

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3849138号

(P3849138)

(45) 発行日 平成18年11月22日(2006.11.22)

(24) 登録日 平成18年9月8日(2006.9.8)

(51) Int.Cl.

F I

GO2F 1/1337 (2006.01)

GO2F 1/1337 520

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2002-371612 (P2002-371612)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成14年12月24日 (2002.12.24)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2003-307736 (P2003-307736A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成15年10月31日 (2003.10.31)	(74) 代理人	100080609
審査請求日	平成16年10月25日 (2004.10.25)		弁理士 大島 正孝
(31) 優先権主張番号	特願2002-40404 (P2002-40404)	(72) 発明者	中田 正一
(32) 優先日	平成14年2月18日 (2002.2.18)		東京都中央区築地二丁目11番24号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	木村 雅之
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール株式会社内
		審査官	山口 裕之

最終頁に続く

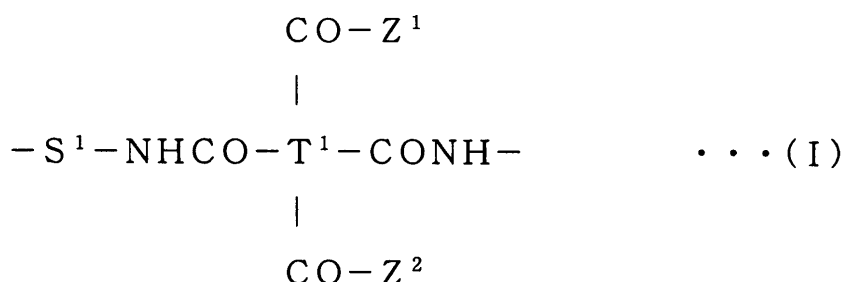
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜の形成方法および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式 (I)

【化1】



10

(ここで、 S^1 は2価の有機基であり、 T^1 は4価の有機基であり、 Z^1 および Z^2 は互いに独立に水酸基または1価の有機基であり、 Z^1 および Z^2 のうち少なくとも1つは、下記式 (I I))



(ここで、 Q^2 は芳香環を有する1価の有機基であり、 P^2 は芳香環を有する2価の有機基であり、 R^2 は2価の結合基である、)

で表される1価の有機基および下記式 (I I I))

20



(ここで、 Q^3 は芳香環を有する1価の有機基であり、 P^3 は芳香環を有する2価の有機基であり、 R^3 は2価の結合基である、)

で表される1価の有機基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の特定基である、)

で表される構造を有する重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

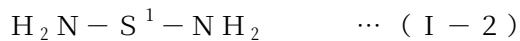
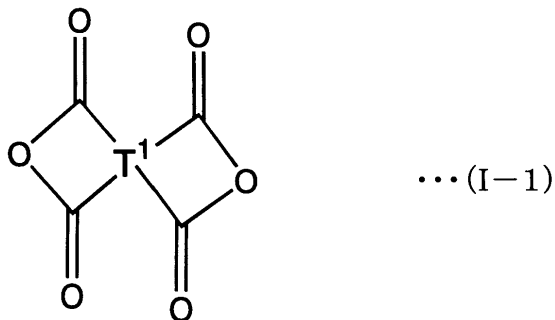
【請求項2】

重合体が、側鎖に、炭素数10～30のアルキル基、炭素数10～30の脂環式骨格含有基および炭素数2以上のフッ素含有有機基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の疎水基を有するものである、請求項1記載の液晶配向剤。

【請求項3】

重合体が、(イ)下記式(I-1)で表されるテトラカルボン酸二無水物と(ロ)下記式(I-2)で表されるジアミン化合物とを重縮合させることにより得られるポリアミック酸と、(ハ)特定基を有するハロゲン化物、(ニ)特定基を有するアルコールまたは(ホ)特定基を有するフェノール類とを反応させることにより得られるものである、請求項1記載の液晶配向剤。

【化2】



上記式中、 T^1 および S^1 の定義は、上記式(I)に同じである。

【請求項4】

請求項1記載の液晶配向剤を基板に塗布して得られた塗膜に直線偏光ないしは部分偏光された放射線または無偏光の放射線を照射することを特徴とする、液晶配向膜の形成方法。

【請求項5】

放射線の照射を、基板を加熱しながら行うことを特徴とする、請求項4記載の液晶配向膜の形成方法。

【請求項6】

請求項4に記載の方法により得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜の形成方法および液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、ラビング処理を行わずに、偏光された放射線の照射によって液晶配向能を付与することが可能な液晶配向膜の形成方法およびそれに用いられる液晶配向剤並びにこのような液晶配向膜を有する液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、液晶配向膜を有する透明電極付き基板でサンドイッチ構造にし、液晶分子の長軸が基板間で90度以上連続的に捻れるようにしてなるTN(Twisted Nematic)型およびSTN(Super Twisted Nematic)型液晶セルを有する液晶表示素子が知られている。

【0003】

10

20

30

40

50

また、上記 T N 型および S T N 型液晶セルを有する液晶表示素子における視覚特性を改善する一つの方法として、液晶に印加する電界を基板界面に平行な方向とする方式（横電界方式、横電界制御型または I P S (In Plane Switching) モードと云われる）が挙げられる。この横電界方式としては、楕形電極対を用いた方法が提案されている（特許文献 1，2 参照）。

【0004】

このような液晶セルにおける液晶を配向させる手段としては、基板表面に有機膜を形成し、次いでその有機膜表面をレーヨンなどの布材で一方方向にこすることにより液晶配向能を付与する（ラビング処理を施す）方法、基板表面に酸化珪素を斜方蒸着する方法またはラングミュア・ブロッジェット法（L B 法）を用いて長鎖アルキル基を有する単分子膜を形成する方法などがある。このうち、基板サイズ、液晶の配向均一性、処理時間および処理コストの観点からラビング処理によるのが一般的である。

10

【0005】

しかし、液晶の配向をラビング処理により行くと、工程内ではほこりが発生したり、静電気が発生したりしやすいために、配向膜表面にほこりが付着して表示不良発生の原因となるという問題があった。特に T F T (Thin Film Transistor) 素子を有する基板の場合には、発生した静電気によって T F T 素子の回路破壊が起こり、歩留まり低下の原因となるという問題もあった。さらに、今後ますます高精細化される液晶表示素子においては、画素の高密度化に伴い基板表面に凹凸が生じるために、均一にラビング処理を行うことが課題となる。また、楕形電極対を用いる液晶表示素子の場合、通常、電極の上部に液晶配向膜が設けられるために液晶配向膜表面が楕形電極の凹凸の影響を受け、膜表面に傷が発生して視覚特性および表示特性を劣化させるという問題がある。

