

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6056187号
(P6056187)

(45) 発行日 平成29年1月11日(2017.1.11)

(24) 登録日 平成28年12月16日(2016.12.16)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006.01)
C O 8 G 73/10 (2006.01)G O 2 F 1/1337 5 2 5
C O 8 G 73/10

請求項の数 23 (全 110 頁)

(21) 出願番号 特願2012-107373 (P2012-107373)
(22) 出願日 平成24年5月9日(2012.5.9)
(65) 公開番号 特開2013-235130 (P2013-235130A)
(43) 公開日 平成25年11月21日(2013.11.21)
審査請求日 平成27年2月5日(2015.2.5)

(73) 特許権者 311002067
J N C株式会社
東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(73) 特許権者 596032100
J N C石油化学株式会社
東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(72) 発明者 山内 孝浩
千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C
石油化学株式会社 市原研究所内
(72) 発明者 松田 智幸
千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C
石油化学株式会社 市原研究所内
(72) 発明者 近藤 史尚
千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C
石油化学株式会社 市原研究所内
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光配向用液晶配向膜を形成するための液晶配向剤、液晶配向膜およびこれを用いた液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物のみからなる群から選ばれる少なくとも1つのテトラカルボン酸二無水物成分と、下記式(II)で表されるジアミンを含有するジアミン成分とを反応させることにより得られるポリアミック酸またはその誘導体(A)、および、

1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、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' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、およびエチレンジアミン四酢酸二無水物からなる群から選ばれる少なくとも1つのテトラカルボン酸二無水物成分と、

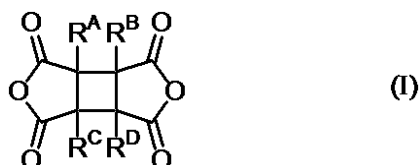
4, 4' - ジアミノジフェニルオクタン、1, 4 - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ビス(4 - アミノフェニル) - N, N' - ジメチルエチレンジアミン、N, N' - ビス(4 - アミノフェニル)ピペラジン、1, 4 - シクロヘキサレンジアミン、および1, 6' - ジアミノヘキサンからなる群から選ばれる少なくとも1つのジアミン成分とを反応させることにより得られるポリアミック酸またはその誘導体(B)を含有する光配向用液晶配向剤；ただし、

ポリアミック酸またはその誘導体(B)の原料であるテトラカルボン酸二無水物成分が1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物であるとき、ジアミン成分には4, 4' - ジアミノジフェニルオクタンは含まれない。

10

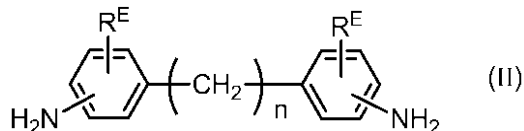
20

【化 1】



式 (I) において、 $R^A \sim R^D$ は独立して水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキルである。

【化 2】



10

式 (II) において、 R^E は独立して水素、ハロゲンまたは 1 価の有機基であり；
 n は 4 ~ 10 の整数である。

【請求項 2】

R^E が独立して水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル、フッ素、塩素、または臭素である式 (II) で表されるジアミンまたはこのジアミンを含むジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体 (A) を含有する、請求項 1 に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項 3】

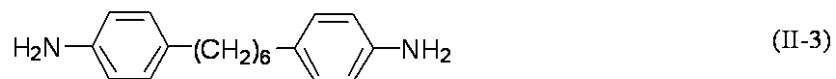
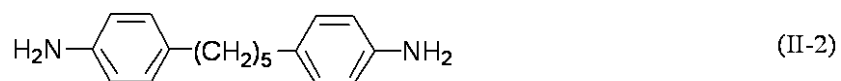
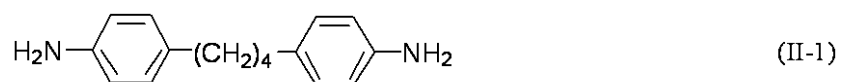
20

分子の両端のフェニルにおいてそれぞれのパラ位にアミノ基を有する式 (II) で表されるジアミンまたはこのジアミンを含むジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体 (A) を含有する、請求項 1 または 2 に記載の光配向用液晶配向剤。

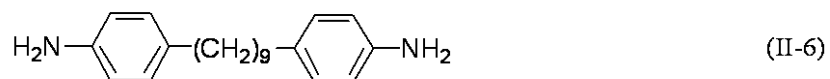
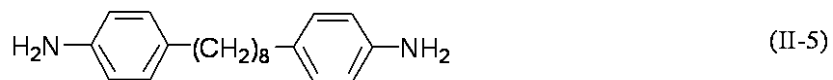
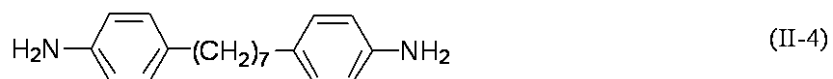
【請求項 4】

下記式 (II-1) ~ (II-7) で表されるジアミンの群から選ばれる少なくとも 1 つまたはこのジアミンを含むジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体 (A) を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

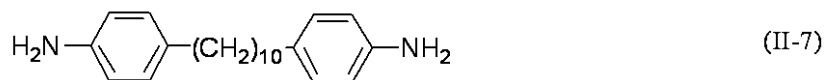
【化 3】



10



20

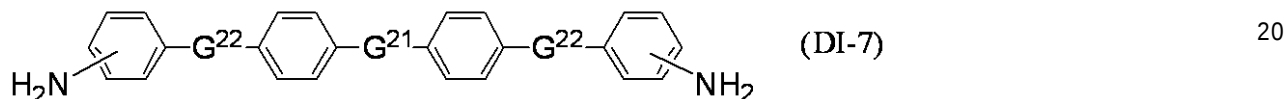
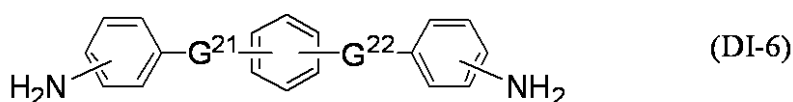
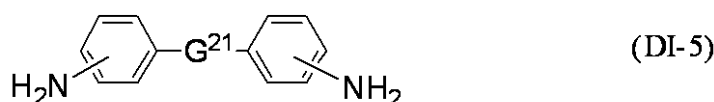
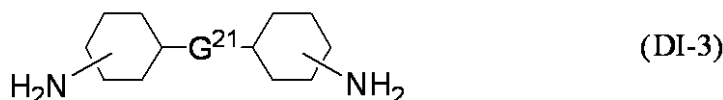


【請求項 5】

下記式 (DI - 1) ~ (DI - 17) で表されるジアミンの群から選ばれる少なくとも 1 つをさらに含むジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体 (A) を含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

30

【化 4】



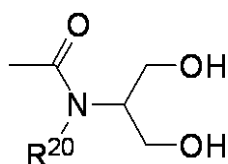
式 (DI-1) において、 m は 1 ~ 12 の整数であり；

式 (DI-3)、(DI-5) ~ (DI-7) において、 G^{21} は独立して単結合、 $-\text{N}$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、または $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{S}-$ であり、 m' は独立して 1 ~ 12 の整数であるが、式 (DI-5) においては、 m' は 1、2、3、11、または 12 であり、 k は 1 ~ 5 の整数であり；

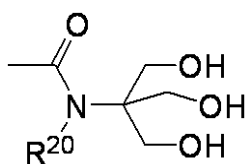
式 (DI-6) および (DI-7) において、 G^{22} は独立して単結合、 $-\text{O}$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{CO}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり；

式 (DI-2) ~ (DI-7) 中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の $-\text{H}$ は、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、またはベンジルで置き換えられていてもよく、加えて式 (DI-4) においてベンゼン環の任意の $-\text{H}$ は、下記式 (DI-4-a) ~ (DI-4-c) で置き換えられていてもよく、

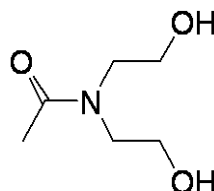
【化 5】



(DI-4-a)



(DI-4-b)

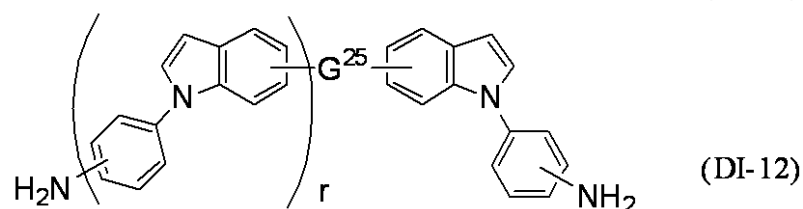
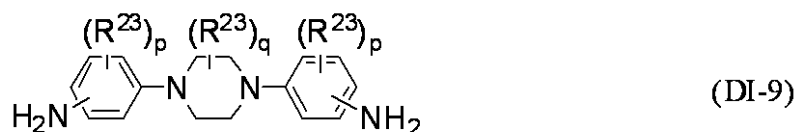
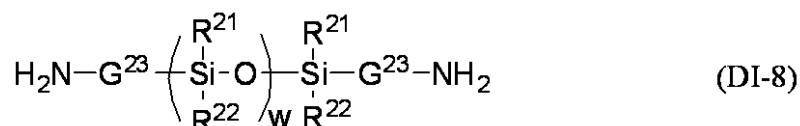


(DI-4-c)

式 (DI-4-a) および (DI-4-b) において、 R^{20} は独立して $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ であり；

式 (DI-2) ~ (DI-7) において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；そして、シクロヘキサン環またはベンゼン環への $-\text{NH}_2$ の結合位置は、 G^{21} または G^{22} の結合位置を除く任意の位置である。

【化 6】



式 (DI-8) において、 R^{21} および R^{22} は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたはフェニルであり；

G^{23} は独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり；

w は 1 ~ 10 の整数であり；

式 (DI-9) において、 R^{23} は独立して炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシまたは -Cl であり；

p は独立して 0 ~ 3 の整数であり；

q は 0 ~ 4 の整数であり；

式 (DI-10) において、 R^{24} は -H、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、フェニル、またはベンジルであり；

式 (DI-11) において、 G^{24} は -CH₂- または -NH- であり；

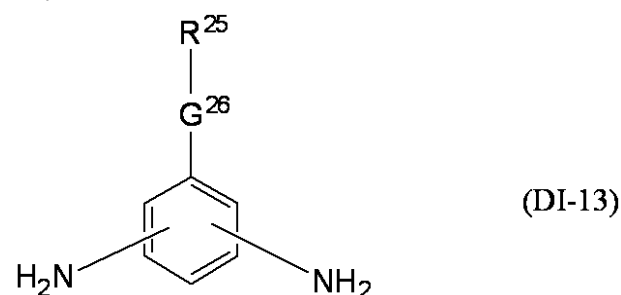
式 (DI-12) において、 G^{25} は単結合、炭素数 2 ~ 6 のアルキレンまたは 1,4-フェニレンであり；

r は 0 または 1 であり；

式 (DI-12) において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；そして、

式 (DI-9)、(DI-11) および (DI-12) において、ベンゼン環に結合する -NH₂ の結合位置は任意の位置であり；

【化 7】



10

20

30

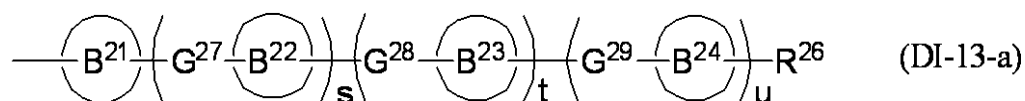
40

50

式 (DI-13) において、 G^{26} は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、または $-(CH_2)_{m'}$ であり、 m' は 1 ~ 12 の整数であり；

R^{25} は炭素数 3 ~ 20 のアルキル、フェニル、シクロヘキシル、ステロイド骨格を有する基、または下記の式 (DI-13-a) で表される基であり、このアルキルにおいて、任意の $-H$ は $-F$ で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられていてもよく、このフェニルの $-H$ は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、炭素数 3 ~ 20 のアルキル、または炭素数 3 ~ 20 のアルコキシで置き換えられていてもよく、このシクロヘキシルの $-H$ は炭素数 3 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシで置き換えられていてもよく、ベンゼン環に結合する $-NH_2$ の結合位置はその環において任意の位置であることを示し；

【化 8】



式 (DI-13-a) において、 G^{27} 、 G^{28} および G^{29} は結合基を表し、これらは独立して単結合、または炭素数 1 ~ 12 のアルキレンであり、このアルキレン中の 1 以上の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH=CH-$ で置き換えられていてもよく；

環 B^{21} 、環 B^{22} 、環 B^{23} 、および環 B^{24} は独立して 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、ナフタレン - 1, 4 - ジイル、ナフタレン - 1, 5 - ジイル、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、またはアントラセン - 9, 10 - ジイルであり；

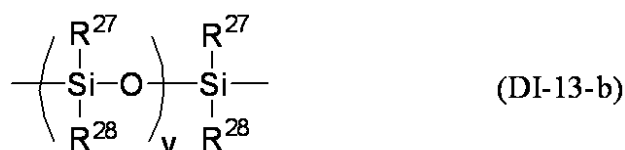
環 B^{21} 、環 B^{22} 、環 B^{23} 、および環 B^{24} において、任意の $-H$ は $-F$ または $-CH_3$ で置き換えられてもよく；

s 、 t および u は独立して 0 ~ 2 の整数であり、これらの合計は 1 ~ 5 であり；

s 、 t または u が 2 であるとき、各々の括弧内の 2 つの結合基は同じであっても異なってもよく、2 つの環は同じであっても異なってもよく；

R^{26} は $-F$ 、 $-OH$ 、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、炭素数 1 ~ 30 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ、 $-CN$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、または $-OCF_3$ であり、この炭素数 1 ~ 30 のアルキルの任意の $-CH_2-$ は下記式 (DI-13-b) で表される 2 価の基で置き換えられていてもよく；

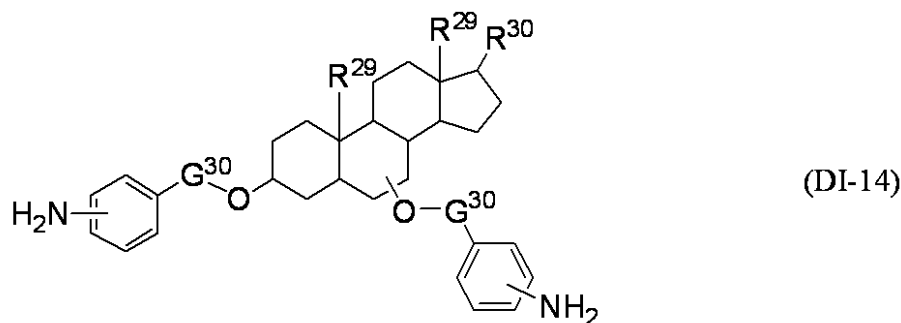
【化 9】



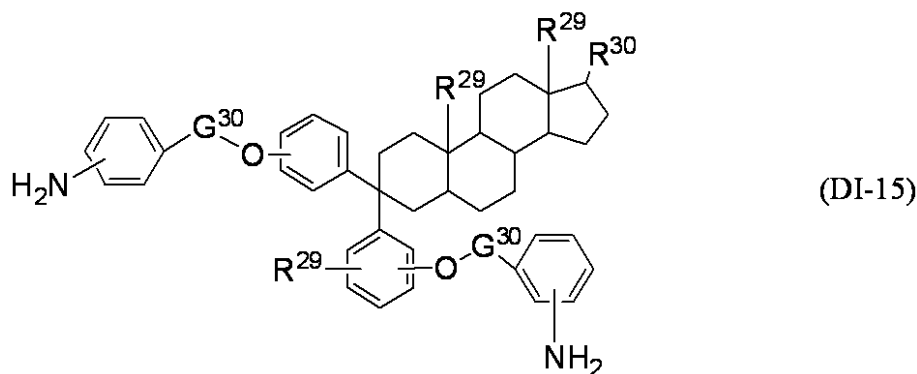
式 (DI-13-b) において、 R^{27} および R^{28} は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルであり；

v は 1 ~ 6 の整数であり；

【化 10】



10



20

式 (DI-14) および式 (DI-15) において、 G^{30} は独立して単結合、 $-CO-$ または $-CH_2-$ であり；

R^{29} は独立して $-H$ または $-CH_3$ であり；

R^{30} は $-H$ 、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 2 ~ 20 のアルケニルであり；

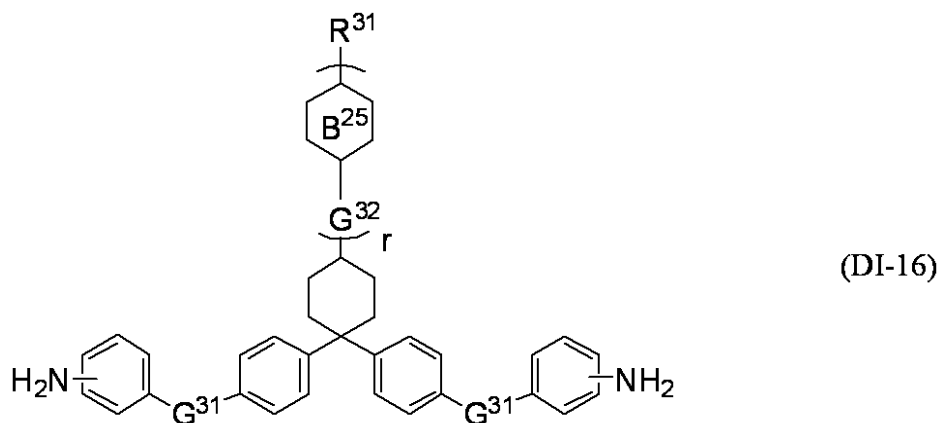
式 (DI-15) におけるベンゼン環の 1 つの $-H$ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (DI-14) および式 (DI-15) において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

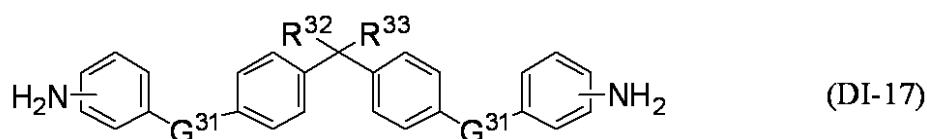
ベンゼン環に結合する $-NH_2$ はその環における結合位置が任意であることを示し；

【化 11】

30



40



式 (DI-16) および式 (DI-17) において、 G^{31} は独立して $-O-$ または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；

G^{32} は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり；

R^{31} は $-H$ または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルの任意の $-CH_2-$

50

は、-O-で置き換えられてもよく；

R^{3 2}は炭素数6～22のアルキルであり；

R^{3 3}は-Hまたは炭素数1～22のアルキルであり；

環B^{2 5}は1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンであり；

rは0または1であり；そして、

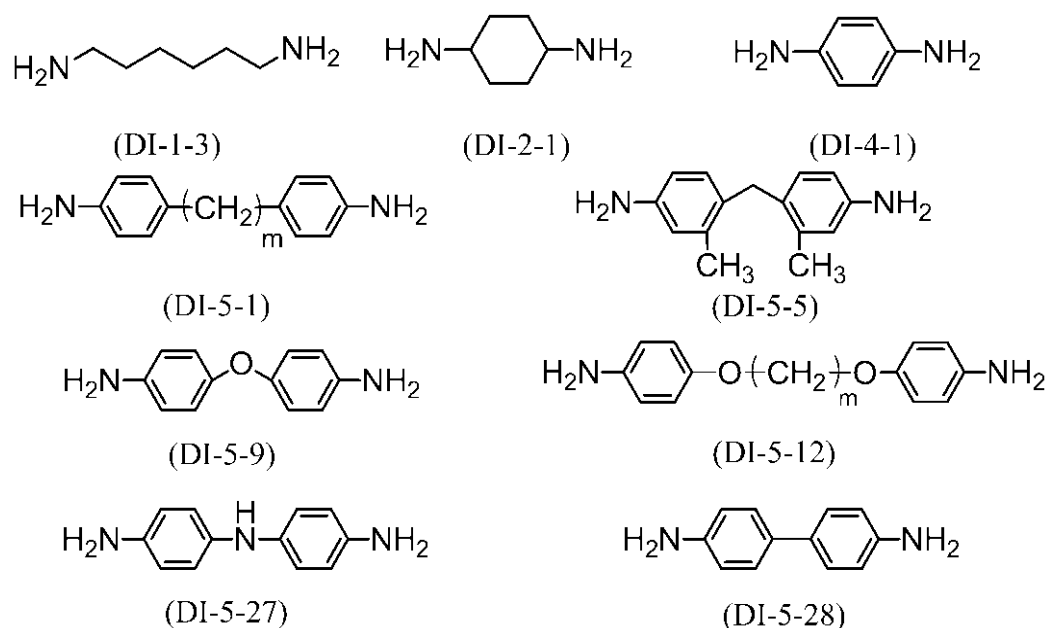
ベンゼン環に結合する-NH₂はその環における結合位置が任意であることを示す。

【請求項6】

下記式(DI-1-3)、(DI-2-1)、(DI-4-1)、(DI-5-1)、(DI-5-5)、(DI-5-9)、(DI-5-12)、(DI-5-27)～(DI-5-30)、(DI-7-3)、(DI-8-1)、および(DI-9-1)で表されるジアミンの群から選ばれる少なくとも1つをさらに含むジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体(A)を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤。

10

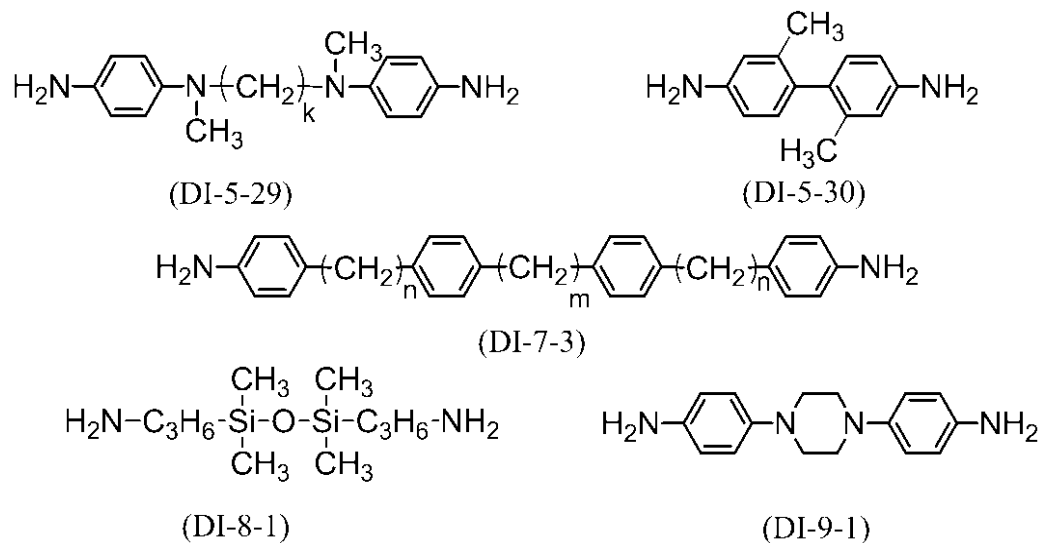
【化12】



20

30

【化13】



40

式(DI-5-1)において、mは1、2、3、11、または12であり；

式(DI-5-12)および(DI-7-3)において、mは1～6の整数であり；

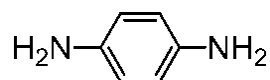
50

式 (DI - 5 - 29) において、k は 1 ~ 5 の整数であり：そして、
式 (DI - 7 - 3) において、n は 1 または 2 である。

【請求項 7】

下記式 (DI - 4 - 1) のジアミンをさらに含むジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体 (A) を含有する、請求項 1 ~ 5 に記載の光配向用液晶配向剤。

【化 1 4】



(DI-4-1)

10

【請求項 8】

アルケニル置換ナジイミド化合物、エポキシ化合物、およびシランカップリング剤から選ばれる少なくとも 1 つをさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項 9】

アルケニル置換ナジイミド化合物が、ビス [4 - (アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル] メタン、N , N ' - m - キシリレン - ビス (アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) 、および N , N ' - ヘキサメチレン - ビス (アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 8 に記載の光配向用液晶配向剤。

20

【請求項 10】

アルケニル置換ナジイミド化合物が、ビス [4 - (アリルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル] メタンである、請求項 8 に記載の液晶配向剤。

【請求項 11】

アルケニル置換ナジイミド化合物が、前記ポリアミック酸またはその誘導体の総量 100 重量部に対して 0 . 01 ~ 50 重量部含まれている、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

30

【請求項 12】

エポキシ化合物が、N , N , N ' , N ' - テトラグリシジル - m - キシリレンジアミン、1 , 3 - ビス (N , N - ジグリシジルアミノメチル) シクロヘキサン、N , N , N ' , N ' - テトラグリシジル - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、2 - [4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) フェニル] - 2 - [4 - [1 , 1 - ビス [4 - ([2 , 3 - エポキシプロポキシ] フェニル)] エチル] フェニル] プロパン、3 , 4 - エポキシシクロヘキセルメチル - 3 ' , 4 ' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、N - フェニルマレイミド - グリシジルメタクリレート共重合体、および 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランからなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 8 に記載の光配向用液晶配向剤。

40

【請求項 13】

エポキシ化合物が、N , N , N ' , N ' - テトラグリシジル - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタンまたは 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランである、請求項 8 に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項 14】

エポキシ化合物が前記ポリアミック酸又はその誘導体の総量 100 重量部に対して 1 ~ 40 重量部含まれている、請求項 8、12 または 13 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項 15】

シランカップリング剤が、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N -

50

(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、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニルトリメトキシシラン、メタアミノフェニルトリエトキシシラン、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、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メチルジメトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロピルアミン、および N , N ' - ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 8 に記載の光配向用液晶配向剤。

10

【請求項 1 6】

シランカップリング剤が、3 - アミノプロピルトリエトキシシランである、請求項 8 に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項 1 7】

シランカップリング剤が前記ポリアミック酸又はその誘導体の総量 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 1 0 重量部含まれている、請求項 8、1 5 または 1 6 に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗付した基板を加熱乾燥する工程と、膜に偏光紫外線を照射する工程とを経る光配向用液晶配向膜の製造方法。

20

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗付した基板を加熱乾燥する工程と、乾燥した膜に偏光紫外線を照射する工程と、次いでその膜を加熱焼成する工程を経る光配向用液晶配向膜の製造方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗付した基板を加熱乾燥する工程と、乾燥した膜を加熱焼成する工程と、次いでその膜に偏光紫外線を照射する工程とを経る光配向用液晶配向膜の製造方法。

30

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗付した基板を加熱乾燥する工程と、膜に偏光紫外線を照射する工程とを経る液晶表示素子の製造方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗付した基板を加熱乾燥する工程と、乾燥した膜に偏光紫外線を照射する工程と、次いでその膜を加熱焼成する工程を経る液晶表示素子の製造方法。

【請求項 2 3】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗付した基板を加熱乾燥する工程と、乾燥した膜を加熱焼成する工程と、次いでその膜に偏光紫外線を照射する工程とを経る液晶表示素子の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、光配向法を用いる光配向用液晶配向剤、およびそれを用いた光配向膜、液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

パソコンのモニター、液晶テレビ、ビデオカメラのビューファインダー、投写型ディスプレイ

50

レイ等の様々な表示装置、さらには、光プリンターヘッド、光フーリエ変換素子、ライトバルブ等のオプトエレクトロニクス関連素子等、今日製品化されて一般に流通している液晶表示素子は、ネマティック液晶を用いた表示素子が主流である。ネマティック液晶表示素子の表示方式は、TN (Twisted Nematic) モード、STN (Super Twisted Nematic) モードがよく知られている。近年、これらのモードの問題点の1つである視野角の狭さを改善するために、光学補償フィルムを用いたTN型液晶表示素子、垂直配向と突起構造物の技術を併用したMVA (Multi-domain Vertical Alignment) モード、あるいは横電界方式のIPS (In-Plane Switching) モード等が提案され、実用化されている。

【0003】

これらの液晶表示素子に均一な表示特性を持たせるためには、液晶の分子配列を均一に制御することが必要である。具体的には、基板上の液晶分子を一方向に均一に配向させること、液晶分子に基板面から一定の傾斜角(プレチルト角)を持たせること等である。このような役割を担うのが液晶配向膜である。液晶配向膜は、液晶表示素子の表示品位に係わる重要な要素の1つであり、表示素子の高品質化に伴って液晶配向膜の役割が年々重要になってきている。

【0004】

液晶配向膜は液晶配向剤を用いて形成される。現在主として用いられている液晶配向剤とは、ポリアミック酸もしくは可溶性のポリイミドを有機溶剤に溶解させた溶液(ワニス)である。この溶液を基板に塗布した後、加熱等の手段により成膜してポリイミド系液晶配向膜を形成する。この膜に液晶分子を配向させる性質を与える(配向処理)方法として、現在工業的に用いられているのがラビング法である。ラビング法は、ナイロン、レイヨン、ポリエステル等の繊維を植毛した布を用いて液晶配向膜の表面を一方向に擦る処理であり、これによって液晶分子の様な配向を得ることが可能になる。しかし、ラビング法は工程中に発生する配向膜の削れや繊維ごみ等の付着による表示欠陥や、静電気の発生によってTFT (Thin-Film-Transistor) 素子が破壊されて起こる表示不良等の問題を抱えている。

【0005】

この問題を解決するために、形成された膜に光を照射して配向処理を施す光配向法が提案され、今日までに光分解法、光異性化法、光二量化法、光架橋法等多くの配向機構が紹介されている(例えば、非特許文献1および特許文献1~5を参照。)。光配向法はラビング法に比べて配向の均一性が高く、また非接触の配向法であるため膜に傷が付かず、発塵や静電気等の液晶表示素子の表示不良を発生させる原因を低減できる等の利点がある。

【0006】

光配向方式による液晶配向膜(以降、「光配向膜」と略記することがある。)に用いる材料の検討も数多くなされているが、テトラカルボン酸二無水物、特にシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を原料に用いたポリイミドを用いた光配向膜が、液晶分子を均一かつ安定に配向させることができると報告されている(例えば、特許文献1を参照。)。これは基板上に形成した膜に紫外線等を照射して、ポリイミドに化学変化を起こさせることによって液晶を一定方向に配向させる機能を与える方法である。しかしながら、このような方式による光配向膜はラビング法による配向膜に比べて、不純物イオンの量が増加して電圧保持率が低下する等、電気特性が劣るという問題があった。これを解決するためにポリイミドを構成する分子構造に様々な検討が加えられている(例えば、特許文献2および3を参照。)

【0007】

一方、光配向法はラビング法に比べてアンカリングエネルギーが小さく、液晶分子の配向性が劣るため、液晶表示素子の応答速度の低下や焼き付きを引き起こすという問題が指摘されている。このような欠点を克服するために、我々は例えば特許文献4に記載された方法により、ポリアミック酸からなる液晶配向剤を基板に塗布した後、光照射し、その後焼成する方法を見出した。この方法によって大きなアンカリングエネルギーを有する光配向膜を得た。しかしながら、アゾ基を有するジアミンを原料として製造したポリアミック酸

10

20

30

40

50

を用いた光配向膜は光の透過率が低く、液晶表示素子の輝度が低下するという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平9-297313公報

【特許文献2】特開2004-206091公報

【特許文献3】国際公開2005/83504号パンフレット

【特許文献4】特開2005-275364公報

【特許文献5】特開2006-171304公報

10

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】液晶、第3巻、第4号、262ページ、1999年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、電圧保持率が高く、イオン量が小さく、残留電荷が少ない等の、液晶配向膜に共通して求められる電気特性を保持しつつ、光照射による化学変化の感度が良好で、液晶分子の配向性に優れ、光透過率が高い光配向膜を形成するための液晶配向剤を提供することである。本発明の課題はさらに、この液晶配向剤を用いた光配向膜を提供することであり、この光配向膜を用いた液晶表示素子を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物またはシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物の混合物と、分子中に炭素数4以上のアルキル鎖を有する特定の芳香族ジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体を含む液晶配向剤によって形成された光配向膜が、光照射による化学変化の感度が良好で、液晶分子の配向性に優れ、しかも光透過率が高いことを見出し、本発明を完成させた。

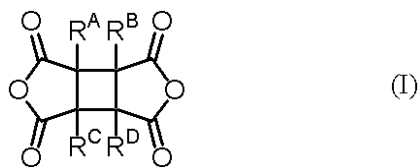
【0012】

30

本発明は以下の構成からなる。

〔1〕 下記式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物を含有するテトラカルボン酸二無水物成分と、下記式(II)で表されるジアミンを含有するジアミン成分とを、反応させることにより得られるポリアミック酸またはその誘導体を含む光配向用液晶配向剤。

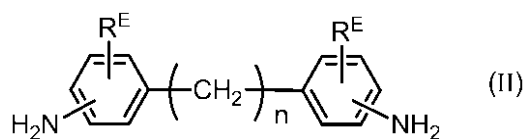
【化1】



40

式(I)において、 $R^A \sim R^D$ は独立して水素または炭素数1～4のアルキルである。

【化2】



式(II)において、 R^E は独立して水素、ハロゲンまたは1価の有機基であり； n は4～10の整数である。

【0013】

50

〔 2 〕 R^E が独立して水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル、フッ素、塩素、または臭素である式 (I I) で表されるジアミンまたはこのジアミンを含むジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体を含有する、前記〔 1 〕項に記載の光配向用液晶配向剤。

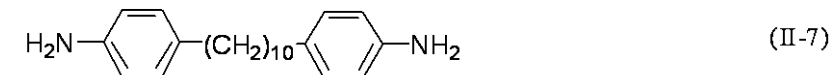
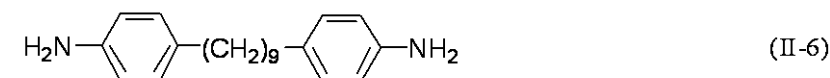
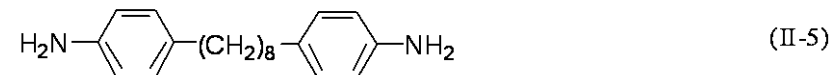
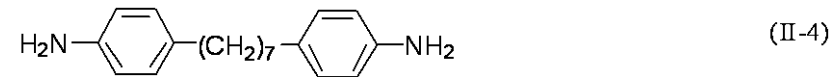
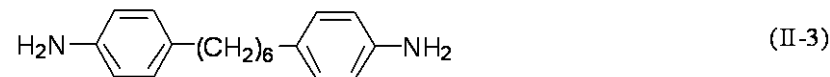
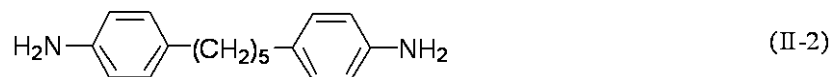
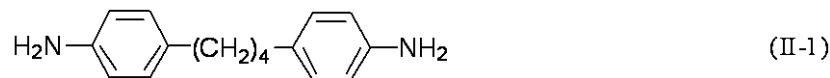
【 0 0 1 4 】

〔 3 〕 分子の両端のフェニルにおいてそれぞれのパラ位にアミノ基を有する式 (I I) で表されるジアミンまたはこのジアミンを含むジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体を含有する、前記〔 1 〕項または〔 2 〕項に記載の光配向用液晶配向剤。

【 0 0 1 5 】

〔 4 〕 下記式 (I I - 1) ~ (I I - 7) で表されるジアミンの群から選ばれる少なくとも 1 つまたはこのジアミンを含むジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体を含有する、前記〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【 化 3 】



【 0 0 1 6 】

〔 5 〕 下記式 (D I - 1) ~ (D I - 1 7) で表されるジアミンの群から選ばれる少なくとも 1 つをさらに含むジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体を含有する、前記〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

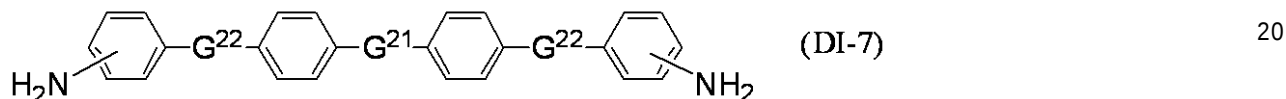
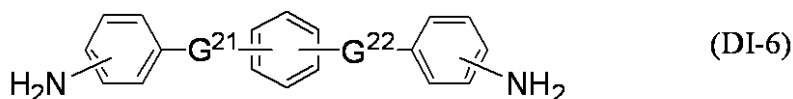
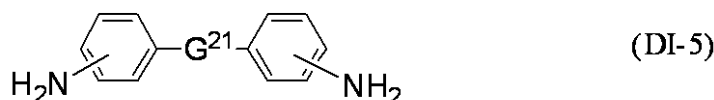
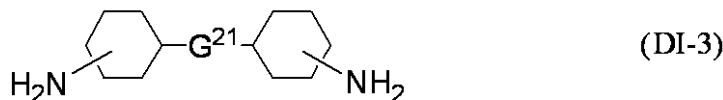
10

20

30

40

【化 4】



式 (DI-1)、 m は 1 ~ 12 の整数であり；

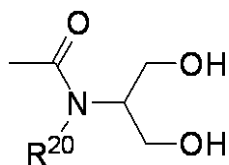
式 (DI-3)、(DI-5) ~ (DI-7) において、

G^{21} は独立して単結合、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、または $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ であり、 m' は独立して 1 ~ 12 の整数であるが、式 (DI-5) においては、 m' は 1、2、3、11、または 12 であり、 k は 1 ~ 5 の整数であり；

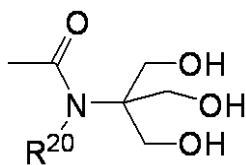
式 (DI-6) および (DI-7) において、 G^{22} は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり；

式 (DI-2) ~ (DI-7) 中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の $-\text{H}$ は、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、またはベンジルで置き換えられていてもよく、加えて式 (DI-4) においてベンゼン環の任意の $-\text{H}$ は、下記式 (DI-4-a) ~ (DI-4-c) で置き換えられていてもよく、

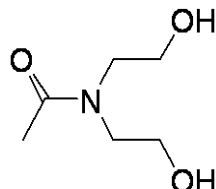
【化 5】



(DI-4-a)



(DI-4-b)



(DI-4-c)

式 (DI-4-a) ~ (DI-4-c) において、 R^{20} は独立して $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ であり；

式 (DI-2) ~ (DI-7) において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；そして、シクロヘキサン環またはベンゼン環への $-\text{NH}_2$ の結合位置は、 G^{21} または G^{22} の結

10

20

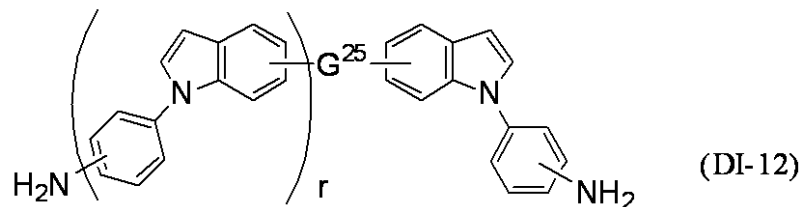
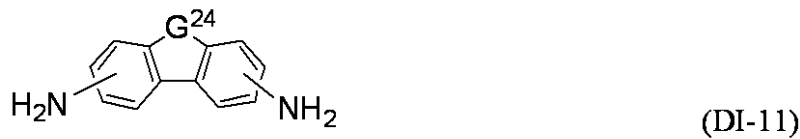
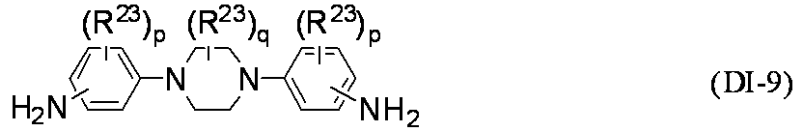
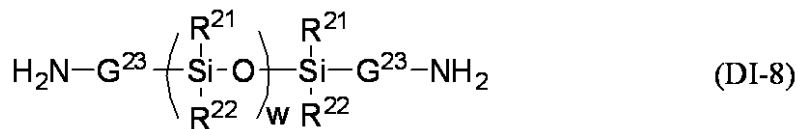
30

40

50

合位置を除く任意の位置である。

【化 6】



式 (DI-8) において、 R^{21} および R^{22} は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたはフェニルであり；

G^{23} は独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり；

w は 1 ~ 10 の整数であり；

式 (DI-9) において、 R^{23} は独立して炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシまたは -Cl であり；

p は独立して 0 ~ 3 の整数であり；

q は 0 ~ 4 の整数であり；

式 (DI-10) において、 R^{24} は -H、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、フェニル、またはベンジルであり；

式 (DI-11) において、 G^{24} は -CH₂- または -NH- であり；

式 (DI-12) において、 G^{25} は単結合、炭素数 2 ~ 6 のアルキレンまたは 1,4-フェニレンであり；

r は 0 または 1 であり；

式 (DI-12) において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；そして、

式 (DI-9)、(DI-11) および (DI-12) において、ベンゼン環に結合する -NH₂ の結合位置は任意の位置であり；

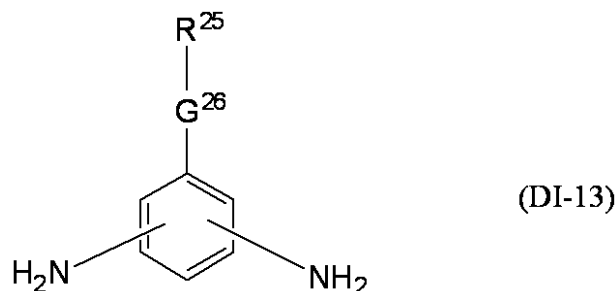
10

20

30

40

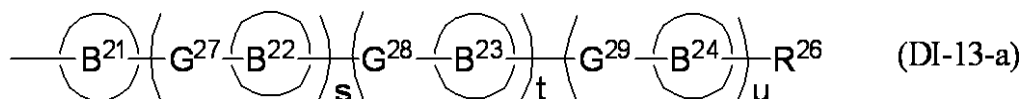
【化 7】



式 (DI-13) において、 G^{26} は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、または $-(CH_2)_m-$ であり、 m は 1 ~ 12 の整数であり；

R^{25} は炭素数 3 ~ 20 のアルキル、フェニル、シクロヘキシル、ステロイド骨格を有する基、または下記の式 (DI-13-a) で表される基であり、このアルキルにおいて、任意の $-H$ は $-F$ で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられていてもよく、このフェニルの $-H$ は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、炭素数 3 ~ 20 のアルキル、または炭素数 3 ~ 20 のアルコキシで置き換えられていてもよく、このシクロヘキシルの $-H$ は炭素数 3 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシで置き換えられていてもよく、ベンゼン環に結合する $-NH_2$ の結合位置はその環において任意の位置であることを示し；

【化 8】



式 (DI-13-a) において、 G^{27} 、 G^{28} および G^{29} は結合基を表し、これらは独立して単結合、または炭素数 1 ~ 12 のアルキレンであり、このアルキレン中の 1 以上の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH=CH-$ で置き換えられていてもよく；

環 B^{21} 、環 B^{22} 、環 B^{23} 、および環 B^{24} は独立して 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、ナフタレン - 1, 4 - ジイル、ナフタレン - 1, 5 - ジイル、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、またはアントラセン - 9, 10 - ジイルであり；

