

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4207430号  
(P4207430)

(45) 発行日 平成21年1月14日(2009.1.14)

(24) 登録日 平成20年10月31日(2008.10.31)

(51) Int.Cl. F 1  
GO2F 1/1337 (2006.01) GO2F 1/1337

請求項の数 11 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2002-22855 (P2002-22855)  
(22) 出願日 平成14年1月31日(2002.1.31)  
(65) 公開番号 特開2003-222868 (P2003-222868A)  
(43) 公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)  
審査請求日 平成16年7月14日(2004.7.14)

(73) 特許権者 000004178  
J S R株式会社  
東京都中央区築地五丁目6番10号  
(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 福島 浩司

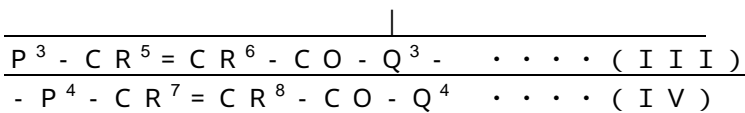
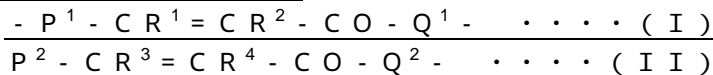
最終頁に続く

(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】

(A) 光により架橋反応の可能な構造、  
(B) フッ素含有有機基、炭素数10～30のアルキル基および炭素数10～30の脂環式有機基から選ばれる少なくとも1種の基を有する構造、並びに  
(C) 熱によって架橋する構造  
を有する重合体成分を含有し、そして上記光により架橋反応の可能な構造(A)が下記式(I)、(II)、(III)および(IV)のそれぞれで表わされる構造から選ばれる少なくとも1つの構造であることを特徴とする、液晶配向剤。



(式中、P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>、P<sup>3</sup>、P<sup>4</sup>、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>は芳香環を含有する有機基を表し、P<sup>1</sup>、P<sup>4</sup>、Q<sup>1</sup>およびQ<sup>3</sup>は2価の有機基、P<sup>2</sup>、P<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>は1価の有機基、Q<sup>2</sup>は3価の有機基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は水素原子またはアルキル基を表す。)

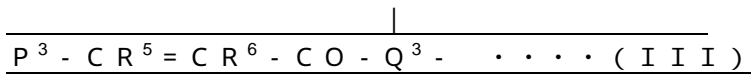
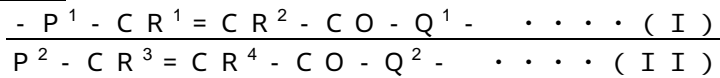
【請求項2】

(A) 光により架橋反応の可能な構造、並びに

(B) フッ素含有有機基、炭素数10～30のアルキル基および炭素数10～30の脂環式有機基から選ばれる少なくとも1種の基を有する構造を有する重合体成分と、

(C') 熱によって架橋する構造を有する化合物

とを含有し、そして上記光により架橋反応の可能な構造(A)が下記式(I)、(II)、(III)および(IV)のそれぞれで表わされる構造から選ばれる少なくとも1つの構造であることを特徴とする、液晶配向剤。



(式中、P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>、P<sup>3</sup>、P<sup>4</sup>、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>は芳香環を含有する有機基を表し、P<sup>1</sup>、P<sup>4</sup>、Q<sup>1</sup>およびQ<sup>3</sup>は2価の有機基、P<sup>2</sup>、P<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>は1価の有機基、Q<sup>2</sup>は3価の有機基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は水素原子またはアルキル基を表す。)

【請求項3】

(A) 光により架橋反応の可能な構造、並びに(B) フッ素含有有機基、炭素数10～30のアルキル基および炭素数10～30の脂環式有機基から選ばれる少なくとも1種の基を有する重合体と、

(C) 熱によって架橋する構造を有する重合体

とを含有することを特徴とする、請求項1記載の液晶配向剤。

【請求項4】

(A) 光により架橋反応の可能な構造、(B) フッ素含有有機基、炭素数10～30のアルキル基および炭素数10～30の脂環式有機基から選ばれる少なくとも1種の基を有する構造、並びに(C) 熱によって架橋する構造を有する重合体を含有することを特徴とする、請求項1記載の液晶配向剤。

【請求項5】

(A) 光により架橋反応の可能な構造を有する重合体と、

(B) フッ素含有有機基、炭素数10～30のアルキル基および炭素数10～30の脂環式有機基から選ばれる少なくとも1種の基を有する重合体と、

(C) 熱によって架橋する構造を有する重合体

とを含有することを特徴とする、請求項1記載の液晶配向剤。

【請求項6】

(A) 光により架橋反応の可能な構造、並びに(B) フッ素含有有機基、炭素数10～30のアルキル基および炭素数10～30の脂環式有機基から選ばれる少なくとも1種の基を有する重合体と、

(C') 熱によって架橋する構造を有する化合物

とを含有することを特徴とする、請求項2記載の液晶配向剤。

【請求項7】

(A) 光により架橋反応の可能な構造を有する重合体および/または(B) フッ素含有有機基、炭素数10～30のアルキル基および炭素数10～30の脂環式有機基から選ばれる少なくとも1種の基を有する重合体

が、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリスチレンおよびマレイミド/スチレン共重合体から選ばれる少なくとも1種の主鎖構造を有する重合体である、請求項1乃至6のいずれかに記載の液晶配向剤。

【請求項8】

(C) 熱によって架橋する構造が、エポキシ構造を有する構造である、請求項1記載の液晶配向剤。

【請求項9】

10

20

30

40

50

(C')熱によって架橋する構造が、エポキシ構造を有する構造である、請求項2記載の液晶配向剤。

【請求項10】

請求項1乃至10のいずれかに記載の液晶配向剤から得られた膜に、室温以上に加熱しながら偏光紫外線を照射する工程を有することを特徴とする、液晶配向膜の形成方法。

【請求項11】

請求項1乃至10のいずれかに記載の液晶配向剤から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】

10

【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直線偏光された放射線の照射によって、配向特性およびブレチルト角発現安定性に優れた液晶配向膜が得られる液晶配向剤、当該液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成する方法および当該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、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。

20

【0003】

前記、液晶セルにおける液晶を配向させる手段には、基板表面に有機膜を形成し、次いでその有機膜の表面をレーヨンなどの布材で一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、ラングミュア・プロジェクト法(LB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。しかしながら、これらの方法のうち後2者の方法は処理する基板のサイズに制約があったり、液晶の配向均一性が不十分なため、工業的には処理時間や処理コストの面で有利なラビング処理による液晶の配向が一般的に行われている。

【0004】

30

一方、液晶の配向をラビング処理によって行うと、その工程中にほこりが発生したり、静電気が発生しやすいという問題点がある。静電気が発生すると、配向膜表面にほこりが付着し、表示不良が発生する原因となり、また、TFT(thin film transistor)素子を有する基板の場合、発生した静電気によってTFT素子の回路破壊が起こり、歩留まり低下の原因ともなる。さらに、今後ますます高精彩化される液晶表示素子においては、画素の高密度化にともなう基板表面の凹凸のため、ラビング処理の均一性が問題になる。

【0005】

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ナレートなどの感光性有機膜に直線偏光された紫外線を照射することにより、配向膜に異方性を導入し、液晶配向能を付与することである。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。

40

この光配向法に用いられる感光性有機膜としては、ポリイミドのように光分解を起こすもの、アゾベンゼン誘導体のように光異性化を起こすもの、ポリビニルシナレート、ポリ(4((2-メタクリロイロキシ)エトキシ)カルボン)などのように光架橋反応を起こすものなどをあげることができる。これらのうち、光架橋反応を起こす有機薄膜が、配向膜としての熱安定性、電気特性の点で好ましいと考えられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来、この光配向法により得た配向膜においては、十分な液晶配向規制力

50

が得られず、そのため、液晶表示素子に用いたときに流動配向やディスクリネーションのような配向不良を生じやすい。安定な配向特性を得るための方法として、光照射により配向させた液晶配向膜を加熱して液晶配向規制力を高める方法が提案されているが（特開2001-290155号参照）、一般に、液晶配向膜を加熱するとプレチルト角が不安定となり、プレチルトドメインの発生やディスクリネーションラインの発生、電気光学特性の面内不均一等の素子表示品質の劣化を誘発する。

それ故、本発明の目的は、光配向法により配向処理された液晶配向膜の配向規制力とプレチルト角発現安定性とを兼ね備えた液晶配向膜が得られる液晶配向剤と、当該液晶配向剤を用いた液晶配向膜の形成方法と、当該液晶配向膜を有する表示特性に優れた液晶表示素子を提供することにある。

10

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。

#### 【0007】

##### 【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、第一に、

(A) 光により架橋反応の可能な構造（以下、「構造(A)」ともいう）、  
(B) フッ素含有有機基、炭素数10～30のアルキル基および炭素数10～30の脂環式有機基から選ばれる少なくとも1種の基を有する構造（以下、「構造(B)」ともいう）、並びに

(C) 熱によって架橋する構造（以下、「構造(C)」ともいう）

を有する重合体成分を含有することを特徴とする液晶配向剤（以下、「液晶配向剤 1」ともいう）によって達成される。

20

本発明の上記目的および利点は、第二に、

構造(A)および構造(B)を有する重合体成分と、

(C') 熱によって架橋する構造を有する化合物（以下、「化合物(C')」ともいう）とを含有することを特徴とする液晶配向剤（以下、「液晶配向剤 2」ともいう。また、液晶配向剤 1 と液晶配向剤 2 を併せて「本発明の液晶配向剤」ともいう）によって達成される。

本発明の上記目的および利点は、第三に、本発明の液晶配向剤から得られた膜に、室温以上に加熱しながら偏光紫外線を照射する工程を有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。

30

本発明の上記目的および利点は、第四に、本発明の液晶配向剤から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。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

