

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6520657号  
(P6520657)

(45) 発行日 令和1年5月29日 (2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日 (2019.5.10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 73/10 (2006.01)

C O 8 G 73/10

G O 2 F 1/1337 (2006.01)

G O 2 F 1/1337 5 2 5

C O 7 D 211/58 (2006.01)

C O 7 D 211/58

C O 7 D 211/94 (2006.01)

C O 7 D 211/94

請求項の数 30 (全 192 頁)

(21) 出願番号 特願2015-223728 (P2015-223728)  
 (22) 出願日 平成27年11月16日 (2015.11.16)  
 (65) 公開番号 特開2017-88801 (P2017-88801A)  
 (43) 公開日 平成29年5月25日 (2017.5.25)  
 審査請求日 平成30年5月16日 (2018.5.16)

(73) 特許権者 311002067  
 J N C株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
 (73) 特許権者 596032100  
 J N C石油化学株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
 (72) 発明者 塚田 裕以智  
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C  
 石油化学株式会社 市原研究所内  
 (72) 発明者 藤馬 大亮  
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C  
 石油化学株式会社 市原研究所内  
 (72) 発明者 瓜生 陽一  
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C  
 石油化学株式会社 市原研究所内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアミン、ポリアミック酸またはその誘導体、液晶配向剤、液晶配向膜および液晶表示素子

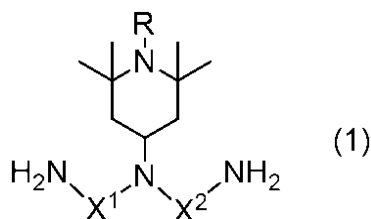
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で表されるジアミンの少なくとも1つを含むジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる、ポリアミック酸またはその誘導体；

前記ポリアミック酸の誘導体とはポリイミド、部分ポリイミド、ポリアミック酸エステル、ポリアミック酸-ポリアミド共重合体、およびポリアミドイミドから選ばれる少なくとも1つである。

【化1】



式(1)において、Rは水素、-OH、炭素数1～6のアルキル、または炭素数1～6のアルコキシであり；そして、

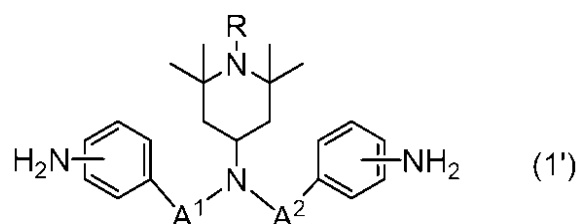
X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～8のアルキレンおよび／またはフェニレンを有する2価の有機基である。

【請求項2】

式(1)で表されるジアミンが、式(1')で表されるジアミンである、請求項1に記載

のポリアミック酸またはその誘導体。

【化 2】



式 (1') において、R は水素、 $-OH$ 、炭素数 1 ～ 6 のアルキル、または炭素数 1 ～ 6 のアルコキシであり；

$A^1$  および  $A^2$  は、それぞれ独立して単結合または炭素数 1 ～ 6 のアルキレンであり；そして、

環に結合する  $-NH_2$  の結合位置は、任意の位置である。

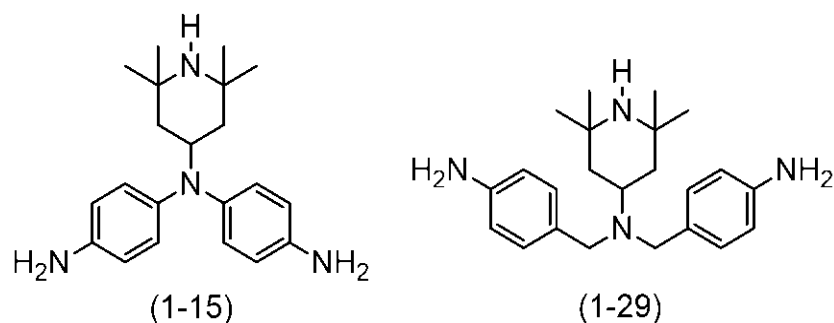
【請求項 3】

式 (1) で表されるジアミンにおいて、R が水素または  $-OH$  である、請求項 1 または 2 に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

【請求項 4】

式 (1) で表されるジアミンが、下記式 (1-15) または式 (1-29) で表される化合物である、請求項 1 または 2 に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

【化 3】



【請求項 5】

テトラカルボン酸二無水物が、下記式 (AN-I) ～式 (AN-VII) で表されるテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれる少なくとも 1 つであり；

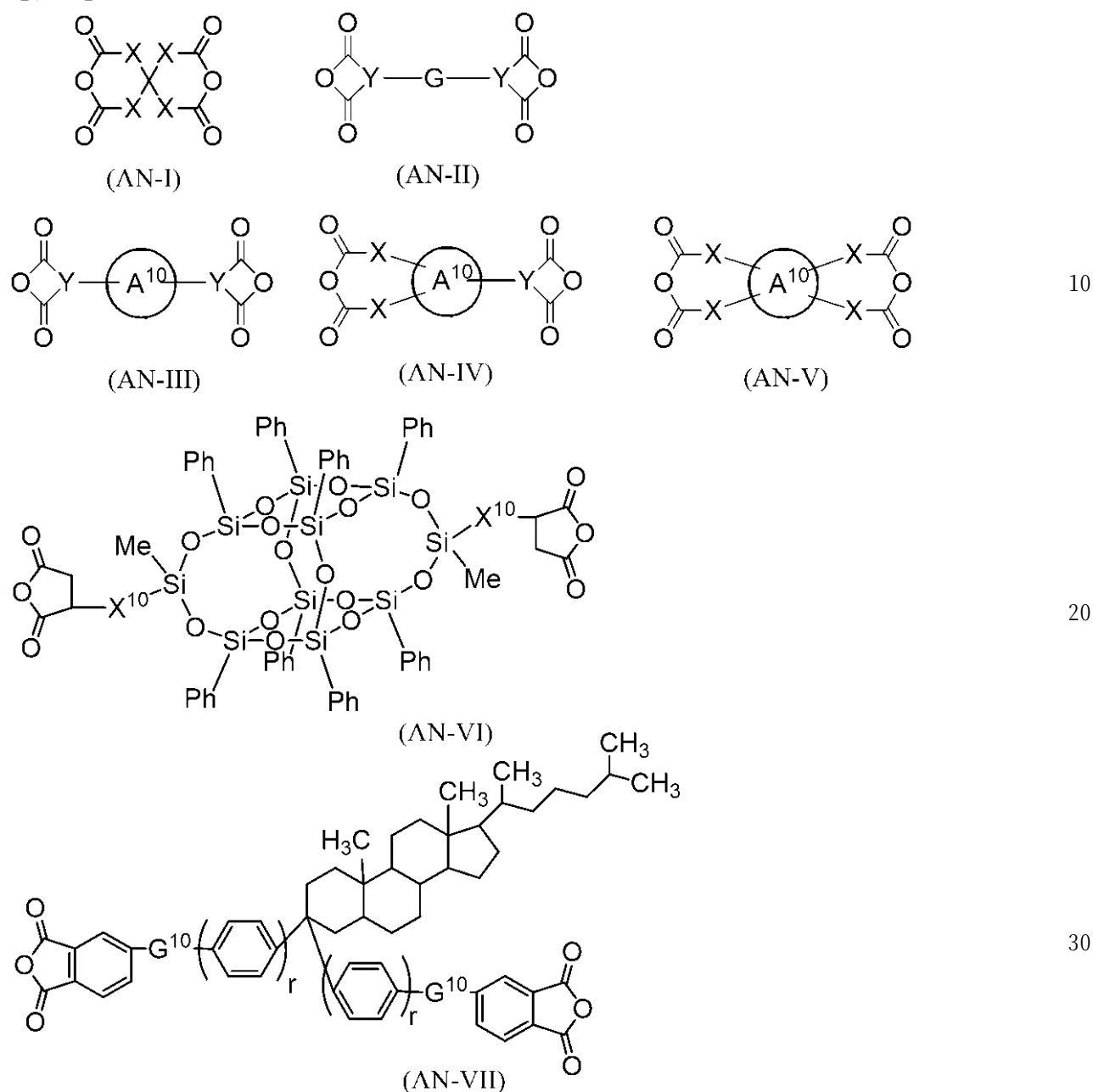
式 (1) で表されるジアミンと共に用いられるその他のジアミンが、下記式 (DI-1) ～式 (DI-16)、式 (DIH-1) ～式 (DIH-3)、および式 (DI-31) ～式 (DI-35) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の、ポリアミック酸またはその誘導体。

10

20

30

## 【化 4】

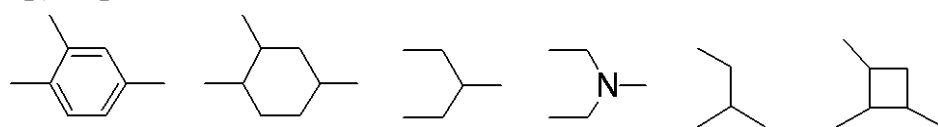


式 (AN-I)、式 (AN-IV) および式 (AN-V) において、X は独立して単結合または  $-\text{CH}_2-$  であり；

式 (AN-II) において、G は単結合、炭素数 1～20 のアルキレン、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、または  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  であり；

式 (AN-I)～式 (AN-IV) において、Y は独立して下記の 3 価の基の群から選ばれる 1 つであり、

## 【化 5】



これらの基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (AN-I)～式 (AN-V) において、環  $\text{A}^{10}$  は炭素数 3～10 の単環式炭化水素の基または炭素数 6～30 の縮合多環式炭化水素の基であり、この基の少なくとも 1

10

20

30

40

50

つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられていてもよく、環に掛かっている結合手は環を構成する任意の炭素に連結しており、2本の結合手が同一の炭素に連結してもよく；

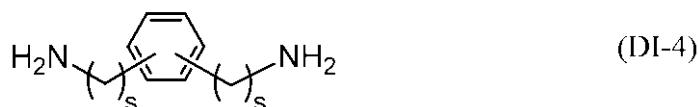
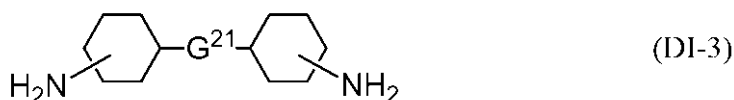
式 (AN-VI) において、 $X^{10}$  は炭素数 2～6 のアルキレンであり、Me はメチルを表し、Ph はフェニルを表し、

式 (AN-VII) において、 $G^{10}$  は独立して  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり；そして、 $r$  は独立して 0 または 1 であり；

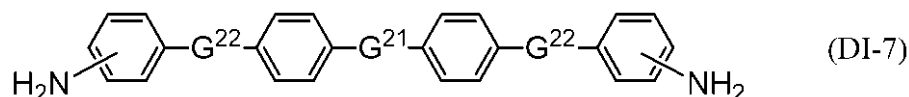
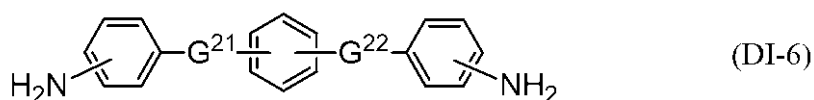
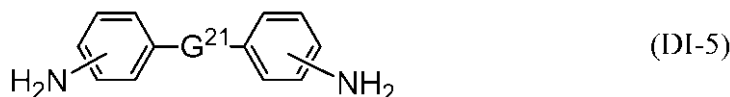
【化 6】



10



20



30

式 (DI-1) において、 $G^{20}$  は、 $-CH_2-$  であり、少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は  $-NH-$ 、 $-O-$  に置き換えられてもよく、 $m$  は 1～12 の整数であり、アルキレンの少なくとも 1 つの水素は  $-OH$  に置き換えられてもよく；

式 (DI-3) および式 (DI-5)～式 (DI-7) において、 $G^{21}$  は独立して単結合、 $-NH-$ 、 $-NCH_3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONCH_3-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CH_2)_m$ 、 $-O-(CH_2)_m$ 、 $-O-$ 、 $-N(CH_3)-(CH_2)_k-N(CH_3)-$ 、 $-(O-C_2H_4)_m$ 、 $-O-$ 、 $-O-CH_2-C(CF_3)_2-CH_2-O-$ 、 $-O-CO-(CH_2)_m$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CO-O-(CH_2)_m$ 、 $-O-CO-$ 、 $-(CH_2)_m$ 、 $-NH-(CH_2)_m$ 、 $-CO-(CH_2)_k-NH-(CH_2)_k$ 、 $-(NH-(CH_2)_m)_k-NH-$ 、 $-CO-C_3H_6-(NH-C_3H_6)_n-CO-$ 、または  $-S-(CH_2)_m-S-$  であり、 $m'$  は独立して 1～12 の整数であり、 $k$  は 1～5 の整数であり、 $n$  は 1 または 2 であり；

40

式 (DI-4) において、 $s$  は独立して 0～2 の整数であり；

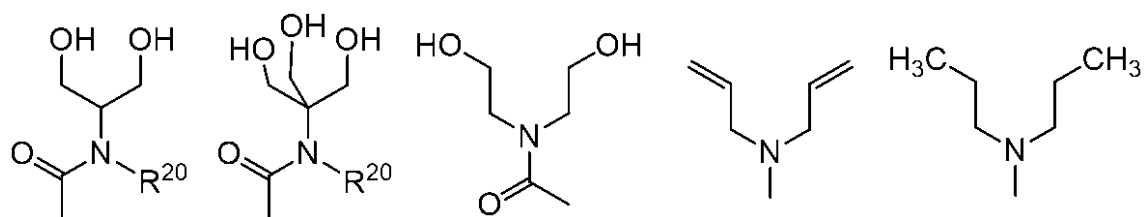
式 (DI-6) および式 (DI-7) において、 $G^{22}$  は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-NH-$ 、または炭素数 1～10 のアルキレンであり；

式 (DI-2)～式 (DI-7) において、シクロヘキサン環およびベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、炭素数 1～3 のアルキル、 $-OCH_3$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHC_6H_5$ 、フェニル、またはベンジルで置き換

50

えられてもよく、加えて式 (D I - 4) においてベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、下記式 (D I - 4 - a) ~ 式 (D I - 4 - e) で表される基の群から選ばれる 1 つで置き換えられていてもよく；

【化 7】



(DI-4-a)

(DI-4-b)

(DI-4-c)

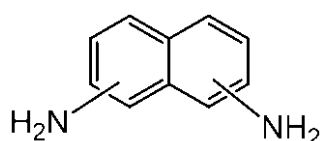
(DI-4-d)

(DI-4-e)

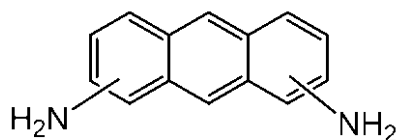
式 (D I - 4 - a) および式 (D I - 4 - b) において、 $R^{20}$  は独立して水素または  $-CH_3$  であり；

環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、シクロヘキサン環またはベンゼン環への  $-NH_2$  の結合位置は、 $G^{21}$  または  $G^{22}$  の結合位置を除く任意の位置であり；

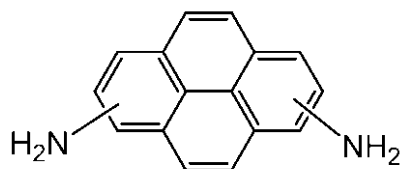
【化 8】



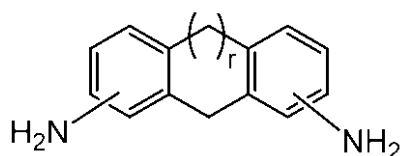
(DI-8)



(DI-9)



(DI-10)

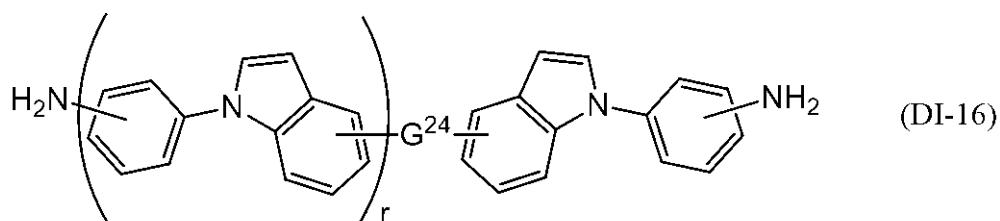
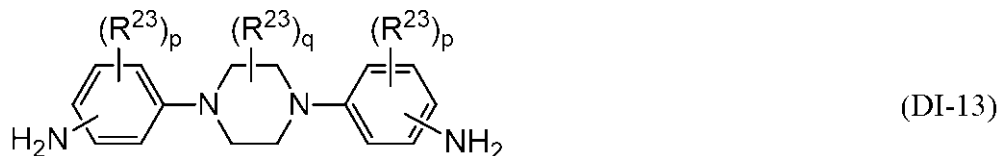
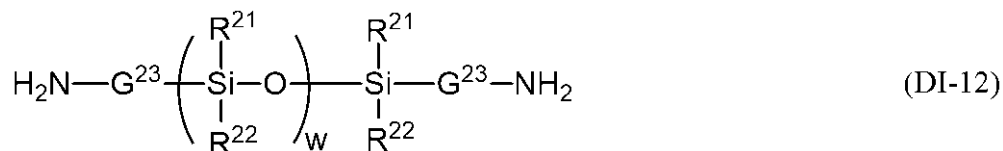


(DI-11)

式 (D I - 1 1) において、 $r$  は 0 または 1 であり；

式 (D I - 8) ~ 式 (D I - 1 1) において、環に結合する  $-NH_2$  の結合位置は、任意の位置であり；

【化 9】



式 (DI-12) において、 $\text{R}^{21}$  および  $\text{R}^{22}$  は独立して炭素数 1～3 のアルキルまたはフェニルであり、 $\text{G}^{23}$  は独立して炭素数 1～6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり、 $w$  は 1～10 の整数であり；

式 (DI-13) において、 $\text{R}^{23}$  は独立して炭素数 1～5 のアルキル、炭素数 1～5 のアルコキシまたは  $-\text{Cl}$  であり、 $p$  は独立して 0～3 の整数であり、 $q$  は 0～4 の整数であり；

式 (DI-14) において、環 B は単環式複素芳香族であり、 $\text{R}^{24}$  は水素、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、炭素数 1～6 のアルキル、炭素数 1～6 のアルコキシ、炭素数 2～6 のアルケニル、炭素数 2～6 のアルキニルであり、 $q$  は独立して 0～4 の整数であり；

式 (DI-15) において、環 C はヘテロ原子を含む単環であり；

式 (DI-16) において、 $\text{G}^{24}$  は単結合、炭素数 2～6 のアルキレンまたは 1,4-フェニレンであり、 $r$  は 0 または 1 であり；

式 (DI-13)～式 (DI-16) において、環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

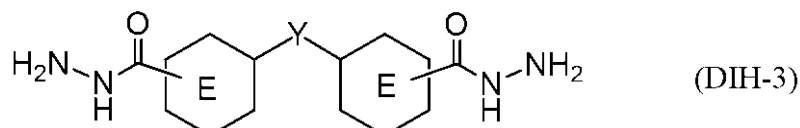
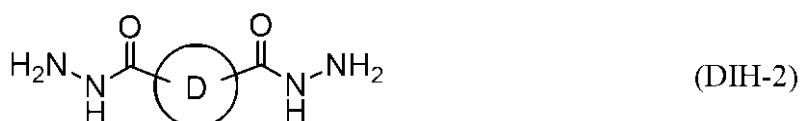
10

20

30

40

## 【化 1 0】

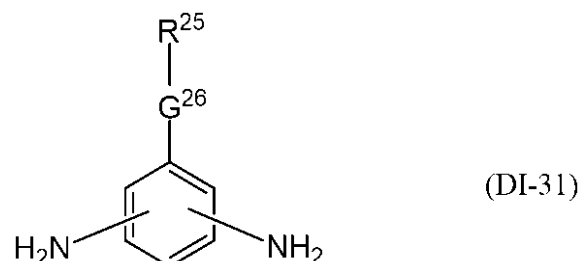


式 (DIH-1) において、 $G^{25}$  は単結合、炭素数 1～20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  であり；  
式 (DIH-2) において、環 D はシクロヘキサン環、ベンゼン環またはナフタレン環であり、この環の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (DIH-3) において、環 E はそれぞれ独立してシクロヘキサン環、またはベンゼン環であり、この環の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく、Y は単結合、炭素数 1～20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  であり；

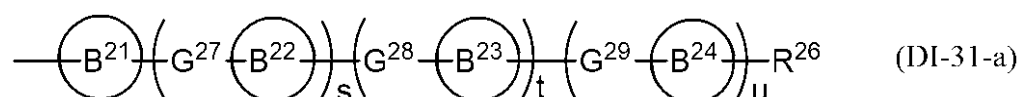
式 (DIH-2) および式 (DIH-3) において、環に結合する  $-CONHNH_2$  の結合位置は、任意の位置であり；

## 【化 1 1】



式 (DI-31) において、 $G^{26}$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-(CH_2)_{m'}$  であり、 $m'$  は 1～12 の整数であり、 $R^{25}$  は炭素数 3～30 のアルキル、フェニル、ステロイド骨格を有する基、または下記の式 (DI-31-a) で表される基であり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの水素は  $-F$  で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C\equiv C-$  で置き換えられていてもよく、このフェニルの水素は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、炭素数 3～30 のアルキルまたは炭素数 3～30 のアルコキシで置き換えられていてもよく、ベンゼン環に結合する  $-NH_2$  の結合位置はその環において任意の位置であることを示し、

## 【化 1 2】



式 (DI-31-a) において、 $G^{27}$ 、 $G^{28}$  および  $G^{29}$  は結合基であり、これらは独立して単結合、または炭素数 1～12 のアルキレンであり、このアルキレンの 1 以上の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、または  $-CH=CH-$  で置き換えられていてもよく、環  $B^{21}$ 、環  $B^{22}$ 、環  $B^{23}$  および環  $B^{24}$  は独立して 1

10

20

30

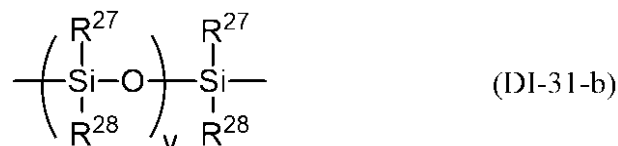
40

50

、4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピペリジン-1,4-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイルまたはアントラセン-9,10-ジイルであり、環B<sup>21</sup>、環B<sup>22</sup>、環B<sup>23</sup>および環B<sup>24</sup>において、少なくとも1つの水素は-Fまたは-CH<sub>3</sub>で置き換えられてもよく、s、tおよびuは独立して0~2の整数であって、これらの合計は1~5であり、s、tまたはuが2であるとき、各々の括弧内の2つの結合基は同じであっても異なってもよく、2つの環は同じであっても異なってもよく、

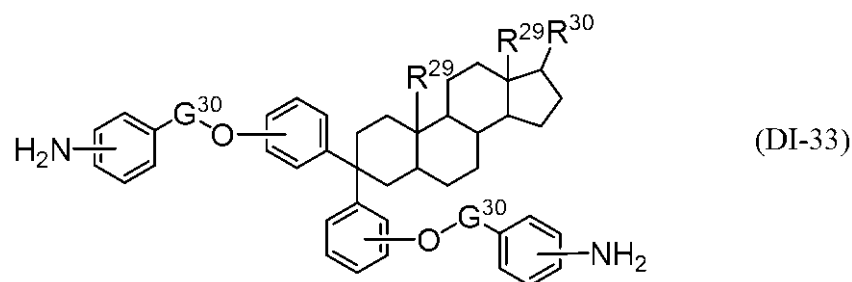
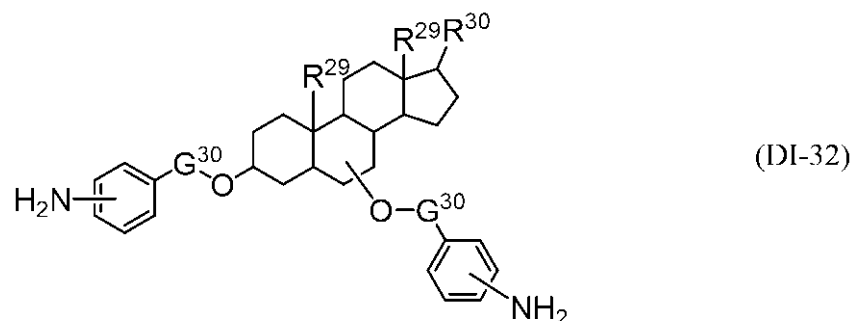
R<sup>26</sup>は水素、-F、-OH、炭素数1~30のアルキル、炭素数1~30のフッ素置換アルキル、炭素数1~30のアルコキシ、-CN、-OCH<sub>2</sub>F、-OCHF<sub>2</sub>、または-O CF<sub>3</sub>であり、この炭素数1~30のアルキルの少なくとも1つの-CH<sub>2</sub>-は下記式(DI-31-b)で表される2価の基で置き換えられていてもよく、

【化13】



式(DI-31-b)において、R<sup>27</sup>およびR<sup>28</sup>は独立して炭素数1~3のアルキルであり、vは1~6の整数であり；

【化14】

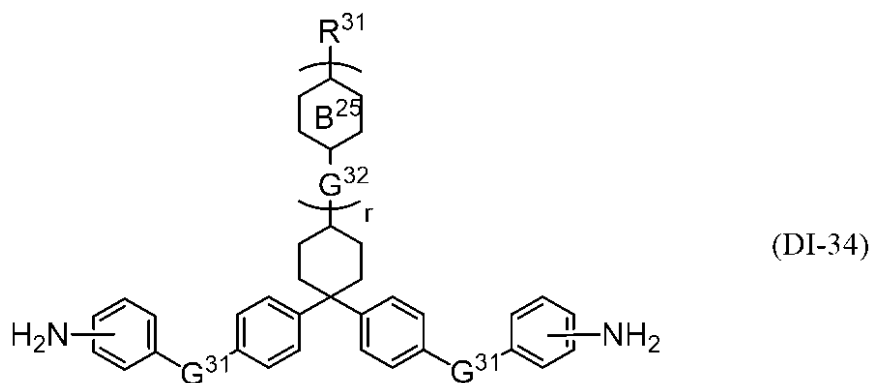


式(DI-32)および式(DI-33)において、G<sup>30</sup>は独立して単結合、-CO-または-CH<sub>2</sub>-であり、R<sup>29</sup>は独立して水素または-CH<sub>3</sub>であり、R<sup>30</sup>は水素、炭素数1~20のアルキル、または炭素数2~20のアルケニルであり；

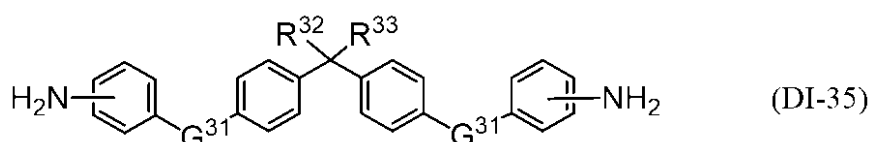
式(DI-33)におけるベンゼン環の1つの水素は、炭素数1~20のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよく、そして、

式(DI-32)および式(DI-33)において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

## 【化 1 5】



10



式 (D I - 3 4) および式 (D I - 3 5) において、 $G^{31}$  は独立して  $-O-$ 、 $-NH-$  または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり、 $G^{32}$  は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、

$R^{31}$  は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルの少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C\equiv C-$  で置き換えられてもよく、 $R^{32}$  は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり、 $R^{33}$  は水素または炭素数 1 ~ 22 のアルキルであり、環  $B^{25}$  は 1, 4-フェニレンまたは 1, 4-シクロヘキシレンであり、 $r$  は 0 または 1 であり、そして、ベンゼン環に結合する  $-NH_2$  はその環における結合位置が任意であることを示す。

20

## 【請求項 6】

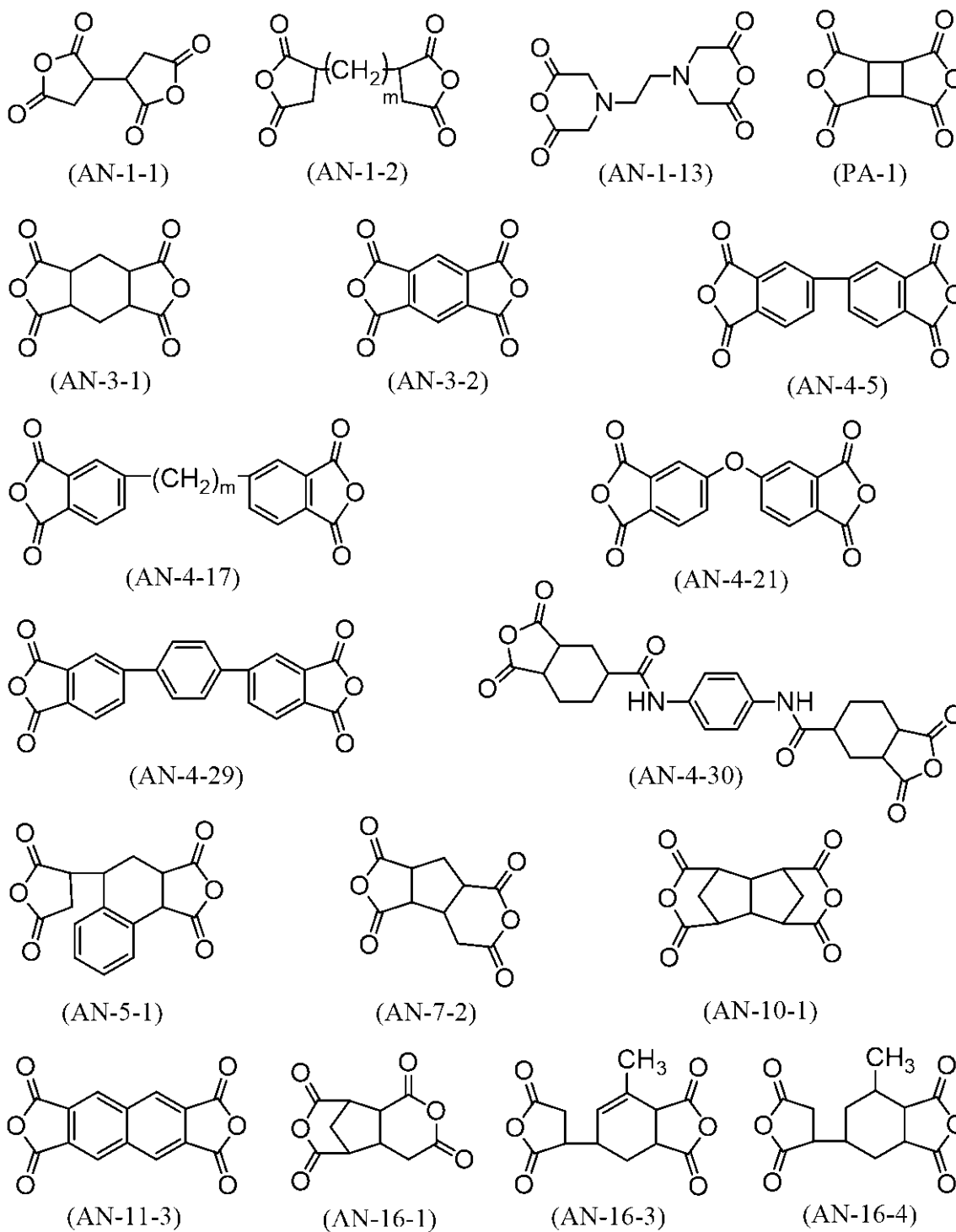
テトラカルボン酸二無水物が、下記式 (A N - 1 - 1)、式 (A N - 1 - 2)、式 (A N - 1 - 1 3)、式 (P A - 1)、式 (A N - 3 - 1)、式 (A N - 3 - 2)、式 (A N - 4 - 5)、式 (A N - 4 - 1 7)、式 (A N - 4 - 2 1)、式 (A N - 4 - 2 9)、式 (A N - 4 - 3 0)、式 (A N - 5 - 1)、式 (A N - 7 - 2)、式 (A N - 1 0 - 1)、式 (A N - 1 1 - 3)、式 (A N - 1 6 - 1)、式 (A N - 1 6 - 3)、および式 (A N - 1 6 - 4) から選ばれる少なくとも 1 つであり；

30

式 (1) で表されるジアミンと共に用いられるその他のジアミンが、下記式 (D I - 1 - 3)、式 (D I - 2 - 1)、式 (D I - 4 - 1)、式 (D I - 4 - 2)、式 (D I - 4 - 1 0)、式 (D I - 4 - 1 5)、式 (D I - 5 - 1)、式 (D I - 5 - 5)、式 (D I - 5 - 9)、式 (D I - 5 - 1 2)、式 (D I - 5 - 1 3)、式 (D I - 5 - 1 7)、式 (D I - 5 - 2 8)、式 (D I - 5 - 3 0)、式 (D I - 6 - 7)、式 (D I - 7 - 3)、式 (D I - 1 1 - 2)、式 (D I - 1 3 - 1)、式 (D I - 1 6 - 1)、式 (D I H - 2 - 1)、および式 (D I - 3 1 - 5 6) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 5 に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

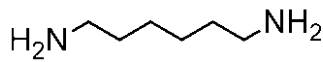
40

## 【化 1 6】

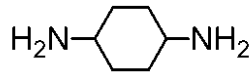


式 (AN-1-2) および式 (AN-4-17) において、 $m$  は 1 ~ 12 の整数であり；

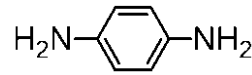
## 【化 1 7】



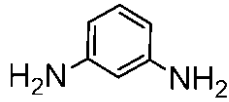
(DI-1-3)



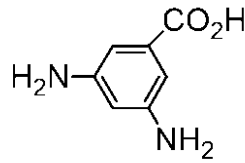
(DI-2-1)



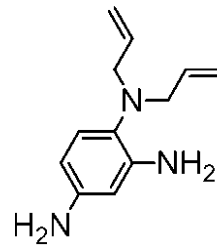
(DI-4-1)



(DI-4-2)



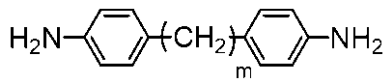
(DI-4-10)



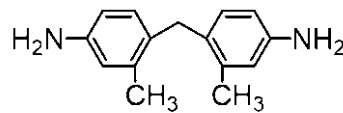
(DI-4-15)

10

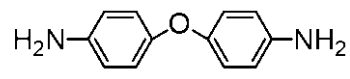
## 【化 1 8】



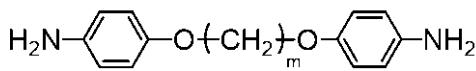
(DI-5-1)



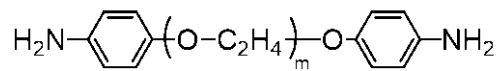
(DI-5-5)



(DI-5-9)

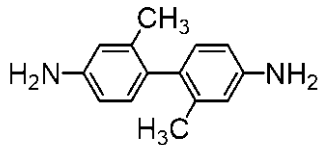


(DI-5-12)

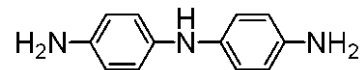


(DI-5-13)

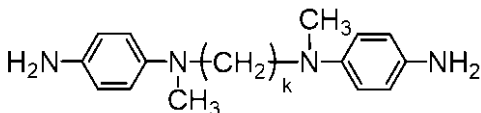
20



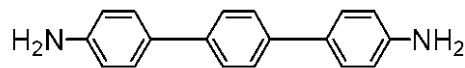
(DI-5-17)



(DI-5-28)

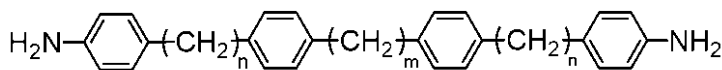


(DI-5-30)

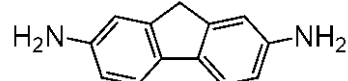


(DI-6-7)

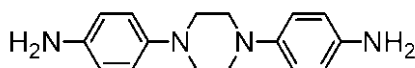
30



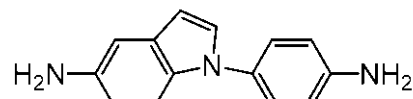
(DI-7-3)



(DI-11-2)

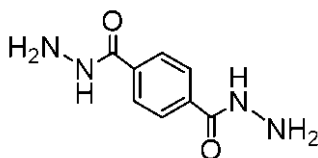


(DI-13-1)

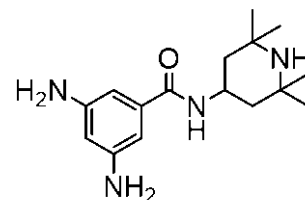


(DI-16-1)

40



(DI-2-1)



(DI-31-56)

式 (DI-5-1)、式 (DI-5-12)、式 (DI-5-13)、および式 (DI-7-3) において、m は 1 ~ 12 の整数であり；

式 (DI-5-30) において、k は 1 ~ 5 の整数であり；そして、

50

式 (D I - 7 - 3) において、 $n$  は 1 または 2 である。

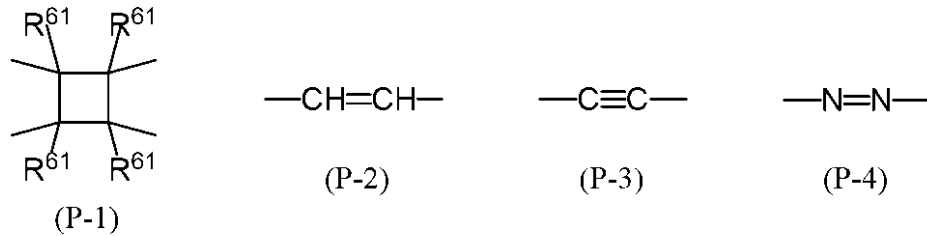
【請求項 7】

反応に供されるテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの少なくとも 1 つに光反応性構造を有する化合物を含む原料モノマーを反応させて得られる、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

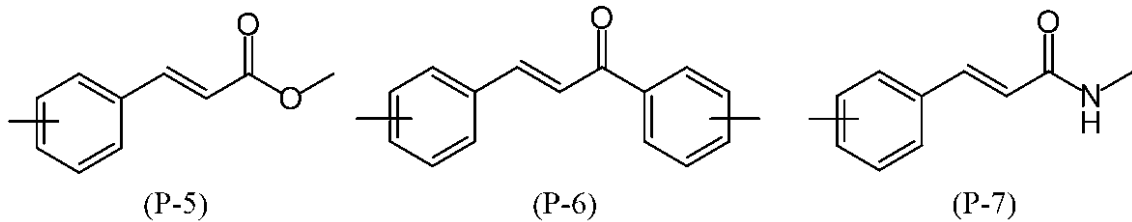
【請求項 8】

光反応性構造が下記式 (P - 1) ～ 式 (P - 7) で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 7 に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

【化 19】



10



20

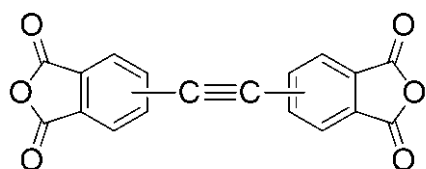
式 (P - 1) 中、 $\text{R}^{61}$  は独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、またはフェニル基である。

【請求項 9】

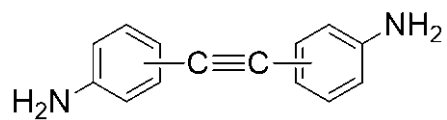
光反応性構造を有する化合物が下記式 (I I - 1)、式 (I I - 2)、式 (I I I - 1)、式 (I I I - 2)、式 (I V - 1)、式 (I V - 2)、式 (V - 1) ～ 式 (V - 3)、および式 (V I - 1)、式 (V I - 2) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 7 に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

30

【化 2 0】

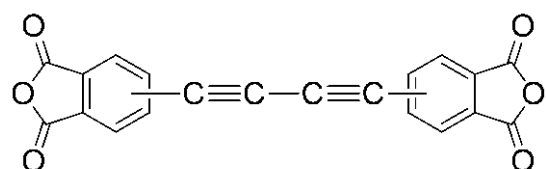


(II-1)

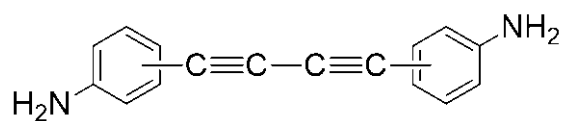


(II-2)

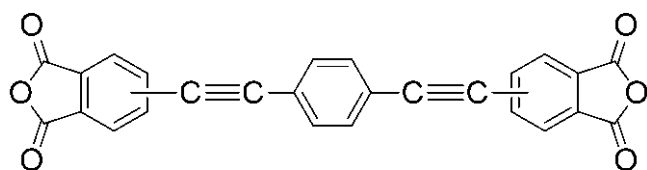
10



(III-1)

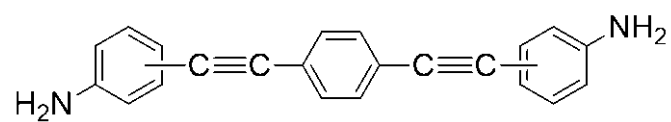


(III-2)



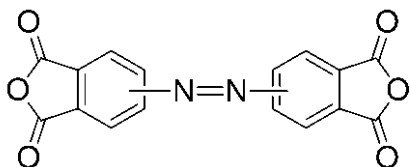
(IV-1)

20

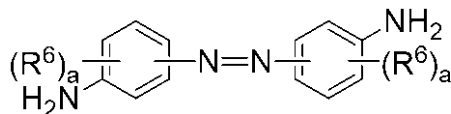


(IV-2)

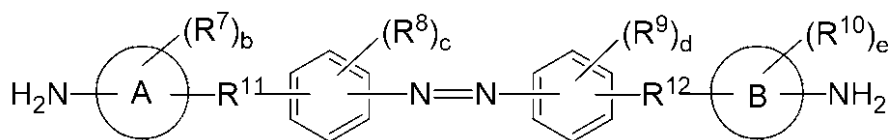
## 【化 2 1】



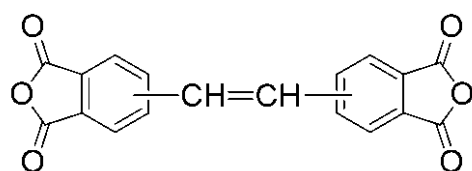
(V-1)



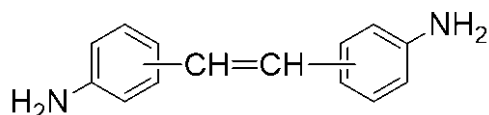
(V-2)



(V-3)



(VI-1)



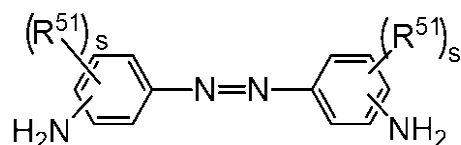
(VI-2)

上記各式において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、式（V-2）において、 $R^6$ は独立して $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または $-COOCH_3$ であり、 $a$ はそれぞれ独立して0～2の整数であり、式（V-3）において、環Aおよび環Bはそれぞれ独立して、単環式炭化水素、縮合多環式炭化水素および複素環から選ばれる少なくとも1つであり、 $R^{11}$ は、炭素数1～20の直鎖アルキレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ または $-N(CH_3)CO-$ であり、 $R^{12}$ は、炭素数1～20の直鎖アルキレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ または $-N(CH_3)CO-$ であり、 $R^{11}$ および $R^{12}$ において、直鎖アルキレンの $-CH_2-$ の1つまたは2つは $-O-$ で置換されてもよく、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または $-OH$ であり、そして、 $b \sim e$ は、それぞれ独立して、0～4の整数である。

## 【請求項10】

光反応性構造を有する化合物が下記式（PDI-7）で表されるジアミンである、請求項7に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

## 【化 2 2】



(PDI-7)

式（PDI-7）において、 $R^{51}$ はそれぞれ独立して $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または $-COOCH_3$ であり、 $s$ はそれぞれ独立して0～2の整数である。

## 【請求項11】

請求項1～10のいずれか1項に記載のポリアミック酸またはその誘導体を含有する液晶配向剤。

## 【請求項12】

ポリアミック酸またはその誘導体である重合体〔A〕および重合体〔B〕を含んでなる光配向用液晶配向剤であって；

10

20

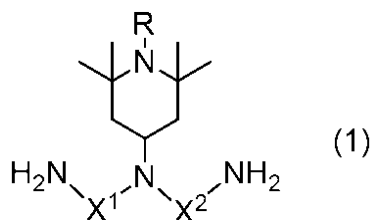
30

40

50

前記重合体の原料モノマーの少なくとも1つが光反応性構造を有し、かつ、前記重合体の原料モノマーが下記式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む、光配向用液晶配向剤。

【化23】



式(1)において、Rは水素、-OH、炭素数1～6のアルキル、または炭素数1～6のアルコキシであり；そして、

X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～8のアルキレンおよび／またはフェニレンを有する2価の有機基である。

【請求項13】

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つの光反応性構造を有する化合物を含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[A]の少なくとも1つと、

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンのいずれもが光反応性構造を有さず、かつ、ジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[B]の少なくとも1つを含む、請求項12に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項14】

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つの光反応性構造を有する化合物を含み、かつ、ジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[A]の少なくとも1つと、

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンのいずれもが光反応性構造を有さない原料モノマーを反応させて得られる重合体[B]の少なくとも1つを含む、請求項12に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項15】

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つの光反応性構造を有する化合物を含み、かつ、ジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[A]の少なくとも1つと、

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンのいずれもが光反応性構造を有さず、かつ、ジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[B]を含む、請求項12に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項16】

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つの光反応性構造を有する化合物を含み、かつ、ジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[A]の少なくとも1つと、

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つの光反応性構造を有する化合物を含み、かつ、ジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[B]の少なくとも1つを含む、請求項12に記載の光配向用液晶配向剤。

【請求項17】

式(1)で表されるジアミンが、式(1')で表されるジアミンである、請求項12～16のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤。

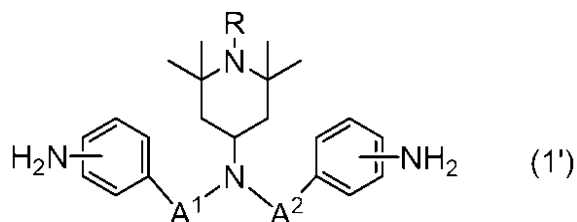
10

20

30

40

## 【化 2 4】



式 (1') において、R は水素、 $-OH$ 、炭素数 1 ～ 6 のアルキル、または炭素数 1 ～ 6 のアルコキシであり；

$A^1$  および  $A^2$  は、それぞれ独立して単結合または炭素数 1 ～ 6 のアルキレンであり；そ

して、環に結合する  $-NH_2$  の結合位置は、任意の位置である。

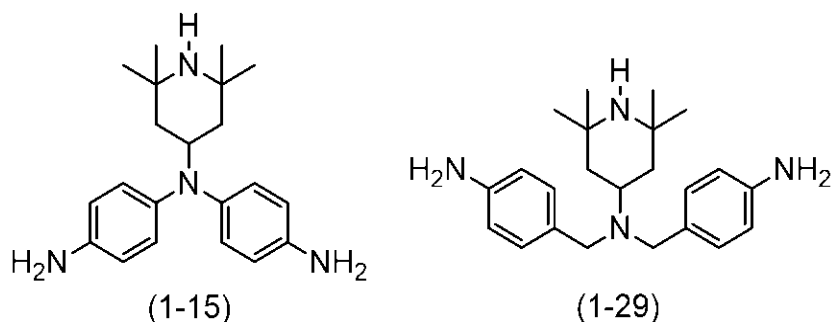
## 【請求項 1 8】

式 (1) で表されるジアミンにおいて、R が水素または  $-OH$  である、請求項 1 2 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

## 【請求項 1 9】

式 (1) で表されるジアミンが、下記式 (1-15) または式 (1-29) で表される化合物である、請求項 1 2 ～ 1 8 のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

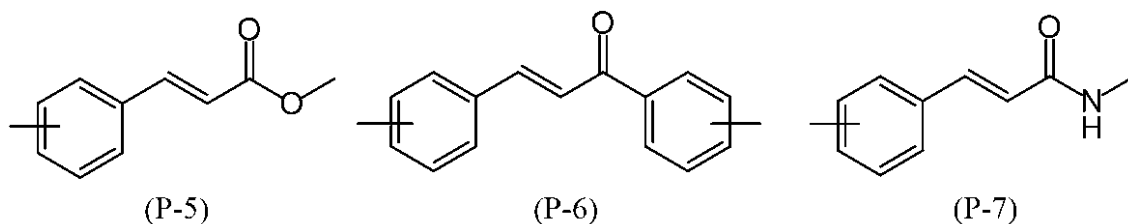
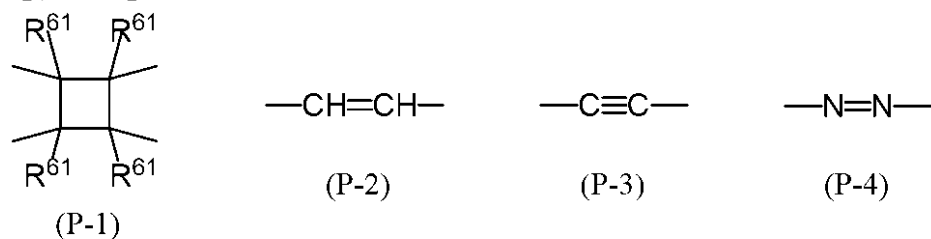
## 【化 2 5】



