

(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)

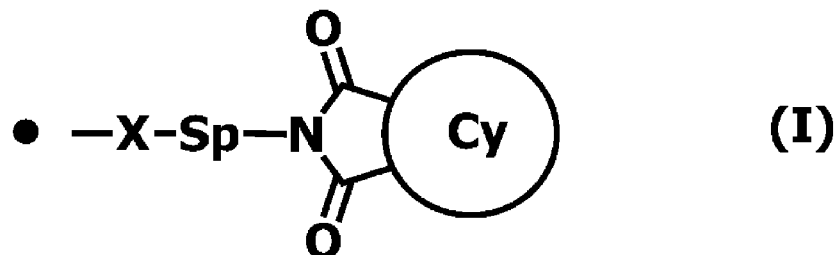


(10) 国際公開番号
WO 2016/140328 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056665
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 3 日(03.03.2016)
- (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 2015-042877 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: 橋本 淳(HASHIMOTO, Jun); 〒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).
- (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, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子



(57) Abstract: The present invention provides a liquid crystal alignment agent that contains a polymer having a side chain structure represented by formula (I). The definitions of the dot and symbols in the formula are as disclosed in the description.

(57) 要約: 下記式 (I) で表される側鎖構造を有する重合体を含有する液晶配向剤。式中の点及び記号の定義は明細書に記載の通りである。

WO 2016/140328 A1

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、液晶に添加する重合性化合物の溶解性が低く、添加量を増やすと低温時に析出するという問題があるが、添加量を減らすと良好な配向状態が得られなくなる。また、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う問題もある。また、P S A方式で必要なUV照射処理では、一般的に313nm付近の波長を含む短波長の光を照射するため、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（S C - P V A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や、さらなる信頼性の向上が望まれている。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] 本発明の課題は、上述の問題点を伴わずに、液晶中及び/又は液晶配向膜中の重合性化合物を反応させる工程を用いて得られる液晶表示素子の応答速度を向上させることができ、かつ信頼性が良好な液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

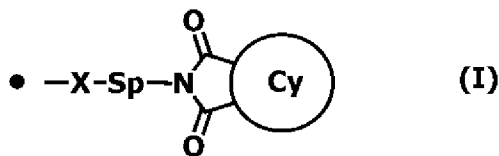
- [0011] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、液晶配向剤を構成する重合体に、

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により、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。

[0013] (1) 下記式 (I) で表される側鎖構造を有する重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

[0014] [化1]

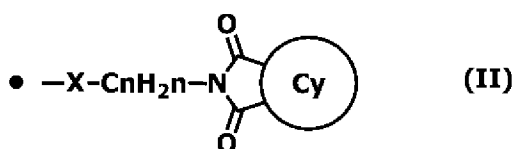


[0015] 式 (I) 中、点は重合体の主鎖への結合を意味し、S p は単結合、又は非置換若しくは水素原子の一部がフッ素原子に置き換えられても良い炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基であり、該アルキレン基は不飽和結合、又は分岐鎖、又は環状構造を有しても良い。X は単結合または連結基を表す。C y はイミド基のカルボニル炭素と必ず結合している少なくとも 1 つ以上の不飽和結合を有する、炭素数 5 ～ 14 の環状炭化水素基を表し、環状炭化水素を構成する炭素原子の一部はヘテロ原子に置き換えられていても良く、また環状炭化水素の水素原子はフッ素原子や分子量 14 ～ 100 の一価の有機基に置き換えられても良い。

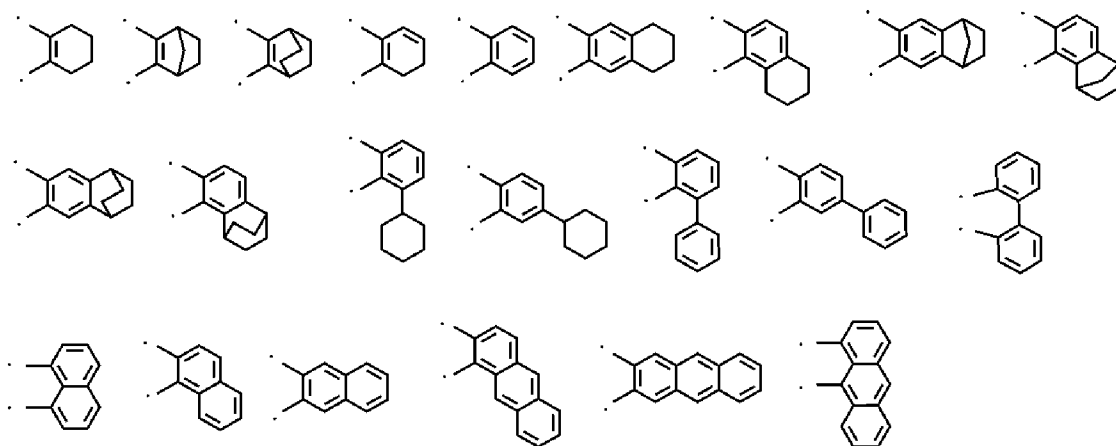
[0016] (2) 前記式 (I) で表される側鎖構造を有する重合体が、前記式 (I) で表される側鎖構造を有するポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 つの重合体である上記 (1) に記載の液晶配向剤。

[0017] (3) 上記式 (I) に記載の側鎖構造が下記式 (II) で表される上記 (1) 又は (2) に記載の液晶配向剤。

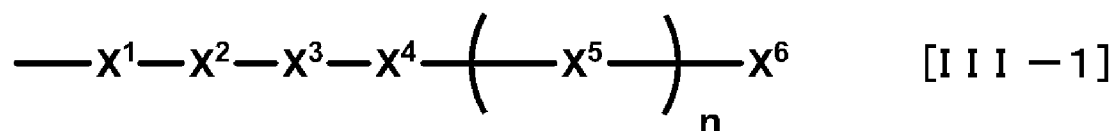
[0018] [化2]



[0019] 式(11)中、点は重合体の主鎖への結合を意味し、nは1～12から選ばれる整数であり、Xは単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、又は $-N(CH_3)CO-$ を表す。Cyはイミド基のカルボニル炭素と必ず結合している少なくとも1つ以上の不飽和結合を有する、炭素数5～14の環状炭化水素基を表し、環状炭化水素を構成する炭素原子の一部はヘテロ原子に置き換えられていても良い。



[化4]



(X^1 は、単結合、 $\text{---}(\text{CH}_2)_a\text{---}$ (a は1～15の整数である)、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---COO--- 又は ---OCO--- を表す。 X^2 は、単結合又は $(\text{CH}_2)_b\text{---}$ (b は1～15の整数である)を表す。 X^3 は、単結合、 $\text{---}(\text{CH}_2)_c\text{---}$ (c は1～15の整数である)、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---COO--- 又は ---OCO--- を表す。 X^4 はベンゼン環、シクロヘキサン環、及び複素環から選ばれる2価の環状基で表し、これらの環状基の任意の水素原子は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基、炭素数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシル基又はフッ素原子で置換されていてもよく、さらに、 X^4 は、ステロイド骨格を有する炭素数17～51の有機基から選ばれる2価の有機基であってもよい。 X^5 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環から選ばれる2価の環状基を表し、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基、炭素数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシル基又はフッ素原子で置換されていてもよい。 n は0～4の整数を表す。 X^6 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のフッ素含有アルキル基、炭素数1～18のアルコキシル基、又は炭素数1～18のフッ素含有アルコキシル基を表す。)

[0026] [化5]



(X^7 は、単結合、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 $\text{---CON}(\text{CH}_3)\text{---}$ 、 $\text{---N}(\text{CH}_3)\text{CO---}$ 、 ---COO--- 又は ---OCO--- を表す。 X^8 は、炭素数8～22のアルキル基又は炭素数6～18のフッ素含有アルキル基を表す。)

[0027] (8) 上記重合体が、光反応性基を構造中に含む側鎖を更に有する上記(1)

) から (7) のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

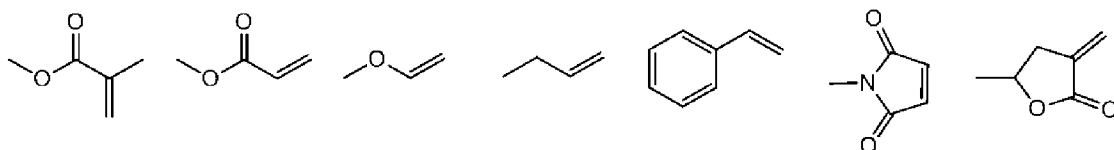
[0028] (9) 上記光反応性基を構造中に含む側鎖が、下記 (I V) 又は式 (V) で表される上記 (8) に記載の液晶配向剤。

[0029] [化6]

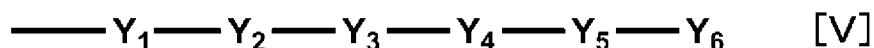


(R^8 は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、又は $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ を表す。 R^9 は、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～20 のアルキレン基を表し、アルキレン基の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ 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； $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、二価の炭素環若しくは複素環。 R^{10} は、下記式から選択される光反応性基を表す。)

[0030] [化7]



[0031] [化8]

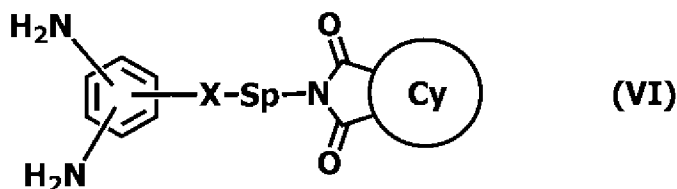


(Y_1 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、又は $-\text{CO}-$ を表す。 Y_2 は、炭素数 1～30 のアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環であり、このアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環の 1 つ又は複数の水素原子は、フッ素原子若しくは有機基で置換されていてもよい。 Y_2 は、次の基が互いに隣り合わない場合、 $-\text{CH}_2-$ がこれらの基に置換されていてもよい； $-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{CO}-$

。Y₃は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は単結合を表す。Y₄はシンナモイル基を表す。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、 $-\text{CH}_2-$ がこれらの基に置換されていてもよい； $-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 。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。）

[0032] (10) 上記重合体が、下記式(VI)で表されるジアミン成分を構成単位として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のうち少なくとも1つの重合体を含有する上記(1)から(9)のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

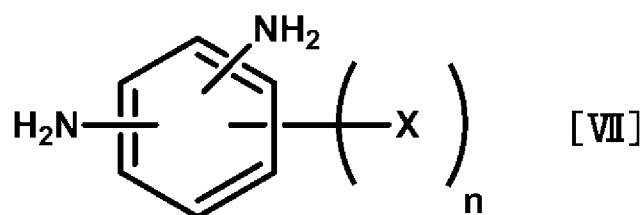
[0033] [化9]



式中の記号の定義は、前記式(1)と同様である。

[0034] (11) 上記重合体が、さらに下記式(VII)で表されるジアミンを含有するジアミン成分を構成単位として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のうち少なくとも1つの重合体を含有する上記(10)に記載の液晶配向剤。

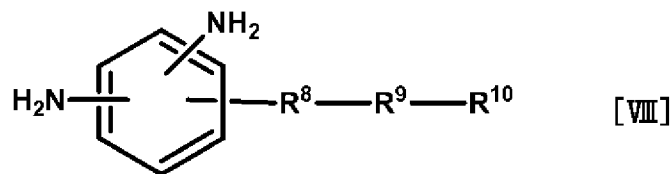
[0035] [化10]



(Xは、上記式 [I I I - 1] 又は式 [I I I - 2] の構造を示し、nは1～4の整数を示す。)

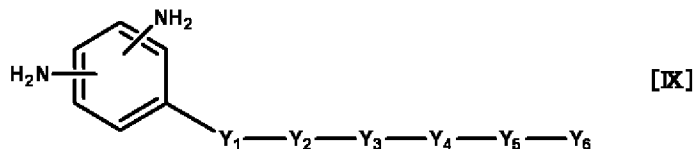
[0036] (12) 上記重合体が、さらに下記式 (V I I I) 又は (I X) で表されるジアミンを含有するジアミン成分を構成単位として有するポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドのうち少なくとも1つの重合体を含有する上記 (10) 又は (11) に記載の液晶配向剤。

[0037] [化11]



(R^8 、 R^9 及び R^{10} の定義は、上記式 (I V) と同じである。)

[0038] [化12]



(Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、及び Y_6 の定義は、上記式 (V) と同じである。)

[0039] (13) 上記式 (I V) で表されるジアミンが、全ジアミン成分の10モル%～80モル%である上記 (10) ～ (12) のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

[0040] (14) 液晶配向剤が、液晶中及び/又は液晶配向膜中に重合性化合物が含有し、電圧を印加しながら紫外線照射により上記重合性化合物が反応させて得られる液晶表示素子用である上記 (1) ～ (13) のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

[0041] (15) 上記 (1) ～ (14) のいずれか1項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

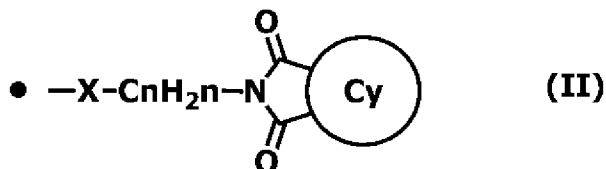
[0042] (16) 上記 (15) に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

[0043] (17) 液晶表示素子が、電圧を印加しながら紫外線照射により上記重合性

化合物が反応させて得られる上記（１６）に記載の液晶表示素子。

[0044] （１８）下記式（１１）で表される側鎖構造を含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のうち少なくとも１つの重合体。

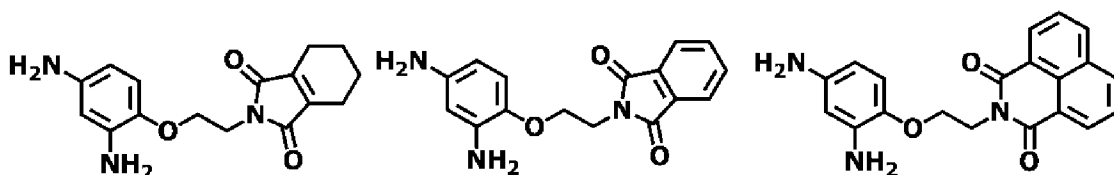
[0045] [化13]



[0046] 点は重合体の主鎖への結合を意味し、 n は１～１２から選ばれる整数であり、 X は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、又は $-N(CH_3)CO-$ を表す。 Cy はイミド基のカルボニル炭素と必ず結合している少なくとも１つ以上の不飽和結合を有する、炭素数５～１４の環状炭化水素基を表し、環状炭化水素を構成する炭素原子の一部はヘテロ原子に置き換えられていても良い。

[0047] （１９）下記式で表されるジアミン。

[0048] [化14]



発明の効果

[0049] 本発明によれば、応答速度が速い垂直配向方式の液晶表示素子、特にPSA型液晶表示素子に好適な液晶配向剤を提供できる。本発明の液晶配向剤では、長波長の紫外線を照射した場合であっても、応答速度を十分に向上させた液晶表示素子が製造できる。

発明を実施するための形態

[0050] 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（以下、特定重合体ともいう。）と溶媒とを含有する。

