

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4458305号
(P4458305)

(45) 発行日 平成22年4月28日 (2010. 4. 28)

(24) 登録日 平成22年2月19日 (2010. 2. 19)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006. 01)
C O 8 G 77/38 (2006. 01)G O 2 F 1/1337 5 3 0
C O 8 G 77/38

請求項の数 7 (全 189 頁)

(21) 出願番号	特願2009-529088 (P2009-529088)	(73) 特許権者	000004178
(86) (22) 出願日	平成20年8月20日 (2008. 8. 20)		J S R株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/065228		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02009/025385	(74) 代理人	100080609
(87) 国際公開日	平成21年2月26日 (2009. 2. 26)		弁理士 大島 正孝
審査請求日	平成21年8月18日 (2009. 8. 18)	(74) 代理人	100122404
(31) 優先権主張番号	特願2007-215144 (P2007-215144)		弁理士 勝又 秀夫
(32) 優先日	平成19年8月21日 (2007. 8. 21)	(74) 代理人	100109287
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 白石 泰三
(31) 優先権主張番号	特願2007-272289 (P2007-272289)	(72) 発明者	秋池 利之
(32) 優先日	平成19年10月19日 (2007. 10. 19)		東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		R株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-276189 (P2007-276189)	(72) 発明者	熊谷 勉
(32) 優先日	平成19年10月24日 (2007. 10. 24)		東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜の製造方法および液晶表示素子

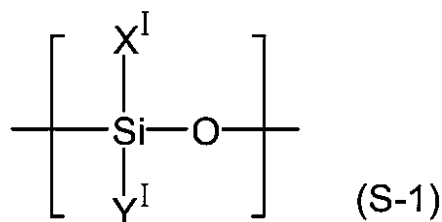
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式（S-1）で表される構造を有するポリシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも一種と、下記式（1）で表される化合物との反応生成物、ならびに

ポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする、液晶配向剤。

【化1】



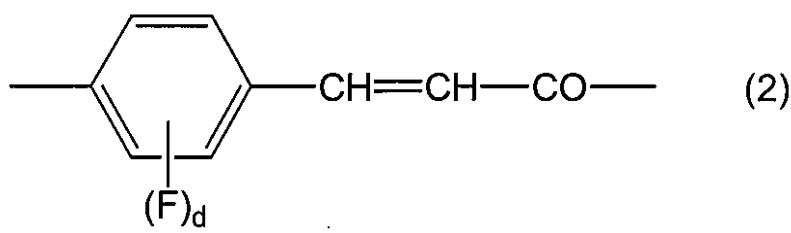
R-Z (1)

（式（S-1）中の Y^I は水酸基、炭素数 1～10 のアルコキシル基、炭素数 1～6 のアルキル基または炭素数 6～10 のアリール基であり、

式（1）中の R は炭素数 4～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のフルオロアルキル基も

しくはシクロヘキシル基と下記式 (2)

【化 3】



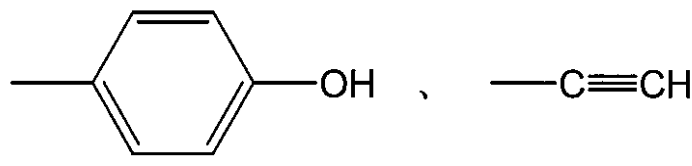
10

(式 (2) 中、d は 0 ~ 4 の整数である。)

で表される構造とを有する基であるか、またはステロイド骨格を有する炭素数 17 ~ 51 の基と上記式 (2) で表される構造とを有する基であり、

式 (S-1) 中の X¹ および式 (1) 中の Z は、それぞれ、これらが反応することにより式 (S-1) 中のケイ素原子と式 (1) 中の R とを結合する結合基となる基であって X¹ はオキシラニル基、オキセタニル基、ビニル基、(メタ) アクリロイルオキシル基もしくはメルカプト基を有する 1 価の基または水素原子であり、Z は -COOH、-OH、

【化 2】



20

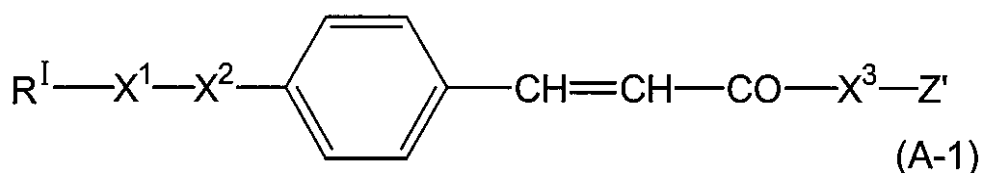
-SH、-NCO、-NHR' (ただし、R' は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 30 のアリール基である。)、-CH=CH₂、(メタ) アクリロイルオキシル基または -SO₂Cl である。)

【請求項 2】

上記式 (1) で表される化合物が、下記式 (A-1) ~ (A-8) のそれぞれで表される化合物より選ばれるものである、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

30

【化 4】

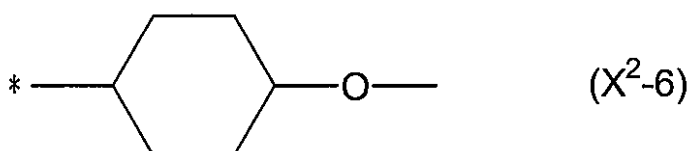
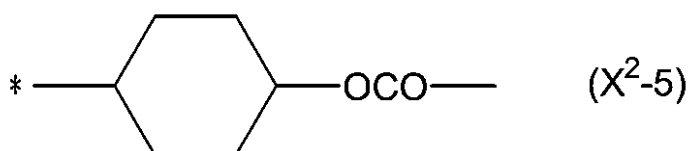
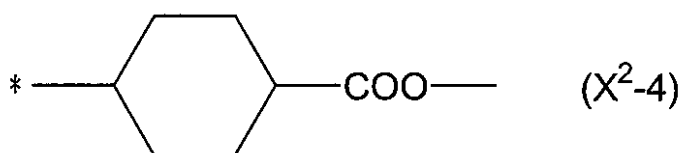
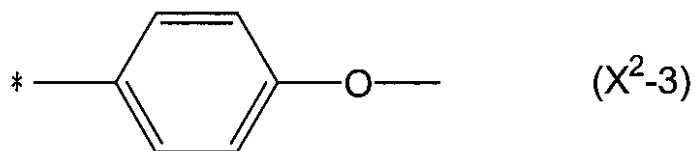
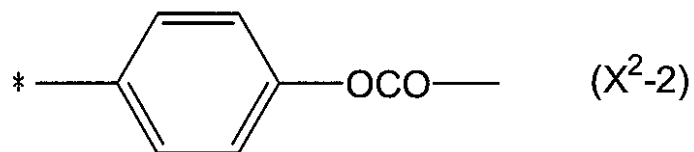
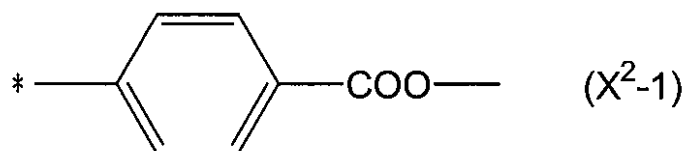


(式 (A-1) 中、R¹ は炭素数 4 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基、シクロヘキシル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を有するアルキルシクロヘキシル基もしくは炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルシクロヘキシル基であるか、またはステロイド骨格を有する炭素数 17 ~ 51 の基であり、

40

X¹ は単結合、酸素原子、硫黄原子、フェニレン基、シクロヘキシレン基、-COO-、-NHCO-、-CONH-または -CO- であり、X² は単結合または下記式 (X²-1) ~ (X²-6)

【化 5】

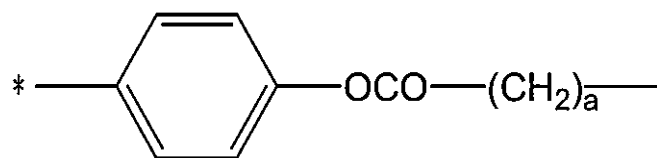


(上記式中、「*」はこれを付した結合手が X^1 側であることを示す。)

のいずれかで表される基であり、

X^3 は単結合、フェニレン基、 $* - \text{O} - (\text{CH}_2)_a -$ 、 $* - \text{O} - (\text{CH}_2)_a - \text{CO} -$

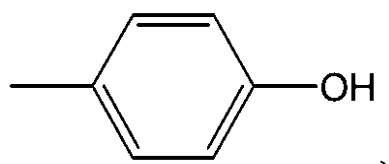
【化 6】



または $* - (\text{CH}_2)_a - \text{OCO} - (\text{CH}_2)_a -$ (ただし、 a は、それぞれ独立に、1 ~ 6 の整数であり、「*」はこれを付した結合手が $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 側であることを示す。) で表される基であり、

Z' は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、

【化 7】

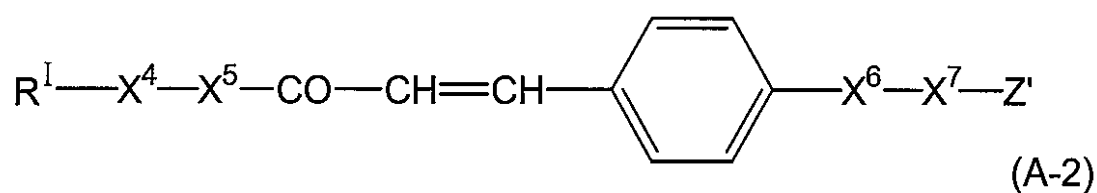


—SH、—NCO、—NHR'（ただし、R'は水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～30のアリール基である。）、—CH=CH₂または—SO₂Clである。）であり、

10

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

【化 8】



20

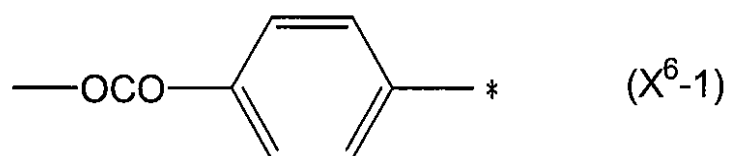
（式（A-2）中、R^IおよびZ'は、それぞれ、上記式（A-1）におけるR^IおよびZ'と同じ意味であり、

X⁴は単結合、酸素原子、硫黄原子、—COO—、—OCO—、—NHCO—、—CONH—または—CO—であり、

X⁵は単結合またはフェニレン基であり、

X⁶は単結合または下記式（X⁶-1）

【化 9】

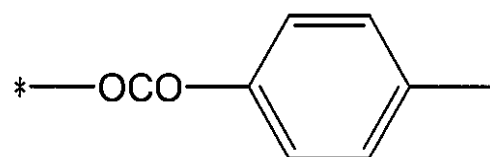


30

（式（X⁶-1）中、「*」はこれを付した結合手がX⁷側であることを示す。）で表される基であり、

X⁷は単結合、*—CO—、*—OCO—(CH₂)_a—、*—OCO—(CH₂)_a—CO—、*—O—(CH₂)_a—または

【化 10】

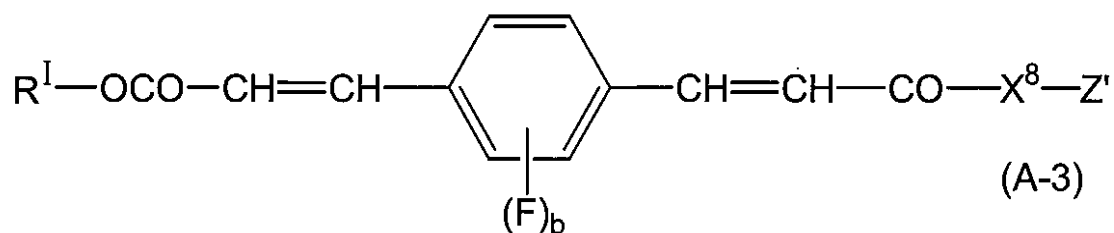


40

（以上において、aは1～6の整数であり、「*」はこれを付した結合手がX⁶側であることを示す。）

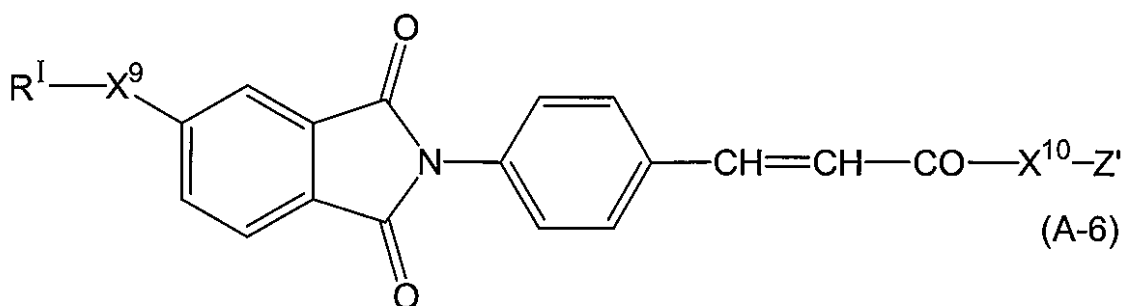
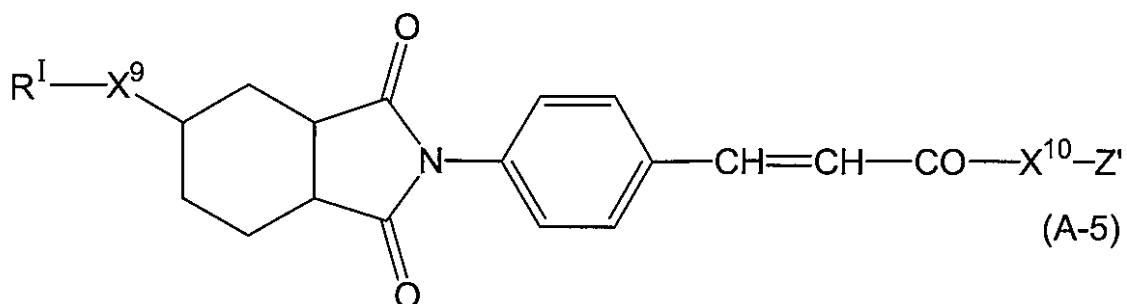
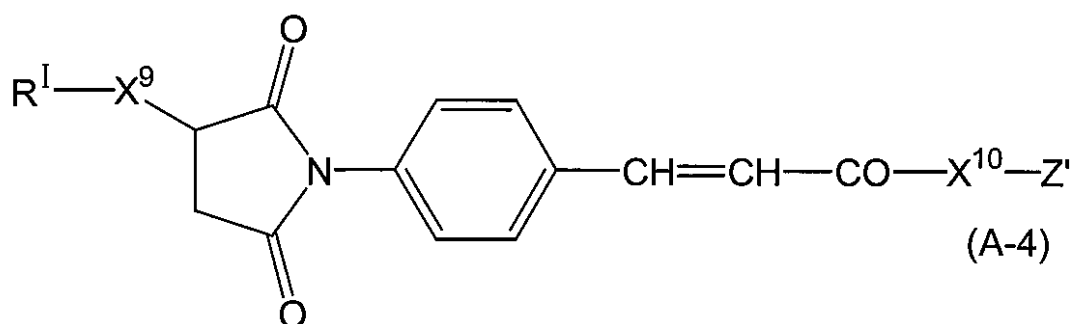
であり、ただし、隣接する2つの結合がいずれも単結合であるときには、これらをまとめて一本の単結合であるものとする。）

【化 1 1】



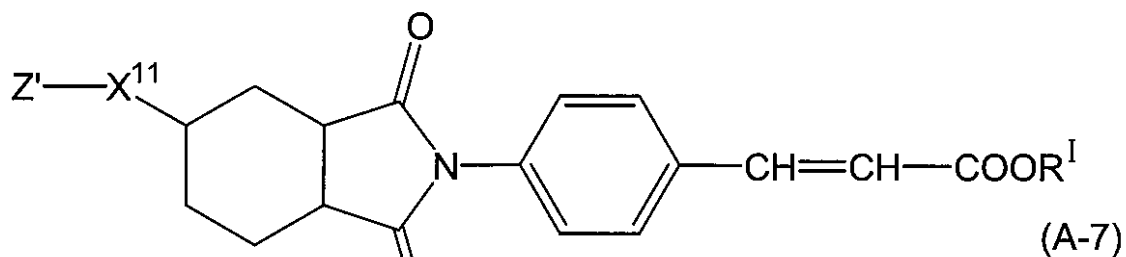
(式(A-3)中、 R^I および Z' は、それぞれ、上記式(A-1)における R^I および Z' と同じ意味であり、 X^8 は単結合または $*-O-(CH_2)_a-$ (ただし、 a は1～6の整数であり、「*」はこれを付した結合手が $-CH=CH-CO-$ 側であることを示す。)であり、 b は0～4の整数である。)

【化 1 2】

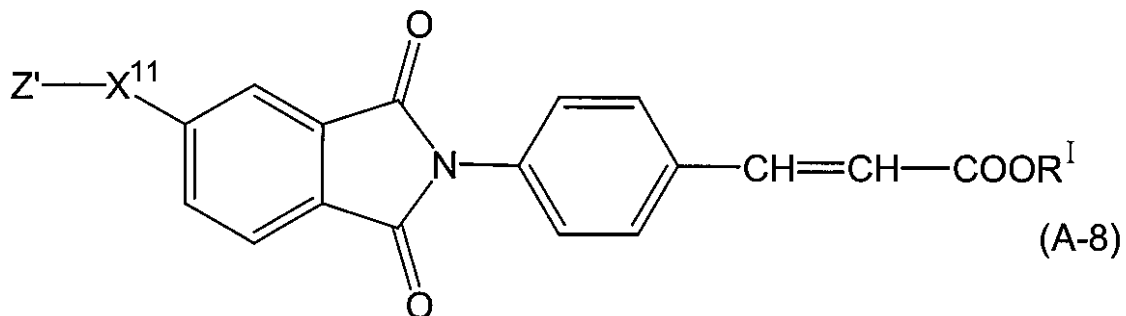


(式(A-4)～(A-6)中、 R^I および Z' は、それぞれ、上記式(A-1)における R^I および Z' と同じ意味であり、 X^9 は、それぞれ、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ または $-CO-$ であり、 X^{10} は、それぞれ、単結合、酸素原子、硫黄原子または $-O-(CH_2)_a-*$ (ただし、 a は1～6の整数であり、「*」はこれを付した結合手が Z' 側であることを示す。)である。)

【化 1 3】



10



(式 (A-7) および (A-8) 中、R^I および Z' は、それぞれ、上記式 (A-1) における R^I および Z' と同じ意味であり、X¹¹ は、それぞれ、単結合、*-(CH₂)_a-COO-、*-COO-(CH₂)_a-または*-O-(CH₂)_a-O- (ただし、a は 1~6 の整数であり、「*」はこれを付した結合手が Z' 側であることを示す。) である。)

20

【請求項 3】

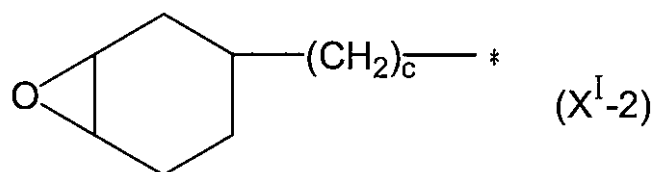
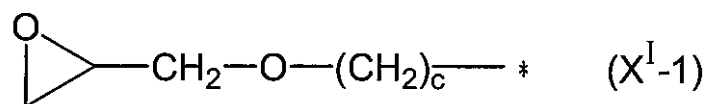
上記式 (S-1) で表される構造を有するポリシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも一種が、アルカリ金属化合物または有機塩基の存在下に合成されたものである、請求項 1 または 2 に記載の液晶配向剤。

【請求項 4】

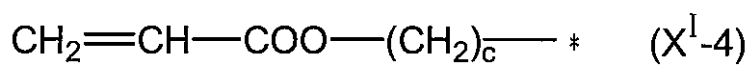
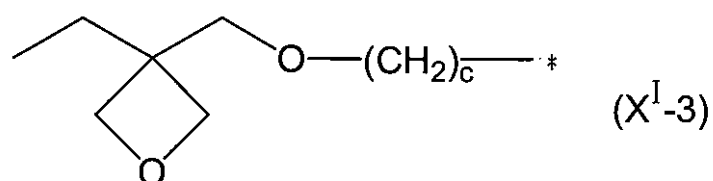
上記式 (S-1) における X^I が、下記式 (X^I-1) ~ (X^I-7) のいずれかで表される基または水素原子である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

30

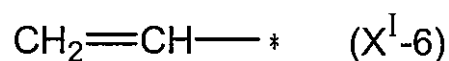
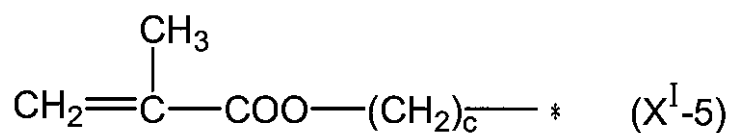
【化 1 4】



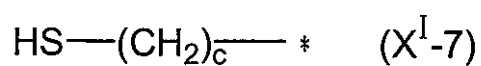
10



20



30



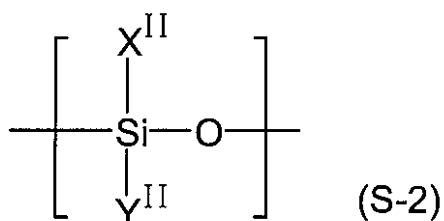
(上記式中、c は 1 ～ 10 の整数であり、「*」は、それぞれ、これを付した結合手がケイ素原子と結合することを示す。)

【請求項 5】

さらに、下記式 (S-2)

【化 1 5】

40



(式 (S-2) 中、 X^{II} は水酸基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基または炭素数 6 ～ 10 のアリール基であり、 Y^{II} は水酸基または炭素数 1 ～

50

10のアルコキシル基である。)

で表される構造を有するポリシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも一種を含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の液晶配向剤を基板上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜に放射線を照射する工程を含むことを特徴とする、液晶配向膜の形成方法。

【請求項7】

請求項1～5のいずれか一項に記載の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備することを特徴とする、液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜の製造方法および液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、液晶表示素子としては、透明導電膜が設けられている基板表面に有機樹脂などからなる液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その2枚を対向配置してその間隙に正の誘電率異方性を有するネマチック型液晶の層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向って連続的に90°捩れるようにした、いわゆるTN型(Twisted Nematic)液晶セルを有するTN型液晶表示素子が知られている。また、TN型液晶表示素子に比して高いコントラスト比を実現できるSTN(Super Twisted Nematic)型液晶表示素子や視野角依存性の少ないIPS(In-Plane Switching)型液晶表示素子、負の誘電率異方性を有するネマチック型液晶を用いるVA(Vertical Alignment)型液晶表示素子などが開発されている。

こうした各種液晶表示素子の動作原理は透過型と反射型に大別される。透過型液晶表示素子は、素子駆動時における素子背面からのバックライト用光源の透過光の強度変化を利用して表示を行なうものである。反射型液晶表示素子は、バックライト用光源は使用せず素子駆動時における太陽光など外部からの光の反射光の強度変化を利用して表示を行なうものであり、透過型に比べ消費電力が少ないため屋外での使用には特に有利と考えられている。

透過型液晶表示素子では、これに備えられた液晶配向膜は、バックライト光源からの光に長時間さらされることになる。特にビジネス用途に加えて近年ホームシアターとしての需要が高まっている液晶プロジェクター用途においては、メタルハライドランプなどの非常に照射強度の高い光源を用いている。また、強度の強い光照射に伴い、駆動時には液晶表示素子の系自体の温度が上昇することが考えられる。

反射型液晶表示素子では、屋外で使用される可能性が大きく、この場合には強い紫外光を含む太陽光が光源となる。また反射型ではその原理上、素子内を光が通過する距離が透過型に比べて長い。

さらに、透過型液晶表示素子、反射型液晶表示素子とも、例えば自家用自動車内への設置などが普及する傾向にあり、液晶表示素子の使用態様として従来考えられていた態様に比べ、高い温度下における使用および設置環境が現実化してきた。

【0003】

ところで、液晶表示素子の製造工程において、プロセス短縮および歩留まり向上の観点から用いられ始めているのが液晶滴下方式、すなわちODF(One Drop Fill)方式である。ODF方式は、予め熱硬化性のシール剤を用いて組み立てられた空の液晶セルに液晶を注入していく従来法と異なり、液晶配向膜を塗布した片側基板の必要箇所に紫外光硬化性のシール剤を塗布した後、液晶を必要箇所に滴下し、他方の基板を貼り合わせた後に、全面に紫外光を照射してシール剤を硬化させて液晶セルを製造するものであ

10

20

30

40

50

る。この際照射される紫外光は通常1平方センチメートルあたり数ジュール以上と強いものである。すなわち液晶表示素子製造工程において、液晶配向膜は液晶とともにこの強い紫外光にさらされることになる。

このように液晶表示素子においては、その高機能化、多用途化、製造工程の改良などに伴って、高強度の光照射、高温環境、長時間駆動など、従来では考えられなかったほどの苛酷な環境にさらされることとなり、且つかかる環境下においても液晶配向性、電圧保持率などの電気特性、あるいは表示特性が従来より一層優れたものが求められることになり、さらに液晶表示素子にさらなる長寿命化が求められてきている。

液晶表示素子を構成する液晶配向膜の材料としては、従来よりポリイミド、ポリアミク酸、ポリアミドおよびポリエステルなどの有機樹脂が知られている。特にポリイミドは有機樹脂の中では耐熱性、液晶との親和性、機械強度などに優れた物性を示すため、多くの液晶表示素子に使用されてきた（特許文献1、特許文献2および特許文献3参照）。

しかしながら近年の液晶表示素子においては、上述したような製造環境、使用環境の過酷化に伴う新たな要求が強くなり、従来は許容されていた有機樹脂が達成できる程度の耐熱性、耐光性では未だ不十分であることとなった。

そこで、耐熱性、耐光性に優れる液晶配向膜の検討が行なわれている。例えば特許文献4には4個のアルコキシル基を有する珪素化合物と3個のアルコキシル基を有する珪素化合物とから得られたポリシロキサン溶液から形成された垂直配向型の液晶配向膜が開示されており、垂直配向性、耐熱性および均一性に優れる、塗布液としての安定性も優れていると説明されている。しかし、この技術による液晶配向膜は、現在の製造環境、使用環境の過酷化に伴う要求性能は満足しておらず、また塗布液の保存安定性が不足しているため、工業的に使用するうえでの利便性に問題がある。

さらに、液晶表示素子としては、残像の問題を生じない、すなわち、電気特性に優れた液晶配向剤の開発要求は依然として強い。

極めて過酷な現在の製造環境、使用環境において十分な耐熱性、耐光性を有する液晶配向膜を与えることができ、しかも保存安定性に優れており、且つ、液晶表示素子にしたとき優れた電気特性を示す液晶配向剤は未だ知られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】

特開平9-197411号公報

【特許文献2】

特開2003-149648号

【特許文献3】

特開2003-107486号公報

【特許文献4】

特開平9-281502号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、保存安定性が良好で、液晶配向性に優れ且つ耐熱性および耐光性が高く、特に高温環境下、高強度の光照射によっても電圧保持率の低下が少なく、電気特性に優れる液晶配向膜を形成することができる液晶配向剤を与えることにある。

本発明の他の目的は、本発明の液晶配向剤を用いて上記の如き優れた諸特性を備えた液晶配向膜を形成する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、耐熱性、耐光性および電気特性に優れる液晶表示素子を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

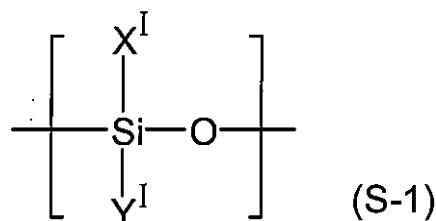
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第一に、下記式（S-1）で表される構造を有するポリシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも一種と、下記式（1）で表される化合物との反応生成物を含有する液晶配向剤によって達成される。

【0007】

【化1】



10

【0008】

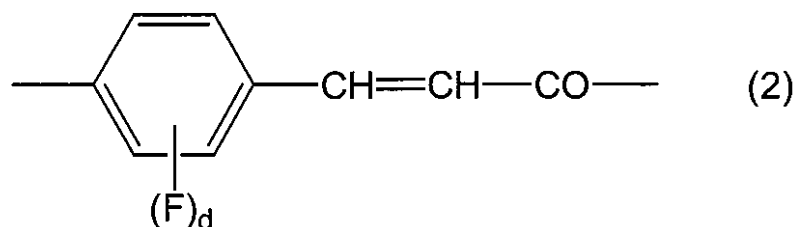
R-Z (1)

（式（S-1）中の Y^{I} は水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、式（1）中のRは炭素数4～20のアルキル基、炭素数1～20のフルオロアルキル基もしくはシクロヘキシル基と下記式（2）

20

【0009】

【化2】



30

【0010】

（式（2）中、dは0～4の整数である。）

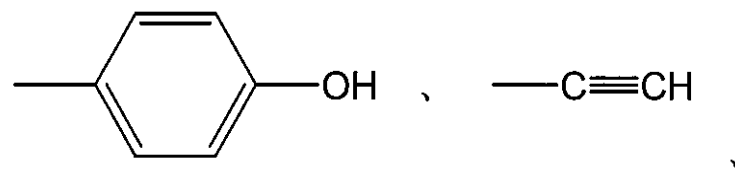
で表される構造とを有する基であるか、またはステロイド骨格を有する炭素数17～51の基と上記式（2）で表される構造とを有する基であり、

式（S-1）中の X^{I} および式（1）中のZは、それぞれ、これらが反応することにより式（S-1）中のケイ素原子と式（1）中のRとを結合する結合基となる基であって X^{I} はオキシラニル基、オキセタニル基、ビニル基、（メタ）アクリロイルオキシ基もしくはメルカプト基を有する1価の基または水素原子であり、Zは ---COOH 、 ---OH 、

40

【0011】

【化72】



【0012】

---SH 、 ---NCO 、 $\text{---NHR}'$ （ただし、 R' は水素原子、炭素数1～6のアルキル基ま

50

たは炭素数 6 ～ 30 のアリール基である。) 、 $-CH=CH_2$ 、(メタ) アクリロイルオキシル基または $-SO_2Cl$ である。)

本発明の上記目的および利点は、第二に、
上記式 (1) で表される化合物が上記の好ましい態様である液晶配向剤を基板上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜に放射線を照射する工程を含む液晶配向膜の形成方法によって達成される。

本発明の上記目的および利点は、第三に、
上記の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備する液晶表示素子によって達成される。

【発明の効果】

10

【0013】

本発明の液晶配向剤を用いると、従来の配向膜に比べて優れた耐熱性および耐光性を示す液晶配向膜、特に高温環境下、高強度の光照射によっても電圧保持率特性が低下することがなく、且つ電気特性に優れた液晶配向膜を得ることができる。それゆえ、この液晶配向膜は種々の液晶表示素子に好適に適用することができる。

本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備する本発明の液晶表示素子は、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、計数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、カーナビゲーションシステム、液晶テレビなどの装置に好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

20

【0014】

本発明の液晶配向剤は、上記式 (S-1) で表される繰り返し単位を有するポリオルガノシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも一種 (以下、「反応性ポリオルガノシロキサン」という。) と、上記式 (1) で表される化合物 (以下、「化合物 R-Z」という。) の反応生成物 (以下、「液晶配向性ポリオルガノシロキサン」という。) を含有する。

<反応性ポリオルガノシロキサン>

本発明における反応性ポリオルガノシロキサン中の X^I は、化合物 R-Z の有する Z と反応することにより上記式 (S-1) 中のケイ素原子と式 (1) 中の R とを結合する結合基となる基である。

30

かかる X^I は、例えばオキシラニル基、オキセタニル基、ビニル基、(メタ) アクリロイルオキシル基もしくはメルカプト基を有する 1 価の基または水素原子である。上記オキシラニル基を有する 1 価の基としては、例えば下記式 (X^I-1) または (X^I-2) で表される基などを；

上記オキセタニル基を有する 1 価の基としては、例えば下記式 (X^I-3) で表される基などを；

上記ビニル基を有する 1 価の基としては、例えば下記式 (X^I-6) で表される基などを；

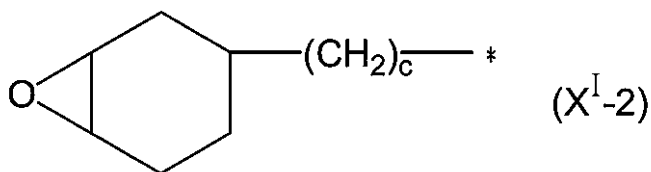
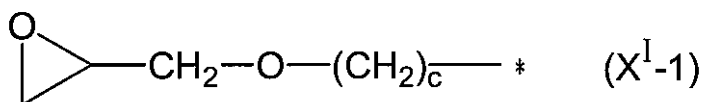
上記 (メタ) アクリロイルオキシル基を有する基としては、例えば下記式 (X^I-4) または (X^I-5) で表される基などを；

40

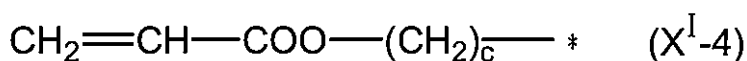
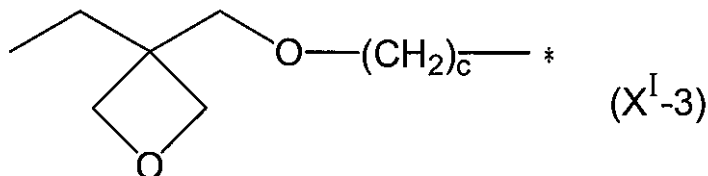
上記メルカプト基を有する 1 価の基としては、例えば下記式 (X^I-7) で表される基などを、それぞれ挙げるることができる。

【0015】

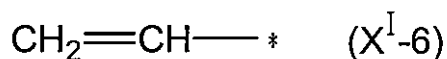
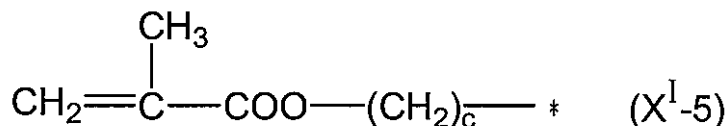
【化 3】



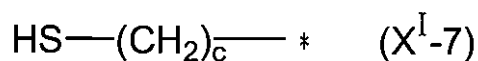
10



20



30



【0016】

(上記式中、cは1～10の整数であり、「*」は、それぞれ、これを付した結合手がケイ素原子と結合することを示す。)

上記式(S-1)におけるY^Iの水酸基、炭素数1～10のアルコキシル基としては、例えばメトキシル基、エトキシル基などを；

炭素数1～6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などを；

40

炭素数6～10のアリール基としては、例えばフェニル基などを、それぞれ挙げることができる。Y^Iとして好ましくは水酸基または炭素数1～10のアルコキシル基であり、この場合において複数の構造(S-1)の基Y^Iが加水分解・縮合してはしご型構造およびかご型構造よりなる群から選択される少なくとも一種の構造を有していることがより好ましい。

本発明における反応性ポリオルガノシロキサンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が500～100,000であることが好ましく、1,000～10,000であることがより好ましく、さらに1,000～5,000であることが好ましい。

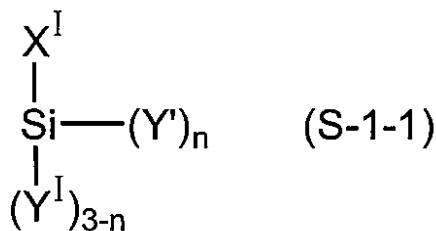
上記のような反応性ポリオルガノシロキサンは、X^Iが水素原子以外である場合には、

50

例えば下記式 (S-1-1)

【0017】

【化4】



10

【0018】

(式 (S-1-1) 中、 X^I および Y^I は、それぞれ上記式 (S-1) におけるのと同じ意味であり、 Y' は炭素数 1～10 のアルコキシル基またはハロゲン原子であり、 n は 1～3 の整数である。)

で表されるシラン化合物または上記式 (S-1-1) で表されるシラン化合物と他のシラン化合物との混合物を、好ましくは適当な有機溶媒、水および触媒の存在下において加水分解または加水分解・縮合することにより合成することができる。

上記式 (S-1-1) で表されるシラン化合物の具体例としては、 X^I がオキシラニル基を有する 1 価の基である場合として、例えば 3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルジメチルエトキシシラン、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、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどを挙げることができ、これらのうち 3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシランまたは 2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが好ましい。

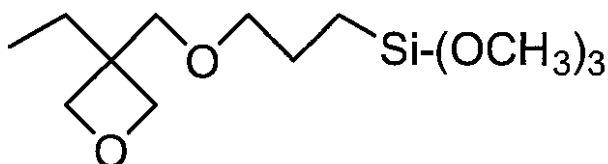
20

【0019】

X^I がオキセタニル基を有する 1 価の基である場合として、例えば下記式

【0020】

【化5】



30

【0021】

で表される化合物を挙げることができる。

X^I が (メタ) アクリロキシ基を有する 1 価の基である場合として、例えば 3-アクリロキシ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-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができ、これらのうち、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

40

X^I がビニル基を有する 1 価の基である場合として、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、ビニルトリクロロシラン、(メチル) (ビニル) ジクロロシラン、(メチル) (ビニル) ジメトキシシラン、(メチル) (ビニル) ジエトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリー-n-プロポキシシラン、アリルトリー-i-プロポキシシラン、アリルトリー-n-

50

プトキシシラン、アリルトリーsec-プトキシシランなどを挙げることができ、これらのうち、ビニルトリメトキシシランが好ましい。

X¹がメルカプト基を有する1価の基である場合として、例えば3-メルカプトプロピルトリクロロシラン、3-メルカプト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エトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、(メチル)(3-メルカプトプロピル)ジメトキシシラン、(メチル)(3-メルカプトプロピル)ジエトキシシランなどを挙げることができ、これらのうち3-メルカプトプロピルトリメトキシシランまたはメルカプトメチルトリメトキシシランが好ましい。

【0022】

上記他のシラン化合物としては、例えばテトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-プトキシシラン、トリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-i-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-プトキシシラン、フルオロトリクロロシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-i-プロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-プトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-プトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリクロロシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリエトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-n-プロポキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-i-プロポキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-n-ブトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-sec-プトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリクロロシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-n-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-i-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-n-ブトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-sec-プトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリクロロシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリメトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリエトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリ-n-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリ-i-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリ-n-ブトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリ-sec-プトキシシラン、ヒドロキシメチルトリクロロシラン、ヒドロキシメチルトリメトキシシラン、ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-n-プロポキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-i-プロポキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-n-ブトキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-sec-プトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-i-プロポキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-プトキシシラン、メチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジ-n-プロポキシシラン、メチルジ-i-プロポキシシラン、メチルジ-n-ブトキシシラン、メチルジ-sec-プトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-プロポキシシラン、ジメチルジ-i-プロポキシシラン、ジメチルジ-n-ブトキシシラン、ジメチルジ-sec-プトキシシラン、(メチル)[2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル]ジクロロシラン、(メチル)[2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル]ジメトキシシラン、(メチル)[2-

10

20

30

40

50

(パーフルオロ-*n*-オクチル)エチル]ジエトキシシラン、(メチル)[2-(パーフルオロ-*n*-オクチル)エチル]ジ-*n*-プロポキシシラン、(メチル)[2-(パーフルオロ-*n*-オクチル)エチル]ジ-*i*-プロポキシシラン、(メチル)[2-(パーフルオロ-*n*-オクチル)エチル]ジ-*n*-ブトキシシラン、(メチル)[2-(パーフルオロ-*n*-オクチル)エチル]ジ-*sec*-ブトキシシラン、(メチル)(3-メルカプトプロピル)ジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ-*n*-プロポキシシラン、ジフェニルジ-*i*-プロポキシシラン、ジフェニルジ-*n*-ブトキシシラン、ジフェニルジ-*sec*-ブトキシシラン、クロロジメチルシラン、メトキシジメチルシラン、エトキシジメチルシラン、クロロトリメチルシラン、プロモトリメチルシラン、ヨードトリメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、*n*-プロポキシトリメチルシラン、*i*-プロポキシトリメチルシラン、*n*-ブトキシトリメチルシラン、*sec*-ブトキシトリメチルシラン、*t*-ブトキシトリメチルシラン、(クロロ)(ビニル)ジメチルシラン、(メトキシ)(ビニル)ジメチルシラン、(エトキシ)(ビニル)ジメチルシラン、(クロロ)(メチル)ジフェニルシラン、(メトキシ)(メチル)ジフェニルシラン、(エトキシ)(メチル)ジフェニルシランなどのケイ素原子を1個有するシラン化合物のほか、

【0023】

商品名で、例えばKC-89、KC-89S、X-21-3153、X-21-5841、X-21-5842、X-21-5843、X-21-5844、X-21-5845、X-21-5846、X-21-5847、X-21-5848、X-22-160AS、X-22-170B、X-22-170BX、X-22-170D、X-22-170DX、X-22-176B、X-22-176D、X-22-176DX、X-22-176F、X-40-2308、X-40-2651、X-40-2655A、X-40-2671、X-40-2672、X-40-9220、X-40-9225、X-40-9227、X-40-9246、X-40-9247、X-40-9250、X-40-9323、X-41-1053、X-41-1056、X-41-1805、X-41-1810、KF6001、KF6002、KF6003、KR212、KR-213、KR-217、KR220L、KR242A、KR271、KR282、KR300、KR311、KR401N、KR500、KR510、KR5206、KR5230、KR5235、KR9218、KR9706(以上、信越化学工業(株)製)；グラスレジン(昭和電工(株)製)；SH804、SH805、SH806A、SH840、SR2400、SR2402、SR2405、SR2406、SR2410、SR2411、SR2416、SR2420(以上、東レ・ダウコーニング(株)製)；FZ3711、FZ3722(以上、日本ユニカー(株)製)；DMS-S12、DMS-S15、DMS-S21、DMS-S27、DMS-S31、DMS-S32、DMS-S33、DMS-S35、DMS-S38、DMS-S42、DMS-S45、DMS-S51、DMS-227、PSD-0332、PDS-1615、PDS-9931、XMS-5025(以上、チッソ(株)製)；メチルシリケートMS51、メチルシリケートMS56(以上、三菱化学(株)製)；エチルシリケート28、エチルシリケート40、エチルシリケート48(以上、コルコート(株)製)；GR100、GR650、GR908、GR950(以上、昭和電工(株)製)などの部分縮合物を挙げることができる。

【0024】

これらの他のシラン化合物のうち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシランまたはジメチルジエトキシシランが好ましい。

反応性ポリオルガノシロキサンの合成にあたって上記式(S-1-1)で表されるシラン化合物とともに他のシラン化合物を併用する場合、上記式(S-1-1)で表されるシラン化合物の使用割合は、上記式(S-1-1)で表されるシラン化合物と他のシラン化

10

20

30

40

50

合物との合計に対して、5モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましい。

【0025】

反応性ポリオルガノシロキサンを合成するにあたって使用することのできる有機溶媒としては、例えば炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、アルコールなどを挙げることができる。

上記炭化水素としては、例えばトルエン、キシレンなどを；

上記ケトンとしては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル n -アミルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノンなどを；

上記エステルとしては、例えば酢酸エチル、酢酸 n -ブチル、酢酸 i -アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、乳酸エチルなどを；

上記エーテルとしては、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを；

上記アルコールとしては、例えば1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ n -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ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 n -プロピルエーテルなどを、それぞれ挙げることができる。これらのうち非水溶性のものが好ましい。これらの有機溶媒は、単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。

【0026】

有機溶媒の使用量は、全シラン化合物100重量部に対して、好ましくは10~10,000重量部、より好ましくは50~1,000重量部である。

X¹が水素原子以外である反応性ポリオルガノシロキサンを製造する際の水の使用量は、全シラン化合物に対して、好ましくは0.01~100倍モル、より好ましくは1~30倍モルである。

上記触媒としては例えば酸、アルカリ金属化合物、有機塩基、チタン化合物、ジルコニウム化合物などを用いることができる。

上記アルカリ金属化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシドなどを挙げることができる。

上記有機塩基としては、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、ピロールの如き1~2級有機アミン；トリエチルアミン、トリ n -プロピルアミン、トリ n -ブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセンの如き3級の有機アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの如き4級の有機アミンなどを、それぞれ挙げることができる。これらの有機塩基のうち、トリエチルアミン、トリ n -プロピルアミン、トリ n -ブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンの如き3級の有機アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの如き4級の有機アミンが好ましい。

【0027】

X¹が水素原子以外である反応性ポリオルガノシロキサンを製造する際の触媒の使用割合は、触媒の種類、温度などの反応条件などにより異なり、適宜に設定されるべきである。例えば触媒としてアルカリ金属化合物を用いる場合、その使用割合は、全シラン化合物に対して、好ましくは0.01~3倍モルであり、より好ましくは0.05~1倍モルである。一方、触媒として有機塩基を用いる場合、その使用割合は、全シラン化合物に対して、好ましくは0.01~3倍モルであり、より好ましくは0.05~1倍モルである。

X¹が水素原子以外である反応性ポリオルガノシロキサンを製造する際の触媒としては、アルカリ金属化合物または有機塩基を使用することが好ましい。触媒としてアルカリ金属化合物または有機塩基を用いて合成された反応性ポリオルガノシロキサンと化合物R-

10

20

30

40

50

Zとの反応生成物を含有する液晶配向剤は、保存安定性が極めて優れるため好都合である。その理由は、加水分解・縮合反応において触媒としてアルカリ金属化合物または有機塩基を用いると、Chemical Reviews、95巻、p1409（1995年）に指摘されている如く、ランダム構造、はしご型構造またはかご型構造が形成され、シラノール基の含有割合が少ないポリオルガノシロキサンが得られるためではないかと推察される。すなわちかかるポリオルガノシロキサンは、シラノール基の含有割合が少ないため、シラノール基同士の縮合反応が抑えられ、さらに本発明の液晶配向剤が後述の他の重合体を含有するものである場合には、シラノール基と他の重合体との縮合反応が抑えられるため、保存安定性に優れる結果になるものと推察される。また、X^Iがオキシラニル基を有する1価の基である場合、アルカリ金属化合物または有機塩基を触媒として用いることにより、オキシラニル基の開環などの副反応を生じることなく、高い加水分解・縮合速度で目的とするポリオルガノシロキサンを得ることができる利点をも有する。

10

【0028】

加水分解・縮合反応時には、加熱温度を好ましくは130℃以下、より好ましくは40～100℃として、好ましくは0.5～12時間、より好ましくは1～8時間加熱するのが望ましい。加熱中は、混合液を攪拌してもよいし、還流下においてもよい。

加水分解・縮合反応に触媒を使用した場合、反応終了後に触媒を除去した後に化合物R-Zとの反応に供することが好ましい。触媒の除去は、反応液を洗浄する方法または溶媒置換などによることができる、反応液の洗浄には、少量の塩を含む水、例えば0.2重量%程度の硝酸アンモニウム水溶液などを用いて洗浄することにより、洗浄操作が容易になる点で好ましい。洗浄は洗浄後の水層が中性になるまで行い、その後有機溶媒層を、必要に応じて無水硫酸カルシウム、モレキュラーシーブスなどの適宜の乾燥剤で乾燥した後、溶媒を除去することにより、目的とする反応性ポリオルガノシロキサンを得ることができる。触媒の除去を溶媒置換による場合の置換溶媒としては、反応性ポリオルガノシロキサンの合成に使用したのと同じ有機溶剤を使用することができる。

20

本発明においては、反応性ポリオルガノシロキサンとして市販されているものを用いてもよい。オキシラニル基を有する市販品としては、例えばDMS-E01、DMS-E12、DMS-E21、EMS-32（以上、チッソ（株）製）、オキシタニル基を含有する市販品としてはOX-SQ（東亜合成（株）製）、（メタ）アクリル基を含有する市販品としてはAC-SQ、MC-SQ（以上、東亜合成（株）製）を挙げることができる。

30

【0029】

一方、上記式（S-1）におけるX^Iが水素原子である反応性ポリオルガノシロキサンは、トリクロロシランを濃硫酸中で縮合して、かご状のシルセスキオキサンを得る方法が一般的である。この反応は、例えばJournal of American Chemical Society、92巻、19号、P5586（1970年）に記載の方法により行うことができる。

あるいは、X^Iが水素原子である反応性ポリオルガノシロキサンとして市販品を用いてもよい。かかる反応性ポリオルガノシロキサンの市販品としては、例えばTAL MATERIALS Inc. 製の商品名「オクタキス（ヒドリドシルセスキオキサン）」を挙げることができる。

40

【0030】

<化合物R-Z>

本発明における化合物R-Zは、上記式（1）で表される化合物である。

上記式（1）におけるRの炭素数4～20のアルキル基を有する基におけるアルキル基としては、例えばn-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ラウリル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-ステアリル基、n-エイコシル基などを挙げることができる。

Rの炭素数1～20のフルオロアルキル基を有する基におけるアルキル基としては、例えば4, 4, 4-トリフルオロブチル基、4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロペンチル

50

基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンチル基などを挙げることができる。

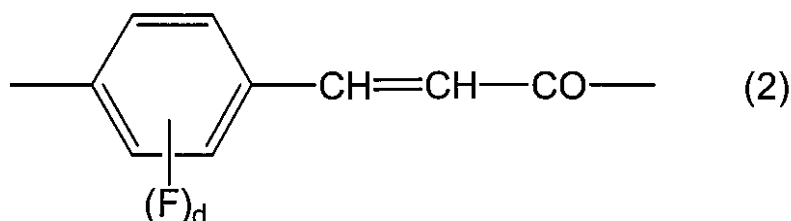
Rのステロイド骨格を有する炭素数17～51の基としては、炭素数17～30のものが好ましい。その具体例としては、例えばコレスタン-3-イル基、コレスター5-エン-3-イル基、コレスター24-エン-3-イル基、コレスター5, 24-ジエン-3-イル基、ラノスタン-3-イル基などを挙げることができる。

上記式(1)におけるRが、上記の炭素数4～20のアルキル基、炭素数1～20のフルオロアルキル基もしくはシクロヘキシル基またはステロイド骨格のほかに、さらに下記式(2)

【0031】

10

【化6】



【0032】

20

(式(2)中、dは0～4の整数である。)

で表される構造を有している場合、これから得られる液晶配向性ポリオリガノシロキサンを含有する液晶配向剤は、光配向法によって液晶配向膜とすることができることとなる。上記式(2)におけるdとしては、0または1が好ましく、0であることがより好ましい。

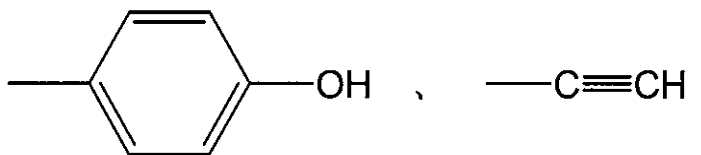
【0033】

上記式(1)におけるZは、式(S-1)中のX^Iと反応することにより、式(S-1)中のケイ素原子と式(1)中のRとを結合する結合基となる基である。かかるZは、-COOH、-OH、

【0034】

30

【化7】



【0035】

-SH、-NCO、-NHR' (ただし、R'は水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～30のアリール基である。)、-CH=CH₂、(メタ)アクリロイルオキシル基または-SO₂Clである。

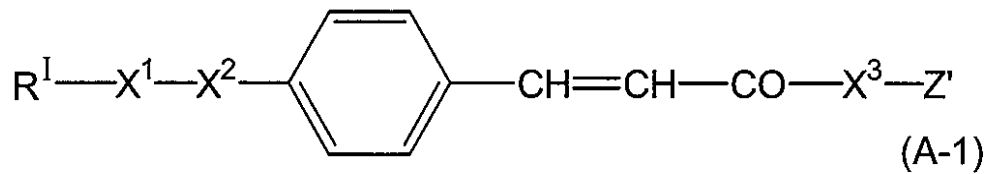
40

【0036】

Rが炭素数4～20のアルキル基もしくは炭素数1～20のフルオロアルキル基またはステロイド骨格のほかに、上記式(2)で表される構造を有する場合としては、例えば下記式(A-1)～(A-8)のそれぞれで表される化合物が好ましい。

【0037】

【化8】



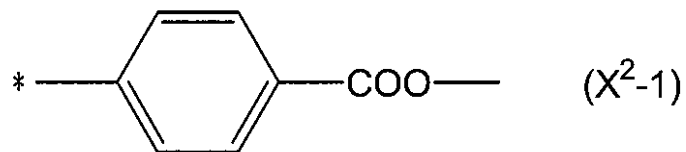
【0038】

(式(A-1)中、 R^I は炭素数4～20のアルキル基、炭素数1～20のフルオロアルキル基、シクロヘキシル基、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキルシクロヘキシル基もしくは炭素数1～20のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルシクロヘキシル基であるか、またはステロイド骨格を有する炭素数17～51の基であり、

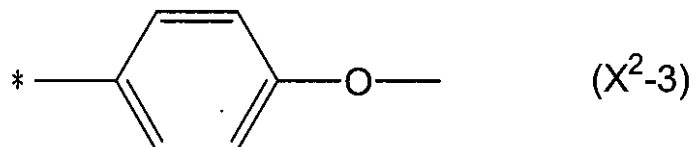
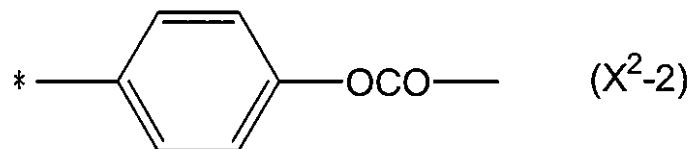
X^1 は単結合、酸素原子、硫黄原子、フェニレン基、シクロヘキシレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ または $-\text{CO}-$ であり、 X^2 は単結合または下記式(X^2-1)～(X^2-6)

