

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4978433号
(P4978433)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int. Cl.	F I
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 520
CO8G 73/10 (2006.01)	GO2F 1/1337 525
CO8G 59/32 (2006.01)	CO8G 73/10
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8G 59/32
CO8L 79/08 (2006.01)	CO8L 63/00
	A
	請求項の数 7 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-289390 (P2007-289390)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成19年11月7日(2007.11.7)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2008-139862 (P2008-139862A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成20年6月19日(2008.6.19)	(74) 代理人	100080609
審査請求日	平成22年7月1日(2010.7.1)		弁理士 大島 正幸
(31) 優先権主張番号	特願2006-303297 (P2006-303297)	(74) 代理人	100122404
(32) 優先日	平成18年11月8日(2006.11.8)		弁理士 勝又 秀夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100109287
			弁理士 白石 泰三
		(72) 発明者	安田 博幸
			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	林 英治
			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

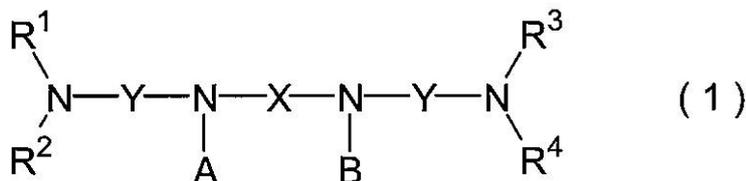
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

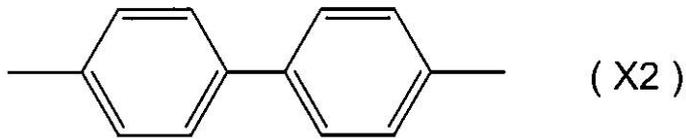
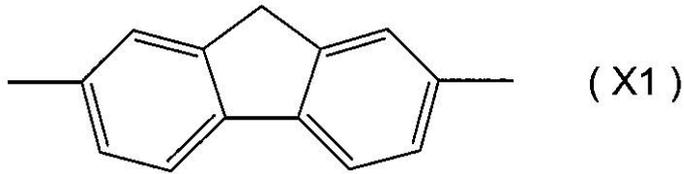
下記一般式(1)

【化1】



(式中、AおよびBはそれぞれ独立に水素原子またはグリシジル基であり、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子またはグリシジル基であり、Xは下記式(X1)または(X2)

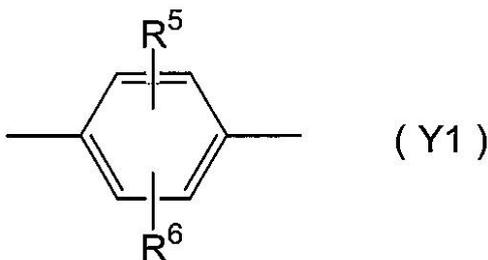
【化2】



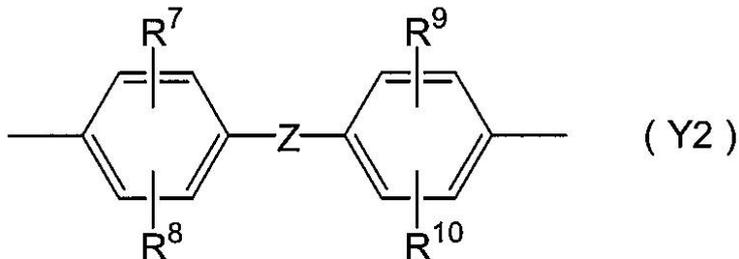
10

で表される2価の基であり、Yは下記式(Y1)、(Y2)または(Y3)

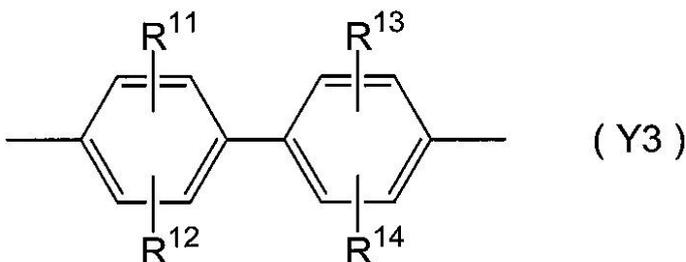
【化3】



20



30



(式中、 $R^5 \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシル基または含フッ素アルキル基であり、Zは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または $-C(CF_3)_2-$ で表される2価の基である。)

40

で表される2価の基である。)

で表される化合物を含有することを特徴とする液晶配向剤。

【請求項2】

式(1)において、Yが上記式(Y1)または(Y2)で表される2価の基である、請求項1に記載の液晶配向剤。

【請求項3】

式(1)において、AおよびBが水素原子であり、 $R^1 \sim R^4$ がそれぞれ独立に水素原子またはグリシジル基であり、ただし $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも1つはグリシジル基

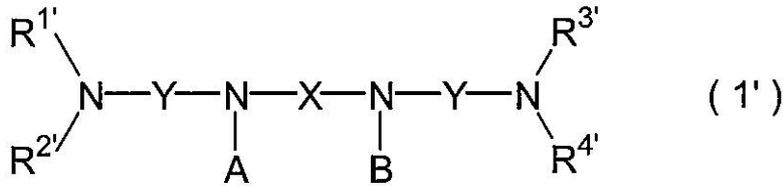
50

である、請求項 1 または 2 に記載の液晶配向剤。

【請求項 4】

下記一般式 (1')

【化 4】



10

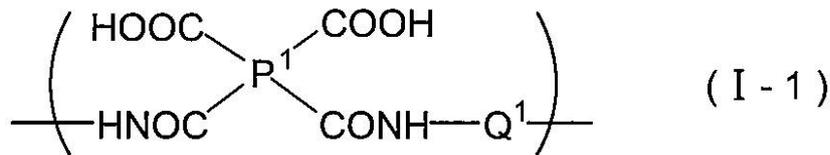
(式中、A、B、XおよびYは上記一般式(1)と同じであり、R^{1'} ~ R^{4'}は水素原子である。)

で表される化合物と、テトラカルボン酸二無水物との反応により得られるポリアミック酸を含有することを特徴とする液晶配向剤。

【請求項 5】

更に、下記式(I-1)

【化 5】

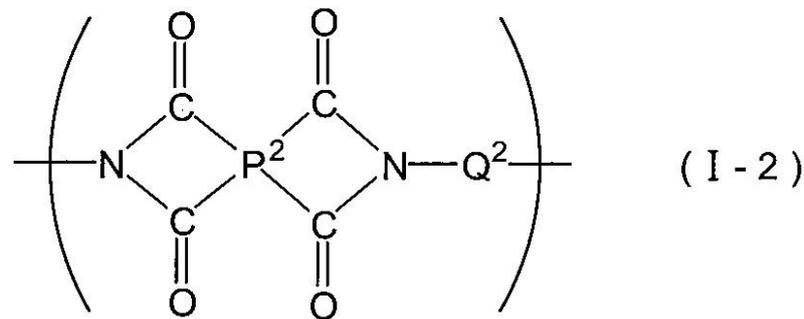


20

(式中、P¹は4価の有機基であり、そしてQ¹は2価の有機基である。)

で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸および下記式(I-2)

【化 6】



30

(式中、P²は4価の有機基であり、そしてQ²は2価の有機基である。)

で表される繰り返し単位を有するポリイミドからなる群から選択される少なくとも1種を含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項 6】

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および上記式(I-2)で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含有し、且つこれらポリアミック酸およびポリイミドが、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物およびジアミンから合成されたものである、請求項 5 に記載の液晶配向剤。

40

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備する

50

ことを特徴とする、液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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られ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、電気的特性が良好であり、かつ印刷性の良好な液晶配向膜を与える液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、液晶表示素子としては、透明導電膜が設けられている基板表面にポリアミック酸、ポリイミドなどからなる液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その2枚を対向配置してその間隙内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、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°捻れるようにした、いわゆる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。また、TN型液晶表示素子に比してコントラストが高く、その視角依存性の少ないSTN (Super Twisted Nematic) 型液晶表示素子や、垂直配向型液晶表示素子が開発されている。STN型液晶表示素子は、ネマチック型液晶に光学活性物質であるカイラル剤をブレンドしたものを液晶として用い、液晶分子の長軸が基板間で180°以上にわたって連続的に捻れる状態となることにより生じる複屈折効果を利用するものである。

これらに対し、非特許文献1および特許文献1に記載されているように、透明導電膜上に突起を形成して液晶の配向方向を制御する、MVA (Multi-Domain Vertical Alignment) 方式と呼ばれる垂直配向型液晶表示素子が提案されている。MVA方式の液晶表示素子は、視野角、コントラストなどに優れ、液晶配向膜の形成においてラビング処理を行わなくて良いなど、製造工程の面でも優れている。TN、STN、MVA方式に好適な液晶配向膜としては、液晶表示素子の残像消去時間が短いなどの性能が要求されている。また、それら液晶配向膜の形成に用いられる配向剤としては、オフセット印刷において優れた印刷性が要求される。

【非特許文献1】“液晶” Vol. 3 No. 2 117 (1999年)

【特許文献1】特開平11-258605号公報

【特許文献2】特開平6-222366号公報

【特許文献3】特開平6-281937号公報

【特許文献4】特開平5-107544号公報

【非特許文献2】K. Hasegawa, Polymer Journal, Vol. 31, No. 2, 206 (1999)

【特許文献5】特開2000-44683号公報

【特許文献6】国際公開第2002/100949号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、電圧保持率を維持しつつ、かつ蓄積電荷を低減させ、さらに優れた印刷性を備えた液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子を提供することである。

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。

【課題を解決するための手段】

【0004】

下記一般式(1)

【0005】

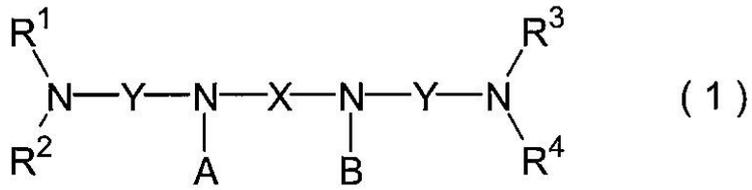
10

20

30

40

【化1】

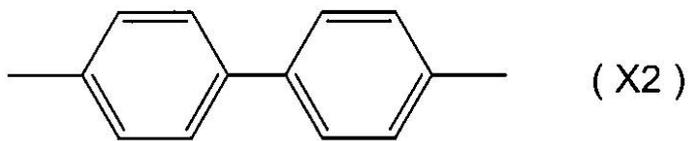
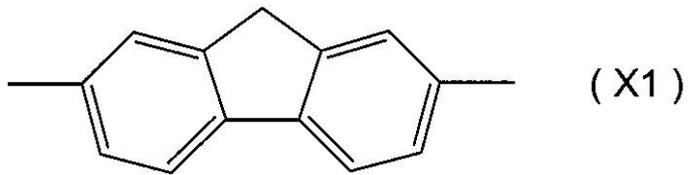


