

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6103257号
(P6103257)

(45) 発行日 平成29年3月29日(2017.3.29)

(24) 登録日 平成29年3月10日(2017.3.10)

(51) Int. Cl. F 1
GO2F 1/1337 (2006.01) GO2F 1/1337 525
CO8G 73/10 (2006.01) CO8G 73/10

請求項の数 21 (全 113 頁)

(21) 出願番号	特願2014-511184 (P2014-511184)	(73) 特許権者	311002067 JNC株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(86) (22) 出願日	平成25年4月10日(2013.4.10)	(73) 特許権者	596032100 JNC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
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/060841	(72) 発明者	大木 洋一郎 日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 J NC石油化学株式会社 市原研究所内
(87) 国際公開番号	W02013/157463	(72) 発明者	片野 裕子 日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 J NC石油化学株式会社 市原研究所内
(87) 国際公開日	平成25年10月24日(2013.10.24)	(72) 発明者	松田 智幸 日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 J NC石油化学株式会社 市原研究所内 最終頁に続く
審査請求日	平成27年11月6日(2015.11.6)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-92708 (P2012-92708)		
(32) 優先日	平成24年4月16日(2012.4.16)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-65979 (P2013-65979)		
(32) 優先日	平成25年3月27日(2013.3.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(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】

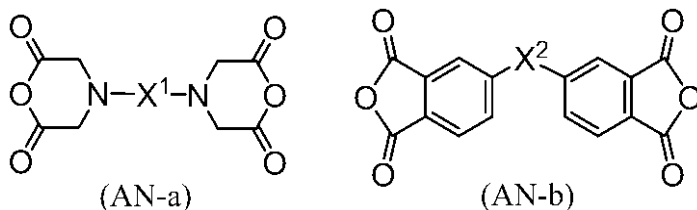
構成単位中に光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つに由来する光反応性構造を有するポリアミック酸またはその誘導体を含む光配向用液晶配向剤であり；

このポリアミック酸またはその誘導体は光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つと共に、光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有さないジアミンを用いて合成され；

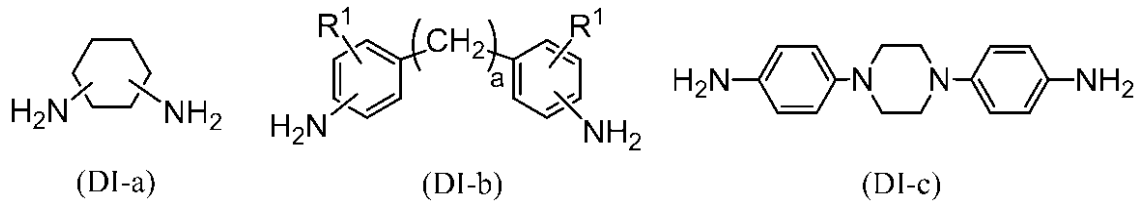
光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物は、下記の式(AN-a)および式(AN-b)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1つを含み；そして、

光反応性構造を有さないジアミンは、下記の式(DI-a)~(DI-c)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1つを含む、光配向用液晶配向剤；

【化1】



【化2】



式 (AN-a) において、 X^1 は単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり；

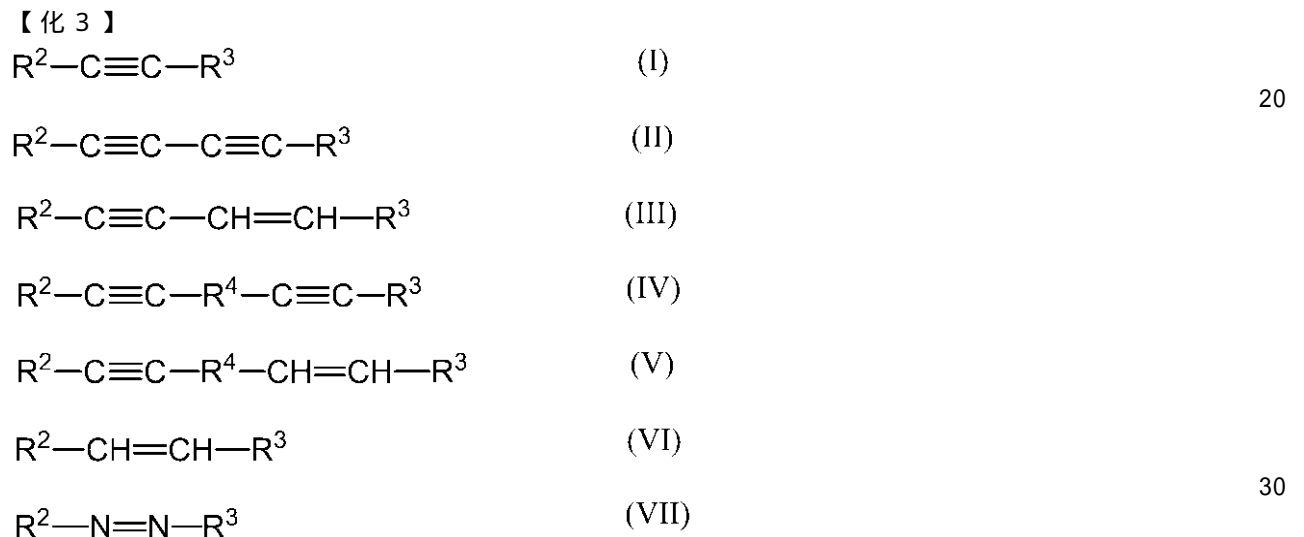
式 (AN-b) において、 X^2 は炭素数 1 ~ 8 のアルキレンであり；

式 (DI-b) において、 R^1 は独立して水素または $-CH_3$ であり、 a は 1 ~ 5 の整数であり；そして、

式 (DI-a) および (DI-b) 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す。

【請求項2】

光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つが下記式 (I) ~ (VII) から選ばれる少なくとも1つである、請求項1に記載の光配向用液晶配向剤：



式 (I) ~ (VII) において、 R^2 および R^3 は独立して $-NH_2$ を有する1価の有機基または $-CO-O-CO-$ を有する1価の有機基であり、 R^4 は芳香環を有する2価の有機基である。

【請求項3】

光反応性構造がポリアミック酸またはその誘導体の主鎖に位置する、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】

光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つが、下記式 (I-1)、(II-1)、(III-1)、(IV-1)、(IV-2)、(V-1)、(VI-1)、および (VII-1) ~ (VII-3) 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、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：

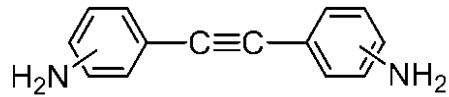
10

20

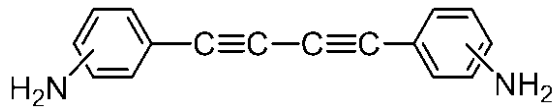
30

40

【化4】

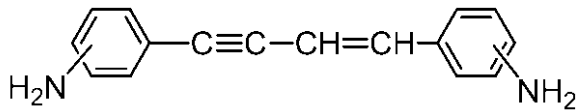


(I-1)

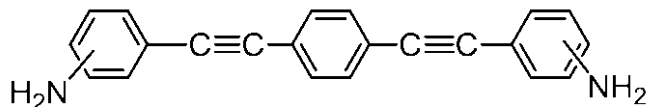


(II-1)

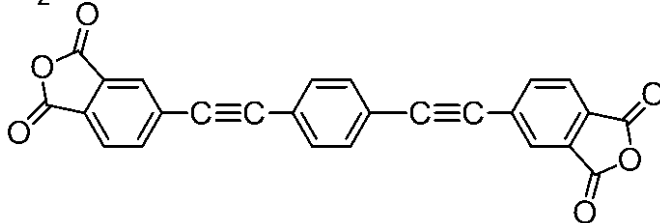
【化5】



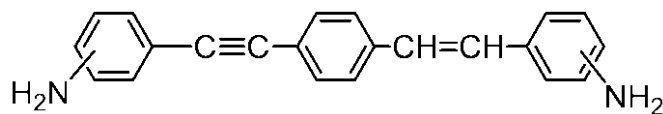
(III-1)



(IV-1)

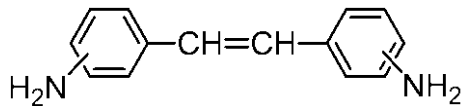


(IV-2)

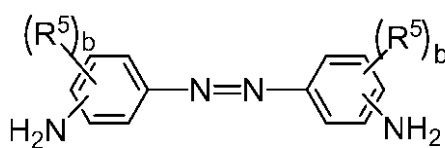


(V-1)

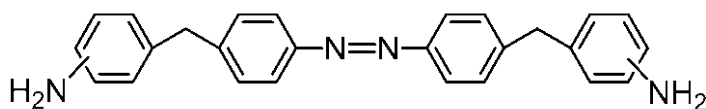
【化6】



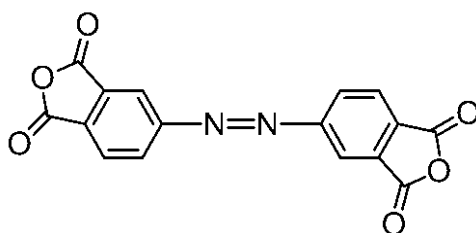
(VI-1)



(VII-1)



(VII-2)



(VII-3)

式(I-1)、(II-1)、(III-1)、(IV-1)、(V-1)、(VI-1)、(VII-1)および(VII-2)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；式(VII-1)において、 R^5 は独立して $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または $-COOCH_3$ であり；そして、

10

20

30

40

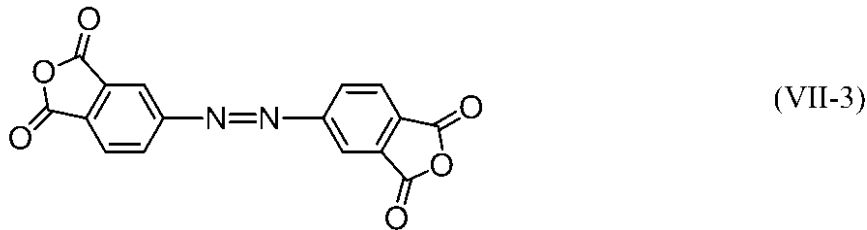
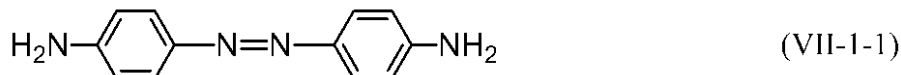
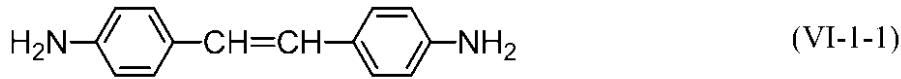
50

b は 0 ~ 2 の整数である。

【請求項 5】

光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも 1 つが、下記式 (VI-1-1)、(VII-1-1)、および (VII-3) 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、請求項 4 に記載の光配向用液晶配向剤。

【化 7】

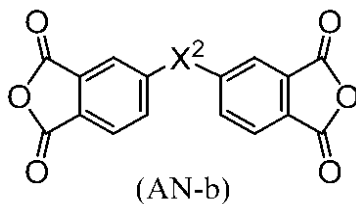


10

【請求項 6】

光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が、下記式 (AN-b) 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、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。

【化 8】



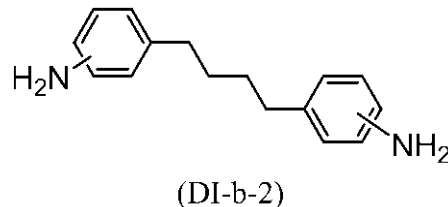
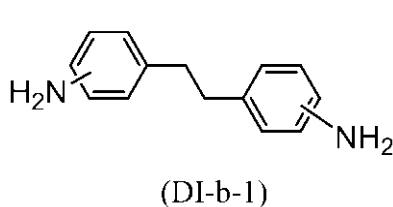
20

式 (AN-b) において、 X^2 は炭素数 1 ~ 8 のアルキレンである。

【請求項 7】

光反応性構造を有さないジアミンが下記式 (DI-b-1) および (DI-b-2) である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【化 9】



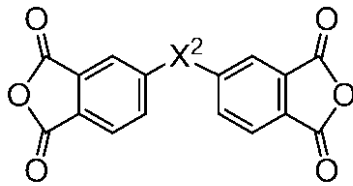
30

40

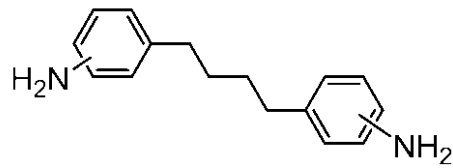
【請求項 8】

光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が下記式 (AN-b) で表される化合物であり、光反応性構造を有さないジアミンが下記式 (DI-b-2) で表される化合物である、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。

【化10】



(AN-b)



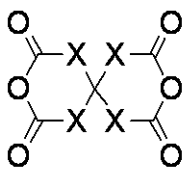
(DI-b-2)

式(AN-b)において、 X^2 は炭素数1~8のアルキレンである。

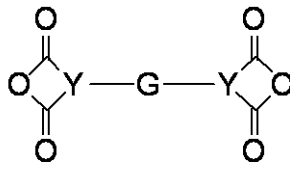
【請求項9】

式(AN-a)および(AN-b)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1つと共に用いられる光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が、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つである、請求項1~8のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤：

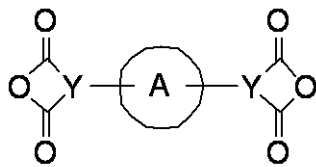
【化11】



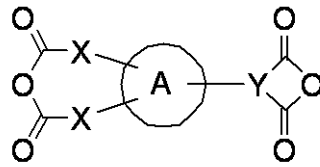
(AN-I)



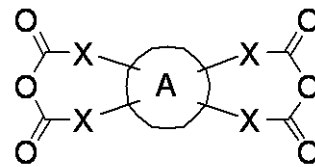
(AN-II)



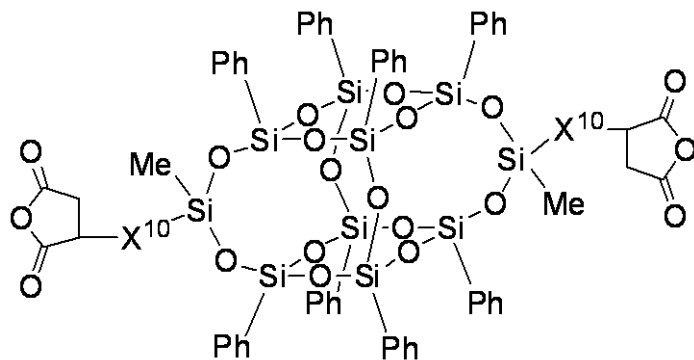
(AN-III)



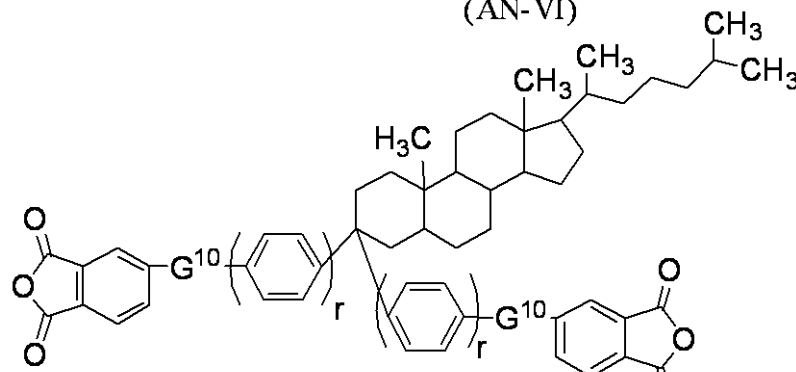
(AN-IV)



(AN-V)



(AN-VI)



(AN-VII)

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

10

20

30

40

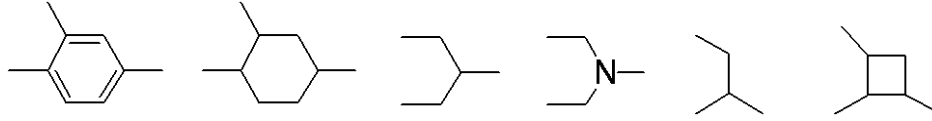
50

は $-CH_2-$ であり；

式 (AN - 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 (AN - I I) ~ (AN - 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 1 2】



これらの基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよいが、

式 (AN - I I) において、Y が 2 - アザプロパン - 1, 2, 3 - トリイルであるとき、前記 G は炭素数 1 ~ 20 のアルキレンではなく、Y がベンゼン - 1, 2, 4 - トリイルであるとき、前記 G は炭素数 1 ~ 8 のアルキレンおよび $-O-$ ではなく；

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、この基の少なくとも 1 つの水素はメチル、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 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；

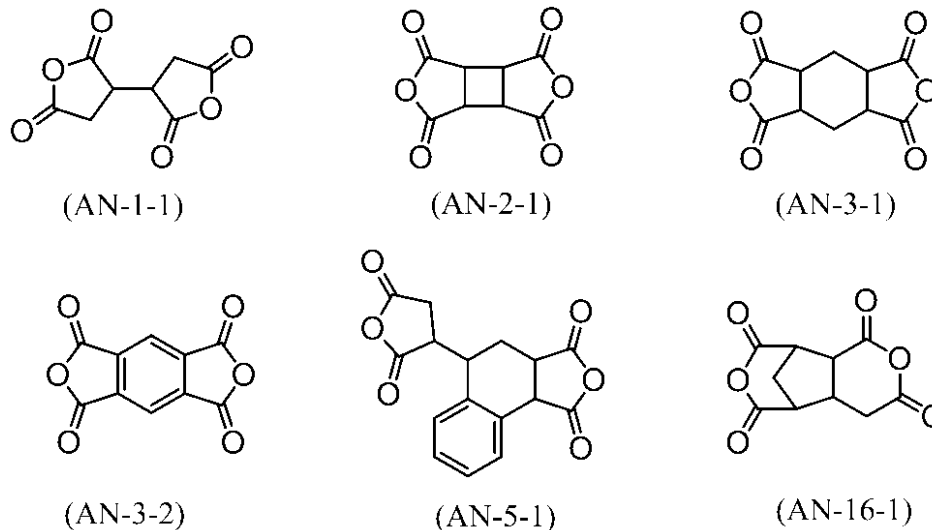
式 (AN - V I I) において、 G^{10} は独立して $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ であり；そして、

r は独立して 0 または 1 である。

【請求項 10】

式 (AN - a) および (AN - b) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つと共に用いられる光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が下記式 (AN - 1 - 1)、(AN - 2 - 1)、(AN - 3 - 1)、(AN - 3 - 2)、(AN - 5 - 1)、および (AN - 16 - 1) 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、請求項 9 に記載の光配向用液晶配向剤；

【化 1 3】



【請求項 11】

式 (DI - a) ~ (DI - c) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つと共に用いられる光反応性構造を有さないジアミンが、下記式 (DI - 1) および (DI - 3)

10

20

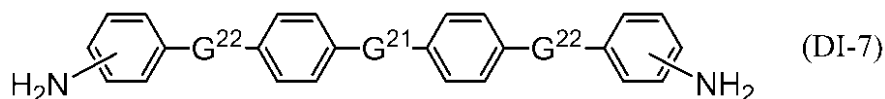
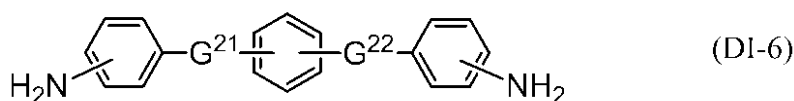
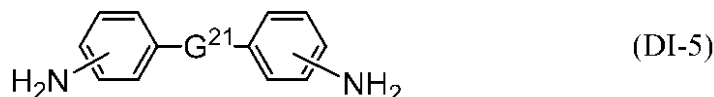
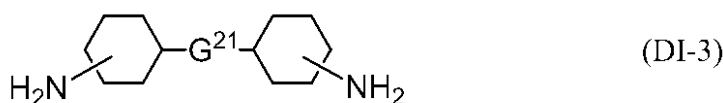
30

40

50

～(DI-17)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、請求項1～10のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤：

【化14】



式(DI-1)においてmは1～12の整数であり；

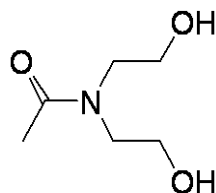
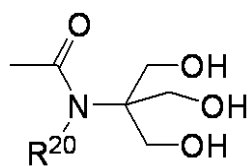
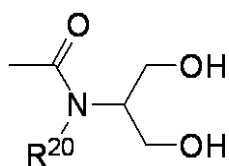
(DI-3)および(DI-6)～(DI-7)において、 G^{21} は独立して単結合、-O-、-S-、-S-S-、-SO₂-、-CO-、-CONH-、-NHCO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_m-、-O-(CH₂)_m-O-、または-S-(CH₂)_m-S-であり、m'は独立して1～12の整数であり；

式(DI-5)において、 G^{21} は単結合、-NH-、-O-、-S-、-S-S-、-SO₂-、-CO-、-CONH-、-NHCO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_m-、-O-(CH₂)_m-O-、-N(CH₃)-(CH₂)_k-N(CH₃)-、または-S-(CH₂)_m-S-であり、m'は1～12の整数であり、m''は6～12の整数であり、kは1～5の整数であり；

(DI-6)および(DI-7)において、 G^{22} は独立して単結合、-O-、-S-、-CO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、または炭素数1～10のアルキレンであり；

式(DI-3)～(DI-7)中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の少なくとも1つの水素は、-F、-CH₃、-OH、-CF₃、-CO₂H、-CONH₂、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少なくとも1つの水素は、下記式(DI-4-a)～(DI-4-c)で置き換えられていてもよく、

【化15】



式(DI-4-a)および(DI-4-b)において、 R^{20} は独立して水素または-CH₃であり；

式(DI-3)～(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

10

20

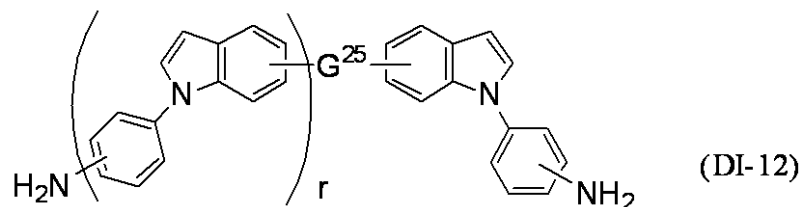
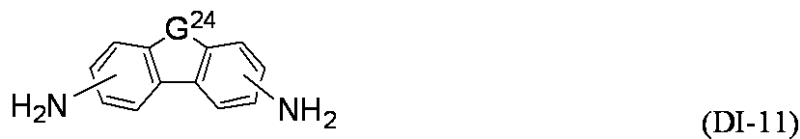
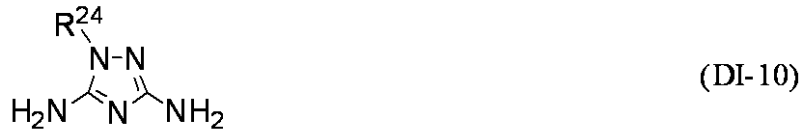
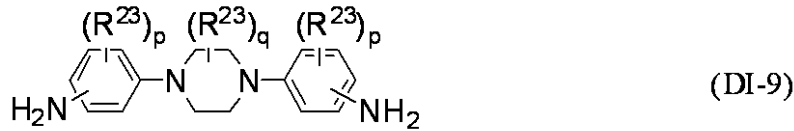
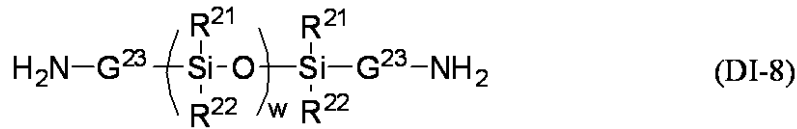
30

40

50

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 $-NH_2$ 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16】



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の整数であるが、pおよびqが同時に0であることはなく；

式(DI-10)において、 R^{24} は水素、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 $-CH_2-$ 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 $-NH_2$ の結合位置は任意の位置であり；

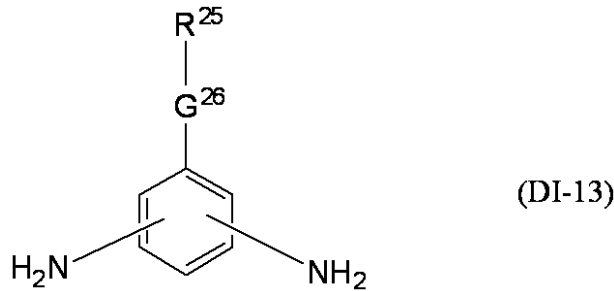
10

20

30

40

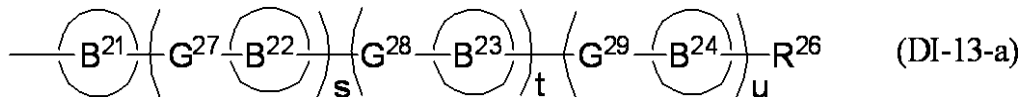
【化17】



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； 10

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、少なくとも1つの水素は $-F$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられていてもよく、このフェニルの水素は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、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水素は炭素数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； 20

【化18】



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； 30

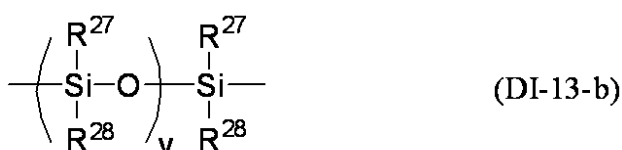
環 B^{21} 、環 B^{22} 、環 B^{23} 、および環 B^{24} において、少なくとも1つの水素は $-F$ または $-CH_3$ で置き換えられてもよく；

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のアルキルの少なくとも1つの $-CH_2-$ 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； 40

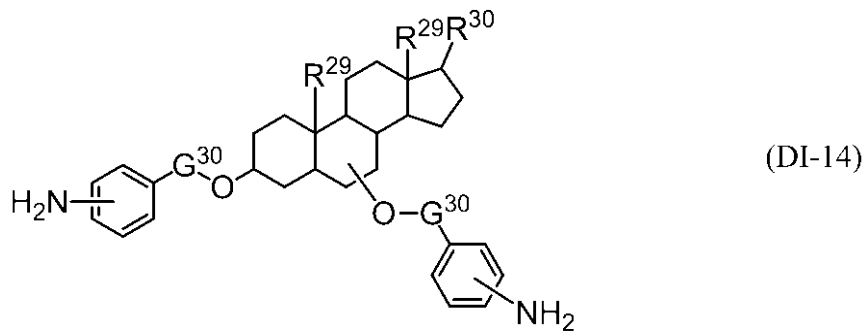
【化19】



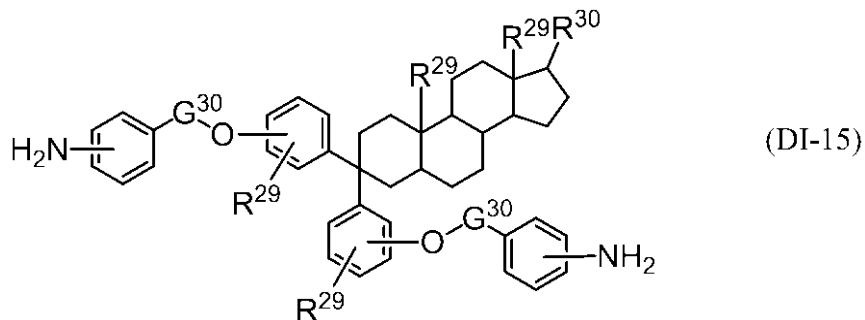
式(DI-13-b)において、 R^{27} および R^{28} は独立して炭素数1~3のアルキルであり； 50

v は 1 ~ 6 の整数であり；

【化 2 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} は独立して水素または $-CH_3$ であり；

R^{30} は水素、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；

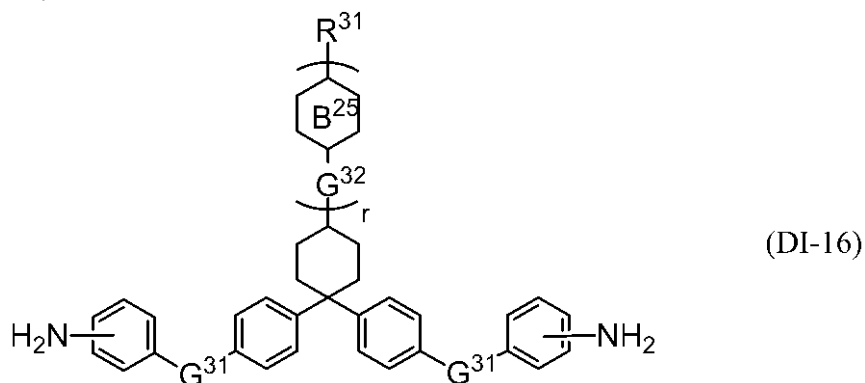
式 (DI-15) におけるベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

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；

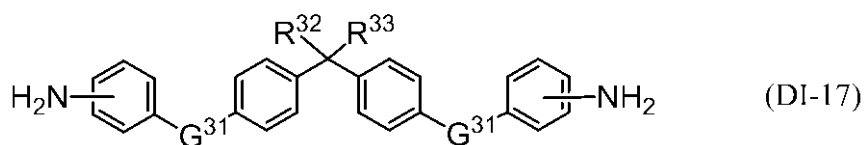
ベンゼン環に結合する $-NH_2$ はその環における結合位置が任意であることを示し；

【化 2 1】

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} は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルの少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換えられてもよく；

50

R^{32} は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり；

R^{33} は水素または炭素数 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；

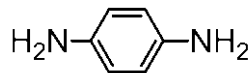
r は 0 または 1 であり；そして、

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。

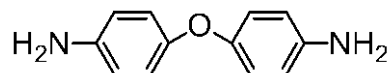
【請求項 12】

式 (DI-a) ~ (DI-c) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つと共に用いられる光反応性構造を有さないジアミンが、下記式 (DI-4-1)、(DI-5-9)、(DI-5-12)、(DI-5-27) ~ (DI-5-30)、および (DI-7-3) 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、請求項 11 に記載の光配向用液晶配向剤：

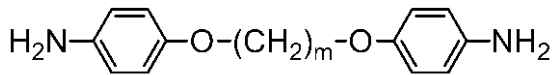
【化 22】



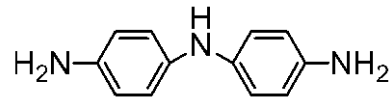
(DI-4-1)



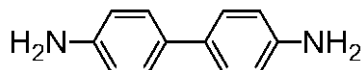
(DI-5-9)



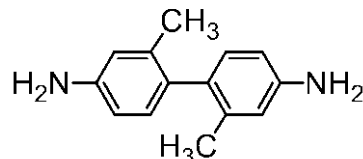
(DI-5-12)



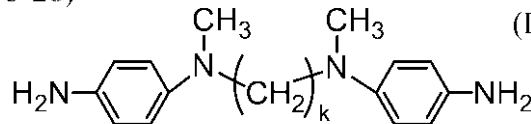
(DI-5-27)



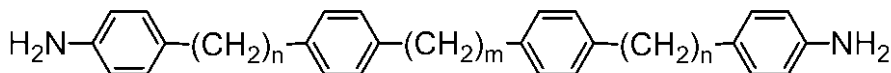
(DI-5-28)



(DI-5-29)



(DI-5-30)



(DI-7-3)

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

式 (DI-5-30) 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 13】

アルケニル置換ナジイミド化合物、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物、オキサジン化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、およびシランカップリング剤からなる化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つをさらに含有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項 14】

アルケニル置換ナジイミド化合物が、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、 N, N' - m -キシリレン-ビス(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)、および N, N' -ヘキサメチレン-ビス(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) からなる化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 13 に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項 15】

エポキシ化合物が、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、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、および 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からなる化合物の群から選ばれる少なくとも1つである、請求項 13 に記載の液晶配向剤。

【請求項 16】

シランカップリング剤が、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、パラアミノフェニルトリメトキシシランおよび 3 - アミノプロピルトリエトキシシランからなる化合物の群から選ばれる少なくとも1つである、請求項 13 に記載の液晶配向剤。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤によって形成された液晶配向膜。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 16 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、配向剤を塗布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を 経る 光配向用液晶配向膜を形成する方法。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 16 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、配向剤を塗布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を形成する方法。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 16 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、配向剤を塗布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を形成する方法。

【請求項 21】

請求項 17 に記載の光配向用液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光配向法に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】

【0002】

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、FFS (Fringe Field Switching) モード等が提案され、実用化されている。

【0003】

液晶表示素子の技術の発展は、単にこれらの駆動方式や素子構造の改良のみならず、素子

10

20

30

40

50

に使用される構成部材の改良によっても達成されている。液晶表示素子に使用される構成部材のなかでも、特に液晶配向膜は表示品位に係わる重要な材料の1つであり、液晶表示素子の高品質化に伴い、配向膜の性能を向上させる事が重要になってきている。

【0004】

液晶配向膜は、液晶配向剤より形成される。現在、主として用いられている液晶配向剤は、ポリアミック酸また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。

【0005】

工業的には、簡便で大面積の高速処理が可能なラビング法が、配向処理法として広く用いられている。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一樣な配向を得ることが可能になる。しかし、ラビング法による発塵、静電気の発生等の問題点が指摘されており、近年ラビング法に代わる配向処理法の開発が盛んに行われている。

10

【0006】

ラビング法に代わる配向処理法として注目されているのが、光を照射して配向処理を施す光配向処理法である。光配向処理法には光分解法、光異性化法、光二量化法、光架橋法等多くの配向機構が提案されている（例えば、非特許文献1、特許文献1および2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、また非接触の配向処理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

20

【0007】

我々はポリアミック酸構造中に光異性化または光二量化を起こす光反応性基を有する光配向膜の検討を行ってきた（例えば、特許文献3～5を参照。）。該光配向膜はアンカリングエネルギーが大きく、配向性が良好で、かつ電圧保持率など電気特性が良好であった。しかしながら、液晶配向膜に求められる特性の一つである、残留電圧（残留DC）の低減について評価・検討は十分ではなかった。残留DCとは、電圧印加して液晶を駆動させた後、電圧を0Vに戻したときに残存する電圧である。液晶表示素子に任意の画像を長時間表示させた後、別の画像に変えた時に前の画像が残像として残る現象が起こり、表示品位を劣化させることが知られているが、残留DCの溜まりを抑え、緩和時間を短くすること

30

【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】特開平10 - 251646公報

【特許文献3】特開2005 - 275364公報

【特許文献4】特開2007 - 248637公報

【特許文献5】特開2009 - 069493公報

【特許文献6】特開2008 - 233713公報

40

【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】

本発明は、残留DCの溜まりが小さく、また緩和時間を短くすることができ、残像の発生を防止できる液晶表示素子を提供し得る液晶配向膜を得るための光配向用液晶配向剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【0011】

本発明者は、光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つに由来する光反応性構造を有するポリアミック酸またはその誘導体について、光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つと共に、特定の構造を有する光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物および特定の構造を有する光反応性構造を有さないジアミンを用いて合成されたポリアミック酸またはその誘導体を含有する光配向用液晶配向剤を開発した。そして、同液晶配向剤によって形成された液晶配向膜を用いることにより、上記の要求特性を満足できる液晶表示素子が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】

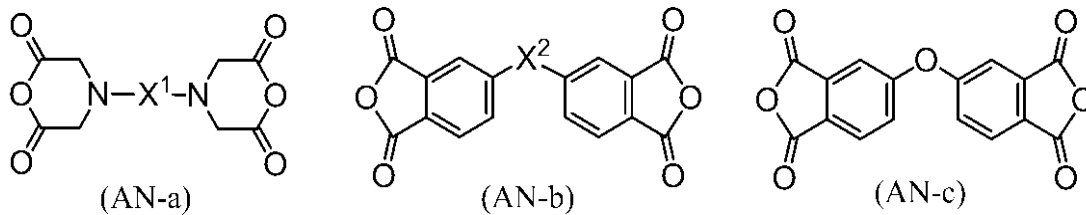
本発明は以下の構成からなる。

[1] 構成単位中に、光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つに由来する光反応性構造を有するポリアミック酸またはその誘導体を含有する光配向用液晶配向剤であり；

