

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4803412号
(P4803412)

(45) 発行日 平成23年10月26日(2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl. F 1
C O 8 F 222/40 (2006.01) C O 8 F 222/40
C O 8 F 236/20 (2006.01) C O 8 F 236/20
G O 2 F 1/1337 (2006.01) G O 2 F 1/1337 5 2 5

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2001-71975 (P2001-71975)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成13年3月14日 (2001. 3. 14)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2002-265541 (P2002-265541A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成14年9月18日 (2002. 9. 18)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成20年2月29日 (2008. 2. 29)		弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	福田 昌宣
			埼玉県桶川市坂田971-41
		(72) 発明者	高田 宏和
			千葉県佐倉市大崎台2-21-13
		(72) 発明者	早川 均
			千葉県八千代市村上4510-4
		審査官	松元 洋

最終頁に続く

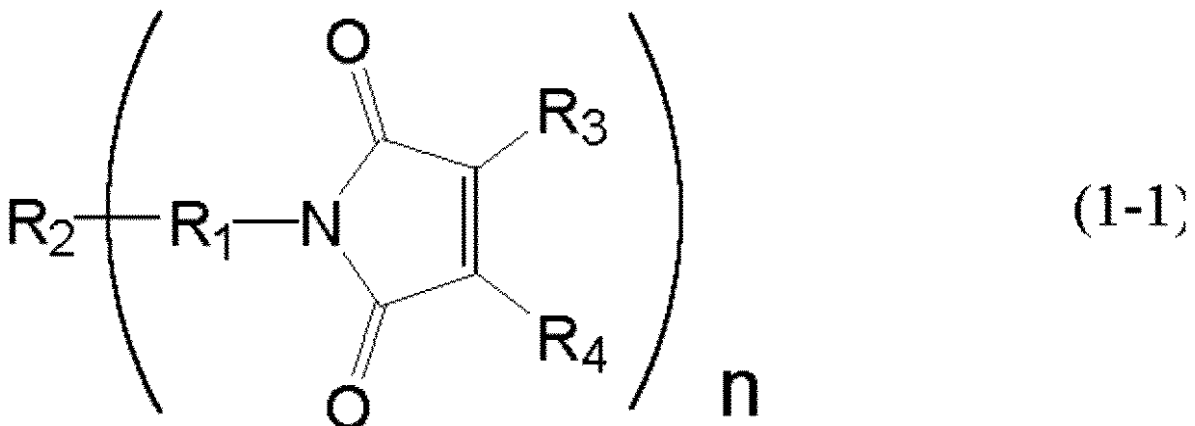
(54) 【発明の名称】 マレイミド誘導体を含有する光配向材料及び光配向膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光二量化反応又は光異性化反応により光配向性を示す構成単位を有する多官能マレイミド誘導体、及びアルケニル置換ナジイミド誘導体を含有し、該光二量化反応により光配向性を示す構成単位が、シンナメート、クマリン、カルコン、及びベンゾフェノンからなる群より選ばれる骨格であり、該光異性化反応により光配向性を示す構成単位が、アゾベンゼン骨格又はアントラキノン骨格であり、該マレイミド誘導体が、一般式(1-1)

【化1】



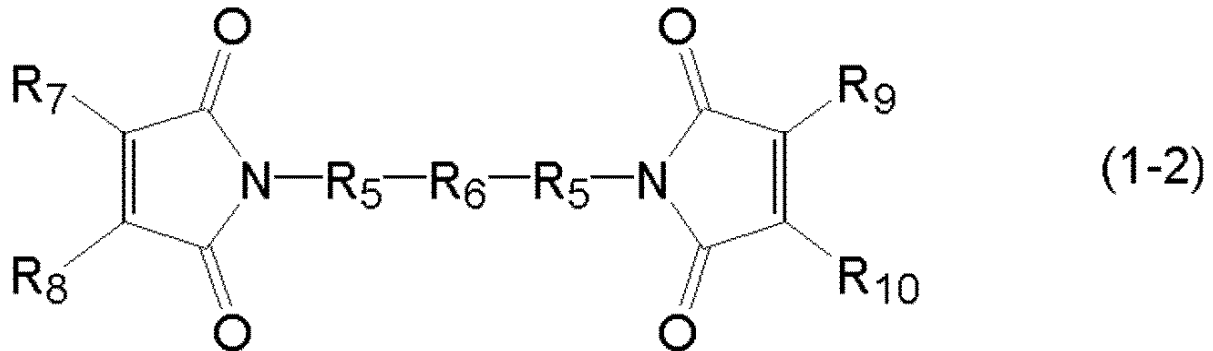
(式中、 R_1 は、各々独立して、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアリーレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基、もしくは、これらの炭化水素基の複数個が単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結している有機基を表す。 R_2 は光配向性を示す構成単位を表し、 R_3 及び R_4 は各々、水素原子、1～8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表し、 n は2から10までの整数を表す。)

で表される光配向材料。

【請求項2】

マレイミド誘導体が、一般式(1-2)

【化2】



(式中、 R_5 は各々独立して、単結合、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアリーレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基、もしくは、これらの炭化水素基の複数個が単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結している有機基を表す。

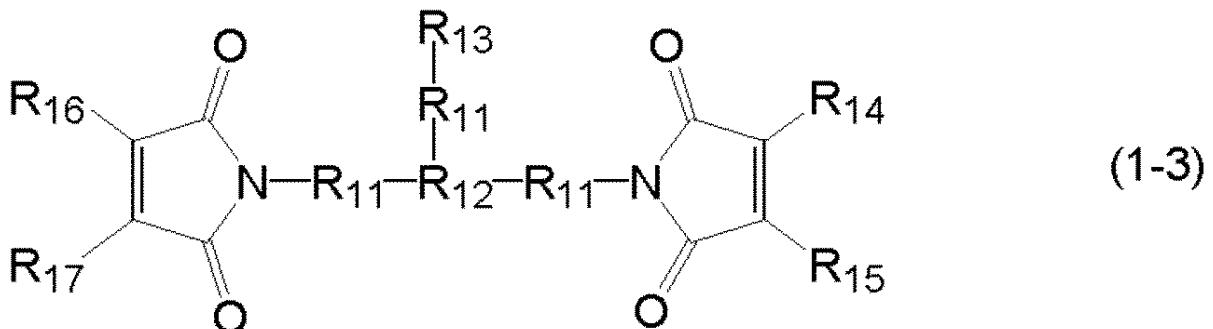
R_6 は光配向性を示す構成単位を表し、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は各々、水素原子、1～8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表す。)

で表される請求項1記載の光配向材料。

【請求項3】

光二量化反応又は光異性化反応により光配向性を示す構成単位を有する多官能マレイミド誘導体、及びアルケニル置換ナジイミド誘導体を含有し、該光二量化反応により光配向性を示す構成単位が、シンナメート、クマリン、カルコン、及びベンゾフェノンからなる群より選ばれる骨格であり、該光異性化反応により光配向性を示す構成単位が、アゾベンゼン骨格又はアントラキノン骨格であり、該マレイミド誘導体が、一般式(1-3)

【化3】



(式中、 R_{11} は各々独立して、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアリーレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基、もしくは、これらの炭化水素基の複数個が単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結している有機基を表す。 R_{12} は3個の炭化水素基を表す。 R_{13} は光配向性を示す構成単位を表し、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 及び R_{17} は各々、水素原子、1～8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表す。)で表される光配向材料。

【請求項 4】

光配向性を示す構成単位を有する多官能マレイミド誘導体とアルケニル置換ナジイミド誘導体の重量比が 35 / 65 ~ 70 / 30 である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の光配向材料。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の光配向材料を基板上に塗布し、次いで光照射によりマレイミド誘導体とアルケニル置換ナジイミド誘導体の硬化、及び光配向性を示す構成単位の光反応とを行う光配向膜の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の光配向材料を基板上に塗布し、加熱によりマレイミド誘導体とアルケニル置換ナジイミド誘導体の硬化を行い、次いで光照射により光配向性を示す構成単位の光反応を行う光配向膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶の配向方法に関し、特に光を照射することで、ラビングを行うことなく液晶分子を配向させることのできる光配向膜に関する。本発明の光配向膜は、液晶表示素子用等の液晶配向膜として好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示装置においては、液晶の分子配列の状態を電場等の作用によって変化させて、これに伴う光学的特性の変化を表示に利用している。

多くの場合、液晶は二枚の基板の間隙に挟んだ状態で用いられるが、ここで液晶分子を特定の方向に配列させるために、基板の内側に配向処理が行われる。

【0003】

通常、配向処理は、ガラス等の基板にポリイミド等の高分子の膜を設け、これを一方向に布等で摩擦する、ラビングという方法が用いられる。これにより、基板に接する液晶分子はその長軸（ダイレクタ）がラビングの方向に平行になるように配列する。

たとえば、ツイストネマチック（TN）セルでは二枚の直交した偏光板の間に、内側に配向膜が塗布された二枚の基板を対向させ、そのラビング方向が互いに直交するように配置し、光透過率の変化による表示を可能にしている。

【0004】

しかしながら、ラビング法は製造装置が簡単であるという利点を有するものの、製造工程において静電気や埃が発生するため、配向処理後に洗浄工程が必要となるとともに、特に近年多く用いられている TFT 方式の液晶セルでは静電気によりあらかじめ基板に設けられた TFT 素子が破壊され、これが製造における歩留まりを下げる原因にもなっている。また、布で摩擦する際の微細な傷が、マイクロディスプレイなどの高精細度表示素子製造の際に、表示不良をおこす原因となる。

