

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/140288 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056506
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 2 日(02.03.2016)
- (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 2015-042878 2015 年 3 月 4 日(04.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 芦澤 亮一 (ASHIZAWA, Ryoichi); 〒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). 長尾 将人(NAGAO, Masato); 〒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). 野田 尚宏(NODA, Takahiro); 〒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). 後藤 耕平(GOTO, Kohei); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6

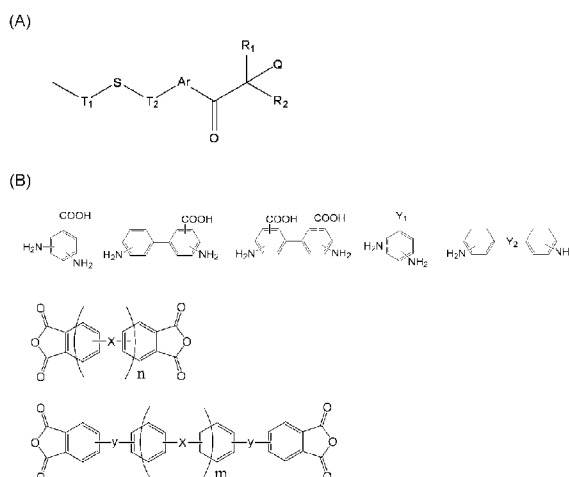
日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 杉山 崇明(SUGIYAMA, Takaaki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 栗原浩之, 外(KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾 1 丁目 3 番 1 5 号 岩崎ビル 6 階 栗原国際特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNING 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: This liquid crystal aligning agent contains a component (A) and a component (B) described below. Component (A): at least one type of polymer, selected from polyimide precursors having a side chain that vertically aligns liquid crystals and a side chain having a radical-generating site, and polyimides obtained by imidizing said polyimide precursors Component (B): a polymer selected from polyimide precursors obtained using at least one type of diamine selected from the expression and polyimides obtained by imidizing said polyimide precursors, or, a polymer selected from polyimide precursors obtained using at least one type of tetracarboxylic acid dianhydride selected from the expression and polyimides obtained by imidizing said polyimide precursors The symbols in the expressions are defined in the specification.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/140288 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

下記 (A) 成分、(B) 成分を含有する液晶配向剤。(A) 成分: 液晶を垂直配向させる側鎖と、ラジカル発生部位を有する側鎖とを有するポリイミド前駆体及びそれ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。(B) 成分: 下記から選ばれる少なくとも一種のジアミンを用いて得られるポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドから選ばれる重合体、又は、下記から選ばれる少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物を用いて得られるポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドから選ばれる重合体。式中の記号の定義は明細書記載の通りである。

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、液晶分子に電圧を印加した状態で紫外線を照射することによって作製される垂直配向方式の液晶表示素子等に使用できる液晶配向剤、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方式素子では、通常、電界に応答した液晶分子の傾く方向は、基板上に設けられた突起や表示用電極に設けられたスリットなどによって制御されているが、液晶組成物中に光重合性化合物を添加し液晶セルに電圧を印加しながら紫外線を照射することにより、液晶分子の傾いていた方向が記憶されたポリマー構造物が液晶配向膜上に形成されるので、突起やスリットのみで液晶分子の傾き方向を制御する方法と比べて、液晶表示素子の応答速度が速くなるといわれている。

[0005] 一方、このP S A方式の液晶表示素子においては、液晶中に残留する未反応の重合性化合物は液晶中の不純物（コンタミ）となるため液晶表示素子の信頼性を低下させるといった問題もある。また、P S A方式で必要なUV照射処理はその照射量が多いと、液晶中の成分が分解し、信頼性の低下を引き

起こす。

- [0006] さらに、光重合性化合物を液晶組成物ではなく、液晶配向膜中に添加することによっても、液晶表示素子の応答速度が速くなることが報告されている（SC-PVA型液晶ディスプレイ、例えば、非特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2003-307720号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：K.Hanaoka, SID 04 DIGEST、P.1200-1202
非特許文献2：K.H Y.-J.Lee, SID 09 DIGEST、P.666-668

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 近年では、液晶表示素子の品質向上に伴い、電圧印加に対する液晶の応答速度をさらに速くすることが望まれている。その為には、液晶中の成分の分解を伴わない長波長の紫外線照射で、重合性化合物が効率よく反応し、配向固定化能力を発揮することが必要である。さらに、紫外線照射後に未反応の重合性化合物が残存せず、液晶表示素子の信頼性に悪影響を与えないことも必要である。
- [0010] また、得られる液晶表示素子の電気特性を良好にすること、とりわけ直流電荷蓄積特性を良好にすることも望まれている。

本発明の課題は、上述の従来技術の問題点を解決することにより、長波長の紫外線照射でも、重合性化合物を効率よく反応させ、垂直配向方式の液晶表示素子の応答速度を向上させることができ、さらに、得られる液晶表示素子の電気特性、とりわけ直流電荷蓄積特性を良好にすることができる液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子及び液晶表示素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

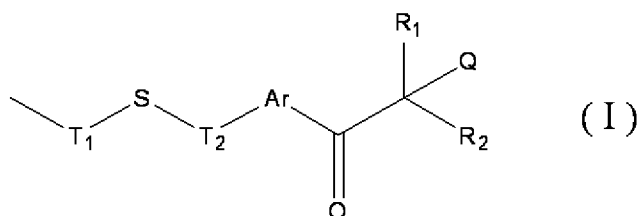
[0011] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、液晶配向剤を構成する重合体に、紫外線照射によりラジカルを発生する特定構造を導入することで、上記課題を達成しうることを見出し、本発明を完成させた。

[0012] 即ち、本発明は以下の要旨を有するものである。

1. 下記 (A) 成分、(B) 成分及び有機溶剤を含有することを特徴とする液晶配向剤。

(A) 成分：液晶を垂直に配向させる側鎖と、下記式 (I) で表される紫外線照射によってラジカルを発生する部位を有する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。

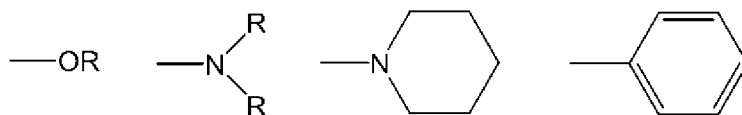
[0013] [化1]



[0014] 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り、 T_1 、 T_2 はそれぞれ独立して、単結合又は ---O--- 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---NHCO--- 、 ---CONH--- 、 ---NH--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{---N(CH}_3\text{)---}$ 、 $\text{---CON(CH}_3\text{)---}$ 、 $\text{---N(CH}_3\text{)CO---}$ の結合基であり、 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 $\text{---CH}_2\text{---}$ または $\text{---CF}_2\text{---}$ 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、二価の複素環であり、 Q は下記から選ばれる構造を表す。

[0015]

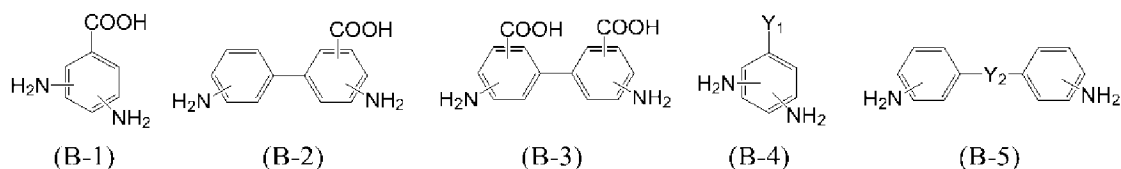
[化2]



[0016] Rは水素原子もしくは炭素原子数1～4のアルキル基である。

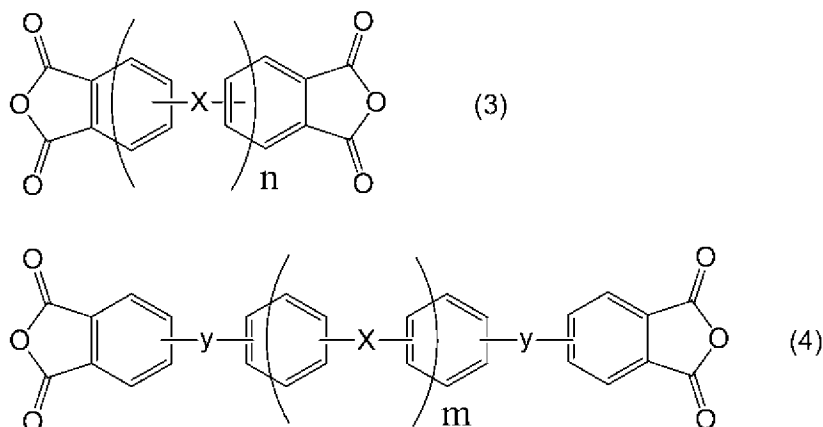
[0017] (B)成分：下記式(B-1)～(B-5)から選択される少なくとも一種のジアミンを含有するジアミン成分を原料として得られるポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される重合体、または、下記式(3)及び(4)から選択される少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物を含有するテトラカルボン酸二無水物成分を原料として得られるポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される重合体。

[0018] [化3]



[0019] Y_1 は二級アミン、三級アミン又は複素環構造を有する一価の有機基であり、 Y_2 は二級アミン、三級アミン又は複素環構造を有する二価の有機基である。

[0020] [化4]



[0021] n、mは0または1であり、X、yは単結合、カルボニル、エステル、フ

エニレン、スルホニル基である。

[0022] 2. 1に記載の液晶配向剤を基板に塗布し、焼成して得られることを特徴とする液晶配向膜。

[0023] 3. 1に記載の液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られた液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、この液晶層に電圧を印可しながら紫外線を照射して液晶セルを具備することを特徴とする液晶表示素子。

[0024] 4. 1に記載の液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られた液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、この液晶層に電圧を印可しながら紫外線を照射して液晶セルを作製することを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

発明の効果

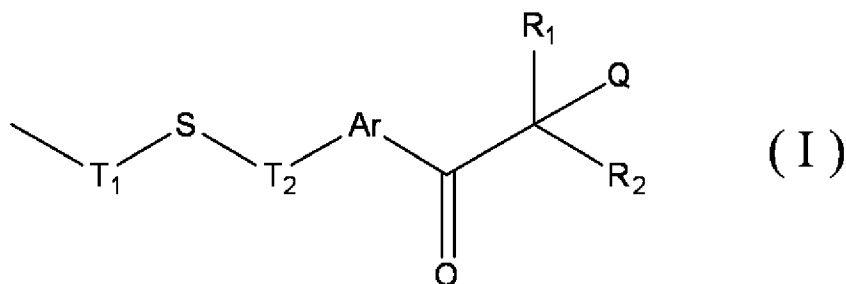
[0025] 本発明によれば、長波長の紫外線照射でも液晶の応答速度を速めることができ、且つ、直流電荷の蓄積が少ない垂直配向方式の液晶表示素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明の液晶配向剤は、下記（A）成分、（B）成分及び有機溶剤を含有する。

（A）成分：液晶を垂直に配向させる側鎖と、下記式（I）で表される紫外線照射によってラジカルを発生する部位を有する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。

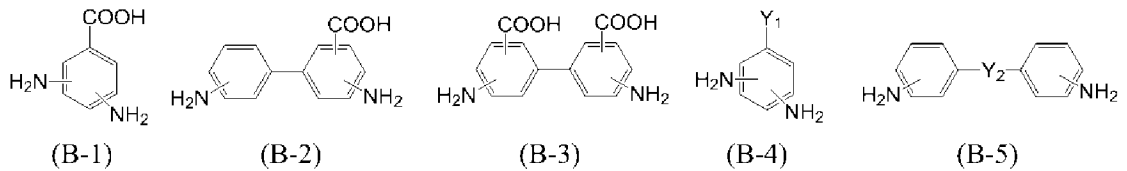
[0027] [化5]



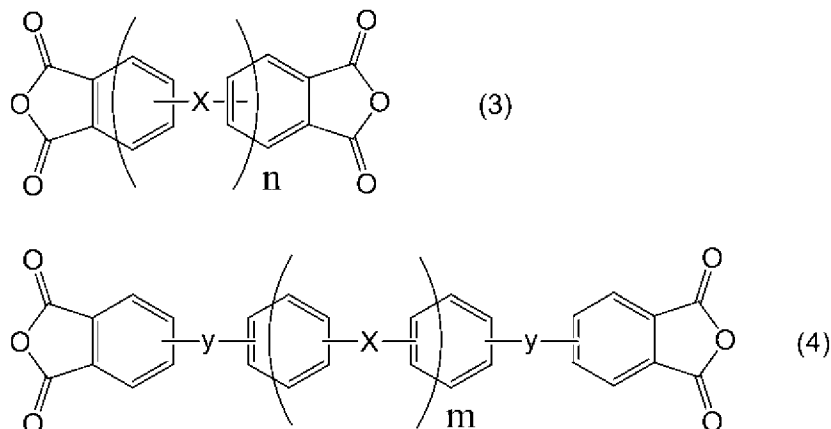
[0028] （B）成分：下記式（B-1）～（B-5）から選択される少なくとも一種のジアミンを原料として得られるポリイミド前駆体、及び、このポリイミ

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重合体、または、下記式（３）及び（４）から選択される少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物を原料として得られ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重合体。

[0029] [化6]



[0030] [化7]



[0031] 液晶配向膜とは、液晶配向膜を形成するための溶液であり、液晶配向膜とは液晶を所定の方向に配向させるための膜である。

[0032] 以下、各構成要件につき詳述する。

<（Ａ）成分>

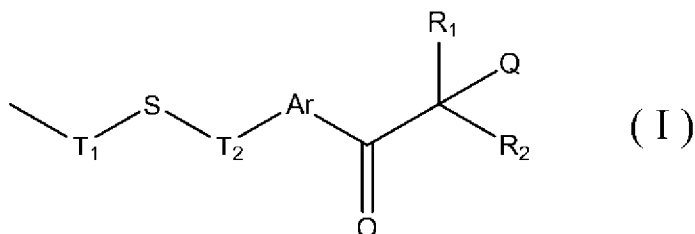
本発明の液晶配向剤は、液晶を垂直に配向させる側鎖と、上記式（１）で表される紫外線照射によってラジカルを発生する部位を有する側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体である。

[0033] ここで、ポリイミド前駆体とは、ポリアミック酸及びポリアミック酸エステルを表す。

[0034] <紫外線照射によりラジカルが発生する側鎖>

本発明の液晶配向剤に含有される（Ａ）成分には、紫外線照射によりラジカルが発生する部位を側鎖として有している。紫外線照射によりラジカルが発生する部位は下記式（Ｉ）で表すことができる。