## 【請求項 2 0】

光反応性構造を有する化合物が下記式 (P-1) ～ 式 (P-7) で表される構造の少なくとも 1 つを有する、請求項 1 2 ～ 1 9 のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

## 【化 2 6】



式 (P-1) 中、 $R^{61}$  は独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、またはフェニル基である。

## 【請求項 2 1】

光反応性構造を有する化合物が下記式 (I I-1)、式 (I I-2)、式 (I I I-1)

10

20

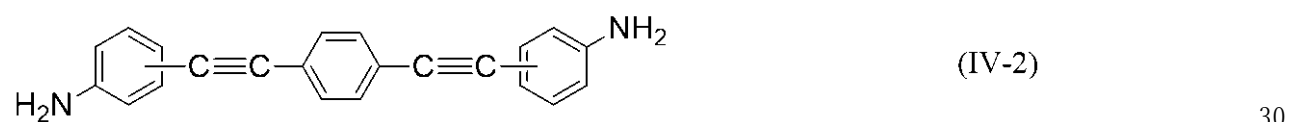
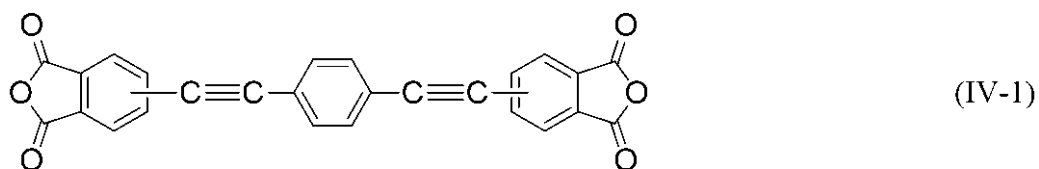
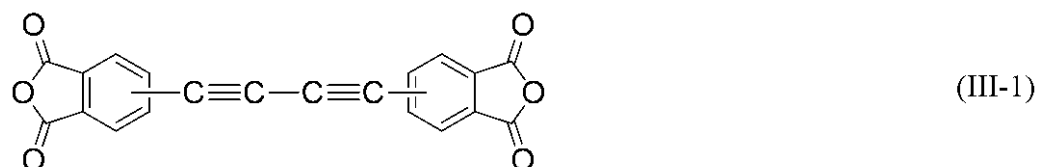
30

40

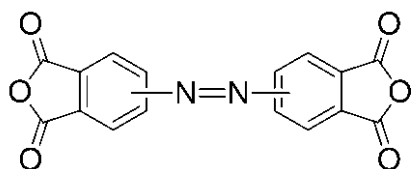
50

、式 (I I I - 2)、式 (I V - 1)、式 (I V - 2)、式 (V - 1) ~ 式 (V - 3)、  
 および式 (V I - 1)、式 (V I - 2) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、  
 請求項 1 2 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

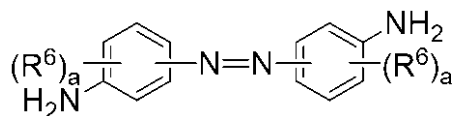
【化 2 7】



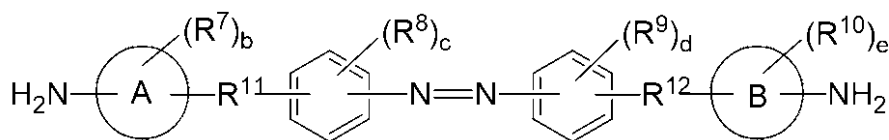
【化 2 8】



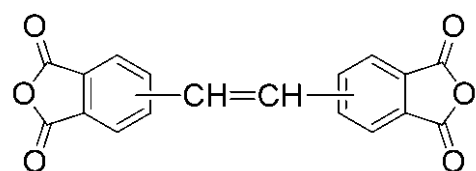
(V-1)



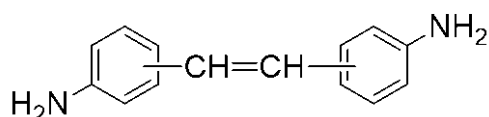
(V-2)



(V-3)



(VI-1)



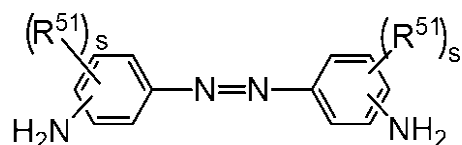
(VI-2)

上記各式において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、式（V-2）において、 $R^6$  は独立して  $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または  $-COOCH_3$  であり、 $a$  はそれぞれ独立して 0～2 の整数であり、式（V-3）において、環 A および環 B はそれぞれ独立して、単環式炭化水素、縮合多環式炭化水素および複素環から選ばれる少なくとも 1 つであり、 $R^{11}$  は、炭素数 1～20 の直鎖アルキレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$  または  $-N(CH_3)CO-$  であり、 $R^{12}$  は、炭素数 1～20 の直鎖アルキレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$  または  $-N(CH_3)CO-$  であり、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  において、直鎖アルキレンの  $-CH_2-$  の 1 つまたは 2 つは  $-O-$  で置換されてもよく、 $R^7 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立して、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または  $-OH$  であり、そして、 $b \sim e$  は、それぞれ独立して、0～4 の整数である。

【請求項 2 2】

光反応性構造を有する化合物が下記式（PDI-7）で表されるジアミンである、請求項 1 2～1 9 のいずれか 1 項に記載の光反应用液晶配向剤。

【化 2 9】



(PDI-7)

式（PDI-7）において、 $R^{51}$  はそれぞれ独立して  $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または  $-COOCH_3$  であり、 $s$  はそれぞれ独立して 0～2 の整数である。

【請求項 2 3】

光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が、下記式（AN-I）～式（AN-VII）で表されるテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれる少なくとも 1 つであり；光反応性構造を有さないジアミンが、下記式（DI-1）～式（DI-16）、式（DIH-1）～式（DIH-3）、および式（DI-31）～式（DI-35）からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 1 2～2 2 のいずれか 1 項に記載の光配向用液

10

20

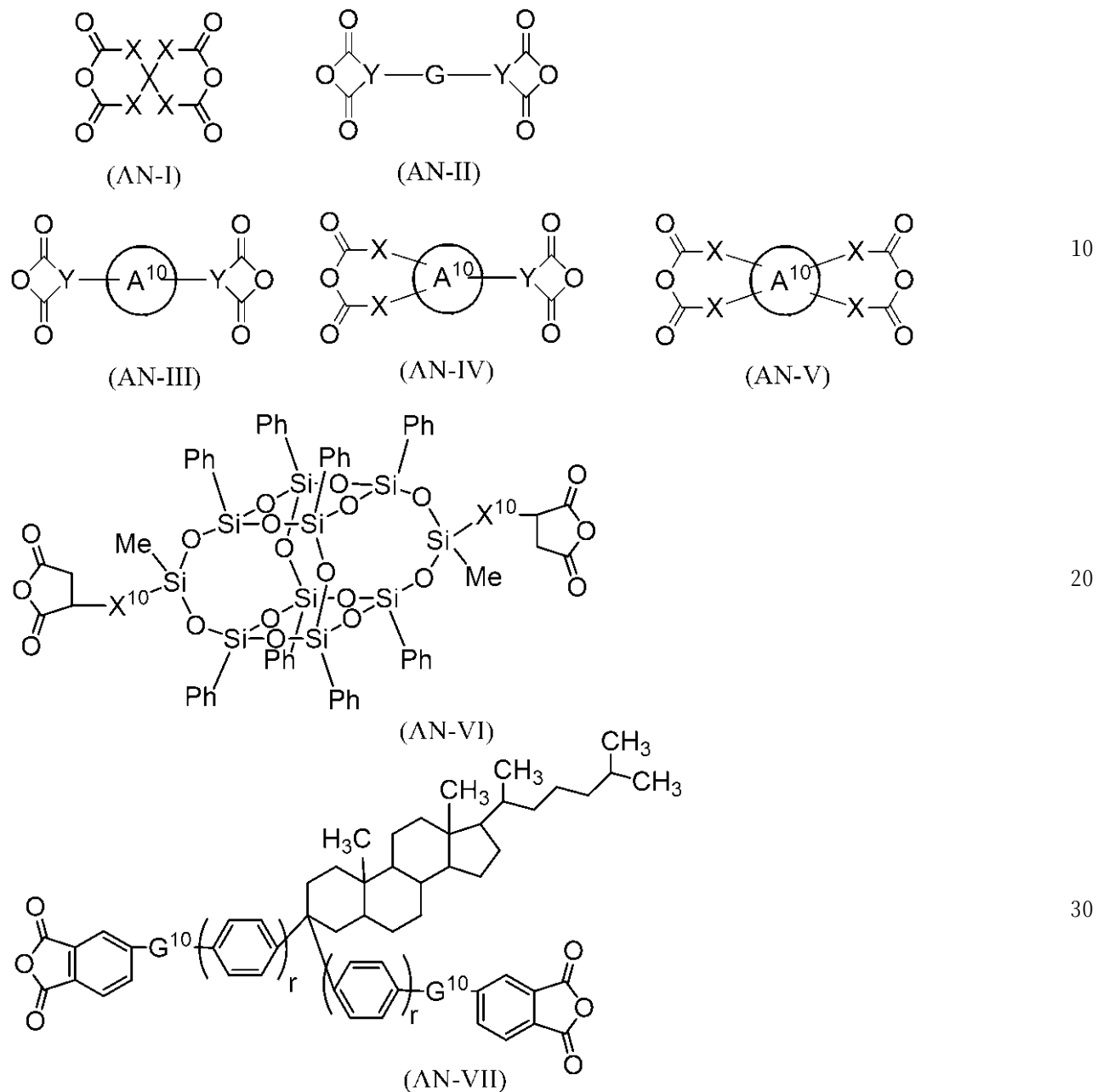
30

40

50

晶配向剤。

【化 3 0】

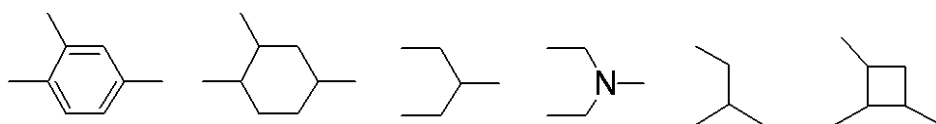


式 (AN-I)、式 (AN-IV) および式 (AN-V) において、X は独立して単結合または  $-\text{CH}_2-$  であり；

式 (AN-II) において、G は単結合、炭素数 1～20 のアルキレン、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、または  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  であり；

式 (AN-II)～式 (AN-IV) において、Y は独立して下記の 3 種の基の群から選ばれる 1 つであり、

【化 3 1】



これらの基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (AN-III)～式 (AN-V) において、環  $\text{A}^{10}$  は炭素数 3～10 の単環式炭化

10

20

30

40

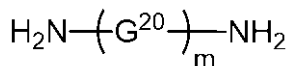
50

水素の基または炭素数 6 ～ 30 の縮合多環式炭化水素の基であり、この基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられていてもよく、環に掛かっている結合手は環を構成する任意の炭素に連結しており、2 本の結合手が同一の炭素に連結してもよく；

式 (AN-VI) において、 $X^{10}$  は炭素数 2 ～ 6 のアルキレンであり、Me はメチルを表し、Ph はフェニルを表し、

式 (AN-VII) において、 $G^{10}$  は独立して  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり、r は独立して 0 または 1 であり；

【化 32】

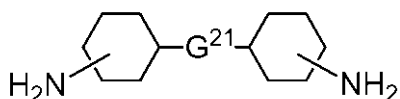


(DI-1)

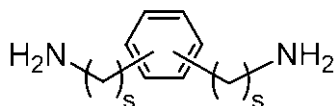
10



(DI-2)

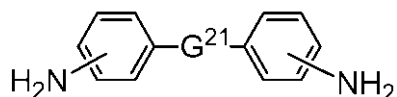


(DI-3)

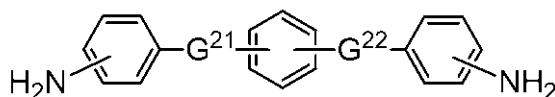


(DI-4)

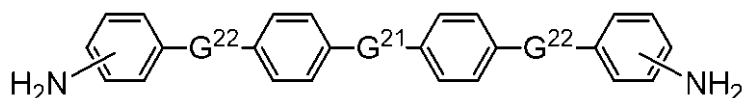
20



(DI-5)



(DI-6)



(DI-7)

30

式 (DI-1) において、 $G^{20}$  は、 $-CH_2-$  であり、少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は  $-NH-$ 、 $-O-$  に置き換えられてもよく、m は 1 ～ 12 の整数であり、アルキレンの少なくとも 1 つの水素は  $-OH$  に置き換えられてもよく；

式 (DI-3) および式 (DI-5) ～ 式 (DI-7) において、 $G^{21}$  は独立して単結合、 $-NH-$ 、 $-NCH_3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONCH_3-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-O-(CH_2)_m-$ 、 $-O-$ 、 $-N(CH_3)-(CH_2)_k-N(CH_3)-$ 、 $-(O-C_2H_4)_m-$ 、 $-O-$ 、 $-O-CH_2-C(CF_3)_2-CH_2-O-$ 、 $-O-CO-(CH_2)_m-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CO-O-(CH_2)_m-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-$ 、 $-CO-(CH_2)_k-NH-(CH_2)_k-$ 、 $-(NH-(CH_2)_m)_k-NH-$ 、 $-CO-C_3H_6-(NH-C_3H_6)_n-CO-$ 、または  $-S-(CH_2)_m-S-$  であり、m' は独立して 1 ～ 12 の整数であり、k は 1 ～ 5 の整数であり、n は 1 または 2 であり；

式 (DI-4) において、s は独立して 0 ～ 2 の整数であり；

式 (DI-6) および式 (DI-7) において、 $G^{22}$  は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-NH-$ 、または炭素数 1 ～ 10 のアルキレンであり；

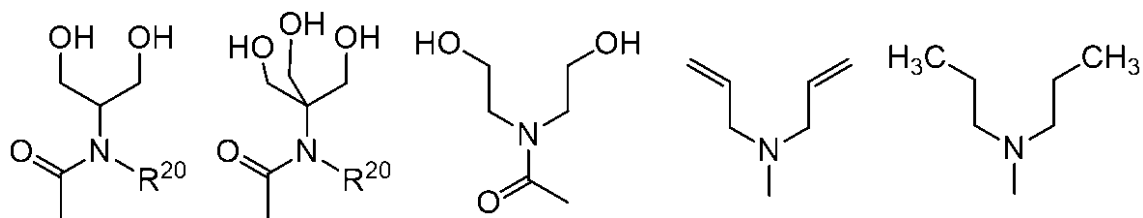
式 (DI-2) ～ 式 (DI-7) において、シクロヘキサン環およびベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、炭素数 1 ～ 3 のアルキル、 $-OCH_3$ 、 $-OH$ 、 $-C$

40

50

$F_3$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHC_6H_5$ 、フェニル、またはベンジルで置き換えられてもよく、加えて式(DI-4)においてベンゼン環の少なくとも1つの水素は、下記式(DI-4-a)～式(DI-4-e)で表される基の群から選ばれる1つで置き換えられていてもよく；

【化33】



10

(DI-4-a)

(DI-4-b)

(DI-4-c)

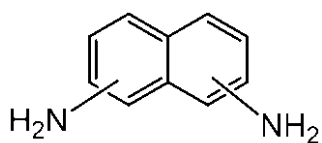
(DI-4-d)

(DI-4-e)

式(DI-4-a)および式(DI-4-b)において、 $R^{20}$ は独立して水素または $-CH_3$ であり；

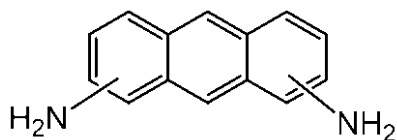
環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、シクロヘキサン環またはベンゼン環への $-NH_2$ の結合位置は、 $G^{21}$ または $G^{22}$ の結合位置を除く任意の位置であり；

【化34】

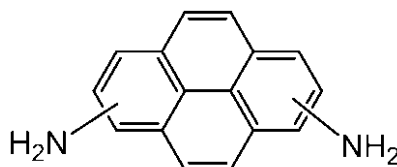


(DI-8)

20

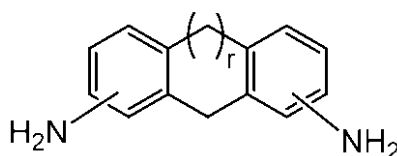


(DI-9)



(DI-10)

30

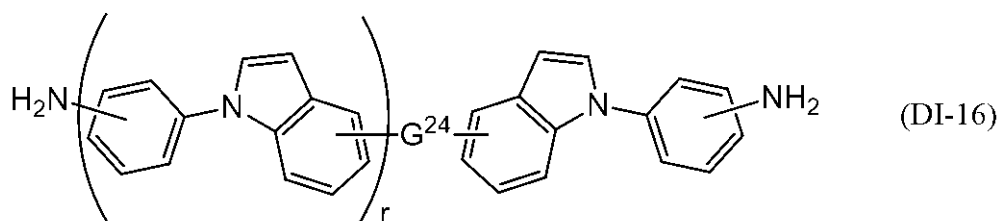
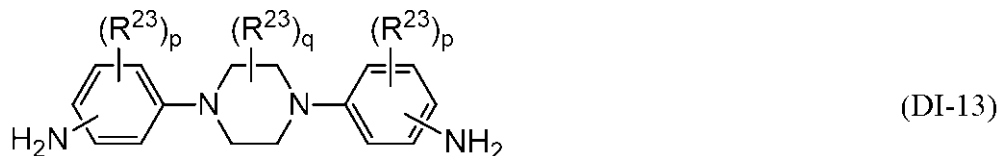
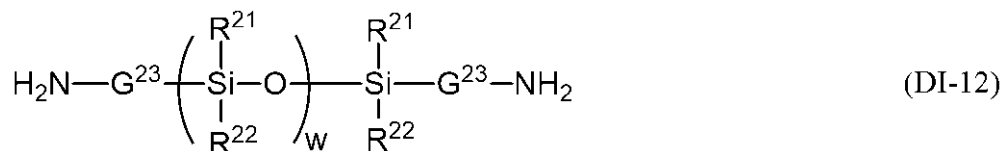


(DI-11)

式(DI-11)において、 $r$ は0または1であり；

式(DI-8)～式(DI-11)において、環に結合する $-NH_2$ の結合位置は、任意の位置であり；

【化 3 5】



式 (DI-12) において、 $\text{R}^{21}$  および  $\text{R}^{22}$  は独立して炭素数 1～3 のアルキルまたはフェニルであり、 $\text{G}^{23}$  は独立して炭素数 1～6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり、 $w$  は 1～10 の整数であり；

式 (DI-13) において、 $\text{R}^{23}$  は独立して炭素数 1～5 のアルキル、炭素数 1～5 のアルコキシまたは  $-\text{Cl}$  であり、 $p$  は独立して 0～3 の整数であり、 $q$  は 0～4 の整数であり；

式 (DI-14) において、環 B は単環式複素芳香族であり、 $\text{R}^{24}$  は水素、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、炭素数 1～6 のアルキル、炭素数 1～6 のアルコキシ、炭素数 2～6 のアルケニル、炭素数 2～6 のアルキニルであり、 $q$  は独立して 0～4 の整数であり；

式 (DI-15) において、環 C はヘテロ原子を含む単環であり；

式 (DI-16) において、 $\text{G}^{24}$  は単結合、炭素数 2～6 のアルキレンまたは 1,4-フェニレンであり、 $r$  は 0 または 1 であり；

式 (DI-13)～式 (DI-16) において、環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

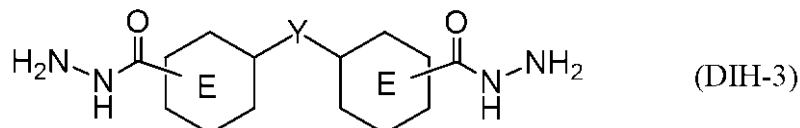
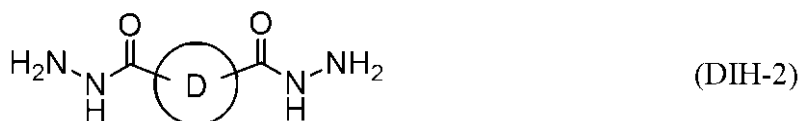
10

20

30

40

## 【化 3 6】

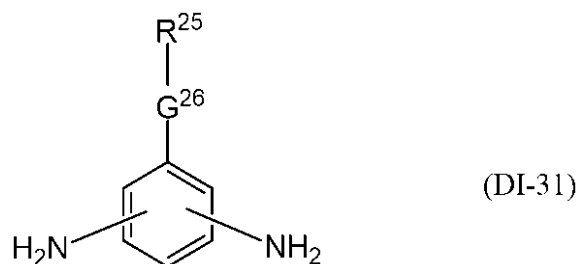


式 (DIH-1) において、 $G^{25}$  は単結合、炭素数 1～20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  であり；  
式 (DIH-2) において、環 D はシクロヘキサン環、ベンゼン環またはナフタレン環であり、この環の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (DIH-3) において、環 E はそれぞれ独立してシクロヘキサン環、またはベンゼン環であり、この環の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく、Y は単結合、炭素数 1～20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  であり；

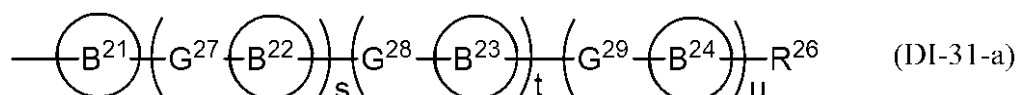
式 (DIH-2) および式 (DIH-3) において、環に結合する  $-CONHNH_2$  の結合位置は、任意の位置であり；

## 【化 3 7】



式 (DI-31) において、 $G^{26}$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-(CH_2)_{m'}$  であり、 $m'$  は 1～12 の整数であり、 $R^{25}$  は炭素数 3～30 のアルキル、フェニル、ステロイド骨格を有する基、または下記の式 (DI-31-a) で表される基であり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの水素は  $-F$  で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C\equiv C-$  で置き換えられていてもよく、このフェニルの水素は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、炭素数 3～30 のアルキルまたは炭素数 3～30 のアルコキシで置き換えられていてもよく、ベンゼン環に結合する  $-NH_2$  の結合位置はその環において任意の位置であることを示し、

## 【化 3 8】



式 (DI-31-a) において、 $G^{27}$ 、 $G^{28}$  および  $G^{29}$  は結合基であり、これらは独立して単結合、または炭素数 1～12 のアルキレンであり、このアルキレンの 1 以上の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、または  $-CH=CH-$  で置き換えられていてもよく、環  $B^{21}$ 、環  $B^{22}$ 、環  $B^{23}$  および環  $B^{24}$  は独立して 1

10

20

30

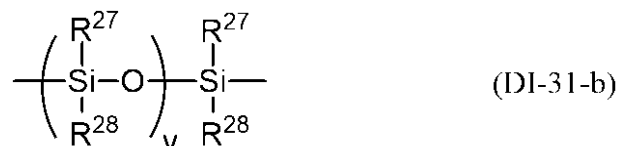
40

50

、4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピペリジン-1,4-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイルまたはアントラセン-9,10-ジイルであり、環B<sup>21</sup>、環B<sup>22</sup>、環B<sup>23</sup>および環B<sup>24</sup>において、少なくとも1つの水素は-Fまたは-CH<sub>3</sub>で置き換えられてもよく、s、tおよびuは独立して0~2の整数であって、これらの合計は1~5であり、s、tまたはuが2であるとき、各々の括弧内の2つの結合基は同じであっても異なってもよく、2つの環は同じであっても異なってもよく、

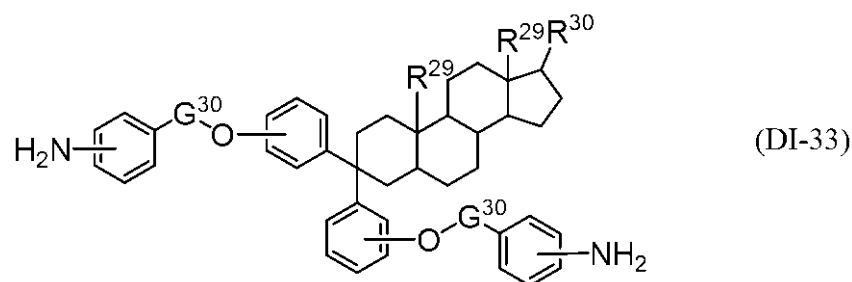
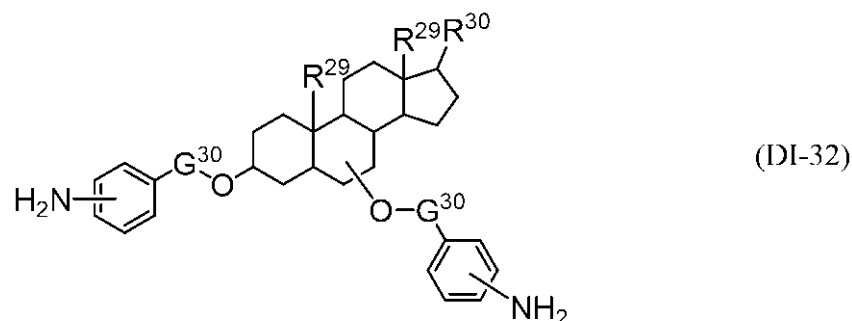
R<sup>26</sup>は水素、-F、-OH、炭素数1~30のアルキル、炭素数1~30のフッ素置換アルキル、炭素数1~30のアルコキシ、-CN、-OCH<sub>2</sub>F、-OCHF<sub>2</sub>、または-O CF<sub>3</sub>であり、この炭素数1~30のアルキルの少なくとも1つの-CH<sub>2</sub>-は下記式(DI-31-b)で表される2価の基で置き換えられていてもよく、

【化39】



式(DI-31-b)において、R<sup>27</sup>およびR<sup>28</sup>は独立して炭素数1~3のアルキルであり、vは1~6の整数であり；

【化40】

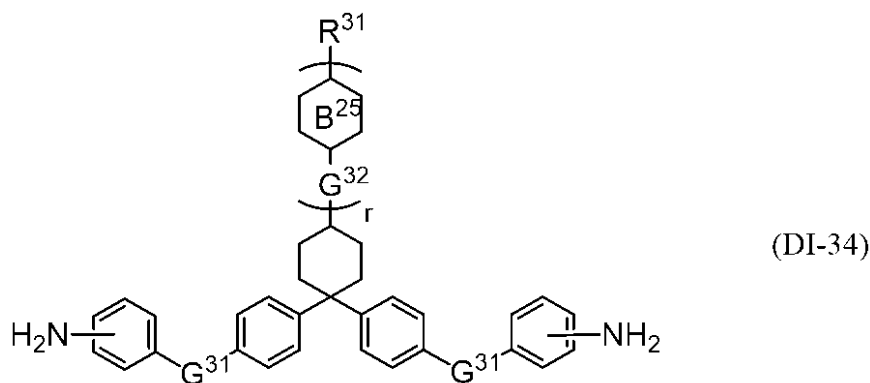


式(DI-32)および式(DI-33)において、G<sup>30</sup>は独立して単結合、-CO-または-CH<sub>2</sub>-であり、R<sup>29</sup>は独立して水素または-CH<sub>3</sub>であり、R<sup>30</sup>は水素、炭素数1~20のアルキル、または炭素数2~20のアルケニルであり；

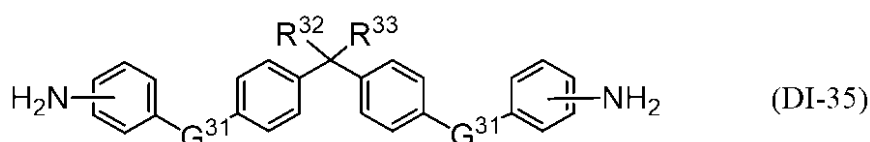
式(DI-33)におけるベンゼン環の1つの水素は、炭素数1~20のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよく、そして、

式(DI-32)および式(DI-33)において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

【化 4 1】



10



式 (D I - 3 4) および式 (D I - 3 5) において、 $G^{31}$  は独立して  $-O-$ 、 $-NH-$  または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり、 $G^{32}$  は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、

$R^{31}$  は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルの少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C\equiv C-$  で置き換えられてもよく、 $R^{32}$  は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり、 $R^{33}$  は水素または炭素数 1 ~ 22 のアルキルであり、環  $B^{25}$  は 1, 4-フェニレンまたは 1, 4-シクロヘキシレンであり、 $r$  は 0 または 1 であり、そして、ベンゼン環に結合する  $-NH_2$  はその環における結合位置が任意であることを示す。

20

【請求項 2 4】

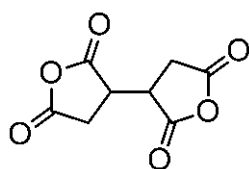
光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が、下記式 (A N - 1 - 1)、式 (A N - 1 - 2)、式 (A N - 1 - 1 3)、式 (P A - 1)、式 (A N - 3 - 1)、式 (A N - 3 - 2)、式 (A N - 4 - 5)、式 (A N - 4 - 1 7)、式 (A N - 4 - 2 1)、式 (A N - 4 - 2 9)、式 (A N - 4 - 3 0)、式 (A N - 5 - 1)、式 (A N - 7 - 2)、式 (A N - 1 0 - 1)、式 (A N - 1 1 - 3)、式 (A N - 1 6 - 1)、式 (A N - 1 6 - 3)、および式 (A N - 1 6 - 4) から選ばれる少なくとも 1 つであり；

30

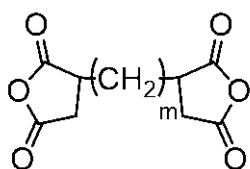
光反応性構造を有さないジアミンが、下記式 (D I - 1 - 3)、式 (D I - 2 - 1)、式 (D I - 4 - 1)、式 (D I - 4 - 2)、式 (D I - 4 - 1 0)、式 (D I - 4 - 1 5)、式 (D I - 5 - 1)、式 (D I - 5 - 5)、式 (D I - 5 - 9)、式 (D I - 5 - 1 2)、式 (D I - 5 - 1 3)、式 (D I - 5 - 1 7)、式 (D I - 5 - 2 8)、式 (D I - 5 - 3 0)、式 (D I - 6 - 7)、式 (D I - 7 - 3)、式 (D I - 1 1 - 2)、式 (D I - 1 3 - 1)、式 (D I - 1 6 - 1)、式 (D I H - 2 - 1)、および式 (D I - 3 1 - 5 6) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 2 3 に記載の光配向用液晶配向剤。

40

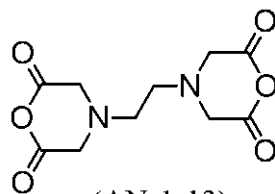
【化 4 2】



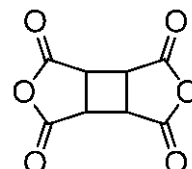
(AN-1-1)



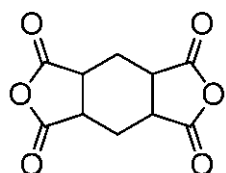
(AN-1-2)



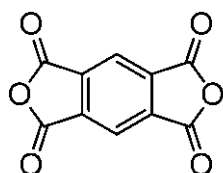
(AN-1-13)



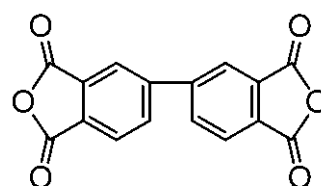
(PA-1)



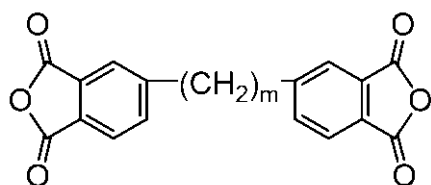
(AN-3-1)



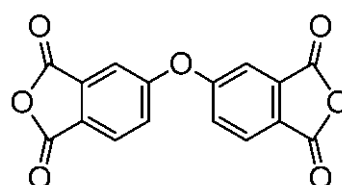
(AN-3-2)



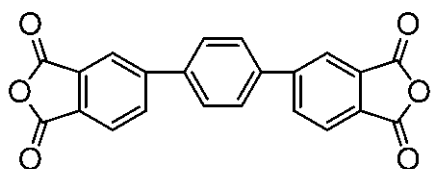
(AN-4-5)



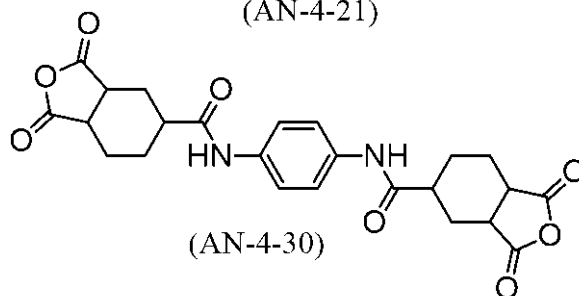
(AN-4-17)



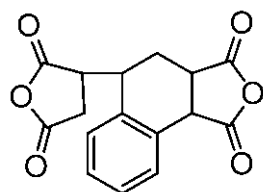
(AN-4-21)



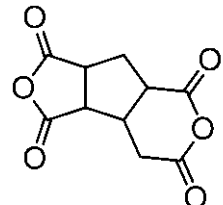
(AN-4-29)



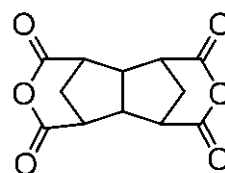
(AN-4-30)



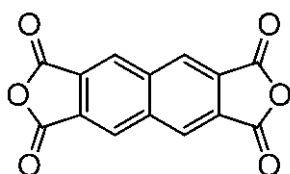
(AN-5-1)



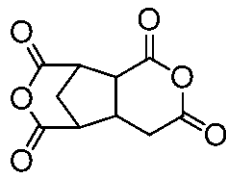
(AN-7-2)



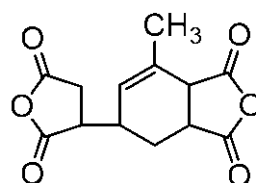
(AN-10-1)



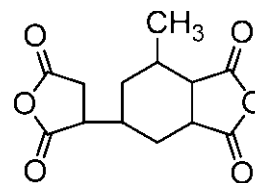
(AN-11-3)



(AN-16-1)



(AN-16-3)



(AN-16-4)

式 (AN-1-2) および式 (AN-4-17) において、m は 1 ~ 12 の整数である。

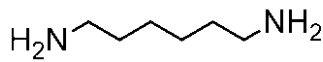
10

20

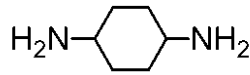
30

40

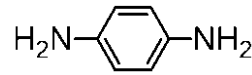
## 【化 4 3】



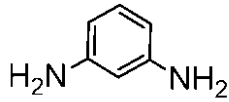
(DI-1-3)



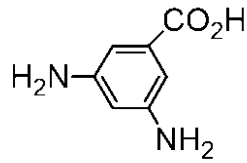
(DI-2-1)



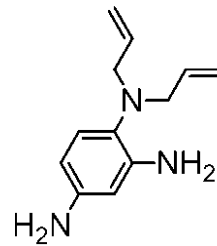
(DI-4-1)



(DI-4-2)



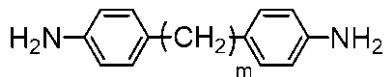
(DI-4-10)



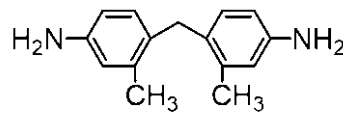
(DI-4-15)

10

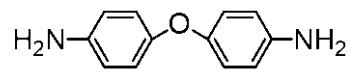
## 【化 4 4】



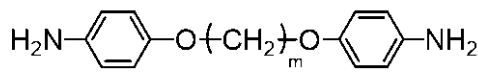
(DI-5-1)



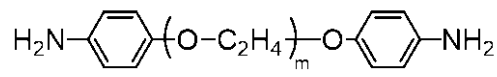
(DI-5-5)



(DI-5-9)

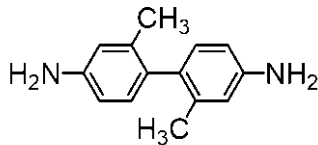


(DI-5-12)

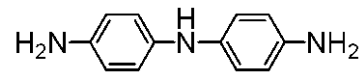


(DI-5-13)

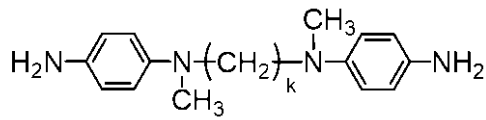
20



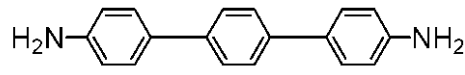
(DI-5-17)



(DI-5-28)

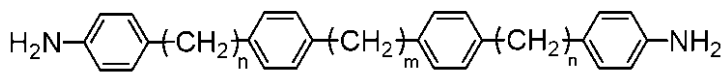


(DI-5-30)

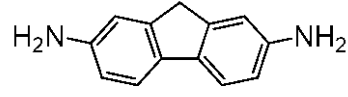


(DI-6-7)

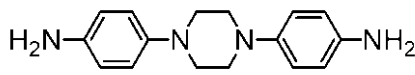
30



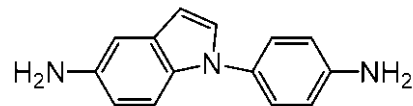
(DI-7-3)



(DI-11-2)

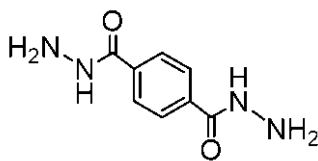


(DI-13-1)

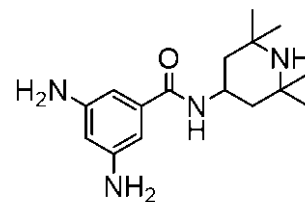


(DI-16-1)

40



(DIH-2-1)



(DI-31-56)

式 (DI-5-1)、式 (DI-5-12)、式 (DI-5-13)、および式 (DI-7-3) において、m は 1 ~ 12 の整数であり；

式 (DI-5-30) において、k は 1 ~ 5 の整数であり；そして、

50

式（D I－7－3）において、 $n$ はそれぞれ独立して1または2である。

【請求項25】

オキサジン化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、およびシランカップリング剤からなる化合物の群から選ばれる少なくとも1つをさらに含有する、請求項12～24のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【請求項26】

請求項12～25のいずれか1項に記載の液晶配向剤によって形成された液晶配向膜。

【請求項27】

請求項12～25のいずれか1項に記載の液晶配向剤によって形成された横電界用液晶配向膜。

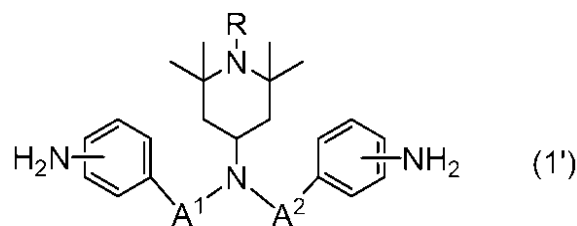
【請求項28】

請求項26または27に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【請求項29】

式（1'）で表されるジアミン。

【化45】



式（1'）において、 $R$ は水素、 $-OH$ 、炭素数1～6のアルキル、または炭素数1～6のアルコキシであり；

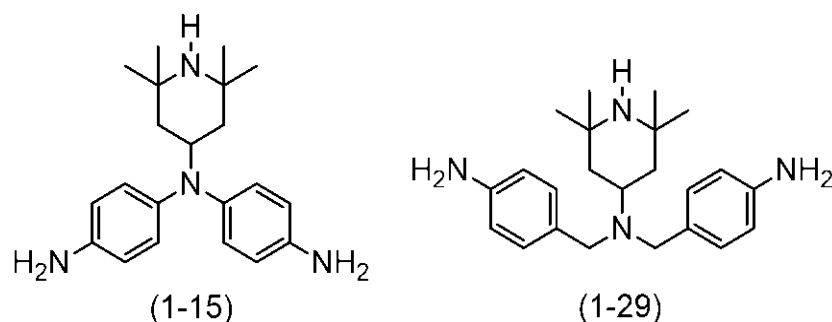
$A^1$ および $A^2$ は、それぞれ独立して単結合または炭素数1～6のアルキレンであり；そして、

環に結合する $-NH_2$ の結合位置は、任意の位置である。

【請求項30】

下記式（1-15）または式（1-29）で表される、請求項29に記載のジアミン。

【化46】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は式（1）で表されるジアミンを原料に用いたポリアミック酸およびその誘導体、そのポリアミック酸およびその誘導体を含有する液晶配向剤、液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

今日製品化されて一般に流通している液晶表示素子は、ネマティック液晶を用いた表示素子が主流である。ネマティック液晶表示素子の表示方式は、TN（Twisted Nematic）モード、STN（Super Twisted Nematic）モードがよく知られている。近年、これらのモードの問題点の1つである視野角の狭さを改善するために、光学補償フィルムを用いたTN型液晶表示素子、垂直配向と突起構造物の技術を併用したMVA（Multi-domain Verti

10

20

30

40

50

cal Alignment) モード、あるいは横電界方式の I P S (In-Plane Switching) モード、F F S (Fringe Field Switching) モードが提案され、実用化されている (特許文献 1 ~ 3 を参照。 )。

#### 【 0 0 0 3 】

液晶表示素子の技術の発展は、単にこれらの駆動方式や素子構造の改良のみならず、素子に使用される構成部材の改良によっても達成されている。液晶表示素子に使用される構成部材のなかでも、特に液晶配向膜は表示品位に係わる重要な材料の 1 つであり、液晶表示素子の高品質化に伴い、配向膜の性能を向上させる事が重要になってきている。

#### 【 0 0 0 4 】

現在、主として用いられている液晶配向膜は、ポリアミク酸または可溶性のポリイミドを有機溶剤に溶解させた溶液 (ワニス) を基板に塗布した後、加熱等の手段により成膜されるポリイミド系液晶配向膜である。

#### 【 0 0 0 5 】

工業的には、簡便で大面積の高速処理が可能なラビング法が、配向処理法として広く用いられている。ラビング法は、ナイロン、レイヨン、ポリエステル等の繊維を植毛した布を用いて液晶配向膜の表面を一方向に擦る処理であり、これによって液晶分子の様な配向を得ることが可能になる。

#### 【 0 0 0 6 】

また、ラビング法に代わる配向処理法として、光を照射して配向処理を施す光配向処理法が用いられている。光配向処理法には光分解法、光異性化法、光二量化法、光架橋法等多くの配向機構が提案されている (例えば、非特許文献 1、特許文献 4 および 5 を参照)。光配向法はラビング法に比べて配向の均一性が高く、また非接触の配向処理法であるため膜に傷が付かず、発塵や静電気等の液晶表示素子の表示不良を発生させる原因を低減できる等の利点がある。

#### 【 0 0 0 7 】

液晶表示素子の用途は、パーソナルコンピュータ用のモニター、液晶テレビ、携帯電話、スマートフォンの表示部、液晶プロジェクターと多岐にわたる。近年、表示品位の向上や、屋外での使用を考慮し、光源となるバックライトの輝度を以前のものよりも高くする用途もあり、長時間強い光に晒されても表示品位が低下しない液晶表示素子が求められている。

#### 【 0 0 0 8 】

このような要求に対応するため、液晶配向膜にも様々な工夫がなされており、例えば、ヒンダードアミンの構造やヒンダードフェノールの構造を有するジアミンを原料に含有させて、ポリイミド鎖の中に同構造を導入する方法 (特許文献 6 を参照。 )、ヒンダードアミンの構造やヒンダードフェノールの構造を有する酸化防止剤を液晶配向剤中に添加する方法 (特許文献 7 を参照。 )、側鎖型ジアミンの側鎖部位にヒンダードアミン構造を導入する方法 (特許文献 8 を参照。 ) が知られている。しかしながら、上記の方法が視野角特性や残像特性に与える影響についての詳細な検討はなされていなかった。

#### 【 先行技術文献 】

#### 【 特許文献 】

#### 【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開平 6 - 1 9 4 6 4 6

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 1 - 1 1 7 0 8 3

【 特許文献 3 】 特開平 6 - 1 6 0 8 7 8

【 特許文献 4 】 特開平 9 - 2 9 7 3 1 3

【 特許文献 5 】 特開平 1 0 - 2 5 1 6 4 6

【 特許文献 6 】 特開 2 0 1 0 - 2 4 4 0 1 5

【 特許文献 7 】 特開 2 0 1 3 - 1 2 7 5 9 7

【 特許文献 8 】 国際公開 2 0 0 8 / 0 7 8 6 2 9

#### 【 非特許文献 】

【0010】

【非特許文献1】液晶、第3巻、第4号、262ページ、1999年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の課題は、長時間強い光に晒されても表示品位が低下しない液晶表示素子を提供することであり、併せて、視野角特性や残像特性に優れた液晶表示素子を提供することである。そして、そのような表示素子を提供し得る液晶配向剤さらには液晶配向膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

【0012】

本発明者らは鋭意検討の末、以下に述べる式(1)のジアミンを用いることで、視野角特性や残像特性に優れ、長時間強い光に晒されても表示品位が低下しない液晶表示素子を提供し得る液晶配向剤および液晶配向膜を完成するに至った。特にIPSモードおよびFFSモードなどの横電界方式の液晶表示素子において、好適に用いることができる。

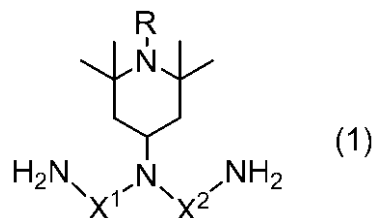
【0013】

本発明は以下からなる。

[1] 式(1)で表されるジアミンの少なくとも1つを含むジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる、ポリアミック酸またはその誘導体。

【化1】

20



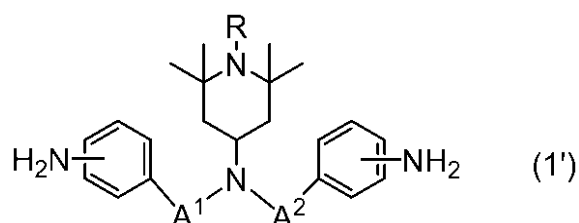
式(1)において、Rは水素、—OH、炭素数1～6のアルキル、または炭素数1～6のアルコキシであり；そして、  
X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～8のアルキレンおよび／またはフェニレンを有する2価の有機基である。

30

【0014】

[2] 式(1)で表されるジアミンが、式(1')で表されるジアミンである、[1]項に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

【化2】



40

式(1')において、Rは水素、—OH、炭素数1～6のアルキル、または炭素数1～6のアルコキシであり；  
A<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>は、それぞれ独立して単結合または炭素数1～6のアルキレンであり；そして、  
環に結合する—NH<sub>2</sub>の結合位置は、任意の位置である。

【0015】

[3] 式(1)で表されるジアミンにおいて、Rが水素または—OHである、[1]項または[2]項に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

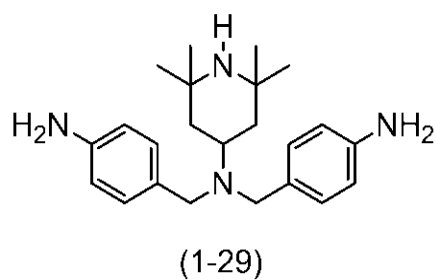
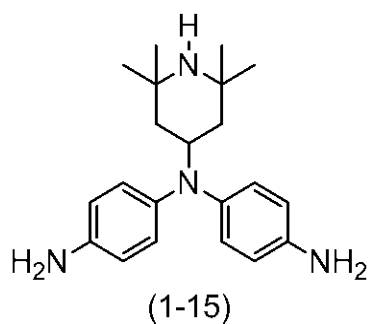
【0016】

