

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5975226号
(P5975226)

(45) 発行日 平成28年8月23日 (2016. 8. 23)

(24) 登録日 平成28年7月29日 (2016. 7. 29)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006. 01)
C O 8 G 73/10 (2006. 01)G O 2 F 1/1337 5 2 5
C O 8 G 73/10

請求項の数 7 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2013-507812 (P2013-507812)
 (86) (22) 出願日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/058677
 (87) 国際公開番号 W02012/133819
 (87) 国際公開日 平成24年10月4日 (2012. 10. 4)
 審査請求日 平成27年3月27日 (2015. 3. 27)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-80763 (P2011-80763)
 (32) 優先日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-80764 (P2011-80764)
 (32) 優先日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-252101 (P2011-252101)
 (32) 優先日 平成23年11月17日 (2011. 11. 17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003986
 日産化学工業株式会社
 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1
 (74) 代理人 100101236
 弁理士 栗原 浩之
 (74) 代理人 100166914
 弁理士 山▲崎▼ 雄一郎
 (72) 発明者 芦澤 亮一
 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化
 学工業株式会社 電子材料研究所内
 (72) 発明者 南 悟志
 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化
 学工業株式会社 電子材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子及び液晶表示素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

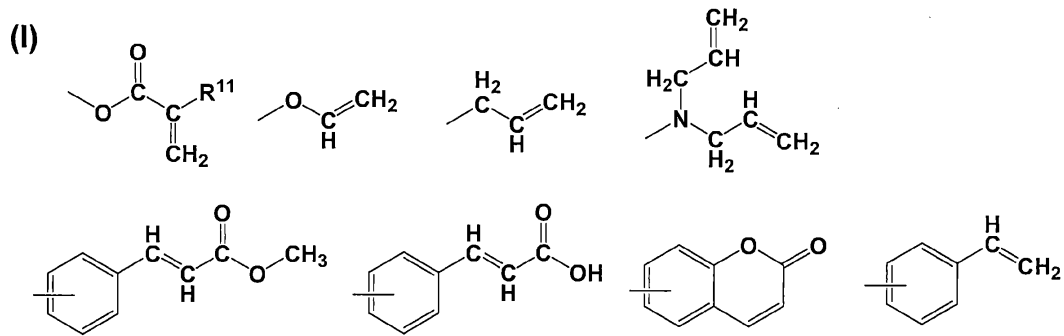
液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体と、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する少なくとも一種の重合性化合物と、溶媒とを有することを特徴とする液晶配向剤。

【請求項 2】

前記光反応性の側鎖が、下記式 (I) から選択される基を含むことを特徴とする請求項 1 に記載する液晶配向剤。

10

【化 1】



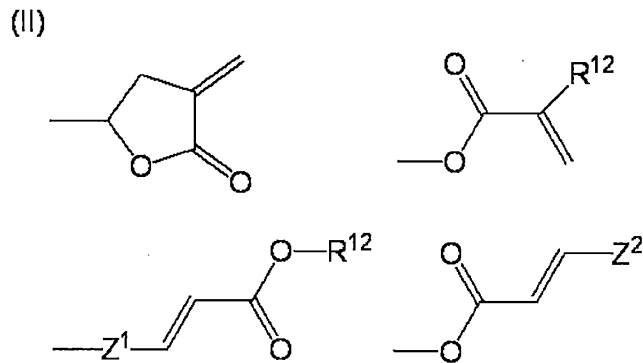
10

(式中、 R^{11} は、Hまたはメチル基である。)

【請求項 3】

前記光重合または光架橋する基が、下記式 (II) から選択されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する液晶配向剤。

【化 2】



20

(式中、 R^{12} は H または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 Z^1 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基または炭素数 1 ~ 12 のアルコキシル基によって置換されていてもよい二価の芳香環もしくは複素環であり、 Z^2 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基または炭素数 1 ~ 12 のアルコキシル基によって置換されていてもよい一価の芳香環もしくは複素環である。)

30

【請求項 4】

さらに、1 つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有さない少なくとも一種の重合性化合物を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載する液晶配向剤。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載する液晶配向剤から得られることを特徴とする液晶配向膜。

40

【請求項 6】

P S A 型の液晶表示素子であって、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載する液晶配向剤から得られる液晶配向膜を備える液晶セルを具備することを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載する液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られた液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、この液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射して液晶セルを作製することを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、液晶分子に電圧を印加した状態で紫外線を照射することによって作製される垂直配向方式の液晶表示素子の製造に使用できる液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子及び液晶表示素子の製造方法並びに重合性化合物に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

基板に対して垂直に配向している液晶分子を電界によって応答させる方式（垂直配向（V A）方式ともいう）の液晶表示素子の中には、その製造過程において液晶分子に電圧を印加しながら紫外線を照射する工程を含むものがある。

【 0 0 0 3 】

このような垂直配向方式の液晶表示素子では、あらかじめ液晶組成物中に光重合性化合物を添加し、ポリイミド等の垂直配向膜と共に用いて、液晶セルに電圧を印加しながら紫外線を照射することで、液晶の応答速度を速くする技術（例えば、特許文献 1 及び非特許文献 1 参照。）が知られている（P S A（Polymer Sustained Alignment）型液晶ディスプレイ）。通常、電界に応答した液晶分子の傾く方向は、基板上に設けられた突起や表示用電極に設けられたスリットなどによって制御されているが、液晶組成物中に光重合性化合物を添加し液晶セルに電圧を印加しながら紫外線を照射することにより、液晶分子の傾いていた方向が記憶されたポリマー構造物が液晶配向膜上に形成されるので、突起やスリットのみで液晶分子の傾き方向を制御する方法と比べて、液晶表示素子の応答速度が速くなるといわれている。

【 0 0 0 4 】

この P S A 方式の液晶表示素子においては、液晶に添加する重合性化合物の溶解性が低く、添加量を増やすと低温時に析出するといった問題がある。他方で、重合性化合物の添加量を減らすと良好な配向状態が得られなくなる。また、液晶中に残留する未反応の重合性化合物は液晶中の不純物（コンタミ）となるため液晶表示素子の信頼性を低下させるといった問題もある。また、P S A モードで必要な U V 照射処理はその照射量が多いと、液晶中の成分が分解し、信頼性の低下を引き起こす。

【 0 0 0 5 】

ここで、光重合性化合物を液晶組成物中ではなく液晶配向膜中に添加することによっても、液晶表示素子の応答速度が速くなることが報告されている（S C - P V A 型液晶ディスプレイ）（例えば、非特許文献 2 参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

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

【 非特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 非特許文献 1 】 K.Hanaoka, SID 04 DIGEST、P.1200-1202

【 非特許文献 2 】 K.H Y. -J.Lee, SID 09 DIGEST、P.666-668

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、液晶表示素子の応答速度をさらに速くすることが望まれている。そして、S C - P V A モードにおいても、上述した P S A モードと同様に、紫外線の照射量が多いと、液晶中の成分が分解し、信頼性の低下を引き起こす等の問題があるため、少ない照射量で応答速度を速くすることが望まれている。なお、光重合性化合物の添加量を多くすることにより液晶表示素子の応答速度を速くすることが考えられるが、この光重合性化合物が、液晶表示素子を作製する際に液晶中に溶解等し液晶中に未反応のまま残留すると不純物となり、液晶表示素子の信頼性を低下させる原因となるため、少ない添加量で応答速度を速くすることができる重合性化合物が望ましい。

【 0 0 0 9 】

本発明の課題は、上述の従来技術の問題点を解決することにより、垂直配向方式の液晶表示素子の応答速度を少ない紫外線照射量で向上させることができる液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子及び液晶表示素子の製造方法並びに重合性化合物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

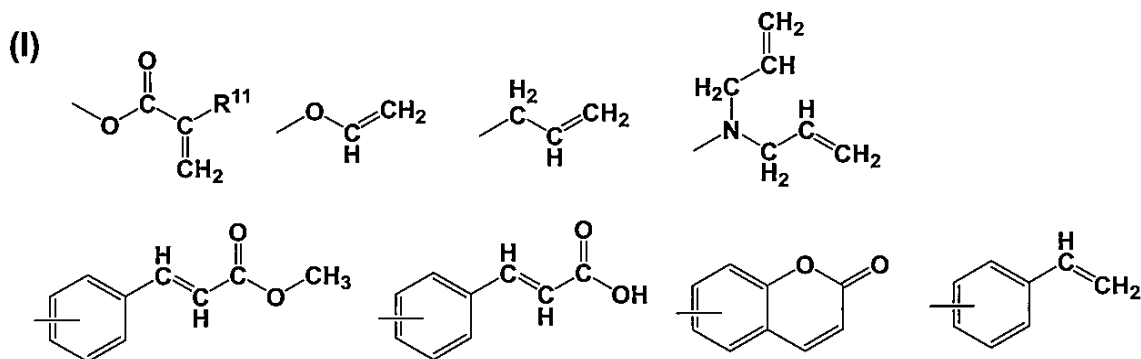
上記課題を解決する本発明の液晶配向剤は、液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体と、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する少なくとも一種の重合性化合物と、溶媒とを有することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

そして、前記光反応性の側鎖が、下記式 (I) から選択される基を含むことが好ましい。

【 0 0 1 2 】

【化 1】



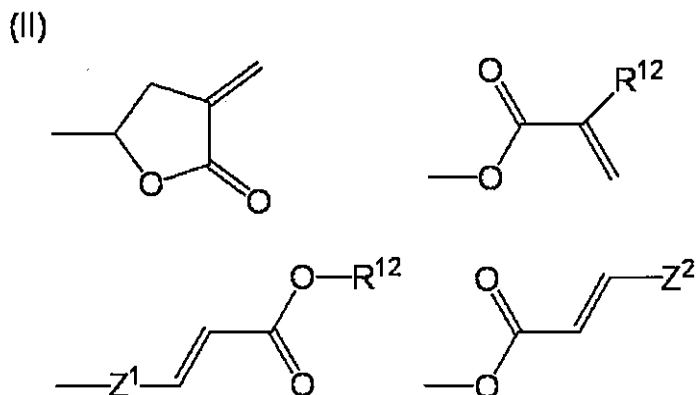
(式中、 R^{11} は、Hまたはメチル基である。)

【 0 0 1 3 】

また、前記光重合または光架橋する基が、下記式 (II) から選択されることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

【化 2】



(式中、 R^{12} はHまたは炭素数1～4のアルキル基であり、 Z^1 は炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のアルコキシル基によって置換されていてもよい二価の芳香環もしくは複素環であり、 Z^2 は炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のアルコキシル基によって置換されていてもよい一価の芳香環もしくは複素環である。)

【 0 0 1 5 】

また、さらに、１つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有さない少なくとも一種の重合性化合物を有していてもよい。

【００１６】

本発明の液晶配向膜は、上記液晶配向剤を基板に塗布し、焼成して得られることを特徴とする。

【００１７】

本発明の液晶表示素子は、上記液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られた液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、この液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射して作製された液晶セルを具備することを特徴とする。

【００１８】

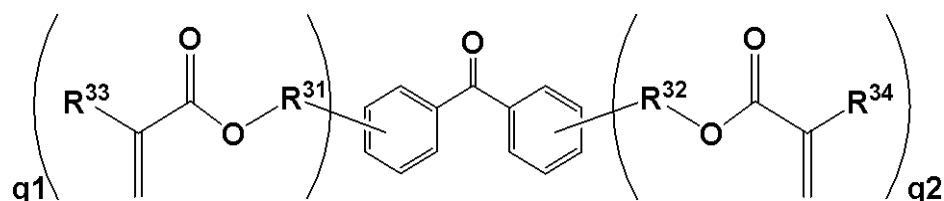
そして、本発明の液晶表示素子の製造方法は、上記液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られた液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、この液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射して液晶セルを作製することを特徴とする。

【００１９】

また、本発明の重合性化合物は、下記式で表されることを特徴とする。

【００２０】

【化３】



（式中、 R^{31} は単結合又は $-R^{35}O-$ で表され、 R^{35} は直鎖の炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基であり、 R^{32} は単結合又は $-OR^{36}-$ で表され、 R^{36} は直鎖の炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基であり、 R^{33} 及び R^{34} はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、 $q1$ 及び $q2$ はそれぞれ独立に 1 ～ 3 の整数である。）

【発明の効果】

【００２１】

本発明によれば、応答速度が速い垂直配向方式の液晶表示素子を提供することができる。そして、少ない紫外線照射量でも応答速度が十分速い液晶表示素子とすることができる。また、重合性化合物の添加量が少ない場合であっても、応答速度を十分に向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【００２２】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の液晶配向剤は、液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体と、１つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する少なくとも一種の重合性化合物と、溶媒とを有するものである。液晶配向剤とは液晶配向膜を作成するための溶液であり、液晶配向膜とは液晶を所定方向、本発明においては垂直方向に配向させるための膜である。

【００２３】

まず、本発明の液晶配向剤が含有する重合性化合物について詳述する。本発明の液晶配向剤は、１つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する重合性化合物（以下「ベンゾフェノン構造を有する重合性化合物」とも記載する。）を、少なくとも一種以上含有する。すなわち、本発明の液晶配向剤が含有する重合性化合物は、光重合または光架橋する基を有する末端を１つ以上持ち、且つ、ベンゾフェノン構

10

20

30

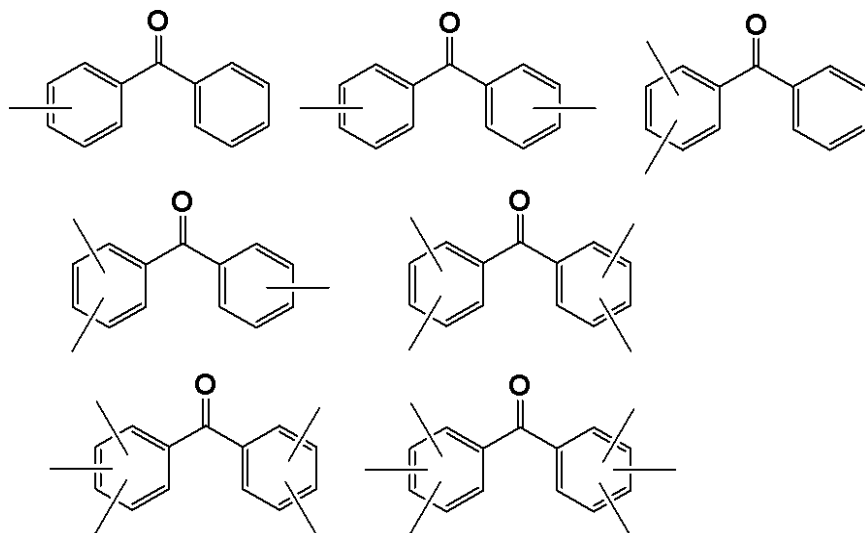
40

50

造を持っている化合物である。ここで、光重合する基を有する重合性化合物とは、光を照射することにより重合を生じさせる官能基を有する化合物である。また、光架橋する基を有する化合物とは、光を照射することにより、重合性化合物の重合体や、ポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体と反応してこれらと架橋することができる官能基を有する化合物である。なお、光架橋する基を有する化合物は、光架橋する基を有する化合物同士でも反応する。また、ベンゾフェノン構造とは、下記式で表される構造である。

【 0 0 2 4 】

【化 4】



10

20

【 0 0 2 5 】

このような重合性化合物を、詳しくは後述する液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体と共に、液晶配向剤に含有させて、S C - P V A型液晶ディスプレイ等の垂直配向方式の液晶表示素子の製造に用いることにより、この液晶を垂直に配向させる側鎖及び光反応性の側鎖を有する重合体やこの重合性化合物を単独で用いた場合と比較して、応答速度を劇的に向上させることができる。そして、本発明においては重合性化合物がベンゾフェノン構造を有するため、ベンゾフェノン構造を有する重合性化合物を用いなかった場合と比較しても、少ない紫外線照射量で応答速度を十分速くすることができる。また、少ない重合性化合物の添加量でも応答速度を十分に向上できる。

30

【 0 0 2 6 】

このように液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体と共に、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する重合性化合物を含有する液晶配向剤とすることにより、紫外線の照射量が少ない場合であっても、応答速度を向上させることができる機構は不明であるが、重合性化合物のベンゾフェノン構造部位が紫外線照射によって励起することにより、重合性化合物が効率的に反応することや、その励起によるエネルギーがポリイミド前駆体やポリイミドの光反応性の側鎖に供給されるためポリイミド前駆体やポリイミドの感度が向上したことが要因と推測される。

40

【 0 0 2 7 】

ここで、ベンゾフェノン構造を有する重合性化合物ではなく、ベンゾフェノン構造を有するポリイミド前駆体やポリイミドを含有する液晶配向剤とすることも考えられる。しかしながら、このようにベンゾフェノン構造がポリイミド前駆体やポリイミドに固定されて

50

いと、ベンゾフェノン構造部位の紫外線照射による励起がし難くなるためか、少ない紫外線照射量で応答速度を向上する効果が不十分である。したがって、ポリイミド前駆体やポリイミドではなく、重合性化合物がベンゾフェノン構造を有している必要がある。

【0028】

また、重合性化合物ではないベンゾフェノン構造を有する化合物を含有する液晶配向剤とすることも考えられる。しかしながら、ベンゾフェノン構造は結晶性が高く昇華や分解反応を起こしやすいため、液晶配向剤に要求される高温（例えば200）での焼成によって系内に残りづらい。一方、ベンゾフェノン構造を重合性化合物に導入すると、光重合または光架橋する基を有するためか、後述する実施例に示すように、高温で焼成した場合であっても、少ない紫外線照射量で応答速度を十分向上することができる。

10

【0029】

光重合または光架橋する基としては、上記式(II)で表される一価の基が挙げられる。

【0030】

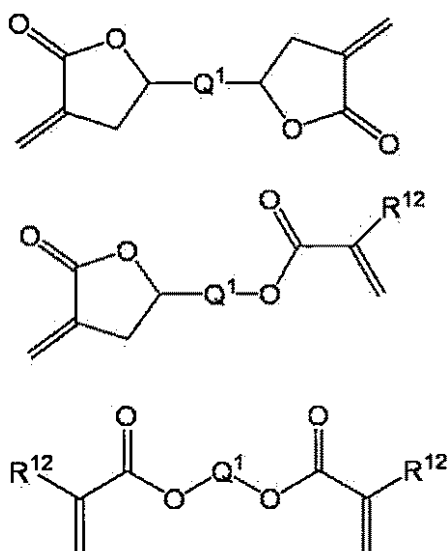
重合性化合物の具体例としては、下記式(III)で表されるような2つの末端のそれぞれに光重合する基を有する化合物、下記式(IV)で表されるような光重合する基を有する末端と光架橋する基を有する末端を持つ化合物や、下記式(V)で表されるような2つの末端のそれぞれに光架橋する基を有する化合物が挙げられる。なお、下記式(III)~(V)において、 R^{12} 、 Z^1 及び Z^2 は上記式(II)における R^{12} 、 Z^1 及び Z^2 と同じであり、 Q^1 はベンゾフェノン構造を有する二価の有機基である。 Q^1 は、オキシアルキレン基やアルキレン基を有していることが好ましい。液晶との相互作用が大きくなりやすいためである。

20

【0031】

【化5】

(III)

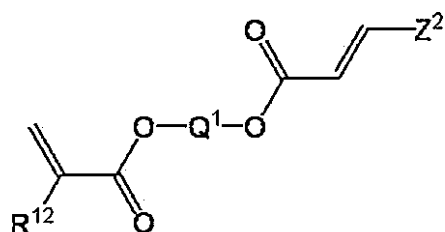
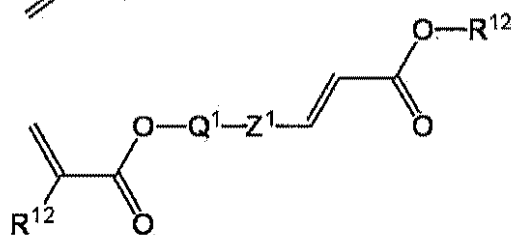
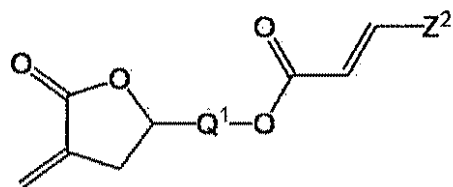
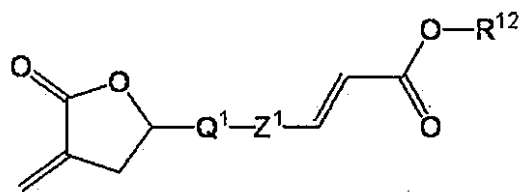


30

【0032】

40

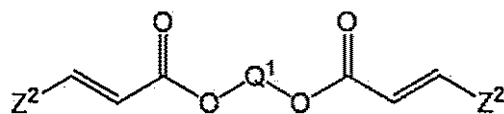
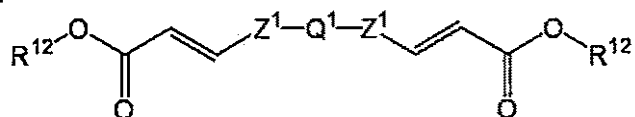
【化6】
(IV)



【0033】

【化7】

(V)



【0034】

式(III)で表される重合性化合物の具体例としては、下記式[VI]～[XI]で表される重合性化合物が挙げられる。下記式[VI]～[XI]において、Vは、単結合又は $-R^1$ O-で表され R^1 は直鎖もしくは分岐の炭素数1～10のアルキレン基であり、例えばVは $-(CH_2)_{n1}-O-$ である。また、Wは、単結合又は $-OR^2-$ で表され R^2 は直鎖もしくは分岐の炭素数1～10のアルキレン基、例えばWは $-O-(CH_2)_{n1}-$ であり、 $n1$ は1～10の整数、好ましくは2～10であり、x及びyはそれぞれ独立に1または2であり、 R^{16} は水素原子またはメチル基である。なお、V及びWは同一の構造でも異なってもよいが、同一であると合成が容易である。