[0035] [化8]



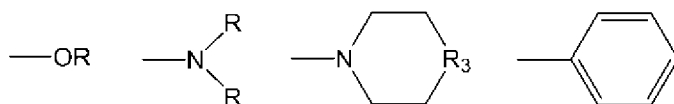
[0036] 上記式（Ｉ）において、カルボニルが結合しているＡｒは紫外線の吸収波長に関与するため、長波長化する場合、ナフチレンやビフェニレンのような共役長の長い構造が好ましい。また、Ａｒには置換基が置換していても良く、かかる置換基は、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基などのような電子供与性の有機基が好ましい。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] Ｑは、電子供与性の有機基が好ましく、下記が好ましい。

[0040] [化9]



[0041] （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。）

[0042] Ｑが－ＯＲで表される場合、Ｒは、塗布後の（Ａ）成分の表面存在率を多くする目的で炭素数１～４のアルキル基とすることが好ましい。Ｑをアルキル

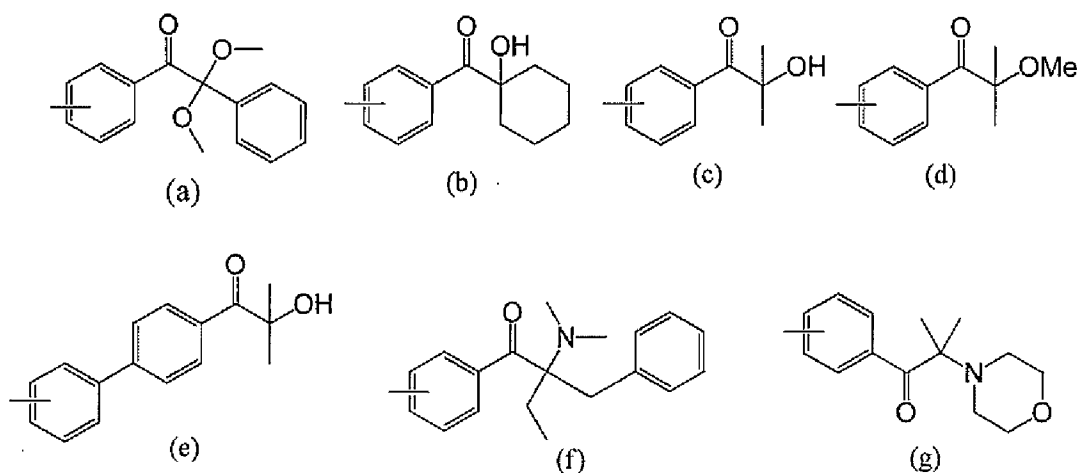
にすることで極性が低くなり表面に移行しやすいためである。さらに合成難易度などを鑑みると、1～2がより好ましく、1が最も好ましい。

[0043] 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。

[0044] 液晶配向剤を含有する重合体として、ポリイミド前駆体及び又はポリイミドを使用し、上記式(1)の構造を側鎖に導入しようとする場合、かかる式(1)の側鎖構造にするのが原料のハンドリング性や重合体の合成のし易さからして好ましい。

[0045] 上記式(1)における紫外線照射によりラジカルを発生する部位は、具体的には、以下が好ましい。特に、得られる液晶表示素子の信頼性の点から、(b)、(c)又は(d)が好ましく、液晶配向膜の表面のラジカル発生部位の表層存在率の点から(d)がより好ましい。

[0046] [化10]



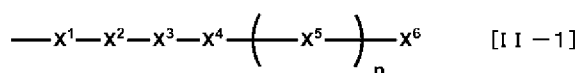
[0047] なお、 $-T_1-S-T_2-$ は、ジアミノベンゼンと紫外線照射によりラジカルを発生する部位を繋ぐ連結基の役割をする。 T_1 、 T_2 はそれぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、又は $-N(CH_3)CO-$ である。 S は単結合、又はフッ素原子によって置

換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルキレン基（但し、アルキレン基の $-CH_2-$ 又は $-CF_2-$ 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である。）である。特に、 T_2 は、合成難易度の点で $-O-$ が最も好ましい。また S は、合成難易度や溶解性の点で炭素数が 2 ～ 10、より好ましくは 4 ～ 8 のアルキレン基が好ましい。

[0048] <液晶を垂直に配向させる側鎖>

本発明の液晶配向剤に含有される重合体は、上記式 (1) で表される側鎖以外に、液晶を垂直に配向させる側鎖を有するのが好ましい。液晶を垂直に配向させる側鎖は、下記の式 [11-1] 又は式 [11-2] で表される。

[0049] [化11]



[0050] 式 [11-1] における X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、及び n は、上記で定義されたとおりである。

[0051] なかでも、 X^1 は、原料の入手性や合成の容易さの点から、単結合、 $-(CH_2)_a-$ (a は 1 ～ 15 の整数である)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ が好ましく、より好ましいのは、単結合、 $-(CH_2)_a-$ (a は 1 ～ 10 の整数である)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ である。なかでも、 X^2 は、単結合又は $(CH_2)_b-$ (b は 1 ～ 10 の整数である) が好ましい。 X^3 は、なかでも、合成の容易さの点から、単結合、 $-(CH_2)_c-$ (c は 1 ～ 15 の整数である)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ が好ましく、より好ましいのは、単結合、 $-(CH_2)_c-$ (c は 1 ～ 10 の整数である)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ である。

[0052] なかでも、 X^4 は、合成の容易さの点から、ベンゼン環、シクロヘキサン環又はステロイド骨格を有する炭素数 17 ～ 51 の有機基が好ましい。 X^5 は、なかでも、ベンゼン環又はシクロヘキサン環が好ましい。 n は、なかでも、

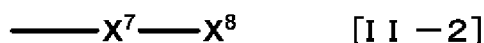
原料の入手性や合成の容易さの点から、0～3が好ましく、より好ましいのは、0～2である。

[0053] X^6 は、なかでも、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～10のフッ素含有アルキル基、炭素数1～18のアルコキシル基又は炭素数1～10のフッ素含有アルコキシル基が好ましい。より好ましくは、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシル基である。特に好ましくは、炭素数1～9のアルキル基又は炭素数1～9のアルコキシル基である。

[0054] 式 [I I - 1] における X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及びnの好ましい組み合わせとしては、国際公開公報WO 2011/132751 (2011.10.27公開)の13頁～34頁の表6～表47に掲載される(2-1)～(2-629)と同じ組み合わせが挙げられる。なお、国際公開公報の各表では、本発明における X^1 ～ X^6 が、 Y^1 ～ Y^6 として示されているが、 Y^1 ～ Y^6 は、 X^1 ～ X^6 と読み替えるものとする。

[0055] また、国際公開公報の各表に掲載される(2-605)～(2-629)では、本発明におけるステロイド骨格を有する炭素数17～51の有機基が、ステロイド骨格を有する炭素数12～25の有機基と示されているが、ステロイド骨格を有する炭素数12～25の有機基は、ステロイド骨格を有する炭素数17～51の有機基と読み替えるものとする。なかでも、(2-25)～(2-96)、(2-145)～(2-168)、(2-217)～(2-240)、(2-268)～(2-315)、(2-364)～(2-387)、(2-436)～(2-483)又は(2-603)～(2-615)の組み合わせが好ましい。特に好ましい組み合わせは、(2-49)～(2-96)、(2-145)～(2-168)、(2-217)～(2-240)、(2-603)～(2-606)、(2-607)～(2-609)、(2-611)、(2-612)又は(2-624)である。

[0056] [化12]



[0057] 式 [I I - 2] 中、 X^7 、 X^8 は、上記で定義されたとおりである。なかで

も、 X^7 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 又は $-COO-$ が好ましく、より好ましくは、単結合、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 又は $-COO-$ である。 X^8 は、なかでも、炭素数8～18のアルキル基が好ましい。

[0058] 液晶を垂直に配向させる側鎖としては、高くて安定な液晶の垂直配向性を得ることができる点から、式〔ⅠⅠ-1〕で示される構造を用いることが好ましい。

[0059] なお、液晶を垂直に配向させる側鎖を有する重合体が液晶を垂直に配向させる能力は、液晶を垂直に配向させる側鎖の構造によって異なるが、一般的に、液晶を垂直に配向させる側鎖の量が多くなると液晶を垂直に配向させる能力は上がり、少なくなると下がる。また、環状構造を有すると、環状構造を有さないものと比較して、液晶を垂直に配向させる能力が高い傾向がある。

[0060] <光反応性の側鎖>

本発明の液晶配向剤に含有される(A)成分には、上記式(Ⅰ)で表される側鎖以外に、光反応性の側鎖を有していてもよい。光反応性の側鎖は、紫外線(UV)等の光の照射によって反応し、共有結合を形成し得る官能基(以下、光反応性基ともいう。)を有する。

[0061] 光反応性の側鎖は、重合体の主鎖に直接結合していてもよく、また、結合基を介して結合していてもよい。光反応性の側鎖は、例えば、下記式(ⅠⅠⅠ)で表される。

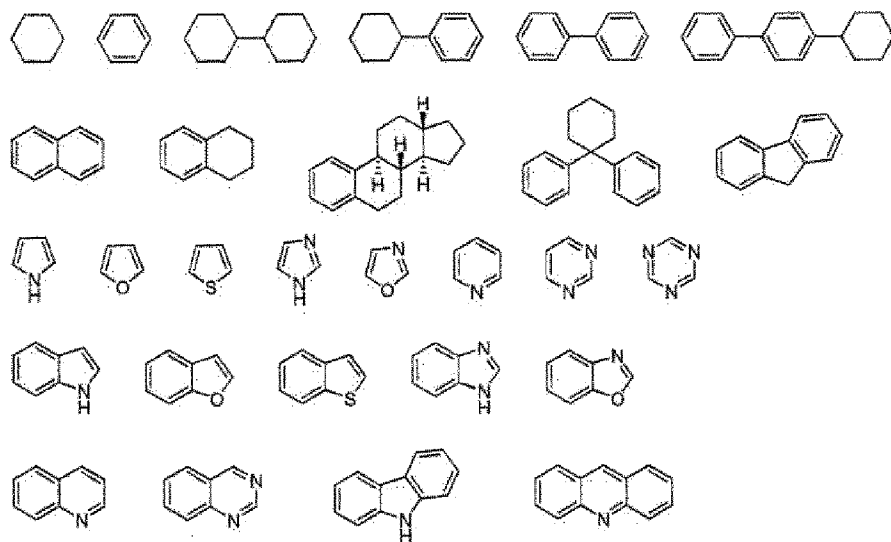
[0062] [化13]



[0063] 式(ⅠⅠⅠ)中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は、上記で定義されたとおりである。なかでも、 R^8 は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、又は $-CONH-$ が好ましい。 R^9 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。

[0064] また、 R^9 の任意の $-CH_2-$ を置き換える二価の炭素環若しくは複素環は、具体的には以下のものが例示される。

[0065] [化14]



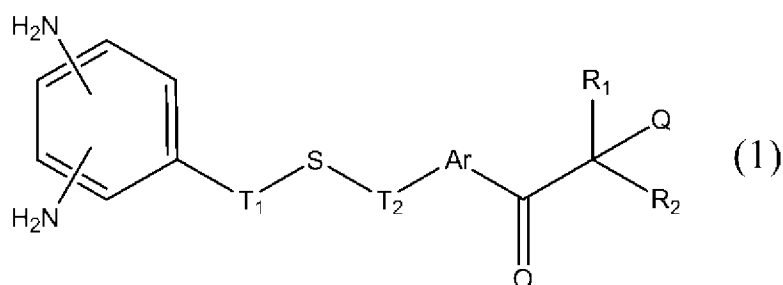
[0066] R^{10} は、光反応性の点から、メタクリル基、アクリル基、ビニル基又はスチリル基であることが好ましい。

[0067] 光反応性の側鎖の存在量は、紫外線の照射によって反応し共有結合を形成することにより液晶の応答速度を速めることができる範囲であることが好ましく、液晶の応答速度をより速めるためには、他の特性に影響が出ない範囲で、可能な限り多いことが好ましい。

[0068] <特定ジアミン>

本発明の液晶配向剤を形成する上記の重合体の製造に使用されるジアミン（以下、特定ジアミンともいう。）は、紫外線照射により分解しラジカルが発生する部位を側鎖として有する。

[0069] [化15]

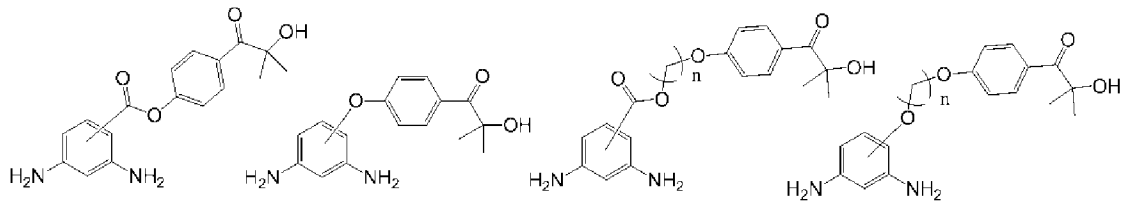


[0070] 上記式(1)における A_r 、 R_1 、 R_2 、 T_1 、 T_2 、及び S_n は、上記で定義されたとおりである。

[0071] 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。

[0072] 特定ジアミンとしては、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。

[0073] [化16]

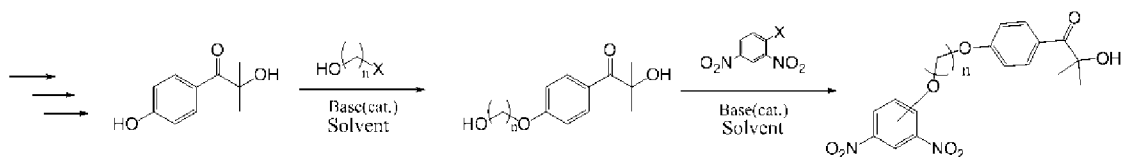


[0074] <特定ジアミンの合成>

本発明において、特定ジアミンは、各ステップを経てジニトロ体、或いは、還元工程で除去可能な保護基を施したアミノ基を有するモノニトロ体、或いは、ジアミンを合成し、通常用いる還元反応にてニトロ基をアミノ基に変換あるいは保護基を脱保護することにより得ることができる。

[0075] ジアミン前駆体の合成法は、種々方法があるが、例えば、紫外線照射にてラジカルが発生する部位を合成し、スペーサー部位を導入した後、ジニトロベンゼンと結合させる方法を以下に示す。なお、式中 n は2～8の整数である。

[0076] [化17]



