

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159733 A1

(51) 国際特許分類:

G02F 1/1337 (2006.01)

橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2018/007686

(22) 国際出願日:

2018年3月1日(01.03.2018)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-039880 2017年3月2日(02.03.2017) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤枝 司(FUJIEDA, Tsukasa); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 福田 一平(FUKUDA, Ippei); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 豊田 美希(TOYODA, Miki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 山本 雄介(YAMAMOTO, Yusuke); 〒2740052 千葉県船

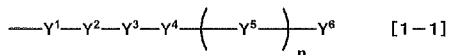
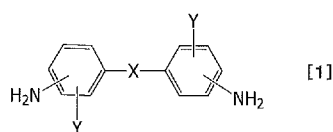
(74) 代理人: 吉澤 敬夫, 外 (YOSHIZAWA, Takao et al.); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 7 番 1 号 有楽町電気ビルディング北館 8 階 8 1 0 区 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT AGENT, LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(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) Abstract: The present invention provides a liquid crystal alignment agent whereby a liquid crystal alignment film is obtained in which the ability thereof to align liquid crystals vertically is not reduced even when the liquid crystal alignment film is exposed to excessive heating, and provides a liquid crystal alignment agent whereby a liquid crystal alignment film is obtained in which the ability thereof to align liquid crystals vertically is not reduced even when some foreign matter touches or damages the film. The present invention provides a liquid crystal alignment agent containing a diamine component containing a diamine represented by formula [1] (In formula [1], X represents a single bond or -O- or another divalent group, Y represents a group represented by formula [1-1], and Y¹ through Y⁶ represent specific groups described in the specification.), and at least one species of polymer selected from a polyimide precursor and a polyimide that is an imidization product of the polyimide precursor, the polyimide precursor being a product of reaction with a tetracarboxylic acid component.

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、過度の加熱にさらされた場合であっても、液晶を垂直に配向させる能力が低下しない液晶配向膜を得られる液晶配向剤を提供し、且つ膜に何らかの異物が接触し、傷ついた際も、液晶を垂直に配向させる能力が低下しない液晶配向膜を得られる液晶配向剤を提供する。本発明は、式〔1〕で表されるジアミン（式〔1〕中、Xは単結合又は－O－などの二価の基を表し、Yは式〔1－1〕で表される基を表す。Y¹～Y⁶は、明細書記載の特定の基を表す）を含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸成分との反応物であるポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する液晶配向剤を提供する。

明 細 書

発明の名称：液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、液晶を垂直に配向させる能力に優れる液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 基板に対して垂直に配向している液晶分子を電界によって応答させる方式（垂直配向（V A）方式ともいう）の液晶表示素子には、その製造過程において液晶分子に電圧を印加しながら紫外線を照射する工程を含むものがある。

[0003] このような垂直配向方式の液晶表示素子では、予め液晶組成物中に光重合性化合物を添加し、かつポリイミド系などの垂直配向膜を用い、液晶セルに電圧を印加しながら紫外線を照射することで、液晶の応答速度を速くする技術（P S A（Polymer Sustained Alignment）方式素子、例えば、特許文献 1 及び非特許文献 1 参照。）が知られている。

[0004] かかる P S A 方式素子に用いられる液晶配向剤として、特定の環構造を有する側鎖を用いた液晶配向剤が提案されている（特許文献 2 参照）。この特定の環構造は、液晶を垂直に配向させる能力が高く、この液晶配向剤が用いられた垂直配向方式の液晶表示素子は、表示特性が良好であった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2 0 0 3－3 0 7 7 2 0 号公報

特許文献 2：W O 2 0 0 6／0 7 0 8 1 9 号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献 1：K. Hanaoka, SID 04 DIGEST、P. 1200-1202

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、近年の垂直配向方式の液晶表示素子では、用いられる基板の薄型化、大型化の影響で、焼成時に、同じ基板内の異なる部分間で温度差が生じ、過度に加熱された部分の液晶配向膜は、液晶を垂直に配向させる能力が低下し、その結果、得られる液晶表示素子が部分的に表示不良を来す問題が生じる。

また、液晶パネル製造工程において、液晶配向膜とカラムスペーサーが接触し、液晶配向膜に傷がついてしまうことで、その部分に配向欠陥（輝点）が生じることも問題である。

[0008] 本発明は、過度の加熱にさらされた場合であっても、液晶を垂直に配向させる能力が低下しない液晶配向膜を得られる液晶配向剤を提供することにある。

また、膜に何らかの異物が接触し、傷ついた際も、液晶を垂直に配向させる能力が低下しない液晶配向膜を得られる液晶配向剤を提供することにある。

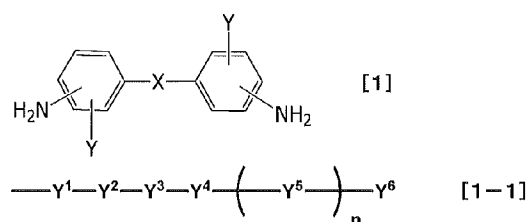
課題を解決するための手段

[0009] 発明者らは、下記構成の液晶配向剤により目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明の構成は以下の通りである。

1. 下記式〔1〕で表されるジアミンを含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸成分との反応物であるポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する液晶配向剤。

[0010] [化1]



[0011] 式〔1〕中、Xは、単結合、 ---O--- 、 $\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ 、 ---NH--- 、 ---CO--- 、 ---NHCO--- 、 ---COO--- 、 $\text{---(CH}_2)_m\text{---}$ 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、及びそれら

の任意の組み合わせからなる 2 価の有機基を表し、 m は 1 ～ 8 の整数を表す。

Y はそれぞれ独立して下記式 [1-1] の構造を表す。

[0012] 式 [1-1] 中、 Y^1 及び Y^3 はそれぞれ独立して、単結合、 $-(CH_2)_a-$ (a は 1 ～ 15 の整数である)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を示す。

Y^2 は単結合又は $-(CH_2)_b-$ (b は 1 ～ 15 の整数である) を示す (ただし、 Y^1 又は Y^3 が単結合、 $-(CH_2)_a-$ である場合、 Y^2 は単結合であり、 Y^1 が $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であるか、及び／又は Y^3 が $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である場合、 Y^2 は単結合又は $-(CH_2)_b-$ である (ただし、 Y^1 が $-CONH-$ である場合、 Y^2 及び Y^3 単結合である))。

Y^4 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 価の環状基、又はステロイド骨格およびトコフェノール骨格を有する炭素数 17 ～ 51 の 2 価の有機基を示し、前記環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 3 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ～ 3 のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。

Y^5 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の環状基を示し、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 3 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ～ 3 のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。

Y^6 は、水素原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基、炭素数 1 ～ 18 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ～ 18 のアルコ

キシ基及び炭素数 1 ～ 18 のフッ素含有アルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を示す。n は 0 ～ 4 の整数を示す。

発明の効果

[0013] 本発明により、過度の加熱にさらされた場合であっても、液晶を垂直に配向させる能力が低下しない液晶配向膜を得られる液晶配向剤を提供することができる。

また、本発明により、上記効果に加えて、又は上記効果以外に、膜に何らかの異物が接触し、傷ついた際も、液晶を垂直に配向させる能力が低下しない液晶配向膜を得られる液晶配向剤を提供することができる。

さらに、本発明により、上記液晶配向剤から得られる液晶配向膜、上記液晶配向剤を用いて液晶配向膜を得る方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の液晶配向剤は、上記式〔1〕で表されるジアミン（以下、「上記式〔1〕で表されるジアミン」を「特定ジアミン」と略記する場合がある）を含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸成分との反応物であるポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドから選ばれる少なくとも 1 種の重合体（以下、「特定重合体」と略記する場合がある）を含有する。

[0015] 特定重合体は、特定ジアミンを含有するが、特定ジアミン以外のジアミンを有してもよい。

特定ジアミンとそれ以外のジアミンとの量は、特定重合体中、特定ジアミンが 5 mol % ～ 70 mol %、好ましくは 10 mol % ～ 50 mol %、より好ましくは 10 mol % ～ 40 mol % となる量で特定ジアミンを有するのがよい。

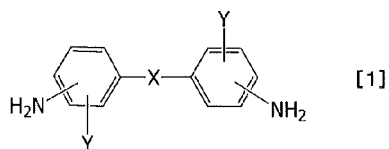
また、本発明の液晶配向剤は、特定重合体以外の「ポリイミド前駆体及び／又はそのイミド化物であるポリイミド」を含有してもよい。

以下、「特定ジアミン」について述べ、次いで「特定ジアミン」以外のジアミンについて述べる。

[0016] <特定ジアミン>

本発明の液晶配向剤に用いられる特定ジアミンは、下記式〔1〕で表される。

[0017] [化2]



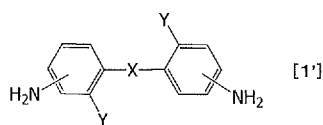
[0018] 式〔1〕中、Xは、単結合、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-$ 、及びそれらの任意の組み合わせからなる2価の有機基を表し、mは1～8の整数を表す。

「それらの任意の組み合わせ」として、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-(CH_2)_m-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-(CH_2)_m-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-NHCO-$ 、 $-COO-(CH_2)_m-OCO-$ などを挙げることができるがこれらに限定されない。

Xは、好ましくは、単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ であるのがよい。

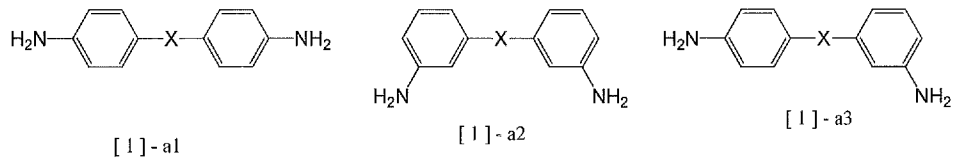
[0019] 式〔1〕中、Yは、Xの位置からメタ位であってもオルト位であってもよいが、好ましくはオルト位であるのがよい。即ち、式〔1〕は、以下の式〔1'〕であるのが好ましい。

[0020] [化3]



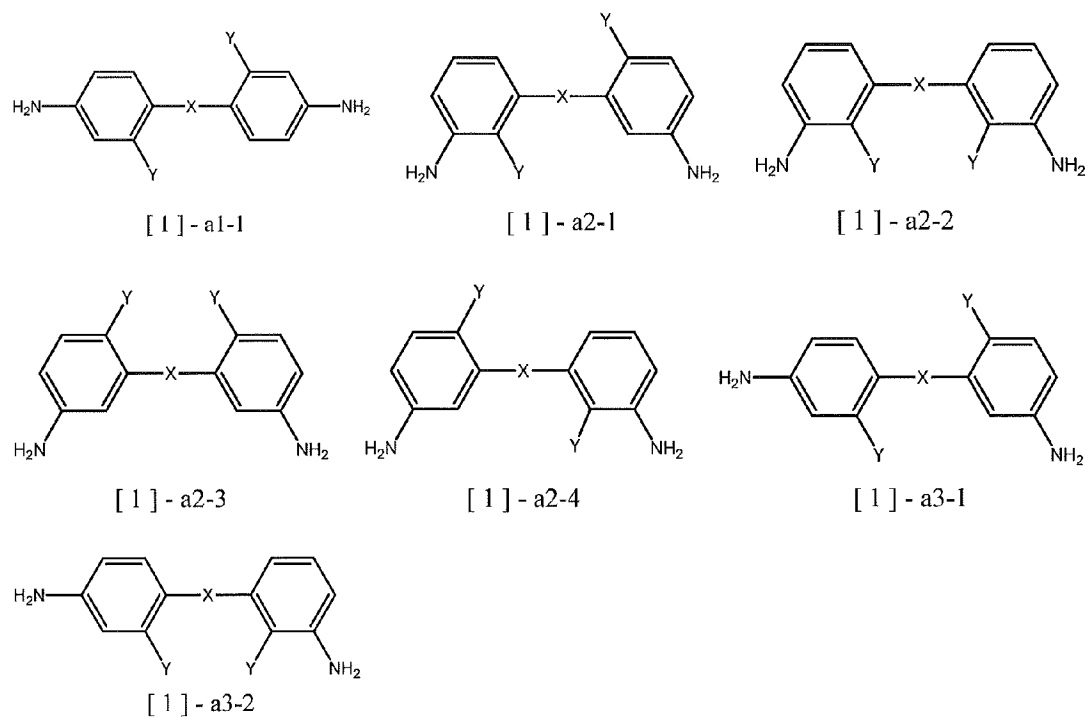
[0021] 上記式〔1〕における「 $-NH_2$ 」の位置は、式〔1〕に示すとおり、いずれの位置であってもよいが、好ましくは下記式〔1〕-a1、〔1〕-a2、〔1〕-a3で表される位置であるのがよく、より好ましくは〔1〕-a1であるのがよい。

[0022] [化4]



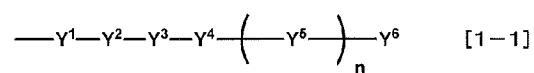
[0023] 上記式 [1] - a 1 ～式 [1] - a 3 及び上記式 [1 '] から、上記式 [1] は、下記式から選ばれるいずれかの構造であるのがよく、好ましくは式 [1] - a 1 - 1 で表される構造であるのがよい。

[0024] [化5]



[0025] Yはそれぞれ独立して下記式 [1 - 1] の構造を表す。

[0026] [化6]



[0027] 式 [1 - 1] 中、Y¹及びY³はそれぞれ独立して、単結合、 $\text{---(CH}_2\text{)}_a\text{---}$ (aは1～15の整数である)、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 ---COO--- 及び ---OCO--- からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

Y^2 は単結合又は $-(CH_2)_b-$ (b は1～15の整数である)を示す(ただし、 Y^1 又は Y^3 が単結合、 $-(CH_2)_a-$ である場合、 Y^2 は単結合であり、 Y^1 が $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種であるか、及び/又は Y^3 が $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である場合、 Y^2 は単結合又は $-(CH_2)_b-$ である(ただし、 Y^1 が $-CONH-$ である場合、 Y^2 及び Y^3 単結合である))。

Y^4 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の環状基、又はステロイド骨格およびトコフェノール骨格を有する炭素数17～51の2価の有機基を示し、前記環状基上の任意の水素原子は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。

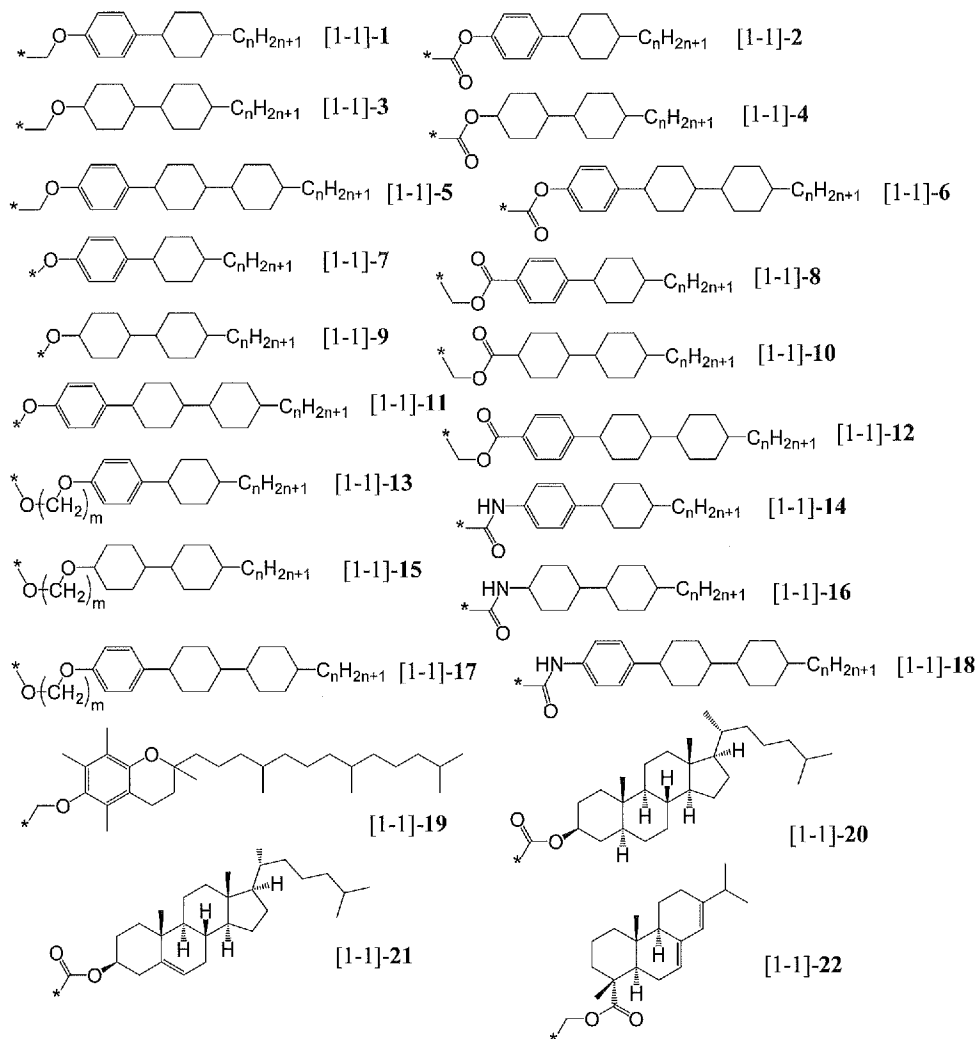
Y^5 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも1種の環状基を示し、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。

Y^6 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数1～18のフッ素含有アルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基及び炭素数1～18のフッ素含有アルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。 n は0～4の整数を示す。

[0028] 上記式[1-1]で表される基として、以下の基[1-1]-1～[1-1]-22を挙げることができるがこれらに限定されない。これらのうち、[1-1]-1～[1-1]-4、[1-1]-8、[1-1]-10であるのが好ましい。なお、*は、上記式[1]、上記式[1']、上記式[1]-a1～上記式[1]-a3におけるフェニル基との結合している位置を

示す。mは1～15の整数を示し、nは0～18の整数を示す。

[0029] [化7]



[0030] <光反応性の側鎖>

本発明の液晶配向剤に含有される重合体は、光反応性の側鎖を有していてもよい。

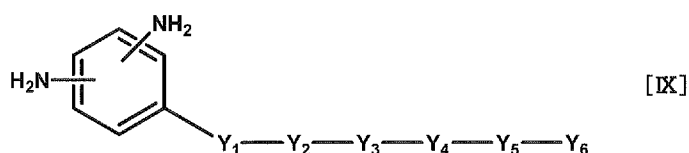
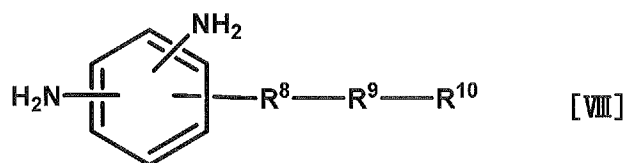
該光反応性の側鎖は、「特定重合体」が有していても、「特定重合体」以外の重合体である「ポリイミド前駆体及び／又はそのイミド化物であるポリイミド」が有していてもよい。

<光反応性側鎖を含有するジアミン>

光反応性を有する側鎖を「特定重合体」及び／又は「特定重合体」以外の重合体に導入するには、光反応性の側鎖を有するジアミンをジアミン成分の

一部に用いるのがよい。光反応性の側鎖を有するジアミンとしては、式[V I I I]、又は式[IX]で表される側鎖を有するジアミンを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0031] [化8]



[0032] 式[V I I I]、式[IX]における二つのアミノ基(—NH₂)の結合位置は限定されない。具体的には、側鎖の結合基に対して、ベンゼン環上の2, 3の位置、2, 4の位置、2, 5の位置、2, 6の位置、3, 4の位置、3, 5の位置が挙げられる。なかでも、ポリアミック酸を合成する際の反応性の観点から、2, 4の位置、2, 5の位置、又は3, 5の位置が好ましい。ジアミンを合成する際の容易性も加味すると、2, 4の位置、又は3, 5の位置がより好ましい。

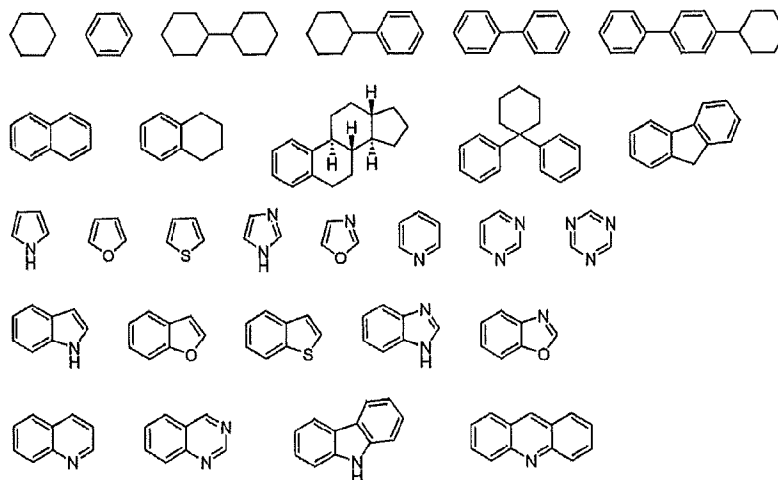
[0033] 式[V I I I]中のR⁸、R⁹及びR¹⁰の定義は、次のとおりである。

即ち、R⁸は、単結合、—CH₂—、—O—、—COO—、—OCO—、—NHCO—、—CONH—、—NH—、—CH₂O—、—N(CH₃)—、—CON(CH₃)—、又は—N(CH₃)CO—を表す。特に、R⁸は、単結合、—O—、—COO—、—NHCO—、又は—CONH—であるのが好ましい。

R⁹は、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキレン基を表し、アルキレン基の—CH₂—は—CF₂—又は—CH=CH—で任意に置換されていてもよく、次のいずれかの基が互いに隣り合わない場合、これらの基に置換されていてもよい；—O—、—COO—、—OCO—、—NHCO—、—CONH—、—NH—、二価の炭素環若しくは複素環。

なお、上記二価の炭素環若しくは複素環は、具体的には以下のものを例示することができるが、これらに限定されない。

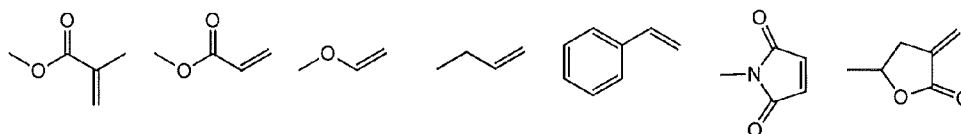
[0034] [化9]



[0035] R⁹は、通常の有機合成的手法で形成させることができるが、合成の容易性の観点から、単結合又は炭素数1～12のアルキレン基が好ましい。

R¹⁰は、下記式から選択される光反応性基を表す。

[0036] [化10]



[0037] R¹⁰は、光反応性の点から、メタクリル基、アクリル基又はビニル基であることが好ましい。

[0038] また、式 [1X] 中の Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、及び Y_6 の定義は、次のとおりである。

即ち、 Y_1 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、又は $-\text{CO}-$ を表す。

Y₂は、炭素数1～30のアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環であり、このアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環の1つ又は複数の水素原子は、フッ素原子若しくは有機基で置換されていてもよい。Y₂は、次の基が互いに隣り合わない場合、 $-\text{CH}_2-$ がこれらの基に置換されていてもよい

; $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-CO-$ 。

Y_3 は、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、又は単結合を表す。

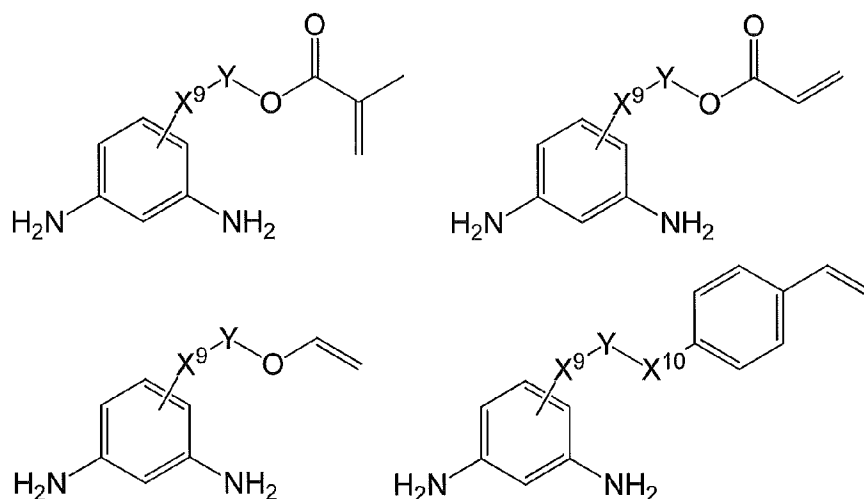
Y_4 はシンナモイル基を表す。 Y_5 は単結合、炭素数1～30のアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環であり、このアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環の1つ又は複数の水素原子は、フッ素原子若しくは有機基で置換されていてもよい。

