

(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2006-171304  
(P2006-171304A)

(43) 公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)

(51) Int.CI.

G02F 1/1337 (2006.01)  
C08G 73/10 (2006.01)

F 1

G02F 1/1337 525  
C08G 73/10

テーマコード(参考)

2H090  
4JO43

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号

特願2004-363066 (P2004-363066)

(22) 出願日

平成16年12月15日 (2004.12.15)

(71) 出願人 000004178

J S R 株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

(72) 発明者 中田 正一

東京都中央区築地五丁目6番10号 J

S R 株式会社内

F ターム(参考) 2H090 HB09Y HB10Y HD14 MB12  
4J043 PA19 PC015 PC025 PC065 QB26  
RA05 SA06 SA31 SB01 TA06  
TA22 TA66 TA69 TA71 TB01  
UA022 UB051 UB061 UB081 UB121  
UB151 UB161 UB171 UB211 UB221  
UB281 UB331 UB351 YA28 ZB11  
ZB21 ZB23

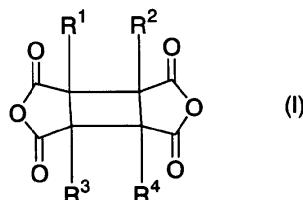
(54) 【発明の名称】 液晶の配向剤、配向膜および表示素子ならびに光学部材

## (57) 【要約】

【課題】 ラビング処理を行わずに、偏光または非偏光の放射線照射によって液晶配向能を賦与することが可能な液晶配向膜の形成に用いられる液晶配向剤を提供すること。

【解決手段】 下記式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物

【化1】



10

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は、それぞれ、水素原子または炭素数 1 ~ 30 の有機基を示す。但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> のうちの少なくとも 1 つは有機基であるものとする)

ヒジアミンに由来するアミック酸構造を有するポリアミック酸を含有する光配向剤。

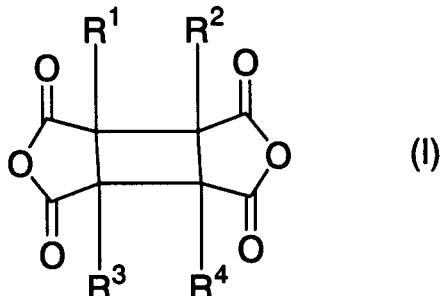
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物

## 【化 1】



10

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ、水素原子または炭素数1～30の有機基を示す。但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のうちの少なくとも1つは有機基であるものとする)

ヒジアミンに由来するアミック酸構造を含有するポリアミック酸を含有することを特徴とする光配向剤。

## 【請求項 2】

請求項1に記載の光配向剤からなる薄膜に、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製造方法。

## 【請求項 3】

請求項2に記載の方法により製造される液晶配向膜。

## 【請求項 4】

請求項3に記載の液晶配向膜を有することを特徴とする液晶表示素子。

## 【請求項 5】

請求項3に記載の液晶配向膜上で液晶物質を配向させそして配向状態を固定してなる光学部材。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜の製造方法、液晶配向膜、液晶表示素子及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、偏光または非偏光の放射線の照射によって液晶配向能を付与することが可能な液晶配向膜の形成に用いられる液晶配向剤、このような液晶配向膜とその製造方法、このような液晶配向膜を有する液晶表示素子及び光学部材に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

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度連続的に捻れるようにしてなる、TN(Twisted Nematic)型、STN(Super Twisted Nematic)型、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)。

## 【0003】

このような液晶セルにおける液晶を配向させる手段としては、基板表面に有機膜(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

40

50

有する単分子膜を形成する方法などがある。このうち、基板サイズ、液晶の配向均一性、処理時間および処理コストの観点からラビング処理による液晶配向能の付与が一般的である。

#### 【0004】

しかし、液晶の配向をラビング処理により行うと、工程内でほこりが発生したり、静電気が発生したりしやすいために、配向膜表面にほこりが付着して表示不良発生の原因となるという問題があった。特に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凹凸が生じるために、均一にラビング処理を行うことが課題となる。10

#### 【0005】

液晶セルにおける液晶を配向させる別の手段として、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3～12参照）。

#### 【0006】

また、上記とは別の液晶表示素子の動作モードとして、負の誘電異方性を有する液晶分子を基板に垂直に配向させる垂直（ホメオトロピック）配向モードも知られている。この動作モードでは、基板間に電圧を印加して液晶分子が基板に平行な方向に向かって傾く際に、液晶分子が基板法線方向から基板面内の一方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。20

#### 【0007】

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11～14参照）。

#### 【0008】

また、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。30

#### 【0009】

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。40

#### 【0010】

一方、2つの先行発明（特許文献15～16参照）は、光配向法により製造した液晶配向膜上で、光学的機能をもつ液晶物質を配向させた後、配向状態を固定する方法を明らかにしている。この方法により、容易に、面内の異なる領域に異なる光学特性を有する光学部材を製造できる。

#### 【0011】

このように、前記光配向法により製造した液晶配向膜は、液晶表示素子及び光学部材に有效地に適用されるものである。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の光配向法には、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。50

【特許文献 1】特開昭 56 - 91277 号  
【特許文献 2】特開平 1 - 120528 号  
【特許文献 3】特開平 6 - 287453 号  
【特許文献 4】特開平 10 - 251646 号  
【特許文献 5】特開平 11 - 2815 号  
【特許文献 6】特開平 11 - 152475 号  
【特許文献 7】特開 2000 - 144136 号  
【特許文献 8】特開 2000 - 319510 号  
【特許文献 9】特開 2000 - 281724 号  
【特許文献 10】特開平 9 - 297313 号  
【特許文献 11】特開 2003 - 307736 号  
【特許文献 12】特開 2004 - 163646 号  
【特許文献 13】特開平 9 - 211468 号  
【特許文献 14】特開 2003 - 114437 号  
【特許文献 15】特開平 6 - 289374 号  
【特許文献 16】特開 2004 - 20658 号

10

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

本発明の目的は、ラビング処理を行わずに、偏光または非偏光の放射線照射によって液晶配向能を付与することが可能な液晶配向膜の形成に用いられる、液晶配向剤（以下、「光配向剤」ともいう）を提供することにある。