[0077] 上記反応の場合、ヒドロキシル基が二箇所存在しているものを用いているが、塩基（触媒）の種類や仕込み比を最適化することで選択的に合成するこ

とができる。

[0078] なお、使用する塩基は特に限定はされないが、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウムなどの無機塩基、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの有機塩基などが好ましい。

[0079] ジアミン前駆体であるジニトロ化合物を還元する方法は、特に制限はなく、通常、パラジウムカーボン、酸化白金、ラネーニッケル、白金カーボン、ロジウム-アルミナ、硫化白金カーボンなどを触媒として用い、酢酸エチル、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アルコール系などの溶媒中、水素ガス、ヒドラジン、塩化水素などによって還元を行う方法がある。必要に応じてオートクレープなどを用いてもよい。

[0080] 一方、構造に不飽和結合部位を含む場合、パラジウムカーボンや白金カーボンなどを用いると不飽和結合部位が還元されてしまい、飽和結合となってしまう恐れがあるため、好ましい条件としては還元鉄や錫、塩化錫などの遷移金属や、被毒されたパラジウムカーボンや白金カーボン、鉄がドーピングされた白金カーボンなどを触媒として用いた還元条件などが好ましい。

[0081] また、ベンジル基などで保護されたジアミノベンゼン誘導体からも同様に上記還元工程で脱保護することで本発明のジアミンを得ることができる。

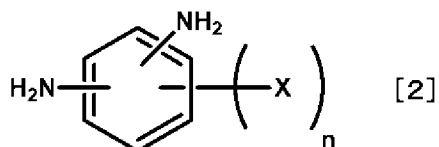
[0082] 特定ジアミンは、ポリアミック酸の合成に用いるジアミン成分の好ましくは10～80モル%を用いることが好ましく、より好ましくは20～60モル%、特に好ましくは30～50モル%である。

[0083] <液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミン>

液晶を垂直に配向させる側鎖をポリイミド系重合体に導入する方法は、特定側鎖構造を有するジアミンをジアミン成分の一部に用いることが好ましい。特に下記式〔2〕で示されるジアミン（特定側鎖型ジアミン化合物ともいう）を用いることが好ましい。

[0084]

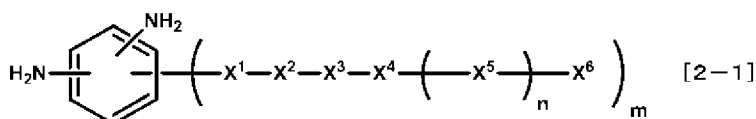
[化18]



[0085] 式 [2] 中、Xは前記式 [11-1] 又は式 [11-2] で示される構造を表し、nは1～4の整数を表し、特に、1が好ましい。

[0086] 特定側鎖型ジアミンとしては、高く安定な液晶の垂直配向性を得ることができる点から、下記式 [2-1] で示されるジアミンを用いることが好ましい。

[0087] [化19]

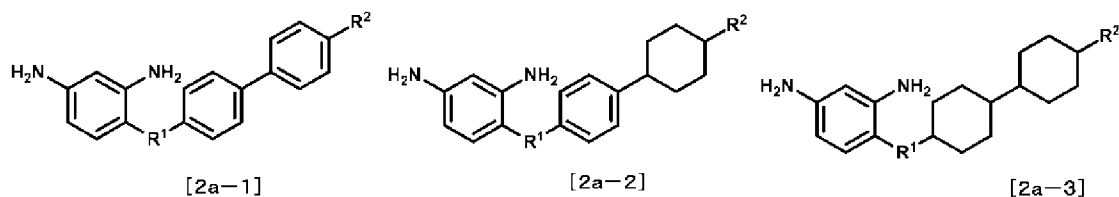


[0088] 上記式 [2-1] におけるX¹、X²、X³、X⁴、X⁵、及びnは、上記式 [11-1] におけるそれぞれで定義されたのと同じであり、また、それぞれの好ましいものも、上記式 [11-1] におけるそれぞれで定義されたのと同じである。

[0089] なお、式 [2-1] 中、mは1～4の整数である。好ましくは、1の整数である。

[0090] 特定側鎖型ジアミンは、具体的には、例えば、下記式 [2a-1]～式 [2a-3] で示される構造が挙げられる。

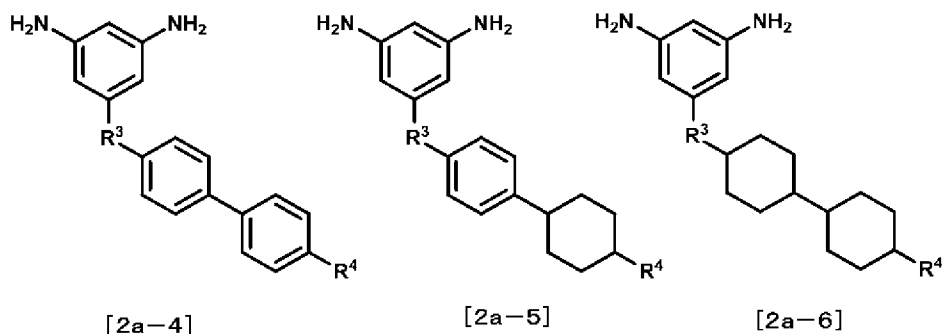
[0091] [化20]



[0092] (R¹は-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-COOCH₂-又は-CH₂OCO-を示し、R²は炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状アルコキシル基、炭素数1～22の直

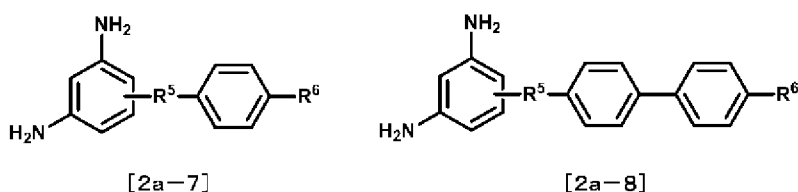
鎖状若しくは分岐状の、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシル基である。)

[0093] [化21]



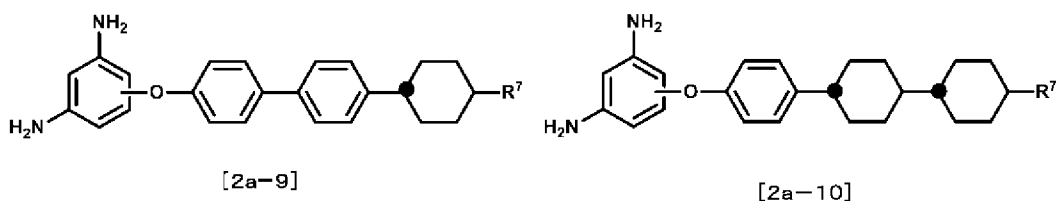
[0094] (R^3 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-$ を示し、 R^4 は炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状アルコキシル基、炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状の、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシル基である)。

[0095] [化22]



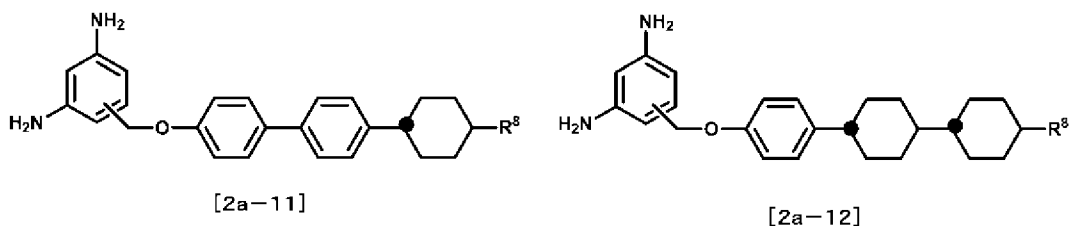
[0096] (R^5 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ を示し、 R^6 はフッ素基、シアノ基、トリフルオロメタン基、ニトロ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基又は水酸基である)。

[0097] [化23]



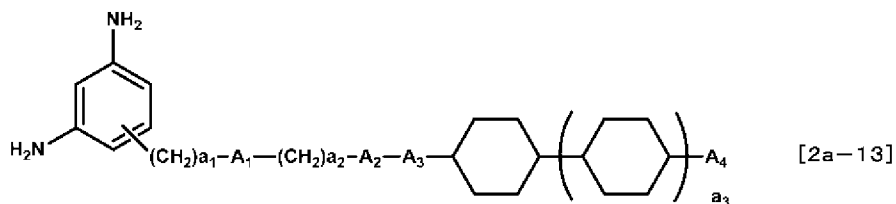
[0098] (R^7 は炭素数3～12の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、1,4-シクロヘキシレンのシストランス異性は、それぞれトランス異性体である)。

[0099] [化24]



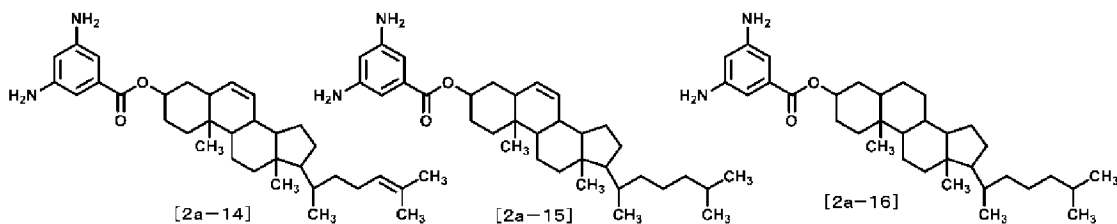
[0100] (R^8 は炭素数3～12の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、1,4-シクロヘキシレンのシストランス異性は、それぞれトランス異性体である)。

[0101] [化25]



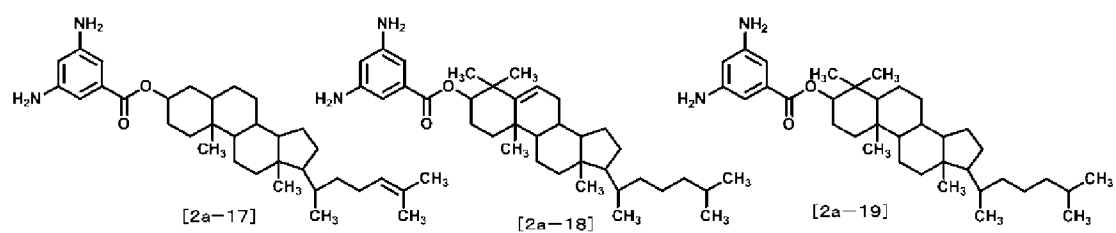
[0102] (A_4 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数3～20の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 A_3 は1,4-シクロヘキシレン基又は1,4-フェニレン基であり、 A_2 は酸素原子又は COO^* (ただし、「*」を付した結合手が A_3 と結合する) であり、 A_1 は酸素原子又は COO^* (ただし、「*」を付した結合手が $(\text{CH}_2)_{a_2}$ と結合する) である。また、 a_1 は0又は1の整数であり、 a_2 は2～10の整数であり、 a_3 は0又は1の整数である)。

[0103] [化26]

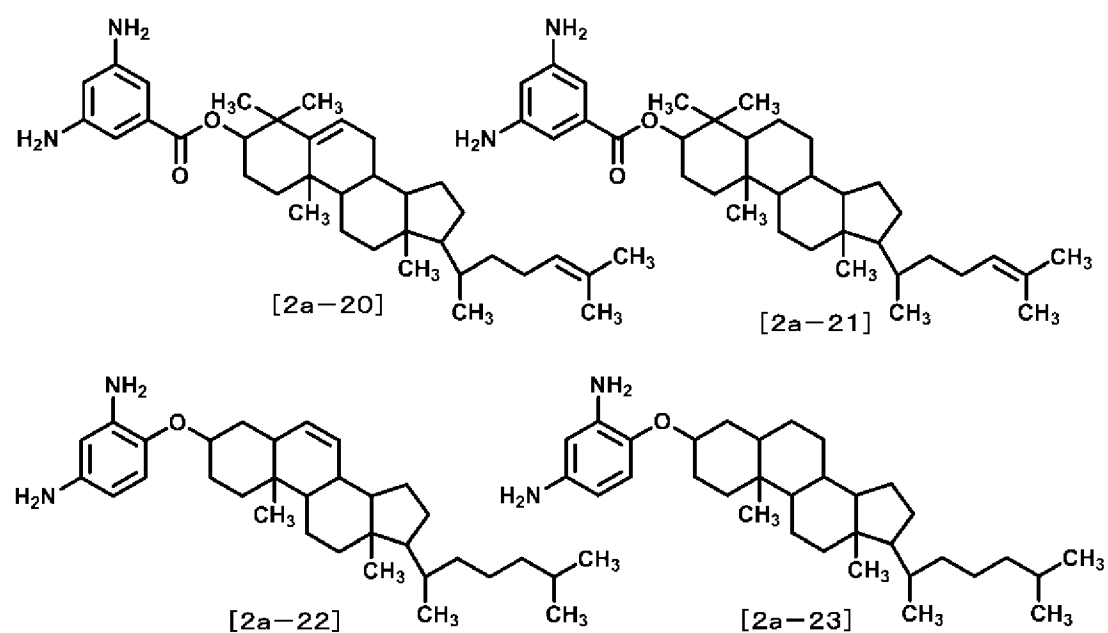


[0104]

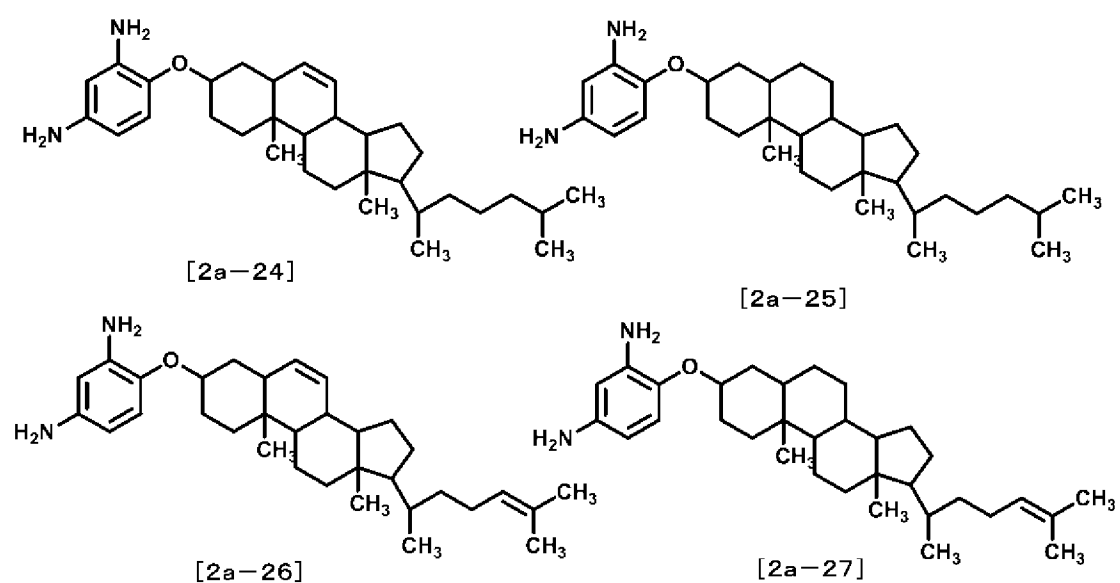
[化27]