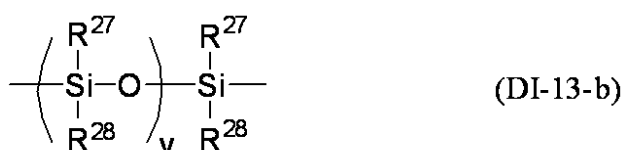
環 B^{21} 、環 B^{22} 、環 B^{23} 、および環 B^{24} において、任意の $-H$ は $-F$ または $-CH_3$ で置き換えられてもよく；

s 、 t および u は独立して 0 ~ 2 の整数であり、これらの合計は 1 ~ 5 であり；

s 、 t または u が 2 であるとき、各々の括弧内の 2 つの結合基は同じであっても異なってもよく、2 つの環は同じであっても異なってもよく；

R^{26} は $-F$ 、 $-OH$ 、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、炭素数 1 ~ 30 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ、 $-CN$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、または $-OCF_3$ であり、この炭素数 1 ~ 30 のアルキルの任意の $-CH_2-$ は下記式 (DI-13-b) で表される 2 価の基で置き換えられていてもよく；

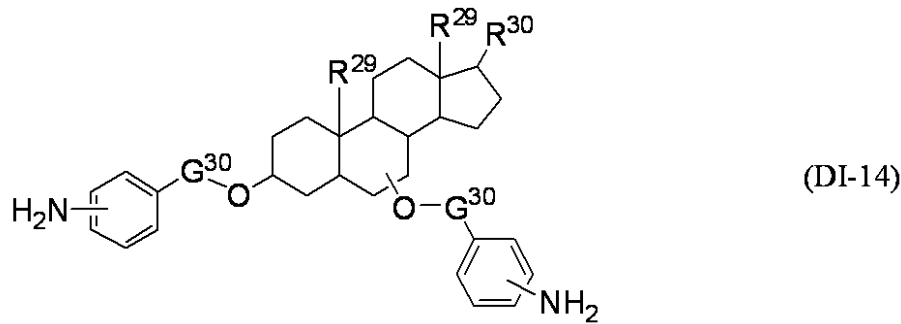
【化 9】



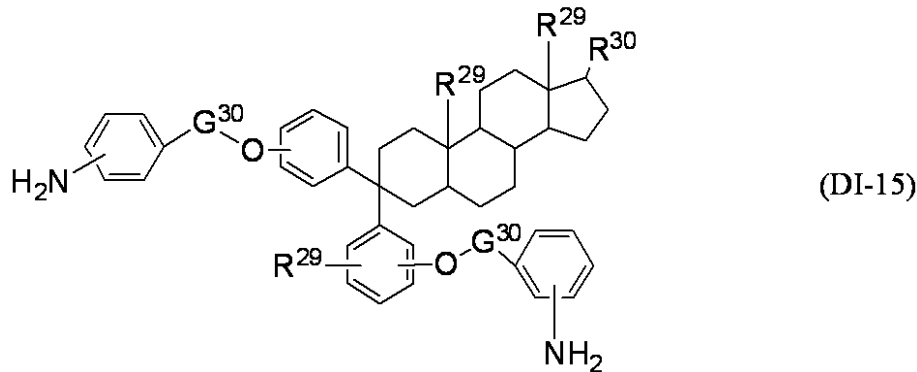
式 (DI-13-b) において、 R^{27} および R^{28} は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルであり；

v は 1 ~ 6 の整数であり；

【化 1 0】



10



20

式 (DI-14) および式 (DI-15) において、 G^{30} は独立して単結合、 $-CO-$ または $-CH_2-$ であり；

R^{29} は独立して $-H$ または $-CH_3$ であり；

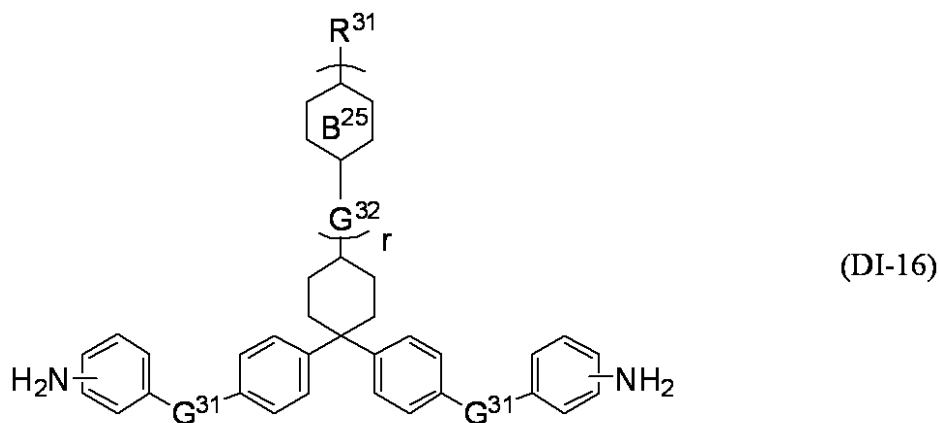
R^{30} は $-H$ 、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 2 ~ 20 のアルケニルであり；
式 (DI-15) におけるベンゼン環の 1 つの $-H$ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (DI-14) および式 (DI-15) において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

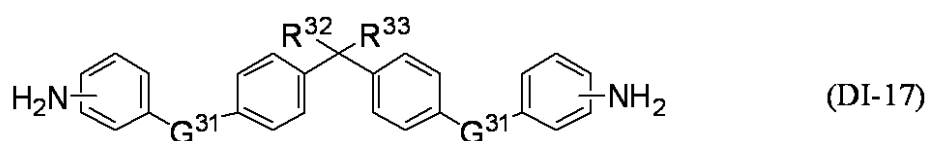
ベンゼン環に結合する $-NH_2$ はその環における結合位置が任意であることを示し；

30

【化 1 1】



40



式 (DI-16) および式 (DI-17) において、 G^{31} は独立して $-O-$ または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；

G^{32} は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり；

50

R^{31} は - H または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルの任意の - CH_2 - は、- O - で置き換えられてもよく；

R^{32} は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり；

R^{33} は - H または炭素数 1 ~ 22 のアルキルであり；

環 B^{25} は 1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり；

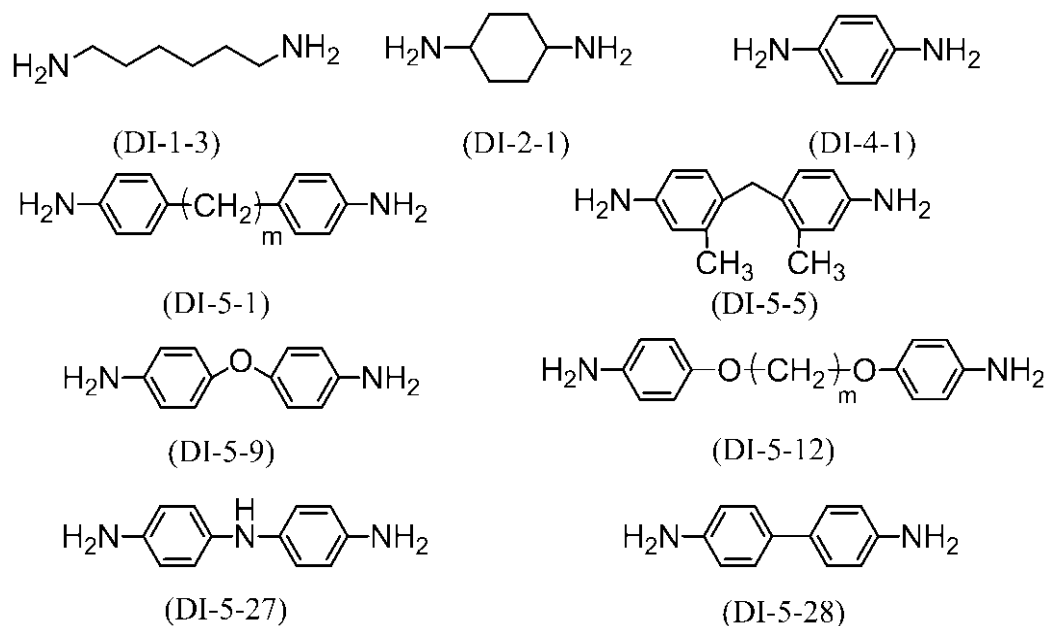
r は 0 または 1 であり；そして、

ベンゼン環に結合する - NH_2 はその環における結合位置が任意であることを示す。

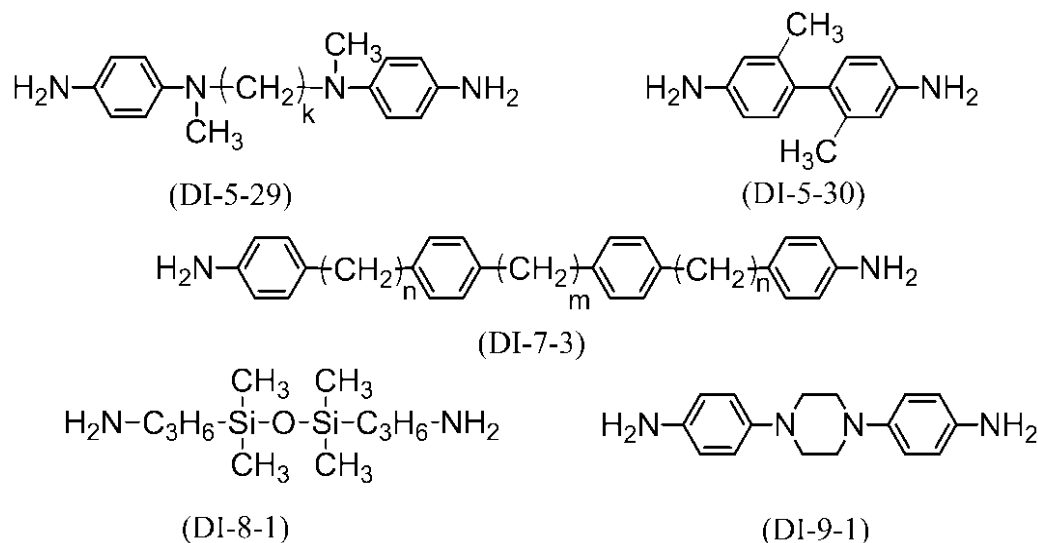
【0017】

[6] 下記式 (DI-1-3)、(DI-2-1)、(DI-4-1)、(DI-5-1)、(DI-5-5)、(DI-5-9)、(DI-5-12)、(DI-5-27) ~ (DI-5-30)、(DI-7-3)、(DI-8-1)、および (DI-9-1) で表されるジアミンの群から選ばれる少なくとも 1 つをさらに含むジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体を含む、前記 [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【化 12】



【化 13】



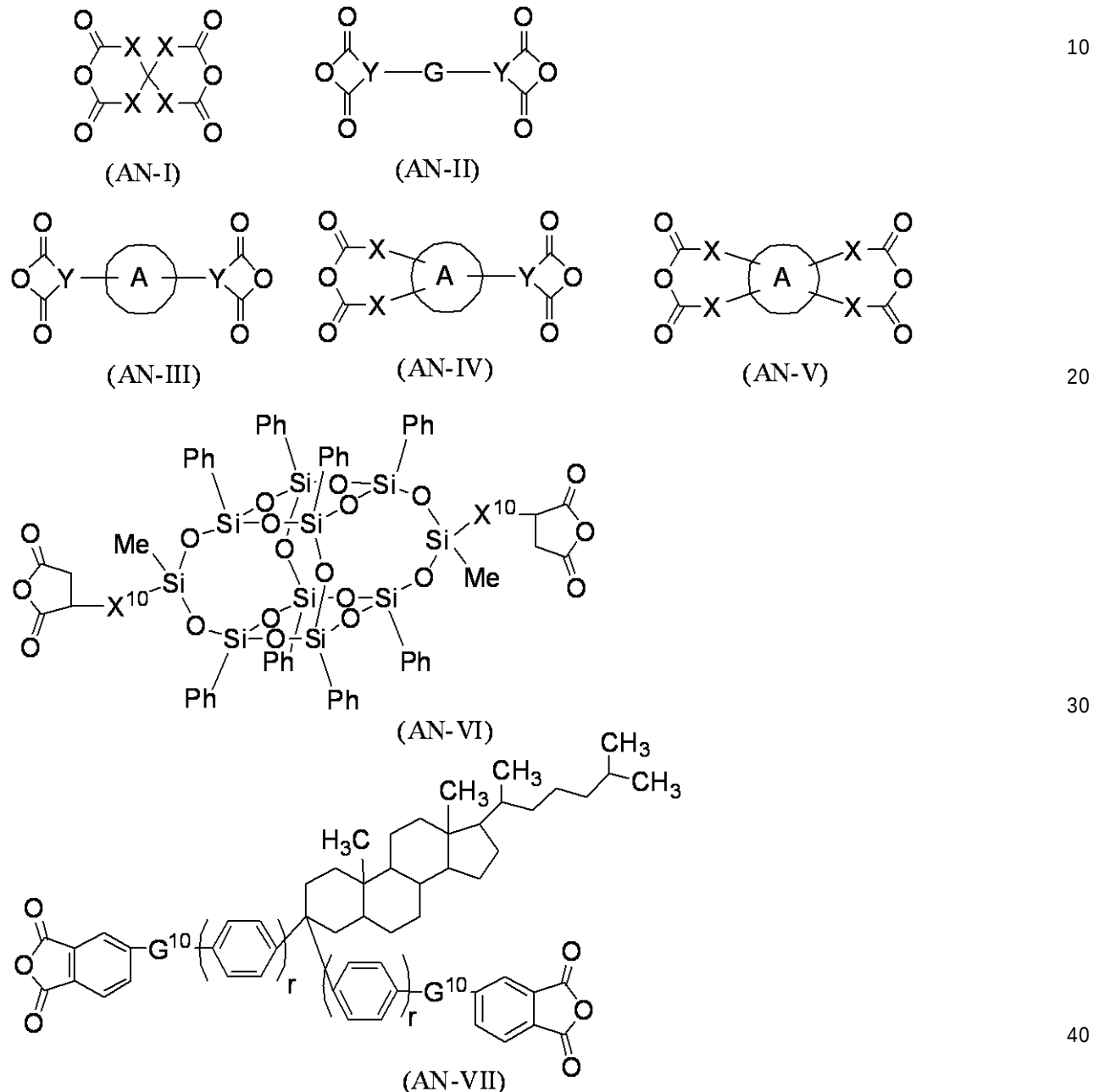
式 (DI-5-1) において、 m は 1、2、3、11、または 12 であり；

式 (DI - 5 - 12) および (DI - 7 - 3) において、 m は 1 ~ 6 の整数であり；
 式 (DI - 5 - 29) において、 k は 1 ~ 5 の整数であり；そして、
 式 (DI - 7 - 3) において、 n は 1 または 2 である。

【0018】

[7] ジアミンと反応させるテトラカルボン酸二無水物として、下記式 (AN - I) ~ (AN - VII) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つをさらに用いる、前記 [1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【化 14】

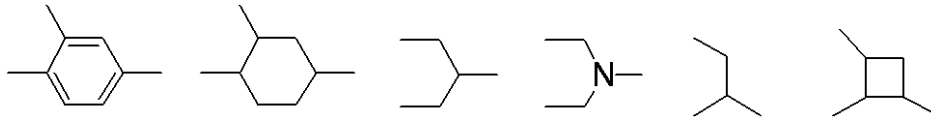


式 (AN - I)、(AN - IV) および (AN - V) において、 X は独立して単結合または $-CH_2-$ であり；

式 (AN - II) において、 G は単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり；

式 (AN - III) ~ (AN - VI) において、 Y は独立して下記の 3 種の基の群から選ばれる 1 つであり、

【化 1 5】



これらの基の任意の水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (AN - I I I) ~ (AN - V) において、環 A は炭素数 3 ~ 10 の単環式炭化水素の基または炭素数 6 ~ 30 の縮合多環式炭化水素の基であり、この基の任意の水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられていてもよく、環に掛かっている結合手は環を構成する任意の炭素に連結しており、2 本の結合手が同一の炭素に連結してもよく；

式 (AN - V) において、環 A が炭素数 4 の単環式炭化水素の基であるとき、すべての X が同時に単結合であることはなく；

式 (AN - V I) において、 X^{10} は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンであり；

Me はメチルであり；

Ph はフェニルであり；

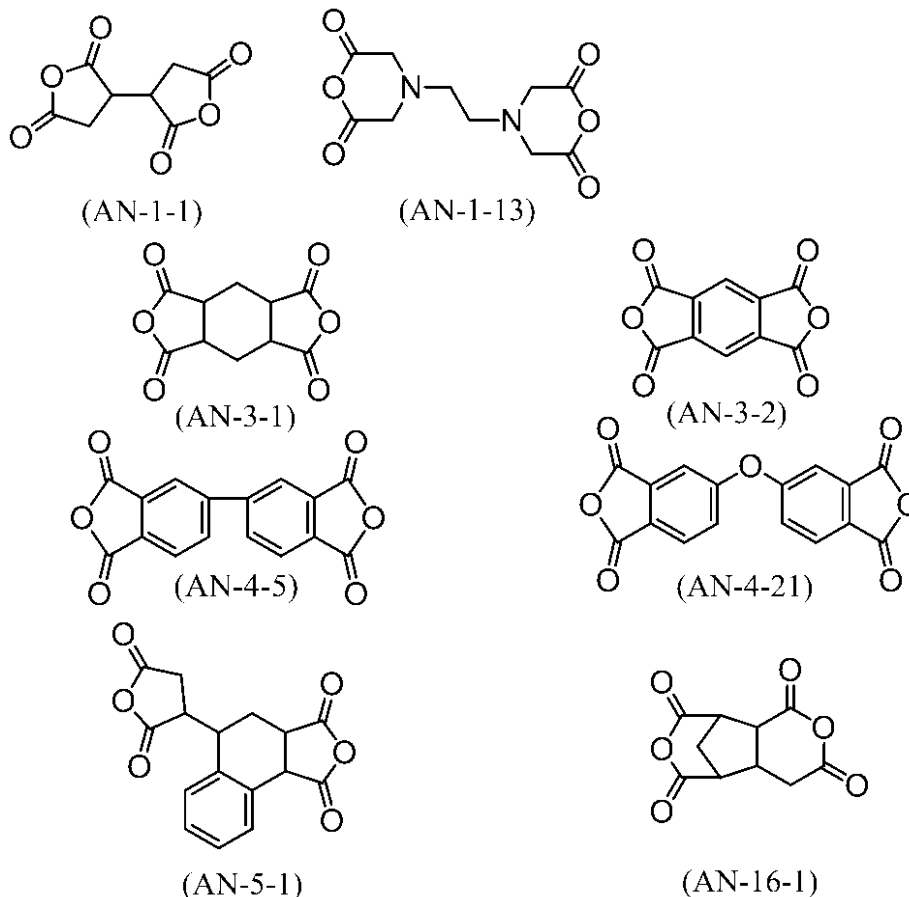
式 (AN - V I I) において、 G^{10} は独立して - O - 、 - C O O - または - O C O - であり；そして、

r は独立して 0 または 1 である。

【0019】

[8] ジアミンと反応させるテトラカルボン酸二無水物として、下記の式下記式 (AN - 1 - 1)、(AN - 1 - 13)、(AN - 3 - 1)、(AN - 3 - 2)、(AN - 4 - 5)、(AN - 4 - 21)、(AN - 5 - 1)、および (AN - 16 - 1) で表されるテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれる少なくとも 1 つをさらに用いる、前記 [1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【化 1 6】



【0020】

10

20

30

40

50

【 9 】 前記【 1 】～【 8 】のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤の少なくとも 2 つを混合した光配向用液晶配向剤。

【 0 0 2 1 】

【 1 0 】 アルケニル置換ナジイミド化合物、エポキシ化合物、およびシランカップリング剤から選ばれる少なくとも 1 つをさらに含む、前記【 1 】～【 9 】のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【 0 0 2 2 】

【 1 1 】 アルケニル置換ナジイミド化合物が、ビス【 4 - (アリルビシクロ【 2 . 2 . 1 】ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)フェニル】メタン、N , N' - m - キシリレン - ビス(アリルビシクロ【 2 . 2 . 1 】ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、およびN , N' - ヘキサメチレン - ビス(アリルビシクロ【 2 . 2 . 1 】ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、前記【 1 0 】項に記載の光配向用液晶配向剤。

10

【 0 0 2 3 】

【 1 2 】 アルケニル置換ナジイミド化合物が、ビス【 4 - (アリルビシクロ【 2 . 2 . 1 】ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)フェニル】メタンである、前記【 1 0 】項に記載の光配向用液晶配向剤。

【 0 0 2 4 】

【 1 3 】 アルケニル置換ナジイミド化合物が、前記ポリアミック酸またはその誘導体の総量 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 5 0 重量部含まれている、前記【 1 0 】～【 1 2 】のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

20

【 0 0 2 5 】

【 1 4 】 エポキシ化合物が、N , N , N' , N' - テトラグリシジル - m - キシリレンジアミン、1 , 3 - ビス(N , N - ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N , N , N' , N' - テトラグリシジル - 4 , 4' - ジアミノジフェニルメタン、2 - [4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ)フェニル] - 2 - [4 - [1 , 1 - ビス[4 - ([2 , 3 - エポキシプロポキシ)フェニル] エチル] フェニル] プロパン、3 , 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3' , 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、N - フェニルマレイミド - グリシジルメタクリレート共重合体、および 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランからなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、前記【 1 0 】項に記載の光配向用液晶配向剤。

30

【 0 0 2 6 】

【 1 5 】 エポキシ化合物が、N , N , N' , N' - テトラグリシジル - 4 , 4' - ジアミノジフェニルメタンまたは 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランである、前記【 1 0 】項に記載の光配向用液晶配向剤。

【 0 0 2 7 】

【 1 6 】 エポキシ化合物が前記ポリアミック酸又はその誘導体の総量 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 4 0 重量部含まれている、前記【 1 0 】、【 1 4 】または【 1 5 】項に記載の光配向用液晶配向剤。

【 0 0 2 8 】

40

【 1 7 】 シランカップリング剤が、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニ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、3 - アミノプロピ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メチルジメトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロピルアミン、およ

50

びN, N' - ビス[3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つである、前記[10] 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【0029】

[18] シランカップリング剤が、3 - アミノプロピルトリエトキシシランである、前記[10] 項に記載の液晶配向剤。

【0030】

[19] シランカップリング剤が前記ポリアミック酸又はその誘導体の総量100重量部に対して0.1～10重量部含まれている、前記[10]、[17] または[18] 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【0031】

[20] 前記[1] ～[19] のいずれか1項に記載の液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗付した基板を加熱乾燥する工程と、膜に偏光紫外線を照射する工程とを経て形成される光配向用液晶配向膜。

【0032】

[21] 前記[1] ～[19] のいずれか1項に記載の液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗付した基板を加熱乾燥する工程と、乾燥した膜に偏光紫外線を照射する工程と、次いでその膜を加熱焼成する工程を経て形成される光配向用液晶配向膜。

【0033】

[22] 前記[1] ～[19] のいずれか1項に記載の液晶配向剤を基板に塗布する工程と、液晶配向剤を塗付した基板を加熱乾燥する工程と、乾燥した膜を加熱焼成する工程と、次いでその膜に偏光紫外線を照射する工程とを経て形成される光配向用液晶配向膜。

【0034】

[23] 前記[20] ～[22] のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の効果】

【0035】

本発明により、電圧保持率が高く、イオン量が小さく、残留電荷が少ない等の電気特性を有しつつ、光照射による化学変化の感度が良好で、液晶分子の配向性に優れ、光透過率が高い光配向膜を得ることができる。そしてこの光配向膜を有する表示特性に優れた液晶表示素子を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

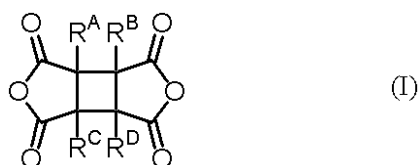
【0036】

本発明の液晶配向剤は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応生成物であるポリアミック酸またはその誘導体を含有する。前記ポリアミック酸の誘導体とは、溶剤を含有する後述する液晶配向剤としたときに溶剤に溶解する成分であり、その液晶配向剤を後述する液晶配向膜としたときに、ポリイミドを主成分とする液晶配向膜を形成することができる成分である。このようなポリアミック酸の誘導体としては、例えば可溶性ポリイミド、ポリアミック酸エステル、およびポリアミック酸アミド等が挙げられ、より具体的には1) ポリアミック酸の全てのアミノとカルボキシルとが脱水閉環反応したポリイミド、2) 部分的に脱水閉環反応した部分ポリイミド、3) ポリアミック酸のカルボキシルがエステルに変換されたポリアミック酸エステル、4) テトラカルボン酸二無水物化合物に含まれる酸二無水物の一部を有機ジカルボン酸に置き換えて反応させて得られたポリアミック酸 - ポリアミド共重合体、さらに5) 該ポリアミック酸 - ポリアミド共重合体の一部もしくは全部を脱水閉環反応させたポリアミドイミドが挙げられる。前記ポリアミック酸またはその誘導体は、1種の化合物であってもよいし、2種以上であってもよい。

【0037】

前記のテトラカルボン酸二無水物は下記式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物を含む。

【化 17】



【0038】

本発明の液晶配向剤を基板に塗布し、予備加熱によって乾燥させた後、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射すると、偏光方向に概ね平行しているポリマー主鎖の、上記式（Ⅰ）で表されるテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位のシクロブタン環が光分解反応を起こす。偏光方向に概ね平行しているポリマーの主鎖が選択的に分解されることによって、膜を形成しているポリマーの主鎖は、照射した紫外線の偏光方向に対して概ね直角方向に向いた成分が支配的になる。そのため、基板を加熱してポリアミック酸を脱水・閉環させてポリイミド膜とした後、この基板を用いて組み立てたセルに注入された液晶組成物の液晶分子は、照射した紫外線の偏光方向に対して直角の方向に長軸を揃えて配向する。膜に紫外線の直線偏光を照射する工程は、ポリイミド化のための加熱工程の前でもよく、加熱してポリイミド化した後であってもよい。

10

【0039】

式（Ⅰ）における $R^A \sim R^D$ は、独立して水素または炭素数 1 ～ 4 のアルキルである。炭素数 1 ～ 4 のアルキルは、具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチルである。 $R^A \sim R^D$ は水素またはメチルが好ましく、水素がより好ましい。

20

【0040】

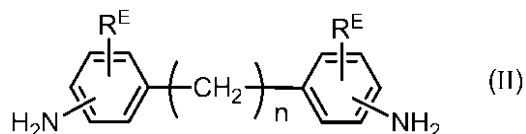
式（Ⅰ）で表されるテトラカルボン酸二無水物は 1 つの化合物を単独で用いてもよく、2 つ以上を混合して用いてもよい。式（Ⅰ）で表されるテトラカルボン酸二無水物は他のテトラカルボン酸二無水物と混合して用いてもよい。この際のテトラカルボン酸二無水物の混合物 100 重量部中の式（Ⅰ）で表されるテトラカルボン酸二無水物は 10 重量部以上の割合で用いられ、50 重量部以上であることが好ましく、80 重量部以上であるとより好ましい。

【0041】

前記のジアミンは下記式（Ⅱ）で表されるジアミンの群から選ばれる少なくとも 1 つを含む。

30

【化 18】



【0042】

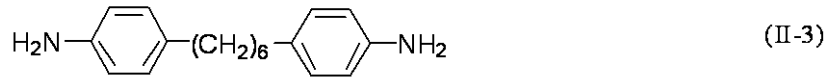
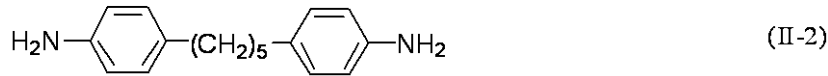
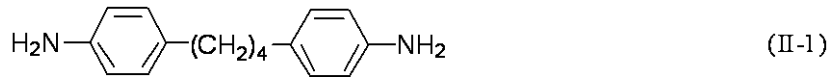
式（Ⅱ）において、 R^E は独立して水素、ハロゲンまたは 1 価の有機基である。1 価の有機基のうちではアルキルが好ましく、炭素数 1 ～ 3 のアルキルが好ましい。炭素数 1 ～ 3 のアルキルは具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、およびイソプロピルであり、メチルがより好ましい。ハロゲンはフッ素、塩素および臭素が好ましい。そして、これらの中では水素がより好ましい。分子の両端のフェニルにおけるアミノ基の結合位置は任意でよいが、パラ位およびメタ位が好ましく、パラ位がより好ましい。

40

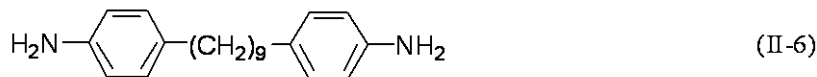
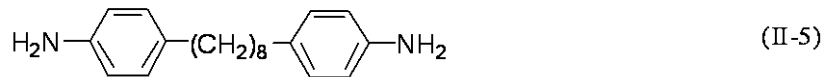
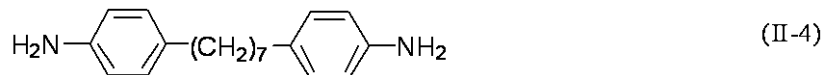
【0043】

式（Ⅱ）で表されるジアミンの具体例は、下記式（Ⅱ-1）～（Ⅱ-7）で表される化合物である。

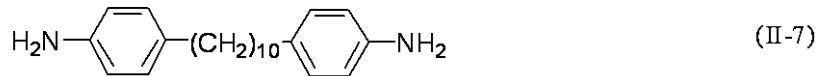
【化 1 9】



10



20



【 0 0 4 4】

式 (I I) で表されるジアミンは単独で用いてもよく、2つ以上を混合して用いてもよい。式 (I I) で表されるジアミンは、他のジアミンと混合して用いてもよい。この際のジアミンの混合物 1 0 0 重量部中の式 (I I) で表されるジアミンは 1 0 重量部以上の割合で用いられ、5 0 重量部以上であることが好ましく、8 0 重量部以上であるとより好ましい。

30

【 0 0 4 5】

式 (I I) で表されるジアミンと混合して用いることができる他のジアミンは、例えば側鎖構造を有さないジアミンおよび側鎖構造を有するジアミンが挙げられる。このような他のジアミンは、1つの化合物であってもよく、2つ以上の化合物であってもよい。

【 0 0 4 6】

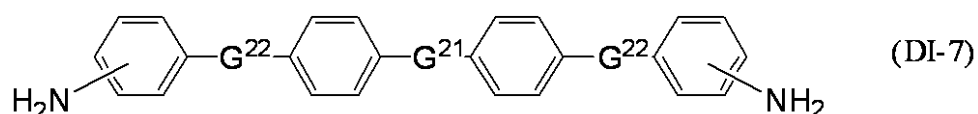
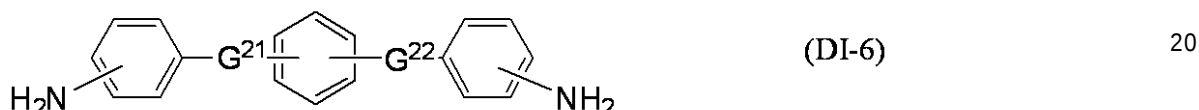
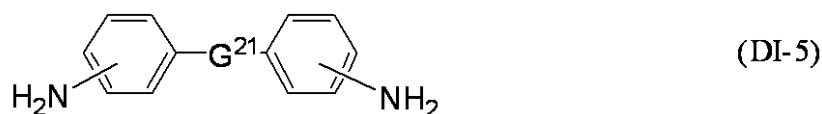
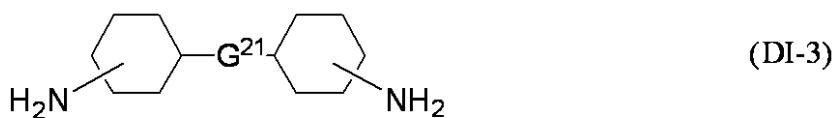
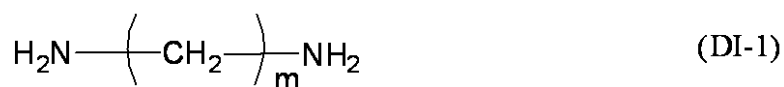
本発明の液晶配向剤は例えば I P S モードのような、液晶分子を基板と平行に配向させて電界で動作させる方式の液晶表示素子に好ましく用いられる。このような場合は液晶分子が基板面に対してプレチルト角を持たせる必要がないので、他のジアミンとしては側鎖構造を有さないジアミンが好ましく用いられる。

40

【 0 0 4 7】

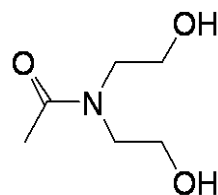
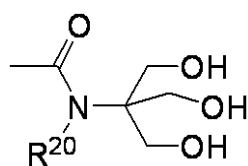
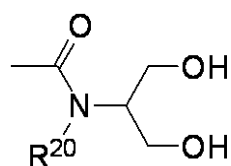
側鎖構造を有さないジアミンは、下記の式 (D I - 1) ~ (D I - 1 2) で表されるジアミンの群から選ばれる少なくとも1つである。

【化 2 0】



上記の式 (DI-1) において、 m は 1 ~ 12 の整数である。式 (DI-3)、(DI-5) ~ (DI-7) において G^{21} は独立して単結合、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、または $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ であり、 m' は独立して 1 ~ 12 の整数であるが、式 (DI-5) においては、 m' は 1、2、3、11、または 12 であり、 k は 1 ~ 5 の整数である。式 (DI-6) および (DI-7) において、 G^{22} は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンである。式 (DI-2) ~ (DI-7) 中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の $-\text{H}$ は、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、またはベンジルで置き換えられてもよく、加えて式 (DI-4) においては、下記式 (DI-4-a) ~ (DI-4-c) で置き換えられていてもよい。環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。そして、シクロヘキサン環またはベンゼン環への $-\text{NH}_2$ の結合位置は、 G^{21} または G^{22} の結合位置を除く任意の位置である。

【化 2 1】



式 (DI-4-a) および (DI-4-b) において、 R^{20} は独立して $-\text{H}$ または $-\text{C}$

10

20

30

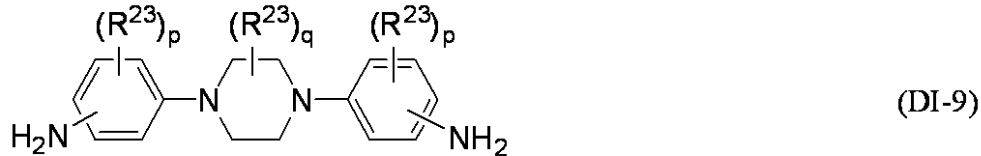
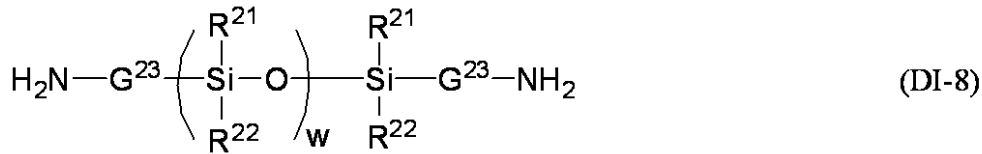
40

50

H₃である。

【 0 0 4 8 】

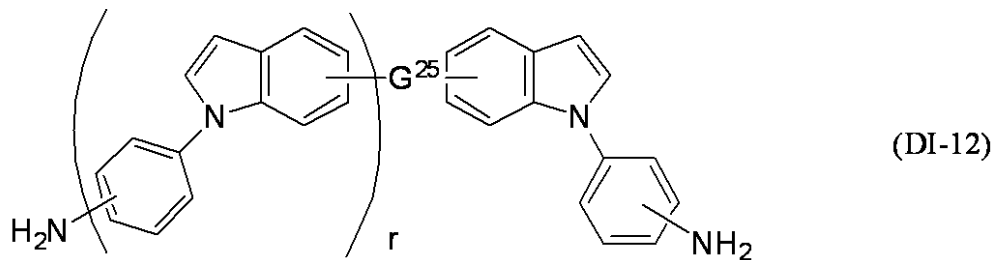
【 化 2 2 】



10



20



30

式 (DI-8) において、R²¹ および R²² は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたはフェニルであり、G²³ は独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり、w は 1 ~ 10 の整数である。

式 (DI-9) において、R²³ は独立して炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシまたは -Cl であり、p は独立して 0 ~ 3 の整数であり、q は 0 ~ 4 の整数である。

式 (DI-10) において、R²⁴ は -H、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、フェニル、またはベンジルである。

式 (DI-11) において、G²⁴ は -CH₂- または -NH- である。

40

式 (DI-12) において、G²⁵ は単結合、炭素数 2 ~ 6 のアルキレンまたは 1,4-フェニレンであり、r は 0 または 1 である。そして、環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。

式 (DI-9)、式 (DI-11) および式 (DI-12) において、ベンゼン環に結合する -NH₂ の結合位置は、任意の位置である。

【 0 0 4 9 】

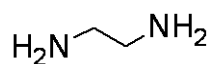
上記式 (DI-1) ~ (DI-12) の側鎖を有さないジアミンとして、以下の式 (DI-1-1) ~ (DI-12-1) の具体例を挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

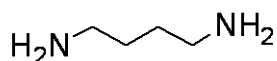
式 (DI-1) ~ (DI-3) で表されるジアミンの例を以下に示す。

50

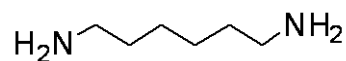
【化 2 3】



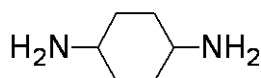
(DI-1-1)



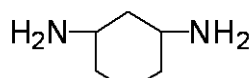
(DI-1-2)



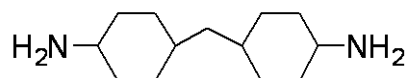
(DI-1-3)



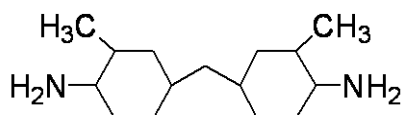
(DI-2-1)



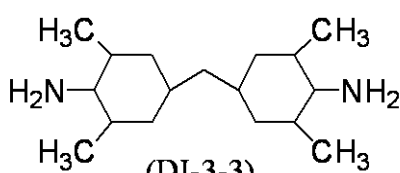
(DI-2-2)



(DI-3-1)



(DI-3-2)

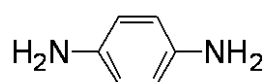


(DI-3-3)

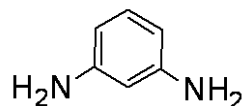
【 0 0 5 1】

式 (DI - 4) で表されるジアミンの例を以下に示す。

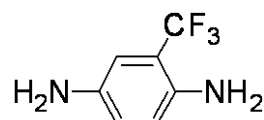
【化 2 4】



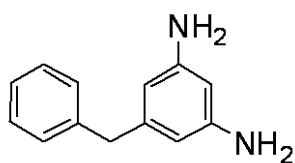
(DI-4-1)



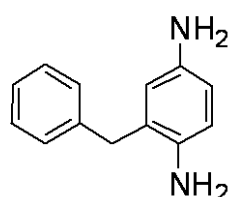
(DI-4-2)



(DI-4-3)

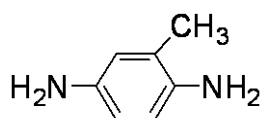


(DI-4-4)

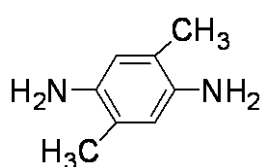


(DI-4-5)

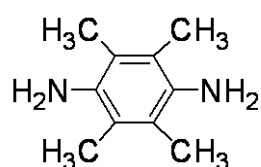
【化 2 5】



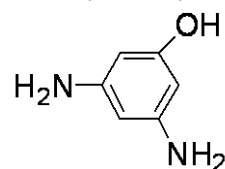
(DI-4-6)



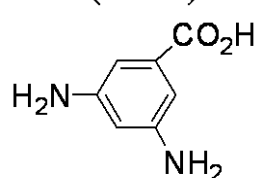
(DI-4-7)



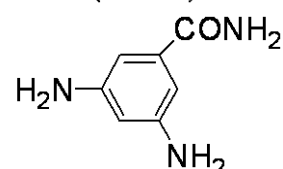
(DI-4-8)



(DI-4-9)



(DI-4-10)



(DI-4-11)

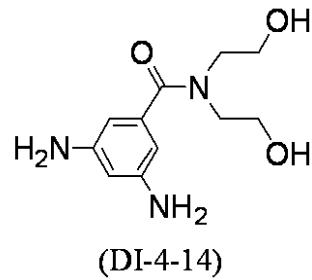
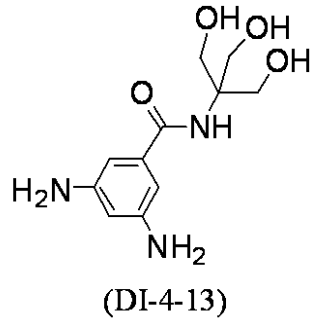
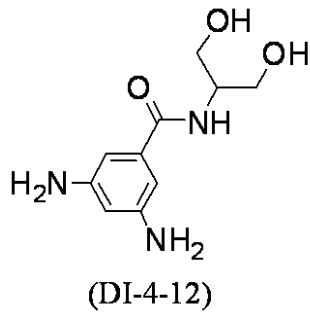
10

20

30

40

【化 2 6】

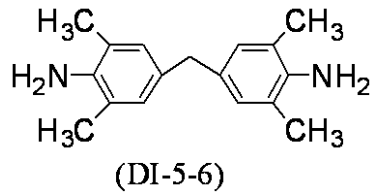
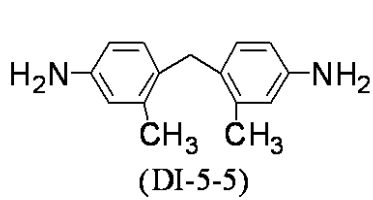
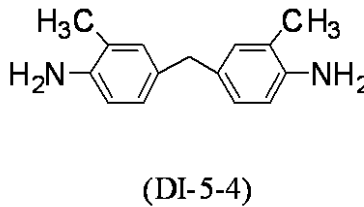
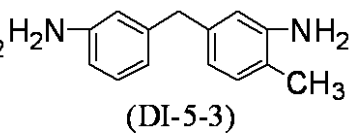
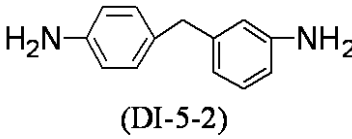
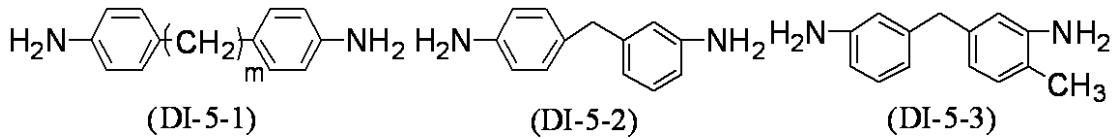


10

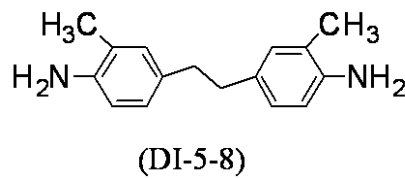
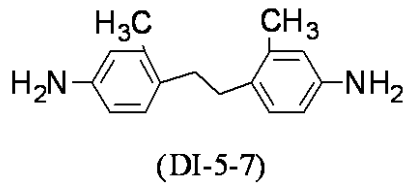
【 0 0 5 2】

