

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-225010
(P2008-225010A)

(43) 公開日 平成20年9月25日(2008.9.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/137 (2006.01)	G02F 1/137 525	2H090
C08G 73/10 (2006.01)	C08G 73/10	4J043

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2007-62604 (P2007-62604)	(71) 出願人 000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成19年3月12日 (2007.3.12)	(74) 代理人 100080609 弁理士 大島 正孝
		(74) 代理人 100122404 弁理士 勝又 秀夫
		(74) 代理人 100109287 弁理士 白石 泰三
		(72) 発明者 福間 聡司 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 熊谷 勉 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) 【要約】

【課題】印刷性に優れ大型ラインによる製造工程における製品歩留まりを改善することができ、且つ得られる液晶配向膜の電圧保持率に優れた液晶配向剤、および高品位の表示特性を示す液晶表示素子を提供すること。

【解決手段】液晶配向剤は、(a)テトラカルボン酸二無水物と、1-(3,5-ジアミノフェニル)-3-オクタデシルスクシンイミドに代表される代表されるジアミン(b1)群から選択される少なくとも1種および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)に代表されるジアミン(b2)群から選択される少なくとも1種を含むジアミンとの反応によって得られるポリアミック酸および/またはそのイミド化重合体を含有する。

液晶表示素子は、上記の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を具備する。

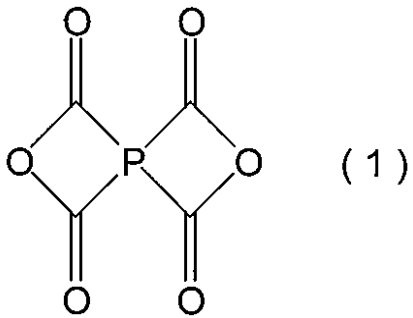
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

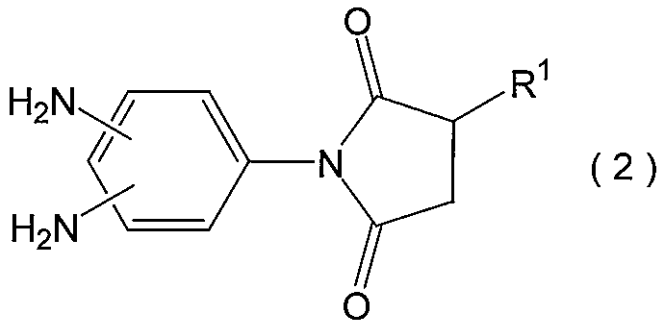
(a) 下記式 (1)

【化 1】

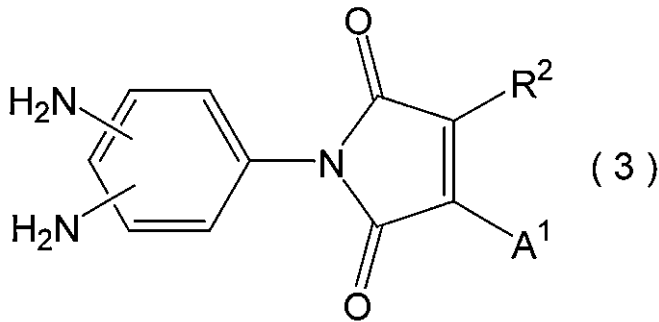


(式 (1) 中、 P は 4 価の有機基である。)
で表されるテトラカルボン酸二無水物と、
(b 1) 下記式 (2) ~ (5)

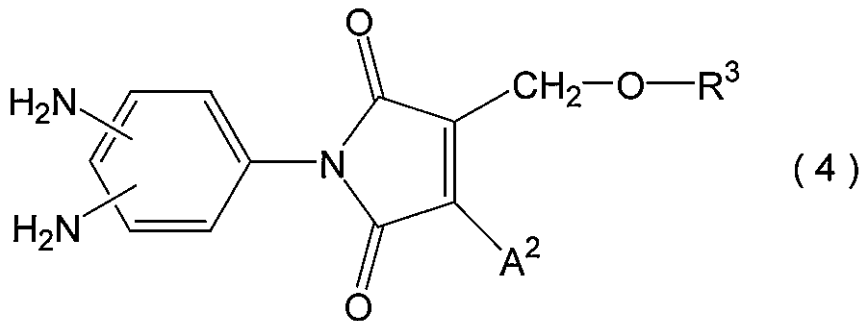
【化 2】



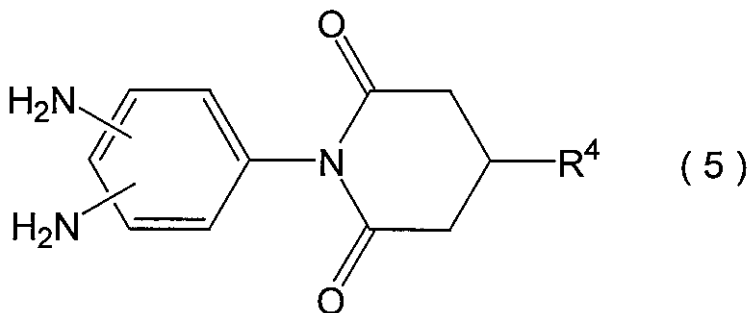
10



20



30



(式(2)~(5)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1~30の線状、分枝状もしくは環状のアルキル基または炭素数4~40の線状、分枝状もしくは環状のアルケニル基であり、 $R^1 \sim R^4$ の有する水素原子のうち1~15個はフッ素原子で置換されていてもよく、 A^1 および A^2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基である。)

40

で表されるジアミンから選択される少なくとも1種および

(b2) 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)、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、2,6-ビス(シクロ[2.2.1]ヘプタンビス(メチルアミン)、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルエーテル、1,4-シクロヘキサジアン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルシクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、4-(アミノメチル)ベンジル