20

【0006】

液晶セルにおける液晶を配向させる別の手段は、基板表面に形成したポリビニルシンナメート、ポリ（4'-メタクリロイロキシカルコン）などの感光性高分子膜に直線偏光された紫外線を照射することにより、液晶配向能を付与するものである（光配向法）。この方法によれば、静電気やほこりを発生することなく、均一な液晶配向を実現できる（特許文献 3～10 参照）。しかしながら、そのような感光性高分子からなる配向膜は熱的安定性が低いことが問題である。例えば、ポリビニルシンナメート膜を光配向法に用いた場合には、100℃以上の温度で液晶配向性が不安定になることが実験的に見いだされている。液晶表示素子の作製工程における、液晶注入後の等方化処理や、基板を貼り合わせる際の接着剤の熱硬化の工程においては、100℃以上の耐熱性が必要である。

30

【0007】

また、上記とは別の液晶表示素子の動作モードとして、負の誘電異方性を有する液晶分子を基板に垂直に配向させる垂直（ホメオトロピック）配向モードも知られている。この動作モードでは、基板間に電圧を印加して液晶分子が基板に平行な方向に向かって傾く際に、液晶分子が基板法線方向から基板面内の一方方向に向かって傾くようにする必要がある。このため、電圧を印加しない状態において、液晶分子を基板法線方向から基板面内の一方方向に向けてわずかに傾ける方法が提案されており、これにより、電圧印加時に液晶分子の傾く方向を定めることができる。

40

【0008】

しかし、これらの方法によって液晶分子の傾き方向を制御した場合であっても液晶分子の基板面内方向の配向規制が十分でないために、ピクセル間に生じる横電界の影響により配向乱れが生じやすいという問題がある。液晶分子の基板面内方向の配向規制は、基板法線からの液晶分子の傾きを大きくすることにより改善することができるが、一方で、例えば、上記液晶分子の傾きが基板法線方向から 5° 以上になると、電圧を印加しない状態での光の透過率が増加するためにコントラストが低下する、という新たな問題が生じることになる。

【0009】

近年、上記とはさらに別の液晶表示素子の動作モードとして、正の誘電異方性を有するネ

50

マチック型液晶を、高チルト角を有する水平配向膜を具備した透明電極付き基板の間に挟みベンド配向させるＯＣＢモードや、水平配向膜および垂直配向膜を各々有する透明電極付き基板の間に挟みハイブリッド配向させるＲ－ＯＣＢモードなどが提案されている。これらの動作モードにおいては、均一な配向を得るために、水平配向膜に $10 \sim 20^\circ$ のプレチルト角が要求される。しかしながら、従来、ラビング法または光配向法により形成した液晶配向膜によっては、このような大きなプレチルト角を安定的に発現させることは困難である。

【００１０】

【特許文献１】

特開昭５６－９１２７７号

10

【特許文献２】

特開平１－１２０５２８号

【特許文献３】

特開平６－２８９３７４号

【特許文献４】

特開平６－２８７４５３号

【特許文献５】

特開平１０－２５１６４６号

【特許文献６】

特開平１１－２８１５号

20

【特許文献７】

特開平１１－１５２４７５号

【特許文献８】

特開２０００－１４４１３６号

【特許文献９】

特開２０００－３１９５１０号

【特許文献１０】

特開２０００－２８１７２４号

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

30

本発明の目的は、ラビング処理を行わずに、直線偏光または部分偏光された放射線の照射によって液晶配向能を付与することが可能な液晶配向膜の形成に用いられる、液晶配向剤を提供することにある。

【００１２】

本発明の他の目的は、熱的安定性に優れた液晶配向膜の形成に用いられる、液晶配向剤を提供することにある。

【００１３】

本発明のさらに他の目的は、基板表面に形成した液晶配向膜に、直線偏光または部分偏光された放射線の照射によって、電圧印加時に基板面内方向の配向規制力を付与することが可能な垂直配向膜を形成することのできる、液晶配向剤を提供することにある。

40

【００１４】

本発明のさらに他の目的は、電圧を印加しない状態でプレチルト角を生じることを要せず、電圧印加時に基板面内方向の配向規制力を付与することが可能な垂直配向膜を形成することのできる、液晶配向剤を提供することにある。

【００１５】

本発明のさらに他の目的は、 10° 以上のプレチルト角を安定に発現しうる液晶配向膜を得ることができる、液晶配向剤を提供することにある。

【００１６】

本発明のさらに他の目的は、横電界方式の液晶表示素子において、非接触で強い液晶配向制御能を液晶配向膜に発現させる液晶配向処理法を用い、視覚特性および表示特性に優れ

50

た素子を得ることができる、液晶配向剤を提供することにある。

【0017】

本発明のさらに他の目的は、本発明の液晶配向剤から液晶配向膜を形成する方法を提供することにある。

【0018】

本発明のさらに他の目的は、上記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。

【0019】

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。

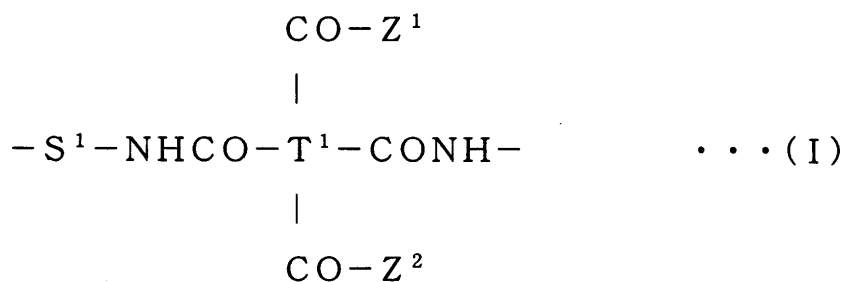
【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、下記式(I)

【0021】

【化3】



【0022】

(ここで、 S^1 は2価の有機基であり、 T^1 は4価の有機基であり、 Z^1 および Z^2 は互いに独立に水酸基または1価の有機基であり、 Z^1 および Z^2 のうち少なくとも1つは、下記式(II))

【0023】



(ここで、 Q^2 は芳香環を有する1価の有機基であり、 P^2 は芳香環を有する2価の有機基であり、 R^2 は2価の結合基である、)

で表される1価の有機基および下記式(III))

【0024】



(ここで、 Q^3 は芳香環を有する1価の有機基であり、 P^3 は芳香環を有する2価の有機基であり、 R^3 は2価の結合基である、)

で表される1価の有機基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の特定基である、)