##### 液晶配向剤 1

液晶配向剤 1 は、構造(A)、構造(B)および構造(C)を有する重合体成分を含有することを特徴とする。ここでいう重合体成分は、構造(A)、構造(B)および構造(C)を有する共重合体であってもよく、構造(A)、構造(B)および構造(C)から選ばれる少なくとも1種の構造を有する重合体を複数用い、全体として構造(A)、構造(B)および構造(C)を有する重合体混合物であってもよい。

40

#### 【0009】

好ましい重合体成分としては、下記の1～3が挙げられる。

1. 構造(A)および構造(B)を有する共重合体と、構造(C)を有する重合体との混合物。

2. 構造(A)、構造(B)および構造(C)を有する共重合体。

3. 構造(A)を有する重合体と、構造(B)を有する重合体と、構造(C)を有する重合体との混合物。

#### 【0010】

本発明で用いられる重合体の骨格には特に制限はないが、構造(A)を有する重合体、構

50

造 ( B ) を有する重合体、あるいは、構造 ( A ) および構造 ( B ) を有する共重合体 ( これらをまとめて「重合体 I」ともいう ) としては、例えば、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリマレイミド、ポリスチレン、マレイミド / スチレン共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリ ( メタ ) アクリレート、ポリシロキサンおよびそれらの共重合体が挙げられる。特に、耐熱性、電気特性に優れている点からポリイミド、ポリアミック酸、ポリスチレンおよびマレイミド / スチレン共重合体が好ましい。また、構造 ( C ) を有する重合体としては、エポキシ樹脂、側鎖にエポキシ構造を有する ( メタ ) アクリレート系重合体等が好ましいものとして挙げられ、構造 ( A ) および / または構造 ( B ) 並びに構造 ( C ) を有する共重合体としては、ポリスチレンおよびマレイミド / スチレン共重合体が好ましいものとして挙げられる。

10

## 【 0 0 1 1 】

全重合体成分における構造 ( A ) ~ ( C ) の含有割合としては、重合体成分中の全繰り返し単位に対して、構造 ( A ) を有する繰り返し単位が、10 ~ 95 %、好ましくは50 ~ 90 %であり、構造 ( B ) を有する繰り返し単位が、5 ~ 50 %、好ましくは10 ~ 25 %であり、構造 ( C ) を有する繰り返し単位が、0.1 ~ 5 %、好ましくは1 ~ 4 %である。

液晶配向剤 1 の各構成成分については後述する。

## 【 0 0 1 2 】

液晶配向剤 2

液晶配向剤 2 は、構造 ( A ) および構造 ( B ) を有する重合体成分と、化合物 ( C ' ) とを含有することを特徴とする。ここでいう重合体成分は、構造 ( A ) および構造 ( B ) を有する共重合体であってもよく、構造 ( A ) を有する重合体と構造 ( B ) を有する重合体との混合物であってもよい。

20

## 【 0 0 1 3 】

重合体の骨格には特に制限はないが、上述した重合体 I の構造を好ましいものとして挙げるができる。特に、重合体成分としてポリイミドおよび / またはポリアミック酸を用い、化合物 ( C ' ) としてエポキシ構造を有する化合物を用いることが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

全重合体成分における構造 ( A ) および構造 ( B ) の含有割合としては、重合体成分中の全繰り返し単位に対して、構造 ( A ) を有する繰り返し単位が、10 ~ 95 %、好ましくは50 ~ 90 %であり、構造 ( B ) を有する繰り返し単位が、5 ~ 50 %、好ましくは10 ~ 25 %である。

30

また、化合物 ( C ' ) の含有割合としては、重合体成分 100 重量部に対し、0.1 ~ 30 重量部、好ましくは1 ~ 10 重量部である。

液晶配向剤 2 の各構成成分については後述する。

## 【 0 0 1 5 】

構造 ( A )

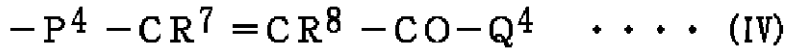
構造 ( A ) は、光により架橋反応の可能な構造であり、下記式 ( I )、( I I )、( I I I ) および ( I V ) のそれぞれで表わされる構造から選ばれる少なくとも1つの共役エノン構造である。

40

## 【 0 0 1 6 】



|



10

## 【0017】

(式中、 $P^1$ 、 $P^2$ 、 $P^3$ 、 $P^4$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$  および  $Q^4$  は芳香環を含有する有機基を表し、 $P^1$ 、 $P^4$ 、 $Q^1$  および  $Q^3$  は2価の有機基、 $P^2$ 、 $P^3$  および  $Q^4$  は1価の有機基、 $Q^2$  は3価の有機基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は水素原子またはアルキル基を表す。)

## 【0018】

$P^1$ 、 $P^2$ 、 $P^3$ 、 $P^4$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$  および  $Q^4$  は芳香環を含有する有機基としては、好ましくは炭素数6～20の有機基を挙げることができる。

20

これらの有機基には、ハロゲン原子が含まれていてもよい。具体的には、 $P^2$ 、 $P^3$  および  $Q^4$  としては、4-ペンチルフェニル基、4-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-オクチルフェニル基、4-ペンチルピフェニル基、4-オクチルピフェニル基、4-フルオロピフェニル基、3,4-ジフルオロピフェニル基、3,4,5-トリフルオロピフェニル基、4-オクチル-1-ナフチル基、5-ペンチル-1-ナフチル基、6-オクチル-2-ナフチル基、9-アントリル基、10-ペンチル-9-アントリル基などが挙げられる。

また  $P^1$ 、 $P^4$ 、 $Q^1$  および  $Q^3$  としては、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、4,4'-ピフェニレン基などが挙げられる。

さらに、 $Q^2$  としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基などに由来する3価の基が挙げられる。

30

これらの基は、互いに同一であっても異なってもよい。

## 【0019】

また、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は水素原子またはアルキル基を表す。好ましくは水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。これらのアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、互いに同一でも異なってもよい。

## 【0020】

これらの構造(A)は、重合体成分中で単独で用いても、組み合わせてもよい。

## 【0021】

## 構造(B)

40

構造(B)は、フッ素含有有機基、炭素数10～30のアルキル基および炭素数10～30の脂環式有機基から選ばれる少なくとも1種の基を有する構造であり、本発明の液晶配向剤から得られた液晶配向膜に、プレチルト角を与える役割を有する。

フッ素含有有機基を有する構造としては、トリフルオロメチル基、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などの基を有する構造を挙げることができる。炭素数10～30のアルキル基を有する構造としては、 $n$ -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基を有する構造を挙げることができる。また、炭素数10～30の脂環式有機基を有する構造としては、コレステリル基、コレスタニル基などを挙げることが

50

できる。上記フッ素含有有機基およびアルキル基は、構造(C)において、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-または-S-などの結合基を介して結合されているものであってもよい。

【0022】

#### 構造(C)

構造(C)は、熱によって架橋する構造であれば特に限定されないが、好ましいものとしては、エポキシ構造を有する構造が挙げられる。

【0023】

#### 重合体I

重合体Iの具体例である前記ポリアミック酸およびポリイミドは、(イ)テトラカルボン酸二無水物と(ロ)ジアミン化合物とを反応させてポリアミック酸を製造し、これを脱水閉環させてポリイミドを製造することで得られる。その際ポリアミック酸とポリイミドの製造には上記(イ)、(ロ)の成分の少なくとも一方に構造(A)および/または構造(B)を有する化合物が用いられる。

【0024】

構造(A)を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば2, 2'-ビス(4-カルコニルオキシ)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'-ビス(4-カルコニルオキシ)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(4-カルコニルオキシ)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(4-カルコニルオキシ)-2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、6, 6'-ビス(4-カルコニルオキシ)-2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5, 5'-ビス(4-カルコニルオキシ)-2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(4-カルコニルオキシ)-3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'-ビス(4-カルコニルオキシ)-4, 4', 5, 5'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(4-カルコニルオキシ)-4, 4', 5, 5'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(4-カルコニルオキシ)-2, 2', 3, 3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、6, 6'-ビス(4-カルコニルオキシ)-2, 2', 3, 3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、5, 5'-ビス(4-カルコニル)-2, 2', 3, 3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、

【0025】

2, 2'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、6, 6'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、6, 6'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5, 5'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5, 5'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン

10

20

30

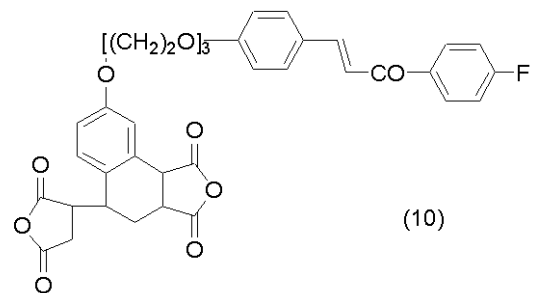
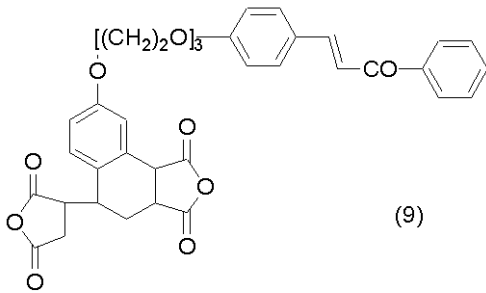
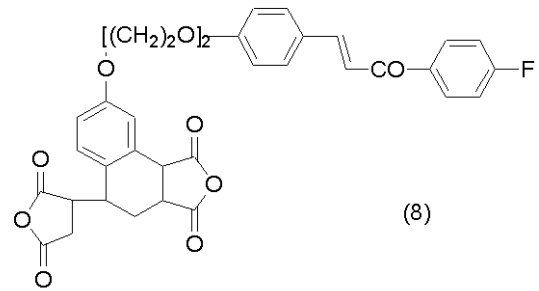
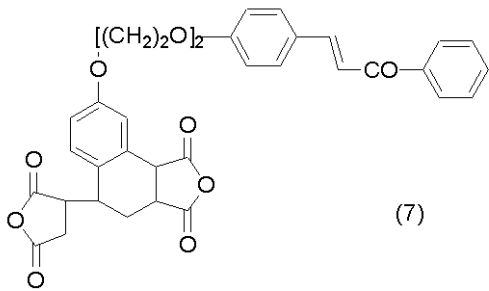
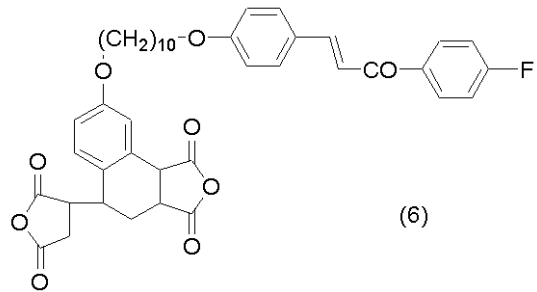
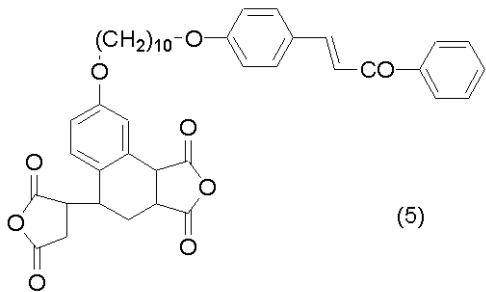
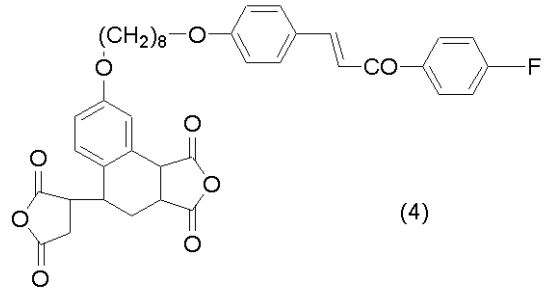
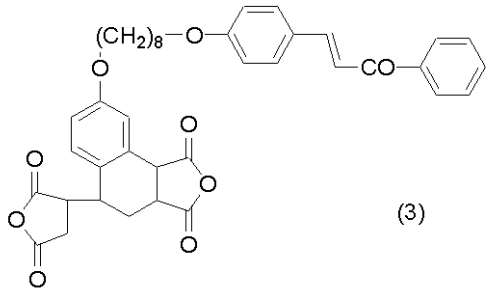
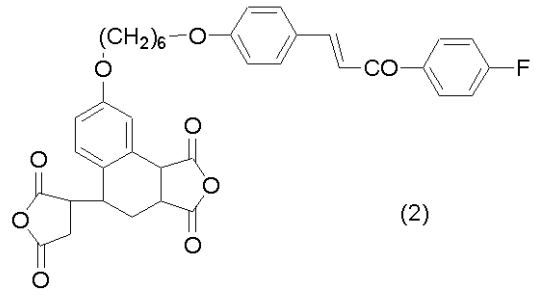
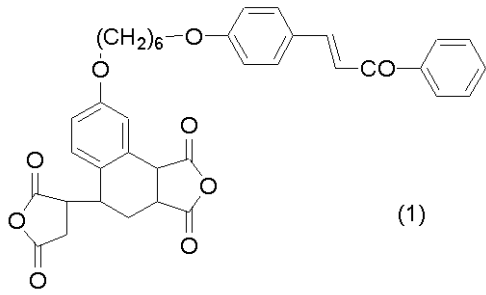
40

50

酸二無水物、2,2'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-3,3',  
 4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(6(4'-フル  
 オロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-3,3',4,4'-ジフェニルエー  
 テルテトラカルボン酸二無水物、3,3'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシル  
 オキシ)-4,4',5,5'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3'-  
 ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-4,4',5,5'  
 '-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(6(4-カルコニ  
 ルオキシ)ヘキシルオキシ)-4,4',5,5'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸  
 二無水物、2,2'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)  
 -4,4',5,5'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス  
 (6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2,2',3,3'-ジフェニルエーテ  
 ルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオ  
 キシ)ヘキシルオキシ)-2,2',3,3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無  
 水物、6,6'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2,2',3,3'  
 -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、6,6'-ビス(6(4'-フルオロ  
 -4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2,2',3,3'-ジフェニルエーテルテ  
 トラカルボン酸二無水物、5,5'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)  
 -2,2',3,3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、5,5'-ビス(6  
 (4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2,2',3,3'-ジ  
 フェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、  
 2,2'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-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'-ビス(6(4-カル  
 コニルオキシ)ヘキシルオキシ)-4,4',5,5'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸  
 二無水物、3,3'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)  
 -4,4',5,5'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(6  
 (4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-4,4',5,5'-ベンゾフェノンテトラ  
 カルボン酸二無水物、2,2'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘ  
 キシルオキシ)-4,4',5,5'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'  
 -ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2,2',3,3'-ベンゾフェ  
 ノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニル  
 オキシ)ヘキシルオキシ)-2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水  
 物、6,6'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2,2',3,3'-  
 ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、6,6'-ビス(6(4'-フルオロ-4-  
 カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボ  
 ン酸二無水物、5,5'-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2,2',  
 3,3'ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、5,5'-ビス(6(4'-フルオ  
 ロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2,2',3,3'ベンゾフェノンテトラ  
 カルボン酸二無水物、3(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-ピロメリト酸  
 二無水物、3(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-ピロメ  
 リト酸二無水物、3,6-ビス(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-ピロメ  
 リト酸二無水物、3,6-ビス(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシル  
 オキシ)-ピロメリト酸二無水物、下記式(1)~(22)で表される化合物

【0026】

【化1】



10

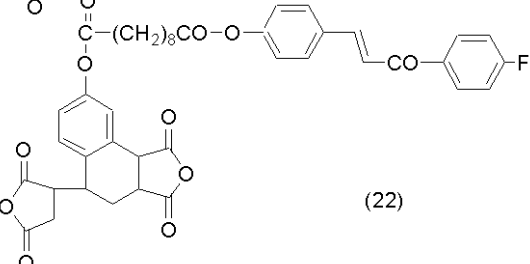
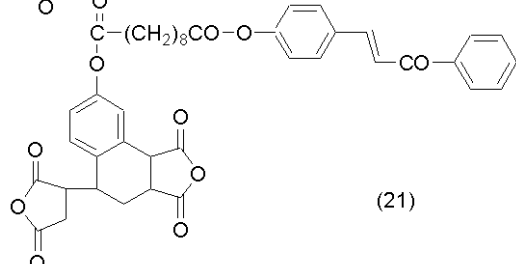
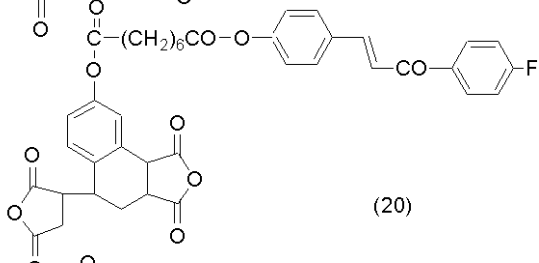
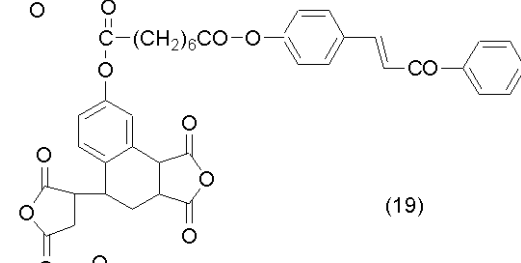
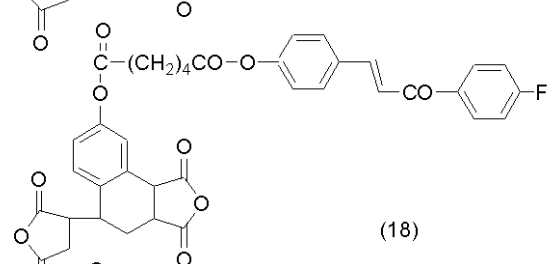
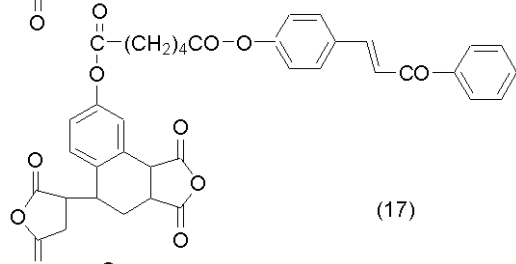
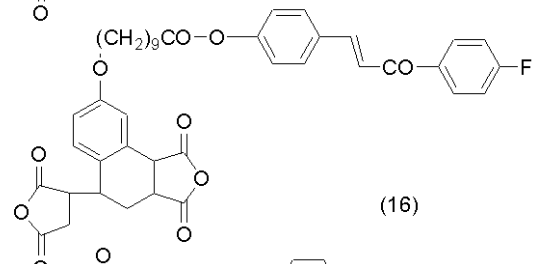
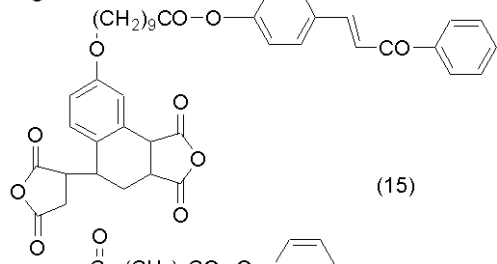
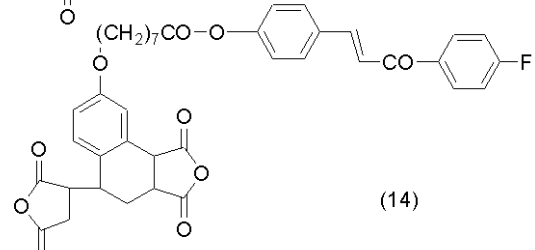
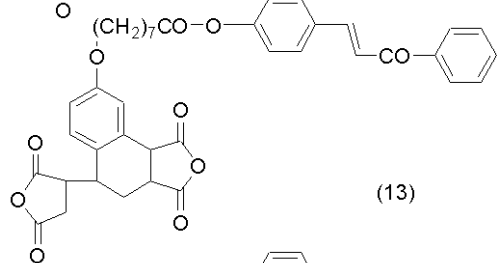
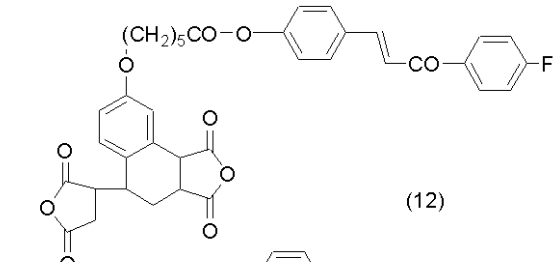
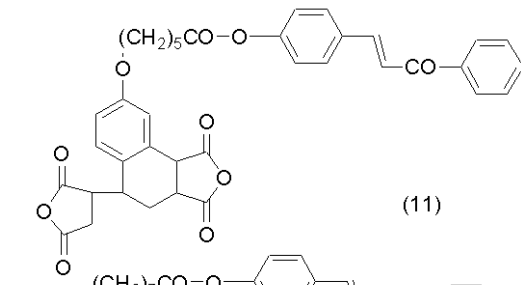
20