式 (DI-5) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 2 7】



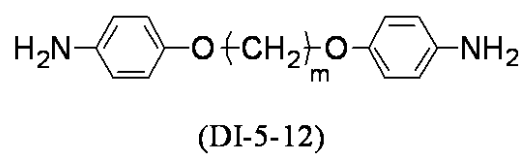
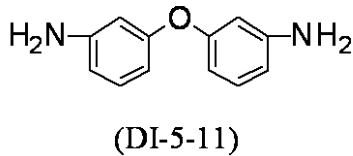
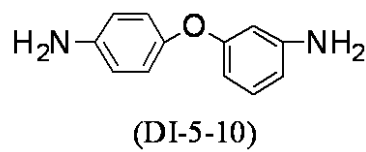
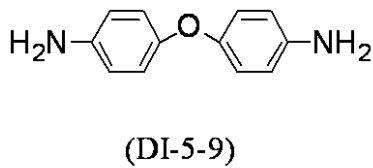
20



式 (DI-5-1) において、m は 1、2、3、11、または 12 である。

30

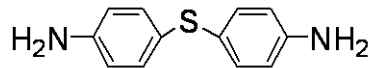
【化 2 8】



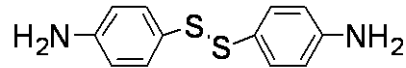
40

式 (DI-5-12) において、m は 1 ~ 12 の整数である。

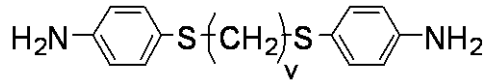
【化 2 9】



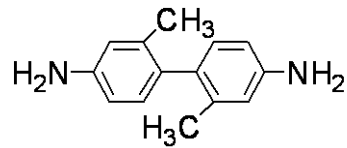
(DI-5-13)



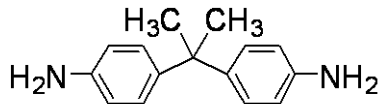
(DI-5-14)



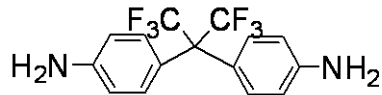
(DI-5-15)



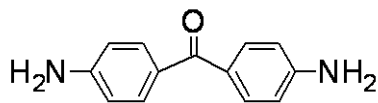
(DI-5-16)



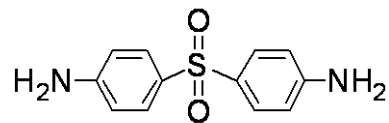
(DI-5-17)



(DI-5-18)



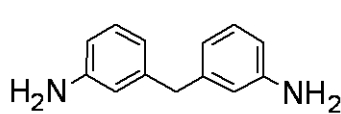
(DI-5-19)



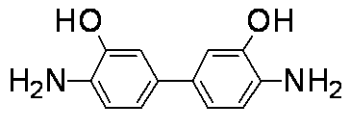
(DI-5-20)

式 (DI-5-15) において、 v は 1 ~ 6 の整数である。

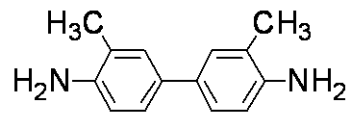
【化 3 0】



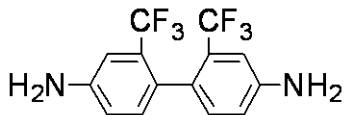
(DI-5-21)



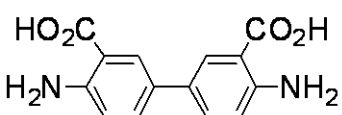
(DI-5-22)



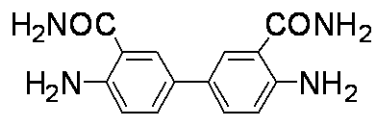
(DI-5-23)



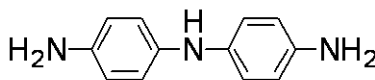
(DI-5-24)



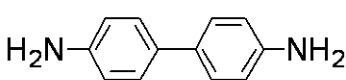
(DI-5-25)



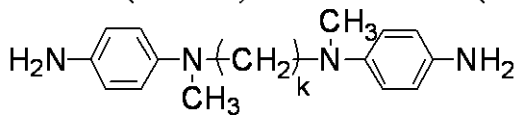
(DI-5-26)



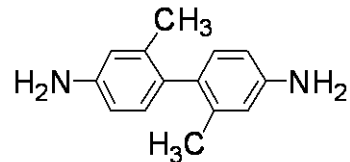
(DI-5-27)



(DI-5-28)



(DI-5-29)



(DI-5-30)

式 (DI-5-29) において、 k は 1 ~ 5 の整数である。

【0053】

式 (DI-6) で表されるジアミンの例を以下に示す。

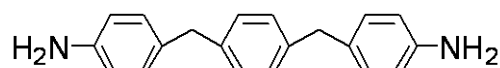
10

20

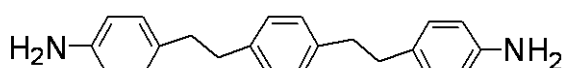
30

40

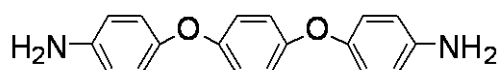
【化 3 1】



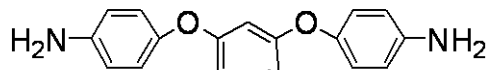
(DI-6-1)



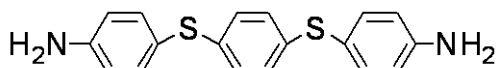
(DI-6-2)



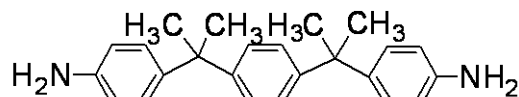
(DI-6-3)



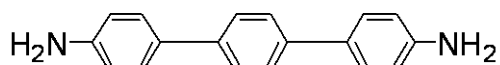
(DI-6-4)



(DI-6-5)



(DI-6-6)

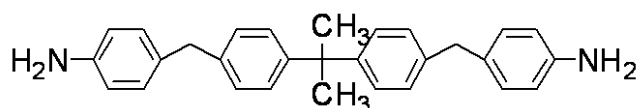


(DI-6-7)

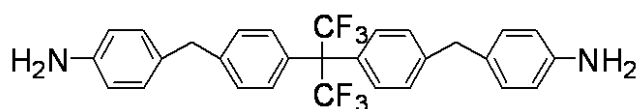
【 0 0 5 4】

式 (DI-7) で表されるジアミンの例を以下に示す。

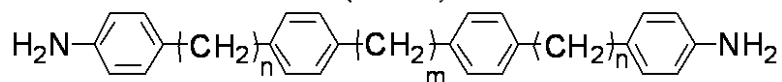
【化 3 2】



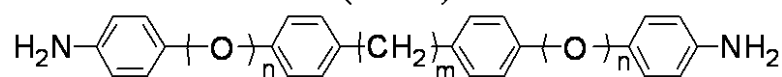
(DI-7-1)



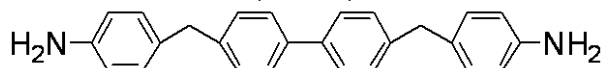
(DI-7-2)



(DI-7-3)



(DI-7-4)



(DI-7-5)

式 (DI-7-3) および (DI-7-4) において、 m は 1 ~ 12 の整数であり、 n は独立して 1 または 2 である。

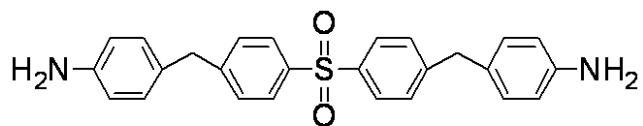
10

20

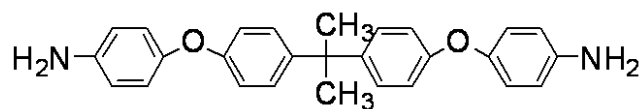
30

40

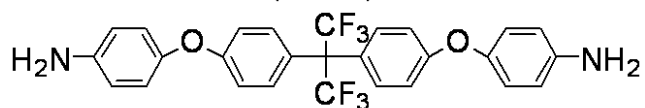
【化 3 3】



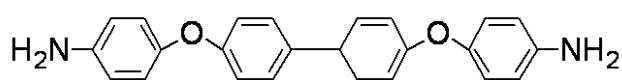
(DI-7-6)



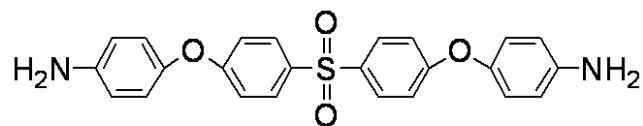
(DI-7-7)



(DI-7-8)



(DI-7-9)

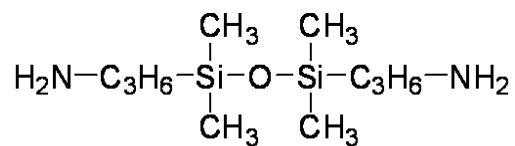


(DI-7-10)

【 0 0 5 5】

式 (D I - 8) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 3 4】

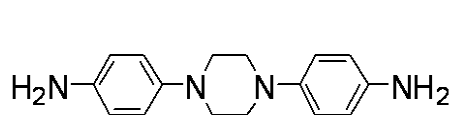


(DI-8-1)

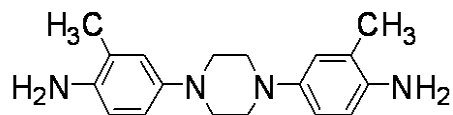
【 0 0 5 6】

式 (D I - 9) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 3 5】



(DI-9-1)



(DI-9-2)

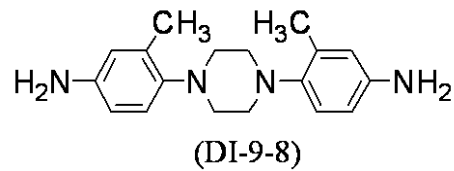
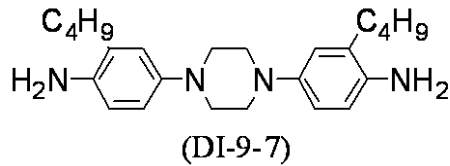
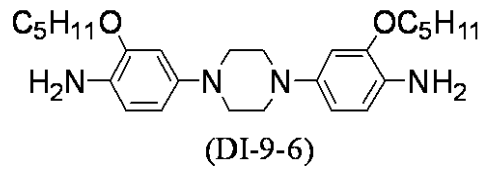
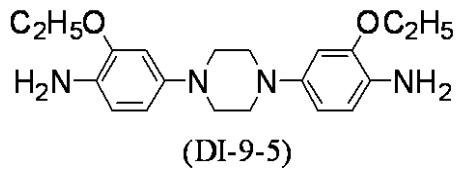
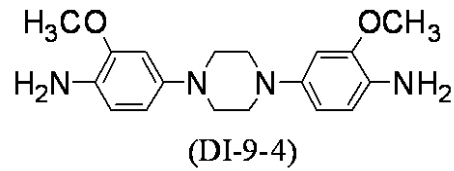
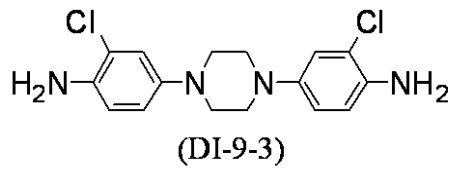
10

20

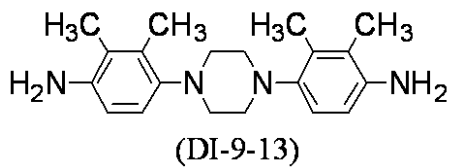
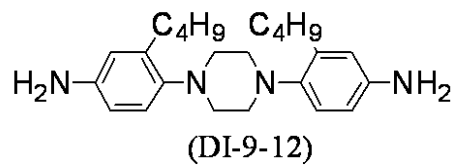
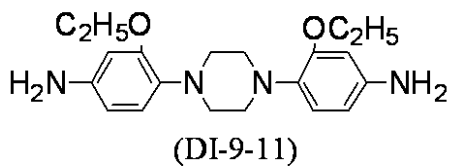
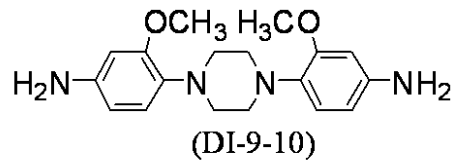
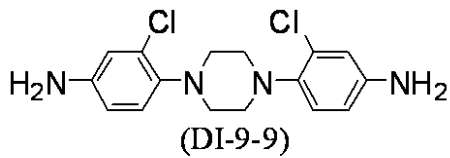
30

40

【化 3 6】



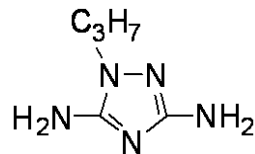
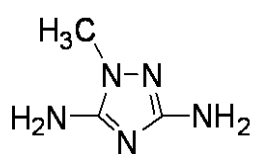
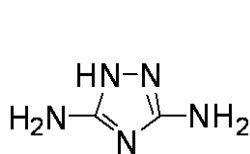
【化 3 7】



【0057】

式 (DI-10) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 3 8】



(DI-10-1)

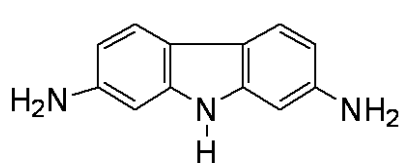
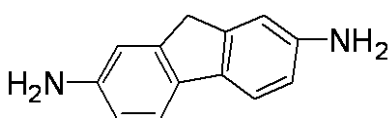
(DI-10-2)

(DI-10-3)

【0058】

式 (DI-11) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 3 9】



【0059】

10

20

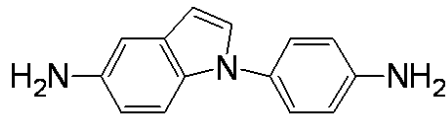
30

40

50

式 (DI-12) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 40】



(DI-12-1)

【0060】

本発明の液晶配向剤は液晶分子が基板面に対してプレチルト角を持たせる必要のある、例えば TN モード等の液晶表示素子にも使用することができる。その場合は式 (II) で表されるジアミンに側鎖構造を有するジアミンを混合して用いてもよい。また、プレチルト角を適宜調整したいときには、式 (II) で表されるジアミンに前記の側鎖構造を有さないジアミンと側鎖構造を有するジアミンの両方を混合して用いることもできる。

10

【0061】

側鎖型ジアミンについて説明する。

側鎖型ジアミンの側鎖基としては、以下の基をあげることができる。

【0062】

側鎖基としてまず、アルキル、アルキルオキシ、アルキルオキシアルキル、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルキルオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アルケニル、アルケニルオキシ、アルケニルカルボニル、アルケニルカルボニルオキシ、アルケニルオキシカルボニル、アルケニルアミノカルボニル、アルキニル、アルキニルオキシ、アルキニルカルボニル、アルキニルカルボニルオキシ、アルキニルオキシカルボニル、アルキニルアミノカルボニル等を挙げることができる。これらの基におけるアルキル、アルケニルおよびアルキニルは、いずれも炭素数 3 以上の基である。但し、アルキルオキシアルキルにおいては、基全体で炭素数 3 以上であればよい。これらの基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

20

【0063】

次に、末端の環が置換基として炭素数 1 以上のアルキル、炭素数 1 以上のアルコキシまたは炭素数 2 以上のアルコキシアルキルを有することを条件に、フェニル、フェニルアルキル、フェニルアルキルオキシ、フェニルオキシ、フェニルカルボニル、フェニルカルボニルオキシ、フェニルオキシカルボニル、フェニルアミノカルボニル、フェニルシクロヘキシルオキシ、炭素数 3 以上のシクロアルキル、シクロヘキシルアルキル、シクロヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシカルボニル、シクロヘキシルフェニル、シクロヘキシルフェニルアルキル、シクロヘキシルフェニルオキシ、ビス (シクロヘキシル) オキシ、ビス (シクロヘキシル) アルキル、ビス (シクロヘキシル) フェニル、ビス (シクロヘキシル) フェニルアルキル、ビス (シクロヘキシル) オキシカルボニル、ビス (シクロヘキシル) フェニルオキシカルボニル、およびシクロヘキシルビス (フェニル) オキシカルボニル等の環構造の基を挙げることができる。

30

【0064】

さらに、2 個以上のベンゼン環を有する基、2 個以上のシクロヘキサン環を有する基、またはベンゼン環およびシクロヘキサン環で構成される 2 環以上の基であって、結合基が独立して単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CONH- もしくは炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、末端の環が置換基として炭素数 1 以上のアルキル、炭素数 1 以上のフッ素置換アルキル、炭素数 1 以上のアルコキシ、または炭素数 2 以上のアルコキシアルキルを有する環集合基を挙げることができる。ステロイド骨格を有する基も側鎖基として有効である。

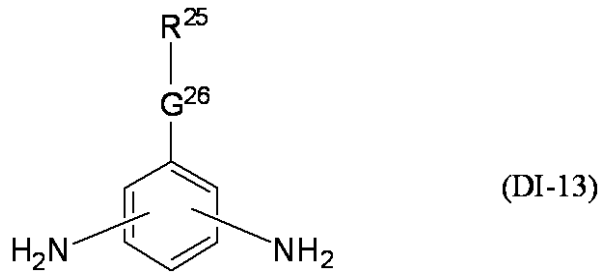
40

【0065】

側鎖を有するジアミンとしては、以下の式 (DI-13) ~ (DI-17) で表される化合物を挙げることができる。

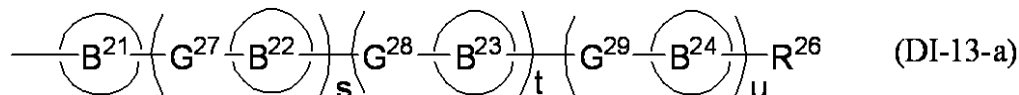
50

【化 4 1】



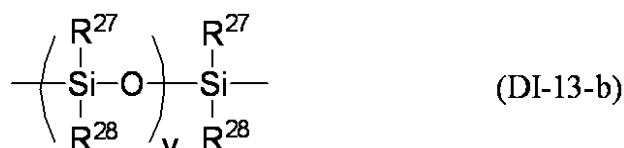
式 (DI-13) において、 G^{26} は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、または $-(CH_2)_m-$ であり、 m は 1 ~ 12 の整数である。 G^{26} の好ましい例は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、および炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、特に好ましい例は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-$ および $-CH_2CH_2-$ である。 R^{25} は炭素数 3 ~ 30 のアルキル、フェニル、ステロイド骨格を有する基、または下記の式 (DI-13-a) で表される基である。このアルキルにおいて、任意の $-H$ は $-F$ で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよい。このフェニルの $-H$ は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、炭素数 3 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 30 のアルコキシで置き換えられていてもよく、このシクロヘキシルの $-H$ は炭素数 3 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 30 のアルコキシで置き換えられていてもよい。ベンゼン環に結合する $-NH_2$ の結合位置はその環において任意の位置であることを示すが、その結合位置はメタまたはパラであることが好ましい。即ち、基「 $R^{25}-G^{24}-$ 」の結合位置を 1 位としたとき、2 つの結合位置は 3 位と 5 位、または 2 位と 5 位であることが好ましい。

【化 4 2】



式 (DI-13-a) において、 G^{27} 、 G^{28} および G^{29} は結合基であり、これらは独立して単結合、または炭素数 1 ~ 12 のアルキレンであり、このアルキレン中の 1 以上の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH=CH-$ で置き換えられていてもよい。環 B^{21} 、環 B^{22} 、環 B^{23} および環 B^{24} は独立して 1, 4-フェニレン、1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、ナフタレン-1, 5-ジイル、ナフタレン-2, 7-ジイルまたはアントラセン-9, 10-ジイルであり、環 B^{21} 、環 B^{22} 、環 B^{23} および環 B^{24} において、任意の $-H$ は $-F$ または $-CH_3$ で置き換えられてもよく、 s 、 t および u は独立して 0 ~ 2 の整数であって、これらの合計は 1 ~ 5 であり、 s 、 t または u が 2 であるとき、各々の括弧内の 2 つの結合基は同じであっても異なってもよく、そして、2 つの環は同じであっても異なってもよい。 R^{26} は $-F$ 、 $-OH$ 、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、炭素数 1 ~ 30 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ、 $-CN$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、または $-OCF_3$ であり、この炭素数 1 ~ 30 のアルキルの任意の $-CH_2-$ は下記式 (DI-13-b) で表される 2 価の基で置き換えられていてもよい。

【化 4 3】



10

20

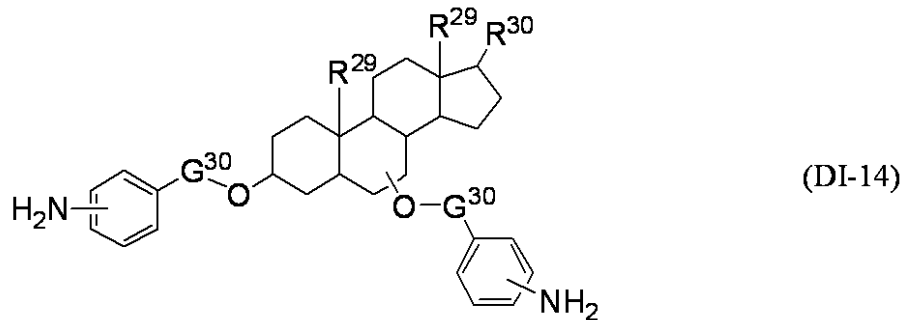
30

40

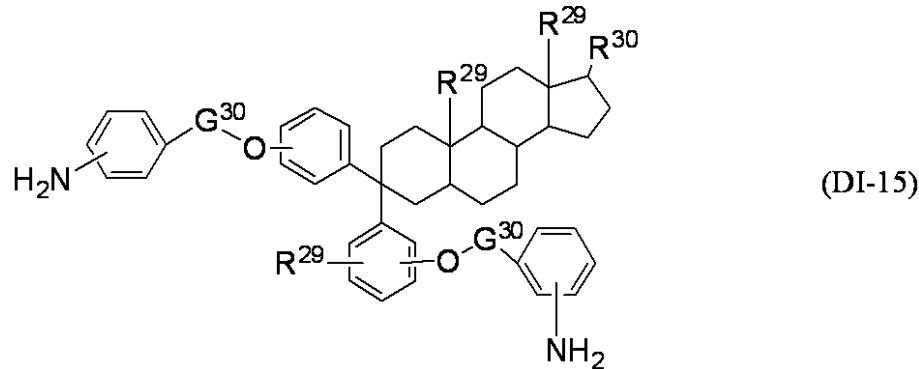
式 (DI-13-b) において、 R^{27} および R^{28} は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルであり、 v は 1 ~ 6 の整数である。 R^{26} の好ましい例は炭素数 1 ~ 30 のアルキルおよび炭素数 1 ~ 30 のアルコキシである。

【0066】

【化44】



10



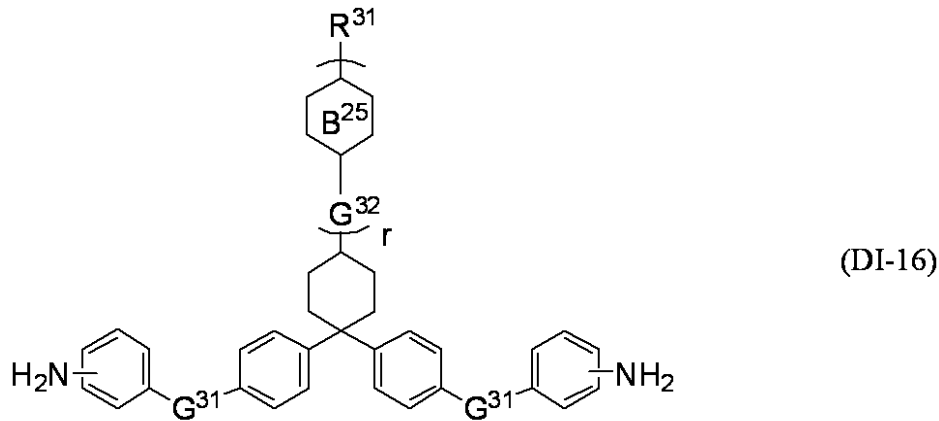
20

式 (DI-14) および式 (DI-15) において、 G^{30} は独立して単結合、 $-CO-$ または $-CH_2-$ であり、 R^{29} は独立して $-H$ または $-CH_3$ であり、 R^{30} は $-H$ 、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 2 ~ 20 のアルケニルである。式 (DI-15) におけるベンゼン環の 1 つの $-H$ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよい。そして、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。式 (DI-14) における 2 つの基「 $-フェニレン-G^{30}-O-$ 」の一方はステロイド核の 3 位に結合し、もう一方はステロイド核の 6 位に結合していることが好ましい。式 (DI-15) における 2 つの基「 $-フェニレン-G^{30}-O-$ 」のベンゼン環への結合位置は、ステロイド核の結合位置に対して、それぞれメタ位またはパラ位であることが好ましい。式 (DI-14) および式 (DI-15) において、ベンゼン環に結合する $-NH_2$ はその環における結合位置が任意であることを示す。

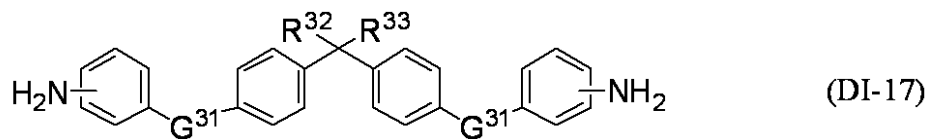
30

【0067】

【化 4 5】



10



式 (DI - 16) および式 (DI - 17) において、 G^{31} は独立して - O - または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり、 G^{32} は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンである。 R^{31} は - H または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルの任意の - CH₂ - は、- O - 、- CH = CH - または - C ≡ C - で置き換えられてもよい。 R^{32} は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり、 R^{33} は - H または炭素数 1 ~ 22 のアルキルである。環 B²⁵ は 1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり、 r は 0 または 1 である。そしてベンゼン環に結合する - NH₂ はその環における結合位置が任意であることを示すが、独立して G^{29} の結合位置に対してメタ位またはパラ位であることが好ましい。

20

【0068】

側鎖型ジアミンの具体例を以下に例示する。

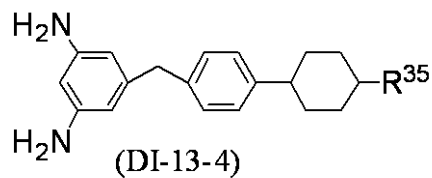
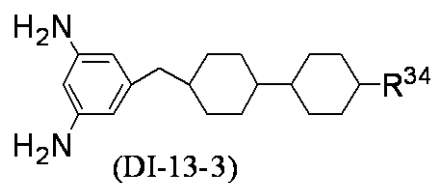
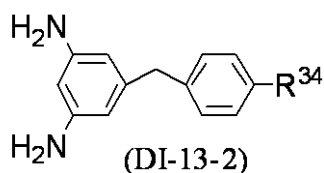
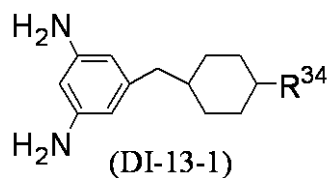
上記式 (DI - 13) ~ (DI - 17) の側鎖を有するジアミン化合物として、下記の式 (DI - 13 - 1) ~ (DI - 17 - 3) で表される化合物を挙げることができる。

【0069】

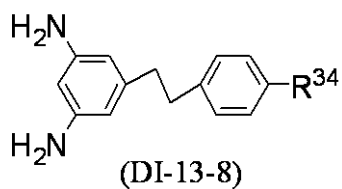
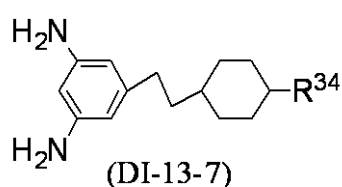
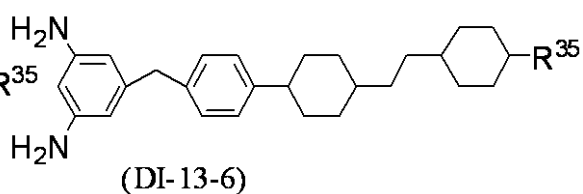
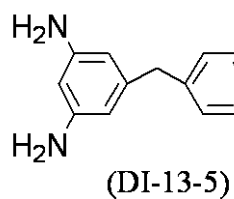
式 (DI - 13) で表される化合物の例を以下に示す。

30

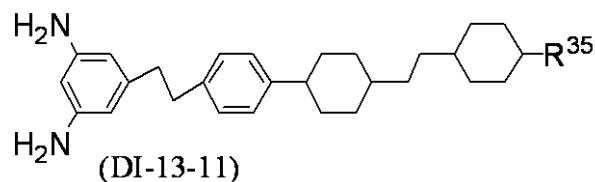
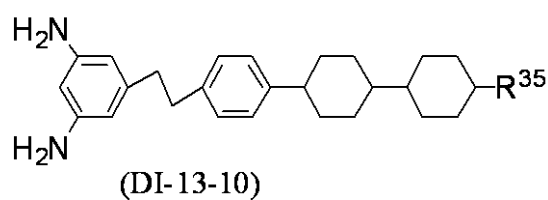
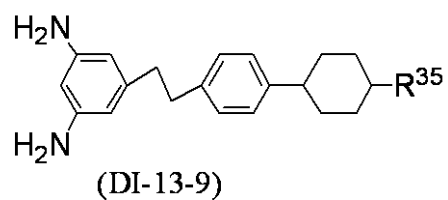
【化 4 6】



10



20

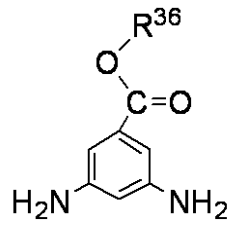


30

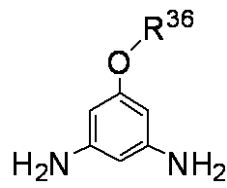
式 (DI-13-1) ~ (DI-13-11) において、 R^{34} は炭素数 1 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 30 のアルコキシであり、好ましくは炭素数 5 ~ 25 のアルキルまたは炭素数 5 ~ 25 のアルコキシである。 R^{35} は炭素数 1 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 30 のアルコキシであり、好ましくは炭素数 3 ~ 25 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 25 のアルコキシである。

【0070】

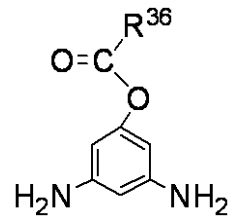
【化 4 7】



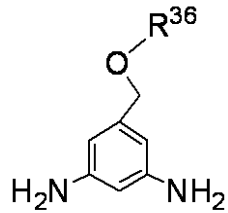
(DI-13-12)



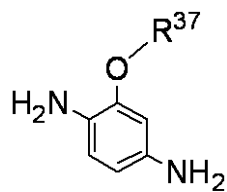
(DI-13-13)



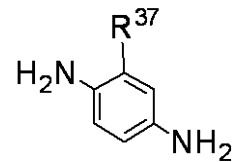
(DI-13-14)



(DI-13-15)



(DI-13-16)

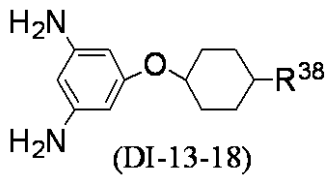


(DI-13-17)

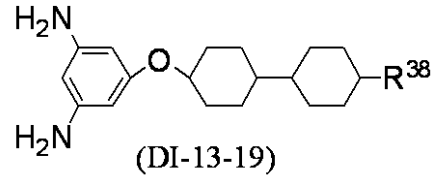
式 (DI-13-12) ~ (DI-13-17) において、 R^{36} は炭素数 4 ~ 30 のアルキルであり、好ましくは炭素数 6 ~ 25 のアルキルである。 R^{37} は炭素数 6 ~ 30 のアルキルであり、好ましくは炭素数 8 ~ 25 のアルキルである。

【0071】

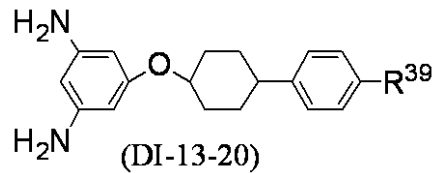
【化 4 8】



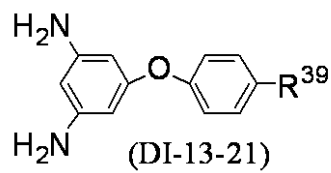
(DI-13-18)



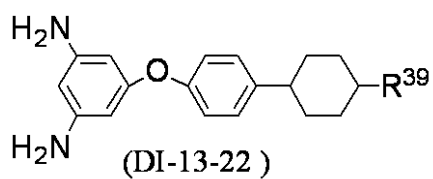
(DI-13-19)



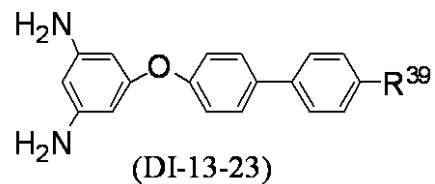
(DI-13-20)



(DI-13-21)



(DI-13-22)



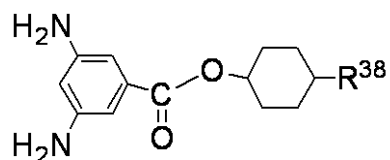
(DI-13-23)

10

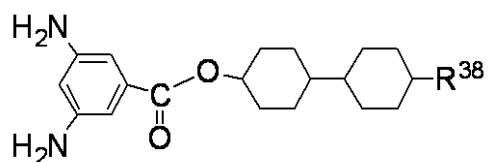
20

30

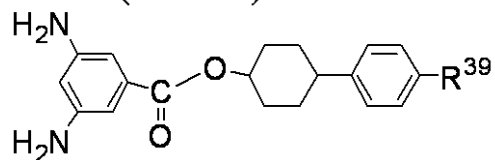
【化 4 9】



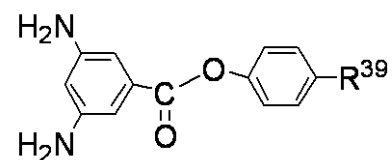
(DI-13-24)



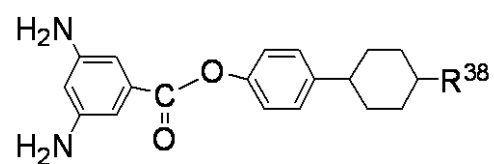
(DI-13-25)



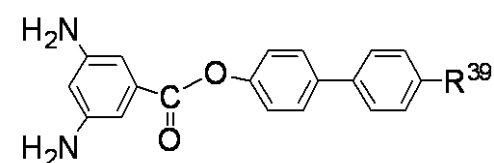
(DI-13-26)



(DI-13-27)

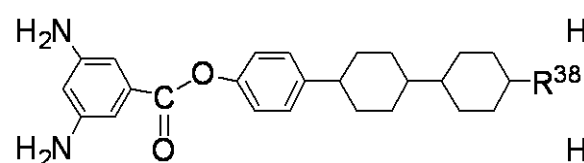


(DI-13-28)

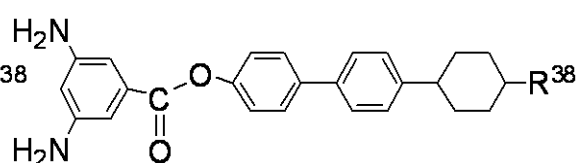


(DI-13-29)

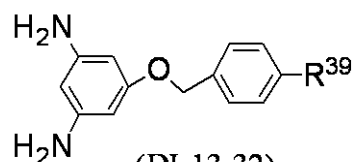
【化 5 0】



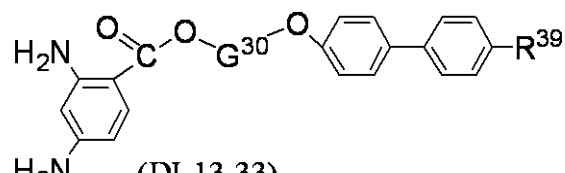
(DI-13-30)



(DI-13-31)

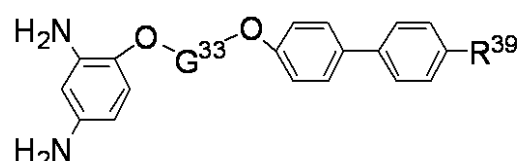


(DI-13-32)

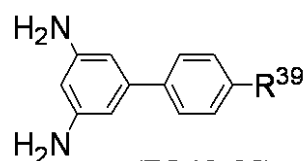


(DI-13-33)

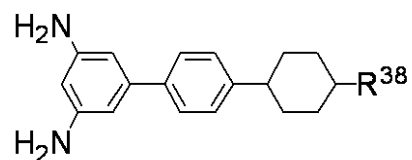
【化 5 1】



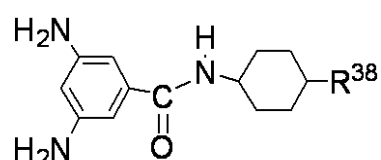
(DI-13-34)



(DI-13-35)



(DI-13-36)



(DI-13-37)

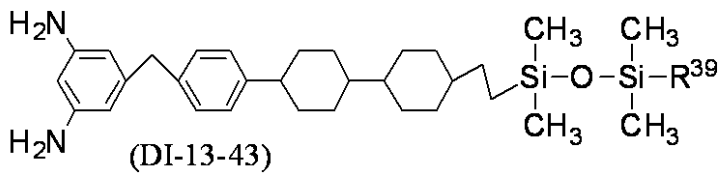
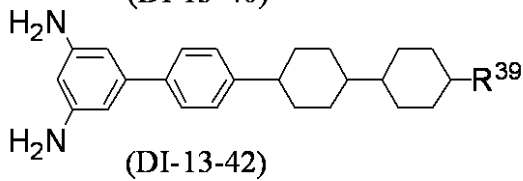
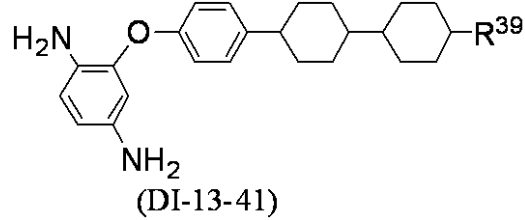
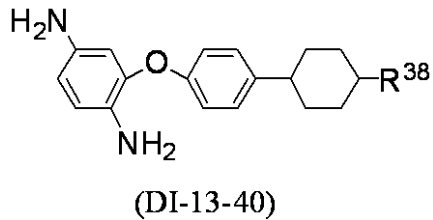
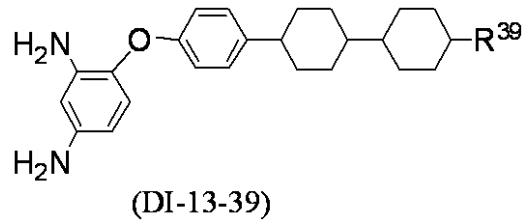
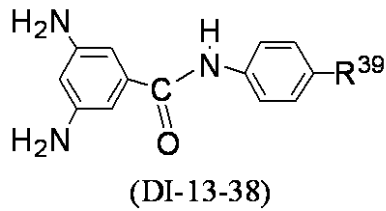
10

20

30

40

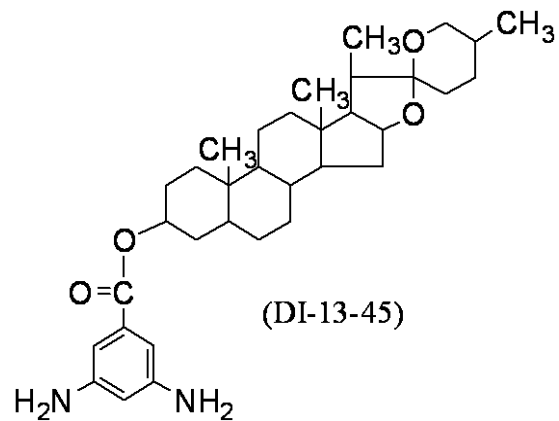
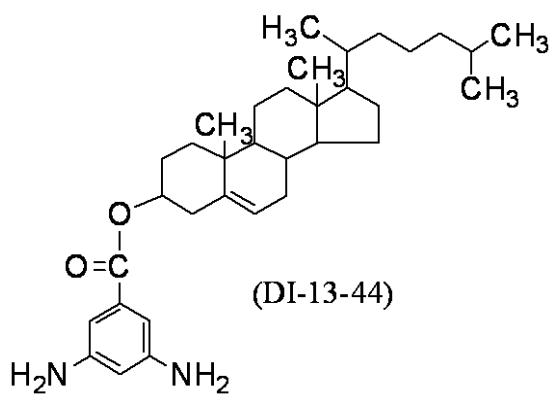
【化 5 2】



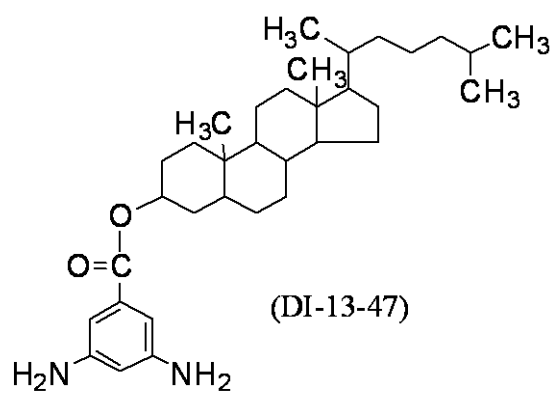
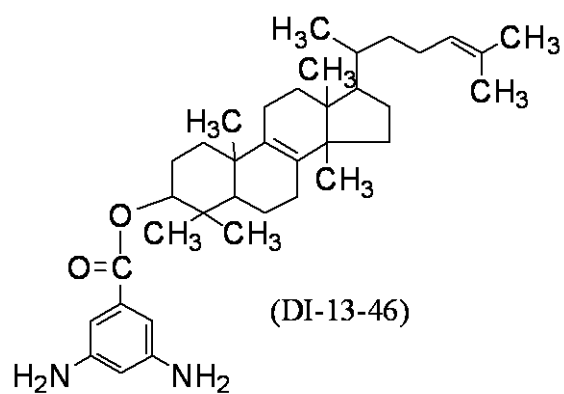
式 (DI-13-18) ~ (DI-13-43) において、 R^{38} は炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 20 のアルコキシであり、好ましくは炭素数 3 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシである。 R^{39} は -H、-F、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂ または -OCF₃ であり、好ましくは炭素数 3 ~ 25 のアルキル、または炭素数 3 ~ 25 のアルコキシである。そして G^{33} は炭素数 1 ~ 20 のアルキレンである。