【0005】

一方、液晶表示素子においては構成されている液晶分子の傾きに方向性があるため、表示素子を見る方向によって表示色やコントラストが変化する等といった視野角依存性が問題となっている。これを改善する方法の一つとして、一画素を分割して領域ごとに液晶分子のプレチルト角（特開昭 62 - 159119 号公報）や配向方向（特開昭 63 - 106624 号公報）を変える配向分割法が考案されているが、このような分割領域ごとの配向は、従来のラビング法ではプロセスが煩雑で、実用に適さない。

【0006】

かかる問題を解決するために、近年ラビングを行わない液晶配向制御技術が注目されている。このようなラビングレスの配向技術としては、斜方蒸着法、LB（ラングミュアー - プロジェクト）膜法、フォトリソグラフィ法、光配向法等が検討されてきた。とりわけ、偏光された光を基板上に設けられた塗膜に照射して、液晶配向性を生じさせる光配向法は

10

20

30

40

50

簡便であり、配向処理後に洗浄工程が不必要であり、さらにフォトリソグラフィ等を用いることにより上記の配向分割を容易に行うことができるため、盛んに研究が行われている。

この光配向機構としては、例えばアゾベンゼン基等の光異性化反応によるもの、シナモイル基、クマリン基、カルコン基、ベンゾフェノン等の光二量化反応によるもの、ポリイミド樹脂等の光分解反応によるもの等が報告されている。

【0007】

これらの光異性化、光二量化や光分解反応を利用した光配向材料は、ガラス等の基板に塗布した際に均一な膜が得られるように、ポリマー等の高分子化合物が用いられることが多く、アゾベンゼン基、シナモイル基等の光配向性を示す構成単位がこの高分子化合物の側鎖や主鎖に導入される場合が多い。また、光配向性を有する分子をゲスト分子とし、高分子化合物からなるホスト化合物に分散させて用いる場合もある。

10

【0008】

しかし、光異性化型の場合、偏光紫外線の照射による分子の可逆的な異性化反応を利用していることが多いため、光配向処理後の光安定性に問題がある。また、光分解型の場合、光配向処理を行った際に生じる分解生成物により液晶が汚染されるおそれがあるため、処理後に基板を洗浄する必要がある。また、光配向膜の洗浄不要といった長所が失われる。また、高分子化合物を用いた光配向材料の多くは溶剤に対する溶解性が低く、基板に塗布する際に使用できる溶媒の種類に限られるといった問題がある。

【0009】

例えば、WO9637807号公報には、光異性化可能であって二色性を示す構成単位及び反応性官能基を有する樹脂を使用した液晶配向膜が開示されているが、この材料は高分子化合物であり、基板に塗布する際に使用できる溶媒の種類に限られ、一般にN,N-ジメチルアセトアミドやN-メチル-2-ピロリドンのような高沸点の極性溶媒が使用される。この場合、塗布後に溶媒を揮発させるために長時間を要し、生産性を低下させる。さらに、従来の光配向膜材料の多くは熱的安定性に関しても不十分であるという問題もある。

20

【0010】

これらの問題点を解決し、光配向膜の液晶配向能が長期間安定に得られるようにする方法の例としては、偏光照射によって配向性を示す構成単位を付加した重合性モノマーを熱もしくは光重合させ、かつ偏光照射によって光配向させる方法がある。しかし多くの場合、モノマーを熱もしくは光重合させるには重合開始剤の添加が必要となる。この重合開始剤は低分子化合物であるため、光配向膜の硬化後であっても、長期間が経過すると、セル内の液晶層に重合開始剤が拡散し、液晶表示素子としての特性、例えば電圧保持率を劣化させるおそれがある。

30

【0011】

重合開始剤の不要な光重合性基としては、マレイミド基がある。このマレイミド基を有する化合物を用いた光配向膜は特開2000-53766号公報や特許2962473号公報に開示されている。これらはポリマレイミドに光配向性基を側鎖として付加した高分子化合物であり、やはり前記したような溶剤に対する溶解性の問題がある他、耐熱性や液晶配向能の長期安定性についても未だ不十分である。

40

【0012】

そこで本発明者らは、特願平2000-260764号で、特定のマレイミド誘導体を用いることにより、良好な液晶表示素子特性を有する光配向膜を提供することのできる光配向材料を提案したが、この材料は、マレイミド基を完全に硬化させるために、加熱や光硬化を十分に行う必要がある。これが不十分であると、作成された液晶セルの電圧保持率が低下する問題があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、良好な液晶表示素子特性、特に高温時において高い電圧保持率を有し、かつ良好な配向安定性と光や熱に対する十分な耐久性を有する光配向膜

50

を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、特定のマレイミド誘導体、及びアルケニル置換ナジイミド誘導体を含有する材料を用いることにより、驚くべきことに、加熱、あるいは光照射により硬化がきわめて速やかに進行し、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は上記課題を解決するために、

【0015】

(A) 光配向性を示す構成単位を有する多官能マレイミド誘導体、及びアルケニル置換ナジイミド誘導体を含有する光配向材料を提供する。

10

【0016】

また、本発明は、(B) 上記(A)の光配向材料を用いた光配向膜の製造方法を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明は、光配向性を示す構成単位を有する多官能マレイミド誘導体、及びアルケニル置換ナジイミド誘導体を併用して用いることを特徴とする光配向材料、及びそれを用いた光配向膜に関するものである。

【0018】

本発明で使用する多官能マレイミド誘導体は、光を照射することで二量化反応、異性化反応のような、配向性を示す光反応を生じる構成単位(以下、光配向性を示す構成単位と略す)を有する。光配向性を示す構成単位としては特に限定されないが、 $C=C$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ 、及び $C=O$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの二重結合(但し、芳香環を形成する二重結合を除く)を有する構成単位が特に好ましく用いられる。

20

【0019】

これらの光配向性を示す構成単位としては、以下のものが挙げられる。

例えば、 $C=C$ 結合を有する構成単位としては、ポリエチン、スチルベン、スチルバゾール、スチルバゾリウム、シンナメート、ヘミチオインジゴ、カルコン等の骨格が挙げられる。 $C=N$ 結合を有する構成単位としては、芳香族シッフ塩基、芳香族ヒドラゾン等の骨格が挙げられる。 $N=N$ 結合を有する構成単位としては、アゾベンゼン、アゾナフタレン、芳香族複素環アゾ、ビスアゾ、ホルマザン等のアゾ骨格や、アゾキシベンゼンが挙げられる。 $C=O$ 結合を有する構成単位としては、ベンゾフェノン、クマリン、アントラキノン等の骨格が挙げられる。

30

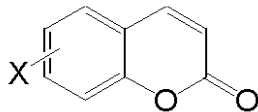
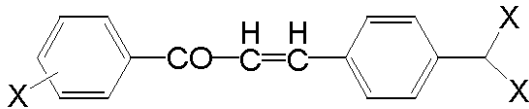
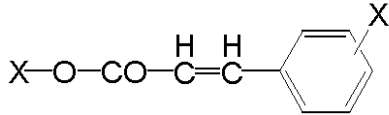
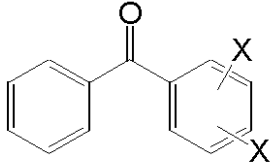
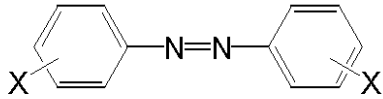
【0020】

具体的には、例えば、以下の骨格が挙げられる。勿論、これらの骨格に以下の骨格中Xで示すように、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリルオキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、ハロゲン化アルキル基等の1つ以上の残基が結合していても差支えない。

【0021】

【化4】

40



10

20

【0022】

中でも、光二量化反応により光配向性を示すシンナメート、クマリン、カルコン、又はベンゾフェノンの骨格、あるいは、光異性化反応により光配向性を示すアゾベンゼン又はアントラキノンの骨格を有するマレイミド誘導体は、光配向に必要な光の照射量が少なく、かつ得られた光配向膜の熱安定性、経時安定性が優れているため、特に好ましい。中でも、ベンゾフェノン骨格を有するマレイミド誘導体が最も好ましい。

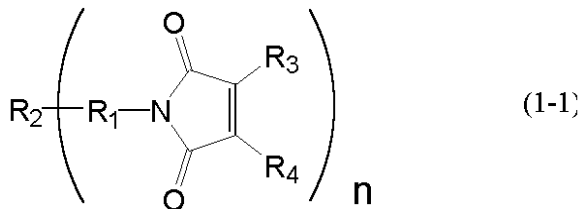
【0023】

本発明で使用する多官能マレイミド誘導体は、光配向性を示す構成単位を有し、かつ少なくとも2個のマレイミド基を有する誘導体であるならば特に限定されないが、中でも、一般式(1-1)、

30

【0024】

【化5】



40

【0025】

(式中、 R_1 は、各々独立して、置換基を有していても良い、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアリーレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基、もしくは、これらの炭化水素基の複数個が単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結している有機基を表す。 R_2 は光配向性を示す構成単位を表し、 R_3 、 R_4 は各々、水素原子、1~8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表し、 n は2から10までの整数を表す。)で表されるマレイミド誘導体が好ましい。