30

40

【 0 0 2 7 】

【 化 2 】



10

20

30

40

【 0 0 2 8 】

2, 2' - ビス ( 4 ( 4 - カルコニル ) フェノキシ ) - 3, 3', 4, 4' - ビフェニル  
 テトラカルボン酸二無水物、 3, 3' - ビス ( 4 ( 4 - カルコニル ) フェノキシ ) - 4,  
 4', 5, 5' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 2, 2' - ビス ( 4 ( 4 - カル  
 コニル ) フェノキシ ) - 4, 4', 5, 5' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 4  
 , 4' - ビス ( 4 ( 4 - カルコニル ) フェノキシ ) - 2, 2', 3, 3' - ビフェニルテ  
 テトラカルボン酸二無水物、 6, 6' - ビス ( 4 ( 4 - カルコニル ) フェノキシ ) - 2, 2'  
 , 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 5, 5' - ビス ( 4 ( 4 - カルコ  
 ニル ) フェノキシ ) - 2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 2,  
 2' - ビス ( 4 ( 4 - カルコニル ) フェノキシ ) - 3, 3', 4, 4' - ジフェニルエー

50

テルテトラカルボン酸二無水物、3, 3' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 4, 4', 5, 5' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 4, 4', 5, 5' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 2, 2', 3, 3' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、6, 6' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 2, 2', 3, 3' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、5, 5' - ビス(4(4 - カルコニル)フェノキシ) - 2, 2', 3, 3' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらは、単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0029】

構造(A)を有するジアミン化合物としては、例えば、4(3, 5 - ジアミノフェノキシ) - 4' - イソプロピルカルコン、4(3, 5 - ジアミノフェノキシ) - 4' - ペンチルカルコン、4(3, 5 - ジアミノフェノキシ) - 4' - ペンチルカルコン、4(3, 5 - ジアミノフェノキシ) - 4' - オクチルカルコン、4(2, 4 - ジアミノフェノキシ) - 4' - ペンチルカルコン、4(2, 4 - ジアミノフェノキシ) - 4' - オクチルカルコン、4(3, 5 - ジアミノベンゾイロキシ) - 4' - ペンチルカルコン、4'(4 - ペンチルフェニル) - 4(3, 5 - ジアミノフェノキシ)カルコン、6(4 - カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ(2, 4 - ジアミノベンゼン)、6(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ(2, 4 - ジアミノベンゼン)、8(4 - カルコニルオキシ)オクチルオキシ(2, 4 - ジアミノベンゼン)、8(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)オクチルオキシ(2, 4 - ジアミノベンゼン)、10(4 - カルコニルオキシ)デシルオキシ(2, 4 - ジアミノベンゼン)、10(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)デシルオキシ(2, 4 - ジアミノベンゼン)、2(2(4 - カルコニルオキシ)エトキシ)エチル(3, 5 - ジアミノベンゾエート)、2(2(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)エトキシ)エチル(3, 5 - ジアミノベンゾエート)、2(2(4 - カルコニルオキシ)エトキシ)エトキシ(2, 4 - ジアミノベンゼン)、2(2(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)エトキシ)エトキシ(2, 4 - ジアミノベンゼン)、1((4 - カルコニルオキシ)エトキシ) - 2((2, 4 - ジアミノフェノキシ)エトキシ)エタン、1((4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)エトキシ) - 2((2, 4 - ジアミノフェノキシ)エトキシ)エタン、1 - ((4 - カルコニルオキシ)エトキシ) - 2 - ((3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)エトキシ)エタン、1 - ((4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)エトキシ) - 2 - ((3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)エトキシ)エタン、6(4 - カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ(3, 5 - ジアミノベンゾイル)、6(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ(3, 5 - ジアミノベンゾイル)、8(4 - カルコニルオキシ)オクチルオキシ(3, 5 - ジアミノベンゾイル)、8(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)オクチルオキシ(3, 5 - ジアミノベンゾイル)、10(4 - カルコニルオキシ)デシルオキシ(3, 5 - ジアミノベンゾイル)、10(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)デシルオキシ(3, 5 - ジアミノベンゾイル)、6(4 - カルコニルオキシ)ヘキサ酸(2, 4 - ジアミノフェニル)、6(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)ヘキサ酸(2, 4 - ジアミノフェニル)、8(4 - カルコニルオキシ) - オクタン酸 - (2, 4 - ジアミノフェニル)、8(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ) - オクタン酸 - (2, 4 - ジアミノフェニル)、10(4 - カルコニルオキシ) - デカン酸 - (2, 4 - ジアミノフェニル)、10(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ) - デカン酸 - (2, 4 - ジアミノフェニル)、アジピン酸モノ(4 - カルコニル)モノ(2, 4 - ジアミノフェニル)、アジピン酸モノ(4' - フルオロ - 4 - カルコニル)モノ(2, 4 - ジアミノフェニル)、スベリン酸モノ(4 - カルコニル)モノ(2, 4 - ジアミノフェニル)、スベリン酸モノ(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)モノ(2, 4 - ジアミノフェニル)、セバシン酸モノ(4 - カルコニル)モノ(2, 4 - ジアミノフェニル)、セバシン酸モノ(4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)モノ(2, 4 - ジアミノフェニル)、ビス - 1, 1(4 - アミノフェニル)

10

20

30

40

50

- 6 (4 - カルコニルオキシ)ヘキサン、ビス - 1, 1 (4 - アミノフェニル) - 6 (4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)ヘキサン、ビス - 1, 1 (4 - アミノフェニル) - 8 (4 - カルコニルオキシ)オクタン、ビス - 1, 1 (4 - アミノフェニル) - 8 (4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)オクタン、ビス - 1, 1 (4 - アミノフェニル) - 10 (4 - カルコニルオキシ)デカン、ビス - 1, 1 (4 - アミノフェニル) - 10 (4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)デカン、ビス - N, N - (4 - アミノフェニル) - N - (6 (4 - カルコニルオキシ)ヘキサノキシフェニル)アミン、ビス - N, N - (4 - アミノフェニル) - N - (6 (4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)ヘキサノキシフェニル)アミン、ビス - N, N - (4 - アミノフェニル) - N - (8 (4 - カルコニルオキシ)オクタノキシフェニル)アミン、ビス - N, N - (4 - アミノフェニル) - N - (8 (4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)オクタノキシフェニル)アミン、ビス - N, N - (4 - アミノフェニル) - N - (10 (4 - カルコニルオキシ)デカノキシフェニル)アミン、ビス - N, N - (4 - アミノフェニル) - N - (10 (4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)デカノキシフェニル)アミン、ビス - N, N - (4 - アミノフェニル) - N - (2 (2 (4 - カルコニルオキシ)エトキシ)エトキシフェニル)アミン、ビス - N, N - (4 - アミノフェニル) - N - (4 (2 (2 (4' - フルオロ - 4 - カルコニルオキシ)エトキシ)エトキシ)フェニル)アミン、

【0030】

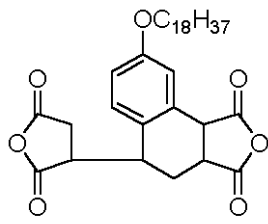
4 (4 (2, 4 - ジアミノフェノキシ)フェニル)カルコン、4 (4 (2 (2, 4 - ジアミノフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコン、4 (4 (6 (2, 4 - ジアミノフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4 (2 (2, 4 - ジアミノフェノキシ)エチル)カルコンカルボキシラート、4 (6 (2, 4 - ジアミノフェノキシ)ヘキシル)カルコンカルボキシラート、4 (4 (2, 4 - ジアミノフェノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4 (4 (2, 4 - ジアミノフェノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4 (4 (2 (2, 4 - ジアミノフェノキシ)エトキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4 (4 (2 (2, 4 - ジアミノフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4 (4 (6 (2, 4 - ジアミノフェノキシ)ヘキサノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4 (4 (6 (2, 4 - ジアミノフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4 (4 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)フェニル)カルコン、4 (4 (2 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)エトキシ)フェニル)カルコン、4 (4 (6 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4 (2 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)エチル)カルコンカルボキシラート、4 (6 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキシル)カルコンカルボキシラート、4 (4 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4 (4 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4 (4 (2 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)エトキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4 (4 (2 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)エトキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4 (4 (6 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキサノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4 (4 (6 (3, 5 - ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。