【0039】

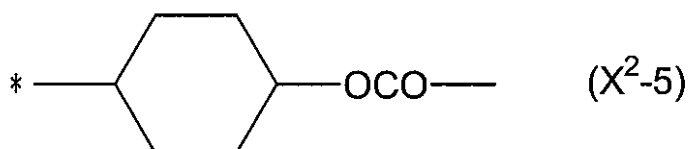
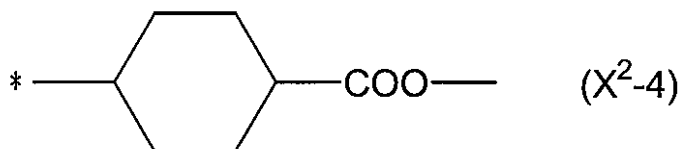
【化9】



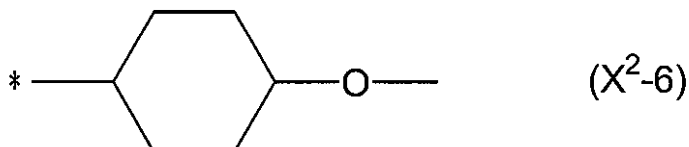
20



30



40



【0040】

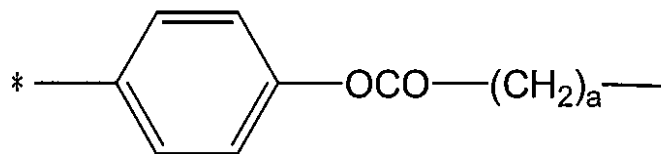
(上記式中、「*」はこれを付した結合手が X^1 側であることを示す。)のいずれかで表される基であり、

50

X^3 は単結合、フェニレン基、 $*-O-(CH_2)_a-$ 、 $*-O-(CH_2)_a-CO-$ 、

【0041】

【化10】



10

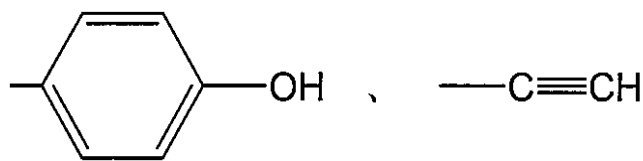
【0042】

または $*-(CH_2)_a-\text{OCO}-(CH_2)_a-$ （ただし、 a は、それぞれ独立に、1～6の整数であり、「*」はこれを付した結合手が $-CH=CH-CO-$ 側であることを示す。）で表される基であり、

Z' は $-COOH$ 、 $-OH$ 、

【0043】

【化11】



20

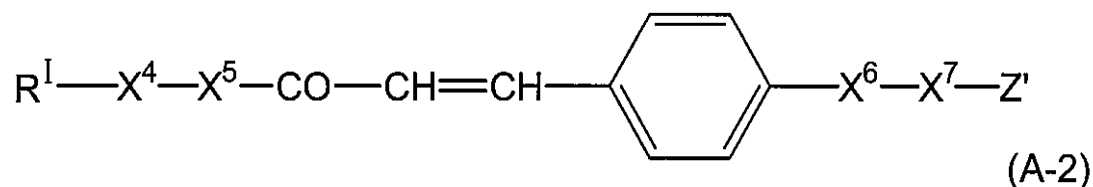
【0044】

$-SH$ 、 $-NCO$ 、 $-NHR'$ （ただし、 R' は水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～30のアリール基である。）、 $-CH=CH_2$ または $-SO_2Cl$ である。）であり、

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

【0045】

【化12】



30

【0046】

（式（A-2）中、 R^1 および Z' は、それぞれ、上記式（A-1）における R^1 および Z' と同じ意味であり、

40

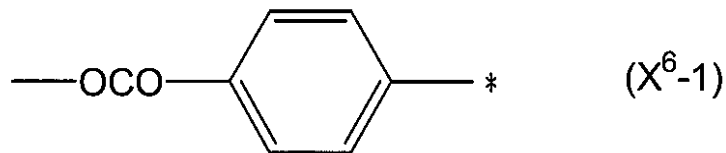
X^4 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ または $-CO-$ であり、

X^5 は単結合またはフェニレン基であり、

X^6 は単結合または下記式（ X^6-1 ）

【0047】

【化13】



【0048】

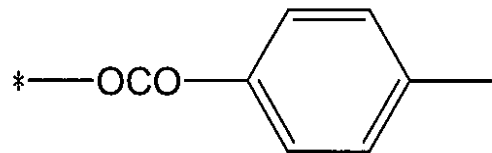
(式(X^6-1)中、「*」はこれを付した結合手が X^7 側であることを示す。)

で表される基であり、

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

【0049】

【化14】



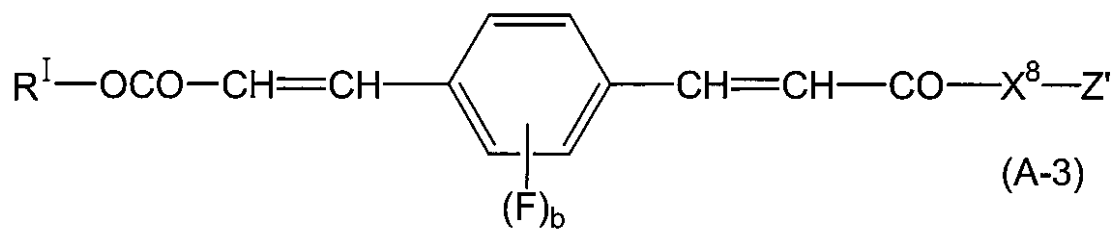
【0050】

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

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

【0051】

【化15】



【0052】

(式(A-3)中、 R^I および Z' は、それぞれ、上記式(A-1)における R^I および Z' と同じ意味であり、 X^8 は単結合または $*-O-(CH_2)_a-$ (ただし、 a は1～6の整数であり、「*」はこれを付した結合手が $-CH=CH-CO-$ 側であることを示す。)であり、 b は0～4の整数である。)

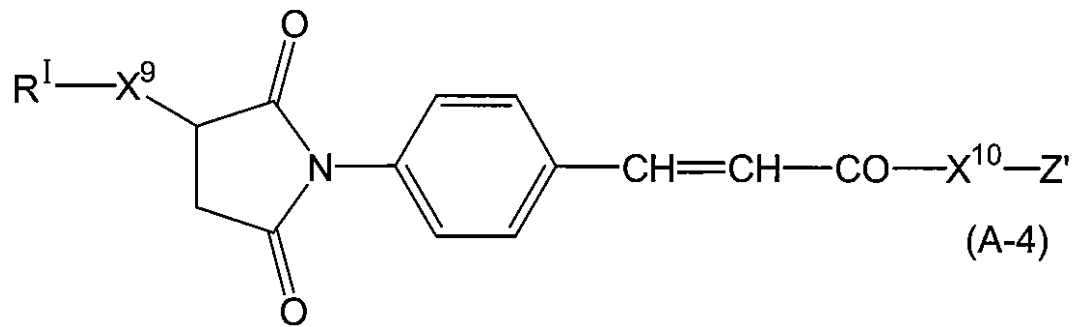
【0053】

【化16】

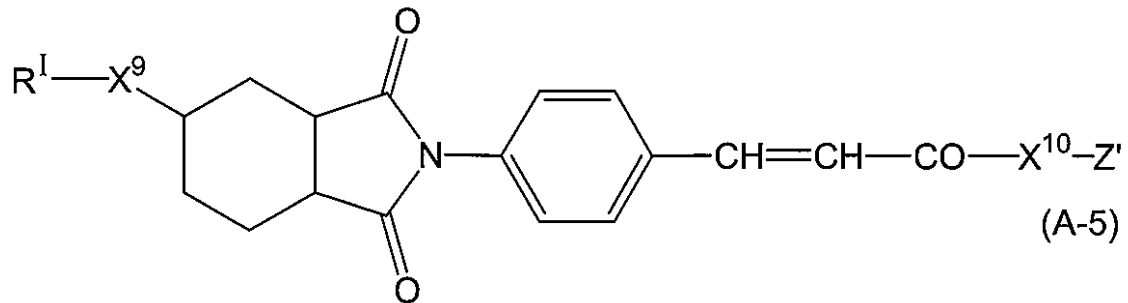
20

30

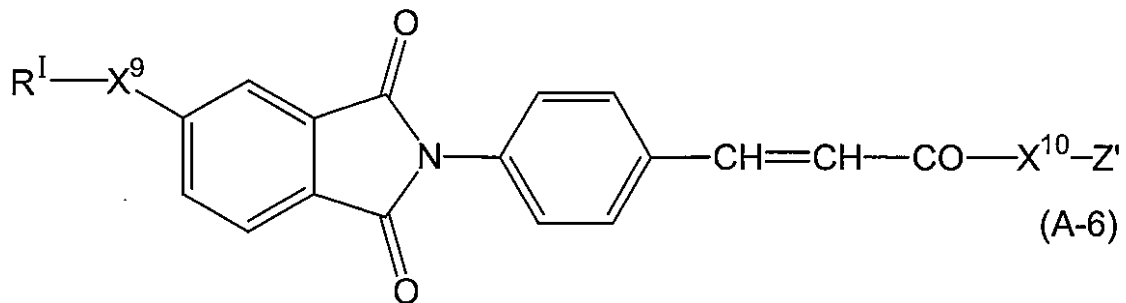
40



10



20



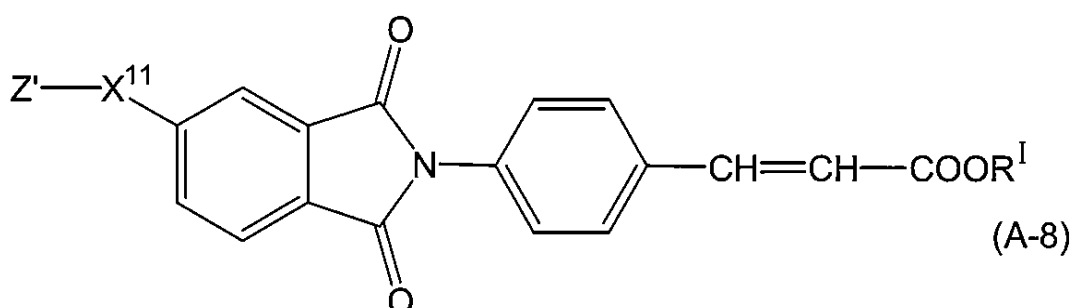
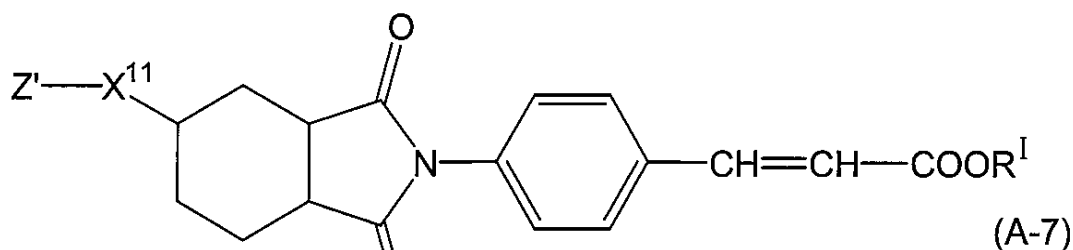
【0054】

30

(式(A-4)～(A-6)中、 R^I および Z' は、それぞれ、上記式(A-1)における R^I および Z' と同じ意味であり、 X^9 は、それぞれ、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ または $-CO-$ であり、 X^{10} は、それぞれ、単結合、酸素原子、硫黄原子または $-O-(CH_2)_a-^*$ (ただし、 a は1～6の整数であり、「*」はこれを付した結合手が Z' 側であることを示す。)である。)

【0055】

【化17】



【0056】

(式(A-7)および(A-8)中、 R^I および Z' は、それぞれ、上記式(A-1)における R^I および Z' と同じ意味であり、 X^{11} は、それぞれ、単結合、 $-(CH_2)_a-COO-$ 、 $-COO-(CH_2)_a-$ または $-O-(CH_2)_a-O-$ (ただし、 a は1~6の整数であり、「*」はこれを付した結合手が Z' 側であることを示す。)

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

【0057】

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

炭素数1~20のフルオロアルキル基としては、例えばトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、4,4,4-トリフルオロブチル基、4,4-5,5,5-ペンタフルオロペンチル基、4,4-5,5-6,6,6-ヘプタフルオロヘキシル基などを、それぞれ挙げるができる。

R^I におけるステロイド骨格を有する R^I の1価の有機基としては、炭素数17~30のものが好ましい。ステロイド骨格を有する R^I の具体例としては、例えばコレスタン-3-イル基、コレスター-5-エン-3-イル基、コレスター-24-エン-3-イル基、コレスター-5,24-ジエン-3-イル基、ラノスタン-3-イル基などを挙げるができる。

【0058】

かかる化合物 $R-Z$ のさらに好ましい例としては、 Z が $-COOH$ である場合、上記式(A-1)で表される化合物として、例えば下記式(A-1-C1)~(A-1-C15)のそれぞれで表される化合物などを；

上記式(A-2)で表される化合物として、例えば下記式(A-2-C1)~(A-2-C5)のそれぞれで表される化合物などを；

上記式(A-3)で表される化合物として、例えば下記式(A-3-C1)または(A-3-C2)で表される化合物などを；

上記式(A-4)で表される化合物として、例えば下記式(A-4-C1)~(A-4-C3)のそれぞれで表される化合物などを；

上記式(A-5)で表される化合物として、例えば下記式(A-5-C1)で表される化

10

20

30

40

50

合物などを；

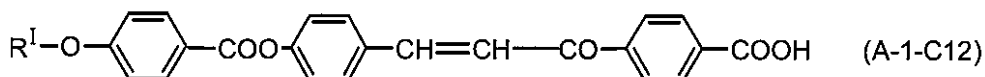
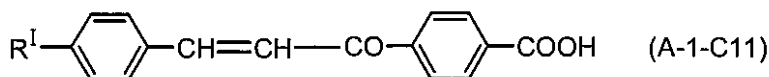
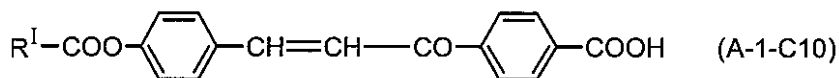
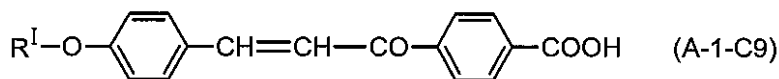
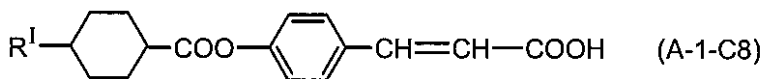
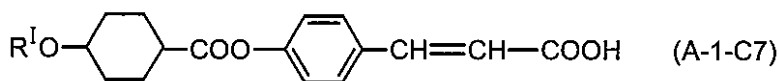
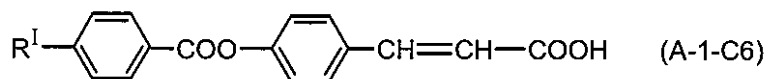
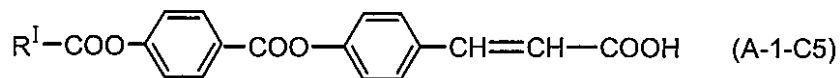
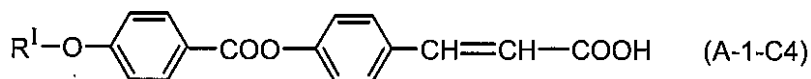
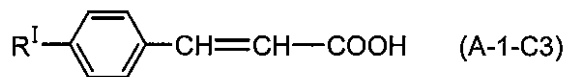
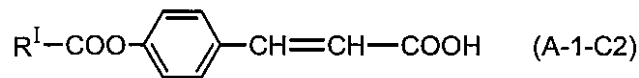
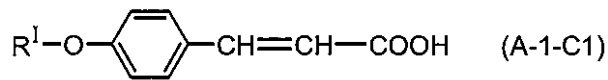
上記式（A－6）で表される化合物として、例えば下記式（A－6－C1）または（A－6－C2）で表される化合物などを；

上記式（A－7）で表される化合物として、例えば下記式（A－7－C1）で表される化合物などを；

上記式（A－8）で表される化合物として、例えば下記式（A－8－C1）または（A－8－C2）で表される化合物などを、それぞれ挙げることができる。

【0059】

【化18】



10

20

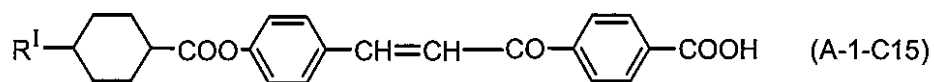
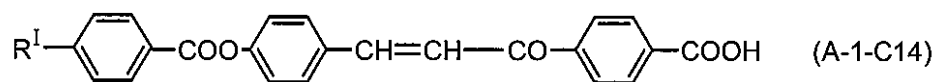
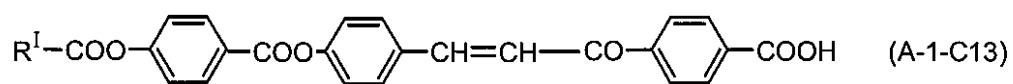
30

40

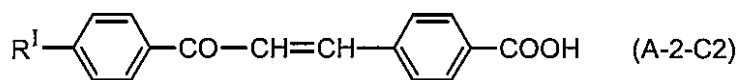
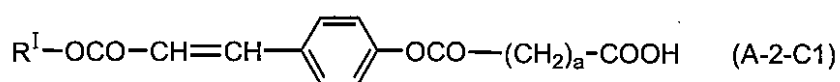
50

【0060】

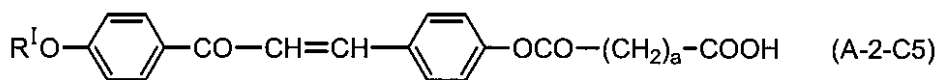
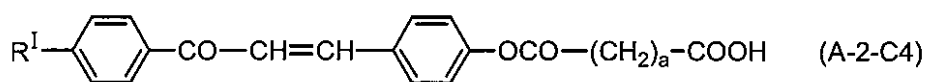
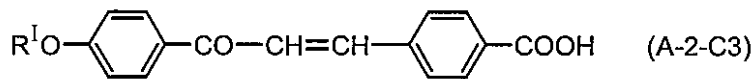
【化19】



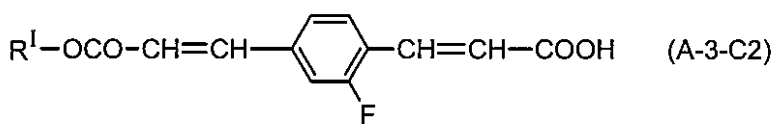
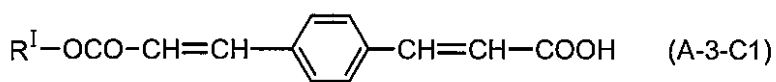
10



20



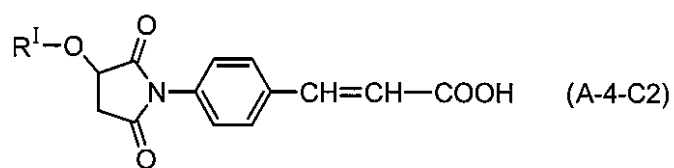
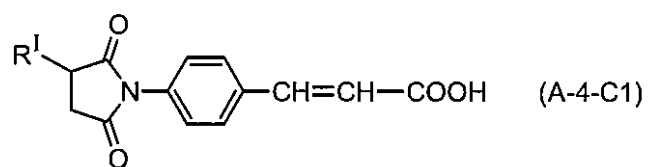
30



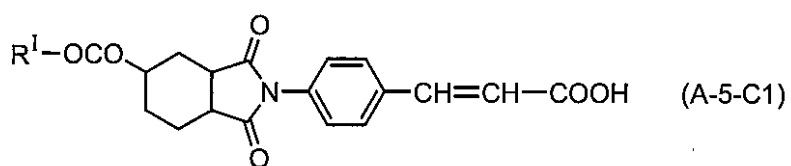
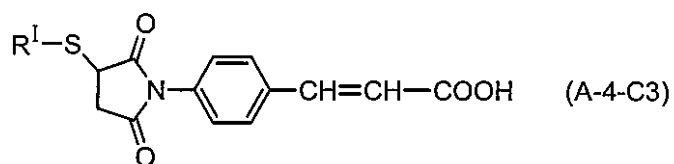
【0061】

【化20】

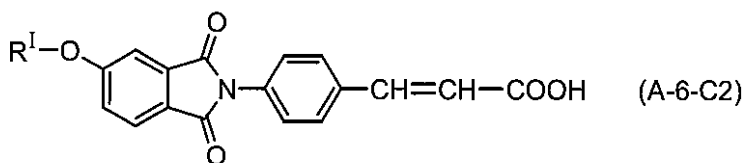
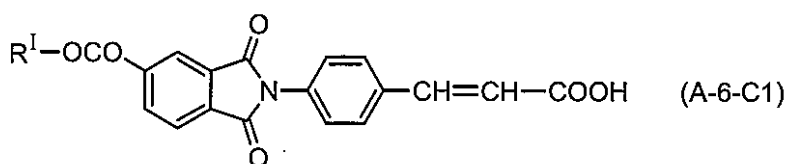
40



10



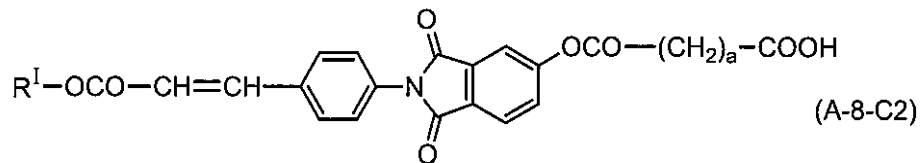
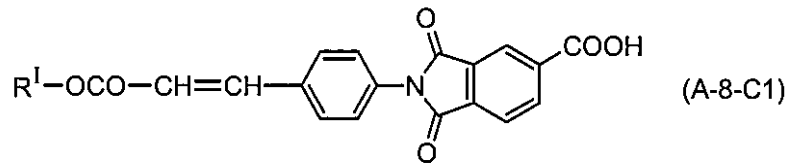
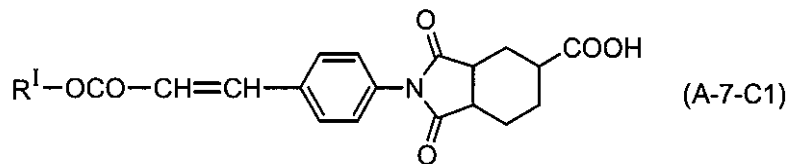
20



30

【 0 0 6 2 】

【 化 2 1 】



10

【0063】

(上記において、 R^I は、それぞれ、上記式 (A-1) ~ (A-8) におけるのと同じ意味であり、 a は、それぞれ、1 ~ 10 の整数である。)

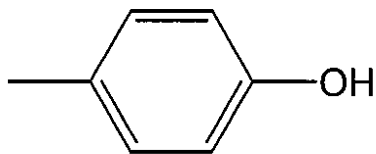
20

【0064】

R-Z のさらに好ましい他の例としては、 Z が $-\text{OH}$ または

【0065】

【化22】



30

【0066】

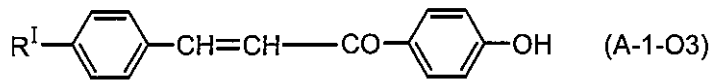
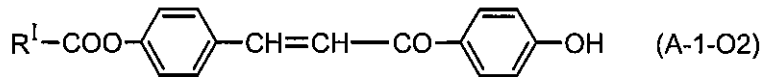
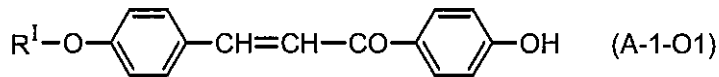
である場合、上記式 (A-1) で表される化合物として、例えば下記式 (A-1-O1) ~ (A-1-O7) のそれぞれで表される化合物などを；

上記式 (A-2) で表される化合物として、例えば下記式 (A-2-O1) ~ (A-1-O3) のそれぞれで表される化合物などを；

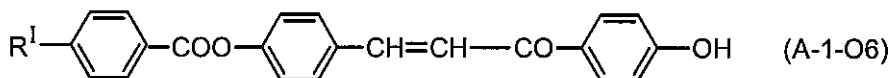
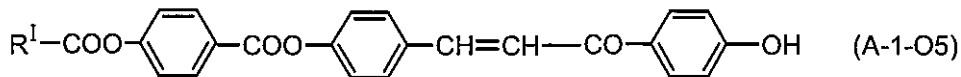
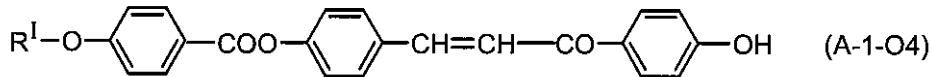
上記式 (A-8) で表される化合物として、例えば下記式 (A-8-O1) で表される化合物などを、それぞれ挙げることができる。

【0067】

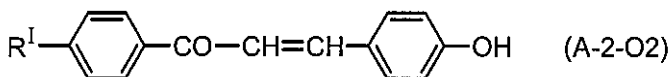
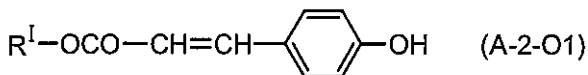
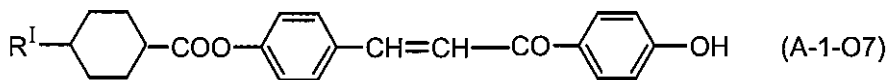
【化23】



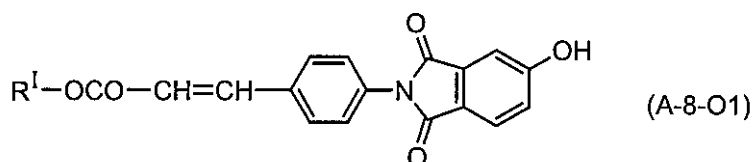
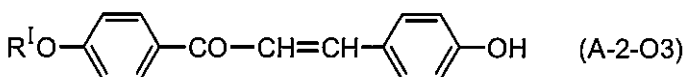
10



20



30



40

【0068】

(上記において、 R^I は、それぞれ、上記式 (A-1)、(A-2) および (A-8) におけるのと同じ意味である。)

R-Z のさらに好ましい他の例としては、Z が $-\text{CH}=\text{CH}_2$ である場合、上記式 (A-1) で表される化合物として、例えば下記式 (A-1-P1) ~ (A-1-P15) のそれぞれで表される化合物などを;

上記式 (A-2) で表される化合物として、例えば下記式 (A-2-P1) ~ (A-2-P3) のそれぞれで表される化合物などを;

50

上記式（A－3）で表される化合物として、例えば下記式（A－3－P1）または（A－3－P2）で表される化合物などを；

上記式（A－4）で表される化合物として、例えば下記式（A－4－P1）～（A－4－P3）のそれぞれで表される化合物などを；

上記式（A－5）で表される化合物として、例えば下記式（A－5－P1）で表される化合物などを；

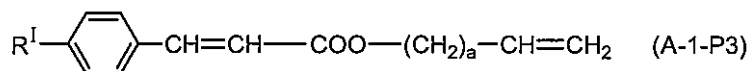
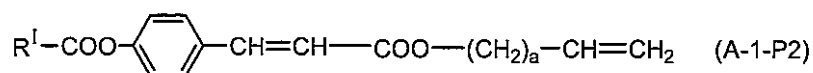
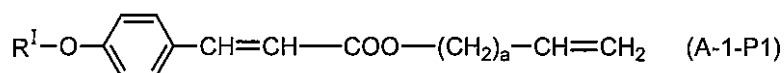
上記式（A－6）で表される化合物として、例えば下記式（A－6－P1）または（A－6－P2）で表される化合物などを；

上記式（A－7）で表される化合物として、例えば下記式（A－7－P1）で表される化合物などを；

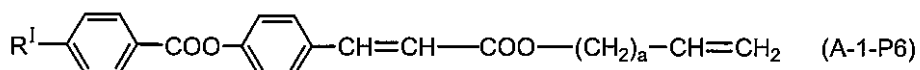
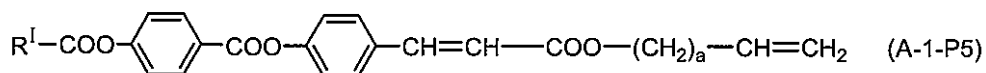
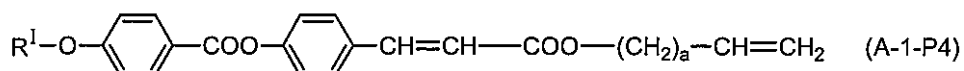
上記式（A－8）で表される化合物として、例えば下記式（A－8－P1）または（A－8－P2）で表される化合物などを、それぞれ挙げることができる。

【0069】

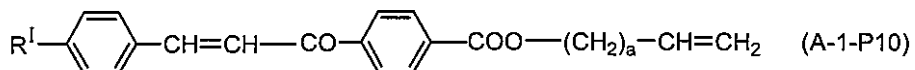
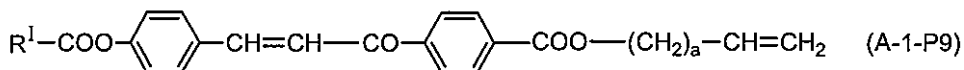
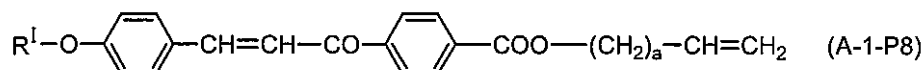
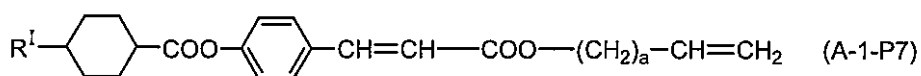
【化24】



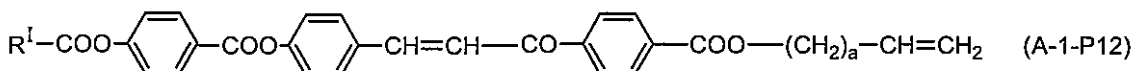
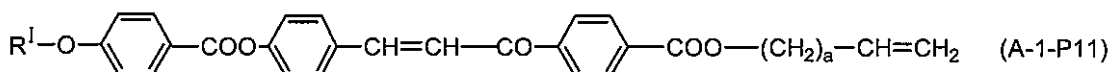
10



20



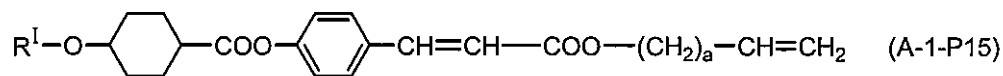
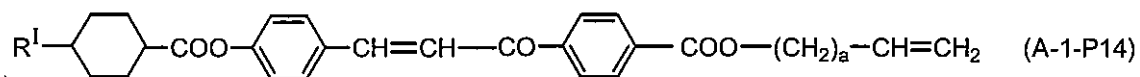
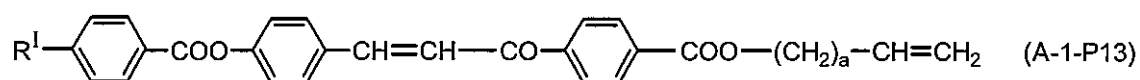
30



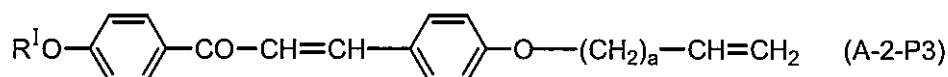
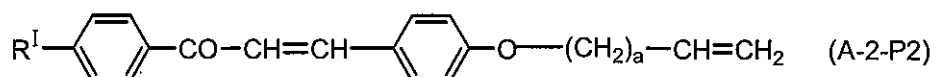
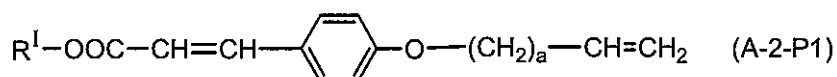
【 0 0 7 0 】

【 化 2 5 】

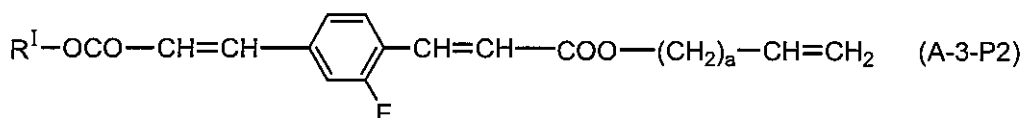
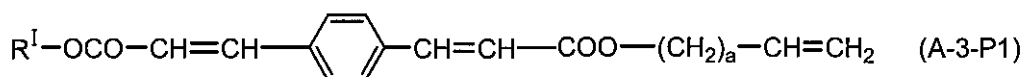
40



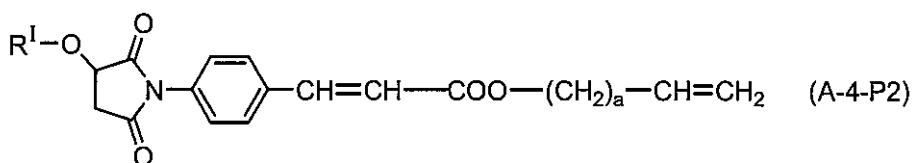
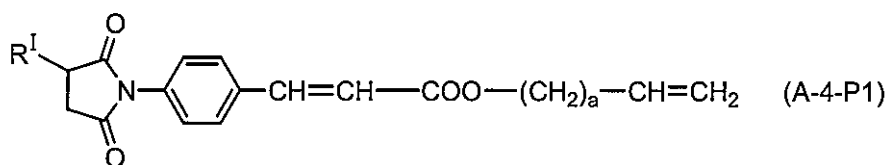
10



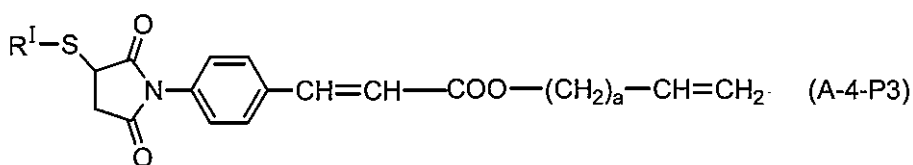
20



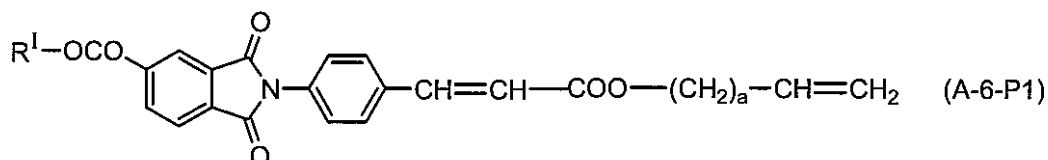
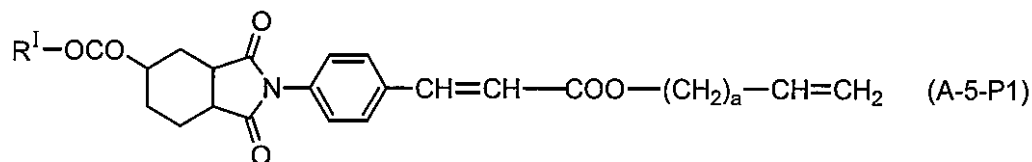
30



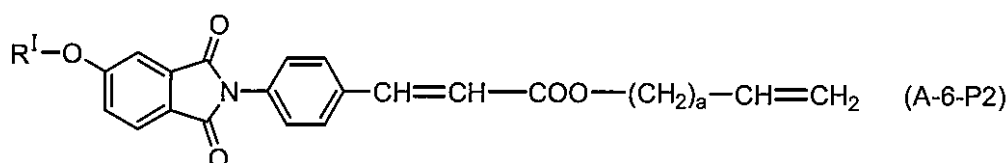
40



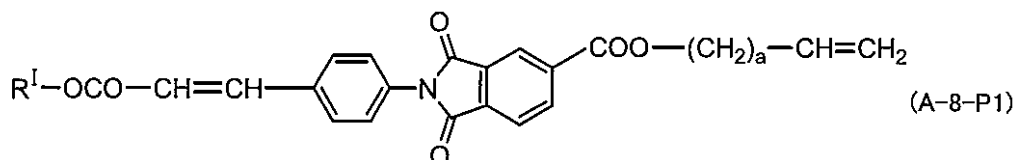
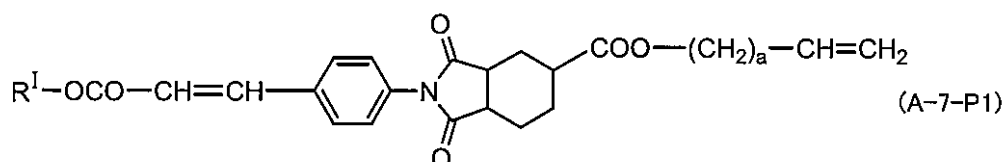
【化 2 6】



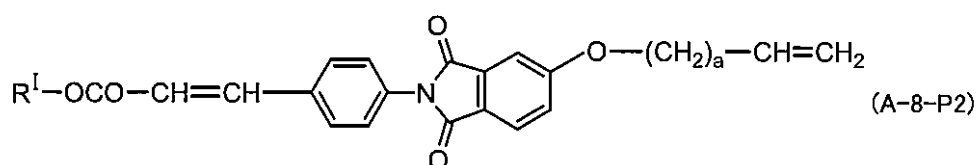
10



20



30



【0072】

(上記において、 R^I は、それぞれ、上記式 (A-1) ~ (A-7) におけるのと同じ意味であり、 a は、それぞれ、0 ~ 10 の整数である。)

【0073】

40

R-Z のさらに好ましい他の例としては、 Z がアクリロイルオキシル基である場合、上記式 (A-1) で表される化合物として、例えば下記式 (A-1-A1) ~ (A-1-A15) のそれぞれで表される化合物などを；

上記式 (A-2) で表される化合物として、例えば下記式 (A-2-A1) ~ (A-2-A3) のそれぞれで表される化合物などを；

上記式 (A-3) で表される化合物として、例えば下記式 (A-3-A1) または (A-3-A2) で表される化合物などを；

上記式 (A-4) で表される化合物として、例えば下記式 (A-4-A1) ~ (A-4-A3) のそれぞれで表される化合物などを；

上記式 (A-5) で表される化合物として、例えば下記式 (A-5-A1) で表される化

50

合物などを；

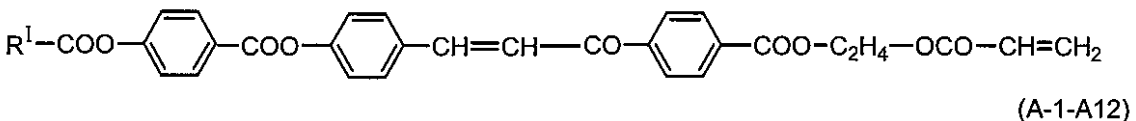
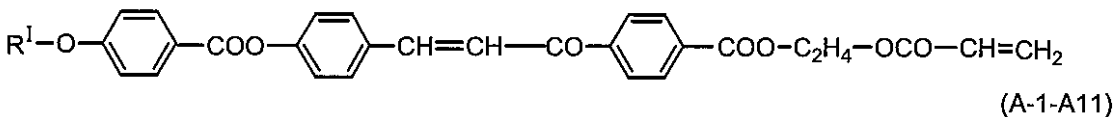
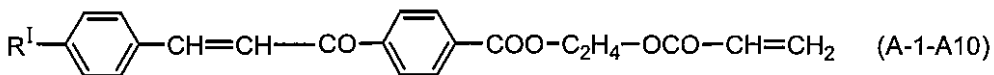
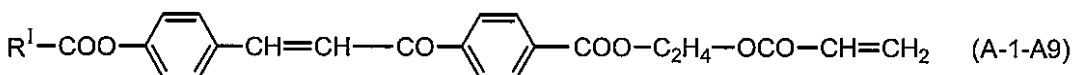
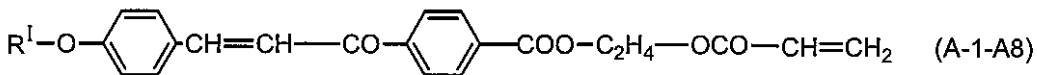
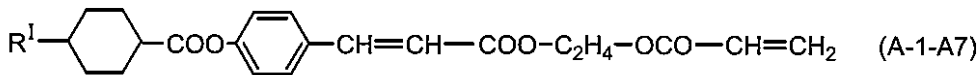
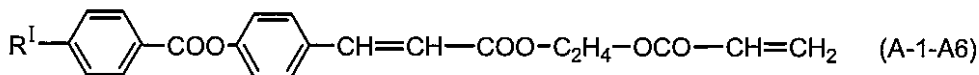
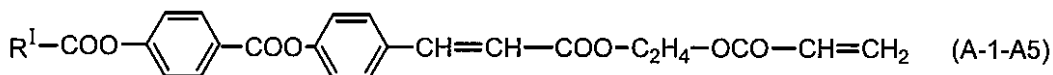
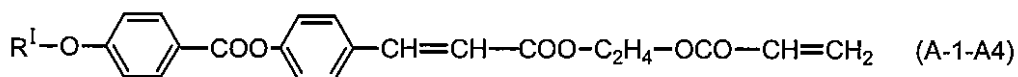
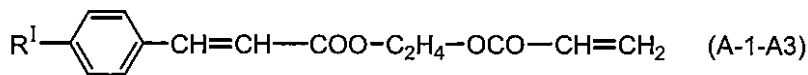
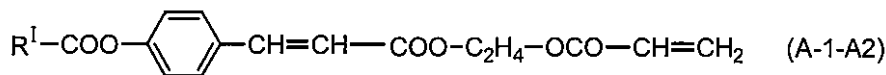
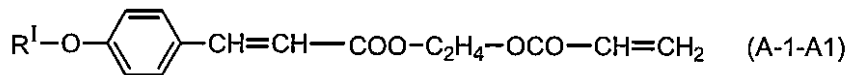
上記式（A－6）で表される化合物として、例えば下記式（A－6－A1）または（A－6－A2）で表される化合物などを；

上記式（A－7）で表される化合物として、例えば下記式（A－7－A1）で表される化合物などを；

上記式（A－8）で表される化合物として、例えば下記式（A－8－A1）または（A－8－A2）で表される化合物などを、それぞれ挙げることができる。

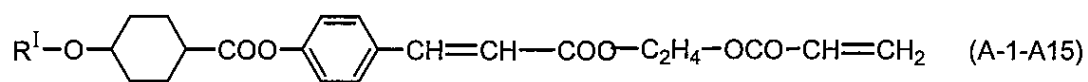
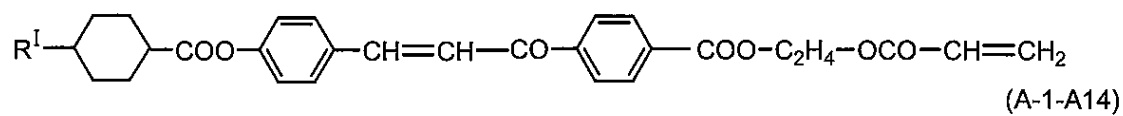
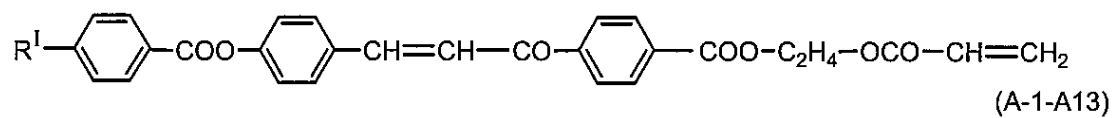
【0074】

【化27】

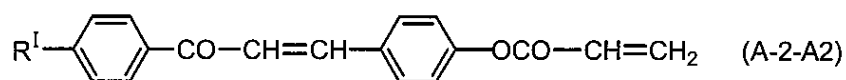
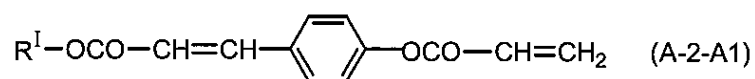


【0075】

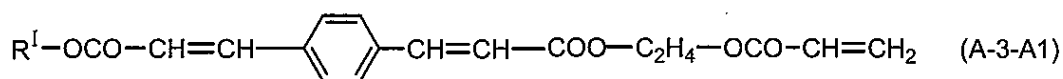
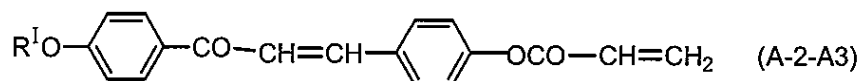
【化 2 8】



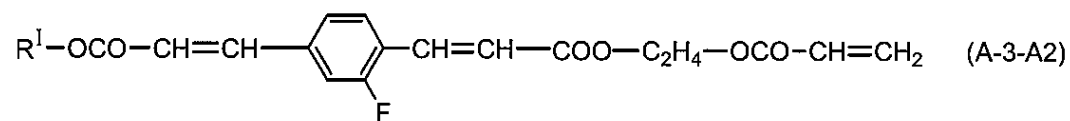
10



20

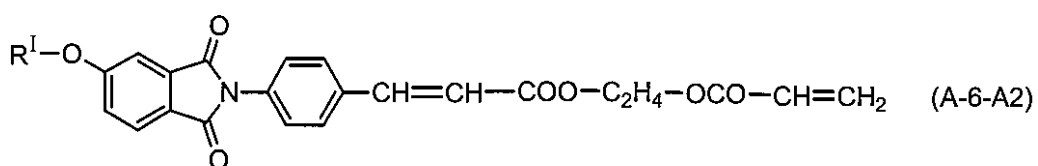
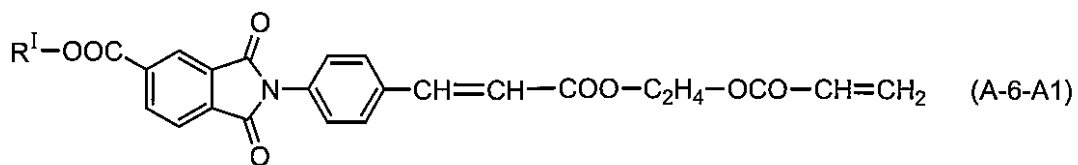
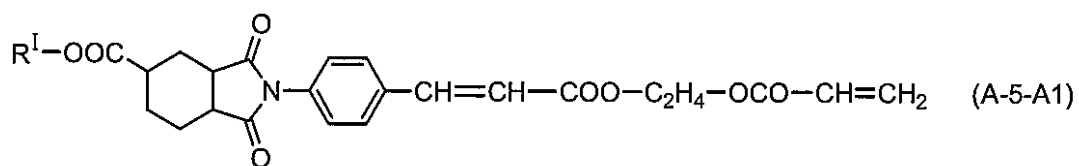
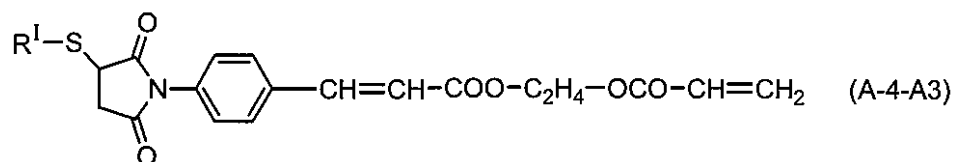
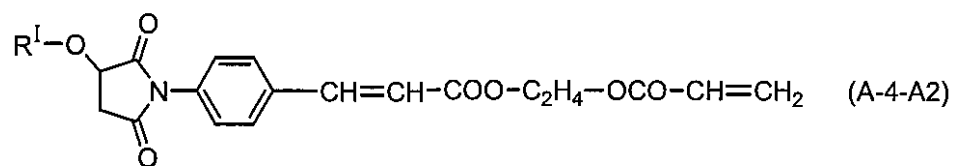
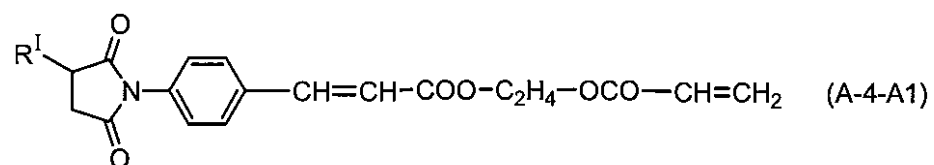


30



【 0 0 7 6】

【化 2 9】



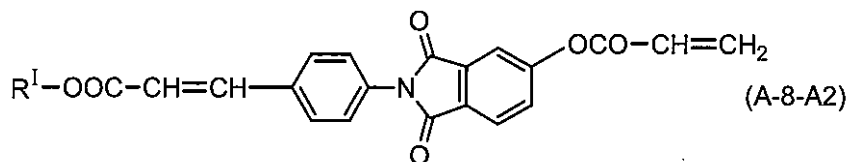
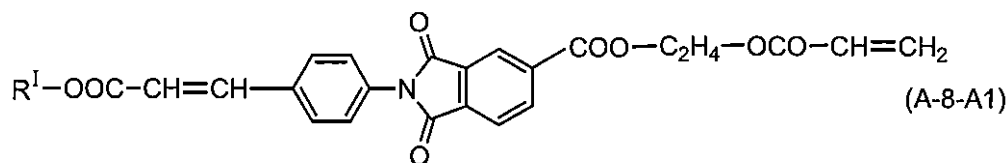
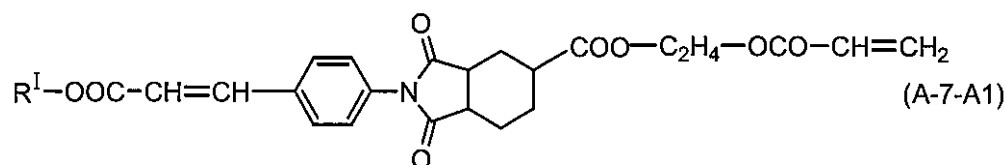
【 0 0 7 7 】

【 化 3 0 】

10

20

30



【0078】

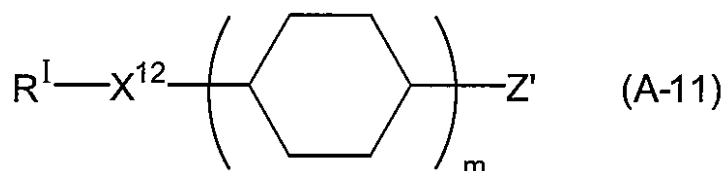
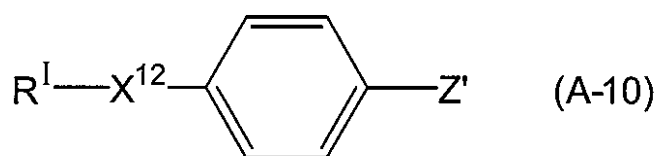
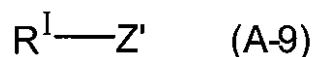
(上記において、 R^I は、それぞれ、上記式 (A-1) ~ (A-7) におけるのと同じ意味である。)

【0079】

一方、化合物 R-Z のうち、 R が炭素数 4 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基もしくはシクロヘキシル基またはステロイド骨格のほかに、上記式 (2) で表される構造を有さない場合として、例えば下記式 (A-9) ~ (A-11) のそれぞれで表される化合物などが好ましい。

【0080】

【化31】



【0081】

(上記式中の R^I および Z' は、それぞれ上記式 (A-1) におけるのと同じ意味であり、
式 (A-10) および (A-11) における X^{12} は、それぞれ、単結合、酸素原子、 ---COO--- または ---OCO--- であり、
式 (A-11) 中の m は 1 または 2 である。)

【0082】

Z' が ---COOH である上記式 (A-9) で表される化合物の具体例としては、例えば

10

20

30

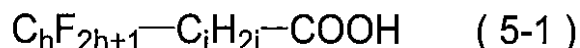
40

50

n-ブタン酸、n-ペンタン酸、n-ヘキサン酸、n-ヘプタン酸、n-オクタン酸、n-ノナン酸、n-デカン酸、n-ラウリン酸、n-ドデカン酸、n-トリデカン酸、n-テトラデカン酸、n-ペンタデカン酸、n-ヘキサデカン酸、n-ヘプタデカン酸、n-ステアリン酸、n-ノナデカン酸、n-エイコサン酸、テトラヒドロアビエチン酸、モノコレスタニルスクシネート、モノコレスタニルグルタレート、下記式(5-1)

【0083】

【化32】



10

【0084】

(式(5-1)中、hは1～3の整数であり、iは3～18の整数である。)

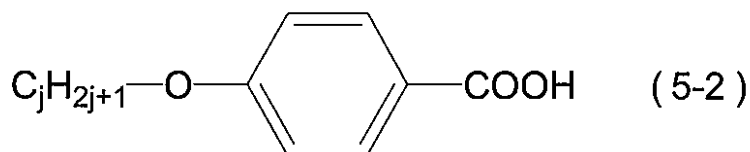
で表される化合物などを;