Y_5 は、次の基が互いに隣り合わない場合、 $-CH_2-$ がこれらの基に置換されていてもよい； $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-CO-$ 。

Y_6 はアクリル基又はメタクリル基である光重合性基を示す。

[0039] 光反応性の側鎖を有するジアミンは、具体的には以下のものが挙げられるが、これに限定される訳ではない。下記式中、 X^9 、 X^{10} は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、又は $-NH-$ である結合基、 Y はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキレン基を表す。

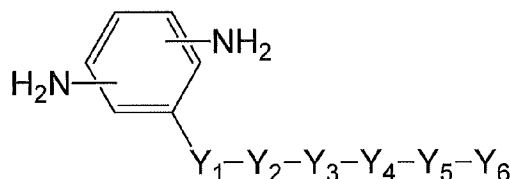
[0040] [化11]



[0041] また、光反応性の側鎖を有するジアミンとしては、下記式で表わされる光二量化反応を起こす基及び光重合反応を起こす基を側鎖に有するジアミンも

挙げられる。

[0042] [化12]



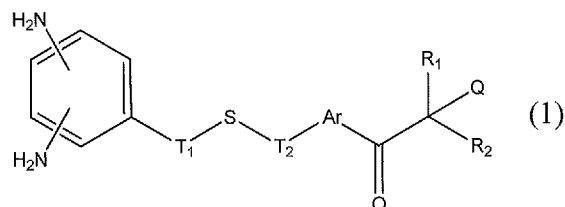
[0043] 上記式中、 $Y_1 \sim Y_6$ は、上記定義と同じである。

上記光反応性の側鎖を有するジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性、液晶表示素子とした際の液晶の応答速度などに応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用できる。

[0044] また、光反応性の側鎖を有するジアミンは、ポリアミック酸の合成に用いるジアミン成分の10～70モル%を用いることが好ましく、より好ましくは20～60モル%、特に好ましくは30～50モル%である。

また、光反応性の側鎖を有するジアミンとしては、紫外線照射により分解しラジカルが発生するラジカル発生構造を有する部位を側鎖に有するジアミンも挙げられる。

[0045] [化13]



[0046] 上記式(1)におけるAr、 R_1 、 R_2 、 T_1 、 T_2 、S及びQは、以下の定義を有する。

即ち、Arはフェニレン、ナフチレン、及びビフェニレンから選ばれる芳香族炭化水素基を示し、それらには有機基が置換していても良く、水素原子はハロゲン原子に置換していても良い。

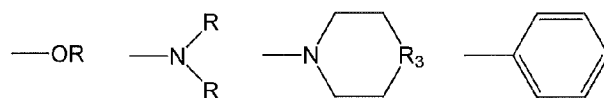
R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数1～10のアルキル基もしくはアルコキシ基である。

T 1、T 2はそれぞれ独立して、単結合又は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ の結合基である。

Sは単結合もしくは非置換もしくはフッ素原子によって置換されている炭素原子数1～20のアルキレン基。ただしアルキレン基の $-CH_2-$ または $-CF_2-$ は $-CH=CH-$ で任意に置き換えられていてもよく、次に挙げるいずれかの基が互いに隣り合わない場合において、これらの基に置き換えられていてもよい； $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、二価の炭素環、二価の複素環。

Qは下記から選ばれる構造（構造式中、Rは水、素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、 R_3 は $-CH_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、又は $-S-$ を表す。）を表す。

[0047] [化14]



[0048] 上記式（I）において、カルボニルが結合しているArは紫外線の吸収波長に関与するため、長波長化する場合、ナフチレンやビフェニレンのような共役長の長い構造が好ましい。また、Arには置換基が置換していても良く、かかる置換基は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基などのような電子供与性の有機基が好ましい。

[0049] 式（I）中、Arがナフチレンやビフェニレンのような構造になると溶解性が悪くなり、合成の難易度も高くなる。紫外線の波長が250nm～380nmの範囲であればフェニル基でも十分な特性が得られるため、フェニル基が最も好ましい。

[0050] また、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基、ベンジル基、又はフェネチル基であり、アルキル基やアルコキシ基の場合、 R_1 、 R_2 で環を形成していてもよい。

[0051] 式（I）中、Qは、電子供与性の有機基が好ましく、上記の基が好ましい

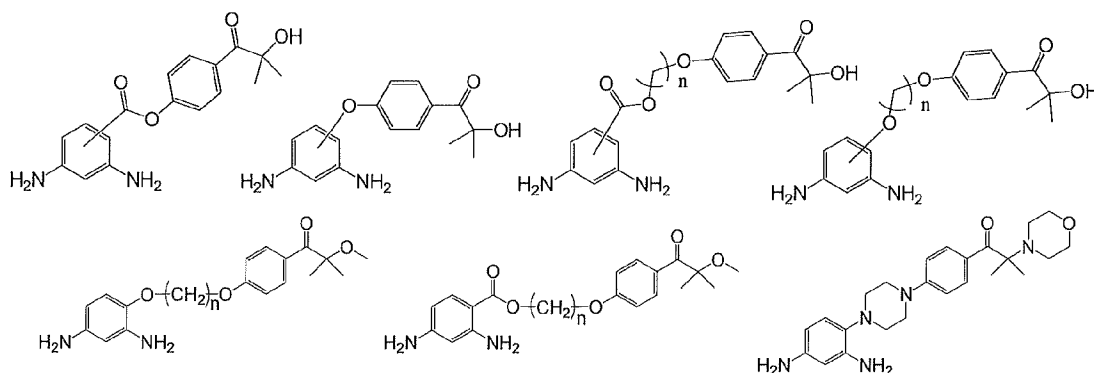
。

Qがアミノ誘導体の場合、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸の重合の際に、発生するカルボン酸基とアミノ基が塩を形成するなどの不具合が生じる可能性があるため、より好ましくはヒドロキシル基又はアルコキシル基である。

[0052] 式(1)におけるジアミノベンゼンは、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、又は*p*-フェニレンジアミンのいずれの構造でもよいが、酸二無水物との反応性の点では、*m*-フェニレンジアミン、又は*p*-フェニレンジアミンが好ましい。

[0053] 具体的には、合成の容易さ、汎用性の高さ、特性などの点から、下記式で表される構造が最も好ましい。なお、式中*n*は2～8の整数である。

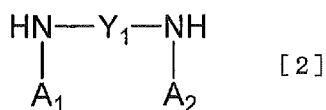
[0054] [化15]



[0055] <その他のジアミン>

特定重合体を得るためのその他のジアミン成分としては、上記[1]式で表される特定ジアミン以外のジアミン（以下、その他のジアミンとも言う）を含有しても良い。そのようなジアミンは、以下の一般式[2]で表される。その他ジアミンは1種又は2種以上を併用することもできる。

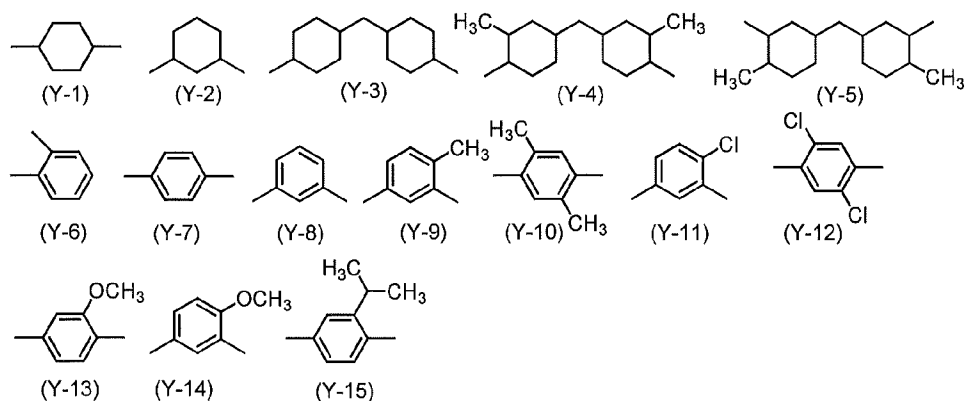
[0056] [化16]



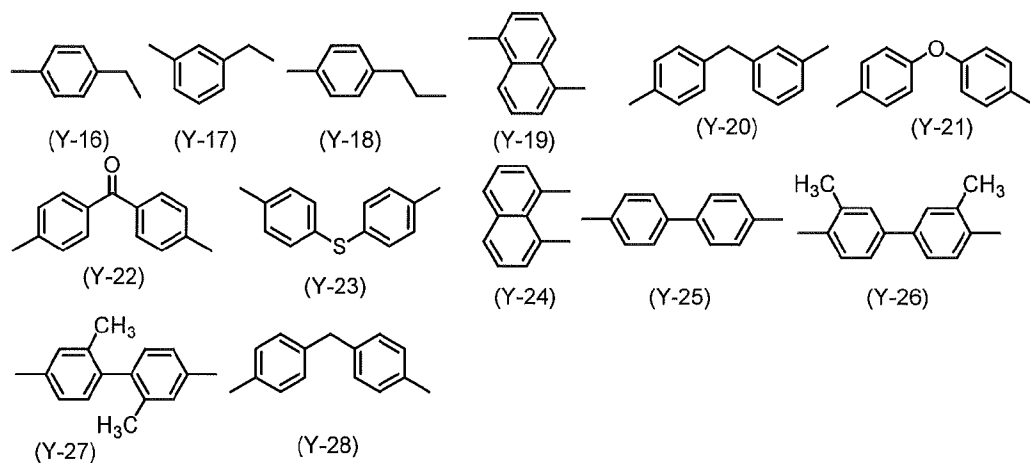
[0057] 上記式[2]中、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、水素原子又は、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、又は炭素数2～5の

アルキニル基である。モノマーの反応性の観点から、 A_1 及び A_2 は水素原子、又はメチル基が好ましい。 Y_1 の構造を例示すると、以下の通りである。

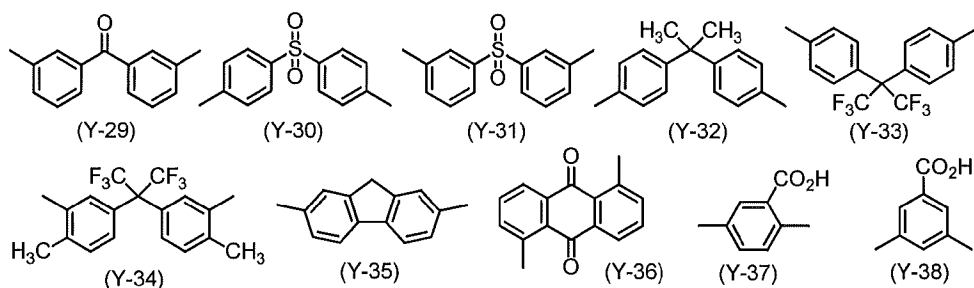
[0058] [化17]



[0059] [化18]

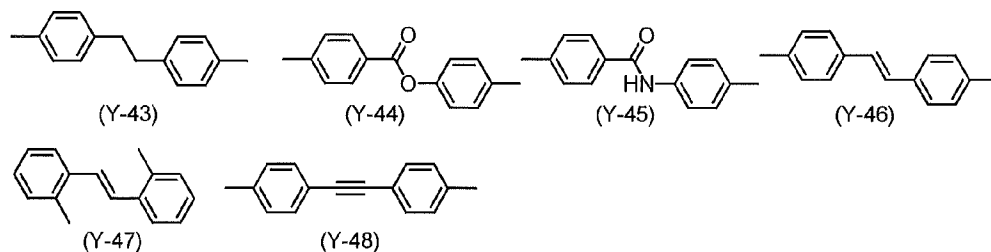
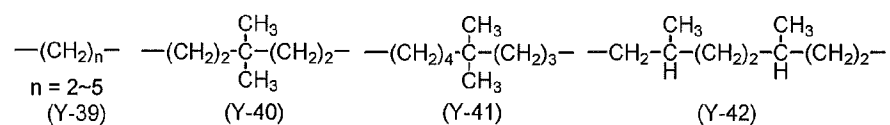


[0060] [化19]

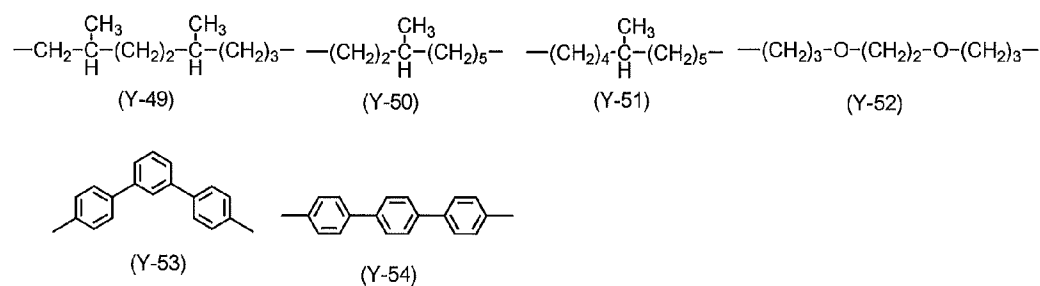


[0061]

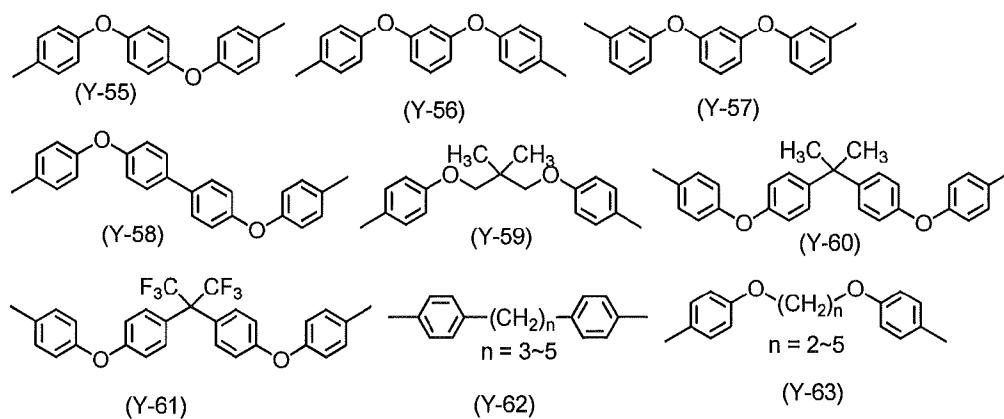
[化20]



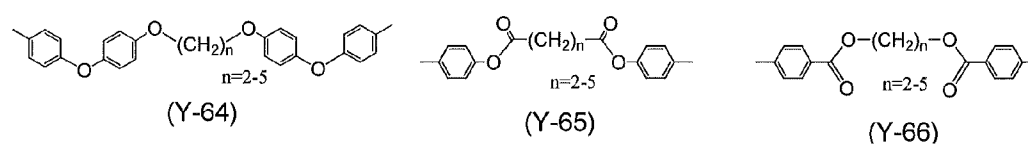
[0062] [化21]



[0063] [化22]

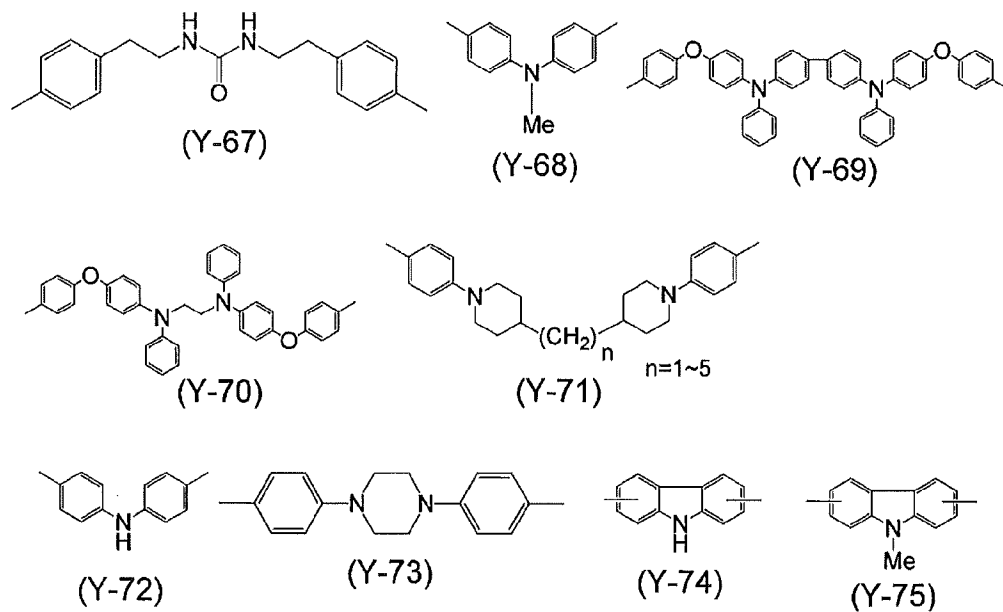


[0064] [化23]

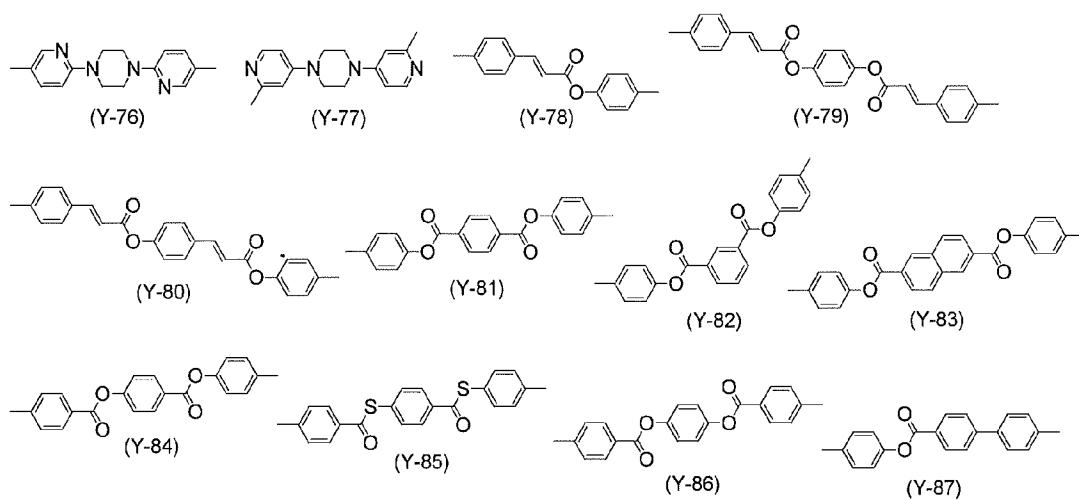


[0065]

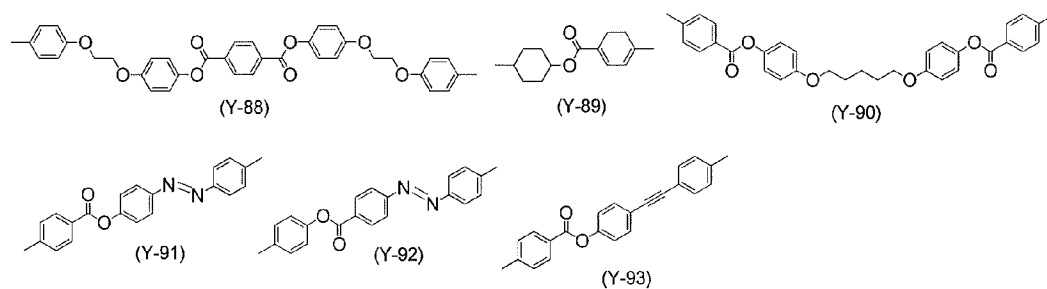
[化24]



[0066] [化25]

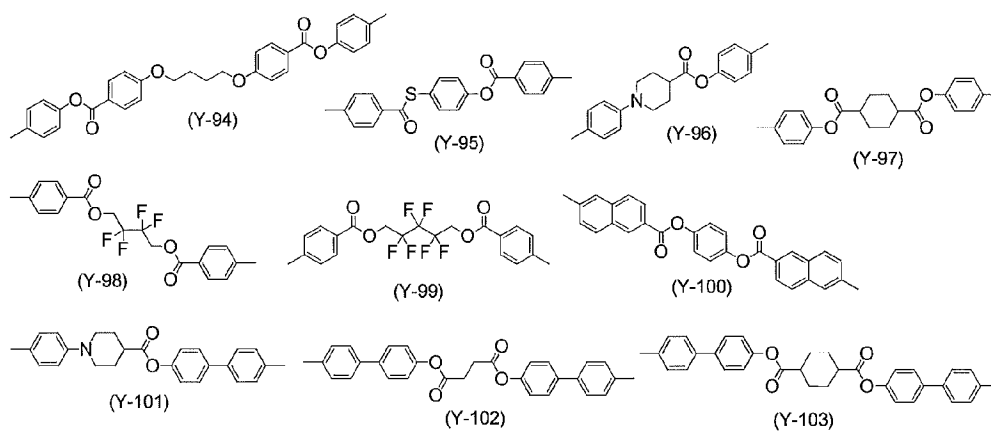


[0067] [化26]

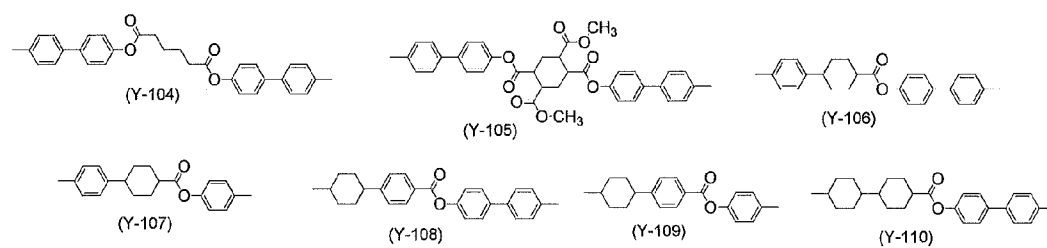


[0068]

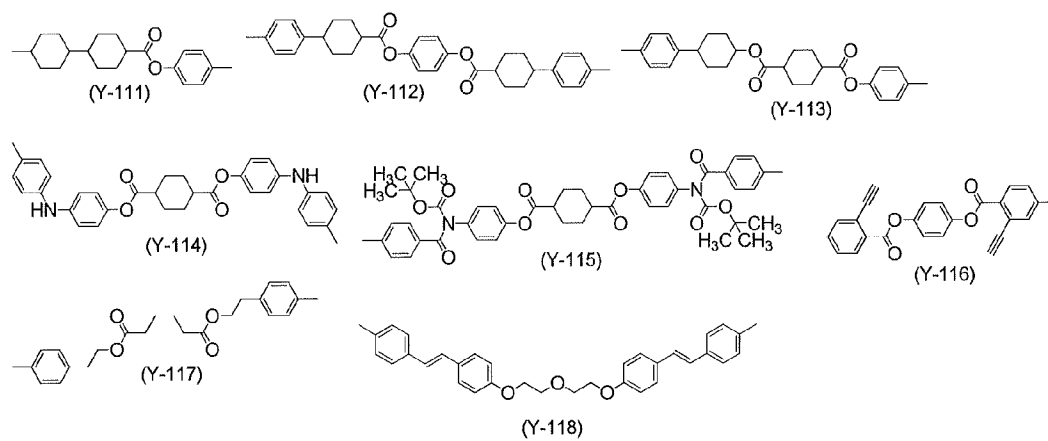
[化27]



[0069] [化28]

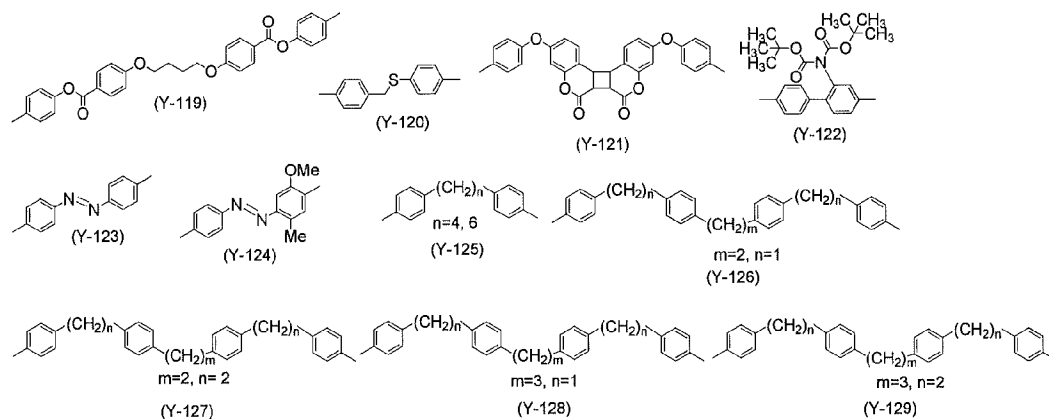


[0070] [化29]