【0072】

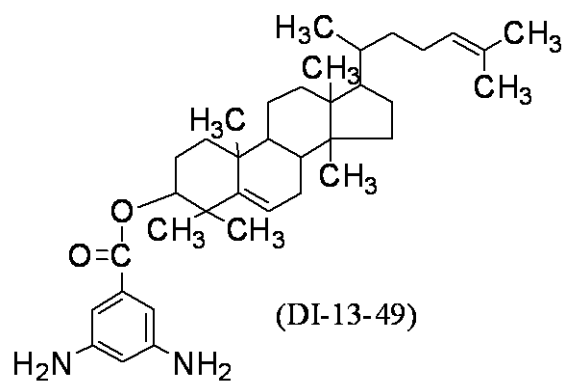
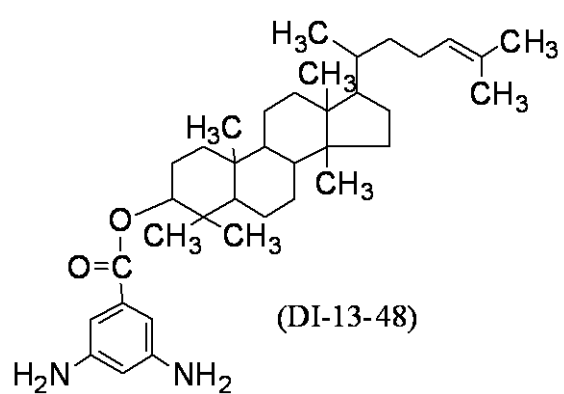
【化 5 3】



【化 5 4】

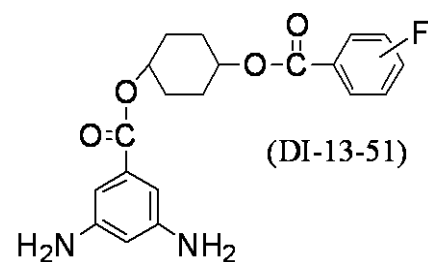
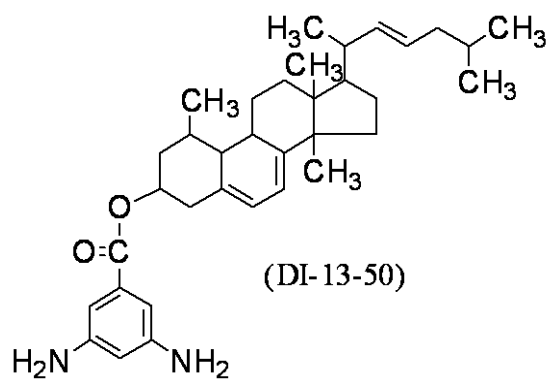


10



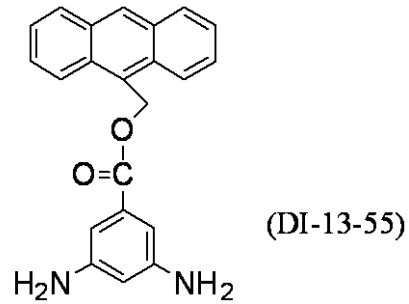
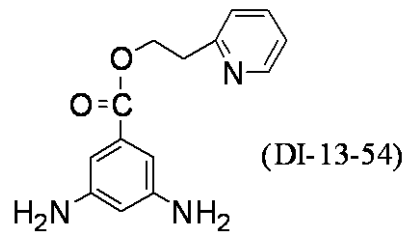
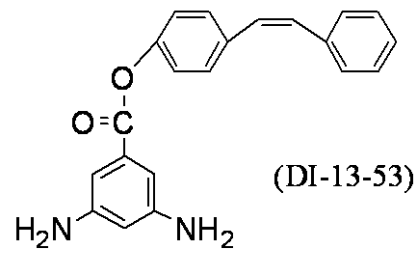
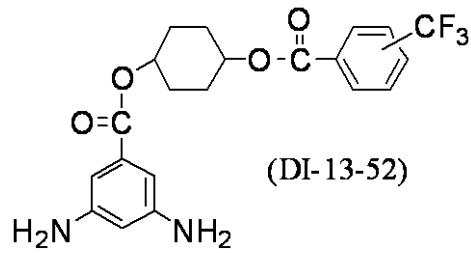
20

【化 5 5】



30

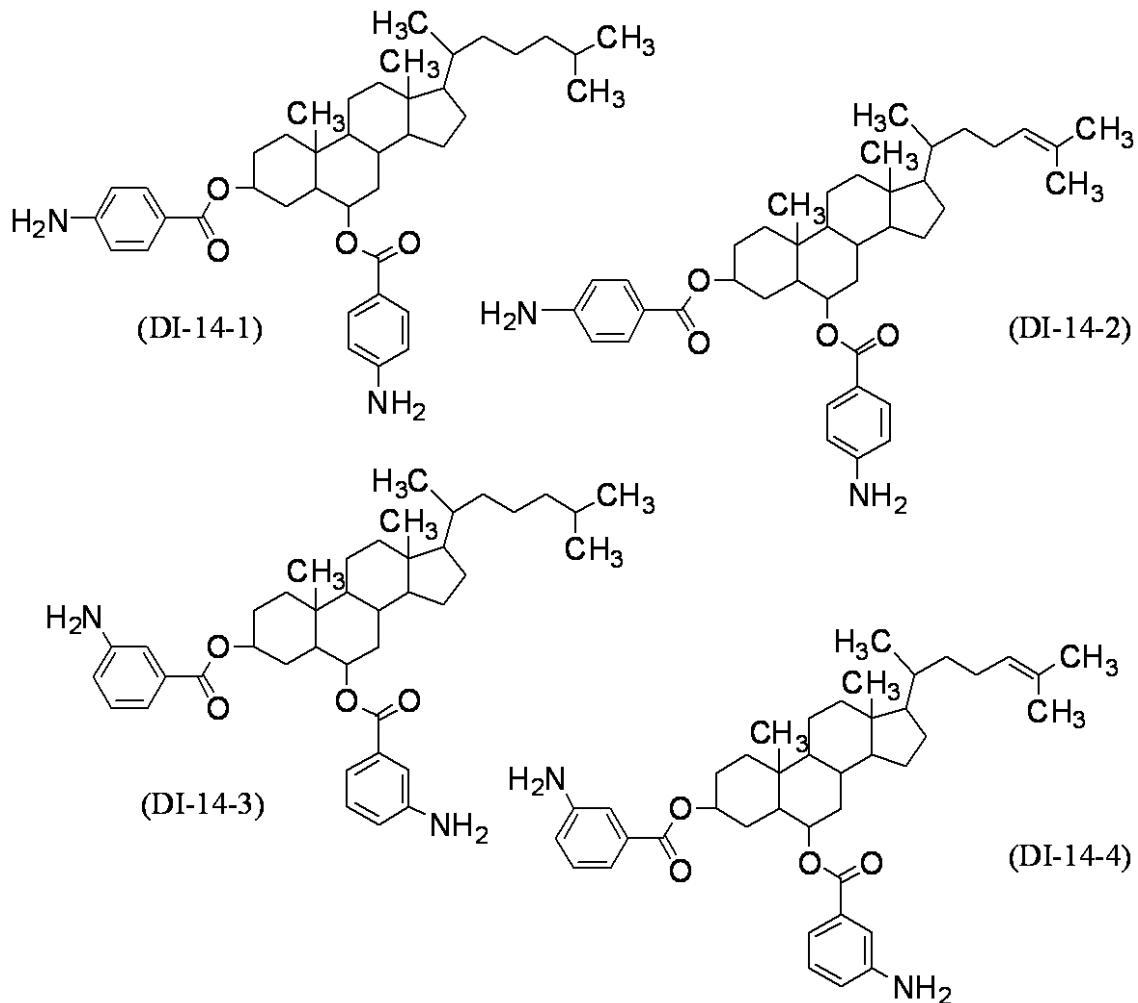
【化 5 6】



【 0 0 7 3 】

式 (D I - 1 4) で表される化合物の例を以下に示す。

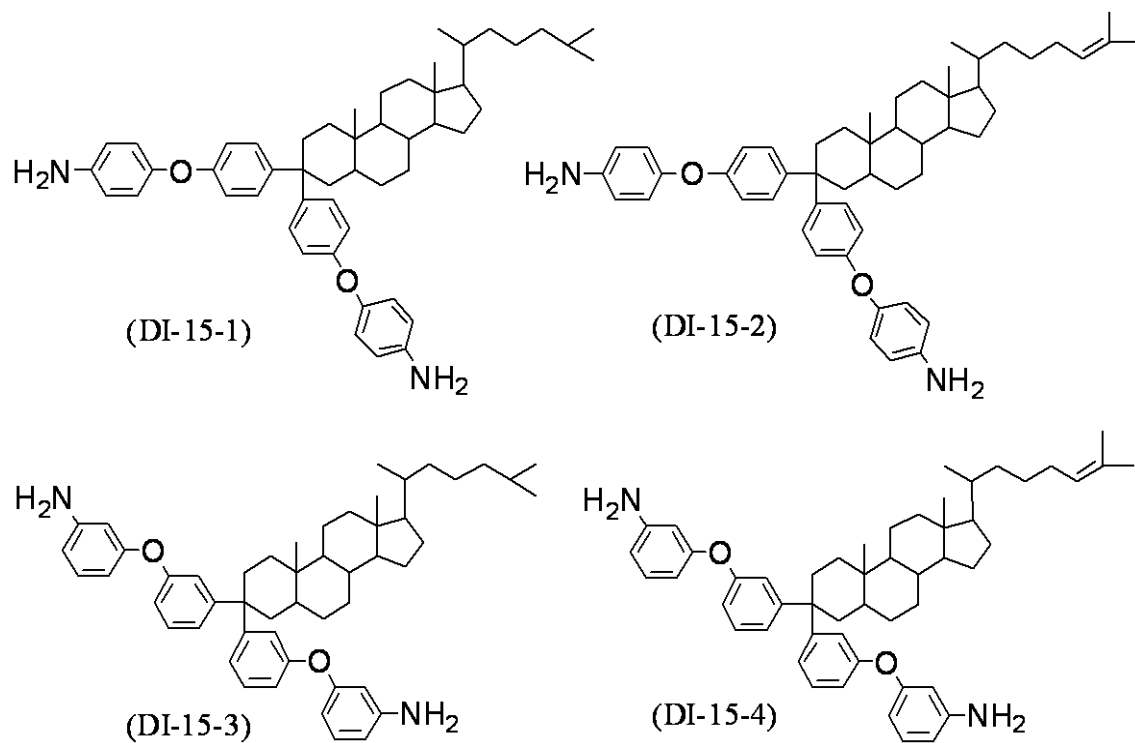
【化 5 7】



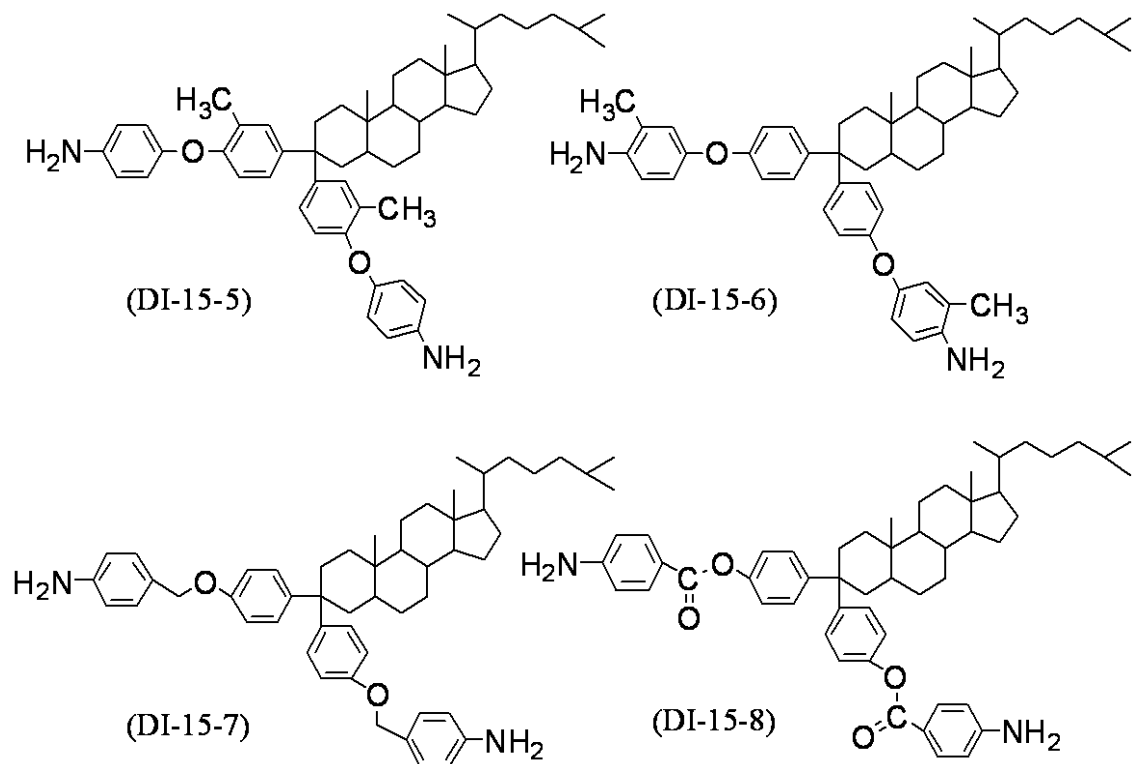
【 0 0 7 4 】

式 (D I - 1 5) で表される化合物の例を以下に示す。

【化 5 8】



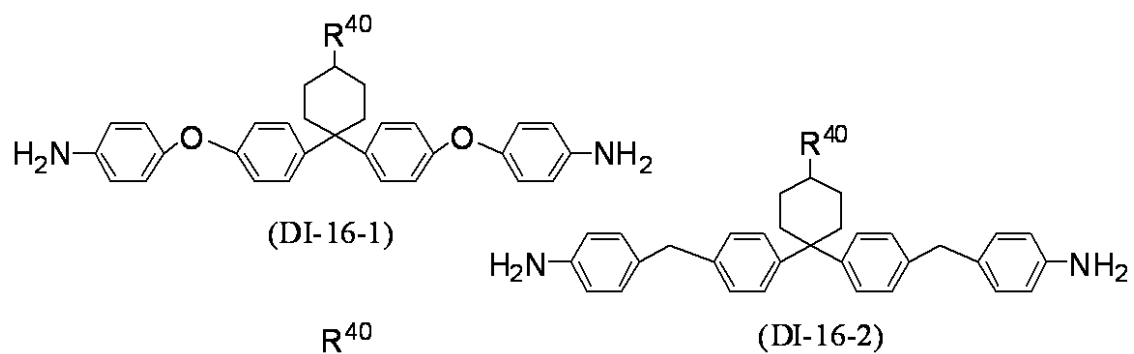
【化 5 9】



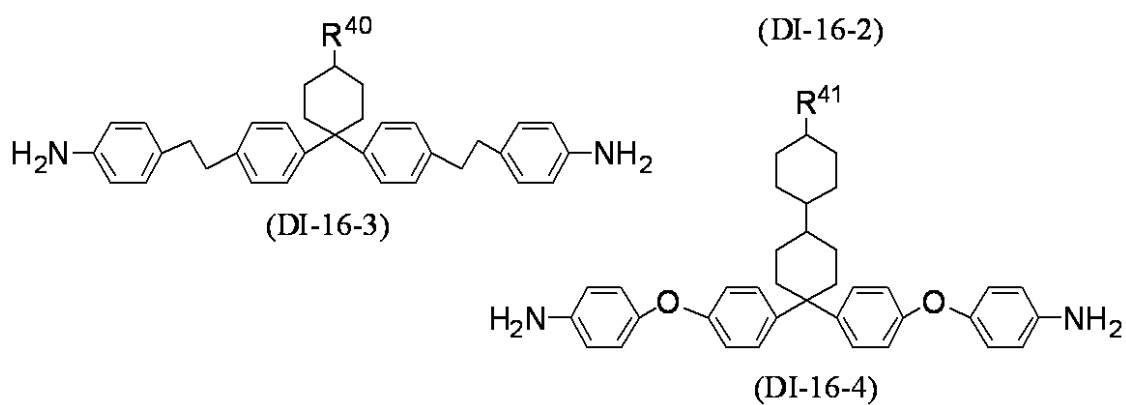
【 0 0 7 5 】

式 (D I - 1 6) で表される化合物の例を以下に示す。

【化 6 0】

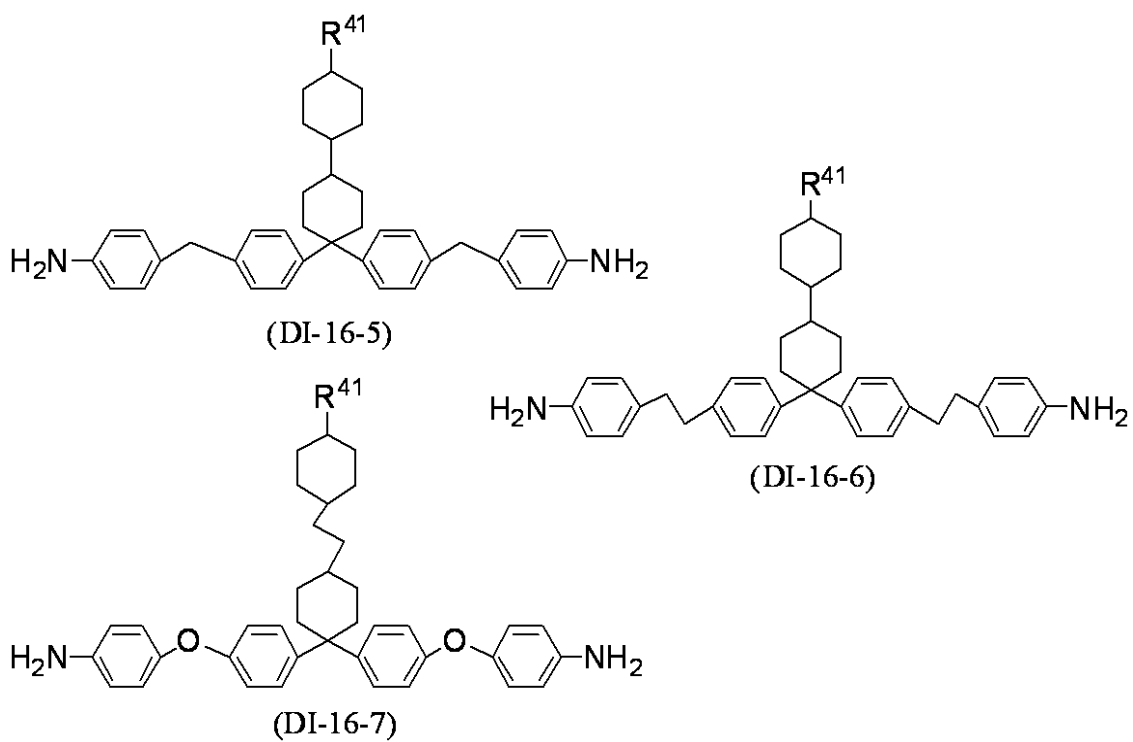


10



20

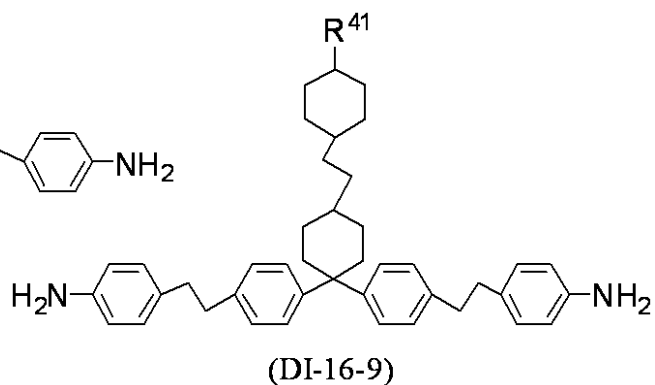
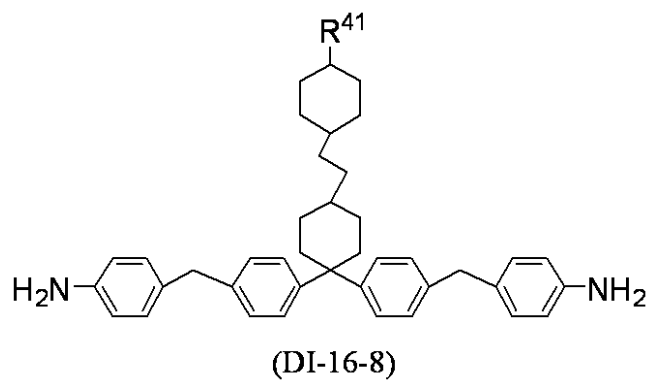
【化 6 1】



30

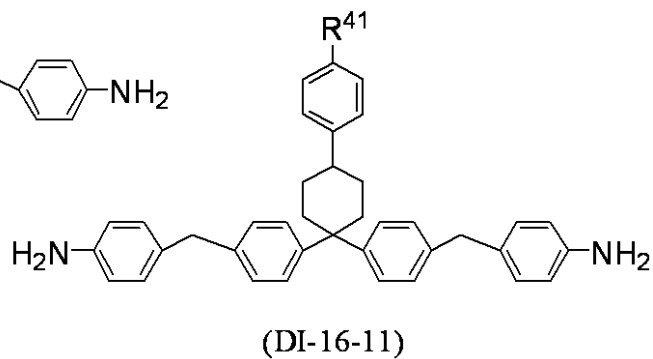
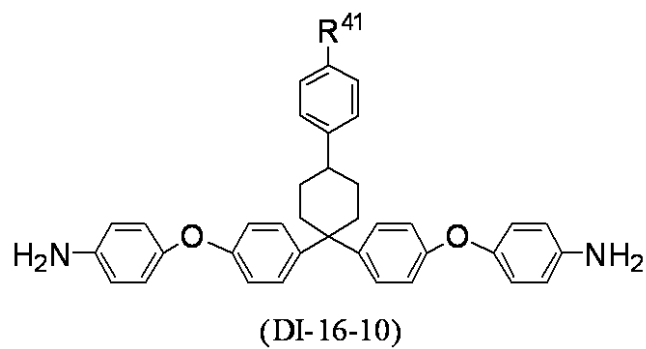
40

【化 6 2】

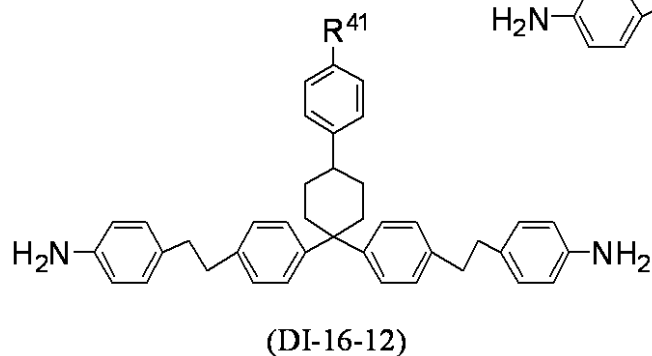


10

【化 6 3】



20



30

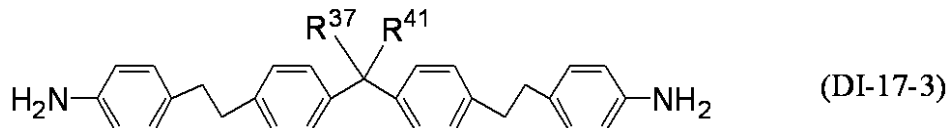
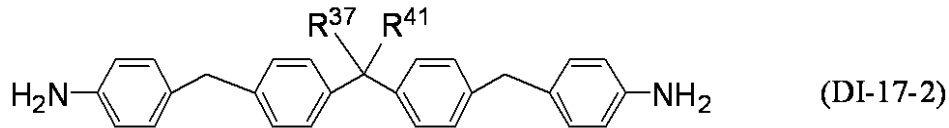
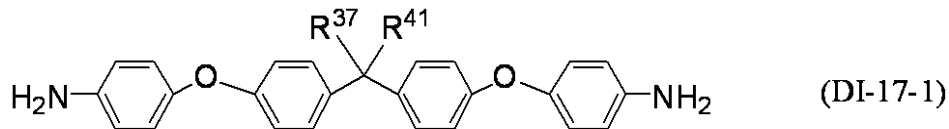
式 (DI-16-1) ~ (DI-16-12) において、R⁴⁰ は -H または炭素数 1 ~ 20 のアルキル、好ましくは -H または炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、そして R⁴¹ は -H または炭素数 1 ~ 12 のアルキルである。

40

【0076】

式 (DI-17) で表される化合物の例を以下に示す。

【化 6 4】



式 (DI-17-1) ~ (DI-17-3) において、 R^{37} は炭素数 6 ~ 30 のアルキルであり、 R^{41} は -H または炭素数 1 ~ 12 のアルキルである。

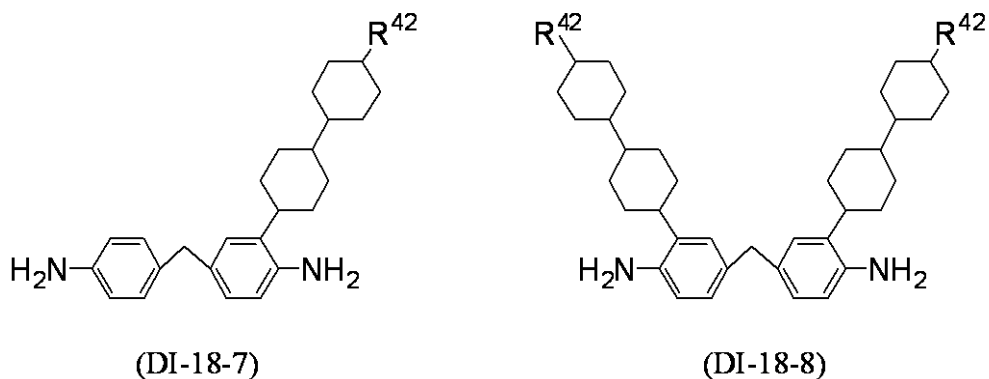
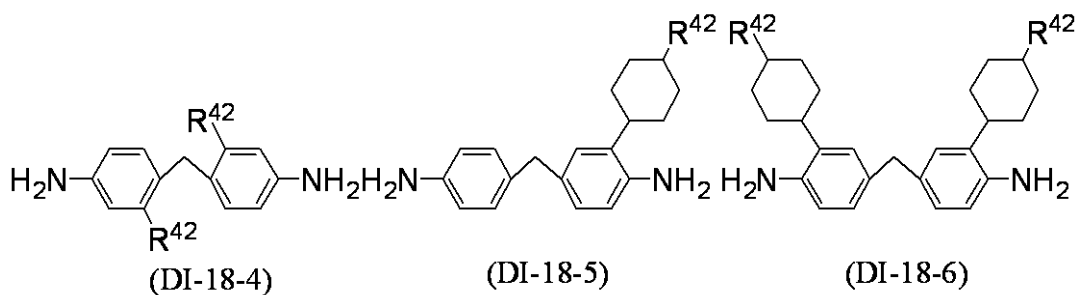
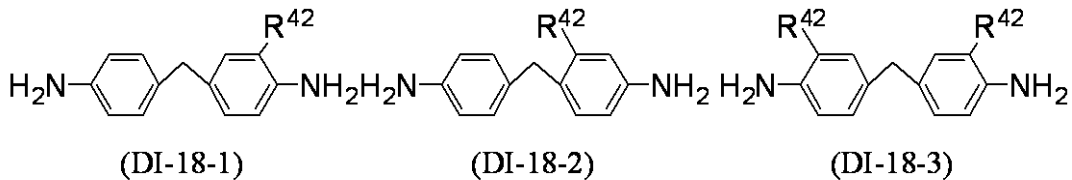
【0077】

本発明におけるジアミンとしては、前述した式 (DI-1-1) ~ (DI-17-3) で表されるジアミン以外のジアミンも用いることができる。このようなジアミンとしては、例えば、式 (DI-13-1) ~ (DI-17-3) 以外の側鎖構造を有するジアミンや感光性ジアミンが挙げられる。

【0078】

上記以外のジアミンとしては、例えば下記式 (DI-18-1) ~ (DI-18-8) で表される化合物が挙げられる。

【化 6 5】



10

20

30

40

50

式 (DI - 18 - 1) ~ (DI - 18 - 8) 中、 R^{42} はそれぞれ独立して炭素数 3 ~ 30 のアルキル基を表す。

【0079】

前記他のジアミンは、本発明の液晶配向剤におけるポリアミック酸を構成するジアミンにおいて、本発明の効果が損なわれない程度の範囲で用いることができる。

【0080】

前記他のジアミンは、各ジアミンにおいて、ジアミンに対するモノアミンの比率が 40 モル % 以下の範囲で、ジアミンの一部がモノアミンに置き換えられていてもよい。このような置き換えは、ポリアミック酸を生成する際の重合反応のターミネーションを起こすことができ、それ以上の重合反応の進行を抑えることができる。このため、このような置き換えによって、得られる重合体 (ポリアミック酸またはその誘導体) の分子量を容易に制御することができ、例えば本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性を改善することができる。モノアミンに置き換えられるジアミンは、本発明の効果が損なわれなければ、1 種でも 2 種以上でもよい。前記モノアミンとしては、例えばアニリン、4 - ヒドロキシアニリン、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、および n - エイコシルアミンが挙げられる。

【0081】

ポリアミック酸またはその誘導体を 2 種類以上混合する場合において、各特性を向上させる好適な材料について述べる。

【0082】

液晶の配向性をさらに向上させることを重視する場合には、上記のジアミンの具体例のうち、式 (II - 1)、(II - 3)、(II - 5)、(II - 7)、(DI - 1 - 3)、(DI - 2 - 1)、(DI - 4 - 1)、(DI - 5 - 1)、(DI - 5 - 12)、(DI - 5 - 27) ~ (DI - 5 - 30)、(DI - 6 - 7)、(DI - 7 - 1)、(DI - 7 - 3)、(DI - 7 - 5)、(DI - 7 - 9)、(DI - 11 - 1)、および (DI - 12 - 1) で表されるジアミンを用いるのが好ましく、式 (DI - 1 - 3)、(DI - 2 - 1)、(DI - 4 - 1)、(DI - 5 - 1) および (DI - 7 - 3) で表されるジアミンがさらに好ましい。また式 (DI - 5 - 1) においては、 $m = 2$ である化合物が特に好ましい。式 (DI - 5 - 29) においては、 $k = 2$ である化合物が特に好ましい。式 (DI - 7 - 3) においては、 $m = 3$ または 6 であり、 $n = 1$ である化合物が特に好ましい。

【0083】

高い VHR を液晶配向膜に付与することを重視する場合には、上記のジアミンの具体例のうち、式 (DI - 1 - 3)、(DI - 2 - 1)、(DI - 4 - 1)、(DI - 5 - 1)、(DI - 5 - 2)、(DI - 5 - 21)、(DI - 5 - 27) ~ (DI - 5 - 30)、(DI - 6 - 1)、(DI - 7 - 1)、(DI - 7 - 3)、(DI - 7 - 5)、(DI - 9 - 1)、(DI - 11 - 1)、および (DI - 12 - 1) で表されるジアミンを用いるのが好ましく、式 (DI - 1 - 3)、(DI - 2 - 1)、(DI - 4 - 1)、(DI - 5 - 1)、(DI - 5 - 2)、(DI - 5 - 21)、(DI - 5 - 27) ~ (DI - 5 - 30)、(DI - 7 - 3) および (DI - 9 - 1) で表されるジアミンがさらに好ましい。式 (DI - 5 - 1) においては、 $m = 1$ である化合物が特に好ましい。式 (DI - 5 - 29) においては、 $k = 2$ である化合物が特に好ましい。式 (DI - 7 - 3) においては、 $m = 3$ であり、 $n = 1$ である化合物が特に好ましい。

【0084】

透過率をさらに向上させることを重視する場合には、上記のジアミンの具体例のうち、式 (DI - 2 - 1)、(DI - 3 - 1) および (DI - 8 - 1) で表されるジアミンを用いるのが好ましく、式 (DI - 2 - 1) および (DI - 3 - 1) で表されるジアミンがさらに好ましい。

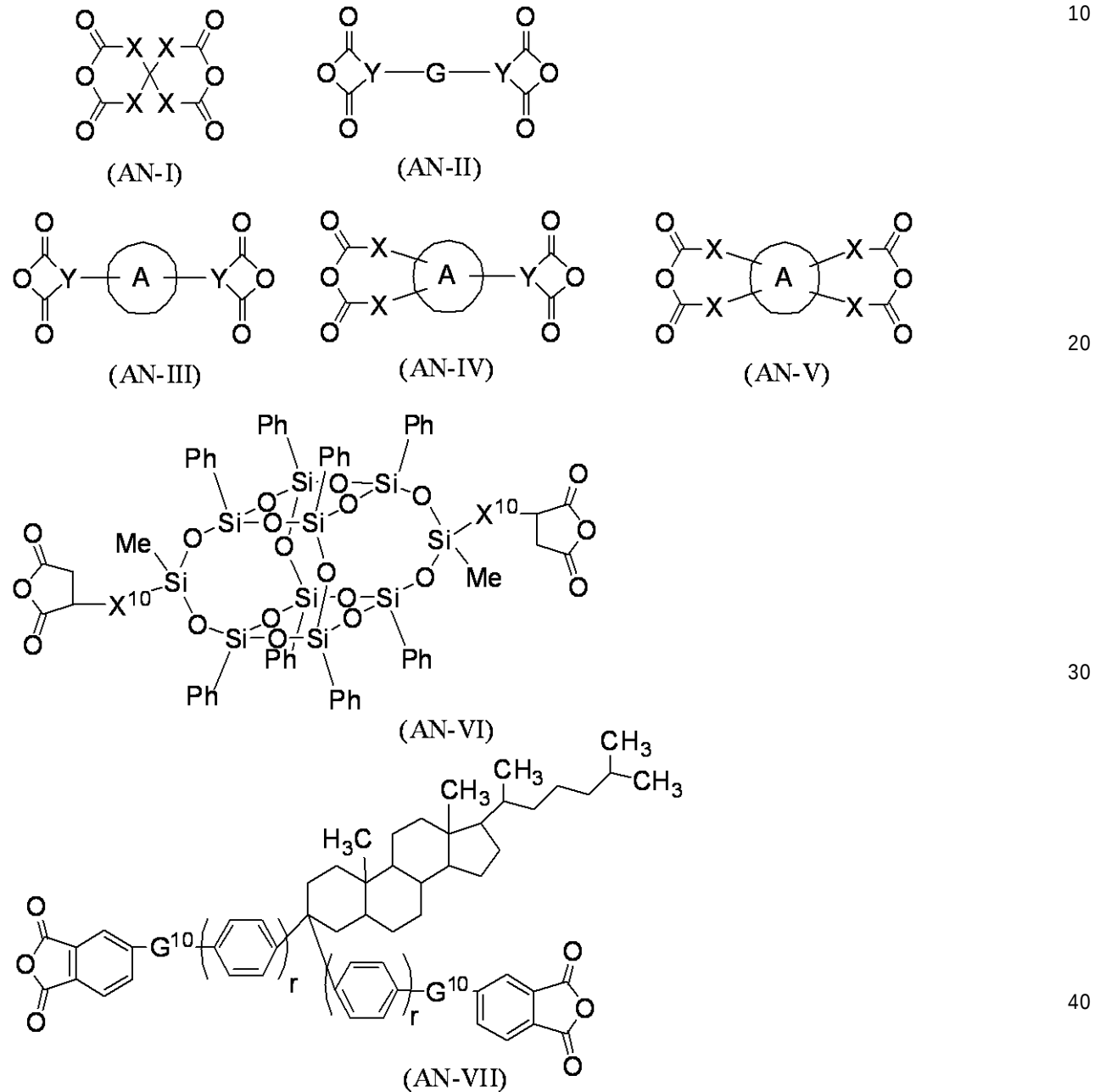
【 0 0 8 5 】

長期駆動による体積抵抗の低下を抑えることを重視する場合には、上記のジアミンの具体例のうち、式 (D I - 1 - 3) および (D I - 2 - 1) で表される化合物が特に好ましい。

【 0 0 8 6 】

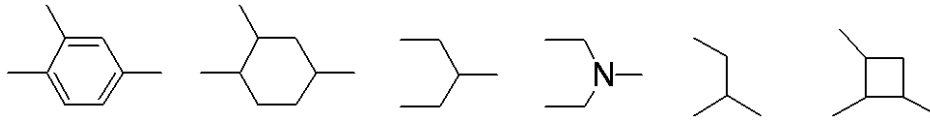
本発明において式 (I) で表されるテトラカルボン酸二無水物と混合して用いられる他のテトラカルボン酸二無水物は、下記の式 (A N - I) ~ (A N - V I I) で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【 化 6 6 】



式 (A N - I)、(A N - I V) および (A N - V) において、Xは独立して単結合または $-CH_2-$ であり、式 (A N - I I) において、Gは単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり、式 (A N - I I) ~ (A N - I V) において、Yは独立して下記の 3 種の基の群から選ばれる 1 つであり、

【化 6 7】



式 (AN - I I I) ~ (AN - V) において、環 A は炭素数 3 ~ 10 の単環式炭化水素の基または炭素数 6 ~ 30 の縮合多環式炭化水素の基であり、この基の任意の水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられていてもよく、環に掛かっている結合手は環を構成する任意の炭素に連結しており、2 本の結合手が同一の炭素に連結してもよく、式 (AN - V) において、環 A が炭素数 4 の単環式炭化水素の基であるとき、すべての X が同時に単結合であることはなく、式 (AN - V I) において、 X^{10} は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンであり、Me はメチルであり、そして、Ph はフェニルであり、式 (AN - V I I) において、 G^{10} は独立して - O - 、 - C O O - または - O C O - であり、r は独立して 0 または 1 である。

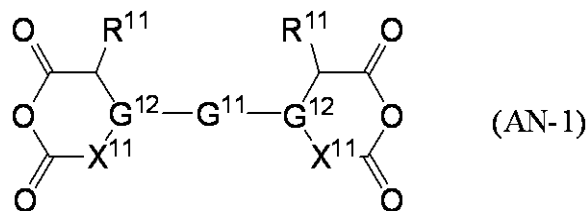
10

【0087】

さらに詳しくは以下の式 (AN - 1) ~ (AN - 16 - 14) の式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0088】

【化 6 8】

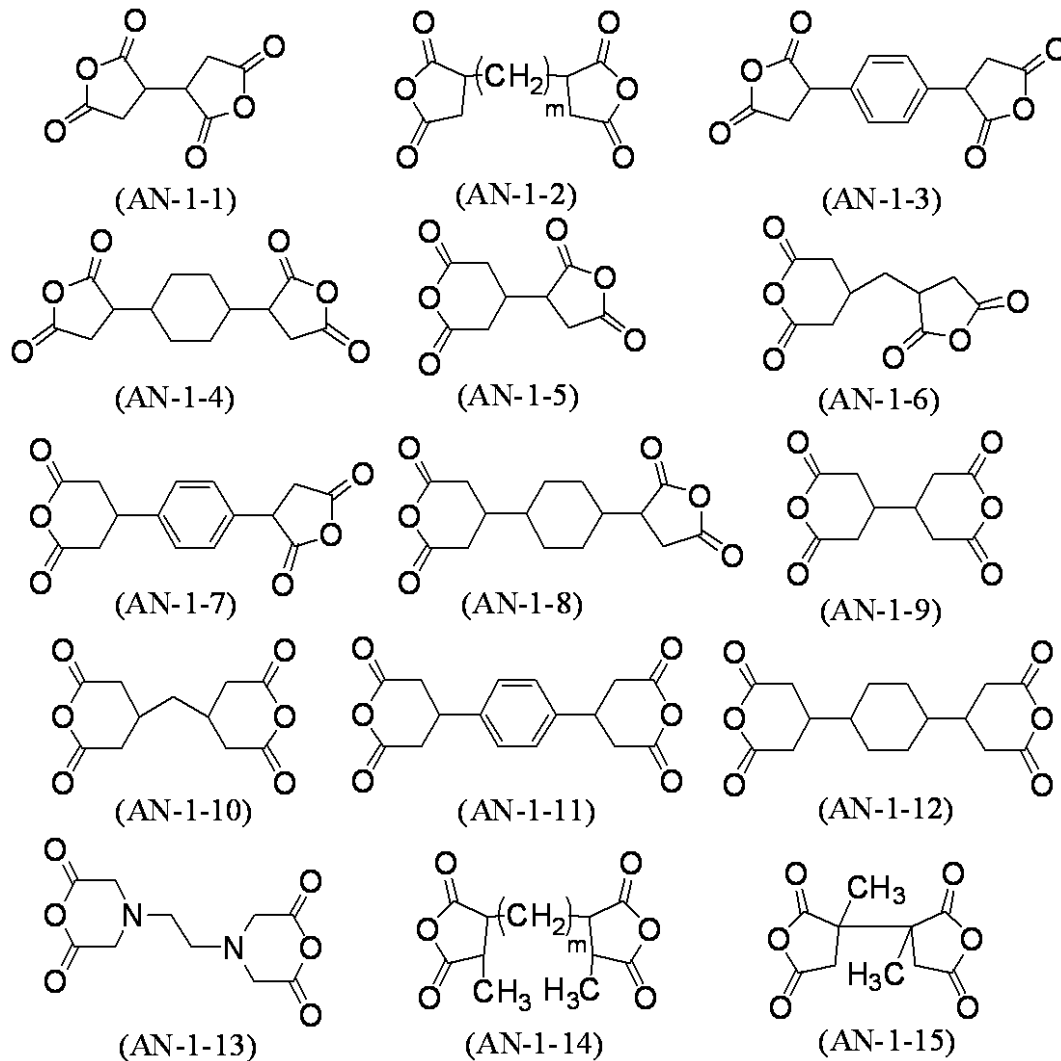


20

式 (AN - 1) において、 G^{11} は単結合、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン、1, 4 - フェニレン、または 1, 4 - シクロヘキシレンである。 X^{11} は独立して単結合または - C H₂ - である。 G^{12} は独立して C H または N である。 G^{12} が C H であるとき、C H の水素は - C H₃ に置き換えられてもよい。 G^{12} が N であるとき、 G^{11} が単結合および - C H₂ - であることはなく、 X^{11} は単結合であることはない。そして R^{11} は - H または - C H₃ である。式 (AN - 1) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

30

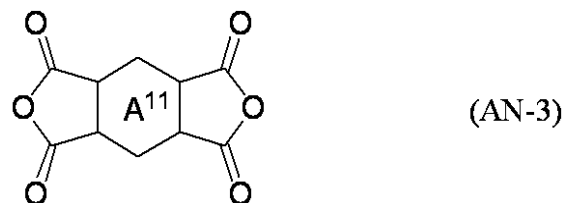
【化 6 9】



式 (AN-1-2) および (AN-1-14) において、 m は 1 ~ 12 の整数である。

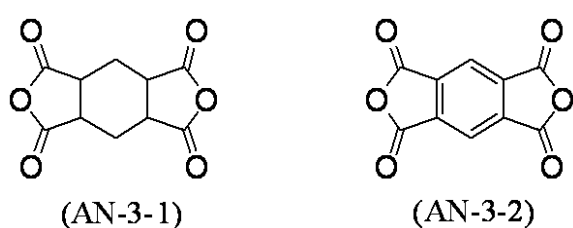
【0089】

【化 7 0】



式 (AN-3) において、環 A^{11} はシクロヘキサン環もしくはベンゼン環である。式 (AN-3) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【化 7 1】