【0006】

(式中、AおよびBはそれぞれ独立に水素原子またはグリシジル基であり、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子またはグリシジル基であり、Xは下記式(X1)または(X2)

【0007】

【化2】

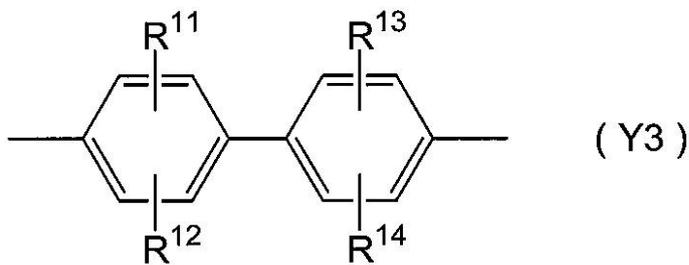
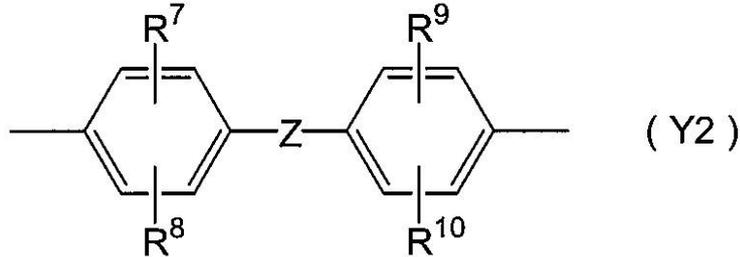
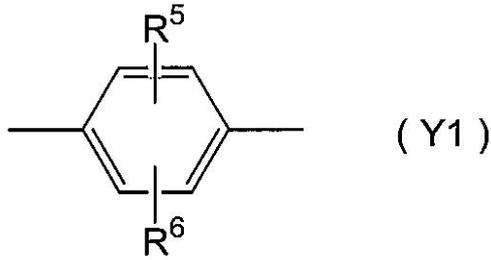


【0008】

で表される2価の基であり、Yは下記式(Y1)、(Y2)または(Y3)

【0009】

【化3】



10

20

【0010】

(式中、 $R^5 \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシル基または含フッ素アルキル基であり、Zは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または $-C(CF_3)_2-$ で表される2価の基である。)

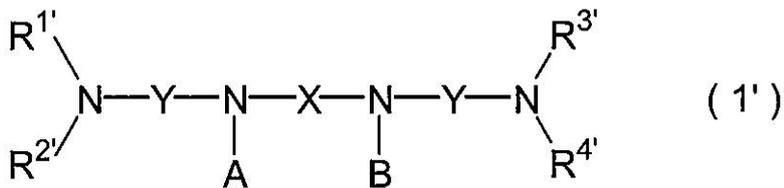
で表される2価の基である。)

で表される化合物を含有する液晶配向剤(以下、「第一の液晶配向剤」という。)によって達成される。

本発明の上記目的は第二に、下記一般式(1')

【0011】

【化4】



30

40

【0012】

(式中、A、B、XおよびYは上記一般式(1)と同じであり、 $R^{1'} \sim R^{4'}$ は水素原子である。)

で表される化合物と、テトラカルボン酸二無水物との反応により得られるポリアミック酸を含有する液晶配向剤(以下、「第二の液晶配向剤」という。)によって達成される。

本発明の上記課題は第三に、上記いずれかの液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備する液晶表示素子によって達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0013】

本発明の第一の液晶配向剤は、上記式(1)で表される化合物を含有する。

上記式(Y1)~(Y3)中、 $R^5 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシル基または含フッ素アルキル基である。

上記アルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、2-メチル-プロピル基、3-メチル-プロピル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などを挙げる事ができる。

上記アルコキシル基としては、炭素数1~6のアルコキシル基が好ましく、その具体例としては、メトキシル基、エトキシル基、*n*-プロポキシル基、イソプロポキシル基、*n*-ブトキシル基、2-メチル-プロポキシル基、3-メチル-プロポキシル基、*n*-ペントキシル基、*n*-ヘキシロキシル基などを挙げる事ができる。

上記の含フッ素アルキル基としては、 $-CF_3$ 基、 $-CH_2CF_3$ 基、 $-CF_2CF_3$ 基などを挙げる事ができる。

上記式中の $R^5 \sim R^{14}$ としては、水素原子、メチル基、エチル基または $-CF_3$ 基が好ましい。

また、上記式(Y2)中のZは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または $-C(CF_3)_2-$ で表される2価の基であるが、これらのうち、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または $-C(CF_3)_2-$ が好ましい。

【0014】

上記式(1)において、A、B、X、Yおよび $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ好ましいものの任意の組合せとすることができる。

上記式(1)で表される化合物のうち、特に好ましいものとして下記(A)または(B)の化合物を挙げる事ができる。

(A)上記式(1)において、Yが上記式(Y1)または(Y2)で表される2価の基である化合物。

(B)上記式(1)において、AおよびBが水素原子であり、 $R^1 \sim R^4$ がそれぞれ独立に水素原子またはグリシジル基であり、ただし、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも1つはグリシジル基である化合物。

上記式(1)で表される好ましい具体的な化合物としては、以下のものが挙げられる。

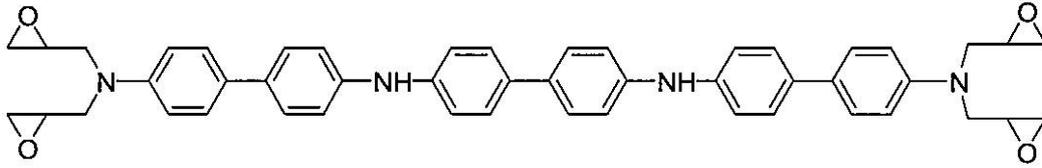
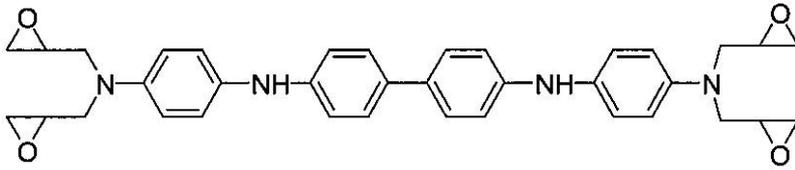
【0015】

10

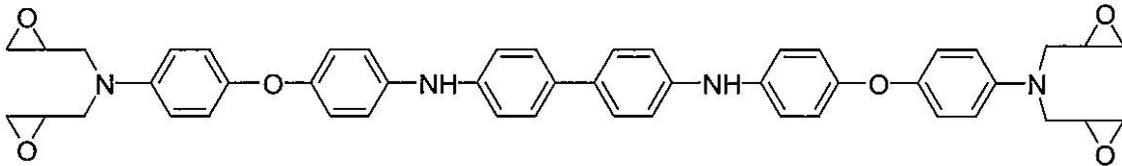
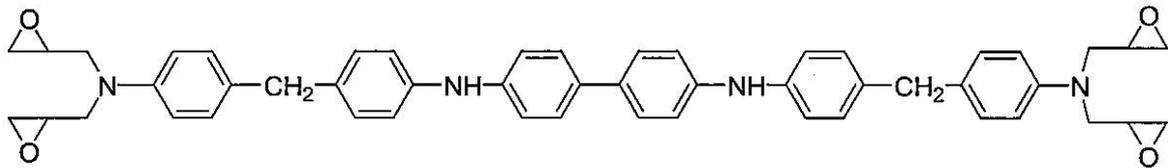
20

30

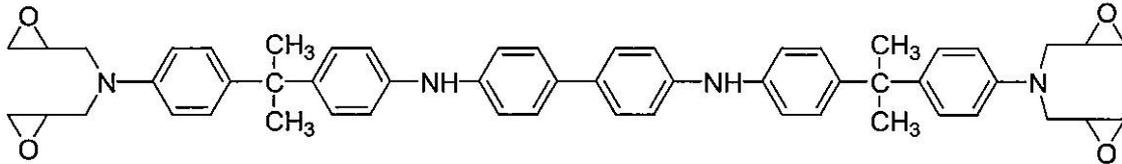
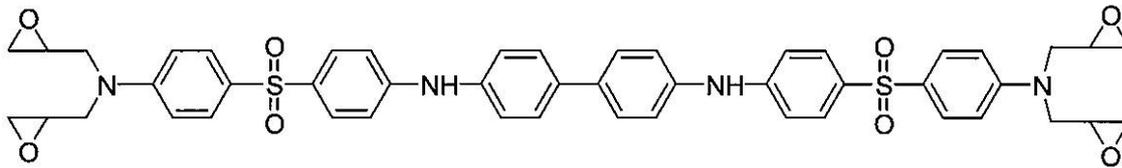
【化5】



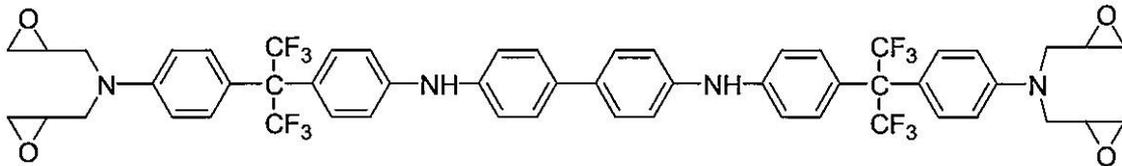
10



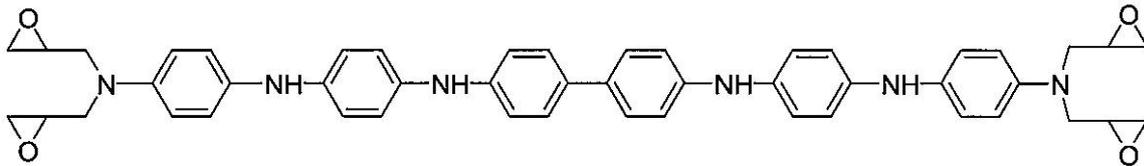
20



30

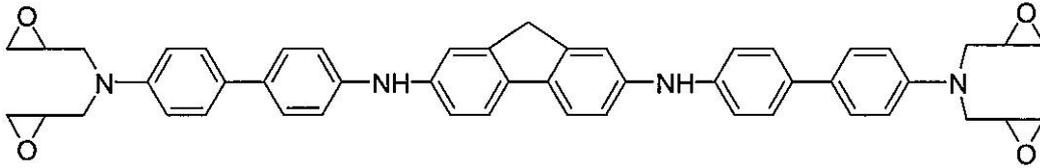
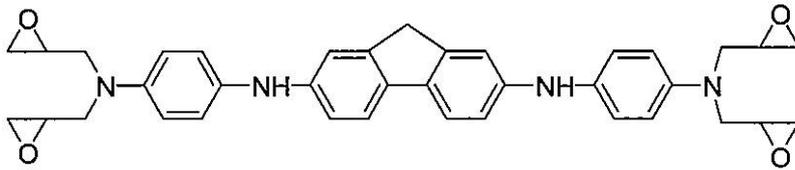