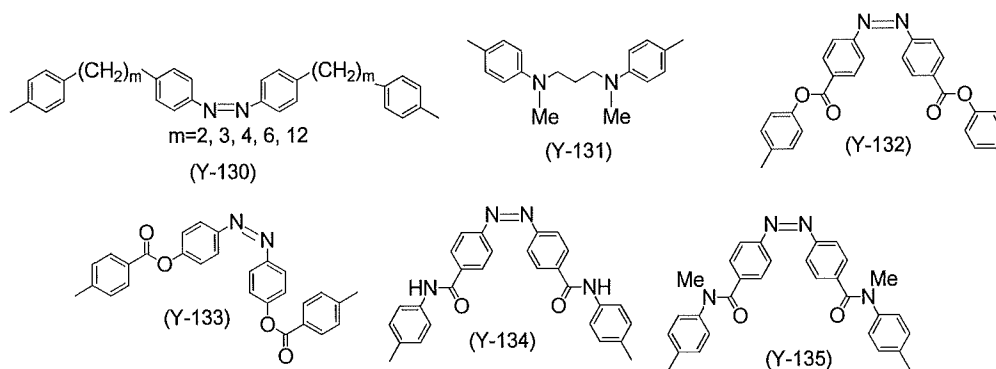


[0071]

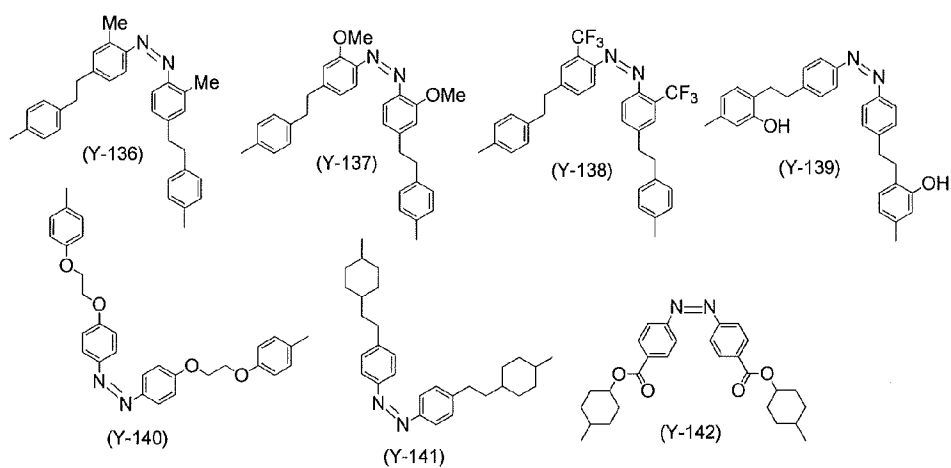
[化30]



[0072] [化31]

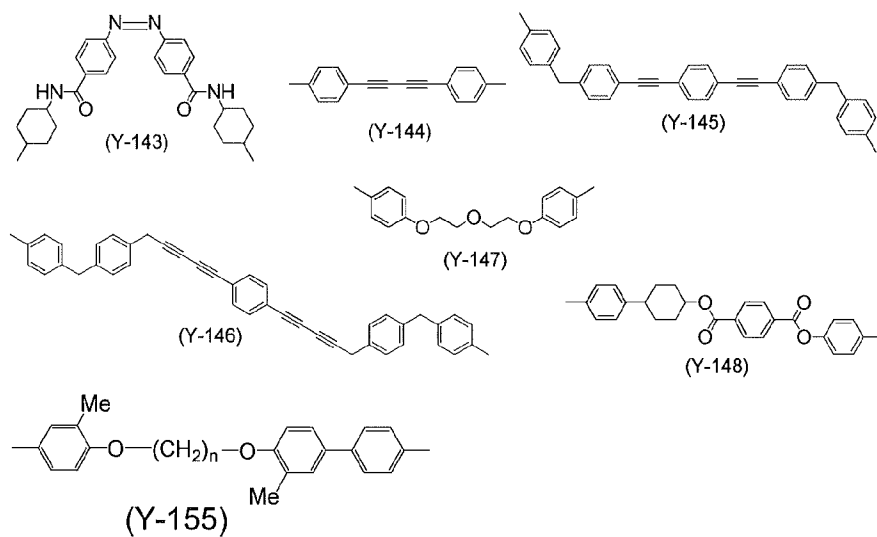


[0073] [化32]

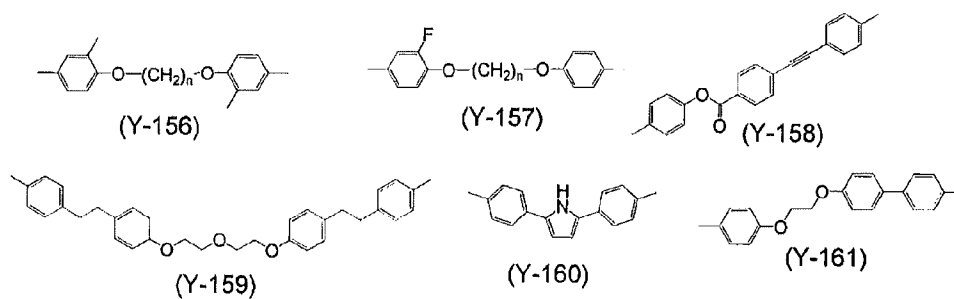


[0074]

[化33]



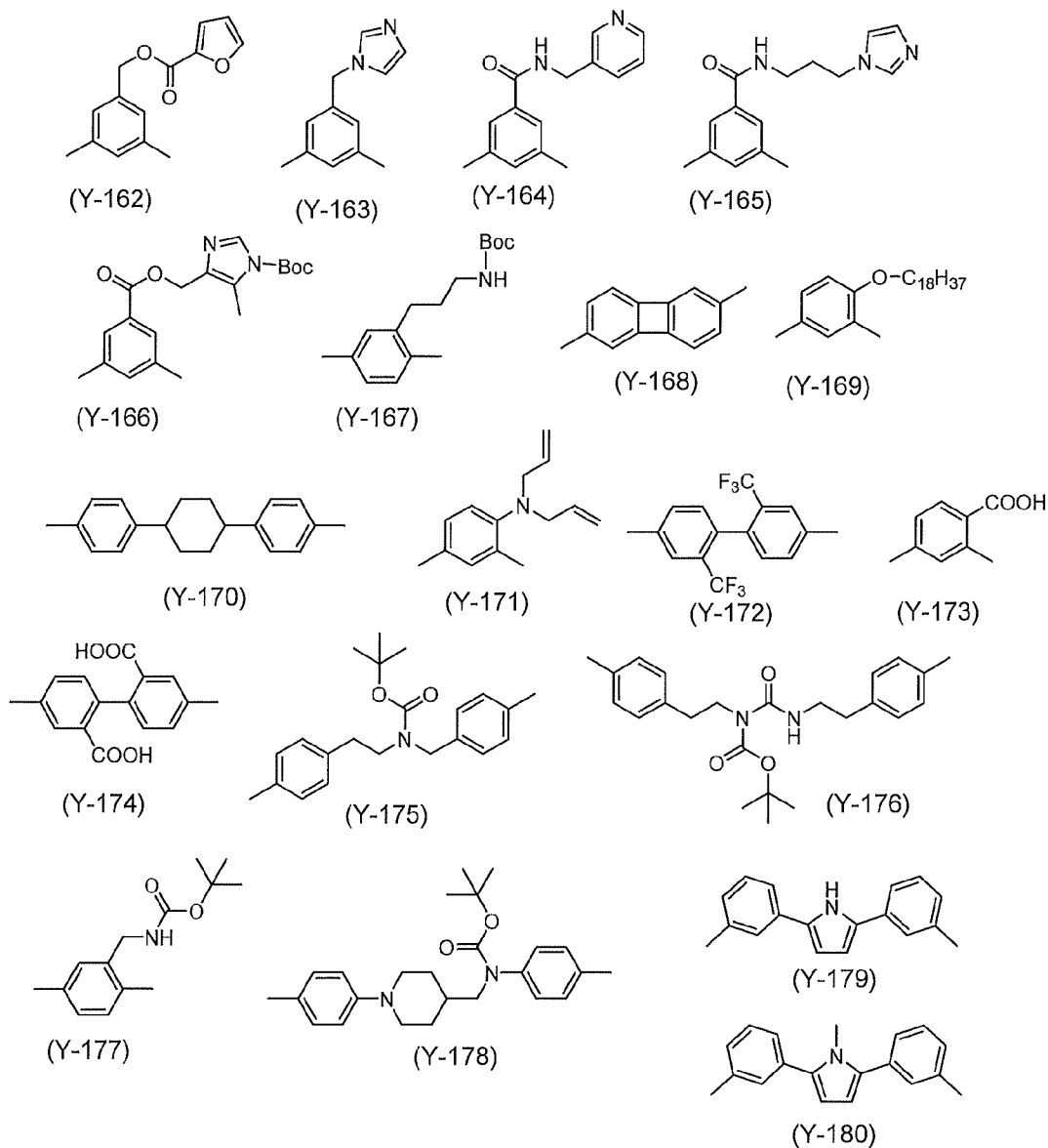
[0075] [化34]



[0076] 式中、特記しない限り、 n は、1～6の整数である。下記式中、Bocは、*tert*-ブトキシカルボニル基を表す。

[0077]

[化35]



[0078] 本発明の液晶配向剤に使用されるその他のジアミン成分は、特に限定されないが、塗布性、電圧保持率特性、残留DC電圧特性などの観点から、(Y-7)、(Y-8)、(Y-16)、(Y-17)、(Y-21)、(Y-22)、(Y-28)、(Y-37)、(Y-38)、(Y-60)、(Y-67)、(Y-68)、(Y-71)～(Y-73)、(Y-160)～(Y-180)から選ばれるジアミンを選定し併用することが特に好ましい。

[0079] (テトラカルボン酸成分)

特定重合体を得るためのテトラカルボン酸成分としては、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸ジアルキルエステル、又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライドが挙げられ、本発明では、これらを総称してテトラカルボン酸成分ともいう。

テトラカルボン酸成分としては、テトラカルボン酸二無水物、その誘導体である、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸ジアルキルエステル、又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド（これらを総称して、第1のテトラカルボン酸成分という。）を用いることもできる。

[0080] <テトラカルボン酸二無水物>

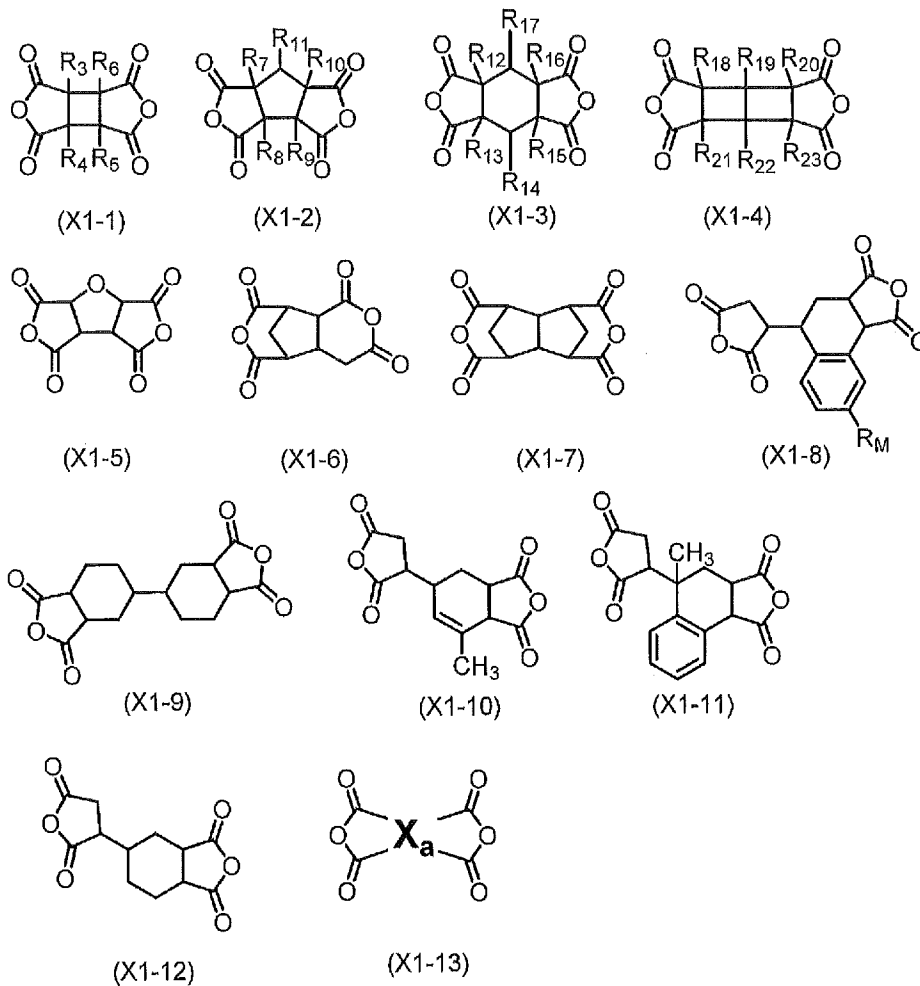
テトラカルボン酸二無水物としては、例えば脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。これらの具体例としては、以下の[1]～[5]の群のものなどをそれぞれ挙げることができる。

[0081] [1] 脂肪族テトラカルボン酸二無水物として、例えば1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物など；

[0082] [2] 脂環式テトラカルボン酸二無水物として、例えば下記式（X1-1）～（X1-13）などの酸二無水物、

[0083]

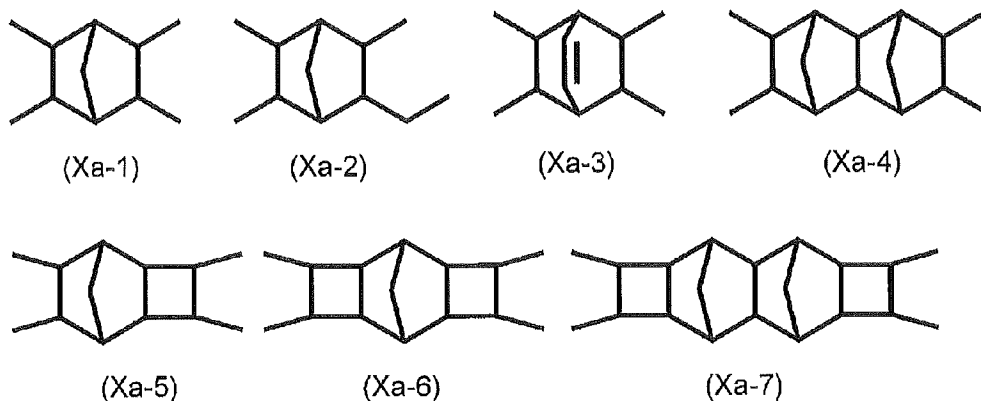
[化36]



[0084] 式 (X1-1) ~ (X1-4) において、 R_3 から R_{23} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよく、前記式中、 R_M は水素原子、又はメチル基であり、 X_a は下記式 (Xa-1) ~ (Xa-7) で表される 4 価の有機基である。

[0085]

[化37]

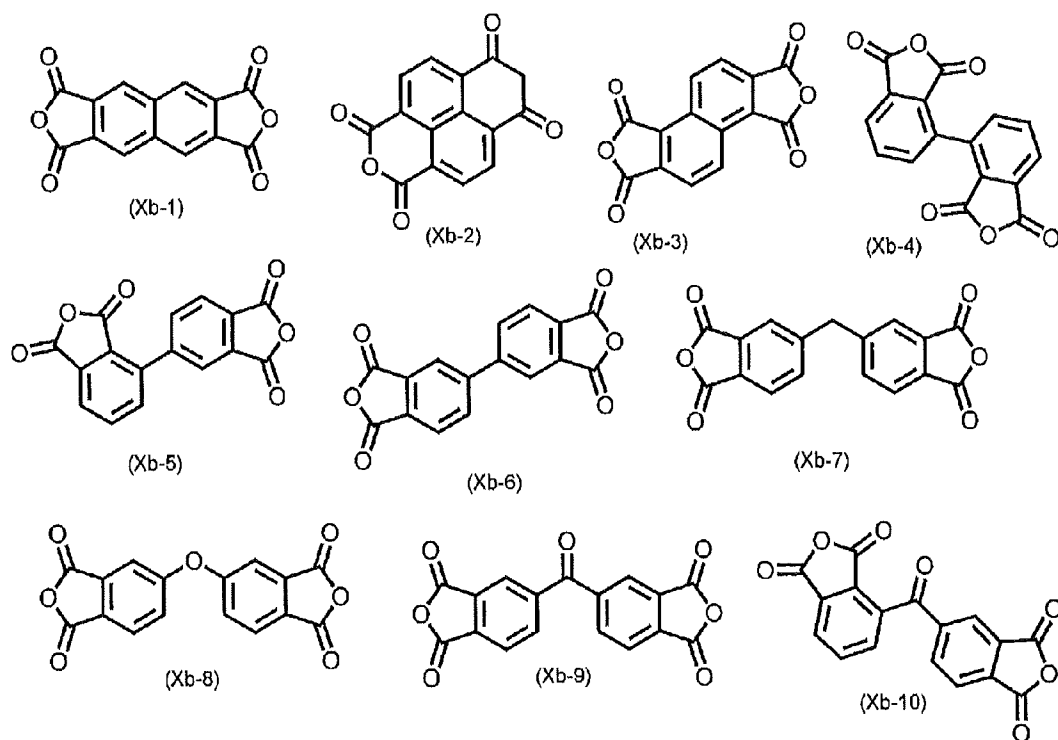


[0086] [3] 3-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン)、3,5,6-トリカルボキシ-2-カルボキシメチルノルボルナン-2:3,5:6-二無水物、4,9-ジオキサトリシクロ[5.3.1.0^{2,6}]ウンデカン-3,5,8,10-テトラオンなど；

[0087] [4] 芳香族テトラカルボン酸二無水物として、例えばピロメリット酸無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、下記式(Xb-1)～(Xb-10)で表される酸二無水物など、および

[0088]

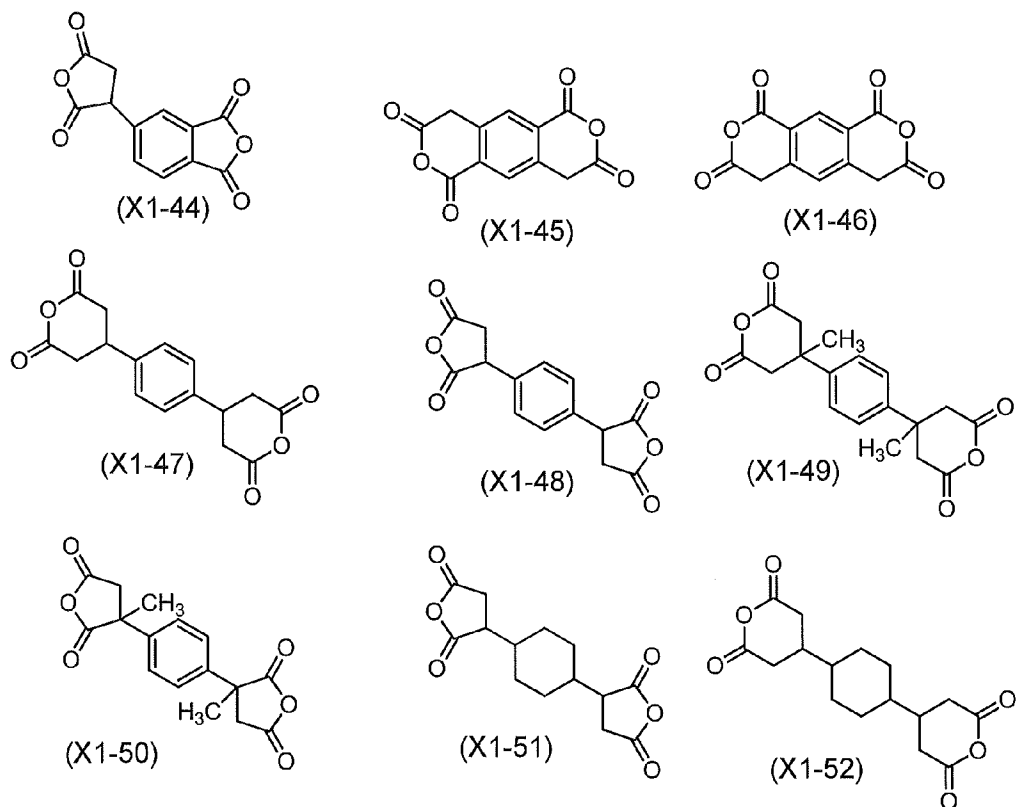
[化38]



[0089] [5] さらに、式 (X1-44) ~ (X1-52) で表される酸二無水物、特開2010-97188号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物を挙げるができる。

[0090]

[化39]



[0091] なお、上記テトラカルボン酸二無水物は、1種を単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。

本発明の液晶配向剤に使用されるテトラカルボン酸二無水物成分は、特に限定されないが、塗布性、電圧保持率特性、残留DC電圧特性などの観点から、(X1-1)、(X1-2)、(X1-3)、(X1-6)、(X1-7)、(X1-8)、(X1-9)、(Xa-2)、ピロメリット酸無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、(Xb-6)、(Xb-9)から選ばれるテトラカルボン酸二無水物を選定し用いることが好ましい。

[0092] <重合体の製造方法>

これらの重合体を製造する方法は、通常、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを反応させて得られる。テトラカルボン酸二無水物及びそのテトラカルボン酸の誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸成分と、1種又は複数種のジアミンからなるジアミン成分とを反応させ

て、ポリアミド酸を得る方法が挙げられる。具体的には、テトラカルボン酸二無水物と1級又は2級のジアミンとを重縮合させてポリアミック酸を得る方法が用いられる。

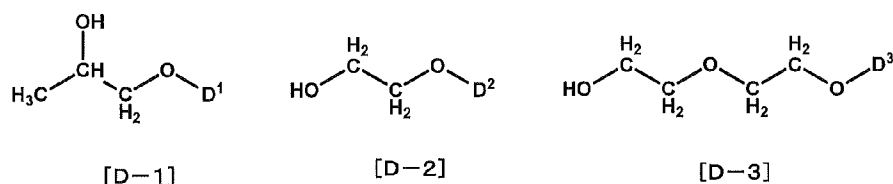
[0093] ポリアミド酸アルキルエステルを得るためには、カルボン酸基をジアルキルエステル化したテトラカルボン酸と1級又は2級のジアミンとを重縮合させる方法、カルボン酸基をハロゲン化したテトラカルボン酸ジハライドと1級又は2級のジアミンとを重縮合させる方法、又はポリアミド酸のカルボキシ基をエステルに変換する方法が用いられる。

ポリイミドを得るには、前記のポリアミド酸又はポリアミド酸アルキルエステルを閉環させてポリイミドとする方法が用いられる。

[0094] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、溶媒中で行う。その際に用いる溶媒としては、生成したポリイミド前駆体が溶解するものであれば特に限定されない。下記に、反応に用いる溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されない。

例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン又はγ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は1,3-ジメチルイミダゾリジノンが挙げられる。また、ポリイミド前駆体の溶媒溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、4-ヒドロキシー-4-メチル-2-ペンタノン又は下記式[D-1]～式[D-3]で表される溶媒を用いることができる。

[0095] [化40]



[0096] 式[D-1]中、D¹は炭素数1～3のアルキル基を示し、式[D-2]中、D²は炭素数1～3のアルキル基を示し、式[D-3]中、D³は炭素数1～4のアルキル基を示す。

[0097] これらの溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。更に、ポリイミド前駆体を溶解させない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、前記溶媒に混合して使用してもよい。また、溶媒中の水分は、重合反応を阻害し、更には、生成したポリイミド前駆体を加水分解させる原因となるので、溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