50

アミン、3-(アミノメチル)ベンジルアミンおよび1,3-ジアミノアダマンタンからなる群から選択される少なくとも1種

を含むジアミン

との反応によって得られるポリアミック酸および/またはそのイミド化重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

【請求項2】

(b1)ジアミンが、上記式(2)で表され、 R^1 が炭素数1~20の線状、分枝状もしくは環状のアルキル基または炭素数4~20の線状、分枝状もしくは環状のアルケニル基であるジアミンである、請求項1に記載の液晶配向剤。

【請求項3】

請求項1または2に記載の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を具備することを特徴とする、液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液晶配向剤および液晶配向膜を有する液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、溶解性に優れ、且つ得られる液晶配向膜の電荷蓄積量が小さく高い電圧保持率を有し、特に垂直型の液晶表示素子に好適に適用しうる液晶配向剤、および高品位の表示性能を有する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、ITO(酸化インジウム-酸化スズ)等の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、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)型液晶表示素子が開発されている。このSTN型液晶表示素子は、ネマティ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。さらに近年、液晶を駆動するための2つの電極を片側の基板に櫛歯状に配置し、基板面に平行な電界を発生させ、液晶分子をコントロールする横電界型液晶表示素子が提案されている。この素子は一般的にインプレースイッチング型(IPS型)と呼ばれ、広視野角特性に優れることで知られている。特にIPS型素子を光学補償フィルムと併用した場合、視野角特性をさらに向上させることができ、階調反転や色調変化のない、ブラウン管にも匹敵する広視野角を得られることが大きな特徴である。

【0003】

これらのほか、負の誘電異方性を有する液晶分子を基板に垂直に配向してなるMVA(Multi-Domain Vertical Alignment)方式やPVA(Patterned 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(特許文献1および非特許文献1参照)。これら垂直配向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。

ところで近年、液晶テレビの普及が進んでおり、いわゆる「第7世代」と呼ばれる大型ラインが稼働している。また、より大型である「第8世代」ラインの建設も予定されている。大型ラインを使用して基板を大型化するメリットとしては、基板一枚から複数枚のパネルが取れるため工程時間が削減できコストが低減できることや、液晶表示素子自体の大型化に対応できる点が挙げられる。反面、基板の大型化のデメリットとしては、液晶配向

10

20

30

40

50

剤の印刷の均一性を大面積にわたって確保することが困難となり、液晶配向剤の印刷不良に起因する液晶配向膜の電気特性の不具合が発生する可能性がある点が挙げられる。

大型ラインにより製造される大型の基板において、高い歩留まりで液晶表示素子を製造するために、これまでも増して印刷性に優れた液晶配向剤が求められている。さらに、近年の表示品位向上に対する要求は一段と厳しくなっており、特に液晶配向性や電気特性について、今まで以上の特性を有する液晶配向膜が求められている。

【特許文献1】特開平11-258605号公報

【特許文献2】特開2002-327058号公報

【非特許文献1】「液晶」、Vol.3 (No.2)、p117 (1999年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は上記の事情に基づいてなされたものであり、その目的は、印刷性に優れた大型ラインによる製造工程における製品歩留まりを改善することができ、且つ得られる液晶配向膜の電圧保持率に優れた液晶配向剤、および高品位の表示特性を示す液晶表示素子を提供することにある。

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】

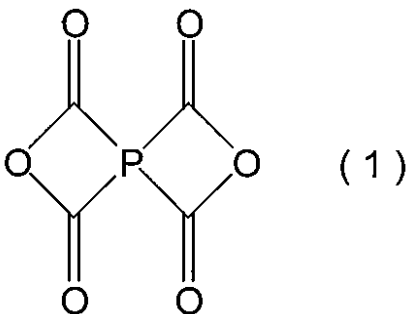
【0005】

本発明によると、本発明の上記目的は第1に、

(a) 下記式(1)

【0006】

【化1】



【0007】

(式(1)中、Pは4価の有機基である。)

で表されるテトラカルボン酸二無水物と、

(b1) 下記式(2)~(5)

