し単位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。イミド化率は上記の脱水剤、脱水閉環剤の使用量が多いほど高くすることができる。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、好ましくは0～180であり、より好ましくは10～150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におけると同様の操作を行うことにより、得られたイミド化重合体を精製することができる。

30

【0076】

<重合体の対数粘度>

以上のようにして得られるイミド化重合体の対数粘度( $\eta_{sp}/c$ )の値は、好ましくは0.05～10dl/g、より好ましくは0.05～5dl/gである。

【0077】

本発明における対数粘度( $\eta_{sp}/c$ )の値は、N-メチル-2-ピロリドンを用い、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(i)によって求められるものである。

40

【0078】

【数 1】

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

【0079】

〔液晶配向剤〕

本発明の液晶配向剤は、上記イミド化重合体が、好ましくは、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。

10

【0080】

本発明の液晶配向剤を構成する有機溶媒としては、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、 - ブチロラクトン、 - ブチロラクタム、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネ - ト、エチルエトキシプロピオネ - ト、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（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどを挙げることができる。

20

【0081】

本発明の液晶配向剤における固形分濃度は、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 % の範囲にある。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。固形分濃度が 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ることができず、固形分濃度が 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ることができず、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣るものとなる。

30

【0082】

本発明の液晶配向剤には、目的の物性を損なわない範囲内で、基板表面に対する接着性を向上させる観点から、官能性シラン含有化合物、エポキシ化合物が含有されていてもよい。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

40

50

を挙げることができる。

【 0 0 8 3 】

また、エポキシ化合物としては、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、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、3 - ( N - アリル - N - グリシジル ) アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - ( N, N - ジグリシジル ) アミノプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

10

【 0 0 8 4 】

これら官能性シラン含有化合物やエポキシ化合物の配合割合は、重合体 1 0 0 重量部に対して、好ましくは、6 0 重量部以下、より好ましくは 0 . 1 ~ 4 0 重量部である。特に、エポキシ化合物を添加することにより、という効果があるため好ましい。特に好ましいエポキシ化合物は、N, N, N', N', - テトラグリシジル - m - キシレンジアミン、1, 3 - ビス ( N, N - ジグリシジルアミノメチル ) シクロヘキサン、N, N, N', N', - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3 - ( N - アリル - N - グリシジル ) アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - ( N, N - ジグリシジル ) アミノプロピルトリメトキシシランなどの窒素含有エポキシ化合物である。

20

【実施例】

【 0 0 8 5 】

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。

【 0 0 8 6 】

[ イミド化重合体のイミド化率測定方法 ]

イミド化重合体を室温で減圧乾燥した後、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<sup>1</sup>H - NMRを測定し、下記式 ( i i ) で示される式により求めた。

30

【 0 0 8 7 】

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

A<sup>1</sup>: NH基のプロトン由来のピーク面積 ( 1 0 p p m )

A<sup>2</sup>: その他のプロトン由来のピーク面積

: 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

【 0 0 8 8 】

[ 液晶表示素子の作製方法 ]

ポジ型レジストを用いて形成した突起を有するITO付きガラス基板 ( A ) およびITOのパターンを有するガラス基板 ( B ) に、それぞれ液晶配向剤を印刷し、8 0 で1分間、その後、窒素雰囲気下において2 0 0 で1時間乾燥することにより乾燥膜厚6 0 0 オングストロームの塗膜を形成した。

40

【 0 0 8 9 】

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、基板 ( B ) の外縁部に、粒径5 . 5 μ mの酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂系接着剤をスクリーン印刷法により塗布した後、図1のような位置関係になるように2枚の基板を張り合わせた。

【 0 0 9 0 】

基板の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、メルク社製液晶MLC - 6 6 0 8を注入充填し、次いで、注入孔をエポキシ系接着剤で封止して垂直配向

50

型液晶表示素子を作製した。

【 0 0 9 1 】

[ 垂直配向性 ]

クロスニコル下で電圧無印加時に液晶表示素子に対し垂直方向から目視で観察したとき漏れ光が少なく、黒表示がなされたとき「良好」と判定した。

【 0 0 9 2 】

[ 電圧保持率 ]

60 において液晶表示素子に5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、2000ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から2000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。

10

【 0 0 9 3 】

[ 液晶配向剤の塗布性 ]

印刷法により塗膜を形成し焼成後、目視により判定し、ハジキ、塗布ムラのないものを「良好」とした。

【 0 0 9 4 】

< 重合体の合成 >

合成例 1 ~ 14

表1に示す組成で、ジアミン、テトラカルボン酸二無水物を、この順で固形分濃度20%になるようにN-メチル-2-ピロリドンに加え、室温下で攪拌しながら4時間反応させた。次いで、この溶液を大過剰の純水に注いで反応生成物を沈澱させ、その後、固形物を分離して純水で洗浄し、減圧下40で15時間乾燥することにより白色粉末状のポリアミック酸を得た。このようにして得られたポリアミック酸を固形分濃度7%になるようにN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、ピリジン、無水酢酸を、繰返し単位1モルに対して表1に示した割合でそれぞれ添加した後、110で4時間加熱して脱水閉環反応を行った。得られた反応溶液を大過剰の純水に注いで反応生成物を沈澱させた。その後、固形物を分離して純水で洗浄し、減圧下40で15時間乾燥させることによりイミド化重合体(白色粉末状)を得た。このようにして得られたイミド化重合体およびポリアミック酸のジアミン、テトラカルボン酸二無水物組成および対数粘度を表1に示した。