[0098] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを溶媒中で反応させる際には、ジアミン成分を溶媒に分散或いは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸成分をそのまま、又は溶媒に分散或いは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸成分を溶媒に分散、或いは溶解させた溶液にジアミン成分を添加する方法、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを交互に添加する方法等が挙げられ、これらのいずれの方法を用いてもよい。また、ジアミン成分又はテトラカルボン酸成分を、それぞれ複数種用いて反応させる場合は、あらかじめ混合した状態で反応させてもよく、個別に順次反応させてもよく、更に個別に反応させた低分子量体を混合反応させ重合体としてもよい。

[0099] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを重縮合せしめる温度は、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の任意の温度を選択することができるが、好ましくは $-5 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲である。反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となる。そのため、好ましくは $1 \sim 50$ 質量%、より好ましくは $5 \sim 30$ 質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、溶媒を追加できる。

ポリイミド前駆体の重合反応においては、ジアミン成分の合計モル数とテトラカルボン酸成分の合計モル数の比は $0.8 \sim 1.2$ であることが好ましい。通常の重縮合反応と同様に、このモル比が 1.0 に近いほど生成するポリイミド前駆体の分子量は大きくなる。

[0100] ポリイミドは、前記のポリイミド前駆体を閉環させて得られるポリイミドであり、このポリイミドにおいては、アミド酸基の閉環率（イミド化率ともいう）は必ずしも 100% である必要はなく、用途や目的に応じて任意に調

整できる。

ポリイミド前駆体をイミド化させる方法としては、ポリイミド前駆体の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、又はポリイミド前駆体の溶液に触媒を添加する触媒イミド化が挙げられる。

[0101] ポリイミド前駆体を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は、 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、イミド化反応により生成する水を系外に除きながら行う方法が好ましい。ポリイミド前駆体の触媒イミド化は、ポリイミド前駆体の溶液に、塩基性触媒と酸無水物とを添加し、 $-20\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 180^{\circ}\text{C}$ で攪拌することにより行うことができる。

[0102] 塩基性触媒の量は、アミド酸基の $0.5\sim 30$ モル倍、好ましくは $2\sim 20$ モル倍であり、酸無水物の量は、アミド酸基の $1\sim 50$ モル倍、好ましくは $3\sim 30$ モル倍である。

塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。なかでも、ピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。

酸無水物としては、無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができる。特に、無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。

触媒イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

[0103] ポリイミド前駆体又はポリイミドの反応溶液から、生成したポリイミド前駆体又はポリイミドを回収する場合には、反応溶液を溶媒に投入して沈殿させればよい。沈殿に用いる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、ベンゼン、水等を挙げることができる。溶媒に投入して沈殿させたポリマーは、濾過して回収した後、常圧或いは減圧下で、常温或いは加熱して乾燥することができる。

また、沈殿回収した重合体を、溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2～10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素等が挙げられる。これら中から選ばれる3種類以上の溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

[0104] 本発明のポリアミド酸アルキルエステルを製造するための、より具体的な方法を下記(1)～(3)に示す。

(1) ポリアミド酸のエステル化反応で製造する方法

ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とからポリアミド酸を製造し、そのカルボキシ基(COOH基)に、化学反応、すなわち、エステル化反応を行い、ポリアミド酸アルキルエステルを製造する方法である。

エステル化反応は、ポリアミド酸とエステル化剤を溶媒の存在下で、-20～150℃(好ましくは0～50℃)において、30分～24時間(好ましくは1～4時間)反応させる方法である。

[0105] 前記エステル化剤としては、エステル化反応後に、容易に除去できるものが好ましく、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジtert-ブチルアセタール、1-メチル-3-ポートリルトリアゼン、1-エチル-3-ポートリルトリアゼン、1-プロピル-3-ポートリルトリアゼン、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド等が挙げられる。エステル化剤の使用量は、ポリアミド酸の繰り返し単位1モルに対して、2～6モル当量が好ましい。なかでも、2～4モル当量が好ましい。

[0106] 前記エステル化反応に用いる溶媒としては、ポリアミド酸の溶媒への溶解性の点から、前記ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応に用いる溶媒が挙げられる。なかでも、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-

2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン又は γ -ブチロラクトンが好ましい。これら溶媒は、1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

前記エステル化反応における溶媒中のポリアミド酸の濃度は、ポリアミド酸の析出が起こりにくい点から、1～30質量%が好ましい。なかでも、5～20質量%が好ましい。

[0107] (2) ジアミン成分とテトラカルボン酸ジエステルジクロリドとの反応で製造する方法

具体的には、ジアミン成分とテトラカルボン酸ジエステルジクロリドとを、塩基と溶媒の存在下で、 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ ）において、30分～24時間（好ましくは1～4時間）反応させる方法である。

塩基は、ピリジン、トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン等を用いることができる。なかでも、反応が穏和に進行するため、ピリジンが好ましい。塩基の使用量は、反応後に、容易に除去できる量が好ましく、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドに対して、2～4倍モルであることが好ましい。なかでも、2～3倍モルがより好ましい。

[0108] 溶媒には、得られる重合体、すなわち、ポリアミド酸アルキルエステルの溶媒への溶解性の点から、前記ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応に用いる溶媒が挙げられる。なかでも、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン又は γ -ブチロラクトンが好ましい。これらの溶媒は、1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

反応における溶媒中のポリアミド酸アルキルエステルの濃度は、ポリアミド酸アルキルエステルの析出が起こりにくい点から、1～30質量%が好ましい。なかでも、5～20質量%が好ましい。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミド酸アルキルエステルの作製に用いる溶媒は、できるだけ脱水されていることが好ましい。更に、反応は窒素雰囲気中で行い、外気の混入を防ぐのが好ましい。

[0109] (3) ジアミン成分とテトラカルボン酸ジエステルとの反応で製造する方

法

具体的には、ジアミン成分とテトラカルボン酸ジエステルとを、縮合剤、塩基及び溶媒の存在下で、0～150℃（好ましくは0～100℃）において、30分～24時間（好ましくは3～15時間）重縮合反応させる方法である。

[0110] 縮合剤には、トリフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、N, N'-カルボニルジイミダゾール、ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジニルメチルモルホリニウム、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムテトラフルオロボラート、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、(2, 3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニル等を用いることができる。縮合剤の使用量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して、2～3倍モルが好ましく、特に、2～2.5倍モルが好ましい。

[0111] 塩基には、ピリジン、トリエチルアミン等の3級アミンを用いることができる。塩基の使用量は、重縮合反応後に、容易に除去できる量が好ましく、ジアミン成分に対して、2～4倍モルが好ましく、2～3倍モルがより好ましい。

重縮合反応に用いる溶媒は、得られる重合体、すなわち、ポリアミド酸アルキルエステルの溶媒への溶解性の点から、前記ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応に用いる溶媒が挙げられる。なかでも、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン又はγ-ブチロラクトンが好ましい。これら溶媒は、1種又は2種以上用いてもよい。

[0112] また、重縮合反応においては、ルイス酸を添加剤として加えることで、反応が効率的に進行する。ルイス酸としては、塩化リチウム、臭化リチウム等のハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の使用量は、ジアミン成分に対

して、0.1～10倍モルが好ましい。なかでも、2.0～3.0倍モルが好ましい。

[0113] 上記(1)～(3)の手法で得られたポリアミド酸アルキルエステルの溶液から、ポリアミド酸アルキルエステルを回収する場合には、反応溶液を溶媒に投入して沈殿させればよい。沈殿に用いる溶媒としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等を挙げることができる。溶媒に投入して沈殿させた重合体は、前記で使用した添加剤、触媒類を除去することを目的に、上記溶媒で、複数回洗浄操作を行うことが好ましい。洗浄し、ろ過して回収した後、重合体は常圧或いは減圧下、常温或いは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収した重合体を、溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2～10回繰り返すことにより、重合体中の不純物を少なくすることができる。

ポリアミド酸アルキルエステルは、前記(2)又は(3)の製造方法が好ましい。

[0114] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、上述の特定重合体を含有し、好ましくは液晶配向膜を形成するための溶液であるのがよい。液晶配向剤における重合体の含有量は、液晶配向剤中、2～10質量%が好ましく、3～8質量%がより好ましい。

[0115] 本発明の液晶配向剤における全ての重合体成分は、全てが本発明の特定重合体であってもよく、それ以外の他の重合体が混合されていても良い。それ以外の重合体としては、ポリイミドおよびポリイミド前駆体に加えて、セルロース系重合体、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリスチレン、ポリアミド、ポリシロキサン等も挙げられる。それ以外の他の重合体の含有量は、液晶配向剤に含まれる樹脂成分のうち、1～90質量%が好ましく、30～80質量%がより好ましい。

[0116] 本発明の液晶配向剤に使用される良溶媒は、本発明の特定重合体が溶解するものであれば特に限定されない。下記に、液晶配向剤に用いる溶媒の具体

例を挙げるが、これらの例に限定されない。

例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン又はγ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は1,3-ジメチル-イミダゾリジノンが挙げられる。

また、ポリイミド前駆体の溶媒溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン又は上記式[D-1]～式[D-3]で表される溶媒を用いることもできる。

上記良溶媒は1種類で使用してもよいし、塗布方法などに合わせてより適する組み合わせ、および比率で使用してもよい。

本発明の液晶配向剤における良溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の20～99質量%であることが好ましい。なかでも、20～90質量%が好ましい。より好ましいのは、30～80質量%である。

[0117] 本発明の液晶配向剤は、液晶配向剤を塗布した際の液晶配向膜の塗膜性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒ともいう）を使用できる。下記にその具体例を挙げる。

例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブ

ロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、1, 2-ブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノン、4, 6-ジメチル-2-ヘプタノン、3-エトキシブチルアセタート、1-メチルペンチルアセタート、2-エチルブチルアセタート、2-エチルヘキシルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、2-(メトキシメトキシ)エタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、フルフリルアルコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、1-(ブトキシエトキシ)プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、ジエチレングリコール

モノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセタート、ジエチレングリコールアセタート、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル、前記式[D-1]～[D-3]で表される溶媒等を挙げることができる。

- [0118] なかでも、好ましい溶媒の組み合わせとしては、N-メチル-2-ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとエチレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N-エチル-2-ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンと4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンとジエチレングリコールジエチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルと2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジイソプロピルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルと2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとジプロピレングリコールジメチルエーテル、などを挙げることができる。これら貧溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の1～80質量%が好

ましく、10～80質量%がより好ましく、20～70質量%が特に好ましい。このような溶媒の種類及び含有量は、液晶配向剤の塗布装置、塗布条件、塗布環境などに応じて適宜選択される。

[0119] 本発明の液晶配向剤には、上記の他、本発明に記載の重合体以外の重合体、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的の誘電体、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる目的のシランカップリング剤、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物、更には塗膜を焼成する際にポリイミド前駆体の加熱によるイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を含有せしめてもよい。

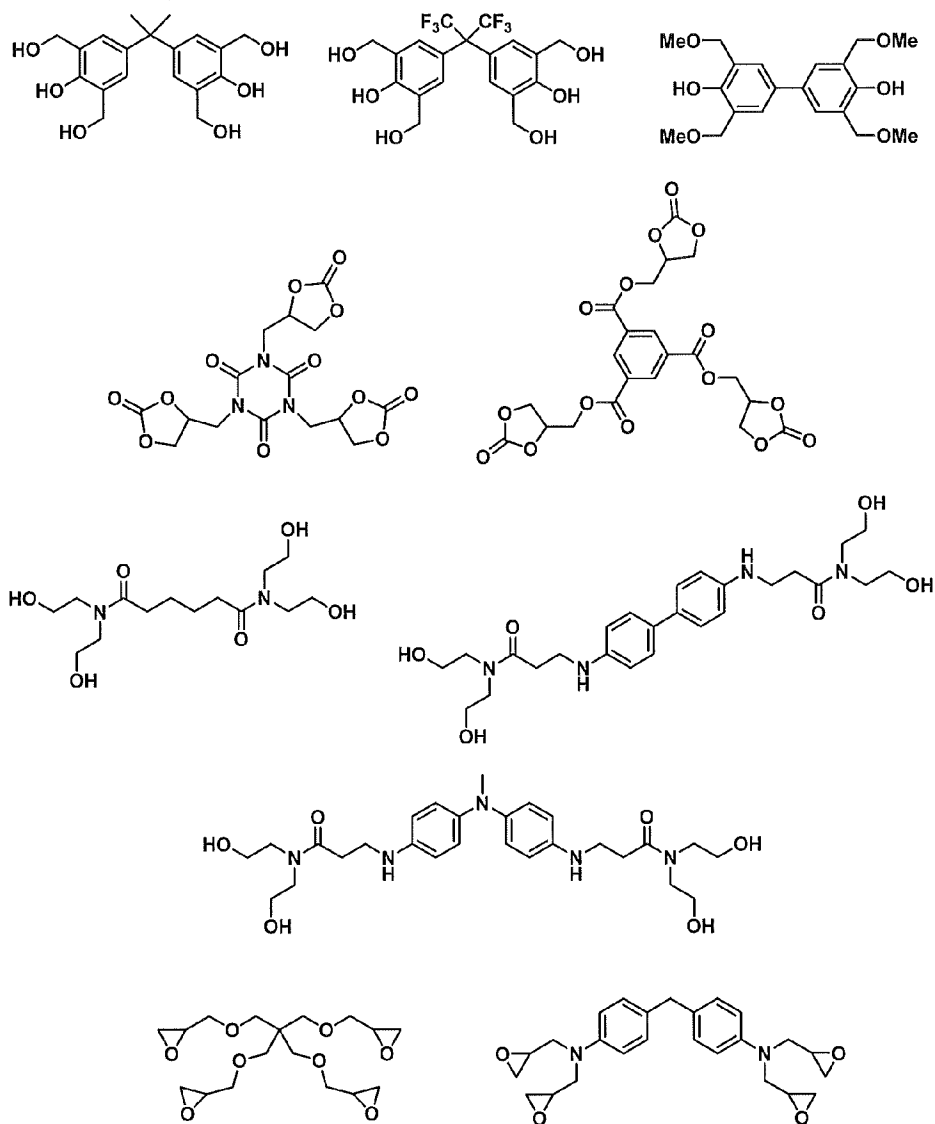
[0120] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物としては、官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物が挙げられ、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン

) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ビス (オキシエチレン) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2 - ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6 - テトラグリシジル - 2, 4 - ヘキサンジオール、N, N, N', N', - テトラグリシジル - m - キシレンジアミン、1, 3 - ビス (N, N - ジグリシジルアミノメチル) シクロヘキサンまたは 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などが挙げられる。

[0121] また、本発明の液晶配向剤には、液晶配向膜の機械的強度を上げるために以下のような添加物を添加してもよい。

[0122]

[化41]



[0123] 上記の添加剤は、液晶配向剤に含有される重合体成分の100質量部に対して0.1～30質量部であることが好ましい。0.1質量部未満であると効果が期待できず、30質量部を超えると液晶の配向性を低下させるため、より好ましくは0.5～20質量部である。

[0124] <液晶配向膜及び液晶表示素子>

本発明の液晶配向膜は、本発明の液晶配向剤を基板上に塗布して焼成することにより形成できる。

例えば、本発明の液晶配向剤を、基板に塗布した後、必要に応じて乾燥し、焼成を行うことで得られる硬化膜を、そのまま液晶配向膜として用いるこ

ともできる。また、この硬化膜をラビングしたり、偏光又は特定の波長の光等を照射したり、イオンビーム等の処理をしたり、P S A用配向膜として液晶充填後の液晶表示素子に電圧を印加した状態でU Vを照射することも可能である。特に、P S A用配向膜として使用することが有用である。

[0125] この際、用いる基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス板、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレート、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリサルホン、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、トリメチルペンテン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、（メタ）アクリロニトリル、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロースなどのプラスチック基板などを用いることができる。また、液晶駆動のためのITO電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の観点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

[0126] 液晶配向剤の塗布方法は特に限定されず、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷等の印刷法、インクジェット法、スプレー法、ロールコート法や、ディップ、ロールコーター、スリットコーター、スピナー等が挙げられる。生産性の面から工業的には転写印刷法が広く用いられており、本発明でも好適に用いられる。

[0127] 上記の方法で液晶配向剤を塗布して形成される塗膜は、焼成して硬化膜とすることができる。液晶配向剤を塗布した後の乾燥の工程は、必ずしも必要とされないが、塗布後から焼成までの時間が基板ごとに一定していない場合、又は塗布後ただちに焼成されない場合には、乾燥工程を行うことが好ましい。この乾燥は、基板の搬送等により塗膜形状が変形しない程度に溶媒が除去されていればよく、その乾燥手段については特に限定されない。例えば、温度40℃～150℃、好ましくは60℃～100℃のホットプレート上で、0.5分～30分、好ましくは1分～5分乾燥させる方法が挙げられる。

- [0128] 液晶配向剤を塗布することにより形成された塗膜の焼成温度は限定されず、例えば100～350℃、好ましくは120～350℃であり、さらに好ましくは150℃～330℃である。焼成時間は5分～240分、好ましくは10分～90分であり、より好ましくは10分～30分である。加熱は、通常公知の方法、例えば、ホットプレート、熱風循環炉、赤外線炉などで行うことができる。
- [0129] また、焼成して得られる液晶配向膜の厚みは特に限定されないが、好ましくは5～300nm、より好ましくは20～200nmである。
- [0130] 液晶表示素子は、上記の方法により、基板に液晶配向膜を形成した後、公知の方法で液晶セルを作製できる。液晶表示素子の具体例としては、対向するように配置された2枚の基板と、基板間に設けられた液晶層と、基板と液晶層との間に設けられ液晶配向剤により形成された上記液晶配向膜とを有する液晶セルを具備する垂直配向方式の液晶表示素子である。具体的には、液晶配向剤を2枚の基板上に塗布して焼成することにより液晶配向膜を形成し、この液晶配向膜が対向するように2枚の基板を配置し、この2枚の基板の間に液晶で構成された液晶層を挟持することで作製される液晶セルを具備する垂直配向方式の液晶表示素子である。
- [0131] 本発明の特定重合体を含有する液晶配向剤により形成された液晶配向膜を用い、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射して液晶中に含まれる重合性化合物を反応させることにより、垂直配向能が顕著に優れたPSA方式液晶表示素子となる。
- [0132] 液晶表示素子の基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されないが、通常は、基板上に液晶を駆動するための透明電極が形成された基板である。具体例としては、上記液晶配向膜で記載した基板と同様のものを挙げることができる。従来の電極パターンや突起パターンが設けられた基板を用いてもよいが、PSA方式液晶表示素子においては、本発明のポリイミド系重合体を含有する液晶配向剤を用いているため、片側基板に例えば1から10μmのライン／スリット電極パターンを形成し、対向基板にはスリットパ

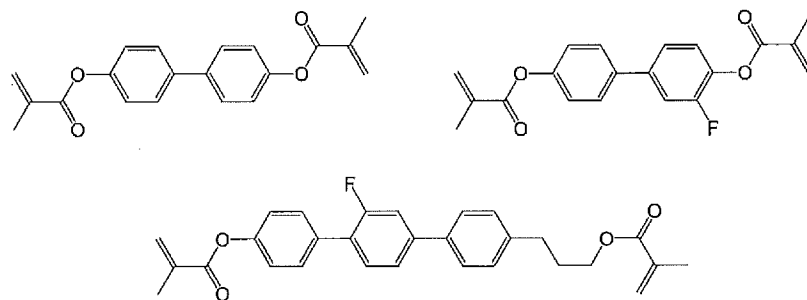
ターンや突起パターンを形成していない構造においても動作可能であり、この構造の液晶表示素子によって、製造時のプロセスを簡略化でき、高い透過率を得ることができる。

[0133] また、T F T型の素子のような高機能素子においては、液晶駆動のための電極と基板の間にトランジスタの如き素子が形成されたものが用いられる。

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

[0134] 液晶表示素子の液晶層を構成する液晶材料は特に限定されず、従来の垂直配向方式で使用される液晶材料、例えば、メルク社製のM L C - 6 6 0 8やM L C - 6 6 0 9、MLC-3023などのネガ型の液晶を用いることができる。また、P S A方式液晶表示素子では、例えば下記式で表されるような重合性化合物含有の液晶を使用することができる。

[0135] [化42]



[0136] 液晶層を2枚の基板の間に挟持させる方法としては、公知の方法を挙げることができる。例えば、液晶配向膜が形成された1対の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜上にビーズ等のスペーサーを散布し、液晶配向膜が形成された側の面が内側になるようにしてもう一方の基板を貼り合わせ、液晶を減圧注入して封止する方法が挙げられる。また、液晶配向膜が形成された1対の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜上にビーズ等のスペーサーを散布した後に液晶を滴下し、その後液晶配向膜が形成された側の面が内側になるようにしてもう一方の基板を貼り合わせて封止を行う方法でも液晶セルを

作製できる。上記スペーサーの厚みは、好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0137] 液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射することにより液晶セルを作製する工程は、例えば基板上に設置されている電極間に電圧をかけることで液晶配向膜及び液晶層に電界を印加し、この電界を保持したまま紫外線を照射する方法が挙げられる。ここで、電極間にかける電圧としては、例えば $5 \sim 30 \text{V p-p}$ 、好ましくは $5 \sim 20 \text{V p-p}$ である。紫外線の照射量は、例えば、 $1 \sim 60 \text{J}$ 、好ましくは 40J 以下であり、紫外線照射量が少ないほうが、液晶表示素子を構成する部材の破壊により生じる信頼性低下を抑制でき、かつ紫外線照射時間を減らせることで製造効率が上がるので好適である。

[0138] 上記のように、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射すると、重合性化合物が反応して重合体を形成し、この重合体により液晶分子が傾く方向が記憶されることで、得られる液晶表示素子の応答速度を速くすることができる。また、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射すると、液晶を垂直に配向させる側鎖と、光反応性の側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体が有する光反応性の側鎖同士や、重合体が有する光反応性の側鎖と重合性化合物が反応するため、得られる液晶表示素子の応答速度を速くすることができる。

実施例

[0139] 以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これらに限定して解釈されるものではない。使用した化合物の略語は、以下の通りである。

(液晶)

MLC-3023 (メルク社製、ネガ型重合性化合物含有液晶)

[0140] (特定側鎖型ジアミン成分)

W-A1 : 式[W-A1]で表される化合物

W-A 2 : 式 [W-A 2] で表される化合物

W-A 3 : 式 [W-A 3] で表される化合物

W-A 4 : 式 [W-A 4] で表される化合物

W-A 5 : 式 [W-A 5] で表される化合物

W-A 6 : 式 [W-A 6] で表される化合物

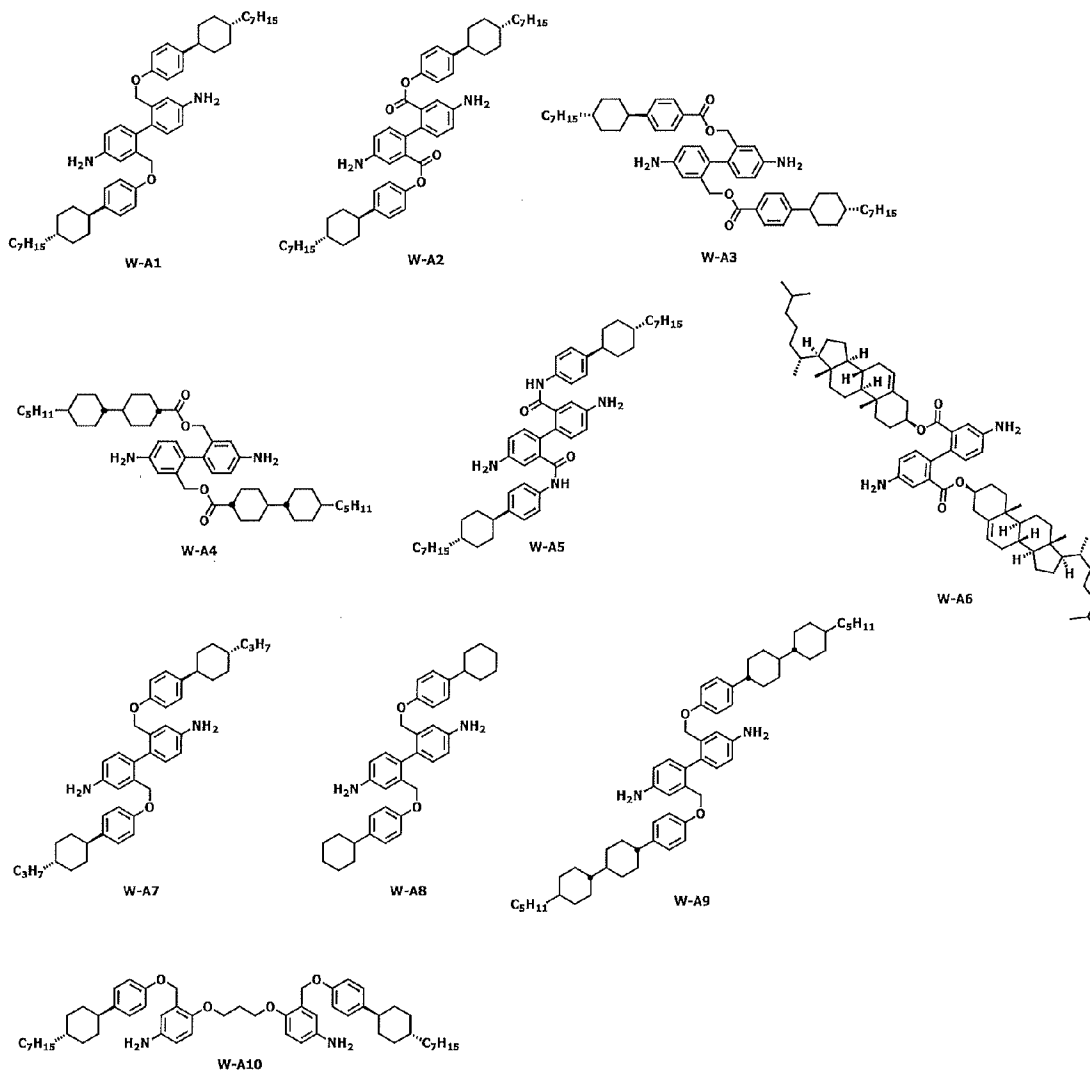
W-A 7 : 式 [W-A 7] で表される化合物

W-A 8 : 式 [W-A 8] で表される化合物

W-A 9 : 式 [W-A 9] で表される化合物

W-A 10 : 式 [W-A 10] で表される化合物

[0141] [化43]