【0026】

一般式(1-1)において、 R_1 は、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアリーレ

50

ン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基を表す。

【0027】

これらの炭化水素基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖状アルキレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基の如きシクロアルキレン基、フェニレン基の如きアリーレン基が挙げられる。

【0028】

また、これらの炭化水素基は置換基を有していても良い。この置換基としては特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、アルコキシ基、アリルオキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。また、アクリル基、エポキシ基、マレイミド基等の反応性官能基が、置換基として直接炭化水素基に結合していてもよく、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、およびウレタン結合等の結合基で連結された炭化水素基を介し置換基として結合していても差支えない。

【0029】

また、 R_1 は、これら上記に挙げた炭化水素基の複数個がそれぞれ単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結していてもよい。

【0030】

このような連結された有機基としては、例えば、少なくとも2つの炭化水素基がエーテル結合で結合された(ポリ)エーテルから構成される基、少なくとも2つの炭化水素基がエステル結合で結合された(ポリ)エステルから構成される基、少なくとも2つの炭化水素基がアミド結合で結合された(ポリ)アミドから構成される基、少なくとも2つの炭化水素基がウレタン結合で結合された(ポリ)ウレタンから構成される基や、少なくとも2つの炭化水素基がエーテル結合された(ポリ)エーテル(ポリ)オールと、(ポリ)カルボン酸とをエステル化して得られる(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステルから構成される基等が挙げられる。

【0031】

上記一般式(1-1)において、 R_2 は、上記に挙げたような光配向性を示す構成単位を表す。ここで、 R_2 は単結合、あるいはエステル結合、エーテル結合、アミド結合、又はウレタン結合等の結合基を介して R_1 と結合している。

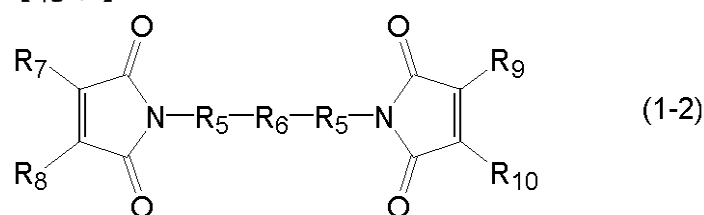
【0032】

上記一般式(1-1)において、 R_3 及び R_4 は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基等の1~8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表し、 n は、2~10までの整数を表す。中でも、マレイミド基の重合が容易に進行し、安定なマレイミド重合体を形成することと、光配向に必要な光エネルギーの量が比較的少ないことから、 n は2~8が好ましく、2~4であることが特に好ましい。

【0033】

一般式(1-1)で表されるマレイミド誘導体は、中でも、下記一般式(1-2)、

【化6】



【0034】

(式中、 R_5 は各々独立して、単結合、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、シクロア

ルキレン基、及びアリーレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基、もしくは、これらの炭化水素基の複数個が単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結している有機基を表す。R₆は光配向性を示す構成単位を表し、R₇、R₈、R₉、およびR₁₀は各々、水素原子、1～8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表す。)で表されるマレイミド誘導体が好ましい。

【0035】

一般式(1-2)におけるR₅は各々独立して、単結合、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアリーレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基、もしくは、これらの炭化水素基の複数個が単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結している有機基を表す。

10

【0036】

これらの炭化水素基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖状アルキレン基；シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基の如きシクロアルキレン基；フェニレン基の如きアリーレン基が挙げられる。

【0037】

また、R₅は、これら上記に挙げた炭化水素基の複数個が単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結していてもよい。このような連結された基としては、具体的には、例えば、少なくとも2つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された(ポリ)エーテルから構成される基、少なくとも2つの炭化水素基がエステル結合で結合された(ポリ)エステルから構成される基、少なくとも2つの炭化水素基が、アミド結合で結合された(ポリ)アミドから構成される基、少なくとも2つの炭化水素基がウレタン結合で結合された、(ポリ)ウレタンから構成される基や、少なくとも2つの炭化水素基が、エーテル結合された(ポリ)エーテル(ポリ)オールと(ポリ)カルボン酸とをエステル化して得られる(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステルから構成される基等が挙げられる。

20

【0038】

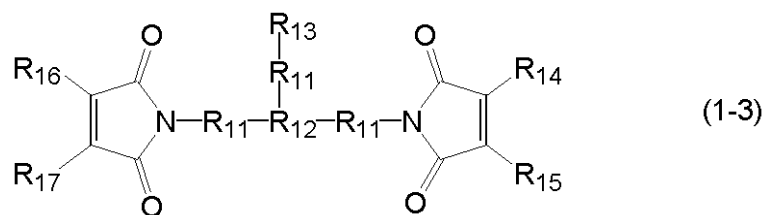
R₆は光配向性を示す構成単位を表す。これらの光配向性を示す構成単位的具体例としては、一般式(1-1)のR₂で説明したものと同様の構成単位が挙げられる。また、R₇、R₈、R₉、およびR₁₀は、各々水素原子、メチル基、エチル基等の1～8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表す。

30

【0039】

また、式(1-1)は、下記一般式(1-3)、

【化7】



40

【0040】

(式中、R₁₁は各々独立して、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアリーレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基、もしくは、これらの炭化水素基の複数個が単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結している有機基を表す。R₁₂は3価の炭化水素基を表す。R₁₃は光配向性を示す構成単位を表し、R₁₄、R₁₅、R₁₆及びR₁₇は各々、水素原子、1～8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表す。)で表

50

されるマレイミド誘導体も好ましい。

【0041】

一般式(1-3)における R_{11} は各々独立して、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアリーレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基、もしくは、これらの炭化水素基の複数個が単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結している有機基を表す。これらの基は、一般式(1-2)の R_5 で説明したものと同様の炭化水素基、もしくは有機基が挙げられる。

また、 R_{11} は、一般式(1-2)の R_5 と同様、上記に挙げた炭化水素基、もしくは有機基の複数個が、単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結されたものでも良い。

10

【0042】

一般式(1-3)における R_{12} は、3価の炭化水素基を表す。価すなわち遊離原子価は炭化水素基のどの部位に存在しても良く、3つの価のうち2つに、上記 R_1 、 R_2 で表される有機基を介してマレイミド基が、1つに、 R_3 で表される有機基を介し R_5 で表される光配向性を示す構成単位が結合する。これらの炭化水素基は、直鎖状でも分岐状でも構わない。具体的には、例えばメチリジン基、1-エタニル-2-イリデン基、1,2,3-プロパントリイル基、1-プロパニル-3-イリデン基、1,2,4-ブタントリイル基、1-ブタニル-4-イリデン基、1,2,5-ペンタントリイル基、1,3,5-ペンタントリイル基、1-ペンタニル-5-イリデン基、1,2,6-ヘキサントリイル基、1,3,6-ヘキサントリイル基、1-ヘキサニル-6-イリデン基、2-プロパニル-1-イリデン基、2-メチレン-1,3-プロパンジイル基、1-プロパニル-3-イリデン基、3-ブタニル-1-イリデン基、1,2,3-ブタントリイル基、1-ブタニル-2-イリデン基、2-メチル-1-プロパニル-3-イリデン基、2-メチル-1,2,3-プロパントリイル基、

20

【0043】

2-エチル-1,2,3-プロパントリイル基、2-ブタニル-1-イリデン基、2-ブタニル-3-イリデン基、2-ブタニル-4-イリデン基の如き3価の非環式炭化水素よりなる基；1,2,3-シクロペンタントリイル基、1,2,5-シクロペンタントリイル基、1-シクロペンチル-2-イリデン基、1-シクロペンチル-3-イリデン基、1,2,3-シクロヘキサントリイル基、1,2,4-シクロヘキサントリイル基、1,3,5-シクロヘキサントリイル基、1-シクロヘキシル-2-イリデン基、1-シクロヘキシル-3-イリデン基、1-シクロヘキシル-4-イリデン基、シクロヘキシルメチリジン基、4-シクロヘキシレンメチレン基、1-シクロヘキシル-2-エタニル-1-イリデンの如き環式脂肪族炭化水素を含む3価の炭化水素よりなる有機基；1,3,5-ベンゼントリイル基、ベンジリジン基、2-フェニル-1,2,3-プロパントリイル基の如き芳香族炭化水素を含む3価の炭化水素よりなる有機基等が挙げられる。

30

【0044】

R_{13} は光配向性を示す構成単位を表す。これらの光配向性を示す構成単位的具体例としては、一般式(1-1)の R_2 で説明したものと同様の構成単位が挙げられる。また、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、及び R_{17} は、各々水素原子、メチル基、エチル基等の1~8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表す。

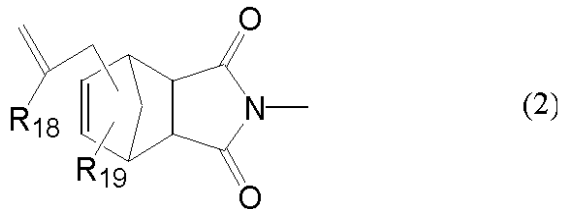
40

【0045】

次に、本発明で使用するアルケニル置換ナジイミド誘導体は、一般式(2)の構造を含むものであれば特に限定されず公知慣用のものが使用できる。

【0046】

【化8】



【 0 0 4 7 】

(式中、 R_{18} 及び R_{19} は各々、水素原子又はメチル基を表す)

