

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5170468号
(P5170468)

(45) 発行日 平成25年3月27日(2013.3.27)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006.01)

G O 2 F 1/1337 5 2 5

請求項の数 8 (全 71 頁)

(21) 出願番号	特願2009-525469 (P2009-525469)	(73) 特許権者	000004178
(86) (22) 出願日	平成20年7月31日(2008.7.31)		J S R株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/064166		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02009/017252	(74) 代理人	100080609
(87) 国際公開日	平成21年2月5日(2009.2.5)		弁理士 大島 正孝
審査請求日	平成23年2月17日(2011.2.17)	(74) 代理人	100122404
(31) 優先権主張番号	特願2007-201881 (P2007-201881)		弁理士 勝又 秀夫
(32) 優先日	平成19年8月2日(2007.8.2)	(74) 代理人	100109287
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 白石 泰三
		(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
		(72) 発明者	熊谷 勉
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜およびその形成方法ならびに液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種の重合体、ならびに

(B) 波長200～400nmの光により架橋反応または異性化反応をする感光基と、エポキシ基とを有する化合物

を含有することを特徴とする、液晶配向剤。

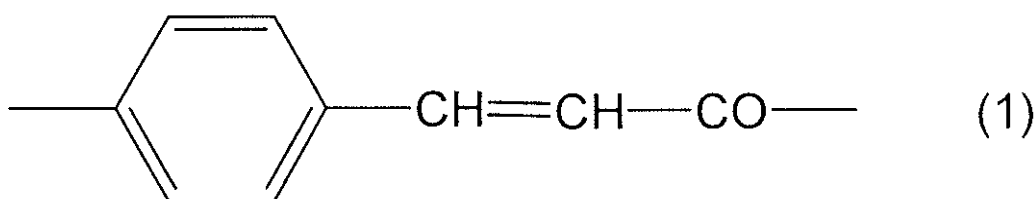
【請求項2】

(B) 化合物が、炭素数4～20のアルキル基、炭素数1～20のフルオロアルキル基、シクロヘキシル基、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキルシクロヘキシル基もしくはアルキルフェニル基、炭素数1～20のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルシクロヘキシル基もしくはフルオロアルキルフェニル基、4～20のアルキルオキシ基、炭素数1～20のフルオロアルキルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、炭素数1～20のアルキルオキシ基を有するアルキルシオキシシクロヘキシル基もしくはアルキルオキシシルフェニル基、炭素数1～20のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルシクロヘキシル基もしくはフルオロアルキルオキシシルフェニル基、またはステロイド骨格を有する炭素数17～51の基と、

エポキシ基と、

下記式(1)

【化 1】



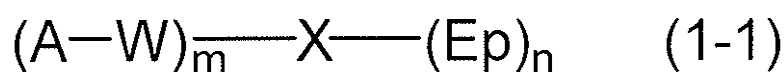
で表される基とを有する化合物である、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

10

【請求項 3】

上記 (B) 化合物が、下記式 (1 - 1)

【化 2】

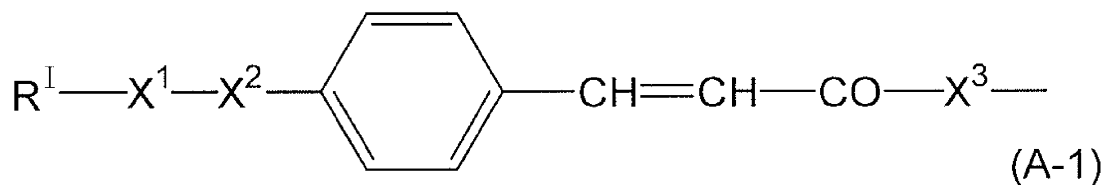


(式 (1 - 1) 中、A は下記式 (A - 1) ~ (A - 8) のいずれかで表される基であり、W は下記式 (W - 1) ~ (W - 4) のいずれかで表される基であり、X は下記式 (X - 1) ~ (X - 5) のいずれかで表される 4 価の基であり、Ep は下記式 (Ep - 1) または (Ep - 2) で表される基であり、m は 1 ~ 3 の整数であり、n は 4 - m である。)

20

で表される化合物である、請求項 2 に記載の液晶配向剤。

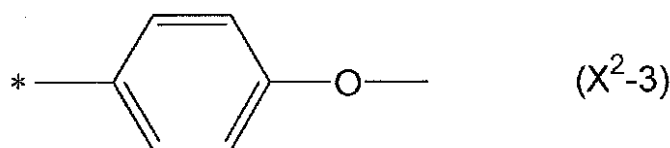
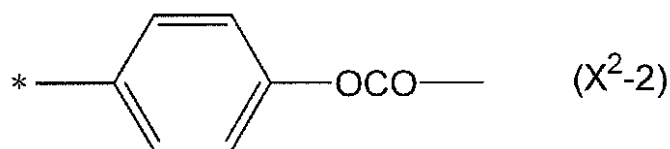
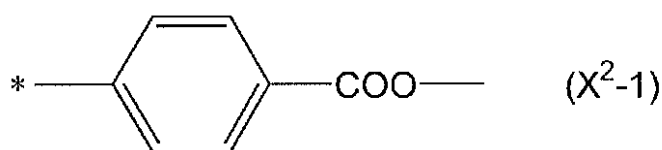
【化 3】



30

(式 (A - 1) 中、R^I は、それぞれ独立に、炭素数 4 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基、シクロヘキシル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を有するアルキルシクロヘキシル基もしくはアルキルフェニル基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルシクロヘキシル基もしくはフルオロアルキルフェニル基、またはステロイド骨格を有する炭素数 17 ~ 51 の基であり、X¹ は単結合、酸素原子、硫黄原子、-COO-、-NHCO-、-CONH- または -CO- であり、X² は単結合または下記式 (X² - 1) ~ (X² - 3)

【化 4】



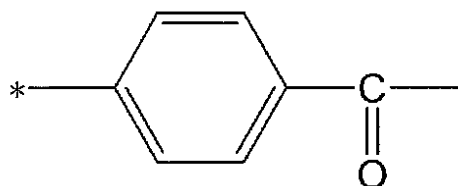
10

(上記式中、「*」はこれを付した結合手が X^1 側であることを示す。)

のいずれかで表される基であり、

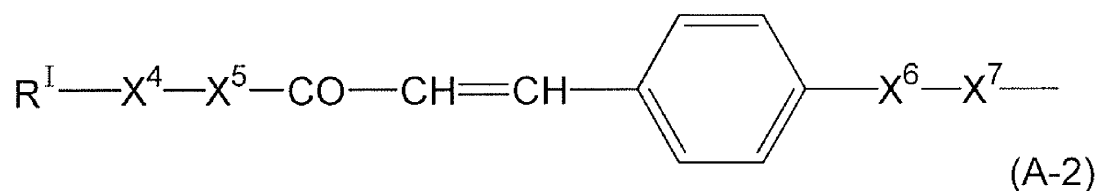
X^3 は単結合、 $* - \text{O} - (\text{CH}_2)_a -$ 、 $* - \text{O} - (\text{CH}_2)_a - \text{CO} -$ 、 $* - (\text{CH}_2)_a - \text{OCO} - (\text{CH}_2)_a -$ 、または下記式 20

【化 5】



で表わされる基(ただし、 a は、それぞれ独立に、1 ~ 6 の整数であり、「*」はこれを付した結合手が $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 側であることを示す。)で表される基であり、ただし、隣接する 2 つの結合がいずれも単結合であるときには、これらをまとめて一本の単結合であるものとする。) 30

【化 6】



40

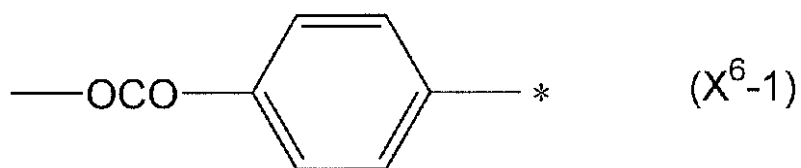
(式(A-2)中、 R^1 は上記式(A-1)における R^1 と同じ意味であり、

X^4 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ または $-\text{CO}-$ であり、

X^5 は単結合またはフェニレン基であり、

X^6 は単結合または下記式(X^6-1)

【化 7】

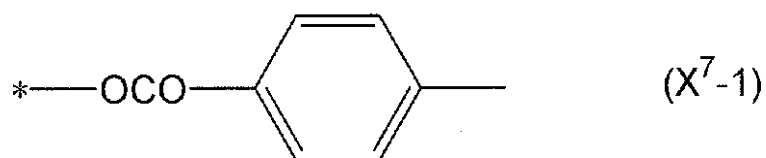


(式($X^6 - 1$) 中、「 $*$ 」はこれを付した結合手が X^7 側であることを示す。)

で表される基であり、

X^7 は単結合、 $* - \text{OCO} - (\text{CH}_2)_a -$ 、 $* - \text{OCO} - (\text{CH}_2)_a - \text{CO} -$ または
下記式($X^7 - 1$)

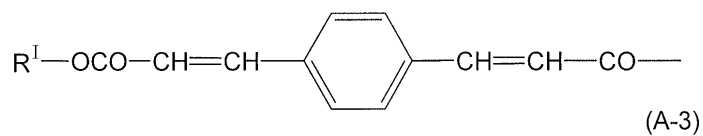
【化 8】



(以上において、 a は 1 ~ 6 の整数であり、「 $*$ 」はこれを付した結合手が X^6 側であることを示す。)

で表される基であり、ただし、隣接する 2 つの結合がいずれも単結合であるときには、これらをまとめて一本の単結合であるものとする。)

【化 9】



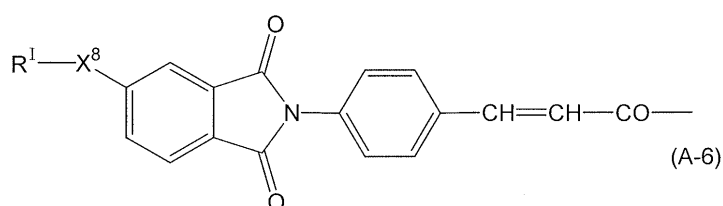
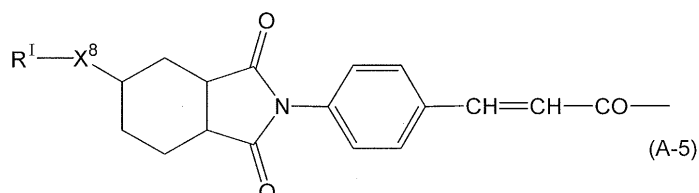
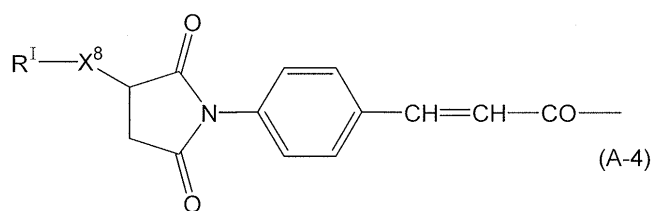
(式(A - 3) 中、 R^I は上記式(A - 1) における R^I と同じ意味である。)

10

20

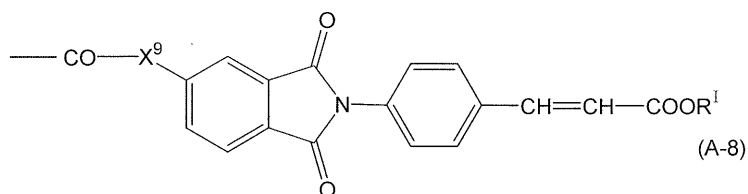
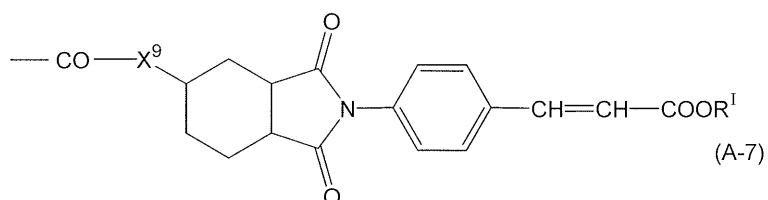
30

【化 10】



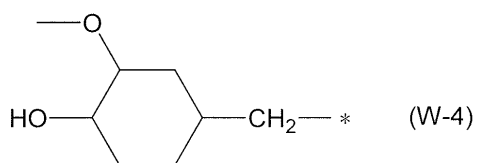
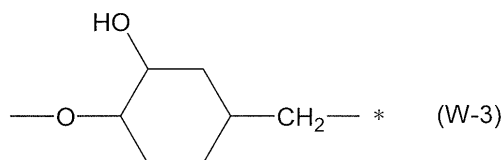
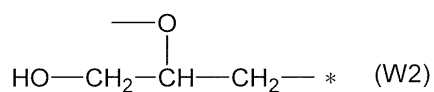
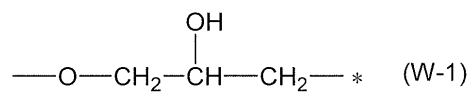
(式(A-4)～(A-6)中、 R^I は、それぞれ、上記式(A-1)における R^I と同じ意味であり、 X^8 は、それぞれ、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ または $-CO-$ である。)

【化 11】



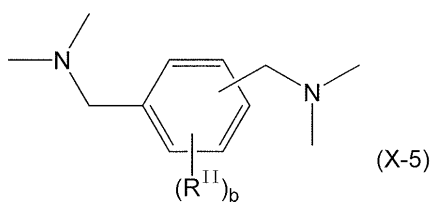
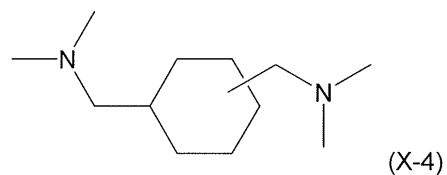
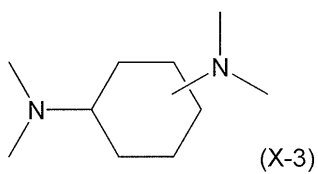
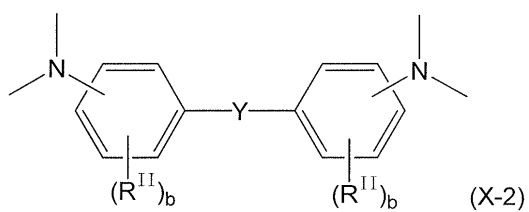
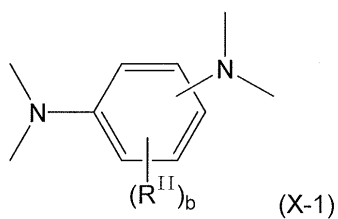
(式(A-7)および(A-8)中、 R^I は、それぞれ、上記式(A-1)における R^I と同じ意味であり、 X^9 は、それぞれ、単結合または $^*-(CH_2)_a-COO-$ (ただし、 a は1～10の整数であり、「 $*$ 」はこれを付した結合手が $-CO-$ 側であることを示す。)である。)

【化 1 2】



(上記式中、「 * 」はこれを付した結合手がX側であることを示す。)

【化 1 3】



(上記式中、Yは単結合、 —O— 、 —S— 、 $\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—C(CH}_3)_2\text{—}$ または下記

10

20

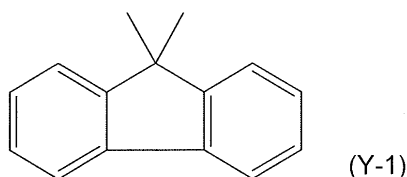
30

40

50

式 (Y - 1)

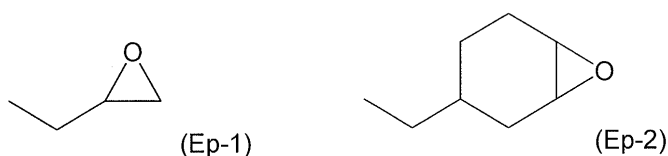
【化 1 4】



で表される基であり、 R^{II} は、それぞれ、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはフッ素原子であり、 b は 0 ~ 4 の整数である。)

10

【化 1 5】



【請求項 4】

(B) 化合物が、化合物 $X - (Ep)_4$ (ただし、 X および Ep は、それぞれ、上記式 (1 - 1) におけるのと同義である。) と、化合物 $A - OH$ (ただし、 A は上記式 (1 - 1) におけるのと同義である。) との混合物を加熱することにより得られたものである、請求項 2 に記載の液晶配向剤。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の液晶配向剤から形成されてなる、液晶配向膜。

【請求項 6】

基板上に、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項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放射する工程を有することを特徴とする、液晶配向膜の形成方法。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の液晶配向膜を具備してなる、液晶表示素子。

30

【請求項 8】

ネガ型液晶を用いる、請求項 7 に記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜およびその形成方法ならびに液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、ラビング処理を行わずに、偏光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、該液晶配向剤をからほこりや静電気の発生を伴わずに液晶配向膜を形成する方法および表示品位に優れる液晶表示素子に関する。

40

【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 $0 \sim 360^\circ$ 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 (特開昭 56 - 91277 号公報および特開平 1 - 120528 号公報)。

このような液晶セルにおいては、液晶を基板面に対し所定の方法に配向させるため、基板表面に液晶配向膜を設ける必要がある。この液晶配向膜は、通常、基板表面に形成され

50

た有機膜表面をレーヨンなどの布材で一方向にこする方法（ラビング法）により形成されている。しかし、液晶配向膜の形成をラビング処理により行くと、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困難となる。

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、アゾベンゼン誘導体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することができる（
特開平6-287453号公報、特開平10-251646号公報、特開平11-281
5号公報、特開平11-152475号公報、特開2000-144136号公報、特開
2000-319510号公報、特開2000-281724号公報、特開平9-297
313号公報、特開2003-307736号公報、特開2004-163646号公報
および特開2002-250924号公報）。

ところで、TN（Twisted Nematic）型、STN（Super Twisted Nematic）型などの液晶セルにおいては、液晶配向膜は、液晶分子を基
板面に対して所定の角度で傾斜配向させる、プレチルト角特性を有する必要がある。光配
向法により液晶配向膜を形成する場合においては、プレチルト角は、通常、照射する放射
線の基板面への入射方向を基板法線から傾斜させることにより付与される。

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）配向モードのVA（Vertical Alignment）型液晶セルも知られている。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セル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およびプレ
チルト角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（特開2003-307736号公報、特開200
4-163646号公報、特開2004-83810号公報、特開平9-211468号
公報および特開2003-114437号公報）。

このように、前記光配向法により製造した液晶配向膜は、各種の液晶表示素子に有効に
適用されうるものである。しかしながら、従来の光配向膜には、大きなプレチルト角を得
るのに必要な放射線照射量が多いという問題があった。例えば、アゾベンゼン誘導体を含
有する光配向膜においては、十分なプレチルト角を得るために、その光軸が基板法線から
傾斜された放射線を、 $10,000 \text{ J/m}^2$ 以上照射しなければならないことが報告され
ている（特開2002-250924号公報、特開2004-83810号公報および
J. of the SID 11/3, 2003 p.579）。

【発明の開示】

【0003】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、ラビング処理を行わずに
、偏光または非偏光の放射線の照射によって液晶配向能を付与しうる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。

本発明の別の目的は、液晶配向剤からほこりや静電気の発生を伴わずに液晶配向膜を形
成する方法を提供することにある。

本発明のさらに別の目的は、液晶配向性に優れる液晶配向膜および表示品位に優れる液晶表示素子を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第一に、

(A) ポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種の重合体、ならびに

(B) 波長200～400nmの光により架橋反応または異性化反応をする感光基と、エポキシ基とを有する化合物を含有する液晶配向剤によって達成される。

本発明の上記目的および利点は、第二に、

上記の液晶配向剤から形成されてなる液晶配向膜によって達成され、第三に、
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放射する工程を有する液晶配向膜の形成方法によって達成される。

さらに、本発明の上記目的および利点は、第四に、

上記の液晶配向膜を具備してなる液晶表示素子によって達成される。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の液晶配向剤は、(A) ポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種の重合体を含有する。

<(A) 重合体>

上記ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物およびジアミンとの反応により合成することができる。上記ポリイミドは、前記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。

[テトラカルボン酸二無水物]

上記ポリアミック酸の合成に用いられる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、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、ビスクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3-オキサビスクロ[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

10

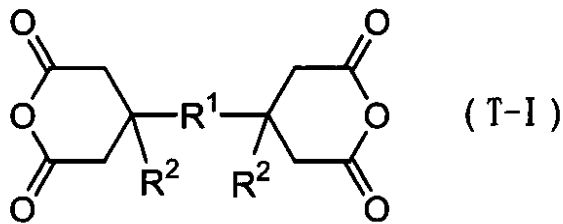
20

30

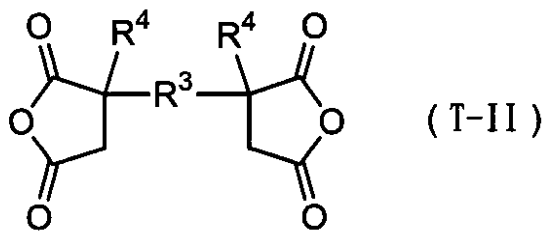
40

50

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 - カルボキシメチルノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - 二無水物、4, 9 - ジオキサトリシクロ[5.3.1.0^{2,6}]ウンデカン - 3, 5, 8, 10 - テトラオン、下記式 (T-I) および (T-II)



10



(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。)

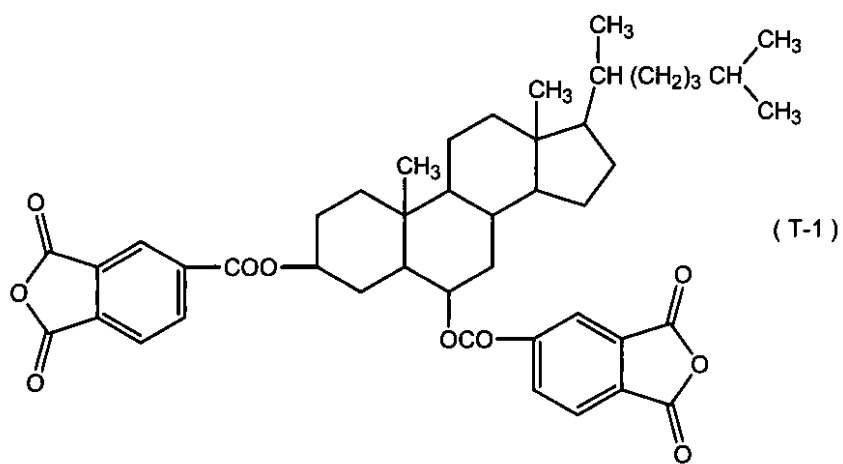
20

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；

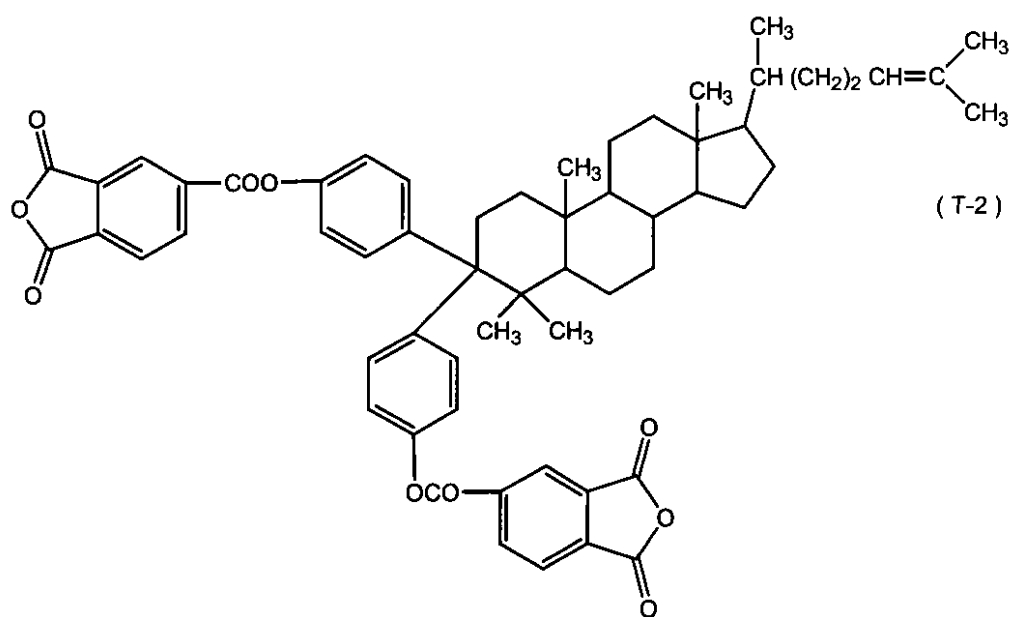
ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス(3, 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 - ヘキサジオール - ビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 8 - オクタジオール - 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)