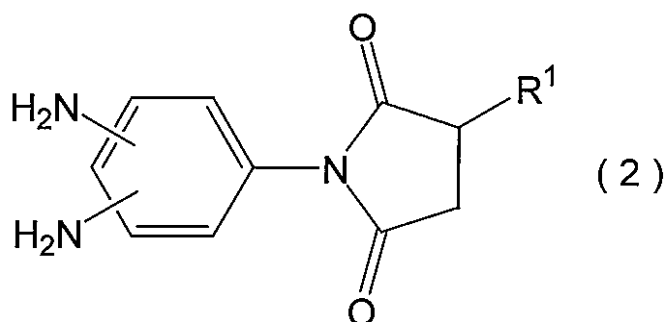
【0008】

10

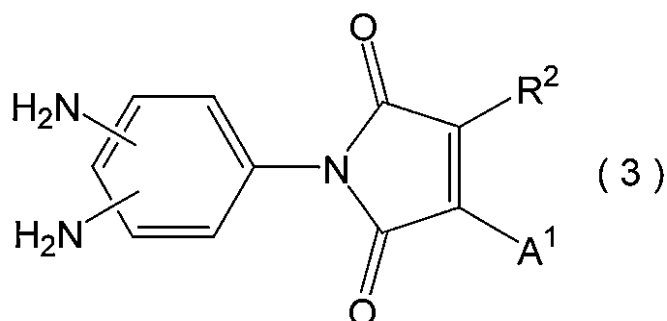
20

30

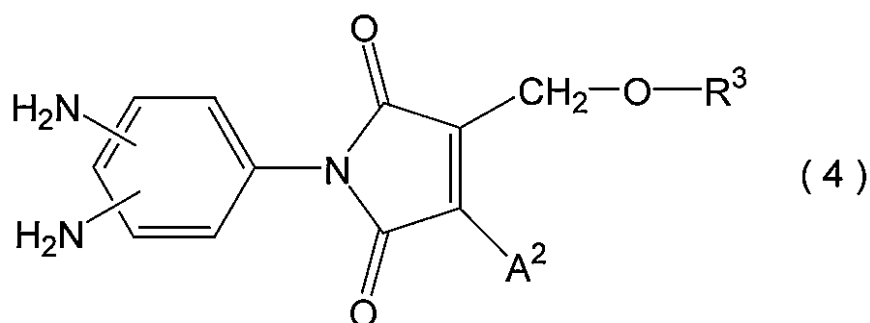
【化 2】



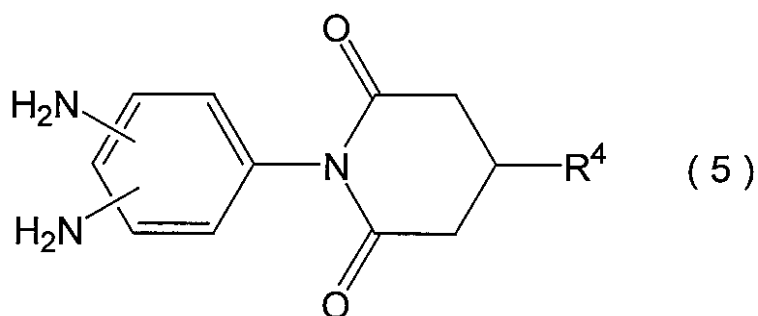
10



20



30



40

【 0 0 0 9 】

(式(2)~(5)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1~30の線状、分枝状もしくは環状のアルキル基または炭素数4~40の線状、分枝状もしくは環状のアルケニル基であり、 $R^1 \sim R^4$ の有する水素原子のうち1~15個はフッ素原子で置換されていてもよく、 A^1 および A^2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基である。)

で表されるジアミンから選択される少なくとも1種および

(b2) 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)、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、2,6-ピシクロ[2.2.1]ヘプタンビス(メチルアミン)、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルエーテル、1,4-シクロヘキサジアミン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルシクロヘキシルアミン、4,4

50

、メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、4-(アミノメチル)ベンジルアミン、3-(アミノメチル)ベンジルアミンおよび1,3-ジアミノアダマンタンからなる群から選択される少なくとも一種を含むジアミン

との反応によって得られるポリアミック酸(以下、「特定ポリアミック酸」という。)および/またはそのイミド化重合体を含有する液晶配向剤により達成される。

本発明の上記目的は第2に、上記の液晶配向剤から得ら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。

【発明の効果】

【0010】

本発明の液晶配向剤は、印刷工程における均一性不良に起因する表示特性の不具合を低減することができ、且つ得られる液晶配向膜の電気特性に優れるものであり、特に垂直型の液晶表示素子に好適に適用することができる。

本発明の液晶表示素子は、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】

【0011】

本発明の液晶配向剤は、上記の特定ポリアミック酸および/またはそのイミド化重合体を含有する。以下、本発明の液晶配向剤に含有される重合体を合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物およびジアミンについて説明する。

<(a)テトラカルボン酸二無水物>

特定ポリアミック酸の合成に用いられる(a)テトラカルボン酸二無水物は、上記式(1)で表される化合物であるが、例えば脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環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等を挙げることができる。

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等を挙げることができる。

上記脂環族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、1,2-ジエチル-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-ジエチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジシクロロ-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、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、

【0012】

1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-エチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-メチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル

10

20

30

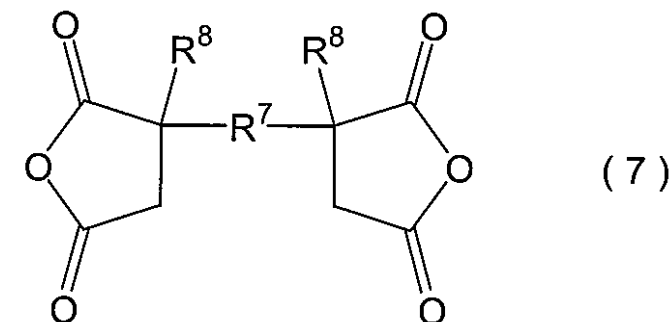
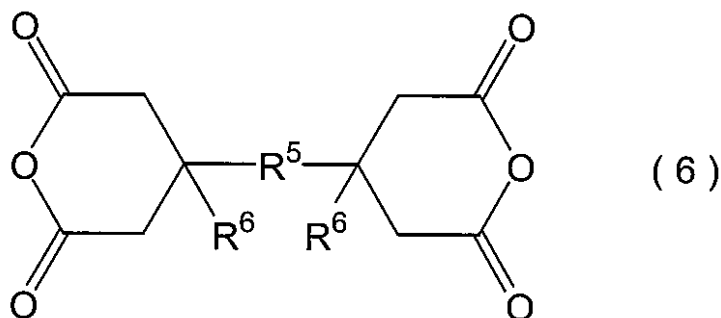
40

50

- 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, 3 a, 4, 5, 9 b - 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, 3 a, 4, 5, 9 b - 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アル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 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、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、下記式 (6) または (7)

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】



【 0 0 1 4 】

(式 (6) および (7) 中、 R^5 および R^7 は芳香環を有する 2 価の有機基を示し、 R^6 および R^8 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^8 はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

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

10

20

30

40

50

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)などを挙げるができる。

【0015】

これら(a)テトラカルボン酸二無水物は1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

特定ポリアミック酸の合成に用いられる(a)テトラカルボン酸二無水物としては、脂環族テトラカルボン酸二無水物が好ましく、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, 2 - ジエチル - 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 - ジエチル - 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、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、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、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、5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 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および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 - ジオンからなる群から選択される少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物を、全テトラカルボン酸二無水物に対して50モル%以上含有することがより好ましく、特性向上の観点から70モル%以上含有することがさらに好ましく、特に80モル%以上含有することが好ましい。