アルケニル置換ナジイミド誘導体の具体例としては、例えば、N - メチル - アリルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - メチル - アリルメチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - メチル - メタリルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - メチル - メタリルメチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - エチルヘキシル) - アリルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、

10

【 0 0 4 8 】

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

20

30

【 0 0 4 9 】

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

40

【 0 0 5 0 】

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

50

3 - ジカルボキシイミド、

【0051】

N - (4 - ヒドロキシフェニル) - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、 N - (4 - ヒドロキシフェニル) - アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、 N - (4 - ヒドロキシフェニル) - メタリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、 N - (4 - ヒドロキシフェニル) - メタリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、 N - (3 - ヒドロキシフェニル) - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、 N - (3 - ヒドロキシフェニル) - アリルメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、 N - (p - ヒドロキシベンジル) - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、 N - { 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチル } - アリルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、

10

【0052】

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

20

30

【0053】

また、 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

【0054】

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

50

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

【0055】

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)、

【0056】

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、

【0057】

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、

【0058】

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-

10

20

30

40

50

ビス{3 - (アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)プロポキシ}-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、

【0059】

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(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)、

10

【0060】

2,2-ビス{4 - {4 - (アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)-2-ヒドロキシ-フェノキシ}フェニル}プロパン、ビス{4 - (アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)-2-ヒドロキシ-フェニル}メタン、ビス{3 - (アリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)-4-ヒドロキシ-フェニル}エーテル、ビス{3 - (メタリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)-5-ヒドロキシ-フェニル}スルホン、1,1,1-トリ{4' - (アリルメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)}フェノキシメチルプロパン、N,N',N"-トリ(エチレンメタリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)イソシアヌレート、及びこれらのオリゴマー等が挙げられる。

20

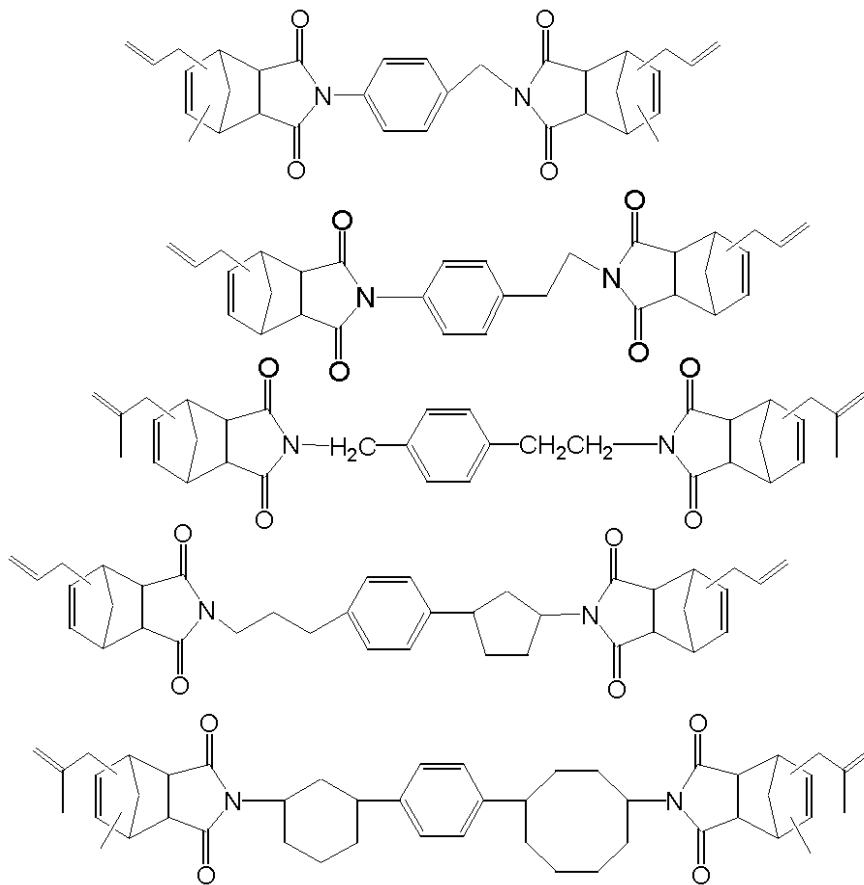
【0061】

さらに、非対称なアルキレン・フェニレン基を含む次のようなものでも良い。

【0062】

【化9】

30



10

20

【0063】

また、これらのアルケニル置換ナジイミド誘導体には、上記一般式(2)で表される主たる構造以外の部分に、置換基として、ポリエチン、スチルベン、スチルバゾール、スチルバゾリウム、桂皮酸、ヘミチオインジゴ、カルコン、芳香族シッフ塩基、芳香族ヒドラゾン、アゾベンゼン、アゾナフタレン、芳香族複素環アゾ、ビスアゾ、ホルマザン、ベンゾフェノン、クマリン構造などの感光性基、アクリル基、エポキシ基、マレイミド基等の反応性官能基を含有していても差支えないのはもちろんである。

30

このようなアルケニル置換ナジイミド誘導体は、単独で用いてもよいし、これらの混合物として用いてもよい。

【0064】

上記に示した光配向性を示す構成単位を有するマレイミド誘導体と、アルケニル置換ナジイミド誘導体は、重量比にして15/80~95/5の割合となることが好ましく、35/65~70/30の割合となることが特に好ましい。マレイミド誘導体が15%未満であると光反応性が低下し、また、アルケニル置換ナジイミド誘導体が5%未満であると硬化反応促進効果が見られない。

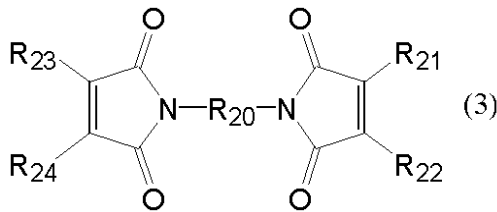
【0065】

本発明の光配向材料においては、光配向性を示す構成単位の導入密度を調整し、液晶の配向状態を向上させる目的、あるいは一般式(1-1)で表されるようなマレイミド誘導体の結晶性を下げ、基板に対する塗布性、成膜性を改善する目的等で、下記一般式(3)で示されるような光配向性を示す構成単位を含まないマレイミド誘導体を適宜混合したものを塗布し、光配向性を示す構成単位を含むマレイミド誘導体、およびアルケニル置換ナジイミド誘導体と混合して反応させても良い。

40

【0066】

【化10】



【 0 0 6 7 】

(式中、 R_{20} は直鎖アルキレン基、分岐アルキレン鎖、シクロアルキレン基、及びアリーレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基、もしくは、これらの炭化水素基の複数個が単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結している有機基を表す。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、及び R_{24} は各々独立して、水素原子、1～8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表す。)

10

【 0 0 6 8 】

上記一般式(3)において、 R_{20} は、一般式(1-1)の R_1 で説明したものと同様の有機基を表す。また、 R_{20} は、これら一般式(1-1)と同様、上記に挙げた有機基の複数個が、単結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、及びウレタン結合からなる群より選ばれる結合基で連結してされたものでも良い。また、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、及び R_{24} は水素原子、1～8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表す。

20

【 0 0 6 9 】

上記一般式(3)に示す光配向性を示す構成単位を含まないマレイミド誘導体の混合割合は、光配向材料全体に対し0～80重量%の範囲内であることが好ましく、特に好ましくは0～50重量%の範囲である。

【 0 0 7 0 】

このほか、本発明の光配向材料は、本発明の趣旨をそこなわない範囲で、硬化可能なエチレン性化合物、エポキシ化合物、またポリビニルアルコール、ポリビニルシナメートなどのポリビニル化合物、ポリ(メタ)アクリレート化合物、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネートなどの高分子材料、さらには界面活性剤、キレート剤、酸化防止剤、粘度調整剤など、光配向膜材料として公知の材料を含有することができる。

30

【 0 0 7 1 】

本発明の光配向材料は、上記に記載した光配向性を示す構成単位(以下、光配向性を示す構成単位を光配向性基と略す)を有する多官能マレイミド誘導体およびアルケニル置換ナジイミド誘導体を含有することを特徴とする。次に、本発明の光配向材料を用いて、光配向膜とこれを具備した液晶表示素子を製造する方法の例を述べる。

【 0 0 7 2 】

本発明の光配向材料は、適切な溶媒に溶解して用いる。この際、溶媒は特に限定されないが、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ブチルセロソルブ、 γ -ブチロラクトン、クロロベンゼン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン等が一般的に用いられる。中でもN-メチルピロリドン、ブチルセロソルブ、 γ -ブチロラクトン、は塗布性が良好で、均一な膜が得られることから、特に好ましい。

40

【 0 0 7 3 】

上記光配向材料の溶液をガラス等の基板にスピンコーティング法、印刷法等の方法によって塗布し、乾燥後、マレイミド基とアルケニル置換ナジイミド誘導体との硬化および光配向性基の配向操作を行う。マレイミド基とアルケニル置換ナジイミド誘導体との硬化は光照射もしくは加熱によって行われる。光や熱による硬化操作は、既に配向した光配向性基に影響を与える恐れがあるため、光配向性基の配向に先立って行うことが好ましいが、アゾベンゼンのような可逆的な光異性化による光配向の状態を固定化する目的で、光配向を行った後に硬化操作を行う場合もある。