## 【0013】

本発明の他の目的は、液晶配向能を付与するのに必要な放射線照射量が少ない液晶配向膜の形成に用いられる液晶配向剤を提供することにある。

## 【0014】

本発明のさらに他の目的は、液晶配向膜の製造方法を提供することにある。

## 【0015】

本発明のさらに他の目的は、液晶配向膜を提供することにある。

## 【0016】

本発明のさらに他の目的は、液晶表示素子を提供することにある。

30

## 【0017】

本発明のさらに他の目的は、光学部材を提供することにある。

## 【0018】

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ろう。

## 【課題を解決するための手段】

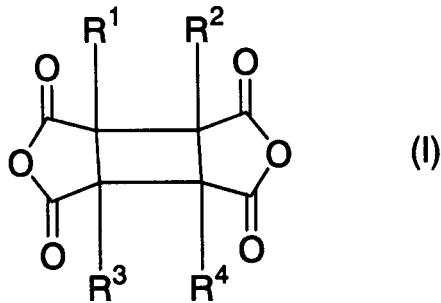
## 【0019】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 1 に、  
下記式 (I) で表されるテトラカルボン酸二無水物

## 【0020】

40

## 【化1】



10

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ、水素原子または炭素数1～15の有機基を示す。但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のうちの少なくとも1つは有機基であるものとする)

## 【0021】

ヒジアミンに由来するアミック酸構造を有するポリアミック酸を含有することを特徴とする光配向剤によって達成される。

## 【0022】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、  
前記光配向剤からなる薄膜に、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製造方法によって達成される。 20

## 【0023】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、  
前記本発明の製造方法により製造される液晶配向膜によって達成される。

## 【0024】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第4に、  
前記液晶配向膜を具備してなることを特徴とする液晶表示素子によって達成される。

## 【0025】

また本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第5に、  
前記液晶配向膜上で液晶物質を配向させそして配向状態を固定してなることを特徴とする光学部材により達成される。 30

## 【発明の効果】

## 【0026】

本発明の光配向剤を用いると、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、および、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ー、液晶テレビ、または光ディスク装置などの装置に好適に用いられる。 40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0027】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いられるポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを有機溶剤中で反応させることにより得ることができる。これらのポリアミック酸は、2種以上混合して用いてもよい。

## 【0028】

## [テトラカルボン酸二無水物]

本発明で用いられるテトラカルボン酸二無水物は、上記式(I)で表される。式(I)中において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ、水素原子または炭素数1～30 50

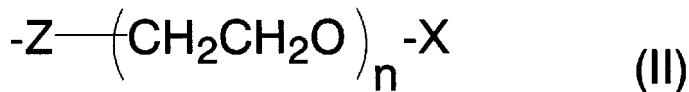
の有機基を示す。但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> の少なくとも 1 つは有機基であるものとする。

## 【0029】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> または R<sup>4</sup> で表される炭素数 1 ~ 30 の有機基としては、具体的には、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 1 ~ 30 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシリル基、フェニル基、および、下記式(II)

## 【0030】

## 【化2】

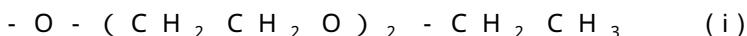


10

(但し、Z は、エーテル結合、エステル結合、フェニレン基、および、これらの基を 2 つ以上連結して得られる基、からなる群より選ばれる結合基を表し、n は 2 または 3 であり、X は炭素数 1 ~ 25 のアルキル基を表す。)

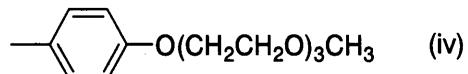
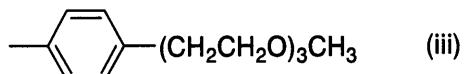
## 【0031】

で表される基を挙げることができる。これらのうち、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、フェニル基、および、上記式(II)で表される基が好ましい。また、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、および、上記式(II)で表される基のうち下記式(i) ~ (iv) 20 で表される基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。



## 【0032】

## 【化3】



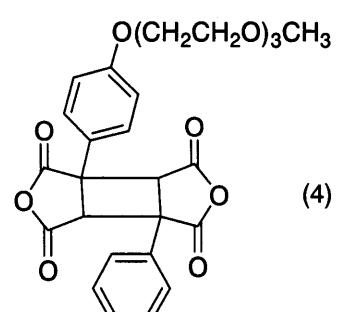
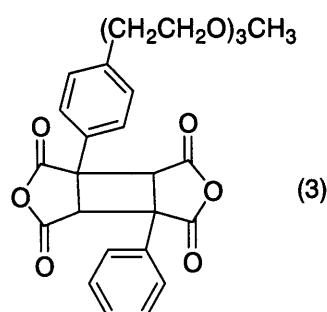
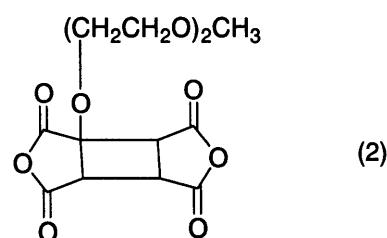
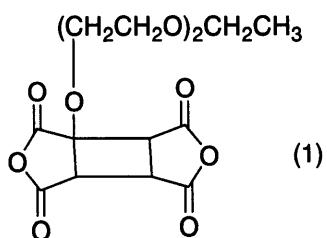
30

## 【0033】

上記式(i)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、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-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジフェニル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、および下記式(1) ~ (4) :

## 【0034】

【化4】



10

20

【0035】

で表される化合物を挙げることができる。これらのうち、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および1，3-ジフェニル-1，2，3，4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましく、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が特に好ましい。

【0036】

本発明で用いるポリアミック酸における式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物とジアミンに由来するアミック酸繰り返し単位の含有割合は、全重合体の全繰り返し単位に対して、好ましくは0.1～100モル%、より好ましくは5～95モル%、特に好ましくは50～90モル%である。