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。

[0051] 上記式（１）で表される構造を側鎖に有する重合体としては、ポリアクリレート系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、上記式（１）で表される構造を側鎖に有するジアミンを含むジアミン成分を構成単位として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などが挙げられ、それらのうち少なくとも１つの重合体を使用できる。

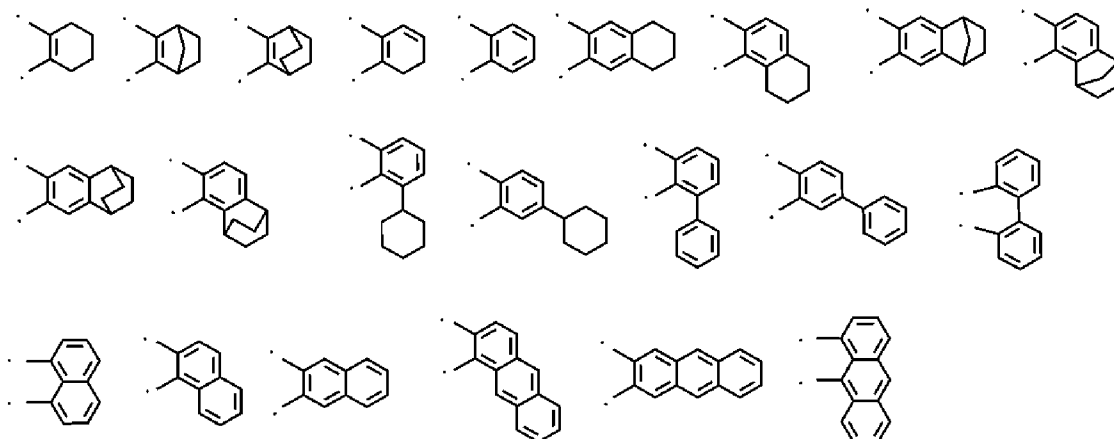
[0052] <紫外線照射によりラジカルが発生又はラジカルを連鎖移動させる側鎖>

本発明の液晶配向剤に含有される特定重合体は、前記式（１）に示す有機基を側鎖に有する。この有機基が紫外線照射により励起し、ラジカルを発生させる、或いは、他の有機基が発生させたラジカルを連鎖移動させる機能を有すると考えられ、目的とする効果を達成することができる。

[0053] 前記式（１）において、イミド環中の２つのカルボニル炭素にC_y、すなわち少なくとも１つ以上の不飽和結合を有する環状炭化水素基が結合することが重要であり、特に２つのカルボニル炭素に不飽和結合が直結している構造が好ましい。特に、不飽和結合の数が多くなるほど、紫外域の吸光度が高くなり、吸収波長も長波長化するため、長波長露光を行う際に好ましい。更に、炭素数が６～１４の芳香族炭化水素基や複素環化合物などがより好ましい。試薬の入手性や合成難易度などの点を鑑みた場合、ヘテロ原子を含まない環状炭化水素基が好ましい。好ましいC_yの例を以下に示すが、これに限定されない。

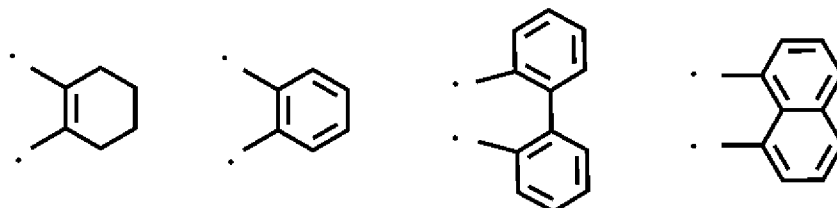
[0054]

[化15]



[0055] 一方で、環構造を形成する炭素数が多くなるほど剛直な構造になりやすく、溶媒への溶解性が乏しくなるため、モノマー合成の観点や、モノマーの扱いやすさの観点からは比較的炭素数の少ない環状炭化水素基が好ましく、特に好ましくはシクロヘキセン、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニレンなどが挙げられる。更に好ましくは以下の構造である。

[0056] [化16]



[0057] イミド環に直結する環状炭化水素基の水素原子はフッ素原子などに置き換わっていても良く、有機基が置換されていても良い。置換する有機基については特に限定されないが、電子供与性や電子受容性の強い有機基の導入は吸収波長を長波長化させる効果が期待されるため好ましい。一方でニトロ基やアミノ基などは発生したラジカルをトラップする可能性があるため、好ましくは分子量14～100の一価の有機基が挙げられ、例えるならばヒドロキシ基、ヒドロキシル基などの有機基や、比較的分子量の小さなアルコキシ基、アルキル基などが挙げられるが、導入した置換基が発生したラジカルをトラップする可能性があるため、置換基の選択には留意する必要がある。上記理由から、最も好ましくは無置換である。

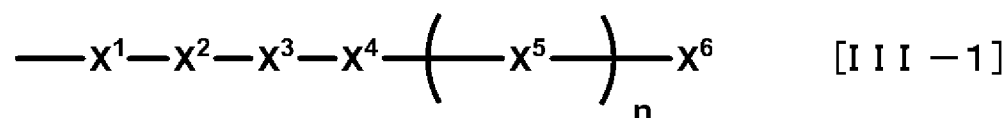
[0058] 上記式（Ⅰ）において-X-S_p-はポリマー鎖との連結部位を表している。本発明は前記式（Ⅰ）に示す側鎖のイミドカルボニル基に結合する構造が重要であるため、連結部位は特に限定する必要は無いが、好ましい-X-の構造を挙げるならばXは単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、-CH₂O-、-N(CH₃)-、-CON(CH₃)-、又は-N(CH₃)CO-などが挙げられる。また-S_p-は炭素数1～12のアルキレンが好ましく、アルキレンには不飽和結合、又は分岐鎖、又は環状構造を有しても良く、該アルキレン中の水素原子はフッ素に置き換えられていても良い。試薬の入手性や合成上の観点で、もっとも合成しやすい構造としてXは-O-であり、アルキレンは炭素数1～6の直鎖アルキレンである。

[0059] 本発明は上記式（Ⅰ）で表される有機基を側鎖として有している重合体において、重合体への側鎖の導入手段は特に限定しない。上記式（Ⅰ）で表される側鎖構造を有するモノマーを用いて重合することにより重合体を得る方法や、高分子修飾により導入する方法などが挙げられる。好ましくは上記式（Ⅰ）で表される有機基を有するモノマーを用いてポリマー中に導入する方法である。

[0060] <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（Ⅰ）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、下記式（Ⅲ-1）又は式（Ⅲ-2）で表される。

[0061] [化17]



X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、及びnは、上記で定義されたとおりである。

[0062] なかでも、X¹は、原料の入手性や合成の容易さの点から、単結合、-（C

$H_2)_a-$ (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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 式(111-1)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WO2011/132751(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。

[0066] 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。

[0067] [化18]



[0068] 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。

[0069] 液晶を垂直に配向させる側鎖としては、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、式 [III-1] で示される構造を用いることが好ましい。

[0070] 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。

[0071] <光反応性の側鎖>

本発明の液晶配向剤に含有される重合体は、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。

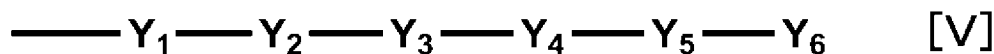
[0072] 光反応性の側鎖は、重合体の主鎖に直接結合していてもよく、また、結合基を介して結合していてもよい。光反応性の側鎖は、例えば、下記式（I V）で表される。

[0073] [化19]



[0074] 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。

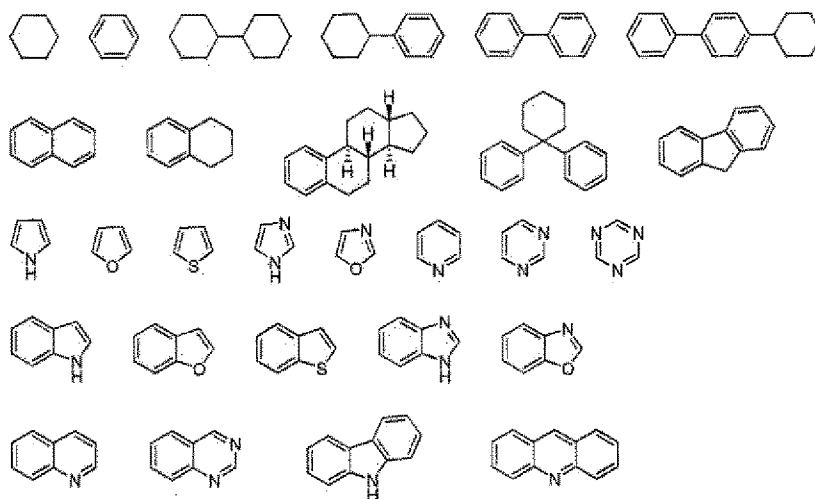
[0075] [化20]



[0076] $\text{Y}_1 \sim \text{Y}_6$ は上記で示したとおりである。

また、式[I V]中、 R^9 の任意の $\text{—CH}_2\text{—}$ 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。

[0077] [化21]



[0078] R^{10} は、光反応性の点から、メタクリル基、アクリル基又はビニル基であることが好ましい。

[0079] 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。

[0080] <液晶配向剤を形成する重合体>

特定側鎖を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体をイミド化したポリイミドを製造する方法は特に限定されない。例えば、特定側鎖を有するジアミンとテトラカルボン酸二無水物を重合させる方法、特定側鎖を有するジアミンとテトラカルボン酸ジエステルを重合させる方法、特定側鎖を含有するテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を重合させる方法、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを重合させた後に、特定側鎖を含有する化合物を何らかの反応により重合体に修飾させる方法などが挙げられる。なかでも、製造の容易性の観点より、特定側鎖を含有するジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物、又はテトラカルボン酸ジエステルを重合させる方法が好ましい。

[0081] 特定側鎖に加え、液晶を垂直に配向させる側鎖及び／又は光反応性側鎖を有するポリイミド前駆体、及び該ポリイミド前駆体をイミド化したポリイミドを製造する方法についても前述と同様の方法が挙げられる。その好ましい方法も、同様に、液晶を垂直に配向させる側鎖を含有するジアミン化合物及び／又は光反応性側鎖を含有するジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物、又はテトラカルボン酸ジエステルを重合させる方法が好ましい。

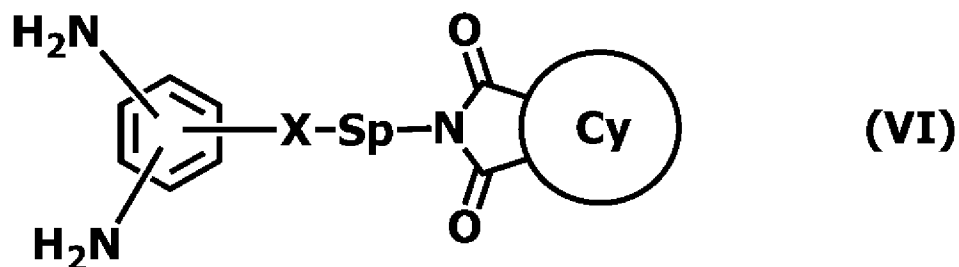
[0082] <特定ジアミン>

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、紫外線照射により励起しラジカルが発生または他の部位で発生したラジカルを連鎖移動させる機能を有する部位を側鎖として有することを特徴とする。

[0083] ジアミンの構造は前記式（I）で表される有機基を側鎖として有するジアミン、すなわち下記式（VI）で表すことができる。

[0084]

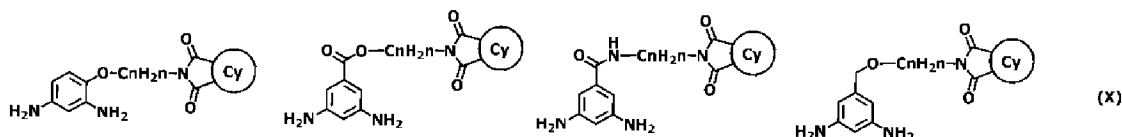
[化22]



式（V I）中の記号の定義は、前記式（I）と同様である。

[0085] 式（V I）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での構造でもよいが、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。式（V I）の好ましい構造は下記式（X）で表されるジアミンであり、

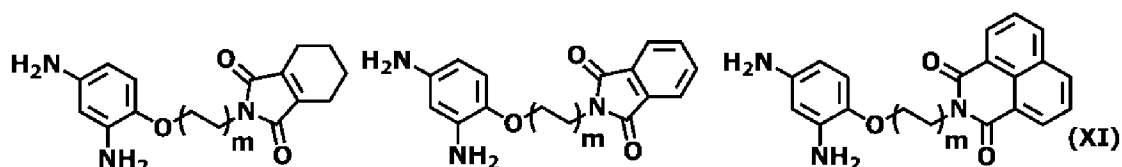
[0086] [化23]



（式中の n は 1 ～ 6 の整数）

[0087] より好ましくは、合成の容易さ、汎用性の高さ、特性などの点から、下記式（X I）で表される構造が最も好ましい。

[0088] [化24]



（式中 m は 1 ～ 3 の整数）

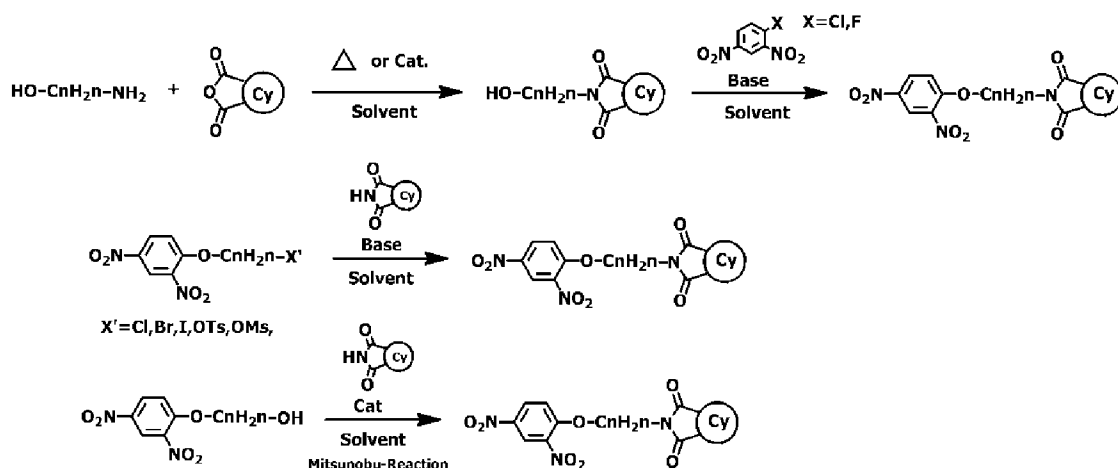
[0089] <特定ジアミンの合成>

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。

[0090] ジアミン前駆体の合成法は、種々方法が考えられる。例えば目的とするイミド構造を有するアルコールやアルキルアミン、ハロゲン化アルキルなどをジニトロベンゼンと反応させジアミン前駆体を得る方法や、或いはジニトロベンゼンをすでに導入したアルキルアミンと酸無水物とを反応させて得る方法や、ジニトロベンゼンをすでに導入したアルコールとN無置換イミドとの光延反応、ジニトロベンゼンをすでに導入したアルキルハライドとN無置換イミドを塩基や金属触媒存在下で縮合させる方法などが挙げられる。