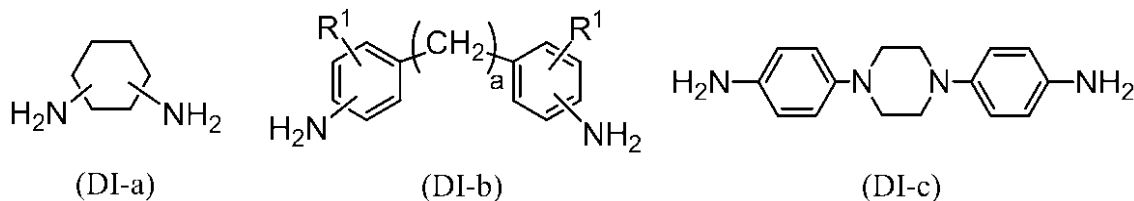
このポリアミック酸またはその誘導体は光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つと共に、光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有さないジアミンを用いて合成され；

光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物は、下記の式(AN-a)~(AN-c)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1つを含み、；そして、光反応性構造を有さないジアミンは、下記の式(DI-a)~(DI-c)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1つを含む、光配向用液晶配向剤；

【化1】



【化2】



式(AN-a)において、 X^1 は単結合または炭素数1~20のアルキレンであり；

式(AN-b)において、 X^2 は炭素数1~8のアルキレンであり；

式(DI-b)において、 R^1 は水素または $-CH_3$ であり、 a は1~5の整数であり；
そして、

式(DI-a)および(DI-b)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す。

【0013】

[2] 光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つが下記式(I)~(VII)から選ばれる少なくとも1つである、前記[1]項に記載の光配向用液晶配向剤；

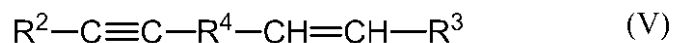
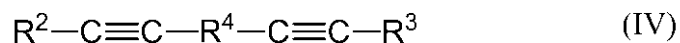
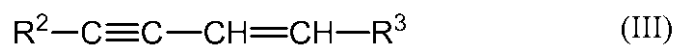
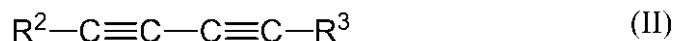
10

20

30

40

【化3】



式(I)～(VII)において、 R^2 および R^3 は独立して $-NH_2$ を有する1価の有機基または $-CO-O-CO-$ を有する1価の有機基であり、 R^4 は芳香環を有する2価の有機基である。

【0014】

[3] 光反応性構造がポリアミック酸またはその誘導体の主鎖に位置する、前記[1]項または[2]項に記載の光配向用液晶配向剤。

20

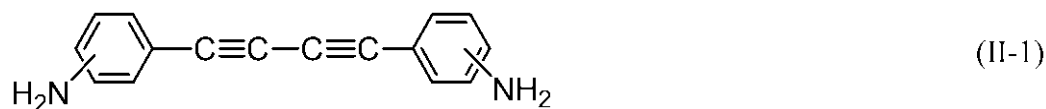
【0015】

[4] 光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つが、下記式(I-1)、(II-1)、(III-1)、(IV-1)、(V-2)、(V-1)、(VI-1)、および(VII-1)～(VII-3)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、前記[1]～[3]のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤：

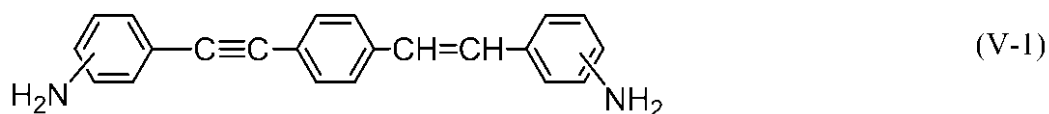
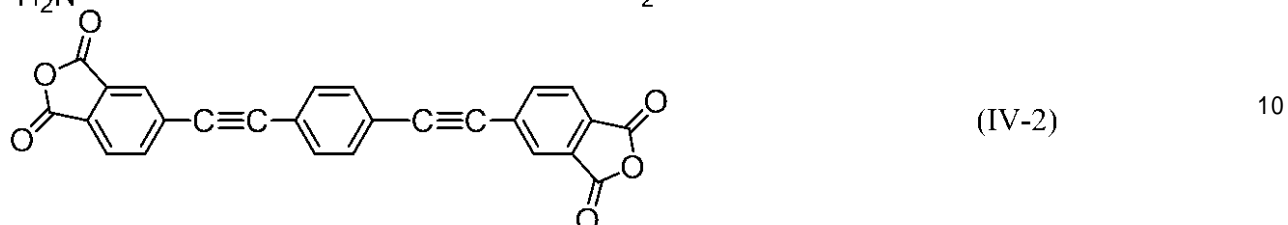
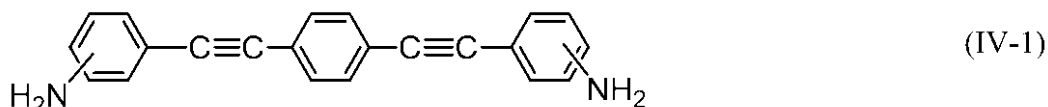
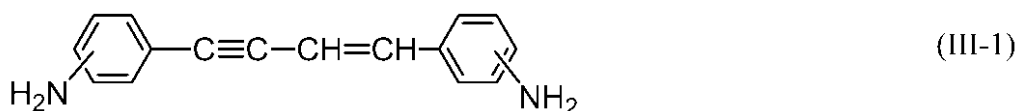
【化4】



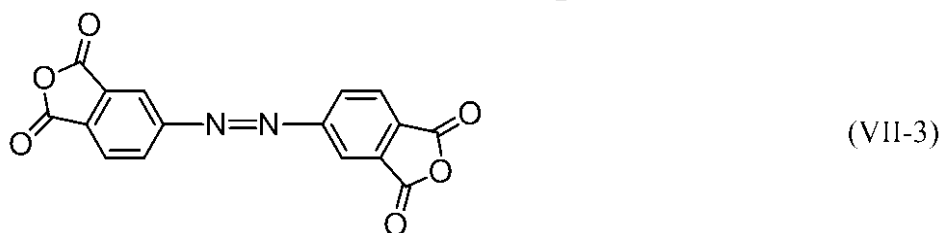
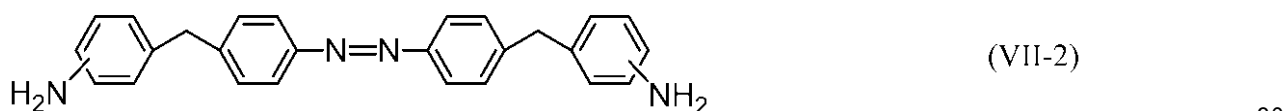
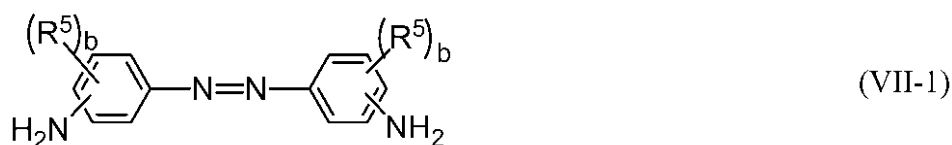
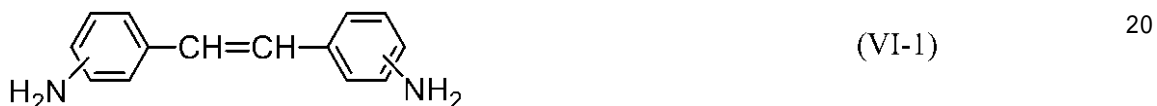
30



【化5】



【化6】

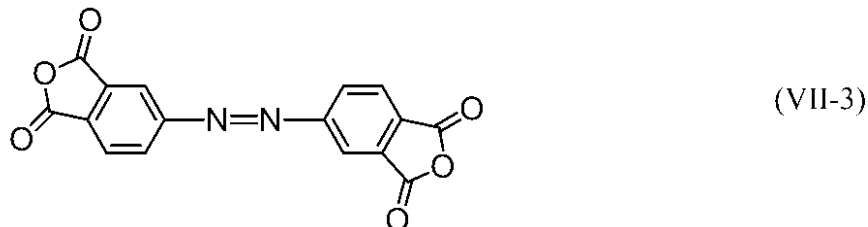
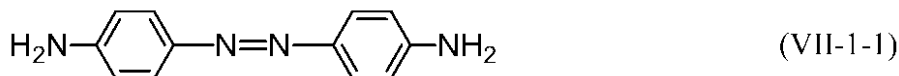
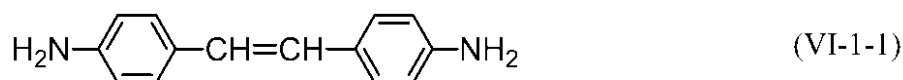


式 (I - 1)、(II - 1)、(III - 1)、(IV - 1)、(V - 1)、(VI - 1)、(VII - 1) および (VII - 2) において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；式 (VII - 1) において、 R^5 は独立して $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または $-COOCH_3$ であり；そして、 b は 0 ~ 2 の整数である。

【0016】

[5] 光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つが、下記式 (VI - 1 - 1)、(VII - 1 - 1)、および (VII - 3) 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、前記 [4] 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【化7】

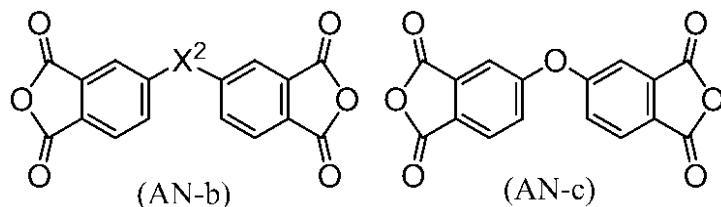


10

【0017】

[6] 光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が、下記式(AN-b)および(AN-c)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、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8】



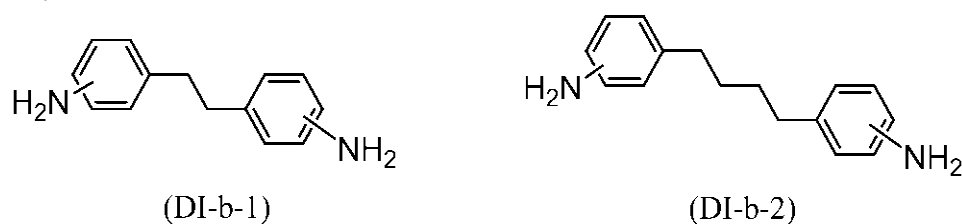
20

式(AN-b)において、 X^2 は炭素数1~8のアルキレンである。

【0018】

[7] 光反応性構造を有さないジアミンが下記式(DI-b-1)および(DI-b-2)である、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9】

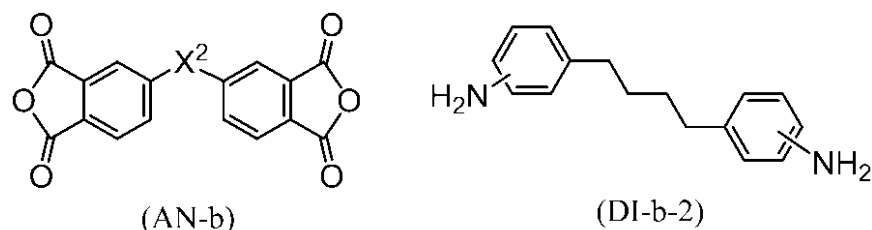


30

【0019】

[8] 光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が下記式(AN-b)で表される化合物であり、光反応性構造を有さないジアミンが下記式(DI-b-2)で表される化合物である、前記[1]~[7]のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤。

【化10】



40

式(AN-b)において、 X^2 は炭素数1~8のアルキレンである。

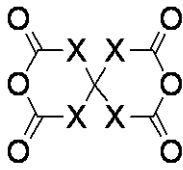
【0020】

[9] 式(AN-a)~(AN-c)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1

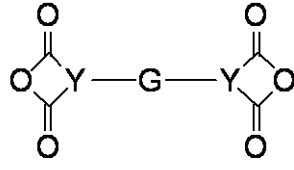
50

つと共に用いられる光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が、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つである、前記 [1] ~ [8] のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤：

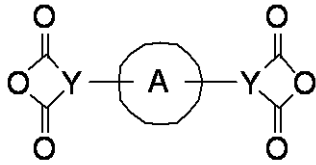
【化11】



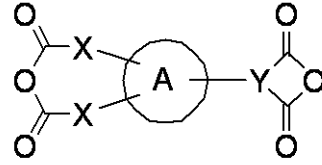
(AN-I)



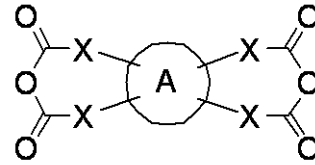
(AN-II)



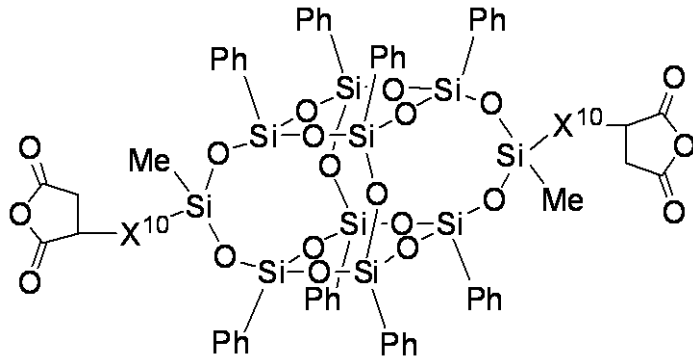
(AN-III)



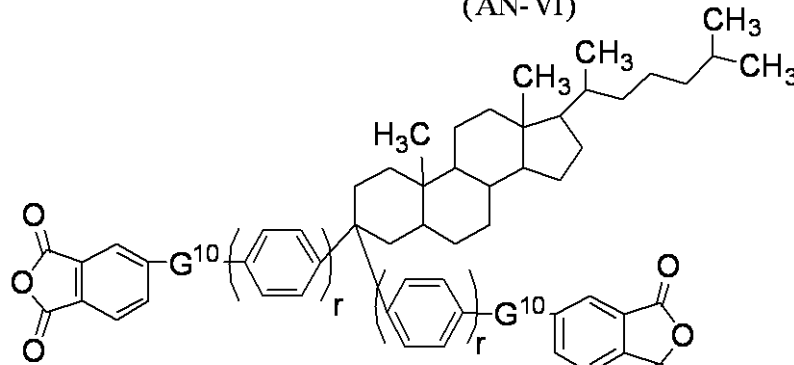
(AN-IV)



(AN-V)



(AN-VI)



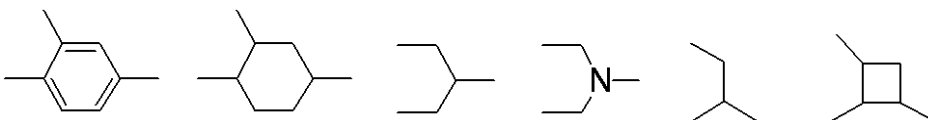
(AN-VII)

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-I) ~ (AN-IV) 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12】



これらの基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられても

10

20

30

40

50

よいが、

式(AN-ⅠⅠ)において、Yが2-アザプロパン-1,2,3-トリイルであるとき、前記Gは炭素数1~20のアルキレンではなく、Yがベンゼン-1,2,4-トリイルであるとき、前記Gは炭素数1~8のアルキレンおよび-O-ではなく；

式(AN-ⅠⅠⅠ)~(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、この基の少なくとも1つの水素はメチル、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-VⅠ)において、X¹⁰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；

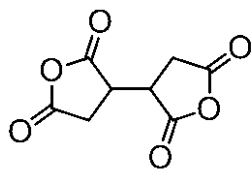
式(AN-VⅠⅠ)において、G¹⁰は独立して-O-、-COO-または-OCO-であり；そして、

rは独立して0または1である。

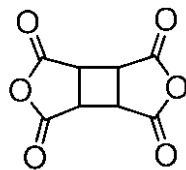
【0021】

[10] 式(AN-a)~(AN-c)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1つと共に用いられる光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が下記式(AN-1-1)、(AN-2-1)、(AN-3-1)、(AN-3-2)、(AN-5-1)、および(AN-16-1)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、前記[9]項に記載の光配向用液晶配向剤；

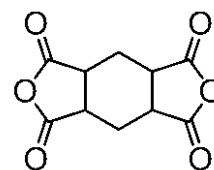
【化13】



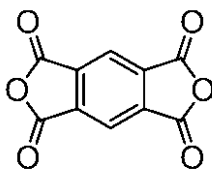
(AN-1-1)



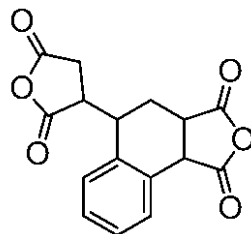
(AN-2-1)



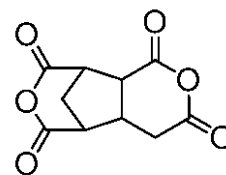
(AN-3-1)



(AN-3-2)



(AN-5-1)

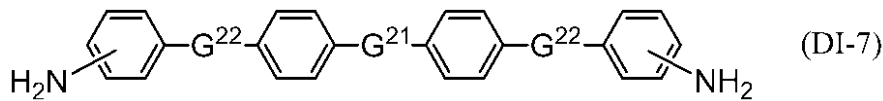
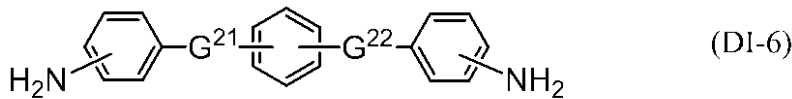
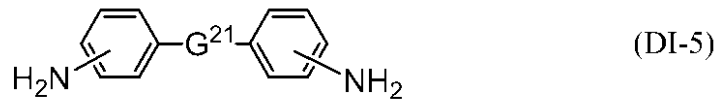
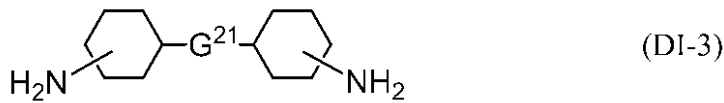


(AN-16-1)

【0022】

[11] 式(DI-a)~(DI-c)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1つと共に用いられる光反応性構造を有さないジアミンが、下記式(DI-1)~(DI-17)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、前記[1]~[10]のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤；

【化14】



式(DI-1)においてmは1~12の整数であり;

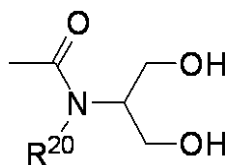
(DI-3)、(DI-6)および(DI-7)において、 G^{21} は独立して単結合、-O-、-S-、-S-S-、-SO₂-、-CO-、-CONH-、-NHCO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_m-、-O-(CH₂)_m-O-、または-S-(CH₂)_m-S-であり、m'は独立して1~12の整数であり;

式(DI-5)において、 G^{21} は単結合、-NH-、-O-、-S-、-S-S-、-SO₂-、-CO-、-CONH-、-NHCO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_m-、-O-(CH₂)_m-O-、-N(CH₃)-(CH₂)_k-N(CH₃)-、または-S-(CH₂)_m-S-であり、m'は1~12の整数であり、m''は6~12の整数であり、kは1~5の整数であり;

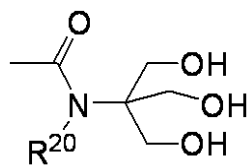
(DI-6)および(DI-7)において、 G^{22} は独立して単結合、-O-、-S-、-CO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、または炭素数1~10のアルキレンであり;

式(DI-3)~(DI-7)中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の少なくとも1つの水素は、-F-、-CH₃-、-OH-、-CF₃-、-CO₂H-、-CONH₂-、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少なくとも1つの水素は、下記式(DI-4-a)~(DI-4-c)で置き換えられていてもよく、

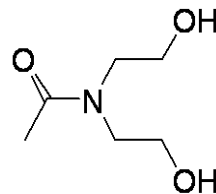
【化15】



(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} は独立して水素または-CH₃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-NH₂の結合位置は、 G^{21} または G^{22} の結

10

20

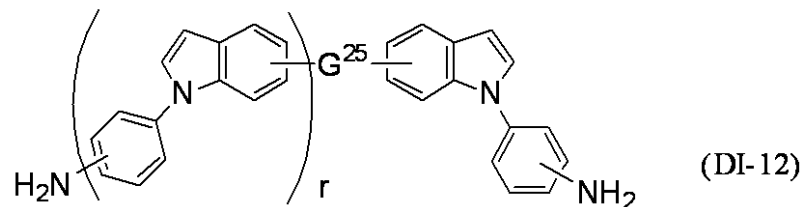
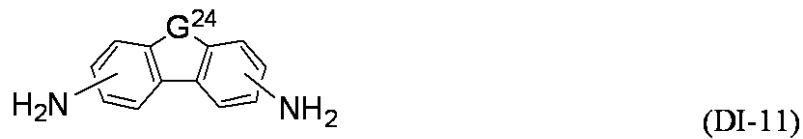
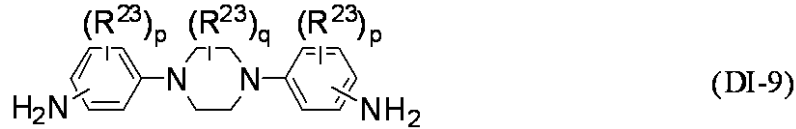
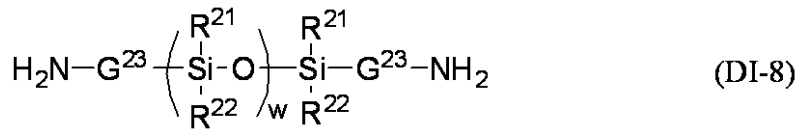
30

40

50

合位置を除く任意の位置である。

【化 1 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 の整数であるが、p および q が同時に 0 であることはなく；

式 (DI-10) において、 R^{24} は水素、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；

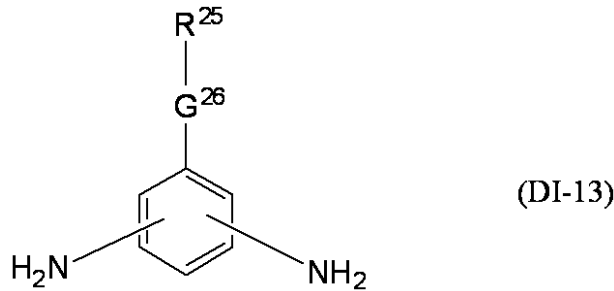
10

20

30

40

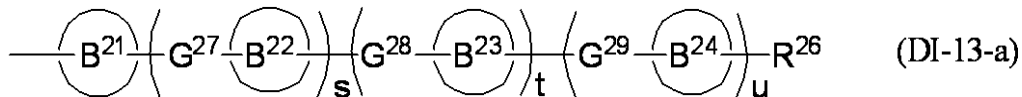
【化17】



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、少なくとも1つの水素は $-F$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられていてもよく、このフェニルの水素は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、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水素は炭素数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18】



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-ジオキサソラン-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；

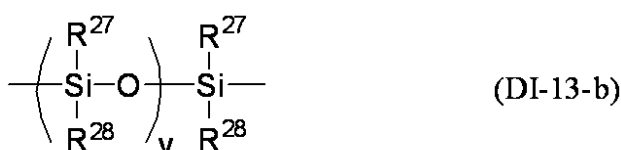
環 B^{21} 、環 B^{22} 、環 B^{23} 、および環 B^{24} において、少なくとも1つの水素は $-F$ または $-CH_3$ で置き換えられてもよく；

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のアルキルの少なくとも1つの $-CH_2-$ 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19】



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；

10

20

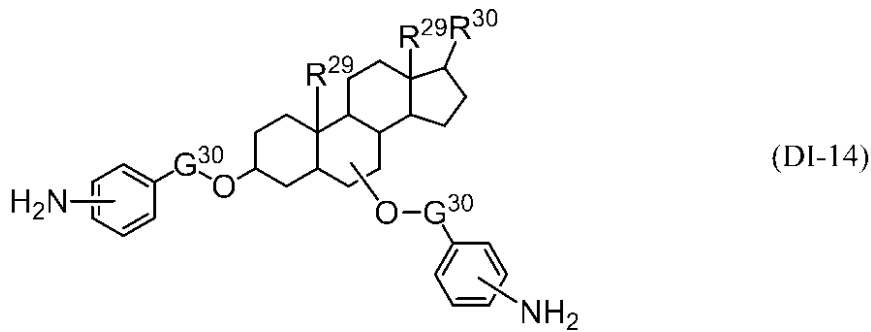
30

40

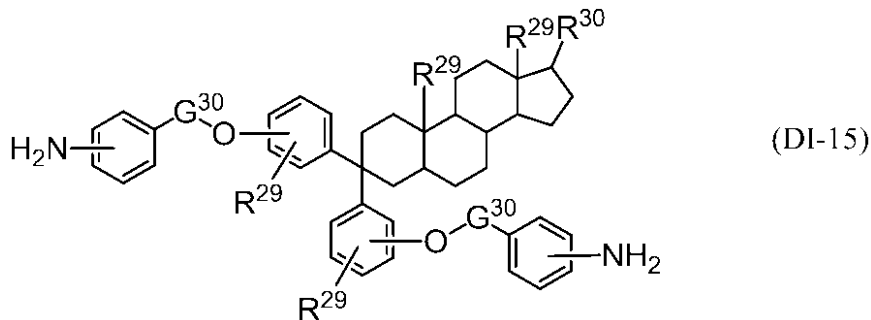
50

v は 1 ~ 6 の整数であり；

【化 2 0】



10



20

式 (D I - 1 4) および式 (D I - 1 5) 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} は独立して水素または $-CH_3$ であり；

R^{30} は水素、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；

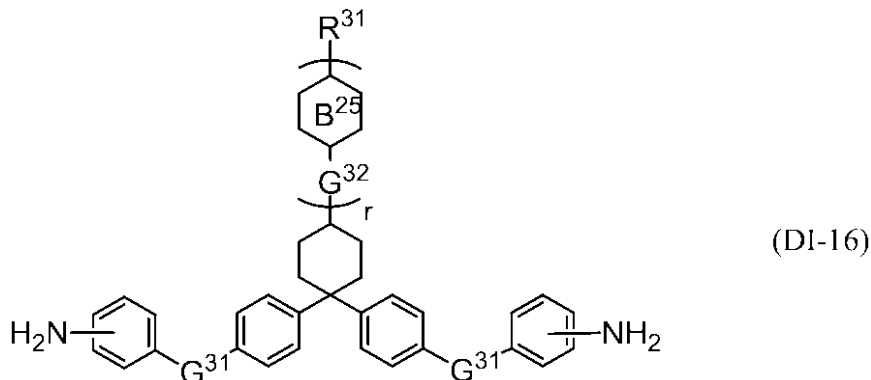
式 (D I - 1 5) におけるベンゼン環の 1 つの水素は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (D I - 1 4) および式 (D I - 1 5) 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；

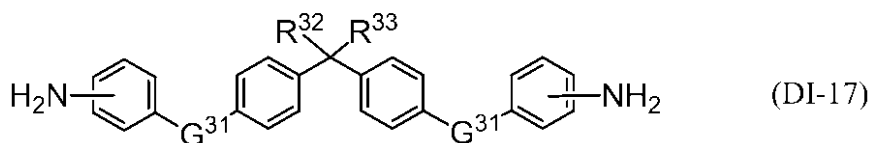
ベンゼン環に結合する $-NH_2$ はその環における結合位置が任意であることを示し；

【化 2 1】

30



40



式 (D I - 1 6) および式 (D I - 1 7) 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} は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルの少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換えられてもよく；

50

R^{3 2} は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり；

R^{3 3} は水素または炭素数 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、

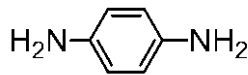
ベンゼン環に結合する - NH₂ はその環における結合位置が任意であることを示す。

【 0 0 2 3 】

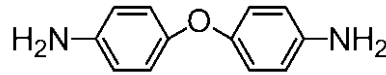
[1 2] 式 (D I - a) ~ (D I - c) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つと共に用いられる光反応性構造を有さないジアミンが、下記式 (D I - 4 - 1)、(D I - 5 - 9)、(D I - 5 - 1 2)、(D I - 5 - 2 7) ~ (D I - 5 - 3 0)、および (D I - 7 - 3) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つである、前記 [1 1] 項に記載の光配向用液晶配向剤；

10

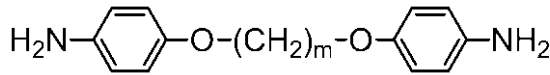
【 化 2 2 】



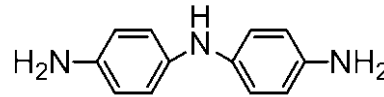
(DI-4-1)



(DI-5-9)

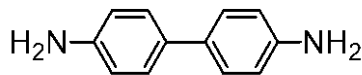


(DI-5-12)

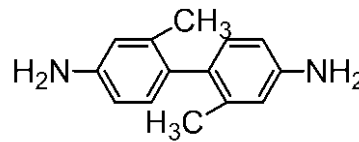


(DI-5-27)

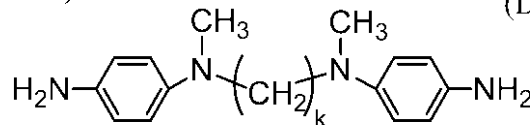
20



(DI-5-28)

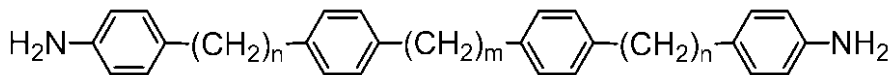


(DI-5-29)



(DI-5-30)

30



(DI-7-3)

式 (D I - 5 - 1 2) および (D I - 7 - 3) において、 m は 1 ~ 1 2 の整数であり；

式 (D I - 5 - 3 0) において、 k は 1 ~ 5 の整数であり；そして、

式 (D I - 7 - 3) において、 n は 1 または 2 である。

【 0 0 2 4 】

[1 3] アルケニル置換ナジイミド化合物、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物、オキサジン化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、およびシランカップリング剤からなる化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つをさらに含有する、前記 [1] ~ [1 2] のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

40

【 0 0 2 5 】

[1 4] 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) からなる化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つである、前記 [1 3] 項に記載の光配向用液晶配向剤。

【 0 0 2 6 】

50

【15】 エポキシ化合物が、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、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サニルメチル - 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からなる化合物の群から選ばれる少なくとも1つである、前記【13】項に記載の液晶配向剤。

【0027】

【16】 シランカップリング剤が、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、パラアミノフェニルトリメトキシシランおよび3 - アミノプロピルトリエトキシシランからなる化合物の群から選ばれる少なくとも1つである、前記【13】項に記載の液晶配向剤。

10

【0028】

【17】 前記【1】～【16】のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤によって形成された液晶配向膜。

【0029】

【18】 前記【1】～【16】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、配向剤を塗布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を経て形成される光配向用液晶配向膜。

20

【0030】

【19】 前記【1】～【16】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、配向剤を塗布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。

【0031】

【20】 前記【1】～【16】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、配向剤を塗布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。

【0032】

【21】 前記【17】～【20】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。

30

【発明の効果】

【0033】

本発明の光配向用液晶配向剤によって形成された光配向用液晶配向膜を用いることにより、液晶表示素子の残留DCの溜まりが小さく、また緩和時間を短くすることができ、残像の発生を防止することができる。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本発明で用いる用語について説明する。化学構造式を定義する際に用いる「任意の」は、位置だけでなく個数についても任意であることを示す。化学構造式において、文字（例えば、Aまたは $B^{2\ 1} \sim B^{2\ 4}$ ）を円で囲った基は環構造の基（Aまたは $B^{2\ 1} \sim B^{2\ 4}$ ）であることを意味する。文字（例えば、 $A^{1\ 1}$ または $B^{2\ 5}$ ）を六角形で囲った基は6員環構造の基（ $A^{1\ 1}$ または $B^{2\ 5}$ ）であることを意味する。

40

【0035】

<光配向用液晶配向剤>

本発明の光配向用液晶配向剤は、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む。前記ポリアミック酸の誘導体とは、溶剤を含む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

50

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つの化合物であってもよいし、2つ以上であってもよい。

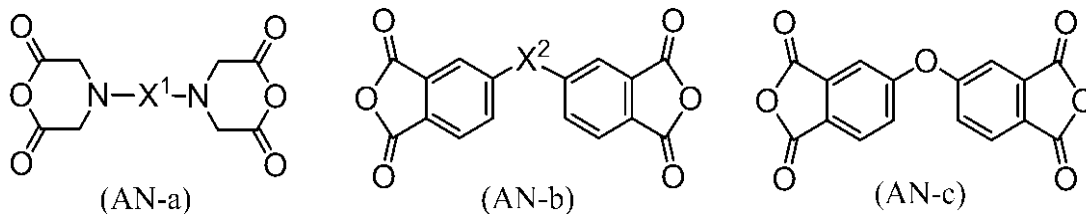
【0036】

本明細書中で「テトラカルボン酸二無水物」と表記した場合、テトラカルボン酸二無水物単体を表すこともあり、複数のテトラカルボン酸二無水物の混合物を表すこともある。同じく、「ジアミン」と表記した場合、ジアミン単体を表すこともあり、複数のジアミンの混合物を表すこともある。

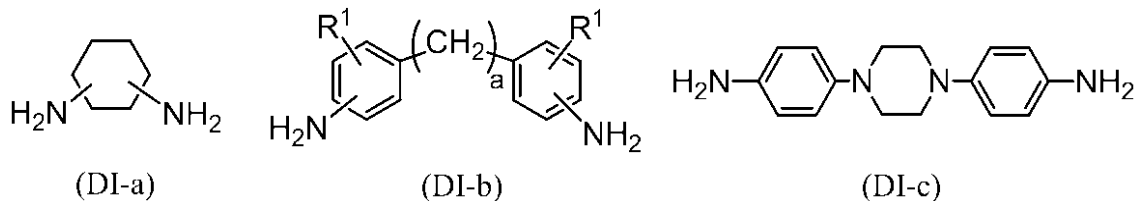
【0037】

本発明の光配向用液晶配向剤に用いられるポリアミック酸またはその誘導体は、構成単位中に光反応性構造を有する。この光反応性構造は、光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つを原料に用いることによってもたらされる。そして、このポリアミック酸またはその誘導体は、光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つと共に、下記(AN-a)~(AN-c)で表される化合物から選ばれる少なくとも1つを含む光反応性構造を含まないテトラカルボン酸二無水物、および下記(DI-a)~(DI-c)で表される化合物から選ばれる少なくとも1つを含む光反応性構造を含まないジアミンを反応させて得られることを特徴とする。

【化23】



【化24】



式(AN-a)において、 X^1 は単結合または炭素数1~20のアルキレンであり、式(AN-b)において、 X^2 は炭素数1~8のアルキレンであり、式(DI-b)において、 R^1 は水素または $-CH_3$ であり、 a は1~5の整数であり、そして、式(DI-a)および(DI-b)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す。

【0038】

<光反応性構造>

光反応性構造としては、光の照射によって異性化、光分解、二量化反応等を起こす公知の全ての感光性構造から選択することができる。感光性の点から光異性化または二量化反応を起こす感光性基を用いることが好ましい。

【0039】

10

20

30

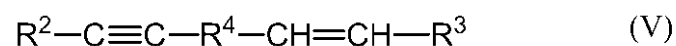
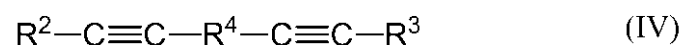
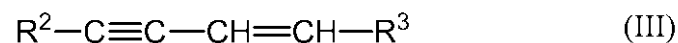
40

50

を

前記光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物または光反応性構造を有するジアミンとしては、感光性が良好な下記式(I)~(VII)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、式(VII)で表される化合物がより好ましい。

【化25】



式(I)~(VII)において、 R^2 および R^3 は独立して $-NH_2$ を有する1価の有機基または $-CO-O-CO-$ を有する1価の有機基であり、 R^4 は芳香環を有する2価の有機基である。

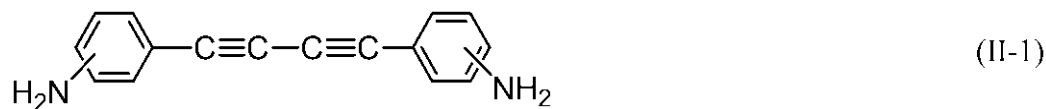
【0040】

光反応性構造は、本発明におけるポリアミック酸またはその誘導体の主鎖もしくは側鎖のどちらに組み込んでよいが、主鎖に組み込むことにより、横電界方式の液晶表示素子に好適に用いることができる。

【0041】

前記光反応性構造を有する材料としては、下記式(I-1)、(II-1)、(III-1)、(IV-1)~(IV-2)、(V-1)、(VI-1)、および(VII-1)~(VII-3)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1つを好適に用いることができる。