20

【 0 0 9 5 】

【表 1】

合成例	重合体	酸無水物	ジアミン	ビスリン/ 無水酢酸 (モル/モル)	対数粘度 (dl/g)	イミド化率 (%)
1	PI-1	酸無水物A (100)	ジアミンA(70)/ジアミンB(20)/ ジアミンD(10)	2/2	0.35	78
2	PI-2	酸無水物A (100)	ジアミンA(40)/ジアミンB(50)/ ジアミンD(10)	2/2	0.40	81
3	PI-3	酸無水物A (100)	ジアミンA(20)/ジアミンB(70)/ ジアミンD(10)	3/3	0.27	91
4	PI-4	酸無水物A (100)	ジアミンA(30)/ジアミンB(50)/ ジアミンD(20)	1.5/1.5	0.36	70
5	PI-5	酸無水物A (100)	ジアミンA(70)/ジアミンC(20)/ ジアミンD(10)	2/2	0.36	80
6	PI-6	酸無水物A (100)	ジアミンA(40)/ジアミンC(50)/ ジアミンD(10)	2/2	0.34	79
7	PI-7	酸無水物A (100)	ジアミンA(20)/ジアミンC(70)/ ジアミンD(10)	2/2	0.28	82
8	PI-8	酸無水物A (100)	ジアミンA(70)/ジアミンB(20)/ ジアミンE(10)	2/2	0.32	77
9	PI-9	酸無水物A (100)	ジアミンA(70)/ジアミンC(20)/ ジアミンE(10)	2/2	0.4	83
10	PI-10	酸無水物A (100)	ジアミンA(80)/ジアミンD(20)	2/2	0.36	81
11	PI-11	酸無水物A (100)	ジアミンA(90)/ジアミンD(10)	2/2	0.34	80
12	PI-12	酸無水物A (100)	ジアミンA(80)/ジアミンD(20)	0.9/0.9	0.28	39
13	PI-13	酸無水物A (100)	ジアミンA(90)/ジアミンD(10)	0.8/0.8	0.37	33
14	PA-14	酸無水物A (100)	ジアミンA(95)/ジアミンD(5)	—	0.35	0

【0096】

なお、合成例 14 のみ脱水閉環反応を行っておらず、ポリアミック酸を最終生成物としている。

( ) 内数字は mmol

ジアミン種、テトラカルボン酸二無水物種の略号は以下の通り。

酸無水物 A : 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物

ジアミン A : p - フェニレンジアミン

ジアミン B : 式 ( 34 ) で表されるジアミン

ジアミン C : 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン

ジアミン D : 式 ( 14 ) で表されるジアミン

ジアミン E : 式 ( 18 ) で表されるジアミン



## 【 0 0 9 7 】

実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 5

ガンマブチロラクトン ( B L )、N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P )、ブチルセロソルブ ( B C ) が重量比  $B L / N M P / B C = 40 / 30 / 30$  である混合溶剤 9.4 g に 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を 1 g 添加した後、合成例 1 ～ 14 で得られたイミド化重合体 ( P I - 1 ～ P I - 13 ) あるいはポリアミック酸 ( P A - 14 ) のうち 1 種を 5 g 混合して攪拌することにより、本発明の垂直配向型液晶配向剤を得た。この液晶配向剤を用いて液晶表示素子を作製し、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 9 8 】

## 【表 2】

実施例	使用重合体	垂直配向性	電圧保持率(%)	塗布性
実施例1	PI -1	良好	99. 2	良好
実施例2	PI -2	良好	99. 0	良好
実施例3	PI -3	良好	98. 7	良好
実施例4	PI -4	良好	98. 9	良好
実施例5	PI -5	良好	99. 3	良好
実施例6	PI -6	良好	98. 8	良好
実施例7	PI -7	良好	99. 0	良好
実施例8	PI -8	良好	99. 2	良好
実施例9	PI -9	良好	99. 4	良好
比較例1	PI -10	良好	98. 4	不良
比較例2	PI -11	良好	98. 6	不良
比較例3	PI -12	良好	95. 9	良好
比較例4	PI -13	良好	95. 8	良好
比較例5	PA -14	不良	93. 2	良好

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 9 9 】

【図 1】本発明の実施例に用いられる M V A 方式の垂直配向型液晶表示素子の模式図。

【図 2】本発明の実施例に用いられる E V A 方式の垂直配向型液晶表示素子の模式図。

## 【符号の説明】

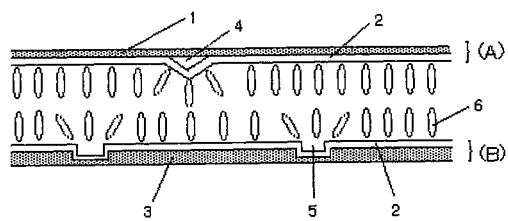
## 【 0 1 0 0 】

1 カラーフィルター側電極 ( I T O )

- 2 液晶配向膜
- 3 画素電極（ITO）
- 4 配向規制手段（突起）
- 5 配向規制手段（スリット）
- 6 液晶分子

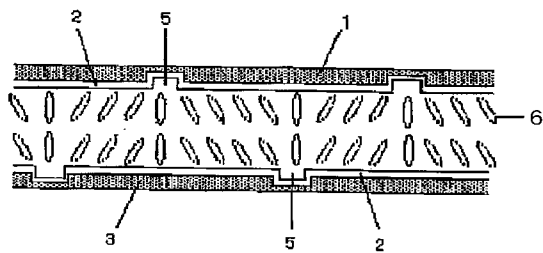
【図1】

図1



【図2】

図2



---

フロントページの続き

(72)発明者 木村 礼子  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 藤田 都志行

(56)参考文献 特開2004-109311(JP,A)  
特開2003-73471(JP,A)  
特開2002-327058(JP,A)  
特開2003-295195(JP,A)  
特開2002-303870(JP,A)  
特開2003-15135(JP,A)  
特開平9-272740(JP,A)

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