【 0 0 7 4 】

50

マレイミド基とアルケニル置換ナジイミド誘導体とが硬化する光の波長と光配向性基の配向が生ずる光の波長とが異なる場合、光による硬化操作は、光配向の生じない、マレイミド基が硬化する光の波長にできるだけ近い波長の光を用いることが好ましい。一方、硬化する光の波長と光配向性基の配向が生ずる光の波長とが近い場合には、マレイミド基およびアルケニル置換ナジイミド誘導体との硬化と光配向性基の光配向操作を一回の光照射で同時に行うことが可能である。このような光硬化に用いる照射光は特に限定されないが、紫外線が好ましく用いられる。照射方法についても特に限定されず、無偏光あるいは直線偏光、楕円偏光などの偏光が用いられる。

【0075】

一方、マレイミド誘導体およびアルケニル置換ナジイミド誘導体の硬化操作を加熱によって行う場合は、その工程は光配向性基の配向操作の前後いずれでも良い。また、完全に硬化させるために、最初に光照射又は加熱で硬化を行い、次に光配向操作を行った後、再び光照射又は加熱を行っても良い。

10

【0076】

光配向性基の配向操作は偏光もしくは無偏光の光を照射することによって行われる。照射光の波長は光配向性基が効率よく光反応する波長が選ばれ、可視光線、紫外線等が挙げられるが、特に紫外線が好ましい。照射方法は特に限定されないが、例えば、偏光を照射して光配向操作を行う場合は、直線偏光や楕円偏光が多く用いられる。このとき、液晶分子のプレチルトを得るために、偏光を基板に対して斜め方向から照射する方法や、偏光照射後に斜め方向から無偏光の光を照射する方法を用いても良い。また、無偏光のみを照射して光配向を行う場合は、基板に対して斜め方向から照射する方法が好ましい。

20

【0077】

本発明の光配向材料を用いた液晶セルは、前記配向膜が形成された2枚の基板を配向膜に照射した偏光の方向が所定の角度となるようにした上で、所定の大きさのスペーサーを介して対向させることによって構成される。この液晶セルに液晶を充填する際には、液晶が等方相となる温度にまで加熱した後、毛細管法、真空注入法等によって充填することが好ましい。

【0078】

液晶材料としては、例えば、4-置換安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換ビフェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキサンカルボニルオキシ)安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4'-置換シクロヘキシルエステル、4-置換4'-置換ビフェニル、4-置換フェニル-4'-置換シクロヘキサン、4-置換4''置換ターフェニル、4-置換ビフェニル4'-置換シクロヘキサン、2-(4-置換フェニル)-5-置換ピリミジン等を挙げることができる。

30

【0079】

本発明においては、光配向性基を有するマレイミド誘導体及びアルキレン置換ナジイミド誘導体を含む光配向材料を基板に塗布した後、硬化操作および、光配向操作を行うことによって光配向膜を得る。塗布する材料がモノマーであるため、溶剤溶解性が高く、塗布が容易であるという特徴を有する。また、硬化後は架橋構造の中に光配向性基を有する構造となるため、光や熱に対する安定性が高い光配向膜が得られる。

40

【0080】

また、マレイミド誘導体及びアルキレン置換ナジイミド誘導体の硬化反応は、反応開始剤を必要とせず、かつ硬化速度が速いため、硬化操作が短時間で済み、液晶セル作製後に、液晶中に反応開始剤が溶出することがなく、電圧保持率の低下等、液晶表示素子の性能劣化の原因を取り除くことができる。

【0081】

【実施例】

以下、合成例、実施例および比較例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は

50

これらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0082】

[参考例1] マレイミド酢酸の合成

攪拌機、温度計、滴下ロート、ディーンスターク分留器及び冷却管を備えた容量500ミリリットルの4つ口フラスコに、トルエン140g、p-トルエンスルホン酸一水和物5.2g及びトリエチルアミン2.8gを順次仕込み、攪拌しながら無水マレイン酸30gを加えた後、30℃まで昇温させながら溶解させた。さらにグリシン23gを加えた後、攪拌しながら70℃で3時間反応させた。トルエン50g、トリエチルアミン60gを加え、溶媒を加熱還流させて生成する水を除去しながら1時間反応させた。反応混合物から溶媒を留去して得られた残留物に、4mol/dm³の塩酸を加えてpH2に調整した後、加熱-再結晶して、マレイミド酢酸の淡黄色固体7.3gを得た。

10

【0083】

[参考例2] 4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾフェノンの合成 攪拌機、温度計、滴下ロート及び冷却管を備えた容量300ミリリットル4つ口フラスコに、2-ブromoエタノール62.5gを入れ、氷浴による冷却下、攪拌しながらN-メチルピロリドン100gを加えた。これにp-トルエンスルホン酸一水和物10mgを加え、ジヒドロピラン42.1gを約10分かけて滴下した。氷冷下で2時間攪拌し、さらに室温で2時間攪拌した後、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン42.8gおよび炭酸カリウム69.1gを加え、120℃で3時間反応した。冷却後、400mlの水に反応混合物を加え、400mlのトルエンで2回抽出し、得られたトルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレータで溶媒を留去した。

20

得られた残渣にメタノール450g、水70g、濃塩酸1.0gを加え、室温で一晩攪拌し、生成した沈殿を濾過し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥させ、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾフェノン52gを得た。

【0084】

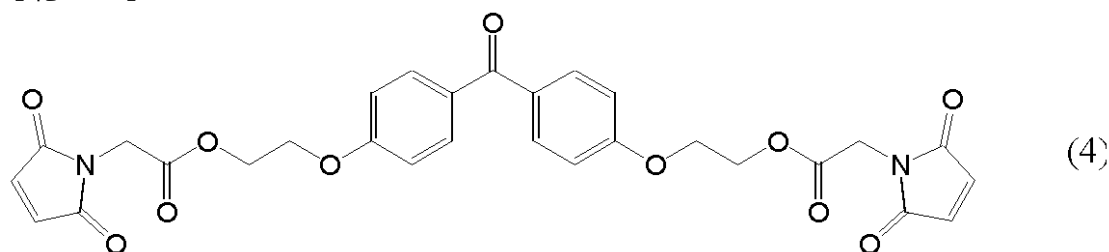
[合成例1] ベンゾフェノン含有するマレイミド誘導体の合成

攪拌機、温度計、ディーンスターク分留器及び冷却管を備えた容量500ミリリットルの3つ口フラスコに、参考例1で得たマレイミド酢酸8.8g、参考例2で得た4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾフェノン6.1g、p-トルエンスルホン酸一水和物0.4g、ヒドロキノン20mg及びトルエン150mlを順次仕込み、減圧下、90℃に加熱して、溶媒を還流させて生成する水を除去しながら15時間反応させた。反応終了後、反応混合物を熱時濾過し、得られた固体をメタノールでよく洗浄し、乾燥させることにより式(4)

30

【0085】

【化11】



40

で表される2官能マレイミド誘導体8.6gを得た。

【0086】

[合成例2]

ベンゾフェノン含有しないマレイミド誘導体の合成

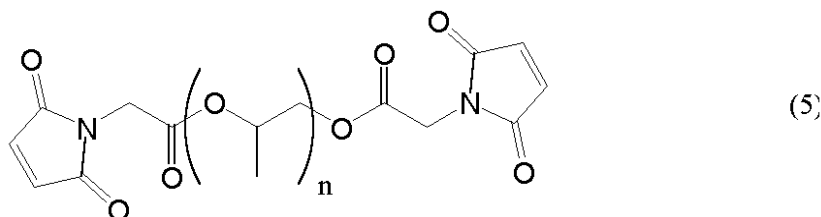
攪拌機、温度計、ディーンスターク分留器及び冷却管を備えた容量500ミリリットルの3つ口フラスコに、参考例1で得たマレイミド酢酸8.8g、数平均分子量400のポリプロピレングリコール5.0g、p-トルエンスルホン酸一水和物0.4g、ヒドロキノン20mg及びトルエン150mlを順次仕込み、減圧下、90℃に加熱して、溶媒を還

50

流させて生成する水を除去しながら15時間反応させた。反応終了後、反応混合物を希水酸化ナトリウム溶液で2回、次いで純水で3回洗浄し、トルエンを留去して式(5)

【0087】

【化12】



10

で表されるマレイミド誘導体7.7gを得た。

【0088】

[参考例3] 4-(2-ヒドロキシエトキシ)シンナミックアシッド-2-ヒドロキシエチルエステル

の合成
容量500mlのオートクレーブに水酸化ナトリウム40.0g(1.0mol)のエタノール80ml、水100mlの混合溶液を仕込み、4-ヒドロキシケイ皮酸82.1g(0.5mol)を加えて溶解させる。氷冷しながらオキシラン132.2g(3.0mol)を加えて密閉し、80℃で6時間反応させる。水200mlを加えて希釈し、酢酸エチル100mlで2回抽出する。抽出液をシリカゲルクロマトグラフィーで精製した後、酢酸エチルを減圧下留去、乾固し、ブタノールで再結晶して、4-(2-ヒドロキシエトキシ)シンナミックアシッド-2-ヒドロキシエチルエステル90.8g(72%)を得た。