[0091] [化25]



[0092] 上記はジニトロ体との結合がエーテル結合であるものの合成例であるが、他に上記手法に準じて結合基がエステル結合のものやアミド結合のものなども合成することができる。

[0093] 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。

[0094] 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、鉄がドーブ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。

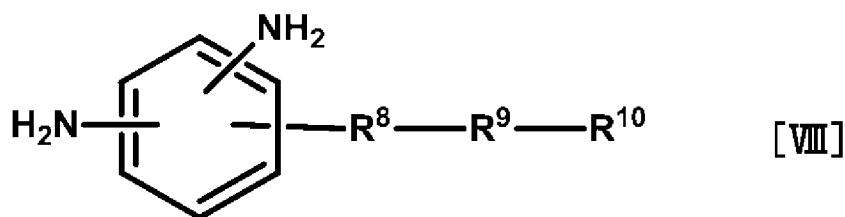
[0095] また、ベンジル基などで保護されたジアミノベンゼン誘導体からも同様に上記還元工程で脱保護することで本発明のジアミンを得ることができる。

[0096] 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。

[0097] <液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミン>

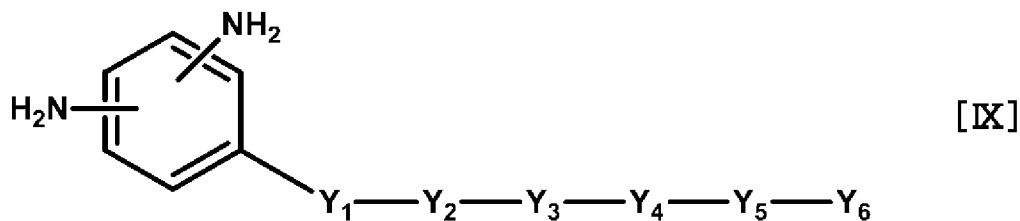
液晶を垂直に配向させる側鎖をポリイミド系重合体に導入する方法は、特定側鎖構造を有するジアミンをジアミン成分の一部に用いることが好ましい。

[0098] [化26]



[0099] R^8 、 R^9 、 R^{10} は、上記で定義されたとおりである。

[0100] [化27]

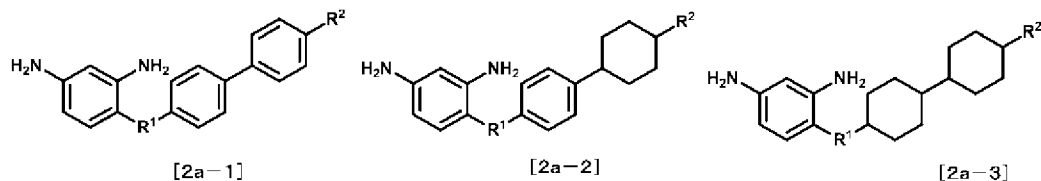


[0101] $Y_1 \sim Y_6$ は上記で示したとおりである。

[0102] 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-31〕で示される構造が挙げられる。

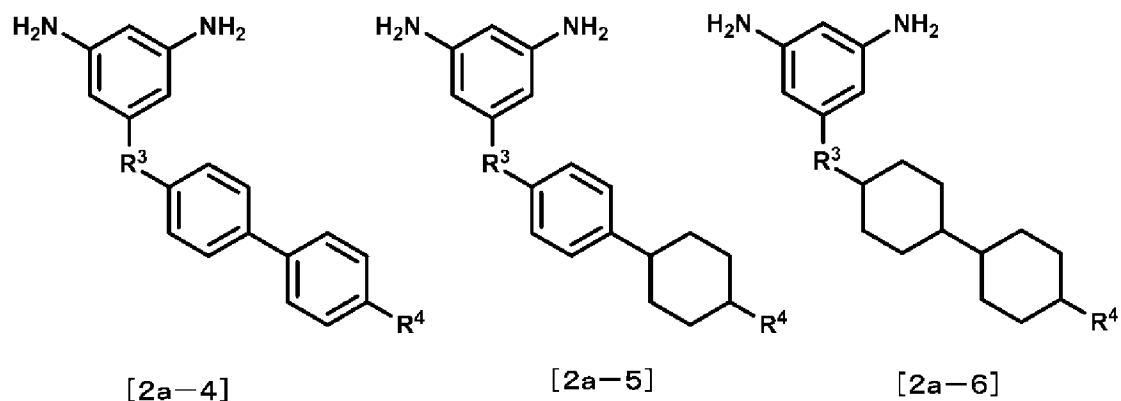
[0103]

[化28]



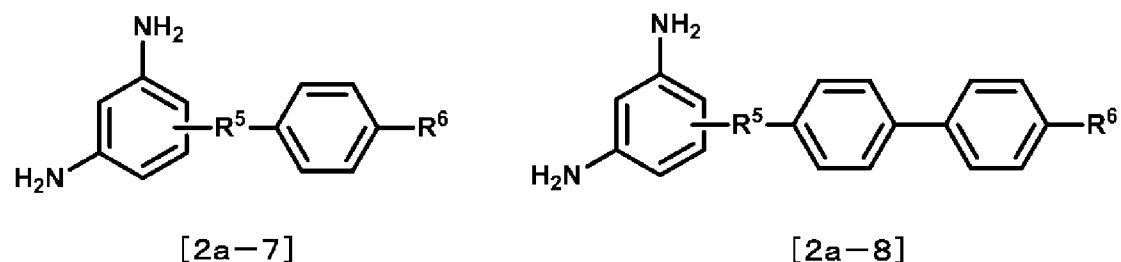
(R^1 は $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 又は $-CH_2OCO-$ を示し、 R^2 は炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状アルコキシル基、炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状の、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシル基である。)

[0104] [化29]



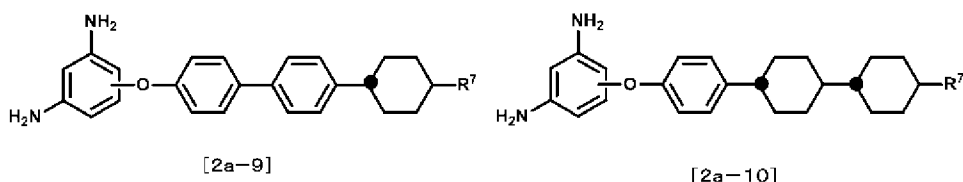
(R^3 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 又は $-CH_2-$ を示し、 R^4 は炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状アルコキシル基、炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状の、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシル基である)。

[0105] [化30]



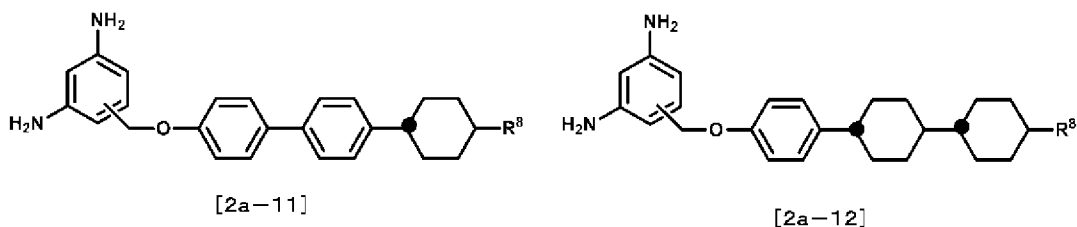
(R^5 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ を示し、 R^6 はフッ素基、シアノ基、トリフルオロメタン基、ニトロ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基又は水酸基である)。

[0106] [化31]



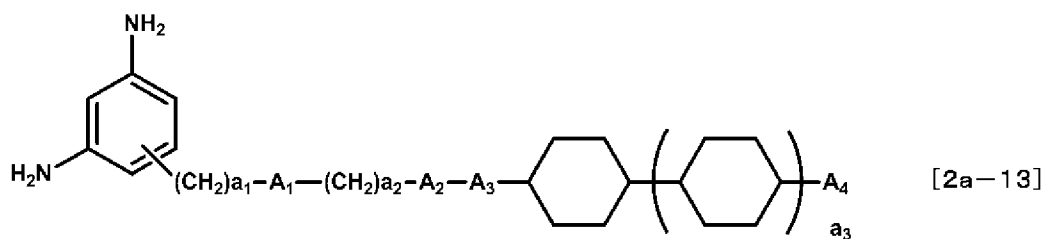
(R^7 は炭素数3～12の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、1,4-シクロヘキシレンのシス・トランス異性は、それぞれトランス異性体である)。

[0107] [化32]



(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)。

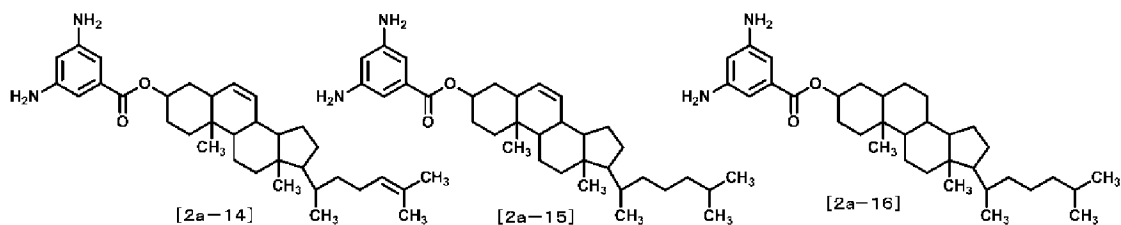
[0108] [化33]



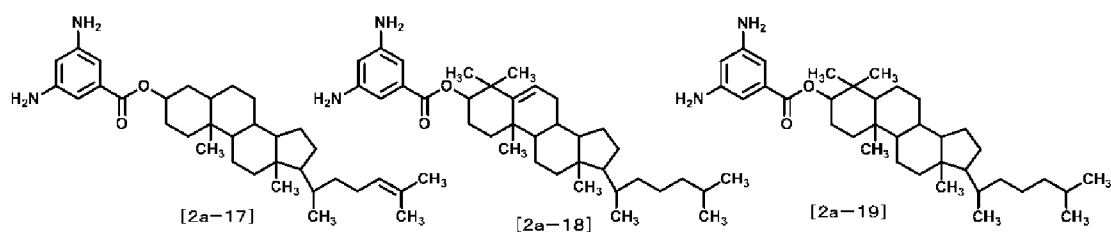
(A_4 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数3～20の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 A_3 は1,4-シクロヘキシレン基又は1,4-フェニレン基であり、 A_2 は酸素原子又は $\text{COO}-*$ (ただし、「*」を付した結合手が A_3 と結合する)であり、 A_1 は酸素原子又は $\text{COO}-*$ (ただし、「*」

」を付した結合手が (CH₂)_{a₂}) と結合する) である。また、a₁ は 0 又は 1 の整数であり、a₂ は 2 ~ 10 の整数であり、a₃ は 0 又は 1 の整数である)。

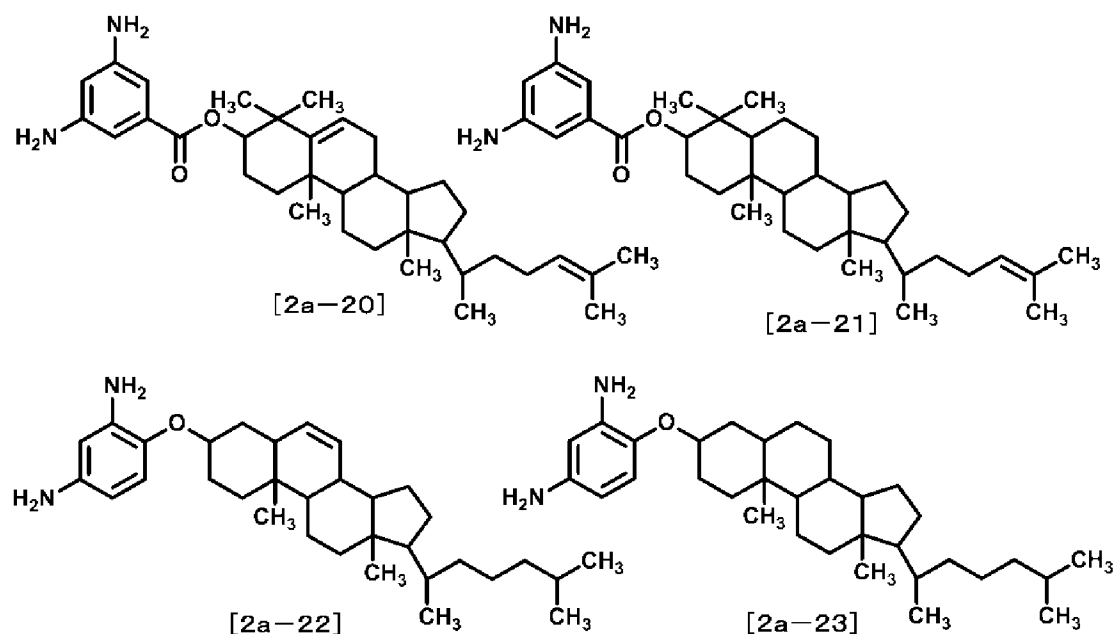
[0109] [化34]



[0110] [化35]

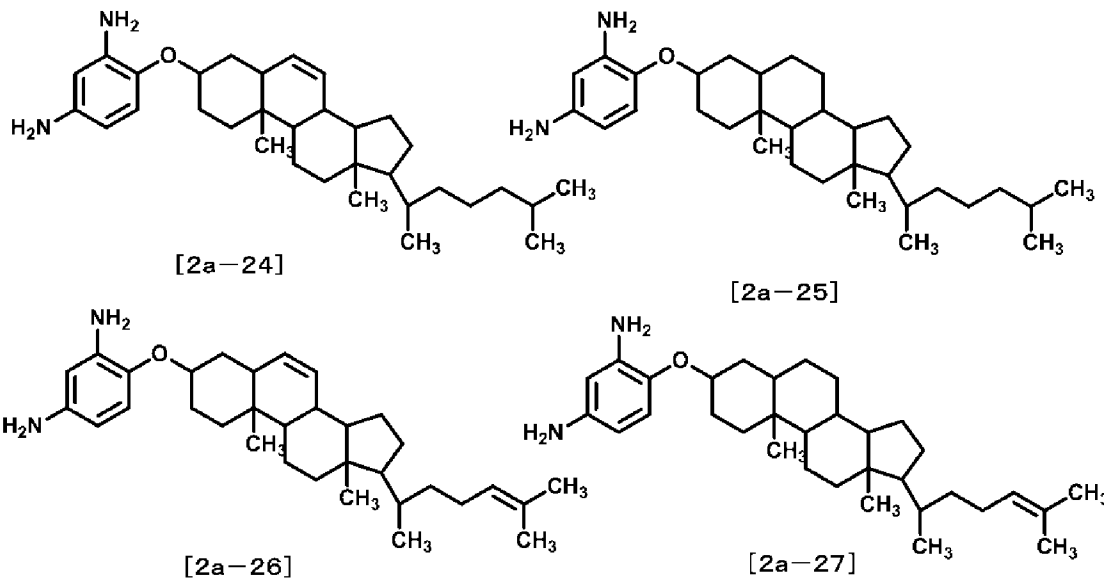


[0111] [化36]