[0105] [化28]

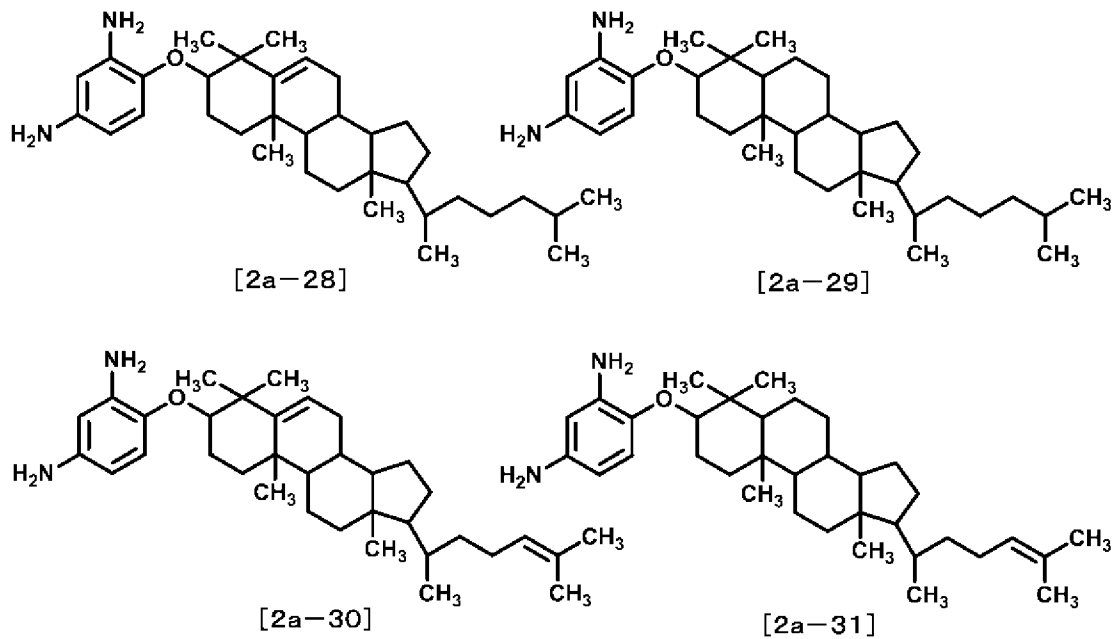


[0106] [化29]



[0107]

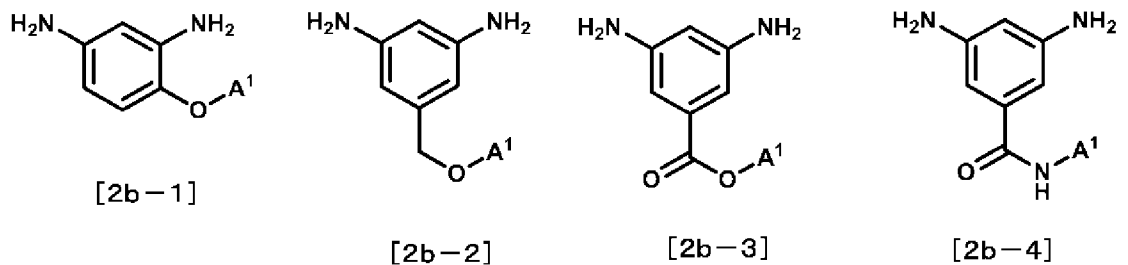
[化30]



[0108] 上記式 [2 a - 1] ~ [2 a - 3 1] 中、特に好ましいのは、式 [2 a - 1] ~ 式 [2 a - 6]、式 [2 a - 9] ~ 式 [2 a - 1 3] 又は式 [2 a - 2 2] ~ 式 [2 a - 3 1] である。

[0109] また、前記式 [1 1 - 2] で示される特定側鎖構造を有するジアミンとしては、下記の式 [2 b - 1] ~ [2 b - 1 0] で示されるジアミンが挙げられる。

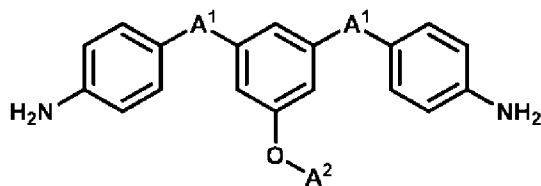
[0110] [化31]



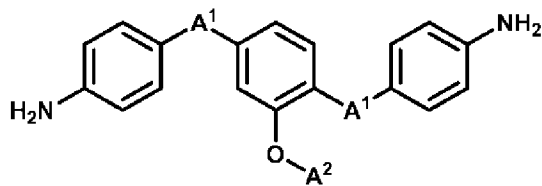
[0111] (A¹は、炭素数 1 ~ 2 2 のアルキル基又はフッ素含有アルキル基を示す)。

[0112]

[化32]

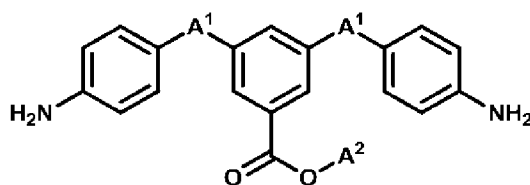


[2b-5]

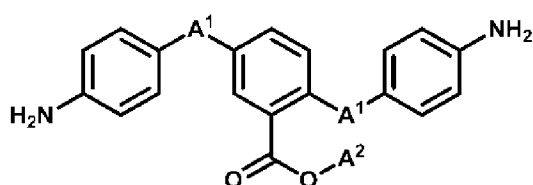


[2b-6]

[0113] [化33]

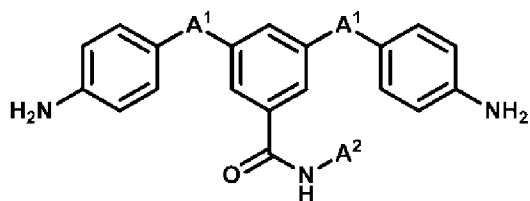


[2b-7]

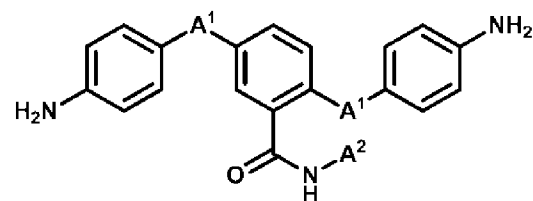


[2b-8]

[0114] [化34]



[2b-9]



[2b-10]

[0115] 上記式 [2b-5] ~ 式 [2b-10] 中、 A^1 は $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NH-$ を示し、 A^2 は炭素数 1 ~ 22 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数 1 ~ 22 の直鎖状若しくは分岐状のフッ素含有アルキル基を示す。

[0116] 上記のジアミンは、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に応じて、1 種又は 2 種以上を混合して使用することもできる。

[0117] 上記の液晶を垂直に配向させる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 5 ~ 50 モル% 用いることが好ましく、より好ましくはジアミン成分の 10 ~ 40 モル% であり、特に好ましくは 15 ~ 30 モル% である。

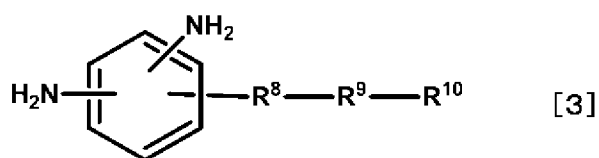
[0118] 液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンを用いると、応答速度の向

上や液晶の配向固定化能力の点で特に優れる。

[0119] <光反応性側鎖を含有するジアミン>

光反応性の側鎖を有するジアミンとしては、例えば、式（３）で表される側鎖を有するジアミンであり、具体的には、下記の一般式（３）で表されるジアミンを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0120] [化35]



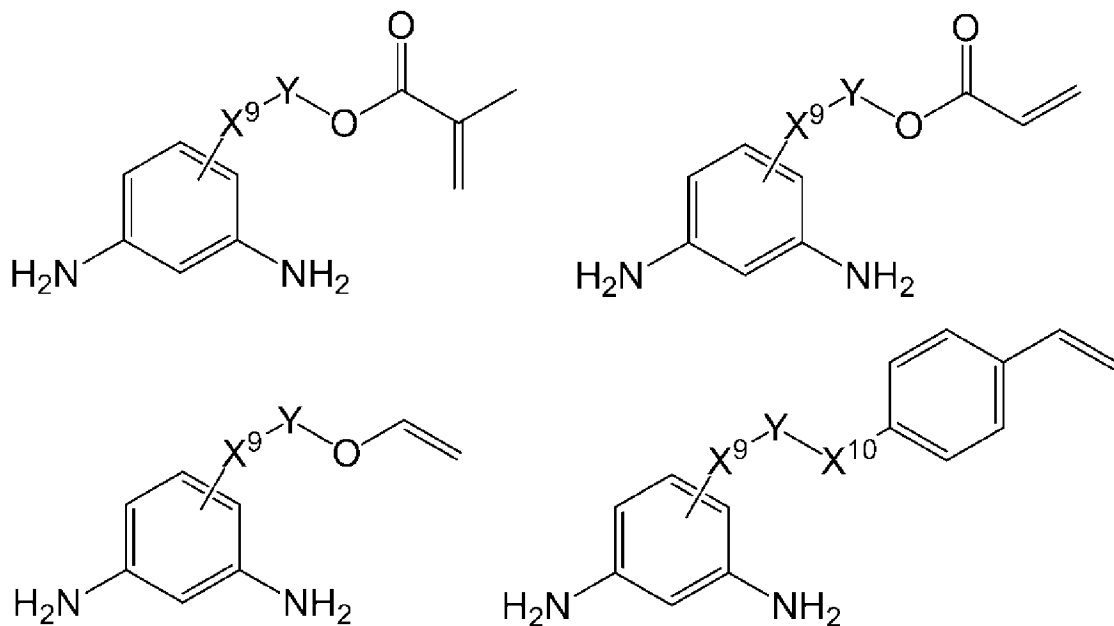
[0121] （式（３）中の R^8 、 R^9 及び R^{10} の定義は、上記式（１）と同じである。）

[0122] 式（３）における二つのアミノ基（ $-NH_2$ ）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。

[0123] 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。

[0124]

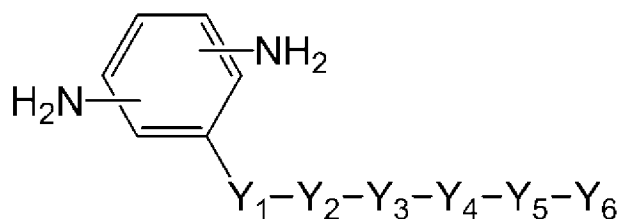
[化36]



[0125] (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。)

[0126] 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。

[0127] [化37]

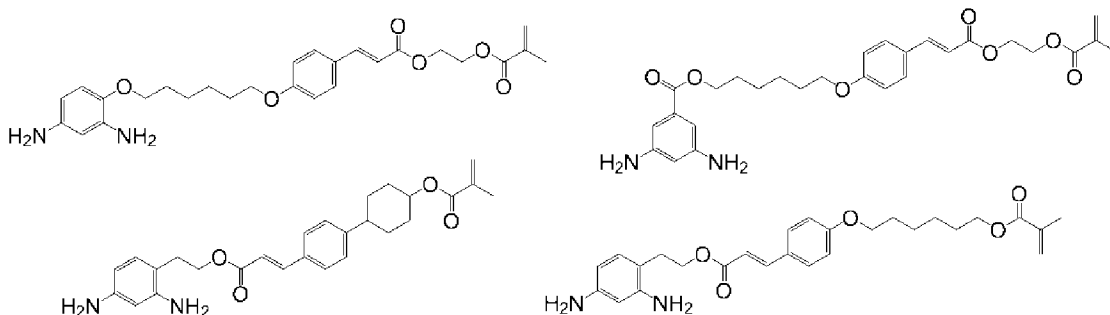


[0128] 上記式中、 Y_1 は $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、又は $-CO-$ を表す。 Y_2 は、炭素数1～30のアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環であり、このアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環の1つ又は複数の水素原子は、フッ素原子若しくは有機基で置換されていてもよい。 Y_2 は、次の基が互いに隣り合わない場合、 $-CH_2-$ がこれらの基に置換されていてもよい； $-O-$ 、 $-NHCO-$

—、—CONH—、—COO—、—OCO—、—NH—、—NHCONH—、—CO—。Y₃は、—CH₂—、—O—、—CONH—、—NHCO—、—COO—、—OCO—、—NH—、—CO—、又は単結合を表す。Y₄はシナモイル基を表す。Y₅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。Y₅は、次の基が互いに隣り合わない場合、—CH₂—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—。Y₆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。

[0129] 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は、具体的には以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0130] [化38]



[0131] 上記のジアミンは、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。

[0132] 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。

[0133] <その他のジアミン>

なお、ポリイミド前駆体及び／又は、ポリイミドを製造する場合、本発明の効果を損わない限りにおいて、上記したジアミン以外のその他のジアミン

をジアミン成分として併用することができる。具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノベンジルアルコール、2, 4-ジアミノベンジルアルコール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ビフェニル、3, 3'-トリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジアミノビフェニル、2, 3'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、2, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-スルホニルジアニリン、3, 3'-スルホニルジアニリン、ビス(4-アミノフェニル)シラン、ビス(3-アミノフェニル)シラン、ジメチル-ビス(4-アミノフェニル)シラン、ジメチル-ビス(3-アミノフェニル)シラン、4, 4'-チオジアニリン、3, 3'-チオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2'-ジアミノジフェニルアミン、2, 3'-ジアミノジフェニルアミン、N-メチル(4, 4'-ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(3, 3'-ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(3, 4'-ジアミノ