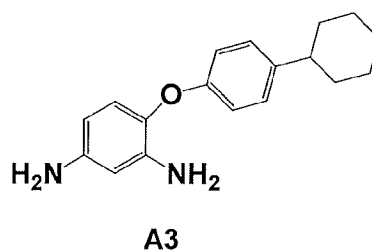
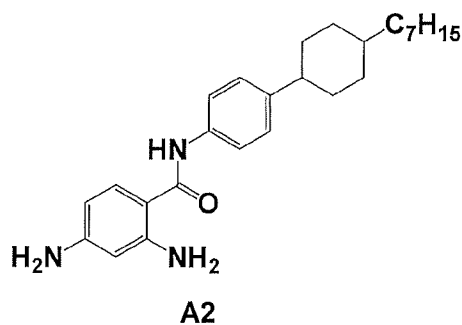
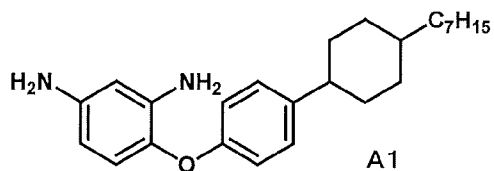
[0142] (その他側鎖型ジアミン化合物)

A 1 : 式 [A 1] で表される化合物

A 2 : 式 [A 2] で表される化合物

A 3 : 式 [A 3] で表される化合物

[0143] [化44]



[0144] (その他のジアミン化合物)

C 1 : 式 [C 1] で表される化合物

C 2 : 式 [C 2] で表される化合物

C 3 : 式 [C 3] で表される化合物

C 4 : 式 [C 4] で表される化合物

C 5 : 式 [C 5] で表される化合物

C 6 : 式 [C 6] で表される化合物

C 7 : 式 [C 7] で表される化合物

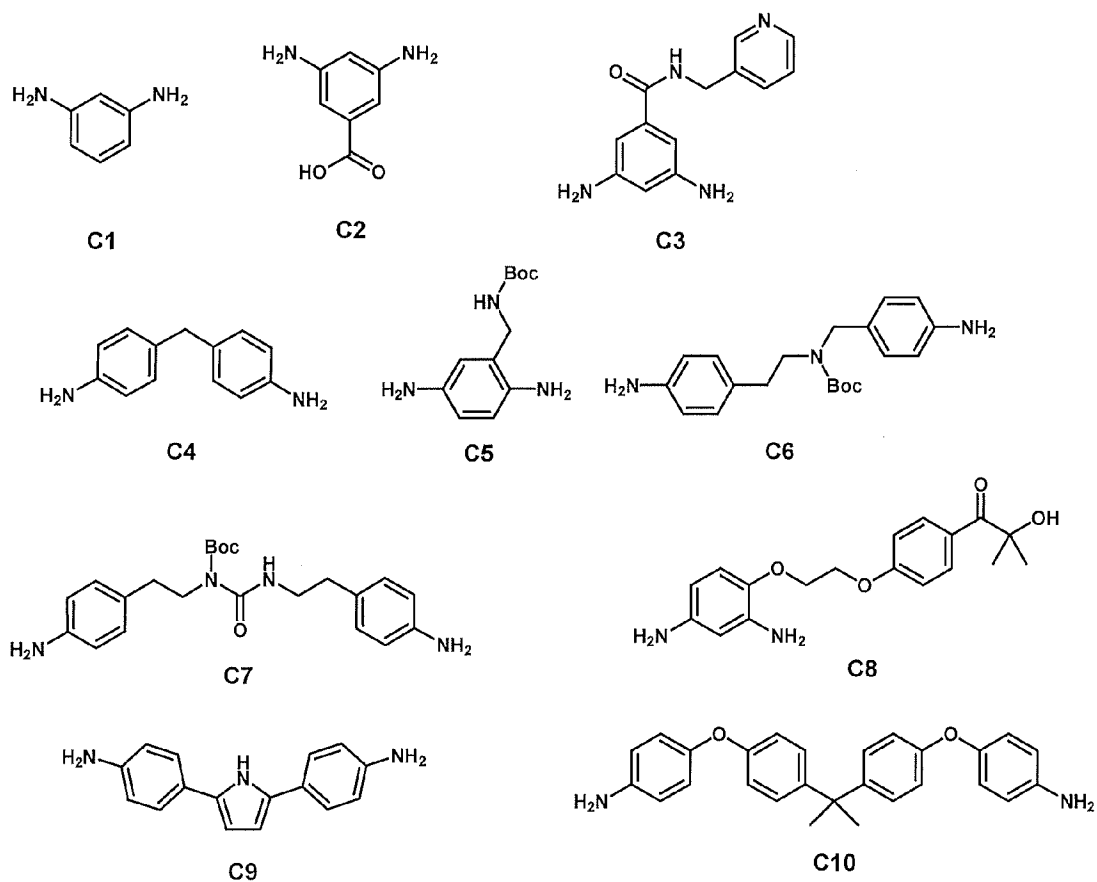
C 8 : 式 [C 8] で表される化合物

C 9 : 式 [C 9] で表される化合物

C 1 0 : 式 [C 1 0] で表される化合物

[0145]

[化45]



[0146] (テトラカルボン酸成分)

D 1 : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

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

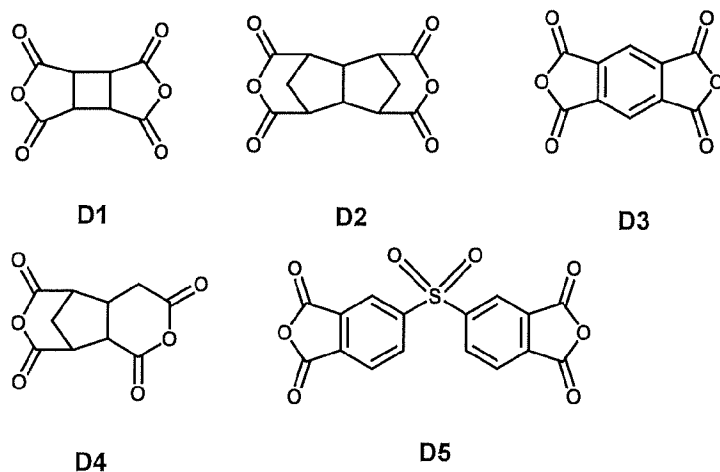
D 3 : ピロメリット酸二無水物

D 4 : 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物

D 5 : 3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

[0147]

[化46]



[0148] (溶媒)

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

BCS : エチレングリコールモノブチルエーテル

NEP : N-エチル-2-ピロリドン

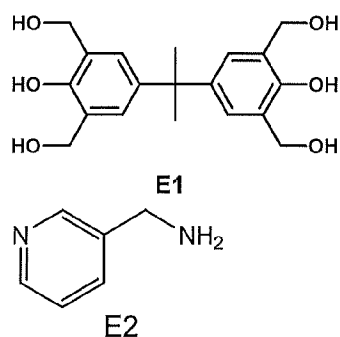
(架橋剤)

E 1 : 下記式 (E 1) であらわされる架橋剤

(添加剤)

E 2 : 3-ピコリルアミン

[0149] [化47]



[0150] (分子量測定)

ポリイミド前駆体及びポリイミドの分子量は、常温ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 装置 (GPC-101) (昭和電気社製)、カラム (KD-803, KD-805) (Shodex社製) を用いて、以下のようにし

て測定した。

カラム温度：50℃

溶離液：N，N'-ジメチルホルムアミド（添加剤として、臭化リチウム一水和物（LiBr・H₂O）が30mmol/L（リットル）、リン酸・無水結晶（オーリン酸）が30mmol/L、テトラヒドロフラン（THF）が10ml/L）

流速：1.0ml/分

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

[0151]（ポリイミドのイミド化率の測定）

ポリイミド粉末20mgをNMR（核磁気共鳴）サンプル管（NMRサンプリングチューブスタンダード，φ5（草野科学社製））に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d₆，0.05質量％TMS（テトラメチルシラン）混合品）（0.53ml）を添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液をNMR測定機（JNW-ECA500）（日本電子データム社製）にて、500MHzのプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5～10.0ppm付近に現れるアミド酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。

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

上記式において、xはアミド酸のNH基由来のプロトンピーク積算値、yは基準プロトンのピーク積算値、αはポリアミド酸（イミド化率が0％）の場合におけるアミド酸のNH基プロトン1個に対する基準プロトンの個数割合である。

[0152]（粘度測定）

合成例または比較合成例において、ポリイミド系重合体の粘度はE型粘度計TVE-22H（東機産業株式会社製）を用い、サンプル量1.1mL、コーンロータTE-1（1°34'、R24）、温度25℃で測定した。

[0153] W-A1～W-A3及びW-A4～W-A10は文献等未公開の新規化合物であり、以下に合成法を詳述する。

下記合成例1～3及び合成例4～10に記載の生成物は¹H-NMR分析により同定した（分析条件は下記の通り）。

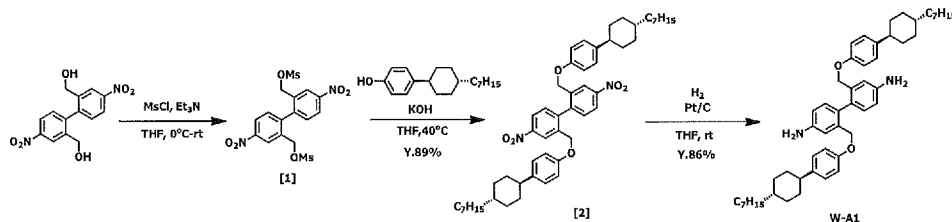
装置：Varian NMR System 400NB（400MHz）。

測定溶媒：CDCl₃、DMSO-d₆。

基準物質：テトラメチルシラン（TMS）（δ0.0ppm for ¹H）。

[0154] <<合成例1 W-A1の合成>>

[0155] [化48]



[0156] <化合物[1]及び化合物[2]の合成>

テトラヒドロフラン（165.6g）中、4,4'-ジニトロ-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジメタノール（41.1g、135mmol）とトリエチルアミン（31.5g）を仕込み、窒素雰囲気氷冷条件にてメタンスルホニルクロリド（33.2g）を滴下し、1時間反応させることで化合物[1]を得た。続いて、テトラヒドロフラン（246.6g）に溶解させたp-(trans-4-ヘプチルシクロヘキシル)フェノール（77.8g）を加え、40℃で1時間攪拌後、純水（233g）に溶解させた水酸化カリウム（41.0g）を同温度にて加え、21時間反応させた。反応終了後、1.0M塩酸水溶液（311mL）及び純水（1050g）を加えて粗

物を析出させ、ろ過により粗物を回収した。得られた粗物をテトラヒドロフラン（574 g）に50℃加熱溶解させ、メタノール（328 g）を加えて結晶を析出させ、ろ過、乾燥することで化合物〔2〕を得た（収量：97.9 g、収率：89%）。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.87–0.90 ppm (m, 6H), 0.96–1.05 ppm (m, 4H), 1.19–1.39 ppm (m, 30H), 1.80–1.85 ppm (m, 8H), 2.33–2.40 ppm (m, 2H), 4.77 ppm (s, 4H), 6.66–6.70 ppm (m, 4H), 7.02–7.06 ppm (m, 4H), 7.40 ppm (d, 2H, 8.4), 8.25 ppm (dd, 2H, $J=2.4\text{ Hz}$, $J=8.4\text{ Hz}$), 8.54 ppm (d, 2H, $J=2.4\text{ Hz}$).

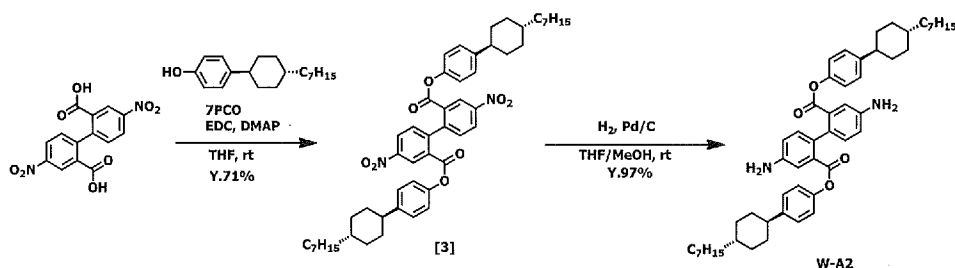
[0157] <W-A1の合成>

テトラヒドロフラン（1783 g）中、化合物〔2〕（74.3 g, 90.9 mmol）と3%プラチナカーボン（5.94 g）を仕込み、水素雰囲気室温条件で反応させた。反応終了後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧濃縮することで内部総重量を145 gとした。続いて、濃縮溶液にメタノール（297 g）を加え、氷冷攪拌し、ろ過、乾燥することでW-A1を得た（収量：59.2 g、収率：86%）。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.87–0.90 ppm (m, 6H), 0.96–1.05 ppm (m, 4H), 1.19–1.40 ppm (m, 30H), 1.81–1.84 ppm (m, 8H), 2.32–2.38 ppm (m, 2H), 3.67 ppm (s, 4H), 4.69 ppm (d, 2H, $J=12.0\text{ Hz}$), 4.74 ppm (d, 2H, $J=11.6\text{ Hz}$), 6.62 ppm (dd, 2H, $J=2.4\text{ Hz}$, $J=8.0\text{ Hz}$), 6.70–6.75 ppm (m, 4H), 6.91 ppm (d, 2H, $J=2.4\text{ Hz}$), 6.97–7.03 ppm (m, 6H).

[0158] <<合成例2 W-A2の合成>>

[0159] [化49]



[0160] <化合物[3]の合成>

テトラヒドロフラン (327.2 g) 中、4,4'-ジニトロ-2,2'-ジフェン酸 (40.9 g、123 mmol) と p-(trans-4-ヘプチルシクロヘキシル)フェノール (72.1 g)、4-ジメチルアミノピリジン (1.50 g) を仕込み、窒素雰囲気室温条件下で 1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩 (56.6 g) を投入し、3時間反応させた。反応終了後、純水 (1226 g) 中に反応液を注ぎ込み、粗物を析出させ、ろ過により回収した。続いて、粗物をメタノール (245 g) でスラリー洗浄後、ろ過し、得られた粗物をテトラヒドロフラン (245 g) に 60℃ 加熱溶解させた。ろ過により不溶物を除去後、減圧濃縮により内部総重量を 232 g とした後に、メタノール (163 g) を加えて結晶を析出させ、氷冷条件下で攪拌後、ろ過、乾燥することで化合物 [3] を得た (収量: 73.9 g、収率: 71%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.87–0.90 ppm (m, 6H), 0.98–1.06 ppm (m, 4H), 1.18–1.43 ppm (m, 30H), 1.83–1.86 ppm (m, 8H), 2.41–2.47 ppm (m, 2H), 6.89–6.92 ppm (m, 4H), 7.17–7.20 ppm (m, 4H), 7.48 ppm (d, 2H, 8.4), 8.49 ppm (dd, 2H, $J=2.4$ Hz, $J=8.4$ Hz), 9.11 ppm (d, 2H, $J=2.4$ Hz)。

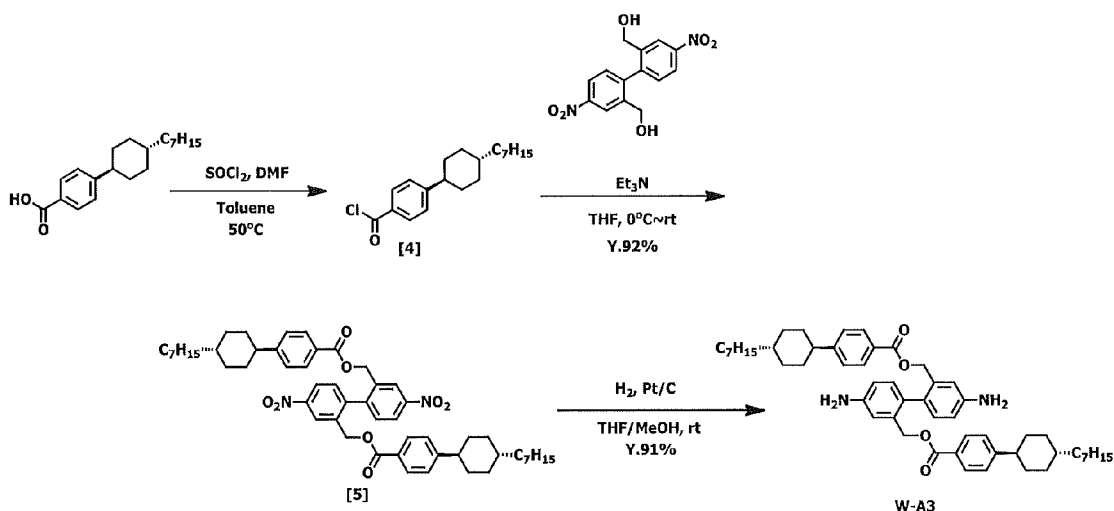
[0161] <W-A2の合成>

テトラヒドロフラン（４４３ｇ）及びメタノール（７３．９ｇ）中、化合物〔３〕（７３．９ｇ、８７．４ｍｍｏｌ）と５％パラジウムカーボン（８．８０ｇ）を仕込み、水素雰囲気室温条件で反応させた。反応終了後、ろ過によりパラジウムカーボンを除去し、減圧濃縮により内部総重量を１７１ｇとした。続いて、濃縮溶液にメタノール（２２２ｇ）を加えて結晶を析出させ、氷冷攪拌し、ろ過、乾燥することでW-A2を得た（収量：６６．６ｇ、収率：９７％）。

$^1\text{H-NMR}$ （４００MHz） in CDCl_3 : 0.87–0.90 ppm (m, 6H), 0.96–1.05 ppm (m, 4H), 1.17–1.42 ppm (m, 30H), 1.82–1.85 ppm (m, 8H), 2.38–2.44 ppm (m, 2H), 3.77 ppm (s, 4H), 6.80–6.87 ppm (m, 6H), 7.08–7.13 ppm (m, 6H), 7.41 ppm (d, 2H, $J=2.4\text{ Hz}$).

[0162] <<合成例3 W-A3の合成>>

[0163] [化50]



[0164] <化合物〔４〕及び化合物〔５〕の合成>

トルエン（３６６ｇ）中、４－（t r a n s－４－ヘプチルシクロヘキシル）－安息香酸（７３．１ｇ、２４２ｍｍｏｌ）とN，N－ジメチルホルムアミド（０．７３ｇ）を仕込み、窒素雰囲気 50°C 条件下で塩化チオニル（３５．９ｇ）を滴下した。滴下後、同温度で１時間反応させた後、反応溶液

を減圧濃縮することで化合物〔4〕を得た。続いて、テトラヒドロフラン（210 g）中、4, 4'-ジニトロ-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジメタノール（35.0 g、115 mmol）とトリエチルアミン（26.8 g）を仕込み、窒素雰囲気氷冷条件下にて、テトラヒドロフラン（73.1 g）に溶解させた化合物〔4〕を滴下した。滴下終了後、反応温度を室温にして18時間反応させた。反応終了後、ろ過によりトリエチルアミン塩酸塩を除去後、減圧濃縮によりオイル状化合物を得た。得られたオイル状化合物を純水（1015 g）中に加えることで結晶を析出させ、ろ過により粗物を回収した。続いて、得られた粗物をメタノール（291 g）で室温スラリー洗浄、酢酸エチル（175 g）で室温スラリー洗浄し、ろ過、乾燥することで化合物〔5〕を得た（収量：92.7 g、収率：92%）。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.89–0.91 ppm (m, 6H), 0.99–1.09 ppm (m, 4H), 1.20–1.47 ppm (m, 30H), 1.85–1.88 ppm (m, 8H), 2.46–2.52 ppm (m, 2H), 5.14 ppm (s, 4H), 7.23–7.26 ppm (m, 4H), 7.45 ppm (d, 2H, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.83–7.86 ppm (m, 4H), 8.27 ppm (dd, 2H, $J=2.4\text{ Hz}$, $J=8.4\text{ Hz}$), 8.47 ppm (d, 2H, $J=2.4\text{ Hz}$).

[0165] <W-A3の合成>

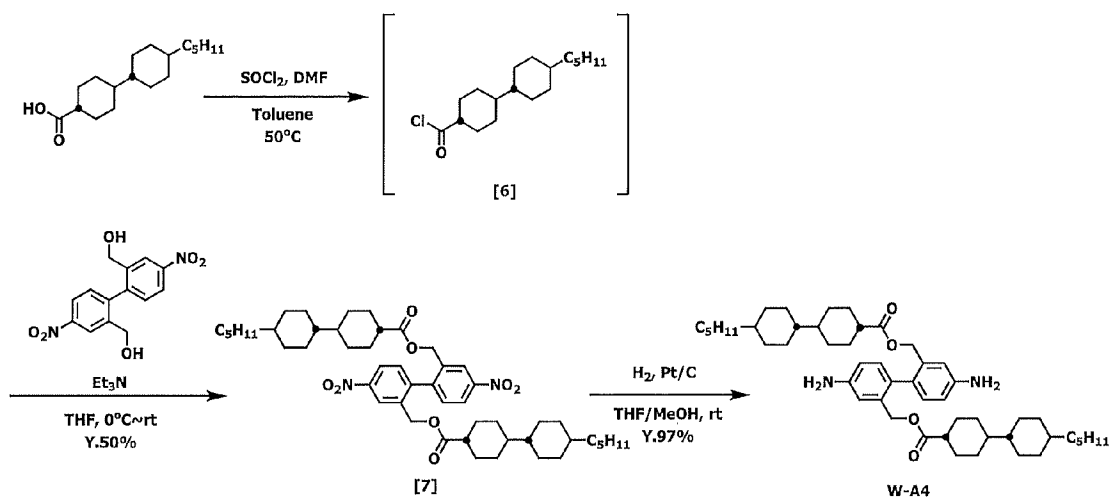
テトラヒドロフラン（484 g）及びメタノール（161 g）中、化合物〔5〕（80.5 g、92.2 mmol）と3%プラチナカーボン（6.44 g）を仕込み、水素雰囲気室温条件下で反応させた。反応終了後、ろ過によりプラチナカーボンを除去し、減圧濃縮により溶媒を除去することで内部総重量を96.6 gとした。続いて、濃縮溶液にメタノール（322 g）を加えて結晶を析出させ、氷冷攪拌し、ろ過することで粗物を得た。続いて、得られた粗物を酢酸エチル（322 g）で60℃加熱溶解させ、メタノール（700 g）を加え、氷冷条件下で結晶を析出させ、ろ過、乾燥することで

W-A3を得た（収量：67.9g、収率：91%）。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in CDCl_3 : 0.87–0.91 ppm (m, 6H), 0.98–1.08 ppm (m, 4H), 1.19–1.47 ppm (m, 30H), 1.84–1.87 ppm (m, 8H), 2.44–2.51 ppm (m, 2H), 3.71 ppm (s, 4H), 5.02 ppm (d, 2H, $J=12.8\text{ Hz}$), 5.09 ppm (d, 2H, $J=12.4\text{ Hz}$), 6.66 ppm (dd, 2H, $J=2.4\text{ Hz}$, $J=8.0\text{ Hz}$), 6.84 ppm (d, 2H, $J=2.4\text{ Hz}$), 7.03 ppm (d, 2H, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.19–7.25 ppm (m, 4H), 7.89–7.92 ppm (m, 4H).