【化26】



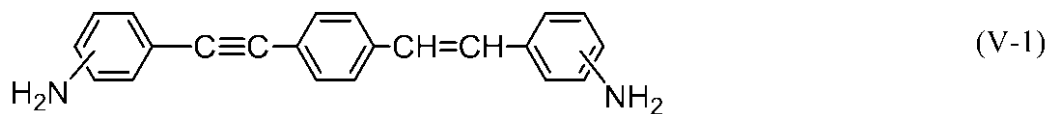
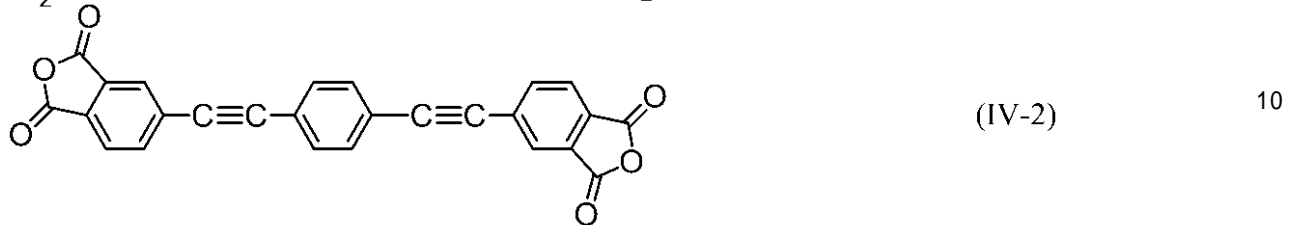
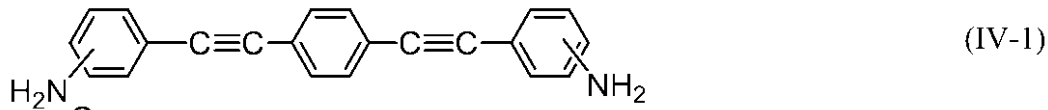
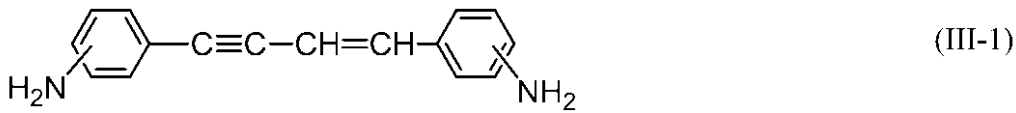
10

20

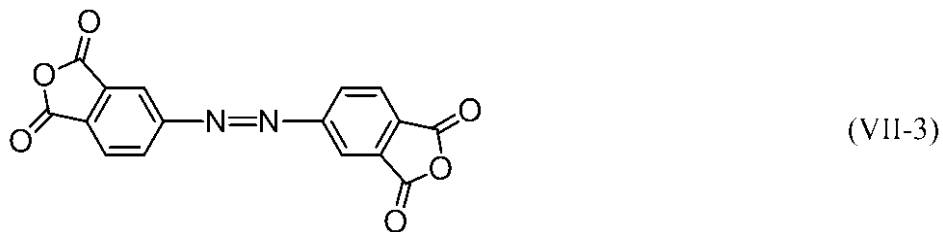
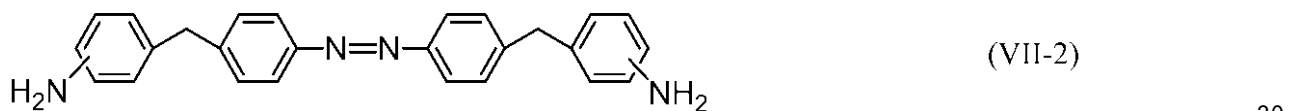
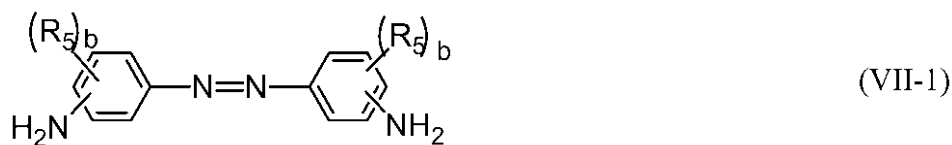
30

40

【化 2 7】



【化 2 8】



式 (I - 1)、(I I - 1)、(I I I - 1)、(I V - 1)、(V - 1)、(V I - 1)、(V I I - 1) および (V I I - 2) 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、式 (V I I - 1) において、 R_5 は独立して $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または $-COOCH_3$ であり、そして、 b は 0 ~ 2 の整数である。 40

【0042】

上記式 (V I - 1)、(V I I - 1) および (V I I - 3) で表される化合物はその感光性の点から特に好適に用いることができる。式 (V I - 1) および (V I I - 1) においては、アミノ基の結合位置がパラ位の化合物を、さらに式 (V I I - 1) においては、 $b = 0$ の化合物を、その配向性の点からより好適に用いることができる。

【0043】

光反応性構造を有さない (非感光性) テトラカルボン酸二無水物および光反応性構造を有する (感光性) テトラカルボン酸二無水物を併用する態様においては、配向膜の光に対する感度の低下を防ぐために、本発明のポリアミック酸またはその誘導体を製造する際の原 50

料として使用するテトラカルボン酸二無水物の全量に対して、感光性テトラカルボン酸二無水物は0～70モル%が好ましく、0～50モル%が特に好ましい。また、光に対する感度、電気特性、残像特性等、前述した諸般の特性を改善するために感光性テトラカルボン酸二無水物を2つ以上併用してもよい。

【0044】

光反応性構造を有さない（非感光性）のジアミンおよび光反応性構造を有する（感光性）ジアミンを併用する態様においては、配向膜の光に対する感度の低下を防ぐために、本発明のポリアミック酸またはその誘導体を製造する際の原料として使用するジアミンの全量に対して、感光性ジアミンは20～100モル%が好ましく、50～100モル%が特に好ましい。また、光に対する感度、残像特性等、前述した諸般の特性を改善するために感光性ジアミンを2つ以上併用してもよい。前記のごとく、本発明の態様にはテトラカルボン酸二無水物の全量が非感光性テトラカルボン酸二無水物で占められる場合が含まれるが、その場合でもジアミンの全量の最低20モル%が感光性ジアミンであることが求められる。

10

【0045】

光に対する感度、残像特性等、前述した諸般の特性を改善するために、感光性テトラカルボン酸二無水物および感光性ジアミンを併用してもよく、それぞれを2つ以上併用してもよい。

【0046】

<非感光性テトラカルボン酸二無水物>

式(AN-a)～(AN-c)で表される非感光性テトラカルボン酸二無水物について、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、式(AN-a)および(AN-b)で表される化合物を用いるのが好ましく、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、式(AN-a)で表される化合物を用いるのが好ましく、液晶配向膜の残留DCの溜まりを抑えることを重視する場合には、式(AN-a)および(AN-c)で表される化合物を用いるのが好ましく、液晶配向膜の残留DCの緩和時間を短くすることを重視する場合には、式(AN-b)および(AN-c)で表される化合物を用いるのが好ましい。上記諸特性をバランスよく満たす式(AN-b)で表される化合物をより好適に用いることができる。

20

【0047】

上記式(AN-b)において、X₂は炭素数4～8のアルキレンであることが特に好ましい。

30

【0048】

式(AN-a)～(AN-c)で表されるテトラカルボン酸二無水物は、上記の各特性を満たすためには、本発明のポリアミック酸またはその誘導体を製造する際の原料として使用するテトラカルボン酸二無水物の全量に対して、50～100モル%であることが好ましく、70～100モル%であることがより好ましい。

【0049】

<非感光性ジアミン>

式(DI-a)～(DI-c)で表される非感光性ジアミンについて、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、式(DI-b)および(DI-c)で表される化合物を用いるのが好ましく、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、式(DI-a)および(DI-c)で表される化合物を用いるのが好ましく、液晶配向膜の残留DCの溜まりを抑えることを重視する場合には、式(DI-a)および(DI-c)で表される化合物を用いるのが好ましく、液晶配向膜の残留DCの緩和時間を短くすることを重視する場合には、式(DI-b)で表される化合物を用いるのが好ましい。上記諸特性をバランスよく満たす式(DI-b)で表される化合物をより好適に用いることができる。

40

【0050】

式(DI-b)において、aは2または4が好ましく、aは4がより好ましい。

50

【0051】

上記式(DI-a)~(DI-c)のジアミンは、上記の各特性を満たすためには、本発明のポリアミック酸またはその誘導体を製造する際の原料として使用するジアミンの全量に対して、20~100モル%であることが好ましく、20~50モル%であることがより好ましい。

【0052】

式(AN-a)~(AN-c)で表されるテトラカルボン酸二無水物および式(DI-a)~(DI-c)で表されるジアミンの組み合わせとしては、式(AN-b)で表されるテトラカルボン酸二無水物および(DI-b)で表されるジアミンが上記諸特性を満たす上で、好適に用いることができる。式(AN-b)において、 X^2 が炭素数4~8のアルキレンである化合物、そして、式(DI-b)において、aが6であり、 R^1 が水素であり、アミンの結合位置がパラ位であるものが特に好適に用いることができる。

10

【0053】

<その他のテトラカルボン酸二無水物>

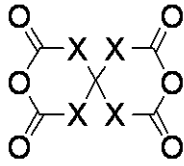
本発明のポリアミック酸またはその誘導体を製造するにあたって、上述した感光性テトラカルボン酸二無水物および式(AN-a)~(AN-c)で表される非感光性テトラカルボン酸二無水物以外の、「その他のテトラカルボン酸二無水物」を使用することができる。その他のテトラカルボン酸二無水物は、公知のテトラカルボン酸二無水物から制限されることなく選択することができる。このようなテトラカルボン酸二無水物は、芳香環に直接ジカルボン酸無水物が結合した芳香族系(複素芳香環系を含む)、および芳香環に直接ジカルボン酸無水物が結合していない脂肪族系(複素環系を含む)の何れの群に属するものであってもよい。

20

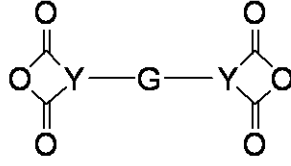
【0054】

その他のテトラカルボン酸二無水物の好適な例としては、原料入手の容易さや、ポリマー製造時の容易さ、膜の電気特性の点から、式(AN-I)~(AN-VII)で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

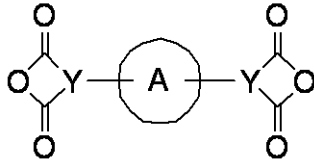
【化29】



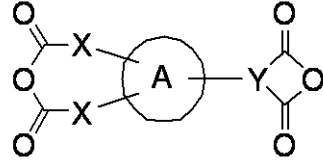
(AN-I)



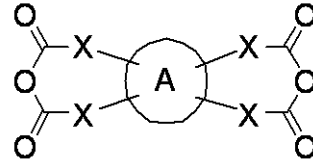
(AN-II)



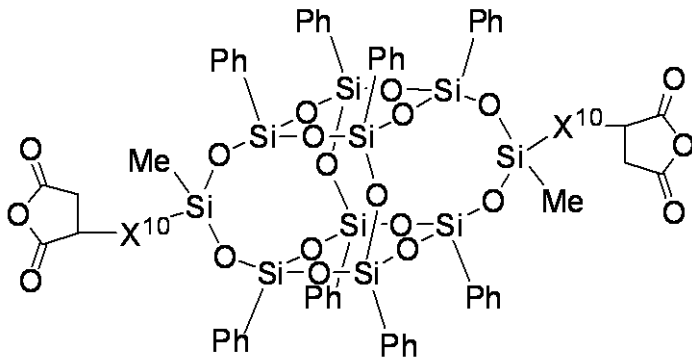
(AN-III)



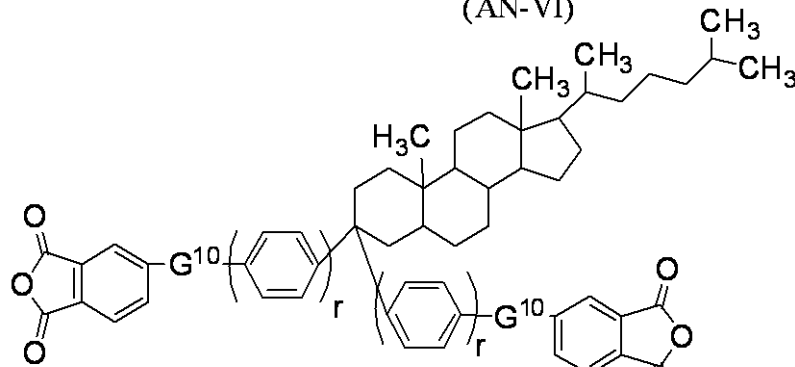
(AN-IV)



(AN-V)



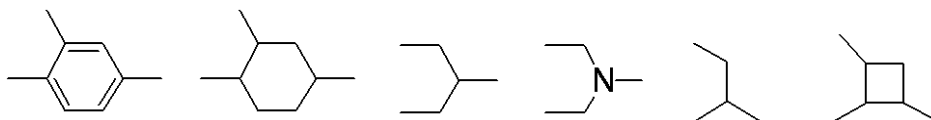
(AN-VI)



(AN-VII)

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-II)~(AN-IV)において、Yは独立して下記の3個の基の群から選ばれる1つであり、結合手は任意の炭素に連結しており、この基の少なくとも1つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよいが、式(AN-II)において、Yが2-アザプロパン-1,2,3-トリイルであるとき、前記Gは炭素数1~20のアルキレンではなく、Yがベンゼン-1,2,4-トリイルであるとき、前記Gは炭素数1~8のアルキレンおよび $-O-$ ではない。

【化30】



式(AN-III)~(AN-V)において、環Aは炭素数3~10の単環式炭化水素の

10

20

30

40

50

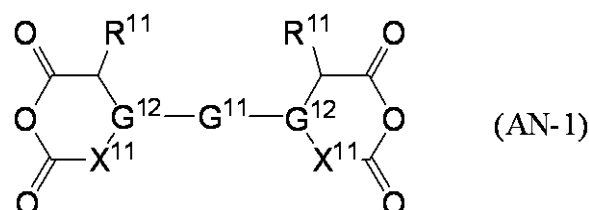
基または炭素数 6 ~ 30 の縮合多環式炭化水素の基であり、この基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられていてもよく、環に掛かっている結合手は環を構成する任意の炭素に連結しており、2 本の結合手が同一の炭素に連結してもよく、式 (AN - V I) において、 X^{10} は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンであり、Me はメチルであり、そして、Ph はフェニルであり、式 (AN - V I I) において、 G^{10} は独立して - O - 、 - C O O - または - O C O - であり、r は独立して 0 または 1 である。

【0055】

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。

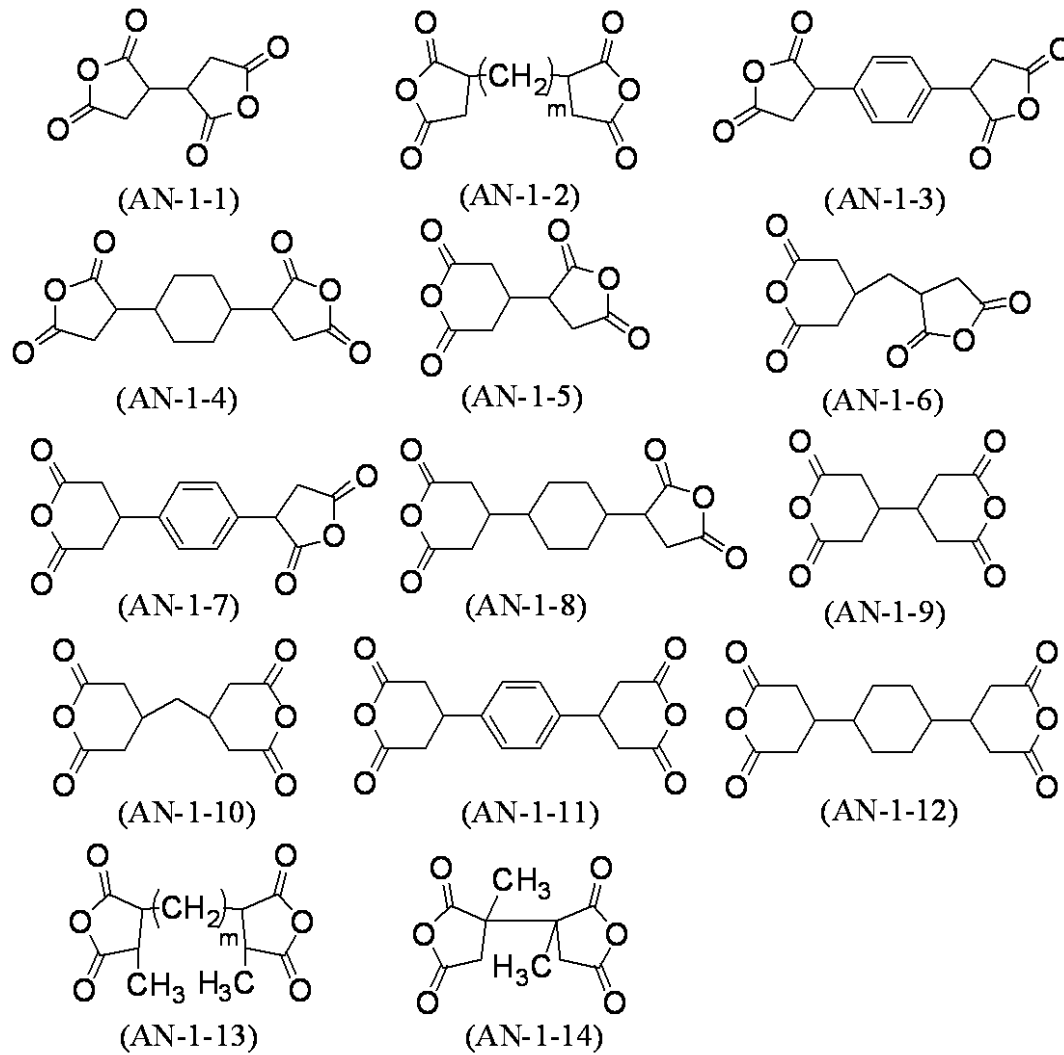
【0056】

【化31】



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} は水素または - 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。

【化32】



10

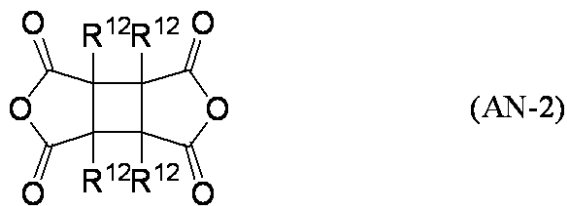
20

式(AN-1-2)および(AN-1-13)において、 m は1~12の整数である。

30

【0057】

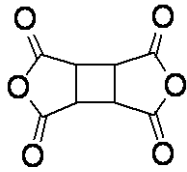
【化33】



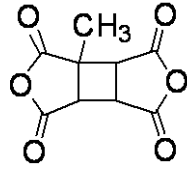
式(AN-2)において、 R^{12} は独立して水素、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、またはフェニルである。式(AN-2)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

40

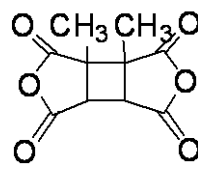
【化 3 4】



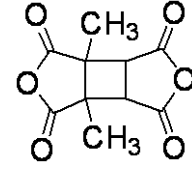
(AN-2-1)



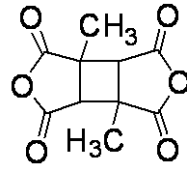
(AN-2-2)



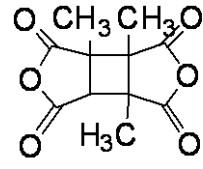
(AN-2-3)



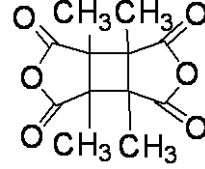
(AN-2-4)



(AN-2-5)



(AN-2-6)

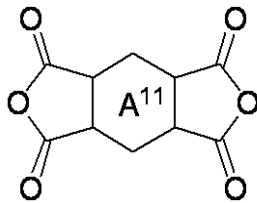


(AN-2-7)

10

【0058】

【化 3 5】

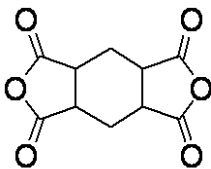


(AN-3)

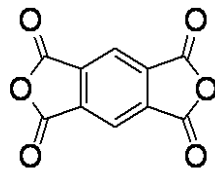
20

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 3 6】



(AN-3-1)

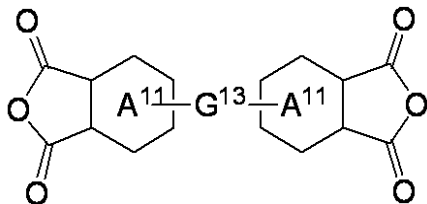


(AN-3-2)

30

【0059】

【化 3 7】

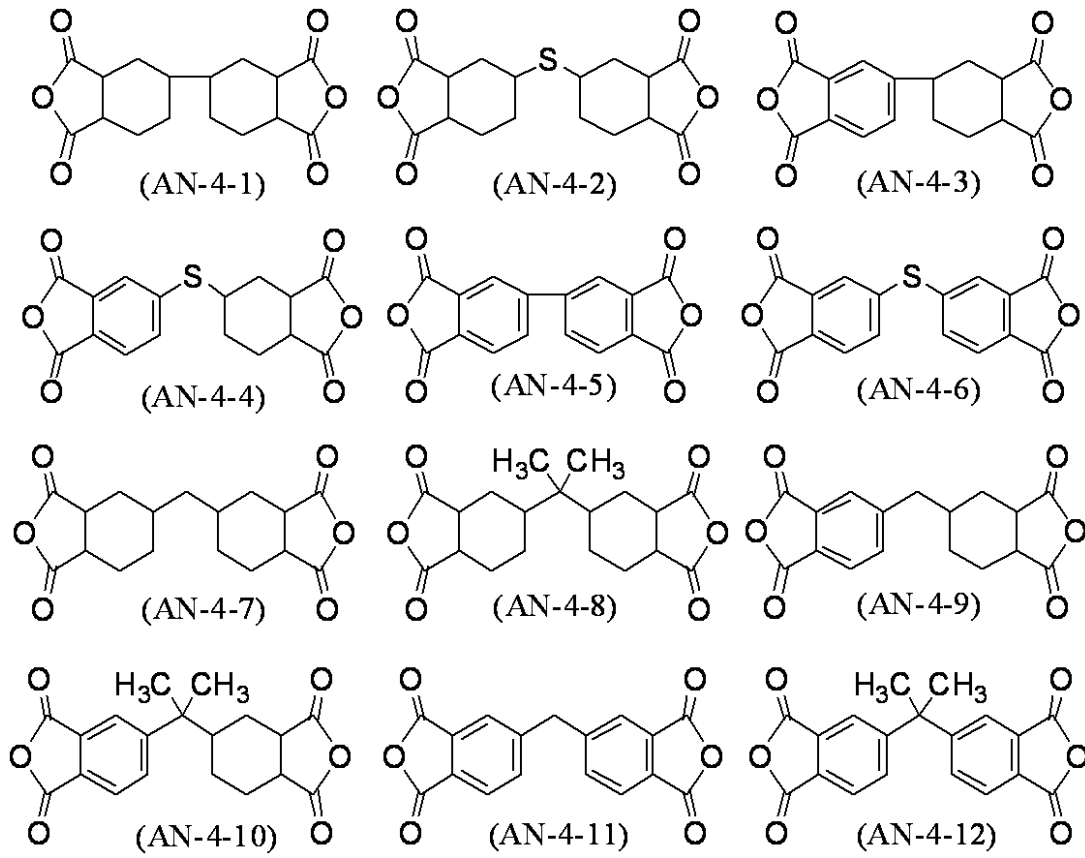


(AN-4)

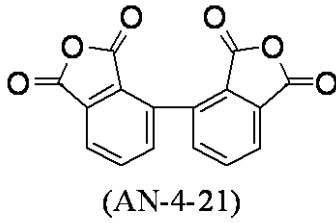
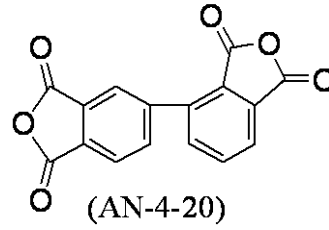
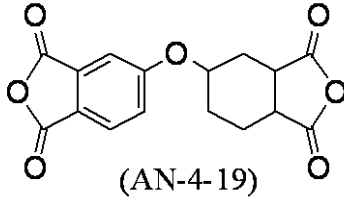
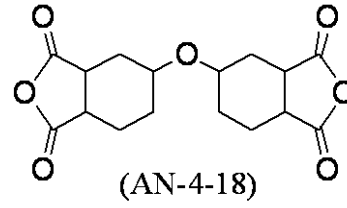
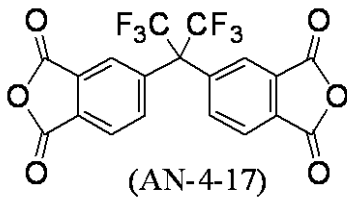
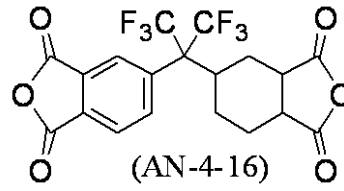
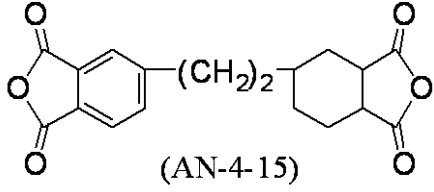
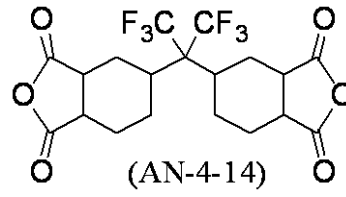
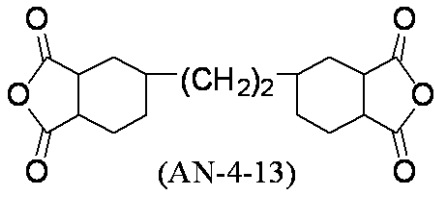
40

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。

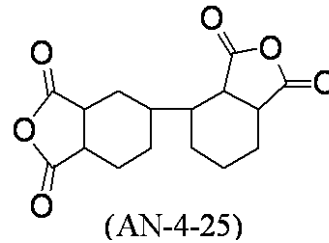
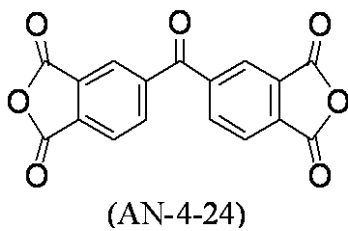
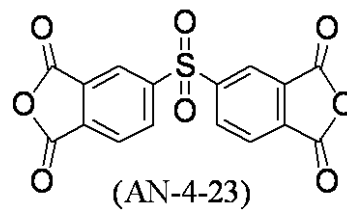
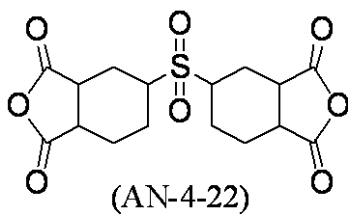
【化 3 8】



【化 3 9】



【化 4 0】



【 0 0 6 0】

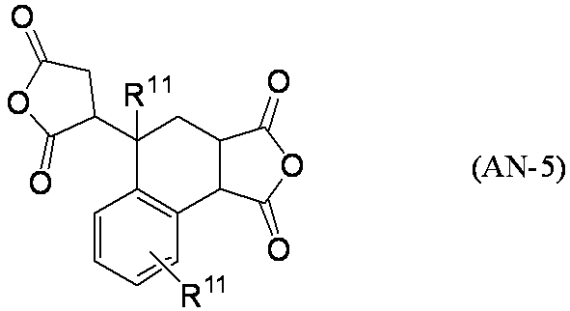
10

20

30

40

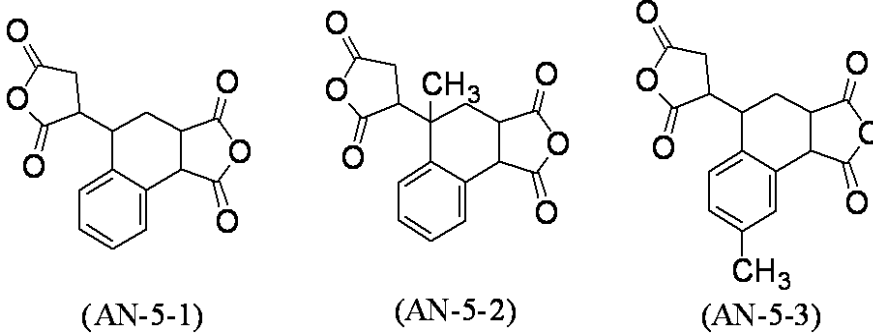
【化 4 1】



式 (AN-5) において、 R^{11} は水素、または $-CH_3$ 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

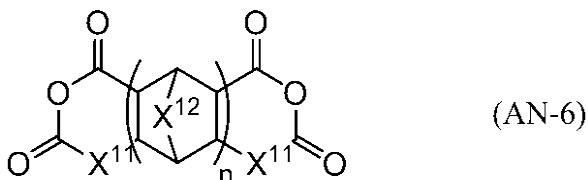
【化 4 2】



20

【0061】

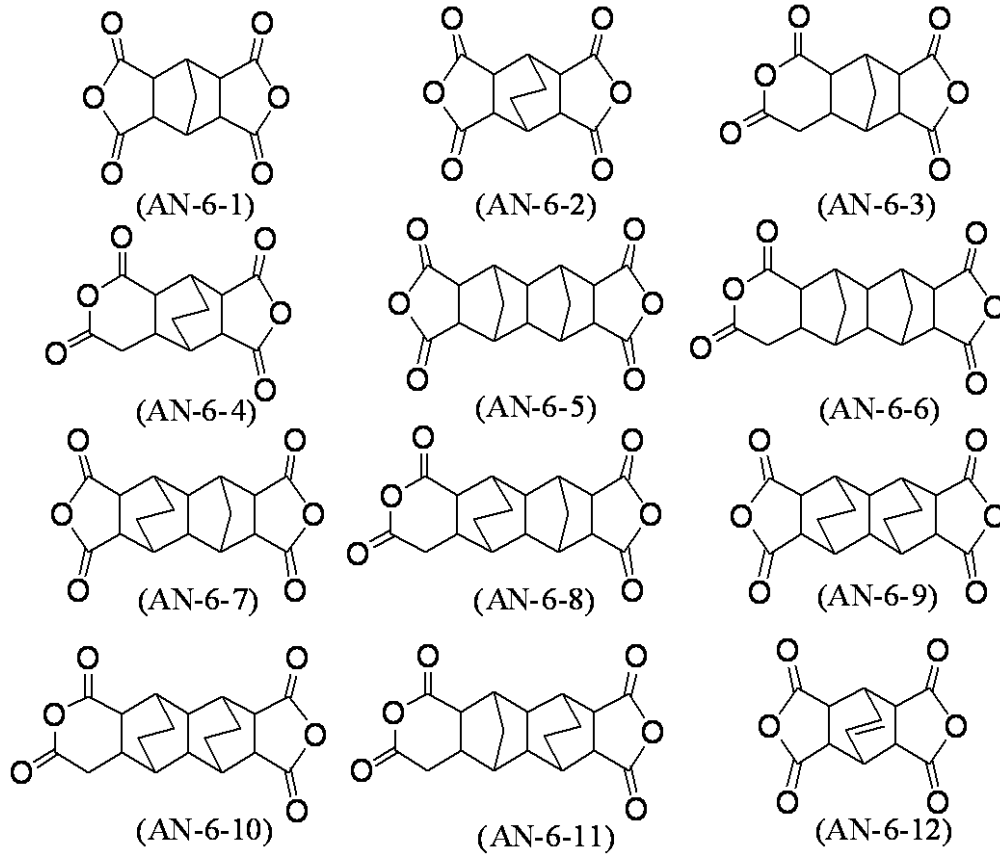
【化 4 3】



式 (AN-6) において、 X^{11} は独立して単結合または $-CH_2-$ である。 X^{12} は独立して $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 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 4 4】

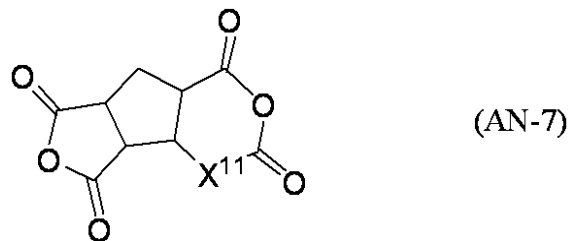


10

20

【 0 0 6 2】

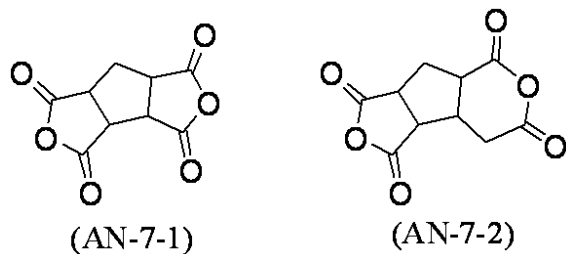
【化 4 5】



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。

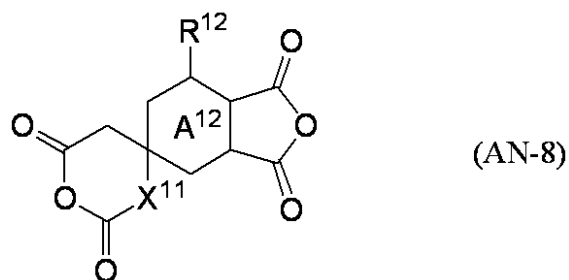
【化 4 6】



40

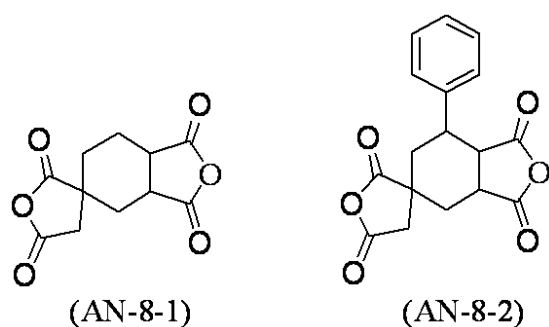
【 0 0 6 3】

【化47】



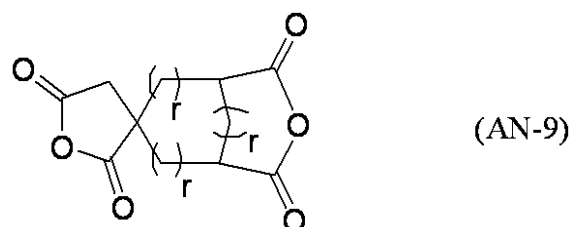
式(AN-8)において、 X^{11} はそれぞれ独立して単結合または $-CH_2-$ である。 R^{12} は水素、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、またはフェニルであり、環 A^{12} はシクロヘキサン環もしくはシクロヘキセン環である。式(AN-8)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【化48】



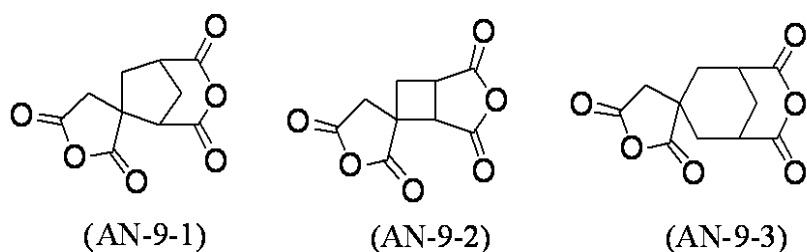
【0064】

【化49】



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。

【化50】



【0065】

式(AN-10)は下記のテトラカルボン酸二無水物である。

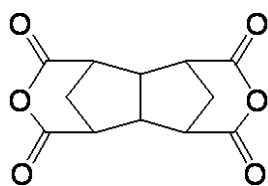
10

20

30

40

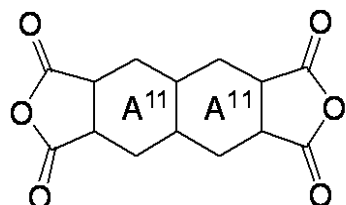
【化51】



(AN-10)

【0066】

【化52】

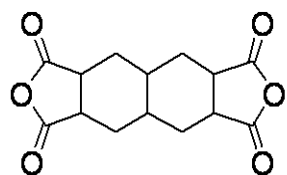


(AN-11)

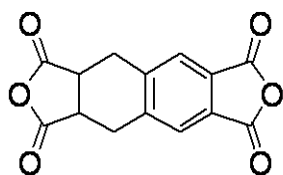
10

式(AN-11)において、環A¹¹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ができる。

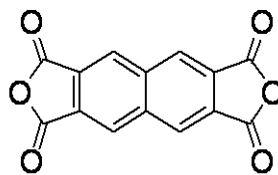
【化53】



(AN-11-1)