【0035】

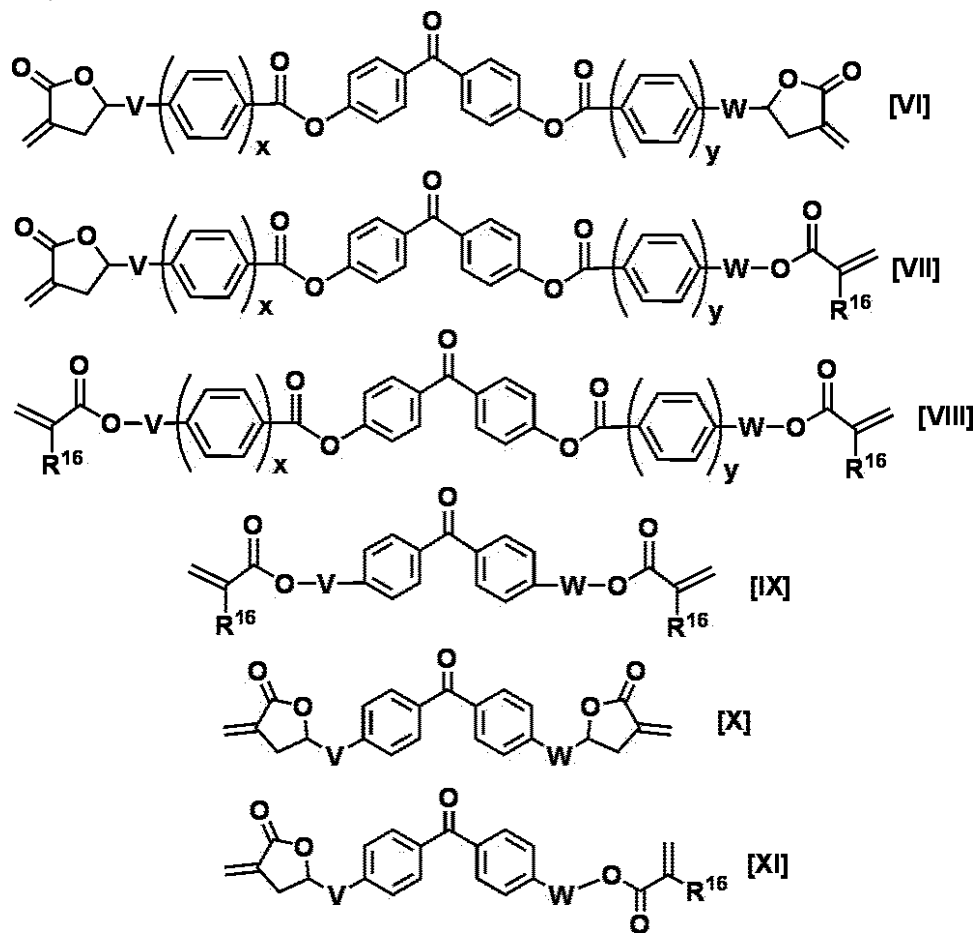
10

20

30

40

【化 8】



10

20

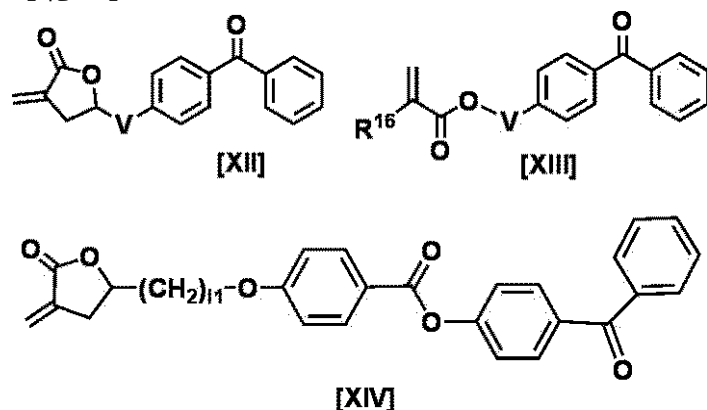
【 0 0 3 6 】

また、1つの末端に光重合または光架橋する基を有する重合性化合物の具体例としては、下記式 [XII] ~ [XIV] で表される化合物が挙げられる。下記式 [XII] 及び [XIII] において、Vは、単結合又は $-R^{1'}O-$ で表され $R^{1'}$ は直鎖もしくは分岐の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、例えば V は $-(CH_2)_{n-1}-O-$ であり、 R^{16} は水素原子

30

【 0 0 3 7 】

【化 9】



40

【 0 0 3 8 】

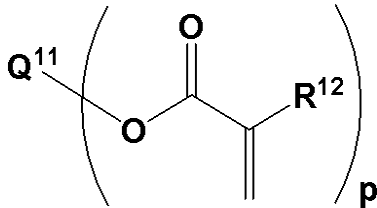
そして、3つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有する重合性化合物の具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。なお、下記式において、p は 3 ~ 6 の整数を表し、 Q^{11} はベンゾフェノン構造を有し好ましくはオキシアリレン基やアリレン基を有する p 価の有機基であり、 R^{12} は上記式 (III) における R^{12} と同じである。そして、下記式は、 Q^{11} に括弧内の構造が p 個結合していることを表し、括弧内の構

50

造はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【 0 0 3 9 】

【 化 1 0 】



【 0 0 4 0 】

10

一般的に液晶配向膜の形成過程には溶媒を完全に取り除くために高温で焼成する工程が含まれるが、両末端に重合性基（光重合する基）である α -メチレン- γ -ブチロラクトン基を有する重合性化合物とすると、熱重合性に乏しい構造なためか、高温、例えば 200 以上の焼成温度に十分耐えることができる。なお、光重合または光架橋する基として、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン基ではなく、アクリレート基やメタクリレート基を有する重合性化合物であっても、このアクリレート基やメタクリレート基がオキシアルキレン基等のスペーサーを介してフェニレン基と結合している構造を有する重合性化合物であれば、上記末端に α -メチレン- γ -ブチロラクトン基を有する重合性化合物と同様に、熱に対する安定性が向上するためか、高温、例えば 200 以上の焼成温度に十分耐えることができる。

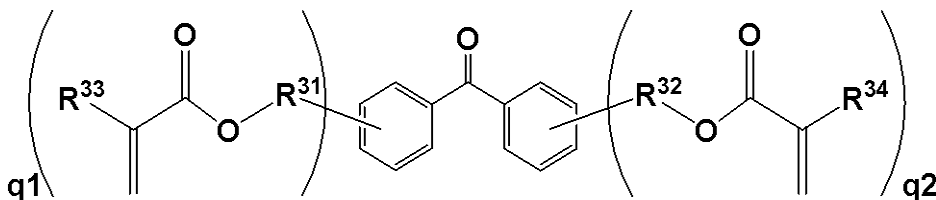
20

【 0 0 4 1 】

このような重合性化合物のうち、下記式で表される化合物は、新規化合物である。なお、下記式は、左側のベンゼン環に括弧内の構造が q 1 個に結合していることを表し、この括弧内の構造はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、下記式は、右側のベンゼン環に括弧内の構造が q 2 個に結合していることを表し、この括弧内の構造はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【 0 0 4 2 】

【 化 1 1 】



30

(式中、 R^{31} は単結合又は $-R^{35}O-$ で表され、 R^{35} は直鎖の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^{32} は単結合又は $-OR^{36}-$ で表され、 R^{36} は直鎖の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^{33} 及び R^{34} はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、q 1 及び q 2 はそれぞれ独立に 1 ~ 3 の整数である。)

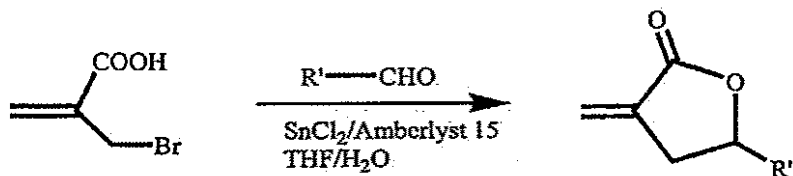
【 0 0 4 3 】

このような重合性化合物の製造方法は特に限定されず、例えば後述する合成例に従って製造することができる。例えば、重合性化合物は、有機合成化学における手法を組み合わせることによって合成することができる。例えば、下記反応式で表されるタラガ等が P. Talaga, M. Schaeffer, C. Benezra and J. L. Stampf, Synthesis, 530(1990)で提案する方法により、 $SnCl_2$ を用いて 2-(ブロモメチル)アクリル酸(2-(bromomethyl)propenoic acid)と、アルデヒドまたはケトンとを反応させて、合成することができる。なお、Amberlyst 15は、ロームアンドハース社製の強酸性イオン交換樹脂である。

40

【 0 0 4 4 】

【化 1 2】



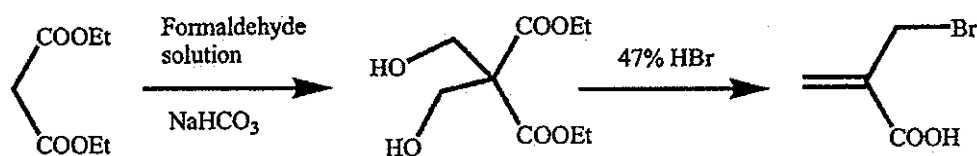
(式中、R' は一価の有機基を表す。)

【0045】

また、2-(プロモメチル)アクリル酸は、下記反応式で表されるラマラン等がK.Ramamajan, K.Kamalingam, D.J.O'Donnell and K.D.Berlin, Organic Synthesis, vol.61, 56-59 (1983) で提案する方法で合成することができる。

【0046】

【化 1 3】

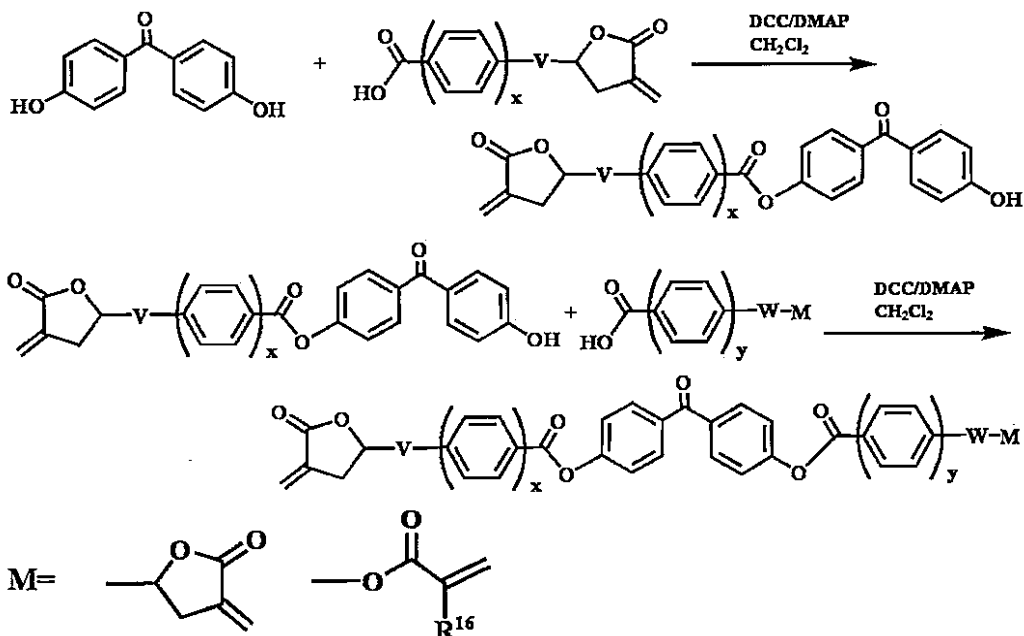


【0047】

具体的な合成例としては、式 [VI]、式 [VII] であれば、例えば下記式の反応で合成することができる。なお、下記反応式において、M は以下から選択される基であり、R¹⁶、V、W はそれぞれ上記式 [VII] における R¹⁶、V、W と同じである。また、DCC はジシクロヘキシルカルボジイミドの略称、DMAP は N,N-ジメチル-4-アミノピリジンの略称である。

【0048】

【化 1 4】

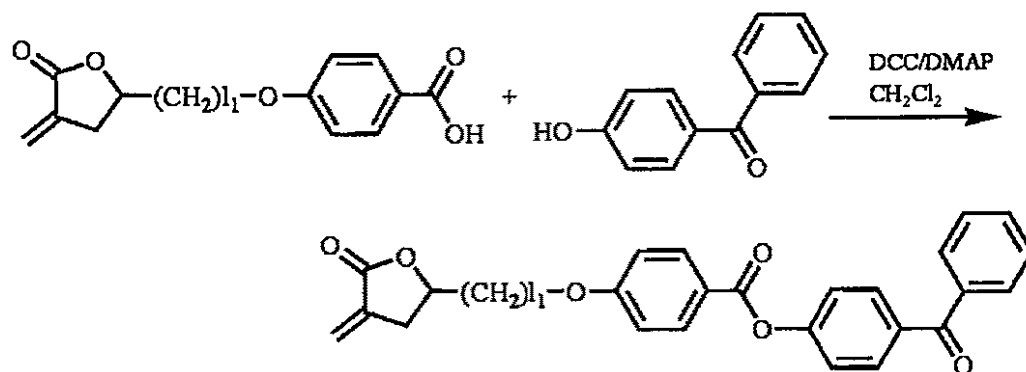


【0049】

また、式 [XIV] であれば、下記式の反応で合成することができる。下記反応式において、11 は、式 [XIV] における 11 と同じである。

【0050】

【化 15】



10

【0051】

なお、本発明の液晶配向剤は、このような1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する重合性化合物を2種類以上含有していてもよい。

【0052】

また、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する重合性化合物に加えて、さらに、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有さない重合性化合物（以下「ベンゾフェノン構造を有さない重合性化合物」とも記載する。）を1種または2種以上含有していてもよい。このように、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する重合性化合物を、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有さない重合性化合物と共に含有する液晶配向剤とすることにより、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有さない重合性化合物を含有しない場合と比較して、顕著に応答速度を向上できる場合がある。

20

【0053】

1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有さない重合性化合物の光重合または光架橋する基としては、上記式(II)で表される一価の基が挙げられる。

【0054】

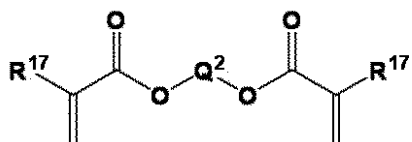
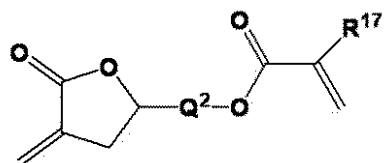
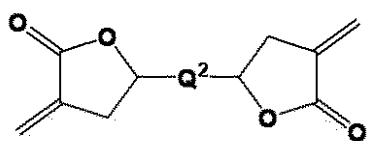
1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有さない重合性化合物の具体例としては、下記式(XV)で表されるような2つの末端のそれぞれに光重合する基を有する化合物、下記式(XVI)で表されるような光重合する基を有する末端と光架橋する基を有する末端を持つ化合物や、下記式(XVII)で表されるような2つの末端のそれぞれに光架橋する基を有する化合物が挙げられる。なお、下記式(XV)～(XVII)において、 $R^{1,7}$ はHまたは炭素数1～4のアルキル基であり、 Z^3 は炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のアルコキシ基によって置換されていてもよい二価の芳香環もしくは複素環であり、 Z^4 は炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のアルコキシ基によって置換されていてもよい一価の芳香環もしくは複素環である。また、 Q^2 は、ベンゾフェノン構造を有さない二価の有機基である。 Q^2 は、フェニレン基($-C_6H_4-$)、ピフェニレン基($-C_6H_4-C_6H_4-$)やシクロヘキシレン基($-C_6H_{10}-$)等の環構造を有していることが好ましい。液晶との相互作用が大きくなりやすいためである。

30

40

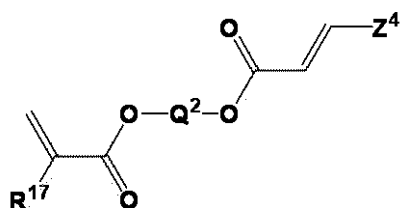
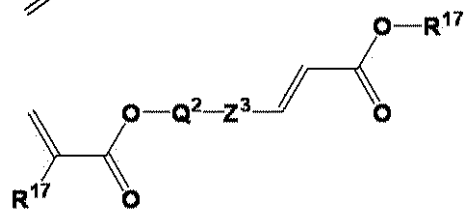
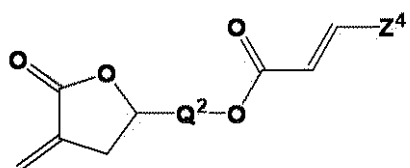
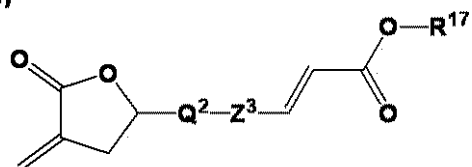
【0055】

【化 1 6】
(XV)



10

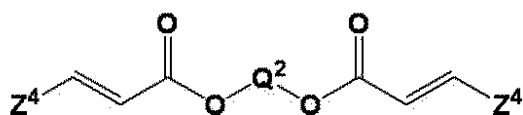
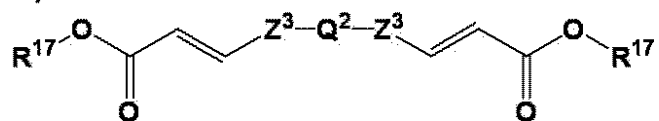
【 0 0 5 6】
【化 1 7】
(XVI)



20

30

【 0 0 5 7】
【化 1 8】
(XVII)



40

【 0 0 5 8】

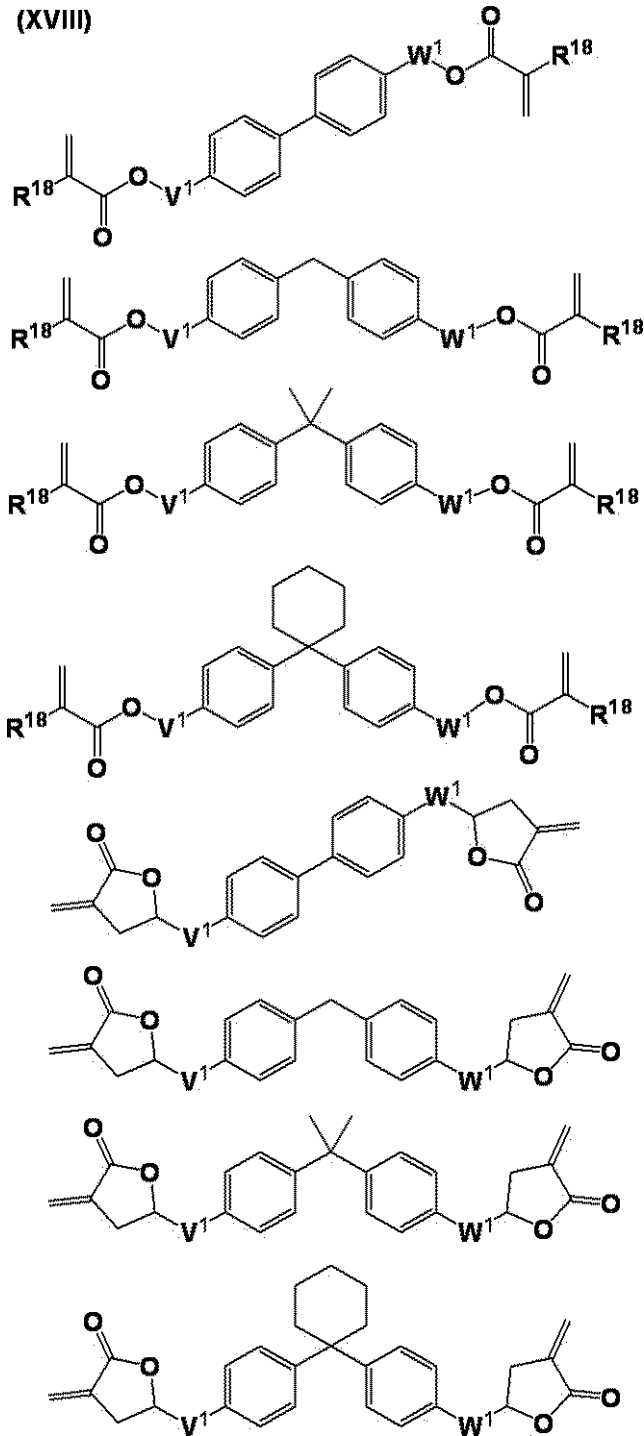
50

式 (XV) で表される重合性化合物としては、下記式 (XVIII) で表される重合性化合物が挙げられる。下記式 (XVIII) において、 V^1 は、単結合又は $-R^{21}O-$ で表され R^{21} は直鎖もしくは分岐の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 W^1 は、単結合又は $-OR^{22}-$ で表され R^{22} は直鎖もしくは分岐の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^{18} は水素原子またはメチル基である。下記式 (XVIII) で表される化合物は、上記式 [VI] で表されるベンゾフェノン構造を有する化合物と共に液晶配向剤に含有させることにより、少ない紫外線照射量でも顕著に応答速度を速くすることができる。

【0059】

【化19】

(XVIII)



