

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-178712

(P2014-178712A)

(43) 公開日 平成26年9月25日 (2014.9.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/1337 (2006.01)	G02F 1/1337 525	2H290
C08G 73/10 (2006.01)	C08G 73/10	4J011
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44 C	4J043
C08F 2/00 (2006.01)	C08F 2/00 C	

審査請求 有 請求項の数 21 O L (全 134 頁)

(21) 出願番号	特願2014-124118 (P2014-124118)	(71) 出願人	311002067
(22) 出願日	平成26年6月17日 (2014.6.17)		JNC株式会社
(62) 分割の表示	特願2010-209126 (P2010-209126) の分割		東京都千代田区大手町二丁目2番1号
原出願日	平成22年9月17日 (2010.9.17)	(71) 出願人	596032100
(31) 優先権主張番号	特願2009-217747 (P2009-217747)		JNC石油化学株式会社
(32) 優先日	平成21年9月18日 (2009.9.18)		東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	山内 孝浩
(31) 優先権主張番号	特願2010-27154 (P2010-27154)		千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC
(32) 優先日	平成22年2月10日 (2010.2.10)		石油化学株式会社市原研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	松田 智幸
(31) 優先権主張番号	特願2010-94825 (P2010-94825)		千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC
(32) 優先日	平成22年4月16日 (2010.4.16)		石油化学株式会社市原研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	久田 梨香
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 所望の応答時間および / または改善された表示品位の発現が達成される液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミド、またはその前駆体であるポリアミック酸もしくはポリアミック酸誘導体から選択される少なくとも1つと、光重合性モノマーおよび / または光重合性オリゴマーを含有する液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成し、液晶組成物に当該液晶組成物のしきい値電圧 (V_{th}) よりも高い電圧を印加することによって液晶配向膜表面に存在する光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの一部または全部を液晶が配列する方向に沿って配向させ、電圧を印加したまま光を照射して該配向状態を固定化させる工程を経て作成される液晶表示素子。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向配置されている一对の基板と、前記一对の基板それぞれの対向している面の一方または両方に形成されている電極と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に形成された液晶層とを有し、

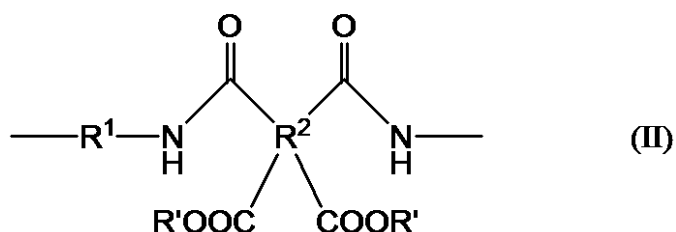
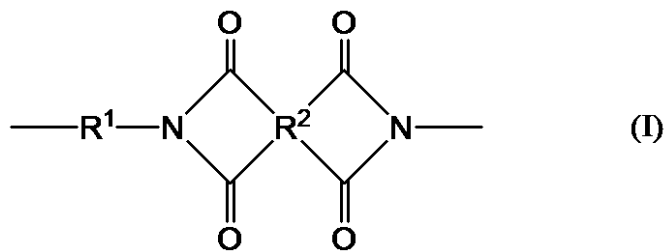
液晶組成物に当該液晶組成物のしきい値電圧（ V_{th} ）よりも高い電圧を印加することによって液晶配向膜表面に存在する光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの一部または全部を液晶が配列する方向に沿って配向させ、

電圧を印加したまま光を照射して該配向状態を固定化させる工程を経て作成される液晶表示素子であって、

前記液晶配向膜はジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミド、その前駆体であるポリアミック酸およびポリアミック酸誘導体から選択される少なくとも1つと、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーをポリイミド、ポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体を含む固形分総量の0.01～50重量%含有する液晶配向剤を用いて形成され；

前記ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミドまたはその前駆体であるポリアミック酸もしくはポリアミック酸誘導体は、下記の式（I）または（II）で表される構成単位を有する化合物であり；

【化 1】



式（I）および（II）において、

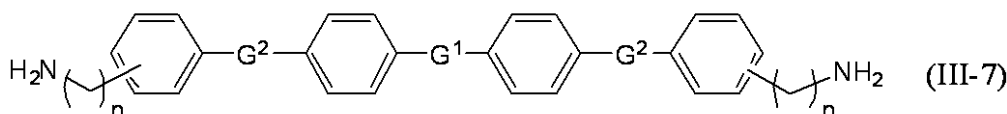
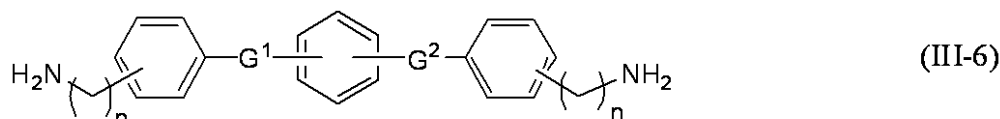
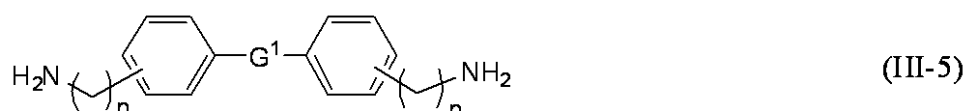
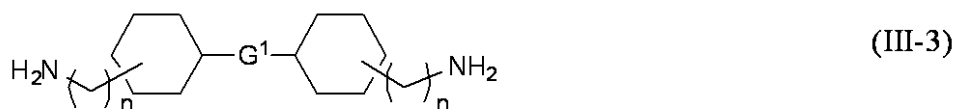
R' は独立して水素または炭素数 1～4 のアルキルであり；

R^1 は独立して下記の式（III-1）～（III-7）および式（III-8）～（III-12）で表される化合物の群から選択される少なくとも1つのジアミンから2つのアミノ基を除いた残基であり；

R^2 は独立して4価の有機基であり；そして、

R^1 および R^2 は構成単位ごとに異なってもよい；

【化 2】



10

20

30

40

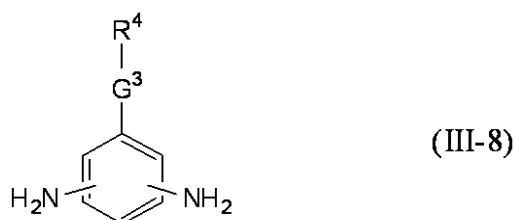
50

上記式中、 m は独立して1～12の整数であり、式(III-2)、(III-3)、(III-5)～(III-7)において n は独立して0～2の整数であり、式(III-4)において n は独立して1または2であり；

G^1 は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-$ 、または $-\text{S}-(\text{CH}_2)_p-\text{S}-$ であり、前記 p は独立して1～12の整数であり； G^2 は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ または炭素数1～10のアルキレンであり；

式中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の $-\text{H}$ は、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ またはベンジルで置き換えられていてもよく；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^1 または G^2 の結合位置を除く任意の位置であり；

【化 3】



式(III-8)において、 G^3 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、または $-(\text{CH}_2)_m-$ であり、 m は1～12の整数であり；

R^4 は炭素数3～20のアルキル、フェニル、ステロイド骨格を有する基、シクロヘキシルまたは式(III-8-a)で表される基であり；

このアルキルにおいて、任意の - H は - F で置き換えられていてもよく、任意の - C H₂ - は - O - で置き換えられていてもよく；

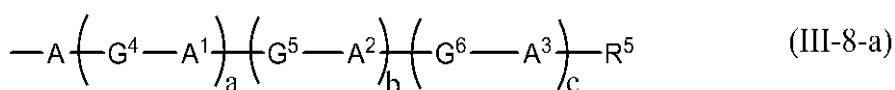
このフェニルの - H は、- F、- C H₃、- O C H₃、- O C H₂ F、- O C H F₂、- O C F₃、炭素数 3 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシで置き換えられていてもよく；このシクロヘキシルの - H は炭素数 3 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシで置き換えられていてもよく；

このステロイド骨格を有する基はステロイド核の C - 17 位にアルケニルが連結した基を含まず；そして、

ベンゼン環への - N H₂ の結合位置は任意である。

ただし、G³ が - (C H₂)_m - であり、m が 1 であり、R⁴ がフェニルであるとき、このフェニルの少なくとも 1 つの - H は、- F、- C H₃、- O C H₃、- O C H₂ F、- O C H F₂、- O C F₃、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おり；

【化 4】



式 (I I I - 8 - a) において、R⁵ は - H、- F、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、炭素数 1 ~ 20 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ、- C N、- O C H₂ F、- O C H F₂、または - O C F₃ であり；

G⁴、G⁵ および G⁶ 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 - C H₂ - は - O -、- C O O -、- O C O -、- C O N H - で置き換えられていてもよく；

A、A¹、A² および A³ は環であり、これらは独立して 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、1, 3 - ジオキサソ - 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；

A、A¹、A² および A³ において、任意の - H は - F または - C H₃ で置き換えられていてもよく；

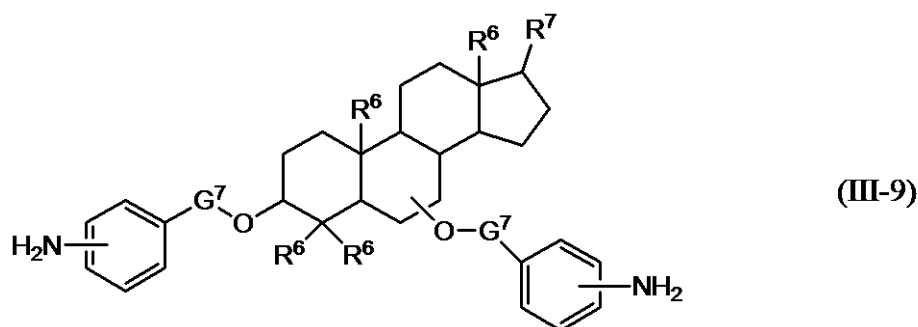
a、b および c は独立して 0 ~ 2 の整数であり、これらの合計は 1 ~ 5 であり；そして、a、b または c が 2 であるとき、各々の括弧内の 2 つの結合基は同じであっても異なってもよく、2 つの環は同じであっても異なってもよく；

10

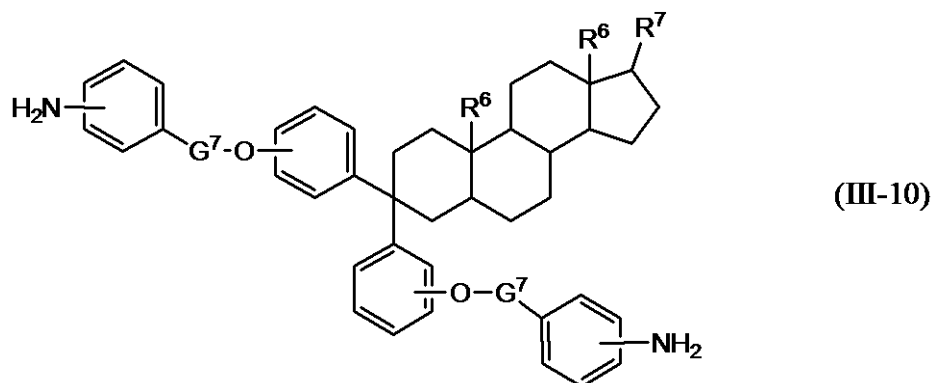
20

30

【化 5】



10



20

式 (I I I - 9) および (I I I - 1 0) において、

R^6 は独立して - H または - CH_3 であり；

R^7 は独立して - H または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり；

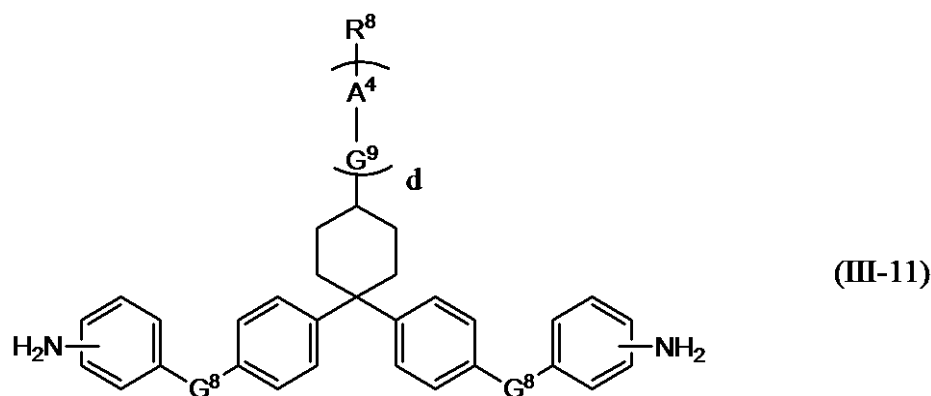
G^7 は独立して単結合、- CO - または - CH_2 - であり；

式 (I I I - 1 0) におけるベンゼン環の 1 つの - H は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられていてもよく；そして、

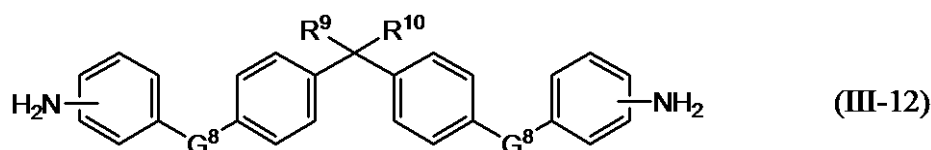
環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その結合位置が任意であることを示し；

【化 6】

30



40



式 (I I I - 1 1) および (I I I - 1 2) において、

R^8 は - H または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルにおける任意の - CH_2 - は - O - で置き換えられていてもよく；

R^9 は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり；

50

R¹⁰ は - H または炭素数 1 ~ 22 のアルキルであり ;
G⁸ は - O - または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり ;
A⁴ は 1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり ;
G⁹ は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり ;
d は 0 または 1 であり ; そして、
ベンゼン環への - NH₂ の結合位置は任意である。

【請求項 2】

ジアミンが、式 (I I I - 8) ~ (I I I - 12) で表される側鎖構造を有するジアミンの少なくとも 1 つ、または式 (I I I - 8) ~ (I I I - 12) で表される側鎖構造を有するジアミンの少なくとも 1 つと式 (I I I - 1) ~ (I I I - 7) で表されるジアミンとの混合物である、請求項 1 に記載の液晶表示素子。

10

【請求項 3】

側鎖構造を有するジアミンが式 (I I I - 8) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 2 に記載の液晶表示素子。

【請求項 4】

側鎖構造を有するジアミンが式 (I I I - 9) および (I I I - 10) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 2 に記載の液晶表示素子。

【請求項 5】

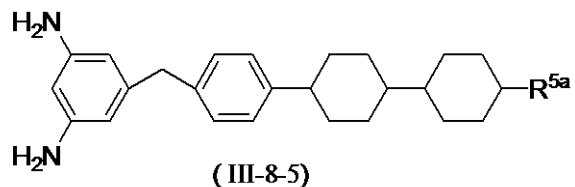
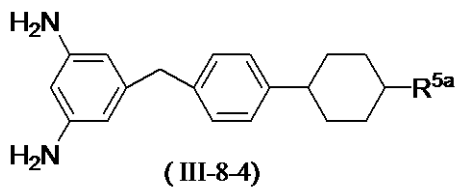
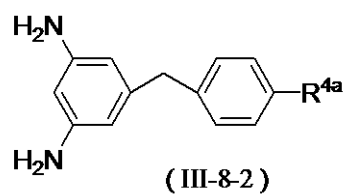
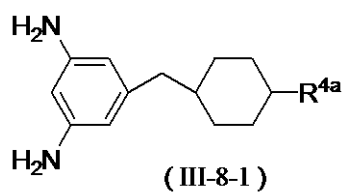
側鎖構造を有するジアミンが式 (I I I - 11) および (I I I - 12) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 2 に記載の液晶表示素子。

20

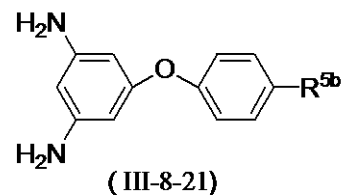
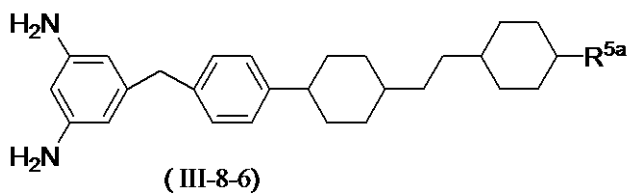
【請求項 6】

側鎖構造を有するジアミンが下記式 (I I I - 8 - 1)、(I I I - 8 - 2)、(I I I - 8 - 4) ~ (I I I - 8 - 6)、(I I I - 8 - 21)、(I I I - 8 - 22)、(I I I - 8 - 27)、(I I I - 8 - 28)、(I I I - 8 - 30)、(I I I - 8 - 39)、(I I I - 8 - 41)、(I I I - 8 - 42)、(I I I - 9 - 1)、および (I I I - 9 - 3) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 2 に記載の液晶表示素子。

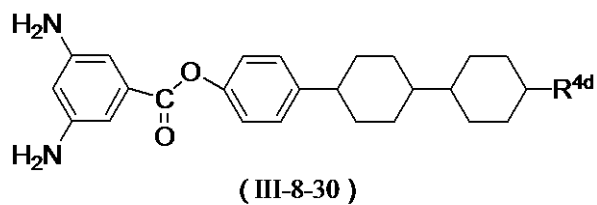
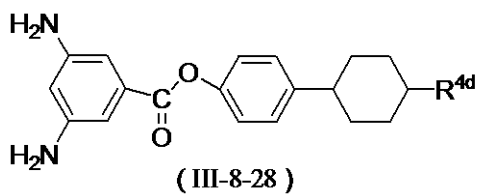
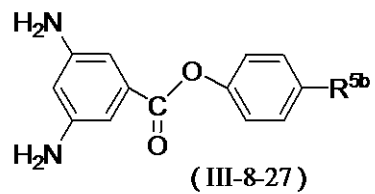
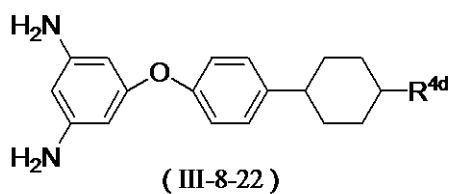
【化 7】



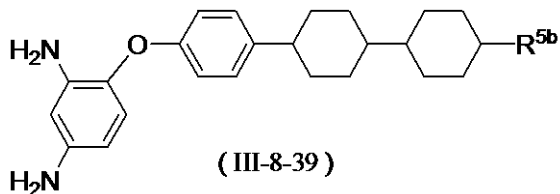
10



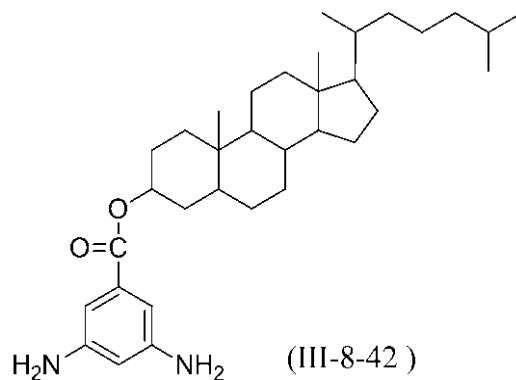
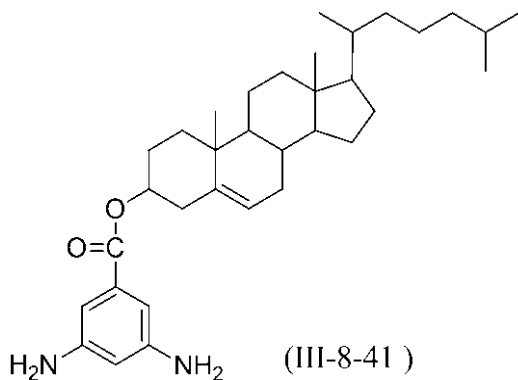
20



30

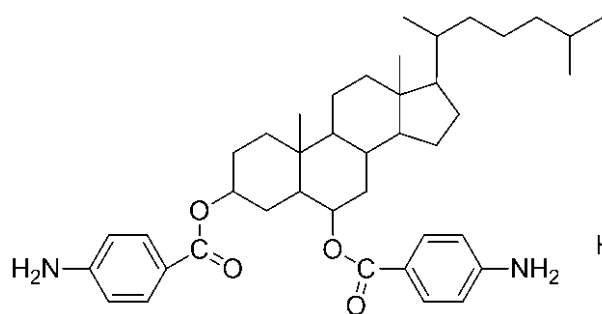


【化 8】

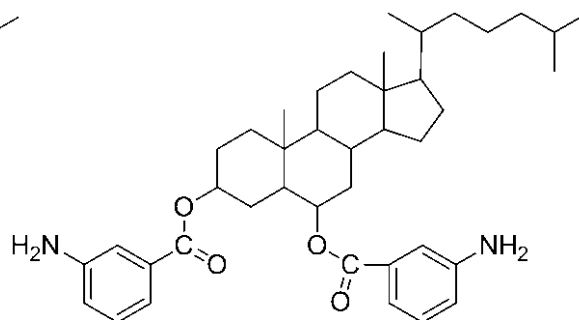


40

【化 9】



(III-9-1)



(III-9-3)

10

式 (III-8-1) および (III-8-2) において、 R^{4a} は炭素数 3 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシであり；

式 (III-8-4) ~ (III-8-6) において、 R^{5a} は炭素数 1 ~ 18 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 18 のアルコキシであり；

式 (III-8-21)、(III-8-27) および (III-8-39) において、 R^{5b} は -H、-F、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂ または -OCF₃ であり；そして、

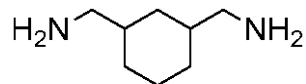
式 (III-8-22)、(III-8-28) および (III-8-30) において、 R^{4d} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 1 ~ 20 のアルコキシである。

20

【請求項 7】

ジアミンが式 (III-2-3)、(III-4-2) ~ (III-4-5)、(III-4-9)、(III-5-1) ~ (III-5-12)、(III-5-31) ~ (III-5-35) および (III-7-3) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 2 に記載の液晶表示素子。

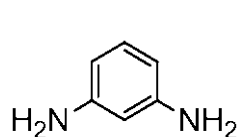
【化 10】



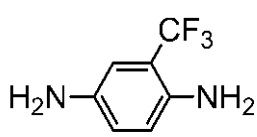
(III-2-3)

30

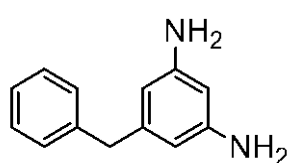
【化 11】



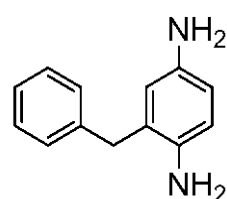
(III-4-2)



(III-4-3)

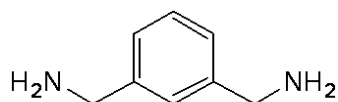


(III-4-4)



(III-4-5)

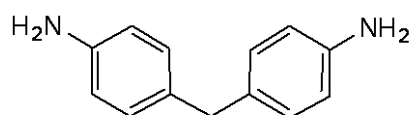
【化 12】



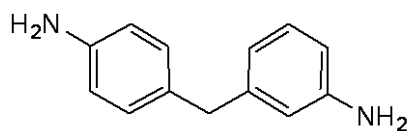
(III-4-9)

40

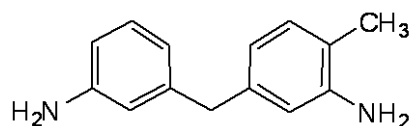
【化 1 3】



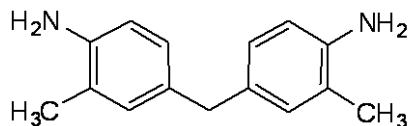
(III-5-1)



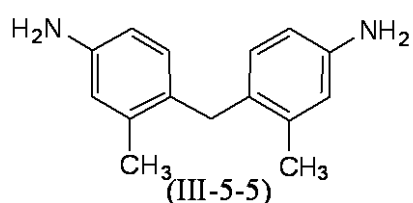
(III-5-2)



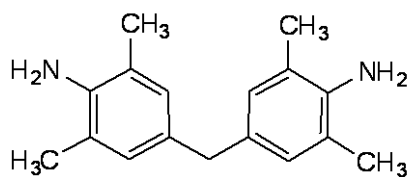
(III-5-3)



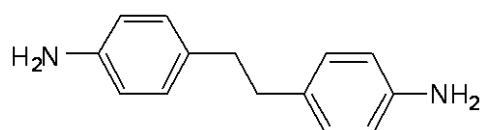
(III-5-4)



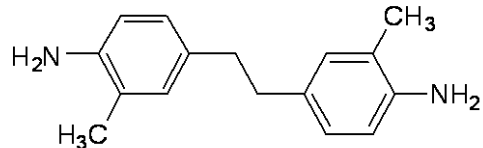
(III-5-5)



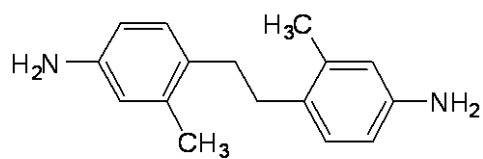
(III-5-6)



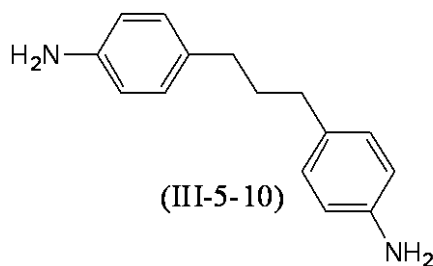
(III-5-7)



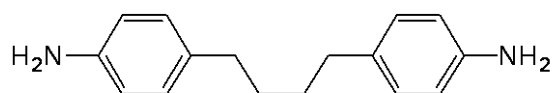
(III-5-8)



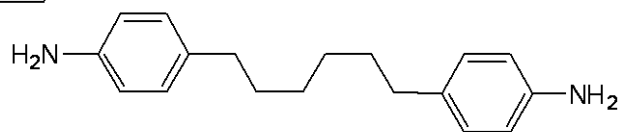
(III-5-9)



(III-5-10)

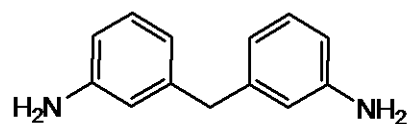


(III-5-11)

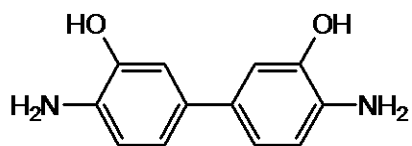


(III-5-12)

【化 1 4】



(III-5-31)



(III-5-32)

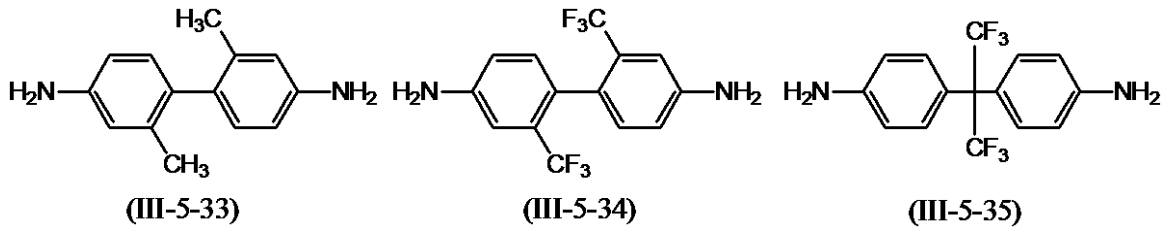
10

20

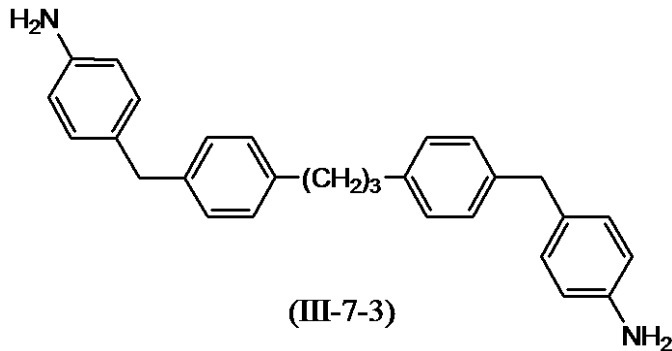
30

40

【化 1 5】



【化 1 6】



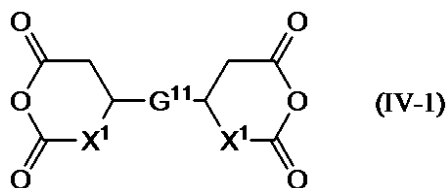
10

【請求項 8】

テトラカルボン酸二無水物が、下記の式 (IV-1) ~ (IV-13) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つ、または式 (IV-1) ~ (IV-13) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つとその他のテトラカルボン酸二無水物との混合物である、請求項 1 に記載の液晶表示素子。

20

【化 1 7】



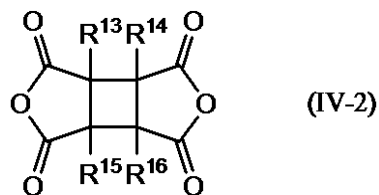
式 (IV-1) において、

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り；そして、

X^1 は独立して単結合または $-CH_2-$ である。

30

【化 1 8】

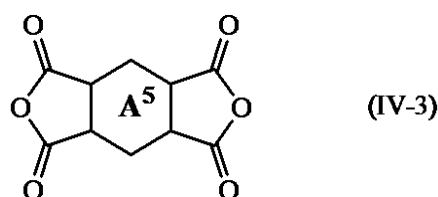


式 (IV-2) において、

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、および R^{16} は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、またはフェニルである。

40

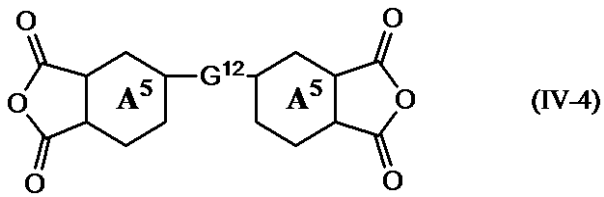
【化 1 9】



50

式 (I V - 3) において、環 A^5 はシクロヘキサン環またはベンゼン環である。

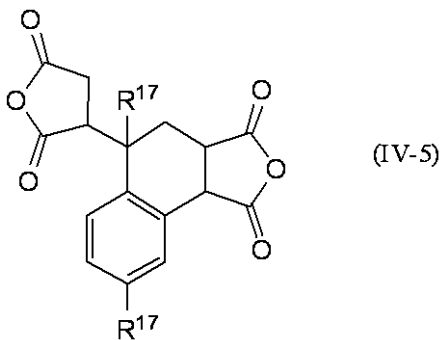
【化 2 0】



式 (I V - 4) において、

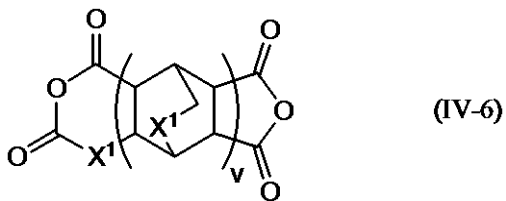
G^{12} は単結合、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり；そして、環 A^5 は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。

【化 2 1】



式 (I V - 5) において、 R^{17} は独立して $-H$ 、または $-CH_3$ である。

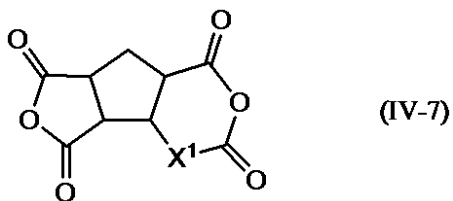
【化 2 2】



式 (I V - 6) において、

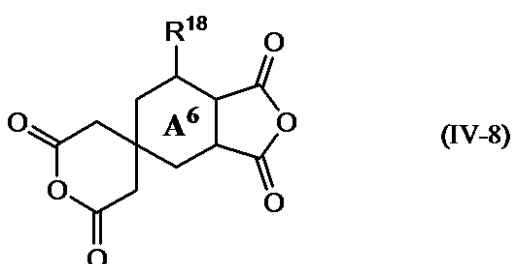
X^1 は独立して単結合または $-CH_2-$ であり；そして、 v は 1 または 2 である。

【化 2 3】



式 (I V - 7) において、 X^1 は単結合または $-CH_2-$ である。

【化 2 4】



20

30

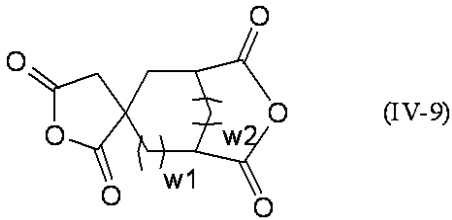
40

50

式 (I V - 8) において、

R^{1-8} は - H、- CH_3 、- CH_2CH_3 、またはフェニルであり；そして、
 A^6 はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環である。

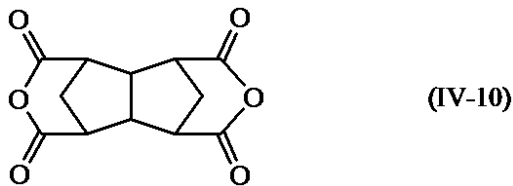
【化 2 5】



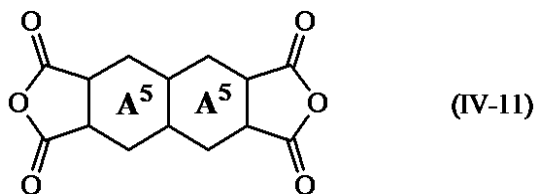
10

式 (I V - 9) において、 w_1 および w_2 は 0 または 1 である。

【化 2 6】



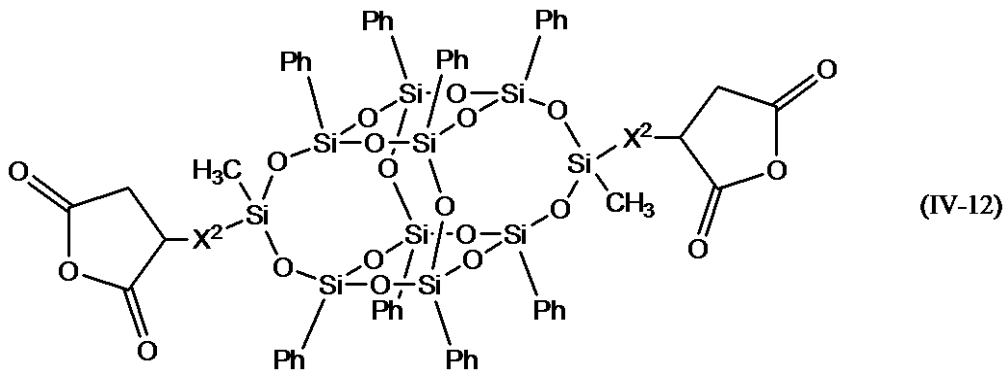
【化 2 7】



20

式 (I V - 1 1) において、 A^5 は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。

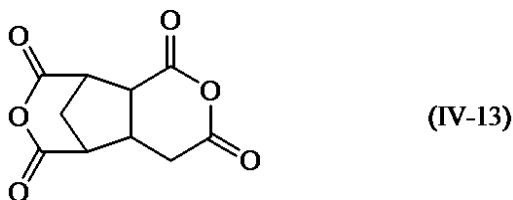
【化 2 8】



30

式 (I V - 1 2) において、 X^2 は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンであり、そして、
 Ph はフェニルの略号である。

【化 2 9】



40

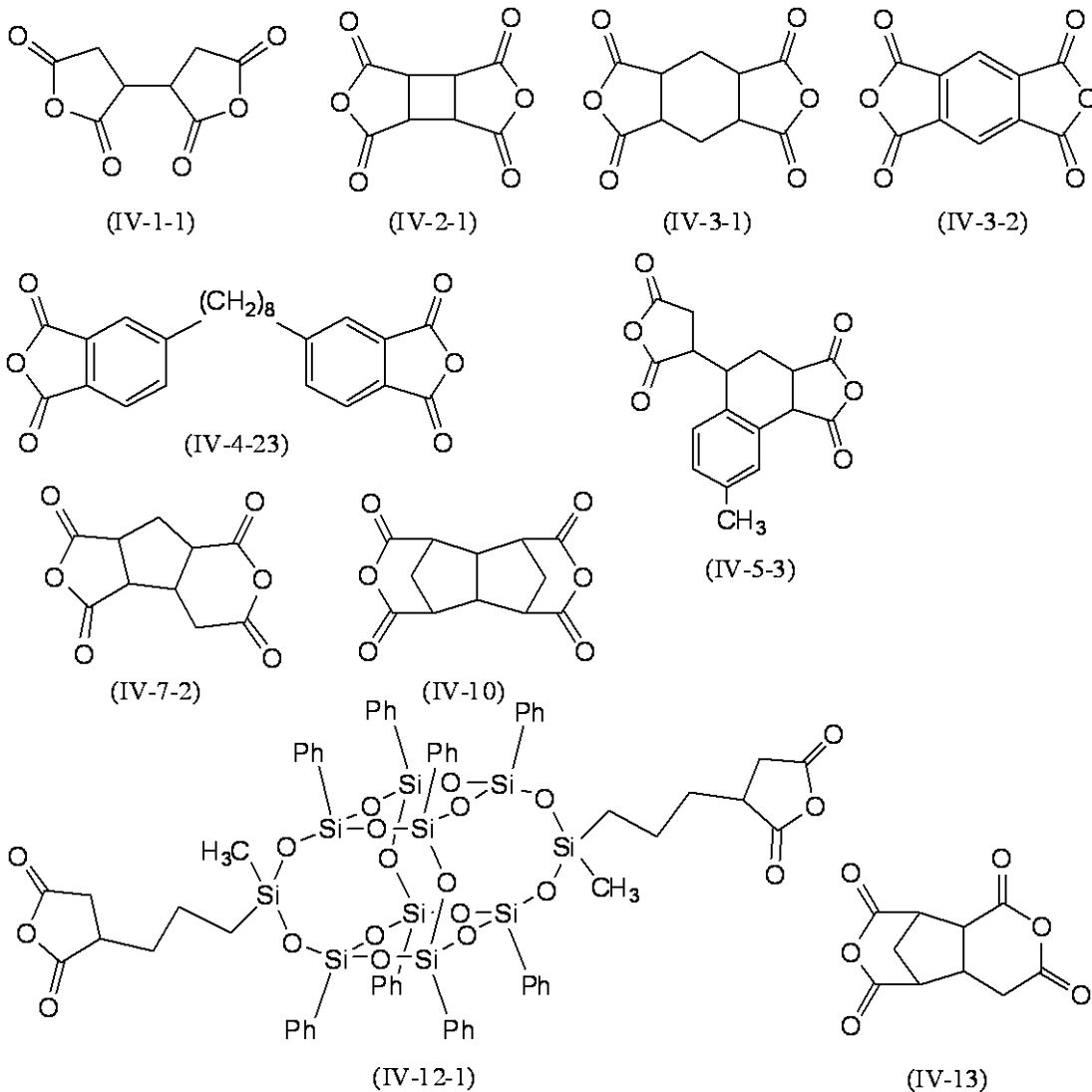
【請求項 9】

テトラカルボン酸二無水物が、式 (I V - 1 - 1)、(I V - 2 - 1)、(I V - 3 - 1)、(I V - 3 - 2)、(I V - 4 - 2 3)、(I V - 5 - 3)、(I V - 7 - 2)、(I V - 1 0)、(I V - 1 2 - 1)、および (I V - 1 3) で表される化合物の群から選

50

択される少なくとも1つである、請求項8に記載の液晶表示素子。

【化30】



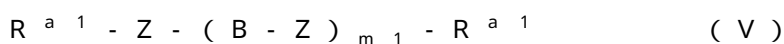
式(IV-12-1)において、Phはフェニルの略号である。

【請求項10】

テトラカルボン酸二無水物が、式(IV-1)、(IV-2)および(IV-3)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つ、または式(IV-1)、(IV-2)および(IV-3)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つとその他のテトラカルボン酸二無水物との混合物である、請求項8に記載の液晶表示素子。

【請求項11】

光重合性モノマーが下記式(V)で表される少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載の液晶表示素子。



式(V)において、

R^{a1} は、独立して下記の式(V-1-1)～(V-1-5)で表される重合性基、-H、ハロゲン、-CN、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₃、-OCF₂H、-N=C=O、-N=C=S、または炭素数1～20のアルキルであり；

このアルキルにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置き換えられていてもよく；

任意の $-\text{H}$ は、ハロゲンまたは $-\text{CN}$ で置き換えられていてもよく；

$\text{R}^{\text{a}1}$ の少なくとも 1 つは式 (V-1-1) ~ (V-1-5) で表される重合性基であり；

B は環であり、独立して炭素数 3 ~ 20 の飽和または不飽和の独立環、縮合環、またはスピロ環式の 2 価基であり；

これらの環において、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられていてもよく；

任意の $-\text{CH}=\text{}$ は $-\text{N}=\text{}$ で置き換えられていてもよく；

任意の $-\text{H}$ は、ハロゲン、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、1 ~ 3 個の炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置換されたシリル、炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐のアルキルまたは炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキルで置き換えられていてもよく；

このアルキルにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置き換えられていてもよく；

Z は、独立に単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり；

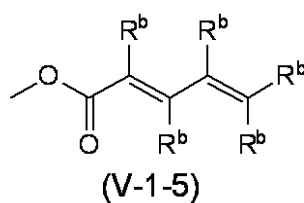
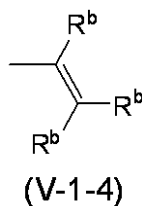
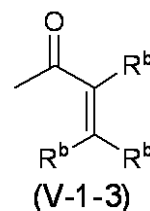
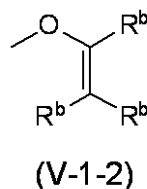
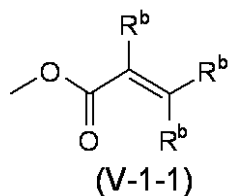
このアルキレンにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ 、または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置き換えられていてもよく；

任意の $-\text{H}$ はハロゲン、炭素数 1 ~ 10 のアルキル、または炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキルで置き換えられていてもよく；そして、

m_1 は 1 ~ 6 の整数であるが、

m_1 が 2 ~ 6 の整数であるとき、括弧内の複数の $-\text{B}-\text{Z}-$ は同じであっても、異なってもよい。

【化 3 1】



式 (V-1-1) ~ (V-1-5) において、 R^{b} は $-\text{H}$ 、ハロゲン、 $-\text{CF}_3$ または炭素数 1 ~ 5 のアルキルである。

【請求項 1 2】

式 (V) における $\text{R}^{\text{a}1}$ の少なくとも 1 つが、式 (V-1-1)、(V-1-2) または (V-1-3) のいずれかで表される重合性基である、請求項 1 1 に記載の液晶表示素子。

【請求項 1 3】

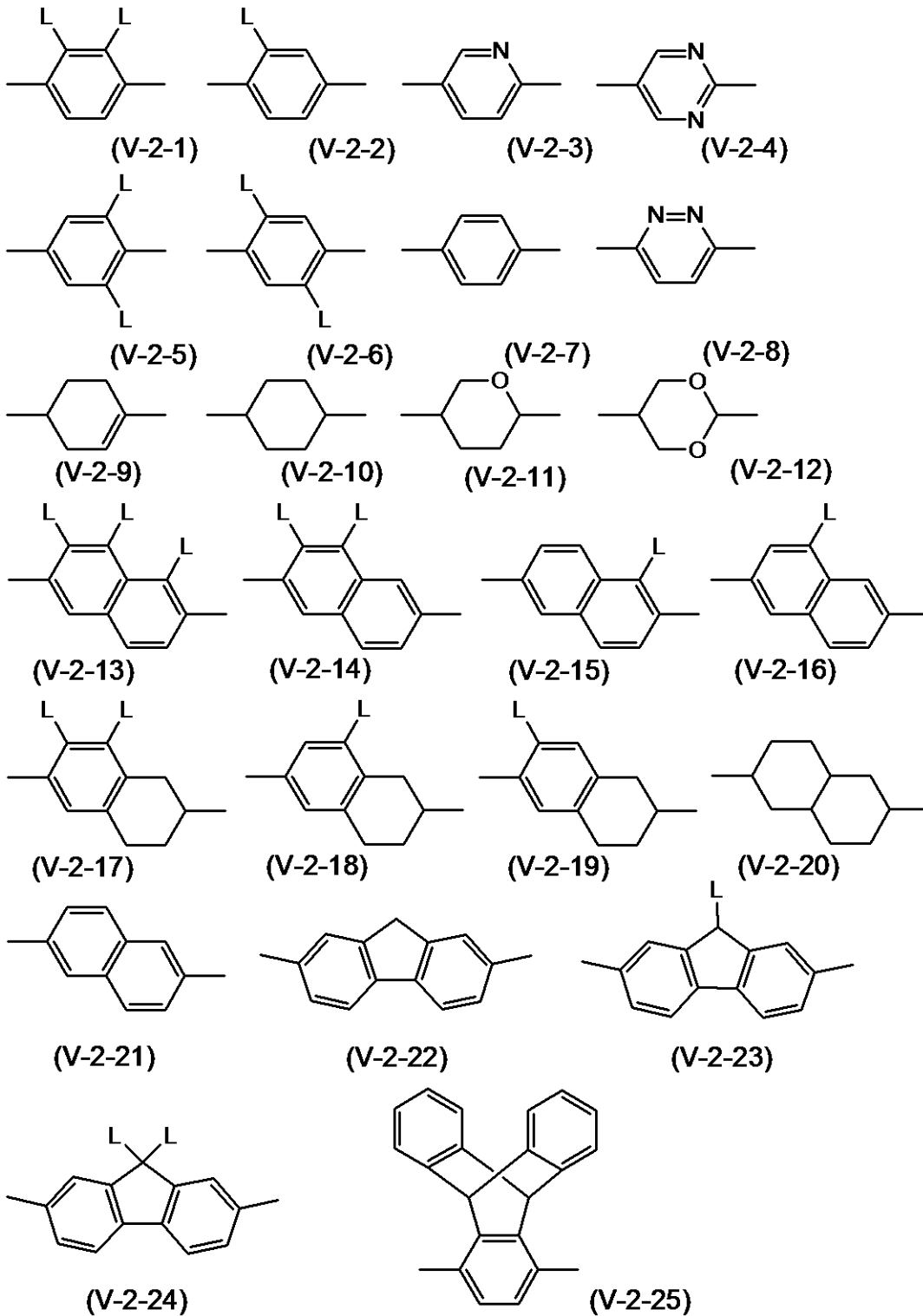
式 (V) における環 B が、独立して 1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、フルオレン-2, 7-ジイル、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイル、またはビシクロ[3.1.0]ヘキサン-3, 6-ジイル、トリブチセン-1, 4-ジイルで表される 2 価の基であり；

これらの環において、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられていてもよく；
任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられていてもよく；
任意の $-H$ は、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NC$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 、1
～ 3 個の炭素数 1 ～ 4 のアルキルまたはフェニルで置換されたシリル、炭素数 1 ～ 10 の
直鎖または分岐のアルキルまたは炭素数 1 ～ 10 のハロゲン化アルキルで置き換えられて
いてもよく；
このアルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$
、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ 、または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよい、請
求項 1 1 に記載の液晶表示素子。

【請求項 1 4】

式 (V) における環 B が、独立して下記の式 (V - 2 - 1) ～ (V - 2 - 25) で表され
る基の群から選択される 1 つである、請求項 1 3 に記載の液晶表示素子。