20

【0089】

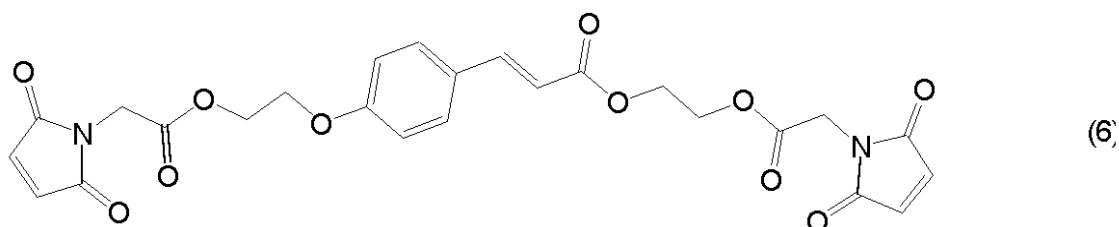
[合成例3] シンナモイル基を含有するマレイミド誘導体の合成

攪拌機、温度計、ディーンスターク分留器及び冷却管を備えた容量500ミリリットルの3つ口フラスコに、参考例1で得たマレイミド酢酸8.8g、参考例3で得た4-(2-ヒドロキシエトキシ)シンナミックアシッド-2-ヒドロキシエチルエステル5.1g、p-トルエンスルホン酸一水和物0.4g、ヒドロキノン20mg及びトルエン150mlを順次仕込み、減圧下、90℃に加熱して、溶媒を還流させて生成する水を除去しながら15時間反応させた。反応終了後、反応混合物を熱時濾過し、得られた固体をメタノールでよく洗浄し、乾燥させることにより式(6)

30

【0090】

【化13】



40

で表される2官能マレイミド誘導体7.8gを得た。

【0091】

[参考例4] 2,2-ジメチル-5-エチル-5-(プロモメチル)-1,3-ジオキサンの合成

攪拌機、温度計及び塩化カルシウム乾燥管を付けた冷却管を備えた容量500ミリリットル4つ口フラスコに、トリメチロールプロパン67.1g、2,2-ジメトキシプロパン57.3g、トルエン100g及びp-トルエンスルホン酸一水和物2.9gを入れ、60℃で3時間攪拌した。冷却後、炭酸カリウム2.5gを加え、一晚室温で攪拌した。フラスコ内の固体を濾過で除き、減圧下、溶媒を留去して2,2-ジメチル-5-エチル-5-(プロモメチル)-1,3-ジオキサンの中間体80.6g(液体)を得た。

50

【0092】

攪拌機、温度計、窒素導入管及び塩化カルシウム乾燥管を付けた冷却管を備えた容量500ミリリットル4つ口フラスコに上記中間体43.8g、四臭化炭素116.6g及びN,N-ジメチルホルムアミド300mlを加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら氷塩浴で十分に冷却させ、トリフェニルフォスフィン91.9gを少しずつ、液温が0を越えないように加えた。トリフェニルフォスフィン添加終了後、30分氷塩浴中で攪拌し、その後、氷浴中で1時間、室温で2時間攪拌した後、溶媒を50で減圧下、留去した。濃縮された混合物をアセトン-ヘキサン混合溶媒(1/3)200gで3回抽出し、得られた抽出液をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製して2,2-ジメチル-5-エチル-5-(プロモメチル)-1,3-ジオキサン47gを得た。(収率79%)

10

【0093】

[合成例4] 側鎖にクマリン基を有するマレイミド誘導体の合成(1)

攪拌機、温度計及び塩化カルシウム乾燥管を付けた冷却管を備えた容量1000ミリリットルの3つ口フラスコに、2,2-ジメチル-5-エチル-5-(プロモメチル)-1,3-ジオキサン11.9g、7-ヒドロキシクマリン8.3g、N-メチルピロリドン40gを加えて攪拌した。均一な溶液になったところで、炭酸カリウム7.1gを加え、150で2時間反応させた。冷却後、減圧下溶媒を留去し、濃縮された混合物を4リットルの酢酸エチルに溶解した。この溶液を500gの水で3回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後に溶媒を減圧下、留去した。

得られた13.5gの固体をテトラヒドロフラン100gに溶かし、6%塩酸30gを加え、室温で4時間攪拌した。減圧下、溶媒を留去し、得られた固体を水洗後、濾過、乾燥した。

20

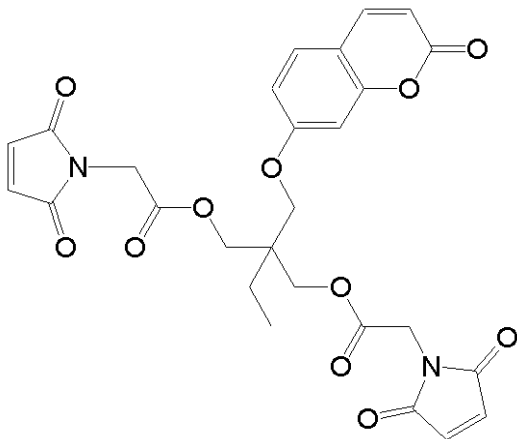
【0094】

攪拌機、温度計、ディーンスターク分留器及び冷却管を備えた容量500ミリリットルの3つ口フラスコに、上で得られた固体9.4g、参考例1で得たマレイミド酢酸12.6g、p-トルエンスルホン酸一水和物0.8g、ヒドロキノン40mg及びトルエン200ミリリットルを順次仕込み、減圧下、90に加熱して、溶媒を還流させて生成する水を除去しながら15時間反応させた。反応終了後、反応液にトルエン200ミリリットルを加えて希釈し、50gの水で4回洗浄した。このトルエン溶液を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去して得られた固体をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製することにより式(7)

30

【0095】

【化14】



(7)

40

で表される2官能マレイミド誘導体12gを得た。

【0096】

[合成例5] 側鎖にクマリン基を有するマレイミド誘導体の合成(2)

攪拌機、温度計、滴下ロート及び冷却管を備えた容量300ミリリットル4つ口フラスコに、2-プロモエタノール6.3gをいれ、氷浴による冷却下、攪拌しながらN-メチル

50

ピロリドン 10 g を加えた。これに p - トルエンスルホン酸一水和物 2 mg を加え、ジヒドロピラン 4 . 2 g を約 10 分かけて滴下した。氷冷下で 2 時間攪拌し、さらに室温で 2 時間攪拌した後、7 - ヒドロキシクマリン 8 . 5 g および炭酸カリウム 6 . 9 g を加え、120 で 3 時間反応した。冷却後、100 ml の水に反応混合物を加え、100 ml のトルエンで 2 回抽出し、得られたトルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレータで溶媒を留去した。得られた残渣にメタノール 45 g、水 7 g、濃塩酸 0 . 5 g を加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を留去後、トルエン 250 g を加えて溶液とし、50 g の水で 2 回洗浄した。

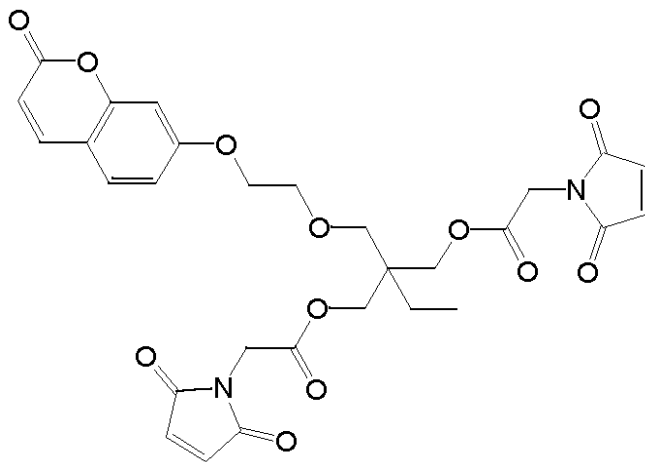
【0097】

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた容量 500 ミリリットル 3 つ口フラスコに、上で得られたトルエン溶液を入れ、参考例 4 で合成した化合物 10 . 5 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 0 . 9 g 及び 40 パーセント水酸化ナトリウム水溶液 80 g を加え、攪拌しながら 5 時間還流した。冷却後、この混合物を分液ロートに移して、水層を分離、除去し、20 g の水で 3 回洗浄した。

得られたトルエン溶液を減圧下で溶媒を留去し、残渣をテトラヒドロフラン 100 g に溶かし、6%塩酸 30 g を加え、室温で 4 時間攪拌した。減圧下、溶媒を留去し、得られた固体を水洗後、濾過、乾燥した。

攪拌機、温度計、ディーンスターク分留器及び冷却管を備えた容量 500 ミリリットルの 3 つ口フラスコに、上で得られた固体 10 . 8 g、参考例 1 で得たマレイミド酢酸 12 . 6 g、p - トルエンスルホン酸一水和物 0 . 8 g、ヒドロキノン 40 mg 及びトルエン 200 ミリリットルを順次仕込み、減圧下、90 に加熱して、溶媒を還流させて生成する水を除去しながら 15 時間反応させた。反応終了後、反応液にトルエン 200 ミリリットルを加えて希釈し、50 g の水で 4 回洗浄した。このトルエン溶液を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去して得られた固体をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製することにより式 (8)

【化 15】



(8)