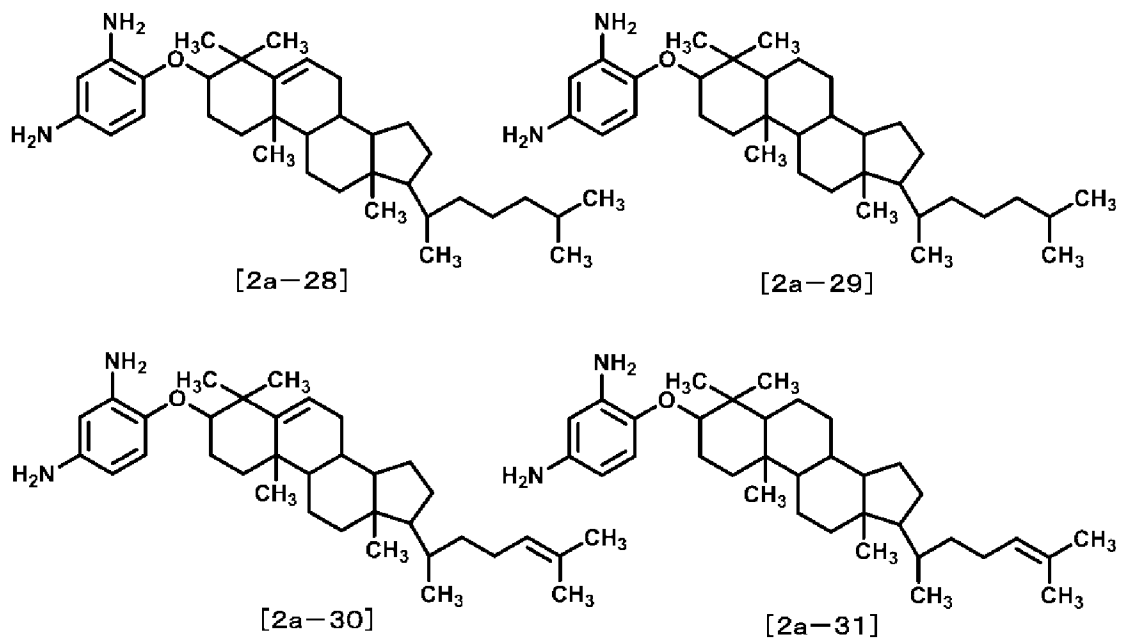


[0112]

[化37]



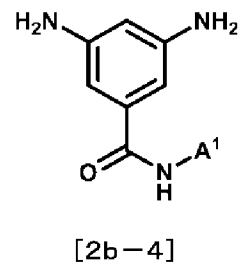
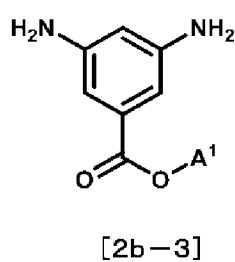
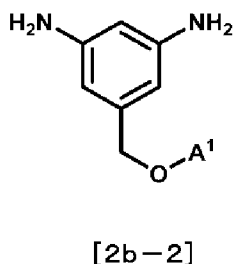
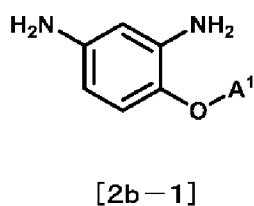
[0113] [化38]



[0114] 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。

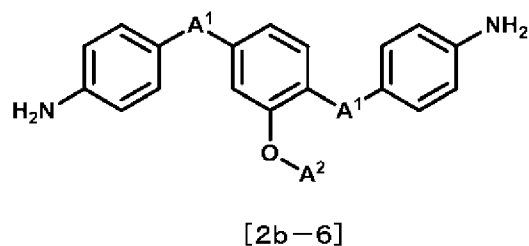
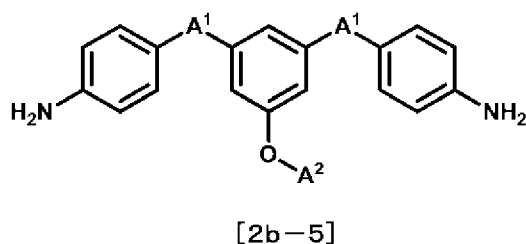
[0115] また、前記式 [1 1 1 - 2] で示される特定側鎖構造を有するジアミンとしては、下記の式 [2 b - 1] ~ [2 b - 1 0] で示されるジアミンが挙げられる。

[0116] [化39]

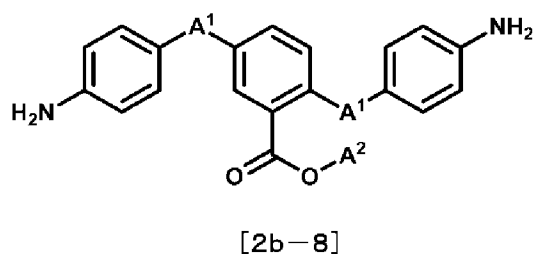
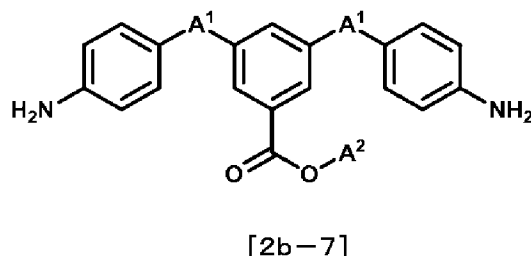


(A¹は、炭素数1～22のアルキル基又はフッ素含有アルキル基を示す)。

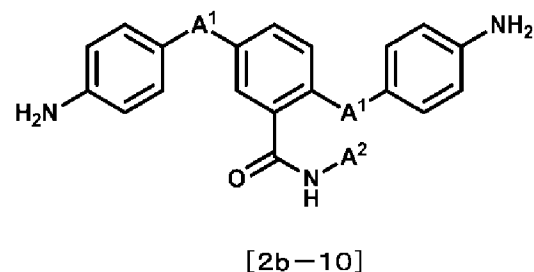
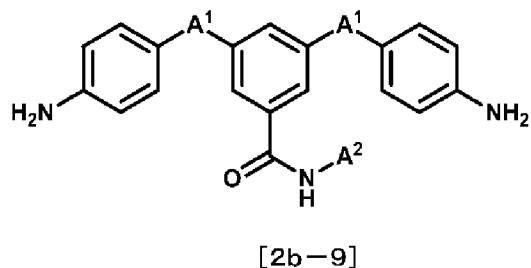
[0117] [化40]



[0118] [化41]



[0119] [化42]



[0120] 上記式 [2b-5] ～式 [2b-10] 中、A¹は-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-又は-NH-を示し、A²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。

[0121] 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。

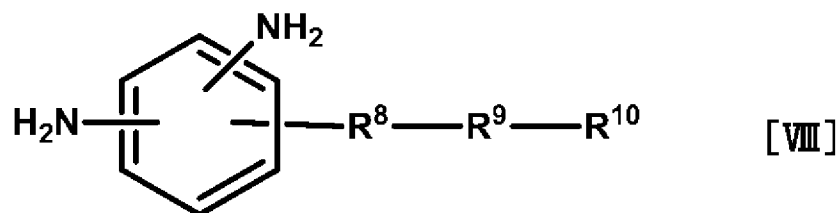
[0122] 上記の液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンは、ポリアミック酸の合成に用いるジアミン成分の5～50モル%用いることが好ましく、より好ましくはジアミン成分の10～40モル%であり、特に好ましくは15～30モル%である。

[0123] 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。

[0124] <光反応性側鎖を含有するジアミン>

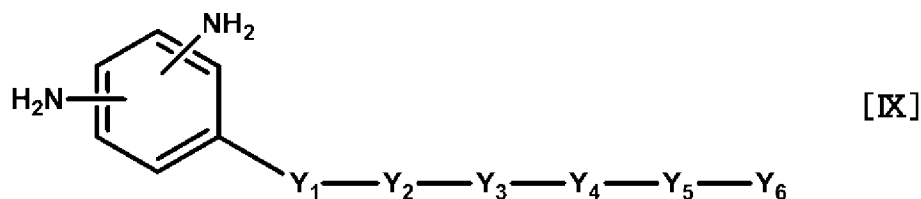
光反応性を有する側鎖をポリイミド系重合体に導入する方法は、特定側鎖構造を有するジアミンをジアミン成分の一部に用いることが好ましい。光反応性の側鎖を有するジアミンとしては、式[VIII]、又は式[IX]で表される側鎖を有するジアミンである。

[0125] [化43]



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

[0126] [化44]



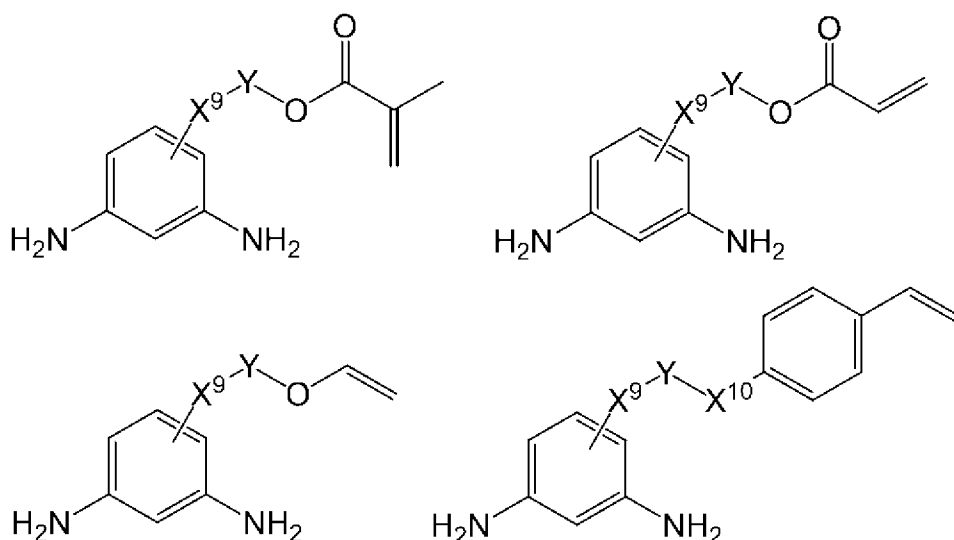
(式[IX]中の Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、及び Y_6 の定義は、上記式(V)と同じである。)

[0127] 式[VIII]、式[IX]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。

[0128] 光反応性の側鎖を有するジアミンは、具体的には以下のものが挙げられるが、これに限定される訳ではない。

[0129] [化45]

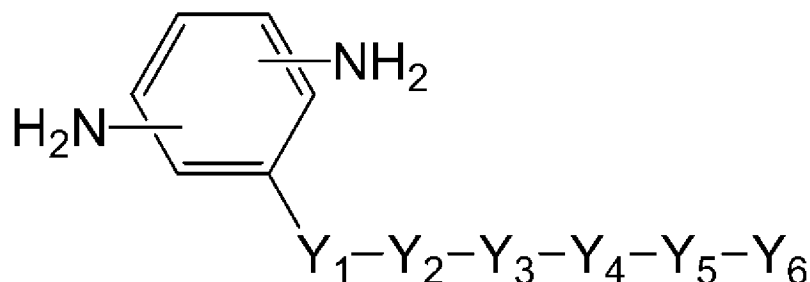


(X^9 、 X^{10} は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、又は $-NH-$ である結合基、 Y はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキレン基を表す。)

[0130] 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。

[0131]

[化46]



[0132] 上記式中、 Y_1 は $\text{--CH}_2\text{--}$ 、 --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、 $\text{--CH}_2\text{--}$ がこれらの基に置換されていてもよい； --O-- 、 --NHCO-- 、 --CONH-- 、 --COO-- 、 --OCO-- 、 --NH-- 、 --NHCONH-- 、 --CO-- 。 Y_3 は、 $\text{--CH}_2\text{--}$ 、 --O-- 、 --CONH-- 、 --NHCO-- 、 --COO-- 、 --OCO-- 、 --NH-- 、 --CO-- 、又は単結合を表す。 Y_4 はシンナモイル基を表す。 Y_5 は単結合、炭素数1～30のアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環であり、このアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環の1つ又は複数の水素原子は、フッ素原子若しくは有機基で置換されていてもよい。 Y_5 は、次の基が互いに隣り合わない場合、 $\text{--CH}_2\text{--}$ がこれらの基に置換されていてもよい； --O-- 、 --NHCO-- 、 --CONH-- 、 --COO-- 、 --OCO-- 、 --NH-- 、 --NHCONH-- 、 --CO-- 。 Y_6 はアクリル基又はメタクリル基である光重合性基を示す。

[0133] 上記光反応性の側鎖を有するジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性、液晶表示素子とした際の液晶の応答速度などに応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用できる。

[0134] 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。

[0135] <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。

[0136] 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。

[0137] <テトラカルボン酸二無水物>

上記の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-ピリジントトラカルボン酸、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トトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレントトラカルボン酸、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3, 4-シクロブタントトラカルボン酸、オキシジフタルトトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタントトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタントトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタントトラカルボン酸、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタントトラカルボン酸、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタントトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロヘプタントトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフラントトラカルボン酸、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-ブタントトラカルボン酸、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,

1,0-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。

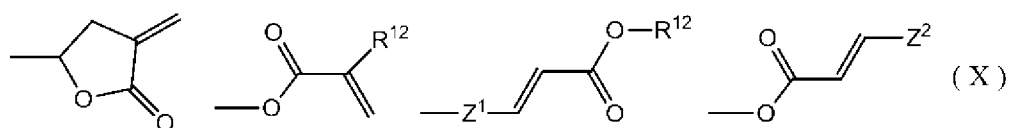
[0138] <重合性化合物>

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。

[0139] 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-PVA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。

[0140] 光重合又は光架橋する基としては、下記式(X)で表される一価の基が挙げられる。

[0141] [化47]



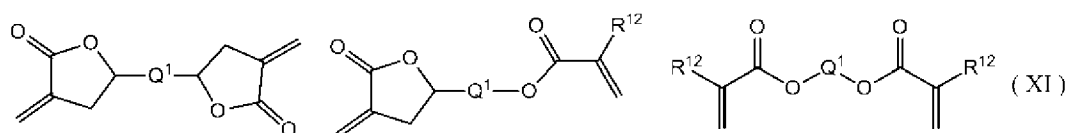
(R^{12} は、水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 Z^1 は、炭素数

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。)

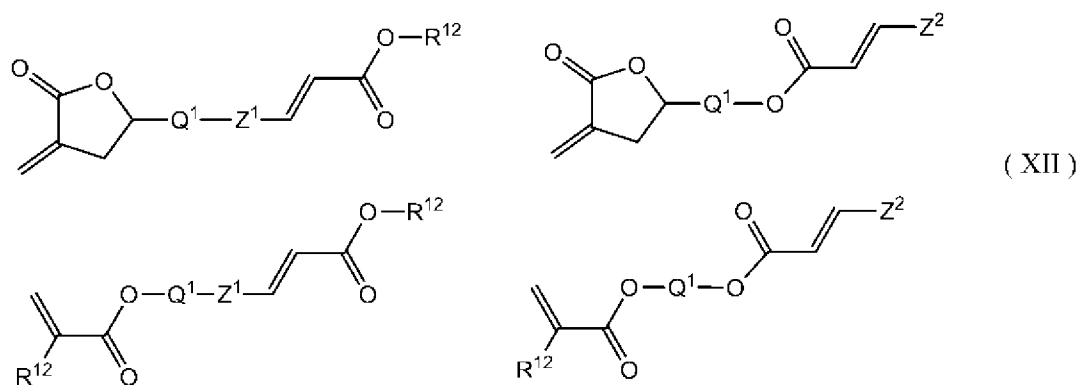
[0142] 重合性化合物の具体例としては、下記式(XI)で表される2つの末端のそれぞれに光重合する基を有する化合物、下記式(XII)で表される光重合する基を有する末端と光架橋する基を有する末端を有する化合物や、下記式(XIII)で表される2つの末端のそれぞれに光架橋する基を有する化合物が挙げられる。