【化 3 2】

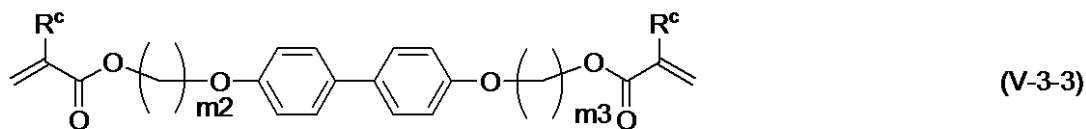
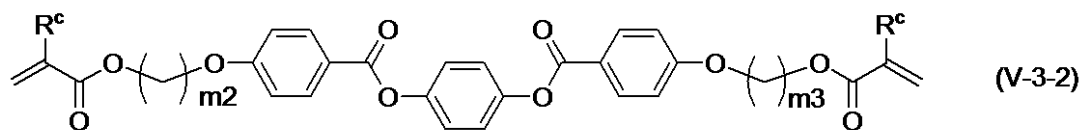
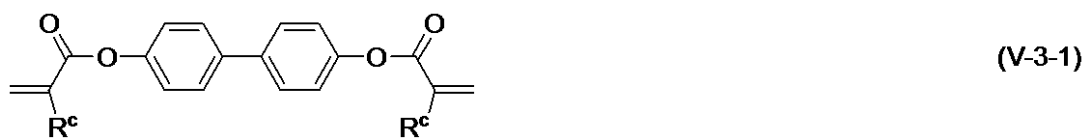


式 (V-2-1) ~ (V-2-25) において、L はハロゲン、炭素数 1 ~ 3 のアルキル、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ、または炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキルを表す。

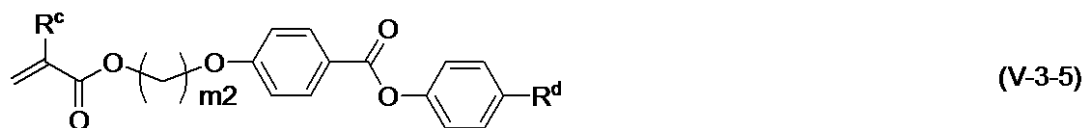
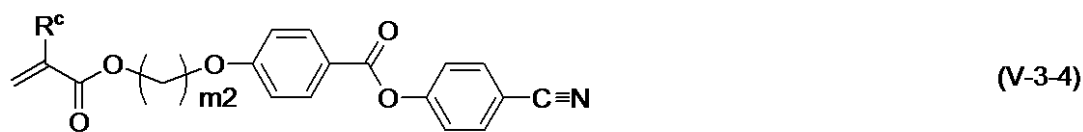
【請求項 15】

光重合性モノマーが、下記の式 (V-3-1) ~ (V-3-12) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 11 に記載の液晶表示素子。

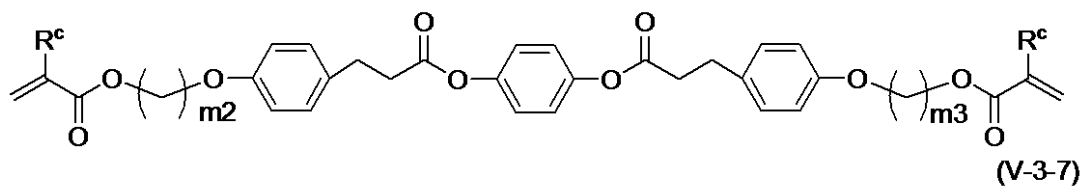
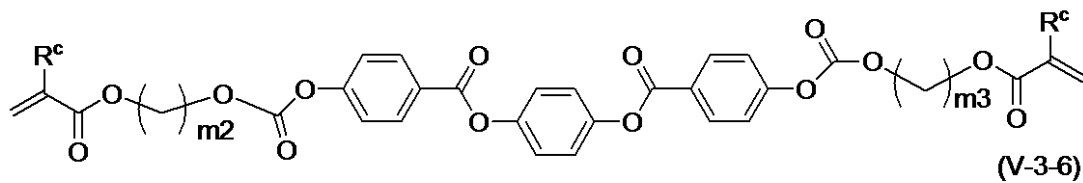
【化 3 3】



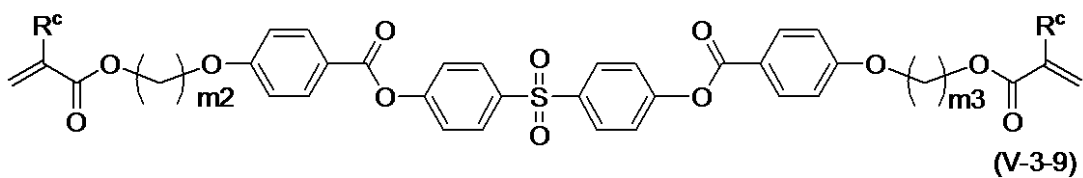
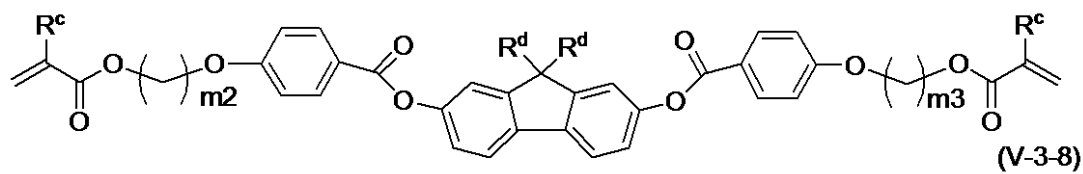
10



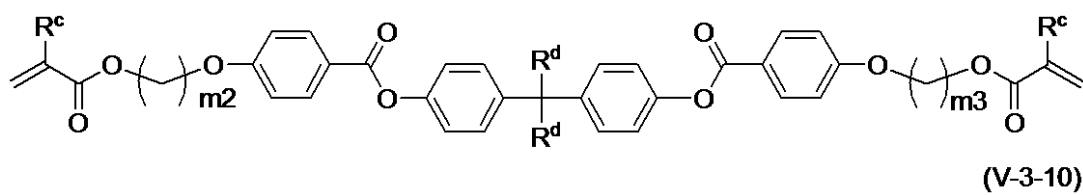
20



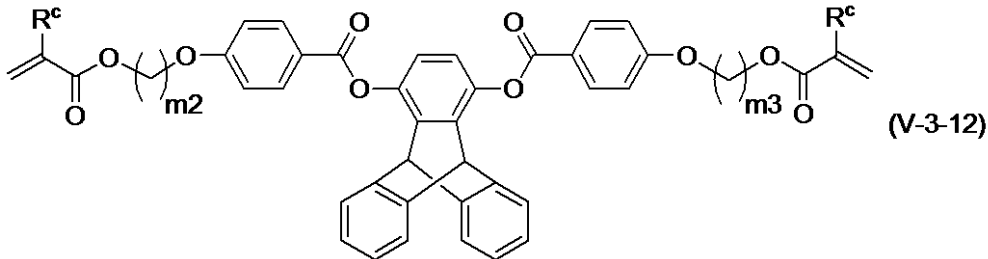
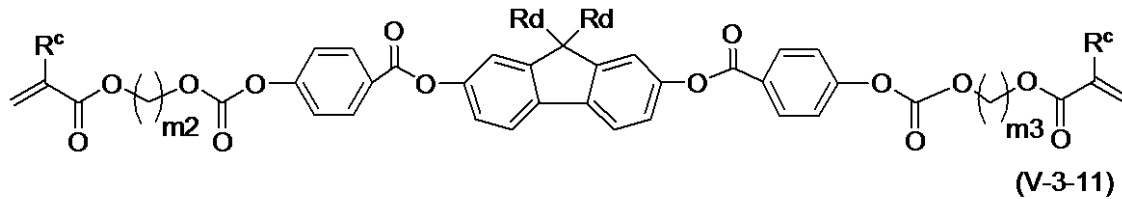
30



40



【化 3 4】



10

(式(V-3-1) ~ (V-3-12)において、 R^c は-Hまたは- CH_3 を示し、ベンゼン環上の-Hはハロゲン、- CH_3 、- CF_3 または- OCH_3 で置き換えられていてもよく；

R^d は独立して-H、ハロゲン、- CH_3 、- CF_3 、- OCH_3 、フェニルまたは同一炭素上にある2つの R^d が炭素数6 ~ 15の飽和または不飽和の炭化水素環を形成していてもよく；

そして、 m_2 および m_3 は独立して1 ~ 20の整数である。

20

【請求項 1 6】

さらに重合開始剤および/または重合禁止剤を含有している、請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項 1 7】

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、液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよびエポキシ化合物からなる化合物の群から選ばれる少なくとも1つの添加剤をさらに含有する、請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項 1 8】

添加剤が、 N, N, N', N' -テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 N, N, N', N' -テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(N, N -ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、液晶配向性ポリオルガノシロキサン、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、および3-グリシジルオキシプロピルトリメ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17に記載の液晶表示素子。

30

【請求項 1 9】

基板上に塗布した液晶配向剤層を100 ~ 230 の温度で焼成したときに、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーの50重量%以上が熱重合せずに残存している、請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項 2 0】

基板上に塗布した液晶配向剤層を180 ~ 230 の温度で焼成したときに、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーの50重量%以上が熱重合せずに残存している、請求項19に記載の液晶表示素子。

40

【請求項 2 1】

1, 000 ~ 300, 000 mJ/cm^2 の紫外光を照射して光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーを反応させることにより得られる、請求項1に記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミドまたはその前駆体であるポリアミック酸もしくはポリアミック酸誘導体から選択される少なくとも１つと光重合性モノマーおよび／または光重合性オリゴマーを成分として構成される液晶配向剤、該液晶配向剤より得られる液晶配向膜とその製造方法、および該液晶配向膜を有する液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【０００２】

液晶表示素子は、テレビ、ノートパソコンやデスクトップパソコンのモニターをはじめ、ビデオカメラのビューファインダー、投写型のディスプレイ等の様々な液晶表示装置に利用されている。これまでにＴＮ（ツイステッドネマチック）、ＳＴＮ（超ツイステッドネマチック）、ＶＡ（垂直配向）、ＩＰＳ（インプレーンスイッチング）、ＯＣＢ（光学補償ベント）等の種々の液晶表示素子が知られている。中でもＶＡ方式の表示素子はノーマリーブラックで高コントラストであることからＴＶ用途の表示として有用であり、需要が増大している。

10

【０００３】

液晶表示素子の技術の発展は、液晶表示素子の駆動方式や液晶表示素子の構造の改良のみならず、液晶表示素子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。液晶表示素子は、通常は、液晶層中の液晶組成物を特定の方に配向させるための液晶配向膜を有する。液晶配向膜は、液晶表示素子の表示品位に係わる重要な要素の１つであり、液晶表示素子の高品質化に伴って液晶配向膜の役割が年々重要になってきている。

20

【０００４】

液晶配向膜は液晶配向剤をもちいて形成される。現在、主として用いられている液晶配向剤とは、ポリアミック酸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である。液晶配向膜は、このような溶液を基板に塗布した後、加熱等の手段により成膜することにより形成される。

【０００５】

成膜された液晶配向膜は、レーヨンやコットンなどの布で特定の方角へ擦るラビングを施すことにより異方性が発現され、液晶が所定の方角へ配列するようになる。

【０００６】

反面、ラビングによる配向制御の方法には問題点がいくつかある。そのうちのいくつかを列記する。

30

- １）ラビング方法が機械的な手法であるため、液晶の初期配向状態を精密に調節しにくく、微細な領域においては、お互いに異なる配向方向を発現させにくい。
- ２）ラビング時に発生するスクラッチや傷は、歩留まり低下の原因となる。
- ３）液晶表示装置に駆動電圧を印加して液晶分子の配向が完了した後に駆動電圧を切り、再度駆動電圧を印加した場合、液晶分子の最終配向状態が前回の駆動電圧印加時と異なる。そのため、駆動電圧を印加する度に液晶分子の最終配向状態が不規則に変化するため、液晶分子が最終配向状態になるまでに長い時間がかかる。従って、液晶の応答時間が長くなる。

40

- ４）ＶＡ方式の場合、単一方向の配向を用いることによって視野角が悪くなる。

【０００７】

上述の問題を解決するために、特にＶＡ表示素子にＰＳＡ（ポリマーサステインド配向）技術を用いることによって応答速度とコントラストを改善する方法が知られている（特許文献１：特開平１０－１８６３３０号公報を参照）。しかしながらＰＳＡ方式では高保持率を要求される液晶材料に反応性の高いモノマーを添加する必要がある。液晶材料へ反応性化合物を添加することは液晶表示不良の原因ともなりうるためＰＳＡに変わる表示品位改善手段の開発が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

50

【特許文献１】特開平１０－１８６３３０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、所望の応答時間および／または改善された表示品位の発現が達成される液晶表示素子、この液晶表示素子において所望の応答時間および／または改善された表示品位の発現を達成させる液晶配向膜とその製造方法、およびそれを形成する事ができる液晶配向剤を提供する。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者らは、以下のジアミンとテトラカルボン酸二無水物から成るポリイミドまたはその前駆体であるポリアミック酸もしくはポリアミック酸誘導体から選択される少なくとも１つと光重合性モノマーおよび／またはオリゴマーを成分として構成される液晶配向剤により形成された液晶配向膜を有する液晶表示素子が応答時間短縮に寄与すること、表示品位を改善出来ることを見出し、本発明を完成させた。

【００１１】

本発明は以下の構成からなる。

【００１２】

〔１〕 対向配置されている一对の基板と、前記一对の基板それぞれの対向している面の一方または両方に形成されている電極と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に形成された液晶層とを有し、

液晶組成物に当該液晶組成物のしきい値電圧（ V_{th} ）よりも高い電圧を印加することによって液晶配向膜表面に存在する光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの一部または全部を液晶が配列する方向に沿って配向させ、

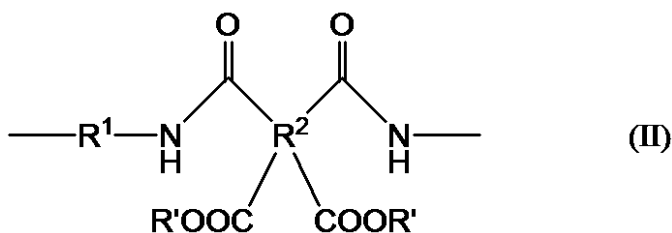
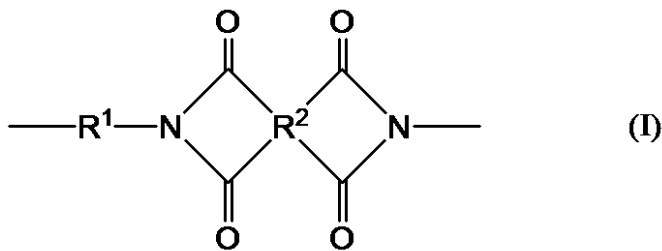
電圧を印加したまま光を照射して該配向状態を固定化させる工程を経て作成される液晶表示素子に用いられる、

ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミド、その前駆体であるポリアミック酸およびポリアミック酸誘導体から選択される少なくとも１つと、光重合性モノマーおよび／または光重合性オリゴマーを含有する液晶配向剤。

【００１３】

〔２〕 ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミドまたはその前駆体であるポリアミック酸もしくはポリアミック酸誘導体が、下記の式（Ⅰ）または（Ⅱ）で表される構成単位を有する化合物である、前記〔１〕項に記載の液晶配向剤。

【化１】



式（Ⅰ）および（Ⅱ）において、

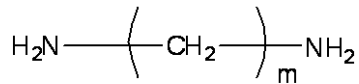
R' は独立して水素または炭素数１～４のアルキルであり；

R^1 は独立して 2 価の有機基であり；
 R^2 は独立して 4 価の有機基であり；そして、
 R^1 および R^2 は構成単位ごとに異なってもよい。

【0014】

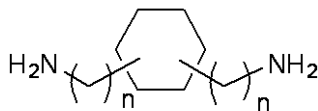
[3] ジアミンが、下記の式 (III-1) ~ (III-7) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つ、または式 (III-1) ~ (III-7) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つとその他のジアミンとの混合物である、前記 [2] 項に記載の液晶配向剤。

【化 2】

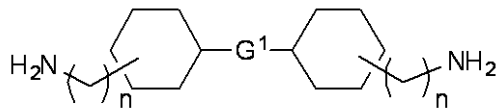


(III-1)

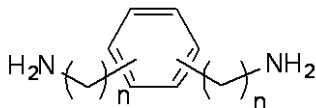
10



(III-2)

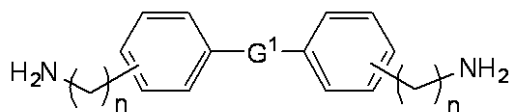


(III-3)

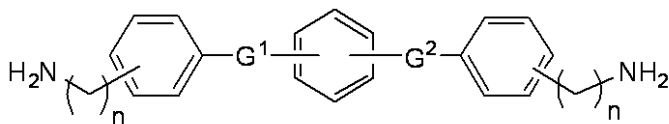


(III-4)

20

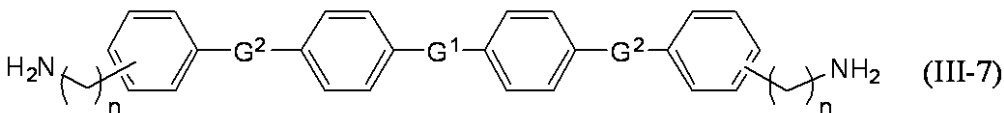


(III-5)



(III-6)

30



(III-7)

上記式中、 m は独立して 1 ~ 12 の整数であり、 n は独立して 0 ~ 2 の整数であり； G^1 は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CH_2)_p-$ 、 $-O-(CH_2)_p-O-$ 、または $-S-(CH_2)_p-S-$ であり、前記 p は独立して 1 ~ 12 の整数であり； G^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 ~ 10 のアルキレンであり；

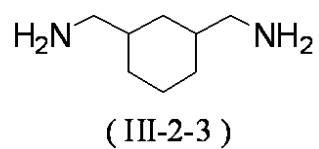
40

式中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の $-H$ は、 $-F$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-CH_3$ またはベンジルで置き換えられていてもよく；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^1 または G^2 の結合位置を除く任意の位置である。

【0015】

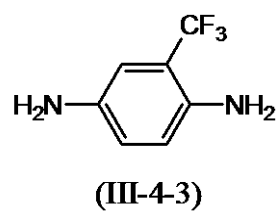
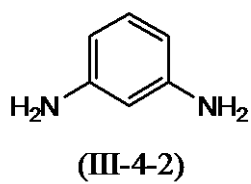
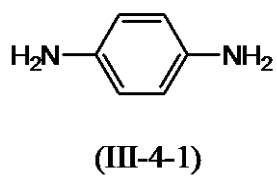
[4] ジアミンが式 (III-2-3)、(III-4-1) ~ (III-4-5)、(III-4-9)、(III-5-1) ~ (III-5-12)、(III-5-31) ~ (III-5-35) および (III-7-3) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、前記 [3] 項に記載の液晶配向剤。

【化 3】

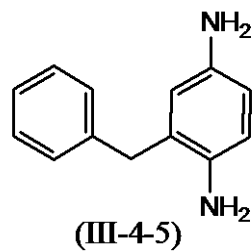
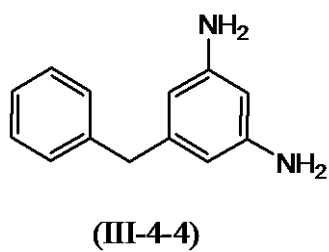


【化 4】

10

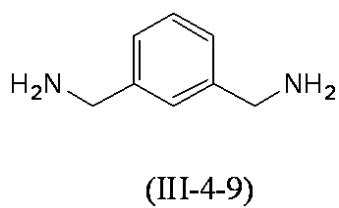


20

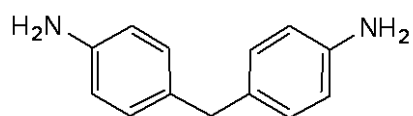


【化 5】

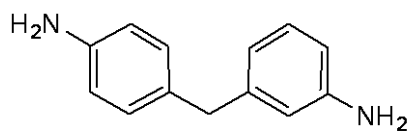
30



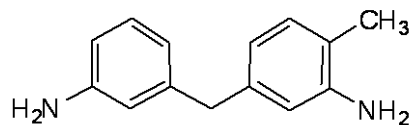
【化 6】



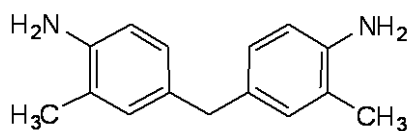
(III-5-1)



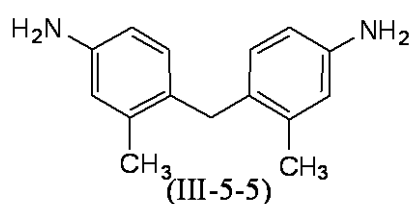
(III-5-2)



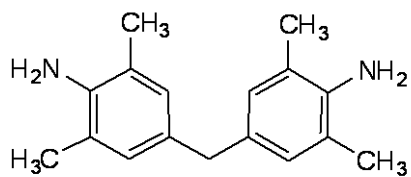
(III-5-3)



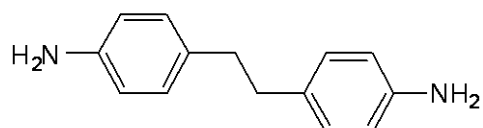
(III-5-4)



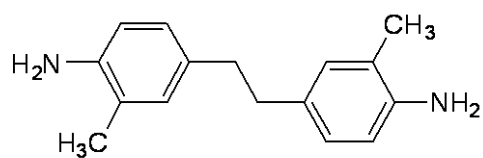
(III-5-5)



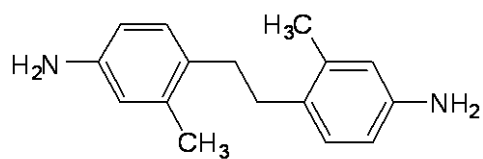
(III-5-6)



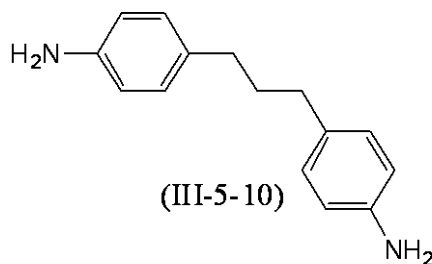
(III-5-7)



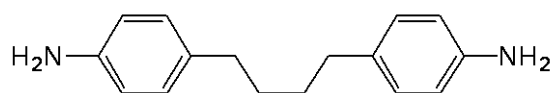
(III-5-8)



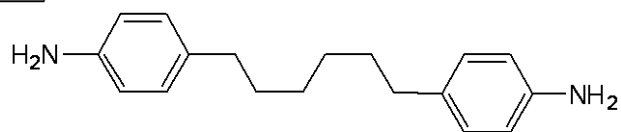
(III-5-9)



(III-5-10)

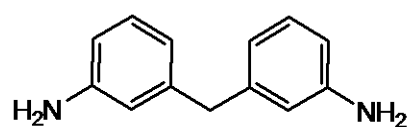


(III-5-11)

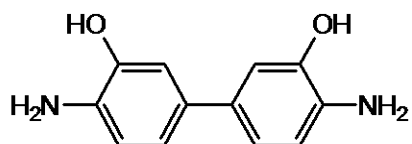


(III-5-12)

【化 7】



(III-5-31)



(III-5-32)

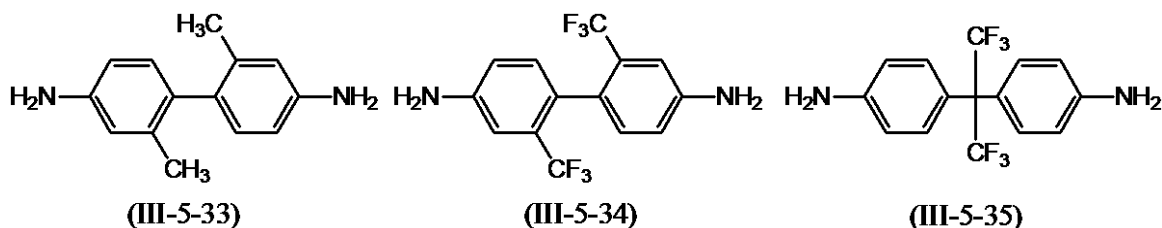
10

20

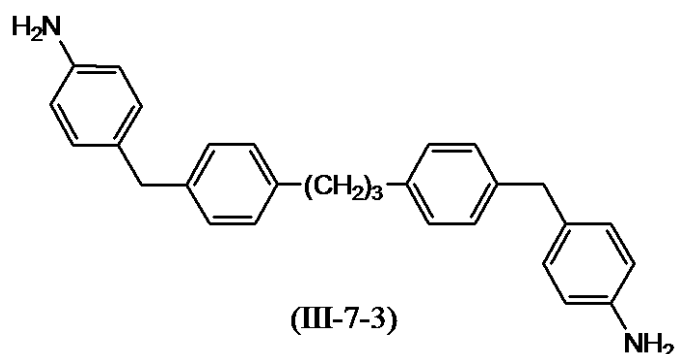
30

40

【化 8】



【化 9】



10

【 0 0 1 6】

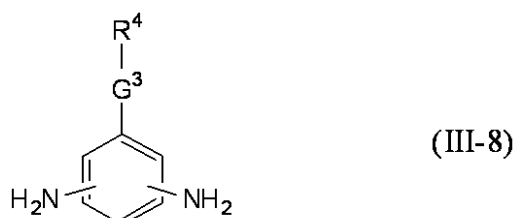
〔 5 〕 ジアミンが、側鎖構造を有するジアミンの少なくとも 1 つ、または側鎖構造を有するジアミンの少なくとも 1 つとその他のジアミンとの混合物である、前記〔 2 〕項に記載の液晶配向剤。

20

【 0 0 1 7】

〔 6 〕 側鎖構造を有するジアミンが、式 (I I I - 8) ~ (I I I - 1 2) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、前記〔 5 〕項に記載の液晶配向剤。

【化 1 0】



30

式 (I I I - 8) において、 G^3 は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、または $-(CH_2)_m-$ であり、 m は 1 ~ 12 の整数であり；

R^4 は炭素数 3 ~ 20 のアルキル、フェニル、ステロイド骨格を有する基、シクロヘキシルまたは式 (I I I - 8 - a) で表される基であり；

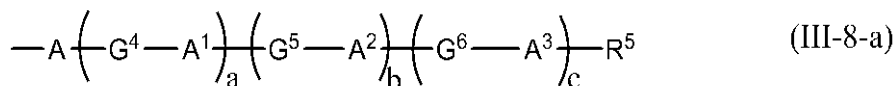
このアルキルにおいて、任意の $-H$ は $-F$ で置き換えられていてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく；

このフェニルの $-H$ は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、炭素数 3 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシで置き換えられていてもよく；このシクロヘキシルの $-H$ は炭素数 3 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシで置き換えられていてもよく；そして、ベンゼン環への $-NH_2$ の結合位置は任意である。

40

ただし、 G^3 が $-(CH_2)_m-$ であり、 m が 1 であり、 R^4 がフェニルであるとき、このフェニルの少なくとも 1 つの $-H$ は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、炭素数 3 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシで置き換えられている。

【化 1 1】



式 (III-8-a) において、 R^5 は -H、-F、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、炭素数 1 ~ 20 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂、または -OCF₃ であり；

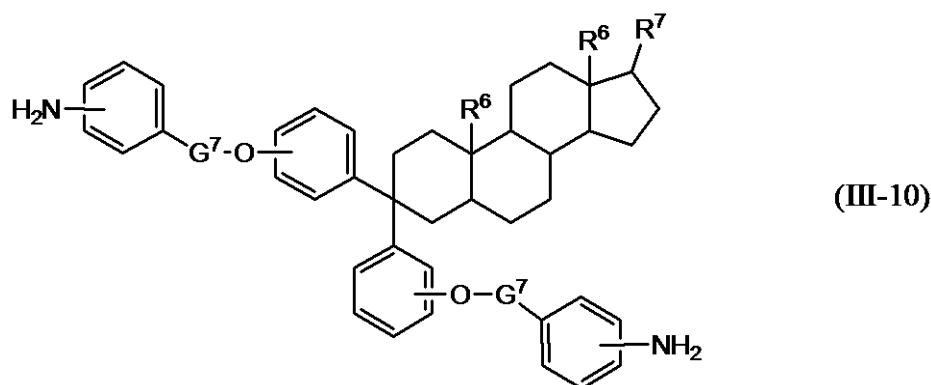
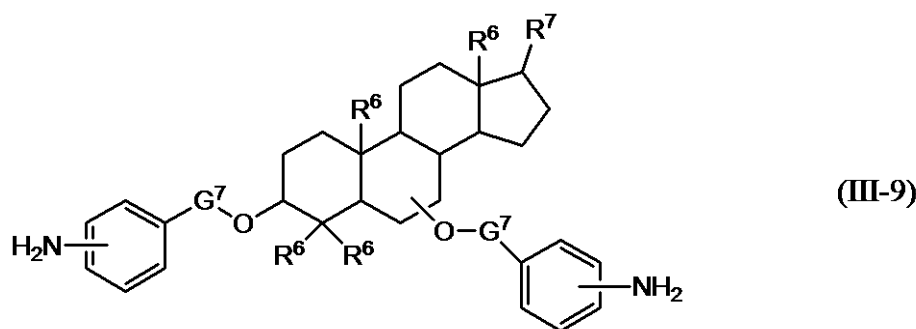
G^4 、 G^5 および G^6 は結合基であり、これらは独立して単結合、または炭素数 1 ~ 12 のアルキレンであり；このアルキレン中の 1 以上の -CH₂- は -O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-CH=CH- で置き換えられていても良く；

A 、 A^1 、 A^2 および A^3 は環であり、これらは独立して 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；

A 、 A^1 、 A^2 および A^3 において、任意の -H は -F または -CH₃ で置き換えられていてもよく；

a 、 b および c 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；そして、 a 、 b または c 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い。

【化 1 2】



式 (III-9) および (III-10) において、

R^6 は独立して -H または -CH₃ であり；

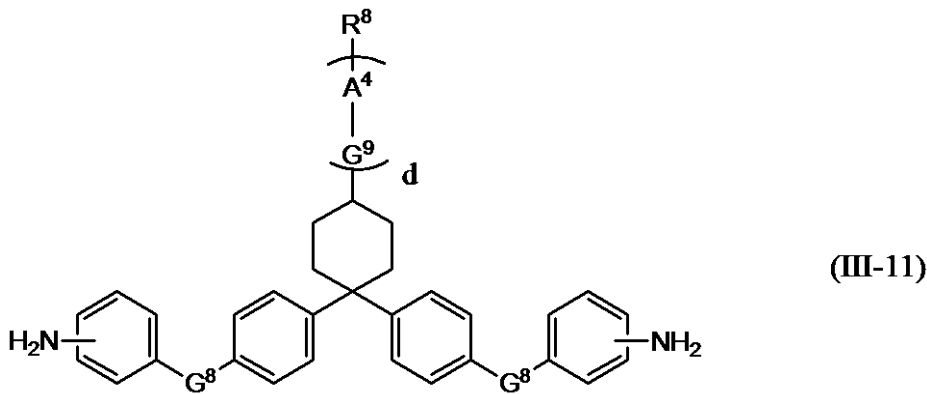
R^7 は独立して -H、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 2 ~ 20 のアルケニルであり；

G^7 は独立して単結合、-CO- または -CH₂- であり；

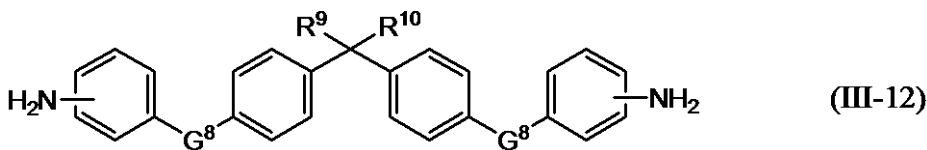
式 (III-10) におけるベンゼン環の 1 つの -H は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられていてもよく；そして、

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、その結合位置が任意であることを示す。

【化 1 3】



10



式 (I I I - 1 1) および (I I I - 1 2) において、

R^8 は - H または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルにおける任意の - C H₂ - は、- O - 、- C H = C H - または - C ≡ C - で置き換えられていてもよく；

20

R^9 は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり；

R^{10} は - H または炭素数 1 ~ 22 のアルキルであり；

G^8 は - O - または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；

A^4 は 1 , 4 - フェニレンまたは 1 , 4 - シクロヘキシレンであり；

G^9 は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり；

d は 0 または 1 であり；そして、

ベンゼン環への - N H₂ の結合位置は任意である。

【 0 0 1 8 】

[7] 側鎖構造を有するジアミンが式 (I I I - 8) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、前記 [6] 項に記載の液晶配向剤。

30

【 0 0 1 9 】

[8] 側鎖構造を有するジアミンが式 (I I I - 9) および (I I I - 1 0) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、前記 [6] 項に記載の液晶配向剤。

【 0 0 2 0 】

[9] 側鎖構造を有するジアミンが式 (I I I - 1 1) および (I I I - 1 2) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、前記 [6] 項に記載の液晶配向剤。

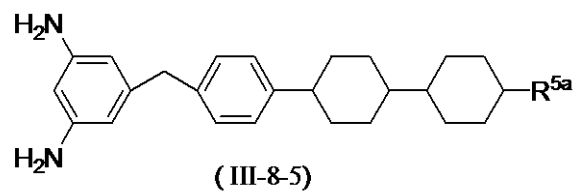
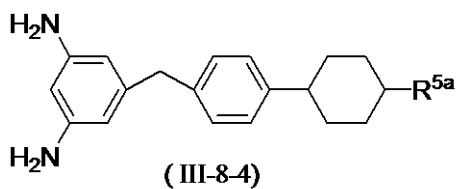
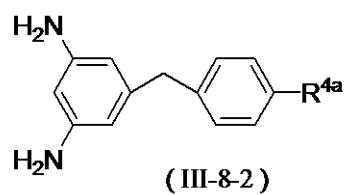
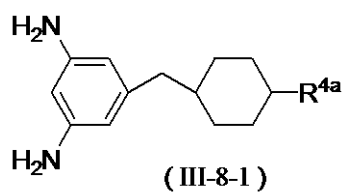
。

【 0 0 2 1 】

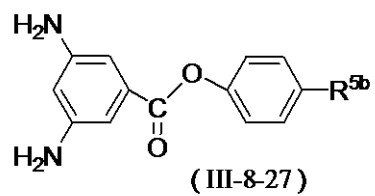
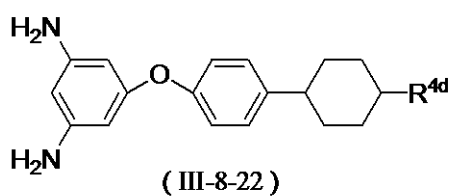
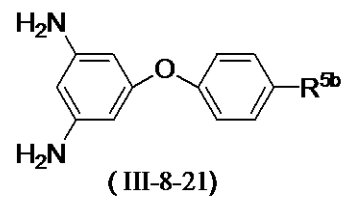
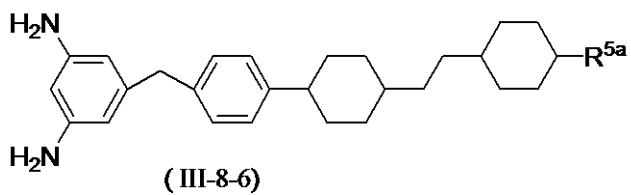
[1 0] 側鎖構造を有するジアミンが下記式 (I I I - 8 - 1) 、 (I I I - 8 - 2) 、 (I I I - 8 - 4) ~ (I I I - 8 - 6) 、 (I I I - 8 - 2 1) 、 (I I I - 8 - 2 2) 、 (I I I - 8 - 2 7) 、 (I I I - 8 - 2 8) 、 (I I I - 8 - 3 0) 、 (I I I - 8 - 3 9) 、 (I I I - 8 - 4 1) ~ (I I I - 8 - 4 5) 、および (I I I - 9 - 1) ~ (I I I - 9 - 4) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、前記 [6] 項に記載の液晶表示素子。

40

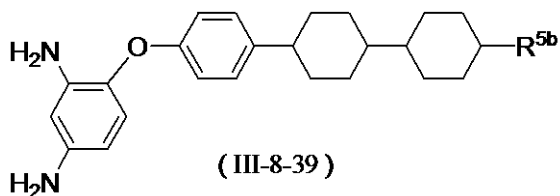
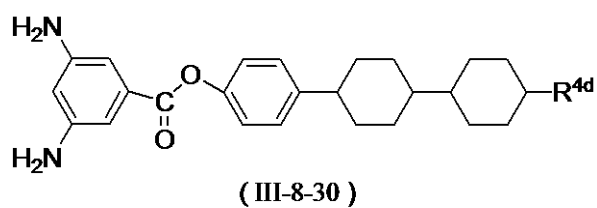
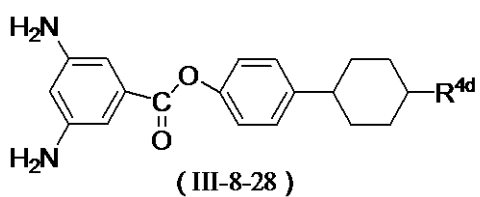
【化 1 4】



10

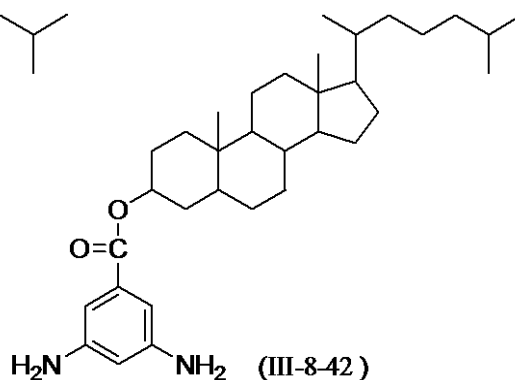
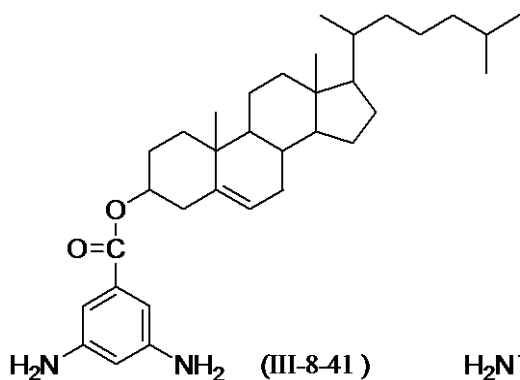


20



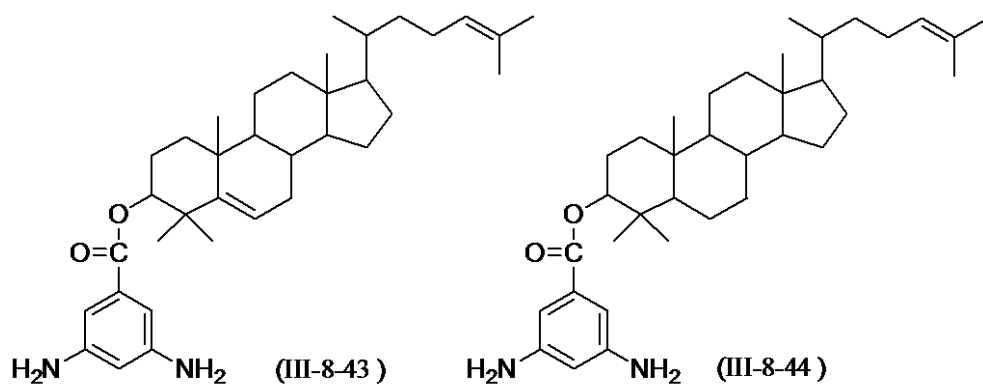
30

【化 1 5】

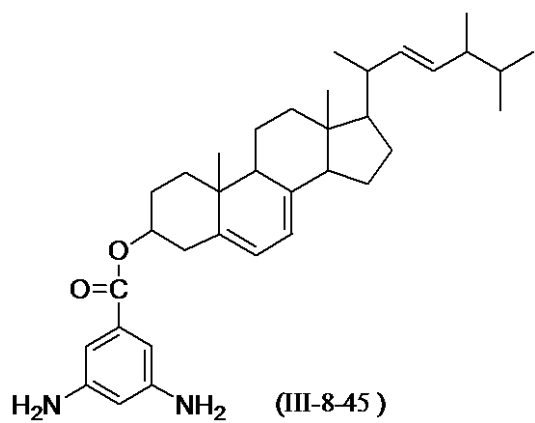


40

【化 1 6】

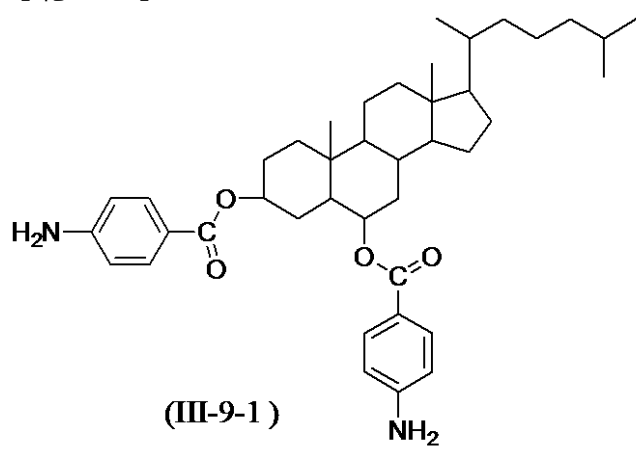


10

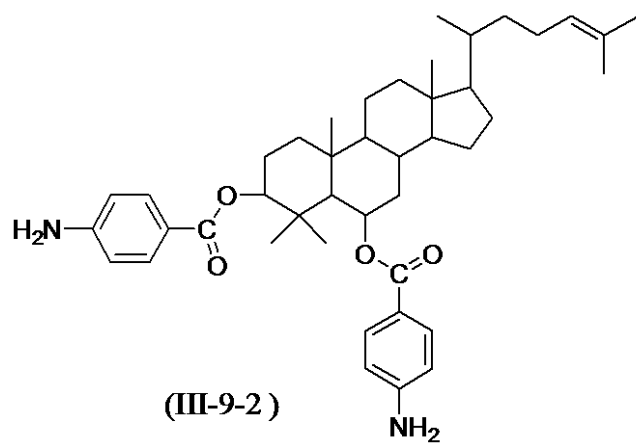


20

【化 1 7】

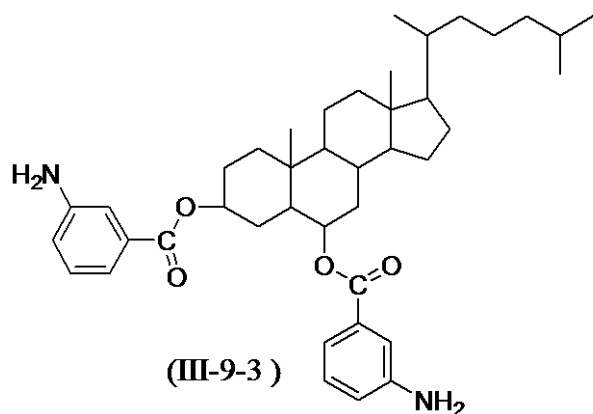


30

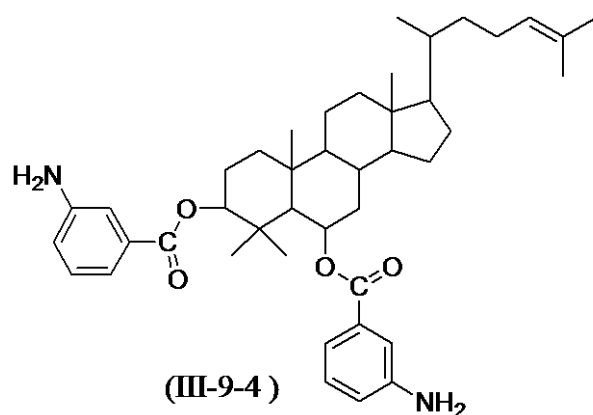


40

【化 18】



10



20

式 (III-8-1) および (III-8-2) において、 R^{4a} は炭素数 3 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシであり；

式 (III-8-4) ~ (III-8-6) において、 R^{5a} は炭素数 1 ~ 18 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 18 のアルコキシであり；

式 (III-8-21)、(III-8-27) および (III-8-39) において、 R^{5b} は -H、-F、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂ または -OCF₃ であり；そして、

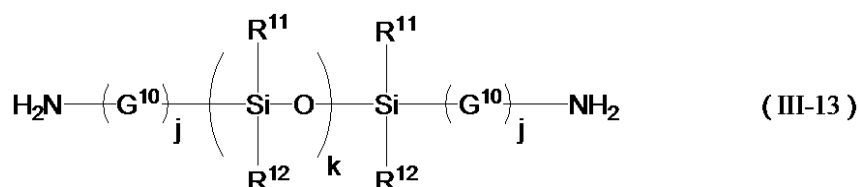
30

式 (III-8-22)、(III-8-28) および (III-8-30) において、 R^{4d} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 1 ~ 20 のアルコキシである。

【0022】

[11] ジアミンが式 (III-13) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、前記 [2] 項に記載の液晶配向剤。

【化 19】



40

式 (III-13) において、

R^{11} および R^{12} 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^{10} はメチレン、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；

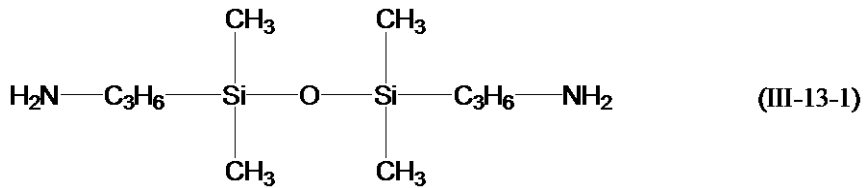
j は 1 ~ 6 の整数であり；そして

k は 1 ~ 10 の整数である。

【0023】

[12] ジアミンが式 (III-13-1) で表される化合物である、前記 [11] 項に記載の液晶配向剤。

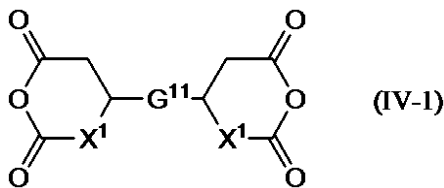
【化 2 0】



【 0 0 2 4】

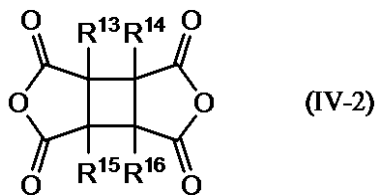
[1 3] テトラカルボン酸二無水物が、下記の式 (I V - 1) ~ (I V - 1 3) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つ、または式 (I V - 1) ~ (I V - 1 3) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つとその他のテトラカルボン酸二無水物との混合物である、前記 [2] 項に記載の液晶配向剤。 10

【化 2 1】



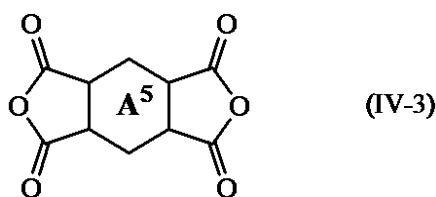
式 (I V - 1) において、
 G^{11} は単結合、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン、1,4-フェニレン、または 1,4-シクロヘキシレンであり；そして、
 X^1 は独立して単結合または $-\text{CH}_2-$ である。 20

【化 2 2】



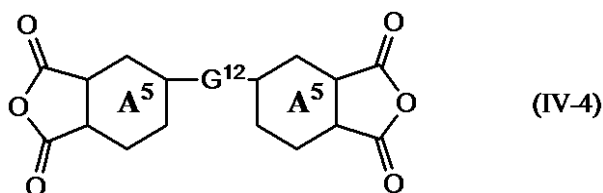
式 (I V - 2) において、
 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、および R^{16} は $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、またはフェニルである。 30