で表される構造を有する重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤によって達成される。

【0025】

本発明の上記目的および利点は、本発明によれば、第2に、本発明の液晶配向剤を基板に塗布して得られた塗膜に直線偏光ないしは部分偏光された放射線または無偏光の放射線を照射することを特徴とする、液晶配向膜の形成方法によって達成される。

【0026】

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、上記形成方法で得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子によって達成される。

【0027】

【発明の実施の形態】

液晶配向剤

本発明の液晶配向剤は、放射線に感応する構造を有する重合体(以下、「特定重合体」と

10

20

30

40

50

もいう)を含有してなる。ここで「感応」とは、放射線の照射により電子が光エネルギーを吸収して励起し、結合を生成または解離して元の基底状態に戻ることを意味する。放射線に感応する構造としては、上記式(I I)および(I I I)で表される共役エノン構造を持つ基(以下、「特定基」ともいう)が挙げられる。上記式(I I)および(I I I)における P^2 および P^3 は芳香環を有する2価の有機基であり、また Q^2 および Q^3 は芳香環を有する1価の有機基である。 P^2 、 P^3 、 Q^2 および Q^3 としては、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6~20の有機基が好ましい。

【0028】

芳香環を有する1価の有機基(Q^2 、 Q^3)としては、具体的には、フェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ペンチルフェニル基、4-オクチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-ペンチルフェニル基、3-オクチルフェニル基、3-フルオロフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、ビフェニル基、4-ペンチルビフェニル基、4-オクチルビフェニル基、4-フルオロビフェニル基、3,4-ジフルオロビフェニル基、3,4,5-トリフルオロビフェニル基、1-ナフチル基、4-オクチル-1-ナフチル基、5-ペンチル-1-ナフチル基、2-ナフチル基、6-オクチル-2-ナフチル基、9-アントラセニル基、9-アントラセニル基、10-ペンチル-9-アントラセニル基を挙げることができる。

【0029】

また、芳香環を有する2価の有機基(P^2 、 P^3)としては、具体的には、1,2-フェニレン基、3-フルオロ-1,2-フェニレン基、4-フルオロ-1,2-フェニレン基、3-メトキシ-1,2-フェニレン基、4-メトキシ-1,2-フェニレン基、3-メチル-1,2-フェニレン基、4-メチル-1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、2-フルオロ-1,3-フェニレン基、4-フルオロ-1,3-フェニレン基、5-フルオロ-1,3-フェニレン基、2-メトキシ-1,3-フェニレン基、4-メトキシ-1,3-フェニレン基、5-メトキシ-1,3-フェニレン基、2-メチル-1,3-フェニレン基、4-メチル-1,3-フェニレン基、5-メチル-1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、2-メトキシ-1,4-フェニレン基、2-メチル-1,4-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、3,4'-ビフェニレン基、3,3'-ビフェニレン基などが挙げられる。

【0030】

上記式(I I)および(I I I)における R^2 および R^3 は、2価の結合基であり、好ましくは酸素原子を含む炭素数6~24の有機基である。かかる酸素原子を含む炭素数6~24の有機基は、6個以上のメチレン基からなるアルキル直鎖を含有することが好ましい。このような結合基としては、具体的には、1,6-ヘキサメチレンジオキシ基、1,8-オクタメチレンジオキシ基、1,10-デカメチレンジオキシ基などのアルキレンジオキシ基;ビス(2-オキシエチル)エーテル基、(1-オキシプロピレン)-(2-オキシプロピレン)エーテル基、1-(2-(1-オキシプロピレン)オキシ)-2-(1-(2-オキシプロピレン)オキシ)プロピレン基、1,2-ビス(2-オキシエトキシ)エチル基; $-O-C_5H_{10}-COO-$ 、 $-O-C_6H_{12}-COO-$ で表される基などが挙げられる。

【0031】

本発明の液晶配向剤を構成する重合体は、上記式(I)で示される構造を有する特定重合体である。上記式(I)における S^1 は2価の有機基であり、 T^1 は4価の有機基である。 S^1 および T^1 は、炭素数6~40の有機基であることが好ましい。また、上記式(I)における Z^1 および Z^2 は、互いに独立に1価の有機基であり、少なくとも1つが、上記式(I I)で表される1価の基および上記式(I I I)で表される1価の基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の特定基である。 Z^1 および Z^2 としては、具体的には、上記式(I I)および上記式(I I I)で表される基のほか、水酸基;メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、セチルオキシ基、ステアシルオキシ基等のアルコキシ基;2,2,2-ト

10

20

30

40

50

リフルオロメトキシ基等のフルオロアルコキシル基等を例示することができる。

【0032】

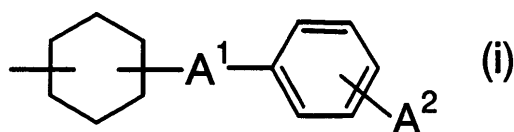
さらに、本発明の液晶配向剤には、当該液晶配向剤に含有される特定重合体の側鎖に、炭素数10～30のアルキル基、炭素数10～30の脂環式骨格含有基および炭素数2以上のフッ素含有有機基よりなる群より選ばれる少なくとも1種の疎水基（以下、「特定疎水基」ともいう）を導入することにより、垂直配向性またはプレチルト角発現性を付与することが好ましい。なお、本特許における「プレチルト角」とは、基板面と平行な方向からの液晶分子の傾きの角度を表す。

【0033】

かかる炭素数10～30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*-テトラデシル基、*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*-エイコシル基などの直鎖状のアルキル基を挙げることができる。また、炭素数10～30の脂環式骨格含有基としては、例えば、コレステリル基、コレスタニル基などを挙げることができる。また、フッ素含有有機基としては、例えば、1,1,1-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、4-フルオロシクロヘキシル基、ペンタフルオロシクロヘキシル基、4-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基および下記式(i)で表される基などを挙げることができる。上記アルキル基、脂環式骨格含有基およびフッ素含有有機基は、例えば、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-または-S-などの基を介して結合されていてもよい。

【0034】

【化4】



【0035】

(式中、 A^1 は-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-または-S-で表される2価の基であり、 A^2 はフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。)

【0036】

これらのうち、炭素数10～30のアルキル基および炭素数10～30の脂環式骨格含有基が好ましく、炭素数15～20の直鎖状のアルキル基、コレステリル基、コレスタニル基がさらに好ましく、*n*-ヘキサデシル基および*n*-オクタデシル基が特に好ましい。

【0037】

このような疎水基は、特定重合体中の上記式(I)で表される単位に含まれていてもよい。この場合には、疎水基は上記式(I)中の S^1 、 T^1 、 Z^1 および Z^2 で表される構造の少なくとも1つに含まれる。好ましくは S^1 および T^1 で表される構造の少なくとも1つに含まれ、特に好ましくは、 S^1 で表される構造に含まれる。また、疎水基を含む単位が、上記式(I)で表される単位と共重合されていてもよい。

