

(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2009-258578

(P2009-258578A)

(43) 公開日 平成21年11月5日(2009.11.5)

|                             |                |             |
|-----------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>G02F 1/137 (2006.01)</b> | G02F 1/137 520 | 2H090       |
| <b>C08G 73/10 (2006.01)</b> | C08G 73/10     | 4J043       |
| <b>C08G 77/38 (2006.01)</b> | C08G 77/38     | 4J246       |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 49 頁)

|              |                              |          |                    |
|--------------|------------------------------|----------|--------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2008-160654 (P2008-160654) | (71) 出願人 | 000004178          |
| (22) 出願日     | 平成20年6月19日 (2008. 6. 19)     |          | J S R株式会社          |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2008-69303 (P2008-69303)   |          | 東京都港区東新橋一丁目9番2号    |
| (32) 優先日     | 平成20年3月18日 (2008. 3. 18)     | (74) 代理人 | 100080609          |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     |          | 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 | 阿久津 光男             |
|              |                              |          | 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 | 秋池 利之              |
|              |                              |          | 東京都中央区築地五丁目6番10号 J |
|              |                              |          | S R株式会社内           |

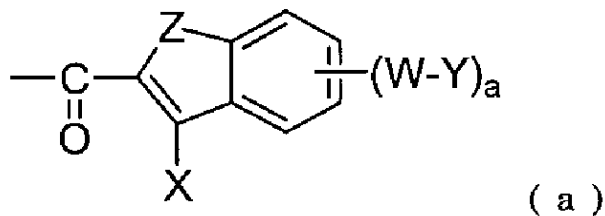
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜とその形成方法ならびに液晶表示素子および光学部材

## (57) 【要約】

【課題】ラビング処理を行わずに、少ない照射量の偏光または非偏光の放射線によって液晶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。

【解決手段】上記液晶配向剤は、下記式 (a)



(式 (a) 中、X は水素原子、ハロゲン原子または 1 価の有機基であり、Y はハロゲン原子または 1 価の有機基であり、Y がハロゲン原子である場合には W は単結合であり、Y が 1 価の有機基である場合には W は単結合または 2 価の有機基であり、Z は 2 価の有機基であり、a は 0 ~ 4 の整数である。)

で表される基を有する重合体または化合物を含有する。

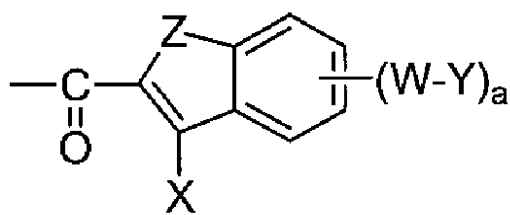
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 (a)

## 【化 1】



10

(式 (a) 中、X は水素原子、ハロゲン原子または 1 価の有機基であり、Y はハロゲン原子または 1 価の有機基であり、Y がハロゲン原子である場合には W は単結合であり、Y が 1 価の有機基である場合には W は単結合または 2 価の有機基であり、Z は 2 価の有機基であり、a は 0 ~ 4 の整数である。)

で表される基を有する重合体または化合物を含有することを特徴とする、液晶配向剤。

## 【請求項 2】

前記重合体が、上記式 (a) で表される基を有するポリオリガノシロキサン、スチレン (共) 重合体、フェニルマレイミド (共) 重合体、(メタ) アクリル酸エステル (共) 重合体、ポリアミック酸またはポリイミドである、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

20

## 【請求項 3】

基板上に、請求項 1 または 2 に記載の液晶配向剤を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に偏光または非偏光の放射線を照射して液晶配向能を付与することを特徴とする、液晶配向膜の形成方法。

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載の方法により形成された液晶配向膜。

## 【請求項 5】

請求項 4 に記載の液晶配向膜を具備することを特徴とする、液晶表示素子。

## 【請求項 6】

請求項 4 に記載の液晶配向膜を具備することを特徴とする、光学部材。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜とその形成方法ならびに液晶表示素子および光学部材に関する。さらに詳しくは、ラビング処理を行わずに、少ない照射量の偏光または非偏光の放射線によって液晶配向膜を形成しうる液晶配向剤、かかる液晶配向膜とその形成方法、このような液晶配向膜を具備する液晶表示素子および光学部材に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

40

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、必要に応じて液晶分子の長軸が基板間で 0 ~ 360° 連続的に捻れるようにしてなる TN (Twisted Nematic) 型、STN (Super Twisted Nematic) 型、視角依存性の少ない IPS (In Plane Switching) 型などの液晶セルを有する液晶表示素子が知られている (特許文献 1 および 2 参照)。

このような液晶セルにおいて液晶を配向する手段としては、基板表面に有機膜 (液晶配向膜) 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向にこすることにより液晶配向能を付与する方法 (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・プロジェット法 (LB 法) を用いて長鎖アルキル基を有

50

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液晶配向能の付与が一般的である。

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TFT (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TFT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不可避免的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困難となる。

液晶セルにおける液晶配向膜に液晶配向能を付与する別の手段として、基板表面に形成したポリビニルシンナメート、ポリイミドなどの感光性薄膜に偏光または非偏光の放射線を照射することにより、液晶配向能を付与する光配向法が知られている。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（特許文献3～12および19参照）ほか、薄膜の領域ごとに放射線の照射の有無、照射量、偏光方向などを変えて放射線を照射することにより、領域ごとに液晶配向特性の異なる液晶配向膜を形成することも容易である。

#### 【0003】

一方、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向に向かって傾くようにする必要がある。このための手段として、例えば、基板表面に突起を設ける方法、透明電極にストライプを設ける方法、ラビング配向膜を用いることにより液晶分子を基板法線方向から基板面内の一方向に向けてわずかに傾けておく（プレチルトさせる）方法などが提案されている。

前記光配向法は、垂直配向モードの液晶表示素子において液晶分子の傾き方向を制御する方法としても有用であることが知られている。即ち、光配向法により配向規制力を付与した垂直配向膜を用いることにより、電圧印加時の液晶分子の傾き方向を均一に制御できることが知られている（特許文献11～14および17～19参照）。

ところで、従来、ディスプレイ、光エレクトロニクス、光学分野において、偏光板、位相差板、旋光性光学フィルムなどの光学部材が用いられている。これらの光学部材には様々な用途があり、例えば、液晶表示装置において偏光板、補償板、視野角改良フィルムなどの部材として多用されるほか、光ディスク装置において光ピックアップ素子用位相差板としても用いられている。

このような光学部材の製造方法としては、従来、延伸配向した樹脂フィルムを用いる方法などの多くの方法が知られている。しかし、このような方法により製造した光学部材は、その全面にわたって同一の光学特性を有するものであり、面内の異なる領域に異なる光学特性を有するものを得ることはできなかった。従って、前記した領域ごとに液晶配向特性の異なる液晶配向膜を、延伸法による樹脂フィルムに代わる光学部材として適用することが検討されている。

このように、前記光配向法により製造した液晶配向膜は、液晶表示素子および光学部材に有効に適用されうるものである。しかしながら、ポリビニルシンナメート、ポリイミドなどを利用する従来知られている光配向法による液晶配向膜は、液晶配向能を得るのに必要な放射線照射量が多いという問題があった。

【特許文献1】特開昭56-91277号公報

【特許文献2】特開平1-120528号公報

【特許文献3】特開平6-287453号公報

【特許文献4】特開平10-251646号公報

【特許文献5】特開平11-2815号公報

【特許文献6】特開平11-152475号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 7】特開 2 0 0 0 - 1 4 4 1 3 6 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 0 - 3 1 9 5 1 0 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 0 - 2 8 1 7 2 4 号公報

【特許文献 1 0】特開平 9 - 2 9 7 3 1 3 号公報

【特許文献 1 1】特開 2 0 0 3 - 3 0 7 7 3 6 号公報

【特許文献 1 2】特開 2 0 0 4 - 1 6 3 6 4 6 号公報

【特許文献 1 3】特開平 9 - 2 1 1 4 6 8 号公報

【特許文献 1 4】特開 2 0 0 3 - 1 1 4 4 3 7 号公報

【特許文献 1 5】特開平 6 - 2 8 9 3 7 4 号公報

【特許文献 1 6】特開 2 0 0 4 - 2 0 6 5 8 号公報

10

【特許文献 1 7】特開 2 0 0 6 - 1 7 1 3 0 4 号公報

【特許文献 1 8】特開 2 0 0 7 - 2 2 4 2 7 3 号公報

【特許文献 1 9】特開 2 0 0 7 - 2 5 6 4 8 4 号公報

【非特許文献 1】T . J . S c h e f f e r e t . a l . J . A p p l .  
P h y s . v o . 1 9 , p 2 0 1 3 ( 1 9 8 0 )

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

本発明の目的は、ラビング処理を行わずに、少ない照射量の偏光または非偏光の放射線によって液晶配向膜を形成することのできる液晶配向剤、該液晶配向剤を用いて少ない照射量の偏光または非偏光の放射線によって液晶配向膜を形成する方法、かかる方法により形成された液晶配向膜を具備する液晶表示素子および光学部材を提供することにある。

20

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】

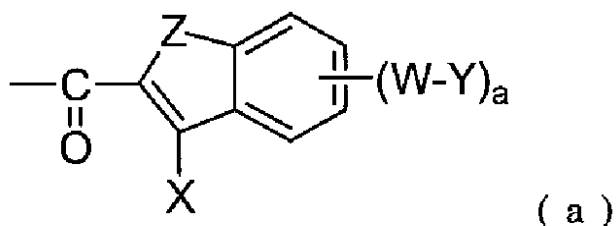
【 0 0 0 5 】

本発明によれば、本発明の目的は、第 1 に、  
下記式 ( a )

【 0 0 0 6 】

【化 1 】

30



【 0 0 0 7 】

( 式 ( a ) 中、X は水素原子、ハロゲン原子または 1 価の有機基であり、Y はハロゲン原子または 1 価の有機基であり、Y がハロゲン原子である場合には W は単結合であり、Y が 1 価の有機基である場合には W は単結合または 2 価の有機基であり、Z は 2 価の有機基であり、a は 0 ~ 4 の整数である。)

40

で表される基を有する重合体または化合物を含有する液晶配向剤によって達成される。

本発明の目的は、第 2 に、

基板上に、上記の液晶配向剤を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に偏光または非偏光の放射線を照射して液晶配向能を付与する、液晶配向膜の形成方法によって達成される。

本発明の目的は、第 3 に、上記の方法により形成された液晶配向膜によって達成され、第 4 に、かかる液晶配向膜を具備する液晶表示素子または光学部材によって達成される。

【発明の効果】

50

## 【 0 0 0 8 】

本発明の液晶配向剤は、従来の光配向法による場合に比べて、少ない放射線照射量で液晶配向膜を得ることができる。それゆえ、この液晶配向膜を液晶表示素子に適用した場合、表示特性の優れた液晶表示素子を、従来より安価に製造できる。また、本発明の液晶配向膜を光学部材の製造に適用した場合には、面内均一性の優れた光学部材を、従来より安価に製造できる。

したがって、これらの液晶表示素子または光学部材は種々の装置に有効に適用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置き時計、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、光ディスク装置などの装置に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 】

10

## 【 0 0 0 9 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の液晶配向剤は、上記式 ( a ) で表される基を有する重合体または化合物を含有する。

上記式 ( a ) において、Xは、水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは水素原子またはメチル基であり、特に好ましくは水素原子である。

Yは、フッ素原子または炭素数 1 ~ 30 の有機基であることが好ましく、より好ましくはフッ素で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または脂環構造を有する炭素数 3 ~ 30 の有機基である。かかるYの具体例としては、例えばアミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基、4, 4, 4 - トリフルオロブチル基、パーフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、3, 3, 4, 4, 4 - ペンタフルオロブチル基、4, 4, 5, 5, 5 - ペンタフルオロアミル基、パーフルオロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4 - メチルシクロヘキシル基、4 - エチルシクロヘキシル基、4 - プロピルシクロヘキシル基、4 - ブチルシクロヘキシル基、4 - アミルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、4 - メチルシクロヘキシルメチル基、4 - エチルシクロヘキシルメチル基、4 - プロピルシクロヘキシルメチル基、4 - ブチルシクロヘキシルメチル基、4 - アミルシクロヘキシルメチル基、4 ( 4 - アミルシクロヘキシル ) シクロヘキシルメチル基、4 ( 4 - メチルシクロヘキシル ) フェニル基、4 ( 4 - エチルシクロヘキシル ) フェニル基、4 ( 4 - プロピルシクロヘキシル ) フェニル基、4 ( 4 - ブチルシクロヘキシル ) フェニル基、4 ( 4 - アミルシクロヘキシル ) フェニル基、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。

20

30

Wは、単結合、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合または尿素結合であることが好ましい。ただし、Yがハロゲン原子である場合にはWは単結合である。

Zは、メチレン基、エチレン基、またはプロピレン基であることが好ましく、特に好ましくはエチレン基である。

aは1であることが好ましい。

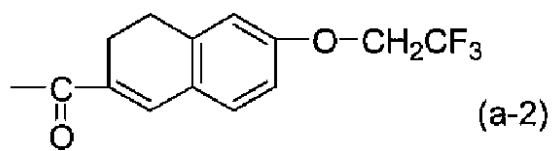
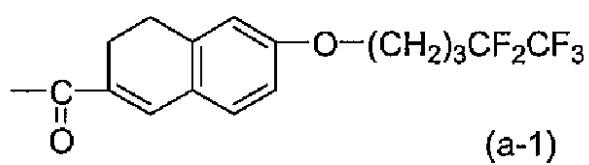
## 【 0 0 1 0 】

40

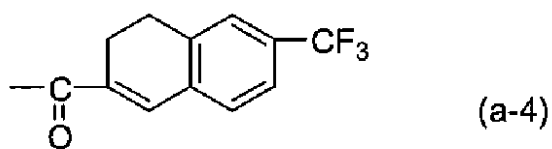
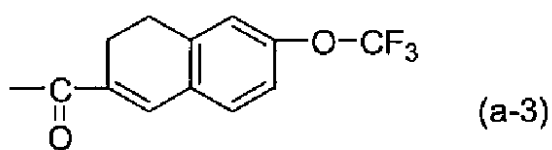
上記式 ( a ) で表される基の具体例としては、例えば下記式 ( a - 1 ) ~ ( a - 12 )

## 【 0 0 1 1 】

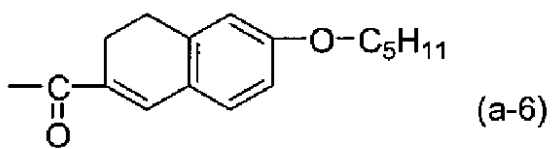
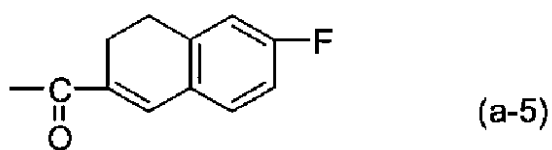
## 【化 2】



10

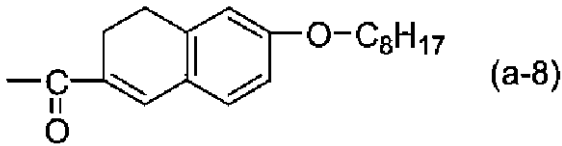
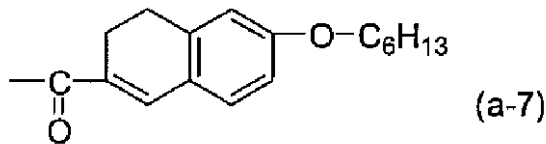


20

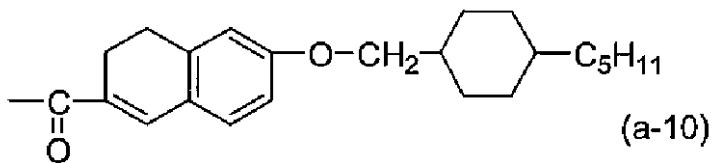
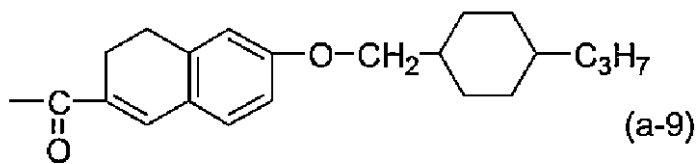