30

【0037】

本発明で用いられるポリアミック酸には、式(I)で表わされるテトラカルボン酸二無水物とともに、他のテトラカルボン酸二無水物を併せて用いることもできる。かかる他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、1，2，3，4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1，3-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-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1，2，4，5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3，3'，4，4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、シス-3，7-ジブチルシクロオクタ-1，5-ジエン-1，2，5，6-テトラカルボン酸二無水物、2，3，5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3，5，6-トリカルボニル-2-カルボキシノルボルナン-2：3，5：6-ジ無水物、2，3，4，5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1，3，3a，4，5，9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2，5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1，2-c]-フラン-1，3-ジオン、1，3，3a，4，5，9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5(テトラヒドロ-2，5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1，2-c]-フラン-1，3-ジオン、1，3，3a，4，5，9b-ヘキサヒドロ-5-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

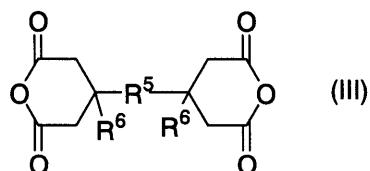
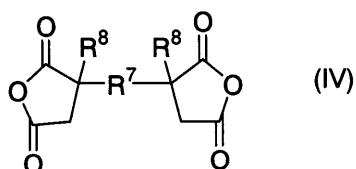
40

50

- 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 - 8 - エチル - 5 ( テトラヒドロ - 2 , 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1 , 2 - c ] - フラン - 1 , 3 - ジオン、 1 , 3 , 3 a , 4 , 5 , 9 b - ヘキサヒドロ - 5 , 8 - ジメチル - 5 ( テトラヒドロ - 2 , 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1 , 2 - c ] - フラン - 1 , 3 - ジオン、 5 - ( 2 , 5 - ジオキソテトラヒドロフラル ) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボン酸二無水物、 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 ) 、 下記式 ( I I I ) および ( I V ) で表されるテトラカルボン酸二無水物などの脂環式テトラカルボン酸二無水物；  
10

【 0 0 3 8 】

【 化 5 】



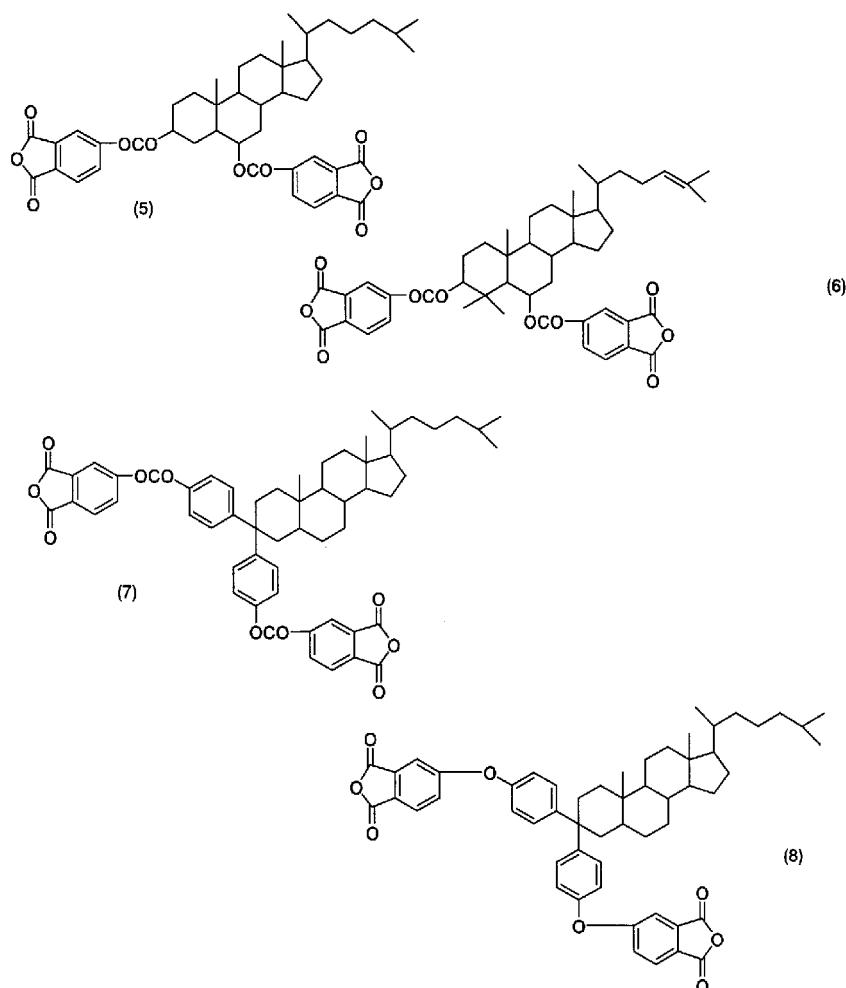
( 式中、 R <sup>5</sup> および R <sup>7</sup> は、 芳香環を有する 2 値の有機基を示し、 R <sup>6</sup> および R <sup>8</sup> は、 水素原子またはアルキル基を示し、 複数存在する R <sup>6</sup> および R <sup>8</sup> は、 それぞれ同一でも異なっていてもよい。 )

【 0 0 3 9 】

ブタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族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 ' - ピ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 ' - ピ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 ) デ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 ) デ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 ) デ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 ' - ピ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ート ) 、 プロピレングリコール - ビス ( アンヒドロトリメリート ) 、 1 , 4 - ブタンジオール - ビス ( アンヒドロトリメリート ) 、 1 , 6 - ヘキサンジオール - ビス ( アンヒドロトリメリート ) 、 1 , 8 - オクタンジオール - ビス ( アンヒドロトリメリート ) 、 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ート ) 、 下記式 ( 5 ) ~ ( 8 ) で表されるステロイド骨格を有する芳香族テトラカルボン酸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。 これらは 1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。  
30  
40