[4] 式(1)で表されるジアミンが、下記式(1-15)または式(1-29)で表

50

される化合物である、〔1〕項または〔2〕項に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

【化3】



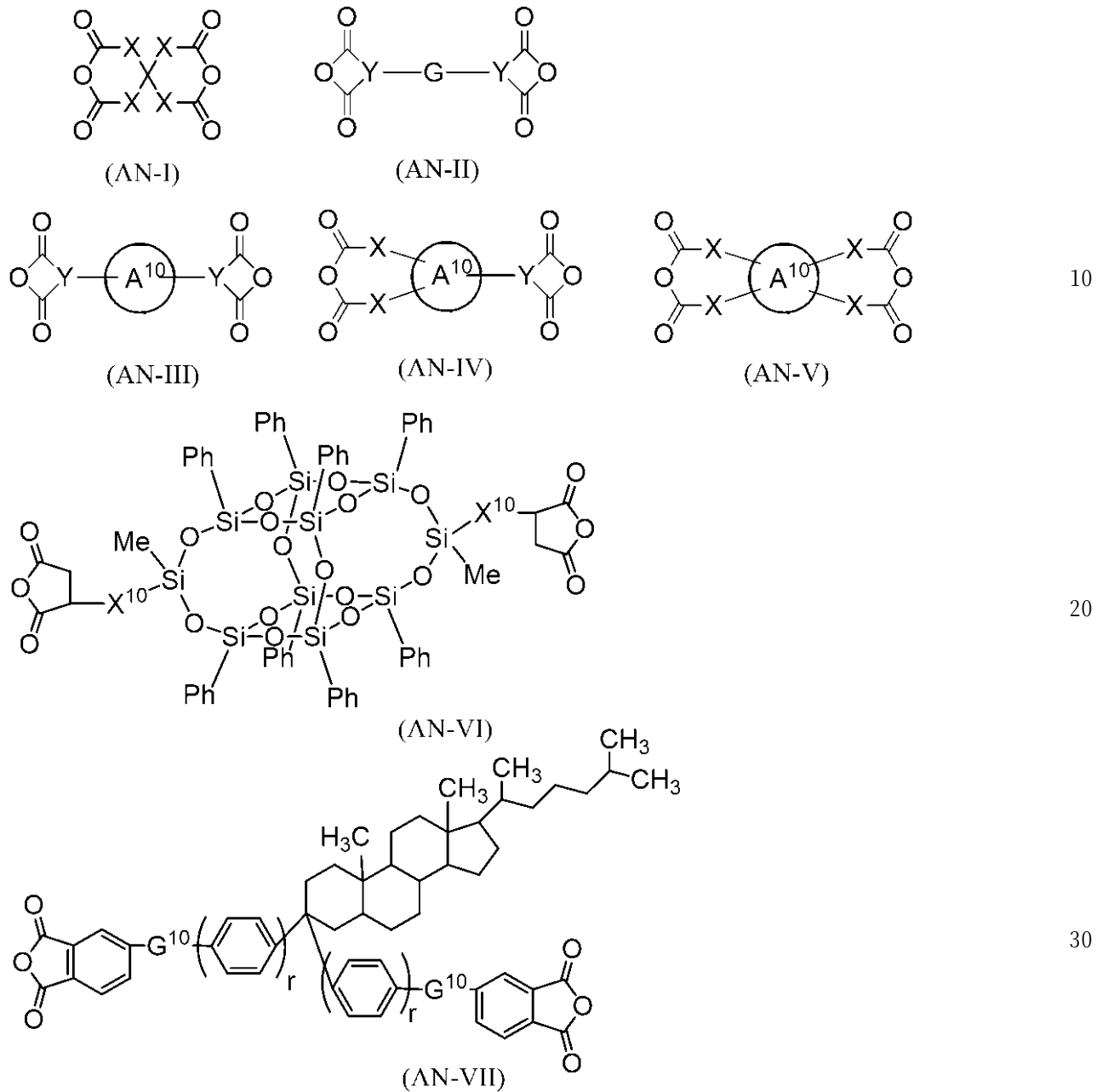
10

【0017】

〔5〕 テトラカルボン酸二無水物が、下記式（AN-I）～式（AN-VII）で表されるテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれる少なくとも1つであり；

式（1）で表されるジアミンと共に用いられるその他のジアミンが、下記式（DI-1）～式（DI-16）、式（DIH-1）～式（DIH-3）、および式（DI-31）～式（DI-35）からなる群から選ばれる少なくとも1つである、〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の、ポリアミック酸またはその誘導体。

## 【化 4 7】

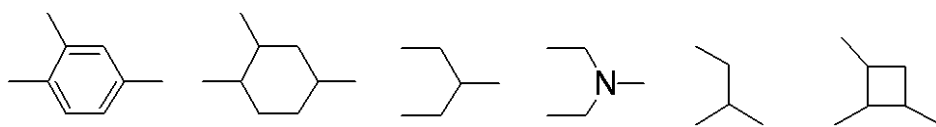


式 (AN-I)、式 (AN-IV) および式 (AN-V) において、X は独立して単結合または  $-\text{CH}_2-$  であり；

式 (AN-II) において、G は単結合、炭素数 1～20 のアルキレン、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、または  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  であり；

式 (AN-I)～式 (AN-IV) において、Y は独立して下記の 3 価の基の群から選ばれる 1 つであり、

## 【化 4 8】



これらの基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (AN-I)～式 (AN-V) において、環  $\text{A}^{10}$  は炭素数 3～10 の単環式炭化水素の基または炭素数 6～30 の縮合多環式炭化水素の基であり、この基の少なくとも 1

10

20

30

40

50

つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられていてもよく、環に掛かっている結合手は環を構成する任意の炭素に連結しており、2本の結合手が同一の炭素に連結してもよく；

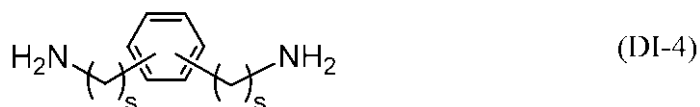
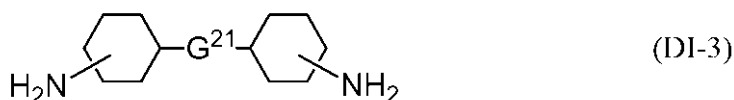
式 (AN-VI) において、 $X^{10}$  は炭素数 2～6 のアルキレンであり、Me はメチルを表し、Ph はフェニルを表し、

式 (AN-VII) において、 $G^{10}$  は独立して  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり；そして、 $r$  は独立して 0 または 1 であり；

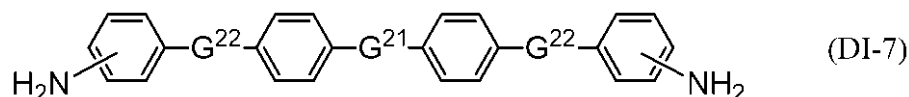
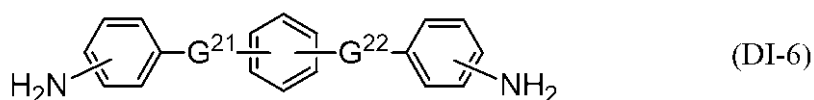
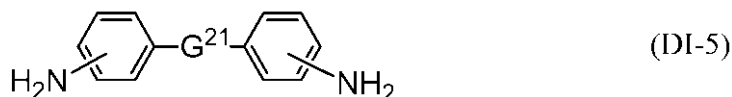
【化 49】



10



20



30

式 (DI-1) において、 $G^{20}$  は、 $-CH_2-$  であり、少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は  $-NH-$ 、 $-O-$  に置き換えられてもよく、 $m$  は 1～12 の整数であり、アルキレンの少なくとも 1 つの水素は  $-OH$  に置き換えられてもよく；

式 (DI-3) および式 (DI-5)～式 (DI-7) において、 $G^{21}$  は独立して単結合、 $-NH-$ 、 $-NCH_3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONCH_3-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CH_2)_m$ 、 $-O-(CH_2)_m$ 、 $-O-$ 、 $-N(CH_3)-(CH_2)_k-N(CH_3)-$ 、 $-(O-C_2H_4)_m$ 、 $-O-$ 、 $-O-CH_2-C(CF_3)_2-CH_2-O-$ 、 $-O-CO-(CH_2)_m$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CO-O-(CH_2)_m$ 、 $-O-CO-$ 、 $-(CH_2)_m$ 、 $-NH-(CH_2)_m$ 、 $-CO-(CH_2)_k-NH-(CH_2)_k$ 、 $-(NH-(CH_2)_m)_k-NH-$ 、 $-CO-C_3H_6-(NH-C_3H_6)_n-CO-$ 、または  $-S-(CH_2)_m-S-$  であり、 $m'$  は独立して 1～12 の整数であり、 $k$  は 1～5 の整数であり、 $n$  は 1 または 2 であり；

40

式 (DI-4) において、 $s$  は独立して 0～2 の整数であり；

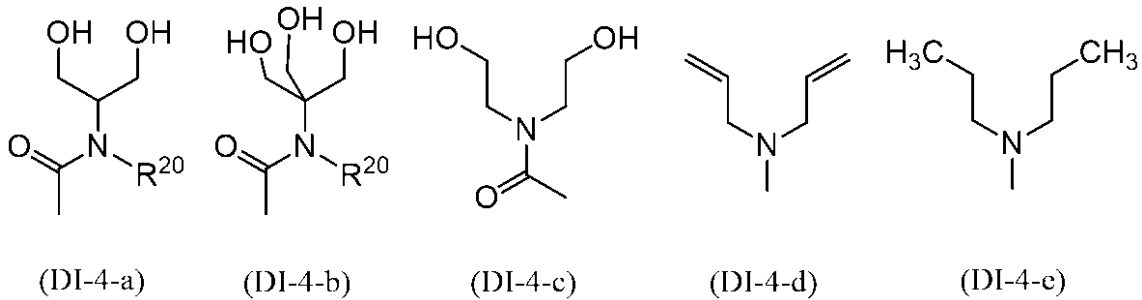
式 (DI-6) および式 (DI-7) において、 $G^{22}$  は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-NH-$ 、または炭素数 1～10 のアルキレンであり；

式 (DI-2)～式 (DI-7) において、シクロヘキサン環およびベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、炭素数 1～3 のアルキル、 $-OCH_3$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHC_6H_5$ 、フェニル、またはベンジルで置き換

50

えられてもよく、加えて式 (D I - 4) においてベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、下記式 (D I - 4 - a) ~ 式 (D I - 4 - e) で表される基の群から選ばれる 1 つで置き換えられていてもよく；

【化 5 0】



10

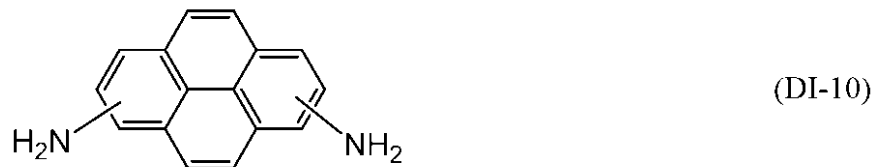
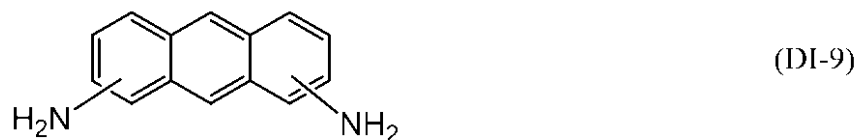
式 (D I - 4 - a) および式 (D I - 4 - b) において、 $R^{20}$  は独立して水素または  $-CH_3$  であり；

環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、シクロヘキサン環またはベンゼン環への  $-NH_2$  の結合位置は、 $G^{21}$  または  $G^{22}$  の結合位置を除く任意の位置であり；

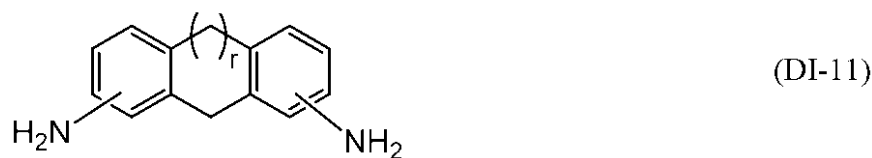
【化 5 1】



20



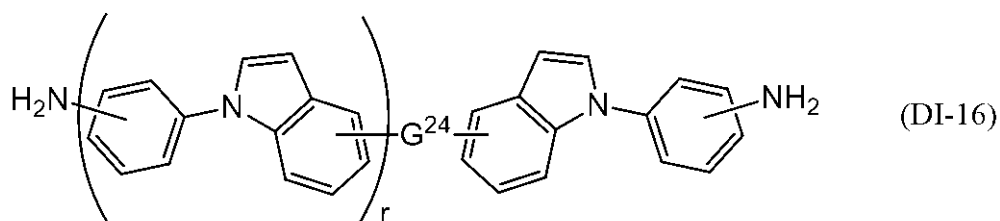
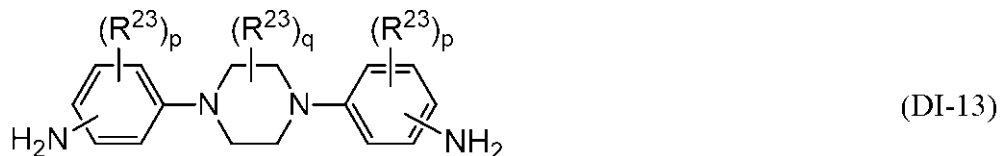
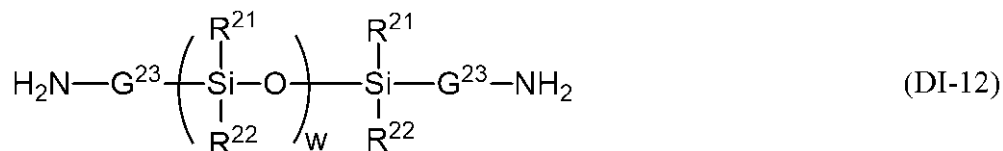
30



式 (D I - 1 1) において、 $r$  は 0 または 1 であり；

式 (D I - 8) ~ 式 (D I - 1 1) において、環に結合する  $-NH_2$  の結合位置は、任意の位置であり；

【化 5 2】



式 (DI-12) において、 $\text{R}^{21}$  および  $\text{R}^{22}$  は独立して炭素数 1～3 のアルキルまたはフェニルであり、 $\text{G}^{23}$  は独立して炭素数 1～6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり、 $w$  は 1～10 の整数であり；

式 (DI-13) において、 $\text{R}^{23}$  は独立して炭素数 1～5 のアルキル、炭素数 1～5 のアルコキシまたは  $-\text{Cl}$  であり、 $p$  は独立して 0～3 の整数であり、 $q$  は 0～4 の整数であり；

式 (DI-14) において、環 B は単環式複素芳香族であり、 $\text{R}^{24}$  は水素、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、炭素数 1～6 のアルキル、炭素数 1～6 のアルコキシ、炭素数 2～6 のアルケニル、炭素数 2～6 のアルキニルであり、 $q$  は独立して 0～4 の整数であり；

式 (DI-15) において、環 C はヘテロ原子を含む単環であり；

式 (DI-16) において、 $\text{G}^{24}$  は単結合、炭素数 2～6 のアルキレンまたは 1,4-フェニレンであり、 $r$  は 0 または 1 であり；

式 (DI-13)～式 (DI-16) において、環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

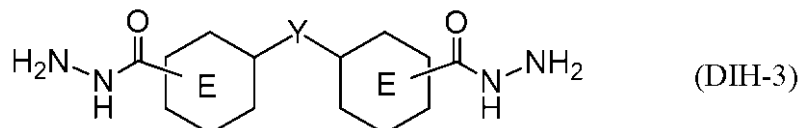
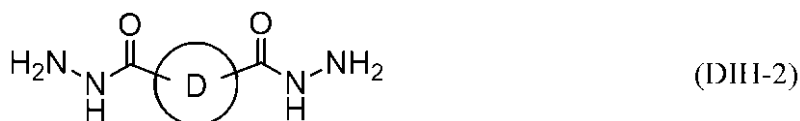
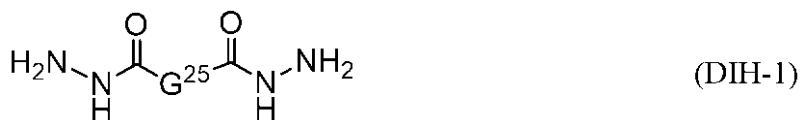
10

20

30

40

## 【化 5 3】

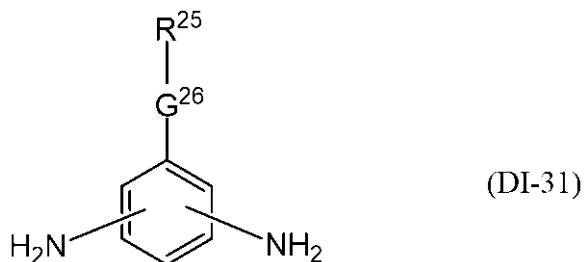


式 (DIH-1) において、 $G^{25}$  は単結合、炭素数 1～20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  であり；  
式 (DIH-2) において、環 D はシクロヘキサン環、ベンゼン環またはナフタレン環であり、この環の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (DIH-3) において、環 E はそれぞれ独立してシクロヘキサン環、またはベンゼン環であり、この環の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく、Y は単結合、炭素数 1～20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  であり；

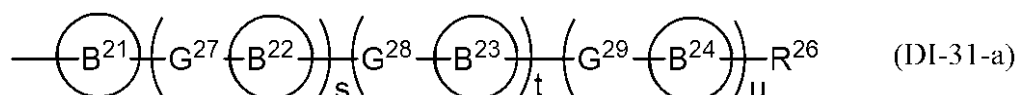
式 (DIH-2) および式 (DIH-3) において、環に結合する  $-CONHNH_2$  の結合位置は、任意の位置であり；

## 【化 5 4】



式 (DI-31) において、 $G^{26}$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-(CH_2)_{m'}$  であり、 $m'$  は 1～12 の整数であり、 $R^{25}$  は炭素数 3～30 のアルキル、フェニル、ステロイド骨格を有する基、または下記の式 (DI-31-a) で表される基であり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの水素は  $-F$  で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C\equiv C-$  で置き換えられていてもよく、このフェニルの水素は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、炭素数 3～30 のアルキルまたは炭素数 3～30 のアルコキシで置き換えられていてもよく、ベンゼン環に結合する  $-NH_2$  の結合位置はその環において任意の位置であることを示し、

## 【化 5 5】



式 (DI-31-a) において、 $G^{27}$ 、 $G^{28}$  および  $G^{29}$  は結合基であり、これらは独立して単結合、または炭素数 1～12 のアルキレンであり、このアルキレンの 1 以上の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、または  $-CH=CH-$  で置き換えられていてもよく、環  $B^{21}$ 、環  $B^{22}$ 、環  $B^{23}$  および環  $B^{24}$  は独立して 1

10

20

30

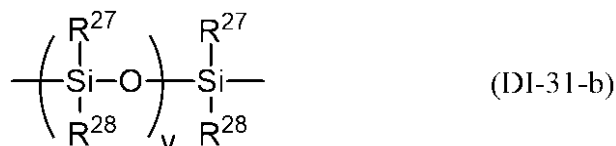
40

50

、4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピペリジン-1,4-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイルまたはアントラセン-9,10-ジイルであり、環B<sup>21</sup>、環B<sup>22</sup>、環B<sup>23</sup>および環B<sup>24</sup>において、少なくとも1つの水素は-Fまたは-CH<sub>3</sub>で置き換えられてもよく、s、tおよびuは独立して0~2の整数であって、これらの合計は1~5であり、s、tまたはuが2であるとき、各々の括弧内の2つの結合基は同じであっても異なってもよく、2つの環は同じであっても異なってもよく、

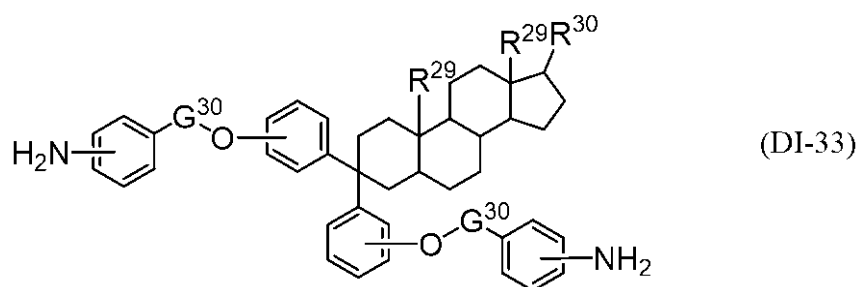
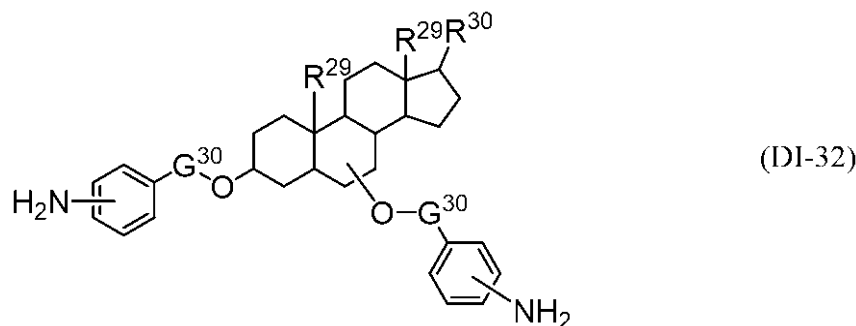
R<sup>26</sup>は水素、-F、-OH、炭素数1~30のアルキル、炭素数1~30のフッ素置換アルキル、炭素数1~30のアルコキシ、-CN、-OCH<sub>2</sub>F、-OCHF<sub>2</sub>、または-OCF<sub>3</sub>であり、この炭素数1~30のアルキルの少なくとも1つの-CH<sub>2</sub>-は下記式(DI-31-b)で表される2価の基で置き換えられていてもよく、

【化56】



式(DI-31-b)において、R<sup>27</sup>およびR<sup>28</sup>は独立して炭素数1~3のアルキルであり、vは1~6の整数であり；

【化57】

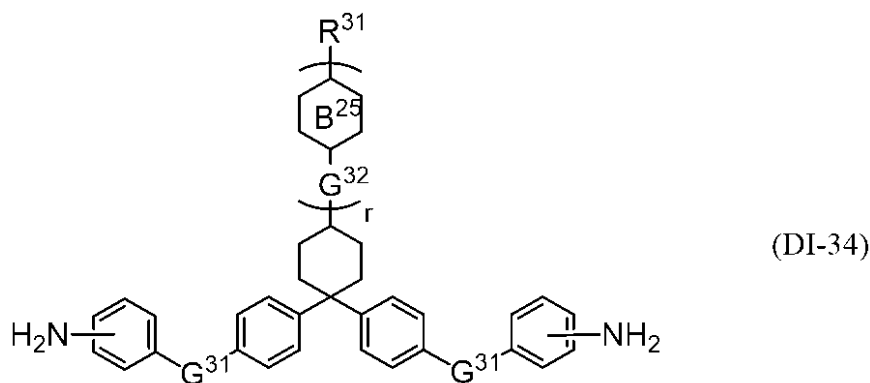


式(DI-32)および式(DI-33)において、G<sup>30</sup>は独立して単結合、-CO-または-CH<sub>2</sub>-であり、R<sup>29</sup>は独立して水素または-CH<sub>3</sub>であり、R<sup>30</sup>は水素、炭素数1~20のアルキル、または炭素数2~20のアルケニルであり；

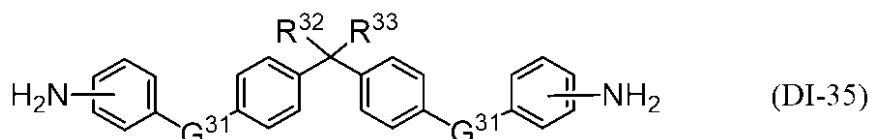
式(DI-33)におけるベンゼン環の1つの水素は、炭素数1~20のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよく、そして、

式(DI-32)および式(DI-33)において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

【化 5 8】



10



式 (D I - 3 4) および式 (D I - 3 5) において、 $G^{31}$  は独立して  $-O-$ 、 $-NH-$  または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり、 $G^{32}$  は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、

$R^{31}$  は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルの少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C\equiv C-$  で置き換えられてもよく、 $R^{32}$  は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり、 $R^{33}$  は水素または炭素数 1 ~ 22 のアルキルであり、環  $B^{25}$  は 1, 4-フェニレンまたは 1, 4-シクロヘキシレンであり、 $r$  は 0 または 1 であり、そして、ベンゼン環に結合する  $-NH_2$  はその環における結合位置が任意であることを示す。

20

【0018】

[6] テトラカルボン酸二無水物が、下記式 (AN-1-1)、式 (AN-1-2)、式 (AN-1-13)、式 (PA-1)、式 (AN-3-1)、式 (AN-3-2)、式 (AN-4-5)、式 (AN-4-17)、式 (AN-4-21)、式 (AN-4-29)、式 (AN-4-30)、式 (AN-5-1)、式 (AN-7-2)、式 (AN-10-1)、式 (AN-11-3)、式 (AN-16-1)、式 (AN-16-3)、および式 (AN-16-4) から選ばれる少なくとも 1 つであり；

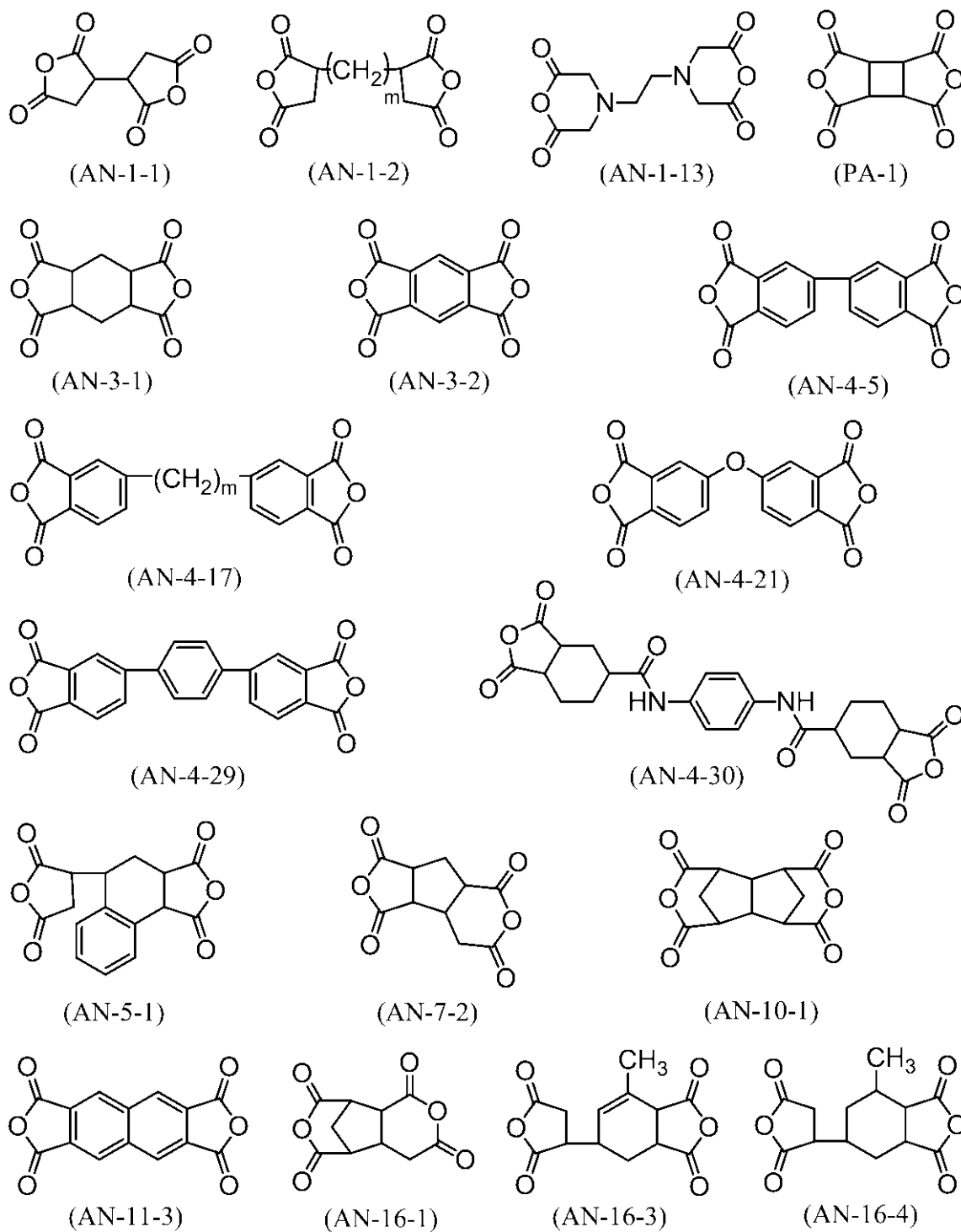
30

式 (1) で表されるジアミンと共に用いられるその他のジアミンが、下記式 (DI-1-3)、式 (DI-2-1)、式 (DI-4-1)、式 (DI-4-2)、式 (DI-4-10)、式 (DI-4-15)、式 (DI-5-1)、式 (DI-5-5)、式 (DI-5-9)、式 (DI-5-12)、式 (DI-5-13)、式 (DI-5-17)、式 (DI-5-28)、式 (DI-5-30)、式 (DI-6-7)、式 (DI-7-3)、式 (DI-11-2)、式 (DI-13-1)、式 (DI-16-1)、式 (DIH-2-1)、および式 (DI-31-56) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、

[5] 項に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

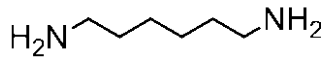
40

## 【化 1 6】

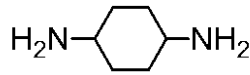


式 (AN-1-2) および式 (AN-4-17) において、 $m$  は 1 ~ 12 の整数であり；

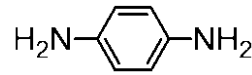
## 【化 1 7】



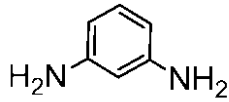
(DI-1-3)



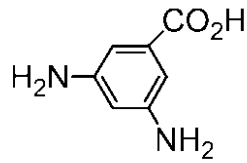
(DI-2-1)



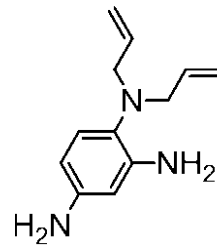
(DI-4-1)



(DI-4-2)



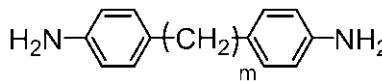
(DI-4-10)



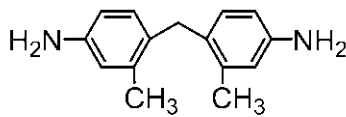
(DI-4-15)

10

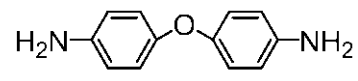
## 【化 1 8】



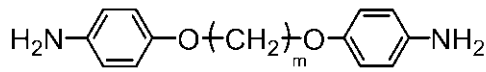
(DI-5-1)



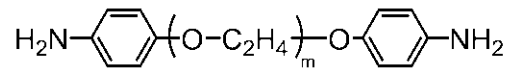
(DI-5-5)



(DI-5-9)

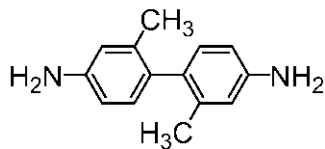


(DI-5-12)

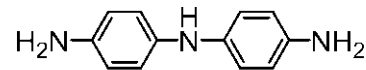


(DI-5-13)

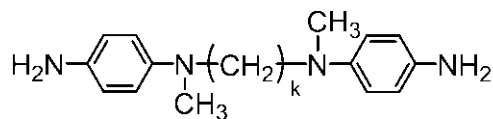
20



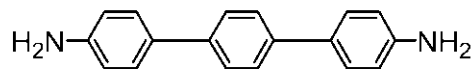
(DI-5-17)



(DI-5-28)

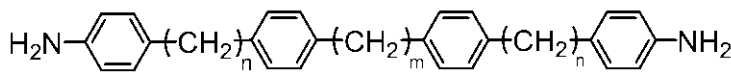


(DI-5-30)

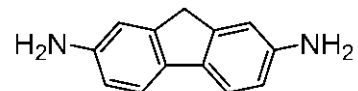


(DI-6-7)

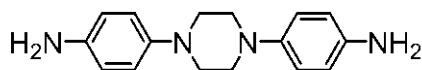
30



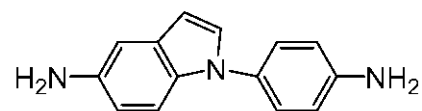
(DI-7-3)



(DI-11-2)

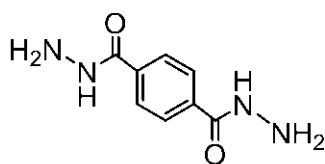


(DI-13-1)

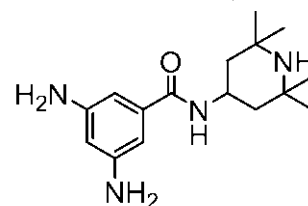


(DI-16-1)

40



(DIH-2-1)



(DI-31-56)

式 (DI-5-1)、式 (DI-5-12)、式 (DI-5-13)、および式 (DI-7-3) において、m は 1 ~ 12 の整数であり；

式 (DI-5-30) において、k は 1 ~ 5 の整数であり；そして、

50

式 (D I - 7 - 3) において、 $n$  は 1 または 2 である。

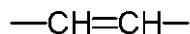
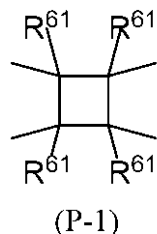
【0019】

[7] 反応に供されるテトラカルボン酸二無水物およびジアミンの少なくとも 1 つに光反応性構造を有する化合物を含む原料モノマーを反応させて得られる、[1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

【0020】

[8] 光反応性構造が下記式 (P-1) ~ 式 (P-7) で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、[7] 項に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

【化 47】



(P-2)

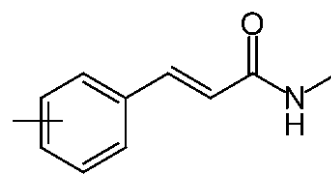
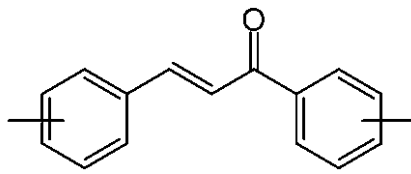
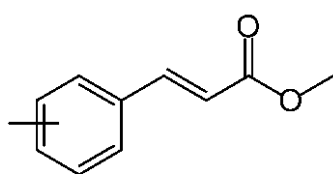


(P-3)



(P-4)

10



20

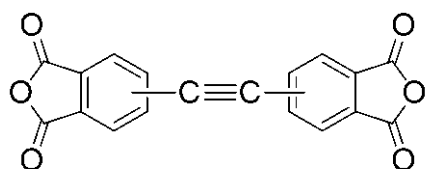
式 (P-1) 中、 $\text{R}^{61}$  は独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、またはフェニル基である。

【0021】

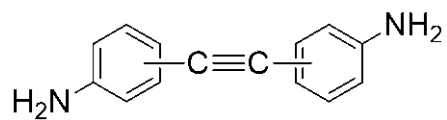
[9] 光反応性構造を有する化合物が下記式 (I I - 1)、式 (I I - 2)、式 (I I I - 1)、式 (I I I - 2)、式 (I V - 1)、式 (I V - 2)、式 (V - 1) ~ 式 (V - 3)、および式 (V I - 1)、式 (V I - 2) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、[7] 項に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

30

【化 4 8】

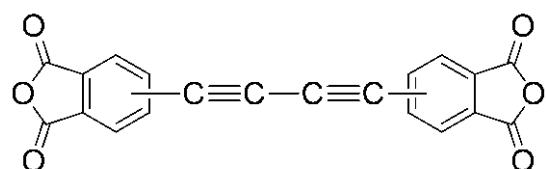


(II-1)

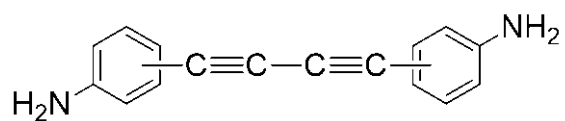


(II-2)

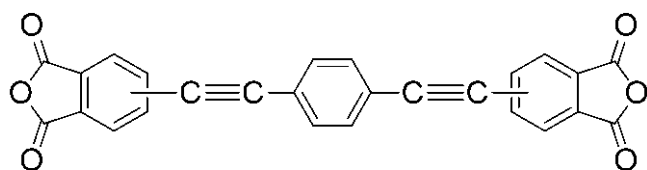
10



(III-1)

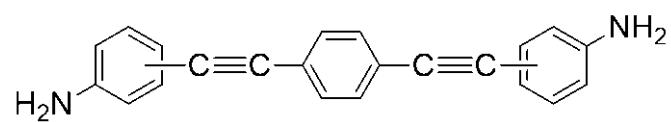


(III-2)



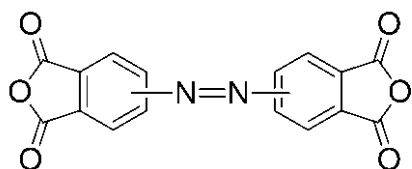
(IV-1)

20

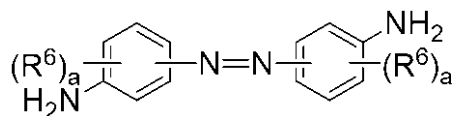


(IV-2)

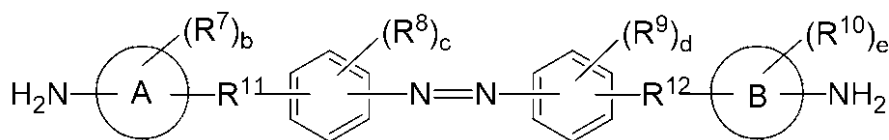
【化 4 9】



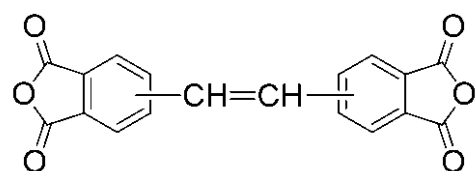
(V-1)



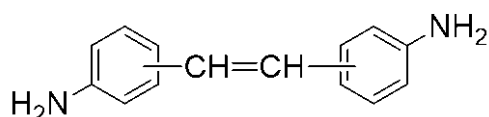
(V-2)



(V-3)



(VI-1)



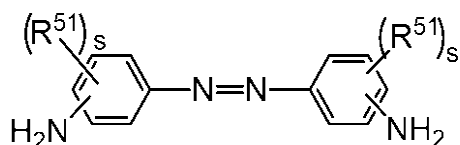
(VI-2)

上記各式において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、式（V-2）において、 $R^6$  は独立して  $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または  $-COOCH_3$  であり、 $a$  はそれぞれ独立して 0～2 の整数であり、式（V-3）において、環 A および環 B はそれぞれ独立して、単環式炭化水素、縮合多環式炭化水素および複素環から選ばれる少なくとも 1 つであり、 $R^{11}$  は、炭素数 1～20 の直鎖アルキレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$  または  $-N(CH_3)CO-$  であり、 $R^{12}$  は、炭素数 1～20 の直鎖アルキレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$  または  $-N(CH_3)CO-$  であり、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  において、直鎖アルキレンの  $-CH_2-$  の 1 つまたは 2 つは  $-O-$  で置換されてもよく、 $R^7 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立して、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または  $-OH$  であり、そして、 $b \sim e$  は、それぞれ独立して、0～4 の整数である。

【0022】

〔10〕 光反応性構造を有する化合物が下記式（PDI-7）で表されるジアミンである、〔7〕項に記載のポリアミック酸またはその誘導体。

【化 5 0】



(PDI-7)

式（PDI-7）において、 $R^{51}$  はそれぞれ独立して  $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または  $-COOCH_3$  であり、 $s$  はそれぞれ独立して 0～2 の整数である。

【0023】

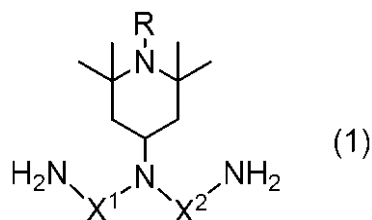
〔11〕 〔1〕～〔10〕のいずれか 1 項に記載のポリアミック酸またはその誘導体を含有する液晶配向剤。

【0024】

〔12〕 ポリアミック酸またはその誘導体である重合体〔A〕および重合体〔B〕を含んでなる光配向用液晶配向剤であって；

前記重合体の原料モノマーの少なくとも1つが光反応性構造を有し、かつ、前記重合体の原料モノマーが下記式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む、光配向用液晶配向剤。

【化51】



式(1)において、Rは水素、-OH、炭素数1～6のアルキル、または炭素数1～6のアルコキシであり；そして、

X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～8のアルキレンおよび／またはフェニレンを有する2価の有機基である。

【0025】

[13] テトラカルボン酸二無水物およびジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つの光反応性構造を有する化合物を含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[A]の少なくとも1つと、

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンのいずれもが光反応性構造を有さず、かつ、ジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[B]の少なくとも1つを含む、[12]項に記載の光配向用液晶配向剤。

【0026】

[14] テトラカルボン酸二無水物およびジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つの光反応性構造を有する化合物を含み、かつ、ジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[A]の少なくとも1つと、

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンのいずれもが光反応性構造を有さない原料モノマーを反応させて得られる重合体[B]の少なくとも1つを含む、[12]項に記載の光配向用液晶配向剤。

【0027】

[15] テトラカルボン酸二無水物およびジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つの光反応性構造を有する化合物を含み、かつ、ジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[A]の少なくとも1つと、

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンのいずれもが光反応性構造を有さず、かつジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[B]を含む、[12]項に記載の光配向用液晶配向剤。

【0028】

[16] テトラカルボン酸二無水物およびジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つの光反応性構造を有する化合物を含み、かつ、ジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[A]の少なくとも1つと、

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つの光反応性構造を有する化合物を含み、かつ、ジアミンが式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含む原料モノマーを反応させて得られる重合体[B]の少なくとも1つを含む、[12]項に記載の光配向用液晶配向剤。

【0029】

[17] 式(1)で表されるジアミンが、式(1')で表されるジアミンである、[12]～[16]のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤。

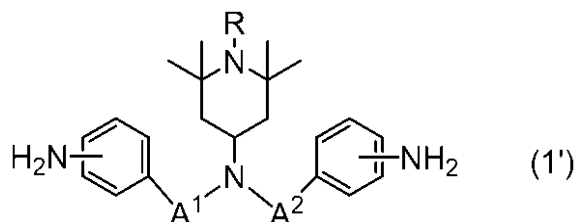
10

20

30

40

## 【化 5 2】



式 (1') において、R は水素、 $-OH$ 、炭素数 1 ～ 6 のアルキル、または炭素数 1 ～ 6 のアルコキシであり；

$A^1$  および  $A^2$  は、それぞれ独立して単結合または炭素数 1 ～ 6 のアルキレンであり；そ

して、  
環に結合する  $-NH_2$  の結合位置は、任意の位置である。

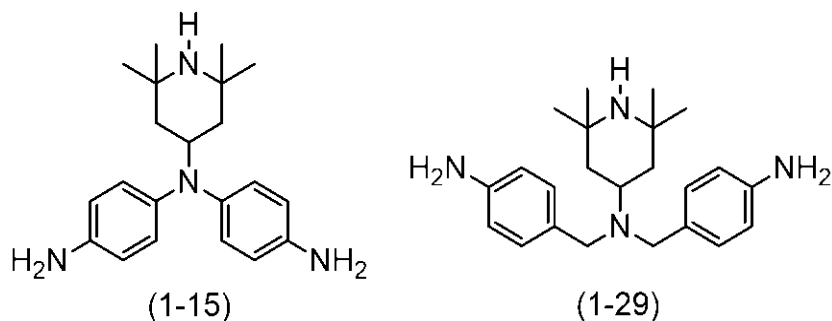
## 【0030】

[18] 式 (1) で表されるジアミンにおいて、R が水素または  $-OH$  である、[12] ～ [17] のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

## 【0031】

[19] 式 (1) で表されるジアミンが、下記式 (1-15) または式 (1-29) で表される化合物である、[12] ～ [18] のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

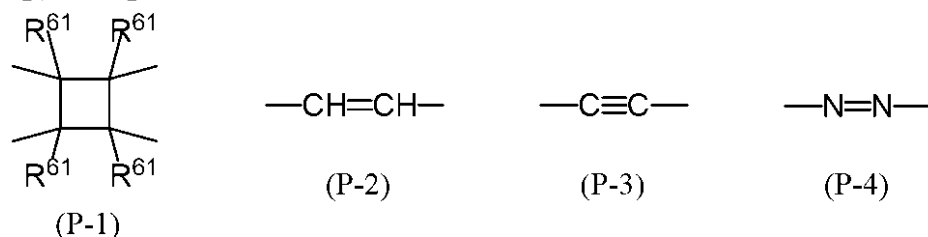
## 【化 5 3】



## 【0032】

[20] 光反応性構造を有する化合物が下記式 (P-1) ～ 式 (P-7) で表される構造の少なくとも 1 つを有する、[12] ～ [19] のいずれか 1 項に記載の光配向用液晶配向剤。

## 【化 5 4】



式 (P-1) 中、 $R^{61}$  は独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、またはフェニル基である。

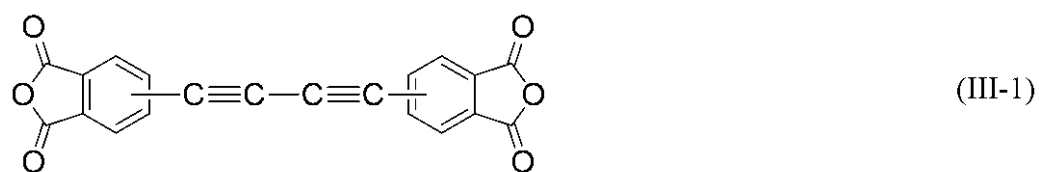
## 【0033】

[21] 光反応性構造を有する化合物が下記式 (II-1)、式 (II-2)、式 (III-1)、式 (III-2)、式 (IV-1)、式 (IV-2)、式 (V-1)～式 (V-3)、および式 (VI-1)、式 (VI-2) からなる群から選ばれる少なくとも1つである、[12]～[19]のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤。

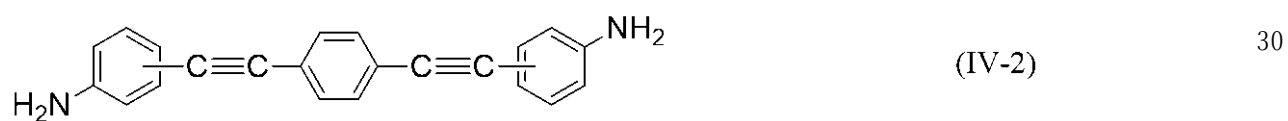
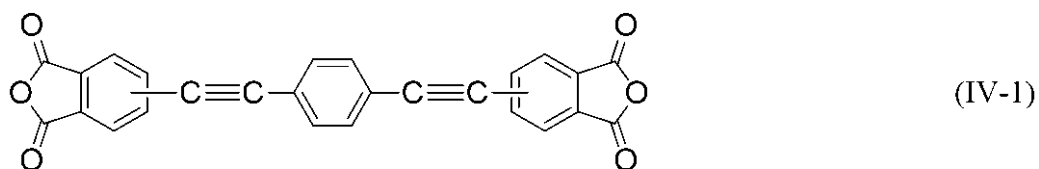
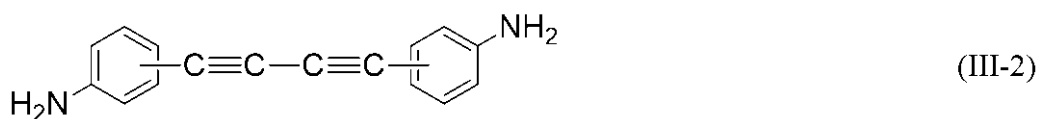
## 【化55】



10

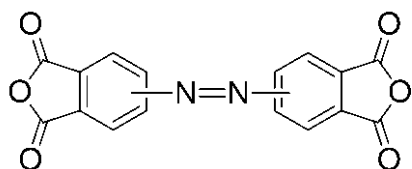


20

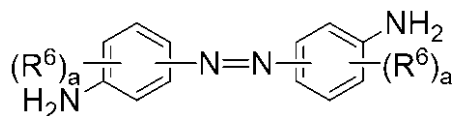


30

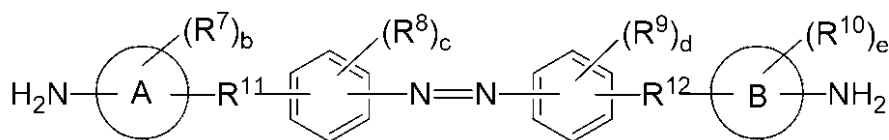
【化 5 6】



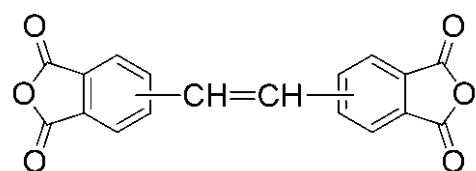
(V-1)



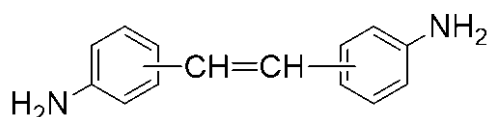
(V-2)



(V-3)



(VI-1)



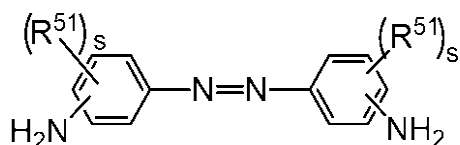
(VI-2)