(AN-11-2)

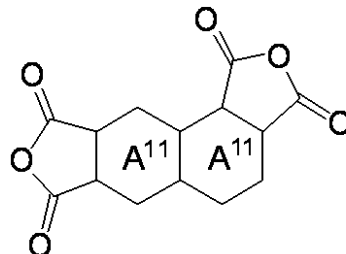


(AN-11-3)

20

【0067】

【化54】

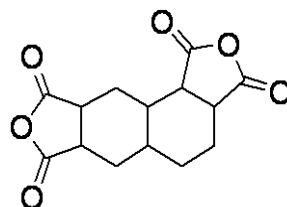


(AN-12)

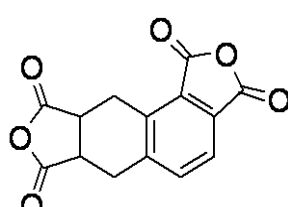
30

式(AN-12)において、環A¹¹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ができる。

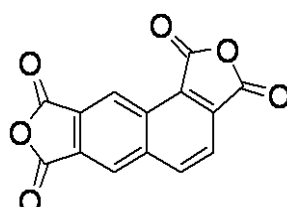
【化55】



(AN-12-1)



(AN-12-2)

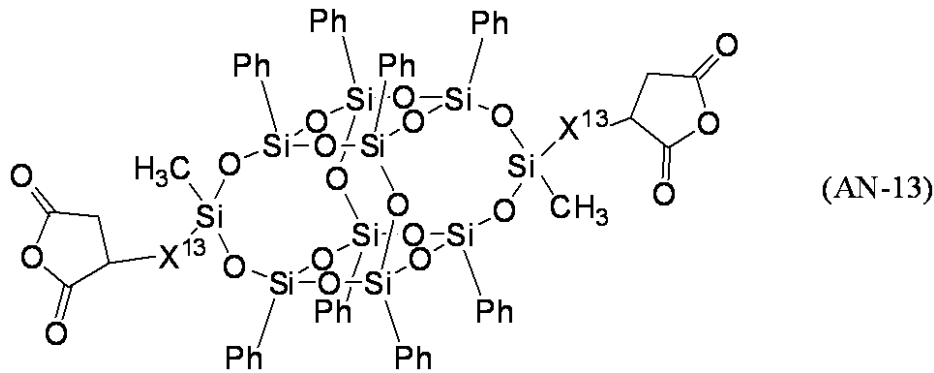


(AN-12-3)

40

【0068】

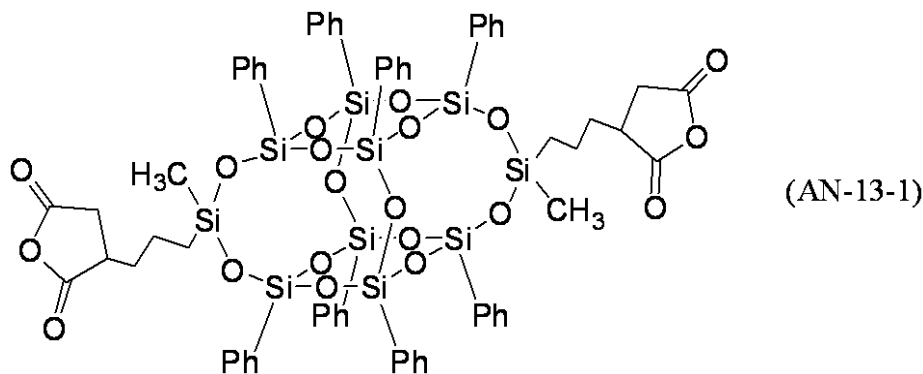
【化56】



10

式(AN-13)において、 X^{13} は炭素数2~6のアルキレンであり、Phはフェニルを表す。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。

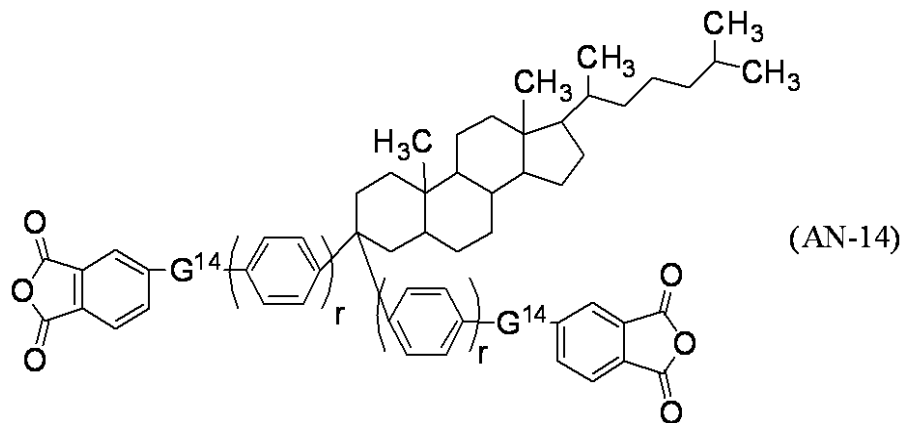
【化57】



20

【0069】

【化58】

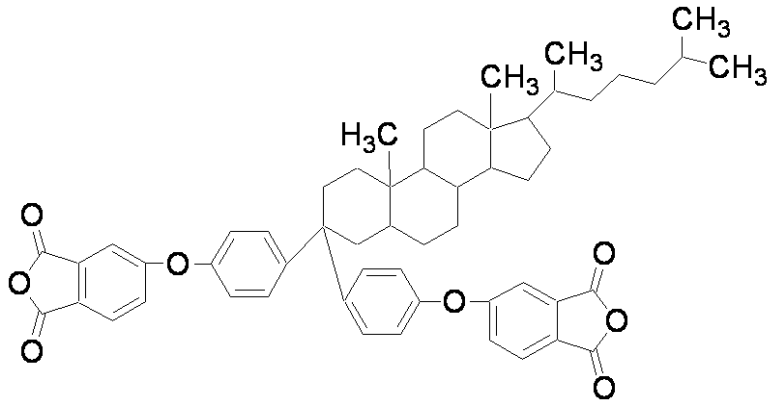


30

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。

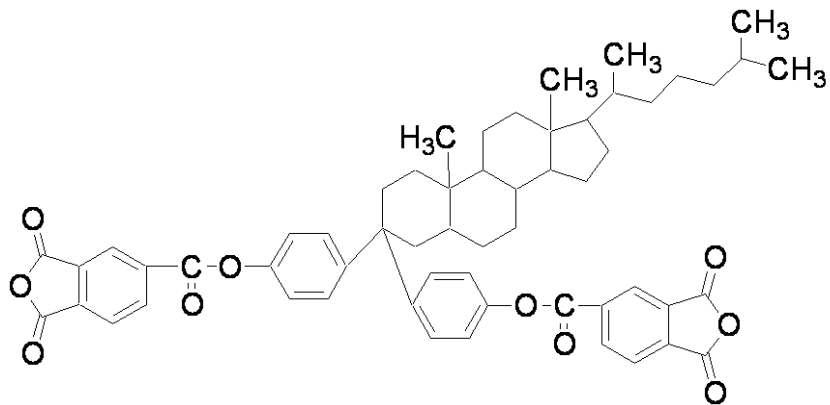
40

【化59】



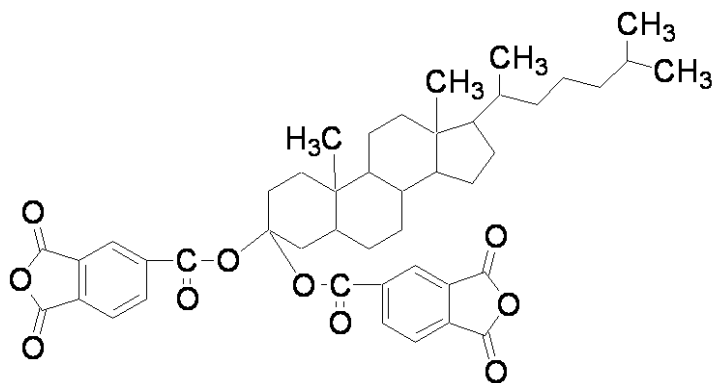
(AN-14-1)

10



(AN-14-2)

20

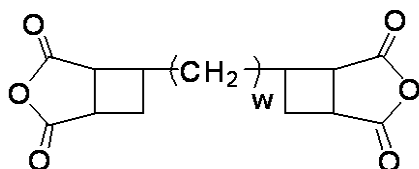


(AN-14-3)

30

【0070】

【化60】



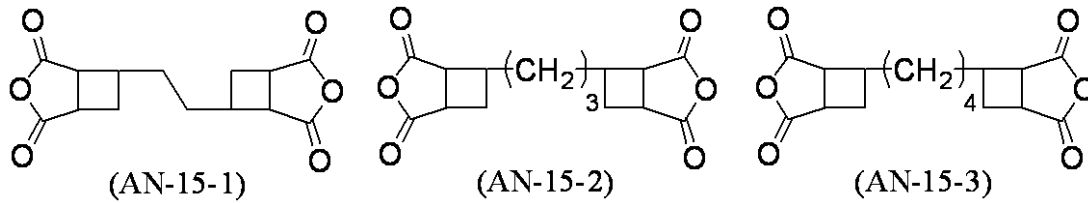
(AN-15)

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。

。

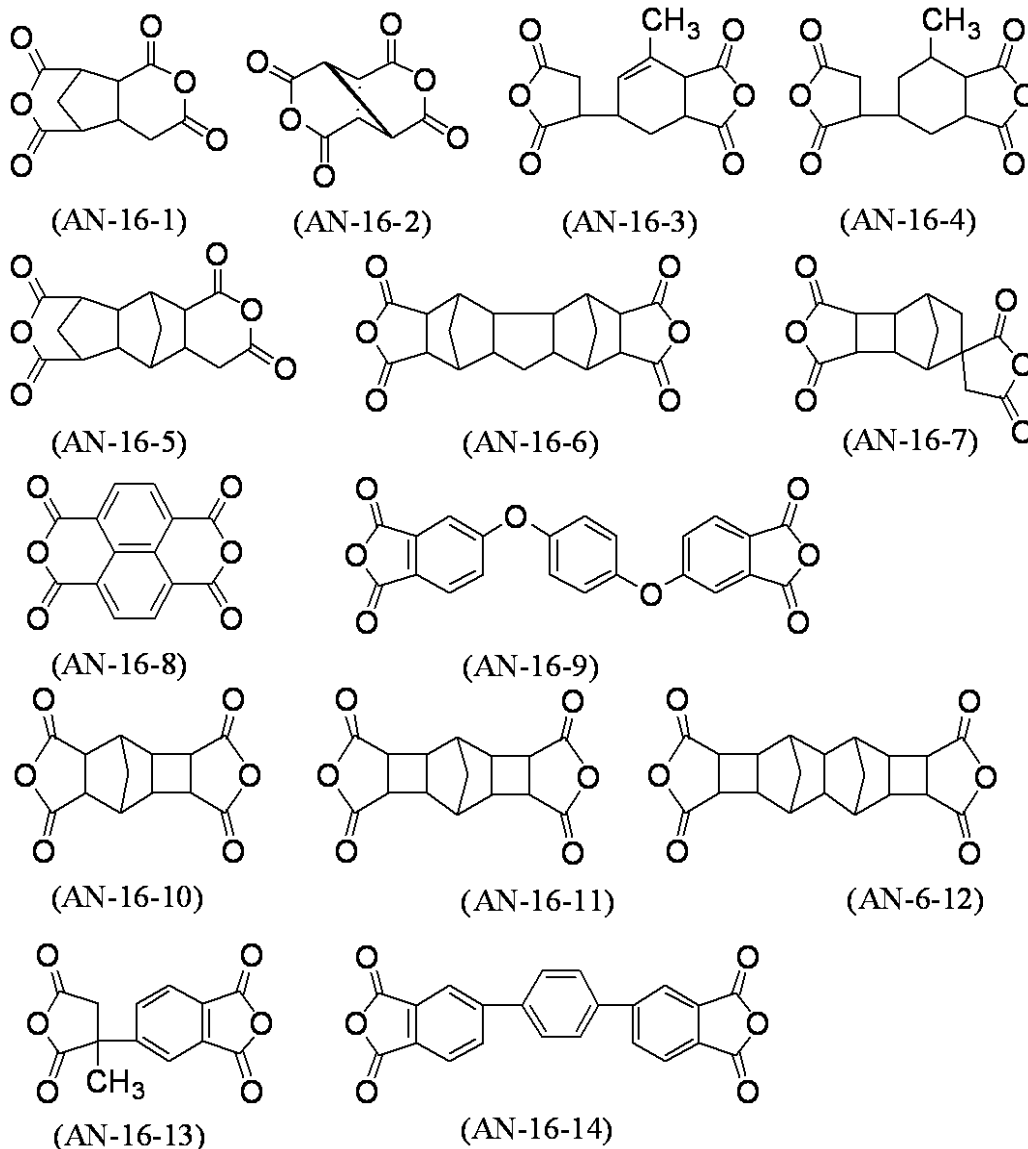
【化61】



【0071】

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62】



【0072】

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(AN-1-1)、(AN-1-3)、(AN-2-1)、(AN-3-2)、(AN-4-5)、(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-11-3)、および(AN-16-14)で表される化合物が特に好ましい。

【0073】

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(AN-1-1)、(AN-1-4)、(AN-2-1)、(AN-3-1)、(AN-

10

20

30

40

50

5 - 1)、(AN - 6 - 3)、(AN - 7 - 1)、(AN - 7 - 2)、(AN - 8 - 1)、(AN - 9 - 3)、(AN - 10)、(AN - 13 - 1)、(AN - 16 - 1)、(AN - 16 - 3)、および(AN - 16 - 4)で表される脂環式化合物がより好ましく、式(AN - 1 - 4)、(AN - 2 - 1)、(AN - 3 - 1)、(AN - 7 - 2)、(AN - 10)、(AN - 13 - 1)、および(AN - 16 - 1)、で表される化合物が特に好ましい。

【0074】

液晶配向膜の残留DCの溜まり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 - 3 - 2)および(AN - 11 - 3)で表される化合物がより好ましい。

【0075】

液晶配向膜の残留DCの緩和時間を短くすることを重視する場合には、上記の酸無水物のうち、式(AN - 3 - 2)および(AN - 16 - 14)で表される化合物がより好ましい。

【0076】

上記諸特性をバランスよく満たす式(AN - 1 - 1)、(AN - 2 - 1)、および(AN - 3 - 2)で表される化合物をより好適に用いることができる。

【0077】

<その他のジアミン>

本発明のポリアミック酸またはその誘導体を製造するにあたって、上述した感光性ジアミンおよび式(DI - a) ~ (DI - c)で表されるジアミン以外の、「その他のジアミン」を使用することができる。その他のジアミンは、公知のジアミンから制限されることなく選択することができる。

【0078】

ここでその他のジアミンの構造について説明する。その他のジアミンはその構造によって2種類に分けることができる。即ち、2つのアミノ基を結ぶ骨格を主鎖として見たときに、主鎖から分岐する基、即ち側鎖基を有するジアミンと側鎖基を持たないジアミンである。この側鎖基はプレチルト角を大きくする効果を有する基である。このような効果を有する側鎖基は炭素数3以上の基である必要があり、具体的な例として炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のアルコキシ、炭素数3以上のアルコキシアルキル、およびステロイド骨格を有する基を挙げることができる。1つ以上の環を有する基であって、その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以上のアルコキシおよび炭素数2以上のアルコキシアルキルのいずれか1つを有する基も側鎖基としての効果を有する。以下の説明では、このような側鎖基を有するジアミンを側鎖型ジアミンと称することがある。そして、このような側鎖基を持たないジアミンを非側鎖型ジアミンと称することがある。

【0079】

非側鎖型ジアミンと側鎖型ジアミンを適切に使い分けることにより、それぞれに必要なプレチルト角に対応することができる。側鎖型ジアミンは、本発明の特性を損なわない程度に併用するのが好ましい。また側鎖型ジアミンおよび非側鎖型ジアミンについて、液晶に対する垂直配向性、電圧保持率、焼き付き特性および光配向性を向上させる目的で取捨選択して使用することが好ましい。

【0080】

<非側鎖型ジアミン>

既知の側鎖を有さないジアミンとしては、以下の式(DI - 1)および(DI - 3) ~ (DI - 12)で表されるジアミンを挙げることができる。

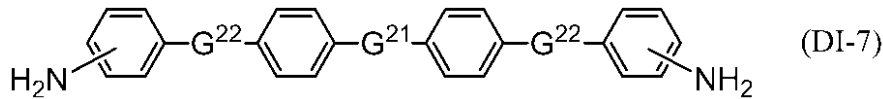
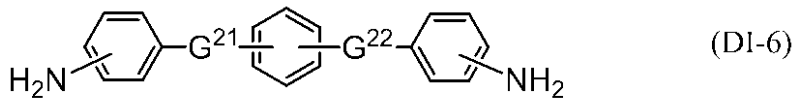
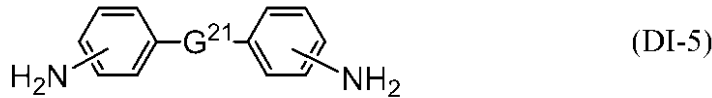
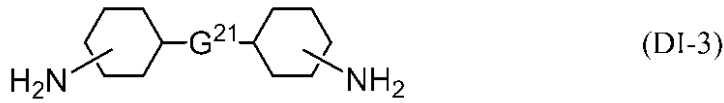
10

20

30

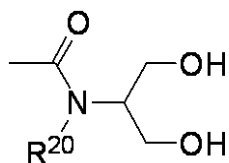
40

【化63】

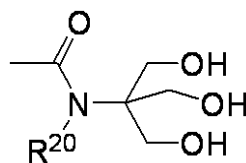


式(DI-1)において、 m は1~12の整数である。(DI-3)および(DI-6)~(DI-7)において、 G^{21} は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-$ 、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。式(DI-5)において、 G^{21} は単結合、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、または $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{S}-$ であり、 m' は1~12の整数であり、 m'' は6~12の整数であり、 k は1~5の整数である。(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-3)~(DI-7)中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の少なくとも1つの水素は、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、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少なくとも1つの水素は、下記式(DI-4-a)~(DI-4-c)で置き換えられていてもよく、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。

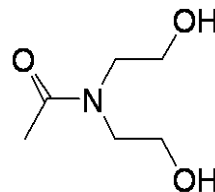
【化64】



(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} は独立して水素または $-\text{C}_3\text{H}_7$ である。

【0081】

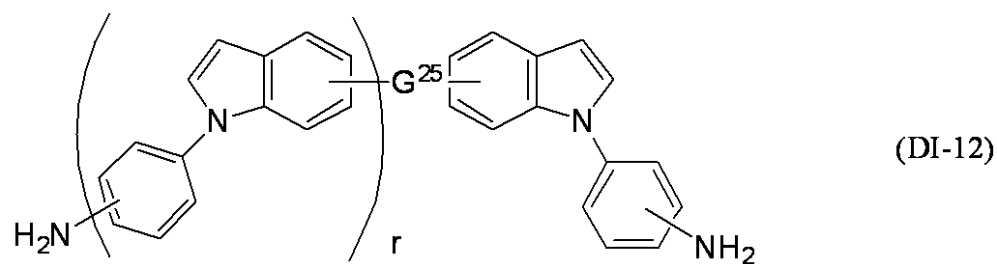
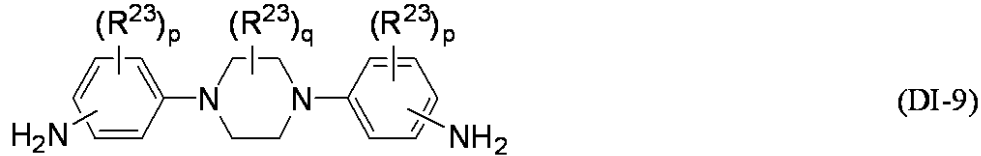
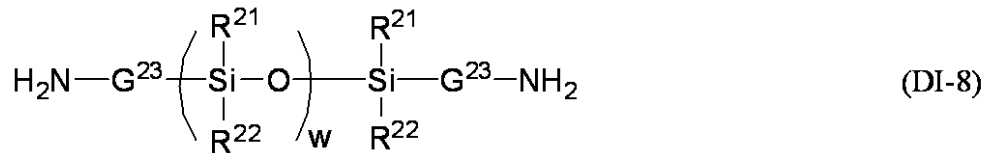
10

20

30

40

【化 6 5】



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 の整数である。

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 $-\text{Cl}$ であり、 p は独立して 0 ~ 3 の整数であり、 q は 0 ~ 4 の整数であるが、 p および q が同時に 0 であることはない。

式 (DI-10) において、 R^{24} は水素、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、 G^{24} は $-\text{CH}_2-$ または $-\text{NH}-$ である。

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 $-\text{NH}_2$ の結合位置は、任意の位置である。

【0082】

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。

【0083】

式 (DI-1) ~ (DI-3) で表されるジアミンの例を以下に示す。

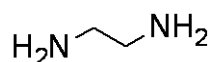
10

20

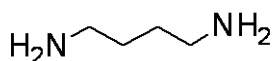
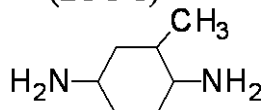
30

40

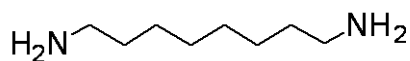
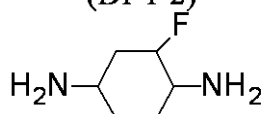
【化 6 6】



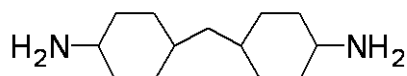
(DI-1-1)



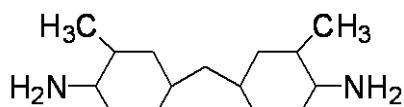
(DI-1-2)



(DI-1-3)

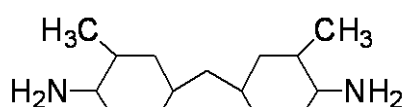


(DI-2-1)



(DI-3-2)

(DI-2-2)



(DI-3-3)

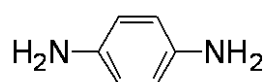
(DI-3-1)

10

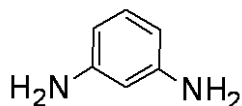
【 0 0 8 4】

式 (DI-4) で表されるジアミンの例を以下に示す。

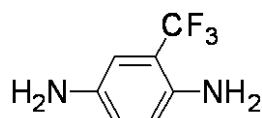
【化 6 7】



(DI-4-1)

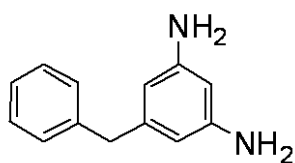


(DI-4-2)

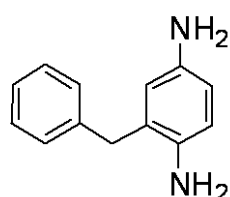


(DI-4-3)

20



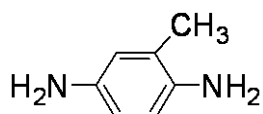
(DI-4-4)



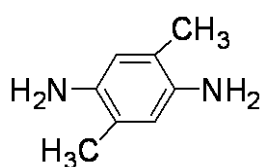
(DI-4-5)

30

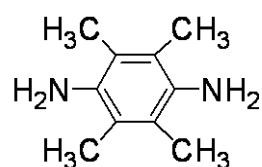
【化 6 8】



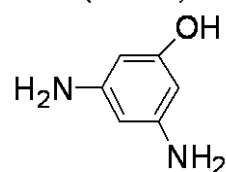
(DI-4-6)



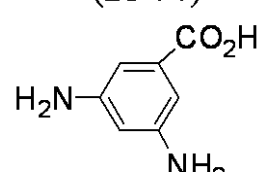
(DI-4-7)



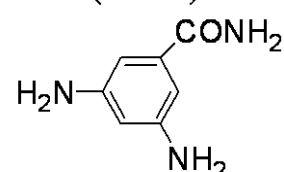
(DI-4-8)



(DI-4-9)



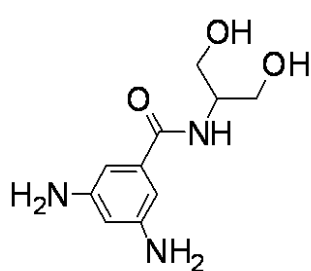
(DI-4-10)



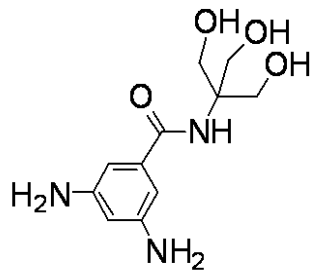
(DI-4-11)

40

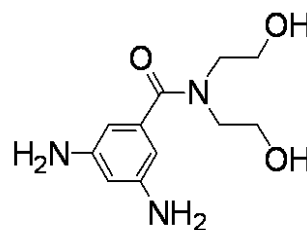
【化69】



(DI-4-12)



(DI-4-13)



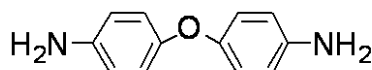
(DI-4-14)

10

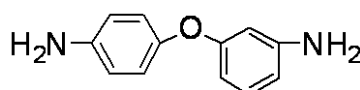
【0085】

式(DI-5)で表されるジアミンの例を以下に示す。

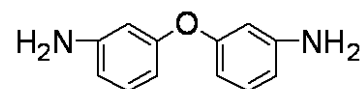
【化70】



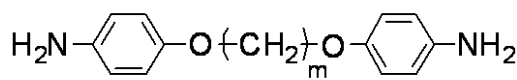
(DI-5-9)



(DI-5-10)



(DI-5-11)

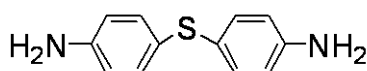


(DI-5-12)

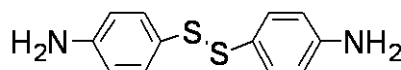
20

式(DI-5-12)において、mは1~12の整数である。

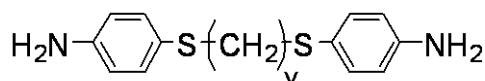
【化71】



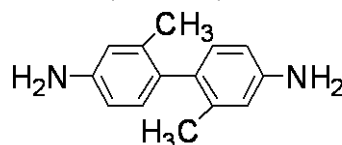
(DI-5-13)



(DI-5-14)

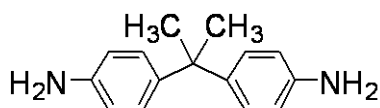


(DI-5-15)

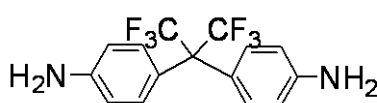


(DI-5-16)

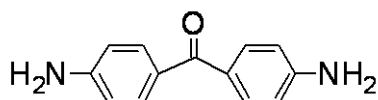
30



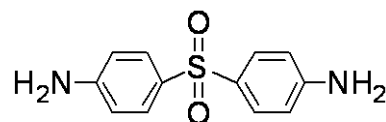
(DI-5-17)



(DI-5-18)



(DI-5-19)

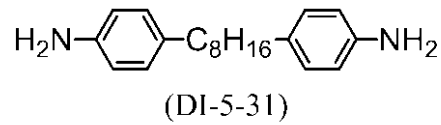
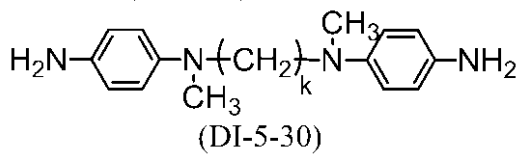
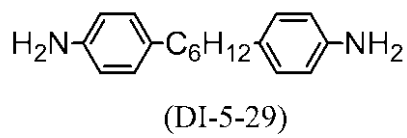
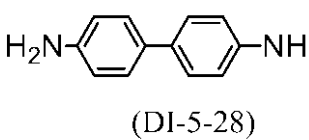
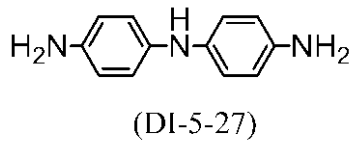
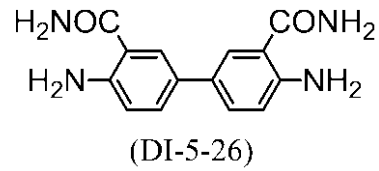
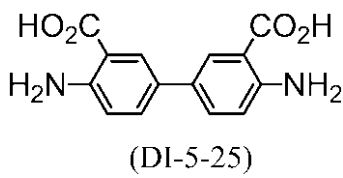
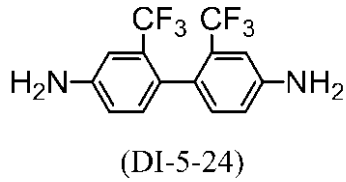
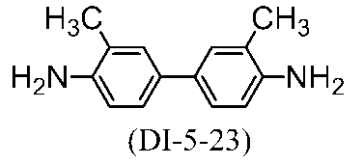
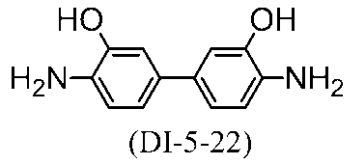


(DI-5-20)

40

式(DI-5-15)において、vは1~6の整数である。

【化72】

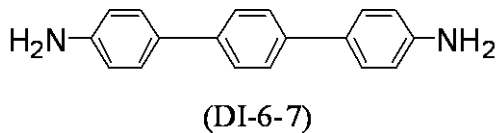
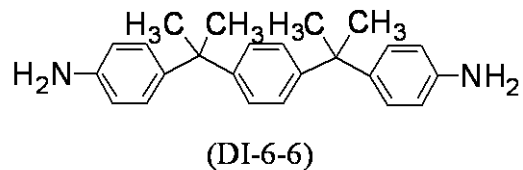
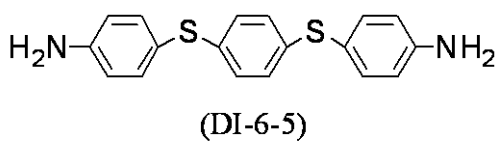
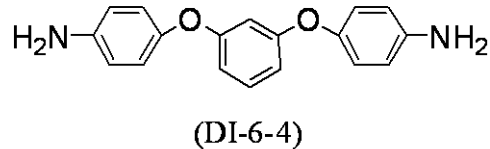
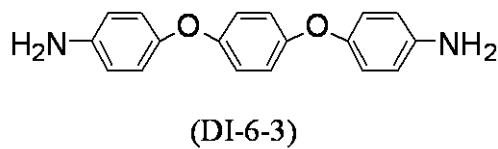
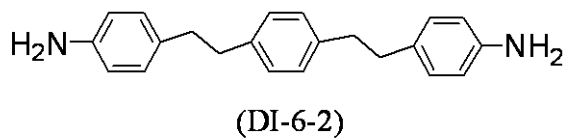
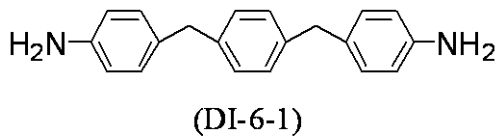


式(DI-5-30)において、kは1~5の整数である。

【0086】

式(DI-6)で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化73】



【0087】

式(DI-7)で表されるジアミンの例を以下に示す。

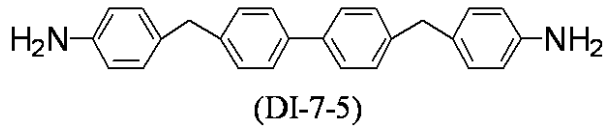
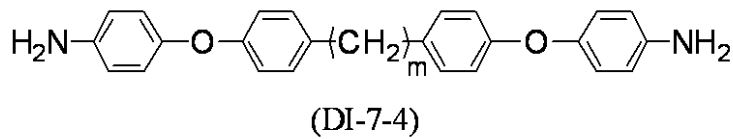
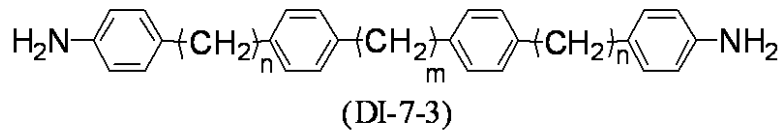
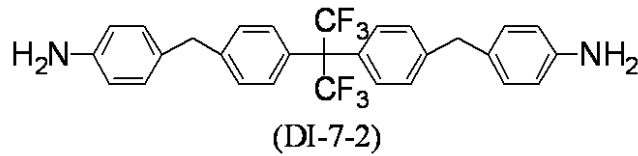
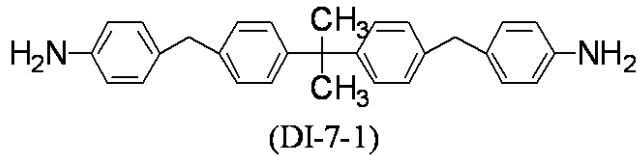
10

20

30

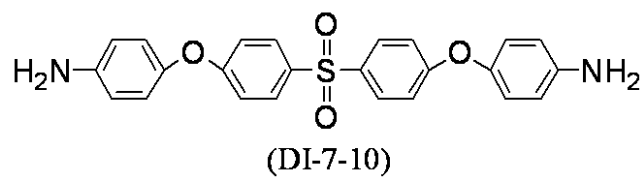
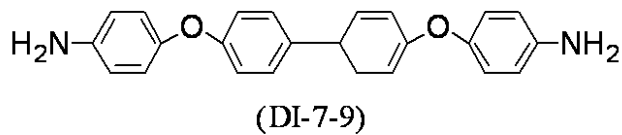
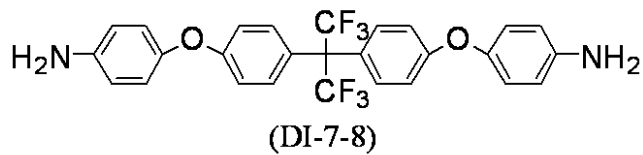
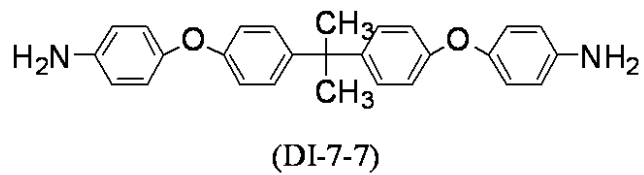
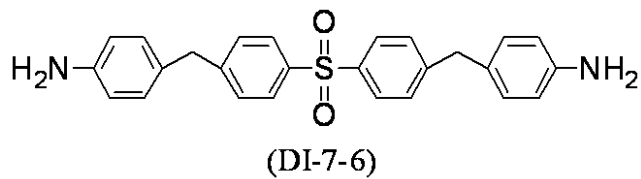
40

【化74】



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。

【化75】



【0088】

式(DI-8)で表されるジアミンの例を以下に示す。

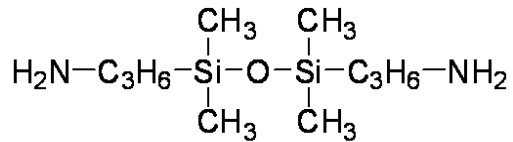
10

20

30

40

【化76】

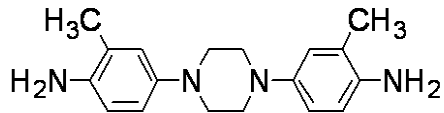


(DI-8-1)

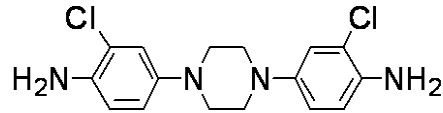
【0089】

式(DI-9)で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化77】



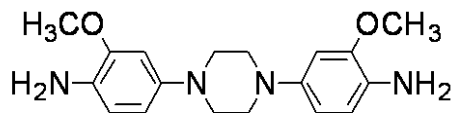
(DI-9-1)



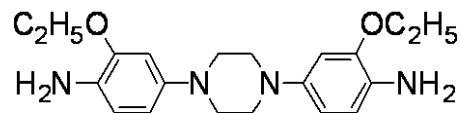
(DI-9-2)

10

【化78】

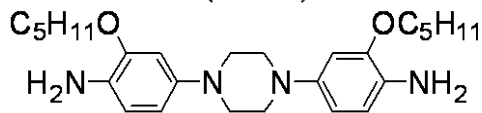


(DI-9-3)

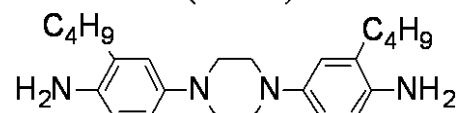


(DI-9-4)