40

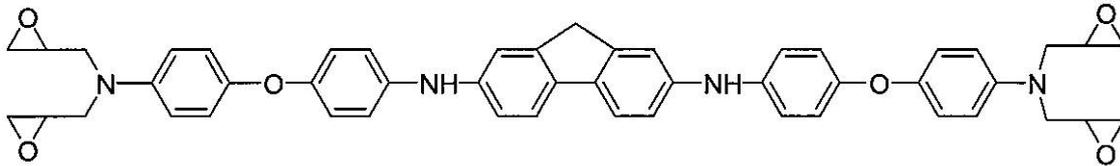
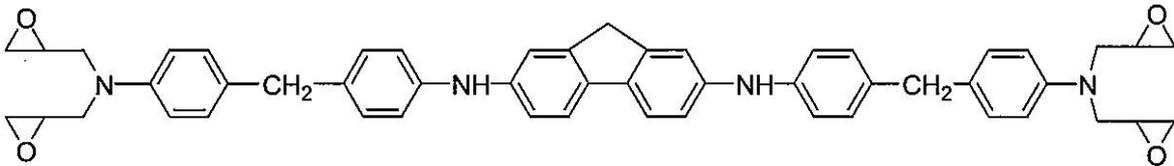


【0016】

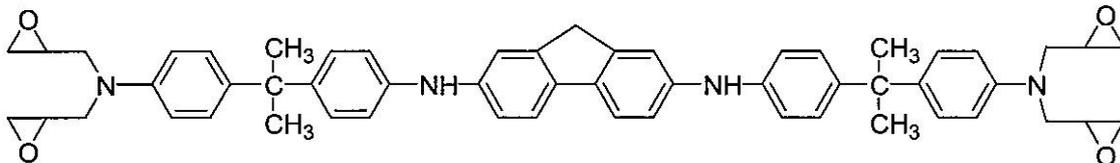
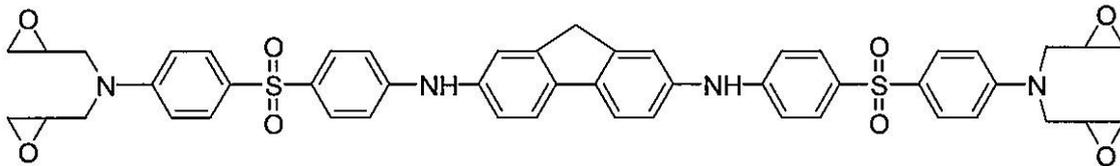
【化6】



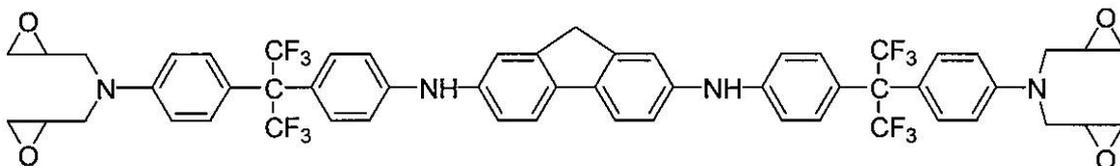
10



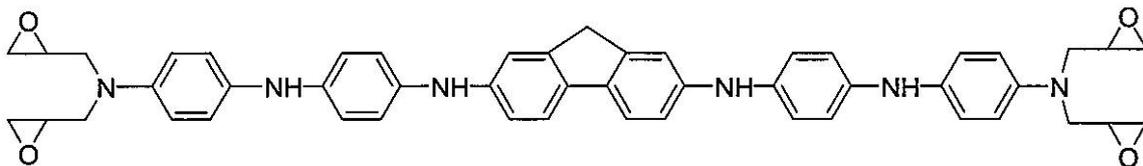
20



30



40



【0017】

本発明の第二の液晶配向剤は、上記式(1')で表される化合物と、テトラカルボン酸二無水物との反応により得られるポリアミック酸を含有する。上記式(1')で表される化合物のうち、特に好ましいものとして下記(A')ないし(B')の化合物を挙げることができる。

50

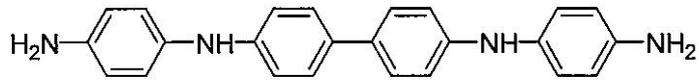
(A') 上記式(1')において、Yが上記式(Y1)または(Y2)で表される2価の基である化合物。

(B') 上記式(1')において、AおよびBが水素原子である化合物。

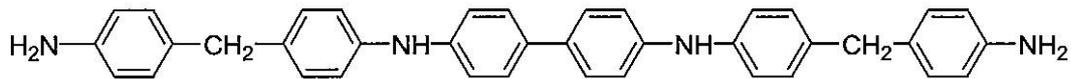
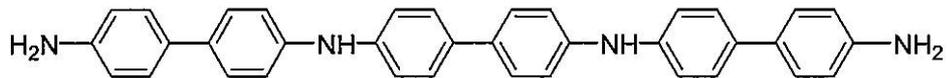
上記式(1')で表される好ましい具体的な化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0018】

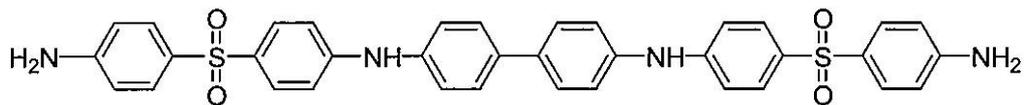
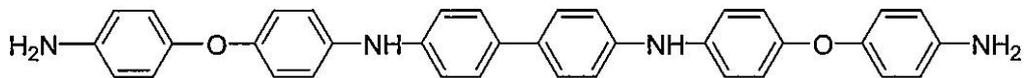
【化7】



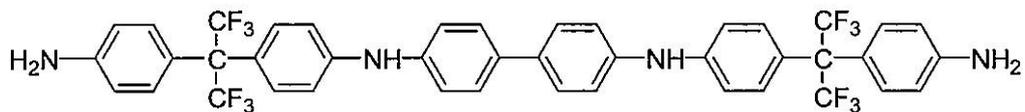
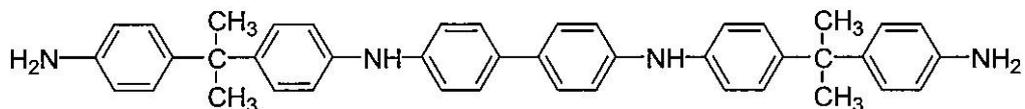
10



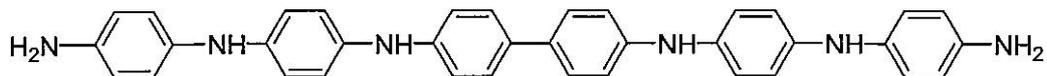
20



30

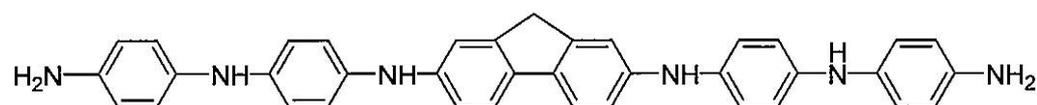
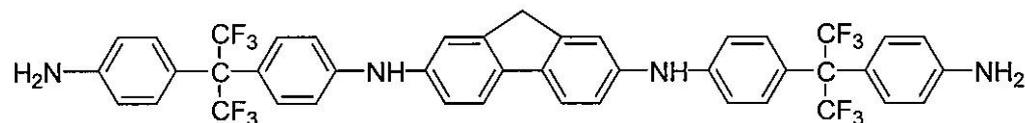
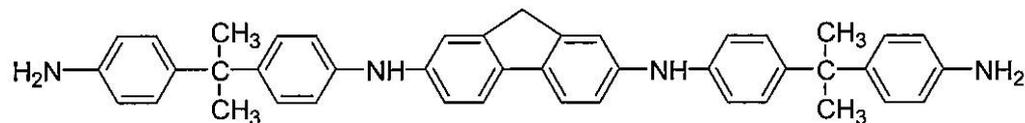
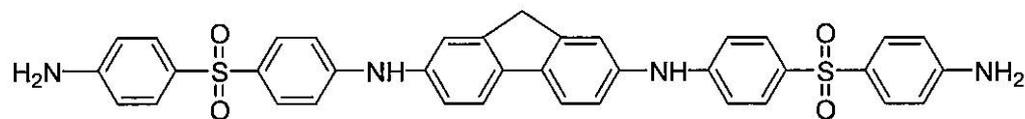
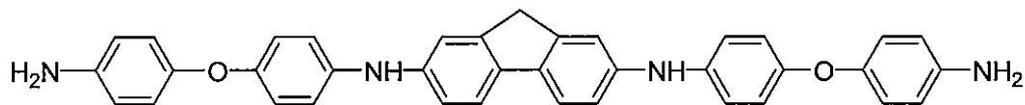
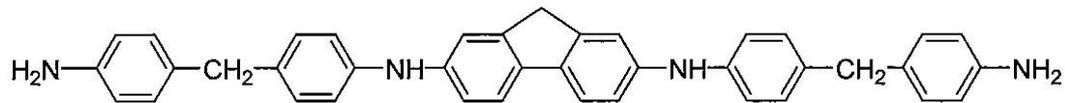
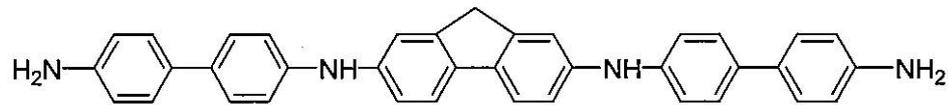
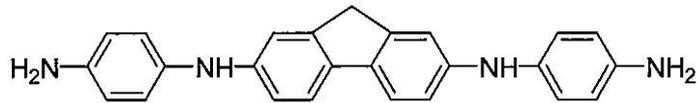


40



【0019】

【化 8】



【 0 0 2 0 】

上記式(1')で表される化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応によりポリアミック酸を合成するに際して使用することのでき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, 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)、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロ

10

20

30

40

50

- 3 - フラニル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシ - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - 二無水物、4, 9 - ジオキサトリシクロ[5.3.1.0^{2.6}]ウンデカン - 3, 5, 8, 10 - テトラオン、ピロメリット酸二無水物などを挙げることができる。これら酸無水物は1種のみを用いてのよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】