【0090】

10

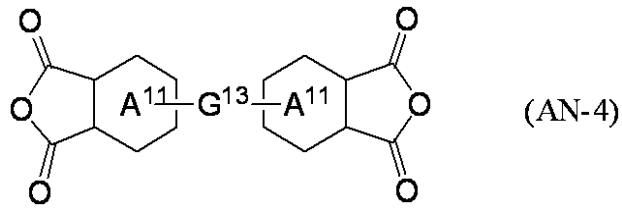
20

30

40

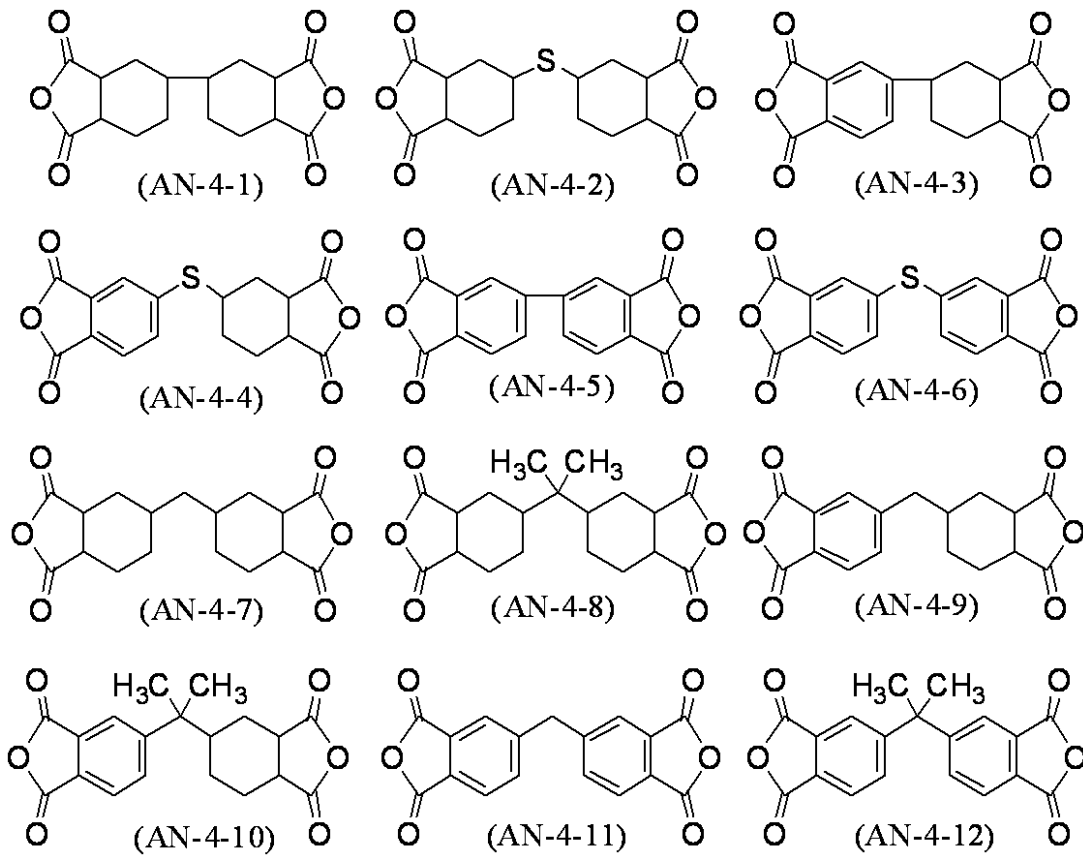
50

【化 7 2】



式 (AN-4) において、 G^{13} は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ または $-C(CF_3)_2-$ である。環 A^{11} はそれぞれ独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。 G^{13} は環 A^{11} の任意の位置に結合してよい。式 (AN-4) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【化 7 3】

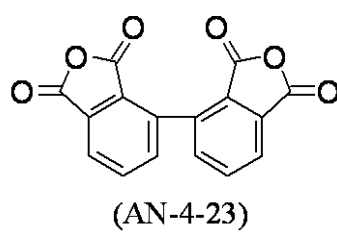
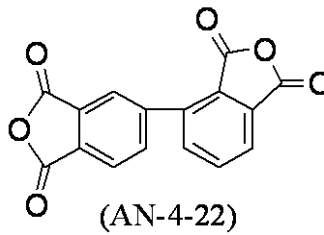
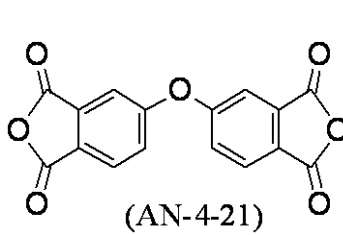
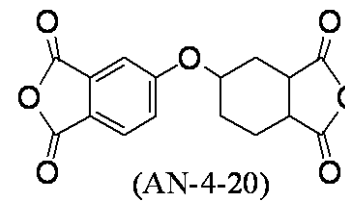
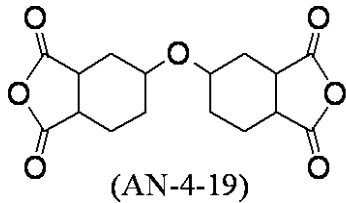
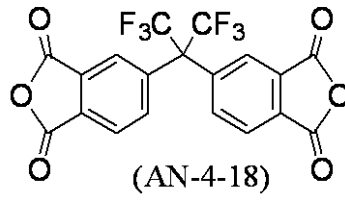
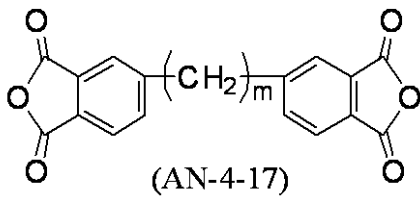
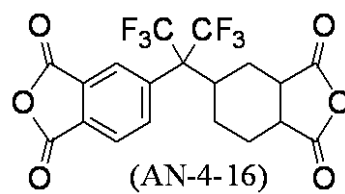
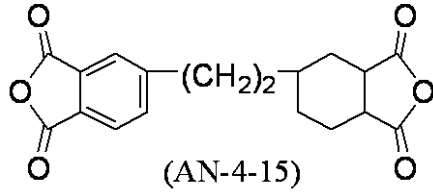
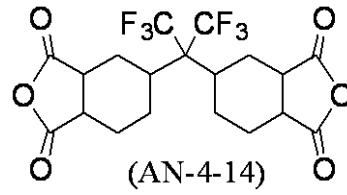
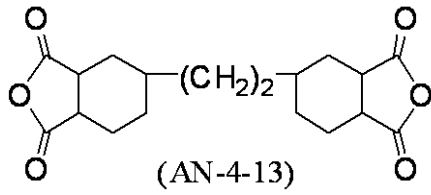


10

20

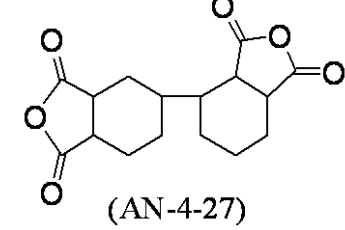
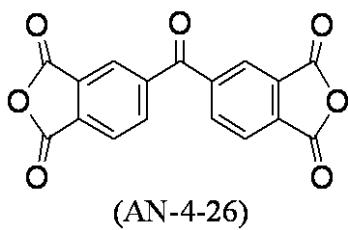
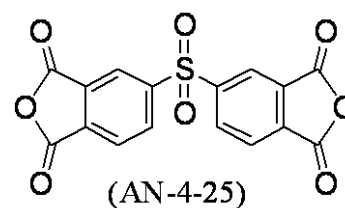
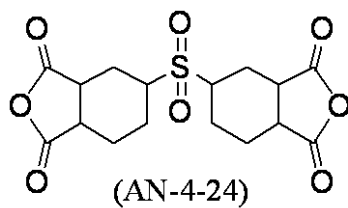
30

【化 7 4】



式 (AN-4-17) において、 m は 1 ~ 12 の整数である。

【化 7 5】



【 0 0 9 1】

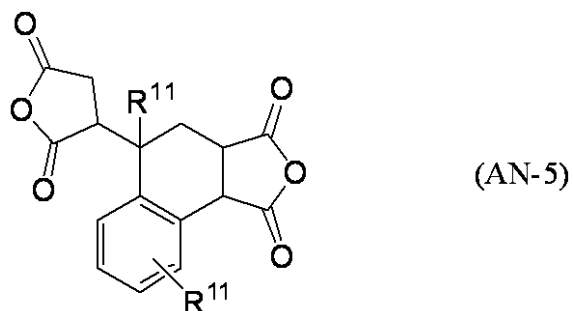
10

20

30

40

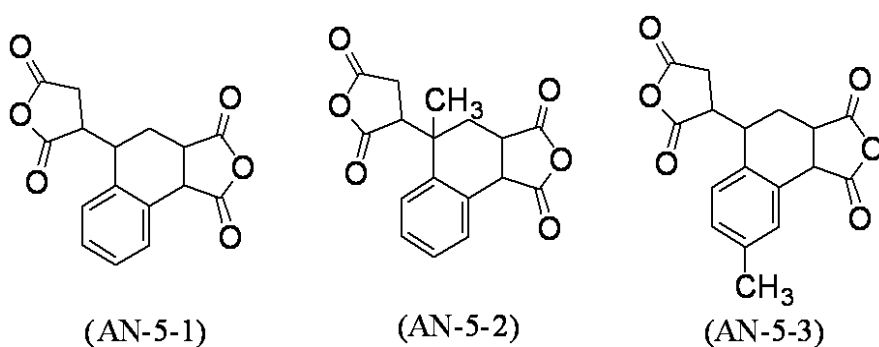
【化 7 6】



式 (AN-5) において、 R^{11} は -H、または -CH₃ である。ベンゼン環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない R^{11} は、ベンゼン環における結合位置が任意であることを示す。式 (AN-5) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

10

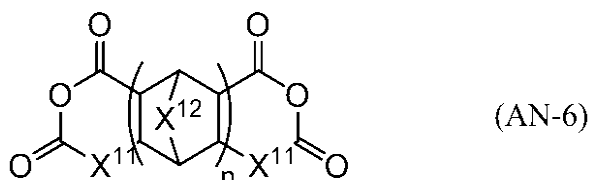
【化 7 7】



20

【0092】

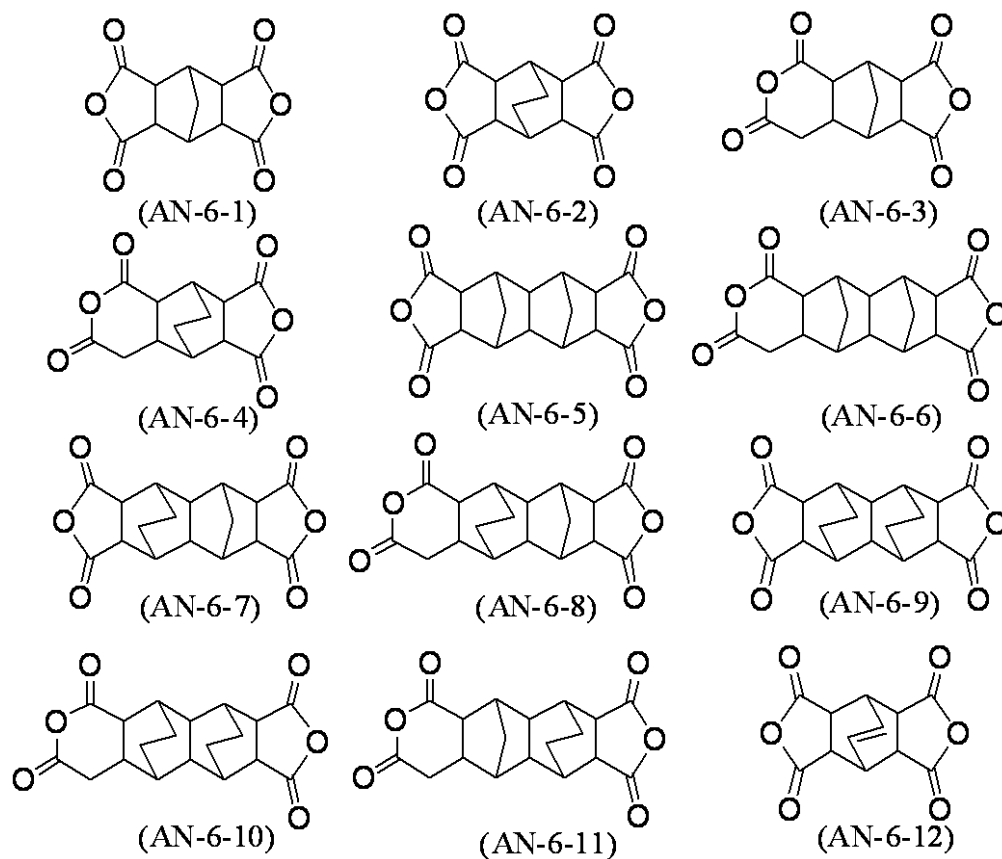
【化 7 8】



式 (AN-6) において、 X^{11} は独立して単結合または -CH₂- である。 X^{12} は -CH₂-, -CH₂CH₂- または -CH=CH- である。 n は 1 または 2 である。式 (AN-6) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

30

【化 7 9】

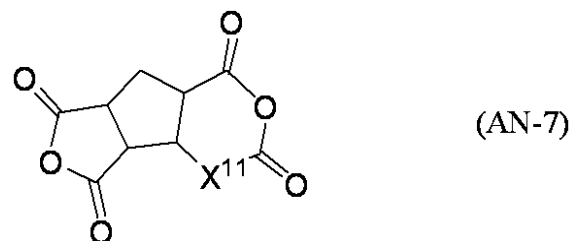


10

20

【 0 0 9 3】

【化 8 0】

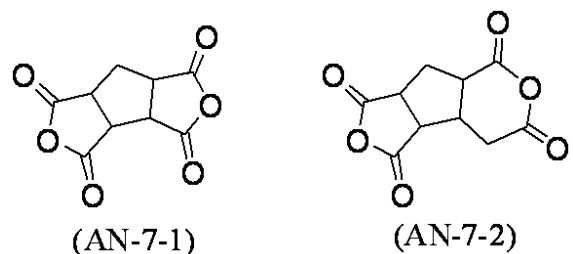


(AN-7)

30

式 (AN-7) において、 X^{11} は単結合または $-CH_2-$ である。式 (AN-7) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【化 8 1】



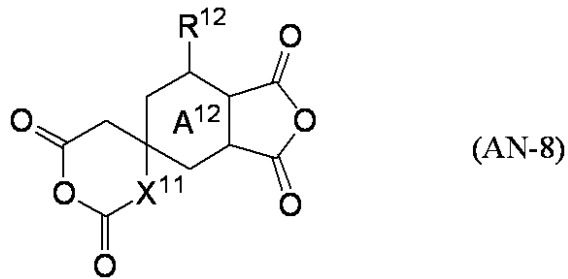
(AN-7-1)

(AN-7-2)

40

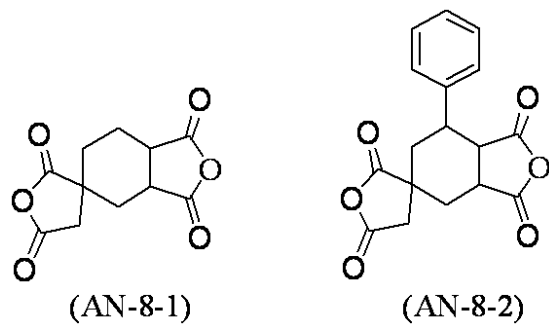
【 0 0 9 4】

【化 8 2】



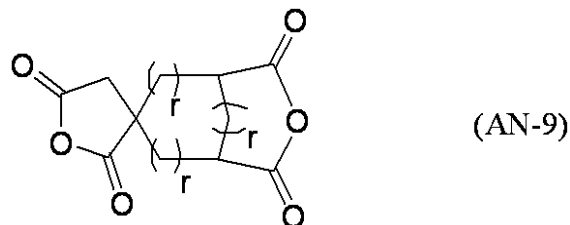
式 (AN-8) において、 X^{11} はそれぞれ独立して単結合または $-CH_2-$ である。 R^{12} は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、またはフェニルであり、環 A^{12} はシクロヘキサン環もしくはシクロヘキセン環である。式 (AN-8) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【化 8 3】



【0095】

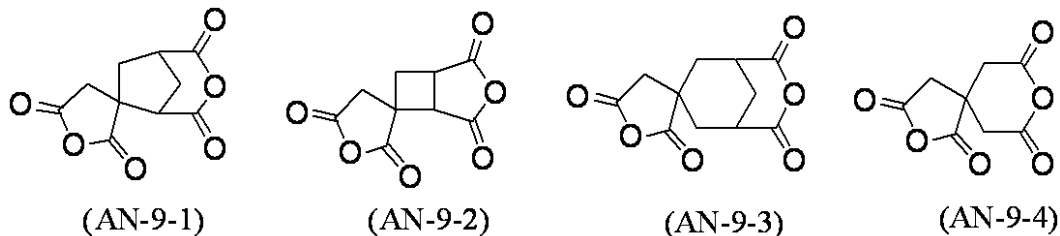
【化 8 4】



式 (AN-9) において、 r はそれぞれ独立して 0 または 1 である。式 (AN-9) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【0096】

【化 8 5】



式 (AN-10) は下記のテトラカルボン酸二無水物である。

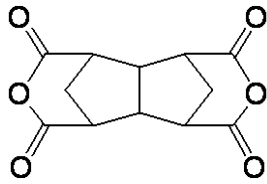
10

20

30

40

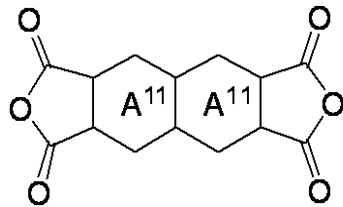
【化 8 6】



(AN-10)

【 0 0 9 7】

【化 8 7】

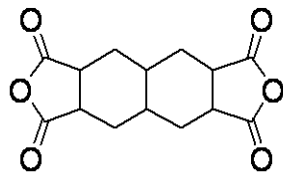


(AN-11)

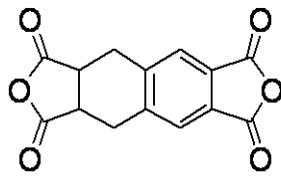
10

式 (AN-11) において、環 A^{11} は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。式 (AN-11) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

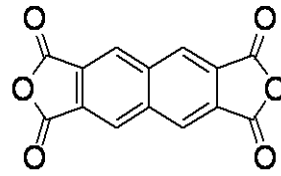
【化 8 8】



(AN-11-1)



(AN-11-2)

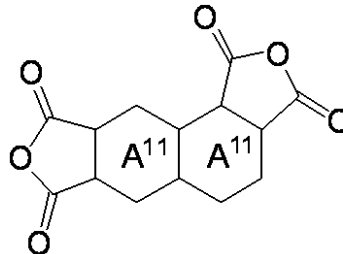


(AN-11-3)

20

【 0 0 9 8】

【化 8 9】

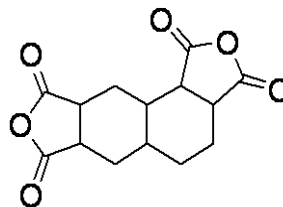


(AN-12)

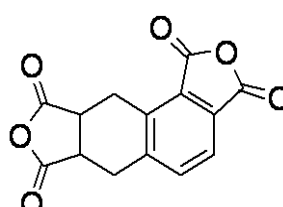
30

式 (AN-12) において、環 A^{11} はそれぞれ独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。式 (AN-12) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

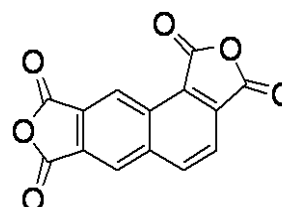
【化 9 0】



(AN-12-1)



(AN-12-2)

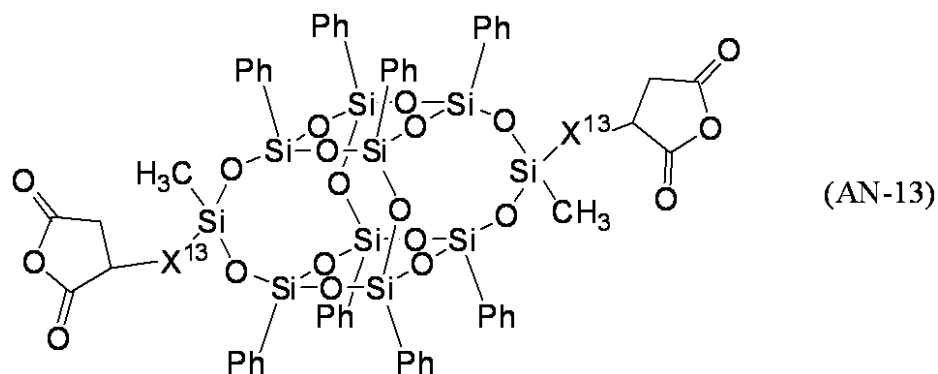


(AN-12-3)

40

【 0 0 9 9】

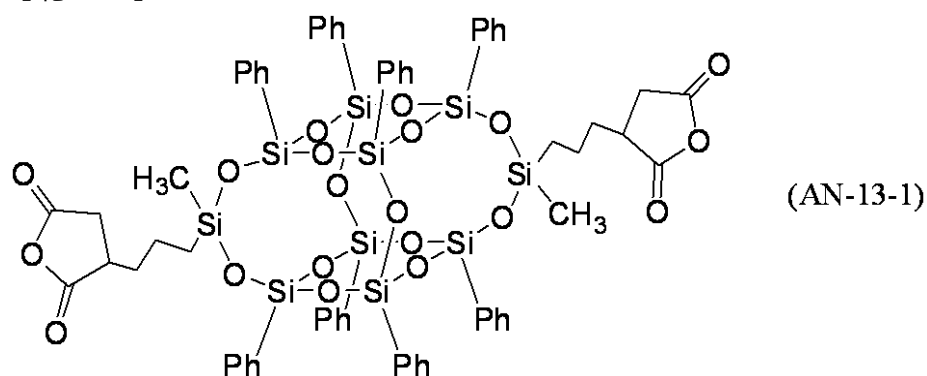
【化 9 1】



10

式 (AN-13) において、 X^{13} は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンである。式 (AN-13) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

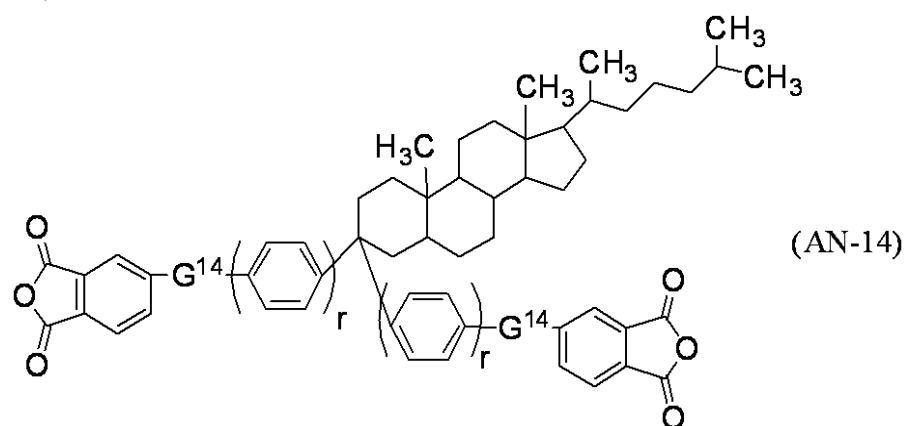
【化 9 2】



20

【 0 1 0 0 】

【化 9 3】

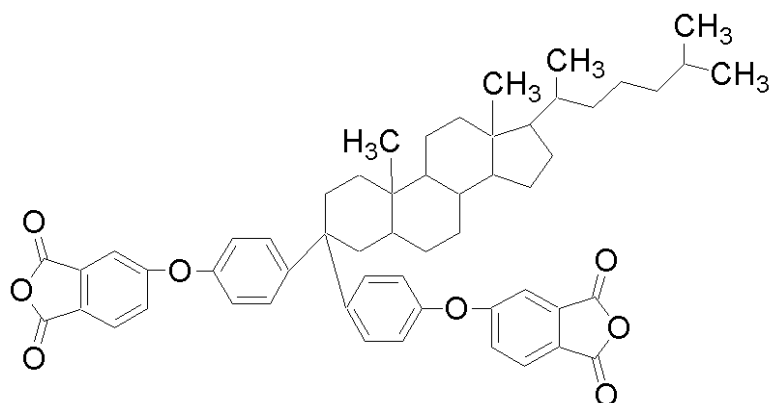


30

式 (AN-14) において、 G^{14} は独立して $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ であり、 r は独立して 0 または 1 である。式 (AN-14) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

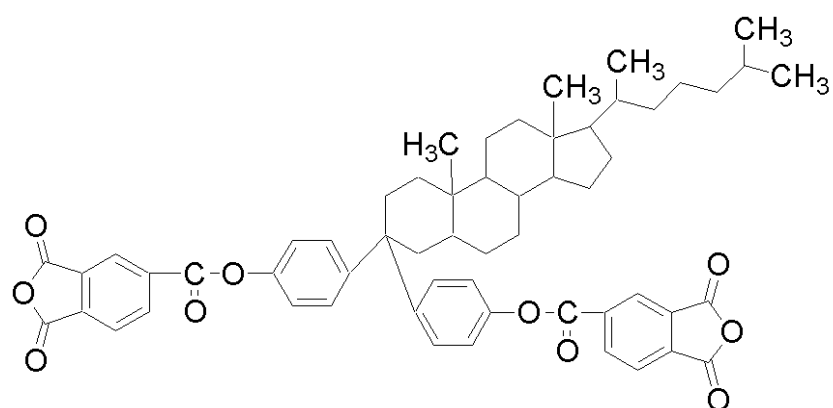
40

【化 9 4】



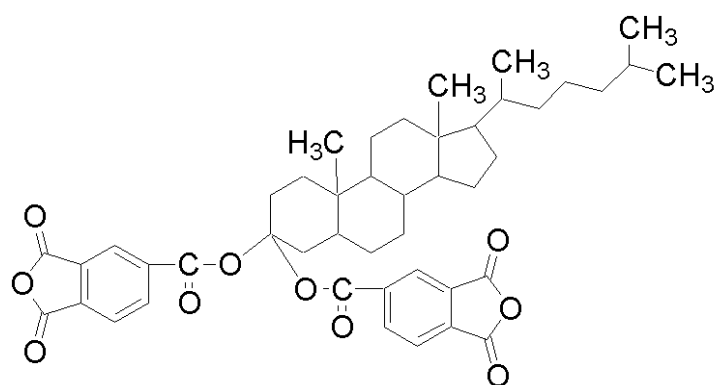
(AN-14-1)

10



(AN-14-2)

20

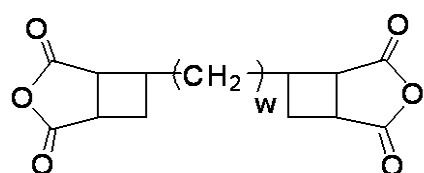


(AN-14-3)

30

【 0 1 0 1】

【化 9 5】

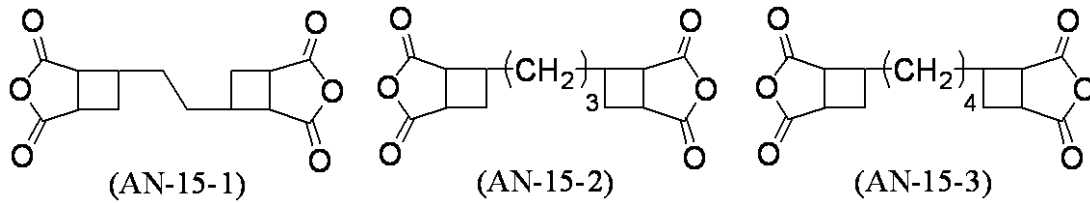


(AN-15)

40

式 (AN - 15) において、w は 1 ~ 10 の整数である。式 (AN - 15) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

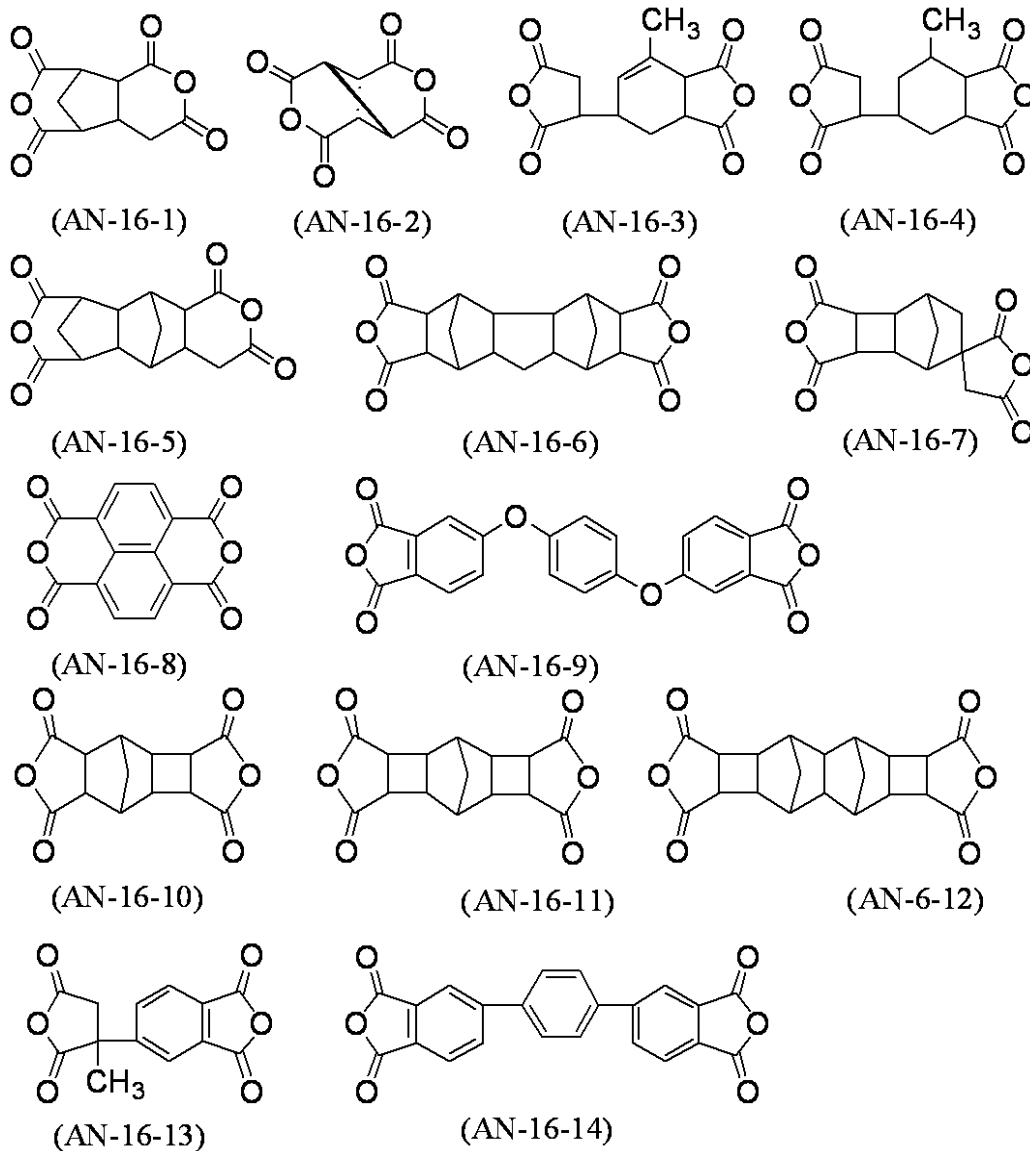
【化 9 6】



【 0 1 0 2】

上記以外のテトラカルボン酸二無水物として、下記の化合物が挙げられる。

【化 9 7】



【 0 1 0 3】

ポリアミック酸またはその誘導体を2種類以上混合する場合において、各特性を向上させる好適な材料について述べる。

液晶の配向性をさらに向上させることを重視する場合には、上記の酸無水物のうち、式(I)、(AN-1-1)、(AN-1-3)、(AN-3-1)、(AN-3-2)、(AN-4-5)、(AN-4-17)、(AN-4-21)、(AN-5-1)、(AN-7-2)、(AN-8-1)、(AN-11-3)、(AN-16-3)、および(AN-16-14)で表される化合物がより好ましく、式(AN-1-1)、(AN-3-2)、(AN-4-5)、(AN-11-3)、および(AN-16-14)で表される化合物が特に好ましい。式(I)においては、 $R^A \sim R^D$ が水素である化合物が特に好ま

10

20

30

40

50

しい。式(AN-4-17)においては、 $m = 8$ である化合物が特に好ましい。

【0104】

液晶表示素子のVHRを向上させることを重視する場合には、上記の酸無水物のうち、式(I)、(AN-1-1)、(AN-1-4)、(AN-3-1)、(AN-5-1)、(AN-6-3)、(AN-7-1)、(AN-7-2)、(AN-8-1)、(AN-8-2)、(AN-9-3)、(AN-10)、(AN-13-1)、(AN-16-1)、および(AN-16-3)で表される脂環式化合物がより好ましく、式(I)、(AN-1-1)、(AN-3-1)、(AN-7-2)、(AN-10)、および(AN-13-1)で表される化合物が特に好ましい。式(I)においては、 $R^A \sim R^D$ が水素である化合物が特に好ましい。

10

【0105】

透過率をさらに向上させることを重視する場合には、上記の酸無水物のうち、式(I)、(AN-1-1)、(AN-3-1)、(AN-4-1)、(AN-7-1)、(AN-7-2)、(AN-10)、(AN-11-1)、および(AN-16-1)で表される化合物がより好ましく、式(I)、(AN-1-1)、(AN-3-1)、および(AN-16-1)で表される化合物が特に好ましい。式(I)においては、 $R^A \sim R^D$ が水素である化合物が特に好ましい。

【0106】

長期駆動による体積抵抗の低下を抑えることを重視する場合には、上記の酸無水物のうち、式(AN-1-13)および(AN-3-2)で表される化合物が特に好ましい。

20

式(An-1)~(An-6)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1つである。

【0107】

テトラカルボン酸二無水物は、その一部をジカルボン酸一無水物に置き換えてもよい。このような置き換えは、ポリアミック酸を生成する際の重合反応のターミネーションを起こすことができ、それ以上の重合反応の進行を抑えることができる。このため、このような置き換えによって、得られる重合体(ポリアミック酸またはその誘導体)の分子量を容易に制御することができ、例えば本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性を改善することができる。テトラカルボン酸二無水物に対するジカルボン酸一無水物の比率は、本発明の効果を損なわない範囲にすればよいが、目安として全テトラカルボン酸二無水物量の10モル%以下にすることが好ましい。ジカルボン酸一無水物に置き換えられるテトラカルボン酸二無水物は、本発明の効果が損なわれなければ、1種でも2種以上でもよい。前記ジカルボン酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、 n -デシルサクシニック酸無水物、 n -ドデシルサクシニック酸無水物、 n -テトラデシルサクシニック酸無水物、 n -ヘキサデシルサクシニック酸無水物、およびシクロヘキサン酸無水物が挙げられる。

30

【0108】

テトラカルボン酸二無水物は、テトラカルボン酸二無水物に対するジカルボン酸の比率が10モル%以下の範囲で、テトラカルボン酸二無水物の一部がジカルボン酸に置き換えられていてもよい。ジカルボン酸に置き換えられるテトラカルボン酸二無水物は、本発明の効果が損なわれなければ、1種でも2種以上でもよい。

40

【0109】

本発明のポリアミック酸またはその誘導体は、そのモノマーにモノイソシアネート化合物をさらに含んでいてもよい。モノイソシアネート化合物をモノマーに含むことによって、得られるポリアミック酸またはその誘導体の末端が修飾され、分子量が調節される。この末端修飾型のポリアミック酸またはその誘導体を用いることにより、例えば本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性を改善することができる。モノマー中のモノイソシアネート化合物の含有量は、モノマー中のジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物の総量に対して1~10モル%であることが、前記の観点から好ましい。前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、およびナフチルイソシアネー

50

トが挙げられる。

【0110】

本発明のポリアミック酸またはその誘導体は、ポリイミドの膜の形成に用いられる公知のポリアミック酸またはその誘導体と同様に製造することができる。テトラカルボン酸二無水物の総仕込み量は、ジアミンの総モル数とほぼ等モル（モル比0.9～1.1程度）とすることが好ましい。

【0111】

本発明のポリアミック酸またはその誘導体の分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、10,000～500,000であることが好ましく、20,000～200,000であることがより好ましい。前記ポリアミック酸またはその誘導体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法による測定から求めることができる。

10

【0112】

本発明のポリアミック酸またはその誘導体は、多量の貧溶剤で沈殿させて得られる固形分をIR、NMRで分析することによりその存在を確認することができる。またKOHやNaOH等の強アルカリの水溶液による前記ポリアミック酸またはその誘導体の分解物の有機溶剤による抽出物をGC、HPLCもしくはGC-MSで分析することにより、使用されているモノマーを確認することができる。

【0113】

本発明の液晶配向剤は、前記ポリアミック酸またはその誘導体以外の他の成分をさらに含有していてもよい。他の成分は、1種であっても2種以上であってもよい。

20

【0114】

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子の電気特性を長期に安定させる目的から、アルケニル置換ナジイミド化合物をさらに含有していてもよい。アルケニル置換ナジイミド化合物は1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。アルケニル置換ナジイミド化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体100重量部に対して1～100重量部であることが好ましく、1～70重量部であることがより好ましく、1～50重量部であることがさらに好ましい。

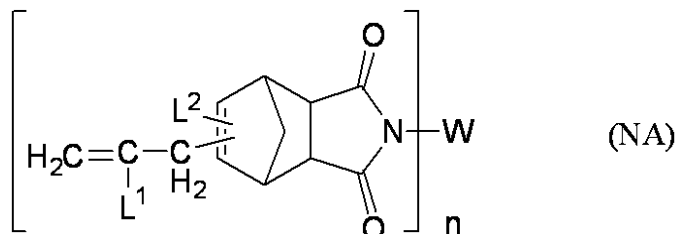
【0115】

以下にナジイミド化合物について具体的に説明する。

30

アルケニル置換ナジイミド化合物は、本発明で用いられるポリアミック酸またはその誘導体を溶解する溶剤に溶解させることができる化合物であることが好ましい。このようなアルケニル置換ナジイミド化合物の例は、下記の式（NA）で表される化合物が挙げられる。

【化98】



40

式（NA）において、L¹およびL²は独立して-H、炭素数1～12のアルキル、炭素数3～6のアルケニル、炭素数5～8のシクロアルキル、アリールまたはベンジルであり、nは1または2である。

【0116】

式（NA）において、n=1のとき、Wは炭素数1～12のアルキル、炭素数2～6のアルケニル、炭素数5～8のシクロアルキル、炭素数6～12のアリール、ベンジル、-Z¹-(O)_r-(Z²O)_k-Z³-H（ここで、Z¹、Z²およびZ³は独立して炭素数2～6のアルキレンであり、rは0または1であり、そして、kは1～30の整数であ

50

る。)で表される基、 $-(Z^4)_r-B-Z^5-H$ (ここで、 Z^4 および Z^5 は独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキレンまたは炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキレンであり、B はフェニレンであり、そして、 r は 0 または 1 である。)で表される基、 $-B-T-B-H$ (ここで、B はフェニレンであり、そして、T は $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、または $-SO_2-$ である。)で表される基、またはこれらの基の 1 ~ 3 個の $-H$ が $-OH$ で置換された基である。

【0117】

このとき、好ましい W は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル、炭素数 3 ~ 4 のアルケニル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、炭素数 4 ~ 10 のポリ(エチレンオキシ)エチル、フェニルオキシフェニル、フェニルメチルフェニル、フェニルイソプロピリデンフェニル、およびこれらの基の 1 個または 2 個の $-H$ が $-OH$ で置き換えられた基である。

10

【0118】

式 (NA) において、 $n = 2$ のとき、W は炭素数 2 ~ 20 のアルキレン、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキレン、炭素数 6 ~ 12 のアリーレン、 $-Z^1-O-(Z^2O)_k-Z^3-$ (ここで、 $Z^1 \sim Z^3$ 、および k の意味は前記の通りである。)で表される基、 $-Z^4-B-Z^5-$ (ここで、 Z^4 、 Z^5 および B の意味は前記の通りである。)で表される基、 $-B-(O-B)_r-T-(B-O)_r-B-$ (ここで、B はフェニレンであり、T は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン、 $-O-$ または $-SO_2-$ であり、 r の意味は前記の通りである。)で表される基、またはこれらの基の 1 ~ 3 個の $-H$ が $-OH$ で置き換えられた基である。

20

【0119】

このとき、好ましい W は炭素数 2 ~ 12 のアルキレン、シクロヘキシレン、フェニレン、トリレン、キシリレン、 $-C_3H_6-O-(Z^2-O)_n-O-C_3H_6-$ (ここで、 Z^2 は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンであり、 n は 1 または 2 である。)で表される基、 $-B-T-B-$ (ここで、B はフェニレンであり、そして、T は $-CH_2-$ 、 $-O-$ または $-SO_2-$ である。)で表される基、 $-B-O-B-C_3H_6-B-O-B-$ (ここで、B はフェニレンである。)で表される基、およびこれらの基の 1 個または 2 個の $-H$ が $-OH$ で置き換えられた基である。

【0120】

このようなアルケニル置換ナジイミド化合物は、例えば特許第 2729565 号公報に記載されているように、アルケニル置換ナジック酸無水物誘導体とジアミンとを 80 ~ 220 の温度で 0.5 ~ 20 時間保持することにより合成して得られる化合物や市販されている化合物を用いることができる。アルケニル置換ナジイミド化合物の具体例として、以下に示す化合物が挙げられる。

30

【0121】

N - メチル - アリルビスシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - メチル - アリルメチルビスシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - メチル - メタリルビスシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - メチル - メタリルメチルビスシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - エチルヘキシル) - アリルビスシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、

40

【0122】

N - (2 - エチルヘキシル) - アリル (メチル) ビシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - アリル - アリルビスシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - アリル - アリルメチルビスシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - アリル - メタリルビスシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - イソプロピル - アリルビスシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - イソプロピル - アリル (メチル) ビシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - イソプロピル - メタリルビスシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、

50

ン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - シクロヘキシル - アリルビシクロ [2 . 2 . 1]
 ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - シクロヘキシル - アリル (メチル)
) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - シクロ
 ヘキシル - メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイ
 ミド、N - フェニル - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカル
 ボキシイミド、

【 0 1 2 3 】

N - フェニル - アリル (メチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジ
 カルボキシイミド、N - ベンジル - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2
 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ベンジル - アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト
 - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - ベンジル - メタリルビシクロ [2 . 2 .
 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - ヒドロキシエチル) -
 アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 -
 ヒドロキシエチル) - アリル (メチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン -
 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - ヒドロキシエチル) - メタリルビシクロ [2 .
 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、

【 0 1 2 4 】

N - (2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピル) - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘ
 プト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキ
 シプロピル) - アリル (メチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジ
 カルボキシイミド、N - (2, 3 - ジヒドロキシプロピル) - アリルビシクロ [2 . 2 .
 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (2, 3 - ジヒドロキシプロ
 ピル) - アリル (メチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボ
 キシイミド、N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロペニル) - アリルビシクロ [2 . 2 . 1]
 ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (4 - ヒドロキシシクロヘキシル
) - アリル (メチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシ
 イミド、