【0016】

<ジアミン>

特定ポリアミック酸の合成に用いられるジアミンは、

(b1)上記式(2)~(5)で表されるジアミンから選択される少なくとも1種(以下、「ジアミン(b1)」という。)および

(b2)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)、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、2, 6 - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンビス(メチルアミン)、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルエーテル、1, 4 - シクロヘキサジアミン、1, 4 - ビス(3 - アミノプロピル)ピペラジン、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジメチルシクロヘキシルアミン)、4, 4' - メチレンビス(2 - メチルシクロヘキシルアミン)、4 - (アミノメチル)ベンジルアミン、3 - (アミノメチル)ベンジルアミンおよび1, 3 - ジアミノアダマンタンからなる群から選択される少なくとも1種(以下、「ジアミン(b2)」という。)を含むものである。

【0017】

上記式(2)~(5)で表されるジアミン(b1)において、R¹~R⁴で表される炭素数1~30の線状のアルキル基としては、例えばn - ヘキシル基、n - オクチル基、n - デシル基、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;

分枝状アルキル基としては、例えば1 - メチルヘキシル基、1 - エチルヘキシル基、2 - メチルヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、1 - エチルオクチル基、2 - エチルオクチル基、3 - エチルオクチル基、1, 2 - ジメチルヘキシル基、1, 2 - ジエチルヘキシル基

10

20

30

40

50

、 1、 2 - ジメチルオクチル基、 1、 2 - ジエチルオクチル基、 1 - メチルデシル基、 1 - エチルデシル基、 2 - メチルデシル基、 2 - エチルデシル基など；

環状のアルキル基としては、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、ノルボルネン、ピシクロオクタン、ピシクロウンデカン、アダマンタン、コレステロール、コレスタノールなどの環状アルカンから水素原子を 1 個除去して得られる基を、それぞれ挙げるができる。

R¹ ~ R⁴ で表される炭素数 4 ~ 40 の線状、分枝状もしくは環状のアルケニル基としては、炭素数 4 ~ 30 のものが好ましく、例えば上記で例示したアルキル基の有する炭素 - 炭素結合のうち 1 つ以上が二重結合となった基を挙げるができる。

ジアミン (b 1) としては、上記式 (2) で表されるものが好ましく、上記式 (2) において R¹ が炭素数 1 ~ 20 の線状、分枝状もしくは環状のアルキル基または炭素数 4 ~ 20 の線状、分枝状もしくは環状のアルケニル基であるジアミンがより好ましい。

【 0 0 1 8 】

ジアミン (b 1) は、ジアミン (b 1)、ジアミン (b 2) および後述する他のジアミンの合計量に対して 1 ~ 60 モル % の範囲で使用することが好ましく、10 ~ 50 モル % の範囲で使用することがより好ましい。

ジアミン (b 2) は、ジアミン (b 1)、ジアミン (b 2) および後述する他のジアミンの合計量に対して 1 ~ 50 モル % の範囲で使用することが好ましく、5 ~ 40 モル % の範囲で使用することがより好ましい。

【 0 0 1 9 】

< 他のジアミン >

特定ポリアミック酸の合成に際しては、ジアミン (b 1) およびジアミン (b 2) のほか、他のジアミンを併用することが好ましい。他のジアミンとしては、例えばジアミン (b 1) およびジアミン (b 2) 以外の芳香族ジアミン、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 級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミンなどを挙げるができる。

上記芳香族ジアミンとしては、例えばパラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、1, 5 - ジアミノナフタレン、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' - (メタ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、4 - (4 - n - ヘプチルシクロヘキシル) フェノキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼンなど；

10

20

30

40

50

【0020】

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(シクロヘキサジアミン)など

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)フェニルアミンなどを、それぞれ挙げることができる。

これらの他のジアミンは、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。

他のジアミンとしては、ジアミン(b1)およびジアミン(b2)以外の芳香族ジアミンが好ましく、パラフェニレンジアミンが特に好ましい。

特定ポリアミック酸の合成に際してジアミン(b1)およびジアミン(b2)と他のジアミンとを併用する場合、他のジアミンの使用割合が全ジアミンに対して90モル%以下であることが好ましい。

【0021】

< 特定ポリアミック酸の合成 >

次に、本発明の液晶配向剤が含有することのできる特定ポリアミック酸の合成方法について説明する。

特定ポリアミック酸は、上記特定テトラカルボン酸二無水物および場合により他のテトラカルボン酸二無水物と、特定ジアミンおよび場合により他のジアミンとを、好ましく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、好ましくは 0.5 ~ 72 時間反応させることにより合成することができる。

特定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 0.8 ~ 1.2 当量となる割合である。

ここで、有機溶媒としては、合成される特定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；メタクレゾール、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()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()の反応溶液の全量(+)に対する割合(モノマー濃度)

10

20

30

40

50

が 0.1 ~ 30 重量% になるような量であることが好ましい。

【0022】

上記有機溶媒には、特定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、生成する特定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、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、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-ト、エチルエトキシプロピオネ-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、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。

以上のようにして、特定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特定ポリアミック酸を得ることができる。この特定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、特定ポリアミック酸を精製することができる。

【0023】

< 特定ポリアミック酸のイミド化重合体の合成方法 >

次に、本発明の液晶配向剤が含有することのできる特定ポリアミック酸のイミド化重合体の合成方法について説明する。

特定ポリアミック酸のイミド化重合体は、上記特定ポリアミック酸の有するアミック酸構造のうちの一部または全部を脱水閉環することにより合成することができる。本発明に用いることのできるイミド化重合体は、全繰り返し単位におけるイミド環を有する繰り返し単位の割合（以下、「イミド化率」ともいう）が100%未満の、部分的に脱水閉環されたものであってもよい。