[0143] なお、下記式(XI)～(XIII)において、 R^{12} 、 Z^1 及び Z^2 は上記式(X)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。

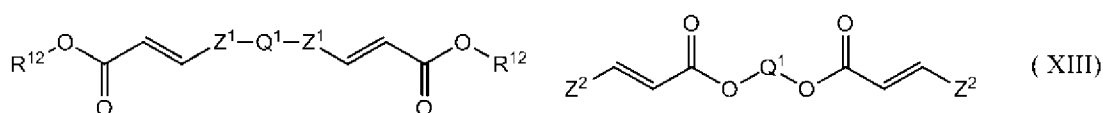
[0144] [化48]



[0145] [化49]

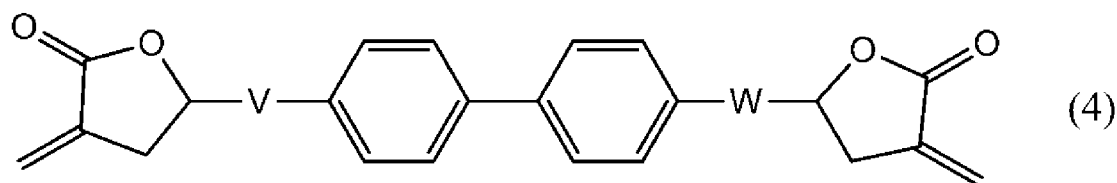


[0146] [化50]



[0147] 式(4)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、同一でも異なっているいてもよいが、同一であると合成が容易である。

[0148] [化51]

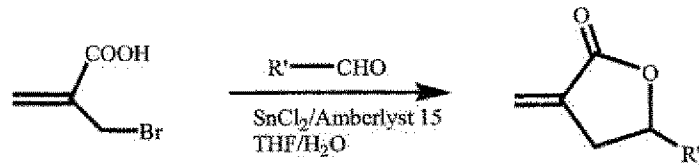


[0149] なお、光重合又は光架橋する基として、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン基ではなく、アクリレート基やメタクリレート基を有する重合性化合物であっても、このアクリレート基やメタクリレート基がオキシアルキレン基等のスペーサーを介してフェニレン基と結合している構造を有する重合性化合物は、上記両末端に α -メチレン- γ -ブチロラクトン基を有する重合性化合物と同様に、応答速度を特に大幅に向上させることができる。また、アクリレート基やメタクリレート基がオキシアルキレン基等のスペーサーを介してフェニレン基と結合している構造を有する重合性化合物は、熱に対する安定性が向上し、高温、例えば、200℃以上の焼成温度に十分耐えることができる。

[0150] 上記重合性化合物の製造方法は特に限定されず、例えば、下記の合成例に従って製造することができる。例えば、上記式(4)で表される重合性化合物は、下記反応式で表されるタラガ等がP. Talaga, M. Schaeffer, C. Benezra and J. L. Stampf, *Synthesis*, 530(1990)で提案する方法により、 $SnCl_2$ を用いて2-(ブロモメチル)アクリル酸(2-(bromomethyl)propenoic acid)と、アルデヒド又はケトンとを反応させて合成できる。なお、Amberlyst 15は、ロームアンドハース社製の強酸性イオン交換樹脂である。

[0151]

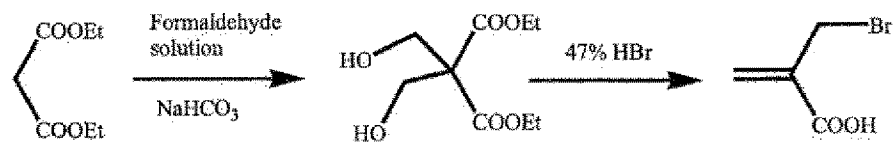
[化52]



(式中、 R' は一価の有機基を表す。)

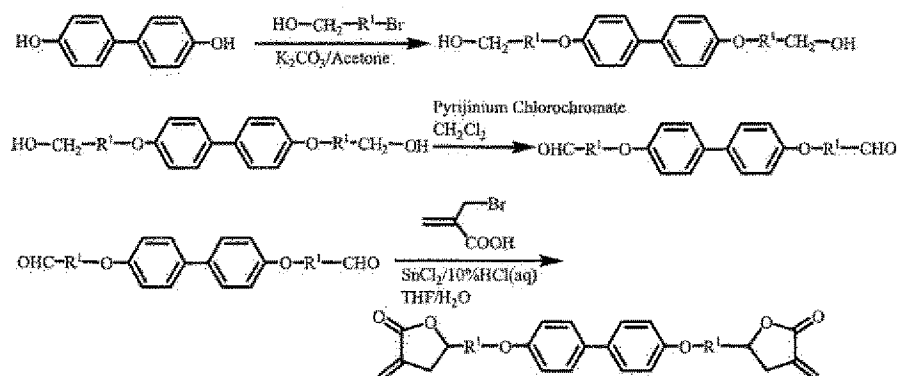
[0152] また、2-(ブロモメチル)アクリル酸は、下記反応式で表されるラマラーン等が K. Ramarajan, K. Kamalingam, D. J. O' Donnell and K. D. Berlin, *Organic Synthesis*, vol. 61, 56-59 (1983) で提案する方法で合成できる。

[0153] [化53]



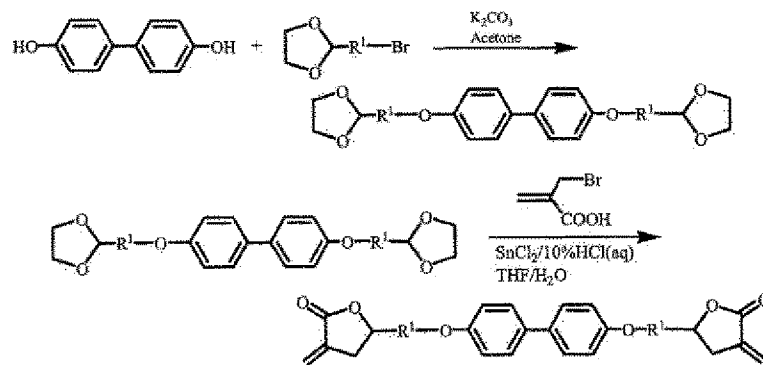
[0154] 具体的な例として、 V が $-R^1O-$ 、 W が $-OR^2-$ で R^1 と R^2 が同一である上記式(1)で表される重合性化合物を合成する場合は、下記反応式で示される2つの方法が挙げられる。

[0155] [化54]



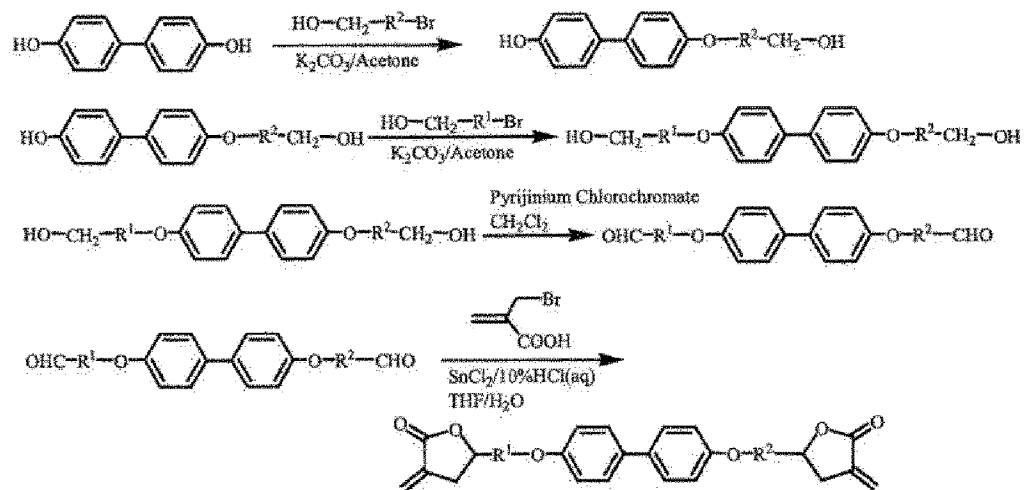
[0156]

[化55]



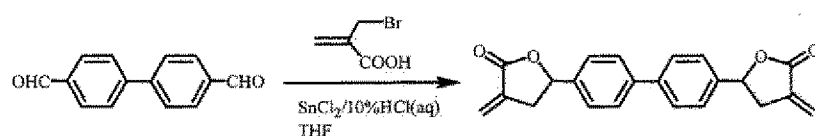
[0157] また、 R^1 と R^2 が異なる上記式(4)で表される重合性化合物を合成する場合は、下記反応式で示される方法が挙げられる。

[0158] [化56]



[0159] 上記式(4)中、 V 及び W が単結合である重合性化合物を合成する場合は、下記反応式で示される方法が挙げられる。

[0160] [化57]



[0161] <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。

[0162] 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。

[0163] 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-ヒドロキシー-4-メチル-2-ペンタノン、2-エチル-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。

[0164] 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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 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°C ～ 400°C 、好ましくは 120°C ～ 250°C であり、イミド化反応により生成する水を系外に除きながら行うことが好ましい。

[0170] 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°C 、好ましくは 0 ～ 180°C 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。

[0171] 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°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 50°C 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。

[0172] 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。

[0173] <液晶配向剤>

本発明の剤は上記式（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。

[0174] 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。

[0175] 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。

[0176] 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。

[0177] 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。

[0178] 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。

[0179] 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。

[0180] 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。

- [0181] 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-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。
- [0182] 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。
- [0183] 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。
- [0184] 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、PSA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UVを照射することも可能である。特に、PSA用配向膜として使用することが有用である。
- [0185] 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。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] <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。

[0191] 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。

[0192] 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 μm 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。

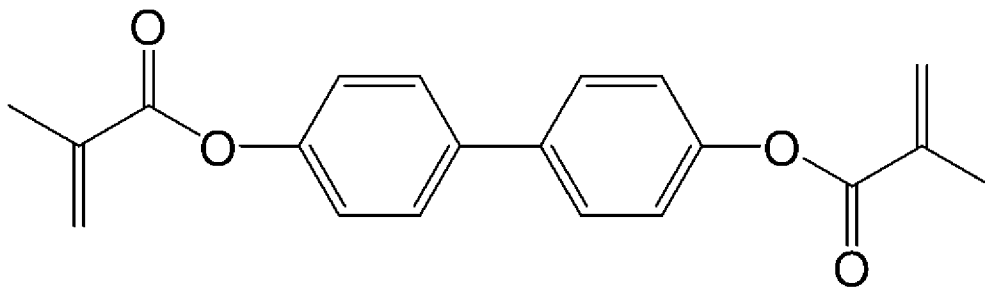
[0193] また、TFT型の素子のような高機能素子においては、液晶駆動のための電極と基板の間にトランジスタの如き素子が形成されたものが用いられる。

[0194] 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。

[0195] 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。

[0196] [化58]



[0197] 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。

[0198] 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5～30V p-p、好ましくは5～20V p-pである。紫外線の照射量は、例えば、1～60J、好ましくは40J以下であり、紫外線照射量が少ないほうが、液晶表示素子を構成する部材の破壊により生じる信頼性低下を抑制でき、かつ紫外線照射時間を減らせることで製造効率が上がるので好適である。

[0199] 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。

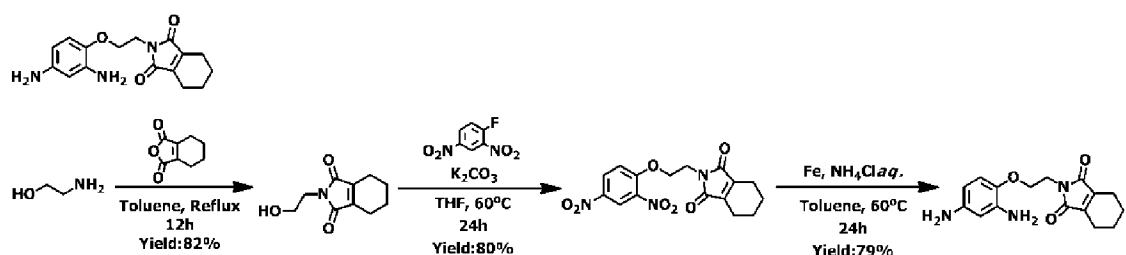
実施例

[0200] 以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、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。

[0201] <ジアミンの合成>

(合成例1) 2-(2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エチル)-4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-イソインドール-1,3-(2H)-ジオンの合成

[0202] [化59]



[0203] 第1工程：N-(2-ヒドロキシエチル)-2,3,4,5-テトラヒドロ

フタルイミドの合成。

- [0204] 500 ml の四口フラスコに攪拌子、窒素導入管、ディーン・スターク装置を設置し、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (50.00 g : 328.6 mmol) を測り取り、トルエンを500 g 加え、窒素雰囲気下で50℃加熱攪拌し溶解させた。次に2-エタノールアミン (20.0 g : 328.6 mmol) をゆっくり加え30分攪拌した後、120℃に昇温し6時間還流させ、発生した水を取り除くことにより脱水反応させた。
- [0205] 反応終了後、酢酸エチルを200 g 加え、分液処理にて、炭酸カリウム水溶液 (10%) 300 ml、純水300 ml、飽和食塩水300 ml を用いて有機相を洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥させた。ろ過後、ロータリーエバポレーターにて溶媒を除去し、真空乾燥させることで目的物である薄黄色粘体 52.6 g (269.4 mmol : 収率82%) を得た。
- [0206] 第2工程：2-((2-(2, 4-ジニトロフェノキシ)エチル)-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-イソインドール-1, 3-(2H)-ジオンの合成。
- [0207] 500 ml 四口フラスコに攪拌子、窒素導入管、還流管を取り付け、2, 4-ジニトロフルオロベンゼン (43.8 g : 235.6 mmol) と第1工程にて得たN-(2-ヒドロキシエチル)-2, 3, 4, 5-テトラヒドロフタルイミド (46.0 g : 235.6 mmol) を測り取り、THF 500 g にて溶解させ、炭酸カリウム (42.3 g : 306.3 mmol) を加え、窒素雰囲気下60℃にて24時間反応させた。
- [0208] 反応終了後、炭酸カリウムをろ過にて取り除き、反応溶液に酢酸エチル 200 ml を加え、分液処理にて純水300 g にて3回、飽和食塩水300 g にて有機相を洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥させた。
- [0209] ろ過後、ロータリーエバポレーターにて溶媒除去を行い、メタノールにて再結晶を行い、更に得られた固体をメタノール300 ml にて加熱洗浄を行い、真空乾燥させることにより目的物である薄黄色の個体 68.0 g (188.5 mmol : 収率80%) を得た。