【0060】

上記式 (XVIII) で表される化合物の具体例としては、下記式で表される重合性化合物が挙げられる。

【0061】

10

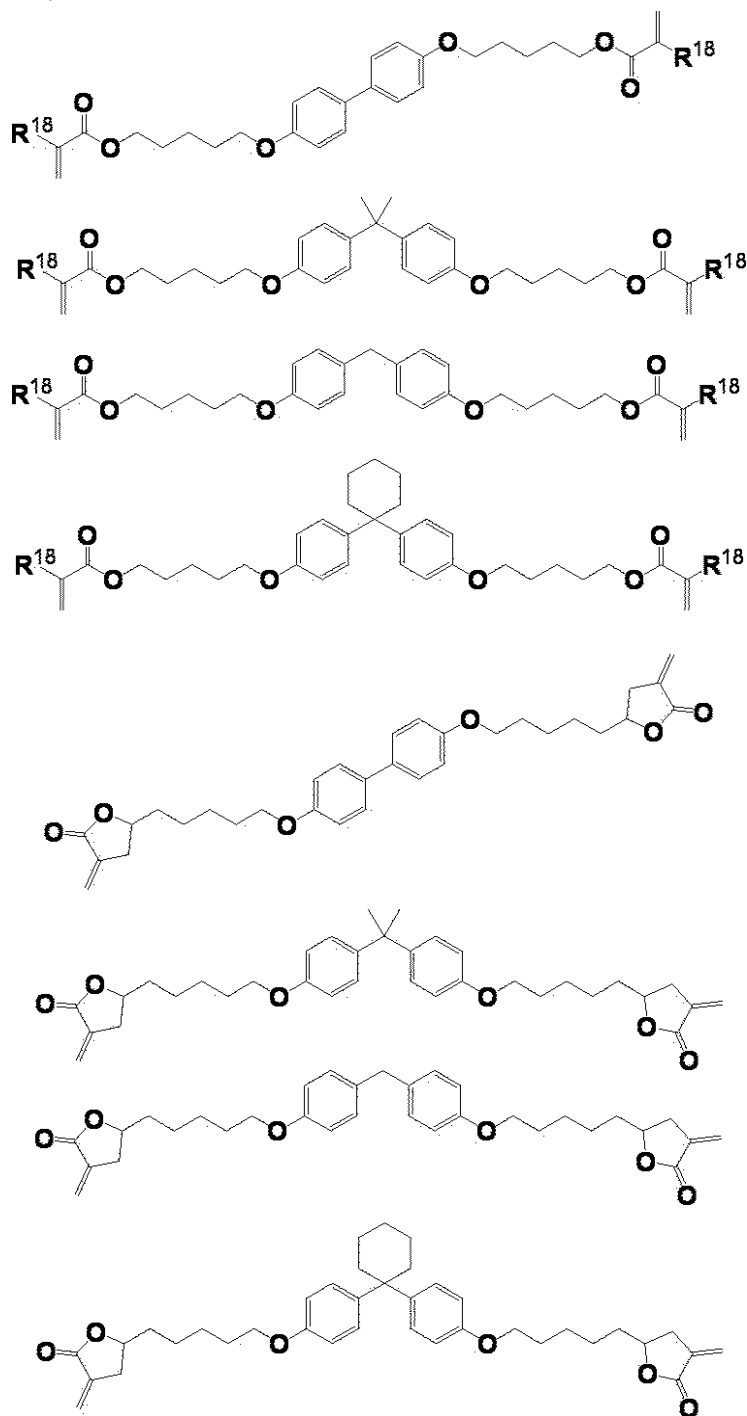
20

30

40

50

【化 2 0】



10

20

30

(式中、R¹⁸はHまたはメチル基である)

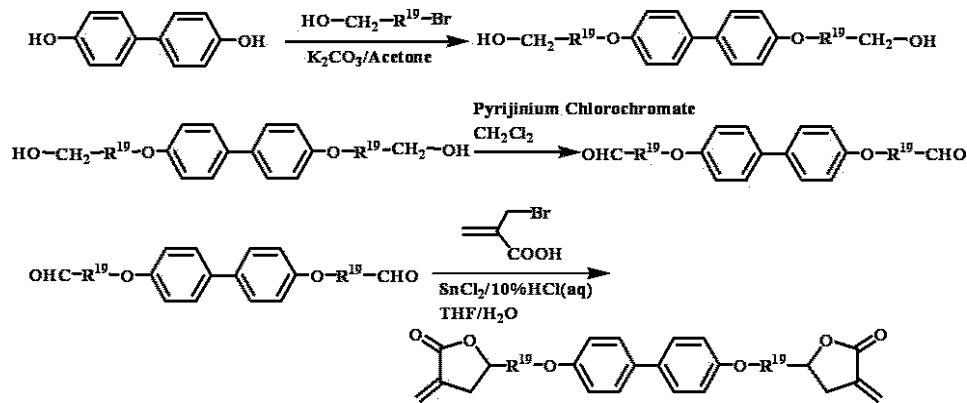
【0062】

40

このようなベンゾフェノン構造を有さない重合性化合物の製造方法も特に限定されず、例えば後述する合成例に従って製造することができる。例えば、重合性化合物は、有機合成化学における手法を組み合わせることによって合成することができる。具体的な合成例としては、例えば式[XV]であれば、下記式の反応で合成することができる。なお、下記反応式中、R¹⁹及びR²⁰はそれぞれ独立に直鎖もしくは分岐の炭素数1～10のアルキレン基である。また、THFはテトラヒドロフランの略称である。

【0063】

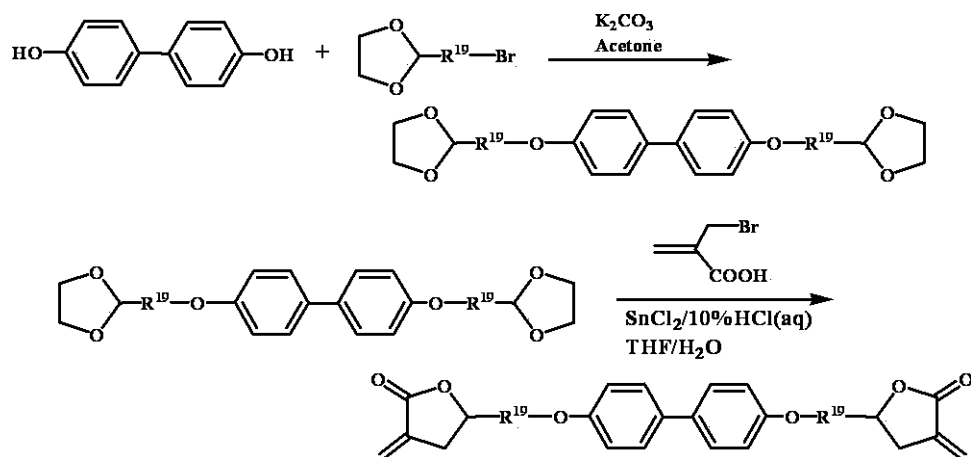
【化 2 1】



10

【 0 0 6 4 】

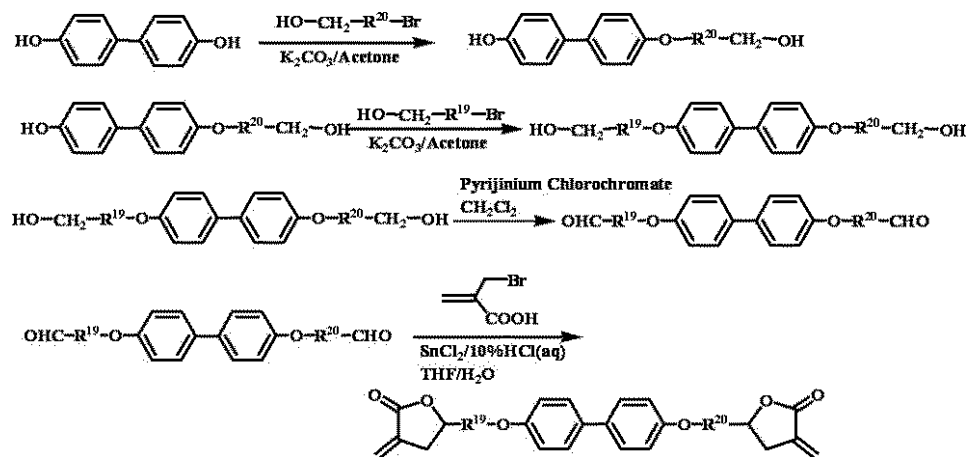
【化 2 2】



20

【 0 0 6 5 】

【化 2 3】



30

40

【 0 0 6 6 】

また、本発明の液晶配向剤は、ポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種であり、液晶を垂直に配向させる側鎖と光反応性の側鎖とを有する重合体を含む。なお、ポリイミド前駆体としては、ポリアミック酸（ポリアミド酸ともいわれる。）や、ポリアミック酸エステル等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

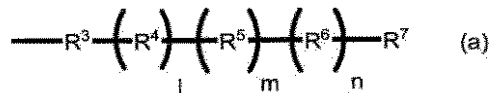
この重合体が有する液晶を垂直に配向させる側鎖は、液晶を基板に対して垂直に配向させることができる構造であれば限定されないが、例えば、長鎖のアルキル基、長鎖アルキル基の途中に環構造や枝分かれ構造を有する基、ステロイド基等の炭化水素基や、これら

50

の基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子に置き換えた基などが挙げられる。勿論、二種類以上の液晶を垂直に配向させる側鎖を有していてもよい。液晶を垂直に配向させる側鎖は、ポリアミック酸やポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体又はポリイミドの主鎖、すなわち、ポリアミック酸骨格や、ポリイミド骨格等に直接結合していてもよく、また、適当な結合基を介して結合していてもよい。液晶を垂直に配向させる側鎖としては、例えば、水素原子がフッ素で置換されていてもよい炭素数が 8 ～ 30、好ましくは 8 ～ 22 の炭化水素基、具体的には、アルキル基、フルオロアルキル基、アルケニル基、フェネチル基、スチリルアルキル基、ナフチル基、フルオロフェニルアルキル基等が挙げられる。その他の液晶を垂直に配向させる側鎖として、例えば下記式 (a) で表されるものが挙げられる。

【0068】

【化24】



(式 (a) 中 l 、 m 及び n はそれぞれ独立に 0 又は 1 の整数を表し、 R^3 は炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基、 ---O--- 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---NHCO--- 、 ---CONH--- 、又は炭素数 1 ～ 3 のアルキレン - エーテル基を表し、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立にフェニレン基又はシクロアルキレン基を表し、 R^7 は水素原子、炭素数 2 ～ 24 のアルキル基又はフッ素含有アルキル基、一価の芳香環、一価の脂肪族環、一価の複素環、又はそれらからなる一価の大環状置換体を表す。)

【0069】

なお、上記式 (a) 中の R^3 は、合成の容易性の観点からは、 ---O--- 、 ---COO--- 、 ---CONH--- 、炭素数 1 ～ 3 のアルキレン - エーテル基が好ましい。

【0070】

また、式 (a) 中の R^4 、 R^5 及び R^6 は、合成の容易性及び液晶を垂直に配向させる能力の観点から、下記表 1 に示す l 、 m 、 n 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の組み合わせが好ましい。

【0071】

【表1】

l	m	n	R^4	R^5	R^6
1	1	1	フェニレン	フェニレン	シクロヘキシレン
1	1	1	フェニレン	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン
1	1	1	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン
1	1	0	フェニレン	フェニレン	—
1	1	0	フェニレン	シクロヘキシレン	—
1	1	0	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン	—

【0072】

そして、 l 、 m 、 n の少なくとも一つが 1 である場合、式 (a) 中の R^7 は、好ましくは水素原子または炭素数 2 ～ 14 のアルキル基もしくはフッ素含有アルキル基であり、より好ましくは水素原子または炭素数 2 ～ 12 のアルキル基もしくはフッ素含有アルキル基である。また、 l 、 m 、 n がともに 0 である場合、 R^7 は、好ましくは炭素数 12 ～ 22 のアルキル基またはフッ素含有アルキル基、一価の芳香環、一価の脂肪族環、一価の複素環、それらからなる一価の大環状置換体であり、より好ましくは炭素数 12 ～ 20 のアルキル基またはフッ素含有アルキル基である。

【0073】

液晶を垂直に配向させる側鎖の存在量は、液晶配向膜が液晶を垂直に配向させることができる範囲であれば特に限定されない。但し、前記液晶配向膜を具備する液晶表示素子において、電圧保持率や残留 DC 電圧の蓄積など、素子の表示特性を損なわない範囲内で、

10

20

30

40

50

液晶を垂直に配向させる側鎖の存在量は可能な限り少ない方が好ましい。

【 0 0 7 4 】

なお、液晶を垂直に配向させる側鎖を有する重合体が液晶を垂直に配向させる能力は、液晶を垂直に配向させる側鎖の構造によって異なるが、一般的に、液晶を垂直に配向させる側鎖の量が多くなると液晶を垂直に配向させる能力は上がり、少なくなると下がる。また、環状構造を有すると、環状構造を有さないものと比較して、液晶を垂直に配向させる能力が高い傾向がある。

【 0 0 7 5 】

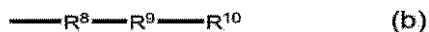
また、本発明の液晶配向剤が含有するポリアミク酸やポリアミク酸エステル等のポリイミド前駆体及びポリイミドの少なくとも一種からなる重合体は、光反応性の側鎖を有する。光反応性の側鎖とは、紫外線（UV）等の光の照射によって反応し、共有結合を形成し得る官能基（以下、光反応性基とも言う）を有する側鎖であり、本発明においては、光反応性基としてメタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含むものである。このように、液晶配向剤に含有させるポリアミク酸やポリアミク酸エステル等のポリイミド前駆体及びポリイミドの少なくとも一種からなる重合体を、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するものとし、上記重合性化合物と共に液晶配向剤に用いることにより、後述する実施例に示すように、応答速度を顕著に向上させることができる。

【 0 0 7 6 】

光反応性の側鎖は、ポリイミド前駆体又はポリイミドの主鎖に直接結合していてもよく、また、適当な結合基を介して結合していてもよい。光反応性の側鎖としては、例えば下記式（b）で表されるものが挙げられる。

【 0 0 7 7 】

【 化 2 5 】



（式（b）中、 R^8 は単結合又は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、のいずれかを表し、 R^9 は単結合、又は、非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を表し、アルキレン基の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で任意に置き換えられていてもよく、次に挙げるいずれかの基が互いに隣り合わない場合において、これらの基に置き換えられていてもよい； $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、二価の炭素環、二価の複素環。 R^{10} は、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基、シンナモイル基を表す。）

【 0 0 7 8 】

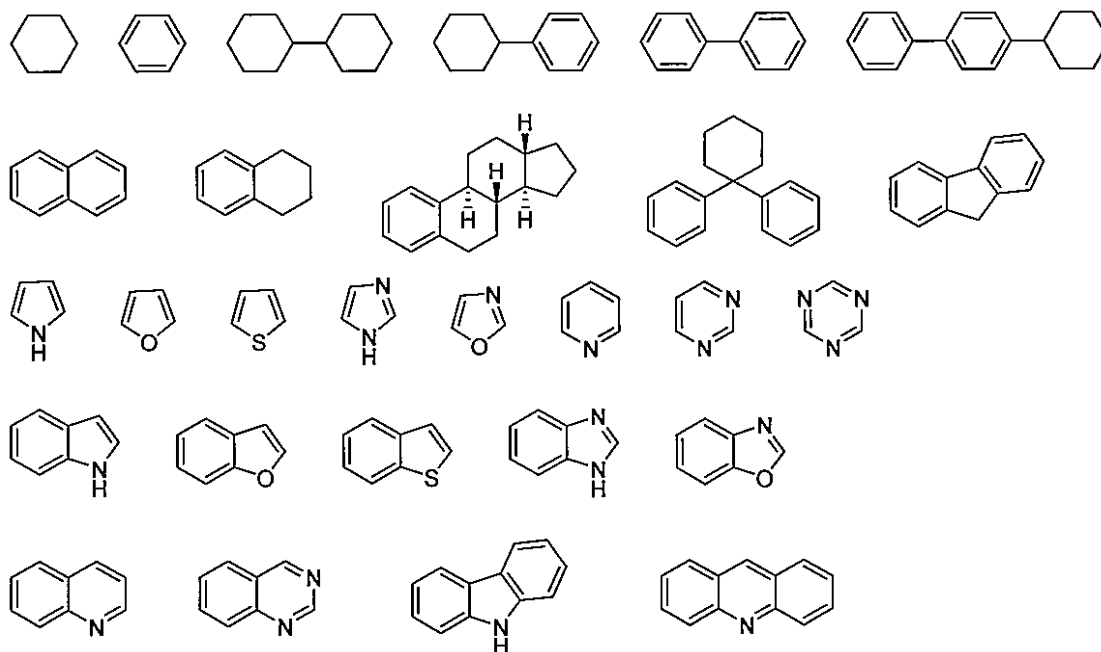
なお、上記式（b）中の R^8 は、通常の有機合成的手法で形成させることができるが、合成の容易性の観点から、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ が好ましい。

【 0 0 7 9 】

また、 R^9 の任意の $-\text{CH}_2-$ を置き換える二価の炭素環や二価の複素環の炭素環や複素環としては、具体的には以下のような構造が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 8 0 】

【化 2 6】



10

【 0 0 8 1 】

R¹⁰は、光反応性の観点から、メタクリル基、アクリル基またはビニル基であることが好ましい。

20

【 0 0 8 2 】

また、上記式 (b) は、より好ましくは上記式 (1) から選択される基を含む構造である。

【 0 0 8 3 】

光反応性の側鎖の存在量は、紫外線の照射によって反応し共有結合を形成することにより液晶の応答速度を速めることができる範囲であることが好ましく、液晶の応答速度をより速めるためには、他の特性に影響が出ない範囲で、可能な限り多いほうが好ましい。例えば、光反応性の側鎖のポリイミド前駆体またはポリイミドへの導入量は、好ましくは10～70モル%、より好ましくは20～60モル%、特に好ましくは30～50モル%である。

30

【 0 0 8 4 】

このような液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体を製造する方法は特に限定されないが、例えば、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応によってポリアミック酸を得る方法において、液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミン又は液晶を垂直に配向させる側鎖を有するテトラカルボン酸二無水物や、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミン又はメタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するテトラカルボン酸二無水物を共重合させればよい。

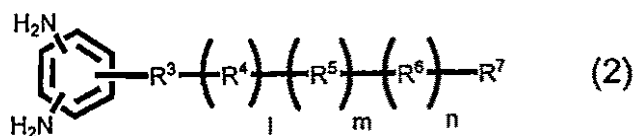
40

【 0 0 8 5 】

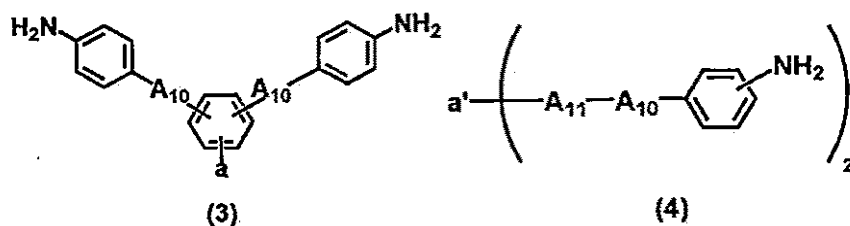
液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンとしては、長鎖のアルキル基、長鎖アルキル基の途中に環構造や枝分かれ構造を有する基、ステロイド基等の炭化水素基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子に置き換えた基を側鎖として有するジアミン、例えば上記式（a）で表される側鎖を有するジアミンを挙げることができる。より具体的には例えば、水素原子がフッ素で置換されていてもよい炭素数が8～30の炭化水素基等を有するジアミンや、下記式（2）、（3）、（4）、（5）で表されるジアミンを

50

【化 2 7】

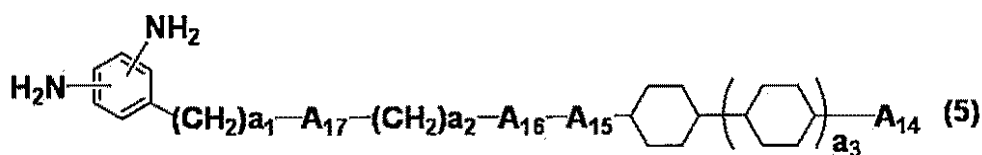


【化 2 8】



20

【化 2 9】

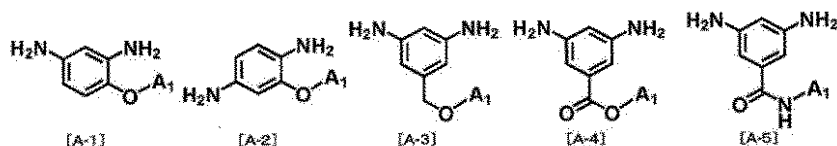


30

40

【 0 0 9 1 】

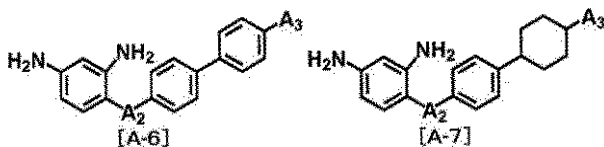
【化 3 0】



(式 [A - 1] ~ 式 [A - 5] 中、A₁ は、炭素数 2 ~ 24 のアルキル基又はフッ素含有アルキル基である。)

【0092】

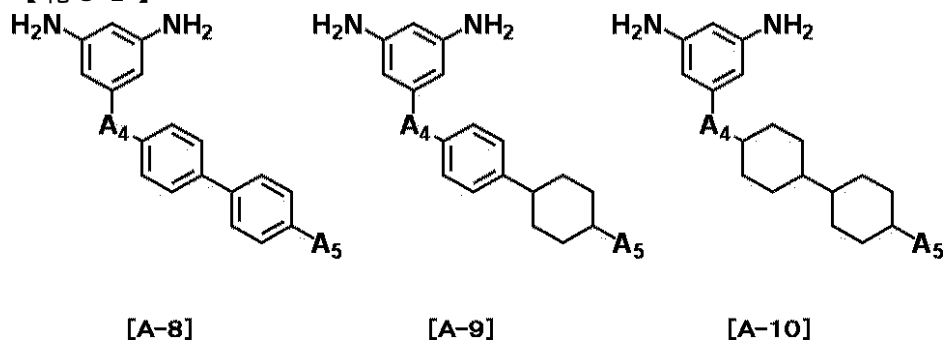
【化 3 1】



(式 [A - 6] 及び式 [A - 7] 中、A₂ は、-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-COOCH₂-、又は -CH₂OCO- を示し、A₃ は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシ基である。)