特定ポリアミック酸のイミド化重合体のイミド化率は50~100%であることが好ましく、70~100%であることがより好ましい。

上記イミド化率は、重合体の¹H-NMRから下記数式(1)により求めることができる。

$$\text{イミド化率}(\%) = (1 - A1 / A2 \times \quad) \times 100 \quad (1)$$

(数式(1)中、A1はNH基のプロトンに由来する化学シフト10ppm付近のピーク面積であり、A2は芳香族プロトンに由来する化学シフト7~8ppm付近のピーク面積であり、 \quad はイミド化反応前のポリアミック酸におけるNH基のプロトン1個に対する芳香族プロトンの個数の割合である。)

【0024】

特定ポリアミック酸の脱水閉環反応は、(i)特定ポリアミック酸を加熱する方法または(ii)特定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)の特定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量が低下することがある。

一方、上記(ii)の特定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、特定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。脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、特定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。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。このようにして得られた反応溶液に対し、特定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。

【0025】

<末端修飾型の重合体>

本発明で用いられる特定ポリアミック酸またはそのイミド化重合体は、分子量が調節された末端修飾型のものであってもよい。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重合体は、特定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。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。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。

【0026】

<他の重合体>

本発明の液晶配向剤においては、本発明の効果を損なわない限り、上記特定ポリアミック酸またはそのイミド化重合体の一部をその他のポリアミック酸およびそのイミド化重合体からなる群から選択される少なくとも一種(以下、「他の重合体」という。)で置き換えることができる。

上記他の重合体は、特定ポリアミック酸以外のポリアミック酸またはそのイミド化重合体であれば特に限定されるものではないが、上記式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物と、上述の他のジアミンとの反応によって得られる重合体またはそのイミド化重合体であることが好ましい。ここで使用されるテトラカルボン酸二無水物としては、脂環族テトラカルボン酸二無水物または芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましく、特に1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物またはピロメリット酸二無水物が好ましい。ここで使用される他のジアミンとしては、芳香族ジアミンが好ましく、特に4,4'-ジアミノジフェニルメタンが好ましい。

かかる他の重合体の合成は、ジアミン(b1)、ジアミン(b2)および(b3)パラフェニレンジアミンの代わりに他のジアミンを用いるほかは、特定ポリアミック酸および

10

20

30

40

50

そのイミド化重合体の合成と同様にして行うことができる。

本発明の液晶配向剤が他の重合体を含有するものである場合、他の重合体の使用割合としては、特定ポリアミック酸およびそのイミド化重合体ならびに他の重合体の合計量に対して好ましくは80重量%以下であり、より好ましくは60重量%以下である。

【0027】

<その他の成分>

本発明の液晶配向剤は、上記の特定ポリアミック酸および/またはそのイミド化重合体を必須成分として含有するが、任意的にその他の成分を含有することができる。かかるその他の添加剤としては、例えば官能性シラン化合物、エポキシ化合物などを挙げることができる。これら官能性シラン化合物やエポキシ化合物は、得られる液晶配向膜の基板表面に対する接着性向上のために添加することができる。

10

上記官能性シラン化合物としては、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。

20

【0028】

上記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romo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。

30

【0029】

<液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、特定ポリアミック酸および/またはそのイミド化重合体ならびに任意的に添加されるその他の成分が、好ましくは有機溶媒に溶解して含有された溶液状態として調製される。

40

本発明の液晶配向剤に使用される有機溶媒としては、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-ブ

50

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。これらは単独で使用することができ、または2種以上を混合して使用することができる。

本発明の液晶配向剤における固形分濃度（液晶配向剤中の溶媒以外の成分の合計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、1～10重量%の範囲で選択されることが好ましい。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、一方、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り、好ましくない。

【0030】

<液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、上記の如くして得られた本発明の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を具備することを特徴とする。

本発明の液晶表示素子は、例えば次の工程（1）～（4）により製造することができる。

（1）パターン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、インクジェット印刷法などの適宜の塗布方法により塗布し、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ンニングには、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。なお、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0.001～1 μm であり、より好ましくは0.005～0.5 μm である。

【0031】

（2）次いで、上記の如くして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か、あるいは塗膜表面に偏光紫外線を照射する方法や、塗膜表面にイオンビームを照射する方法により、液晶分子の配向能を塗膜に付与することができ、液晶配向膜を得ることができる。

（3）上記（1）ないし（2）のようにして得られた液晶配向膜は、必要に応じて洗浄を行ってもよい。洗浄溶剤としては、例えば水、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどを用いることができる。洗浄効率を高める

10

20

30

40

50

ために、洗浄溶剤に界面活性剤を添加してもよく、あるいは溶剤を加熱して洗浄する方法、ブラッシングを併用する方法、超音波を併用する方法によってもよい。洗浄後は、そのまままたは適当な溶剤でリンス等を実施したのち、必要に応じて加熱乾燥を実施することもできる。

なお、上記のようにして形成された塗膜上に、例えば特許文献2（特開2002-327058号公報）に開示されているような技術により構造物を形成してもよい。また、同公報に開示された技術に準じた方法により構造物が形成された基板の上に本発明の液晶配向剤を適用して塗膜を形成してもよい。

【0032】

(4) 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、これら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。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、ピフェニル系液晶、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、ピ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。

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】

【0033】

以下、実施例により本発明につき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、比較例において調製した液晶配向剤の評価は、下記の方法によった。

[電圧保持率の評価]