【化 2 3】



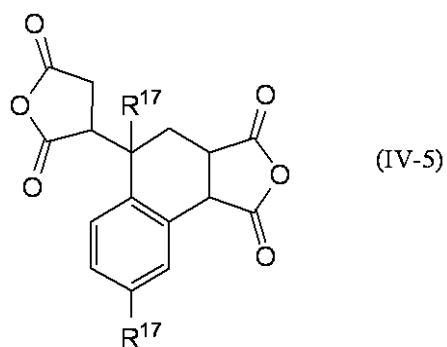
式 (I V - 3) において、環 A^5 はシクロヘキサン環またはベンゼン環である。

【化 2 4】



式 (I V - 4) において、
 G^{12} は単結合、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ であり；そして、
環 A^5 は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。 40 50

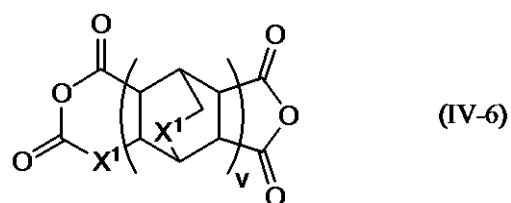
【化 2 5】



10

式 (IV - 5) において、 R^{17} は独立して - H、または - CH_3 である。

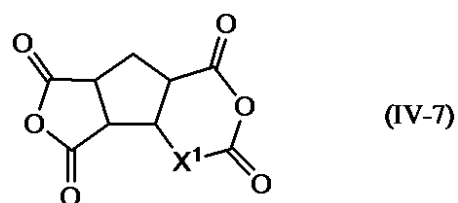
【化 2 6】



20

式 (IV - 6) において、
 X^1 は独立して単結合または - CH_2 - であり；そして、
 v は 1 または 2 である。

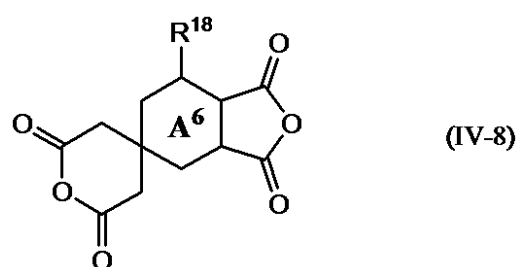
【化 2 7】



30

式 (IV - 7) において、 X^1 は単結合または - CH_2 - である。

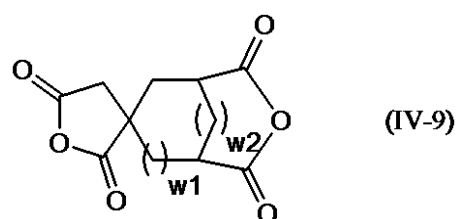
【化 2 8】



40

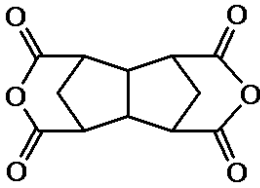
式 (IV - 8) において、
 R^{18} は - H、- CH_3 、- CH_2CH_3 、またはフェニルであり；そして、
 A^6 はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環である。

【化 2 9】



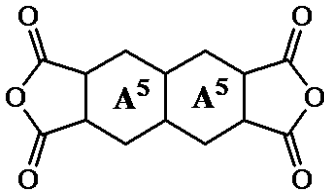
式 (IV - 9) において、 w_1 および w_2 は 0 または 1 である。

【化 3 0】



(IV-10)

【化 3 1】

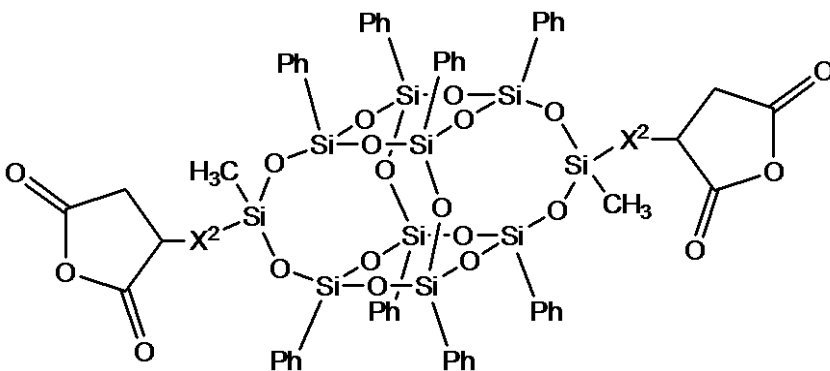


(IV-11)

10

式 (IV - 11) において、 A^5 は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。

【化 3 2】

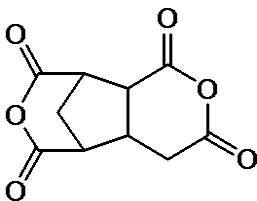


(IV-12)

20

式 (IV - 12) において、 X^2 は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンであり、そして、Ph はフェニルの略号である。

【化 3 3】



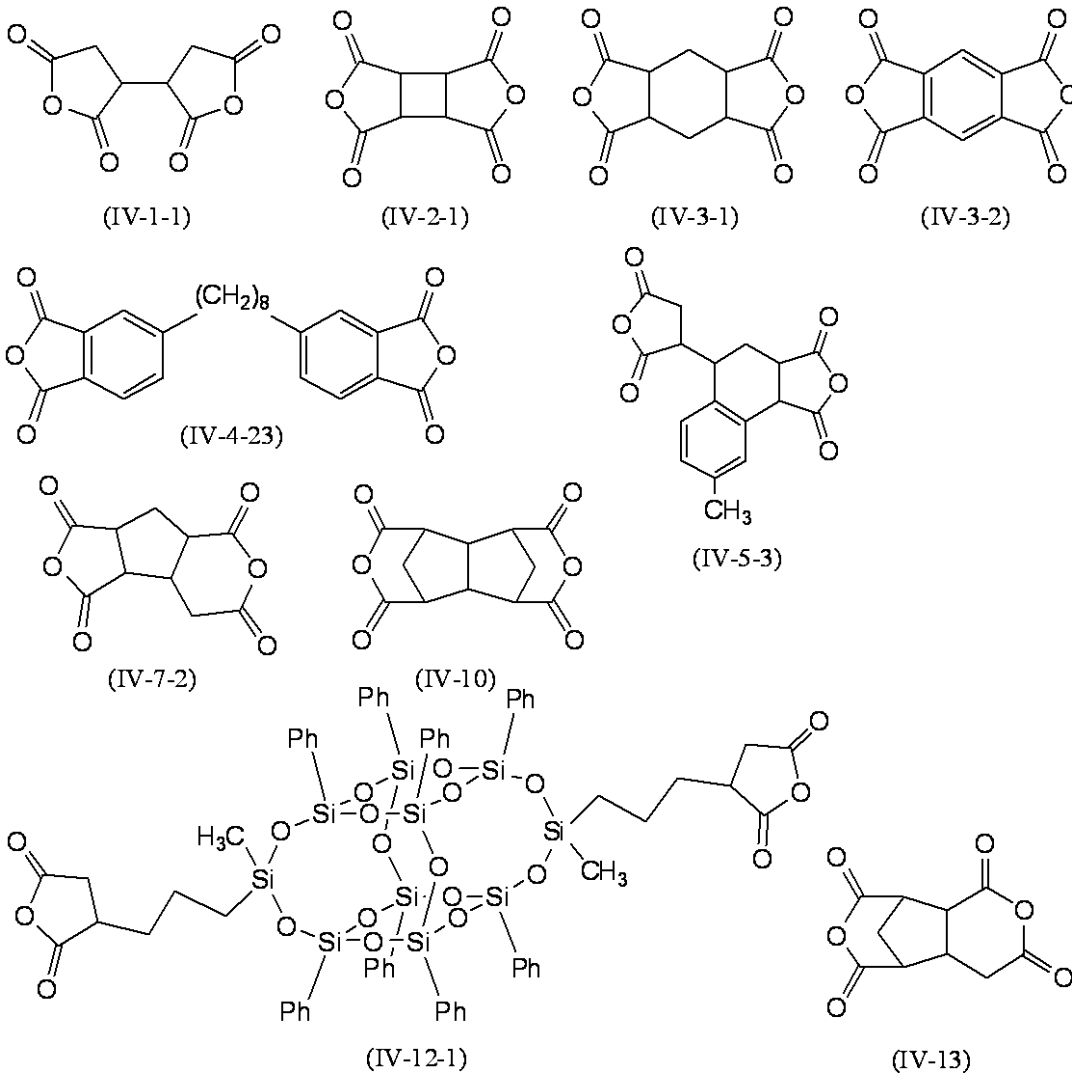
(IV-13)

30

【0025】

[1 4] テトラカルボン酸二無水物が、式 (IV - 1 - 1)、(IV - 2 - 1)、(IV - 3 - 1)、(IV - 3 - 2)、(IV - 4 - 23)、(IV - 5 - 3)、(IV - 7 - 2)、(IV - 10)、(IV - 12 - 1)、および (IV - 13) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、前記 [1 3] 項に記載の液晶配向剤。

【化 3 4】



10

20

30

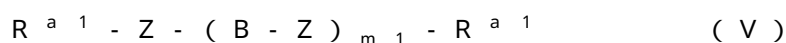
式 (IV - 12 - 1) において、Ph はフェニルの略号である。

【0026】

[15] テトラカルボン酸二無水物が、式 (IV - 1)、(IV - 2) および (IV - 3) で表される化合物の群から選択される少なくとも1つ、または式 (IV - 1)、(IV - 2) および (IV - 3) で表される化合物の群から選択される少なくとも1つとその他のテトラカルボン酸二無水物との混合物である、前記 [14] 項に記載の液晶配向剤。

【0027】

[16] 光重合性モノマーが下記式 (V) で表される少なくとも1種の化合物である、前記 [1] 項に記載の液晶配向剤。



式 (V) において、

R^{a1} は、独立して下記の式 (V - 1 - 1) ~ (V - 1 - 5) で表される重合性基、-H、ハロゲン、-CN、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₃、-OCF₂H、-N=C=O、-N=C=S、または炭素数1~20のアルキルであり；

このアルキルにおいて、任意の -CH₂- は、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、

40

50

- C O O -、- O C O -、- C H = C H -、- C F = C F - または - C ≡ C - で置き換えられていてもよく；

任意の - H は、ハロゲンまたは - C N で置き換えられていてもよく；

R^{a 1} の少なくとも 1 つは式 (V - 1 - 1) ~ (V - 1 - 5) で表される重合性基であり；

B は環であり、独立して炭素数 3 ~ 20 の飽和または不飽和の独立環、縮合環、またはスピロ環式の 2 価基であり；

これらの環において、任意の - C H₂ - は - O - で置き換えられていてもよく；

任意の - C H = は - N = で置き換えられていてもよく；

任意の - H は、ハロゲン、- C N、- N O₂、- N C、- N = C = O、- N = C = S、1 ~ 3 個の炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置換されたシリル、炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐のアルキルまたは炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキルで置き換えられていてもよく；

このアルキルにおいて、任意の - C H₂ - は、- O -、- C O -、- C O O -、- O C O -、- O C O O -、- C H = C H - または - C ≡ C - で置き換えられていてもよく；

Z は、独立に単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり；

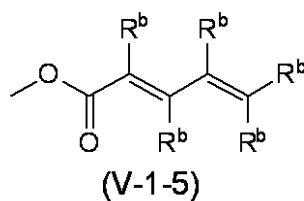
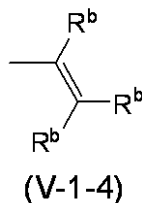
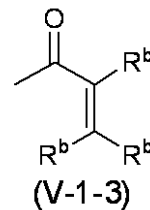
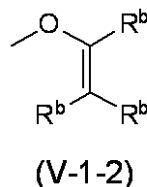
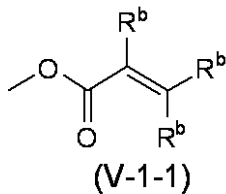
このアルキレンにおいて、任意の - C H₂ - は、- O -、- S -、- S O₂ -、- C O -、- C O O -、- O C O -、- O C O O -、- C H = C H -、- C F = C F -、- C H = N -、- N = C H -、- N = N -、- N (O) = N -、または - C ≡ C - で置き換えられていてもよく；

任意の - H はハロゲン、炭素数 1 ~ 10 のアルキル、または炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキルで置き換えられていてもよく；そして、

m 1 は 1 ~ 6 の整数であるが、

m 1 が 2 ~ 6 の整数であるとき、括弧内の複数の - B - Z - は同じであっても、異なってもよい。

【化 3 5】



式 (V - 1 - 1) ~ (V - 1 - 5) において、R^b は - H、ハロゲン、- C F₃ または炭素数 1 ~ 5 のアルキルである。

【0028】

[1 7] 式 (V) における R^{a 1} の少なくとも 1 つが、式 (V - 1 - 1)、(V - 1 - 2) または (V - 1 - 3) のいずれかで表される重合性基である、前記 [1 6] 項に記載の液晶配向剤。

【0029】

[1 8] 式 (V) における環 B が、独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン - 1, 4 - ジイル、ビシクロ [3 . 1 . 0] ヘキサン - 3, 6 - ジイルまたはトリブチセン - 1, 4 - ジイルで表される 2 価の基であり；

これらの環において、任意の - C H₂ - は - O - で置き換えられていてもよく；

任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられていてもよく；

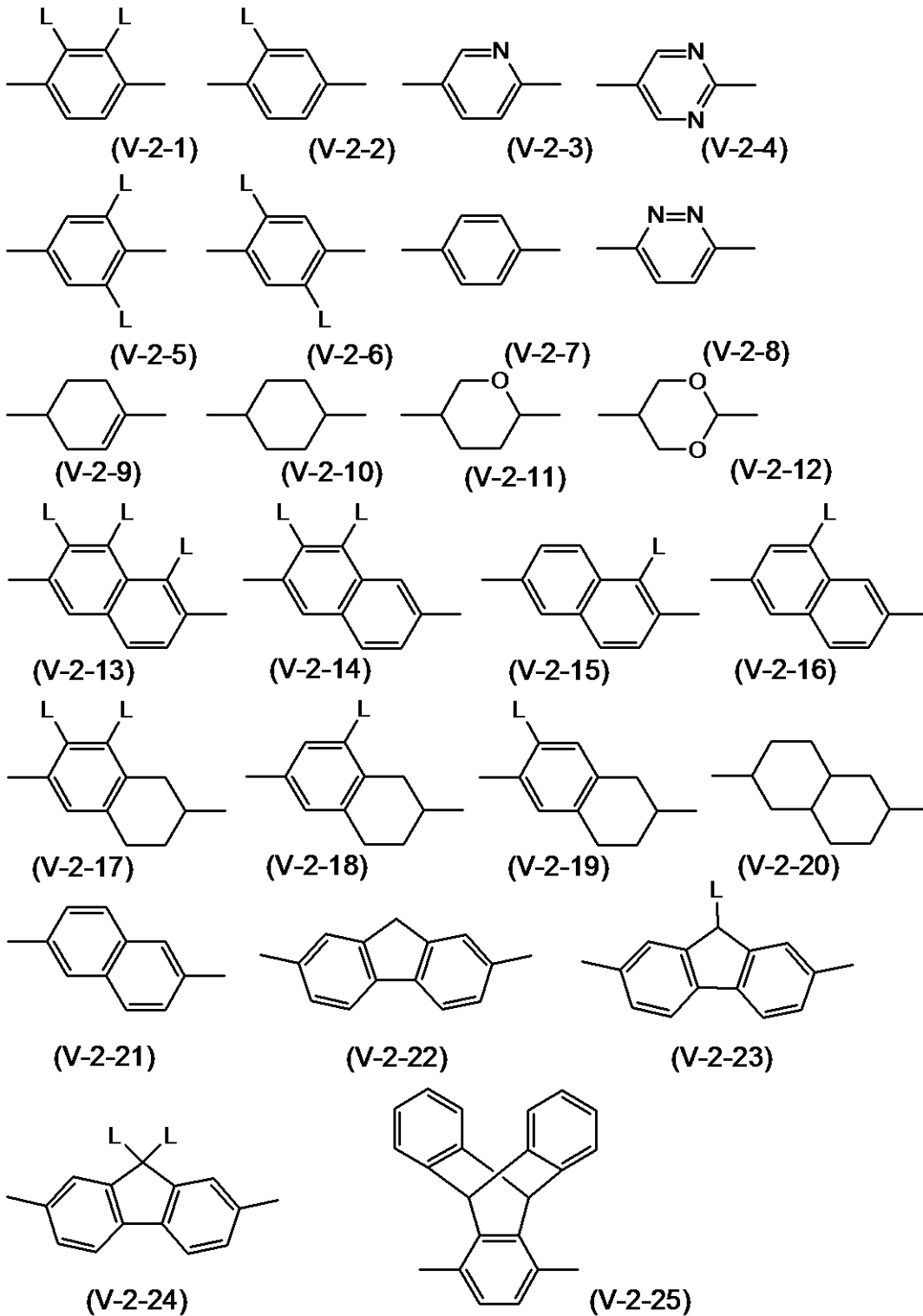
任意の $-H$ は、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NC$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 、1～3個の炭素数1～4のアルキルまたはフェニルで置換されたシリル、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキルまたは炭素数1～10のハロゲン化アルキルで置き換えられていてもよく；

このアルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ 、または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよい、前記 [16] 項に記載の液晶配向剤。

【 0 0 3 0 】

[19] 式 (V) における環 B が、独立して下記の式 (V - 2 - 1) ~ (V - 2 - 25) で表される基の群から選択される1つである、前記 [18] 項に記載の液晶配向剤。 10

【化 3 6】

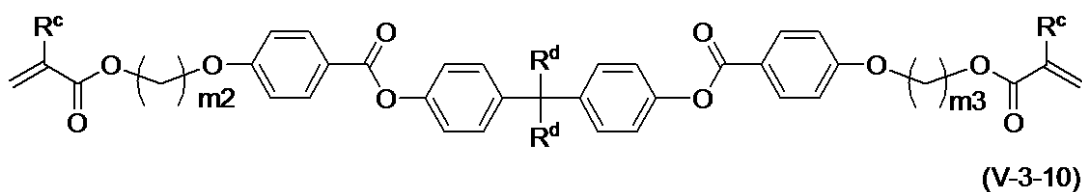
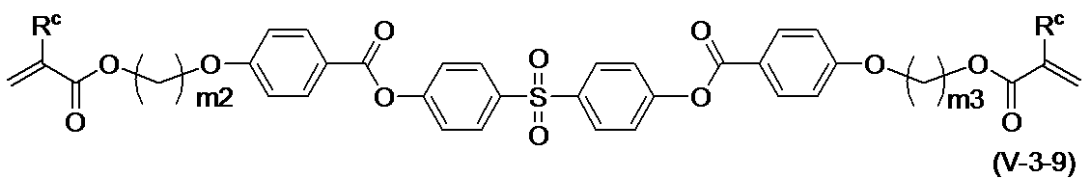
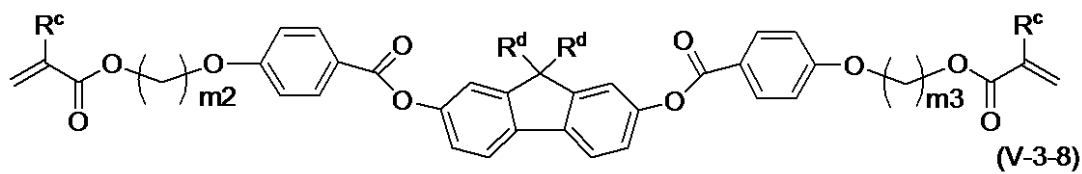
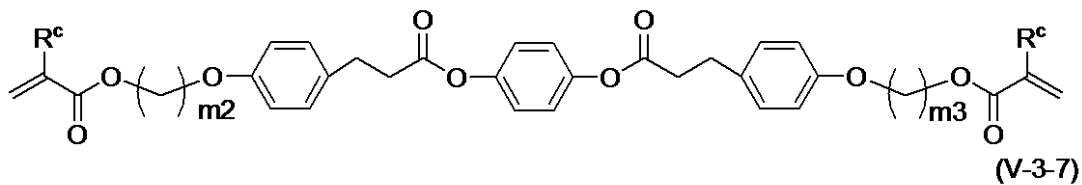
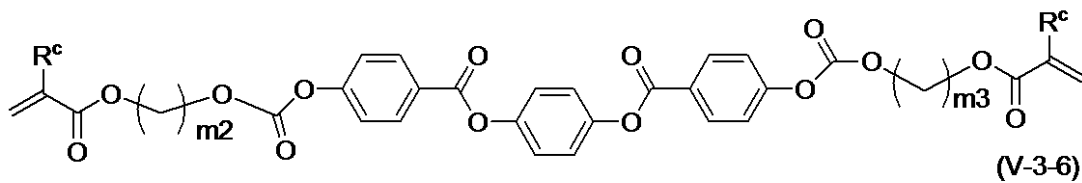
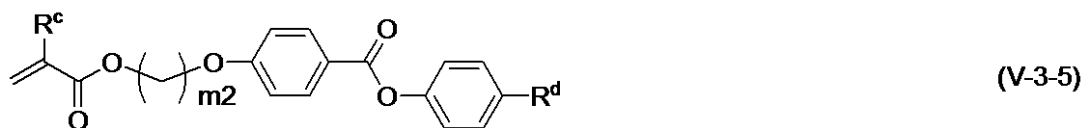
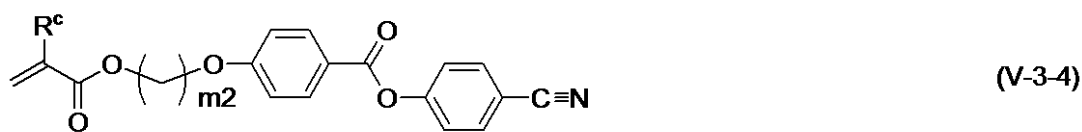
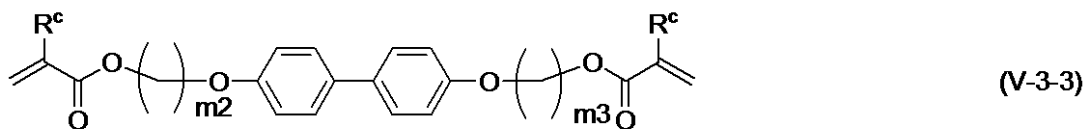
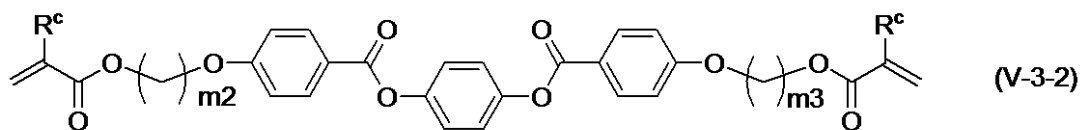


式 (V-2-1) ~ (V-2-25) において、L はハロゲン、炭素数 1 ~ 3 のアルキル、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ、または炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキルを表す。

【0031】

[20] 光重合性モノマーが、下記の式 (V-3-1) ~ (V-3-12) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つである、前記 [16] 項に記載の液晶配向剤。

【化 3 7】



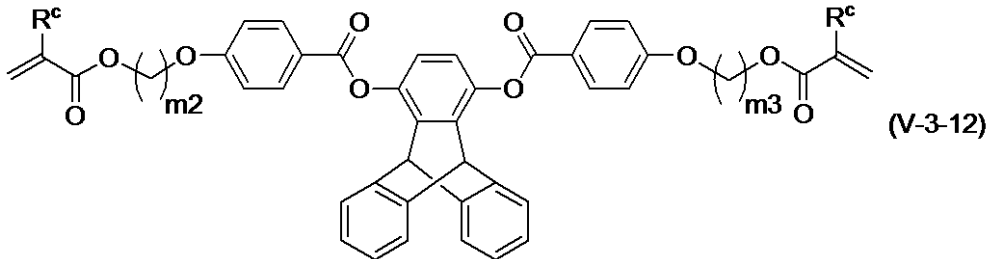
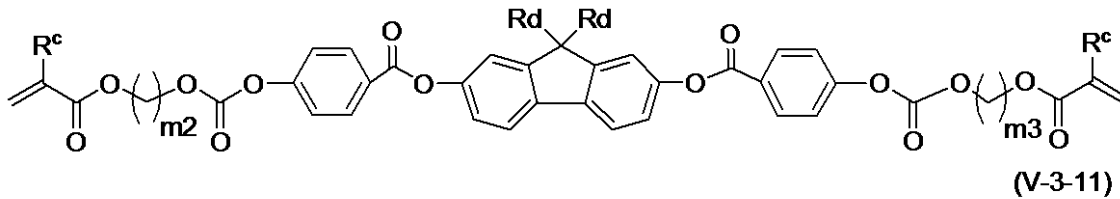
10

20

30

40

【化 3 8】



10

(式(V-3-1) ~ (V-3-12)において、 R^c は-Hまたは- CH_3 を示し、ベンゼン環上の-Hはハロゲン、- CH_3 、- CF_3 または- OCH_3 で置き換えられていてもよく；

R^d は独立して-H、ハロゲン、- CH_3 、- CF_3 、- OCH_3 、フェニルまたは同一炭素上にある2つの R^d が炭素数6~15の飽和または不飽和の炭化水素環を形成していてもよく；

そして、 m_2 および m_3 は独立して1~20の整数である。

20

【0032】

[21] 光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーを、ポリイミド、ポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体を含む固形分総量の0.01~50重量%含有している、前記[1]項に記載の液晶配向剤。

【0033】

[22] さらに重合開始剤および/または重合禁止剤を含有している、前記[1]項に記載の液晶配向剤。

【0034】

[23] 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、液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよびエポキシ化合物からなる化合物の群から選ばれる、少なくとも1つの添加剤をさらに含有する、前記[1]項に記載の液晶配向剤。

30

【0035】

[24] 添加剤が、 N, N, N', N' -テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、 N, N, N', N' -テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N, N -ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、液晶配向性ポリオルガノシロキサン、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、および3-グリシジルオキシプロピルトリメ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[23]項に記載の液晶配向剤。

【0036】

[25] 基板上に塗布した液晶配向剤層を100~230の温度で焼成したときに、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーの50重量%以上が熱重合せずに残存している、前記[1]項に記載の液晶配向剤から形成される液晶配向膜。

40

【0037】

[26] 基板上に塗布した液晶配向剤層を180~230の温度で焼成したときに、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーの50重量%以上が熱重合せずに残存している、前記[25]項に記載の液晶配向膜。

【0038】

[27] 1,000~300,000 mJ/cm^2 の紫外光を照射して光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーを反応させることにより得られる、前記[1]項に

50

記載の液晶配向剤から形成される液晶配向膜。

【 0 0 3 9 】

[2 8] 式 (I) または (I I) で表されるポリイミド、ポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体が、分子中の R^1 および R^2 において、それぞれの基数の総和の 4 ~ 5 0 % の基が光によりラジカルを発生する基を持つ化合物である、前記 [2] 項に記載の液晶配向剤。

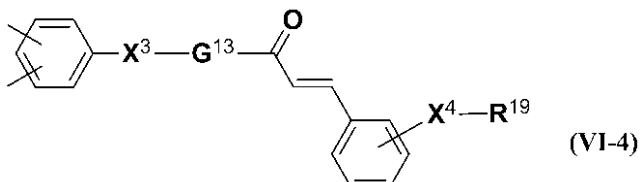
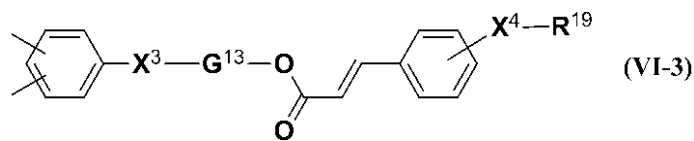
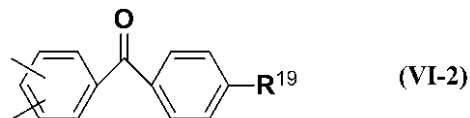
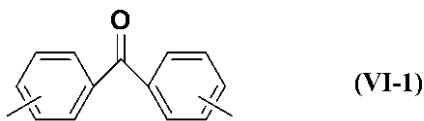
【 0 0 4 0 】

[2 9] ラジカルを発生する基がベンゾフェノン骨格およびシンナメート骨格を有する基の群から選択される少なくとも 1 つである、前記 [2 6] 項に記載の液晶配向剤。

【 0 0 4 1 】

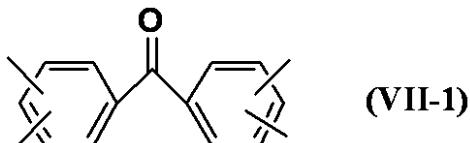
[3 0] ラジカルを発生する基が下記の式 (V I - 1) ~ (V I - 4)、(V I I - 1) で表される基の群から選択される少なくとも 1 つである、前記 [2 8] 項に記載の液晶配向剤。

【 化 3 9 】



上記式中、 R^{19} は - H または炭素数 1 ~ 2 5 の炭化水素基であり；
この炭化水素基の任意の - H は - F で置き換えられていてもよく；
 X^3 および X^4 は独立して単結合、- C O O - または - O - であり；そして、
 G^{13} は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンである。

【 化 4 0 】



【 0 0 4 2 】

[3 1] 前記 [1] ~ [2 4] および [2 8] ~ [3 0] のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜。

【 0 0 4 3 】

[3 2] 前記 [3 1] 項に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【 発明の効果 】

【 0 0 4 4 】

本発明により、応答時間の短縮および / または表示品位の改善が達成された液晶表示素子を提供することができる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0045】

本明細書においては、以降、例えば「式(III-1)で表される化合物」のことを「化合物(III-1)」と称することがある。その他の式番号についても同様に扱われる。

【0046】

化学構造式を説明する際に用いる用語「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意味する。そして、例えば、「任意のAはB、CまたはDで置き換えられてもよい」という表現は、少なくとも1つのAがBで置き換えられてもよく、少なくとも1つのAがCで置き換えられてもよく、少なくとも1つのAがDで置き換えられてもよく、そして更に複数のAがB~Dの少なくとも2つで置き換えられてもよいことを意味する。但し、任意の-CH₂-が他の基で置き換えられてもよいとすると、連続する複数の-CH₂-が同じ基で置き換えられることは含まれない。Phはフェニルを意味し、Meはメチルを意味する。

10

【0047】

環を構成する炭素のいずれか1つと明確に結合していない置換基は、その結合位置が化学的に問題のない範囲内で自由であることを意味する。化学構造式において、文字(例えばA)を六角形で囲った基は環構造の基(環A)であることを意味する。複数の式において同じ記号が用いられている場合は、その記号で示される環、結合基または末端基が同じ定義範囲を有することを意味するが、すべての式において同時にその定義範囲内の同じ基でなければならないことを意味しない。複数の式において同じ基であってもよいし、式ごとに異なる基であってもよい。

20

【0048】

本発明は、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミド、その前駆体であるポリアミック酸およびポリアミック酸誘導体から選択される少なくとも1つのポリマーと、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーを含有する液晶配向剤である。本発明の液晶配向剤は、対向配置されている一对の基板と、前記一对の基板それぞれの対向している面の一方または両方に形成されている電極と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に形成された液晶層とを有し、液晶組成物に当該液晶組成物のしきい値電圧(V_{th})よりも高い電圧を印加することによって液晶配向膜表面に存在する光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの一部または全部を液晶が配列する方向に沿って配向させ、電圧を印加したまま光を照射して該配向状態を固定化させる工程を経て作成される液晶表示素子に用いられる。

30

【0049】

前記の液晶組成物のしきい値電圧(V_{th})よりも高い電圧とは次のように定義される。表示モード(TNモード、IPSモード、VAモード等)に相当する偏光板の配置等、諸条件を設定した当該液晶表示素子に電圧を印加し、電圧の変化に応じて変化する透過光強度を観測して、電圧無印加時の透過光強度を0%(ノーマリーブラックの場合)、観測可能な範囲で最大になる時の透過光強度を100%とする(ノーマリーホワイトの場合は電圧無印加時に透過光強度が100%になる。)。ここで透過光強度が10%になる電圧をV₁₀すなわちしきい値電圧(V_{th})とする。光を照射して該配向状態を固定化させる工程で印加する電圧は、このしきい値電圧(V_{th})よりも高い電圧であることが必要である。印加する電圧の上限は特に規定されないが、印加された電圧によって液晶分子の変位が飽和する(それ以上変位できなくなる)高さの電圧を上限と考えればよい。印加する電圧はこのしきい値電圧(V_{th})と液晶分子の変位が飽和する電圧の間で任意に選ぶことができる。

40

【0050】

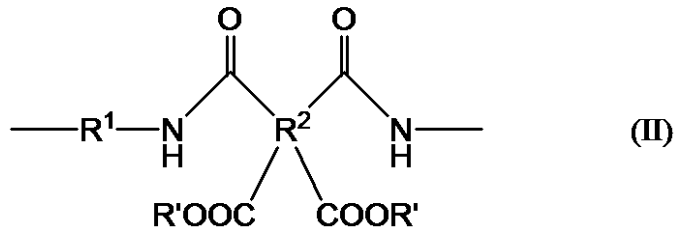
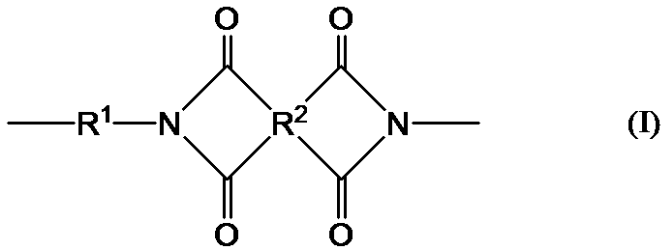
上記の透過光強度が90%になるときの電圧V₉₀を飽和電圧(V_{sat})と定義する。印加する電圧の上限はこの飽和電圧(V_{sat})を目安としてもよい。また、印加する電圧は飽和電圧(V_{sat})を超えても構わない。

【0051】

50

本発明の液晶配向剤に含まれるポリマーは、下記の式 (I) または (II) で表される構成単位を有する化合物である。

【化 4 1】



式 (I) および (II) において、 R は独立して水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキルであり、 R^1 は独立して 2 価の有機基であり、 R^2 は独立して 4 価の有機基であり、そして、 R^1 および R^2 は構成単位ごとに異なってもよい。

【0052】

上記のポリマーには、ポリアミック酸を完全に脱水閉環反応させて得られるポリイミドのみならず、ポリアミック酸を部分的に脱水閉環反応させて得られる部分イミド化ポリアミック酸、テトラカルボン酸二無水物の一部をジカルボン酸に置き換えることによって得られるポリアミック酸 - ポリアミド共重合体、およびこのポリアミック酸 - 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て得られるポリアミドイミドも含まれる。

【0053】

本発明の液晶配向剤に含まれるポリマーの原料であるジアミンとテトラカルボン酸二無水物、ならびに光重合性モノマーおよび光重合性オリゴマーについて順に説明する。

【0054】

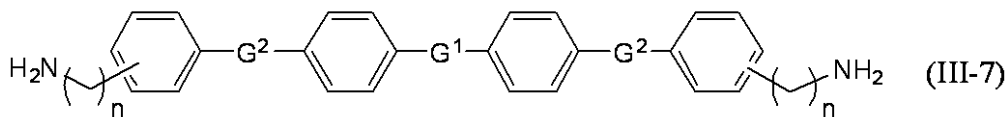
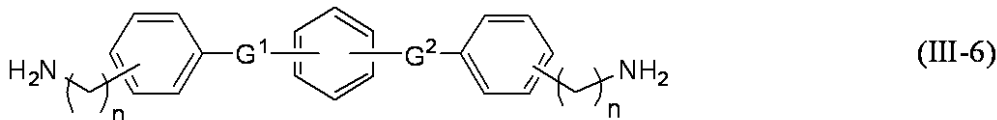
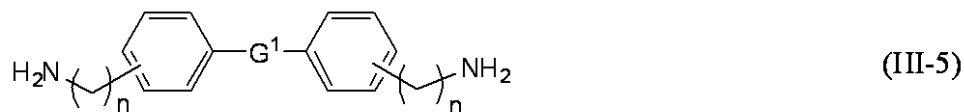
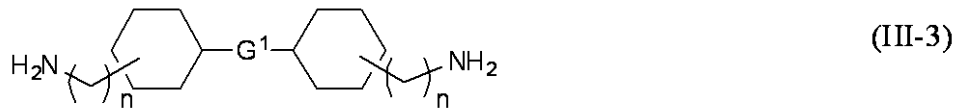
本発明に用いられるジアミンの例は、式 (III - 1) ~ (III - 7) で表される化合物である。これらのジアミンから 1 つを選択して単独で用いてもよく、これらのジアミンから 2 つ以上を選択して混合して用いてもよく、または、これらのジアミンから選択される少なくとも 1 つとその他のジアミン (化合物 (III - 1) ~ (III - 7) 以外のジアミン) とを混合して用いてもよい。

10

20

30

【化 4 2】



上記式中、 m は独立して1～12の整数であり、 n は独立して0～2の整数であり；

G^1 は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-$ 、または $-\text{S}-(\text{CH}_2)_p-\text{S}-$ であり、前記 p は独立して1～12の整数であり； G^2 は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ または炭素数1～10のアルキレンであり；

式中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の $-\text{H}$ は、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ またはベンジルで置き換えられていてもよく；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^1 または G^2 の結合位置を除く任意の位置である。

【0055】

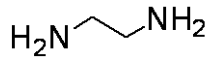
化合物(III-1)～化合物(III-3)の例を次に示す。

10

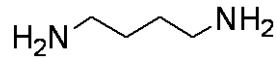
20

30

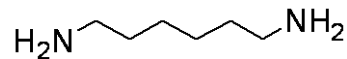
【化 4 3】



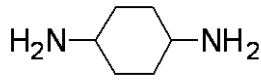
(III-1-1)



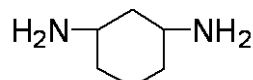
(III-1-2)



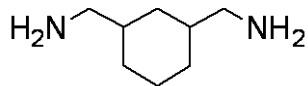
(III-1-3)



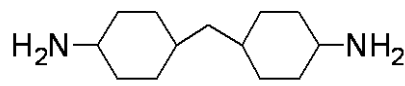
(III-2-1)



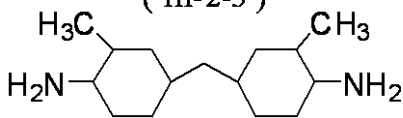
(III-2-2)



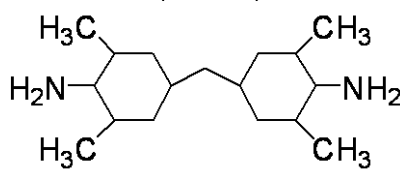
(III-2-3)



(II-3-1)



(III-3-2)



(III-3-3)

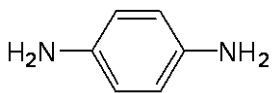
10

20

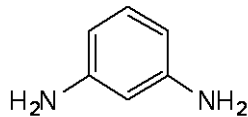
【 0 0 5 6 】

化合物 (I I I - 4) の例を次に示す。

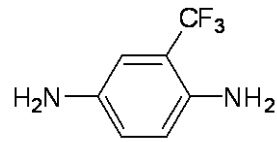
【化 4 4】



(III-4-1)

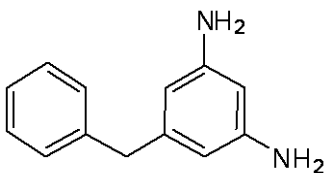


(III-4-2)

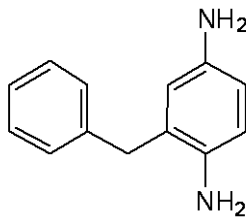


(III-4-3)

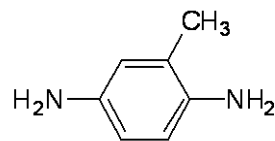
30



(III-4-4)

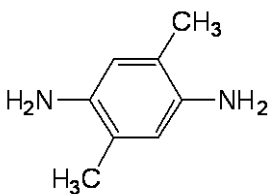


(III-4-5)

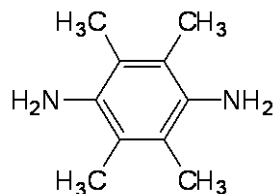


(III-4-6)

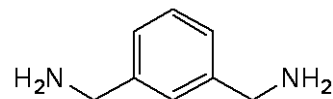
40



(III-4-7)



(III-4-8)

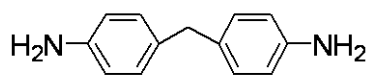


(III-4-9)

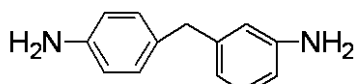
【 0 0 5 7 】

化合物 (I I I - 5) の例を次に示す。

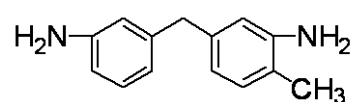
【化 4 5】



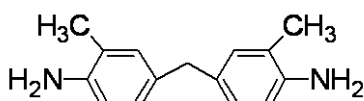
(III-5-1)



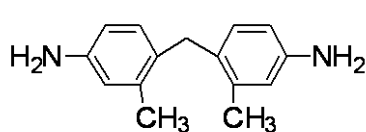
(III-5-2)



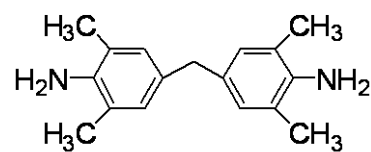
(III-5-3)



(III-5-4)

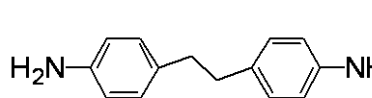


(III-5-5)

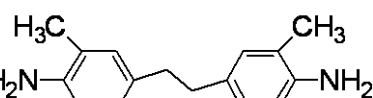


(III-5-6)

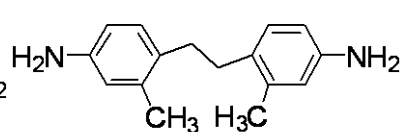
10



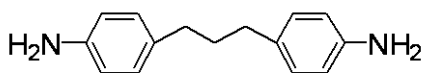
(III-5-7)



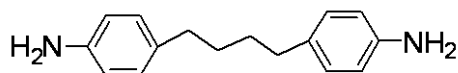
(III-5-8)



(III-5-9)

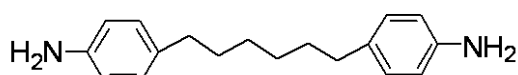


(III-5-10)

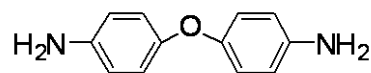


(III-5-11)

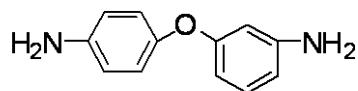
20



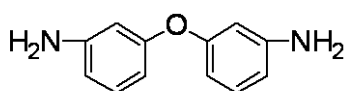
(III-5-12)



(III-5-13)

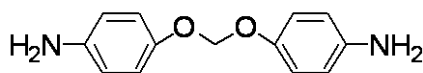


(III-5-14)

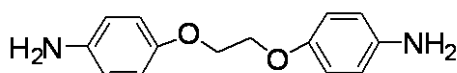


(III-5-15)

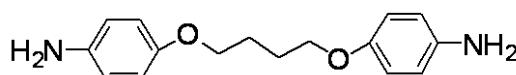
30



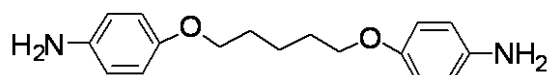
(III-5-16)



(III-5-17)



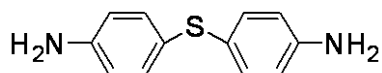
(III-5-18)



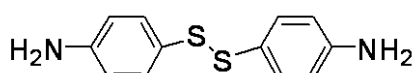
(III-5-19)

40

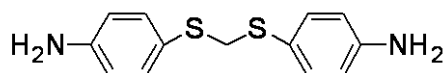
【化 4 6】



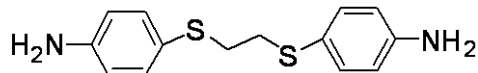
(III-5-20)



(III-5-21)

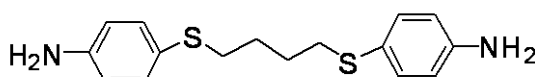


(III-5-22)

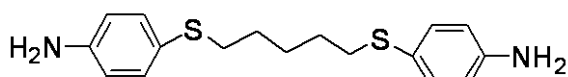


(III-5-23)

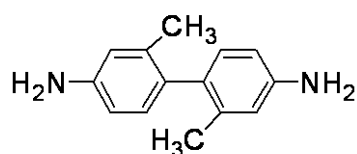
10



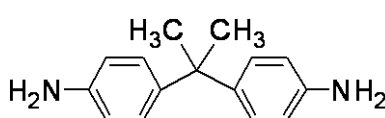
(III-5-24)



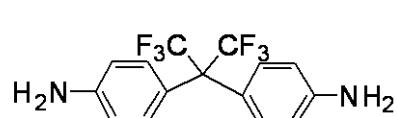
(III-5-25)



(III-5-26)

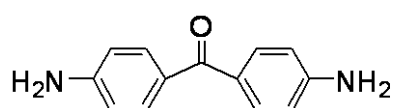


(III-5-27)

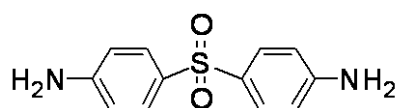


(III-5-28)

20

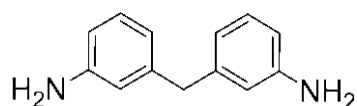


(III-5-29)

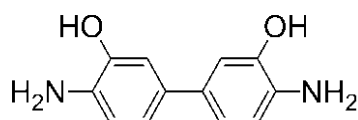


(III-5-30)

【化 4 7】



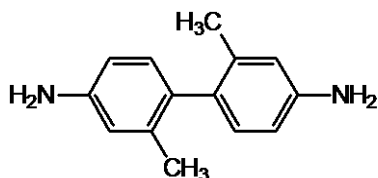
(III-5-31)



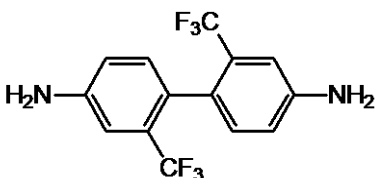
(III-5-32)

30

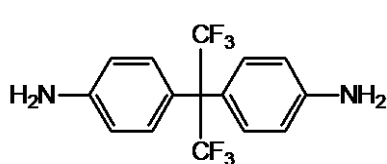
【化 4 8】



(III-5-33)



(III-5-34)



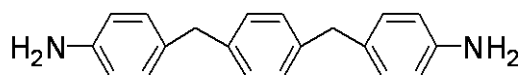
(III-5-35)

40

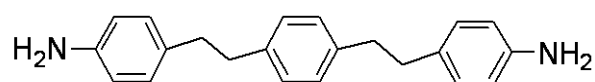
【 0 0 5 8】

化合物 (I I I - 6) の例を次に示す。

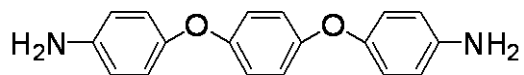
【化 4 9】



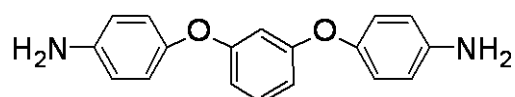
(III-6-1)



(III-6-2)

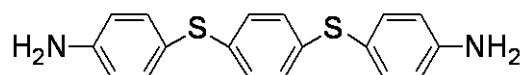


(III-6-3)

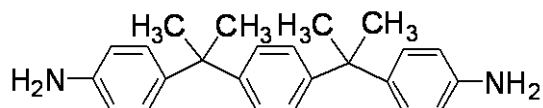


(III-6-4)

10



(III-6-5)