【0093】

【化 3 2】



(式 [A - 8] ~ 式 [A - 10] 中、A₄ は、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-COOCH₂-、-CH₂OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、又は -CH₂- を示し、A₅ は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシ基である。)

【0094】

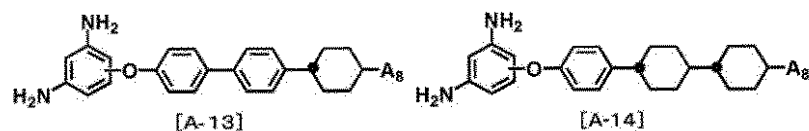
【化 3 3】



(式 [A - 11] 及び式 [A - 12] 中、A₆ は、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-COOCH₂-、-CH₂OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂-、-O-、又は -NH- を示し、A₇ はフッ素基、シアノ基、トリフルオロメタン基、ニトロ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基、又は水酸基である。)

【0095】

【化 3 4】



10

20

30

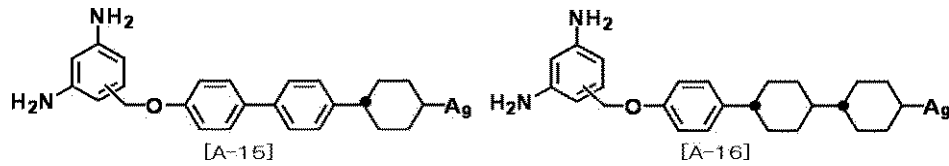
40

50

(式 [A - 1 3] 及び式 [A - 1 4] 中、 A_8 は、炭素数 3 ~ 1 2 のアルキル基であり、1, 4 - シクロヘキシレンのシス - トランス異性は、それぞれトランス異性体である。)

【 0 0 9 6 】

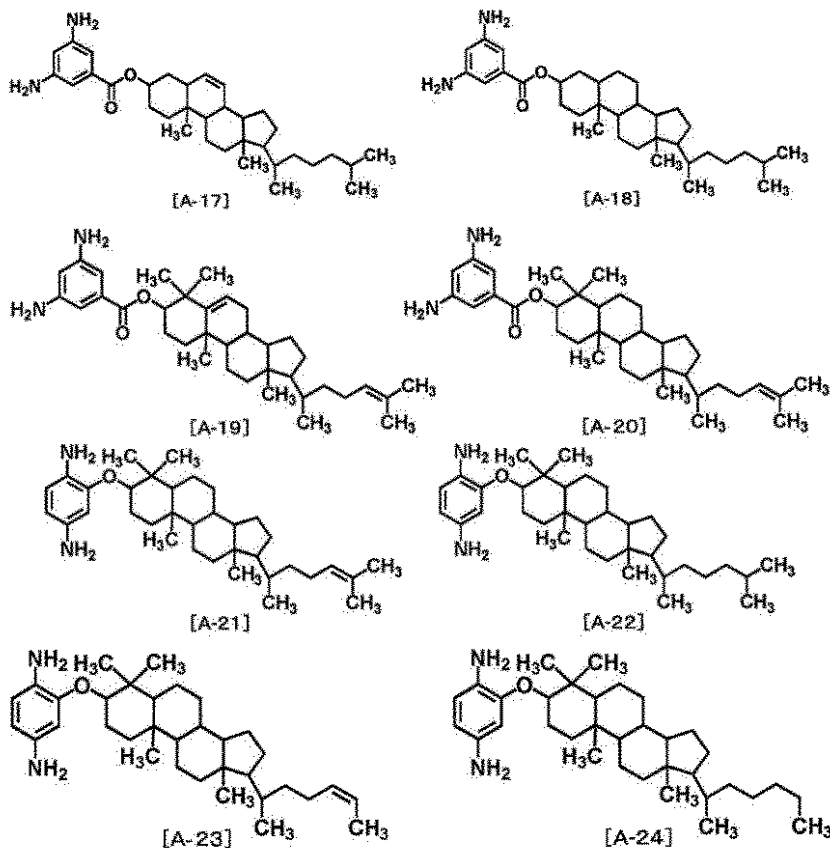
【 化 3 5 】



(式 [A - 1 5] 及び式 [A - 1 6] 中、 A_9 は、炭素数 3 ~ 1 2 のアルキル基であり、1, 4 - シクロヘキシレンのシス - トランス異性は、それぞれトランス異性体である。)

【 0 0 9 7 】

【 化 3 6 】

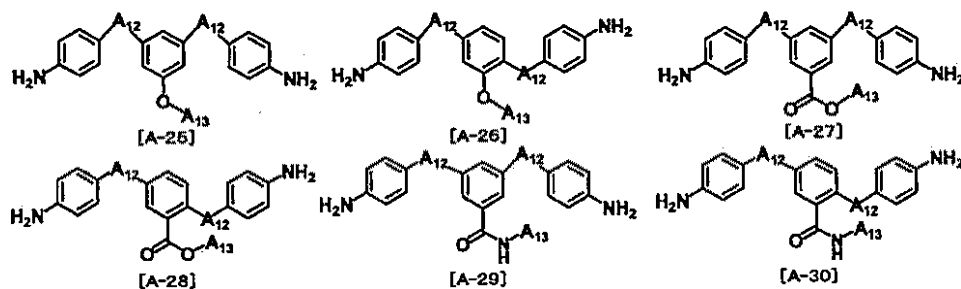


【 0 0 9 8 】

式 (3) で表されるジアミンの具体例としては、下記の式 [A - 2 5] ~ 式 [A - 3 0] で示されるジアミンを挙げることができるが、これに限るものではない。

【 0 0 9 9 】

【 化 3 7 】



(式 [A - 2 5] ~ 式 [A - 3 0] 中、 A_{12} は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は $-NH-$ を示し、 A_{13} は炭素

10

20

30

40

50

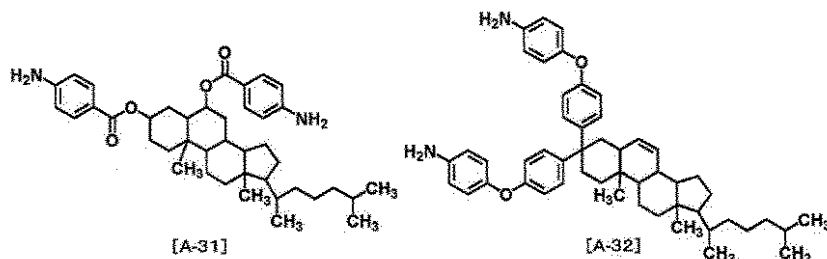
数 1 ~ 22 のアルキル基又はフッ素含有アルキル基を示す。)

【 0 1 0 0 】

式 (4) で表されるジアミンの具体例としては、下記の式 [A - 3 1] ~ 式 [A - 3 2] で示されるジアミンを挙げることができるが、これに限るものではない。

【 0 1 0 1 】

【 化 3 8 】



10

【 0 1 0 2 】

この中でも、液晶を垂直に配向させる能力、液晶の応答速度の観点から、[A - 1]、[A - 2]、[A - 3]、[A - 4]、[A - 5]、[A - 2 5]、[A - 2 6]、[A - 2 7]、[A - 2 8]、[A - 2 9]、[A - 3 0] のジアミンが好ましい。

【 0 1 0 3 】

上記のジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

20

【 0 1 0 4 】

このような液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンは、ポリアミック酸の合成に用いるジアミン成分の 5 ~ 50 モル% となる量を用いることが好ましく、より好ましくはジアミン成分の 10 ~ 40 モル% が液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンであり、特に好ましくは 15 ~ 30 モル% である。このように液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンを、ポリアミック酸の合成に用いるジアミン成分の 5 ~ 50 モル% 量用いると、応答速度の向上や液晶の配向固定化能力の点で特に優れる。

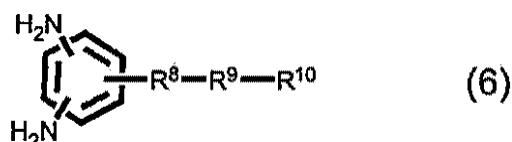
【 0 1 0 5 】

メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンとしては、例えば、上記式 (b) で表される側鎖を有するジアミンを挙げることができる。より具体的には例えば下記の一般式 (6) で表されるジアミンを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

30

【 0 1 0 6 】

【 化 3 9 】



(6)

40

(式 (6) 中の R ⁸ 、R ⁹ 及び R ^{1 0} の定義は、上記式 (b) と同じである。)

【 0 1 0 7 】

式 (6) における二つのアミノ基 (- N H ₂) の結合位置は限定されない。具体的には、側鎖の結合基に対して、ベンゼン環上の 2 , 3 の位置、2 , 4 の位置、2 , 5 の位置、2 , 6 の位置、3 , 4 の位置、3 , 5 の位置が挙げられる。なかでも、ポリアミック酸を合成する際の反応性の観点から、2 , 4 の位置、2 , 5 の位置、又は 3 , 5 の位置が好ましい。ジアミンを合成する際の容易性も加味すると、2 , 4 の位置、又は 3 , 5 の位置がより好ましい。

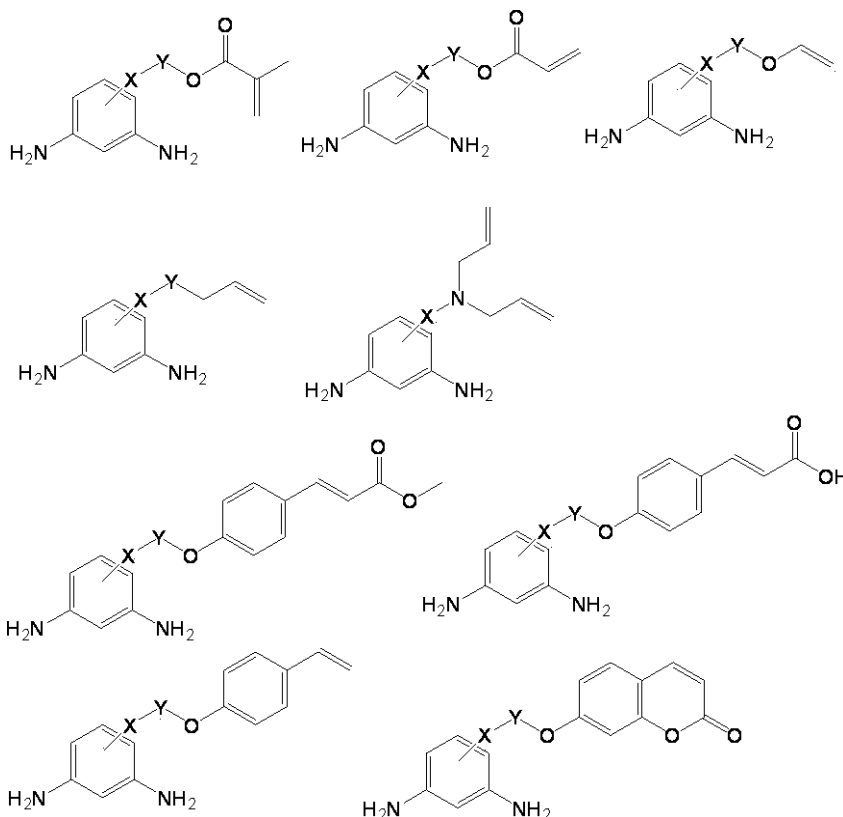
【 0 1 0 8 】

50

メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンとしては、具体的には以下のような化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【 0 1 0 9 】

【 化 4 0 】



(式中、X は単結合、又は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-NH-$ より選ばれる結合基、Y は非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を表す。)

【 0 1 1 0 】

上記メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性、液晶表示素子とした際の液晶の応答速度などに応じて、1 種類または 2 種類以上を混合して使用することもできる。

【 0 1 1 1 】

また、このようなメタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するジアミンは、ポリアミック酸の合成に用いるジアミン成分の 10 ~ 70 モル % となる量を用いることが好ましく、より好ましくは 20 ~ 60 モル %、特に好ましくは 30 ~ 50 モル % である。

【 0 1 1 2 】

なお、ポリアミック酸は、本発明の効果を損わない限りにおいて、上記液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンや、光反応性基を有するジアミン以外の、その他のジアミンをジアミン成分として併用することができる。具体的には、例えば、p - フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6 - テトラメチル - p - フェニレンジアミン、2, 5 - ジメチル - p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、2, 4 - ジメチル - m - フェニレンジアミン、2, 5 - ジアミノトルエン、2, 6 - ジアミノトルエン、2, 5 - ジアミノフェノール、2, 4 - ジアミノフェノール、3, 5 - ジアミノフェノール、3, 5 - ジアミノベンジルアルコール、2, 4 - ジアミノベンジルアルコール、4, 6 - ジアミノレゾル

10

20

30

40

50

シノール、4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビ
 フェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジヒドロ
 キシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジカルボキシ - 4, 4' - ジアミノビ
 フェニル、3, 3' - ジフルオロ - 4, 4' - ビフェニル、3, 3' - トリフルオロメチ
 ル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジアミ
 ノビフェニル、2, 2' - ジアミノビフェニル、2, 3' - ジアミノビフェニル、4, 4'
 ' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジア
 ミノジフェニルメタン、2, 2' - ジアミノジフェニルメタン、2, 3' - ジアミノジフ
 ェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニル
 エーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、2, 2' - ジアミノジフェニルエー
 テル、2, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - スルホニルジアニリン、3,
 3' - スルホニルジアニリン、ビス(4 - アミノフェニル)シラン、ビス(3 - アミノフ
 ェニル)シラン、ジメチル - ビス(4 - アミノフェニル)シラン、ジメチル - ビス(3 -
 アミノフェニル)シラン、4, 4' - チオジアニリン、3, 3' - チオジアニリン、4,
 4' - ジアミノジフェニルアミン、3, 3' - ジアミノジフェニルアミン、3, 4' - ジ
 アミノジフェニルアミン、2, 2' - ジアミノジフェニルアミン、2, 3' - ジアミノジ
 フェニルアミン、N - メチル(4, 4' - ジアミノジフェニル)アミン、N - メチル(3
 , 3' - ジアミノジフェニル)アミン、N - メチル(3, 4' - ジアミノジフェニル)ア
 ミン、N - メチル(2, 2' - ジアミノジフェニル)アミン、N - メチル(2, 3' - ジ
 アミノジフェニル)アミン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノベ
 ンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、1, 4 - ジアミノナフタレン、2,
 2' - ジアミノベンゾフェノン、2, 3' - ジアミノベンゾフェノン、1, 5 - ジアミノ
 ナフタレン、1, 6 - ジアミノナフタレン、1, 7 - ジアミノナフタレン、1, 8 - ジア
 ミノナフタレン、2, 5 - ジアミノナフタレン、2, 6 - ジアミノナフタレン、2, 7 -
 ジアミノナフタレン、2, 8 - ジアミノナフタレン、1, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)
)エタン、1, 2 - ビス(3 - アミノフェニル)エタン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェ
 ニル)プロパン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェニル)プロパン、1, 4 - ビス(4 - ア
 ミノフェニル)ブタン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェニル)ブタン、ビス(3, 5 - ジ
 エチル - 4 - アミノフェニル)メタン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン
 、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェニル)
)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェニル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノ
 ベンジル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - [1
 , 4 - フェニレンビス(メチレン)]ジアニリン、4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス
 (メチレン)]ジアニリン、3, 4' - [1, 4 - フェニレンビス(メチレン)]ジアニ
 リン、3, 4' - [1, 3 - フェニレンビス(メチレン)]ジアニリン、3, 3' - [1
 , 4 - フェニレンビス(メチレン)]ジアニリン、3, 3' - [1, 3 - フェニレンビス
 (メチレン)]ジアニリン、1, 4 - フェニレンビス[(4 - アミノフェニル)メタノン
]、1, 4 - フェニレンビス[(3 - アミノフェニル)メタノン]、1, 3 - フェニレン
 ビス[(4 - アミノフェニル)メタノン]、1, 3 - フェニレンビス[(3 - アミノフェ
 ニル)メタノン]、1, 4 - フェニレンビス(4 - アミノベンゾエート)、1, 4 - フェ
 ニレンビス(3 - アミノベンゾエート)、1, 3 - フェニレンビス(4 - アミノベンゾエ
 ート)、1, 3 - フェニレンビス(3 - アミノベンゾエート)、ビス(4 - アミノフェニ
 ル)テレフタレート、ビス(3 - アミノフェニル)テレフタレート、ビス(4 - アミノフ
 ェニル)イソフタレート、ビス(3 - アミノフェニル)イソフタレート、N, N' - (1
 , 4 - フェニレン)ビス(4 - アミノベンズアミド)、N, N' - (1, 3 - フェニレン)
)ビス(4 - アミノベンズアミド)、N, N' - (1, 4 - フェニレン)ビス(3 - アミ
 ノベンズアミド)、N, N' - (1, 3 - フェニレン)ビス(3 - アミノベンズアミド)
 、N, N' - ビス(4 - アミノフェニル)テレフタルアミド、N, N' - ビス(3 - アミ
 ノフェニル)テレフタルアミド、N, N' - ビス(4 - アミノフェニル)イソフタルアミ
 ド、N, N' - ビス(3 - アミノフェニル)イソフタルアミド、9, 10 - ビス(4 - ア

10

20

30

40

50

ミノフェニル)アントラセン、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2' - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2' - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス(3 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス(3 - アミノ - 4 - メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、2, 2' - ビス(3 - アミノフェニル)プロパン、2, 2' - ビス(3 - アミノ - 4 - メチルフェニル)プロパン、3, 5 - ジアミノ安息香酸、2, 5 - ジアミノ安息香酸、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)プロパン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)プロパン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ブタン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ブタン、1, 5 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ペンタン、1, 5 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ペンタン、1, 6 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ヘキサン、1, 6 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ヘキサン、1, 7 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ヘプタン、1, 7 - (3 - アミノフェノキシ)ヘプタン、1, 8 - ビス(4 - アミノフェノキシ)オクタン、1, 8 - ビス(3 - アミノフェノキシ)オクタン、1, 9 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ノナン、1, 9 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ノナン、1, 10 - (4 - アミノフェノキシ)デカン、1, 10 - (3 - アミノフェノキシ)デカン、1, 11 - (4 - アミノフェノキシ)ウンデカン、1, 11 - (3 - アミノフェノキシ)ウンデカン、1, 12 - (4 - アミノフェノキシ)ドデカン、1, 12 - (3 - アミノフェノキシ)ドデカンなどの芳香族ジアミン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル)メタンなどの脂環式ジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 4 - ジアミノブタン、1, 5 - ジアミノペンタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、1, 7 - ジアミノヘプタン、1, 8 - ジアミノオクタン、1, 9 - ジアミノノナン、1, 10 - ジアミノデカン、1, 11 - ジアミノウンデカン、1, 12 - ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミンが挙げられる。

【0113】

上記その他のジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

【0114】

ポリアミック酸の合成で上記のジアミン成分と反応させるテトラカルボン酸二無水物は特に限定されない。具体的には、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7 - アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6 - アントラセンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4 - ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4' - ペンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5 - ピリジンテトラカルボン酸、2, 6 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ピリジン、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸、1, 3 - ジフェニル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、オキシジフタルテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロヘプタンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5 - テトラヒド

ロフランテトラカルボン酸、3, 4 - ジカルボキシ - 1 - シクロヘキシルコハク酸、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸、ビシクロ[3, 3, 0]オクタン - 2, 4, 6, 8 - テトラカルボン酸、ビシクロ[4, 3, 0]ノナン - 2, 4, 7, 9 - テトラカルボン酸、ビシクロ[4, 4, 0]デカン - 2, 4, 7, 9 - テトラカルボン酸、トリシクロ[6.3.0.0<2, 6>]ウンデカン - 3, 5, 9, 11 - テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、4 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドリナフタレン - 1, 2 - ジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 2]オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸、テトラシクロ[6, 2, 1, 1, 0, 2, 7]ドデカ - 4, 5, 9, 10 - テトラカルボン酸、3, 5, 6 - トリカルボキシノルボルナン - 2:3, 5:6 ジカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸等が挙げられる。勿論、テトラカルボン酸二無水物も、液晶配向膜にした際の液晶配向性、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上併用してもよい。

【0115】

ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応により、ポリアミック酸を得るにあたっては、公知の合成手法を用いることができる。一般的には、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを有機溶媒中で反応させる方法である。ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応は、有機溶媒中で比較的容易に進行し、かつ副生成物が発生しない点で有利である。

【0116】

上記反応に用いる有機溶媒としては、生成したポリアミック酸が溶解するものであれば特に限定されない。さらに、ポリアミック酸が溶解しない有機溶媒であっても、生成したポリアミック酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。なお、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミック酸を加水分解させる原因となるので、有機溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。反応に用いる有機溶媒としては、例えば、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン、2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド、N - メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ - ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルピトール、エチルカルピトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール - t e r t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチ

ルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグリム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-エチル-1-ヘキサノール等が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。

10

【0117】

ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを有機溶媒中で反応させる際には、ジアミン成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌し、テトラカルボン酸二無水物成分をそのまま、または有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸二無水物成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミン成分を添加する方法、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを交互に添加する方法などが挙げられ、これらのいずれの方法を用いてもよい。また、ジアミン成分又はテトラカルボン酸二無水物成分が複数種の化合物からなる場合は、あらかじめ混合した状態で反応させてもよく、個別に順次反応させてもよく、さらに個別に反応させた低分子量体を混合反応させ高分子量体としてもよい。