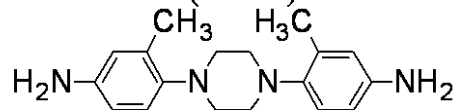
20



(DI-9-5)



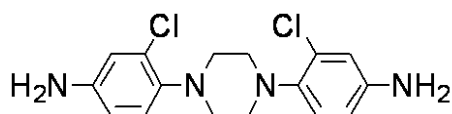
(DI-9-6)



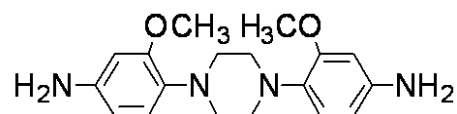
(DI-9-7)

30

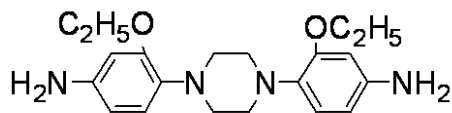
【化79】



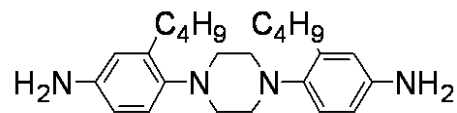
(DI-9-8)



(DI-9-9)

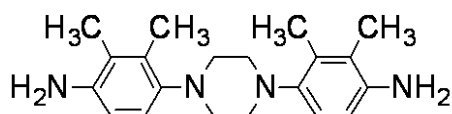


(DI-9-10)



(DI-9-11)

40

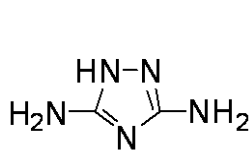


(DI-9-12)

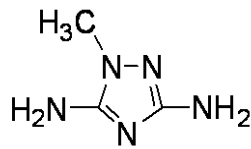
【0090】

式(DI-10)で表されるジアミンの例を以下に示す。

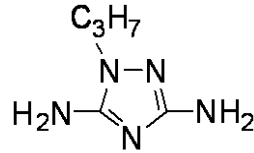
【化80】



(DI-10-1)



(DI-10-2)



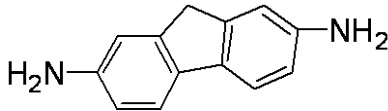
(DI-10-3)

【0091】

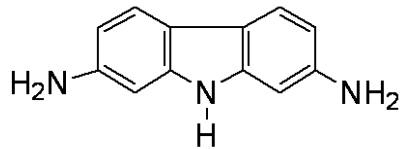
式(DI-11)で表されるジアミンの例を以下に示す。

10

【化81】



(DI-11-1)



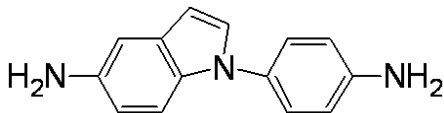
(DI-11-2)

【0092】

式(DI-12)で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化82】

20



(DI-12-1)

【0093】

このような非側鎖型ジアミンは液晶表示素子のイオン密度を低下させる等、電気特性を改善する効果がある。本発明の液晶配向剤に用いられるポリアミック酸またはポリイミドを製造する為に使用するジアミンとして非側鎖型ジアミンを用いる場合、ジアミン総量に占めるその割合を0~80モル%とすることが好ましく、0~50モル%とすることがより好ましい。

30

【0094】

<側鎖型ジアミン>

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。

【0095】

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。

40

【0096】

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

50

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。

【0097】

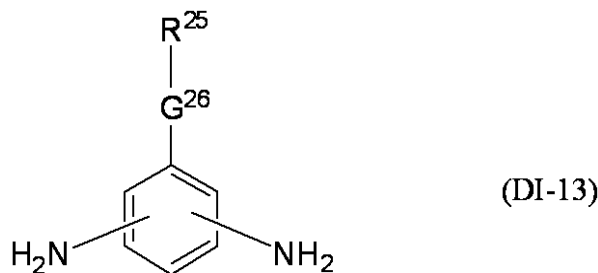
さらに、2 個以上のベンゼン環を有する基、2 個以上のシクロヘキサン環を有する基、またはベンゼン環およびシクロヘキサン環で構成される 2 環以上の基であって、結合基が独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ もしくは炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、末端の環が置換基として炭素数 1 以上のアルキル、炭素数 1 以上のフッ素置換アルキル、炭素数 1 以上のアルコキシ、または炭素数 2 以上のアルコキシアルキルを有する環集合基を挙げることができる。ステロイド骨格を有する基も側鎖基として有効である。

10

【0098】

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。

【化83】



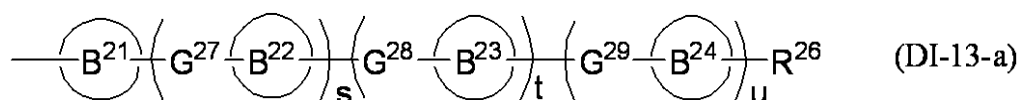
20

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、少なくとも1つの水素は $-F$ で置き換えられてもよく、そして少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ で置き換えられていてもよい。このフェニルの水素は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OC_2HF_2$ 、 $-OCF_3$ 、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水素は炭素数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「 $R^{25}-G^{26}$ 」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。

30

40

【化84】



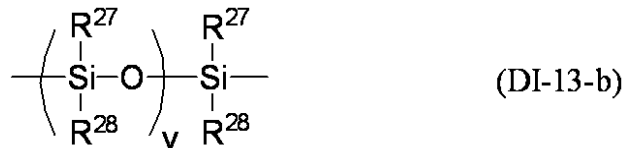
式(DI-13-a)において、 G^{27} 、 G^{28} および G^{29} は結合基であり、これらは独立して単結合、または炭素数1 ~ 12のアルキレンであり、このアルキレン中の1以上の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH=CH-$ で置き

50

換えられていてもよい。環 B^{2 1}、環 B^{2 2}、環 B^{2 3} および環 B^{2 4} 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^{2 1}、環 B^{2 2}、環 B^{2 3} および環 B^{2 4} において、少なくとも 1 つの水素は - F または - CH₃ 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^{2 6} 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、- OCH₂F、- OCHF₂、または - OCF₃ であり、この炭素数 1 ~ 30 のアルキルの少なくとも 1 つの - CH₂ - 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。

10

【化 8 5】

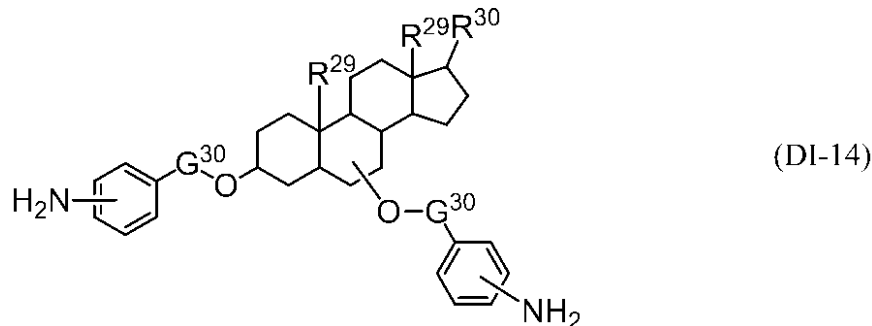


式 (DI - 13 - b) において、R^{2 7} および R^{2 8} は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルであり、v は 1 ~ 6 の整数である。R^{2 6} の好ましい例は炭素数 1 ~ 30 のアルキルおよび炭素数 1 ~ 30 のアルコキシである。

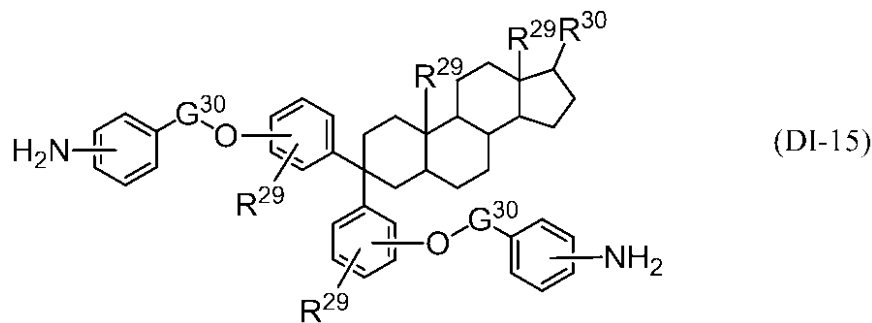
20

【0099】

【化 8 6】



30



40

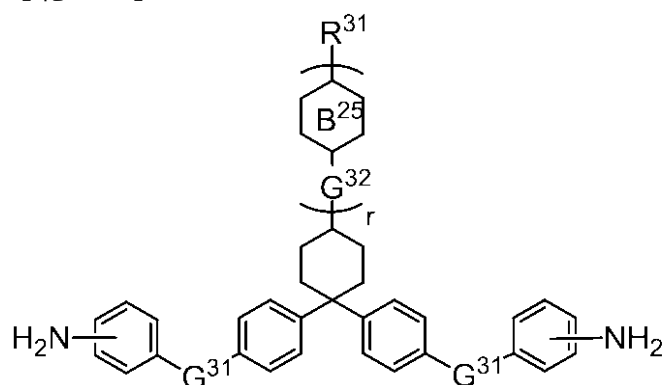
式 (DI - 14) および式 (DI - 15) において、G^{3 0} は独立して単結合、- CO - または - CH₂ - であり、R^{2 9} は独立して水素または - CH₃ であり、R^{3 0} は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 2 ~ 20 のアルケニルである。式 (DI - 15) におけるベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよい。そして、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。式 (DI - 14) における 2 つの基「- フェニレン - G^{3 0} - 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^{3 0} - O -」のベンゼン環への結合位置は、ステロイ

50

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-NH₂はその環における結合位置が任意であることを示す。

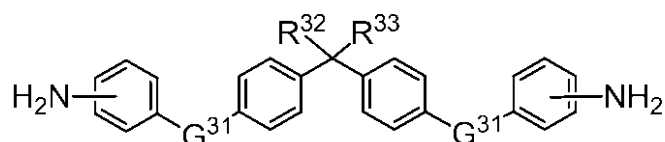
【0100】

【化87】



(DI-16)

10



(DI-17)

20

式(DI-16)および式(DI-17)において、G³¹は独立して-O-または炭素数1~6のアルキレンであり、G³²は単結合または炭素数1~3のアルキレンである。R³¹は水素または炭素数1~20のアルキルであり、このアルキルの少なくとも1つの-CH₂-は、-O-、-CH=CH-または-C-C-で置き換えられてもよい。R³²は炭素数6~22のアルキルであり、R³³は水素または炭素数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G³¹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。

【0101】

側鎖型ジアミンの具体例を以下に例示する。

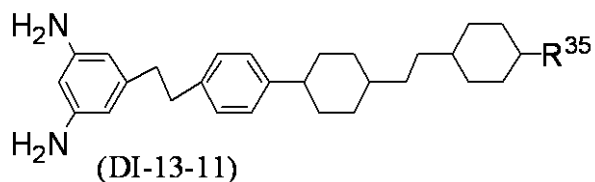
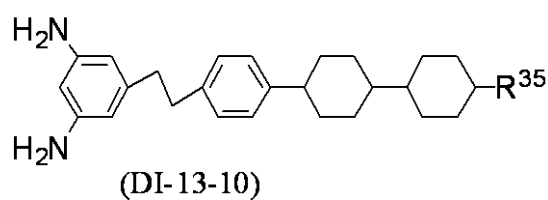
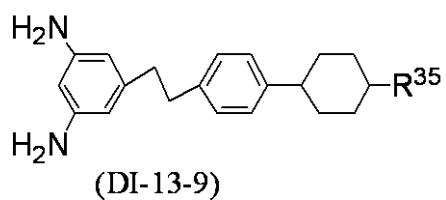
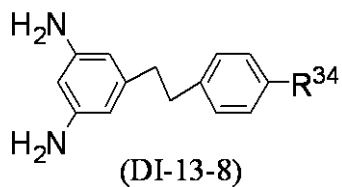
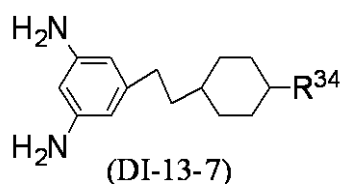
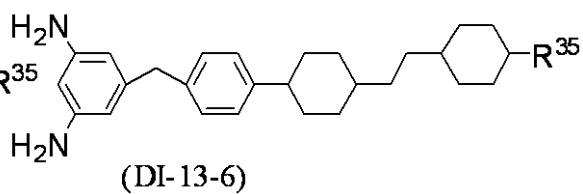
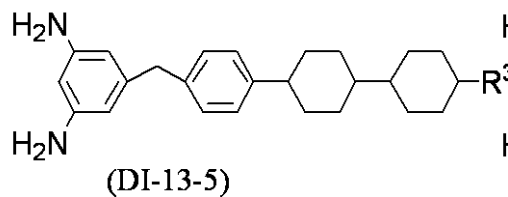
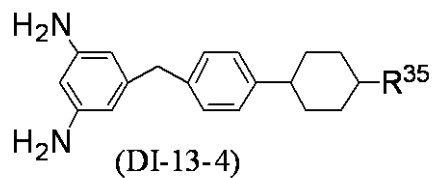
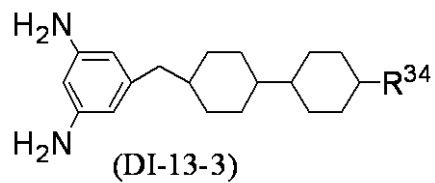
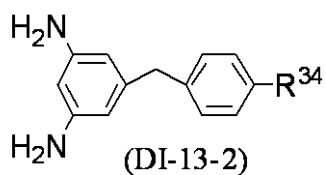
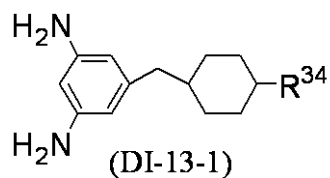
上記式(DI-13)~(DI-17)の側鎖を有するジアミン化合物として、下記の式(DI-13-1)~(DI-17-3)で表される化合物を挙げることができる。

【0102】

式(DI-13)で表される化合物の例を以下に示す。

30

【化 8 8】



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。

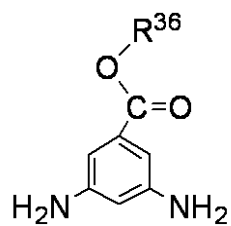
【0103】

10

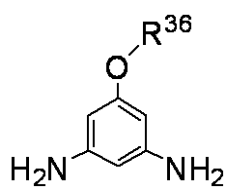
20

30

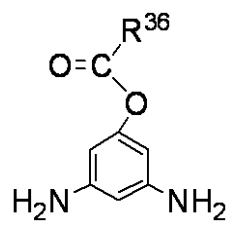
【化 8 9】



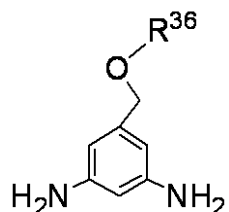
(DI-13-12)



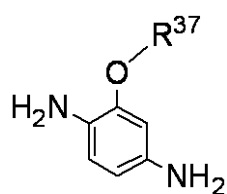
(DI-13-13)



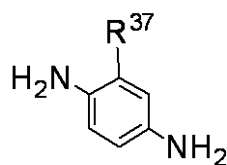
(DI-13-14)



(DI-13-15)



(DI-13-16)

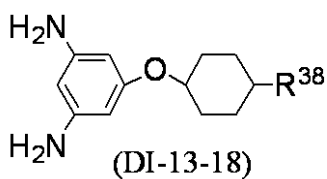


(DI-13-17)

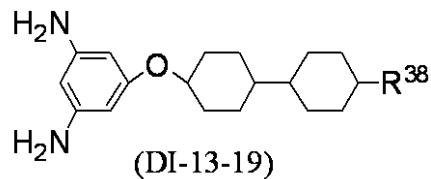
式 (DI-13-12) ~ (DI-13-17) において、 R^{36} は炭素数 4 ~ 30 のアルキルであり、好ましくは炭素数 6 ~ 25 のアルキルである。 R^{37} は炭素数 6 ~ 30 のアルキルであり、好ましくは炭素数 8 ~ 25 のアルキルである。

【0104】

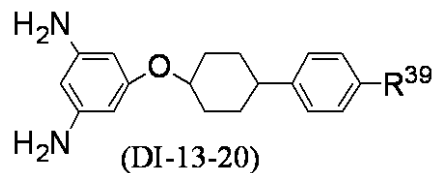
【化 9 0】



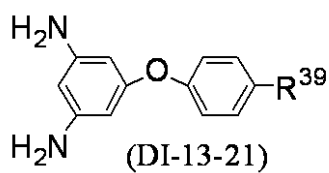
(DI-13-18)



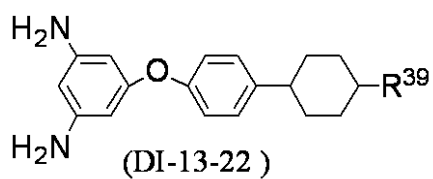
(DI-13-19)



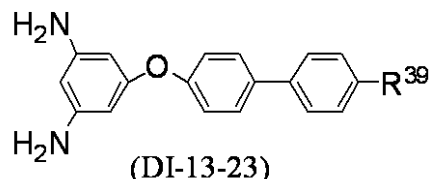
(DI-13-20)



(DI-13-21)



(DI-13-22)



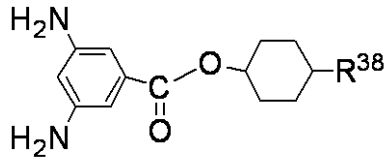
(DI-13-23)

10

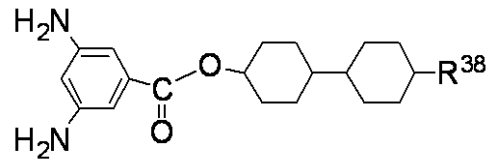
20

30

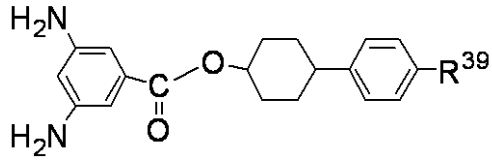
【化 9 1】



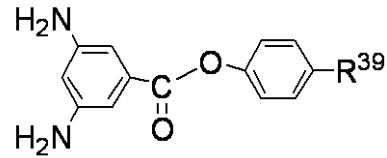
(DI-13-24)



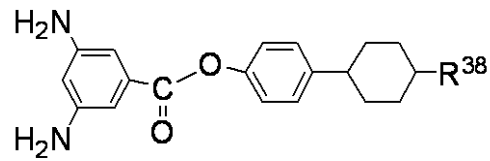
(DI-13-25)



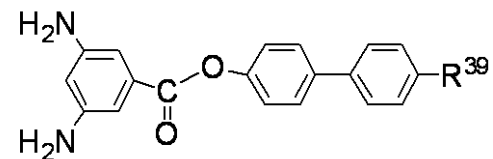
(DI-13-26)



(DI-13-27)



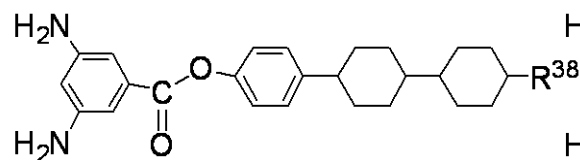
(DI-13-28)



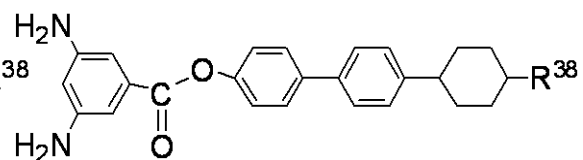
(DI-13-29)

10

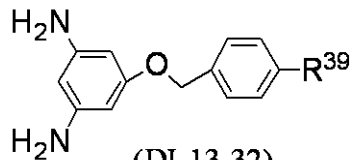
【化 9 2】



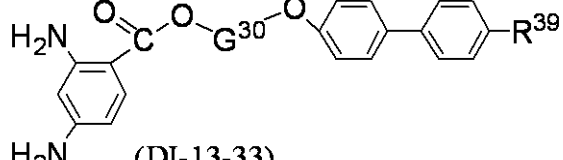
(DI-13-30)



(DI-13-31)



(DI-13-32)

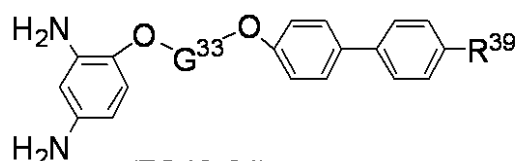


(DI-13-33)

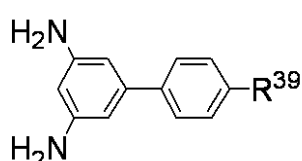
20

30

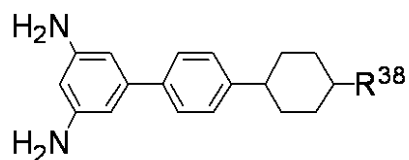
【化 9 3】



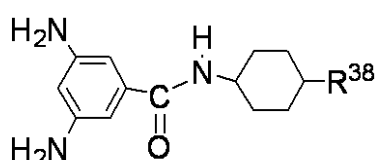
(DI-13-34)



(DI-13-35)



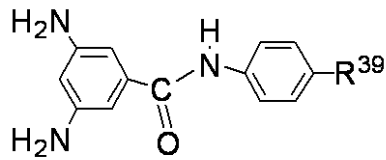
(DI-13-36)



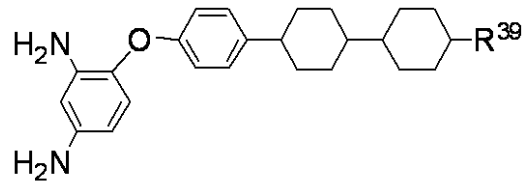
(DI-13-37)

40

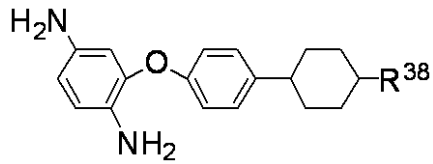
【化94】



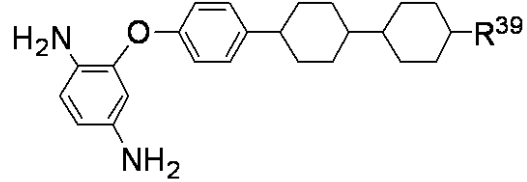
(DI-13-38)



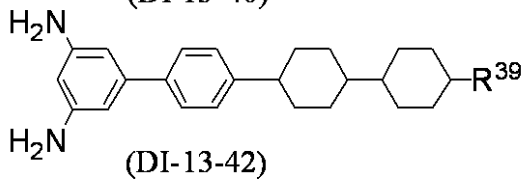
(DI-13-39)



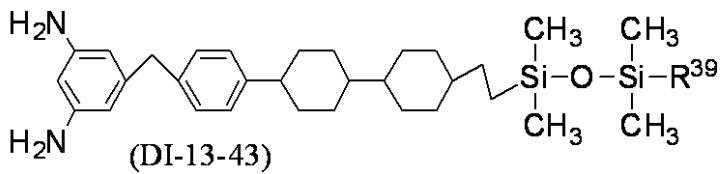
(DI-13-40)



(DI-13-41)



(DI-13-42)

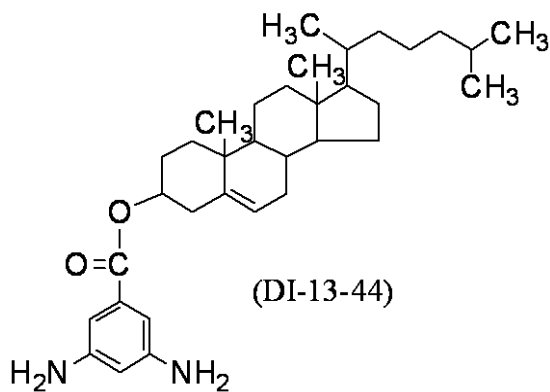


(DI-13-43)

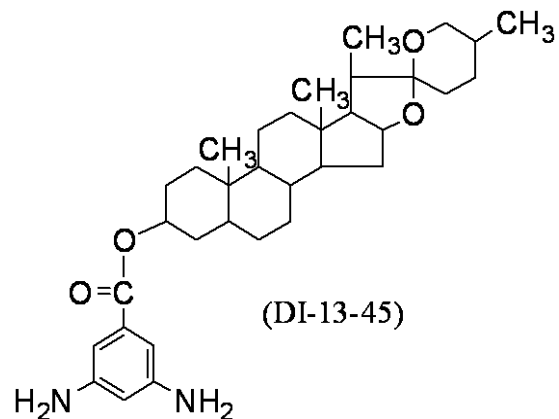
式(DI-13-18)~(DI-13-43)において、 R^{38} は炭素数1~20のアルキルまたは炭素数1~20のアルコキシであり、好ましくは炭素数3~20のアルキルまたは炭素数3~20のアルコキシである。 R^{39} は水素、-F、炭素数1~30のアルキル、炭素数1~30のアルコキシ、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂または-OCF₃であり、好ましくは炭素数3~25のアルキル、または炭素数3~25のアルコキシである。そして G^{33} は炭素数1~20のアルキレンである。

【0105】

【化95】



(DI-13-44)



(DI-13-45)

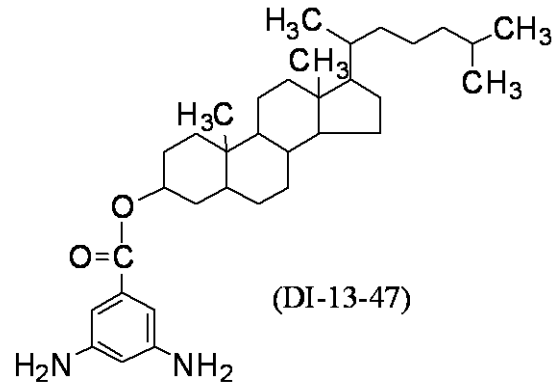
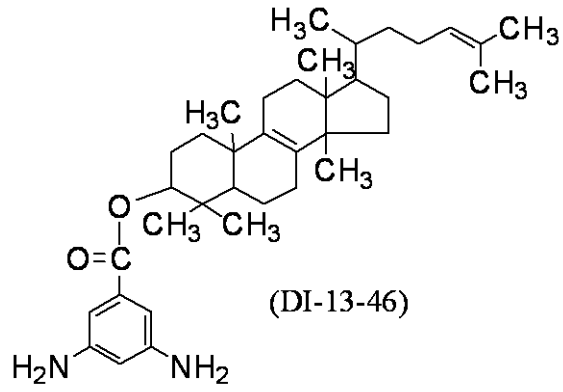
10

20

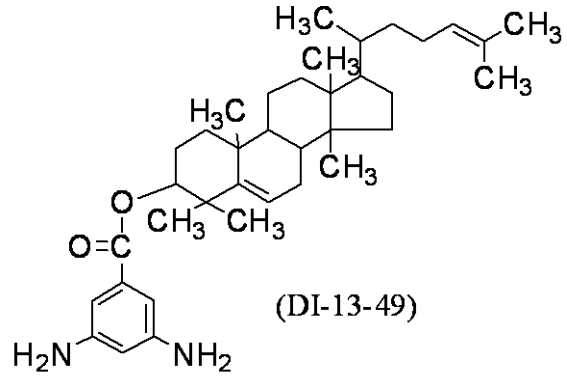
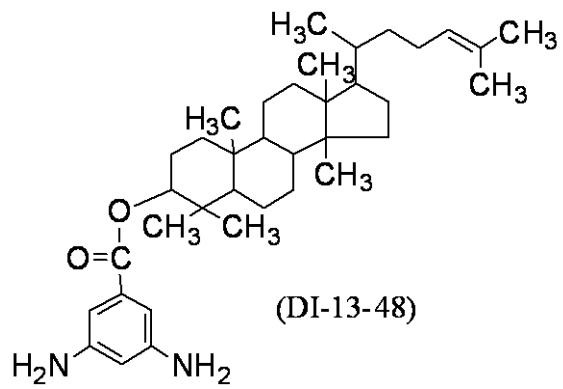
30

40

【化 9 6】

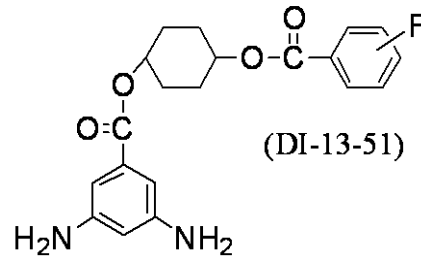
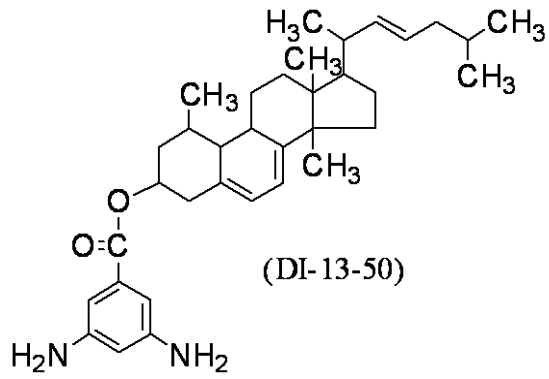


10



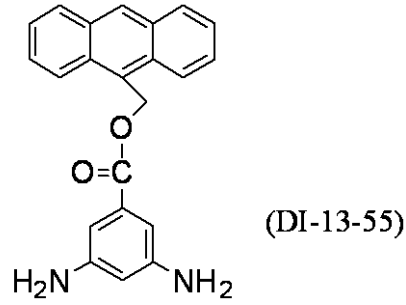
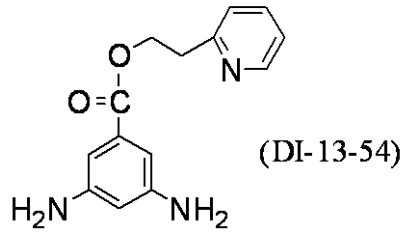
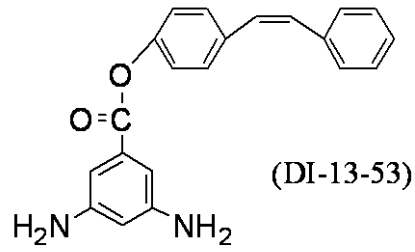
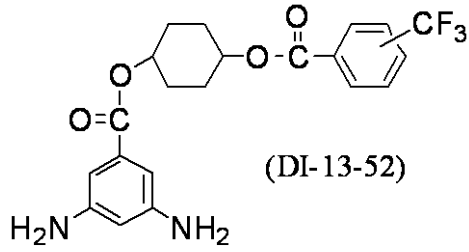
20