[0166] <<合成例4 W-A4の合成>>

[0167] [化51]



[0168] <化合物 [6] 及び化合物 [7] の合成>

トルエン (134g) 中、trans, trans-4'-アミルビスクロヘキシル-4-カルボン酸 (26.7g、95.1mmol) とN,N-ジメチルホルムアミド (0.401g) を仕込み、窒素雰囲気 50°C 条件下で塩化チオニル (13.6g、114mmol) を滴下した。滴下後、同温度で1時間反応させた後、反応溶液を減圧濃縮することで化合物 [6] を得た。続いて、テトラヒドロフラン (63.0g) 中、4,4'-ジニトロ-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジメタノール (12.6g、41.4mmol) を仕込み、 NaH (0.5g、20.7mmol) を仕込み、 THF 中、 0°C で1時間反応させた後、反応溶液を減圧濃縮することで化合物 [7] を得た。

mol) とトリエチルアミン (10.9 g、108 mmol) を仕込み、窒素雰囲気氷冷条件下にて、テトラヒドロフラン (12.6 g) に溶解させた化合物 [6] を滴下した。滴下終了後、反応温度を室温にして17時間反応させた。反応終了後、純水 (731 g) 中に反応液を加える事で結晶を析出させ、ろ過、純水洗浄、メタノール洗浄した後に粗物を回収した。続いて、得られた粗物をトルエン (56.0 g) に加熱溶解させ、ヘキサン (112 g) を加えて結晶を析出させ、室温条件下で攪拌後、ろ過、乾燥することで化合物 [7] を得た(収量: 17.0 g、20.6 mmol、収率: 50%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.82–1.38 ppm (m, 44 H), 1.67–1.81 ppm (m, 12 H), 1.90–1.98 ppm (m, 4 H), 2.19–2.25 ppm (m, 2 H), 4.82 ppm (d, 2 H, $J=13.6$ Hz), 4.88 ppm (d, 2 H, $J=13.6$ Hz), 7.39 ppm (d, 2 H, $J=8.4$ Hz), 8.26 ppm (dd, 2 H, $J=2.4$ Hz, $J=8.4$ Hz), 8.38 ppm (d, 2 H, $J=2.0$ Hz)

[0169] <W-A4の合成>

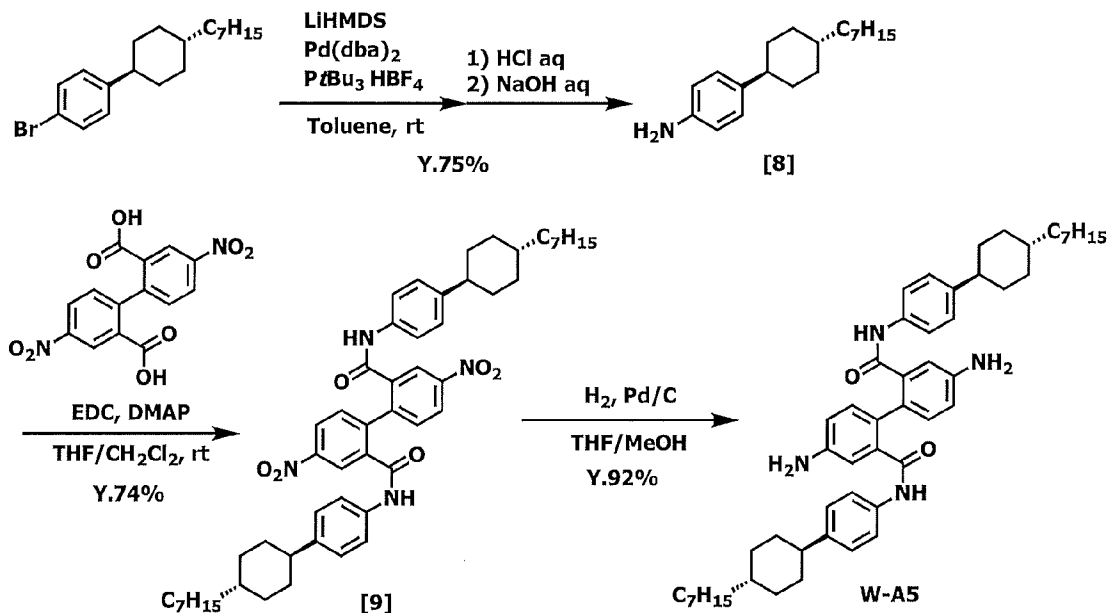
テトラヒドロフラン (136 g) 及びメタノール (34.0 g) 中、化合物 [7] (17.0 g、20.6 mmol) と3%プラチナカーボン (1.36 g) を仕込み、水素雰囲気室温条件下で約41時間反応させた。反応終了後、ろ過、減圧濃縮により内部総重量を40gとした。続いて、メタノール (68.0 g) を加えて結晶を析出させ、ろ過、乾燥する事でW-A4を得た(収量: 15.2 g、19.9 mmol、収率: 97%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.81–1.39 ppm (m, 44 H), 1.67–1.78 ppm (m, 12 H), 1.90–1.97 ppm (m, 4 H), 2.14–2.20 ppm (m, 2 H), 3.71 ppm (br, 4 H), 4.73 ppm (d, 2 H, $J=12.4$ Hz), 4.78 ppm (d, 2 H, $J=12.4$ Hz), 6

. 62 ppm (dd, 2H, $J=2.4$ Hz, $J=8.0$ Hz), 6.73 ppm (d, 2H, $J=2.8$ Hz), 6.94 ppm (d, 2H, $J=8.0$ Hz)

[0170] <<合成例5 W-A5の合成>>

[0171] [化52]



[0172] <化合物 [8] の合成>

トルエン (227 g) 中、trans-1-ブromo-4-(4-ヘプチルシクロヘキシル)ベンゼン (45.4 g、135 mmol) とリチウムビス(トリメチルシリル)アミド (約26%テトラヒドロフラン溶液、約1.30 mol/L、218 mL)、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート (1.58 g、5.44 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) (3.14 g、5.46 mmol) を仕込み、窒素雰囲気室温条件下で17時間反応させた。反応終了後、5.7 mol/L塩酸水溶液 (80.0 mL) を加えて結晶を析出させ、ろ過により化合物 [8] の塩酸塩を回収した。得られた塩酸塩をトルエン (300 g) 及び酢酸エチル (200 g)、テトラヒドロフラン (100 g) 混合溶液に分散させ、3.0 mol/L水酸化ナトリウム水溶液 (200 g) で分液し、更に有機相を飽和食塩水で洗浄した。続いて、有機相に活性炭(銘柄: 特製白鷺、2.

27 g)を加えて攪拌した後、ろ過により活性炭を除去した。得られたろ液を減圧濃縮する事でオイル状化合物を得た。オイル状化合物をヘキサン(100 g)に分散させ、ドライアイス/エタノール冷却条件下で結晶を析出させ、ろ過、乾燥する事で化合物[8]を得た(収量:27.5 g、101 mmol、収率:75%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.87–1.43 ppm (m, 20H), 1.83–1.85 ppm (m, 4H), 2.31–2.38 ppm (m, 1H), 3.54 ppm (br, 2H), 6.62–6.65 ppm (m, 2H), 6.99–7.02 ppm (m, 2H)

[0173] <化合物[9]の合成>

テトラヒドロフラン(120 g)及び塩化メチレン(60.0 g)中、4, 4'-ジニトロ-2, 2'-ジフェン酸(14.9 g、45.0 mmol)と化合物[8](25.8 g、94.3 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン(0.550 g、4.50 mmol)、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩(20.0 g、104 mmol)を仕込み、窒素雰囲気室温条件下で14時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル(375 g)で希釈し、純水(149 g)で有機相を3回洗浄後、得られた有機相を硫酸マグネシウム脱水処理した。続いて、有機相を減圧濃縮し、内部総重量を112 gとした後にメタノール(120 g)を加えて結晶を析出させ、ろ過、乾燥する事で化合物[9]を得た(収量:28.0 g、33.2 mmol、収率:74%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.87–1.43 ppm (m, 40H), 1.82–1.84 ppm (m, 8H), 2.37–2.44 ppm (m, 2H), 7.10 ppm (d, 4H, $J=8.8$ Hz), 7.26–7.30 ppm (m, 4H), 7.40 ppm (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 8.27 ppm (dd, 2H, $J=2.4$ Hz, $J=8.4$ Hz), 8.53 ppm (d, 2H, $J=2.4$ Hz),

9. 10 ppm (s, 2H)

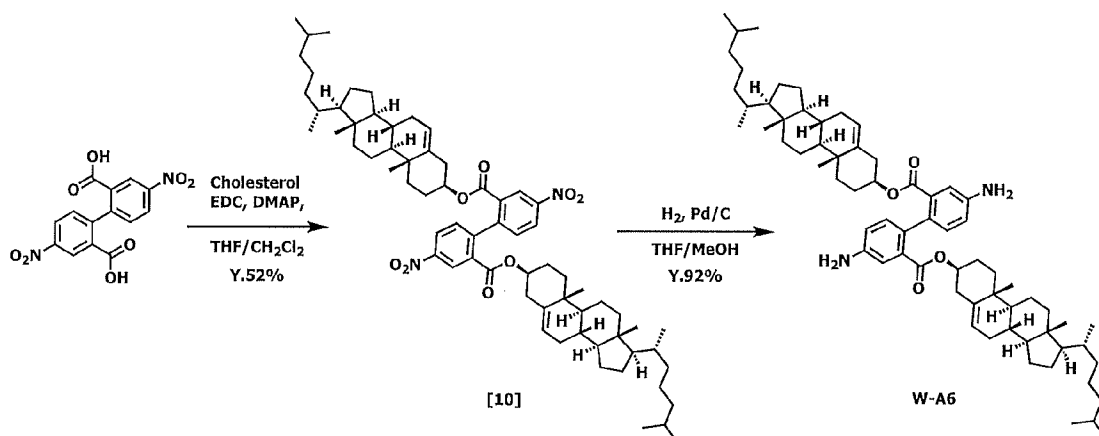
[0174] <W-A5の合成>

テトラヒドロフラン (140 g) 及びメタノール (56.0 g) 中、化合物 [9] (28.0 g、33.2 mmol) と5%パラジウムカーボン (2.10 g) を仕込み、水素雰囲気室温条件下で約3日間反応させた。反応終了後、ろ過することでパラジウムカーボンを除去し、減圧濃縮する事で内部総重量を122 gとした。得られた溶液にメタノール (168 g) を加えて結晶を析出させ、ろ過、乾燥する事でW-A5を得た(収量: 23.8 g、30.4 mmol、収率: 92%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.87–1.42 ppm (m, 40H), 1.81–1.84 ppm (m, 8H), 2.36–2.42 ppm (m, 2H), 3.73 ppm (br, 4H), 6.58–6.60 ppm (m, 2H), 6.88–6.90 ppm (m, 4H), 7.07–7.09 ppm (m, 4H), 7.34–7.36 ppm (m, 4H), 8.85 ppm (s, 2H)

[0175] <<合成例6 W-A6の合成>>

[0176] [化53]



[0177] <化合物 [10] の合成>

テトラヒドロフラン (113 g) 及び塩化メチレン (113 g) 中、4, 4'-ジニトロ-2, 2'-ジフェン酸 (25.0 g、75.4 mmol) とコレステロール (61.7 g、160 mmol)、4-ジメチルアミノピ

リジン (0.919 g、7.54 mmol)、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩 (33.6 g、175 mmol) を仕込み、窒素雰囲気室温条件下で18時間反応させた。反応終了後、反応溶液に塩化メチレン (375 g) を加え、有機相を飽和食塩水 (200 g) で3回洗浄後、有機相を硫酸マグネシウム脱水処理した。続いて、得られた溶液を減圧濃縮することで褐色オイル状化合物とし、酢酸エチル (200 g) 及びイソプロピルアルコール (200 g) 混合溶液を加えて結晶を析出させ、ろ過する事で粗物を得た。得られた粗物をクロロホルム (500 g) 及びメタノール (600 g) 混合溶液で2度再結晶し、ろ過、乾燥する事で化合物 [10] を得た(収量: 41.8 g、39.1 mmol、収率: 52%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.67–2.21 ppm (m, 86 H), 4.58–4.63 ppm (m, 2 H), 5.31–5.33 ppm (m, 2 H), 7.37–7.39 ppm (m, 2 H), 8.42–8.44 ppm (m, 2 H), 8.93 ppm (m, 2 H)

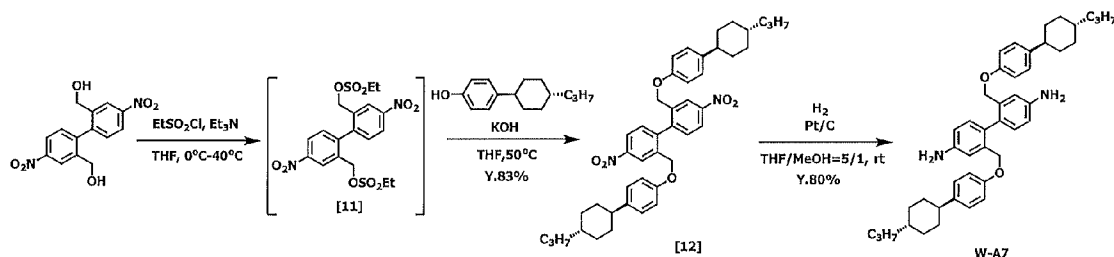
[0178] <W-A6の合成>

テトラヒドロフラン (320 g) 及びメタノール (80.8 g) 中、化合物 [10] (40.4 g、37.8 mmol) と5%パラジウムカーボン (3.03 g) を仕込み、水素雰囲気室温条件下で約3日間反応させた。反応終了後、ろ過することでパラジウムカーボンを除去し、減圧濃縮する事で内部総重量を112 gとした。得られた溶液にメタノール (160 g) を加えて結晶を析出させ、ろ過、乾燥する事でW-A6を得た(収量: 35.0 g、34.7 mmol、収率: 92%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.66–2.17 ppm (m, 86 H), 3.74 ppm (br, 4 H), 4.50–4.56 ppm (m, 2 H), 5.28 ppm (m, 2 H), 6.78–6.80 ppm (m, 2 H), 6.95–6.97 ppm (m, 2 H), 7.26–7.28 ppm (m, 2 H)

[0179] <<合成例 7 W-A 7 の合成>>

[0180] [化54]



[0181] <化合物 [1 1] 及び化合物 [1 2] の合成>

テトラヒドロフラン (152 g) 中、4, 4' -ジニトロ-1, 1' -ビフェニル-2, 2' -ジメタノール (40.0 g、132 mmol) とトリエチルアミン (36.6 g、362 mmol) を仕込み、窒素雰囲気下氷冷条件にてエタンスルホニルクロリド (44.4 g、345 mmol) を滴下した。滴下終了後、反応温度を40℃で3時間攪拌する事で化合物 [1 1] を得た。続いて、テトラヒドロフラン (240 g) に溶解させたp- (trans-4-プロピルシクロヘキシル) フェノール (63.1 g、289 mmol) と純水 (228 g) に溶解させた水酸化カリウム (85.0%品、45.1 g、683 mmol) を化合物 [1 1] の反応溶液に加え、50℃に加熱し39時間反応させた。反応終了後、純水 (1500 g) 中に反応液を注ぎ込み、粗物を析出させ、濾過および純水洗浄を行った。続いて、純水 (378 g) 及びメタノール (378 g) 混合溶液でスラリー洗浄を行い、再度濾過およびメタノールで洗浄した。得られた結晶粗物をテトラヒドロフラン (600 g) に60℃加熱溶解させ、メタノール (400 g) を加えて結晶を析出させ、室温条件下で攪拌後、濾過、乾燥する事で化合物 [1 2] を得た (収量: 77.7 g、110 mmol、収率: 83%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.87–0.97 ppm (m, 6H), 0.97–1.05 ppm (m, 4H), 1.12–1.62 ppm (m, 14H), 1.81–1.87 ppm (m, 8H), 2.34–2.40 ppm (m, 2H), 4.77 ppm (s, 4H), 6.67–6.69 ppm (m, 4H), 7.00–7.05 ppm

(m, 4 H), 7.40 ppm (d, 2 H, $J=8.0$ Hz), 8.25 ppm (dd, 2 H, $J=2.0$ Hz, $J=8.4$ Hz), 8.54 ppm (s, 2 H).

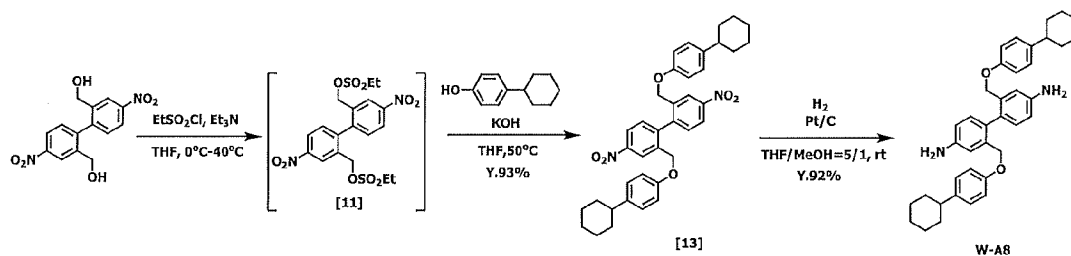
[0182] <W-A7の合成>

テトラヒドロフラン (741 g) 及びメタノール (155 g) 中、化合物 [12] (77.7 g、110 mmol) と3%プラチナカーボン (6.22 g) を仕込み、水素雰囲気下室温条件で約2日間反応させた。反応終了後、濾過することでプラチナカーボンを除去し、濾液を減圧濃縮した。得られた濃縮粗物にテトラヒドロフラン (122 g) を加えて60℃加熱溶解させ、アセトニトリル (159 g) を加えて結晶を析出させ、室温条件下で攪拌後、濾過、乾燥する事でW-A7を得た(収量: 58.6 g、88.1 mmol、収率: 80%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.86–0.91 ppm (m, 6 H), 0.96–1.06 ppm (m, 4 H), 1.12–1.44 ppm (m, 14 H), 1.81–1.84 ppm (m, 8 H), 2.32–2.34 ppm (m, 2 H), 3.71–3.75 ppm (br, 4 H), 4.67–4.76 ppm (q, 4 H, $J=10.0$ Hz), 6.61–6.64 ppm (m, 2 H), 6.71–6.75 ppm (m, 4 H), 6.91–6.92 ppm (m, 2 H), 6.97–7.03 ppm (m, 6 H).

[0183] <<合成例8 W-A8の合成>>

[0184] [化55]



[0185] <化合物 [11] 及び化合物 [13] の合成>

テトラヒドロフラン (156 g) 中、4,4'-ジニトロ-1,1'-ビ

フェニル-2, 2'-ジメタノール (39.2 g、129 mmol) とトリエチルアミン (35.0 g、346 mmol) を仕込み、窒素雰囲気下氷冷条件にてエタンスルホニルクロリド (34.8 g、271 mmol) を滴下した。滴下後、反応温度を40℃で3時間攪拌する事で化合物 [11] を得た。続いて、テトラヒドロフラン (230 g) に溶解させた4-シクロヘキシルフェノール (50.0 g、284 mmol) と純水 (231 g) に溶解させた水酸化カリウム (85.0%品、47.1 g、714 mmol) を化合物 [11] の反応溶液に加え、50℃に加熱し39時間反応させた。反応終了後、純水 (660 g) 中に反応液を注ぎ込み、クロロホルム (588 g × 4回) で分液抽出した。回収した有機相を減圧濃縮し、粗物をテトラヒドロフラン (118 g) に60℃加熱溶解させ、メタノール (235 g) を加えて結晶を析出させ、室温条件で攪拌後、濾過した。結晶を純水/メタノール=1/1混合溶媒 (118 g)、メタノール (118 g × 2回) でケーキ洗浄し、乾燥する事で化合物 [13] を得た (収量: 67.6 g、120 mmol、収率: 93%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 1.18–1.30 ppm (m, 2H), 1.31–1.38 ppm (m, 8H), 1.71–1.75 ppm (m, 2H), 1.80–1.82 ppm (m, 8H), 2.36–2.44 ppm (m, 2H), 4.77 ppm (s, 4H), 6.67–6.70 ppm (m, 4H), 7.03–7.06 ppm (m, 4H), 7.40 ppm (d, 2H, $J=8.4\text{ Hz}$), 8.24 ppm (d, 1H, $J=2.0\text{ Hz}$), 8.26 ppm (d, 1H, $J=2.0\text{ Hz}$), 8.54 ppm (d, 2H, $J=2.0\text{ Hz}$).

[0186] <W-A8の合成>

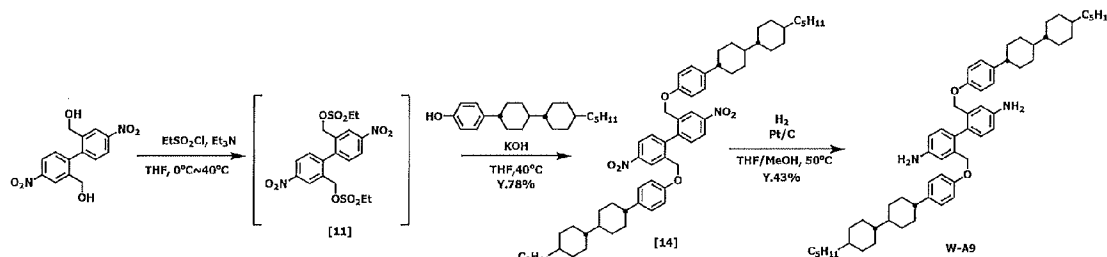
テトラヒドロフラン (325 g) 及びメタノール (65.0 g) 中、化合物 [13] (65.0 g、105 mmol) と3%プラチナカーボン (5.20 g) を仕込み、水素雰囲気下室温条件で約2日間反応させた。反応終了後、濾過することでプラチナカーボンを除去し、減圧濃縮した。粗物をテト

ラヒドロフラン（70.4 g）に60℃加熱溶解させ、メタノール（130 g）を加えて結晶を析出させ、室温条件下で攪拌後、濾過した。結晶をメタノール（130 g×2回）でケーキ洗浄し、乾燥する事でW-A8を得た（収量：54.2 g、96.7 mmol、収率：92%）。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 1.19–1.28 ppm (m, 2H), 1.31–1.41 ppm (m, 8H), 1.70–1.73 ppm (m, 2H), 1.79–1.87 ppm (m, 8H), 1.87–2.39 ppm (m, 2H), 3.60–3.79 ppm (br, 4H), 4.67–4.76 ppm (q, 4H, $J=9.6\text{ Hz}$), 6.61–6.64 ppm (m, 2H), 6.72–6.75 ppm (m, 4H), 6.91–6.92 ppm (d, 2H, $J=2.4\text{ Hz}$), 6.97–7.03 ppm (m, 6H).