20

【0118】

ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを反応させる際の温度は、任意の温度を選択することができ、例えば -20 ~ 150、好ましくは -5 ~ 100 の範囲である。また、反応は任意の濃度で行うことができ、例えば反応液に対してジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分との合計量が 1 ~ 50 質量%、好ましくは 5 ~ 30 質量%である。

【0119】

上記の重合反応における、ジアミン成分の合計モル数に対するテトラカルボン酸二無水物成分の合計モル数の比率は、得ようとするポリアミック酸の分子量に応じて任意の値を選択することができる。通常の重縮合反応と同様に、このモル比が 1.0 に近いほど生成するポリアミック酸の分子量は大きくなる。あえて好ましい範囲を示すならば 0.8 ~ 1.2 である。

30

【0120】

本発明に用いられるポリアミック酸を合成する方法は上記の手法に限定されず、一般的なポリアミック酸の合成方法と同様に、上記のテトラカルボン酸二無水物に代えて、対応する構造のテトラカルボン酸又はテトラカルボン酸ジハライドなどのテトラカルボン酸誘導体を用い、公知の方法で反応させることでも対応するポリアミック酸を得ることができる。

【0121】

上記したポリアミック酸をイミド化させてポリイミドとする方法としては、ポリアミック酸の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する触媒イミド化が挙げられる。なお、ポリアミック酸からポリイミドへのイミド化率は、必ずしも 100% である必要はない。

40

【0122】

ポリアミック酸を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は、100 ~ 400、好ましくは 120 ~ 250 であり、イミド化反応により生成する水を系外に除きながら行うことが好ましい。

【0123】

ポリアミック酸の触媒イミド化は、ポリアミック酸の溶液に、塩基性触媒と酸無水物と

50

を添加し、 $-20 \sim 250$ 、好ましくは $0 \sim 180$ で攪拌することにより行うことができる。塩基性触媒の量はアミド酸基の $0.5 \sim 30$ モル倍、好ましくは $2 \sim 20$ モル倍であり、酸無水物の量はアミド酸基の $1 \sim 50$ モル倍、好ましくは $3 \sim 30$ モル倍である。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミンなどを挙げることができ、中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。酸無水物としては、無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などを挙げることができ、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。触媒イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

【0124】

また、ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドと、上記ポリアミック酸の合成と同様のジアミンとの反応や、テトラカルボン酸ジエステルと上記ポリアミック酸の合成と同様のジアミンとを適当な縮合剤や、塩基の存在下等にて反応させることにより、製造することができる。または、上記の方法で予めポリアミック酸を合成し、高分子反応を利用してポリアミック酸中のカルボン酸をエステル化することでも得ることができる。具体的には、例えば、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとを塩基と有機溶剤の存在下で $-20 \sim 150$ 、好ましくは $0 \sim 50$ において、 $30 \text{分} \sim 24 \text{時間}$ 、好ましくは $1 \text{時間} \sim 4 \text{時間}$ 反応させることによって、ポリアミック酸エステルを合成することができる。そして、ポリアミック酸エステルを高温で加熱し、脱アルコールを促し閉環させることによっても、ポリイミドを得ることができる。

【0125】

ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体又はポリイミドの反応溶液から、生成したポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体又はポリイミドを回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して沈殿させればよい。沈殿に用いる貧溶媒としてはメタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン、水などを挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させたポリマーは濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を $2 \sim 10$ 回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素などが挙げられ、これらの内から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

【0126】

本発明の液晶配向剤は、上述したように、液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体と、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する重合性化合物と、溶媒とを有するものであればよく、その配合割合に特に限定はないが、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する重合性化合物の含有量は、液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体 100 質量部に対して、 $1 \sim 50$ 質量部であることが好ましく、さらに好ましくは $5 \sim 30$ 質量部である。また、液晶配向剤に含有させる液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体の含有量は $1 \text{質量}\% \sim 20 \text{質量}\%$ が好ましく、より好ましくは $3 \text{質量}\% \sim 15 \text{質量}\%$ 、

特に好ましくは3質量%～10質量%である。

【0127】

また、本発明の液晶配向剤は、液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体以外の他の重合体を含有していてもよい。その際、重合体全成分中におけるかかる他の重合体の含有量は0.5質量%～15質量%が好ましく、より好ましくは1質量%～10質量%である。

【0128】

液晶配向剤が有する重合体の分子量は、液晶配向剤を塗布して得られる液晶配向膜の強度及び、塗膜形成時の作業性、塗膜の均一性を考慮した場合、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量で5,000～1,000,000とするのが好ましく、より好ましくは、10,000～150,000である。

【0129】

液晶配向剤が含有する溶媒に特に限定はなく、上記液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体や、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する重合性化合物等の含有成分を溶解または分散できるものであればよい。例えば、上記のポリアミック酸の合成で例示したような有機溶媒を挙げることができる。中でもN-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N-エチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドは、溶解性の観点から好ましい。勿論、2種類以上の混合溶媒を用いてもよい。

【0130】

また、塗膜の均一性や平滑性を向上させる溶媒を、液晶配向剤の含有成分の溶解性が高い溶媒に混合して使用すると好ましい。塗膜の均一性や平滑性を向上させる溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシ

10

20

30

40

50

プロピオン酸メチルエチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸、3 - メトキシプロピオン酸、3 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、1 - ブトキシ - 2 - プロパノール、1 - フェノキシ - 2 - プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール - 1 - モノメチルエーテル - 2 - アセテート、プロピレングリコール - 1 - モノエチルエーテル - 2 - アセテート、ジプロピレングリコール、2 - (2 - エトキシプロポキシ) プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸 n - プロピルエステル、乳酸 n - ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル、2 - エチル - 1 - ヘキサノールなどが挙げられる。これらの溶媒は複数種類を混合してもよい。これらの溶媒を用いる場合は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の 5 ~ 80 質量%であることが好ましく、より好ましくは 20 ~ 60 質量%である。

10

【 0 1 3 1 】

液晶配向剤には、上記以外の成分を含有してもよい。その例としては、液晶配向剤を塗布した際の膜厚均一性や表面平滑性を向上させる化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物、重合開始剤や重合禁止剤などが挙げられる。なお、重合禁止剤は、高い重合性を有するベンゾフェノン構造を有する重合性化合物やベンゾフェノン構造を有さない重合性化合物の取扱いを容易にするために添加するものである。

【 0 1 3 2 】

膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。より具体的には、例えば、エフトップ EF 301、EF 303、EF 352 (トーケムプロダクツ社製)、メガファック F 171、F 173、R - 30 (大日本インキ社製)、フロラード FC 430、FC 431 (住友スリーエム社製)、アサヒガード AG 710、サーフロン S - 382、SC 101、SC 102、SC 103、SC 104、SC 105、SC 106 (旭硝子社製) などが挙げられる。これらの界面活性剤を使用する場合、その使用割合は、液晶配向剤に含有される重合体の総量 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 ~ 2 質量部、より好ましくは 0.01 ~ 1 質量部である。

20

【 0 1 3 3 】

液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物などが挙げられる。例えば、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、2 - アミノプロピルトリメトキシシラン、2 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N - トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10 - トリメトキシシリル - 1, 4, 7 - トリアザデカン、10 - トリエトキシシリル - 1, 4, 7 - トリアザデカン、9 - トリメトキシシリル - 3, 6 - ジアザノニルアセテート、9 - トリエトキシシリル - 3, 6 - ジアザノニルアセテート、N - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - ビス (オキシエチレン) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ビス (オキシエチレン) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2 - ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジル

30

40

50

エーテル、1, 3, 5, 6 - テトラグリシジル - 2, 4 - ヘキサンジオール、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシレンジアミン、1, 3 - ビス (N, N - ジグリシジルアミノメチル) シクロヘキサン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、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、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などが挙げられる。また液晶配向膜の膜強度をさらに上げるために2, 2' - ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジヒドロキシメチルフェニル) プロパン、テトラ (メトキシメチル) ビスフェノール等のフェノール化合物を添加してもよい。これらの化合物を使用する場合は、液晶配向剤に含有される重合体の総量100質量部に対して0.1 ~ 30質量部であることが好ましく、より好ましくは1 ~ 20質量部である。

10

【0134】

また、重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が挙げられる。ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイン誘導体、過酸化物からなる化合物などが挙げられる。

【0135】

ベンゾイン誘導体の好ましい例としては、(±) - カンファーキノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、2, 4 - ジエチルチオキサントン - 9 - オン、2 - ベンゾイル安息香酸、2 - クロロベンゾフェノン、2 - クロロチオキサントン、2 - エチルアントラキノン、2 - イソニトロソプロピオフェノン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - フェニル - 2 - (p - トルエンスルホニルオキシ) アセトフェノン、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルスルフィド、4 - ベンゾイル安息香酸、4 - クロロベンゾフェノン、アセトフェノン、ジフェニルエタンジオン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾフェノン、ジベンゾスベロン、9 - フルオレノン、2 - ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4 - ジメトキシベンゾイル、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、ミヒラーズケトン、チバ・スペシャリティー (株) 製「ダロキュアーシリーズ1173、4265」、
「イルガキュアーシリーズ184、500、651、819、2959」などが挙げられる。ベンゾイン誘導体の中で特に好ましい例としては、チバ・スペシャリティー (株) 製イルガキュア651が挙げられる。

20

【0136】

また、過酸化物からなる化合物の好ましい例としては、日油 (株) 製のパーテトラA、パーヘキサHC、パーヘキサC、パーヘキサV、パーヘキサ22、パーブチルD、パーヘキシルD、パーロイル355、パーロイルL、ナイパーBW、ナイパーBMT、パーロイルTCP、パークミルND、パーオクタND、パーヘキシルND、パーブチルNHP、パーヘキシルPV、パーブチルPV、パーヘキサ25O、パーオクタO、パーヘキシルO、パーブチルO、パーブチルL、パーブチル355、パーヘキシルI、パーブチルE、パーヘキサ25Z、パーブチルA、パーヘキシルZ、パーブチルZ、パーブチルZTなどが挙げられる。過酸化物からなる化合物の中で特に好ましい例としては、日油 (株) 製「パーロイルL、ナイパーBW、ナイパーBMT、パーオクタO、パーヘキシルO、パーブチルO」が挙げられる。

30

40

【0137】

また、これらの重合開始剤の2種以上を組み合わせても良く、好ましい組み合わせの例としては、ベンゾフェノンとミヒラーズケトンの混合物が挙げられる。

【0138】

重合開始剤を使用する場合、その使用割合は、重合開始剤が不純物として作用して表示素子の表示品位が低下することを防ぐために、ベンゾフェノン構造を有する重合性化合物及びベンゾフェノン構造を有さない重合性化合物の総量に対して10質量%以下が好ましい。

【0139】

また、重合禁止剤を添加する場合、その使用割合は、重合禁止剤が不純物として作用し

50

てしまうことを防ぐために、ベンゾフェノン構造を有する重合性化合物及びベンゾフェノン構造を有さない重合性化合物の総量に対して10重量%以下であることが望ましい。

【0140】

さらに、液晶配向剤には、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的の誘電体や導電物質を添加してもよい。

【0141】

この液晶配向剤を基板上に塗布して焼成することにより、液晶を垂直に配向させる液晶配向膜を形成することができる。本発明の液晶配向剤は、液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体と共に、1つ以上の末端に光重合または光架橋する基を有し且つベンゾフェノン構造を有する重合性化合物を有するため、得られる液晶配向膜を用いた液晶表示素子の応答速度を速いものとすることができる。

10

【0142】

例えば、本発明の液晶配向剤を、基板に塗布した後、必要に応じて乾燥し、焼成を行うことで得られる硬化膜を、そのまま液晶配向膜として用いることもできる。また、この硬化膜をラビングしたり、偏光又は特定の波長の光等を照射したり、イオンビーム等の処理をしたり、SC-PVA用配向膜として液晶充填後の液晶表示素子に電圧を印加した状態でUVを照射することも可能である。

20

【0143】

この際、用いる基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス板、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリサルホン、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、トリメチルペンテン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、(メタ)アクリロニトリル、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロースなどを用いることができる。また、液晶駆動のためのITO(Indium Tin Oxide)電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の観点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

30

【0144】

液晶配向剤の塗布方法は特に限定されず、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷等の印刷法、インクジェット法、スプレー法、ロールコート法や、ディップ、ロールコーター、スリットコーター、スピンナーなどが挙げられる。生産性の面から工業的には転写印刷法が広く用いられており、本発明でも好適に用いられる。

【0145】

上記の方法で液晶配向剤を塗布して形成される塗膜は、焼成して硬化膜とすることができる。液晶配向剤を塗布した後の乾燥の工程は、必ずしも必要とされないが、塗布後から焼成までの時間が基板ごとに一定していない場合、又は塗布後ただちに焼成されない場合には、乾燥工程を行うことが好ましい。この乾燥は、基板の搬送等により塗膜形状が変形しない程度に溶媒が除去されていればよく、その乾燥手段については特に限定されない。例えば、温度40～150、好ましくは60～100のホットプレート上で、0.5分～30分、好ましくは1分～5分乾燥させる方法が挙げられる。

40

【0146】

液晶配向剤を塗布することにより形成された塗膜の焼成温度は限定されず、例えば100～350の任意の温度で行うことができるが、好ましくは120～300であり、さらに好ましくは150～250である。焼成時間は5分～240分の任意の時間で焼成を行うことができる。好ましくは10分～90分であり、より好ましくは20分～90分である。加熱は、通常公知の方法、例えば、ホットプレート、熱風循環炉、赤外線

50

炉などで行うことができる。

【0147】

また、焼成して得られる液晶配向膜の厚みは特に限定されないが、好ましくは5～300nm、より好ましくは10～120nmである。

【0148】

そして、本発明の液晶表示素子は、上記の方法により、基板に液晶配向膜を形成した後、公知の方法で液晶セルを作製して得ることができる。液晶表示素子の具体例としては、対向するように配置された2枚の基板と、基板間に設けられた液晶層と、基板と液晶層との間に設けられ本発明の液晶配向剤により形成された上記液晶配向膜とを有する液晶セルを具備する垂直配向方式の液晶表示素子である。具体的には、本発明の液晶配向剤を2枚の基板上に塗布して焼成することにより液晶配向膜を形成し、この液晶配向膜が対向するように2枚の基板を配置し、この2枚の基板の間に液晶で構成された液晶層を挟持し、すなわち、液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射することで作製される液晶セルを具備する垂直配向方式の液晶表示素子である。このように本発明の液晶配向剤により形成された液晶配向膜を用い、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射して、重合性化合物を重合させると共に、重合体が有する光反応性の側鎖同士や、重合体が有する光反応性の側鎖と重合性化合物を反応させることにより、より効率的に液晶の配向が固定化され、応答速度が顕著に優れた液晶表示素子となる。

【0149】

本発明の液晶表示素子に用いる基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されないが、通常は、基板上に液晶を駆動するための透明電極が形成された基板である。具体例としては、上記液晶配向膜で記載した基板と同様のものを挙げることができる。従来の電極パターンや突起パターンが設けられた基板を用いてもよいが、本発明の液晶表示素子においては、液晶配向膜を形成する液晶配向剤として上記本発明の液晶配向剤を用いているため、片側基板に例えば1から10μmのライン/スリット電極パターンを形成し、対向基板にはスリットパターンや突起パターンを形成していない構造においても動作可能であり、この構造の液晶表示素子によって、製造時のプロセスを簡略化でき、高い透過率を得ることができる。

【0150】

また、TFT型の素子のような高機能素子においては、液晶駆動のための電極と基板の間にトランジスタの如き素子が形成されたものが用いられる。

【0151】

透過型の液晶表示素子の場合は、上記の如き基板を用いることが一般的であるが、反射型の液晶表示素子では、片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な基板も用いることが可能である。その際、基板に形成された電極には、光を反射するアルミニウムの如き材料を用いることもできる。

【0152】

液晶配向膜は、この基板上に本発明の液晶配向剤を塗布した後焼成することにより形成されるものであり、詳しくは上述したとおりである。

【0153】

本発明の液晶表示素子の液晶層を構成する液晶材料は特に限定されず、従来の垂直配向方式で使用される液晶材料、例えばメルク社製のMLC-6608やMLC-6609などのネガ型の液晶を用いることができる。

【0154】

この液晶層を2枚の基板の間に挟持させる方法としては、公知の方法を挙げることができる。例えば、液晶配向膜が形成された1対の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜上にビーズ等のスペーサーを散布し、液晶配向膜が形成された側の面が内側になるようにしてもう一方の基板を貼り合わせ、液晶を減圧注入して封止する方法が挙げられる。また、液晶配向膜が形成された1対の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜上にビーズ等のス

ペーサーを散布した後に液晶を滴下し、その後液晶配向膜が形成された側の面が内側になるようにしてもう一方の基板を貼り合わせて封止を行う方法でも液晶セルを作製することができる。このときのスペーサーの厚みは、好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0155】

液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射することにより液晶セルを作製する工程は、例えば基板上に設置されている電極間に電圧をかけることで液晶配向膜及び液晶層に電界を印加し、この電界を保持したまま紫外線を照射する方法が挙げられる。ここで、電極間にかかる電圧としては例えば $5 \sim 30 \text{ V p-p}$ 、好ましくは $5 \sim 20 \text{ V p-p}$ である。紫外線の照射量は、例えば $1 \sim 60 \text{ J}$ 、好ましくは 40 J 以下であり、さらに好ましくは 10 J 以下である。紫外線照射量が少ないほうが、液晶表示素子を構成する液晶や部材の破壊により生じる信頼性低下を抑制でき、かつ紫外線照射時間を減らせることで製造効率上がるので好適である。そして、本発明においては、少ない照射量でも応答速度を速くすることができるため、例えば 5 J 程度の少ない照射量でも、十分応答速度が速い液晶表示素子を形成することができる。

【0156】

このように、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射すると、重合性化合物が反応して重合体を形成し、この重合体により液晶分子が傾く方向が記憶されることで、得られる液晶表示素子の応答速度を速くすることができる。また、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射すると、液晶を垂直に配向させる側鎖と、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体が有する光反応性の側鎖同士や、重合体が有する光反応性の側鎖と重合性化合物が反応するため、得られる液晶表示素子の応答速度を速くすることができる。そして、本発明においては、重合性化合物がベンゾフェノン構造を有するため、少ない紫外線照射量で応答速度を速くことができ、ベンゾフェノン構造を有する重合性化合物を用いなかった場合と比較して、少ない紫外線照射量で応答速度を速くすることができる。

【0157】

また、上記液晶配向剤は、PSA型液晶ディスプレイやSC-PVA型液晶ディスプレイ等の垂直配向方式の液晶表示素子を作製するための液晶配向剤として有用なだけでなく、ラビング処理や光配向処理によって作製される液晶配向膜の用途でも好適に使用できる。

【実施例】

【0158】

以下、実施例に基づいてさらに詳述するが、本発明はこの実施例により何ら限定されるものではない。

【0159】

<重合性化合物>

(重合性化合物RM1(5, 5-(ビフェニル-4, 4'-ジイルビス(オキシ))ビス(ペンタン-5, 1-ジイル)ビス(2-メタクリレート))の合成)

【0160】

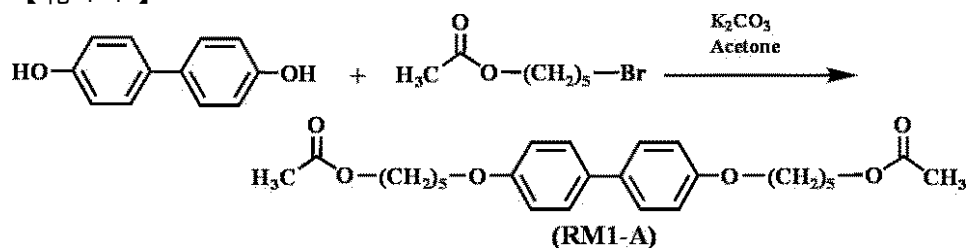
冷却管付き 500 mL ナスフラスコに、ビフェノール 14.9 g (80.0 mmol)、5-プロモペンチルアセテート 35 g (167.0 mmol)、炭酸カリウム 41.5 g (300 mmol)、およびアセトン 250 mL を加えて混合物とし、温度 60°C で48時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を純水 600 mL に注ぎ、白色固体 33.6 g を得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が下記反応式に示される化合物(RM1-A)であることが確認された。収率は95%であった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.57 (m, 4H), 1.74 (m, 4H), 1.86 (m, 4H), 2.06 (s, 6H), 4.02

(t, 4H), 4.12 (t, 4H), 6.95 (d, 4H), 7.47 (d, 4H).

【 0 1 6 1 】

【 化 4 1 】



10

【 0 1 6 2 】

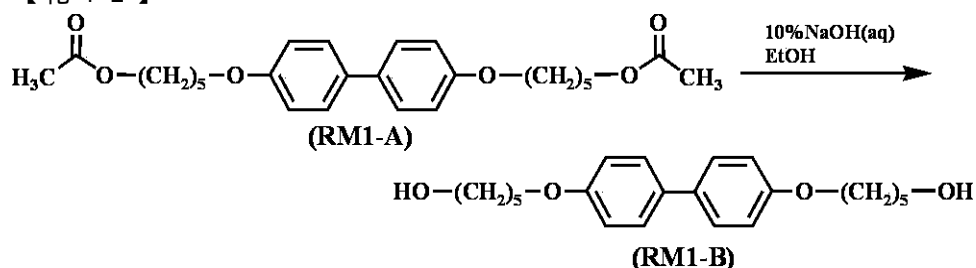
冷却管付き 1 L ナスフラスコに、エタノール 250 ml、上記で得られた化合物 (RM1-A) 18.0 g (41 mmol)、および 10% 水酸化ナトリウム水溶液 100 ml を加えて混合物とし、温度 85 で 5 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、1000 ml のビーカーに水 500 ml と反応液を加えて、30 分間室温で攪拌した後、10% HCl 水溶液 80 ml を滴下した後、ろ過して白色固体 12.2 g を得た。この固体を NMR で測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、下記反応式に示される化合物 (RM1-B) であることが確認された。収率は 83% であった。

^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 1.46 (m, 8H), 1.71 (m, 4H), 3.41 (m, 4H), 3.98 (m, 4H), 4.39 (m, 2H), 6.96 (m, 4H), 7.51 (m, 4H).