片面にITO電極が形成されたガラス基板のITO電極上に、各実施例または比較例において混合溶媒を用いて調製した固形分濃度4重量%の液晶配向剤をスピンナーにより塗布し、200で60分間加熱することにより、膜厚0.08 μ mの塗膜を有するガラス基板を一对（2枚）作成した。

次に、一对の透明電極/透明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、液晶注入口を残して直径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（ネガ型、メルク社製、MLC-2038）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。

この液晶表示素子に対して60において5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、16.7ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から16.7ミリ秒後の電圧保持率を測定した。

[残留電圧の評価]

上記で作製した液晶表示素子に対し、直流17.0Vの電圧を100の環境温度で2

10

20

30

40

50

0時間印加し、直流電圧を切った直後から室温で15分放冷し、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電圧として求めた。この値が1,500mV以下である場合を「良好」とした。

〔溶解性の評価〕

各実施例または比較例においてN-メチル-2-ピロリドン(良溶媒)を用いて調製した固形分濃度6重量%の液晶配向剤10gに対し、ブチルセロソルブ(貧溶媒)を滴下してゆき、3g滴下したときに配向剤に白濁が見られなかった場合に溶解性を「良好」とし、白濁が生じた場合を「不良」とした。

【0034】

<ジアミン(b1)の合成例>

10

合成例b-1(1-(3,5-ジアミノフェニル)-3-オクタデシルスクシンイミドの合成)

窒素ガスで置換した300mL三口フラスコ中に3,5-ジニトロアニリン12.81g(0.07mol)および酢酸70mLを加え、窒素ガスを流通しながら攪拌して固形物を溶解させた。ここに、オクタデシルコハク酸無水物24.64g(0.07mol)を加え窒素下で20h還流して反応させた。反応液を室温まで冷却した後、メタノール70mLを加えて一晩静置した。析出した固形分を濾別し、メタノールで洗浄した後に乾燥し、1-(3,5-ジニトロフェニル)-3-オクタデシルスクシンイミド30g(収率83%)を得た。

次に、窒素ガスで置換した500mLフラスコに、上記で合成した1-(3,5-ジニトロフェニル)-3-オクタデシルスクシンイミド30g(0.058mol)、エタノール100mL、テトラヒドロフラン(THF)100mLおよび還元触媒パラジウム炭素(Pd/C)25gを加えて70℃で1時間攪拌した。ここにヒドラジーン-水和物42.5mL(43.75g)を加え6時間加熱還流し反応させた。Pd/Cを濾別し、濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮した。得られた粗生成物をN-メチル-2-ピロリドン中で加熱溶解した後冷却して再結晶し、目的生成物である1-(3,5-ジアミノフェニル)-3-オクタデシルスクシンイミド14.6g(0.032mol、収率55%)を得た。

20

【0035】

合成例b-2(1-(3,5-ジアミノフェニル)-3-ドデシルスクシンイミドの合成)

30

オクタデシルコハク酸無水物24.64g(0.07mol)の代わりに、ドデシルコハク酸無水物18.76g(0.07mol)を用いたほかは、合成例b-1と同様にし、1-(3,5-ジアミノフェニル)-3-ドデシルスクシンイミド11g(0.030mol、収率51%)を得た。

【0036】

合成例b-3(1-(3,5-ジアミノフェニル)-3-ヘプタデシル-4-メチルマレイミドの合成)

窒素置換した2,000mL三口フラスコにジメチルマレイン酸無水物31.5g(0.25mol)、N-プロモスクシンイミド89.0g(0.5mol)、過酸化ベンゾイル1.0g(4.15mmol)および四塩化炭素1,500mLを加え、5h加熱還流した。反応液を室温まで冷却し、室温で一晩静置した後、濾過した。濾液を水で洗浄した後、有機層をロータリーエバポレーターで濃縮した。得られた油状の粗生成物を高真空下で蒸留し(120~125/2mmHg)、中間体である3-プロモメチル-4-メチルマレイン酸無水物20.0g(0.1mol、収率39%)を得た。

40

次に、アルゴンガスで置換した2,000mL三口フラスコに、上記で得られた3-プロモメチル-4-メチルマレイン酸無水物16.4g(80mmol)、ヨウ化銅1.52g(8.0mmol)、ジエチルエーテル400mLおよびHMPA(ヘキサメチルリン酸トリアミド)160mLを加えた後、アルゴンガス流通下-5~0℃に冷却した。この混合液を攪拌しながら、別途準備したヘキサデシルマグネシウムプロマイド400mm

50

o 1 をジエチルエーテル 400 mL に溶解した溶液を、約 20 分かけて滴下した。混合液を室温に戻し、さらに 8 h 攪拌した。その後、この混合液にジエチルエーテル 600 mL を加えた後、4 N - 硫酸 600 mL を加えて溶液を酸性にした。分離した水層をジエチルエーテル 600 mL にてさらに洗浄し、有機層を合わせた。有機層を水で洗浄して硫酸ナトリウムで脱水した後、ロータリーエバポレーターで溶液を濃縮して油状の粗生成物を得た。この粗生成物を、展開溶剤として石油エーテル / 酢酸エチル (19 : 1) 混合溶液を用いシリカゲルカラムにて精製し、3 - ヘプタデシル - 4 - メチル無水マレイン酸 14.0 g (0.04 mol 収率 50%) を得た。

【0037】

次に窒素ガス置換された 200 mL 三口フラスコ中に、3, 5 - ジニトロアニリン 6.4 g (0.035 mol) および酢酸 35 mL を加えた。窒素ガスを流通させながら攪拌し、固形物を溶解した。ここに、上記で得られた 3 - ヘプタデシル - 4 - メチルマレイン酸無水物 12.3 g (0.035 mol) を加え窒素下で 20 h 還流し反応させた。反応液を室温まで冷却した後、メタノール 35 mL を加えて一晩静置した。固形分を濾別してメタノールで洗浄した後乾燥し、1 - (3, 5 - ジニトロフェニル) - 3 - ヘプタデシル - 4 - メチルマレイミド 14.6 g (0.029 mol 収率 81%) を得た。