[0187] <<合成例9 W-A9の合成>>

[0188] [化56]



[0189] <化合物[11]及び化合物[14]の合成>

テトラヒドロフラン（83.6 g）中、4,4'-ジニトロ-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジメタノール（20.9 g、68.7 mmol）とトリエチルアミン（15.3 g、151 mmol）を仕込み、窒素雰囲気氷冷条件にてエタンスルホニルクロリド（18.6 g、145 mmol）を滴下した。滴下後、反応温度を40℃で3時間攪拌する事で化合物[11]を得た。続いて、テトラヒドロフラン（188 g）に溶解させた4-[(trans,trans)-4'-ペンチル[1,1'-ビスクロヘキシル]-4-イル]フェノール（48.6 g、149 mmol）と純水（119.2

g) に溶解させた水酸化カリウム (85.0%品、20.9 g、317 mmol) を化合物 [11] の反応溶液に加え、20時間反応させた。反応終了後、純水 (800 g) 中に反応液を注ぎ込み、粗物を析出させ、ろ過、純水洗浄を行った。続いて、純水 (100 g) 及びメタノール (100 g) 混合溶液でスラリー洗浄を行い、再度ろ過、純水及びメタノールで洗浄した。粗物をテトラヒドロフラン (400 g) に60℃加熱溶解させ、メタノール (100 g) を加えて結晶を析出させ、室温条件下で攪拌後、ろ過、乾燥する事で化合物 [14] を得た (収量: 49.7 g、53.9 mmol、収率: 78%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.83–1.34 ppm (m, 44 H), 1.71–1.85 ppm (m, 16 H), 2.29–2.36 ppm (m, 2 H), 4.77 ppm (s, 4 H), 6.66–6.68 ppm (m, 4 H), 7.01–7.03 ppm (m, 4 H), 7.39 ppm (d, 2 H, $J=8.0\text{ Hz}$), 8.24 ppm (dd, 2 H, $J=2.0\text{ Hz}$, $J=8.4\text{ Hz}$), 8.54 ppm (d, 2 H, $J=2.4\text{ Hz}$)

[0190] <W-A9の合成>

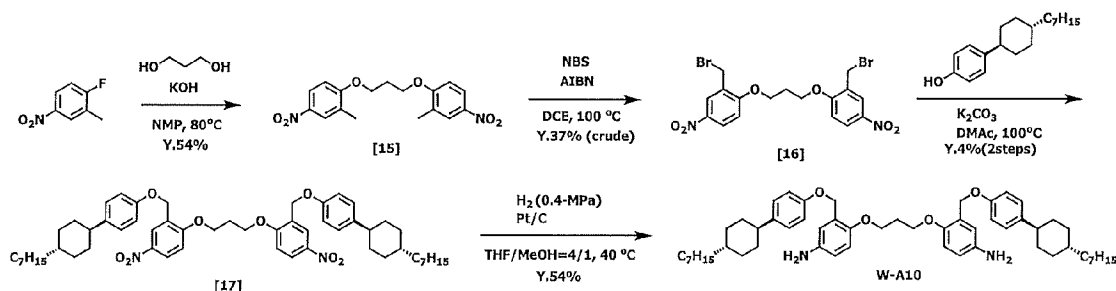
テトラヒドロフラン (361 g) 及びメタノール (90.2 g) 中、化合物 [14] (45.1 g、48.7 mmol) と3%プラチナカーボン (3.60 g) を仕込み、0.4 MPa 水素圧雰囲気40℃条件下で約9時間反応させた。反応終了後、ろ過、減圧濃縮により溶媒を除去し、メタノール (135 g) を加えてスラリー洗浄を実施した。続いて、ろ過により得られた粗物をテトラヒドロフラン (180 g) に60℃加熱溶解させ、酢酸エチル (120 g) を加え、室温条件下で攪拌する事で結晶を析出させ、ろ過、乾燥する事でW-A9を得た (収量: 17.8 g、20.7 mmol、収率: 43%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.88–1.34 ppm (m, 44 H), 1.71–1.86 ppm (m, 16 H), 2.2

9-2.36 ppm (m, 2H), 3.69 ppm (br, 4H), 4.70 ppm (d, 2H, J=12.4 Hz), 4.76 ppm (d, 2H, J=12.4 Hz), 6.62 ppm (dd, 2H, J=2.4 Hz, J=8.0 Hz), 6.71-6.73 ppm (m, 4H), 6.91 ppm (d, 2H, J=2.4 Hz), 6.96-6.99 ppm (m, 6H)

[0191] <<合成例 10 W-A10の合成>>

[0192] [化57]



[0193] <化合物 [15] の合成>

N-メチルピロリドン (540 g) 中、2-フルオロ-5-ニトロトルエン (91.0 g、587 mmol)、1,3-プロパンジオール (22.3 g、291 mmol)、水酸化カリウム (85.0%品、71.6 g、1.08 mol) を仕込み、窒素雰囲気下 80°C で 20 時間攪拌した。反応終了後、純水 (1440 g) を加えて水割り晶析を行い、濾過後、結晶を純水 (540 g × 3 回)、メタノール (360 g × 2 回) でそれぞれケーキ洗浄し、乾燥する事で化合物 [15] を得た (収量: 57.2 g、165 mmol、収率: 54%)。

[0194] <化合物 [16] の合成>

1,2-ジクロロエタン (540 g) 中、化合物 [15] (40.0 g、116 mmol)、N-ブロモスクシンイミド (45.2 g、254 mmol)、2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (3.79 g、23.1 mmol) を仕込み、窒素置換した後 100°C で約 7 日間攪拌した。反応液を濾過し不溶のコハク酸イミドを除去後、濾液に酢酸エチル (250 g) を

加え、純水（250 g × 3回）で分液抽出および洗浄を行い、有機相を回収して濃縮した。得られた濃縮物に対し酢酸エチル（346 g）およびヘキサン（395 g）で晶析および濾過し、結晶を回収した。さらに、濾液を濃縮し、クロロホルム（223 g）およびヘキサン（434 g）で再度晶析および濾過し、それぞれ乾燥する事で化合物〔16〕の粗物を得た（粗収量：21.3 g，粗収率：37%）。

[0195] <化合物〔17〕の合成>

N，N-ジメチルアセトアミド（96.0 g）中、p-（trans-4-ヘプチルシクロヘキシル）フェノール（24.0 g、87.5 mmol）、炭酸カリウム（12.1 g、87.5 mmol）を仕込み100℃で撹拌した。N，N-ジメチルアセトアミド（54.0 g）に溶解させた化合物〔16〕粗物（20.0 g）を滴下し、24時間反応させた。反応液から析出した結晶を濾過で分離し、メタノール（66.0 g）、純水（67.0 g）でそれぞれスラリー洗浄した後再度濾過、乾燥する事で化合物〔17〕を得た（収量：4.23 g、4.75 mmol、収率：4.1%（仕込み化合物〔15〕を基準とした収率））。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz） in CDCl_3 : 0.89 ppm (t, 6 H, $J=6.8\text{ Hz}$), 0.99–1.07 ppm (m, 4 H), 1.19–1.43 ppm (m, 30 H), 1.84–1.87 ppm (m, 8 H), 2.36–2.44 ppm (m, 4 H), 4.29 ppm (t, 4 H, $J=6.0\text{ Hz}$), 5.04 ppm (s, 4 H), 6.84–6.90 ppm (m, 6 H), 7.10–7.13 ppm (m, 4 H), 8.17 ppm (dd, 2 H, $J=3.2\text{ Hz}$, 9.0 Hz), 8.38 ppm (d, 2 H, $J=2.8\text{ Hz}$).

[0196] <W-A10の合成>

テトラヒドロフラン（28.8 g）及びメタノール（7.5 g）中、化合物〔17〕（3.60 g、4.04 mmol）と3%プラチナカーボン（0.290 g）を仕込み、水素雰囲気0.4 MPa加圧条件下、40℃で3時

間攪拌した。反応終了後、濾過することでプラチナカーボンを除去し、減圧濃縮した。粗物を酢酸エチルおよびメタノールを加えて結晶を析出させ、室温条件下で攪拌後、濾過し、乾燥する事でW-A10を得た(収量: 2.05 g、2.47 mmol、収率: 54%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 0.89 ppm (t, 6 H, $J=6.8$ Hz), 0.98–1.06 ppm (m, 4 H), 1.18–1.44 ppm (m, 30 H), 1.83–1.86 ppm (m, 8 H), 2.15–2.21 ppm (m, 2 H), 2.36–2.42 ppm (m, 2 H), 3.42 ppm (br, 4 H), 4.09 ppm (t, 4 H, $J=6.0$ Hz), 5.00 ppm (s, 4 H), 6.55–6.57 ppm (m, 2 H), 6.70 ppm (d, 2 H, $J=8.8$ Hz), 6.82–6.89 ppm (m, 6 H), 7.07–7.10 ppm (m, 4 H) .

[0197] <ポリイミド系重合体の合成>

[合成例1]

D2 (2.50 g, 10.0 mmol)、W-A1 (3.03 g, 4.00 mmol)、C1 (1.73 g, 16.0 mmol) をNMP (36.2 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D1 (1.78 g, 9.10 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度20質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、840 mPa・sであった。

得られたポリアミド酸溶液 (20.0 g) に、NMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.43 g) 及びピリジン (1.37 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (382 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (1) を得た。このポリイミドのイミド化率は76.4%であり、数平均分子量は16,165であり、重量平均分子量は49,988であった。

[0198] [合成例2]

D2 (2.50 g, 10.0 mmol)、W-A2 (3.14 g, 4.00 mmol)、C1 (1.84 g, 16.0 mmol) をNMP (36.9 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D1 (1.84 g, 9.38 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度20質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、658 mPa・sであった。

得られたポリアミド酸溶液 (20.0 g) に、NMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.38 g) 及びピリジン (1.36 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (382 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (2) を得た。このポリイミドのイミド化率は75.8%であり、数平均分子量は15,430であり、重量平均分子量は45,756であった。

[0199] [合成例3]

D2 (2.50 g, 10.0 mmol)、W-A3 (3.25 g, 4.00 mmol)、C1 (1.73 g, 16.0 mmol) をNMP (37.3 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D1 (1.84 g, 9.38 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度20質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、656 mPa・sであった。

得られたポリアミド酸溶液 (20.0 g) に、NMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.32 g) 及びピリジン (1.34 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (382 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (3) を得た。このポリイミドのイミド化率は74.7%であり、数平均分子量は13,340であり、重量平均分子量は41,948であった。

[0200] [コントロール合成例1]

D2 (1.50 g、6.0 mmol)、C2 (1.83 g、12.0 mmol)、C3 (2.18 g、9.0 mmol)、A1 (3.43 g、9.0 mmol) をNMP (41.1 g) 中で溶解し、60℃で3時間反応させたのち、D3 (1.31 g、6.0 mmol)、続いてD1 (3.47 g、17.7 mmol) とNMP (13.71 g) を加え、25℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

このポリアミック酸溶液 (50 g) にNMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (11.1 g)、およびピリジン (3.4 g) を加え、60℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (700 ml) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (4) を得た。このポリイミドのイミド化率は79%であり、数平均分子量は11000、重量平均分子量は24000であった。

[0201] [比較合成例1]

D2 (2.88 g、11.5 mmol)、A1 (3.50 g、9.20 mmol)、C1 (1.49 g、13.8 mmol) をNMP (40.2 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D1 (2.19 g、11.2 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度20質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、680 mPa・sであった。

得られたポリアミド酸溶液 (20.0 g) に、NMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.64 g) 及びピリジン (1.44 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (382 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (R1) を得た。このポリイミドのイミド化率は75.1%であり、数平均分子量は15,322であり、重量平均分子量は45,800であった。

[0202] [合成例5]

D2 (2.50 g, 10.0 mmol)、W-A4 (4.62 g, 6.00 mmol)、C1 (1.51 g, 14.0 mmol) をNMP (24.5 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D1 (1.92 g, 9.80 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度20質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、783 mPa・sであった。

得られたポリアミド酸溶液 (20.0 g) に、NMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (3.86 g) 及びピリジン (1.20 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (233 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (5) を得た。このポリイミドのイミド化率は76.7%であり、数平均分子量は14,399であり、重量平均分子量は38,573であった。

[0203] [合成例6]

D2 (2.50 g, 10.0 mmol)、W-A5 (4.70 g, 6.00 mmol)、C1 (1.51 g, 14.0 mmol) をNMP (24.9 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D1 (1.92 g, 9.80 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度20質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、769 mPa・sであった。

得られたポリアミド酸溶液 (20.0 g) に、NMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (3.83 g) 及びピリジン (1.19 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (232 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (6) を得た。このポリイミドのイミド化率は73.4%であり、数平均分子量は13,841であり、重量平均分子量は37,284であった。

[0204] [合成例 7]

D 2 (6.26 g, 25.0 mmol)、W-A 6 (5.05 g, 5.00 mmol)、C 1 (4.87 g, 45.0 mmol) を NMP (62.0 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D 1 (4.51 g, 23.0 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度 20 質量% のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、658 mPa・s であった。

得られたポリアミド酸溶液 (75.0 g) に、NMP を加え 6.5 質量% に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (18.2 g) 及びピリジン (5.6 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (1000 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (7) を得た。このポリイミドのイミド化率は 72.9 % であり、数平均分子量は 13,362 であり、重量平均分子量は 38,725 であった。

[0205] [合成例 8]

D 2 (6.26 g, 25.0 mmol)、W-A 7 (8.06 g, 12.5 mmol)、C 1 (4.06 g, 37.5 mmol) を NMP (69.2 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D 1 (4.71 g, 24.0 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度 20 質量% のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、725 mPa・s であった。

得られたポリアミド酸溶液 (75.0 g) に、NMP を加え 6.5 質量% に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (16.5 g) 及びピリジン (5.1 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (1000 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (8) を得た。このポリイミドのイミド化率は 73.1 % であり、数平均分子量は 13,628 であり、重量平均分子量は 39,937 であった。

[0206] [合成例 9]

D 2 (6.26 g, 25.0 mmol)、W-A 8 (7.01 g, 12.5 mmol)、C 1 (4.06 g, 37.5 mmol) を NMP (66.1 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D 1 (4.71 g, 24.0 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度 20 質量% のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、674 mPa・s であった。

得られたポリアミド酸溶液 (75.0 g) に、NMP を加え 6.5 質量% に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (17.2 g) 及びピリジン (5.3 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (1000 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (9) を得た。このポリイミドのイミド化率は 73.2 % であり、数平均分子量は 10,425 であり、重量平均分子量は 37,759 であった。

[0207] [合成例 10]

D 2 (6.26 g, 25.0 mmol)、W-A 9 (2.16 g, 2.5 mmol)、C 1 (5.14 g, 47.5 mmol) を NMP (54.8 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D 1 (4.71 g, 24.0 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度 20 質量% のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、823 mPa・s であった。

得られたポリアミド酸溶液 (75.0 g) に、NMP を加え 6.5 質量% に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (20.7 g) 及びピリジン (6.4 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (1000 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (10) を得た。このポリイミドのイミド化率は 71.5 % であり、数平均分子量は 13,732 であり、重量平均分子量は 38,921 であった。

[0208] [合成例 1 1]

D 2 (2.50 g, 10.0 mmol)、W-A 1 0 (3.31 g, 4.00 mmol)、C 1 (1.73 g, 16.0 mmol) を NMP (30.2 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D 1 (1.84 g, 9.40 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度 20 質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、695 mPa・s であった。

得られたポリアミド酸溶液 (20.0 g) に、NMP を加え 6.5 質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.35 g) 及びピリジン (1.35 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (235 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (1 1) を得た。このポリイミドのイミド化率は 76.1 % であり、数平均分子量は 12,913 であり、重量平均分子量は 39,182 であった。

[0209] [合成例 1 2]

D 2 (25.0 g, 100 mmol)、W-A 1 (37.9 g, 50.0 mmol)、C 3 (12.1 g, 50.0 mmol)、C 8 (33.0 g, 100 mmol) を NMP (432 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D 1 (18.8 g, 96.0 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度 20 質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、721 mPa・s であった。

得られたポリアミド酸溶液 (100 g) に、NMP を加え 6.5 質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (16.0 g) 及びピリジン (4.96 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (1150 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (1 2) を得た。このポリイミドのイミド化率は 75.1 % であり、数平均分子量は 14,736、重量平均分子量は 39,645 であった。

[0210] [合成例 1 3]

D 2 (25.0 g, 100 mmol)、W-A 1 (37.9 g, 50.0 mmol)、C 6 (20.5 g, 60.0 mmol)、C 8 (6.61 g, 20.0 mmol)、C 7 (27.9 g, 70.0 mmol) を NMP (471 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D 1 (18.8 g, 96.0 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度 20 質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、771 mPa・s であった。

得られたポリアミド酸溶液 (100 g) に、NMP を加え 6.5 質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (14.9 g) 及びピリジン (4.63 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (1150 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (13) を得た。このポリイミドのイミド化率は 76.2% であり、数平均分子量は 15,835、重量平均分子量は 39,145 であった。

[0211] [合成例 1 4]

D 2 (25.0 g, 100 mmol)、W-A 1 (37.9 g, 50.0 mmol)、C 6 (17.0 g, 50.0 mmol)、C 8 (16.5 g, 50.0 mmol)、C 3 (12.1 g, 50.0 mmol) を NMP (434 g) 中で混合し、60℃で3時間反応させた後、D 1 (18.8 g, 96.0 mmol) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度 20 質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、701 mPa・s であった。

得られたポリアミド酸溶液 (100 g) に、NMP を加え 6.5 質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (16.0 g) 及びピリジン (4.97 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (1150 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (14) を得た。こ

のポリイミドのイミド化率は74.8%であり、数平均分子量は17,635、重量平均分子量は41,647であった。

[0212] [合成例15]

D4 (43.9 g, 196 mmol)、W-A1 (30.3 g, 40.0 mmol)、C4 (13.9 g, 70.0 mmol)、C8 (16.5 g, 50.0 mmol)、C5 (7.59 g, 40.0 mmol)をNMP (455 g)中で混合し、60℃で15時間反応させ、樹脂固形分濃度20質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、662 mPa・sであった。

得られたポリアミド酸溶液(100 g)に、NMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(17.9 g)及びピリジン(5.55 g)を加え、100℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(1160 ml)中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥しポリイミド粉末(15)を得た。このポリイミドのイミド化率は71.7%であり、数平均分子量は13,329、重量平均分子量は40,527であった。

[0213] [合成例16]

D2 (25.0 g, 100 mmol)、C2 (21.3 g, 140 mmol)、C10 (24.6 g, 60.0 mmol)をNMP (284 g)中で溶解し、60℃で3時間反応させたのち、D5 (14.3 g, 40.0 mmol)、続いてD1 (11.0 g, 56.0 mmol)とNMP (100 g)を加え、25℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

このポリアミック酸溶液(100 g)にNMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(21.0 g)、およびピリジン(6.52 g)を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(1170 ml)に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末(16)を得た。このポリイミドのイミド化率は75.8%であり、数平均分子量は14679

、重量平均分子量は35747であった。

[0214] [合成例17]

D2 (25.0 g、100 mmol)、C6 (50.0 g、120 mmol)、C9 (15.1 g、60.0 mmol)、W-A1 (15.1 g、20.0 mmol) をNMP (385 g) 中で溶解し、60℃で3時間反応させたのち、D1 (18.8 g、96.0 mmol) とNMP (75.3 g) を加え、40℃で3時間反応させ、樹脂固形分濃度20質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、753 mPa・sであった。

このポリアミド酸溶液 (100 g) にNMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (17.6 g)、およびピリジン (5.47 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (1160 ml) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (17) を得た。このポリイミドのイミド化率は71.1%であり、数平均分子量は17635、重量平均分子量は38427であった。

[0215] [比較合成例2]

D2 (6.26 g、25.0 mmol)、A2 (12.23 g、30.0 mmol)、C1 (2.16 g、20.0 mmol) をNMP (76.7 g) 中で混合し、80℃で5時間反応させた後、D1 (4.90 g、25.0 mmol) を加え、40℃で12時間反応させ、樹脂固形分濃度20質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、338 mPa・sであった。

得られたポリアミド酸溶液 (75.0 g) に、NMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (15.0 g) 及びピリジン (4.6 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (1000 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (R2) を得た。

このポリイミドのイミド化率は73.0%であり、数平均分子量は10,175であり、重量平均分子量は23,642であった。

[0216] [比較合成例3]

D2 (6.26 g, 25.0 mmol)、A3 (7.06 g, 25.0 mmol)、C1 (2.70 g, 25.0 mmol) をNMP (62.8 g) 中で混合し、80℃で5時間反応させた後、D1 (4.90 g, 25.0 mmol) を加え、40℃で12時間反応させ、樹脂固形分濃度20質量%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液の粘度を測定したところ、446 mPa・sであった。

得られたポリアミド酸溶液 (75.0 g) に、NMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (18.3 g) 及びピリジン (5.7 g) を加え、80℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (1000 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (R3) を得た。このポリイミドのイミド化率は72.2%であり、数平均分子量は11,636であり、重量平均分子量は24,624であった。

合成例および比較合成例にて得られたポリイミド粉末の組成を表1にまとめる。

[0217]

[表1]

表1.

	ポリイミド 粉末	ジアミン成分 (mol%)														イミド化 率 (%)
		特定の側鎖型ジアミン										その他の ジアミン				
		W-A1	W-A2	W-A3	W-A4	W-A5	W-A6	W-A7	W-A8	W-A9	W-A10	C1	D1	D2	テトラカルボン酸 成分 (mol%)	
合成例1	(1)	20										80	50	50	50	76
合成例2	(2)		20									80	50	50	50	76
合成例3	(3)			20								80	50	50	50	75
合成例5	(5)				30							70	50	50	50	77
合成例6	(6)					30						70	50	50	50	73
合成例7	(7)						10					90	50	50	50	73
合成例8	(8)							25				75	50	50	50	73
合成例9	(9)								25			75	50	50	50	73
合成例10	(10)									5		95	50	50	50	72
合成例11	(11)										20	80	50	50	50	76

表1. (つづき)

ポリイミド 粉末	ジアミン成分 (mol%)																		イミド化 率 (%)											
	特定の側鎖型 ジアミン						その他のジアミン																							
	W-A1	A1	A2	A3	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	D1	D2	D3	D4		D5										
合成例12	(12)	25					25					50			50	50														75
合成例13	(13)	25								30	35	10			50	50														76
合成例14	(14)	25					25			25					50	50														75
合成例15	(15)	20							35	20			25										100							72
合成例16	(16)						70								30	30	50													76
合成例17	(17)	10								60			30		50	50														71
コントロール1	(4)		30				40	30							60	20	20													79
比較合成例1	(R1)		40												50	50														75
比較合成例2	(R2)			60			40								50	50														73
比較合成例3	(R3)				50	50									50	50														72

[0218] <液晶配向処理剤の調製>

実施例及び比較例では、液晶配向処理剤の調製例を記載する。実施例及び比較例で得られた液晶配向処理剤を用い、液晶表示素子の作製、及び各種評価を行った。

[0219] <実施例 1>

合成例 1 で得られたポリイミド粉末 (1) (3.00 g) に、NMP (28.2 g) を加え 70℃ にて 24 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、NMP (g)、BCS (18.8 g) を加え、室温で 5 時間攪拌して、液晶配向処理剤 (V-1) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0220] <実施例 2> 及び <実施例 3>

実施例 1 において、ポリイミド粉末 (1) の代わりにポリイミド粉末 (2) 及び (3) を用いて、実施例 1 と同様の手順により、液晶配向処理剤 (V-2) 及び (V-3) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0221] <コントロール 1>

実施例 1 において、ポリイミド粉末 (1) の代わりに、コントロール合成例 1 で得たポリイミド粉末 (4) を用いて、実施例 1 と同様の手順により、液晶配向処理剤 (V-4) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0222] <実施例 4>

実施例 1 から得られた液晶配向処理剤 (V-1) を第一成分として 3.0 g、コントロール 1 で得られた液晶配向処理剤 (V-4) を第 2 成分として 7.0 g 混合し、1 時間攪拌することにより液晶配向処理剤 (V-5) を得た。

[0223] <実施例 5> ~ <実施例 6>

実施例 4 において、第一成分として液晶配向処理剤 (V-1) の代わりに液晶配向処理剤 (V-2) 又は (V-3) を用いて、実施例 4 と同様の手順により、それぞれ液晶配向処理剤 (V-6) 及び (V-7) を得た。

[0224] <比較例 1>

比較合成例 1 で得られたポリイミド粉末 (R1) (3.00 g) に、NMP (28.2 g) 及び BCS (18.8 g) を加え、70℃ で 24 時間攪拌

して、液晶配向処理剤（R-V1）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

得られた液晶配向処理剤（R-V1）を用いて、液晶表示素子の作製、垂直配向性の評価、プレチルト角の評価、電圧保持率の評価、残像特性の評価を行った。

[0225] <実施例7>

合成例5で得られたポリイミド粉末（5）（3.00g）に、NMP（22.0g）を加え70℃にて24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、E2（1wt% NMP溶液）3.0g、BCS（20.0g）を加え、室温で5時間攪拌して、液晶配向処理剤（V-8）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることを確認した。

[0226] <実施例8～13、15～17、19、20、比較例2～4>

実施例7と同様の操作で合成例6～11、13～15、17、比較合成例1～3、コントロール合成例1で得られたポリイミド粉末（6）～（11）、（13）～（15）、（17）、（R1～R3）、（4）を用いて液晶配向処理剤（V-9～V-21）、（R-V2～R-V4）を調製した。

[0227] <実施例14>

合成例12で得られたポリイミド粉末（12）（3.00g）に、NEP（22.0g）を加え70℃にて24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、NEP（3.0g）、BCS（20.0g）を加え、室温で5時間攪拌して、液晶配向処理剤（V-15）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることを確認した。

[0228] <実施例18>

合成例16で得られたポリイミド粉末（16）についても実施例14と同様の操作を行い、液晶配向膜処理剤（V-19）を得た。

[0229]

[表2]

表 2.