20

【 0 1 6 3 】

【 化 4 2 】



【 0 1 6 4 】

上記で得られた化合物 (RM1-B) 5.0 g (14.0 mmol) をトリエチルアミン (Et₃N) 3.2 g と少量の 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) と共にテトラヒドロフラン (THF) 30 ml に溶解させて室温にて攪拌し、水浴による冷却下、THF 20 ml にメタクリロイルクロライド 3.3 g (32 mmol) を溶解した溶液を 15 分間かけて滴下した。滴下後、30 分間攪拌し、水浴を除去して室温に戻しながら終夜攪拌を続けた。反応終了後、反応液を純水 200 ml に注ぎ、ろ過をした後白色固体を得た。この固体をクロロホルムに溶解させ、ヘキサンを用い (ヘキサン/クロロホルム = 2/1) 沈殿した後、白色固体 2.6 g を得た。この固体を NMR で測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、下記反応式に示される重合性化合物 RM1 であることが確認された。収率は 38% であった。

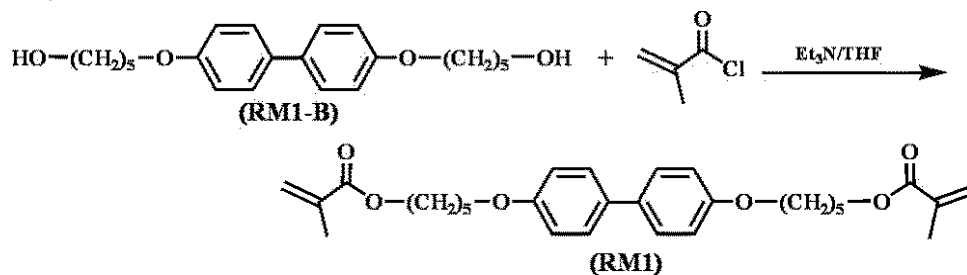
30

^1H -NMR (CDCl₃) δ : 1.56 (m, 4H), 1.74 (m, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.97 (s, 6H), 4.03 (m, 4H), 4.20 (m, 4H), 5.55 (m, 2H), 6.10 (m, 2H), 6.94 (d, 4H), 7.45 (d, 4H).

40

【 0 1 6 5 】

【化 4 3】



【 0 1 6 6 】

(重合性化合物 B P 1 (4 , 4 ' - (4 , 4 ' - カルボニルビス (4 , 1 - フェニレン) ビス (オキシ)) ビス (ブタン - 4 , 1 - ジイル) ビス (2 - メタクリレート)) の合成)

10

【 0 1 6 7 】

反応容器に 4 , 4 ' - ジヒドロキシベンゾフェノン (2 0 . 0 0 g 、 9 3 . 4 m m o l) 、炭酸カリウム (7 7 . 4 2 g 、 5 6 0 m m o l) 、ヨウ化カリウム (7 . 7 5 g 、 4 6 . 7 m m o l) 、および N , N ' - ジメチルホルムアミド (2 0 0 g) (以下、DMF と記載) を加え、窒素雰囲気下、反応溶液を 1 0 0 で 5 分加熱撹拌した。そこに、酢酸 4 - クロロブチル (5 6 . 2 4 g 、 3 7 3 m m o l) の DMF (1 0 0 g) 溶液を滴下しながら加え、滴下終了後、さらに 3 時間加熱撹拌を行なった。反応を高速液体クロマトグラフィー (H P L C) にて追跡し、反応終了後、反応溶液を蒸留水 (2 . 4 L) へ注ぎ、析出した固体 (B P 1 - A) をろ過し、蒸留水 (1 L) で 2 回洗浄した。

20

【 0 1 6 8 】

次に、得られた固体 (B P 1 - A) を反応容器に移し、エタノール (4 1 0 g) 、 1 0 w t % 水酸化ナトリウム水溶液 (2 9 0 g) を加え、 8 5 で 4 時間加熱撹拌を行なった。反応を H P L C にて追跡し、反応終了後、反応溶液を蒸留水 (1 . 5 L) に注ぎ、 1 0 w t % 塩酸で液性を酸性にした後、固体をろ過し、蒸留水 (1 L) で 2 回、メタノール (5 0 0 g) で 1 回洗浄した。得られた固体を減圧乾燥することで、化合物 (B P 1 - B) を得た (2 7 . 6 g 、収率 8 2 %) 。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3 , δ ppm) : 7.78-7.76 (4H , m) , 6.97-6.94 (4H , m) , 4.04 (4H , t) , 3.78-3.73 (4H , m) , 1.97-1.90 (4H , m) , 1.82-1.75 (4H , m) 。

30

【 0 1 6 9 】

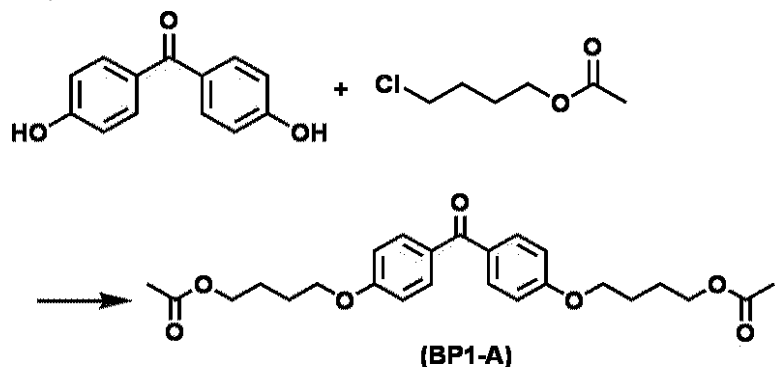
反応容器に化合物 (B P 1 - B) (2 7 . 6 0 g 、 7 7 . 0 m m o l) 、トリエチルアミン (2 0 . 2 3 g 、 2 0 0 m m o l) 、THF (3 0 0 g) を加え、窒素雰囲気下、溶液を 1 0 以下になるように冷却した。そこに、メタクリロイルクロリド (2 6 . 1 2 g 、 2 0 0 m m o l) の THF (5 0 g) 溶液を発熱に注意しながら徐々に滴下した。滴下終了後、 2 3 でさらに 2 時間撹拌を行なった。反応を H P L C にて追跡し、反応終了後、反応溶液に酢酸エチル (1 L) と蒸留水 (1 L) を加え、抽出を行なった。さらに有機層を蒸留水 (5 0 0 g) で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後ろ過し、エバポレーターで溶媒留去した。得られた化合物 B P 1 の粗物をエタノール / ヘキサン混合溶液で再結晶し、得られた固体を減圧乾燥することで、化合物 B P 1 を得た (2 4 . 5 g 、収率 6 4 %) 。

40

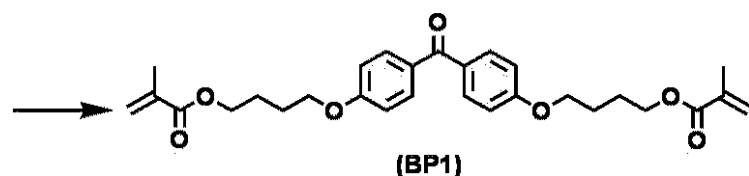
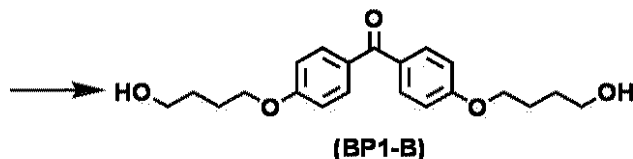
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3 , δ ppm) : 7.79-7.76 (4H , m) , 6.96-6.93 (4H , m) , 6.12-6.11 (2H , m) , 5.58-5.56 (2H , m) , 4.25 (4H , t) , 4.09 (4H , t) , 1.97-1.86 (18H , m) 。

【 0 1 7 0 】

【化 4 4】



10



20

【 0 1 7 1】

(重合性化合物 B P 2 (4 , 4 ' - カルボニルビス (4 , 1 - フェニレン) ビス (4 - (5 - (4 - メチレン - 5 - オキソテトラヒドロフラン - 2 - イル) ペンチルオキシ) ベンゾエート) の合成)

【 0 1 7 2】

冷却管付き 2 0 0 m l ナスフラスコに、4 - ヒドロキシ安息香酸メチル 7 . 6 1 g (5 0 . 0 m m o l)、6 - ブロモ - 1 - ヘキサノール 9 . 1 g (5 0 . 0 m m o l)、炭酸カリウム 1 3 . 8 g (1 0 0 m m o l)、およびアセトン 7 0 m l を加えて混合物とし、6 4 で 2 4 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。この固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (カラム : シリカゲル 6 0 , 0 . 0 6 3 - 0 . 2 0 0 m m , メルク製 , 溶出液 : ヘキサン / 酢酸エチル = 1 / 1 (v / v)) により精製した。得られた溶液から溶媒を留去し、白色の固体 1 1 . 3 g を得た。この固体の N M R 測定結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、下記反応式に示される化合物 (B P 2 - A) であることが確認された。収率は 9 0 % であった。

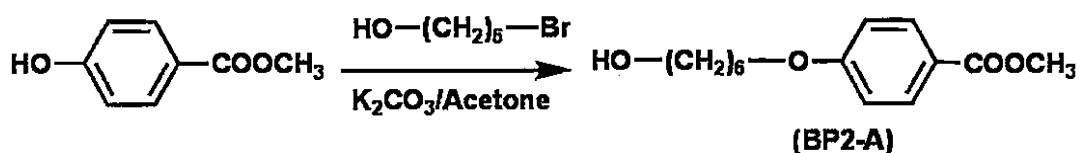
30

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.3-1.7 (m, 8H), 3.67 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.03 (t, 2H), 6.91 (d, 2H), 7.99 (d, 2H).

【 0 1 7 3】

40

【化 4 5】



【 0 1 7 4】

次に、冷却管付き 1 0 0 m l 三口フラスコに、クロロクロム酸ピリジニウム (P C C) 2 . 2 g (1 0 . 0 m m o l)、および CH_2Cl_2 1 5 . 0 m l を入れて攪拌混合した状態で、上記で得られた化合物 (B P 2 - A) 2 . 5 g (1 0 . 0 m m o l) を CH_2C

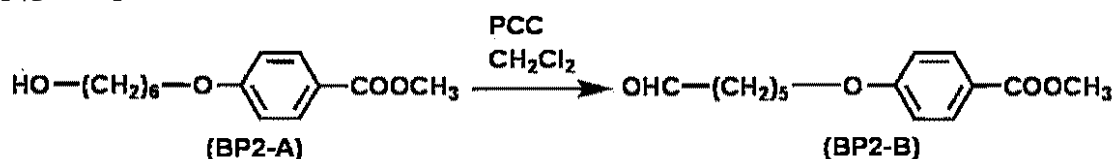
50

1.215.0 ml に溶解した溶液を滴下し、室温で6時間さらに撹拌した。その後、フラスコの壁に付着したオイル状物を除いた溶液に、ジエチルエーテル90 ml を加えて減圧ろ過した後、減圧下で溶媒を留去し、濃緑色の湿潤固体を得た。この固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（カラム：シリカゲル60, 0.063 - 0.200 mm, メルク製, 溶出液：ヘキサン/酢酸エチル = 2/1 (v/v)）で精製した。得られた溶液の溶媒を留去し、無色の固体1.3 g を得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この無色の固体が、下記反応式に示される化合物（BP2-B）であることが確認された。収率は50%であった。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.3-1.8 (m, 6H), 2.49 (t, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.99 (t, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 9.78 (s, 1H).

【0175】

【化46】



【0176】

次に、冷却管付き50 ml ナスフラスコに、上記で得られた化合物（BP2-B）1.25 g (5.0 mmol)、2-(ブROMOMETHYL)アクリル酸0.83 g (5.0 mmol)、Amberlyst（登録商標）15（ロームエンドハース社 商品名）0.8 g、THF 8.0 ml、塩化スズ（II）0.95 g (5.0 mmol)、および純水2.0 ml を加えて混合物とし、70℃で5時間撹拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して純水40 ml と混合し、そこにジエチルエーテル50 ml を加えて抽出した。抽出は3回行った。

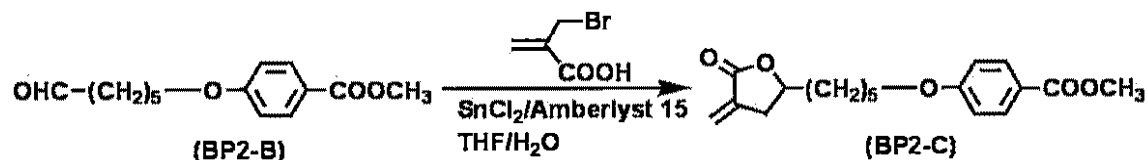
【0177】

抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧ろ過した後の溶液から溶媒を留去し、無色固体1.5 g を得た。この固体のNMR測定結果を以下に示す。この結果から、この無色固体が、下記反応式に示される化合物（BP2-C）であることが確認された。収率は94%であった。

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ δ : 1.3-1.8 (m, 8H), 2.62 (m, 1H), 3.04 (s, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.05 (t, 2H), 4.54 (m, 1H), 5.70 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 7.03 (d, 2H), 7.89 (d, 2H).

【0178】

【化47】



【0179】

冷却管付き100 ml ナスフラスコに、エタノール35 ml、上記で得られた化合物（BP2-C）1.5 g (4.7 mmol)、および10%水酸化ナトリウム水溶液5 ml を加えて混合物とし、85℃で3時間撹拌しながら反応させた。反応終了後、500 ml のビーカーに水300 ml と反応液とを加えて、30分間室温で撹拌した後、10% HCl 水溶液5 ml を滴下した後、ろ過して白色固体1.3 g を得た。

次に、冷却管付き50 ml ナスフラスコに、得られた白色固体1.1 g、Amberlyst（登録商標）15（ロームエンドハース社 商品名）1.0 g、およびTHF 20.0 ml を加えて混合物とし、70℃で5時間撹拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過した後の溶液から溶媒を留去し、黄色固体を得た。この黄色固体を再結晶（ヘ

10

20

30

40

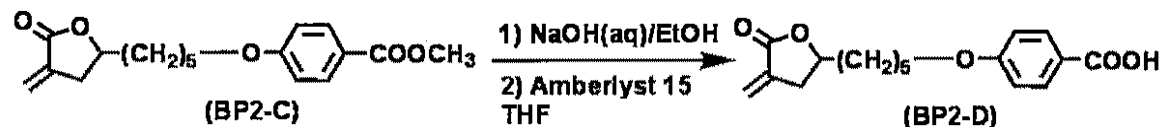
50

キサン/酢酸エチル = 1 / 1 (v / v)) で精製した後、白色固体 0.9 g を得た。この固体の NMR 測定結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、下記反応式に示される化合物 (BP2-D) であることが確認された。収率は 71 % であった。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 1.2-1.8 (m, 8H), 2.60 (m, 1H), 3.09 (m, 1H), 4.04 (m, 2H), 4.55 (m, 1H), 5.69 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 6.99 (d, 2H), 7.88 (d, 2H), 12.5 (s, broad, 1H).

【 0 1 8 0 】

【 化 4 8 】



10

【 0 1 8 1 】

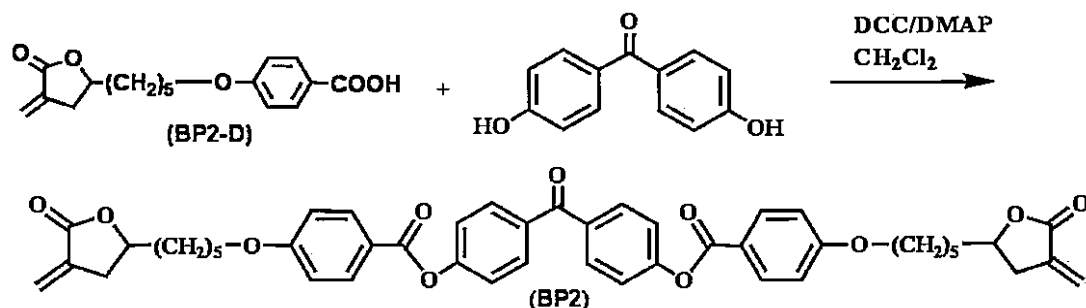
上記で得られた化合物 (BP2-D) 6.1 g (20.0 mmol)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン 2.1 g (10.0 mmol)、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン (DMAP) 0.1 g、および少量の BHT を室温にて攪拌下、塩化メチレン 80 ml に懸濁させ、それにジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 5.2 g (24.0 mmol) を溶解させた溶液を加えて終夜攪拌した。析出した DCC ウレアをろ別し、そのろ液を、0.5 N-HCl 50 ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 ml、飽和食塩水 100 ml にて順次 2 回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒を留去して、黄色固体を得た。この固体をエタノールを用いた再結晶により精製し、白色の固体 6.2 g を得た。この固体を NMR で測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色の固体が、下記反応式に示される重合性化合物 (BP2) であることが確認された。収率は 79 % であった。

20

$^1\text{H NMR}$ (CDCl₃) δ : 1.45-1.95 (m, 16H), 2.58 (m, 2H), 3.07 (m, 2H), 4.05 (t, 4H), 4.54 (m, 2H), 5.64 (s, 2H), 6.24 (s, 2H), 6.98 (d, 4H), 7.32 (d, 4H), 7.91 (d, 4H), 8.18 (d, 4H).

【 0 1 8 2 】

【 化 4 9 】



30

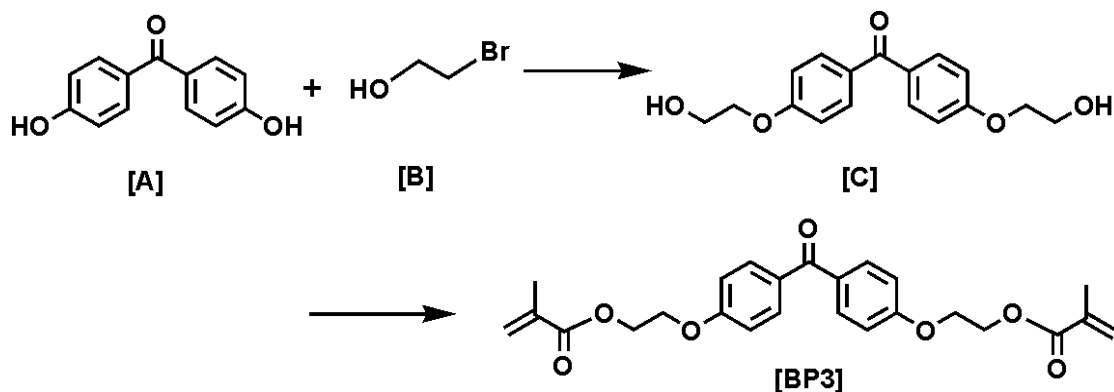
【 0 1 8 3 】

(下記式で表される重合性化合物 BP3 の合成)

40

【 0 1 8 4 】

【化50】



10

【0185】

1 L 四つ口フラスコに、化合物[A] (20.00 g、93.4 mmol)、化合物[B] (58.33 g、466.8 mmol)、炭酸カリウム (77.42 g、560.2 mmol)、N,N'-ジメチルホルムアミド (300 g) (以下、DMFと表記) を加え、窒素置換した後、100 で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (4.5 L) へ注ぎ、析出した固体をろ過し、蒸留水、メタノールで順次洗浄し、減圧乾燥することで化合物[C] を26.2 g 得た (収率93%)。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 7.72-7.69(4H, m), 7.10-7.08(4H, m), 4.95(2H, br s), 4.10(4H, t), 3.76(4H, t)。

20

【0186】

次に、1 L 四つ口フラスコに上記で得られた化合物[C] (26.14 g、86.5 mmol)、トリエチルアミン (22.75 g、224.8 mmol) 及びテトラヒドロフラン (300 g) (以下、THFと表記) を仕込み、窒素置換して反応溶液を10 以下になるように冷却した。そこに、メタクリロイルクロリド (27.11 g、207.5 mmol) のTHF (100 g) 溶液を発熱に注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を23 に戻しさらに撹拌を継続した。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (2 L) へ注ぎ、酢酸エチル/ヘキサン混合溶液で抽出を行なった。その後、有機層をブラインで3回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去することで、オイル状化合物として重合性化合物BP3の粗物を得た。得られた粗物に2-プロパノールを100 g 加え、室温撹拌することで結晶化させた後、ろ過、減圧乾燥することで、重合性化合物BP3を10.2 g 得た (収率27%)。

30

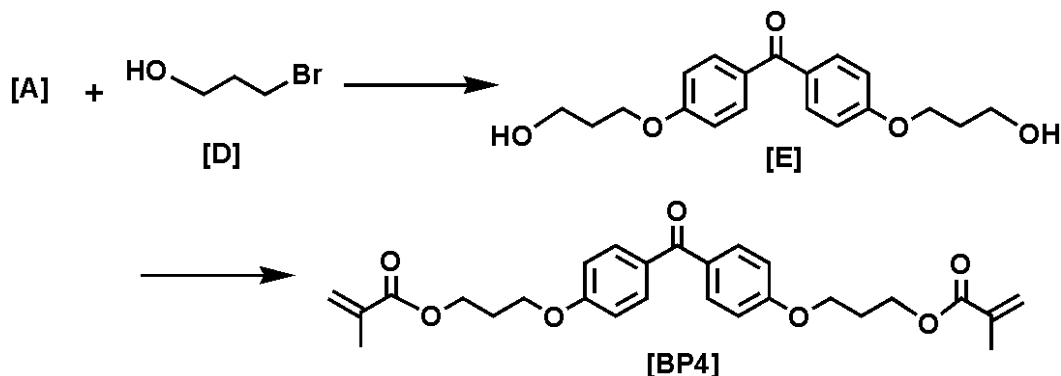
¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.80-7.77(4H, m), 7.00-6.98(4H, m), 6.16-6.15(2H, m), 5.61-5.60(2H, m), 4.54(4H, t), 4.31(4H, t), 1.97-1.96(6H, m)。