Z'が-COOHである上記式(A-10)で表される化合物の具体例としては、例えば4-メチル安息香酸、4-エチル安息香酸、4-(n-プロピル)安息香酸、4-(n-ブチル)安息香酸、4-(n-ペンチル)安息香酸、4-(n-ヘキシル)安息香酸、4-(n-ヘプチル)安息香酸、4-(n-オクチル)安息香酸、4-(n-ノニル)安息香酸、4-(n-デシル)安息香酸、4-(n-ドデシル)安息香酸、4-(n-オクタデシル)安息香酸、4-(n-メトキシ)安息香酸、4-(n-エトキシ)安息香酸、4-(n-プロポキシ)安息香酸、4-(n-ブトキシ)安息香酸、4-(n-ペンチルオキシ)安息香酸、4-(n-ヘキシルオキシ)安息香酸、4-(n-ヘプチルオキシ)安息香酸、4-(n-オクチルオキシ)安息香酸、4-(n-ノニルオキシ)安息香酸、4-(n-デシルオキシ)安息香酸、4-(n-ドデシルオキシ)安息香酸、4-(n-オクタデシルオキシ)安息香酸、下記式(5-2)～(5-4)

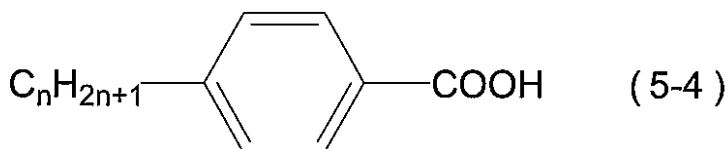
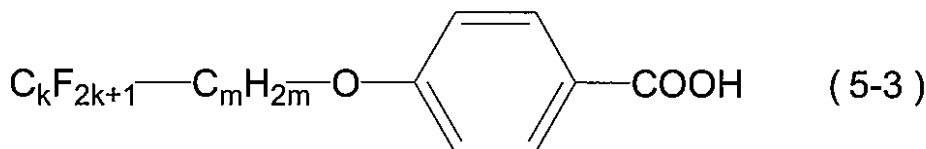
20

【0085】

【化33】



30



40

【0086】

(上記式中、jは5～20の整数であり、kは1～3の整数であり、mは0～18の整数であり、nは1～18の整数である。)

のそれぞれで表される化合物などを;

Z'が-COOHである上記式(A-11)で表される化合物の具体例としては、例えば4-(n-ブチル)シクロヘキシルカルボン酸、4-(n-ペンチル)シクロヘキシルカルボン酸、4-(n-ブチル)ビスシクロヘキシルカルボン酸、4-(n-ペンチル)ビスシクロヘキシルカルボン酸などを、それぞれ挙げることができる。

50

【0087】

さらに、Z' が-OHである上記式(A-9)で表される化合物の具体例としては、例えば1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、1-ペンタデカノール、1-ヘキサデカノール、1-ヘプタデカノール、1-オクタデカノール、1-ノナデカノール、1-エイコサノールなどを；

Z' が-SHである上記式(A-9)で表される化合物の具体例としては、例えば1-ブタンチオール、1-ペンタンチオール、1-ヘキサンチオール、1-ヘプタンチオール、1-オクタンチオール、1-ノナンチオール、1-デカンチオール、1-ウンデカンチオール、1-ドデカンチオール、1-トリデカンチオール、1-テトラデカンチオール、1-ペンタデカンチオール、1-ヘキサデカンチオール、1-ヘプタデカンチオール、1-オクタデカンチオール、1-ノナデカンチオール、1-エイコサンチオールなどを；

Z' が-NC(=O)である上記式(A-9)で表される化合物の具体例としては、例えばイソシアン酸ブチル、イソシアン酸オクチル、イソシアン酸ドデシル、イソシアン酸フェニルなどを；

Z' が-CH=CH₂である上記式(A-9)で表される化合物の具体例としては、例えば1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセンなどを；

Z' が

【0088】

【化34】



【0089】

である上記式(A-9)で表される化合物の具体例としては、例えば1-ヘキシン、1-ヘプチン、1-オクチン、1-ノニン、1-デシン、1-ウンデシン、1-ドデシン、1-トリデシン、1-テトラデシン、1-ペンタデシン、1-ヘキサデシン、1-ヘプタデシン、1-オクタデシン、1-ノナデシン、1-エイコシンなどを；

Z' がアクリロイルオキシ基である上記式(A-9)で表される化合物の具体例としては、例えばブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ウンデシルアクリレート、ドデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、ペンタデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、ヘプタデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、ノナデシルアクリレート、エイコシルアクリレートなどを；

Z' がメタクリロイルオキシ基である上記式(A-9)で表される化合物の具体例としては、例えばブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ウンデシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、ペンタデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、ヘプタデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ノナデシルメタクリレート、エイコシルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, -テトラフルオロプロピルメタクリレートなどを、それぞれ挙げるができる。

【0090】

上記式(A-1)～(A-11)のそれぞれで表される化合物は、それぞれ市販品とし

10

20

30

40

50

て入手することができるか、あるいは有機化学の定法を適宜に組み合わせることにより合成することができる。

例えば上記式(A-1-C1)で表される化合物は、例えばヒドロキシ桂皮酸とR^Iに相当するアルキル基を有するハロゲン化アルキルとを炭酸カリウムなどの適当な塩基の存在下で加熱して反応させた後、水酸化ナトリウムなどの適当なアルカリ水溶液で加水分解することにより得ることができる。

上記式(A-1-C2)で表される化合物は、例えばヒドロキシ桂皮酸とR^Iに相当するアルキル基を有するアルキルカルボン酸クロリドとを炭酸カリウムなどの適当な塩基存在下で0℃～室温の温度で反応させることにより得ることができる。

上記式(A-1-C4)で表される化合物は、例えばヒドロキシ安息香酸メチルとR^Iに相当するアルキル基を有するハロゲン化アルキルまたはトシル化アルキルとを炭酸カリウムなどの適当な塩基存在下で室温～100℃の温度で反応させた後、水酸化ナトリウムなどの適当なアルカリ水溶液で加水分解し、さらにこれを塩化チオニルにより酸クロリドとした後、これを炭酸カリウムなどの適当な塩基の存在下でヒドロキシ桂皮酸と0℃～室温の温度で反応させることにより得ることができる。

10

上記式(A-1-C5)で表される化合物は、例えばヒドロキシ安息香酸とR^Iに相当するアルキル基を有するアルキルカルボン酸クロリドとをトリエチルアミンなどの適当な塩基存在下で0℃～室温の温度で反応させた後、塩化チオニルにより酸クロリドとし、これを炭酸カリウムなどの適当な塩基の存在下でヒドロキシ桂皮酸と0℃～室温の温度で反応させることにより得ることができる。

20

上記式(A-1-C6)で表される化合物は、例えば4-アルキル安息香酸を塩化チオニルにより酸クロリドとし、これを炭酸カリウムなどの適当な塩基の存在下でヒドロキシ桂皮酸と0℃～室温の温度で反応させることにより得ることができる。

【0091】

上記式(A-1-C7)で表される化合物は、例えば4-ヒドロキシシクロヘキシルカルボン酸メチルとR^Iに相当するアルキル基を有するハロゲン化アルキルとを水素化ナトリウムまたは金属ナトリウムなどの適当なアルカリの存在下で反応させてエーテルとした後、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液で加水分解し、さらに塩化チオニルで酸クロリドとした後、これを炭酸カリウムなどの適当な塩基の存在下でヒドロキシ桂皮酸と0℃～室温の温度で反応させることにより得ることができる。

30

上記式(A-1-C8)で表される化合物は、例えばR^Iに相当するアルキル基を有する4-アルキルシクロヘキシルカルボン酸を塩化チオニルにより酸クロリドとしたものを、炭酸カリウムなどの適当な塩基存在下でヒドロキシ桂皮酸と0℃～室温の温度で反応させることにより得ることができる。

上記式(A-1-C9)で表される化合物は、R^Iに相当するハロゲン化アルキルとヒドロキシベンズアルデヒドを炭酸カリウムなどの塩基存在下で反応させてエーテル結合を形成した後、4-アセチル安息香酸を水酸化ナトリウム存在下でアルドール縮合させることができる。上記式(A-1-C10)～(A-1-C15)のそれぞれで表される化合物もこれに準じた方法により得ることができる。

【0092】

40

上記式(A-2-C1)で表される化合物は、例えば4-ヨードフェノールとR^Iに相当するアルキル基を有するアルキルアクリレートとを、パラジウムおよびアミンを触媒として反応(一般に「Heck反応」と呼ばれる。)させた後、反応生成物に無水こはく酸または無水グルタル酸などの所望の環状酸無水物を開環付加することにより得ることができる。

上記式(A-2-C2)で表される化合物は、R^Iに相当する4-アルキルアセトフェノンと4-ホルミル安息香酸を水酸化ナトリウム存在下でアルドール縮合させて得ることができる。上記式(A-2-C3)で表される化合物もこれに準じた方法により得ることができる。

上記式(A-2-C4)で表される化合物は、R^Iに相当する4-アルキルアセトフェ

50

ノンと4-ヒドロキシベンズアルデヒドを水酸化ナトリウム存在下でアルドール縮合させて得ることができる。上記式(A-2-C5)で表される化合物もこれに準じた方法により得ることができる。

上記式(A-3-C1)で表される化合物は、 R^1 に相当するアルキル基を有するアクリル酸エステルと4-ブロモ桂皮酸をパラジウム触媒を用いて得る方法(一般にHeck反応という)で得ることができる。これに準じた方法により(上記式(A-3-C2)で表される化合物も得ることができる。

上記式(A-4-C1)で表される化合物は、例えば R^1 がアルキル基である場合には、 R^1 に相当するアルキル基を有するアルキルこはく酸無水物と4-アミノ桂皮酸とを、酢酸中における還流下またはトリエチルアミンなどの適当な塩基触媒の存在下にトルエンもしくはキシレン中における還流下で反応させる方法により得ることができる、 R^1 がフルオロアルキル基である場合には、無水マレイン酸をp-トルイジンなどの適当な保護基で保護した後、 R^1 に相当するフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルヨードとのグリニャール反応によりカップリングした後、加水分解により脱保護し、脱水閉環を行った後、4-アミノ桂皮酸と反応させる方法により得ることができる。

10

【0093】

上記式(A-4-C2)で表される化合物は、例えば以下の2つのルートのいずれかにより合成することができる。

第一のルートとして、無水マレイン酸をp-トルイジンなどの適当な保護基で保護し、これに R^1 に相当するアルキル基を有するアルコールを炭酸カリウムとの適当な塩基存在下でマイケル付加した後、加水分解により脱保護し、さらに脱水閉環を行い、その生成物を上記式(A-4-C1)で表される化合物の合成におけるのと同様にして4-アミノ桂皮酸と反応させる方法を挙げることができる。

20

第二のルートとして、リンゴ酸メチルと R^1 に相当するアルキル基を有するハロゲン化アルキルとを例えば酸化銀の存在下で反応させてエーテルとした後、加水分解し、さらに脱水閉環を行い、その生成物を上記式(A-4-C1)で表される化合物の合成におけるのと同様にして4-アミノ桂皮酸と反応させる方法を挙げることができる。

上記式(A-4-C3)で表される化合物は、例えば R^1 に相当するアルキル基を有するアルコールの代わりに R^1 に相当するアルキル基を有するチオールを使用するほかは上記式(A-4-C2)で表される化合物の合成における第一のルートと同様にして得ることができる。

30

上記式(A-5-C1)で表される化合物は、例えば1, 2, 4-トリカルボキシシクロヘキサン無水物を塩化チオニルで酸クロリドとした後、 R^1 に相当するアルキル基を有するアルコールとトリエチルアミンなどの適当な塩基の存在下で反応させてエステル化し、その生成物を上記式(A-4-C1)で表される化合物の合成におけるのと同様にして4-アミノ桂皮酸と反応させることにより得ることができる。

【0094】

上記式(A-6-C1)で表される化合物は、例えば所望の化合物に対応する化合物 R^1-OH と無水トリメリット酸ハライドとを反応させて中間体であるエステル化合物を合成し、次いでこのエステル化合物と4-アミノ桂皮酸とを反応させることにより合成することができる。中間体エステル化合物の合成は、好ましくは適当な溶媒中、塩基性化合物の存在下に行われる、ここで使用できる溶媒としては例えばテトラヒドロフランなどを、塩基性化合物としては例えばトリエチルアミンなどを、それぞれ挙げることができる。エステル化合物と4-アミノ桂皮酸との反応は、例えば両者を酢酸中で還流する方法、両者をトルエンまたはキシレン中で適当な触媒(例えば硫酸などの酸触媒またはトリエチルアミンなどの塩基触媒)の存在下に還流する方法などを挙げることができる。

40

上記式(A-6-C2)で表される化合物は5-ヒドロキシフタル酸を例えばジエチルベンゼン中で還流させて脱水閉環させて酸無水物とした後、4-アミノ桂皮酸と上述と同様の方法で反応させて第一中間体であるイミド化合物を合成し、次いでこのイミド化合物と所望の化合物に対応する化合物 R^1-X (ここで、 X はハロゲン原子である。)を反応

50

させることにより合成することができる。このとき、好ましくは適当な溶媒中、塩基性化合物の存在下に行われる。ここで使用できる溶媒としては例えばN，N-ジメチルアセトアミドなどのアミド化合物などを、塩基性化合物としては例えば炭酸カリウムなどを、それぞれ挙げることができる。

上記式(A-7-C1)で表される化合物は、例えば4-ニトロ桂皮酸を、炭酸カリウムの存在下にR^Iに相当するアルキル基を有するハロゲン化アルキルと反応させてエステルとし、そのニトロ基を例えば塩化スズにより還元してアミノ基とした後、その生成物を1, 2, 4-トリカルボキシシクロヘキシルシクロヘキサン無水物と反応させることにより得ることができる。後者の反応は、例えば原料化合物を酢酸中で還流する方法またはトリエチルアミンなどの適当な塩基触媒の存在下にトルエンもしくはキシレン中で還流する方法により行うことができる。これに準じた方法により、上記式(A-8-C1)で表される化合物も合成することができる。

10

上記式(A-8-C2)で表される化合物は、上記式(A-7-C1)で表される化合物の合成において、1, 2, 4-トリカルボキシシクロヘキシルシクロヘキサン無水物の代わりにヒドロキシフタル酸を用いてイミド環を有する桂皮酸誘導体を合成した後、こはく酸無水物またはグルタル酸無水物と反応させることにより得ることができる。

【0095】

上記式(A-1-O1)で表される化合物は、R^Iに相当するアルキル基を有するハロゲン化アルキルと4-ヒドロキシベンズアルデヒドとを、炭酸カリウムなどの塩基存在下で反応させてエーテル結合を形成した後、4-ヒドロキシアセトフェノンを水酸化ナトリウム存在下でアルドール縮合させて得ることができる。上記式(A-1-O2)～(A-1-O7)で表される化合物も上記に準じた方法により得ることができる。

20

上記式(A-2-O1)で表される化合物は、例えば4-ヨードフェノールとR^Iに相当するアルキル基を有するアルキルアクリレートとを、パラジウムおよびアミンを触媒として反応(一般に「Heck反応」と呼ばれる。)させることにより得ることができる。

上記式(A-2-O2)で表される化合物は、R^Iに相当する4-アルキルアセトフェノンと4-ヒドロキシベンズアルデヒドとを、水酸化ナトリウム存在下でアルドール縮合させて得ることができる。上記式(A-2-O3)で表される化合物も上記に準じた方法により得ることができる。

上記式(A-8-O1)で表される化合物は、例えば4-ニトロ桂皮酸を塩化チオニルにより酸クロリドとした後、R^Iに相当するアルキル基を有するアルコールと反応させてエステルとし、そのニトロ基を例えば塩化スズにより還元してアミノ基とした後、その生成物をヒドロキシフタル酸無水物と反応させることにより得ることができる。後者の反応は、例えば原料化合物を酢酸中で還流する方法またはトリエチルアミンなどの適当な塩基触媒の存在下にトルエンもしくはキシレン中で還流する方法により行うことができる。

30

【0096】

上記式(A-1-P1)～(A-1-P15)、(A-2-P1)～(A-2-P5)、(A-3-P1)、(A-3-P2)、(A-4-P1)～(A-4-P3)、(A-5-P1)、(A-6-P1)、(A-6-P2)、(A-7-P1)、(A-8-P1)および(A-8-P2)のそれぞれで表される化合物は、それぞれ、対応する上記式(A-1-C1)～(A-1-C15)、(A-2-C1)～(A-2-C3)、(A-3-C1)、(A-3-C2)、(A-4-C1)～(A-4-C3)、(A-5-C1)、(A-6-C1)、(A-6-C2)、(A-7-C1)、(A-8-C1)および(A-8-C2)のそれぞれで表される化合物のカルボシル基を、所望のメチレン連鎖を有する化合物CH₂=CH(CH₂)_aX(ただし、aは1～6の整数であり、Xはハロゲン原子である。)と、好ましくは炭酸カリウム中で反応させることにより、得ることができる。

40

上記式(A-1-A1)～(A-1-A15)、(A-2-A1)～(A-2-A3)、(A-3-A1)、(A-3-A2)、(A-4-A1)～(A-4-A3)、(A-5-A1)、(A-6-A1)、(A-6-A2)、(A-7-A1)、(A-8-A1

50

）および（A-8-A2）のそれぞれで表される化合物は、それぞれ、対応する上記式（A-1-C1）～（A-1-C15）、（A-2-C1）～（A-2-C3）、（A-3-C1）、（A-3-C2）、（A-4-C1）～（A-4-C3）、（A-5-C1）、（A-6-C1）、（A-6-C2）、（A-7-C1）、（A-8-C1）および（A-8-C2）のそれぞれで表される化合物のカルボキシル基を、塩化チオニルと反応させて酸クロリドとした後、これとヒドロキシエチルアクリレートとを、トリエチルアミンなどの適宜の塩基触媒の存在下に反応させることにより、得ることができる。

【0097】

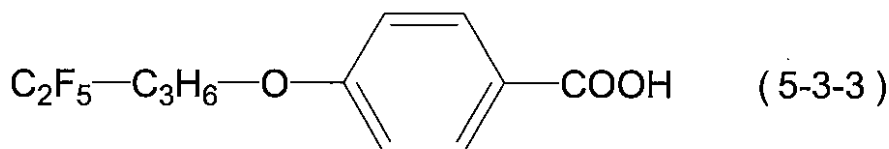
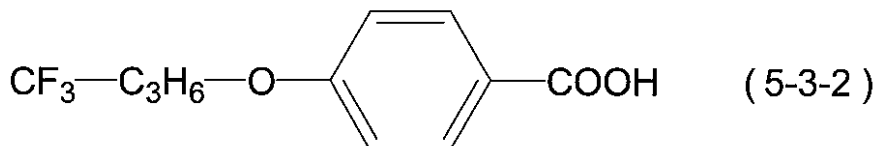
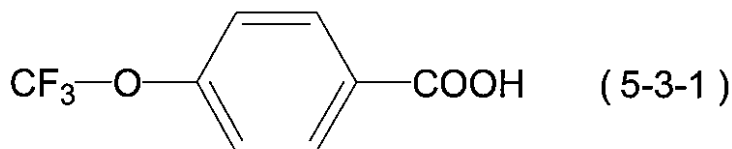
これらの化合物R-Zのうち、好ましくは、

Rが上記式（2）で表される構造を有するものとして上記式（A-1-C1）、（A-1-C3）、（A-1-C4）、（A-1-C6）～（A-1-C8）、（A-4-C1）、（A-4-C2）、（A-5-C1）、（A-7-C1）、（A-1-P1）、（A-1-P3）、（A-1-P4）、（A-1-P6）、（A-1-P7）、（A-4-P1）、（A-4-P2）、（A-5-P1）、（A-7-P1）、（A-1-A1）、（A-1-A3）、（A-1-A4）、（A-1-A6）、（A-1-A7）、（A-4-A1）、（A-4-A2）、（A-5-A1）および（A-7-A1）のそれぞれで表される化合物であり、

Rが上記式（2）で表される構造を有さないものとしてn-ブタン酸、n-ヘキサン酸、n-オクタン酸、n-ラウリン酸、n-ステアリン酸、4-n-オクタデシル安息香酸、4-n-ドデシル安息香酸、4-n-オクチル安息香酸、4-n-ヘキシル安息香酸、4-n-オクタデシルオキシ安息香酸、4-n-ドデシルオキシ安息香酸、4-n-オクチルオキシ安息香酸または4-n-ヘキシルオキシ安息香酸、1-ヘキサントール、1-ヘプタンチオール、1-オクタンチオール、1-ノナンチオール、1-デカンチオール、1-ウンデカンチオール、1-ドデカンチオール、1-テトラデカンチオール、1-ヘキサデカンチオール、1-オクタデカンチオール、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ウンデシルアクリレート、ドデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、オクタデシルアクリレートまたは下記式（5-3-1）～（5-3-3）

【0098】

【化35】



【0099】

のそれぞれで表される化合物である。

本明細書においては、Rが上記式(2)で表される構造を有さない化合物R-Zを、以下、「他のプレチルト角発現性化合物」という。

【0100】

＜反応性ポリオルガノシロキサンと化合物R-Zとの反応＞

反応性ポリオルガノシロキサンと化合物R-Zとを反応させて液晶配向性ポリオルガノシロキサンを合成するにあたって、上記式(S-1)中のX¹と上記式(1)中のRとの好ましい組み合わせは、以下のとおりである。

(1) X¹がオキシラニル基またはオキセタニル基を有する1価の基である場合、Zとしては-COOH、-OH、-SH、-NCO、-NHR' (ただし、R'は水素原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~30のアリール基である。)、-CH=CH₂ または-SO₂Clが好ましく、特に-COOHが好ましい。

(2) X¹が水素原子である場合、Zとしては-CH=CH₂、

【0101】

【化36】



【0102】

または(メタ)アクリル基が好ましく、特に-CH=CH₂が好ましい。

(3) X¹が(メタ)アクリロイルオキシル基を有する1価の基である場合、Zとしては-OH、-SHまたは-NHR' (ただし、R'は水素原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~30のアリール基である。)が好ましく、特に-SHが好ましい。

(4) X¹がビニル基を有する1価の基である場合、Zとしては-OHまたは-SHが好ましく、特に-SHが好ましい。

(5) X¹がメルカプト基を有する1価の基である場合、Zとしては(メタ)アクリル基が好ましく、特にアクリル基が好ましい。

【0103】

上記(1)においてX¹がオキシラニル基を有する1価の基である場合、化合物R-Zは、反応性ポリオルガノシロキサンの有するオキシラニル基1モルに対して好ましくは0.001~1.5モル、より好ましくは0.01~1モル、さらに好ましくは0.05~0.9モル使用される。

この場合、反応性ポリオルガノシロキサンと化合物R-Zとの反応は、触媒の存在下で行うことが好ましい。かかる触媒としては、例えば有機塩基、またはオキシラニル化合物と酸無水物との反応を促進するいわゆる硬化促進剤として公知の化合物を用いることができる。

上記有機塩基としては、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、ピロールの如き1~2級有機アミン；

トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセンの如き3級の有機アミン；

テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの如き4級の有機アミンなどを挙げることができる。これらの有機塩基のうち、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンの如き3級の有機アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの如き4級の有機アミンが好ましい。

【0104】

上記硬化促進剤としては、例えばベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、シクロヘキシルジメチルアミン、トリエタノールアミンの如き3級アミン；

2-メチルイミダゾール、2-n-ヘプチルイミダゾール、2-n-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジ

10

20

30

40

50

ル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-n-ウンデシルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジ(ヒドロキシメチル)イミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-フェニル-4, 5-ジ[(2'-シアノエトキシ)メチル]イミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-n-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、1-(2-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテート、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル(1')]エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-n-ウンデシルイミダゾリル)エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル(1')]エチル-s-トリアジン、2-メチルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル(1')]エチル-s-トリアジンのイソシアヌル酸付加物の如きイミダゾール化合物；ジフェニルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、亜リン酸トリフェニルの如き有機リン化合物；

10

【0105】

ベンジルトリフェニルフォスフォニウムクロライド、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムブロマイド、メチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、n-ブチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、テトラフェニルフォスフォニウムブロマイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムヨウダイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムアセテート、テトラ-n-ブチルフォスフォニウム-o, o-ジエチルフォスフロジチオネート、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムベンゾトリアゾレート、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムテトラフルオロボレート、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルフォスフォニウムテトラフェニルボレートの如き4級フォスフォニウム塩；

20

1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7やその有機酸塩の如きジアザビシクロアルケン；

30

オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトン錯体の如き有機金属化合物；

テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライドの如き4級アンモニウム塩；

三フッ化ホウ素、ホウ酸トリフェニルの如きホウ素化合物；

塩化亜鉛、塩化第二錫の如き金属ハロゲン化合物；

ジシアンジアミドやアミンとエポキシ樹脂との付加物などのアミン付加型促進剤などの高融点分散型潜在性硬化促進剤；

前記イミダゾール化合物、有機リン化合物や4級フォスフォニウム塩などの硬化促進剤の表面をポリマーで被覆したマイクロカプセル型潜在性硬化促進剤；

40

アミン塩型潜在性硬化剤促進剤；

ルイス酸塩、ブレンステッド酸塩などの高温解離型の熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤などの潜在性硬化促進剤などを挙げることができる。

【0106】

これらのうち、好ましくはテトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライドの如き4級アンモニウム塩である。

これらの触媒は、反応性ポリオルガノシロキサン100重量部に対して、好ましくは100重量部以下、より好ましくは0. 01~100重量部、さらに好ましくは0. 1~2

50

0重量部の割合で使用される。

反応温度は、好ましくは0～200℃、より好ましくは50～150℃である。反応時間は、好ましくは0.1～50時間、より好ましくは0.5～20時間である。

上記液晶配向性ポリオルガノシロキサンは、必要に応じて有機溶剤の存在下に行うことができる。かかる有機溶媒としては、例えば炭化水素化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、アミド化合物、アルコール化合物などを挙げることができる。これらのうち、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物が原料および生成物の溶解性ならびに生成物の精製のし易さの観点から好ましい。溶媒は、固形分濃度（反応溶液中の溶媒以外の成分の合計重量が溶液の全重量に占める割合）が、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは5～50重量%となる割合で使用される。

10

上記液晶配向性ポリオルガノシロキサンは、オキシラニル基を有する反応性ポリオルガノシロキサンと化合物R-Zとを反応させて、オキシラニル基の開環付加を利用してポリオルガノシロキサンに液晶配向性を有する基Rを導入している。この製造方法は簡便であり、しかも液晶配向性基の導入率を高くすることができる点で極めて好適な方法である。

上記において、化合物R-Zは、一種類のみを単独で使用してもよく、あるいは二種類以上の化合物R-Zを混合して使用してもよい。また、上記において、化合物R-Zの有する基Zが-COOHである場合、化合物R-Zの一部を他のカルボン酸で置き換えて反応を行ってもよい。

【0107】

上記（1）においてX¹がオキシタニル基を有する1価の基である場合、化合物R-Zは、反応性ポリオルガノシロキサンの有するオキシタニル基1モルに対して好ましくは0.001～3モル、より好ましくは0.1～1モル、さらに好ましくは0.2～0.9モル使用される。

20

この場合、反応性ポリオルガノシロキサンと化合物R-Zとの反応は、触媒の存在下で行うことが好ましい。かかる触媒としては、例えば酸化アルミニウム、テトラブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトン錯体、チタニウムアセチルアセトン錯体、ジルコニウムアセチルアセトン錯体、ベンジルジメチルアミン、パラトルエンスルホン酸、テトラフェニルホスフィンブロミドなどを用いることができる。触媒の使用割合は、オキシタニル基を有する反応性ポリオルガノシロキサンの100重量部に対して、好ましくは0.01～100重量部であり、より好ましくは0.1～20重量部である。

30

反応温度は好ましくは0～300℃、より好ましくは10～250℃であり、反応時間は好ましくは0.1～50時間、より好ましくは0.5～20時間である。

上記液晶配向性ポリオルガノシロキサンの合成に際しては、必要に応じて炭化水素、エーテル、エステル、ケトン、アミド、アルコールなどの有機溶剤を用いることができる。エーテル、エステルまたはケトンが原料および生成物の溶解性、精製のしやすさなどの観点から好ましい。特に好ましい有機溶媒の具体例として、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、メシチレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノンおよびシクロヘキサノンを挙げることができる。有機溶媒は、固形分濃度（反応溶液中の溶媒以外の成分の重量が溶液の全重量に占める割合）が、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは5～50重量%となる割合で使用される。

40

【0108】

上記（2）の場合、すなわちX¹が水素原子である場合、反応性ポリオルガノシロキサンと化合物R-Zとの反応は、好ましくは触媒の存在下、好ましくは有機溶媒中で行われるヒドロシリル化反応である。

ここで、化合物R-Zは、反応性ポリオルガノシロキサンの有するケイ素-水素結合の1モルに対して好ましくは0.001～1.5モル、より好ましくは0.01～1モル、さらに好ましくは0.05～0.9モル使用される。

上記触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒として公知のものを使用することができ、例えば白金、ロジウムもしくはパラジウムを含む化合物または錯体を用いることができ

50

る。中でも白金を含む化合物または錯体が好ましく、その具体例としてヘキサクロロ白金（ⅠⅤ）酸六水和物、白金カルボニルビニルメチル錯体、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体、白金-オクチルアルデヒド/オクタノール錯体などを挙げることができる。上記の白金の化合物または錯体は、活性炭などの適当な担体に担持されたものであってもよい。触媒の使用量は、化合物または錯体中に含まれる金属原子の量として、使用される化合物R-Zの重量に対して、好ましくは0.01~10,000ppmであり、より好ましくは0.1~100ppmである。

上記ヒドロシリル化反応に使用できる有機溶媒としては芳香族炭化水素またはエーテルが好ましく、その具体例として例えばトルエン、キシレン、メシチレン、ジエチルベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、ジフェニルエーテルなどを挙げることができる。溶媒は、固形分濃度（反応溶液中の溶媒以外の成分の重量が溶液の全重量に占める割合）が好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは5~50重量%となる割合で使用される。

反応温度は、好ましくは室温~250℃であり、より好ましくは50~180℃である。反応時間は、好ましくは0.1~120時間、より好ましくは1~10時間である。

上記において、化合物R-Zの有する基Zが $-CH=CH_2$ である場合、化合物R-Zの一部を他の不飽和化合物で置き換えて反応を行ってもよい。かかる他の不飽和化合物としてアリルグリシジルエーテル、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-9-デセン、アクリル酸グリシジルまたは4-ビニル-1-シクロヘキセン1,2-エポキシドを使用すると、得られる液晶配向性ポリオルガノシロキサンが架橋性を有することとなり、好ましい。

【0109】

上記（3）の場合、すなわち X^I が（メタ）アクリロイルオキシル基を有する1価の基である場合、反応性ポリオルガノシロキサンと化合物R-Zとの反応は、好ましくは触媒の存在下、好ましくは有機溶媒中で行われるマイケル付加反応である。この場合、化合物R-Zは、反応性ポリオルガノシロキサンの有する（メタ）アクリロイルオキシルキシ基1モルに対して、好ましくは0.01~2.0モル、より好ましくは0.1~1.0モル、さらに好ましくは0.2~0.8モル使用される。

上記触媒としては、例えばトリエチルアミン、トリーn-プロピルアミン、トリーn-ブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセンの如き3級の有機アミンや炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用いることができる。かかる触媒は、化合物R-Zに対して好ましくは0.001~1.5モル、より好ましくは0.1~1.1モル使用することができる。

上記有機溶媒としては、例えば炭化水素化合物、エーテル化合物、エステル化合物、アミド化合物、ニトリル化合物などを挙げることができる。これらのうち、エーテル化合物、エステル化合物、ニトリル化合物が原料および生成物の溶解性ならびに生成物の精製のし易さの観点から好ましい。溶媒は、固形分濃度（反応溶液中の溶媒以外の成分の合計重量が溶液の全重量に占める割合）が、5~100重量%となる割合で使用することができる。

反応温度は、好ましくは0~200℃、より好ましくは10~100℃である。反応時間は、好ましくは0.1~50時間、より好ましくは0.5~10時間である。

上記において、化合物R-Zの一部を他のアルコールまたはチオールで置き換えて反応を行ってもよい。ここで使用することのできる他のアルコールまたはチオールとしては他のチオールが好ましく、例えばチオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸などを挙げることができる。

【0110】

上記（4）の場合、すなわち X^I がビニル基を有する1価の基である場合、反応性ポリオルガノシロキサンと化合物R-Zとの反応は、好ましくはラジカル開始剤の存在下、好ましくは有機溶媒中で行われる付加反応である。この場合、化合物R-Zは、反応性ポリオルガノシロキサンの有するビニル基1モルに対して、好ましくは0.01~2.0モル

、より好ましくは0.1～1.0モル、さらに好ましくは0.2～0.8モル使用される。

上記ラジカル開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを使用できる。例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシピバレート、1, 1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。これのうちの、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)が好ましい。かかるラジカル開始剤は、化合物R-Zに対して、好ましくは0.001～1.5モル、より好ましくは0.1～1.1モル使用される。

10

上記有機溶媒としては、例えばアルコール、エーテル、グリコールエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート、芳香族炭化水素、ケトン、エステルなどを挙げることができる。

【0111】

これらの具体例としては、アルコールとして、例えばメタノール、エタノール、ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニル-1-プロパノールなど；エーテルとしてテトラヒドロフラン、ジ-n-アミルエーテルなど；グリコールエーテルとして、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなど；エチレングリコールアルキルエーテルアセテートとして、例えばメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなど；

20

ジエチレングリコールアルキルエーテルとして、例えばジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなど；プロピレングリコールモノアルキルエーテルとして、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなど；

30

プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネートとして、例えばプロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなど；

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとして、例えばプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなど；

芳香族炭化水素として、例えばトルエン、キシレンなど；

ケトンとして、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジイソブチルケトンなど；

40

【0112】

エステルとして、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エ

50

トキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどを、それぞれ挙げることができる。

10

【0113】

これらのうち、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが好ましく、特に、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートまたは3-メトキシプロピオン酸メチルが好ましい。

20

溶媒は、固形分濃度（反応溶液中の溶媒以外の成分の合計重量が溶液の全重量に占める割合）が、5～100重量%となる割合で使用することができる。

反応温度は、好ましくは0～200℃、より好ましくは10～100℃である。反応時間は、好ましくは0.1～50時間、より好ましくは0.5～10時間である。

上記において、化合物R-Zの一部を他のアルコールまたはチオールで置き換えて反応を行ってもよい。ここで使用することのできる他のアルコールまたはチオールとしては他のチオールが好ましく、例えばチオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸などを挙げることができる。

30

【0114】

さらに、上記（5）の場合、すなわちX¹がメルカプト基を有する1価の基である場合、反応性ポリオルガノシロキサンと化合物R-Zとの反応は、好ましくは触媒の存在下、好ましくは有機溶媒中で行われるマイケル付加反応である。この場合、化合物R-Zは、反応性ポリオルガノシロキサンの有するメルカプト基1モルに対して、好ましくは0.01～2.0モル、より好ましくは0.1～1.0モル、さらに好ましくは0.2～0.8モル使用される。

上記触媒としては、例えばトリエチルアミン、トリーn-プロピルアミン、トリーn-ブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセンの如き3級の有機アミンや炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用いることができる。かかる触媒は、化合物R-Zに対して、好ましくは0.001～1.5モル、より好ましくは0.1～1.1モル使用することができる。

40

上記有機溶媒としては、例えば炭化水素化合物、エーテル化合物、エステル化合物、アミド化合物、ニトリル化合物などを挙げることができる。これらのうち、エーテル化合物、エステル化合物、ニトリル化合物が原料および生成物の溶解性ならびに生成物の精製のし易さの観点から好ましい。溶媒は、固形分濃度（反応溶液中の溶媒以外の成分の合計重量が溶液の全重量に占める割合）が、5～100重量%となる割合で使用することができる。

反応温度は、好ましくは0～200℃、より好ましくは10～100℃である。反応時間は、好ましくは0.1～50時間、より好ましくは0.5～10時間である。

50

上記において、化合物 R-Z の一部を他の（メタ）アクリル酸誘導体で置き換えて反応させてもよい。このような化合物として例えば 2, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、2, 4-エポキシシクロヘキシルエチルアクリレート、2, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、2, 4-エポキシシクロヘキシルエチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げることができる。

上記した反応性ポリオルガノシロキサンと化合物 R-Z の組み合わせのうち、X^I が上記式 (X^I-1) または (X^I-2) で表される基であって Z が -COOH である組み合わせ、X^I が水素原子であって Z が -CH=CH₂ である組み合わせまたは X^I が上記式 (X^I-4) で表される基であって Z が -SH である組み合わせが、反応収率が高く、精製も容易であるため、特に好ましい。

10

<他の成分>

本発明の液晶配向剤は、上記の如き液晶配向性ポリオルガノシロキサンを含有する。

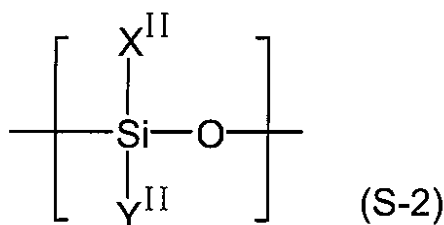
本発明の液晶配向剤は、上記の如き液晶配向性ポリオルガノシロキサンのほかに、本発明の効果を損なわない限り、さらに他の成分を含有していてもよい。このような他の成分としては、例えば液晶配向性ポリオルガノシロキサン以外の重合体（以下、「他の重合体」という。）、分子内に少なくとも一つのオキシラニル基を有する化合物（以下「オキシラニル化合物」という。）、官能性シラン化合物、硬化剤、硬化触媒、界面活性剤などを挙げることができる。

上記他の重合体は、本発明の液晶配向剤の溶液特性および得られる液晶配向膜の電気特性をより改善するために使用することができる。かかる他の重合体としては、例えばポリ

20

【0115】

【化37】



30

【0116】

（式 (S-2) 中、X^I は水酸基、炭素数 1～10 のアルコキシル基、炭素数 1～6 のアルキル基または炭素数 6～10 のアリール基であり、Y^I は水酸基または炭素数 1～10 のアルコキシル基である。）

で表される構造を有するポリシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも一種の重合体（以下、「他のポリオルガノシロキサン」という。）、ポリアミック酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ（スチレンーフェニルマレイミド）誘導体、

40

【0117】

[ポリアミック酸]

上記ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得ることができる。

ポリアミック酸の合成に用いることのできるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二

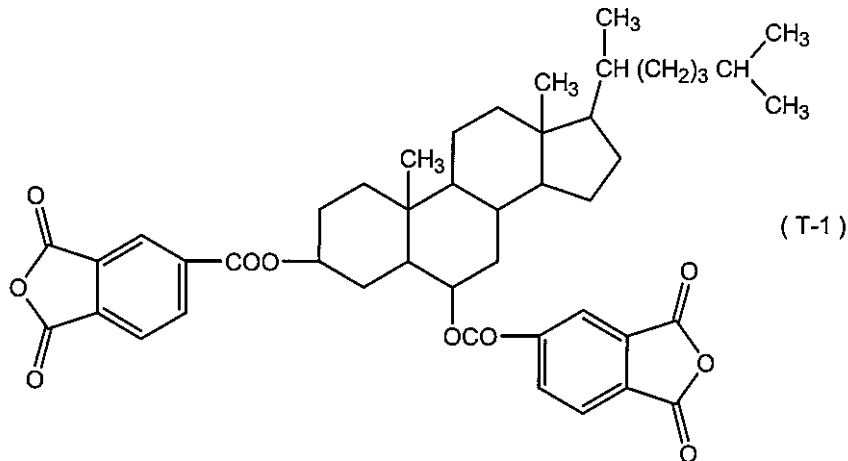
50

無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-8-メチル-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、下記式(T-1)～(T-4)

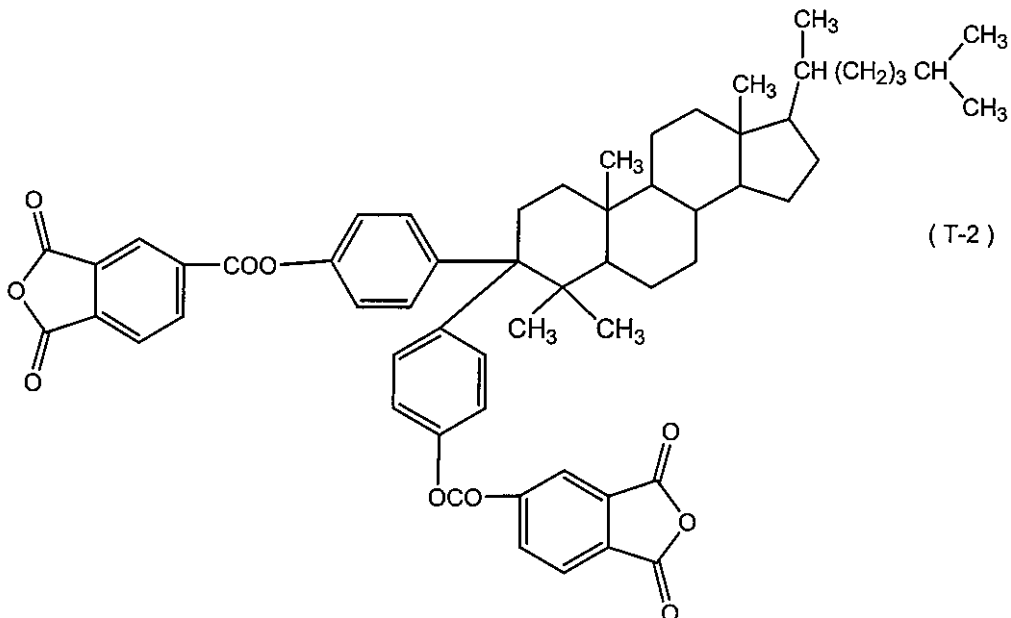
【0118】

【化38】

10



20

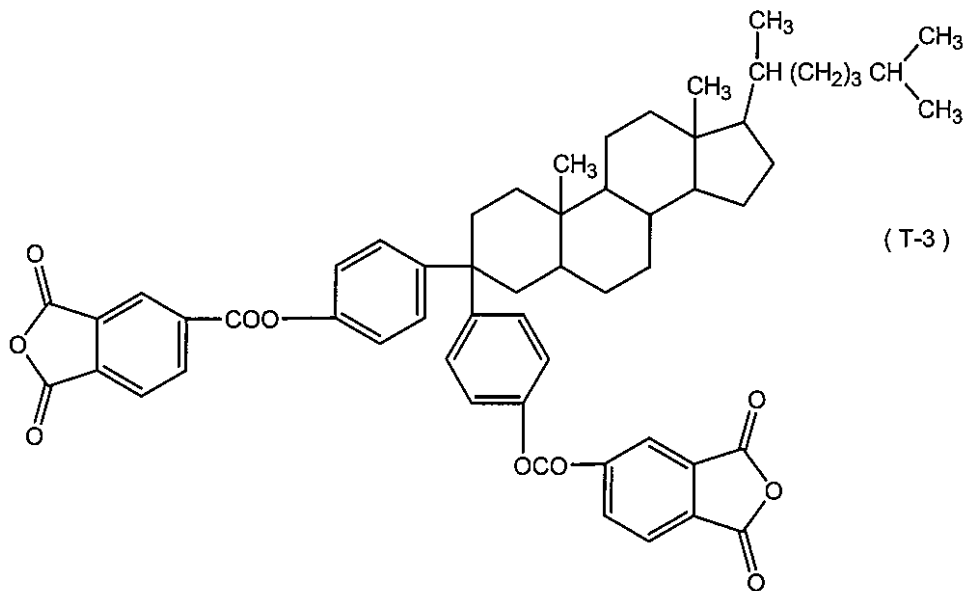


30

40

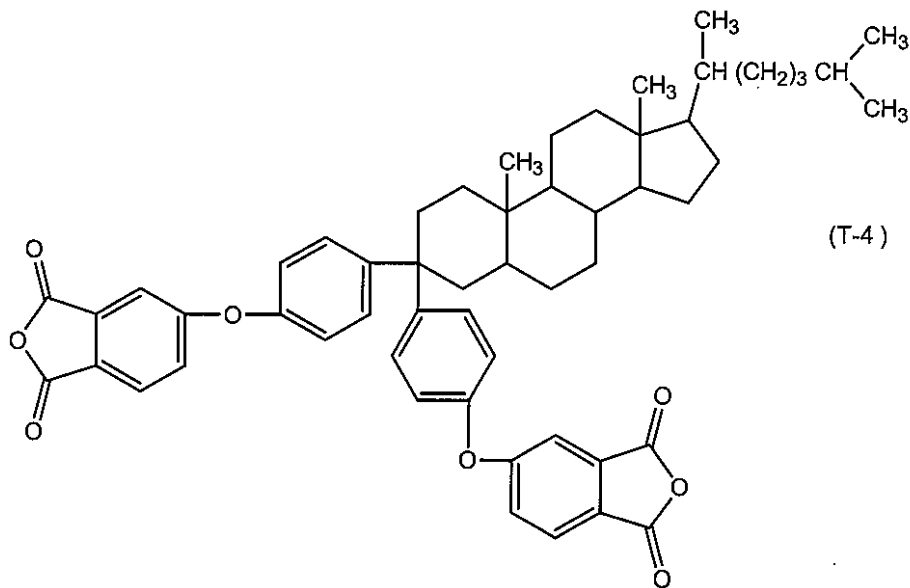
【0119】

【化39】



(T-3)

10



(T-4)

20

30

【0120】

のそれぞれで表されるテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；

ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリ

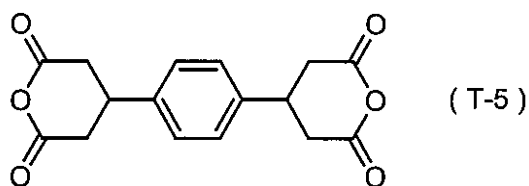
40

50

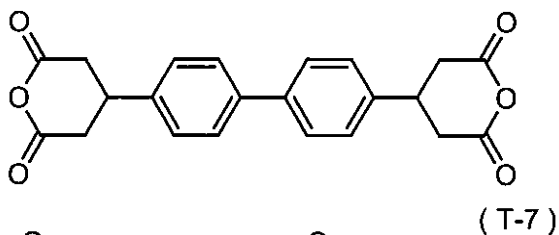
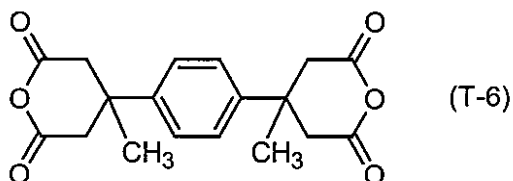
フェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物、下記式 (T-5) ~ (T-8)

【0121】

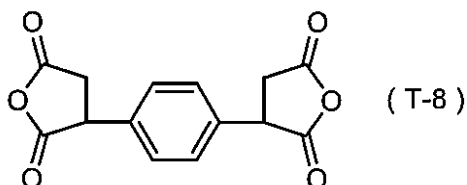
【化40】



10



20



【0122】

のそれぞれで表されるテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。

30

これらのうち好ましいものとして、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-8-メチル-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物ならびに上記式 (T-1)、(T-2) および (T-15) ~ (T-18) のそれぞれで表されるテトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

40

これらテトラカルボン酸二無水物は単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。

【0123】

上記ポリアミック酸の合成に用いることのできるジアミンとしては、例えば p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジ

50

アミノナフタレン、3, 3-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-
 -(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'
 -アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、3, 4'-ジアミノジフェニ
 ルエーテル、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、2, 2-ビス[4-(4-
 アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)
 フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフル
 オロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,
 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベ
 ンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェ
 ニル)-10-ヒドロアントラセン、2, 7-ジアミノフルオレン、9, 9-ビス(4-
 アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2
 , 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ
 -4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-
 ジアミノビフェニル、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリ
 ン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2-ビス[4-
 (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロ
 パン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-
 ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェ
 ニル、6-(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ(2, 4-ジアミノベンゼン)、6-
 (4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ(2, 4-ジアミノベンゼン)
 、8-(4-カルコニルオキシ)オクチルオキシ(2, 4-ジアミノベンゼン)、8-
 (4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)オクチルオキシ(2, 4-ジアミノベンゼン)
 、1-ドデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-テトラデシルオキシ-2, 4-
 ジアミノベンゼン、1-ペンタデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-ヘキサ
 デシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-オクタデシルオキシ-2, 4-ジアミ
 ノベンゼン、1-コレステリルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレスタニルオキ
 シ-2, 4-ジアミノベンゼン、ドデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、テト
 ラデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、ペンタデシルオキシ(3, 5-ジアミ
 ノベンゾイル)、ヘキサデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、オクタデシルオ
 キシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレステリルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイ
 ル)、コレスタニルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、(2, 4-ジアミノフェノ
 キシ)パルミテート、(2, 4-ジアミノフェノキシ)ステアリレート、(2, 4-ジア
 ミノフェノキシ)-4-トリフルオロメチルベンゾエート、下記式(D-1)~(D-5
)

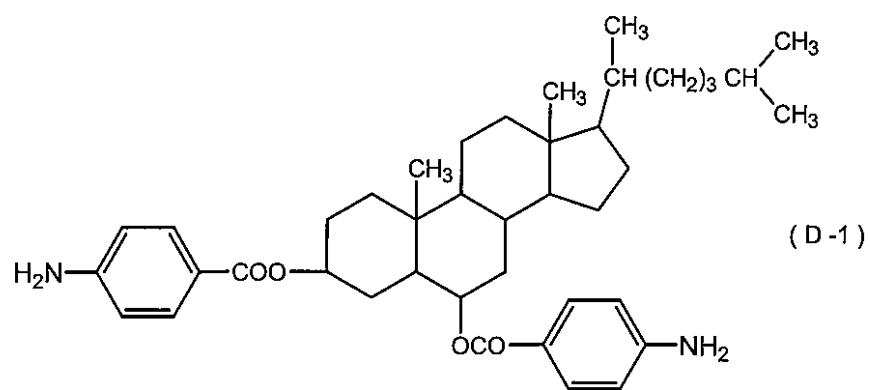
10

20

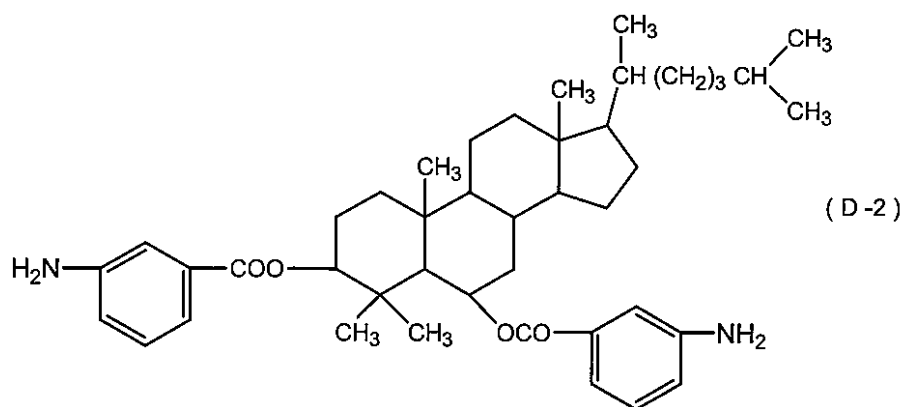
30

【0 1 2 4】

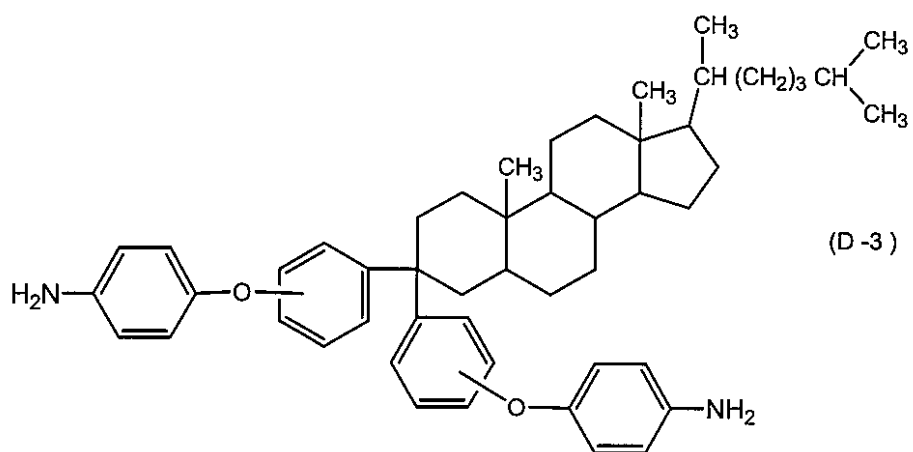
【化 4 1】



10



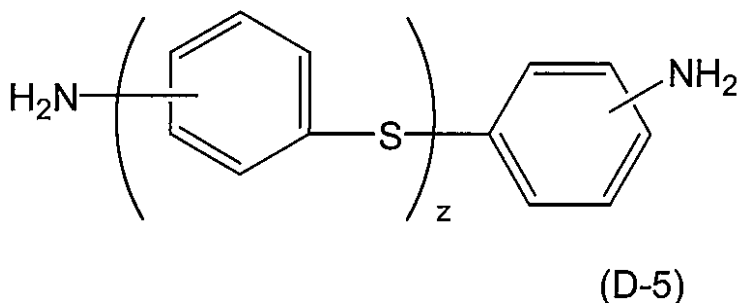
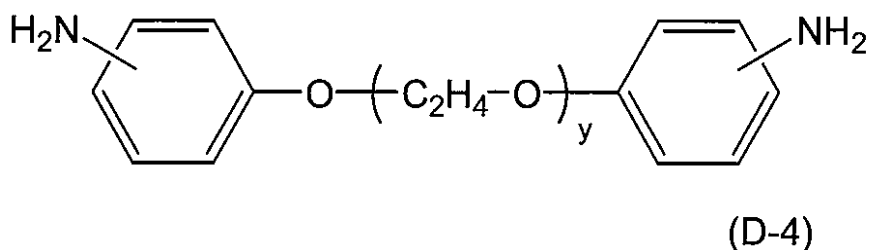
20