上記式(1')で表される化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応によりポリアミック酸を合成するに際しては、上記式(1')で表される化合物とともに他のジアミンを併用してもよい。ここで使用できる他のジアミンの好ましいものとしては、例えばp-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノフルオレン、9, 9'-ジメチル-2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、3, 6-ジアミノアクリジン、3, 6-ジアミノカルバゾール、N-メチル-3, 6-ジアミノカルバゾール、N-エチル-3, 6-ジアミノカルバゾール、N-フェニル-3, 6-ジアミノカルバゾール、N, N'-ジ(4-アミノフェニル)-ベンジジン、N, N'-ジ(4-アミノフェニル)-N, N'-ジメチル-ベンジジンなどを挙げることができる。これら他のジアミンは1種のみを用いることができ、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0022】

上記式(1')で表される化合物とともに他のジアミンを併用する場合、他のジアミンの使用量としては、上記式(1')で表される化合物と他のジアミンとの合計量に対して50重量%以下であることが好ましい。

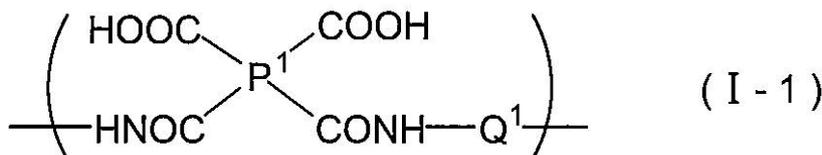
上記式(1')で表される化合物とテトラカルボン酸二無水物とからのポリアミック酸の合成は、本発明の液晶配向剤の任意添加成分のひとつであるポリアミック酸の合成法として後述する方法と同様にして行うことができる。

【0023】

本発明の液晶配向剤は、上記式(1)で表される化合物、または上記式(1')で表される化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応により得られるポリアミック酸を必須成分として含有するが、その他に、下記式(I-1)

【0024】

【化9】



【0025】

(式中、P¹は4価の有機基であり、そしてQ¹は2価の有機基である。)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸および下記式(I-2)

【0026】

10

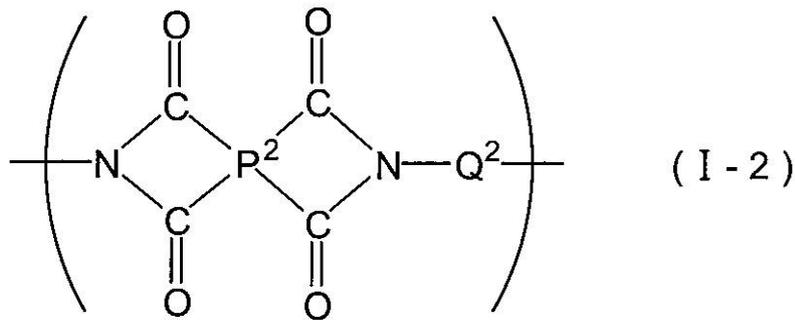
20

30

40

50

【化10】



10

【0027】

(式中、 P^2 は4価の有機基であり、そして Q^2 は2価の有機基である。) で表される繰り返し単位を有するポリイミドからなる群から選択される少なくとも1種、接着性向上剤などを含有することができる。

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は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により合成することができ、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は、上記式(I-1)において P^1 が P^2 であり、 Q^1 が Q^2 である繰り返し単位を有するポリアミック酸を脱水閉環することにより得ることができる。

20

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の合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば脂環式テトラカルボン酸二無水物、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。

【0028】

上記脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、例えば1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジクロロ-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、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(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、

30

40

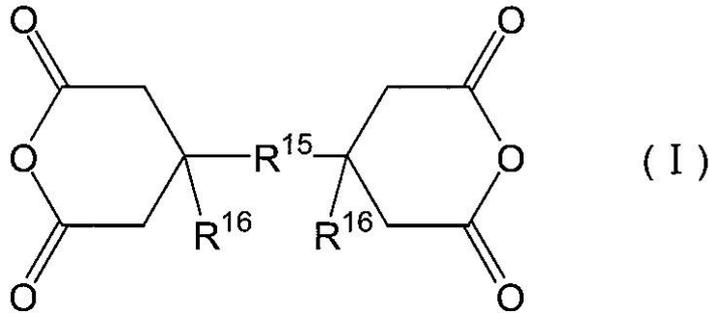
50

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、ピシクロ[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 - オキサピシクロ[3.2.1] オクタン - 2, 4 - ジオン - 6 - スピロ - 3' - (テトラヒドロフラン - 2', 5' - ジオン)、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシ - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - 二無水物、4, 9 - ジオキサトリシクロ[5.3.1.0^{2,6}] ウンデカン - 3, 5, 8, 10 - テトラオン、下記式 (I) および (II)

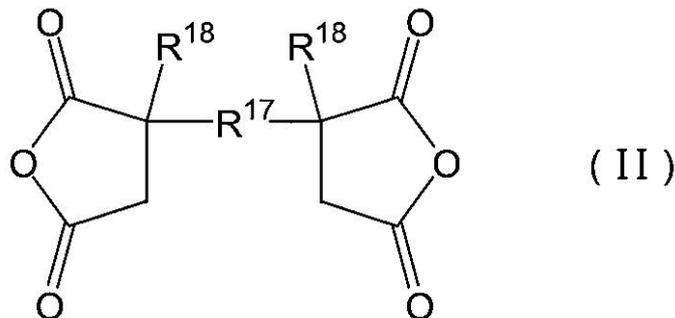
【0029】

【化11】

10



20



30

【0030】

(式中、R¹⁵ および R¹⁷ は芳香環を有する 2 価の有機基であり、R¹⁶ および R¹⁸ は水素原子またはアルキル基であり、複数存在する R¹⁶ および R¹⁸ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

で表される化合物などを挙げるができる。

上記脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物などを挙げるができる。

【0031】

上記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、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

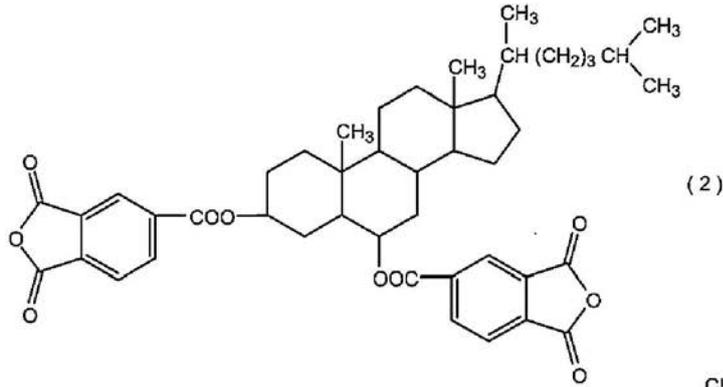
40

50

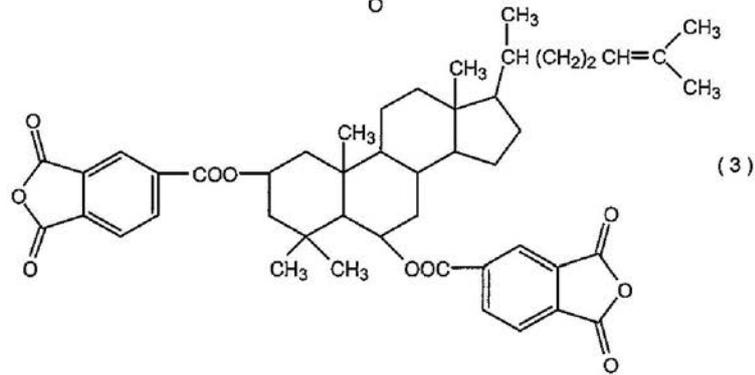
テトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール - ビス(アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコール - ビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 4 - ブタンジオール - ビス(アンヒドロトリメリテート)、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(2) ~ (5)

【0032】

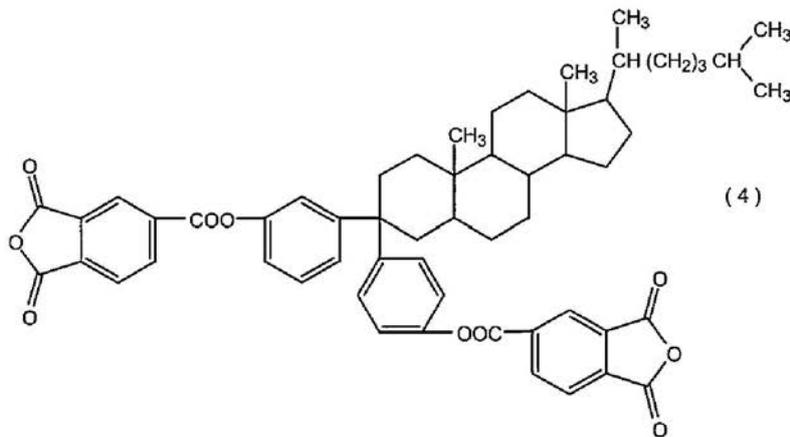
【化 1 2】



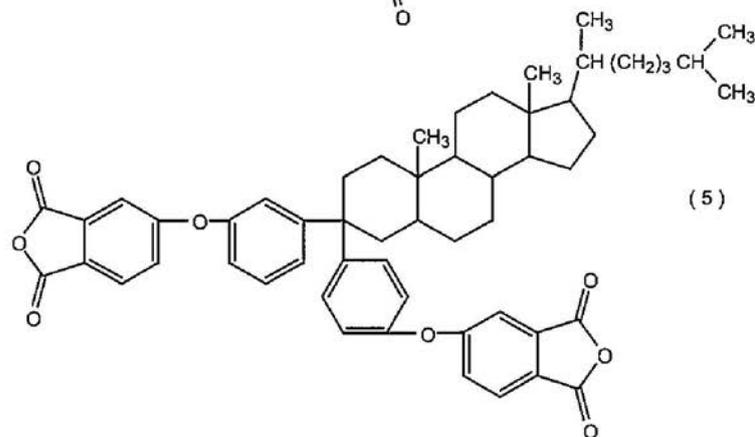
10



20



30



40

【 0 0 3 3 】

で表される化合物などを挙げるができる。

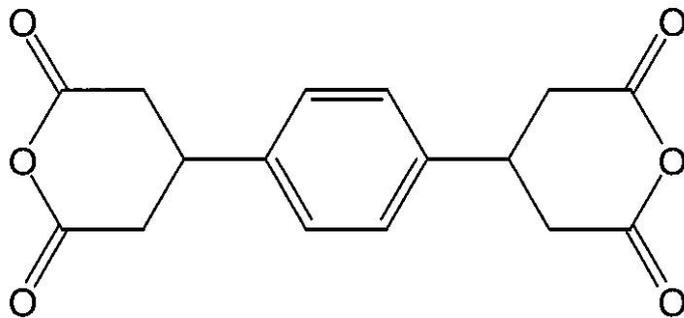
上記テトラカルボン酸二無水物のうち、脂環式テトラカルボン酸二無水物としては 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5 -