【0187】

(下記式で表される重合性化合物BP4の合成)

【0188】

【化51】



40

【0189】

50

200 L 四つ口フラスコに、化合物[A] (4.62 g、21.6 mmol)、化合物[D] (9.00 g、64.8 mmol)、炭酸カリウム (17.9 g、129 mmol)、アセトン (50 g) を加え、窒素置換した後、60 で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (750 L) へ注ぎ、析出した固体をろ過し、蒸留水、メタノールで順次洗浄し減圧乾燥することで、化合物[E] を4.82 g 得た (収率63%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.72-7.68(4H, m), 7.09-7.06(4H, m), 4.60(2H, t), 4.14(4H, t), 3.57(4H, q), 1.93-1.87(4H, quin)。

【0190】

次に、200 mL 四つ口フラスコに上記で得られた化合物[E] (4.82 g、14.6 mmol)、トリエチルアミン (3.84 g、37.9 mmol) 及びTHF (50 g) を仕込み、窒素置換して反応溶液を10 以下になるように冷却した。そこに、メタクリロイルクロリド (4.18 g、35.0 mmol) のTHF (25 g) 溶液を発熱に注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を23 に戻しさらに撹拌を継続した。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (600 g) へ注ぎ、酢酸エチル/ヘキサン混合溶液で抽出を行なった。その後、20 wt % 炭酸カリウム水溶液 (200 g)、ブラインで3回順次洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去することで、重合性化合物BP4の粗物を得た。得られた粗物に2-プロパノールを5 g 加え、室温撹拌することで結晶化させた後、ろ過、減圧乾燥することで、重合性化合物BP4を4.52 g 得た (収率66%)。

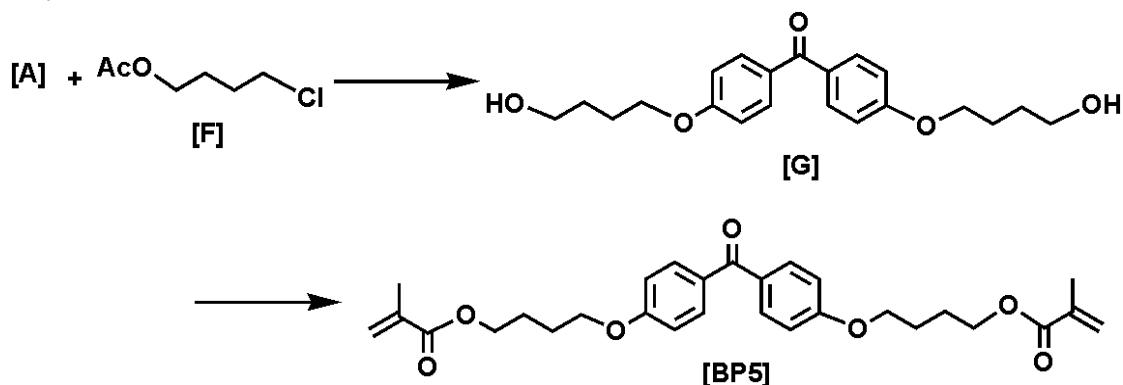
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.80-7.76(4H, m), 6.98-6.94(4H, m), 6.12-6.11(2H, m), 5.59-5.57(2H, m), 4.37(4H, t), 4.16(4H, t), 2.22(4H, quin), 1.95-1.94(6H, m)。

【0191】

(下記式で表される重合性化合物BP5の合成)

【0192】

【化52】



(上記式中、Acは $\text{CH}_3\text{CO}-$ を表す。)

【0193】

1 L 四つ口フラスコに、化合物[A] (20.00 g、93.4 mmol)、化合物[F] (56.24 g、373 mmol)、炭酸カリウム (77.42 g、560 mmol)、ヨウ化カリウム (7.75 g、46.7 mmol)、DMF (300 g) を加え、窒素置換した後、100 で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (2.4 L) へ注ぎ、析出した固体をろ過し、蒸留水で洗浄し粗物を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.72-7.69(4H, m), 7.09-7.06(4H, m), 4.13-4.06(4H, m), 3.17(4H, d), 1.84-1.72(8H, m)。

【0194】

次に、得られた粗物を反応容器に移し、エタノール (410 g)、10 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 (290 g) を加え、85 で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追

跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を 10 wt % 塩酸水溶液 (500 g) へ注ぎ、析出した固体をろ過した。蒸留水、メタノールで順次洗浄し、減圧乾燥することで、化合物 [G] を 27.6 g 得た (収率 82%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.79-7.76(4H, m), 6.96-6.94(4H, m), 4.11-4.08(4H, m), 3.75(4H, t), 3.49(2H, s), 1.95-1.90(4H, m), 1.82-1.77(4H, m)。

【0195】

次に、1 L 四つ口フラスコに上記で得られた化合物 [G] (27.56 g、76.9 mmol)、トリエチルアミン (20.23 g、200 mmol) 及び THF (300 g) を仕込み、窒素置換して反応溶液を 10 以下になるように冷却した。そこに、メタクリロイルクロリド (26.12 g、200 mmol) の THF (50 g) 溶液を発熱に注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を 23 に戻しさらに攪拌を継続した。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (2.5 L) へ注いだ。しばらく静置した後、上澄みをデカンテーションで除き、固体を酢酸エチル/蒸留水を加え分液した。有機層をさらに蒸留水で 3 回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去することで、重合性化合物 BP5 の粗物を得た。得られた粗物を 2-プロパノール/ヘキサンから結晶化させた後、ろ過、減圧乾燥することで、重合性化合物 BP5 を 17.4 g 得た (収率 46%)。

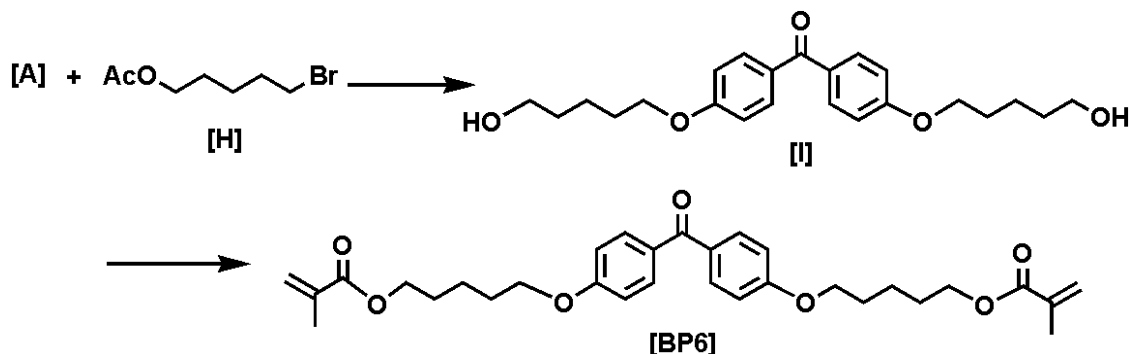
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.79-7.76(4H, m), 6.96-6.93(4H, m), 6.12-6.11(2H, m), 5.58-5.56(2H, m), 4.25(4H, t), 4.09(4H, t), 1.95-1.90(14H, m)。

【0196】

(下記式で表される重合性化合物 BP6 の合成)

【0197】

【化53】



(上記式中、Ac は $\text{CH}_3\text{CO}-$ を表す。)

【0198】

1 L 四つ口フラスコに、化合物 [A] (17.00 g、79.2 mmol)、化合物 [H] (50.00 g、239 mmol)、炭酸カリウム (66.09 g、239 mmol)、DMF (200 g) を加え、窒素置換した後、100 で加熱攪拌を行なった。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (1.6 L) へ注ぎ、析出した固体をろ過し、蒸留水で洗浄し粗物を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 7.79-7.76(4H, m), 6.96-6.94(4H, m), 4.11-4.08(8H, m), 2.06-1.94(6H, m), 1.88-1.85(4H, m), 1.75-1.69(4H, m), 1.64-1.54(4H, m)。

【0199】

次に、得られた粗物を反応容器に移し、エタノール (350 g)、10 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 (245 g) を加え、85 で加熱攪拌を行なった。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を 10 wt % 塩酸水溶液 (500 g) へ注ぎ、析出した固体をろ過した。蒸留水、メタノール、酢酸エチルで順次洗浄し、減圧乾燥することで、化合物 [I] を 14.53 g 得た (収率 51%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.79-7.75(4H, m), 6.96-6.93(4H, m), 4.10-4.04(4H, m), 3.71-3.69(4H, t), 1.90-1.83(4H, m), 1.70-1.53(12H, m)。

【0200】

次に、1 L 四つ口フラスコに上記で得られた化合物[I] (14.53 g、37.6 mmol)、トリエチルアミン (5.33 g、52.6 mmol) 及び THF (200 g) を仕込み、窒素置換して反応溶液を 10℃ 以下になるように冷却した。そこに、メタクリロイルクロリド (6.87 g、52.6 mmol) の THF (25 g) 溶液を発熱に注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を 23℃ に戻しさらに攪拌を継続した。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (1.7 L) へ注いだ。そこに酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒を加え、分液操作にて水層を除去した。さらに有機層を 10 wt % 炭酸カリウム水溶液、ブラインで 3 回順次洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去することで、重合性化合物 BP6 の粗物を得た。得られた粗物を 2-プロパノール/ヘキサンで洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで、重合性化合物 BP6 を 13.1 g 得た (収率 66%)。

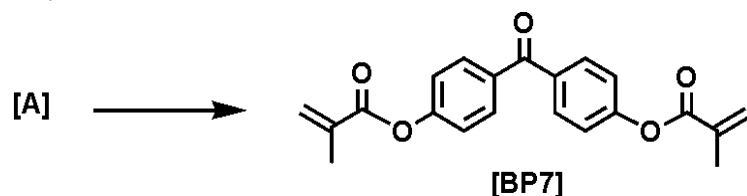
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.78-7.76(4H, m), 6.95-6.93(4H, m), 6.12-6.11(2H, m), 5.57-5.56(2H, m), 4.18(4H, t), 4.06(4H, t), 1.95-1.92(6H, m), 1.92-1.76(6H, m), 1.67-1.28(6H, m).

【0201】

(下記式で表される重合性化合物 BP7 の合成)

【0202】

【化54】



【0203】

1 L 四つ口フラスコに化合物[A] (20.00 g、93.4 mmol)、トリエチルアミン (24.57 g、243 mmol) 及び THF (250 g) を仕込み、窒素置換して反応溶液を 10℃ 以下になるように冷却した。そこに、メタクリロイルクロリド (29.3 g、224 mmol) の THF (50 g) 溶液を発熱に注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を 23℃ に戻しさらに攪拌を継続した。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (2.4 L) へ注いだ。析出した固体をろ過し、蒸留水、メタノールで順次洗浄した後、得られた固体を減圧乾燥することで、重合性化合物 BP7 を 27.6 g 得た (収率 84%)。

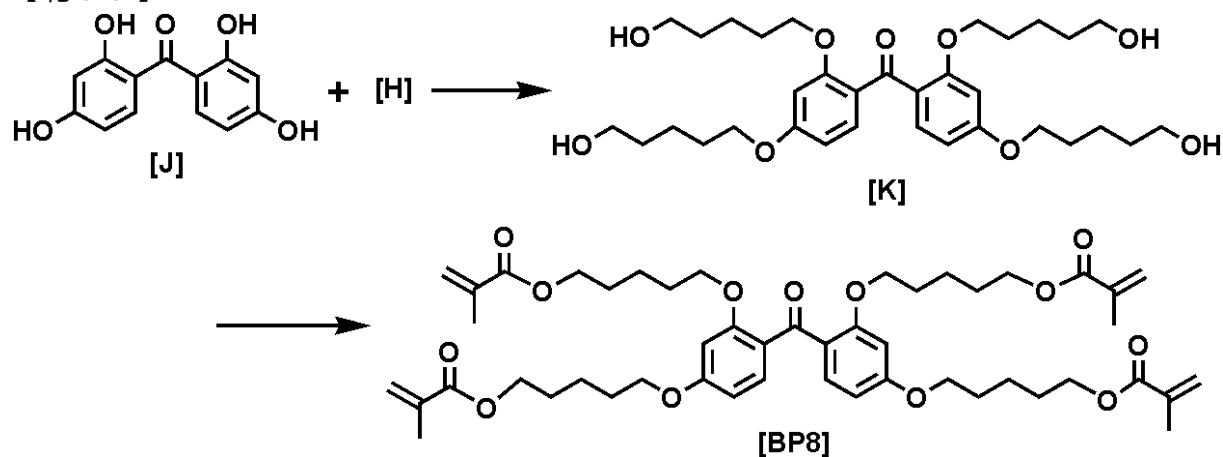
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 7.86-7.82(4H, m), 7.42-7.39(4H, m), 6.34-6.33(2H, m), 5.97-5.95(2H, m), 2.03-2.02(6H, m).

【0204】

(下記式で表される重合性化合物 BP8 の合成)

【0205】

【化55】



【 0 2 0 6 】

1 L 四つ口フラスコに、化合物[J] (25.00 g、102 mmol)、化合物[H] (95.53 g、457 mmol)、炭酸カリウム (112.3 g、812 mmol)、DMF (300 g) を加え、窒素置換した後、100 で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (2.4 L) へ注いだ。そこに酢酸エチル/ヘキサンを加え分液操作により水層を除去した後、ブラインで3回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去することで粗物を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.53(2H, d), 6.40(2H, dd), 6.34(2H, d), 4.19-3.76 (16H, m), 1.87-1.04(24H, m).

10

【 0 2 0 7 】

次に、得られた粗物を反応容器に移し、エタノール (770 g)、10 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 (1000 g) を加え、85 で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を10 wt % 塩酸水溶液 (880 g) へ注ぎ、析出した固体をろ過した。蒸留水、メタノール、酢酸エチルで順次洗浄し、減圧乾燥することで、化合物[K] を59.04 g 得た (収率98%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.52(2H, d), 6.47(2H, dd), 6.34(2H, d), 4.00(4H, t), 3.78-3.67(8H, m), 3.50(4H, m), 1.89-1.79(4H, m), 1.67-1.54(8H, m), 1.43-1.36 (8H, m), 1.09-1.00(4H, m).

20

【 0 2 0 8 】

次に、2 L 四つ口フラスコに上記で得られた化合物[K] (59.03 g、99.9 mmol)、トリエチルアミン (47.5 g、470 mmol) 及びTHF (800 g) を仕込み、窒素置換して反応溶液を10 以下になるように冷却した。そこに、メタクリロイルクロリド (58.76 g、450 mmol) のTHF (100 g) 溶液を発熱に注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を23 に戻しさらに撹拌を継続した。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (3.5 L) へ注いだ。そこに酢酸エチルを加え、分液操作にて水層を除去した。さらに有機層を20 wt % 炭酸カリウム水溶液、ブラインで3回順次洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去することで重合性化合物BP8を70.7 g 得た (収率82%)。

30

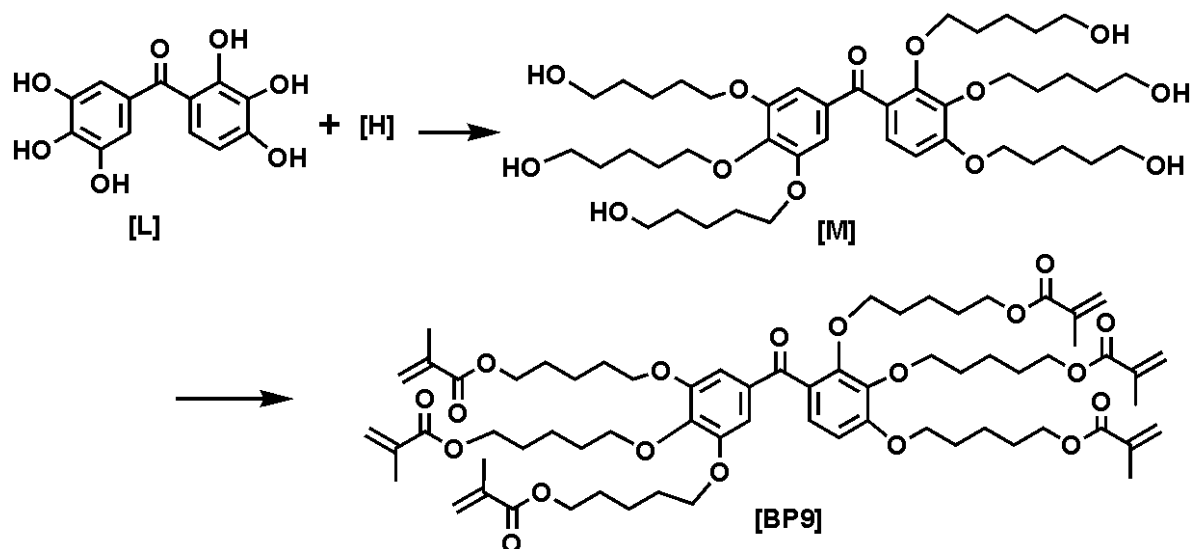
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.53(2H, d), 6.47(2H, dd), 6.34(2H, d), 6.09(4H, d), 5.56-5.55(4H, m), 4.22-3.99(12H, m), 3.77(4H, t), 2.05-1.06(36H, m).

【 0 2 0 9 】

(下記式で表される重合性化合物BP9の合成)

【 0 2 1 0 】

【化56】



【0211】

1 L 四つ口フラスコに、化合物[L] (50.00 g、180 mmol)、化合物[H] (338.1 g、1.62 mol)、炭酸カリウム (298.4 g、2.16 mol)、DMF (600 g) を加え、窒素置換した後、100 で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (3.6 L) へ注いだ。そこに酢酸エチルを加え分液操作により水層を除去した後、ブラインで3回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去することで粗物を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.03 (1H, d), 6.89 (2H, s), 6.85 (1H, d), 4.02-3.78 (24H, m), 1.96-1.04 (36H, m).

【0212】

次に、得られた粗物を反応容器に移し、エタノール (1000 g)、10 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 (875 g) を加え、85 で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を10 wt % 塩酸水溶液 (880 g) へ注ぎ、析出した固体をろ過した。蒸留水、メタノール、酢酸エチルで順次洗浄し、減圧乾燥することで、化合物[M]を97.52 g 得た (収率73%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.01 (1H, d), 6.88 (2H, s), 6.83 (1H, d), 4.39-4.27 (8H, m), 4.01-3.76 (12H, m), 3.43-2.46 (4H, m), 1.73-1.02 (36H, m).

【0213】

次に、2 L 四つ口フラスコに上記で得られた化合物[M] (97.52 g、123 mmol)、トリエチルアミン (86.91 g、859 mmol) 及びTHF (700 g) を仕込み、窒素置換して反応溶液を10 以下になるように冷却した。そこに、メタクリロイルクロリド (105.8 g、810 mmol) のTHF (85 g) 溶液を発熱に注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を23 に戻しさらに撹拌を継続した。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (4.5 L) へ注いだ。そこに酢酸エチル/ヘキサン混合溶液を加え、分液操作にて水層を除去した。さらに有機層を20 wt % 炭酸カリウム水溶液、ブラインで3回順次洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去することで重合性化合物BP9を146.7 g 得た (収率99%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.02 (1H, d), 6.89 (2H, s), 6.84 (1H, d), 6.26-6.20 (1H, m), 5.98-5.93 (6H, m), 5.62-5.56 (5H, m), 4.08-3.78 (24H, m), 1.95-1.03 (54H, m).

【0214】

(下記式で表される重合性化合物BP10の合成)

【0215】

10

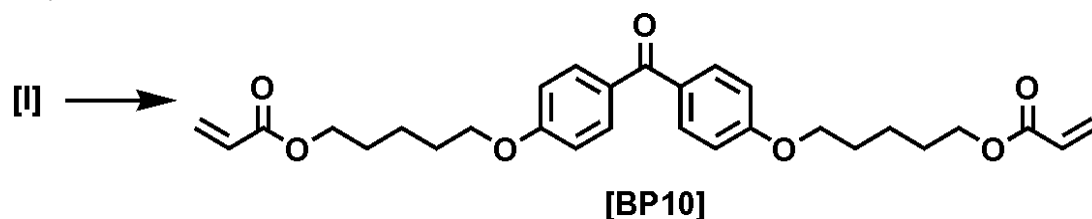
20

30

40

50

【化 5 7】



【 0 2 1 6 】

2 L 四つ口フラスコに化合物[I] (45.26 g、117 mmol)、トリエチルアミン (30.81 g、305 mmol) 及び THF (600 g) を仕込み、窒素置換して反応溶液を 10℃ 以下になるように冷却した。そこに、アクリロイルクロリド (25.44 g、281 mmol) の THF (75 g) 溶液を発熱に注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を 23℃ に戻しさらに攪拌を継続した。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了確認後、反応溶液を蒸留水 (4 L) へ注いだ。そこにジクロロメタンを加え、分液操作にて水層を除去した。さらに有機層を 10 wt % 炭酸カリウム水溶液、ブラインで 3 回順次洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去することで重合性化合物 BP10 を 55.3 g 得た (収率 95%)。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 7.66-7.73 (4H, m), 7.04-7.00 (4H, m), 6.31-6.27 (2H, m), 6.18-6.11 (2H, m), 5.92-5.89 (2H, m), 4.12-4.02 (8H, m), 1.77-1.44 (12H, m).