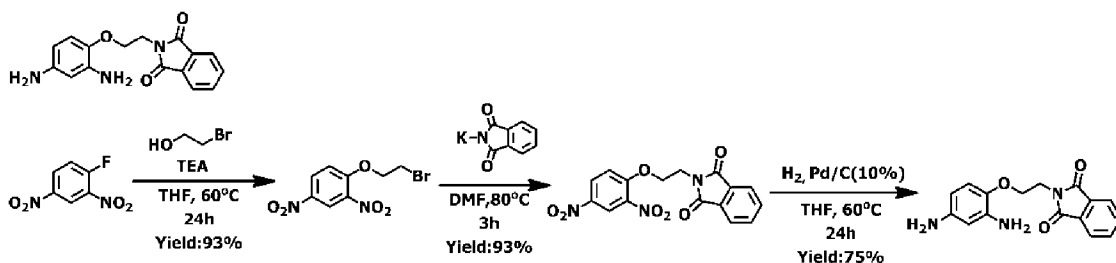
[0210] 第3工程：2-（2-（2，4-ジアミノフェノキシ）エチル）-4，5，6，7-テトラヒドロ-1H-イソインドール-1，3-（2H）-ジオンの合成。

[0211] 2000mlの四口フラスコに、窒素導入管、還流管、メカニカルスターラーと取り付け、第2工程で得られたジニトロ体を（50.0g：138.0mmol）、トルエン500g、還元鉄（77.3g：1.38mol）、10%塩化アンモニウム水溶液500gを加え、窒素雰囲気60℃にて24時間させ反応させた。

[0212] 反応終了後、ガラスフィルターを用いて反応溶液をろ過し、反応溶液に酢酸エチル300gを加え、純水300gにて5回洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥させた。ろ過にて硫酸マグネシウムを取り除いた後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：酢酸エチル／N-ヘキサン＝3：1）にて精製することで目的のジアミンとして薄茶色の粘体33.0g（109.5mmol：収率79%）を得た。

[0213] （合成例2）2-（2-（2，4-ジアミノフェノキシ）エチル）イソインドール-1，3-ジオンの合成

[0214] [化60]



[0215] 第一工程：2-（2，4-ジニトロフェノキシ）ブromoエタンの合成

500ml四口フラスコに攪拌子、窒素導入管、還流管を取り付け、2，4-ジニトロフルオロベンゼン（50.0g：268.73mmol）、2-ブromoエタノール（41.7g：322.4mmol）を測り取り、THF300gとトリエチルアミン（32.6g：322.4mmol）を加え、窒素雰囲気下60℃にて24時間反応させた。

[0216] 反応終了後、反応溶液に酢酸エチルを200g加え、純水300gを用いて3回、飽和食塩水300gにて有機相を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。

[0217] ろ過し、ロータリーエバポレーターにて溶媒を除去し、シリカゲルによりフラッシュカラム（展開溶媒：酢酸エチル／N-ヘキサン＝5：1）にて精製することで、目的物である薄オレンジ色粘体（72.74g：収率92%）を得た。

[0218] 第2工程：2-（2-（2，4-ジニトロフェノキシ）エチル）イソインドール-1，3-ジオンの合成。

500mL四口フラスコに攪拌子、窒素導入管、還流管を取り付け、第1工程にて得られた2-（2，4-ジニトロフェノキシ）ブromoエタン（50.0g：171.8mmol）、フタルイミドカリウム（31.8g：171.8mmol）を測り取り、DMF300mLを加え、窒素雰囲気下80℃にて3時間反応させた。

[0219] 反応終了後、反応溶液を水：メタノールの混合溶媒（1000g：重量比：1：1）に注ぎ、固体を析出させた。得られた粗物をろ過にて回収し、メタノール300mLを加え加熱洗浄を行うことにより、目的物である乳白色固体（57.1g：収率93%）を得た。

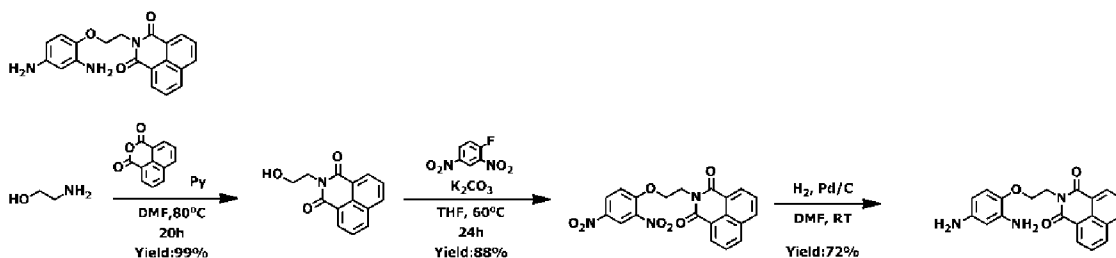
[0220] 第3工程：2-（2-（2，4-ジアミノフェノキシ）エチル）イソインドール-1，3-ジオンの合成

1000mL四口フラスコに三方コック、攪拌子を取り付け、第2工程で得られたジニトロ体（50.0g：140.0mmol）、10%パラジウムカーボンを5.0g測り取り、THFを500g加え、数回窒素置換を行い、更に水素ガス雰囲気にし、60℃にて24時間反応させた。

[0221] 反応終了を確認した後、1μmメッシュのメンブランフィルターでパラジウムカーボンを除去し、ロータリーエバポレーターにより溶媒除去を行い、粗物をメタノール300mLにて加熱洗浄することで目的のジアミンであるオレンジ色固体（31.2g：収率75%）を得た。

[0222] (合成例3) 2-(2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エチル)-1H-ベンゾイソキノリン-1,3-ジオンの合成

[0223] [化61]



[0224] 第一工程：2-(2-ヒドロキシエチル)-1H-ベンゾイソキノリン-1,3(2H)-ジオン

300mlの四口フラスコに攪拌子、窒素導入管、ディーン・スターク装置を設置し、ナフタレン-1,8-ジカルボン酸無水物(25.0g:126.2mmol)を測り取り、トルエンを200g加え、次に2-エタノールアミン(7.7g:126.2mmol)をゆっくり加え30分攪拌した後、ピリジン(5.0g:63.1mmol)を加え、20時間反応させた。

[0225] 反応終了後、反応溶液を純水とメタノールの混合溶媒500g(重量比:1:1)に注ぎ、固体を析出させ、暫く攪拌させた。粗物をろ過後、メタノール300gにて加熱洗浄を行い、固体を真空乾燥させることで目的物である薄黄色固体30.0g(124.4mmol:収率99%)を得た。

[0226] 第二工程：2-(2-(2,4-ジニトロフェノキシ)エチル)-1H-ベンゾイソキノリン-1,3-ジオン

300ml四口フラスコに攪拌子、窒素導入管、還流管を取り付け、2,4-ジニトロフルオロベンゼン(11.6g:62.2mmol)と第1工程にて得た2-(2-ヒドロキシエチル)-1H-ベンゾイソキノリン-1,3(2H)-ジオン(15.0g:62.2mmol)を測り取り、THF200gにて溶解させ、トリエチルアミン(9.4g:93.3mmol)を加え、窒素雰囲気下で24時間還流させた。反応が進むに従い固体が析出してくる。原料消失を確認後、反応溶液をろ過することにより粗物固体を回収し、粗物固体をメタノール300mlにて加熱洗浄を行い、真空乾燥さ

せることにより目的物として黄色固体 22.3 g (88.0%) を得た。

[0227] 第三工程：2-(2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エチル)-1H-ベンゾイソキノリン-1,3-ジオンの合成

500 mL 四口フラスコに三方コック、攪拌子を取り付け、第2工程で得られたジニトロ体 (20.0 g : 49.1 mmol)、10%パラジウムカーボンを2.0 g 測り取り、DMFを300 g 加え、数回窒素置換を行い、更に水素ガス雰囲気にし、室温にて24時間反応させた。

[0228] 反応終了を確認した後、1 μmメッシュのメンブランフィルターでパラジウムカーボンを除去し、ろ液をメタノール1000 gに投入し、固体を析出させた。得られた粗物固体をろ過により回収し、メタノール200 mLにて2回加熱洗浄することで目的のジアミンであるオレンジ色固体 (12.3 g : 収率72%) を得た。

[0229] <液晶配向剤の調製>

以下における略号は以下のとおりである。

[0230] (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

[0231] (ジアミン)

p-PDA : p-フェニレンジアミン

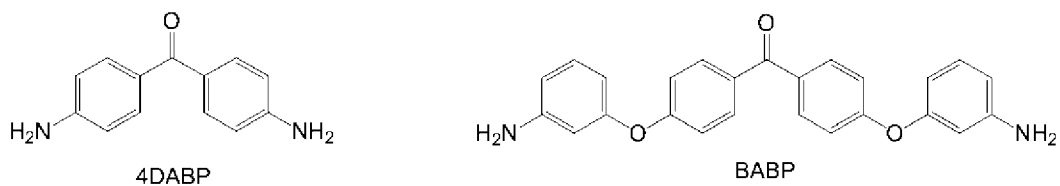
DBA : 3, 5-ジアミノ安息香酸

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

4DABP : 下記に示すベンゾフェノン骨格を有するジアミン

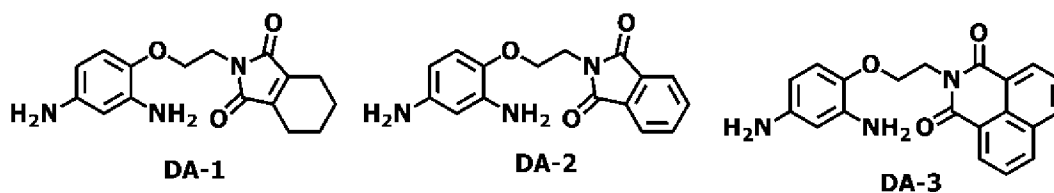
BABP : 下記に示すベンゾフェノン骨格を有するジアミン

[0232] [化62]



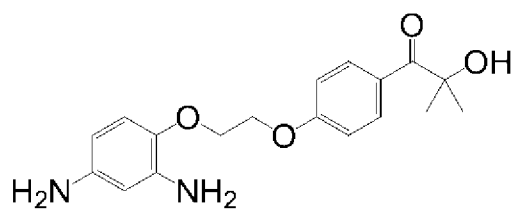
[0233] DA-1～DA-3：合成例1～3で得られた下記のラジカル発生ジアミン

[0234] [化63]



[0235] DA-4：下記のラジカル発生ジアミン

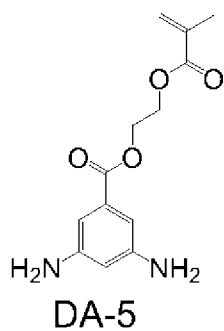
[0236] [化64]



DA-4

[0237] DA-5：下記の光反応性ジアミン

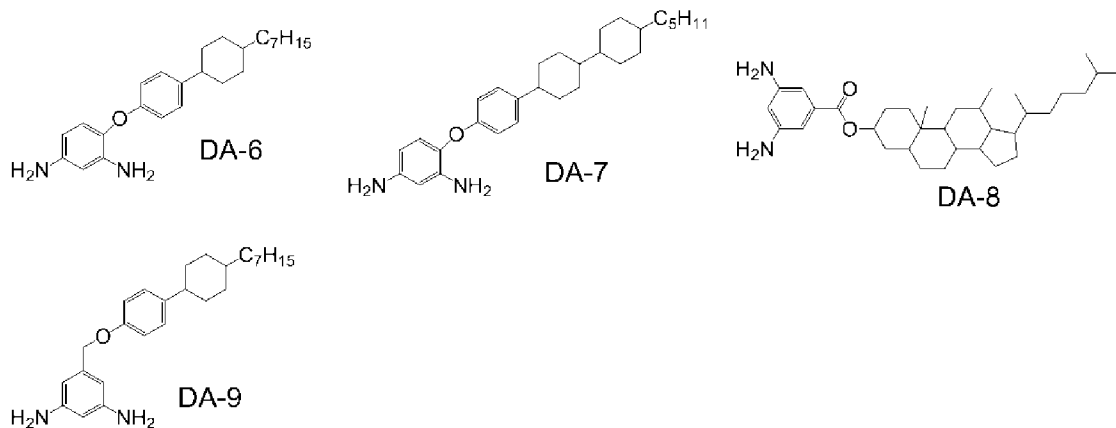
[0238] [化65]



[0239] DA-6～DA-9：下記の垂直配向性ジアミン

[0240]

[化66]



[0241] <溶媒>

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

BCS : ブチルセロソルブ

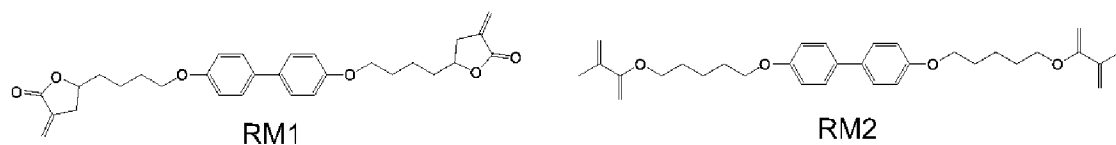
[0242] <添加剤>

3AMP : 3-ピコリルアミン

[0243] <重合性化合物>

下記式RM1、RM2で表される重合性化合物

[0244] [化67]



[0245] <ポリイミドの分子量の測定>

装置 : センシュウ科学社製 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 (LiBr · H₂O) が 30 mmol/L、リン酸・無水結晶 (オ-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）、及び、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）。

[0246] <ポリイミドのイミド化率の測定>

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 φ5）に入れ、重水素化ジメチルスルホキ
シド（DMSO-d₆、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-ECA500）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、9.5～10.0 p
pm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。

[0247]
$$\text{イミド化率 (\%)} = (1 - \alpha \cdot x / y) \times 100$$

[0248] （実施例1）

BODA（4.50 g、18.0 mmol）、p-PDA（0.97、9
mmol）、DA-1（2.71 g、9 mmol）、DA-6（4.57 g、
12.0 mmol）をNMP（51.0 g）中に溶解し、60℃で4時間反
応させた後、CBDA（2.31 g、11.8 mmol）とNMP（9.3
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。

[0249] このポリアミック酸溶液（50 g）にNMPを加え6.5質量%に希釈し
た後、イミド化触媒として無水酢酸（10.1 g）、及びピリジン（7.9
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（60

0 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75%であり、数平均分子量は17800、重量平均分子量は40300であった。

[0250] 得られたポリイミド粉末(A)(6.0g)にNMP(44.0g)を加え、70℃にて15時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP(1wt% NMP溶液)6.0g、NMP(4.0g)、BCS(40.0g)を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤(A1)を得た。

[0251] (実施例2)

BODA(4.50g、18.0mmol)、p-PDA(0.97、9mmol)、DA-2(2.68g、9mmol)、DA-6(4.57g、12.0mmol)をNMP(51.3g)中に溶解し、60℃で4時間反応させた後、CBDA(2.31g、11.8mmol)とNMP(8.8g)を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