30

40

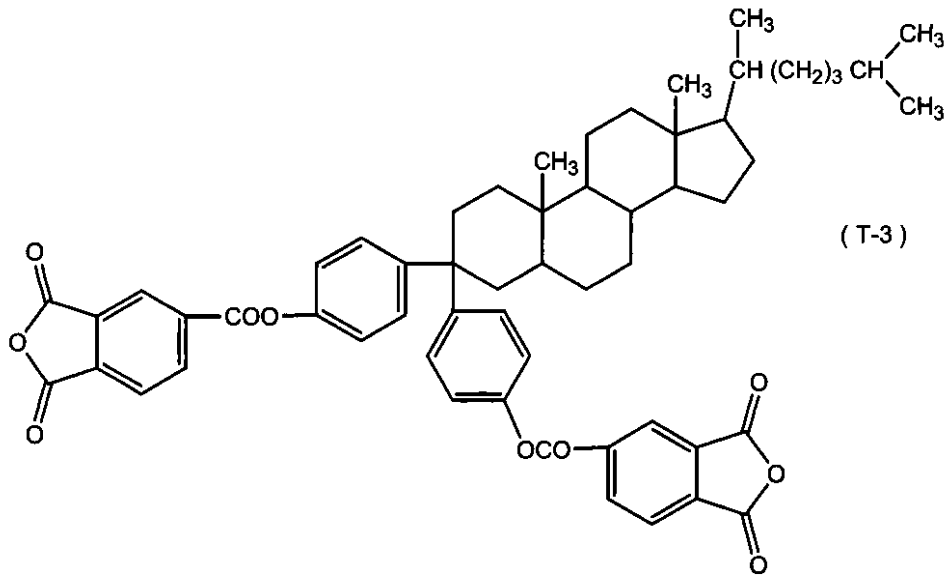


10



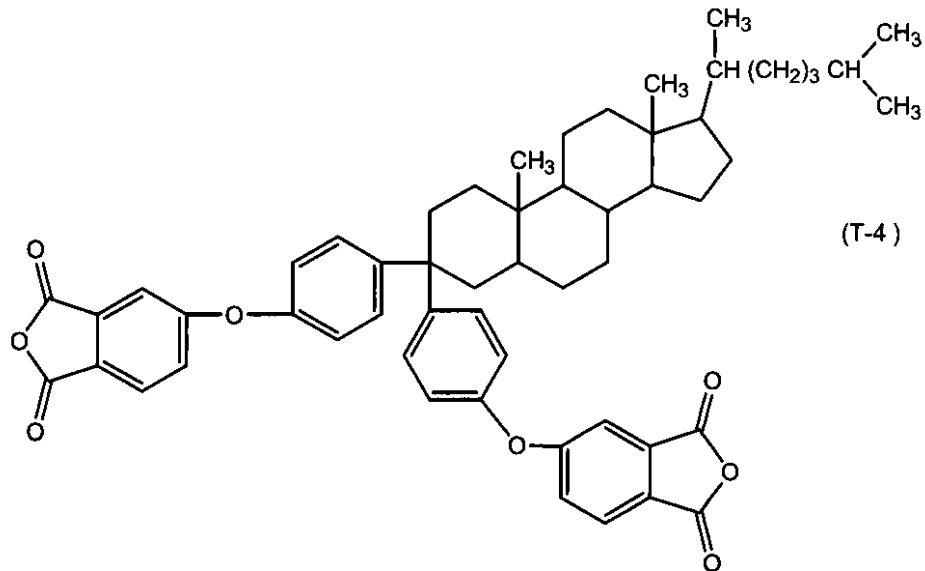
20

30



(T-3)

10



(T-4)

20

30

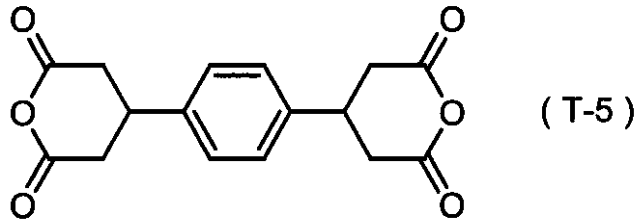
のそれぞれで表される化合物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。これら芳香族テトラカルボン酸二無水物のベンゼン環は、一つまたは二つ以上の炭素数1～4のアルキル基（好ましくはメチル基）で置換されていてもよい。

上記ポリアミック酸の合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物は、上記のうち、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、1,3,3a,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、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,

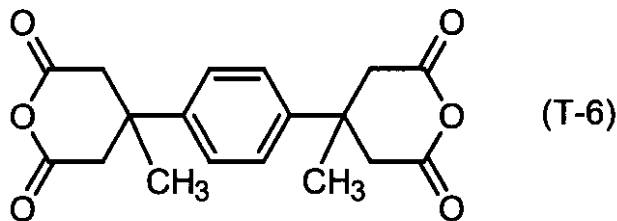
40

50

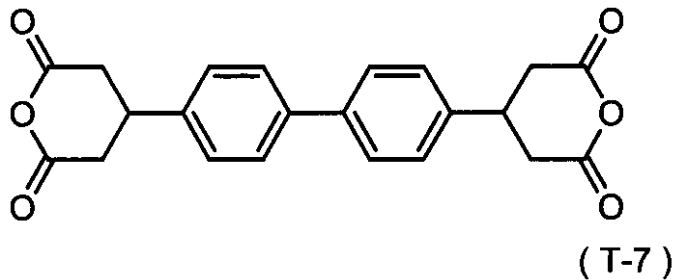
6 - トリカルボキシ - 2 - カルボキシメチルノルボルナン - 2 : 3 , 5 : 6 - 二無水物、
4 , 9 - ジオキサトリシクロ [5 . 3 . 1 . 0^{2,6}] ウンデカン - 3 , 5 , 8 , 10 -
テトラオン、ピロメリット酸二無水物、3 , 3' , 4 , 4' - ベンゾフェノンテトラカル
ボン酸二無水物、3 , 3' , 4 , 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、
2 , 2' , 3 , 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1 , 4 , 5 , 8 - ナフタレ
ンテトラカルボン酸二無水物、上記式 (T - I) で表される化合物のうち下記式 (T - 5
) ~ (T - 7)



10

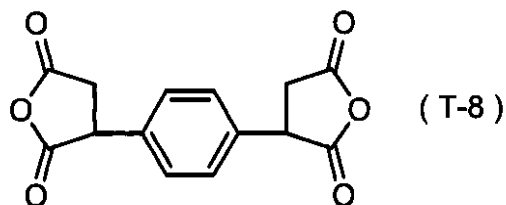


20



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
(8)

30



で表される化合物よりなる群から選択差荒れる少なくとも1種(以下、「特定テトラカル
ボン酸二無水物」という。)を含むものであることが、形成される液晶配向膜が良好な液
晶配向性を発現させることができる観点から好ましい。

40

特に好ましい特定テトラカルボン酸二無水物は、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
, 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、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

50

メチルノルボルナン - 2 : 3 , 5 : 6 - 二無水物、4 , 9 - ジオキサトリシクロ [5 . 3 . 1 . 0 ² , 6] 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) で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種である。

上記ポリアミック酸の合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物は、上記の如き特定テトラカルボン酸二無水物を、全テトラカルボン酸二無水物に対して、20 モル % 以上含有するものであることが好ましく、50 モル % 以上含有するものであることがより好ましく、特に 80 モル % 以上含有するものであることが好ましい。

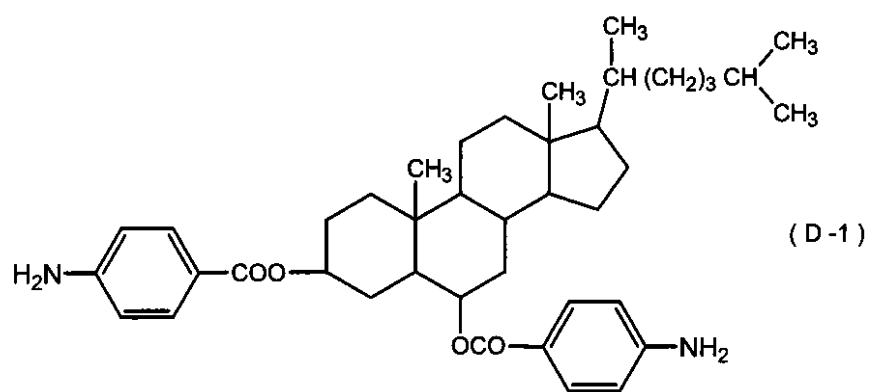
[ジアミン]

上記ポリアミック酸の合成に用いられるジアミンとしては、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、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、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、4 , 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル、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、ビス (4 - アミノ - 2 - クロロフェニル) メタン、2 , 2' , 5 , 5' - テトラクロロ - 4 , 4' - ジアミノビフェニル、2 , 2' - ジクロロ - 4 , 4' - ジアミノ - 5 , 5' - ジメトキシビフェニル、3 , 3' - ジメトキシ - 4 , 4' - ジアミノビフェニル、4 , 4' - (p - フェニレン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、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 - 3 , 3' - ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、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)

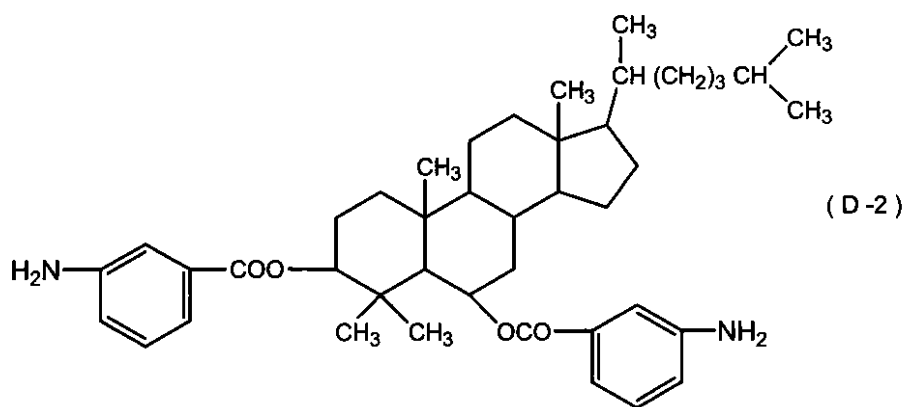
10

20

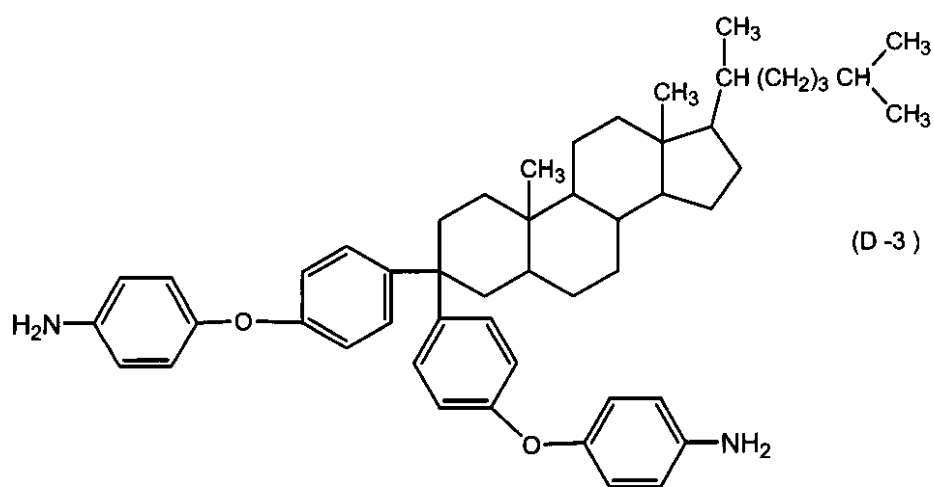
30



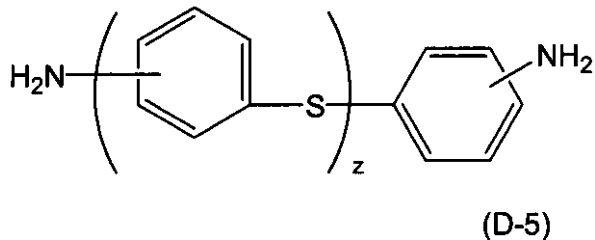
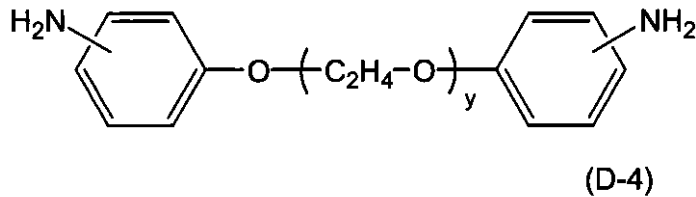
10



20



30



10

(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；

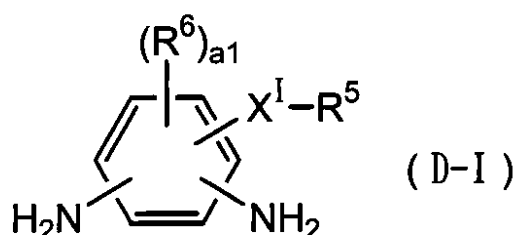
1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]-ウンデシレンジメチレンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなどの脂肪族または脂環式ジアミン；

20

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、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、N,N'-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'-ビス(4-アミノフェニル)-ベンジジン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-N,N'-ジメチル-ベンジジン、下記式(D-I)

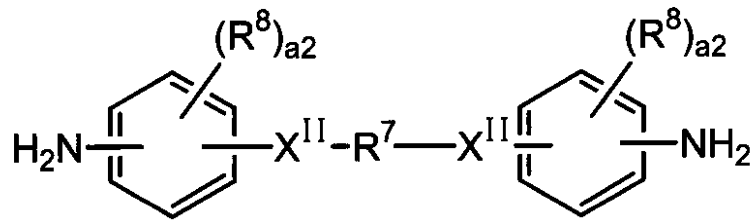
30

40



50

(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

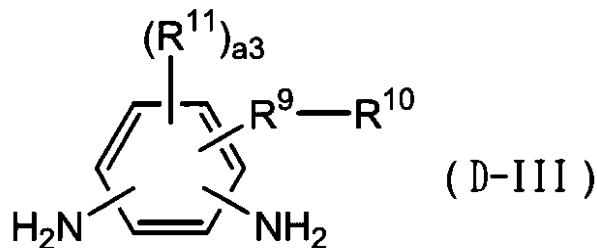
(D-II)

(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^{11} は、それぞれ、2価の有機基であり、複数存在する X^{11} 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。)

で表される化合物などの分子内に2つの一級アミノ基および該一級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン；

20

下記式(D-III)



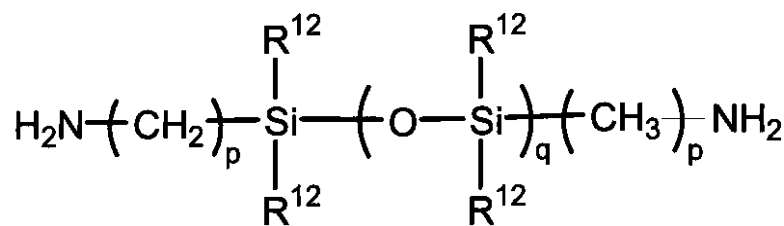
(D-III)

30

(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。)

で表される化合物などのモノ置換フェニレンジアミン；

下記式(D-IV)



40

(D-IV)

(式(D-IV)中、 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 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。)

50

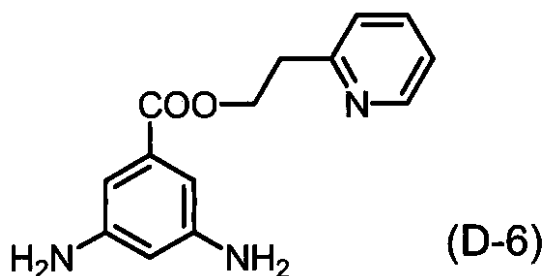
で表される化合物などのジアミノオルガノシロキサン

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 R^6 、 R^8 および 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。

上記式（Ｄ－ⅠⅠⅠ）における R^{10} のステロイド骨格とは、シクロペントノ－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 R^{10} 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。ステロイド骨格を有する 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。

上記ポリアミック酸を合成するために用いられるジアミンは、上記のうち、*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、４，４'-ジアミノ－２，２'-ビス（トリフルオロメチル）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-ジアミノシクロヘキサン、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*'-ビス（４-アミノフェニル）-ベンジジン、*N*，*N*'-ビス（４-アミノフェニル）-*N*，*N*'-ジメチルベンジジン、上記式（Ｄ－Ⅰ）で表される化合物のうちの下記式（Ｄ－６）



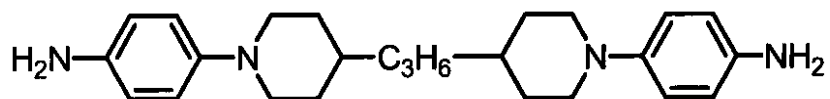
で表される化合物、上記式（Ｄ－ⅠⅠ）で表される化合物のうちの下記式（Ｄ－７）

10

20

30

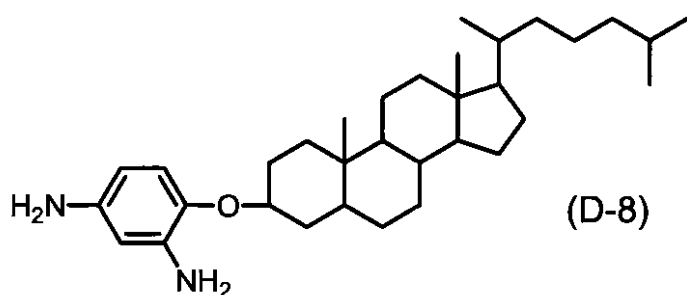
40



(D-7)

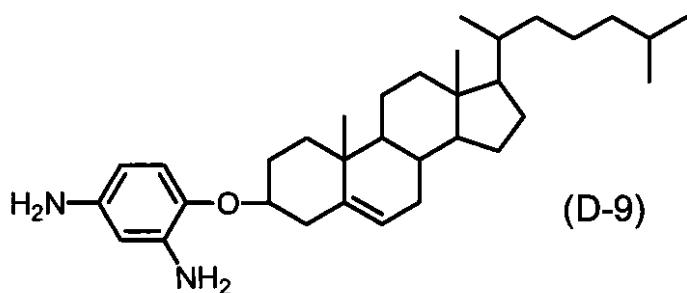
で表される化合物、上記式 (D - I I I) で表される化合物のうちのドデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ - 2 , 4 - ジアミノベンゼン、ドデカノキシ - 2 , 5 - ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ - 2 , 5 - ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ - 2 , 5 - ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ - 2 , 5 - ジアミノベンゼン、下記式 (D - 8) ~ (D - 15)

10



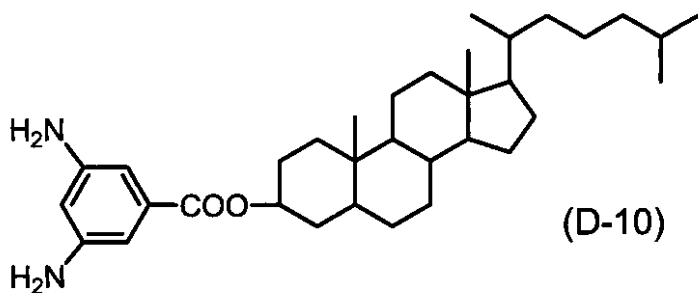
(D-8)

20



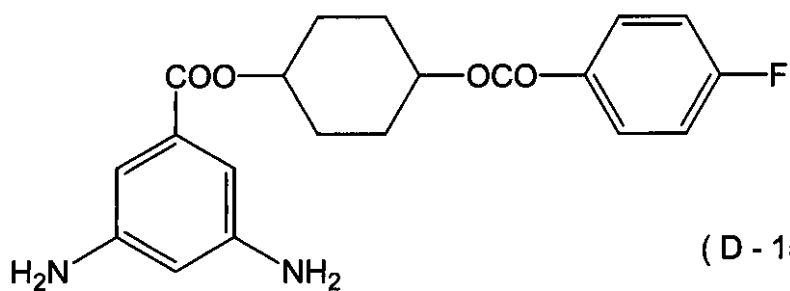
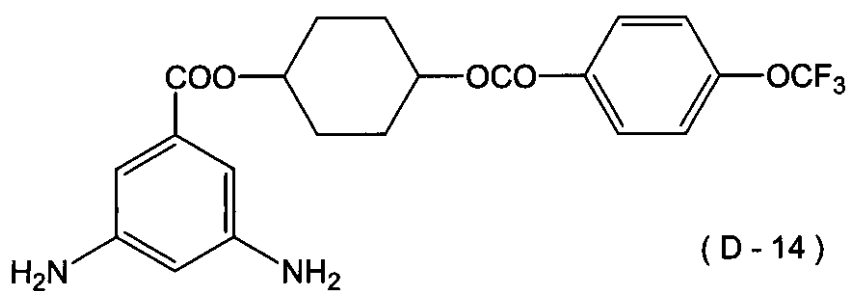
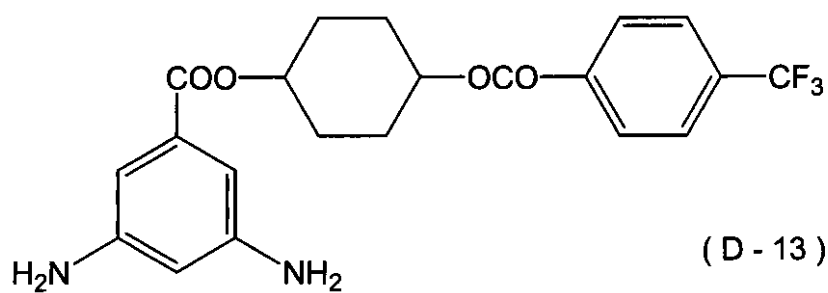
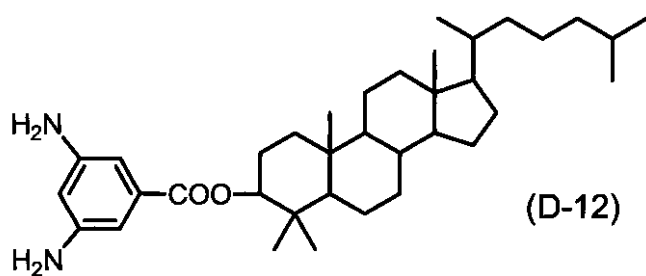
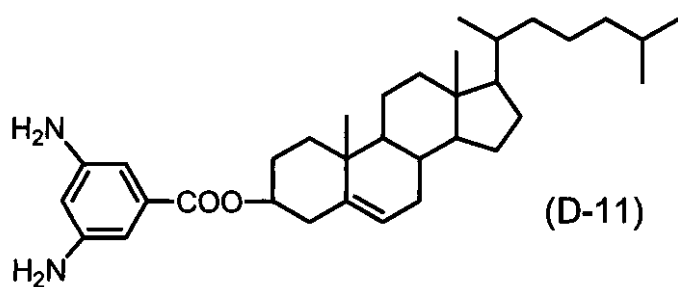
(D-9)

30



(D-10)

40



のそれぞれで表される化合物および上記式 (D - IV) 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よりなる群から選択される少なくとも 1 種 (以下、「特定ジアミン」という。) を含むものであることが好ましい。

10

20

30

40

50

上記ポリアミック酸を合成するために用いられるジアミンは、上記の如き特定ジアミンを、全ジアミンに対して、20モル%以上含むものであることが好ましく、50モル%以上含むものであることがより好ましく、特に80モル%以上含むものであることがより好ましい。

<ポリアミック酸の合成>

本発明の液晶配向剤におけるポリアミック酸は、上記の如き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により得ることができる。

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との使用割合は、ジアミンのアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.8~1.2当量となる割合である。

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の温度条件下において、好ましくは0.1~24時間、より好ましくは0.5~12時間行われる。ここで、有機溶媒としては、生成す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、 γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン性極性溶媒；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性溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量(a)は、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(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。なお、有機溶媒を後述の貧溶媒と併用する場合には、上記有機溶媒の使用量(a)とは、有機溶媒と貧溶媒との合計の使用量を意味するものとして理解されるべきである。

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-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、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、貧溶媒の使用割合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50重量%以下であることが好ましく、40重量%以下であることがより好ましく、さらに30重量%以下であることが好ましい。

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。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

10

20

30

40

50

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。

< ポリイミド >

本発明の液晶配向剤におけるポリイミドは、上記の如きポリアミック酸を脱水閉環してイミド化することにより得ることができる。

本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミドは、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。