【 0 0 4 0 】

## 【化6】

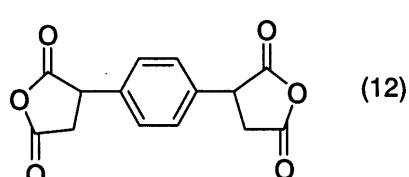
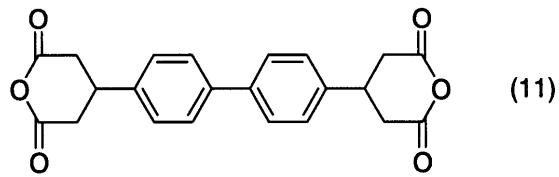
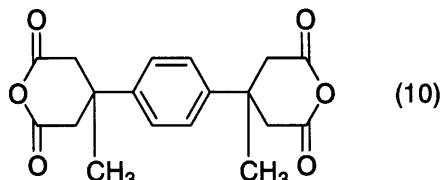
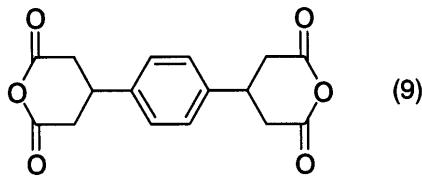


## 【0041】

これらのうち、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ニル酢酸二無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、シス - 3, 7 - ジブチルシクロオクタ - 1, 5 - ジエン - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、3, 5, 6 - トリカルボニル - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - ジ無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5, 8 - ジメチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、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)、上記式 (I I I) で表される化合物のうち下記式 (9) ~ (11) で表される化合物、上記式 (IV) で表される化合物のうち下記式 (12) で表される化合物、

## 【0042】

## 【化7】



10

20

30

40

50

## 【0043】

ブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などが良好な液晶配向性および電気特性を発現させることができる観点から好ましい。とりわけ、ピロメリット酸二無水物、2,3,5-トリカルボキ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、および、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオンが好ましい。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。

## 【0044】

## [ジアミン化合物]

上記ポリアミック酸の合成に用いられるジアミン化合物としては、例えばp-フェニルジアミン、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、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(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；

**【0045】**

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<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)などの脂肪族および脂環式ジアミン；

10

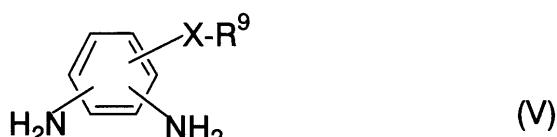
**【0046】**

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 - 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)フェニルアミンおよび下記式(V)～(VI)で表される化合物の如き分子内に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；

20

**【0047】**

**【化8】**

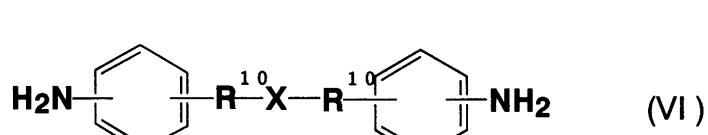


30

(式中、R<sup>9</sup>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価の有機基を示し、Xは2価の有機基を示す。)

**【0048】**

**【化9】**



40

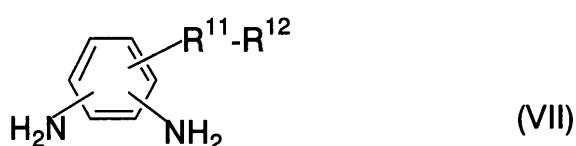
(式中、R<sup>10</sup>は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する2価の有機基を示し、Xは2価の有機基を示し、複数存在するR<sup>10</sup>は、同一でも異なっていてもよい。)

**【0049】**

下記式(VII)で表されるモノ置換フェニレンジアミン類；下記式(VIII)で表されるジアミノオルガノシロキサン；

50

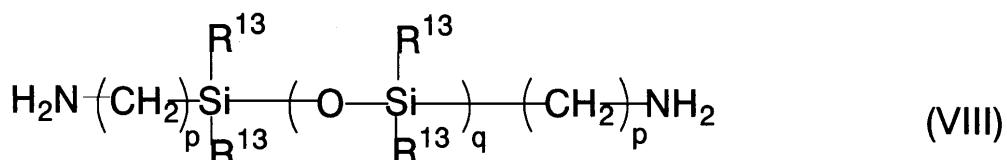
【 0 0 5 0 】  
【 化 1 0 】



(式中、 $R^{1-1}$  は、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH- および-CO-から選ばれる2価の有機基を示し、 $R^{1-2}$  は、ステロイド骨格、トリフルオロメチル基およびフルオロ基から選ばれる基を有する1価の有機基または炭素数6~30のアルキル基を示す。)

10

【 0 0 5 1 】  
【 化 1 1 】



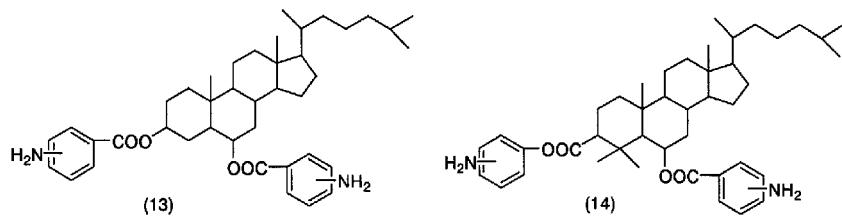
20

(式中、 $R^{1-3}$  は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を示し、複数存在する  $R^{1-3}$  は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、p は 1 ~ 3 の整数であり、q は 1 ~ 20 の整数である。)

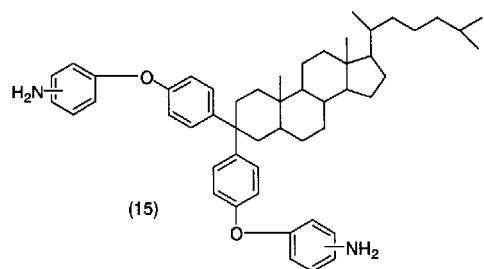
〔 0 0 5 2 〕

下記式(13)～(17)で表される化合物などを挙げることができる。これらのジアミン化合物は、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。

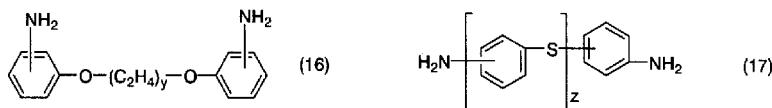
【 0 0 5 3 】  
【 化 1 2 】



30



40



( 式中、  $y$  は 2 ~ 12 の整数であり、  $z$  は 1 ~ 5 の整数である。 )