上記各式において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、式（V-2）において、 $R^6$  は独立して  $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または  $-COOCH_3$  であり、 $a$  はそれぞれ独立して 0～2 の整数であり、式（V-3）において、環 A および環 B はそれぞれ独立して、単環式炭化水素、縮合多環式炭化水素および複素環から選ばれる少なくとも 1 つであり、 $R^{11}$  は、炭素数 1～20 の直鎖アルキレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$  または  $-N(CH_3)CO-$  であり、 $R^{12}$  は、炭素数 1～20 の直鎖アルキレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$  または  $-N(CH_3)CO-$  であり、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  において、直鎖アルキレンの  $-CH_2-$  の 1 つまたは 2 つは  $-O-$  で置換されてもよく、 $R^7 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立して、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または  $-OH$  であり、そして、 $b \sim e$  は、それぞれ独立して、0～4 の整数である。

【0034】

[22] 光反応性構造を有する化合物が下記式（PDI-7）で表されるジアミンである、[12]～[19] のいずれか 1 項に記載の光反応性液晶配向剤。

【化 5 7】



(PDI-7)

式（PDI-7）において、 $R^{51}$  はそれぞれ独立して  $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または  $-COOCH_3$  であり、 $s$  はそれぞれ独立して 0～2 の整数である。

【0035】

[23] 光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が、下記式（AN-I）～式（AN-VII）で表されるテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれる少なくとも 1 つであり；

光反応性構造を有さないジアミンが、下記式（DI-1）～式（DI-16）、式（DIH-1）～式（DIH-3）、および式（DI-31）～式（DI-35）からなる群か

10

20

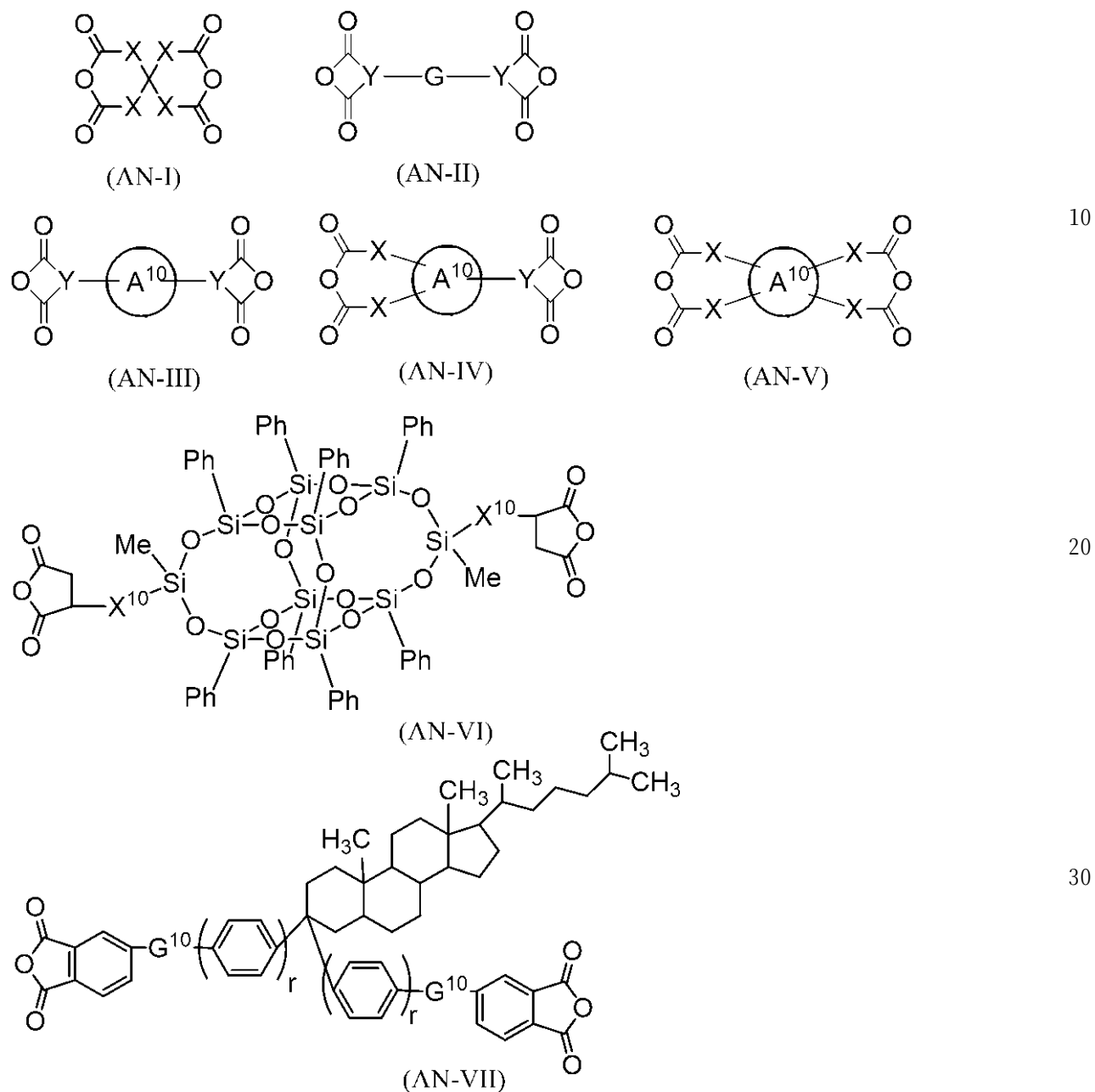
30

40

50

ら選ばれる少なくとも1つである、[12]～[22]のいずれか1項に記載の光配向用液晶配向剤。

【化70】

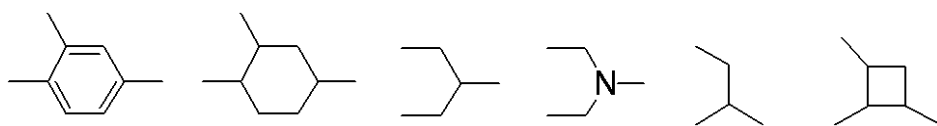


式(AN-I)、式(AN-IV)および式(AN-V)において、Xは独立して単結合または $-\text{CH}_2-$ であり；

式(AN-II)において、Gは単結合、炭素数1～20のアルキレン、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ であり；

式(AN-I)～式(AN-IV)において、Yは独立して下記の3種の基の群から選ばれる1つであり、

【化71】



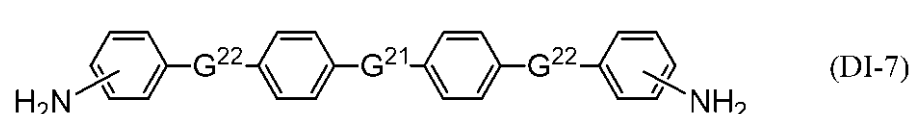
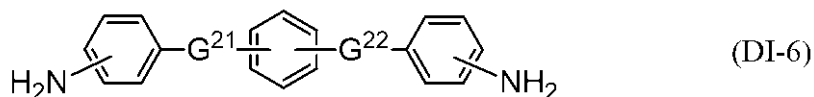
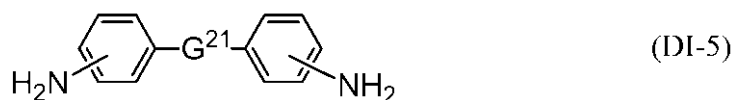
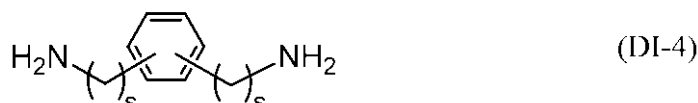
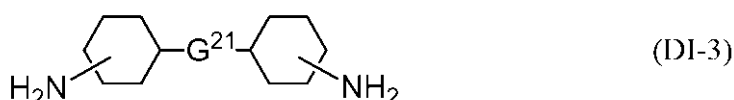
これらの基の少なくとも1つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (AN-I I I) ~ 式 (AN-V) において、環 A<sup>10</sup> は炭素数 3 ~ 10 の単環式炭化水素の基または炭素数 6 ~ 30 の縮合多環式炭化水素の基であり、この基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられていてもよく、環に掛かっている結合手は環を構成する任意の炭素に連結しており、2 本の結合手が同一の炭素に連結してもよく；

式 (AN-V I) において、X<sup>10</sup> は炭素数 2 ~ 6 のアルキレンであり、Me はメチルを表し、Ph はフェニルを表し、

式 (AN-V I I) において、G<sup>10</sup> は独立して -O-、-COO- または -OCO- であり、r は独立して 0 または 1 であり；

【化 7 2】



式 (DI-1) において、G<sup>20</sup> は、-CH<sub>2</sub>- であり、少なくとも 1 つの -CH<sub>2</sub>- は -NH-、-O- に置き換えられてもよく、m は 1 ~ 12 の整数であり、アルキレンの少なくとも 1 つの水素は -OH に置き換えられてもよく；

式 (DI-3) および式 (DI-5) ~ 式 (DI-7) において、G<sup>21</sup> は独立して単結合、-NH-、-NCH<sub>3</sub>-、-O-、-S-、-S-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-、-CONH-、-CONCH<sub>3</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-、-N(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-、-(O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>-、-O-CH<sub>2</sub>-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-、-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-、-CO-O-、-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-、-O-CO-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-、-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-、-(NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>)<sub>k</sub>-NH-、-CO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-(NH-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>-CO-、または -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-S- であり、m' は独立して 1 ~ 12 の整数であり、k は 1 ~ 5 の整数であり、n は 1 または 2 であり；

式 (DI-4) において、s は独立して 0 ~ 2 の整数であり；

式 (DI-6) および式 (DI-7) において、G<sup>22</sup> は独立して単結合、-O-、-S-、-CO-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NH-、または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり；

式 (DI-2) ~ 式 (DI-7) において、シクロヘキサン環およびベンゼン環の少なく

10

20

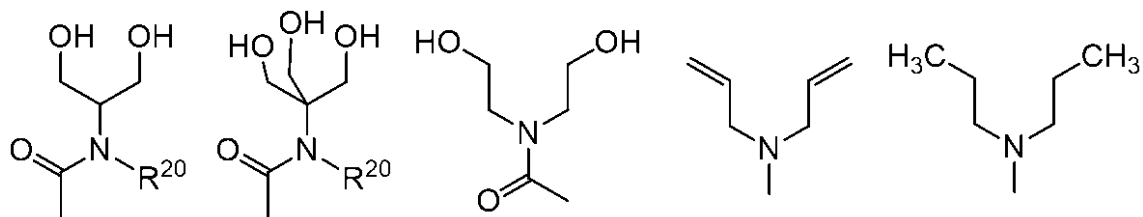
30

40

50

とも1つの水素は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、炭素数1～3のアルキル、 $-OCH_3$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHC_6H_5$ 、フェニル、またはベンジルで置き換えられてもよく、加えて式(DI-4)においてベンゼン環の少なくとも1つの水素は、下記式(DI-4-a)～式(DI-4-e)で表される基の群から選ばれる1つで置き換えられていてもよく；

【化73】



(DI-4-a)

(DI-4-b)

(DI-4-c)

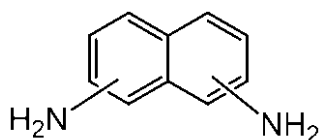
(DI-4-d)

(DI-4-e)

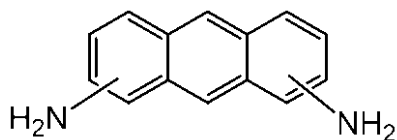
式(DI-4-a)および式(DI-4-b)において、 $R^{20}$ は独立して水素または $-CH_3$ であり；

環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、シクロヘキサン環またはベンゼン環への $-NH_2$ の結合位置は、 $G^{21}$ または $G^{22}$ の結合位置を除く任意の位置であり；

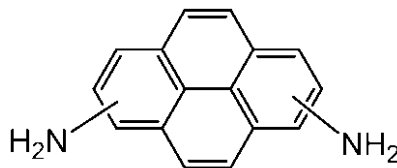
【化74】



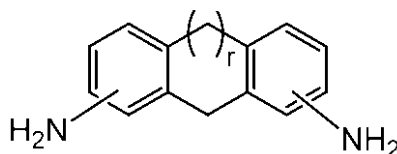
(DI-8)



(DI-9)



(DI-10)



(DI-11)

式(DI-11)において、 $r$ は0または1であり；

式(DI-8)～式(DI-11)において、環に結合する $-NH_2$ の結合位置は、任意の位置であり；

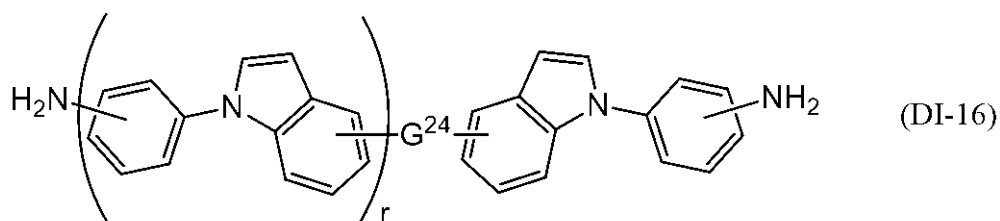
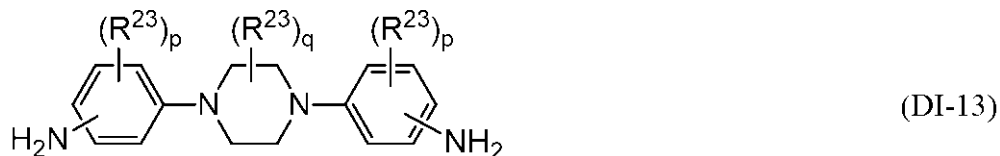
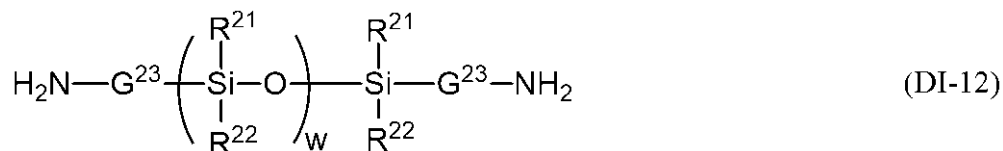
10

20

30

40

【化 7 5】



式 (DI-12) において、 $\text{R}^{21}$  および  $\text{R}^{22}$  は独立して炭素数 1～3 のアルキルまたはフェニルであり、 $\text{G}^{23}$  は独立して炭素数 1～6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり、 $w$  は 1～10 の整数であり；

式 (DI-13) において、 $\text{R}^{23}$  は独立して炭素数 1～5 のアルキル、炭素数 1～5 のアルコキシまたは  $-\text{Cl}$  であり、 $p$  は独立して 0～3 の整数であり、 $q$  は 0～4 の整数であり；

式 (DI-14) において、環 B は単環式複素芳香族であり、 $\text{R}^{24}$  は水素、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、炭素数 1～6 のアルキル、炭素数 1～6 のアルコキシ、炭素数 2～6 のアルケニル、炭素数 2～6 のアルキニルであり、 $q$  は独立して 0～4 の整数であり；

式 (DI-15) において、環 C はヘテロ原子を含む単環であり；

式 (DI-16) において、 $\text{G}^{24}$  は単結合、炭素数 2～6 のアルキレンまたは 1,4-フェニレンであり、 $r$  は 0 または 1 であり；

式 (DI-13)～式 (DI-16) において、環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

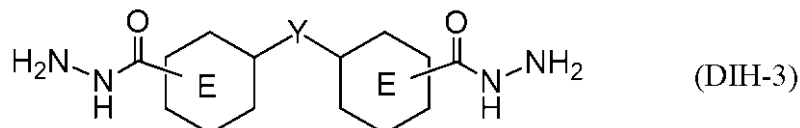
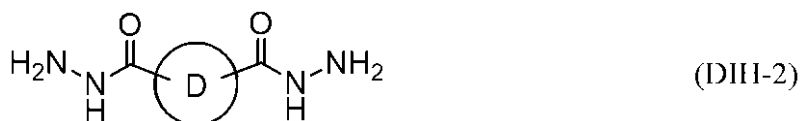
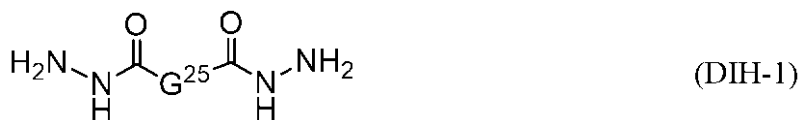
10

20

30

40

## 【化 7 6】

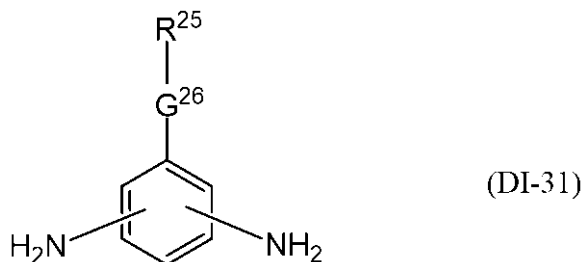


式 (DIH-1) において、 $G^{25}$  は単結合、炭素数 1~20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  であり；  
式 (DIH-2) において、環 D はシクロヘキサン環、ベンゼン環またはナフタレン環であり、この環の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；

式 (DIH-3) において、環 E はそれぞれ独立してシクロヘキサン環、またはベンゼン環であり、この環の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく、Y は単結合、炭素数 1~20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  であり；

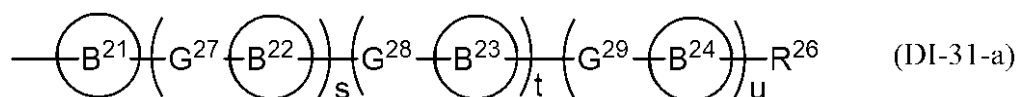
式 (DIH-2) および式 (DIH-3) において、環に結合する  $-CONHNH_2$  の結合位置は、任意の位置であり；

## 【化 7 7】



式 (DI-31) において、 $G^{26}$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-(CH_2)_{m'}-$  であり、 $m'$  は 1~12 の整数であり、 $R^{25}$  は炭素数 3~30 のアルキル、フェニル、ステロイド骨格を有する基、または下記の式 (DI-31-a) で表される基であり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの水素は  $-F$  で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C\equiv C-$  で置き換えられていてもよく、このフェニルの水素は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、炭素数 3~30 のアルキルまたは炭素数 3~30 のアルコキシで置き換えられていてもよく、ベンゼン環に結合する  $-NH_2$  の結合位置はその環において任意の位置であることを示し、

## 【化 7 8】



式 (DI-31-a) において、 $G^{27}$ 、 $G^{28}$  および  $G^{29}$  は結合基であり、これらは独立して単結合、または炭素数 1~12 のアルキレンであり、このアルキレンの 1 以上の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、または  $-CH=CH-$  で置き換えられていてもよく、環  $B^{21}$ 、環  $B^{22}$ 、環  $B^{23}$  および環  $B^{24}$  は独立して 1

10

20

30

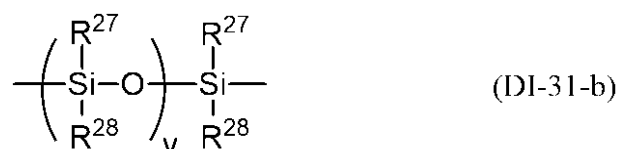
40

50

、4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピペリジン-1,4-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイルまたはアントラセン-9,10-ジイルであり、環B<sup>21</sup>、環B<sup>22</sup>、環B<sup>23</sup>および環B<sup>24</sup>において、少なくとも1つの水素は-Fまたは-CH<sub>3</sub>で置き換えられてもよく、s、tおよびuは独立して0~2の整数であって、これらの合計は1~5であり、s、tまたはuが2であるとき、各々の括弧内の2つの結合基は同じであっても異なってもよく、2つの環は同じであっても異なってもよく、

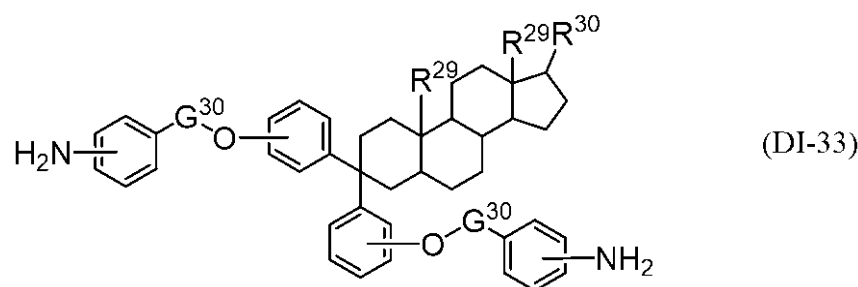
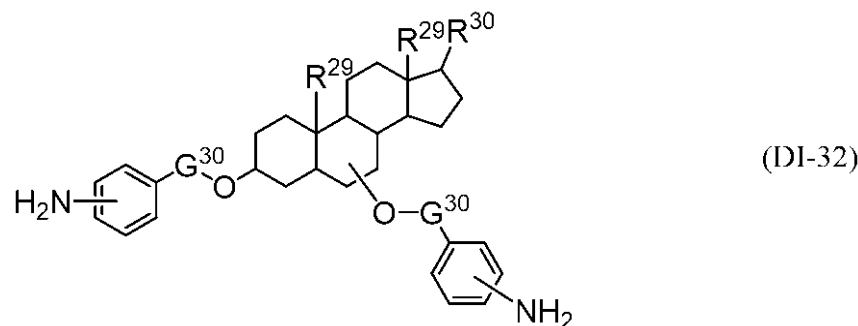
R<sup>26</sup>は水素、-F、-OH、炭素数1~30のアルキル、炭素数1~30のフッ素置換アルキル、炭素数1~30のアルコキシ、-CN、-OCH<sub>2</sub>F、-OCHF<sub>2</sub>、または-O CF<sub>3</sub>であり、この炭素数1~30のアルキルの少なくとも1つの-CH<sub>2</sub>-は下記式(DI-31-b)で表される2価の基で置き換えられていてもよく、

【化79】



式(DI-31-b)において、R<sup>27</sup>およびR<sup>28</sup>は独立して炭素数1~3のアルキルであり、vは1~6の整数であり；

【化80】

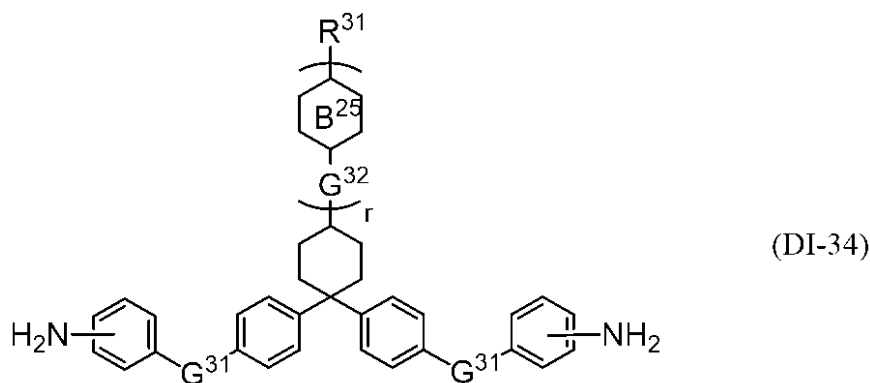


式(DI-32)および式(DI-33)において、G<sup>30</sup>は独立して単結合、-CO-または-CH<sub>2</sub>-であり、R<sup>29</sup>は独立して水素または-CH<sub>3</sub>であり、R<sup>30</sup>は水素、炭素数1~20のアルキル、または炭素数2~20のアルケニルであり；

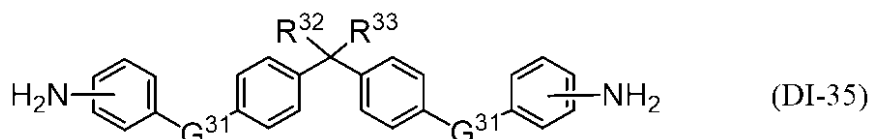
式(DI-33)におけるベンゼン環の1つの水素は、炭素数1~20のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよく、そして、

式(DI-32)および式(DI-33)において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し；

【化 8 1】



10



式 (DI-34) および式 (DI-35) において、 $G^{31}$  は独立して  $-O-$ 、 $-NH-$  または炭素数 1～6 のアルキレンであり、 $G^{32}$  は単結合または炭素数 1～3 のアルキレンであり、

$R^{31}$  は水素または炭素数 1～20 のアルキルであり、このアルキルの少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C\equiv C-$  で置き換えられてもよく、 $R^{32}$  は炭素数 6～22 のアルキルであり、 $R^{33}$  は水素または炭素数 1～22 のアルキルであり、環  $B^{25}$  は 1, 4-フェニレンまたは 1, 4-シクロヘキシレンであり、 $r$  は 0 または 1 であり、そして、ベンゼン環に結合する  $-NH_2$  はその環における結合位置が任意であることを示す。

20

【0036】

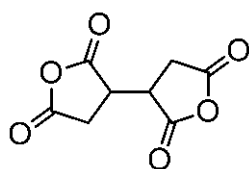
[24] 光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物が、下記式 (AN-1-1)、式 (AN-1-2)、式 (AN-1-13)、式 (PA-1)、式 (AN-3-1)、式 (AN-3-2)、式 (AN-4-5)、式 (AN-4-17)、式 (AN-4-21)、式 (AN-4-29)、式 (AN-4-30)、式 (AN-5-1)、式 (AN-7-2)、式 (AN-10-1)、式 (AN-11-3)、式 (AN-16-1)、式 (AN-16-3)、および式 (AN-16-4) から選ばれる少なくとも 1 つであり；

30

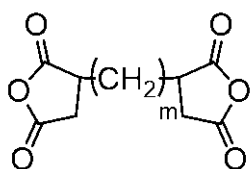
光反応性構造を有さないジアミンが、下記式 (DI-1-3)、式 (DI-2-1)、式 (DI-4-1)、式 (DI-4-2)、式 (DI-4-10)、式 (DI-4-15)、式 (DI-5-1)、式 (DI-5-5)、式 (DI-5-9)、式 (DI-5-12)、式 (DI-5-13)、式 (DI-5-17)、式 (DI-5-28)、式 (DI-5-30)、式 (DI-6-7)、式 (DI-7-3)、式 (DI-11-2)、式 (DI-13-1)、式 (DI-16-1)、式 (DIH-2-1)、および式 (DI-31-56) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、[23] 項に記載の光配向用液晶配向剤。

40

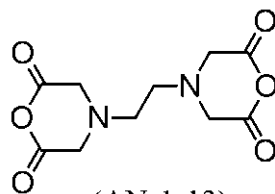
【化 7 0】



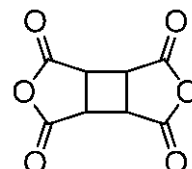
(AN-1-1)



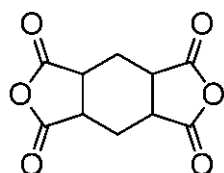
(AN-1-2)



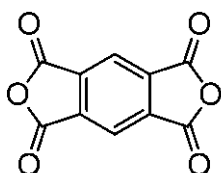
(AN-1-13)



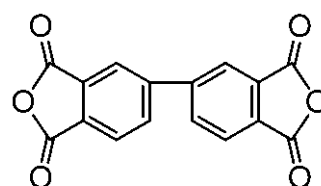
(PA-1)



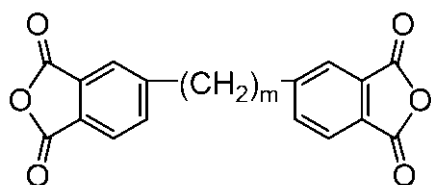
(AN-3-1)



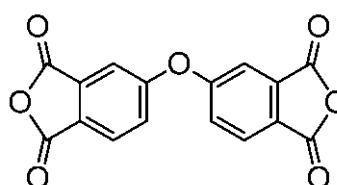
(AN-3-2)



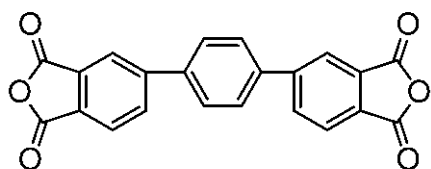
(AN-4-5)



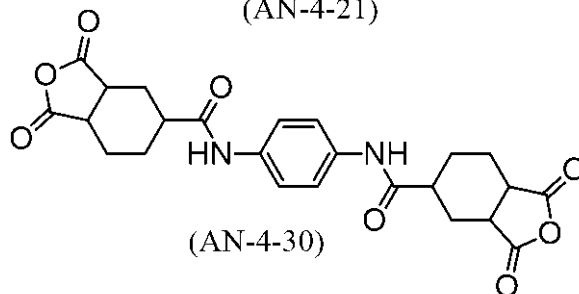
(AN-4-17)



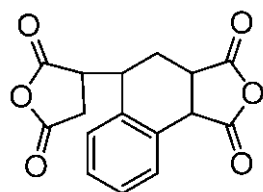
(AN-4-21)



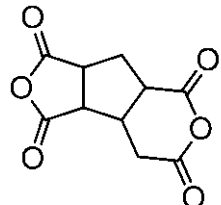
(AN-4-29)



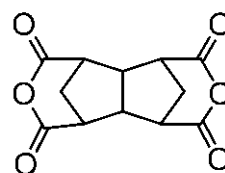
(AN-4-30)



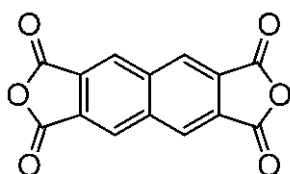
(AN-5-1)



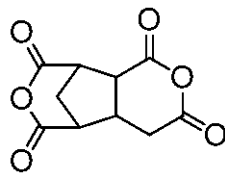
(AN-7-2)



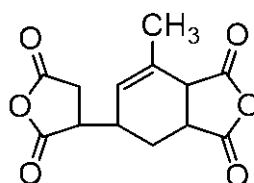
(AN-10-1)



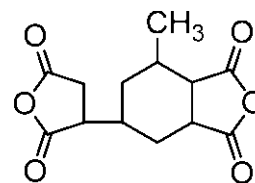
(AN-11-3)



(AN-16-1)



(AN-16-3)



(AN-16-4)

式 (AN-1-2) および式 (AN-4-17) において、 $m$  は 1 ~ 12 の整数である。

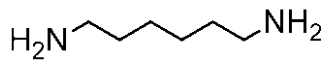
10

20

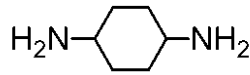
30

40

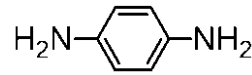
## 【化 7 1】



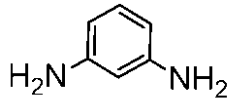
(DI-1-3)



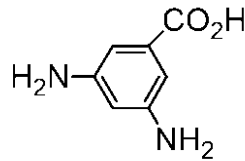
(DI-2-1)



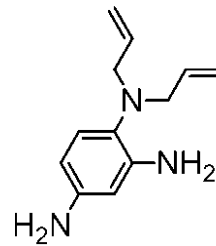
(DI-4-1)



(DI-4-2)



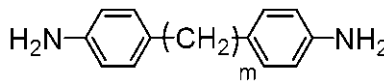
(DI-4-10)



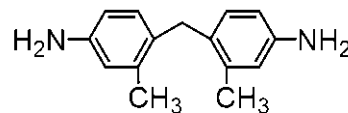
(DI-4-15)

10

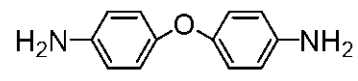
## 【化 7 2】



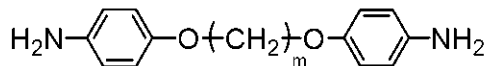
(DI-5-1)



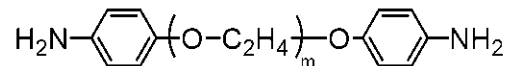
(DI-5-5)



(DI-5-9)

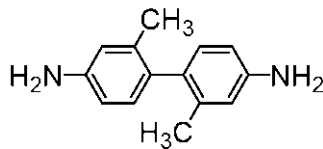


(DI-5-12)

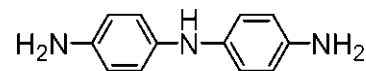


(DI-5-13)

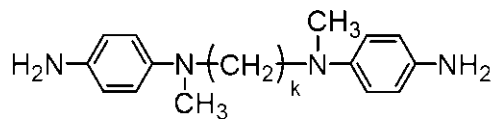
20



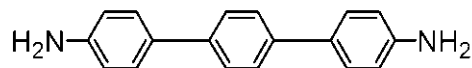
(DI-5-17)



(DI-5-28)

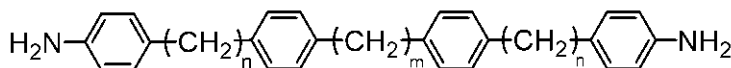


(DI-5-30)

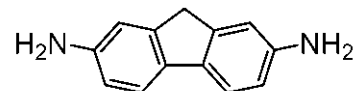


(DI-6-7)

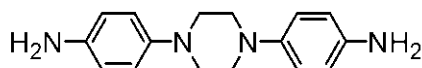
30



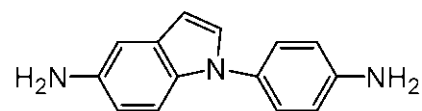
(DI-7-3)



(DI-11-2)

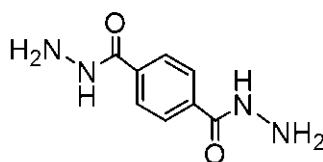


(DI-13-1)

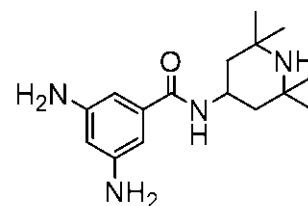


(DI-16-1)

40



(DIH-2-1)



(DI-31-56)

式 (DI-5-1)、式 (DI-5-12)、式 (DI-5-13)、および式 (DI-7-3) において、m は 1 ~ 12 の整数であり；

式 (DI-5-30) において、k は 1 ~ 5 の整数であり；そして、

50

式 (D I-7-3) において、 $n$  はそれぞれ独立して 1 または 2 である。

【0037】

〔25〕 オキサジン化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、およびシランカップリング剤からなる化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つをさらに含有する、〔11〕～〔24〕のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

【0038】

〔26〕 〔11〕～〔25〕のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤によって形成された液晶配向膜。

【0039】

〔27〕 〔11〕～〔25〕のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤によって形成された横電界用液晶配向膜。

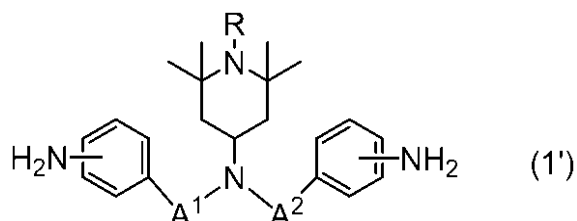
【0040】

〔28〕 〔26〕項または〔27〕項に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【0041】

〔29〕 式 (1') で表されるジアミン。

【化73】



式 (1') において、 $R$  は水素、 $-OH$ 、炭素数 1～6 のアルキル、または炭素数 1～6 のアルコキシであり；

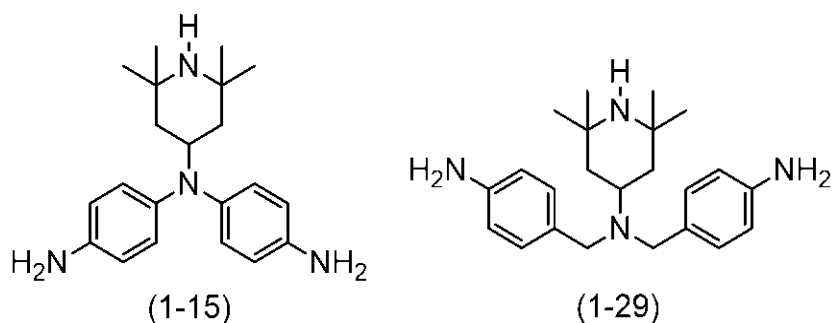
$A^1$  および  $A^2$  は、それぞれ独立して単結合または炭素数 1～6 のアルキレンであり；そして、

環に結合する  $-NH_2$  の結合位置は、任意の位置である。

【0042】

〔30〕 下記式 (1-15) または式 (1-29) で表される、〔29〕項に記載のジアミン。

【化74】



【発明の効果】

【0043】

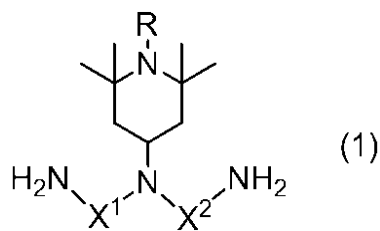
本発明の式 (1) で表されるジアミンを原料に用いたポリアミック酸またはその誘導体を含有する液晶配向剤から形成された液晶配向膜は長期信頼性に優れている。また、ラビング法で形成された液晶配向膜を具備する横電界方式の液晶表示素子において、プレチルト角を低く抑えることができるので、視野角特性に優れている。光配向法で形成された液晶配向膜を具備する横電界方式の液晶表示素子においては残像特性に優れている。基板への印刷性を向上させるなどの他の特性を付与したい場合、他の重合体とブレンドすることにより、また添加剤を併用することにより、所望する特性を持った液晶配向膜を提供することが出来る。

【発明を実施するための形態】

【0044】

式(1)で表されるジアミンにおいて、Rは水素、 $\text{-OH}$ 、炭素数1～6のアルキル、または炭素数1～6のアルコキシであり； $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ は、それぞれ独立して炭素数1～8のアルキレンを有する2価の有機基、フェニレンを有する2価の有機基または炭素数1～8のアルキレンおよびフェニレンを有する2価の有機基である。

【化47】



10

【0045】

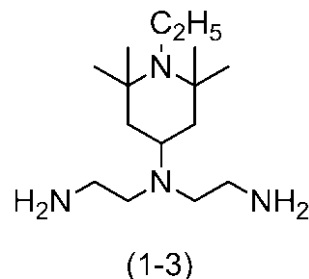
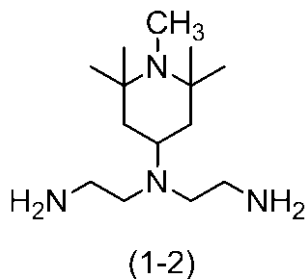
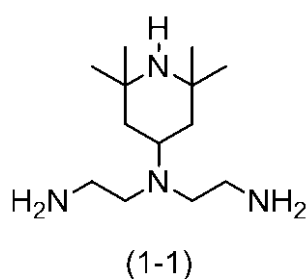
溶剤への溶解性がより高い液晶配向剤を所望する場合には、式(1)において、Rがアルコキシのジアミンを用いることが好ましい。また、より信頼性の高い液晶配向膜を所望する場合には、式(1)において、Rが水素または $\text{-OH}$ である化合物を用いることが好ましい。

【0046】

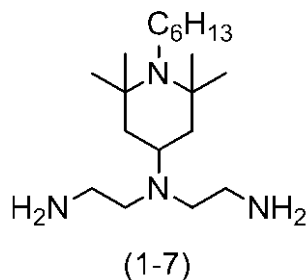
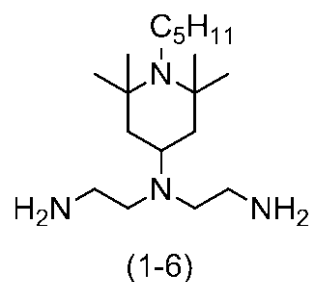
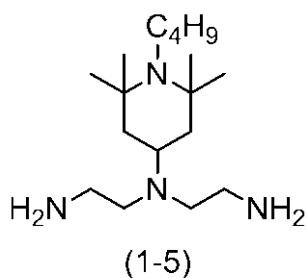
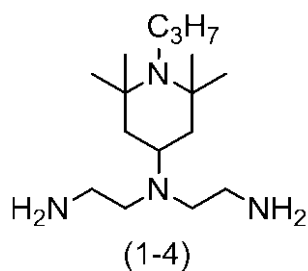
式(1)で表されるジアミンの具体例は以下に挙げる式(1-1)～式(1-84)で表される化合物である。

20

【化48】



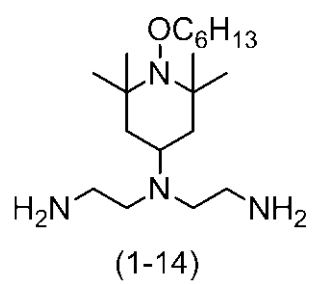
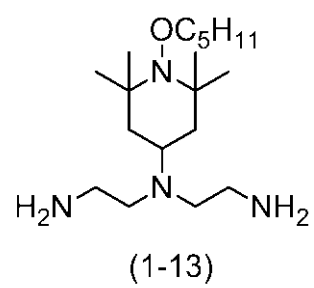
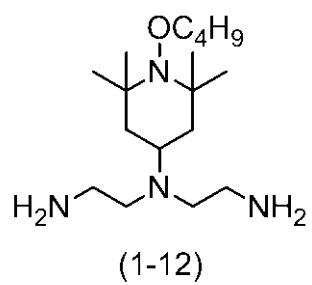
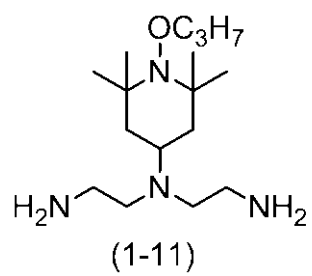
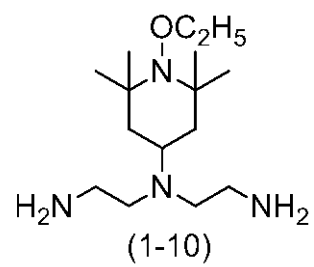
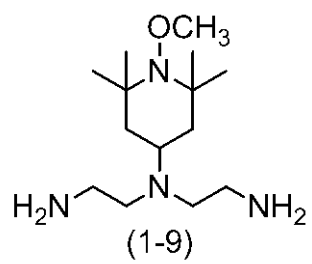
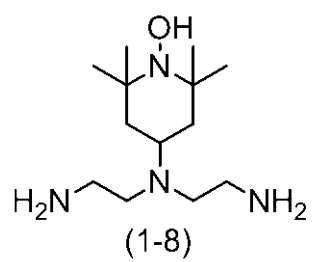
30



40

【0047】

【化 4 9】

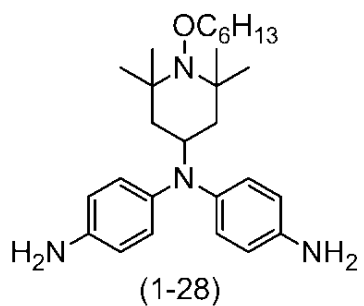
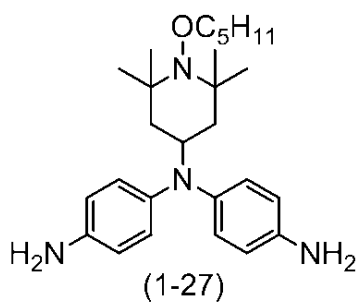
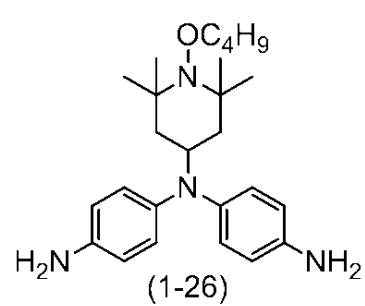
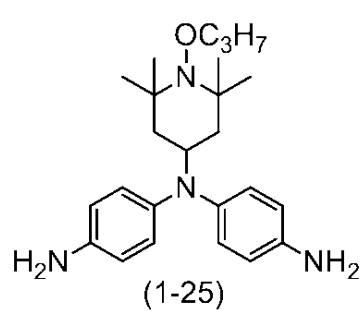
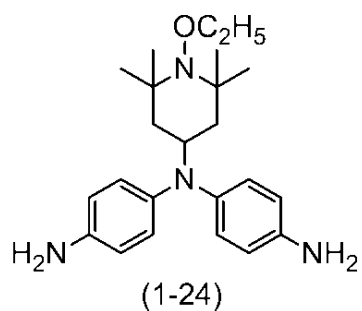
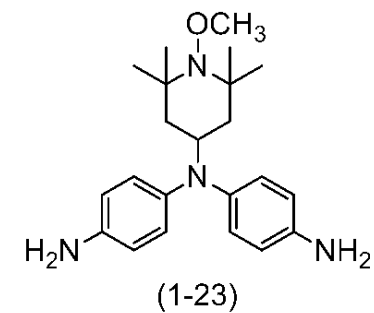
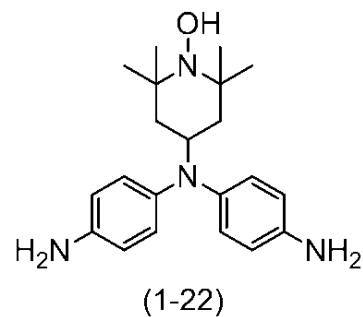
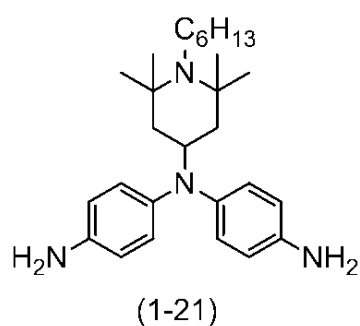
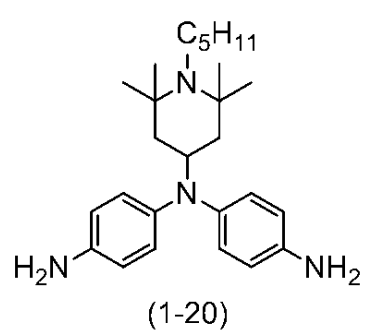
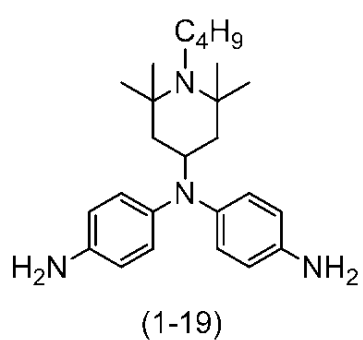
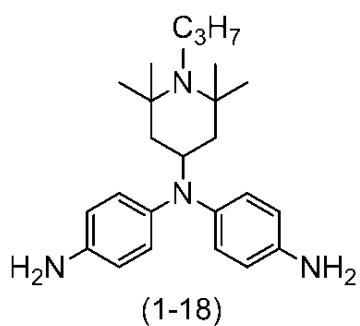
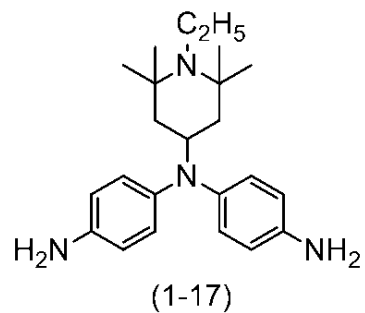
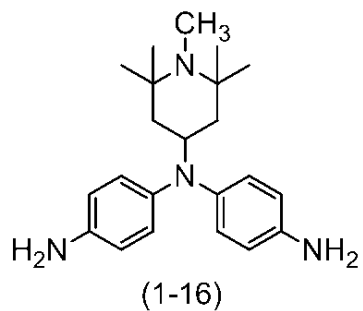
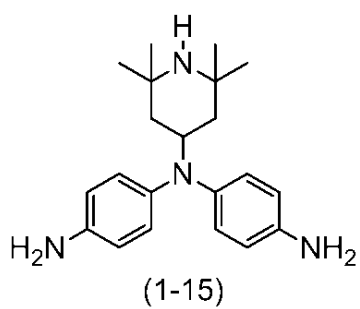


【 0 0 4 8 】

10

20

【化 5 0】



【 0 0 4 9】

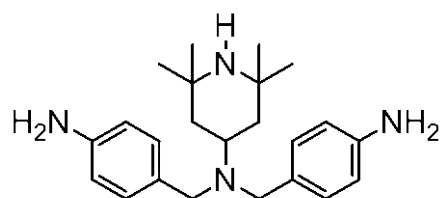
10

20

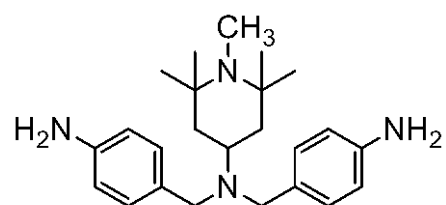
30

40

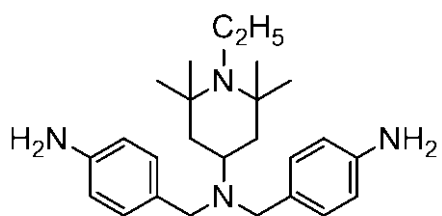
【化 5 1】



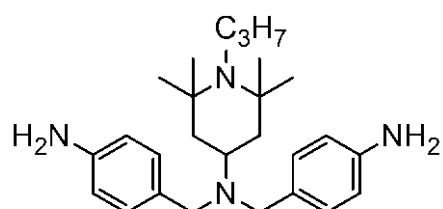
(1-29)