ジフェニル) アミン、N-メチル (2, 2' -ジアミノジフェニル) アミン、N-メチル (2, 3' -ジアミノジフェニル) アミン、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、3, 4' -ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ジアミノナフタレン、2, 2' -ジアミノベンゾフェノン、2, 3' -ジアミノベンゾフェノン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 6-ジアミノナフタレン、1, 7-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 8-ジアミノナフタレン、1, 2-ビス (4-アミノフェニル) エタン、1, 2-ビス (3-アミノフェニル) エタン、1, 3-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェニル) プロパン、1, 4-ビス (4-アミノフェニル) ブタン、1, 4-ビス (3-アミノフェニル) ブタン、ビス (3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル) メタン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノベンジル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' - [1, 4-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、4, 4' - [1, 3-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 4' - [1, 4-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 4' - [1, 3-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 3' - [1, 4-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 3' - [1, 3-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、1, 4-フェニレンビス [(4-アミノフェニル) メタノン]、1, 4-フェニレンビス [(3-アミノフェニル) メタノン]、1, 3-フェニレンビス [(4-アミノフェニル) メタノン]、1, 3-フェニレンビス [(3-アミノフェニル) メタノン]、1, 4-フェニレンビス (4-アミノベンゾエート)、1, 4-フェニレンビス (3-アミノベンゾエート)、1, 3-フェニレンビス (4-アミノベンゾエート)、1, 3-フェニレンビス (3-アミノベンゾエ

ート)、ビス(4-アミノフェニル)テレフタレート、ビス(3-アミノフェニル)テレフタレート、ビス(4-アミノフェニル)イソフタレート、ビス(3-アミノフェニル)イソフタレート、N, N'-(1, 4-フェニレン)ビス(4-アミノベンズアミド)、N, N'-(1, 3-フェニレン)ビス(4-アミノベンズアミド)、N, N'-(1, 4-フェニレン)ビス(3-アミノベンズアミド)、N, N'-(1, 3-フェニレン)ビス(3-アミノベンズアミド)、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テレフタルアミド、N, N'-ビス(3-アミノフェニル)テレフタルアミド、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)イソフタルアミド、N, N'-ビス(3-アミノフェニル)イソフタルアミド、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)プロパン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノ安息香酸、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ブタン、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 5-ビス(3-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 6-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサン、1, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘキサン、1, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘプタン、1, 7-(3-アミノフェノキシ)ヘプタン、1, 8-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタン、1, 8-ビス(3-アミノフェノキシ)オクタン、1, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)ノナン、1, 9-ビス(3-アミノ

フェノキシ)ノナン、1, 10-(4-アミノフェノキシ)デカン、1, 10-(3-アミノフェノキシ)デカン、1, 11-(4-アミノフェノキシ)ウンデカン、1, 11-(3-アミノフェノキシ)ウンデカン、1, 12-(4-アミノフェノキシ)ドデカン、1, 12-(3-アミノフェノキシ)ドデカンなどの芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタンなどの脂環式ジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミンが挙げられる。

[0134] 上記その他のジアミンは、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に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することもできる。

[0135] <テトラカルボン酸二無水物>

上記ジアミン成分と反応させるテトラカルボン酸二無水物成分は特に限定されない。具体的には、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3'-ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピ

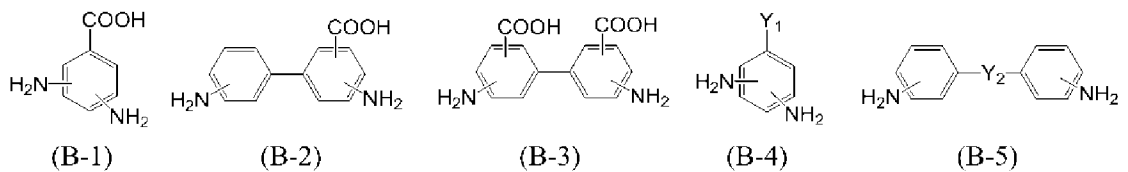
リジンテトラカルボン酸、2, 6-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ピリジン、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、オキシジフタルテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロヘプタンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、ビスクロ [3, 3, 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸、ビスクロ [4, 3, 0] ノナン-2, 4, 7, 9-テトラカルボン酸、ビスクロ [4, 4, 0] デカン-2, 4, 7, 9-テトラカルボン酸、ビスクロ [4, 4, 0] デカン-2, 4, 8, 10-テトラカルボン酸、トリシクロ [6. 3. 0. 0<2, 6>] ウンデカン-3, 5, 9, 11-テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドリナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、ビスクロ [2, 2, 2] オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、テトラシクロ [6, 2, 1, 1, 0, 2, 7] ドデカ-4, 5, 9, 10-テトラカルボン酸、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2: 3, 5: 6ジカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸等から得られるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。勿論、テトラカルボン酸二無水物も、液晶配向膜にした際の液晶配向性、電圧保持特性、蓄積

電荷などの特性に応じて、１種類又は２種類以上併用してもよい。

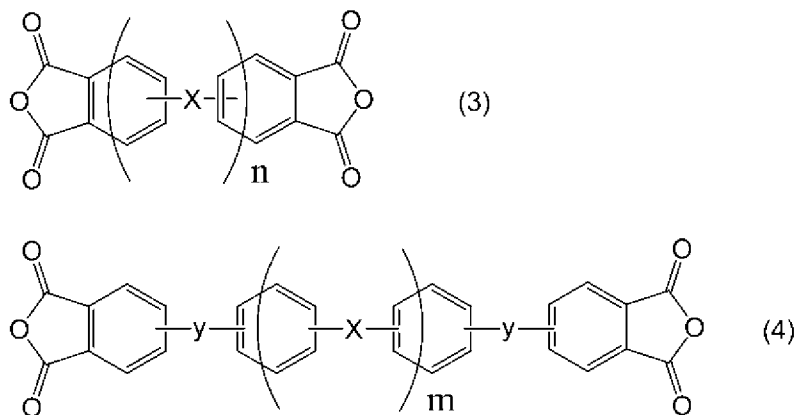
[0136] < (B) 成分 >

本発明の液晶配向剤は、(B) 成分として、下記式 (B-1) ~ (B-5) から選択される少なくとも一種のジアミンを含有するジアミン成分を原料として得られ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重合体、または、下記式 (3) 及び (4) から選択される少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物を含有するテトラカルボン酸二無水物成分と、ジアミンの反応により得られ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重合体を含有する。

[0137] [化39]



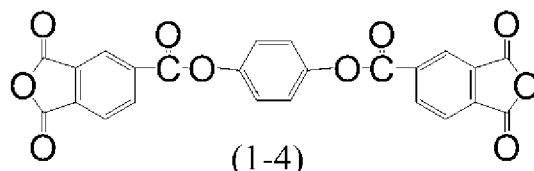
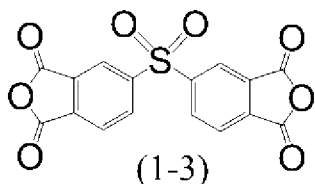
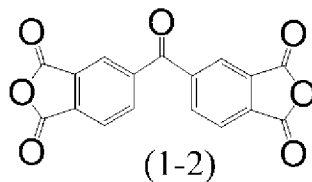
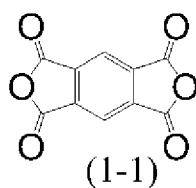
[0138] [化40]



[0139] 上記式 (3) 及び (4) から選択される少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物を原料とすると、光照射により〔液晶 - 配向膜〕間で相互作用するためか、蓄積電荷特性を改善することができる。上記式 (3) 及び (4) から選ばれる式で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、次のような化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0140]

[化41]



[0141] このような上記式（１－１）～（１－４）から選択される少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物は、ポリアミック酸である（Ｂ）成分の合成に用いるテトラカルボン酸二無水物成分の１０～１００％となる量を用いることが好ましい。より好ましくは１０～６０％用いるのがよい。

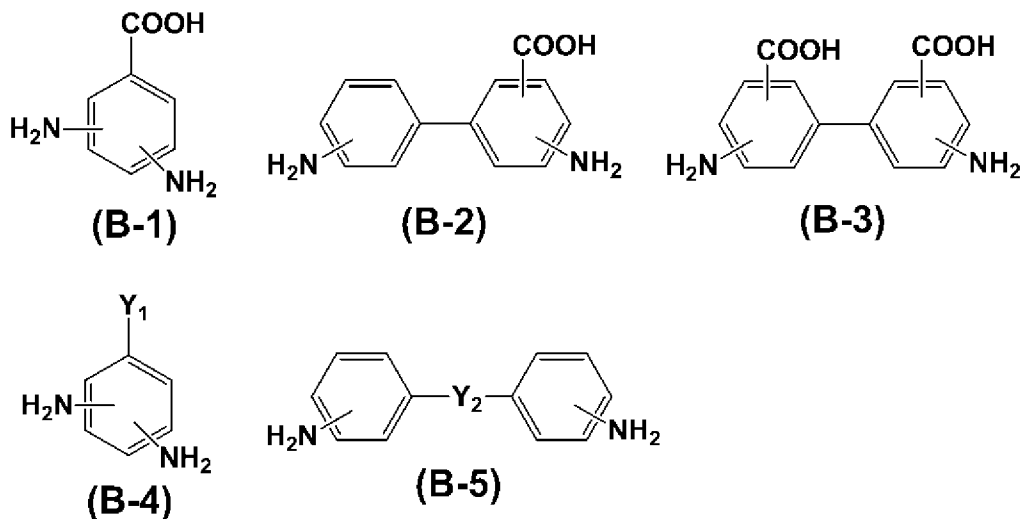
[0142] また、本発明の効果を損わない限りにおいて、上記式（１－１）～（１－４）以外のテトラカルボン酸二無水物を、（Ｂ）成分の原料として用いてもよい。具体例は（Ａ）成分で述べたテトラカルボン酸二無水物が挙げられるが、それらに限定されない。

例えば、脂肪族基や脂環族基を有するテトラカルボン酸二無水物も原料とする場合は、ポリアミック酸である（Ｂ）成分の合成に用いるテトラカルボン酸二無水物成分の０～９０％となる量を用いることが好ましい。

[0143] （Ｂ）成分に、上記式（１－１）～（１－４）から選択される少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物を用いる場合、反応させるジアミン成分は特に限定されず、それらの具体例としては（Ａ）成分で挙げたジアミンが挙げられるが、上記式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）から選ばれる少なくとも１つのジアミンを用いると、蓄積電荷特性の観点から好ましい。

[0144] なお、（Ｂ）成分である重合体は、下記式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）から選択される少なくとも一種のジアミンを含有するジアミン成分を原料として得られ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重合体であっても良い。

[0145] [化42]

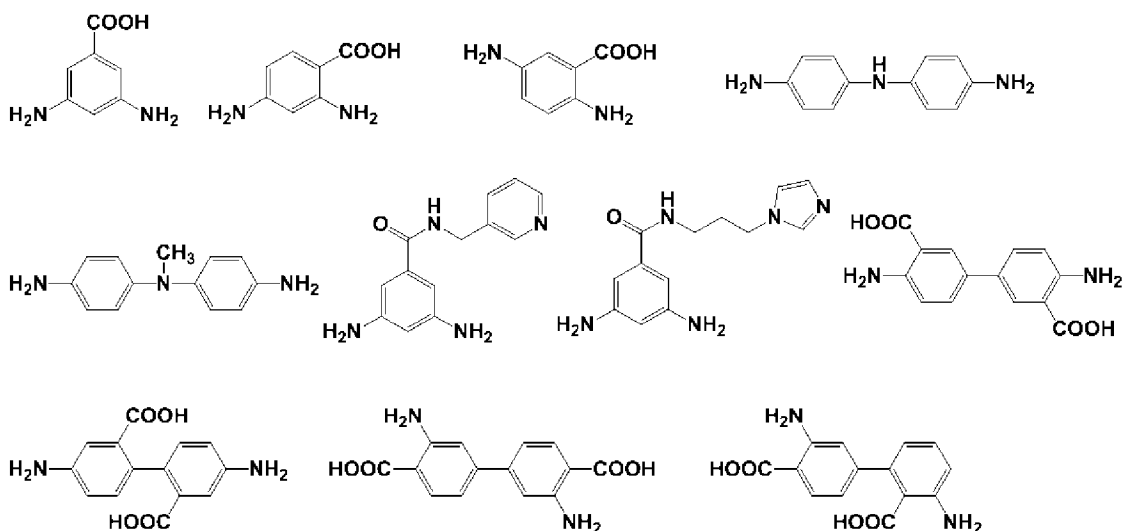


[0146] (式中 Y_1 は二級アミン、三級アミン、または、複素環構造を有する一価の有機基を表し、 Y_2 は二級アミン、三級アミン、または、複素環構造を有する二価の有機基を表す。)

[0147] 上記式(B-1)～(B-5)から選択される、極性の高い特定構造を有するジアミンを少なくとも一種用いたり、さらにカルボキシル基を有するジアミンと、窒素含有芳香族複素環を有するジアミンをそれぞれ少なくとも一種以上併用することで、塩形成や水素結合といった静電的相互作用により電荷移動が促進されるため、蓄積電荷特性を改善することができる。上記式(B-1)～(B-5)から選択される少なくとも一種のジアミンとしては、次のようなジアミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0148]

[化43]



[0149] さらに、(B)成分である重合体は、(A)成分で用いた、液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンをも原料としてもよい。

[0150] このような上記式(B-1)～(B-5)から選択される少なくとも一種のジアミンは、ポリアミック酸である(B)成分の合成に用いるジアミン成分の10モル%～80モル%となる量を用いることが好ましい。

[0151] 上記式(B-1)～(B-5)から選択される少なくとも一種のジアミンを用いる場合、反応させるテトラカルボン酸二無水物成分は特に限定されず、それらの具体例としては、(A)成分で挙げたテトラカルボン酸二無水物が挙げられるが、上記式(3)及び(4)から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物を用いると、蓄積電荷低減の観点から好ましい。

[0152] <重合性化合物>

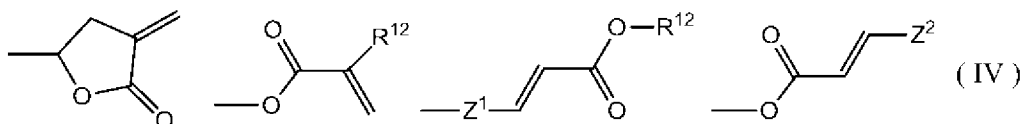
本発明の液晶配向剤には、必要に応じ、2つ以上の末端に光重合又は光架橋する基を有する重合性化合物を含有しても良い。かかる重合性化合物は、光重合又は光架橋する基を有する末端を二つ以上持っている化合物である。ここで、光重合する基を有する重合性化合物とは、光を照射することにより重合を生じさせる官能基を有する化合物である。また、光架橋する基を有する化合物とは、光を照射することにより、重合性化合物の重合体や、ポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミド

ドから選択される少なくとも一種の重合体と反応してこれらと架橋することができる官能基を有する化合物である。なお、光架橋する基を有する化合物は、光架橋する基を有する化合物同士でも反応する。