10

本発明の液晶配向剤におけるポリイミドは、イミド化率が30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、特に80%以上であることが好ましい。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。かかるイミド化率は、ポリイミドの¹H-NMRから知ることができる。

ポリアミック酸の脱水閉環は、好ましくは(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。

20

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ポリイミドの分子量が低下することがある。反応時間は好ましくは1.0~2.4時間であり、より好ましくは1.0~1.2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、所望するイミド化率によるが、ポリアミック酸のアミック酸構造の1モルに対して0.01~2.0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0.01~1.0モルとすることが好ましい。イミド化率は上記の脱水剤および脱水閉環剤の使用量が多いほど高くすることができる。脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。脱水閉環反応の反応温度は好ましくは0~180であり、より好ましくは10~150である。反応時間は好ましくは1.0~1.2時間であり、より好ましくは2.0~3.0時間である。

30

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、ポリアミック酸の単離、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。

40

- 末端修飾型の重合体 -

本発明の液晶配向剤に含有されるポリアミック酸およびポリイミドは、それぞれ分子量

50

が調節された末端修飾型の重合体であってもよい。末端修飾型の重合体を用いることにより、本発明の効果が損なわれることなく液晶配向剤の塗布特性などをさらに改善することができる。このような末端修飾型の重合体は、ポリアミック酸を合成する際に、分子量調節剤を重合反応系に添加することにより行うことができる。分子量調節剤としては、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挙げることができる。

上記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。上記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。上記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は、ポリアミック酸を合成する際に使用するテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの合計 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。

- 溶液粘度 -

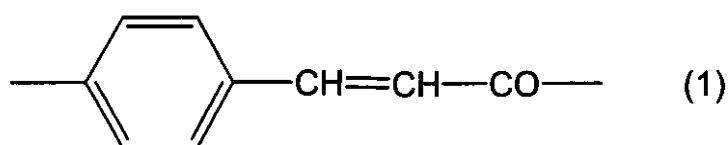
以上のようにして得られるポリアミック酸およびポリイミドは、これらをそれぞれ濃度 10 重量%の溶液としたときに、20 ~ 800 mPa・s の溶液粘度を持つものであることが好ましく、30 ~ 500 mPa・s の溶液粘度を持つものであることがより好ましい。

上記重合体の溶液粘度 (mPa・s) は、当該重合体の良溶媒 (例えば γ -ブチロラクトン、*N*-メチル-2-ピロリドンなど) を用いて調製した濃度 10 重量%の重合体溶液につき、E 型回転粘度計を用いて 25 において測定した値である。

< (B) 化合物 >

本発明の液晶配向剤に含有される (B) 化合物は、波長 200 ~ 400 nm の光により架橋反応または異性化反応をする感光基と、エポキシ基とを有する化合物である。

上記 (B) 化合物は、上記の性状を有する限り、特に限定されるものではないが、例えば、化合物が、炭素数 4 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基、シクロヘキシル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を有するアルキルシクロヘキシル基もしくはアルキルフェニル基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルシクロヘキシル基もしくはフルオロアルキルフェニル基、4 ~ 20 のアルキルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルオキシ基を有するアルキルシオキシシクロヘキシル基もしくはアルキルオキシルフェニル基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルシクロヘキシル基もしくはフルオロアルキルオキシルフェニル基、またはステロイド骨格を有する炭素数 17 ~ 51 の基と、エポキシ基と、下記式 (1)



で表される基とを有する化合物であることができる。

かかる (B) 化合物としては、下記式 (1-1)

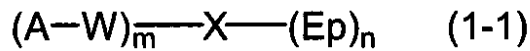
10

20

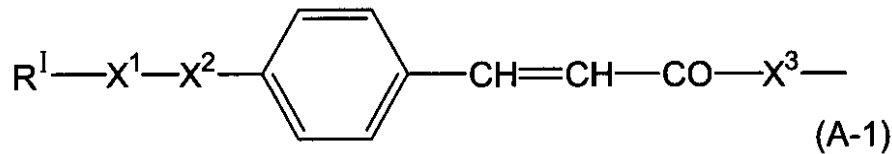
30

40

50



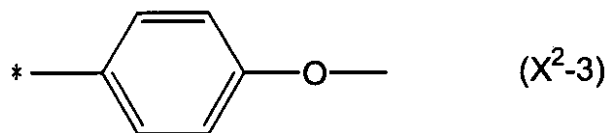
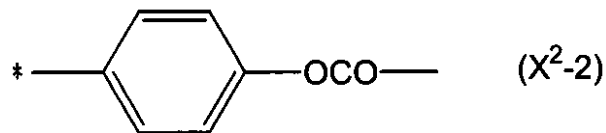
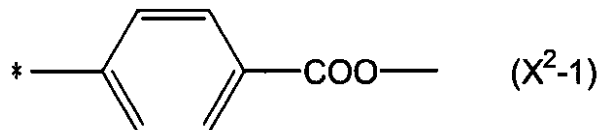
(式(1-1)中、Aは下記式(A-1)～(A-8)のいずれかで表される基であり、Wは下記式(W-1)～(W-4)のいずれかで表される基であり、Xは下記式(X-1)～(X-5)のいずれかで表される4価の基であり、Epは下記式(Ep-1)または(Ep-2)で表される基であり、mは1～3の整数であり、nは4-mである。)で表される化合物であることが好ましい。



10

(式(A-1)中、 R^I は、それぞれ独立に、炭素数4～20のアルキル基、炭素数1～20のフルオロアルキル基、シクロヘキシル基、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキルシクロヘキシル基もしくはアルキルフェニル基、炭素数1～20のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルシクロヘキシル基もしくはフルオロアルキルフェニル基、またはステロイド骨格を有する炭素数17～51の基であり、 X^1 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ または $-\text{CO}-$ であり、 X^2 は単結合または下記式(X^2-1)～(X^2-3)

20

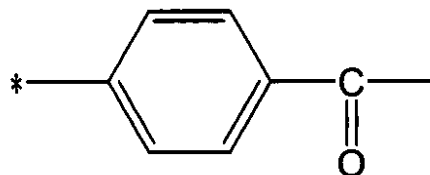


30

(上記式中、「*」はこれを付した結合手が X^1 側であることを示す。)

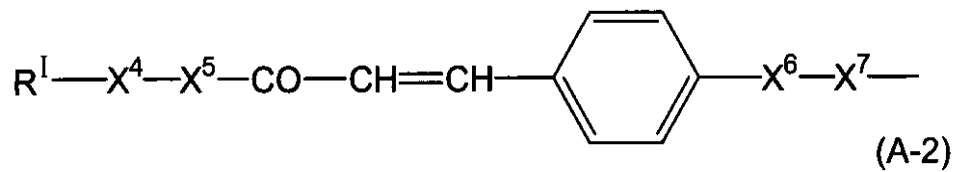
のいずれかで表される基であり、

X^3 は単結合、 $*-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $*-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_a-$ 、または下記式



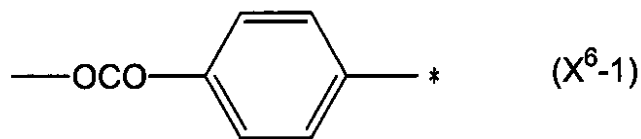
40

で表わされる基(ただし、aは、それぞれ独立に、1～6の整数であり、「*」はこれを付した結合手が $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 側であることを示す。)で表される基であり、ただし、隣接する2つの結合がいずれも単結合であるときには、これらをまとめて一本の単結合であるものとする。)



(式(A-2)中、 R^I は上記式(A-1)における R^I と同じ意味であり、
 X^4 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ または $-CO-$ であり、
 X^5 は単結合またはフェニレン基であり、
 X^6 は単結合または下記式(X^6-1)

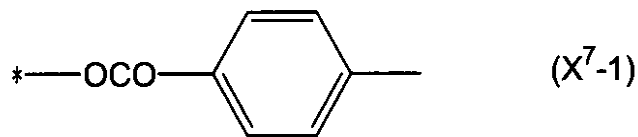
10



(式(X^6-1)中、「*」はこれを付した結合手が X^7 側であることを示す。)
 で表される基であり、

X^7 は単結合、 $* - OCO - (CH_2)_a -$ 、 $* - OCO - (CH_2)_a - CO -$ または
 下記式(X^7-1)

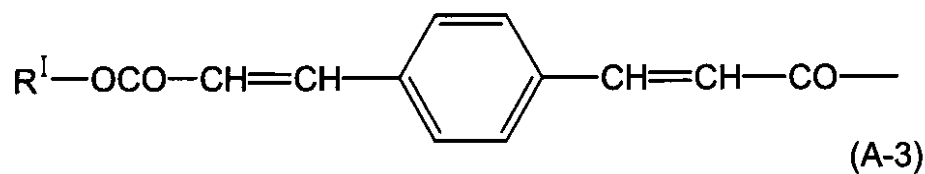
20



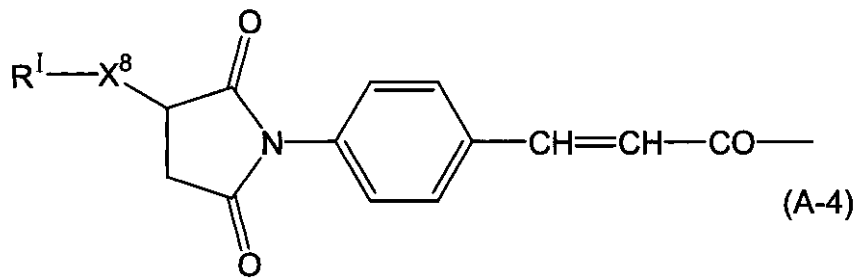
(以上において、 a は1~6の整数であり、「*」はこれを付した結合手が X^6 側であることを示す。))

で表される基であり、ただし、隣接する2つの結合がいずれも単結合であるときには、こ
 れらをまとめて一本の単結合であるものとする。)

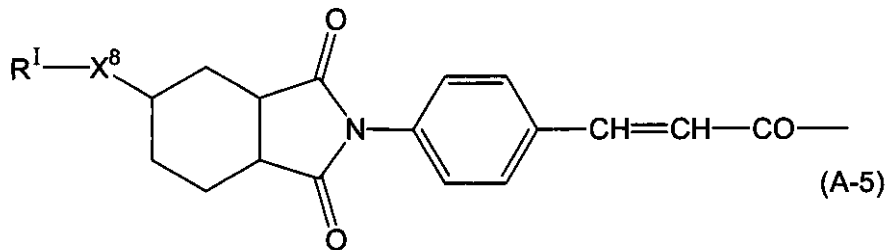
30



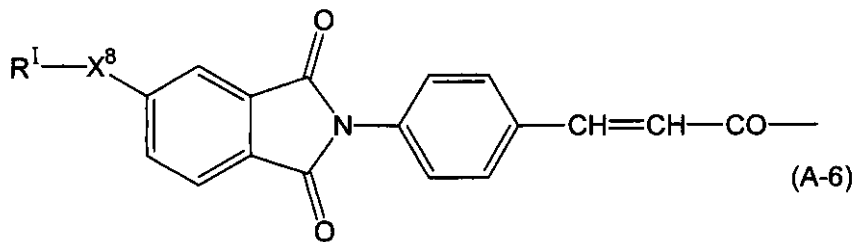
(式(A-3)中、 R^I は上記式(A-1)における R^I と同じ意味である。)



10

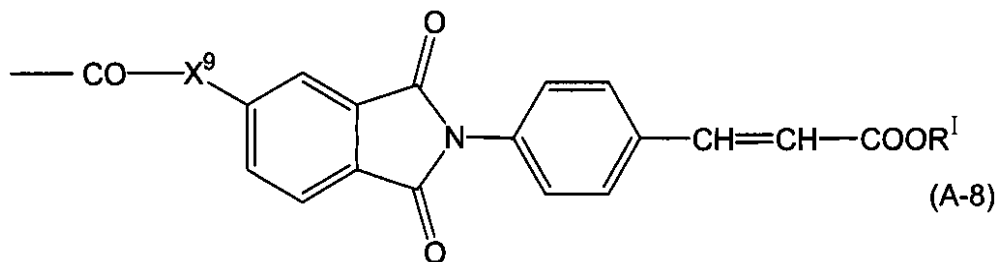
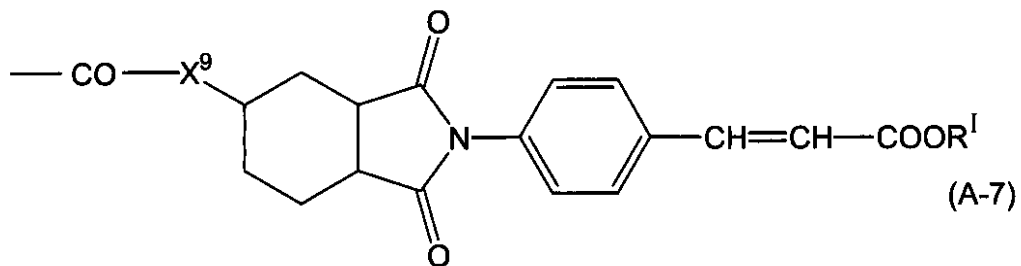


20



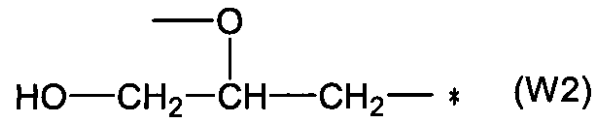
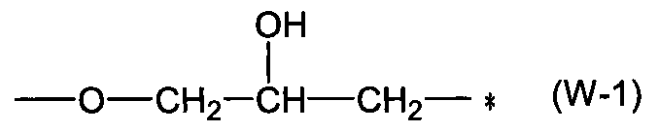
(式(A-4)~(A-6)中、 R^I は、それぞれ、上記式(A-1)における R^I と同じ意味であり、 X^8 は、それぞれ、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ または $-CO-$ である。)

30

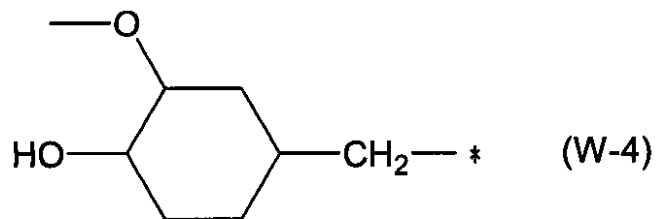
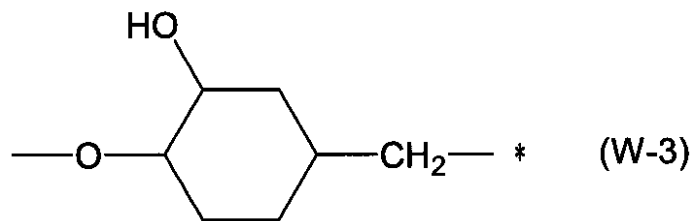


40

(式(A-7)および(A-8)中、 R^I は、それぞれ、上記式(A-1)における R^I と同じ意味であり、 X^9 は、それぞれ、単結合または $^*-(CH_2)_a-COO-$ (ただし、 a は1~6の整数であり、「 $*$ 」はこれを付した結合手が $-CO-$ 側であることを示す。)である。)

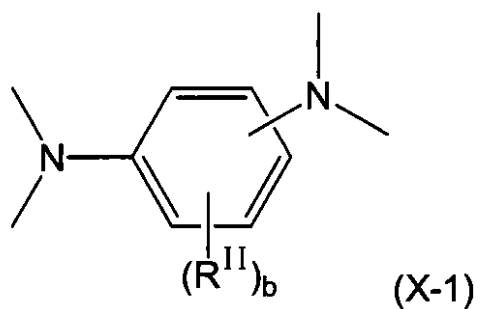


10

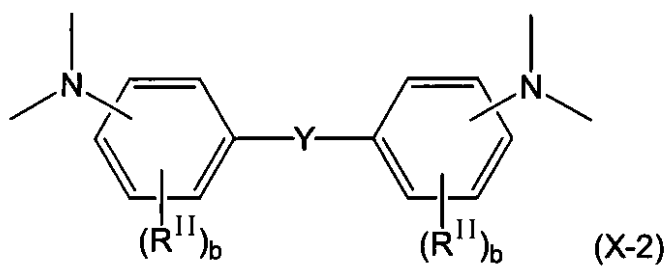


20

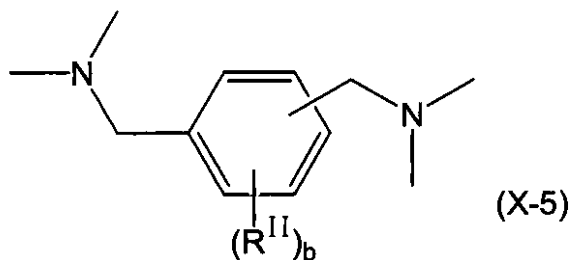
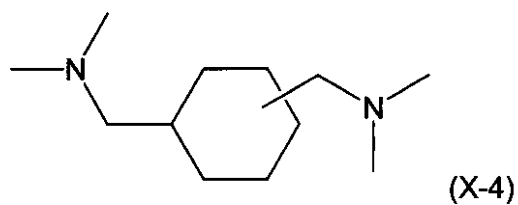
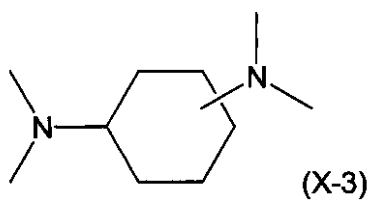
(上記式中、「*」はこれを付した結合手がX側であることを示す。)



10

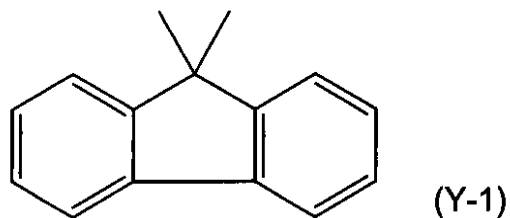


20



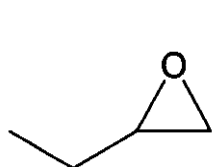
30

(上記式中、Yは単結合、-O-、-S-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-または下記式(Y-1))

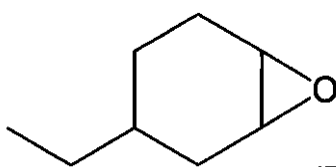


40

で表される基であり、R^{II}は、それぞれ、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基またはフッ素原子であり、bは、それぞれ、0～4の整数である。)



(Ep-1)



(Ep-2)

ただし、上記式 (A - 1) ~ (A - 8) において、O - O 結合ができるような置換基の組み合わせは許容されないものとする。

上記式 (A - 1) ~ (A - 8) における R^I の炭素数 4 ~ 20 のアルキル基としては、例えば n - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、n - デシル基、n - ドデシル基、n - ヘキサデシル基、n - オクタデシル基、n - エイコシル基などを；

炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基としては、例えばトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、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、4, 4 - 5, 5 - ペンタフルオロペンチル基、4, 4 - 5, 5 - 6, 6, 6 - ヘプタフルオロヘキシル基などを；

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を有するアルキルシクロヘキシル基としては、例えば 4 - メチルシクロヘキシル基、4 - n - ブチルシクロヘキシル基、4 - n - ペンチルシクロヘキシル基、4 - n - ヘキシルシクロヘキシル基などを；

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を有するアルキルフェニル基としては、例えば 4 - n - ブチルシクロヘキシル基、4 - n - ペンチルフェニル基などを；

炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルシクロヘキシル基としては、例えば 4 - トリフルオロメチルシクロヘキシル基などを；

炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルフェニル基としては、例えば 4 - トリフルオロメチルフェニル基などを、それぞれ挙げる事ができる。

R^I における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 R^I の 1 価の有機基としては、炭素数 17 ~ 29 のものが好ましい。ステロイド骨格を有する R^I 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事ができる。

上記式 (X - 1) における二つの窒素原子は、それぞれメタ位またはパラ位にあることが；

上記式 (X - 2) における二つの窒素原子は、それぞれ 4, 4' - 位にあることが；

上記式 (X - 3) における二つの窒素原子は、それぞれ 1, 3 - 位または 1, 4 - 位にあることが；

上記式 (X - 4) における二つの N - 置換メチレン基は、それぞれ 1, 3 - 位または 1, 4 - 位にあることが；

上記式 (X - 5) における二つの N - 置換メチレン基は、それぞれメタ位またはパラ位にあることが、それぞれ好ましい。

上記の如き (B) 化合物は、例えば化合物 X - (Ep)₄ (ただし、X および Ep は、それぞれ、上記式 (1 - 1) におけるのと同義である。) と、化合物 A - OH (ただし、A は上記式 (1 - 1) におけるのと同義である。) との混合物を、好ましくは適当な有機溶媒中、所望により触媒の存在下に加熱することにより合成することができる。

化合物 X - (Ep)₄ の具体例としては、基 X が上記式 (X - 1) であらわされるものとして、例えば下記式 (X - 1 - 1) および (X - 1 - 2) のそれぞれで表される化合物などを；

基 X が上記式 (X - 2) であらわされるものとして、例えば下記式 (X - 2 - 1) ~ (X

10

20

30

40

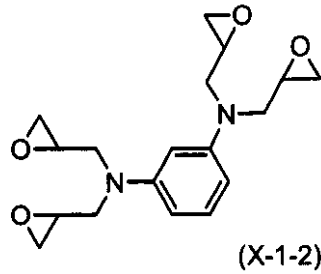
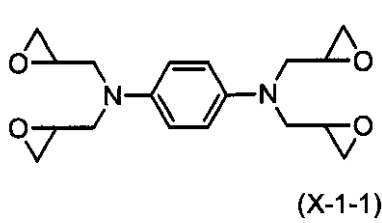
50

- 2 - 6) のそれぞれで表される化合物などを ;

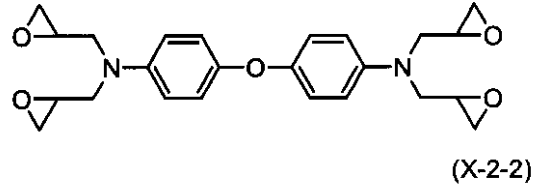
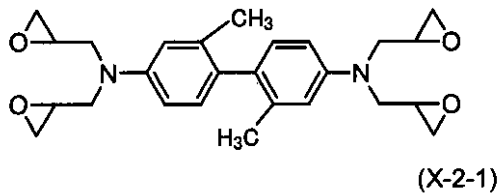
基 X が上記式 (X - 3) であらわされるものとして、例えば下記式 (X - 3 - 1) および (X - 3 - 2) のそれぞれで表される化合物などを ;

基 X が上記式 (X - 4) であらわされるものとして、例えば下記式 (X - 4 - 1) および (X - 4 - 2) のそれぞれで表される化合物などを ;

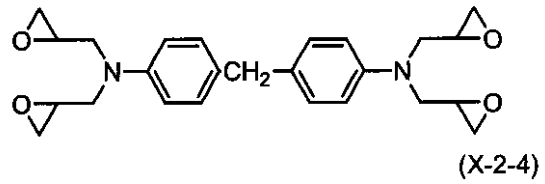
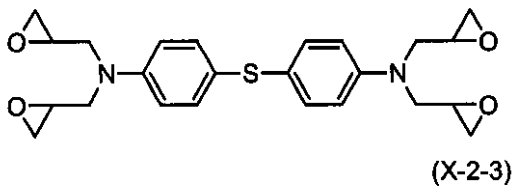
基 X が上記式 (X - 5) であらわされるものとして、例えば下記式 (X - 5 - 1) および (X - 5 - 2) のそれぞれで表される化合物などを、それぞれ挙げるができる。



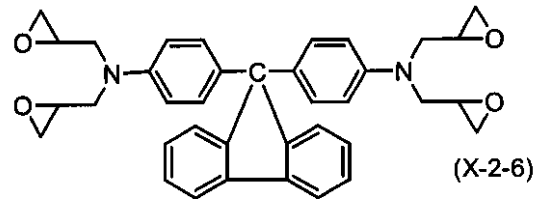
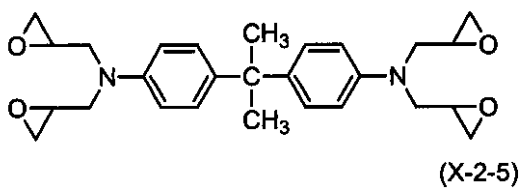
10