【0038】

本発明の液晶配向剤を構成する重合体は、特定構造を側鎖に有するポリアミック酸エステル構造を含む特定重合体である。これらの特定重合体は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0039】

また、本発明の液晶配向剤には、本発明の効果を損なわない程度に、他の重合体を併用してもよい。他の重合体としては、ポリアミック酸およびポリイミドが挙げられる。

【0040】

特定構造を側鎖に有するポリアミック酸エステル構造の含有割合は、液晶配向剤を構成する重合体の全繰返し単位において、通常、10～100%、好ましくは30～100%、特に好ましくは50～100%である。

【0041】

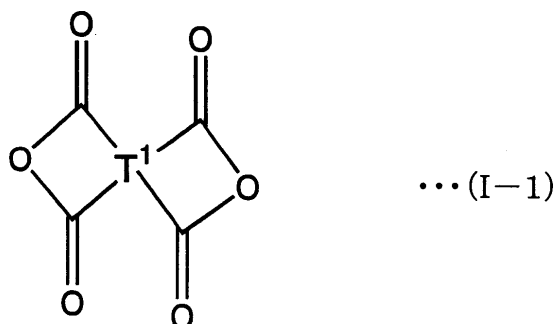
また、液晶配向剤を構成する重合体の全繰返し単位における特定疎水基を有する構造の含有割合は、必要とされるプレチルト角によって好ましい含有割合が異なるが、垂直配向モードに用いる場合には、通常、3～50%、好ましくは5～30%、特に好ましくは10～15%である。また、垂直配向以外のモードに用いる場合には、目標とするプレチルト角によって好ましい含有割合が異なるが、その上限は、通常、30%である。

【0042】

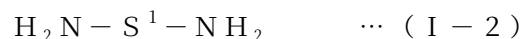
前記特定重合体は、(イ)下記式(I-1)で表されるテトラカルボン酸二無水物と(ロ)下記式(I-2)で表されるジアミン化合物とを重縮合させることにより得られるポリアミック酸と、(ハ)特定基を有するハロゲン化物、(ニ)特定基を有するアルコールまたは(ホ)特定基を有するフェノール類とを反応させることにより得られる。

【0043】

【化5】



【0044】



上記式中、 T^1 および S^1 の定義は、上記式(I)に同じである。

【0045】

かかるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(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などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【0046】

ピロメリット酸二無水物、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

10

20

30

40

50

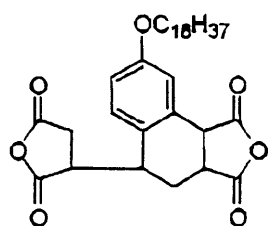
キシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレンービス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレンービス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

【0047】

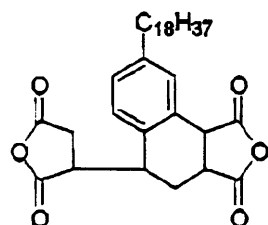
また、特定疎水基を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば下記化学式(1) 10
～(14)で表される化合物を挙げることができる。

【0048】

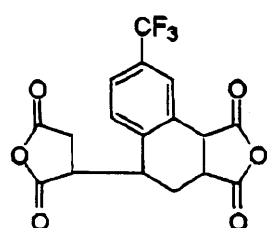
【化6】



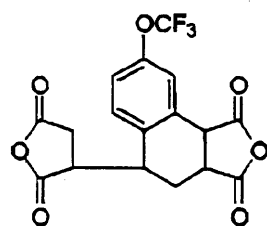
(1)



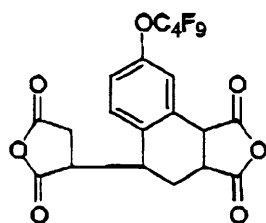
(2)



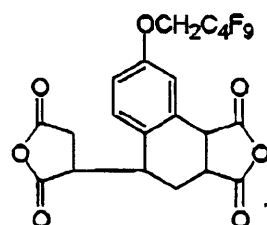
(3)



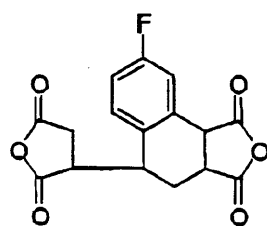
(4)



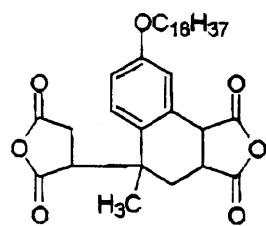
(5)



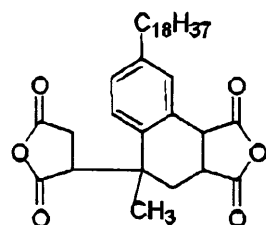
(6)



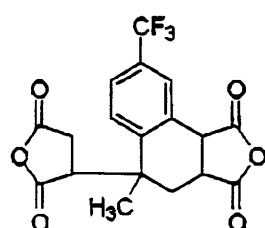
(7)



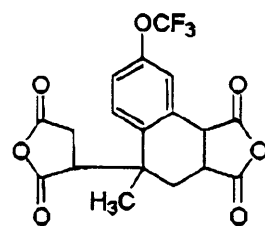
(8)



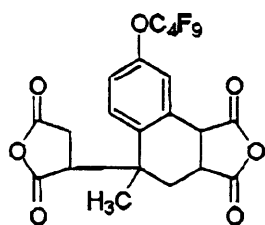
(9)



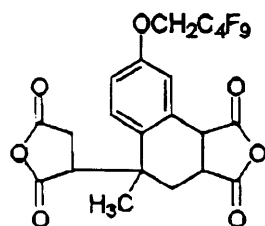
(10)



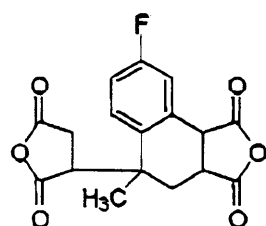
(11)



(12)



(13)



(14)

これらのうち、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロ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'-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および上記化学式(1)～(14)で表される化合物が好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0050】

また、かかるジアミン化合物としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-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、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、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、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-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]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-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-m-(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；

【0051】

ジアミノテトラフェニルチオフェンなどのヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；

【0052】

ジアミノヘキサメチルジシロキサンなどのジアミノオルガノシロキサンが挙げられる。また、特定疎水基を有するジアミン化合物としては、例えば、1-ドデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-テトラデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-ペンタデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-ヘキサデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-オクタデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレステリルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ドデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、テトラデシルオキシ(3, 5-ジアミ