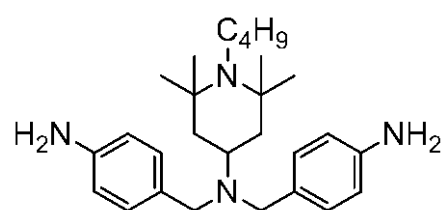
(1-30)



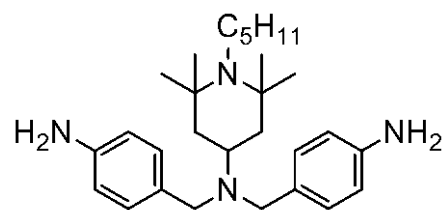
(1-31)



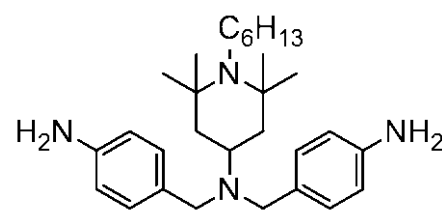
(1-32)



(1-33)



(1-34)



(1-35)

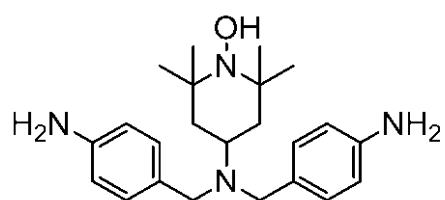
【 0 0 5 0】

10

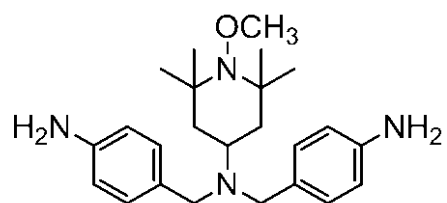
20

30

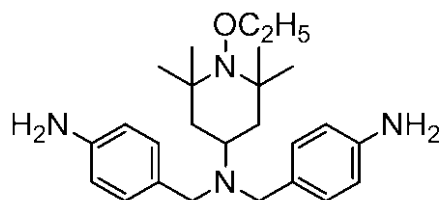
【化 5 2】



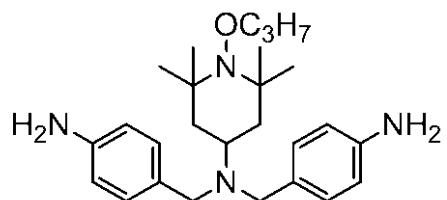
(1-36)



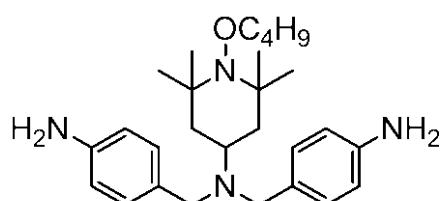
(1-37)



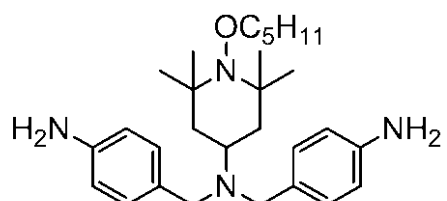
(1-38)



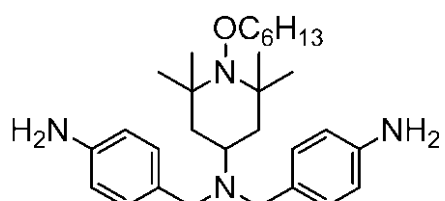
(1-39)



(1-40)



(1-41)



(1-42)

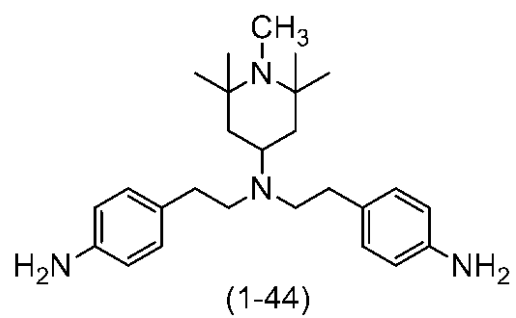
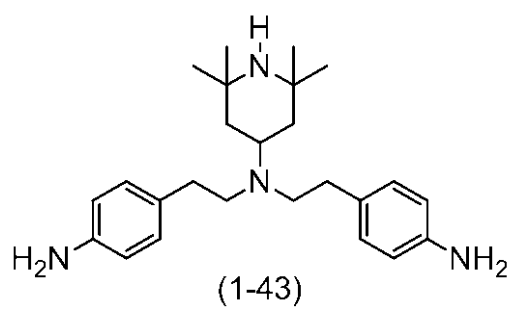
【 0 0 5 1】

10

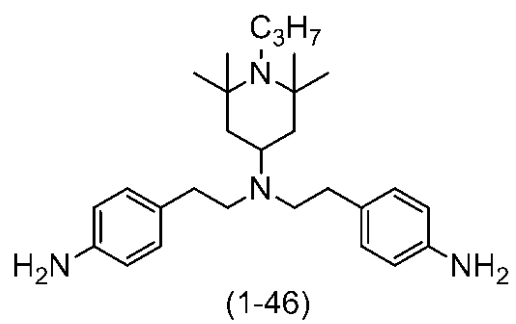
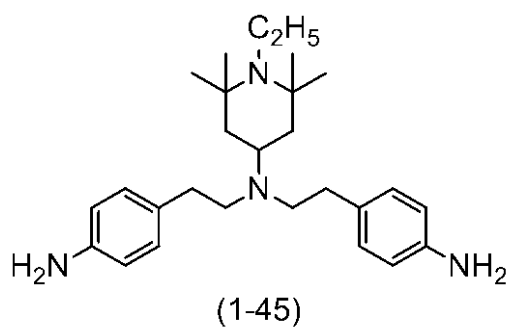
20

30

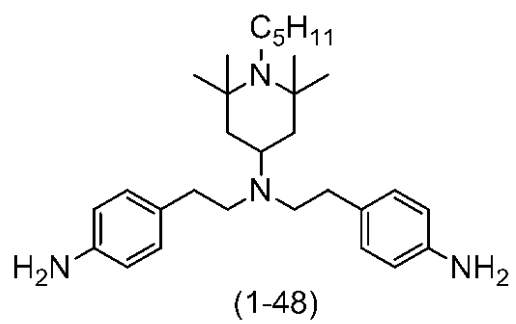
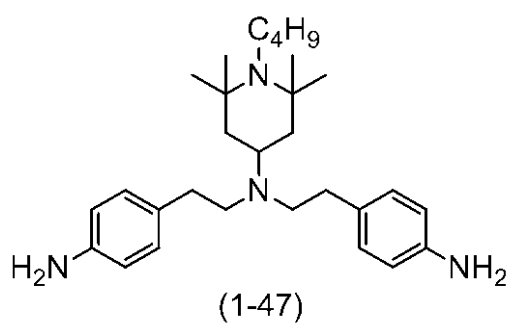
【化 5 3】



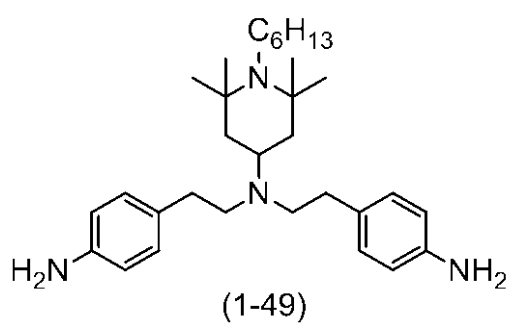
10



20

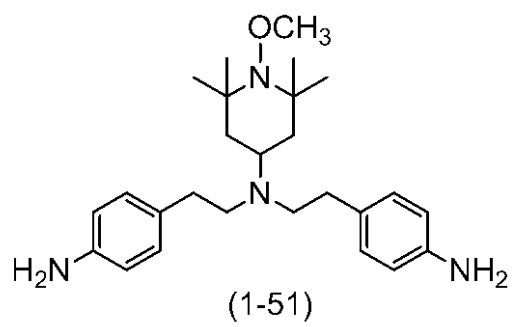
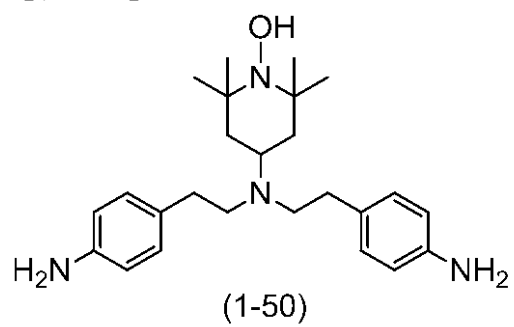


30

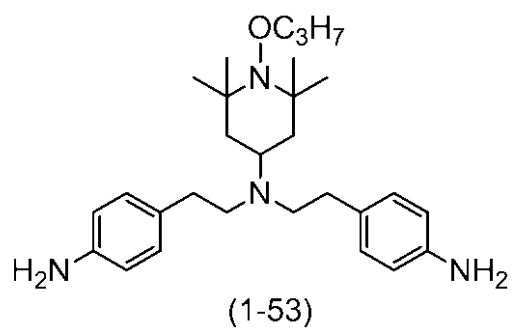
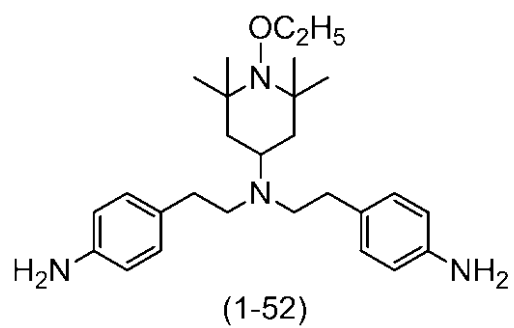


【 0 0 5 2 】

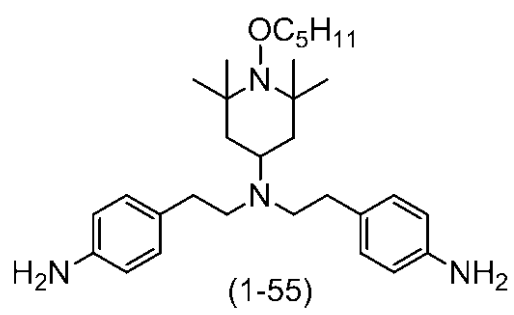
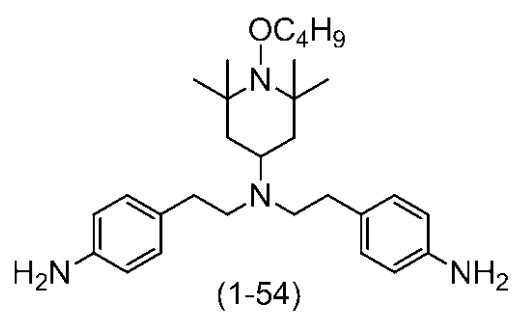
【化 5 4】



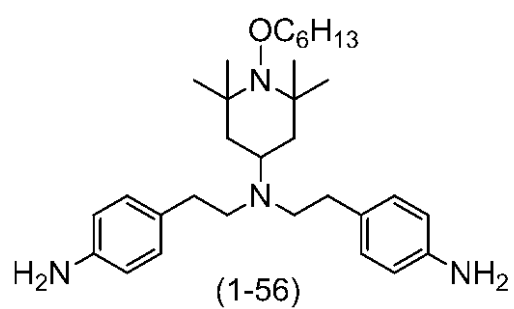
10



20

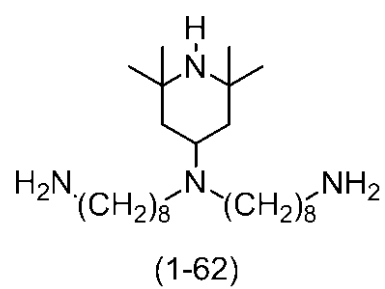
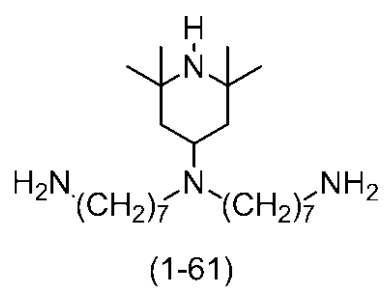
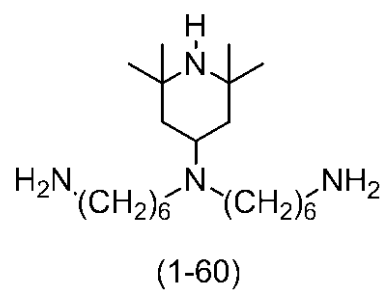
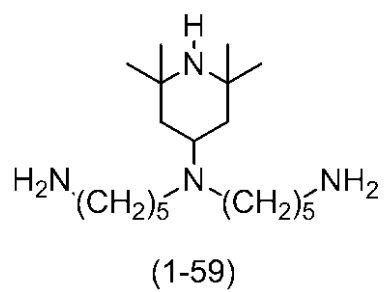
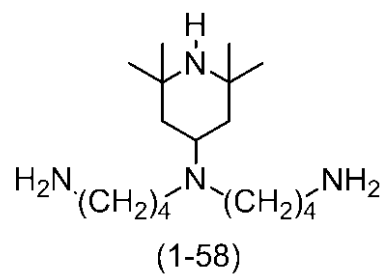
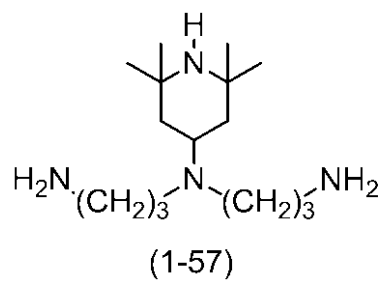


30



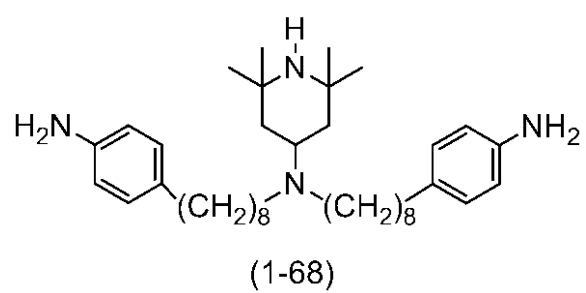
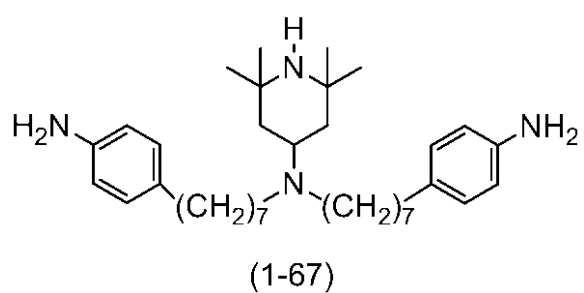
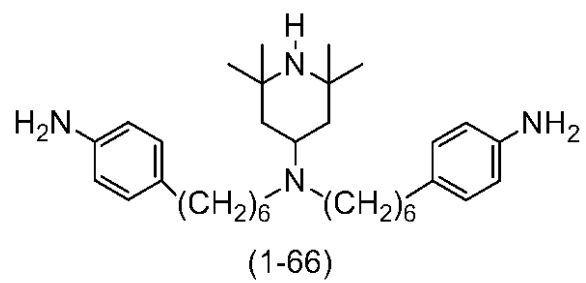
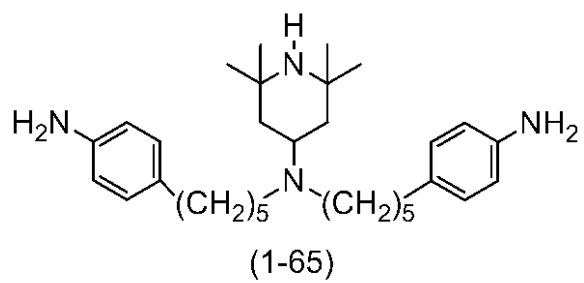
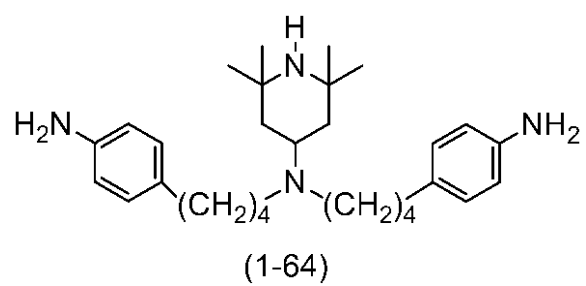
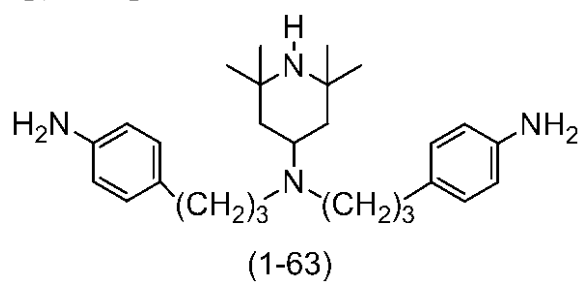
【 0 0 5 3】

【化 5 5】



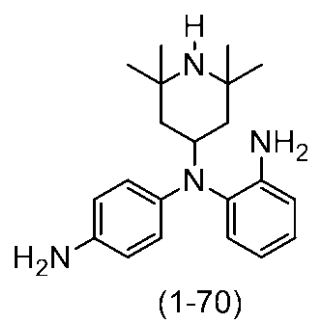
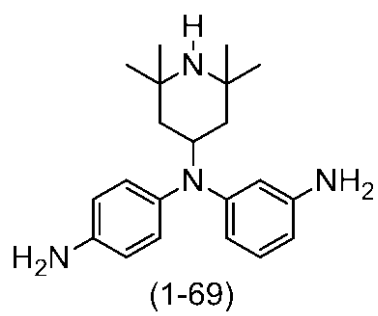
【 0 0 5 4】

【化 5 6】

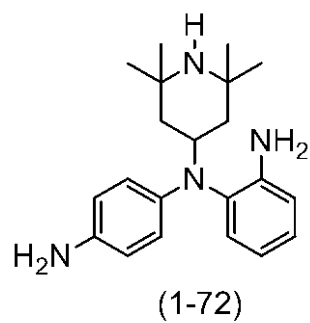
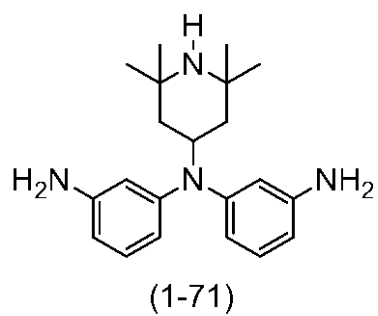


【 0 0 5 5】

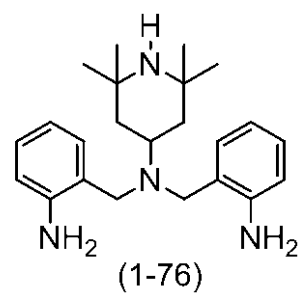
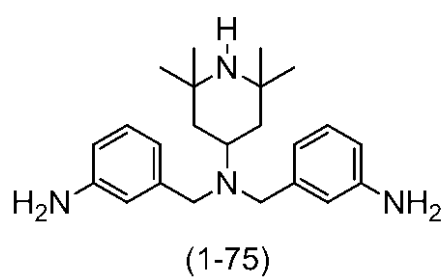
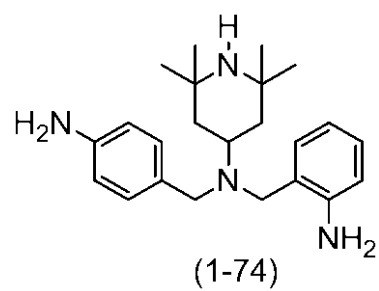
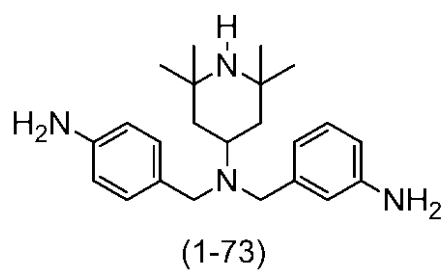
【化 5 7】



10



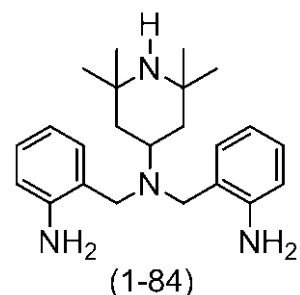
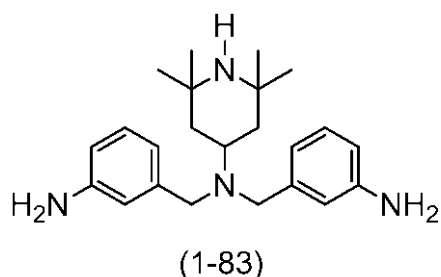
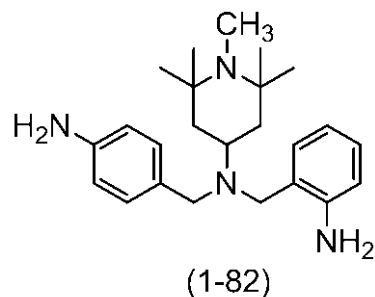
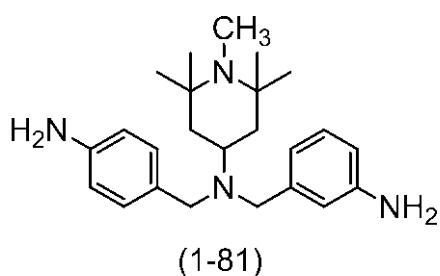
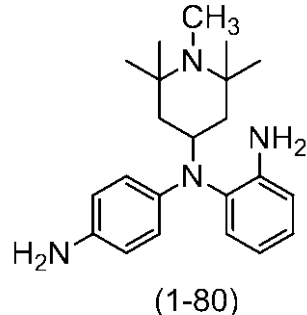
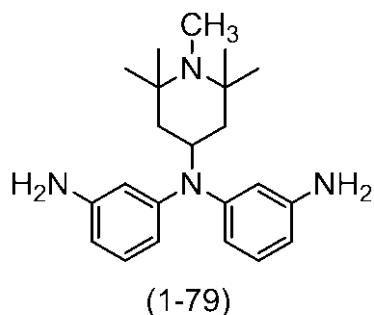
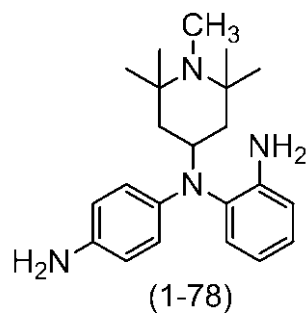
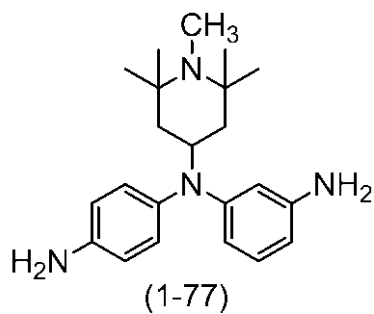
20



30

【 0 0 5 6 】

## 【化 5 8】



## 【0057】

式(1-1)～式(1-84)で表されるジアミンを本発明の液晶配向剤を構成する重合体の原料の1つとして用いることによって、長時間の使用でも表示品位が低下することがなく、液晶配向性の高い液晶配向膜が得られる。

## 【0058】

溶剤への溶解性がより高い液晶配向剤を所望する場合には、式(1-23)、および式(1-37)のジアミンを用いることが好ましい。また、より信頼性の高い液晶配向膜を所望する場合には、式(1-1)、式(1-15)、式(1-29)、および式(1-43)を用いることが好ましく、式(1-15)および式(1-29)のジアミンがより好ましい。

## 【0059】

本発明のポリアミック酸およびその誘導体について説明する。本発明のポリアミック酸およびその誘導体は、テトラカルボン酸二無水物と式(1)で表されるジアミンを含むジアミンとの反応生成物である。「式(1)で表されるジアミンを含むジアミン」とは、具体的には1種類の式(1)で表されるジアミン、2種類以上の式(1)で表されるジアミン

10

20

30

40

50

の混合物、および式（１）で表されるジアミンの少なくとも１つと式（１）で表されるジアミン以外のその他のジアミンの少なくとも１つの混合物を意味する。また、後述する「その他のジアミン」には、本発明のポリアミック酸およびその誘導体においてジアミンと同様の役割を果たすジヒドラジドも含まれる。本明細書においては、ジヒドラジドをジアミンとして取り扱う記述が存在する。すなわち、本明細書中に「ジアミン」と記載されている場合には、ジヒドラジドを含む意味で用いられている場合がある。

#### 【００６０】

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

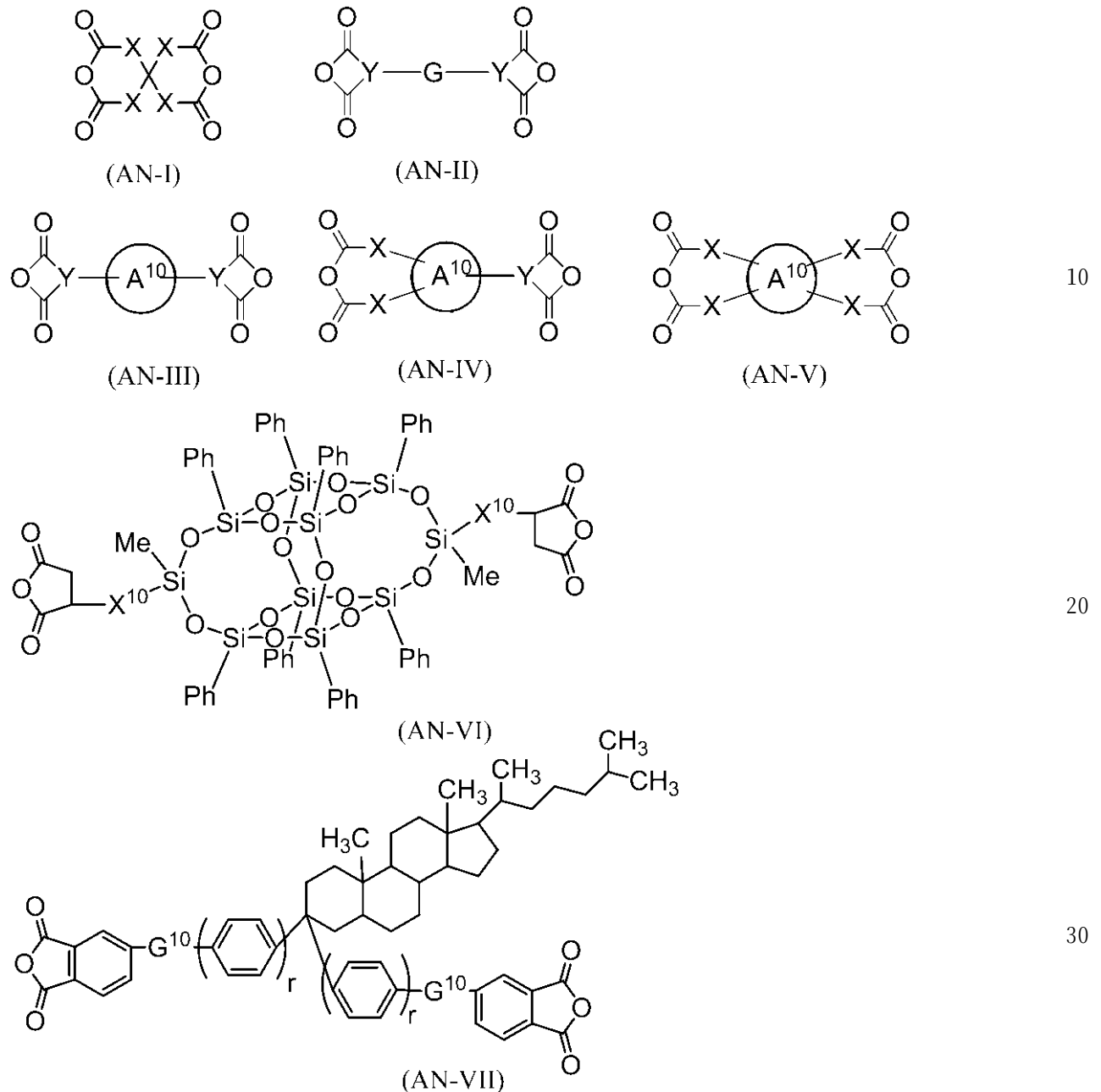
#### 【００６１】

本発明のポリアミック酸およびその誘導体を製造する為に使用するテトラカルボン酸二無水物について説明する。本発明に使用されるテトラカルボン酸二無水物は、公知のテトラカルボン酸二無水物から制限されることなく選択することができる。このようなテトラカルボン酸二無水物は、芳香環に直接ジカルボン酸無水物が結合した芳香族系（複素芳香環系を含む）、および芳香環に直接ジカルボン酸無水物が結合していない脂肪族系（複素環系を含む）の何れの群に属するものであってもよい。

#### 【００６２】

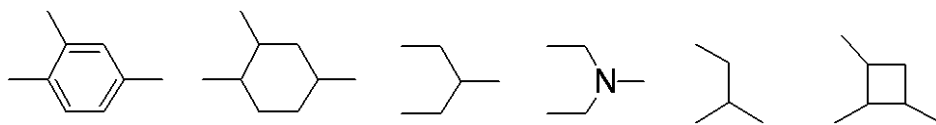
このようなテトラカルボン酸二無水物の好適な例としては、原料入手の容易さや、重合体製造時の容易さ、膜の電気特性の点から、式（ＡＮ－Ⅰ）～式（ＡＮ－ⅤⅠⅠ）で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

## 【化 5 9】



式 (AN-I)、式 (AN-IV) および式 (AN-V) において、X は独立して単結合または  $-\text{CH}_2-$  である。式 (AN-II) において、G は単結合、炭素数 1~20 のアルキレン、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、または  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  である。式 (AN-I) ~ 式 (AN-IV) において、Y は独立して下記の 3 価の基の群から選ばれる 1 つであり、結合手は任意の炭素に連結しており、この基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよい。

## 【化 6 0】



式 (AN-I) ~ 式 (AN-V) において、環  $\text{A}^{10}$  は炭素数 3~10 の単環式炭化水素の基または炭素数 6~30 の縮合多環式炭化水素の基であり、この基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチルまたはフェニルで置き換えられていてもよく、環に掛かっている結合手は環を構成する任意の炭素に連結しており、2 本の結合手が同一の炭素に連結し

てもよい。式 (AN-VI) において、 $X^{10}$  は炭素数 2～6 のアルキレンであり、Me はメチルを表し、Ph はフェニルを表す。式 (AN-VII) において、 $G^{10}$  は独立して  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり、 $r$  は独立して 0 または 1 である。

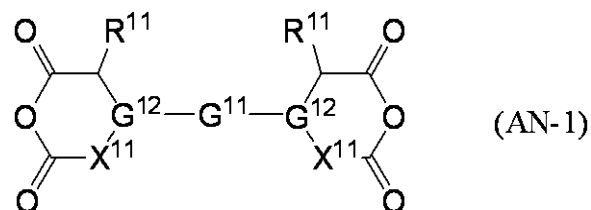
【0063】

さらに詳しくは以下の式 (AN-1)～式 (AN-16-14) の式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0064】

[式 (AN-1) で表されるテトラカルボン酸二無水物]

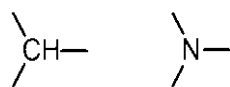
【化61】



10

式 (AN-1) において、 $G^{11}$  は単結合、炭素数 1～12 のアルキレン、1,4-フェニレン、または 1,4-シクロヘキシレンである。 $X^{11}$  は独立して単結合または  $-CH_2-$  である。 $G^{12}$  は独立して下記の 3 種の基のどちらかである。

【化62】



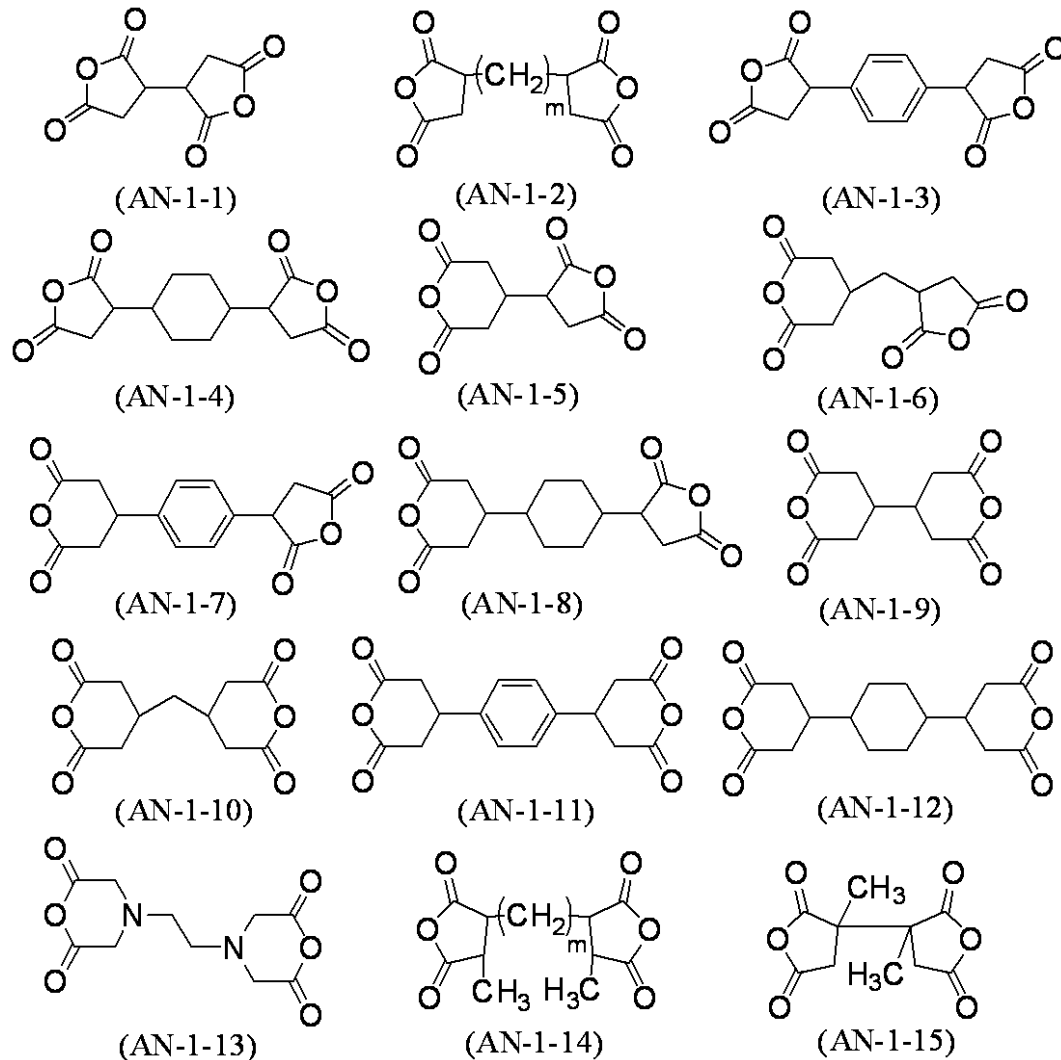
20

$G^{12}$  が  $>CH-$  であるとき、 $>CH-$  の水素は  $-CH_3$  に置き換えられてもよい。 $G^{12}$  が  $>N-$  であるとき、 $G^{11}$  が単結合および  $-CH_2-$  であることはなく、 $X^{11}$  は単結合であることはない。そして  $R^{11}$  は水素または  $-CH_3$  である。

【0065】

式 (AN-1) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

## 【化 6 3】

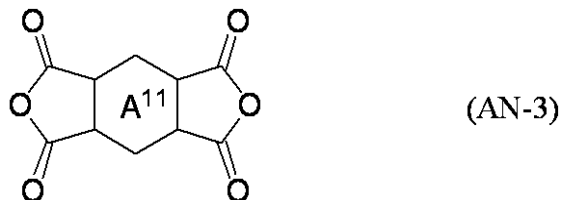


式 (AN-1-2) および (AN-1-14) において、 $m$  は 1 ~ 12 の整数である。

## 【0066】

[式 (AN-3) で表されるテトラカルボン酸二無水物]

## 【化 6 4】

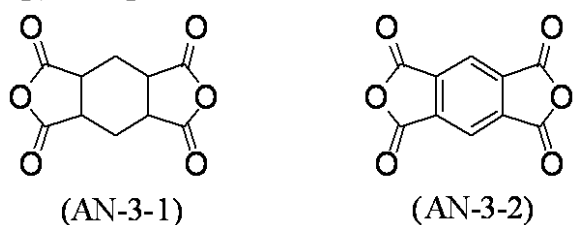


式 (AN-3) において、環  $A^{11}$  はシクロヘキサン環またはベンゼン環である。

## 【0067】

式 (AN-3) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

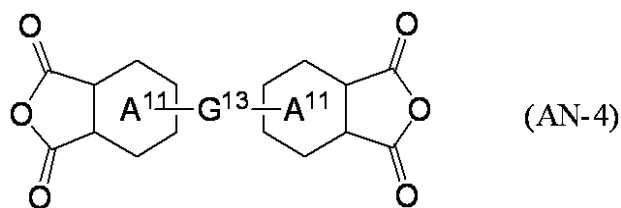
## 【化 6 5】



【0068】

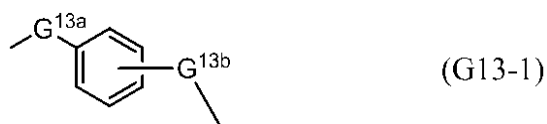
[式 (AN-4) で表されるテトラカルボン酸二無水物]

【化66】



式 (AN-4) において、 $G^{13}$  は単結合、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、または下記の式 (G13-1) で表される 2 価の基であり、 $m$  は 1 ~ 12 の整数である。環  $A^{11}$  はそれぞれ独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。 $G^{13}$  は環  $A^{11}$  の任意の位置に結合してよい。

【化67】

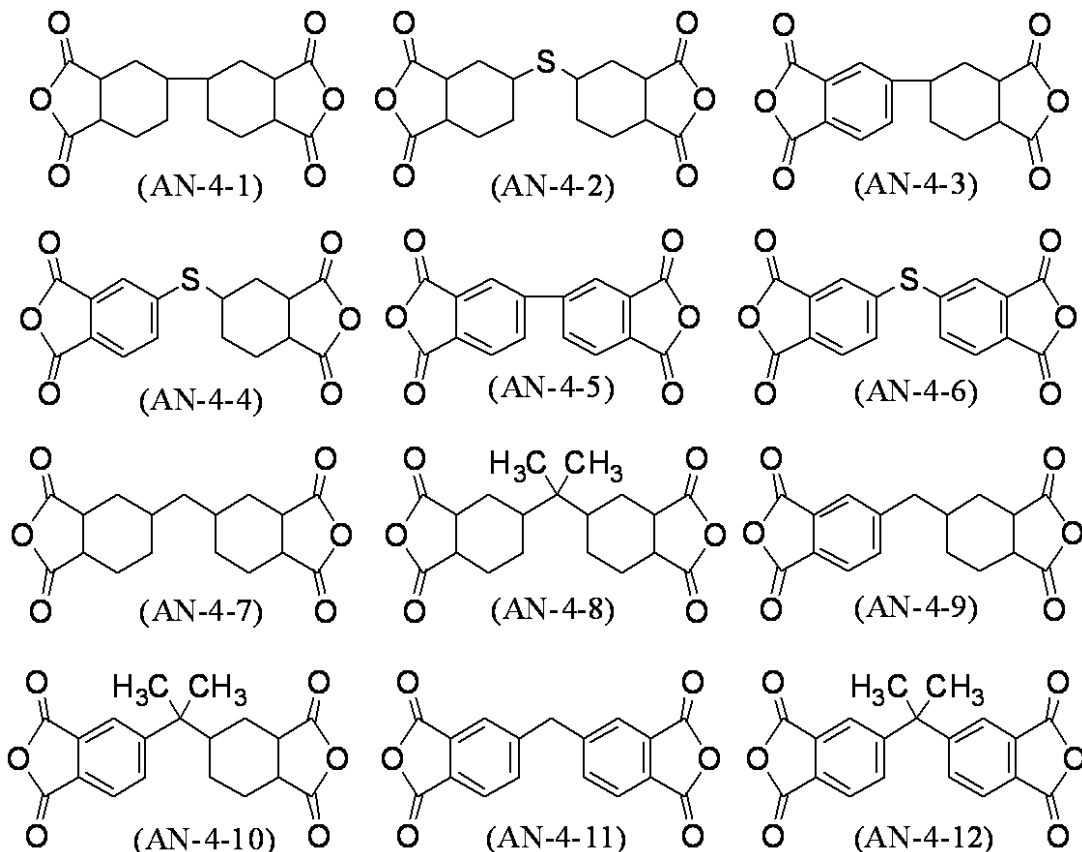


式 (G13-1) において、 $G^{13a}$  および  $G^{13b}$  はそれぞれ独立して、単結合、 $-O-$  または  $-NHCO-$  で表される 2 価の基である。フェニレンは、1,4-フェニレンおよび 1,3-フェニレンが好ましい。

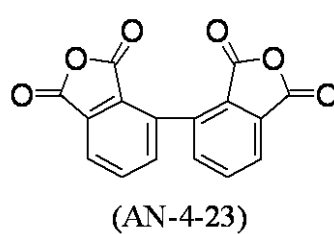
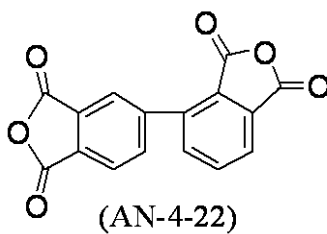
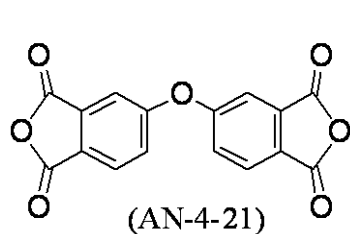
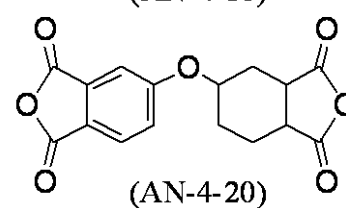
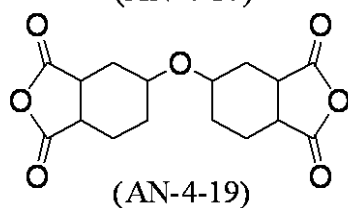
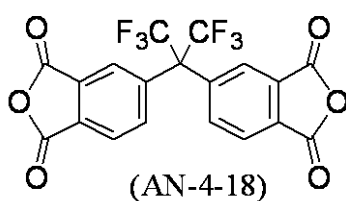
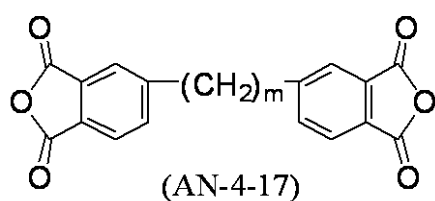
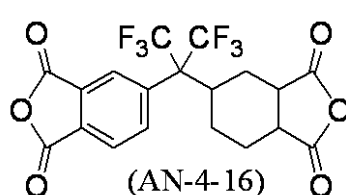
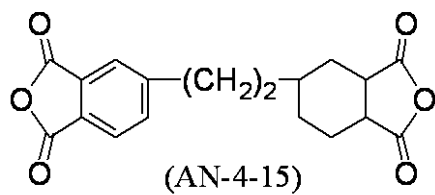
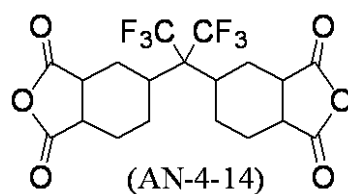
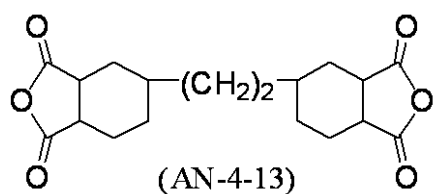
【0069】

式 (AN-4) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【化68】

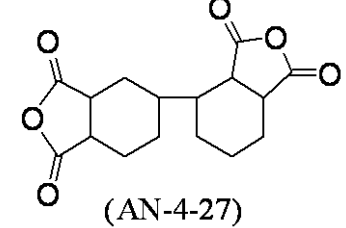
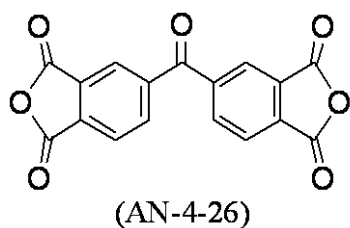
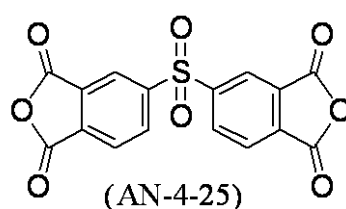
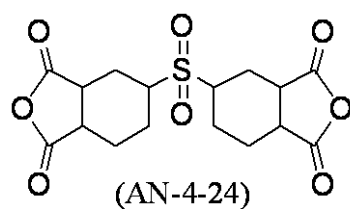


## 【化 6 9】



式 (AN-4-17) において、 $m$  は 1 ~ 12 の整数である。

## 【化 7 0】



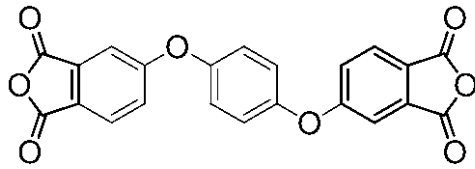
10

20

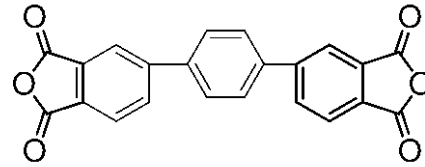
30

40

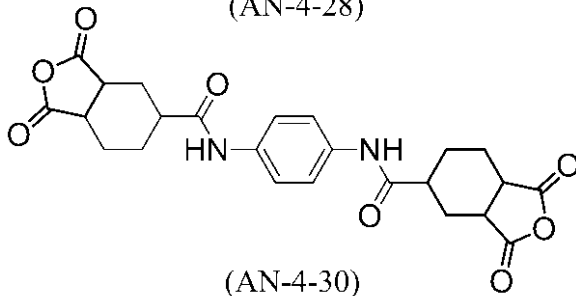
【化 7 1】



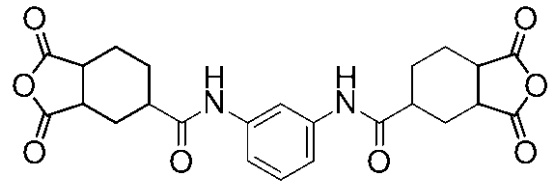
(AN-4-28)



(AN-4-29)



(AN-4-30)



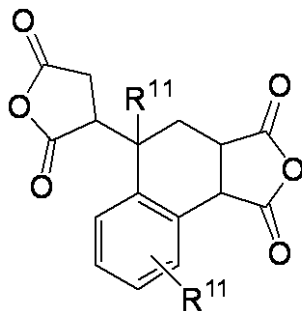
(AN-4-31)

10

【0 0 7 0】

[式 (AN-5) で表されるテトラカルボン酸二無水物]

【化 7 2】



(AN-5)

20

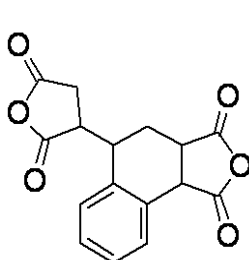
式 (AN-5) において、 $R^{11}$  は水素、または  $-CH_3$  である。ベンゼン環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない  $R^{11}$  は、ベンゼン環における結合位置が任意であることを示す。

【0 0 7 1】

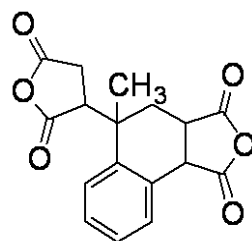
式 (AN-5) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

30

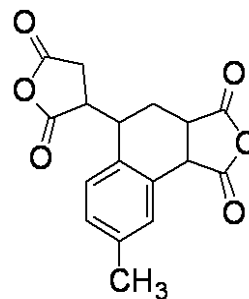
【化 7 3】



(AN-5-1)



(AN-5-2)



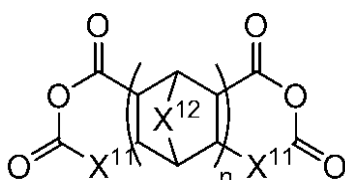
(AN-5-3)

40

【0 0 7 2】

[式 (AN-6) で表されるテトラカルボン酸二無水物]

【化 7 4】



(AN-6)