[0252] このポリアミック酸溶液(50g)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(10.2g)、及びピリジン(7.9g)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(600ml)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75%であり、数平均分子量は16600、重量平均分子量は39300であった。

[0253] 得られたポリイミド粉末(B)(6.0g)にNMP(44.0g)を加え、70℃にて15時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP(1wt% NMP溶液)6.0g、NMP(4.0g)、BCS(40.0g)を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤(B1)を得た。

[0254] また、上記の液晶配向剤(B1)10.0gに対して、重合性化合物RM1を0.06g(固形分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(B2)を調製した。

[0255] また、上記の液晶配向剤（B1）10.0gに対して、重合性化合物RM2を0.06g（固形分に対して10質量%）添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（B3）を調製した。

[0256] （実施例3）

BODA（4.50g、18.0mmol）、p-PDA（0.97、9mmol）、DA-3（3.13g、9mmol）、DA-6（4.57g、12.0mmol）をNMP（52.6g）中に溶解し、60℃で4時間反応させた後、CBDA（2.31g、11.8mmol）とNMP（9.3g）を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

[0257] このポリアミック酸溶液（50g）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（9.9g）、及びピリジン（7.6g）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（600ml）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74%であり、数平均分子量は16300、重量平均分子量は37600であった。

[0258] 得られたポリイミド粉末（C）（6.0g）にNMP（44.0g）を加え、70℃にて15時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP（1wt% NMP溶液）6.0g、NMP（4.0g）、BCS（40.0g）を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤（C1）を得た。

[0259] また、上記の液晶配向剤（C1）10.0gに対して、重合性化合物RM1を0.06g（固形分に対して10質量%）添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（C2）を調製した。

[0260] （実施例4）

BODA（1.5g、6mmol）、DBA（1.83、12mmol）、3AMPDA（2.18g、9mmol）、DA-6（3.43g、9mmol）をNMP（35.7g）中に溶解し、60℃で4時間反応させた後、CBD（3.46g、17.6mmol）とNMP（10.0g）を加え、

40℃で2時間反応させた。その後、PMDA (1.31 g、0.06 mmol) と NMP (9.1 g) を加え、室温で10時間攪拌させポリアミック酸溶液を得た。

[0261] このポリアミック酸溶液 (50 g) に NMP を加え 6.5 質量% に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (11.1 g)、及びピリジン (3.4 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 (590 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78%であり、数平均分子量は21300、重量平均分子量は51600であった。

[0262] 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15時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1 wt % 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 (D1) を得た。

[0263] また、上記の液晶配向剤 (D1) 5.0 g に対して、液晶配向剤 (B1) 5.0 g を混合し、3時間攪拌することで液晶配向剤 (D2) を調製した。

[0264] (実施例5)

TCA (3.4 g、15.0 mmol)、3AMPDA (2.54 g、10.5 mmol)、DA-2 (3.57 g、12.0 mmol)、DA-8 (3.92 g、7.5 mmol) を NMP (56.4 g) 中で溶解し、80℃で5時間反応させたのち、CBDA (2.89 g、14.8 mmol) と NMP (8.8 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。

[0265] このポリアミック酸溶液 (45 g) に NMP を加え 6 質量% に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (5.5 g)、及びピリジン (2.9 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 (550 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49%であり、数平均分子量は16200、重量平均分子量は33000であった。

[0266] 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15時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1 wt % 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(E1)を得た。

[0267] (実施例6) BEM-S

BODA (2.0 g、8.0 mmol)、DA-5 (1.6 g、6.0 mmol)、DA-2 (2.4 g、8.0 mmol)、DA-7 (2.6 g、6.0 mmol) をNMP (34.3 g) 中で溶解し、60℃で3時間反応させたのち、CBDA (2.3 g、11.8 mmol) とNMP (9.3 g) を加え、室温で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

[0268] このポリアミック酸溶液(30 g) にNMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(5.6 g)、及びピリジン(8.7 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(400 ml) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥しポリイミド粉末(F)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21200、重量平均分子量は53000であった。

[0269] 得られたポリイミド粉末(F) (3.0 g) にNMP (22.0 g) を加え、50℃にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1 wt % NMP 溶液) 3.0 g、NMP (2.0 g)、BCS (20.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤(F1)を得た。また、上記の液晶配向剤(F1) 10.0 g に対して、重合性化合物RM1を0.06 g (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(F2)を調製した。

[0270] (実施例7)

BODA (3.5 g、12.0 mmol)、3AMPDA (1.2、5.

0 mmol)、DA-2 (2.4 g、8.0 mmol)、DA-9 (2.8 g、7.0 mmol) を NMP (37.6 g) 中に溶解し、60℃で4時間反応させた後、CBDA (3.0 g、7.7 mmol) と NMP (5.9 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。

[0271] このポリアミック酸溶液 (30 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 (5.7 g)、及びピリジン (4.4 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 (400 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73%であり、数平均分子量は21300、重量平均分子量は45600であった。

[0272] 得られたポリイミド粉末 (G) (3.0 g) に NMP (22.0 g) を加え、70℃にて15時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1 wt % NMP 溶液) 3.0 g、NMP (2.0 g)、BCS (20.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤 (G1) を得た。

[0273] (比較例1)

BODA (4.50 g、18.0 mmol)、p-PDA (1.95、18 mmol)、DA-6 (4.57 g、12.0 mmol) を NMP (44.0 g) 中に溶解し、40℃で3時間反応させた後、CBDA (2.28 g、11.6 mmol) と NMP (9.3 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。

[0274] このポリアミック酸溶液 (50 g) に NMP を加え 6.5 質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (11.5 g)、及びピリジン (8.9 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 (700 ml) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (A) 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17200、重量平均分子量は39300であった。

[0275] 得られたポリイミド粉末 (H) (6.0 g) に NMP (44.0 g) を加え、70℃にて15時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1 wt % 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 (H1) を得た。

[0276] また、上記の液晶配向剤 (H1) 10.0 g に対して、重合性化合物 RM1 を0.06 g (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (H2) を調製した。

[0277] (比較例2)

BODA (4.50 g、18.0 mmol)、p-PDA (0.97、9 mmol)、DA-4 (2.97、9 mmol)、DA-6 (4.57 g、12.0 mmol) を NMP (50.8 g) 中に溶解し、60℃で4時間反応させた後、CBDA (2.31 g、11.8 mmol) と NMP (10.5 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。

[0278] このポリアミック酸溶液 (50 g) に NMP を加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (10.0 g)、及びピリジン (7.7 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 (600 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76%であり、数平均分子量は18300、重量平均分子量は51300であった。

[0279] 得られたポリイミド粉末 (I) (6.0 g) に NMP (44.0 g) を加え、70℃にて15時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1 wt % 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 (I1) を得た。

[0280] (比較例3)

BODA (3.5 g、12.0 mmol)、p-PDA (0.6 g、6.0 mmol)、4DABP (1.3 g、6.0 mmol)、DA-6 (3.0 g、8.0 mmol) を NMP (32.0 g) 中に溶解し、60℃で4時

間反応させた後、CBDA (1.5 g、7.7 mmol) と NMP (6.0 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。

[0281] このポリアミック酸溶液 (30 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 (6.4 g)、及びピリジン (5.0 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 (380 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 (J) 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19300、重量平均分子量は41300であった。

[0282] 得られたポリイミド粉末 (J) (3.0 g) に NMP (22.0 g) を加え、70℃にて15時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1 wt % NMP 溶液) 3.0 g、NMP (2.0 g)、BCS (20.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤 (J1) を得た。

[0283] また、上記の液晶配向剤 (J1) 10.0 g に対して、重合性化合物 RM1 を0.06 g (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (J2) を調製した。

[0284] また、上記の液晶配向剤 (J1) 10.0 g に対して、重合性化合物 RM2 を0.06 g (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (J3) を調製した。

[0285] (比較例4)

BODA (3.0 g、12.0 mmol)、p-PDA (0.7 g、6.0 mmol)、BABP (2.4 g、6.0 mmol)、DA-6 (3.0 g、8.0 mmol) を NMP (32.0 g) 中に溶解し、60℃で4時間反応させた後、CBDA (1.5 g、7.7 mmol) と NMP (6.0 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。

[0286] このポリアミック酸溶液 (30 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 (5.8 g)、及びピリジン (4.4 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 (360

m l) 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(K)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19300、重量平均分子量は41300であった。

[0287] 得られたポリイミド粉末(K) (3.0 g) にNMP (22.0 g) を加え、70℃にて15時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1 wt % NMP 溶液) 3.0 g、NMP (2.0 g)、BCS (20.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤(K1)を得た。

[0288] また、上記の液晶配向剤(K1) 10.0 g に対して、重合性化合物RM1を0.06 g (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(K2)を調製した。

[0289] また、上記の液晶配向剤(K1) 10.0 g に対して、重合性化合物RM2を0.06 g (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(K3)を調製した。

[0290] <PSA用液晶セルの作製>

(実施例8)

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 μm $\times$ 300 μm でライン/スペースがそれぞれ5 μm のITO電極パターンが形成されているITO電極基板のITO面にスピコートし、80℃のホットプレートで90秒間乾燥した後、200℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100 nmの液晶配向膜を形成した。

[0291] 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面にスピコートし、80℃のホットプレートで90秒乾燥させた後、200℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100 nmの液晶配向膜を形成した。

[0292] 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 μm 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、三井化学社製ストラクトボンドXN-1500T）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。この空セルに液晶MLC-6608（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。

[0293] 得られた液晶セルに15VのDC電圧を印加した状態で、この液晶セルの外側から325nmハイパスフィルター、又は365nmのバンドパスフィルターを通したUVを15J照射した。その後、下記に示す手順で応答速度を測定し、UV照射後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。結果を表1に示す。

[0294] <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±6V、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%、±4V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。

[0295] <プレチルト角の測定>

名菱テクニカ社製LCDアナライザーLCA-LUV42Aを使用した。

[0296] （実施例9～14、比較例5、6）

液晶配向剤（A1）の代わりに、それぞれ、表1に示される液晶配向剤を用いた以外は実施例8と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度、及びプレチルト角の測定を行なった。これらの結果を表1にまとめて示す。

[0297]

[表1]

	液晶配向剤	応答速度(msec)		プレチルト角(°)	
		325nm	365nm	325nm	365nm
実施例8	A1	27	—	89.3	—
実施例9	B1	24	29	89	89.2
実施例10	C1	21	31	89	89.3
実施例11	D2	25	—	89.1	—
実施例12	E1	26	23	89.1	89.3
実施例13	F1	22	24	88.9	89.1
実施例14	G1	21	22	89	89.2
比較例5	H1	181	192	89.9	90
比較例6	K1	—	101	—	89.7

[0298] <SC-V A用液晶セルの作製>

(実施例15)

実施例2で得られた液晶配向剤(B2)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(B2)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。

[0299] また、液晶配向剤(A2)を電極パターンが形成されていないITO面にスピコートし、 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。

[0300] 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、三井化学社製ストラクトボンドXN-1500T)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。この空セルに液晶MLC-6608(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。

[0301] 得られた液晶セルに20VのDC電圧を印加した状態で、この液晶セルの外側から325nmハイパスフィルター、又は365nmのバンドパスフィルターを通したUVを15J照射した。その後、実施例8と同様な方法で応答速度を測定し、UV照射後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。結果を表2に示す。

[0302] (実施例15～18、比較例7～11)

液晶配向剤(B2)の代わりに、それぞれ、表1に示される液晶配向剤を用いた以外は実施例8と同様の操作を行って、UV照射前後での応答速度、及びプレチルト角の測定を行なった。これらの結果を表2にまとめて示す。

[0303] [表2]

	液晶配向剤	添加RM	応答速度(msec)		プレチルト角(°)	
			325nm	365nm	325nm	365nm
実施例15	B2	RM1	28	31	89.1	89.2
実施例16	B3	RM2	24	29	89	89.2
実施例17	C2	RM1	26	33	89.2	89.3
実施例18	F2	RM1	22	30	89	89.1
比較例7	H2	RM1	192	361	89.9	90
比較例8	J2	RM1	228	429	89.9	90
比較例9	J3	RM2	179	381	89.8	90
比較例10	K2	RM1	297	438	89.9	90
比較例11	K3	RM2	311	483	90	90

[0304] 表1と表2に示すように、液晶中にRMを含有するPSAと、配向膜中にRMを含有するSC-V Aのいずれの場合であっても、実施例では、波長325nmだけでなく、365nmの紫外線の照射でもチルト角を発現することが確認された。一方、比較例では、十分なチルト角を発現することはできなかった。

[0305] これは、比較例の液晶配向剤では、重合性化合物自体が365nmの紫外線をほとんど吸収しないため、ラジカル発生部位を有さない液晶配向膜ではRMの重合反応を開始するための十分なラジカルが発生しなかった、また、ラジカル発生基を有していても、その効果が小さいことにより、同様にRMの重合反応を開始することができなかったためと考えられる。一方、実施例

の液晶配向剤では、長波長側の紫外線照射でも十分なラジカルが発生するため、液晶配向膜界面で重合性化合物が重合し、チルト角を形成したためと考えられる。

[0306] <電圧保持率の評価>

(実施例 19)

実施例 1 で得られた液晶配向剤 (A 1) を用いて、上記に示す手法により、液晶セル外から 365 nm のバンドパスフィルターを用いて UV を 15 J 照射して作成した液晶セルに、UV 蛍光ランプを 30 分照射することにより、液晶セル中に残存する RM を十分反応させた後、60℃の温度下で 1 V の電圧を 60 μ s 印加し、1667 ms 後の電圧を測定することで、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した。これらの結果を表 3 に示す。

[0307] (実施例 20、21、比較例 12～14)

液晶配向剤 (A 1) の代わりに、それぞれ、表 3 に示される液晶配向剤を用いた以外は実施例 19 と同様の操作を行って、電圧保持率の測定を行なった。これらの結果を表 3 にまとめて示す。

[0308] [表3]

	液晶配向剤	添加RM	電圧保持率(%)
実施例19	A1		82.3
実施例20	B1		81.5
実施例21	B2	RM1	80.8
比較例12	I1		75.4
比較例13	K1		72.4
比較例14	K2	RM1	71.8

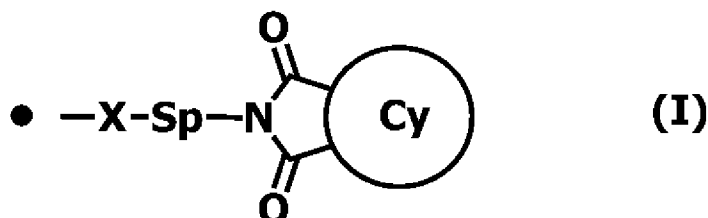
[0309] 表 3 に示すように、液晶中に RM を含有する PSA と、配向膜中に RM を含有する SC-V A のいずれの場合であっても、比較的長波長である 365 nm の UV を照射しているにも関わらず、比較例では電圧保持率の低下が確認された。一方、実施例では、高い電圧保持率を示した。これらの結果から、本発明の液晶配向剤は長波長の UV を用いても、十分なプレチルトと電圧

保持率が発現できるため、信頼性の高いP S AやS C－V A液晶表示素子の作成に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（Ⅰ）で表される側鎖構造を有する重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

