

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-54872

(P2010-54872A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 F 1/1337 (2006.01)	G O 2 F 1/1337 5 2 5	2 H O 9 0
C O 8 G 73/10 (2006.01)	C O 8 G 73/10	4 J O 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 90 頁)

(21) 出願番号 特願2008-220625 (P2008-220625) (22) 出願日 平成20年8月29日 (2008. 8. 29)	(71) 出願人 000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
特許法第30条第1項適用申請有り 発行者 郡 大佑 千葉大学大学院自然科学研究科 修士論文 平成20 年3月1日 発行	(71) 出願人 304021831 国立大学法人 千葉大学 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号
	(74) 代理人 100100549 弁理士 川口 嘉之 (74) 代理人 100090516 弁理士 松倉 秀実 (74) 代理人 100106622 弁理士 和久田 純一 (74) 代理人 100089244 弁理士 遠山 勉 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】所望のイオン密度の発現が達成される液晶表示素子、この液晶表示素子において所望のイオン密度の発現を達成させる液晶配向膜、及びそれを形成することができる液晶配向剤を提供する。

【解決手段】オキサゾール、イミダゾール骨格を含む特定のジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応生成物であるポリアミック酸又はその誘導体を含有する液晶配向剤から液晶配向膜を形成し、液晶表示素子に用いる。

【選択図】なし

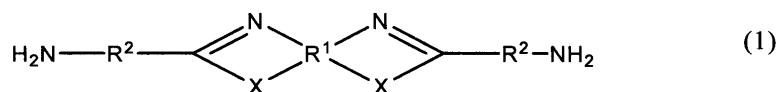
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

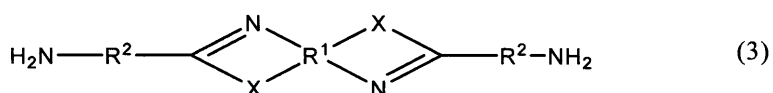
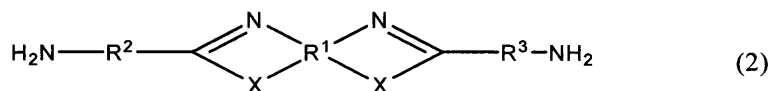
テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応生成物であるポリアミック酸又はその誘導体を含む液晶配向剤において、

前記ジアミンは下記一般式(1)～(8)で表されるジアミンを含む液晶配向剤。

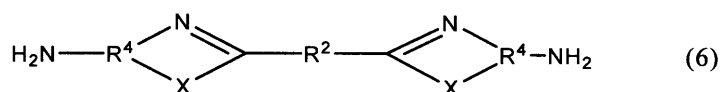
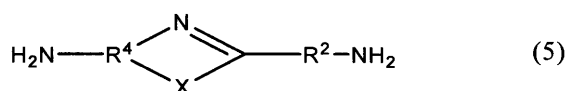
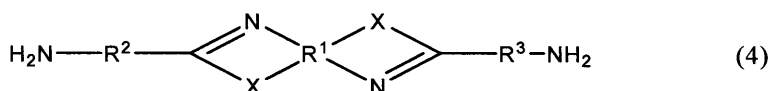
【化 1】



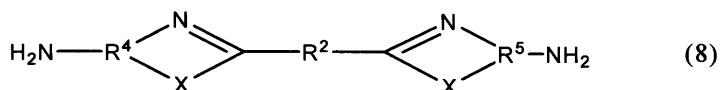
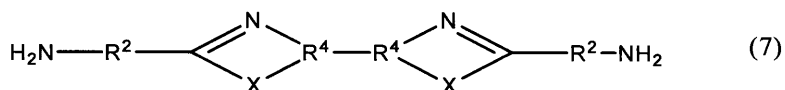
10



20



30



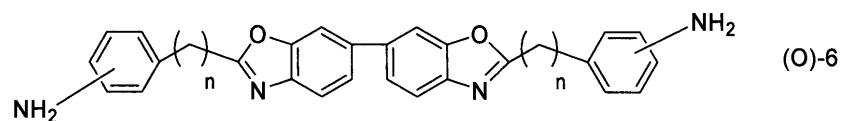
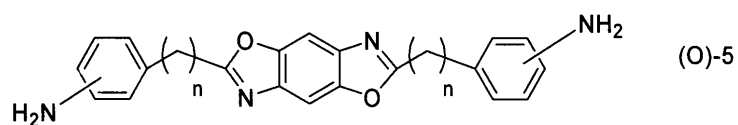
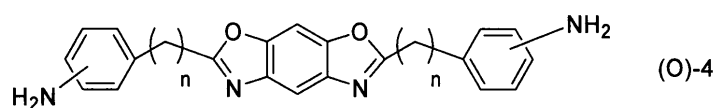
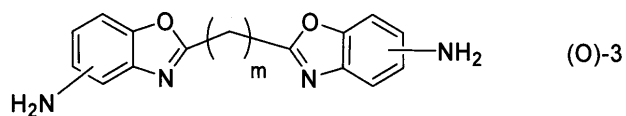
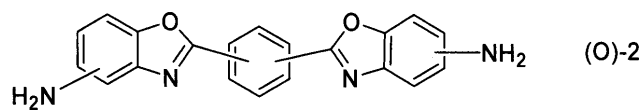
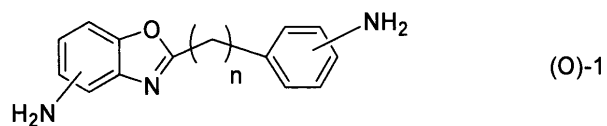
40

(一般式(1)～(8)中、Xは酸素原子又はNR⁶(式中、R⁶は水素原子、炭素数1～30のアルキル基又はフェニル基を示す)を表し、R¹、R⁴、R⁵は、それぞれ独立して、単環又は複数の環から構成される芳香族環基又は複素環基を表し、R²、R³はそれぞれ独立して、単環又は複数の環から構成される芳香族環基、複素環基又は脂肪族環基、これらの環基にアルキレンが結合した基又はアルキレン基を表す。)

【請求項 2】

前記ジアミンが、下記一般式(9)-1～(9)-6で表されるオキサゾールであることを特徴とする請求項1に記載の液晶配向剤。

【化 2】



10

20

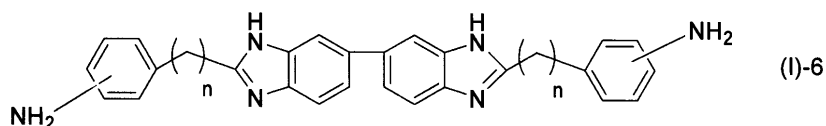
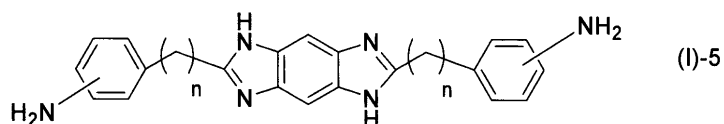
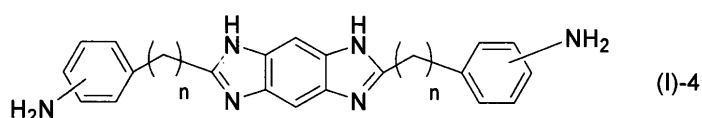
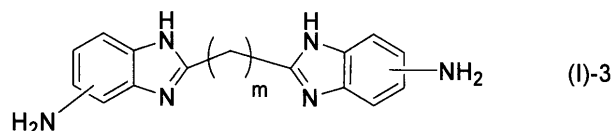
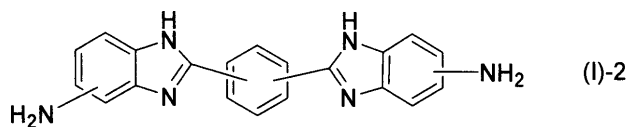
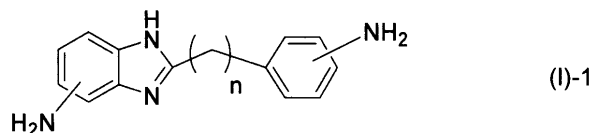
30

(一般式 (O) - 1 ~ (O) - 6 中、n は独立して 0 ~ 8 の整数を表し、m は 1 ~ 8 の整数を表す。)

【請求項 3】

前記ジアミンが、下記一般式 (I) - 1 ~ (I) - 6 で表されるイミダゾールであることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【化 3】



10

20

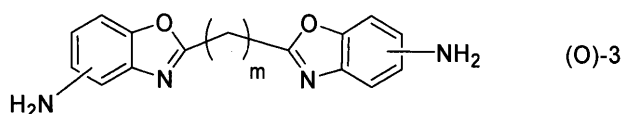
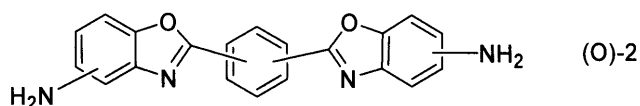
30

(一般式 (I) - 1 ~ (I) - 6 中、n は独立して 0 ~ 8 の整数を表し、m は 1 ~ 8 の整数を表す。)

【請求項 4】

前記ジアミンが、下記一般式 (O) - 2 で表される芳香族オキサゾール又は下記一般式 (O) - 3 で表されるアルキルオキサゾールであることを特徴とする請求項 2 に記載の液晶配向剤。

【化 4】



40

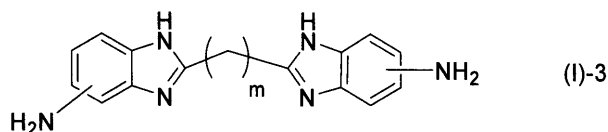
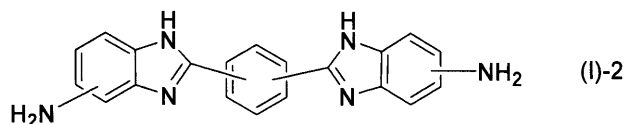
(一般式 (O) - 3 中、m は 1 ~ 8 の整数を表す。)

【請求項 5】

前記ジアミンが、下記一般式 (I) - 2 で表される芳香族イミダゾール又は下記一般式 (I) - 3 で表されるアルキルイミダゾールであることを特徴とする請求項 3 に記載の液晶配向剤。

50

【化 5】



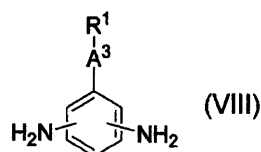
10

(一般式 (I) - 3 中、m は 1 ~ 8 の整数を表す。)

【請求項 6】

前記ジアミンは、下記一般式 (VII) 及び (X) ~ (XII) で表される側鎖構造を有するジアミンをさらに含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【化 6】

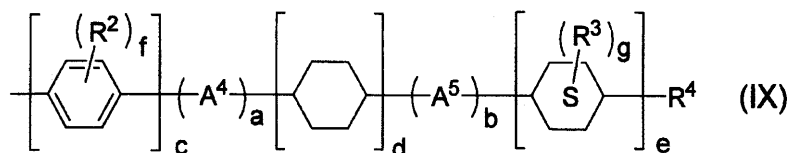


20

(一般式 (VII) 中、 A^3 は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-(CH_2)_m-$ (m は 1 ~ 6 の整数を表す) を表し、 R^1 は、ステロイド骨格を有する基、下記一般式 (IX) で表される基を表し、ベンゼン環に結合している 2 つのアミノ基の位置関係がパラのときは炭素数 1 ~ 30 のアルキルをさらに含み、該位置関係がメタのときは炭素数 1 ~ 30 のアルキル又はフェニルをさらに含み、該アルキルにおいては、任意の $-CH_2-$ が独立して $-CF_2-$ 、 $-CHF-$ 、 $-O-$ (ただし非連続)、 $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく、 $-CH_3$ が $-CH_2F$ 、 $-CHF_2$ 又は $-CF_3$ で置き換えられていてもよく、該フェニルの水素は独立して、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-OCF_3$ と置き換えられていてもよい。)

30

【化 7】

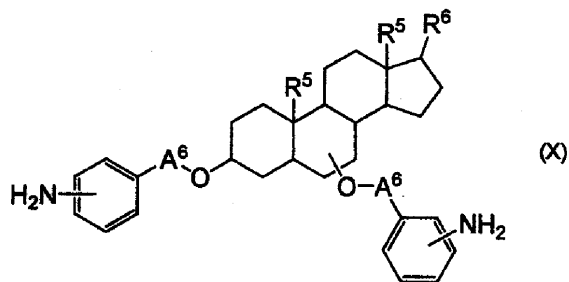


40

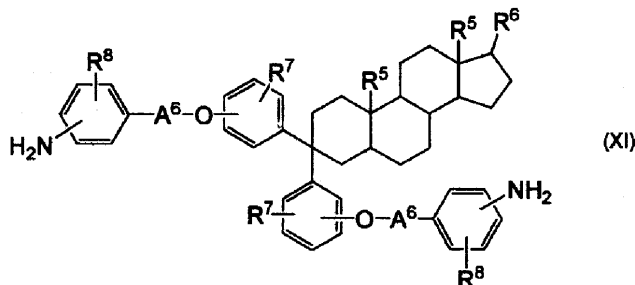
(一般式 (IX) 中、 A^4 及び A^5 はそれぞれ独立して、単結合、 $-O-$ (ただし非連続)、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH=CH-$ 又は炭素数 1 ~ 12 のアルキレンを表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、 $-F$ 又は $-CH_3$ を表し、環 S は独立して 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、ナフタレン - 1, 5 - ジイル、ナフタレン - 2, 7 - ジイル又はアントラセン - 9, 10 - ジイルを表し、 R^4 は $-H$ 、 $-F$ 、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、炭素数 1 ~ 30 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ、 $-CN$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-OCF_3$ を表し、 a 及び b はそれぞれ 0 ~ 4 の整数を表し、 c 、 d 及び e はそれぞれ 0 ~ 3 の整数を表し、 f 及び g はそれぞれ独立して 0 ~ 2 の整数を表し、かつ $c + d + e = 1$ である。)

50

【化 8】



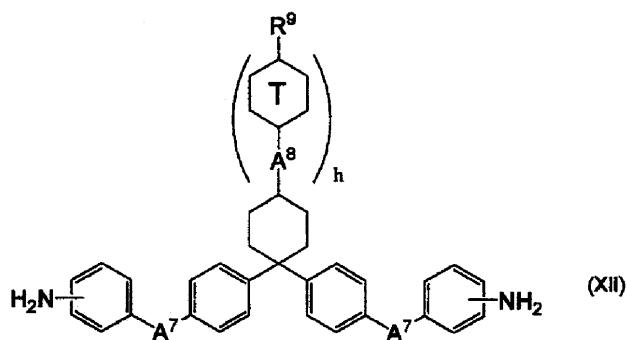
10



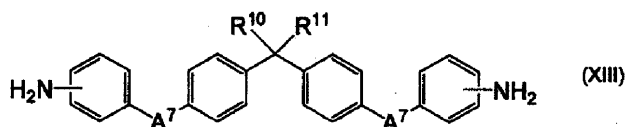
(一般式 (X) 及び (XI) 中、 R^5 は独立して - H 又は - CH_3 を表し、 R^6 は - H、又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル又はアルケニルを表し、 A^6 は独立して単結合、- $C(=O)$ - 又は - CH_2 - を表し、一般式 (XI) 中、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 のアルキル又はフェニルを表す。)

20

【化 9】



30



40

(一般式 (XII) 及び (XIII) 中、 A^7 は独立して - O - 又は炭素数 1 ~ 6 のアルキレンを表し、一般式 (XII) 中、 R^9 は - H 又は炭素数 1 ~ 30 のアルキルを表し、該アルキルのうち炭素数 2 ~ 30 のアルキルの任意の - CH_2 - は、- O - (ただし非連続)、- $CH=CH$ - 又は - $C\equiv C$ - で置き換えられてもよく、 A^8 は単結合又は炭素数 1 ~ 3 のアルキレンを表し、環 T は 1, 4 - フェニレン又は 1, 4 - シクロヘキシレンを表し、 h は 0 又は 1 を表し、一般式 (XIII) 中、 R^{10} は炭素数 6 ~ 22 のアルキルを表し、 R^{11} は炭素数 1 ~ 22 のアルキルを表す。)

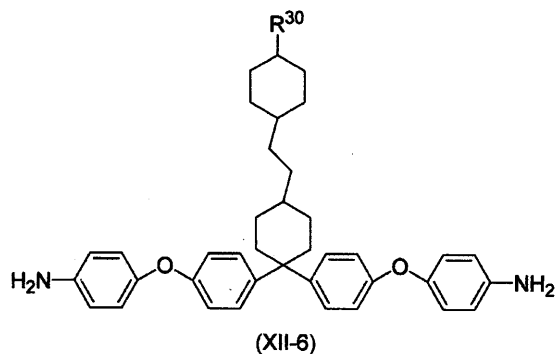
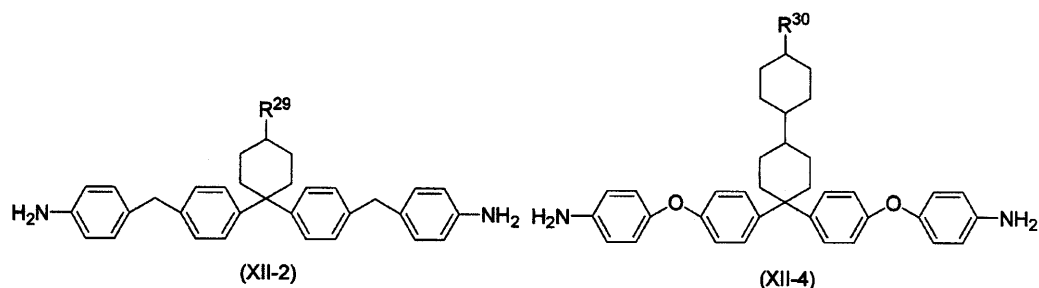
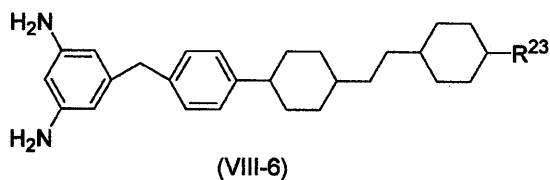
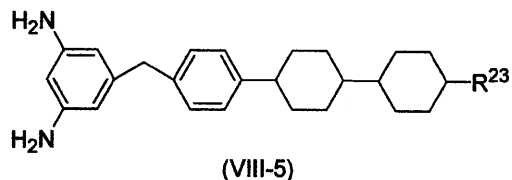
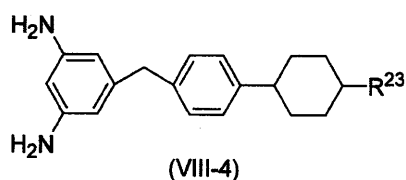
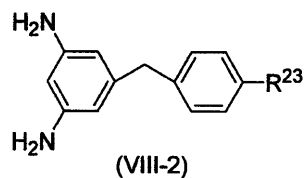
【請求項 7】

前記側鎖構造を有するジアミンが、下記一般式 (VII-2)、(VII-4) ~ (VII-6)、(XII-2)、(XII-4)、及び (XII-6) で表される化

50

合物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 6 に記載の液晶配向剤。

【化 1 0】



(前記一般式中、 R^{23} 、 R^{29} 及び R^{30} は、それぞれ炭素数 1 ~ 30 のアルキル、又は炭素数 1 ~ 30 のアルコキシを表す。)

【請求項 8】

前記ジアミンは、下記一般式 (I) ~ (VII) 及び (XV) で表される側鎖構造を有さないジアミンをさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

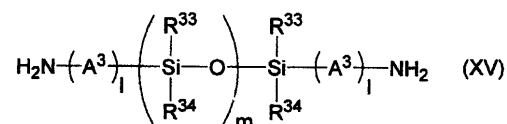
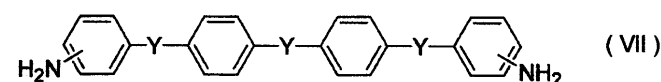
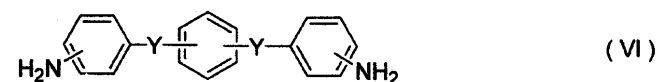
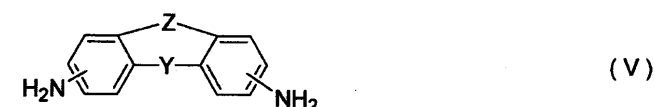
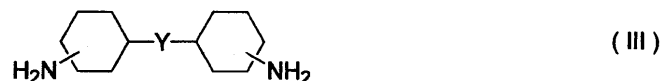
10

20

30

40

【化 1 1】



10

20

30

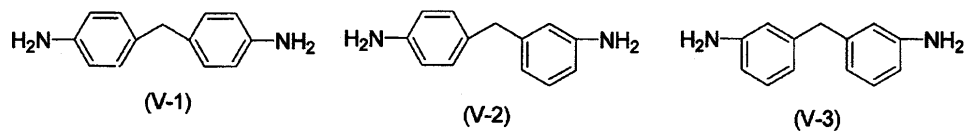
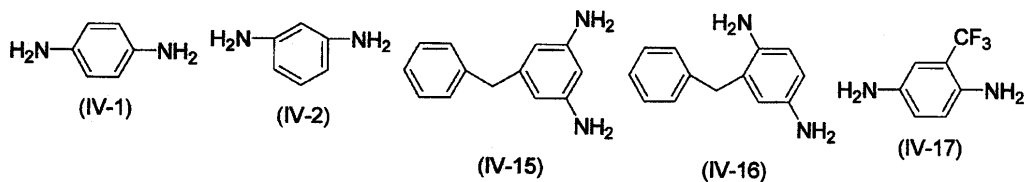
40

(一般式 (I) 中、X は、 $-(\text{CH}_2)_m-$ (m は 1 ~ 6 の整数を表す) を表し、一般式 (III) 及び (V) ~ (VII) 中、Y は独立して、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ (m は 1 ~ 6 の整数を表す) を表し、一般式 (V) 中、Z は単結合又はなしを表し、一般式 (XV) 中、 R^{33} 及び R^{34} はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル又はフェニルを表し、 A^3 は独立してメチレン、フェニレン又はアルキル置換されたフェニレンを表す。l は 1 ~ 6 の整数を表し、m は 1 ~ 10 の整数を表し、一般式 (III) ~ (VII) 中、シクロヘキサン環又はベンゼン環に結合している水素は独立して、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{PO}_3\text{H}_2$ と置き換えられていてもよく、一般式 (IV) 中のベンゼン環に結合している水素はベンジルで置き換えられていてもよい。)

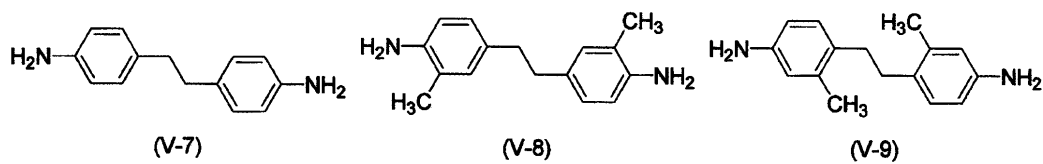
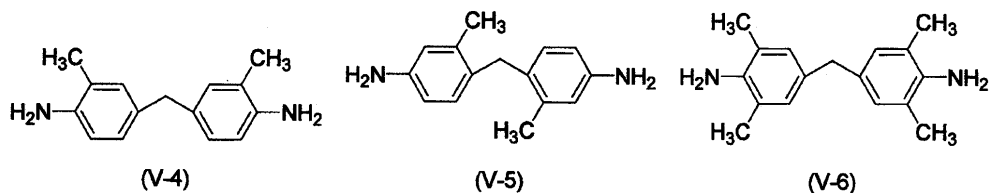
【請求項 9】

前記側鎖構造を有さないジアミンが、下記構造式 (IV - 1)、(IV - 2)、(IV - 15) ~ (IV - 17)、(V - 1) ~ (V - 13)、(V - 33)、(V - 35) ~ (V - 37)、(VII - 2)、及び (XV - 1) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 8 に記載の液晶配向剤。

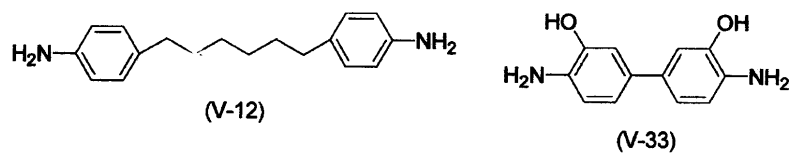
【化 1 2】



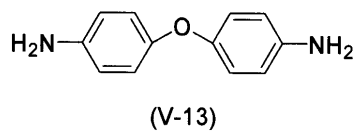
10



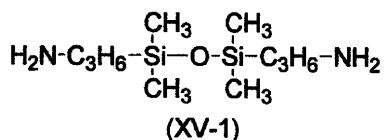
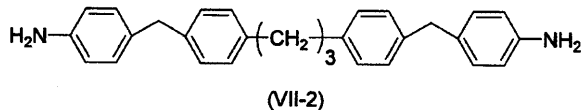
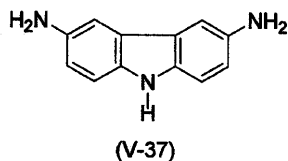
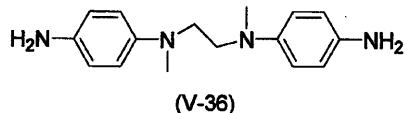
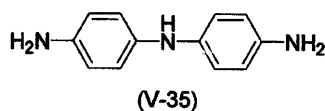
20



30



【化 1 3】



10

【請求項 1 0】

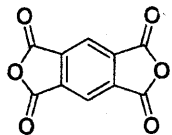
前記テトラカルボン酸二無水物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項 1 1】

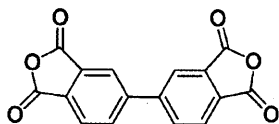
前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が下記構造式 (1)、(2)、(5) ~ (7) 及び (14) で表される化合物の少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 0 に記載の液晶配向剤。

20

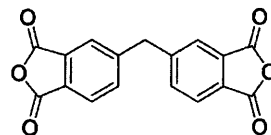
【化 1 4】



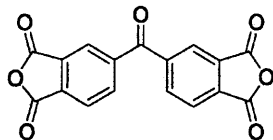
(1)



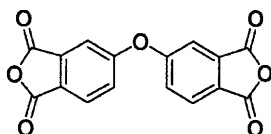
(2)



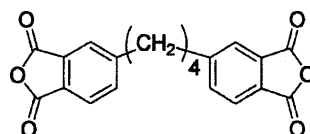
(5)



(6)



(7)



(14)

30

【請求項 1 2】

前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が前記構造式 (1) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の液晶配向剤。

40

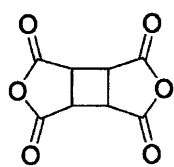
【請求項 1 3】

前記テトラカルボン酸二無水物は、脂環式テトラカルボン酸二無水物及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物の一方又は両方を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

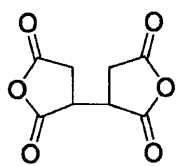
【請求項 1 4】

前記脂環式テトラカルボン酸二無水物及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物が下記構造式 (19)、(23)、(25)、(35) ~ (39)、(44) 及び (49) で表される化合物の少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 3 に記載の液晶配向剤。

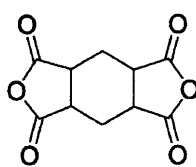
【化 1 5】



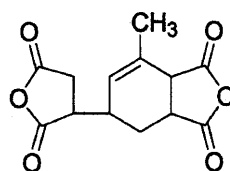
(19)



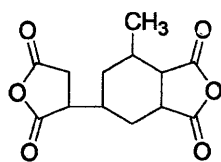
(23)



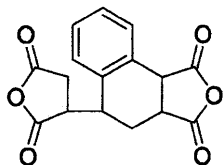
(25)



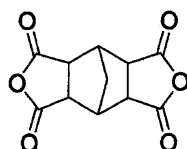
(35)



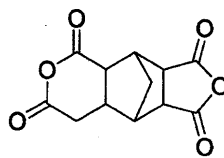
(36)



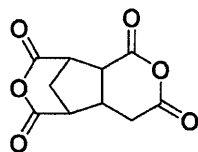
(37)



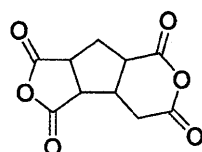
(38)



(39)



(44)



(49)

10

20

【請求項 1 5】

前記脂環式テトラカルボン酸二無水物及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物が前記構造式(19)で表される化合物であることを特徴とする請求項14に記載の液晶配向剤。