【 0 2 1 7 】

< 液晶配向剤の調製 >

下記液晶配向剤の調製で用いた略号は以下のとおりである。

BODA: ビシクロ [3, 3, 0] オクタン - 2, 4, 6, 8 - テトラカルボン酸二無水物

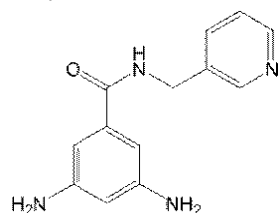
CBDA: 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

【 0 2 1 8 】

3AMPDA: 下記式で表される 3, 5 - ジアミノ - N - (ピリジン - 3 - イルメチル) ベンズアミド

【 0 2 1 9 】

【化 5 8】



【 0 2 2 0 】

PCH: 1, 3 - ジアミノ - 4 - [4 - (4 - ヘプチルシクロヘキシル) フェノキシ] ベンゼン

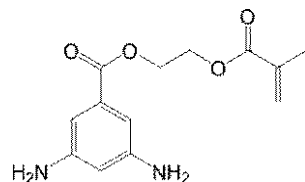
m-PDA: m - フェニレンジアミン

p-PDA: p - フェニレンジアミン

BEM-S: 下記式で表される 2 - (メタクリロイロキシ) エチル 3, 5 - ジアミノベンゾエート

【 0 2 2 1 】

【化 5 9】



【0222】

NMP：N - メチル - 2 - ピロリドン

BCS：ブチルセロソルフ

【0223】

また、ポリイミドの分子量測定条件は、以下の通りである。

装置：センシュー科学社製 常温ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）装置（SSC - 7200）、

カラム：Shodex社製カラム（KD - 803、KD - 805）

カラム温度：50

溶離液：N，N' - ジメチルホルムアミド（添加剤として、臭化リチウム - 水和物（LiBr・H₂O）が30mmol/L、リン酸・無水結晶（o - リン酸）が30mmol/L、テトラヒドロフラン（THF）が10ml/L）

流速：1.0ml/分

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサ이드（分子量約900,000、150,000、100,000、30,000）、および、ポリマーボラトリー社製 ポリエチレングリコール（分子量 約12,000、4,000、1,000）。

【0224】

また、ポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。ポリイミド粉末20mgをNMRサンプル管（草野科学社製 NMRサンプリングチューブスタンダード Φ5）に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO - d₆、0.05%TMS（テトラメチルシラン）混合品）1.0mlを添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液を日本電子データム社製NMR測定器（JNW - ECA500）にて500MHzのプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5～10.0ppm付近に現れるアミック酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。なお下記式において、xはアミック酸のNH基由来のプロトンピーク積算値、yは基準プロトンのピーク積算値、αはポリアミック酸（イミド化率が0%）の場合におけるアミック酸のNH基のプロトン1個に対する基準プロトンの個数割合である。

$$\text{イミド化率}(\%) = (1 - \alpha \cdot x / y) \times 100$$

【0225】

（液晶配向剤A1～A5の調製）

BODA（8.01g、32.0mmol）、3AMPDA（5.81g、24.0mmol）、PCH（10.66g、28.0mmol）、BEM - S（7.40g、28mmol）をNMP（123.4g）中で混合し、80℃で5時間反応させたのち、CBDA（9.26g、47.2mmol）とNMP（41.1g）を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液（204g）にNMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（20.3g）、およびピリジン（62.8g）を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール（2700ml）に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（A）を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は16000、重量平均分子量は39000であった。

【0226】

得られたポリイミド粉末（A）（6.0g）にNMP（24.0g）を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にNMP（20.0g）、およびBCS（50.0g）を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤（A1）を得た。

【0227】

また、上記の液晶配向剤（A1）10.0gに対して上記で得られた重合性化合物BP1を60mg（固形分に対して10質量%）添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（A2）を調製した。

【0228】

同様に、液晶配向剤(A1)10.0gに対して上記で得られた重合性化合物RM1を54mg(固形分に対して9質量%)、重合性化合物BP1を6.0mg(固形分に対して1質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(A3)を調製した。

【0229】

同様に、液晶配向剤(A1)10.0gに対して上記で得られた重合性化合物RM1を48mg(固形分に対して8質量%)、重合性化合物BP1を12.0mg(固形分に対して2質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(A4)を調製した。

【0230】

10

同様に、液晶配向剤(A1)10.0gに対して上記で得られた重合性化合物RM1を54mg(固形分に対して9質量%)、重合性化合物BP2を6.0mg(固形分に対して1質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(A5)を調製した。

【0231】

(液晶配向剤A6の調製)

上記の液晶配向剤(A1)10.0gに対して上記で得られた重合性化合物RM1を60mg(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(A6)を調製した。

【0232】

(液晶配向剤B1及びB2の調製)

20

BODA(8.01g、32.0mmol)、3AMPDA(5.81g、24.0mmol)、PCH(10.66g、28.0mmol)、m-PDA(3.03g、28mmol)をNMP(110.3g)中で混合し、80℃で5時間反応させたのち、CBDA(8.94g、45.6mmol)とNMP(36.8g)を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(183g)にNMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(20.2g)、およびピリジン(63.7g)を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(2400ml)に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末(B)を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は18000、重量平均分子量は36000であった。

30

【0233】

得られたポリイミド粉末(B)(6.0g)にNMP(24.0g)を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にNMP(20.0g)、およびBCS(50.0g)を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤(B1)を得た。

【0234】

また、上記の液晶配向剤(B1)10.0gに対して上記で得られた重合性化合物BP2を60mg(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(B2)を調製した。

【0235】

(液晶配向剤A7～A13の調製)

40

上記の液晶配向剤(A1)10.0gに対して上記で得られた重合性化合物BP3を60mg(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(A7)を調製した。

【0236】

同様に、上記の液晶配向剤(A1)10.0gに対して上記で得られた重合性化合物BP4を60mg(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(A8)を調製した。

【0237】

同様に、上記の液晶配向剤(A1)10.0gに対して上記で得られた重合性化合物BP6を60mg(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、

50

液晶配向剤 (A 9) を調製した。

【0238】

同様に、上記の液晶配向剤 (A 1) 10.0 g に対して上記で得られた重合性化合物 B P 7 を 60 mg (固形分に対して 10 質量%) 添加し、室温で 3 時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (A 10) を調製した。

【0239】

同様に、上記の液晶配向剤 (A 1) 10.0 g に対して上記で得られた重合性化合物 B P 8 を 60 mg (固形分に対して 10 質量%) 添加し、室温で 3 時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (A 11) を調製した。

【0240】

同様に、上記の液晶配向剤 (A 1) 10.0 g に対して上記で得られた重合性化合物 B P 9 を 60 mg (固形分に対して 10 質量%) 添加し、室温で 3 時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (A 12) を調製した。

【0241】

同様に、上記の液晶配向剤 (A 1) 10.0 g に対して上記で得られた重合性化合物 B P 10 を 60 mg (固形分に対して 10 質量%) 添加し、室温で 3 時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (A 13) を調製した。

【0242】

< 液晶セルの作製 >

(サンプル 1)

上記で得られた液晶配向剤 (A 2) を用いて下記に示すような手順で液晶セルの作製を行った。液晶配向剤 (A 2) を、画素サイズが $100\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ でライン / スペースがそれぞれ $5\ \mu\text{m}$ の ITO 電極パターンが形成されている ITO 電極基板の ITO 面にスピンコートし、80 のホットプレートで 90 秒間乾燥した後、200 の熱風循環式オーブンで 30 分間焼成を行い、膜厚 $100\ \text{nm}$ の液晶配向膜を形成した。

【0243】

また、液晶配向剤 (A 2) を電極パターンが形成されていない ITO 面にスピンコートし、80 のホットプレートで 90 秒乾燥させた後、200 の熱風循環式オーブンで 30 分間焼成を行い、膜厚 $100\ \text{nm}$ の液晶配向膜を形成した。

【0244】

上記の 2 枚の基板について一方の基板の液晶配向膜上に $6\ \mu\text{m}$ のビーズスペーサーを散布した後、その上からシール剤 (協立化学製 XN-1500T) を印刷した。次いで、もう一方の基板の液晶配向膜が形成された側の面を内側にして、先の基板と貼り合せた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルにネガ型の液晶 (MLC-6608) を減圧注入法によって注入し、120 のオーブン中で *Isotropic* 処理 (加熱による液晶の再配向処理) を行い液晶セルを作製した。

【0245】

得られた液晶セルの作製直後の応答速度を、下記方法により測定した。その後、この液晶セルに $20\ \text{V}_{\text{p-p}}$ の電圧を印加した状態で、この液晶セルの外側から $365\ \text{nm}$ のバンドパスフィルターを通した UV を 5 J、10 J、または、20 J それぞれ照射した。その後、再び応答速度を測定し、UV 照射前後での応答速度を比較した。液晶セル作製直後 (表において「初期」と表記する)、及び、UV を照射した後 (表において「UV 後」と表記する) の応答速度の結果を表 2 に示す。

【0246】

「応答速度の測定方法」

まず、バックライト、クロスニコルの状態にした一組の偏光版、光量検出器の順で構成される測定装置において、一組の偏光版の間に液晶セルを配置した。このときライン / スペースが形成されている ITO 電極のパターンがクロスニコルに対して 45° の角度になるようにした。そして、上記の液晶セルに電圧 $\pm 4\ \text{V}$ 、周波数 $1\ \text{kHz}$ の矩形波を印加し、光量検出器によって観測される輝度が飽和するまでの変化をオシロスコープにて取り込

10

20

30

40

50

み、電圧を印加していない時の輝度を 0 %、 ± 4 V の電圧を印加し、飽和した輝度の値を 100 % として、輝度が 10 % から 90 % まで変化するのにかかる時間を応答速度とした。

【0247】

(サンプル 2)

液晶配向剤 (A 2) のかわりに液晶配向剤 (A 3) を用いた以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、UV 照射前後での応答速度を比較した。

【0248】

(サンプル 3)

液晶配向剤 (A 2) のかわりに液晶配向剤 (A 4) を用いた以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、UV 照射前後での応答速度を比較した。

【0249】

(サンプル 4)

液晶配向剤 (A 2) のかわりに液晶配向剤 (A 5) を用いた以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、UV 照射前後での応答速度を比較した。

【0250】

(サンプル 5)

液晶配向剤 (A 2) のかわりに液晶配向剤 (A 6) を用いた以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、UV 照射前後での応答速度を比較した。

【0251】

(サンプル 6)

液晶配向剤 (A 2) のかわりに液晶配向剤 (B 2) を用いた以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、UV 照射前後での応答速度を比較した。

【0252】

【表 2】

	液晶 配向剤	重合性化合物 (質量%)			照射量 (J)	応答速度 (m s e c)	
		RM 1	BP 1	BP 2		初期	UV 後
サンプル 1	A 2	—	10	—	5	462	39
					10	540	36
					20	533	36
サンプル 2	A 3	9	1	—	5	491	35
					10	541	26
					20	562	23
サンプル 3	A 4	8	2	—	5	562	33
					10	545	26
					20	573	24
サンプル 4	A 5	9	—	1	5	589	35
					10	610	27
					20	527	27
サンプル 5	A 6	10	—	—	5	555	135
					10	482	83
					20	471	25
サンプル 6	B 2	—	—	10	5	490	412
					10	538	383
					20	498	325

【0253】

この結果、表 2 に示すように、光反応性の側鎖を有するポリイミド等の重合体と、ベンゾフェノン構造を有する重合性化合物とを添加したサンプル 1 ~ サンプル 4 では、UV 照射量が 5 J という少ない照射量でも充分応答速度が向上していることがわかった。これは、重合性化合物がベンゾフェノン構造を持つことにより、少ない UV 照射量でも、重合性

化合物の同士の重合反応、ポリイミド等の重合体の光反応性の側鎖と重合性化合物との反応や、ポリイミド等の重合体の光反応性の側鎖同士の反応が一気に進むためであると考えられる。

【0254】

また、重合性化合物としてベンゾフェノン構造を有さないもののみを用いたサンプル5では、紫外線照射量が少なくなると応答速度が遅くなった。

【0255】

またサンプル6では、ポリイミド等の重合体中に光反応性の側鎖基を有さないため、ベンゾフェノン構造を有する重合性化合物を添加しても、サンプル1～サンプル4と比較して、十分な応答速度は得られなかった。これはポリイミド等の重合体が光反応性の側鎖を有さないため、ベンゾフェノン構造により重合性化合物同士の重合反応が進行しても、ポリイミド等の重合体の光反応性の側鎖と重合性化合物との反応や、ポリイミド等の重合体の光反応性の側鎖同士の反応が生じないため、液晶の配向方向を十分に固定化することができなかったためであると考えられる。

【0256】

(液晶配向剤D1の調製)

BODA(6.01g、24.0mmol)、p-PDA(2.60g、24.0mmol)、PCH(6.85g、18.0mmol)、BEM-S(4.76g、18.0mmol)をNMP(81.5g)中で溶解し、80℃で5時間反応させたのち、CBDA(6.94g、35.4mmol)とNMP(27.2g)を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(135g)にNMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(18.3g)、およびピリジン(23.6g)を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(1700ml)に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末(C)を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は12000、重量平均分子量は39000であった。

【0257】

得られたポリイミド粉末(C)(6.0g)にNMP(74.0g)を加え、50℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS(20.0g)を加え、50℃にて5時間攪拌することにより液晶配向剤(D)を得た。

【0258】

液晶配向剤(D)10.0gに対して上記で得られた重合性化合物(BP2)を0.06g(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(D1)を調製した。

【0259】

同様に、液晶配向剤(D)10.0gに対して上記で得られた重合性化合物(RM1)を0.06g(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(D2)を調製した。

【0260】

<液晶セルの作製>

(サンプル7)

上記で得られた液晶配向剤(D1)を用いて下記に示すような手順で液晶セルの作製を行った。得られた液晶配向剤(D1)を、画素サイズが100μm×300μmでライン/スペースがそれぞれ5μmのITO電極パターンが形成されているITO電極基板のITO面にスピンコートし、80℃のホットプレートで90秒間乾燥した後、200℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。

【0261】

また、液晶配向剤(D1)を電極パターンが形成されていないITO面にスピンコートし、80℃のホットプレートで90秒乾燥させた後、200℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。

【 0 2 6 2 】

上記の 2 枚の基板について一方の基板の液晶配向膜上に $6\ \mu\text{m}$ のピーズスパーサーを散布した後、その上からシール剤（溶剤型熱硬化タイプのエポキシ樹脂）を印刷した。次いで、もう一方の基板の液晶配向膜が形成された側の面を内側にして、先の基板と貼り合せた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに液晶 MLC - 6608（メルク社製商品名）を減圧注入法によって注入し、120 のオープン中で Isotropic 処理（加熱による液晶の再配向処理）を行い液晶セルを作製した。

【 0 2 6 3 】

得られた液晶セルの作製直後の応答速度を、下記方法により測定した。その後、この液晶セルに $2.0\ \text{V}_{\text{p-p}}$ の電圧を印加した状態で、この液晶セルの外側から $313\ \text{nm}$ のバンドパスフィルターを通した UV を $2.0\ \text{J}$ 照射した。その後、再び応答速度を測定し、UV 照射前後での応答速度を比較した。液晶セル作製直後（表において「初期」と表記する）、及び、UV を照射した後（表において「UV 後」と表記する）の応答速度の結果を表 3 に示す。

【 0 2 6 4 】

「応答速度の測定方法」

まず、バックライト、クロスニコルの状態にした一組の偏光版、光量検出器の順で構成される測定装置において、一組の偏光版の間に液晶セルを配置した。このときライン/スペースが形成されている ITO 電極のパターンがクロスニコルに対して 45° の角度になるようにした。そして、上記の液晶セルに電圧 $\pm 4\ \text{V}$ 、周波数 $1\ \text{kHz}$ の矩形波を印加し、光量検出器によって観測される輝度が飽和するまでの変化をオシロスコープにて取り込み、電圧を印加していない時の輝度を 0%、 $\pm 4\ \text{V}$ の電圧を印加し、飽和した輝度の値を 100% として、輝度が 10% から 90% まで変化するのにかかる時間を応答速度とした。結果を表 3 に示す。

【 0 2 6 5 】

（サンプル 8）

液晶配向剤（D1）のかわりに液晶配向剤（D2）を用いた以外はサンプル 7 と同様の操作を行って、UV 照射前後での応答速度を比較した。

【 0 2 6 6 】

表 3 のサンプル 7 及びサンプル 8 と、表 2 のサンプル 4 を比較すると、RM1 や BP2 をそれぞれ単独で含有するサンプル 8 やサンプル 7 と比べて、RM1 と BP2 の両方を含有するサンプル 4 は、非常に応答速度の向上効果が大きいことが分かる。

【 0 2 6 7 】

【表 3】

	液晶配向剤	重合性化合物 (質量%)		照射量 (J)	応答速度 (msec)	
		RM1	BP2		初期	UV 後
サンプル 7	D1	—	10	5	789	582
				10	697	450
				20	802	403
サンプル 8	D2	10	—	5	659	342
				10	743	165
				20	692	38

【 0 2 6 8 】

（サンプル 9）

液晶配向剤（A2）のかわりに液晶配向剤（A7）を用い、焼成温度を 160°C へ変更した以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、UV 照射前後での応答速度を比較した。

【 0 2 6 9 】

（サンプル 10）

液晶配向剤（A2）のかわりに液晶配向剤（A8）を用い、焼成温度を 160°C へ変更

した以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、U V 照射前後での応答速度を比較した。

【 0 2 7 0 】

(サンプル 1 1)

液晶配向剤 (A 2) のかわりに液晶配向剤 (A 9) を用いた以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、U V 照射前後での応答速度を比較した。

【 0 2 7 1 】

(サンプル 1 2)

液晶配向剤 (A 2) のかわりに液晶配向剤 (A 1 0) を用い、焼成温度を 1 6 0 ℃ へ変更した以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、U V 照射前後での応答速度を比較した。

【 0 2 7 2 】

(サンプル 1 3)

液晶配向剤 (A 2) のかわりに液晶配向剤 (A 1 1) を用いた以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、U V 照射前後での応答速度を比較した。

【 0 2 7 3 】

(サンプル 1 4)

液晶配向剤 (A 2) のかわりに液晶配向剤 (A 1 2) を用いた以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、U V 照射前後での応答速度を比較した。

【 0 2 7 4 】

(サンプル 1 5)

液晶配向剤 (A 2) のかわりに液晶配向剤 (A 1 3) を用いた以外はサンプル 1 と同様の操作を行って、U V 照射前後での応答速度を比較した。

【 0 2 7 5 】

【 表 4 】

	液晶配向剤	重合性化合物 (質量%)							照射量 (J)	応答速度 (m s e c)	
		BP3	BP4	BP6	BP7	BP8	BP9	BP10		初期	U V 後
サンプル 9	A 7	1 0	—	—	—	—	—	—	5	7 3 0	4 5
									1 0	6 8 8	3 9
									2 0	7 7 2	3 8
サンプル 1 0	A 8	—	1 0	—	—	—	—	—	5	6 4 5	3 6
									1 0	7 2 4	3 5
									2 0	7 5 5	3 5
サンプル 1 1	A 9	—	—	1 0	—	—	—	—	5	6 7 4	3 9
									1 0	6 5 5	3 6
									2 0	7 1 0	2 9
サンプル 1 2	A 1 0	—	—	—	1 0	—	—	—	5	6 9 2	5 2
									1 0	6 4 0	4 7
									2 0	6 8 3	4 8
サンプル 1 3	A 1 1	—	—	—	—	1 0	—	—	5	5 8 9	4 2
									1 0	6 5 9	4 0
									2 0	6 6 2	3 9
サンプル 1 4	A 1 2	—	—	—	—	—	1 0	—	5	7 3 3	4 6
									1 0	6 8 4	4 4
									2 0	6 5 3	4 1
サンプル 1 5	A 1 3	—	—	—	—	—	—	1 0	5	7 1 0	3 8
									1 0	7 6 9	3 4
									2 0	6 8 9	3 2

【 0 2 7 6 】

この結果、表 4 に示すように、光反応性の側鎖を有するポリイミド等の重合体と、ベンゾフェノン構造を有する重合性化合物とを添加したサンプル 9 ~ サンプル 1 5 でも、U V 照射量が 5 J という少ない照射量でも充分応答速度が向上していた。

フロントページの続き

- (72)発明者 櫻葉汀 ダニエルアントニオ
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
- (72)発明者 山之内 洋一
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

審査官 磯野 光司

- (56)参考文献 特開平09 - 227454 (JP, A)
特表2005 - 528486 (JP, A)
特表2011 - 507041 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
G02F 1 / 1337
CAplus / REGISTRY (STN)

专利名称(译)	液晶取向剂，液晶取向膜，液晶显示元件和液晶显示元件的制造方法		
公开(公告)号	JP5975226B2	公开(公告)日	2016-08-23
申请号	JP2013507812	申请日	2012-03-30
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	芦澤亮一 南悟志 櫻葉汀ダニエルアントニオ 山之内洋一		
发明人	芦澤 亮一 南 悟志 櫻葉汀 ダニエルアントニオ 山之内 洋一		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/10 G02F1/133723		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08G73/10		
代理人(译)	栗原博之		
优先权	2011080763 2011-03-31 JP 2011080764 2011-03-31 JP 2011252101 2011-11-17 JP		
其他公开文献	JPWO2012133819A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

具有用于垂直取向液晶的侧链的聚酰亚胺前体和含有选自甲基丙烯酰基，丙烯酰基，乙烯基，烯丙基，香豆素基，苯乙烯基和肉桂酰基中的至少一种的光反应性侧链并且，选自通过酰亚胺化该聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺和至少一种在一端或多端具有二苯甲酮结构和光聚合或可光交联基团的聚合物的至少一种聚合物作为具有有机化合物和溶剂的液晶取向剂。