50

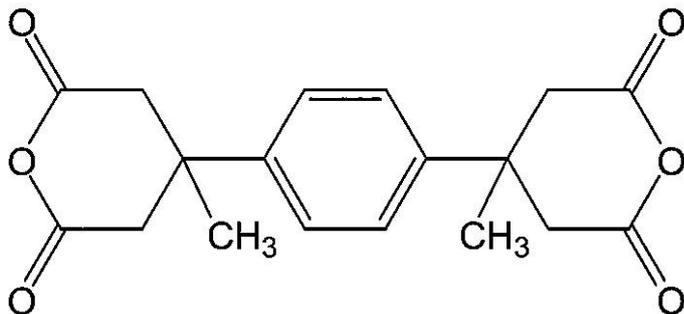
(2,5-ジオキソテトラヒドロフラル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、シス-3,7-ジブチルシクロオクタ-1,5-ジエン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボニル-2-カルボキシノルボルナン-2:3,5:6-ジ無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-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、ピシクロ[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-オキサピシクロ[3.2.1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン)、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,5,6-トリカルボキシ-2-カルボキシノルボルナン-2:3,5:6-二無水物、4,9-ジオキサトリシクロ[5.3.1.0^{2,6}]ウンデカン-3,5,8,10-テトラオン、上記式(I)で表される化合物のうち下記式(6)~(8)

【0034】

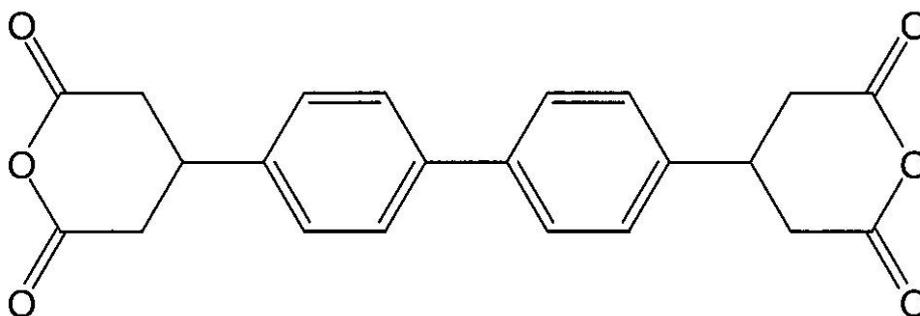
【化13】



(6)



(7)



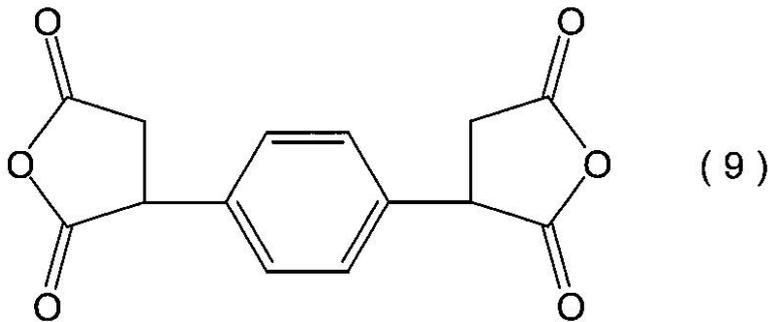
(8)

【0035】

で表される化合物または上記式(II)で表される化合物のうち下記式(9)

【 0 0 3 6 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 3 7 】

で表される化合物が、良好な液晶配向性を発現させることができる観点から好ましく、特に好ましいものとして、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、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, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、3 - オキサビシクロ [3 . 2 . 1] オクタン - 2, 4 - ジオン - 6 - スピロ - 3 ' - (テトラヒドロフラン - 2 ' , 5 ' - ジオン)、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシ - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - 二無水物、4, 9 - ジオキサトリシクロ [5 . 3 . 1 . 0² . 6] ウンデカン - 3, 5, 8, 10 - テトラオンおよび上記式 (6) で表される化合物を挙げることができ、とりわけ 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物が好ましい。

20

【 0 0 3 8 】

また、脂肪族テトラカルボン酸二無水物および芳香族テトラカルボン酸二無水物のうちの好ましいものとしては、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、2, 2 ' , 3, 3 ' - ビフェニル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を挙げることができる。

30

これらテトラカルボン酸二無水物は一種のみを使用してもよく、二種以上を混合して用いてもよい。一種のみを用いる場合は、脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましく、二種以上を混合して用いる場合には、脂環式テトラカルボン酸二無水物の使用量が全テトラカルボン酸二無水物の使用量に対して 50 モル% 以上であることが好ましい。

40

【 0 0 3 9 】

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の合成に用いられるジアミンとしては、例えば芳香族ジアミン、脂肪族または脂環式ジアミン、分子内に 2 つの 1 級アミノ基および該 1 級アミノ基に含まれる以外の窒素原子を有するジアミン、ジアミノオルガノシロキサンなどを挙げることができる。

上記芳香族ジアミンとしては、例えば p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、4, 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4 ' - ジアミノジフェニルエタン、4, 4 ' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4 ' - ジアミノジフェニルスルホン、2, 2 ' - ジメチル - 4, 4 ' - ジアミノビフェニル、3, 3 ' - ジメチル - 4, 4 ' - ジアミ

50

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' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジトリフルオロメチル - 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 - ジメチル - 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を挙げる事ができる。

10

20

【0040】

上記脂肪族または脂環式ジアミンとしては、例えば1, 1 - メタキシリレンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、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、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)などを挙げる事ができる。

30

【0041】

上記分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基に含まれる以外の窒素原子を有するジアミンとしては、例えば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、3, 6 - ジアミノカルバゾール、N - メチル - 3, 6 - ジアミノカルバゾール、N - エチル - 3, 6 - ジアミノカルバゾール、N - フェニル - 3, 6 - ジアミノカルバゾール、N, N' - ジ(4 - アミノフェニル) - ベンジジン、N, N' - ジ(4 - アミノフェニル) - N, N' - ジメチル - ベンジジンなどを挙げる事ができる。

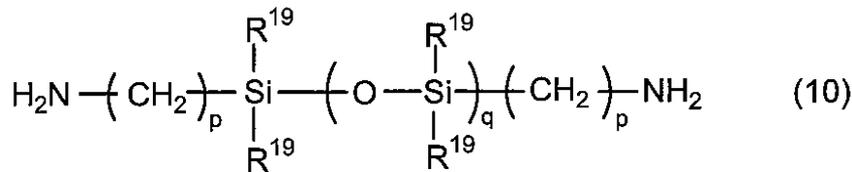
40

50

さらに、上記ジアミノオルガノシロキサンとしては、下記式(10)

【0042】

【化15】



【0043】

(式中、 R^{19} は炭素数1~12の炭化水素基を示し、複数存在する R^{19} 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。)で表される化合物などを挙げることができる。

これらのジアミンは、1種のみを使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0044】

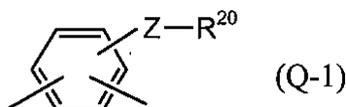
これらジアミンのうち、 p -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ジメチル-2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-(p -フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、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-シクロヘキサレンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、3,6-ジアミノアクリジン、3,6-ジアミノカルバゾール、 N -メチル-3,6-ジアミノカルバゾール、 N -エチル-3,6-ジアミノカルバゾール、 N -フェニル-3,6-ジアミノカルバゾール、 N , N' -ジ(4-アミノフェニル)-ベンジジン、 N , N' -ジ(4-アミノフェニル)- N , N' -ジメチル-ベンジジンが好ましい。

【0045】

本発明の液晶配向剤にプレチルト角発現性を付与する場合には、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の合成に用いるジアミンの一部または全部を下記式(Q-1)

【0046】

【化16】



【0047】

(式中、 Z 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、 R^{20} は炭素数10~20のアルキル基、炭素数4~40の脂環式骨格を有する1価の有機基または炭素数6~20のフッ素原子を有する1価の有機基である。)

または下記式(Q-2)

【0048】

10

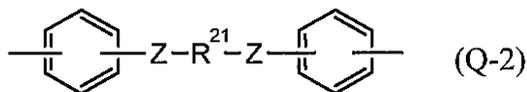
20

30

40

50

【化 17】



【0049】

(式中、Zは単結合、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-またはアリーレン基であり、R²¹は炭素数4～40の脂環式骨格を有する2価の有機基である。)

で表される構造を有するジアミン(以下、「特定ジアミン」という。)とすることが好ましい。これにより、上記式(I-1)における基Q¹および基Q²の一部または全部を上記式(Q-1)または(Q-2)で表される構造の基とすることができ、プレチルト角の発現に資する。

上記式(Q-1)において、R²⁰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。また、上記式(Q-1)におけるR²⁰および上記式(Q-2)におけるR²¹で表される炭素数4～40の脂環式骨格を有する有機基としては、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基である。上記脂環式骨格を有する有機基は、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子や、フルオロアルキル基、好ましくはトリフルオロメチル基で置換された基であってもよい。

【0050】

さらに、上記式(Q-1)におけるR²⁰で表される炭素数6～20のフッ素原子を有する基としては、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以上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以上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以上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トリフルオロメチル基などのフルオロアルキル基で置換した基が挙げられる。

また、上記式(Q-1)および上記式(Q-2)におけるZは、単結合、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-またはアリーレン基であり、アリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。

上記式(Q-1)で表される構造を有するジアミンの具体例としては、例えばドデカノキシ-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(11)～(15)

【0051】

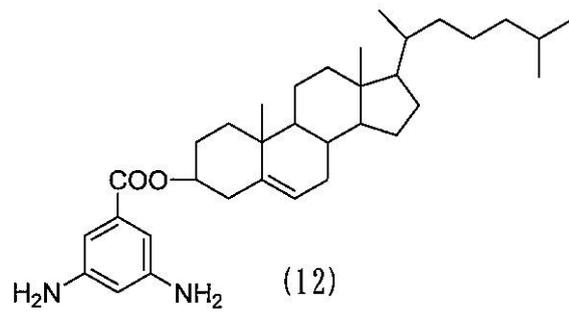
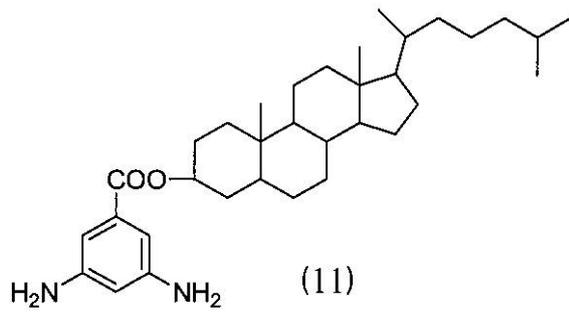
10