【0031】

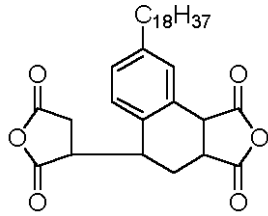
また、構造(B)を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、下記化学式(23)~(36)で表される化合物を挙げることができる。これらは、単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0032】

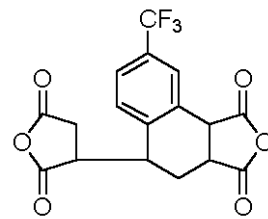
【化3】



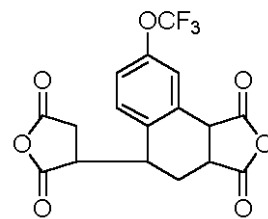
(23)



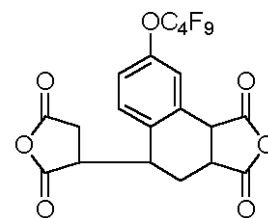
(24)



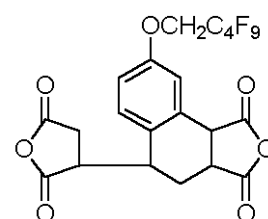
(25)



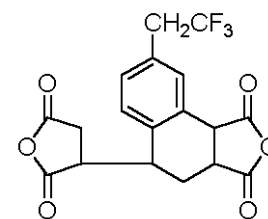
(26)



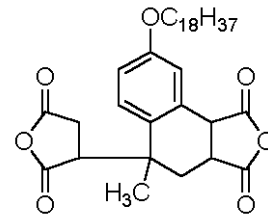
(27)



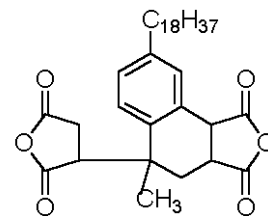
(28)



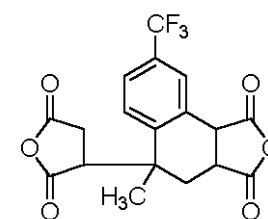
(29)



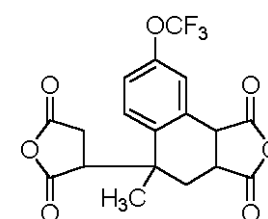
(30)



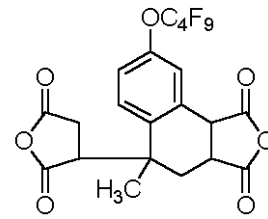
(31)



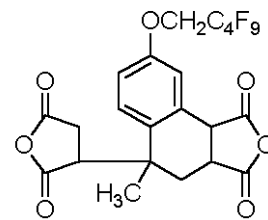
(32)



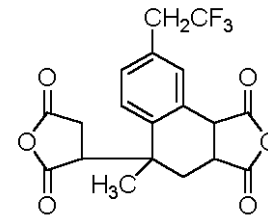
(33)



(34)



(35)



(36)

## 【 0 0 3 3 】

構造 ( B ) を有するジアミン化合物としては、1 - ドデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、1 - テトラデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、1 - ペンタデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、1 - ヘキサデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、1 - オクタ

10

20

30

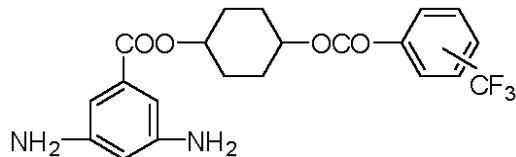
40

50

デカノキシ - 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、ドデカノキシ (3, 5 - ジアミノベンゾイル)、テトラデカノキシ (3, 5 - ジアミノベンゾイル)、ペンタデカノキシ (3, 5 - ジアミノベンゾイル)、ヘキサデカノキシ (3, 5 - ジアミノベンゾイル)、オクタデカノキシ (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 (37) で表される化合物をあげることができる。

【0034】

【化4】



(37)

【0035】

本発明において用いられるポリイミドには、本発明の効果を損なわない程度に他のテトラカルボン酸二無水物および/またはジアミン化合物を併用することができる。

【0036】

他の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ール) - 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などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【0037】

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 - 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。

【0038】

10

20

30

40

50

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トトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレントトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレント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。

【0039】

他のジアミン化合物としては、例えば p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、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 (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、4, 4' (p - フェニレンイソプロピリデン) ビスアニリン、4, 4' (m - フェニレンイソプロピリデン) ビスアニリン、2, 2' - ビス [4 (4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、4, 4' - ビス [(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチル) フェノキシ] - オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；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；

【0040】

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<sub>2,7</sub>] - 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；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。

【0041】

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が好ましい。これらは単独

10

20

30

40

50

でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0042】

本発明において用いられるポリイミドは、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脱水剤およびイミド化触媒の存在下で加熱して、イミド化することにより得られる。加熱によりイミド化する場合の反応温度は、通常60～300、好ましくは100～170である。反応温度が60未満では反応の進行が遅れ、また300を越えるとポリアミック酸の分子量が大きく低下することがある。また、脱水剤及びイミド化触媒の存在下でイミド化する場合の反応は、有機溶媒中で行うことができる。反応温度は、通常0～180、好ましくは60～150である。前記脱水剤としては、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。また、イミド化触媒としては、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が、これらに限定されるものではない。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して1.6～20モルとするのが好ましい。また、イミド化触媒の使用量は使用する脱水剤1モルに対し、0.5～10モルとするのが好ましい。このイミド化触媒、脱水剤の使用量によって、ポリイミド中のアミック酸残基の含率を調整することができる。

10

【0043】

重合体Iの具体例である、ポリスチレンおよびスチレン/マレイミド共重合体は、スチレン誘導体、ないしは、スチレン誘導体およびフェニルマレイミド誘導体を開始剤の存在下でラジカル重合することにより得られる。本発明において用いられるポリスチレンおよびスチレン/マレイミド共重合体は、スチレン誘導体およびフェニルマレイミド誘導体成分の少なくともひとつの成分に、構造(A)を有する化合物および構造(B)を有する化合物を用いて得られるものである。

20

【0044】

構造(A)を有するスチレン誘導体としては、4(4-カルコニルオキシ)スチレン、4(4-カルコニルオキシ)-メチルスチレン、4(2(4-カルコニルオキシ)エトキシ)スチレン、4(2(4-カルコニルオキシ)エトキシ)-メチルスチレン、4(4(4-カルコニルオキシ)プトキシ)スチレン、4(4(4-カルコニルオキシ)プトキシ)-メチルスチレン、4(6(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)スチレン、4(6(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)-メチルスチレン、4(8(4-カルコニルオキシ)オクタノキシ)スチレン、4(8(4-カルコニルオキシ)オクタノキシ)-メチルスチレン、4(4-カルコニルカルボキシ)スチレン、4(4-カルコニルカルボキシ)-メチルスチレン、4(2(4-カルコニルカルボキシ)エトキシ)スチレン、4(2(4-カルコニルカルボキシ)エトキシ)-メチルスチレン、4(4(4-カルコニルカルボキシ)プトキシ)スチレン、4(4(4-カルコニルカルボキシ)プトキシ)-メチルスチレン、4(6(4-カルコニルカルボキシ)ヘキサノキシ)スチレン、4(6(4-カルコニルカルボキシ)ヘキサノキシ)-メチルスチレン、4(8(4-カルコニルカルボキシ)オクタノキシ)スチレン、4(8(4-カルコニルカルボキシ)オクタノキシ)-メチルスチレン、4(2(4-カルコニル)エトキシ)スチレン、4(2(4-カルコニル)エトキシ)-メチルスチレン、4(4(4-カルコニル)プトキシ)スチレン、4(4(4-カルコニル)プトキシ)-メチルスチレン、4(6(4-カルコニル)ヘキサノキシ)スチレン、4(6(4-カルコニル)ヘキサノキシ)-メチルスチレン、4(8(4-カルコニル)オクタノキシ)スチレン、4(8(4-カルコニル)オクタノキシ)-メチルスチレン、4(2(4-カルコニルオキシ)エチル)スチレン、4(2(4-カルコニルオキシ)エチル)-メチルスチレン、4(4(4-カルコニルオキシ)プチル)スチレン、4(4(4-カルコニルオキシ)プチル)-メチルスチレン、4(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシル)スチレン、4(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシル)-メチルスチレン、4(8(4-カルコニルオキシ)オクチル)スチレン、4(8(4-カルコニルオキシ)オクチル)-メチルスチレン、4