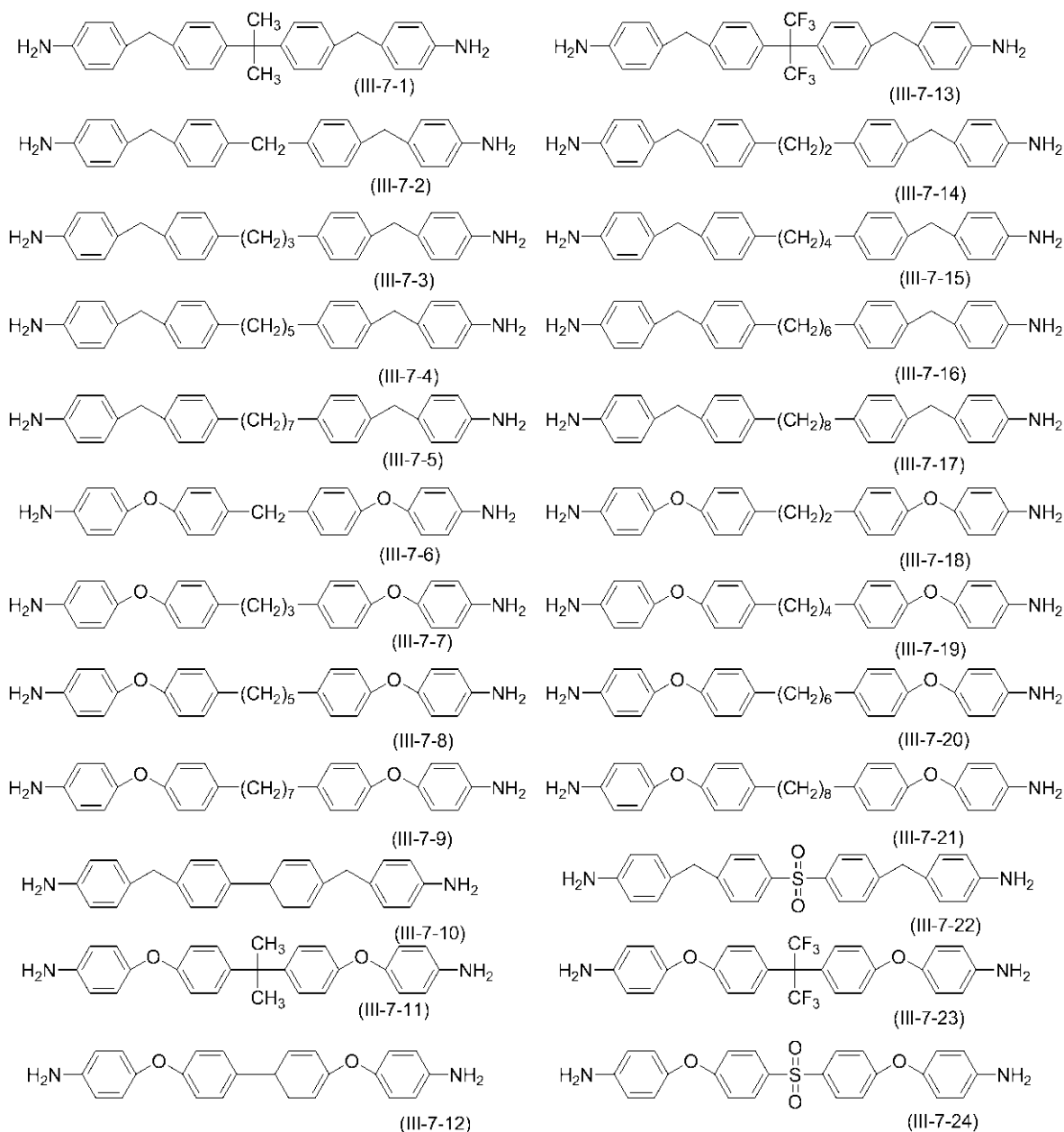


(III-6-6)

【 0 0 5 9 】

化合物 (I I I - 7) の例を次に示す。

【化 5 0】



【 0 0 6 0】

化合物 (I I I - 1) ~ (I I I - 7) に関する上記の具体例のうち、より好ましい例は式 (I I I - 2 - 3)、(I I I - 4 - 1) ~ (I I I - 4 - 5)、(I I I - 4 - 9)、(I I I - 5 - 1) ~ (I I I - 5 - 1 2)、(I I I - 5 - 2 6)、(I I I - 5 - 2 7)、(I I I - 5 - 3 1) ~ (I I I - 5 - 3 5) (I I I - 6 - 1)、(I I I - 6 - 2)、(I I I - 6 - 6)、(I I I - 7 - 1) ~ (I I I - 7 - 5) および (I I I - 7 - 1 5) ~ (I I I - 7 - 1 6) で表される化合物であり、特に好ましい例は式 (I I I - 2 - 3)、(I I I - 4 - 1) ~ (I I I - 4 - 5)、(I I I - 4 - 9)、(I I I - 5 - 1) ~ (I I I - 5 - 1 2)、(I I I - 5 - 3 1) ~ (I I I - 5 - 3 5) および (I I I - 7 - 3) で表される化合物である。

【 0 0 6 1】

本発明で化合物 (I I I - 1) ~ (I I I - 7) を用いるとき、使用するジアミンの全量に対する化合物 (I I I - 1) ~ (I I I - 7) の割合は、選択されたジアミンの構造と、所望する電圧保持率および残留 D C 低減効果に応じて調整される。その好ましい割合は 2 0 ~ 1 0 0 モル % であり、より好ましい割合は 5 0 ~ 1 0 0 モル % であり、更に好ましい割合は 7 0 ~ 1 0 0 モル % である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

好ましいジアミンのもう 1 つの例は側鎖構造を有するジアミンである。これらのジアミンは、特に V A 型液晶表示素子、O C B 型液晶表示素子、S T N 型液晶表示素子等の大きなプレチルト角が要求されるような用途で用いられる。なお、本明細書において、側鎖構造を有するジアミンは、2 つのアミノ基を結ぶ鎖を主鎖としたときに、この主鎖に対して側方に位置する置換基を有するジアミンを意味する。すなわち、側鎖構造を有するジアミンは、テトラカルボン酸二無水物と反応することで、高分子主鎖に対して側方位に置換基を有するポリアミック酸、ポリアミック酸誘導体またはポリイミド（分岐ポリアミック酸、分岐ポリアミック酸誘導体または分岐ポリイミド）を提供することができる。このようなポリアミック酸またはポリイミドを含有する液晶配向剤から形成される液晶配向膜は、液晶表示素子におけるプレチルト角を大きくすることができる。

10

【 0 0 6 3 】

従って、側鎖構造を有するジアミンにおける側方置換基は、要求されるプレチルト角に応じて適宜選択すればよい。例えば、この側方置換基は炭素数 3 以上の基が好ましく挙げられる。具体的には、

1) 置換基を有していてもよいフェニル、置換基を有していてもよいシクロヘキシル、置換基を有していてもよいシクロヘキシルフェニル、置換基を有していてもよいビ（シクロヘキシル）フェニル、または炭素数 3 以上のアルキル、アルケニルもしくはアルキニル、
2) 置換基を有していてもよいフェニルオキシ、置換基を有していてもよいシクロヘキシルオキシ、置換基を有していてもよいビ（シクロヘキシル）オキシ、置換基を有していてもよいフェニルシクロヘキシルオキシ、置換基を有していてもよいシクロヘキシルフェニルオキシ、または炭素数 3 以上のアルキルオキシ、アルケニルオキシもしくはアルキニルオキシ、

20

3) フェニルカルボニル、または炭素数 3 以上のアルキルカルボニル、アルケニルカルボニルもしくはアルキニルカルボニル、

4) フェニルカルボニルオキシ、または炭素数 3 以上のアルキルカルボニルオキシ、アルケニルカルボニルオキシもしくはアルキニルカルボニルオキシ、

5) 置換基を有していてもよいフェニルオキシカルボニル、置換基を有していてもよいシクロヘキシルオキシカルボニル、置換基を有していてもよいビシクロヘキシルオキシカルボニル、置換基を有していてもよいビシクロヘキシルフェニルオキシカルボニル、置換基を有していてもよいシクロヘキシルビフェニルオキシカルボニル、または炭素数 3 以上のアルキルオキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニルもしくはアルキニルオキシカルボニル、

30

6) フェニルアミノカルボニル、または炭素数 3 以上のアルキルアミノカルボニル、アルケニルアミノカルボニルもしくはアルキニルアミノカルボニル、

7) 炭素数 3 以上の環状アルキル、

8) 置換基を有していてもよいシクロヘキシルアルキル、置換基を有していてもよいフェニルアルキル、置換基を有していてもよいビシクロヘキシルアルキル、置換基を有していてもよいシクロヘキシルフェニルアルキル、置換基を有していてもよいビシクロヘキシルフェニルアルキル、置換基を有していてもよいフェニルアルキルオキシ、アルキルフェニルオキシカルボニル、またはアルキルビフェニルオキシカルボニル、

40

9) 置換基を有していてもよいベンゼン環および / または置換基を有していてもよいシクロヘキサン環が、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ もしくは炭素数 1 ~ 3 のアルキレンを介して結合した、2 個以上の環を有する基、またはステロイド骨格を有する基、

などが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 6 4 】

上記の置換基の例として、アルキル、フッ素置換アルキル、アルコキシ、およびアルコシアルキルを挙げることができる。なお、本明細書において、特に説明せずに用いられた「アルキル」は、直鎖アルキルおよび分岐鎖アルキルのどちらでもよいことを示す。「ア

50

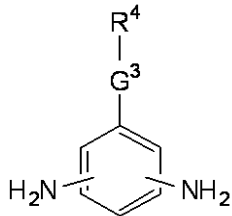
ルケニル」および「アルキニル」についても同様である。

【 0 0 6 5 】

側鎖構造を有するジアミンの好ましい例は、式 (I I I - 8) ~ 式 (I I I - 1 2) のそれぞれで表される化合物の群から選択される化合物である。

【 0 0 6 6 】

【 化 5 1 】



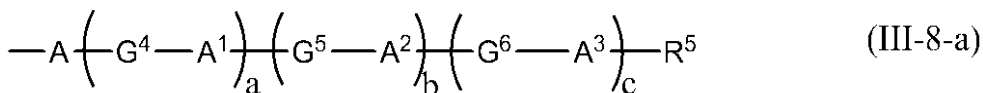
(III-8)

10

式 (I I I - 8) における記号の意味は次の通りである。G³ は単結合、- O -、- C O O -、- O C O -、- C O -、- C O N H - または - (C H₂)_m - であって、m は 1 ~ 1 2 の整数である。R⁴ は炭素数 3 ~ 2 0 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 (I I I - 8 - a) で表される基である。このアルキルにおいて、任意の - H は - F で置き換えられてもよく、そして任意の - C H₂ - は - O -、- C H = C H - 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 - H は、- F、- C H₃、- O C H₃、- O C H₂ F、- O C H F₂、- O C F₃、炭素数 3 ~ 2 0 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 2 0 のアルコキシで置き換えられていてもよく；このシクロヘキシルの - H は炭素数 3 ~ 2 0 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 2 0 のアルコキシで置き換えられていてもよい。ベンゼン環への N H₂ の結合位置は任意であるが、2 つの N H₂ の結合位置関係はメタまたはパラであることが好ましい。即ち、基「R⁴ - G³ -」の結合位置を 1 位としたとき、2 つの N H₂ はそれぞれ、3 位と 5 位、または 2 位と 5 位に結合していることが好ましい。

20

【 化 5 2 】



30

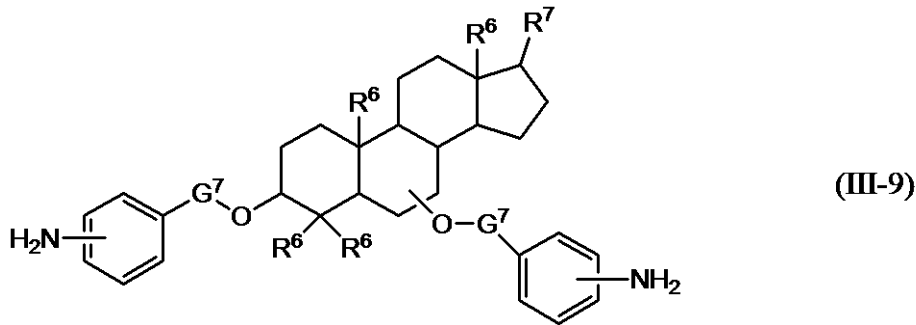
式 (I I I - 8 - a) において、R⁵ は - H、- F、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル、炭素数 1 ~ 2 0 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシ、- C N、- O C H₂ F、- O C H F₂、または - O C F₃ であり；G⁴、G⁵ および G⁶ は結合基であり、これらは独立して単結合、または炭素数 1 ~ 1 2 のアルキレンであり；このアルキレン中の 1 以上の - C H₂ - は - O -、- C O O -、- O C O -、- C O N H -、- C H = C H - で置き換えられていてもよく；

A、A¹、A² および A³ は環であり、これらは独立して 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、1, 3 - ジオキサソ - 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；A、A¹、A² および A³ において、任意の - H は - F または - C H₃ で置き換えられてもよく；a、b および c 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；a、b または c 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。

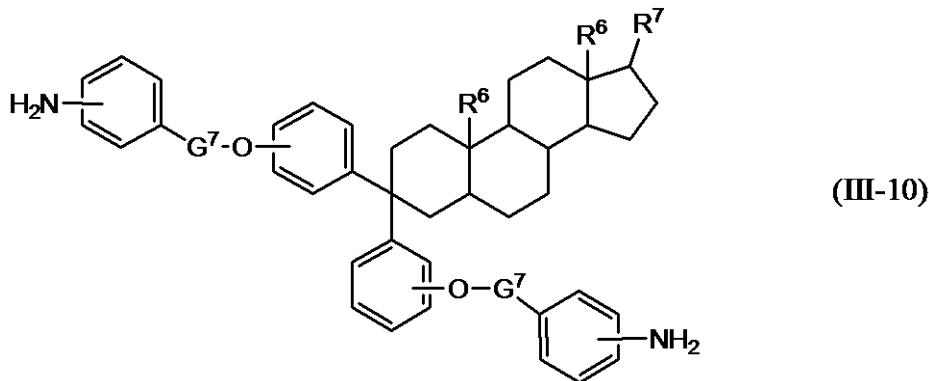
40

【 0 0 6 7 】

【化 5 3】



10



20

【 0 0 6 8 】

式 (I I I - 9) および式 (I I I - 1 0) における記号の意味は次の通りである。 R^6 は独立して - H または - CH_3 である。 R^7 は独立して - H、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 2 ~ 20 のアルケニルである。 G^7 は独立して単結合、- CO - または - CH_2 - である。式 (I I I - 1 0) におけるベンゼン環の 1 つの - H は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよい。そして、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。

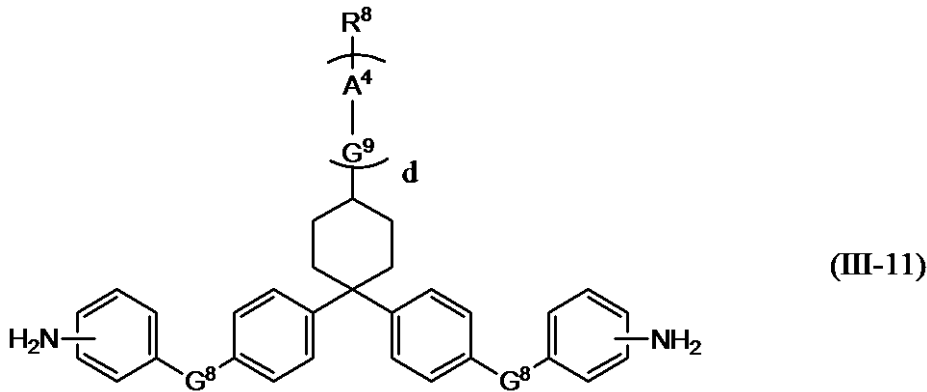
【 0 0 6 9 】

式 (I I I - 9) における 2 つの基「 NH_2 - フェニレン - G^7 - 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 (I I I - 1 0) における 2 つの基「 NH_2 - フェニレン - G^7 - O - 」のベンゼン環への結合位置は、ステロイド核の結合位置に対して、それぞれメタ位またはパラ位であることが好ましい。式 (I I I - 9) および式 (I I I - 1 0) において、ベンゼン環に対する NH_2 の結合位置は、 G^7 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。

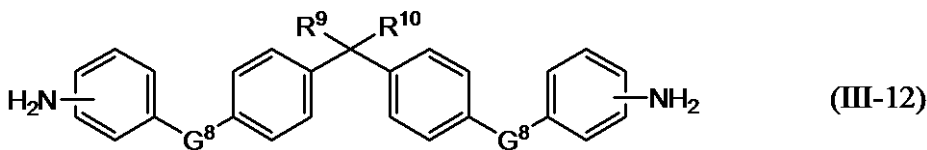
30

【 0 0 7 0 】

【化 5 4】



10



式 (I I I - 1 1) および式 (I I I - 1 2) における記号の意味は次の通りである。R⁸ は - H または炭素数 1 ~ 2 0 のアルキルであって、このアルキルの任意の - C H₂ - は、 - O - 、 - C H = C H - または - C ≡ C - で置き換えられてもよい。R⁹ は炭素数 6 ~ 2 2 のアルキルであり、そして R¹⁰ は - H または炭素数 1 ~ 2 2 のアルキルである。G⁸ は - O - または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンである。A⁴ は 1 , 4 - フェニレンまたは 1 , 4 - シクロヘキシレンであり、G⁹ は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、そして d は 0 または 1 である。ベンゼン環への N H₂ の結合位置は任意であるが、G⁸ の結合位置に対してメタ位またはパラ位であることが好ましい。

20

【 0 0 7 1 】

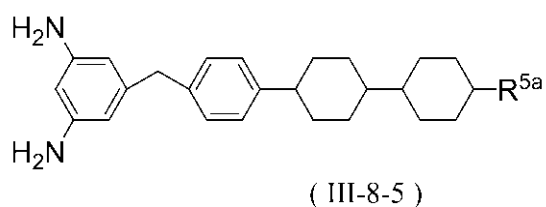
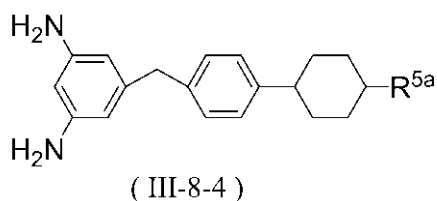
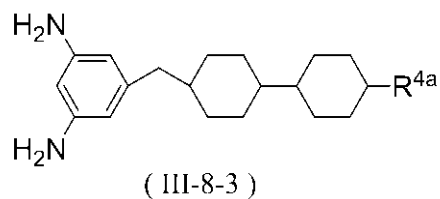
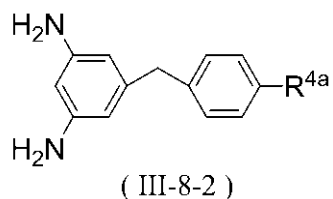
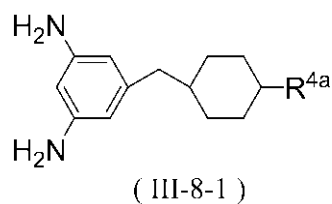
本発明において化合物 (I I I - 8) ~ 化合物 (I I I - 1 2) をジアミン原料として用いるとき、これらのジアミンの中から少なくとも 1 つを選択して用いてもよいし、またはこの (これらの) ジアミンとその他のジアミン (化合物 (I I I - 8) ~ 化合物 (I I I - 1 2) 以外のジアミン) とを混合して用いてもよい。このとき、その他のジアミンの選

30

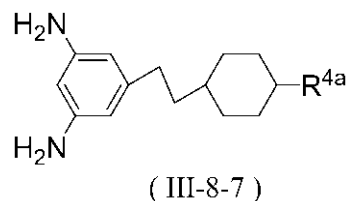
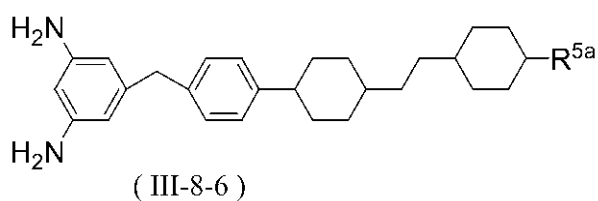
【 0 0 7 2 】

化合物 (I I I - 8) の例を次に示す。

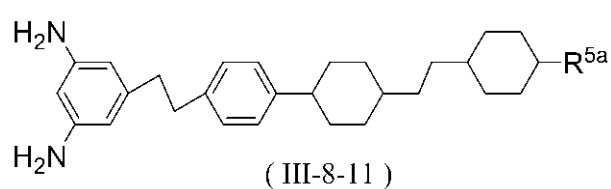
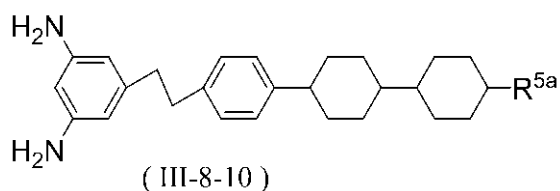
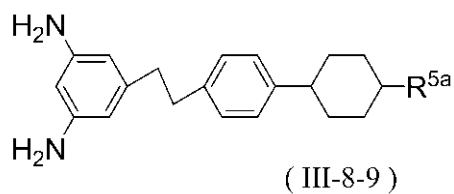
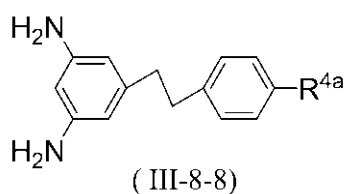
【化 5 5】



10



20

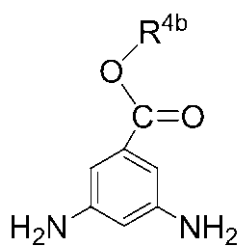


30

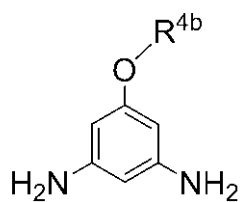
これらの式において、 R^{4a} は炭素数3～20のアルキルまたは炭素数3～20のアルコキシであり、好ましくは炭素数5～20のアルキルまたは炭素数5～20のアルコキシである。 R^{5a} は炭素数1～18のアルキルまたは炭素数1～18のアルコキシであり、好ましくは炭素数3～18のアルキルまたは炭素数3～18のアルコキシである。

【 0 0 7 3 】

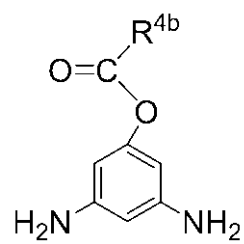
【化 5 6】



(III-8-12)

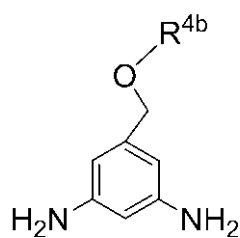


(III-8-13)

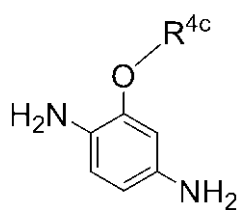


(III-8-14)

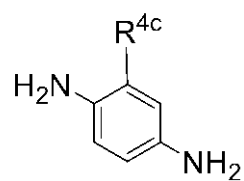
10



(III-8-15)



(III-8-16)



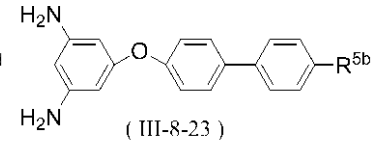
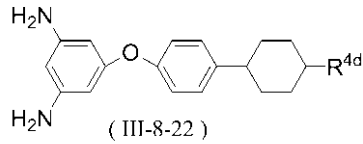
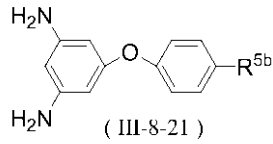
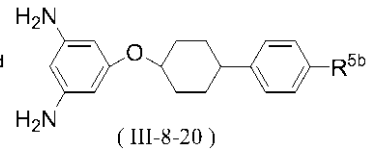
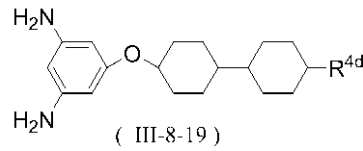
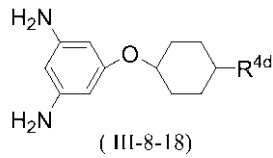
(III-8-17)

20

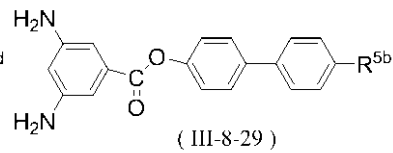
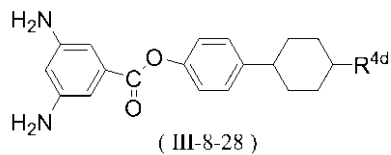
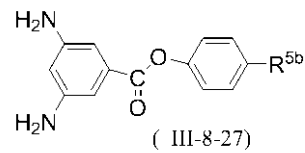
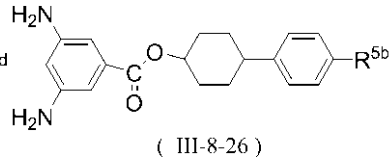
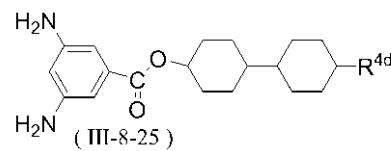
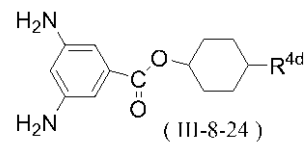
これらの式において、 R^{4b} は炭素数 4 ~ 16 のアルキルであり、好ましくは炭素数 6 ~ 16 のアルキルである。 R^{4c} は炭素数 6 ~ 20 のアルキルであり、好ましくは炭素数 8 ~ 20 のアルキルである。

【0074】

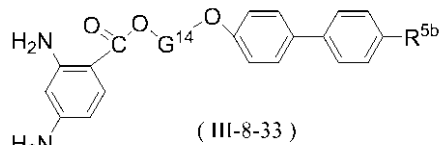
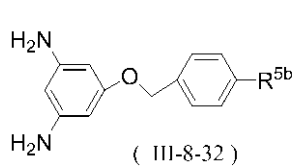
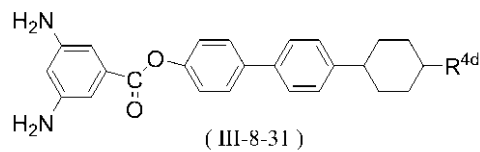
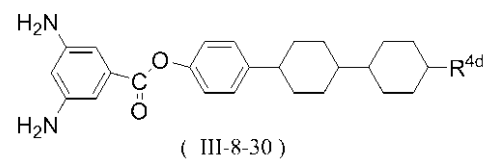
【化 5 7】



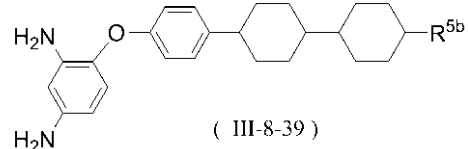
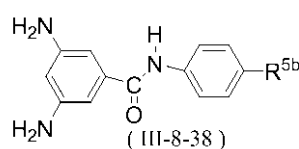
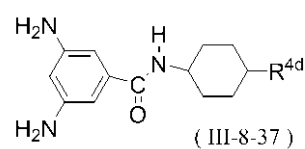
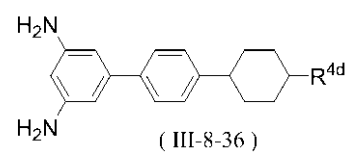
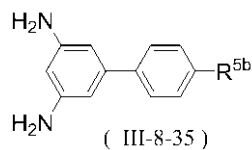
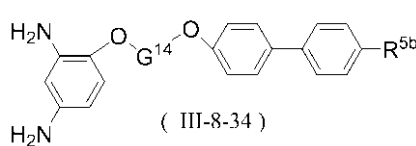
10



20



30

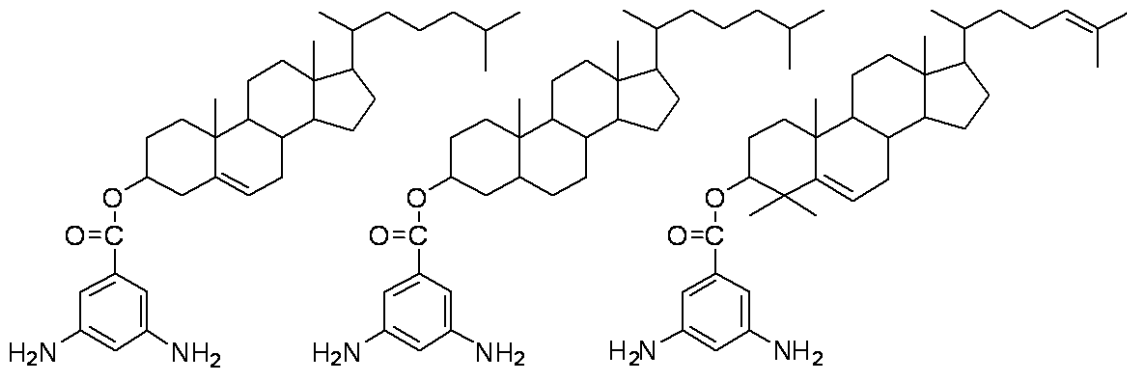


40

これらの式において、 R^{4d} 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^{5b} は - H、- F、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、炭素数 1 ~ 20 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 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシである。そして、 G^{14} は炭素数 1 ~ 20 のアルキレンである。

【0075】

【化 5 8】

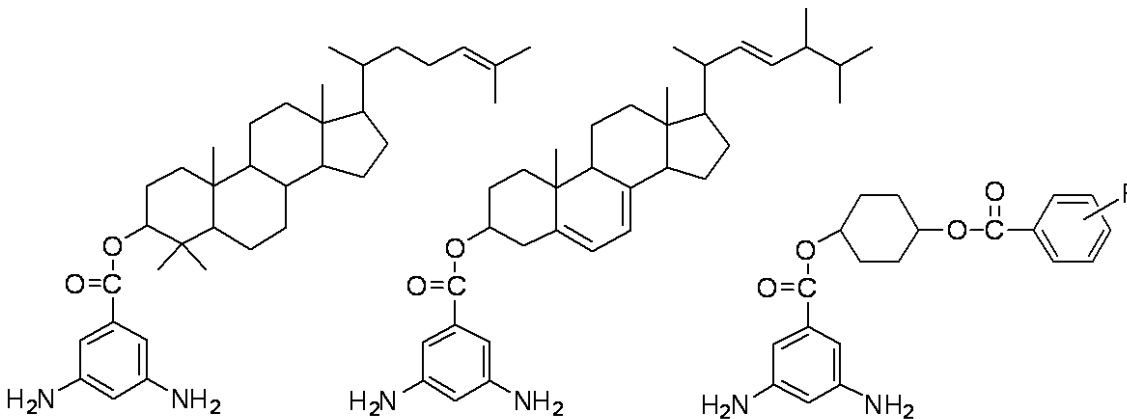


(III-8-41)

(III-8-42)

(III-8-43)

10

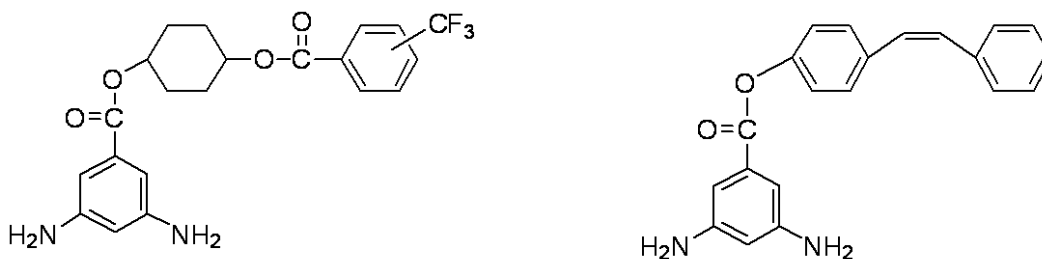


(III-8-44)

(III-8-45)

(III-8-46)

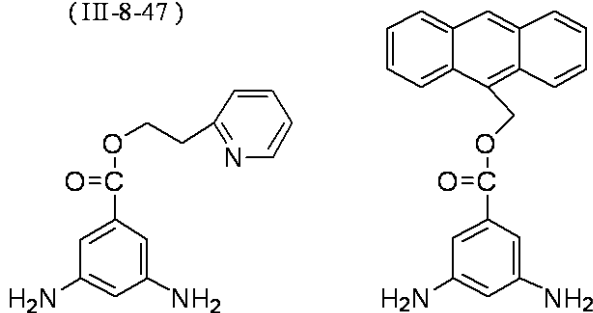
20



(III-8-47)

(III-8-48)

30



(III-8-49)

(III-8-50)

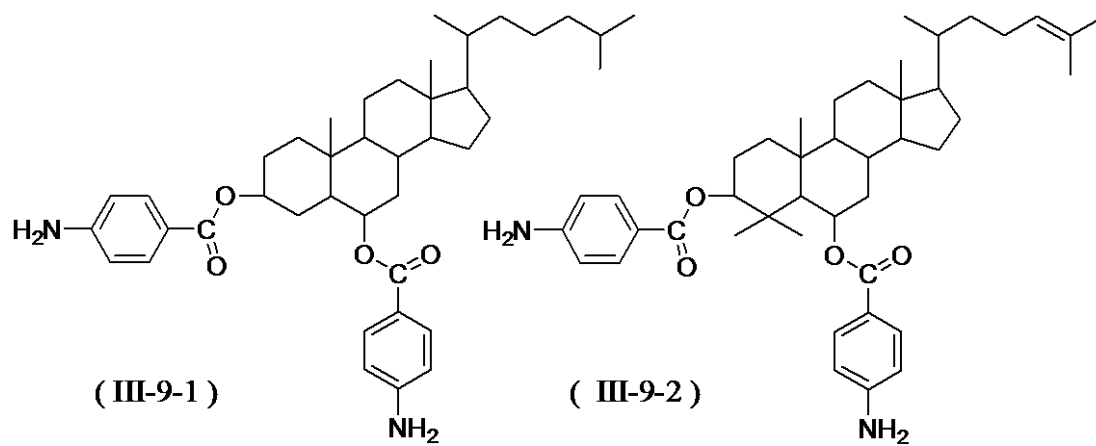
40

化合物(III-8)に関する上記の具体例のうち、化合物(III-8-1)～化合物(III-8-11)、化合物(III-8-39)および化合物(III-8-41)が好ましく、化合物(III-8-2)、化合物(III-8-4)、化合物(III-8-5)、化合物(III-8-6)、化合物(III-8-39)および化合物(III-8-41)がより好ましい。

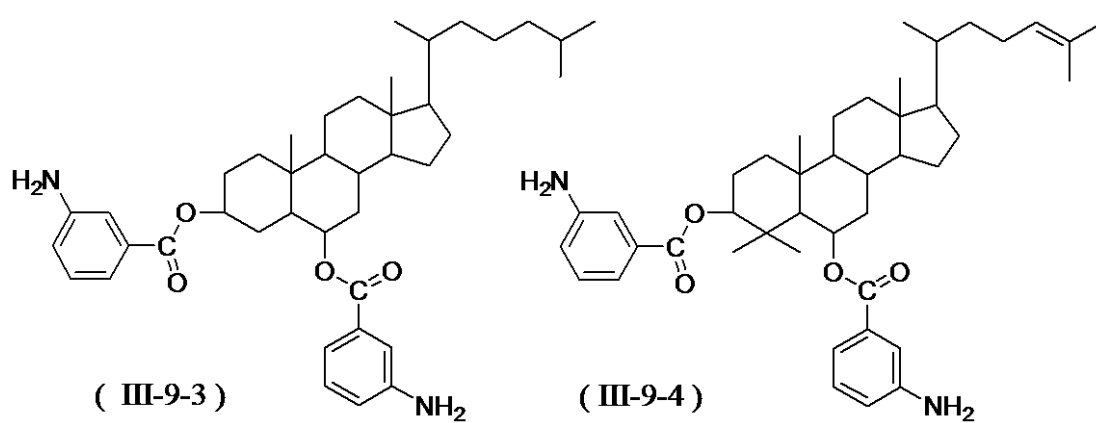
【0076】

化合物(III-9)の例を次に示す。

【化 5 9】



10

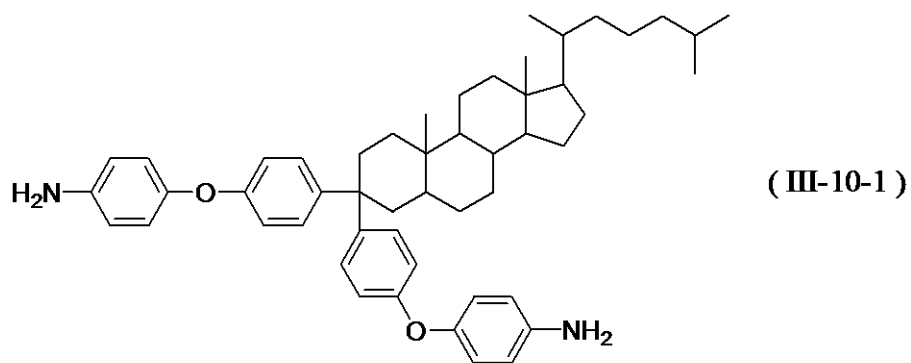


20

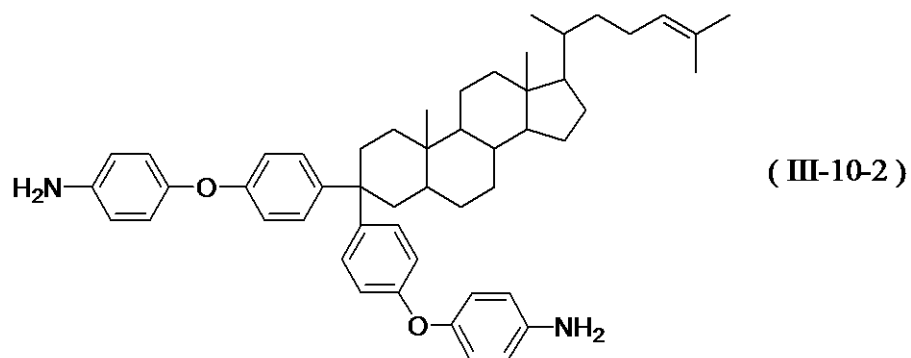
【 0 0 7 7 】

化合物 (I I I - 1 0) の例を次に示す。

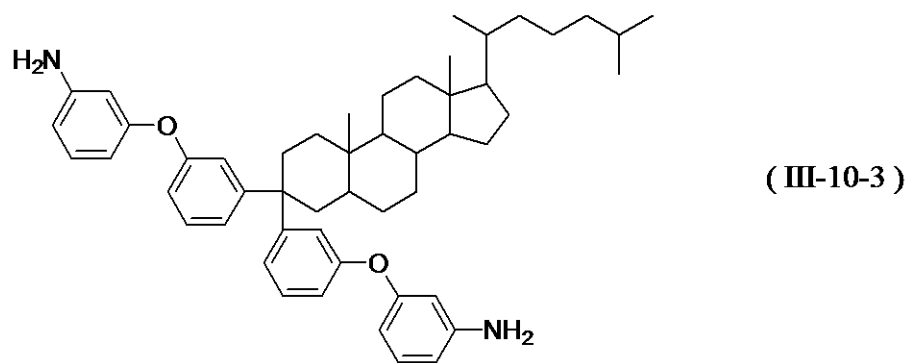
【化 6 0】



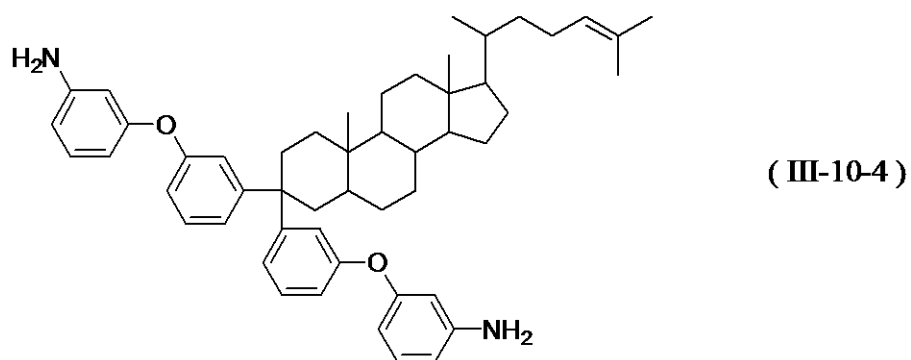
10



20

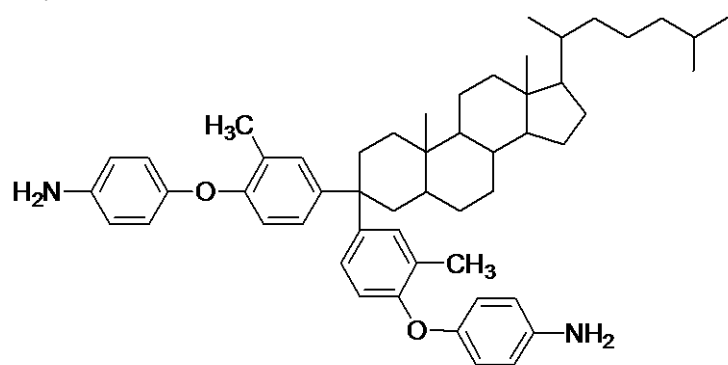


30



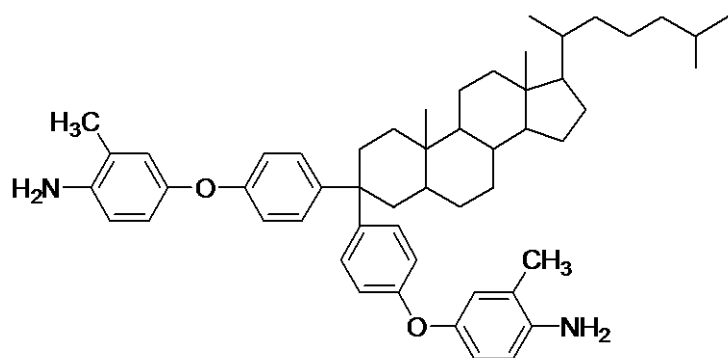
40

【化 6 1】



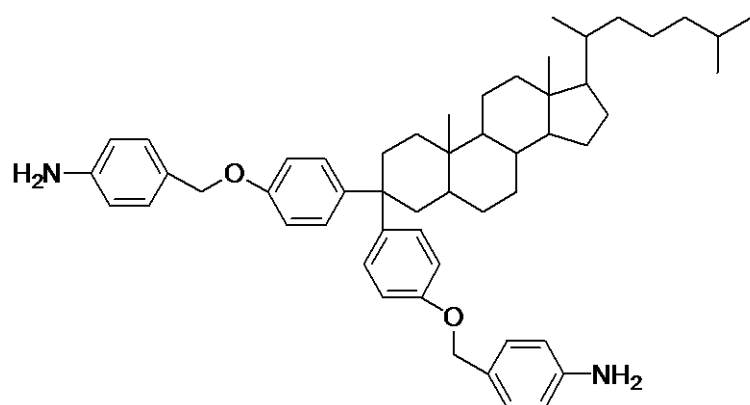
(III-10-5)

10



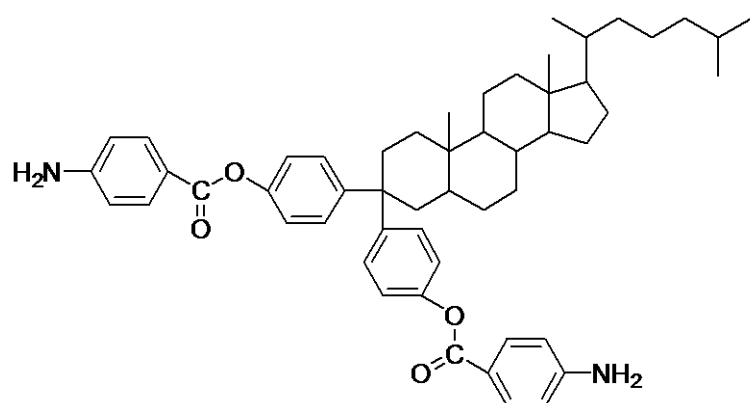
(III-10-6)

20



(III-10-7)

30



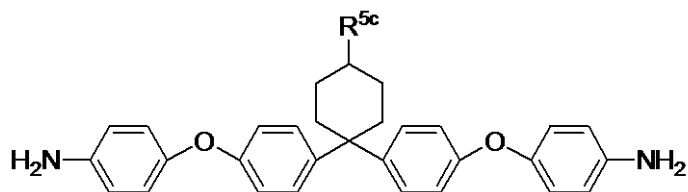
(III-10-8)

40

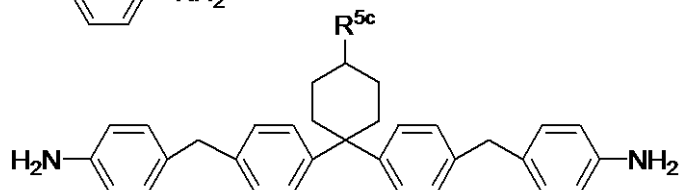
【 0 0 7 8 】

化合物 (I I I - 1 1) の例を次に示す。

【化 6 2】

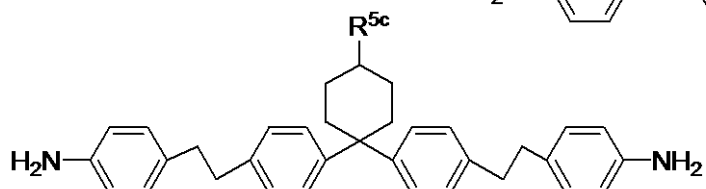


(III-11-1)

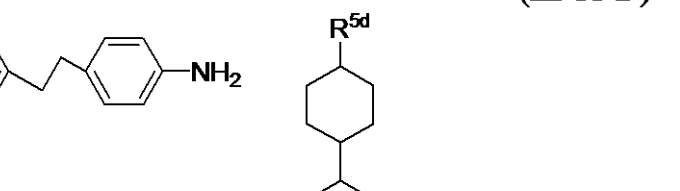


(III-11-2)

10

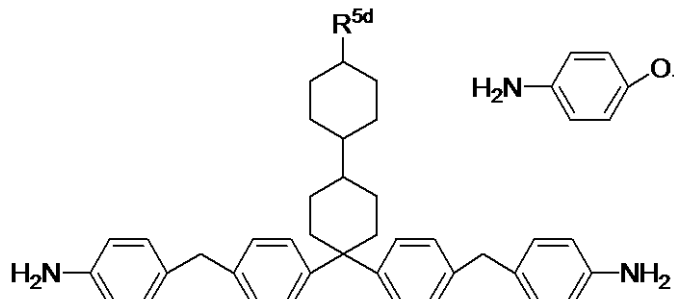


(III-11-3)

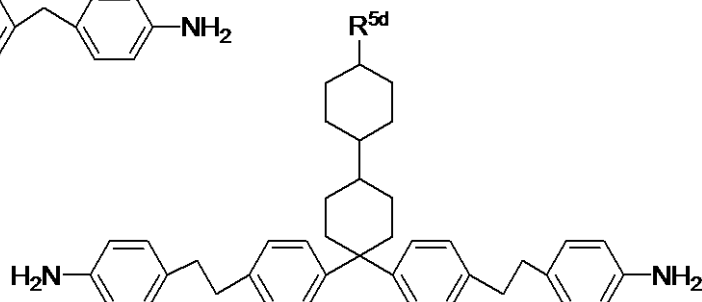


(III-11-4)