30

【 0 1 2 5 】

【 化 4 2 】



10

【0126】

(式(D-4)における y は2～12の整数であり、式(D-5)における z は1～5の整数である。)

20

のそれぞれで表される化合物などの芳香族ジアミン；

ジアミノテトラフェニルチオフェンなどのヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；メタキシレンジアミン、1,3-プロパングジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロングジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族または脂環式ジアミン；

30

ジアミノヘキサメチルジシロキサンなどのジアミノオルガノシロキサンなどを挙げることができる。

これらのうち好ましいものとして、 p -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-(p -フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル、1-ヘキサデシルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、1-オクタデシルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、1-コレステリルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、1-コレスタニルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン、ヘキサデシルオキシ(3,5-ジアミノベンゾイル)、オクタデシルオキシ(3,5-ジアミノベンゾイル)、コレステリルオキシ(3,5-ジアミノベンゾイル)、コレスタニルオキシ(3,5-ジアミノベンゾイル)および上記式(D-1)～(D-5)のそれぞれで表されるジアミンを挙げることができる。

40

これらジアミンは単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。

【0127】

ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミンの使用割合

50

は、ジアミンに含まれるアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2～2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.3～1.2当量となる割合である。

ポリアミック酸の合成反応は、好ましくは有機溶媒中において、好ましくは $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度条件下において、好ましくは0.5～24時間、より好ましくは2～10時間行われる。ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量(a)は、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量(b)が反応溶液の全量(a+b)に対して好ましくは0.1～50重量%、より好ましくは5～30重量%となるような量である。

以上のようにして、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。この反応溶液はそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、または単離したポリアミック酸を精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。ポリアミック酸の単離は、上記反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧下乾燥する方法、あるいは、反応溶液をエバポレーターで減圧留去する方法により行うことができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解し、次いで貧溶媒で析出させる方法、あるいは、エバポレーターで減圧留去する工程を1回または数回行う方法により、ポリアミック酸を精製することができる。

【0128】

[ポリイミド]

上記ポリイミドは、上記の如くして得られたポリアミック酸の有するアミック酸構造を脱水閉環することにより製造することができる。このとき、アミック酸構造の全部を脱水閉環して完全にイミド化してもよく、あるいはアミック酸構造のうちの一部のみを脱水閉環してアミック酸構造とイミド構造とが併存する部分イミド化物としてもよい。

ポリアミック酸の脱水閉環は、(i)ポリアミック酸を加熱する方法により、または(ii)ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。

上記(i)のポリアミック酸を加熱する方法における反応温度は、好ましくは $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $60 \sim 170^{\circ}\text{C}$ である。反応温度が 50°C 未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が 200°C を超えると得られるイミド化重合体の分子量が低下する場合がある。ポリアミック酸を加熱する方法における反応時間は、好ましくは0.5～48時間であり、より好ましくは2～20時間である。

一方、上記(ii)のポリアミック酸の溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸構造単位1モルに対して0.01～20モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.01～10モルとするのが好ましい。脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。脱水閉環反応の反応温度は好ましくは $0 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は好ましくは0.5～20時間であり、より好ましくは1～8時間である。

上記方法(i)において得られるポリイミドは、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、あるいは得られるポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供しても

よい。一方、上記方法 (i i) においてはポリイミドを含有する反応溶液が得られる。この反応溶液は、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除いたうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミドを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、または単離したポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除くには、例えば溶媒置換などの方法を適用することができる。ポリイミドの単離、精製は、ポリアミックス酸の単離、精製方法として上記したのと同様の操作を行うことにより行うことができる。

【0129】

[他のポリオルガノシロキサン]

上記他のポリオルガノシロキサンは、例えばアルコキシシラン化合物およびハロゲン化シラン化合物よりなる群から選択される少なくとも一種のシラン化合物（以下、「原料シラン化合物」ともいう。）を、好ましくは適当な有機溶媒中で、水および触媒の存在下において加水分解または加水分解・縮合することにより合成することができる。

ここで使用できる原料シラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*so-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テトラクロロシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー-*n*-プロポキシシラン、メチルトリー-*i*so-プロポキシシラン、メチルトリー-*n*-ブトキシシラン、メチルトリー-*sec*-ブトキシシラン、メチルトリー-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリー-*n*-プロポキシシラン、エチルトリー-*i*so-プロポキシシラン、エチルトリー-*n*-ブトキシシラン、エチルトリー-*sec*-ブトキシシラン、エチルトリー-*tert*-ブトキシシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルクロロシランなどを挙げることができる。これらのうちテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシランまたはトリメチルエトキシシランが好ましい。

他のポリオルガノシロキサンを合成する際に、任意的に使用することのできる有機溶媒としては、例えばアルコール化合物、ケトン化合物、アミド化合物もしくはエステル化合物またはその他の非プロトン性化合物を挙げることができる。これらは単独でまたは二種以上組合せて使用できる。

【0130】

上記アルコール化合物としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール化合物；

エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサジオール-1, 3, ジエチレング

10

20

30

40

50

リコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール化合物；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノー2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジ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ヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール化合物の部分エーテルなどを、それぞれ挙げることができる。これらのアルコール化合物は、一種であるいは二種以上を組合せて使用してもよい。

10

【0131】

上記ケトン化合物としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのモノケトン化合物；

20

アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン化合物などを、それぞれ挙げることができる。これらのケトン化合物は、一種であるいは二種以上を組合せて使用してもよい。

【0132】

上記アミド化合物としては、例えばホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*-エチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-エチルアセトアミド、*N*, *N*-ジエチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドン、*N*-ホルミルモルホリン、*N*-ホルミルピペリジン、*N*-ホルミルピロリジン、*N*-アセチルモルホリン、*N*-アセチルピペリジン、*N*-アセチルピロリジンなどを挙げることができる。これらアミド化合物は、一種であるいは二種以上を組合せて使用してもよい。

30

上記エステル化合物としては、例えばジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、

40

50

シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどを挙げることができる。これらエステル化合物は、一種であるいは二種以上を組合せて使用してもよい。

【0133】

上記その他の非プロトン性化合物としては、例えばアセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N, N, N', N'-テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルモルホロン、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-メチル- Δ^3 -ピロリン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N, N-ジメチルピペラジン、N-メチルイミダゾール、N-メチル-4-ピペリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルテトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノンなどを挙げることができる。

10

これら溶媒のうち、多価アルコール化合物、多価アルコール化合物の部分エーテルまたはエステル化合物が特に好ましい。

他のポリオルガノシロキサンの合成に際して使用する水の割合としては、原料シラン化合物の有するアルコキシ基およびハロゲン原子の総量の1モルに対して、好ましくは0.5~100モルであり、より好ましくは1~30モルであり、さらに1~1.5モルとなる割合であることが好ましい。

他のポリオルガノシロキサンの合成に際して使用できる触媒としては、例えば金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、アンモニア、アルカリ金属化合物などを挙げることができる。

20

【0134】

上記金属キレート化合物としては、例えばトリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*tert*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*tert*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、モノエトキシ・トリリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*tert*-ブトキシ・トリリス (アセチルアセトナート) チタン、テトラキス (アセチルアセトナート) チタン、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*tert*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*tert*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、モノエトキシ・トリリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*tert*-ブトキシ・トリリス (エチルアセトアセテート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) チタン、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) チタ

30

40

50

ン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）チタンなどのチタンキレート化合物；

【0135】

トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ－*n*－プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ－*i*－プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ－*n*－ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ－*sec*－ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ－*tert*－ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ－*n*－プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ－*i*－プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ－*n*－ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ－*sec*－ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ－*tert*－ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ－*n*－プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ－*i*－プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ－*n*－ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ－*sec*－ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ－*tert*－ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ－*n*－プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ－*i*－プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ－*n*－ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ－*sec*－ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ－*tert*－ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ－*n*－プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ－*i*－プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ－*n*－ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ－*sec*－ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ－*tert*－ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－*n*－プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－*i*－プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－*n*－ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－*sec*－ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－*tert*－ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；

トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物などを挙げることができる。

【0136】

上記有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2－エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、*p*－アミノ安息香酸、*p*－トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。

上記無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。

上記有機塩基としては、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタ

10

20

30

40

50

ノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができる。

上記アルカリ金属化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

これら触媒は、一種をあるいは二種以上を一緒に使用してもよい。

これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸または無機酸が好ましく、より好ましくはチタンキレート化合物または有機酸である。

触媒の使用量は、原料シラン化合物 100 重量部に対して好ましくは 0.001~10 重量部であり、より好ましくは 0.001~1 重量部である。

10

他のポリオルガノシロキサン合成の際に添加される水は、原料であるシラン化合物中またはシラン化合物を有機溶媒に溶解した溶液中に、断続的または連続的に添加することができる。

触媒は、原料であるシラン化合物中またはシラン化合物を有機溶媒に溶解した溶液中に予め添加しておいてもよく、あるいは添加される水中に溶解または分散させておいてもよい。

他のポリオルガノシロキサンの合成の際の反応温度としては、好ましくは 0~100℃であり、より好ましくは 15~80℃である。反応時間は好ましくは 0.5~24 時間であり、より好ましくは 1~8 時間である。

【0137】

20

[他の重合体の使用割合]

本発明の液晶配向剤が、前述の液晶配向性ポリオルガノシロキサンとともに他の重合体を含有するものである場合、他の重合体の含有量としては、液晶配向性ポリオルガノシロキサン 100 重量部に対して 10,000 重量部以下であることが好ましい。他の重合体のより好ましい含有量は、他の重合体の種類により異なる。

本発明の液晶配向剤が、液晶配向性ポリオルガノシロキサンならびにポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種の重合体を含有するものである場合における両者のより好ましい使用割合は、液晶配向性ポリオルガノシロキサン 100 重量部に対するポリアミック酸およびポリイミドの合計量 100~5,000 重量部であり、さらに 200~2,000 重量部であることが好ましい。

30

一方、本発明の液晶配向剤が、液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよび他のポリオルガノシロキサンを含有するものである場合における両者のより好ましい使用割合は、液晶配向性ポリオルガノシロキサン 100 重量部に対する他のポリオルガノシロキサンの量として 100~2,000 重量部である。

本発明の液晶配向剤が、液晶配向性ポリオルガノシロキサンとともに他の重合体を含有するものである場合、他の重合体の種類としては、ポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種の重合体、または他のポリオルガノシロキサンであることが好ましい。ポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種の重合体が特に好ましい。

【0138】

40

[オキシラニル化合物]

上記オキシラニル化合物は、形成される液晶配向膜の基板表面に対する接着性をより向上する観点から、本発明の液晶配向剤に含有されることができる。かかるオキシラニル化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、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-ジブプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,

50

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、N, N-ジグリシジルーベンジルアミン、N, N-ジグリシジルーアミノメチルシクロヘキサンなどを好ましいものとして挙げることができる。これらオキシラニル化合物の配合割合は、重合体の合計(液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよび他の重合体の合計をいう。以下同じ。)100重量部に対して、好ましくは40重量部以下、より好ましくは0.1~30重量部である。本発明の液晶配向剤がオキシラニル化合物を含有するものである場合、オキシラニル基の架橋反応を効率良く起こす目的で、1-ベンジルー2-メチルイミダゾールなどの塩基触媒を併用してもよい。

【0139】

[官能性シラン化合物]

上記官能性シラン化合物は、得られる液晶配向膜の基板との接着性を向上する目的で使用する事ができる。官能性シラン化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジルー3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジルー3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルー3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルー3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジロ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などを挙げることができ、さらに特開昭63-291922号公報に記載されている、テトラカルボン酸二無水物とアミノ基を有するシラン化合物との反応物などを挙げることができる。

本発明の液晶配向剤が官能性シラン化合物を含有する場合、その含有割合としては、重合体の合計100重量部に対して、好ましくは50重量部以下であり、より好ましくは20重量部以下である。

【0140】

[硬化剤、硬化触媒]

上記硬化剤および硬化触媒は、それぞれ、液晶配向性ポリオルガノシロキサンの架橋をより強固とし、液晶配向膜の強度をより高める目的で本発明の液晶配向剤に含有されることができる。本発明の液晶配向剤が硬化剤を含有する場合には、さらに硬化促進剤を併用してもよい。

上記硬化剤としては、オキシラニル基の硬化に一般に用いられている硬化剤を用いることができる。かかる硬化剤としては、例えば多価アミン、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸を用いることができる。多価カルボン酸無水物の具体例としてはシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸などが挙げられる。また、シクロヘキサントリカルボン酸無水物としては、例えばシクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸-3, 5-無水物、シクロヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸-2, 3-酸無水物、4-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物のほか、 α -テルピネン、アロオシメンなどの共役二重結合を有する脂環式化合物と無水マレイン酸とのディール

10

20

30

40

50

ス・アルダー反応生成物やこれらの水素添加物、無水こはく酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸のほか、ポリアミック酸の合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物として上記に例示した化合物などを挙げることができる。

上記硬化促進剤としては、例えばイミダゾール化合物や4級リン化合物、4級アミン化合物、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7やその有機酸塩の如きジアザビシクロアルケン；

オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトン錯体の如き有機金属化合物；

三フッ化ホウ素、ホウ酸トリフェニルの如きホウ素化合物；塩化亜鉛、塩化第二錫の如き金属ハロゲン化合物、

ジシアンジアミドやアミンとエポキシ樹脂との付加物などのアミン付加型促進剤などの高融点分散型潜在性硬化促進剤；

前記4級フォスフォニウム塩などの硬化促進剤の表面をポリマーで被覆したマイクロカプセル型潜在性硬化促進剤；アミン塩型潜在性硬化促進剤；ルイス酸塩、ブレンステッド酸塩などの高温解離型の熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤などの潜在性硬化促進剤を挙げることができる。

上記硬化触媒としては、例えば6フッ化アンチモン化合物、6フッ化リン化合物およびアルミニウムトリシアセチルアセトナートなどを用いることができる。

【0141】

〔界面活性剤〕

上記界面活性剤としては、例えばノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、ポリアルキレンオキシド界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。

本発明の液晶配向剤が界面活性剤を含有する場合、その含有割合としては、液晶配向剤の全体100重量部に対して、好ましくは10重量部以下であり、より好ましくは1重量部以下である。

【0142】

<液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、上述の通り、液晶配向性ポリオルガノシロキサンを必須成分として含有し、そのほかに必要に応じて他の成分を含有するものであるが、好ましくは各成分が有機溶媒に溶解された溶液状の組成物として調製される。

本発明の液晶配向剤を調製するために使用することのできる有機溶媒としては、液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよび任意的に使用される他の成分を溶解し、これらと反応しないものが好ましい。

本発明の液晶配向剤に好ましく使用することのできる好ましい有機溶媒は、任意的に添加される他の重合体の種類により異なる。

本発明の液晶配向剤が液晶配向性ポリオルガノシロキサンならびにポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種の重合体を含有するものである場合における好ましい有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして上記に例示した有機溶媒を挙げることができる。これら有機溶媒は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用することができる。

【0143】

一方、本発明の液晶配向剤が、重合体として液晶配向基含有ポリオルガノシロキサンのみを含有するものである場合、または液晶配向基含有ポリオルガノシロキサンおよび他のポリオルガノシロキサンを含有するものである場合における好ましい有機溶剤としては、例えば1-エトキシ-2-プロパノール、プロピ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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレング

10

20

30

40

50

リコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールモノアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、メチルカルビトール、エチルカルビトール、プロピルカルビトール、ブチルカルビトール、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸n-ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸オクチル、酢酸アミル、酢酸イソアミルなどが挙げられる。この中で好ましくは、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチルなどを挙げることができる。

10

【0144】

本発明の液晶配向剤の調製に用いられる好ましい溶媒は、他の重合体の使用の有無およびその種類に従い、上記した有機溶媒の一種または二種以上を組み合わせ得られるものであって、下記の好ましい固形分濃度において液晶配向剤に含有される各成分が析出せず、且つ液晶配向剤の表面張力が25～40mN/mの範囲となるものである。

本発明の液晶配向剤の固形分濃度、すなわち液晶配向剤中の溶媒以外の全成分の重量が液晶配向剤の全重量に占める割合は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、好ましくは1～10重量%の範囲である。本発明の液晶配向剤は、基板表面に塗布され、液晶配向膜となる塗膜を形成するが、固形分濃度が1重量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得難い場合がある。一方、固形分濃度が10重量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が不足する場合がある。特に好ましい固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する際に採用する方法によって異なる。例えばスピンナー法による場合には1.5～4.5重量%の範囲が特に好ましい。印刷法による場合には、固形分濃度を3～9重量%の範囲とし、それによって溶液粘度を12～50mPa・sの範囲とするのが特に好ましい。インクジェット法による場合には、固形分濃度を1～5重量%の範囲とし、それによって溶液粘度を3～15mPa・sの範囲とするのが特に好ましい。

20

30

本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは、0℃～200℃、より好ましくは10℃～60℃である。

【0145】

<液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、上記の如き本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備する。

本発明の液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成する方法は、本発明における液晶配向性ポリオルガノシロキサンの合成に使用される化合物R-Zの基Rの構造により異なる。

化合物R-Zが上記式(2)で表される構造を有さない場合には、液晶配向剤を基板上に塗付して塗膜を形成し、必要に応じてラビング処理を施すことにより、液晶配向膜とすることができる。

40

一方、化合物R-Zが上記式(2)で表される構造を有する本発明の場合には、本発明の液晶配向剤を基板上に塗付して塗膜を形成し、次いでこの塗膜上に放射線を照射することにより液晶配向膜とすることができる。

【0146】

[化合物R-Zが上記式(2)で表される構造を有さない場合]

先ず基板上に液晶配向剤を塗布し、次いで塗布面を加熱することにより基板上に塗膜を形成する。パターンニングされた透明導電膜が設けられている基板二枚を一对として、その各透明性導電膜形成面上に、液晶配向剤を、好ましくはロールコーター法、スピンナー法、印刷法、インクジェット法によりそれぞれ塗布する。そして、該塗布面を、予備加熱

50

(プレバーク)し、次いで焼成(ポストバーク)することにより塗膜を形成する。プレバーク条件は、例えば40～120℃において0.1～5分であり、ポストバーク条件は、好ましくは120～300℃、より好ましくは150～250℃において、好ましくは5～200分、より好ましくは10～100分である。ポストバーク後の塗膜の膜厚は、好ましくは0.001～1μmであり、より好ましくは0.005～0.5μmである。

上記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、脂環式ポリオレフィンなどのプラスチックなどからなる透明基板を用いることができる。

【0147】

基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ(SnO_2)からなるNESAM(米国PPG社登録商標)、酸化インジウム-酸化スズ($\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$)からなるITO膜などを用いることができる。パターンニングされた透明導電膜を得るには、例えばパターンなし透明導電膜を形成した後フォトリソグラフィによりパターンを形成する方法、透明導電膜を形成する際に所望のパターンを有するマスクを用いる方法などにより行うことができる。液晶配向剤の塗布に際しては、基板表面および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板表面のうち塗膜を形成すべき面に、官能性シラン化合物、官能性チタン化合物などを予め塗布する前処理を施してもよい。

液晶配向剤を垂直配向型液晶表示素子用の液晶配向膜の形成に用いる場合、上記のようにして形成された塗膜は、これをそのまま垂直配向型液晶表示素子用の液晶配向膜として用いることができるが、この塗膜面に対して任意的にラビング処理を施してもよい。一方、液晶配向剤を水平配向型液晶表示素子用の液晶配向膜の形成に用いる場合には、上記のようにして形成された塗膜にラビング処理を施すことにより、液晶配向膜とすることができる。

上記ラビング処理は、例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦ることにより、行うことができる。この場合、形成された液晶配向膜に対し、例えば特開平6-222366号公報、特開平6-281937号公報などに示されているように、液晶配向膜の一部に紫外線を照射することによってプレチルト角を変化させる処理をほどこしてもよく、または特開平5-107544号公報に示されているように、形成された液晶配向膜表面の一部にレジスト膜を形成したうえで先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去し、液晶配向膜が領域ごとに異なる液晶配向能を持つようにする処理を行うことにより、得られる水平型液晶表示素子の視界特性を改善してもよい。

上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、この2枚の基板間に液晶を配置することにより、液晶セルを製造する。液晶セルを製造するには、例えば以下の2つの方法が挙げられる。

【0148】

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

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

いずれの方法による場合でも、次いで、液晶セルを、用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、注入時の流動配向を除去することが望ましい。

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

前記シール剤としては、例えばスペーサーとしての酸化アルミニウム球および硬化剤を含有するエポキシ樹脂などを用いることができる。

前記液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを用いることができる。TN型液晶セルまたはSTN型液晶セルを有する液晶表示素子を製造する場合、ネマティック型液晶のうち正の誘電異方性を有するもの（ポジ型の液晶）が好ましく、例えばビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。これら液晶に、例えばコレ
10
スチルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶；商品名C-15、CB-15（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤；p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶などを、さらに添加して使用してもよい。

一方、垂直配向型液晶セルの場合には、ネマティック型液晶のうち負の誘電異方性を有するもの（ネガ型の液晶）が好ましく、例えばジシアノベンゼン系液晶、ピリダジン系液晶、シッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶などが用いられる。

液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。
20

【0149】

[化合物R-Zが上記式(2)で表される構造を有する本発明の場合]

この場合、上記化合物R-Zが上記式(2)で表される構造を有さない場合における液晶配向膜の製造方法において、ラビング処理の代わりに放射線の照射処理を行うことにより、液晶表示素子を製造することができる。

上記放射線照射処理に使用される放射線としては、直線偏光もしくは部分偏光された放射線または無偏光の放射線を使用することができ、例えば150nm～800nmの波長の光を含む紫外線および可視光線を用いることができるが、300nm～400nmの波長の光を含む紫外線が好ましい。用いる放射線が直線偏光または部分偏光している場合には、照射は基板面に垂直の方向から行っても、プレチルト角を付与するために斜め方向から行ってもよく、また、これらを組み合わせて行ってもよい。無偏光の放射線を照射する場合
30
には、照射の方向は斜め方向である必要がある。

使用する光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザー等を使用することができる。前記の好ましい波長領域の紫外線は、前記光源を、例えばフィルター、回折格子等と併用する手段等により得ることができる。

放射線の照射量としては、好ましくは 1 J/m^2 以上 $10,000\text{ J/m}^2$ 未満であり、より好ましくは $10\sim 3,000\text{ J/m}^2$ である。なお、従来知られている液晶配向剤から形成された塗膜に光配向法により液晶配向能を付与する場合、 $10,000\text{ J/m}^2$
40
以上の放射線照射量が必要であった。しかし本発明の液晶配向剤を用いると、光配向法の際の放射線照射量が $3,000\text{ J/m}^2$ 以下、さらに $1,000\text{ J/m}^2$ 以下であっても良好な液晶配向性を付与することができ、液晶表示素子の製造コストの削減に資する。

なお、本明細書において「プレチルト角」とは、基板面と平行な方向からの液晶分子の傾きの角度を表す。

かくして製造された本発明の液晶表示素子は、耐熱性、耐光性および電気特性に優れ、高温環境下、高強度の光照射を長時間行っても、電圧保持率の低下が少なく、液晶配向性が劣化することがない。

【実施例】

【0150】

10

20

30

40

50

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

以下の実施例において重量平均分子量は、以下の条件におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算値である。

カラム：東ソー（株）製、TSK gel GRCXLII

溶剤：テトラヒドロフラン

温度：40℃

圧力：68 kgf/cm²

エポキシ当量は、JIS C 2105の“塩酸－メチルエチルケトン法”に準じて測定した。

以下の合成例は、必要に応じて下記の合成スケールで繰り返すことにより、以降の合成例および実施例で使用する必要量の生成物を確保した。

【0151】

<反応性ポリオルガノシロキサンの合成>

合成例 1

攪拌機、温度計、滴下漏斗および還流冷却管を備えた反応容器に、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100.0 g、メチルイソブチルケトン500 gおよびトリエチルアミン10.0 gを仕込み、室温で混合した。次いで、脱イオン水100 gを滴下漏斗より30分かけて滴下した後、還流下で混合しつつ、80℃で6時間反応させた。反応終了後、有機層を取り出し、0.2重量%硝酸アンモニウム水溶液により洗浄後の水が中性になるまで洗浄したのち、減圧下で溶媒および水を留去することにより、反応性ポリオルガノシロキサンEPS-1を粘調な透明液体として得た。

この反応性ポリオルガノシロキサンEPS-1について、¹H-NMR分析を行なったところ、化学シフト（δ）= 3.2 ppm付近にオキシラニル基に基づくピークが理論強度どおりに得られ、反応中にオキシラニル基の副反応が起こっていないことが確認された。

この反応性ポリオルガノシロキサンEPS-1の粘度、Mwおよびエポキシ当量を第1表に示した。

【0152】

合成例 2、3および6～11

仕込み原料を第1表に示すとおりとした以外は、合成例1と同様にして反応性ポリオルガノシロキサンEPS-2、3および6～11を、それぞれ粘調な透明液体として得た。

これらの反応性ポリオルガノシロキサンのMwおよびエポキシ当量を第1表に示した。

【0153】

合成例 4

攪拌機および温度計を備えた反応容器に、イソプロパノール150 g、水酸化テトラメチルアンモニウムの10重量%水溶液5.4 g（水酸化テトラメチルアンモニウム5.93 mmolおよび水270 mmolを含有する。）および水12 gを仕込んだ後、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン42.5 g（180 mmol）を徐々に加え、室温で20時間攪拌を継続して反応を行った。

反応終了後、反応混合物にトルエン200 gを加え、減圧下にてイソプロパノールを除去した。残存物につき、分液ロートを用いて反応溶液を蒸留水で洗浄した。分液ロートの水層が中性になるまで蒸留水による洗浄を繰り返した後、有機層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下でトルエンを留去することにより、反応性ポリオルガノシロキサンEPS-4を得た。

この反応性ポリオルガノシロキサンEPS-4の重量平均分子量Mwおよびエポキシ当量を第1表に示した。

【0154】

合成例 5

上記合成例1において、反応温度を70℃とし、反応時間を7時間としたほかは合成例

10

20

30

40

50

1と同様にして、反応性ポリオルガノシロキサンE P S－5を得た。

この反応性ポリオルガノシロキサンE P S－5の重量平均分子量M_wおよびエポキシ当量を第1表に示した。

【0155】

なお、第1表において、原料シラン化合物の略称は、それぞれ以下の意味である。

E C E T S：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

M T M S：メチルトリメトキシシラン

P T M S：フェニルトリメトキシシラン

G P T M S：3－グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン

M C T M S：3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

M R T M S：3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン

A T M S：3－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン

10

ここで合成した反応性ポリオルガノシロキサンの有する反応性基は、それぞれ以下のとおりである。

E P S－1～5、10および11：オキシラニル基

E P S－6：オキシラニル基およびメタクリロイルオキシル基

E P S－7：オキシラニル基およびメルカプト基

E P S－8および9：オキシラニル基およびアクリロイルオキシル基

【0156】

20

【表1】

第1表

	反応性ポリシラン 名称	原料シラン化合物 (g)							Mw	球当量 (g/モル)
		ECETS	MTMS	PTMS	GPTMS	MCTMS	MRTMS	ATMS		
合成例 1	EPS-1	100	0	0	0	0	0	0	2,200	186
合成例 2	EPS-2	80	20	0	0	0	0	0	2,500	210
合成例 3	EPS-3	80	0	20	0	0	0	0	2,000	228
合成例 4	EPS-4	0	0	0	42.5	0	0	0	3,000	183
合成例 5	EPS-5	100	0	0	0	0	0	0	2,300	185
合成例 6	EPS-6	80	0	0	0	20	0	0	2,100	248
合成例 7	EPS-7	50	0	0	0	0	50	0	4,100	330
合成例 8	EPS-8	50	0	0	0	0	0	50	2,000	340
合成例 9	EPS-9	80	0	0	0	0	0	20	1,900	249
合成例 10	EPS-10	50	50	0	0	0	0	0	4,200	258
合成例 11	EPS-11	50	0	50	0	0	0	0	3,800	320

<化合物 R-COOH の合成>

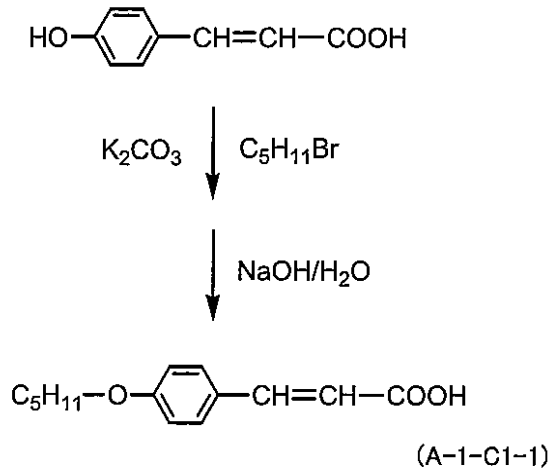
[上記式 (A-1) で表される化合物の合成]

合成例 A-1-C (1)

下記スキーム

【0158】

【化43】



10

【0159】

に従って、化合物 (A-1-C1-1) を合成した。

1 L のナス型フラスコに、p-ヒドロキシ桂皮酸 82 g、炭酸カリウム 304 g および N-メチル-2-ピロリドン 400 mL を仕込み、室温で 1 時間攪拌を行った後、1-ブロモペンタン 166 g を加えて 100 °C で 5 時間攪拌した。その後、減圧にて溶剤を留去した。ここに、水酸化ナトリウム 48 g および水 400 mL を加えて 3 時間還流して加水分解反応を行った。反応終了後、反応系を塩酸で中和し、生じた沈殿を回収してエタノールで再結晶することにより、化合物 (A-1-C1-1) の白色結晶を 80 g 得た。

【0160】

合成例 A-1-C (2)

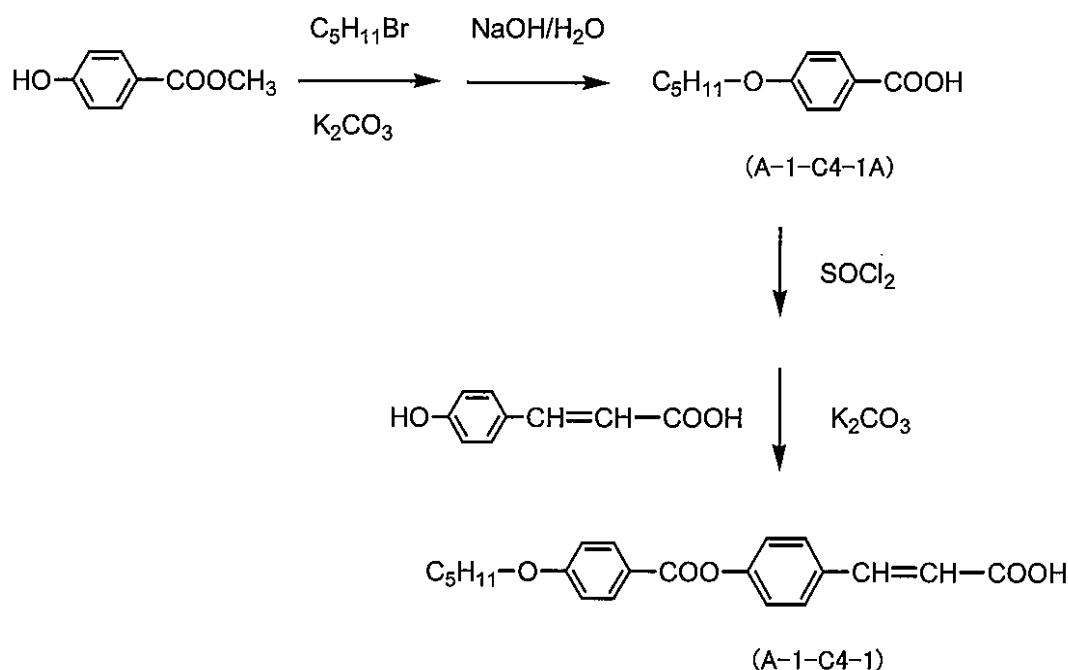
下記スキーム

【0161】

【化44】

20

30



10

【0162】

20

に従って、化合物（A-1-C4-1）を合成した。

1 Lのナス型フラスコに、4-ヒドロキシ安息香酸メチル91.3 g、炭酸カリウム182.4 gおよびN-メチル-2-ピロリドン320 mLを仕込み、室温で1時間攪拌を行った後、1-ブロモペンタン99.7 gを加え100℃で5時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、水で再沈殿を行った。次に、この沈殿に水酸化ナトリウム48 gおよび水400 mLを加えて3時間還流して加水分解反応を行った。反応終了後、塩酸で中和し、生じた沈殿をエタノールで再結晶することにより化合物（A-1-C4-1A）の白色結晶を104 g得た。

この化合物（A-1-C4-1A）104 gを反応容器にとり、これに塩化チオニル1 LおよびN,N-ジメチルホルムアミド770 μLを加えて80℃で1時間攪拌した。次に、減圧下で塩化チオニルを留去し、塩化メチレンを加えて炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、テトラヒドロフランを加えて溶液とした。

30

次に、上記とは別の5 L三口フラスコに4-ヒドロキシ桂皮酸74 g、炭酸カリウム138 g、テトラブチルアンモニウム4.8 g、テトラヒドロフラン500 mLおよび水1 Lを仕込んだ。この水溶液を氷冷し、上記の化合物（A-1-C4-1A）と塩化チオニルとの反応物を含有するテトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下し、さらに2時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に塩酸を加えて中和し、酢酸エチルで抽出した後、抽出液を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、エタノールで再結晶することにより、化合物（A-1-C4-1）の白色結晶を90 g得た。

40

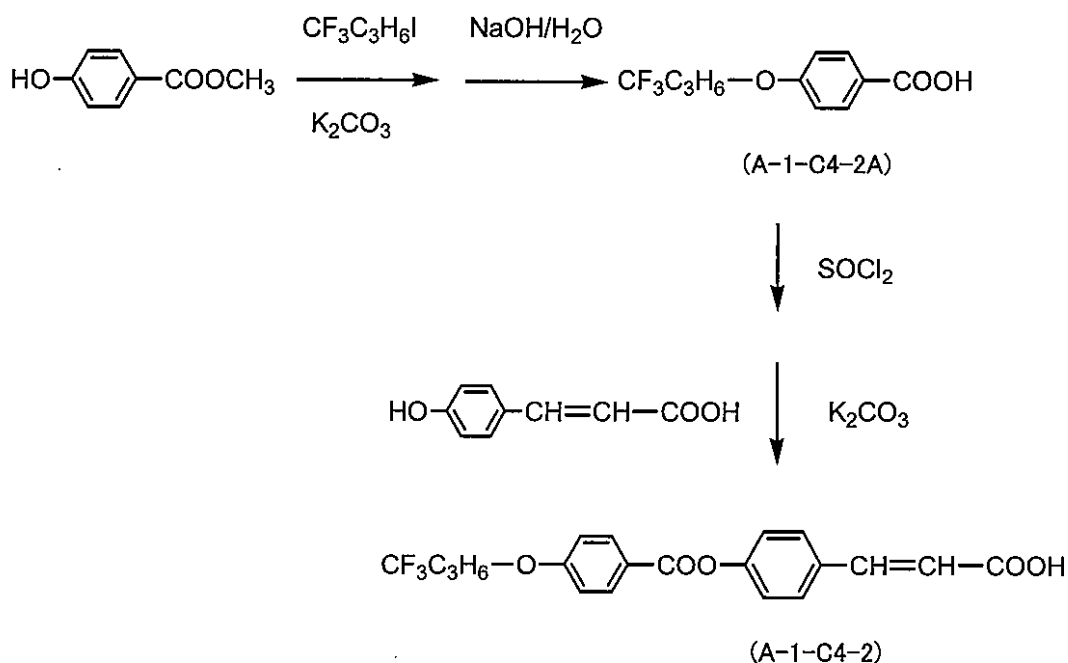
【0163】

合成例 A-1-C (3)

下記スキーム

【0164】

【化45】



10

【0165】

20

に従って、化合物（A-1-C4-2）を合成した。

1 Lのナス型フラスコに4-ヒドロキシ安息香酸メチル82 g、炭酸カリウム166 gおよびN，N-ジメチルアセトアミド400 mLを仕込み、室温で1時間攪拌を行った後、4，4，4-トリフルオロ-1-ヨードブタン95 gを加え室温で5時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、水で再沈殿を行った。次に、この沈殿に水酸化ナトリウム32 gおよび水400 mLを加えて4時間還流して加水分解反応を行った。反応終了後、塩酸で中和し、生じた沈殿をエタノールで再結晶することにより化合物（A-1-C4-2A）の白色結晶を80 g得た。

この化合物（A-1-C4-2A）のうちの46.4 gを反応容器にとり、これに塩化チオニル200 mLおよびN，N-ジメチルホルムアミド0.2 mLを加えて80℃で1時間攪拌した。次に、減圧下で塩化チオニルを留去し、塩化メチレンを加えて炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、テトラヒドロフランを加えて溶液とした。

30

次に、上記とは別の2 L三口フラスコに4-ヒドロキシ桂皮酸36 g、炭酸カリウム55 g、テトラブチルアンモニウム2.4 g、テトラヒドロフラン200 mLおよび水400 mLを仕込んだ。この水溶液を氷冷し、上記の化合物（A-1-C4-2A）と塩化チオニルとの反応物を含有するテトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下し、さらに2時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に塩酸を加えて中和し、酢酸エチルで抽出した後、抽出液を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、エタノールで再結晶することにより、化合物（A-1-C4-2）の白色結晶を39 g得た。

40

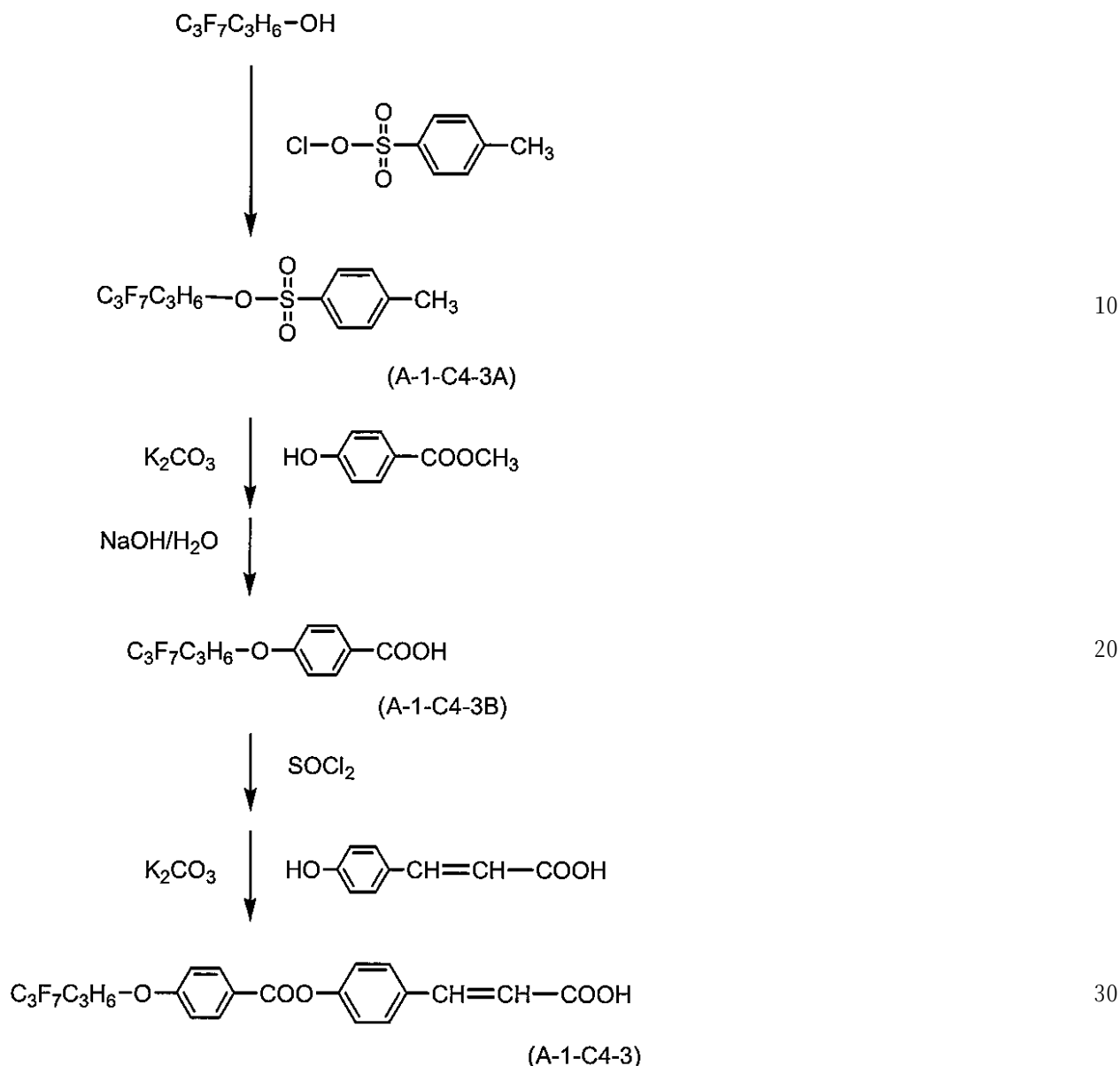
【0166】

合成例A-1-C（4）

下記スキーム

【0167】

【化46】



【0168】

に従って、化合物（A-1-C4-3）を合成した。

500 mL のナス型フラスコに 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタノール 53 g およびピリジン 100 mL を仕込んで氷冷した。これに p-トルエンスルホン酸クロリド 63 g をピリジン 100 mL に溶かした溶液を 30 分かけて滴下し、さらに室温で 5 時間攪拌して反応を行った。反応終了後、反応混合物に濃塩酸 120 mL および氷 500 g を加え、さらに酢酸エチルを加えた後、有機層を水および飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で順次に洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、次いで濃縮、乾固することにより、化合物（A-1-C4-3A）を 96 g 得た。

次に、温度計を備えた 500 mL の三口フラスコに上記の化合物（A-1-C4-3A）96 g、4-ヒドロキシ安息香酸メチル 55 g、炭酸カリウム 124 g および N, N-ジメチルアセトアミド 300 mL を仕込み、80℃で 8 時間攪拌して反応を行った。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを加え、有機層を水洗した。次いで有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮、乾固して白色粉末を得た。この白色粉末に水酸化ナトリウム 60 g、水 300 mL およびテトラヒドロフラン 300 mL を加えて 24 時間還流下に反応を行った。反応終了後、ろ過を行い、続いてろ液に濃塩酸を加えて中和して白色沈殿を生成させた。この沈殿をろ取し、エタノールで再結晶することにより、化合物（A-1-

C 4-3 B) の白色結晶を 34 g 得た。

次に、この化合物 (A-1-C 4-3 B) 34 g に塩化チオニル 100 mL および N, N-ジメチルホルムアミド 0.2 mL を加えて 80 °C で 1 時間攪拌して反応を行った。その後、減圧下で塩化チオニルを留去し、塩化メチレンを加えた。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、次いで硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後にテトラヒドロフランを加えた。

一方、上記とは別に、2 L の三口フラスコに 4-ヒドロキシ桂皮酸 14 g、炭酸カリウム 22 g、テトラブチルアンモニウム 0.96 g、テトラヒドロフラン 80 mL および水 160 mL を仕込んだ。この溶液を氷冷しつつ、ここに上記の化合物 (A-1-C 4-3 B) と塩化チオニルとの反応物を含むテトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下し、滴下終了後さらに 2 時間攪拌して反応を行った。反応終了後、反応混合物に塩酸を加えて中和し、酢酸エチルで抽出した後、抽出液を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、エタノールで再結晶することにより、化合物 (A-1-C 4-3) の白色結晶を 19 g 得た。

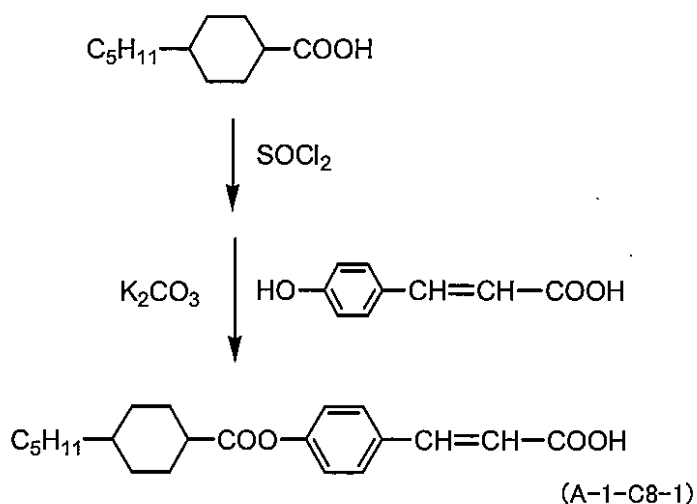
【0169】

合成例 A-1-C (5)

下記スキーム

【0170】

【化 47】



【0171】

に従って、化合物 (A-1-C 8-1) を合成した。

すなわち、上記合成例 A-1-C (2) において、化合物 (A-1-C 4-1 A) の代わりに 4-ペンチルトランスシクロヘキシルカルボン酸 9.91 g を用いたほかは、合成例 A-1-C (2) の化合物 (A-1-C 4-1) の合成と同様に実施することにより、化合物 (A-1-C 8-1) の白色結晶を 13 g 得た。

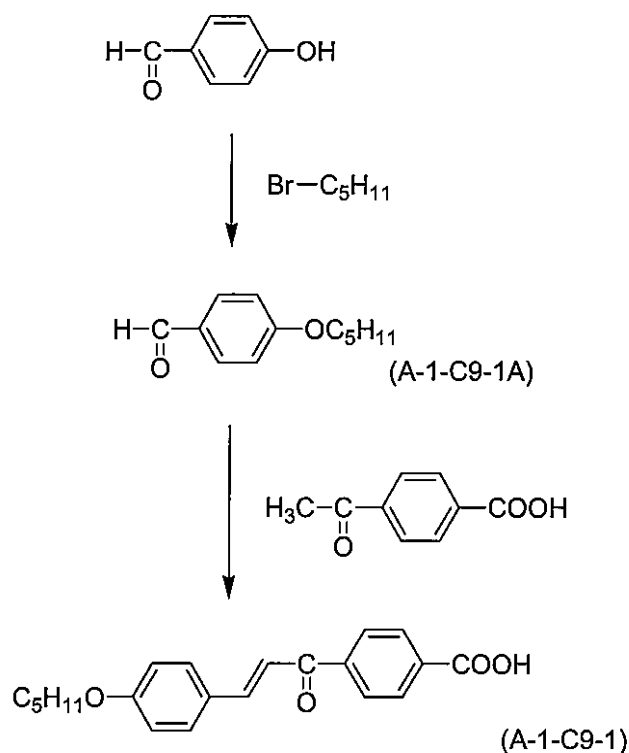
【0172】

合成例 A-1-C (6)

下記スキーム

【0173】

【化 48】



10

20

【0174】

に従って、化合物（A-1-C9-1）を合成した。

1 Lの三口フラスコに4-ヒドロキシベンズアルデヒド24.4 g、炭酸カリウム27.6 g、ヨウ化カリウム1.0 gおよびアセトン500 mLを仕込み、室温で30分間撹拌を行った後、1-ブロモペンタン30.2 gを加え、窒素雰囲気下で5時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応溶液を水に投入し、生成物を沈殿させた。生じた沈殿をろ取し、これをアセトンで再結晶することにより、化合物（A-1-C9-1A）、すなわち4-ペンチルオキシベンズアルデヒドの白色結晶33 gを得た。

500 mLの三口フラスコに、得られた4-ペンチルオキシベンズアルデヒドのうち19.2 g、4-アセチル安息香酸16.4 g、水酸化ナトリウム8.0 gおよびエタノール150 mLをとり、6時間還流下に反応を行った。反応終了後、加熱をやめて室温まで放冷した後、200 mLの水を追加して均一になるまで撹拌した。この溶液を1 Lのビーカーにとり、撹拌しつつ、pHが7以下になるまで濃塩酸を滴下した。これにより生じた沈殿をろ取し、エタノールで再結晶することにより、化合物（A-1-C9-1）、すなわち4-ペンチルオキシ-4'-カルボキシカルコン、の白色結晶29 gを得た。

30

【0175】

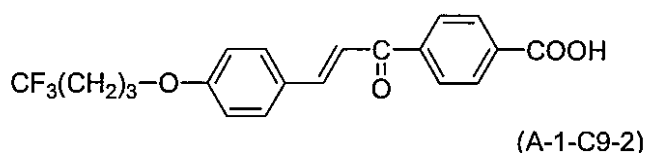
合成例A-1-C(7)

上記合成例A-1-C(6)において、1-ブロモペンタンの代わりに1-ヨード-4,4,4-トリフロロブタン47.6 gを用いたほかは上記合成例A-1-C(6)と同様にして実施することにより、下記式

40

【0176】

【化49】



【0177】

50

で表される化合物 (A-1-C9-2) の白色結晶 30 g を得た。

【0178】

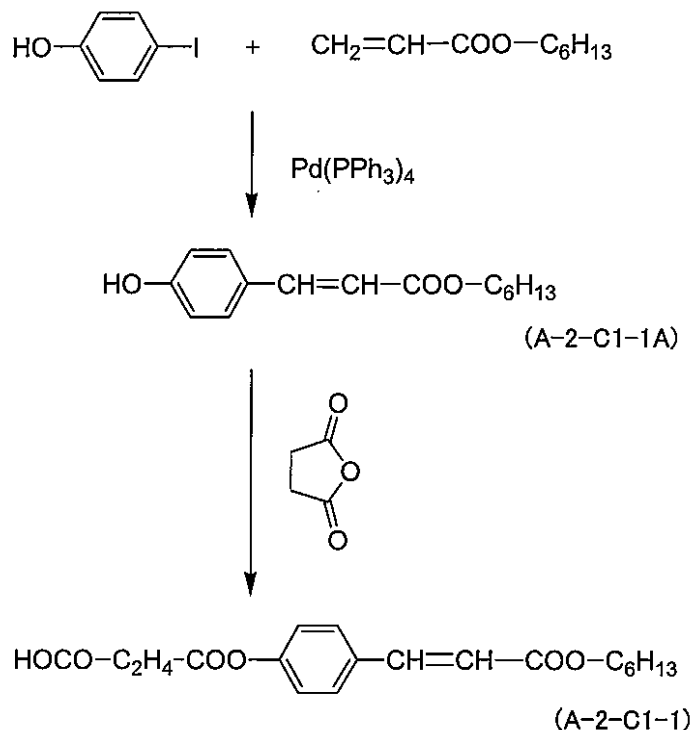
[上記式 (A-2) で表される化合物の合成]

合成例 A-2-C (1)

下記スキーム

【0179】

【化50】



【0180】

に従って、化合物 (A-2-C1-1) を合成した。

温度計、窒素導入管を備えた 2 L 三口フラスコに 4-ヨードフェノール 22 g、ヘキシルアクリレート 16 g、トリエチルアミン 14 mL、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 2.3 g および N, N-ジメチルホルムアミド 1 L を仕込み、系内を十分に乾燥した。続いて上記混合物を 90 °C に加熱し、窒素気流下で 2 時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、希塩酸を加えて酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、続いて濃縮を行い、さらにヘキサンおよび酢酸エチルからなる混合溶剤でカラム精製し、次いで濃縮、乾固することにより、化合物 (A-2-C1-1A) を 12 g 得た。

次に、温度計、窒素導入管、還流管を備えた 200 mL の三口フラスコに上記の化合物 (A-2-C1-1A) 12 g、無水こはく酸 5.5 g、4-ジメチルアミノピリジン 0.6 g を仕込み、十分に系内を乾燥した。次に、この混合物にトリエチルアミン 5.6 g およびテトラヒドロフラン 100 mL を加え、5 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に希塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した後、エタノールで再結晶することにより、化合物 (A-2-C1-1) を 8.7 g 得た。

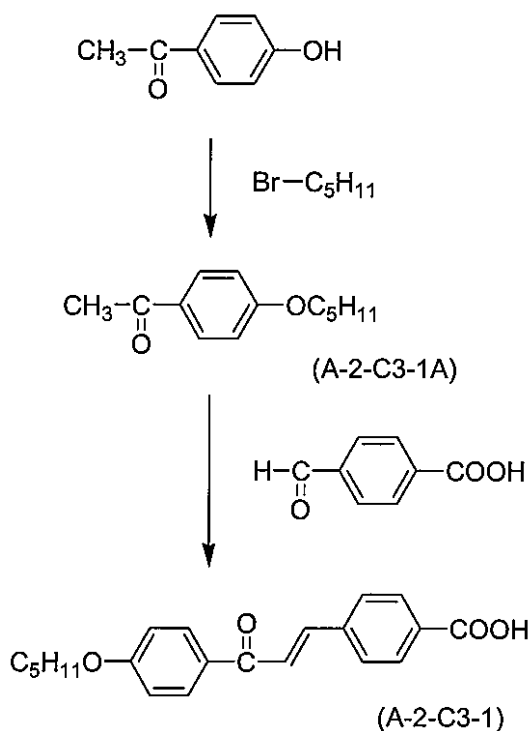
【0181】

合成例 A-2-C (2)