【 0 0 5 4 】

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、4,50

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, 7 -ジアミノフルオレン、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、2, 2 -ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9, 9 -ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2, 2 -ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 -ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4' -(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4' -(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4 -シクロヘキサンジアミン、4, 4' -メチレンビス(シクロヘキシリアミン)、1, 4 -ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' -ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 6 -ジアミノピリジン、3, 4 -ジアミノピリジン、2, 4 -ジアミノピリミジン、3, 6 -ジアミノアクリジン、上記式(VII)で表されるモノ置換フェニレンジアミン類、  
10

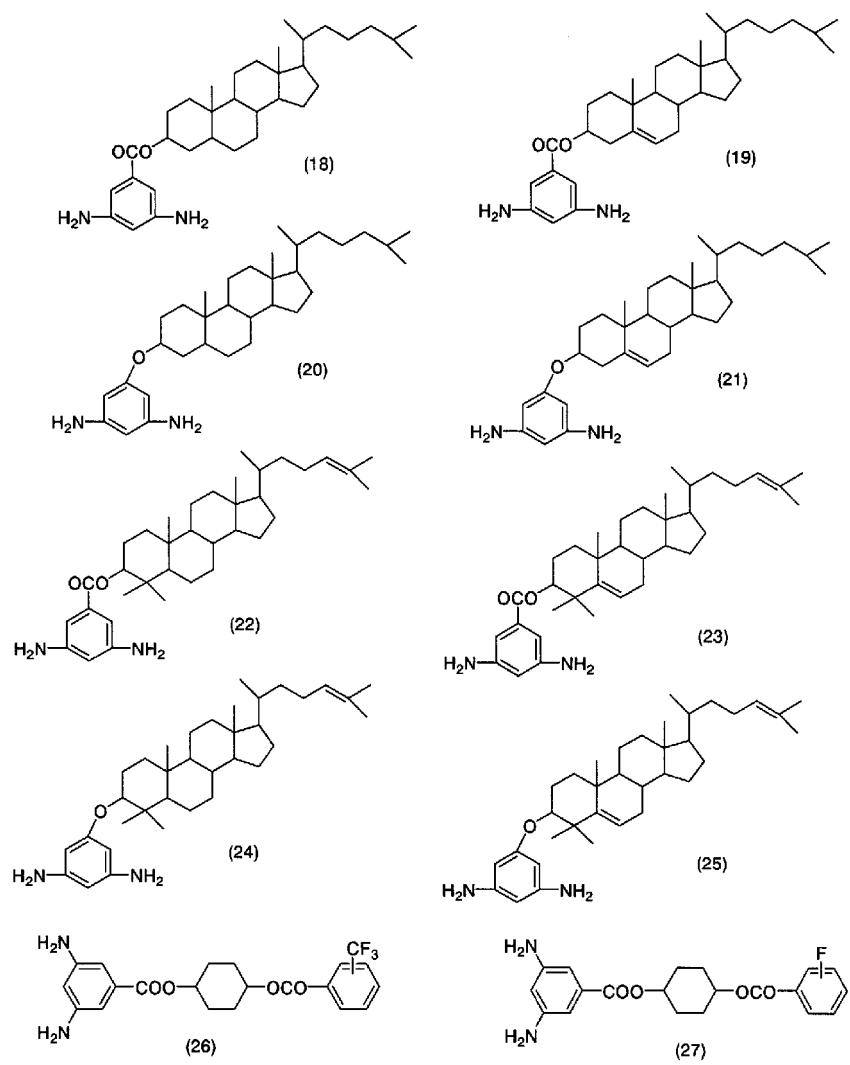
および、上記式(13)～(17)で表される化合物が好ましく、とりわけ上記式(VII)で表されるモノ置換フェニレンジアミン類のうち、1-(2, 5 -ジアミノフェノキシ)ヘキサデカン、1-(2, 5 -ジアミノフェノキシ)オクタデカン、および、下記式(18)～(27)で表される化合物が特に好ましい。

## 【0055】

なお、1-(2, 5 -ジアミノフェノキシ)ヘキサデカン、1-(2, 5 -ジアミノフェノキシ)オクタデカン、または、下記式(18)～(27)で表される化合物が全ジアミン100モル中に2モル含まれることが特に好ましい。  
20

## 【0056】

## 【化13】



10

20

30

40

50

## [チルト成分]

本発明の液晶配向剤をTN(Twisted Nematic)型、STN(Super Twisted Nematic)型、VA(Vertical Alignment)型などの液晶セルを有する液晶表示素子に適用する場合には、当該液晶配向剤に含有され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またはジアミン化合物として、炭素数10~30のアルキル基、炭素数10~30の脂環式骨格含有基および炭素数2以上のフッ素含有有機基よりなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物(以下、「チルト成分」ともいう)を用いることにより、垂直配向性またはプレチルト角発現性を付与することが好ましい。なお、本発明における「プレチルト角」とは、基板面と平行な方向からの液晶分子の傾きの角度を表す。

10

## 【0057】

かかるチルト成分としては、具体的には、前記テトラカルボン酸無水物のうち、上記式(5)~(8)で表される化合物、前記ジアミン化合物のうち、上記式(VII)で表されるモノ置換フェニレンジアミン類および上記式(13)~(15)で表される化合物を挙げることができる。

## 【0058】

本発明のポリアミック酸の合成に際して上記チルト成分を用いる場合、用いるテトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の合計量に占める、上記チルト成分の割合は、垂直配向モードに用いる場合には、好ましくは0.1~75モル%、より好ましくは1~50モル%、特に好ましくは3~25モル%である。また、垂直配向以外のモードに用いる場合には、目標とするプレチルト角によって好ましい含有割合が異なるが、その上限は、好ましくは20モル%である。

20

## 【0059】

## [ポリアミック酸の合成反応]

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化合物の使用割合は、ジアミン化合物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0.2~2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.3~1.2当量となる割合である。

## 【0060】

ポリアミック酸の合成反応は、有機溶媒中において、好ましくは-20~150、より好ましくは0~100の温度条件下で行われる。ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えば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、-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒;m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を例示することができる。また、有機溶媒の使用量(a)は、好ましくはテトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量(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。