【化 9 7】



30

【化98】

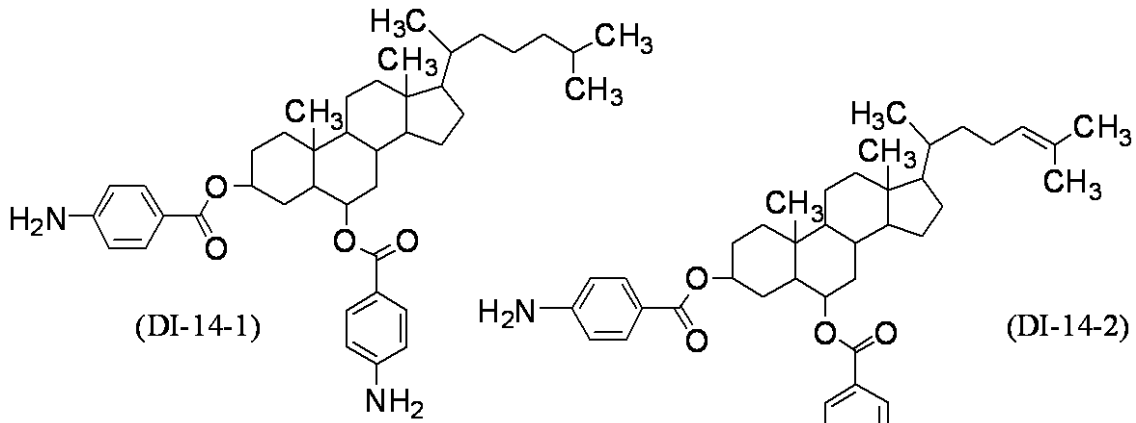


10

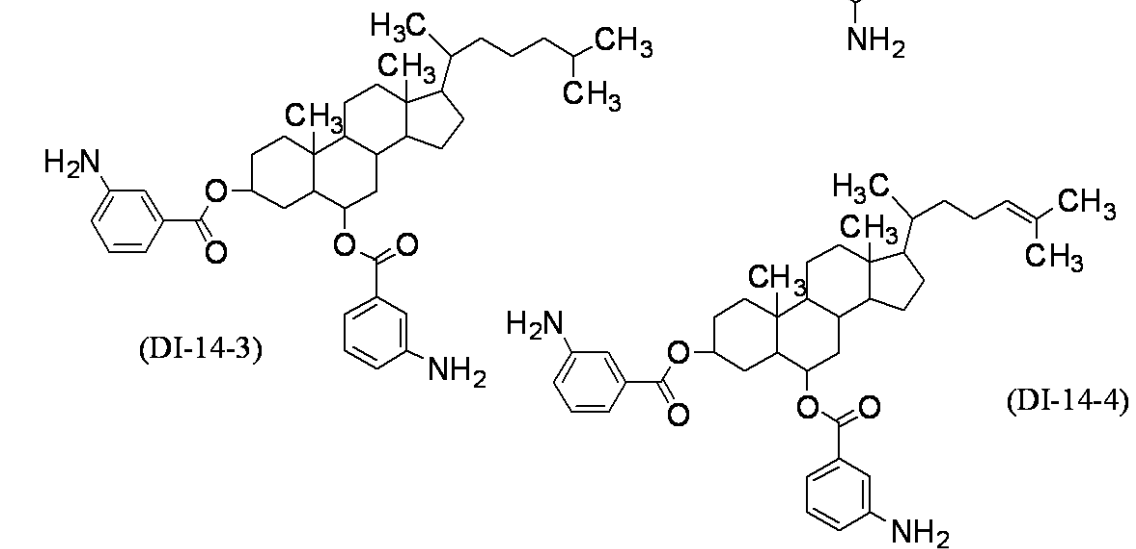
【0106】

式(DI-14)で表される化合物の例を以下に示す。

【化99】



20



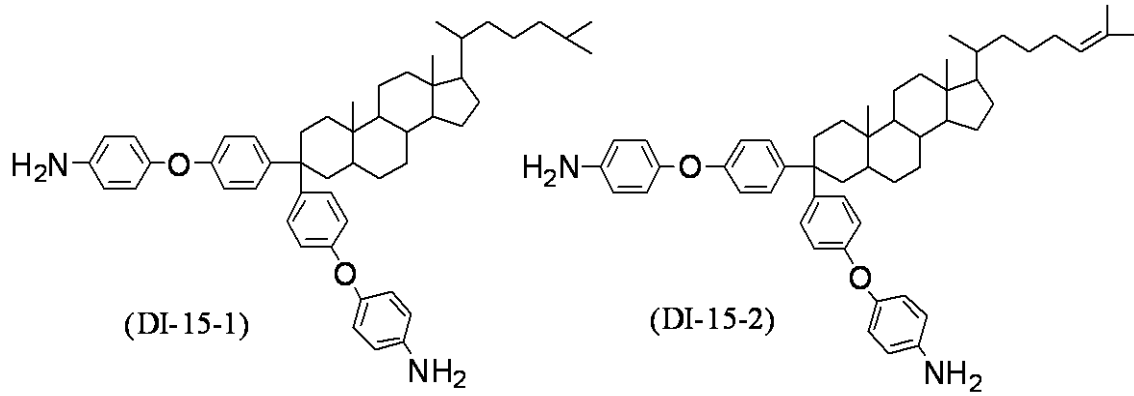
30

40

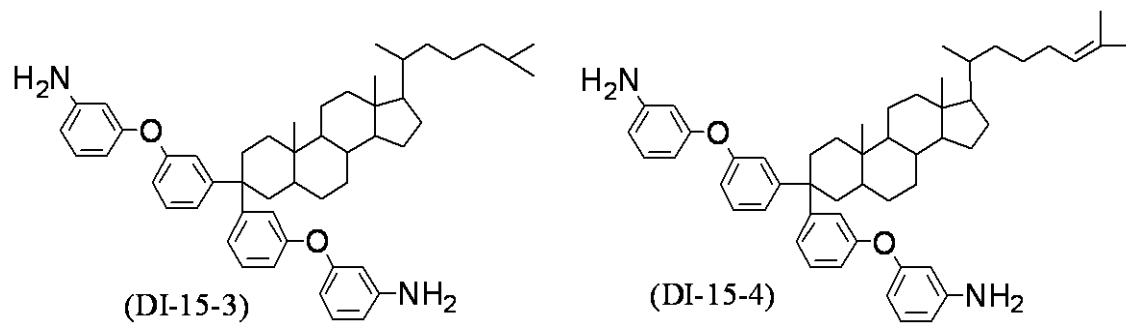
【0107】

式(DI-15)で表される化合物の例を以下に示す。

【化100】

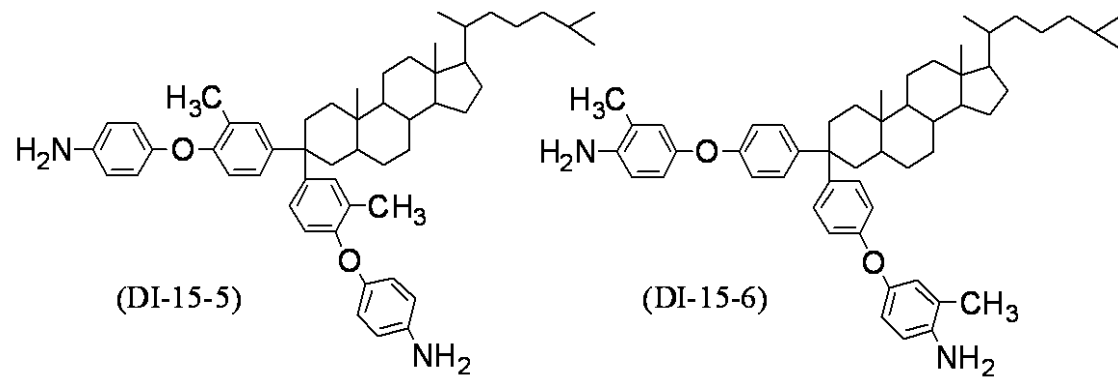


10

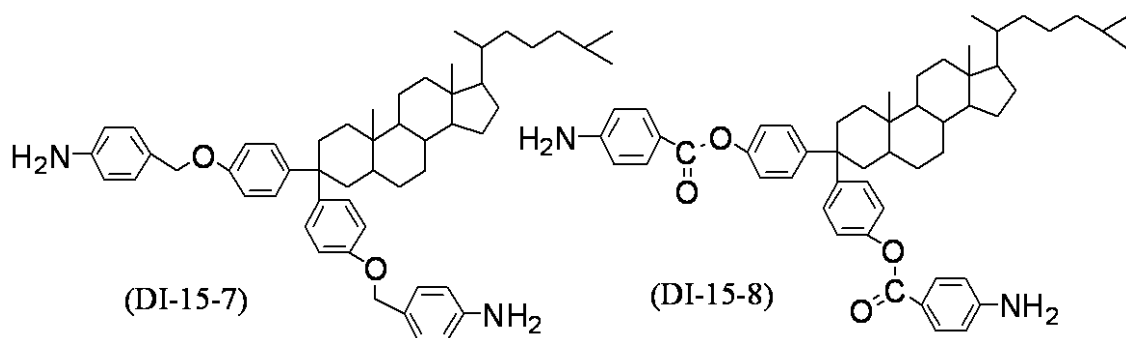


20

【化101】



30

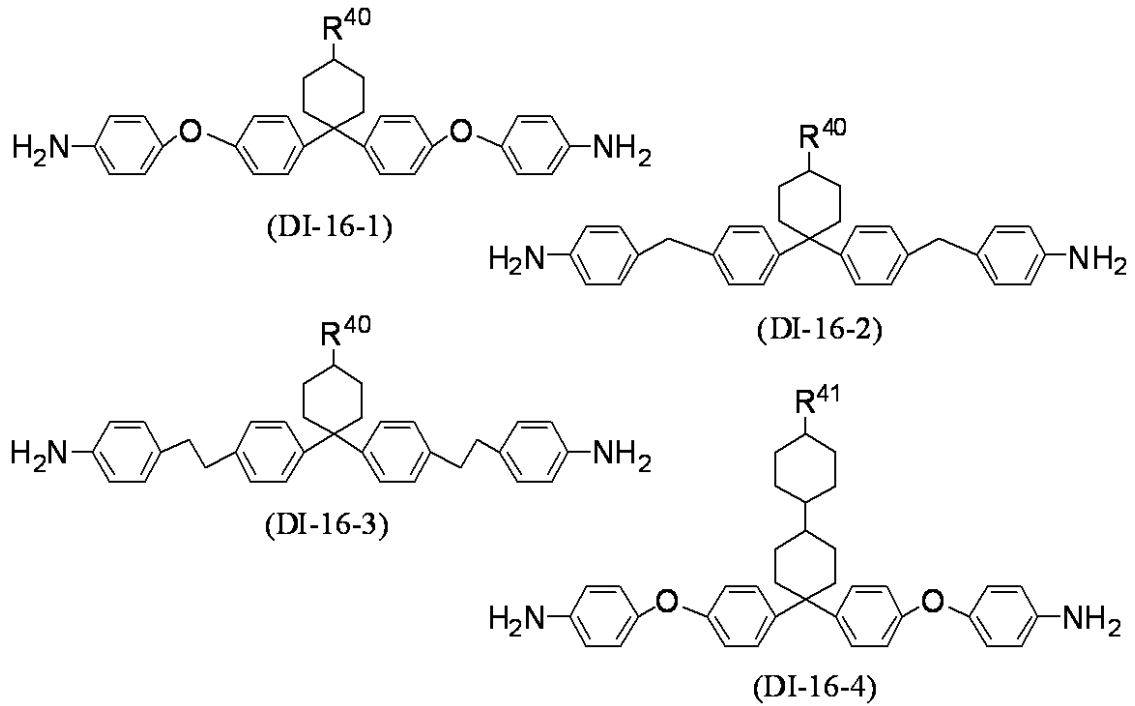


40

【0108】

式(DI-16)で表される化合物の例を以下に示す。

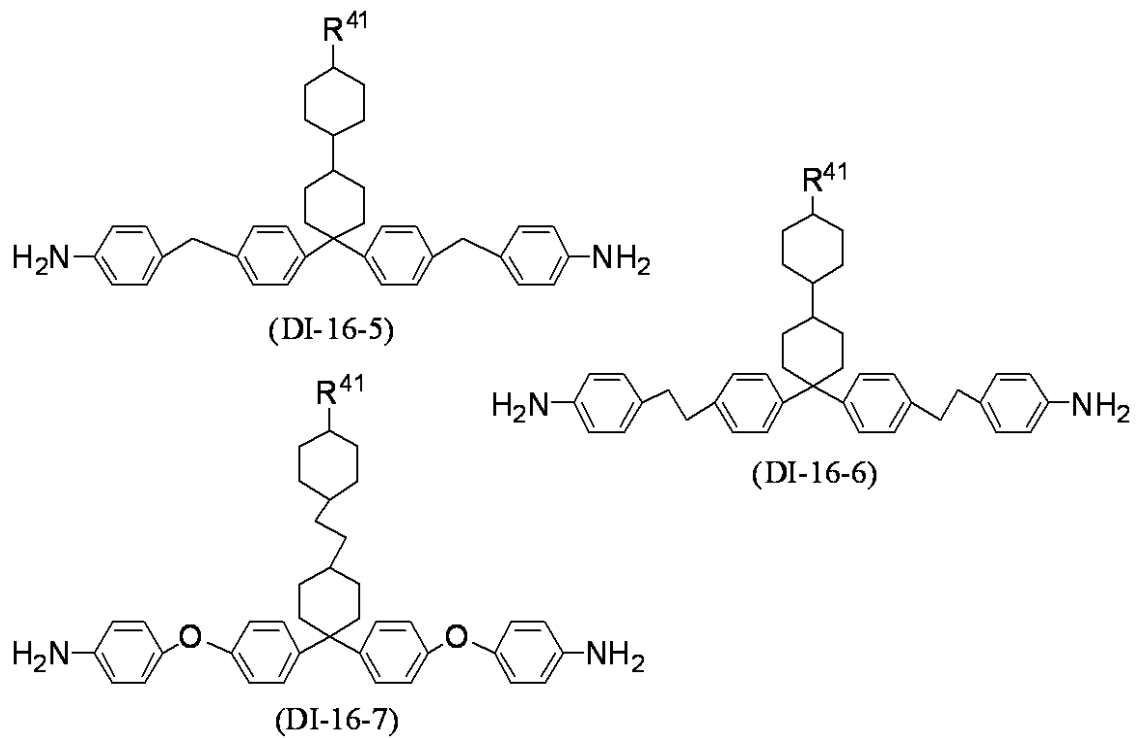
【化 1 0 2】



10

20

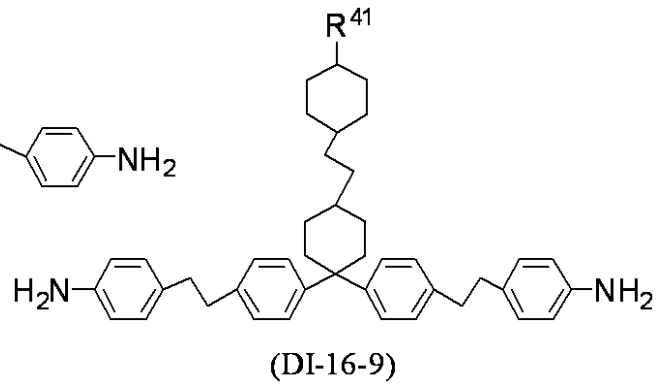
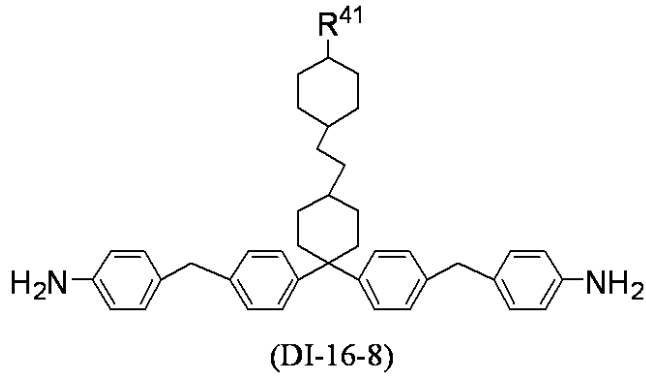
【化 1 0 3】



30

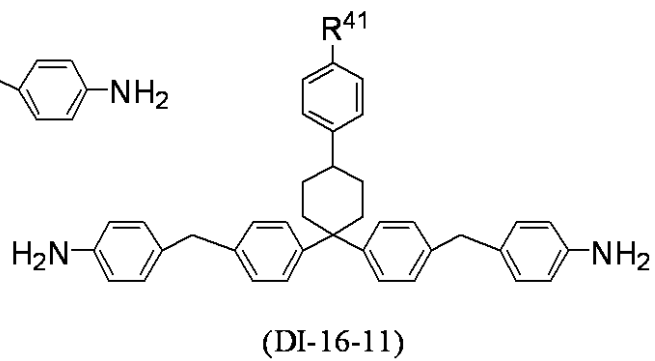
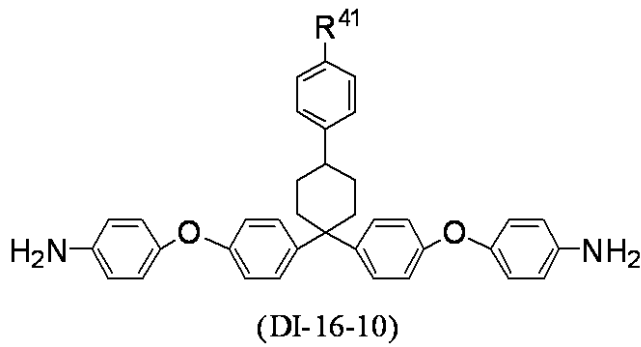
40

【化104】

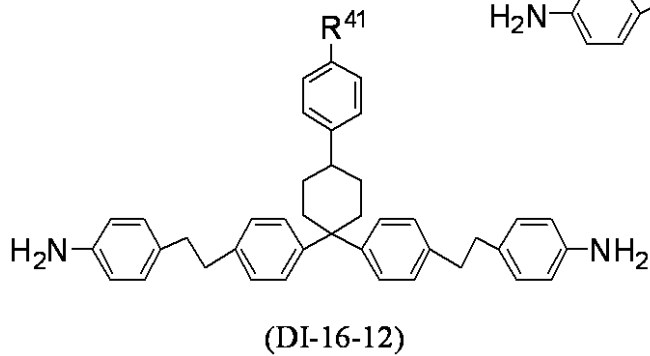


10

【化105】



20



30

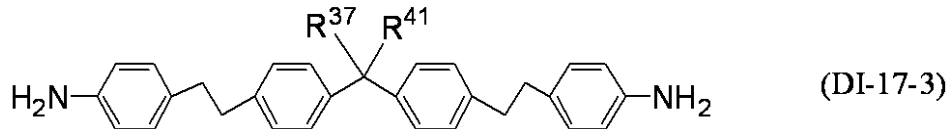
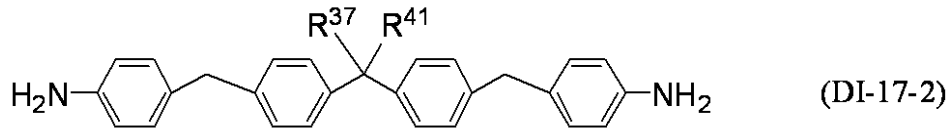
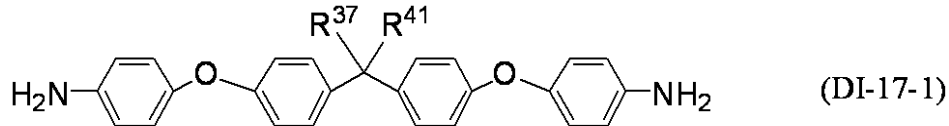
式(DI-16-1)~(DI-16-12)において、 R^{40} は水素または炭素数1~20のアルキル、好ましくは水素または炭素数1~10のアルキルであり、そして R^{41} は水素または炭素数1~12のアルキルである。

40

【0109】

式(DI-17)で表される化合物の例を以下に示す。

【化 1 0 6】

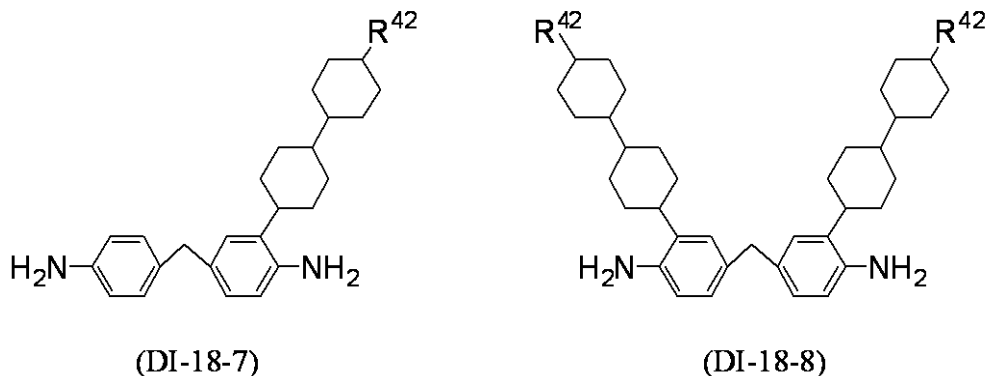
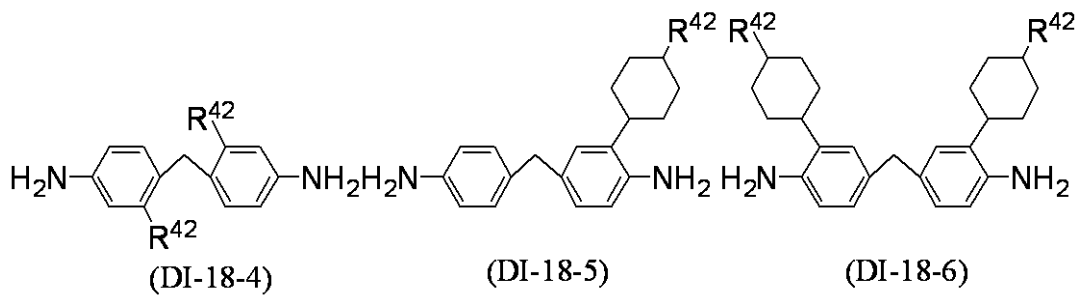
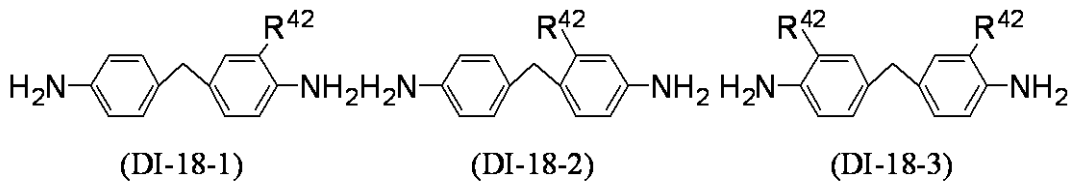


式 (DI-17-1) ~ (DI-17-3) において、 R^{37} は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり、 R^{41} は水素または炭素数 1 ~ 12 のアルキルである。

【 0 1 1 0】

本発明におけるその他のジアミンとしては、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が挙げられ、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 1 0 7】

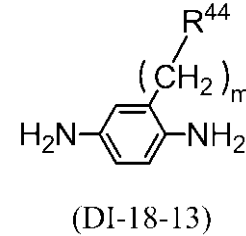
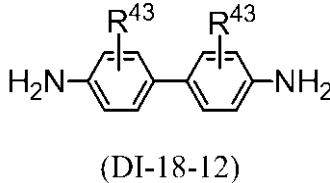
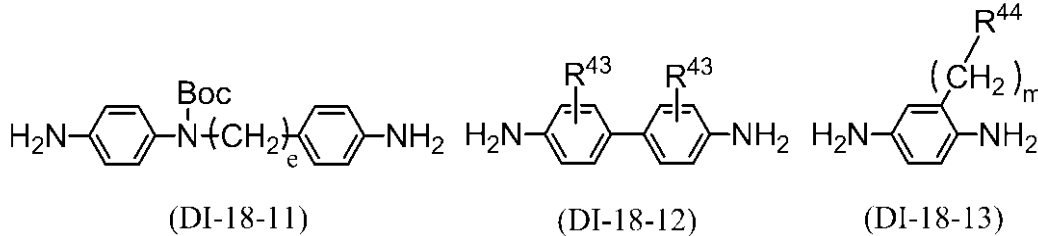
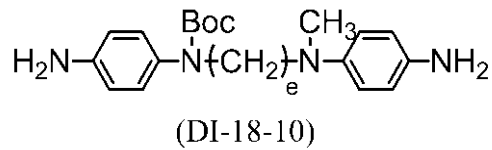
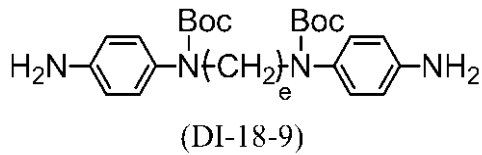


式 (DI-18-1) ~ (DI-18-8) 中、 R^{42} はそれぞれ独立して炭素数 3 ~ 30 のアルキル基を表す。

【0111】

また、式(DI-18-9)~(DI-18-13)で表されるジアミンを挙げることもできる。

【化108】



式(DI-18-9)~(DI-18-11)において、eは2~10の整数であり、式(DI-18-12)中、R⁴³はそれぞれ独立して水素、-NH₂Bocまたは-N(Boc)₂であり、R⁴³の少なくとも1つは-NH₂Bocまたは-N(Boc)₂であり、式(DI-18-13)において、R⁴⁴は-NH₂Bocまたは-N(Boc)₂であり、そして、mは1~12の整数である。ここでBocはt-ブトキシカルボニル基である。

【0112】

本発明の液晶配向剤を用いる液晶表示素子が大きなプレチルト角を必要とする場合、特に2度以上のプレチルト角を発現させるためには、本発明の液晶配向剤に用いるポリアミック酸およびその誘導体の製造に際して、側鎖型ジアミンのジアミン総量に占める割合を5~70モル%とすることが好ましく、10~50モル%とすることがより好ましい。

【0113】

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(ポリアミック酸およびその誘導体)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、本発明の効果が損われなければ、1つでも2つ以上でもよい。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。特にアニリンを好適に使用することができる。

【0114】

上記のジアミンの具体例のうち、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、式(DI-1-3)、(DI-4-1)、(DI-5-12)、(DI-5-28)、(DI-5-29)、(DI-5-30)、(DI-5-31)、(DI-6-1)~(DI-6-5)、(DI-6-7)、(DI-7-3)、(DI-7-5)、(DI-7-9)、(DI-11-1)、(DI-12-1)、(DI-13-2)、(DI-13-4)~(DI-13-6)、(DI-16-1)、(DI-16-2)、(DI-16-4)、(DI-16-5)、(DI-16-7)、および(DI-16-8)で表されるジアミンを用いるのが好ましく、式(DI-1-3)、(DI-4-1)、(DI-

10

20

30

40

50

5 - 28)、(DI - 5 - 29)、(DI - 5 - 31)、(DI - 7 - 3)、(DI - 13 - 2)、および(DI - 13 - 4) ~ (DI - 13 - 6)で表されるジアミンがより好ましい。また式(DI - 5 - 12)においては、 $m = 2 \sim 4$ である化合物が特に好ましい。式(DI - 5 - 30)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。

【0115】

上記のジアミンの具体例のうち、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、式(DI - 5 - 30)、(DI - 7 - 1)、(DI - 7 - 3)、(DI - 11 - 1)、(DI - 12 - 1)、(DI - 13 - 1)、(DI - 13 - 2)、(DI - 13 - 4) ~ (DI - 13 - 6)、(DI - 16 - 1)、(DI - 16 - 2)、(DI - 16 - 4)、(DI - 16 - 5)、(DI - 16 - 7)、および式(DI - 16 - 8)で表されるジアミンを用いるのが好ましく、式(DI - 5 - 1)、(DI - 5 - 2)、(DI - 5 - 21)、(DI - 5 - 30)、(DI - 13 - 4)、(DI - 13 - 5)、(DI - 16 - 1)、(DI - 16 - 2)、(DI - 16 - 4)、および(DI - 16 - 7)で表されるジアミンがより好ましい。式(DI - 5 - 30)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。式(DI - 13 - 4)および(DI - 13 - 5)においては、 R^{35} が炭素数3 ~ 25のアルキルである化合物が特に好ましい。式(DI - 16 - 1)および(DI - 16 - 2)においては、 R^{40} が炭素数1 ~ 10である化合物が特に好ましい。式(DI - 16 - 4)および(DI - 16 - 7)においては、 R^{41} が炭素数1 ~ 10である化合物が特に好ましい。

10

20

【0116】

上記のジアミンの具体例のうち、液晶配向膜の体積抵抗値をさらに低下させることを重視する場合には、式(DI - 4 - 12) ~ (DI - 4 - 14)、(DI - 5 - 9) ~ (DI - 5 - 15)、(DI - 5 - 27) ~ (DI - 5 - 31)、(DI - 6 - 3) ~ (DI - 6 - 5)、(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 - 5 - 1)、(DI - 5 - 2)、(DI - 5 - 9) ~ (DI - 5 - 11)、(DI - 5 - 21)、(DI - 5 - 27)、(DI - 5 - 30)で表されるジアミンがより好ましい。式(DI - 5 - 30)においては、 $k = 2$ である化合物が特に好ましい。

30

【0117】

<ポリアミック酸またはその誘導体>

本発明の液晶配向剤に用いるポリアミック酸は、上記の酸無水物の混合物とジアミンを溶剤中で反応させることによって得られる。この合成反応においては、原料の選択以外に特別な条件は必要でなく、通常のポリアミック酸合成における条件をそのまま適用することができる。使用する溶剤については後述する。

【0118】

<その他の成分>

本発明の液晶配向剤は、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。

40

【0119】

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単独で用いてもよいし、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。

【0120】

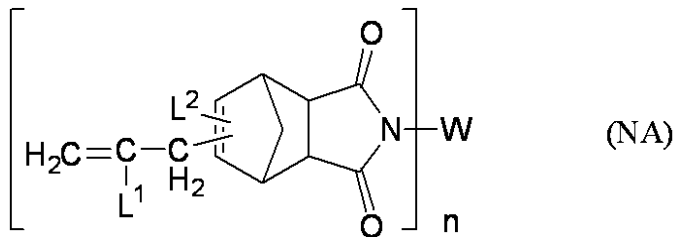
<アルケニル置換ナジイミド化合物>

以下にアルケニル置換ナジイミド化合物について具体的に説明する。

50

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 109】



10

式 (NA) において、 L^1 および L^2 は独立して水素、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、炭素数 6 ~ 12 のアリールまたはベンジルであり、 n は 1 または 2 である。

【0121】

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、 $-Z^1-(O)_r-(Z^2O)_k-Z^3-H$ (ここで、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 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 個の水素が $-OH$ で置換された基である。

20

【0122】

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 個の水素が $-OH$ で置き換えられた基である。

30

【0123】

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 個の水素が $-OH$ で置き換えられた基である。

40

【0124】

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 個の水素が $-OH$ で置き換えられた基である。

【0125】

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

50

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。

【0126】

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

10

【0127】

N-(2-エチルヘキシル)-アリル(メチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-アリル-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、N-アリル-アリルメチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-アリル-メタリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-イソプロペニル-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、N-イソプロペニル-アリル(メチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-イソプロペニル-メタリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-シクロヘキシル-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、N-シクロヘキシル-アリル(メチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-シクロヘキシル-メタリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-フェニル-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、

20

【0128】

N-フェニル-アリル(メチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-ベンジル-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、N-ベンジル-アリルメチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-ベンジル-メタリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-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、N-(2-ヒドロキシエチル)-アリル(メチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-メタリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、

30

【0129】

N-(2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル)-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、N-(2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル)-アリル(メチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-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、N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-アリル(メチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-ヒドロキシ-1-プロペニル)-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、N-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-アリル(メチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、

40

【0130】

N-(4-ヒドロキシフェニル)-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、N-(4-ヒドロキシフェニル)-アリル(メチル)ピシク

50

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、

10

【 0 1 3 1 】

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 } - 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、

20

【 0 1 3 2 】

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)、

30

40

【 0 1 3 3 】

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 ,

50

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、

【0134】

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)、

【0135】

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、

【0136】

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、

【0137】

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) プロポキシ} - 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、

【0138】

10

20

30

40

50

1,4-ビス(アリルメチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)-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(アリルピシクロ[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(アリルメチルピシクロ[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(アリルピシクロ[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(メタリルピシクロ[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(アリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、

10

【0139】

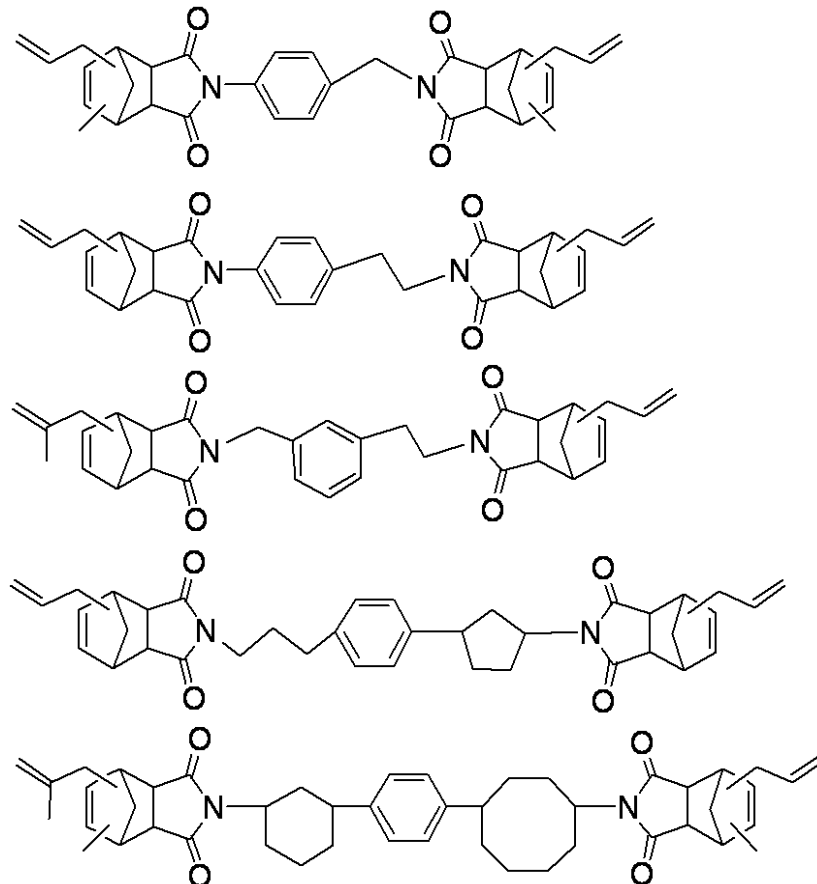
2,2-ビス{4-{4-(アリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)-2-ヒドロキシ-フェノキシ}フェニル}プロパン、ビス{4-(アリルメチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)-2-ヒドロキシ-フェニル}メタン、ビス{3-(アリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)-4-ヒドロキシ-フェニル}エーテル、ビス{3-(メタリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)-5-ヒドロキシ-フェニル}スルホン、1,1,1-トリ{4-(アリルメチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)}フェノキシメチルプロパン、N,N',N"-トリ(エチレンメタリルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)イソシアヌレート、およびこれらのオリゴマー等。

20

【0140】

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110】



30

40

【0141】

50

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)、

10

【 0 1 4 2 】

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)、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。

20

30

【 0 1 4 3 】

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。

40

【 0 1 4 4 】

50

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)。

10

【 0 1 4 5 】

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)。

20

【 0 1 4 6 】

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。

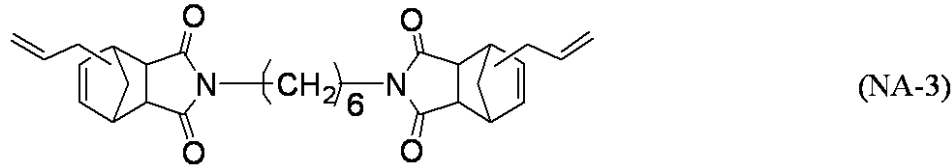
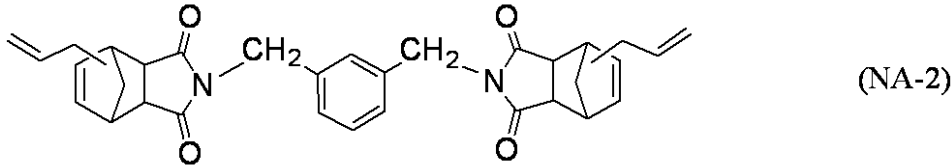
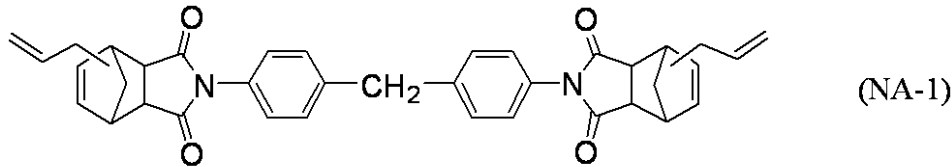
30

40

【 0 1 4 7 】

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 1 1】



10

【 0 1 4 8 】

<ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物>

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。

20

【 0 1 4 9 】

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密度を低減し、イオン密度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。

30

【 0 1 5 0 】

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。

【 0 1 5 1 】

(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)アクリル酸イソポロニル、(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。

40

【 0 1 5 2 】

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 HD DA、KAYARAD HX-220、KAYARAD R-604およびKAYARA

50

D R - 6 8 4、大阪有機化学工業（株）の製品であるV 2 6 0、V 3 1 2およびV 3 3 5 H P、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B A - 4 E A、ライトアクリレートB P - 4 P AおよびライトアクリレートB P - 2 P Aが挙げられる。

【 0 1 5 3 】

3官能以上の多官能（メタ）アクリル酸エステル具体例としては、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。

10

【 0 1 5 4 】

（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-(iso-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。

20

30

【 0 1 5 5 】

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。

【 0 1 5 6 】

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。

【 0 1 5 7 】

< オキサジン化合物 >

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

【 0 1 5 8 】

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、

50

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。

【0159】

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。

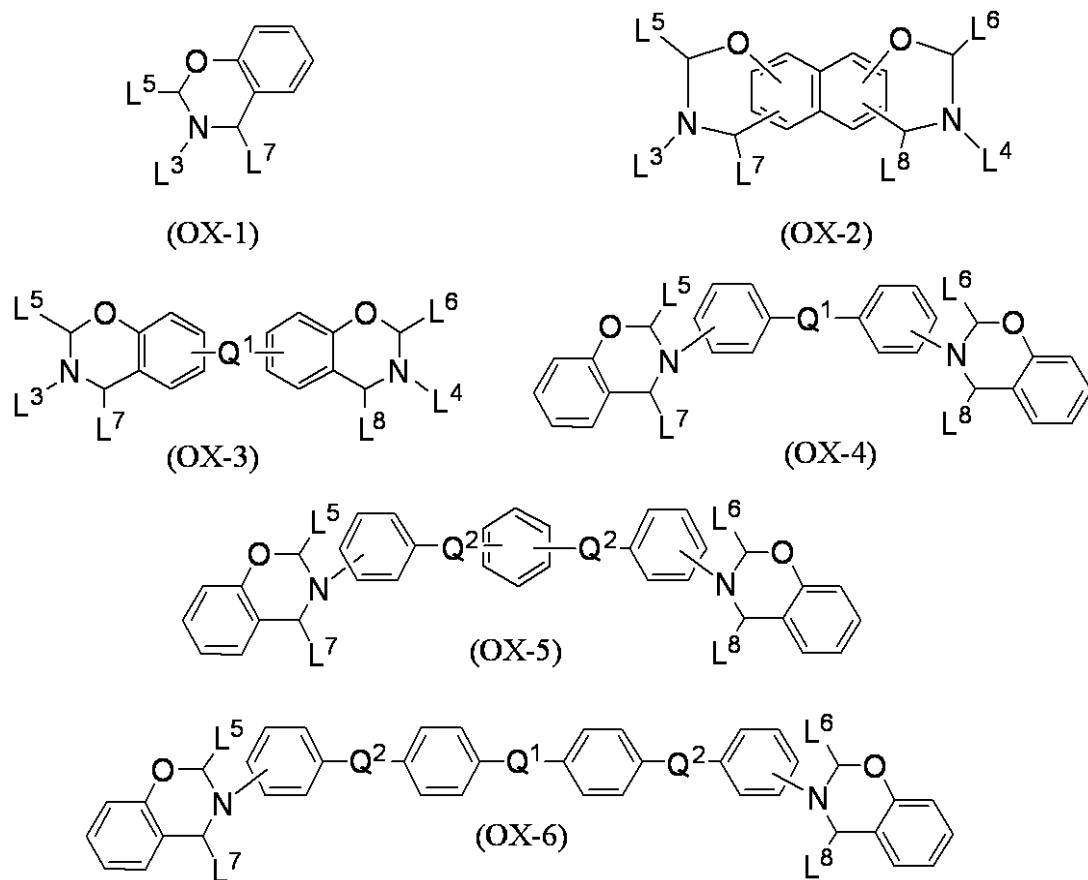
【0160】

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。

【0161】

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112】



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 ~ L^8 は水素または炭素数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、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH$ 、 $CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CH_2)_v-$ 、 $-O-(CH_2)_v-O-$ 、 $-S-(CH_2)_v-S-$ 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、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 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 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ と置き換えられていてもよい。

【0162】

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。

【0163】

10

20

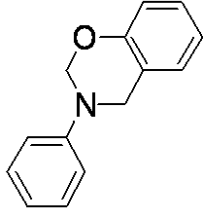
30

40

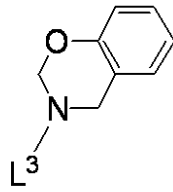
50

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113】



(OX-1-1)



(OX-1-2)