下記スキーム

【0182】

【化51】



10

20

【0183】

に従って、化合物 (A-2-C3-1) を合成した。

1 Lの三口フラスコに4-ヒドロキシアセトフェノン27.2 g、炭酸カリウム 27.6 g、ヨウ化カリウム1.0 gおよびアセトン500 mLを仕込み、室温で30分間攪拌を行った後、1-ブロモペンタン30.2 gを加え、窒素雰囲気下で5時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応溶液を水に投入し、生成物を沈殿させた。生じた沈殿をろ取し、アセトンで再結晶することにより、化合物 (A-2-C3-1A)、すなわち4-ペンチルオキシアセトフェノンの白色結晶35 gを得た。

500 mLの三口フラスコに、上記で得られた4-ペンチルオキシアセトフェノンのうちの20.6 g、4-ホルミル安息香酸15.0 g、水酸化ナトリウム8.0 gおよびエタノール150 mLを仕込み、6時間還流下に反応を行った。反応後終了後、加熱をやめて室温まで放冷した後、200 mLの水を追加し、均一になるまで攪拌した。この溶液を1 Lのビーカーにとり、攪拌しつつ、pHが7以下になるまで濃塩酸を滴下した。これにより生じた沈殿をろ取し、エタノールで再結晶することにより、化合物 (A-2-C3-1)、すなわち4-カルボキシ-4'-ペンチルオキシカルコンの白色結晶25 gを得た。

30

【0184】

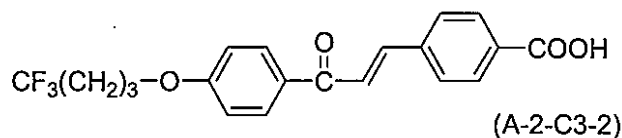
合成例 A-2-C (3)

上記合成例 A-2-C (2) において、1-ブロモペンタンの代わりに1-ヨード-4,4,4-トリフルオロブタン47.6 gを用いたほかは合成例 A-2-C (2) と同様にして実施することにより、下記式

40

【0185】

【化52】



【0186】

で表される化合物 (A-2-C3-2) の白色粉末 28 g を得た。

【0187】

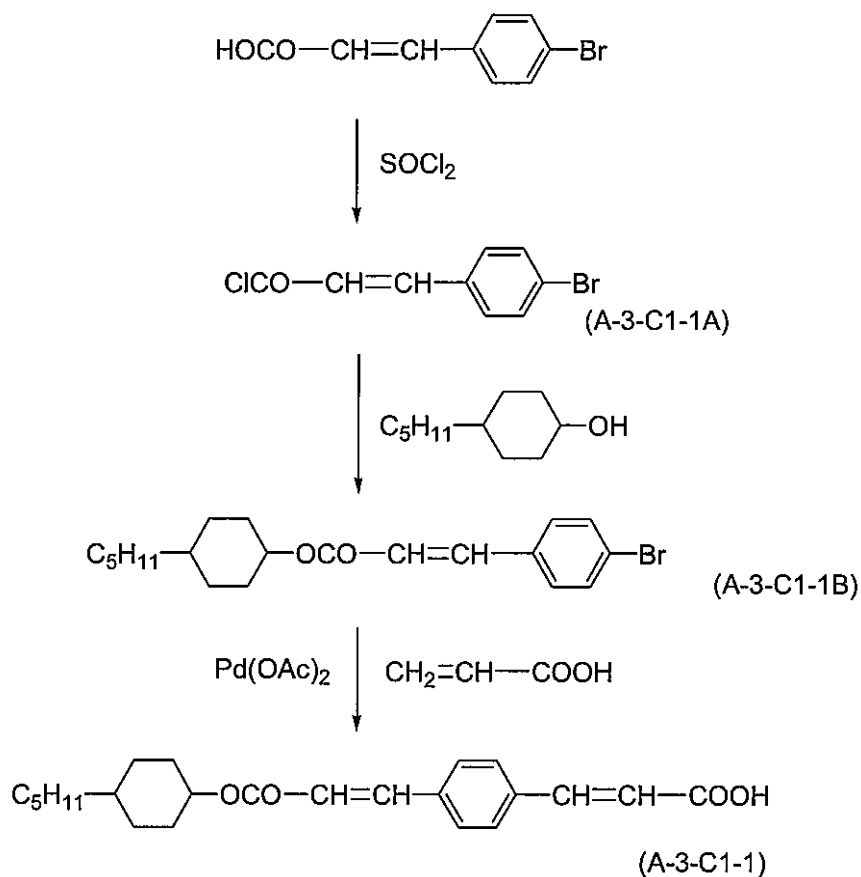
[上記式 (A-3) で表される化合物の合成]

合成例 A-3-C (1)

下記スキーム

【0188】

【化53】



【0189】

に従って、化合物 (A-3-C1-1) を合成した。

(化合物 (A-3-C1-1A) の合成)

107 g (0.47 mol) の 4-ブロモ桂皮酸を、83 g の塩化チオニル中で4時間還流して、赤色透明溶液を得た。次に、未反応の塩化チオニルを留去した後、残渣をトルエンから再結晶し、n-ヘキサンで洗浄することにより、化合物 (A-3-C1-1A) の白色結晶 85 g (収率 74%) を得た。

(化合物 (A-3-C1-1B) (4-ブロモ桂皮酸 (4-アミルシクロヘキシル)) の合成)

25.0 g (0.147 mol) の 4-アミルシクロヘキサノールを 25 mL のピリジンに溶解した。この溶液の温度を約 3℃ に保持しつつ、ここに上記で得た化合物 (A-3-

10

20

30

40

50

C 1-1 A) の 43.3 g (0.176 モル) を 350 mL のピリジンに懸濁した液を滴下し、さらに 3 時間反応を行った。得られた反応混合物 (懸濁液) を、1.3 kg の塩酸酸性氷水に投入し、生じた沈殿をろ取し、水洗し、乾燥することにより、化合物 (A-3-C 1-1 B) の粗製物 (クリーム色粉末) の 50 g (収率 85%) を得た。

(化合物 (A-3-C 1-1) の合成)

上記で得た化合物 (A-3-C 1-1 B) の粗製物 50 g、0.28 g (1.25 ミリモル) の酢酸パラジウムおよび 1.52 g (5 ミリモル) のトリ (オートリル) ホスフィンの混合物に、窒素雰囲気下、125 mL (0.9 モル) の乾燥トリエチルアミンを加えて反応を行った。化合物 (A-3-C 1-1 B) の粗製物が完全に溶解した後、10.8 g (0.15 モル) のアクリル酸をシリンジで注入し、さらに 95 °C で 2 時間反応を継続した。得られた暗緑色の反応混合物を 1.3 kg の塩酸酸性氷水に投入し、生じた沈殿をろ取した。この沈殿を 500 mL の酢酸エチルに溶解し、1 N の塩酸および 5 重量% の炭酸水素ナトリウム溶液で順次に洗浄した後、有機層を回収して硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して化合物 (A-3-C 1-1) の粗製物 (黄色固体) 56 g を得た。この粗製物をエタノールから再結晶することにより、化合物 (A-3-C 1-1) の黄色粉末 30 g (収率 55%) を得た。

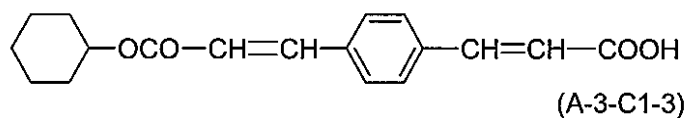
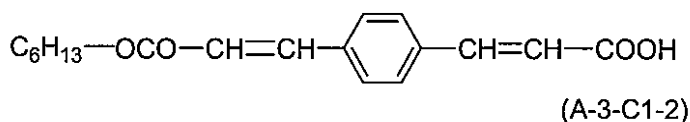
【0190】

合成例 A-3-C (2) および A-3-C (3)

上記合成例 A-3-C (1) において、4-アミルシクロヘキサノールの代わりにヘキサノールおよびシクロヘキサノールをそれぞれ 0.147 mol ずつ用いたほかは、合成例 A-3-C (1) と同様にして実施することにより、下記の化合物 (A-3-C 1-2) および (A-3-C 1-3) をそれぞれ得た。

【0191】

【化 5 4】



【0192】

合成例 A-3-C (4)

上記合成例 A-3-C (1) において、4-ブロモケイヒ酸の代わりに、2-フルオロ-4-ブロモケイヒ酸を 0.47 mol 用いたほかは、合成例 A-3-C (1) と同様にして実施することにより、化合物 (A-3-C 2-1) (ただし、いずれもベンゼン環の両側の二重結合は、トランス体である。) を合成した。

【0193】

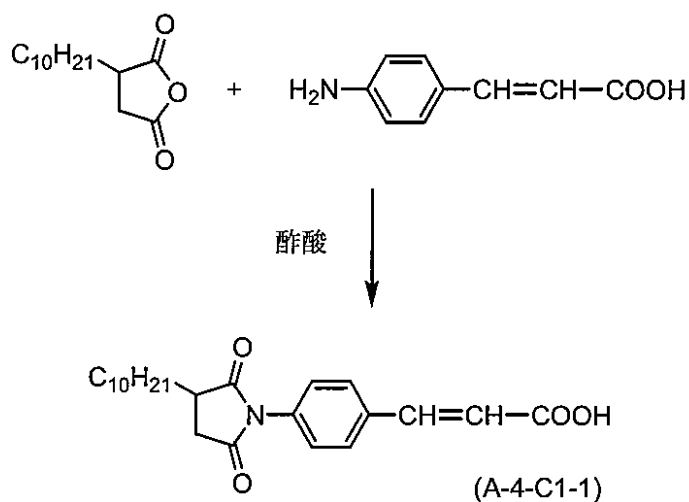
[上記式 (A-4) で表される化合物の合成]

合成例 A-4-C (1)

下記スキーム

【0194】

【化 5 5】



10

【0195】

に従って、化合物（A-4-C1-1）を合成した。

還流管を備えた200mLのナスフラスコに、デシルこはく酸無水物12g、4-アミノ桂皮酸8.2gおよび酢酸100mLを仕込み、2時間還流下に反応を行なった。反応終了後、反応混合物を酢酸エチルで抽出し、有機層を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカカラムで精製を行い、さらにエタノールおよびテトラヒドロフランの混合溶剤で再結晶を行うことにより、化合物（A-4-C1-1）の白色結晶（純度98.0%）を10g得た。ここで得た化合物を、以下「化合物（A-4-C1-1（1））」という。

20

【0196】

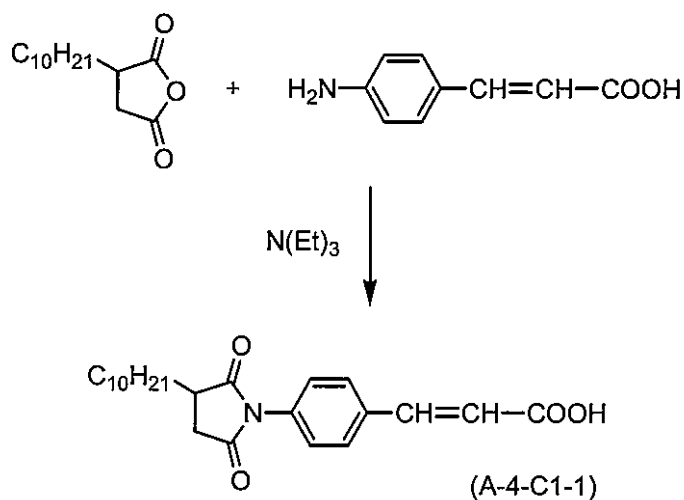
合成例A-4-C（2）

下記スキーム

【0197】

【化56】

30



40

【0198】

に従って、化合物（A-4-C1-1）を、上記合成例A-4-C（1）とは別の方法により合成した。

還流管、窒素導入管およびディーンスターク管を備えた1Lのナスフラスコに、デシルこはく酸無水物72g、4-アミノ桂皮酸49g、トリエチルアミン70mL、トルエン500mLおよびテトラヒドロフラン200mLを仕込み、36時間還流下に反応を行っ

50

た。反応終了後、反応混合物を希塩酸および水で順次に洗浄を行った後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行い、さらにエタノールおよびテトラヒドロフランからなる混合溶剤で再結晶を行うことにより、化合物（A-4-C1-1）の白色結晶（純度99%）を72g得た。ここで得た化合物を、以下「化合物（A-4-C1-1（2））」という。

【0199】

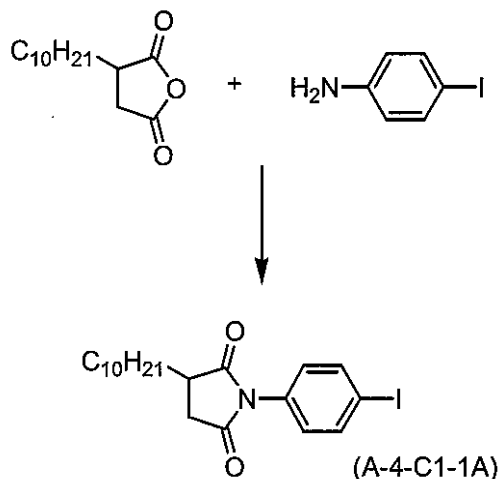
合成例 A-4-C（3）

下記スキーム

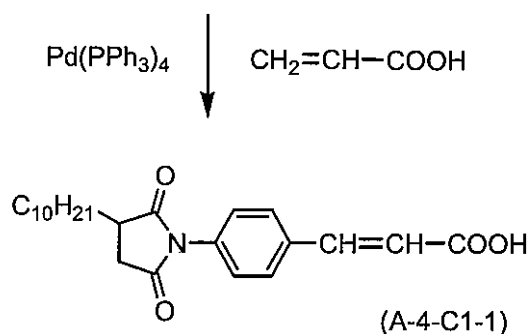
【0200】

【化57】

10



20



30

【0201】

に従って、化合物（A-4-C1-1）を、上記合成例 A-4-C（1）および A-4-C（2）とは別の方法により合成した。

（化合物（A-4-C1-1A）の合成）

還流管を備えた500mLのナスフラスコに、デシルこはく酸無水物24g、4-ヨードアニリン22gおよび酢酸200mLを仕込み、5時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物を酢酸エチルで抽出し、有機層を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮、乾固し、エタノールで再結晶を行うことにより、化合物（A-4-C1-1A）を33g得た。

40

（化合物（A-4-C1-1）の合成）

窒素導入管、温度計を備えた1Lの三口フラスコに、上記で得た化合物（A-4-C1-1A）26.4gおよびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム1.38gを仕込み、フラスコ内を窒素置換した。ここに、乾燥および脱気したアクリル酸4.8mL、トリエチルアミン25mLおよびN,N-ジメチルホルムアミド600mLをシリンジにて加え、90℃で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、反応混合物を氷で冷やした希塩酸水溶液に注ぎ、さらに酢酸エチルを加えて分液した。有機層を希塩酸、チオ硫酸ナトリウム水溶液および水により順次に洗浄を行った後、硫酸マグネシウムで乾燥し、シリ

50

カラムで精製し、さらにエタノールおよびテトラヒドロフランからなる混合溶剤で再結晶することにより化合物 (A-4-C1-1) の白色結晶 (純度 98.0%) を 4.2 g 得た。ここで得た化合物を、以下「化合物 (A-4-C1-1 (3))」という。

【0202】

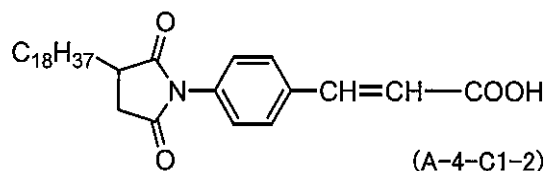
合成例 A-4-C (4)

上記合成例 A-4-C (1) において、デシルこはく酸無水物の代わりにオクタデシルこはく酸無水物を 18 g 使用したほかは合成例 A-4-C (1) と同様に実施することにより、下記式

【0203】

【化58】

10



【0204】

で表される化合物 (A-4-C1-2) の白色結晶 (純度 98.5%) を 12 g 得た。

【0205】

20

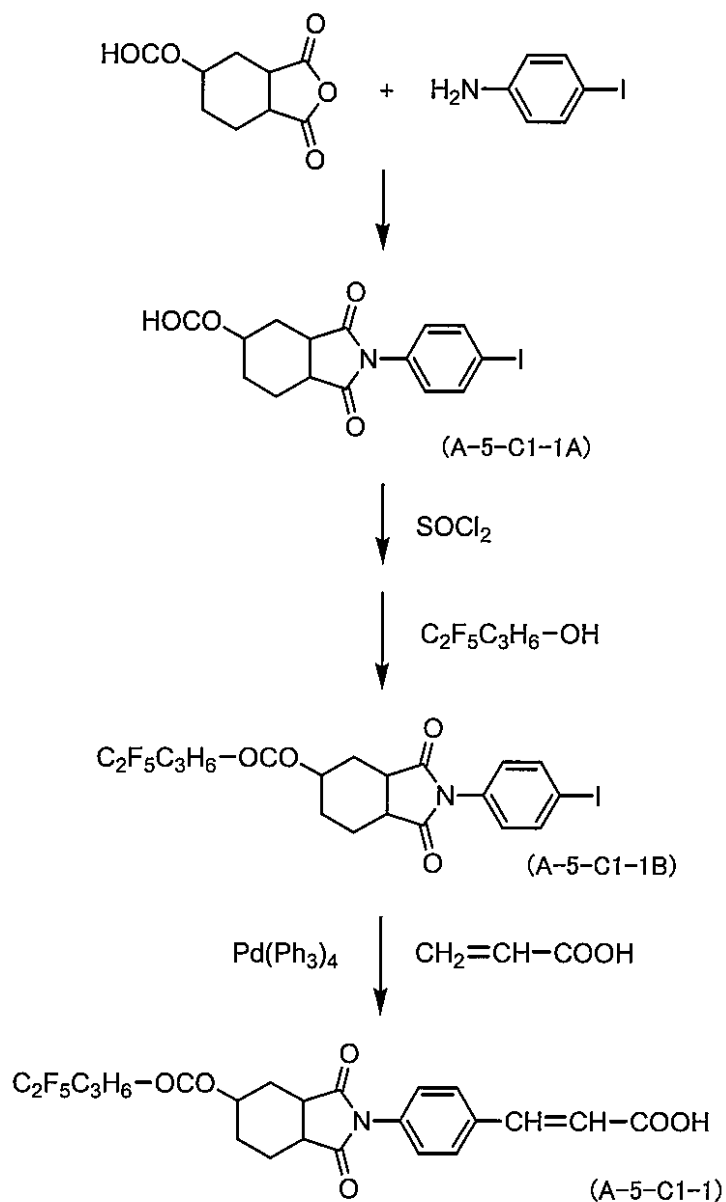
[上記式 (A-5) で表される化合物の合成]

合成例 A-5-C (1)

下記スキーム

【0206】

【化59】



10

20

30

【0207】

に従って、化合物（A-5-C1-1）を合成した。

（化合物（A-5-C1-1A）の合成）

還流管を備えた500mLのナス型フラスコに、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸無水物30g、4-ヨードアニリン33gおよび酢酸200mLを仕込み、2時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを加えた後、有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した後、エタノールで再結晶することにより、化合物（A-5-C1-1A）の灰色結晶を31g得た。

40

（化合物（A-5-C1-1B）の合成）

還流管、窒素導入管を備えた100mLのナス型フラスコに上記で得た化合物（A-5-C1-1A）15g、塩化チオニル20mLおよびN,N-ジメチルホルムアミド0.1mLを仕込み、80℃で1時間反応を行った。反応終了後、減圧下で塩化チオニルを除去し、残存物に塩化メチレンを加え、有機層を水および飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で順次に洗浄を行った。次いで、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で塩化メチレンを除去後、テトラヒドロフランを80mL加えた。

これとは別に、滴下ロート、温度計、窒素導入管を備えた200mLの三口フラスコに

50

、4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロペンタノール 6.8 g、ピリジン 6.5 mL およびテトラヒドロフラン 20 mL を仕込んで氷冷した。ここに、上記化合物 (A-5-C1-1A) と塩化チオニルとの反応物を含有するテトラヒドロフラン溶液を滴下し、氷冷下でさらに3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、反応混合物を酢酸エチル、希塩酸および水で順次に洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮後、エタノールで再結晶することにより、化合物 (A-5-C1-1B) の灰色結晶 14 g を得た。

(化合物 (A-5-C1-1) の合成)

窒素導入管、温度計を備えた 500 mL の三口フラスコに上記で得た化合物 (A-5-C1-1B) 14 g、アクリル酸 1.8 mL、トリエチルアミン 11 mL、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.46 g および N, N-ジメチルホルムアミド 250 mL を仕込み、脱気した後、90 °C で3時間反応を行った。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを加え、希塩酸および水で順次に洗浄した。有機層につきシリカカラムにて精製を行った後濃縮し、メタノールで再結晶を行うことにより、化合物 (A-5-C1-1) の白色結晶を純度 98 % で 9.0 g 得た。

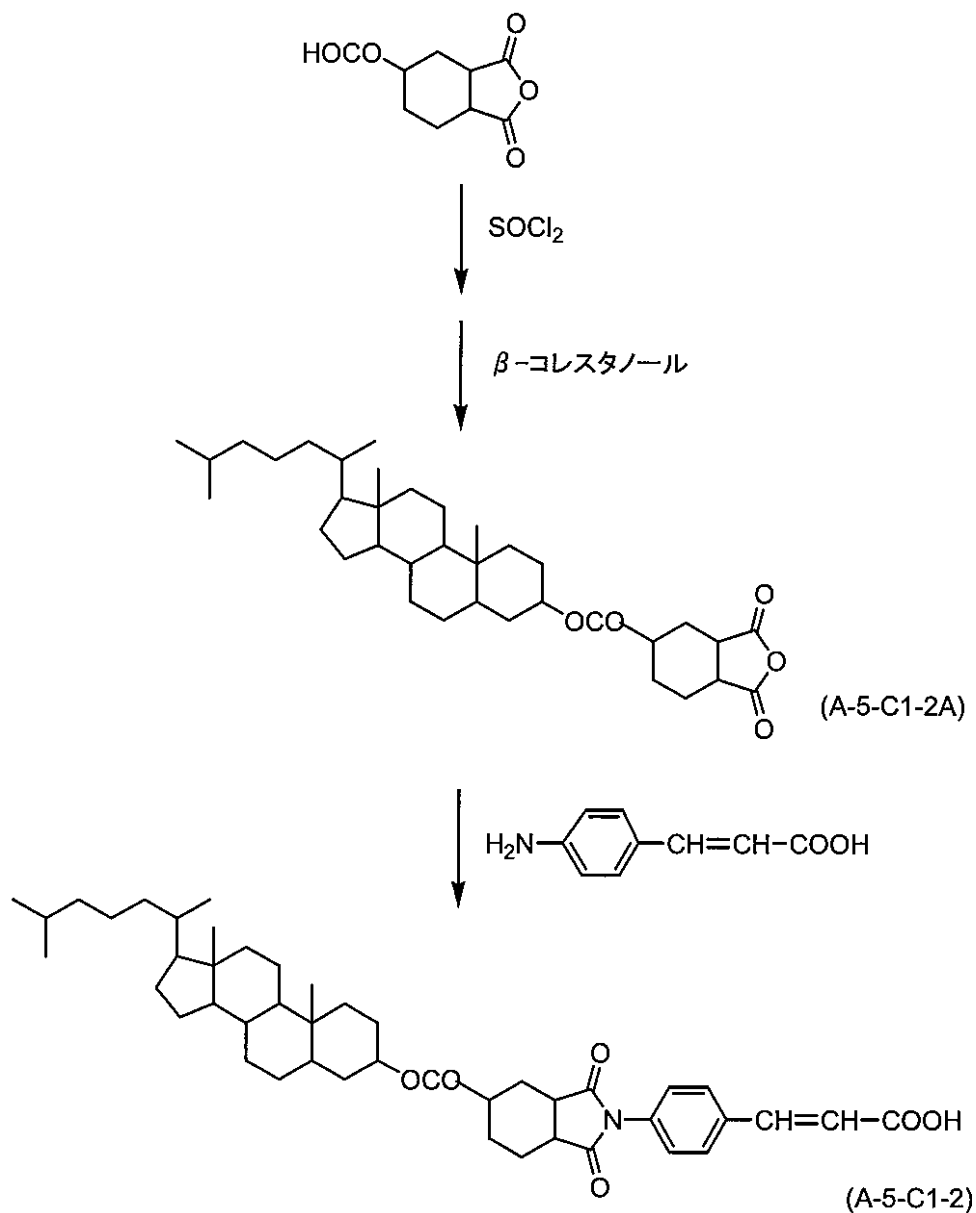
【0208】

合成例 A-5-C (2)

下記スキーム

【0209】

【化60】



【0210】

に従って、化合物（A-5-C1-2）を合成した。

（化合物（A-5-C1-2A）の合成）

還流管を備えた200mLのナスフラスコにシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸無水物12g、塩化チオニル30mLおよびN, N-ジメチルホルムアミド0.1mLを仕込み、80℃で1時間還流下に反応を行った。反応終了後、減圧で塩化チオニルを除去し、残存物に塩化メチレンを加え、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および水で順次に洗浄を行った後、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮、乾固した後、テトラヒドロフランを加えて溶液とした。

一方、滴下ロート、温度計および窒素導入管を備えた300mLの三口フラスコに β -コレステロール19g、ピリジン8.0mLおよびトルエン100mLを仕込み、氷浴で冷却した。ここに、上記のシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸無水物と塩化チオニルとの反応物を含むテトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下した後、室温でさらに4時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、酢酸エチルにより抽出を行なった。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、酢酸エチルおよびヘキサンからなる混合溶剤で再結晶することにより化合物（A-5-C1-2A）を18g得た。

(化合物 (A-5-C1-2) の合成)

ディーンスターク管を備えた 200 mL のナスフラスコに、上記で得た化合物 (A-5-C1-2A) 11 g、4-アミノ桂皮酸 3.3 g、トリエチルアミン 0.1 mL およびトルエン 100 mL を仕込み、3 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物を水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、酢酸エチルおよびテトラヒドロフランからなる混合溶剤で再結晶することにより、化合物 (A-5-C1-2) の白色結晶 (純度 99.2%) を 6.1 g 得た

【0211】

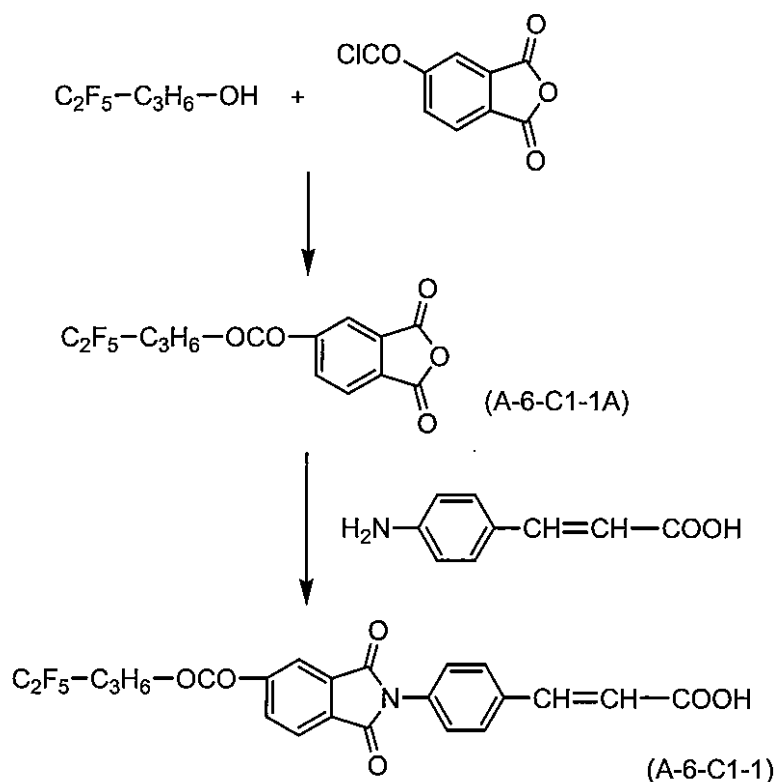
[上記式 (A-6) で表される化合物の合成]

合成例 A-6-C (1)

下記スキーム

【0212】

【化61】



【0213】

に従って、化合物 (A-6-C1-1) を合成した。

(化合物 (A-6-C1-1A) の合成)

温度計および滴下ロートを備えた 500 mL のナスフラスコに、4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロペンタノール 18 g、トリエチルアミン 11.1 g およびテトラヒドロフラン 50 mL を仕込み氷冷した。ここに、滴下ロートに仕込んだ無水トリメリット酸クロリド 21 g およびテトラヒドロフラン 200 mL からなる溶液を 30 分以上かけて滴下し、さらに 2 時間攪拌して反応を行った。反応終了後、酢酸エチル 500 mL および水 500 mL を加えて分液し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、酢酸エチルおよびヘキサンの混合溶媒で再結晶することにより、化合物 (A-6-C1-1A) を 29 g 得た。

(化合物 (A-6-C1-1) の合成)

上記で得た化合物 (A-6-C1-1A) 28 g、4-アミノ桂皮酸 13 g および酢酸 150 mL を 2 時間還流下におき、反応を行なった。反応終了後、反応混合物を酢酸エチルで抽出し、抽出液を水で洗浄して硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカカラムにより

精製を行い、さらにエタノールおよびテトラヒドロフランからなる混合溶剤で再結晶を行うことにより、化合物（A-6-C1-1）の結晶（純度98.0%）を18g得た。

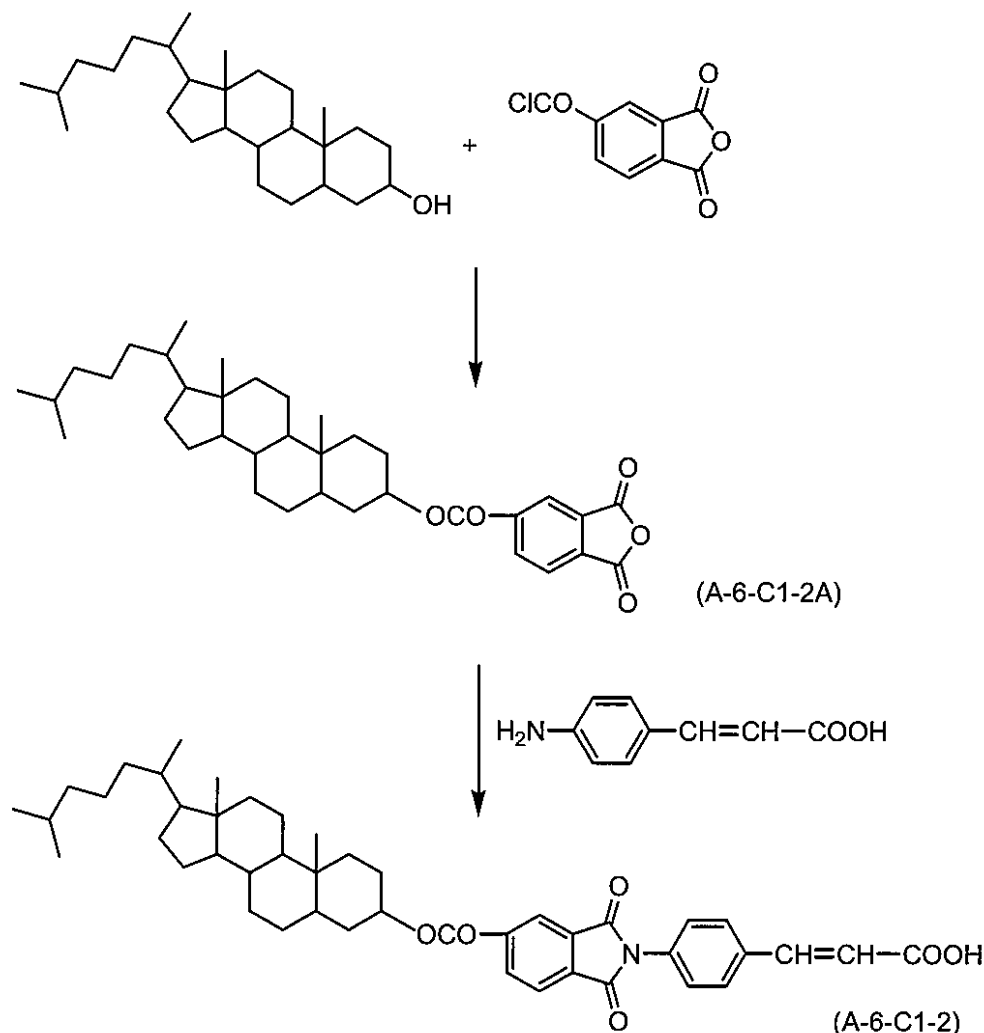
【0214】

合成例A-6-C（2）

下記スキーム

【0215】

【化62】



【0216】

に従って、化合物（A-6-C1-2）を合成した。

化合物（A-6-C1-2A）の合成

温度計および滴下ロートを備えた1,000mLのナスフラスコに、コレステロール39g、トリエチルアミン11.1gおよびトルエン200mLを仕込み、氷冷した。ここに、滴下ロートに仕込んだ無水トリメリット酸クロリド21gおよびテトラヒドロフラン200mLからなる溶液を30分以上かけて滴下し、さらに2時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、トルエン500mLおよび水500mLを加えて分液し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、さらに酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒で再結晶することにより、化合物（A-6-C1-2A）を48g得た。

化合物（A-6-C1-2）の合成

上記で得た化合物（A-6-C1-2A）46g、4-アミノ桂皮酸13gおよび酢酸を300mLを混合し、2時間還流下において反応を行なった。反応終了後、反応混合物を酢酸エチルで抽出し、有機層を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、シリカカ

ラムにより精製を行い、さらに酢酸エチルとヘキサンからなる混合溶剤で再結晶を行うことにより、化合物（A-6-C1-2）の結晶（純度98.1%）を20g得た。

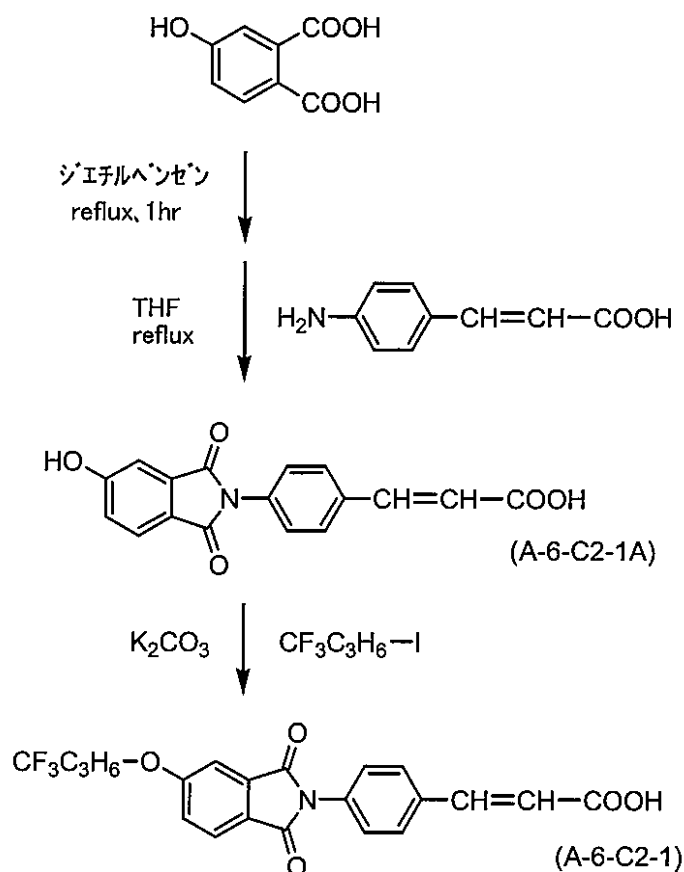
【0217】

合成例A-6-C(3)

下記スキーム

【0218】

【化63】



【0219】

に従って、化合物（A-6-C2-1）を合成した。

（化合物（A-6-C2-1A）の合成）

ディーンスターク管を備えた300mLの三口フラスコに、5-ヒドロキシフタル酸18gおよびジエチルベンゼン100mLを加えて1時間還流下に反応を行った。続いて、ここに4-アミノ桂皮酸16g、トリエチルアミン42mLおよびテトラヒドロフラン100mLを追加して10時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを加えて抽出し、抽出液を希塩酸および水で順次に洗浄し、次いで硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した後、酢酸エチルで再結晶を行うことにより、化合物（A-6-C2-1A）を14g得た。

40

（化合物（A-6-C2-1）の合成）

滴下ロートを備えた300mLのナスフラスコに上記で得た化合物（A-6-C2-1A）12gおよびN,N-ジメチルアセトアミド70mLを仕込み、室温で1時間攪拌した。次に、ここに4,4,4-トリフルオロ-1-ヨードブタン11gおよびN,N-ジメチルアセトアミド30mLを30分以上かけて滴下し、そのまま室温で8時間反応を行った。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを加えて抽出し、抽出液を水で3回洗浄し、次いで硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した後、シリカカラムで精製し、さらにエタノールで再結晶することにより、化合物（A-6-C2-1）の結晶を12g得た。

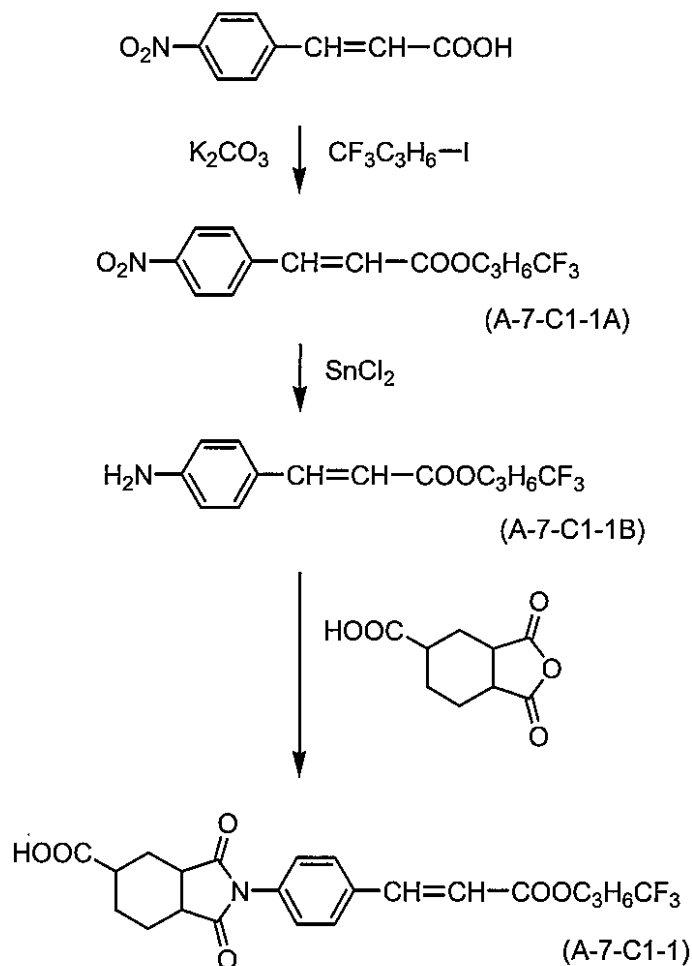
【0220】

[上記式 (A-7) で表される化合物の合成]
 合成例 A-7-C (1)

下記スキーム

【0221】

【化64】



10

20

30

【0222】

に従って、化合物 (A-7-C1-1) を合成した。

(化合物 (A-7-C1-1A) の合成)

温度計および窒素導入管を備えた 300 mL の三口フラスコに、4-ニトロ桂皮酸 9.7 g、4, 4, 4-トリフルオロ-1-ヨードブタン 12 g、炭酸カリウム 14 g および 1-メチル-2-ピロリドン 150 mL を仕込み、50 °C で 1 時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを加えて抽出した。抽出液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮、乾固することにより、化合物 (A-7-C1-1A) を 14 g 得た。

40

(化合物 (A-7-C1-1B) の合成)

温度計および窒素導入管を備えた 300 mL の三口フラスコに、上記で得た化合物 (A-7-C1-1A) 14 g、塩化すず 2 水和物 53 g およびエタノール 150 mL を仕込み、70 °C で 1 時間攪拌して反応を行った。反応終了後、反応混合物を氷水に注ぎ、2 M の水酸化ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチルを加えた後に沈殿物を除去した。ろ液に酢酸エチルを加えて抽出した。この抽出液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮、乾固することにより、化合物 (A-7-C1-1B) を 12 g 得た。

(化合物 (A-7-C1-1) の合成)

還流管および窒素導入管を備えた 200 mL のナスフラスコに、上記で得た化合物 (A

50

ー7-C1-1B) 12 g、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸無水物 8.7 g および酢酸 100 mL を仕込み、1 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物を酢酸エチルにより抽出した。この抽出液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮、乾固し、酢酸エチルおよびヘキサンからなる混合溶剤で再結晶を行うことにより、化合物 (A-7-C1-1) の白色結晶 (純度 98.3%) を 11 g 得た。

【0223】

[上記式 (A-8) で表される化合物の合成]

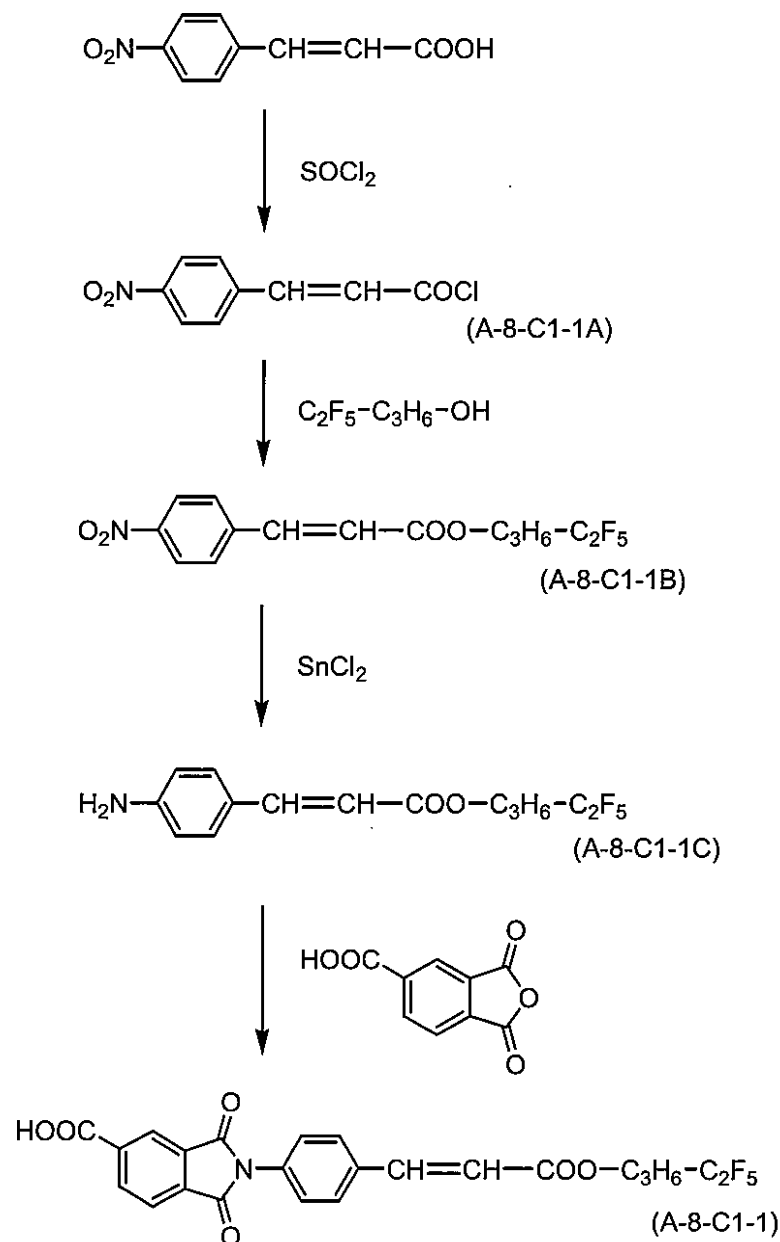
合成例 A-8-C (1)

下記スキーム

【0224】

10

【化65】



20

30

40

【0225】

に従って、化合物 (A-8-C1-1) を合成した。

(化合物 (A-8-C1-1B) の合成)

還流管を備えた 300 mL のナスフラスコに 4-ニトロ桂皮酸 19 g、塩化チオニル 100 mL および N, N-ジメチルホルムアミド 50 μL を仕込み、80 °C で 1 時間反応を

50

行った。反応後、減圧下で塩化チオニルを留去し、塩化メチレンを加えて有機層を得、この有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、テトラヒドロフランを加えて化合物 (A-8-C1-1A) のテトラヒドロフラン溶液を得た。

次に、上記とは別の 500 mL 三口フラスコに 4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロペンタノール 18 g、トリエチルアミン 11.1 g およびテトラヒドロフラン 100 mL を仕込んだ。この溶液を氷冷し、ここに上記の化合物 (A-8-C1-1A) のテトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下し、さらに 2 時間攪拌して反応を行った。反応終了後、酢酸エチルで抽出して得た抽出液を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、エタノールで再結晶することにより、化合物 (A-8-C1-1B) の結晶 29 g を得た。

10

化合物 (A-8-C1-1C) の合成

温度計および窒素導入管を備えた 300 mL の三口フラスコに、上記で得た化合物 (A-8-C1-1B) 28 g、塩化すず 2 水和物 18.1 g およびエタノール 300 mL を仕込み、70℃で 1 時間攪拌して反応を行った。反応終了後、反応混合物を氷水に注ぎ、2 M の水酸化ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチルを加えた後に沈殿物を除去した。次いで、ろ液に酢酸エチルを加えて抽出した。この抽出液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮、乾固することにより、化合物 (A-8-C1-1C) を 20 g 得た。

(化合物 (A-8-C1-1) の合成)

還流管および窒素導入管を備えた 200 mL のナスフラスコに、上記で得た化合物 (A-8-C1-1C) 16 g、トリメリット酸無水物 9.6 g および酢酸 150 mL を仕込み、1 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物を酢酸エチルにより抽出した。この抽出液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮、乾固し、酢酸エチルおよびヘキサンからなる混合溶剤で再結晶を行うことにより、化合物 (A-8-C1-1) の白色結晶 (純度 98.0%) を 18 g 得た。

20

【0226】

<化合物 R-CH=CH₂ の合成>

[上記式 (A-1) で表される化合物の合成]

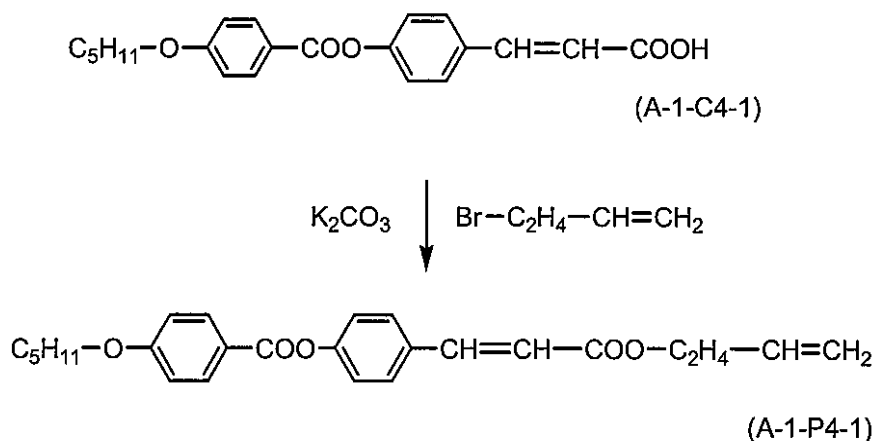
合成例 A-1-P (1)

下記スキーム

【0227】

30

【化66】



40

【0228】

に従って、化合物 (A-1-P4-1) を合成した。

攪拌機、窒素導入管および温度計を備えた 300 mL 三口フラスコに、上記で合成した化合物 (A-1-C4-1) の 42.3 g、炭酸カリウム 41.5 g、ヨウ化カリウム 5.00 g、4-ブromo-1-ブテン 22.3 g および 1-メチル-2-ピロリドン 600 mL を仕込み、窒素下、90℃で 3 時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、トルエンお

50

よび水を加えて抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した後、メタノールで再結晶することにより、化合物(A-1-P4-1)を35g得た。

【0229】

合成例A-1-P(2)～(4)

上記合成例A-1-P(1)において、化合物(A-1-C4-1)の代わりに、(A-2-C1-1)、(A-5-C1-1)および(A-3-C1-1)を、それぞれ0.12molずつ使用したほかは合成例A-1-P(1)と同様に実施することにより、化合物(A-2-P1-1)、(A-3-P1-1)および(A-4-P1-1)をそれぞれ得た。

合成例A-1-P(5)

上記合成例A-1-P(1)において、4-ブロモ-1-ブテンの代わりに臭化アリル20.0g使用したほかは合成例A-1-P(1)と同様に実施することにより、化合物(A-1-P4-2)を得た。

【0230】

<化合物R-O-C-O-CH=CH₂の合成>

[上記式(A-1)で表される化合物の合成]

合成例A-1-A(1)

(化合物(A-4-A1-1)の合成)

還流管および窒素導入管を備えた300mLの三口フラスコに、上記で合成した化合物(A-4-C1-1)39g、塩化チオニル200mLおよびN,N-ジメチルホルムアミド0.2mLを仕込み、80℃で1時間反応を行った。反応終了後、減圧下で塩化チオニルを除去し、残存物に塩化メチレン300mLを加えて得た有機層を水で3回洗浄し、次いで硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で塩化メチレンを留去し、さらにテトラヒドロフランを200mL加えた(これを、反応液1Aとする。)

一方、滴下ロート、温度計および窒素導入管を備えた500mLの三口フラスコに、ヒドロキシエチルアクリレート11.6g、トリエチルアミン10.1gおよびテトラヒドロフラン50mLを仕込んで氷冷した。ここに、上記の反応液1Aを滴下ロートで30分以上かけて滴下し、室温に戻してさらに2時間反応を行った。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを500mL加え、水で3回洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮し、溶媒を除去することにより、化合物(A-4-A1-1)を47g得た。

【0231】

<他の重合体の合成>

[ポリアミック酸の合成]

合成例PA-1

テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物109g(0.50モル当量)および1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物98g(0.50モル当量)ならびにジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルエーテル200g(1.0モル当量)をN-メチル-2-ピロリドン2,290gに溶解し、40℃で3時間反応させた後、N-メチル-2-ピロリドン1,350gを追加することにより、ポリアミック酸(PA-1)を10重量%含有する溶液約4,000gを得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は210mPa・sであった。

合成例PA-2

テトラカルボン酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物98g(0.50モル当量)およびピロメリット酸二無水物109g(0.50モル当量)ならびにジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルメタン198g(1.0モル当量)をN-メチル-2-ピロリドン2,290gに溶解し、40℃で3時間反応させた後、N-メチル-2-ピロリドン1,350gを追加することにより、ポリアミック酸(PA-2)を10重量%含有する溶液約4,000gを得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は135mPa・sであった。

【0232】

合成例 P A - 3

テトラカルボン酸二無水物として1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物196 g (1.0モル当量) およびジアミンとして4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル200 g (1.0モル当量) をN-メチル-2-ピロリドン2, 246 g に溶解し、40℃で4時間反応させた後、N-メチル-2-ピロリドン1, 321 g を追加することにより、ポリアミック酸(P A - 3) を10重量%含有する溶液約3, 950 g を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は220 m P a · s であった。

合成例 P A - 4

テトラカルボン酸二無水物として1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物196 g (1.0モル当量) およびジアミンとして2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル212 g (1.0モル当量) をN-メチル-2-ピロリドン4, 050 g に溶解し、40℃で3時間反応させることにより、ポリアミック酸(P A - 4) を10重量%含有する溶液3, 700 g を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は170 m P a · s であった。

【0233】

合成例 P A - 5

テトラカルボン酸二無水物として2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物224 g (1.0モル当量) およびジアミンとして4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル200 g (1.0モル当量) をN-メチル-2-ピロリドン2, 404 g に溶解し、40℃で4時間反応させることにより、ポリアミック酸(P A - 5) を15重量%含有する溶液約2, 800 g を得た。

このポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は190 m P a · s であった。

合成例 P A - 6

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物22.4 g (0.1モル) およびシクロヘキサンプス(メチルアミン)14.23 g (0.1モル) を、N-メチル-2-ピロリドン329.3 g に溶解し、60℃で6時間反応を行った。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。沈澱物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥することにより、ポリアミック酸P A - 6 を32 g 得た。

合成例 P A - 7

シクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.61 g (0.1モル) と4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル21.23 g (0.1モル) とをN-メチル-2-ピロリドン367.6 g に溶解し、室温で6時間反応を行った。次いで、反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。沈澱物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥することにより、ポリアミック酸P A - 7 を35 g 得た。