20

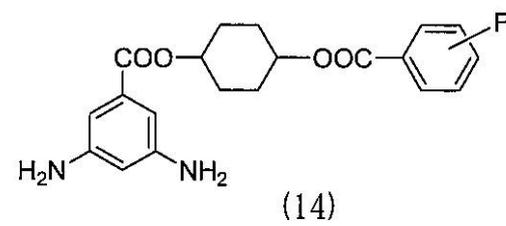
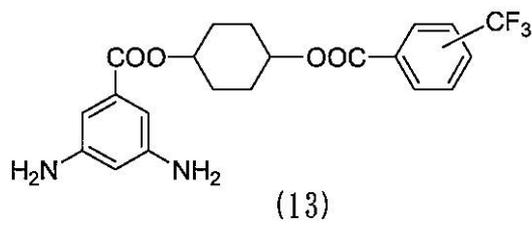
30

40

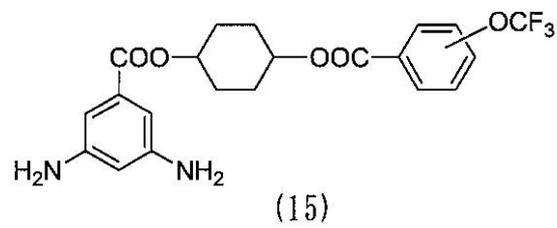
【化 1 8】



10



20



【 0 0 5 2】

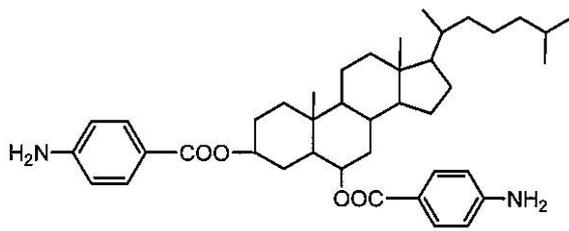
で表される化合物などを挙げることができる。

30

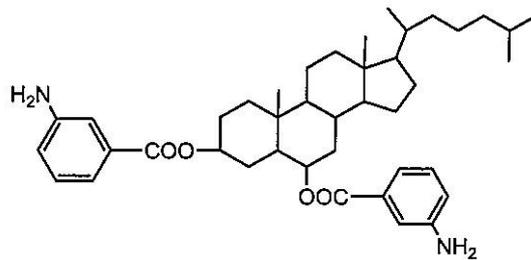
上記式 (Q - 2) で表される構造を有するジアミンの具体例としては、例えば下記式 (1 6) ~ (1 8)

【 0 0 5 3】

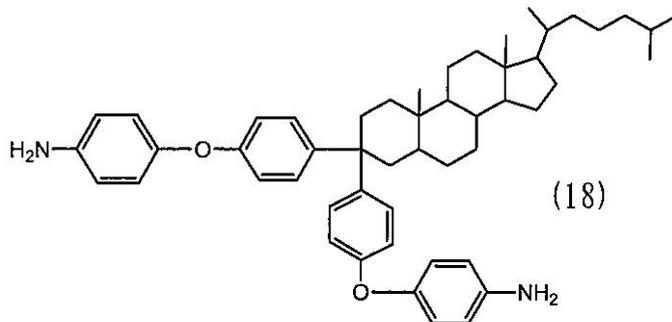
【化19】



(16)



(17)



(18)

【0054】

で表される化合物などを挙げることができる。これらの特定ジアミンは、1種のみを使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

これら特定ジアミンのうち、上記式(11)、(13)、(15)または(16)で表される化合物が好ましい。

特定ジアミンの全ジアミン量に対する使用割合は、発現させたいプレチルト角の大きさによっても異なるが、TN型、STN型液晶表示素子の場合には0~5モル%、垂直配向型液晶表示素子の場合には5~100モル%が好ましい。

【0055】

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の合成に供される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。

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、好ましくは10分~50時間、より好ましくは30分~30時間行われる。

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1-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、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ヘキシルオキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドなどのアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を例示することができる。

有機溶媒の使用量()は、通常、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量()が、反応溶液の全量(+)に対して0.1~30重量%になるような量であることが好ましい。

【0056】

上記の如き有機溶媒の一部を、ポリアミック酸の貧溶媒であるアルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、炭化水素などを、生成するポリアミック酸が析

10

20

30

40

50

出しないう範囲で置き換えることができる。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、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、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテルなどを挙げることができる。

10

ここで使用することができる貧溶媒の量としては、全溶媒中の好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。

20

【0057】

以上のようにして、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。この反応溶液はそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、または単離したポリアミック酸を精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。ポリアミック酸の単離は、上記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方法、あるいは、反応溶液をエバポレーターで減圧留去する方法により行うことができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解し、次いで貧溶媒で析出させる方法、あるいは、エバポレーターで減圧留去する工程を1回または数回行う方法により、ポリアミック酸を精製することができる。

30

【0058】

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は、上記式(I-1)において P^1 が P^2 であり、 Q^1 が Q^2 である繰り返し単位を有するポリアミック酸を脱水閉環することにより得ることができる。

脱水閉環にあたっては、アミック酸構造の全部を脱水閉環してイミド環としてもよく、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環してアミック酸構造とイミド環構造とが共存する重合体としてもよい。本発明に用いることのできるポリイミドとしては、アミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合(以下、「イミド化率」という。)が、好ましくは40モル%以上、より好ましくは50モル%以上である。イミド化率が40モル%以上の重合体を用いることによって、残像消去時間の短い液晶配向膜が形成可能な液晶配向剤が得られる。イミド化率は、ポリイミドを好ましくは室温で減圧乾燥した後、適当な重水素化溶媒(例えば重水素化ジメチルスルホキシド)に溶解し、テトラメチルシランを基準物質として室温で $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果から、下記数式(i)で示される式により求めることができる。

40

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

A^1 : 化学シフト10ppm付近に現れるNH基のプロトン由来のピーク面積

A^2 : 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

【0059】

50

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。

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ポリイミドの分子量が低下することがある。反応時間は、好ましくは10分~5時間であり、より好ましくは30分~3時間である。

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の場合、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。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。反応時間は、好ましくは30分~10時間であり、より好ましくは1時間~7時間である。

このようにしてポリイミドを含有する反応溶液が得られる。この反応溶液は、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除いたうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミドを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、又は単離したポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除くには、例えば溶媒置換などの方法を適用することができる。ポリイミドの単離、精製は、ポリアミック酸の単離、精製方法と同様の操作を行うことにより行うことができる。

【0060】

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または上記式(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。この末端修飾型のポリアミック酸またはポリイミド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ポリアミック酸またはポリイミドは、ポリアミック酸を合成する際に、酸無水物、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。

【0061】

以上のようにして得られる上記式(I-1)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸または上記式(I-2)で表される繰り返し単位を有するポリイミドは、濃度10重量%の溶液としたときに、20~800mPa・sの溶液粘度を持つものであることが好ましく、30~500mPa・sの溶液粘度を持つものであることがより好ましい。

上記重合体の溶液粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) は、当該重合体の良溶媒を用い、10重量%の濃度とした重合体溶液についてE型回転粘度計を用いて25 で測定した値である。

【0062】

本発明の液晶配向剤が上記式 (I - 1) で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸または上記式 (I - 2) で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含有するものである場合、その使用割合は、第一の液晶配向剤にあっては上記式 (1) で表される化合物1重量部に対して、好ましくは1,000重量部以下であり、より好ましくは10~500重量部である。一方、第二の液晶配向剤にあっては上記一般式 (1') で表される化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応により得られるポリアミック酸1重量部に対して、好ましくは100重量部以下であり、より好ましくは5~80重量部である。

10

【0063】

本発明の液晶配向剤は、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および上記式 (I - 2) で表される繰り返し単位を有するポリイミドの双方を含有するものであることが好ましい。この場合、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および上記式 (I - 2) で表される繰り返し単位を有するポリイミドの合計の使用量が上記範囲内であることが好ましい。また、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および上記式 (I - 2) で表される繰り返し単位を有するポリイミドの使用割合としては、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合計量に対する上記式 (I - 1) で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸の使用量として、好ましくは50~95重量%であり、より好ましくは55~90重量%である。

20

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および上記式 (I - 2) で表される繰り返し単位を有するポリイミドは、ともに2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物およびジアミンから合成されたものであることが好ましい。この場合において、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物の使用量は、全テトラカルボン酸二無水物の使用量に対して50モル%以上であることが好ましい。

【0064】

上記接着性向上剤としては、例えば官能性シラン含有化合物、式 (1) または式 (1')

30

で表される化合物以外のエポキシ化合物などを挙げることができる。
上記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。

40

式 (1) または式 (1') で表される化合物以外の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

50

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romoneopen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、N,N-ジグリシジル-ベンジルアミン、N,N-ジグリシジル-アミノメチルシクロヘキサン、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ができる。

上記の如き接着性向上剤の使用割合は、第一の液晶配向剤にあつては上記式(1)で表される化合物100重量部に対して、好ましくは40重量部以下であり、より好ましくは0.1~30重量部である。一方、第二の液晶配向剤にあつては上記一般式(1')で表される化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応により得られるポリアミク酸100重量部に対して、好ましくは30重量部以下であり、より好ましくは0.1~25重量部である。

【0065】

本発明の液晶配向剤は、上記式(1)で表される化合物、または上記式(1')で表される化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応により得られるポリアミク酸、および任意的に添加されるその他の成分を好ましくは有機溶媒中に溶解して調製される。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。

本発明の液晶配向剤に使用することのできる有機溶媒としては、例えば1-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 γ -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ート、エチルエトキシプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテル、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、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテル、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ヘキシルオキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドなどを挙げるができる。これらの内、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ヘキシルオキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドが良好な印刷性を示すことから特に好ましい。

【0066】

本発明の液晶配向剤における固形分濃度(液晶配向剤の全成分から溶媒を除いた重量を、液晶配向剤の総重量で除した値。)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。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場合がある。

特に好ましい固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する際に用いる方法によって異なる。例えばスピンナー法による場合には固形分濃度は1.5~4.5重量%の範囲にあることが特に好ましい。印刷法による場合には、固形分濃度を3~9重量%の範囲とし、それにより溶液粘度を12~50mPa·sの範囲とするのが特に好ましい。インク