10

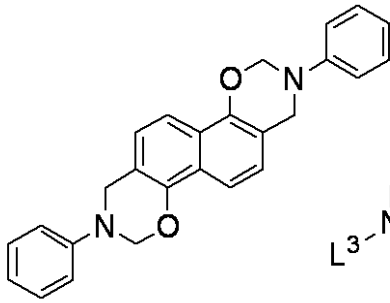
【0164】

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。

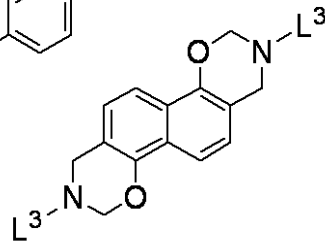
【0165】

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114】

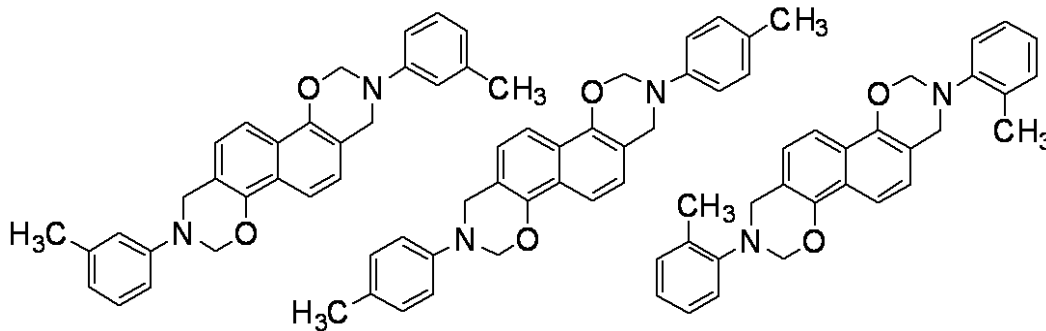


(OX-2-1)



(OX-2-2)

20



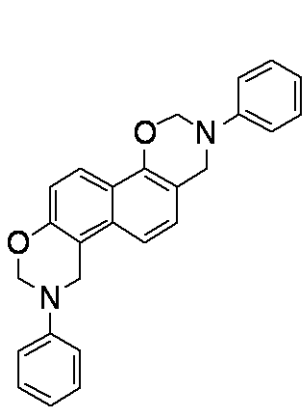
(OX-2-3)

(OX-2-4)

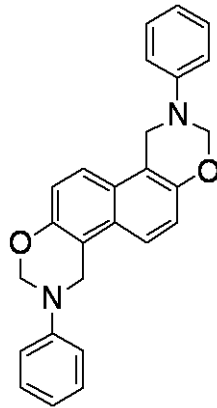
(OX-2-5)

30

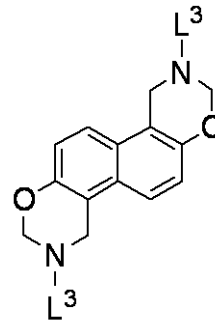
【化 1 1 5】



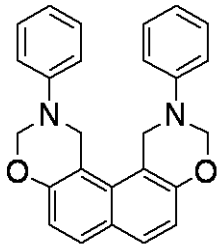
(OX-2-6)



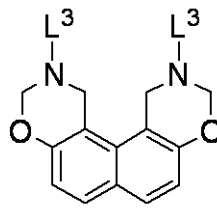
(OX-2-7)



(OX-2-8)



(OX-2-9)



(OX-2-10)

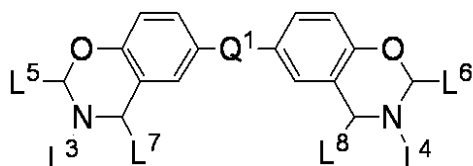
【 0 1 6 6】

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。

【 0 1 6 7】

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 1 1 6】



(OX-3-I)

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 は水素または炭素数 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。

【 0 1 6 8】

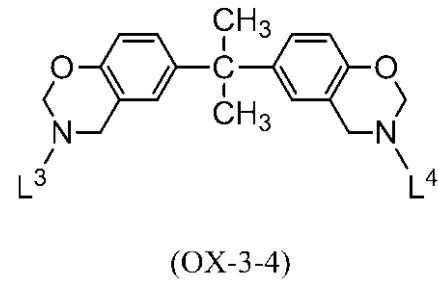
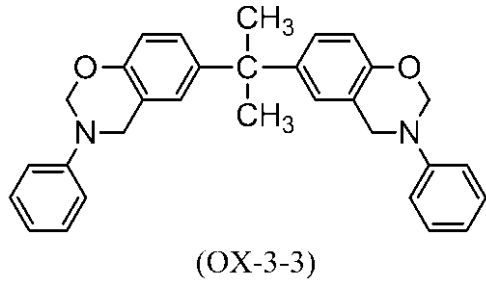
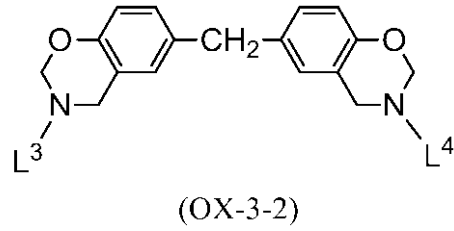
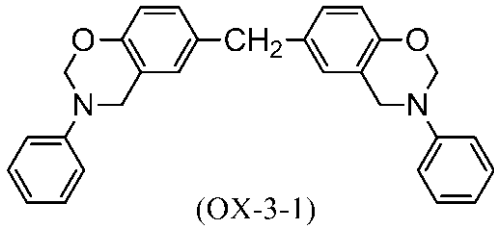
10

20

30

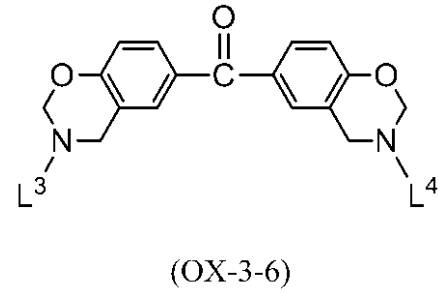
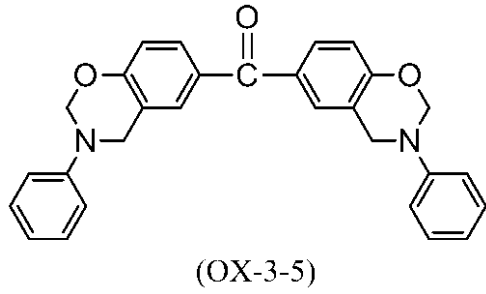
40

【化 1 1 7】

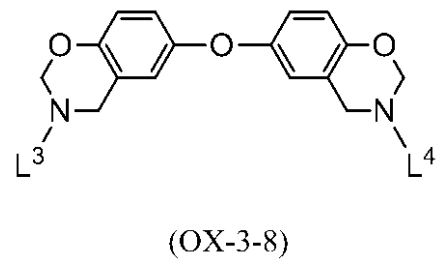
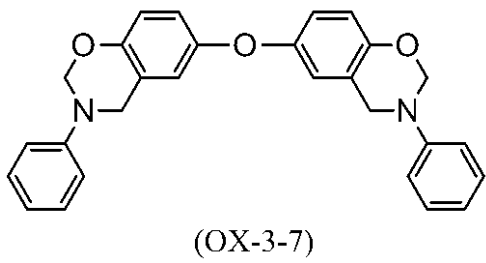


10

【化 1 1 8】

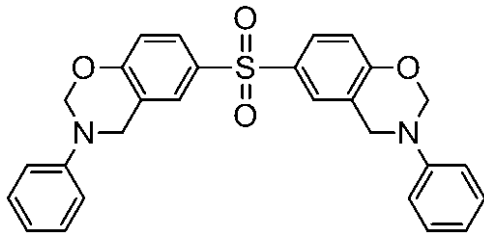


20

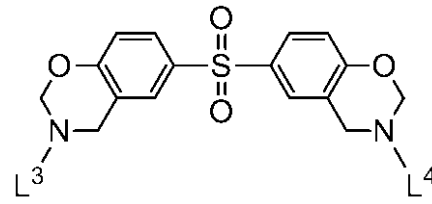


30

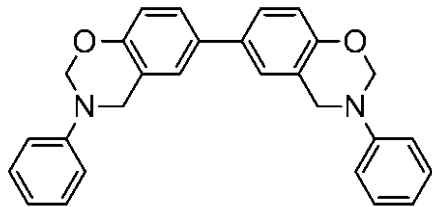
【化 1 1 9】



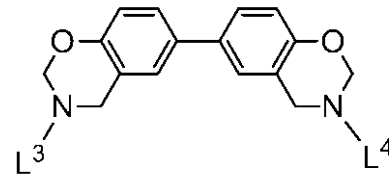
(OX-3-9)



(OX-3-10)

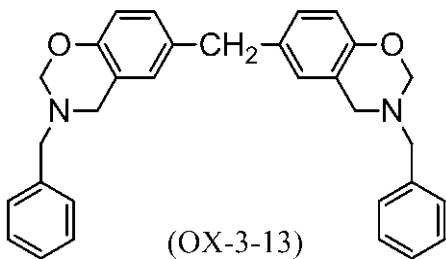


(OX-3-11)

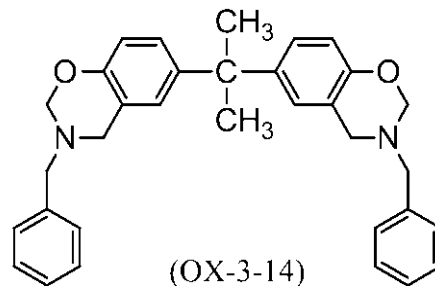


(OX-3-12)

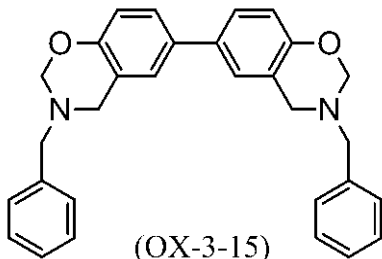
【化 1 2 0】



(OX-3-13)



(OX-3-14)



(OX-3-15)

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 9】

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。

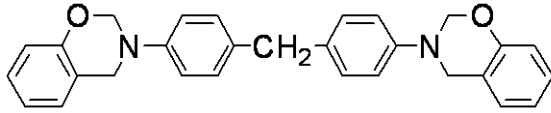
10

20

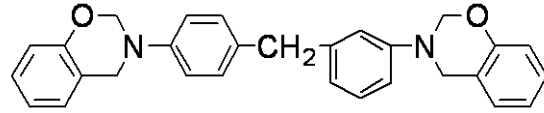
30

40

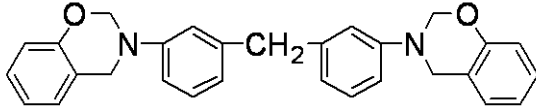
【化 1 2 1】



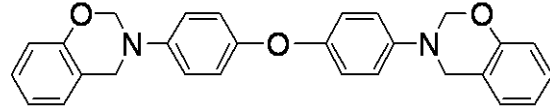
(OX-4-1)



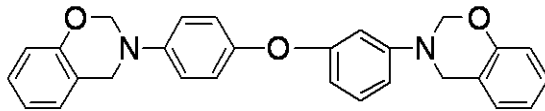
(OX-4-2)



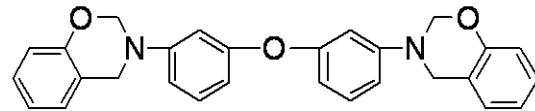
(OX-4-3)



(OX-4-4)

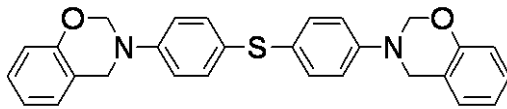


(OX-4-5)

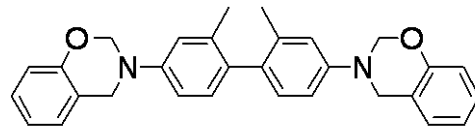


(OX-4-6)

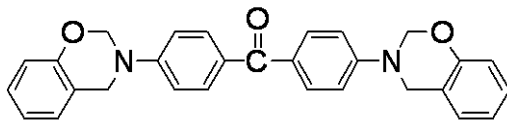
【化 1 2 2】



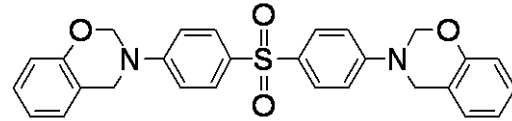
(OX-4-7)



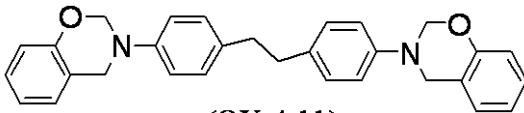
(OX-4-8)



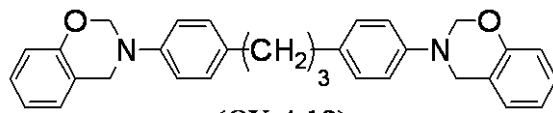
(OX-4-9)



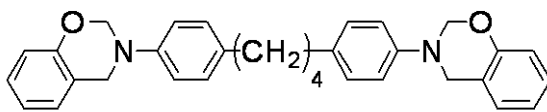
(OX-4-10)



(OX-4-11)



(OX-4-12)



(OX-4-13)

【0170】

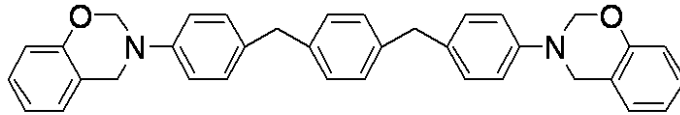
式(OX-5)で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

10

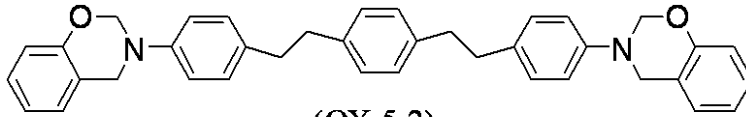
20

30

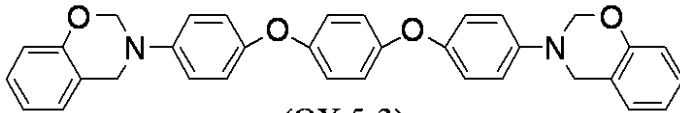
【化123】



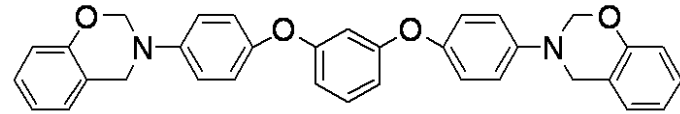
(OX-5-1)



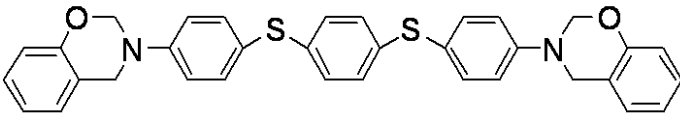
(OX-5-2)



(OX-5-3)



(OX-5-4)



(OX-5-5)

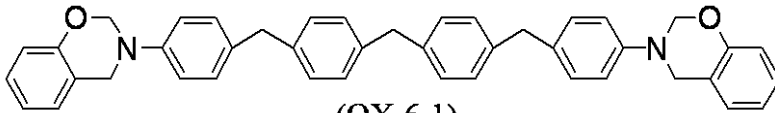
10

20

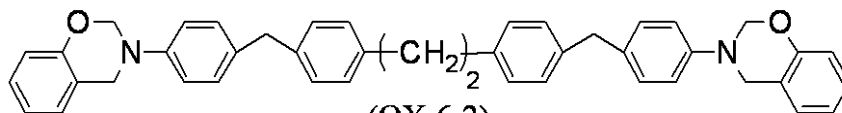
【0171】

式(OX-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。

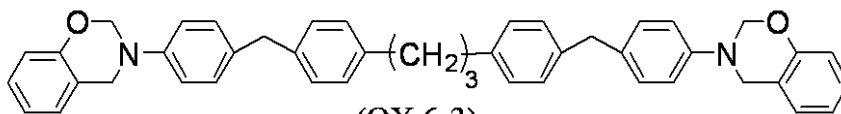
【化124】



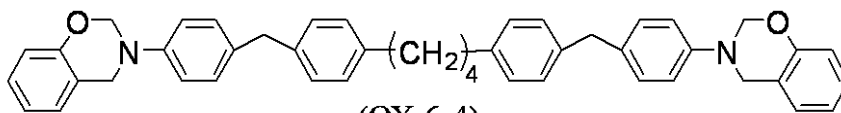
(OX-6-1)



(OX-6-2)



(OX-6-3)

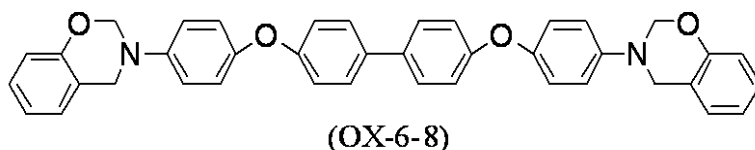
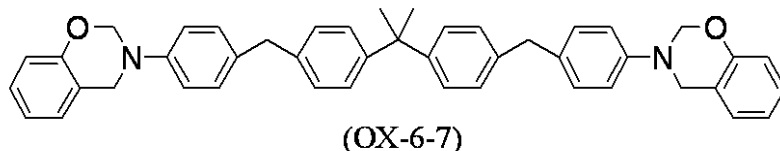
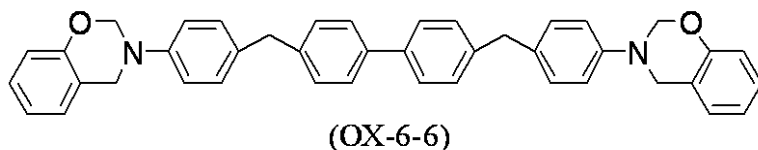
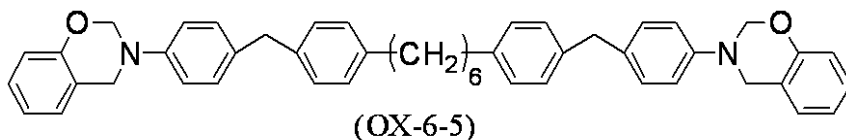


(OX-6-4)

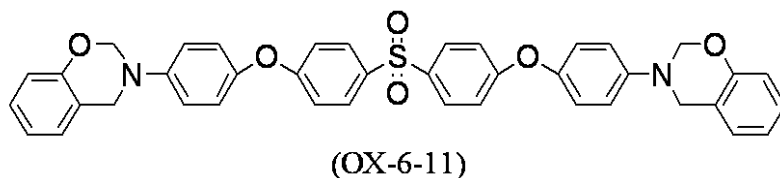
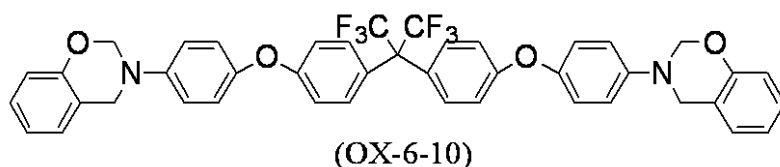
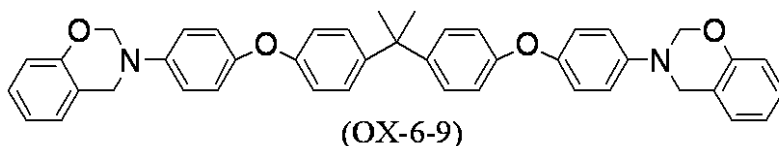
30

40

【化 1 2 5】



【化 1 2 6】



【0 1 7 2】

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

【0 1 7 3】

オキサジン化合物は、国際公開2004/009708、特開平11-12258公報、特開2004-352670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 7 4】

式(OX-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2004/009708参照。)

【0 1 7 5】

式(OX-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2004/009708参照。)

【0 1 7 6】

10

20

30

40

50

式(OX-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モルの一級アミンを、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2004/009708および特開平11-12258公報参照。)

【0177】

式(OX-4)~(OX-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、90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2004-352670公報参照。)

10

【0178】

<オキサゾリン化合物>

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いてもよい。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0.1~50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%であることが好ましい。または、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。

20

【0179】

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2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。

30

【0180】

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。

【0181】

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

40

50

- 2 - オキサゾリル) ベンゼンが挙げられる。

【0182】

<エポキシ化合物>

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。

【0183】

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-(パーフルオロヘキシル)エトキシ]-1,2-エポキシプロパンが挙げられる。

【0184】

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。

【0185】

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。

【0186】

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。

【0187】

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。

【0188】

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(

10

20

30

40

50

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。

【0189】

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。

10

【0190】

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。

20

【0191】

より体系的には、エポキシ化合物としては、例えばグリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルアミン、エポキシ基含有アクリル系樹脂、グリシジルアミド、グリシジルイソシアヌレート、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。

【0192】

エポキシ化合物としては、例えばグリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルアミン、エポキシ基含有アクリル系樹脂、グリシジルアミド、グリシジルイソシアヌレート、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。

30

【0193】

グリシジルエーテルとしては、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ルエーテル化合物、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、およびビフェノール型エポキシ化合物が挙げられる。

40

【0194】

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

【0195】

グリシジルアミンとしては、例えばポリグリシジルアミン化合物およびグリシジルアミン

50

型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0196】

エポキシ基含有アクリル系化合物としては、例えばオキシラニルを有するモノマーの単体重合体および共重合体が挙げられる。

【0197】

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

【0198】

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。

【0199】

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。

【0200】

ビスフェノールA型エポキシ化合物としては、例えばjER828、jER1001、jER1002、jER1003、jER1004、jER1007、jER1010（いずれも三菱化学（株）製）、エポトートYD-128（東都化成（株）製）、DER-331、DER-332、DER-324（いずれもThe Dow Chemical Company製）、エピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050（いずれもDIC（株）製）、エポミックR-140、エポミックR-301、およびエポミックR-304（いずれも三井化学（社）製）が挙げられる。

【0201】

ビスフェノールF型エポキシ化合物としては、例えばjER806、jER807、jER4004P（いずれも三菱化学（株）製）、エポトートYDF-170、エポトートYDF-175S、エポトートYDF-2001（いずれも東都化成（株）製）、DER-354（ダウ・ケミカル社製）、エピクロン830、およびエピクロン835（いずれもDIC（株）製）が挙げられる。

【0202】

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。

【0203】

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ST-3000（東都化成（株）製）、リカレジンHBE-100（新日本理化（株）製）、およびデナコールEX-252（ナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。

【0204】

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。

【0205】

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jER5050、jER5051（いずれも三菱化学（株）製）、エポトートYDB-360、エポトートYDB-400（いずれも東都化成（株）製）、DER-530、DER-538（いずれもThe Dow Chemical Company製）、エピクロン152、およびエピクロン153（いずれもDIC（株）製）が挙げられる。

【0206】

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jER152、jER154（いずれも三菱化学（株）製）、YDPN-638（東都化成社製）、DEN431、DEN438（いずれもThe Dow Chemical Company製）、エピクロンN-770（DIC（株）製）、EPPN-201、およびEPPN-202（いずれも日本化薬（株）製）が挙げられる。

【0207】

10

20

30

40

50

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。

【0208】

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)(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。

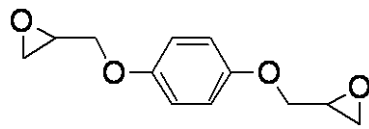
【0209】

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。

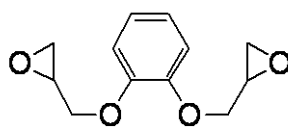
【0210】

芳香族ポリグリシジルエーテル化合物としては、例えばヒ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)、1 0 3 1 S、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、および下記式 E P - 7 で表される化合物が挙げられる。

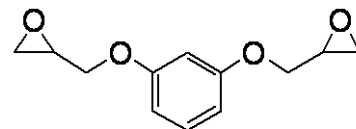
【化127】



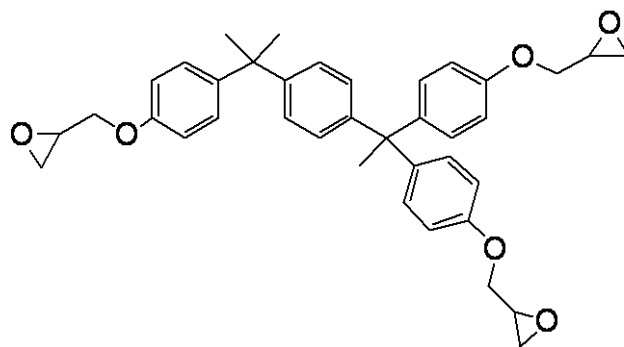
(EP-1)



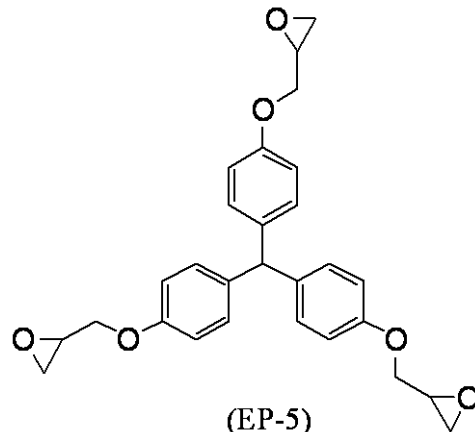
(EP-2)



(EP-3)



(EP-4)



(EP-5)

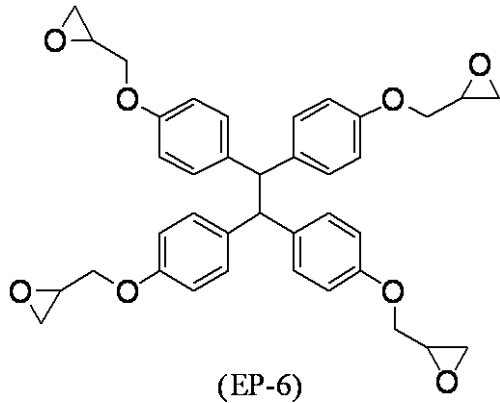
10

20

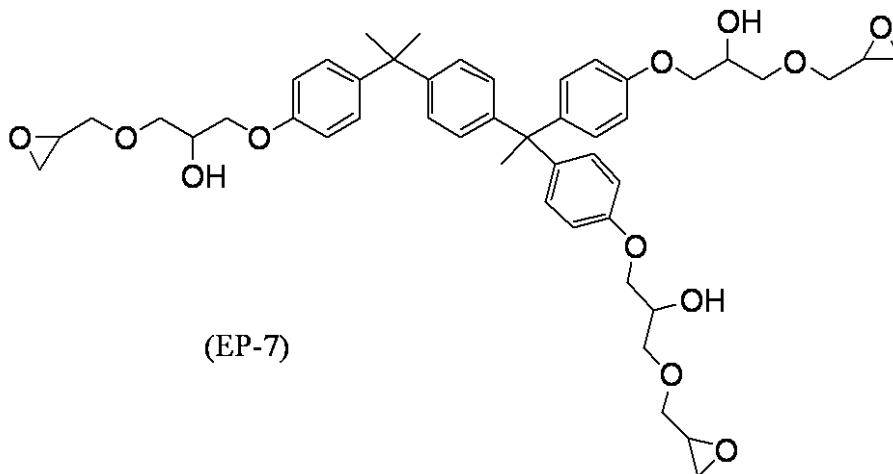
30

40

【化 1 2 8】



10



20

【 0 2 1 1】

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TACTIX - 556 (The Dow Chemical Company製)、およびエピクロンHP - 7200 (DIC (株)製)が挙げられる。

【 0 2 1 2】

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。

30

【 0 2 1 3】

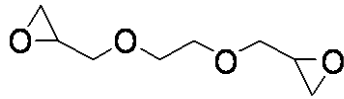
脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル(下記式EP - 8)、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル(下記式EP - 9)、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル(下記式EP - 10)、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(下記式EP - 11)、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル(下記式EP - 12)、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(下記式EP - 13)、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル(下記式EP - 14)、ジブrom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

40

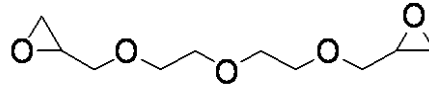
50

コール EX - 3 2 1、およびデナコール EX - 4 1 1 (いずれもナガセケムテックス (株) 製) が挙げられる。

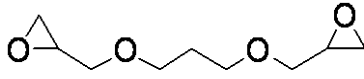
【化 1 2 9】



(EP-8)

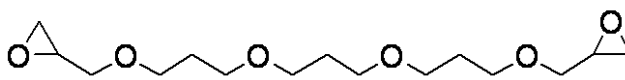


(EP-9)

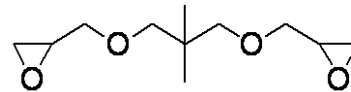


(EP-10)

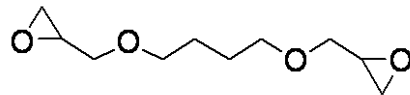
【化 1 3 0】



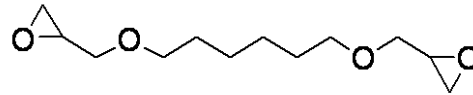
(EP-11)



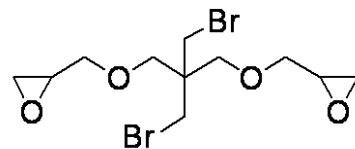
(EP-12)



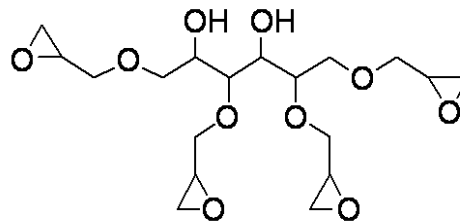
(EP-13)



(EP-14)



(EP-15)



(EP-16)

【0 2 1 4】

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 1 5】

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 6】

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。

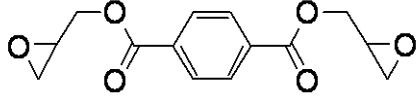
10

20

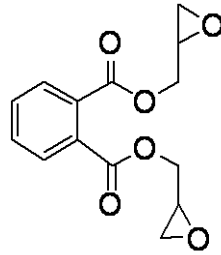
30

40

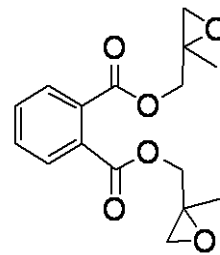
【化 1 3 1】



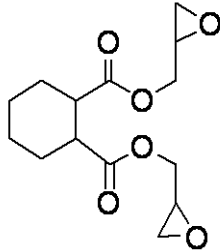
(EP-17)



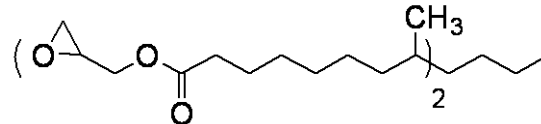
(EP-18)



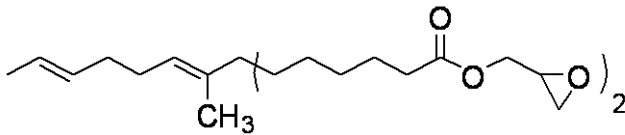
(EP-19)



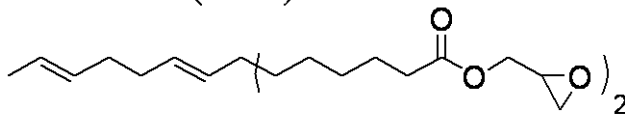
(EP-20)



(EP-21)



(EP-22)



(EP-23)

【 0 2 1 7】

グリシジルエステルエポキシ化合物としては、例えば 871、872（いずれも三菱化学（株）製）、エピクロン 200、エピクロン 400（いずれも D I C（株）製）、デナコール E X - 711、およびデナコール E X - 721（いずれもナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。

【 0 2 1 8】

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 - 24）、N, N - ジグリシジル - o - トルイジン（下記式 E P - 25）、N, N - ジグリシジル - m - トルイジン（下記式 E P - 26）、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 - 27）、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（下記式 E P - 28）、N, N, O - トリグリシジル - p - アミノフェノール（下記式 E P - 29）、N, N, O - トリグリシジル - m - アミノフェノール（下記式 E P - 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 E P - 31）、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシリレンジアミン（T E T R A D - X（三菱ガス化学（株）製）、下記式 E P - 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（T E T R A D - C（三菱ガス化学（株）製）、下記式 E P - 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 E P - 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 E P - 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 E P - 36）、1, 3 - ビス(N, N - ジグリシジルアミノ)ベンゼン（下記式 E P - 37）、1, 4 - ビス(N, N - ジグリシジルアミノ)ベンゼン（下記式 E P - 38）、2, 6 - ビス(N, N - ジグリシジルアミノメチル)ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン（下記式 E P - 39）、N, N, N', N' - テトラグ

10

20

30

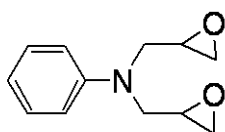
40

50

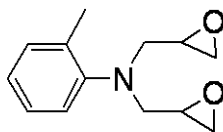
リシジル - 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン (下記式 EP - 40)、2, 2' - ジメチル - (N, N, N', N' - テトラグリシジル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル (下記式 EP - 41)、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル (下記式 EP - 42)、1, 3, 5 - トリス (4 - (N, N - ジグリシジル) アミノフェノキシ) ベンゼン (下記式 EP - 43)、2, 4, 4' - トリス (N, N - ジグリシジルアミノ) ジフェニルエーテル (下記式 EP - 44)、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。

10

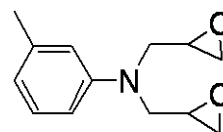
【化 1 3 2】



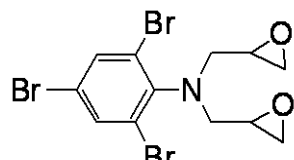
(EP-24)



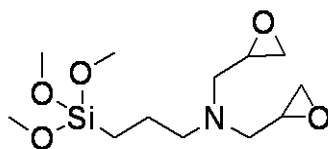
(EP-25)



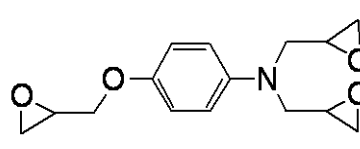
(EP-26)



(EP-27)



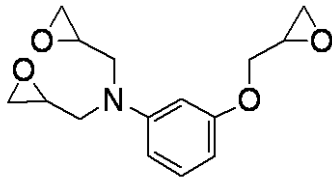
(EP-28)



(EP-29)

20

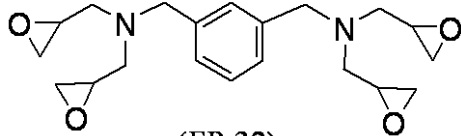
【化 1 3 3】



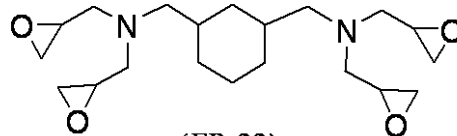
(EP-30)



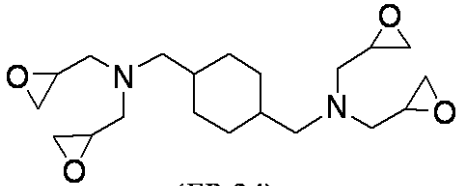
(EP-31)



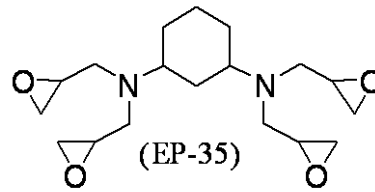
(EP-32)



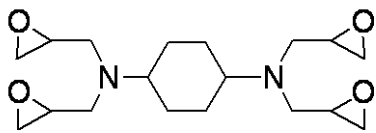
(EP-33)



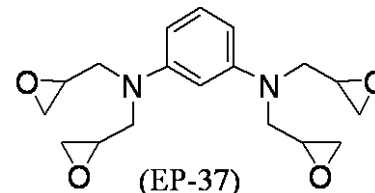
(EP-34)



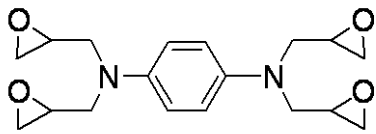
(EP-35)



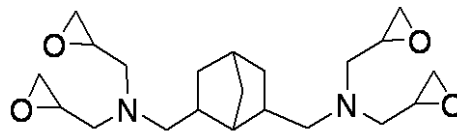
(EP-36)



(EP-37)



(EP-38)



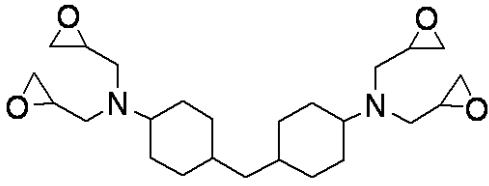
(EP-39)