式 (AN-6) において、 $X^{11}$  は独立して単結合または  $-CH_2-$  である。 $X^{12}$  は

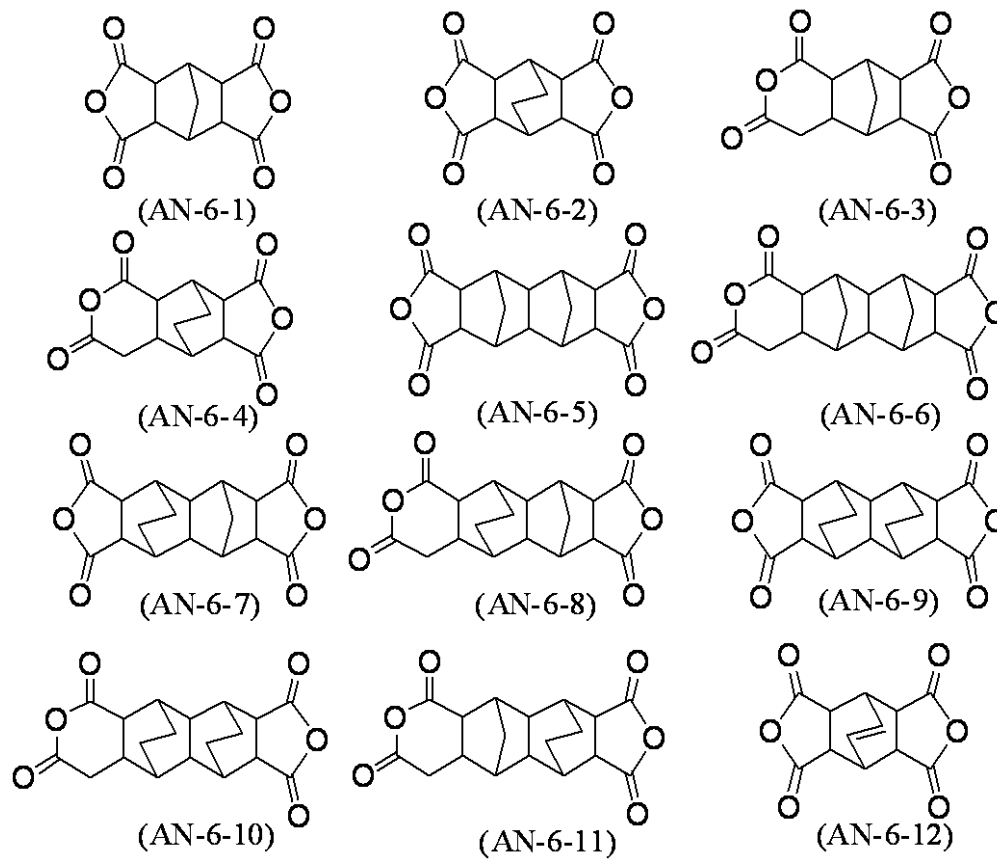
50

$\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ である。 $n$ は1または2である。

【0073】

式(AN-6)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

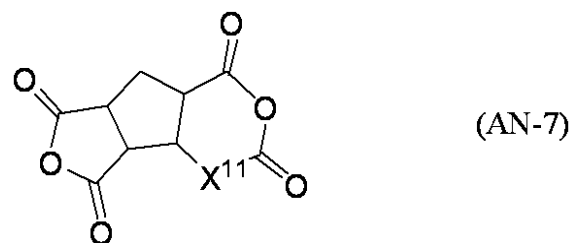
【化75】



【0074】

[式(AN-7)で表されるテトラカルボン酸二無水物]

【化76】

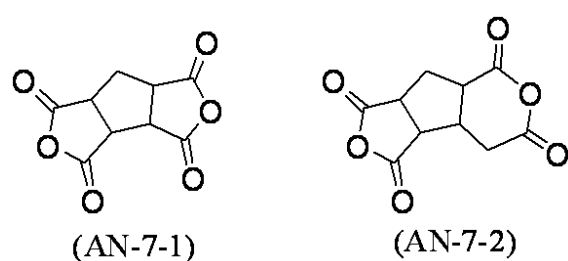


式(AN-7)において、 $\text{X}^{11}$ は単結合または $-\text{CH}_2-$ である。

【0075】

式(AN-7)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

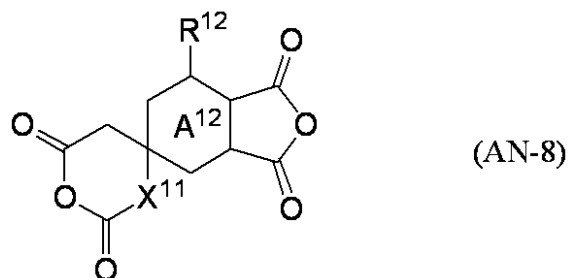
【化77】



【0076】

[式(AN-8)で表されるテトラカルボン酸二無水物]

【化78】



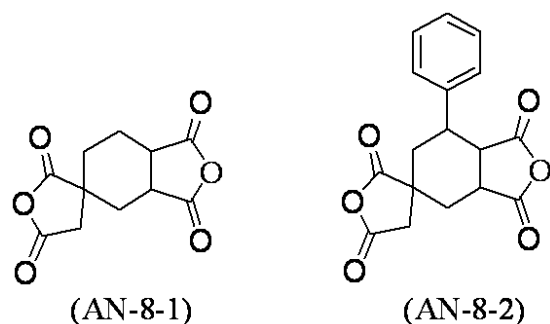
10

式(AN-8)において、 $X^{11}$ は単結合または $-CH_2-$ である。 $R^{12}$ は水素、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、またはフェニルであり、環 $A^{12}$ はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環である。

【0077】

式(AN-8)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【化79】

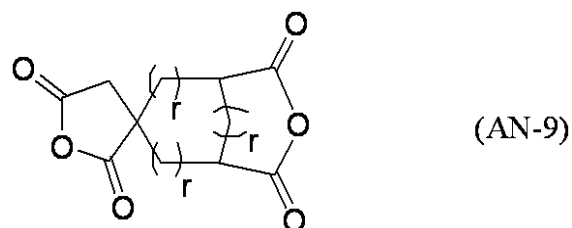


20

【0078】

[式(AN-9)で表されるテトラカルボン酸二無水物]

【化80】



30

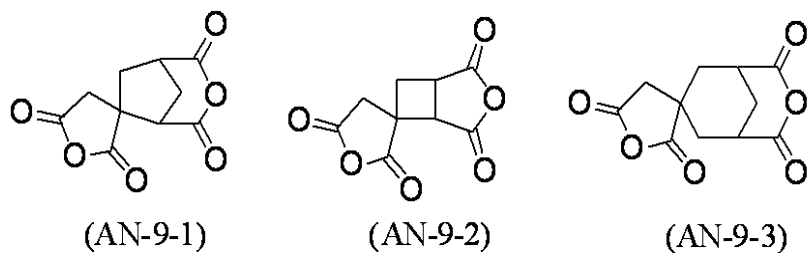
式(AN-9)において、 $r$ はそれぞれ独立して0または1である。

【0079】

式(AN-9)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

40

【化81】

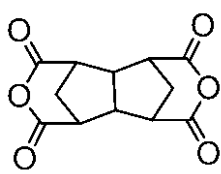


【0080】

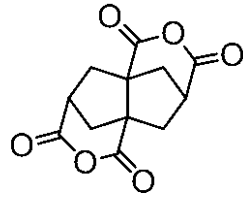
50

[式 (AN-10-1) および式 (AN-10-2) で表されるテトラカルボン酸二無水物]

【化 8 2】



(AN-10-1)



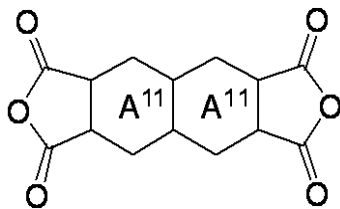
(AN-10-2)

10

【0081】

[式 (AN-11) で表されるテトラカルボン酸二無水物]

【化 8 3】



(AN-11)

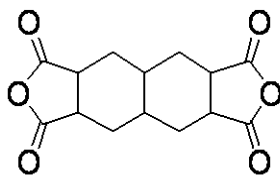
式 (AN-11) において、環  $A^{11}$  は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。

20

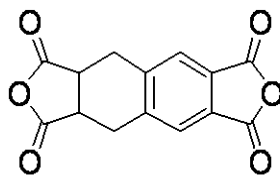
【0082】

式 (AN-11) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

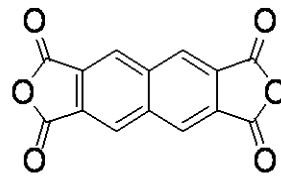
【化 8 4】



(AN-11-1)



(AN-11-2)



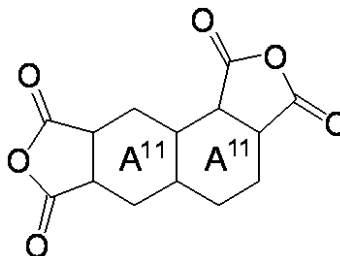
(AN-11-3)

30

【0083】

[式 (AN-12) で表されるテトラカルボン酸二無水物]

【化 8 5】



(AN-12)

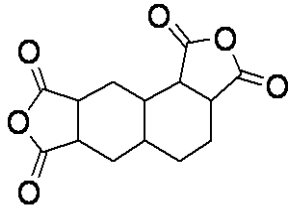
40

式 (AN-12) において、環  $A^{11}$  はそれぞれ独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。

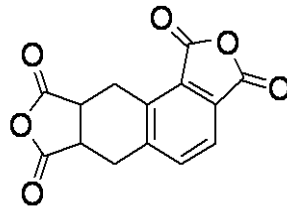
【0084】

式 (AN-12) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

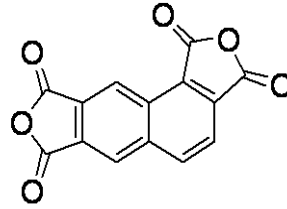
【化 8 6】



(AN-12-1)



(AN-12-2)



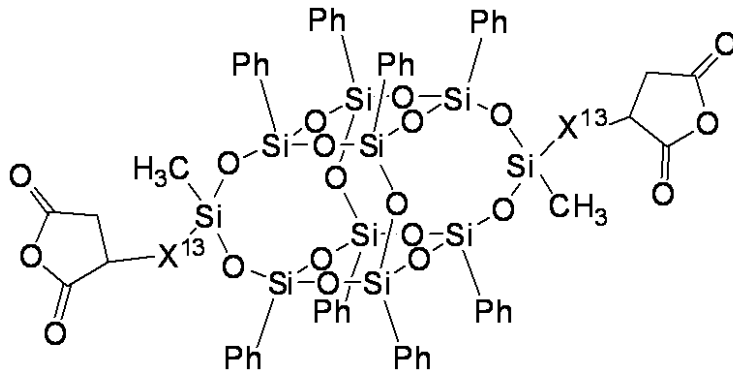
(AN-12-3)

【 0 0 8 5】

〔式 (AN-13) で表されるテトラカルボン酸二無水物〕

10

【化 8 7】



(AN-13)

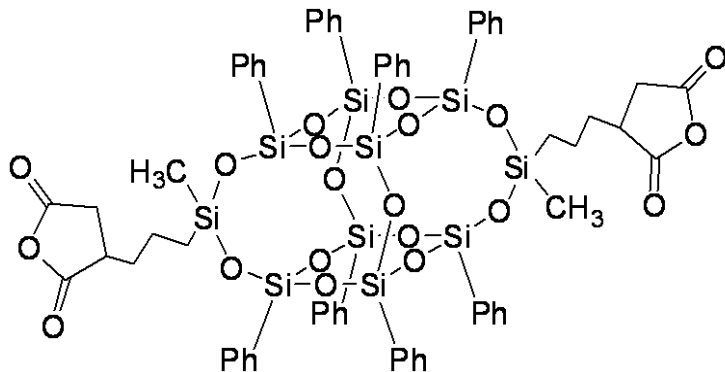
20

式 (AN-13) において、 $X^{13}$  は炭素数 2～6 のアルキレンであり、Ph はフェニルを表す。

【 0 0 8 6】

式 (AN-13) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【化 8 8】



(AN-13-1)

30

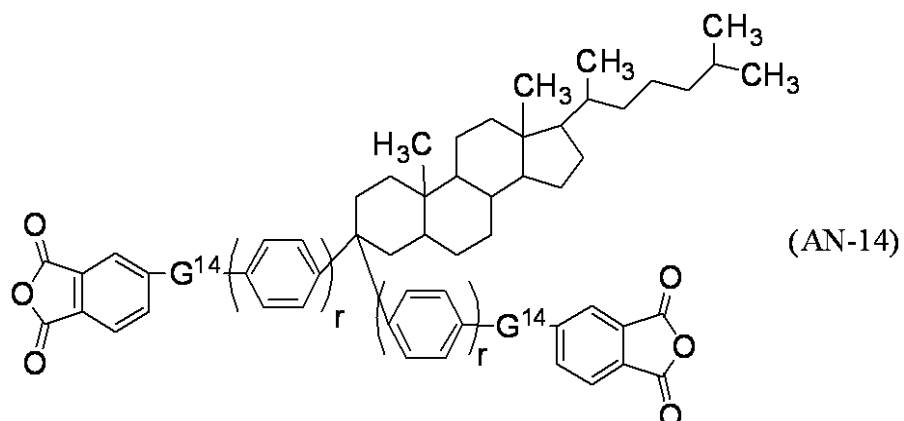
式 (AN-13) において、Ph はフェニルを表す。

【 0 0 8 7】

〔式 (AN-14) で表されるテトラカルボン酸二無水物〕

40

【化 8 9】



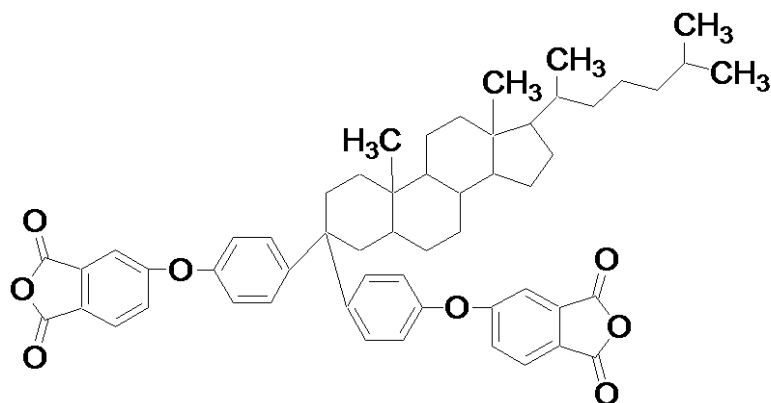
10

式 (AN-14) において、 $G^{14}$  は独立して  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり、 $r$  は独立して 0 または 1 である。

【0088】

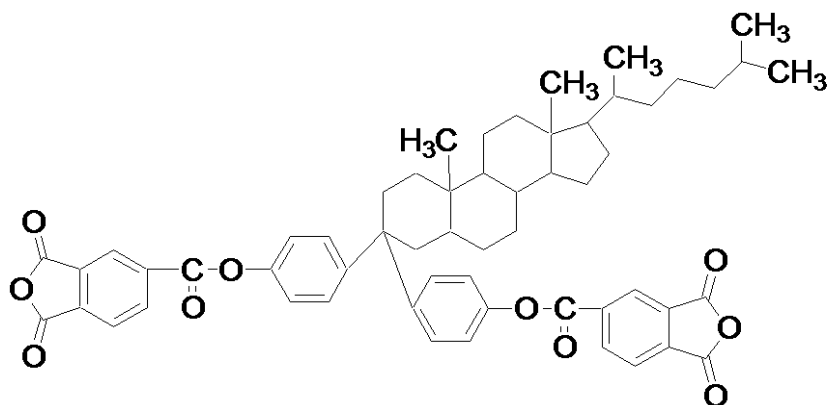
式 (AN-14) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

【化 9 0】



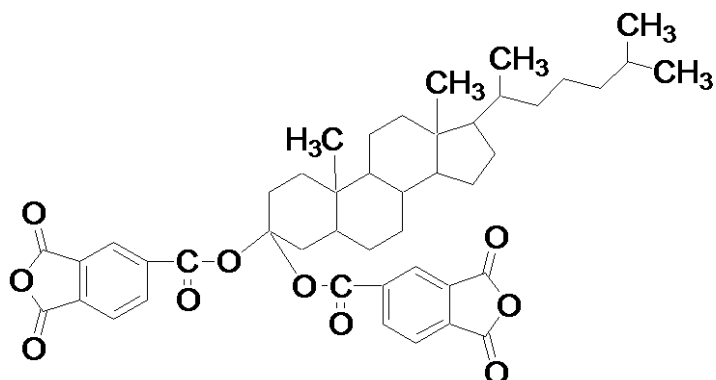
(AN-14-1)

10



(AN-14-2)

20



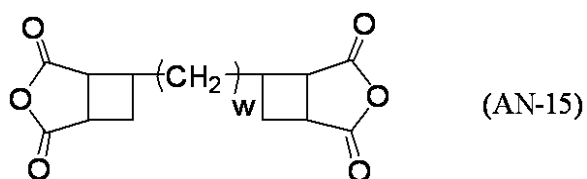
(AN-14-3)

30

【0089】

〔式 (AN-15) で表されるテトラカルボン酸二無水物〕

【化 9 1】



(AN-15)

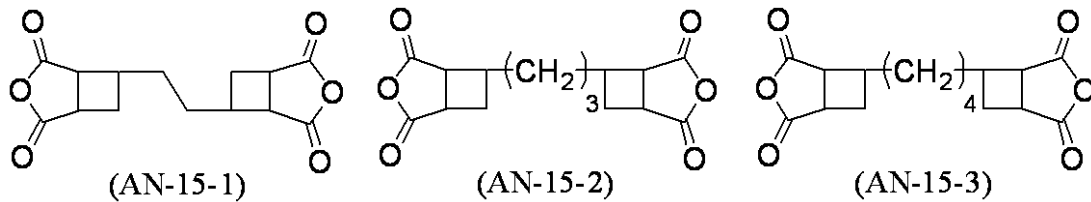
40

式 (AN-15) において、w は 1 ~ 10 の整数である。

【0090】

式 (AN-15) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

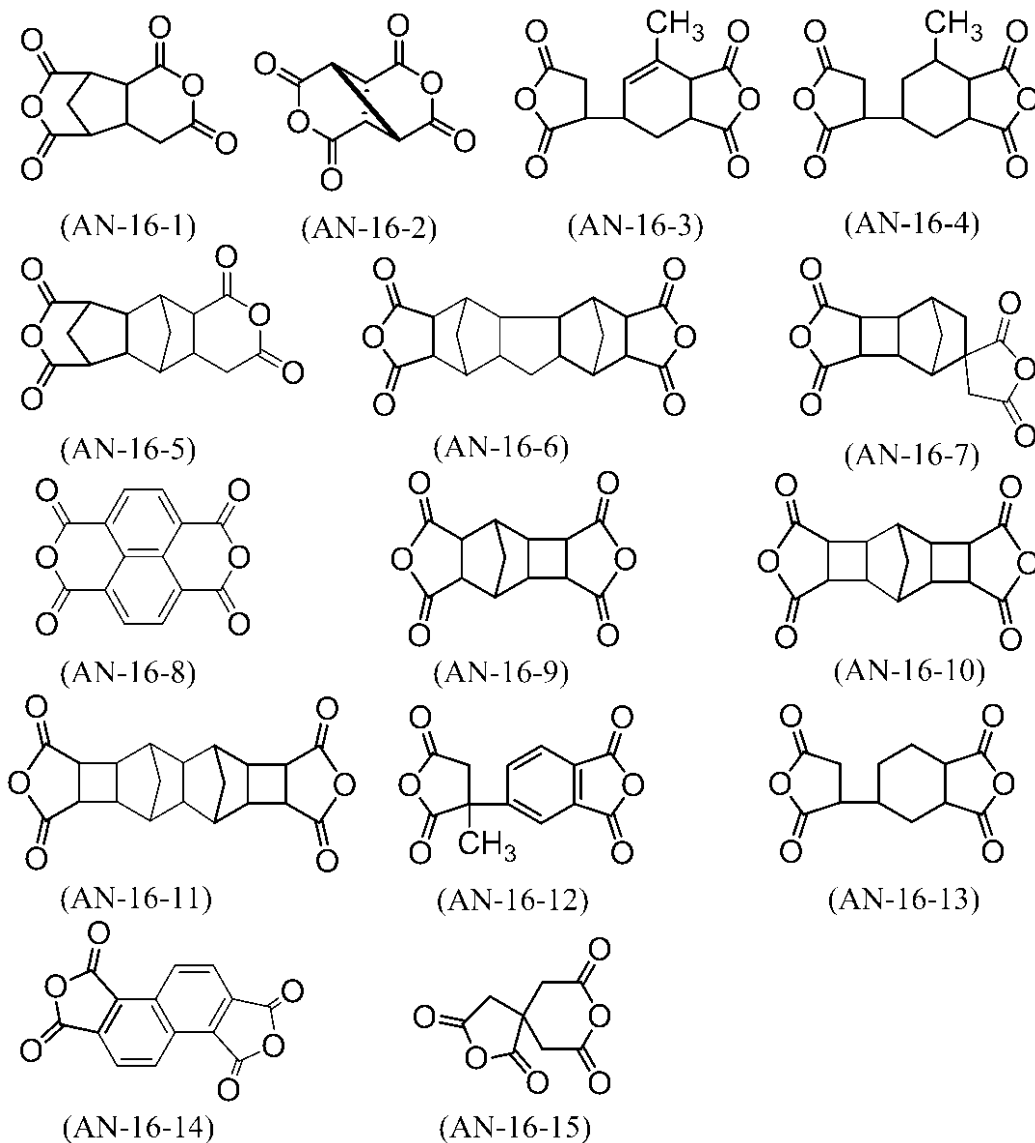
## 【化 9 2】



## 【0091】

上記以外のテトラカルボン酸二無水物として、下記の化合物が挙げられる。

## 【化 9 3】



## 【0092】

上記テトラカルボン酸二無水物において、各特性を向上させる好適な材料について述べる。液晶の配向性を向上させることを重視する場合には、式(AN-1)、式(AN-3)、および式(AN-4)で表される化合物が好ましく、式(AN-1-2)、式(AN-1-13)、式(AN-3-2)、式(AN-4-17)、および式(AN-4-29)で表される化合物が特に好ましく、中でも式(AN-1-2)においては、 $m=4$ または8が好ましく、式(AN-4-17)においては、 $m=4$ 、または8が好ましく、 $m=8$ がより好ましい。

## 【0093】

液晶表示素子の透過率を向上させることを重視する場合には、式(AN-1-1)、式(

10

20

30

40

50

AN-1-2)、式(AN-3-1)、式(AN-4-17)、式(AN-4-30)、式(AN-5-1)、式(AN-7-2)、式(AN-10-1)、式(AN-16-3)、および式(AN-16-4)で表される化合物が好ましく、中でも式(AN-1-2)においては、 $m=4$ または8が好ましく、式(AN-4-17)においては、 $m=4$ 、または8が好ましく、 $m=8$ がより好ましい。

【0094】

液晶表示素子のVHRを向上させることを重視する場合には、式(AN-1-1)、式(AN-1-2)、式(AN-3-1)、式(AN-4-17)、式(AN-4-30)、式(AN-7-2)、式(AN-10-1)、式(AN-16-3)、および式(AN-16-4)で表される化合物が好ましく、中でも式(AN-1-2)においては、 $m=4$ または8が好ましく、式(AN-4-17)においては、 $m=4$ 、または8が好ましく、 $m=8$ が特に好ましい。

10

【0095】

液晶配向膜の体積抵抗値を低下させることにより、配向膜中の残留電荷(残留DC)の緩和速度を向上させることが、焼き付きを防ぐ方法の1つとして有効である。この目的を重視する場合には、式(AN-1-13)、式(AN-3-2)、式(AN-4-21)、式(AN-4-29)、および式(AN-11-3)で表される化合物が好ましい。

【0096】

本発明のポリアミック酸およびその誘導体を製造する為に使用するジアミンおよびジヒドラジドについて説明する。本発明のポリアミック酸またはその誘導体を製造するにあたっては、公知のジアミンおよびジヒドラジドから制限されることなく選択することができる。

20

【0097】

ジアミンはその構造によって2種類に分けることができる。即ち、2つのアミノ基を結ぶ骨格を主鎖として見たときに、主鎖から分岐する基、即ち側鎖基を有するジアミンと側鎖基を持たないジアミンである。この側鎖基はプレチルト角を大きくする効果を有する基である。このような効果を有する側鎖基は炭素数3以上の基である必要があり、具体的な例として炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のアルコキシ、炭素数3以上のアルコシアルキル、およびステロイド骨格を有する基を挙げることができる。1つ以上の環を有する基であって、その末端の環が置換基として炭素数1以上のアルキル、炭素数1以上のアルコキシおよび炭素数2以上のアルコシアルキルのいずれか1つを有する基も側鎖基としての効果を有する。以下の説明では、このような側鎖基を有するジアミンを側鎖型ジアミンと称することがある。そして、このような側鎖基を持たないジアミンを非側鎖型ジアミンと称することがある。

30

【0098】

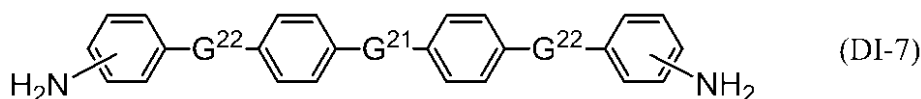
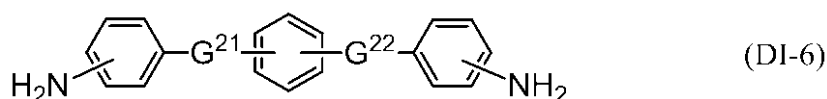
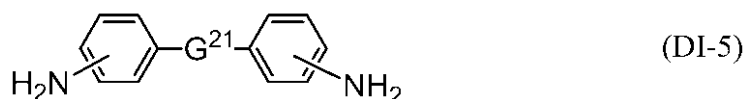
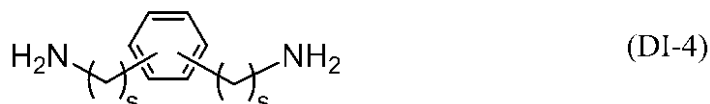
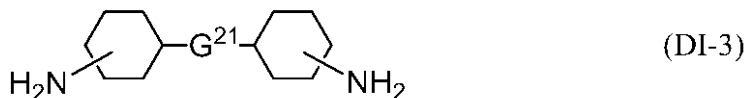
非側鎖型ジアミンと側鎖型ジアミンを適切に使い分けることにより、それぞれに必要なプレチルト角に対応することができる。側鎖型ジアミンは、本発明の特性を損なわない程度に併用するのが好ましい。また側鎖型ジアミンおよび非側鎖型ジアミンについて、液晶に対する垂直配向性、電圧保持率、焼き付き特性および配向性を向上させる目的で取捨選択して使用することが好ましい。

40

【0099】

非側鎖型ジアミンについて説明する。既知の側鎖を有さないジアミンとしては、以下の式(DI-1)～式(DI-16)のジアミンを挙げることができる。

【化 9 4】



上記の式 (DI-1) において、 $\text{G}^{20}$  は、 $-\text{CH}_2-$  であり、少なくとも 1 つの  $-\text{CH}_2-$  は  $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$  に置き換えられてもよく、 $m$  は 1 ~ 12 の整数であり、アルキレンの少なくとも 1 つの水素は  $-\text{OH}$  に置き換えられてもよい。式 (DI-3) および式 (DI-5) ~ 式 (DI-7) において、 $\text{G}^{21}$  は独立して単結合、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NCH}_3$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONCH}_3$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_k-\text{NH}-(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-(\text{NH}-(\text{CH}_2)_m)_k-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_6-(\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6)_n-\text{CO}-$ 、または  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$  であり、 $m$  は独立して 1 ~ 12 の整数であり、 $k$  は 1 ~ 5 の整数であり、 $n$  は 1 または 2 である。式 (DI-4) において、 $s$  は独立して 0 ~ 2 の整数である。式 (DI-6) および式 (DI-7) において、 $\text{G}^{22}$  は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンである。式 (DI-2) ~ 式 (DI-7) 中のシクロヘキサン環およびベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、炭素数 1 ~ 3 のアルキル、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ 、フェニル、またはベンジルで置き換えられてもよく、加えて式 (DI-4) においては、シクロヘキサン環およびベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は下記式 (DI-4-a) ~ 式 (DI-4-e) で表される基の群から選ばれる 1 つで置き換えられていてもよい。環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。そして、シクロヘキサン環またはベンゼン環への  $-\text{NH}_2$  の結合位置は、 $\text{G}^{21}$  または  $\text{G}^{22}$  の結合位置を除く任意の位置である。

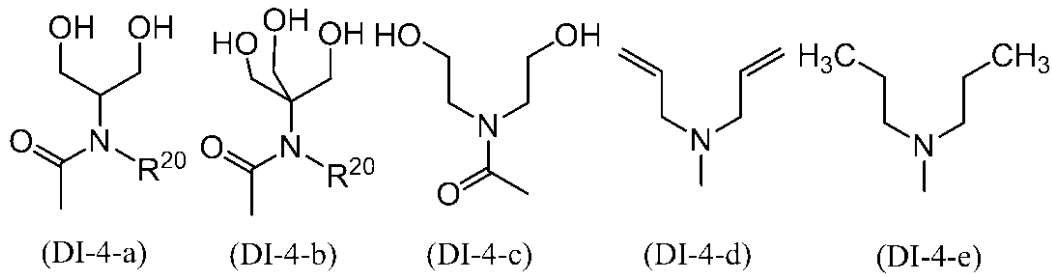
10

20

30

40

【化 9 5】



式 (DI-4-a) および式 (DI-4-b) において、 $R^{20}$  は独立して水素または  $-CH_3$  である。 10

【0100】

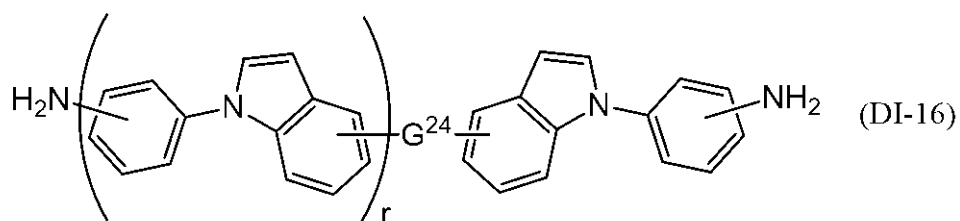
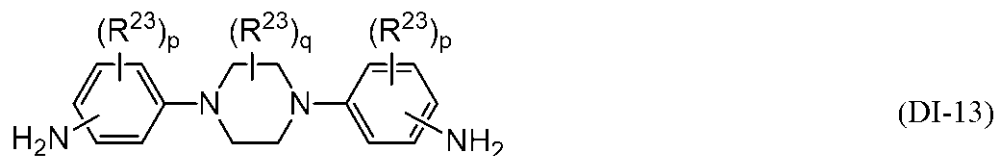
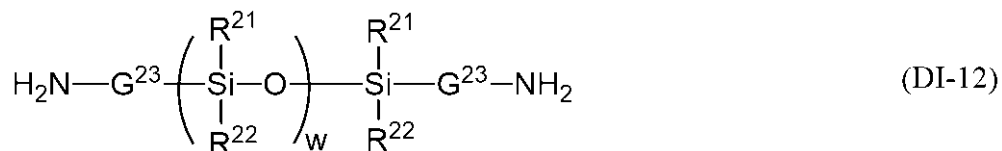
【化 9 6】



式 (DI-11) において、 $r$  は 0 または 1 である。式 (DI-8) ~ 式 (DI-11) において、環に結合する  $-NH_2$  の結合位置は、任意の位置である。 30

【0101】

【化 9 7】



式 (DI-12) において、 $\text{R}^{21}$  および  $\text{R}^{22}$  は独立して炭素数 1～3 のアルキルまたはフェニルであり、 $\text{G}^{23}$  は独立して炭素数 1～6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり、 $w$  は 1～10 の整数である。式 (DI-13) において、 $\text{R}^{23}$  は独立して炭素数 1～5 のアルキル、炭素数 1～5 のアルコキシまたは  $-\text{Cl}$  であり、 $p$  は独立して 0～3 の整数であり、 $q$  は 0～4 の整数である。式 (DI-14) において、環  $\text{B}$  は単環の複素環式芳香族基であり、 $\text{R}^{24}$  は水素、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、炭素数 1～6 のアルキル、炭素数 1～6 のアルコキシ、ビニル、炭素数 2～6 のアルキニル であり、 $q$  は独立して 0～4 の整数である。式 (DI-15) において、環  $\text{C}$  は複素環式芳香族基または複素環式脂肪族基である。式 (DI-16) において、 $\text{G}^{24}$  は単結合、炭素数 2～6 のアルキレンまたは 1,4-フェニレンであり、 $r$  は 0 または 1 である。そして、環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。式 (DI-13)～式 (DI-16) において、環に結合する  $-\text{NH}_2$  の結合位置は、任意の位置である。

【0102】

上記式 (DI-1)～式 (DI-16) の側鎖を有さないジアミンとして、以下の式 (DI-1-1)～式 (DI-16-1) の具体例を挙げることができる。

【0103】

式 (DI-1) で表されるジアミンの例を以下に示す。

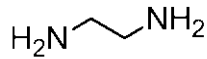
10

20

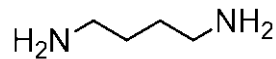
30

40

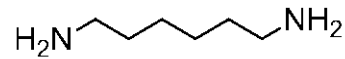
【化 9 8】



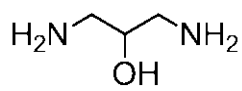
(DI-1-1)



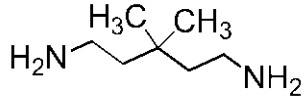
(DI-1-2)



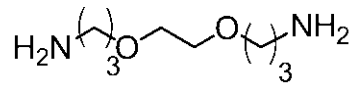
(DI-1-3)



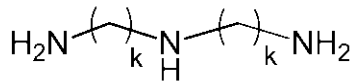
(DI-1-4)



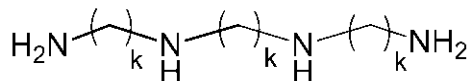
(DI-1-5)



(DI-1-6)



(DI-1-7)



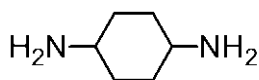
(DI-1-8)

式 (DI-1-7) および式 (DI-1-8) において、 $k$  はそれぞれ独立して、1～3の整数である。

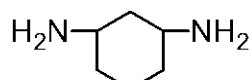
【0104】

式 (DI-2) ～式 (DI-3) で表されるジアミンの例を以下に示す。

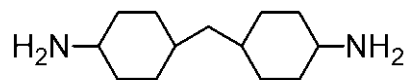
【化 9 9】



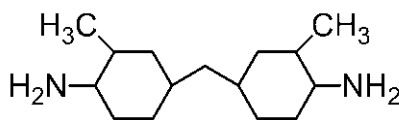
(DI-2-1)



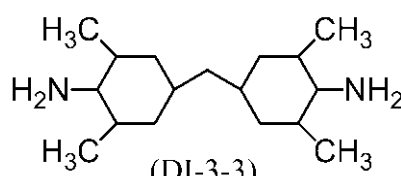
(DI-2-2)



(DI-3-1)



(DI-3-2)

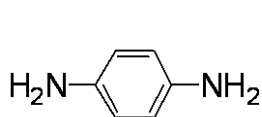


(DI-3-3)

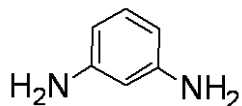
【0105】

式 (DI-4) で表されるジアミンの例を以下に示す。

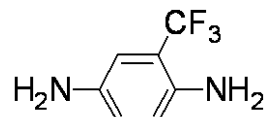
【化 100】



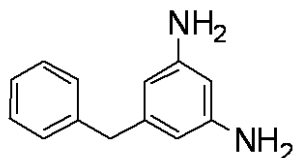
(DI-4-1)



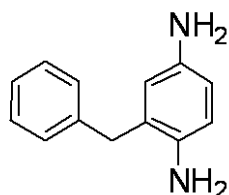
(DI-4-2)



(DI-4-3)



(DI-4-4)



(DI-4-5)

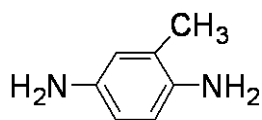
10

20

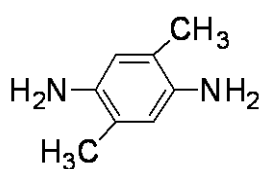
30

40

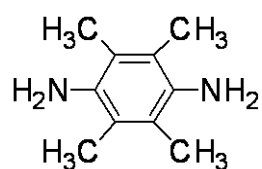
## 【化 1 0 1】



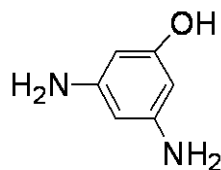
(DI-4-6)



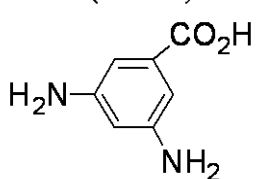
(DI-4-7)



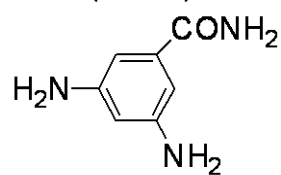
(DI-4-8)



(DI-4-9)



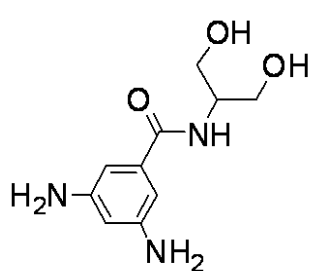
(DI-4-10)



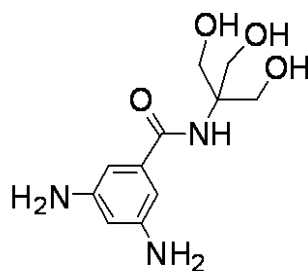
(DI-4-11)

10

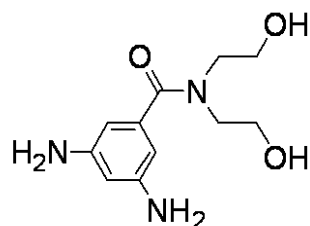
## 【化 1 0 2】



(DI-4-12)



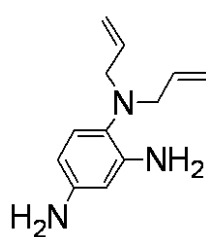
(DI-4-13)



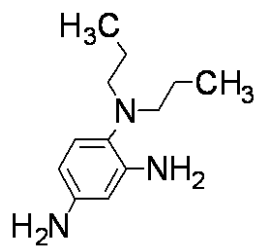
(DI-4-14)

20

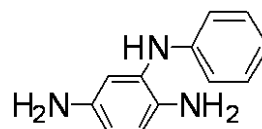
## 【化 1 0 3】



(DI-4-15)



(DI-4-16)



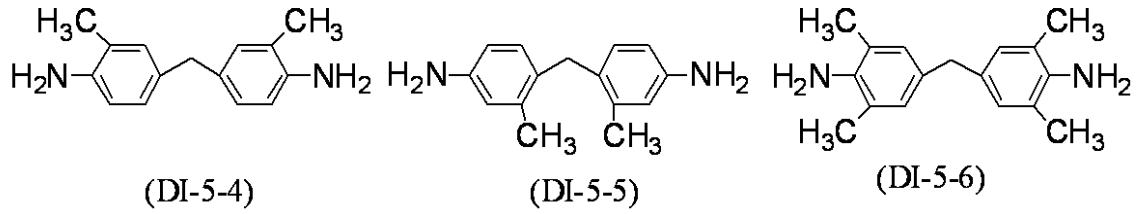
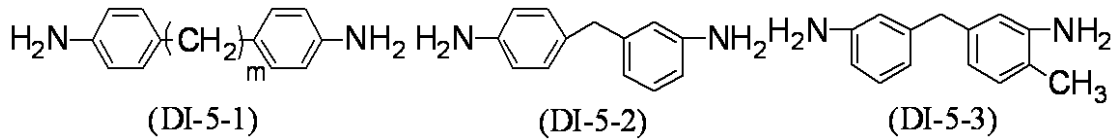
(DI-4-17)

30

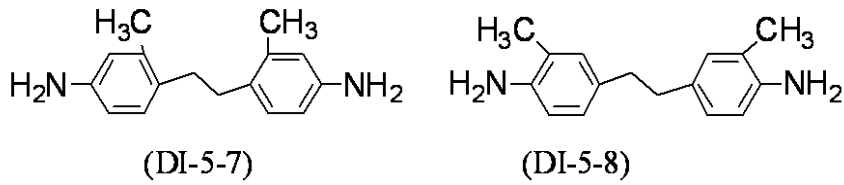
## 【 0 1 0 6】

式 (D I - 5) で表されるジアミンの例を以下に示す。

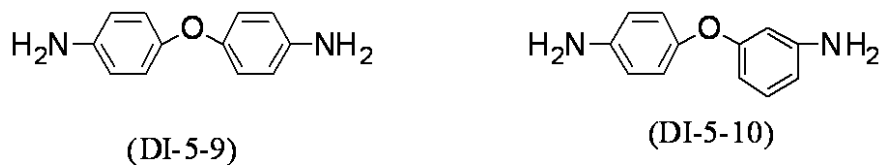
【化 1 0 4】



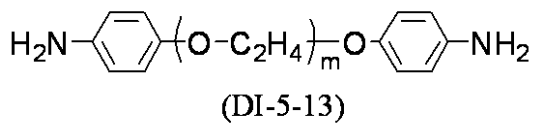
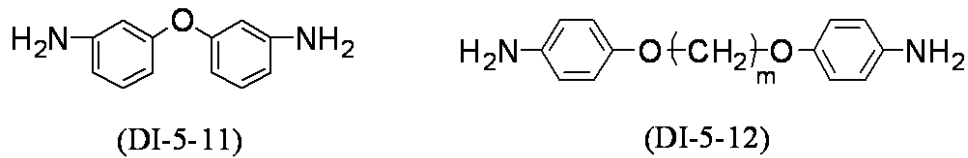
10

式 (DI-5-1) において、 $m$  は 1 ~ 12 の整数である。

【化 1 0 5】



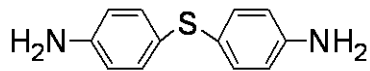
20



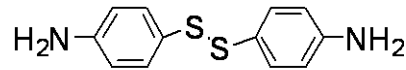
30

式 (DI-5-12) および式 (DI-5-13) において、 $m$  は 1 ~ 12 の整数である。

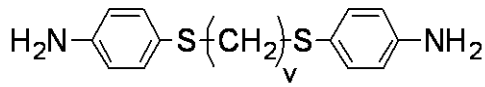
【化 1 0 6】



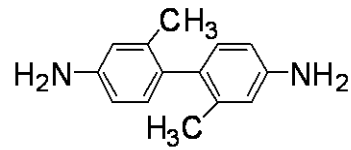
(DI-5-14)



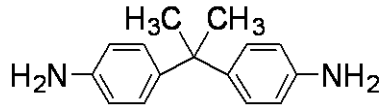
(DI-5-15)



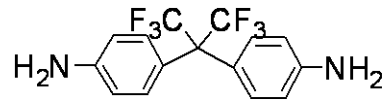
(DI-5-16)



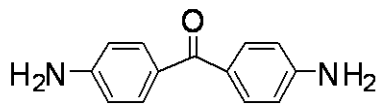
(DI-5-17)



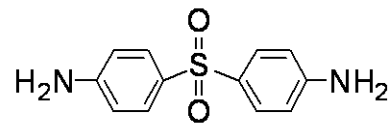
(DI-5-18)



(DI-5-19)



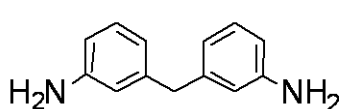
(DI-5-20)



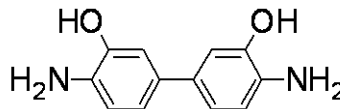
(DI-5-21)

式 (DI-5-16) において、 $v$  は 1 ~ 6 の整数である。

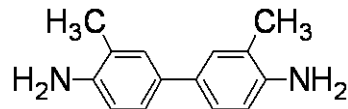
【化 1 0 7】



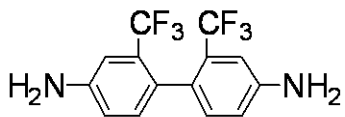
(DI-5-22)



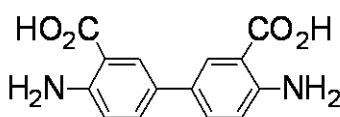
(DI-5-23)



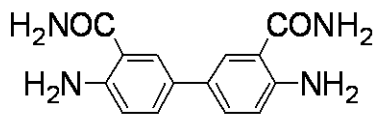
(DI-5-24)



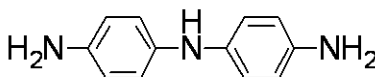
(DI-5-25)



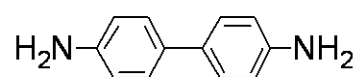
(DI-5-26)



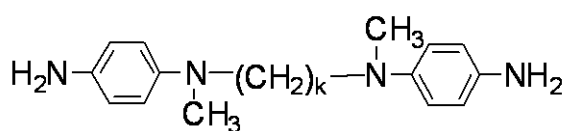
(DI-5-27)



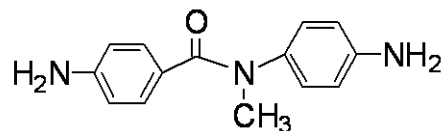
(DI-5-28)



(DI-5-29)



(DI-5-30)



(DI-5-31)

式 (DI-5-30) において、 $k$  は 1 ~ 5 の整数である。

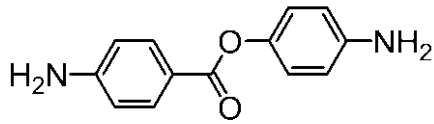
10

20

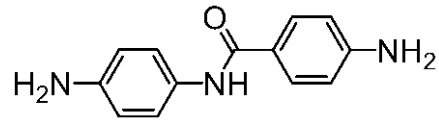
30

40

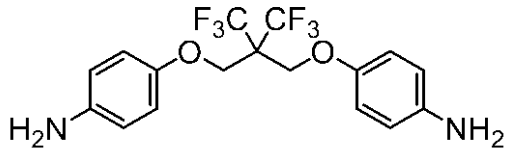
## 【化 1 0 8】



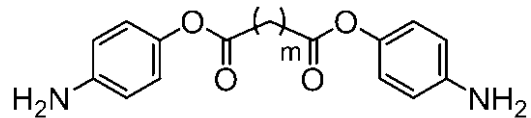
(DI-5-32)



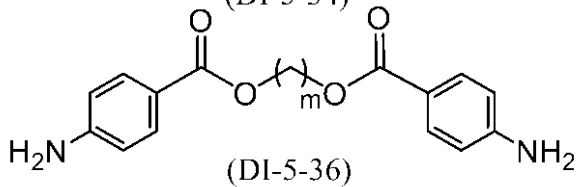
(DI-5-33)



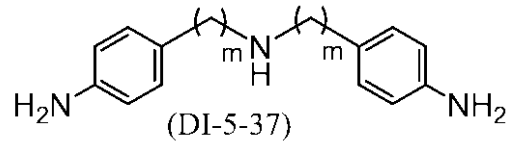
(DI-5-34)



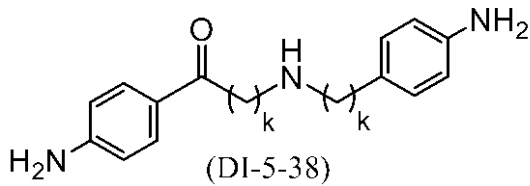
(DI-5-35)



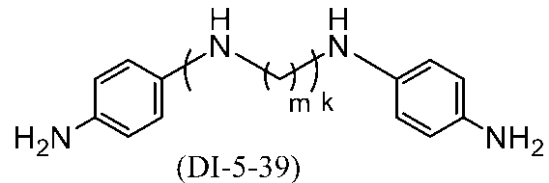
(DI-5-36)



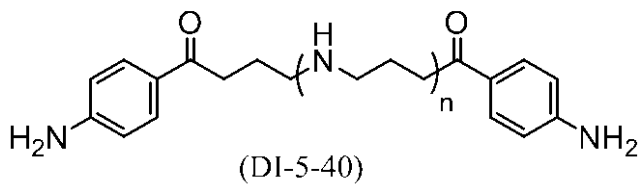
(DI-5-37)



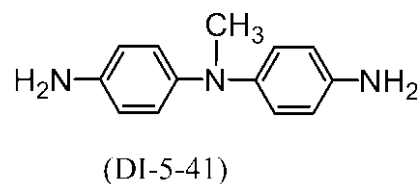
(DI-5-38)



(DI-5-39)



(DI-5-40)



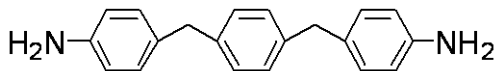
(DI-5-41)