30

## 【0061】

## [貧溶媒]

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類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などを、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、シクロヘキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、乳酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、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

40

50

、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、キシレンなどを挙げることができる。

## 【0062】

10

以上のようにして、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。そして、この反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧下乾燥することによりポリアミック酸を得ることができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解させ、次いで貧溶媒で析出させる工程を1回または数回行うことにより、ポリアミック酸を精製することができる。

## 【0063】

20

## [末端修飾型のポリアミック酸]

上記ポリアミック酸は、分子量が調節された末端修飾型のものであってもよい。この末端修飾型のポリアミック酸を用いることにより、本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性などを改善することができる。このような末端修飾型のものは、ポリアミック酸を合成する際に、例えば酸一無水物、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-デシルサクシニック酸無水物、n-ドデシルサクシニック酸無水物、n-テトラデシルサクシニック酸無水物、n-ヘキサデシルサクシニック酸無水物などを挙げることができる。また、モノアミン化合物としては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペントデシルアミン、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ができる。

30

## 【0064】

40

## [光配向剤]

本発明の光配向剤は、上記ポリアミック酸が、通常、有機溶媒中に溶解含有されて構成される。本発明の光配向剤を構成する有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成反応に用いられるものとして例示した溶媒を挙げることができる。また、ポリアミック酸の合成反応の際に併用することができるものとして例示した貧溶媒も適宜選択して併用することができる。

## 【0065】

40

本発明の光配向剤における固体分濃度は、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、本発明の光配向剤は、基板表面に塗布され、液晶配向膜となる塗膜が形成されるが、固体分濃度が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い。固体分濃度が10重量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得難く、また、光配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣り易くなる。また、本発明の光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。

## 【0066】

50

本発明の光配向剤は、被膜の安定性および電気特性の改善のため、分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物（以下、「エポキシ基含有化合物」ともいう）をポリアミック

酸 100重量部に対して5重量部以上含有することが好ましい。

【0067】

かかるエポキシ基含有化合物としては、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、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどの低分子エポキシ化合物、および、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルジアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂およびエポキシ基含有アクリル樹脂などのエポキシ基含有高分子を挙げることができる。10

【0068】

かかるエポキシ化合物の含有量としては、光配向剤に含まれる前記ポリアミック酸100重量部に対して好ましくは5重量部以上であり、より好ましくは10~100重量部、さらに好ましくは20~80重量部である。さらに、前述の多官能エポキシ含有化合物を使用する際、架橋反応を効率良く起こす目的で、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどの塩基性触媒を添加することができる。20

【0069】

また、本発明の光配向剤は、官能性シラン含有化合物を含有していてもよい。かか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-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。30

【0070】

これら官能性シラン含有化合物の配合割合は、ポリアミック酸100重量部に対して、好ましくは40重量部以下、より好ましくは4重量部以下である。

【0071】

液晶配向膜

本発明の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、本発明の光配向剤をロールコーティング法、スピナーフラッシュまたは印刷法等により塗布し、好ましくは40~200の温度で加熱して塗膜を形成する。塗膜の膜厚は、固形分として、好ましくは0.001~1μm、より好ましくは0.005~0.5μmである。前記基板としては、例えばガラスまたはポリエチ

40

20

30

40

50

レンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン若しくはポリカーボネート等のプラスチックフィルムからなる透明基板を用いることができる。前記透明導電膜としては酸化インジウム系や酸化スズ系の膜などを用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングにはフォトリソ法や印刷法等が適用可能である。液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物またはチタネート等を塗布することもできる。

#### 【0072】

次いで、前記塗膜に直線偏光ないしは部分偏光された放射線または非偏光の放射線を照射し、場合によってはさらに150～250 の温度で加熱処理を行い、液晶配向能を付与する。放射線としては、150 nm～800 nmの波長を有する紫外線および可視光線を用いることができる。このうち、150 nm～450 nmの波長を有する紫外線が好ましく、200 nm～300 nmの波長を有する紫外線がより好ましい。また、前記放射線としては、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、照射の方向は基板面に対し斜めとなる必要がある。また、液晶配向能を改善するために、基板を50～250 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、1～10,000 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲にあることが好ましく、10～1,000 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲にあることがより好ましく、20～100 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲にあることが特に好ましい。

#### 【0073】

また、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作製する目的で、偏光状態、光軸の方向、及びエネルギーの異なった放射線を、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、及びエネルギーを面内で変化させる方法としては、フォトマスクを介して照射を行う方法、必要に応じて光強度、入射角等を変化させつつ、塗膜を光線により掃引する方法、などを挙げることができる。これらの方法は、単独で、又は、組み合わせて用いることができる。さらに、これらの方法の1つないしは両方と、基板全面への一括照射を組み合わせて行ってもよい。

#### 【0074】

前記光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプまたはエキシマーレーザー等が使用できる。前記の好ましい波長領域の紫外線は、フィルターまたは回折格子を前記光源と併用する手段等により得ることができる。

なお、加熱により、本発明の光配向剤はポリアミック酸の一部または全部がポリイミドに変化しているものと考えられる。

#### 【0075】

##### 液晶表示素子

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

10

20

30

40

50

配向容易軸の方向が平行となるようにセルを構成し、これに偏光板をその偏光方向が配向容易軸と45度の角度をなすように貼り合わせることにより、垂直配向型液晶セルを有する液晶表示素子とすることができます。

#### 【0076】

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

#### 【0077】

前記液晶としては、ネマティック型液晶、スマ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、STN型液晶セルおよびIPS型液晶セルの場合には、ネマティック型液晶を形成させる正の誘電異方性を有する液晶分子からなるものが好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶またはキュバン系液晶等が用いられる。また前記液晶に、例えばコレステリルクロライド、コレステリルノナエートおよびコレステリルカーボネート等のコレステリック液晶や商品名C-15またはCB-15(メルク社製)として販売されているようなカイラル剤等をさらに添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメート等の強誘電性液晶も使用することができる。また、垂直配向型液晶セルの場合には、ネマティック型液晶を形成させる負の誘電異方性を有する液晶分子からなるものが好ましく、例えば、ジシアノベンゼン系液晶、ピリダジン系液晶、シッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶またはフェニルシクロヘキサン系液晶等が用いられる。