30

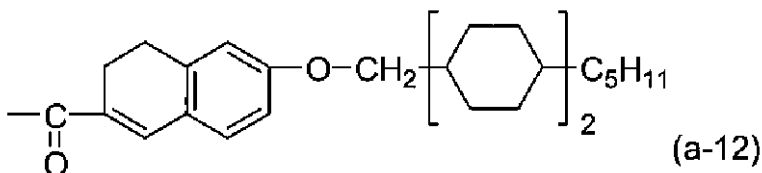
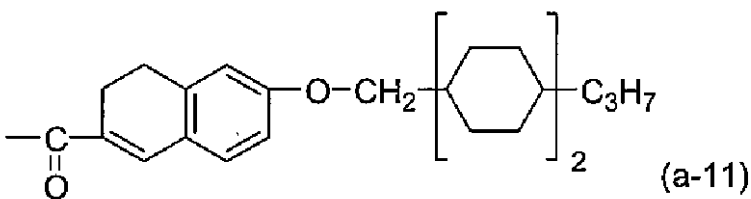
## 【化 2 5】



10



20



30

## 【0012】

のそれぞれで表される基を挙げることができる。

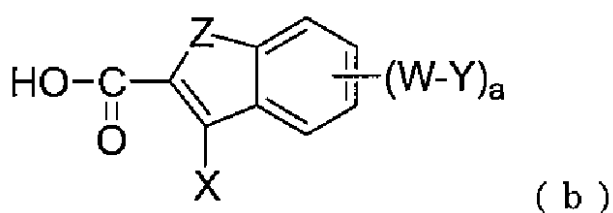
本発明で用いられる上記式 (a) で表される基を有する重合体は、例えば上記式 (a) で表される基を側鎖として有する重合体であることができる。かかる重合体としては、例えば上記式 (a) で表される基を有するポリオリガノシロキサン、スチレン (共) 重合体、フェニルマレイミド (共) 重合体、(メタ) アクリル酸エステル (共) 重合体、ポリアミク酸、ポリイミド、ポリアミク酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、セルロース、ポリアセタールなどを挙げることができる。

40

上記式 (a) で表される基を有するポリオルガノシロキサンは、例えばエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、下記式 (b)

## 【0013】

## 【化 3】



## 【 0 0 1 4 】

10

(式 (b) 中、X、Y、W、Z および a の定義は、それぞれ、式 (a) におけるのと同じである。)

で表される化合物とを反応させることにより得ることができる。

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、例えばエポキシ基を有するシラン化合物、あるいはエポキシ基を有するシラン化合物と他のシラン化合物との混合物を、好ましくは、適当な有機溶媒、水および触媒の存在下において加水分解または加水分解・縮合することにより合成することができる。また、チッソ(株)製の商品名 DMS-10、DMS-12、DMS-21、DMS-32 の如きエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの市販品をそのまま用いてもよい。

上記エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの合成に用いられる、エポキシ基を有するシラン化合物としては、例えば 3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルジメチルエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどを挙げるができる。

20

## 【 0 0 1 5 】

上記他のシラン化合物としては、例えばテトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、トリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-i-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリクロロシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-i-プロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリクロロシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリメトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリエトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-n-プロポキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-i-プロポキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-n-ブトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-sec-ブトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリクロロシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-n-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-i-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-n-ブトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-sec-ブトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリクロロシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリメトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリエト

30

40

50

キシシラン、2 - (パーフルオロ - n - オクチル) エチルトリ - n - プロボキシシラン、  
2 - (パーフルオロ - n - オクチル) エチルトリ - i - プロボキシシラン、2 - (パーフル  
オロ - n - オクチル) エチルトリ - n - ブトキシシラン、2 - (パーフルオロ - n - オ  
クチル) エチルトリ - s e c - ブトキシシラン、ヒドロキシメチルトリクロロシラン、ヒ  
ドロキシメチルトリメトキシシラン、ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、ヒドロキシ  
メチルトリ - n - プロボキシシラン、ヒドロキシメチルトリ - i - プロボキシシラン、ヒ  
ドロキシメチルトリ - n - ブトキシシラン、ヒドロキシメチルトリ - s e c - ブトキシシ  
ラン、

【0016】

3 - (メタ) アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3 - (メタ) アクリロキシプロピ  
ルトリメトキシシラン、3 - (メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - (メ  
タ) アクリロキシプロピルトリ - n - プロボキシシラン、3 - (メタ) アクリロキシプロ  
ピルトリ - i - プロボキシシラン、3 - (メタ) アクリロキシプロピルトリ - n - ブト  
キシシラン、3 - (メタ) アクリロキシプロピルトリ - s e c - ブトキシシラン、3 - メ  
ルカプトプロピルトリクロロシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 -  
メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリ - n - プロボキシ  
シラン、3 - メルカプトプロピルトリ - i - プロボキシシラン、3 - メルカプトプロピル  
トリ - n - ブトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリ - s e c - ブトキシシラン、メ  
ルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、ビニルトリ  
クロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ - n  
- プロボキシシラン、ビニルトリ - i - プロボキシシラン、ビニルトリ - n - ブトキシシ  
ラン、ビニルトリ - s e c - ブトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリメト  
キシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリ - n - プロボキシシラン、アリルト  
リ - i - プロボキシシラン、アリルトリ - n - ブトキシシラン、アリルトリ - s e c - ブ  
トキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリ  
エトキシシラン、フェニルトリ - n - プロボキシシラン、フェニルトリ - i - プロボキシ  
シラン、フェニルトリ - n - ブトキシシラン、フェニルトリ - s e c - ブトキシシラン、  
メチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジ -  
n - プロボキシシラン、メチルジ - i - プロボキシシラン、メチルジ - n - ブトキシシラ  
ン、メチルジ - s e c - ブトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシ  
シラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ - n - プロボキシシラン、ジメチルジ -  
i - プロボキシシラン、ジメチルジ - n - ブトキシシラン、ジメチルジ - s e c - ブトキ  
シシラン、(メチル) [ 2 - (パーフルオロオ - n - クチル) エチル ] ジクロロシラン、  
(メチル) [ 2 - (パーフルオロオ - n - クチル) エチル ] ジメトキシシラン、(メチル)  
[ 2 - (パーフルオロオ - n - クチル) エチル ] ジエトキシシラン、(メチル) [ 2  
- (パーフルオロオ - n - クチル) エチル ] ジ - n - プロボキシシラン、(メチル) [ 2  
- (パーフルオロオ - n - クチル) エチル ] ジ - i - プロボキシシラン、(メチル) [ 2  
- (パーフルオロオ - n - クチル) エチル ] ジ - n - ブトキシシラン、(メチル) [ 2 -  
(パーフルオロオ - n - クチル) エチル ] ジ - s e c - ブトキシシラン、(メチル) ( 3  
- メルカプトプロピル ) ジクロロシラン、

【0017】

(メチル) ( 3 - メルカプトプロピル ) ジメトキシシラン、(メチル) ( 3 - メルカプト  
プロピル ) ジエトキシシラン、(メチル) ( 3 - メルカプトプロピル ) ジ - n - プロボキ  
シシラン、(メチル) ( 3 - メルカプトプロピル ) ジ - i - プロボキシシラン、(メチル)  
( 3 - メルカプトプロピル ) ジ - n - ブトキシシラン、(メチル) ( 3 - メルカプトプロ  
ピル ) ジ - s e c - ブトキシシラン、(メチル) ( ビニル ) ジクロロシラン、(メチル)  
( ビニル ) ジメトキシシラン、(メチル) ( ビニル ) ジエトキシシラン、(メチル) ( ビ  
ニル ) ジ - n - プロボキシシラン、(メチル) ( ビニル ) ジ - i - プロボキシシラン、  
(メチル) ( ビニル ) ジ - n - ブトキシシラン、(メチル) ( ビニル ) ジ - s e c - ブト  
キシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシ

10

20

30

40

50

シラン、ジビニルジ - n - プロボキシシラン、ジビニルジ - i - プロボキシシラン、ジビニルジ - n - ブトキシシラン、ジビニルジ - s e c - ブトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ - n - プロボキシシラン、ジフェニルジ - i - プロボキシシラン、ジフェニルジ - n - ブトキシシラン、ジフェニルジ - s e c - ブトキシシラン、クロロジメチルシラン、メトキシジメチルシラン、エトキシジメチルシラン、クロロトリメチルシラン、プロモトリメチルシラン、ヨードトリメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、n - プロボキシトリメチルシラン、i - プロボキシトリメチルシラン、n - ブトキシトリメチルシラン、s e c - ブトキシトリメチルシラン、t - ブトキシトリメチルシラン、(クロロ)(ビニル)ジメチルシラン、(メトキシ)(ビニル)ジメチルシラン、(エトキシ)(ビニル)ジメチルシラン、(クロロ)(メチル)ジフェニルシラン、(メトキシ)(メチル)ジフェニルシラン、(エトキシ)(メチル)ジフェニルシランなどのケイ素原子を1個有するシラン化合物のほか、

【0018】

商品名で、例えばKC - 89、KC - 89S、X - 21 - 3153、X - 21 - 5841、X - 21 - 5842、X - 21 - 5843、X - 21 - 5844、X - 21 - 5845、X - 21 - 5846、X - 21 - 5847、X - 21 - 5848、X - 22 - 160AS、X - 22 - 170B、X - 22 - 170BX、X - 22 - 170D、X - 22 - 170DX、X - 22 - 176B、X - 22 - 176D、X - 22 - 176DX、X - 22 - 176F、X - 40 - 2308、X - 40 - 2651、X - 40 - 2655A、X - 40 - 2671、X - 40 - 2672、X - 40 - 9220、X - 40 - 9225、X - 40 - 9227、X - 40 - 9246、X - 40 - 9247、X - 40 - 9250、X - 40 - 9323、X - 41 - 1053、X - 41 - 1056、X - 41 - 1805、X - 41 - 1810、KF6001、KF6002、KF6003、KR212、KR - 213、KR - 217、KR220L、KR242A、KR271、KR282、KR300、KR311、KR401N、KR500、KR510、KR5206、KR5230、KR5235、KR9218、KR9706(以上、信越化学工業(株)製)；ガラスレジン(昭和電工(株)製)；SH804、SH805、SH806A、SH840、SR2400、SR2402、SR2405、SR2406、SR2410、SR2411、SR2416、SR2420(以上、東レ・ダウコーニング(株)製)；FZ3711、FZ3722(以上、日本ユニカー(株)製)；DMS - S12、DMS - S15、DMS - S21、DMS - S27、DMS - S31、DMS - S32、DMS - S33、DMS - S35、DMS - S38、DMS - S42、DMS - S45、DMS - S51、DMS - 227、PSD - 0332、PDS - 1615、PDS - 9931、XMS - 5025(以上、チッソ(株)製)；メチルシリケートMS51、メチルシリケートMS56(以上、三菱化学(株)製)；エチルシリケート28、エチルシリケート40、エチルシリケート48(以上、コルコート(株)製)；GR100、GR650、GR908、GR950(以上、昭和電工(株)製)などの部分縮合物を挙げることができる。

【0019】

これら他のシラン化合物のうち好ましいものとして、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、3 - (メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシランおよびジメチルジエトキシシランを挙げることができる。

上記のエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、そのエポキシ当量が100~10,000g/molであることが好ましく、150~1,000g/molであることがよ

10

20

30

40

50

り好ましい。したがって、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを合成するにあたっては、エポキシ基を有するシラン化合物と他のシラン化合物との使用割合を、得られるポリオルガノシロキサンのエポキシ当量が上記の範囲になるように調整して設定することが好ましい。

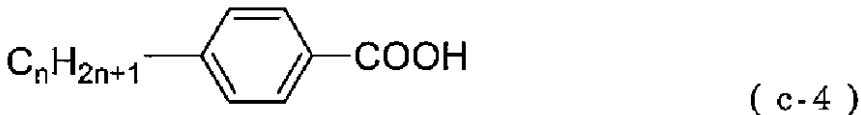
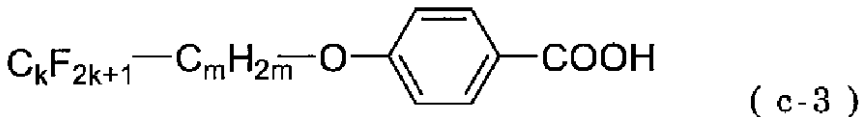
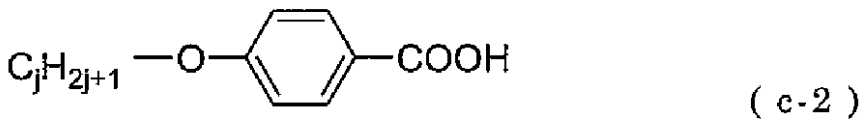
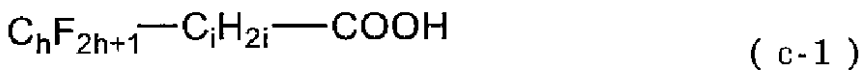
【 0 0 2 0 】

上記式 ( a ) で表される基を有するポリオルガノシロキサンは、上記の如きエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、上記式 ( b ) で表される化合物とを、好ましくは触媒存在下に、反応させることにより得ることができる。ここで、上記式 ( b ) で表される化合物は、ポリオルガノシロキサンの有するエポキシ基 1 モルに対して好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 1 . 5 モル、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 モル、さらに好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 9 モル使用される。

上記式 ( a ) で表される基を有するポリオルガノシロキサンを合成する際、上記式 ( b ) で表される化合物とともに、他のカルボン酸を併用してもよい。かかる他のカルボン酸としては、例えば、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸および下記式 ( c - 1 ) ~ ( c - 4 )

【 0 0 2 1 】

【 化 4 】



【 0 0 2 2 】

( 上記式中、 h は 1 ~ 3 の整数であり、 i は 3 ~ 1 8 の整数であり、 j は 5 ~ 2 0 の整数であり、 k は 1 ~ 3 の整数であり、 m は 0 ~ 1 8 の整数であり、 n は 1 ~ 1 8 の整数である。 )

のそれぞれで表される化合物を挙げるができる。

これらのうち好ましいものとして、上記式 ( c - 1 ) ~ ( c - 4 ) のいずれかで表される化合物を挙げることができ、さらに好ましいものとして、上記式 ( c - 3 ) で表される化合物のうちの 4 - ( トリフルオロメトキシ ) 安息香酸、4 - ( 4 , 4 , 4 - トリフルオロプロキシ ) 安息香酸および 4 - ( 4 , 4 , 5 , 5 , 5 - ペンタフルオロアミロキシ ) 安息香酸を挙げるができる。

かかる他のカルボン酸の使用割合は、ポリオルガノシロキサンの有するエポキシ基 1 モルに対して、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 0 . 9 モルであり、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 モルであり、さらに好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 2 5 モルである。

【 0 0 2 3 】

上記触媒としては、有機塩基、またはエポキシ化合物と酸無水物との反応を促進するいわゆる硬化促進剤として公知の化合物を用いることができる。

上記有機塩基としては、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、ピロールの如き 1 ～ 2 級有機アミン；トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、ピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、ジアザビスクロウンデセンの如き 3 級の有機アミン（ただし、後述の硬化促進剤に該当するものは除く。）；テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの如き 4 級の有機アミンなどを、それぞれ挙げることができる。これらの有機塩基のうち、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、ピリジン、4 - ジメチルアミノピリジンの如き 3 級の有機アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの如き 4 級の有機アミンが好ましい。

上記硬化促進剤としては、例えばベンジルジメチルアミン、2, 4, 6 - トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、シクロヘキシルジメチルアミン、トリエタノールアミンの如き 3 級アミン；

2 - メチルイミダゾール、2 - n - ヘプチルイミダゾール、2 - n - ウンデシルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - メチルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - n - ウンデシルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - フェニルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4, 5 - ジ（ヒドロキシメチル）イミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - フェニル - 4, 5 - ジ〔(2' - シアノエトキシ)メチル〕イミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - n - ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - フェニルイミダゾリウムトリメリテート、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾリウムトリメリテート、2, 4 - ジアミノ - 6 - [(2' - メチルイミダゾリル - (1'))]エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - (2' - n - ウンデシルイミダゾリル)エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [(2' - エチル - 4' - メチルイミダゾリル - (1'))]エチル - s - トリアジン、2 - メチルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、2 - フェニルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、2, 4 - ジアミノ - 6 - [(2' - メチルイミダゾリル - (1'))]エチル - s - トリアジンのイソシアヌル酸付加物の如きイミダゾール化合物；ジフェニルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、亜リン酸トリフェニルの如き有機リン化合物；