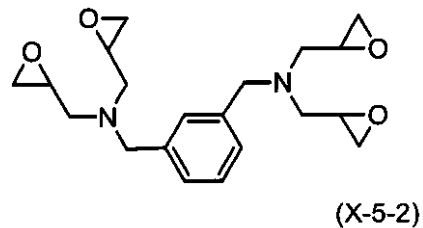
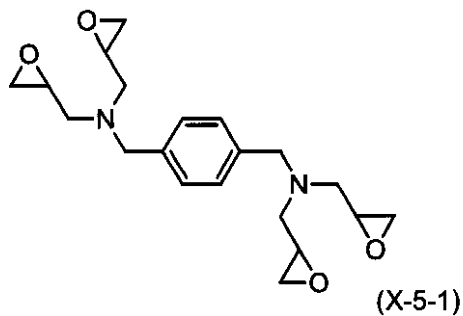
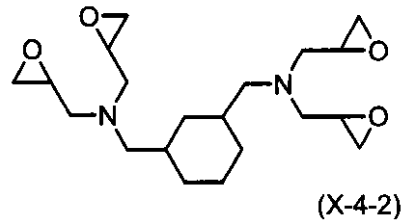
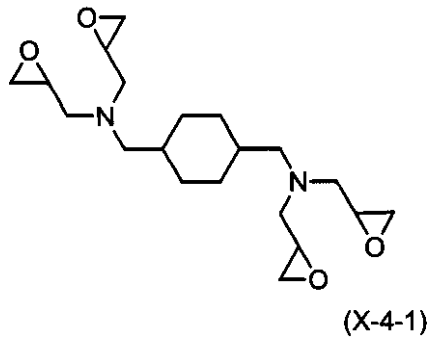
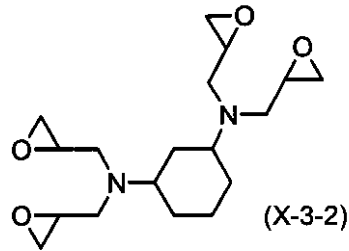
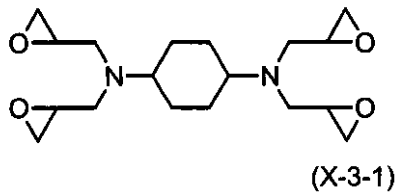


20



30





化合物 A - OH の例としては、基 A が上記式 (A - 1) で表されるものとして、例えば下記式 (A - 1 - 1) ~ (A - 1 - 30) のそれぞれで表される化合物などを；

基 A が上記式 (A - 2) で表されるものとして、例えば下記式 (A - 2 - 1) ~ (A - 1 - 15) のそれぞれで表される化合物などを；

基 A が上記式 (A - 3) で表されるものとして、例えば下記式 (A - 3 - 1) ~ (A - 3 - 42) のそれぞれで表される化合物などを；

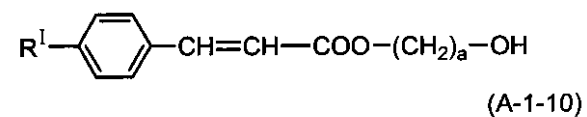
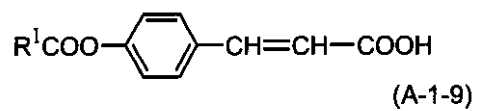
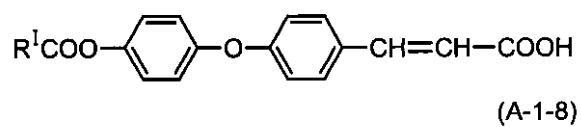
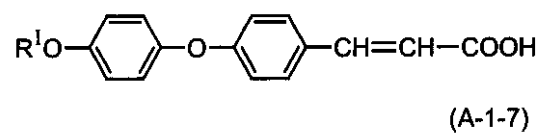
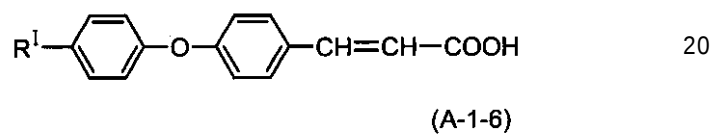
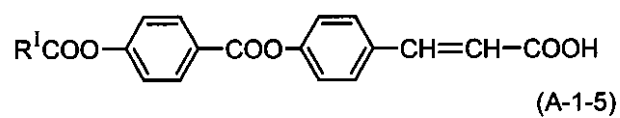
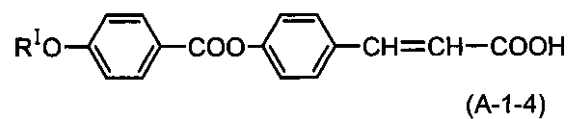
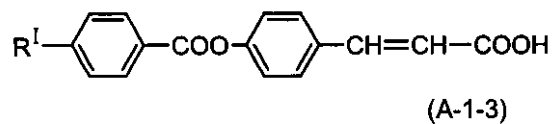
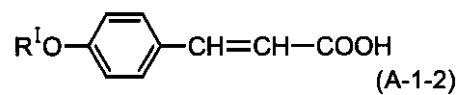
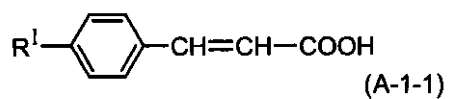
基 A が上記式 (A - 4) で表されるものとして、例えば下記式 (A - 4 - 1) ~ (A - 4 - 3) のそれぞれで表される化合物などを；

基 A が上記式 (A - 5) で表されるものとして、例えば下記式 (A - 5 - 1) で表される化合物などを；

基 A が上記式 (A - 6) で表されるものとして、例えば下記式 (A - 6 - 1) で表される化合物などを；

基 A が上記式 (A - 7) で表されるものとして、例えば下記式 (A - 7 - 1) で表される化合物などを；

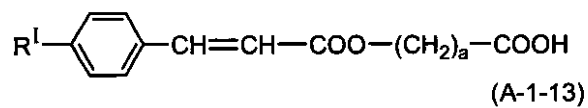
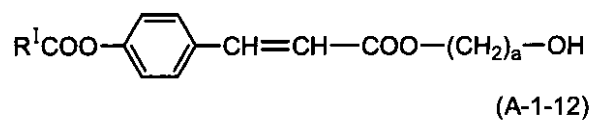
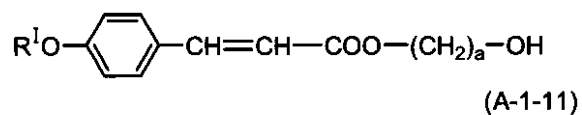
基 A が上記式 (A - 8) で表されるものとして、例えば下記式 (A - 8 - 1) および (A - 8 - 2) のそれぞれで表される化合物などを、それぞれ挙げることができる。



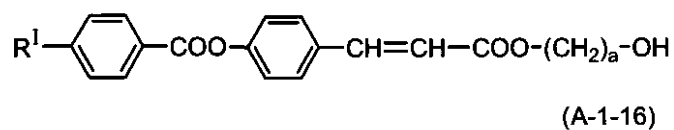
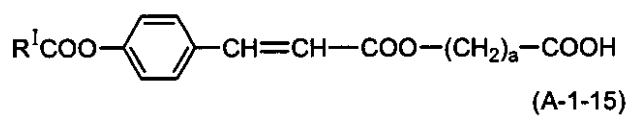
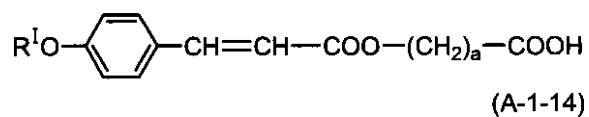
10

20

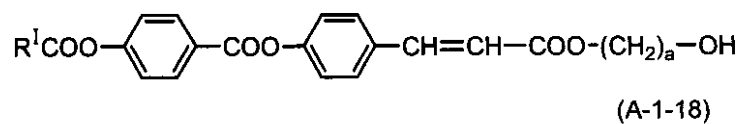
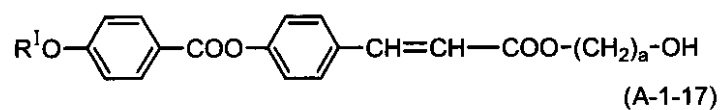
30



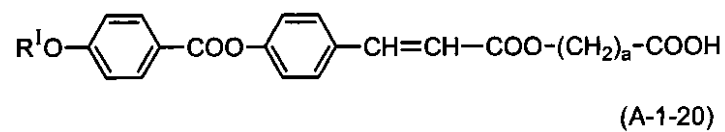
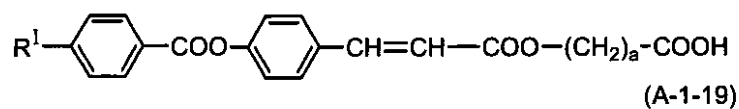
10

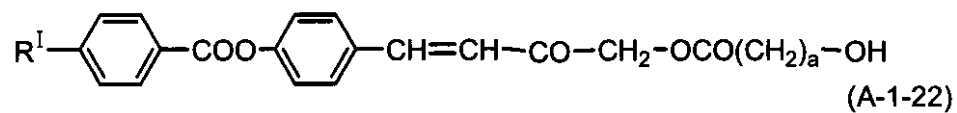
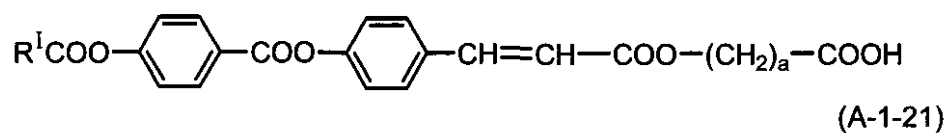


20

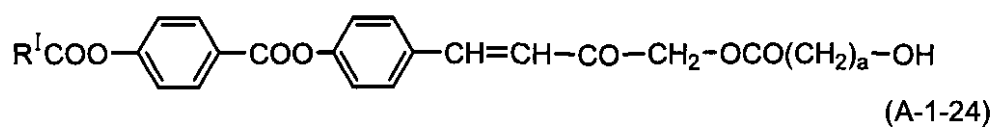
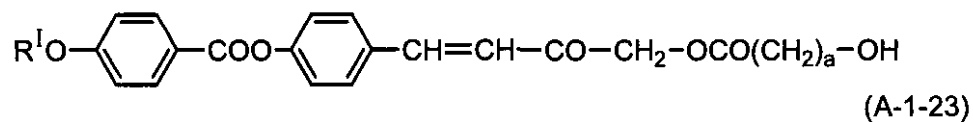


30

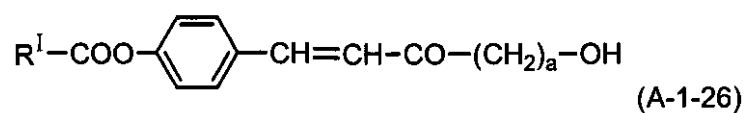
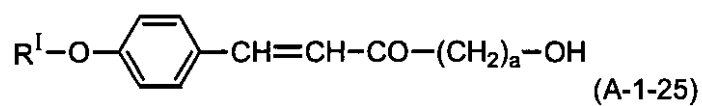




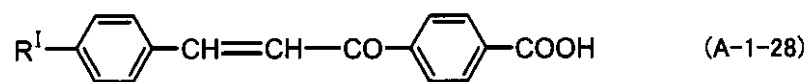
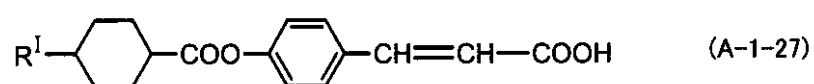
10



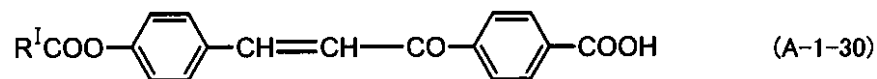
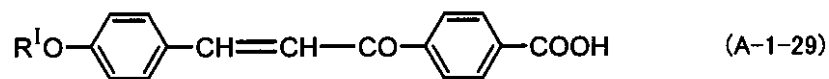
20

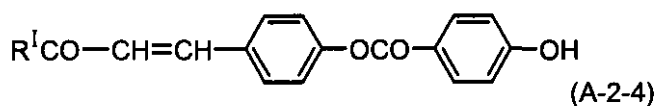
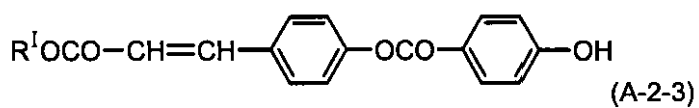
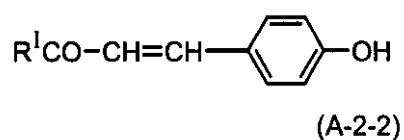
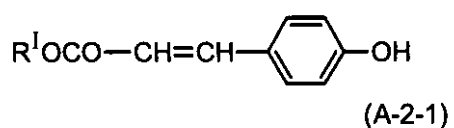


30

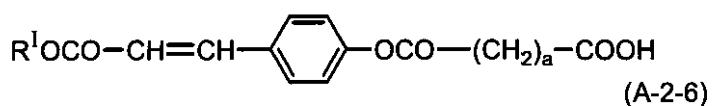
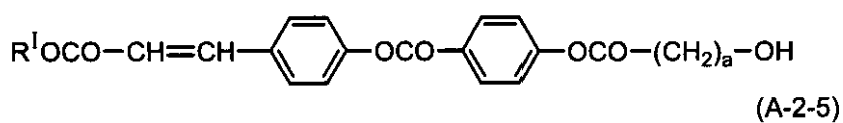


40

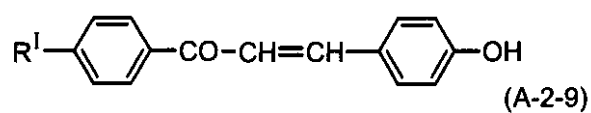
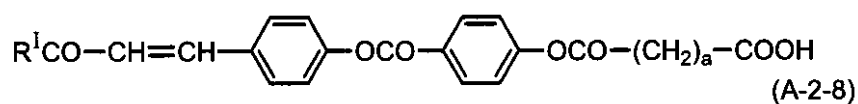
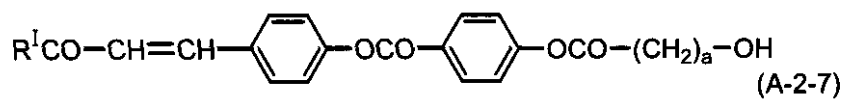




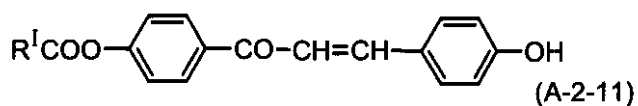
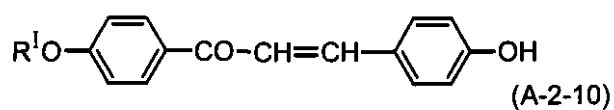
10



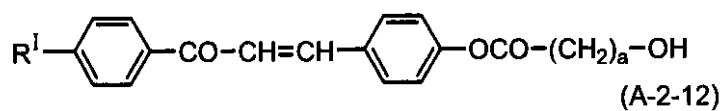
20

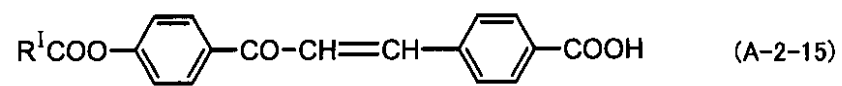
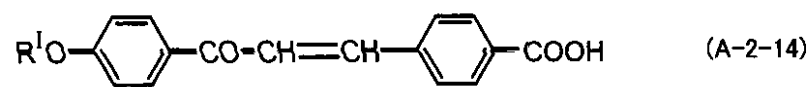
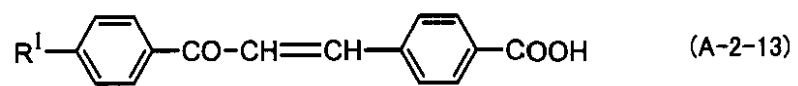


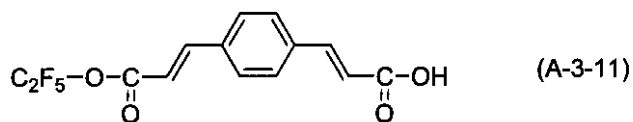
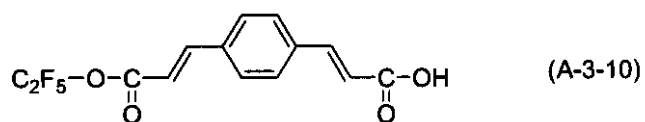
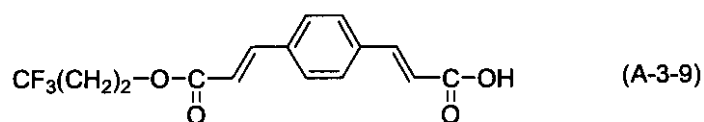
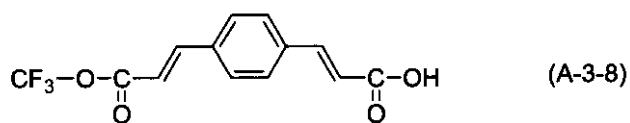
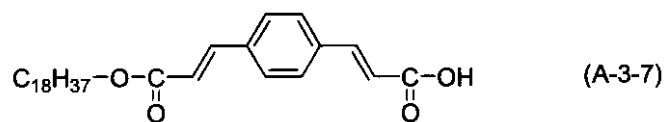
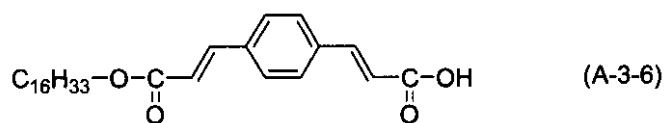
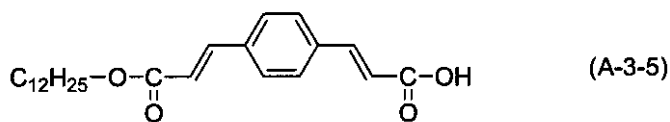
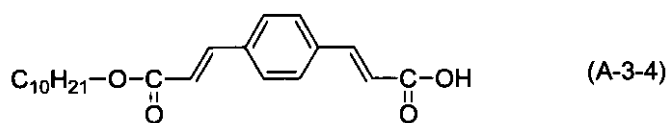
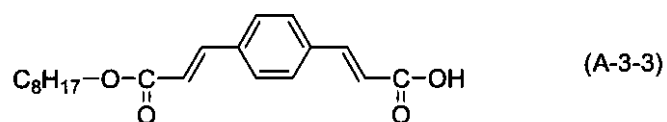
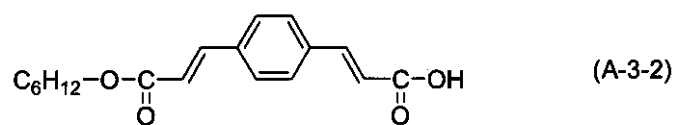
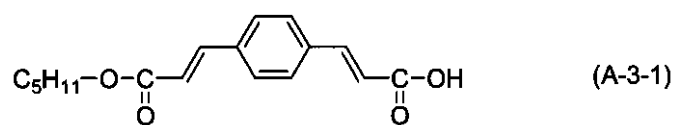
30



40





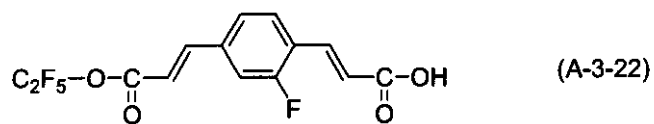
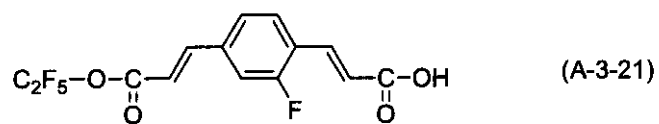
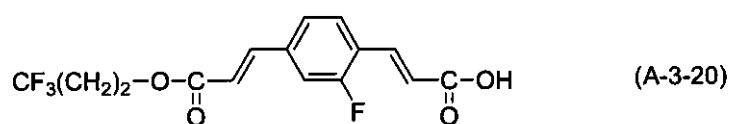
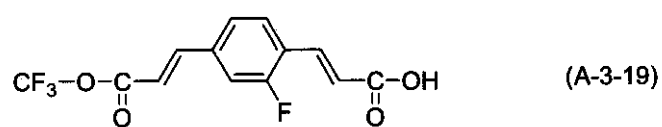
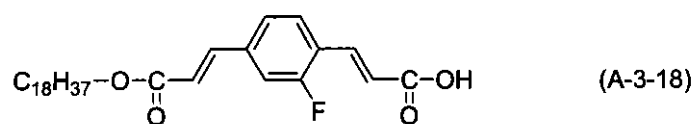
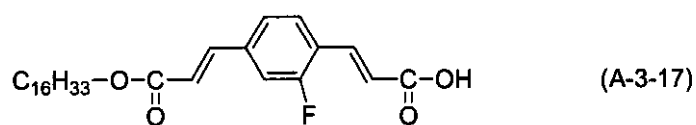
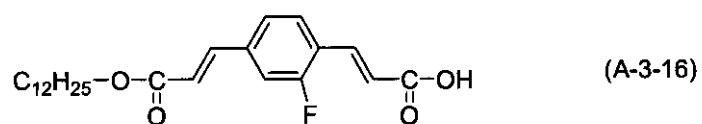
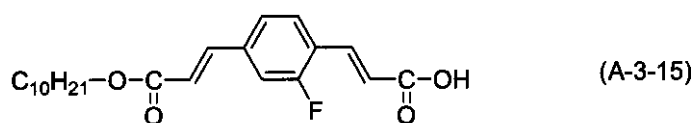
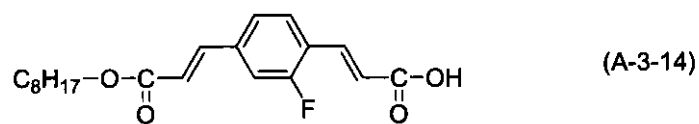
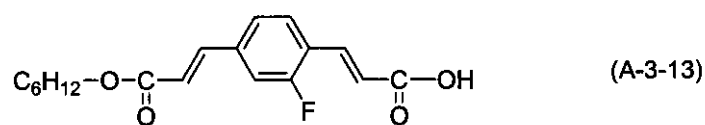
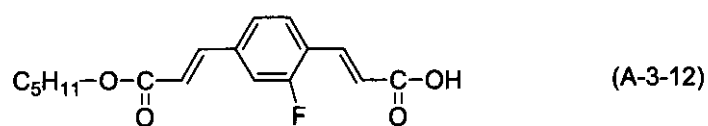


10

20

30

40

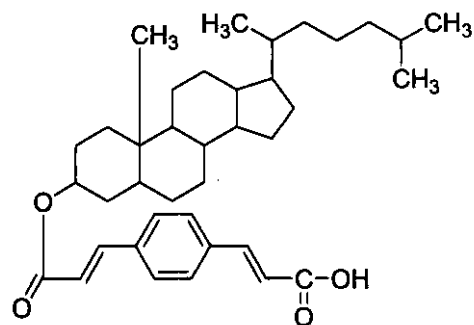
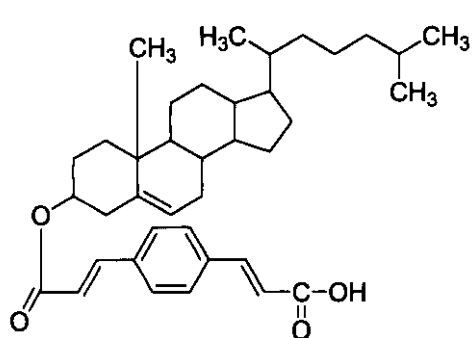
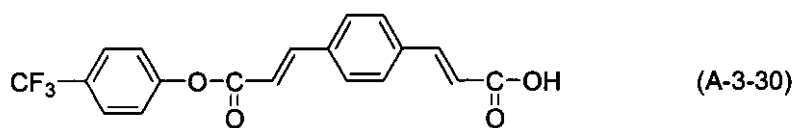
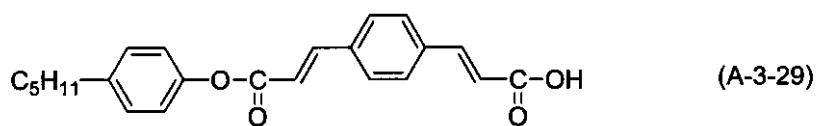
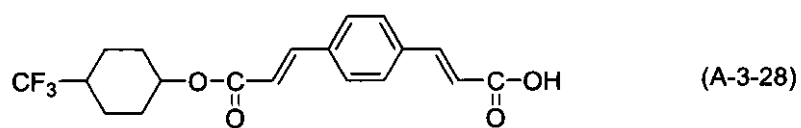
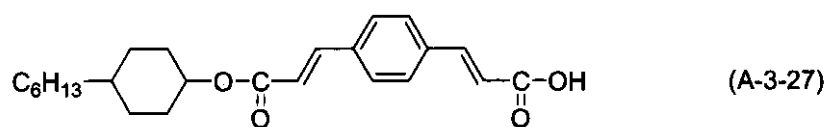
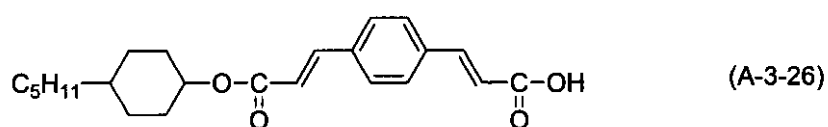
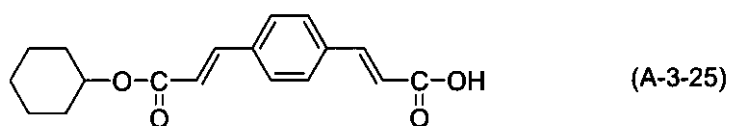
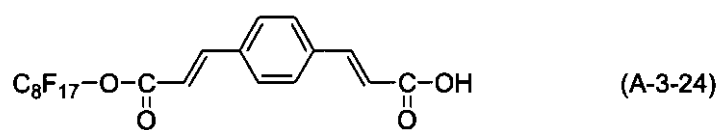
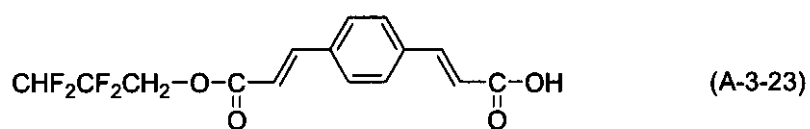