20

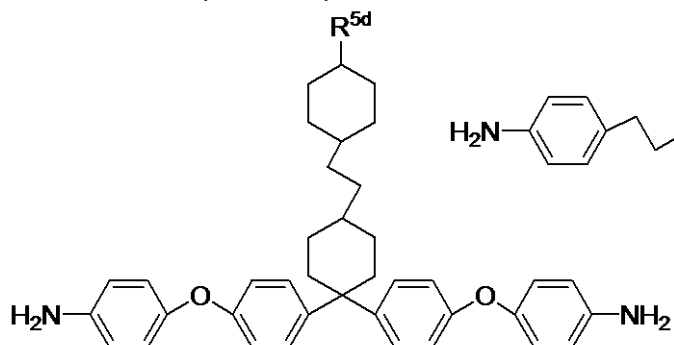


(III-11-5)

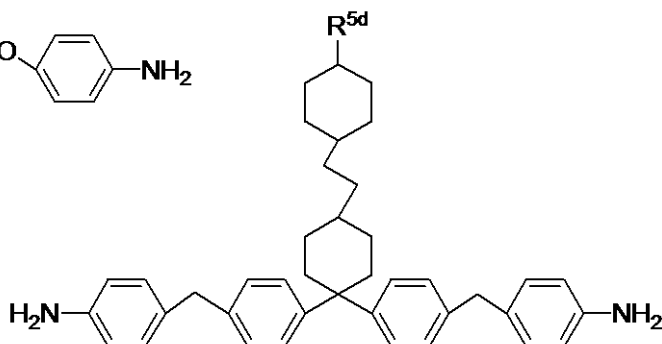


(III-11-6)

30

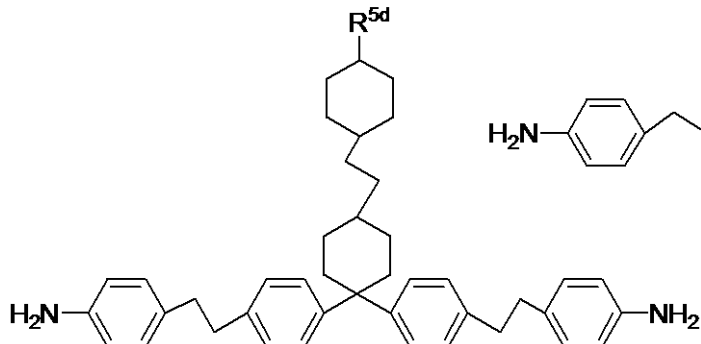


(III-11-7)



(III-11-8)

40



(III-11-9)

これらの式において、 R^{5c} は - H または炭素数 1 ~ 20 のアルキル、好ましくは - H ま

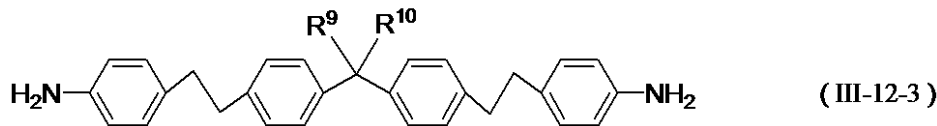
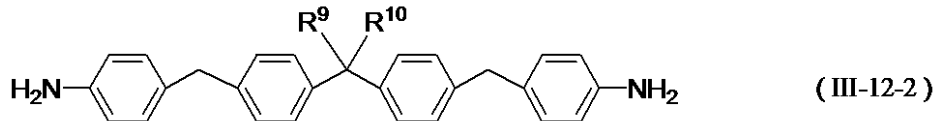
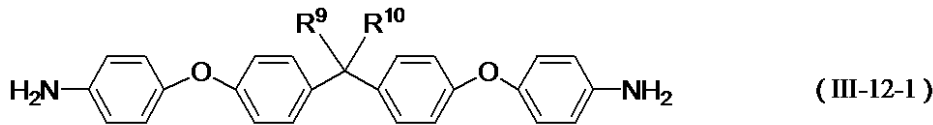
50

たは炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、そして R^{5d} は - H または炭素数 1 ~ 10 のアルキルである。

【0079】

化合物 (III-12) の例を次に示す。

【化63】

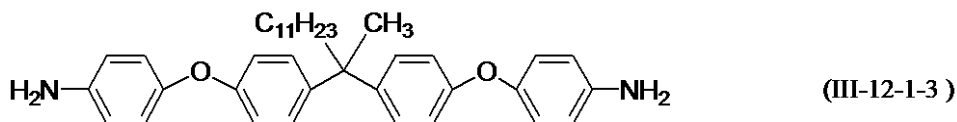
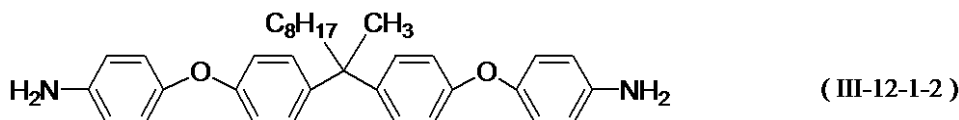
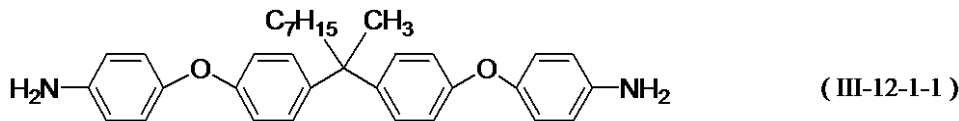


これらの式において、 R^9 は炭素数 6 ~ 20 のアルキルであり、 R^{10} は - H または炭素数 1 ~ 10 のアルキルである。

【0080】

さらに詳しくは以下のジアミンである。

【化64】



【0081】

一般式 (III-12) で表される特に好ましいジアミンとしては、式 (III-12-1-1)、(III-12-1-2)、(III-12-1-3) が挙げられる。

【0082】

本発明で化合物 (III-8) ~ 化合物 (III-12) を用いるとき、使用するジアミンの全量に対する化合物 (III-8) ~ 化合物 (III-12) の割合は、選択された側鎖構造を有するジアミンの構造と、所望するプレチルト角に応じて調整される。その割合は 1 ~ 100 モル % であり、好ましい割合は 5 ~ 80 モル % である。

【0083】

本発明では、化合物 (III-1) ~ 化合物 (III-7) でもなく、化合物 (III-8) ~ 化合物 (III-12) でもないジアミンを用いることができる。このようなジアミンの例は、ナフタレン系ジアミン、フルオレン環を有するジアミン、シロキサン結合を有するジアミンなどであり、化合物 (III-8) ~ 化合物 (III-12) 以外の側鎖構造を有するジアミンを挙げることもできる。

【0084】

シロキサン結合を有するジアミンの例は、下記の式 (III-13) で表されるジアミン

10

20

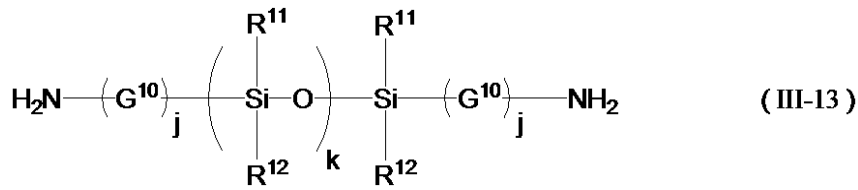
30

40

50

である。

【化 6 5】



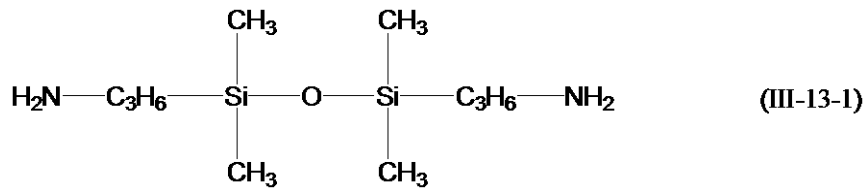
式 (III - 13) において、 R^{11} および R^{12} は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたはフェニルであり、 G^{10} はメチレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンである。 j は 1 ~ 6 の整数を表し、 k は 1 ~ 10 の整数を表す。)

10

【0085】

化合物 (III - 13) の例を次に示す。

【化 6 6】

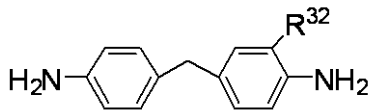


【0086】

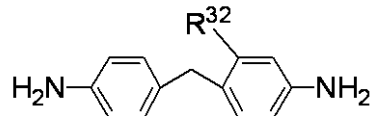
化合物 (I - 1) ~ 化合物 (III - 13) 以外の側鎖構造を有するジアミンの例を次に示す。

20

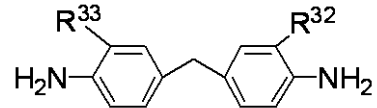
【化 6 7】



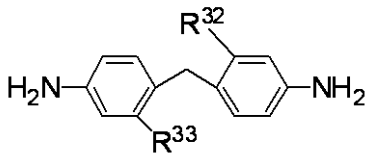
(III-14-1)



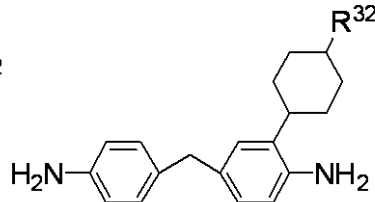
(III-14-2)



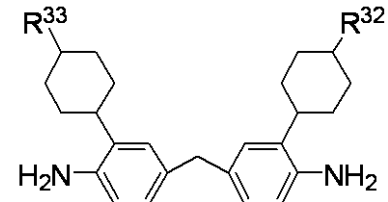
(III-14-3)



(III-14-4)

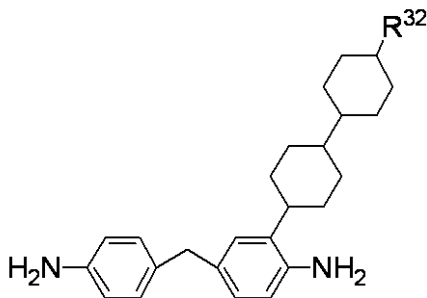


(III-14-5)

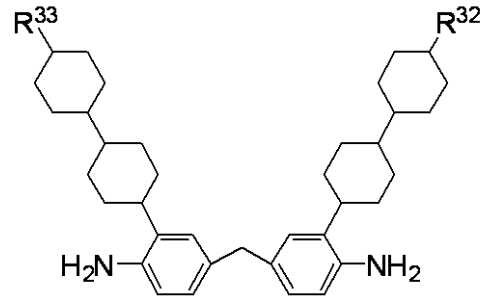


(III-14-6)

10



(III-14-7)



(III-14-8)

20

30

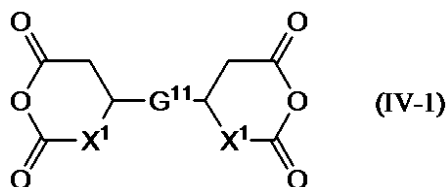
上記式中、 R^{32} および R^{33} は独立して炭素数 3 ~ 20 のアルキルである。

【0087】

本発明に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、式 (IV-1) ~ (IV-13) で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0088】

【化 6 8】



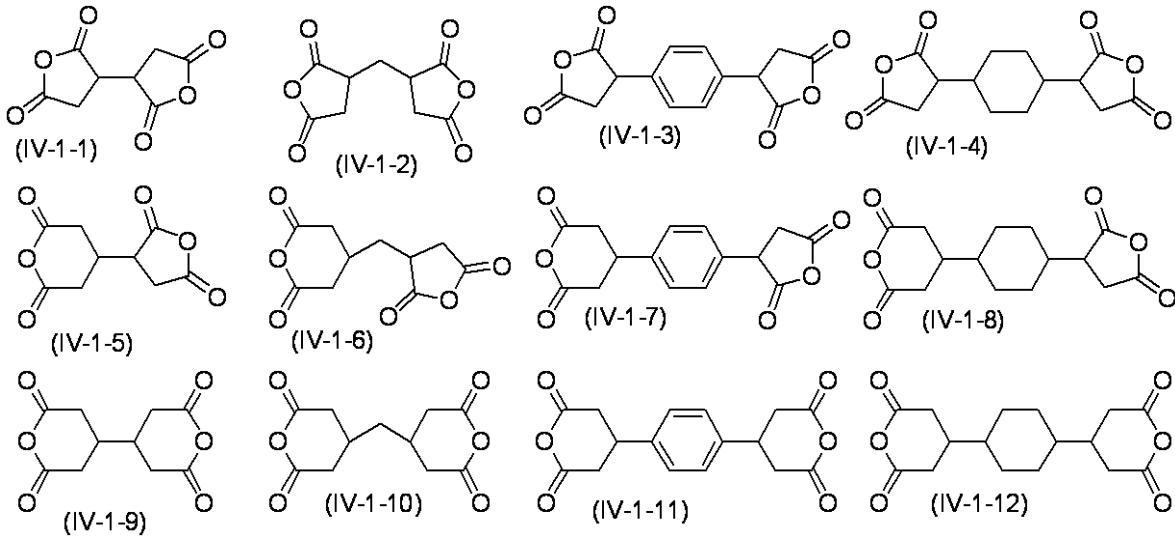
(IV-1)

40

式 (IV-1) において、 G^{11} は単結合、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン、1,4-フェニレン環、もしくは 1,4-シクロヘキシレン環を表し、 X^1 はそれぞれ独立して単結合もしくは CH_2 を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0089】

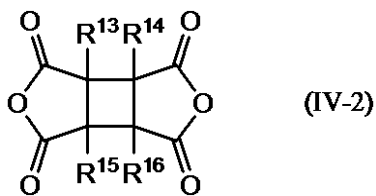
【化 6 9】



10

【 0 0 9 0】

【化 7 0】

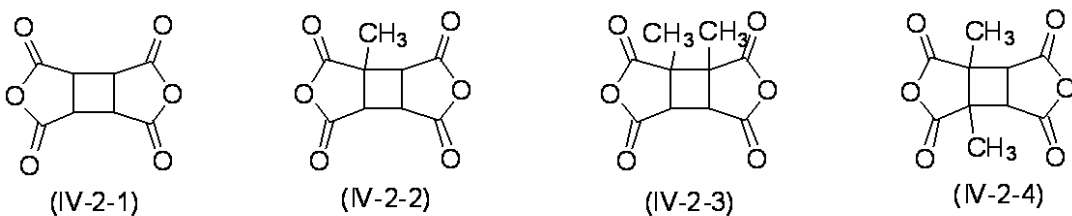


20

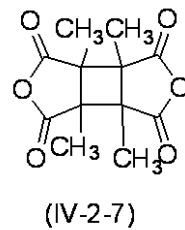
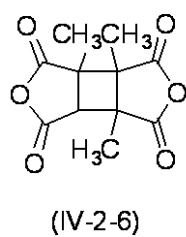
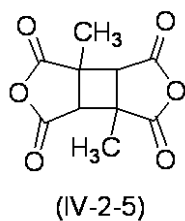
式 (IV-2) において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、および R^{16} は -H、-CH₃、-CH₂CH₃、もしくはフェニルを表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【 0 0 9 1】

【化 7 1】



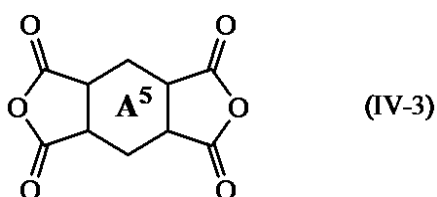
30



40

【 0 0 9 2】

【化 7 2】

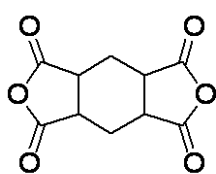


50

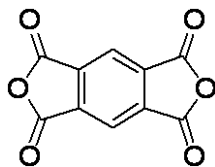
式(IV-3)において、環 A^5 はシクロヘキサン環もしくはベンゼン環を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0093】

【化73】



(IV-3-1)

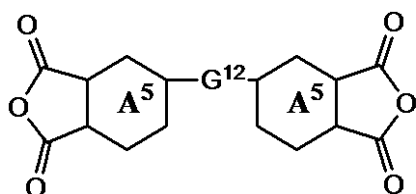


(IV-3-2)

10

【0094】

【化74】



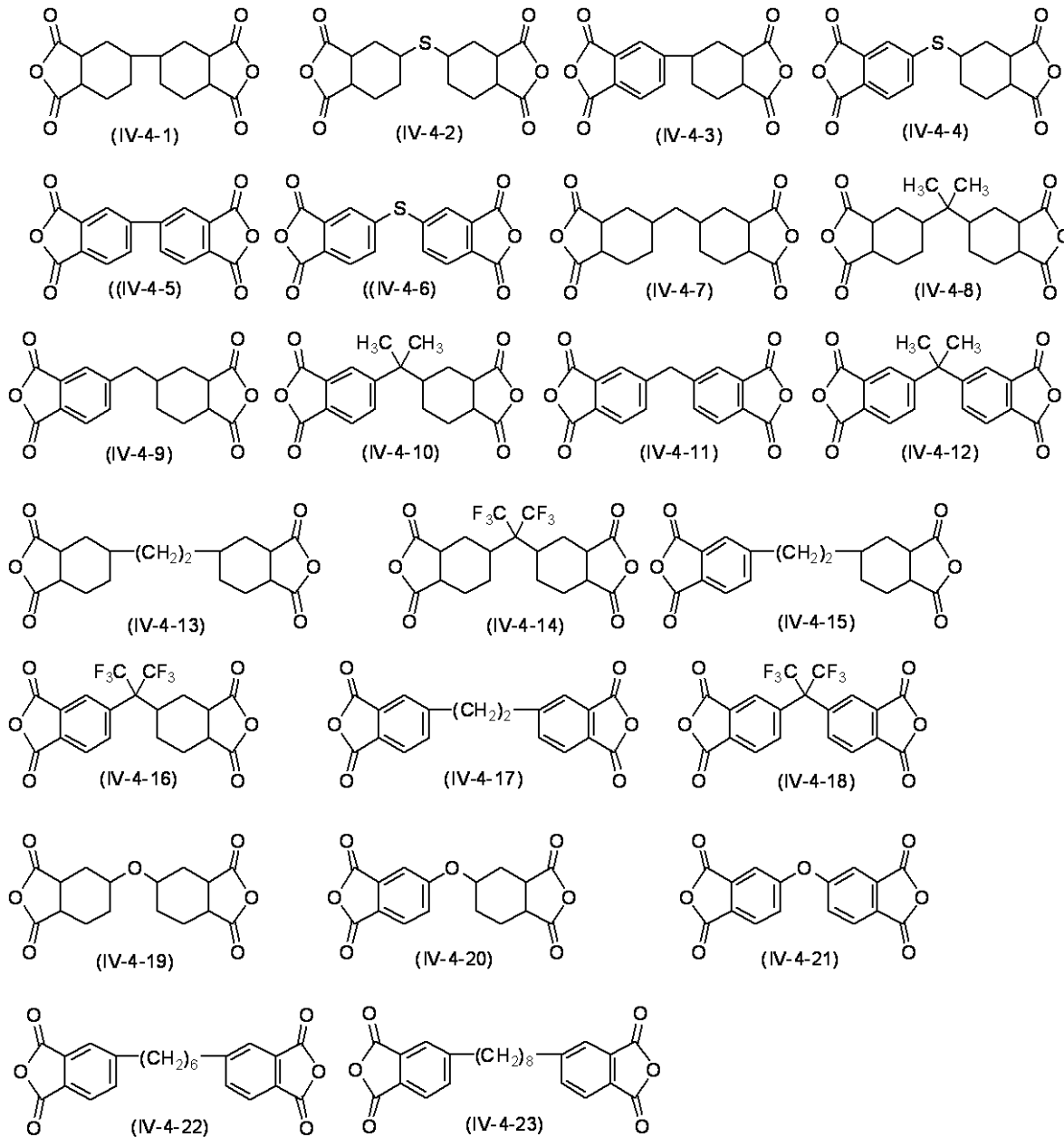
(IV-4)

式(IV-4)において、 G^{12} は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ を表し、環 A^5 はそれぞれ独立してシクロヘキサン環もしくはベンゼン環を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0095】

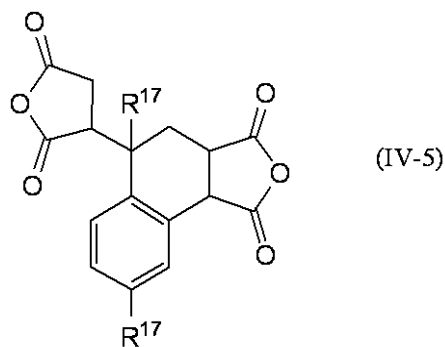
20

【化 7 5】



【 0 0 9 6】

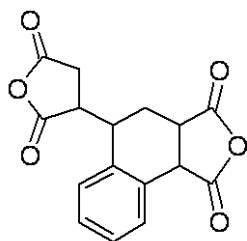
【化 7 6】



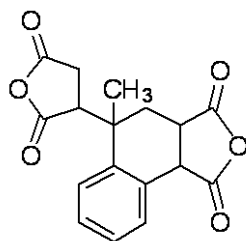
式 (IV-5) において、 R^{17} は独立に -H、または -CH₃ を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【 0 0 9 7】

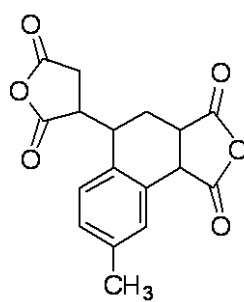
【化 7 7】



(IV-5-1)



(IV-5-2)

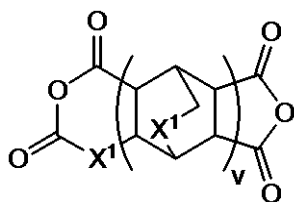


(IV-5-3)

10

【 0 0 9 8 】

【化 7 8】



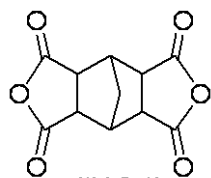
(IV-6)

20

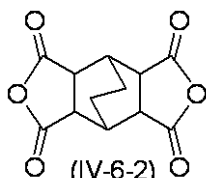
式 (I V - 6) において、 X^1 はそれぞれ独立して単結合もしくは $-CH_2-$ を表し、 v は 1 または 2 を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

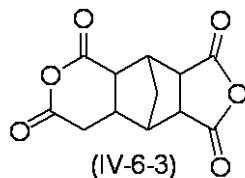
【化 7 9】



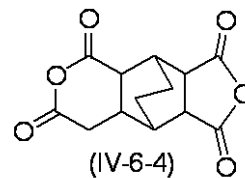
(IV-6-1)



(IV-6-2)

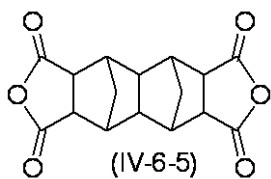


(IV-6-3)

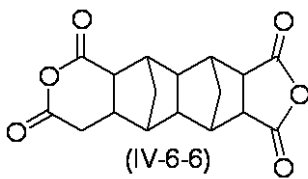


(IV-6-4)

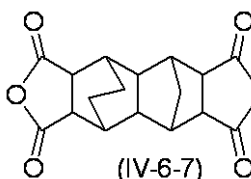
30



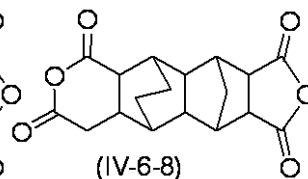
(IV-6-5)



(IV-6-6)

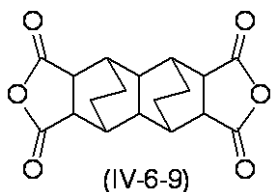


(IV-6-7)

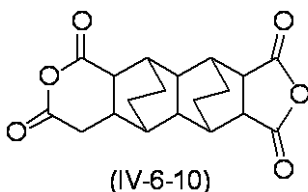


(IV-6-8)

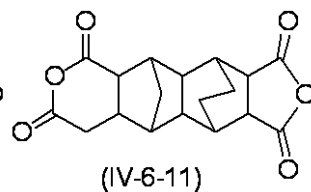
40



(IV-6-9)



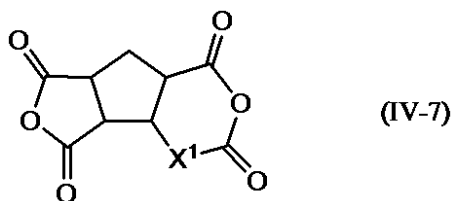
(IV-6-10)



(IV-6-11)

【 0 1 0 0 】

【化 8 0】

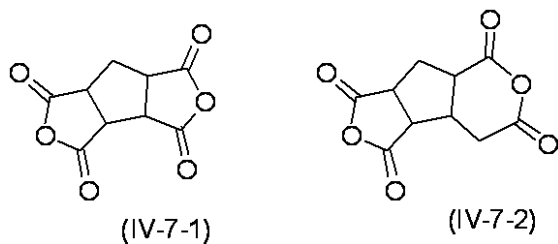


式 (IV-7) において、 X^1 は単結合もしくは $-CH_2-$ を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0 1 0 1】

10

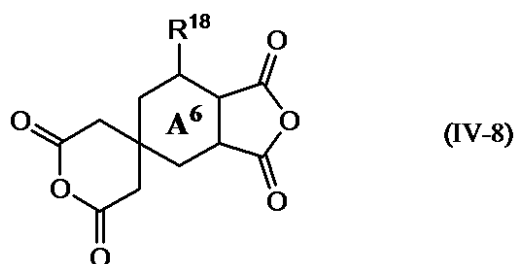
【化 8 1】



【0 1 0 2】

20

【化 8 2】

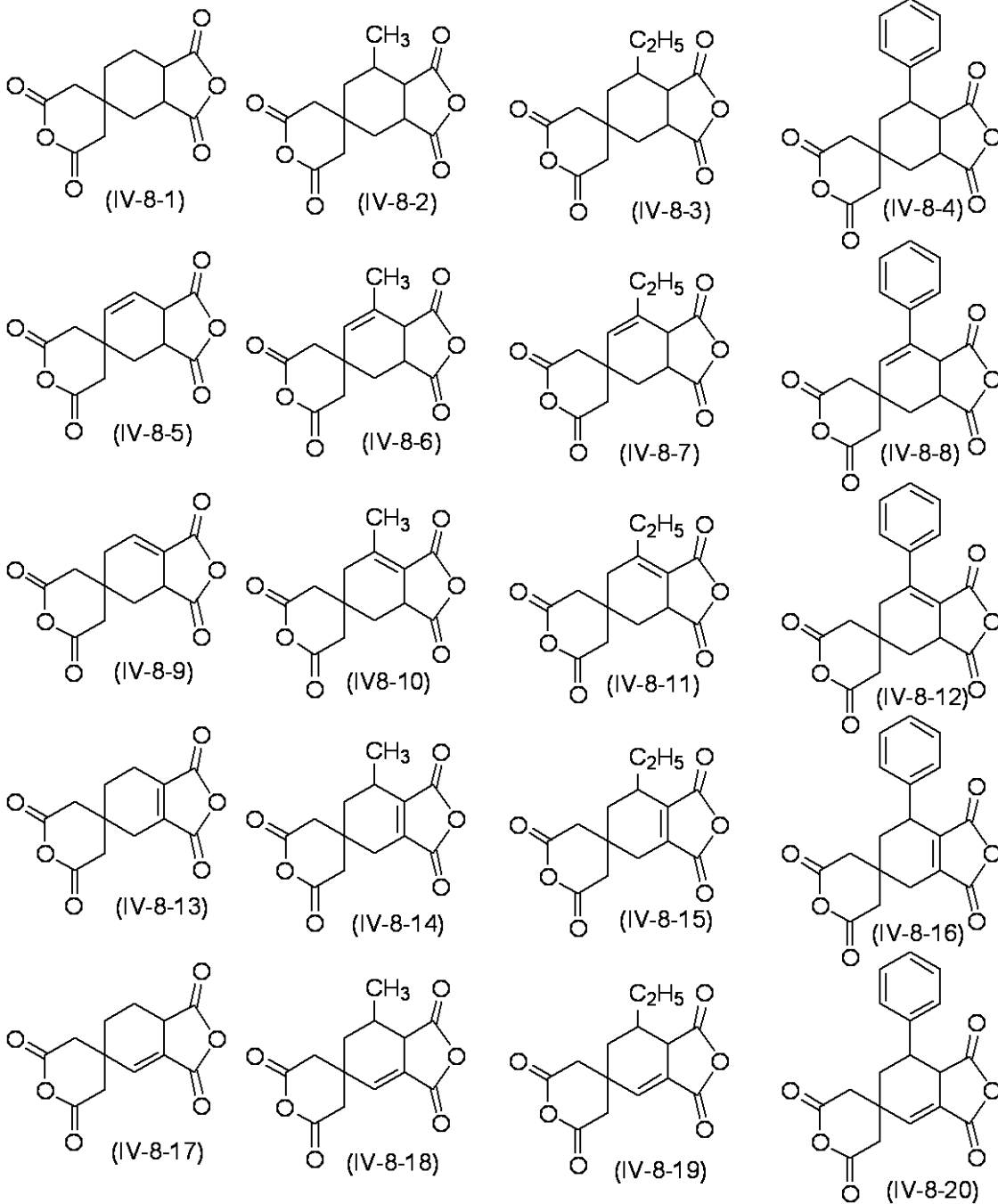


式 (IV-8) において、 R^{18} は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、もしくはフェニルを表し、環 A^6 はシクロヘキサン環もしくはシクロヘキセン環を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

30

【0 1 0 3】

【化 8 3】



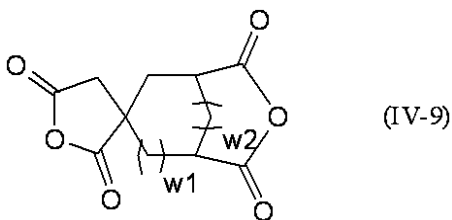
10

20

30

【 0 1 0 4 】

【化 8 4】

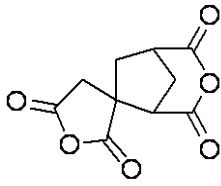


40

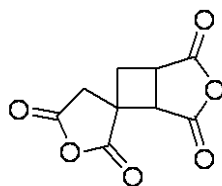
式 (IV-9) において、w1 および w2 は 0 または 1 を表す。例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【 0 1 0 5 】

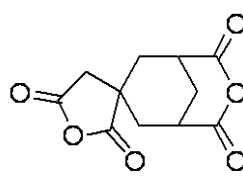
【化 8 5】



(IV-9-1)



(IV-9-2)



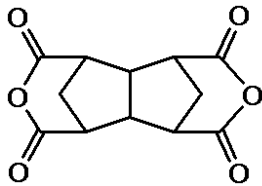
(IV-9-3)

【 0 1 0 6】

式 (I V - 1 0) は以下のテトラカルボン酸二無水物である。

10

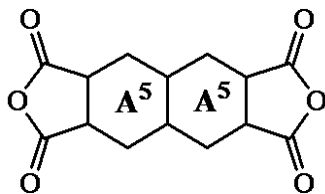
【化 8 6】



(IV-10)

【 0 1 0 7】

【化 8 7】



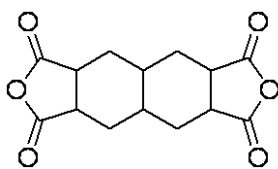
(IV-11)

20

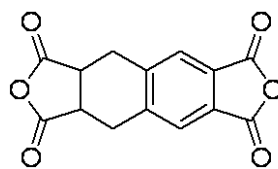
式 (I V - 1 1) において、環 A^5 は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環を表す。例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【 0 1 0 8】

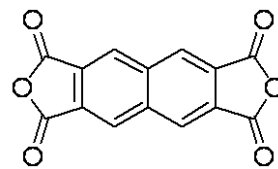
【化 8 8】



(IV-11-1)



(IV-11-2)

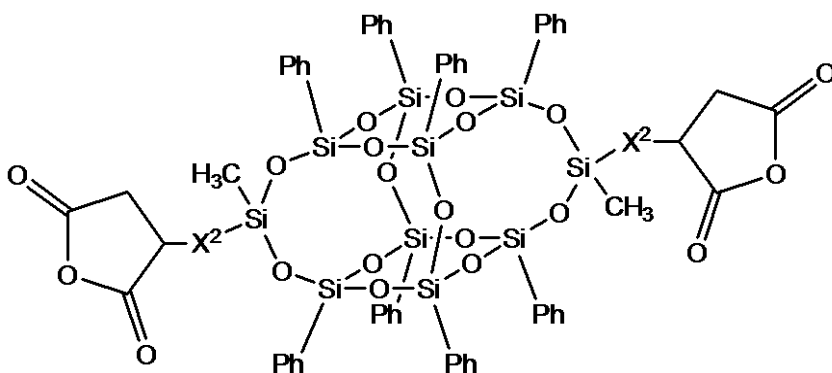


(IV-11-3)

30

【 0 1 0 9】

【化 8 9】

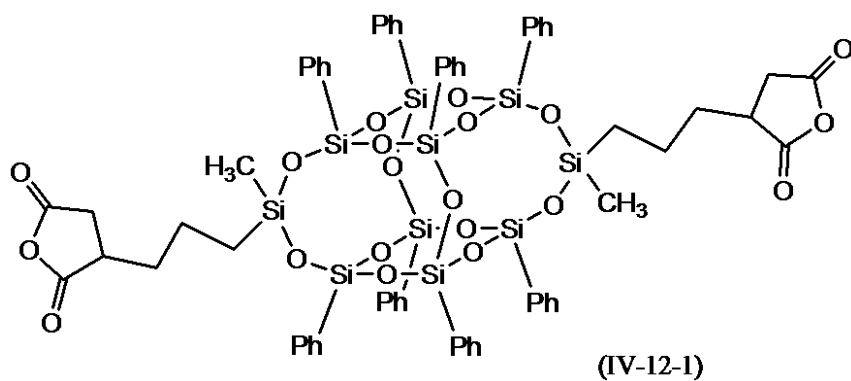


(IV-12)

40

式 (I V - 1 2) において、 X^2 は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンを表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

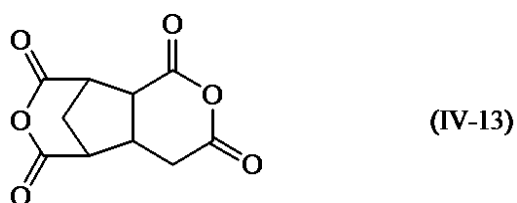
【化 9 0】



10

【 0 1 1 0】

【化 9 1】

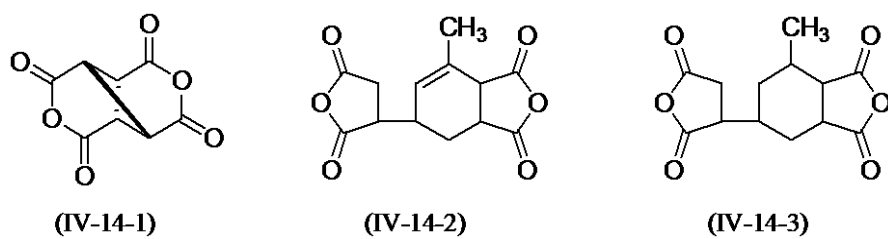


【 0 1 1 1】

20

上記以外のテトラカルボン酸二無水物として下記の化合物が挙げられる。

【化 9 2】

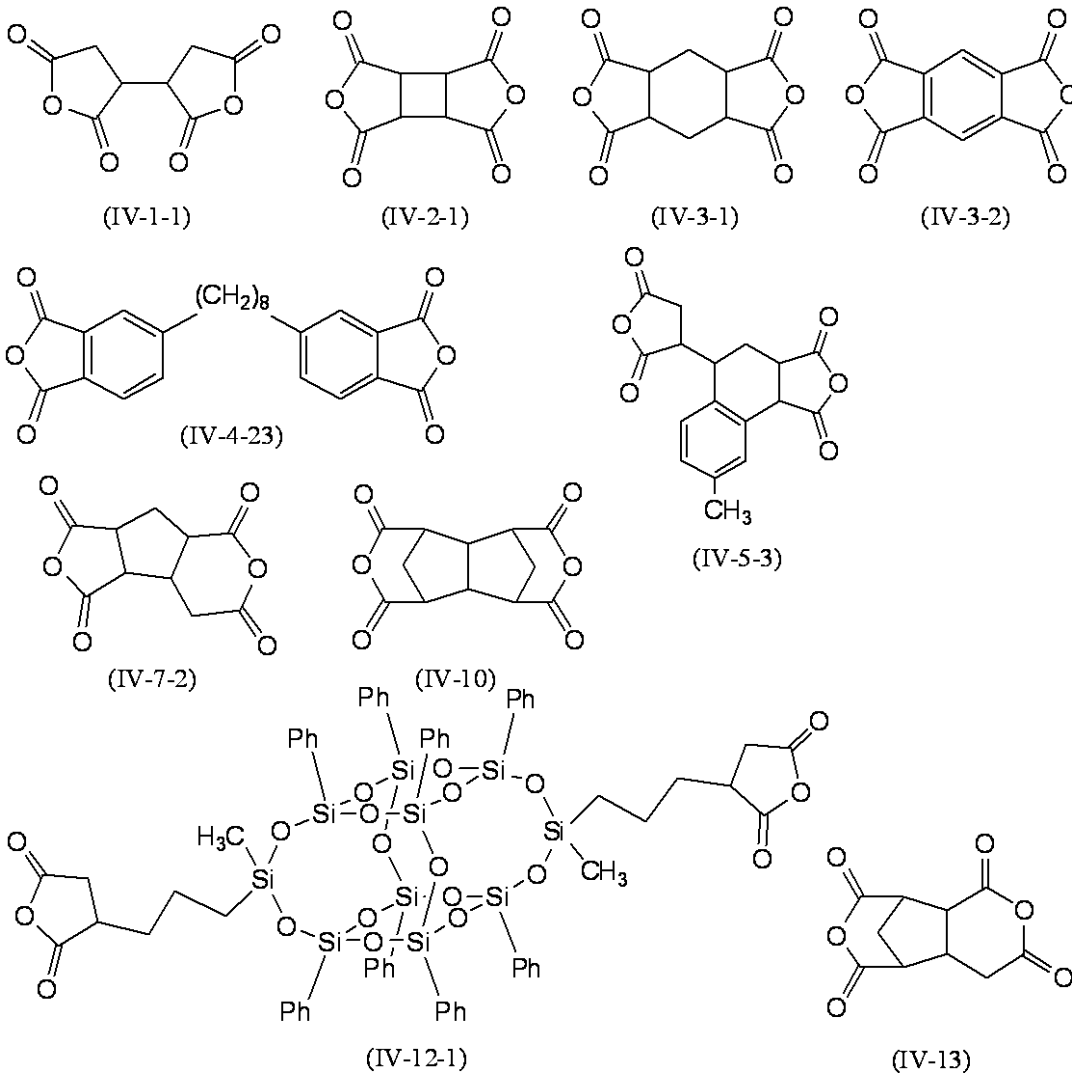


【 0 1 1 2】

30

好ましいテトラカルボン酸二無水物としては、以下の構造を挙げることができる。

【化 9 3】



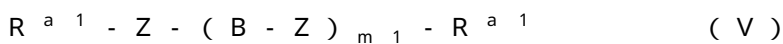
10

20

30

【 0 1 1 3 】

本発明に用いられる光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーは、式(V)で表される少なくとも1種の化合物である。



式(V)において、

R^{a1} は、独立して下記の式(V-1-1)～(V-1-5)で表される重合性基、-H、ハロゲン、-CN、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₃、-OCF₂H、-N=C=O、-N=C=S、または炭素数1～20のアルキルであり；

このアルキルにおいて、任意の-CH₂-は、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-または-C≡C-で置き換えられていてもよく；

任意の-Hは、ハロゲンまたは-CNで置き換えられていてもよく；

R^{a1} の少なくとも1つは式(V-1-1)～(V-1-5)で表される重合性基であり；

Bは環であり、独立して炭素数3～20の飽和または不飽和の独立環、縮合環、またはス

40

50

ピロ環式の 2 価基であり；

これらの環において、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられていてもよく；

任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられていてもよく；

任意の $-H$ は、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NC$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 、1 ~ 3 個の炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置換されたシリル、炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐のアルキルまたは炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキルで置き換えられていてもよく；

このアルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく；

Z は、独立に単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり；

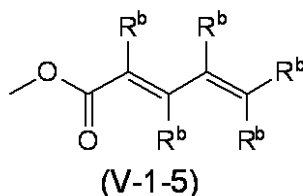
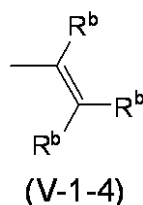
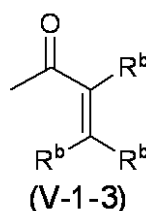
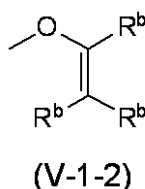
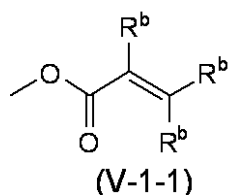
このアルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-N(O)=N-$ 、または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく；

任意の $-H$ はハロゲン、炭素数 1 ~ 10 のアルキル、または炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキルで置き換えられていてもよく；そして、

m 1 は 1 ~ 6 の整数であるが、

m 1 が 2 ~ 6 の整数であるとき、括弧内の複数の $-B-Z-$ は同じであっても、異なってもよい。

【化 9 4】



式 (V-1-1) ~ (V-1-5) において、 R^b は $-H$ 、ハロゲン、 $-CF_3$ または炭素数 1 ~ 5 のアルキルである。

【0114】

光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの好ましい構造としては、前記式 (V) 中、 R^{a1} の少なくとも 1 つが、前記式 (V-1-1)、(V-1-2) または (V-1-3) のいずれかで表される構造が挙げられる。

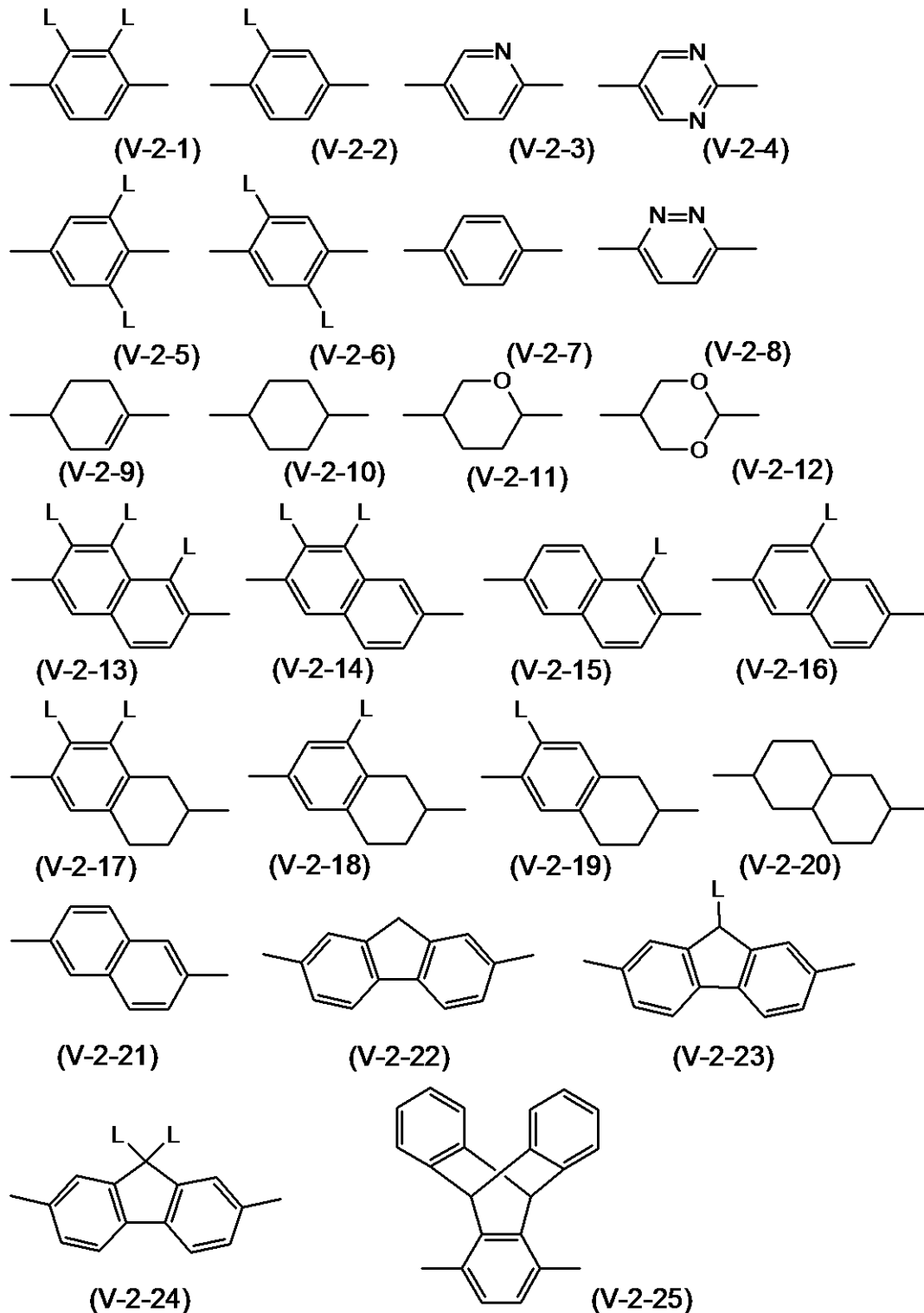
【0115】

前記式 (V) 中、環 B の例は 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ビシクロ [2.2.2] オクタン - 1, 4 - ジイル、ビシクロ [3.1.0] ヘキサン - 3, 6 - ジイルで表される 2 価の基であり、これらの環において、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、任意の $-H$ は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、イソシアノ、イソチオシアナト、炭素数 1 ~ 4 のアルキルまたはフェニルで 1 ~ 3 置換されたシリル、炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐のアルキルまたは炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく、該アルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよい。

【0116】

前記式 (V) 中、環 B が以下の式 (V-2-1) ~ (V-2-25) であることが好ましい。

【化 9 5】

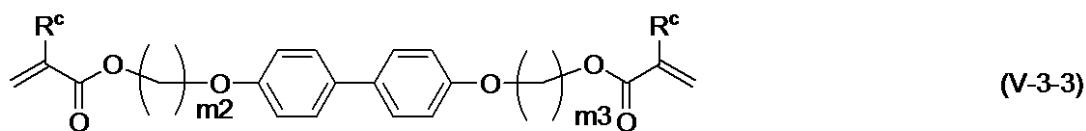
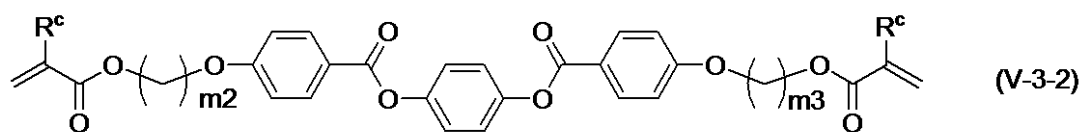
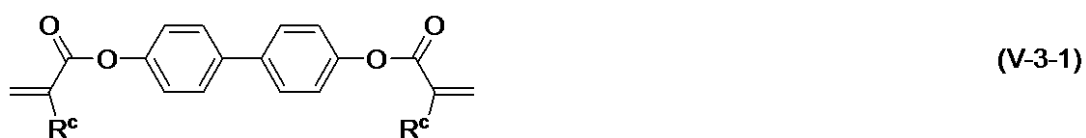


式 (V-2-1) ~ 式 (V-2-25) において、L はハロゲン、炭素数 1 ~ 3 のアルキル、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ、または炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキルを表す。