#### 【0024】

ベンジルトリフェニルフォスフォニウムクロライド、テトラ - n - ブチルフォスフォニウムブロマイド、メチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、n - ブチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、テトラフェニルフォスフォニウムブロマイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムヨウダイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムアセテート、テトラ - n - ブチルフォスフォニウム - o, o - ジエチルフォスフロジチオネート、テトラ - n - ブチルフォスフォニウムベンゾトリアゾレート、テトラ - n - ブチルフォスフォニウムテトラフルオロボレート、テトラ - n - ブチルフォスフォニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルフォスフォニウムテトラフェニルボレートの如き 4 級フォスフォニウム塩；

1, 8 - ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン - 7 やその有機酸塩の如きジアザビスクロアルケン；

オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトン錯体の如き有機金属化合物；

テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ - n - ブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ - n - ブチルアンモニウムクロライドの如き 4 級アンモニウム塩；

三フッ化ホウ素、ホウ酸トリフェニルの如きホウ素化合物；

10

20

30

40

50

塩化亜鉛、塩化第二錫の如き金属ハロゲン化合物；  
ジシアンジアミドやアミンとエポキシ樹脂との付加物などのアミン付加型促進剤などの高融点分散型潜在性硬化促進剤；  
前記イミダゾール化合物、有機リン化合物や4級フォスフォニウム塩などの硬化促進剤の表面をポリマーで被覆したマイクロカプセル型潜在性硬化促進剤；  
アミン塩型潜在性硬化剤促進剤；  
ルイス酸塩、ブレンステッド酸塩などの高温解離型の熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤などの潜在性硬化促進剤などを挙げることができる。

これらのうちで好ましいものとして、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ - n - ブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ - n - ブチルアンモニウムクロライドの如き4級アンモニウム塩を挙げることができる。

【0025】

触媒は、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン100重量部に対して好ましくは100重量部以下、より好ましくは0.01～100重量部、さらに好ましくは0.1～20重量部の割合で使用される。

反応温度は、好ましくは0～200、より好ましくは50～150である。反応時間は、好ましくは0.1～50時間、より好ましくは0.5～20時間である。

上記式(a)で表される基を有するポリオルガノシロキサンの合成反応は、必要に応じて有機溶剤の存在下に行うことができる。かかる有機溶媒としては、例えば炭化水素、エーテル、エステル、ケトン、アミド、アルコールなどを挙げることができる。これらのうち、エーテル、エステルまたはケトンが、原料および生成物の溶解性ならびに生成物の精製のし易さの観点から好ましい。溶媒は、固形分濃度(反応溶液中の溶媒以外の成分の重量が溶液の全重量に占める割合)が、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは5～50重量%となるような割合で使用される。

【0026】

上記式(a)で表される基を有するスチレン(共)重合体、フェニルマレイミド(共)重合体または(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体は、例えば下記のいずれかの方法により得ることができる。

方法1：式(d-1)～(d-5)

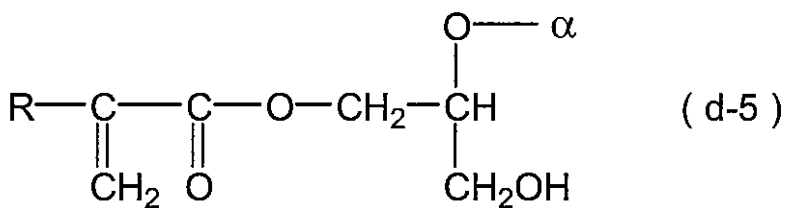
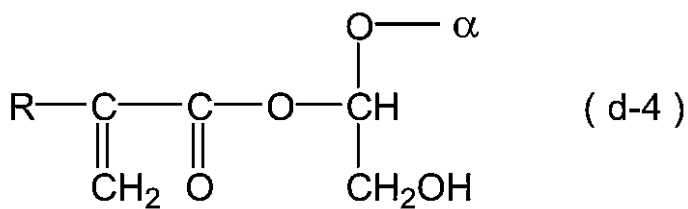
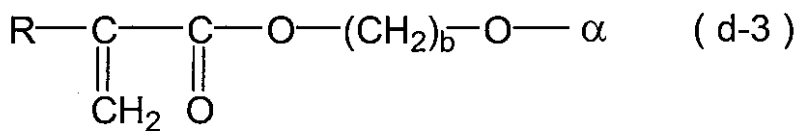
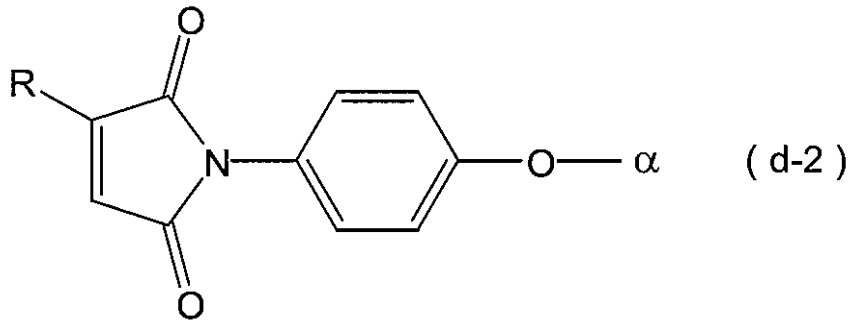
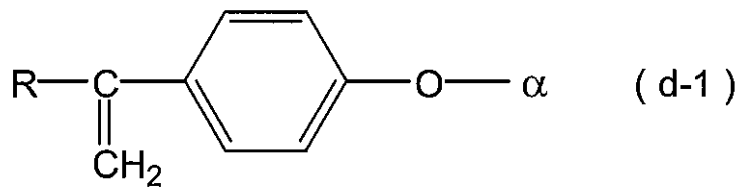
【0027】

10

20

30

## 【化 5】



## 【0028】

(上式中、Rは、それぞれ、水素原子またはメチル基であり、αは、それぞれ、上記式(a)で表される基であり、bは2～12の整数である。)

のそれぞれで表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種、または上記式(d-1)～(d-5)のそれぞれで表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種と他の重合性モノマーとの混合物を、ラジカル重合またはイオン重合する方法。

方法2：水酸基、エポキシ基の如き適当な官能基を有するスチレン(共)重合体、フェニルマレイミド(共)重合体または(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体と、上記式(b)で表される化合物または下記式(e)

## 【0029】

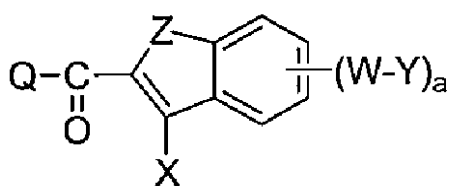
10

20

30

40

## 【化 6】



(e)

## 【0030】

(式中、X、Y、W、Zおよびaの定義は、それぞれ、上記式(a)におけるのと同義であり、Qはハロゲン原子、アルコキシル基またはアシロキシル基である。)

10

で表される化合物とを反応させる方法。

方法1において使用される上記式(d-1)~(d-5)のそれぞれで表される化合物は、それぞれ、水酸基、エポキシ基の如き適当な官能基を有するスチレン誘導体、フェニルマレイミド誘導体または(メタ)アクリル酸誘導体と、上記式(e)で表される化合物とを反応させることにより得ることができる。上記官能基を有するスチレン誘導体、フェニルマレイミド誘導体および(メタ)アクリル酸誘導体の具体例としては、例えばp-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルマレイミド、ω-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、1,2-エポキシエチル(メタ)アクリレートおよびグリシジル(メタ)アクリレート(以下、これらをまとめて「水酸基またはエポキシ基を有するモノマー」という。)を挙げることができる。水酸基またはエポキシ基を有するモノマーと上記式(e)で表される化合物との反応は、公知のエステル化反応に準じて行うことができる。

20

## 【0031】

上記他の重合性モノマーとしては、例えばメチル(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；

30

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、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；

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；

エチレン、プロピレン、ブテンなどのα-オレフィン；

スチレン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；

40

塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどのその他のビニル化合物；

無水マレイン酸、フェニルマレイミドなどのマレイン酸誘導体；

ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどの共役ジエンなどを挙げることができる。

これらのうち、好ましいものとして、メチル(メタ)アクリレート、スチレン、p-メチルスチレンおよびフェニルマレイミドを挙げることができる。

これらの重合性モノマーは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

## 【0032】

方法1における上記式(d-1)~(d-5)のそれぞれで表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種と他の重合性モノマーとの混合物における上記式(d-1)~(d-5)のそれぞれで表される化合物の使用割合は、使用される上記式(d-1)

50

～(d-5)のそれぞれで表される化合物の合計量が全モノマー中に占める割合として、好ましくは5重量%以上であり、より好ましくは10～90重量%であり、さらに好ましくは20～80重量%である。

方法1による上記式(a)で表される基を有するスチレン(共)重合体、フェニルマレイミド(共)重合体または(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体の合成は、好ましくは、適当な有機溶媒中で、適当な触媒を用いて行われる。

重合方法としては、操作が簡便である点から、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物などの触媒の存在下に行うラジカル重合が好ましい。重合の際に用いることのできる有機溶媒としては、例えば炭化水素化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、アミド化合物、アルコール化合物などを挙げることができる。これらのうち、エーテル化合物、エステル化合物、アミド化合物が、原料および生成物の溶解性ならびに重合反応を阻害しない点から好ましく用いることができる。溶媒は、反応溶液の固形分濃度(反応溶液中の溶媒以外の成分の重量が溶液の全重量に占める割合)が、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは5～50重量%となる量で使用される。

#### 【0033】

上記方法2における水酸基、エポキシ基の如き適当な官能基を有するスチレン(共)重合体、フェニルマレイミド(共)重合体または(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体は、例えば上記水酸基またはエポキシ基を有するモノマー、または水酸基またはエポキシ基を有するモノマーと他の重合性モノマーとの混合物を、ラジカル重合またはイオン重合する方法により合成することができる。

ここで使用される水酸基またはエポキシ基を有するモノマーおよび他の重合性モノマーは、それぞれ方法1において例示したものと同様のものを好ましく使用することができる。適当な官能基を有するスチレン(共)重合体、フェニルマレイミド(共)重合体または(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体の合成において使用される水酸基またはエポキシ基を有するモノマーの使用割合は、使用する全モノマーに対して、好ましくは5重量%以上であり、より好ましくは10～90重量%であり、さらに好ましくは20～80重量%である。

重合反応は上記方法1に説明したところに準じて行うことができる。

このようにして得られた官能基を有するスチレン(共)重合体、フェニルマレイミド(共)重合体または(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体と上記式(e)で表される化合物との反応は、公知のエステル化反応に準じて行うことができる。

#### 【0034】

上記式(a)で表される基を有するポリアミク酸は、例えば下記式(f)

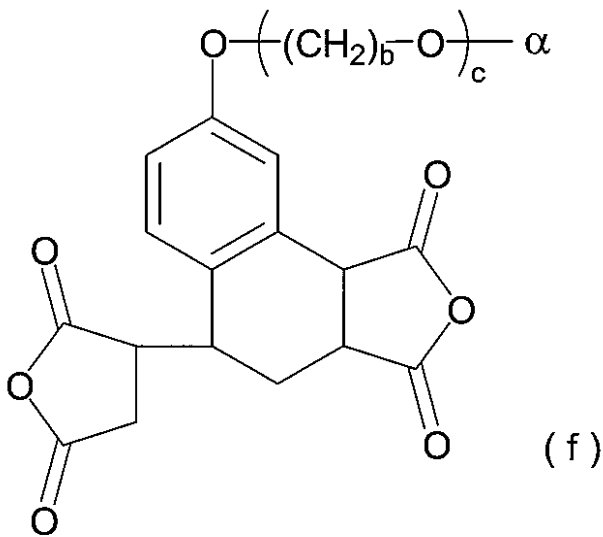
#### 【0035】

10

20

30

## 【化 7】



10

## 【 0 0 3 6 】

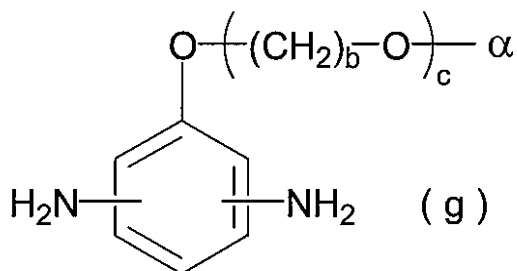
(式 (f) 中、 $\alpha$  は上記式 (a) で表される基であり、 $b$  は 2 ~ 12 の整数であり、 $c$  は 0 または 1 である。)

20

で表される化合物を含むテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させること、またはテトラカルボン酸二無水物と下記式 (g)

## 【 0 0 3 7 】

## 【化 8】



30

## 【 0 0 3 8 】

(式 (g) 中、 $\alpha$  は上記式 (a) で表される基であり、 $b$  は 2 ~ 12 の整数であり、 $c$  は 0 または 1 である。)

で表される化合物と含むジアミンとを反応させることにより合成することができる。上記式 (f) で表される化合物を含むテトラカルボン酸と上記式 (g) で表される化合物と含むジアミンとを反応させてもよい。

上記式 (a) で表される基を有するポリイミドは、上記いずれかのポリアミック酸を脱水閉環することにより合成することができる。

40

## 【 0 0 3 9 】

上記式 (a) で表される基を有するポリアミック酸を合成するにあたって使用されるジアミンが上記式 (g) で表される化合物を含まない場合には、テトラカルボン酸二無水物として上記式 (f) で表される化合物のみを用いてもよく、上記式 (f) で表される化合物と他のテトラカルボン酸二無水物とを併用してもよい。一方、ジアミンが上記式 (g) で表される化合物を含む場合には、テトラカルボン酸二無水物として上記式 (f) で表される化合物のみを用いてもよく、上記式 (f) で表される化合物と他のテトラカルボン酸二無水物とを併用してもよく、上記式 (f) で表される化合物以外の他のテトラカルボン酸二無水物のみを使用してもよい。

50

上記式 ( f ) で表される化合物とともに、あるいは上記式 ( f ) で表される化合物に代えて使用することのできる他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジクロロ - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、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、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 - 5 ( テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1, 2 - c ] - フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - エチル - 5 ( テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1, 2 - c ] - フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5, 8 - ジメチル - 5 ( テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1, 2 - c ] - フラン - 1, 3 - ジオン、5 - ( 2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラニル ) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、ピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、3 - オキサピシクロ [ 3 . 2 . 1 ] オクタン - 2, 4 - ジオン - 6 - スピロ - 3' - ( テトラヒドロフラン - 2', 5' - ジオン )、5 - ( 2, 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル ) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシ - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - 二無水物、4, 9 - ジオキサトリシクロ [ 5 . 3 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] ウンデカン - 3, 5, 8, 10 - テトラオン、下記式 ( T - I ) および ( T - II )

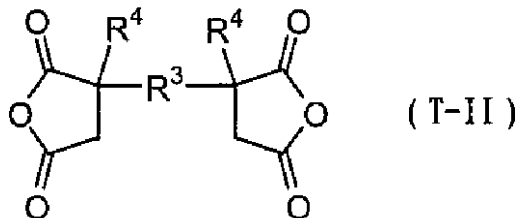
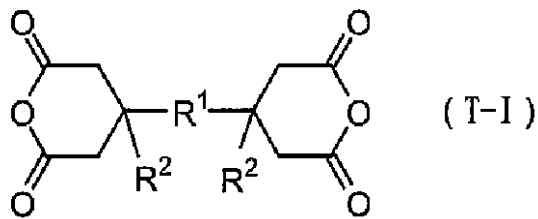
【 0 0 4 0 】

10

20

30

## 【化 9】



10

## 【0041】

(式(T-I)および(T-II)中、R¹およびR³は、それぞれ、芳香環を有する2価の有機基であり、R²およびR⁴は、それぞれ、水素原子またはアルキル基であり、複数存在するR²およびR⁴はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