10

20

30

40

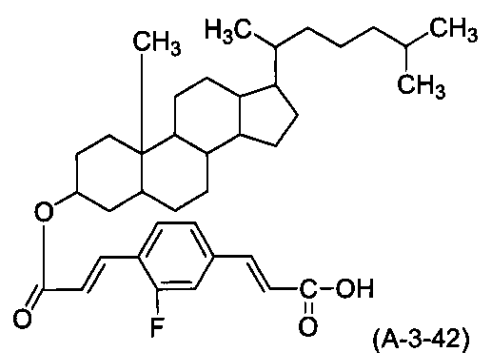
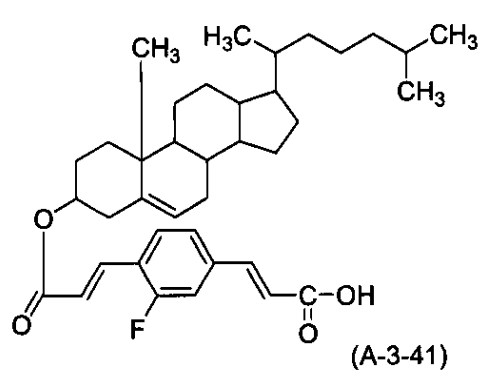
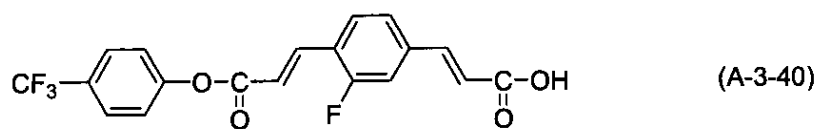
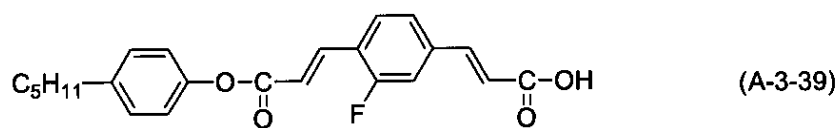
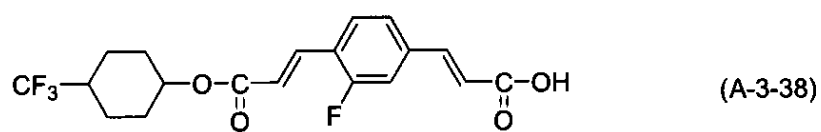
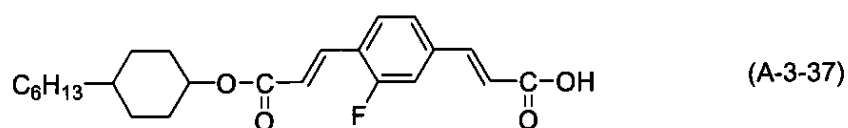
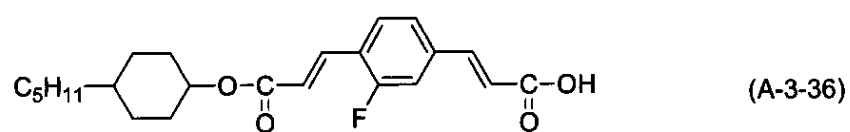
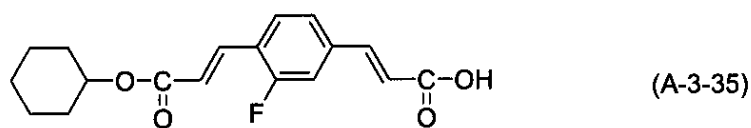
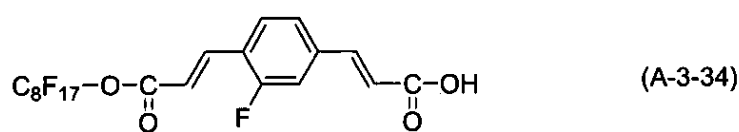
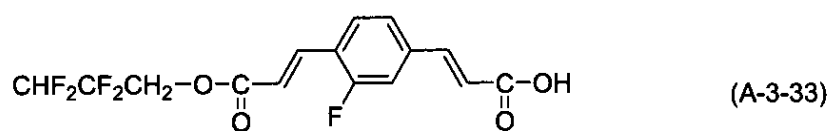


10

20

30

40

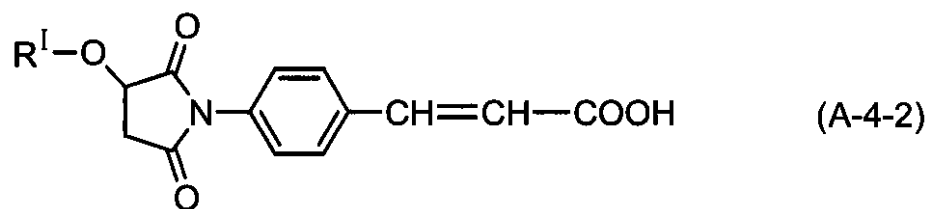
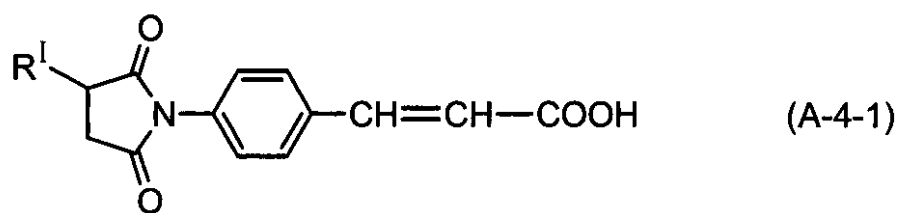


10

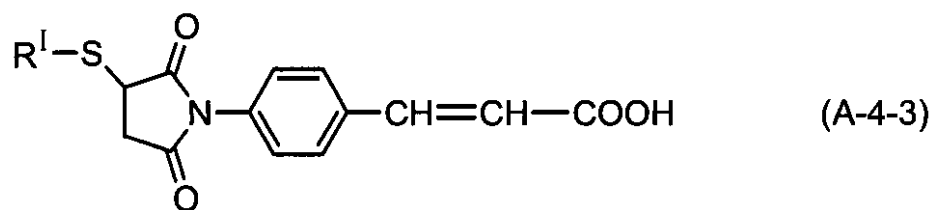
20

30

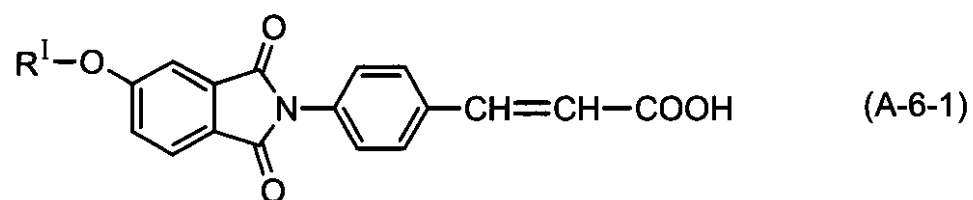
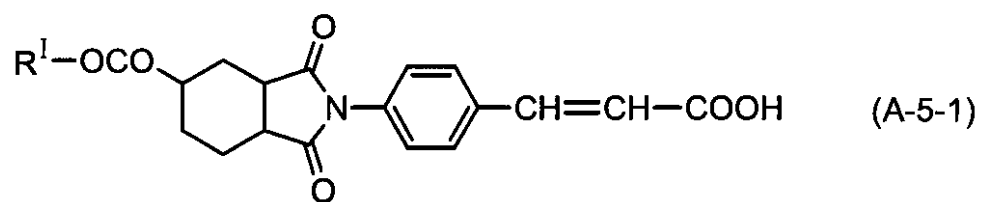
40



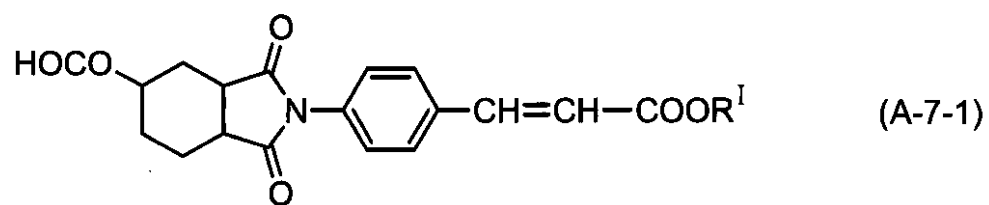
10



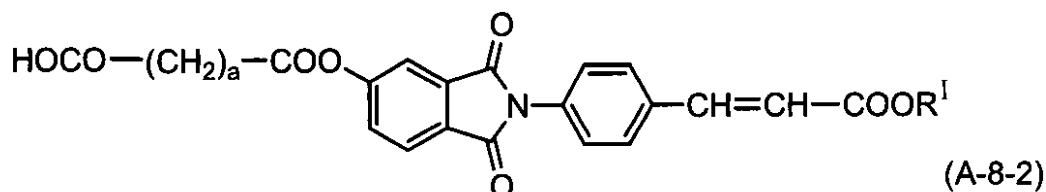
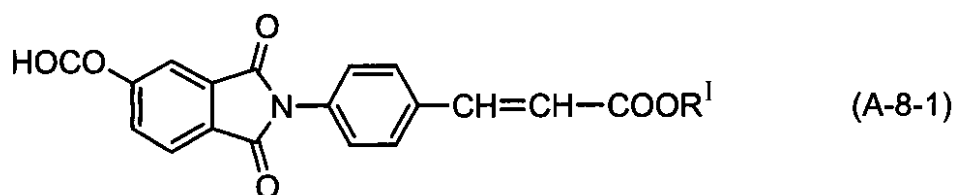
20



30



40



10

(上記式において、 R^I は、それぞれ、上記式(1-1)における R^I と同義であり、 a は、それぞれ、上記式(A-1)における X^3 、(A-2)における X^7 または(A-8)における X^9 の定義中に現れる a と同義である。)

上記式(A-3-1)～(A-3-42)において、ベンゼン環の両側の二重結合は、それぞれトランス体として描かれているが、双方ともシス体の化合物および片方がトランス体でもう片方がシス体である化合物も同様に開示されていると理解されるべきである。

これらのうち、上記式(A-1-1)、(A-1-2)、(A-1-3)、(A-1-4)、(A-1-27)、(A-3-1)～(A-3-7)、(A-3-12)～(A-3-18)、(A-3-26)～(A-3-29)、(A-3-36)～(A-3-39)および(A-4-1)のそれぞれで表される化合物が、生産性ならびに形成される液晶配向膜の液晶配向性およびUV吸収性の点から好ましい。

20

上記の如き化合物A-OHは、有機化学の定法を適宜に組み合わせることにより、合成することができる。

例えば上記式(A-1-1)で表される化合物は、例えばマロン酸と R^I に相当するアルキル基を有するベンズアルデヒドとをピペラジンなどの適当な塩基の存在下で加熱して反応させることにより得ることができる。

上記式(A-1-2)で表される化合物は、例えばヒドロキシ桂皮酸と R^I に相当するアルキル基を有するハロゲン化アルキルとを、炭酸カリウムなどの適当な塩基の存在下で加熱して反応させた後、水酸化ナトリウムなどの適当な塩基を含有するアルカリ水溶液で加水分解することにより得ることができる。

30

上記式(A-1-3)で表される化合物は、例えば R^I に相当するアルキル基を有する安息香酸誘導体を塩化チオニルで酸クロライドとした後、これを炭酸カリウムなどの適当な塩基の存在下でヒドロキシ桂皮酸と0～室温の温度で反応させることにより得ることができる。

上記式(A-1-4)で表される化合物は、例えばヒドロキシ安息香酸メチルと R^I に相当するアルキル基を有するハロゲン化アルキルまたはトシル化アルキルとを、炭酸カリウムなどの適当な塩基存在下で室温～100の温度で反応させた後、水酸化ナトリウムなどの適当な塩基を含有するアルカリ水溶液で加水分解し、さらにこれを塩化チオニルにより酸クロリドとした後、炭酸カリウムなどの適当な塩基の存在下でヒドロキシ桂皮酸と0～室温の温度で反応させることにより得ることができる。

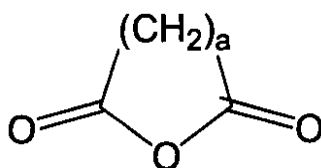
40

上記式(A-1-27)で表される化合物は、例えば R^I に相当するアルキル基を有する4-アルキルシクロヘキシルカルボン酸を塩化チオニルにより酸クロリドとしたものを、炭酸カリウムなどの適当な塩基存在下でヒドロキシ桂皮酸と0～室温の温度で反応させることにより得ることができる。

上記式(A-2-1)で表される化合物は、例えばヨードフェノールと R^I に相当するアルキルを有するアルキルアクリレートとを、パラジウム触媒を用いるカップリング反応(この反応は、一般に「Heck反応」といわれている。)により得ることができる。

50

上記式 (A - 2 - 6) で表される化合物は、上記式 (A - 2 - 1) で表される化合物に、下記式



(上記式中、a は上記式 (A - 2 - 6) におけるのと同じ意味である。)

で表される化合物を付加させることにより得ることができる。

10

上記式 (A - 3 - 1) ~ (A - 3 - 42) で表される化合物は、それぞれ例えば 4 - ブロモ桂皮酸または 4 - ブロモ桂皮酸クロリドと、所望の基を有するアルコール、フェノール、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリールまたはアルキルアミンとを反応させて 4 - ブロモ桂皮酸エステルとした後、これにヘック反応によりアクリル酸を付加することによって、合成することができる。

上記式 (A - 4 - 1) で表される化合物は、例えば所望の基 R^I を有するこはく酸無水物誘導体と 4 - アミノ桂皮酸とを、酢酸中で還流するか、あるいはトルエンまたはキシレン中で硫酸、トリエチルアミンなどの適当な触媒の存在下に還流する方法により合成することができる。

上記式 (A - 4 - 2) で表される化合物は、例えば所望の基 R^I を有するヨウ化アルキルまたは臭化アルキルとリンゴ酸のメチルエステルまたはエチルエステルとを酸化銀などの適当な触媒の存在下で反応させてエーテルとした後、これをアルカリで加水分解し、さらに無水酢酸で脱水閉環して基 $R^I - O -$ を有する酸無水物誘導体としたうえで、これを原料として上記の式 (A - 4 - 1) で表される化合物の合成と同様の方法により合成することができる。

20

上記式 (A - 4 - 3) で表される化合物は、例えばマレイミドに所望の基 R^I を有するアルキルチオールをマイケル付加した後、マレイミドを加水分解し、次いで脱水閉環したうえで、これを原料として上記の式 (A - 4 - 1) で表される化合物の合成と同様の方法により合成することができる。

上記式 (A - 5 - 1) で表される化合物は、例えば無水トリメリット酸の水素添加物を塩化チオニルにより酸塩化物とし、これと所望の基 R^I を有するアルコールとを例えばトリエチルアミンなどの適当な塩基の存在下で反応させてエステルとしたうえで、これを原料として上記の式 (A - 4 - 1) で表される化合物の合成と同様の方法により合成することができる。

30

上記式 (A - 6 - 1) で表される化合物は、例えばヒドロキシフタル酸無水物を脱水閉環した後、これと 4 - アミノ桂皮酸とを、酢酸中で還流するか、あるいはトルエンもしくはキシレン中で硫酸、トリエチルアミンなどの適当な触媒の存在下に還流する方法にイミド化合物を合成した後、これと R^I に相当するアルキル基を有するハロゲン化物とを、炭酸カリウムなどの塩基存在下で反応させることにより得ることができる。

上記式 (A - 7 - 1) で表される化合物は、例えば 4 - ニトロ桂皮酸と、所望の基 R^I を有するアルキルハライドとを、炭酸カリウムなどの適当な塩基の存在下で反応させてエステルとした後、これを塩化すずなどにより還元してニトロ基をアミノ基に変換して中間体を得た後、この中間体を、シクロヘキサントリカルボン酸無水物とともに酢酸中で還流するか、あるいはトルエンまたはキシレン中でトリエチルアミンなどの適当な触媒の存在下に還流する方法により合成することができる。

40

上記式 (A - 8 - 1) で表される化合物は、上記の式 (A - 7 - 1) で表される化合物の合成において、シクロヘキサントリカルボン酸無水物の代わりに無水トリメリット酸を用いるほかは上記の式 (A - 7 - 1) で表される化合物の合成と同様にして合成することができる。

上記式 (A - 8 - 2) で表される化合物は、例えば 4 - ニトロ桂皮酸と所望の基 R^I を

50

有するアルキルハライドとを、炭酸カリウムなどの適当な塩基の存在下に反応させてエステルとした後、これを塩化すなどにより還元してニトロ基をアミノ基として中間体を得た後、この中間体を無水ヒドロキシフタル酸とともに、酢酸中で還流するか、あるいはトルエンまたはキシレン中でトリエチルアミンなどの適当な触媒の存在下に還流し、さらにその生成物に無水こはく酸を付加する方法により合成することができる。

化合物 X - (E p)₄ と化合物 A - OH との反応に際しては、化合物 X - (E p)₄ の 1 モルに対し、化合物 A - OH が好ましくは 1 ~ 3 モル、より好ましくは 1 ~ 2 モル使用される。

化合物 X - (E p)₄ と化合物 A - OH との反応の際に使用することのできる有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒を好ましく使用することができ、その具体例としては、例えば N - メチル - 2 - ピロリドン、γ - ブチロラクトン、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、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を挙げることができるが、液晶配向剤の溶媒として用いる有機溶媒と同じ有機溶媒を使用することが、液晶配向剤調製の便宜の観点から好ましい。液晶配向剤の有機溶媒として混合溶媒を用いる場合には、混合溶媒を構成する有機溶媒のうちの一種を選択して有機溶媒とすることが好ましい。

有機溶媒の使用割合は、固形分濃度（化合物 X - (E p)₄ と化合物 A - OH との合計重量が反応溶液中に占める割合）が 1 重量% 以上となるような割合とすることが好ましく、この値が 5 ~ 50 重量% となるような割合とすることがより好ましい。

化合物 X - (E p)₄ と化合物 A - OH との反応の際に使用することのできる触媒としては、例えば塩基を挙げることができ、具体的にはイミダゾール、テトラブチルアンモニウムブロミドなどを挙げることができる。触媒の使用割合は、化合物 X - (E p)₄ 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 5 重量部以下である。

反応温度は、好ましくは 20 ~ 250 であり、より好ましくは 50 ~ 180 である。反応時間は、好ましくは 0.1 ~ 24 時間であり、より好ましくは 1 ~ 6 時間である。

かくして得られる上記式 (1 - 1) で表される化合物は、単一の化合物として一種のみを用いてもよく、上記式 (1 - 1) における A、D、X および E p の種類ならびに m および n の値の一つ以上が相違する二つ以上の化合物を混合して用いてもよい。

本発明の液晶配向剤における (B) 化合物の使用割合としては、(A) 重合体の 100 重量部に対して 1 ~ 200 重量部であることが好ましく、5 ~ 100 重量部であることがより好ましい。

<その他の成分>

本発明の液晶配向剤は、上記の如き (A) 重合体および (B) 化合物を必須の成分として含有するものであるが、さらに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、例えば感熱性架橋剤、官能性シラン化合物などを挙げることができる。

上記感熱性架橋剤は、形成される液晶配向膜のプレチルト角の安定性および膜強度をより向上するために本発明の液晶配向剤に含有されることができる、かかる感熱性架橋剤としては、例えば一分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物（ただし、(B) 化合物に該当するものを除く。以下、「エポキシ化合物」という。）などを挙げることができ、その具体例として例えば上記式 (X - 1 - 1)、(X - 1 - 2)、(X - 2 - 1) ~ (X - 2 - 6)、(X - 3 - 1)、(X - 3 - 2)、(X - 4 - 1)、(X - 4 - 2)、(X - 5 - 1) および (X - 5 - 2) のそれぞれで表される化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2, 2 - ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、N, N, - ジグリシジル - ベンジルアミン、N, N - ジグリシ

上記官能性シラン化合物は、形成される液晶配向膜と基板との接着性をより向上する目的で本発明の液晶配向剤に含有されることができる、かかる官能性シラン化合物としては、例えば 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、2 - アミノプロピルトリメトキシシラン、2 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N - トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10 - トリメトキシシリル - 1, 4, 7 - トリアザデカン、10 - トリエトキシシリル - 1, 4, 7 - トリアザデカン、9 - トリメトキシシリル - 3, 6 - ジアザノニルアセテート、9 - トリメトキシシリル - 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、9 - トリメトキシシリル - 3, 6 - ジアザノナン酸メチル、9 - トリエトキシシリル - 3, 6 - ジアザノナン酸メチル、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、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、2 - グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2 - グリシドキシエチルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシ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。本発明の液晶配向剤における官能性シラン化合物の使用割合は、(A) 重合体 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。

本発明の液晶配向剤は、上記の如き（Ａ）重合体および（Ｂ）化合物を必須の成分として含有し、さらに任意的に上記その他の成分を含有することができ、好ましくはこれらの成分が溶媒に溶解された状態で調製される。

本発明の液晶配向剤における固形分濃度（液晶配向剤中の溶媒以外の成分の合計重量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適宜に選択されるべきであるが、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、液晶配向膜となる塗膜を形成するが、固形分濃度が1重量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得難くなる場合がある。一方、固形分濃度が10重量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な性能を有する液晶配向膜を得難くなる場合があり、また、液晶配向剤の粘性が大きすぎ、塗布性が不足する場合がある。

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採用する塗布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

50

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。

本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは0～100であり、より好ましくは10～40である。

<液晶配向膜>

次に、本発明の液晶配向膜の形成方法について述べる。

本発明の液晶配向膜の形成方法は、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放射する工程を有するものである。

先ず基板上に本発明の液晶配向剤を塗布し、次いで塗布面を加熱することにより基板上に塗膜を形成する。

TN型、STN型またはVA型液晶表示素子を製造する場合、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二枚を一对として、その各透明性導電膜形成面上に、本発明の液晶配向剤を、好ましくはオフセット印刷法、スピンコート法またはインクジェット印刷法によりそれぞれ塗布し、次いで、各塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。ここに、基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリ（脂環式オレフィン）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（ SnO_2 ）からなるNES A膜（米国PPG社登録商標）、酸化インジウム-酸化スズ（ In_2O_3 - SnO_2 ）からなるITO膜などを用いることができ、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透明導電膜を形成した後フォト・エッチング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所望のパターンを有するマスクを用いる方法などによることができる。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、基板表面のうち塗膜を形成すべき面に、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する前処理を施しておいてもよい。

液晶配向剤塗布後、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30～200であり、より好ましくは40～150であり、特に好ましくは40～100である。プレバーク時間は好ましくは0.25～10分であり、より好ましくは0.5～5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焼成（ポストバーク）工程が実施される。この焼成（ポストバーク）温度は、好ましくは80～300であり、より好ましくは120～250である。ポストバーク時間は好ましくは5～200分であり、より好ましくは10～100分である。本発明の液晶配向剤に含有される（A）重合体が、アミック酸構造を有するものである場合には、上記の加熱によってアミック酸構造の脱水閉環を進行させてよりイミド化された塗膜としてもよい。

形成される塗膜の膜厚は、好ましくは0.001～1 μm であり、より好ましくは0.005～0.5 μm である。

一方、IPS型液晶表示素子を製造する場合、櫛歯型に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導電膜形成面と、導電膜が設けられていない対向基板の一面とに、本発明の液晶配向剤を好ましくはオフセット印刷法、スピンナー法またはインクジェット印刷法によってそれぞれ塗布し、次いで各塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。