[化1]

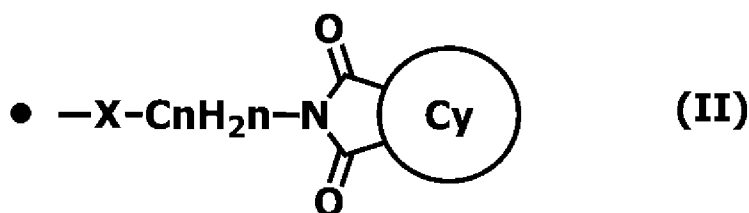


式（Ⅰ）中、点は重合体の主鎖への結合を意味し、S pは単結合、又は非置換若しくは水素原子の一部がフッ素原子に置き換えられても良い炭素数1～20のアルキレン基であり、該アルキレン基は不飽和結合、又は分岐鎖、又は環状構造を有しても良い。Xは単結合または連結基を表す。C yはイミド基のカルボニル炭素と必ず結合している少なくとも1つ以上の不飽和結合を有する、炭素数5～14の環状炭化水素基を表し、環状炭化水素を構成する炭素原子の一部はヘテロ原子に置き換えられていても良く、また環状炭化水素の水素原子はフッ素原子や分子量14～100の一価の有機基に置き換えられても良い。

[請求項2] 前記式（Ⅰ）で表される側鎖構造を有する重合体が、前記式（Ⅰ）で表される側鎖構造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なる群から選ばれる少なくとも1つの重合体である請求項1に記載の液晶配向剤。

[請求項3] 上記式（Ⅰ）に記載の側鎖構造が下記式（Ⅱ）で表される請求項1又は2に記載の液晶配向剤。

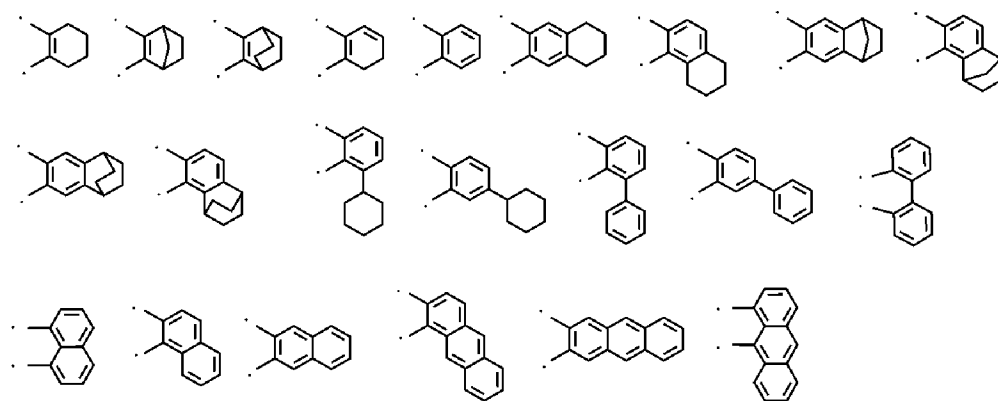
[化2]



式 (11) 中、点は重合体の主鎖への結合を意味し、 n は 1 ~ 12 から選ばれる整数であり、 X は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、又は $-N(CH_3)CO-$ を表す。 Cy はイミド基のカルボニル炭素と必ず結合している少なくとも 1 つ以上の不飽和結合を有する、炭素数 5 ~ 14 の環状炭化水素基を表し、環状炭化水素を構成する炭素原子の一部はヘテロ原子に置き換えられていても良い。

[請求項4] 前記式 (11) 中の n が 1 ~ 6 の整数であり、 Cy が以下に示す環状炭化水素基であって、2 つの点はそれぞれイミドカルボニル炭素への結合を示す請求項 3 に記載の液晶配向剤。

[化3]

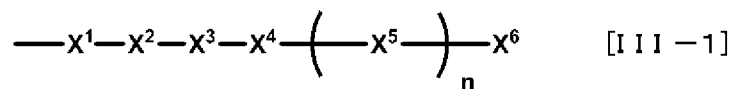


[請求項5] 前記式 (11) 中の n が 1 ~ 6 の整数であり、 X が $-O-$ を表し、 Cy がシクロヘキセン、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニレンである請求項 3 又は請求項 4 に記載の液晶配向剤。

[請求項6] 上記重合体が、液晶を垂直に配向させる側鎖を更に有する請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

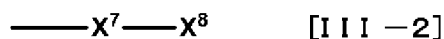
[請求項7] 上記液晶を垂直に配向させる側鎖が、下記式 (111-1) 及び (111-2) から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 6 に記載の液晶配向剤。

[化4]



(X^1 は、単結合、 $\text{---}(\text{CH}_2)_a\text{---}$ (a は1～15の整数である)、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---COO--- 又は ---OCO--- を表す。 X^2 は、単結合又は $\text{---}(\text{CH}_2)_b\text{---}$ (b は1～15の整数である)を表す。 X^3 は、単結合、 $\text{---}(\text{CH}_2)_c\text{---}$ (c は1～15の整数である)、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---COO--- 又は ---OCO--- を表す。 X^4 はベンゼン環、シクロヘキサン環、及び複素環から選ばれる2価の環状基で表し、これらの環状基の任意の水素原子は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基、炭素数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシル基又はフッ素原子で置換されていてもよく、さらに、 X^4 は、ステロイド骨格を有する炭素数17～51の有機基から選ばれる2価の有機基であってもよい。 X^5 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環から選ばれる2価の環状基を表し、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基、炭素数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシル基又はフッ素原子で置換されていてもよい。 n は0～4の整数を表す。 X^6 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のフッ素含有アルキル基、炭素数1～18のアルコキシル基、又は炭素数1～18のフッ素含有アルコキシル基を表す。)

[化5]

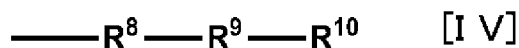


(X^7 は、単結合、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 $\text{---CON(CH}_3\text{)---}$ 、 $\text{---N(CH}_3\text{)CO---}$ 、 ---COO--- 又は ---OCO--- を表す。 X^8 は、炭素数8～22のアルキル基又は炭素数6～18のフッ素含有アルキル基を表す。)

[請求項8] 上記重合体が、光反応性基を構造中に含む側鎖を更に有する請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

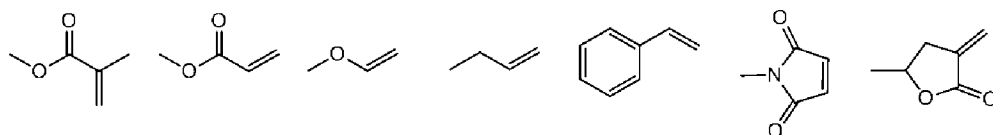
[請求項9] 上記光反応性基を構造中に含む側鎖が、下記（I V）又は式（V）で表される請求項8に記載の液晶配向剤。

[化6]

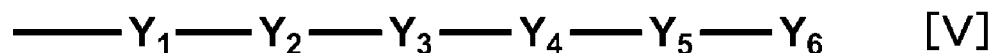


（ R^8 は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、又は $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ を表す。 R^9 は、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキレン基を表し、アルキレン基の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ 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； $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、二価の炭素環若しくは複素環。 R^{10} は、下記式から選択される光反応性基を表す。）

[化7]



[化8]

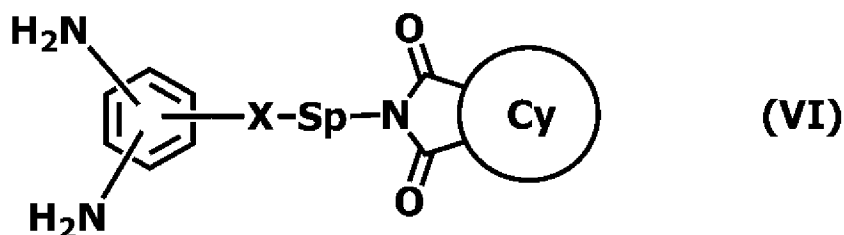


（ Y_1 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、又は $-\text{CO}-$ を表す。 Y_2 は、炭素数1～30のアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環であり、このアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環の1つ又は複数の水素原子は、フッ素原子若しくは有機基で置換されていてもよい。 Y_2 は、次の基が互いに隣り合わない場合、 $-\text{CH}_2-$ がこれらの基に置換さ

れていてもよい； $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-CO-$ 。 Y_3 は、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、又は単結合を表す。 Y_4 はシンナモイル基を表す。 Y_5 は単結合、炭素数1～30のアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環であり、このアルキレン基、二価の炭素環若しくは複素環の1つ又は複数の水素原子は、フッ素原子若しくは有機基で置換されていてもよい。 Y_5 は、次の基が互いに隣り合わない場合、 $-CH_2-$ がこれらの基に置換されていてもよい； $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-CO-$ 。 Y_6 はアクリル基又はメタクリル基である光重合性基を示す。）

[請求項10] 上記重合体が、下記式（V I）で表されるジアミン成分を構成単位として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のうち少なくとも1つの重合体を含有する請求項1から請求項9のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

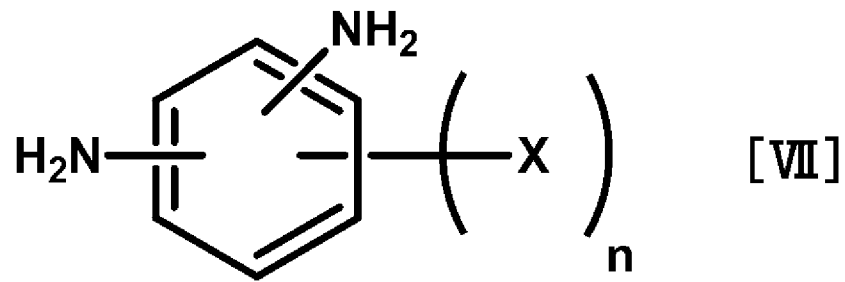
[化9]



式中の記号の定義は、前記式（I）と同様である。

[請求項11] 上記重合体が、さらに下記式（V I I）で表されるジアミンを含有するジアミン成分を構成単位として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のうち少なくとも1つの重合体を含有する請求項10に記載の液晶配向剤。

[化10]

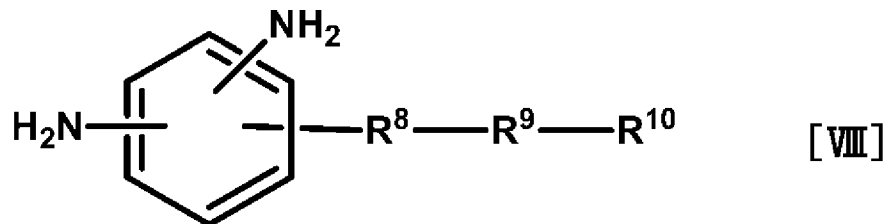


(Xは、上記式 [I I I - 1] 又は式 [I I I - 2] の構造を示し、
n は 1 ～ 4 の整数を示す。)

[請求項12]

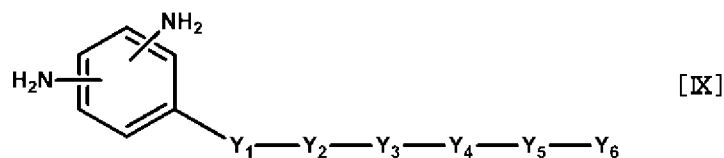
上記重合体が、さらに下記式 (V I I I) 又は (I X) で表されるジ
アミンを含有するジアミン成分を構成単位として有するポリイミド前
駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドのうち少なくとも 1
つの重合体を含有する請求項 1 0 または請求項 1 1 に記載の液晶配向
剤。

[化11]



(R ⁸、R ⁹ 及び R ¹⁰ の定義は、上記式 (I V) と同じである。)

[化12]



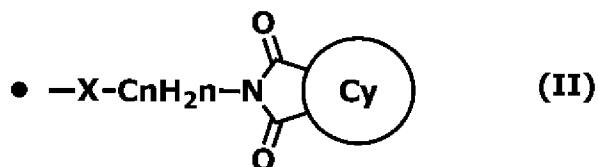
(Y ₁、Y ₂、Y ₃、Y ₄、Y ₅、及び Y ₆ の定義は、上記式 (V) と同
じである。)

[請求項13]

上記式 (I V) で表されるジアミンが、全ジアミン成分の 1 0 モル％
～ 8 0 モル％である請求項 1 0 から請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載
の液晶配向剤。

- [請求項14] 液晶配向剤が、液晶中及び/又は液晶配向膜中に重合性化合物が含有し、電圧を印加しながら紫外線照射により上記重合性化合物が反応させて得られる液晶表示素子用である請求項1から請求項13のいずれか1項に記載の液晶配向剤。
- [請求項15] 請求項1から請求項14のいずれか1項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。
- [請求項16] 請求項15に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。
- [請求項17] 液晶表示素子が、電圧を印加しながら紫外線照射により上記重合性化合物が反応させて得られる請求項16に記載の液晶表示素子。
- [請求項18] 下記式（ⅠⅠ）で表される側鎖構造を含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のうち少なくとも1つの重合体。

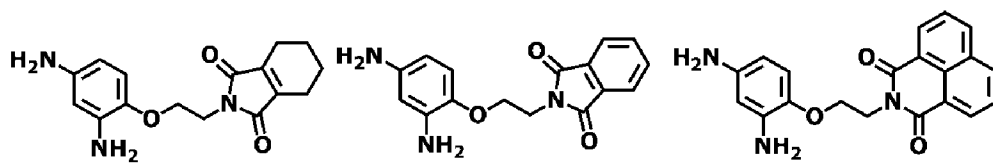
[化13]



点（ $\bullet$ ）は重合体の主鎖への結合を意味し、 n は1～12から選ばれる整数であり、 X は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、又は $-N(CH_3)CO-$ を表す。 Cy はイミド基のカルボニル炭素と必ず結合している少なくとも1つ以上の不飽和結合を有する、炭素数5～14の環状炭化水素基を表し、環状炭化水素を構成する炭素原子の一部はヘテロ原子に置き換えられていても良い。

- [請求項19] 下記式で表されるジアミン。

[化14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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	JP 2014-112196 A (JSR Corp.), 19 June 2014 (19.06.2014), paragraphs [0070] to [0087] & CN 103805214 A & KR 10-2014-0059124 A & TW 201418326 A	1-19
A	JP 2000-230048 A (Ube Industries, Ltd.), 22 August 2000 (22.08.2000), paragraphs [0008], [0009], [0022] (Family: none)	1-19
P, A	WO 2015/76219 A1 (JSR Corp.), 28 May 2015 (28.05.2015), paragraphs [0224] to [0242] & TW 201523138 A	1-19

☐ 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
09 May 2016 (09.05.16)

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 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 2014-112196 A (JSR株式会社) 2014.06.19, 【0070】～ 【0087】 & CN 103805214 A & KR 10-2014-0059124 A & TW 201418326 A	1-19
A	JP 2000-230048 A (宇部興産株式会社) 2000.08.22, 【0008】【0 009】【0022】 (ファミリーなし)	1-19
P, A	W0 2015/76219 A1 (JSR株式会社) 2015.05.28, 【0224】～ 【0242】 & TW 201523138 A	1-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.05.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣田 かおり

2 L

3 8 1 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3295