10

20

30

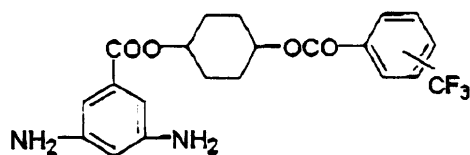
40

50

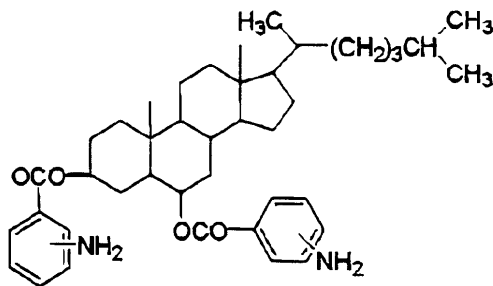
ノベンゾイル)、ペンタデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、ヘキサデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、オクタデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレステリルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレスタニルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、(2, 4-ジアミノフェノキシ)パルミテート、(2, 4-ジアミノフェノキシ)ステアリレート、(2, 4-ジアミノフェノキシ)-4-トリフルオロメチルベンゾエート、下記式(15)および(16)で表される化合物などを挙げる
ことができる。

【0053】

【化7】



(15)



(16)

【0054】

これらのうち、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、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、4, 4'-(p-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-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、1-ヘキサデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-オクタデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレステリルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ヘキサデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、オクタデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレステリルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)およびコレスタニルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)が好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0055】

特定基を有するハロゲン化物としては、例えば1-ブromo-3-(4-カルコニルオキシ)プロパン、1-ブromo-3-(4'-カルコニルオキシ)プロパン、1-ブromo-4-(4-カルコニルオキシ)ブタン、1-ブromo-4-(4'-カルコニルオキシ)ブタン、1-ブromo-6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサン、1-ブromo-6-(4'-カルコニルオキシ)ヘキサン、1-クロロ-3-(4-カルコニルオキシ)プロパン、1-クロロ-3-(4'-カルコニルオキシ)プロパン、1-クロロ-4-(4-カルコニルオキシ)ブタン、1-クロロ-4-(4'-カルコニルオキシ)ブタン、1-クロロ-6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサン、1-クロロ-6-(4'-カルコニルオキシ)ヘキサン、1-ブromo-3-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)プロパン、1-ブromo-3-(4-フルオロ-4'-カルコニルオキシ)プロパン、1-ブromo-4-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ブタン、1-ブromo-4-(4-フルオロ-4'-カルコニルオキシ)ブタン、1-ブromo-6-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキサン、1-ブromo-6-(4-フルオロ-4'-カルコニルオキシ)ヘキサン。

）ヘキサン、1-ブロモ-6-(4-フルオロ-4'-カルコニルオキシ)ヘキサン、1-クロロ-3-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)プロパン、1-クロロ-3-(4-フルオロ-4'-カルコニルオキシ)プロパン、1-クロロ-4-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ブタン、1-クロロ-4-(4-フルオロ-4'-カルコニルオキシ)ブタン、1-クロロ-6-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキサン、1-クロロ-6-(4-フルオロ-4'-カルコニルオキシ)ヘキサンなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0056】

これらのうち、1-ブロモ-6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサンまたは1-ブロモ-6-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキサンが好ましい。

10

【0057】

特定基を有するアルコールとしては、例えば、3-(4-カルコニルオキシ)-1-プロパノール、3-(4'-カルコニルオキシ)-1-プロパノール、1-4-(4-カルコニルオキシ)-1-ブタノール、4-(4'-カルコニルオキシ)-1-ブタノール、6-(4-カルコニルオキシ)-1-ヘキサノール、6-(4'-カルコニルオキシ)-1-ヘキサノール、3-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)-1-プロパノール、3-(4-フルオロ-4'-カルコニルオキシ)-1-プロパノール、4-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)-1-ブタノール、4-(4-フルオロ-4'-カルコニルオキシ)-1-ブタノール、6-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)-1-ヘキサノール、6-(4-フルオロ-4'-カルコニルオキシ)-1-ヘキサノールなどが

20

【0058】

特定基を有するフェノール類としては、例えば、4-ヒドロキシカルコン、4'-ヒドロキシカルコン、4'-ヒドロキシフルオロ-4-カルコンおよび4-フルオロ-4'-ヒドロキシカルコンなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0059】

本発明において用いられる特定重合体の合成においては、その性状を改善し、さらに、プレチルト角発現性または垂直配向性などの機能を付与するために、特定基を含むハロゲン化物、アルコールまたはフェノール類とともに、特定基を含まないハロゲン化物、アルコールまたはフェノール類を用いることができる。

30

【0060】

かかる他のハロゲン化物としては、例えば臭化セチル、臭化ステアリル、臭化メチル、臭化エチル、臭化プロピル、塩化セチル、塩化ステアリル、塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピルおよび1,1,1-トリフルオロ-2-ヨードエタン等を挙げることができる。これらのうち、臭化ステアリル、1,1,1-トリフルオロ-2-ヨードエタン、塩化セチルまたは塩化ステアリルが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

40

【0061】

また、他のアルコールとしては、例えばセチルアルコール、ステアリルアルコール、1,1,1-トリフルオロエタノール、メタノール、エタノール、イソプロパノールおよびノルマルプロパノール等が挙げられる。これらのうち、セチルアルコール、ステアリルアルコールまたは1,1,1-トリフルオロエタノールが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0062】

他のフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、4-セチルオキシフェノール、4-セチルフェノール、4-ステアリルオキシフェノール、4-ステアリルフェノールおよび4-トリフルオロメチルフェノール等を挙げることができる。これらは単独で

50

または2種以上を組み合わせて使用できる。

【0063】

本発明において用いられる特定重合体は、前記（イ）テトラカルボン酸二無水物成分と（ロ）ジアミン成分を重縮合させてポリアミック酸を得て、次いで、必要に応じて触媒の存在下で、（ハ）特定基を有するハロゲン化物、（ニ）特定基を有するアルコールまたは（ホ）特定基を有するフェノール類と反応させることにより得られる。

【0064】

ポリアミック酸と特定基を有するハロゲン化物を反応する際に用いられる触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、カリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムブトキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミンおよびピリジン等の塩基触媒を挙げることができる。

10

【0065】

ポリアミック酸と特定基を有するアルコールまたはフェノール類を反応する際に用いられる触媒としては、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミドおよびクロロギ酸メチル等のような脱水触媒を挙げることができる。これらの脱水触媒は、必要に応じて、ジメチルアミノピリジン等の助触媒と組み合わせて用いることができる。