【請求項 1 6】

前記ポリアミック酸又はその誘導体A及びBを含有する液晶配向剤であって、

前記ポリアミック酸又はその誘導体Aは、前記ジアミンに前記側鎖構造を有するジアミンを含み、かつ前記ポリアミック酸又はその誘導体A及びBのジアミンの一方又は両方に一般式(1)～(8)で表されるジアミンを含むことを特徴とする請求項6～15のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

30

【請求項 1 7】

アルケニル置換ナジイミド化合物、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物、オキサジン化合物、オキサゾリン化合物、及びエポキシ化合物から選ばれる一以上をさらに含有することを特徴とする請求項1～16のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項 1 8】

請求項1～17のいずれか一項に記載の液晶配向剤の塗膜が加熱されて形成される液晶配向膜。

【請求項 1 9】

一对の基板と、液晶分子を含有し、前記一对の基板の間に形成される液晶層と、液晶層に電圧を印加する電極と、前記液晶分子を所定の方に配向させる液晶配向膜とを有する液晶表示素子において、

40

前記液晶配向膜が請求項18に記載の液晶配向膜であ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、ベンゾオキサゾールまたはベンゾイミダゾール骨格を含むジアミンをテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体を含有する液晶

50

配向剤、該液晶配向剤より得られる液晶配向膜、及び該液晶配向膜を有する液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、ノートパソコンやデスクトップパソコンのモニターをはじめ、ビデオカメラのビューファインダー、投写型のディスプレイ等の様々な液晶表示装置に使われており、最近ではテレビにも用いられている。さらに液晶表示素子は、光プリンターヘッド、光フーリエ変換素子、ライトバルブ等のオプトエレクトロニクス関連素子にも利用されている。

【0003】

液晶表示素子には種々の素子が知られているが、液晶表示素子の技術の発展は、液晶表示素子の駆動方式や液晶表示素子の構造の改良のみならず、液晶表示素子に使用される構成部材の改良によって達成されている。液晶表示素子は、通常は、液晶層中の液晶組成物を特定の方向に配向させるための液晶配向膜を有する。液晶配向膜は、液晶表示素子の表示品位に係わる重要な要素の一つであり、液晶表示素子の高品質化に伴って液晶配向膜の役割が年々重要になってきている。

【0004】

液晶配向膜は、液晶配向剤より調製される。現在、主として用いられている液晶配向剤とは、ポリアミック酸又は可溶性のポリイミドを有機溶媒に溶解させた溶液である。液晶配向膜は、このような溶液を基板に塗布した後、加熱等の手段により成膜することにより形成される。

【0005】

液晶表示素子の表示品位を向上させるために液晶配向膜に要求される重要な特性として、イオン密度が挙げられる。イオン密度が高いと、フレーム期間中に液晶にかかる電圧が低下し、結果として輝度が低下して正常な階調表示に支障をきたすことがある。

【0006】

前記した問題を解決する試みとして、例えば液晶配向膜を形成させるための、物性の異なる二以上のポリアミック酸を組み合わせる含むポリアミック酸組成物が知られている（例えば特許文献1及び2参照）。

【0007】

これらの先行技術は、さらなる改良が求められている今日の液晶配向膜を形成する液晶配向剤としては、得られる液晶配向膜の電気特性や、所望の電気特性を得るための材料において、さらなる検討の余地が残されている。

【0008】

一方で、ポリアミック酸としては、ビスベンゾイミダゾールと種々の芳香族酸二無水物を含有するポリアミック酸が知られている（非特許文献1参照）。しかし、液晶配向剤としての使用については、検討はされていない。

【0009】

さらに、ベンゾアゾール構造を有するジアミンと酸無水物を含有するポリイミド樹脂、ポリイミドワニスが知られている（例えば特許文献3参照）。しかし、同様に液晶配向剤としての使用については、検討はされていない。

【特許文献1】特開平11-193345号公報

【特許文献2】特開平11-193347号公報

【特許文献3】WO 2008/047591 パンフレット

【非特許文献1】Journal of Materials Chemistry, 2002, Vol.12, Page 3551-3559

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、所望のイオン密度の発現が達成される液晶表示素子、この液晶表示素子において所望のイオン密度の発現を達成させる液晶配向膜、及びそれを形成することができる

10

20

30

40

50

液晶配向剤を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、ベンゾオキサゾール又はベンゾイミダゾール骨格を有する芳香族ジアミンを原料とするポリアミック酸又はその誘導体を含む組成物を液晶配向剤に用い、それにより形成された液晶配向膜を有する液晶表示素子が良好なイオン密度を付与することができることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】

本発明は以下の構成からなる。

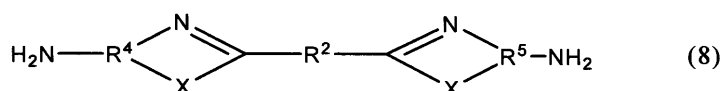
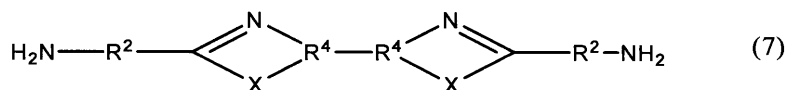
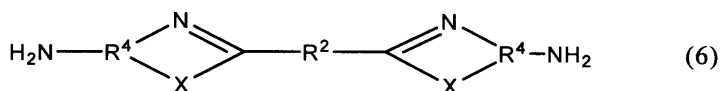
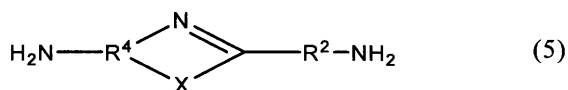
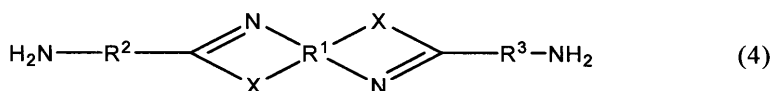
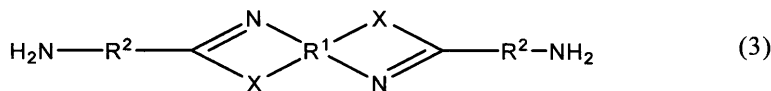
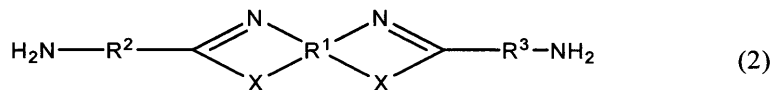
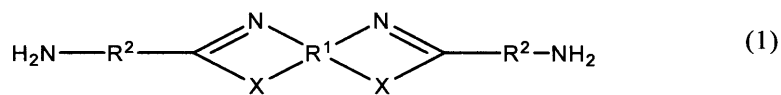
【0013】

[1] テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応生成物であるポリアミック酸又はその誘導体を含む液晶配向剤において、

前記ジアミンは下記一般式(1)～(8)で表されるジアミンを含む液晶配向剤。

【0014】

【化1】



10

20

30

40

50

(一般式(1)～(8)中、Xは酸素原子又は NR^6 (式中、 R^6 は水素原子、炭素数1～30のアルキル基又はフェニル基を示す)を表し、 R^1 、 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立して、単環又は複数の環から構成される芳香族環基又は複素環基を表し、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、単環又は複数の環から構成される芳香族環基、複素環基又は脂肪族環基、これらの環基にアルキレンが結合した基又はアルキレン基を表す。)

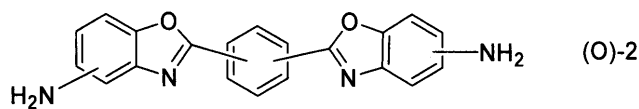
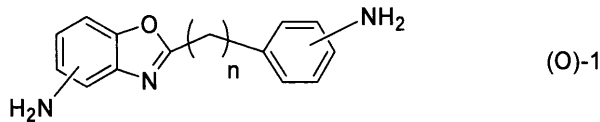
【0015】

[2] 前記ジアミンが、下記一般式(O)-1～(O)-6で表されるオキサゾールであることを特徴とする[1]に記載の液晶配向剤。

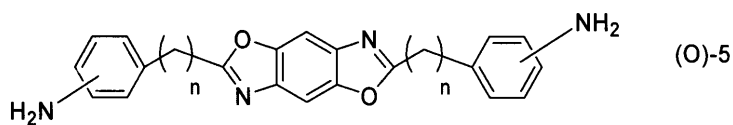
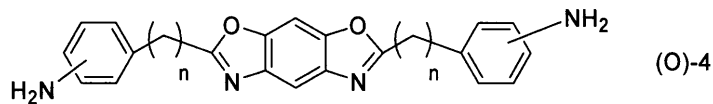
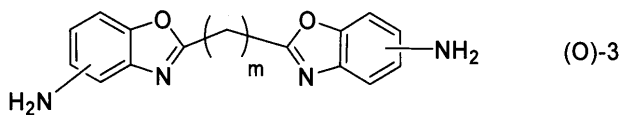
【0016】

【化2】

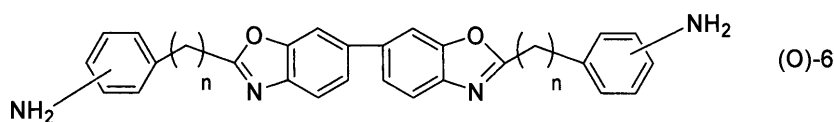
10



20



30



(一般式(O)-1～(O)-6中、nは独立して0～8の整数を表し、mは1～8の整数を表す。)

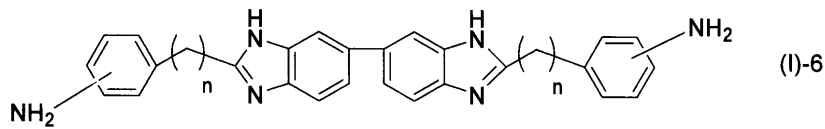
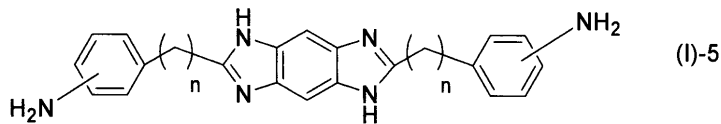
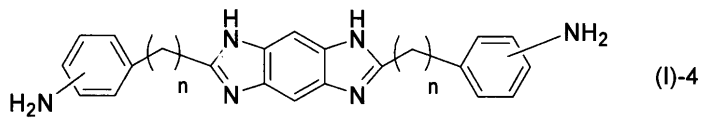
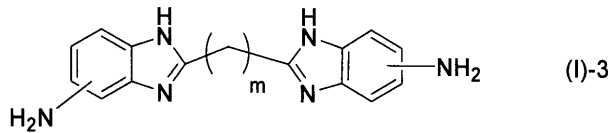
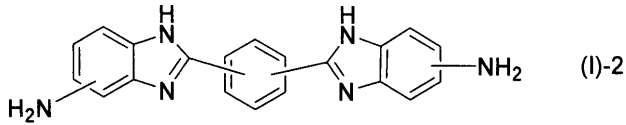
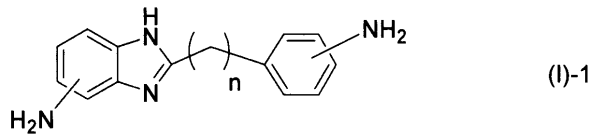
40

【0017】

[3] 前記ジアミンが、下記一般式(I)-1～(I)-6で表されるイミダゾールであることを特徴とする[1]に記載の液晶配向剤。

【0018】

【化 3】



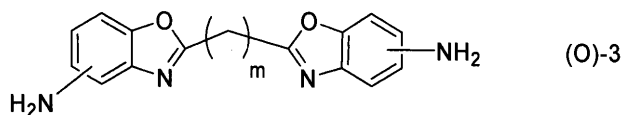
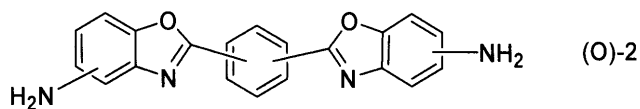
(一般式 (I) - 1 ~ (I) - 6 中、n は独立して 0 ~ 8 の整数を表し、m は 1 ~ 8 の整数を表す。)

【 0 0 1 9 】

[4] 前記ジアミンが、下記一般式 (O) - 2 で表される芳香族オキサゾール又は下記一般式 (O) - 3 で表されるアルキルオキサゾールであることを特徴とする [2] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 2 0 】

【化 4】



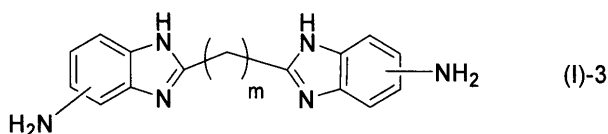
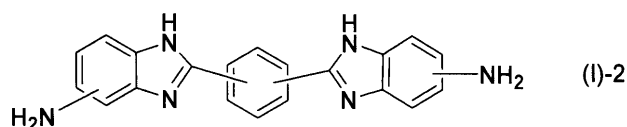
(一般式 (O) - 3 中、m は 1 ~ 8 の整数を表す。)

【 0 0 2 1 】

[5] 前記ジアミンが、下記一般式 (I) - 2 で表される芳香族イミダゾール又は下記一般式 (I) - 3 で表されるアルキルイミダゾールであることを特徴とする [3] に記載

の液晶配向剤。

【化 5】



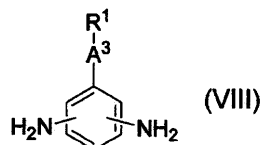
10

(一般式 (I) - 3 中、m は 1 ~ 8 の整数を表す。)

【0022】

[6] 前記ジアミンは、下記一般式 (VII) 及び (X) ~ (XIII) で表される側鎖構造を有するジアミンをさらに含むことを特徴とする、[1] ~ [5] のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【化 6】



20

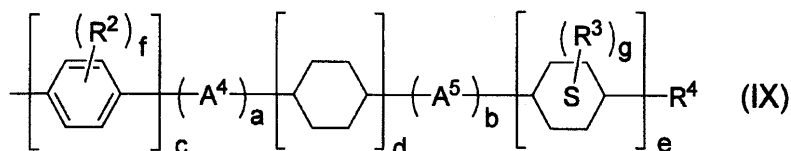
【0023】

一般式 (VII) 中、 A^3 は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-(CH_2)_m-$ (m は 1 ~ 6 の整数を表す) を表し、 R^1 は、ステロイド骨格を有する基、下記一般式 (IX) で表される基を表し、ベンゼン環に結合している 2 つのアミノ基の位置関係がパラのときは炭素数 1 ~ 30 のアルキルをさらに含み、該位置関係がメタのときは炭素数 1 ~ 30 のアルキル又はフェニルをさらに含み、該アルキルにおいては、任意の $-CH_2-$ が独立して $-CF_2-$ 、 $-CHF-$ 、 $-O-$ (ただし非連続)、 $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく、 $-CH_3$ が $-CH_2F$ 、 $-CHF_2$ 又は $-CF_3$ で置き換えられていてもよく、該フェニルの水素は独立して、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-OCF_3$ と置き換えられていてもよい。

30

【0024】

【化 7】



40

【0025】

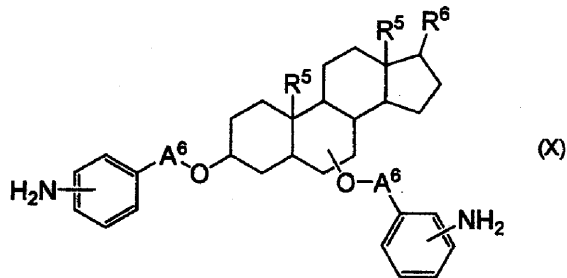
一般式 (IX) 中、 A^4 及び A^5 はそれぞれ独立して、単結合、 $-O-$ (ただし非連続)、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH=CH-$ 又は炭素数 1 ~ 12 のアルキレンを表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、 $-F$ 又は $-CH_3$ を表し、環 S は独立して 1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイル又はアントラセン-9,10-ジイルを表し、 R^4 は -

50

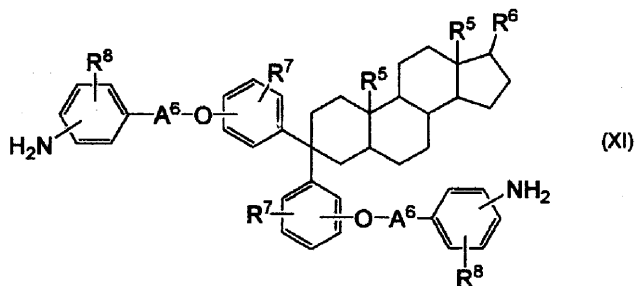
H、-F、炭素数1～30のアルキル、炭素数1～30のフッ素置換アルキル、炭素数1～30のアルコキシ、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂又は-OCF₃を表し、a及びbはそれぞれ0～4の整数を表し、c、d及びeはそれぞれ0～3の整数を表し、f及びgはそれぞれ独立して0～2の整数を表し、かつc+d+e=1である。

【0026】

【化8】



10



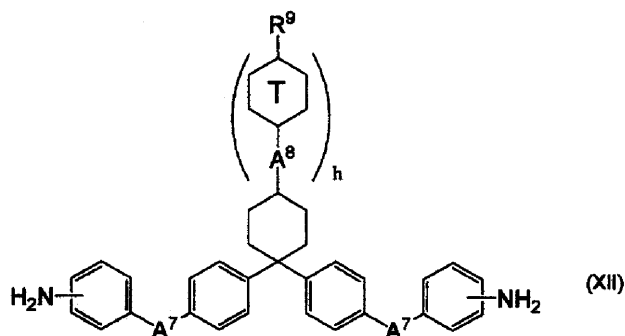
20

【0027】

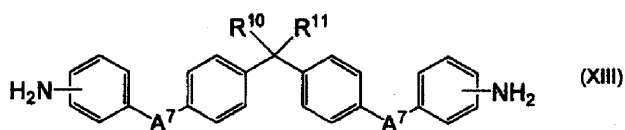
一般式(X)及び(XI)中、R⁵は独立して-H又は-CH₃を表し、R⁶は-H、又は炭素数1～20のアルキル又はアルケニルを表し、A⁶は独立して単結合、-C(=O)-又は-CH₂-を表し、一般式(XI)中、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立して炭素数1～20のアルキル又はフェニルを表す。

【0028】

【化9】



40



【0029】

一般式(XII)及び(XIII)中、A⁷は独立して-O-又は炭素数1～6のアルキレンを表し、一般式(XII)中、R⁹は-H又は炭素数1～30のアルキルを表し、該アルキルのうち炭素数2～30のアルキルの任意の-CH₂-は、-O-(ただし非連続)、-CH=CH-又は-C≡C-で置き換えられてもよく、A⁸は単結合又は炭素数

50

1 ~ 3 のアルキレンを表し、環 T は 1, 4 - フェニレン又は 1, 4 - シクロヘキシレンを表し、h は 0 又は 1 を表し、一般式 (X I I I) 中、 R^{10} は炭素数 6 ~ 22 のアルキルを表し、 R^{11} は炭素数 1 ~ 22 のアルキルを表す。

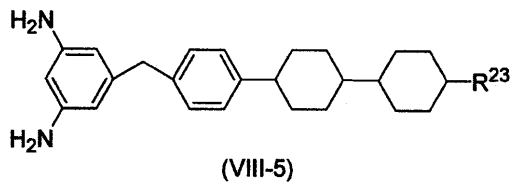
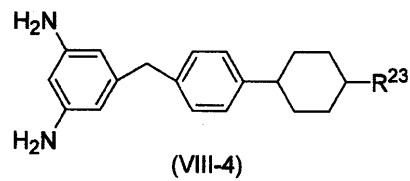
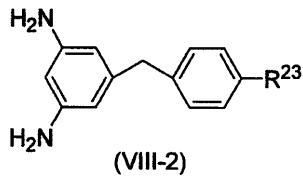
【0030】

[7] 前記側鎖構造を有するジアミンが、下記一般式 (V I I I - 2)、(V I I I - 4) ~ (V I I I - 6)、(X I I - 2)、(X I I - 4)、及び (X I I - 6) で表される化合物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする [6] に記載の液晶配向剤。

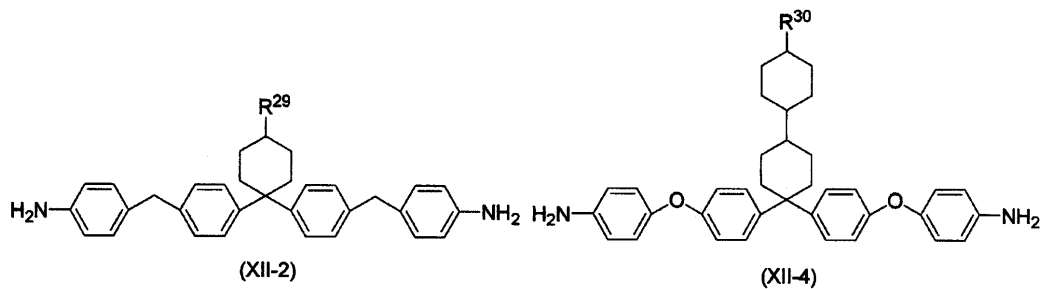
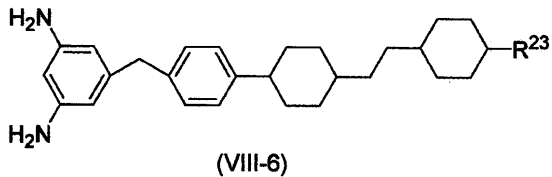
【0031】

【化10】

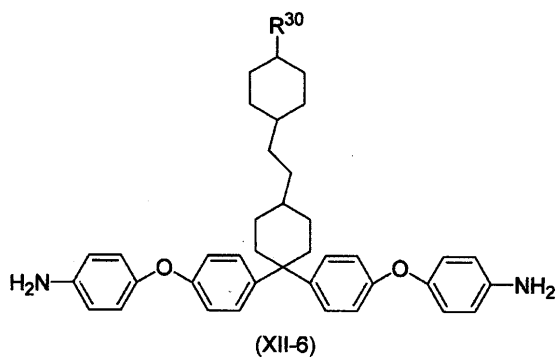
10



20



30



40

【0032】

前記一般式中、 R^{23} 、 R^{29} 及び R^{30} は、それぞれ炭素数 1 ~ 30 のアルキル、又は炭素数 1 ~ 30 のアルコキシを表す。

【0033】

50

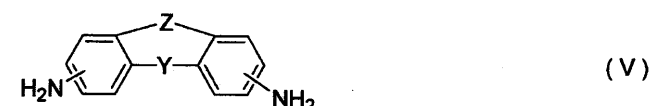
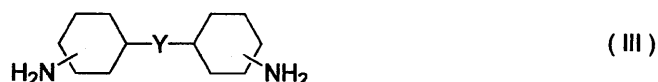
[8] 前記ジアミンは、下記一般式 (I) ~ (V I I) 及び (X V) で表される側鎖構造を有さないジアミンをさらに含むことを特徴とする [1] ~ [7] のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【 0 0 3 4 】

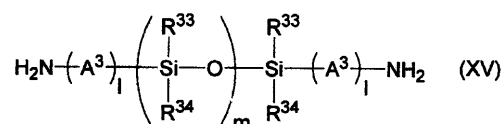
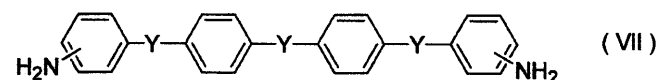
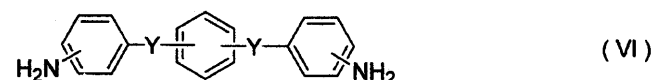
【 化 1 1 】



10



20



30

【 0 0 3 5 】

一般式 (I) 中、X は、 $-(\text{CH}_2)_m-$ (m は 1 ~ 6 の整数を表す) を表し、一般式 (I I I) 及び (V) ~ (V I I) 中、Y は独立して、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ (m は 1 ~ 6 の整数を表す) を表し、一般式 (V) 中、Z は単結合又はなしを表し、一般式 (X V) 中、 R^{33} 及び R^{34} はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル又はフェニルを表し、 A^3 は独立してメチレン、フェニレン又はアルキル置換されたフェニレンを表す。l は 1 ~ 6 の整数を表し、m は 1 ~ 10 の整数を表し、一般式 (I I) ~ (V I I) 中、シクロヘキサン環又はベンゼン環に結合している水素は独立して、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{PO}_3\text{H}_2$ と置き換えられていてもよく、一般式 (I V) 中のベンゼン環に結合している水素はベンジルで置き換えられていてもよい。

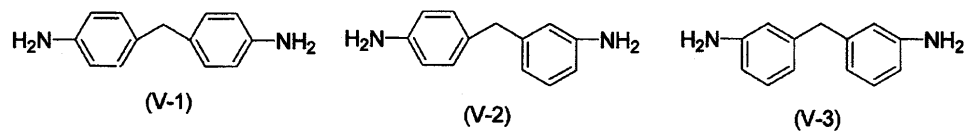
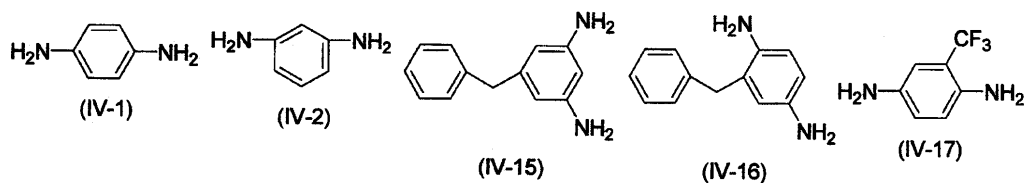
40

【 0 0 3 6 】

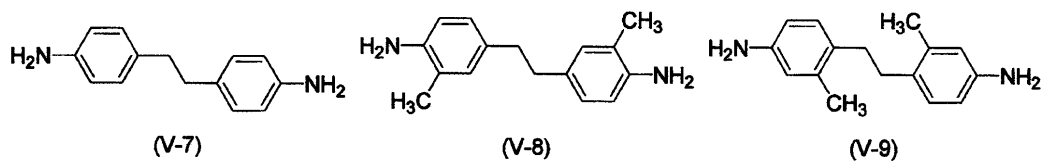
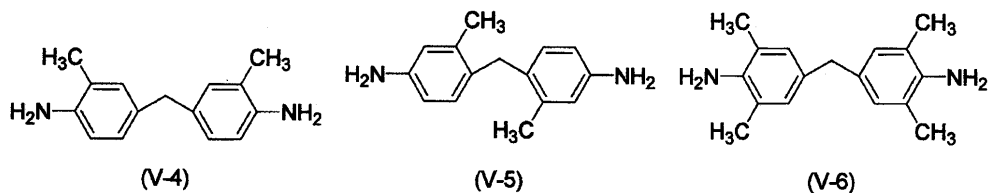
[9] 前記側鎖構造を有さないジアミンが、下記構造式 (I V - 1)、(I V - 2)、(I V - 1 5) ~ (I V - 1 7)、(V - 1) ~ (V - 1 3)、(V - 3 3)、(V - 3 5) ~ (V - 3 7)、(V I I - 2)、及び (X V - 1) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする [8] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 3 7 】

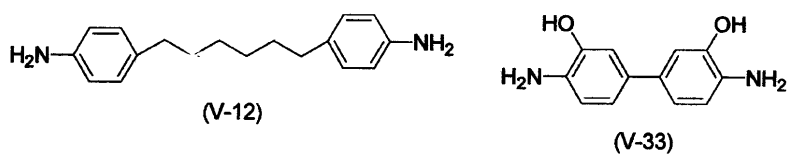
【化 1 2】



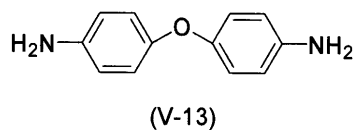
10



20

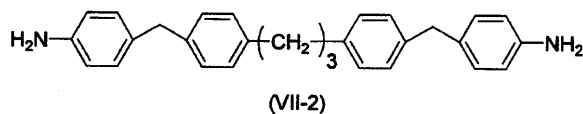
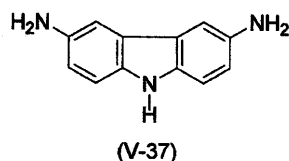
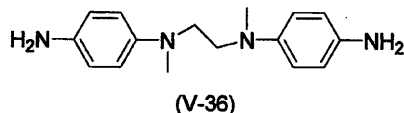
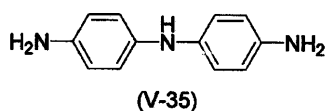