次に、窒素ガス置換された 300 mL フラスコに 1 - (3, 5 - ジニトロフェニル) - 3 - ヘプタデシル - 4 - メチルマレイミド 13.4 g (0.026 mol)、エタノール 50 mL、THF 50 mL および還元触媒 Pd / C 12.5 g を加え 70 で 1 時間攪拌した。次いでヒドラジン - 水和物 19 mL (19.6 g) を加え 6 時間加熱還流し反応させた。Pd / C を濾別し、濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮した。得られた粗生成物を N - メチル - 2 - ピロリドンで加熱溶解して冷却することにより再結晶し、目的生成物である 1 - (3, 5 - ジアミノフェニル) - 3 - ヘプタデシル - 4 - メチルマレイミド 6.6 g (0.015 mol 収率 56%) を得た。

【0038】

合成例 b - 4 (1 - (3, 5 - ジアミノフェニル) - 3 - ヘキサデカノキシメチル - 4 - メチルマレイミドの合成)

窒素置換した 300 mL 三口フラスコに 3, 5 - ジニトロアニリン 12.81 g (0.07 mol) および酢酸 70 mL を加えた後、窒素ガスを流通しながら攪拌して固形物を溶解させた。ここに、合成例 b - 3 の中間体と同様にして合成した 3 - (プロモメチル) - 4 - メチルマレイン酸無水物 14.35 g (0.07 mol) を加え窒素下で 20 h 還流し反応させた。反応溶液を室温まで冷却した後、メタノール 70 mL を加えて一晩静置した。固形分を濾別し、メタノールで洗浄した後乾燥し、1 - (3, 5 - ジニトロフェニル) - 3 - プロモメチル - 4 - メチルマレイミド 18.9 g (0.051 mol 収率 73%) を得た。

次に、窒素置換した 500 mL 三口フラスコに 1 - (3, 5 - ジニトロフェニル) - 3 - プロモメチル - 4 - メチルマレイミド 18.1 g (0.049 mol)、1 - ヘキサデカノールナトリウム塩 12.9 g (0.049 mol) およびジメチルスルホキシド 100 mL を加えた後、100 で 10 h 攪拌し反応させた。反応液を室温まで冷却した後、メタノール 70 mL を加えて一晩静置した。固形分を濾別し、メタノールで洗浄した後乾燥し、1 - (3, 5 - ジニトロフェニル) - 3 - ヘキサデカノキシメチル - 4 - メチルマレイミド 20.8 g (0.039 mol 収率 80%) を得た。

次に、窒素ガス置換した 300 mL フラスコに 1 - (3, 5 - ジニトロフェニル) - 3 - ヘキサデカノキシメチル - 4 - メチルマレイミド 13.8 g (0.026 mol)、エタノール 50 mL、THF 50 mL および還元触媒 Pd / C 12.5 g を加え 70 で 1 時間攪拌した。その後ヒドラジン - 水和物 19 mL (19.6 g) を加え 6 時間加熱還流し反応させた。Pd / C を濾別し、濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮した。得られた粗生成物を N - メチル - 2 - ピロリドンで加熱溶解して冷却することにより再結晶し、目的生成物である 1 - (3, 5 - ジアミノフェニル) - 3 - ヘキサデカノキシメチル - 4 - メチルマレイミド 8.2 g (0.018 mol 収率 67%) を得た。

【 0 0 3 9 】

< 重合体の合成 >

合成例 P - 1 ~ P - 2 5

N - メチルピロリドンに、表 1 に示す組成でジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物をこの順で加えてモノマー濃度 2 0 重量%の溶液とし、6 0 ℃ で 4 時間反応させてポリアミック酸を含有する溶液を得た。得られた各ポリアミック酸溶液に、溶液中のアミック酸単位の総量 (モル) に対して表 1 に示した倍モル数 (当量) のピリジンおよび無水酢酸をそれぞれ加えた後、1 1 0 ℃ に加熱して 4 時間脱水閉環反応を行った。得られた溶液をジエチルエーテルで再沈殿して、回収、減圧乾燥することにより、イミド化重合体である (P - 1) ~ (P - 1 9) および (p - 1) ~ (p - 6) を得た。これらイミド化重合体のイミド化率を表 1 に示した。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