【0234】

[ポリイミドの合成]

合成例 P I - 1

テトラカルボン酸二無水物として2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物112 g (0.50モル) および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157 g (0.50モル) ならびにジアミンとしてp-フェニレンジアミン95 g (0.88モル)、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル32 g (0.10モル)、3, 6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタン6.4 g (0.010モル) およびオクタデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン4.0 g (0.015モル) をN-メチル-2-ピロリドン960 g に溶解し、60℃で9時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は58 m P a · s であった。

得られたポリアミック酸溶液に、N-メチル-2-ピロリドン2, 740 g、ピリジン

396 g および無水酢酸 409 g を添加し、110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶媒置換（本操作により、脱水閉環反応に使用したピリジンおよび無水酢酸を系外に除去した。以下同じ。）することにより、イミド化率約95%のポリイミド（PI-1）を15重量%含有する溶液約2,500 g を得た。

このポリイミド溶液を少量分取し、減圧にて溶媒を除去した後γ-ブチロラクトンに溶解して重合体濃度8.0重量%の溶液として測定した溶液粘度は33 mPa・sであった。

【0235】

合成例 PI-2

テトラカルボン酸二無水物として2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物112 g（0.50モル）および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157 g（0.50モル）、ジアミンとしてp-フェニレンジアミン96 g（0.89モル）、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン25 g（0.10モル）および3,6-ビス（4-アミノベンゾイルオキシ）コレスタン13 g（0.020モル）ならびにモノアミンとしてN-オクタデシルアミン8.1 g（0.030モル）をN-メチル-2-ピロリドン960 gに溶解し、60℃で6時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は60 mPa・sであった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン2,700 gを追加し、ピリジン396 g および無水酢酸 409 g を添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約95%のポリイミド（PI-2）を15重量%含有する溶液約2,400 g を得た。

このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度6.0重量%の溶液として測定した溶液粘度は18 mPa・sであった。

【0236】

合成例 PI-3

テトラカルボン酸二無水物として2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物224 g（1.0モル）ならびにジアミンとしてp-フェニレンジアミン107 g（0.99モル）および3,6-ビス（4-アミノベンゾイルオキシ）コレスタン6.43 g（0.010モル）をN-メチル-2-ピロリドン3,039 gに溶解し、60℃で6時間反応させることにより、ポリアミック酸を10重量%含有する溶液を得た。このポリアミック酸の溶液粘度は260 mPa・sであった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン2,700 gを追加し、ピリジン396 g および無水酢酸 306 g を添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約89%のポリイミド（PI-3）を9.0重量%含有する溶液約3,500 g を得た。

このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度5.0重量%の溶液として測定した溶液粘度は74 mPa・sであった。

【0237】

合成例 PI-4

テトラカルボン酸二無水物として2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物112 g（0.50モル）および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157 g（0.50モル）ならびにジアミンとしてp-フェニレンジアミン89 g（0.82モル）、2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル32 g（0.10モル）、1-（3,5-ジアミノベンゾイルオキシ）

ー４ー（４ートリフルオロメチルベンゾイルオキシ）ーシクロヘキサン 25 g（0.059モル）およびオクタデカノキシー２，５ージアミノベンゼン 4.0 g（0.011モル）をNーメチルー２ーピロリドン 2,175 gに溶解し、60℃で6時間反応させることにより、ポリアミック酸を含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、Nーメチルー２ーピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は110 mPa・sであった。

得られたポリアミック酸溶液の1,500 gに、Nーメチルー２ーピロリドン 3,000 gを追加し、ピリジン 221 gおよび無水酢酸 228 gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNーメチルー２ーピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約92%のポリイミド（PIー４）を10重量%含有する溶液約4,000 gを得た。

10

このポリイミド溶液を少量分取し、Nーメチルー２ーピロリドンを加えて重合体濃度4.5重量%の溶液として測定した溶液粘度は28 mPa・sであった。

【0238】

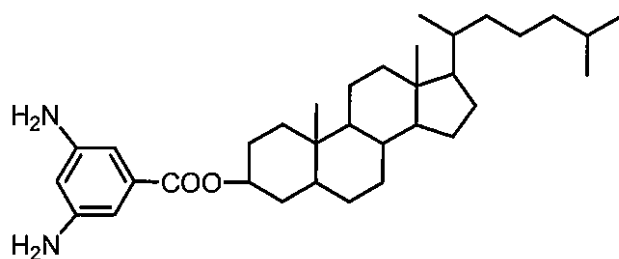
合成例 PIー５

テトラカルボン酸二無水物として2,3,5ートリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 19.9 g（0.089モル）ならびにジアミンとしてpーフェニレンジアミン 6.8 g（0.063モル）、4,4'ージアミノジフェニルメタン 3.6 g（0.018モル）および下記式（Dー６）

【0239】

20

【化67】



(Dー６)

30

【0240】

で表される化合物 4.7 g（0.009モル）を、Nーメチルー２ーピロリドン 140 gに溶解し、60℃で4時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、Nーメチルー２ーピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は115 mPa・sであった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液にNーメチルー２ーピロリドン 325 gを追加し、ピリジン 14 gおよび無水酢酸 18 gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNーメチルー２ーピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約77%のポリイミド（PIー５）を15.4重量%含有する溶液約220 gを得た。

40

このポリイミド溶液を少量分取し、Nーメチルー２ーピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は84 mPa・sであった。

【0241】

合成例 PIー６

テトラカルボン酸二無水物として、2,3,5ートリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 20.9 g（0.093モル）ならびにジアミンとしてpーフェニレンジアミン 9.2 g（0.085モル）および上記式（Dー６）で表される化合物 4.9 g（0.009モル）を、Nーメチルー２ーピロリドン 140 gに溶解し、60℃で4時間反応させることによりポリアミック酸を含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、Nーメチルー２ーピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として溶液粘度

50

を測定したところ、 $126 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

次いで、得られたポリアミク酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン325 gを追加し、ピリジン7.4 gおよび無水酢酸9.5 gを添加し 110°C で4時間脱水閉環を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約54%のポリイミド(P I-6)を16.1重量%含有する溶液約220 gを得た。

このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は $75 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0242】

合成例 P I-7

テトラカルボン酸二無水物として2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物18.8 g (0.084モル)ならびにジアミンとしてp-フェニレンジアミン7.4 g (0.068モル)および上記式(D-6)で表される化合物8.9 g (0.017モル)を、N-メチル-2-ピロリドン140 gに溶解し、 60°C で4時間反応させることにより、ポリアミク酸を含有する溶液を得た。得られたポリアミク酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として溶液粘度を測定したところ、 $126 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

次いで、得られたポリアミク酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン325 gを追加し、ピリジン6.6 gおよび無水酢酸8.5 gを添加して 110°C で4時間脱水閉環を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約55%のポリイミド(P I-7)を15.9重量%含有する溶液約210 gを得た。

このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は $75 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

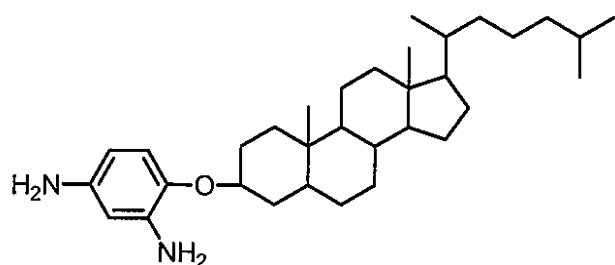
【0243】

合成例 P I-8

テトラカルボン酸二無水物として2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物19.1 g (0.085モル)ならびにジアミンとしてp-フェニレンジアミン7.4 g (0.069モル)および下記式(D-7)

【0244】

【化68】



(D-7)

【0245】

で表される化合物8.5 g (0.017モル)を、N-メチル-2-ピロリドン140 gに溶解し、 60°C で4時間反応させることによりポリアミク酸を含有する溶液を得た。得られたポリアミク酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として溶液粘度を測定したところ、 $206 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

次いで、得られたポリアミク酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン325 gを追加し、ピリジン6.7 gおよび無水酢酸8.7 gを添加して 110°C で4時間脱水閉環反応を行なった。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約52%のポリイミド(P I-8)を15.8重量%含有する溶液約200 gを得た。

このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は105 mPa・sであった。

【0246】

合成例PI-9

テトラカルボン酸二無水物として、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物17.3 g (0.077 mol) ならびにジアミンとしてp-フェニレンジアミン5.9 g (0.054 mol)、上記式(D-6)で表される化合物4.1 g (0.008 mol) および上記式(D-7)で表される化合物7.7 g (0.016 mol) を、N-メチル-2-ピロリドン140 g に溶解し、60℃で4時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として溶液粘度を測定したところ、117 mPa・sであった。

10

次いで、得られたポリアミック酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン325 gを追加し、ピリジン6.1 g および無水酢酸7.9 g を添加して110℃で4時間脱水閉環を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶媒置換することにより、イミド化率約55%のポリイミド(PI-9)を15.4重量%含有する溶液約210 gを得た。

このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて重合体濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は109 mPa・sであった。

【0247】

[他のポリシロキサンの合成]

20

合成例PS-1

冷却管を備えた200 mLの三口フラスコにテトラエトキシシラン20.8 g および1-エトキシ-2-プロパノール28.2 g を仕込み、60℃に加熱し攪拌した。ここに、容量20 mLの別のフラスコに調製した、無水マレイン酸0.26 g を水10.8 g に溶解した無水マレイン酸水溶液を加え、60℃でさらに4時間加熱、攪拌して反応を行った。得られた反応混合物から溶剤を留去し、1-エトキシ-2-プロパノールを加えて、再度濃縮することにより、ポリオルガノシロキサンPS-1を10重量%含有する重合体溶液を得た。PS-1の重量平均分子量Mwは5,100であった。

【0248】

<液晶配向性ポリオルガノシロキサンの合成>

30

参考例VE-1

200 mLの三口フラスコに上記合成例1で作成した反応性ポリシロキサンEPS-1の10.0 g、メチルイソブチルケトン30.28 g、ステアリン酸3.82 g およびUCAT 18X (商品名、サンアプロ(株)製の、エポキシ化合物の硬化促進剤である。)0.10 g を仕込み、100℃で48時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物にメタノールを加えて沈殿を生成させ、この沈殿物を酢酸エチルに溶解して得た溶液を3回水洗し、有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-VE-1の白色粉末8.1 gを得た。S-VE-1の重量平均分子量は10,100であった。

参考例VE-2

40

上記参考例VE-1において、EPS-1の代わりに上記合成例10で合成したEPS-10を11.82 g 用いたほかは参考例VE-1と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-VE-2の白色粉末8.2 gを得た。S-VE-2の重量平均分子量は15,200であった。

参考例VE-3

上記参考例VE-1において、EPS-1の代わりに合成例11で合成したEPS-11を14.92 g 用いたほかは参考例VE-1と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-VE-3の白色粉末を得た。S-VE-3の重量平均分子量は9,500であった。

【0249】

50

参考例 V E - 4

上記参考例 V E - 1 において、ステアリン酸の代わりに 4 - n - ドデシルオキシ安息香酸 3 . 98 g を用いたほかは参考例 V E - 1 と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - V E - 4 の白色粉末 9 . 0 g を得た。S - V E - 4 の重量平均分子量は 9 , 900 であった。

参考例 V E - 5

参考例 V E - 2 において、ステアリン酸の代わりに 4 - n - ドデシルオキシ安息香酸 3 . 98 g を用いたほかは参考例 V E - 2 と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - V E - 5 の白色粉末 8 . 6 g を得た。S - V E - 5 の重量平均分子量は 9 , 900 であった。

10

参考例 V E - 6

参考例 V E - 3 において、ステアリン酸の代わりに 4 - n - ドデシルオキシ安息香酸 3 . 98 g を用いた他は参考例 V E - 3 と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - V E - 6 の白色粉末 8 . 8 g を得た。S - V E - 6 の重量平均分子量は 9 , 400 であった。

【0250】

<液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

参考例 V E - 7

上記合成例 P A - 4 で合成したポリアミック酸 P A - 4 を含有する溶液の P A - 4 に換算して 1 , 000 重量部に相当する量を取り、ここに上記参考例 V E - 1 で合成した液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - V E - 1 の 100 重量部を加え、さらに N - メチル - 2 - ピロリドンおよびブチルセロソルブを加えて、溶媒組成が N - メチル - 2 - ピロリドン : ブチルセロソルブ = 50 : 50 (重量比)、固形分濃度 3 . 0 重量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A - V E - 1 を調製した。

20

この液晶配向剤 A - V E - 1 につき、以下の方法および判定基準により保存安定性を評価したところ、液晶配向剤 A - V E - 1 の保存安定性は「良」であった。

[保存安定性の評価方法]

ガラス基板上に、スピコート法により回転数を変量として液晶配向剤の塗膜を形成し、溶媒除去後の塗膜の膜厚が 1 , 000 Å となる回転数を調べた。

30

次いで、液晶配向剤 A - V E - 1 の一部を取り、これを - 15 °C にて 5 週間保存した。保存後の液晶配向剤を目視で観察し、不溶物の析出が観察された場合には保存安定性「不良」と判定した。

5 週間保存後に不溶物が観察されなかった場合には、さらにガラス基板上に、保存前に膜厚が 1 , 000 Å となった回転数のスピコート法により塗膜を形成し、溶媒除去後の膜厚を測定した。この膜厚が、1 , 000 Å から 10 % 以上ずれていた場合には保存安定性「不良」と判定し、膜厚のずれが 10 % 未満であった場合を保存安定性「良」と判定した。

なお、上記塗膜の膜厚の測定は、K L A - T e n c o r 社製の蝕針式段差膜厚計を用いて行なった。

40

【0251】

参考例 V E - 8 ~ 12

液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよび他の重合体の種類を第 2 表に記載の通りとしたほかは上記参考例 V E - 7 と同様にして実施して液晶配向剤 A - V E - 2 ~ 6 をそれぞれ調製し、それぞれの保存安定性を評価した。評価結果は第 2 表に示した。

参考例 V E - 13

上記参考 V E - 1 で合成した液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - V E - 1 の 100 重量部と、上記合成例 P A - 6 で合成したポリアミック酸 P A - 6 の 1 , 000 重量部とを合わせ、これに N - メチル - 2 - ピロリドンおよびブチルセロソルブを加えて、溶媒組成が N - メチル - 2 - ピロリドン : ブチルセロソルブ = 50 : 50 (重量比)、固形分濃

50

度 3.0 重量%の溶液とした。この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-VE-7 を調製した。

この液晶配向剤 A-VE-7 につき、上記参考例 VE-7 と同様にして保存安定性を評価したところ、液晶配向剤 A-VE-7 の保存安定性は「良」であった。

【0252】

参考例 VE-14~18

液晶配向性ポリオルガノシロキサンの種類を第 2 表に記載の通りとしたほかは上記参考例 VE-13 と同様にして実施し、液晶配向剤 A-VE-8~12 をそれぞれ調製した。

これらの液晶配向剤につき、それぞれ上記参考例 VE-7 と同様にして保存安定性を評価した。評価結果は第 2 表に示した。

10

参考例 VE-19

上記合成例 PS-1 で合成した他のポリシロキサン PS-1 を含有する溶液の PS-1 に換算して 500 重量部に相当する量を取り、これに上記参考例 VE-1 で合成した液晶配向性ポリオルガノシロキサン S-VE-1 を 100 重量部加え、さらに 1-エトキシ-2-プロパノールを加えて固形分濃度 4.0 重量%の溶液とした。この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-VE-13 を調製した。

この液晶配向剤 A-VE-13 の保存安定性を、参考例 VE-7 と同様にして評価した。評価結果は第 2 表に示した。

参考例 VE-20~24

液晶配向性ポリオルガノシロキサンの種類をそれぞれ第 2 表に記載の通りとしたほかは上記参考例 VE-19 と同様にして実施して液晶配向剤 A-VE-14~18 をそれぞれ調製した。

20

これらの液晶配向剤につき、それぞれ上記参考例 VE-7 と同様にして保存安定性を評価した。評価結果は第 2 表に示した。

【0253】

比較例 VE-1

還流管を備え付けた四つ口フラスコにエタノール 26.4 g を仕込み、これに攪拌下シュウ酸 10.0 g をゆっくりと添加することにより、シュウ酸のエタノール溶液を調製した。

次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下この溶液中にテトラエトキシシラン 10.9 g およびオクタデシルトリエトキシシラン 2.45 g の混合物を滴下した。滴下終了後、還流下に加熱を 5 時間続けた後冷却し、ブチルセロソルブ 37.5 g を加えることにより、ポリシロキサン VE-PSR-1 を含有する溶液を調製した。この溶液中のポリシロキサン VE-PSR-1 の濃度は、 SiO_2 に換算したケイ素含量として 4 重量%であった。この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、比較用液晶配向剤 R-VE-1 を調製した。

30

この液晶配向剤 R-VE-1 の保存安定性を、参考例 VE-7 と同様にして評価した。評価結果は第 2 表に示した。

【0254】

【表 2】

40

第2表

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリオメガノリオン	他の重合体 名称	保存安定性
参考例VE-7	A-VE-1	S-VE-1	PA-4	良
参考例VE-8	A-VE-2	S-VE-2	PA-4	良
参考例VE-9	A-VE-3	S-VE-3	PA-4	良
参考例VE-10	A-VE-4	S-VE-4	PA-4	良
参考例VE-11	A-VE-5	S-VE-5	PA-4	良
参考例VE-12	A-VE-6	S-VE-6	PA-4	良
参考例VE-13	A-VE-7	S-VE-1	PA-6	良
参考例VE-14	A-VE-8	S-VE-2	PA-6	良
参考例VE-15	A-VE-9	S-VE-3	PA-6	良
参考例VE-16	A-VE-10	S-VE-4	PA-6	良
参考例VE-17	A-VE-11	S-VE-5	PA-6	良
参考例VE-18	A-VE-12	S-VE-6	PA-6	良
参考例VE-19	A-VE-13	S-VE-1	PS-1	良

【0255】

【表3】

10

20

30

40

第2表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリイマダノジヤン	他の重合体 名称	保存安定性
参考例VE-20	A-VE-14	S-VE-2	PS-1	良
参考例VE-21	A-VE-15	S-VE-3	PS-1	良
参考例VE-22	A-VE-16	S-VE-4	PS-1	良
参考例VE-23	A-VE-17	S-VE-5	PS-1	良
参考例VE-24	A-VE-18	S-VE-6	PS-1	良
比較例VE-1	R-VE-1	なし	VE-PSR-1	不良

【0256】

<垂直配向型液晶表示素子の製造と評価>

参考例VE-25

[垂直配向型液晶表示素子の製造]

上記参考例VE-7で調製した液晶配向剤A-VE-1を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピンナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間プレバークを行った後、窒素に置換したオープン中で200℃で1時間加熱して溶媒を除去することにより、膜厚0.1μmの塗膜(液晶配向膜)を形成した。この操作を繰り返し、液晶配向膜を有する基板を一对(2枚)作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニ

10

20

30

40

50

ウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、一对の基板の液晶配向膜面を重ね合わせて圧着し、150℃で1時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、液晶注入口より基板の間に、ネガ型液晶（メルク社製、MLC-6608）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、さらに液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で10分間加熱した後に室温まで徐冷した。

さらに基板の外側両面に、偏光板を、2枚の偏光板の偏光方向が互いに直交するように貼り合わせることで、垂直配向型液晶表示素子を製造した。

【0257】

〔液晶表示素子の評価〕

（1）液晶配向性の評価

上記で製造した液晶表示素子に5Vの電圧をON・OFF（印加・解除）したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を目視により観察した。

電圧OFF時にセルから光漏れが観察されず、且つ電圧印加時にセル駆動領域が白表示、それ以外の領域から光漏れがない場合を液晶配向性「良」とし、電圧OFF時にセルから光漏れが観察されるかまたは電圧ON時にセル駆動領域以外の領域から光漏れが観察された場合を液晶配向性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の液晶配向性は「良」であった。

（2）電圧保持率の評価

上記で製造した液晶表示素子に、5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。電圧保持率の測定装置は（株）東陽テクニカ製、VHR-1を使用した。電圧保持率が90%以上の場合を電圧保持率「良」として評価したところ、この液晶表示素子の電圧保持率は「良」であった。

（3）耐熱性の評価

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、上記電圧保持率の評価と同様の条件で初期の電圧保持率を測定した。その後、100℃のオープン内で1,000時間静置してから再度上記と同条件で電圧保持率を測定した。電圧保持率の値が初期値と比較して±2%未満であった場合を耐熱性「良」とし、±2%以上であった場合を耐熱性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の耐熱性は「良」であった。

【0258】

（4）残像特性の評価

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、100℃の環境温度において直流17Vの電圧を20時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧（残留DC電圧）を、フリッカー消去法により求めた。この残留DC電圧の値が500mV以下であった場合を耐熱性「良」、500mVを超えた場合を耐熱性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の残像特性は「良」であった。

（5）耐光性の評価

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、上記電圧保持率の評価と同様の条件で初期の電圧保持率を測定した。その後、液晶表示素子を40ワット型白色蛍光灯下5cmの距離に配置し、1,000時間光を照射してから再度上記と同条件で電圧保持率を測定した。電圧保持率の値が初期値と比較して±2%未満であった場合を耐光性「良」とし、±2%以上であった場合を耐光性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の耐光性は「良」であった。

参考例VE-26～VE-42、比較例VE-2

参考例VE-25において、液晶配向剤としてそれぞれ第3表に摘示したものを使用したほかはそれぞれ参考例VE-25と同様にして液晶表示素子を製造して評価した。結果を第3表に示した。

【0259】

【表4】

10

20

30

40

第3表

	液晶配向剂 名称	液晶配向性	電圧保持率	耐熱性	残像特性	耐光性
参考例VE-25	A-VE-1	良	良	良	良	良
参考例VE-26	A-VE-2	良	良	良	良	良
参考例VE-27	A-VE-3	良	良	良	良	良
参考例VE-28	A-VE-4	良	良	良	良	良
参考例VE-29	A-VE-5	良	良	良	良	良
参考例VE-30	A-VE-6	良	良	良	良	良
参考例VE-31	A-VE-7	良	良	良	良	良
参考例VE-32	A-VE-8	良	良	良	良	良
参考例VE-33	A-VE-9	良	良	良	良	良
参考例VE-34	A-VE-10	良	良	良	良	良
参考例VE-35	A-VE-11	良	良	良	良	良
参考例VE-36	A-VE-12	良	良	良	良	良
参考例VE-37	A-VE-13	良	良	良	良	良

【0260】

【表5】

10

20

30

40

第3表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性	電圧保持率	耐熱性	残像特性	耐光性
参考例VE-38	A-VE-14	良	良	良	良	良
参考例VE-39	A-VE-15	良	良	良	良	良
参考例VE-40	A-VE-16	良	良	良	良	良
参考例VE-41	A-VE-17	良	良	良	良	良
参考例VE-42	A-VE-18	良	良	良	良	良
比較例VE-2	R-VE-1	良	良	不良	不良	不良

【0261】

<液晶配向性ポリオルガノシロキサンの合成>
実施例CE-1

10

20

30

40

50

200 mLの三口フラスコに、上記合成例1で得た反応性ポリオルガノシロキサン(EPS-1) 5.0 g、メチルイソブチルケトン46.4 g、上記合成例A-1-C(1)で得た化合物(A-1-C4-1) 4.76 gおよびUCAT 18X(商品名。サンアプロ(株)製の4級アミン塩である。) 0.10 gを仕込み、80℃で12時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、メタノールで再沈殿を行い、沈殿物を酢酸エチルに溶解して溶液を得、該溶液を3回水洗した後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-1を白色粉末として2.8 g得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-1の重量平均分子量Mwは10,100であった。

実施例C E-2

上記実施例C E-1において、UCAT 18Xの代わりにトリイソプロピルアミン0.10 gを用い、攪拌時間を24時間としたほかは実施例C E-1と同様に実施して、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-2の白色粉末を3.0 g得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-2の重量平均分子量Mwは15,200であった。

実施例C E-3

上記実施例C E-1において、UCAT 18Xの代わりにテトラブチルアンモニウムブロミド0.10 gを用い、攪拌時間を8時間としたほかは、実施例C E-1と同様に実施して、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-3の白色粉末を2.7 g得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-3の重量平均分子量Mwは9,500であった。

実施例C E-4

実施例C E-3において、化合物(A-1-C4-1)の代わりに上記合成例A-1-C(2)で得た化合物(A-1-C4-2) 5.30 gを用いたほかは実施例C E-3と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-4の白色粉末を2.7 g得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-4の重量平均分子量Mwは9,900であった。

実施例C E-5

上記実施例C E-4において、化合物(A-1-C4-2)の使用量を9.54 gとし、攪拌時間を24時間としたほかは実施例C E-4と同様に実施して、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-5の白色粉末を7.6 g得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-5の重量平均分子量Mwは9,900であった。

【0262】

<液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

実施例C E-6

上記実施例C E-1で得た液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-1の100重量部と、他の重合体として上記合成例PA-4で得たポリアミックス酸PA-4を含有する溶液のPA-4に換算して1,000重量部に相当する量とを合わせ、これにN-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成がN-メチル-2-ピロリドン：ブチルセロソルブ=50：50(重量比)、固形分濃度が3.0重量%の溶液とした。この溶液を孔径1 μmのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤A-C E-1を調製した。

この液晶配向剤A-C E-1を-15℃で6か月間保管した。保管の前および後に25℃においてE型粘度計により粘度を測定した。溶液粘度の保管前後の変化率が10%未満のものを保存安定性「良」、10%以上のものを保存安定性「不良」として評価したところ、液晶配向剤A-C E-1の保存安定性は「良」であった。

実施例C E-7および12～14

液晶配向性ポリオルガノシロキサンの種類ならびに他の重合体の種類および量を、それぞれ第4表に記載の通りとしたほかは上記実施例C E-6と同様にして、液晶配向剤A-C E-2およびA-C E-7～A-C E-9を、それぞれ調製した。

これら液晶配向剤につき、実施例C E-6と同様にしてそれぞれ保存安定性を評価した。評価結果を第4表に示した。

実施例 C E - 8

上記実施例 C E - 1 で得た液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - C E - 1 の 1 0 0 重量部と、他の重合体として上記合成例 P A - 6 で得たポリアミク酸 P A - 6 の 1 , 0 0 0 重量部とを合わせ、これに N - メチル - 2 - ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成が N - メチル - 2 - ピロリドン : ブチルセロソルブ = 5 0 : 5 0 (重量比) 、固形分濃度が 3 . 0 重量 % の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A - C E - 3 を調製した。

【 0 2 6 3 】

実施例 C E - 9 ~ 1 1 、 1 5 および 1 6

液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよび他の重合体の種類を、それぞれ第 4 表に記載の通りとしたほかは上記実施例 C E - 6 と同様にして、液晶配向剤 A - C E - 4 ~ A - C E - 6 ならびに A - C E - 1 0 および A - C E - 1 1 を、それぞれ調製した。

これら液晶配向剤につき、実施例 C E - 6 と同様にしてそれぞれ保存安定性を評価した。評価結果を第 4 表に示した。

実施例 C E - 1 7

他の重合体として、上記合成例 P S - 1 で得た他のポリオルガノシロキサン P S - 1 を含有する溶液の P S - 1 固形分 2 , 0 0 0 重量部に相当する量を取り、これに上記実施例 C E - 5 で得た感放射線性ポリオルガノシロキサン S - C E - 5 の 1 0 0 重量部を加え、さらに 1 - エトキシ - 2 - プロパノールを加えて固形分濃度 4 . 0 重量 % の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A - C E - 1 2 を調製した。

この液晶配向剤につき、上記実施例 C E - 6 と同様にして保存安定性を評価した。評価結果を第 4 表に示した。

【 0 2 6 4 】

【 表 6 】

10

20

第4表

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリイミド/シキサン 名称	他の重合体		保存安定性
			名称	量 (重量部)	
実施例CE-6	A-CE-1	S-CE-1	PA-4	1,000	良
実施例CE-7	A-CE-2	S-CE-1	PA-4	500	良
実施例CE-8	A-CE-3	S-CE-1	PA-6	500	良
実施例CE-9	A-CE-4	S-CE-1	PI-10	500	良
実施例CE-10	A-CE-5	S-CE-2	PA-6	500	良
実施例CE-11	A-CE-6	S-CE-3	PA-6	500	良
実施例CE-12	A-CE-7	S-CE-4	PA-4	2,000	良
実施例CE-13	A-CE-8	S-CE-4	PA-4	1,000	良
実施例CE-14	A-CE-9	S-CE-4	PA-4	500	良
実施例CE-15	A-CE-10	S-CE-4	PA-6	500	良
実施例CE-16	A-CE-11	S-CE-5	PA-6	500	良
実施例CE-17	A-CE-12	S-CE-5	PS-1	500	良

【0265】

＜垂直配向型液晶表示素子の製造と評価＞

10

20

30

40

50

実施例 C E - 1 8

[垂直配向型液晶表示素子の製造]

I T O 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、上記実施例 C E - 6 で調製した液晶配向剤 A - C E - 1 をスピナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間ブレイクを行った後、庫内を窒素置換したオーブン中で200℃で1時間加熱して膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いでこの塗膜表面に、Hg-Xeランプおよびグラントーラープリズムを用いて313nmの輝線を含む偏光紫外線1,000J/m²を、基板法線から40°傾いた方向から照射して液晶配向膜とした。同じ操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を1対(2枚)作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、1対の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、ネガ型液晶(メルク社製MLC-6608)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で加熱してから室温まで徐冷した。次に基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と45°の角度をなすように貼り合わせることで垂直配向型液晶表示素子を製造した。

この液晶表示素子につき、以下の方法により評価した。評価結果は第5表に示した。

【0266】

[液晶表示素子の評価]

(1) 液晶配向性の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、5Vの電圧をON・OFF(印加・解除)したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を光学顕微鏡により観察し、異常ドメインのない場合を「良」とした。

(2) プレチルト角の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、T. J. Scheffer et. al. J. Appl. Phys. vol. 19, p2013 (1980)に記載の方法に準拠し、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法によりプレチルト角を測定した。

(3) 電圧保持率の評価

上記で製造した液晶表示素子に、5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は(株)東陽テクニカ製、VHR-1を使用した。

(4) 焼き付きの評価

上記で製造した液晶表示素子に、直流5Vを重畳した30Hz、3Vの矩形波を60℃の環境温度で2時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧をフリッカー消去法により残留DC電圧を求めた。

(5) 耐光性の評価

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、上記電圧保持率の評価と同様の条件で初期の電圧保持率を測定した。その後、液晶表示素子を40ワット型白色蛍光灯下5cmの距離に配置し、1,000時間光を照射してから再度上記と同条件で電圧保持率を測定した。電圧保持率の値が初期値と比較して±2%未満であった場合を耐光性「良」とし、±2%以上であった場合を耐光性「不良」として評価した。

【0267】

実施例 C E - 1 9 ~ C E - 3 3

使用した液晶配向剤の種類および液晶配向膜の形成の際の偏光紫外線の照射量を、それぞれ第5表に記載の通りとしたほかは上記実施例 C E - 1 8 と同様にして垂直配向型液晶表示素子を製造して評価した。結果は第5表に示した。

【0268】

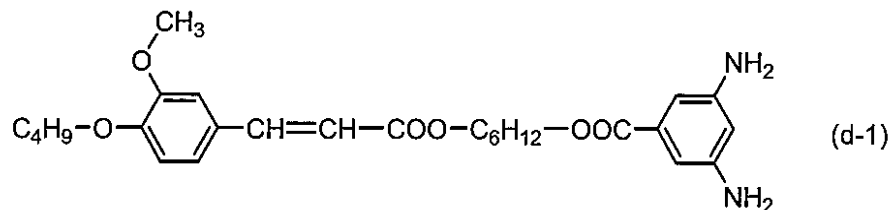
比較例 C E - 1

<ポリアミック酸の合成>

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 22.4 g (0.1 モル) と、特表 2003-520878 号公報に従って合成した下記式 (d-1)

【0269】

【化69】



10

【0270】

で表される化合物 48.46 g (0.1 モル) とを、N-メチル-2-ピロリドン 283.4 g に溶解し、室温で 6 時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃ で 15 時間乾燥することにより、ポリアミック酸を 67 g 得た。

【0271】

<液晶配向剤の調製>

20

上記で合成したポリアミック酸を N-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブからなる混合溶媒（混合比 = 50 : 50（重量比））に溶解し、固形分濃度 3.0 重量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 R-C E - 1 を調製した。

<液晶表示素子の製造および評価>

上記で調製した液晶配向剤 R-C E - 1 を使用したほかは、上記実施例 C E - 18 と同様にして垂直型液晶表示素子を製造して評価した。結果は第 5 表に示した。

【0272】

【表7】

第5表

	液晶配向剤 名称	紫外線照射量 (J/m ²)	液晶配向性	プリチル角 (°)	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐光性
実施例CE-18	A-CE-1	1,000	良	89	98	5	良
実施例CE-19	A-CE-2	1,000	良	89	98	5	良
実施例CE-20	A-CE-3	200	良	89	98	7	良
実施例CE-21	A-CE-3	1,000	良	89	98	6	良
実施例CE-22	A-CE-3	3,000	良	89	98	6	良
実施例CE-23	A-CE-4	1,000	良	89	98	8	良
実施例CE-24	A-CE-5	1,000	良	89	98	6	良
実施例CE-25	A-CE-6	1,000	良	89	98	6	良
実施例CE-26	A-CE-7	1,000	良	89	99	6	良

【表 8】

第5表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	紫外線照射量 (J/m ²)	液晶配向性	プリング角 (°)	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐光性
実施例CE-27	A-CE-8	1,000	良	89	99	5	良
実施例CE-28	A-CE-9	200	良	89	99	6	良
実施例CE-29	A-CE-9	1,000	良	89	99	5	良
実施例CE-30	A-CE-9	3,000	良	89	99	5	良
実施例CE-31	A-CE-10	1,000	良	89	99	5	良
実施例CE-32	A-CE-11	1,000	良	89	99	5	良
実施例CE-33	A-CE-12	200	良	89	99	7	良
比較例CE-1	R-CE-1	3,000	良	89	97	150	不良

<液晶配向性ポリオルガノシロキサン合成>

実施例CE-34

200 mLの三口フラスコに、上記合成例1で得た反応性ポリオルガノシロキサンEP S-1の5.0 g、メチルイソブチルケトン46.4 g、化合物R-Zとして上記合成例A-1-C(2)で得た化合物(A-1-C4-2)3.18 g、他のプレチルト角発現性化合物としてn-オクチロキシ安息香酸1.35 gおよびテトラブチルアンモニウムブロミド0.10 gを仕込み、80℃で8時間攪拌下に反応を実施した。反応終了後、メタノールで再沈殿を行い、沈殿物を酢酸エチルに溶解して溶液を得、該溶液を3回水洗した後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-CE-6を白色粉末として得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-CE-6の重量平均分子量Mwは11,500であった。

10

実施例CE-35~45

上記実施例CE-34において、化合物(A-1-C4-2)の使用量ならびに他のプレチルト角発現性化合物の種類および量を、それぞれ第6表に記載のとおりとしたほかは実施例CE-34と同様に実施して、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-CE-7~S-CE-17をそれぞれ得た。これら液晶配向性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量Mwを第6表に合わせて示した。

なお、第6表において、他のプレチルト角発現性化合物の略称「(5-3-1)」、「(5-3-2)」および「(5-3-3)」は、それぞれ上記式(5-3-1)、(5-3-2)および(5-3-3)で表される化合物を意味する。

20

【0280】

【表9】

第6表

	液晶配向性 ポリイミド/ポキシ 名称	化合物 (A-1-C4-2) 使用量 (g)	他のプレチルト角発現性化合物		ポリイミド/ポキシの Mw
			種類	使用量 (g)	
実施例CE-34	S-CE-6	3. 18	n-オクチル安息香酸	1. 35	11, 500
実施例CE-35	S-CE-7	5. 30	n-オクチル安息香酸	1. 35	12, 000
実施例CE-36	S-CE-8	3. 18	5-3-1	1. 11	11, 800
実施例CE-37	S-CE-9	5. 30	5-3-1	1. 11	12, 300
実施例CE-38	S-CE-10	3. 18	5-3-2	1. 33	12, 500
実施例CE-39	S-CE-11	5. 30	5-3-2	1. 33	13, 000
実施例CE-40	S-CE-12	3. 18	5-3-3	1. 60	12, 600
実施例CE-41	S-CE-13	5. 30	5-3-3	1. 60	13, 000
実施例CE-42	S-CE-14	3. 18	ドデカン酸	1. 08	11, 000
実施例CE-43	S-CE-15	5. 30	ドデカン酸	1. 08	11, 200
実施例CE-44	S-CE-16	3. 18	ステアリン酸	1. 53	12, 100
実施例CE-45	S-CE-17	5. 30	ステアリン酸	1. 53	12, 400

＜液晶配向剤の調製＞

実施例 C E－4 6

他の重合体として上記合成例 P A－2 で得たポリアミックス酸 P A－2 を含有する溶液を P A－2 に換算して 1, 0 0 0 重量部に相当する量だけとり、これに上記実施例 C E－4 で得た液晶配向性ポリオルガノシロキサン 1 0 0 重量部を加え、さらに N－メチル－2－ピロリドンおよびブチルセロソルブを加えて、溶媒組成が N－メチル－2－ピロリドン：ブチルセロソルブ＝5 0：5 0（重量比）、固形分濃度が 3. 0 重量％の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A－C E－1 3 を調製した。

この液晶配向剤につき、実施例 C E－6 と同様にして保存安定性を評価した。評価結果は第 7 表に示した。

10

実施例 C E－4 7～7 5

上記実施例 C E－4 6 において、液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよび重合体溶液に含有される他の重合体の種類を、それぞれ第 7 表に記載のとおりとしたほかは実施例 C E－4 6 と同様にして、液晶配向剤 A－C E－1 4～4 2 を、それぞれ調製した。

これら液晶配向剤につき、上記実施例 C E－6 と同様にして、それぞれ保存安定性を評価した。評価結果は第 7 表に示した。

【0 2 8 2】

【表 1 0】

第7表

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリイマジン 名称	他の重合体 種類	保存安定性
実施例CE-46	A-CE-13	S-CE-4	PA-2	良
実施例CE-47	A-CE-14	S-CE-4	PA-3	良
実施例CE-48	A-CE-15	S-CE-4	PA-4	良
実施例CE-49	A-CE-16	S-CE-4	PA-5	良
実施例CE-50	A-CE-17	S-CE-4	PI-1	良
実施例CE-51	A-CE-18	S-CE-4	PI-2	良
実施例CE-52	A-CE-19	S-CE-4	PI-3	良
実施例CE-53	A-CE-20	S-CE-4	PI-4	良
実施例CE-54	A-CE-21	S-CE-4	PI-5	良
実施例CE-55	A-CE-22	S-CE-4	PI-6	良

【0283】

【表11】

10

20

30

40

第7表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリイミド/ポリアリレート 名称	他の重合体 種類	保存安定性
実施例CE-56	A-CE-23	S-CE-4	PI-7	良
実施例CE-57	A-CE-24	S-CE-4	PI-8	良
実施例CE-58	A-CE-25	S-CE-4	PI-9	良
実施例CE-59	A-CE-26	S-CE-6	PA-4	良
実施例CE-60	A-CE-27	S-CE-7	PA-4	良
実施例CE-61	A-CE-28	S-CE-8	PA-4	良
実施例CE-62	A-CE-29	S-CE-9	PA-4	良
実施例CE-63	A-CE-30	S-CE-10	PA-4	良
実施例CE-64	A-CE-31	S-CE-11	PA-4	良
実施例CE-65	A-CE-32	S-CE-12	PA-4	良

【0284】

【表12】

10

20

30

40

第7表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリオルガノシロキサン 名称	他の重合体 種類	保存安定性
実施例CE-66	A-CE-33	S-CE-13	PA-4	良
実施例CE-67	A-CE-34	S-CE-14	PA-4	良
実施例CE-68	A-CE-35	S-CE-15	PA-4	良
実施例CE-69	A-CE-36	S-CE-16	PA-4	良
実施例CE-70	A-CE-37	S-CE-17	PA-4	良
実施例CE-71	A-CE-38	S-CE-17	PI-5	良
実施例CE-72	A-CE-39	S-CE-17	PI-6	良
実施例CE-73	A-CE-40	S-CE-17	PI-7	良
実施例CE-74	A-CE-41	S-CE-17	PI-8	良
実施例CE-75	A-CE-42	S-CE-17	PI-9	良

【0285】

実施例CE-76

上記実施例CE-4で得た感放射線性ポリオルガノシロキサンS-CE-4の100重量部と、他の重合体として上記合成例PA-4で得たポリアミク酸PA-4を含有する溶液のPA-4に換算して1,000重量部に相当する量とを合わせ、これにエポキシ化合物として下記式(E-1)

【0286】

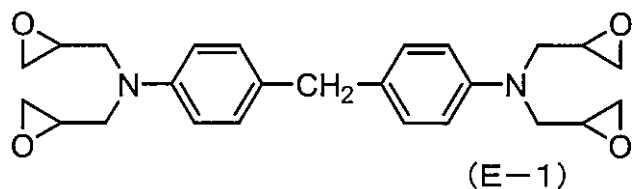
【化70】

10

20

30

40



【0287】

で表される化合物 50 重量部を加え、さらに N-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加えて溶媒組成が N-メチル-2-ピロリドン：ブチルセロソルブ = 50：50（重量比）、固形分濃度が 3.0 重量%の溶液とした。この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-C E-43 を調製した。

10

この液晶配向剤につき、実施例 C E-6 と同様にして保存安定性を評価した。評価結果は第 8 表に示した。

【0288】

実施例 C E-77～107

上記実施例 C E-76 において、使用した液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよび重合体溶液に含有される他の重合体の種類ならびにエポキシ化合物の種類および使用量を、それぞれ第 8 表に記載のとおりとしたほかは、実施例 C E-76 と同様に実施して、液晶配向剤 A-C E-44～A-C E-74 をそれぞれ得た。

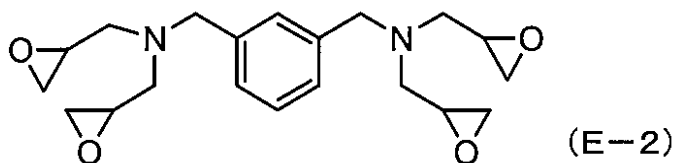
20

これら液晶配向剤につき、実施例 C E-6 と同様にしてそれぞれ保存安定性を評価した。評価結果を第 8 表に示した。

なお、第 8 表において、エポキシ化合物の略称「E-1」は上記式 (E-1) で表される化合物を、「E-2」は下記式 (E-2)

【0289】

【化 71】



30

【0290】

で表される化合物を、それぞれ意味する。

【0291】

【表 13】

第8表

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリイミド/エポキシ 種類	他の重合体 種類	エポキシ化合物		保存安定性
				種類	量(重量部)	
実施例CE-76	A-CE-43	S-CE-4	PA-4	E-1	50	良
実施例CE-77	A-CE-44	S-CE-4	PA-4	E-1	200	良
実施例CE-78	A-CE-45	S-CE-4	PA-4	E-2	50	良
実施例CE-79	A-CE-46	S-CE-4	PA-4	E-2	200	良
実施例CE-80	A-CE-47	S-CE-4	PI-5	E-1	50	良
実施例CE-81	A-CE-48	S-CE-4	PI-5	E-1	200	良
実施例CE-82	A-CE-49	S-CE-4	PI-5	E-2	50	良
実施例CE-83	A-CE-50	S-CE-4	PI-5	E-2	200	良
実施例CE-84	A-CE-51	S-CE-4	PI-6	E-1	50	良
実施例CE-85	A-CE-52	S-CE-4	PI-6	E-1	200	良
実施例CE-86	A-CE-53	S-CE-4	PI-6	E-2	50	良

【表 1 4】

第8表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリアリルメタクリレート 種類	他の重合体 種類	エポキシ化合物		保存安定性
				種類	量 (重量部)	
実施例CE-87	A-CE-54	S-CE-4	PI-6	E-2	200	良
実施例CE-88	A-CE-55	S-CE-4	PI-7	E-1	50	良
実施例CE-89	A-CE-56	S-CE-4	PI-7	E-1	200	良
実施例CE-90	A-CE-57	S-CE-4	PI-7	E-2	50	良
実施例CE-91	A-CE-58	S-CE-4	PI-7	E-2	200	良
実施例CE-92	A-CE-59	S-CE-17	PA-4	E-1	50	良
実施例CE-93	A-CE-60	S-CE-17	PA-4	E-1	200	良
実施例CE-94	A-CE-61	S-CE-17	PA-4	E-2	50	良
実施例CE-95	A-CE-62	S-CE-17	PA-4	E-2	200	良
実施例CE-96	A-CE-63	S-CE-17	PI-5	E-1	50	良
実施例CE-97	A-CE-64	S-CE-17	PI-5	E-1	200	良

10

20

30

40

50

【0 2 9 3】

【表 1 5】

第8表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリオメガジロキシン 種類	他の重合体 種類	エポキシ化合物		保存安定性
				種類	量 (重量部)	
実施例CE-98	A-CE-65	S-CE-17	PI-5	E-2	50	良
実施例CE-99	A-CE-66	S-CE-17	PI-5	E-2	200	良
実施例CE-100	A-CE-67	S-CE-17	PI-6	E-1	50	良
実施例CE-101	A-CE-68	S-CE-17	PI-6	E-1	200	良
実施例CE-102	A-CE-69	S-CE-17	PI-6	E-2	50	良
実施例CE-103	A-CE-70	S-CE-17	PI-6	E-2	200	良
実施例CE-104	A-CE-71	S-CE-17	PI-7	E-1	50	良
実施例CE-105	A-CE-72	S-CE-17	PI-7	E-1	200	良
実施例CE-106	A-CE-73	S-CE-17	PI-7	E-2	50	良
実施例CE-107	A-CE-74	S-CE-17	PI-7	E-2	200	良

実施例 C E - 1 0 8 ~ 1 6 9

上記実施例 C E - 1 8 において、使用した液晶配向剤の種類をそれぞれ第 9 表のとおりとしたほかは、実施例 C E - 1 8 と同様にして垂直配向型液晶表示素子を製造し評価した。

評価結果は第 9 表に示した。

【 0 2 9 5 】

【表 1 6】

第 9 表

	液晶配向剤 名称	液晶配向性	プリチル角 (°)	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐光性
実施例 C E - 1 0 8	A - C E - 1 3	良	8 9	9 9	6	良
実施例 C E - 1 0 9	A - C E - 1 4	良	8 9	9 9	6	良
実施例 C E - 1 1 0	A - C E - 1 5	良	8 9	9 9	6	良
実施例 C E - 1 1 1	A - C E - 1 6	良	8 9	9 9	6	良
実施例 C E - 1 1 2	A - C E - 1 7	良	8 9	9 9	6	良
実施例 C E - 1 1 3	A - C E - 1 8	良	8 9	9 9	6	良
実施例 C E - 1 1 4	A - C E - 1 9	良	8 9	9 9	6	良
実施例 C E - 1 1 5	A - C E - 2 0	良	8 9	9 9	6	良
実施例 C E - 1 1 6	A - C E - 2 1	良	8 9	9 9	5	良
実施例 C E - 1 1 7	A - C E - 2 2	良	8 9	9 9	5	良
実施例 C E - 1 1 8	A - C E - 2 3	良	8 9	9 9	5	良
実施例 C E - 1 1 9	A - C E - 2 4	良	8 9	9 9	5	良
実施例 C E - 1 2 0	A - C E - 2 5	良	8 9	9 9	5	良

10

20

30

40

50

【0296】

【表17】

第9表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性	プリズム角 (°)	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐光性
実施例CE-121	A-CE-26	良	89	99	6	良
実施例CE-122	A-CE-27	良	89	99	6	良
実施例CE-123	A-CE-28	良	89	99	6	良
実施例CE-124	A-CE-29	良	89	99	6	良
実施例CE-125	A-CE-30	良	89	99	5	良
実施例CE-126	A-CE-31	良	89	99	5	良
実施例CE-127	A-CE-32	良	89	99	5	良
実施例CE-128	A-CE-33	良	89	99	5	良
実施例CE-129	A-CE-34	良	89	99	5	良
実施例CE-130	A-CE-35	良	89	99	5	良
実施例CE-131	A-CE-36	良	89	99	5	良
実施例CE-132	A-CE-37	良	89	99	5	良
実施例CE-133	A-CE-38	良	89	99	5	良

【0297】

【表18】

10

20

30

40

第9表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性	アザイト角 (°)	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐光性
実施例CE-134	A-CE-39	良	89	99	5	良
実施例CE-135	A-CE-40	良	89	99	5	良
実施例CE-136	A-CE-41	良	89	99	5	良
実施例CE-137	A-CE-42	良	89	99	5	良
実施例CE-138	A-CE-43	良	89	99	6	良
実施例CE-139	A-CE-44	良	89	99	6	良
実施例CE-140	A-CE-45	良	89	99	6	良
実施例CE-141	A-CE-46	良	89	99	6	良
実施例CE-142	A-CE-47	良	89	99	6	良
実施例CE-143	A-CE-48	良	89	99	8	良
実施例CE-144	A-CE-49	良	89	99	6	良
実施例CE-145	A-CE-50	良	89	99	6	良
実施例CE-146	A-CE-51	良	89	99	6	良

【0298】

【表19】

10

20

30

40

第9表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性	プリティ角 (°)	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐光性
実施例CE-147	A-CE-52	良	89	99	6	良
実施例CE-148	A-CE-53	良	89	99	6	良
実施例CE-149	A-CE-54	良	89	99	6	良
実施例CE-150	A-CE-55	良	89	99	6	良
実施例CE-151	A-CE-56	良	89	99	6	良
実施例CE-152	A-CE-57	良	89	99	6	良
実施例CE-153	A-CE-58	良	89	99	6	良
実施例CE-154	A-CE-59	良	89	99	6	良
実施例CE-155	A-CE-60	良	89	99	6	良
実施例CE-156	A-CE-61	良	89	99	6	良
実施例CE-157	A-CE-62	良	89	99	6	良
実施例CE-158	A-CE-63	良	89	99	6	良
実施例CE-159	A-CE-64	良	89	99	6	良

【0299】

【表20】

10

20

30

40

第9表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性	プリット角 (°)	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐光性
実施例CE-160	A-CE-65	良	89	99	6	良
実施例CE-161	A-CE-66	良	89	99	6	良
実施例CE-162	A-CE-67	良	89	99	6	良
実施例CE-163	A-CE-68	良	89	99	6	良
実施例CE-164	A-CE-69	良	89	99	6	良
実施例CE-165	A-CE-70	良	89	99	6	良
実施例CE-166	A-CE-71	良	89	99	6	良
実施例CE-167	A-CE-72	良	89	99	6	良
実施例CE-168	A-CE-73	良	89	99	6	良
実施例CE-169	A-CE-74	良	89	99	6	良

【0300】

<液晶配向性ポリオルガノシロキサン合成>

実施例CE-170

200mLの三口フラスコに、上記合成例1で得た反応性ポリオルガノシロキサンEPS-1の5.0g、メチルイソブチルケトン46.4g、化合物R-Zとして上記合成例A-1-C(1)で得た化合物(A-1-C1-1)を、EPS-1の有するケイ素原子に対して50モル%に相当する量およびテトラブチルアンモニウムブロミド0.10gを仕込み、80℃で8時間攪拌下に反応を実施した。反応終了後、メタノールで再沈殿を行

10

20

30

40

50

い、沈殿物を酢酸エチルに溶解して溶液を得、該溶液を3回水洗した後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-18を白色粉末として得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-18の重量平均分子量M_wは8,800であった。

実施例C E-171~181

上記実施例C E-170において、使用した反応性ポリオルガノシロキサンおよび化合物R-Zの種類を、それぞれ第10表に記載のとおりとしたほかは実施例C E-170と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-C E-19~29をそれぞれ得た。

これらの液晶配向性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量M_wを、第10表に合
せて示した。 10

【0301】

【表21】

第10表

	反応性 ポリオルガノシロキサン 種類	化合物R-Z 種類	液晶配向性ポリオルガノシロキサン	
			名称	Mw
実施例CE-170	EPS-1	A-1-C1-1	S-CE-18	8,800
実施例CE-171	EPS-1	A-1-C8-1	S-CE-19	9,400
実施例CE-172	EPS-6	A-3-C1-1	S-CE-20	10,600
実施例CE-173	EPS-6	A-3-C2-1	S-CE-21	11,000
実施例CE-174	EPS-6	A-2-C3-1	S-CE-22	12,000
実施例CE-175	EPS-6	A-2-C3-2	S-CE-23	12,300
実施例CE-176	EPS-6	A-1-C9-1	S-CE-24	12,000
実施例CE-177	EPS-6	A-1-C9-2	S-CE-25	12,200
実施例CE-178	EPS-2	A-1-C4-2	S-CE-26	10,500
実施例CE-179	EPS-3	A-1-C4-2	S-CE-27	10,000
実施例CE-180	EPS-4	A-1-C4-2	S-CE-28	13,000
実施例CE-181	EPS-5	A-1-C4-2	S-CE-29	10,300

【0302】

＜液晶配向剤の調製および保存安定性の評価＞

実施例CE-182～193

上記実施例CE-6において、使用した液晶配向性ポリオルガノシロキサンの種類を第11表に記載のとおりとしたほかは実施例CE-6と同様にして、液晶配向剤をそれぞれ調製し、保存安定性を評価した。評価結果は第11表に示した。