式 (DI-5-35) ~ 式 (DI-5-37)、および式 (DI-5-39) において、  
 m は 1 ~ 12 の整数であり、式 (DI-5-38) および式 (DI-5-39) において、  
 k は 1 ~ 5 の整数であり、式 (DI-5-40) において、n は 1 または 2 の整数である。

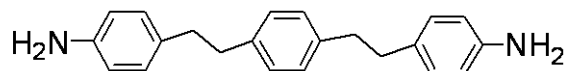
## 【0 1 0 7】

式 (DI-6) で表されるジアミンの例を以下に示す。

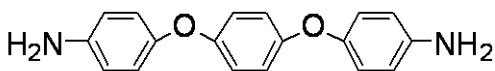
## 【化 1 0 9】



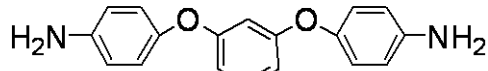
(DI-6-1)



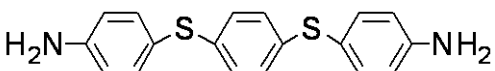
(DI-6-2)



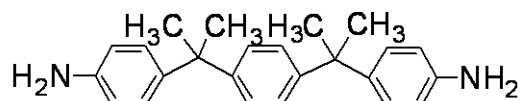
(DI-6-3)



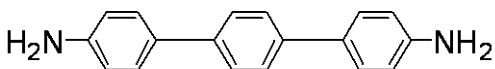
(DI-6-4)



(DI-6-5)



(DI-6-6)



(DI-6-7)

10

20

30

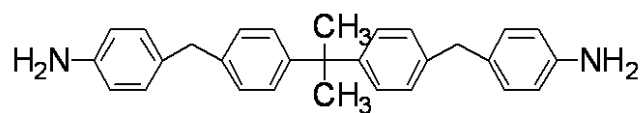
40

50

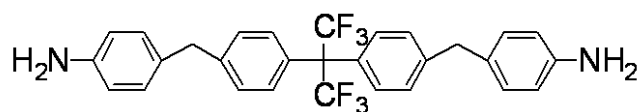
【0108】

式(DI-7)で表されるジアミンの例を以下に示す。

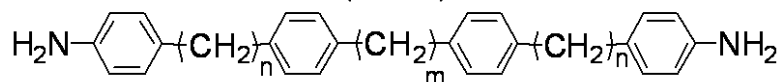
【化110】



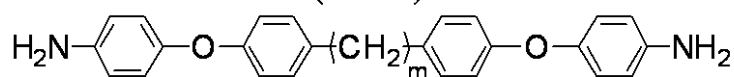
(DI-7-1)



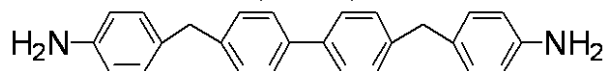
(DI-7-2)



(DI-7-3)



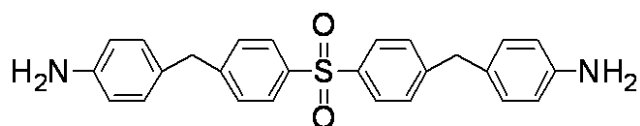
(DI-7-4)



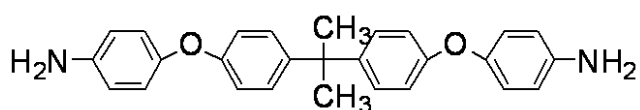
(DI-7-5)

式(DI-7-3)および式(DI-7-4)において、mは1~12の整数であり、nは独立して1または2である。

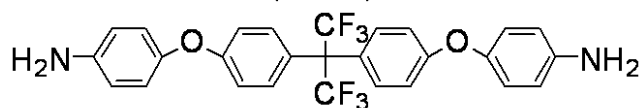
【化111】



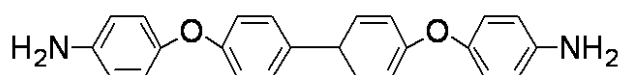
(DI-7-6)



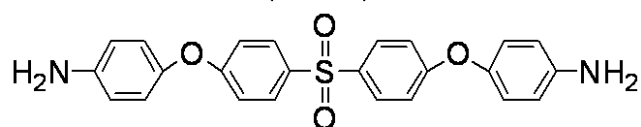
(DI-7-7)



(DI-7-8)



(DI-7-9)



(DI-7-10)

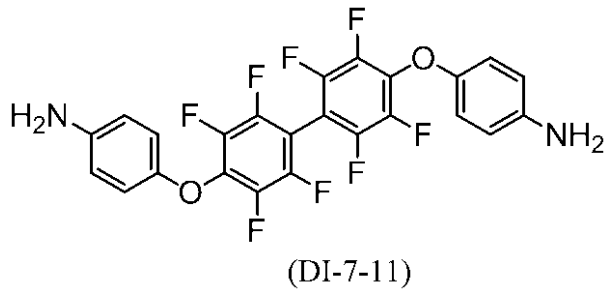
10

20

30

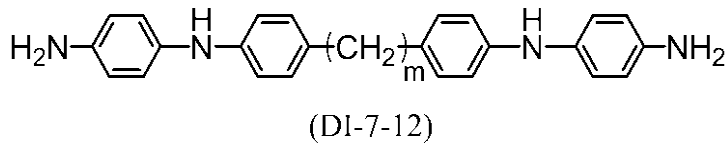
40

【化 1 1 2】



10

【化 1 1 3】

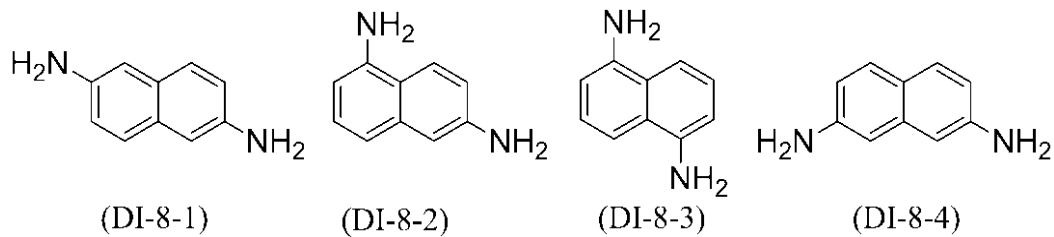


式 (DI-7-12) において、m は 1 ~ 12 の整数である。

【0 1 0 9】

式 (DI-8) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 1 1 4】

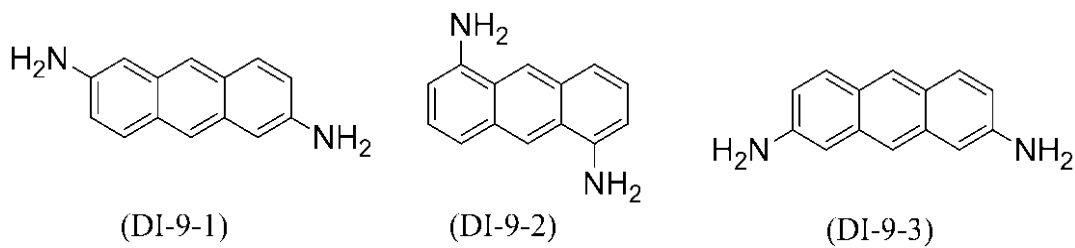


20

【0 1 1 0】

式 (DI-9) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 1 1 5】

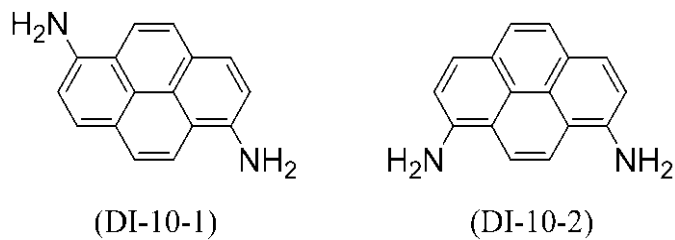


30

【0 1 1 1】

式 (DI-10) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 1 1 6】

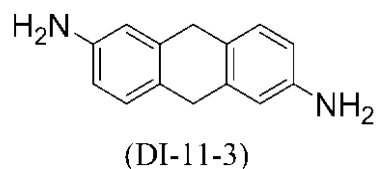
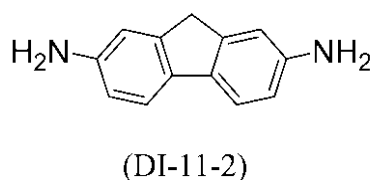
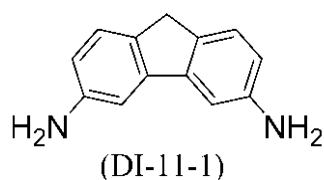


40

【0 1 1 2】

式 (DI-11) で表されるジアミンの例を以下に示す。

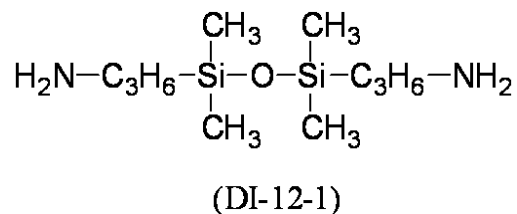
【化 1 1 7】



【 0 1 1 3】

式 (D I - 1 2) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 1 1 8】

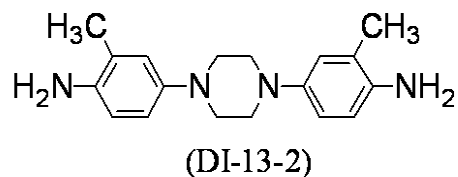
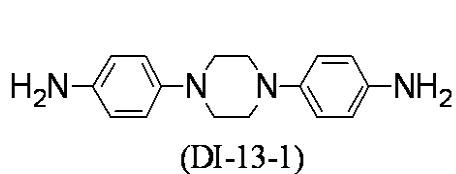


10

【 0 1 1 4】

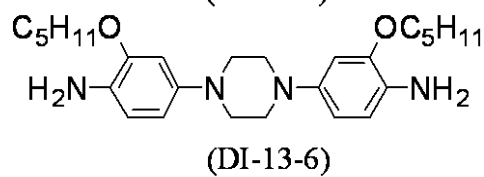
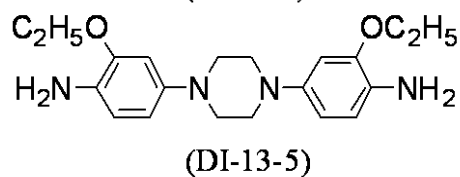
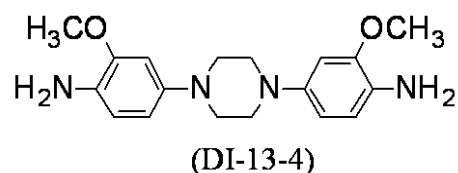
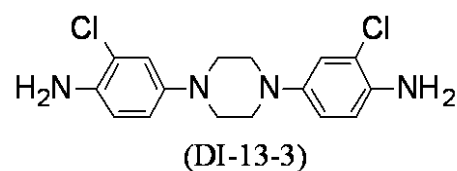
式 (D I - 1 3) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 1 1 9】

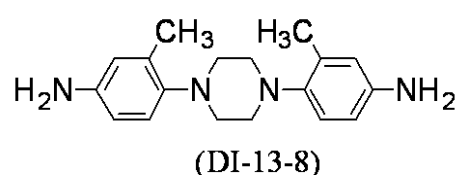
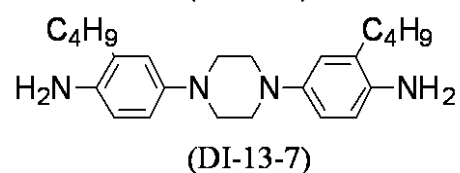


20

【化 1 2 0】

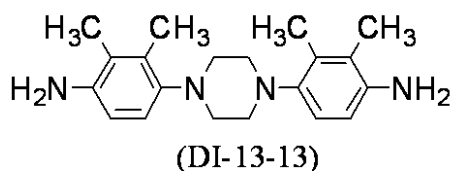
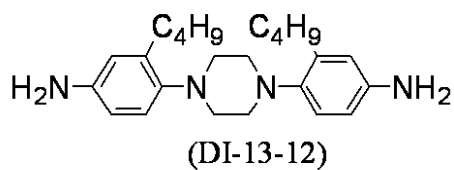
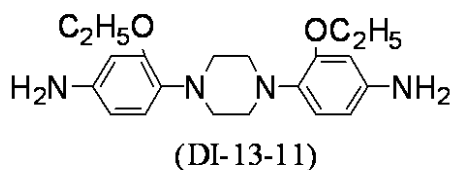
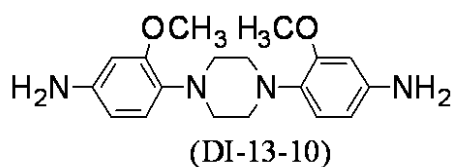
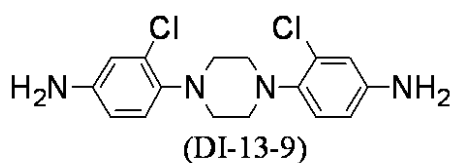


30



40

## 【化 1 2 1】

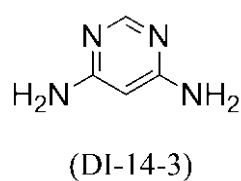
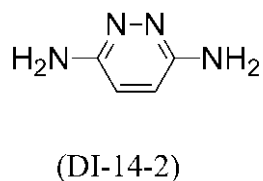
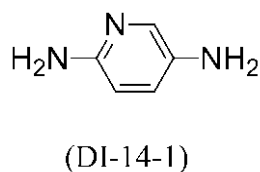


10

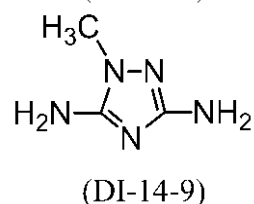
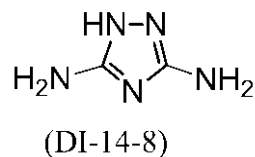
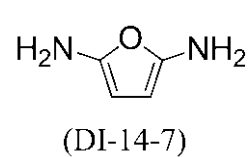
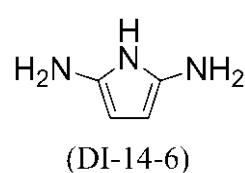
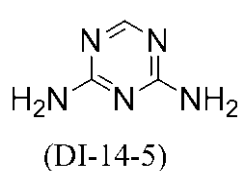
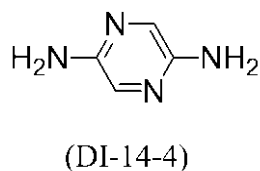
## 【0 1 1 5】

式 (D I - 1 4) で表されるジアミンの例を以下に示す。

## 【化 1 2 2】



20

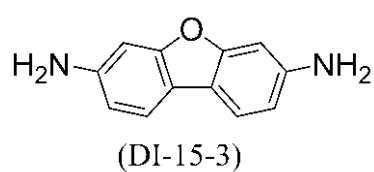
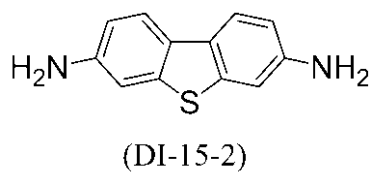
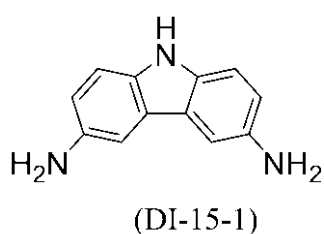


30

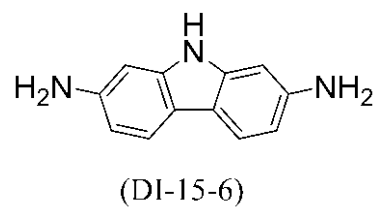
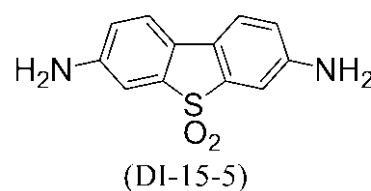
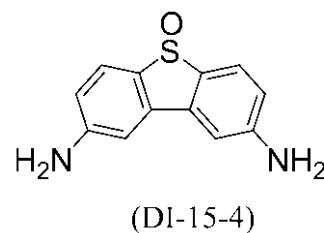
## 【0 1 1 6】

式 (D I - 1 5) で表されるジアミンの例を以下に示す。

## 【化 1 2 3】

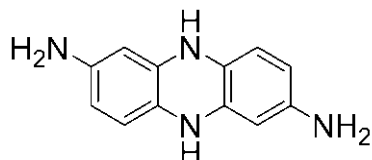


40

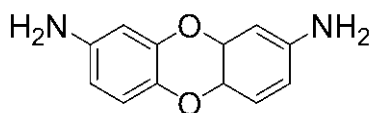


50

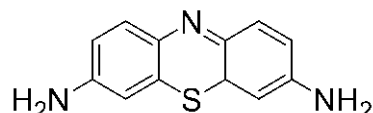
【化 1 2 4】



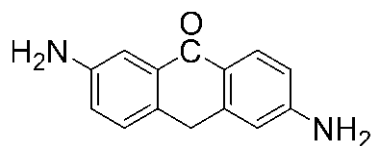
(DI-15-7)



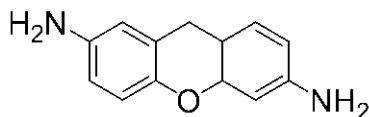
(DI-15-8)



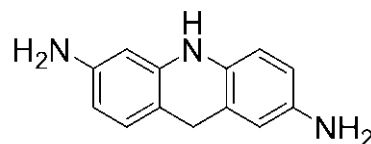
(DI-15-9)



(DI-15-10)



(DI-15-11)



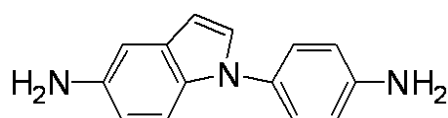
(DI-15-12)

10

【0 1 1 7】

式 (D I - 1 6) で表されるジアミンの例を以下に示す。

【化 1 2 5】



(DI-16-1)

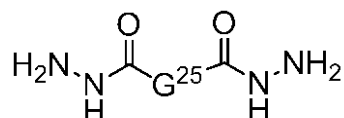
20

【0 1 1 8】

ジヒドラジドについて説明する。既知の側鎖を有さないジヒドラジドとしては、以下の式 (D I H - 1) ~ 式 (D I H - 3) を挙げることができる。

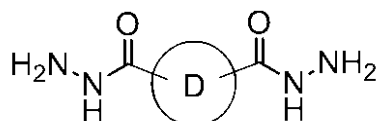
【0 1 1 9】

【化 1 2 6】

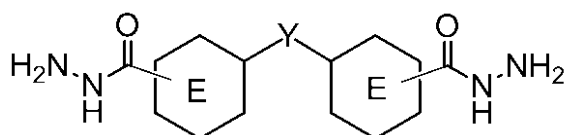


(DIH-1)

30



(DIH-2)



(DIH-3)

式 (D I H - 1) において、 $G^{25}$  は単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  である。

40

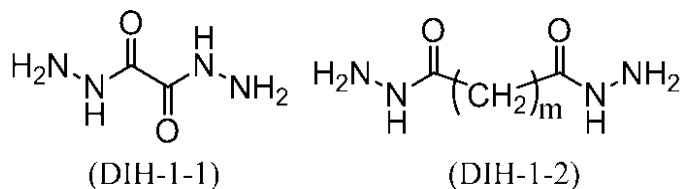
式 (D I H - 2) において、環 D はシクロヘキサン環、ベンゼン環またはナフタレン環であり、この基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよい。式 (D I H - 3) において、環 E はそれぞれ独立してシクロヘキサン環、またはベンゼン環であり、この基の少なくとも 1 つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく、Y は単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  である。式 (D I H - 2) および式 (D I H - 3) において、環に結合する  $-CONHNH_2$  の結合位置は、任意の位置である。

【0 1 2 0】

式 (D I H - 1) ~ 式 (D I H - 3) の例を以下に示す。

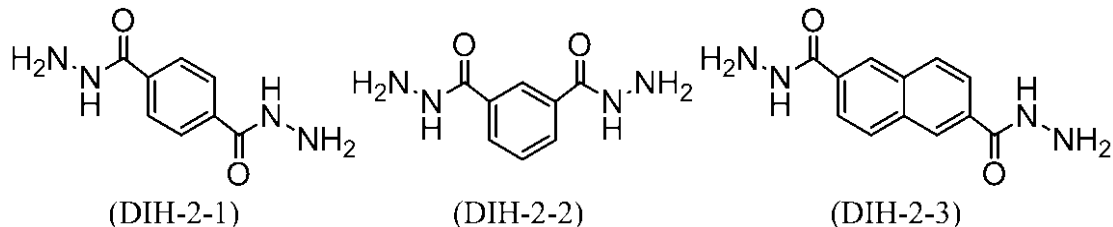
50

## 【化 1 2 7】

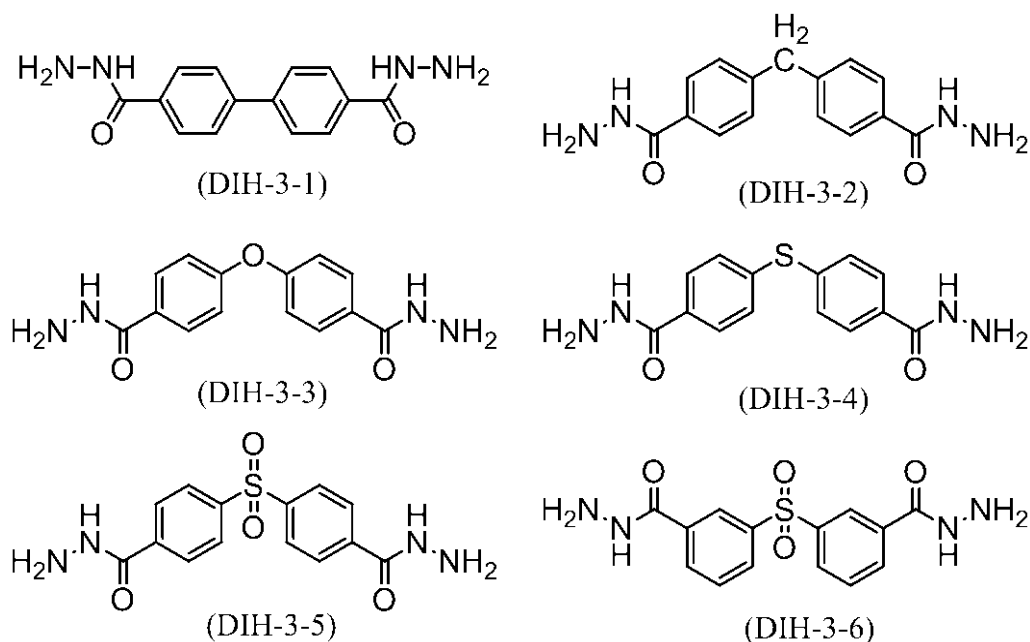


式 (DIH-1-2) において、 $m$  は 1 ~ 12 の整数である。

## 【化 1 2 8】



## 【化 1 2 9】



## 【0 1 2 1】

このような非側鎖型ジアミンおよびヒドラジドは液晶表示素子のイオン密度を低下させる等、電気特性を改善する効果がある。本発明の液晶配向剤に用いられるポリアミック酸またはその誘導体を製造する為に使用するジアミンとして非側鎖型ジアミンおよび／またはヒドラジドを用いる場合、ジアミンおよびジヒドラジドの総量に占めるその割合を 0 ~ 90 モル%とすることが好ましく、0 ~ 50 モル%とすることがより好ましい。

## 【0 1 2 2】

側鎖型ジアミンについて説明する。側鎖型ジアミンの側鎖基としては、以下の基をあげることができる。

## 【0 1 2 3】

側鎖基としてまず、アルキル、アルキルオキシ、アルキルオキシアルキル、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルキルオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アルケニル、アルケニルオキシ、アルケニルカルボニル、アルケニルカルボニルオキシ、アルケニルオキシカルボニル、アルケニルアミノカルボニル、アルキニル、アルキニルオキシ、アルキニルカルボニル、アルキニルカルボニルオキシ、アルキニルオキシカル

ルボニル、アルキニルアミノカルボニル等を挙げることができる。これらの基におけるアルキル、アルケニルおよびアルキニルは、いずれも炭素数3以上の基である。但し、アルキルオキシアルキルにおいては、基全体で炭素数3以上であればよい。これらの基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

#### 【0124】

次に、末端の環が置換基として炭素数1以上のアルキル、炭素数1以上のアルコキシまたは炭素数2以上のアルコキシアルキルを有することを条件に、フェニル、フェニルアルキル、フェニルアルキルオキシ、フェニルオキシ、フェニルカルボニル、フェニルカルボニルオキシ、フェニルオキシカルボニル、フェニルアミノカルボニル、フェニルシクロヘキシルオキシ、炭素数3以上のシクロアルキル、シクロヘキシルアルキル、シクロヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシカルボニル、シクロヘキシルフェニル、シクロヘキシルフェニルアルキル、シクロヘキシルフェニルオキシ、ビス（シクロヘキシル）オキシ、ビス（シクロヘキシル）アルキル、ビス（シクロヘキシル）フェニル、ビス（シクロヘキシル）フェニルアルキル、ビス（シクロヘキシル）オキシカルボニル、ビス（シクロヘキシル）フェニルオキシカルボニル、およびシクロヘキシルビス（フェニル）オキシカルボニル等の環構造の基を挙げることができる。

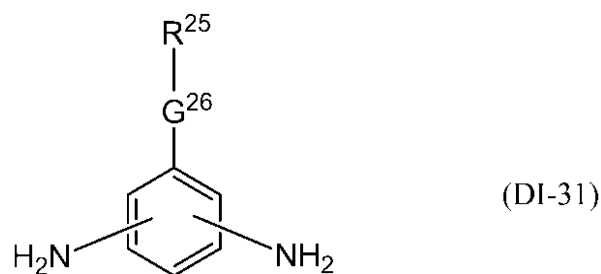
#### 【0125】

さらに、2個以上のベンゼン環を有する基、2個以上のシクロヘキサン環を有する基、またはベンゼン環およびシクロヘキサン環で構成される2環以上の基であって、結合基が独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ または炭素数1~3のアルキレンであり、末端の環が置換基として炭素数1以上のアルキル、炭素数1以上のフッ素置換アルキル、炭素数1以上のアルコキシ、または炭素数2以上のアルコキシアルキルを有する環集合基を挙げることができる。ステロイド骨格を有する基も側鎖基として有効である。

#### 【0126】

側鎖を有するジアミンとしては、以下の式（DI-31）~式（DI-35）で表される化合物を挙げることができる。

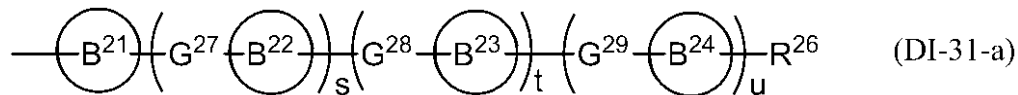
#### 【化130】



式（DI-31）において、 $G^{26}$ は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、または $-(CH_2)_m-$ であり、 $m'$ は1~12の整数である。 $G^{26}$ の好ましい例は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、および炭素数1~3のアルキレンであり、特に好ましい例は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-$ および $-CH_2CH_2-$ である。 $R^{25}$ は炭素数3~30のアルキル、フェニル、ステロイド骨格を有する基、または下記の式（DI-31-a）で表される基である。このアルキルにおいて、少なくとも1つの水素は $-F$ で置き換えられてもよく、そして少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよい。このフェニルの水素は、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-OCF_3$ 、炭素数3~30のアルキルまたは炭素数3~30のアルコキシで置き換えられていてもよい。ベンゼン環に結合する $-NH_2$ の結合位置はその環において任意の位置であることを示すが、その結合位置はメタまたはパラであることが好ましい。即ち、基「 $R^{25}-G^{26}-$ 」の結合位置を1位としたとき、2つの結合位置は3位と5位

、または2位と5位であることが好ましい。

【化131】

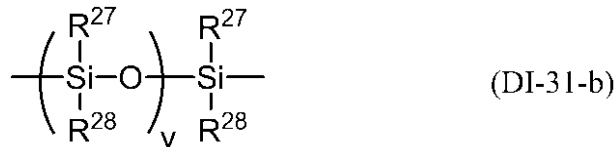


式(DI-31-a)において、 $\text{G}^{27}$ 、 $\text{G}^{28}$ および $\text{G}^{29}$ は結合基であり、これらは独立して単結合、または炭素数1~12のアルキレンであり、このアルキレンの1以上の $\text{---CH}_2\text{---}$ は $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ 、 $\text{---OCO---}$ 、 $\text{---CONH---}$ 、 $\text{---CH=CH---}$ で置き換えられていてもよい。環 $\text{B}^{21}$ 、環 $\text{B}^{22}$ 、環 $\text{B}^{23}$ および環 $\text{B}^{24}$ は独立して1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピペリジン-1,4-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイルまたはアントラセン-9,10-ジイルであり、環 $\text{B}^{21}$ 、環 $\text{B}^{22}$ 、環 $\text{B}^{23}$ および環 $\text{B}^{24}$ において、少なくとも1つの水素は $\text{---F}$ または $\text{---CH}_3$ で置き換えられてもよく、 $s$ 、 $t$ および $u$ は独立して0~2の整数であって、これらの合計は1~5であり、 $s$ 、 $t$ または $u$ が2であるとき、各々の括弧内の2つの結合基は同じであっても異なってもよく、そして、2つの環は同じであっても異なってもよい。 $\text{R}^{26}$ は水素、 $\text{---F}$ 、 $\text{---OH}$ 、炭素数1~30のアルキル、炭素数1~30のフッ素置換アルキル、炭素数1~30のアルコキシ、 $\text{---CN}$ 、 $\text{---OCH}_2\text{F}$ 、 $\text{---OCHF}_2$ 、または $\text{---OCF}_3$ であり、この炭素数1~30のアルキルの少なくとも1つの $\text{---CH}_2\text{---}$ は下記式(DI-31-b)で表される2価の基で置き換えられてい

10

20

【化132】

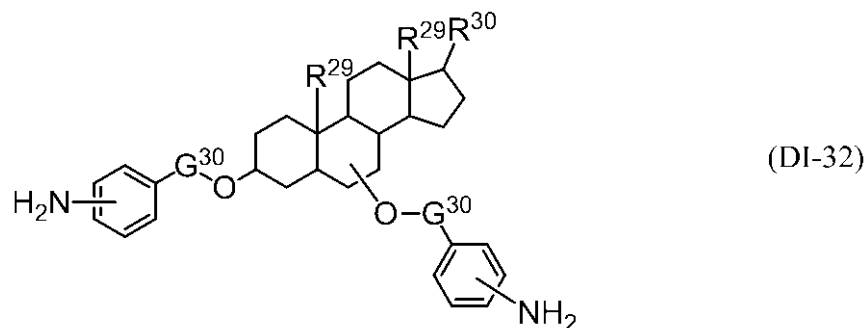


式(DI-31-b)において、 $\text{R}^{27}$ および $\text{R}^{28}$ は独立して炭素数1~3のアルキルであり、 $v$ は1~6の整数である。 $\text{R}^{26}$ の好ましい例は炭素数1~30のアルキルおよび炭素数1~30のアルコキシである。

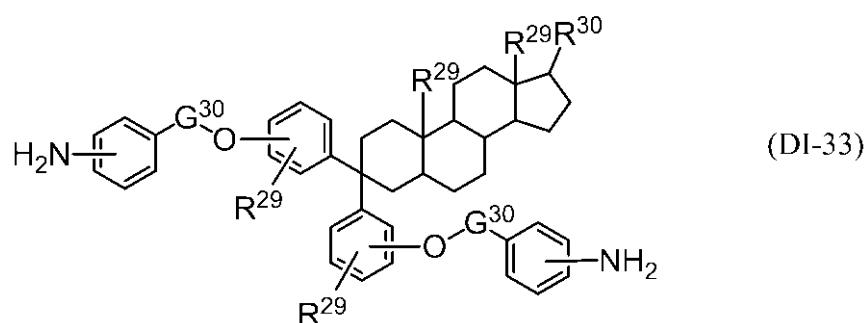
30

【0127】

【化133】



40

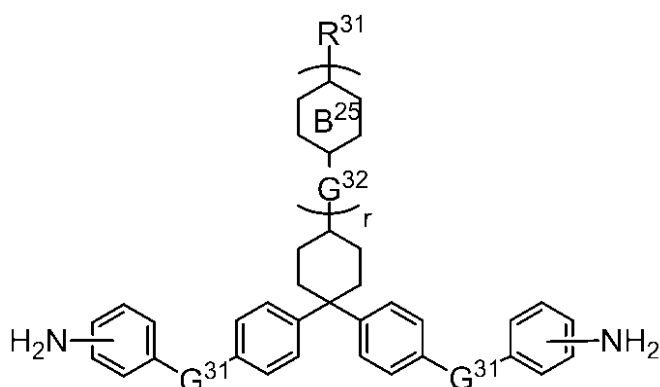


50

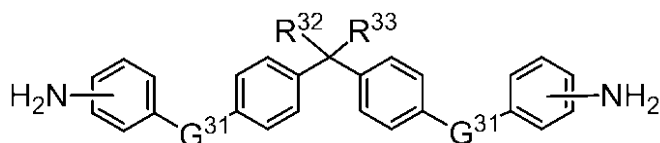
式 (D I - 3 2) および式 (D I - 3 3) において、 $G^{30}$  は独立して単結合、 $-CO-$  または  $-CH_2-$  であり、 $R^{29}$  は独立して水素または  $-CH_3$  であり、 $R^{30}$  は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 2 ~ 20 のアルケニルである。式 (D I - 3 3) におけるベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよい。そして、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。式 (D I - 3 2) における 2 つの基「 $-フェニレン-G^{30}-O-$ 」の一方はステロイド核の 3 位に結合し、もう一方はステロイド核の 6 位に結合していることが好ましい。式 (D I - 3 3) における 2 つの基「 $-フェニレン-G^{30}-O-$ 」のベンゼン環への結合位置は、ステロイド核の結合位置に対して、それぞれメタ位またはパラ位であることが好ましい。式 (D I - 3 2) および式 (D I - 3 3) において、ベンゼン環に結合する  $-NH_2$  はその環における結合位置が任意であることを示す。

【0128】

【化134】



(DI-34)



(DI-35)

式 (D I - 3 4) および式 (D I - 3 5) において、 $G^{31}$  は独立して  $-O-$ 、 $-NH-$  または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり、 $G^{32}$  は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンである。 $R^{31}$  は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルの少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C\equiv C-$  で置き換えられてもよい。 $R^{32}$  は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり、 $R^{33}$  は水素または炭素数 1 ~ 22 のアルキルである。環  $B^{25}$  は 1, 4-フェニレンまたは 1, 4-シクロヘキシレンであり、 $r$  は 0 または 1 である。そしてベンゼン環に結合する  $-NH_2$  はその環における結合位置が任意であることを示すが、独立して  $G^{31}$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であることが好ましい。

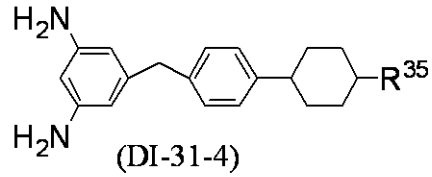
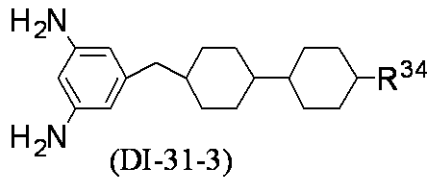
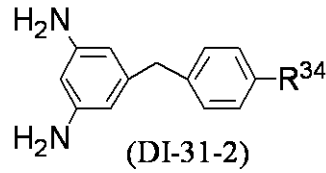
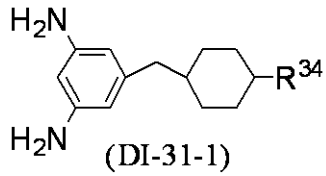
【0129】

側鎖型ジアミンの具体例を以下に例示する。上記式 (D I - 3 1) ~ 式 (D I - 3 5) の側鎖を有するジアミンとして、下記の式 (D I - 3 1 - 1) ~ 式 (D I - 3 5 - 3) で表される化合物を挙げることができる。

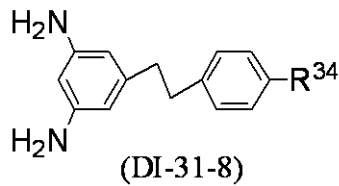
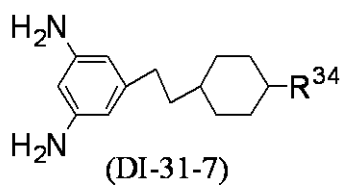
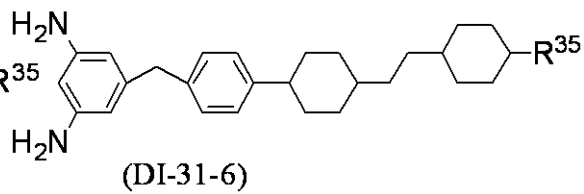
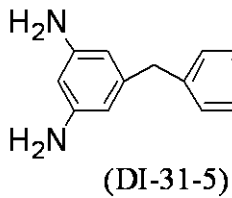
【0130】

式 (D I - 3 1) で表される化合物の例を以下に示す。

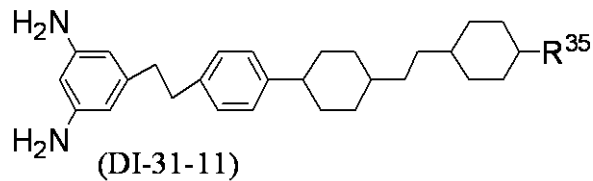
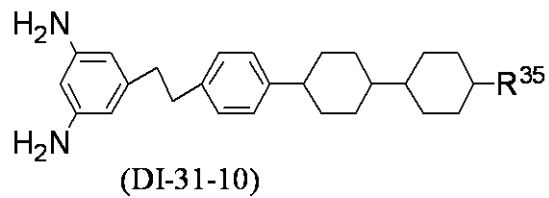
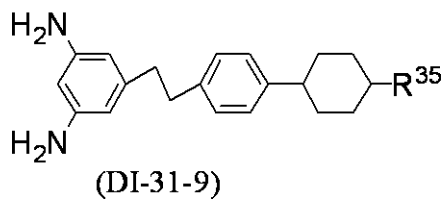
【化 1 3 5】



10



20

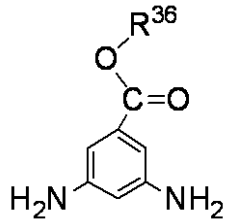


30

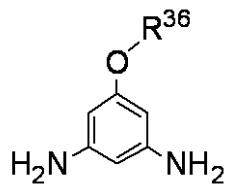
式 (DI-31-1) ~ 式 (DI-31-11) において、 $R^{34}$  は炭素数 1 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 30 のアルコキシであり、好ましくは炭素数 5 ~ 25 のアルキルまたは炭素数 5 ~ 25 のアルコキシである。 $R^{35}$  は炭素数 1 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 30 のアルコキシであり、好ましくは炭素数 3 ~ 25 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 25 のアルコキシである。

【0 1 3 1】

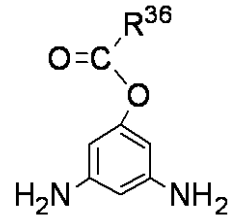
【化 1 3 6】



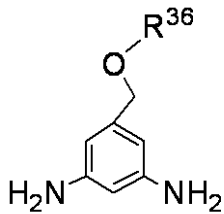
(DI-31-12)



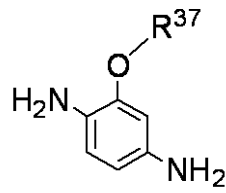
(DI-31-13)



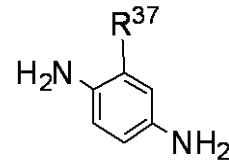
(DI-31-14)



(DI-31-15)



(DI-31-16)

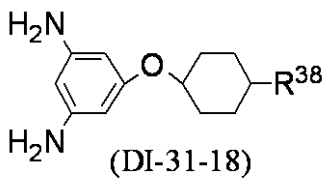


(DI-31-17)

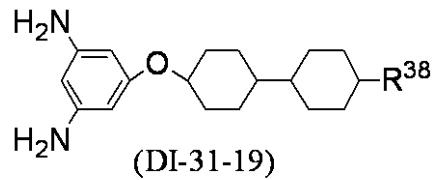
式 (DI-31-12) ~ 式 (DI-31-17) において、 $R^{36}$  は炭素数 4 ~ 30 のアルキルであり、好ましくは炭素数 6 ~ 25 のアルキルである。 $R^{37}$  は炭素数 6 ~ 30 のアルキルであり、好ましくは炭素数 8 ~ 25 のアルキルである。

【0 1 3 2】

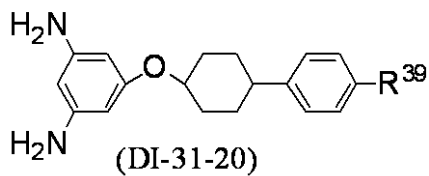
【化 1 3 7】



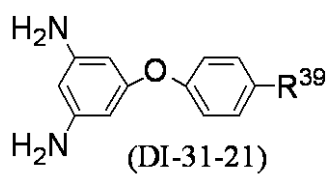
(DI-31-18)



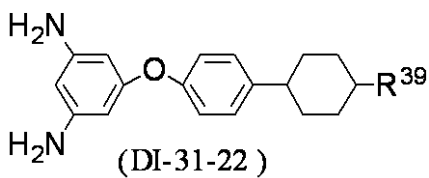
(DI-31-19)



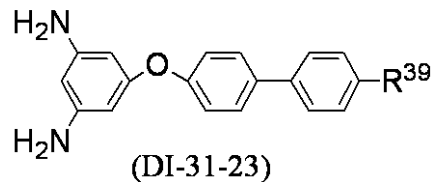
(DI-31-20)



(DI-31-21)



(DI-31-22)



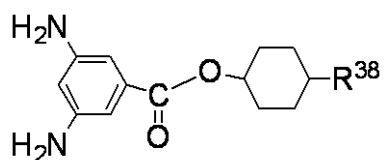
(DI-31-23)

10

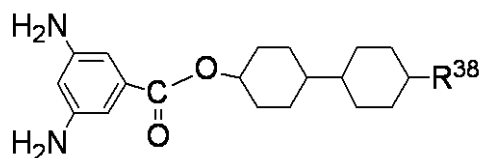
20

30

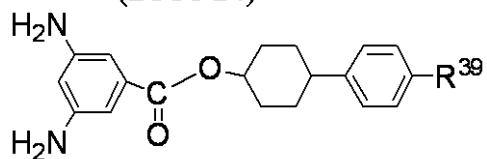
## 【化 1 3 8】



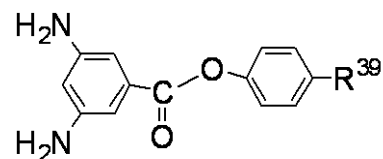
(DI-31-24)



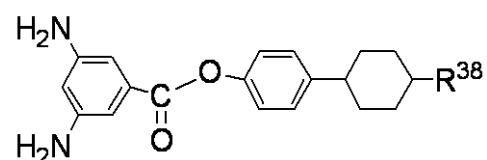
(DI-31-25)



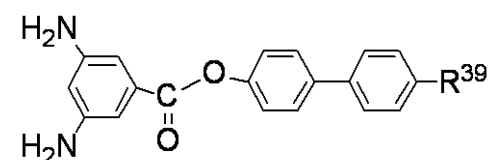
(DI-31-26)



(DI-31-27)

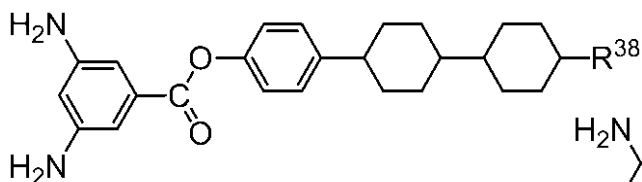


(DI-31-28)

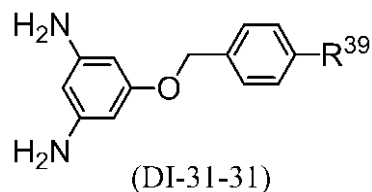


(DI-31-29)

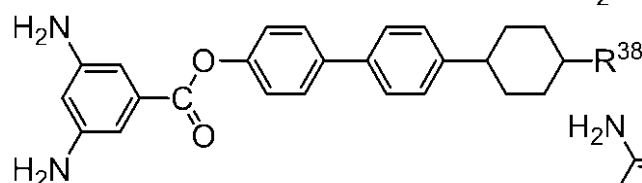
## 【化 1 3 9】



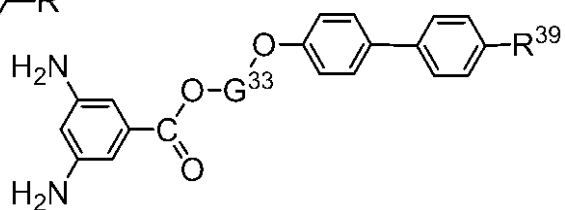
(DI-31-30)



(DI-31-31)

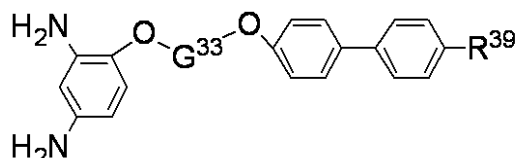


(DI-31-32)

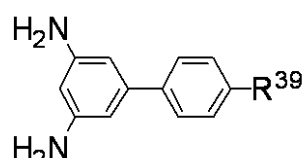


(DI-31-33)

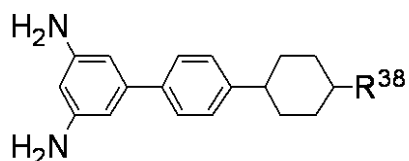
## 【化 1 4 0】



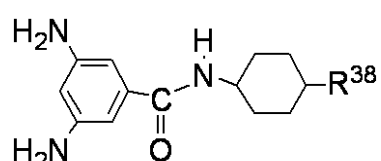
(DI-31-34)



(DI-31-35)



(DI-31-36)



(DI-31-37)

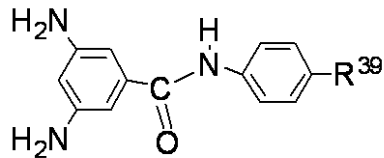
10

20

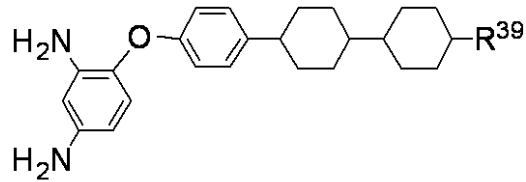
30

40

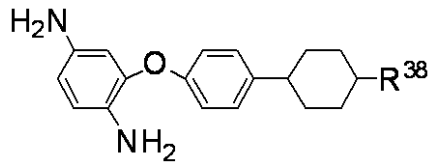
【化 1 4 1】



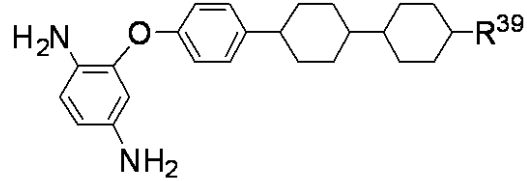
(DI-31-38)



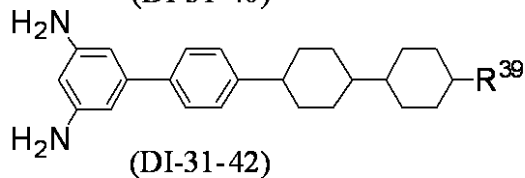
(DI-31-39)



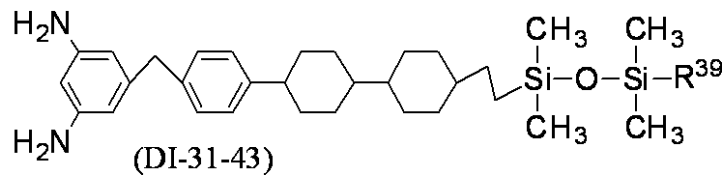
(DI-31-40)



(DI-31-41)



(DI-31-42)

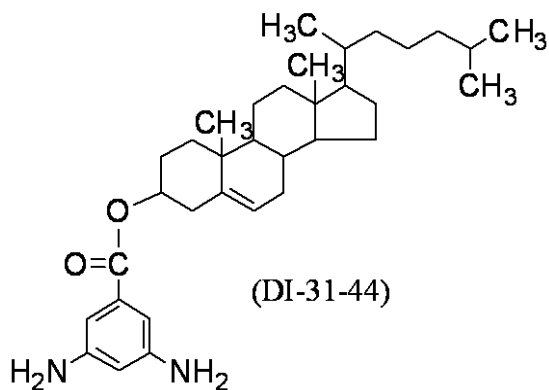


(DI-31-43)