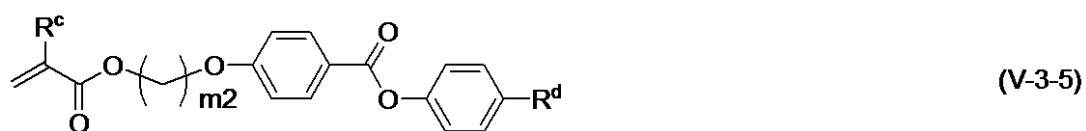
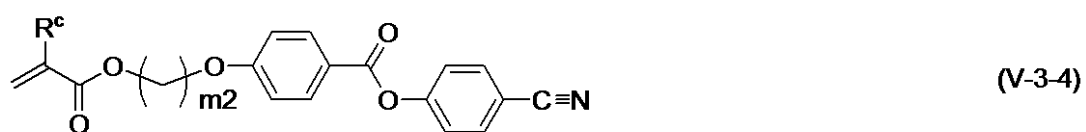
【0117】

光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーのより好ましい構造としては、以下の構造が挙げられる。

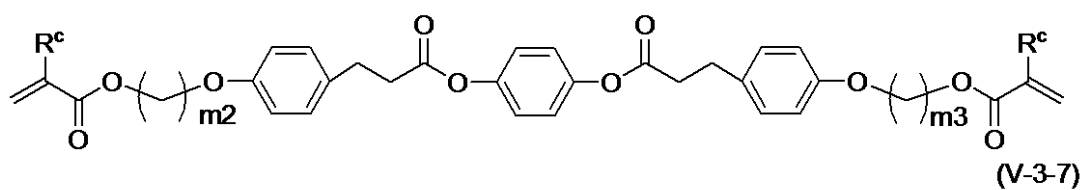
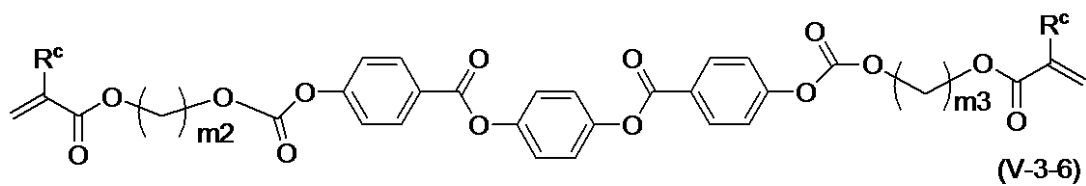
【化 9 6】



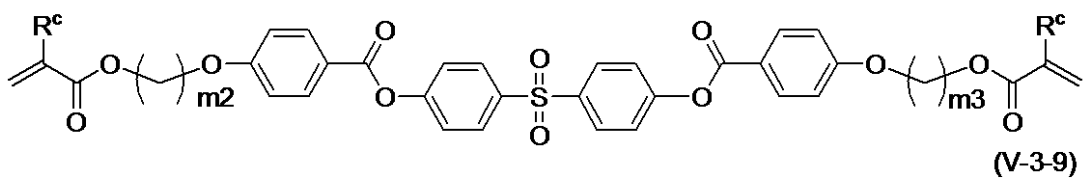
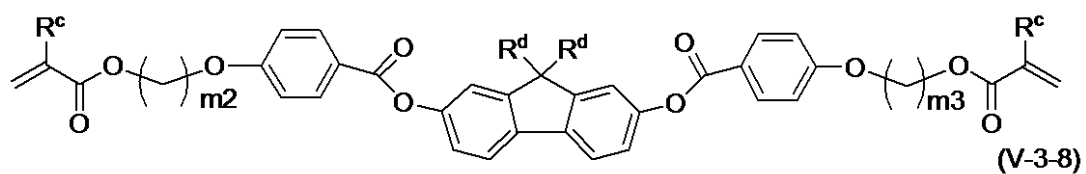
10



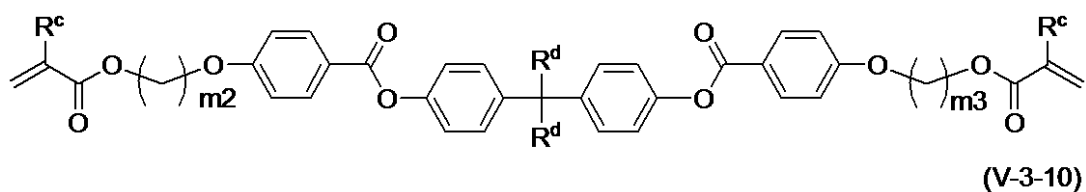
20



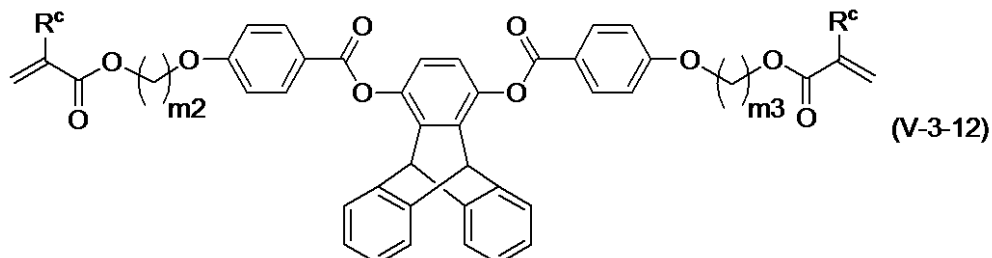
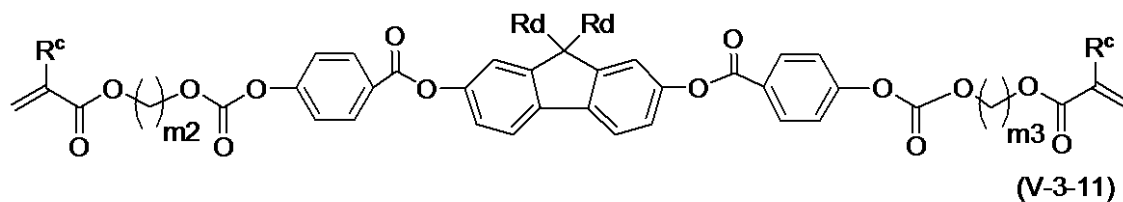
30



40



【化 9 7】



10

上記式中、 R^c は - H または - CH_3 を示し、ベンゼン環上の - H はハロゲン、- CH_3 、- CF_3 または - OCH_3 で置き換えられていてもよく；

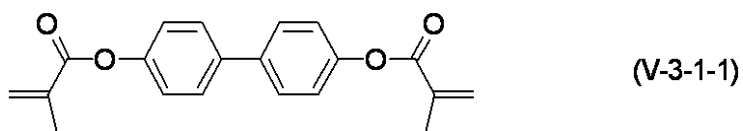
R^d は独立して - H、ハロゲン、- CH_3 、- CF_3 、- OCH_3 、フェニルまたは同一炭素上にある 2 つの R^d が炭素数 6 ~ 15 の飽和または不飽和の炭化水素環を形成していても良く；そして、 m_2 および m_3 は独立して 1 ~ 20 の整数である。

【0118】

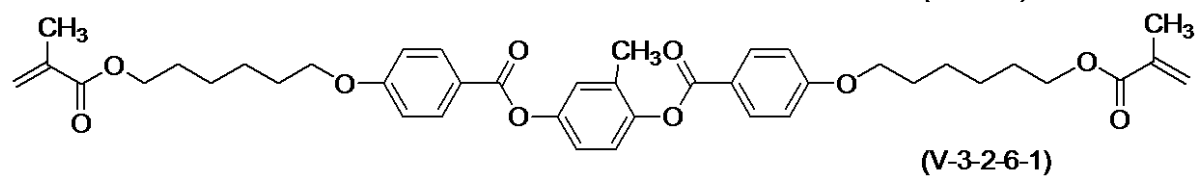
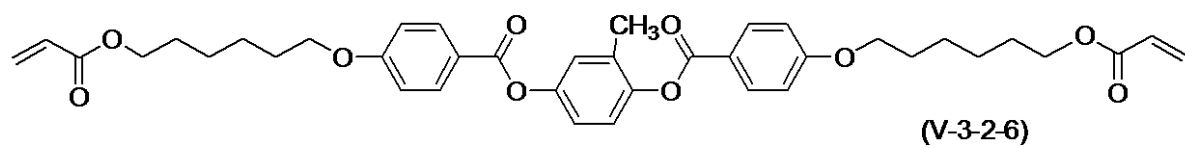
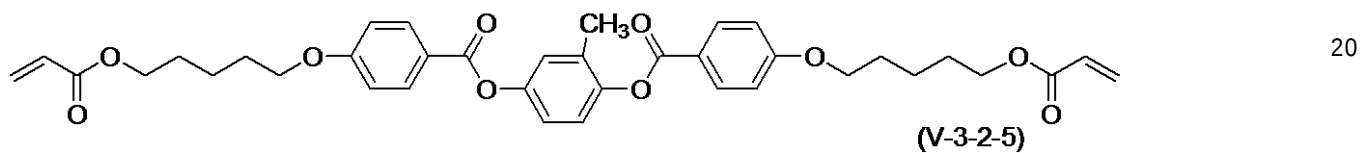
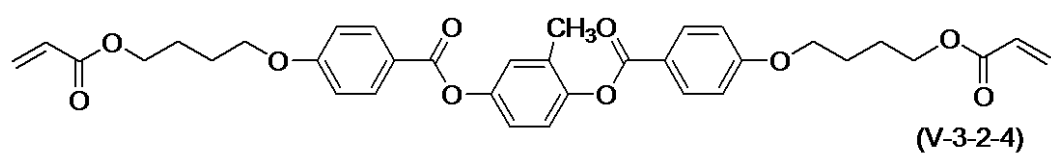
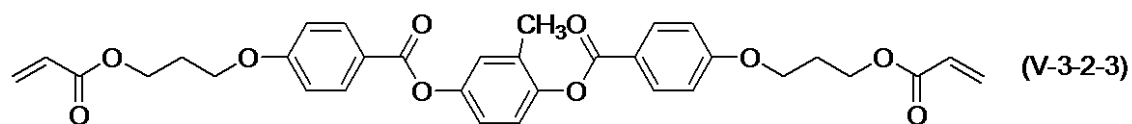
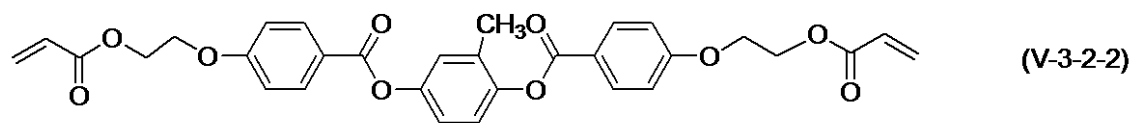
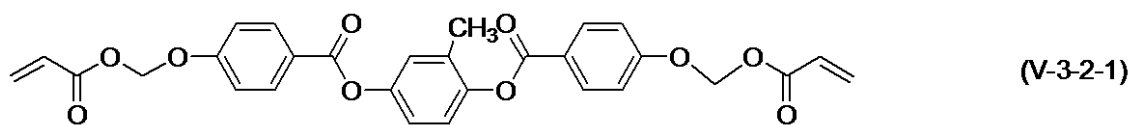
光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの更に好ましい構造としては、以下の構造が挙げられる。

20

【化 9 8】



【化 9 9】



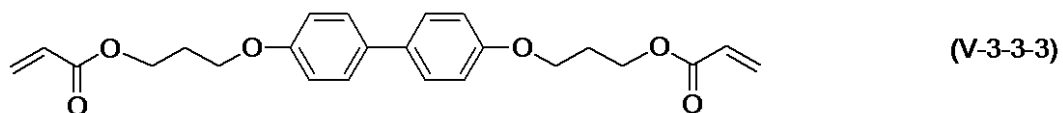
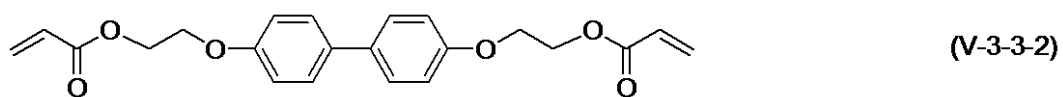
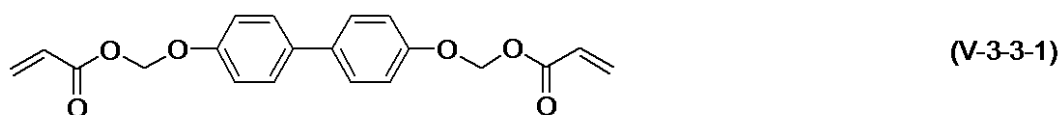
【 0 1 1 9 】

10

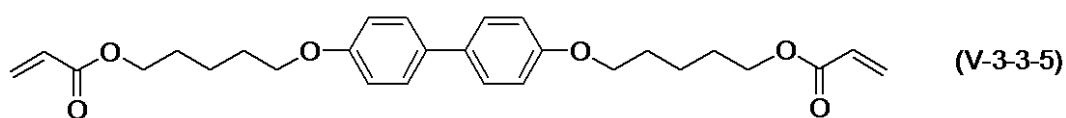
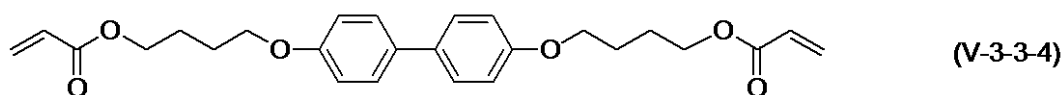
20

30

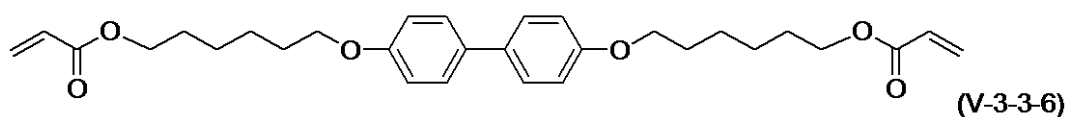
【化 1 0 0】



10

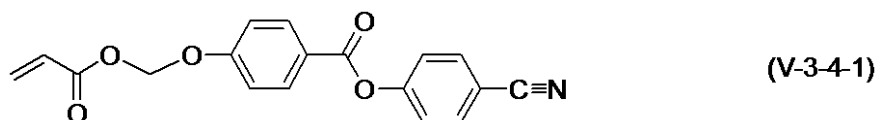


20

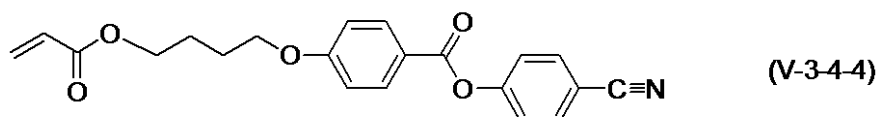
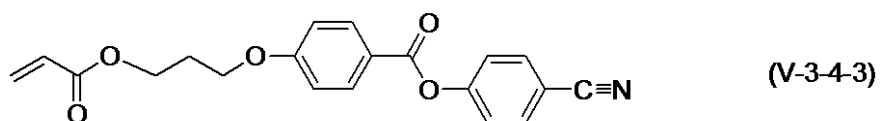
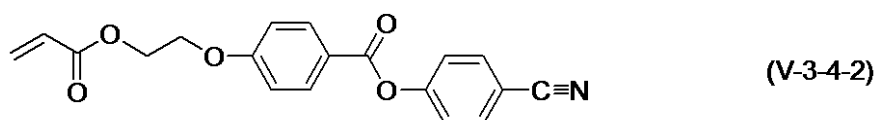


【 0 1 2 0】

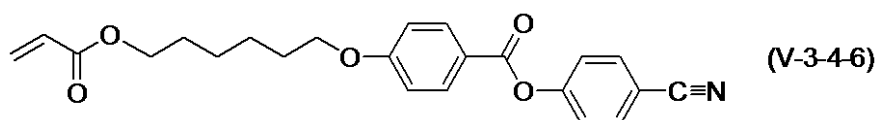
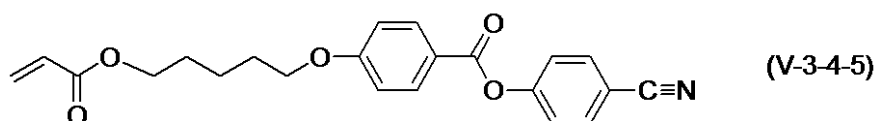
【化 1 0 1】



30



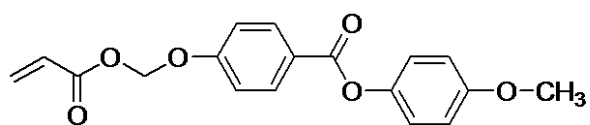
40



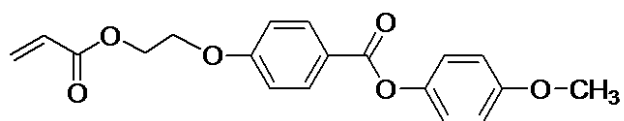
【 0 1 2 1】

50

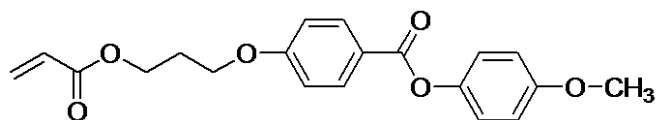
【化 1 0 2】



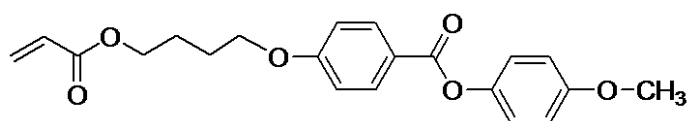
(V-3-5-1)



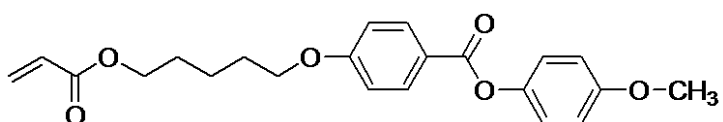
(V-3-5-2)



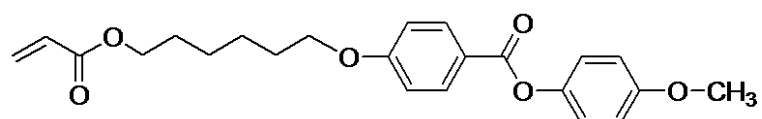
(V-3-5-3)



(V-3-5-4)



(V-3-5-5)



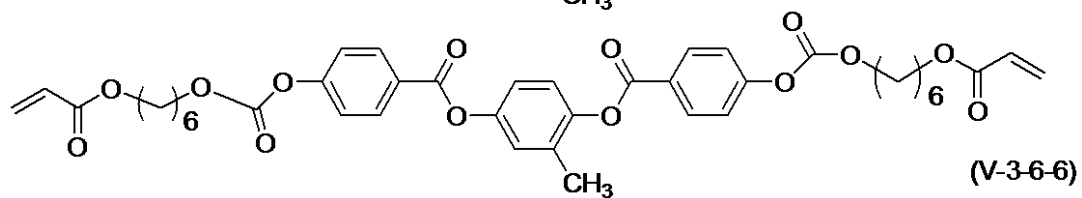
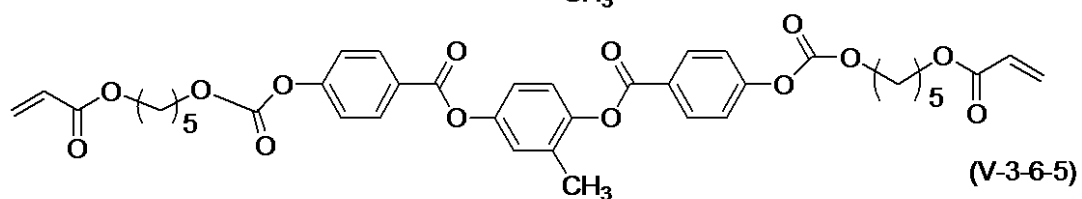
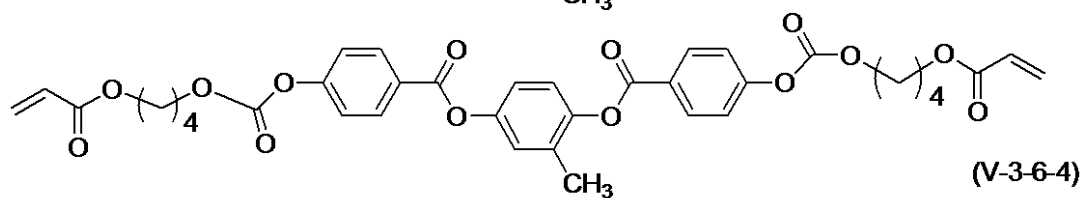
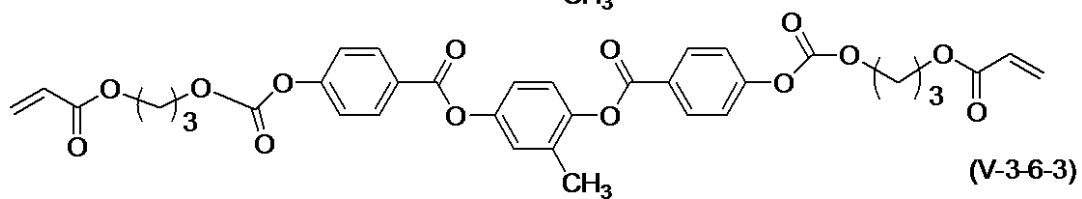
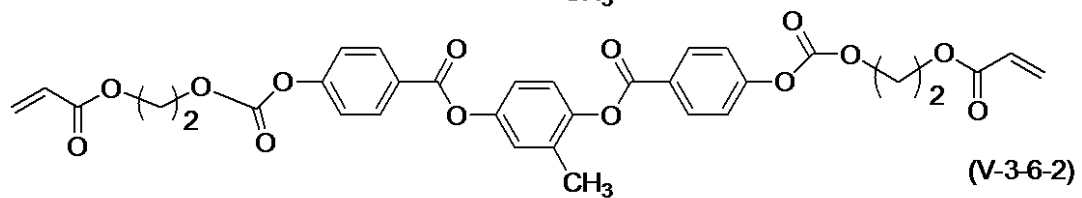
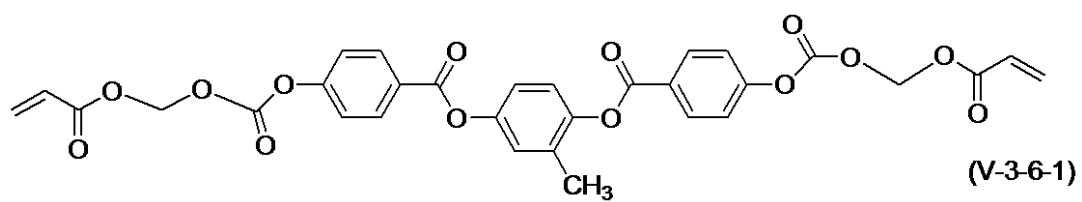
(V-3-5-6)

【 0 1 2 2】

10

20

【化 1 0 3】



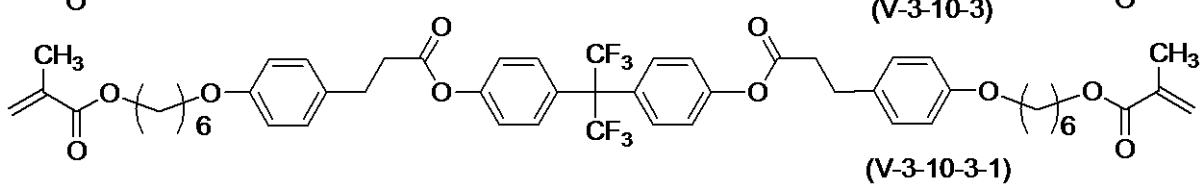
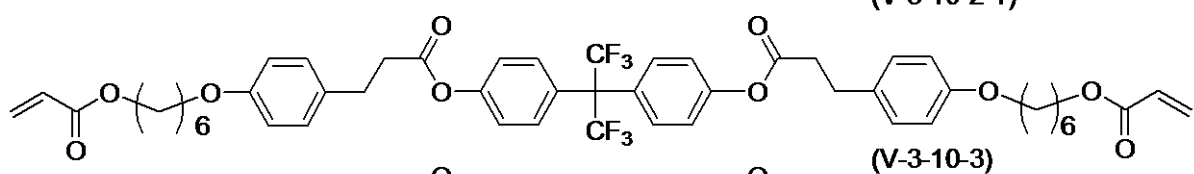
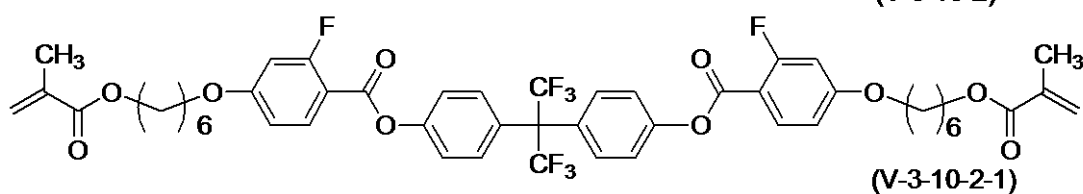
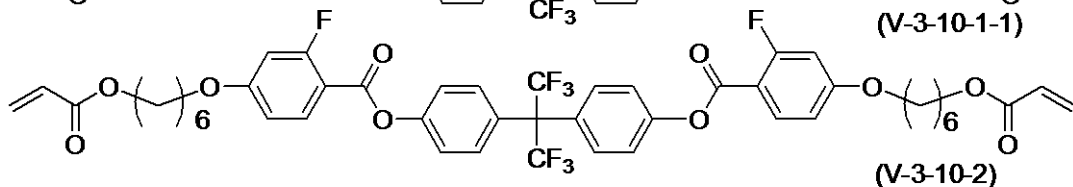
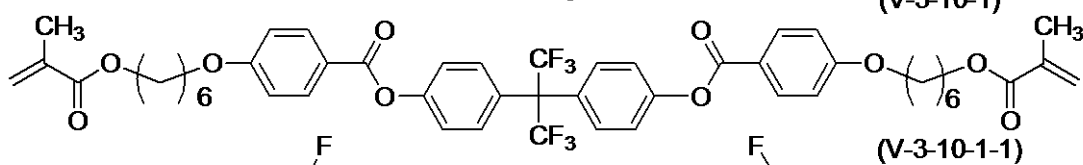
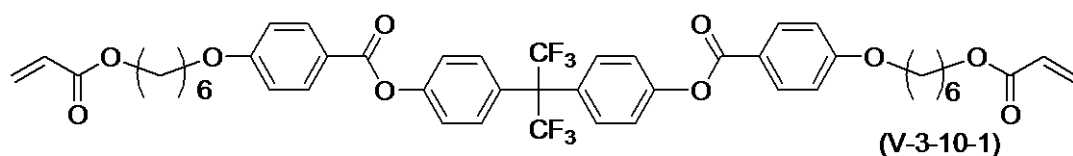
【 0 1 2 3】

10

20

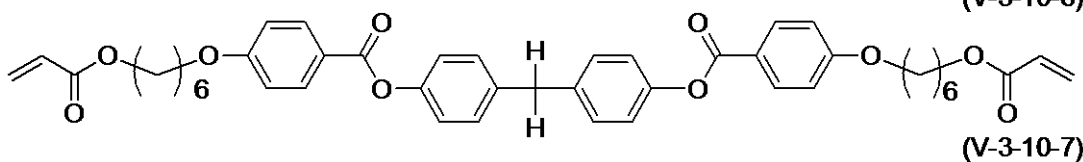
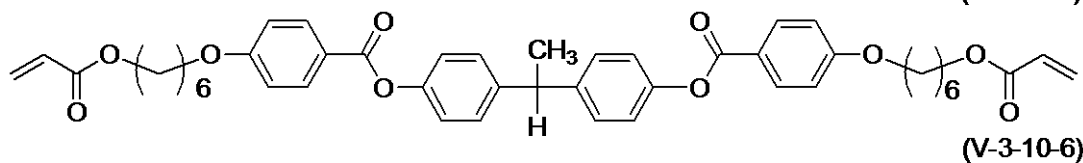
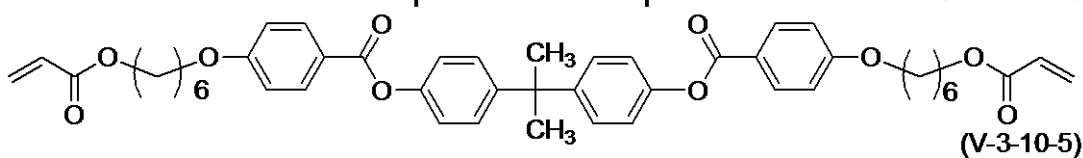
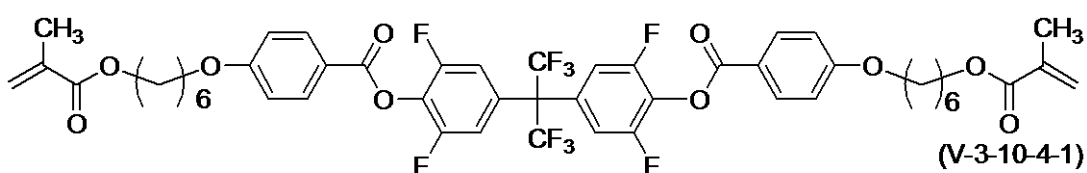
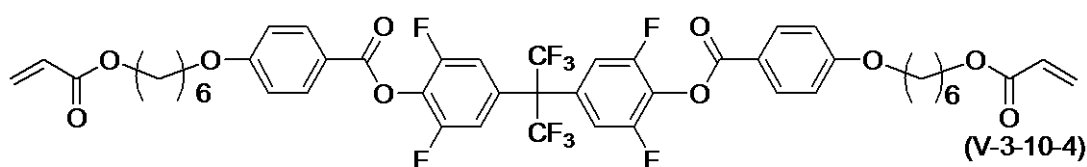
30

【化 1 0 4】



【 0 1 2 4】

【化 1 0 5】



【 0 1 2 5】

10

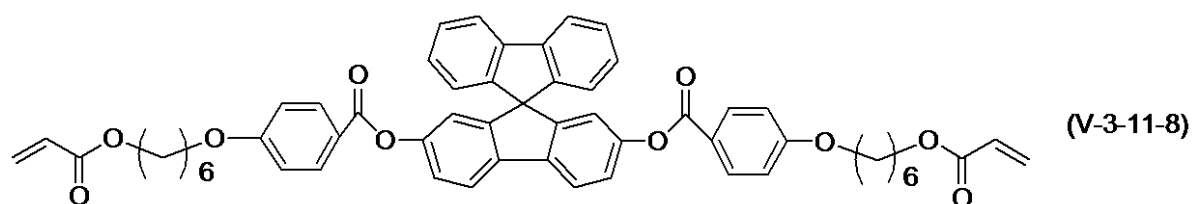
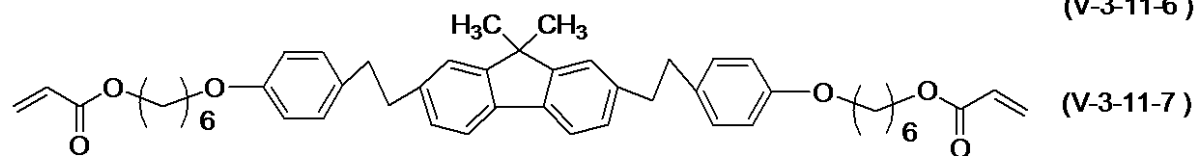
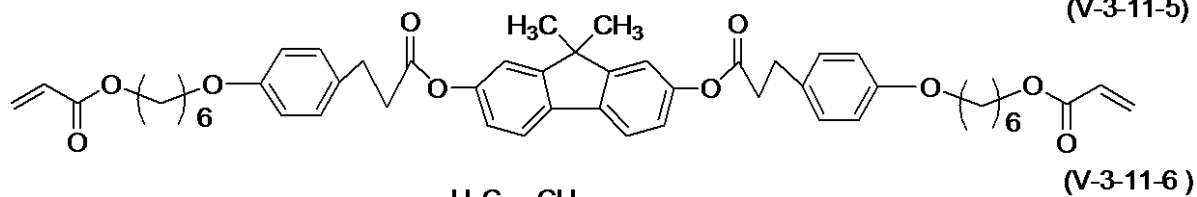
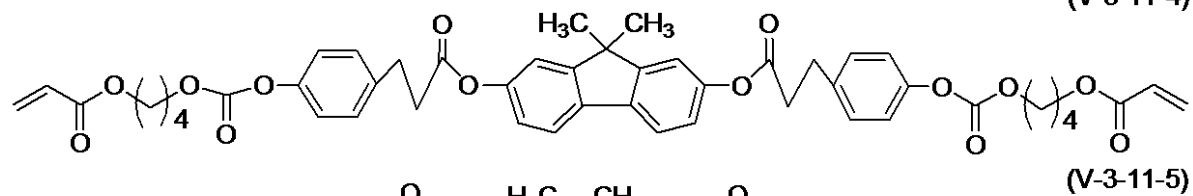
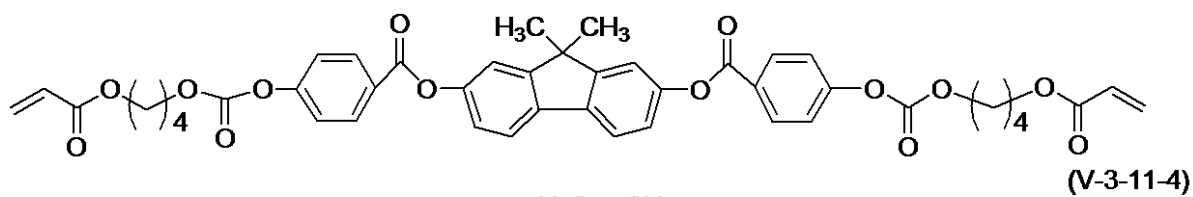
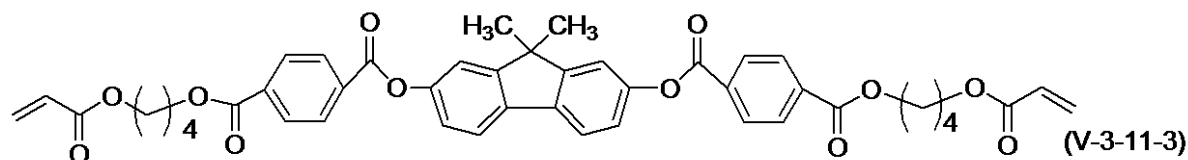
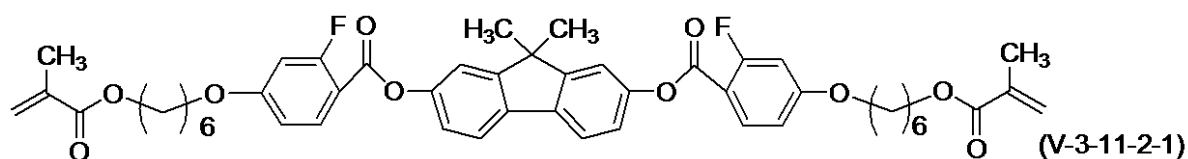
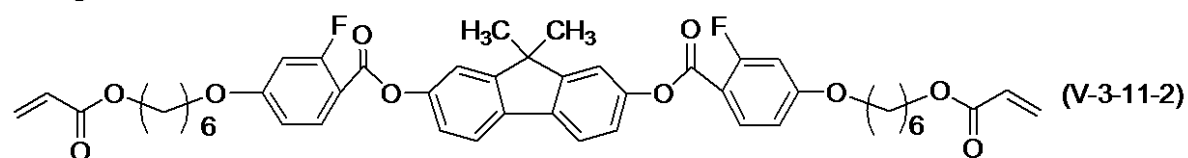
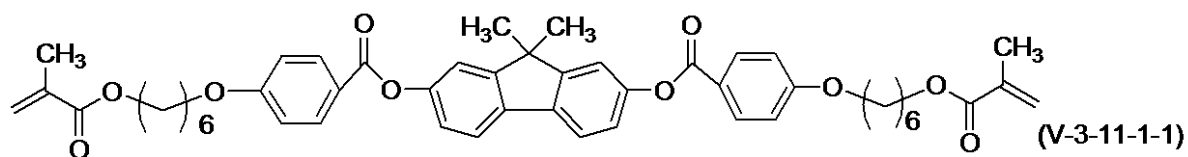
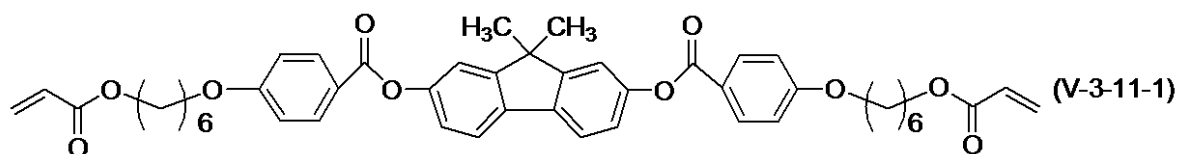
20

30

40

50

【化 1 0 6】



【 0 1 2 6】

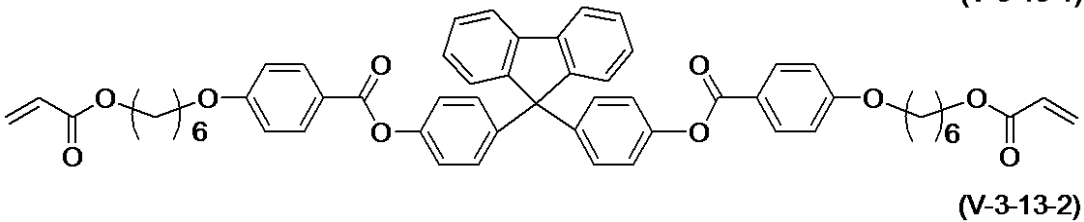
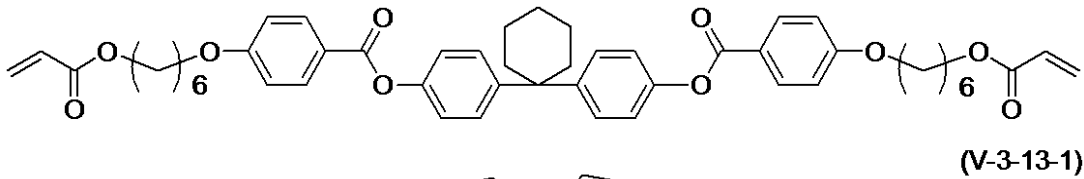
10

20

30

40

【化 1 0 7】



10

【 0 1 2 7】

光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの特に好ましい構造としては、(V-3-1-1)、(V-3-2-3)、(V-3-2-6)、(V-3-2-6-1)、(V3-3-6)、(V-3-4-6)、(V-3-5-6)、(V-3-6-6)、(V-3-6-6-1)、(V-3-10-1)、(V-3-10-1-1)、(V-3-10-2)、(V-3-10-2-1)、(V-3-10-3)、(V-3-10-3-1)、(V-3-10-4)、(V-3-10-4-1)、(V-3-11-1)、(V-3-11-1-1-1)、(V-3-11-2)、(V-3-11-2-1)、(V-3-13-1) および (V-3-13-2) が挙げられる。

20

【 0 1 2 8】

光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーは、ポリイミド、ポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体を含む固形分総量の 0.01 ~ 50 重量% 含有することができる。

【 0 1 2 9】

光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーは、それを重合させた後に、液晶の傾斜方向を決める効果を発現させるために 0.01 重量% 以上混合することが好ましい。一方、重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーを重合させた後にできるポリマーの配向効果が強くなり過ぎて、ポリイミドまたはポリアミック酸による配向効果が薄れてしまうこと、および/または UV 照射後に未反応のモノマーおよび/またはオリゴマーが残存して液晶に溶出することを防ぐために、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの混合量は 50 重量% 以下にすることが好ましい。

30

【 0 1 3 0】

上記式 (I) または (II) で表されるポリイミド、ポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体が、分子中の R¹ および R² において、それぞれの基数の総和の 4 ~ 50 モル% の基が光によりラジカルを発生する基を持っていたてもよい。

【 0 1 3 1】

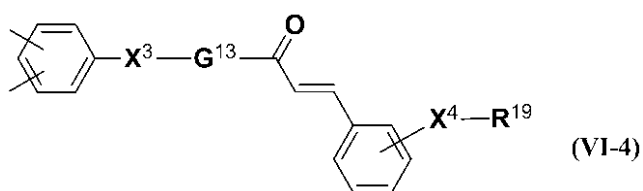
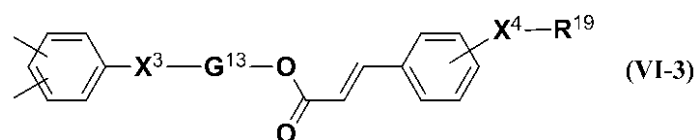
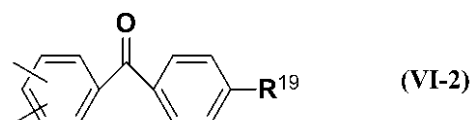
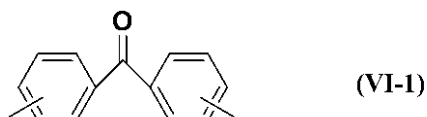
光によりラジカルを発生する基の例は、ベンゾフェノン骨格を有する基、またはシナメート骨格を有する基である。

【 0 1 3 2】

光によりラジカルを発生する基の更なる具体例は、下記の式 (VI-1) ~ (VI-4) および (VII-1) で表される基の群から選択される少なくとも 1 つである。

40

【化 1 0 8】



10

上記式中、 R^{19} は - H または炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基であり；

20

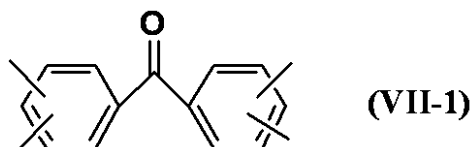
この炭化水素基の任意の - H は - F で置き換えられていてもよく；

X^3 および X^4 は独立して単結合、- C O O - または - O - であり；そして、

G^{13} は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンである。

【 0 1 3 3】

【化 1 0 9】

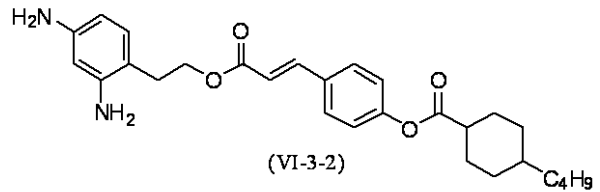
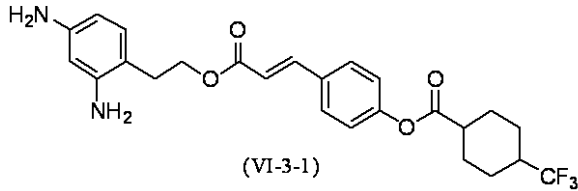
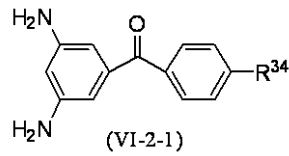
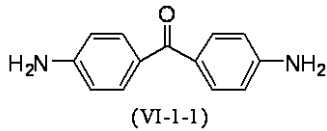


【 0 1 3 4】

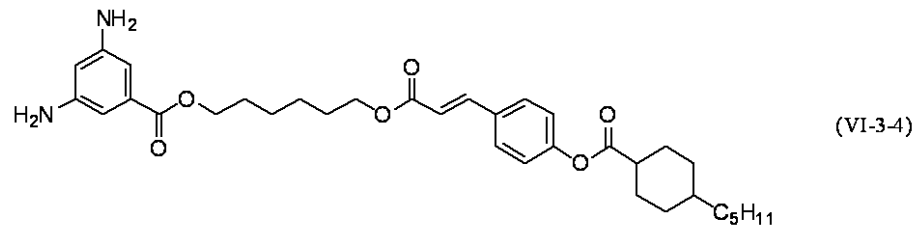
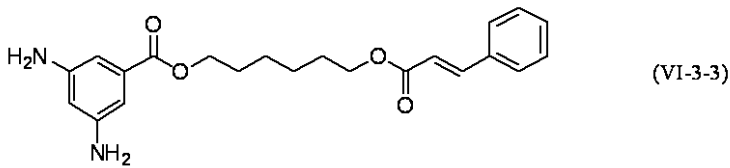
30

式 (V I - 1) ~ (V I - 4)、(V I I - 1) で表される基を有する化合物としては、以下の化合物が好ましい。

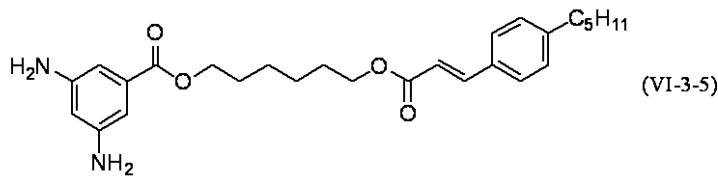
【化 1 1 0】



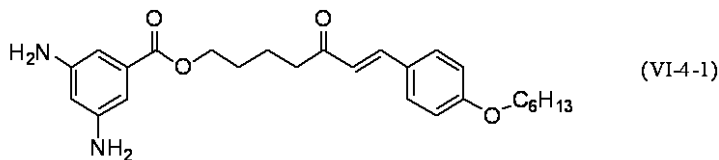
10



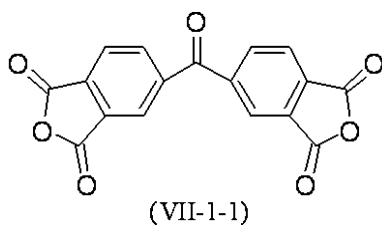
20



30



【化 1 1 1】



40

上記式中、 R^{34} は - H または炭素数 1 から 25 のアルキルである。

【0 1 3 5】

なお、上に挙げたラジカルを発生する基を有する化合物には、化合物に期待される性質を分類する便宜から (V I - ○ - ○) または (V I I - ○ - ○) なる式番号を付している。しかしながら、化合物 (X - 1 - 1) はそれより先に例示したジアミン (V - 5 - 29) と同一であるように、上記の化合物は本明細書中に先に例示しているジアミンまたはテトラカルボン酸二無水物の分類にも該当する場合がある。このような場合、本明細書におい

50

ては特別に断らない限り、式番号 (X - ○ - ○) または (V I I - ○ - ○) よりも先に例示した分類上の式番号を優先して用いる。

【0136】

前記ポリイミド、ポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体の分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法によるポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) で、好ましくは 10,000 ~ 500,000、更に好ましくは 20,000 ~ 200,000 である。

【0137】

前記ポリイミド、ポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体は、前述したテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを用いる以外は、ポリイミドの膜の形成に用いられる公知のポリイミドまたはポリアミック酸と同様に製造することができる。例えば、原料投入口、窒素導入口、温度計、攪拌機およびコンデンサーを備えた反応容器に、一般式 (I I I - 1) ~ (I I I - 13) で表されるジアミンの 1 種または 2 種以上と、場合によって他のジアミンから選択される 1 種または 2 種以上のジアミン、さらに必要に応じてモノアミンの所望量を仕込む。

10

【0138】

次に、溶剤 (例えばアミド系極性溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンやジメチルホルムアミド等) およびテトラカルボン酸二無水物の 1 種または 2 種以上、さらに必要に応じてカルボン酸無水物を投入する。このときテトラカルボン酸二無水物の総仕込み量は、ジアミンの総モル数とほぼ等モル (モル比 0.9 ~ 1.1 程度) とすることが好ましい。

20

【0139】

前記ポリイミド、ポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体における一般式 (I) または (I I) で表される構造は、ポリマーの構造の特定における通常の技術によって特定することができ、より具体的には、IR や NMR によって特定することができる。

【0140】

より詳しくは、本発明におけるポリアミック酸またはその誘導体は、多量の貧溶剤で沈殿させ、固形分と溶剤とを濾過等により完全に分離し、IR、NMR で分析することにより同定され得る。さらには、KOH や NaOH 等の強アルカリの水溶液で、固形分のポリアミック酸またはその誘導体を分解後、有機溶剤で抽出し、GC、HPLC もしくは GC - MS で分析することにより、使用されているモノマーを同定することができる。