【0303】

【表22】

10

20

30

40

50

第11表

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリメチルシロキサン 種類	保存安定性
実施例CE-182	A-CE-75	S-CE-18	良
実施例CE-183	A-CE-76	S-CE-19	良
実施例CE-184	A-CE-77	S-CE-20	良
実施例CE-185	A-CE-78	S-CE-21	良
実施例CE-186	A-CE-79	S-CE-22	良
実施例CE-187	A-CE-80	S-CE-23	良
実施例CE-188	A-CE-81	S-CE-24	良
実施例CE-189	A-CE-82	S-CE-25	良
実施例CE-190	A-CE-83	S-CE-26	良
実施例CE-191	A-CE-84	S-CE-27	良
実施例CE-192	A-CE-85	S-CE-28	良
実施例CE-193	A-CE-86	S-CE-29	良

【0304】

<液晶表示素子の製造および評価>

[垂直配向型液晶表示素子の製造および評価]

実施例CE-194～197および200～205

上記実施例CE-18において、使用した液晶配向剤の種類および紫外線の照射量をそれぞれ第12表に記載のとおりとしたほかは実施例CE-18と同様にして、垂直配向型液晶表示素子を製造して評価した。結果は第12表に示した。

【0305】

[TN配向型液晶表示素子の製造および評価]

実施例CE-198および199

上記実施例CE-186で調製した液晶配向剤A-CE-79を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピンナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間プレベークを行った後、180℃にて1時間加熱することにより、膜厚0.1μmの塗膜を形成した。この塗膜の表面に、Hg-Xeランプおよびグランテラープリズムを用いて、313nmの輝線を含む偏光紫外線3,000J/m²を基板法線から40°傾いた方向から照射することにより、液晶配向能を付与して液晶配向膜を形成した。

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

この1対の基板のそれぞれ液晶配向膜を形成した面の周囲部に、直径5.5μmの酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、偏光紫外線照射方向が直交となるように基板を重ね合わせて圧着し、150℃で1時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、基板の間に液晶注入口よりポジ型のネマティック型液

晶（メルク社製、MLC-6221、カイラル剤入り）を注入して充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で10分加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の偏光方向と平行となるように貼り合わせるにより、TN配向型液晶表示素子を製造した。

この液晶表示素子の液晶配向性、電圧保持率、焼き付きおよび耐光性につき、実施例CE-18と同様にして評価した。評価結果を第12表に示した。

【0306】

【表23】

第12表

	液晶配向剤 名称	紫外線照射量 (J/m ²)	配向 モード	液晶 配向性	プリチル角 (°)	電圧 保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐光性
実施例CE-194	A-CE-75	1,000	垂直	良	89	98	6	良
実施例CE-195	A-CE-76	1,000	垂直	良	89	98	5	良
実施例CE-196	A-CE-77	1,000	垂直	良	89	98	10	良
実施例CE-197	A-CE-78	1,000	垂直	良	89	98	10	良
実施例CE-198	A-CE-79	3,000	TN	良	—	97	15	良
実施例CE-199	A-CE-80	3,000	TN	良	—	97	16	良
実施例CE-200	A-CE-81	3,000	垂直	良	89	97	13	良
実施例CE-201	A-CE-82	3,000	垂直	良	89	97	14	良
実施例CE-202	A-CE-83	1,000	垂直	良	89	99	6	良
実施例CE-203	A-CE-84	1,000	垂直	良	89	99	6	良
実施例CE-204	A-CE-85	1,000	垂直	良	89	99	6	良
実施例CE-205	A-CE-86	1,000	垂直	良	89	99	4	良

＜液晶配向性ポリオルガノシロキサンの合成＞

実施例 I E - 1

還流管を備えた 200 mL の三口フラスコに、上記合成例 1 で得た反応性ポリオルガノシロキサン E P S - 1 を 5.0 g、化合物 R - Z として上記実施例 A - 4 - C (1) で得た化合物 (A - 4 - C 1 - 1 (1)) を 5.18 g (反応性ポリオルガノシロキサンのオキシラニル基に対して 50 mol % に相当する。) およびテトラブチルアンモニウムブロミドを 0.5 g を仕込み、固形分濃度が 20 重量% になるように N, N - ジメチルアセトアミドを加え、120 °C で 10 時間反応を行なった。反応終了後、メタノールを加えて沈殿を生成させ、この沈殿物を酢酸エチルに溶解して得た溶液を 3 回水洗した後、溶剤を除去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - I E - 1 を白色粉末として 7.8 g 得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - I E - 1 の重量平均分子量 Mw は 18,100 であった。

10

実施例 I E - 2 ~ 8

上記実施例 I E - 1 において、反応性ポリオルガノシロキサンの種類ならびに化合物 R - Z の種類および使用量を、それぞれ第 13 表に記載のとおりとしたほかは、実施例 I E - 1 と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - I E - 2 ~ S - I E - 8 を、それぞれ合成した。これら液晶配向性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量 Mw を、第 13 表に合わせて示した。

なお、実施例 I E - 6 および 7 では、それぞれ 2 種類の化合物 R - Z を用いた。

また、第 13 表において、化合物 R - Z の「使用量」は、反応性ポリオルガノシロキサンの有するケイ素原子に対する割合を意味する。

20

【0308】

【表 24】

第13表

	反応性 ポリイタリカノキシラン 種類	化合物R-Z		液晶配向性ポリイタリカノキシラン	
		種類	使用量 (モル%)	名称	Mw
実施例IE-1	EPS-1	A-4-C1-1 (1)	50	S-IE-1	18,100
実施例IE-2	EPS-1	A-4-C1-1 (1)	75	S-IE-2	21,000
実施例IE-3	EPS-2	A-4-C1-1 (2)	50	S-IE-3	20,500
実施例IE-4	EPS-3	A-4-C1-1 (3)	50	S-IE-4	17,200
実施例IE-5	EPS-1	A-5-C1-1	50	S-IE-5	20,800
実施例IE-6	EPS-1	A-4-C1-1 (2)	30	S-IE-6	21,300
		A-4-C1-2	20		
実施例IE-7	EPS-1	A-4-C1-1 (2)	40	S-IE-7	21,200
		A-5-C1-2	10		
実施例IE-8	EPS-1	A-8-C1-1	50	S-IE-8	29,900

【0309】

<液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

実施例IE-9

上記実施例 I E-1 で得た液晶配向性ポリオルガノシロキサン S-I E-1 の 100 重量部と、他の重合体として上記合成例 P A-1 で得たポリアミック酸 P A-1 を含有する溶液を P A-1 に換算して 2,000 重量部に相当する量とを合わせ、これに 1-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成が 1-メチル-2-ピロリドン：ブチルセロソルブ = 50 : 50 (重量比)、固形分濃度が 3.0 重量%の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-I E-1 を調製した。

この液晶配向剤 A-I E-1 を -15℃ で 6 か月間保管した。保管の前および後に 25℃ において E 型粘度計により測定した粘度を測定した。溶液粘度の保管前後の変化率が 10% 未満のものを保存安定性「良」、10% 以上のものを保存安定性「不良」として評価したところ、液晶配向剤 A-I E-1 の保存安定性は「良」であった。

10

実施例 I E-10 ~ 32

上記実施例 I E-9 において、液晶配向性ポリオルガノシロキサンの種類ならびに他の重合体の種類および量を、それぞれ第 14 表に記載のとおりとしたほかは、実施例 I E-9 と同様に実施して、液晶配向剤 A-I E-2 ~ A-I E-24 を、それぞれ調製した。各液晶配向剤について実施例 I E-9 と同様にして調べた保存安定性の評価結果を第 14 表に示した。

実施例 I E-33 ~ 36

上記実施例 I E-9 において、他の重合体の種類および量を、それぞれ第 14 表に記載のとおりとし、さらに第 14 表に記載した種類および量のエポキシ化合物を使用したほかは、実施例 I E-9 と同様にして、固形分濃度が 3.0 重量%の溶液を調整し、これを孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-I E-25 ~ A-I E-28 をそれぞれ調製した。

20

なお第 14 表において、エポキシ化合物 E-1 および E-2 は、それぞれ上記式 (E-1) または (E-2) で表される化合物を表す。

実施例 I E-37

他の重合体として上記合成例 P S-1 で得た他のポリシロキサン P S-1 を含有する溶液を P S-1 に換算して 500 重量部に相当する量ととり、これに上記実施例 I E-1 で得た感放射線性ポリオルガノシロキサン S-I E-1 の 100 重量部を加え、さらに 1-エトキシ-2-プロパノールを加えて固形分濃度 4.0 重量%の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-I E-29 を調製した。

30

この液晶配向剤 A-I E-29 について、上記実施例 I E-9 と同様にして調べた保存安定性の評価結果を第 14 表に示した。

【0310】

【表 25】

第14表

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリイミドの種類	他の重合体		エポキシ化合物		保存安定性
			種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	
実施例IE-9	A-IE-1	S-IE-1	PA-1	2,000	—	0	良
実施例IE-10	A-IE-2	S-IE-1	PA-2	2,000	—	0	良
実施例IE-11	A-IE-3	S-IE-1	PA-3	2,000	—	0	良
実施例IE-12	A-IE-4	S-IE-1	PA-4	2,000	—	0	良
実施例IE-13	A-IE-5	S-IE-1	PA-5	2,000	—	0	良
実施例IE-14	A-IE-6	S-IE-1	PA-4	500	—	0	良
実施例IE-15	A-IE-7	S-IE-1	PA-4	1,000	—	0	良
実施例IE-16	A-IE-8	S-IE-1	PI-1	2,000	—	0	良
実施例IE-17	A-IE-9	S-IE-1	PI-2	2,000	—	0	良
実施例IE-18	A-IE-10	S-IE-1	PI-3	2,000	—	0	良
実施例IE-19	A-IE-11	S-IE-1	PI-4	2,000	—	0	良
実施例IE-20	A-IE-12	S-IE-1	PI-5	2,000	—	0	良

【0311】

【表26】

10

20

30

40

50

第14表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリオメガベンゾリン 種類	他の重合体		エポキシ化合物		保存安定性
			種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	
実施例 IE-21	A-IE-13	S-IE-1	PI-6	2,000	-	0	良
実施例 IE-22	A-IE-14	S-IE-1	PI-7	2,000	-	0	良
実施例 IE-23	A-IE-15	S-IE-1	PI-8	2,000	-	0	良
実施例 IE-24	A-IE-16	S-IE-1	PI-9	2,000	-	0	良
実施例 IE-25	A-IE-17	S-IE-1	PI-5	1,000	-	0	良
実施例 IE-26	A-IE-18	S-IE-2	PA-4	2,000	-	0	良
実施例 IE-27	A-IE-19	S-IE-3	PA-4	2,000	-	0	良
実施例 IE-28	A-IE-20	S-IE-4	PA-4	2,000	-	0	良
実施例 IE-29	A-IE-21	S-IE-5	PA-4	2,000	-	0	良
実施例 IE-30	A-IE-22	S-IE-6	PA-4	2,000	-	0	良
実施例 IE-31	A-IE-23	S-IE-7	PA-4	1,000	-	0	良
実施例 IE-32	A-IE-24	S-IE-8	PA-4	1,000	-	0	良

【表 27】

第14表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリイミドの種類	他の重合体		エポキシ化合物		保存安定性
			種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	
実施例 IE-33	A-IE-25	S-IE-1	PI-5	1,000	E-1	50	良
実施例 IE-34	A-IE-26	S-IE-1	PI-5	1,000	E-1	200	良
実施例 IE-35	A-IE-27	S-IE-1	PI-7	1,000	E-2	50	良
実施例 IE-36	A-IE-28	S-IE-1	PI-7	1,000	E-2	200	良
実施例 IE-37	A-IE-29	S-IE-1	PS-1	500	—	0	良

10

20

30

40

50

【0313】

実施例 I E - 38

＜垂直配向型液晶表示素子の製造＞

上記実施例 I E - 9 で調製した液晶配向剤 A - I E - 1 を、ITO 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピンナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間プレベークを行った後、庫内を窒素置換したオーブン中で200℃で1時間加熱して膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いでこの塗膜表面に、Hg-Xe ランプおよびグラントーラープリズムを用いて313nmの輝線を含む偏光紫外線1,000J/m²を、基板法線から40°傾いた方向から照射して液晶配向膜とした。同じ操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を1対（2枚）作成した。

10

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、1対の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化した。次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、ネガ型液晶（メルク社製MLC-6608）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で10分間加熱してから室温まで徐冷した。次に基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と45°の角度をなすように貼り合わせることで垂直配向型液晶表示素子を製造した。

これら液晶表示素子につき、以下の方法により評価した。評価結果は第15表に示した。

20

【0314】

＜液晶表示素子の評価＞

（1）液晶配向性の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、5Vの電圧をON・OFF（印加・解除）したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を光学顕微鏡により観察し、異常ドメインのない場合を「良」とした。

（2）プレチルト角の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、T. J. Scheffer et. al. J. Appl. Phys. vol. 19, p2013 (1980) に記載の方法に準拠し、He-Ne レーザー光を用いる結晶回転法によりプレチルト角を測定した。

30

（3）電圧保持率の評価

上記で製造した液晶表示素子に、5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は（株）東陽テクニカ製、VHR-1を使用した。

（4）焼き付きの評価

上記で製造した液晶表示素子に、直流5Vを重畳した30Hz、3Vの矩形波を60℃の環境温度で2時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧をフリッカー消去法により残留DC電圧を求めた。

40

実施例 I E - 39 ~ 64

上記実施例 I E - 38 において、液晶配向剤として第15表に摘示したものを使用したほかは実施例 I E - 38 と同様にして、それぞれ垂直配向型液晶表示素子の製造を行い、評価した。評価結果は第15表に示した。

【0315】

実施例 I E - 65

＜TN配向型液晶表示素子の製造および評価＞

上記実施例 I E - 29 で調製した液晶配向剤 A - I E - 21 を、ITO 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピンナーを用いて塗布し、180℃にて1時間加熱することにより、膜厚0.1μmの塗膜を形成した。この塗膜の表面に、Hg-Xe ラ

50

ンプおよびグラテラープリズムを用いて、 313 nm の輝線を含む偏光紫外線 $1,000\text{ J/m}^2$ を基板法線から 40° 傾いた方向から照射することにより、液晶配向能を付与して液晶配向膜を形成した。

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

この1対の基板のそれぞれ液晶配向膜を形成した面の周囲部に、直径 $5.5\text{ }\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、偏光紫外線照射方向が直交となるように基板を重ね合わせて圧着し、 150°C で1時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、基板の間に液晶注入口よりポジ型のネマティック型液晶（メルク社製、MLC-6221、カイラル剤入り）を注入して充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを 150°C で10分加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の偏光方向と平行となるように貼り合わせるにより、TN配向型液晶表示素子を製造した。

10

この液晶表示素子の液晶配向性、電圧保持率および焼き付きにつき、実施例IE-38と同様にして評価した。評価結果は第15表に示した。

実施例IE-66

上記実施例IE-65において、液晶配向剤として実施例IE-32で調製した液晶配向剤A-IE-24を使用したほかは実施例IE-65と同様にして、TN配向型液晶表示素子の製造を行い、評価した。評価結果は第15表に示した。

20

【0316】

【表28】

第15表

	液晶配向剤 種類	液 晶 表 示 素 子				
		動作モード	液晶配向性	プリチル角 (°)	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)
実施例 IE-38	A-IE-1	垂直	良	89	98	6
実施例 IE-39	A-IE-2	垂直	良	89	98	6
実施例 IE-40	A-IE-3	垂直	良	89	98	6
実施例 IE-41	A-IE-4	垂直	良	89	98	5
実施例 IE-42	A-IE-5	垂直	良	89	98	6
実施例 IE-43	A-IE-6	垂直	良	89	98	5
実施例 IE-44	A-IE-7	垂直	良	89	99	5
実施例 IE-45	A-IE-8	垂直	良	89	98	6
実施例 IE-46	A-IE-9	垂直	良	89	98	6
実施例 IE-47	A-IE-10	垂直	良	89	98	6
実施例 IE-48	A-IE-11	垂直	良	89	99	5
実施例 IE-49	A-IE-12	垂直	良	89	99	6
実施例 IE-50	A-IE-13	垂直	良	89	99	5
実施例 IE-51	A-IE-14	垂直	良	89	99	5

【0317】

【表29】

10

20

30

40

第15表 (つづき)

	液晶配向剤 種類	液 晶 表 示 素 子				
		動作モード	液晶配向性	プレイ角 (°)	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)
実施例 IE-52	A-IE-15	垂直	良	89	99	5
実施例 IE-53	A-IE-16	垂直	良	89	99	5
実施例 IE-54	A-IE-17	垂直	良	89	99	5
実施例 IE-55	A-IE-18	垂直	良	89	98	5
実施例 IE-56	A-IE-19	垂直	良	89	99	5
実施例 IE-57	A-IE-20	垂直	良	89	99	5
実施例 IE-58	A-IE-22	垂直	良	89	99	5
実施例 IE-59	A-IE-23	垂直	良	89	99	6
実施例 IE-60	A-IE-25	垂直	良	89	99	5
実施例 IE-61	A-IE-26	垂直	良	89	98	6
実施例 IE-62	A-IE-27	垂直	良	89	99	5
実施例 IE-63	A-IE-28	垂直	良	89	98	6
実施例 IE-64	A-IE-29	垂直	良	89	99	3
実施例 IE-65	A-IE-21	TN	良	—	99	10
実施例 IE-66	A-IE-24	TN	良	—	98	10

【0318】

<塗膜の物性評価>

実施例 IE-67~93

(1) i線吸収の評価

第16表に摘示した液晶配向剤を、石英基板にそれぞれスピコートし、80℃のホットプレート上で1分間プレバークした後、200℃で1時間加熱して膜厚が0.1μmの塗膜を形成した。この塗膜を有する基板につき、分光光度計（（株）日立製作所製、型式

10

20

30

40

50

「U-2010」)を用いて250～500nmの波長範囲におけるUV吸収スペクトルを測定した。

この波長領域における最大の吸光度を100としたときの365nmにおける吸光度が1未満のものを「良」、1以上のものを「不良」としてi線吸収の評価を行なった。

評価結果は第16表に示した。

(2) 耐熱性の評価

上記実施例IE-38の<垂直配向型液晶表示素子の製造>において、それぞれ第16表に摘示した液晶配向剤を用い、且つポストバーク温度を250℃としたほかは実施例IE-28におけると同様にして垂直配向型液晶表示素子を製造した。得られた液晶表示素子につき、良好な垂直配向性を示したもの(均一な黒表示を示したもの)を「良」とし、光漏れが認められたものを「不良」として評価した。

10

評価結果は第16表に示した。

実施例IE94および95

(1) i線吸収の評価

第16表に摘示した液晶配向剤を用いたほかは上記実施例IE-67～93と同様にして250～500nmの波長範囲におけるUV吸収スペクトルを測定した。評価結果は第16表に示した。

(2) 耐熱性の評価

上記実施例IE-65の<TN配向型液晶表示素子の製造>において、それぞれ第16表に摘示した液晶配向剤を用い、且つポストバーク温度を250℃としたほかは実施例IE-65におけると同様にしてTN配向型液晶表示素子を製造した。得られた液晶表示素子につき、良好な垂直配向性を示したもの(均一な黒表示を示したもの)を「良」とし、光漏れが認められたものを「不良」として評価した。

20

評価結果は第16表に示した。

【0319】

比較例IE-1

<ポリアミック酸の合成>

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物22.4g(0.1mol)と特表2003-520878号公報に従って合成した上記式(d-1)で表される化合物48.46g(0.1mol)とを、N-メチル-2-ピロリドン283.4gに溶解し、室温で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥することにより、ポリアミック酸を67g得た。

30

<液晶配向剤の調製>

上記で合成したポリアミック酸をN-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブからなる混合溶媒(混合比=50:50(重量比))に溶解し、固形分濃度3.0重量%の溶液とした。この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤RA-IE-1を調製した。

<塗膜の物性評価>

上記で調製した液晶配向剤RA-IE-1を使用したほかは、実施例IE-67～93におけると同様にして塗膜物性の評価を行った。

40

評価結果は第16表に示した。

【0320】

【表30】

第16表

	液晶配向剤 種類	塗 膜 物 性	
		i 線吸収	耐熱性
実施例 I E - 6 7	A - I E - 1	良	良
実施例 I E - 6 8	A - I E - 2	良	良
実施例 I E - 6 9	A - I E - 3	良	良
実施例 I E - 7 0	A - I E - 4	良	良
実施例 I E - 7 1	A - I E - 5	良	良
実施例 I E - 7 2	A - I E - 6	良	良
実施例 I E - 7 3	A - I E - 7	良	良
実施例 I E - 7 4	A - I E - 8	良	良
実施例 I E - 7 5	A - I E - 9	良	良
実施例 I E - 7 6	A - I E - 1 0	良	良
実施例 I E - 7 7	A - I E - 1 1	良	良
実施例 I E - 7 8	A - I E - 1 2	良	良
実施例 I E - 7 9	A - I E - 1 3	良	良
実施例 I E - 8 0	A - I E - 1 4	良	良
実施例 I E - 8 1	A - I E - 1 5	良	良
実施例 I E - 8 2	A - I E - 1 6	良	良

10

20

30

【0321】

【表31】

第16表 (つづき)

	液晶配向剤 種類	塗 膜 物 性	
		i 線吸収	耐熱性
実施例 I E-83	A-I E-17	良	良
実施例 I E-84	A-I E-18	良	良
実施例 I E-85	A-I E-19	良	良
実施例 I E-86	A-I E-20	良	良
実施例 I E-87	A-I E-22	良	良
実施例 I E-88	A-I E-23	良	良
実施例 I E-89	A-I E-25	良	良
実施例 I E-90	A-I E-26	良	良
実施例 I E-91	A-I E-27	良	良
実施例 I E-92	A-I E-28	良	良
実施例 I E-93	A-I E-29	良	良
実施例 I E-94	A-I E-21	良	良
実施例 I E-95	A-I E-24	良	良
比較例 I E-1	RA-I E-1	不良	良

【0322】

<液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

実施例 I E-96～107

上記実施例 I E-16において、液晶配向性ポリオルガノシロキサンの種類ならびに他の重合体の種類および量を第17表に記載のとおりとしたほかは実施例 I E-16と同様に実施して、液晶配向剤 A-I E-30～A-I E-41を、それぞれ調製した。各液晶配向剤について実施例 I E-16と同様にして調べた保存安定性の評価結果を第17表に示した。

<垂直配向型液晶表示素子の製造および評価>

実施例 I E-108～119

上記実施例 I E-38において、液晶配向剤として第18表に摘示したものをそれぞれ使用したほかは実施例 I E-38と同様にして、垂直配向型液晶表示素子の製造を行い、評価した。評価結果を第18表に示した。

<塗膜の物性評価>

実施例 I E-120～131

第19表に摘示した液晶配向剤をそれぞれ用いたほかは、実施例 I E-67～93と同様にして、i 線吸収の評価および耐熱性の評価を行なった。

評価結果を第19表に示した。

【0323】

【表32】

第17表

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリアリル / シリコン 種類	他の重合体		保存安定性
			種類	使用量 (重量部)	
実施例 IE96	A-IE-30	S-IE-1	PA-1	1,000	良好
実施例 IE97	A-IE-31	S-IE-1	PA-2	1,000	良好
実施例 IE98	A-IE-32	S-IE-1	PA-3	1,000	良好
実施例 IE99	A-IE-33	S-IE-1	PA-5	1,000	良好
実施例 IE100	A-IE-34	S-IE-1	PI-1	1,000	良好
実施例 IE101	A-IE-35	S-IE-1	PI-2	1,000	良好
実施例 IE102	A-IE-36	S-IE-1	PI-3	1,000	良好
実施例 IE103	A-IE-37	S-IE-1	PI-4	1,000	良好
実施例 IE104	A-IE-38	S-IE-1	PI-6	1,000	良好
実施例 IE105	A-IE-39	S-IE-1	PI-7	1,000	良好
実施例 IE106	A-IE-40	S-IE-1	PI-8	1,000	良好
実施例 IE107	A-IE-41	S-IE-1	PI-9	1,000	良好

【0324】

【表33】

10

20

30

40

第18表

	液晶配向剤 (名称)	液 晶 表 示 素 子				
		動作モード	液晶配向性	プリチル角 (°)	電圧保持率 (%)	焼き付き (残留 DC 電圧) (mV)
実施例 IE-108	A-IE-30	垂直配向	良	89	98	6
実施例 IE-109	A-IE-31	垂直配向	良	89	98	6
実施例 IE-110	A-IE-32	垂直配向	良	89	98	6
実施例 IE-111	A-IE-33	垂直配向	良	89	98	6
実施例 IE-112	A-IE-34	垂直配向	良	89	99	6
実施例 IE-113	A-IE-35	垂直配向	良	89	99	6
実施例 IE-114	A-IE-36	垂直配向	良	89	99	6
実施例 IE-115	A-IE-37	垂直配向	良	89	99	6
実施例 IE-116	A-IE-38	垂直配向	良	89	99	6
実施例 IE-117	A-IE-39	垂直配向	良	89	99	6
実施例 IE-118	A-IE-40	垂直配向	良	89	99	6
実施例 IE-119	A-IE-41	垂直配向	良	89	99	6

【0325】

【表34】

10

20

30

40

第19表

	液晶配向剤 名称	塗膜物性	
		i線吸収	耐熱性
実施例 I E-120	A-I E-30	良	良
実施例 I E-121	A-I E-31	良	良
実施例 I E-122	A-I E-32	良	良
実施例 I E-123	A-I E-33	良	良
実施例 I E-124	A-I E-34	良	良
実施例 I E-125	A-I E-35	良	良
実施例 I E-126	A-I E-36	良	良
実施例 I E-127	A-I E-37	良	良
実施例 I E-128	A-I E-38	良	良
実施例 I E-129	A-I E-39	良	良
実施例 I E-130	A-I E-40	良	良
実施例 I E-131	A-I E-41	良	良

【0326】

<液晶配向性ポリオルガノシロキサンの合成>

実施例 I E-132

上記実施例 I E-1 において、反応性ポリオルガノシロキサンとして、E P S-1 の代わりに上記合成例 4 で合成した E P S-4 を 5.0 g 使用し、化合物 R-Z としての化合物 (A-4-C1-1 (2)) の使用量を、E P S-4 の有するオキシラニル基に対して 50 モル%としたほかは、実施例 I E-1 と同様にして実施することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン S-I E-9 を得た。S-I E-9 の重量平均分子量 Mw は 16,200 であった。

実施例 I E-133

上記実施例 I E-1 において、化合物 (A-4-C1-1 (1)) の代わりに、化合物 (A-4-C1-1 (2)) を E P S-1 の有するオキシラニル基に対して 50 モル%と他のプレチルト角発現性化合物としての上記式 (5-3-1) で表される化合物を E P S-1 のオキシラニル基に対して 5 モル%とからなる混合物を用いたほかは、実施例 I E-1 と同様にして実施することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン S-I E-10 を得た。S-I E-10 の重量平均分子量 Mw は 18,400 であった。

実施例 I E-134~141

上記実施例 I E-133 において、化合物 R-Z および他のプレチルト角発現性化合物の種類および量を、それぞれ第 20 表に記載のとおりとしたほかは、実施例 I E-133 と同様に実施して、液晶配向性ポリオルガノシロキサン S-I E-11 ~ S-I E-18 をそれぞれ得た。これら液晶配向性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量 Mw を第 20 表に示した。

なお、第 20 表において、他のプレチルト角発現性化合物の略称「(5-3-1)」、「(5-3-2)」および「(5-3-3)」は、それぞれ上記式 (5-3-1)、(5-3-2) または (5-3-3) で表される化合物を意味する。

【0327】

<液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

10

実施例 I E-142 ~ 171

上記実施例 I E-9 において、液晶配向性ポリオルガノシロキサンの種類ならびに他の重合体の種類および量を、それぞれ第 21 表に記載のとおりとしたほかは、実施例 I E-9 と同様に実施して、液晶配向剤 A-I E-42 ~ A-I E-71 を、それぞれ調製した。各液晶配向剤について実施例 I E-9 と同様にして調べた保存安定性の評価結果を第 21 表に示した。

<垂直配向型液晶表示素子の製造および評価>

実施例 I E-172 ~ 201

上記実施例 I E-38 において、液晶配向剤として第 22 表に摘示したものを使用したほかは実施例 I E-38 と同様にして、それぞれ垂直配向型液晶表示素子の製造を行い、

20

評価した。評価結果を第 22 表に示した。

<塗膜の物性評価>

実施例 I E-202 ~ 231

第 23 表に摘示した液晶配向剤をそれぞれ用いたほかは、上記実施例 I E-67 ~ 93 と同様にして、i 線吸収の評価および耐熱性の評価を行なった。

評価結果を第 23 表に示した。

【0328】

【表 35】

第20表

	ポリアリル基を有する種類	化合物R-Z		他のプロピル角発現性化合物		液晶配向性ポリアリルジメチルシラン	
		名称	使用量 (モル%)	名称	使用量 (モル%)	名称	Mw
実施例IE-132	EPS-4	A-4-C1-1 (2)	50	-	0	S-IE-9	16, 200
実施例IE-133	EPS-1	A-4-C1-1 (2)	50	(5-3-1)	5	S-IE-10	18, 400
実施例IE-134	EPS-1	A-4-C1-1 (2)	50	(5-3-1)	10	S-IE-11	18, 800
実施例IE-135	EPS-1	A-4-C1-1 (2)	50	(5-3-1)	20	S-IE-12	19, 100
実施例IE-136	EPS-1	A-4-C1-1 (2)	50	(5-3-2)	20	S-IE-13	19, 500
実施例IE-137	EPS-1	A-4-C1-1 (2)	50	(5-3-3)	20	S-IE-14	19, 600
実施例IE-138	EPS-1	A-4-C1-1 (2)	50	ドデカン酸	20	S-IE-15	19, 000
実施例IE-139	EPS-1	A-4-C1-1 (2)	50	ステアリン酸	20	S-IE-16	19, 300
実施例IE-140	EPS-1	A-4-C1-1 (3)	50	ドデカン酸	20	S-IE-17	19, 100
実施例IE-141	EPS-1	A-4-C1-1 (3)	50	ステアリン酸	20	S-IE-18	19, 300

【表 3 6】

第 2 1 表

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリイマドイミド 種類	他の重合体		保存 安定性
			種類	使用量 (重量部)	
実施例 I E-1 4 2	A-I E-4 2	S-I E-9	PA-4	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 4 3	A-I E-4 3	S-I E-9	PA-4	5 0 0	良
実施例 I E-1 4 4	A-I E-4 4	S-I E-9	PA-4	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 4 5	A-I E-4 5	S-I E-9	PI-5	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 4 6	A-I E-4 6	S-I E-9	PI-6	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 4 7	A-I E-4 7	S-I E-9	PI-7	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 4 8	A-I E-4 8	S-I E-9	PI-8	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 4 9	A-I E-4 9	S-I E-9	PI-9	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 5 0	A-I E-5 0	S-I E-9	PA-4	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 5 1	A-I E-5 1	S-I E-1 0	PA-4	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 5 2	A-I E-5 2	S-I E-1 0	PI-5	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 5 3	A-I E-5 3	S-I E-1 0	PI-6	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 5 4	A-I E-5 4	S-I E-1 0	PI-7	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 5 5	A-I E-5 5	S-I E-1 0	PI-8	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 5 6	A-I E-5 6	S-I E-1 0	PI-9	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 5 7	A-I E-5 7	S-I E-1 1	PA-4	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 5 8	A-I E-5 8	S-I E-1 2	PA-4	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 5 9	A-I E-5 9	S-I E-1 3	PA-4	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 6 0	A-I E-6 0	S-I E-1 4	PA-4	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 6 1	A-I E-6 1	S-I E-1 5	PA-4	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 6 2	A-I E-6 2	S-I E-1 6	PA-4	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 6 3	A-I E-6 3	S-I E-1 7	PA-4	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 6 4	A-I E-6 4	S-I E-1 8	PA-4	2, 0 0 0	良
実施例 I E-1 6 5	A-I E-6 5	S-I E-1 8	PA-4	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 6 6	A-I E-6 6	S-I E-1 8	PA-4	5 0 0	良
実施例 I E-1 6 7	A-I E-6 7	S-I E-1 8	PI-5	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 6 8	A-I E-6 8	S-I E-1 8	PI-6	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 6 9	A-I E-6 9	S-I E-1 8	PI-7	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 7 0	A-I E-7 0	S-I E-1 8	PI-8	1, 0 0 0	良
実施例 I E-1 7 1	A-I E-7 1	S-I E-1 8	PI-9	1, 0 0 0	良

【0 3 3 0】

【表 37】

第 2 2 表

	液晶配向剤 (名称)	液 晶 表 示 素 子				
		配向 モード	液晶 配向性	プリチ角 (°)	電圧 保持率 (%)	焼き付き (残留 DC 電圧) (mV)
実施例 I E-172	A-I E-42	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-173	A-I E-43	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-174	A-I E-44	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-175	A-I E-45	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-176	A-I E-46	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-177	A-I E-47	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-178	A-I E-48	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-179	A-I E-49	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-180	A-I E-50	垂直配向	良	89	98	5
実施例 I E-181	A-I E-51	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-182	A-I E-52	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-183	A-I E-53	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-184	A-I E-54	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-185	A-I E-55	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-186	A-I E-56	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-187	A-I E-57	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-188	A-I E-58	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-189	A-I E-59	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-190	A-I E-60	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-191	A-I E-61	垂直配向	良	89	98	5
実施例 I E-192	A-I E-62	垂直配向	良	89	98	5
実施例 I E-193	A-I E-63	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-194	A-I E-64	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-195	A-I E-65	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-196	A-I E-66	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-197	A-I E-67	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-198	A-I E-68	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-199	A-I E-69	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-200	A-I E-70	垂直配向	良	89	99	5
実施例 I E-201	A-I E-71	垂直配向	良	89	99	5

【0331】

【表 38】

第 23 表

	液晶配向剤 名称	塗膜物性	
		i 線吸収	耐熱性
実施例 I E-202	A-I E-42	良	良
実施例 I E-203	A-I E-43	良	良
実施例 I E-204	A-I E-44	良	良
実施例 I E-205	A-I E-45	良	良
実施例 I E-206	A-I E-46	良	良
実施例 I E-207	A-I E-47	良	良
実施例 I E-208	A-I E-48	良	良
実施例 I E-209	A-I E-49	良	良
実施例 I E-210	A-I E-50	良	良
実施例 I E-211	A-I E-51	良	良
実施例 I E-212	A-I E-52	良	良
実施例 I E-213	A-I E-53	良	良
実施例 I E-214	A-I E-54	良	良
実施例 I E-215	A-I E-55	良	良
実施例 I E-216	A-I E-56	良	良
実施例 I E-217	A-I E-57	良	良
実施例 I E-218	A-I E-58	良	良
実施例 I E-219	A-I E-59	良	良
実施例 I E-220	A-I E-60	良	良
実施例 I E-221	A-I E-61	良	良
実施例 I E-222	A-I E-62	良	良
実施例 I E-223	A-I E-63	良	良
実施例 I E-224	A-I E-64	良	良
実施例 I E-225	A-I E-65	良	良
実施例 I E-226	A-I E-66	良	良
実施例 I E-227	A-I E-67	良	良
実施例 I E-228	A-I E-68	良	良
実施例 I E-229	A-I E-69	良	良
実施例 I E-230	A-I E-70	良	良
実施例 I E-231	A-I E-71	良	良

【0332】

<液晶配向性ポリオルガノシロキサンの合成>

実施例 A r I E-1

還流管を備えた200mLの三口フラスコに、上記合成例1で得たエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンE P S-1の5.0g、化合物R-Zとして上記合成例A-6-C(1)で得た化合物(A-6-C1-1)6.7g(反応性ポリオルガノシロキサンのオキシラニル基に対して50mol%に相当する。)およびテトラブチルアンモニウムブロミド0.5gを仕込み、固形分濃度が20重量%になるようにN,N-ジメチルアセトアミドを加え、120℃で10時間反応を行なった。反応終了後、メタノールを加えて沈殿を生成させ、この沈殿物を酢酸エチルに溶解して得た溶液を3回水洗した後、溶剤を留去することにより、液晶配向基含有ポリオルガノシロキサンS-A r I E-1を白色粉末として8.4g得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-A r I E-1の重量平均分子量Mwは28,100であった。

10

実施例A r I E-2~13

上記実施例A r I E-1において、反応性ポリオルガノシロキサンの種類ならびに化合物R-Zの種類および量を第24表に記載の通りとしたほかは、実施例A r I E-1と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-A r I E-2~S-A r I E-13を、それぞれ合成した。これら液晶配向性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量Mwを第24表に示した。

なお、実施例A r I E-6および7では、それぞれ2種類の化合物R-Zを用いた。

また、第24表において、化合物R-Zの「使用量」は、反応性ポリオルガノシロキサンのオキシラニル基に対する割合を意味する。

【0333】

20

【表39】

第24表

	反応性ポリオルガノシロキサン 名称	化合物R-Z		液晶配向性ポリオルガノシロキサン	
		種類	使用量 (モル%)	名称	Mw
実施例ArIE-1	EPS-1	A-6-C1-1	50	S-ArIE-1	28, 100
実施例ArIE-2	EPS-1	A-6-C1-1	75	S-ArIE-2	35, 000
実施例ArIE-3	EPS-2	A-6-C1-1	50	S-ArIE-3	27, 500
実施例ArIE-4	EPS-3	A-6-C1-1	50	S-ArIE-4	27, 200
実施例ArIE-5	EPS-4	A-6-C1-1	50	S-ArIE-5	27, 800
実施例ArIE-6	EPS-1	A-6-C2-1	30	S-ArIE-6	28, 300
		A-6-C1-2	20		
実施例ArIE-7	EPS-1	A-6-C2-1	40	S-ArIE-7	28, 200
		A-6-C1-2	10		
実施例ArIE-8	EPS-1	A-8-C1-1	50	S-ArIE-8	30, 000
実施例ArIE-9	EPS-1	A-6-C2-1	50	S-ArIE-9	27, 600
実施例ArIE-10	EPS-1	A-6-C2-1	75	S-ArIE-10	29, 900
実施例ArIE-11	EPS-2	A-6-C2-1	50	S-ArIE-11	27, 000
実施例ArIE-12	EPS-3	A-6-C2-1	50	S-ArIE-12	26, 500
実施例ArIE-13	EPS-4	A-6-C2-1	50	S-ArIE-13	26, 900

【0334】

<液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

実施例ArIE-14

上記実施例ArIE-1で得た液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-ArIE-1の100重量部と、他の重合体として上記合成例PA-1で得たポリアミック酸PA-1を

10

20

30

40

50

含有する溶液を P A - 1 に換算して 2, 0 0 0 重量部に相当する量とを合わせ、これに N - メチル - 2 - ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成が N - メチル - 2 - ピロリドン : ブチルセロソルブ = 5 0 : 5 0 (重量比)、固形分濃度が 3. 0 重量% の溶液とした。

この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A - A r I E - 1 を調製した。

この液晶配向剤 A - A r I E - 1 を - 1 5 $^{\circ}$ C で 6 か月間保管した。保管の前および後に 2 5 $^{\circ}$ C において E 型粘度計により測定した粘度を測定した。溶液粘度の保管前後の変化率が 1 0 % 未満のものを保存安定性「良」、1 0 % 以上のものを保存安定性「不良」として評価したところ、液晶配向剤 A - A r I E - 1 の保存安定性は「良」であった。

10

実施例 A r I E - 1 5 ~ 3 1 および 3 3 ~ 5 2

上記実施例 A r I E - 1 4 において、液晶配向性ポリオルガノシロキサンの種類ならびに他の重合体の種類および量を、それぞれ第 2 5 表に記載の通りとしたほかは実施例 A r I E - 1 4 と同様に実施して、液晶配向剤 A - A r I E - 2 ~ A - 1 8 および A - A r I E - 2 0 ~ 3 9 を、それぞれ調製した。各液晶配向剤について実施例 A r I E - 1 4 と同様にして調べた保存安定性の評価結果を第 2 5 表に示した。

【0 3 3 5】

実施例 A r I E - 3 2

他の重合体として上記合成例 P S - 1 で得た他のポリシロキサン P S - 1 を含有する溶液を P S - 1 に換算して 5 0 0 重量部に相当する量ととり、これに上記実施例 A r I E - 1 で得た液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - A r I E - 1 の 1 0 0 重量部を加え、さらに 1 - エトキシ - 2 - プロパノールを加えて固形分濃度 4. 0 重量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A - A r I E - 1 9 を調製した。

20

この液晶配向剤 A - A r I E - 1 9 について実施例 A r I E - 1 4 と同様にして調べた保存安定性の評価結果を第 2 5 表に示した。

実施例 A r I E - 5 3

上記実施例 A r I E - 3 2 において、液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - A r I E - 1 の代わりに上記実施例 A r I E - 9 で得た液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - A r I E - 9 の 1 0 0 重量部を使用したほかは実施例 A r I E - 3 2 と同様にして、液晶配向剤 A - A r I E - 4 0 を調製し、保存安定性を調べた。保存安定性の評価結果は第 2 5 表に示した。

30

実施例 A r I E - 5 4 ~ 5 7

上記実施例 A r I E - 1 4 において、他の重合体の種類および量を第 2 5 表に記載のとおりとし、さらに第 2 5 表に摘示したエポキシ化合物を第 2 5 表に記載の量使用したほかは、実施例 A r I E - 1 4 と同様にして、液晶配向剤 A - A r I E - 4 1 ~ A - A r I E - 4 4 をそれぞれ調製した。

これらの液晶配向剤について、それぞれ実施例 A r I E - 1 4 と同様にして調べた保存安定性の評価結果を第 2 5 表に示した。

なお、第 2 5 表において、エポキシ化合物の略称「E - 1」および「E - 2」は、それぞれ上記式 (E - 1) または (E - 2) で表される化合物を表す。

40

【0 3 3 6】

【表 4 0】

第25表

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリイマド/シロキサン 種類	他の重合体		エポキシ化合物		保存 安定性
			種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	
実施例A r I E-14	A-A r I E-1	S-A r I E-1	PA-1	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-15	A-A r I E-2	S-A r I E-1	PA-2	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-16	A-A r I E-3	S-A r I E-1	PA-3	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-17	A-A r I E-4	S-A r I E-1	PA-4	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-18	A-A r I E-5	S-A r I E-1	PA-5	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-19	A-A r I E-6	S-A r I E-1	PA-4	500	-	-	良
実施例A r I E-20	A-A r I E-7	S-A r I E-1	PA-4	1, 000	-	-	良
実施例A r I E-21	A-A r I E-8	S-A r I E-1	PI-1	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-22	A-A r I E-9	S-A r I E-1	PI-2	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-23	A-A r I E-10	S-A r I E-1	PI-3	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-24	A-A r I E-11	S-A r I E-1	PI-4	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-25	A-A r I E-12	S-A r I E-2	PA-4	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-26	A-A r I E-13	S-A r I E-3	PA-4	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-27	A-A r I E-14	S-A r I E-4	PA-4	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-28	A-A r I E-15	S-A r I E-5	PA-4	2, 000	-	-	良

【表 4 1】

第25表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリアリルエーテル 種類	他の重合体		エポキシ化合物 種類	使用量 (重量部)	保存 安定性
			種類	使用量 (重量部)			
実施例A r I E-29	A-A r I E-16	S-A r I E-6	PA-4	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-30	A-A r I E-17	S-A r I E-7	PA-4	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-31	A-A r I E-18	S-A r I E-8	PA-4	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-32	A-A r I E-19	S-A r I E-1	PS-1	5, 00	-	-	良
実施例A r I E-33	A-A r I E-20	S-A r I E-9	PA-1	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-34	A-A r I E-21	S-A r I E-9	PA-2	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-35	A-A r I E-22	S-A r I E-9	PA-3	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-36	A-A r I E-23	S-A r I E-9	PA-4	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-37	A-A r I E-24	S-A r I E-9	PA-5	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-38	A-A r I E-25	S-A r I E-9	PA-4	500	-	-	良
実施例A r I E-39	A-A r I E-26	S-A r I E-9	PA-4	1, 000	-	-	良
実施例A r I E-40	A-A r I E-27	S-A r I E-9	PI-1	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-41	A-A r I E-28	S-A r I E-9	PI-2	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-42	A-A r I E-29	S-A r I E-9	PI-3	2, 000	-	-	良
実施例A r I E-43	A-A r I E-30	S-A r I E-9	PI-4	2, 000	-	-	良

【表 4 2】

第25表 (つづき)

	液晶配向剤 名称	液晶配向性 ポリイミド/シラン 種類	他の重合体		エポキシ化合物		保存 安定性
			種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	
実施例A r I E-44	A-A r I E-31	S-A r I E-9	PI-4	2,000	-	-	良
実施例A r I E-45	A-A r I E-32	S-A r I E-9	PI-4	2,000	-	-	良
実施例A r I E-46	A-A r I E-33	S-A r I E-9	PI-4	2,000	-	-	良
実施例A r I E-47	A-A r I E-34	S-A r I E-9	PI-4	2,000	-	-	良
実施例A r I E-48	A-A r I E-35	S-A r I E-9	PI-4	2,000	-	-	良
実施例A r I E-49	A-A r I E-36	S-A r I E-10	PA-4	2,000	-	-	良
実施例A r I E-50	A-A r I E-37	S-A r I E-11	PA-4	2,000	-	-	良
実施例A r I E-51	A-A r I E-38	S-A r I E-12	PA-4	2,000	-	-	良
実施例A r I E-52	A-A r I E-39	S-A r I E-13	PA-4	2,000	-	-	良
実施例A r I E-53	A-A r I E-40	S-A r I E-9	PS-1	500	-	-	良
実施例A r I E-54	A-A r I E-41	S-A r I E-9	PI-5	2,000	E-1	50	良
実施例A r I E-55	A-A r I E-42	S-A r I E-9	PI-5	2,000	E-1	200	良
実施例A r I E-56	A-A r I E-43	S-A r I E-9	PI-7	2,000	E-2	50	良
実施例A r I E-57	A-A r I E-44	S-A r I E-9	PI-7	2,000	E-2	200	良

実施例 A r I E - 5 8

< T N 配向型液晶表示素子の製造 >

上記実施例 A r I E - 1 4 で調製した液晶配向剤 A - A r I E - 1 を、 I T O 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピンナーを用いて塗布し、 8 0 ° C のホットプレート上で 1 分間のプレバークを行った後、 1 8 0 ° C にて 1 時間加熱することにより、膜厚 0 . 1 μ m の塗膜を形成した。この塗膜の表面に、 H g - X e ランプおよびグラントレーラープリズムを用いて、 3 1 3 n m の輝線を含む偏光紫外線 1 , 0 0 0 J / m ² を基板法線から 4 0 ° 傾いた方向から照射することにより、液晶配向能を付与して液晶配向膜を形成した。

上記と同じ操作を繰り返し、液晶配向膜を透明導電膜面上に有するガラス基板を 1 対 (10

この 1 対の基板のそれぞれ液晶配向膜を形成した面の周囲部に、直径 5 . 5 μ m の酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、偏光紫外線照射方向が直交となるように基板を重ね合わせて圧着し、 1 5 0 ° C で 1 時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、基板の隙間に液晶注入口よりポジ型のネマティック型液晶 (メルク社製、 M L C - 6 2 2 1、カイラル剤入り) を注入して充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを 1 5 0 ° C で 1 0 分加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の偏光方向と平行となるように貼り合わせることに、 T N 配向型液晶表示素子を製造した。 20

これら液晶表示素子につき、以下の方法により評価した。評価結果は第 2 6 表に示した。

【 0 3 4 0 】

< 液晶表示素子の評価 >

(1) 液晶配向性の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、 5 V の電圧を O N ・ O F F (印加・解除) したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を光学顕微鏡により観察し、異常ドメインのない場合を「良」とした。

(2) 電圧保持率の評価

上記で製造した液晶表示素子に、 5 V の電圧を 6 0 マイクロ秒の印加時間、 1 6 7 ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から 1 6 7 ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は (株) 東陽テクニカ製 V H R - 1 を使用した。 30

(3) 焼き付きの評価

上記で製造した液晶表示素子に、直流 5 V を重畳した 3 0 H z、 3 V の矩形波を 6 0 ° C の環境温度で 2 時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧をフリッカー消去法により残留 D C 電圧を求めた。

【 0 3 4 1 】

実施例 A r I E - 5 9 ~ 7 4

液晶配向剤として第 2 6 表に摘示したものをそれぞれ使用したほかは、上記実施例 A r I E - 5 8 と同様にして T N 配向型液晶表示素子を製造し、評価した。結果は第 2 6 表に示した。 40

【 0 3 4 2 】

【表 4 3】

第26表

	液晶配向剤 (名称)	TN配向型液晶表示素子		
		液晶 配向性	電圧 保持率 (%)	焼き付き (mV)
実施例A r I E-58	A-A r I E-1	良	98	12
実施例A r I E-59	A-A r I E-2	良	98	12
実施例A r I E-60	A-A r I E-3	良	98	13
実施例A r I E-61	A-A r I E-4	良	98	12
実施例A r I E-62	A-A r I E-5	良	98	12
実施例A r I E-63	A-A r I E-6	良	98	15
実施例A r I E-64	A-A r I E-7	良	98	12
実施例A r I E-65	A-A r I E-8	良	98	12
実施例A r I E-66	A-A r I E-9	良	98	13
実施例A r I E-67	A-A r I E-10	良	98	12
実施例A r I E-68	A-A r I E-11	良	98	12
実施例A r I E-69	A-A r I E-12	良	98	14
実施例A r I E-70	A-A r I E-13	良	98	12
実施例A r I E-71	A-A r I E-14	良	98	12
実施例A r I E-72	A-A r I E-15	良	98	12
実施例A r I E-73	A-A r I E-18	良	98	15
実施例A r I E-74	A-A r I E-19	良	98	12

【0343】

実施例A r I E-75

<垂直配向型液晶表示素子の製造>

上記実施例A r I E-29で調製した液晶配向剤A-A r I E-16を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間のプレバークを行った後、庫内を窒素置換したオーブン中で200℃で1時間加熱（ポストバーク）して膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いでこの塗膜表面に、Hg-Xeランプおよびグラントーラープリズムを用いて313nmの輝線を含む偏光紫外線1,000J/m²を、基板法線から40°傾いた方向から照射して液晶配向膜とした。同じ操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を1対（2枚）作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、1対の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化した。次いで、液晶注入口より基板間の間

隙に、ネガ型液晶（メルク社製MLC-6608）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で10分間加熱してから室温まで徐冷した。次に基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と45°の角度をなすように貼り合わせることで垂直配向型液晶表示素子を製造した。

この垂直配向型液晶表示素子の液晶配向性、電圧保持率および焼き付きについて実施例A r I E-58と同様にして評価したほか、プレチルト角および耐熱性を下記の方法に従って評価した。すべての評価結果は第27表に示した。

【0344】

（4）プレチルト角の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、T. J. Scheffler et. al. J. Appl. Phys. vol. 19, p2013 (1980)に記載の方法に準拠し、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法によりプレチルト角を測定した。

10

（5）耐熱性の評価

上記の液晶配向膜の形成におけるポストバーク温度を250℃としたほかは上記と同様にして液晶配向膜の形成および垂直配向型液晶表示素子の製造を行なった。得られた液晶表示素子につき、良好な垂直配向性を示したもの（均一な黒表示を示したものを）を「良」とし、光漏れが認められたものを「不良」として評価した。

【0345】

実施例A r I E-76～101

液晶配向剤として第27表に摘示したものをそれぞれ使用したほかは実施例A r I E-75と同様にして垂直配向型液晶表示素子を製造し、評価した。結果は第27表に示した。

20

【0346】

【表44】

第27表

	液晶配向剤 (名称)	垂直配向型液晶表示素子				
		液晶 配向性	プリ 角 (°)	電圧 保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐熱性
実施例A r I E-75	A-A r I E-16	良	89	98	7	良
実施例A r I E-76	A-A r I E-17	良	89	98	6	良
実施例A r I E-77	A-A r I E-20	良	89	98	7	良
実施例A r I E-78	A-A r I E-21	良	89	98	7	良
実施例A r I E-79	A-A r I E-22	良	89	98	7	良
実施例A r I E-80	A-A r I E-23	良	89	98	8	良
実施例A r I E-81	A-A r I E-24	良	89	98	8	良
実施例A r I E-82	A-A r I E-25	良	89	97	7	良
実施例A r I E-83	A-A r I E-26	良	89	97	7	良
実施例A r I E-84	A-A r I E-27	良	89	98	7	良
実施例A r I E-85	A-A r I E-28	良	89	98	7	良
実施例A r I E-86	A-A r I E-29	良	89	98	7	良
実施例A r I E-87	A-A r I E-30	良	89	98	8	良
実施例A r I E-88	A-A r I E-31	良	89	98	8	良
実施例A r I E-89	A-A r I E-32	良	89	98	7	良
実施例A r I E-90	A-A r I E-33	良	89	98	7	良
実施例A r I E-91	A-A r I E-34	良	89	98	7	良
実施例A r I E-92	A-A r I E-35	良	89	98	7	良
実施例A r I E-93	A-A r I E-36	良	89	98	7	良
実施例A r I E-94	A-A r I E-37	良	89	98	8	良
実施例A r I E-95	A-A r I E-38	良	89	98	7	良
実施例A r I E-96	A-A r I E-39	良	89	98	7	良
実施例A r I E-97	A-A r I E-40	良	89	98	7	良
実施例A r I E-98	A-A r I E-41	良	89	98	7	良
実施例A r I E-99	A-A r I E-42	良	89	98	8	良
実施例A r I E-100	A-A r I E-43	良	89	98	7	良
実施例A r I E-101	A-A r I E-44	良	89	98	7	良