【0066】

溶剤

本発明の液晶配向剤は、前記式（I）で表される構造を有する重合体の溶液を含有してなる。この際用いられる溶剤としては、該重合体を溶解し得る有機溶剤であれば特に制限はない。このような溶媒としては、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、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素および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、フェノールおよびハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロエタンおよびテトラクロロエタンのようなハロゲン化溶媒；シクロヘキサノンのようなケトン系溶媒を例示することができる。これらは、単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。なお、前記溶媒には、用いられる重合体の貧溶媒を、重合体が析出しない範囲で併用することができる。

20

30

【0067】

その他の添加剤

本発明において用いられる液晶配向剤は、プレチルト角の安定化および塗膜強度アップのために、種々の熱硬化性の架橋剤を含有することもできる。熱硬化架橋剤としては、多官能エポキシ含有化合物が有効であり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルジアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂およびエポキシ基含有アクリル樹脂などが使用できる。市販品では、例えばエポライト400E、同3002（共栄社油脂化学工業（株）製）、エピコート828、同152およびエポキシノボラック180S（油化シェルエポキシ（株）製）などを挙げることができる。

40

【0068】

さらに、前述の多官能エポキシ含有化合物を使用する際、架橋反応を効率良く起こす目的で、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどの塩基性触媒を添加することができる。

【0069】

また、本発明の液晶配向剤は、基板との接着性を改善する目的で、官能性シラン含有化合物を含有することができる。官能性シラン含有化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロ

50

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-トリメトキシイシリル-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および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、さらに特開昭63-291922号公報記載のテトラカルボン酸二無水物とアミノ基含有シラン化合物との反応物などを挙げることができる。

10

【0070】

液晶配向膜

本発明の液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成する方法としては、例えば次の方法が挙げられる。まず、透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、本発明の液晶配向剤をロールコーター法、スピンナー法または印刷法等により塗布し、40～200℃の温度で加熱して塗膜を形成する。塗膜の膜厚は、固形分として、好ましくは0.001～1μm、より好ましくは0.005～0.5μmである。前記基板としては、例えばガラスまたは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若しくはポリカーボネート等のプラスチックフィルムからなる透明基板を用いることができる。前記透明導電膜としては酸化インジウム系や酸化スズ系の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リソ法や印刷法等が適用可能である。液晶配向剤の塗布に際しては、基板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、基板および透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物またはチタネート等を塗布することもできる。

20

【0071】

次いで、前記塗膜に直線偏光ないしは部分偏光された放射線または無偏光の放射線を照射し、場合によってはさらに150～250℃の温度で加熱処理を行い、液晶配向能を付与する。放射線としては、150nm～800nmの波長を有する紫外線および可視光線を用いることができるが、320nm～450nmの波長を有する紫外線が好ましい。用いた放射線が直線偏光ないしは部分偏光である場合には、照射は基板面に垂直の方向から行ってもよいし、プレチルト角を付与するために斜め方向から行ってもよく、さらに、これらを組み合わせて行ってもよい。無偏光の放射線を照射する場合には、照射の方向は基板面に対し斜めとなる必要がある。前記光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプまたはエキシマーレーザー等が使用できる。前記の好ましい波長領域の紫外線は、フィルターまたは回折格子を前記光源と併用する手段等により得ることができる。簡便には、例えばパイレックス（登録商標）ガラス製偏光板などの320nmより短い波長の紫外線を透過しないものを、前記光源とともに用いることにより得られる。

30

40

【0072】

放射線照射時、塗膜は、好ましくはカルコン構造を有するポリマーのガラス転移温度からガラス転移温度より100℃高い温度までの範囲の温度、例えば50～300℃の範囲の温度で加熱されるかまたは該ポリマーに対し1～20重量%の範囲で溶剤を含有していることが好ましく、加熱されることが特に好ましい。なお、当該溶剤としては、上述した液晶配向剤に用いられる溶剤をそのまま用いることができる。また、放射線照射を行った後に、上記の如く、例えば150～250℃の温度で加熱処理を行ってもよい。

【0073】

50

液晶表示素子

本発明の液晶配向剤を用いて形成される液晶表示素子は、例えば次のようにして製造される。まず、前記液晶配向膜が形成された基板2枚を先に照射した直線偏光放射線の偏光方向が所定の角度となるよう対向させてシール剤で貼り合わせた後、液晶を注入し、注入孔を封止して液晶セルを組み立てる。この際、液晶が等方相をとる温度までセルを加熱した後、室温まで冷却することにより、液晶注入時の流動配向を除去することが望ましい。次いで、セルの両面に、偏光板の偏光方向がそれぞれ前記直線偏光放射線の偏光方向と所定の角度をなすように偏光板を貼り付けて液晶表示素子とする。液晶配向膜が水平配向性である場合には、照射される直線偏光放射線の偏光方向のなす角度および各基板と偏光板との角度を調整することにより、任意にTN型、STN型またはIPS型などの液晶表示素子を得ることができる。一方、液晶配向膜が垂直配向性である場合には、液晶配向膜が形成された2枚の基板における配向容易軸の方向が平行となるようにセルを構成し、これに偏光板をその偏光方向が配向容易軸と45度の角度をなすように貼り合わせるることにより、垂直配向型液晶セルを有する液晶表示素子とすることができる。

10

【0074】

前記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂等を用いることができる。

【0075】

前記液晶としては、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを用いることができる。TN型液晶セルおよびSTN型液晶セルの場合には、ネマティック型液晶を形成させる正の誘電異方性を有する液晶分子からなるものが好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶またはキュバン系液晶等が用いられる。また前記液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエートおよびコレステリルカーボネート等のコレステリック液晶や商品名C-15または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等をさらに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等の強誘電性液晶も使用することができる。また、垂直配向型液晶セルの場合には、ネマティック型液晶を形成させる負の誘電異方性を有する液晶分子からなるものが好ましく、例えば、ジシアノベンゼン系液晶、ピリダジン系液晶、シッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶またはフェニルシクロヘキサン系液晶等が用いられる。なお、IPS型液晶セルの場合には、前述したネマティック型液晶を形成させる正負いずれの誘電異方性を有する液晶分子からなるものも好適に用いることができる。

20

30

【0076】

液晶セルの外側に使用される偏光板としては、例えばポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板等を挙げることができる。

【0077】

【実施例】

40

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。

【0078】

合成例1

ポリアミック酸の重合

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物0.1モル(22.4g)とp-フェニレンジアミン0.1モル(10.8g)をN-メチル-2-ピロリドン300gに溶解させ、60℃で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、ポリアミック酸(以下、「重合体1a」という)27.4gを得た。