のそれぞれで表される化合物などの脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；

ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1,4-ブタンジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1,6-ヘキサンジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1,8-オクタンジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-ビス(アンヒドロトリメリテート)、下記式(T-1)~(T-4)

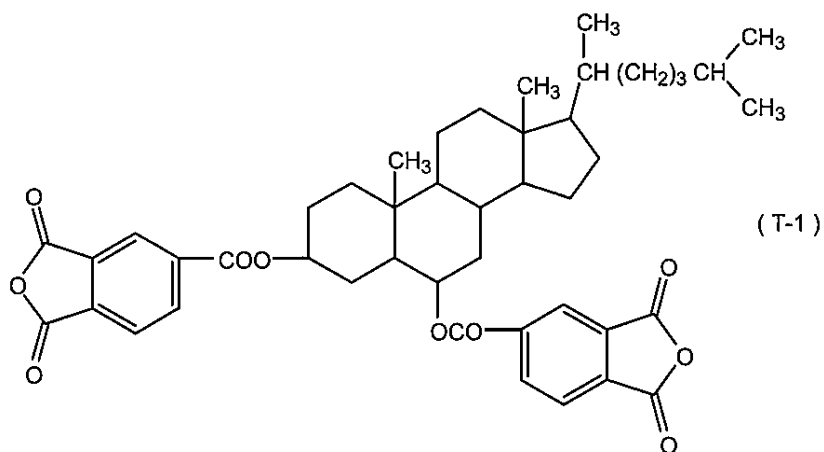
20

30

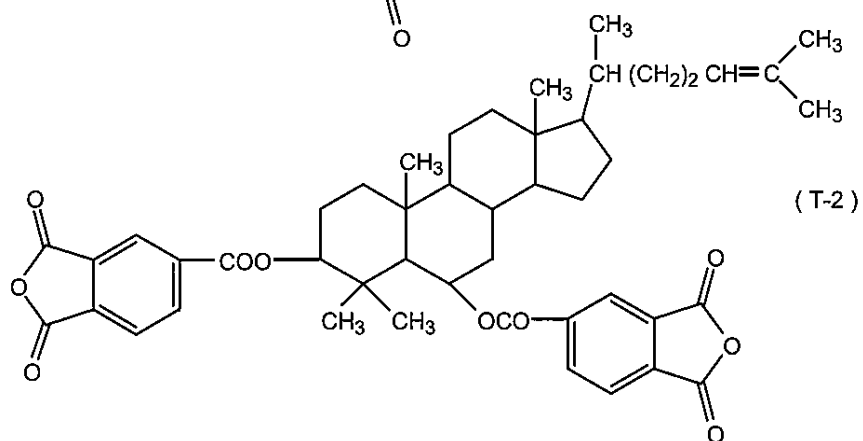
40

## 【0042】

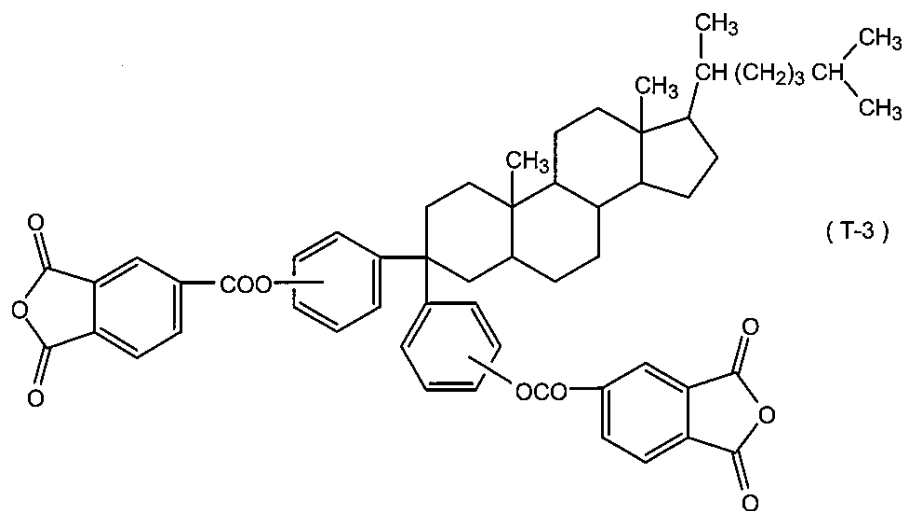
【化 10】



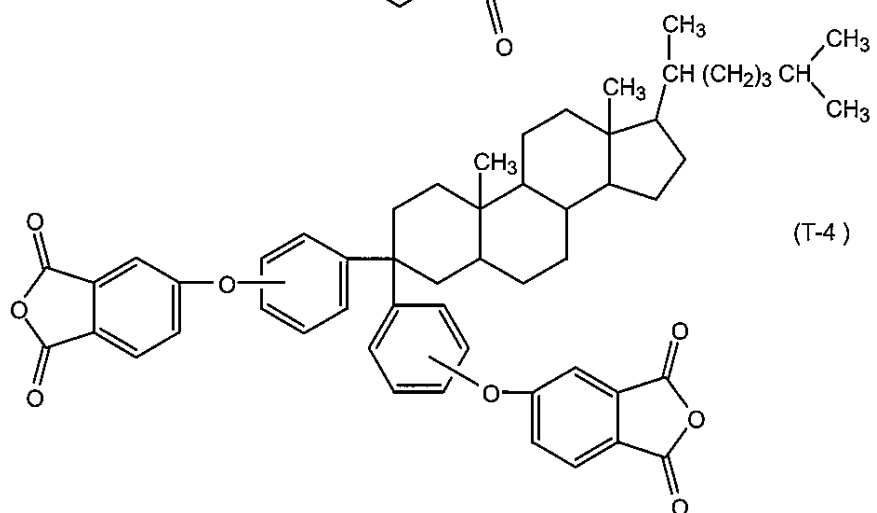
10



20



30



40

【 0 0 4 3 】

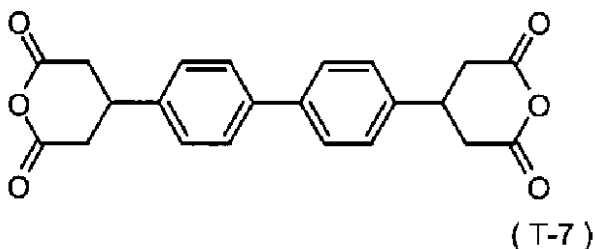
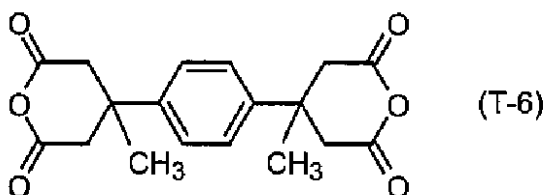
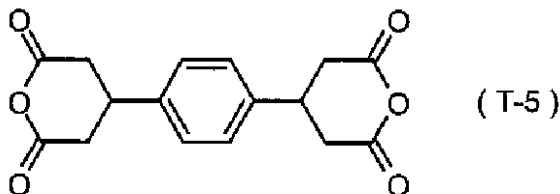
50

のそれぞれで表される化合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。これらの他の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。

これら他のテトラカルボン酸二無水物のうち、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、２，３，５ - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、１，３，３ a，４，５，９ b - ヘキサヒドロ - ５ - ( テトラヒドロ - ２，５ - ジオキソ - ３ - フラニル ) - ナフト [ １，２ - c ] フラン - １，３ - ジオン、１，３，３ a，４，５，９ b - ヘキサヒドロ - ８ - メチル - ５ - ( テトラヒドロ - ２，５ - ジオキソ - ３ - フラニル ) - ナフト [ １，２ - c ] フラン - １，３ - ジオン、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、ビシクロ [ ２．２．２ ] - オクト - ７ - エン - ２，３，５，６ - テトラカルボン酸二無水物、３ - オキサビシクロ [ ３．２．１ ] オクタン - ２，４ - ジオン - ６ - スピロ - ３' - ( テトラヒドロフラン - ２'，５' - ジオン )、５ - ( ２，５ - ジオキソテトラヒドロ - ３ - フラニル ) - ３ - メチル - ３ - シクロヘキセン - １，２ - ジカルボン酸無水物、３，５，６ - トリカルボキシ - ２ - カルボキシノルボルナン - ２：３，５：６ - 二無水物、４，９ - ジオキサトリシクロ [ ５．３．１．０<sup>2</sup>．<sup>6</sup> ] ウンデカン - ３，５，８，１０ - テトラオン、ピロメリット酸二無水物、３，３'，４，４' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３'，４，４' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、２，２'，３，３' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８ - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、上記式 ( T - I ) で表される化合物のうち下記式 ( T - 5 ) ~ ( T - 7 )

【 0 0 4 4 】

【 化 1 1 】

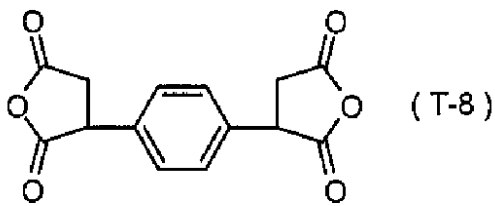


【 0 0 4 5 】

のそれぞれで表される化合物および上記式 ( T - I I ) で表される化合物のうち下記式 ( T - 8 )

【 0 0 4 6 】

## 【化 1 2】



## 【0047】

10

で表される化合物が、良好な液晶配向性を発現させることができる観点から好ましい。

特に好ましい他のテトラカルボン酸二無水物として、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオン、3 - オキサビシクロ[3.2.1]オクタン - 2, 4 - ジオン - 6 - スピロ - 3' - (テトラヒドロフラン - 2', 5' - ジオン)、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシ - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - 二無水物、4, 9 - ジオキサトリシクロ[5.3.1.0<sup>2,6</sup>]ウンデカン - 3, 5, 8, 10 - テトラオン、ピロメリット酸二無水物および上記式(T-5)で表される化合物を挙げることができる。

20

上記式(a)で表される基を有するポリアミック酸を合成するにあたって使用されるテトラカルボン酸二無水物は、これと反応させるジアミンが上記式(g)で表される化合物を含まない場合には、上記式(f)で表される化合物を全テトラカルボン酸二無水物に対して5モル%以上含有することが好ましく、10~90モル%含有することがより好ましく、特に20~80モル%含有することが好ましい。一方、ジアミンが上記式(g)で表される化合物を含む場合には、上記式(f)で表される化合物を全テトラカルボン酸二無水物に対して80モル%以下の範囲で含有することが好ましく、50モル%以下の範囲で含有することがより好ましく、特に40モル%以下の範囲で含有することが好ましい。

30

## 【0048】

上記式(g)における2つのアミノ基は、それぞれ基-O-αに対して2, 4位または3, 5位に位置することが好ましい。

上記式(a)で表される基を有するポリアミック酸を合成するにあたって使用されるテトラカルボン酸二無水物が上記式(f)で表される化合物を含まない場合には、ジアミンとして上記式(g)で表される化合物のみを用いてもよく、上記式(g)で表される化合物と他のジアミンとを併用してもよい。一方、テトラカルボン酸二無水物が上記式(f)で表される化合物を含む場合には、ジアミンとして上記式(g)で表される化合物のみを用いてもよく、上記式(g)で表される化合物と他のジアミンとを併用してもよく、上記式(g)で表される化合物以外の他のジアミンのみを使用してもよい。

40

## 【0049】

上記式(g)で表される化合物とともに、あるいは上記式(g)で表される化合物に代えて使用することのできる他のジアミンとしては、例えばp - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、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、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、2, 2' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル

50

、 3 , 3 ' - ジトリフルオロメチル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、 5 - アミノ - 1 - ( 4 ' - アミノフェニル ) - 1 , 3 , 3 - トリメチルインダン、 6 - アミノ - 1 - ( 4 ' - アミノフェニル ) - 1 , 3 , 3 - トリメチルインダン、 3 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル、 3 , 3 ' - ジアミノベンゾフェノン、 3 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン、 2 , 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン、 2 , 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ヘキサフルオロプロパン、 2 , 2 - ビス ( 4 - アミノフェニル ) ヘキサフルオロプロパン、 2 , 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン、 1 , 4 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、 1 , 3 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、 1 , 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、 9 , 9 - ビス ( 4 - アミノフェニル ) - 10 - ヒドロアントラセン、 2 , 7 - ジアミノフルオレン、 9 , 9 - ジメチル - 2 , 7 - ジアミノフルオレン、 9 , 9 - ビス ( 4 - アミノフェニル ) フルオレン、 4 , 4 ' - メチレン - ビス ( 2 - クロロアニリン )、 2 , 2 ' , 5 , 5 ' - テトラクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、 2 , 2 ' - ジクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノ - 5 , 5 ' - ジメトキシビフェニル、 3 , 3 ' - ジメトキシ - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、 1 , 4 , 4 ' - ( p - フェニレンイソプロピリデン ) ビスアニリン、 4 , 4 ' - ( m - フェニレンイソプロピリデン ) ビスアニリン、 2 , 2 ' - ビス [ 4 - ( 4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ ) フェニル ] ヘキサフルオロプロパン、 4 , 4 ' - ジアミノ - 2 , 2 ' - ビス ( トリフルオロメチル ) ビフェニル、 4 , 4 ' - ビス [ ( 4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチル ) フェノキシ ] - オクタフルオロビフェニル、下記式 ( D - 1 ) ~ ( D - 5 )

【 0 0 5 0 】

10

20



(D - 1)

(D-2)

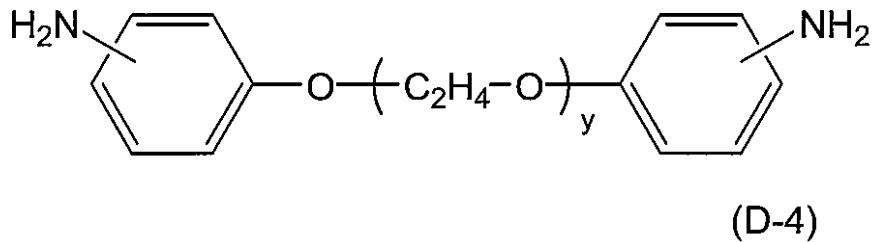
CC(C)CC(C)C1CCC2C1CCC3C2C(C4CCCC4C3C5C(C)CCCC5C6C(C4)C(C)C(C6)C7C(C)C(C)C7C8C(C)C(C)C8OC9=CC=C(N)C=C9)C10=CC=CC=C10

(D-3)

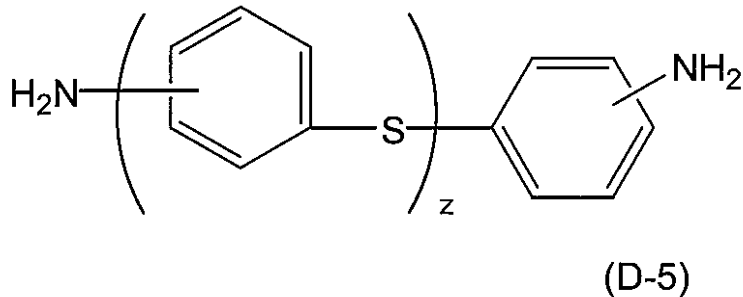
30

【 0 0 5 1 】

## 【化 1 4】



10



20

## 【 0 0 5 2】

(式(D-4)中の $y$ は2～12の整数であり、式(D-5)中の $z$ は1～5の整数である。)

のそれぞれで表される化合物などの芳香族ジアミン；

1, 1 - メタキシリレンジアミン、1, 3 - プロパレンジアミン、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、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<sup>2,7</sup>] - ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 3 -

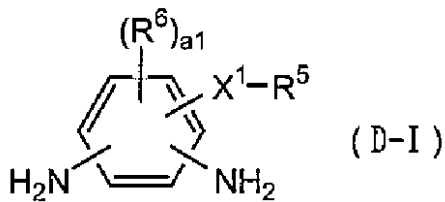
30

ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなどの脂肪族または脂環式ジアミン；  
2, 3 - ジアミノピリジン、2, 6 - ジアミノピリジン、3, 4 - ジアミノピリジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、5, 6 - ジアミノ - 2, 3 - ジシアノピラジン、5, 6 - ジアミノ - 2, 4 - ジヒドロキシピリミジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ジメチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 4 - ビス(3 - アミノプロピル)ピペラジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - イソプロポキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、4, 6 - ジアミノ - 2 - ビニル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 5 - フェニルチアゾール、2, 6 - ジアミノプリン、5, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル、3, 5 - ジアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、6, 9 - ジアミノ - 2 - エトキシアクリジンラクテート、3, 8 - ジアミノ - 6 - フェニルフェナントリジン、1, 4 - ジアミノピペラジン、3, 6 - ジアミノアクリジン、ビス(4 - アミノフェニル)フェニルアミン、3, 6 - ジアミノカルバゾール、N - メチル - 3, 6 - ジアミノカルバゾール、N - エチル - 3, 6 - ジアミノカルバゾール、N - フェニル - 3, 6 - ジアミノカルバゾール、N, N' - ジ(4 - アミノフェニル) - ベンジジン、下記式(D-I)