10

20

30

40

50

ジェット法による場合には、固形分濃度を1～5重量%の範囲とし、それにより溶液粘度を3～15 mPa・sの範囲とするのが特に好ましい。

【0067】

本発明の液晶表示素子は、本発明の液晶配向剤から形成された配向膜を具備する。

本発明の液晶表示素子は、例えば次のような方法によって製造することができる。

(1) パターニングされた透明導電膜が設けられている基板の一面に、本発明の液晶配向剤をオフセット印刷法、スピンコート法、あるいはインクジェット印刷法により塗布し、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、ポリ(脂環式オレフィン)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_2)からなるNESEA膜(米国PPG社登録商標)、酸化インジウム-酸化スズ($\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$)からなるITO膜などを用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法や予めマスクを用いる方法が用いられる。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、官能性シラン化合物、官能性チタン化合物などを予め塗布しておいてもよい。液晶配向剤塗布後、塗布した配向剤の液垂れ防止などの目的で、好ましくは予備加熱(プレバーク)が実施される。プレバーク温度は、好ましくは30～200であり、より好ましくは40～150であり、特に好ましくは40～100である。その後、溶剤を完全に除去することなどを目的として焼成(ポストバーク)工程が実施される。この焼成(ポストバーク)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。本発明の液晶配向剤は、このようにして塗布後に有機溶媒を除去することによって液晶配向膜となる塗膜を形成するが、本発明の液晶配向剤に含有される重合体がポリアミック酸またはイミド化率の低いポリイミドである場合には、さらに加熱することによって脱水閉環をさらに進行させ、よりイミド化された塗膜としてもよい。形成される塗膜の膜厚は、好ましくは0.001～1 μm であり、より好ましくは0.005～0.5 μm である。

【0068】

(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、塗膜に液晶分子の配向能が付与されて液晶配向膜となる。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、例えば特許文献2(特開平6-222366号公報)や特許文献3(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、あるいは特許文献4(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。

【0069】

(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それぞれの基板の他面側に、偏光板を、その偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜のラビング方向と一致または直交するように貼り合わせることにより、液晶表示素子が得られる。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。液晶としては、ネマティック型液晶およびスメクティック型液晶を挙げることができ、その中でもネマティック型液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フ

10

20

30

40

50

エ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、例えばコレステリクロライド、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。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。

10

【実施例】

【0070】

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

以下の実施例および比較例において、重合体溶液の溶液粘度の測定、液晶配向剤およびこれから得られた液晶配向膜の評価は、以下の方法によった。

[溶液粘度]

重合体溶液の溶液粘度は、各合成例に摘示した溶媒を用いて調製した濃度10重量%の重合体溶液につき、E型粘度計を用いて25において測定した。

[電圧保持率]

20

液晶表示素子に60において5V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。

[焼き付き試験]

図1のようなITO電極を持つセルを作製した。電極Aに直流電圧10.0V、電極Bに直流電圧0.5Vを室温にて24時間印加した。電圧を除去後、電極A、Bに直流電圧0.1~5.0Vを0.1V刻みに印加した。それぞれの電圧における電極A、Bの輝度差により焼き付き特性を判断した。輝度差が大きい場合、焼き付き特性が悪いと判断した。焼き付きが見られなかったものは「○」、焼き付きが発生していたものは「×」とした。

30

[印刷性評価]

片面全面にITO膜が形成された127mm(D)×127mm(W)×1.1mm(H)のガラス基板を用意し、このガラス基板に液晶配向膜塗布用印刷機(日本写真印刷(株)製、オングストローマーS-40L)を用いて各実施例または各比較例で得られた液晶配向剤を孔径0.2μmのマイクロフィルターで濾過した後、透明電極面に塗布した。80に設定したホットプレート密着式予備乾燥機で溶媒を除去し、200で60分間焼成してITO膜付きガラス基板上に液晶配向膜を形成した。得られた配向膜のムラを目視にて評価した。ムラの見られなかったものを「○」とした。

【0071】

合成例1

40

合成例1は、非特許文献2(K. Hasegawa, Polymer Journal, Vol. 31, No. 2, 206(1999))に準じて行った。

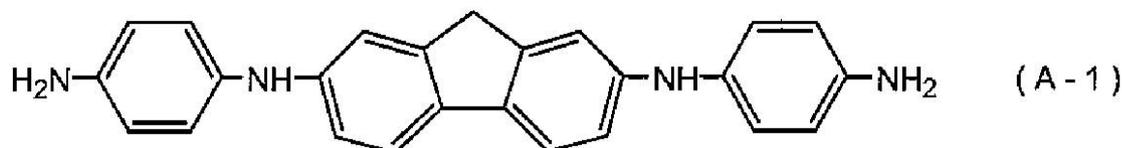
窒素雰囲気下中、300mL三口フラスコに2,7-ジブロモフルオレン3.24g(10mmol)およびパラフェニレンジアミン2.16g(20mmol)を入れ、これにトルエン80mLを加えて溶解した。次いでこの溶液に、ナトリウム-t-ブトキシド5.8g(60mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)-ジパラジウム(Pd₂(dba)₃)0.46g(0.5mmol)および2,2'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)-1,1'-ピナフチル(BINAP)0.93g(1.5mmol)を室温下で加えて溶解した。この溶液を窒素下100で16時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応混合物を室温に戻し、分液ロートを使って、アンモニア水とメタノールの混合溶

50

液（アンモニア水/メタノール = 1 / 4（体積比））2 Lで洗浄した。有機溶剤層を硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた粗生成物につき、シリカゲルカラムクロマトグラフにより精製を行うことにより、下記式（A - 1）

【0072】

【化20】



10

【0073】

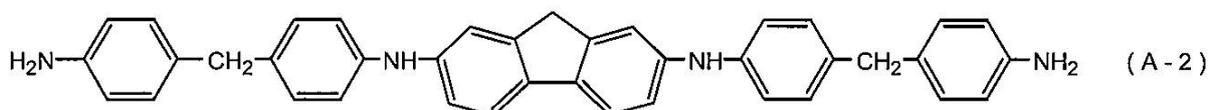
で表される化合物（以下、「特定化合物 A - 1」という。）2.2 gを得た。

合成例 2

合成例 1 において、パラフェニレンジアミン 2.16 g (20 mmol) の代わりに 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 3.97 g (20 mmol) を使用したほかは合成例 1 と同様にして実施し、下記式（A - 2）

【0074】

【化21】



20

【0075】

で表される化合物（以下、「特定化合物 A - 2」という。）2.4 gを得た。

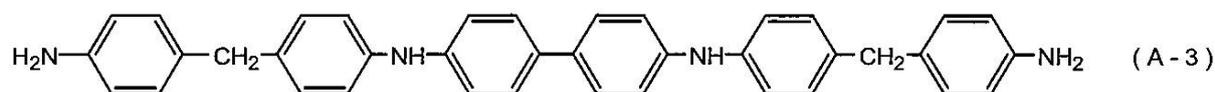
合成例 3

合成例 1 において、2,7-ジブロモフルオレン 3.24 g (10 mmol) の代わりに 4,4'-ジブロモビフェニル 3.12 g (10 mmol) を使用し、且つパラフェニレンジアミン 2.16 g (20 mmol) の代わりに 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 3.97 g (20 mmol) を使用したほかは合成例 1 と同様にして実施し、下記式（A - 3）

30

【0076】

【化22】



【0077】

で表される化合物（以下、「特定化合物 A - 3」という。）4.2 gを得た。

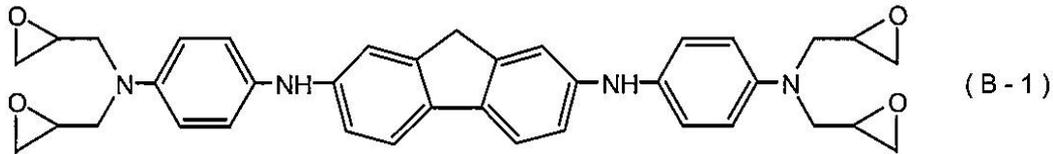
合成例 4

特定化合物 A - 1 を 0.63 g (1.66 mmol) およびエピクロロヒドリン 1.23 g (13.3 mmol) を、THF 10 mL および水 1.5 mL の混合溶媒に溶解し、80 にて 4 時間攪拌した。その後温度を 60 に下げ、50% NaOH 水溶液を 1 g 滴下した。引き続き 60 にて 4 時間攪拌した後、未反応のエピクロロヒドリンを減圧留去した。残留物をトルエン/水で分液洗浄し、次いで溶媒を留去することで下記式（B - 1）

40

【0078】

【化23】



【0079】

で表される化合物（以下、「特定化合物B-1」という。）を0.75g得た。

合成例5（特定化合物A-1を使ったポリアミック酸の合成1）

テトラカルボン酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物196g(1.0mol)およびジアミン化合物として合成例1と同様の方法により合成した特定化合物A-1の324g(1.0mol)を、N-メチル-2-ピロリドン470gおよびブチロラクトン4,200gからなる混合溶媒に溶解し、40℃で3時間反応させることにより、ポリアミック酸（これを「特定化合物C-1」とする。）を10重量%含有する溶液約5,000gを得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は160mPa・sであった。

合成例6（特定化合物A-1を使ったポリアミック酸の合成2）

テトラカルボン酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物98g(0.5mol)およびピロメリット酸109g(0.5mol)ならびにジアミン化合物として合成例1と同様の方法により合成した特定化合物A-1の324g(1.0mol)を、N-メチル-2-ピロリドン300gおよびブチロラクトン2,700gからなる混合溶媒に溶解し、40℃で3時間反応を行った。反応後、反応系にブチロラクトン1,770gを追加することにより、ポリアミック酸（これを以下「特定化合物C-2」とする。）を10重量%含有する溶液約5,100gを得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は125mPa・sであった。

合成例7（特定化合物A-3を使ったポリアミック酸の合成1）

テトラカルボン酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物196g(1.0mol)およびジアミン化合物として合成例3と同様の方法により合成した特定化合物A-3の547g(1.0mol)を、N-メチル-2-ピロリドン670gおよびブチロラクトン6,000gからなる混合溶媒に溶解し、40℃で3時間反応させることにより、ポリアミック酸（これを「特定化合物C-3」とする。）を10重量%含有する溶液約7,000gを得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は140mPa・sであった。

合成例8（特定化合物A-3を使ったポリアミック酸の合成2）

テトラカルボン酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物98g(0.5mol)およびピロメリット酸109g(0.5mol)ならびにジアミン化合物として合成例3と同様の方法により合成した特定化合物A-3の547g(1.0mol)を、N-メチル-2-ピロリドン430gおよびブチロラクトン3,850gからなる混合溶媒に溶解し、40℃で3時間反応させた後、ブチロラクトン2,500gを追加することにより、ポリアミック酸（これを「特定化合物C-4」とする。）を10重量%含有する溶液約7,200gを得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は128mPa・sであった。