で表される 2 官能マレイミド誘導体 16 g を得た。

【0098】

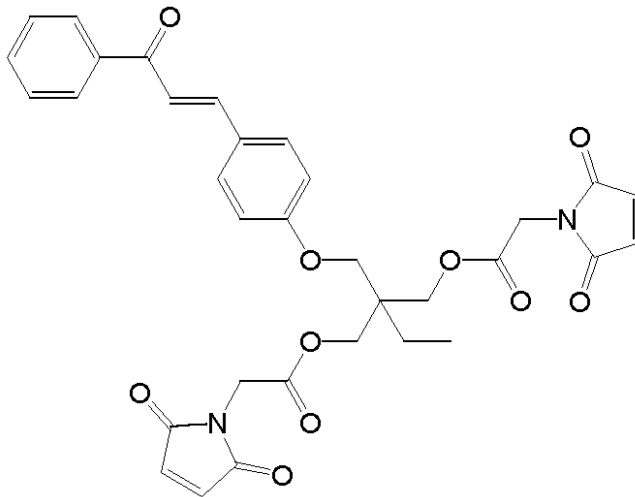
[合成例 6] 側鎖にカルコン基を有する 2 官能マレイミド誘導体の合成

攪拌機、温度計及び塩化カルシウム乾燥管を付けた冷却管を備えた容量 100 ミリリットルの 3 つ口フラスコに参考例 4 で得られた化合物 11 . 9 g、4 - ヒドロキシカルコン 11 . 5 g、N - メチルピロリドン 40 g を加えて攪拌した。均一な溶液になったところで、炭酸カリウム 7 . 1 g を加え、150 で 2 時間反応させた。冷却後、減圧下、溶媒を留去し、濃縮された混合物 4 リットルの酢酸エチルに溶解した。この溶液を 500 g の水で 3 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後に溶媒を減圧下、留去した。得られた 15 . 0 g の固体をテトラヒドロフラン 100 g に溶かし、6%塩酸 30 g を加え、室温で 4 時間攪拌した。減圧下、溶媒を留去し、得られた固体を水洗後、濾過、乾燥した。

【0099】

攪拌機、温度計、ディーンスターク分留器及び冷却管を備えた500ミリリットルの3つ口フラスコに、上で得られた固体10.4g、参考例1で得たマレイミド酢酸12.6g、p-トルエンスルホン酸一水和物0.8g、ヒドロキノン40mg及びトルエン200ミリリットルを順次仕込み、減圧下、90 に加熱して、溶媒を還流させて生成する水を除去しながら15時間反応させた。反応終了後、反応液にトルエン200ミリリットルを加えて希釈し、50gの水で4回洗浄した。このトルエン溶液を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去して得られた固体をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製することにより、式(9)

【化16】



(9)

で表される2官能マレイミド誘導体13gを得た。

【0100】

[合成例7]アルケニル置換ナジイミド誘導体(N,N-2,2-ビス(4-フェニレン)プロパン-ビス(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)、以下NI-Mと略す)の合成

窒素置換した内容量500mlのフラスコに、アリルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物(純度98%品)151.0g(0.74mol)およびトルエン200mlを仕込み、加熱、攪拌しながら、トルエンの還流下、81.4g(0.36mol)の2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパンを60分かけて少量ずつ加えた。生成した水を水分分離器で分離、除去しながら反応を4時間続けた後、微量の固形残渣を濾別し、溶媒のトルエンを留去した。次に内容物を200、1mmHgの減圧下で1.5時間熱処理したところ、208.8g(アミン基準の収率:97%)の目的物であるN,N-2,2-ビス(4-フェニレン)プロパン-ビス(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)(NI-M)が得られた。

【0101】

[合成例8]アルケニル置換ナジイミド誘導体(N,N-m-キシリレン-ビス(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)、以下NI-Xと略す)の合成

窒素置換した内容量500mlのフラスコに、アリルメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物(純度98%品)161.3g(0.74mol)およびトルエン200mlを仕込み、加熱、攪拌しながら、トルエンの還流下、49.0g(0.36mol)のm-キシリレンジアミンを60分かけて少量ずつ加えた。生成した水を水分分離器で分離、除去しながら反応を4時間続けた後、微量の固形残渣を濾別し、溶媒のトルエンを留去した。次に内容物を200、1mmHgの減圧下で1.5時間熱処理したところ、208.8g(アミン基準の収率:97%)の目的物であるN,N

10

20

30

40

50

m - キシリレン - ビス (アリルメチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) (N I - X) が得られた。

【 0 1 0 2 】

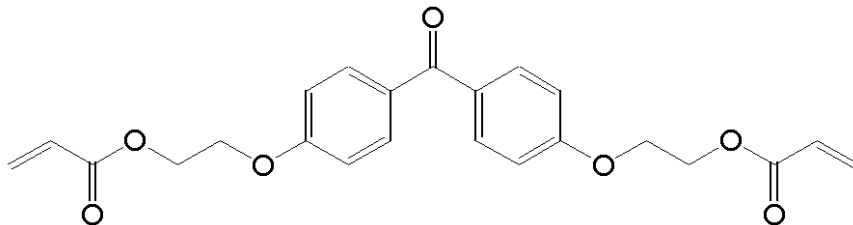
[比較合成例 1]

ベンゾフェノンを含むアクリル酸誘導体の合成

合成例1のマレイミド誘導体の合成において、マレイミド酢酸の代わりにアクリル酸を用いて式 (1 0)

【 0 1 0 3 】

【 化 1 7 】



(10)

10

で表される 2 官能アクリル酸誘導体を得た。

【 0 1 0 4 】

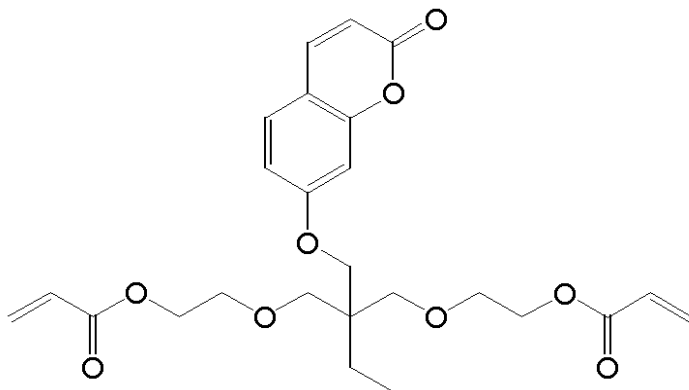
[比較合成例 2]

側鎖にクマリン基を有するアクリル酸誘導体の合成

合成例 4 のマレイミド誘導体の合成において、マレイミド酢酸の代わりにアクリル酸を用いて式 (1 1)

【 0 1 0 5 】

【 化 1 8 】



(11)

30

で表される 2 官能アクリレートを得た。

【 0 1 0 6 】

[比較参考例 1] ポリヒドロキシフェニルマレイミドの合成

窒素が充填された 3 つ口丸底フラスコに米国、ポリサイエンス社 (P o l y s c i e n c e c o . , U . S . A .) の無水マレイン酸ポリマー 5 g とアミノフェノール 3 g をキシレン 1 0 0 m l に入れて常温で 3 0 分間攪拌し、さらにイソキノリン 2 . 9 g を入れ、徐々に昇温して 1 5 0 まで上げた後、反応中に生成した水を続けて除去しながら 3 時間程度反応を続けた。水が生成しなくなったことを確認して反応を終了し、温度を常温に下げた後、メタノール 5 0 0 m l に注いで生成物を沈殿させ、減圧濾過後 1 0 0 で真空乾燥してポリヒドロキシフェニルマレイミドを得た。

40

【 0 1 0 7 】

[比較参考例 2] 側鎖 (パラフルオロベンゾイルシンナモイルクロライド) の合成

パラヒドロキシケイ皮酸 1 6 . 4 2 g (0 . 1 モル) と水酸化ナトリウム 8 g を水 1 0 0 m l とジメチルスルホオキシド (D M S O) 1 0 0 m l に溶解し、0 で激しく攪拌しながら、パラフルオロベンゾイルクロライド 1 5 . 8 6 g (0 . 1 モル) を徐々に滴下した

50

。常温で約2時間反応した後、薄い塩酸で $pH = 6 \sim 7$ に中和した。得られた固体状の中間体を濾過して水で完全に洗滌した。真空下で完全に乾燥させた後、エタノールの中で再結晶させてパラフルオロベンゾイルオキシケイ皮酸を収率90%で得た。これを塩化チオニル1.2当量と塩化メチレン約50mlを添加し、常温で透明な溶液が得られるまで反応させた。反応後、溶媒と塩化チオニルを真空下で除去し、完全に乾燥させてパラフルオロベンゾイルシンナモイルクロライドを得た。

【0108】

[比較合成例3] マレイミドを主鎖に持ち、光配向性基を側鎖に有する高分子光配向材料の合成

比較参考例1で得られたポリヒドロキシフェニルマレイミド1.7gをN-メチルピロリドン(NMP)50mlに溶解した後、トリエチルアミン1.0gを入れて30分間攪拌した。反応温度を5℃に下げて激しく攪拌しながら前記の比較参考例2で得られたパラフルオロベンゾイルシンナモイルクロライド2.13gをゆっくり滴下した。パラフルオロベンゾイルシンナモイルクロライドのすべてを滴下した後、1時間程度続けて攪拌し、反応を終了した。反応液を、水とメタノール各々200mlを混合したビーカーに注いで生成物を沈殿させ、その後続けて過量の水とメタノールで徹底的に洗滌した後、減圧濾過し真空乾燥させて、最終的に側鎖にパラフルオロベンゾイルシンナモイル基を有し、マレイミドを主鎖に持つ高分子光配向材料を得た。