40

## 【 0 0 5 3】

## 【化 1 5】



## 【0054】

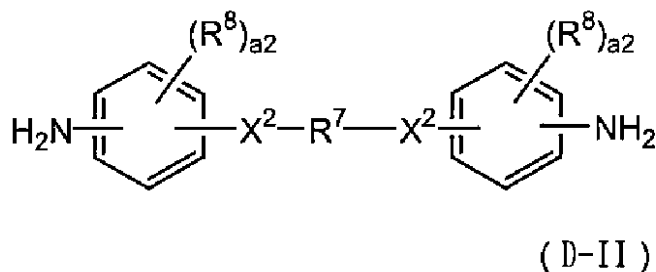
(式(D-I)中、 $R^5$ はピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する1価の有機基であり、 $X^1$ は2価の有機基であり、 $R^6$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $a_1$ は0～3の整数である。)

で表される化合物、下記式(D-II)

10

## 【0055】

## 【化 1 6】



20

## 【0056】

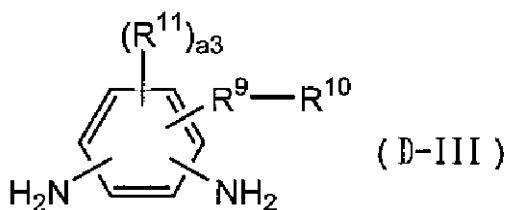
(式(D-II)中、 $R^7$ はピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する2価の有機基であり、 $X^2$ は、それぞれ、2価の有機基であり、複数存在する $X^2$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 $R^8$ は、それぞれ、炭素数1～4のアルキル基であり、 $a_2$ は、それぞれ、0～3の整数である。)

で表される化合物、下記式(D-III)

30

## 【0057】

## 【化 1 7】



## 【0058】

(式(D-III)中、 $R^9$ は-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-または-CO-であり、 $R^{10}$ はステロイド骨格、トリフルオロメチルフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基およびフルオロフェニル基から選ばれる骨格もしくは基を有する1価の有機基、または炭素数6～30のアルキル基であり、 $R^{11}$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $a_3$ は0～3の整数である。)

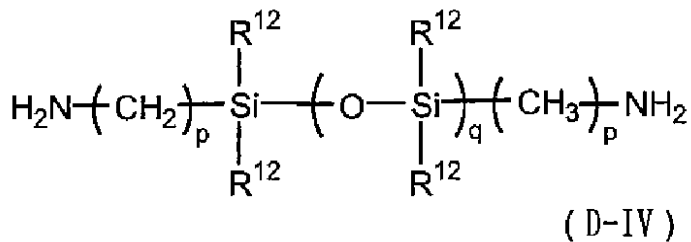
40

で表される化合物などの分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン；

下記式(D-IV)

## 【0059】

## 【化 18】



## 【0060】

10

(式(D-IV)中、 $\text{R}^{12}$ は、それぞれ、炭素数1～12の炭化水素基であり、複数存在する $\text{R}^{12}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 $p$ は、それぞれ、1～3の整数であり、 $q$ は1～20の整数である。)

で表される化合物などのジアミノオルガノシロキサンなどを挙げることができる。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。

上記芳香族ジアミンのベンゼン環は、一つまたは二つ以上の炭素数1～4のアルキル基(好ましくはメチル基)で置換されていてもよい。上記式(D-I)、(D-II)および(D-III)における $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^8$ および $\text{R}^{11}$ は、それぞれ、メチル基であることが好ましく、 $a_1$ 、 $a_2$ および $a_3$ は、それぞれ、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

20

上記式(D-III)における $\text{R}^{10}$ のステロイド骨格とは、シクロペンタノ-ペルヒドロフェナントレン核からなる骨格またはその炭素-炭素結合の一つもしくは二つ以上が二重結合となった骨格をいう。かかるステロイド骨格を有する $\text{R}^5$ の1価の有機基としては、炭素数17～51のものが好ましく、炭素数17～29のものがより好ましい。 $\text{R}^{10}$ の具体例としては、例えばコレスタン-3-イル基、コレスタ-5-エン-3-イル基、コレスタ-24-エン-3-イル基、コレスタ-5,24-ジエン-3-イル基、ラノスタン-3-イル基などを挙げることができる。

## 【0061】

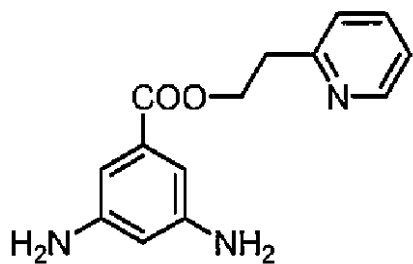
これら他のジアミンのうち、 $p$ -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,5-ジアミノナフタレン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-( $p$ -フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-( $m$ -フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1,4-シクロヘキサジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、上記式(D-1)～(D-5)のそれぞれで表される化合物、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、3,6-ジアミノアクリジン、3,6-ジアミノカルバゾール、 $N$ -メチル-3,6-ジアミノカルバゾール、 $N$ -エチル-3,6-ジアミノカルバゾール、 $N$ -フェニル-3,6-ジアミノカルバゾール、 $N,N'$ -ジ(4-アミノフェニル)-ベンジジン、上記式(D-I)で表される化合物のうちの下記式(D-6)

30

40

## 【0062】

【化 1 9】



(D - 6)

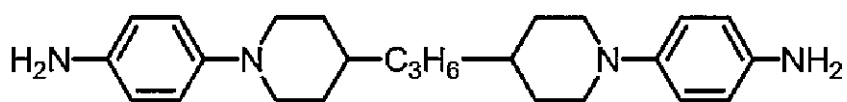
10

【0063】

で表される化合物、上記式 (D - I I) で表される化合物のうちの下記式 (D - 7)

【0064】

【化 2 0】



(D - 7)

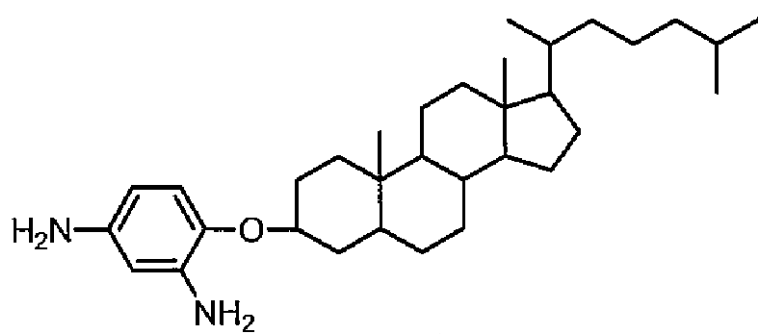
20

【0065】

で表される化合物、上記式 (D - I I I) で表される化合物のうちのドデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、ドデカノキシ - 2 , 5 - ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ - 2 , 5 - ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ - 2 , 5 - ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ - 2 , 5 - ジアミノベンゼン、下記式 (D - 8) ~ (D - 16)

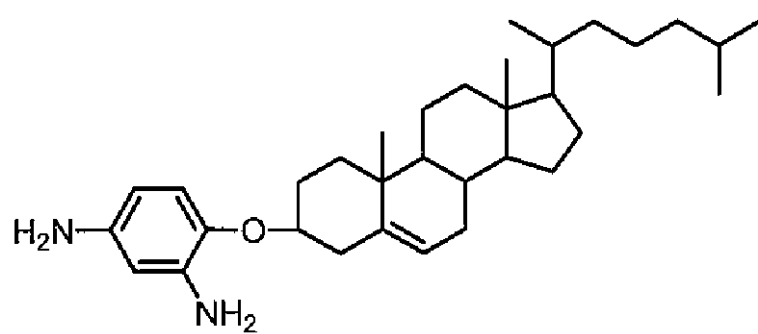
【0066】

【化 2 1】



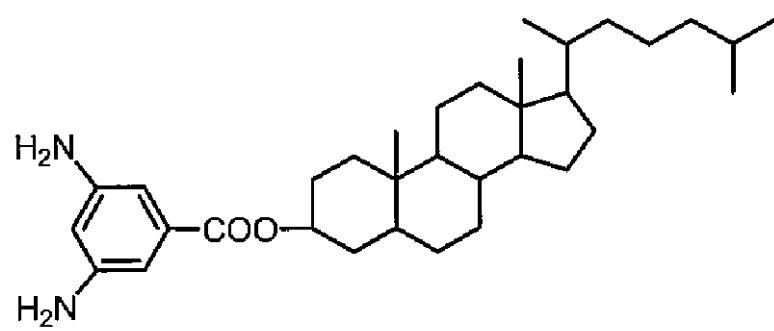
(D - 8 )

10



(D - 9 )

20

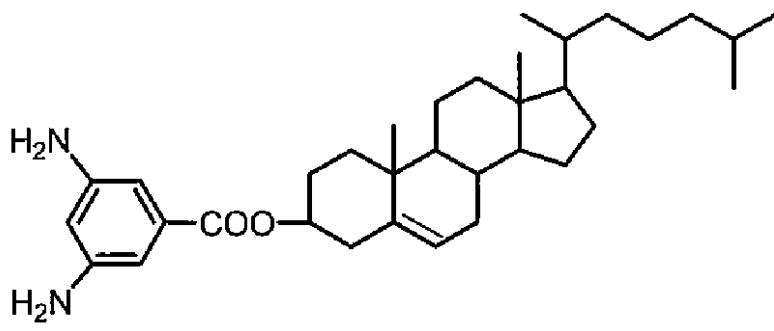


(D - 1 0 )

30

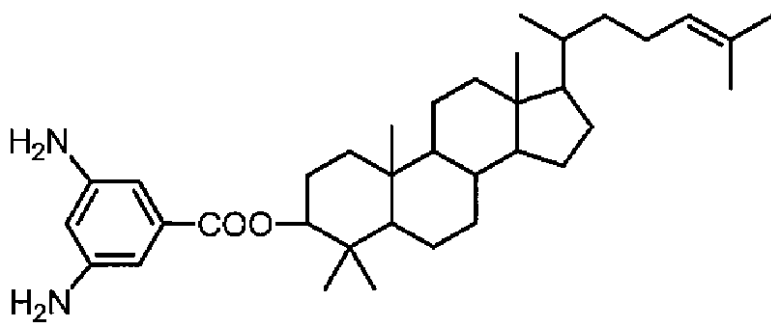
【 0 0 6 7 】

【化 2 2】



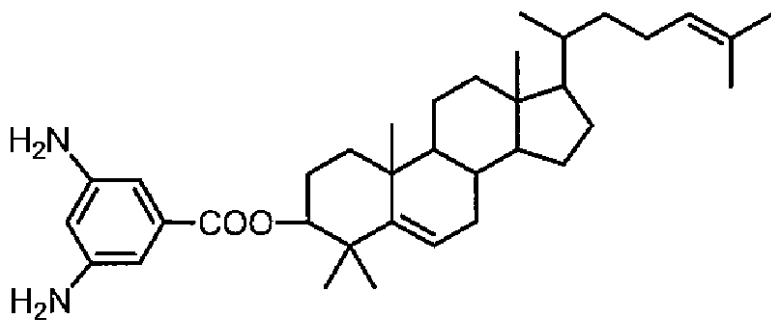
10

(D - 1 1 )



20

(D - 1 2 )

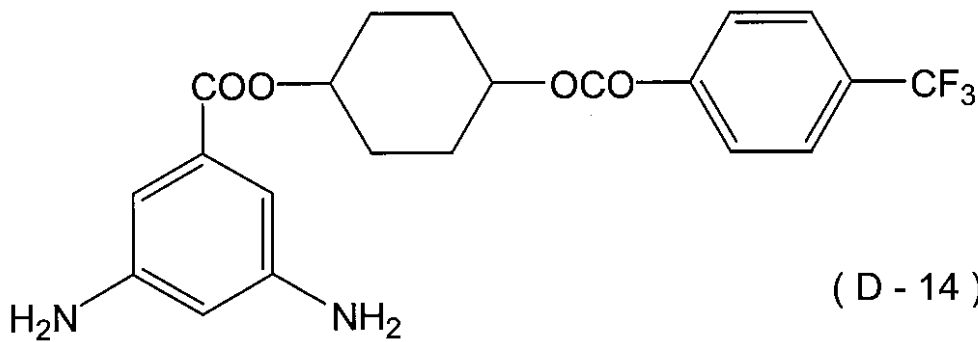


30

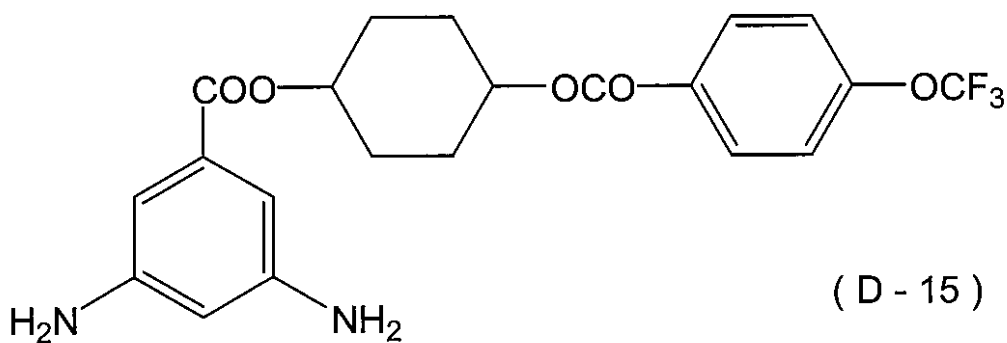
(D - 1 3 )

【 0 0 6 8 】

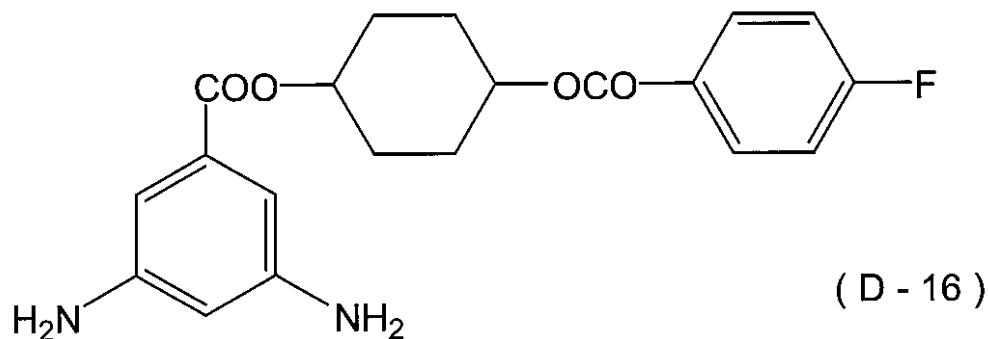
## 【化 2 3】



10



20



30

## 【 0 0 6 9 】

のそれぞれで表される化合物および上記式 ( D - I V ) で表される化合物のうちの 1 , 3 - ビス ( 3 - アミノプロピル ) - テトラメチルジシロキサンを、好ましいものとして挙げることができる。

40

上記式 ( a ) で表される基を有するポリアミック酸を合成するにあたって使用されるジアミンは、これと反応させるテトラカルボン酸二無水物が上記式 ( f ) で表される化合物を含まない場合には、上記式 ( g ) で表される化合物を全ジアミンに対して 5 モル % 以上含有することが好ましく、10 ~ 90 モル % 含有することがより好ましく、特に 20 ~ 80 モル % 含有することが好ましい。一方、テトラカルボン酸が上記式 ( f ) で表される化合物を含む場合には、上記式 ( g ) で表される化合物を全ジアミンに対して 80 モル % 以下の範囲で含有することが好ましく、5 ~ 50 モル % 含有することがより好ましく、特に 10 ~ 40 モル % 含有することが好ましい。