【0080】

ポリイミド合成例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112g(0.50mol)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157g(0.50mol)、ジアミン化合物としてp-フェニレンジアミン96g(0.89mol)、3,3'-(テトラメチルジシロキサン-1,3-ジイル)ビス(プロピルアミン)25g(0.10mol)および3,6-ビス(4-アミ

ノベンゾイルオキシ) コレスタン 13 g (0.020 モル) ならびにモノアミンとして n - オクタデシルアミン 8.1 g (0.030 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 960 g に溶解し、60 で 6 時間反応させることにより、ポリアミック酸を含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて濃度 10 重量% の溶液として溶液粘度を測定したところ、60 mPa · s であった。

次いで、上記で得られたポリアミック酸溶液に N - メチル - 2 - ピロリドン 2,700 g を追加し、ピリジン 396 g および無水酢酸 409 g を添加し、110 で 4 時間脱水閉環反応を行なった。反応後、系内の溶剤を新たな ブチロラクトンで溶剤置換 (本操作にて脱水閉環反応に使用したピリジンおよび無水酢酸を系外に除去した。) することにより、イミド化率約 95% のポリイミド (これを「ポリイミド (ア - 1)」とする。) を 15 重量% 含有する溶液約 2,000 g を得た。

この溶液を少量分取し、 - ブチロラクトンを加えて重合体濃度 10 重量% の - ブチロラクトン溶液として溶液粘度を測定したところ、溶液粘度は 70 mPa · s であった。

【0081】

ポリイミド合成例 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 g (1.0 モル) ならびにジアミン化合物として p - フェニレンジアミン 108 g (1.0 モル) およびコレスタリル - 3,5 - ジアミノベンゾエート 7.8 g (0.015 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 3,039 g に溶解し、60 で 6 時間反応させることにより、ポリアミック酸を 10 重量% 含有する溶液を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は 260 mPa · s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に N - メチル - 2 - ピロリドン 2,700 g を追加し、ピリジン 396 g および無水酢酸 306 g を添加して 110 で 4 時間脱水閉環を行なった。反応後、系内の溶剤を新たな ブチロラクトンで溶剤置換 (本操作にてイミド化反応に使用したピリジン、無水酢酸を系外に除去した) することにより、イミド化率約 51% のポリイミド (これを「ポリイミド (ア - 2)」とする。) を 9 重量% 含有する溶液約 3,000 g を得た。

この溶液を少量分取し、減圧にて濃縮することにより重合体濃度 10 重量% の - ブチロラクトン溶液として溶液粘度を測定したところ、溶液粘度は 250 mPa · s であった。

【0082】

ポリアミック酸合成例 1

テトラカルボン酸二無水物として 1,2,3,4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 196 g (1.0 モル) ならびにジアミン化合物として 2,2' - ジメチル - 4,4' - ジアミノピフェニル 212 g (1.0 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 370 g および ブチロラクトン 3,300 g からなる混合溶媒に溶解し、40 で 3 時間反応させることにより、ポリアミック酸 (これを「ポリアミック酸 (イ - 1)」とする。) を 10 重量% 含有する溶液約 3,700 g を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は 160 mPa · s であった。

ポリアミック酸合成例 2

テトラカルボン酸二無水物として 1,2,3,4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 95 g (0.50 モル) およびピロメリット酸二無水物 109 g (0.50 モル) ならびにジアミン化合物として 2,7 - ジアミノフルオレン 196 g (1.0 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 230 g および ブチロラクトン 2,060 g からなる混合溶媒に溶解し、40 で 3 時間反応させた後、 ブチロラクトン 1,350 g を追加することにより、ポリアミック酸 (これを「ポリアミック酸 (イ - 2)」とする。) を 10 重量% 含有する溶液約 3,600 g を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は 125 mPa · s であった。

【0083】

実施例 1

ポリイミド合成例 1 で得られたポリイミド (ア - 1) を含有する溶液およびポリアミック酸合成例 1 で得られたポリアミック酸 (イ - 1) を含有する溶液を、溶媒を除いたポリイミドとポリアミック酸の重量比が、ポリイミド：ポリアミック酸 = 20 : 80 (重量比) となるように混合し、これに - ブチロラクトン、N - メチル - 2 - ピロリドンおよびブチルセロソルブを、溶媒組成が - ブチロラクトン：N - メチル - 2 - ピロリドン：ブチルセロソルブ = 71 : 17 : 12 (重量比) となるように加え、さらに 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ポリイミドとポリアミック酸との合計 100 重量部に対して 2 重量部加え、特定化合物 A - 1 をポリイミドとポリアミック酸との合計 100 重量部に対して 10 重量部加え、固形分濃度 3.5 重量% および 6.0 重量% の 2 種類の溶液を調製した。それぞれの溶液を十分に攪拌後、孔径 1 μ m のフィルターを用いて濾過することにより、固形分濃度の異なる本発明の液晶配向剤をそれぞれ調製した。

10

上記液晶配向剤のうち、固形分濃度 3.5% の溶液を、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に、スピンナーを用いて塗布 (回転数：2,500 rpm, スピン時間：1 分間) し、200 で 1 時間加熱して溶媒を除去することにより膜厚 0.08 μ m の塗膜を形成した。この塗膜にレーヨン製の布を巻き付けたロールを有するラッピングマシンにより、ロールの回転数 400 rpm、ステージの移動速度 3 cm/秒、毛足押し込み長さ 0.4 mm でラッピング処理を行うことにより塗膜に液晶配向性を付与した。次いでこの塗膜を有する基板につき、超純水中において 1 分間超音波洗浄を行なった後、100 クリーンオープンで 10 分間乾燥することにより、基板上に液晶配向膜を形成した。この操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を 2 枚 (一対) 得た。

20

次に、この一対の透明電極 / 透明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、液晶注入口を除いて、直径 5.5 μ m の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤を塗布した後、液晶配向膜面が相対するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間に、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することにより、液晶表示素子を製造した。得られた液晶表示素子の電圧保持率評価および焼き付き評価は、上記記載の方法に従って行った。

また、固形分濃度 6.0 重量% の溶液を用い、上記記載の方法に従って印刷性評価を行った。

30

【0084】

実施例 2 ~ 16

特定化合物、ポリイミドおよびポリアミック酸として表 1 に記したものを使用した他は実施例 1 と同じ手順で行った。なお、特定化合物 C - 1、C - 2、C - 3 または C - 4 を使用した場合は、これらの特定化合物はポリイミドとポリアミック酸との合計 100 重量部に対して 20 重量部使用した。

実施例 17

ポリイミド合成例 2 で得られたポリイミド (ア - 2) を、N - メチル - 2 - ピロリドン / ブチルセロソルブ混合溶剤 (重量比 50 / 50) に溶解し、これに 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ポリイミド 100 重量部に対して 2 重量部加え、更に特定化合物 A - 1 をポリイミド 100 重量部に対して 10 重量部加え、固形分濃度 3.5 重量% の溶液および、6.0 重量% の溶液を作成した。それぞれの溶液を十分な攪拌後、孔径 1 μ m 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。液晶表示素子の作成方法、液晶表示素子の評価方法、および配向剤印刷性評価方法は実施例 1 と同じ方法で行った。

40

実施例 18 ~ 24

実施例 17 において、特定化合物 A - 1 の代わりに表 1 に記載のものを使用した他は実施例 17 と同じ手順で行った。なお、特定化合物 C - 1、C - 2、C - 3 または C - 4 を使用した場合は、これらの特定化合物はポリイミド 100 重量部に対して 20 重量部使用した。

50

比較例 1、2

ポリイミドおよびポリアミック酸は表 1 に記したものを使用し、特定化合物を加えなかった場合は実施例 1 と同じ手順で行った。

比較例 3

特定化合物を加えなかった場合は実施例 17 と同じ手順で行った。

上記実施例および比較例の結果はすべて表 1 にまとめて示した。なお、表 1 中、「-」は、当該欄に該当する成分を使用しなかったことを示す。また、電圧保持率の欄の「>99%」は、測定値が99%を超えたことを表わす。

【0085】

【表 1】

10

	特定化合物	ポリイミド	ポリアミック酸	電圧保持率	焼き付き	印刷性
実施例 1	A-1	A-1	I-1	>99%	○	○
実施例 2	A-2	A-1	I-1	>99%	○	○
実施例 3	A-3	A-1	I-1	>99%	○	○
実施例 4	B-1	A-1	I-1	>99%	○	○
実施例 5	C-1	A-1	I-1	>99%	○	○
実施例 6	C-2	A-1	I-1	>99%	○	○
実施例 7	C-3	A-1	I-1	>99%	○	○
実施例 8	C-4	A-1	I-1	>99%	○	○
実施例 9	A-1	A-1	I-2	>99%	○	○
実施例 10	A-2	A-1	I-2	>99%	○	○
実施例 11	A-3	A-1	I-2	>99%	○	○
実施例 12	B-1	A-1	I-2	>99%	○	○
実施例 13	C-1	A-1	I-2	>99%	○	○
実施例 14	C-2	A-1	I-2	>99%	○	○
実施例 15	C-3	A-1	I-2	>99%	○	○
実施例 16	C-4	A-1	I-2	>99%	○	○
実施例 17	A-1	A-2	-	>99%	○	○
実施例 18	A-2	A-2	-	>99%	○	○
実施例 19	A-3	A-2	-	>99%	○	○
実施例 20	B-1	A-2	-	>99%	○	○
実施例 21	C-1	A-2	-	>99%	○	○
実施例 22	C-2	A-2	-	>99%	○	○
実施例 23	C-3	A-2	-	>99%	○	○
実施例 24	C-4	A-2	-	>99%	○	○
比較例 1	-	A-1	I-1	>99%	△	○
比較例 2	-	A-1	I-2	>99%	△	○
比較例 3	-	A-2	-	>99%	△	○

20

30

40

【図面の簡単な説明】

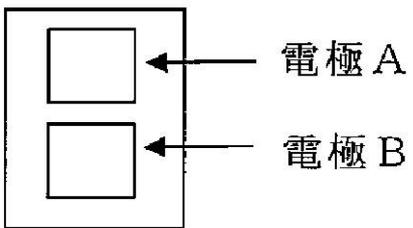
【0086】

【図 1】実施例および比較例における焼き付き試験のために作製したセルの模式図である

50

。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 79/08 Z

審査官 磯野 光司

(56)参考文献 独国特許発明第659544(D E , C 3)
特開2000-044683(J P , A)
国際公開第2002/100949(W O , A 1)
特開平06-331990(J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 2 F 1 / 1 3 3 7
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)