30

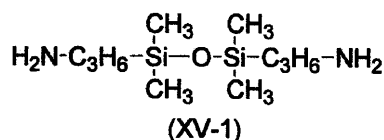


【 0 0 3 8】

【化 1 3】



10



【0039】

[10] 前記テトラカルボン酸二無水物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物を含むことを特徴とする[1]～[9]のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

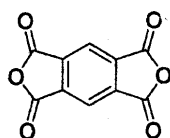
【0040】

[11] 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が下記構造式(1)、(2)、(5)～(7)及び(14)で表される化合物の少なくとも1つであることを特徴とする[10]に記載の液晶配向剤。

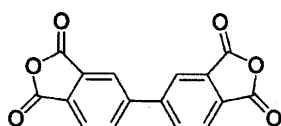
20

【0041】

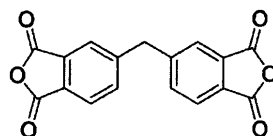
【化 1 4】



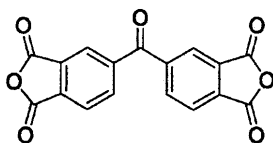
(1)



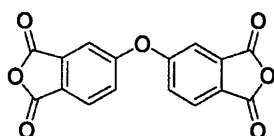
(2)



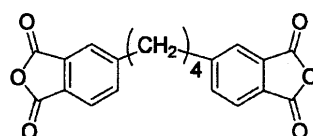
(5)



(6)



(7)



(14)

30

【0042】

[12] 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が前記構造式(1)で表される化合物であることを特徴とする[11]に記載の液晶配向剤。

【0043】

40

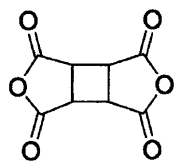
[13] 前記テトラカルボン酸二無水物は、脂環式テトラカルボン酸二無水物及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物の一方又は両方を含むことを特徴とする[1]～[12]のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【0044】

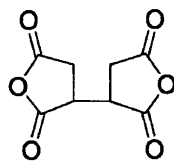
[14] 前記脂環式テトラカルボン酸二無水物及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物が下記構造式(19)、(23)、(25)、(35)～(39)、(44)及び(49)で表される化合物の少なくとも1つであることを特徴とする[13]に記載の液晶配向剤。

【0045】

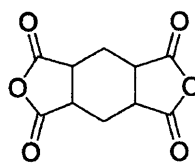
【化 15】



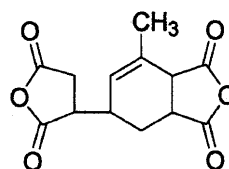
(19)



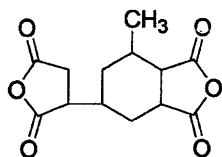
(23)



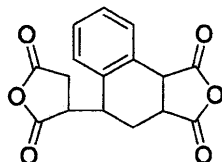
(25)



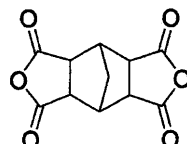
(35)



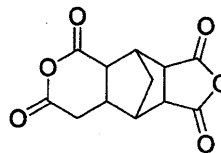
(36)



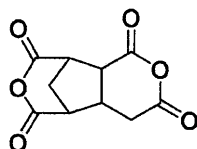
(37)



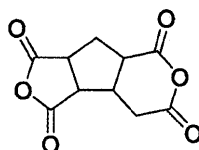
(38)



(39)



(44)



(49)

10

20

【0046】

【15】 前記脂環式テトラカルボン酸二無水物及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物が前記構造式(19)で表される化合物であることを特徴とする【14】に記載の液晶配向剤。

【0047】

【16】 前記ポリアミク酸又はその誘導体A及びBを含有する液晶配向剤であって、前記ポリアミク酸又はその誘導体Aは、前記ジアミンに前記側鎖構造を有するジアミンを含み、かつ前記ポリアミク酸又はその誘導体A及びBのジアミンの一方又は両方に一般式(1)～(8)で表されるジアミンを含むことを特徴とする【6】～【15】のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

30

【0048】

【17】 アルケニル置換ナジイミド化合物、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物、オキサジン化合物、オキサゾリン化合物、及びエポキシ化合物から選ばれる一以上をさらに含有することを特徴とする【1】～【16】のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【0049】

【18】 【1】～【17】のいずれか一項に記載の液晶配向剤の塗膜が加熱されて形成される液晶配向膜。

40

【0050】

【19】 一对の基板と、液晶分子を含有し、前記一对の基板の間に形成される液晶層と、液晶層に電圧を印加する電極と、前記液晶分子を所定の方に配向させる液晶配向膜とを有する液晶表示素子において、前記液晶配向膜が【18】に記載の液晶配向膜であることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の効果】

【0051】

本発明により、イオン密度が高く、種々の駆動方式に適用できる液晶表示素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 5 2 】

本発明の液晶配向剤は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応生成物であるポリアミック酸又はその誘導体を含有する。前記ポリアミック酸の誘導体とは、溶剤を含有する後述する液晶配向剤としたときに溶剤に溶解する成分であり、その液晶配向剤を後述する液晶配向膜としたときに、ポリイミドを主成分とする液晶配向膜を形成することができる成分である。このようなポリアミック酸の誘導体としては、例えば可溶性ポリイミド、ポリアミック酸エステル、及びポリアミック酸アミド等が挙げられ、より具体的には 1) ポリアミック酸の全てのアミノとカルボキシルとが脱水閉環反応したポリイミド、 2) 部分的に脱水閉環反応した部分ポリイミド、 3) ポリアミック酸のカルボキシルがエステルに変換されたポリアミック酸エステル、 4) テトラカルボン酸二無水物化合物に含まれる酸二無水物の一部を有機ジカルボン酸に置き換えて反応させて得られたポリアミック酸 - ポリアミド共重合体、さらに 5) 該ポリアミック酸 - ポリアミド共重合体の一部もしくは全部を脱水閉環反応させたポリアミドイミドが挙げられる。前記ポリアミック酸又はその誘導体は、一種の化合物であってもよいし、二種以上であってもよい。

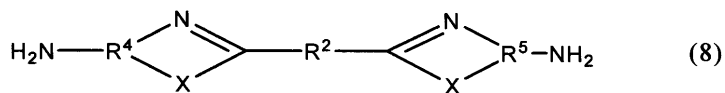
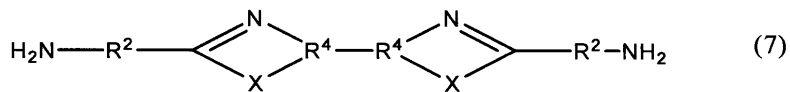
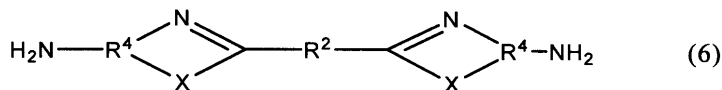
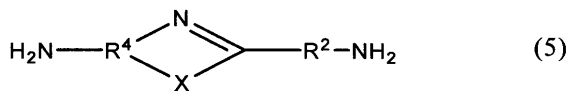
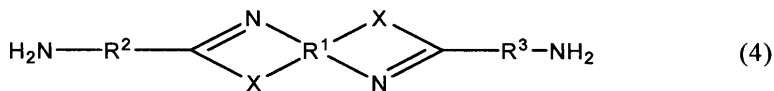
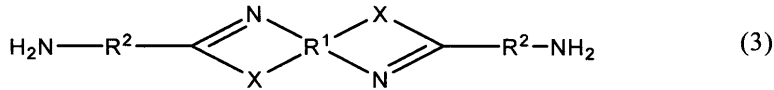
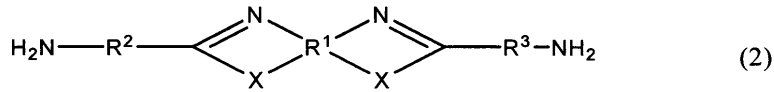
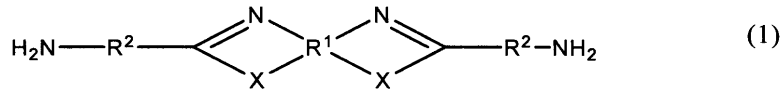
10

【 0 0 5 3 】

前記ジアミンは下記一般式 (1) ~ (8) で表されるジアミンを含む。本発明で用いられるジアミンは、一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。

【 0 0 5 4 】

【化 1 6】



【 0 0 5 5 】

一般式 (1) ~ (8) 中、X は酸素原子又は NR^6 (式中、 R^6 は水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基又はフェニル基を示す) を表し、 R^1 、 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立して、単環又は複数の環から構成される芳香族環基又は複素環基を表し、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、単環又は複数の環から構成される芳香族環基、複素環基又は脂肪族環基、これらの環基にアルキレンが結合した基又はアルキレン基を表す。

【 0 0 5 6 】

前記一般式 (1) ~ (8) 中、X が酸素原子の場合にはオキサゾールを表し、前記ジアミンが、下記一般式 (O) - 1 ~ (O) - 6 で表されるオキサゾールであることが好ましい。

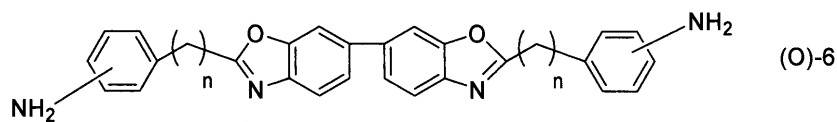
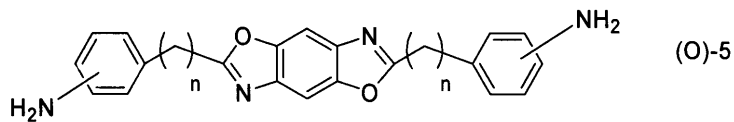
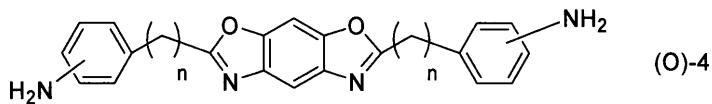
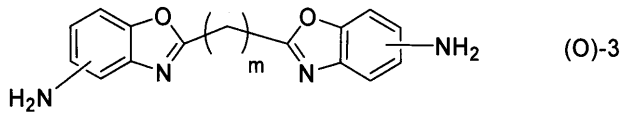
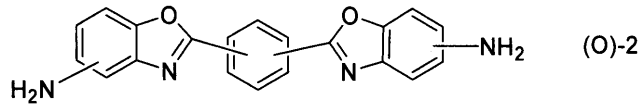
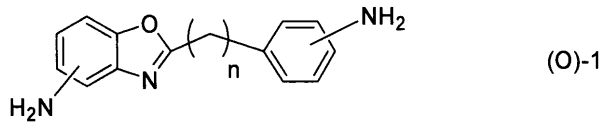
10

20

30

40

【化 1 7】



上記一般式 (O) - 1 ~ (O) - 6 中、n は独立して 0 ~ 8 の整数を表し、m は 1 ~ 8 の整数を表す。

【0057】

前記オキサゾールのうち、(O) - 2 で表される芳香族オキサゾールまたは (O) - 3 で表されるアルキルオキサゾールであることが更に好ましい。

【0058】

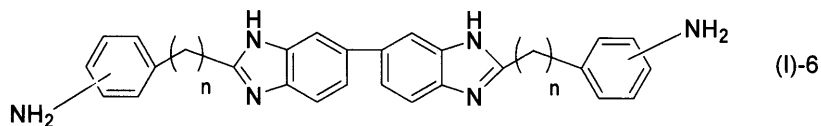
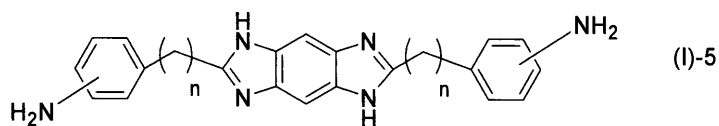
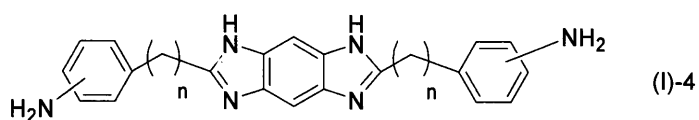
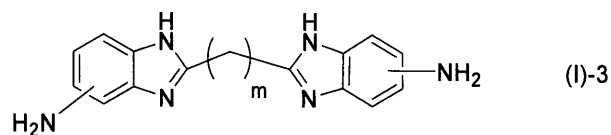
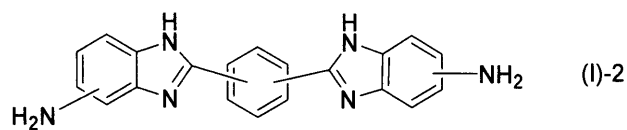
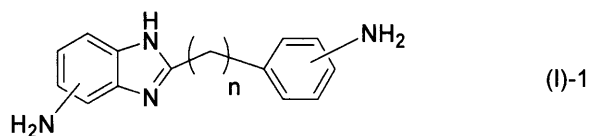
また、一般式 (1) ~ (8) 中、X が NR^6 (式中、 R^6 は水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基又はフェニル基を示す) の場合にはイミダゾールを表し、前記ジアミンが、下記一般式 (I) - 1 ~ (I) - 6 で表されるイミダゾールであることが好ましい。

10

20

30

【化 1 8】



10

20

30

上記一般式 (I) - 1 ~ (I) - 6 中、 n は独立して 0 ~ 8 の整数を表し、 m は 1 ~ 8 の整数を表す。

【0059】

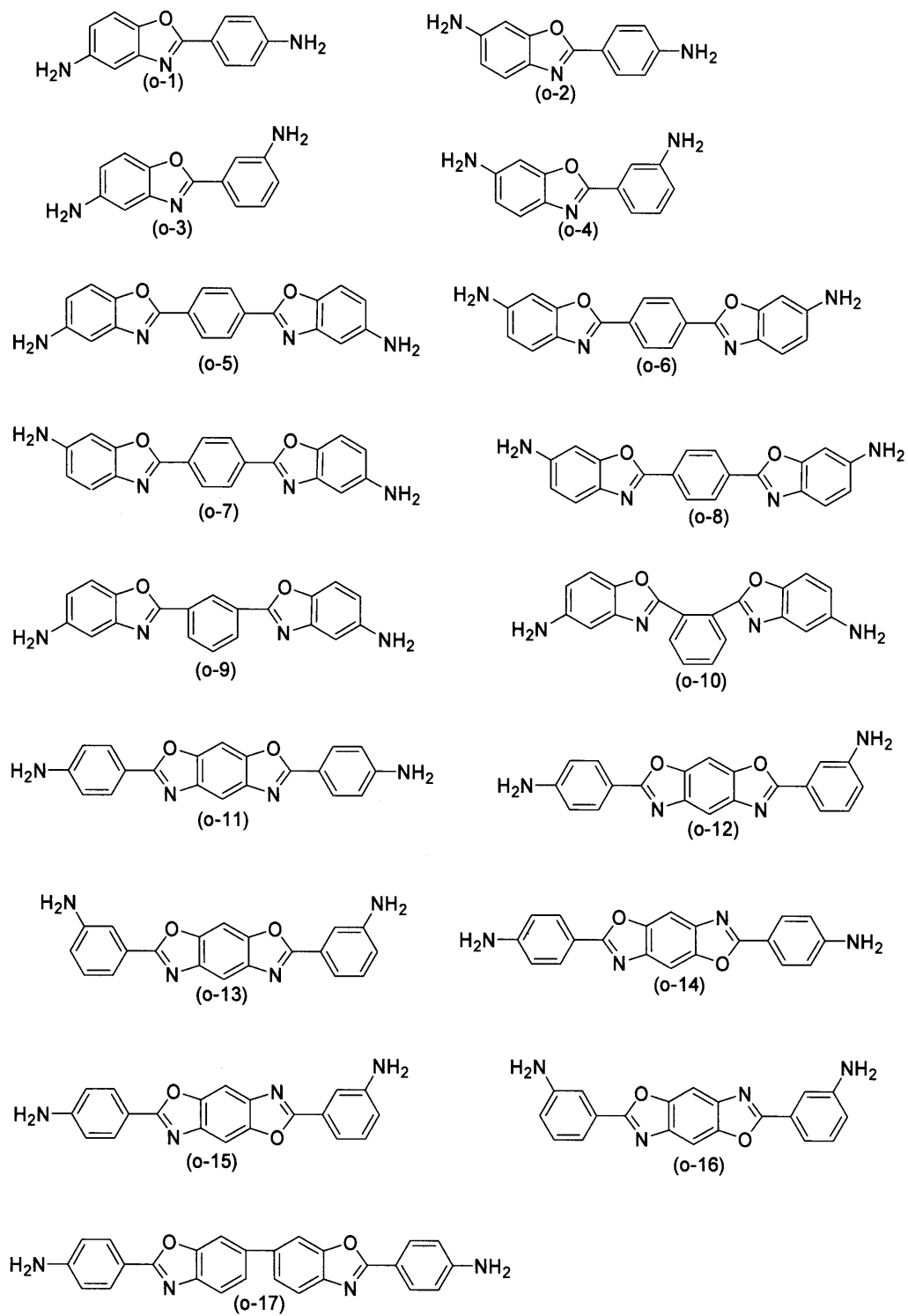
前記イミダゾールのうち、(I) - 2 で表される芳香族イミダゾールまたは (I) - 3 で表されるアルキルイミダゾールであることが更に好ましい。

【0060】

本発明において一般式 (1) ~ (8) で表されるジアミンとしては、例えば以下の化合物が挙げられる。

【0061】

【化 19】



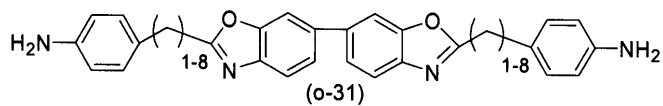
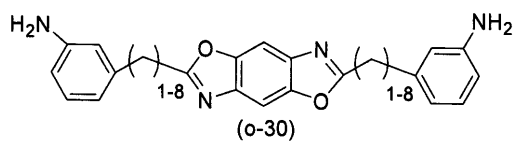
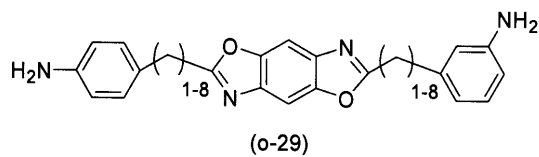
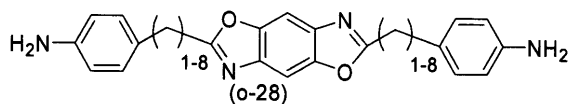
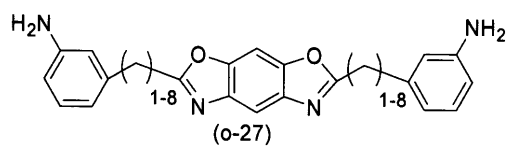
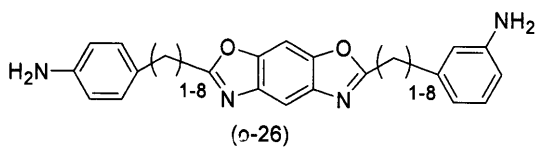
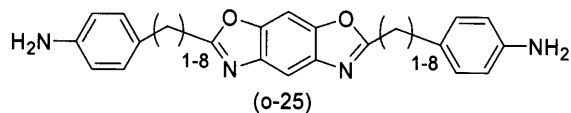
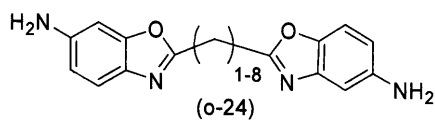
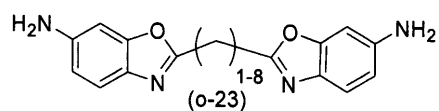
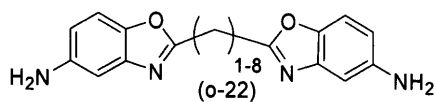
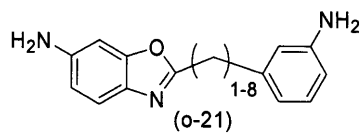
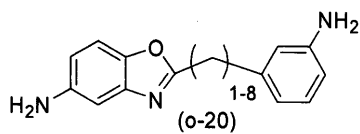
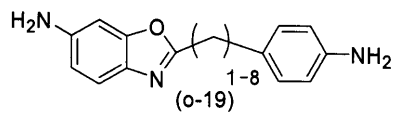
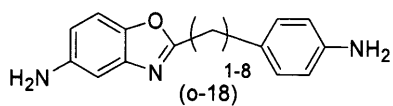
10

20

30

40

【化 20】



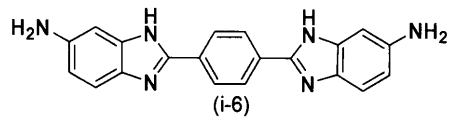
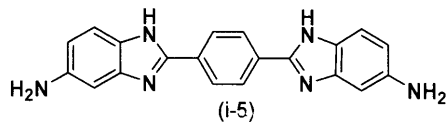
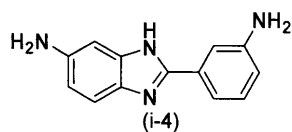
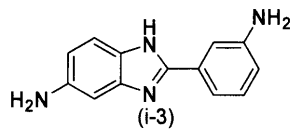
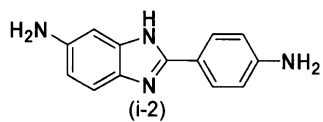
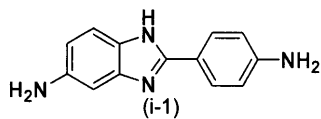
10

20

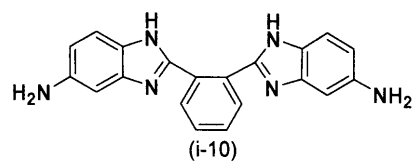
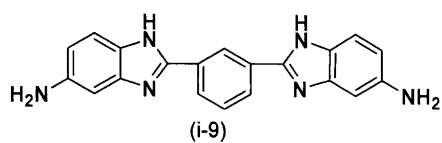
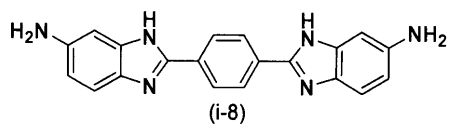
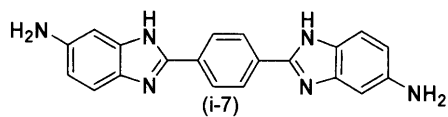
30

40

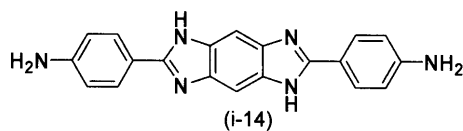
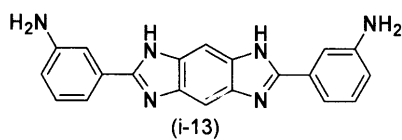
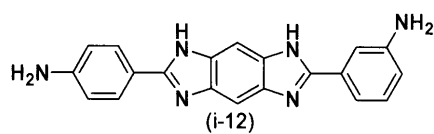
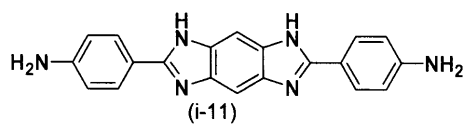
【化 2 1】



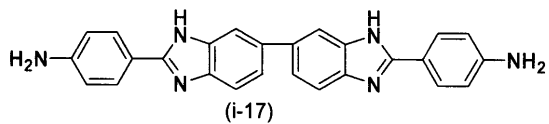
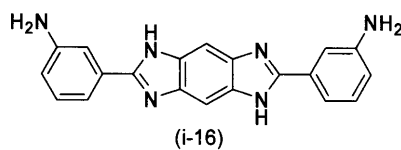
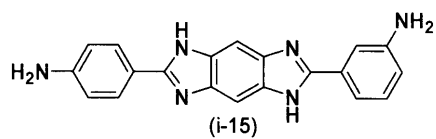
10



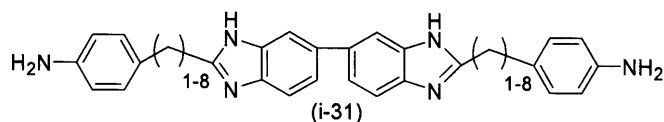
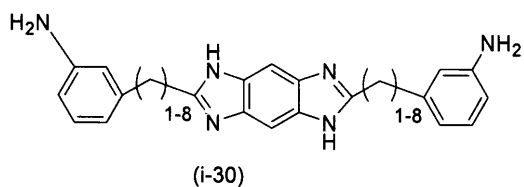
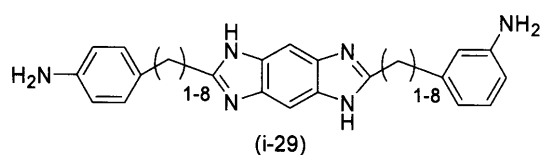
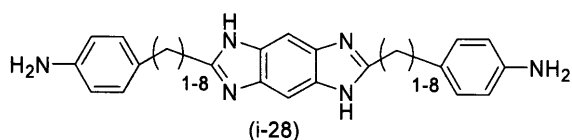
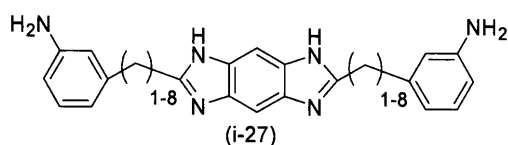
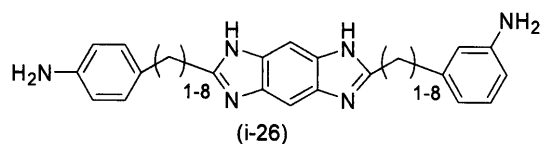
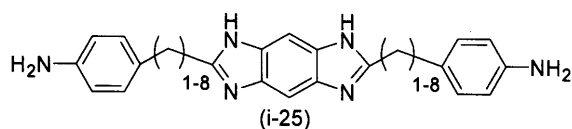
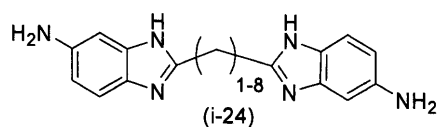
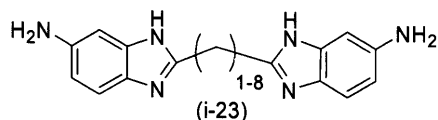
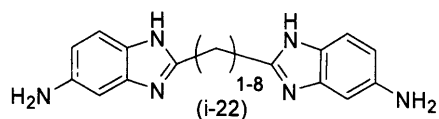
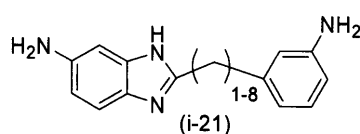
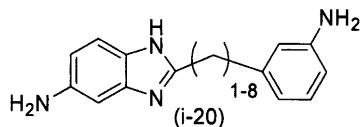
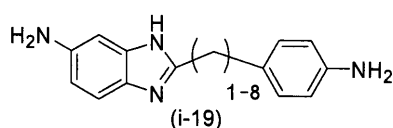
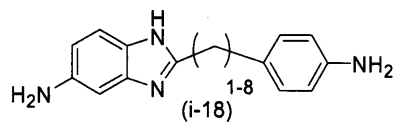
20



30



【化 2 2】



【0062】

上記ジアミンのうち、特に好ましく用いられるものは(o - 9)、(o - 10)、(o - 22)、(i - 5) ~ (i - 10)、(i - 22)で表される化合物である。

【0063】

前記一般式(1) ~ (8)で表されるジアミンは、液晶表示素子において所望のイオン密度を発現させ、またその長期安定性を実現させる観点から、本発明の液晶配向剤におけるポリアミック酸を構成するジアミンにおいてモル比で20 ~ 100 %含まれることが好ましく、35 ~ 100 %含まれることがより好ましい。

【0064】

10

20

30

40

50

前記一般式(1)～(8)で表されるジアミンは、公知の方法によって製造することができる。このような製造方法としては、例えば非特許文献1に記載されているような、1,2-フェニレンジアミンにフタル酸無水物を窒素雰囲気下で反応させ、反応物を濃硫酸に溶解し発煙硝酸と混合させて得られる化合物のニトロ基を、スズ、塩酸等の還元剤を用いる通常の還元条件でアミノ基に還元する方法が挙げられる。