なお、上記式 ( a ) で表される基を有するポリアミック酸を合成するにあたって使用されるテトラカルボン酸二無水物が上記式 ( f ) で表される化合物を含み、且つジアミンが

50

上記式 (g) で表される化合物を含む場合には、上記式 (f) で表される化合物と上記式 (g) で表される化合物との合計の使用割合は、テトラカルボン酸二無水物の全量とジアミンの全量との合計に対して好ましくは 10 モル % 以上であり、より好ましくは 20 ~ 50 モル % であり、特に 20 ~ 40 モル % であることが好ましい。

#### 【0070】

上記式 (a) で表される基を有する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、ジアミンに含まれるアミノ基 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 0.5 ~ 2 当量となる割合が好ましく、0.7 ~ 1.2 当量となる割合がさらに好ましい。

ポリアミック酸の合成反応は、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 の温度条件下で行われる。反応時間は、好ましくは 0.5 ~ 120 時間、より好ましくは 2 ~ 10 時間である。ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えば N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$  - ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m - クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。また、有機溶媒の使用量 (a : ただし、有機溶媒と後述の貧溶媒とを併用する場合には、有機溶媒と貧溶媒との合計量を意味する。) は、テトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計量 (b) が、反応溶液の全量 (a + b) に対して 0.1 ~ 30 重量 % になるような量であることが好ましい。

#### 【0071】

前記有機溶媒には、ポリアミック酸の貧溶媒であるアルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、炭化水素などを、生成するポリアミック酸が析出しない範囲で併用することができる。かかる貧溶媒の具体例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、乳酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール - n - プロピルエーテル、エチレングリコール - i - プロピルエーテル、エチレングリコール - n - ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、1, 4 - ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、o - ジクロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテルなどを挙げることができる。

有機溶媒と貧溶媒とを併用する場合、貧溶媒の使用量は生成するポリアミック酸が析出しない範囲で適宜に設定することができるが、溶媒の全量に対して 20 重量 % 以下であることが好ましく、10 重量 % 以下であることがより好ましい。

#### 【0072】

以上のようにして、上記式 (a) で表される基を有するポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。この反応溶液はそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、または単離したポリアミック酸を精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。ポリアミック酸の単離は、上記反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧

下乾燥する方法、あるいは、反応溶液をエバポレーターで減圧留去する方法により行うことができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解し、次いで貧溶媒で析出させる方法、あるいは、エバポレーターで減圧留去する工程を1回または数回行う方法により、ポリアミック酸を精製することができる。

#### 【0073】

本発明に用いることのできる上記式(a)で表される基を有するポリイミドは、上記の如くして得られる上記式(a)で表される基を有するポリアミック酸を、脱水閉環することにより合成することができる。

上記式(a)で表される基を有するポリイミドは、原料であるポリアミック酸が有していたアミック酸構造のすべてを脱水閉環した完全イミド化物であってもよく、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸構造とイミド環構造とが併存する部分イミド化物であってもよい。上記式(a)で表される基を有するポリイミドは、イミド化率が40%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。

上記イミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。このとき、イミド環の一部がイソイミド環であってもよい。イミド化率は、ポリイミドを適当な重水素化溶媒(例えば重水素化ジメチルスルホキシド)に溶解し、テトラメチルシランを基準物質として室温で $^1\text{H}$ -NMRを測定した結果から、下記数式(i)により求めることができる。

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

(数式(i)中、 $A^1$ は化学シフト10ppm付近に現れるNH基のプロトン由来のピーク面積であり、 $A^2$ はその他のプロトン由来のピーク面積であり、 $\alpha$ はポリイミドの前駆体(ポリアミック酸)におけるNH基のプロトン1個に対するその他のプロトンの個数割合である。)

#### 【0074】

かかる上記式(a)で表される基を有するポリイミドを合成するためのポリアミック酸の脱水閉環は、(i)ポリアミック酸を加熱する方法により、または(ii)ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。

上記(i)のポリアミック酸を加熱する方法における反応温度は、好ましくは50~200であり、より好ましくは60~170である。反応温度が50未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が200を超えると得られるイミド化重合体の分子量が低下することがある。反応時間は好ましくは1~120時間であり、より好ましくは2~30時間である。

一方、上記(ii)のポリアミック酸の溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加する方法において、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、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。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.01~10モルとするのが好ましい。なお、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、好ましくは0~180、より好ましくは10~150である。反応時間は好ましくは0.5~30時間であり、より好ましくは2~10時間である。

上記方法(i)において得られるポリイミドは、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、あるいは得られるポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。一方、上記方法(ii)においてはポリイミドを含有する反応溶液が得られる。この反応溶液は、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液から脱水剤お

よび脱水閉環触媒を除いたうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミドを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、または単離したポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。反応溶液から脱水剤および脱水閉環触媒を除くには、例えば溶媒置換などの方法を適用することができる。ポリイミドの単離、精製は、ポリアミク酸の単離、精製方法として上記したのと同様の操作を行うことにより行うことができる。

#### 【0075】

上記式(a)で表される基を有するポリアミク酸およびポリイミドは、それぞれ、分子量が調節された末端修飾型のものであってもよい。このような末端修飾型のものは、ポリアミク酸を合成する際に、酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などの適宜の分子量調節剤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、酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、n-デシルサクシニク酸無水物、n-ドデシルサクシニク酸無水物、n-テトラデシルサクシニク酸無水物、n-ヘキサデシルサクシニク酸無水物などを挙げることができる。また、モノアミン化合物としては、例えば、アニリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、n-オクタデシルアミン、n-エイコシルアミンなどを挙げることができる。また、モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを挙げることができる。

分子量調節剤の使用割合としては、上記式(a)で表される基を有するポリアミク酸を合成する際に使用されるテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計量の100重量部に対して、好ましくは20重量部以下であり、より好ましくは10重量部以下である。

#### 【0076】

本発明で用いることのできる、上記式(a)で表される基を有する化合物としては、分子量1,500以下の低分子量の化合物が好ましく使用でき、例えば上記式(a)で表される基を有する分子量1,500以下のエポキシ化合物を挙げることができる。かかるエポキシ化合物は、例えば上記式(b)で表されるカルボン酸を、2個以上のエポキシ基を有する化合物と、エポキシ化合物1モルに対して1モルの比率で反応させることにより得ることができる。

上記の如き上記式(a)で表される基を有する重合体および化合物のうちでは、上記式(a)で表される基を有する重合体が好ましい。

上記式(a)で表される基を有する重合体としては、液晶配向性が優れている点から、上記式(a)で表される基を有するポリオリガノシロキサン、スチレン(共)重合体、フェニルマレイミド(共)重合体、(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体、ポリアミク酸またはポリイミドが好ましく、特に上記式(a)で表される基を有するポリオルガノシロキサンが好ましい。

#### 【0077】

本発明の液晶配向剤は、上記の如き上記式(a)で表される基を有する重合体または化合物を必須の成分として含有するが、必要に応じてその他の成分を含有することができる。かかるその他の成分としては、例えば他の重合体、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物(ただし、上記式(a)で表される基を有するエポキシ化合物を除く。かかる分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物を、以下、「エポキシ化合物」という。)、官能性シラン化合物などを挙げることができる。

上記他の重合体は、上記式(a)で表される基をもたない重合体であり、本発明の液晶配向剤のワニス性状、電気特性などの改善のために、本発明の液晶配向剤に含有されることができる。

かかる他の重合体としては、例えばポリオルガノシロキサン、ポリアミク酸、ポリイ

ミド、ポリアミック酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ(スチレン-フェニルマレイミド)誘導体、ポリ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。これらのうち、ポリオルガノシロキサン、ポリアミック酸またはイミド化重合体が、ワニス性状および電気特性に優れる点から好ましい。

他の重合体であるポリオルガノシロキサンは、例えば上記のエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン、該エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと上記式(c-1)~(c-4)のそれぞれで表される化合物から選ばれる少なくとも1種とを、上記の方法に準じて反応して得られるポリオルガノシロキサン、上記他のシラン化合物の一つ以上を加水分解・縮合してなるポリオルガノシロキサンを挙げることができる。これらの合成は、

10

他の重合体であるポリアミック酸は、上記他のテトラカルボン酸二無水物と他のジアミンとを反応させることにより得ることができる。他の重合体であるポリイミドは、上記他のテトラカルボン酸二無水物と他のジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸を脱水閉環することにより得ることができる。これらの合成は、上記式(a)で表される基を有するポリアミック酸およびポリイミドの合成方法として上記したところに準じて行うことができる。

#### 【0078】

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、液晶配向剤が上記式(a)で表される基を有する重合体を含有するものである場合には、上記式(a)で表される基を有する重合体と他の重合体との合計に対して50~99重量%であることが好ましく、75~95重量%であることがより好ましく、さらに80~90重量%であることが好ましい。一方、液晶配向剤が上記式(a)で表される基を有する化合物を含有するものである場合における他の重合体の使用割合は、上記式(a)で表される基を有する化合物の100重量部に対して好ましくは5,000重量部以下であり、より好ましくは100~4,000重量部であり、さらに好ましくは200~3,000重量部であり、特に500~2,000重量部であることが好ましい。

20

#### 【0079】

上記エポキシ化合物は、形成される液晶配向膜の基板表面に対する接着性をより向上する観点から本発明の液晶配向剤に含有されることができる、かか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-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、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-ジグリシジリアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N-ジグリシジル-ベンジルアミン、N,N-ジグリシジル-アミノメチルシクロヘキサンなどを、好ましいものとして

30

40

#### 【0080】

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

50

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。これら官能性シラン化合物の配合割合は、重合体の合計100重量部に対して、好ましくは2重量部以下であり、より好ましくは0.2重量部以下である。

10

#### 【0081】

本発明の液晶配向剤は、上記の如き上記式(a)で表される基を有する重合体または化合物、および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中に溶解含有されて構成される。

本発明の液晶配向剤に使用することのできる有機溶媒としては、例えばN - メチル - 2 - ピロリドン、 $\gamma$  - ブチロラクトン、 $\gamma$  - ブチロラクタム、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール - n - プロピルエーテル、エチレングリコール - i - プロピルエーテル、エチレングリコール - n - ブチルエーテル(ブチルセロソルブ)、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテルなどを挙げることができる。これらは単独で使用する事ができ、または2種以上を混合して使用することができる。特に好ましい溶媒組成は、前記の溶媒を組み合わせ得られる組成であって、配向剤中で重合体が析出せず、かつ、配向剤の表面張力が25 ~ 40 mN/mの範囲となるような組成である。

20

30

#### 【0082】

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が液晶配向剤の全重量に占める割合)は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、好ましくは1 ~ 10重量%の範囲である。すなわち、本発明の液晶配向剤は、基板表面に塗布されて溶媒を除去することにより、液晶配向膜となる塗膜が形成されるが、液晶配向剤の固形分濃度が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難く、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同様に良好な液晶配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣るものとなる場合がある。特に好ましい固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する際に用いる方法によって異なる。例えば、スピンナー法による場合には1.5 ~ 4.5重量%の範囲が特に好ましい。印刷法による場合には、固形分濃度を3 ~ 9重量%の範囲とし、それにより、溶液粘度を12 ~ 50 mPa・sの範囲とするのが特に好ましい。インクジェット法による場合には、固形分濃度を1 ~ 5重量%の範囲とし、それにより、溶液粘度を3 ~ 15 mPa・sの範囲とするのが特に好ましい。

40

本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは0 ~ 200、より好ましくは20 ~ 60 である。

#### 【0083】

本発明の液晶配向膜は、上記の如き本発明の液晶配向剤を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に偏光または非偏光の放射線を照射して液晶配向能を付与することにより形成すること

50

ができる。具体的には、例えば以下の方法によることができる。

本発明の液晶配向膜を、液晶表示素子に用いる場合には、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塗布して塗膜を形成し、該塗膜に偏光または非偏光の放射線を照射して液晶配向能を付与して液晶配向能を付与した後、これをそのまま液晶表示素子の液晶配向膜付き基板として用いることができる。ここで、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、脂環式ポリオレフィンなどのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) からなる NE SA 膜 (米国 P P G 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 I T O 膜などを用いることができる。これらのパターンニングされた透明導電膜を得るには、例えばパターンなしの透明導電膜を形成した後フォト・エッチング法によりパターンを形成する方法、透明導電膜を形成する際に予め所望のパターン形状を有するマスクを用いてパターン化された透明導電膜を直接形成する方法などを用いることができる。液晶配向剤の塗布に際しては、基板表面および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板の該表面に、官能性シラン化合物、官能性チタン化合物などを予め塗布しておいてもよい。

10

かかる基板の透明導電膜上に、本発明の液晶配向剤を例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法、インクジェット法などの適宜の塗布方法によって塗布し、次いで、塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。

20

液晶配向剤の塗布後、塗布した配向剤の液垂れ防止などの目的で、好ましくは予備加熱 (プレバーク) が実施される。プレバーク温度は、好ましくは  $30 \sim 200$  であり、より好ましくは  $40 \sim 150$  であり、特に好ましくは  $40 \sim 100$  である。プレバーク時間は、好ましくは  $0.25 \sim 10$  分であり、より好ましくは  $0.5 \sim 5$  分である。その後、溶剤を完全に除去することなどを目的として、さらなる加熱工程 (ポストバーク) が実施される。ポストバーク温度は好ましくは  $80 \sim 300$  であり、より好ましくは  $120 \sim 250$  である。ポストバーク時間は好ましくは  $5 \sim 200$  分であり、より好ましくは  $10 \sim 100$  分である。

本発明の液晶配向剤は、このように塗布後に有機溶媒を除去することによって液晶配向膜となる塗膜を形成する。なお、本発明の液晶配向剤が、上記式 (a) で表される基を有する重合体または他の重合体としてポリアミック酸またはアミック酸構造が残存したポリイミドを含有する場合には、塗膜形成後にさらに加熱することによってアミック酸構造の脱水閉環をより進行し、よりイミド化された液晶配向膜としてもよい。

30

形成される液晶配向膜の膜厚は、好ましくは  $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$  であり、より好ましくは  $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$  である。

#### 【0084】

次いで、前記塗膜に偏光または非偏光の放射線を照射し、場合によってはさらに  $150 \sim 250$  の温度で加熱処理を行い、液晶配向能を付与することにより、液晶配向膜とすることができる。

偏光放射線としては、直線偏光の放射線、部分偏光の放射線などを挙げることができる。放射線としては、 $150 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$  の波長を有する紫外線または可視光線を用いることができる。このうち、 $150 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$  の波長を有する紫外線が好ましく、 $250 \text{ nm} \sim 350 \text{ nm}$  の波長を有する紫外線がより好ましい。放射線としては、非偏光のものが、直線偏光ないしは部分偏光のものより、簡便に得られることから好ましい。用いた放射線が直線偏光ないしは部分偏光のものである場合には、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、照射の方向を基板面に対し斜めとする必要がある。液晶配向能を改善するために、基板を  $50 \sim 250$  に加熱しつつ、照射を行ってもよい。前記放射線の照射量は、好ましくは  $10,000 \text{ J/m}^2$  未満であることが好ましく、 $10 \sim 5,000 \text{ J/m}^2$  の範囲にあることがよ

40

50

り好ましく、 $50 \sim 3,000 \text{ J/m}^2$ の範囲にあることがさらに好ましく、 $100 \sim 1,000 \text{ J/m}^2$ の範囲にあることが特に好ましい。

前記放射線照射に際しては、面内の異なる領域に異なる配向方位を有する液晶配向膜を形成する目的で、偏光状態、光軸の方向およびエネルギーのうちの少なくとも一つ以上が異なる放射線を、面内の各領域に照射することができる。照射される放射線の偏光状態、光軸の方向またはエネルギーを面内で変化させる方法としては、例えばフォトリソグラフィを用いて照射を行う方法、必要に応じて光強度、入射角などを変化させつつ塗膜を放射線により引き剥がす方法などを挙げることができる。これらの方法は、単独でまたは組み合わせで用いることができる。さらに、これらの方法の1つまたは両方と、基板全面への一括照射を組み合わせることもよい。

放射線照射の際の光源としては、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などが使用できる。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などにより得ることができる。