【 0 1 2 5 】

N - (4 - ヒドロキシフェニル) - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2
 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - アリル (メチル) ビシク
 ロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (4 - ヒドロキ
 シフェニル) - メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキ
 シイミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - メタリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘ
 プト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (3 - ヒドロキシフェニル) - アリ
 ルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (3 -
 ヒドロキシフェニル) - アリル (メチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2
 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (p - ヒドロキシベンジル) - アリルビシクロ [2 . 2
 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - { 2 - (2 - ヒドロキシエ
 トキシ) エチル } - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボ
 キシイミド、

【 0 1 2 6 】

N - { 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチル } - アリル (メチル) ビシクロ [2 . 2 .
 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - { 2 - (2 - ヒドロキシエト
 キシ) エチル } - メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボ
 キシイミド、N - { 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチル } - メタリルメチルビシクロ
 [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - { 2 - { 2 - (2
 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ } エチル } - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5
 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - { 2 - { 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エ
 トキシ } エチル } - アリル (メチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3
 - ジカルボキシイミド、N - { 2 - { 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ } エチル

10

20

30

40

50

〕 - メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、
N - { 4 - (4 - ヒドロキシフェニルイソプロピリデン) フェニル } - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - { 4 - (4 - ヒドロキシフェニルイソプロピリデン) フェニル } - アリル (メチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - { 4 - (4 - ヒドロキシフェニルイソプロピリデン) フェニル } - メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、およびこれらのオリゴマー、

【 0 1 2 7 】

N , N ' - エチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - エチレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - エチレン - ビス (メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - トリメチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - ヘキサメチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - ヘキサメチレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - ドデカメチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - ドデカメチレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - シクロヘキシレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - シクロヘキシレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、

【 0 1 2 8 】

1 , 2 - ビス { 3 ' - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) プロポキシ } エタン、1 , 2 - ビス { 3 ' - (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) プロポキシ } エタン、1 , 2 - ビス { 3 ' - (メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) プロポキシ } エタン、ビス [2 ' - { 3 ' - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) プロポキシ } エチル } エーテル、ビス [2 ' - { 3 ' - (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) プロポキシ } エチル } エーテル、1 , 4 - ビス { 3 ' - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) プロポキシ } ブタン、1 , 4 - ビス { 3 ' - (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) プロポキシ } ブタン、

【 0 1 2 9 】

N , N ' - p - フェニレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - p - フェニレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - m - フェニレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - m - フェニレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - { (1 - メチル) - 2 , 4 - フェニレン } - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - p - キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - p - キシリレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - m - キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - m - キシリレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、

【 0 1 3 0 】

2 , 2 - ビス { 4 - { 4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 -

10

20

30

40

50

ジカルボキシイミド)フェノキシ}フェニル}プロパン、2, 2 - ビス{ 4 - { 4 - (ア
リルメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)フ
ェノキシ}フェニル}プロパン、2, 2 - ビス{ 4 - { 4 - (メタリルビシクロ[2 . 2
. 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)フェノキシ}フェニル}プロパ
ン、ビス{ 4 - (アリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキ
シイミド)フェニル}メタン、ビス{ 4 - (アリルメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト
- 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)フェニル}メタン、

【 0 1 3 1 】

ビス{ 4 - (メタリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシ
イミド)フェニル}メタン、ビス{ 4 - (メタリルメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト
- 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)フェニル}メタン、ビス{ 4 - (アリルビシ
クロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)フェニル}エーテ
ル、ビス{ 4 - (アリルメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカ
ルボキシイミド)フェニル}エーテル、ビス{ 4 - (メタリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘ
プト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)フェニル}エーテル、ビス{ 4 - (アリ
ルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)フェニル}
スルホン、ビス{ 4 - (アリルメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3
- ジカルボキシイミド)フェニル}スルホン、

【 0 1 3 2 】

ビス{ 4 - (メタリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシ
イミド)フェニル}スルホン、1, 6 - ビス(アリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5
- エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) - 3 - ヒドロキシ - ヘキサン、1, 12 - ビス(
メタリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) - 3
, 6 - ジヒドロキシ - ドデカン、1, 3 - ビス(アリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト -
5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) - 5 - ヒドロキシ - シクロヘキサン、1, 5 -
ビス{ 3' - (アリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシ
イミド)プロボキシ} - 3 - ヒドロキシ - ペンタン、1, 4 - ビス(アリルビシクロ[2
. 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) - 2 - ヒドロキシ - ベンゼ
ン、

【 0 1 3 3 】

1, 4 - ビス(アリルメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカル
ボキシイミド) - 2, 5 - ジヒドロキシ - ベンゼン、N, N' - p - (2 - ヒドロキシ)
キシリレン - ビス(アリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボ
キシイミド)、N, N' - p - (2 - ヒドロキシ)キシリレン - ビス(アリルメチルシク
ロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - m - (2 -
ヒドロキシ)キシリレン - ビス(アリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン -
2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - m - (2 - ヒドロキシ)キシリレン - ビス(
メタリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N
, N' - p - (2, 3 - ジヒドロキシ)キシリレン - ビス(アリルビシクロ[2 . 2 . 1
]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、

【 0 1 3 4 】

2, 2 - ビス{ 4 - { 4 - (アリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 -
ジカルボキシイミド) - 2 - ヒドロキシ - フェノキシ}フェニル}プロパン、ビス{ 4 -
(アリルメチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)
- 2 - ヒドロキシ - フェニル}メタン、ビス{ 3 - (アリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘ
プト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) - 4 - ヒドロキシ - フェニル}エーテ
ル、ビス{ 3 - (メタリルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキ
シイミド) - 5 - ヒドロキシ - フェニル}スルホン、1, 1, 1 - トリ{ 4 - (アリルメ
チルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)}フェノ
キシメチルプロパン、N, N', N'' - トリ(エチレンメタリルビシクロ[2 . 2 . 1]

10

20

30

40

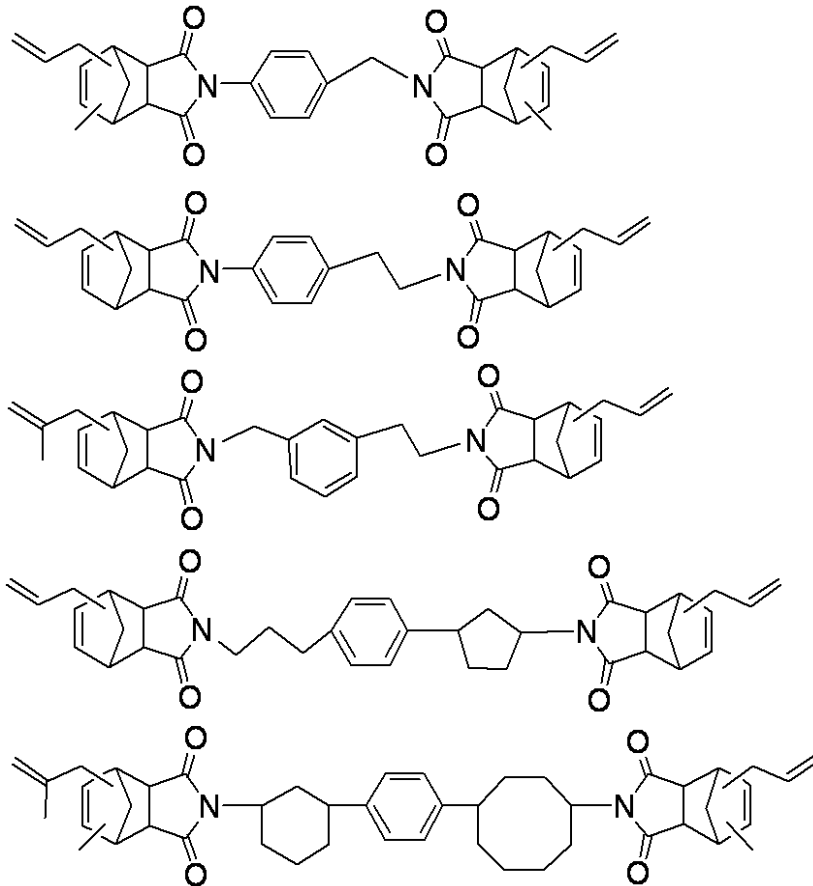
50

ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) イソシアヌレート、およびこれらのオリゴマー等。

【 0 1 3 5 】

さらに、本発明に用いられるアルケニル置換ナジイミド化合物は、非対称なアルキレン・フェニレン基を含む下記の式で表される化合物でもよい。

【 化 9 9 】



【 0 1 3 6 】

アルケニル置換ナジイミド化合物のうち、好ましい化合物を以下に示す。

N , N ' - エチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - エチレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - エチレン - ビス (メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - トリメチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - ヘキサメチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - ヘキサメチレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - ドデカメチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - ドデカメチレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - シクロヘキシレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - シクロヘキシレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、

【 0 1 3 7 】

N , N ' - p - フェニレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - p - フェニレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N , N ' - m - フェニレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、

イミド)、N, N' - m - フェニレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - { (1 - メチル) - 2 , 4 - フェニレン } - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - p - キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - p - キシリレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - m - キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - m - キシリレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、2 , 2 - ビス { 4 - { 4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェノキシ } フェニル } プロパン、2 , 2 - ビス { 4 - { 4 - (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェノキシ } フェニル } プロパン、2 , 2 - ビス { 4 - { 4 - (メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェノキシ } フェニル } プロパン、ビス { 4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } メタン、ビス { 4 - (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } メタン。

【 0 1 3 8 】

ビス { 4 - (メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } メタン、ビス { 4 - (メタリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } メタン、ビス { 4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } エーテル、ビス { 4 - (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } エーテル、ビス { 4 - (メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } エーテル、ビス { 4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } スルホン、ビス { 4 - (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } スルホン、ビス { 4 - (メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } スルホン。

【 0 1 3 9 】

更に好ましいアルケニル置換ナジイミド化合物を以下に示す。

N, N' - エチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - エチレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - エチレン - ビス (メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - トリメチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - ヘキサメチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - ヘキサメチレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - ドデカメチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - ドデカメチレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - シクロヘキシレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - シクロヘキシレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)。

【 0 1 4 0 】

N, N' - p - フェニレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - p - フェニレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - m - フェニレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシ

10

20

30

40

50

イミド)、N, N' - m - フェニレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - { (1 - メチル) - 2 , 4 - フェニレン } - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - p - キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - p - キシリレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - m - キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - m - キシリレン - ビス (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)。

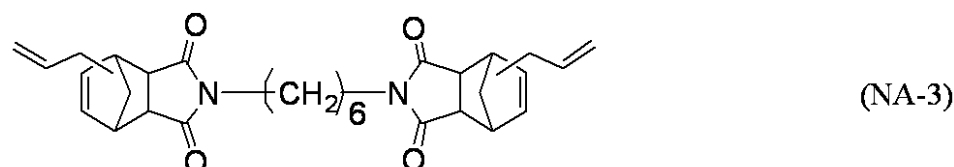
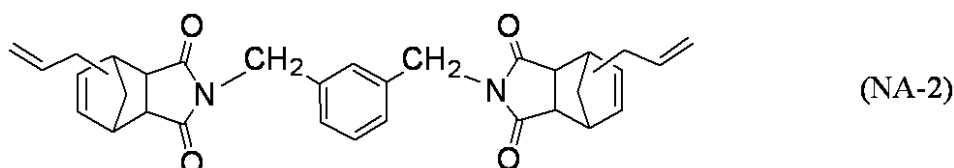
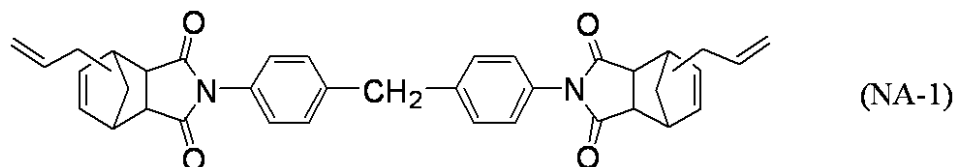
【 0 1 4 1 】

2 , 2 - ビス [4 - { 4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェノキシ } フェニル] プロパン、2 , 2 - ビス [4 - { 4 - (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェノキシ } フェニル] プロパン、2 , 2 - ビス [4 - { 4 - (メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェノキシ } フェニル] プロパン、ビス { 4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } メタン、ビス { 4 - (アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } メタン、ビス { 4 - (メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } メタン、ビス { 4 - (メタリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } メタン。

【 0 1 4 2 】

そして、特に好ましいアルケニル置換ナジイミド化合物としては、下記式 (NA - 1) で表されるビス { 4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } メタン、式 (NA - 2) で表される N, N' - m - キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、および式 (NA - 3) で表される N, N' - ヘキサメチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) が挙げられる。

【 化 1 0 0 】



【 0 1 4 3 】

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子の電気特性を長期に安定させる目的から、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物をさらに含有してもよい。ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物は 1 種の化合物であってもよいし、2 種以上の化合物であってもよい。なお、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物にはアルケニル置換ナジイミド化合物は含まれない。ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物の含有

量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して 1 ~ 100 重量%であることが好ましく、1 ~ 70 重量%であることがより好ましく、1 ~ 50 重量%であることがさらに好ましい。

【0144】

なお、アルケニル置換ナジイミド化合物に対するラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物の比率は、液晶表示素子のイオン量を低減し、イオン量の経時的な増加を抑制し、さらに残像の発生を抑制するために、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物/アルケニル置換ナジイミド化合物が重量比で 0.1 ~ 1.0 であることが好ましく、0.5 ~ 5 であることがより好ましい。

【0145】

以下にラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物について具体的に説明する。

ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミド等の(メタ)アクリル酸誘導体、およびビスマレイミドが挙げられる。ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物は、ラジカル重合性不飽和二重結合を2つ以上有する(メタ)アクリル酸誘導体であることがより好ましい。

【0146】

(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、例えば(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、および(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

【0147】

2官能(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、例えばエチレンビスアクリレート、東亜合成化学工業(株)の製品であるアロニックスM-210、アロニックスM-240およびアロニックスM-6200、日本化薬(株)の製品であるKAYARAD HDA、KAYARAD HX-220、KAYARAD R-604およびKAYARAD R-684、大阪有機化学工業(株)の製品であるV260、V312およびV335HP、並びに共栄社油脂化学工業(株)の製品であるライトアクリレートBA-4EA、ライトアクリレートBP-4PAおよびライトアクリレートBP-2PAが挙げられる。

【0148】

3官能以上の多官能(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、例えば4,4'-メチレンビス(N,N-ジヒドロキシエチレンアクリレートアニリン)、東亜合成化学工業(株)の製品であるアロニックスM-400、アロニックスM-405、アロニックスM-450、アロニックスM-7100、アロニックスM-8030、アロニックスM-8060、日本化薬(株)の製品であるKAYARAD TMPTA、KAYARAD DPCA-20、KAYARAD DPCA-30、KAYARAD DPCA-60、KAYARAD DPCA-120、および大阪有機化学工業(株)の製品であるVGPTが挙げられる。

【0149】

(メタ)アクリル酸アミド誘導体の具体例としては、例えばN-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-シクロプロピルアクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、N-エトキシエチルアクリルアミド、N-エトキシエチルメタクリルアミド、N-テトラヒドロフルフリルアクリルアミド、N-テトラヒドロフルフリルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチル-N-メチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピルアクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピルアクリルアミド、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-エチレンビスアクリ

10

20

30

40

50

ルアミド、N, N' - ジヒドロキシエチレンビスアクリルアミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N - フェニルメタクリルアミド、N - ブチルメタクリルアミド、N - (i s o - ブトキシメチル)メタクリルアミド、N - [2 - (N, N - ジメチルアミノ)エチル]メタクリルアミド、N, N - ジメチルメタクリルアミド、N - [3 - (ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N - (メトキシメチル)メタクリルアミド、N - (ヒドロキシメチル) - 2 - メタクリルアミド、N - ベンジル - 2 - メタクリルアミド、およびN, N' - メチレンビスメタクリルアミドが挙げられる。

【0150】

上記の(メタ)アクリル酸誘導体のうち、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、N, N' - ジヒドロキシエチレン - ビスアクリルアミド、エチレンビスアクリレート、および4, 4' - メチレンビス(N, N - ジヒドロキシエチレンアクリレートアニリン)が特に好ましい。

10

【0151】

ビスマレイミドとしては、例えばケイ・アイ化成(株)製のBMI - 70およびBMI - 80、並びに大和化成工業(株)製のBMI - 1000、BMI - 3000、BMI - 4000、BMI - 5000およびBMI - 7000が挙げられる。

【0152】

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性を長期に安定させる目的から、オキサジン化合物をさらに含有していてもよい。オキサジン化合物は1種の化合物であってもよいし、2種以上の化合物であってもよい。オキサジン化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体100重量部に対して0.1 ~ 50重量部であることが好ましく、1 ~ 40重量部であることがより好ましく、1 ~ 20重量部であることがさらに好ましい。

20

【0153】

以下にオキサジン化合物について具体的に説明する。

オキサジン化合物は、ポリアミック酸またはその誘導体を溶解させる溶媒に可溶であり、加えて、開環重合性を有するオキサジン化合物が好ましい。

【0154】

またオキサジン化合物におけるオキサジン構造の数は、特に限定されない。

【0155】

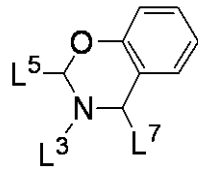
オキサジンの構造には種々の構造が知られている。本発明では、オキサジンの構造は特に限定されないが、オキサジン化合物におけるオキサジン構造には、ベンゾオキサジンやナフトオキサジン等の、縮合多環芳香族基を含む芳香族基を有するオキサジンの構造が挙げられる。

30

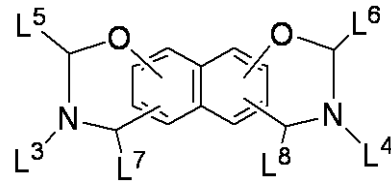
【0156】

オキサジン化合物としては、例えば下記式(OX - 1) ~ (OX - 6)に示す化合物が挙げられる。なお下記式において、環の中心に向けて表示されている結合は、環を構成しかつ置換基の結合が可能ないずれかの炭素に結合していることを示す。

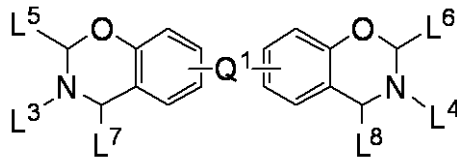
【化 1 0 1】



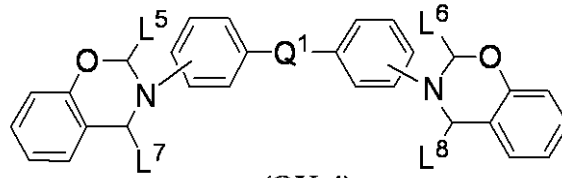
(OX-1)



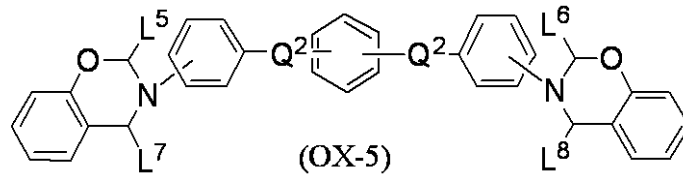
(OX-2)



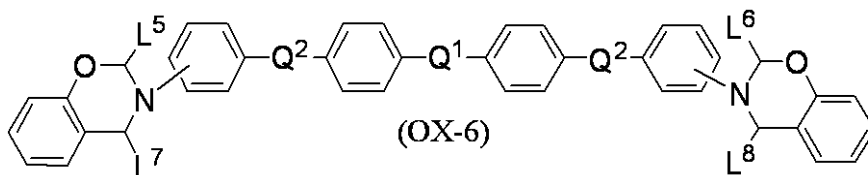
(OX-3)



(OX-4)



(OX-5)



(OX-6)

式 (OX-1) ~ (OX-3) において、 L^3 および L^4 は炭素数 1 ~ 30 の有機基であり、式 (OX-1) ~ (OX-6) において、 $L^5 \sim L^8$ は -H または炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、式 (OX-3)、式 (OX-4) および式 (OX-6) において、 Q^1 は単結合、-O-、-S-、-S-S-、-SO₂-、-CO-、-CONH-、-NHCO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_v-、-O-(CH₂)_v-O-、-S-(CH₂)_v-S- であり、ここで v は 1 ~ 6 の整数であり、式 (OX-5) および式 (OX-6) において、 Q^2 は独立して単結合、-O-、-S-、-CO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂- または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、 Q^2 におけるベンゼン環、ナフタレン環に結合している水素は独立して -F、-CH₃、-OH、-COOH、-SO₃H、-PO₃H₂ と置き換えられていてもよい。

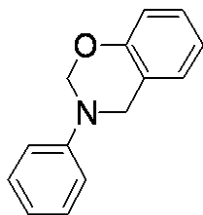
【0157】

また、オキサジン化合物には、オキサジン構造を側鎖に有するオリゴマーやポリマー、オキサジン構造を主鎖中に有するオリゴマーやポリマーが含まれる。

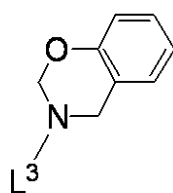
【0158】

式 (OX-1) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

【化 1 0 2】



(OX-1-1)



(OX-1-2)

【0159】

10

20

30

40

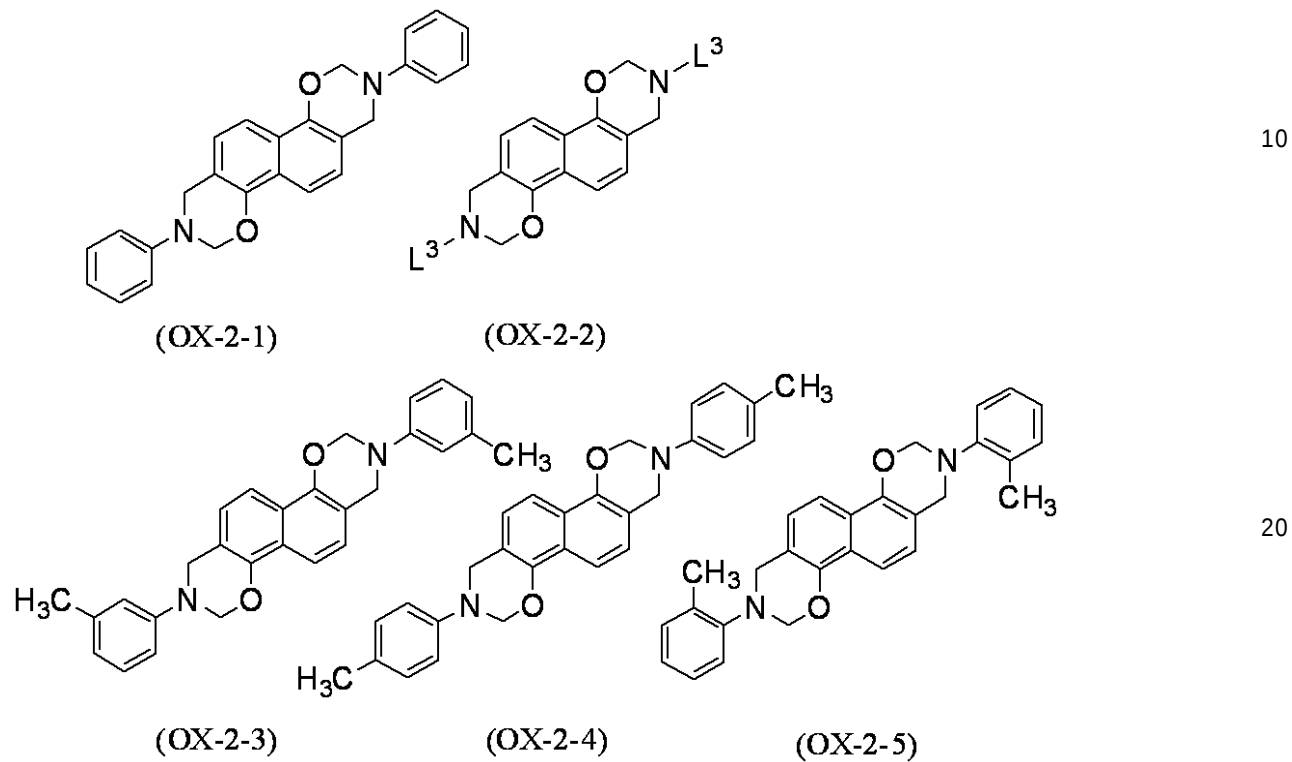
50

式(OX-1-2)において、 L^3 は炭素数1~30のアルキルが好ましく、炭素数1~20のアルキルがさらに好ましい。

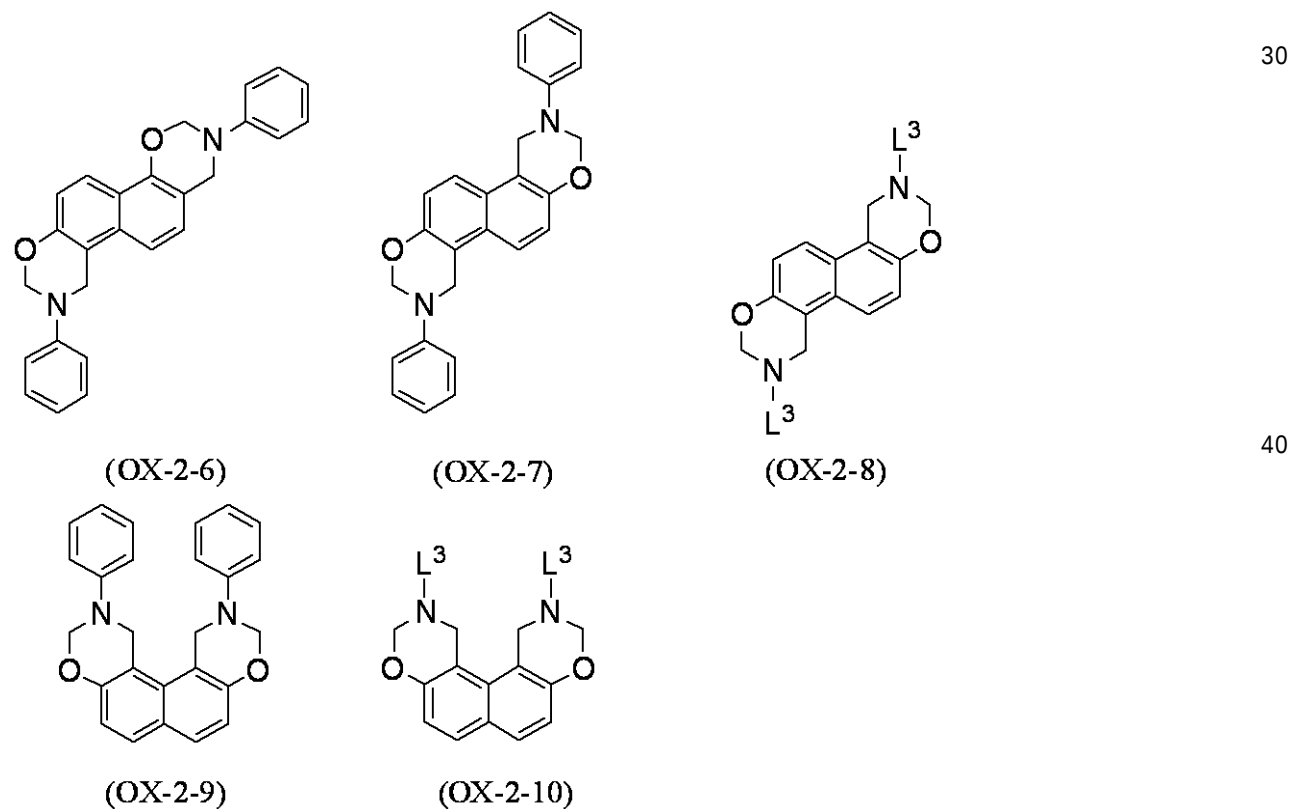
【0160】

式(OX-2)で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

【化103】



【化104】



【0161】

10

20

30

40

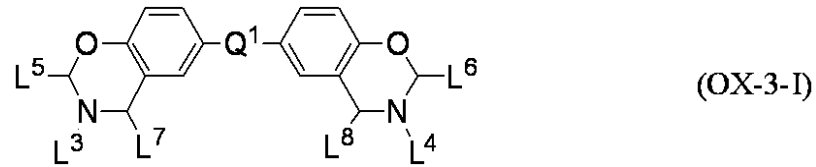
50

式中、 L^3 は炭素数 1 ~ 30 のアルキルが好ましく、炭素数 1 ~ 20 のアルキルがさらに好ましい。

【0162】

式 (OX-3) で表されるオキサジン化合物としては、下記式 (OX-3-I) で表されるオキサジン化合物が挙げられる。

【化105】

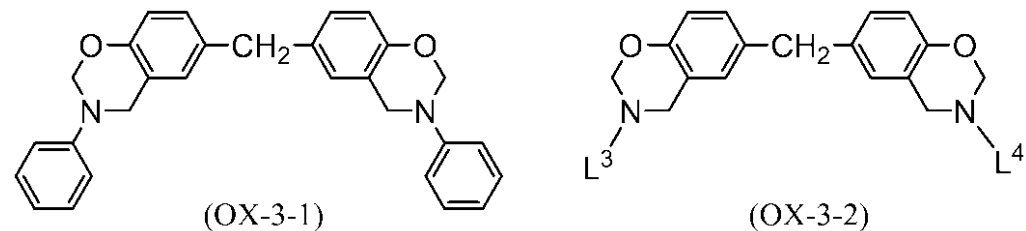


10

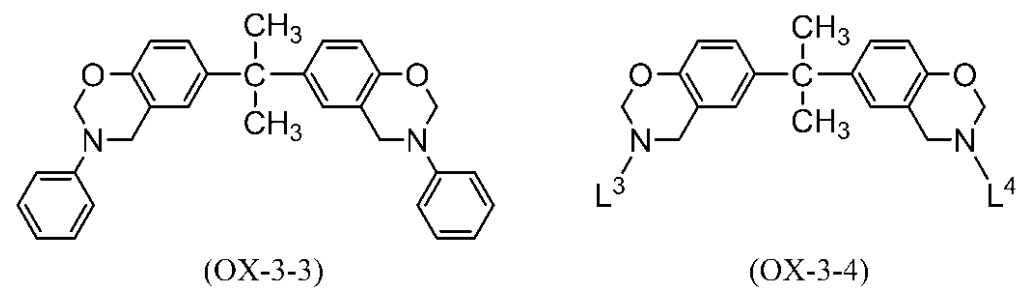
式 (OX-3-I) において、 L^3 および L^4 は炭素数 1 ~ 30 の有機基であり、 L^5 から L^8 は -H または炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、 Q^1 は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ である。式 (OX-3-I) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

【0163】

【化106】

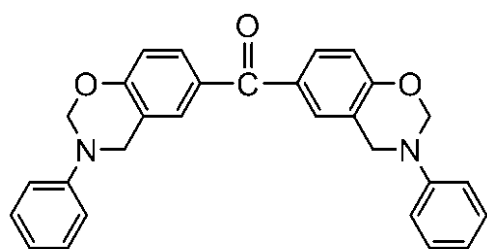


20

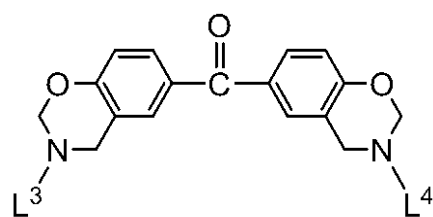


30

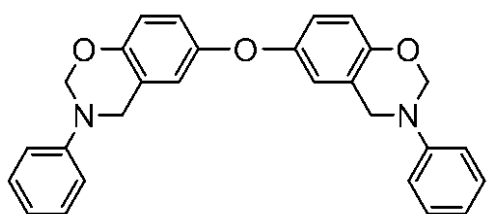
【化 1 0 7】



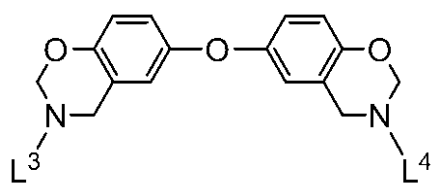
(OX-3-5)



(OX-3-6)

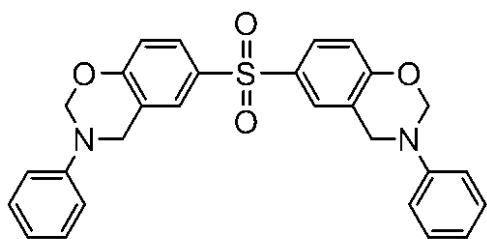


(OX-3-7)

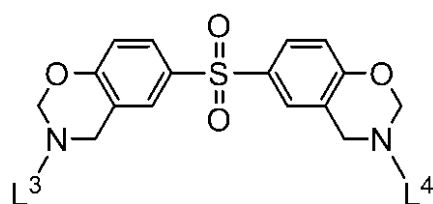


(OX-3-8)

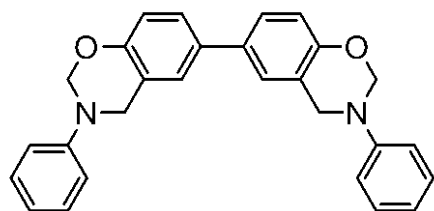
【化 1 0 8】



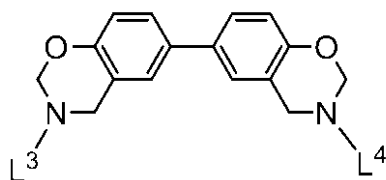
(OX-3-9)



(OX-3-10)



(OX-3-11)



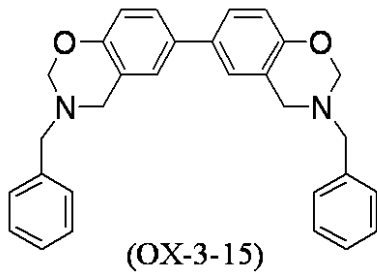
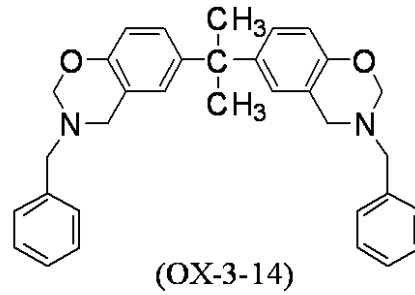
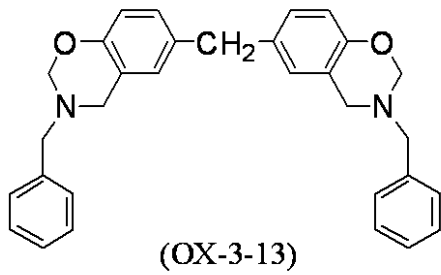
(OX-3-12)

10

20

30

【化 1 0 9】



10

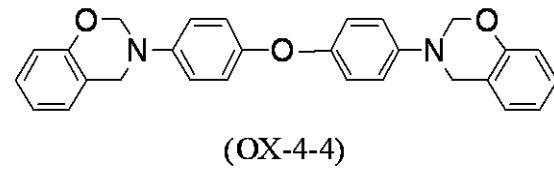
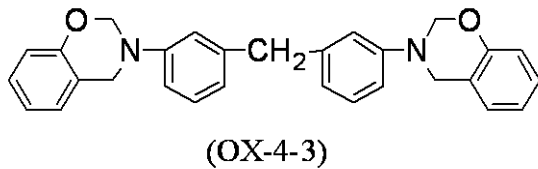
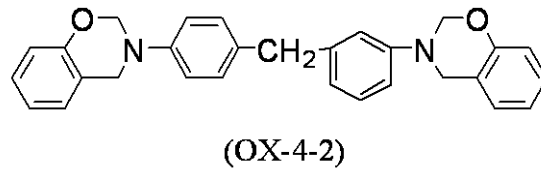
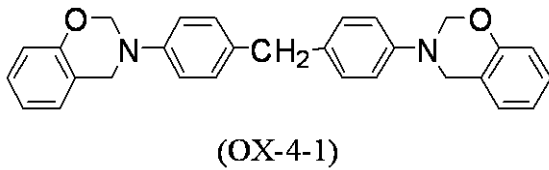
式中、 L^3 および L^4 は炭素数 1 ~ 30 のアルキルが好ましく、炭素数 1 ~ 20 のアルキルがさらに好ましい。

【 0 1 6 4】

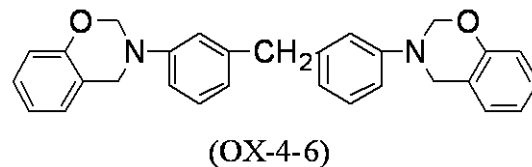
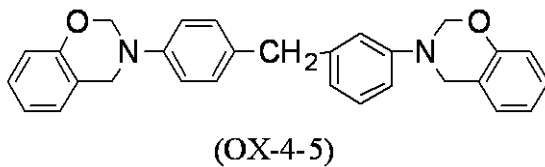
20

式 (OX-4) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

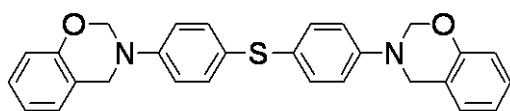
【化 1 1 0】



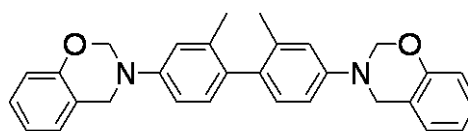
30



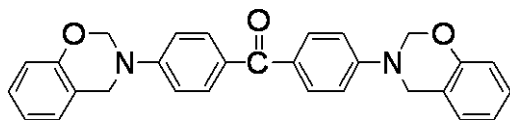
【化 1 1 1】



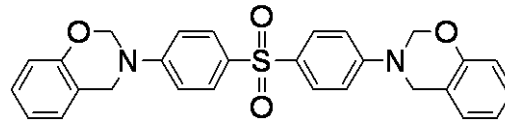
(OX-4-7)



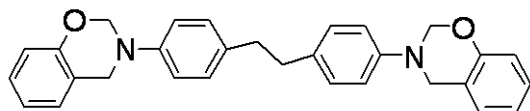
(OX-4-8)



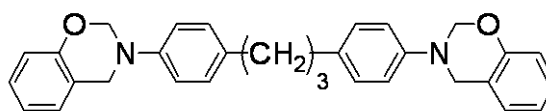
(OX-4-9)



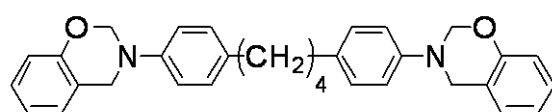
(OX-4-10)



(OX-4-11)



(OX-4-12)

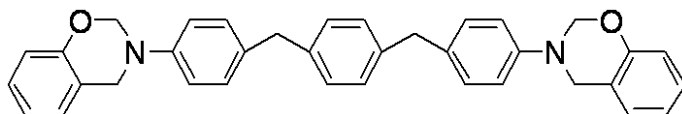


(OX-4-13)

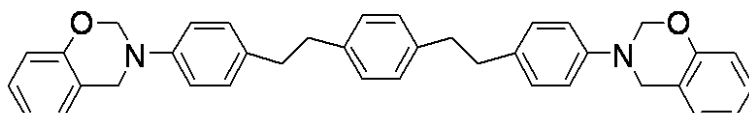
【 0 1 6 5 】

式 (O X - 5) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

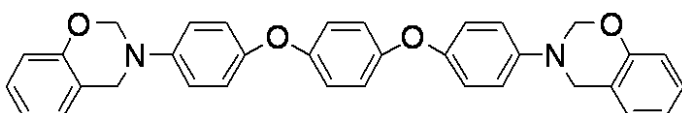
【化 1 1 2】



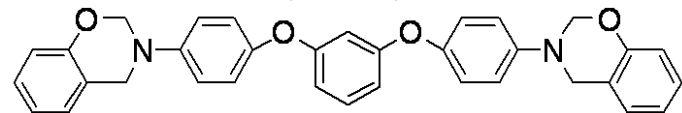
(OX-5-1)



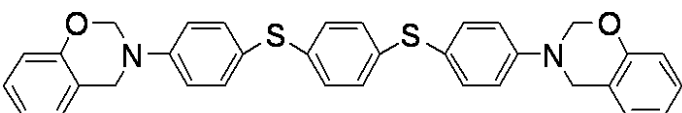
(OX-5-2)



(OX-5-3)



(OX-5-4)



(OX-5-5)

【 0 1 6 6 】

式 (O X - 6) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

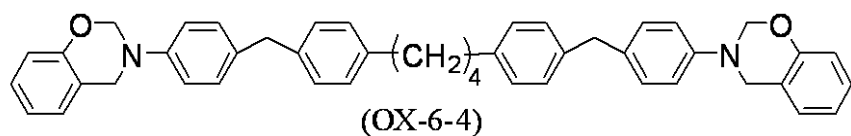
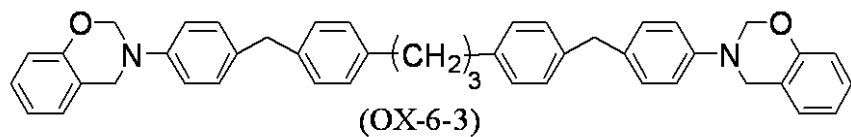
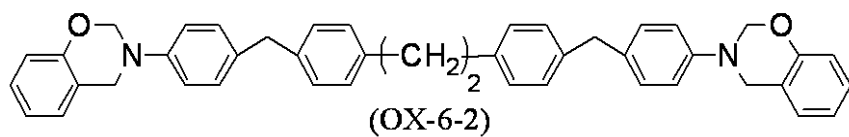
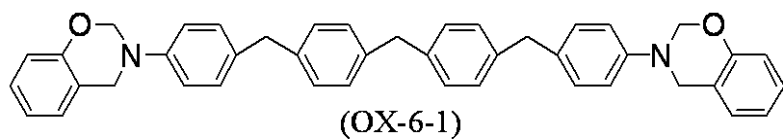
10

20

30

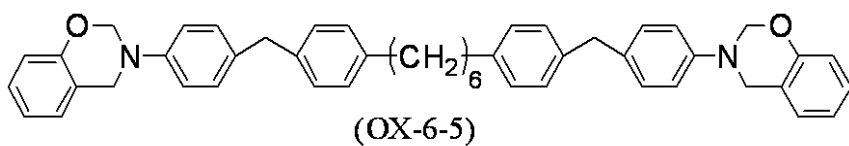
40

【化 1 1 3】

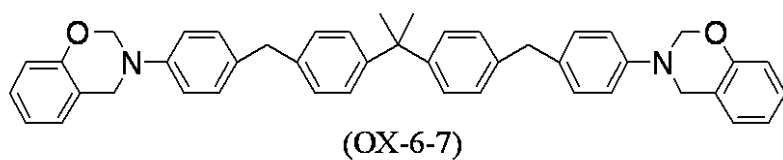
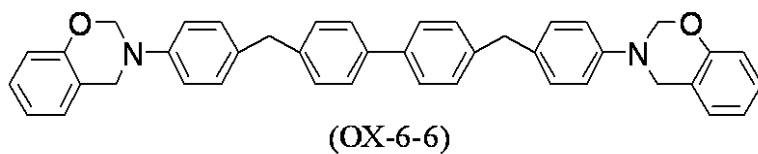