[0153] 上記重合性化合物を含有させた本発明の液晶配向剤を、SC-PA型液晶ディスプレイなどの垂直配向方式の液晶表示素子に用いることにより、この液晶を垂直に配向させる側鎖及び光反応性の側鎖を有する重合体や、この重合性化合物を単独で用いた場合と比較して、応答速度を顕著に向上させることができ、少ない重合性化合物の添加量でも応答速度を十分に向上させることができる。

[0154] 光重合又は光架橋する基としては、下記式(IV)で表される一価の基が挙げられる。

[0155] [化44]



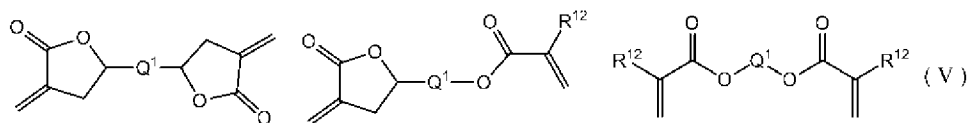
[0156] (R^{12} は、水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z^1 は、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシル基によって置換されていてもよい二価の芳香環若しくは複素環を表す。 Z^2 は炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシル基によって置換されていてもよい一価の芳香環若しくは複素環を表す。)

[0157] 重合性化合物の具体例としては、下記式(V)で表される2つの末端のそれぞれに光重合する基を有する化合物、下記式(VI)で表される光重合する基を有する末端と光架橋する基を有する末端を有する化合物や、下記式(VII)で表される2つの末端のそれぞれに光架橋する基を有する化合物が挙げられる。

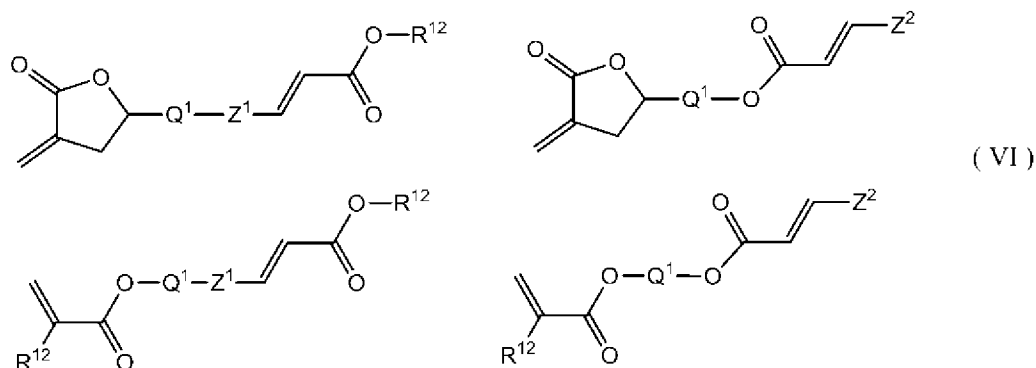
[0158] なお、下記式(V)～(VII)において、 R^{12} 、 Z^1 及び Z^2 は上記式(IV)における R^{12} 、 Z^1 及び Z^2 と同じであり、 Q^1 は二価の有機基である。 Q^1 は、フェニレン基($-C_6H_4-$)、ビフェニレン基($-C_6H_4-C_6H_4-$)、シクロヘキシレン基($-C_6H_{10}-$)等の環構造を有していることが好

ましい。液晶との相互作用が大きくなりやすいためである。

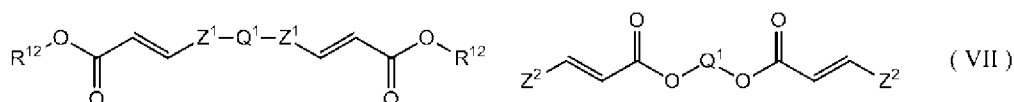
[0159] [化45]



[0160] [化46]

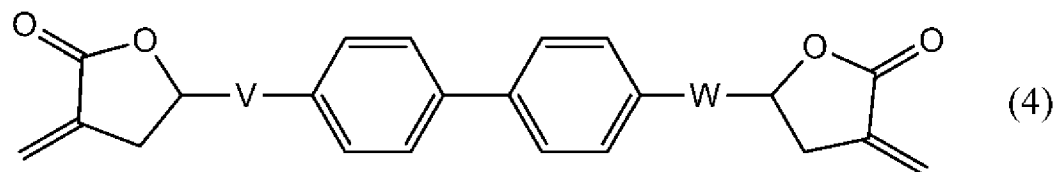


[0161] [化47]



[0162] 式 (V) で表される重合性化合物の具体例は、下記式 (4) で表される重合性化合物が挙げられる。下記式 (4) において、V、Wは、単結合、又は $-R^1O-$ で表され、 R^1 は直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1～10 のアルキレン基であり、好ましくは、 $-R^1O-$ で表され、 R^1 は直鎖状若しくは分岐状の炭素数 2～6 のアルキレン基である。なお、V、Wは、同一でも異なってもよいが、同一であると合成が容易である。

[0163] [化48]



[0164] なお、光重合又は光架橋する基として、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン基ではなく、アクリレート基やメタクリレート基を有する重合性化合物であっても、このアクリレート基やメタクリレート基がオキシアルキレン基等

のスペーサーを介してフェニレン基と結合している構造を有する重合性化合物は、上記両末端に α -メチレン- γ -ブチロラクトン基を有する重合性化合物と同様に、応答速度を特に大幅に向上させることができる。また、アクリレート基やメタクリレート基がオキシアルキレン基等のスペーサーを介してフェニレン基と結合している構造を有する重合性化合物は、熱に対する安定性が向上し、高温、例えば、200℃以上の焼成温度に十分耐えることができる。

[0165] <ポリアミック酸の合成>

ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応により、ポリアミック酸を得るにあたっては、公知の合成手法を用いることができる。一般的には、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを有機溶媒中で反応させる方法である。ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応は、有機溶媒中で比較的容易に進行し、かつ副生成物が発生しない点で有利である。

[0166] 上記反応に用いる有機溶媒としては、生成したポリアミック酸が溶解するものであれば特に限定されない。さらに、ポリアミック酸が溶解しない有機溶媒であっても、生成したポリアミック酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。なお、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミック酸を加水分解させる原因となるので、有機溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

[0167] 上記反応に用いる有機溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N-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、2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイ

ソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテート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モノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、ジグリム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-エチ

ルー 1-ヘキサノール等が挙げられる。これらの有機溶媒は単独又は混合して使用してもよい。

[0168] ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを有機溶媒中で反応させる方法は、ジアミン成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌し、テトラカルボン酸二無水物成分をそのまま、又は有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸二無水物成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミン成分を添加する方法、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを交互に添加する方法などのいずれでもよい。また、ジアミン成分又はテトラカルボン酸二無水物成分が複数種の化合物からなる場合は、予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、さらに個別に反応させた低分子量体を混合反応させ高分子量体としてもよい。

[0169] ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを反応させる際の温度は、例えば -20°C ～ 150°C 、好ましくは -5°C ～ 100°C の範囲である。また、反応は、例えば、反応液に対してジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分との合計の濃度が1～50質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。

[0170] 上記の重合反応における、ジアミン成分の合計モル数に対するテトラカルボン酸二無水物成分の合計モル数の比率は、得ようとするポリアミック酸の分子量に応じて選択できる。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アミック酸の分子量は大きくなり、好ましい範囲を示すならば0.8～1.2である。

[0171] 本発明に用いられるポリアミック酸を合成する方法は上記の手法に限定されず、一般的なポリアミック酸の合成方法と同様に、上記のテトラカルボン酸二無水物に代えて、対応する構造のテトラカルボン酸又はテトラカルボン酸ジハライドなどのテトラカルボン酸誘導体を用い、公知の方法で反応させることでも対応するポリアミック酸を得ることができる。

[0172] 上記したポリアミック酸をイミド化させてポリイミドとする方法としては

、ポリアミック酸の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する触媒イミド化が挙げられる。なお、ポリアミック酸からポリイミドへのイミド化率は、必ずしも100%である必要はない。

[0173] ポリアミック酸を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は、100℃～400℃、好ましくは120℃～250℃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ことが好ましい。

[0174] ポリアミック酸の触媒イミド化は、ポリアミック酸の溶液に、塩基性触媒と酸無水物とを添加し、-20～250℃、好ましくは0～180℃で攪拌することにより行うことができる。塩基性触媒の量はアミド酸基の0.5～30モル倍、好ましくは2～20モル倍であり、酸無水物の量はアミド酸基の1～50モル倍、好ましくは3～30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などを挙げることができ、中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などを挙げることができ、中でも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。

[0175] また、ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドと、上記ポリアミック酸の合成と同様のジアミンとの反応や、テトラカルボン酸ジエステルと上記ポリアミック酸の合成と同様のジアミンとを適当な縮合剤や、塩基の存在下等にて反応させることにより、製造することができる。また、上記の方法で予めポリアミック酸を合成し、高分子反応を利用してアミック酸中のカルボン酸をエステル化することでも得ることができる。具体的には、例えば、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとを塩基と有機溶剤の存在下で-20℃～150℃、好ましくは0℃～50℃において、30分～24時間、好ましくは1時間～4時間反応させることによって、ポリアミック酸エステルを合成することができる。そして、ポリア

ミック酸エステルを高温で加熱し、脱アルコールを促し閉環させることによって、ポリイミドを得ることができる。

[0176] 反応溶液から、生成したポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体又はポリイミドを回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して沈殿させればよい。沈殿に用いる貧溶媒としてはメタノール、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、エタノール、トルエン、ベンゼン、水などを挙げることができる。貧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、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、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。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素などが挙げられ、これらの内から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

[0177] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は上記式(1)で表される構造を側鎖に有する少なくとも1つの重合体を含有するが、かかる重合体の含有量は1～20質量%が好ましく、より好ましくは3～15質量%、特に好ましくは3～10質量%である。また、2つ以上の末端に光重合又は光架橋する基をそれぞれ有する重合性化合物を含有する場合、その含有量は、上記重合体100質量部に対して、1～50質量部が好ましく、さらに好ましくは5～30質量部である。

[0178] また、本発明の液晶配向剤は、上記重合体以外の他の重合体を含有していてもよい。その際、重合体全成分中におけるかかる他の重合体の含有量は0.5～80質量%が好ましく、より好ましくは20～50質量%である。

[0179] 液晶配向剤が有する重合体の分子量は、液晶配向剤を塗布して得られる液晶配向膜の強度及び、塗膜形成時の作業性、塗膜の均一性を考慮した場合、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量で

5,000～1,000,000が好ましく、10,000～150,000がより好ましい。

[0180] 液晶配向剤が含有する溶媒は、特に限定はなく、上記式(1)で表される構造を側鎖に有する重合体、及び、必要に応じて含有される、2つ以上の末端に光重合又は光架橋する基をそれぞれ有する重合性化合物等の含有成分を溶解又は分散できるものであればよい。例えば、上記のポリアミック酸の合成で例示したような有機溶媒を挙げることができる。中でもN-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N-エチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドは、溶解性の点から好ましい。もちろん、2種類以上の混合溶媒でもよい。

[0181] また、塗膜の均一性や平滑性を向上させる溶媒を、液晶配向剤の含有成分の溶解性が高い溶媒に混合して使用すると好ましい。かかる溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテート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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピ

レングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、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、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、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、2-エチル-1-ヘキサノールなどが挙げられる。これらの溶媒は複数種類を混合してもよい。これらの溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の5~80質量%が好ましく、20~60質量%がより好ましい。

[0182] 液晶配向剤には、上記以外の成分を含有してもよい。その例としては、液晶配向剤を塗布した際の膜厚均一性や表面平滑性を向上させる化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物などが挙げられる。

[0183] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

より具体的には、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、F173、R-30（大日本インキ社製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子社製）などが挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、液晶配向剤に含有される重合体の総量100質量部に対して、好ましくは0.01～2質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

[0184] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物などが挙げられる。例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-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romo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、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、3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N, N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0185] また液晶配向膜の膜強度をさらに上げるために2, 2'-ビス(4-ヒドロキシー-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン、テトラ(メトキシメチル)ビスフェノール等のフェノール化合物を添加してもよい。これらの化合物は、液晶配向剤に含有される重合体の総量100質量部に対して0.1~30質量部が好ましく、1~20質量部がより好ましい。

[0186] さらに、液晶配向剤には、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、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や導電物質を添加してもよい。

[0187] この液晶配向剤を基板上に塗布して焼成することにより、液晶を垂直に配向させる液晶配向膜を形成することができる。本発明の液晶配向剤の使用により、得られる液晶配向膜を用いた液晶表示素子の応答速度を速いものとすることができる。また、本発明の液晶配向剤中に含有してもよい、2つ以上の末端に光重合又は光架橋する基をそれぞれ有する重合性化合物は、液晶配向剤に含有させずに、又は液晶配向剤とともに、液晶中に含有させることにより、所謂、PSAモードにおいても光反応が高感度化し、少ない紫外線の照射量でもチルト角を付与することができる。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] 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。

[0191] 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。

[0192] 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120～300℃であり、さらに好ましくは150℃～250℃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20分～90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。

[0193] 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10～100nmである。

[0194] <液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、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本発明の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、本発明の液晶配向剤を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し、すなわち、液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、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。

[0195] 本発明の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、重合性化合物を重合させると共に、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を反応させることにより、より効率的に液晶の配向が固定化され、応答速度が顕著に優れた液晶表示素子となる。

[0196] 本発明の液晶表示素子に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

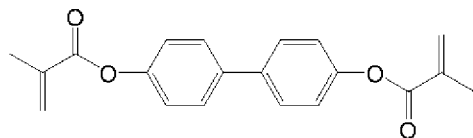
成された基板である。具体例としては、上記液晶配向膜で記載した基板と同様のものを挙げることができる。従来の電極パターンや突起パターンが設けられた基板を用いてもよいが、本発明の液晶表示素子においては、上記本発明の液晶配向剤を用いているため、片側基板に例えば1から10 μ mのライン／スリット電極パターンを形成し、対向基板にはスリットパターンや突起パターンを形成していない構造においても動作可能であり、この構造の液晶表示素子によって、製造時のプロセスを簡略化でき、高い透過率を得ることができる。

[0197] また、TF 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。

[0198] 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。

[0199] 本発明の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MLC-6608やMLC-6609などのネガ型の液晶を用いることができる。また、PSAモードでは、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。

[0200] [化49]



[0201] 本発明において、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1～30 μm 、より好ましくは2～10 μm である。

[0202] 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5～30 V p-p、好ましくは5～20 V p-pである。紫外線の照射量は、例えば、1～60 J、好ましくは40 J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。