【0065】

前記ジアミンは、前記一般式(1)～(8)で表されるジアミンのみを含んでいてもよいし、他のジアミンをさらに含んでいてもよい。他のジアミンとしては、例えば側鎖構造を有するジアミン及び側鎖構造を有さないジアミンが挙げられる。このような他のジアミンは、一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。

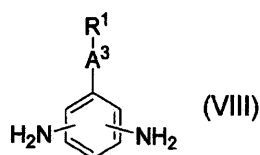
10

【0066】

前記側鎖構造を有するジアミンとは、二つのアミノ基を結ぶ置換基を主鎖としたときに、主鎖から分岐する、所望のプレチルト角を発現させることができる置換基(側鎖)を有するジアミンを意味する。側鎖構造を有するジアミンにおける側鎖は、要求されるプレチルト角に応じて適宜選択すればよいが、例えば、該側鎖には炭素数3以上の基が挙げられる。前記側鎖構造を有するジアミンには、下記一般式(VIII)及び(X)～(XII)で表される化合物が挙げられる。

【0067】

【化23】



20

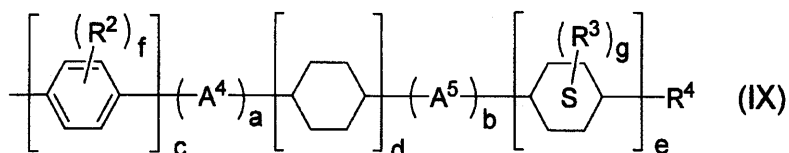
【0068】

一般式(VIII)中、 A^3 は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-(CH_2)_m-$ (m は1～6の整数を表す)を表し、 R^1 は、ステロイド骨格を有する基、下記一般式(IX)で表される基を表し、さらには、ベンゼン環に結合している2つのアミノ基の位置関係がパラのときは炭素数1～30のアルキルをさらに含み、該位置関係がメタのときは炭素数1～30のアルキル又はフェニルをさらに含む。該アルキルにおいては、任意の $-CH_2-$ が独立して $-CF_2-$ 、 $-CHF-$ 、 $-O-$ (ただし非連続)、 $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく、 $-CH_3$ が $-CH_2F$ 、 $-CHF_2$ 又は $-CF_3$ で置き換えられていてもよい。また、該フェニルの水素は独立して、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-OCF_3$ と置き換えられていてもよい。

30

【0069】

【化24】



40

【0070】

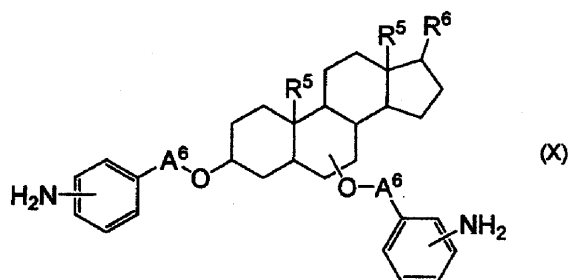
一般式(IX)中、 A^4 及び A^5 はそれぞれ独立して、単結合、 $-O-$ (ただし非連続)、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH=CH-$ 又は炭素数1～12のアルキレンを表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、 $-F$ 又は $-CH_3$ を表し、環Sは独立して1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイル又はアントラセン-9,10-ジイルを表し、 R^4 は-

50

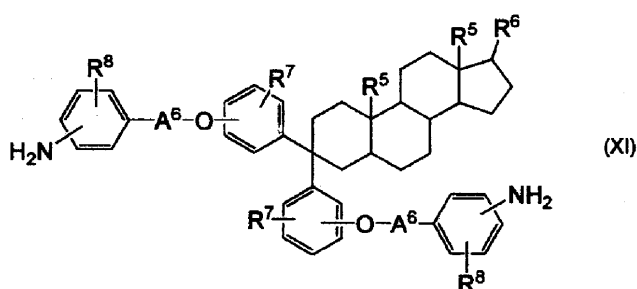
H、-F、炭素数1～30のアルキル、炭素数1～30のフッ素置換アルキル、炭素数1～30のアルコキシ、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂又は-OCF₃を表し、a及びbはそれぞれ0～4の整数を表し、c、d及びeはそれぞれ0～3の整数を表し、f及びgはそれぞれ独立して0～2の整数を表し、かつc+d+e=1である。

【0071】

【化25】



10



20

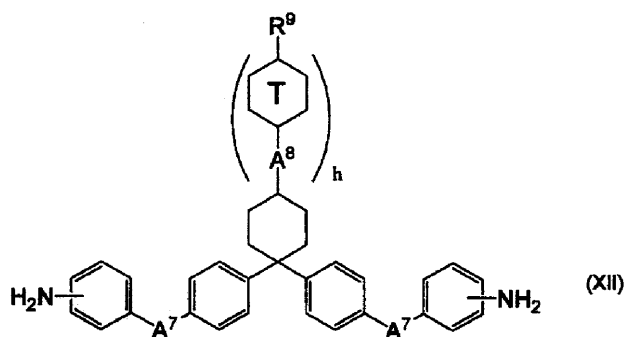
【0072】

一般式(X)及び(XI)中、R⁵は独立して-H又は-CH₃を表し、R⁶は-H、又は炭素数1～20のアルキル又はアルケニルを表し、A⁶は独立して単結合、-C(=O)-又は-CH₂-を表す。また一般式(XI)中、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立して炭素数1～20のアルキル又はフェニルを表す。

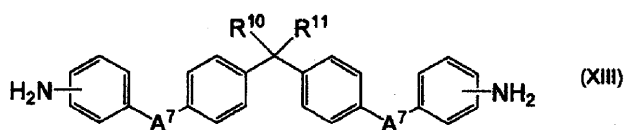
【0073】

【化26】

30



40



【0074】

一般式(XII)及び(XIII)中、A⁷は独立して-O-又は炭素数1～6のアルキレンを表す。また一般式(XII)中、R⁹は-H又は炭素数1～30のアルキルを表し、該アルキルのうち炭素数2～30のアルキルの任意の-CH₂-は、-O-(ただし

50

非連続)、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置き換えられてもよく、 A^8 は単結合又は炭素数1～3のアルキレンを表し、環Tは1,4-フェニレン又は1,4-シクロヘキシレンを表し、hは0又は1を表す。さらに一般式(XIII)中、 R^{10} は炭素数6～22のアルキルを表し、 R^{11} は炭素数1～22のアルキルを表す。

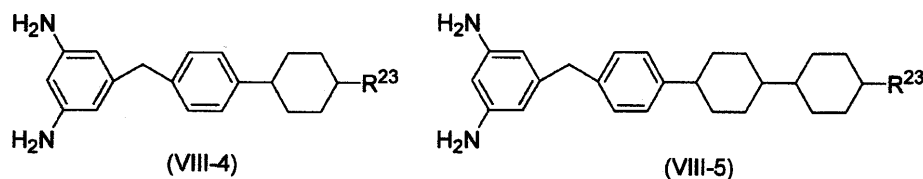
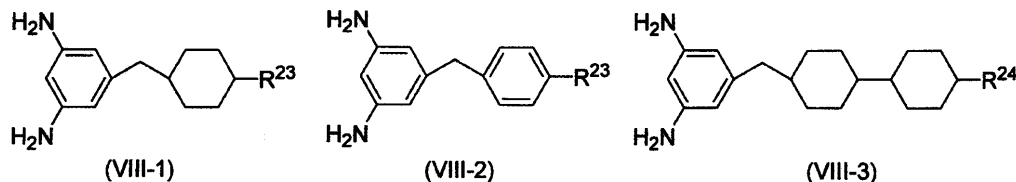
【0075】

一般式(VIII)で表されるジアミンとしては、例えば下記一般式(VIII-1)～(VIII-37)及び構造式(VIII-38)～(VIII-43)で表されるジアミンが挙げられる。

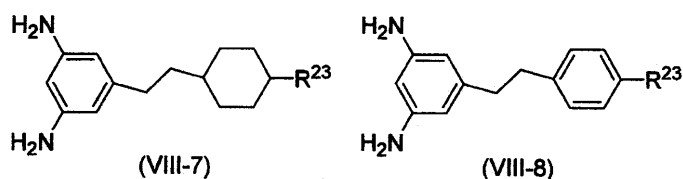
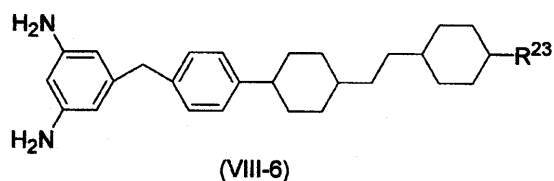
【0076】

【化27】

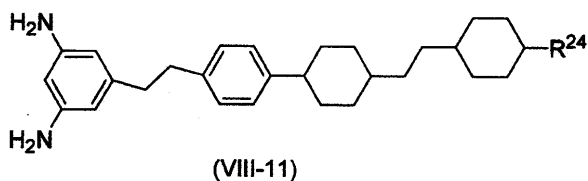
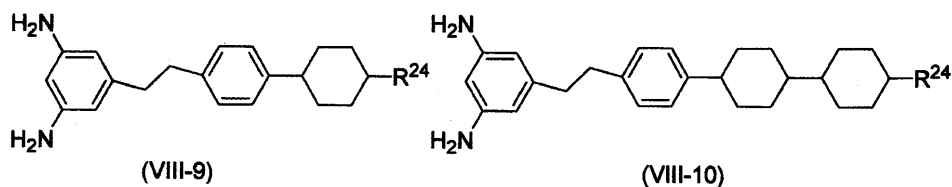
10



20



30



40

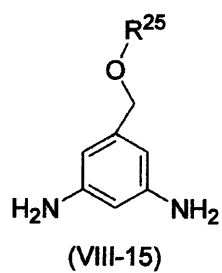
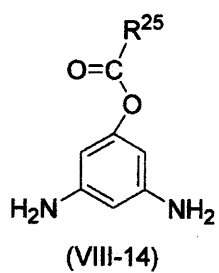
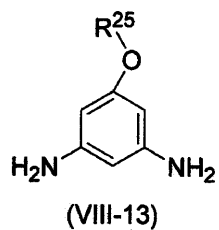
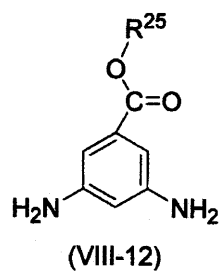
【0077】

一般式(VIII-1)～(VIII-11)中、 R^{23} は炭素数1～30のアルキル又は炭素数1～30のアルコキシを表すことが好ましく、炭素数5～25のアルキル又は炭素数5～25のアルコキシを表すことがさらに好ましい。また、 R^{24} は炭素数1～30のアルキル又は炭素数1～30のアルコキシを表すことが好ましく、炭素数3～25のアルキル又は炭素数3～25のアルコキシを表すことがさらに好ましい。

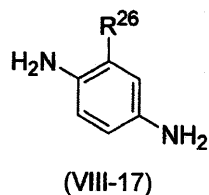
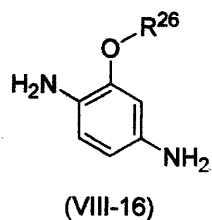
50

【 0 0 7 8 】

【 化 2 8 】



10



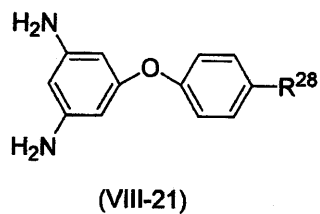
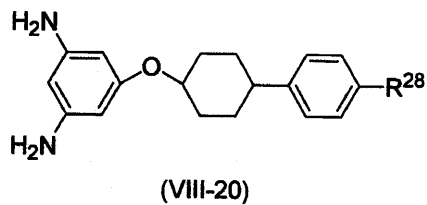
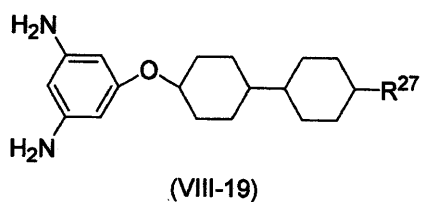
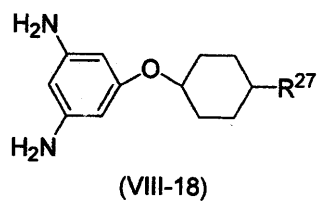
【 0 0 7 9 】

一般式 (VIII-12) ~ (VIII-15) 中、 R^{25} は炭素数 4 ~ 30 のアルキルを表すことが好ましく、炭素数 6 ~ 25 のアルキルを表すことがさらに好ましい。一般式 (VIII-16) 及び (VIII-17) 中、 R^{26} は炭素数 6 ~ 30 のアルキルを表すことが好ましく、炭素数 8 ~ 25 のアルキルを表すことがさらに好ましい。

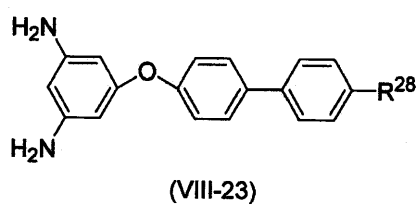
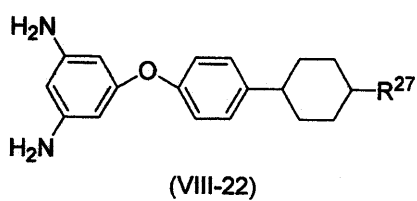
20

【 0 0 8 0 】

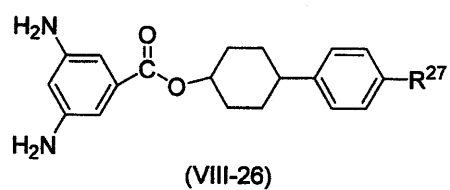
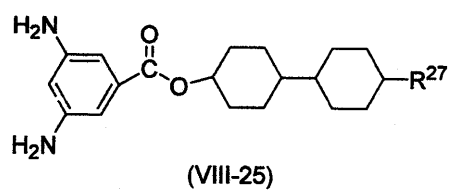
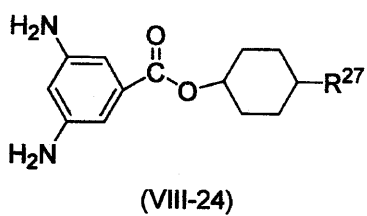
【化 2 9】



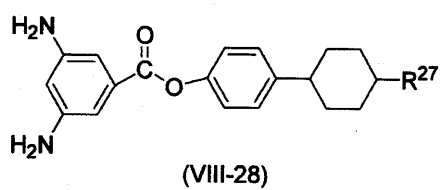
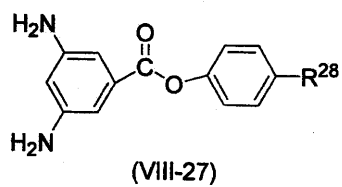
10



20



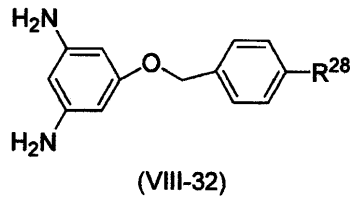
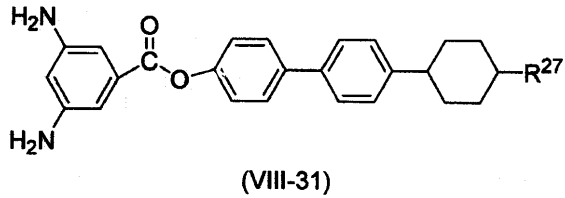
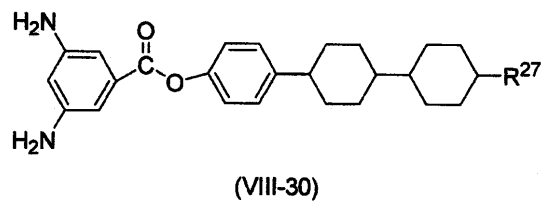
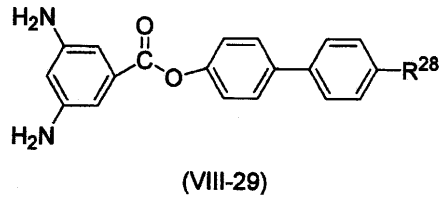
30



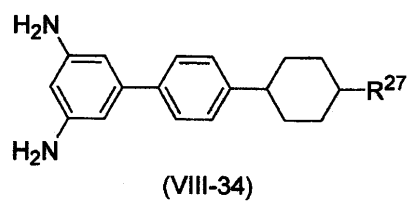
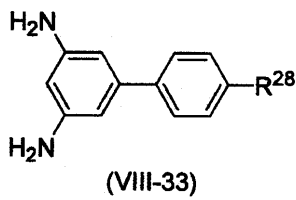
40

【 0 0 8 1 】

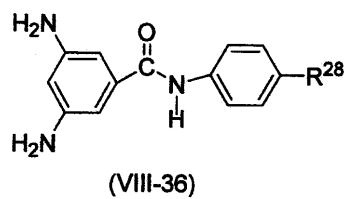
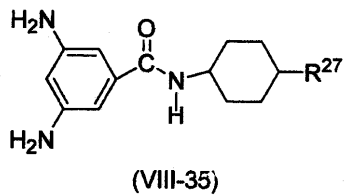
【化 3 0】



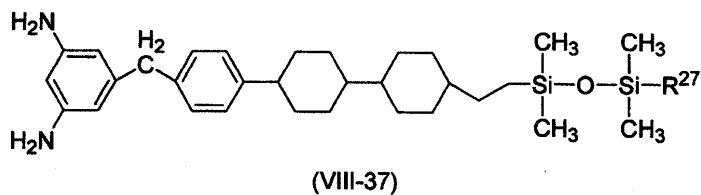
10



20



30



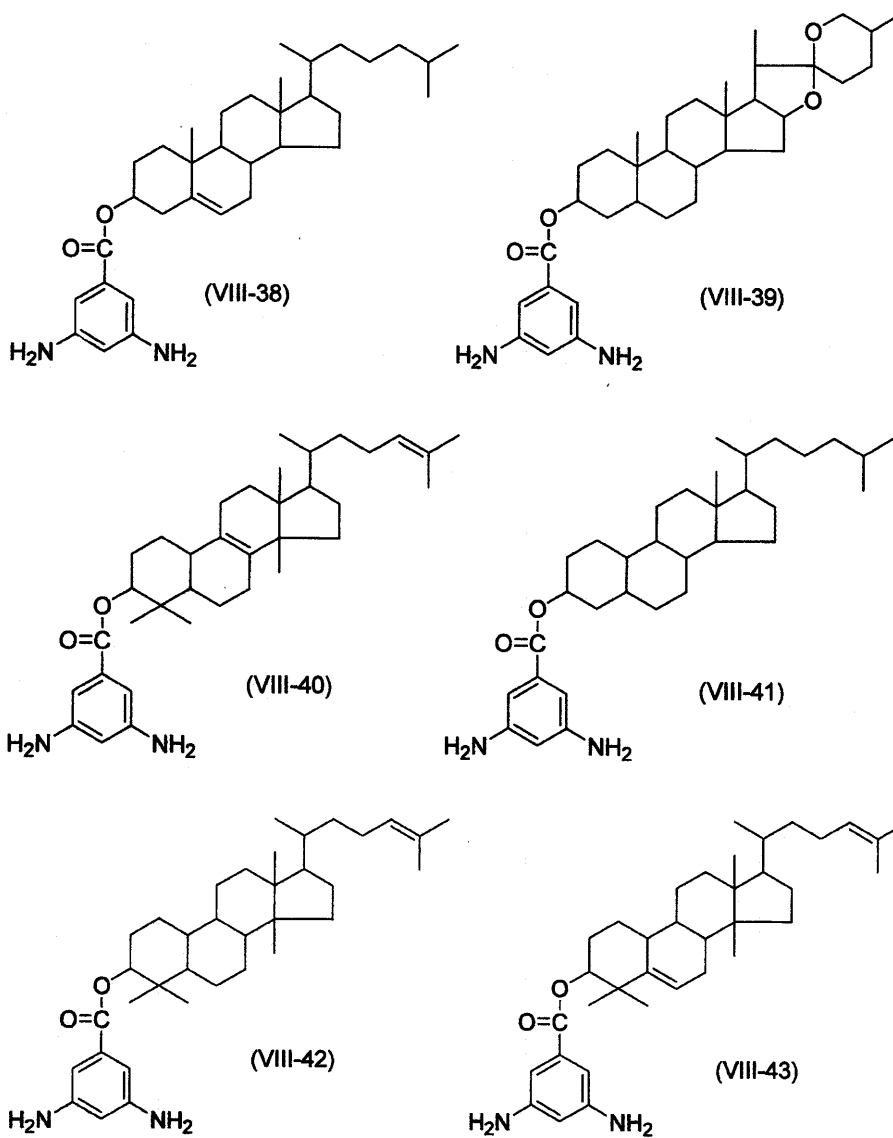
【 0 0 8 2】

一般式 (VIII-18) ~ (VIII-37) において、 R^{27} は炭素数 1 ~ 30 のアルキル、又は炭素数 1 ~ 30 のアルコキシを表すことが好ましく、炭素数 3 ~ 25 のアルキル又は炭素数 3 ~ 25 のアルコキシを表すことがさらに好ましい。また R^{28} は、-H、-F、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂ 又は -OCF₃ を表すことが好ましく、炭素数 3 ~ 25 のアルキル又は炭素数 3 ~ 25 のアルコキシを表すことがさらに好ましい。

40

【 0 0 8 3】

【化 3 1】



10

20

30

【 0 0 8 4 】

これらのうち、一般式 (VIII-1) ~ (VIII-11) で表されるジアミンが好ましく、一般式 (VIII-2) 及び (VIII-4) ~ (VIII-6) で表されるジアミンがより好ましい。

【 0 0 8 5 】

前記一般式 (X) で表されるジアミンでは、一般式 (X) において、二つの「 NH_2 - Ph - A⁶ - O - 」の一方はステロイド骨格の 3 位に結合し、もう一方は 6 位に結合していることが好ましい。また、二つのアミノ基はそれぞれ、フェニル環炭素に結合しており、A⁶ の結合位置に対して、メタ又はパラに結合していることが好ましい。

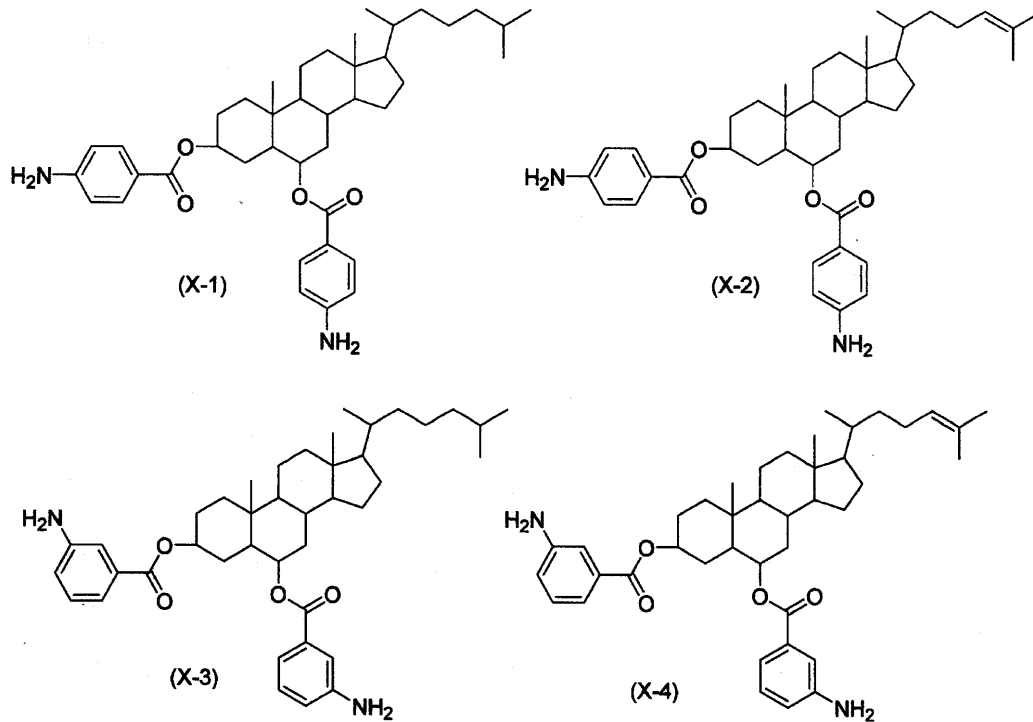
40

【 0 0 8 6 】

一般式 (X) で表されるジアミンとしては、例えば下記構造式 (X-1) ~ (X-4) で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 0 8 7 】

【化 3 2】



10

20

【 0 0 8 8 】

前記一般式 (X I) で表されるジアミンでは、一般式 (X I) において、二つの「 $\text{NH}_2 - (\text{R}^6 -) \text{Ph} - \text{A}^6 - \text{O} -$ 」は、それぞれフェニル環の炭素に結合しているが、好ましくはステロイド骨格が結合している炭素に対してメタ又はパラの炭素に結合している。また、二つのアミノ基はそれぞれフェニル環炭素に結合しているが、 A^6 に対してメタ又はパラに結合していることが好ましい。

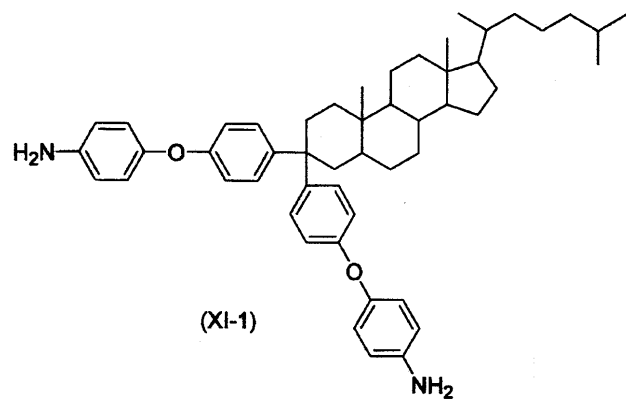
【 0 0 8 9 】

一般式 (X I) で表されるジアミンとしては、例えば下記構造式 (X I - 1) ~ (X I - 8) で表されるジアミンが挙げられる。

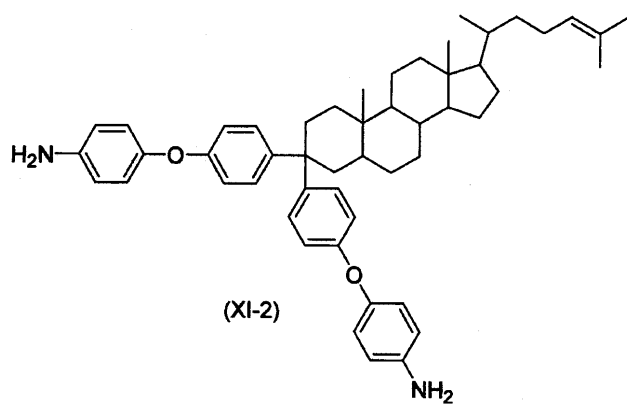
30

【 0 0 9 0 】

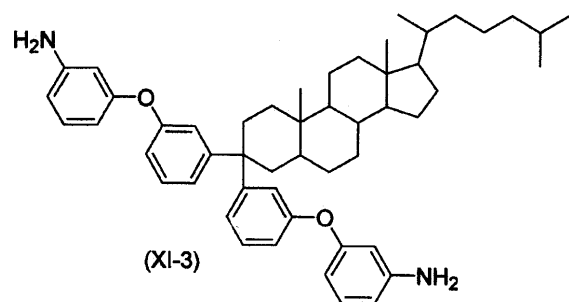
【化 3 3】



10



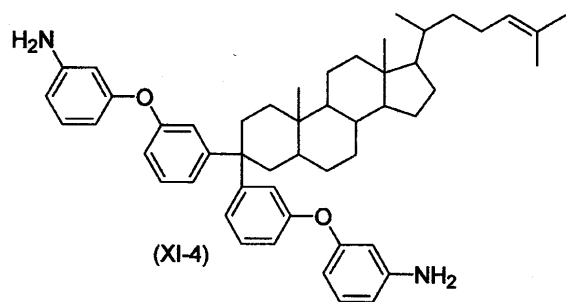
20



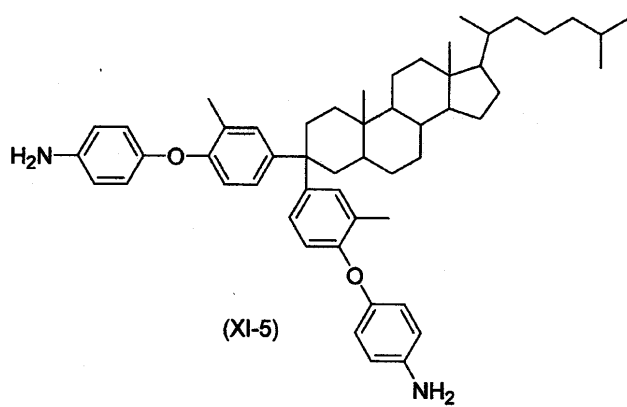
30

【 0 0 9 1 】

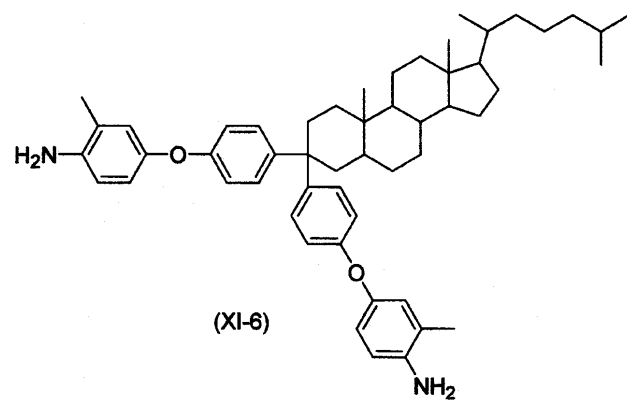
【化 3 4】



10



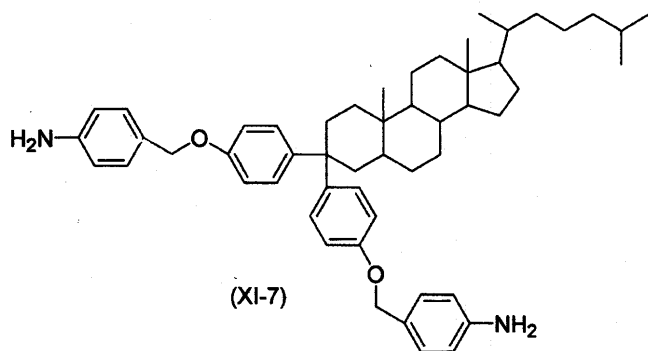
20



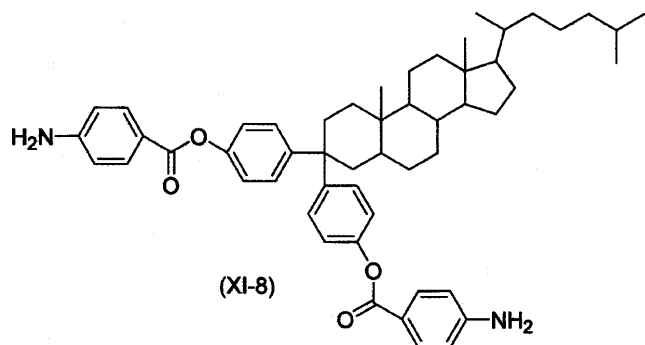
30

【 0 0 9 2 】

【化 3 5】



10



20

【 0 0 9 3 】

前記一般式 (X I I) で表されるジアミンでは、一般式 (X I I) において、二つのアミノ基はそれぞれフェニル環の炭素に結合しているが、A⁷に対してメタ又はパラに結合していることが好ましい。