このとき使用される基板および透明導電膜の材質、透明導電膜のパターンニング方法、基板の前処理、液晶配向剤を塗布した後の加熱方法ならびに形成される塗膜の好ましい膜厚については上記TN型、STN型またはVA型液晶表示素子を製造する場合と同様である。

上記のようにして形成された塗膜に対し、次いで直線偏光もしくは部分偏光された放射線または無偏光の放射線を照射し、場合によってさらに150～250の温度で好ましくは1～120分間加熱処理を行うことにより、塗膜に液晶配向能を付与して液晶配向膜とする。ここで、放射線としては、例えば150 nm～800 nmの波長の光を含む紫外

10

20

30

40

50

線および可視光線を用いることができるが、 $300\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の波長の光を含む紫外線が好ましい。用いる放射線が直線偏光または部分偏光している場合には、照射は基板面に垂直の方向から行っても、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、また、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、照射の方向は斜め方向である必要がある。斜め方向から照射する場合の照射角度としては、塗膜の法線に対して $20 \sim 70^\circ$ であることが好ましく、さらに好ましくは $30 \sim 60^\circ$ である。

使用する光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザーなどを使用することができる。上記の好ましい波長領域の紫外線は、前記光源を、例えばフィルタ

10

ー、回折格子などと併用する手段などにより得ることができる。
放射線の照射量としては、好ましくは 1 J/m^2 以上 $10,000\text{ J/m}^2$ 未満であり、より好ましくは $100 \sim 3,000\text{ J/m}^2$ である。なお、従来知られている液晶配向剤から形成された塗膜に光配向法により液晶配向能を付与する場合、 $10,000\text{ J/m}^2$ 以上の放射線照射量が必要であった。しかし本発明の液晶配向剤を用いると、光配向法の際の放射線照射量が $3,000\text{ J/m}^2$ 以下、さらに $1,000\text{ J/m}^2$ 以下であっても良好な液晶配向性を付与することができ、液晶表示素子の製造コストの削減に資する。

このようにして形成された液晶配向膜は、これを例えば垂直配向型の液晶表示素子に用いる場合、従来知られている液晶配向膜に比べて液晶の応答速度が速いという利点を有する。

20

< 液晶表示素子 >

次に、本発明の液晶表示素子について説明する。

本発明の液晶表示素子は、本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備するものである。

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）準備し、これらに対向配置した間隙に液晶を配置してなる液晶セルの両側外面に偏光板を配置することにより製造することができる。

液晶セルを製造するには、例えば以下の2つの方法が挙げられる。

第一の方法は、従来から知られている方法である。まず、それぞれの液晶配向膜が対向するように間隙（セルギャップ）を介して2枚の基板を対向配置し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填した後、注入孔を封止することにより、液晶セルを製造することができる。

30

第二の方法は、ODF（One Drop Fill）方式と呼ばれる手法である。液晶配向膜を形成した2枚の基板のうちの一方の基板上の所定の場所に例えば紫外光硬化性のシール材を塗布し、さらに液晶配向膜面上に液晶を滴下した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせ、次いで基板の全面に紫外光を照射してシール剤を硬化することにより、液晶セルを製造することができる。

いずれの方法による場合でも、上記のようにして製造した液晶セルにつき、さらに、用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、液晶注入時の流動配向を除去することが望ましい。

40

そして、液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせることににより、本発明の液晶表示素子を得ることができる。

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。

前記液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを用いることができ、これらのうちネマティック型液晶が好ましい。VA型液晶セルの場合、負の誘電異方性を有するネマティック型液晶が好ましく、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、ピフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶などが用いられる。TN型液晶セルまたはSTN型液晶セルの場合には

50

、正の誘電異方性を有するネマティック型液晶が好ましく、例えばビフェニル系液晶、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が用いられる。これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶；商品名 C - 15、C B - 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、さらに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させながら、ヨウ素を吸収させた「H膜」と称される偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板またはH膜そのものからなる偏光板を挙げることができる。

10

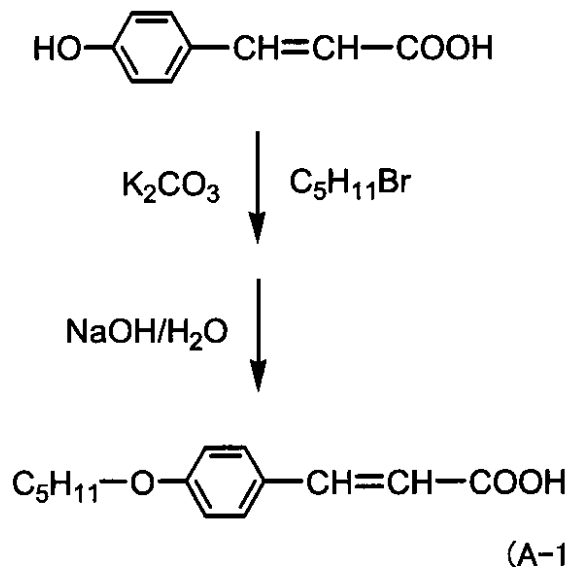
【実施例】

【0004】

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。

合成例 1（化合物（A - 1 - 2 - 1）の合成）

下記スキーム 1



20

30

スキーム 1

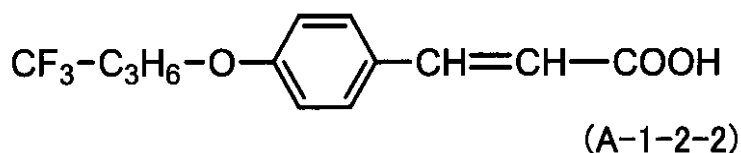
に従って化合物（A - 1 - 2 - 1）を合成した。

1 L のナス型フラスコに、p - ヒドロキシ桂皮酸 82 g、炭酸カリウム 304 g および N - メチル - 2 - ピロリドン 400 mL を仕込み、室温で 1 時間攪拌を行った後、1 - ブロモペンタン 166 g を加えて 100 で 5 時間攪拌した。その後、減圧にて溶剤を留去した。ここに、水酸化ナトリウム 48 g および水 400 mL を加えて 3 時間還流して加水分解反応を行った。反応終了後、反応系を塩酸で中和し、生じた沈殿を回収してエタノールで再結晶することにより、下記式（A - 1 - 2 - 1）で表される化合物の白色結晶を 80 g 得た。

40

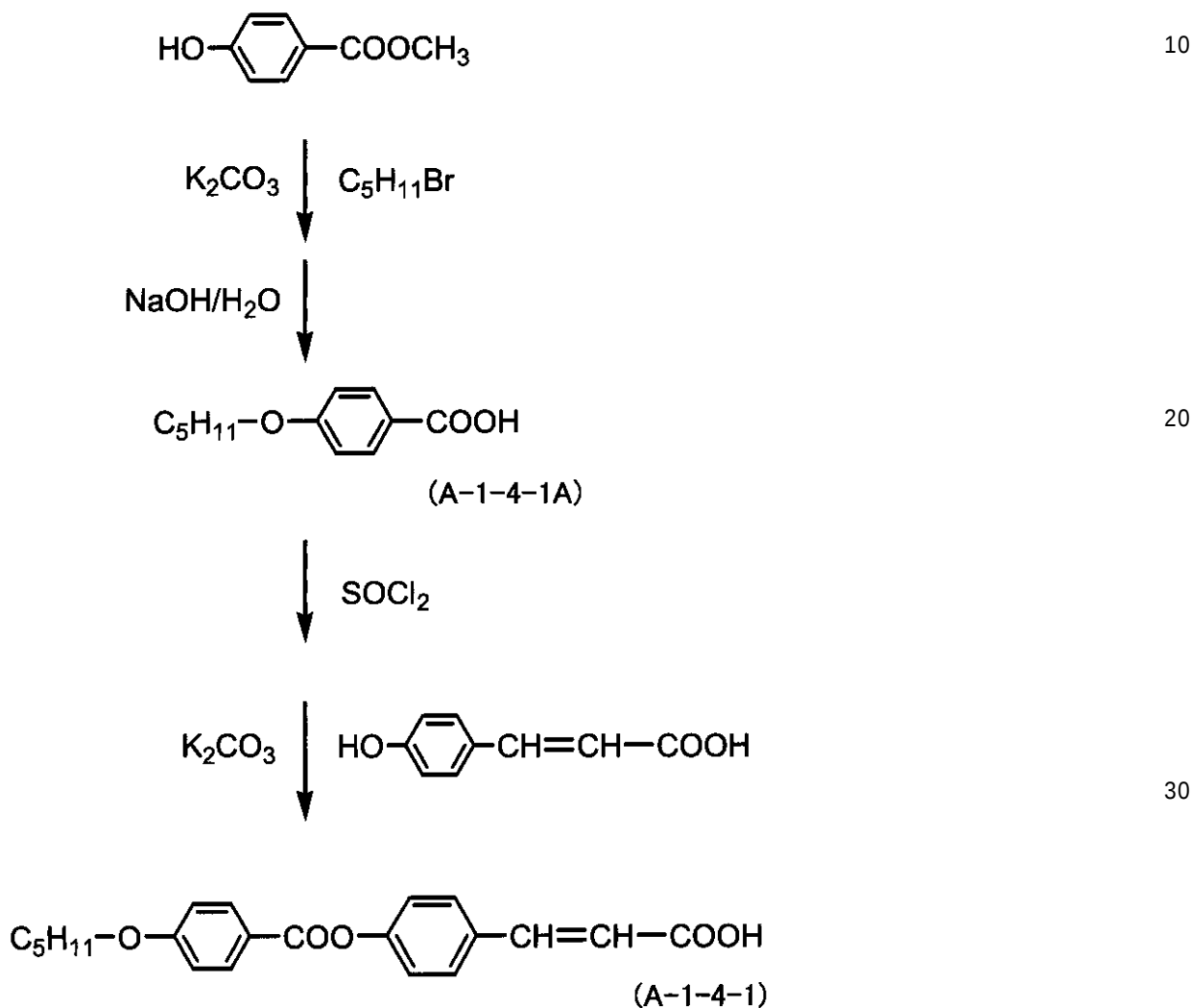
合成例 2（化合物（A - 1 - 2 - 2）の合成）

上記合成例 1 において、1 - ブロモペンタンの代わりに 1 - ヨード - 4, 4, 4 - トリフロロブタンの 262 g を用いたほかは合成例 2 と同様にして実施し、下記式（A - 1 - 2 - 2）



で表される化合物（化合物（A-1-2-2））の白色粉末を85g得た。
 合成例3（化合物（A-1-4-1）の合成）

下記スキーム2



スキーム2

に従って、化合物（A-1-4-1）を合成した。

（化合物（A-1-4-1A）の合成）

1Lのナス型フラスコに、4-ヒドロキシ安息香酸メチル91.3g、炭酸カリウム182.4gおよびN-メチル-2-ピロリドン320mLを仕込み、室温で1時間搅拌を行った後、1-ブロモペンタン99.7gを加え100℃で5時間搅拌下に反応を行った。反応終了後、水で再沈殿を行った。次に、この沈殿に水酸化ナトリウム48gおよび水400mLを加えて3時間還流して加水分解反応を行った。反応終了後、塩酸で中和し、生じた沈殿をエタノールで再結晶することにより化合物（A-1-4-1A）の白色結晶を102g得た。

（化合物（A-1-4-1）の合成）

この化合物（A-1-4-1A）のうちの52gを反応容器中にとり、これに塩化チオニル200mLおよびN,N-ジメチルホルムアミド0.2mLを加えて80℃で1時間

40

50

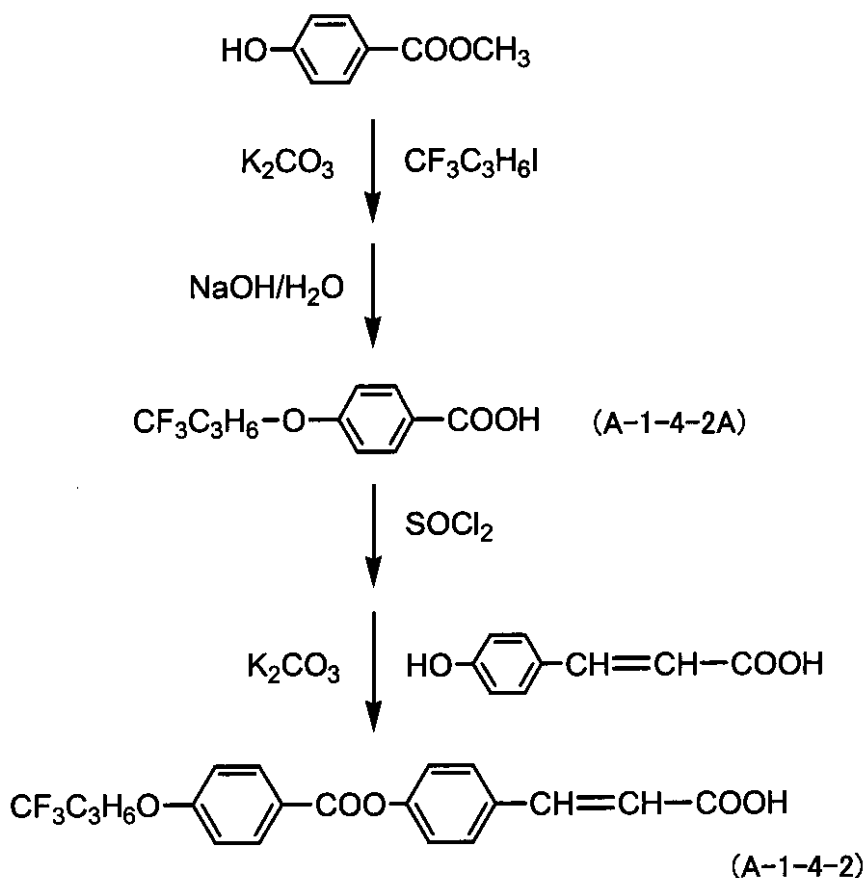
撈拌した。次に、減圧下で塩化チオニルを留去し、塩化メチレンを加えて炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、テトラヒドロフランを加えて溶液とした。

次に、上記とは別の500 mL三口フラスコに、4-ヒドロキシ桂皮酸37 g、炭酸カリウム69 g、テトラブチルアンモニウム2.4 g、テトラヒドロフラン250 mLおよび水500 mLを仕込んだ。この水溶液を氷冷し、化合物(A-1-4-1A)と塩化チオニルとの反応物を含有する上記テトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下し、さらに2時間撈拌を行った。反応終了後、塩酸を加えて中和し、酢酸エチルで抽出した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、エタノールで再結晶することにより、化合物(A-1-4-1)の白色結晶を45 g得た。

10

合成例4(化合物(A-1-4-2)の合成)

下記スキーム3



20

30

スキーム3

に従って、化合物(A-1-4-2)を合成した。

(化合物(A-1-4-2A)の合成)

40

1 Lのナス型フラスコに4-ヒドロキシ安息香酸メチル82 g、炭酸カリウム166 gおよびN,N-ジメチルアセトアミド400 mLを仕込み、室温で1時間撈拌を行った後、1,1,1-トリフルオロ-4-ヨードブタン95 gを加え室温で5時間撈拌下に反応を行った。反応終了後、水で再沈殿を行った。次に、この沈殿に水酸化ナトリウム32 gおよび水400 mLを加えて4時間還流して加水分解反応を行った。反応終了後、塩酸で中和し、生じた沈殿をエタノールで再結晶することにより化合物(A-1-4-2A)の白色結晶を80 g得た。

(化合物(A-1-4-2)の合成)

この化合物(A-1-4-2A)のうちの46.4 gを反応容器中にとり、これに塩化チオニル200 mLおよびN,N-ジメチルホルムアミド0.2 mLを加えて80 で1

50

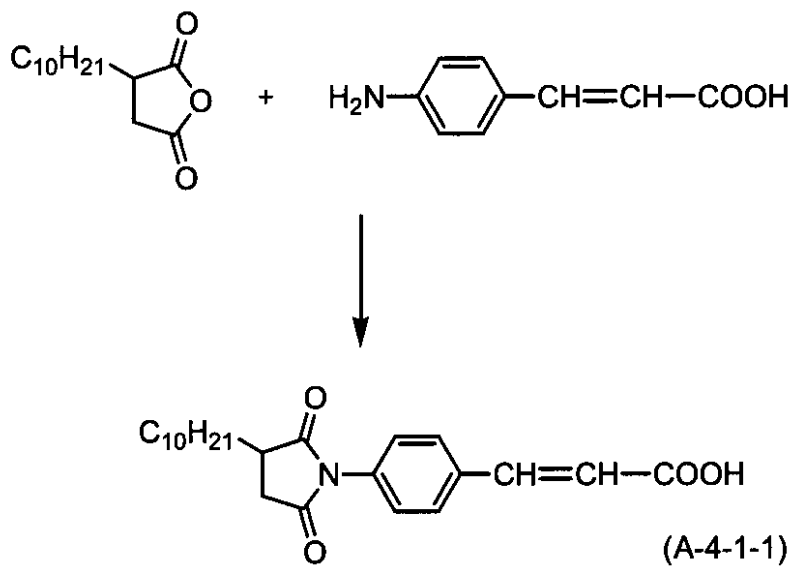
時間攪拌した。次に、減圧下で塩化チオニルを留去し、塩化メチレンを加えて炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、テトラヒドロフランを加えて溶液とした。

次に、上記とは別の 2 L 三口フラスコに 4 - ヒドロキシ桂皮酸 36 g、炭酸カリウム 55 g、テトラブチルアンモニウム 2.4 g、テトラヒドロフラン 200 mL および水 400 mL を仕込んだ。この水溶液を氷冷し、化合物 (A - 1 - 4 - 2 A) と塩化チオニルとの反応物を含む上記テトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下し、さらに 2 時間攪拌を行った。反応終了後、塩酸を加えて中和し、酢酸エチルで抽出した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、エタノールで再結晶することにより、桂皮酸誘導体 (A - 1 - 4 - 2) の白色結晶を 39 g 得た。

10

合成例 5

下記スキーム 4



20

スキーム 4

30

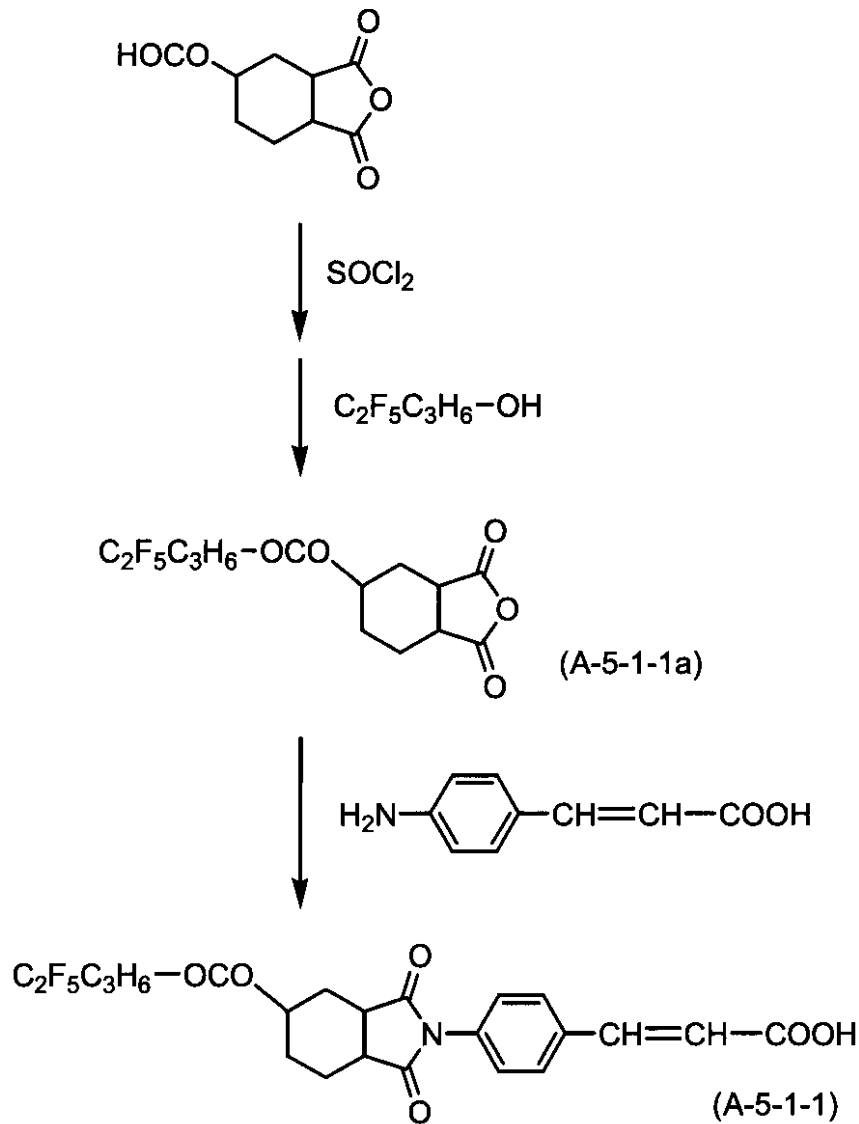
に従って、化合物 (A - 4 - 1 - 1) を合成した。

還流管、窒素導入管およびディーンスターク管を備えた 1 L のナスフラスコに、デシルこはく酸無水物 72 g、4 - アミノ桂皮酸 49 g、トリエチルアミン 70 mL、トルエン 500 mL およびテトラヒドロフラン 200 mL を仕込んで 36 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物を希塩酸および水で順次に洗浄を行った後、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、エタノールおよびテトラヒドロフランの混合溶剤で再結晶を行うことにより、化合物 (A - 4 - 1 - 1) の白色結晶を 72 g 得た。

合成例 6

下記スキーム 5

40



スキーム 5

に従って、化合物 (A - 5 - 1 - 1) を合成した。

(化合物 (A - 5 - 1 - 1 a) の合成)

還流管を備えた 2 L のナスフラスコに、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸無水物 198 g、塩化チオニル 500 mL および N, N - ジメチルホルムアミド 2 mL を仕込み、80 で 1 時間還流下に反応を行った。反応終了後、減圧で塩化チオニルを除去し、残存物に塩化メチレンを加え、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および水で順次に洗浄を行った後、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮、乾固した後、テトラヒドロフラン 500 mL を加えた。

一方、滴下ロート、温度計および窒素導入管を備えた 3 L の三口フラスコに 4, 4 - 5, 5 - ペンタフルオロペンタノール 178 g、ピリジン 160 mL およびテトラヒドロフラン 1.5 L を仕込み、氷浴で冷却した。ここに、上述の 1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸無水物と塩化チオニルとの反応物を含有するテトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下した後、室温でさらに 4 時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、酢酸エチルにより抽出を行なった。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカラムで精製することで化合物 (A - 5 - 1 - 1 a) を 268 g を得た。

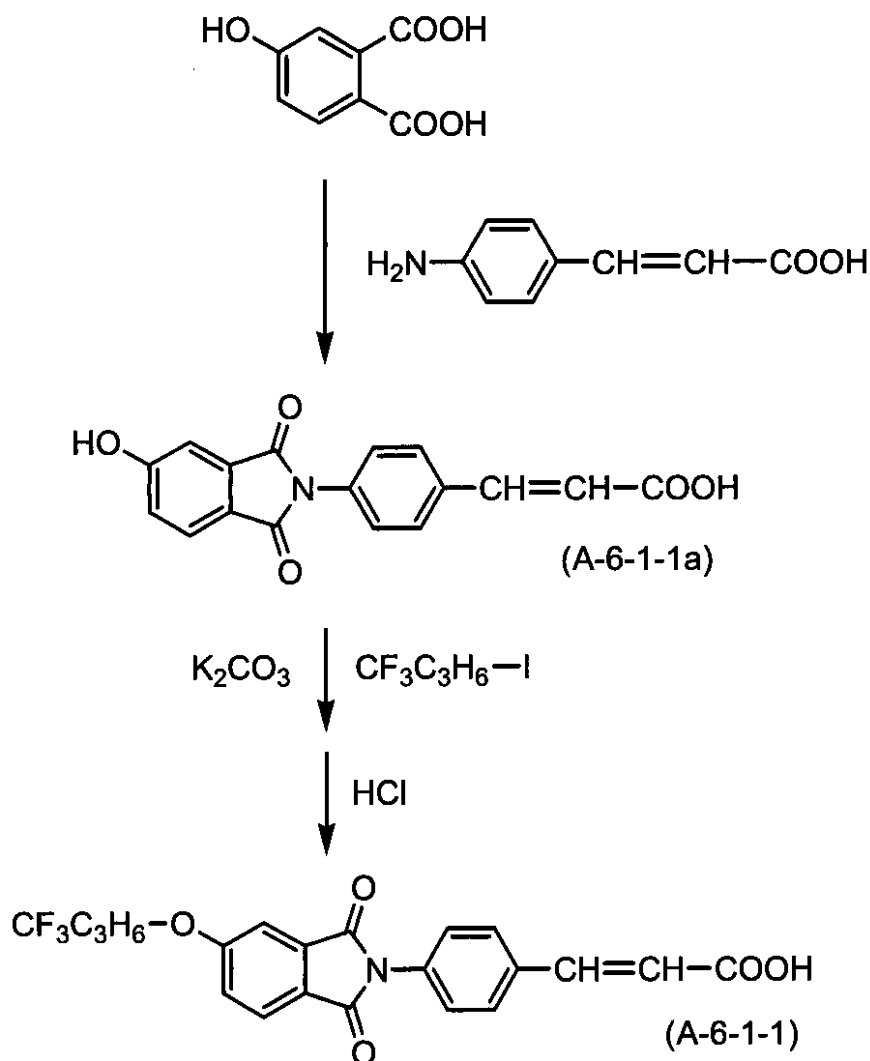
(化合物 (A - 5 - 1 - 1) の合成)