30

40

50



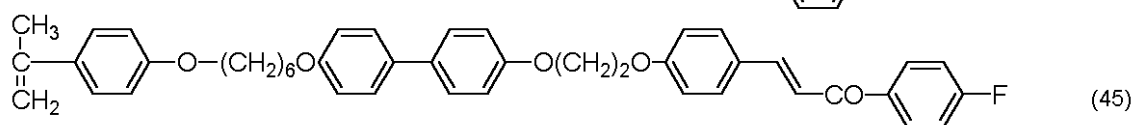
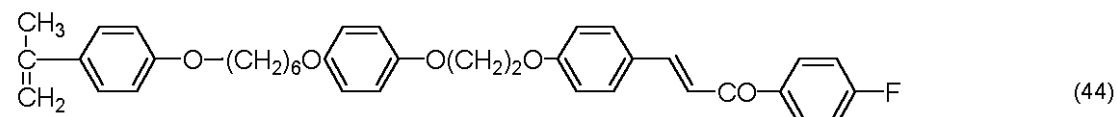
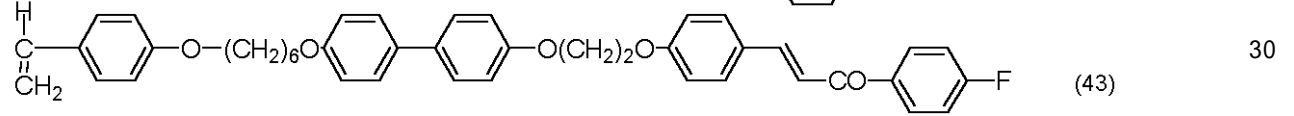
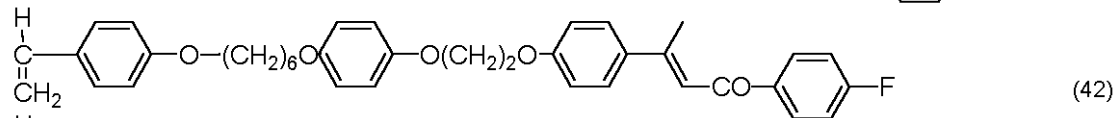
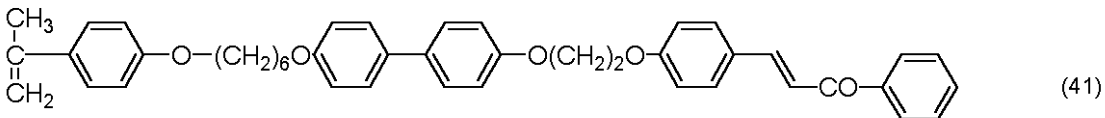
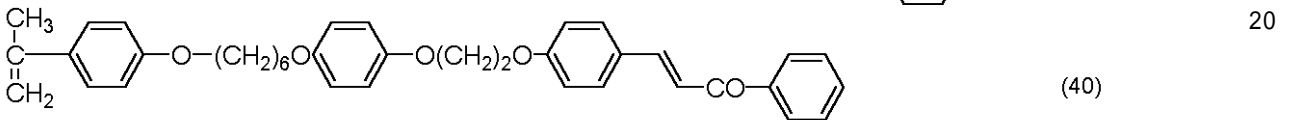
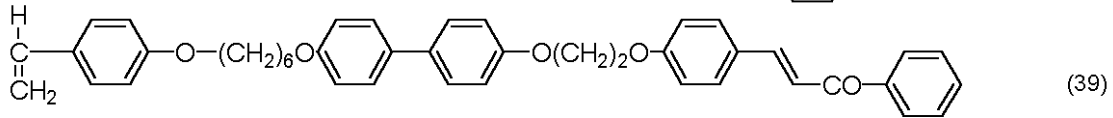
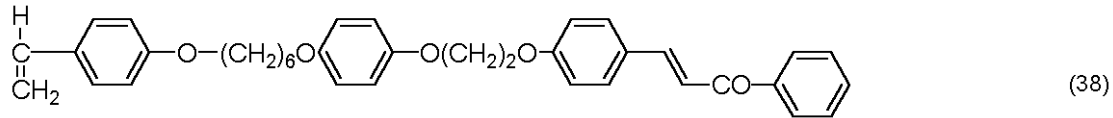


ルカルボキシ)オクタノキシメチル) - メチルスチレン、4(2(4'-フルオロ-4-カルコニル)エトキシメチル)スチレン、4(2(4'-フルオロ-4-カルコニル)エトキシメチル) - メチルスチレン、4(4(4'-フルオロ-4-カルコニル)プトキシメチル)スチレン、4(4(4'-フルオロ-4-カルコニル)プトキシメチル) - メチルスチレン、4(6(4'-フルオロ-4-カルコニル)ヘキサノキシメチル)スチレン、4(6(4'-フルオロ-4-カルコニル)ヘキサノキシメチル) - メチルスチレン、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニル)オクタノキシメチル)スチレン、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニル)オクタノキシメチル) - メチルスチレン、4((3(4-ビニルフェニル))プロピオニルオキシ)-4'-フルオロカルコン、4((3-(4-ビニルフェニル))プロピオニルオキシ)カルコン、下記式(38)~(45)で表される化合物等が挙げられる。

10

## 【0046】

## 【化5】



## 【0047】

これらのうち、4(6(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)スチレン、4(6(4-カルコニルオキシ)オクタノキシ)スチレンおよび上記式(38)~(45)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る用いることができる。

40

## 【0048】

構造(A)を有するマレイミド誘導体としては、4(4-カルコニルオキシ)フェニルマレイミド、4(2(4-カルコニルオキシ)エトキシ)フェニルマレイミド、4(4(4-カルコニルオキシ)プトキシ)フェニルマレイミド、4(6(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4(8(4-カルコニルオキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4(4カルコニルカルボキシ)フェニルマレイミド、4(2(4-カルコニルカルボキシ)エトキシ)フェニルマレイミド、4(4(4-カルコニルカルボキ

50

シ) ブトキシ) フェニルマレイミド、4(6(4-カルコニルカルボキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4(8(4-カルコニルカルボキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4(2(4-カルコニル)エトキシ)フェニルマレイミド、4(4(4-カルコニル)ブトキシ)フェニルマレイミド、4(6(4-カルコニル)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4(8(4-カルコニル)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4(2(4-カルコニルオキシ)エチル)フェニルマレイミド、4(4(4-カルコニルオキシ)ブチル)フェニルマレイミド、4(6(4-カルコニルオキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4(8(4-カルコニルオキシ)オクチル)フェニルマレイミド、4(2(4-カルコニルカルボキシ)エチル)フェニルマレイミド、4(-(4-カルコニルカルボキシ)ブチル)フェニルマレイミド、4(6(4-カルコニルカルボキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4(8(4-カルコニルカルボキシ)オクチル)フェニルマレイミド、4(2(4-カルコニル)エチル)フェニルマレイミド、4(4(4-カルコニル)ブチル)フェニルマレイミド、4(6(4-カルコニル)ヘキシル)フェニルマレイミド、4(8(4-カルコニル)オクチル)フェニルマレイミド、

【0049】

4(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)フェニルマレイミド、4(2(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)エトキシ)フェニルマレイミド、4(4(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ブトキシ)フェニルマレイミド、4(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)フェニルマレイミド、4(2(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)エトキシ)フェニルマレイミド、4(4(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)ブトキシ)フェニルマレイミド、4(6(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4(2(4'-フルオロ-4-カルコニル)エトキシ)フェニルマレイミド、4(4(4'-フルオロ-4-カルコニル)ブトキシ)フェニルマレイミド、4(6(4'-フルオロ-4-カルコニル)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニル)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4(2(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)エチル)フェニルマレイミド、4(4(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ブチル)フェニルマレイミド、4(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)オクチル)フェニルマレイミド、4(2(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)エチル)フェニルマレイミド、4(4(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)ブチル)フェニルマレイミド、4(6(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)オクチル)フェニルマレイミド、4(2(4'-フルオロ-4-カルコニル)エチル)フェニルマレイミド、4(4(4'-フルオロ-4-カルコニル)ブチル)フェニルマレイミド、4(6(4'-フルオロ-4-カルコニル)ヘキシル)フェニルマレイミド、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニル)オクチル)フェニルマレイミド、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)オクタノキシメチル)フェニルマレイミド、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)オクタノキシメチル)フェニルマレイミド、4(2(4'-フルオロ-4-カルコニル)エトキシメチル)フェニルマレイミド、4(4(4'-フルオロ-4-カルコニル)ブトキシメチル)フェニルマレイミド、4(6(4'-フルオロ-4-カルコニル)ヘキサノキシメチル)フェニルマレイミド、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニル)オクタノキシメチル)フェニルマレイミド、下記式(46)~(49)で表される化合物等が挙げられる。

【0050】

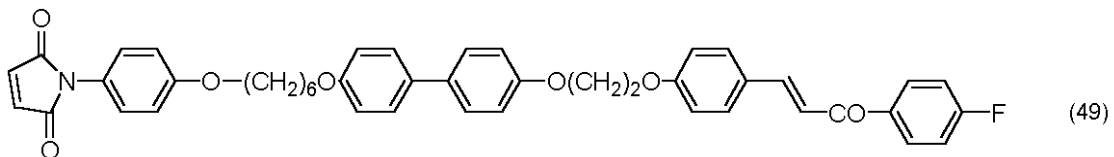
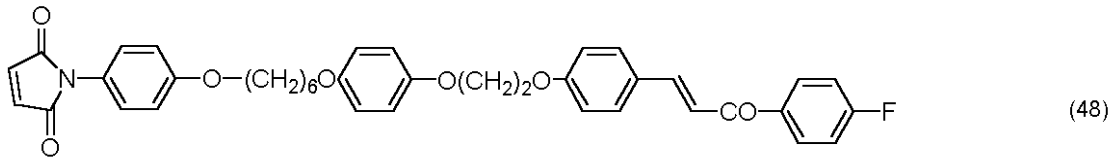
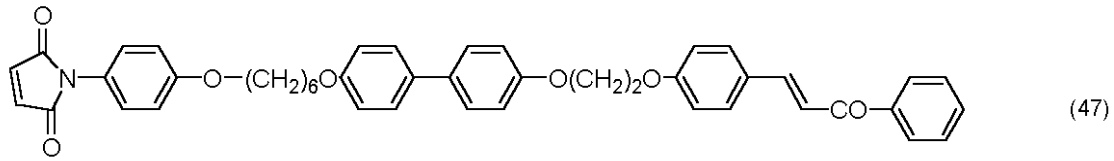
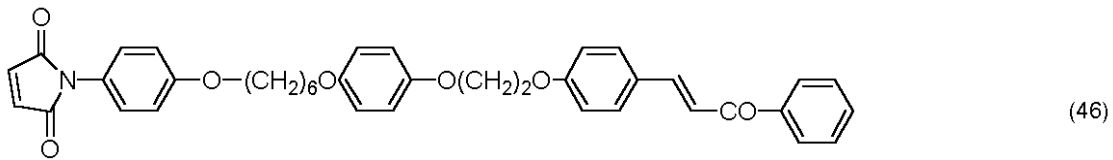
【化6】