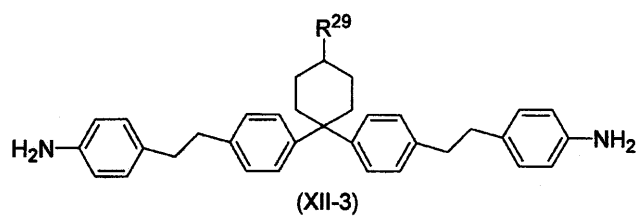
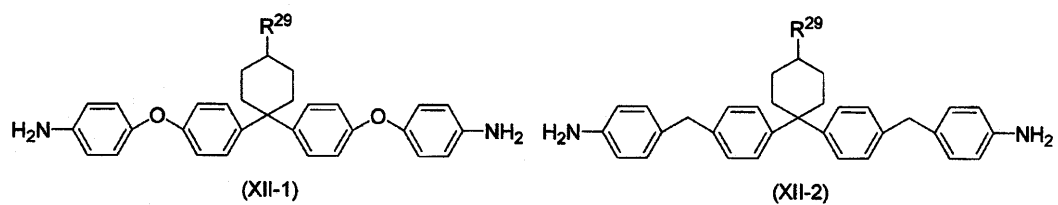
【 0 0 9 4 】

一般式 (X I I) で表されるジアミンとしては、例えば下記一般式 (X I I - 1) ~ (X I I - 8) で表されるジアミンが挙げられる。

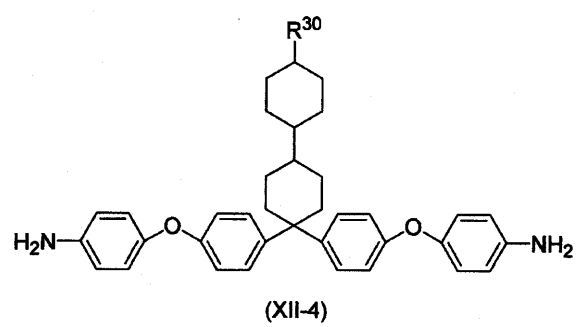
【 0 0 9 5 】

30

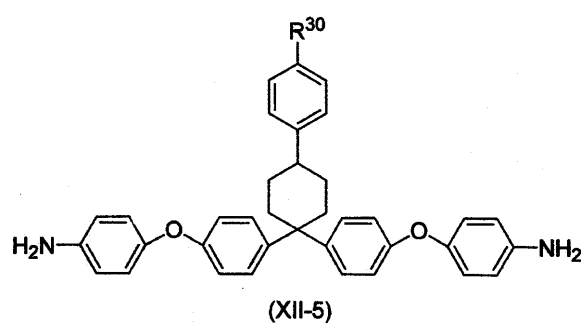
【化 3 6】



10



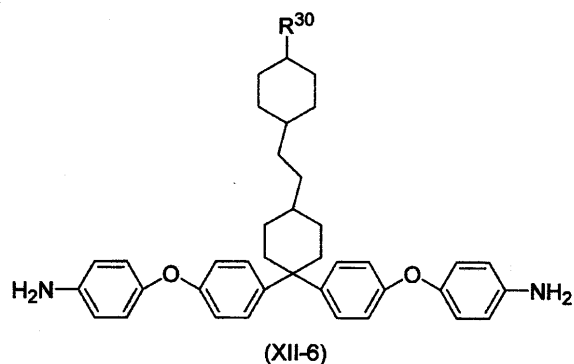
20



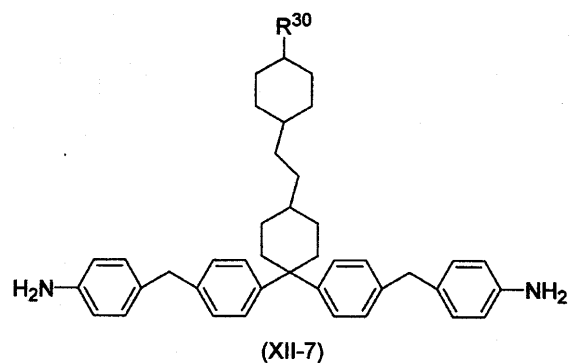
30

【 0 0 9 6 】

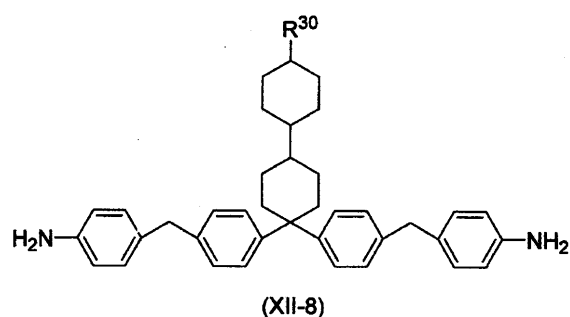
【化 3 7】



10



20



30

【 0 0 9 7】

一般式 (XII-1) ~ (XII-3) 中、R²⁹は - H、炭素数 1 ~ 30 のアルキル又は炭素数 1 ~ 30 のアルコキシを表すことが好ましく、炭素数 3 ~ 30 のアルキル又は炭素数 3 ~ 30 のアルコキシを表すことがより好ましい。また一般式 (XII-4) ~ (XII-8) 中、R³⁰は - H、炭素数 1 ~ 30 のアルキル又は炭素数 1 ~ 30 のアルコキシを表すことが好ましく、炭素数 3 ~ 30 のアルキル又は炭素数 3 ~ 30 のアルコキシを表すことがより好ましい。

【 0 0 9 8】

前記一般式 (XII-1) で表されるジアミンでは、一般式 (XII-1) において、二つのアミノ基はそれぞれフェニル環の炭素に結合しているが、A⁷に対してメタ又はパラに結合していることが好ましい。

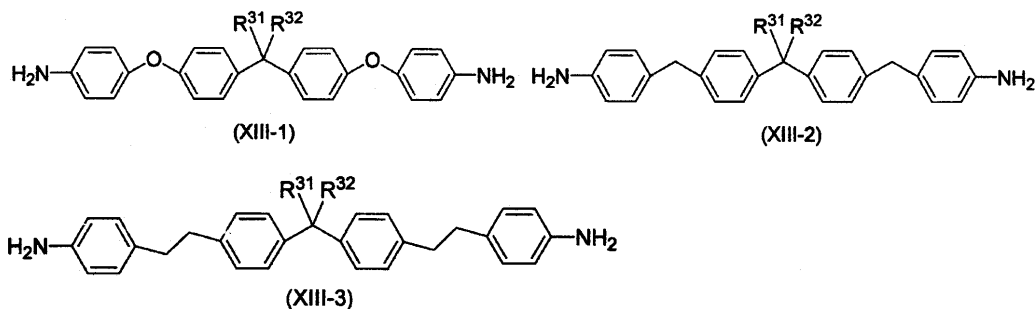
40

【 0 0 9 9】

一般式 (XII-1) で表されるジアミンとしては、例えば下記一般式 (XII-1) ~ (XII-3) で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 1 0 0】

【化 3 8】



10

【0101】

一般式 (XIII-1) ~ (XIII-3) 中、 R^{31} は炭素数 6 ~ 22 のアルキルを表すことが好ましく、炭素数 6 ~ 20 のアルキルを表すことがより好ましい。 R^{32} は -H、又は炭素数 1 ~ 22 のアルキルを表すことが好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキルを表すことがより好ましい。

【0102】

前記側鎖構造を有するジアミンは、一般式 (VIII-2)、(VIII-4) ~ (VIII-6)、(XII-2)、(XII-4) 及び (XII-6) で表される化合物から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

20

【0103】

前記側鎖構造を有するジアミンは、液晶表示素子において所望のプレチルト角を発現させる観点から、本発明の液晶配向剤におけるポリアミック酸を構成するジアミンにおいてモル比で 1 ~ 90 % 含まれることが好ましく、5 ~ 70 % 含まれることがより好ましい。

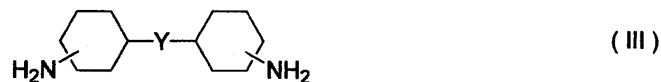
【0104】

前記側鎖構造を有さないジアミンとは、二つのアミノ基を結ぶ置換基を主鎖としたときに、主鎖から分岐する、所望のプレチルト角を発現させることができる置換基 (側鎖) を有さないジアミンを意味する。前記側鎖構造を有さないジアミンには、下記一般式 (I) ~ (VII) 及び (XV) で表される化合物が挙げられる。

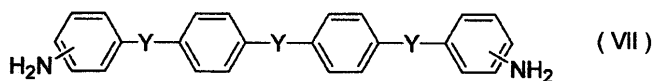
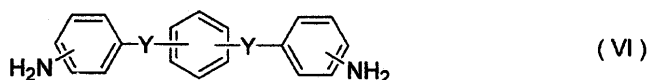
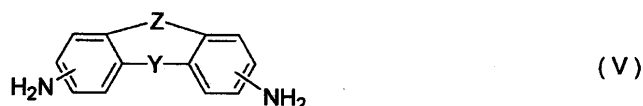
【0105】

30

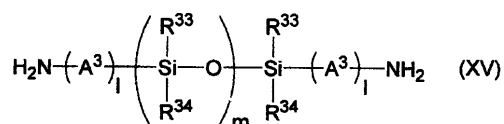
【化 3 9】



10



20



【0106】

一般式 (I) 中、X は、 $-(\text{CH}_2)_m-$ (m は 1 ~ 6 の整数を表す) を表し、一般式 (III) 及び (V) ~ (VII) 中、Y は独立して、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ (m は 1 ~ 6 の整数を表す) を表し、一般式 (V) 中、Z は単結合又はなしを表し、一般式 (XV) 中、 R^{33} 及び R^{34} はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル又はフェニルを表し、 A^3 は独立してメチレン、フェニレン又はアルキル置換されたフェニレンを表す。l は 1 ~ 6 の整数を表し、m は 1 ~ 10 の整数を表し、一般式 (III) ~ (VII) 中、シクロヘキサン環又はベンゼン環に結合している水素は独立して、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{PO}_3\text{H}_2$ と置き換えられていてもよく、一般式 (IV) 中のベンゼン環に結合している水素はベンジルで置き換えられていてもよい。

30

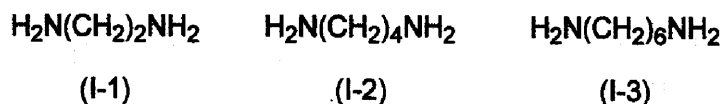
【0107】

40

一般式 (I) で表されるジアミンとしては、例えば下記構造式 (I-1) ~ (I-3) で表されるジアミンが挙げられる。

【0108】

【化 4 0】



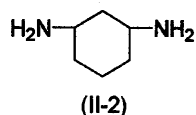
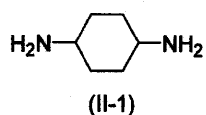
【0109】

50

一般式 (I I) で表されるジアミンとしては、例えば下記構造式 (I I - 1)、(I I - 2) で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 1 1 0 】

【 化 4 1 】



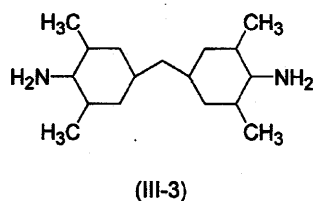
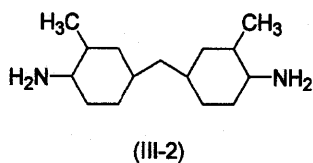
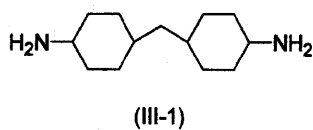
【 0 1 1 1 】

10

一般式 (I I I) で表されるジアミンとしては、例えば下記構造式 (I I I - 1) ~ (I I I - 3) で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 1 1 2 】

【 化 4 2 】



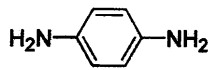
20

【 0 1 1 3 】

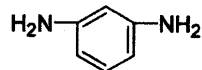
一般式 (I V) で表されるジアミンとしては、例えば下記構造式 (I V - 1) ~ (I V - 1 7) で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 1 1 4 】

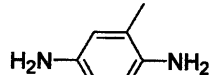
【化 4 3】



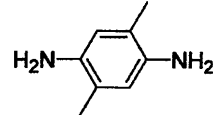
(IV-1)



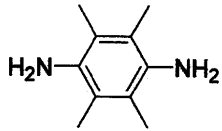
(IV-2)



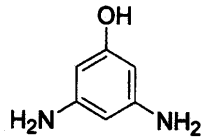
(IV-3)



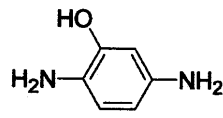
(IV-4)



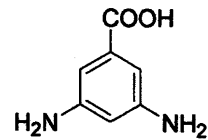
(IV-5)



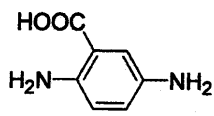
(IV-6)



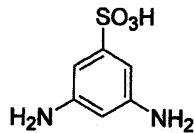
(IV-7)



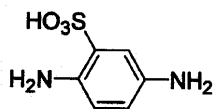
(IV-8)



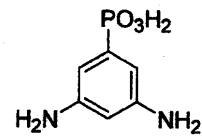
(IV-9)



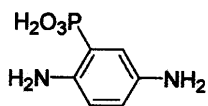
(IV-10)



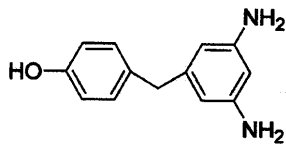
(IV-11)



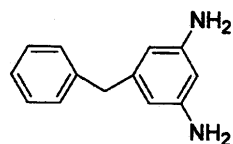
(IV-12)



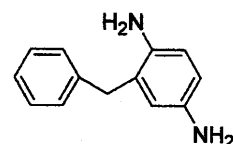
(IV-13)



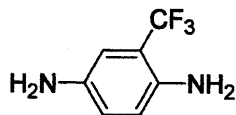
(IV-14)



(IV-15)



(IV-16)



(IV-17)

10

20

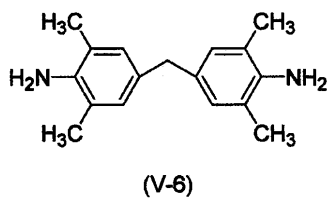
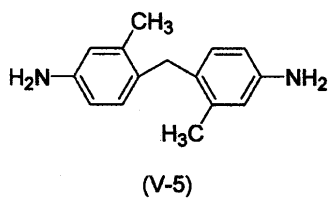
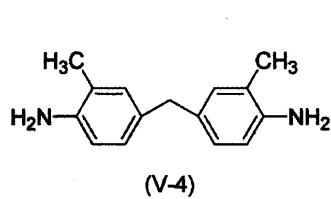
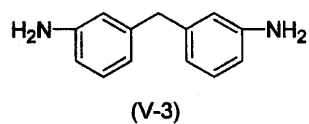
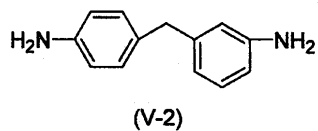
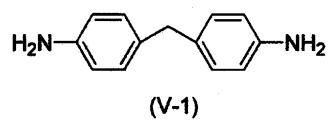
30

【0115】

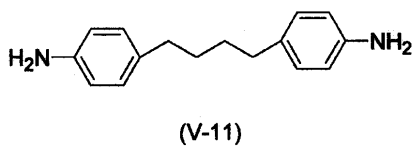
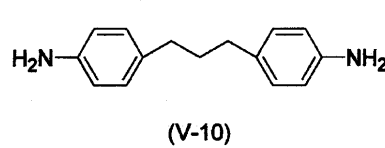
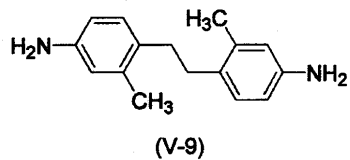
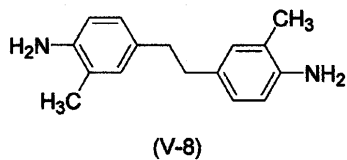
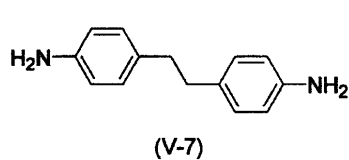
一般式(V)で表されるジアミンとしては、例えば下記構造式(V-1)~(V-37)で表されるジアミンが挙げられる。

【0116】

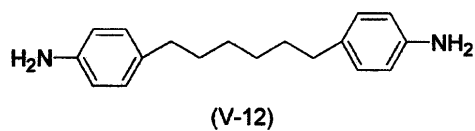
【化 4 4】



10



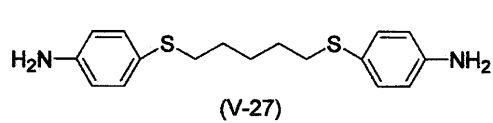
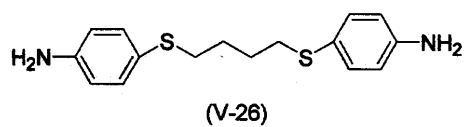
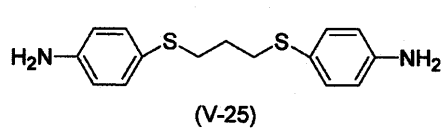
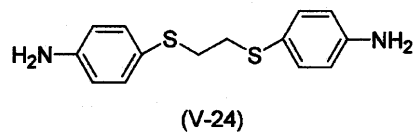
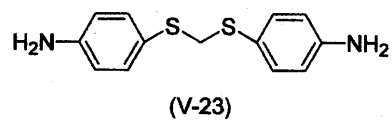
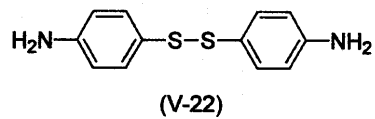
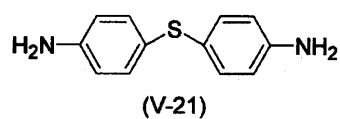
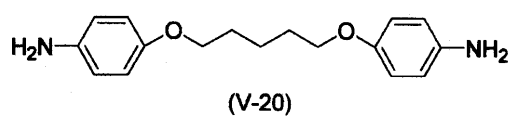
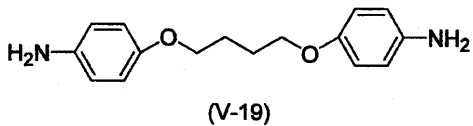
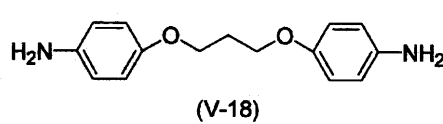
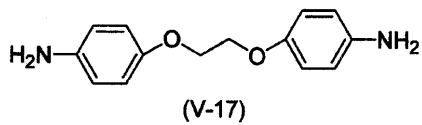
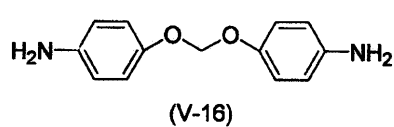
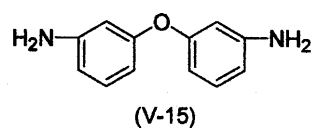
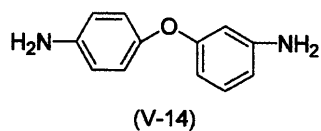
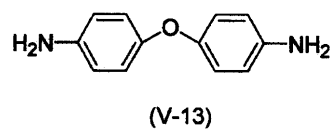
20



【 0 1 1 7 】

30

【化 4 5】



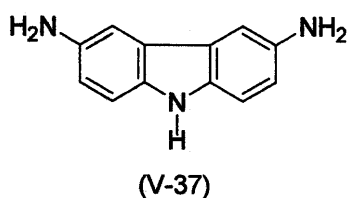
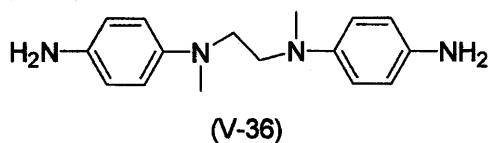
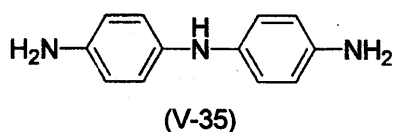
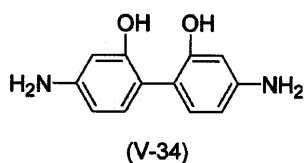
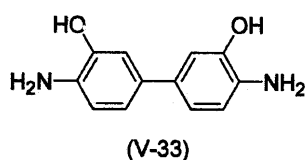
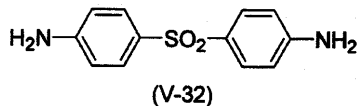
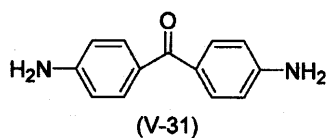
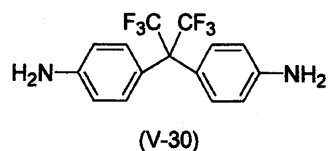
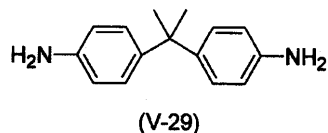
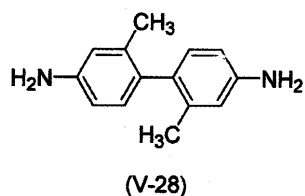
10

20

30

【 0 1 1 8 】

【化 4 6】



10

20

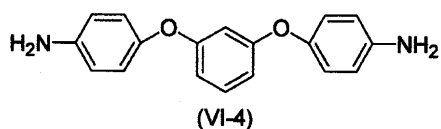
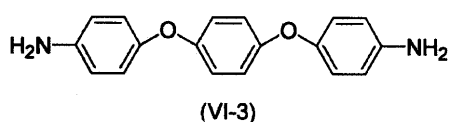
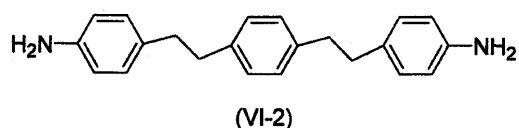
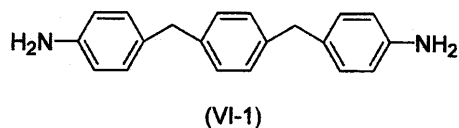
【0119】

一般式(VI)で表されるジアミンとしては、例えば下記構造式(VI-1)~(VI-6)で表されるジアミンが挙げられる。

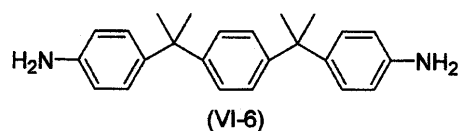
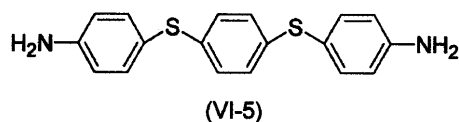
30

【0120】

【化 4 7】



40



【0121】

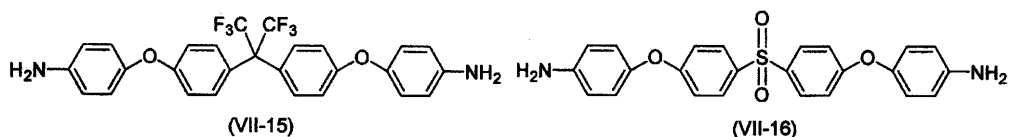
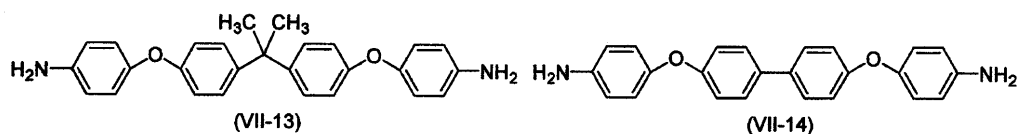
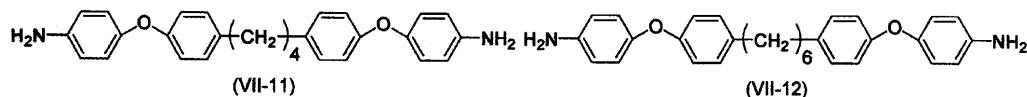
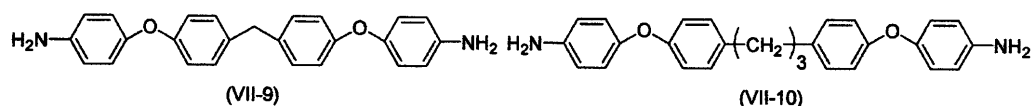
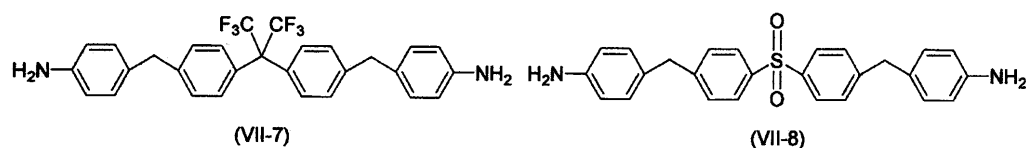
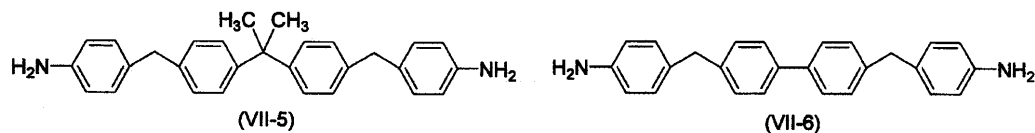
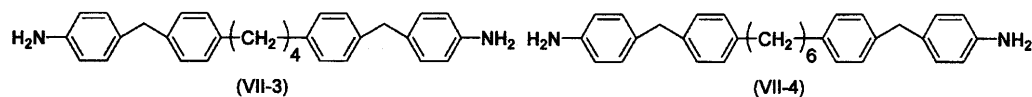
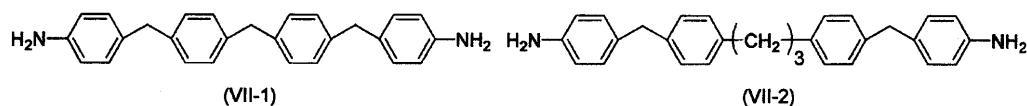
一般式(VII)で表されるジアミンとしては、例えば下記構造式(VII-1)~(