50

【0079】

特定重合体の合成

16.6 gの重合体1 aにN-メチル-2-ピロリドン350 g、1-ブロモ-6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサン38.7 gおよび炭酸カリウム13.8 gを添加し、120℃で4時間反応させた。次いで、反応混合液を水に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。得られた沈殿物を水で洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、ポリアミック酸エステル（以下、「重合体1 b」という）35.4 gを得た。

【0080】

合成例2

ポリアミック酸の重合

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物0.1モル(22.4 g)、p-フェニレンジアミン0.09モル(9.73 g)およびコレスタニルオキシ(3,5-ジアミノベンゾイル)0.01モル(5.22 g)をN-メチル-2-ピロリドン350 gに溶解させ、60℃で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、ポリアミック酸（以下、「重合体2 a」という）34.2 gを得た。

【0081】

特定重合体の合成

14.9 gの重合体2 aにN-メチル-2-ピロリドン300 g、1-ブロモ-8-(4-カルコニルオキシ)オクタン41.3 gおよび炭酸カリウム13.8 gを添加し、120℃で4時間反応させた。次いで、反応混合液を水に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。得られた沈殿物を水で洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、ポリアミック酸エステル（以下、「重合体2 b」という）43.9 gを得た。

【0082】

合成例3

特定重合体の合成

16.6 gの重合体1 a、32.4 gの6-(4-カルコニルオキシ)-1-ヘキサノールおよび12 gのジメチルアミノピリジンを100 mlのクロロホルムに加えた。この混合物を攪拌しつつ、ジシクロヘキシルカルボジイミド23 gを加え、さらに3時間攪拌を継続した。得られた反応溶液から沈殿を濾別、除去したのち、溶液を0.5規定塩酸、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液、純水で順次洗浄し、次いで、反応混合液をメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。得られた沈殿物を水で洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、ポリアミック酸エステル（以下、「重合体3 b」という）42.8 gを得た。

【0083】

合成例4

ポリアミック酸の重合

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物0.1モル(22.4 g)、p-フェニレンジアミン0.09モル(9.73 g)および1-オクタデシルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン0.01モル(3.77 g)をN-メチル-2-ピロリドン300 gに溶解させ、60℃で6時間反応させた。

【0084】

次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、ポリアミック酸（以下、「重合体4 a」という）33.7 gを得た。

【0085】

特定重合体の合成

重合体4 a 17.9 gにN-メチル-2-ピロリドン350 g、1-ブロモ-8-(4-カルコニルオキシ)ヘキサン41.3 gおよび炭酸カリウム13.8 gを添加し、120℃で4時間反応させた。

【0086】

次いで、反応混合液を水に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。得られた沈殿物を水で洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、ポリアミック酸エステル（以下、「重合体4b」という）35.8gを得た。

【0087】

合成例5

特定重合体の合成

16.6gの重合体1aにN-メチル-2-ピロリドン350g、1-ブロモ-8-(4-カルコニルオキシ)オクタン41.3gおよび炭酸カリウム13.8gを添加し、120℃で4時間反応させた。次いで、反応混合液を水に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。得られた沈殿物を水で洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、ポリアミック酸エステル（以下、「重合体5b」という）36.7gを得た。

10

【0088】

比較合成例1

イミド化反応

20.0gの重合体1aに、N-メチル-2-ピロリドン380g、ピリジン9.5gおよび無水酢酸12.3gを添加し、120℃で4時間イミド化反応をさせた。次いで、反応混合液を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後メタノールで洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、ポリイミド（以下、「重合体Ab」という）15.3gを得た。

【0089】

20

比較合成例2

ポリメタクリレート合成

4'-メタクリロイロキシカルコン2gおよびアゾビスイソブチロニトリル50mgをテトラヒドロフラン10mlに溶解し、窒素雰囲気下で10時間加熱還流した。得られた粘稠な反応混合物をメタノールに投入しポリマーを沈殿させ、乾燥後2.2gのポリマー（以下、「重合体Bb」という）を得た。

【0090】

参考例

比較合成例1で得られた重合体Abをγ-ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度4重量%の溶液とし、この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過して、液晶配向剤溶液を調製した。この溶液をITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、膜厚が0.1μmになるようにスピンナーを用いて塗布し、180℃で1時間乾燥させて薄膜を形成した。この薄膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンを用いて、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒でラビング処理を行った。次に、前記ラビング処理を行った一対の基板について、液晶配向膜を形成した面に直径17μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、ラビング方向が直交するように基板を重ね合わせて圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶（メルク社製、ZLI-1565）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で加熱してから室温まで徐冷した後、偏光板を、その偏光方向が各基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように、基板の外側両面に貼り合わせて液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向性は良好であった。電圧5Vを印加すると、印加した電圧のON-OFFに応答して液晶表示素子の明暗の変化が観察された。

30

40

【0091】

実施例1

合成例1で得られた特定重合体1bを用いて、参考例と同様に基板上に薄膜を形成した。

【0092】

基板を100℃に加熱した状態で、薄膜表面に、Hg-Xeランプを用いて、パイレックス（登録商標）ガラス製偏光板SPF-50C-32（シグマ光機製）を通して、365

50

nmの波長を主とする直線偏光した紫外線 $0.5\text{ J}/\text{cm}^2$ を照射した。次に、液晶配向膜を重ね合わせる向きをラビング方向の代わりに紫外線の偏光方向に従った以外は、参考例と同様の方法で液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向性は良好であった。参考例と同様の条件で電圧を印加すると、印加した電圧のON-OFFに応答して、液晶表示素子の明暗の変化が観察された。また、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法によりプレチルト角を測定したところ、 0.5° であった。

【0093】

実施例2～3

合成例2～3で得られた特定重合体2bまたは3bを用いた以外は、実施例1と同様に液晶表示素子を作製したところ、いずれも液晶の配向性は良好であった。実施例1と同様の条件で電圧を印加すると、印加した電圧のON-OFFに応答して、液晶表示素子の明暗の変化が観察された。また、プレチルト角はそれぞれ、 2.5° 、 0.5° であった。

【0094】

実施例4

合成例2で得られた特定重合体2bを用い、液晶配向膜を重ね合わせる向きを照射された紫外線の偏光方向が互いに逆平行となるようにし、液晶として負の誘電異方性を有するネマチック液晶（メルク社製、MLC-6608）を用い、さらに、偏光板の張り合せ方向が紫外線の偏光方向と45度の角度をなすようにした以外は、実施例1と同様に液晶表示素子を作製した。

【0095】

この液晶表示素子においては、液晶は垂直（ホメオトロピック）配向しており、その配向性は良好であった。電圧12Vを印加したところ、照射した紫外線の偏光面に平行な液晶配向が観察された。