	ポリイミド 粉末	液晶配向 処理剤	溶媒組成（重量％）				添加剤 （重量％／ 樹脂成分）
			NMP	NEP	BCS	樹脂 成分	
実施例 1	(1)	V-1	54		40	6	
実施例 2	(2)	V-2	54		40	6	
実施例 3	(3)	V-3	54		40	6	
コントロー ル 1	(4)	V-4	54		40	6	
実施例 7	(5)	V-8	54		40	6	E2 (1%)
実施例 8	(6)	V-9	54		40	6	E2 (1%)
実施例 9	(7)	V-10	54		40	6	E2 (1%)
実施例 10	(8)	V-11	54		40	6	E2 (1%)
実施例 11	(9)	V-12	54		40	6	E2 (1%)
実施例 12	(10)	V-13	54		40	6	E2 (1%)
実施例 13	(11)	V-14	54		40	6	E2 (1%)
実施例 14	(12)	V-15		54	40	6	
実施例 15	(13)	V-16	54		40	6	E2 (1%)
実施例 16	(14)	V-17	54		40	6	E2 (1%)
実施例 17	(15)	V-18	54		40	6	E2 (1%)
実施例 18	(16)	V-19		54	40	6	
実施例 19	(17)	V-20	54		40	6	E2 (1%)
実施例 20	(4)	V-21	54		40	6	E2 (1%)
比較例 1	(R1)	R-V1	54		40	6	
比較例 2	(R2)	R-V2	54		40	6	E2 (1%)
比較例 3	(R3)	R-V3	54		40	6	E2 (1%)
比較例 4	(R1)	R-V4	54		40	6	E2 (1%)

[0230] <実施例 21>

実施例 14 から得られた液晶配向処理剤（V-15）を第一成分として 3.0 g、実施例 18 で得られた液晶配向処理剤（V-19）を第 2 成分として 7.0 g、架橋剤 E1 を液晶配向膜剤中の樹脂成分に対し 5 重量％となるように混合し、1 時間攪拌することで液晶配向処理剤（W-2）を得た。

[0231] <実施例 22～24>

実施例 15～20 で得られた液晶配向処理剤（V-16）～（V-21）について実施例 21 と同様の操作で液晶配向処理剤（W-3）～（W-5）を得た。

[0232]

[表3]

表 3.

	液晶配向 処理剤	第一成分		第二成分		架橋剤 (重量%／ 樹脂成分)
		液晶配向 処理剤	重量%	液晶配向 処理剤	重量%	
実施例 4	V-5	V-1	30	V-4	70	
実施例 5	V-6	V-2		V-4		
実施例 6	V-7	V-3		V-4		
実施例 2 1	W-1	V-15		V-19		E1 (5%)
実施例 2 2	W-2	V-16		V-20		
実施例 2 3	W-3	V-17		V-21		
実施例 2 4	W-4	V-18		V-21		

[0233] 実施例で得られた液晶配向処理剤及び比較例で得られた液晶配向処理剤を用いて、液晶表示素子の作製、垂直配向性の評価、スクラッチ試験、プレチルト角の評価、電圧保持率の評価、残像特性の評価を行った。

[0234] <電圧保持率測定用液晶表示素子の作製>

実施例で得られた液晶配向処理剤及び比較例で得られた液晶配向処理剤を、細孔径 1 μm のメンブランフィルタで加圧濾過した。得られた溶液を純水及び IPA (イソプロピルアルコール) で洗浄した 40 mm × 30 mm の ITO 電極付きガラス基板 (縦: 40 mm、横: 30 mm、厚さ: 1.1 mm) の ITO 面上にスピコートし、ホットプレート上にて 70℃ で 90 秒間、熱循環型クリーンオーブンにて 230℃ で 30 分間の加熱処理をして、膜厚が 100 nm の液晶配向膜付きの ITO 基板を得た。得られた液晶配向膜付きの ITO 基板を 2 枚用意し、その一方の基板の液晶配向膜面に、直径 4 μm のビーズスパーサー (日揮触媒化成社製、真絲球、SW-D1) を塗布した。

次に、シール剤 (三井化学製 XN-1500T) で周囲を塗布した。次いで、もう一方の基板の液晶配向膜が形成された側の面を内側にして、先の基板と張り合わせた後、シール材を硬化させて空セルを作成した。この空セルに液晶 MLC-3023 (メルク社製商品名) を減圧注入法によって注入し、液晶セルを作成した。

その後、得られた液晶セルに 15 V の直流電圧を印加した状態で、光源に

高圧水銀ランプを使用した紫外線照射装置を用いて、波長365 nmのバンドパスフィルターを通した紫外線を15 J/cm²照射して、垂直配向型液晶表示素子を得た。なお、紫外線照射量の測定にはORC社製UV-M03AにUV-35の受光器を接続し用いた。

[0235] <プレチルト角及び残像評価用液晶表示素子の作製>

実施例で得られた液晶配向処理剤を、細孔径1 μmのメンブランフィルタで加圧濾過した。得られた溶液を純水及びIPA（イソプロピルアルコール）で洗浄した、画素サイズが200 μm×600 μmでライン／スペースがそれぞれ3 μmのITO電極パターンが形成されているITO電極基板（縦：35 mm、横：30 mm、厚さ：0.7 mm）と、高さ3.2 μmのフォトスペーサーがパターニングされているITO電極付きガラス基板（縦：35 mm、横：30 mm、厚さ：0.7 mm）のITO面上にそれぞれスピコートし、ホットプレート上にて70℃で90秒間、熱循環型クリーンオーブンにて230℃で30分間の加熱処理をして、膜厚が100 nmの液晶配向膜付きのITO基板を得た。

なお、このITO電極パターンが形成されているITO電極基板は、クロスチェッカー（市松）模様に4分割されており4つのエリアごとで別々に駆動ができるようになっている。

次に、シール剤（三井化学製XN-1500T）で周囲を塗布した。次いで、もう一方の基板の液晶配向膜が形成された側の面を内側にして、先の基板と張り合わせた後、シール材を硬化させて空セルを作成した。この空セルに液晶MLC-3023（メルク社製商品名）を減圧注入法によって注入し、液晶セルを作成した。

その後、得られた液晶セルに15 Vの直流電圧を印加し、全ての画素エリアが駆動した状態で、光源に高圧水銀ランプを使用した紫外線照射装置を用いて、波長365 nmのバンドパスフィルターを通した紫外線を10 J/cm²照射して、垂直配向型液晶表示素子を得た。紫外線照射量の測定にはORC社製UV-M03AにUV-35の受光器を接続し用いた。

更に、実施例 1 ～ 3、比較例 1 では、上記の標準条件に加えて、過酷条件として、加熱処理を 230℃で 120 分間として液晶配向膜を形成した以外は、上記と同条件で垂直配向型液晶表示素子を作成した。

[0236] <評価>

(垂直配向性)

液晶表示素子の液晶配向性は、偏光顕微鏡 (ECLIPSE E600W POL) (ニコン社製) で観察し、液晶が垂直に配向しているかどうかを確認した。具体的には、液晶の流動による不良や配向欠陥による輝点が見られていないものを、良好とした。評価結果を、表 2 に示す。

[0237] (電圧保持率)

上記で作製した電圧保持率評価用の液晶表示素子に、1 V の電圧を 60 マイクロ秒の印加時間、1667 ミリ秒の間隔で印加した後、印加解除から 1667 ミリ秒後の電圧保持率 (%) を測定した。測定装置は東陽テクニカ製 VHR-1 を使用した。評価結果を、表 2 に示す。

[0238] (プレチルト角)

LCD アナライザー (名菱テクニカ社製 LCA-LUV42A) を使用して、上記で作製したプレチルト角評価用の液晶表示素子の内、液晶の流動による不良が見られていない液晶表示素子について測定を行った。評価結果を表 2 に示す。

[0239] (残像特性)

上記で作製した残像評価用液晶表示素子を用いて、4 つの画素エリアのうち対角線の 2 つのエリアに 60 Hz、20 V_{p-p} の交流電圧を印加し、23℃の温度下で 168 時間駆動させた。その後、4 つの画素エリアすべてを 5 V_{p-p} の交流電圧で駆動させ、画素の輝度差を目視で観察した。輝度差がほぼ確認できない状態を良好とした。評価結果を表 3 に示す。

[0240] (スクラッチ試験)

実施例で得たポリイミド塗膜付き基板の配向膜面に対して、UMT-2 (ブルカー・エイエクセス株式会社製) を用いてスクラッチ試験を行った

。

UMT-2のセンサーにはFVLを選択し、スクラッチ部先端には1.6 mmのサファイア球を取り付けた。

スクラッチ部先端を液晶配向膜表面に荷重1 mNで接触させた状態で、横0.5 mm、縦2.0 mmの範囲を、100秒間かけて1 mNから20 mNまで荷重を変化させスクラッチ試験をおこなった。この時スクラッチ部先端の移動方向は横への往復とし、移動速度は5.0 mm/秒で行った。スクラッチエリアの縦方向への移動は、液晶配向膜付きの基板を縦方向に20 μ m/秒で移動させ行なった。

スクラッチ試験後、MLC-3022（メルク社製ネガ型液晶）をスクラッチ試験済の液晶配向膜面へ滴下した。そこへ実施例1で得たもう1枚の液晶配向膜付き基板に4 μ mのスペーサーを散布したものを、互いの液晶配向膜面が向かい合うように重ね合わせ、滴下したMLC-3022を挟み込んだ。

偏光顕微鏡（ECLIPSE E600WPOL）（ニコン社製）の上下の偏光板の偏光軸が90°（クロスニコル）となるようにした状態で、スクラッチ試験を行った箇所を観察し、光が透過するかを観察した。スクラッチ試験を行った箇所について、輝点や光抜けが全く見られない状態を○、僅かな輝点や光抜けが見られる状態を△、スクラッチした箇所全体が光抜けとなった状態を×として表6に示す。

[0241] [表4]

表 4

No.	液晶 配向剤	特定ポリイミド系 重合体	垂直配向性 (標準/過酷)	プレチルト角 [°] (標準/過酷)	電圧保持率[%] (標準)
実施例 1	V-1	ポリイミド粉末 (1)	良好/良好	87.7/87.9	28.6
実施例 2	V-2	ポリイミド粉末 (2)	良好/良好	87.6/87.5	47.7
実施例 3	V-3	ポリイミド粉末 (3)	良好/良好	87.2/87.4	63.0
比較例 1	R-V1	ポリイミド粉末 (R1)	良好/不良	87.3/垂直性無	45.2

[0242] [表5]

表 5.

No.	液晶 配向剤	残像特性 (4画素評価)
実施例 4	V-5	良好
実施例 5	V-6	良好
実施例 6	V-7	良好

[0243] [表6]

表 6.

	液晶配向 処理剤	使用した 側鎖型 ジアミン	垂直配向性 (偏光顕微鏡観察)		スクラッチ 試験	プレチルト角 (°)	
			標準	過酷		標準	過酷
実施例 1	V-1	W-A1	良好	良好	○	87.7	87.9
実施例 2	V-2	W-A2	良好	良好	○	87.6	87.5
実施例 3	V-3	W-A3	良好	良好	○	87.2	87.4
実施例 4	V-5	W-A1	良好	良好	○	88.4	88.1
実施例 5	V-6	W-A2	良好	良好	○	87.9	87.4
実施例 6	V-7	W-A3	良好	良好	○	88.1	87.8
実施例 7	V-8	W-A4	良好	良好	○	89.0	88.9
実施例 8	V-9	W-A5	良好	良好	△	88.6	86.7
実施例 9	V-10	W-A6	良好	良好	○	88.3	88.1
実施例 10	V-11	W-A7	良好	良好	○	88.5	87.6
実施例 11	V-12	W-A8	良好	良好	△	88.8	87.4
実施例 12	V-13	W-A9	良好	良好	○	88.4	88.0
実施例 13	V-14	W-A10	良好	良好	○	88.6	88.4
実施例 14	V-15	W-A1	良好	良好	○	88.1	87.8
実施例 15	V-16	W-A1	良好	良好	○	88.4	88.1
実施例 16	V-17	W-A1	良好	良好	○	88.1	88.1
実施例 17	V-18	W-A1	良好	良好	○	87.9	87.7
実施例 21	W-1	W-A1	良好	良好	○	87.6	87.4
実施例 22	W-2	W-A1	良好	良好	○	88.6	88.4
実施例 23	W-3	W-A1	良好	良好	○	88.2	88.2
実施例 24	W-4	W-A1	良好	良好	○	88.1	88.1
比較例 1	R-V1	A1	良好	不良	×	87.3	無配向
比較例 2	R-V2	A2	不良	不良	×	無配向	無配向
比較例 3	R-V3	A3	不良	不良	×	無配向	無配向
比較例 4	R-V4	A1	良好	不良	×	87.4	無配向

[0244] 上記の結果、具体的には、表 4 に示す実施例 1～3 と比較例 1 との比較からわかるように、本発明の液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜を用いた液晶表示素子は、過酷条件においてもプレチルト角に変化はなく、液晶配向性が良好であることがわかった。

また、表 5 に示すように液晶配向処理剤 (V-4) を混合した実施例 4～

実施例 6 では残像特性は良好な結果になることがわかった。

さらに、本実施例から、特定の側鎖型ジアミンを用いて得られる液晶配向膜は過酷な条件で焼成された場合でもプレチルト角の安定性に優れることがわかった。また、スクラッチ試験のように液晶配向膜へ物理的接触があった場合でも、配向膜へのダメージが少なく良好な垂直配向性を維持できることも確認された。

産業上の利用可能性

[0245] 本発明の液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜を用いた液晶表示素子は、液晶表示素子に、好適に用いることができる。そして、これらの素子は、表示を目的とする液晶ディスプレイ、さらには、光の透過と遮断を制御する調光窓や光シャッターなどにおいても有用である。

請求の範囲

〔請求項1〕 下記式〔1〕で表されるジアミンを含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸成分との反応物であるポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する液晶配向剤：

式〔1〕中、Xは、単結合、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-$ 、及びそれらの任意の組み合わせからなる2価の有機基を表し、mは1～8の整数を表し、Yはそれぞれ独立して下記式〔1-1〕の構造を表す；

式〔1-1〕中、 Y^1 及び Y^3 はそれぞれ独立して、単結合、 $-(CH_2)_a-$ （aは1～15の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す；

Y^2 は単結合又は $-(CH_2)_b-$ （bは1～15の整数である）を示す（ただし、 Y^1 又は Y^3 が単結合、 $-(CH_2)_a-$ である場合、 Y^2 は単結合であり、 Y^1 が $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種であるか、及び／又は Y^3 が $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である場合、 Y^2 は単結合又は $-(CH_2)_b-$ である（ただし、 Y^1 が $-CONH-$ である場合、 Y^2 及び Y^3 単結合である））；

Y^4 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の環状基、又はステロイド骨格およびトコフェノール骨格を有する炭素数17～51の2価の有機基を示し、前記環状基上の任意の水素原子は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されてい

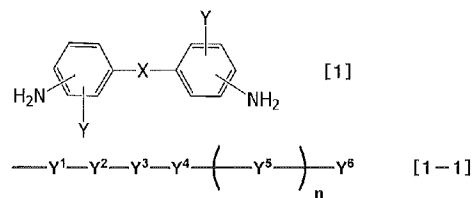
てもよい；

Y^5 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも1種の環状基を示し、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい；

Y^6 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数1～18のフッ素含有アルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基及び炭素数1～18のフッ素含有アルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す；

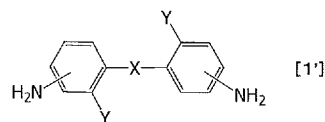
n は0～4の整数を示す。

[化1]



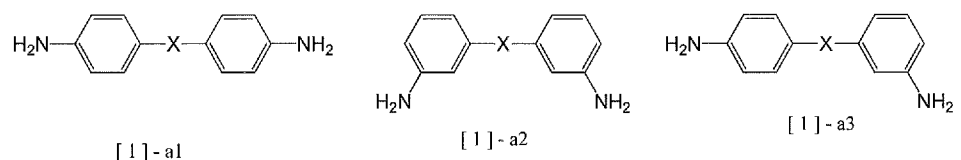
[請求項2] 前記式 [1] で表されるジアミンが、下記式 [1'] で表される請求項1に記載の液晶配向剤。

[化2]



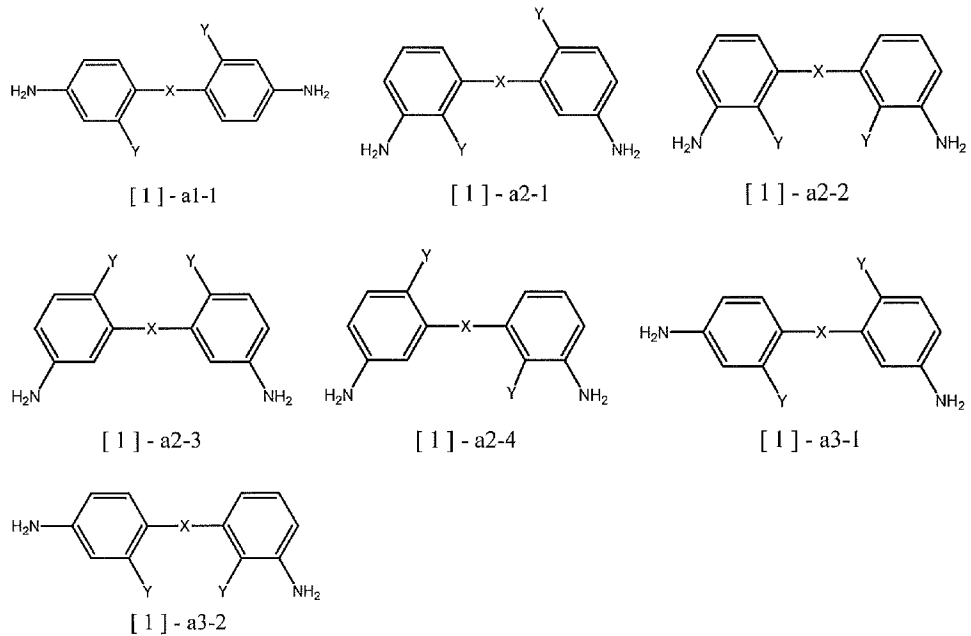
[請求項3] 前記式 [1] で表されるジアミンが、下記式 [1] - a 1、下記式 [1] - a 2、又は下記式 [1] - a 3で表される請求項1又は請求項2に記載の液晶配向剤。

[化3]



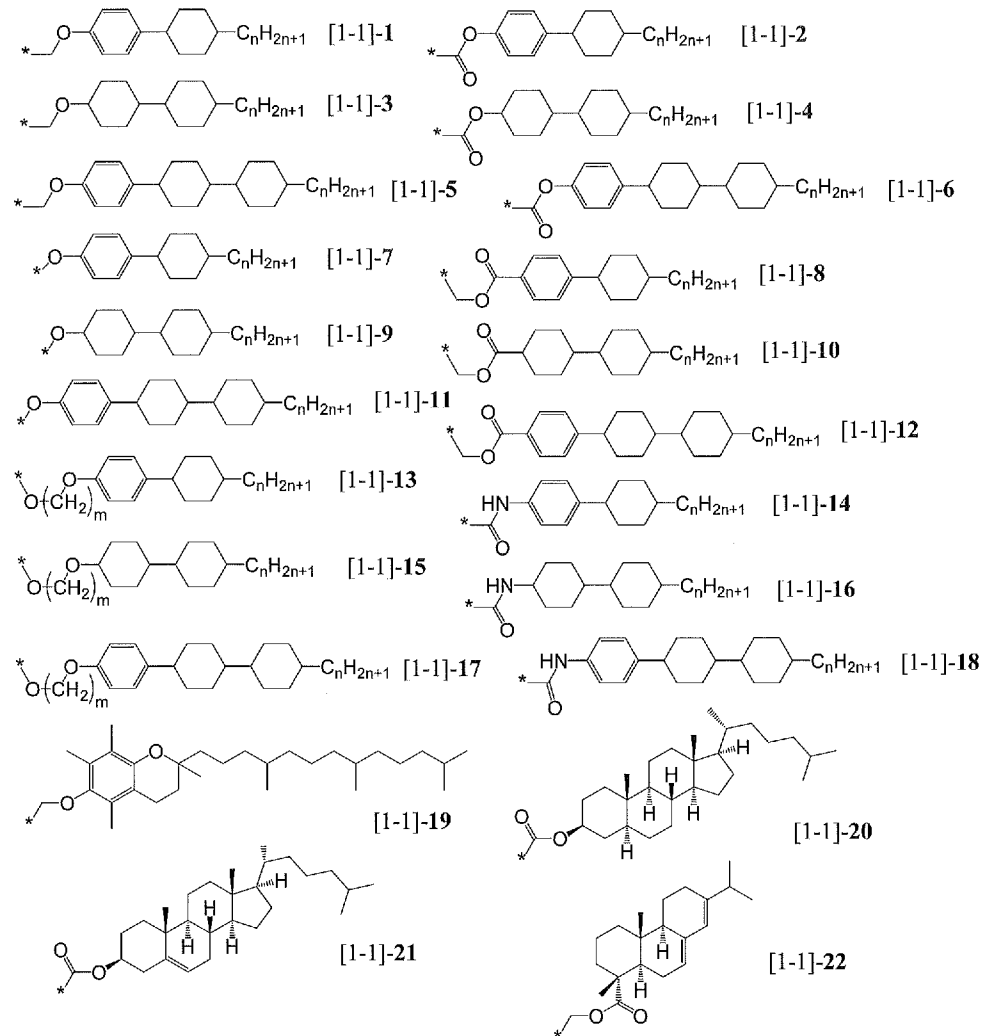
[請求項4] 前記式 [1] で表されるジアミンが、下記式 [1] - a 1 - 1、下記式 [1] - a 2 - 1 ~ 下記式 [1] - a 2 - 4、下記式 [1] - a 3 - 1 又は下記式 [1] - a 3 - 2 で表される請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[化4]



[請求項5] 前記式 [1 - 1] の構造で表される Y が、下記式 [1 - 1] - 1 ~ [1 - 1] - 2 2 (式中、* は、前記式 [1]、前記式 [1']、前記式 [1] - a 1 ~ 前記式 [1] - a 3 におけるフェニル基との結合している位置を示す；m は 1 ~ 15 の整数を示し、n は 0 ~ 18 の整数を示す) のいずれかで表される請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[化5]



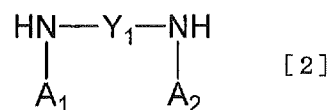
〔請求項6〕 前記ジアミン成分が、下記式〔2〕で表されるジアミンをさらに含有する

（式〔2〕中、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、水素原子又は、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、又は炭素数2～5のアルキニル基を表す；

Y_1 は、2価の有機基を表す。）

請求項1～5のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[化6]



- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか一項に記載の液晶配向剤を基板上に塗布して塗膜を形成する工程；
 前記塗膜を焼成する工程；及び
 焼成して得られた膜を配向処理する工程；
 を有することにより、液晶配向膜を形成する、液晶配向膜の製造方法。
- [請求項9] 請求項7に記載の液晶配向膜；又は請求項8に記載の製造方法により得られた液晶配向膜；を具備する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02F1/1337 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/034102 A1 (LIGHTWAVE MICROSYSTEMS CORPORATION) 24 April 2003, paragraphs [0122], [0152]-[0196], fig. 6 & AU 2002356562 A & US 2004/0013337 A1, paragraphs [0157], [0191]-[0225]	1-9
A	JP 11-322927 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 26 November 1999, paragraphs [0063]-[0071] (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 April 2018 (18.04.2018)

Date of mailing of the international search report
01 May 2018 (01.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2003/034102 A1 (LIGHTWAVE MICROSYSTEMS CORPORATION) 2003.04.24, [0122][0152]-[0196][Fig.6] & AU 2002356562 A & US 2004/0013337 A1[0157][0191]-[0225]	1-9
A	JP 11-322927 A (三井東圧化学株式会社) 1999.11.26, [0063]-[0071] (ファミリーなし)	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.04.2018

国際調査報告の発送日

01.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

廣田 かおり

2 L

3 8 1 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3295