50

V I I - 1 6) で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 1 2 2 】

【 化 4 8 】

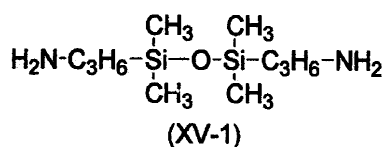


【 0 1 2 3 】

一般式 (X V) で表されるジアミンとしては、例えば下記構造式 (X V - 1) で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 2 4 】

【 化 4 9 】



【 0 1 2 5 】

これらのうち、前記側鎖構造を有さないジアミンは、構造式 (I V - 1) ~ (I V

10

20

30

40

50

- 5)、(IV-15)~(IV-17)、(V-1)~(V-13)、(V-26)、(V-27)、(V-31)、(V-33)、(V-35)~(V-37)、(VI-1)、(VI-2)、(VI-6)、(VII-1)~(VII-5)及び(XV-1)で表されるジアミンが好ましく、構造式(IV-1)、(IV-2)、(IV-15)~(IV-17)、(V-1)~(V-13)、(V-33)、(V-35)~(V-37)、(VII-2)及び(XV-1)で表されるジアミンがより好ましい。

【0126】

前記側鎖構造を有さないジアミンは、液晶表示素子においてイオン密度等の所望の電気特性を発現させる観点から、本発明の液晶配向剤におけるポリアミック酸を構成するジアミンにおいてモル比で1~98%含まれることが好ましく、10~95%含まれることがより好ましい。

10

【0127】

本発明におけるジアミンには、前述した一般式(I)~(VII)及び(X)~(XI)で表されるジアミン以外の他のジアミンを用いることができる。このようなその他のジアミンとしては、例えば、ナフタレン構造を有するナフタレン系ジアミン、フルオレン構造を有するフルオレン系ジアミン、及び一般式(VII)~(XI)以外の側鎖構造を有するジアミンが挙げられる。

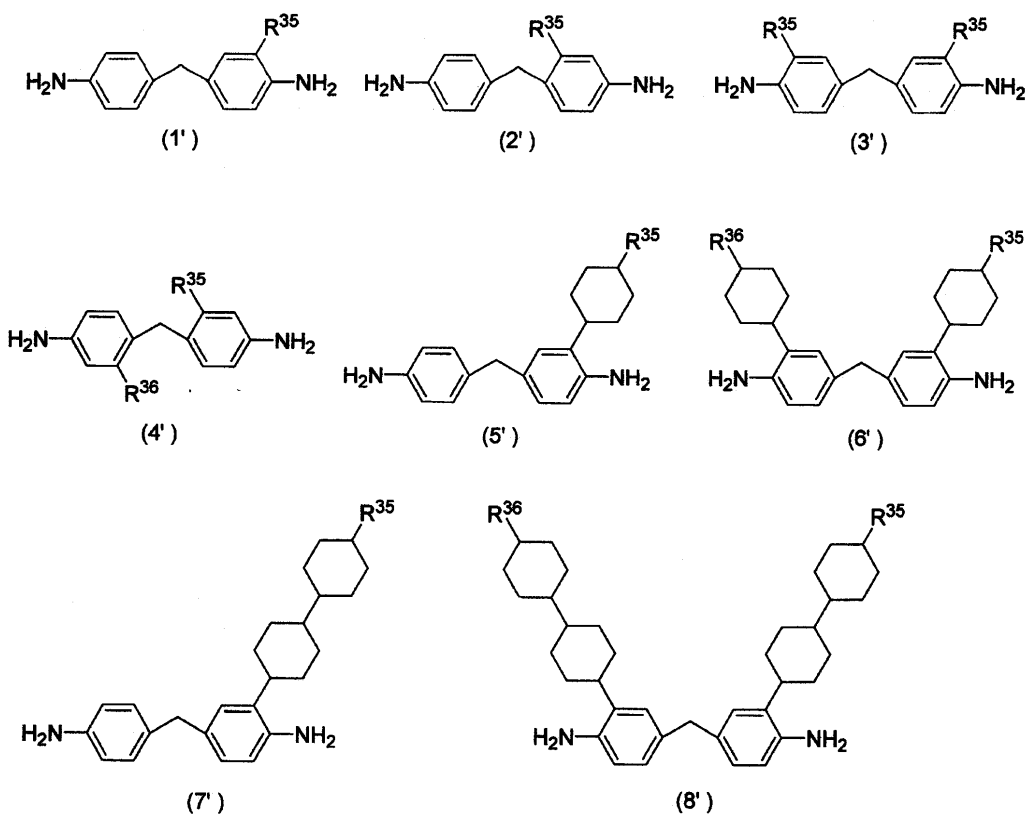
【0128】

その他のジアミンとしては、例えば下記一般式(1')~(8')で表される化合物が挙げられる。

20

【0129】

【化50】



30

40

【0130】

一般式(1')~(8')中、 R^{35} 及び R^{36} はそれぞれ独立して炭素数3~30のアルキル基を表す。

【0131】

前記その他のジアミンは、本発明の液晶配向剤におけるポリアミック酸を構成するジア

50

ミンにおいて、本発明の効果が損なわれない程度の範囲で用いることができる。

【 0 1 3 2 】

前記ジアミンは、各ジアミンにおいて、ジアミンに対するモノアミンの比率が 4 0 モル % 以下の範囲で、ジアミンの一部がモノアミンに置き換えられていてもよい。このような置き換えは、ポリアミック酸を生成する際の重合反応のターミネーションを起こすことができ、それ以上の重合反応の進行を抑えることができる。このため、このような置き換えによって、得られる重合体（ポリアミック酸又はその誘導体）の分子量を容易に制御することができ、例えば本発明の効果が損なわれることなく液晶配向剤の塗布特性を改善することができる。モノアミンに置き換えられるジアミンは、本発明の効果が損なわれなければ、一種でも二種以上でもよい。前記モノアミンとしては、例えばアニリン、4 - ヒドロキシアニリン、シクロヘキシルアミン、n - ブチルアミン、n - ペンチルアミン、n - ヘキシルアミン、n - ヘプチルアミン、n - オクチルアミン、n - ノニルアミン、n - デシルアミン、n - ウンデシルアミン、n - ドデシルアミン、n - トリデシルアミン、n - テトラデシルアミン、n - ペンタデシルアミン、n - ヘキサデシルアミン、n - ヘプタデシルアミン、n - オクタデシルアミン、及び n - エイコシルアミンが挙げられる。

10

【 0 1 3 3 】

本発明で用いられるテトラカルボン酸二無水物は、一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。前記テトラカルボン酸としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

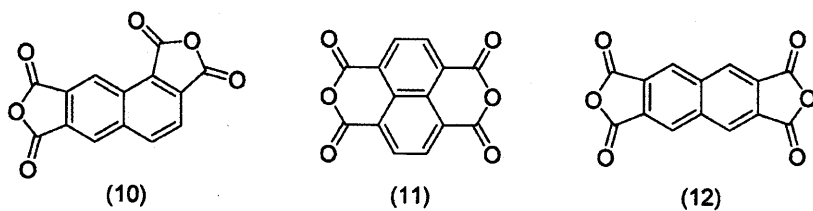
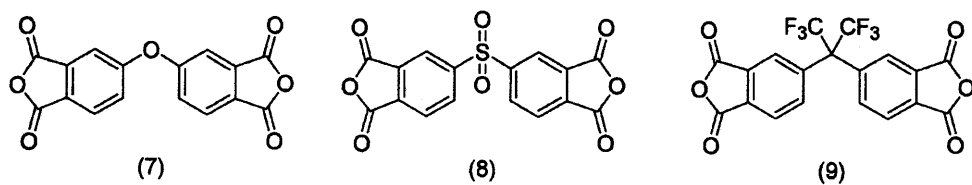
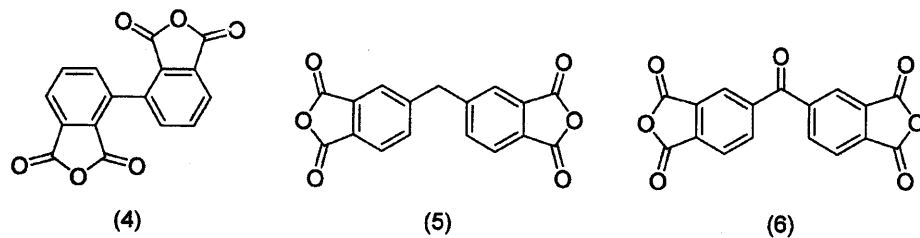
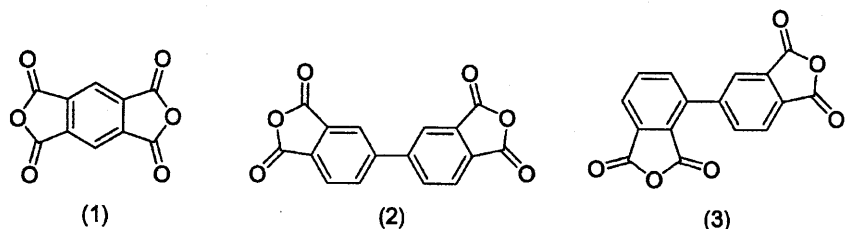
20

【 0 1 3 4 】

前記芳香族テトラカルボン酸二無水物は、二つの酸無水物の少なくとも一つが芳香族化合物に結合する二つのカルボキシによる酸無水物である化合物である。前記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば下記構造式（ 1 ）～（ 1 8 ）で表される化合物が挙げられる。

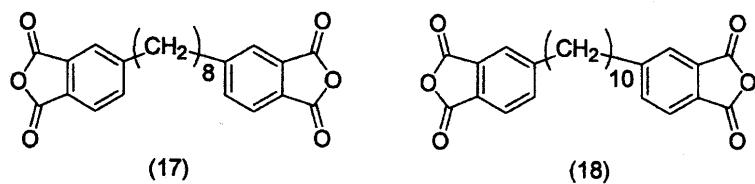
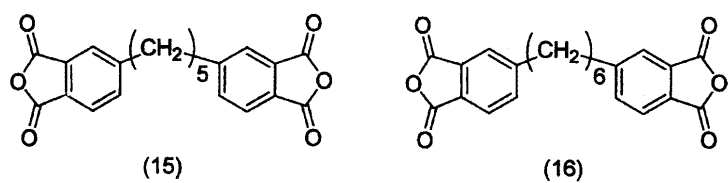
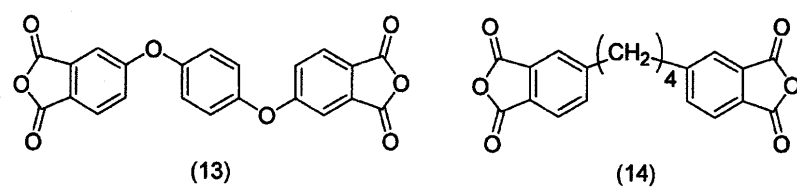
【 0 1 3 5 】

【化 5 1】



【 0 1 3 6 】

【化 5 2】



【 0 1 3 7 】

前記芳香族テトラカルボン酸二無水物は、前記構造式(1)、(2)、(5)～(7)

10

20

30

40

50

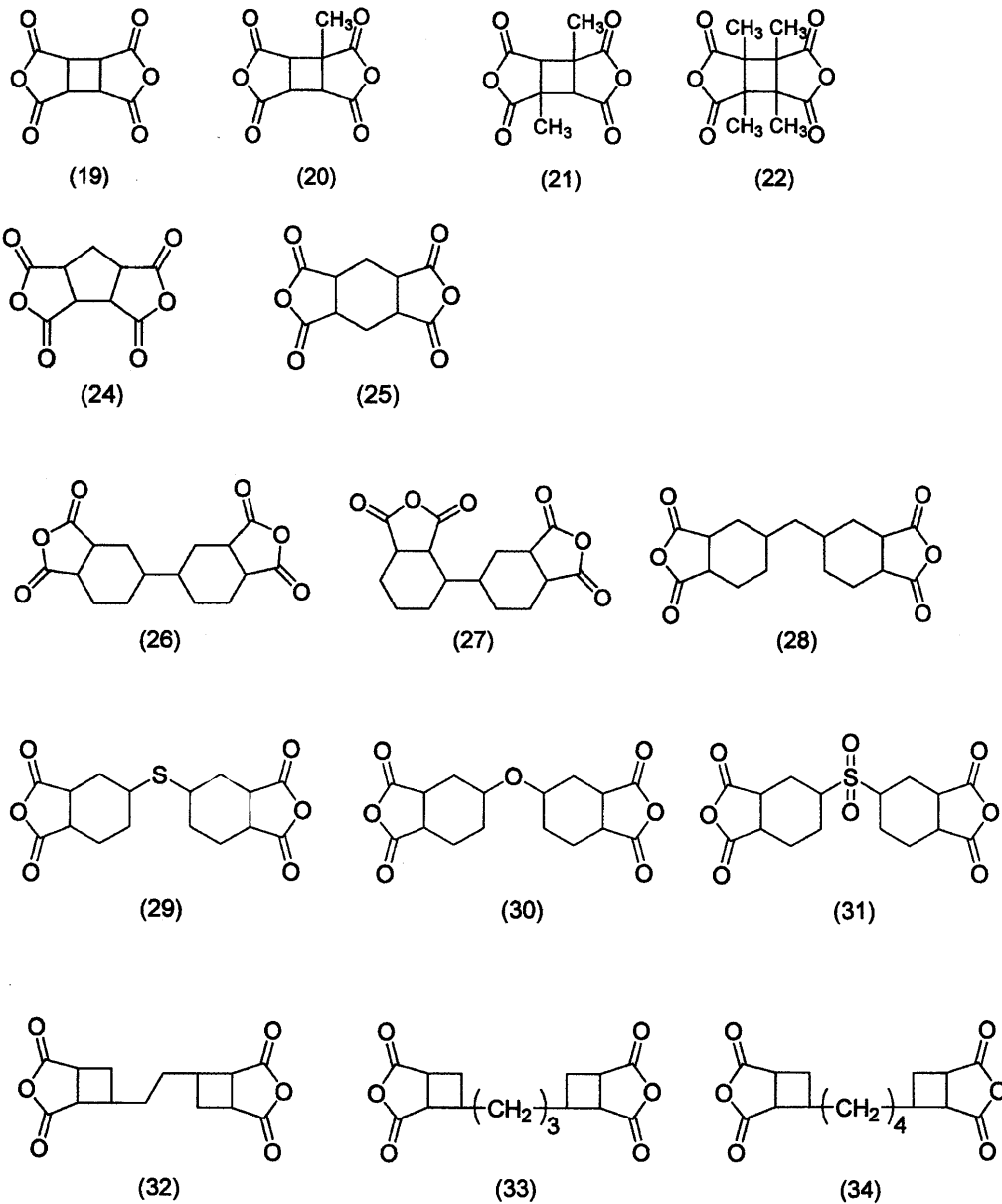
及び(14)で表される化合物であることが好ましく、前記構造式(1)で表される化合物であることがより好ましい。

【0138】

前記脂環式テトラカルボン酸二無水物は、二つの酸無水物の少なくとも一つが脂環式化合物に結合する二つのカルボキシによる酸無水物である化合物である。前記脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、例えば下記構造式(19)~(22)、(24)~(44)及び(49)~(65)で表される化合物が挙げられる。

【0139】

【化53】



10

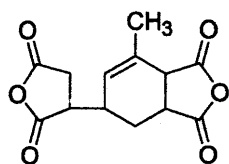
20

30

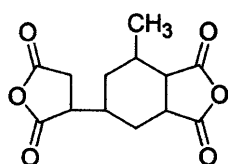
40

【0140】

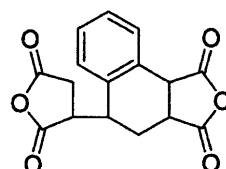
【化 5 4】



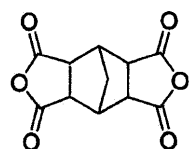
(35)



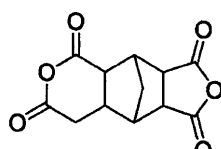
(36)



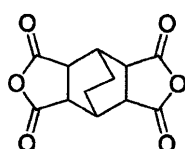
(37)



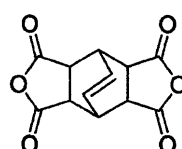
(38)



(39)

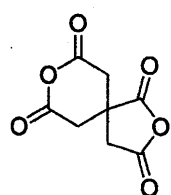


(40)

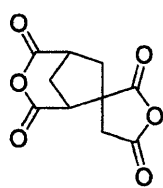


(41)

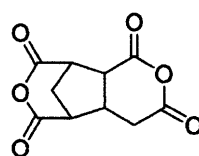
10



(42)

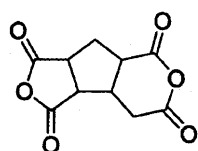


(43)

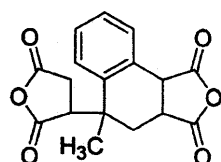


(44)

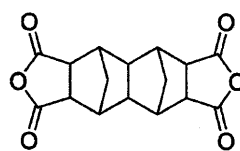
20



(49)



(50)

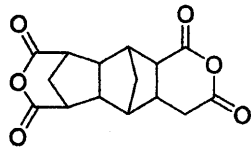


(51)

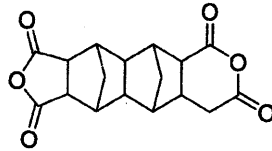
【 0 1 4 1】

30

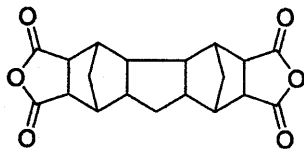
【化 5 5】



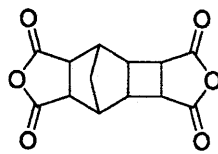
(52)



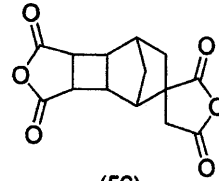
(53)



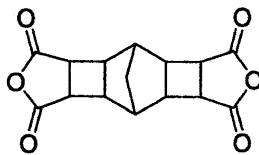
(54)



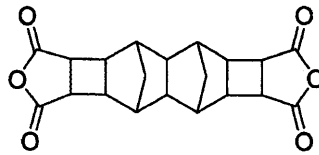
(55)



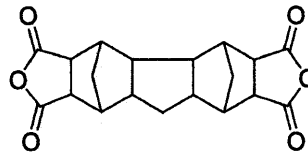
(56)



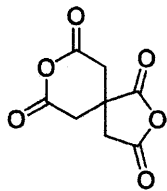
(57)



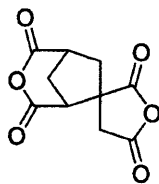
(58)



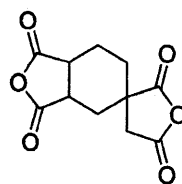
(59)



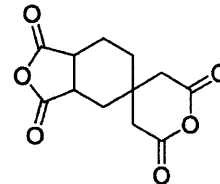
(60)



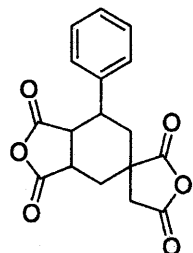
(61)



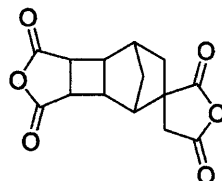
(62)



(63)



(64)



(65)

【 0 1 4 2 】

前記脂環式テトラカルボン酸二無水物は、前記構造式(19)、(25)、(35)～(37)、(39)、(44)及び(49)で表される化合物であることが好ましく、前記構造式(19)で表される化合物であることがより好ましい。

【 0 1 4 3 】

前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物は、脂肪族化合物に結合する二つのカルボキシによる酸無水物を二つ有する化合物である。前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば下記構造式(23)、(45)～(48)、(66)、及び(67)で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 4 4 】

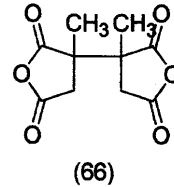
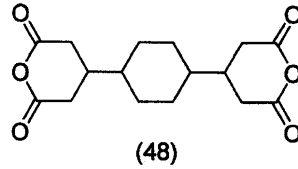
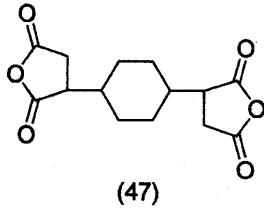
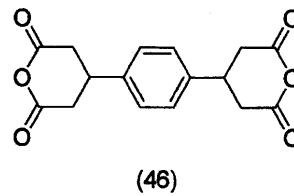
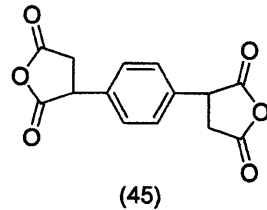
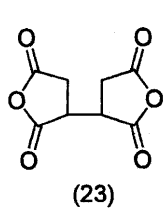
10

20

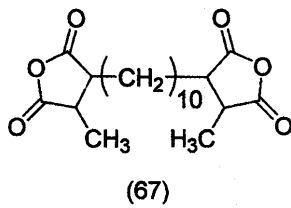
30

40

【化 5 6】



10



20

【 0 1 4 5】

前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物は、前記構造式(23)で表される化合物であることが好ましい。

【 0 1 4 6】

前記テトラカルボン酸二無水物には、構造式(1)～(67)で表されるテトラカルボン酸二無水物以外の他のテトラカルボン酸二無水物も用いることができる。その他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば側鎖構造を有するテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。側鎖構造を有するテトラカルボン酸二無水物を用いることによって、液晶表示素子におけるプレチルト角を大きくすることができる。

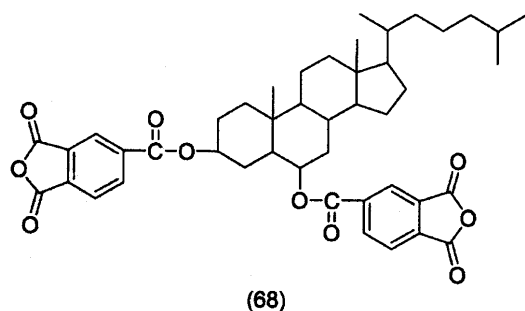
30

【 0 1 4 7】

側鎖構造を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば下記構造式(68)及び(69)で表されるステロイド骨格を有する化合物が挙げられる。

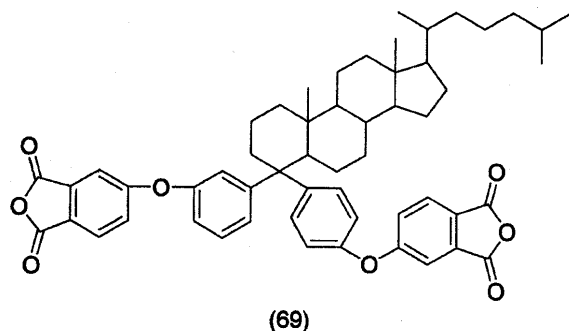
【 0 1 4 8】

【化 5 7】



(68)

10



(69)

20

【 0 1 4 9 】

前記テトラカルボン酸二無水物は、本発明の効果が達成される範囲で、その種類や配合量について任意に用いることができる。

【 0 1 5 0 】

前記テトラカルボン酸二無水物は、その一部をカルボン酸一無水物に置き換えてもよい。このような置き換えは、ポリアミック酸を生成する際の重合反応のターミネーションを起こすことができ、それ以上の重合反応の進行を抑えることができる。このため、このような置き換えによって、得られる重合体（ポリアミック酸又はその誘導体）の分子量を容易に制御することができ、例えば本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性を改善することができる。テトラカルボン酸二無水物に対するカルボン酸無水物の比率は、本発明の効果を損なわない範囲にすればよいが、目安として全テトラカルボン酸二無水物量の 10 モル % 以下にすることが好ましい。カルボン酸無水物に置き換えられるテトラカルボン酸二無水物は、本発明の効果が損なわれなければ、一種でも二種以上でもよい。前記カルボン酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、*n*-デシルサクシニク酸無水物、*n*-ドデシルサクシニク酸無水物、*n*-テトラデシルサクシニク酸無水物、*n*-ヘキサデシルサクシニク酸無水物、及びシクロヘキサン酸無水物が挙げられる。

30

【 0 1 5 1 】

前記テトラカルボン酸二無水物は、テトラカルボン酸二無水物に対するジカルボン酸の比率が 10 モル % 以下の範囲で、テトラカルボン酸二無水物の一部がジカルボン酸に置き換えられていてもよい。ジカルボン酸に置き換えられるテトラカルボン酸二無水物は、本発明の効果が損なわれなければ、一種でも二種以上でもよい。

40

【 0 1 5 2 】

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

50

て 1 ~ 10 モル % であることが、前記の観点から好ましい。前記モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、及びナフチルイソシアネートが挙げられる。

【0153】

前記ポリアミック酸又はその誘導体は、一般式(1)~(8)で表されるジアミンを用いる以外は、ポリイミドの膜の形成に用いられる公知のポリアミック酸又はその誘導体と同様に製造することができる。テトラカルボン酸二無水物の総仕込み量は、ジアミンの総モル数とほぼ等モル(モル比 0.9 ~ 1.1 程度)とすることが好ましい。

【0154】

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

10

【0155】

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

20

【0156】

本発明の液晶配向剤は、前記ポリアミック酸又はその誘導体以外の他の成分をさらに含有していてもよい。他の成分は、一種であっても二種以上であってもよい。

【0157】

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子の電気特性を長期に安定させる観点から、アルケニル置換ナジイミド化合物をさらに含有していてもよい。前記アルケニル置換ナジイミド化合物は一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。前記アルケニル置換ナジイミド化合物の含有量は、上記の観点から、液晶配向剤中のポリアミック酸又はその誘導体に対する重量比で 0.01 ~ 1.00 であることが好ましく、0.01 ~ 0.70 であることがより好ましく、0.01 ~ 0.50 であることがさらに好ましい。

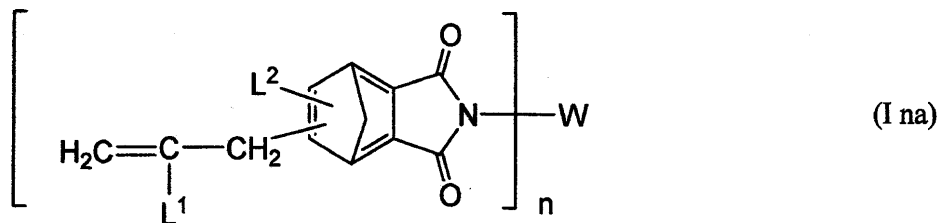
30

【0158】

前記アルケニル置換ナジイミド化合物は、本発明で用いられるポリアミック酸又はその誘導体を溶解する溶剤に溶解させることができる化合物であることが好ましい。このようなアルケニル置換ナジイミド化合物の例は、下記一般式(Ia)で表される化合物が挙げられる。

【0159】

【化58】



40

【0160】

一般式(Ia)中、L¹及びL²は、それぞれ独立して水素、炭素数1~12のアルキル、炭素数3~6のアルケニル、炭素数5~8のシクロアルキル、アリール又はベンジルを表し、nは1又は2を表す。