【0347】

＜液晶配向性ポリオルガノシロキサンの合成＞

実施例L E-1

還流管を備えた200mLの三口フラスコに、上記合成例1で得た反応性ポリオルガノシロキサンE P S-1の5.0g、化合物R-Zとして上記実施例A-3-C(1)で得

10

20

30

40

50

た化合物（A-3-C1-1）5.7g（反応性ポリオルガノシロキサンのおキシラニル基に対して50mol%に相当する。）およびテトラブチルアンモニウムブロミド0.5gを仕込み、固形分濃度が20重量%になるようにメチルイソブチルケトンを加え、2時間還流下に反応を行なった。反応終了後、メタノールを加えて沈殿を生成させ、この沈殿物を酢酸エチルに溶解して得た溶液を3回水洗した後、溶剤を留去することにより、液晶配向基含有ポリオルガノシロキサンS-L E-1を白色粉末として7.5g得た。液晶配向基含有ポリオルガノシロキサンS-L E-1の重量平均分子量Mwは9,800であった。

実施例 L E-2～8

上記実施例 L-1 において、化合物 R-Z の種類を第 28 表に記載のとおりとしたほかは、実施例 L E-1 と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサン S-L E-2～S-L E-8 を、それぞれ合成した。これら液晶配向性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量 Mw を第 28 表に合わせて示した。

なお、ここで、化合物 R-Z の使用量は、反応性ポリオルガノシロキサンのおキシラニル基に対して 50 mol % に相当する量とした。

【0348】

<液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

実施例 L E-9～16

使用した液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよび他の重合体の種類を、それぞれ第 29 表に記載の通りとしたほかは上記実施例 C E-6 と同様にして、液晶配向剤 A-L E-1～A-L E-8 を、それぞれ調製した。

これら液晶配向剤につき、実施例 C E-6 と同様にしてそれぞれ保存安定性を評価した。評価結果を第 29 表に示した。

<垂直配向型液晶表示素子の製造および評価>

実施例 L E-17、18、20、23 および 24

使用した液晶配向剤の種類および液晶配向膜の形成の際の偏光紫外線の照射量を、それぞれ第 30 表に記載の通りとしたほかは上記実施例 C E-18 と同様にして垂直配向型液晶表示素子を製造して評価した。結果は第 30 表に示した。

<TN配向型液晶表示素子の製造および評価>

実施例 L E-19、21 および 22

使用した液晶配向剤の種類を第 30 表に記載の通りとしたほかは、上記実施例 C E-198 および 199 と同様にして TN 配向型液晶表示素子を製造して評価した。結果は第 30 表に示した。

【0349】

【表45】

10

20

30

第28表

	化合物R-Z 種類	液晶配向性ポリイミド	
		名称	Mw
実施例LE-1	A-3-C1-1	S-LE-1	9,800
実施例LE-2	A-3-C1-2	S-LE-2	9,400
実施例LE-3	A-3-C1-3	S-LE-3	9,500
実施例LE-4	A-3-C2-1	S-LE-4	9,700
実施例LE-5	A-2-C3-1	S-LE-5	11,100
実施例LE-6	A-2-C3-2	S-LE-6	11,600
実施例LE-7	A-1-C9-1	S-LE-7	11,200
実施例LE-8	A-1-C9-2	S-LE-8	11,000

【0350】

【表46】

10

20

第29表

	液晶配向性 ポリイミド/ジキサン 種類	他の重合体 種類	液晶配向剤	
			名称	保存安定性
実施例LE-9	S-LE-1	PA-4	A-LE-1	良
実施例LE-10	S-LE-2	PA-4	A-LE-2	良
実施例LE-11	S-LE-3	PA-4	A-LE-3	良
実施例LE-12	S-LE-4	PA-4	A-LE-4	良
実施例LE-13	S-LE-5	PA-4	A-LE-5	良
実施例LE-14	S-LE-6	PA-4	A-LE-6	良
実施例LE-15	S-LE-7	PA-4	A-LE-7	良
実施例LE-16	S-LE-8	PA-4	A-LE-8	良

【0351】
【表47】

第30表

	液晶配向剤 種類	動作モード	照射量 (J/m ²)	液晶配向性	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐光性
実施例LE-17	A-LE-1	垂直	1,000	良	98	12	良
実施例LE-18	A-LE-2	垂直	1,000	良	98	10	良
実施例LE-19	A-LE-3	TN	1,000	良	98	15	良
実施例LE-20	A-LE-4	垂直	1,000	良	97	15	良
実施例LE-21	A-LE-5	TN	3,000	良	98	18	良
実施例LE-22	A-LE-6	TN	3,000	良	98	19	良
実施例LE-23	A-LE-7	垂直	3,000	良	98	19	良
実施例LE-24	A-LE-8	垂直	3,000	良	98	20	良

【0352】

＜液晶配向性ポリオルガノシロキサンの調製＞

合成例CO-1

反応性ポリオルガノシロキサンとして、200mLの三口フラスコにOX-SQ（商品名、東亜合成（株）製）5.0g、メチルイソブチルケトン66g、化合物R-Zとして上記合成例A-1-C（4）で合成した化合物（A-1-C4-3）11gおよびW-200-Nアルミナ（商品名、ICN Pharmaceuticals, Inc. 製）

を仕込み、室温で48時間攪拌して反応を行った。反応終了後、メタノールで再沈殿を行った後、沈殿物を酢酸エチルに再溶解した溶液を水で3回洗浄した後に溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン(S-CO-1)の白色粉末を3.6g得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサン(S-CO-1)の重量平均分子量は14,500であった。

合成例CO-2

上記合成例CO-1において、化合物(A-1-C4-3)の代わりに上記合成例A-2-C(1)で合成した化合物(A-2-C1-1)を8g使用したほかは実施例CO-1と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサン(S-CO-2)の白色粉末を3.0g得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサン(S-CO-2)の重量平均分子量は14,200であった。

【0353】

<液晶配向剤の調製>

実施例CO-1

上記合成例CO-1で得た感放射線性ポリオルガノシロキサンS-CO-1の100重量部および上記合成例PA-4で得たポリアミック酸(PA-4)を含有する溶液のPA-4に換算して1,000重量部に相当する量を合わせ、これにN-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成がN-メチル-2-ピロリドン：ブチルセロソルブ=50：50(重量比)、固形分濃度3.0重量%の溶液とし、これを孔径1μmのフィルターでろ過することにより、液晶配向剤A-CO-1を調製した。

実施例CO-2

上記実施例CO-1において、感放射線性ポリオルガノシロキサンS-CO-1の代わりに上記合成例CO-2で得た感放射線性ポリオルガノシロキサンS-CO-2を用いたほかは実施例CO-1と同様にして、液晶配向剤A-CO-2を調製した。

実施例CO-3

上記合成例PS-1で得た他のポリオルガノシロキサン(PS-1)を含有する溶液をPS-1の500重量部(固形分)に相当する量だけとり、これに上記合成例CO-1で得た感放射線性ポリオルガノシロキサンS-CO-1の100重量部を加え、さらに1-エトキシ-2-プロパノールを加えて固形分濃度4.0重量%の溶液とした。そしてこの溶液を孔径1μmのフィルターでろ過することにより、液晶配向剤A-CO-3を調製した。

【0354】

<垂直配向型液晶表示素子の調製および評価>

実施例CO-4

上記実施例CO-1で得られた液晶配向剤A-CO-1を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間プレベークを行った後、窒素に置換したオーブン中で200℃で1時間加熱して膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いでこの塗膜表面に、Hg-Xeランプおよびグラントレーププリズムを用いて、313nmの輝線を含む偏光紫外線1,000J/m²を、基板法線から40°傾いた方向から照射して液晶配向能を付与し、液晶配向膜とした。同じ操作を繰り返し、液晶配向膜を有する基板を2枚(一对)作成した。

上記液晶配向膜を有する一对の基板について、液晶配向膜を形成した面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、紫外線の光軸の基板面への射影方向が反平行となるように基板を重ね合わせて圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板の間隙にネガ型液晶(メルク社製MLC-6608)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃まで加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、且つ液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と45°の角度をなすように貼り合わせるることにより、垂直配向型液晶表示素子を製造した。

この液晶表示素子につき、以下のようにして評価を行った。結果は第31表に示した。

【0355】

(1) 液晶配向性の評価

上記で製造した液晶表示素子に、5Vの電圧をON・OFF（印加・解除）したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を光学顕微鏡により観察し、異常ドメインのない場合を「良」とした。

(2) プレチルト角の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、T. J. Scheffer et. al. J. Appl. Phys. vol. 19, p2013 (1980)に記載の方法に準拠し、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法によりプレチルト角を測定した。

10

(3) 電圧保持率の評価

上記で製造した液晶表示素子に、5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は（株）東陽テクニカ製、VHR-1を使用した。

(4) 焼き付き

上記で製造した液晶表示素子に、直流5Vを重畳した30Hz、3Vの矩形波を60℃の環境温度で2時間印加した後に直流電圧を切り、15分間室温にて静置した後に液晶表示素子内に残留した直流電圧を、フリッカー消去法により求めた。

20

【0356】

実施例CO-5

上記実施例CO-4において、液晶配向剤A-CO-1の代わりに上記実施例3で調製した液晶配向剤A-CO-3を用いたほかは実施例CO-4と同様にして垂直配向型液晶表示素子を製造し評価した。評価結果は第31表に示した。

【0357】

比較例CO-1

<ポリアミック酸の合成>

比較合成例CO-1

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物22.4g（0.1モル）と、特表2003-520878号公報に従って合成した上記式（d-1）で表される化合物48.46g（0.1モル）とをN-メチル-2-ピロリドン283.4gに溶解し、室温で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。沈澱物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥することにより、ポリアミック酸（RPA-CO-1）を67g得た。

30

<液晶配向剤の調製>

上記で得たポリアミック酸RPA-CO-1をN-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブからなる混合溶媒（混合比＝50：50（重量比））に溶解して固形分濃度3.0重量％の溶液とし、これを孔径1μmのフィルターでろ過することにより、比較用液晶配向剤R-CO-1を調製した。

<垂直配向型液晶表示素子の調製および評価>

40

上記実施例CO-4において、液晶配向剤A-CO-1の代わりに上記で調製した液晶配向剤R-CO-1を用いたほかは実施例CO-4と同様にして垂直配向型液晶表示素子を製造し評価した。評価結果は第31表に示した。

【0358】

実施例CO-6

<TN配向型液晶表示素子の調製および評価>

上記実施例CO-2で調製した液晶配向剤A-CO-2を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピンナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間プレバークを行った後、200℃にて1時間加熱することにより、膜厚0.1μmの塗膜を形成した。この塗膜の表面に、Hg-Xeランプおよびグラントーラープリズ

50

ムを用いて、 313 nm の輝線を含む偏光紫外線 $1,000\text{ J/m}^2$ を基板法線から 40° 傾いた方向から照射することにより、液晶配向能を付与して液晶配向膜を形成した。同じ操作を繰り返し、液晶配向膜を透明導電膜面上に有するガラス基板を1対(2枚)作製した。

この1対の基板のそれぞれ液晶配向膜を形成した面の周囲部に、直径 $5.5\text{ }\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、偏光紫外線照射方向が直交するように基板を重ね合わせて圧着し、 150°C で1時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、基板の間隙に液晶注入口よりポジ型のネマティック型液晶(メルク社製、MLC-6221、カイラル剤入り)を注入して充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを 150°C で10分加熱してから室温まで徐冷した。さらに基板の外側両面に偏光板を、各偏光板の偏光方向が互いに直行し且つ液晶配向膜に照射した紫外線の光軸の基板面への射影方向と平行になるように貼り合わせることで、TN配向型液晶表示素子を製造した。

この液晶表示素子につき、液晶配向性、電圧保持率および焼き付き特性(残留電圧)を上記実施例CO-4と同様にして評価した。結果は第31表に示した。

【0359】

【表48】

第31表

	動作モード	液晶配向剤 種類	配向性	プレチルト 角	電圧保持率 (%)	焼き付き (残留電圧) (mV)
実施例CO-4	垂直配向	A-CO-1	良	89°	99	7
実施例CO-5	垂直配向	A-CO-3	良	89°	99	9
比較例CO-1	垂直配向	R-CO-1	良	89°	97	150
実施例CO-6	TN配向	A-CO-2	良	—	98	10

【0360】

<液晶配向性ポリオルガノシロキサンの合成>

参考例VO-1

上記合成例CO-1において、化合物(A-1-C4-3)の代わりにステアリン酸を6.5g使用したほかは合成例CO-1と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサン(S-VO-1)の白色粉末を2.5g得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサン(S-VO-1)の重量平均分子量は10,900であった。

【0361】

<液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

参考例VO-2

上記参考例VO-1で合成した液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-VO-1の100重量部および上記合成例PA-4で合成したポリアミック酸PA-4を含有する溶液のPA-4に換算して1,000重量部に相当する量を合わせ、ここにN-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成が50:50(重量比)、固形分濃度が3.0重量%の溶液とした。この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤A-VO-1を調製した。

この液晶配向剤A-VO-1につき、以下の方法および判定基準により保存安定性を評価したところ、液晶配向剤A-VO-1の保存安定性は「良」であった。

[保存安定性の評価方法]

ガラス基板上に、スピコート法により回転数を変量として液晶配向剤の塗膜を形成し、溶媒除去後の塗膜の膜厚が1,000Åとなる回転数を調べた。

次いで、液晶配向剤A-VO-1の一部をとり、これを-15℃にて5週間保存した。保存後の液晶配向剤を目視で観察し、不溶物の析出が観察された場合には保存安定性「不良」と判定した。

5週間保存後に不溶物が観察されなかった場合には、さらにガラス基板上に、保存前に膜厚が1,000Åとなった回転数のスピコート法により塗膜を形成し、溶媒除去後の膜厚を測定した。この膜厚が、1,000Åから10%以上ずれていた場合には保存安定性「不良」と判定し、膜厚のずれが10%未満であった場合を保存安定性「良」と判定した。

なお、上記塗膜の膜厚の測定は、KLA-Tencor社製の蝕針式段差膜厚計を用いて行なった。

【0362】

<垂直配向型液晶表示素子の製造および評価>

参考例VO-3

上記参考例VO-2で調製した液晶配向剤A-VO-1を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間プレバークを行った後、窒素に置換したオープン中で200℃で1時間加熱して溶媒を除去することにより、膜厚0.1μmの塗膜(液晶配向膜)を形成した。この操作を繰り返し、液晶配向膜を有する基板を一对(2枚)作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、一对の基板の液晶配向膜面を対向させて重ね合わせて圧着し、150℃で1時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、液晶注入口より基板の間隙に、ネガ型液晶(メルク社製、MLC-6608)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、さらに液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で10分間加熱した後に室温まで徐冷した。

さらに基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交するように貼り合わせるにより、垂直配向型液晶表示素子を製造した。

[液晶配向性の評価]

上記で製造した液晶表示素子に5Vの電圧をON・OFF(印加・解除)したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を目視により観察した。

電圧OFF時にセルから光漏れが観察されず、且つ電圧印加時にセル駆動領域が白表示、それ以外の領域から光漏れがない場合を液晶配向性「良」とし、電圧OFF時にセルから光漏れが観察されるかまたは電圧ON時にセル駆動領域以外の領域から光漏れが観察された場合を液晶配向性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の液晶配向性は「良」であった。

[電圧保持率の評価]

上記で製造した液晶表示素子に、5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ

10

20

30

40

50

秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。電圧保持率の測定装置は（株）東陽テクニカ製VHR-1を使用した。電圧保持率が90%以上の場合を電圧保持率「良」として評価したところ、この液晶表示素子の電圧保持率は「良」であった。

〔耐熱性の評価〕

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、上記電圧保持率の評価と同様の条件で初期の電圧保持率を測定した。その後、100℃のオープン内で1,000時間静置してから再度上記と同条件で電圧保持率を測定した。電圧保持率の値が初期値と比較して±2%未満であった場合を耐熱性「良」とし、±2%以上であった場合を耐熱性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の耐熱性は「良」であった。

10

〔残像特性の評価〕

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、100℃の環境温度において直流17Vの電圧を20時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧（残留DC電圧）を、フリッカー消去法により求めた。この残留DC電圧の値が500mV以下であった場合を耐熱性「良」、500mVを超えた場合を耐熱性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の残像特性は「良」であった。

〔耐光性の評価〕

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、上記電圧保持率の評価と同様の条件で初期の電圧保持率を測定した。その後、液晶表示素子を40ワット型白色蛍光灯下5cmの距離に配置し、1,000時間光を照射してから再度上記と同条件で電圧保持率を測定した。電圧保持率の値が初期値と比較して±2%未満であった場合を耐光性「良」とし、±2%以上であった場合を耐光性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の耐光性は「良」であった。

20

【0363】

実施例CH-1

オクタキス（ヒドリドシルセスキオキサン）（TAL MATERIALS Inc. 製）0.85g、上記合成例A-1-P（1）で合成した化合物（A-1-P4-1）8.97g、トルエン80mLおよび白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を2重量%含むキシレン溶液を100μL加え、窒素下で20時間還流下に反応を行った。反応終了後、メタノールで再沈殿し、沈殿物を酢酸エチルに溶解して水洗した後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリシロキサンS-CH-1の白色粉末を5.4g得た。

30

実施例CH-2

上記実施例CH-1において、化合物（A-1-P4-1）8.97gの代わりに、化合物（A-1-P4-1）4.49gおよびアリルグリシジルエーテル1.14gの混合物を使用したほかは実施例CH-1を同様に実施して、液晶配向性ポリシロキサンS-CH-2を得た。

実施例CH-3

上記実施例CH-1において、化合物（A-1-P4-1）8.97gの代わりに、化合物（A-2-P1-1）8.05gを使用したほかは実施例CH-1を同様に実施して、液晶配向性ポリシロキサンS-CH-3を得た。

40

【0364】

<液晶配向剤の調製>

実施例CH-4

上記実施例CH-1で得た液晶配向性ポリシロキサンS-CH-1の100重量部と、他の重合体として上記合成例PA-4で得たポリアミックス酸PA-4を含有する溶液のPA-4に換算して2,000重量部に相当する量とを合わせ、これにN-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成がN-メチル-2-ピロリドン：ブチルセロソルブ＝50：50（重量比）、固形分濃度が3.0重量%の溶液とした。

この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤A-CH-1を調製した。

50

この液晶配向剤 A-C H-1 につき、以下の方法および判定基準により保存安定性を評価したところ、液晶配向剤 A-C H-1 の保存安定性は「良」であった。

[保存安定性の評価方法]

ガラス基板上に、スピコート法により回転数を変量として液晶配向剤の塗膜を形成し、溶媒除去後の塗膜の膜厚が 1, 000 Å となる回転数を調べた。

次いで、液晶配向剤 A-C H-1 の一部をとり、これを -15℃ にて 5 週間保存した。保存後の液晶配向剤を目視で観察し、不溶物の析出が観察された場合には保存安定性「不良」と判定した。

5 週間保存後に不溶物が観察されなかった場合には、さらにガラス基板上に、保存前に膜厚が 1, 000 Å となった回転数のスピコート法により塗膜を形成し、溶媒除去後の膜厚を測定した。この膜厚が、1, 000 Å から 10% 以上ずれていた場合には保存安定性「不良」と判定し、膜厚のずれが 10% 未満であった場合を保存安定性「良」と判定した。

なお、上記塗膜の膜厚の測定は、K L A-T e n c o r 社製の蝕針式段差膜厚計を用いて行なった。

【0365】

実施例 C H-5、6、8 および 14

上記実施例 C H-4 において、使用した感放射線性ポリシロキサンの種類ならびに重合体溶液に含有される P A-4 の量を、それぞれ第 32 表に記載のとおりとしたほかは、実施例 C H-4 と同様にして液晶配向剤 A-C H-2、3、5 および 11 をそれぞれ調製し、保存安定性の評価を行った。評価結果は第 32 表に示した。

実施例 C H-7

第 32 表に記載の感放射線性ポリシロキサン 100 重量部および他の重合体として上記合成例 P A-6 で得たポリアミック酸 P A-6 の 500 重量部を N-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブからなる混合溶媒（混合比 = 50 : 50（重量比））に溶解し、固形分濃度 3.0 重量% の溶液とし、さらにこの溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-C H-4 を調製した。

この液晶配向剤につき、上記実施例 C H-4 と同様にして保存安定性を評価した。評価結果は第 32 表に示した。

実施例 C H-9 ~ 13 および 15、16

上記実施例 C H-7 において、それぞれ第 32 表の記載の種類および量の他の重合体を使用したほかは実施例 C H-7 と同様にして、液晶配向剤 A-C H-6 ~ A-C H-10、A-C H-12 および A-C H-13 をそれぞれ調製した。

これらの液晶配向剤につき、上記実施例 C H-4 と同様にしてそれぞれ保存安定性を評価した。評価結果は第 32 表に示した。

【0366】

【表 49】

第32表

	液晶配向剤 (名称)	感光性レジスト の種類	他の重合体		保存安定性
			種類	量 (重量部)	
実施例 CH-4	A-CH-1	S-CH-1	PA-4	2,000	良
実施例 CH-5	A-CH-2	S-CH-1	PA-4	1,000	良
実施例 CH-6	A-CH-3	S-CH-1	PA-4	500	良
実施例 CH-7	A-CH-4	S-CH-1	PA-6	500	良
実施例 CH-8	A-CH-5	S-CH-2	PA-4	500	良
実施例 CH-9	A-CH-6	S-CH-2	PA-6	500	良
実施例 CH-10	A-CH-7	S-CH-1	PS-1	2,000	良
実施例 CH-11	A-CH-8	S-CH-1	PS-1	1,000	良
実施例 CH-12	A-CH-9	S-CH-1	PS-1	500	良
実施例 CH-13	A-CH-10	S-CH-2	PS-1	500	良
実施例 CH-14	A-CH-11	S-CH-3	PA-4	500	良
実施例 CH-15	A-CH-12	S-CH-3	PA-6	500	良
実施例 CH-16	A-CH-13	S-CH-3	PS-1	500	良

【0367】

実施例 CH-17

＜垂直配向型液晶表示素子の製造＞

I TO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、上記実施例 CH-4 で調製した液晶配向剤 A-CH-1 をスピンナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間プレバークした後、庫内を窒素置換したオープン中で200℃で1時間加熱して膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いでこの塗膜表面に、Hg-Xeランプおよびグラ

10

20

30

40

50

基板法線から40°傾いた方向から照射して液晶配向膜とした。同じ操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を1対(2枚)作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、1対の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、ネガ型液晶(メルク社製MLC-6608)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で加熱してから室温まで徐冷した。次に基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と45°の角度をなすように貼り合わせることで垂直型液晶表示素子を製造した。

10

この液晶表示素子につき、以下の方法により評価した。評価結果は第33表に示した。

【0368】

<液晶表示素子の評価方法>

(1) 液晶配向性の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、5Vの電圧をON・OFF(印加・解除)したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を顕微鏡により観察し、異常ドメインのない場合を「良」とした。

(2) プレチルト角の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、T. J. Scheffler et. al. J. Appl. Phys. vol. 19, p2013(1980)に記載の方法に準拠し、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法によりプレチルト角を測定した。

20

(3) 電圧保持率の評価

上記で製造した液晶表示素子に、5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は(株)東陽テクニカ製、VHR-1を使用した。

(4) 焼き付きの評価

上記で製造した液晶表示素子に、直流5Vを重ねた30Hz、3Vの矩形波を60℃の環境温度で2時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧をフリッカー消去法により残留DC電圧を求めた。

30

【0369】

実施例CH-18~30

使用した液晶配向剤の種類および液晶配向膜の形成の際の偏光紫外線の照射量を、それぞれ第33表に記載の通りとしたほかは実施例CH-17と同様にして垂直配向型液晶表示素子を製造して評価した。結果を第33表に示した。

【0370】

比較例CH-1

<ポリアミック酸の合成>

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物22.4g(0.1モル)と特表2003-520878号公報に従って合成した上記式(d-1)で表される化合物48.46g(0.1モル)とをN-メチル-2-ピロリドン283.4gに溶解し、室温で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥することにより、ポリアミック酸を67g得た。

40

<液晶配向剤の調製>

上記で合成したポリアミック酸をN-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブからなる混合溶媒(混合比=50:50(重量比))に溶解し、固形分濃度3.0重量%の溶液とした。この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤R-CH-1を調製した。

50

<垂直配向型液晶表示素子の製造および評価>

上記で調製した液晶配向剤 R-CH-1 を使用したほかは実施例 CH-17 と同様にして液晶配向膜を形成し、垂直配向型液晶表示素子を製造して評価した。結果は第 33 表に示した。

【0371】

【表50】

第33表

	液晶配向剤 種類	紫外線 照射量 (J/m ²)	液晶 配向性	プレチルト 角	電圧 保持率 (%)	焼き付き (残留DC電圧) (mV)
実施例CH-17	A-CH-1	1,000	良	89°	98	8
実施例CH-18	A-CH-2	1,000	良	89°	98	8
実施例CH-19	A-CH-3	200	良	89°	98	10
実施例CH-20	A-CH-3	1,000	良	89°	98	8
実施例CH-21	A-CH-3	3,000	良	89°	98	8
実施例CH-22	A-CH-4	1,000	良	89°	98	8
実施例CH-23	A-CH-5	1,000	良	89°	98	9
実施例CH-24	A-CH-6	1,000	良	89°	98	8
実施例CH-25	A-CH-7	1,000	良	89°	98	8
実施例CH-26	A-CH-8	1,000	良	89°	98	8
実施例CH-27	A-CH-9	200	良	89°	98	9
実施例CH-28	A-CH-9	1,000	良	89°	98	8
実施例CH-29	A-CH-9	3,000	良	89°	98	8
実施例CH-30	A-CH-10	1,000	良	89°	98	8
比較例CH-1	R-CH-1	3,000	良	89°	97	150

【0372】

実施例 CH-31

<TN配向型液晶表示素子の製造>

上記実施例 CH-14 で調製した液晶配向剤 A-CH-11 を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピンナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間プレベークした後、200℃にて1時間加熱することにより、膜厚0.1μmの塗膜を形成した。この塗膜の表面に、Hg-Xeランプおよびグランテーラープリズムを用いて、313nmの輝線を含む偏光紫外線1,000J/m²を基板法線から40

10

20

30

40

50

°傾いた方向から照射することにより、液晶配向能を付与して液晶配向膜を形成した。

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

この1対の基板のそれぞれ液晶配向膜を形成した面の周囲部に、直径5.5 μm の酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、偏光紫外線照射方向が直交となるように基板を重ね合わせて圧着し、150℃で1時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、基板の間隙に液晶注入口よりポジ型のネマティック型液晶(メルク社製、MLC-6221、カイラル剤入り)を注入して充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で10分加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の偏光方向と平行となるように貼り合わせるにより、TN型液晶表示素子を製造した。

この液晶表示素子につき、上記実施例CH-17におけるのと同様にして、液晶配向性、電圧保持率および焼き付きの評価を行なった。結果を第34表に示した。

実施例CH-32および33

使用した液晶配向剤の種類を第34表に記載の通りとしたほかは実施例CH-31と同様にしてTN配向型液晶表示素子を製造して評価した。結果を第34表に示した。

【0373】

【表51】

第34表

	液晶配向剤 種類	液晶 配向性	電圧保持率 (%)	焼き付き (残留DC電圧) (mV)
実施例CH-31	A-CH-11	良	98	10
実施例CH-32	A-CH-12	良	98	10
実施例CH-33	A-CH-13	良	98	10

【0374】

<液晶配向性ポリオルガノシロキサン合成>

実施例CH-34～36

上記実施例CH-1において、化合物(A-1-P4-1)の代わりに化合物A-3-P1-1の9.65g(実施例CH-34)、化合物(A-4-P1-1)の9.98g(実施例CH-35)または(A-1-P4-2)の8.66g(実施例CH-36)をそれぞれ使用したほかは実施例CH-1と同様にして、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-CH-4～S-CH-6を、それぞれ得た。

実施例CH-37～39

上記実施例CH-4において、液晶配向性ポリシロキサンS-CH-1の代わりに、上記実施例CH-34～36で得た液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-CH-4～S-CH-6をそれぞれ使用したほかは、実施例CH-4と同様にして液晶配向剤A-CH-14～A-CH-16をそれぞれ調製し、保存安定性を評価した。液晶配向剤A-CH-14～A-CH-16の保存安定性は、いずれも「良」であった。

実施例CH-40～42

上記実施例CH-17において、使用した液晶配向剤を第35表に記載のとおりとしたほかは実施例CH-17と同様にして垂直配向型液晶表示素子を製造し、評価した。評価結果は第35表に示した。

【0375】

【表52】

第35表

	液晶配向剤 種類	液晶 配向性	プレチルト 角	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐光性
実施例CH-40	A-CH-14	良	89°	98	12	良
実施例CH-41	A-CH-15	良	89°	98	9	良
実施例CH-42	A-CH-16	良	89°	98	8	良

【0376】

<液晶配向基含有ポリオルガノシロキサンの合成>

参考例VH-1

上記実施例CH-1において、化合物(A-1-P4-1)の代わりに1-オクタデセンを5.54g使用したほかは実施例CH-1と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサン(S-VH-1)の白色粉末を4.5g得た。

【0377】

<液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

参考例 V H - 2

上記参考例 V H - 1 で合成した液晶配向性ポリオルガノシロキサン S - V H - 1 の 1 0 0 重量部および上記合成例 P A - 4 で合成したポリアミックス酸 P A - 4 を含有する溶液の P A - 4 に換算して 1 , 0 0 0 重量部に相当する量とを合わせ、ここに N - メチル - 2 - ピロリドンおよびブチルセロソルブを加えて溶媒組成が N - メチル - 2 - ピロリドン : ブチルセロソルブ = 5 0 : 5 0 (重量比)、固形分濃度が 3 . 0 重量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A - V H - 1 を調製した。

この液晶配向剤 A - V H - 1 につき、以下の方法および判定基準により保存安定性を評価したところ、液晶配向剤 A - V H - 1 の保存安定性は「良」であった。

10

[保存安定性の評価方法]

ガラス基板上に、スピコート法により回転数を変量として液晶配向剤の塗膜を形成し、溶媒除去後の塗膜の膜厚が 1 , 0 0 0 $\text{\AA}$ となる回転数を調べた。

次いで、液晶配向剤 A - V H - 1 の一部をとり、これを - 1 5 $^{\circ}\text{C}$ にて 5 週間保存した。保存後の液晶配向剤を目視で観察し、不溶物の析出が観察された場合には保存安定性「不良」と判定した。

5 週間保存後に不溶物が観察されなかった場合には、さらにガラス基板上に、保存前に膜厚が 1 , 0 0 0 $\text{\AA}$ となった回転数のスピコート法により塗膜を形成し、溶媒除去後の膜厚を測定した。この膜厚が、1 , 0 0 0 $\text{\AA}$ から 1 0 % 以上ずれていた場合には保存安定性「不良」と判定し、膜厚のずれが 1 0 % 未満であった場合を保存安定性「良」と判定した。

20

なお、上記塗膜の膜厚の測定は、K L A - T e n c o r 社製の蝕針式段差膜厚計を用いて行なった。

【 0 3 7 8 】

<垂直配向型液晶表示素子の製造と評価>

参考例 V H - 3

[垂直配向型液晶表示素子の製造]

上記参考例 V H - 2 で調製した液晶配向剤 A - V H - 1 を、I T O 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピナーを用いて塗布し、8 0 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で 1 分間プレバークした後、窒素に置換したオーブン中で 2 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間加熱して溶媒を除去することにより、膜厚 0 . 1 μm の塗膜 (液晶配向膜) を形成した。この操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を一对 (2 枚) 作成した。

30

上記基板のうちの 1 枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径 5 . 5 μm の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、一对の基板の液晶配向膜面を対向させて重ね合わせて圧着し、1 5 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、液晶注入口より基板の間隙に、ネガ型液晶 (メルク社製、M L C - 6 6 0 8) を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、さらに液晶注入時の流動配向を除くために、これを 1 5 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 0 分間加熱した後に室温まで徐冷した。

さらに基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交するように貼り合わせることににより、垂直配向型液晶表示素子を製造した。

40

【 0 3 7 9 】

[液晶配向性の評価]

上記で製造した液晶表示素子に 5 V の電圧を O N ・ O F F (印加・解除) したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を目視により観察した。

電圧 O F F 時にセルから光漏れが観察されず、且つ電圧印加時にセル駆動領域が白表示、それ以外の領域から光漏れがない場合を液晶配向性「良」とし、電圧 O F F 時にセルから光漏れが観察されるかまたは電圧 O N 時にセル駆動領域以外の領域から光漏れが観察された場合を液晶配向性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の液晶配向性は「良」であった。

[電圧保持率の評価]

50

上記で製造した液晶表示素子に、5 Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。電圧保持率の測定装置は（株）東陽テクニカ製VHR-1を使用した。電圧保持率が90%以上の場合を電圧保持率「良」として評価したところ、この液晶表示素子の電圧保持率は「良」であった。

〔耐熱性の評価〕

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、上記電圧保持率の評価と同様の条件で初期の電圧保持率を測定した。その後、100℃のオープン内で1,000時間静置してから再度上記と同条件で電圧保持率を測定した。電圧保持率の値が初期値と比較して±2%未満であった場合を耐熱性「良」とし、±2%以上であった場合を耐熱性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の耐熱性は「良」であった。

10

【0380】

〔残像特性の評価〕

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、100℃の環境温度において直流17 Vの電圧を20時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧（残留DC電圧）を、フリッカー消去法により求めた。この残留DC電圧の値が500 mV以下であった場合を耐熱性「良」、500 mVを超えた場合を耐熱性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の残像特性は「良」であった。

〔耐光性の評価〕

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、上記電圧保持率の評価と同様の条件で初期の電圧保持率を測定した。その後、液晶表示素子を40ワット型白色蛍光灯下5 cmの距離に配置し、1,000時間光を照射してから再度上記と同条件で電圧保持率を測定した。電圧保持率の値が初期値と比較して±2%未満であった場合を耐光性「良」とし、±2%以上であった場合を耐光性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の耐光性は「良」であった。

20

【0381】

＜液晶配向性ポリオルガノシロキサン合成＞

実施例CM-1

200 mLの三口フラスコに、上記合成例7で得た反応性ポリオルガノシロキサン（EP S-7）5.0 g、アセトニトリル15 g、上記合成例A-1-A（1）で得た化合物（A-4-A1-1）8 gおよびトリエチルアミン1.8 gを仕込み、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、メタノールで再沈殿を行い、沈殿物を酢酸エチルに溶解して溶液を得、該溶液を3回水洗した後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-CM-1を白色粉末として3.5 g得た。液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-CM-1の重量平均分子量Mwは12,100であった。

30

＜液晶配向剤の調製および保存安定性の評価＞

実施例CM-2

上記実施例CM-1で得た液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-CM-1の100重量部と、他の重合体として上記合成例PA-1で得たポリアミク酸PA-1を含有する溶液をPA-1に換算して2,000重量部に相当する量とを合わせ、これに1-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成が1-メチル-2-ピロリドン：ブチルセロソルブ＝50：50（重量比）、固形分濃度が3.0重量%の溶液とした。この溶液を孔径1 μmのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤A-CM-1を調製した。

40

この液晶配向剤A-CM-1を-15℃で6か月間保管した。保管の前および後に25℃においてE型粘度計により測定した粘度を測定した。溶液粘度の保管前後の変化率が10%未満のものを保存安定性「良」、10%以上のものを保存安定性「不良」として評価したところ、液晶配向剤A-CM-1の保存安定性は「良」であった。

【0382】

実施例CM-3

50

<垂直配向型液晶表示素子の製造>

上記実施例CM-2で調製した液晶配向剤A-CM-1を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間プレベークした後、庫内を窒素置換したオープン中で200℃で1時間加熱して膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いでこの塗膜表面に、Hg-Xeランプおよびグラシテラプリズムを用いて313nmの輝線を含む偏光紫外線1,000J/m²を、基板法線から40°傾いた方向から照射して液晶配向膜とした。同じ操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を1対(2枚)作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、1対の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化した。次いで、液晶注入口より基板間の隙に、ネガ型液晶(メルク社製MLC-6608)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で10分間加熱してから室温まで徐冷した。次に基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と45°の角度をなすように貼り合わせることで垂直配向型液晶表示素子を製造した。

この液晶表示素子につき、上記実施例CH-17と同様にして評価したところ、液晶配向性は「良」、プレチルト角は89°、電圧保持率は98%、焼きつきは10mV、耐光性は「良」であった。

【0383】

<液晶配向性ポリオルガノシロキサン合成>

参考例VM-1

実施例CM-1において、化合物(A-4-A1-1)の代わりにステアリルアクリレート5g使用したほかは実施例CM-1と同様にして実施し、液晶配向性ポリオルガノシロキサン(S-VM-1)の白色粉末を4.0g得た。

【0384】

<液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

参考例VM-2

上記参考例VM-1で合成した液晶配向性ポリオルガノシロキサンS-VM-1の100重量部および上記合成例PA-4で合成したポリアミク酸PA-4を含有する溶液のPA-4に換算して1,000重量部に相当する量を、N-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブからなる混合溶媒(混合比=50:50(重量比))に溶解し、固形分濃度3.0重量%の溶液とした。この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤A-VM-1を調製した。

この液晶配向剤A-VM-1につき、以下の方法および判定基準により保存安定性を評価したところ、液晶配向剤A-VM-1の保存安定性は「良」であった。

[保存安定性の評価方法]

ガラス基板上に、スピコート法により回転数を変量として液晶配向剤の塗膜を形成し、溶媒除去後の塗膜の膜厚が1,000Åとなる回転数を調べた。

次いで、液晶配向剤A-VM-1の一部をとり、これを-15℃にて5週間保存した。保存後の液晶配向剤を目視で観察し、不溶物の析出が観察された場合には保存安定性「不良」と判定した。

5週間保存後に不溶物が観察されなかった場合には、さらにガラス基板上に、保存前に膜厚が1,000Åとなった回転数のスピコート法により塗膜を形成し、溶媒除去後の膜厚を測定した。この膜厚が、1,000Åから10%以上ずれていた場合には保存安定性「不良」と判定し、膜厚のずれが10%未満であった場合を保存安定性「良」と判定した。

なお、上記塗膜の膜厚の測定は、KLA-Tencor社製の蝕針式段差膜厚計を用いて行なった。

【0385】

<垂直配向型液晶表示素子の製造と評価>

参考例VM-3

[垂直配向型液晶表示素子の製造]

上記参考例VM-2で調製した液晶配向剤A-VM-1を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピンナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間ブレベークした後、窒素に置換したオープン中で200℃で1時間加熱して溶媒を除去することにより、膜厚0.1μmの塗膜（液晶配向膜）を形成した。この操作を繰り返し、液晶配向膜を有する基板を一对（2枚）作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、一对の基板の液晶配向膜面を対向させて重ね合わせて圧着し、150℃で1時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、液晶注入口より基板の間隙に、ネガ型液晶（メルク社製、MLC-6608）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、さらに液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で10分間加熱した後に室温まで徐冷した。

さらに基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交するように貼り合わせるにより、垂直配向型液晶表示素子を製造した。

【0386】

[液晶配向性の評価]

上記で製造した液晶表示素子に5Vの電圧をON・OFF（印加・解除）したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を目視により観察した。

電圧OFF時にセルから光漏れが観察されず、且つ電圧印加時にセル駆動領域が白表示、それ以外の領域から光漏れがない場合を液晶配向性「良」とし、電圧OFF時にセルから光漏れが観察されるかまたは電圧ON時にセル駆動領域以外の領域から光漏れが観察された場合を液晶配向性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の液晶配向性は「良」であった。

[電圧保持率の評価]

上記で製造した液晶表示素子に、5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。電圧保持率の測定装置は（株）東陽テクニカ製VHR-1を使用した。電圧保持率が90%以上の場合を電圧保持率「良」として評価したところ、この液晶表示素子の電圧保持率は「良」であった。

[耐熱性の評価]

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、上記電圧保持率の評価と同様の条件で初期の電圧保持率を測定した。その後、100℃のオープン内で1,000時間静置してから再度上記と同条件で電圧保持率を測定した。電圧保持率の値が初期値と比較して±2%未満であった場合を耐熱性「良」とし、±2%以上であった場合を耐熱性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の耐熱性は「良」であった。

【0387】

[残像特性の評価]

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、100℃の環境温度において直流17Vの電圧を20時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧（残留DC電圧）を、フリッカー消去法により求めた。この残留DC電圧の値が500mV以下であった場合を耐熱性「良」、500mVを超えた場合を耐熱性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の残像特性は「良」であった。

[耐光性の評価]

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、上記電圧保持率の評価と同様の条件で初期の電圧保持率を測定した。その後、液晶表示素子を40ワット型白色蛍光灯下5cmの距離に配置し、1,000時間光を照射してから再度上記と同条件で電圧保持率を測定した。電圧保持率の値が初期値と比較して±2%未満であった場合を耐光性「良」とし、

10

20

30

40

50

± 2 % 以上であった場合を耐光性「不良」として評価したところ、この液晶表示素子の耐光性は「良」であった。

【 0 3 8 8 】

＜液晶配向性ポリオルガノシロキサン合成＞

参考例 V A - 1

温度計を備えた 3 0 0 m L の三口フラスコに、ドデカンチオール 3 0 g、アクリロイルオキシル基を有するポリオルガノシロキサン A C - S Q（商品名、東亜合成（株）製）5 0 g およびアセトニトリル 8 0 g を加えて均一に溶解した。続いて、ここにトリエチルアミン 7 . 6 g を加えて 5 0 ° C で 3 時間反応を行った。反応終了後、酢酸ブチル 5 0 0 m L および希塩酸 5 0 0 m L を加え、さらに水 5 0 0 m L で 3 回洗浄後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン（S - V A - 1）の透明な粘調液体を得た。この液晶配向性ポリオルガノシロキサン（S - V A - 1）Mw は 1 4 , 0 0 0 であった。

10

参考例 V A - 2

温度計を備えた 3 0 0 m L の三口フラスコにオクタデカンチオール 4 3 g、A C - S Q 5 0 g およびアセトニトリル 9 3 g を加えて均一に溶解した。続いて、ここにトリエチルアミン 7 . 6 g を加えて 5 0 ° C で 3 時間反応を行った。反応終了後、酢酸ブチル 5 0 0 m L および希塩酸 5 0 0 m L を加え、さらに水 5 0 0 m L で 3 回洗浄後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン（S - V A - 2）の透明な粘調液体を得た。この液晶配向性ポリオルガノシロキサン（S - V A - 2）の Mw は 1 5 , 0 0 0 であった。

20

参考例 V A - 3

温度計を備えた 3 0 0 m L の三口フラスコにオクタデカンチオール 6 4 g、A C - S Q 5 0 g およびアセトニトリル 1 1 4 g を加えて均一に溶解した。続いて、ここにトリエチルアミン 1 1 g を加えて 5 0 ° C で 3 時間反応を行った。反応終了後、酢酸ブチル 5 0 0 m L および希塩酸 5 0 0 m L を加え、さらに水 5 0 0 m L で 3 回洗浄後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン（S - V A - 3）の透明な粘調液体を得た。この液晶配向性ポリオルガノシロキサン（S - V A - 3）の Mw は 1 6 , 0 0 0 であった。

【 0 3 8 9 】

参考例 V A - 4

温度計を備えた 3 0 0 m L の三口フラスコにオクタデカンチオール 4 3 g、上記合成例 8 で得た E P S - 8 の 5 0 g およびアセトニトリル 9 3 g を加えて均一に溶解した。続いてここにトリエチルアミン 7 . 6 g を加えて 5 0 ° C で 3 時間反応を行った。反応終了後、酢酸ブチル 5 0 0 m L および希塩酸 5 0 0 m L を加え、さらに水 5 0 0 m L で 3 回洗浄後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン（S - V A - 4）の透明な粘調液体を得た。この液晶配向性ポリオルガノシロキサン（S - V A - 4）の Mw は 1 6 , 0 0 0 であった。

30

参考例 V A - 5

温度計を備えた 3 0 0 m L の三口フラスコにオクタデカンチオール 4 3 g、上記合成例 9 で得た E P S - 9 の 5 0 g およびアセトニトリル 9 3 g を加えて均一に溶解した。続いて、ここにトリエチルアミン 7 . 6 g を加えて 5 0 ° C で 3 時間反応を行った。反応終了後、酢酸ブチル 5 0 0 m L および希塩酸 5 0 0 m L を加え、さらに水 5 0 0 m L で 3 回洗浄後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン（S - V A - 5）の透明な粘調液体を得た。この液晶配向性ポリオルガノシロキサン（S - V A - 5）の Mw は 1 6 , 0 0 0 であった。

40

参考例 V A - 6

温度計を備えた 3 0 0 m L の三口フラスコにオクタデカンチオール 4 3 g、A C - S Q 5 0 g、チオグリコール酸 5 . 5 g およびアセトニトリル 9 3 g を加えて均一に溶解した。続いて、ここにトリエチルアミン 7 . 6 g を加えて 5 0 ° C で 3 時間反応を行った。反応終了後、酢酸ブチル 5 0 0 m L および希塩酸 5 0 0 m L を加え、さらに水 5 0 0 m L で 3

50

回洗浄後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン（S-V A-6）の透明な粘調液体を得た。

【0390】

＜液晶配向剤の調製および保存安定性の評価＞

参考例 V A-7

上記参考例 V A-1 で得た液晶配向性ポリオルガノシロキサン S-V A-1 の 100 重量部と、他の重合体として上記合成例 P A-4 で得たポリアミク酸 P A-4 を含有する溶液を P A-4 に換算して 1,000 重量部に相当する量とを合わせ、これに N-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成が N-メチル-2-ピロリドン：ブチルセロソルブ = 50：50（重量比）、固形分濃度が 3.0 重量%の溶液とした。

10

この液晶配向剤 A-V A-1 を -15℃ で 6 か月間保管した。保管の前および後に 25℃ において E 型粘度計により測定した粘度を測定した。溶液粘度の保管前後の変化率が 10% 未満のものを保存安定性「良」、10% 以上のものを保存安定性「不良」として評価したところ、液晶配向剤 A-V A-1 の保存安定性は「良」であった。

参考例 V A-8 ~ 14

上記参考例 V A-7 において、液晶配向性ポリオルガノシロキサンの種類ならびに他の重合体の種類および量を、それぞれ第 36 表に記載のとおりとしたほかは参考例 V A-7 と同様に実施して、液晶配向剤 A-V A-2 ~ A-V A-8 を、それぞれ調製した。各液晶配向剤について参考例 V A-7 と同様にして調べた保存安定性の評価結果を第 36 表に示した。

20

【0391】

参考例 V A-15

上記参考例 V A-6 で得た液晶配向性ポリオルガノシロキサン S-V A-6 の 100 重量部と、他の重合体として上記合成例 P A-4 で得たポリアミク酸 P A-1 を含有する溶液を P A-4 に換算して 1,000 重量部に相当する量とを合わせ、ここに上記式（E-1）で表されるエポキシ化合物 200 重量部を加え、さらに N-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成が N-メチル-2-ピロリドン：ブチルセロソルブ = 50：50（重量比）、固形分濃度が 3.0 重量%の溶液とした。この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-V A-9 を調製した。

30

この液晶配向剤 A-V A-9 について参考例 V A-7 と同様にして調べた保存安定性の評価結果を第 36 表に示した。

参考例 V A-16

他の重合体として上記合成例 P S-1 で得た他のポリシロキサン P S-1 を含有する溶液を P S-1 に換算して 500 重量部に相当する量ととり、これに上記参考例 V A-2 で得た感放射線性ポリオルガノシロキサン S-V A-2 の 100 重量部を加え、さらに 1-エトキシ-2-プロパノールを加えて固形分濃度 4.0 重量%の溶液とした。この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-V A-10 を調製した。

この液晶配向剤 A-V A-10 について参考例 V A-7 と同様にして調べた保存安定性の評価結果を第 36 表に示した。

40

【0392】

【表 53】

第36表

	液晶配向性 ポリイマジン	他の重合体		E-1 使用量 (重量部)	液晶配向剤	
		種類	量 (重量部)		名称	保存 安定性
参考例VA-7	S-VA-1	PA-4	1,000	0	A-VA-1	良
参考例VA-8	S-VA-2	PA-1	1,000	0	A-VA-2	良
参考例VA-9	S-VA-2	PA-4	1,000	0	A-VA-3	良
参考例VA-10	S-VA-2	PI-5	1,000	0	A-VA-4	良
参考例VA-11	S-VA-2	PA-4	2,000	0	A-VA-5	良
参考例VA-12	S-VA-3	PA-4	1,000	0	A-VA-6	良
参考例VA-13	S-VA-4	PA-4	1,000	0	A-VA-7	良
参考例VA-14	S-VA-5	PA-4	1,000	0	A-VA-8	良
参考例VA-15	S-VA-6	PA-4	1,000	200	A-VA-9	良
参考例VA-16	S-VA-2	PS-1	500	0	A-VA-10	良

【0393】

参考例VA-17

<垂直配向型液晶表示素子の製造>

上記参考例VA-7で調製した液晶配向剤A-VA-1を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピンナーを用いて塗布し、ホットプレートにて80℃

10

20

30

40

50

で1分間プレバークを行った後、庫内を窒素置換したオーブン中で200℃で1時間加熱して膜厚0.1 μmの塗膜を形成し、液晶配向膜を有する基板を1対(2枚)作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5 μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、1対の基板の液晶配向膜面を対向させて圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化した。次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、ネガ型液晶(メルク社製MLC-6608)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で10分間加熱してから室温まで徐冷して垂直配向型液晶表示素子(液晶セル)を製造した。

この液晶表示素子につき、以下の方法により評価した。評価結果は第37表に示した。

10

【0394】

<液晶表示素子の評価>

(1) 液晶配向性の評価

上記で製造した液晶表示素子を互いに直交する2枚の偏光板にはさみ、光学顕微鏡により観察し、光漏れがない場合を「良」とした。

(2) 電圧保持率の評価

上記で製造した液晶表示素子に、5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は(株)東陽テクニカ製、VHR-1を使用した。

(3) 焼き付きの評価

20

上記で製造した液晶表示素子に、直流4Vを重畳した30Hz、3Vの矩形波を60℃の環境温度で5時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧をフリッカー消去法により残留DC電圧を求めた。

【0395】

参考例VA-18~26

上記参考例VA-17において、液晶配向剤として第37表に摘示したものをそれぞれ使用したほかは参考例VA-17と同様にして、それぞれ垂直配向型液晶表示素子の製造を行い、評価した。評価結果を第37表に示した。

比較例VA-1

<液晶配向剤の調製>

30

上記合成例PI-5で得たポリイミドPI-5にN-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成が1-メチル-2-ピロリドン:ブチルセロソルブ=50:50(重量比)、固形分濃度が3.0重量%の溶液とした。この溶液を孔径1 μmのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤R-VA-1を調製した。

<垂直配向型液晶表示素子の製造および評価>

上記で調製した液晶配向剤R-VA-1を使用したほかは参考例VA-17と同様にして、垂直配向型液晶表示素子の製造を行い、評価した。評価結果を第37表に示した。

【0396】

【表54】

第37表

	液晶配向剤 種類	液晶 配向性	電圧保持率 (%)	焼き付き (mV)
参考例VA-17	A-VA-1	良	99.7	5
参考例VA-18	A-VA-2	良	99.8	6
参考例VA-19	A-VA-3	良	99.7	6
参考例VA-20	A-VA-4	良	99.7	6
参考例VA-21	A-VA-5	良	99.8	7
参考例VA-22	A-VA-6	良	99.8	6
参考例VA-23	A-VA-7	良	99.8	5
参考例VA-24	A-VA-8	良	99.7	5
参考例VA-25	A-VA-9	良	99.8	7
参考例VA-26	A-VA-10	良	99.6	8
比較例VA-1	R-VA-1	良	99.3	21

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 特願2007-294227(P2007-294227)
(32)優先日 平成19年11月13日(2007.11.13)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2007-296479(P2007-296479)
(32)優先日 平成19年11月15日(2007.11.15)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2007-305525(P2007-305525)
(32)優先日 平成19年11月27日(2007.11.27)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2007-334243(P2007-334243)
(32)優先日 平成19年12月26日(2007.12.26)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2008-19346(P2008-19346)
(32)優先日 平成20年1月30日(2008.1.30)
(33)優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

- (72)発明者 中田 正一
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
(72)発明者 角谷 憲一
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
(72)発明者 林 英治
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 磯野 光司

- (56)参考文献 特開2003-049069(JP, A)
特開平09-278890(JP, A)
特開平11-181127(JP, A)
特表2006-519414(JP, A)
Jia LIU et al., Novel Photoalignment Materials for Liquid Crystals Based on Modified Polysiloxane, Japanese Journal of Applied Physics, 日本, 2000年 3月, vol.39, No.3 A, pp.1221-1224
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/1337
C08G 77/38
CAplus(STN)