ディーンスターク管を備えた 200 mL のナスフラスコに上記で得た化合物 (A - 5 -

1 - 1 a) 241 g、4 - アミノ桂皮酸 109 g、トリエチルアミン 190 mL、4 - ジメチルアミノピリジン 16 g、トルエン 1 L およびテトラヒドロフラン 2 L を仕込み、24 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物を希塩酸水および水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、メタノールで再結晶することにより、化合物 (A - 5 - 1 - 1) を 78 g 得た。

合成例 7

下記スキーム 6



スキーム 6

に従って、化合物 (A - 6 - 1 - 1) を合成した。

(化合物 (A - 6 - 1 - 1 a) の合成)

還流管、ディーンスターク管および窒素導入管を備えた 2 L の三口フラスコに、5 - ヒドロキシフタル酸 90 g およびジエチルベンゼン 500 mL を仕込んで 1 時間還流を行った。続いて、ここに 4 - アミノ桂皮酸 80 g およびテトラヒドロフラン 500 mL を加えて 12 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物を希塩酸および水で順次に洗浄し、さらに硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した後、酢酸エチルとテトラヒドロフランの混合溶剤で再結晶することにより化合物 (A - 6 - 1 - 1 a) を 95 g 得た。

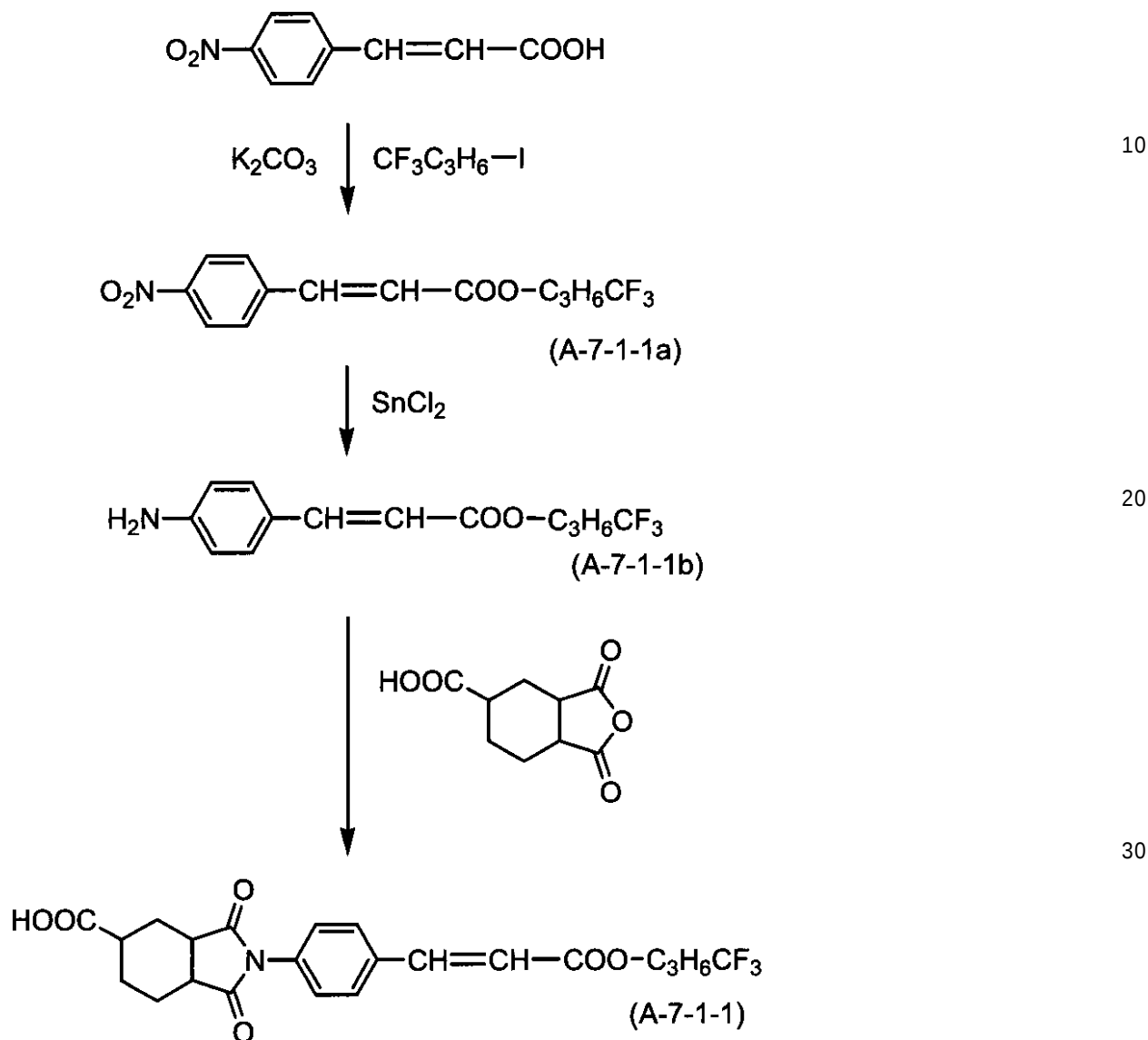
(化合物 (A - 6 - 1 - 1) の合成)

500 mL のナス型フラスコに、上記で得た化合物 (A - 6 - 1 - 1 a) を 75 g、炭酸カリウム 70 g および N - メチル - 2 - ピロリドン 150 mL を仕込み、室温で 1 時間攪拌を行った後、4, 4, 4 トリフルオロ - 1 - ヨードブタン 59 g を加えて室温で 24

時間攪拌した。反応終了後、水を 1 L 加えて沈殿を回収した。この沈殿につき、酢酸エチルおよびヘキサンを溶出媒として用いてシリカカラムで精製した後、溶媒を除去することにより化合物 (A - 6 - 1 - 1) を 50 g 得た。

合成例 8

下記スキーム 7



スキーム 7

に従って、化合物 (A - 7 - 1 - 1) を合成した。

(化合物 (A - 7 - 1 - 1 a) の合成)

温度計および窒素導入管を備えた 300 mL の三口フラスコに、4 - ニトロ桂皮酸 9.7 g、4, 4, 4 - トリフルオロ - 1 - ヨードブタン 12 g、炭酸カリウム 14 g および 1 - メチル - 2 - ピロリドン 150 mL を仕込み、50 で 1 時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを加えて抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し、さらに溶媒を除去することにより、化合物 (A - 7 - 1 - 1 a) を 14 g 得た。

(化合物 (A - 7 - 1 - 1 b) の合成)

温度計および窒素導入管を備えた 300 mL の三口フラスコに、上記で得た化合物 (A - 7 - 1 - 1 a) 14 g、塩化ナトリウム水和物 53 g およびエタノール 150 mL を仕込み、70 で 1 時間攪拌して反応を行った。反応終了後、反応混合物を氷水に注ぎ、2 M の

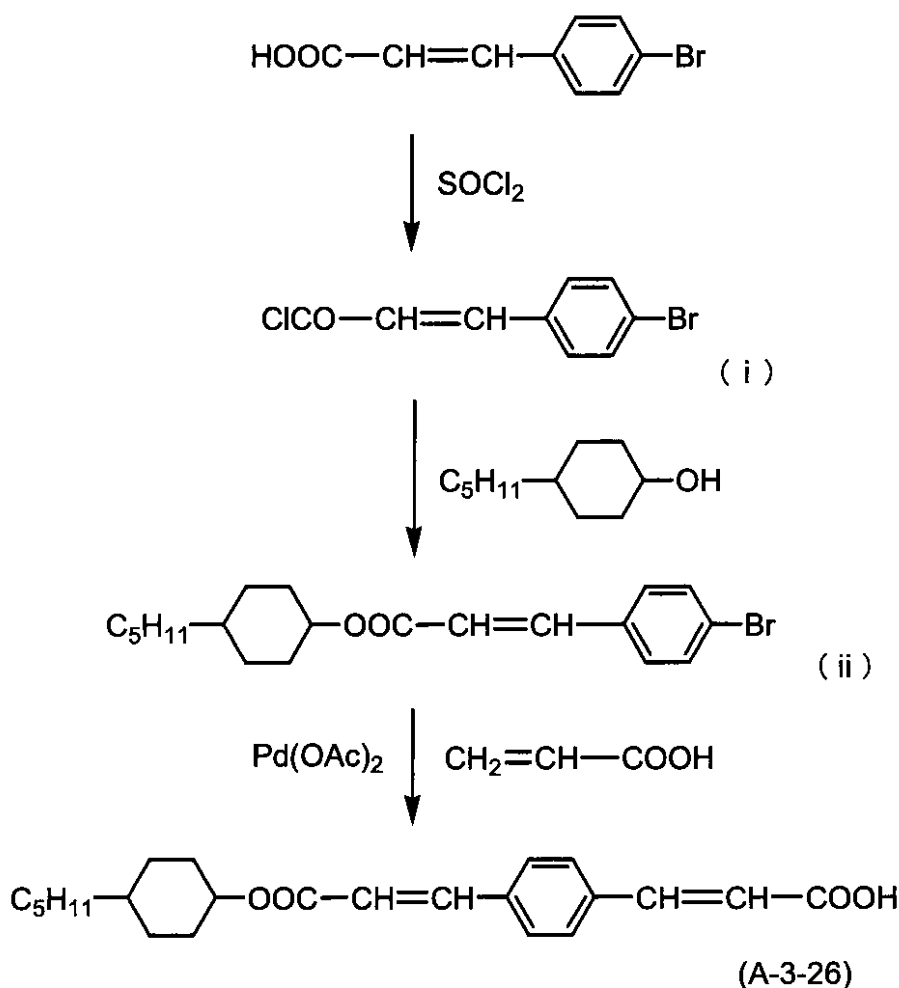
水酸化ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチルを加えた後に沈殿物を除去した。ろ液に酢酸エチルを加えて抽出して有機層を得た。この有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮し、さらに溶媒を除去することにより、化合物 (A - 7 - 1 - 1 b) を 12 g 得た。

(化合物 (A - 7 - 1 - 1) の合成)

還流管および窒素導入管を備えた 200 mL のナスフラスコに、上記で得た化合物 (A - 7 - 1 - 1 b) 12 g、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸無水物 8.7 g および酢酸 100 mL を仕込み、1 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物を酢酸エチルにより抽出して有機層を得た。この有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮して溶媒を除去し、酢酸エチルおよびヘキサンからなる混合溶剤で再結晶を行うことにより、化合物 (A - 7 - 1 - 1) の白色結晶を 11 g 得た。

合成例 9

下記スキーム 8



スキーム 8

に従って、化合物 (A - 3 - 26) を合成した。

(化合物 (i) (4 - プロモケイヒ酸クロリド) の合成)

107 g (0.47 モル) の 4 - プロモケイヒ酸を、83 g の塩化チオニル中で 4 時間還流して、赤色透明溶液を得た。次に、未反応の塩化チオニルを留去した後、残渣をトルエンから再結晶し、n - ヘキサンで洗浄することにより、化合物 (i) の白色結晶 85 g (収率 74 %) を得た。

(化合物 (ii) (4 - プロモケイヒ酸 (4 - アミルシクロヘキシル)) の合成)

25.0 g (0.147 モル) の 4 - アミルシクロヘキサノールを 25 mL のピリジン

に溶解した。この溶液の温度を約 3 に保持しつつ、ここに上記で得た化合物 (i) の 4 3 . 3 g (0 . 1 7 6 モル) を 3 5 0 m L のピリジンに懸濁させた液を滴下し、さらに 3 時間反応を行った。得られた反応混合物 (懸濁液) を、 1 . 3 k g の塩酸酸性氷水に投入し、生じた沈殿を、ろ別し、水洗し、乾燥することにより、化合物 (i i) の粗製物 (クリーム色粉末) の 5 0 g (収率 8 5 %) を得た。

(化合物 (A - 3 - 2 6) の合成)

上記で得た化合物 (i i) の粗製物 5 0 g、0 . 2 8 g (1 . 2 5 ミリモル) の酢酸パラジウムおよび 1 . 5 2 g (5 ミリモル) のトリ (o - トリル) ホスフィンの混合物に、窒素雰囲気下、1 2 5 m L (0 . 9 モル) の乾燥トリエチルアミンを加えて反応を行った。化合物 (i i) の粗製物が完全に溶解した後、1 0 . 8 g (0 . 1 5 モル) のアクリル酸をシリンジで注入し、さらに 9 5 で 2 時間反応を継続した。得られた暗緑色の反応混合物を 1 . 3 k g の塩酸酸性氷水に投入し、生じた沈殿をろ取により回収した。この沈殿を 5 0 0 m L の酢酸エチルに溶解し、1 N の塩酸および 5 重量 % の炭酸水素ナトリウム溶液で順次に洗浄した後、有機層を回収して硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して化合物 (A - 3 - 2 6) の粗製物 (黄色固体) 5 6 g を得た。この粗製物をエタノールから再結晶することにより、化合物 (A - 3 - 2 6) の黄色粉末 3 0 g (収率 5 5 %) を得た。

合成例 1 0 ~ 1 6

上記合成例 9 において、4 - アミルシクロヘキサノールの代わりに、第 1 表に記載の化合物を 0 . 1 4 7 m o l ずつそれぞれ用いたほかは上記実施例 5 と同様に実施することにより、上記式 (A - 3 - 1) ~ (A - 3 - 7) のそれぞれで表される化合物 (ただし、ベンゼン環の両側の二重結合は、いずれもトランス体である。以下、これらの化合物をそれぞれ化合物 (A - 3 - 1) ~ (A - 3 - 7) という。) を合成した。

【表 1】

第 1 表

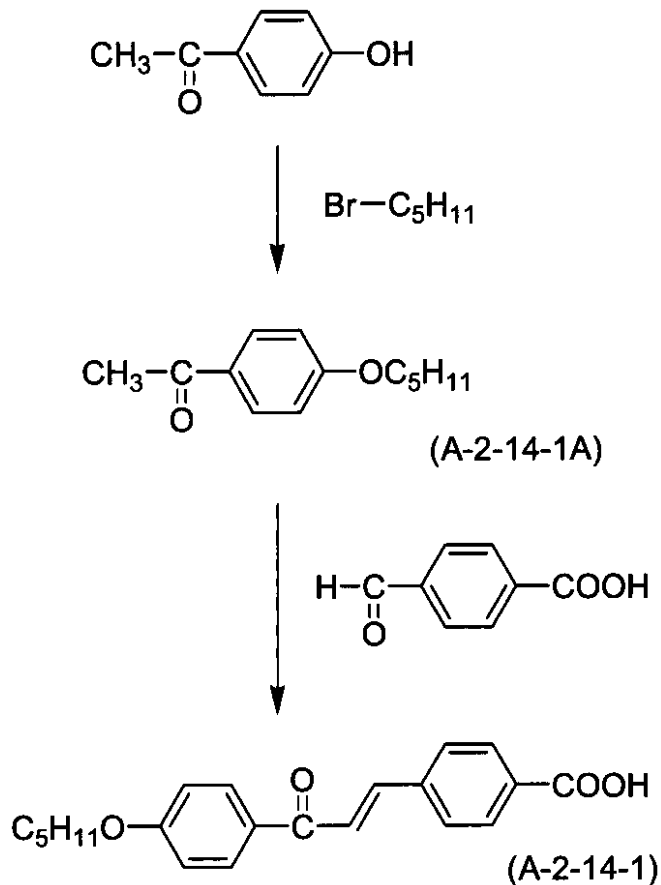
	化合物種類	生成物
合成例 1 0	n - アミルアルコール	化合物 (A - 3 - 1)
合成例 1 1	n - ヘキシルアルコール	化合物 (A - 3 - 2)
合成例 1 2	n - オクチルアルコール	化合物 (A - 3 - 3)
合成例 1 3	n - デシルアルコール	化合物 (A - 3 - 4)
合成例 1 4	n - ラウリルアルコール	化合物 (A - 3 - 5)
合成例 1 5	n - セチルアルコール	化合物 (A - 3 - 6)
合成例 1 6	n - ステアリルアルコール	化合物 (A - 3 - 7)

合成例 1 7 ~ 2 4

上記合成例 9 ~ 1 6 において、4 - ブロモケイヒ酸の代わりに、2 - フルオロ - 4 - ブロモケイヒ酸を 0 . 4 7 m o l ずつそれぞれ用いたほかは上記実施例 5 ~ 1 2 と同様に実施することにより、上記式 (A - 3 - 3 6) および (A - 3 - 1 2) ~ (A - 3 - 1 8) のそれぞれで表される化合物 (ただし、いずれもベンゼン環の両側の二重結合は、それぞれトランス体である。以下、これらの化合物をそれぞれ化合物 (A - 3 - 3 6) または化合物 (A - 3 - 1 2) ~ (A - 3 - 1 8) という。) を合成した。

合成例 2 5

下記スキーム 9



10

20

スキーム 9

に従って、化合物 (A - 2 - 14 - 1) を合成した。

1 L の三口フラスコに、4 - ヒドロキシアセトフェノン 27.2 g、炭酸カリウム 27.6 g、ヨウ化カリウム 1.0 g およびアセトン 500 mL を仕込み、室温で 30 分間攪拌を行った後、1 - ブロモペンタン 30.2 g を加え、窒素雰囲気下で 5 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応溶液を水に投入し、生成物を沈殿させた。生じた沈殿を回収し、アセトンで再結晶することにより、4 - ペンチルオキシアセトフェノン (化合物 (A - 2 - 14 - 1A)) の白色結晶 35 g を得た。

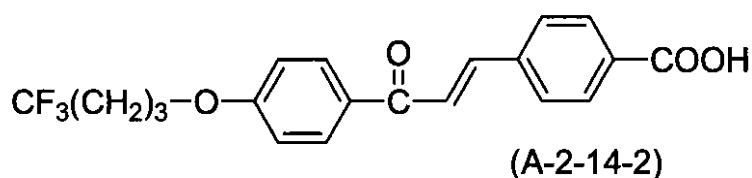
30

500 mL の三口フラスコに、上記で得た 4 - ペンチルオキシアセトフェノンのうちの 20.6 g、4 - ホルミル安息香酸 15.0 g、水酸化ナトリウム 8.0 g およびエタノール 150 mL をとり、6 時間還流下に反応を行った。反応後終了後、室温まで放冷した後、200 mL の水を加え、均一になるまで攪拌して溶液を得た。得られた溶液を 1 L のビーカーにとり、これを攪拌しつつ、pH が 7 以下になるまで濃塩酸を滴下した。生じた沈殿を回収し、エタノールで再結晶することにより、4 - カルボキシ - 4' - ペンチルオキシカルコン (化合物 (A - 2 - 14 - 1)) の白色結晶 25 g を得た。

40

合成例 26

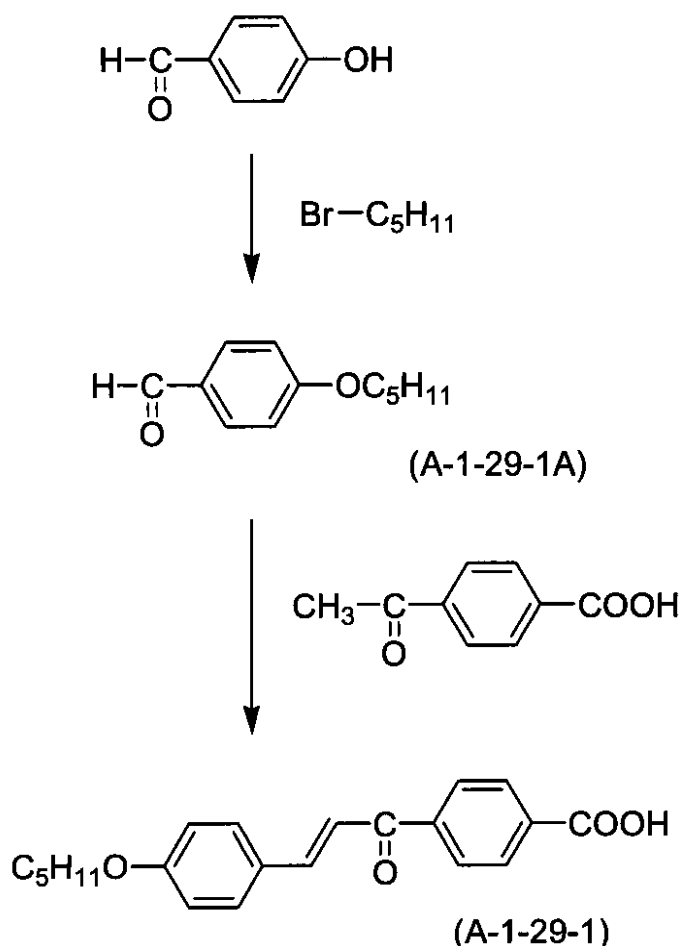
上記合成例 25 おいて、1 - ブロモペンタンの代わりに 1 - ヨード - 4,4,4 - トリフルロブタン 47.6 g を用いたほかは合成例 1 と同様にして実施し、下記式 (A - 2 - 14 - 2)



で表される化合物（化合物（A-2-14-2））の白色粉末 28 g を得た。

合成例 27

下記スキーム 10



スキーム 10

に従って、化合物（A-1-29-1）を合成した。

1 L の三口フラスコに 4 - ヒドロキシベンズアルデヒド 24 . 4 g、炭酸カリウム 27 . 6 g、ヨウ化カリウム 1 . 0 g およびアセトン 500 mL を仕込み、室温で 30 分間攪拌を行った後、1 - ブロモペンタン 30 . 2 g を加え、窒素雰囲気下で 5 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応溶液を水に投入し、生成物を沈殿させた。生じた沈殿を回収し、アセトンで再結晶することにより、4 - ペンチルオキシベンズアルデヒド（化合物（A-1-29-1A））の白色結晶 33 g を得た。

500 mL の三口フラスコに、上記で得た 4 - ペンチルオキシベンズアルデヒドのうちの 19 . 2 g、4 - アセチル安息香酸 16 . 4 g、水酸化ナトリウム 8 . 0 g およびエタノール 150 mL をとり、6 時間還流下に反応を行った。反応終了後、室温まで放冷した後、200 mL の水を加え、これを均一になるまで攪拌して溶液を得た。得られた溶液を 1 L のビーカーにとり、これを攪拌しつつ、pH が 7 以下になるまで濃塩酸を滴下した。生じた沈殿を回収し、エタノールで再結晶することにより、4 - ペンチルオキシ - 4' -

10

20

30

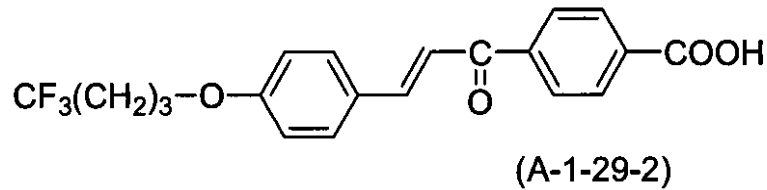
40

50

カルボキシカルコン（化合物（A-1-29-1））の白色結晶 29 g を得た。

合成例 28

上記合成例 27 において、1-ブロモペンタンの代わりに 1-ヨード-4,4,4-トリフロロブタン 47.6 g を用いたほかは合成例 27 と同様にして実施し、下記式（A-1-29-2）



10

で表される化合物（化合物（A-2-29-2））の白色粉末 30 g を得た。

< 上記式（B）で表される化合物の合成 >

実施例 1

温度計、攪拌機および窒素導入管を備えた 500 mL の三口フラスコに、化合物 A-OH として上記合成例 1 で得た化合物（A-1-2-1）23.4 g（0.10 モル）、化合物 X-(Ep)₄ として上記式（X-2-4）で表される化合物 47.1 g（0.10 モル）および N-メチル-2-ピロリドン 188.4 g を仕込み（固形分濃度 27 重量%）、窒素気流下、140 °C において 5 時間反応を行うことにより、化合物（B-1）を含有する溶液を得た。