50

【0161】

$n = 1$ のとき、 W は炭素数 1 ~ 12 のアルキル、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル、炭素数 6 ~ 12 のアリール、ベンジル、 $-Z^1-(O)_q-(Z^2O)_r-Z^3-H$ (Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は独立して炭素数 2 ~ 6 のアルキレンを表し、 q は 0 又は 1 を表し、そして r は 1 ~ 30 の整数を表す。) で表される基、 $-(Z^4)_s-B-Z^5-H$ (Z^4 及び Z^5 は独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキレン又は炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキレンを表し、 B はフェニレンを表し、そして s は 0 又は 1 を表す。) で表される基、 $-B-T-B-H$ (B はフェニレンを表し、そして T は $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 又は SO_2- を表す。) で表される基、又はこれらの基の 1 ~ 3 個の水素が水酸基で置換された基を表す。

10

【0162】

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

【0163】

一般式 (Ia) において $n = 2$ のとき、 W は炭素数 2 ~ 20 のアルキレン、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキレン、炭素数 6 ~ 12 のアリーレン、 $-Z^1-O-(Z^2O)_r-Z^3-(Z^1 \sim Z^3$ 、及び r の意味は前記の通りである。) で表される基、 $-Z^4-B-Z^5-(Z^4$ 、 Z^5 及び B の意味は前記の通りである。) で表される基、 $-B-(O-B)_s-T-(B-O)_s-B-(B$ はフェニレンを表し、 T は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン、 $-O-$ 又は SO_2- を表し、 s は 0 又は 1 を表す。) で表される基、又はこれらの基の 1 ~ 3 個の水素が水酸基で置き換えられた基を表す。

20

【0164】

このとき、好ましい W は炭素数 2 ~ 12 のアルキレン、シクロヘキシレン、フェニレン、トリレン、キシリレン、 $-C_3H_6-O-(Z^2-O)_r-O-C_3H_6-(Z^2$ は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンを表し、 r は 1 又は 2 で表される。) で表される基、 $-B-T-B-(B$ はフェニレンを表し、そして T は $-CH_2-$ 、 $-O-$ 又は SO_2- を表す。) で表される基、 $-B-O-B-C_3H_6-B-O-B-(B$ はフェニレンを表す。) で表される基、及びこれらの基の 1 個又は 2 個の水素が水酸基で置き換えられた基である。

30

【0165】

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

【0166】

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

40

【0167】

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

50

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

50

トキシ}エチル}-アリル(メチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]-メタリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-{4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピリデン)フェニル}-アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-{4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピリデン)フェニル}-アリル(メチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-{4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピリデン)フェニル}-メタリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、及びこれらのオリゴマー、

【0172】

N, N'-エチレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-エチレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-エチレン-ビス(メタリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-トリメチレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-ヘキサメチレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-ヘキサメチレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-ドデカメチレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-ドデカメチレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-シクロヘキシレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-シクロヘキシレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、

【0173】

1,2-ビス{3'-(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)プロボキシ}エタン、1,2-ビス{3'-(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)プロボキシ}エタン、1,2-ビス{3'-(メタリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)プロボキシ}エタン、ビス{2'-{3'-(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)プロボキシ}エチル}エーテル、ビス{2'-{3'-(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)プロボキシ}エチル}エーテル、1,4-ビス{3'-(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)プロボキシ}ブタン、1,4-ビス{3'-(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)プロボキシ}ブタン、

【0174】

N, N'-p-フェニレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-p-フェニレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-m-フェニレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-m-フェニレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-{(1-メチル)-2,4-フェニレン}-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-p-キシリレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-p-キシリレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-m-キシリレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-m-キシリレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、

10

20

30

40

50

【 0 1 7 5 】

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

【 0 1 7 6 】

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

【 0 1 7 7 】

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

【 0 1 7 8 】

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

【 0 1 7 9 】

2, 2 - ビス〔 4 - { 4 - (アリルビシクロ〔 2 . 2 . 1〕ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド) - 2 - ヒドロキシ - フェノキシ}フェニル〕プロパン、ビス〔 4 - (アリルメチルビシクロ〔 2 . 2 . 1〕ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド) - 2 - ヒドロキシ - フェニル〕メタン、ビス〔 3 - (アリルビシクロ〔 2 . 2 . 1〕ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド) - 4 - ヒドロキシ - フェニル〕エーテル、ビス〔 3 - (メタリルビシクロ〔 2 . 2 . 1〕ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド) - 5 - ヒドロキシ - フェニル〕スルホン、1, 1, 1 - トリ〔 4 - (アリルメ

10

20

30

40

50

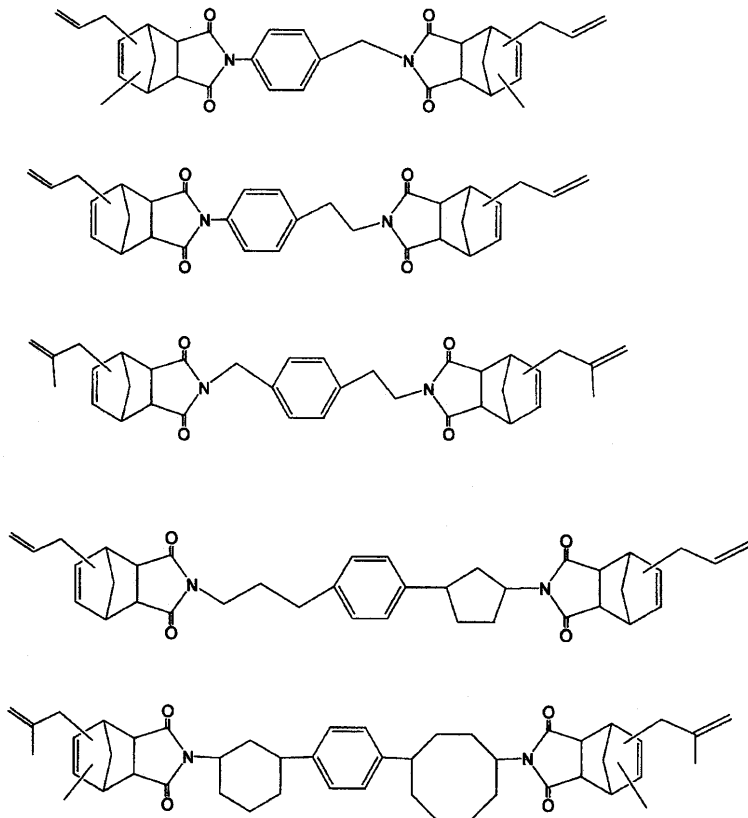
チルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド) } フェノキシメチルプロパン、N, N', N''-トリ(エチレンメタリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)イソシアヌレート、及びこれらのオリゴマー等。

【0180】

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

【0181】

【化59】



10

20

30

【0182】

前記アルケニル置換ナジイミド化合物のうち、好ましい化合物を次に示す。

N, N'-エチレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-エチレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-エチレン-ビス(メタリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-トリメチレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-ヘキサメチレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-ヘキサメチレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-ドデカメチレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-ドデカメチレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-シクロヘキシレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、N, N'-シクロヘキシレン-ビス(アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)、

40

【0183】

N, N'-p-フェニレン-ビス(アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2

50

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

10

20

【 0 1 8 4 】

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

30

【 0 1 8 5 】

更に好ましいアルケニル置換ナジイミド化合物を次に示す。

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

40

【 0 1 8 6 】

N, N' - p - フェニレン - ビス(アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2

50

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

10

【 0 1 8 7 】

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

20

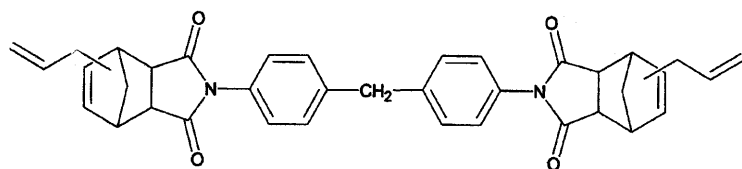
【 0 1 8 8 】

そして、特に好ましいアルケニル置換ナジイミド化合物として、次に示す構造式 (I na - 1) で示されるビス { 4 - (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) フェニル } メタン、構造式 (I na - 2) で示される N, N' - m - キシリレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド)、及び構造式 (I na - 3) で示される N, N' - ヘキサメチレン - ビス (アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) が挙げられる。

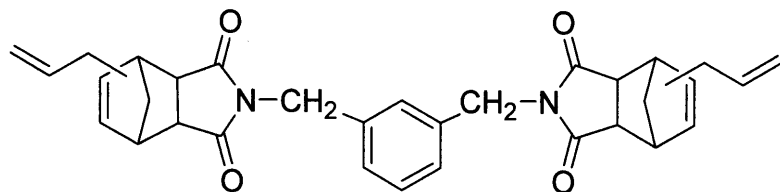
30

【 0 1 8 9 】

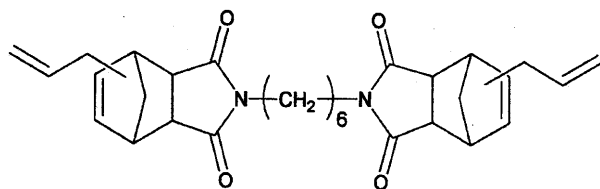
【化 6 0】



(I na-1)



(I na-2)



(I na-3)

【0190】

また例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子の電気特性を長期に安定させる観点から、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物をさらに含有していてもよい。前記ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物は一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。なお、前記ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物には前記アルケニル置換ナジイミド化合物は含まれない。前記ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物の含有量は、上記の観点から、ポリアミック酸又はその誘導体に対する重量比で0.01～1.00であることが好ましく、0.01～0.70であることがより好ましく、0.01～0.50であることがさらに好ましい。

【0191】

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

【0192】

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

【0193】

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

【0194】

2官能(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、例えばエチレンビスアクリレート、東亜合成化学工業(株)の製品であるアロニックスM-210、アロニックスM-240及びアロニックスM-6200、日本化薬(株)の製品であるKAYARAD HD

10

20

30

40

50

DA、KAYARAD HX-220、KAYARAD R-604及びKAYARAD R-684、大阪有機化学工業（株）の製品であるV260、V312及びV335HP、並びに共栄社油脂化学工業（株）の製品であるライトアクリレートBA-4EA、ライトアクリレートBP-4PA及びライトアクリレートBP-2PAが挙げられる。

【0195】

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

10

【0196】

（メタ）アクリル酸アミド誘導体の具体例としては、例えばN-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-シクロプロピルアクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、N-エトキシエチルアクリルアミド、N-エトキシエチルメタクリルアミド、N-テトラヒドロフルフリルアクリルアミド、N-テトラヒドロフルフリルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチル-N-メチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピルアクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピルアクリルアミド、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-エチレンビスアクリルアミド、N,N'-ジヒドロキシエチレンビスアクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-（iso-ブトキシメチル）メタクリルアミド、N-[2-（N,N-ジメチルアミノ）エチル]メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-[3-（ジメチルアミノ）プロピル]メタクリルアミド、N-（メトキシメチル）メタクリルアミド、N-（ヒドロキシメチル）-2-メタクリルアミド、N-ベンジル-2-メタクリルアミド、及びN,N'-メチレンビスメタクリルアミドが挙げられる。

20

【0197】

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

30

【0198】

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

【0199】

また例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性の長期安定性の観点から、オキサジン化合物をさらに含有していてもよい。前記オキサジン化合物は一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。前記オキサジン化合物の含有量は、上記の観点から、前記ポリアミック酸又はその誘導体に対して0.1～50重量%であることが好ましく、1～40重量%であることがより好ましく、1～20重量%であることがさらに好ましい。

40

【0200】

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

【0201】

また前記オキサジン化合物におけるオキサジン構造の数は、特に限定されない。

50

【0202】

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

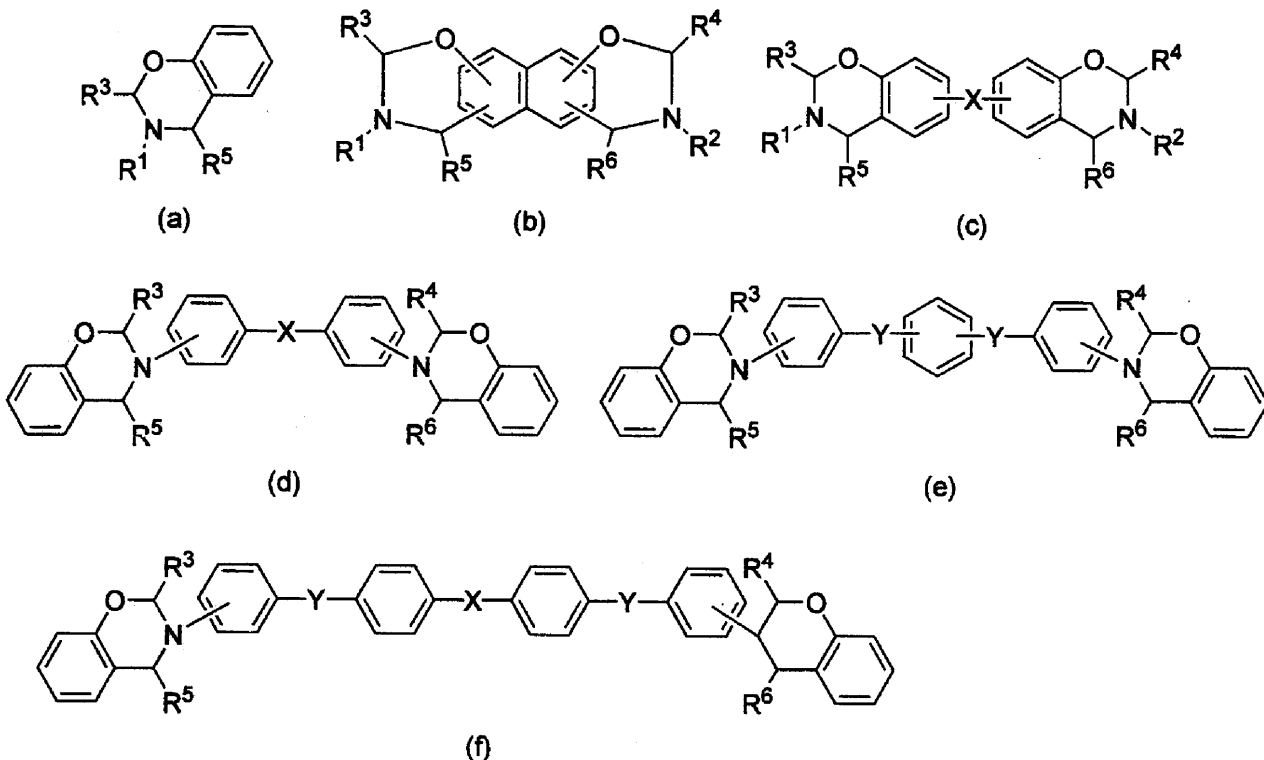
【0203】

前記オキサジン化合物としては、例えば下記一般式(a)～(f)に示す化合物が挙げ
られる。なお下記一般式において、環の中心に向けて表示されている結合は、環を構成し
かつ置換基の結合が可能ないずれかの炭素に結合していることを示す。

【0204】

【化61】

10



20

30

【0205】

前記一般式(a)～(c)中、 R^1 及び R^2 は炭素数1～30の有機基を表す。また前記
一般式(a)～(f)中、 R^3 から R^6 は水素又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。また
前記一般式(c)、(d)及び(f)中、Xは、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、
 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、
 $-(CH_2)_m-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-S-(CH_2)_m-S-$ を表す。ここ
でmは1～6の整数である。また前記一般式(e)及び(f)中、Yは独立して、単結合
、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は炭素数1～3の
アルキレンを表す。前記Yにおけるベンゼン環、ナフタレン環に結合している水素は、独
立して $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ と置き換えられてい
てもよい。

40

【0206】

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

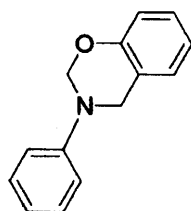
【0207】

一般式(a)で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が
挙げられる。

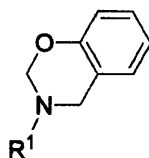
【0208】

50

【化 6 2】



(a-1)



(a-2)

【 0 2 0 9】

10

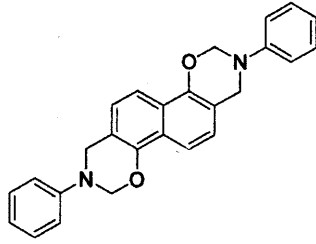
式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 30 のアルキルが好ましく、炭素数 1 ~ 20 のアルキルがさらに好ましい。

【 0 2 1 0】

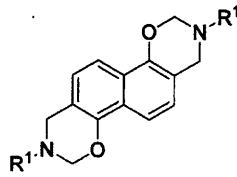
一般式 (b) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

【 0 2 1 1】

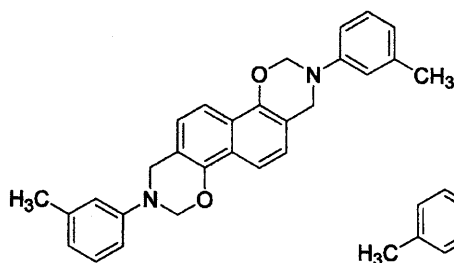
【化 6 3】



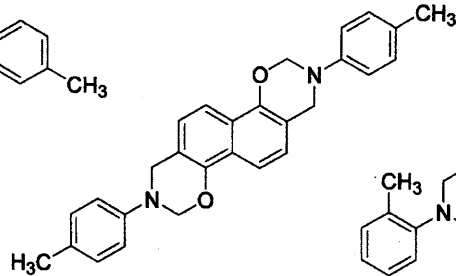
(b-1)



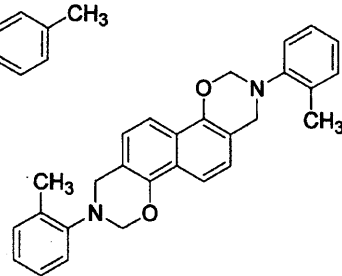
(b-2)



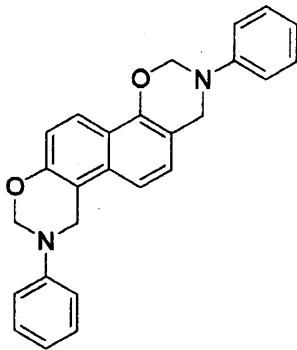
(b-3)



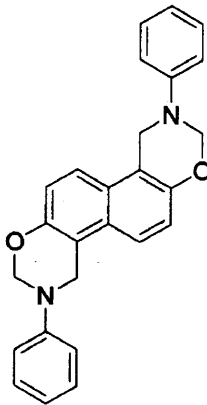
(b-4)



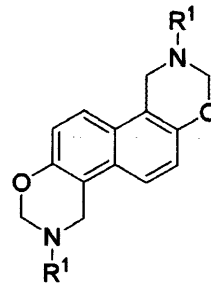
(b-5)



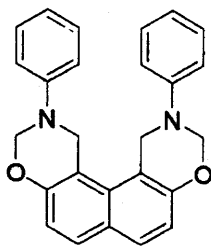
(b-6)



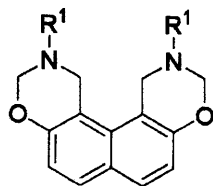
(b-7)



(b-8)



(b-9)



(b-10)

【 0 2 1 2 】

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

【 0 2 1 3 】

一般式 (c) で表されるオキサジン化合物としては、下記一般式 (I) で表されるオキサジン化合物が挙げられる。

【 0 2 1 4 】

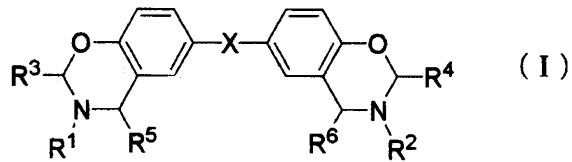
10

20

30

40

【化 6 4】

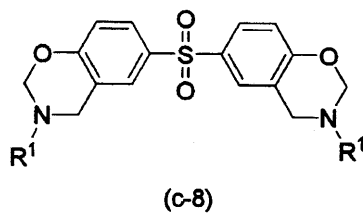
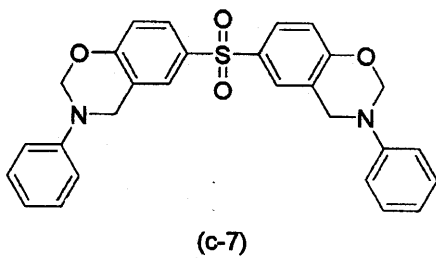
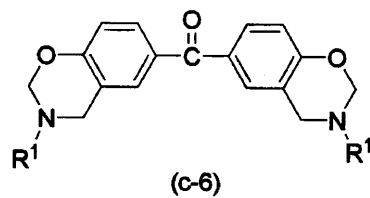
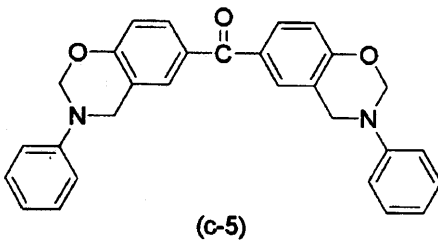
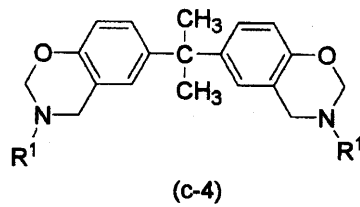
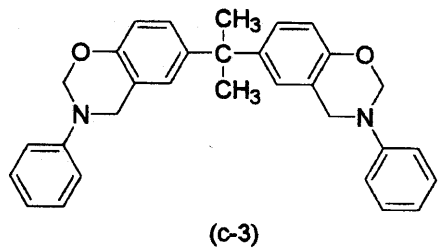
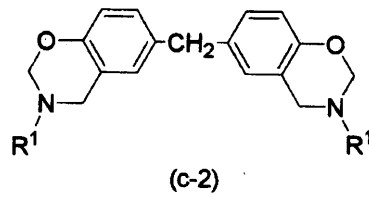
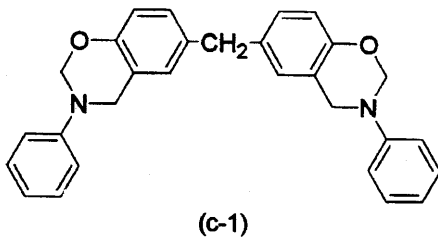


【 0 2 1 5 】

前記一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 は炭素数 1 ~ 30 の有機基、 R^3 から R^6 は水素又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、 X は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-C(CF_3)_2-$ を表す。前記一般式 (I) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

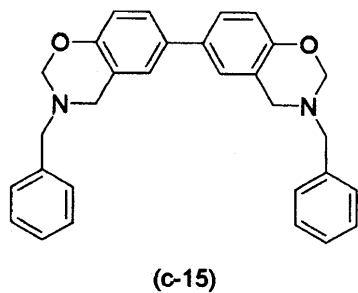
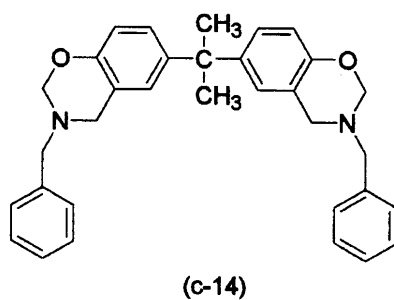
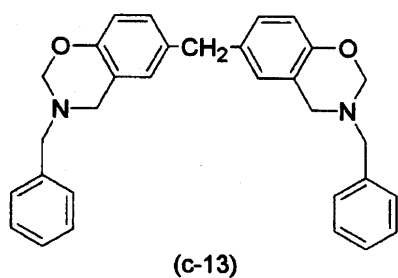
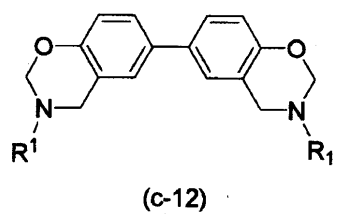
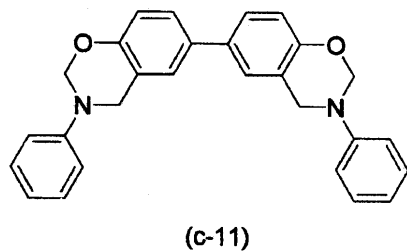
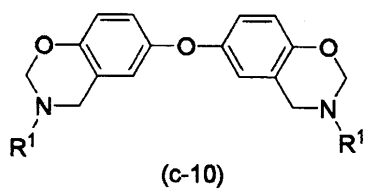
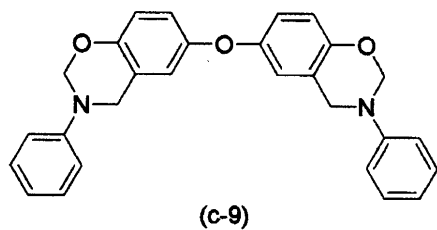
【 0 2 1 6 】

【化 6 5】



【 0 2 1 7 】

【化 6 6】



10

20

30

【 0 2 1 8 】

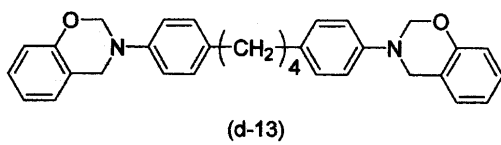
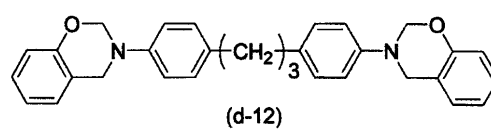
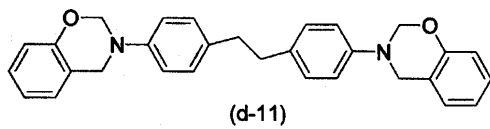
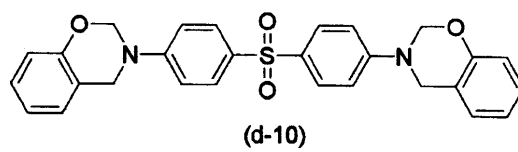
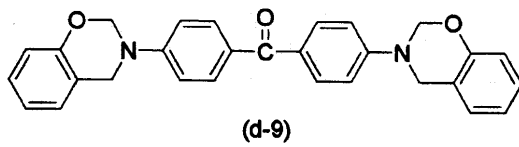
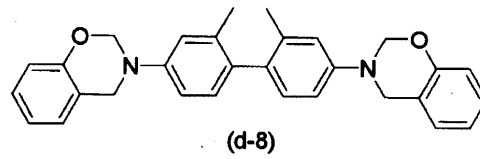
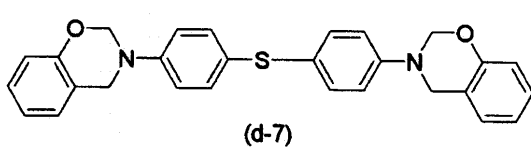
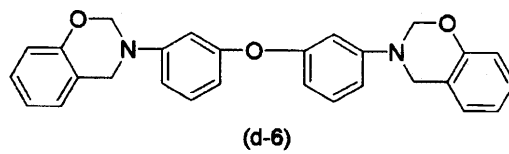
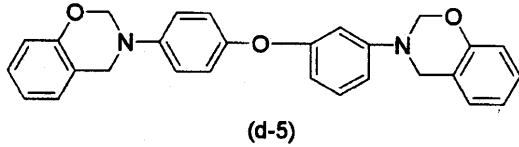
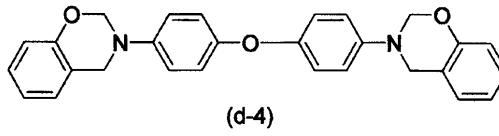
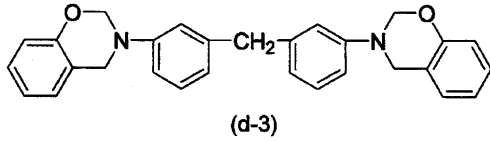
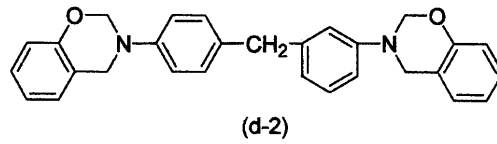
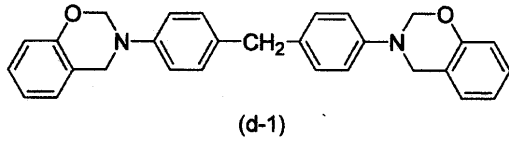
式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 30 のアルキルが好ましく、炭素数 1 ~ 20 のアルキルがさらに好ましい。