10

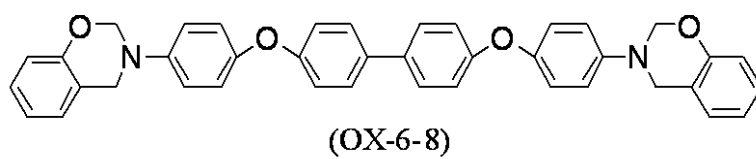
【化 1 1 4】



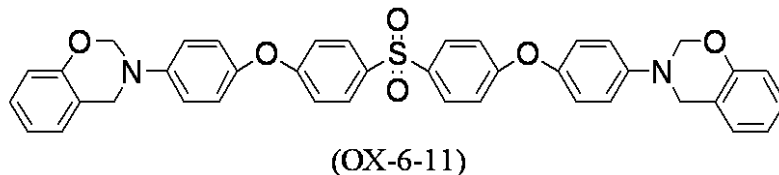
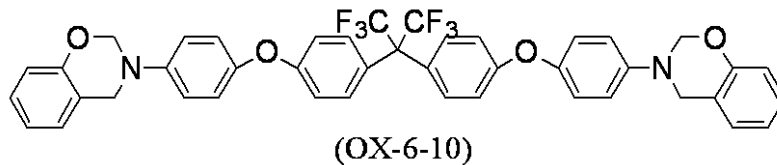
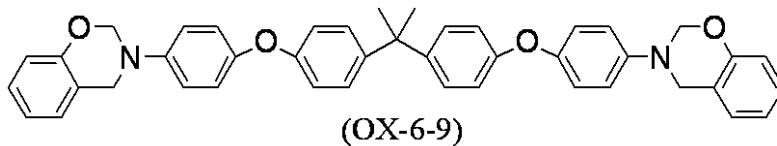
20



30



【化 1 1 5】



10

【 0 1 6 7】

これらのうち、より好ましくは、式(O X - 2 - 1)、(O X - 3 - 1)、(O X - 3 - 3)、(O X - 3 - 5)、(O X - 3 - 7)、(O X - 3 - 9)、(O X - 4 - 1) ~ (O X - 4 - 6)、(O X - 5 - 3)、(O X - 5 - 4)、および(O X - 6 - 2) ~ (O X - 6 - 4) で表されるオキサジン化合物が挙げられる。

20

【 0 1 6 8】

オキサジン化合物は、国際公開 2 0 0 4 / 0 0 9 7 0 8 号パンフレット、特開平 1 1 - 1 2 2 5 8 号公報、特開 2 0 0 4 - 3 5 2 6 7 0 号公報に記載の方法と同様の方法で製造することができる。

【 0 1 6 9】

式(O X - 1) で表されるオキサジン化合物は、フェノール化合物と 1 級アミンとアルデヒドとを反応させることによって得られる(国際公開 2 0 0 4 / 0 0 9 7 0 8 号パンフレット参照。)。

【 0 1 7 0】

式(O X - 2) で表されるオキサジン化合物は、1 級アミンをホルムアルデヒドへ徐々に加える方法により反応させたのち、ナフトール系水酸基を有する化合物を加えて反応させることによって得られる(国際公開 2 0 0 4 / 0 0 9 7 0 8 号パンフレット参照。)。

30

【 0 1 7 1】

式(O X - 3) で表されるオキサジン化合物は、有機溶媒中でフェノール化合物 1 モル、そのフェノール性水酸基 1 個に対し少なくとも 2 モル以上のアルデヒド、および 1 モルの 1 級アミンを、2 級脂肪族アミン、3 級脂肪族アミンまたは塩基性含窒素複素環化合物の存在下で反応させることによって得られる(国際公開 2 0 0 4 / 0 0 9 7 0 8 号パンフレットおよび特開平 1 1 - 1 2 2 5 8 号公報参照。)。

【 0 1 7 2】

式(O X - 4) ~ (O X - 6) で表されるオキサジン化合物は、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン等の、複数のベンゼン環とそれらを結合する有機基とを有するジアミン、ホルマリン等のアルデヒド、およびフェノールを、n - ブタノール中、9 0 以上の温度で脱水縮合反応させることにより得られる(特開 2 0 0 4 - 3 5 2 6 7 0 号公報参照。)。

40

【 0 1 7 3】

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性を長期に安定させる目的から、オキサゾリン化合物をさらに含有してもよい。オキサゾリン化合物はオキサゾリン構造を有する化合物である。オキサゾリン化合物は 1 種の化合物であってもよいし、2 種以上の化合物であってもよい。オキサゾリン化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して 0 . 1 ~ 5 0 重量%であることが好ましく、1 ~ 4 0 重量%であることがより好ましく、1 ~ 2 0 重量%であることがさらに好ましい。ま

50

たは、オキサゾリン化合物の含有量は、オキサゾリン化合物中のオキサゾリン構造をオキサゾリンに換算したときに、ポリアミック酸またはその誘導体に対して 0.1 ~ 40 重量 % であることが、上記の目的から好ましい。

【0174】

以下にオキサゾリン化合物について具体的に説明する。

オキサゾリン化合物は、1つの化合物中にオキサゾリン構造を1種だけ有していてもよいし、2種以上有していてもよい。またオキサゾリン化合物は、1つの化合物中にオキサゾリン構造を1個有していればよいが、2個以上有することが好ましい。またオキサゾリン化合物は、オキサゾリン環構造を側鎖に有する重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。オキサゾリン構造を側鎖に有する重合体は、オキサゾリン構造を側鎖に有するモノマーの単独重合体であってもよいし、オキサゾリン構造を側鎖に有するモノマーとオキサゾリン構造を有しないモノマーとの共重合体であってもよい。オキサゾリン構造を側鎖に有する共重合体は、オキサゾリン構造を側鎖に有する2種以上のモノマーの共重合体であってもよいし、オキサゾリン構造を側鎖に有する1種以上のモノマーとオキサゾリン構造を有しないモノマーとの共重合体であってもよい。

10

【0175】

オキサゾリン構造は、オキサゾリン構造中の酸素および窒素の一方または両方とポリアミック酸のカルボニル基とが反応し得るようにオキサゾリン化合物中に存在する構造であることが好ましい。

【0176】

オキサゾリン化合物としては、例えば2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、1,2,4-トリス-(2-オキサゾリニル-2)-ベンゼン、4-フラン-2-イルメチレン-2-フェニル-4H-オキサゾール-5-オン、1,4-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン、1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン、2,3-ビス(4-イソプロペニル-2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、2,2'-ビス-4-ベンジル-2-オキサゾリン、2,6-ビス(イソプロピル-2-オキサゾリン-2-イル)ピリジン、2,2'-イソプロピリデンビス(4-tert-ブチル-2-オキサゾリン)、2,2'-イソプロピリデンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチル-2-オキサゾリン)、および2,2'-メチレンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)が挙げられる。これらの他、エポクロス(商品名、(株)日本触媒製)のようなオキサゾリルを有するポリマーやオリゴマーも挙げられる。これらのうち、より好ましくは、1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼンが挙げられる。

20

30

【0177】

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性を長期に安定させる目的から、エポキシ化合物をさらに含有していてもよい。エポキシ化合物は1種の化合物であってもよいし、2種以上の化合物であってもよい。エポキシ化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して 0.1 ~ 50 重量 % であることが好ましく、1 ~ 40 重量 % であることがより好ましく、1 ~ 20 重量 % であることがさらに好ましい。

40

【0178】

以下にエポキシ化合物について具体的に説明する。

エポキシ化合物としては、分子内にエポキシ環を1つまたは2つ以上有する種々の化合物が挙げられる。分子内にエポキシ環を1つ有する化合物としては、例えばフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、3,3,3-トリフルオロメチルプロピレンオキシド、スチレンオキシド、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-グリシジルフタルイミド、(ノナフルオロ-N-ブチル)エポキシド、パーフルオロエチルグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、N,N-ジグリシジルアニリン、および3-[2-(パーフルオロ

50

ヘキシル)エトキシ]-1,2-エポキシプロパンが挙げられる。

【0179】

分子内にエポキシ環を2つ有する化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレートおよび3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

10

【0180】

分子内にエポキシ環を3つ有する化合物としては、例えば2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]]エチル]フェニル]プロパン(商品名「テクモアVG3101L」、(三井化学(株)製))が挙げられる。

【0181】

分子内にエポキシ環を4つ有する化合物としては、例えば1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、および3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

20

【0182】

上記の他、分子内にエポキシ環を有する化合物の例として、エポキシ環を有するオリゴマーや重合体も挙げられる。エポキシ環を有するモノマーとしては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、およびメチルグリシジル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0183】

エポキシ環を有するモノマーと共重合を行う他のモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、i s o -ブチル(メタ)アクリレート、t -ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、(3-エチル-3-オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、N-シクロヘキシルマレイミドおよびN-フェニルマレイミドが挙げられる。

30

【0184】

エポキシ環を有するモノマーの重合体の好ましい具体例としては、ポリグリシジルメタクリレート等が挙げられる。また、エポキシ環を有するモノマーと他のモノマーとの共重合体の好ましい具体例としては、N-フェニルマレイミド-グリシジルメタクリレート共重合体、N-シクロヘキシルマレイミド-グリシジルメタクリレート共重合体、ベンジルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、ブチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体およびスチレン-グリシジルメタクリレート共重合体が挙げられる。

40

【0185】

これら例の中でも、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、商品名「テクモアVG3101L」、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキ

50

センカルボキシレート、N - フェニルマレイミド - グリシジルメタクリレート共重合体、および 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランが特に好ましい。

【 0 1 8 6 】

体系的には、エポキシ化合物としては、例えばグリシジリエーテル、グリシジリエステル、グリシジリアミン、エポキシ基含有アクリル系樹脂、グリシジリアミド、グリシジリオシアヌレート、鎖状脂肪族型エポキシ化合物、および環状脂肪族型エポキシ化合物が挙げられる。なお、エポキシ化合物はエポキシ基を有する化合物を意味し、エポキシ樹脂はエポキシ基を有する樹脂を意味する。

【 0 1 8 7 】

グリシジリエーテルとしては、例えばビスフェノール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール F 型エポキシ化合物、ビスフェノール S 型エポキシ化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール - A 型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール - F 型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール - S 型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール - A 型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール - F 型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、臭素化フェノールノボラック型エポキシ化合物、臭素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ化合物、ナフタレン骨格含有エポキシ化合物、芳香族ポリグリシジリエーテル化合物、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジリエーテル化合物、脂肪族ポリグリシジリエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジリエーテル化合物、およびビフェノール型エポキシ化合物が挙げられる。

【 0 1 8 8 】

グリシジリエステルとしては、例えばジグリシジリエステル化合物およびグリシジリエステルエポキシ化合物が挙げられる。

【 0 1 8 9 】

グリシジリアミンとしては、例えばポリグリシジリアミン化合物およびグリシジリアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。

【 0 1 9 0 】

エポキシ基含有アクリル系樹脂としては、例えばオキシラニルを有するアクリルモノマーの単独重合体および共重合体が挙げられる。

【 0 1 9 1 】

グリシジリアミドとしては、例えばグリシジリアミド型エポキシ化合物が挙げられる。

【 0 1 9 2 】

鎖状脂肪族型エポキシ化合物としては、例えばアルケン化合物の炭素 - 炭素二重結合を酸化して得られる、エポキシ基を含有する化合物が挙げられる。

【 0 1 9 3 】

環状脂肪族型エポキシ化合物としては、例えばシクロアルケン化合物の炭素 - 炭素二重結合を酸化して得られる、エポキシ基を含有する化合物が挙げられる。

【 0 1 9 4 】

ビスフェノール A 型エポキシ化合物としては、例えば j E R 8 2 8、j E R 1 0 0 1、j E R 1 0 0 2、j E R 1 0 0 3、j E R 1 0 0 4、j E R 1 0 0 7、j E R 1 0 1 0 (いずれも三菱化学 (株) 製)、エポトート Y D - 1 2 8 (東都化成 (株) 製)、D E R - 3 3 1、D E R - 3 3 2、D E R - 3 2 4 (いずれも The Dow Chemical Company 製)、エピクロン 8 4 0、エピクロン 8 5 0、エピクロン 1 0 5 0 (いずれも D I C (株) 製)、エポミック R - 1 4 0、エポミック R - 3 0 1、およびエポミック R - 3 0 4 (いずれも三井化学 (社) 製) が挙げられる。

【 0 1 9 5 】

ビスフェノール F 型エポキシ化合物としては、例えば j E R 8 0 6、j E R 8 0 7、j E R 4 0 0 4 P (いずれも三菱化学 (株) 製)、エポトート Y D F - 1 7 0、エポトート Y

10

20

30

40

50

D F - 1 7 5 S、エポトート Y D F - 2 0 0 1 (いずれも東都化成(株)製)、D E R - 3 5 4 (ダウ・ケミカル社製)、エピクロン 8 3 0、およびエピクロン 8 3 5 (いずれも D I C (株)製)が挙げられる。

【 0 1 9 6 】

ビスフェノール型エポキシ化合物としては、例えば 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化物が挙げられる。

【 0 1 9 7 】

水素化ビスフェノール - A 型エポキシ化合物としては、例えばサントート S T - 3 0 0 0 (東都化成(株)製)、リカレジン H B E - 1 0 0 (新日本理化(株)製)、およびデナコール E X - 2 5 2 (ナガセケムテックス(株)製)が挙げられる。

10

【 0 1 9 8 】

水素化ビスフェノール型エポキシ化合物としては、例えば水素化 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化物が挙げられる。

【 0 1 9 9 】

臭素化ビスフェノール - A 型エポキシ化合物としては、例えば j E R 5 0 5 0、j E R 5 0 5 1 (いずれも三菱化学(株)製)、エポトート Y D B - 3 6 0、エポトート Y D B - 4 0 0 (いずれも東都化成(株)製)、D E R - 5 3 0、D E R - 5 3 8 (いずれも The Dow Chemical Company 製)、エピクロン 1 5 2、およびエピクロン 1 5 3 (いずれも D I C (株)製)が挙げられる。

20

【 0 2 0 0 】

フェノールノボラック型エポキシ化合物としては、例えば j E R 1 5 2、j E R 1 5 4 (いずれも三菱化学(株)製)、Y D P N - 6 3 8 (東都化成社製)、D E N 4 3 1、D E N 4 3 8 (いずれも The Dow Chemical Company 製)、エピクロン N - 7 7 0 (D I C (株)製)、E P P N - 2 0 1、および E P P N - 2 0 2 (いずれも日本化薬(株)製)が挙げられる。

【 0 2 0 1 】

クレゾールノボラック型エポキシ化合物としては、例えば j E R 1 8 0 S 7 5 (三菱化学(株)製)、Y D C N - 7 0 1、Y D C N - 7 0 2 (いずれも東都化成社製)、エピクロン N - 6 6 5、エピクロン N - 6 9 5 (いずれも D I C (株)製)、E O C N - 1 0 2 S、E O C N - 1 0 3 S、E O C N - 1 0 4 S、E O C N - 1 0 2 0、E O C N - 1 0 2 5、および E O C N - 1 0 2 7 (いずれも日本化薬(株)製)が挙げられる。

30

【 0 2 0 2 】

ビスフェノール A ノボラック型エポキシ化合物としては、例えば j E R 1 5 7 S 7 0 (三菱化学(株)製)、およびエピクロン N - 8 8 0 (D I C (株)製)が挙げられる。

【 0 2 0 3 】

ナフタレン骨格含有エポキシ化合物としては、例えばエピクロン H P - 4 0 3 2、エピクロン H P - 4 7 0 0、エピクロン H P - 4 7 7 0 (いずれも D I C (株)製)、および N C - 7 0 0 0 (日本化薬社製)が挙げられる。

【 0 2 0 4 】

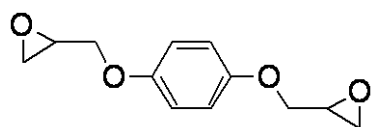
芳香族ポリグリシジルエーテル化合物としては、例えばハイドロキノンジグリシジルエーテル(下記式 E P - 1)、カテコールジグリシジルエーテル(下記式 E P - 2)レゾルシノールジグリシジルエーテル(下記式 E P - 3)、2 - [4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ)フェニル] - 2 - [4 - [1 , 1 - ビス [4 - ([2 , 3 - エポキシプロポキシ)フェニル] エチル] フェニル] プロパン(下記式 E P - 4)、トリス(4 - グリシジロキシフェニル)メタン(下記式 E P - 5)、j E R 1 0 3 1 S、j E R 1 0 3 2 H 6 0 (いずれも三菱化学(株)製)、T A C T I X - 7 4 2 (The Dow Chemical Company 製)、デナコール E X - 2 0 1 (ナガセケムテックス(株)製)、D P P N - 5 0 3、D P P N - 5 0 2 H、D P P N - 5 0 1 H、N C 6 0 0 0 (いずれも日本化薬(株)製)、テクモア V G 3 1 0 1 L (三井化学(株)製)、下記式 E P - 6 で表される化合物、および下

40

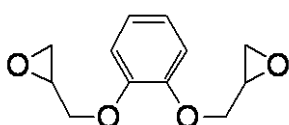
50

記式 E P - 7 で表される化合物が挙げられる。

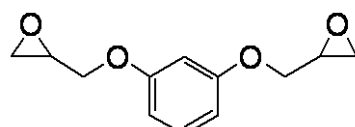
【化 1 1 6】



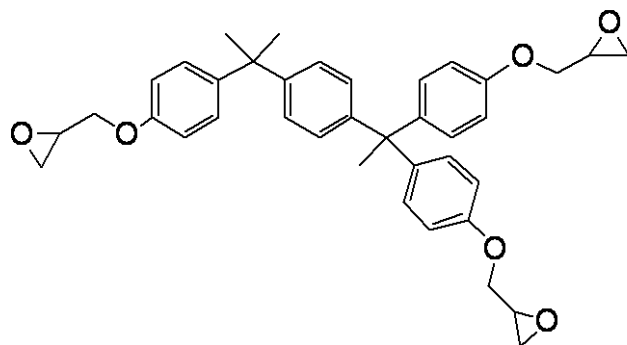
(EP-1)



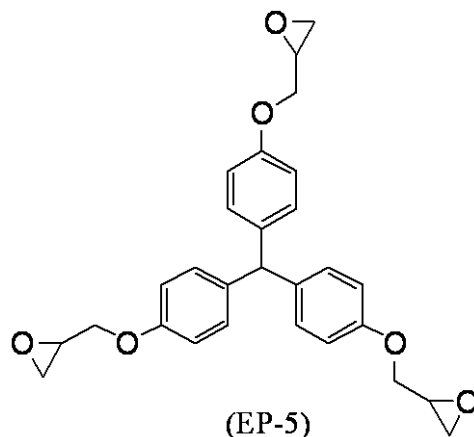
(EP-2)



(EP-3)

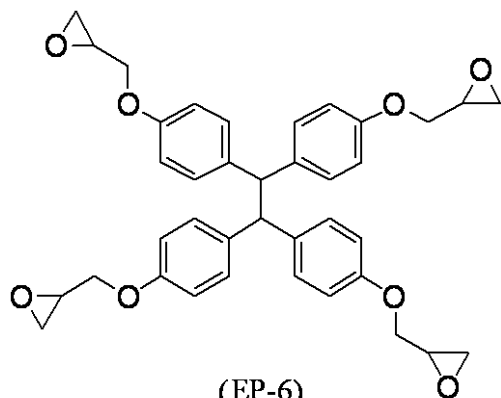


(EP-4)

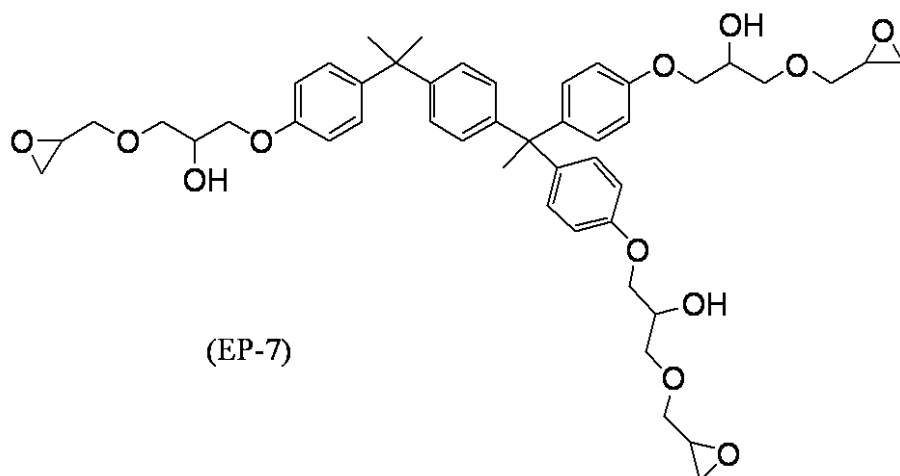


(EP-5)

【化 1 1 7】



(EP-6)



(EP-7)

【 0 2 0 5】

ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ化合物としては、例えば T A C T I X - 5 5 6 (The Dow Chemical Company 製)、およびエピクロン H P - 7 2 0 0 (D I C (株) 製) が挙げられる。

【 0 2 0 6】

10

20

30

40

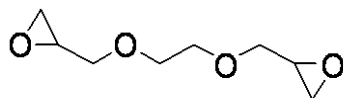
50

脂環式ジグリシジルエーテル化合物としては、例えばシクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル化合物、およびリカレジン DME - 100 (新日本理化(株)製)が挙げられる。

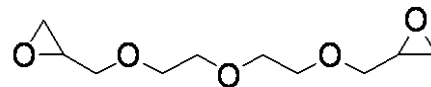
【0207】

脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル(下記式 EP - 8)、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル(下記式 EP - 9)、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(下記式 EP - 10)、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(下記式 EP - 11)、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(下記式 EP - 12)、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(下記式 EP - 13)、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル(下記式 EP - 14)、ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル(下記式 EP - 15)、デナコール EX - 810、デナコール EX - 851、デナコール EX - 8301、デナコール EX - 911、デナコール EX - 920、デナコール EX - 931、デナコール EX - 211、デナコール EX - 212、デナコール EX - 313 (いずれもナガセケムテックス(株)製)、DD - 503 ((株)ADEKA製)、リカレジン W - 100 (新日本理化(株)製)、1,3,5,6-テトラグリシジル - 2,4-ヘキサジオール(下記式 EP - 16)、グリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、デナコール EX - 313、デナコール EX - 611、デナコール EX - 321、およびデナコール EX - 411 (いずれもナガセケムテックス(株)製)が挙げられる。

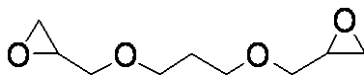
【化118】



(EP-8)

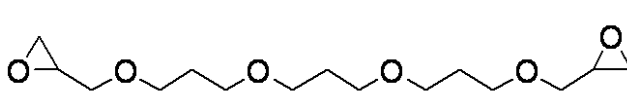


(EP-9)

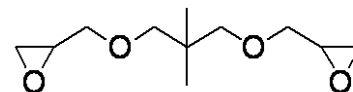


(EP-10)

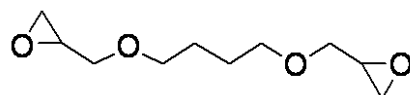
【化119】



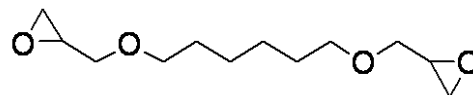
(EP-11)



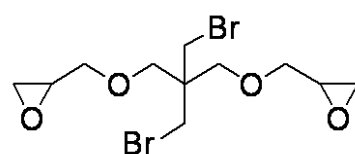
(EP-12)



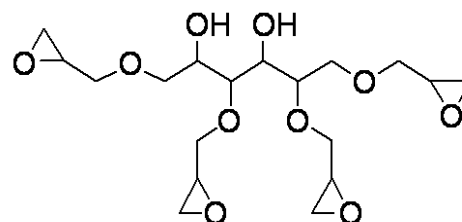
(EP-13)



(EP-14)



(EP-15)



(EP-16)

10

20

30

40

50

【 0 2 0 8 】

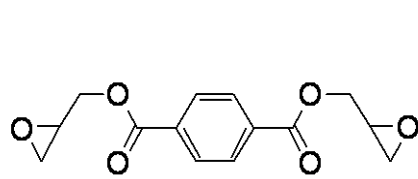
ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物としては、例えば F L D P - 5 0、および F L D P - 6 0（いずれも東レチオコール（株）製）が挙げられる。

【 0 2 0 9 】

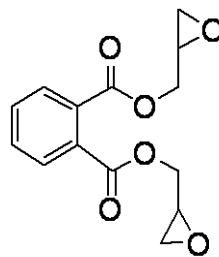
ビフェノール型エポキシ化合物としては、例えば Y X - 4 0 0 0、Y L - 6 1 2 1 H（いずれも三菱化学（株）製）、N C - 3 0 0 0 P、および N C - 3 0 0 0 S（いずれも日本化薬（株）製）が挙げられる。

【 0 2 1 0 】

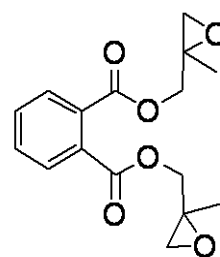
ジグリシジルエステル化合物としては、例えばジグリシジルテレフタレート（下記式 E P - 1 7）、ジグリシジルフタレート（下記式 E P - 1 8）、ビス（2 - メチルオキシラニルメチル）フタレート（下記式 E P - 1 9）、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート（下記式 E P - 2 0）、下記式 E P - 2 1 で表される化合物、下記式 E P - 2 2 で表される化合物、および下記式 E P - 2 3 で表される化合物が挙げられる。



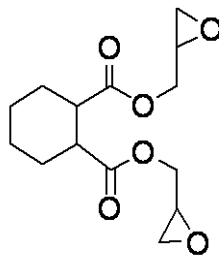
(EP-17)



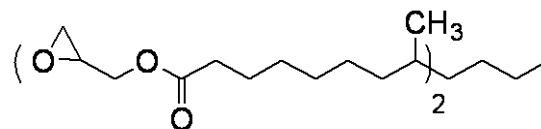
(EP-18)



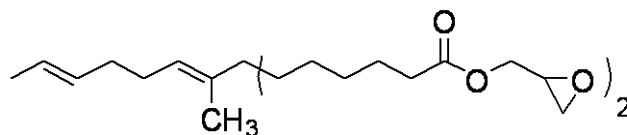
(EP-19)



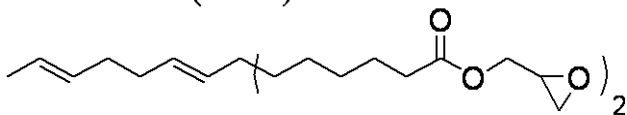
(EP-20)



(EP-21)



(EP-22)



(EP-23)

【 0 2 1 1 】

グリシジルエステルエポキシ化合物としては、例えば j E R 8 7 1、j E R 8 7 2（いずれも三菱化学（株）製）、エピクロン 2 0 0、エピクロン 4 0 0（いずれも D I C（株）製）、デナコール E X - 7 1 1、およびデナコール E X - 7 2 1（いずれもナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。

【 0 2 1 2 】

ポリグリシジルアミン化合物としては、例えば N, N - ジグリシジルアニリン（下記式 E P - 2 4）、N, N - ジグリシジル - o - トルイジン（下記式 E P - 2 5）、N, N - ジグリシジル - m - トルイジン（下記式 E P - 2 6）、N, N - ジグリシジル - 2, 4, 6 - トリプロモアニリン（下記式 E P - 2 7）、3 - (N, N - ジグリシジル) アミノプロ

10

20

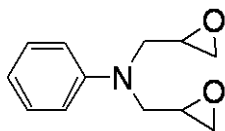
30

40

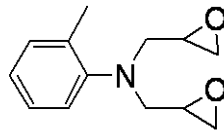
50

ピルトリメトキシシラン（下記式EP-28）、N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール（下記式EP-29）、N,N,O-トリグリシジル-m-アミノフェノール（下記式EP-30）、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン（下記式EP-31）、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン（TETRAD-X（三菱ガス化学（株）製）、下記式EP-32）、1,3-ビス（N,N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン（TETRAD-C（三菱ガス化学（株）製）、下記式EP-33）、1,4-ビス（N,N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン（下記式EP-34）、1,3-ビス（N,N-ジグリシジルアミノ）シクロヘキサン（下記式EP-35）、1,4-ビス（N,N-ジグリシジルアミノ）シクロヘキサン（下記式EP-36）、1,3-ビス（N,N-ジグリシジルアミノ）ベンゼン（下記式EP-37）、1,4-ビス（N,N-ジグリシジルアミノ）ベンゼン（下記式EP-38）、2,6-ビス（N,N-ジグリシジルアミノメチル）ビスクロ[2.2.1]ヘプタン（下記式EP-39）、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン（下記式EP-40）、2,2'-ジメチル-（N,N,N',N'-テトラグリシジル）-4,4'-ジアミノビフェニル（下記式EP-41）、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（下記式EP-42）、1,3,5-トリス（4-（N,N-ジグリシジル）アミノフェノキシ）ベンゼン（下記式EP-43）、2,4,4'-トリス（N,N-ジグリシジルアミノ）ジフェニルエーテル（下記式EP-44）、トリス（4-（N,N-ジグリシジル）アミノフェニル）メタン（下記式EP-45）、3,4,3',4'-テトラキス（N,N-ジグリシジルアミノ）ビフェニル（下記式EP-46）、3,4,3',4'-テトラキス（N,N-ジグリシジルアミノ）ジフェニルエーテル（下記式EP-47）、下記式EP-48で表される化合物、および下記式EP-49で表される化合物が挙げられる。

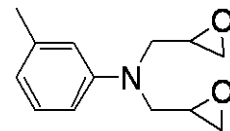
【化121】



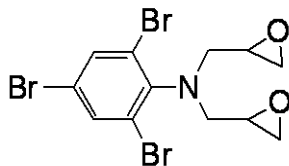
(EP-24)



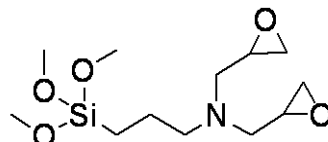
(EP-25)



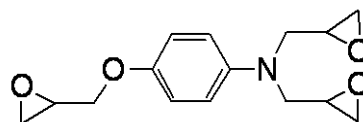
(EP-26)



(EP-27)



(EP-28)



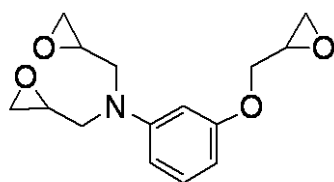
(EP-29)

10

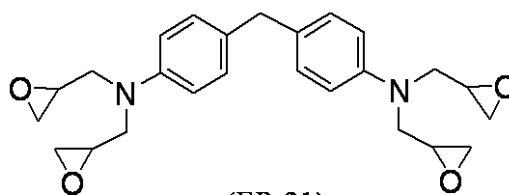
20

30

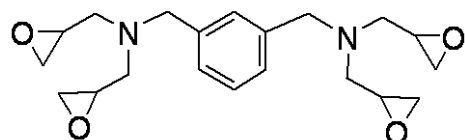
【化 1 2 2】



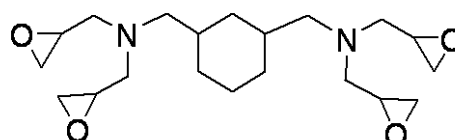
(EP-30)



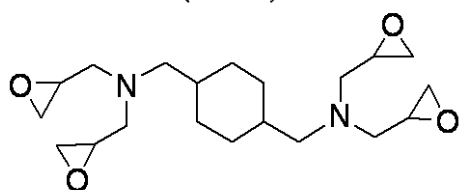
(EP-31)



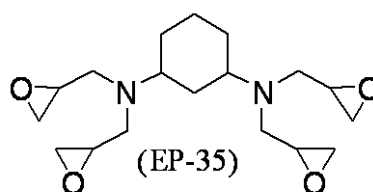
(EP-32)



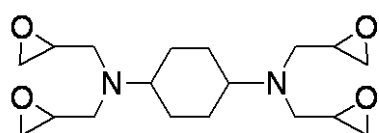
(EP-33)



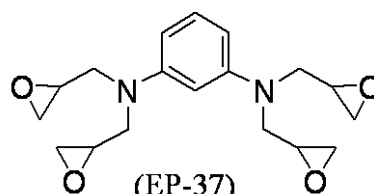
(EP-34)



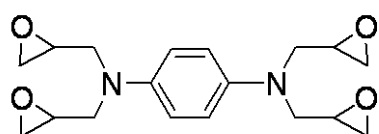
(EP-35)



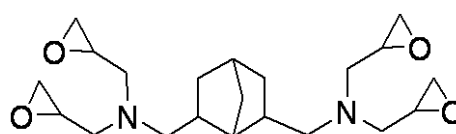
(EP-36)



(EP-37)



(EP-38)



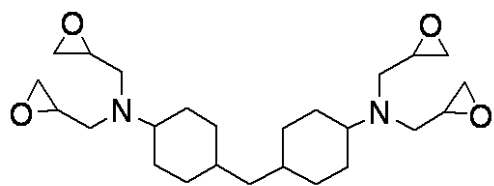
(EP-39)

10

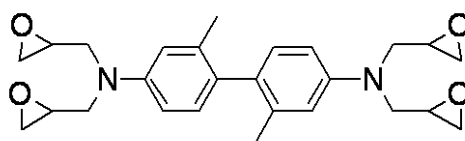
20

30

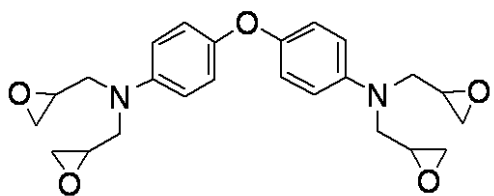
【化 1 2 3】



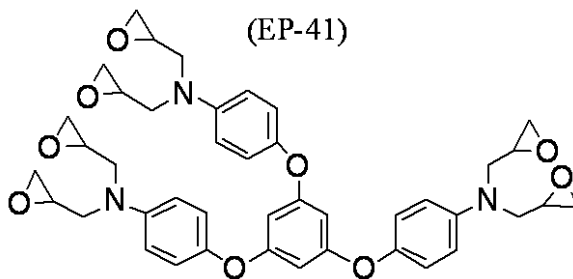
(EP-40)



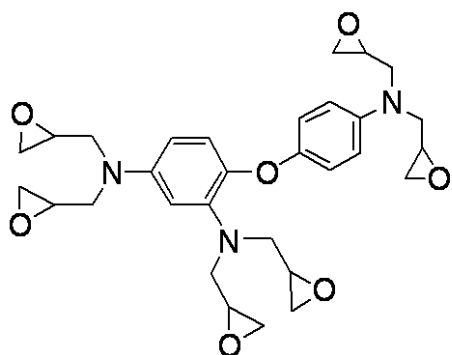
(EP-41)



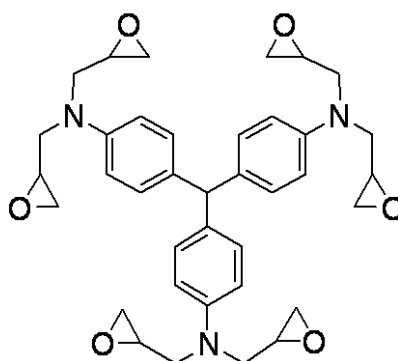
(EP-42)



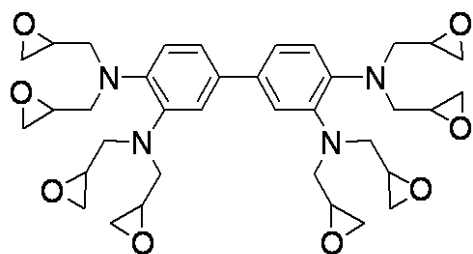
(EP-43)



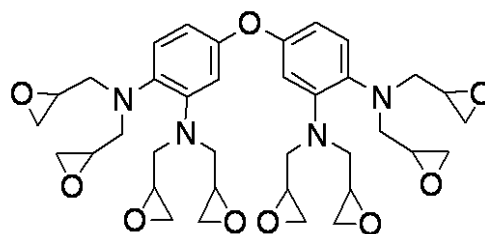
(EP-44)



(EP-45)



(EP-46)



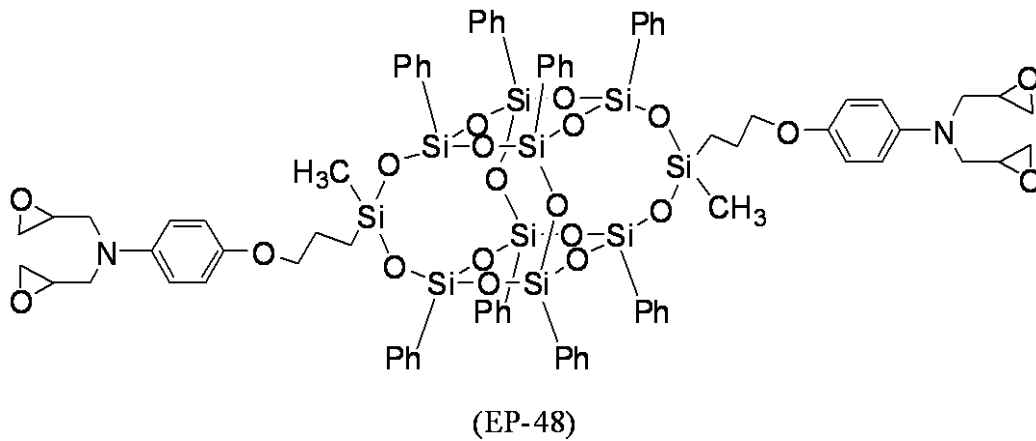
(EP-47)

10

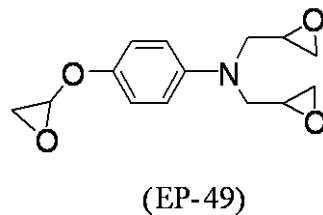
20

30

【化 1 2 4】



10



【 0 2 1 3】

20

オキシラニルを有するモノマーの単独重合体としては、例えばポリグリシジルメタクリレートが挙げられる。オキシラニルを有するモノマーの共重合体としては、例えばN - フェニルマレイミド - グリシジルメタクリレート共重合体、N - シクロヘキシルマレイミド - グリシジルメタクリレート共重合体、ベンジルメタクリレート - グリシジルメタクリレート共重合体、ブチルメタクリレート - グリシジルメタクリレート共重合体、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート - グリシジルメタクリレート共重合体、(3 - エチル - 3 - オキセタニル)メチルメタクリレート - グリシジルメタクリレート共重合体、およびスチレン - グリシジルメタクリレート共重合体が挙げられる。

【 0 2 1 4】

オキシラニルを有するモノマーとしては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、およびメチルグリシジル(メタ)アクリレートが挙げられる。

30

【 0 2 1 5】

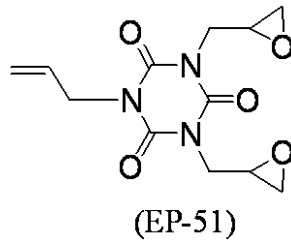
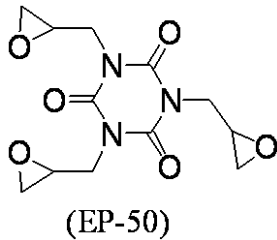
オキシラニルを有するモノマーの共重合体におけるオキシラニルを有するモノマー以外の他のモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、i s o - ブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、(3 - エチル - 3 - オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、N - シクロヘキシルマレイミド、およびN - フェニルマレイミドが挙げられる。

40

【 0 2 1 6】

グリシジリソシアヌレートとしては、例えば1, 3, 5 - トリグリシジル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン(下記式EP - 50)、1, 3 - ジグリシジル - 5 - アリル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン(下記式EP - 51)、およびグリシジリソシアヌレート型エポキシ樹脂が挙げられる。

【化 1 2 5】



【 0 2 1 7】

鎖状脂肪族型エポキシ化合物としては、例えばエポキシ化ポリブタジエン、およびエポリ
ード P B 3 6 0 0 ((株) ダイセル製) が挙げられる。

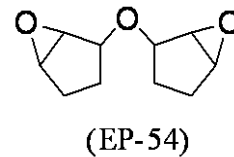
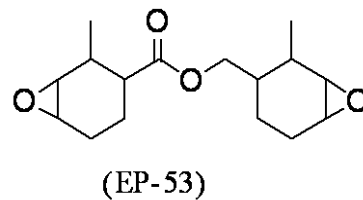
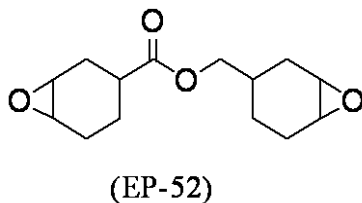
10

【 0 2 1 8】

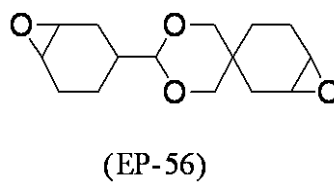
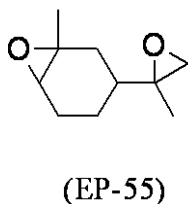
環状脂肪族型エポキシ化合物としては、例えば 3, 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル
- 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレート (セロキサイド 2 0 2 1 ((株)
) ダイセル製)、下記式 E P - 5 2)、2 - メチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメ
チル - 2' - メチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート (下記式 E
P - 5 3)、2, 3 - エポキシシクロペンタン - 2', 3' - エポキシシクロペンタンエ
ーテル (下記式 E P - 5 4)、ε - カプロラクトン変性 3, 4 - エポキシシクロヘキシル
メチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキレート、1, 2 : 8, 9 - ジエポ
キシリモネン (セロキサイド 3 0 0 0 ((株) ダイセル製)、下記式 E P - 5 5)、下記
式 E P - 5 6 で表される化合物、C Y - 1 7 5、C Y - 1 7 7、C Y - 1 7 9 (いずれも
The Ciba-Geigy Chemical Corp. 製 (ハンツマン・ジャパン (株) から入手できる。))
、E H P D - 3 1 5 0 ((株) ダイセル製)、および環状脂肪族型エポキシ樹脂が挙げら
れる。

20

【化 1 2 6】



30



【 0 2 1 9】

エポキシ化合物は、ポリグリシジルアミン化合物、ビスフェノール A ノボラック型エポキ
シ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、および環状脂肪族型エポキシ化合物
の少なくとも 1 つであることが好ましく、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m -
キシレンジアミン、1, 3 - ビス (N, N - ジグリシジルアミノメチル) シクロヘキサン
、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、商品
名「テクモア V G 3 1 0 1 L」、3, 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3', 4'
- エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、N - フェニルマレイミド - グリシジルメタ
クリレート共重合体、N, N, O - トリグリシジル - p - アミノフェノール、ビスフェノ
ール A ノボラック型エポキシ化合物、およびクレゾールノボラック型エポキシ化合物の少
なくとも 1 つであることが好ましい。