10

20

30

40



10

20

## 【0051】

これらのうち、4(6(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4(8(4-カルコニルオキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4(6(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4(8(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)オクチル)フェニルマレイミド、上記式(46)~(49)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用いることができる。

## 【0052】

構造(B)を有するスチレン誘導体としては、例えば、p-トリフルオロメチルスチレン、p-トリフルオロメチル- -メチルスチレン、p-トリフルオロメトキシスチレン、p-トリフルオロメトキシ- -メチルスチレン、4(2,2,2-トリフルオロエトキシ)スチレン、4(2,2,2-トリフルオロエトキシ)- -メチルスチレン、p-セチルオキシスチレン、p-セチルオキシ- -メチルスチレン、p-パルミトイルオキシスチレン、p-パルミトイルオキシ- -メチルスチレン、p-ステアリルオキシスチレン、p-ステアリルオキシ- -メチルスチレン、p-ステアロイルオキシスチレン、p-ステアロイルオキシ- -メチルスチレン、p-コレステリルオキシスチレン、p-コレステリルオキシ- -メチルスチレン、p-コレスタニルオキシスチレン、p-コレスタニルオキシ- -メチルスチレン、をあげることができる。

30

## 【0053】

また、構造(B)を有するマレイミド誘導体としては、例えば、4-トリフルオロメチルフェニルマレイミド、4-トリフルオロメトキシフェニルマレイミド、4(2,2,2-トリフルオロエトキシ)フェニルマレイミド、4-セチルオキシフェニルマレイミド、4-パルミトイルオキシフェニルマレイミド、4-ステアリルオキシフェニルマレイミド、4-ステアロイルオキシフェニルマレイミド、4-コレステリルオキシフェニルマレイミド、4-コレスタニルオキシフェニルマレイミド等をあげることができる。

40

## 【0054】

本発明において用いられるポリスチレンおよびスチレン/マレイミド共重合体は、構造(C)を有するモノマーを共重合させて、構造(A)、構造(B)および構造(C)を有する共重合体としても良い。

構造(C)を有するモノマーとしては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル

50

、 - エチルアクリル酸グリシジル、 - n - プロピルアクリル酸グリシジル、 - n - ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸 - 3, 4 - エポキシブチル、メタクリル酸 - 3, 4 - エポキシブチル、アクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル、メタクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル、 - エチルアクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル、o - ビニルベンジルグリシジルエーテル、m - ビニルベンジルグリシジルエーテル、p - ビニルベンジルグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらのモノマーは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0055】

本発明において用いられるポリスチレンおよびスチレン/マレイミド共重合体には、本発明の効果を損なわない程度に他のラジカル重合性モノマーを併用することができる。

他のラジカル重合性モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、i - ブチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの脂肪族(メタ)アクリレート化合物；

テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどの脂環式(メタ)アクリレート化合物；

【0056】

4 - (メタ)アクリロイロキシカルコン、4 - (メタ)アクリロイロキシ - 4' - フェニルカルコン、4 - (メタ)アクリロイロキシ - 4' - ペンチルカルコン、4 - (メタ)アクリロイロキシ - 4' - (4 - ペンチルフェニル)カルコン、ベンジル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレートなどの芳香族(メタ)アクリレート化合物；

エチレン、プロピレン、ブテン、スチレン、p - メチルスチレン、p - トリフルオロメチルスチレン、 - メチルスチレン、p - トリフルオロメチル - - メチルスチレン、4 (4 - トリフルオロメチルベンゾイルオキシ)スチレン、p - セチルオキシスチレン、p - パルミトイルオキシスチレン、4 - トリフルオロメチルフェニル - 3 (4 - ビニルフェニル)プロピオネート、4 - セチル - 3 (4 - ビニルフェニル)プロピオネート、4 - ステアрил - 3 (4 - ビニルフェニル)プロピオネート、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル等のビニル化合物；

無水マレイン酸、フェニルマレイミド等のマレイン酸誘導体；

ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン類などが挙げられる。

これらのうち、スチレン、p - メチルスチレン、 - メチルスチレンが好ましい。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。

【0057】

本発明において用いられるポリスチレンおよびスチレン/マレイミド共重合体は、前記スチレン誘導体および/またはマレイミド誘導体を、必要に応じて、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過酸化ベンゾイルなどの過酸化化合物などの触媒存在下で重合して得られる。これらの重合体は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明において用いられるポリスチレンおよびスチレン/マレイミド共重合体を得る別の方法は、アセトキシ置換されたスチレン誘導体および/またはアセトキシ置換されたフェニルマレイミド誘導体と、構造(B)を有するモノマー、構造(C)を有するモノマー等とをラジカル重合したのち、上記アセチル基を構造(A)を有する官能基で置換することである。

【0058】

構造(C)を有する重合体

構造(C)を有する重合体としては、上述した構造(C)を有するモノマーを必要に応じて上述した他のラジカル重合生モノマーと共に共重合して得られる重合体や、エポキシ樹脂を好ましいものとして挙げる事ができる。

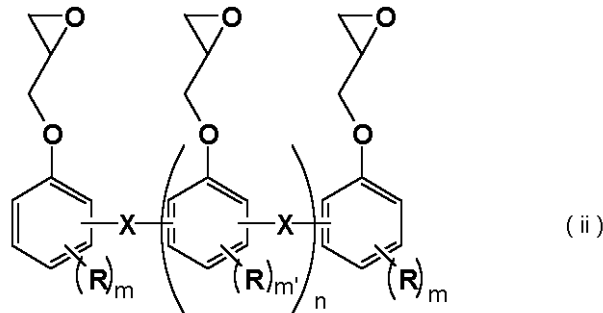
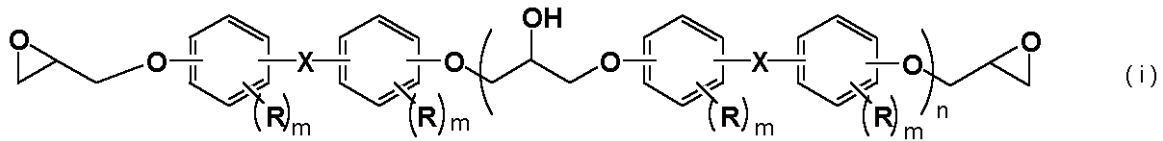
【0059】

エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等の下記式(i)で表されるエポキシ樹脂；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等の下記式(ii)で表されるようなエポキシ樹脂；多官能型エポキシ樹脂等の下記式(iii)で表されるようなエポキシ樹脂等が使用

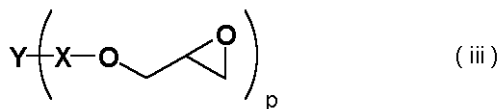
10

【0060】

【化7】



20



30

【0061】

(式中、Xはメチレン基、炭素数2～6のアルキレン基、炭素数2～6のフルオロアルキレン基または脂環式骨格を有する2価の有機基であり、Rは炭素数1～3のアルキル基であり、Yはp価の有機基であり、mは0～4の整数であり、m'は0～3の整数であり、nおよびpは2以上の数である。)

【0062】

これらは市販品として入手できる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、エピコート828、同1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010(以上、油化シェルエポキシ(株)製)等を、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、エピコート807、同834(以上、油化シェルエポキシ(株)製)等を、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、エピコート152、同154、同157H65(以上、油化シェルエポキシ(株)製)、EPPN201、同202(以上、日本化薬(株)製)等を、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、EOCN-102、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027(以上、日本化薬(株)製)、エピコート180S75(油化シェルエポキシ(株)製)等を、その他、環式脂肪族エポキシ樹脂として、アラルダイトCY175、同CY177、同CY179(以上、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)、ERL-4234、ERL-4299、ERL-4221、ERL-4

40

50

206 (以上、U.C.B社製)、ショーダイン509 (昭和電工(株)製)、アラルダイトCY-182、同CY-192、同CY-184 (以上、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)、エピクロン200、同400 (以上、大日本インキ工業(株)製)、エピコート871、同872、EP1032H60 (以上、油化シェルエポキシ(株)製)、ED-5661、ED-5662 (以上、セラニーズコーティング(株)製)等を、脂肪族ポリグリシジルエーテルとして、エピコート190P、同191P (以上、油化シェルエポキシ(株)製)エポライト100MF (共栄社化学(株)製)、エピオールTMP (日本油脂(株)製)等を挙げることができる。

#### 【0063】

##### 化合物(C')

本発明で用いられる化合物(C')としては、エポキシ化合物が好ましいものとして挙げられる。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等を好ましいものとして挙げることができる。

#### 【0064】

##### 溶剤

本発明の液晶配向剤は、前記重合体成分の溶液から成る。この際用いられる溶剤としては、該重合体成分を溶解し得る有機溶剤であれば特に制限はない。例えば、ポリイミドを用いる場合には、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ジメチルイミダゾリジノン、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；

ブチルセロソルブアセテート、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチルなどのエステル系溶媒；

メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；

クロルベンゼン、オルトジクロルベンゼン、テトラクロルエチレン、1,1,1-トリクロルエタンなどのハロゲン系溶媒；

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。これらは、単独または2種以上の溶剤を組み合わせで使用できる。なお、前記溶剤には、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。

#### 【0065】

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

10

20

30

40

50

- 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、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。

【0066】

#### 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、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させる。塗膜の膜厚は、通常0.001~1 $\mu$ m、好ましくは0.005~0.5 $\mu$ mである。