【0096】

実施例5

合成例4で得られた特定重合体4bを用いた以外は、実施例1と同様に液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向性は良好であった。実施例1と同様の条件で電圧を印加したところ、印加した電圧のON-OFFに応答して、液晶表示素子の明暗の変化が観察された。また、プレチルト角は 17° であった。

【0097】

実施例6

合成例4で得られた特定重合体4bを用いた以外は、実施例4と同様に液晶表示素子を作製した。

【0098】

この液晶表示素子においては、液晶は、照射した紫外線の偏光方向にむかってわずかに傾斜した垂直配向をしており、そのプレチルト角は 89° であった。また、液晶の配向性は良好であった。この液晶表示素子に、実施例4と同様の条件で電圧を印加したところ、照射した紫外線の偏光面に平行な液晶配向が観察された。

【0099】

実施例7

合成例5で得られた特定重合体5bを用い、基板としてITO膜からなる楕円形透明電極を有するガラス基板を用いた以外は実施例1と同様にして薄膜を形成した。

【0100】

基板を 100°C に加熱した状態で、薄膜表面に、Hg-Xeランプを用い、パイレックス（登録商標）ガラス製偏光板SPF-50C-32（シグマ光機製）を通して、 365 nm の波長を主とする直線偏光した紫外線（照射強度 24 mW ）を、紫外線の偏光方向と楕円形電極の長手方向とのなす角が 90° になる角度で照射した。照射量は $5\text{ J}/\text{cm}^2$ であった。この露光工程により液晶配向膜が形成された2枚の基板を、液晶配向方向が平行になるように張り合わせてセル厚 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ のセルを作成し、液晶MLC-2043（メルク社製）を注入し、IPSモードの液晶表示素子を作製した。得られた素子の配向性は良

10

20

30

40

50

好であり、オン－オフ時の応答特性を下記評価法により評価したところ、立ち下がり特性は15m秒で、応答特性に優れたものであった。液晶の配向性は良好であった。また、クリスタルローテーション法により測定した液晶のプレチルト角は、 0.1° であった。なお、得られた素子の視覚特性を図1に示す。

【0101】

<応答特性の評価方法>

中間調表示状態となる電圧を液晶セルに印加した後、電圧をオフとしたときの時刻をT1とし、液晶セルの透過率がオフ時透過率の10%になったときの時刻をT2として、 $T2 - T1$ の値を求めた。この値が小さいほど、液晶表示素子の応答特性（立ち下がり特性）は良好である。なお、液晶セルに印加した電圧は、矩形波64Hzで印加電圧は2.5Vであった。 10

【0102】

比較例1

比較合成例1で得られた重合体Abを用い、実施例1と同様にして基板上に薄膜を形成した後、直線偏光紫外線を照射して液晶配向膜を作成した。次に、これを用いて実施例1と同様にして液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向は観察されなかった。

【0103】

比較例2

比較合成例2で得られた重合体Bbを用い、実施例1と同様にして基板上に薄膜を形成した後、直線偏光紫外線を照射して液晶配向膜を作成した。次に、これを用いて実施例1と同様にして液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向は観察されなかった。一方、基板圧着後の接着剤の硬化工程を熱硬化ではなくUV硬化により行った以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を作成したところ、良好な液晶の配向性が観察された。 20

【0104】

【発明の効果】

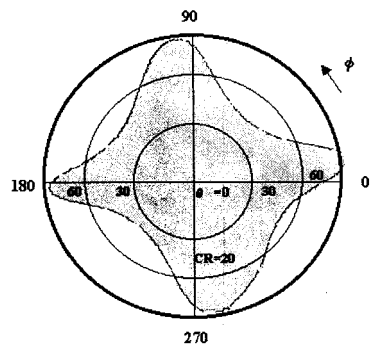
本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜は、従来の光配向法による液晶配向膜に比べて、液晶配向の熱的安定性が高く、表示特性の優れた液晶表示素子を作製できる。また、本発明の液晶配向剤を用いて形成した垂直配向性を有する液晶配向膜は、電圧印加時に液晶分子に対し基板面内方向の配向規制力を有するので、垂直配向型の液晶表示素子に用いた場合に優れた表示特性を得ることができる。また、本発明の液晶配向剤を用いることにより、 10° 以上のプレチルト角を安定に発現する液晶配向膜を形成することができるので、OCBモードなどの液晶表示素子に有効に適用することができる。また、本発明の液晶配向剤を用いることにより、視覚特性および表示特性に優れた横電界方式の液晶表示素子を得ることができる。さらに、本発明の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜は面内均一性に優れており、TN型、STN型および垂直配向型等の液晶表示素子に用いた場合に高い表示性能が得られるので、種々の装置に有効に適用できる。例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューターまたは液晶テレビなどの表示装置に好適に用いられる。 30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で得られる液晶表示素子の視覚特性を表す評価図である。 40

【図 1】

図 1



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-251646 (JP, A)
特開平11-152475 (JP, A)
特開2000-144136 (JP, A)
特開2000-319510 (JP, A)
特開2001-166307 (JP, A)
特開2001-290155 (JP, A)
特開2002-097201 (JP, A)
特開2002-258303 (JP, A)

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

专利名称(译)	液晶取向剂，液晶取向膜的形成方法和液晶显示元件		
公开(公告)号	JP3849138B2	公开(公告)日	2006-11-22
申请号	JP2002371612	申请日	2002-12-24
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
[标]发明人	中田正一 木村雅之		
发明人	中田 正一 木村 雅之		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10 C09K19/56		
CPC分类号	G02F1/133723 C08G73/10 C09K19/56 G02F1/133788 Y10T428/1005		
FI分类号	G02F1/1337.520		
F-TERM分类号	2H090/HB07Y 2H090/HB15Y 2H090/MB12 2H290/AA15 2H290/AA18 2H290/AA35 2H290/AA53 2H290/AA73 2H290/BA04 2H290/BA14 2H290/BD01 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/BF64 2H290/DA03		
代理人(译)	大岛正孝		
审查员(译)	山口博之		
优先权	2002040404 2002-02-18 JP		
其他公开文献	JP2003307736A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种用于形成液晶取向膜的液晶取向剂，通过暴露于偏振辐射而不进行摩擦处理，可以赋予液晶取向膜，从而提供形成液晶取向膜的方法和提供具有液晶取向膜的液晶显示元件。溶液：使用含有在侧链具有共轭烯酮结构的聚酰胺酸酯结构的聚合物的液晶取向剂，并从规定方向照射放射线以形成取向膜。由此，可以制造具有高的液晶取向热稳定性和优异的显示特性的液晶显示元件。