40

【 0 2 2 0】

また例えば、本発明の液晶配向剤は各種添加剤をさらに含有していてもよい。各種添加剤

50

としては、例えばポリアミック酸およびその誘導体以外の高分子化合物、および低分子化合物が挙げられ、それぞれの目的に応じて選択して使用することができる。

【0221】

例えば、前記高分子化合物としては、有機溶媒に可溶性の高分子化合物が挙げられる。このような高分子化合物を本発明の液晶配向剤に添加することは、形成される液晶配向膜の電気特性や配向性を制御する観点から好ましい。該高分子化合物としては、例えばポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリエポキシサイド、ポリエステルポリオール、シリコーン変性ポリウレタン、およびシリコーン変性ポリエステルが挙げられる。

【0222】

また、前記低分子化合物としては、例えば1)塗布性の向上を望むときにはかかる目的に沿った界面活性剤、2)帯電防止の向上を必要とするときは帯電防止剤、3)基板との密着性の向上を望むときにはシランカップリング剤やチタン系のカップリング剤、また、4)低温でイミド化を進行させる場合はイミド化触媒、が挙げられる。

【0223】

シランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニルトリメトキシシラン、メタアミノフェニルトリエトキシシラン、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、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メチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロピルアミン、およびN,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンが挙げられる。好ましいシランカップリング剤は3-アミノプロピルトリエトキシシランである。

【0224】

イミド化触媒としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族アミン類；N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、メチル置換アニリン、ヒドロキシ置換アニリン等の芳香族アミン類；ピリジン、メチル置換ピリジン、ヒドロキシ置換ピリジン、キノリン、メチル置換キノリン、ヒドロキシ置換キノリン、イソキノリン、メチル置換イソキノリン、ヒドロキシ置換イソキノリン、イミダゾール、メチル置換イミダゾール、ヒドロキシ置換イミダゾール等の環式アミン類が挙げられる。前記イミド化触媒は、N,N-ジメチルアニリン、o-, m-, p-ヒドロキシアニリン、o-, m-, p-ヒドロキシピリジン、およびイソキノリンから選ばれる1種または2種以上であることが好ましい。

【0225】

シランカップリング剤の添加量は、通常、ポリアミック酸またはその誘導体100重量部に対して0~20重量部であり、0.1~10重量部であることが好ましい。

【0226】

イミド化触媒の添加量は、通常、ポリアミック酸またはその誘導体のカルボニル基に対して0.01~5等量であり、0.05~3等量であることが好ましい。

【0227】

その他の添加剤の添加量は、その用途に応じて異なるが、通常、ポリアミック酸またはその誘導体100重量部に対して0~100重量部であり、0.1~50重量部であることが好ましい。

【0228】

また例えば、本発明の液晶配向剤は、本発明の効果が損なわれない範囲（好ましくは前記ポリアミック酸またはその誘導体の20重量%以内の量）で、アクリル酸ポリマー、アク

10

20

30

40

50

リレートポリマー、および、テトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸またはその誘導体とジアミンとの反応生成物であるポリアミドイミド等の他のポリマー成分をさらに含有しているもよい。

【0229】

また例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶配向剤の塗布性や前記ポリアミック酸またはその誘導体の濃度の調整の観点から、溶剤をさらに含有しているもよい。前記溶剤は、高分子成分を溶解する能力を持った溶剤であれば格別制限なく適用可能である。前記溶剤は、ポリアミック酸、可溶性ポリイミド等の高分子成分の製造工程や用途面で通常使用されている溶剤を広く含み、使用目的に応じて、適宜選択できる。前記溶剤は1種でも2種以上の混合溶剤であってもよい。

10

【0230】

溶剤としては、前記ポリアミック酸またはその誘導体の親溶剤や、塗布性改善を目的とした他の溶剤が挙げられる。

【0231】

ポリアミック酸またはその誘導体に対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン等のラクトンが挙げられる。

20

【0232】

塗布性改善等を目的とした他の溶剤の例としては、乳酸アルキル、3-メチル-3-メトキシブタノール、テトラリン、イソホロン、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキルまたはフェニルアセテート、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル、マロン酸ジエチル等のマロン酸ジアルキル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、これらアセレート類等のエステル化合物が挙げられる。

30

【0233】

これらの中で、前記溶剤は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルが特に好ましい。

【0234】

本発明において液晶配向剤中の前記ポリアミック酸またはその誘導体を含む高分子成分の濃度は、特に限定されないが、0.1~40重量%が好ましい。該液晶配向剤を基板に塗布するときには、膜厚調整のため含有されている高分子成分を予め溶剤により希釈する操作が必要とされることがある。このとき液晶配向剤に対して溶剤を容易に混合するのに適した粘度に液晶配向剤の粘度を調整する観点から、前記高分子成分の濃度は40重量%以下であることが好ましい。

40

【0235】

また液晶配向剤中における前記高分子成分の濃度は、液晶配向剤の塗布方法に応じて調整される場合もある。液晶配向剤の塗布方法がスピンナー法や印刷法有的时候には、膜厚を良好に保つために、前記高分子成分の濃度を通常10重量%以下とすることが多い。その他の塗布方法、例えばディッピング法やインクジェット法では更に濃度を低くすることもあり得る。一方、前記高分子成分の濃度が0.1重量%以上であると、得られる液晶配向膜の膜厚が最適となり易い。したがって前記高分子成分の濃度は、通常のスピンナー法や印刷法等では0.1重量%以上、好ましくは0.5~10重量%である。しかしながら、液晶配向剤の塗布方法によっては、更に低い濃度で使用してもよい。

50

【0236】

なお、液晶配向膜の作製に用いる場合において、本発明の液晶配向剤の粘度は、この液晶配向剤の膜を形成する手段や方法に応じて決めることができる。例えば、印刷機を用いて液晶配向剤の膜を形成する場合は、十分な膜厚を得る観点から $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、また印刷ムラを抑制する観点から $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。スピンコートによって液晶配向剤を塗布して液晶配向剤の膜を形成する場合は、同様の観点から、 $5 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。液晶配向剤の粘度は、溶剤による希釈や攪拌を伴う養生によって小さくすることができる。

【0237】

本発明の液晶配向剤は、1種類のポリアミック酸またはその誘導体を含有している形態でもよいし、2種以上のポリアミック酸またはその誘導体が混合されている、いわゆるポリマーブレンドの形態であってもよい。

【0238】

本発明の液晶配向膜は、本発明の液晶配向剤の塗膜が加熱されて形成される膜であるが、先に述べた通り、塗膜を加熱する前または後に紫外線の直線偏光が照射される。

【0239】

前記塗膜は、通常の液晶配向膜の作製と同様に、液晶表示素子における基板に本発明の液晶配向剤を塗布することによって形成することができる。前記基板には、ITO (Indium Tin Oxide) 電極等の電極やカラーフィルタ等が設けられていてもよいガラス製の基板が挙げられる。

【0240】

液晶配向剤を基板に塗布する方法としてはスピンナー法、印刷法、ディッピング法、滴下法、インクジェット法等が一般に知られている。これらの方法は本発明においても同様に適用可能である。

【0241】

塗膜の焼成は、前記ポリアミック酸またはその誘導体が脱水・閉環反応を呈するのに必要な条件で行うことができる。前記塗膜の焼成は、オープンまたは赤外炉の中で加熱処理する方法、ホットプレート上で加熱処理する方法等が一般に知られている。これらの方法も本発明において同様に適用可能である。一般に $150 \sim 300$ 程度の温度で1分間～3時間行うことが好ましい。

【0242】

本発明の液晶配向膜は、前述した工程以外の他の工程をさらに含む方法によって好適に得られる。このような他の工程としては、前記塗膜を乾燥させる工程等が挙げられる。なお、本発明の液晶配向膜は焼成または紫外線照射後の膜を洗浄液で洗浄する工程は必要としないが、他の工程の都合で洗浄工程を設けることを妨げることはない。

【0243】

乾燥工程は、前記焼成工程と同様に、オープンまたは赤外炉の中で加熱処理する方法、ホットプレート上で加熱処理する方法等が一般に知られている。これらの方法も前記乾燥工程に同様に適用可能である。乾燥工程は溶剤の蒸発が可能な範囲内の温度で実施することが好ましく、前記焼成工程における温度に対して比較的低い温度で実施することがより好ましい。

【0244】

洗浄液による洗浄方法としては、ブラッシング、ジェットスプレー、蒸気洗浄または超音波洗浄等が挙げられる。これらの方法は単独で行ってもよいし、併用してもよい。洗浄液としては純水または、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等の各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を用いることができるが、これらに限定されるものではない。もちろん、これらの洗浄液は十分に精製された不純物の少ないものが用いられる。このような洗浄方法は、本発明の液晶配向膜の形成に

おける前記洗浄工程にも適用することができる。

【0245】

本発明の液晶配向膜の膜厚は、特に限定されないが、10～300nmであることが好ましく、30～150nmであることがより好ましい。本発明の液晶配向膜の膜厚は、段差計やエリブソメータ等の公知の膜厚測定装置によって測定することができる。

【0246】

本発明の液晶表示素子は、一对の基板と、液晶分子を含有し、前記一对の基板の間に形成される液晶層と、液晶層に電圧を印加する電極と、前記液晶分子を所定の方に配向させる液晶配向膜とを有する。前記液晶配向膜には前述の本発明の液晶配向膜が用いられる。

【0247】

基板には、本発明の液晶配向膜で前述したガラス製の基板を用いることができ、前記電極には、本発明の液晶配向膜で前述したようにガラス製の基板に形成されるITO電極を用いることができる。

【0248】

液晶層は、前記一对の基板の一方の基板における液晶配向膜が形成されている面が他方の基板に向かうように対向する一对の基板間の隙間に密封される液晶組成物によって形成される。

【0249】

液晶組成物には、特に制限はなく、誘電率異方性が正または負の各種の液晶組成物を用いることができる。誘電率異方性が正の好ましい液晶組成物には、特許第3086228号公報、特許第2635435号公報、特表平5-501735号公報、特開平8-157826号公報、特開平8-231960号公報、特開平9-241644号公報(EP885272A1明細書)、特開平9-302346号公報(EP806466A1明細書)、特開平8-199168号公報(EP722998A1明細書)、特開平9-235552号公報、特開平9-255956号公報、特開平9-241643号公報(EP885271A1明細書)、特開平10-204016号公報(EP844229A1明細書)、特開平10-204436号公報、特開平10-231482号公報、特開2000-087040号公報、特開2001-48822号公報等に記載されている液晶組成物が挙げられる。

【0250】

誘電率異方性が負の好ましい液晶組成物には、特開昭57-114532号公報、特開平2-4725号公報、特開平4-224885号公報、特開平8-40953号公報、特開平8-104869号公報、特開平10-168076号公報、特開平10-168453号公報、特開平10-236989号公報、特開平10-236990号公報、特開平10-236992号公報、特開平10-236993号公報、特開平10-236994号公報、特開平10-237000号公報、特開平10-237004号公報、特開平10-237024号公報、特開平10-237035号公報、特開平10-237075号公報、特開平10-237076号公報、特開平10-237448号公報(EP967261A1明細書)、特開平10-287874号公報、特開平10-287875号公報、特開平10-291945号公報、特開平11-029581号公報、特開平11-080049号公報、特開2000-256307号公報、特開2001-019965号公報、特開2001-072626号公報、特開2001-192657号公報等に記載されている液晶組成物が挙げられる。

【0251】

誘電率異方性が正または負の液晶組成物に1種以上の光学活性化合物を添加して使用することも何ら差し支えない。

【0252】

本発明の液晶表示素子は、一对の基板の少なくとも一方に本発明の液晶配向膜を形成し、得られた一对の基板を、液晶配向膜を内向きにスペーサーを介して対向させ、基板間に形成された隙間に液晶組成物を封入して液晶層を形成することによって得られる。本発明の

10

20

30

40

50

液晶表示素子における製造には、必要に応じて基板に偏光フィルムを貼り付ける等のさらなる工程が含まれていてもよい。

【 0 2 5 3 】

本発明の液晶表示素子は、種々の電界方式用の液晶表示素子を形成することができる。このような電界方式用の液晶表示素子には、前記基板の表面に対して水平方向に前記電極が前記液晶層に電圧を印加する横電界方式用の液晶表示素子や、前記基板の表面に対して垂直方向に前記電極が前記液晶層に電圧を印加する縦電界方式用の液晶表示素子が挙げられる。

【 0 2 5 4 】

本発明の液晶配向剤を原料として作製される液晶配向膜は、その原料であるポリマーを適宜選択することにより、種々の表示駆動方式の液晶表示素子に適用させることができる。

10

【 0 2 5 5 】

本発明の液晶表示素子は、前述した構成要素以外の要素をさらに有していてもよい。このような他の構成要素として、本発明の液晶表示素子には、偏光板（偏光フィルム）、波長板、光散乱フィルム、駆動回路等の、液晶表示素子に通常使用される構成要素が実装されてもよい。

【実施例】

【 0 2 5 6 】

以下、本発明を実施例により説明する。なお、実施例において用いる化合物は次の通りである。

20

【 0 2 5 7 】

< テトラカルボン酸二無水物 >

酸二無水物（A 1）：1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

酸二無水物（A 2）：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

酸二無水物（A 3）：ピロメリット酸二無水物

酸二無水物（A 4）：ブタンテトラカルボン酸二無水物

酸二無水物（A 5）：1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物

酸二無水物（A 6）：3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

酸二無水物（A 7）：エチレンジアミン四酢酸二無水物

30

【 0 2 5 8 】

< ジアミン >

ジアミン（D 1）：4, 4' - ジアミノジフェニルブタン

ジアミン（D 2）：4, 4' - ジアミノジフェニルヘキサン

ジアミン（D 3）：4, 4' - ジアミノジフェニルオクタン

ジアミン（D 4）：4, 4' - ジアミノジフェニルデカン

ジアミン（D 5）：1, 4 - フェレンジアミン

ジアミン（D 6）：4, 4' - ジアミノジフェニルアミン

ジアミン（D 7）：4, 4' - ジアミノジフェニルメタン

ジアミン（D 8）：4, 4' - ジアミノジフェニルエタン

40

ジアミン（D 9）：4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン

ジアミン（D 10）：4, 4' - ジアミノジフェニルウンデカン

ジアミン（D 11）：3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン

ジアミン（D 12）：N, N' - ビス（4 - アミノフェニル） - N, N' - ジメチルエチレンジアミン

ジアミン（D 13）：N, N' - ビス（4 - アミノフェニル）ピペラジン

ジアミン（D 14）：1, 4 - シクロヘキサレンジアミン

ジアミン（D 15）：1, 6' - ジアミノヘキサン

【 0 2 5 9 】

< 溶剤 >

50

N - メチル - 2 - ピロリドン : NMP

ブチルセロソルブ (エチレングリコールモノブチルエーテル) : BC

【0260】

< 添加剤 >

添加剤 (Ad1) : ビス [4 - (アリルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル] メタン

添加剤 (Ad2) : N , N , N ' , N ' - テトラグリシジル - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン

添加剤 (Ad3) : 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン

添加剤 (Ad4) : 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン

10

【0261】

< 1 . ポリアミック酸の合成 >

[合成例 1]

温度計、攪拌機、原料投入口および窒素ガス導入口を備えた 100 mL の四つ口フラスコにジアミン (D1) 3 . 304 g および脱水 NMP 40 . 0 g を入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。次いで酸二無水物 (A1) 2 . 696 g および脱水 NMP 40 . 0 g を入れ、室温で 24 時間攪拌を続けた。この反応溶液に BC 14 . 0 g を加えて、ポリマー固形分濃度が 6 重量% のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液を PA1 とする。PA1 の粘度は 11 mPa · s、PA1 に含まれるポリアミック酸の重量平均分子量は 22 , 000 であった。

20

【0262】

ポリアミック酸の重量平均分子量は、2695 セパレーションモジュール・2414 示差屈折計 (Waters 製) を用いて GPC 法により測定し、ポリスチレン換算することにより求めた。得られたポリアミック酸をリン酸 - DMF 混合溶液 (リン酸 / DMF = 0 . 6 / 100 : 重量比) で、ポリアミック酸濃度が約 2 重量% になるように希釈した。カラムは HSP gel RT MB - M (Waters 製) を使用し、前記混合溶液を展開剤として、カラム温度 50 、流速 0 . 40 mL / min の条件で測定を行った。標準ポリスチレンは東ソー (株) 製 TSK 標準ポリスチレンを用いた。

【0263】

[合成例 2 ~ 26]

30

表 1 に示したようにテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを変更した以外は、合成例 1 に準拠してポリマー固形分濃度が 6 重量% のポリアミック酸溶液 (PA2) ~ (PA26) を調製した。合成例 1 の結果を含めて、得られたポリアミック酸の重量平均分子量の測定結果を表 1 と表 2 にまとめた。

【0264】

【表 1】

表 1

合成例 No.	ポリアミッ ク酸 溶液No.	テトラカルボン酸 二無水物 (モル%)		ジアミン (モル%)										粘度 (mPa・s)	重量平均 分子量
		A1	A2	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10		
1	PA1	100		100										11	22,000
2	PA2	100		80				20						10	20,000
3	PA3	100		50				50						13	29,000
4	PA4	100		20				80						12	27,000
5	PA5	100			100									10	19,000
6	PA6	100				100								12	25,000
7	PA7	100					100							11	21,000
8	PA8		100	100										12	26,000
9	PA9	100							100					13	31,000
10	PA10	100								100				11	23,000
11	PA11	100									100			13	27,000
12	PA12	100										100		12	26,000
13	PA13	100											100	14	29,000

【表 2】

表 2

合成例 No.	ポリアミッ ク酸 溶液No.	テトラカルボン酸 二無水物 (モル%)						ジアミン (モル%)									粘度 (mPa・s)	重量平均 分子量
		A1	A3	A4	A5	A6	A7	D3	D5	D7	D8	D11	D12	D13	D14	D15		
14	PA14	50	50							100							50	95,000
15	PA15		50				50			100							52	110,000
16	PA16		50				50				100						50	100,000
17	PA17	95		5						90		10					56	120,000
18	PA18	95		5				100									57	125,000
19	PA19	100									80		20				63	150,000
20	PA20	100								80				20			67	155,000
21	PA21		100													100	45	59,000
22	PA22					100										100	43	62,000
23	PA23	80			20					100							53	109,000
24	PA24	70	30							80				20			51	95,000
25	PA25	100								50					50		60	98,000
26	PA26	100							100								65	79,000

【 0 2 6 5 】

< 2 . 透過率評価用基板の作製 >

[実施例 1]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A 1) に、 N M P / B C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて下記の通り透過率評価用基板を作製し

た。

【0266】

<透過率評価用基板の作製方法1>

液晶配向剤をガラス基板にスピンナーにて塗布した。なお、以降の実施例、比較例をも含めて、液晶配向剤の粘度に応じてスピンナーの回転速度を調整し、配向膜が下記の膜厚になるようにした。塗膜後80 にて100秒間加熱乾燥した後、ウシオ電機(株)製光配向光源装置APL-L01212S1-ASN01を用い、基板に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射した。この時の露光エネルギーは、ウシオ電機(株)製紫外線積算光量計UIT-150(受光器UVD-S254)を用いて光量を測定し、波長254nmで $1.5 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ になるよう、露光時間を調整した。紫外線の照射は、装置全体を紫外線防止フィルムで覆い、室温、空気中で行った。次いで230 にて60分間加熱処理して、膜厚 $100 \pm 10 \text{ nm}$ の配向膜を形成した。

10

【0267】

[実施例2~8]

重合体として表3に示すポリアミック酸に変更した以外は、実施例1に準じた方法で透過率評価用基板を作製した。

【0268】

[実施例9]

合成例1で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液(PA1)に、添加剤(Ad1)をポリマー重量当たり20重量%の割合で添加した。その後、NMP/B C = 4/1(重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。なお、下記の実施例を含めて、添加剤を用いた際のポリマー固形分濃度の算出には添加剤の重量は含まれない。得られた液晶配向剤を用いて、実施例1に準じた方法で透過率評価用基板を作製した。

20

【0269】

[実施例10]

合成例1で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液(PA1)に、添加剤(Ad2)をポリマー重量当たり20重量%の割合で添加した。その後、NMP/B C = 4/1(重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例1に準じた方法で透過率評価用基板を作製した。

30

【0270】

[実施例11]

合成例1で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液(PA1)に、添加剤(Ad3)をポリマー重量当たり10重量%の割合で添加した。その後、NMP/B C = 4/1(重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例1に準じた方法で透過率評価用基板を作製した。

【0271】

[実施例12]

合成例1で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液(PA1)に、添加剤(Ad4)をポリマー重量当たり0.5重量%の割合で添加した。その後、NMP/B C = 4/1(重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例1に準じた方法で透過率評価用基板を作製した。

40

【0272】

[実施例13]

合成例1で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液(PA1)および合成例14で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液(PA14)をPA1:PA14=50:50(重量比)になるように混合し、NMP/B C = 4/1(

50

重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例1に準じた方法で透過率評価用基板を作製した。

【0273】

[実施例14~25]

重合体として表3に示すポリアミック酸を変更した以外は、実施例1に準じた方法で透過率評価用基板を作製した。

【0274】

[実施例26]

合成例1で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液(PA1)に、NMP/BC=4/1(重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、下記の通り透過率評価基板を作製した。

【0275】

<透過率評価用基板の作製方法2>

液晶配向剤をガラス基板にスピンナーにて塗布した。塗膜後80にて100秒間加熱乾燥した後、230にて60分間加熱処理した。このガラス基板に、ウシオ電機(株)製光配向光源装置APL-L01212S1-ASN01を用い、基板に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射して(露光エネルギー:254nmで $1.5 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$)、膜厚 $100 \pm 10 \text{ nm}$ の配向膜を形成した。紫外線照射の条件、露光エネルギーの調整は実施例1の方法に準じた。

【0276】

[比較例1~5]

重合体として表3に示すポリアミック酸を変更した以外は、実施例1に準じた方法で透過率評価用基板を作製した。

【0277】

[比較例6]

重合体として表3に示すポリアミック酸を変更した以外は、実施例26に準じた方法で透過率評価用基板を作製した。

【0278】

<3.透過率の評価>

配向膜の透過率をUV-Visスペクトル測定装置(日本分光(株)製V-660)を用いて測定した。配向膜を形成していないガラス基板をリファレンスとした。測定は波長380~780nmの範囲を、400nm/minの走査速度で1nm毎に行った。前記波長領域での透過率の平均値を配向膜の透過率とした。この値が大きいほど透過率は良好である。測定結果を表3に示す。

【0279】

10

20

30

【表 3】

表 3

実施例No.	ポリアミック酸 溶液No.	比率 (重量部)	ポリアミック酸 溶液No.	比率 (重量部)	添加剤	透過率 (%)
実施例1	PA1	100			—	96.0
実施例2	PA2	100			—	96.4
実施例3	PA3	100			—	96.6
実施例4	PA4	100			—	96.0
実施例5	PA5	100			—	96.2
実施例6	PA6	100			—	96.2
実施例7	PA7	100			—	96.3
実施例8	PA8	100			—	96.4
実施例9	PA1	100			Ad1	95.8
実施例10	PA1	100			Ad2	96.1
実施例11	PA1	100			Ad3	96.0
実施例12	PA1	100			Ad4	95.8
実施例13	PA1	50	PA14	50	—	96.0
実施例14	PA1	50	PA15	50	—	95.7
実施例15	PA1	50	PA16	50	—	95.8
実施例16	PA1	50	PA17	50	—	96.8
実施例17	PA1	50	PA18	50	—	96.7
実施例18	PA1	50	PA19	50	—	96.2
実施例19	PA1	50	PA20	50	—	95.8
実施例20	PA1	50	PA21	50	—	95.5
実施例21	PA1	50	PA22	50	—	95.2
実施例22	PA1	50	PA23	50	—	96.4
実施例23	PA1	50	PA24	50	—	95.7
実施例24	PA1	50	PA25	50	—	96.9
実施例25	PA1	50	PA26	50	—	96.5
実施例26	PA1	100			—	96.5
比較例1	PA9	100			—	85.8
比較例2	PA10	100			—	95.5
比較例3	PA11	100			—	95.6
比較例4	PA12	100			—	95.8
比較例5	PA13	100			—	96.5
比較例6	PA9	100			—	85.6

表中の「—」は添加剤を加えていないことを表す。

【 0 2 8 0 】

比較例 2 ～ 5 の透過率は良好だが、比較例 1 および比較例 6 は透過率が劣る。実施例 1 ～ 26 の本発明の配向膜の透過率は良好で、着色が少ないことが分かる。

【0281】

< 4 . 液晶表示素子の作製 >

[実施例 27]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量 % のポリアミック酸溶液 (P A 1) に、NMP / B C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量 % に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて下記の通り液晶セルを作製した。

【0282】

< 液晶表示素子の作製方法 1 >

液晶配向剤を 2 枚の I T O 電極付きガラス基板にスピナーにて塗布した。塗膜後 80 10
にて 100 秒間加熱乾燥した後、ウシオ電機 (株) 製光配向光源装置 A P L - L 0 1 2 1
2 S 1 - A S N 0 1 を用い、基板に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏
光を照射した (露光エネルギー : 254nm で $1.5 \pm 0.1 \text{ J / cm}^2$)。紫外線照射の
条件、露光エネルギーの調整方法は実施例 1 に準じた。次いで 230 10
にて 60 分間加熱
処理して、膜厚 $100 \pm 10 \text{ nm}$ の配向膜を形成した。

【0283】

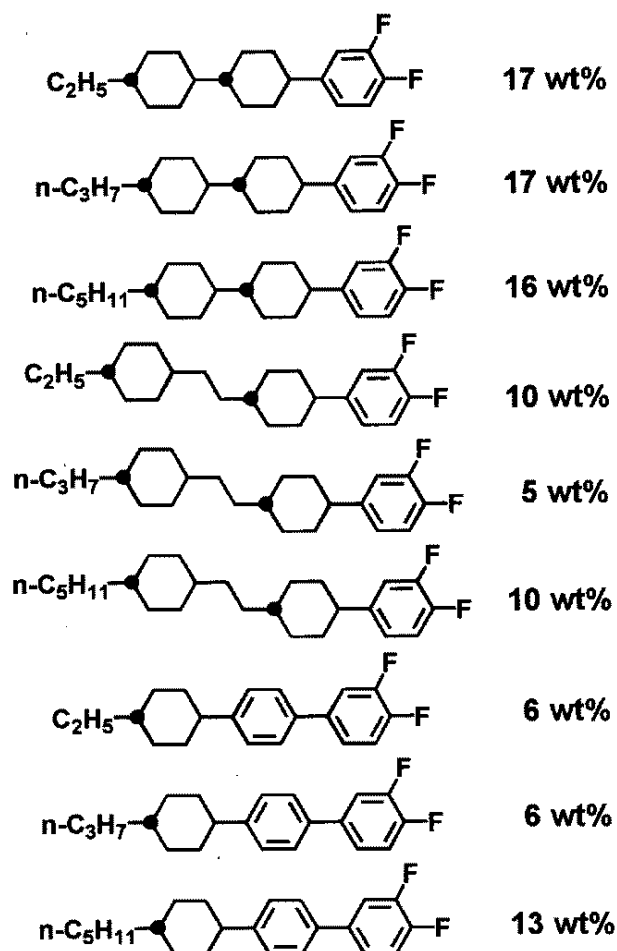
I T O 電極上に配向膜が形成された基板 2 枚の配向膜が形成されている面を対向させ、そ
れぞれの配向膜に照射された紫外線の偏光方向が平行になるように、さらに対向する配向
膜の間に液晶組成物を注入させるための空隙を形成して貼り合わせ、セル厚 $4 \mu \text{m}$ の空セ
ルを組み立てた。また、この空セルに液晶を注入するための注入口は、注入時に液晶の流
動する方向が、配向膜に照射された紫外線の偏光方向とほぼ平行するような位置に設けた 20
。

【0284】

上記のように作製した空セルに下記に示す液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成
した。

< 液晶組成物 A >

【化 1 2 7】



10

20

【 0 2 8 5】

[実施例 2 8 ~ 3 4]

重合体として表 4 に示すポリアミック酸を変更した以外は、実施例 2 7 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

30

【 0 2 8 6】

[実施例 3 5]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A 1) に、添加剤 (A d 1) をポリマー重量当たり 2 0 重量%の割合で添加した。その後、NMP / B C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 2 7 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

【 0 2 8 7】

[実施例 3 6]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A 1) に、添加剤 (A d 2) をポリマー重量当たり 2 0 重量%の割合で添加した。その後、NMP / B C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 2 7 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

40

【 0 2 8 8】

[実施例 3 7]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A 1) に、添加剤 (A d 3) をポリマー重量当たり 1 0 重量%の割合で添加した。その後、NMP / B

50

C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量 % に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 27 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

【0289】

[実施例 38]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量 % のポリアミック酸溶液 (PA1) に、添加剤 (Ad4) をポリマー重量当たり 0.5 重量 % の割合で添加した。その後、NMP / BC = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量 % に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 27 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

10

【0290】

[実施例 39]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量 % のポリアミック酸溶液 (PA1) および合成例 14 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量 % のポリアミック酸溶液 (PA14) を PA1 : PA14 = 50 : 50 (重量比) になるように混合し、NMP / BC = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量 % に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 27 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

【0291】

[実施例 40 ~ 51]

重合体として表 4 に示すポリアミック酸を変更した以外は、実施例 27 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

20

【0292】

[実施例 52]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量 % のポリアミック酸溶液 (PA1) に、NMP / BC = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量 % に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて下記の通り液晶セルを作製した。

【0293】

< 液晶表示素子の作製方法 2 >

液晶配向剤を 2 枚の ITO 電極付きガラス基板にスピンナーにて塗布した。塗膜後 80 にて 100 秒間加熱乾燥した後、230 にて 60 分間加熱処理した。配向膜を形成したガラス基板に、ウシオ電機 (株) 製光配向光源装置 APL-L01212S1-ASN01 を用い、基板に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射して (露光エネルギー : 254 nm でエネルギー $1.5 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$)、膜厚 $100 \pm 10 \text{ nm}$ の配向膜を形成した。紫外線照射の条件、露光エネルギーの調整方法は実施例 1 に準じた。その後は、実施例 27 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

30

【0294】

[比較例 7 ~ 11]

重合体として表 4 に示すポリアミック酸に変更した以外は、実施例 27 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

40

【0295】

[比較例 12]

重合体として表 4 に示すポリアミック酸を変更した以外は、実施例 52 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

【0296】

< 5. 流動配向の観察 >

50

上述のように作製した液晶セルを、クロスニコルに配置した２枚の偏光板に挟んで目視により観察した。これらの液晶セルでは、液晶配向膜に照射された紫外線のために、紫外線の偏光方向に概ね沿ったポリマー主鎖のシクロブタン骨格が切断されるため、液晶組成物は紫外線の偏光方向に対してほぼ直角の方向に配向する。配向性のよい配向膜を用いた液晶セルでは、液晶が注入口から流動した方向に沿って液晶が並ぶいわゆる流動配向は全く観察されなかった。一方、配向性の悪い配向膜を用いた液晶セルでは、流動配向が観察された。流動配向の観察結果を表４に示した。

【 0 2 9 7 】

< 6 . 配向欠陥の観察 >

流動配向を観察した液晶セルを 1 1 0 で 3 0 分間アイソトロピック処理を行い、室温まで冷却した。この液晶セルを、偏光顕微鏡をクロスニコル状態にして再度観察したところ、配向性の良い配向膜を用いた液晶セルでは、液晶の配向欠陥は観察されなかった。一方、配向性の悪い配向膜を用いた液晶セルでは、液晶の配向欠陥が観察された。配向欠陥の観察結果を表４に示した。

【表 4】

表 4

実施例No.	ポリアミック酸 溶液No.	比率 (重量部)	ポリアミック酸 溶液No.	比率 (重量部)	添加剤	流動配向	配向欠陥
実施例27	PA1	100			—	無	無
実施例28	PA2	100			—	無	無
実施例29	PA3	100			—	有	無
実施例30	PA4	100			—	有	無
実施例31	PA5	100			—	無	無
実施例32	PA6	100			—	無	無
実施例33	PA7	100			—	無	無
実施例34	PA8	100			—	無	無
実施例35	PA1	100			Ad1	無	無
実施例36	PA1	100			Ad2	無	無
実施例37	PA1	100			Ad3	無	無
実施例38	PA1	100			Ad4	無	無
実施例39	PA1	50	PA14	50	—	無	無
実施例40	PA1	50	PA15	50	—	無	無
実施例41	PA1	50	PA16	50	—	無	無
実施例42	PA1	50	PA17	50	—	無	無
実施例43	PA1	50	PA18	50	—	無	無
実施例44	PA1	50	PA19	50	—	無	無
実施例45	PA1	50	PA20	50	—	無	無
実施例46	PA1	50	PA21	50	—	無	無
実施例47	PA1	50	PA22	50	—	無	無
実施例48	PA1	50	PA23	50	—	無	無
実施例49	PA1	50	PA24	50	—	無	無
実施例50	PA1	50	PA25	50	—	無	無
実施例51	PA1	50	PA26	50	—	無	無
実施例52	PA1	100			—	無	無
比較例7	PA9	100			—	有	有
比較例8	PA10	100			—	有	有
比較例9	PA11	100			—	有	有
比較例10	PA12	100			—	有	有
比較例11	PA13	100			—	有	有
比較例12	PA9	100			—	有	有

表中の「—」は添加剤を加えていないことを表す。

【0298】

紫外線の露光エネルギーが $1.5 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ では、実施例27～52の中にも欠陥が観察されるものがあり、比較例7～12は流動配向、配向欠陥共に認められた。

【 0 2 9 9 】

[実施例 5 3 ~ 6 0]

合成例 1 ~ 8 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A 1 ~ P A 8) それぞれに、N M P / B C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、紫外線の照射エネルギーを 2 5 4 n m で $2 . 4 \pm 0 . 1 \text{ J / c m }^2$ に変えた以外は実施例 2 7 に準じた方法でセル厚 4 μm の空セルを組み立てた。そして、これらの空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

【 0 3 0 0 】

[実施例 6 1]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A 1) に、添加剤 (A d 1) をポリマー重量当たり 2 0 重量%の割合で添加した。その後、N M P / B C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 5 3 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

10

【 0 3 0 1 】

[実施例 6 2]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A 1) に、添加剤 (A d 2) をポリマー重量当たり 2 0 重量%の割合で添加した。その後、N M P / B C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 5 3 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

20

【 0 3 0 2 】

[実施例 6 3]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A 1) に、添加剤 (A d 3) をポリマー重量当たり 1 0 重量%の割合で添加した。その後、N M P / B C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 5 3 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

30

【 0 3 0 3 】

[実施例 6 4]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A 1) に、添加剤 (A d 4) をポリマー重量当たり 0 . 5 重量%の割合で添加した。その後、N M P / B C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 5 3 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

【 0 3 0 4 】

[実施例 6 5]

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A 1) および合成例 1 4 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A 1 4) を P A 1 : P A 1 4 = 5 0 : 5 0 (重量比) になるように混合し、N M P / B C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 5 3 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

40

【 0 3 0 5 】

[実施例 6 6 ~ 7 7]

重合体として表 5 に示すポリアミック酸を変更した以外は、実施例 5 3 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

【 0 3 0 6 】

50

〔実施例 78〕

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (PA1) に、NMP/BC = 4/1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、紫外線の照射エネルギーを 254 nm で $2.4 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ に変えた以外は、実施例 52 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

【0307】

〔比較例 13 ~ 17〕

重合体として表 4 に示すポリアミック酸を変更した以外は、実施例 53 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

10

【0308】

〔比較例 18〕

重合体として表 4 に示すポリアミック酸を変更した以外は、実施例 78 に準じた方法で空セルを組み立てた。そして、この空セルに液晶組成物 A を真空注入して、液晶セルを作成した。

【0309】

<流動配向の観察>

前記と同様に、液晶セルをクロスニコルに配置した 2 枚の偏光板に挟んで、流動配向を目視により観察した。流動配向の観察結果を表 5 に示した。

20

【0310】

<配向欠陥の観察>

流動配向を観察した液晶セルを 110 ° で 30 分間アイソトロピック処理を行い、室温まで冷却した。そしてこの液晶セルを、偏光顕微鏡をクロスニコル状態にして再度観察した。配向欠陥の観察結果を表 5 に示した。

【表 5】

表 5

実施例No.	ポリアミック酸 溶液No.	比率 (重量部)	ポリアミック酸 溶液No.	比率 (重量部)	添加剤	流動配向	配向欠陥
実施例53	PA1	100			—	無	無
実施例54	PA2	100			—	無	無
実施例55	PA3	100			—	無	無
実施例56	PA4	100			—	無	無
実施例57	PA5	100			—	無	無
実施例58	PA6	100			—	無	無
実施例59	PA7	100			—	無	無
実施例60	PA8	100			—	無	無
実施例61	PA1	100			Ad1	無	無
実施例62	PA1	100			Ad2	無	無
実施例63	PA1	100			Ad3	無	無
実施例64	PA1	100			Ad4	無	無
実施例65	PA1	50	PA14	50	—	無	無
実施例66	PA1	50	PA15	50	—	無	無
実施例67	PA1	50	PA16	50	—	無	無
実施例68	PA1	50	PA17	50	—	無	無
実施例69	PA1	50	PA18	50	—	無	無
実施例70	PA1	50	PA19	50	—	無	無
実施例71	PA1	50	PA20	50	—	無	無
実施例72	PA1	50	PA21	50	—	無	無
実施例73	PA1	50	PA22	50	—	無	無
実施例74	PA1	50	PA23	50	—	無	無
実施例75	PA1	50	PA24	50	—	無	無
実施例76	PA1	50	PA25	50	—	無	無
実施例77	PA1	50	PA26	50	—	無	無
実施例78	PA1	100			—	無	無
比較例13	PA9	100			—	有	有
比較例14	PA10	100			—	有	有
比較例15	PA11	100			—	有	有
比較例16	PA12	100			—	有	有
比較例17	PA13	100			—	有	有
比較例18	PA9	100			—	有	有

表中の「—」は添加剤を加えていないことを表す。

【 0 3 1 1 】

紫外線の露光エネルギーをさらに強くして、 $2.4 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ にすると、実施例53～78では欠陥が全く観察されなかったのに対して、比較例13～18は流動配向、

10

20

30

40

50

配向欠陥共に認められた。実施例 27 ~ 78 と比較例 7 ~ 18 の結果から、本発明の配向膜は低いエネルギーの紫外線照射でも配向性が良好であり、光照射による化学変化の感度が良好であることがわかる。

【0312】

このように、本発明の配向膜を液晶表示素子用の配向膜に応用した場合、透過率、配向性とも実用に耐えうる十分な特性を有していることが分かる。また、本発明の配向膜は汎用される波長の紫外線で十分に光配向処理することができ、従来知られていた光配向膜よりも低いエネルギーの紫外線照射でも光配向処理することができる。

【産業上の利用可能性】

【0313】

本発明の式 (I) で表されるテトラカルボン酸二無水物を含む酸成分と式 (II) で表されるジアミンを含むジアミン成分反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体を液晶配向剤として用いれば、電圧保持率が高く、イオン量が小さく、残留電荷が少ない等の電気特性を有しつつ、光照射による化学変化の感度が良好で、液晶分子の配向性に優れ、光透過率が高い光配向膜を提供することができる。そしてこの光配向膜を有する表示特性に優れた液晶表示素子を提供することができる。

フロントページの続き

審査官 廣田 かおり

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 2 2 0 6 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 4 9 8 3 5 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 8 3 6 7 6 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 8 5 9 0 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 2 F 1 / 1 3 3 7
C 0 8 G 7 3 / 1 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	用于形成用于光取向的液晶取向膜的液晶取向剂，液晶取向膜和使用其的液晶显示元件		
公开(公告)号	JP6056187B2	公开(公告)日	2017-01-11
申请号	JP2012107373	申请日	2012-05-09
[标]申请(专利权)人(译)	捷恩智株式会社		
申请(专利权)人(译)	家长株式会社 家长石油化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	家长株式会社 家长石油化学株式会社		
[标]发明人	山内孝浩 松田智幸 近藤史尚		
发明人	山内 孝浩 松田 智幸 近藤 史尚		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/1025 C08G73/106 C08G73/1075 C08G73/1085 C08K5/544 C08L79/08 C09K19/56 G02F1/133723		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08G73/10		
F-TERM分类号	2H290/AA15 2H290/BA12 2H290/BD11 2H290/BF24 2H290/BF34 2H290/DA03 4J043/PA02 4J043/QB26 4J043/RA35 4J043/SA06 4J043/SA43 4J043/SA47 4J043/SB01 4J043/SB03 4J043/TA22 4J043/TB01 4J043/UA022 4J043/UA042 4J043/UA121 4J043/UA122 4J043/UA131 4J043/UA132 4J043/UA331 4J043/UB011 4J043/UB021 4J043/XA16 4J043/ZB23		
其他公开文献	JP2013235130A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

亲切代码：高电压保持率，离子量小，如残留的电荷小，同时保持在共同需要将液晶取向膜的电学特性，通过光照射的化学变化的灵敏度具有液晶分子的良好取向并且具有高光学透射率，并提供用于形成具有高透光率的光取向膜的液晶取向剂。本发明的另一个目的是提供使用该液晶取向剂的光取向膜和使用该光取向膜的液晶显示元件。一 通过具有四羧酸二酐的分子中的数目4个或更多的烷基的碳链含有环丁烷四羧酸二酐或环丁烷四羧酸二酐的混合物，特定的芳族二胺反应而获得的由含有聚酰胺酸或其衍生物的液晶取向剂形成的光取向膜用于液晶显示元件。

【选择图】无

(19) 日本国特許庁 (JP)		(12) 特 許 公 報 (B2)		(11) 特許番号 特許第6056187号 (P6056187)	
(45) 発行日 平成29年1月11日 (2017. 1. 11)		(24) 登録日 平成28年12月16日 (2016. 12. 16)			
(51) Int. Cl. G02 F 1/1337 (2006. 01) C O B G 73/10 (2006. 01)		F I G O 2 F 1/1337 5 2 5 C O 8 G 73/10			
請求項の数 23 (全 110 頁)					
(21) 出願番号	特願2012-107373 (P2012-107373)	(73) 特許権者	311002067		
(22) 出願日	平成24年5月9日 (2012. 5. 9)	J N C株式会社			
(65) 公開番号	特開2013-235130 (P2013-235130A)	東京都千代田区大手町二丁目2番1号			
(43) 公開日	平成25年11月21日 (2013. 11. 21)	(73) 特許権者	596032100		
審査請求日	平成27年2月5日 (2015. 2. 5)	J N C石油化学株式会社			
		東京都千代田区大手町二丁目2番1号			
		(72) 発明者	山内 孝浩		
		千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C			
		(72) 発明者	松田 智幸		
		千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C			
		(72) 発明者	近藤 史尚		
		千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C			
		石油化学株式会社 市原研究所内			
		最終頁に続く			
(54) 【発明の名称】 光配向用液晶配向膜を形成するための液晶配向剤、液晶配向膜およびこれを用いた液晶表示素子					