10

20

30

#### 【0078】

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

#### 【0079】

##### 光学部材

本発明の光学部材は、例えば、特許文献16に記載の、種々の方法により製造することができる。それらのうち、特に好ましい方法は、本発明の液晶配向膜上で重合性液晶材料を配向させたのち、これを放射線照射により重合させることにより固化させる方法である。

#### 【実施例】

#### 【0080】

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。実施例および比較例におけるプレチルト角、電圧保持率およびリターデーションは以下の方法により評価した。

#### 【0081】

##### [プレチルト角]

T. J. Scheffer et al. J. Appl. Phys. v. 19, p. 2013 (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。

40

#### 【0082】

##### [液晶の配向性]

液晶表示素子に電圧をオン・オフ(印加・解除)したときの異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合を「良好」と判定した。

#### 【0083】

##### [電圧保持率]

液晶表示素子に5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は(株)東陽テクニカ製VHR-1を使用した。電圧保持率が90%以上の場合を良、それ以外の場合を

50

不良と判断した。

【0084】

[リターデーション]

中央精機(株)製OMS-J3を使用し、セナルモン法により測定した。

【0085】

合成例1~8

N-メチル-2-ピロリドンに、表1に示す組成で、ジアミン化合物(表中、「ジアミン」と表示)、テトラカルボン酸二無水物(表中、「酸無水物」と表示)の順で加えて固形分濃度15重量%の溶液とし、室温で6時間反応させた。次いで、反応溶液を大過剰のメチルアルコールに注いで反応生成物を沈澱させた。その後、メチルアルコールで洗浄し、減圧下室温で15時間乾燥させることにより、表1に記載のポリアミック酸重合体(A-1~A-8)を得た。

10

20

30

【0086】

【表1】

合成例	ポリアミック酸	ジアミン (mol. %)	酸無水物 (mol. %)	収率 (%)
1	A-1	D-1/D-4 (96.7/3.3)	T-1(100)	99
2	A-2	D-2/D-4 (96.7/3.3)	T-1(100)	98
3	A-3	D-2/D-5 (96.0/4.0)	T-1(100)	99
4	A-4	D-1/D-3 (80/20)	T-1(100)	99
5	A-5	D-2/D-3 (80/20)	T-1(100)	99
6	A-6	D-2/D-4 (96.5/3.5)	T-1(100)	99
7	A-7	D-1/D-3 (80/20)	T-1/T-2 (91/9)	98
8	A-8	D-1/ D-3/ D-4 (88/10/2)	T-1(100)	99

【0087】

表1におけるジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物は下記のとおり。

40

【0088】

<ジアミン化合物>

D-1:p-フェニレンジアミン

D-2:4',4'-ジアミノジフェニルエーテル

D-3:1(2,5-ジアミノフェノキシ)オクタデカン

D-4:前記式(18)で表される化合物

D-5:前記式(19)で表される化合物

<テトラカルボン酸二無水物>

T-1:1,3-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

T-2:1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

50

## 【0089】

## 比較合成例

ピロメリト酸二無水物 0.1 モル (21.8 g) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.1 モル (20.0 g) を N-メチル-2-ピロリドン 300 g に溶解させ、60 度 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 度 15 時間乾燥させて、ポリアミック酸（以下、「重合体 Aa」という）41 g（収率 98%）を得た。

## 【0090】

## 参考例 1

比較合成例で得られた重合体 Aa を N-メチル-2-ピロリドンに溶解させて固形分濃度 2.5 重量 % の溶液とし、この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過して、液晶配向剤（以下、「液晶配向剤 P」という。）を調製した。この溶液を ITO 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、膜厚が 0.1 μm になるようにスピナーを用いて塗布し、180 度 1 時間乾燥させて薄膜を形成した。この薄膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシーンを用いて、ロールの回転数 500 rpm、ステージの移動速度 1 cm / 秒でラビング処理を行った。次に、前記ラビング処理を行った一対の基板について、液晶配向膜を形成した面に直径 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塗布した後、ラビング方向が反平行となるように基板を重ね合わせて圧着し、150 度 1 時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶（メルク社製、ZLI-1565）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを 150 度 加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜のラビング方向と 45 度の角度をなすように貼り合わせて液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向性は良好であった。電圧 5 V を印加すると、印加した電圧の ON-OFF に応答して液晶表示素子の明暗の変化が観察された。また、この液晶セルにおけるプレチルト角は 0.5° であり、電圧保持率の判定は良であった。

## 【0091】

## 参考例 2

参考例 1 と同様にして、液晶配向剤 P をガラス基板上に膜厚が 0.1 μm になるようにスピナーを用いて塗布し、180 度 1 時間乾燥させて薄膜を形成した。この薄膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシーンを用いて、ロールの回転数 500 rpm、ステージの移動速度 1 cm / 秒でラビング処理を行った。

## 【0092】

4-(4-n-ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシルアクリレート 50 重量部、4-(4-n-プロピルシクロヘキシル)フェニルアクリレート 50 重量部、光重合開始剤 IRGACURE 907（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）1 重量部、および溶媒としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 100 重量部を混合し、重合性液晶を調製した。

## 【0093】

ラビング処理された配向膜上に、スピナーを用いてこの重合性液晶を塗布して、配向させた。次に、塗布された重合性液晶を重合、固化させるため、窒素雰囲気下、高压水銀灯を用いて 100 mW / cm<sup>2</sup> で 1 分間紫外線を照射した。重合性液晶中の溶媒は、紫外線照射による昇温により揮発、除去される。

## 【0094】

このようにして、波長 633 nm でのリターデーションが 317 nm である位相差板が得られた。この位相差板は、無色透明であり、面内で均一な遅行軸方位およびリターデーションを有していた。

## 【0095】

## 実施例 1~3

10

20

30

40

50

合成例 1 ~ 3 で得られたポリアミック酸 A - 1 ~ A - 3 を、表 2 に示す組成で N - メチル - 2 - ピロリドン / ブチルセロソルブ (60 / 40) (重量比) の混合溶媒に溶解させて 固形分濃度 2.5 重量 % の溶液とし、この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過して、液晶配向剤 B - 1 ~ B - 3 を調製した。