30

【0141】

本発明の液晶配向剤は、前記ポリイミド、ポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体と光重合性モノマーまたはオリゴマー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。

【0142】

例えば、前記ポリイミド、またはポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体と光重合性モノマーまたはオリゴマーには、重合開始剤や重合禁止剤を添加することができる。

【0143】

前記の重合開始剤の例としては、ラジカル重合開始剤が挙げられる。

【0144】

ラジカル重合開始剤の具体例な構造としては、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。

40

【0145】

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

50

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。

【0146】

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「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。

10

【0147】

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。

【0148】

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。

20

【0149】

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/ミヒラーズケトン混合物が挙げられる。

【0150】

重合開始剤の添加量は、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避けるために、光重合性モノマーまたはオリゴマーに対して10重量%以下が望ましい。

【0151】

前記光重合性モノマーまたはオリゴマーは高い重合性を有するので、取扱いを容易にするために、重合禁止剤を添加してもよい。

30

【0152】

また、重合禁止剤の添加量は、重合禁止剤が不純物として作用してしまうことを防ぐために、光重合性モノマーまたはオリゴマーに対して10重量%以下であることが望ましい。

【0153】

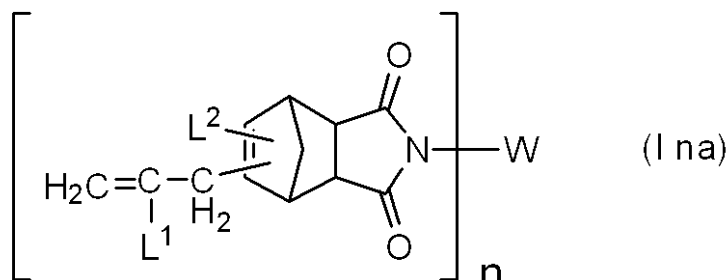
例えば、前記ポリイミド、またはポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体と光重合性モノマーまたはオリゴマーには、液晶表示素子の電気特性を長期に安定させる観点から、アルケニル置換ナジイミド化合物をさらに含有していてもよい。アルケニル置換ナジイミド化合物は1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。アルケニル置換ナジイミド化合物の含有量は、液晶配向剤中のポリアミック酸に対する重量比で0.01~1.00であることが好ましく、0.01~0.70であることがより好ましく、0.01~0.50であることがさらに好ましい。

40

【0154】

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、下記式(Ina)で表される化合物が挙げられる。

【化 1 1 2】



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

10

【0 1 5 5】

$n = 1$ 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、 $-Z^1-(O)_q-(Z^2O)_r-Z^3-H$ (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、 q は 0 または 1 であり、そして、 r は 1 ~ 30 の整数である。) で表される基、 $-(Z^4)_s-B-Z^5-H$ (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、 s は 0 または 1 である。) で表される基、 $-B-T-B-H$ (ここで、 B はフェニレンであり、そして、 T は $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、または $-SO_2-$ である。) で表される基、またはこれらの基の 1 ~ 3 個の - H が - OH で置換された基である。

20

【0 1 5 6】

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

【0 1 5 7】

一般式 (I 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、 $-Z^1-O-(Z^2O)_r-Z^3-$ (ここで、 $Z^1 \sim Z^3$ 、および r 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、 $-B-(O-B)_s-T-(B-O)_s-B-$ (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、 s は 0 または 1 である。) で表される基、またはこれらの基の 1 ~ 3 個の - H が - OH で置き換えられた基である。

30

【0 1 5 8】

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、 $-C_3H_6-O-(Z^2-O)_r-O-C_3H_6-$ (ここで、 Z^2 は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンであり、 r は 1 または 2 である。) で表される基、 $-B-T-B-$ (ここで、 B はフェニレンであり、そして、 T は $-CH_2-$ 、 $-O-$ または $-SO_2-$ である。) で表される基、 $-B-O-B-C_3H_6-B-O-B-$ (ここで、 B はフェニレンである。) で表される基、およびこれらの基の 1 個または 2 個の - H が - OH で置き換えられた基である。

40

【0 1 5 9】

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 2 7 2 9 5 6 5 号公報に記載されているように、アルケニル置換ナジック酸無水物誘導体とジアミンとを 80 ~ 220 の温度で 0.5 ~ 20 時間保持することにより合成して得られる化合物や市販されている化合物を用いることができる。アルケニル置換ナジイミド化合物の具体例として、以

50

下に示す化合物が挙げられる。

【0160】

N - メチル - 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 - メチル - 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 - メチル - 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 - メチル - 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 - エチルヘキシル) - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、

【0161】

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

【0162】

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

【0163】

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

【0164】

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

10

20

30

40

50

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

【 0 1 6 5 】

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、

【 0 1 6 6 】

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

【 0 1 6 7 】

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

10

20

30

40

50

ン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) プロボキシ} ブタン、

【 0 1 6 8 】

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)、

10

【 0 1 6 9 】

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

【 0 1 7 0 】

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、

30

【 0 1 7 1 】

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

40

【 0 1 7 2 】

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

50

キシイミド)、N, N' - p - (2 - ヒドロキシ) キシリレン - ビス (アリルメチルシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - m - (2 - ヒドロキシ) キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - m - (2 - ヒドロキシ) キシリレン - ビス (メタリルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド)、N, N' - p - (2, 3 - ジヒドロキシ) キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド)、

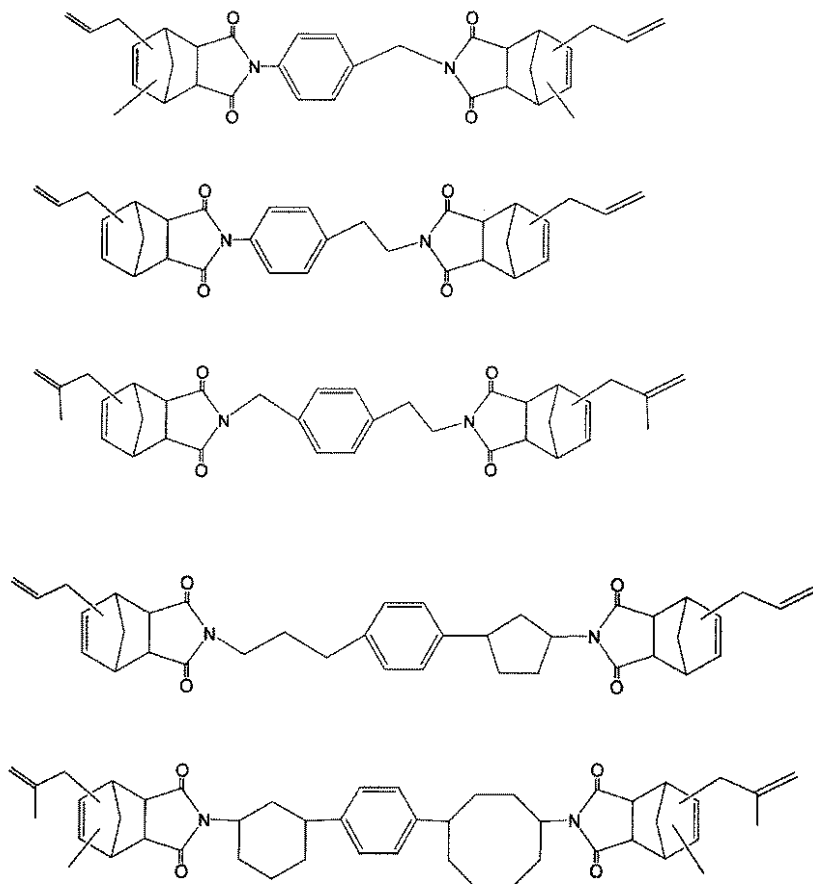
【0173】

2, 2 - ビス { 4 - { 4 - (アリルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド) - 2 - ヒドロキシ - フェノキシ } フェニル } プロパン、ビス { 4 - (アリルメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド) - 2 - ヒドロキシ - フェニル } メタン、ビス { 3 - (アリルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド) - 4 - ヒドロキシ - フェニル } エーテル、ビス { 3 - (メタリルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド) - 5 - ヒドロキシ - フェニル } スルホン、1, 1, 1 - トリ { 4 - (アリルメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド) } フェノキシメチルプロパン、N, N', N'' - トリ (エチレンメタリルビシクロ [2.2.1] 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。

【0174】

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構造式で表される化合物でもよい。

【化113】



【0175】

前記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 7 6 】

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 7 7 】

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 7 8 】

更に好ましいアルケニル置換ナジイミド化合物を次に示す。

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 -

50

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 7 9 】

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

20

【 0 1 8 0 】

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

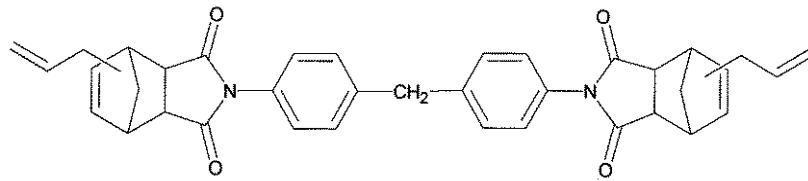
30

【 0 1 8 1 】

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、下記式 (I n a - 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 (I n a - 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 (I n a - 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。

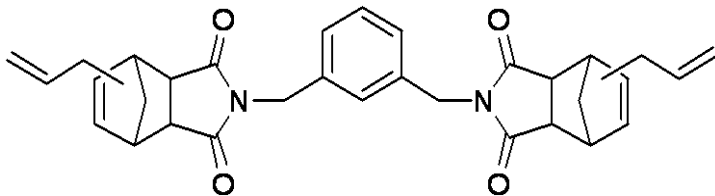
40

【化 1 1 4】



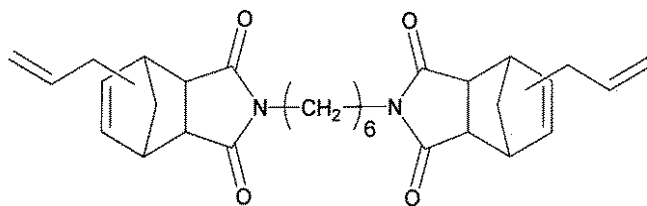
(I na-1)

【化 1 1 5】



(I na-2)

【化 1 1 6】



(I na-3)

【0 1 8 2】

例えば、前記ポリイミド、またはポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体と光重合性モノマーまたはオリゴマーには、液晶表示素子の電気特性を長期に安定させる観点から、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、ラジカル重合性不飽和二重結合を2つ以上有する(メタ)アクリル酸誘導体が好ましい。

【0 1 8 3】

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

【0 1 8 4】

2官能(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、エチレンビスアクリレート、東亜合成(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 HDDA、KAYARAD HX-220、KAYARAD R-604およびKAYARAD R-684、大阪有機化学工業(株)の製品であるV260、V312およびV335HP、並びに共栄社化学(株)の製品であるライトアクリレートBA-4EA、ライトアクリレートBP-4PAおよびライトアクリレートBP-2PAが挙げられる。

【0 1 8 5】

3官能以上の多官能(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、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)、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、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。

【 0 1 8 6 】

(メタ)アクリル酸アミド誘導体の具体例としては、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 - (i s o - ブトキシメチル) メタクリルアミド、N - [2 - (N , N - ジメチルアミノ) エチル] メタクリルアミド、N , N - ジメチルメタクリルアミド、N - [3 - (ジメチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド、N - (メトキシメチル) メタクリルアミド、N - (ヒドロキシメチル) - 2 - メタクリルアミド、N - ベンジル - 2 - メタクリルアミド、および N , N ' - メチレンビスメタクリルアミドが挙げられる。

10

【 0 1 8 7 】

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。

20

【 0 1 8 8 】

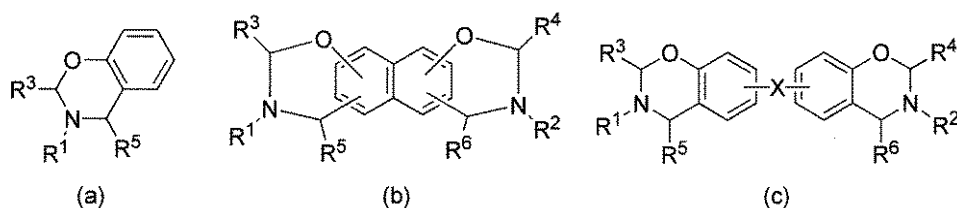
ビスマレイミドとしては、例えばケイ・アイ化成(株)製のBMI - 70およびBMI - 80、並びに大和化成工業(株)製のBMI - 1000、BMI - 3000、BMI - 4000、BMI - 5000およびBMI - 7000が挙げられる。

【 0 1 8 9 】

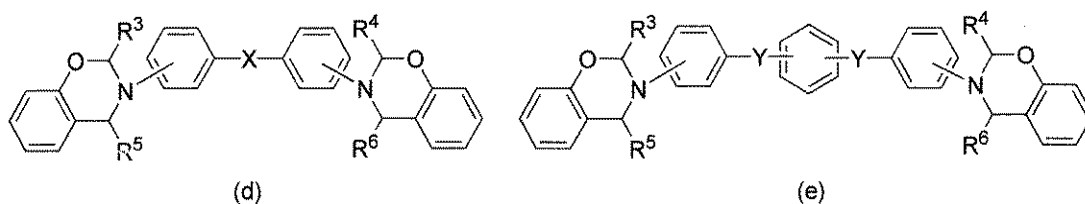
例えば、前記ポリイミド、またはポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体と光重合性モノマーまたはオリゴマーには、液晶表示素子における電気特性の長期安定性の観点から、オキサジン化合物をさらに含有していてもよい。オキサジン化合物としては、例えば下記式(a) ~ (f) で表される化合物が挙げられる。

30

【 化 1 1 7 】

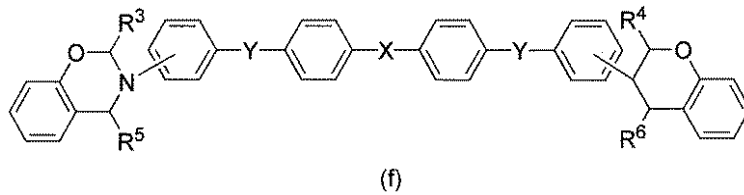


【 化 1 1 8 】



40

【化 1 1 9】



【 0 1 9 0】

式 (a) ~ (f) において、 R^1 および R^2 は炭素数 1 ~ 30 の有機基である。 $R^3 \sim R^6$ は -H または炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基である。X は単結合、-O-、-S-、-S-S-、-SO₂-、-CO-、-CONH-、-NHCO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_m-、-O-(CH₂)_m-O-、-S-(CH₂)_m-S- であり、m は 1 ~ 6 の整数である。Y は独立して単結合、-O-、-S-、-CO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂- または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンである。

【 0 1 9 1】

本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性の長期安定性の観点から、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と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 種で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。オキサゾリン化合物の含有量は、ポリアミク酸に対する重量比で 0.001 ~ 0.50 であることが好ましく、0.01 ~ 0.40 であることがより好ましく、0.01 ~ 0.20 であることがさらに好ましい。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、ポリアミク酸に対して 0.001 ~ 0.40 であることが好ましい。

【 0 1 9 2】

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。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。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。

【 0 1 9 3】

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。

【 0 1 9 4】

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 - オキサゾリン - 2 - イル) - ベンゼン、4 - フラン - 2 - イルメチレン - 2 - フェニル - 4 H - 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、株式会社日本触媒製) 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。

【0195】

より好ましい前記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)および1, 3-ビス(4, 5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼンが挙げられる。

【0196】

例えば、前記ポリイミド、またはポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体と光重合性モノマーまたはオリゴマーには、液晶表示素子における電気特性の長期安定性の観点から、エポキシ化合物をさらに含有していてもよい。このエポキシ化合物はエポキシ環を有するモノマー、オリゴマーまたは重合体であってもよい。エポキシ化合物は1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。エポキシ化合物の含有量は、ポリアミック酸に対する重量比で0.001~0.50であることが好ましく、0.01~0.40であることがより好ましく、0.01~0.20であることがさらに好ましい。

10

【0197】

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-グリシジルオ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、エピブromo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。

20

【0198】

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-ジブromo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ンニルメチル-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。

30

【0199】

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)社製)が挙げられる。

【0200】

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。

40

【0201】

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。

【0202】

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

50

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。

【0203】

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

【0204】

これら例の中でも、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、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 - ジグリシジリアミノメチル）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好ましく、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、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 - ジグリシジリアミノメチル）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

【0205】

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

30

【0206】

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

40

【0207】

グリシジリエステルとしては、例えばジグリシジリエステル化合物およびグリシジリエス

50

テルエポキシ化合物が挙げられる。

【0208】

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が挙げられる。

【0209】

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独重合体および共重合体が挙げられる。

【0210】

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。

【0211】

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。

10

【0212】

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。

【0213】

ビスフェノール A 型エポキシ化合物としては、例えば 828、1001、1002、1003、1004、1007、1010（いずれもジャパンエポキシレジン（株）製）（現在は三菱化学（株）の j E R シリーズの製品として入手できる / 以下同じ）、エポトート Y D - 128（東都化成（株）製）、D E R - 331、D E R - 332、D E R - 324（いずれもダウ・ケミカル日本（株）から購入可）、エピクロン 840、エピクロン 850、エピクロン 1050（いずれも D I C（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（株）製）が挙げられる。

20

【0214】

ビスフェノール F 型エポキシ化合物としては、例えば 806、807、4004 P（いずれもジャパンエポキシレジン（株）製）、エポトート Y D F - 170、エポトート Y D F - 175 S、エポトート Y D F - 2001（いずれも東都化成（株）製）、D E R - 354（ダウ・ケミカル日本（株）から購入可）、エピクロン 830、およびエピクロン 835（いずれも D I C（株）製）が挙げられる。

【0215】

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合物が挙げられる。

30

【0216】

水素化ビスフェノール - A 型エポキシ化合物としては、例えばサントート S T - 3000（東都化成（株）製）、リカレジン H B E - 100（新日本理化（株）製）、およびデナコール E X - 252（ナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。

【0217】

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合物が挙げられる。

40

【0218】

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 5050、5051（いずれもジャパンエポキシレジン（株）製）、エポトート Y D B - 360、エポトート Y D B - 400（いずれも東都化成（株）製）、D E R - 530、D E R - 538（いずれもダウ・ケミカル日本（株）から購入可）、エピクロン 152、およびエピクロン 153（いずれも D I C（株）製）が挙げられる。

【0219】

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 152、154（いずれもジャパンエポキシレジン（株）製）、Y D P N - 638（東都化成（株）製）、D E N 431、D E N 438（いずれもダウ・ケミカル日本（株）から購入可）、エピクロン N - 77

50

0 (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。

【0220】

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180S75 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)、YDCN - 701、YDCN - 702 (いずれも東都化成 (株) 製)、エピクロンN - 665、エピクロンN - 695 (いずれもDIC (株) 製)、EOCN - 102S、EOCN - 103S、EOCN - 104S、EOCN - 1020、EOCN - 1025、およびEOCN - 1027 (いずれも日本化薬 (株) 製) が挙げられる。

【0221】

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157S70 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)、およびエピクロンN - 880 (DIC (株) 製) が挙げられる。

10

【0222】

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HP - 4032、エピクロンHP - 4700、エピクロンHP - 4770 (いずれもDIC (株) 製)、およびNC - 7000 (日本化薬 (株) 製) が挙げられる。

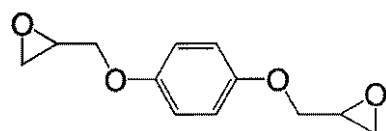
【0223】

芳香族ポリグリシジルエーテル化合物としては、例えばハイドロキノンジグリシジルエーテル (下記式E101)、カテコールジグリシジルエーテル (下記式E102) レゾルシノールジグリシジルエーテル (下記式E103)、トリス (4 - グリシジルオキシフェニル) メタン (下記式E105)、1031S、1032H60 (いずれもジャパンエポキシレジン (株) 製)、TACTIX - 742 (ダウ・ケミカル日本 (株) から購入可)、デナコールEX - 201 (ナガセケムテックス (株) 製)、DPPN - 503、DPPN - 502H、DPPN - 501H、NC6000 (いずれも日本化薬 (株) 製)、テクモアVG3101L (三井化学 (株) 製)、下記式E106で表される化合物、および下記式E107で表される化合物が挙げられる。

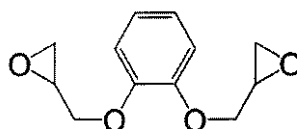
20

【0224】

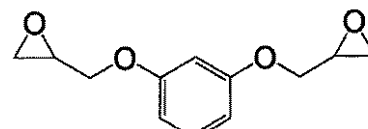
【化 1 2 0】



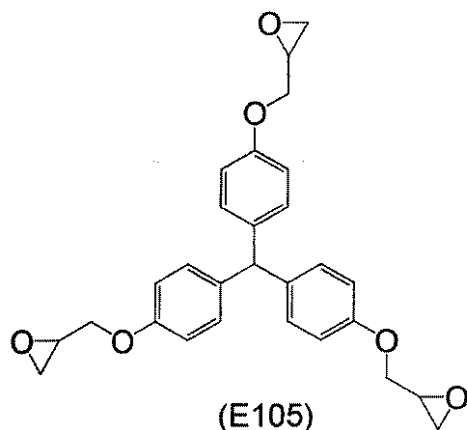
(E101)



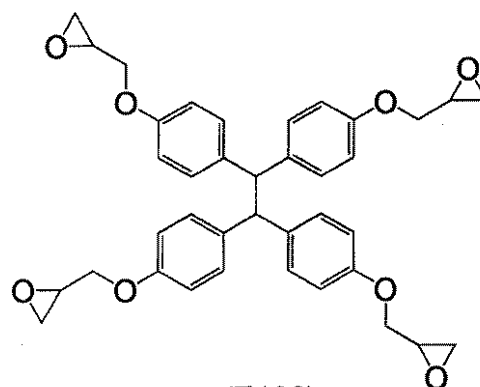
(E102)



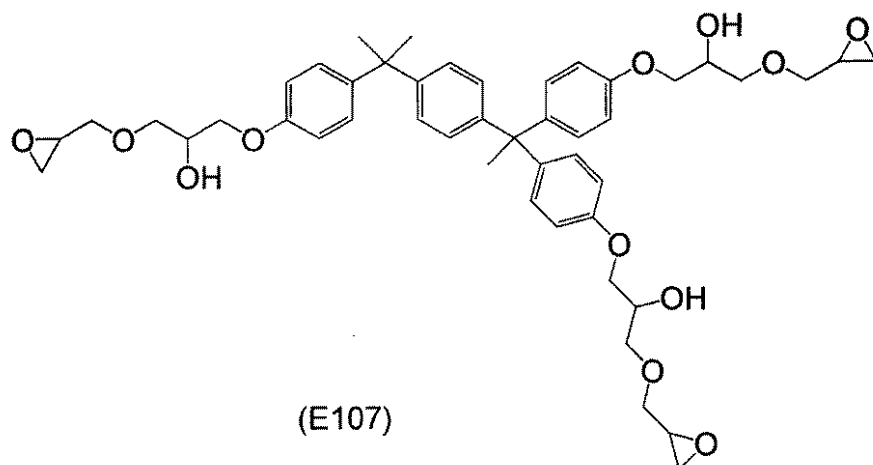
(E103)



(E105)



(E106)



(E107)

10

20

30

【 0 2 2 5】

ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ化合物としては、例えばTACTIX - 556 (ダウ・ケミカル日本(株)から購入可)、およびエピクロンHP - 7200 (DIC(株)製)が挙げられる。

【 0 2 2 6】

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。

40

【 0 2 2 7】

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E108)、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル(下記式E109)、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E110)、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E111)、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E112)、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(下記式E113)、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル(下記式E114)、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(下記式E115)、

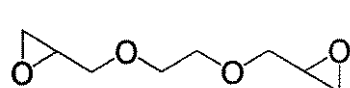
50

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（新日本理化学（株）製）、1, 3, 5, 6 - テトラグリシジル - 2, 4 - ヘキサンジオール（下記式 E116）、グリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、デナコール EX - 313、デナコール EX - 611、デナコール EX - 321、およびデナコール EX - 411（いずれもナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。

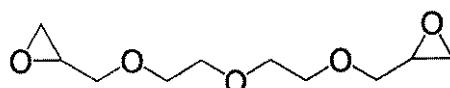
10

【0228】

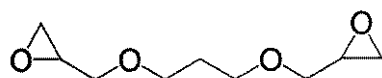
【化121】



(E108)

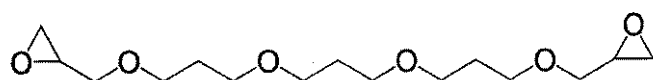


(E109)

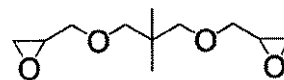


(E110)

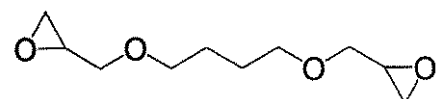
20



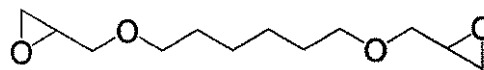
(E111)



(E112)

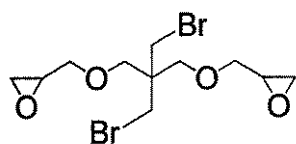


(E113)

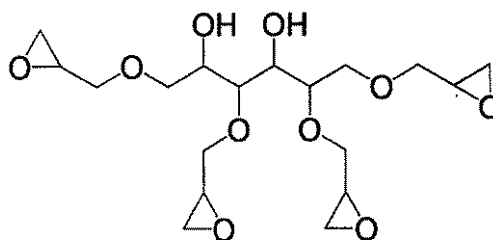


(E114)

30



(E115)



(E116)

40

【0229】

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 FLD P - 50、および FLD P - 60（いずれも東レチオコール（株）製）が挙げられる。

【0230】

ビスフェノール型エポキシ化合物としては、例えば YX - 4000、YL - 6121H（いずれもジャパンエポキシレジン（株）製）、NC - 3000P、および NC - 3000S（いずれも日本化薬（株）製）が挙げられる。

【0231】

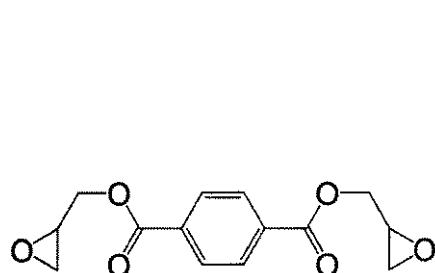
ジグリシジルエステル化合物としては、例えばジグリシジルテレフタレート（下記式 11

50

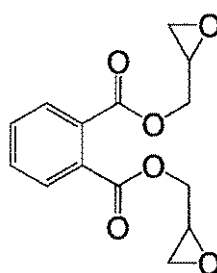
7)、ジグリシジルフタレート(下記式E 1 1 8)、ビス(2-メチルオキシラニルメチル)フタレート(下記式E 1 1 9)、下記式E 1 2 1で表される化合物、下記式E 1 2 2で表される化合物、および下記式E 1 2 3で表される化合物が挙げられる。

【0232】

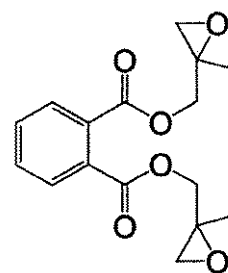
【化122】



(E117)

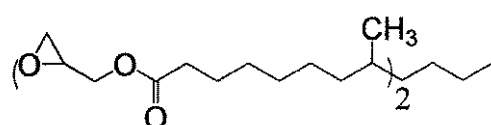


(E118)



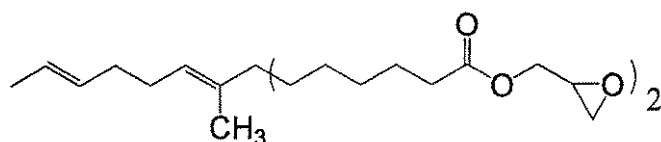
(E119)

10

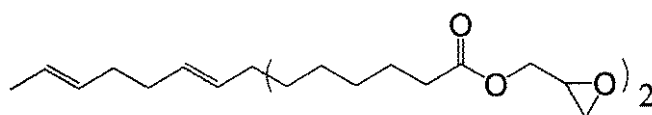


(E121)

20



(E122)



(E123)

30

【0233】

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(いずれもジャパンエポキシレジン(株)製)、エピクロン200、エピクロン400(いずれもDIC(株)製)、デナコールEX-711、およびデナコールEX-721(いずれもナガセケムテックス(株)製)が挙げられる。

【0234】

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 1 2 4)、N,N-ジグリシジル-o-トルイジン(下記式E 1 2 5)、N,N-ジグリシジル-m-トルイジン(下記式E 1 2 6)、N,N-ジグリシジル-2,4,6-トリプロモアニリン(下記式E 1 2 7)、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 1 2 8)、N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール(下記式E 1 2 9)、N,N,O-トリグリシジル-m-アミノフェノール(下記式E 1 3 0)、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン(TE TR A D-X(三菱ガス化学(株)製)、下記式E 1 3 2)、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(TE TR A D-C(三菱ガス化学(株)製)、下記式E 1 3 3)、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 1 3 4)、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 1 3 5)、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

40

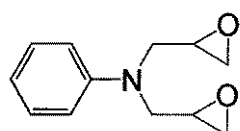
50

1 3 6)、1, 3 - ビス(N, N - ジグリシジルアミノ)ベンゼン(下記式 E 1 3 7)、
1, 4 - ビス(N, N - ジグリシジルアミノ)ベンゼン(下記式 E 1 3 8)、2, 6 - ビ
ス(N, N - ジグリシジルアミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン(下記式 E 1
3 9)、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシル
メタン(下記式 E 1 4 0)、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 E 1 4 1)、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 E 1 4 2)、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 E 1 4 3
)、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
E 1 4 4)、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 E
1 4 5)、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 E 1 4 6)、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 E 1 4 7)、下記式 E 1 4 8 で表される化合物、および下
記式 E 1 4 9 で表される化合物が挙げられる。

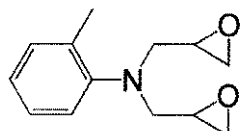
10

【0 2 3 5】

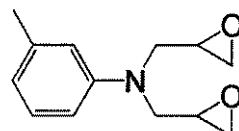
【化 1 2 3】



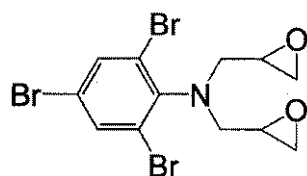
(E124)



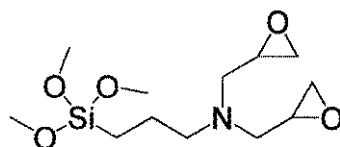
(E125)



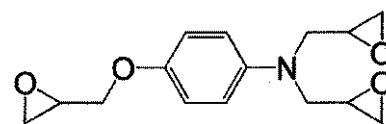
(E126)



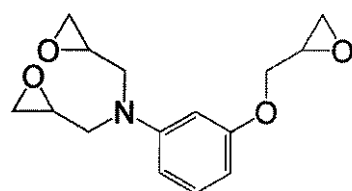
(E127)



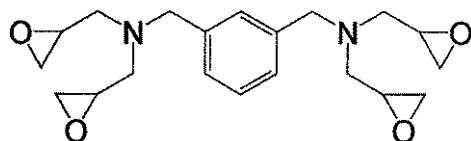
(E128)



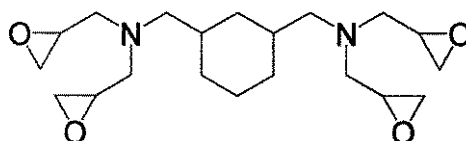
(E129)



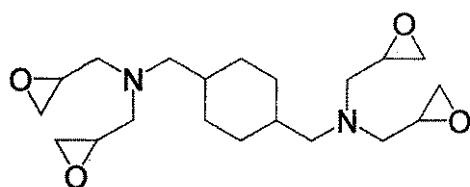
(E130)



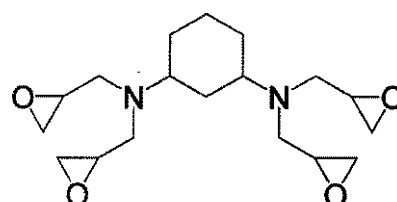
(E132)



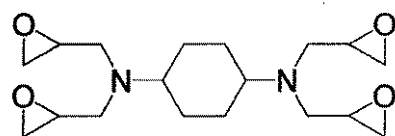
(E133)



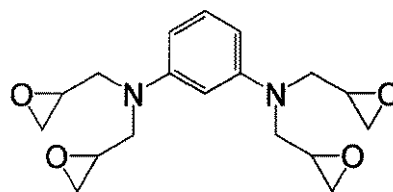
(E134)



(E135)



(E136)



(E137)

【 0 2 3 6】

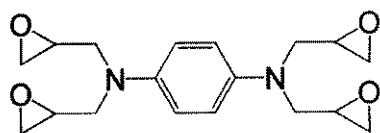
10

20

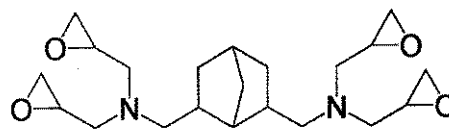
30

40

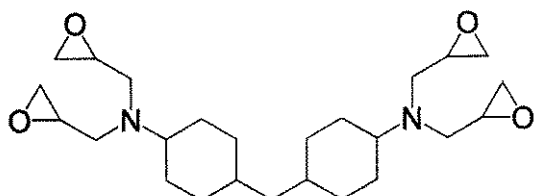
【化 1 2 4】



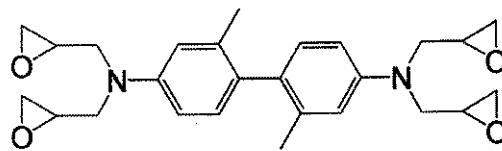
(E138)



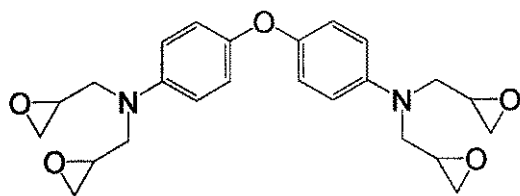
(E139)



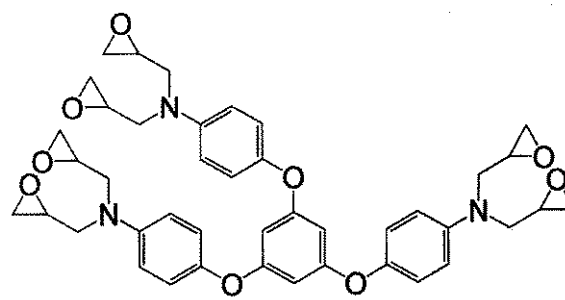
(E140)



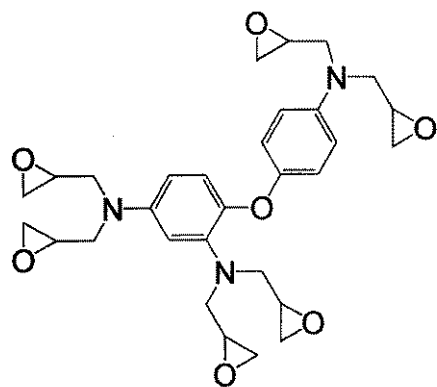
(E141)



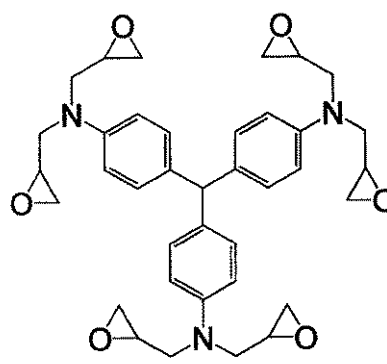
(E142)



(E143)



(E144)



(E145)

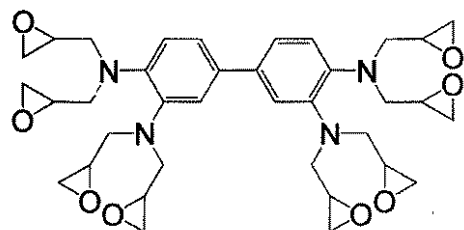
【 0 2 3 7 】

10

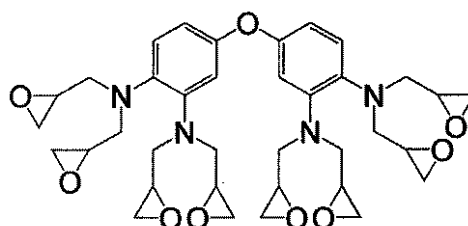
20

30

【化 1 2 5】

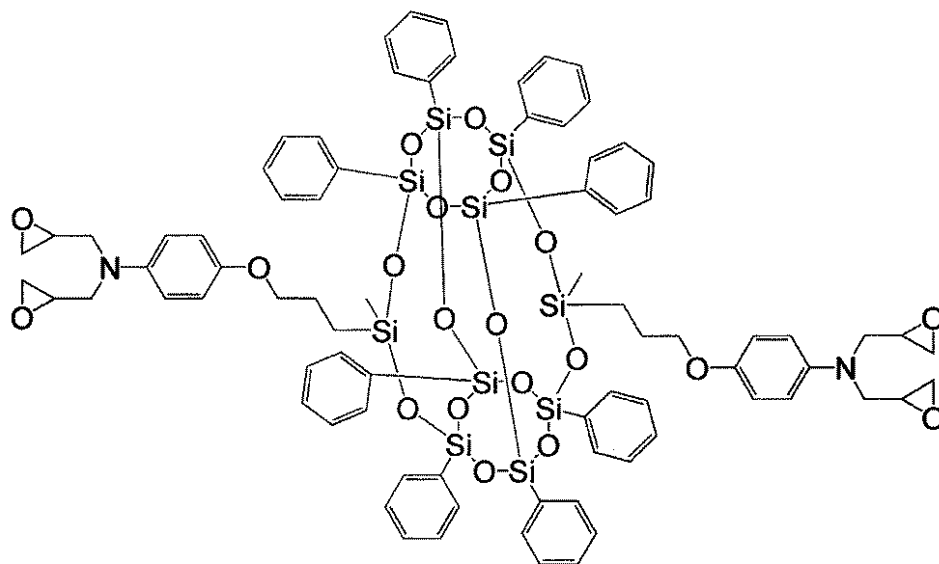


(E146)



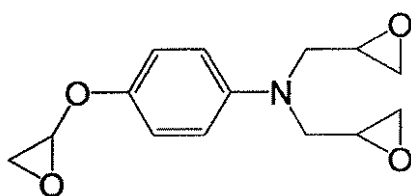
(E147)

10



(E148)

20



(E149)

30

【 0 2 3 8】

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。前記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。

40

【 0 2 3 9】

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。

【 0 2 4 0】

オキシラニルを有するモノマーの共重合体における前記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、

50

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。

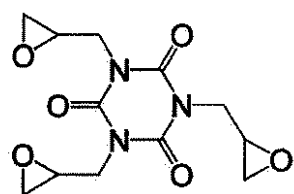
【0241】

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 - (1H, 3H, 5H) - トリオン（下記式 E 150）、1, 3 - ジグリシジル - 5 - アリル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン（下記式 E 151）、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。

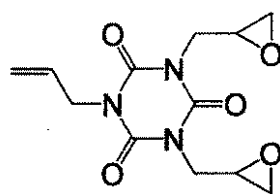
10

【0242】

【化126】



(E150)



(E151)

20

【0243】

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

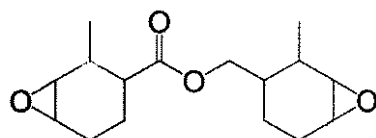
【0244】

環状脂肪族型エポキシ化合物としては、例えば 2 - メチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 2' - メチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（下記式 E 153）、2, 3 - エポキシシクロペンタン - 2', 3' - エポキシシクロペンタンエーテル（下記式 E 154）、ε - カプロラクトン変性 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキレート、1, 2 : 8, 9 - ジエポキシリモネン（セロキサイド 3 0 0 0（ダイセル化学工業（株）製）、3, 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレート（セロキサイド 2 0 2 1 P（ダイセル化学工業（株）製）、下記式 E 155）、下記式 E 156 で表される化合物、C Y - 1 7 5、C Y - 1 7 7、C Y - 1 7 9（いずれも C I B A - G E I G Y L t d . 製（ハンツマン・ジャパン（株）から入手できる。）、E H P D - 3 1 5 0（ダイセル化学工業（株）製）、および環状脂肪族型エポキシ樹脂が挙げられる。

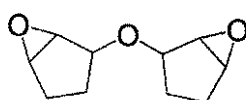
30

【0245】

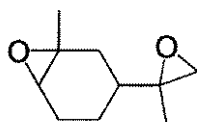
【化 1 2 7】



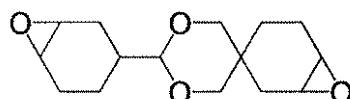
(E153)



(E154)



(E155)



(E156)

10

【 0 2 4 6】

これらのエポキシ化合物のうち複数のエポキシ環を有する化合物は、ポリマー主鎖に架橋するように反応することが期待されるので、液晶配向膜の耐久性を向上させる目的でも用いられる。

【 0 2 4 7】

例えば、前記ポリイミド、またはポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体と光重合性モノマーまたはオリゴマーには、液晶表示素子における電気特性の長期安定性の観点から、各種添加剤をさらに含有していてもよい。各種添加剤としては、例えばポリアミック酸およびその誘導体以外のポリマー、および低分子化合物が挙げられ、それぞれの目的に応じて選択して使用することができる。このポリマーとしては、有機溶剤に可溶性のポリマーが挙げられる。このようなポリマーを本発明の液晶配向剤に添加することは、形成される液晶配向膜の電気特性や配向性を制御する観点から好ましい。該ポリマーとしては、例えば液晶配向性ポリオルガノシロキサン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリエポキサイド、ポリエステルポリオール、シリコーン変性ポリウレタン、およびシリコーン変性ポリエステルが挙げられる。これらの例の中でも液晶配向性ポリオルガノシロキサンが好ましい。

20

【 0 2 4 8】

前記液晶配向性ポリオルガノシロキサンは、反応性ポリオルガノシロキサンと反応性化合物とを、好ましくは触媒の存在下に反応させることにより合成することができる。液晶配向性ポリオルガノシロキサンには、WO 2009 / 096598号公報、特開 2009 - 282440号公報、特開 2010 - 097007号公報等に記載されている液晶配向性ポリオルガノシロキサンが挙げられる。

30

【 0 2 4 9】

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。前記低分子化合物は 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。

40

【 0 2 5 0】

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

50

チルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロピルアミン、および N, N' - ビス[3 - (トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンが挙げられる。

【0251】

前記カップリング剤の含有率は、液晶配向剤中のポリマー固形分に対して、0.01 ~ 6 重量%であることが好ましい。

【0252】

イミド化触媒としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族アミン類；N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジエチルアニリン、メチル置換アニリン、ヒドロキシ置換アニリン等の芳香族アミン類；ピリジン、メチル置換ピリジン、ヒドロキシ置換ピリジン、キノリン、メチル置換キノリン、ヒドロキシ置換キノリン、イソキノリン、メチル置換イソキノリン、ヒドロキシ置換イソキノリン、イミダゾール、メチル置換イミダゾール、ヒドロキシ置換イミダゾール等の環式アミン類が挙げられる。前記イミド化触媒は、N, N - ジメチルアニリン、o - 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。

10

【0253】

例えば、前記ポリイミド、またはポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体と光重合性モノマーまたはオリゴマーには、液晶配向剤の塗布性やポリアミック酸の濃度を調整する観点から、溶剤をさらに含有していてもよい。溶剤は、ポリマー成分を溶解する能力を持った溶剤であれば格別制限なく適用可能である。溶剤は、ポリアミック酸、可溶性ポリイミド等のポリマー成分の製造工程や用途面で通常使用されている溶剤を広く含み、使用目的に応じて適宜選択できる。溶剤は1種でも2種以上の混合溶剤であってもよい。このような溶剤としては、前記ポリアミック酸の親溶剤や、塗布性改善を目的とした他の溶剤が挙げられる。

20

【0254】

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

30

【0255】

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

40

【0256】

これらの中で、前記溶剤には、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、γ - ブチロラクトン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノメチルエーテル等を特に好ましく用いることができる。

【0257】

本発明において液晶配向剤中の前記ポリイミド、ポリアミック酸またはポリアミック酸誘導体を含む高分子成分の濃度は、特に限定されないが、0.1 ~ 40 重量%が好ましい。該液晶配向剤を基板に塗布するときには、膜厚調整のため含有されている高分子成分を予

50

め溶剤により希釈する操作が必要とされることがある。前記高分子成分の濃度が40重量%以下であることが、膜厚調整のために液晶配向剤を希釈する必要があるときに、液晶配向剤に対して溶剤を容易に混合するのに適した粘度に液晶配向剤の粘度を調整する観点から好ましい。

【0258】

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

10

【0259】

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

20

【0260】

本発明の液晶配向剤は、いわゆるポリマーブレンドの形態であってもよい。このような形態の液晶配向剤には、テトラカルボン酸二無水物AとジアミンA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Aと、テトラカルボン酸二無水物BとジアミンB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Bとを含有する液晶配向剤において、ジアミンAは式(III-1)~(III-13)で表されるジアミンを含み、ジアミンBは式(III-1)~(III-13)で表されるジアミンを含まない液晶配向剤が挙げられる。

30

【0261】

ポリアミック酸またはその誘導体Aは、前述した本発明におけるポリアミック酸またはその誘導体と同じである。ポリアミック酸またはその誘導体Bは、前記ジアミンに式(III-1)~(III-13)で表されるジアミンを含まない以外、すなわち前記ジアミンに前記他のジアミンを用いる以外は、前述した本発明におけるポリアミック酸またはその誘導体と同じである。

【0262】

テトラカルボン酸二無水物AおよびBには、前述したテトラカルボン酸を用いることができる。前記ジアミンAには、式(III-1)~(III-13)で表されるジアミンが含まれればよく、前述した他のジアミンがさらに含まれていてもよい。前記ジアミンBには、式(III-1)~(III-13)で表されるジアミン以外の、前述した他のジアミンを用いることができる。

40

【0263】

本発明の前述の液晶配向剤におけるポリアミック酸またはその誘導体Bの含有量は、本発明の効果が発現される量であれば特に限定されないが、液晶配向剤中の重合体全量に対して1~50重量%であることが、本発明の効果の発現と配向性の調整とを両立させる観点から好ましく、2~30重量%がさらに好ましい。

【0264】

本発明の液晶配向膜は、前述した本発明の液晶配向剤から得られる。本発明の液晶配向膜は、本発明の液晶配向剤の塗膜を形成する工程と、これを加熱して焼成する工程と、液晶

50

を注入して液晶表示素子を調整した後、電場により配向剤の液晶界面に異方性を発現させ、光照射によりそれを固定化する工程によって得ることができる。

【0265】

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

【0266】

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

10

【0267】

前記塗膜の焼成は、前記ポリアミ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、100～230の焼成により、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーの50重量%以上が熱重合せずにそのまま残存することがより好ましく、180～230の焼成により、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーの50重量%以上が熱重合せずにそのまま残存することが更に好ましい。

20

【0268】

本発明の液晶配向膜は、前述した工程以外の他の工程をさらに含む方法によって好適に得られる。このような他の工程としては、前記塗膜を乾燥させる工程や、膜を洗浄液で洗浄する工程等が挙げられる。