放射線照射後に任意的に行われる前記加熱の時間としては、好ましくは10～100分であり、より好ましくは30～60分である。

#### 【0085】

本発明の液晶表示素子は、上記のようにして形成した液晶配向膜を具備してなる。

本発明の液晶表示素子は、上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を一对(2枚)製造し、それぞれの液晶配向膜における、照射した放射線の偏光軸ないし光軸の塗膜面への射影方向が直交または逆平行となるように、2枚の基板を、間隙(セルギャップ)を介して対向配置し、セルギャップに液晶を配置して構成される液晶セルの外表面に偏光板を配することにより、製造することができる。セルギャップに液晶を配置するには、例えば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た後に注入孔を封止する方法；上記の一对の基板のうちの片方の基板の周辺部にシール剤を塗布し、その内側に液晶を滴下した後、真空下でもう片方の基板を対向配置して貼り合わせる方法、などによることができる。

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、ネマチック液晶およびスメクチック液晶を挙げることができ、その中でもネマチック液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フ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、キュバン系液晶などを用いることができる。また、これらの液晶に、例えばコレステリクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶；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；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などを添加して使用してもよい。

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しながら、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。

本発明の光学部材は、上記のようにして、あるいは上記の方法に当業者に自明の変更を加えた方法によって形成された液晶配向膜を使用するほかは、各光学部材における公知の製造方法に準じて製造することができる。

#### 【実施例】

#### 【0086】

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

以下の合成例におけるポリオルガノシロキサン重量平均分子量およびエポキシ当量、ポリイミドのイミド化率、重合体の溶液粘度は、それぞれ以下の方法により評価した。

10

20

30

40

50

[ ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量  $M_w$  ]

以下の条件におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算値を用いた。

カラム：東ソー（株）製、T S K g e l G R C X L I I

溶剤：テトラヒドロフラン

温度：40

圧力：68 kg f / c m <sup>2</sup>

[ エポキシ当量 ]

J I S C 2 1 0 5 の「塩酸 - メチルエチルケトン法」に準じて測定した。

[ ポリイミドのイミド化率 ]

10

ポリイミドを室温で十分に減圧乾燥した後、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解し、テトラメチルシランを基準物質として室温で測定した <sup>1</sup> H - N M R から、上記式 ( i ) による計算により求めた。

[ 溶液粘度 ]

重合体の溶液粘度 ( m P a ・ s ) は、各合成例において指摘した溶媒を用いて重合体濃度 10 重量 % とした溶液について、E 型回転粘度計を用いて 25 で測定した値である。

【 0 0 8 7 】

< エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの合成 >

合成例 1

20

攪拌機、温度計、滴下漏斗および還流冷却管を備えた反応容器に、2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン 100 . 0 g 、メチルイソブチルケトン 500 g およびトリエチルアミン 10 . 0 g を仕込み、室温で混合した。次いで、脱イオン水 100 g を滴下漏斗より 30 分かけて滴下した後、還流下で混合しつつ、80 で 6 時間反応させた。反応終了後、有機層を取り出し、0 . 2 重量 % 硝酸アンモニウム水溶液により洗浄後の水が中性になるまで洗浄したのち、減圧下で溶媒および水を留去することにより、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを粘調な透明液体として得た。

このエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンについて、<sup>1</sup> H - N M R 分析を行なったところ、化学シフト (  $\delta$  ) = 3 . 2 p p m 付近にエポキシ基に基づくピークが理論強度どおりに得られ、反応中にエポキシ基の副反応が起こっていないことが確認された。

30

このエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの重量平均分子量  $M_w$  およびエポキシ当量を表 1 に示した。

合成例 2 および 3

仕込み原料を表 1 に示すとおりとした以外は、合成例 1 と同様にしてエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを、それぞれ粘調な透明液体として得た。

これらのエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの  $M_w$  およびエポキシ当量を表 1 に示した。

なお、表 1 において、原料シラン化合物の略称は、それぞれ以下の意味である。

E C E T S : 2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン

M T M S : メチルトリメトキシシラン

P T M S : フェニルトリメトキシシラン

40

【 0 0 8 8 】

【表 1】

|       | 原料シラン化合物 (g) |      |      | Mw    | エポキシ当量<br>(g/モル) |
|-------|--------------|------|------|-------|------------------|
|       | ECETS        | MTMS | PTMS |       |                  |
| 合成例 1 | 100          | 0    | 0    | 2,200 | 186              |
| 合成例 2 | 80           | 20   | 0    | 2,500 | 210              |
| 合成例 3 | 80           | 0    | 20   | 2,000 | 228              |

10

## 【0089】

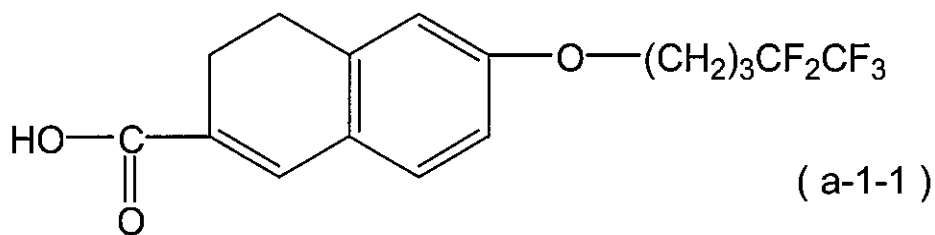
< 上記式 (a) で表される基を有するポリオルガノシロキサン の合成 >

## 合成例 4

200 mL の三口フラスコに、上記合成例 1 で得たエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン 5.0 g、メチルイソブチルケトン 16.9 g、上記式 (b) で表される化合物として下記式 (a-1-1)

## 【0090】

## 【化 24】



20

## 【0091】

で表される化合物 2.35 g およびテトラブチルアンモニウムブロミド 0.25 g を仕込み、80 で 4 時間攪拌して反応を行った。反応終了後、メタノールで再沈殿を行い、沈殿物を酢酸エチルに溶解して溶液を得、該溶液を 5 回水洗した後、溶剤を留去することにより、上記式 (a) で表される基を有するポリオルガノシロキサン H-1 を白色粉末として 2.35 g 得た。上記式 (a) で表される基を有するポリオルガノシロキサン H-1 の重量平均分子量 Mw は 8,900 であった。

30

## 合成例 5 ~ 11

表 2 に示す仕込み組成に従ったほかは、合成例 4 と同様にして上記式 (a) で表される基を有するポリオルガノシロキサン H-2 ~ H-8 をそれぞれ合成した。得られたポリオルガノシロキサンの重量平均分子量 Mw を、表 2 に併せて示した。

なお、表 2 において、上記式 (b) で表される化合物を表す略称は、それぞれ以下の意味である。

40

(a-1-1) : 上記式 (a-1-1) で表される化合物

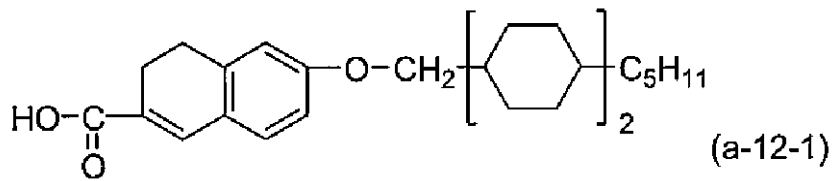
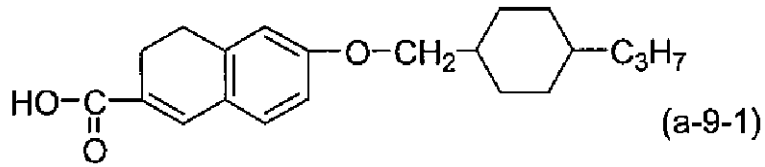
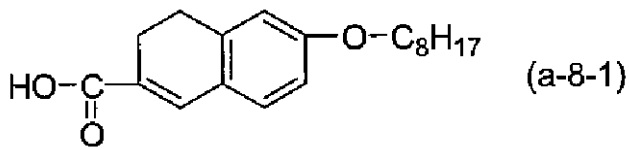
(a-8-1) : 下記式 (a-8-1) で表される化合物

(a-9-1) : 下記式 (a-9-1) で表される化合物

(a-12-1) : 下記式 (a-12-1) で表される化合物

## 【0092】

## 【化 2 6】



## 【 0 0 9 3】

## 【表 2】

|        | 式 (a) で表される基を有する<br>ポリオルガノシロキサン |       | 式 (b) で表される化合物 |         | Mw     |
|--------|---------------------------------|-------|----------------|---------|--------|
|        | 名称                              | 合成例番号 | 種類             | 使用量 (g) |        |
| 合成例 4  | H-1                             | 合成例 1 | a-1-1          | 2.35    | 8,900  |
| 合成例 5  | H-2                             | 合成例 1 | a-1-1          | 3.76    | 10,100 |
| 合成例 6  | H-3                             | 合成例 2 | a-1-1          | 2.35    | 9,500  |
| 合成例 7  | H-4                             | 合成例 3 | a-1-1          | 2.35    | 8,800  |
| 合成例 8  | H-5                             | 合成例 1 | a-8-1          | 2.06    | 9,100  |
| 合成例 9  | H-6                             | 合成例 1 | a-9-1          | 1.14    | 8,100  |
| 合成例 10 | H-7                             | 合成例 1 | a-12-1         | 0.57    | 6,500  |
| 合成例 11 | H-8                             | 合成例 1 | a-12-1         | 1.44    | 8,800  |

## 【 0 0 9 4】

< 上記式 (a) で表される基を有するポリアミック酸の合成 >

## 合成例 12

テトラカルボン酸二無水物として 2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 22 g (0.1 モル) ならびにジアミンとして下記式 (a-9-2)

## 【 0 0 9 5】

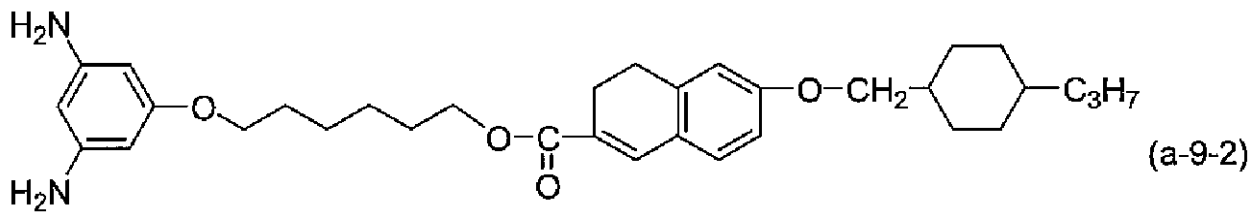
10

20

30

40

## 【化 2 7】



## 【 0 0 9 6】

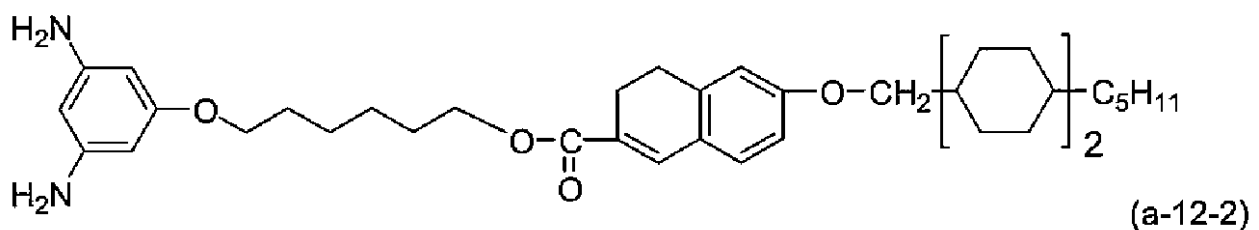
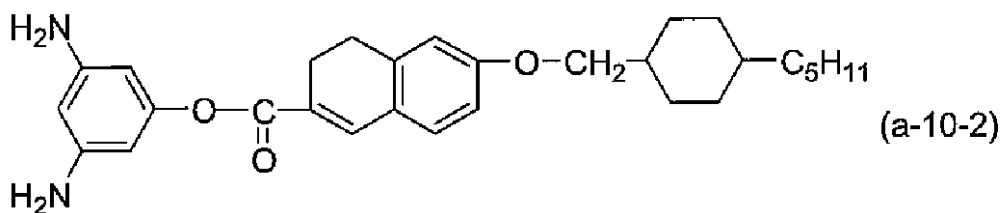
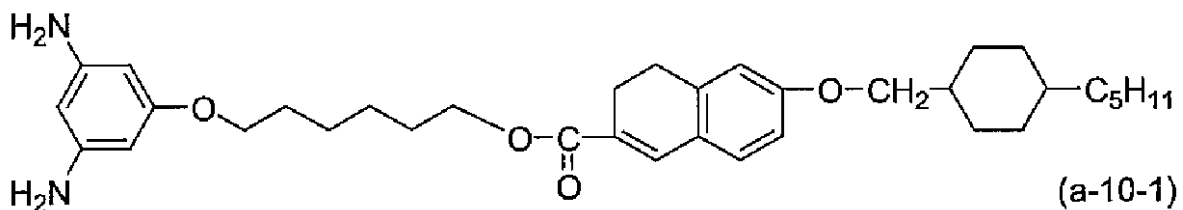
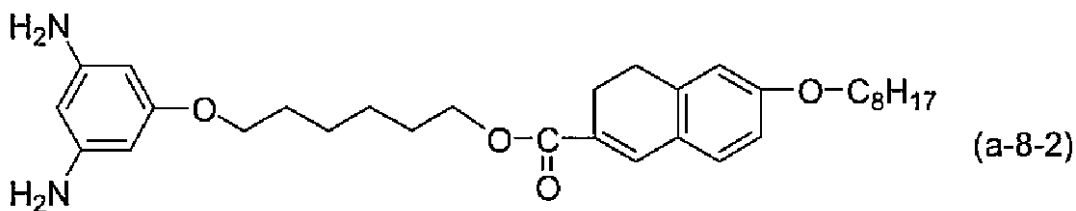
で表される化合物 6 . 7 g ( 0 . 0 1 2 5 モル ) および p - フェニレンジアミン 9 . 5 g ( 0 . 0 8 7 5 モル ) を N - メチル - 2 - ピロリドン 3 4 0 g に溶解し、6 0 で 6 時間反応させることにより、上記式 ( a ) で表される基を有するポリアミック酸 ( I - 1 ) を 1 0 重量 % 含有する溶液約 3 7 0 g を得た。この溶液の溶液粘度は 1 9 0 m P a ・ s であった。

## 合成例 1 3 ~ 1 6

ジアミンとして、p - フェニレンジアミンと、下記式 ( a - 8 - 2 )、( a - 1 0 - 1 )、( a - 1 0 - 2 ) または ( a - 1 2 - 2 )

## 【 0 0 9 7】

## 【化 2 8】



## 【 0 0 9 8】

で表される化合物とを、それぞれ表 3 に記載した量使い、N - メチル - 2 - ピロリドンの

使用量を表 3 に記載した量としたほかは、合成例 1 2 と同様にして、上記式 ( a ) で表される基を有するポリアミック酸 ( I - 2 ) ~ ( I - 5 ) を 1 0 重量 % 含有する溶液を、それぞれ得た。この溶液の収量および溶液粘度を表 3 に示した。

【 0 0 9 9 】

【 表 3 】

|         | 式 ( a ) で表される基を有するポリアミック酸の名称 | 式 ( a ) で表される基を有するジアミン |           | p-フェニレンジアミンの使用量 ( g ) | N-メチル-2-ピロリドンの使用量 ( g ) | 溶液収量 ( g ) | 溶液粘度 ( m P a · s ) |
|---------|------------------------------|------------------------|-----------|-----------------------|-------------------------|------------|--------------------|
|         |                              | 種類                     | 使用量 ( g ) |                       |                         |            |                    |
| 合成例 1 2 | I-1                          | a-9-2                  | 6. 7      | 9. 5                  | 3 4 0                   | 3 7 0      | 1 9 0              |
| 合成例 1 3 | I-2                          | a-12-2                 | 6. 4      | 9. 7                  | 3 4 0                   | 3 7 0      | 9 1                |
| 合成例 1 4 | I-3                          | a-8-2                  | 1 5. 2    | 7. 6                  | 4 0 0                   | 4 3 0      | 1 1 0              |
| 合成例 1 5 | I-4                          | a-10-1                 | 7. 0      | 9. 5                  | 3 5 0                   | 3 8 0      | 1 4 0              |
| 合成例 1 6 | I-5                          | a-10-2                 | 6. 9      | 9. 2                  | 3 4 0                   | 3 7 0      | 1 4 0              |