## 【0096】

【表 2】

実施例	液晶配向剤	重合体	添加剤	添加剤使用量	
				(重合体 100 重量部に対する重量部)	
1	B - 1	A - 1	E - 1		20
2	B - 2	A - 2	E - 1		20
3	B - 3	A - 3	E - 1		20

10

## 【0097】

表 2 における添加剤は下記のとおり。

E - 1 : 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

## 【0098】

次に、液晶配向剤 P に代えて液晶配向剤 B - 1 ~ B - 8 を用いたほかは参考例 1 と同様にして、基板上に薄膜を形成した。この薄膜表面に、Hg - Xe ランプを用いて、254 nm の輝線を含む非偏光の紫外線 0.1 J / cm<sup>2</sup> を、基板法線から 40 度傾いた方向から照射した。次に、基板および偏光板の張り合わせの際に、ラビング方向に代えて、紫外線の光軸の基板面への射影方向に従った以外は、参考例 1 と同様の方法で液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向性はいずれも良好であった。参考例 1 と同様の条件で電圧を印加すると、いずれの液晶表示素子においても印加した電圧の ON - OFF に応答して、液晶表示素子の明暗の変化が観察された。

## 【0099】

これらの液晶表示素子のプレチルト角および電圧保持率の判定を表 3 に示す。

20

## 【0100】

【表 3】

30

実施例	プレチルト角	電圧保持率
1	5. 5°	良
2	5. 0°	良
3	7. 3°	良

40

## 【0101】

実施例 4 ~ 9

合成例 4 ~ 8 で得られたポリアミック酸 A - 4 ~ A - 8 を、表 4 に示す組成で溶媒に溶解させて 固形分濃度 2.5 重量 % の溶液とし、この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過して、液晶配向剤 B - 4 ~ B - 9 を調製した。

## 【0102】

【表4】

実施例	液晶配向剤	重合体	添加剤	添加剤使用量 (重合体100重量部に対する重量部)
4	B-4	A-4	E-1	40
5	B-5	A-5	E-2	50
6	B-6	A-6	E-2	50
7	B-7	A-7	E-1	50
8	B-8	A-8	E-1	40
9	B-9	A-8	E-2	50

10

## 【0103】

表4における添加剤は下記のとおり。

E-1 : 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

E-2 : ピスフェノールAジグリシジルエーテル

## 【0104】

次に、液晶として、メルク社製ZLI-1565に代えて、メルク社製MLC-660 20を用いたほかは実施例1と同様にして、液晶表示素子を作製した。いずれの液晶表示素子においても、液晶は良好な垂直配向性を示していた。参考例1と同様の条件で電圧を印加すると、いずれの液晶表示素子においても印加した電圧のON-OFFに応答して液晶表示素子の明暗の変化が観察され、電圧印加時の液晶配向性は良好であった。

## 【0105】

これらの液晶表示素子のプレチルト角および電圧保持率の判定を表5に示す。

## 【0106】

【表5】

実施例	プレチルト角	電圧保持率
4	87°	良
5	88°	良
6	86°	良
7	87°	良
8	87°	良
9	88°	良

30

## 【0107】

## 実施例10～12

液晶配向剤Pに代えて表2の液晶配向剤B-1～B-3を用い、ラビング処理を行う代わりに、Hg-Xeランプを用いて、254nmの輝線を含む非偏光の紫外線0.1J/cm<sup>2</sup>を、基板法線から40度傾いた方向から照射したほかは、参考例2と同様にして位相差板を作製した。この位相差板のリターデーションは波長633nmでの317nmであった。また、この位相差板は無色透明であり、面内で均一な進行軸方位およびリターデーションを有していた。

## 【0108】

## 比較例1

液晶配向剤B-1に代えて液晶配向剤Pを用いたほかは実施例1と同様にして、液晶表

40

50

示素子を作製したところ、液晶配向は認められなかった。

【 0 1 0 9 】

比較例 2

液晶配向剤 B - 1 に代えて液晶配向剤 P を用いたほかは実施例 15 と同様にして位相差板を作製した。得られた位相差板は白濁しており、また、リタデーションを持たなかった。

专利名称(译)	液晶取向剂，取向膜和显示元件以及光学构件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2006171304A</a>	公开(公告)日	2006-06-29
申请号	JP2004363066	申请日	2004-12-15
[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	中田正一		
发明人	中田 正一		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08G73/10		
F-TERM分类号	2H090/HB09Y 2H090/HB10Y 2H090/HD14 2H090/MB12 4J043/PA19 4J043/PC015 4J043/PC025 4J043/PC065 4J043/QB26 4J043/RA05 4J043/SA06 4J043/SA31 4J043/SB01 4J043/TA06 4J043 /TA22 4J043/TA66 4J043/TA69 4J043/TA71 4J043/TB01 4J043/UA022 4J043/UB051 4J043/UB061 4J043/UB081 4J043/UB121 4J043/UB151 4J043/UB161 4J043/UB171 4J043/UB211 4J043/UB221 4J043/UB281 4J043/UB331 4J043/UB351 4J043/YA28 4J043/ZB11 4J043/ZB21 4J043/ZB23 2H290 /AA15 2H290/AA18 2H290/AA33 2H290/AA73 2H290/BA30 2H290/BA52 2H290/BD01 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/BF34 2H290/BF42 2H290/BF64 2H290/CA03 2H290/DA01 2H290/DA03		
代理人(译)	大岛正孝		
其他公开文献	<a href="#">JP4968422B2</a>		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

要解决的问题：提供一种用于形成液晶取向层的液晶取向剂，其中液晶取向控制性被赋予偏振或非偏振光的放射线照射，而不进行摩擦处理。

溶解：光取向剂含有聚酰胺酸，其具有源自式(I)所示的四羧酸二酐和二胺的酰胺酸结构。在式中，R<sub>1</sub>，R<sub>2</sub>，R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>分别代表氢原子或1-30C有机基团，其中R<sub>1</sub>，R<sub>2</sub>，R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>中的至少一种是一个有机组织。<sup>2</sup>