前記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラス等のガラス、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、ポリカーボネート等のプラスチックフィルム等からなる透明基板を用いることができる。

【0067】

前記透明導電膜としては、SnO<sub>2</sub>からなるNE SA膜、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>からなるITO膜等を用いることができる。また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、予めマスクを用いる方法等が用いられる。

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、チタネート等を塗布することもできる。

次いで、前記塗膜を室温以上に加熱しながら、光、好ましくは直線偏光した放射線を照射する。使用される放射線は、好ましくは150nm~800nmの波長を有する紫外線および可視光線であり、中でも240nm~450nmの波長を有する紫外線が特に好ましい。また、加熱温度は、通常、30~300、好ましくは、30~200である。

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、エキシマーレーザー等が使用できる。

【0068】

さらに好ましくは、前記塗膜を、室温(25)以上の温度で加熱処理する。加熱処理温度としては、30~300が好ましく、30~200が特に好ましい。また、加熱処理の時間は、1秒から1時間が好ましく、1秒から5分が特に好ましい。

また、この熱処理工程は、液晶表示素子の製造工程において、液晶セルの周辺部をシール剤でシールする際の、シール剤の熱硬化工程と同時に行うこともできる。

【0069】

#### 液晶表示素子

本発明の液晶表示素子は、以下のようにして得られる。前記液晶配向膜が形成された基板2枚を、液晶配向膜を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、基板の間の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。そして、その両面に偏光板の偏光方向がそれぞれ基板の液晶配向膜を照射した直線偏光放射線の偏光方向と所定の角度を成すように偏光板を張り合わせることにより、液晶表示素子とする。液晶配向膜が形成された2枚の基板における、照射した直線偏光放射線の偏光方向の成す角度および、それぞれの基板と偏光板との角度を調整することにより、TN型またはSTN型液晶セルを有する液晶表示素子を任意に得ることができる。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

10

20

30

40

50

有したエポキシ樹脂等を用いることができる。

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型液晶セルの場合、ネマティック型液晶を形成させるものが好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、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、キュバン系液晶等が用いられる。またSTN型液晶セルの場合、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、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, 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。

10

液晶セルの外側に使用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。

【0070】

【作用】

本発明の方法により形成した液晶配向膜は、従来の光配向膜より高い液晶配向規制力を有し、高いプレチルト角発現安定性を有するため、これを用いて液晶表示素子を構成したときに、ディスクリネーションライン発生防止やプレチルトドメイン発生を防止する効果があり配向不良を防ぐことができる。そのため、表示むらがなく面内均一な電気光学特性を有し且つコントラストの高い液晶表示素子を構成することができる。

20

【0071】

【実施例】

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

実施例1

(1) 4-(6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)スチレン0.04モル(17.1g)、p-セチルオキシスチレン0.01モル(3.45g)、4-(6-(4-カルコニルオキシヘキサノキシ)フェニルマレイミド0.05モル(24.8g)およびアゾビスイソブチロニトリル3.0gをジメチルアセトアミド500mlに溶解し、窒素雰囲気下80℃で10時間反応させた。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、乾燥させて、マレイミド/スチレン共重合体44.5gを得た。

30

【0072】

(2) 得られたマレイミド/スチレン共重合体に対し、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)を2重量%加えたものをγ-ブチロラクトンに溶解して固形分濃度4重量%の溶液とし、孔径1μmのフィルターで濾過して本発明の液晶配向剤を調製した。

【0073】

(3) 得られた液晶配向剤をITO電極付きガラス基板の上に膜厚が80nmになるようにスピンコートし、130℃で2分乾燥させて薄膜を形成した。次に、この薄膜表面を180℃に加熱しながら、高圧Hg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)を介することにより320nmより短波長の光をカットして、365nmの波長を主とする直線偏光を基板面の法線方向から45度傾けた角度から240秒照射し、液晶配向膜とした。照射量は、5.3J/cm<sup>2</sup>とした。

40

【0074】

(4) 前記液晶配向膜を形成した一对の基板について、液晶配向膜形成面に直径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し、照射した紫外線の偏光方向が互いに平行になるように基板を重ね合わせ、圧着して接着剤を硬化させた。次いで、注入口よりネマティック型液晶(メルク社製、MLC-6608)を注入した後、エポキシ系接着剤で封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くため、これを120

50

に加熱した後、室温まで徐冷した。作製したセルに偏光板を、偏光板の偏光方向が照射した紫外線の偏光方向と一致するように貼り、液晶表示素子を作製した。

【0075】

(5) 得られた液晶表示素子に電圧を印加したところ、液晶の配向性は良好であり、印加した電圧のON-OFFにตอบสนองして、液晶表示素子の明暗の変化が観察され、コントラストは良好であった。また、プレチルト角は $3^\circ$ であった。

【0076】

(6) 得られた液晶表示素子を、70、100、120、150、170でそれぞれ60分間加熱した後、プレチルト角を測定したところ、プレチルト角は図1で示すとおり、いずれも $3^\circ \pm 0.2^\circ$ で、プレチルト角発現安定性に優れたものであった。

10

【0077】

実施例2

(1) 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)、1-(6-(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ)-2,4-ジアミノベンゼン0.05モル(21.5g)、1-セチルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン0.05モル(17.4g)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60.7gを得た。

得られたポリアミック酸にN-メチル-2-ピロリドン380g、ピリジン16gおよび無水酢酸20.5gを添加し、120で4時間イミド化反応をさせた。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、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54.4gを得た。

20

(2) 得られたポリイミドに対し、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2重量%加えたものを-ブチロラクトンに溶解して固形分濃度4重量%の溶液とし、孔径1 $\mu$ mのフィルターで濾過して本発明の液晶配向剤を調製した。

(3) 得られた液晶配向剤を用いた以外は実施例1と同様にして、液晶表示素子を作製した。得られた液晶表示素子に電圧を印加したところ、液晶の配向性は良好であり、印加した電圧のON-OFFにตอบสนองして、液晶表示素子の明暗の変化が観察され、コントラストは良好であった。また、プレチルト角は $3^\circ$ であった。

30

【0078】

(6) 得られた液晶表示素子を、70、100、120、150、170でそれぞれ60分間加熱した後、プレチルト角を測定したところ、プレチルト角はいずれも $3^\circ \pm 0.3^\circ$ で、プレチルト角発現安定性に優れたものであった。

【0079】

比較例

実施例1(1)で得られたマレイミド/スチレン重合体を用い、ビスフェノールF型エポキシ樹脂を用いなかった以外は実施例1と同様にして、液晶配向剤および液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、液晶の配向性およびコントラストは良好であったが、実施例1(6)と同様の条件で評価を行ったところ、プレチルト角は図1で示すとおり、 $1.5^\circ \sim 3^\circ$ とばらついた結果になり、プレチルト角発現安定性に劣るものであった。

40

【0080】

【発明の効果】

本発明の液晶配向剤を用いた液晶配向膜の形成方法によれば、従来のラビング処理の際に発生する静電気によるほこりの付着、TFE素子の回路破壊が発生しないため、高い歩留まりで液晶配向膜が形成できる。また、本発明の方法により形成した液晶配向剤は、高い液晶配向規制力とプレチルト角発現安定性とを有するため、TN型、STN型等の表示用として用いた場合に好ましくない配向不良を生じ難く、表示品位の高い液晶表示素子を得られ、種々の装置に有効に使用できる。例えば、桌上計算機、腕時計、置時計、係数表示

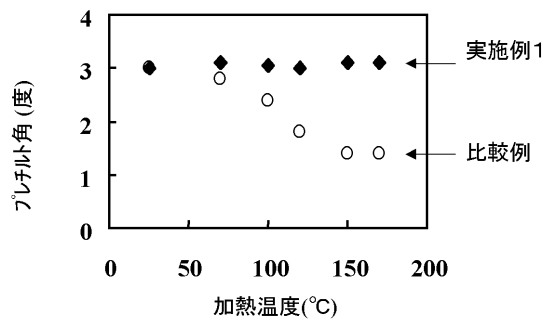
50

板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ、液晶テレビ等の表示装置に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1および比較例のプレチルト角発現安定性の評価結果を示すグラフである。

【図1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-073821(JP,A)  
特開平10-333155(JP,A)  
特開2000-267110(JP,A)  
特表2001-517719(JP,A)  
特開2000-056309(JP,A)  
特開平11-236451(JP,A)  
特開2001-091953(JP,A)  
特開2002-090752(JP,A)  
特開平11-326912(JP,A)  
特開2001-296525(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	<a href="#">JP4207430B2</a>	公开(公告)日	2009-01-14
申请号	JP2002022855	申请日	2002-01-31
[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	木村雅之		
发明人	木村 雅之		
IPC分类号	G02F1/1337		
FI分类号	G02F1/1337		
F-TERM分类号	2H090/HB08Y 2H090/HB09Y 2H090/HB12Y 2H090/HB15Y 2H090/HC02 2H090/HC05 2H090/HC06 2H090/HC08 2H090/HD14 2H090/KA05 2H090/KA08 2H090/LA04 2H090/LA09 2H090/MA06 2H090/MA10 2H090/MB03 2H090/MB12 2H290/AA15 2H290/AA18 2H290/AA63 2H290/BA12 2H290/BD01 2H290/BE02 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/BF64 2H290/CA46 2H290/DA03		
审查员(译)	福岛浩二		
其他公开文献	JP2003222868A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供一种液晶取向剂，利用该液晶取向剂，通过光学取向法进行取向处理而形成的液晶取向层可以得到取向调节力和预倾角显影稳定性，使用液晶取向剂形成液晶取向层的方法，以及提供具有液晶取向层和优异的显示特性的液晶显示元件。溶液：提供：具有可通过光交联的结构液晶取向剂和具有预倾角的结构和可通过加热交联的结构；通过使用液晶取向剂形成液晶取向层的方法；液晶显示元件具有液晶取向层。