[0203] 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

[0204] 以下、実施例に基づいてさらに詳述するが、本発明はこの実施例により何ら限定されるものではない。

[0205] <液晶配向剤の合成>

下記液晶配向剤の調製で用いた略号は以下のとおりである。

(酸二無水物)

BODA : 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

CBDA : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

PMDA : ピロメリット酸二無水物

TCA : 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸-1, 4, 2, 3-二無水物

(ジアミン)

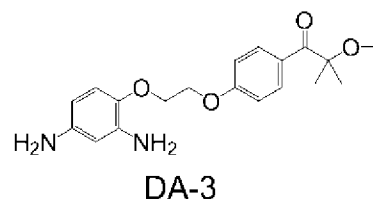
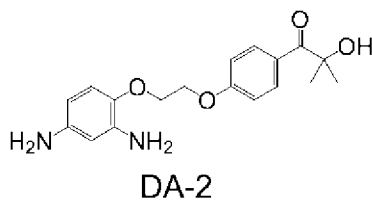
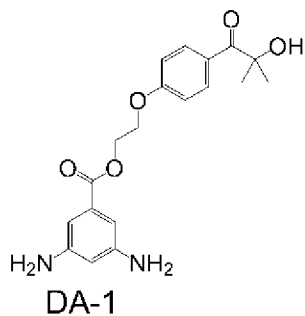
p-PDA : p-フェニレンジアミン

DBA : 3, 5-ジアミノ安息香酸

3AMPDA : 3, 5-ジアミノ-N-(ピリジン-3-イルメチル)ベンズアミド

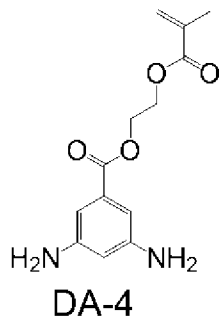
[0206] 下記式DA-1～DA-3で表される感光性ジアミン

[0207] [化50]



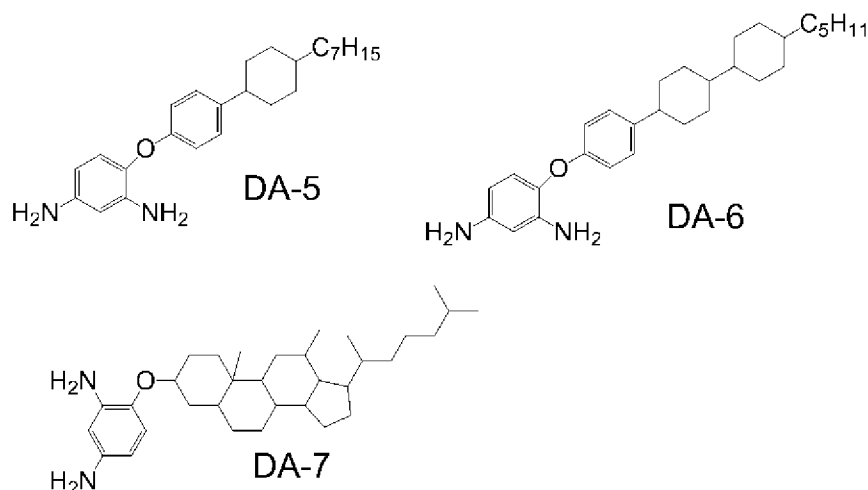
[0208] 下記式DA-4で表される重合性ジアミン

[0209] [化51]



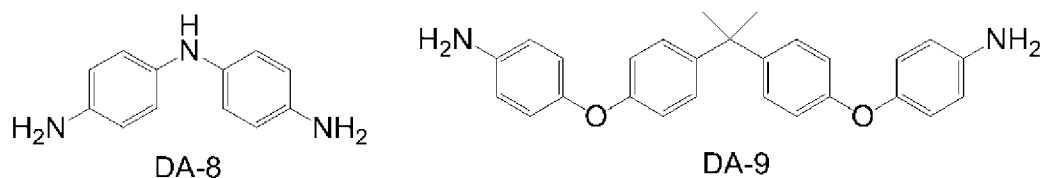
[0210] 下記式DA-5～DA-7で表される垂直配向性側鎖ジアミン

[0211] [化52]



[0212] 下記式DA-8～9で表されるジアミン

[0213] [化53]



[0214] <溶媒>

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

BCS : ブチルセロソルブ

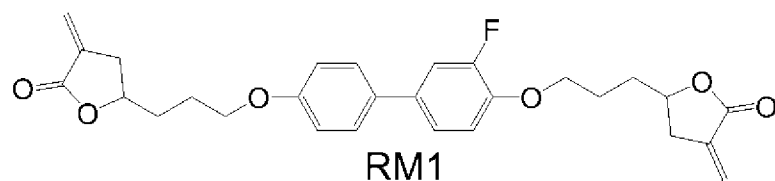
<添加剤>

3AMP : 3-ピコリルアミン

<重合性化合物>

下記式RM1で表される重合性化合物

[0215] [化54]



[0216] また、ポリイミドの分子量測定条件は、以下の通りである。

装置 : センシュー科学社製 常温ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 装

置 (SSC-7200)

カラム: Shodex社製カラム (KD-803、KD-805)

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、臭化リチウム水和物 ($\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$) が 30 mmol/L 、リン酸・無水結晶 (オーリン酸) が 30 mmol/L 、テトラヒドロフラン (THF) が 10 ml/L)

流速: 1.0 ml/分

検量線作成用標準サンプル: 東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサイド (分子量約 $9000, 000, 150, 000, 100, 000, 30, 000$)、および、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール (分子量 約 $12, 000, 4, 000, 1, 000$)。

[0217] また、ポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。ポリイミド粉末 20 mg を NMR サンプル管 (草野科学社製 NMR サンプリングチューブスタンダード $\phi 5$) に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド ($\text{DMSO}-d_6$ 、 0.05% TMS 混合品) 1.0 ml を添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液を日本電子データム社製 NMR 測定器 (JNW-EC500) にて 500 MHz 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、 $9.5 \sim 10.0\text{ ppm}$ 付近に現れるアミック酸の 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。なお下記式において、 x はアミック酸の 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 はポリアミック酸 (イミド化率が 0%) の場合におけるアミック酸の NH 基のプロトン 1 個に対する基準プロトンの個数割合である。

[0218] $\text{イミド化率}(\%) = (1 - \alpha \cdot x / y) \times 100$

[0219] (合成例 1)

BODA (10.01 g 、 40.0 mmol)、3AMPDA (4.8

5 g、20.0 mmol)、DA-2 (13.22 g、40.0 mmol)、DA-5 (15.22 g、40.0 mmol) をNMP (164.6 g) 中で溶解し、60℃で5時間反応させたのち、CBDA (11.57 g、59.0 mmol) とNMP (54.9 g) を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

[0220] このポリアミック酸溶液 (250 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 (46.4 g)、およびピリジン (14.4 g) を加え、70℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (3300 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 (A) を得た。このポリイミドのイミド化率は72%であり、数平均分子量は14000、重量平均分子量は38000であった。

[0221] 得られたポリイミド粉末 (A) (6.0 g) にNMP (44.0 g) を加え、70℃にて20時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1質量% NMP溶液) 6.0 g、NMP (4.0 g)、BCS (40.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤 (U1) を得た。

[0222] (合成例2)

BODA (10.01 g、40.0 mmol)、3AMPDA (4.85 g、20.0 mmol)、DA-1 (14.34 g、40.0 mmol)、DA-5 (15.22 g、40.0 mmol) をNMP (168.0 g) 中で溶解し、60℃で5時間反応させたのち、CBDA (11.57 g、59.0 mmol) とNMP (55.98 g) を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

[0223] このポリアミック酸溶液 (250 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 (45.4 g)、およびピリジン (14.0 g) を加え、70℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (3300 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 (B) を得た。この

ポリイミドのイミド化率は73%であり、数平均分子量は18000、重量平均分子量は37000であった。

[0224] 得られたポリイミド粉末(B) (6.0 g) にNMP (44.0 g) を加え、70℃にて20時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP(1質量%NMP溶液) 6.0 g、NMP(4.0 g)、BCS (40.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤(U2)を得た。

[0225] (合成例3)

BODA (10.01 g、40.0 mmol)、3AMPDA (4.85 g、20.0 mmol)、DA-3 (13.78 g、40.0 mmol)、DA-5 (15.22 g、40.0 mmol) をNMP (166.2 g) 中で溶解し、60℃で5時間反応させたのち、CBDA (11.57 g、59.0 mmol) とNMP (55.42 g) を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

[0226] このポリアミック酸溶液(250 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(45.49 g)、およびピリジン(14.3 g)を加え、70℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(3300 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(C)を得た。このポリイミドのイミド化率は72%であり、数平均分子量は21000、重量平均分子量は82000であった。

[0227] 得られたポリイミド粉末(C) (6.0 g) にNMP (44.0 g) を加え、70℃にて20時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP(1質量%NMP溶液) 6.0 g、NMP(4.0 g)、BCS (40.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤(U3)を得た。

[0228] (合成例4)

TCA (11.21 g、50.0 mmol)、p-PDA (4.33 g、40.0 mmol)、DA-3 (6.89 g、20.0 mmol)、DA-5 (7.61 g、20.0 mmol)、DA-7 (9.90 g、20.0 m

mol) を NMP (148.6 g) 中で溶解し、80℃で5時間反応させたのち、CBDA (9.61 g、49.0 mmol) と NMP (49.54 g) を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

[0229] このポリアミック酸溶液 (220 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 (35.1 g)、およびピリジン (10.9 g) を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (2900 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 (D) を得た。このポリイミドのイミド化率は51%であり、数平均分子量は11000、重量平均分子量は25000であった。

[0230] 得られたポリイミド粉末 (D) (6.0 g) に NMP (44.0 g) を加え、70℃にて20時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1 質量% NMP 溶液) 6.0 g、NMP (4.0 g)、BCS (40.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤 (U4) を得た。

[0231] (合成例5)

BODA (10.01 g、40.0 mmol)、DA-4 (7.93 g、30.0 mmol)、DA-3 (10.33 g、30.0 mmol)、DA-5 (7.61 g、20.0 mmol)、DA-6 (8.69 g、20.0 mmol) を NMP (168.4 g) 中で溶解し、80℃で5時間反応させたのち、CBDA (11.57 g、49.0 mmol) と NMP (56.14 g) を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

[0232] このポリアミック酸溶液 (250 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 (27.2 g)、およびピリジン (70.2 g) を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (3500 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 (E) を得た。このポリイミドのイミド化率は59%であり、数平均分子量は14000、重量平均分子量は51000であった。

[0233] 得られたポリイミド粉末 (E) (6.0 g) に NMP (44.0 g) を加え、70℃にて20時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP(1質量%NMP溶液)6.0 g、NMP(4.0 g)、BCS (40.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤 (U5) を得た。

[0234] (合成例6)

BODA (18.77 g、75.0 mmol)、DBA (3.04 g、20.0 mmol)、DA-8 (9.96 g、50.0 mmol)、DA-5 (11.42 g、30.0 mmol) を NMP (143.7 g) 中で溶解し、60℃で5時間反応させたのち、CBDA (4.12 g、21.0 mmol) と NMP (47.89 g) を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

[0235] このポリアミック酸溶液 (180 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 (19.1 g)、およびピリジン (14.8 g) を加え、80℃で4時間反応させた。この反応溶液をメタノール (2200 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 (E) を得た。このポリイミドのイミド化率は57%であり、数平均分子量は12000、重量平均分子量は39000であった。

[0236] 得られたポリイミド粉末 (E) (6.0 g) に NMP (44.0 g) を加え、70℃にて20時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP(1質量%NMP溶液)6.0 g、NMP(4.0 g)、BCS (40.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤 (L1) を得た。

[0237] (合成例7)

BODA (12.51 g、50.0 mmol)、DBA (12.93 g、85.0 mmol)、DA-9 (6.16 g、15.0 mmol) を NMP (123.3 g) 中で溶解し、60℃で3時間反応させたのち、CBDA (9.51 g、48.5 mmol) と NMP (41.11 g) を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

[0238] このポリアミック酸溶液（180 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（44.4 g）、およびピリジン（13.8 g）を加え、80℃で2時間反応させた。この反応溶液をメタノール（2400 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（F）を得た。このポリイミドのイミド化率は70%であり、数平均分子量は12000、重量平均分子量は31000であった。

[0239] 得られたポリイミド粉末（F）（6.0 g）にNMP（44.0 g）を加え、70℃にて20時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP（1質量%NMP溶液）6.0 g、NMP（4.0 g）、BCS（40.0 g）を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤（L2）を得た。

[0240] （合成例8）

BODA（5.00 g、20.0 mmol）、DBA（6.09 g、40.0 mmol）、3AMPDA（7.27 g、30.0 mmol）、DA-5（11.42 g、30.0 mmol）をNMP（136.5 g）中で溶解し、60℃で3時間反応させたのち、PMDA（4.36 g、48.5 mmol）とCBDA（11.37 g、58.0 mmol）とNMP（45.51 g）を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

[0241] このポリアミック酸溶液（180 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（40.0 g）、およびピリジン（12.4 g）を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール（2300 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（G）を得た。このポリイミドのイミド化率は78%であり、数平均分子量は9000、重量平均分子量は20000であった。

[0242] 得られたポリイミド粉末（G）（6.0 g）にNMP（44.0 g）を加え、70℃にて20時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP（1質量%NMP溶液）6.0 g、NMP（4.0 g）、BCS（40.0 g）を加え、室温で5時

間攪拌することにより液晶配向剤（L 3）を得た。

[0243] [表1]

配向剤	テトラカルボン酸二無水物 (mol%)				ジアミン (mol%)											
	BODA	CBDA	PMDA	TCA	DA-1	DA-2	DA-3	DA-4	DA-5	DA-6	DA-7	DA-8	DA-9	p-PDA	DBA	3AMPDA
U1	40	60				40			40							20
U2	40	60			40				40							20
U3							40		40							20
U4		50		50			20		20		20			60		
U5	40	60					30	30	20	20						
L1	75	25							30			50			20	
L2	50	50											15		85	
L3	20	60	20						30							

[0244] (実施例1)

合成例1で得られた液晶配向剤（U1）を第1成分として3.0g、実施例5で得られた液晶配向剤（L1）を第2成分として7.0gを混合し、1時間攪拌することにより液晶配向剤（A1）を調製した。