10

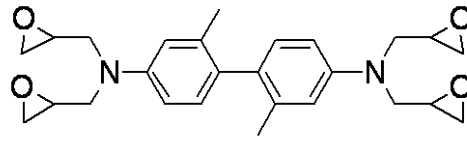
20

30

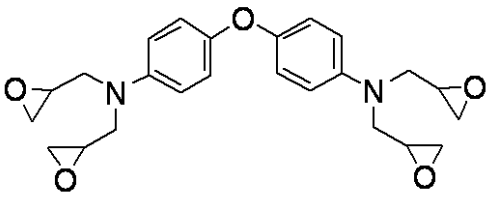
【化 1 3 4】



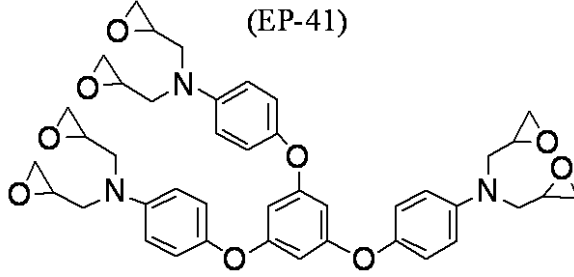
(EP-40)



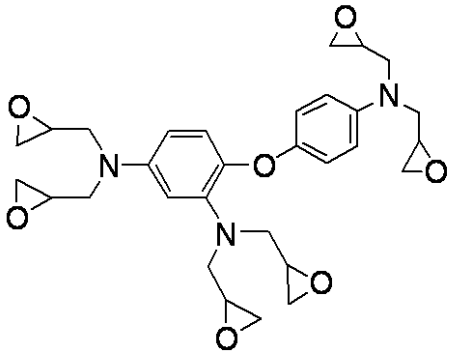
(EP-41)



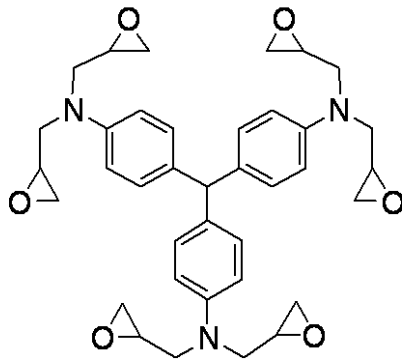
(EP-42)



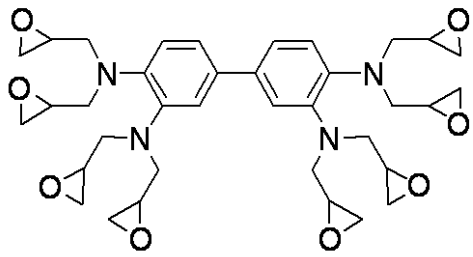
(EP-43)



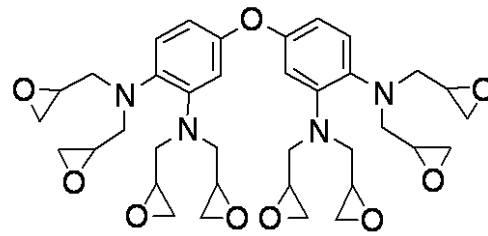
(EP-44)



(EP-45)



(EP-46)



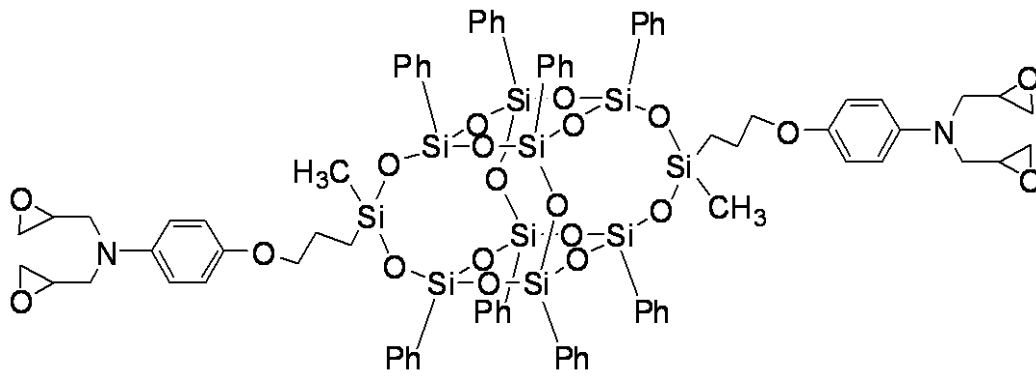
(EP-47)

10

20

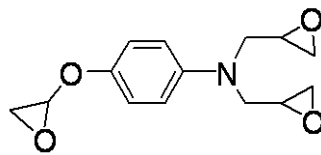
30

【化 1 3 5】



(EP-48)

10



(EP-49)

【 0 2 1 9 】

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。

20

【 0 2 2 0 】

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 2 1 】

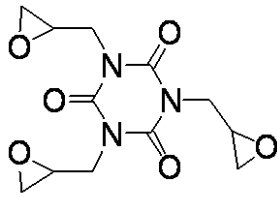
オキシラニルを有するモノマーの共重合体におけるオキシラニルを有するモノマー以外の他のモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、i s o - ブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、(3 - エチル - 3 - オキセタニル)メチル(メタ)アクリレ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

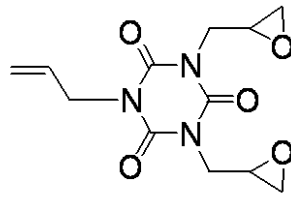
【 0 2 2 2 】

グリシジルイ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 - (1 H, 3 H, 5 H) - 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 - (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン(下記式EP - 51)、およびグリシジルイソシアヌレート型エポキシ樹脂が挙げられる。

【化136】



(EP-50)



(EP-51)

【0223】

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、およびエポキシ化ポリブタジエン ((株) ダイセル製) が挙げられる。

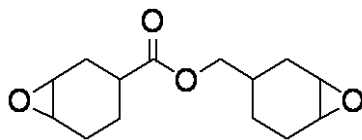
10

【0224】

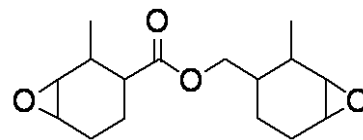
環状脂肪族型エポキシ化合物としては、例えば3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート (セロキサイド2021 ((株) ダイセル製)、下記式EP-52)、2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-2'-メチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート (下記式EP-53)、2,3-エポキシシクロペンタン-2',3'-エポキシシクロペンタンエーテル (下記式EP-54)、 ϵ -カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1,2:8,9-ジエポキシリモネン (セロキサイド3000 ((株) ダイセル製)、下記式EP-55)、下記式EP-56で表される化合物、CY-175、CY-177、CY-179 (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。))、EHPD-3150 ((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

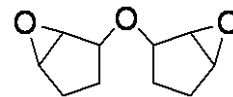
【化137】



(EP-52)

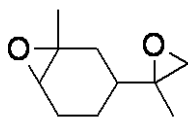


(EP-53)

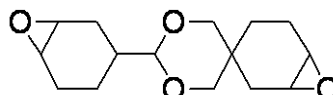


(EP-54)

30



(EP-55)



(EP-56)

【0225】

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1以上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1以上であることが好ましい。

40

【0226】

<その他のポリマー>

50

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子の電気特性や配向性を制御する目的から、ポリアミック酸およびその誘導体以外のポリマーをさらに含有していてもよい。該ポリマーとしては、有機溶剤に可溶であるポリマーが挙げられる。該ポリマーは1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。該ポリマーの含有量は、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0.01~100重量%であることが好ましく、0.1~70重量%であることがより好ましく、0.1~50重量%であることがさらに好ましい。該ポリマーとしては、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、シリコーン変性ポリエステル、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル共重合体、ポリオキシエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピレングリコールジアクリレートおよびポリオキシプロピレングリコールジメタクリレートが挙げられる。

10

【0227】

<低分子化合物>

例えば、本発明の液晶配向剤は低分子化合物をさらに含有していてもよい。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この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)基板との密着性や耐ラビング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。低分子化合物の含有量は、上記の観点から、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、0.1~40重量%であることがより好ましく、0.1~20重量%であることがさらに好ましい。

20

【0228】

シランカップリング剤には、エポキシ化合物の例として挙げたエポキシ基を含有するシラン化合物も含まれる。基板との密着性や耐ラビング性の向上に加え、電気特性を長期に安定させる目的で、エポキシ基を含有するシランカップリング剤を本発明の液晶配向剤に添加してもよい。

【0229】

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-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、エポキシ基を含有するシランカップリング剤としては、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、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挙げられる。

30

40

【0230】

好ましいシランカップリング剤として、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、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、および3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

【0231】

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

50

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。イミド化触媒は、N, N - ジメチルアニリン、o - ヒドロキシアニリン、m - ヒドロキシアニリン、p - ヒドロキシアニリン、o - ヒドロキシピリジン、m - ヒドロキシピリジン、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。

【0232】

<液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、前記の(A N - a) ~ (A N - c)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またはその混合物および(D I - a) ~ (D I - c)から選ばれる少なくとも1つのジアミンまたはその混合物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であって、光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物または光反応性構造を有するジアミンの少なくとも1つを必須とするポリアミック酸またはその誘導体を含有する、光配向用液晶配向剤であるが、その他のポリアミック酸またはその誘導体を混合して用いてもよい。本発明の液晶配向剤では、酸無水物とジアミンとの反応により得られるポリアミック酸またはその誘導体以外のポリマー、例えばポリエステルやエポキシ樹脂などを併用することができる。しかしながら、このようなその他のポリマーを併用するときのその割合は、ポリマーの全重量を基準として30重量%以下であることが好ましい。

【0233】

<溶剤>

本発明の配向剤は、ポリアミック酸を溶剤に溶解した溶液である。この溶剤は公知のポリアミック酸の製造や使用において用いられている溶剤から、使用目的に応じて適宜選択することができる。これらの溶剤を例示すれば以下のとおりである。

【0234】

非プロトン性極性有機溶剤の例としては、N - メチル - 2 - ピロリドン(N M P)、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(D M F)、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジエチルアセトアミド(D M A c)、およびγ - ブチロラクトン(G B L)等のラクトンが挙げられる。

【0235】

上記以外の溶剤であって、塗布性改善等を目的とした溶剤の好ましい例としては、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アルキルエーテル(例:エチレングリコールモノブチルエーテル(B C S))、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル(例:ジエチレングリコールモノエチルエーテル)、エチレングリコールモノフェニルエーテル、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アルキルエーテル(例:プロピレングリコールモノブチルエーテル)、マロン酸ジアルキル(例:マロン酸ジエチル)、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル(例:ジプロピレングリコールモノメチルエーテル)、およびこれらグリコールモノエーテル類のエステル化合物が挙げられる。これらの内、N M P、ジメチルイミダゾリジノン、G B L、B C S、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。

【0236】

本発明の配向剤中のポリマーの濃度は、0.1 ~ 40重量%であることが好ましく、1 ~ 10重量%であることがより好ましい。この配向剤を基板に塗布するに当たって膜厚の調整が必要とされる場合には、予め溶剤により希釈して含有ポリマーの濃度を調整することができる。

【0237】

10

20

30

40

50

本発明の液晶配向剤の粘度は、塗布する方法、ポリアミック酸またはその誘導体の濃度、使用するポリアミック酸またはその誘導体の種類、溶剤の種類と割合によって好ましい範囲が異なる。例えば、印刷機による塗布の場合は5～100mPa・s（より好ましくは10～80mPa・s）である。5mPa・sより小さいと十分な膜厚を得ることが難しくなり、100mPa・sを超えると印刷ムラが大きくなることがある。スピンコートによる塗布の場合は5～200mPa・s（より好ましくは10～100mPa・s）が適している。インクジェット塗布装置を用いて塗布する場合は5～50mPa・s（より好ましくは5～20mPa・s）が適している。液晶配向剤の粘度は回転粘度測定法により測定され、例えば回転粘度計（東機産業製TVE-20L型）を用いて測定（測定温度：25）される。

10

【0238】

<液晶配向膜>

本発明の液晶配向膜は、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 TinOxide）、IZO（In₂O₃-ZnO）、IGZO（In-Ga-ZnO₄）電極等の電極やカラーフィルター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。また液晶配向剤を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。

【0239】

<液晶配向膜の製造工程>

前記加熱乾燥工程は、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。加熱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、加熱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。具体的には加熱乾燥温度は30～150の範囲であること、さらには50～120の範囲であることが好ましい。

20

【0240】

前記加熱焼成工程は、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100～300程度の温度で1分間～3時間行うことが好ましく、120～280がより好ましく、150～250がさらに好ましい。

30

【0241】

光配向法による本発明の液晶配向膜の形成方法について、詳細に説明する。光配向法を用いた本発明の液晶配向膜は、塗膜を加熱乾燥した後、放射線の直線偏光または無偏光を照射することにより、塗膜に異方性を付与し、その膜を加熱焼成することにより形成することができる。または、塗膜を加熱乾燥し、加熱焼成した後に、放射線の直線偏光または無偏光を照射することにより形成する事ができる。配向性の点から、放射線の照射工程は加熱焼成工程前に行うのが好ましい。

【0242】

さらに、液晶配向膜の液晶配向能を上げるために、塗膜を加熱しながら放射線の直線偏光または無偏光を照射することもできる。放射線の照射は、塗膜を加熱乾燥する工程、または加熱焼成する工程で行ってもよく、加熱乾燥工程と加熱焼成工程の間に行ってもよい。該工程における加熱乾燥温度は、30～150の範囲であること、さらには50～120の範囲であることが好ましい。また該工程における加熱焼成温度は、30～300の範囲であること、さらには50～250の範囲であることが好ましい。

40

【0243】

放射線としては、例えば150～800nmの波長の光を含む紫外線または可視光を用いることができるが、300～400nmの光を含む紫外線が好ましい。また、直線偏光または無偏光を用いることができる。これらの光は、前記塗膜に液晶配向能を付与すること

50

ができる光であれば特に限定されないが、液晶に対して強い配向規制力を発現させたい場合、直線偏光が好ましい。

【0244】

本発明の液晶配向膜は、低エネルギーの光照射でも高い液晶配向能を示すことができる。前記放射線照射工程における直線偏光の照射量は $0.05 \sim 20 \text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ がより好ましい。また直線偏光の波長は $200 \sim 400 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $300 \sim 400 \text{ nm}$ であることがより好ましい。直線偏光の膜表面に対する照射角度は特に限定されないが、液晶に対する強い配向規制力を発現させたい場合、膜表面に対してなるべく垂直であることが配向処理時間短縮の観点から好ましい。また、本発明の液晶配向膜は、直線偏光を照射することにより、直線偏光の偏光方向に対して垂直な方向に液晶を配向させることができる。

10

【0245】

プレチルト角を発現させたい場合に前記膜に照射する光は、前述同様直線偏光であっても無偏光であってもよい。プレチルト角を発現させたい場合に前記膜に照射される光の照射量は $0.05 \sim 20 \text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ が特に好ましく、その波長は $250 \sim 400 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $300 \sim 380 \text{ nm}$ が特に好ましい。プレチルト角を発現させたい場合に前記膜に照射する光の前記膜表面に対する照射角度は特に限定されないが、 $30 \sim 60$ 度であることが配向処理時間短縮の観点から好ましい。

【0246】

放射線の直線偏光または無偏光を照射する工程に使用する光源には、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、Deep UVランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ、エキシマランプ、KrFエキシマレーザー、蛍光ランプ、LEDランプ、ナトリウムランプ、マイクロウェーブ励起無電極ランプ、などを制限なく用いることができる。

20

【0247】

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。例えば、本発明の液晶配向膜は焼成または放射線照射後の膜を洗浄液で洗浄する工程は必須としないが、他の工程の都合で洗浄工程を設けることができる。

【0248】

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。

30

【0249】

本発明の液晶配向膜の液晶配向能を高めるために、加熱焼成工程の前後、ラビング工程の前後、または、偏光または無偏光の放射線照射の前後に、熱や光によるアニール処理を用いることができる。該アニール処理において、アニール温度が $30 \sim 180$ 、好ましくは $50 \sim 150$ であり、時間は1分～2時間が好ましい。また、アニール処理に使用するアニール光には、UVランプ、蛍光ランプ、LEDランプなどが挙げられる。光の照射量は $0.3 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ であることが好ましい。

40

【0250】

本発明の液晶配向膜の膜厚は、特に限定されないが、 $10 \sim 300 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $30 \sim 150 \text{ nm}$ 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、段差計やエリプ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。

【0251】

50

本発明の液晶配向膜は特に大きな配向の異方性を持つことを特徴とする。このような異方性の大きさは特開2005-275364等に記載の偏光IRを用いた方法で評価することができる。また以下の実施例に示すようにエリブソメトリーを用いた方法によっても評価することができる。本発明の配向膜を液晶組成物用配向膜として使用した場合、より大きな膜の異方性を持つ材料が液晶組成物に対し大きな配向規制力を持つと考えられる。

【0252】

本発明の液晶配向膜は、液晶ディスプレイ用の液晶組成物の配向用途以外に、光学補償材やその他すべての液晶材料の配向制御に用いることができる。また本発明の配向膜は大きな異方性を有するので、単独で光学補償材用途に使用することができる。

【0253】

<液晶表示素子>

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向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。

【0254】

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、IZO、IGZO電極などを用いることができる。

【0255】

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。

【0256】

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公報、特開平8-157826公報、特開平8-231960公報、特開平9-241644公報(EP885272A1明細書)、特開平9-302346公報(EP806466A1明細書)、特開平8-199168公報(EP722998A1明細書)、特開平9-235552公報、特開平9-255956公報、特開平9-241643公報(EP885271A1明細書)、特開平10-204016公報(EP844229A1明細書)、特開平10-204436公報、特開平10-231482公報、特開2000-087040公報、特開2001-48822公報等に関示されている液晶組成物が挙げられる。

【0257】

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公報、特開平2-4725公報、特開平4-224885公報、特開平8-40953公報、特開平8-104869公報、特開平10-168076公報、特開平10-168453公報、特開平10-236989公報、特開平10-236990公報、特開平10-236992公報、特開平10-236993公報、特開平10-236994公報、特開平10-237000公報、特開平10-237004公報、特開平10-237024公報、特開平10-237035公報、特開平10-237075公報、特開平10-237076公報、特開平10-237448公報(EP967261A1明細書)、特開平10-287874公報、特開平10-287875公報、特開平10-291945公報、特開平11-029581公報、特開平11-080049公報、特開2000-256307公報、特開2001-019965公報、特開2001-072626公報、特開2001-192657公報等に関示されている液晶組成物が挙げられる。

【0258】

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。

【0259】

10

20

30

40

50

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。

【0260】

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。

10

【0261】

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。

【0262】

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】

20

【0263】

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評価法および化合物は次の通りである。

【0264】

<液晶表示素子の評価法>

1. 残留DC

後述する液晶表示素子に、直流電圧5Vを15分間印加した後、1秒間ショートした後、および15分間リリースした後の残留DCを測定した。それぞれ初期、および15分間緩和後の値とする。測定温度は60℃とした。測定装置には東陽テクニカ社製の液晶物性測定システム6254型を使用した。残留DCの初期値が小さいほど、また15分間緩和後の値が初期値から大きく減衰しているほど、残留DCの溜まりが小さく、また緩和時間を短くすることができ、残像の発生を防止できるといえる。

30

2. 配向性

後述する液晶表示素子をクロスニコルの配置した偏光板に挟み、セルに液晶を注入する際に液晶分子が流動する方向に固定される現象、いわゆる流動配向が見られるかどうかを目視にて確認した。

【0265】

<テトラカルボン酸二無水物>

酸二無水物(A1)：エチレンジアミン四酢酸二無水物：(AN-a)でX¹が-CH₂-CH₂-である化合物

40

酸二無水物(A2)：1,8-ビス(3,4-ジカルボン酸フェニル)オクタン二無水物：(AN-b)でX²が-(CH₂)₈-である化合物

酸二無水物(A3)：3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物：(AN-c)

酸二無水物(A4)：1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物：(AN-3-1)

酸二無水物(A5)：アゾベンゼン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物：(VII-3)

酸二無水物(A6)：5,5'-p-フェニレンビス(イソベンゾフラン-1,3-ジオン)：(AN-16-14)

50

【0266】

<ジアミン>

ジアミン(D1) : 4, 4' - ジアミノアゾベンゼン : (VII - 1 - 1)

ジアミン(D2) : 4, 4' - ジアミノスチルベン : (VI - 1 - 1)

ジアミン(D3) : 4, 4' - ジアミノジフェニル - 1, 4 - ブタジイン : (II - 1)

で2つのアミノ基が共にパラ位である化合物

ジアミン(D4) : 1, 4 - シクロヘキサジアミン : (DI - a) で2つのアミノ基が共にパラ位である化合物

ジアミン(D5) : 3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン : (DI - b) でaが1で、R¹が共にメタ位のメチルで、2つのアミノ基が共にパラ位である化合物

10

ジアミン(D6) : 4, 4' - ジアミノジフェニルエタン : (DI - b) でaが2で、R¹が共に水素で、2つのアミノ基が共にパラ位である化合物

ジアミン(D7) : 4, 4' - ジアミノジフェニルブタン : (DI - b) でaが4で、R¹が共に水素で、2つのアミノ基が共にパラ位である化合物

ジアミン(D8) : 4, 4' - N, N' - ビス(4 - アミノフェニル)ピペラジン : (DI - c)

ジアミン(D9) : 4, 4' - ジアミノジフェニルオクタン : (DI - 5 - 31)

ジアミン(D10) : 4, 4' - ジアミノジフェニルヘキサン : (DI - 5 - 29)

ジアミン(D11) : 1, 8 - ジアミノオクタン : (DI - 1 - 3)

20

ジアミン(D12) : 1, 1 - ビス(4 - ((アミノフェニル)メチル)フェニル) - 4 - ブチルシクロヘキサン : (DI - 16 - 2) でR⁴⁰が - C₄H₉である化合物

ジアミン(D13) : 1, 1 - ビス((アミノフェノキシ)フェニル) - 4 - (n - ヘキシルシクロヘキシル)シクロヘキサン : (DI - 16 - 4) でR⁴¹が - C₇H₁₅である化合物

ジアミン(D14) : 1, 1 - ビス((アミノフェノキシ)フェニル) - 4 - ((n - ペンチルシクロヘキシル)エチル)シクロヘキサン : (DI - 16 - 7) でR⁴¹が - C₅H₁₁である化合物

ジアミン(D15) : 3, 5 - ジアミノ - N - ((ジヒドロキシメチル)メチル)ベンズアミド : (DI - 4 - 12)

30

ジアミン(D16) : 3, 5 - ジアミノ - N - ((トリヒドロキシメチル)メチル)ベンズアミド : (DI - 4 - 13)

【0267】

<溶剤>

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

【0268】

<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

40

添加剤(Ad2) : 1, 3 - ビス(4, 5 - ジヒドロ - 2 - オキサゾリル)ベンゼン

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

【0269】

<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100mLの四つ口フラスコにジアミン(D1) 2.27g、ジアミン(D4) 0.31g、および脱水NMP 50g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) 3.42gおよび脱水NMP 24gを入れ、室温で24時間攪拌を続けた。この反応溶液にBC 20gを加えて

50

製、ECホットプレート（EC-1200N）上で70℃にて約1分間加熱乾燥した後、ウシオ電機（株）製マルチライトML-501C/B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-S365）を用いて光量を測定し、波長365nmで $5.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ になるよう、露光時間を調整した。次いで、クリーンオープン（エスベック株式会社製、クリーンオープン（PVHC-231））中で、230℃にて15分間加熱処理して、膜厚 $100 \pm 10 \text{ nm}$ の配向膜を形成した。

【0274】

ITO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4μm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。

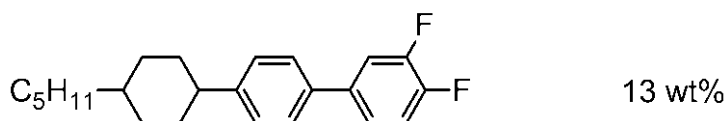
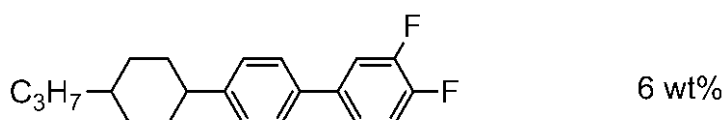
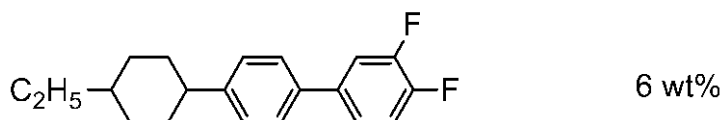
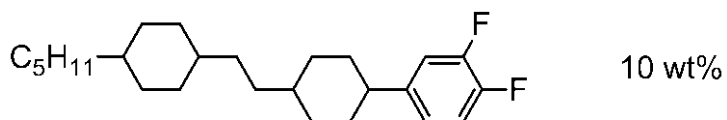
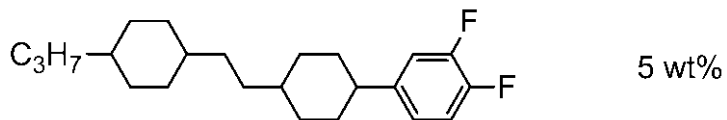
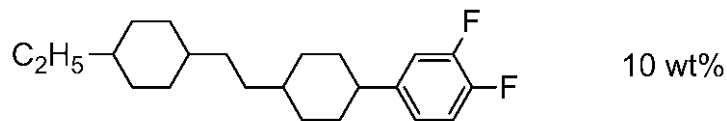
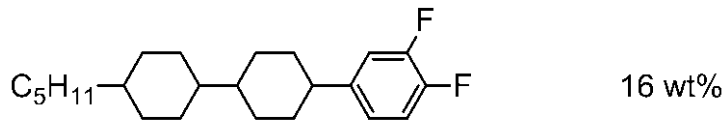
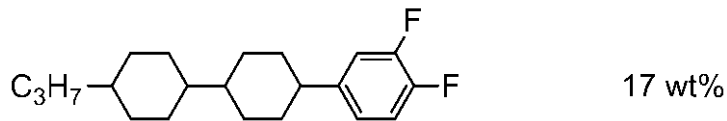
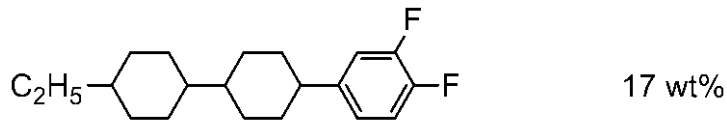
10

【0275】

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、液晶表示素子を作製した。

<液晶組成物A>

【化 1 3 8】



物性値：NI 100.1 ; 5.1 ; n 0.093 ; 25.6 mPa·s .

【0276】

上記で作製した液晶表示素子を用いて上記記載の方法で残留DCを測定したところ、残留DCの初期値は785 mV、15分緩和後の値は59 mVであった。また、流動配向は確認されず、配向性は良好であった。

【0277】

[実施例2~14]

合成例2~14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(PA2~PA14)それぞれに、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、実施例1に準じた方法で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、液晶表示素子を作製し、実施例1同様に残留DCの測定および配向性の確認を行っ

10

20

30

40

50

た。

【0278】

[実施例15]

合成例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(PA4)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。このポリアミック酸溶液をPA18とする。PA18に含まれるポリアミック酸の重量平均分子量は52,000であった。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1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、液晶表示素子を作製し、実施例1同様に残留DCの測定および配向性の確認を行った。

10

【0279】

[実施例16]

合成例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(PA4)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。このポリアミック酸溶液をPA19とする。PA19に含まれるポリアミック酸の重量平均分子量は52,000であった。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1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、液晶表示素子を作製し、実施例1同様に残留DCの測定および配向性の確認を行った。

20

【0280】

[実施例17]

合成例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(PA4)に、添加剤(Ad3)をポリマー重量当たり20重量%の割合で添加した。このポリアミック酸溶液をPA20とする。PA20に含まれるポリアミック酸の重量平均分子量は52,000であった。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1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、液晶表示素子を作製し、実施例1同様に残留DCの測定および配向性の確認を行った。

【0281】

[実施例18]

合成例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(PA4)に、添加剤(Ad4)をポリマー重量当たり10重量%の割合で添加した。このポリアミック酸溶液をPA21とする。PA21に含まれるポリアミック酸の重量平均分子量は52,000であった。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1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、液晶表示素子を作製し、実施例1同様に残留DCの測定および配向性の確認を行った。実施例1~18の残留DCの測定結果を表2-1に示す。

30

【表 2】

表 2-1

実施例 No.	ポリアミック酸 溶液No.	残留DC		配向性
		初期値 (mV)	15分間緩和後 (mV)	
1	PA1	785	59	○
2	PA2	534	115	○
3	PA3	574	142	○
4	PA4	536	111	○
5	PA5	689	74	○
6	PA6	746	151	○
7	PA7	591	63	○
8	PA8	673	129	○
9	PA9	631	134	○
10	PA10	530	120	○
11	PA11	582	106	○
12	PA12	559	118	○
13	PA13	642	105	○
14	PA14	583	86	○
15	PA18	737	166	○
16	PA19	670	128	○
17	PA20	678	135	○
18	PA21	610	133	○

10

20

30

【 0 2 8 2 】

[実施例 1 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 (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液晶表示素子を作製した。

【 0 2 8 3 】

< 液晶表示素子の作製方法 >

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 (ミカサ株式会社製、スピンコーター (1 H - D X 2)) にて塗布した。塗膜後、ホットプレート (アズワン株式会社製、E C ホットプレート (E C - 1 2 0 0 N)) 上で 7 0 ° にて約 1 分間加熱乾燥した後、ウシオ電機 (株) 製 U V ランプ (U V L - 1 5 0 0 M 2 - N 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 : 3 6 5 n m で $5 . 0 \pm 0 . 1 \text{ J} / \text{cm}^2$) 。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、クリーンオープン (エスペック株式会社製、クリーンオープン (P V H C - 2 3 1)) 中で、2 3 0 ° にて 1 5 分間加熱処理して、膜厚 $1 0 0 \pm 1 0 \text{ nm}$ の配向膜を形成した。最後に、加熱後の基板をクリーンオープン中で、1 2 0 ° にて 3 0 分間の加熱アニールを行った。

40

【 0 2 8 4 】

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

50

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 μm 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。

【0285】

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、液晶表示素子を作製した。

【0286】

上記で作製した液晶表示素子を用いて上記記載の方法で残留 DC を測定したところ、残留 DC の初期値は 728 mV、15 分緩和後の値は 51 mV であった。また、流動配向は確認されず、配向性は良好であった。

【0287】

[実施例 20 ~ 24]

ポリマー固形分濃度 6 重量% のポリアミック酸溶液 (PA4、PA6、PA11、PA13、および PA19) それぞれに、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、実施例 19 に準じた方法で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、液晶表示素子を作製し、実施例 1 同様に残留 DC の測定および配向性の確認を行った。実施例 19 ~ 24 の残留 DC の測定結果を表 2 - 2 に示す。

【0288】

【表 3】

表 2-2

実施例 No.	ポリアミック酸溶液 No.	残留 DC		配向性
		初期値 (mV)	15分間緩和後 (mV)	
19	PA1	728	51	○
20	PA4	563	120	○
21	PA6	700	132	○
22	PA11	549	99	○
23	PA13	640	101	○
24	PA19	658	106	○

【0289】

[実施例 25]

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表示素子を作製した。

【0290】

<液晶表示素子の作製方法>

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 (ミカサ株式会社製、スピンコーター (1H-DX2)) にて塗布した。塗膜後、ホットプレート (アズワン株式会社製、EC ホットプレート (EC-1200N)) 上で 70 °C にて約 1 分間加熱乾燥した後、ウシオ電機 (株) 製 マルチライト ML-501C/B 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: 365 nm で 5.0 ± 0.1 J/cm²)。紫外線露光中、基板を加熱し温度を 50 °C に保った。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。次いで、クリーンオープン (エス

ペック株式会社製、クリーンオープン（PVHC-231）中で、230にて15分間加熱処理して、膜厚 100 ± 10 nmの配向膜を形成した。

【0291】

ITO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。

【0292】

上記のように作製した空セルに前記の液晶組成物Aを真空注入して、液晶表示素子を作製した。

【0293】

上記で作製した液晶表示素子を用いて上記記載の方法で残留DCを測定したところ、残留DCの初期値は 764 mV 、15分緩和後の値は 44 mV であった。また、流動配向は確認されず、配向性は良好であった。

【0294】

[実施例26～30]

ポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液（PA4、PA6、PA11、PA13、およびPA19）それぞれに、 $\text{NMP}/\text{BC} = 4/1$ （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25に準じた方法で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、液晶表示素子を作製し、実施例1同様に残留DCの測定および配向性の確認を行った。実施例25～30の残留DCの測定結果を表2-3に示す。

【0295】

【表4】

表2-3

実施例 No.	ポリアミック酸 溶液No.	残留DC		配向性
		初期値 (mV)	15分間緩和後 (mV)	
25	PA1	764	44	○
26	PA4	528	106	○
27	PA6	693	129	○
28	PA11	564	95	○
29	PA13	601	97	○
30	PA19	629	105	○

【0296】

[比較例1～3]

ポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液（PA15～17）それぞれに、 $\text{NMP}/\text{BC} = 4/1$ （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1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、液晶セルを作製し、実施例1同様に残留DCの測定および配向性の確認を行った。比較例1～3の残留DCの測定結果を表3に示す。

【0297】

10

20

30

40

【表 5】

表 3

比較例 No.	ポリアミック酸 溶液No.	残留DC		配向性
		初期値 (mV)	15分間緩和後 (mV)	
1	PA15	871	316	○
2	PA16	1172	458	○
3	PA17	1283	531	○

10

【0298】

実施例 1 ~ 30 と比較例 1 ~ 3 の結果から、本発明の液晶配向膜を液晶表示素子に使用することにより、配向性を維持しつつ、残留DCの初期値を小さく抑えることができる、また15分間緩和後の値が小さいことから、緩和時間を短くすることができるということが分かる。

【0299】

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、残像の発生を抑えることができ、また配向性も良好であることから、実用に耐えうる十分な特性を有していることが分かる。

20

【産業上の利用可能性】

【0300】

本発明の液晶配向剤を使用すれば、液晶表示素子の残留DCの溜まりが小さく、また緩和時間が短く、残像の発生を防止できる光配向用液晶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

(72)発明者 伊澤 啓介

日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社 市原研究所内

(72)発明者 久田 梨香

日本国千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社 市原研究所内

審査官 磯崎 忠昭

(56)参考文献 特開2011-008218(JP,A)

特表2010-506031(JP,A)

特開2011-207786(JP,A)

特開2010-156953(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1337

C08G 73/10

CAplus/REGISTRY(STN)

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	JP6103257B2	公开(公告)日	2017-03-29
申请号	JP2014511184	申请日	2013-04-10
[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	大木洋一郎 片野裕子 松田智幸 伊澤啓介 久田梨香		
发明人	大木 洋一郎 片野 裕子 松田 智幸 伊澤 啓介 久田 梨香		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08G73/10		
审查员(译)	矶崎忠明		
优先权	2012092708 2012-04-16 JP 2013065979 2013-03-27 JP		
其他公开文献	JPWO2013157463A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种光敏树脂组合物，其包含选自具有光反应结构的四羧酸二酐和具有光反应结构的二胺和具有特定结构且不具有光反应结构的四羧酸中的至少一种。本发明涉及一种用于光学取向的液晶取向剂，其包含使用二酐和不具有特定结构的光反应结构的二胺合成的聚酰胺酸或其衍生物。在具有由用于光取向的液晶取向剂形成的光取向液晶取向膜的液晶显示装置中，残留的DC累积小，可以缩短弛豫时间，并且可以防止出现残像。

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 特許公報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6103257号 (P6103257)
(45) 発行日 平成29年3月29日 (2017.3.29)	(24) 登録日 平成29年3月10日 (2017.3.10)	
(51) Int. Cl. G02F 1/1337 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)	F I G02F 1/1337 525 C08G 73/10	
請求項の数 21 (全 113 頁)		
(21) 出願番号 特願2014-511184 (P2014-511184)	(73) 特許権者 311002067 JNC株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号	
(86) (22) 出願日 平成25年4月10日 (2013.4.10)	(73) 特許権者 596032100 JNC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	
(87) 国際出願番号 PCT/JP2013/060841	(72) 発明者 大木 洋一郎 日本国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	
(87) 国際公開番号 W02013/157463	(72) 発明者 片野 裕子 日本国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	
(87) 国際公開日 平成25年10月24日 (2013.10.24)	(72) 発明者 松田 智幸 日本国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	
審査請求日 平成27年11月6日 (2015.11.6)		
(31) 優先権主張番号 特願2012-92708 (P2012-92708)		
(32) 優先日 平成24年4月16日 (2012.4.16)		
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号 特願2013-65979 (P2013-65979)		
(32) 優先日 平成25年3月27日 (2013.3.27)		
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)		

(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

最終頁に続く