【0269】

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

30

【0270】

液晶配向膜の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。

40

【0271】

本発明の液晶配向膜の膜厚は、特に限定されないが、10～300nmであることが好ましく、30～150nmであることがより好ましい。本発明の液晶配向膜の膜厚は、段差計やエリ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。

【0272】

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

【0273】

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

50

を用いることができる。

【0274】

前記液晶層は、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。

【0275】

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

10

【0276】

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

20

30

【0277】

前記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。

【0278】

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。

40

【0279】

光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーを重合させる際には、電圧を印加する。その際には、液晶の閾値電圧～透過率が100%となる時の電圧の5倍の電圧を印加し、好ましくは透過率が50%となる時の電圧～透過率が100%となる時の電圧の3倍の電圧を印加する。

【0280】

光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーを重合させる際には、通常、紫外線または可視光線が用いられる。光照射に用いられる光の波長は、150～500nm、好ましくは250～450nm、より好ましくは300～400nmの範囲である。光照射の光源としては、例えば、低圧水銀ランプ（殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラック

50

ライト)、高圧放電ランプ(高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ)およびショートアーク放電ランプ(超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ)などが挙げられる。これらの中では、メタルハライドランプ、キセノンランプおよび高圧水銀ランプが好ましい。

【0281】

上記光源からの光は、フィルターなどを設置して特定の波長領域のみを通すことにより、照射光源の波長領域を選択してもよい。光源から照射するエネルギーは、 $1,000 \sim 300,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $2,000 \sim 100,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、より好ましくは $5,000 \sim 50,000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲である。

【0282】

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

【0283】

横電界方式用の液晶表示素子は、比較的大きなプレチルト角を発現しなくてもよいことから、側鎖を有するジアミンを含まないジアミンから得られる本発明の液晶配向剤による液晶配向膜が好適に用いられる。

【0284】

縦電界方式用の液晶表示素子は、比較的大きなプレチルト角の発現を要することから、側鎖を有するジアミンを含むジアミンから得られるか、または、前記ジアミンBに側鎖を有するジアミンを含む本発明の液晶配向剤による液晶配向膜が好適に用いられる。

20

【0285】

このように、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。

【実施例】

【0286】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。実施例において用いる化合物は次の通りである。

30

【0287】

<テトラカルボン酸二無水物>

化合物(IV-1-1): 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物

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

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

化合物(IV-3-2): ピロメリット酸無水物

化合物(IV-4-23): 4, 4'-(オクタン-1, 8-ジイル)ジフタル酸二無水物

化合物(IV-5-3): 1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-C]-フラン-1, 3-ジオン

40

化合物(IV-7-2): 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物

化合物(IV-10): 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

化合物(IV-12-1): 18, 21-ビス(3-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)プロピル)-18, 21-ジメチル-1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-オクタフェニル-ペンタシクロ[10.5.1.25, 13.17, 11.19, 15]デカシロキサン

化合物(VII-1-1): ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二

50

無水物

【0288】

<ジアミン>

化合物(III-2-3): 1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン

化合物(III-4-1): p-フェレンジアミン

化合物(III-4-9): m-キシレンジアミン

化合物(III-5-1): 4, 4'-メチレンジアニリン

化合物(III-5-5): 4, 4'-メチレンビス(3-メチルアニリン)

化合物(III-5-7): 4, 4'-エチレンジアニリン

化合物(III-5-33): 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル 10

化合物(III-5-34): 2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル

化合物(III-5-35): 2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン

化合物(III-8-2-12): 式(III-8-2)においてR^{4a}がドデシルである化合物: 5-(4-ドデシルベンジル)ベンゼン-1, 3-ジアミン化合物(III-8-2-20): 式(III-8-2)においてR^{4a}がイコシルである化合物: 5-(4-ヘキサデシルベンジル)ベンゼン-1, 3-ジアミン化合物(III-8-5-5): 式(III-8-5)においてR^{5a}がペンチルである化合物: 5-(4-(4'-ペンチルビスシクロヘキサン-4-イル)ベンジル)ベンゼン-1, 3-ジアミン 20化合物(III-8-39-5): 式(III-8-39)においてR^{5b}がペンチルである化合物: 4-(4-(4'-ペンチルビス(シクロヘキサン)-4-イル)フェノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン

化合物(III-8-41): コレステリル-3, 5-ジアミノベンゾアート

化合物(III-8-42): コレスタリル-3, 5-ジアミノベンゾアート

化合物(III-11-2-7): 式(III-11-2)においてR^{5c}がヘプチルである化合物: 1, 1-ビス(4-(4-アミノフェニル)メチルフェニル)-4-ヘプチルシクロヘキサン化合物(III-11-7-7): 式(III-11-7)においてR^{5d}がヘプチルである化合物: 1, 1-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-4-(2-(4-ヘプチルシクロヘキシル)エチル)シクロヘキサン 30

【0289】

化合物(VI-1-1): 4, 4'-ジアミノベンゾフェノン

化合物(VI-2-1-14): 式(VI-2-1)においてR³⁴がテトラデシルである化合物: (3, 5-ジアミノフェニル)(4-テトラデシルフェニル)メタノン

化合物(VI-3-5): (E)-6-(3-(4-ペンチルフェニル)アクリロイルオキシ)ヘキシル 3, 5-ジアミノベンゾアート

化合物(VI-4-1): (E)-7-(4-ヘキシルオキシフェニル)-5-オキソヘプト-6-エニル 3, 5-ジアミノベンゾアート 40

【0290】

<光重合性モノマー>化合物(V-3-1-1): 4, 4'-ビス(メタクリロイルオキシ)ビフェニル

化合物(V-3-2-3): 2-メチル-1, 4-フェニレンビス(4-(3-(アクリロイルオキシ)プロポキシ)ベンゾアート)

化合物(V-3-2-6): 2-メチル-1, 4-フェニレンビス(4-(6-(アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

化合物(V-3-2-6-1): 2-メチル-1, 4-フェニレンビス(4-(6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

化合物(V-3-3-6): 4, 4'-ビス(6-(アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ) 50

シ) ビフェニル

化合物 (V - 3 - 4 - 6) : 4 - シアノフェニル 4 - (6 - (アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート

化合物 (V - 3 - 5 - 6) : 4 - メトキシフェニル 4 - (6 - (アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート

化合物 (V - 3 - 6 - 6) : 2 - メチル - 1, 4 - フェニレン ビス (4 - (6 - (アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)カルボニルオキシ)ベンゾアート)

【0291】

化合物 (V - 3 - 10 - 1) : 4, 4' - (ペルフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル)ビス (4, 1 - フェニレン) ビス (4 - (6 - (アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

10

化合物 (V - 3 - 10 - 1 - 1) : 4, 4' - (ペルフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル)ビス (4, 1 - フェニレン) ビス (4 - (6 - (メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

化合物 (V - 3 - 10 - 2) : 4, 4' - (ペルフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル)ビス (4, 1 - フェニレン) ビス (4 - (6 - (アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ) - 2 - フルオロベンゾアート)

化合物 (V - 3 - 10 - 2 - 1) : 4, 4' - (ペルフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル)ビス (4, 1 - フェニレン) ビス (4 - (6 - (メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ) - 2 - フルオロベンゾアート)

20

化合物 (V - 3 - 10 - 3) : 6, 6' - (4, 4' - (3, 3' - (4, 4' - (ペルフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル)ビス (4, 1 - フェニレン))ビス (オキシ)ビス (3 - オキソプロパン - 3, 1 - ジイル))ビス (4, 1 - フェニレン))ビス (オキシ)ビス (ヘキサン - 6, 1 - ジイル) ジアクリレート

化合物 (V - 3 - 10 - 3 - 1) : 6, 6' - (4, 4' - (3, 3' - (4, 4' - (ペルフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル)ビス (4, 1 - フェニレン))ビス (オキシ)ビス (3 - オキソプロパン - 3, 1 - ジイル))ビス (4, 1 - フェニレン))ビス (オキシ)ビス (ヘキサン - 6, 1 - ジイル) ジメタクリレート

化合物 (V - 3 - 10 - 4) : 4, 4' - (ペルフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル)ビス (2, 6 - ジフルオロ - 4, 1 - フェニレン) ビス (4 - (6 - (アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

30

化合物 (V - 3 - 10 - 4 - 1) : 4, 4' - (ペルフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル)ビス (2, 6 - ジフルオロ - 4, 1 - フェニレン) ビス (4 - (6 - (メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

化合物 (V - 3 - 10 - 5) : 4, 4' - (プロパン - 2, 2 - ジイル)ビス (4, 1 - フェニレン) ビス (4 - (6 - (アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

化合物 (V - 3 - 10 - 6) : 4, 4' - (エタン - 1, 1 - ジイル)ビス (4, 1 - フェニレン) ビス (4 - (6 - (アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

化合物 (V - 3 - 10 - 7) : 4, 4' - メチレンビス (4, 1 - フェニレン) ビス (4 - (6 - (アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

40

【0292】

化合物 (V - 3 - 11 - 1) : 9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2, 7 - ジイルビス (4 - (6 - (アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

化合物 (V - 3 - 11 - 1 - 1) : 9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2, 7 - ジイルビス (4 - (6 - (メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

化合物 (V - 3 - 11 - 2) : 9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2, 7 - ジイルビス (4 - (6 - (アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ) - 2 - フルオロベンゾアート)

化合物 (V - 3 - 11 - 2 - 1) : 9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2, 7 - ジイ

50

ル　ビス(4-(6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)-2-フルオロベンゾ
アート)

化合物(V-3-11-3):ビス(4-(アクリロイルオキシ)ブチル)　'-9,9
-ジメチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル　ジテレフタレート

化合物(V-3-11-4):9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル
ビス(4-(4-(アクリロイルオキシ)ブチルオキシ)カルボニルオキシ)ベンゾア
ート)

化合物(V-3-11-5):4,4'-(4,4'-(3,3'-(9,9-ジメチル
-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(オキシ)ビス(3-オキソプロパン-3,
1-ジイル))ビス(4,1-フェニレン))ビス(オキシ)ビス(オキソメチレン)ビス
10　(オキシ)ビス(ブタン-4,1-ジイル)　ジアクリレート

化合物(V-3-11-6):6,6'-(4,4'-(3,3'-(9,9-ジメチル
-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(オキシ)ビス(3-オキソプロパン-3,
1-ジイル))ビス(4,1-フェニレン))ビス(オキシ)ビス(ヘキサン-6,1-
ジイル)　ジアセテート

化合物(V-3-11-7):6,6'-(4,4'-(2,2'-(9,9-ジメチル
-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(エタン-2,1-ジイル))ビス(4,1
-フェニレン))ビス(オキシ)ビス(ヘキサン-6,1-ジイル)　ジアクリレート

化合物(V-3-11-8):9,9'-スピロビ[フルオレン]-2,7-ジイル　ビス
20　(4-(6-(アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)ベンゾアート)

化合物(V-3-13-1):4,4'-(シクロヘキサン-1,1-ジイル)ビス(4
,1-フェニレン)　ビス(4-(6-(アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)アクリ
レート)

化合物(V-3-13-2):4,4'-(9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(
4,1-フェニレン)　ビス(4-(6-(アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)アク
リレート)

【0293】

<重合開始剤>

チバ・スペシャリティー(株)製イルガキュア651

【0294】

<溶剤>

NMP:N-メチル-2-ピロリドン

BC: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)

GBL:γ-ブチロラクトン

【0295】

<添加剤>

<エポキシ化合物>

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

添加剤B:N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン

添加剤C:1,3-ビス(N,N-ジグリシジリアミノメチル)シクロヘキサン

<添加剤ポリマー>

添加剤D:液晶配向性ポリオルガノシロキサン(WO2009/096598の合成例1
および実施例1を参照)

<シランカップリング剤>

添加剤E: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F:3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン

【0296】

<1.ポリアミック酸の合成>

[合成例1]

10

20

30

40

50

温度計、攪拌機、原料投入仕込み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化合物(III-5-5)2.237g、化合物(III-8-5-5)1.069g、および脱水NMP80.0gを入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。次いで化合物(IV-3-2)を2.694g入れ、室温環境下で30時間攪拌しながら反応させた。攪拌中に温度が上昇する場合は、およそ70℃以下を保つように冷却した。得られた反応液に、BC14.0gを加えて、固形分濃度が6重量%のポリアミック酸溶液(PA1)を得た。PA1に含まれるポリアミック酸の重量平均分子量は89,000であった。

【0297】

ポリアミック酸の重量平均分子量は、得られたポリアミック酸をリン酸-DMF混合溶液(リン酸/DMF=0.6/100:重量比)でポリアミック酸濃度が約1重量%になるように希釈し、2695セパレーションモジュール・2414示差屈折計(Waters製)を用いて、上記混合溶液を展開剤としてGPC法により測定し、ポリスチレン換算することにより求めた。なお、カラムはHSPgel RT MB-M(Waters製)を使用し、カラム温度40℃、流速0.35mL/minの条件で測定した。

10

【0298】

[合成例2~129]

表1-1~1-5に示したようにテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを変更した以外は、合成例1に準拠してポリアミック酸溶液(PA2)~(PA129)を調製した。合成例1を含めて、結果を表1-1~1-5にまとめた。

20

【0299】

<2.ポリイミドの合成>

[合成例130]

上記合成例124で得たポリアミック酸溶液(PA124)を大過剰のメチルアルコールに注いで反応生成物を沈殿させる。その後、メチルアルコールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、ポリアミック酸を得る。得られたポリアミック酸を脱水NMPに溶解させ、ピリジンおよび無水酢酸を添加し、110℃で4時間脱水閉環させ、沈殿、洗浄、減圧を行い、得られたポリイミド粉末を脱水NMP/BC/GBL=45/15/40(重量比)に溶解させ、固形分濃度が4重量%のポリイミド溶液(PI124)を得る。(特開2007-047762号を参照。)

30

【0300】

[合成例131~135]

表1-6に示したようにテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを変更した以外は、合成例130に準拠してポリイミド(PI125)~(PI129)を調整する。(特開2007-047762号、特開2007-256822号、特開2007-332357号およびWO2009/096598号を参照。)

【表 1】

表 1-1

合 成 例	P A 酸 溶 液	テトラカルボン酸二無水物 [mol%]									ジアミン [mol%]		重 量 平 均 分 子 量
		IV-3-2	IV-2-1	IV-1-1	IV-3-1	IV-7-2	IV-10	IV-12-1	IV-4-23	VII-1-1	III-5-5	III-8-5-5	
1	PA1	100									80	20	89,000
2	PA2	80	20								80	20	82,000
3	PA3	50	50								80	20	79,000
4	PA4	20	80								80	20	75,000
5	PA5		100								80	20	71,000
6	PA6		80	20							80	20	65,000
7	PA7		50	50							80	20	57,000
8	PA8		20	80							80	20	37,000
9	PA9			100							80	20	21,000
10	PA10	80		20							80	20	69,000
11	PA11	50		50							80	20	61,000
12	PA12	20		80							80	20	42,000
13	PA13	80			20						80	20	85,000
14	PA14	50			50						80	20	82,000
15	PA15	20			80						80	20	77,000
16	PA16				100						80	20	72,000
17	PA17		80		20						80	20	53,000
18	PA18		20		80						80	20	49,000
19	PA19	40	30		30						80	20	68,000
20	PA20	80				20					80	20	64,000
21	PA21	50				50					80	20	48,000
22	PA22	20				80					80	20	33,000
23	PA23					100					80	20	26,000
24	PA24	80					20				80	20	52,000
25	PA25	50					50				80	20	39,000
26	PA26	20					80				80	20	27,000
27	PA27						100				80	20	18,000
28	PA28	80						20			80	20	66,000
29	PA29	50						50			80	20	41,000
30	PA30	20						80			80	20	32,000
31	PA31							100			80	20	14,000
32	PA32	80							20		80	20	78,000
33	PA33	50							50		80	20	63,000
34	PA34	20							80		80	20	58,000
35	PA35								100		80	20	45,000
36	PA36		20						80		80	20	46,000
37	PA37		80						20		80	20	38,000
38	PA38	40	30						30		80	20	67,000
39	PA39	80								20	80	20	76,000
40	PA40	50								50	80	20	59,000
41	PA41	20								80	80	20	51,000
42	PA42									100	80	20	47,000

表中 P A 酸溶液とは以降も含めてポリアミック酸溶液を指す。

【 0 3 0 1 】

【表 2】

表 1-2

合成例	P A 酸 溶 液	テトラカルボン酸二無水物 [mol%]		ジアミン [mol%]										重量平均 分子量
		IV-3-2	IV-2-1	III-5-5	III-8-5-5	III-11-7-7	III-11-2-7	III-8-39-5	III-8-41	VI-1-1	VI-2-1-14	VI-3-5	VI-4-1	
43	PA43	100		50		50								88, 000
44	PA44	80	20	50		50								84, 000
45	PA45	50	50	50		50								78, 000
46	PA46	20	80	50		50								77, 000
47	PA47		100	50		50								73, 000
48	PA48	100		20			80							94, 000
49	PA49	80	20	20			80							86, 000
50	PA50	50	50	20			80							81, 000
51	PA51	20	80	20			80							69, 000
52	PA52		100	20			80							64, 000
53	PA53	100		80				20						98, 000
54	PA54	80	20	80				20						88, 000
55	PA55	50	50	80				20						73, 000
56	PA56	20	80	80				20						67, 000
57	PA57		100	80				20						63, 000
58	PA58	100		80					20					88, 000
59	PA59	80	20	80					20					82, 000
60	PA60	50	50	80					20					77, 000
61	PA61	20	80	80					20					73, 000
62	PA62		100	80					20					70, 000
63	PA63	100			20					80				85, 000
64	PA64	80	20		20					80				78, 000
65	PA65	50	50		20					80				75, 000
66	PA66	20	80		20					80				73, 000
67	PA67		100		20					80				70, 000

【 0 3 0 2 】

10

20

30

【表 3】

表 1-3

合成例	P A 酸 溶 液	テトラカルボン酸二無水物 [mol%]		ジアミン [mol%]										重量平均 分子量
		IV-3-2	IV-2-1	III-5-5	III-8-5-5	III-11-7-7	III-11-2-7	III-8-30-5	III-8-41	VI-1-1	VI-2-1-14	VI-3-5	VI-4-1	
68	PA68	100		30	20					50				88, 000
69	PA69	80	20	30	20					50				84, 000
70	PA70	50	50	30	20					50				81, 000
71	PA71	20	80	30	20					50				76, 000
72	PA72		100	30	20					50				73, 000
73	PA73	100		60	20					20				85, 000
74	PA74	80	20	60	20					20				82, 000
75	PA75	50	50	60	20					20				80, 000
76	PA76	20	80	60	20					20				74, 000
77	PA77		100	60	20					20				71, 000
78	PA78	100		80							20			86, 000
79	PA79	80	20	80							20			80, 000
80	PA80	50	50	80							20			76, 000
81	PA81	20	80	80							20			73, 000
82	PA82		100	80							20			71, 000
83	PA83	100		80								20		85, 000
84	PA84	80	20	80								20		81, 000
85	PA85	50	50	80								20		74, 000
86	PA86	20	80	80								20		70, 000
87	PA87		100	80								20		61, 000
88	PA88	100		80									20	84, 000
89	PA89	80	20	80									20	79, 000
90	PA90	50	50	80									20	71, 000
91	PA91	20	80	80									20	60, 000
92	PA92		100	80									20	57, 000

10

20

30

【 0 3 0 3 】

【表 4】

表 1-4

合成例	P A 酸 溶 液	テトラカルボン酸二無水物 [mol%]		ジアミン [mol%]						重量平均 分子量
		IV-2-1	IV-1-1	III-5-5	III-5-1	III-5-7	III-8-5-5	III-8-2-12	III-8-2-20	
93	PA93	80	20		80		20			53, 000
94	PA94	80	20			80	20			51, 000
95	PA95	80	20	40	40		20			52, 000
96	PA96	80	20	40		40	20			50, 000
97	PA97	80	20		40	40	20			52, 000
98	PA98	80	20	30	30	20	20			51, 000
99	PA99	80	20	80				20		62, 000
100	PA100	80	20	80					20	64, 000
101	PA101	80	20		80			20		64, 000
102	PA102	80	20			80		20		58, 000
103	PA103	80	20	40	40			20		56, 000
104	PA104	80	20	40		40		20		57, 000
105	PA105	80	20		40	40		20		56, 000
106	PA106	80	20	30	30	20		20		59, 000
107	PA107	80	20	80				10	10	62, 000
108	PA108	80	20		80			10	10	62, 000
109	PA109	80	20			80		10	10	60, 000
110	PA110	80	20	40	40			10	10	57, 000
111	PA111	80	20	40		40		10	10	59, 000
112	PA112	80	20		40	40		10	10	55, 000
113	PA113	80	20	30	30	20		10	10	58, 000
114	PA114	80	20	80			10	5	5	63, 000
115	PA115	80	20		80		10	5	5	61, 000
116	PA116	80	20			80	10	5	5	56, 000
117	PA117	80	20	40	40		10	5	5	55, 000
118	PA118	80	20	40		40	10	5	5	57, 000
119	PA119	80	20		40	40	10	5	5	61, 000
120	PA120	80	20	30	30	20	10	5	5	56, 000

10

20

30

40

【表 5】

表 1-5

合成例	P A 酸溶液	テトラカルボン酸二無水物 [mol%]			ジアミン [mol%]								重量平均 分子量
		IV-7-2	IV-3-2	IV-5-3	III-4-1	III-5-33	III-5-34	III-5-35	III-5-1	III-2-3	III-4-9	III-8-42	
121	PA121	40	60		30	30						40	60,000
122	PA122	40	60			30	40					30	61,000
123	PA123	40	60			40		30				30	52,000
124	PA124	100			90							10	52,000
125	PA125	80		20	55				30			15	62,000
126	PA126	75		25	75							25	55,000
127	PA127	100			70					20		10	52,000
128	PA128	100			50					20	20	10	58,000
129	PA129	100								100			55,000

10

20

【0304】

【表 6】

表 1-6

合成例	P A 酸溶液	P I 溶液
130	PA124	PI124
131	PA125	PI125
132	PA126	PI126
133	PA127	PI127
134	PA128	PI128
135	PA129	PI129

30

表中 P I 溶液とは以降も含めて可溶性ポリイミド溶液を指す。

40

【0305】

< 2. 液晶表示素子の作製 >

[実施例 1]

合成例 1 で合成したポリアミック酸溶液 (P A 1) に、 P A 1 の固形分重量の 30 重量 % に相当する化合物 (V - 3 - 2 - 6) を加え、さらに N M P / B C = 1 / 1 (重量比) の混合溶剤を加えて、 P A 1 の固形分が 4 重量 % になるよう希釈して液晶配向剤とした。

【0306】

液晶配向剤を、二枚の I T O 電極付きガラス基板にスピンナーにて塗布し、膜厚 100 n m の膜を形成した。塗膜後 80 にて約 10 分間加熱乾燥した後、 180 にて 60 分間加熱処理を行い、液晶配向膜を形成した。

50

【 0 3 0 7 】

一方のガラス基板に $4.25\ \mu\text{m}$ のギャップ材を散布し、もう一方の基板には周辺を液晶の注入口を残してエポキシ系接着剤でシールし、液晶配向膜を形成した面を内側にして貼り合わせた。該セルに、ZLI-6610 ($\Delta\epsilon = -3.1$ 、 $\Delta n = 0.0996$) を真空注入し、注入口を光硬化剤で封止して、UV を照射して光硬化剤を硬化した。次いで、110 で30分間加熱処理を行い、液晶表示素子を作製した。

【 0 3 0 8 】

作製した液晶表示素子に $\pm 9\text{V}$ の矩形波 (周波数 30Hz) を1分間印加した後、 $\pm 9\text{V}$ の矩形波を印加しながら $30,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ のUV を照射した。ここで、 $\pm 9\text{V}$ という電圧の値は当該セルの電圧 - 透過率曲線から求めた飽和電圧 (V_{sat}) にほぼ相当する。

10

【 0 3 0 9 】

[実施例 2 ~ 3 2、比較例 1 ~ 3]

ワニスおよび光重合性モノマーを変更した以外は実施例 1 に準拠して、液晶表示素子を作製した。実施例 2 では、化合物 (V-3-2-6) の重量の 10 重量% に相当するイルガキュア 651 を添加した。液晶表示素子の作製条件を、実施例 1 を含めて表 2-1 および 2-2 にまとめた。イルガキュア 651 の添加は表中 ○ 印にて示した。

【 0 3 1 0 】

【 表 7 】

20

表 2-1

	PA 酸 溶液	光 重 合 性 モ ノ マ ー （ 重 量 % ）															イルガキュア 651	電圧駆動と UV 照射	
		V-3-2-6	V-3-2-6-1	V-3-1-1	V-3-2-3	V-3-3-6	V-3-4-6	V-3-5-6	V-3-6-6	V-3-10-1	V-3-10-1-1	V-3-10-2	V-3-10-2-1	V-3-10-3	V-3-10-3-1	V-3-10-4			V-3-10-4-1
実施例1	PA1	30																○	有り
実施例2	PA1	30																	有り
実施例3	PA1		30																有り
実施例4	PA1			30															有り
実施例5	PA1				30														有り
実施例6	PA1					30													有り
実施例7	PA1						30												有り
実施例8	PA1							30											有り
実施例9	PA1								30										有り
実施例10	PA1									30									有り
実施例11	PA1										30								有り
実施例12	PA1											30							有り
実施例13	PA1												30						有り
実施例14	PA1													30					有り
実施例15	PA1														30				有り
実施例16	PA1															30			有り
実施例17	PA1																30		有り

30

40

【 0 3 1 1 】

【表 8】

表 2-2

	PA酸 溶液	光重合性モノマー（重量％）															イルガキュア 651	電圧駆動と UV照射	
		V-3-2-6	V-3-10-5	V-3-10-6	V-3-10-7	V-3-11-1	V-3-11-1-1	V-3-11-2	V-3-11-2-1	V-3-11-3	V-3-11-4	V-3-11-5	V-3-11-6	V-3-11-7	V-3-11-8	V-3-13-1			V-3-13-2
実施例18	PA1		30																有り
実施例19	PA1			30															有り
実施例20	PA1				30														有り
実施例21	PA1					30													有り
実施例22	PA1						30												有り
実施例23	PA1							30											有り
実施例24	PA1								30										有り
実施例25	PA1									30									有り
実施例26	PA1										30								有り
実施例27	PA1											30							有り
実施例28	PA1												30						有り
実施例29	PA1													30					有り
実施例30	PA1														30				有り
実施例31	PA1															30			有り
実施例32	PA1																30		有り
比較例1	PA1																		無し
比較例2	PA1																		有り
比較例3	PA1	30																	無し

【 0 3 1 2 】

[実施例 3 3 ~ 1 6 2]

光重合性モノマーに化合物（V - 3 - 2 - 6）を使用して、ポリアミック酸溶液を他のポリアミック酸溶液あるいは可溶性ポリイミド溶液に変更した以外は実施例 1 に準拠して液晶表示素子を作製した。実施例 1 5 2 ~ 1 6 2 に関しては、ポリアミック酸溶液あるいはポリイミド溶液に添加剤を添加した溶液を使用した。各実施例で使用したポリアミック酸溶液、可溶性ポリイミド溶液、添加剤およびその添加量を表 2 - 3 にまとめた。なお添加剤の添加量はポリアミック酸溶液あるいはポリイミド溶液の固形分 1 0 0 重量当たりの重量量を示す。

10

20

30

【表 9】

表 2-3

	PA酸溶液
実施例33	PA2
実施例34	PA3
実施例35	PA4
実施例36	PA5
実施例37	PA6
実施例38	PA7
実施例39	PA8
実施例40	PA9
実施例41	PA10
実施例42	PA11
実施例43	PA12
実施例44	PA13
実施例45	PA14
実施例46	PA15
実施例47	PA16
実施例48	PA17
実施例49	PA18
実施例50	PA19
実施例51	PA20
実施例52	PA21
実施例53	PA22
実施例54	PA23
実施例55	PA24
実施例56	PA25
実施例57	PA26
実施例58	PA27
実施例59	PA28
実施例60	PA29
実施例61	PA30
実施例62	PA31

表 2-3 (つづき)

	PA酸溶液
実施例63	PA32
実施例64	PA33
実施例65	PA34
実施例66	PA35
実施例67	PA36
実施例68	PA37
実施例69	PA38
実施例70	PA39
実施例71	PA40
実施例72	PA41
実施例73	PA42
実施例74	PA43
実施例75	PA44
実施例76	PA45
実施例77	PA46
実施例78	PA47
実施例79	PA48
実施例80	PA49
実施例81	PA50
実施例82	PA51
実施例83	PA52
実施例84	PA53
実施例85	PA54
実施例86	PA55
実施例87	PA56
実施例88	PA57
実施例89	PA58
実施例90	PA59
実施例91	PA60
実施例92	PA61

表 2-3 (つづき)

	PA酸溶液
実施例93	PA62
実施例94	PA63
実施例95	PA64
実施例96	PA65
実施例97	PA66
実施例98	PA67
実施例99	PA68
実施例100	PA69
実施例101	PA70
実施例102	PA71
実施例103	PA72
実施例104	PA73
実施例105	PA74
実施例106	PA75
実施例107	PA76
実施例108	PA77
実施例109	PA78
実施例110	PA79
実施例111	PA80
実施例112	PA81
実施例113	PA82
実施例114	PA83
実施例115	PA84
実施例116	PA85
実施例117	PA86
実施例118	PA87
実施例119	PA88
実施例120	PA89
実施例121	PA90
実施例122	PA91

表 2-3 (つづき)

	PA酸溶液
実施例123	PA92
実施例124	PA93
実施例125	PA94
実施例126	PA95
実施例127	PA96
実施例128	PA97
実施例129	PA98
実施例130	PA99
実施例131	PA100
実施例132	PA101
実施例133	PA102
実施例134	PA103
実施例135	PA104
実施例136	PA105
実施例137	PA106
実施例138	PA107
実施例139	PA108
実施例140	PA109
実施例141	PA110
実施例142	PA111
実施例143	PA112
実施例144	PA113
実施例145	PA114
実施例146	PA115
実施例147	PA116
実施例148	PA117
実施例149	PA118
実施例150	PA119
実施例151	PA120

10

20

30

【 0 3 1 3 】

【表 10】

表 2-3 (つづき)

	PA酸orPI溶液	添加剤	添加量
実施例152	PA121	添加剤A	20
実施例153	PA122	添加剤B	30
実施例154	PA123	添加剤C	30
実施例155	PI124	添加剤B	20
実施例156	PI125	添加剤A	10
実施例157	PI126	添加剤B	20
実施例158	PI127	添加剤A	40
実施例159	PI128	添加剤C	10
実施例160	PI129	添加剤D	10
実施例161	PA8	添加剤E	5
実施例162	PA8	添加剤F	5

10

【0314】

20

< 3. 応答時間の評価 >

実施例 1 ~ 162、比較例 1 ~ 3 で作製した液晶表示素子について、応答時間の測定を以下の手順で行った。

【0315】

応答時間 (τ ; 25 で測定; ms) 測定には大塚電子株式会社の LCD5200 型輝度計を用いた。光源はハロゲンランプである。ローパス・フィルターは 5 kHz に設定した。作製した液晶表示素子に矩形波 (60 Hz、10 V、0.5 秒) を印加した。この際に、素子に垂直方向から光を照射し、素子を透過した光量を測定した。この光量が最大になったときが透過率 100% であり、この光量が最小であったときが透過率 0% である。立ち上がり時間 (τ_r : rise time) は、透過率が 10% から 90% に変化するのに要した時間である。立下がり時間 (τ_f : fall time) は、透過率 90% から 10% に変化するのに要した時間である。応答時間は、このようにして求めた立ち上がり時間と立下がり時間との和である。結果を表 3 に示す。

30

【0316】

【表 1 1】

表 3

試験例No.		τ_r [ms]	τ_f [ms]	$\tau_r + \tau_f$ [ms]
1	実施例1	5.8	6.3	12.1
2	実施例2	5.1	6.9	12.0
3	実施例3	4.9	6.8	11.7
4	実施例4	5.7	6.5	12.2
5	実施例5	5.9	6.4	12.3
6	実施例6	5.5	6.4	11.9
7	実施例7	5.4	6.3	11.7
8	実施例8	5.6	6.5	12.1
9	実施例9	5.4	6.3	11.7
10	実施例10	5.0	6.9	11.9
11	実施例11	4.6	7.0	11.6
12	実施例12	5.1	6.9	12.0
13	実施例13	4.5	7.1	11.6
14	実施例14	5.0	7.0	12.0
15	実施例15	4.6	7.1	11.7
16	実施例16	5.1	6.8	11.9
17	実施例17	4.4	7.0	11.4
18	実施例18	5.0	7.2	12.2
19	実施例19	4.9	7.1	12.0
20	実施例20	5.1	7.0	12.1
21	実施例21	5.1	6.9	12.0
22	実施例22	4.6	7.0	11.6
23	実施例23	5.1	6.7	11.8
24	実施例24	4.4	6.9	11.3
25	実施例25	4.9	6.8	11.7
26	実施例26	5.0	6.9	11.9
27	実施例27	5.0	6.8	11.8
28	実施例28	5.0	6.8	11.8
29	実施例29	5.1	6.9	12.0
30	実施例30	5.0	6.9	11.9
31	実施例31	5.1	6.8	11.9
32	実施例32	5.1	6.9	12.0
33	実施例33	5.5	6.3	11.8
34	実施例34	5.6	6.3	11.9
35	実施例35	5.3	6.1	11.4
36	実施例36	5.5	6.2	11.7
37	実施例37	5.4	6.3	11.7
38	実施例38	5.6	6.4	12.0
39	実施例39	5.6	6.4	12.0
40	実施例40	5.4	6.1	11.5
41	実施例41	5.4	6.4	11.8
42	実施例42	5.5	6.3	11.8
43	実施例43	5.5	6.2	11.7
44	実施例44	5.7	6.6	12.3
45	実施例45	5.4	6.3	11.7

表3 (つづき)

試験例No.		τ_r [ms]	τ_f [ms]	$\tau_r + \tau_f$ [ms]
46	実施例46	5.7	6.2	11.9
47	実施例47	5.5	6.3	11.8
48	実施例48	5.7	6.6	12.3
49	実施例49	5.6	6.7	12.3
50	実施例50	5.7	6.6	12.3
51	実施例51	5.6	6.5	12.1
52	実施例52	5.5	6.4	11.9
53	実施例53	5.7	6.4	12.1
54	実施例54	5.6	6.3	11.9
55	実施例55	5.5	6.2	11.7
56	実施例56	5.3	6.1	11.4
57	実施例57	5.5	6.4	11.9
58	実施例58	5.5	6.3	11.8
59	実施例59	5.6	6.3	11.9
60	実施例60	5.7	6.4	12.1
61	実施例61	5.4	6.3	11.7
62	実施例62	5.6	6.4	12.0
63	実施例63	5.8	6.5	12.3
64	実施例64	5.7	6.6	12.3
65	実施例65	5.8	6.7	12.5
66	実施例66	5.7	6.5	12.2
67	実施例67	5.7	6.6	12.3
68	実施例68	5.6	6.6	12.2
69	実施例69	5.7	6.5	12.2
70	実施例70	5.5	6.2	11.7
71	実施例71	5.4	6.2	11.6
72	実施例72	5.7	6.5	12.2
73	実施例73	5.6	6.3	11.9
74	実施例74	5.7	6.1	11.8
75	実施例75	5.6	6.3	11.9
76	実施例76	5.6	6.4	12.0
77	実施例77	5.7	6.4	12.1
78	実施例78	5.7	6.2	11.9
79	実施例79	5.5	6.3	11.8
80	実施例80	5.3	6.2	11.5
81	実施例81	5.8	6.2	12.0
82	実施例82	5.4	6.4	11.8
83	実施例83	5.5	6.4	11.9
84	実施例84	5.6	6.1	11.7
85	実施例85	5.4	6.1	11.5
86	実施例86	5.4	6.3	11.7
87	実施例87	5.5	6.3	11.8
88	実施例88	5.5	6.3	11.8
89	実施例89	5.7	6.2	11.9
90	実施例90	5.4	6.3	11.7

10

20

30

40

【 0 3 1 7 】

【表 1 2】

表3 (つづき)

試験例No.		τ_r [ms]	τ_f [ms]	$\tau_r + \tau_f$ [ms]
91	実施例91	5.7	6.2	11.9
92	実施例92	5.5	6.3	11.8
93	実施例93	5.6	6.3	11.9
94	実施例94	5.1	6.9	12.0
95	実施例95	5.0	6.7	11.7
96	実施例96	5.1	6.6	11.7
97	実施例97	4.9	6.8	11.7
98	実施例98	5.0	6.7	11.7
99	実施例99	5.2	6.9	12.1
100	実施例100	5.1	6.7	11.8
101	実施例101	5.2	6.8	12.0
102	実施例102	5.1	6.8	11.9
103	実施例103	5.2	6.8	12.0
104	実施例104	4.9	6.7	11.6
105	実施例105	5.1	6.8	11.9
106	実施例106	5.0	6.8	11.8
107	実施例107	5.1	6.8	11.9
108	実施例108	5.1	6.9	12.0
109	実施例109	5.2	6.7	11.9
110	実施例110	5.0	6.7	11.7
111	実施例111	5.1	6.8	11.9
112	実施例112	5.0	6.9	11.9
113	実施例113	5.2	6.7	11.9
114	実施例114	5.1	6.8	11.9
115	実施例115	5.1	6.8	11.9
116	実施例116	5.2	6.7	11.9
117	実施例117	5.0	6.8	11.8
118	実施例118	5.1	6.9	12.0
119	実施例119	5.0	6.8	11.8
120	実施例120	5.2	6.9	12.1
121	実施例121	5.2	6.8	12.0
122	実施例122	5.1	6.7	11.8

表3 (つづき)

試験例No.		τ_r [ms]	τ_f [ms]	$\tau_r + \tau_f$ [ms]
123	実施例123	5.2	6.8	12.0
124	実施例124	5.6	6.4	12.0
125	実施例125	5.7	6.6	12.3
126	実施例126	5.8	6.7	12.5
127	実施例127	5.7	6.6	12.3
128	実施例128	5.7	6.4	12.1
129	実施例129	5.8	6.4	12.2
130	実施例130	5.6	6.6	12.2
131	実施例131	5.8	6.5	12.3
132	実施例132	5.6	6.7	12.3
133	実施例133	5.8	6.5	12.3
134	実施例134	5.7	6.6	12.3
135	実施例135	5.7	6.6	12.3
136	実施例136	5.6	6.4	12.0
137	実施例137	5.8	6.4	12.2
138	実施例138	5.8	6.6	12.4
139	実施例139	5.8	6.4	12.2
140	実施例140	5.6	6.5	12.1
141	実施例141	5.6	6.7	12.3
142	実施例142	5.7	6.6	12.3
143	実施例143	5.8	6.7	12.5
144	実施例144	5.6	6.4	12.0
145	実施例145	5.7	6.6	12.3
146	実施例146	5.8	6.6	12.4
147	実施例147	5.8	6.7	12.5
148	実施例148	5.6	6.5	12.1
149	実施例149	5.6	6.6	12.2
150	実施例150	5.8	6.4	12.2
151	実施例151	5.6	6.5	12.1
152	比較例1	23.3	4.7	28.0
153	比較例2	23.5	4.9	28.4
154	比較例3	23.6	4.8	28.4

10

20

30

【 0 3 1 8 】

【表 13】

表3 (つづき)

試験例No.		τ_r [ms]	τ_f [ms]	$\tau_r + \tau_f$ [ms]
155	実施例152	5.1	6.8	11.9
156	実施例153	5.5	6.8	12.3
157	実施例154	5.6	6.3	11.9
158	実施例155	5.1	6.3	11.4
159	実施例156	5.0	6.3	11.3
160	実施例157	5.2	6.7	11.9
161	実施例158	4.9	6.8	11.7
162	実施例159	5.6	6.3	11.9
163	実施例160	5.2	6.9	12.1
164	実施例161	5.1	6.3	11.4
165	実施例162	5.2	6.2	11.4

10

【0319】

20

ガラス基板上に光重合性モノマーを含むポリアミック酸を含有する液晶配向剤を使用して液晶配向膜を形成し、そのガラス基板で液晶表示素子を構成した。この液晶表示素子に矩形波を印加しながらUVを照射して光重合性モノマーを反応させると、表3に示したように、液晶表示素子を駆動した際の応答時間が短くなる効果が顕著であった。

【0320】

また、ポリアミック酸溶液に加える光重合性モノマーの重量比を変えたワニスを用いて、前記実施例1に記載の方法に準じて液晶表示素子を作製した。表4-1～4-3に示すように、光重合性モノマーの重量比が大きくなるに従って応答時間が更に短くなる傾向が見られた。

【0321】

30

【表 1 4】

表 4-1

試験例No.		配向剤	光重合性モノマー (重量%)							τ_r [ms]	τ_f [ms]	$\tau_r + \tau_f$ [ms]
			V-3-2-6	V-3-2-6-1	V-3-1-1	V-3-2-3	V-3-3-6	V-3-4-6	V-3-5-6			
166	実施例163	PA1	1							22.8	4.9	27.7
167	実施例164	PA1	5							17.6	5.4	23.0
168	実施例165	PA1	10							14.7	5.6	20.3
169	実施例166	PA1	15							11.6	5.8	17.4
170	実施例167	PA1	20							8.8	6.1	14.9
171	実施例168	PA1		1						20.7	5.1	25.8
172	実施例169	PA1		15						10.4	5.9	16.3
173	実施例170	PA1			5					17.5	5.3	22.8
174	実施例171	PA1			10					14.8	5.5	20.3
175	実施例172	PA1			15					11.4	5.8	17.2
176	実施例173	PA1			20					8.9	6.0	14.9
177	実施例174	PA1				5				17.7	5.5	23.2
178	実施例175	PA1				10				14.6	5.6	20.2
179	実施例176	PA1				15				11.6	5.8	17.4
180	実施例177	PA1				20				8.4	6.2	14.6
181	実施例178	PA1					5			17.7	5.3	23.0
182	実施例179	PA1					10			14.5	5.5	20.0
183	実施例180	PA1					15			11.6	5.8	17.4
184	実施例181	PA1					20			8.7	6.2	14.9
185	実施例182	PA1						5		17.4	5.4	22.8
186	実施例183	PA1						10		14.9	5.7	20.6
187	実施例184	PA1						15		11.4	5.8	17.2
188	実施例185	PA1						20		8.5	6.2	14.7
189	実施例186	PA1							5	17.7	5.5	23.2
190	実施例187	PA1							10	14.8	5.6	20.4
191	実施例188	PA1							15	11.5	5.7	17.2
192	実施例189	PA1							20	8.6	6.0	14.6

【0 3 2 2】

10

20

30

40

【表 15】

表 4-2

試験例No.		配向剤	光重合性モノマー（重量%）											τ_r [ms]	τ_f [ms]	$\tau_r + \tau_f$ [ms]	
			V-3-6-6	V-3-10-1	V-3-10-1-1	V-3-10-2	V-3-10-2-1	V-3-10-3	V-3-10-3-1	V-3-10-4	V-3-10-4-1	V-3-10-5	V-3-10-6				V-3-10-7
193	実施例190	PA1	5												17.6	5.4	23.0
194	実施例191	PA1	10												14.9	5.5	20.4
195	実施例192	PA1	15												11.6	5.8	17.4
196	実施例193	PA1	20												8.5	6.2	14.7
197	実施例194	PA1		1											20.5	5.2	25.7
198	実施例195	PA1		15											10.2	5.9	16.1
199	実施例196	PA1			1										18.8	5.3	24.1
200	実施例197	PA1			15										9.2	6.3	15.5
201	実施例198	PA1				1									20.6	5.3	25.9
202	実施例199	PA1				15									10.1	5.9	16.0
203	実施例200	PA1					1								18.7	5.3	24.0
204	実施例201	PA1					15								9.2	6.2	15.4
205	実施例202	PA1						1							20.6	5.1	25.7
206	実施例203	PA1						15							10.3	5.9	16.2
207	実施例204	PA1							1						18.9	5.2	24.1
208	実施例205	PA1							15						9.3	6.3	15.6
209	実施例206	PA1								1					20.5	5.2	25.7
210	実施例207	PA1								15					10.4	6.1	16.5
211	実施例208	PA1									1				18.7	5.1	23.8
212	実施例209	PA1									15				9.2	6.2	15.4
213	実施例210	PA1										1			20.6	5.1	25.7
214	実施例211	PA1										15			10.3	5.9	16.2
215	実施例212	PA1											1		20.5	5.0	25.5
216	実施例213	PA1											15		10.2	5.8	16.0
217	実施例214	PA1												1	20.7	5.2	25.9
218	実施例215	PA1												15	10.2	6.0	16.2

【0323】

【表 16】

表 4-3

試験例No.		配向剤	光重合性モノマー (重量%)												τ_r [ms]	τ_f [ms]	$\tau_r + \tau_f$ [ms]
			V-3-11-1	V-3-11-1-1	V-3-11-2	V-3-11-2-1	V-3-11-3	V-3-11-4	V-3-11-5	V-3-11-6	V-3-11-7	V-3-11-8	V-3-13-1	V-3-13-2			
219	実施例216	PA1	1												20.6	5.1	25.7
220	実施例217	PA1	15												10.4	6.0	16.4
221	実施例218	PA1		1											18.8	5.2	24.0
222	実施例219	PA1		15											9.1	6.3	15.4
223	実施例220	PA1			1										20.5	5.1	25.6
224	実施例221	PA1			15										10.2	5.9	16.1
225	実施例222	PA1				1									18.7	5.3	24.0
226	実施例223	PA1				15									9.1	6.0	15.1
227	実施例224	PA1					1								20.6	5.2	25.8
228	実施例225	PA1					15								10.3	5.8	16.1
229	実施例226	PA1						1							20.6	5.3	25.9
230	実施例227	PA1						15							10.3	5.9	16.2
231	実施例228	PA1							1						20.5	5.1	25.6
232	実施例229	PA1							15						10.2	5.9	16.1
233	実施例230	PA1								1					20.7	5.2	25.9
234	実施例231	PA1								15					10.1	6.0	16.1
235	実施例232	PA1									1				20.6	5.2	25.8
236	実施例233	PA1									15				10.4	5.9	16.3
237	実施例234	PA1										1			20.5	5.1	25.6
238	実施例235	PA1										15			10.2	6.0	16.2
239	実施例236	PA1											1		20.7	5.3	26.0
240	実施例237	PA1											15		10.3	5.9	16.2
241	実施例238	PA1												1	20.6	5.1	25.7
242	実施例239	PA1												15	10.4	6.1	16.5

【0324】

また、本技術を用いて作製された液晶セルのコントラストは、P S Aの液晶セルのコントラストよりも改善されている事が確認された。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H290 BF38 DA01 DA03
4J011 AC04 CA02 CA08 CC04 CC10 PA97 PB08 PB40 PC02 PC08
4J043 PA05 PA08 PC016 PC026 QB26 QB31 RA35 SA06 SA43 SA45
SA46 SA47 SA54 SA61 SA63 SA64 SA72 SB02 TA22 TB01
UA042 UA121 UA122 UA131 UB121 UB132 UB281 XA16 YA08 ZA09
ZA23 ZB11 ZB23

要解决的问题：为了提供实现所需响应时间和/或表现出改善的显示质量的液晶显示元件，利用液晶显示元件实现所需响应时间和/或改善显示质量的液晶取向层和其制备方法和能够形成其的液晶取向剂。溶剂：通过使用选自二胺与四羧酸二酐，聚酰胺酸作为其前体的反应得到的聚酰亚胺中的至少一种形成液晶取向层，或聚酰胺酸衍生物和含有光聚合性单体和/或光聚合性低聚物的液晶取向剂。液晶取向层用于液晶显示元件。