[0245] <液晶セルの作製>

実施例1で得られた液晶配向剤（A1）を用いて下記に示すような手順で液晶セルの作製を行った。実施例1で得られた液晶配向剤（A1）を、画素サイズが $100\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ でライン／スペースがそれぞれ $5\mu\text{m}$ のITO電極パターンが形成されているITO電極基板のITO面にスピンコートし、 80°C のホットプレートで90秒間乾燥した後、 200°C の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚 100nm の液晶配向膜を形成した。

[0246] また、液晶配向剤（A1）を電極パターンが形成されていないITO面にスピンコートし、 80°C のホットプレートで90秒乾燥させた後、 200°C の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚 100nm の液晶配向膜を形成した。

[0247] 上記の2枚の基板について一方の基板の液晶配向膜上に $4\mu\text{m}$ のビーズスペーサーを散布した後、その上からシール剤（溶剤型熱硬化タイプのエポキシ樹脂）を印刷した。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、先の基板と貼り合せた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルにPSA用重合性化合物含有液晶MLC-3023（メルク社製

商品名)を減圧注入法によって注入し、液晶セルを作製した。

[0248] 得られた液晶セルの応答速度を、下記方法により測定した。その後、この液晶セルに15VのDC電圧を印加した状態で、この液晶セルの外側から365nmのバンドパスフィルターを通したUVを10J/cm²照射した。なお、UVの照度は、ORC社製UV-MO3Aを用いて測定した。その後、液晶セル中に残存している未反応の重合性化合物を失活させる目的で、電圧を印加していない状態で東芝ライテック社製UV-FL照射装置を用いてUV(UVランプ:FLR40SUUV32/A-1)を30分間照射した。その後、再び応答速度を測定し、UV照射前後での応答速度を比較した。また、UV照射後のセルについて画素部分のプレチルト角を測定した。

また、各セルの残留DC電圧を測定した。結果を表に示す。

[0249] 「応答速度の測定方法」

まず、バックライト、クロスニコルの状態にした一組の偏光版、光量検出器の順で構成される測定装置において、一組の偏光版の間に液晶セルを配置した。このときライン/スペースが形成されているITO電極のパターンがクロスニコルに対して45°の角度になるようにした。そして、上記の液晶セルに電圧±7V、周波数1kHzの矩形波を印加し、光量検出器によって観測される輝度が飽和するまでの変化をオシロスコープにて取り込み、電圧を印加していない時の輝度を0%、±6Vの電圧を印加し、飽和した輝度の値を100%として、輝度が10%から90%まで変化するのにかかる時間を応答速度とした。

[0250] 「プレチルト角の測定」

名菱テクニカ製LCDアナライザーLCA-LUV42Aを使用した。

[0251] 「残留DC電圧の評価」

上記で製造した液晶セルに対し、直流2Vを重畳した30Hz、7.8Vppの矩形波を23℃で100時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧(残留DC電圧)をフリッカー消去法により求めた。この値はDC蓄積により発生する残像の指標となり、この値がおおむね30m

V以下であるとき、残像特性に優れていると判断した。

[0252] (実施例2)

液晶配向剤(L1)を液晶配向剤(L2)とした以外は、実施例1と同様の操作を行い液晶配向剤(A2)を調製した。さらに実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0253] (実施例3)

液晶配向剤(L1)を液晶配向剤(L3)とした以外は、実施例1と同様の操作を行い液晶配向剤(A3)を調製した。さらに実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0254] (実施例4)

液晶配向剤(U1)を液晶配向剤(U2)とした以外は、実施例1と同様の操作を行い液晶配向剤(A4)を調製した。さらに実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0255] (実施例5)

液晶配向剤(L1)を液晶配向剤(L2)とした以外は、実施例4と同様の操作を行い液晶配向剤(A5)を調製した。さらに実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0256] (実施例6)

液晶配向剤(L1)を液晶配向剤(L3)とした以外は、実施例4と同様の操作を行い液晶配向剤(A6)を調製した。さらに実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0257] (実施例7)

液晶配向剤(U1)を液晶配向剤(U3)とした以外は、実施例1と同様の操作を行い液晶配向剤(A7)を調製した。さらに実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0258] (実施例8)

液晶配向剤(L1)を液晶配向剤(L2)とした以外は、実施例7と同様の操作を行い液晶配向剤(A8)を調製した。さらに実施例1と同様の操作

を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0259] (実施例 9)

液晶配向剤 (L 1) を液晶配向剤 (L 3) とした以外は、実施例 7 と同様の操作を行い液晶配向剤 (A 9) を調製した。さらに実施例 1 と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0260] (実施例 10)

液晶配向剤 (U 1) を液晶配向剤 (U 4) とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行い液晶配向剤 (A 10) を調製した。さらに実施例 1 と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0261] (実施例 11)

液晶配向剤 (L 1) を液晶配向剤 (L 2) とした以外は、実施例 10 と同様の操作を行い液晶配向剤 (A 11) を調製した。さらに実施例 1 と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0262] (実施例 12)

液晶配向剤 (L 1) を液晶配向剤 (L 3) とした以外は、実施例 10 と同様の操作を行い液晶配向剤 (A 12) を調製した。さらに実施例 1 と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0263] (実施例 13)

液晶配向剤 (U 1) を液晶配向剤 (U 5) とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行い液晶配向剤 (A 13) を調製した。さらに実施例 1 と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0264] (実施例 14)

液晶配向剤 (L 1) を液晶配向剤 (L 2) とした以外は、実施例 13 と同様の操作を行い液晶配向剤 (A 14) を調製した。さらに実施例 1 と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0265] (実施例 15)

液晶配向剤 (L 1) を液晶配向剤 (L 3) とした以外は、実施例 13 と同様の操作を行い液晶配向剤 (A 15) を調製した。さらに実施例 1 と同様の

操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0266] (実施例16)

液晶配向剤(U5)を第1成分として5.0g、液晶配向剤(L1)を第2成分として5.0g、さらに重合性化合物として0.06g(液晶配向剤の固形分に対して10質量%)を混合し、1時間攪拌することにより液晶配向剤(A16)を調製した。さらにPSA用重合性化合物を含んでいない液晶としてMLC-6608を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0267] (比較例1)

液晶配向剤として液晶配向剤(U1)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0268] (比較例2)

液晶配向剤として液晶配向剤(U2)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0269] (比較例3)

液晶配向剤として液晶配向剤(U3)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0270] (比較例4)

液晶配向剤として液晶配向剤(U4)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0271] (比較例5)

液晶配向剤として液晶配向剤(U5)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い応答速度、プレチルト角、残留DC電圧を測定した。

[0272]

[表2]

	液晶配向剤	配向剤含有成分		応答速度 (msec)		チルト角	R D C (mV)
		成分 1	成分 2	初期	UV 後		
実施例 1	A 1	U 1	L 1	2 0 0 <	28	88.4	17
実施例 2	A 2	U 1	L 2	2 0 0 <	22	87.7	12
実施例 3	A 3	U 1	L 3	2 0 0 <	34	88.9	21
実施例 4	A 4	U 2	L 1	2 0 0 <	31	88.7	26
実施例 5	A 5	U 2	L 2	2 0 0 <	26	88.4	4
実施例 6	A 6	U 2	L 3	2 0 0 <	38	89.3	25
実施例 7	A 7	U 3	L 1	2 0 0 <	19	87.1	20
実施例 8	A 8	U 3	L 2	2 0 0 <	18	86.7	28
実施例 9	A 9	U 3	L 3	2 0 0 <	21	88.1	22
実施例 1 0	A 1 0	U 4	L 1	2 0 0 <	30	88.6	12
実施例 1 1	A 1 1	U 4	L 2	2 0 0 <	24	88.4	8
実施例 1 2	A 1 2	U 4	L 3	2 0 0 <	36	89.1	20
実施例 1 3	A 1 3	U 5	L 1	2 0 0 <	24	88.2	12
実施例 1 4	A 1 4	U 5	L 2	2 0 0 <	20	88	9
実施例 1 5	A 1 5	U 5	L 3	2 0 0 <	28	88.6	18
実施例 1 6	A 1 6	U 5	L 1	2 0 0 <	24	88.3	21
比較例 1	U 1	—	—	2 0 0 <	20	87.7	183
比較例 2	U 2	—	—	2 0 0 <	23	88.1	197
比較例 3	U 3	—	—	2 0 0 <	18	86.6	211
比較例 4	U 4	—	—	2 0 0 <	22	88.3	141
比較例 5	U 5	—	—	2 0 0 <	20	88.1	328

[0273] 上記結果に示したように実施例 1 ～ 1 2 ではラジカル発生構造を有する成分 1 を導入することで、UV 照射によってチルト角が付与されており、応答速度が向上していることがわかる。さらに残留 D C 電圧特性も良好であり、長時間の D C 印可後でもほとんど残留 D C 電圧の蓄積が無いことがわかる。

一方で、比較例では成分 2 が導入されていないため、長時間の D C 印加によって残留 D C 電圧が蓄積していることが確認された。

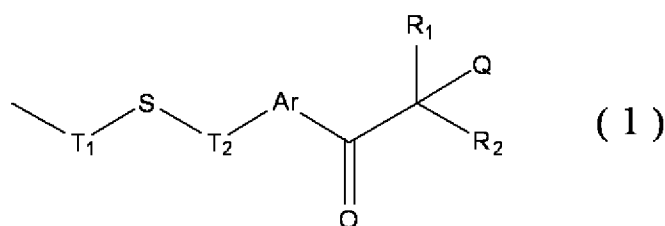
以上のように、ラジカル発生構造を有する第一の成分と残留 D C 電圧の抑制に効果のある第二の成分を併用することで、長波長（例えば 3 6 5 nm）の紫外線照射でも応答速度が向上でき、かつ、残像特性に優れた液晶表示素子を提供することが可能となる。

請求の範囲

[請求項1] 下記（A）成分、（B）成分及び有機溶剤を含有することを特徴とする液晶配向剤。

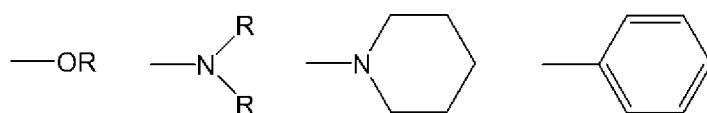
（A）成分：液晶を垂直に配向させる側鎖と、下記式（1）で表される紫外線照射によってラジカルを発生する部位を有する側鎖とを有するポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される少なくとも一種の重合体。

[化1]



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り、 T_1 、 T_2 はそれぞれ独立して、単結合又は ---O--- 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---NHCO--- 、 ---CONH--- 、 ---NH--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{---N(CH}_3\text{)---}$ 、 $\text{---CON(CH}_3\text{)---}$ 、 $\text{---N(CH}_3\text{)CO---}$ の結合基であり、 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 $\text{---CH}_2\text{---}$ または $\text{---CF}_2\text{---}$ 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、二価の複素環であり、 Q は下記から選ばれる構造を表す。

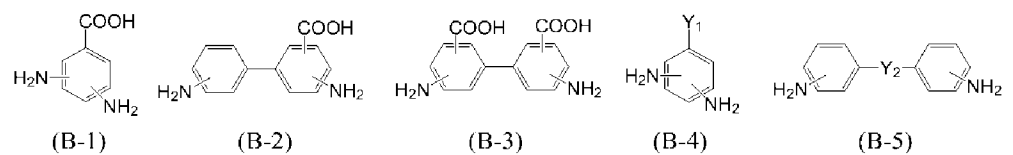
[化2]



R は水素原子もしくは炭素原子数1～4のアルキル基である。

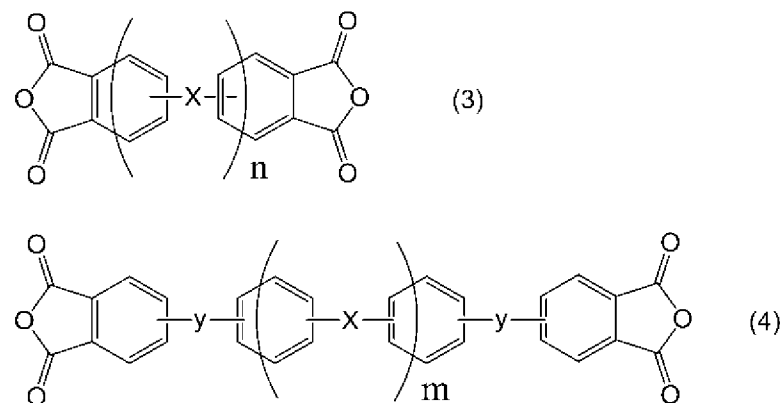
(B) 成分：下記式 (B-1) ~ (B-5) から選択される少なくとも一種のジアミンを含有するジアミン成分を原料として得られるポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される重合体、または、下記式 (3) 及び (4) から選択される少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物を含有するテトラカルボン酸二無水物成分を原料として得られるポリイミド前駆体、及び、このポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドから選択される重合体。

[化3]



Y_1 は二級アミン、三級アミン又は複素環構造を有する一価の有機基であり、 Y_2 は二級アミン、三級アミン又は複素環構造を有する二価の有機基である。

[化4]



n 、 m は 0 または 1 であり、 X 、 y は単結合、カルボニル、エステル、フェニレン、スルホニル基である。

[請求項2] 請求項 1 に記載の液晶配向剤を基板に塗布し、焼成して得られることを特徴とする液晶配向膜。

[請求項3] 請求項 1 に記載の液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られた液晶配

向膜に接触させて液晶層を設け、この液晶層に電圧を印可しながら紫外線を照射して液晶セルを具備することを特徴とする液晶表示素子。

[請求項4] 請求項1に記載の液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られた液晶配向膜に接触させて液晶層を設け、この液晶層に電圧を印可しながら紫外線を照射して液晶セルを作製することを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08L79/08(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)

G02F1/1337, C08G73/10, C08L79/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/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 2014/038431 A1 (Sharp Corp.), 13 March 2014 (13.03.2014), paragraphs [0012] to [0027] & US 2015/0234236 A1 paragraphs [0013] to [0033]	1-4
P, X	WO 2015/115588 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 August 2015 (06.08.2015), paragraphs [0176] to [0180], [0213] to [0214] & TW 201541163 A	1-4

☐ 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
25 April 2016 (25.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

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 (I P C))

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08L79/08(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 (I P C))

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10, C08L79/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 2014/038431 A1 (シャープ株式会社) 2014.03.13, 段落 [0 0 1 2] - [0 0 2 7] & US 2015/0234236 A1, 段落 [0 0 1 3] - [0 0 3 3]	1-4
P, X	WO 2015/115588 A1 (日産化学工業株式会社) 2015.08.06, 段落 [0 1 7 6] - [0 1 8 0], [0 2 1 3] - [0 2 1 4] & TW 201541163 A	1-4

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

2 5 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

磯野 光司

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 5

2 L

3 4 1 1