10

【0109】

以上の合成例及び比較合成例により得られた光配向材料を用いて、光配向膜を作成し、物性評価を行った。光配向膜の作成方法及び物性評価方法は、下記の方法に従った。

20

【0110】

[光配向膜の作成方法]

a. 光配向材料溶液の調製

合成例で得られたマレイミド誘導体およびアルキレン置換ナジイミド誘導体を、N-メチルピロリドン/ブチルセロソルブ=1/1の混合溶媒に溶かして、固形分濃度5%溶液とし、これを0.1 μm のフィルターでろ過し、光配向材料溶液とした。

【0111】

b-1. 光配向膜作成(熱硬化方法)

上記a.の方法で得られた光配向材料溶液を、スピンコーターにてITO電極付ガラス基板上に均一に塗布し、190℃、1時間で乾燥及び硬化を行った。次に、得られた塗膜表面に超高圧水銀ランプより、積算光量で10J/cm²の365nm付近の直線偏光した紫外光を照射し、光配向膜を作成した。

30

【0112】

b-2. 光配向膜作成(光硬化方法)

上記a.の方法で得られた光配向膜溶液を、スピンコーターにてITO電極付ガラス基板上に均一に塗布し、100℃、15分乾燥したのち、塗膜表面に超高圧水銀ランプより、積算光量で10J/cm²の波長313nm付近の直線偏光した紫外光を照射し、マレイミド誘導体、及びアルケニル置換ナジイミド誘導体の光硬化と光配向性基の二量化による配向とを同時に行うことにより、光配向膜を作成した。

40

【0113】

c. 液晶セルの作成

上記b-1または2で得られた光配向膜基板の周囲に直径8 μm のスチレンビーズを含んだエポキシ系接着剤を液晶注入口を残して塗布し、配向面が相対するように、かつ偏光光の方向が直交する向きに重ねあわせて圧着し、接着剤を150℃、90分かけて硬化させた。

次いで、液晶注入口より一例としてカイラルネマチック液晶組成物(4-(4-エトキシフェニル)シクロヘキシルプロパン 19%、4-(4-(3,4-ジフルオロフェニル)シクロヘキシル)シクロヘキシルエタン 18%、4-(4-(3,4-ジフルオロフェニル)シクロヘキシル)シクロヘキシルペンタン 18%、4-(4-(3,4-ジフ

50

ルオロフェニル)シクロヘキシル)シクロヘキシルプロパン 18%、4-(4-ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシルプロパン 7%、4-フルオロフェニル-4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシルカルボン酸エステル 6%、4-フルオロフェニル-4-(4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシルカルボン酸エステル 6%、4-(4-クロロフェニル)シクロヘキシルペンタン 5%、4-(4-(4-クロロフェニル)シクロヘキシル)シクロヘキシルブタン 3%、および大日本インキ化学工業社製カイラル材 SPE-01 を 0.1% 外添したものをアイソトロピック相で真空注入し充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。

【0114】

[光配向膜の評価方法]

d. 液晶配向性評価

上記 c. の方法で得られた液晶セルを、偏光方向が直交する 2 枚の偏光板の間に挟み、電極間に 5 V の電圧を印加して ON/OFF し、明暗をスイッチングさせることにより、液晶の配向性を評価した。

【0115】

e. 電圧保持率の測定

上記 c. の方法で得られた液晶セルに、80 に保持した状態で 5 V の直流電圧を 64 マイクロ秒間印加し、つづいて 16.6 ミリ秒間開放した間の保持電圧を測定し、その時間積分値と、初期印加電圧 × 開放時間との比を保持率として表した。

【0116】

f. 耐久性の測定

この液晶セルを 80 にて 1000 時間保持したのちの、配向性を目視評価した。

【0117】

[実施例 1]

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (4) / 合成例 7 で得られたアルキレン置換ナジイミド誘導体 (NI-M) = 50 / 50 重量比からなる光配向材料を用いて、上記 a. の調製方法に従い、光配向材料溶液を調製し、次に b-1. の光配向膜の熱硬化作成方法に従い、光配向膜を作成した。得られた光配向膜を用いて上記 c. に従って液晶セルを作成し、上記評価方法に従い物性評価を行った。この結果、80 に保持した状態での電圧保持率は 94%、また液晶配向性、耐久性共に良好であった。

【0118】

[実施例 2]

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (4) / 合成例 7 で得られたアルキレン置換ナジイミド誘導体 = 50 / 50 重量比からなる光配向材料 (NI-M) を用いて、上記 a. の調製方法に従い、光配向材料溶液を調製し、次に b-2. の光配向膜の光硬化作成方法に従い、光配向膜を作成した。得られた光配向膜を用いて液晶セルを作成し、上記評価方法に従い物性評価を行った。この結果、80 に保持した状態での電圧保持率は 95%、また液晶配向性、耐久性共に良好であった。

【0119】

[実施例 3]

光配向材料を、合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (4) / 合成例 2 で得られたマレイミド誘導体 (5) / 合成例 7 で得られたナジイミド誘導体 (NI-M) = 40 / 20 / 40 混合物とした他は、実施例 1 と同様にして評価を行った。この結果、80 に保持した状態での電圧保持率は 93%、また液晶配向性、耐久性共に良好であった。

【0120】

[実施例 4]

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (4) を、合成例 3 で得られたマレイミド誘導体 (6) に代えた他は、実施例 1 と同様にして、評価を行った。この結果、80 に保持した状態での電圧保持率は 94%、また液晶配向性、耐久性共に良好であった。

【0121】

10

20

30

40

50

[実施例 5]

光配向材料を、合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (4) / 合成例 2 で得られたマレイミド誘導体 (5) / 合成例 8 で得られたナジイミド誘導体 (NI - X) = 65 / 10 / 25 の混合物とした他は、実施例 1 と同様にして、評価を行った。この結果、80 に保持した状態での電圧保持率は 94 %、また液晶配向性、耐久性共に良好であった。

【 0 1 2 2 】

[実施例 6]

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (4) を、合成例 4 で得られたマレイミド誘導体 (7) に代えた他は、実施例 1 と同様にして、評価を行った。この結果、80 に保持した状態での電圧保持率は 94 %、また液晶配向性、耐久性共に十分なものであった。

10

【 0 1 2 3 】

[実施例 6]

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (4) を、合成例 4 で得られたマレイミド誘導体 (7) に代えた他は、実施例 2 と同様にして、評価を行った。この結果、80 に保持した状態での電圧保持率は 94 %、また液晶配向性、耐久性共に十分なものであった。

【 0 1 2 4 】

[実施例 7]

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (4) を、合成例 5 で得られたマレイミド誘導体 (8) に代えた他は、実施例 1 と同様にして評価を行った。この結果、80 に保持した状態での電圧保持率は 95 %、また液晶配向性、耐久性共に十分なものであった。

20

【 0 1 2 5 】

[実施例 8]

光配向材料を、合成例 6 で得られたマレイミド誘導体 (9) / 合成例 2 で得られたマレイミド誘導体 (5) / 合成例 8 で得られたナジイミド誘導体 (NI - X) = 40 / 30 / 30 混合物とした他は、実施例 1 と同様にして評価を行った。この結果、80 に保持した状態での電圧保持率は 94 %、また液晶配向性、耐久性共に十分なものであった。

【 0 1 2 6 】

[比較例 1]

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (4) を、比較合成例 1 で合成したアクリル酸誘導体 (10) 及びそれに対して 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルを 0.1 % 加えたものに代えた他は、実施例 2 と同様にして評価を行った。この結果、液晶配向性、耐久性は良好であったが、80 に保持した状態での電圧保持率は 80 % と低かった。

30

【 0 1 2 7 】

[比較例 2]

比較合成例 3 で合成した側鎖にパラフルオロベンゾイルシンナモイル基を有し、マレイミドを主鎖に持つ高分子を光配向材料に用いた他は、実施例 1 と同様にして評価を行った。この結果、80 に保持した状態での電圧保持率は 94 % で、液晶配向性も良好であったが、耐久性試験後は、明暗のスイッチングが不明瞭であり、配向性が低下していた。

【 0 1 2 8 】

[比較例 3]

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (4) を、比較合成例 2 で合成したアクリル酸誘導体 (11) 及びそれに対して 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルを 0.1 % 加えたものに代えた他は、実施例 2 と同様にして、評価を行った。この結果、液晶配向性、耐久性は良好であったが、80 に保持した状態での電圧保持率は 80 % と低かった。

40

【 0 1 2 9 】

[比較例 4]

アルケニル置換ナジイミド誘導体を使用せず、合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (4) のみを用いて、上記 a . の調製方法に準じて光配向材料溶液を調製し、次に b - 1 . の光配向膜の熱硬化作成方法に従い、光配向膜を作成した。得られた光配向膜を用いて上記 c . に従って液晶セルを作成し、上記評価方法に従い物性評価を行った。この結果、液晶

50

配向性、耐久性共に良好であったが、80 に保持した状態での電圧保持率は83%と低かった。

【発明の効果】

本発明のマレイミド誘導体およびアルケニル置換ナジミド誘導体よりなる光配向材料を用いることにより、良好な液晶表示素子特性、特に高温時において高い電圧保持率を有し、かつ良好な配向安定性と光や熱に対する十分な耐久性を有する光配向膜を得ることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第00/010974(WO, A1)

特開平07-224121(JP, A)

特開2000-281724(JP, A)

特開2002-317013(JP, A)

特開2002-265442(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 222/00-222/40

C08F 236/00-236/22

G02F 1/1337