20

なお、上記溶液について液体クロマトグラフィ（ODS カラム、アセトニトリル：水 = 80：20）を測定することにより、使用した化合物（A-1-2-1）がすべて消費されたことを確認した。

実施例 2 ~ 40

化合物 A-OH および化合物 X-(Ep)₄ として、それぞれ第 2 表に記載の種類および量を使用し、N-メチル-2-ピロリドンの使用量を調製したほかは上記実施例 1 と同様に固形分濃度を各 27 重量%として反応を行い、化合物（B-2）~（B-40）をそれぞれ含有する溶液を得た。

各溶液についてそれぞれ液体クロマトグラフィ（ODS カラム、アセトニトリル：水 = 80：20）を測定することにより、実施例 2 ~ 40 のすべてにおいて使用した化合物 A-OH がすべて消費されたことを確認した。

30

【表 2】

第2表

	A-OH		X-(E p) ₄		化合物 名称
	種類	量 (モル)	種類	量 (モル)	
実施例 1	A-1-2-1	0. 1	X-2-4	0. 1	B-1
実施例 2	A-1-2-1	0. 1	X-4-2	0. 1	B-2
実施例 3	A-1-2-1	0. 1	X-5-2	0. 1	B-3
実施例 4	A-1-2-2	0. 1	X-2-4	0. 1	B-4
実施例 5	A-1-2-2	0. 1	X-4-2	0. 1	B-5
実施例 6	A-1-2-2	0. 1	X-5-2	0. 1	B-6
実施例 7	A-1-4-1	0. 1	X-2-4	0. 1	B-7
実施例 8	A-1-4-1	0. 1	X-4-2	0. 1	B-8
実施例 9	A-1-4-1	0. 1	X-5-2	0. 1	B-9
実施例 10	A-1-4-2	0. 1	X-1-1	0. 1	B-10
実施例 11	A-1-4-2	0. 2	X-1-1	0. 1	B-11
実施例 12	A-1-4-2	0. 1	X-2-1	0. 1	B-12
実施例 13	A-1-4-2	0. 1	X-2-2	0. 1	B-13
実施例 14	A-1-4-2	0. 1	X-2-4	0. 1	B-14
実施例 15	A-1-4-2	0. 1	X-4-2	0. 1	B-15
実施例 16	A-1-4-2	0. 1	X-5-2	0. 1	B-16
実施例 17	A-4-1-1	0. 1	X-2-4	0. 1	B-17
実施例 18	A-5-1-1	0. 1	X-2-4	0. 1	B-18
実施例 19	A-6-1-1	0. 1	X-2-4	0. 1	B-19
実施例 20	A-7-1-1	0. 1	X-2-4	0. 1	B-20

10

20

30

40

第2表 (つづき)

	A-OH		X-(E p) ₄		化合物 名称
	種類	量 (モル)	種類	量 (モル)	
実施例 21	A-3-26	0.1	X-2-4	0.1	B-21
実施例 22	A-3-1	0.1	X-2-4	0.1	B-22
実施例 23	A-3-2	0.1	X-2-4	0.1	B-23
実施例 24	A-3-3	0.1	X-2-4	0.1	B-24
実施例 25	A-3-4	0.1	X-2-4	0.1	B-25
実施例 26	A-3-5	0.1	X-2-4	0.1	B-26
実施例 27	A-3-6	0.1	X-2-4	0.1	B-27
実施例 28	A-3-7	0.1	X-2-4	0.1	B-28
実施例 29	A-3-36	0.1	X-2-4	0.1	B-29
実施例 30	A-3-12	0.1	X-2-4	0.1	B-30
実施例 31	A-3-13	0.1	X-2-4	0.1	B-31
実施例 32	A-3-14	0.1	X-2-4	0.1	B-32
実施例 33	A-3-15	0.1	X-2-4	0.1	B-33
実施例 34	A-3-16	0.1	X-2-4	0.1	B-34
実施例 35	A-3-17	0.1	X-2-4	0.1	B-35
実施例 36	A-3-18	0.1	X-2-4	0.1	B-36
実施例 37	A-2-14-1	0.1	X-2-4	0.1	B-37
実施例 38	A-2-14-2	0.1	X-2-4	0.1	B-38
実施例 39	A-1-29-1	0.1	X-2-4	0.1	B-39
実施例 40	A-1-29-2	0.1	X-2-4	0.1	B-40

上記第2表において、化合物A-OHおよび化合物X-(E p)₄の略称は、それぞれ以下の意味である。

(化合物A-OH)

A-1-2-1: 上記合成例1で得た化合物(A-1-2-1)

A-1-2-2: 上記合成例2で得た化合物(A-1-2-2)

A-1-4-1: 上記合成例3で得た化合物(A-1-4-1)

A-1-4-2: 上記合成例4で得た化合物(A-1-4-2)

A - 7 - 1 - 1 : 上記合成例 5 で得た化合物 (A - 7 - 1 - 1)	
A - 5 - 1 - 1 : 上記合成例 6 で得た化合物 (A - 5 - 1 - 1)	
A - 6 - 1 - 1 : 上記合成例 7 で得た化合物 (A - 6 - 1 - 1)	
A - 7 - 1 - 1 : 上記合成例 8 で得た化合物 (A - 7 - 1 - 1)	
A - 3 - 2 6 : 上記合成例 9 で得た化合物 (A - 3 - 2 6)	
A - 3 - 1 : 上記合成例 1 0 で得た化合物 (A - 3 - 1)	
A - 3 - 2 : 上記合成例 1 1 で得た化合物 (A - 3 - 2)	
A - 3 - 3 : 上記合成例 1 2 で得た化合物 (A - 3 - 3)	
A - 3 - 4 : 上記合成例 1 3 で得た化合物 (A - 3 - 4)	
A - 3 - 5 : 上記合成例 1 4 で得た化合物 (A - 3 - 5)	10
A - 3 - 6 : 上記合成例 1 5 で得た化合物 (A - 3 - 6)	
A - 3 - 7 : 上記合成例 1 6 で得た化合物 (A - 3 - 7)	
A - 3 - 3 6 : 上記合成例 1 7 で得た化合物 (A - 3 - 3 6)	
A - 3 - 1 2 : 上記合成例 1 8 で得た化合物 (A - 3 - 1 2)	
A - 3 - 1 3 : 上記合成例 1 9 で得た化合物 (A - 3 - 1 3)	
A - 3 - 1 4 : 上記合成例 2 0 で得た化合物 (A - 3 - 1 4)	
A - 3 - 1 5 : 上記合成例 2 1 で得た化合物 (A - 3 - 1 5)	
A - 3 - 1 6 : 上記合成例 2 2 で得た化合物 (A - 3 - 1 6)	
A - 3 - 1 7 : 上記合成例 2 3 で得た化合物 (A - 3 - 1 7)	
A - 3 - 1 8 : 上記合成例 2 4 で得た化合物 (A - 3 - 1 8)	20
A - 2 - 1 4 - 1 : 上記合成例 2 5 で得た化合物 (A - 2 - 1 4 - 1)	
A - 2 - 1 4 - 2 : 上記合成例 2 6 で得た化合物 (A - 2 - 1 4 - 2)	
A - 1 - 2 9 - 1 : 上記合成例 2 7 で得た化合物 (A - 1 - 2 9 - 1)	
A - 1 - 2 9 - 2 : 上記合成例 2 8 で得た化合物 (A - 1 - 2 9 - 2)	
(化合物 X - (E p) ₄)	
X - 2 - 4 : 上記式 (X - 2 - 4) で表される化合物	
X - 4 - 2 : 上記式 (X - 4 - 2) で表される化合物	
X - 5 - 2 : 上記式 (X - 5 - 2) で表される化合物	
X - 1 - 1 : 上記式 (X - 1 - 1) で表される化合物	
X - 2 - 1 : 上記式 (X - 2 - 1) で表される化合物	30
X - 2 - 2 : 上記式 (X - 2 - 2) で表される化合物	
< ポリアミック酸の合成 >	
合成例 2 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 1 9 . 6 g (0 . 1 モル) およびジアミンとして 2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノピフェニル 2 1 . 2 g (0 . 1 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 3 6 7 g に溶解し、4 0 で 3 時間反応を行うことにより、ポリアミック酸 (P A - 1) を 1 0 重量 % 含有する溶液 4 0 7 g を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は 1 7 0 m P a ・ s であった。	
合成例 3 0	40
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 . 4 g (0 . 1 モル) およびジアミンとしてシクロヘキサンプス - 1 , 3 - (メチルアミン) 1 4 . 2 3 g (0 . 1 モル) を、N - メチル - 2 - ピロリドン 3 2 9 . 3 g に溶解し、6 0 で 6 時間反応を行うことによりポリアミック酸 (P A - 2) を 1 0 重量 % 含有する溶液 3 6 5 g を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は 1 1 0 m P a ・ s であった。	
< ポリイミドの合成 >	
合成例 3 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 . 4 g (0 . 1 モル) ならびにジアミンとしてパラフェニレンジアミン 9 . 7 3	50

g (0 . 0 9 モル) および上記式 (D - 1 0) で表される化合物で表されるジアミン 5 . 2 3 g (0 . 0 1 モル) を、N - メチル - 2 - ピロリドン 3 3 6 . 2 g に溶解し、6 0 で 4 時間反応を行うことによりポリアミック酸を 1 0 重量 % 含有する溶液を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は 1 2 6 m P a ・ 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 3 4 8 g を追加し、ピリジン 7 . 9 g および無水酢酸 1 0 . 2 g を添加して 1 1 0 で 4 時間脱水閉環を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たな 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。以下同じ。) することにより、イミド化率約 5 4 % のポリイミド (P I - 1) を 1 6 . 1 重量 % 含有する溶液約 2 3 0 g を得た。このポリイミド溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて重合体濃度 1 0 重量 % の溶液として測定した溶液粘度は 7 5 m P a ・ s であった。

10

合成例 3 2

上記合成例 3 0 で得たポリアミック酸 (P A - 2) を含有する溶液を、ポリアミック酸 (P A - 2) に換算して 1 7 . 5 g に相当する量だけとり、これに N - メチル - 2 - ピロリドン 2 3 2 . 5 g、ピリジン 3 . 8 g および無水酢酸 4 . 9 g を添加して 1 1 0 で 4 時間脱水閉環を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たな N - メチル - 2 - ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約 5 0 % のポリイミド (P I - 2) を 1 4 . 8 重量 % 含有する溶液約 8 1 g を得た。このポリイミド溶液を少量分取し、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて重合体濃度 1 0 重量 % の溶液として測定した溶液粘度は 6 9 m P a ・ s であった。

20

実施例 4 1

< 液晶配向剤の調製 >

(A) 重合体として上記合成例 2 5 で得たポリアミック酸 (P A - 1) を含有する溶液をポリアミック酸 (P A - 1) に換算して 1 0 0 重量部に相当する量だけとり、これに (B) 化合物として上記実施例 1 で得られた化合物 (B - 1) を含有する溶液の化合物 (B - 1) に換算して 5 0 重量部に相当する量を加え、さらに N - メチル - 2 - ピロリドンおよびブチルセロソルブを加えて、溶媒組成が N - メチル - 2 - ピロリドン : ブチルセロソルブ = 5 0 : 5 0 (重量比)、固形分濃度が 2 . 5 重量 % の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターでろ過することにより、液晶配向剤 (S - 1) を調製した。

30

実施例 4 2 ~ 8 9

(A) 重合体および (B) 化合物として、それぞれ第 3 表に記載の種類のもを同表に記載の量だけ使用したほかは、上記実施例 4 1 と同様にして液晶配向剤 (S - 2) ~ (S - 4 9) をそれぞれ調製した。

なお (A) 重合体および (B) 化合物は、それぞれ上記合成例または上記実施例で得た溶液として液晶配向剤の調製に供し、第 3 表における量は、各溶液に含まれる (A) 重合体または (B) 化合物の量に換算した値である。

【表 3】

第3表

	(A) 重合体		(B) 化合物		液晶配向剂 名称
	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	
実施例 4 1	PA-1	100	B-1	50	S-1
実施例 4 2	PA-2	100	B-2	50	S-2
実施例 4 3	PA-2	100	B-3	50	S-3
実施例 4 4	PA-1	100	B-4	50	S-4
実施例 4 5	PA-2	100	B-5	50	S-5
実施例 4 6	PA-2	100	B-6	50	S-6
実施例 4 7	PA-1	100	B-7	50	S-7
実施例 4 8	PA-2	100	B-8	50	S-8
実施例 4 9	PA-2	100	B-9	50	S-9
実施例 5 0	PA-1	100	B-10	50	S-10
実施例 5 1	PA-1	100	B-11	50	S-11
実施例 5 2	PA-1	100	B-12	50	S-12
実施例 5 3	PA-1	100	B-13	50	S-13
実施例 5 4	PA-1	100	B-14	50	S-14
実施例 5 5	PA-2	100	B-15	50	S-15
実施例 5 6	PA-2	100	B-16	50	S-16
実施例 5 7	PI-1	100	B-10	50	S-17
実施例 5 8	PI-1	100	B-11	50	S-18
実施例 5 9	PI-1	100	B-12	50	S-19
実施例 6 0	PI-1	100	B-13	50	S-20
実施例 6 1	PI-1	100	B-14	50	S-21
実施例 6 2	PI-1	100	B-14	25	S-22
実施例 6 3	PI-2	100	B-15	50	S-23
実施例 6 4	PI-2	100	B-16	50	S-24

10

20

30

40

第3表 (つづき)

	(A) 重合体		(B) 化合物		液晶配向剤 名称
	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	
実施例 65	PA-1	100	B-17	50	S-25
実施例 66	PA-1	100	B-18	50	S-26
実施例 67	PA-1	100	B-19	50	S-27
実施例 68	PA-1	100	B-20	50	S-28
実施例 69	PA-1	100	B-21	50	S-29
実施例 70	PA-1	100	B-22	50	S-30
実施例 71	PA-1	100	B-23	50	S-31
実施例 72	PA-1	100	B-24	50	S-32
実施例 73	PA-1	100	B-25	50	S-33
実施例 74	PA-1	100	B-26	50	S-34
実施例 75	PA-1	100	B-27	50	S-35
実施例 76	PA-1	100	B-28	50	S-36
実施例 77	PA-1	100	B-29	50	S-37
実施例 78	PA-1	100	B-30	50	S-38
実施例 79	PA-1	100	B-31	50	S-39
実施例 80	PA-1	100	B-32	50	S-40
実施例 81	PA-1	100	B-33	50	S-41
実施例 82	PA-1	100	B-34	50	S-42
実施例 83	PA-1	100	B-35	50	S-43
実施例 84	PA-1	100	B-36	50	S-44
実施例 85	PI-1	100	B-14	100	S-45
実施例 86	PA-1	100	B-37	50	S-46
実施例 87	PA-1	100	B-38	50	S-47
実施例 88	PA-1	100	B-39	50	S-48
実施例 89	PA-1	100	B-40	50	S-49

実施例 90

上記実施例 41 で調製した液晶配向剤 S-1 を用いて、以下のようにして VA 型液晶表示素子を製造し、液晶配向性および電圧保持率の評価を行った。

< VA 型液晶表示素子の製造 >

上記で調製した液晶配向剤 S-1 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スピンナーを用いて塗布し、80 のホットプレートで 1 分間プレバークを行った後、窒素に置換したオープン中で 200 で 1 時間ポストバークを行って膜厚 0.1

10

20

30

40

50

μm の塗膜を形成した。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、 313nm の輝線を含む偏光紫外線を、塗膜の法線から 40° 傾いた方向から $1,000\text{J}/\text{m}^2$ 照射し、液晶配向膜とした。

この操作を繰り返して、透明電極面上に液晶配向膜を有する基板を一对(2枚)得た。

これら一对の基板の各液晶配向膜を形成した面の外周に直径 $5.5\mu\text{m}$ 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、紫外線の光軸の基板面への射影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°C で1時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、液晶注入口より一对の基板間に、ネガ型液晶(メルク社製、MLC-6608)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°C で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、且つ、液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と 45° の角度をなすように貼り合わせるにより、VA型液晶表示素子を製造した。

<液晶配向性の評価>

上記で製造したVA型液晶表示素子につき、直流 5V の電圧をオン・オフ(印加・解除)したときの異常ドメインの有無を光学顕微鏡で観察したところ、上記液晶表示素子には異常ドメインが観察されず、液晶配向性は「良好」であった。

<電圧保持率の評価>

上記で製造したVA型液晶表示素子に対し、 60° において 5V の電圧を $60\mu\text{s}$ の印加時間、 167ms のスパンで印加した後、印加解除から 167ms 後の電圧保持率を測定した。測定装置としては、(株)東陽テクニカ製、VHR-1を使用した。

この電圧保持率が 90% 以上であった場合、電圧保持率は「良好」、それ以外の場合を「不良」として評価したところ、上記液晶表示素子の電圧保持率は「良好」であった。

実施例91~114、116、118~135、138および139

液晶配向剤としてそれぞれ第4表に記載のものを使用し、液晶表示素子の製造の際の偏光紫外線の照射量をそれぞれ第4表に記載の通りとしたほかは、上記実施例90と同様にしてVA型液晶表示素子を製造し、液晶配向性および電圧保持率の評価を行った。評価結果は第4表に示した。

実施例115

上記実施例66で調製した液晶配向剤S-26を用いて、以下のようにしてTN型液晶表示素子を製造し、液晶配向性および電圧保持率の評価を行った。

<TN型液晶表示素子の製造>

上記で調製した液晶配向剤S-26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スピンナーを用いて塗布し、 80°C のホットプレートで1分間プレバークを行った後、窒素に置換したオープン中で 200°C にて1時間加熱することにより、膜厚 $0.1\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜の表面に、Hg-Xeランプおよびグランテラープリズムを用いて、 313nm の輝線を含む偏光紫外線 $1,000\text{J}/\text{m}^2$ を基板法線から 40° 傾いた方向から照射することにより、液晶配向能を付与して液晶配向膜を形成した。

上記と同じ操作を繰り返し、液晶配向膜を透明導電膜面上に有するガラス基板を1対(2枚)作製した。

この1対の基板のそれぞれ液晶配向膜を形成した面の周囲部に、直径 $5.5\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム球を含有する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、偏光紫外線照射方向が直交となるように基板を重ね合わせて圧着し、 150°C で1時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、基板の間に液晶注入口よりポジ型のネマティック型液晶(メルク社製、MLC-6221、カイラル剤入り)を注入して充填した後、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°C で10分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、液晶配向膜の偏光方向と平行となるように貼り合わせるにより、TN型の液晶表示素子を製造した。

< 液晶配向性の評価 >

上記で製造したTN型液晶表示素子につき、直流5Vの電圧をオン・オフ（印加・解除）したときの異常ドメインの有無を光学顕微鏡で観察したところ、上記液晶表示素子には異常ドメインが観察されず、液晶配向性は「良好」であった。

< 電圧保持率の評価 >

上記で製造したTN型液晶表示素子に対し、60 において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。測定装置としては、（株）東陽テクニカ製、VHR-1を使用した。

この電圧保持率が90%以上であった場合、電圧保持率は「良好」、それ以外の場合を「不良」として評価したところ、上記液晶表示素子の電圧保持率は「良好」であった。

10

実施例117、136および137

液晶配向剤としてそれぞれ第4表に記載のものを使用し、液晶表示素子の製造の際の偏光紫外線の照射量をそれぞれ第4表に記載の通りとしたほかは、上記実施例90と同様にしてTN型液晶表示素子を製造し、液晶配向性および電圧保持率の評価を行った。評価結果は第4表に示した。

【表 4】

第4表

	液晶配向剤 名称	偏光放射線 照射量 (J/m ²)	表示 モード	液晶 配向性	電圧 保持率
実施例 90	S-1	1,000	VA	良好	良好
実施例 91	S-2	1,000	VA	良好	良好
実施例 92	S-3	1,000	VA	良好	良好
実施例 93	S-4	1,000	VA	良好	良好
実施例 94	S-5	1,000	VA	良好	良好
実施例 95	S-6	1,000	VA	良好	良好
実施例 96	S-7	1,000	VA	良好	良好
実施例 97	S-8	1,000	VA	良好	良好
実施例 98	S-9	1,000	VA	良好	良好
実施例 99	S-10	1,000	VA	良好	良好
実施例 100	S-11	1,000	VA	良好	良好
実施例 101	S-12	1,000	VA	良好	良好
実施例 102	S-13	1,000	VA	良好	良好
実施例 103	S-14	1,000	VA	良好	良好
実施例 104	S-15	1,000	VA	良好	良好
実施例 105	S-16	1,000	VA	良好	良好
実施例 106	S-17	1,000	VA	良好	良好
実施例 107	S-18	1,000	VA	良好	良好
実施例 108	S-19	1,000	VA	良好	良好
実施例 109	S-20	1,000	VA	良好	良好
実施例 110	S-21	1,000	VA	良好	良好
実施例 111	S-22	1,000	VA	良好	良好
実施例 112	S-23	1,000	VA	良好	良好
実施例 113	S-24	1,000	VA	良好	良好
実施例 114	S-25	1,000	VA	良好	良好

10

20

30

40

第4表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	偏光放射線 照射量 (J/m ²)	表示 モード	液晶 配向性	電圧 保持率
実施例 115	S-26	1,000	TN	良好	良好
実施例 116	S-27	1,000	VA	良好	良好
実施例 117	S-28	1,000	TN	良好	良好
実施例 118	S-29	1,000	VA	良好	良好
実施例 119	S-30	1,000	VA	良好	良好
実施例 120	S-31	1,000	VA	良好	良好
実施例 121	S-32	1,000	VA	良好	良好
実施例 122	S-33	1,000	VA	良好	良好
実施例 123	S-34	1,000	VA	良好	良好
実施例 124	S-35	1,000	VA	良好	良好
実施例 125	S-36	1,000	VA	良好	良好
実施例 126	S-37	1,000	VA	良好	良好
実施例 127	S-38	1,000	VA	良好	良好
実施例 128	S-39	1,000	VA	良好	良好
実施例 129	S-40	1,000	VA	良好	良好
実施例 130	S-41	1,000	VA	良好	良好
実施例 131	S-42	1,000	VA	良好	良好
実施例 132	S-43	1,000	VA	良好	良好
実施例 133	S-44	1,000	VA	良好	良好
実施例 134	S-21	200	VA	良好	良好
実施例 135	S-45	1,000	VA	良好	良好
実施例 136	S-46	3,000	TN	良好	良好
実施例 137	S-47	3,000	TN	良好	良好
実施例 138	S-48	3,000	VA	良好	良好
実施例 139	S-49	3,000	VA	良好	良好

発明の効果

本発明の液晶配向剤は、上記実施例において具体的に明らかにされたように、光配向法に適用可能な液晶配向剤として従来知られているものに比べてより少ない放射線照射量で良好な液晶配向性および高い電圧保持率を示す液晶配向膜を形成することができる。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、表示品位に優れる液晶表示素子を

従来より安価に製造できる。

かかる本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備する本発明の液晶表示素子は、良好な表示品位を有する。したがって、本発明の液晶表示素子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、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、または液晶テレビなどの装置に好適に用いることができる。

フロントページの続き

審査官 鈴木 俊光

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 1 7 1 3 0 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 3 / 1 0 0 5 1 0 (W O , A 1)
特開昭 6 1 - 2 7 5 3 2 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G02F 1/1337

C08G 59/32

C08G 59/40

C08L 63/00

C08L 79/08

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		
公开(公告)号	JP5170468B2	公开(公告)日	2013-03-27
申请号	JP2009525469	申请日	2008-07-31
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
[标]发明人	秋池利之 熊谷勉		
发明人	秋池 利之 熊谷 勉		
IPC分类号	G02F1/1337		
CPC分类号	G02F1/133723 C08G73/10 C08L63/00 G02F1/133788		
FI分类号	G02F1/1337.525		
代理人(译)	大岛正孝 胜俣秀夫 白石泰三		
审查员(译)	铃木俊光		
优先权	2007201881 2007-08-02 JP		
其他公开文献	JPWO2009017252A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明包括 (A) 至少一种选自聚酰胺酸和聚酰亚胺的聚合物，和 (B) 与波长为200-400nm的光进行交联反应或异构化反应的光敏基团和环氧基团。本发明涉及含有具有化合物的化合物的液晶取向剂所述液晶取向剂用于形成液晶取向膜，该液晶取向膜可以通过照射偏振光或非偏振辐射来提供液晶取向能力，而不进行摩擦处理。