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 0 】

&lt; 他の重合体の合成 &gt;

## 合成例 1 7

テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物 1 1 0 g ( 0 . 5 0 モル ) および 1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 9 8 g ( 0 . 5 0 モル ) ならびにジアミンとして 4 , 4 - ジアミノジフェニルエーテル 2 0 0 g ( 1 . 0 モル ) を N - メチル - 2 - ピロリドン 2 3 0 g および  $\gamma$  - ブチロラクトン 2 , 0 6 0 g からなる混合溶媒に溶解し、40 で 3 時間反応させた後、 $\gamma$  - ブチロラクトン 1 , 3 5 0 g を追加することにより、ポリアミック酸 ( A - 1 ) を 1 0 重量 % 含有する溶液約 4 , 0 0 0 g を得た。この溶液の溶液粘度は 2 0 0 m P a  $\cdot$  s であった。

10

## 合成例 1 8

テトラカルボン酸二無水物として 1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 9 8 g ( 0 . 5 0 モル ) およびピロメリット酸二無水物 1 1 0 g ( 0 . 5 0 モル ) ならびにジアミンとして 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン 2 0 0 g ( 1 . 0 モル ) を N - メチル - 2 - ピロリドン 2 3 0 g および  $\gamma$  - ブチロラクトン 2 , 1 0 0 g からなる混合溶媒に溶解し、40 で 3 時間反応させた後、 $\gamma$  - ブチロラクトン 1 , 3 5 0 g を追加することにより、ポリアミック酸 ( A - 2 ) を 1 0 重量 % 含有する溶液約 4 , 0 0 0 g を得た。この溶液の溶液粘度は 1 2 5 m P a  $\cdot$  s であった。

## 【 0 1 0 1 】

## 合成例 1 9

テトラカルボン酸二無水物として 1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 2 0 0 g ( 1 . 0 モル ) およびジアミンとして 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル 2 0 0 g ( 1 . 0 モル ) を N - メチル - 2 - ピロリドン 2 3 0 g および  $\gamma$  - ブチロラクトン 2 , 0 0 0 g からなる混合溶媒に溶解し、40 で 4 時間反応させた後、 $\gamma$  - ブチロラクトン 1 , 3 2 0 g を追加することにより、ポリアミック酸 ( A - 3 ) を 1 0 重量 % 含有する溶液約 3 , 9 0 0 g を得た。この溶液の溶液粘度は 2 1 0 m P a  $\cdot$  s であった。

20

## 合成例 2 0

テトラカルボン酸二無水物として 1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 2 0 0 g ( 1 . 0 モル ) およびジアミンとして 2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル 2 1 0 g ( 1 . 0 モル ) を N - メチル - 2 - ピロリドン 3 7 0 g および  $\gamma$  - ブチロラクトン 3 , 3 0 0 g からなる混合溶媒に溶解し、40 で 3 時間反応させることにより、ポリアミック酸 ( A - 4 ) を 1 0 重量 % 含有する溶液約 4 , 0 0 0 g を得た。この溶液の溶液粘度は 1 6 0 m P a  $\cdot$  s であった。

30

## 【 0 1 0 2 】

## 合成例 2 1

テトラカルボン酸二無水物として 2 , 3 , 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 2 2 0 g ( 1 . 0 モル ) およびジアミンとして 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル 2 0 0 g ( 1 . 0 モル ) を N - メチル - 2 - ピロリドン 2 4 0 g および  $\gamma$  - ブチロラクトン 3 , 5 0 0 g からなる混合溶媒に溶解し、40 で 4 時間反応させることにより、ポリアミック酸 ( A - 5 ) を 1 0 重量 % 含有する溶液約 4 , 0 0 0 g を得た。この溶液の溶液粘度は 3 8 m P a  $\cdot$  s であった。

40

## 合成例 2 2

テトラカルボン酸二無水物として 2 , 3 , 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 1 1 0 g ( 0 . 5 0 モル ) ならびにジアミンとして p - フェニレンジアミン 4 3 g ( 0 . 4 0 モル ) および 3 ( 3 , 5 - ジアミノベンゾイルオキシ ) コレスタン 5 2 g ( 0 . 1 0 モル ) を N - メチル - 2 - ピロリドン 8 3 0 g に溶解し、60 で 6 時間反応を行った。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えてポリアミック酸濃度 1 0 重量 % の溶液として測定した溶液粘度は 6 0 m P a  $\cdot$  s であった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に N - メチル - 2 - ピロリドン 1 , 9 0 0 g を追加し、ピリジン 4 0 g および無水酢酸 5 1 g を添加して 1 1 0 で 4 時間脱水閉環反応を

50

行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなN - メチル - 2 - ピロリドンで溶媒置換（本操作にて脱水閉環反応に使用したピリジンおよび無水酢酸を系外に除去した。）することにより、イミド化率約50%のポリイミド（B - 1）を15重量%含有する溶液約1, 200 gを得た。

#### 【0103】

< 液晶配向剤の調製および評価 >

##### 実施例 1

##### [ 液晶配向剤の調製 ]

上記合成例4で得られた上記式（a）で表される基を有するポリオルガノシロキサン（H - 1）100重量部と、合成例20で得られたポリアミック酸（A - 4）を含有する溶液のポリアミック酸（A - 4）に換算して500重量部に相当する量とを合わせ、これにγ - ブチロラクトン、N - メチル - 2 - ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成がγ - ブチロラクトン：N - メチル - 2 - ピロリドン：ブチルセロソルブ = 71：17：12（重量比）、固形分濃度が2.5重量%の溶液を調製した。さらにこの溶液を、孔径1 μmのフィルターを用いて濾過することにより、液晶配向剤を調製した。この液晶配向剤を用いて以下のようにして液晶セルを製造して評価した。

##### [ 液晶セルの製造 ]

上記液晶配向剤を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面にスピンコート法により塗布し、次いで80 °Cのホットプレート上で1分間加熱、さらに庫内を窒素置換したオーブン中で200 °Cで1時間加熱して膜厚600 nmの塗膜を形成した。次いで、この塗膜表面に、Hg - Xeランプおよびグランテラープリズムを用いて313 nmの輝線を含む偏光紫外線1, 000 J / m<sup>2</sup>を、基板法線から40 °傾いた方向から照射して液晶は効能を付与し、液晶配向膜とした。同じ操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を一对（2枚）作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5 μm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により塗布した後、一对の基板の液晶配向膜面を対向配置し、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、150 °Cで1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の隙間に、ポジ型液晶（メルク社製、MLC - 6221）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120 °Cで加熱してから室温まで徐冷することにより、液晶セルを製造した。

#### 【0104】

##### [ 液晶セルの評価 ]

##### （1）液晶配向性の評価

上記で製造した液晶セルに対し、5 Vの電圧をON・OFF（印加・解除）したときの異常ドメインの有無を偏光顕微鏡により観察し、異常ドメインのない場合を液晶配向性「良好」として評価したところ、この液晶セルの液晶配向性は「良好」であった。

##### （2）プレチルト角の評価

上記で製造した液晶セルにつき、非特許文献1（T. J. Scheffer et al. J. Appl. Phys. vol. 19, p2013（1980））に記載の方法に準拠し、He - Neレーザー光を用いる結晶回転法により測定した。この液晶セルのプレチルト角は0.4 °であった。

##### 実施例 2 ~ 9

液晶配向剤の調製に使用する上記式（a）で表される基を有するポリオルガノシロキサンおよび他の重合体の種類および量を、それぞれ表4に記載のとおりとしたほかは上記実施例1と同様にして液晶配向剤をそれぞれ調製し、評価した。評価結果は表4に示した。

なお、各実施例の液晶配向剤の調製において、他の重合体はいずれも上記合成例で調製した重合体を含有する溶液として調製に供した。表4における重合体の量は、いずれも重合体溶液中に含有される重合体の量（重量部）に換算した値である。

#### 【0105】

10

20

30

40

50

【表 4】

|       | 液晶配向剤                           |            |       |            | 液晶セル |        |
|-------|---------------------------------|------------|-------|------------|------|--------|
|       | 式 (a) で表される基を有する<br>ポリオルガノシロキサン |            | 他の重合体 |            | 配向性  | プレチルト角 |
|       | 種類                              | 量<br>(重量部) | 種類    | 量<br>(重量部) |      |        |
| 実施例 1 | H-1                             | 100        | A-4   | 500        | 良好   | 0.4°   |
| 実施例 2 | H-2                             | 100        | A-1   | 500        | 良好   | 0.7°   |
| 実施例 3 | H-2                             | 100        | A-2   | 500        | 良好   | 0.7°   |
| 実施例 4 | H-2                             | 100        | A-3   | 500        | 良好   | 0.7°   |
| 実施例 5 | H-2                             | 100        | A-4   | 500        | 良好   | 0.7°   |
| 実施例 6 | H-2                             | 100        | A-5   | 500        | 良好   | 0.7°   |
| 実施例 7 | H-2                             | 100        | A-5   | 333        | 良好   | 0.9°   |
| 実施例 8 | H-3                             | 100        | A-5   | 500        | 良好   | 1.0°   |
| 実施例 9 | H-4                             | 100        | A-5   | 500        | 良好   | 1.1°   |

【0106】

実施例 10 ~ 18

液晶配向剤の調製に使用する上記式 (a) で表される基を有するポリオルガノシロキサンおよび他の重合体の種類および量を、それぞれ表 5 に記載のとおりとしたほかは上記実施例 1 と同様にして液晶配向剤をそれぞれ調製した。

液晶セルの製造において、上記の液晶配向剤をそれぞれ用い、ポジ型液晶 (メルク社製、MLC-6221) の代わりにネガ型液晶 (メルク社製 MLC-6608) を用いた以

10

20

30

40

50

外は実施例 1 と同様にして液晶セルをそれぞれ製造し、評価した。

評価結果は表 5 に示した。

【 0 1 0 7 】

【 表 5 】

|        | 液 晶 配 向 剤                       |            |       |            | 液 晶 セ ル |        |
|--------|---------------------------------|------------|-------|------------|---------|--------|
|        | 式 (a) で表される基を有する<br>ポリオルガノシロキサン |            | 他の重合体 |            | 配向性     | プレチルト角 |
|        | 種類                              | 量<br>(重量部) | 種類    | 量<br>(重量部) |         |        |
| 実施例 10 | H-1                             | 100        | B-1   | 500        | 良好      | 89°    |
| 実施例 11 | H-2                             | 100        | B-1   | 500        | 良好      | 89°    |
| 実施例 12 | H-2                             | 100        | B-1   | 333        | 良好      | 89°    |
| 実施例 13 | H-3                             | 100        | B-1   | 500        | 良好      | 89°    |
| 実施例 14 | H-4                             | 100        | B-1   | 500        | 良好      | 89°    |
| 実施例 15 | H-5                             | 100        | A-4   | 1,000      | 良好      | 88°    |
| 実施例 16 | H-6                             | 100        | A-4   | 1,000      | 良好      | 89°    |
| 実施例 17 | H-7                             | 100        | A-4   | 1,000      | 良好      | 89°    |
| 実施例 18 | H-8                             | 100        | A-4   | 1,000      | 良好      | 89°    |

10

20

30

40

50

【 0 1 0 8 】

実施例 19

上記合成例 12 で得られた上記式 (a) で表される基を有するポリアミク酸 (I-1) を含有する溶液に N-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成が N-メチル-2-ピロリドン：ブチルセロソルブ = 50：50 (重量比)、固形分濃

度が 2.5 重量%の溶液を調整した。さらにこの溶液を、孔径 1  $\mu\text{m}$  のフィルターを用いて濾過することにより、液晶配向剤を調製した。この液晶配向剤を用いた以外は実施例 10 と同様にして液晶セルを製造し、評価した。

評価結果は表 6 に示した。

#### 実施例 20 ~ 23

上記式 (a) で表される基を有するポリアミク酸 (I - 1) を含有する溶液に代えて、合成例 12 ~ 16 で合成した上記式 (a) で表される基を有するポリアミク酸 (I - 2) ~ (I - 5) を含有する溶液をそれぞれ用いたほかは、実施例 19 と同様にして、液晶配向剤をそれぞれ調製し、評価した。

評価結果は表 6 に示した。

10

【0109】

【表 6】

| 液晶セル | 液晶配向剤 | 式 (a) で表される基を有するポリアミク酸 | 液晶セル |
|------|-------|------------------------|------|
|      |       |                        |      |
| 配向性  | 良好    | I - 1                  | 89°  |
| 配向性  | 良好    | I - 2                  | 89°  |
| 配向性  | 良好    | I - 3                  | 89°  |
| 配向性  | 良好    | I - 4                  | 89°  |
| 配向性  | 良好    | I - 5                  | 89°  |

20

30

【0110】

上記実施例において、上記式 (a) で表される基を有するポリオリガノシロキサンまたはポリアミク酸に代えて、上記式 (a) で表される基を有するスチレン共重合体、フェニルマレイミド共重合体、(メタ)アクリル酸エステル共重合体およびポリイミドを使用した場合にも、それぞれ同様に良好な液晶配向性とプレチルト角発現性が得られた。

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 中田 正一

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 岩沢 晴生

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 2H090 HB08Y HB09Y HB10Y HB11Y HB12Y HB13Y HB15Y HB17Y HC05 HC06

HC13 HC15 JB02 JB03 MB12

4J043 PA02 PB08 PB14 PB15 QB32 SA06 SA46 SA47 SA61 SA63

SB01 TA13 TB01 UA032 UA121 VA041 VA081 ZB23

4J246 AA03 BA12X BB02X CA24X CA40X CA52X CA54X CA67U CA67X FA081

FA212 FA431 GA01 GA11 GC60 HA11

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |         |            |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 液晶取向剂，液晶取向膜及其形成方法，液晶显示元件和光学构件                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2009258578A</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 公开(公告)日 | 2009-11-05 |
| 申请号            | JP2008160654                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 申请日     | 2008-06-19 |
| [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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |         |            |
| [标]发明人         | 阿久津光男<br>秋池利之<br>中田正一<br>岩沢晴生                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |         |            |
| 发明人            | 阿久津 光男<br>秋池 利之<br>中田 正一<br>岩沢 晴生                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |         |            |
| IPC分类号         | G02F1/1337 C08G73/10 C08G77/38                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |         |            |
| FI分类号          | G02F1/1337.520 C08G73/10 C08G77/38                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |         |            |
| F-TERM分类号      | 2H090/HB08Y 2H090/HB09Y 2H090/HB10Y 2H090/HB11Y 2H090/HB12Y 2H090/HB13Y 2H090/HB15Y 2H090/HB17Y 2H090/HC05 2H090/HC06 2H090/HC13 2H090/HC15 2H090/JB02 2H090/JB03 2H090/MB12 4J043/PA02 4J043/PB08 4J043/PB14 4J043/PB15 4J043/QB32 4J043/SA06 4J043/SA46 4J043/SA47 4J043/SA61 4J043/SA63 4J043/SB01 4J043/TA13 4J043/TB01 4J043/UA032 4J043/UA121 4J043/VA041 4J043/VA081 4J043/ZB23 4J246/AA03 4J246/BA12X 4J246/BB02X 4J246/CA24X 4J246/CA40X 4J246/CA52X 4J246/CA54X 4J246/CA67U 4J246/CA67X 4J246/FA081 4J246/FA212 4J246/FA431 4J246/GA01 4J246/GA11 4J246/GC60 4J246/HA11 2H290/AA35 2H290/BD01 2H290/BF23 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/BF34 2H290/BF42 2H290/DA01 2H290/DA03 |         |            |
| 代理人(译)         | 大岛正孝<br>胜俣秀夫<br>白石泰三                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| 优先权            | 2008069303 2008-03-18 JP                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |         |            |
| 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，其能够通过使用最小化的偏振或非偏振辐射照射而不进行摩擦处理来形成液晶取向膜。溶液：液晶取向剂包括具有由式(a)表示的基团的聚合物或化合物(其中X表示氢原子，卤素原子或一价有机基团，Y表示卤原子或一价有机基团，W表示单个当Y是卤原子时键合，或当Y是一价有机基团时键合单键或二价有机基团，Z表示二价有机基团，并且a表示0-4的整数。Z