【 0 2 1 9 】

一般式 (d) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

【 0 2 2 0 】

【化 6 7】



10

20

30

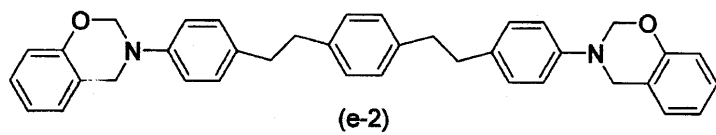
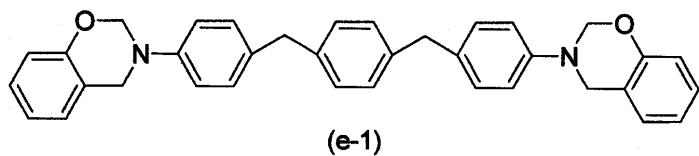
【 0 2 2 1】

一般式 (e) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

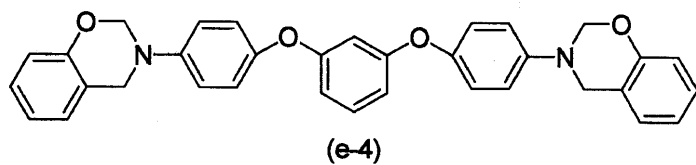
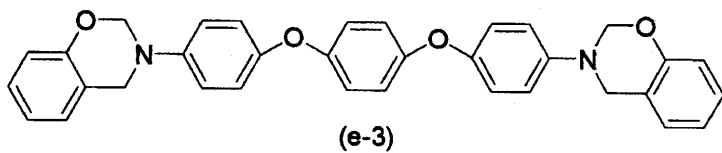
【 0 2 2 2】

40

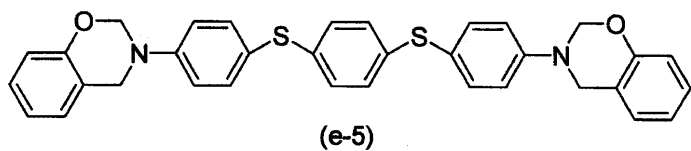
【化 6 8】



10



20



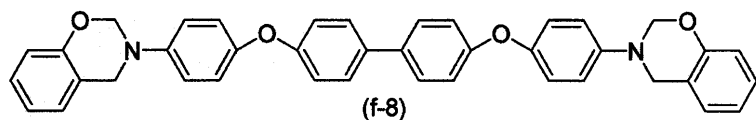
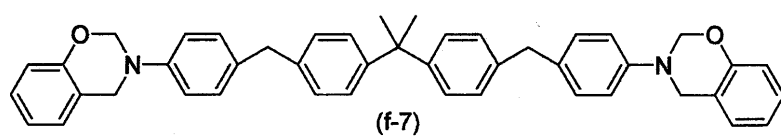
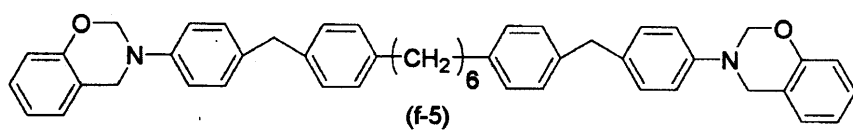
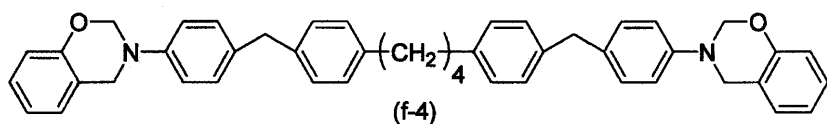
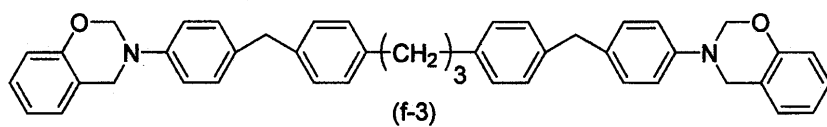
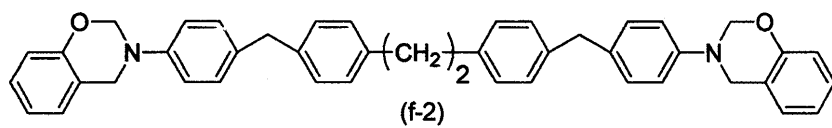
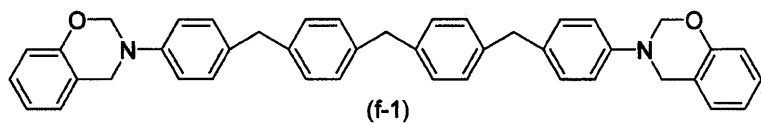
【 0 2 2 3 】

一般式 (f) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

30

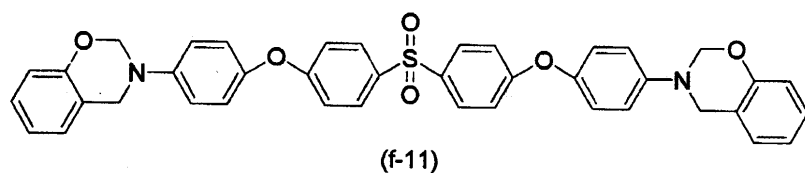
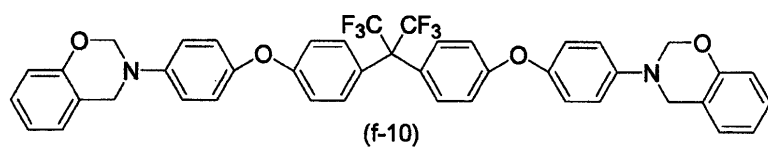
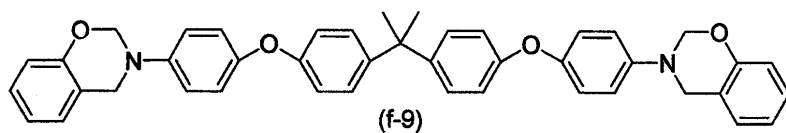
【 0 2 2 4 】

【化 6 9】



【 0 2 2 5】

【化 7 0】



【 0 2 2 6】

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

【0227】

前記オキサジン化合物は、国際公開 2004/009708 号パンフレット、特開平 11-12258 号公報、特開 2004-352670 号公報に記載の方法と同様の方法で製造することができる。

【0228】

例えば一般式 (a) で表されるオキサジン化合物は、フェノール化合物と 1 級アミンとアルデヒドとを反応させることによって得られる (国際公開 2004/009708 号パンフレット参照)。

10

【0229】

また一般式 (b) で表されるオキサジン化合物は、1 級アミンをホルムアルデヒドへ徐々に加える方法により反応させたのち、ナフトール系水酸基を有する化合物を加えて反応させることによって得られる (国際公開 2004/009708 号パンフレット参照)。

【0230】

また一般式 (c) で表されるオキサジン化合物は、有機溶媒中でフェノール化合物 1 モル、そのフェノール性水酸基 1 個に対し少なくとも 2 モル以上のアルデヒド、及び 1 モルの 1 級アミンを、2 級脂肪族アミン、3 級脂肪族アミン又は塩基性含窒素複素環化合物の存在下で反応させることによって得られる (国際公開 2004/009708 号パンフレット及び特開平 11-12258 号公報参照)。

20

【0231】

また一般式 (d) ~ (f) で表されるオキサジン化合物は、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン等の、複数のベンゼン環とそれらを結合する有機基とを有するジアミン、ホルマリン等のアルデヒド、及びフェノールを、n - ブタノール中、90 以上の温度で脱水縮合反応させることにより得られる (特開 2004-352670 号公報参照)。

【0232】

また例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性の長期安定性の観点から、オキサゾリン化合物をさらに含有してもよい。前記オキサゾリン化合物はオキサゾリン構造を有する化合物である。前記オキサゾリン化合物は一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。前記オキサゾリン化合物の含有量は、上記の観点から、前記ポリアミック酸又はその誘導体に対して 0.1 ~ 50 重量%であることが好ましく、1 ~ 40 重量%であることがより好ましく、1 ~ 20 重量%であることが好ましい。又は、前記オキサゾリン化合物の含有量は、オキサゾリン化合物中のオキサゾリン構造をオキサゾリンに換算したときに、前記ポリアミック酸又はその誘導体に対して 0.1 ~ 40 重量%であることが、上記の観点から好ましい。

30

【0233】

前記オキサゾリン化合物は、一つの化合物中にオキサゾリン構造を一種だけ有していてもよいし、二種以上有していてもよい。また前記オキサゾリン化合物は、一つの化合物中に前記オキサゾリン構造を一個有していれば良いが、二個以上有することが好ましい。また前記オキサゾリン化合物は、オキサゾリン環構造を側鎖に有する重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。オキサゾリン構造を側鎖に有する重合体は、オキサゾリン構造を側鎖に有するモノマーの単独重合体であってもよいし、オキサゾリン構造を側鎖に有するモノマーとオキサゾリン構造を有しないモノマーとの共重合体であってもよい。オキサゾリン構造を側鎖に有する共重合体は、オキサゾリン構造を側鎖に有する二種以上のモノマーの共重合体であってもよいし、オキサゾリン構造を側鎖に有する二種以上のモノマーとオキサゾリン構造を有しないモノマーとの共重合体であってもよい。

40

【0234】

前記オキサゾリン構造は、オキサゾリン構造中の酸素及び窒素の一方又は両方とポリアミック酸のカルボニル基とが反応し得るようにオキサゾリン化合物中に存在する構造であ

50

ることが好ましい。

【0235】

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

10

【0236】

また例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性の長期安定性の観点から、エポキシ化合物をさらに含有していてもよい。前記エポキシ化合物は一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。前記エポキシ化合物の含有量は、上記の観点から、前記ポリアミック酸又はその誘導体に対して0.1~50重量%であることが好ましく、1~40重量%であることがより好ましく、1~20重量%であることがさらに好ましい。

20

【0237】

エポキシ化合物としては、分子内にエポキシ環を一又は二以上有する種々の化合物が挙げられる。分子内にエポキシ環を1つ有する化合物としては、例えばフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、3, 3, 3-トリフルオロメチルプロピレンオキシド、スチレンオキシド、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、N-グリシジルフタルイミド、(ノナフルオロ-N-ブチル)エポキシド、パーフルオロエチルグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、N, N-ジグリシジルアニリン、及び3-[2-(パーフルオロヘキシル)エトキシ]-1, 2-エポキシプロパンが挙げられる。

30

【0238】

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

40

【0239】

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

【0240】

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

50

【 0 2 4 1 】

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

【 0 2 4 2 】

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

【 0 2 4 3 】

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

【 0 2 4 4 】

これら例の中でも、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシレンジアミン、1,3-ビス(N, N - ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンの、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、商品名「テクモア V G 3 1 0 1 L」、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレート及びN-フェニルマレイミド-グリシジルメタクリレート共重合体が特に好ましい。

【 0 2 4 5 】

また例えば、本発明の液晶配向剤は各種添加剤をさらに含有していてもよい。各種添加剤としては、例えばポリアミック酸及びその誘導体以外的高分子化合物、及び低分子化合物が挙げられ、それぞれの目的に応じて選択して使用することができる。

【 0 2 4 6 】

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

【 0 2 4 7 】

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

【 0 2 4 8 】

前記シランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン

、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニルトリメトキシシラン、メタアミノフェニルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2 - (3 , 4 - エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロピルアミン、及び N , N ' - ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミンが挙げられる。

10

【 0 2 4 9 】

前記イミド化触媒としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族アミン類；N , N - ジメチルアニリン、N , N - ジエチルアニリン、メチル置換アニリン、ヒドロキシ置換アニリン等の芳香族アミン類；ピリジン、メチル置換ピリジン、ヒドロキシ置換ピリジン、キノリン、メチル置換キノリン、ヒドロキシ置換キノリン、イソキノリン、メチル置換イソキノリン、ヒドロキシ置換イソキノリン、イミダゾール、メチル置換イミダゾール、ヒドロキシ置換イミダゾール等の環式アミン類が挙げられる。前記イミド化触媒は、N , N - ジメチルアニリン、o - , m - , p - ヒドロキシアニリン、o - , m - , p - ヒドロキシピリジン、及びイソキノリンから選ばれる一種又は二種以上であることが好ましい。

20

【 0 2 5 0 】

シランカップリング剤の添加量は、通常、ポリアミック酸又はその誘導体の総重量の 0 ~ 1 0 重量 % であり、0 . 1 ~ 3 重量 % であることが好ましい。

【 0 2 5 1 】

イミド化触媒の添加量は、通常、ポリアミック酸又はその誘導体のカルボニル基に対して 0 . 0 1 ~ 5 等量であり、0 . 0 5 ~ 3 等量であることが好ましい。

【 0 2 5 2 】

その他の添加剤の添加量は、その用途に応じて異なるが、通常、ポリアミック酸又はその誘導体の総重量の 0 ~ 3 0 重量 % であり、0 . 1 ~ 1 0 重量 % であることが好ましい。

30

【 0 2 5 3 】

また例えば、本発明の液晶配向剤は、本発明の効果が損なわれない範囲（好ましくは前記ポリアミック酸又はその誘導体の 2 0 重量 % 以内の量）で、アクリル酸ポリマー、アクリレートポリマー、及び、テトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸又はその誘導体とジアミンとの反応生成物であるポリアミドイミド等の他のポリマー成分をさらに含有していてもよい。

【 0 2 5 4 】

また例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶配向剤の塗布性や前記ポリアミック酸又はその誘導体の濃度の調整の観点から、溶剤をさらに含有していてもよい。前記溶剤は、高分子成分を溶解する能力を持った溶剤であれば格別制限なく適用可能である。前記溶剤は、ポリアミック酸、可溶性ポリイミド等の高分子成分の製造工程や用途面で通常使用されている溶剤を広く含み、使用目的に応じて、適宜選択できる。前記溶剤は一種でも二種以上の混合溶剤であってもよい。

40

【 0 2 5 5 】

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

【 0 2 5 6 】

前記ポリアミック酸又はその誘導体に対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤としては、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、N - メチルカプロラクタム、N - メチルプロピオンアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジエチルホルムアミド、ジエチルアセト

50

アミド、 γ -ブチロラクトン等のラクトンが挙げられる。

【0257】

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

10

【0258】

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

【0259】

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

20

【0260】

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

30

【0261】

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

40

【0262】

本発明の液晶配向剤は、一種類のポリアミック酸又はその誘導体を含む形態でもよいし、二種以上のポリアミック酸又はその誘導体が混合されている、いわゆるポリマーブレンドの形態であってもよい。ポリマーブレンドの形態の液晶配向剤には、ポリアミック酸又はその誘導体A及びBを含む液晶配向剤であって、ポリアミック酸又はその誘導体Aは、ジアミンに前記側鎖構造を有するジアミンを含み、かつポリアミック酸又はその誘導体A及びBのジアミンの一方又は両方に前記一般式(1)~(8)で表されるジアミンを含む液晶配向剤が挙げられる。

【0263】

50

ポリアミック酸又はその誘導体 A は、前記側鎖構造を有するジアミンが含まれるポリアミック酸又はその誘導体である。ポリアミック酸又はその誘導体 B は、側鎖構造を有するジアミンを除くジアミンが含まれるポリアミック酸又はその誘導体である。前記一般式 (1) ~ (8) で表されるジアミンは、ポリマーブレンドで混合される少なくとも一種類のポリアミック酸又はその誘導体に含まれていればよく、ポリアミック酸又はその誘導体 A 及び B の両方に含まれていてもよく、ポリマーブレンドで混合される全てのポリアミック酸又はその誘導体に含まれていてもよい。

【0264】

本発明の液晶配向膜は、前述した本発明の液晶配向剤の塗膜が加熱されて形成される膜である。本発明の液晶配向膜は、液晶配向剤から液晶配向膜を作製する通常の方法によって得ることができ、例えば本発明の液晶配向膜は、本発明の液晶配向剤の塗膜を形成する工程と、これを加熱して焼成する工程とによって得ることができる。本発明の液晶配向膜については、必要に応じて、前記焼成工程で得られる膜をラビング処理してもよい。

10

【0265】

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

【0266】

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

20

【0267】

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

【0268】

前記ラビング処理は、通常の液晶配向膜の配向処理のためのラビング処理と同様に行うことができ、本発明の液晶配向膜において十分なリタデーションが得られる条件であればよい。特に好ましい条件は、毛足押し込み量 0.2 ~ 0.8 mm、ステージ移動速度 5 ~ 250 mm/sec、ローラー回転速度 500 ~ 2,000 rpm である。液晶配向膜の配向処理方法としては、ラビング法の他に、光配向法や転写法等が一般に知られている。本発明の効果が得られる範囲において、これらの他の配向処理方法を前記ラビング処理において併用してもよい。

30

【0269】

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

40

【0270】

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

【0271】

配向処理の前後における液晶配向膜の洗浄液による洗浄方法としては、ブラッシング、ジェットスプレー、蒸気洗浄又は超音波洗浄等が挙げられる。これらの方法は単独で行ってもよいし、併用してもよい。洗浄液としては純水又は、メチルアルコール、エチルアル

50

コール、イソプロピルアルコール等の各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を用いることができるが、これらに限定されるものではない。もちろん、これらの洗浄液は十分に精製された不純物の少ないものが用いられる。このような洗浄方法は、本発明の液晶配向膜の形成における前記洗浄工程にも適用することができる。

【0272】

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

【0273】

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

【0274】

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

【0275】

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

【0276】

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

【0277】

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

【0278】

前記誘電率異方性が正又は負の液晶組成物に一種以上の光学活性化合物を添加して使用

10

20

30

40

50

することも何ら差し支えない。

【 0 2 7 9 】

本発明の液晶表示素子は、一对の基板の少なくとも一方に本発明の液晶配向膜を形成し、得られた一对の基板を、液晶配向膜を内向きにスペーサーを介して対向させ、基板間に形成された隙間に液晶組成物を封入して液晶層を形成することによって得られる。本発明の液晶表示素子における製造には、必要に応じて基板に偏光フィルムを貼り付ける等のさらなる工程が含まれていてもよい。

【 0 2 8 0 】

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

10

【 0 2 8 1 】

横電界方式用の液晶表示素子は、比較的大きなプレチルト角を発現しなくてもよいことから、側鎖構造を有するジアミンを含まないジアミンから得られるポリアミック酸又はその誘導体のような、側鎖構造を有さないポリアミック酸又はその誘導体を含有する本発明の液晶配向剤から形成される液晶配向膜が、横電界方式用の液晶表示素子には好適に用いられる。

20

【 0 2 8 2 】

縦電界方式用の液晶表示素子は、比較的大きなプレチルト角の発現を要することから、側鎖構造を有するジアミンを含むジアミンから得られるポリアミック酸又はその誘導体のような、側鎖構造を有するポリアミック酸又はその誘導体を含有する本発明の液晶配向剤から形成される液晶配向膜が、縦電界方式用の液晶表示素子には好適に用いられる。

【 0 2 8 3 】

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

【 0 2 8 4 】

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

30

【 実施例 】

【 0 2 8 5 】

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

【 0 2 8 6 】

< テトラカルボン酸二無水物 >

化合物（ 1 ）：ピロメリット酸二無水物：PMDA

40

化合物（ 1 9 ）：シクロブタンテトラカルボン酸二無水物：CBDA

【 0 2 8 7 】

< ジアミン >

化合物： 1 , 2 - ビス（ 5 - アミノベンゾオキサゾール ）エタン：ABO（ n = 2 ）

化合物： 1 , 2 - ビス（ 5 - アミノベンゾオキサゾール ）オクタン：ABO（ n = 8 ）

化合物： o - ビス（ 5 - アミノベンゾオキサゾール ）ベンゼン：o - BO

化合物： m - ビス（ 5 - アミノベンゾオキサゾール ）ベンゼン：m - BO

化合物： p - ビス（ 5 - アミノベンゾイミダゾール ）ベンゼン：p - BI

化合物： o - ビス（ 5 - アミノベンゾイミダゾール ）ベンゼン：o - BI

化合物： m - ビス（ 5 - アミノベンゾイミダゾール ）ベンゼン：m - BI

50

化合物：4, 4' - ジアミノジフェニルメタン：DDM

化合物：4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル：ODA

【0288】

< 溶剤 >

NMP：N - メチル - 2 - ピロリドン

BC：ブチルセロソルブ（エチレングリコールモノブチルエーテル）

【0289】

< 1. ポリアミック酸の合成 >

[合成例 1]

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口及び窒素ガス導入口を備えた100mLの四つ口フラスコに化合物ABO（ $n = 2$ ）を1.723g、及び脱水NMP 20.0gを入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。次いで化合物（1）：PMDAを1.277gと脱水NMP 20.0gを入れ、室温環境下で24時間反応させた。反応中に反応温度が上昇する場合は、反応温度を40℃以下に抑えて反応させた。得られた溶液に、BC 7.0gを加えて、濃度が6.0重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸をPA1とする。PA1の重量平均分子量は27,500であった。

10

【0290】

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

20

【0291】

[合成例 2 ~ 14]

表1に示したようにテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを変更した以外は、合成例1に準拠してポリアミック酸溶液（PA2）～（PA14）を調製した。合成例1を含めて、結果を表1にまとめた。

【0292】

【表 1】

表 1					
合成例 No.	酸二無水物 (mol%) 化合物	配合量	ジアミン (mol%) 化合物	配合量	重量平均分子量
1	PMDA	100	ABO(n=2)	100	27500
2	CBDA	100	ABO(n=2)	100	52500
3	PMDA CBDA	50 50	ABO(n=2)	100	39900
4	CBDA	100	ABO(n=8) DDM	50 50	45100
5	PMDA CBDA	50 50	ABO(n=8) DDM	50 50	56000
6	CBDA	100	o-BO	100	9700
7	CBDA	100	o-BO DDM	50 50	40600
8	PMDA CBDA	50 50	o-BO DDM	50 50	31700
9	CBDA	100	m-BO DDM	50 50	20900
10	PMDA CBDA	50 50	p-BI DDM	50 50	40900
11	PMDA CBDA	50 50	m-BI DDM	50 50	107800
12	PMDA CBDA	50 50	o-BI DDM	50 50	131300
13	PMDA CBDA	50 50	DDM	100	51500
14	PMDA CBDA	50 50	ODA	100	48000

【 0 2 9 3 】

< 2 . 液晶表示素子の作製 >

[実施例 1]

合成例 1 で合成した濃度 6 . 0 重量 % のポリアミック酸溶液を、NMP / BC = 1 / 1 (重量比) の混合溶媒を加えて全体を 4 . 5 重量 % に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、下記の通り液晶表示素子を作製した。

【 0 2 9 4 】

< 液晶表示素子の作製方法 >

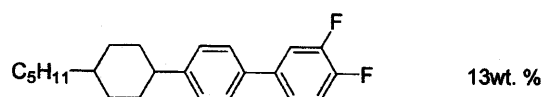
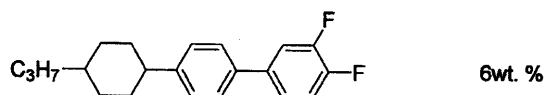
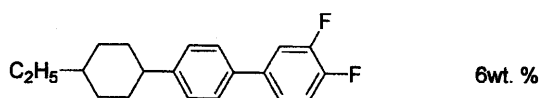
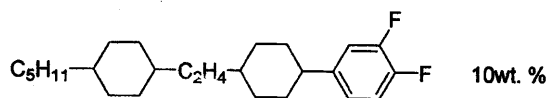
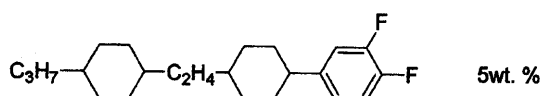
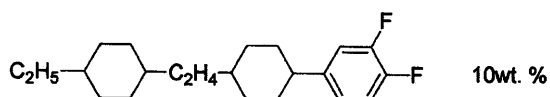
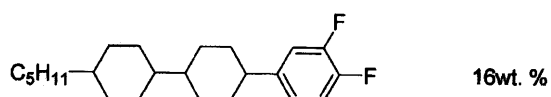
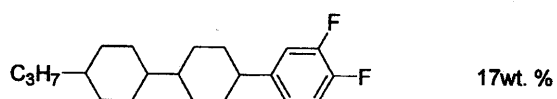
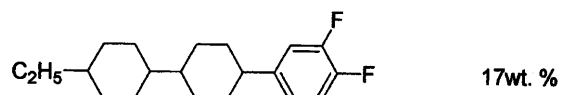
液晶配向剤を、二枚のITO電極付きガラス基板にスピンナーにて塗布し、膜厚 70 nm の膜を形成した。塗膜後 80 にて約 5 分間加熱乾燥した後、210 にて 20 分間加熱処理を行い、液晶配向膜を形成した。次いで、液晶配向膜が形成された基板の表面をラビング装置にてラビング処理して配向処理を行った。その後、液晶配向膜を超純水中で 5 分間超音波洗浄してからオープン中 120 で 30 分間乾燥した。

【 0 2 9 5 】

一方のガラス基板に 7 μm のギャップ材を散布し、液晶配向膜を形成した面を内側にしラビング方向が逆平行になるように対向配置させた後、エポキシ硬化剤でシールし、ギャップ 7 μm のアンチパラレルセルを作製した。該セルに、下記に示す液晶組成物を注入し、注入口を光硬化剤で封止した。次いで、110 で 30 分間加熱処理を行い、液晶表示素子を作製した。

【 0 2 9 6 】

【化 6 5】



10

20

30

40

【 0 2 9 7 】

[実施例 2 ~ 1 2]

合成例 2 ~ 1 2 で合成した濃度 6 . 0 重量 % のポリアミック酸溶液を、NMP / BC = 1 / 1 (重量比) の混合溶媒を加えて全体を 4 . 5 ~ 5 . 0 重量 % に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 1 と同様に液晶表示素子を作製した。

【 0 2 9 8 】

[比較例 1 ~ 2]

合成例 1 3 ~ 1 4 で合成した濃度 6 . 0 重量 % のポリアミック酸溶液を、NMP / BC = 1 / 1 (重量比) の混合溶媒を加えて全体を 4 . 5 重量 % に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、実施例 1 と同様に液晶表示素子を作製した。

【 0 2 9 9 】

< 3 . 電気特性の評価 >

実施例 1 ~ 1 2 、比較例 1 ~ 2 で作製した液晶表示素子について、イオン密度の測定を以下のようにして行った。

【 0 3 0 0 】

50

1) イオン密度の測定

東陽テクニカ製液晶物性評価装置 6254 型を用いてイオン密度の測定を行った。測定条件は、波形：三角波、周波数：0.01 Hz、電圧：±10 V であり、測定温度は 60 とした。この値が小さいほど電気特性は良好であると言える。結果を表 2 に示す。

【0301】

【表 2】

表 2		
試験例 No.	液晶配向剤	イオン密度 (pC)
1	実施例 1	18
2	実施例 2	13
3	実施例 3	11
4	実施例 4	8
5	実施例 5	16
6	実施例 6	5
7	実施例 7	13
8	実施例 8	18
9	実施例 9	21
10	実施例 10	33
11	実施例 11	18
12	実施例 12	8
13	比較例 1	42
14	比較例 2	178

10

20

30

【0302】

表 2 に示されたように、モノマーに ABO、ABI、BO または BI を含むポリアミク酸を含有する液晶配向剤から得られる液晶配向膜を使用した液晶表示素子では、イオン密度が極めて低いという効果を奏する。

フロントページの続き

(74)代理人 100126505

弁理士 佐貫 伸一

(74)代理人 100131392

弁理士 丹羽 武司

(72)発明者 近藤 史尚

千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社五井研究所内

(72)発明者 郡 大佑

千葉県千葉市稲毛区弥生町 1 番 3 3 号 国立大学法人千葉大学自然科学研究科内

(72)発明者 谷口 竜王

千葉県千葉市稲毛区弥生町 1 番 3 3 号 国立大学法人千葉大学工学研究科内

(72)発明者 松崎 琢哉

千葉県千葉市稲毛区弥生町 1 番 3 3 号 国立大学法人千葉大学工学部内

F ターム(参考) 2H090 HB09Y HB10Y

4J043 PA04 PA05 PA06 PB08 PB15 QB15 QB26 RA34 SA32 SA36
SB01 SB03 TA22 TB01 TB03 UA041 UA061 UA062 UA082 UA121
UA131 UA151 UA212 UA451 UA561 UB011 UB121 UB122 UB131 VA021
VA022 VA052 XA15 XA19 YA05 ZA55 ZB23