合成例	ジアミン (モル比)			酸無水物 (モル比)	ピリジン (倍mol)	無水酢酸 (倍mol)	イミド化率 (%)	イソト重合体名称
	b1	b2	b3					
1	D-1 (20)	D-5 (10)	D-8 (70)	T-1 (100)	2.5	2.5	82	P-1
2	D-1 (20)	D-6 (30)	D-8 (50)	T-1 (100)	2.5	2.5	84	P-2
3	D-1 (20)	D-7 (30)	D-8 (50)	T-1 (100)	2.5	2.5	82	P-3
4	D-2 (20)	D-5 (10)	D-8 (70)	T-1 (100)	2.5	2.5	83	P-4
5	D-2 (20)	D-6 (30)	D-8 (50)	T-1 (100)	2.5	2.5	81	P-5
6	D-2 (20)	D-7 (30)	D-8 (50)	T-1 (100)	2.5	2.5	82	P-6
7	D-3 (20)	D-5 (10)	D-8 (70)	T-2 (100)	2.5	2.5	82	P-7
8	D-3 (20)	D-6 (30)	D-8 (50)	T-2 (100)	2.5	2.5	84	P-8
9	D-3 (20)	D-7 (30)	D-8 (50)	T-2 (100)	2.5	2.5	85	P-9
10	D-4 (20)	D-5 (10)	D-8 (70)	T-2 (100)	2.5	2.5	81	P-10
11	D-4 (20)	D-6 (30)	D-8 (50)	T-2 (100)	2.5	2.5	82	P-11
12	D-4 (20)	D-7 (30)	D-8 (50)	T-2 (100)	2.5	2.5	84	P-12
13	D-1 (20)	D-6 (30)	D-8 (50)	T-1 (50)/T-2 (50)	3.0	3.0	86	P-13
14	D-2 (20)	D-6 (30)	D-8 (50)	T-1 (50)/T-2 (50)	3.0	3.0	87	P-14
15	D-3 (20)	D-5 (10)	D-8 (70)	T-1 (50)/T-2 (50)	3.0	3.0	91	P-15
16	D-1 (20)	D-6 (30)	D-8 (50)	T-1 (50)/T-3 (50)	3.0	3.0	83	P-16
17	D-3 (20)	D-5 (10)	D-8 (70)	T-1 (50)/T-3 (50)	3.0	3.0	88	P-17
18	D-1 (20)	D-6 (30)	D-9 (50)	T-1 (50)/T-3 (50)	3.0	3.0	87	P-18
19	D-3 (20)	D-5 (10)	D-9 (70)	T-1 (50)/T-3 (50)	3.0	3.0	89	P-19
20	D-1 (20)	—	D-8 (80)	T-1 (100)	3.0	3.0	88	p-1
21	D-2 (20)	—	D-8 (80)	T-1 (100)	3.0	3.0	92	p-2
22	D-3 (20)	—	D-8 (80)	T-1 (100)	3.0	3.0	92	p-3
23	D-4 (20)	—	D-8 (80)	T-1 (100)	3.0	3.0	90	p-4
24	D-1 (20)	—	D-8 (80)	T-2 (50)/T-3 (50)	3.0	3.0	87	p-5
25	D-3 (20)	—	D-8 (80)	T-2 (50)/T-3 (50)	3.0	3.0	89	p-6

【0041】

表 1 中、ジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物について、カッコ内の数字はモノマ

10

20

30

40

50

一の含有割合（モル比）を示し、表中の記号の意味は下記の通りである。

< ジアミン化合物 >

ジアミン（b1）；

D - 1 : 1 - (3 , 5 - ジアミノフェニル) - 3 - オクタデシルスクシンイミド

D - 2 : 1 - (3 , 5 - ジアミノフェニル) - 3 - ドデシルスクシンイミド

D - 3 : 1 - (3 , 5 - ジアミノフェニル) - 3 - ヘプタデシル - 4 - メチルマレイ
ミド

D - 4 : 1 - (3 , 5 - ジアミノフェニル) - 3 - ヘキサデカノキシメチル - 4 - メ
チルマレイミド

ジアミン（b2）；

D - 5 : 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)

D - 6 : 2 , 6 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンビス (メチルアミン)

D - 7 : 1 , 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン

その他のジアミン；

D - 8 : パラフェニレンジアミン

D - 9 : 2 , 2' - ジメチル - 4 , 4' - ジアミノビフェニル

< テトラカルボン酸二無水物 >

T - 1 : 5 - (テトラヒドロ - 2 , 5 - ジオキソ - 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

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

T - 3 : 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

【 0 0 4 2 】

実施例 1

合成例 P - 1 で得たイミド化重合体 P - 1 を、 ブチロラクトン / N - メチル - 2 -
ピロリドン / ブチルセロソルブ混合溶液 (重量比 40 : 30 : 30) に溶解して固形分濃
度 4 重量 % の液晶配向剤を調製した。

また、イミド化重合体 P - 1 を、 N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解して固形分濃度 6
重量 % の液晶配向剤を調製した。

これらの液晶配向剤を用いて上述した方法に従って、電圧保持率、残留電圧および溶解
性の評価を行った。結果を表 2 に示した。

実施例 2 ~ 19、比較例 1 ~ 6

重合体の種類を表 2 に記載のとおりとしたほかは実施例 1 と同様にして溶媒および固形
分濃度の異なる液晶配向剤をそれぞれ 2 種類ずつ調製し、これらの配向剤を用いて上述し
た方法に従って評価を行った。評価結果を表 2 に示した。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

【表 2】

実施例	重合体名称	電圧保持率 (%)	残留電圧	溶解性
実施例 1	P-1	>99	良好	良好
実施例 2	P-2	>99	良好	良好
実施例 3	P-3	>99	良好	良好
実施例 4	P-4	>99	良好	良好
実施例 5	P-5	>99	良好	良好
実施例 6	P-6	>99	良好	良好
実施例 7	P-7	>99	良好	良好
実施例 8	P-8	>99	良好	良好
実施例 9	P-9	>99	良好	良好
実施例 10	P-10	>99	良好	良好
実施例 11	P-11	>99	良好	良好
実施例 12	P-12	>99	良好	良好
実施例 13	P-13	>99	良好	良好
実施例 14	P-14	>99	良好	良好
実施例 15	P-15	>99	良好	良好
実施例 16	P-16	>99	良好	良好
実施例 17	P-17	>99	良好	良好
実施例 18	P-18	>99	良好	良好
実施例 19	P-19	>99	良好	良好
比較例 1	p-1	96	良好	不良
比較例 2	p-2	97	良好	不良
比較例 3	p-3	97	良好	不良
比較例 4	p-4	96	良好	不良
比較例 5	p-5	>99	良好	不良
比較例 6	p-6	>99	良好	不良

10

20

30

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H090 HB09Y HB10Y HC08

4J043 PA19 QB31 RA05 RA35 SA06 SA31 SA46 SA47 SB02 SB03
TA22 TA31 TA70 TA71 TB01 TB02 TB03 UA022 UA032 UA041
UA042 UA081 UA082 UA121 UA122 UA132 UA331 UA381 UB402 XA19
YA06 ZB23