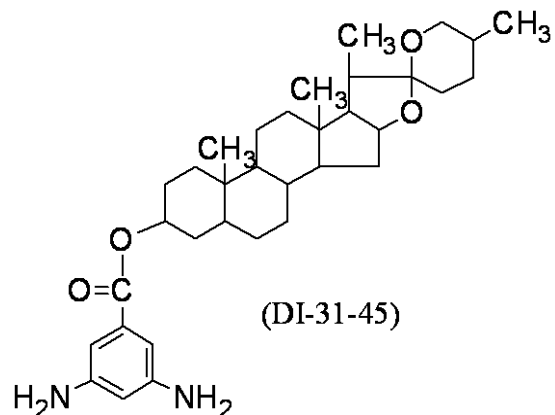
式 (DI-31-18) ~ 式 (DI-31-43) において、 $R^{38}$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 20 のアルコキシであり、好ましくは炭素数 3 ~ 20 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 20 のアルコキシである。 $R^{39}$  は水素、-F、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ、-CN、-OCH<sub>2</sub>F、-OCHF<sub>2</sub> または -OCF<sub>3</sub> であり、好ましくは炭素数 3 ~ 25 のアルキル、または炭素数 3 ~ 25 のアルコキシである。そして  $G^{33}$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキレンである。

【0 1 3 3】

【化 1 4 2】



(DI-31-44)



(DI-31-45)

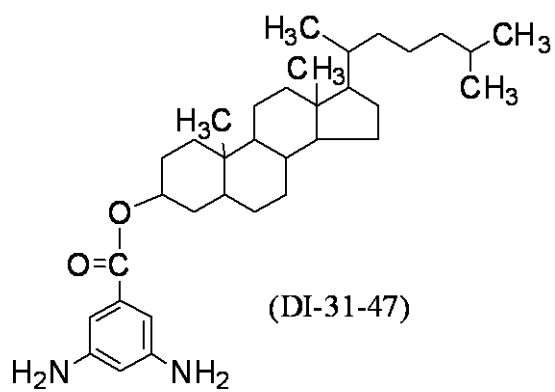
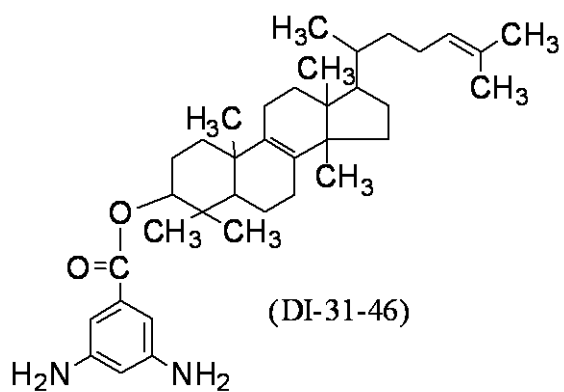
10

20

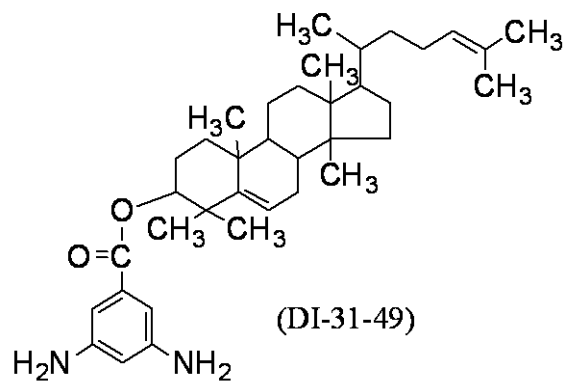
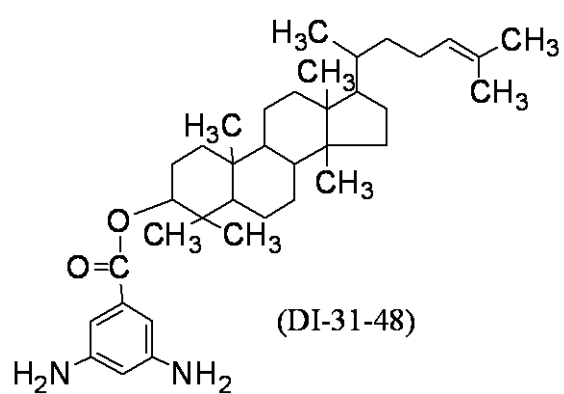
30

40

【化 1 4 3】

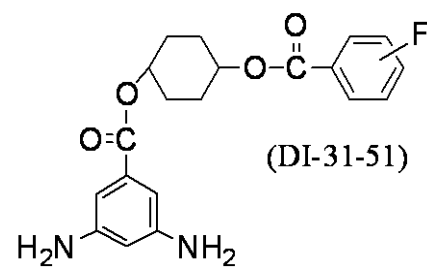
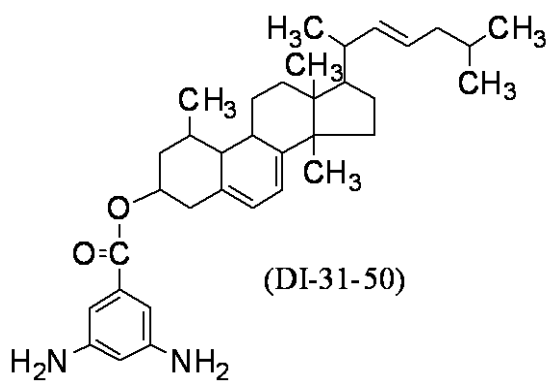


10



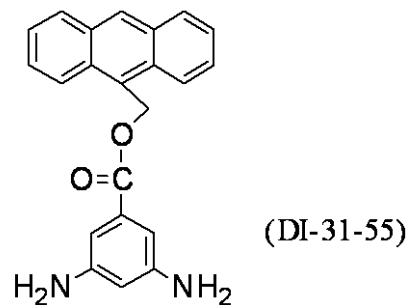
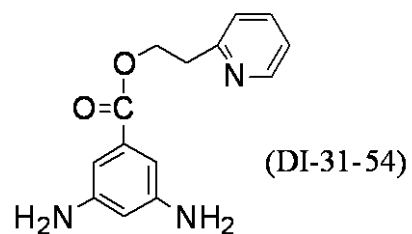
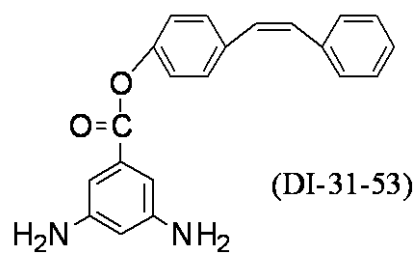
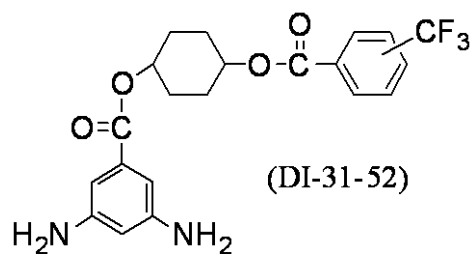
20

【化 1 4 4】



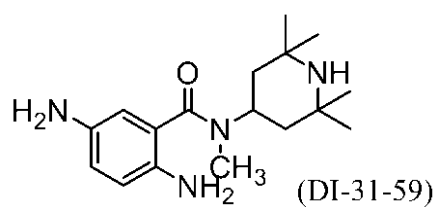
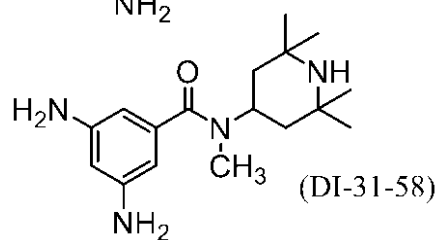
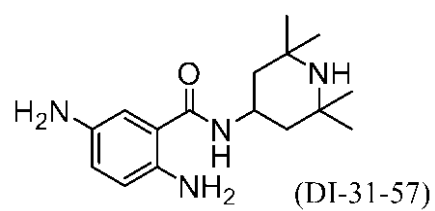
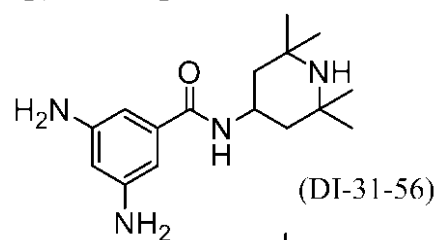
30

【化 1 4 5】



【 0 1 3 4】

【化 1 4 6】



【 0 1 3 5】

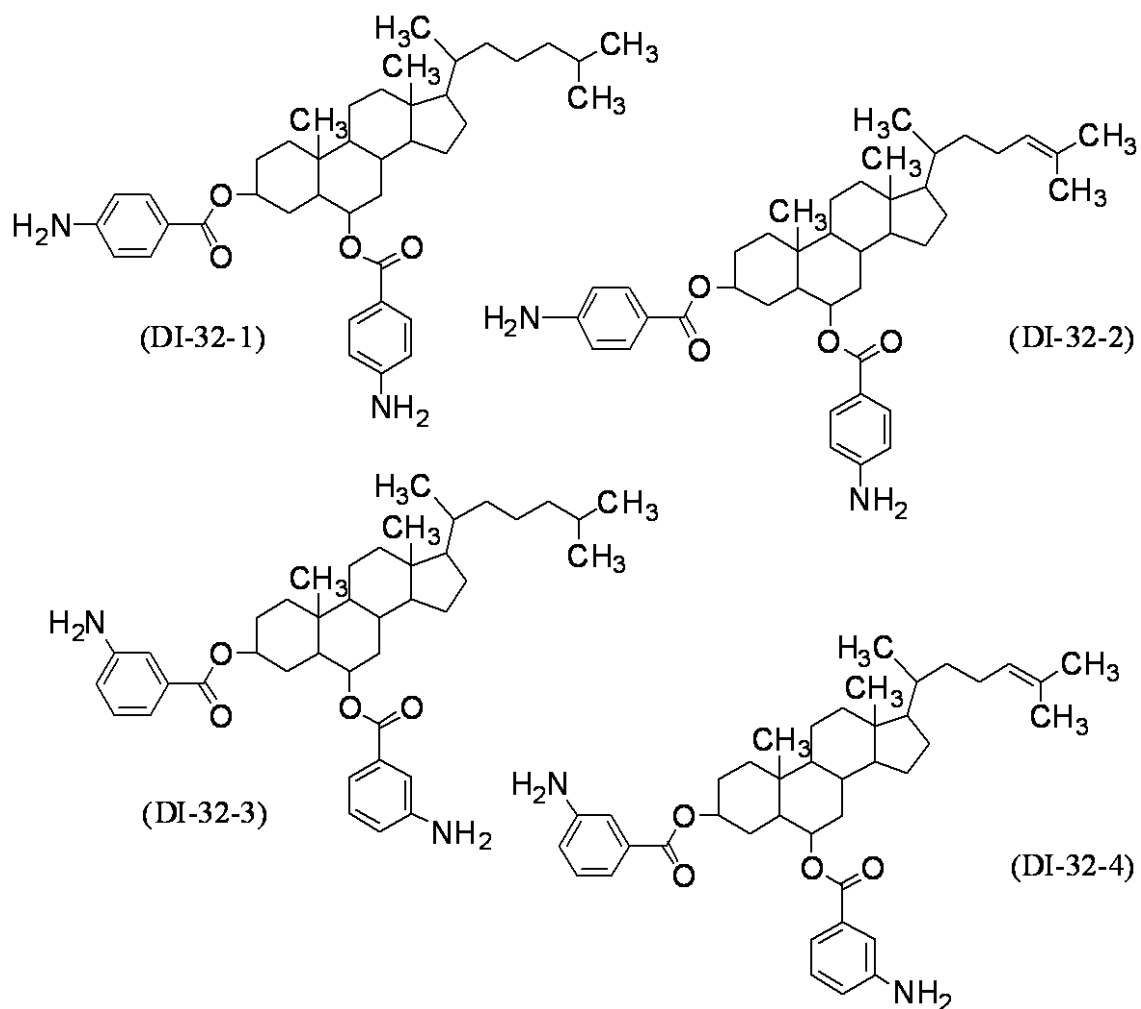
式 (D I - 3 2) で表される化合物の例を以下に示す。

10

20

30

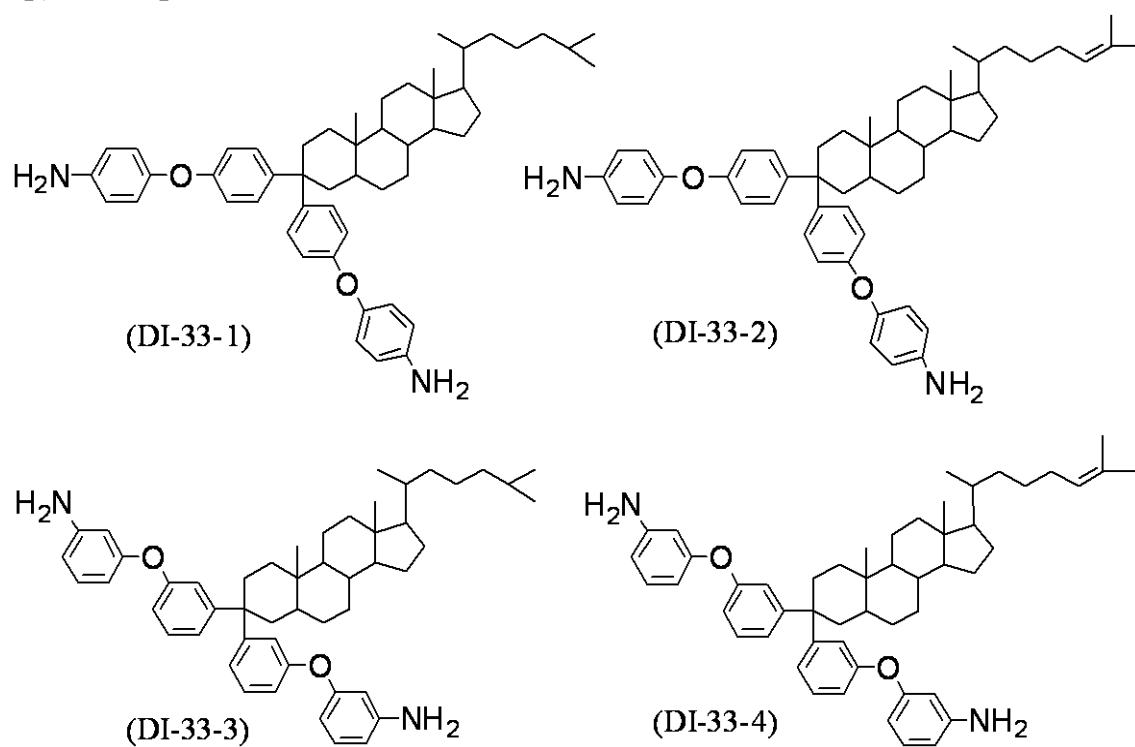
【化 1 4 7】



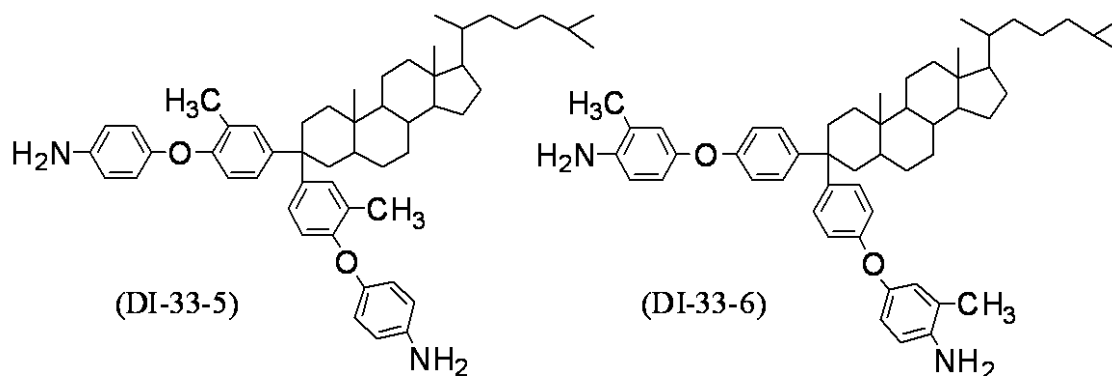
【 0 1 3 6】

式 (D I - 3 3) で表される化合物の例を以下に示す。

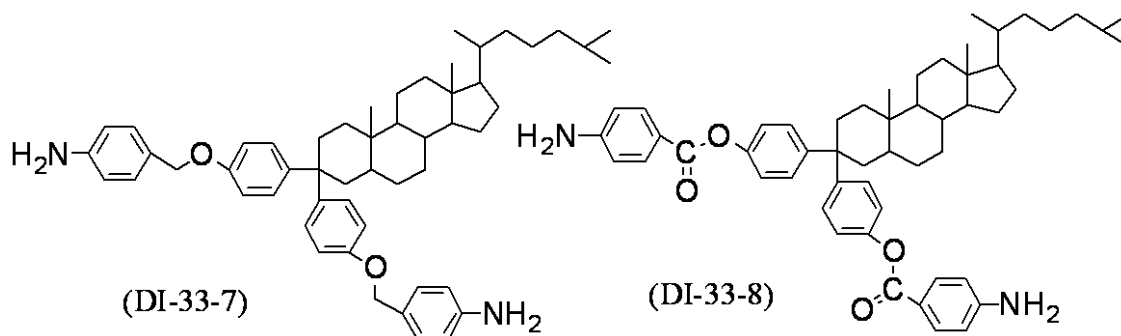
【化 1 4 8】



【化 1 4 9】



10

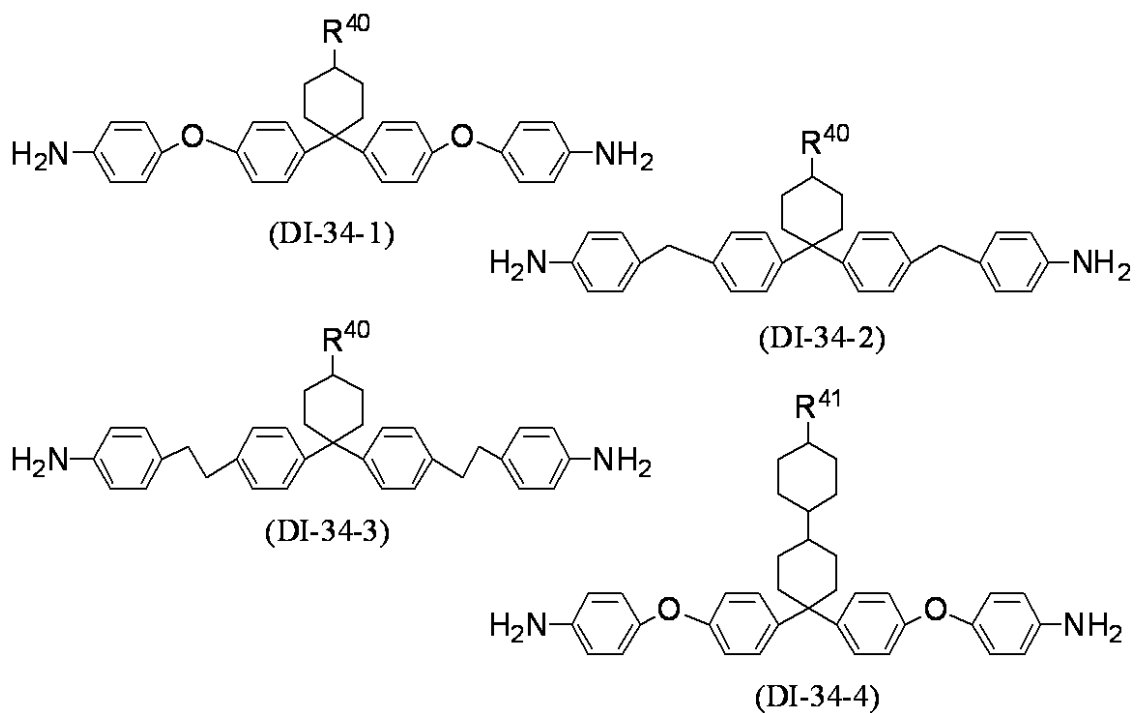


20

【 0 1 3 7】

式 ( D I - 3 4 ) で表される化合物の例を以下に示す。

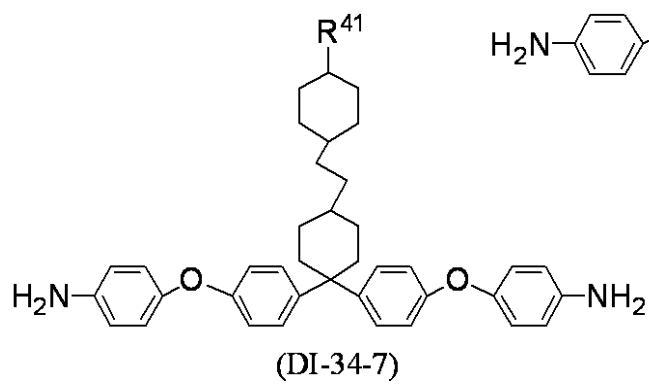
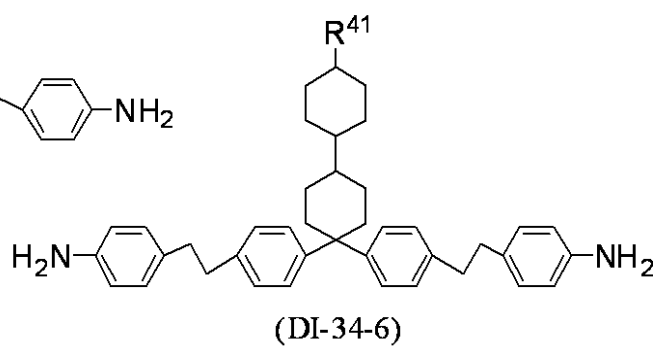
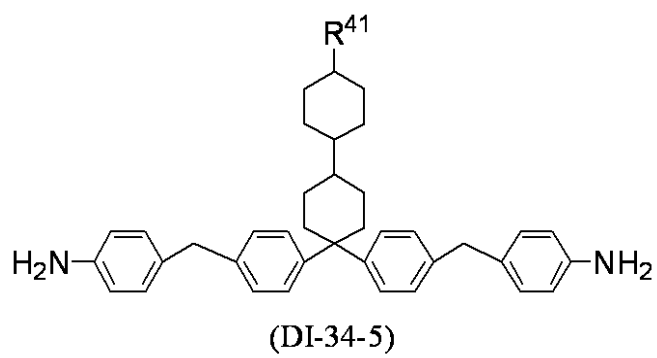
【化 1 5 0】



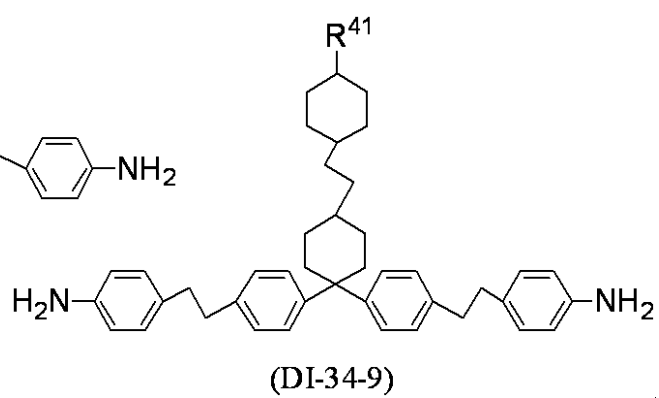
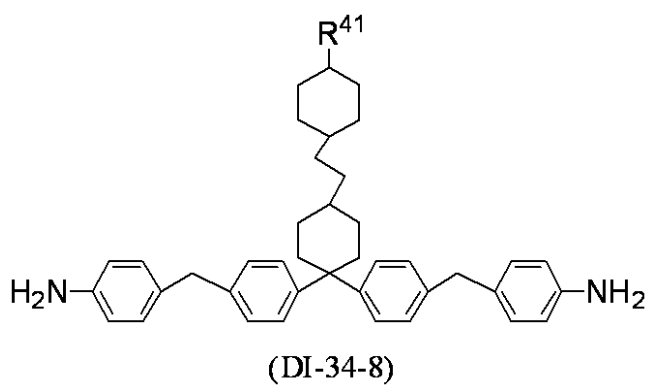
30

40

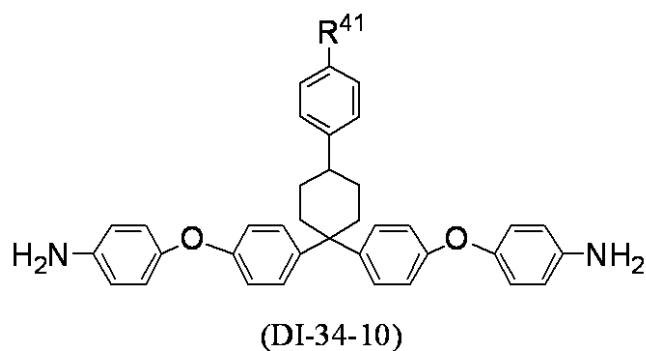
【化 1 5 1】



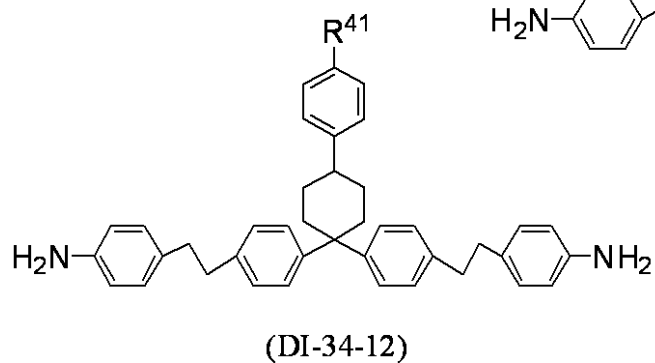
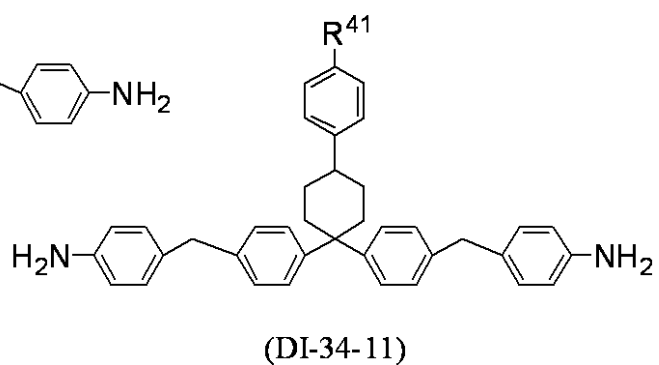
【化 1 5 2】



## 【化 1 5 3】

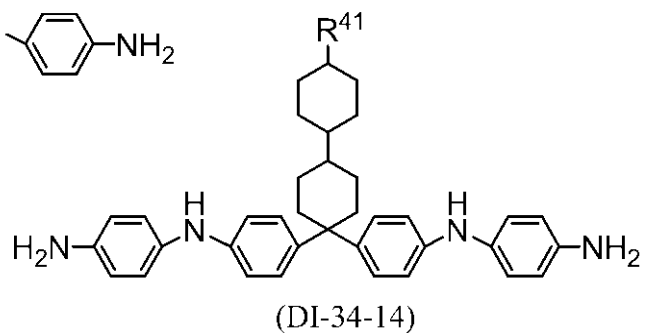
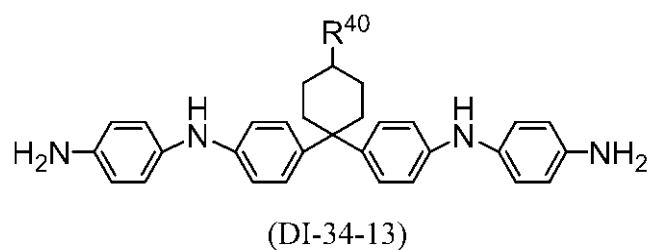


10



20

## 【化 1 5 4】



30

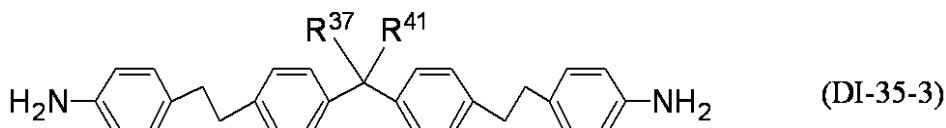
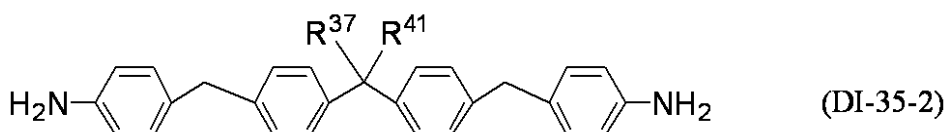
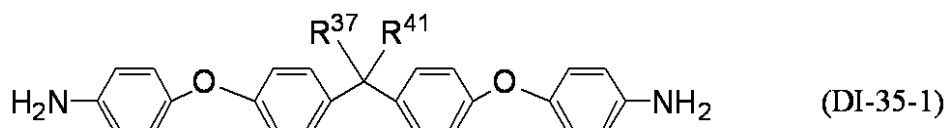
式 (DI-34-1) ~ 式 (DI-34-14) において、 $R^{40}$  は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキル、好ましくは水素または炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、そして  $R^{41}$  は水素または炭素数 1 ~ 12 のアルキルである。

## 【0138】

式 (DI-35) で表される化合物の例を以下に示す。

40

【化 1 5 5】

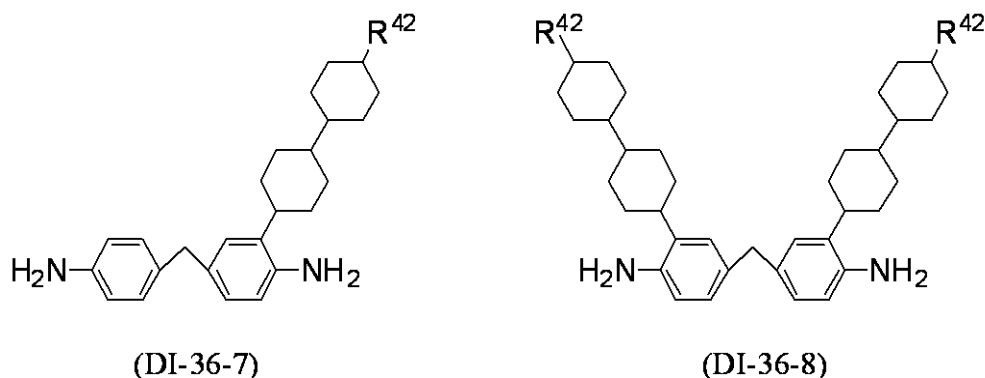
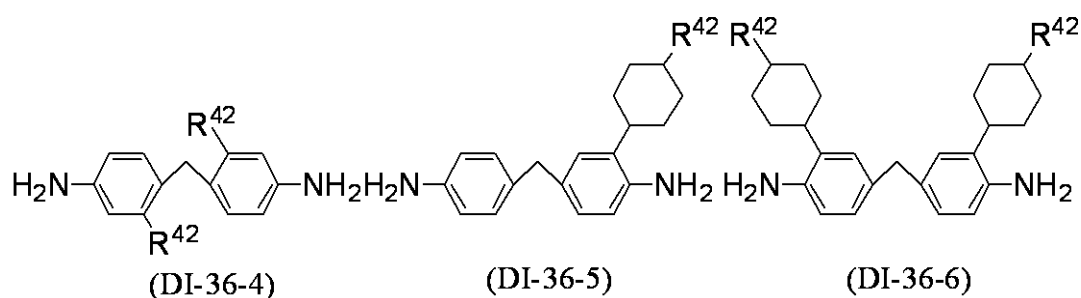
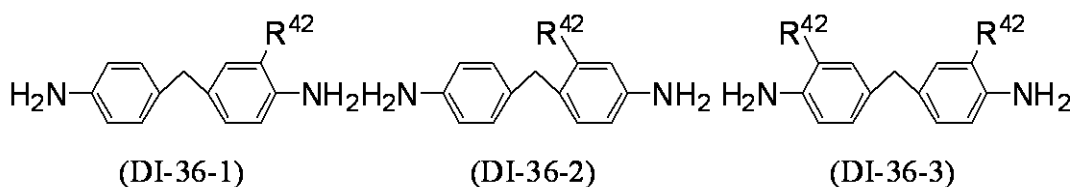


式 (DI-35-1) ~ 式 (DI-35-3) において、 $R^{37}$  は炭素数 6 ~ 30 のアルキルであり、 $R^{41}$  は水素または炭素数 1 ~ 12 のアルキルである。

【0 1 3 9】

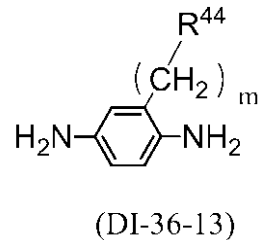
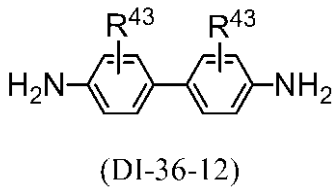
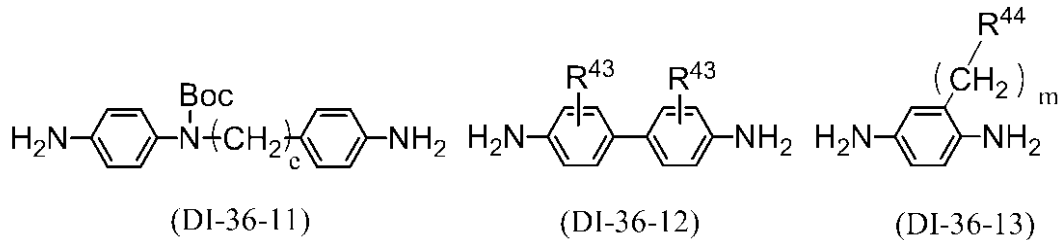
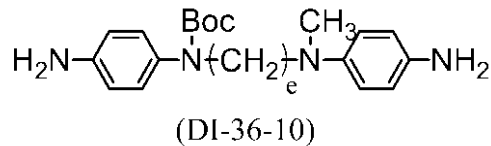
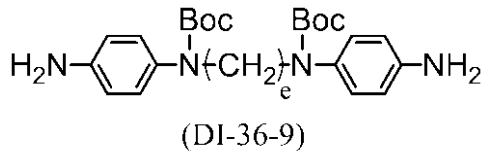
本発明におけるジアミンとしては、式 (DI-1-1) ~ 式 (DI-16-1)、式 (DIH-1-1) ~ 式 (DIH-3-6) および式 (DI-31-1) ~ 式 (DI-35-3) で表されるジアミン以外のジアミンも用いることができる。このようなジアミンとしては、例えば下記式 (DI-36-1) ~ 式 (DI-36-13) で表される化合物が挙げられる。

【化 1 5 6】



式 (DI-36-1) ~ 式 (DI-36-8) において、 $R^{42}$  はそれぞれ独立して炭素数 3 ~ 30 のアルキル基を表す。

## 【化 1 5 7】



10

式 (DI-36-9) ~ 式 (DI-36-11) において、 $e$  は 2 ~ 10 の整数であり、式 (DI-36-12) 中、 $\text{R}^{43}$  はそれぞれ独立して水素、 $-\text{NH}\text{Boc}$  または  $-\text{N}(\text{Boc})_2$  であり、 $\text{R}^{43}$  の少なくとも 1 つは  $-\text{NH}\text{Boc}$  または  $-\text{N}(\text{Boc})_2$  であり、式 (DI-36-13) において、 $\text{R}^{44}$  は  $-\text{NH}\text{Boc}$  または  $-\text{N}(\text{Boc})_2$  であり、そして、 $m$  は 1 ~ 12 の整数である。ここで Boc は  $t$ -ブトキシカルボニル基である。

## 【0140】

上記ジアミンおよびジヒドラジドにおいて、各特性を向上させる好適な材料について述べる。液晶の配向性をさらに向上させることを重視する場合には、式 (DI-1-3)、式 (DI-5-1)、式 (DI-5-5)、式 (DI-5-9)、式 (DI-5-12)、式 (DI-5-13)、式 (DI-5-29)、式 (DI-6-7)、式 (DI-7-3)、および式 (DI-11-2) で表される化合物を用いるのが好ましい。式 (DI-5-1) においては、 $m = 2, 4$  または 6 が好ましく、 $m = 4$  がより好ましい。式 (DI-5-12) においては、 $m = 2 \sim 6$  が好ましく、 $m = 5$  がより好ましい。式 (DI-5-13) においては、 $m = 1$  または 2 が好ましく、 $m = 1$  がより好ましい。

20

## 【0141】

透過率を向上させることを重視する場合には、式 (DI-1-3)、式 (DI-2-1)、式 (DI-5-1)、式 (DI-5-5)、式 (DI-5-24)、および式 (DI-7-3) で表されるジアミンを用いるのが好ましく、式 (DI-2-1) で表される化合物がより好ましい。式 (DI-5-1) においては、 $m = 2, 4$  または 6 のが好ましく、 $m = 4$  がより好ましい。式 (DI-7-3) においては、 $m = 2$  または 3、 $n = 1$  または 2 が好ましく、 $m = 3$ 、 $n = 1$  がより好ましい。

30

## 【0142】

液晶表示素子の VHR を向上させることを重視する場合には、式 (DI-2-1)、式 (DI-4-1)、式 (DI-4-2)、式 (DI-4-10)、式 (DI-4-15)、式 (DI-5-28)、式 (DI-5-30)、および式 (DI-13-1) で表される化合物を用いるのが好ましく、式 (DI-2-1)、式 (DI-5-1)、および式 (DI-13-1) で表されるジアミンがより好ましい。式 (DI-5-1) においては、 $m = 1$  が好ましい。式 (DI-5-30) においては、 $k = 2$  が好ましい。

40

## 【0143】

液晶配向膜の体積抵抗値を低下させることにより、配向膜中の残留電荷 (残留 DC) の緩和速度を向上させることが、焼き付きを防ぐ方法の 1 つとして有効である。この目的を重視する場合には、式 (DI-4-1)、式 (DI-4-2)、式 (DI-4-10)、式 (DI-4-15)、式 (DI-5-1)、式 (DI-5-12)、式 (DI-5-13)、式 (DI-5-28)、式 (DI-7-12)、および式 (DI-16-1) で表される化合物を用いるのが好ましく、式 (DI-4-1)、式 (DI-5-1)、および式 (DI-5-13) で表される化合物がより好ましい。式 (DI-5-1) において、 $m = 2, 4$  または 6 が好ましく、 $m = 4$  がより好ましい。式 (DI-5-12) においては

50

、 $m = 2 \sim 6$  が好ましく、 $m = 5$  がより好ましい。式 (D I - 5 - 1 3) においては、 $m = 1$  または 2 が好ましく、 $m = 1$  がより好ましい。式 (D I - 7 - 1 2) においては、 $m = 3$  または 4 が好ましく、 $m = 4$  がより好ましい。

#### 【0144】

各ジアミンにおいて、ジアミンに対するモノアミンの比率が40モル%以下の範囲で、ジアミンの一部がモノアミンに置き換えられていてもよい。このような置き換えは、ポリアミックス酸を生成する際の重合反応のターミネーションを起こすことができ、それ以上の重合反応の進行を抑えることができる。このため、このような置き換えによって、得られる重合体（ポリアミックス酸またはその誘導体）の分子量を容易に制御することができ、例えば本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性を改善することができる。モノアミンに置き換えられるジアミンは、本発明の効果が損なわれなければ、1種でも2種以上でもよい。前記モノアミンとしては、例えばアニリン、4-ヒドロキシアニリン、シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、および*n*-エイコシルアミンが挙げられる。

10

#### 【0145】

本発明のポリアミックス酸またはその誘導体は、そのモノマーにモノイソシアネート化合物をさらに含んでもよい。モノイソシアネート化合物をモノマーに含むことによって、得られるポリアミックス酸またはその誘導体の末端が修飾され、分子量が調節される。この末端修飾型のポリアミックス酸またはその誘導体を用いることにより、例えば本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性を改善することができる。モノマー中のモノイソシアネート化合物の含有量は、モノマー中のジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物の総量に対して1~10モル%であることが、前記の観点から好ましい。前記モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、およびナフチルイソシアネートが挙げられる。

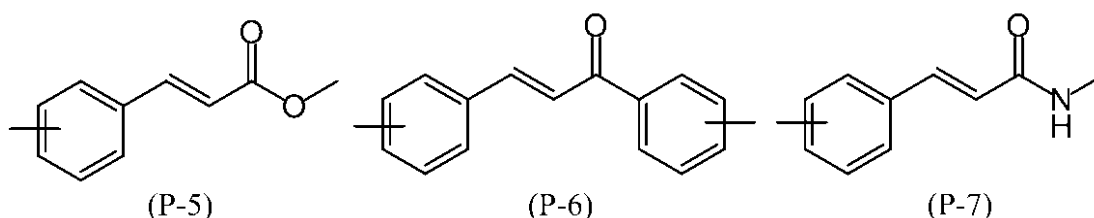
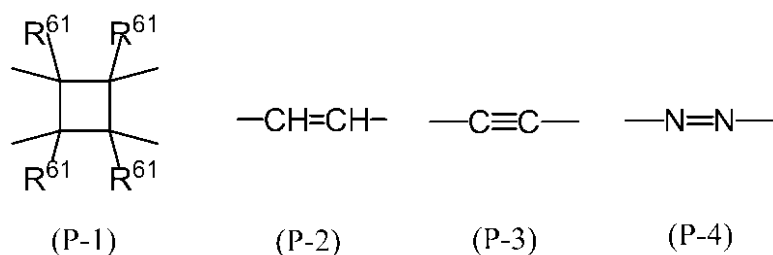
20

#### 【0146】

本発明のポリアミックス酸またはその誘導体を光の照射、例えば紫外線の照射によって液晶配向能を付与される光配向膜として用いる場合には、ポリアミックス酸およびその誘導体の原料として光反応性構造を有するモノマーを好適に用いることができる。光反応性構造を有するモノマーを用いることによって、光反応性構造を有するポリアミックス酸およびその誘導体を合成することができる。光反応性構造とは、例えば、紫外線照射によって分解を起こす下記式 (P-1) で表される光分解構造、異性化を起こす式 (P-2) ~ 式 (P-4) で表される光異性化構造、二量化を起こす式 (P-5) ~ 式 (P-7) で表される光二量化構造などを挙げることができる。

30

## 【化 1 5 8】

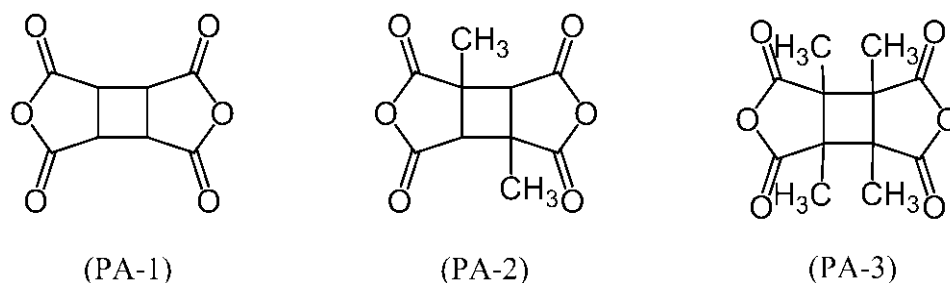


式 (P-1) 中、 $\text{R}^{61}$  は独立して、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、またはフェニル基である。

## 【0 1 4 7】

式 (P-1) で表される光分解構造を有する化合物としては、下記式 (PA-1)～式 (PA-3) で表される化合物が挙げられる。

## 【化 1 5 9】



## 【0 1 4 8】

これらの化合物の中では、上記式 (PA-1) および式 (PA-2) で表される化合物が好適に用いられる。

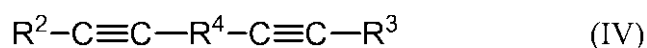
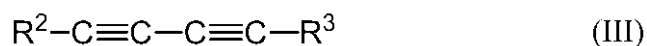
## 【0 1 4 9】

なお、式 (PA-1)～式 (PA-3) で表される化合物は、光異性化反応に基づく液晶配向能を利用した液晶配向剤、光二量化に基づく液晶配向能を利用した液晶配向剤、またはラビング用液晶配向剤に用いる重合体の原料モノマーとして用いる場合は、光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物として扱われる。

## 【0 1 5 0】

式 (P-2)～式 (P-4) で表される光異性化構造を有する化合物としては、感光性が良好な下記式 (I I)～式 (V I) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つであることが好ましく、式 (V) で表される化合物がより好ましい。

【化 1 6 0】



10

式 (I I) ~ 式 (V) において、 $R^2$  および  $R^3$  は  $-NH_2$  を有する 1 価の有機基または  $-CO-O-CO-$  を有する 1 価の有機基であり、式 (I V) において  $R^4$  は 2 価の有機基であり、式 (V I) において  $R^5$  は  $-NH_2$  もしくは  $-CO-O-CO-$  を有する芳香環である。

【0 1 5 1】

光異性化構造は、本発明におけるポリアミック酸またはその誘導体の主鎖もしくは側鎖のどちらに組み込んでもよいが、主鎖に組み込むことにより、横電界方式の液晶表示素子に好適に用いることができる。

【0 1 5 2】

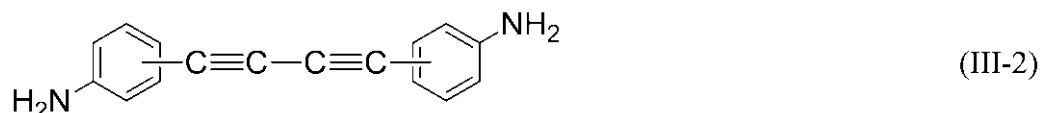
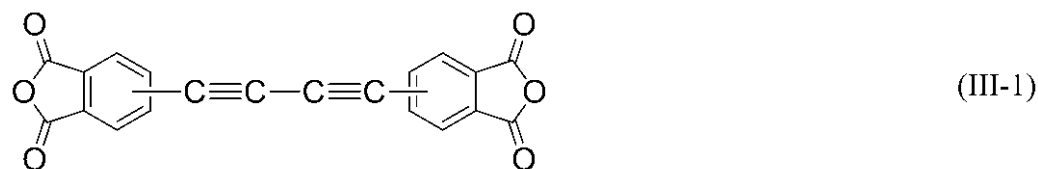
前記光異性化構造を有する材料としては、下記式 (I I-1)、式 (I I-2)、式 (I I I-1)、式 (I I I-2)、式 (I V-1)、式 (I V-2)、式 (V-1) ~ 式 (V-3)、式 (V I-1)、および式 (V I-2) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つを好適に用いることができる。

20

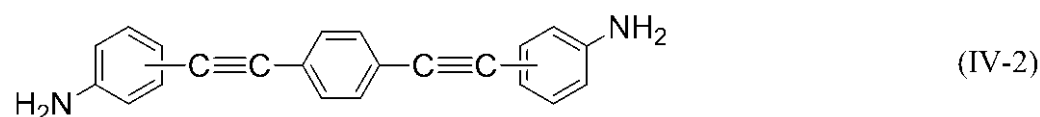
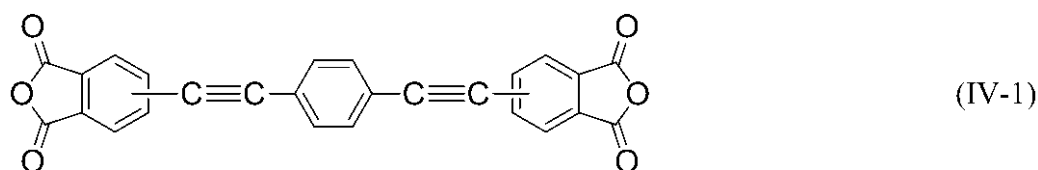
【化 1 6 1】



30

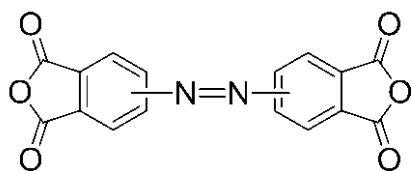


40

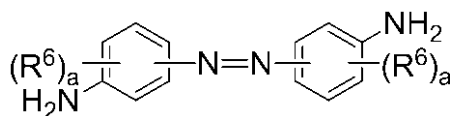


50

【化 1 6 2】

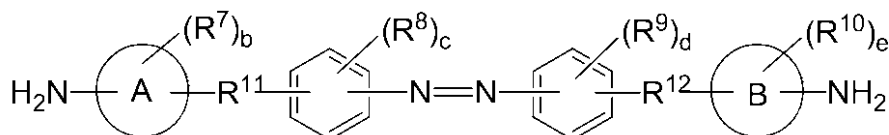


(V-1)

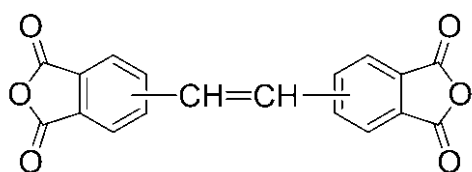


(V-2)

10

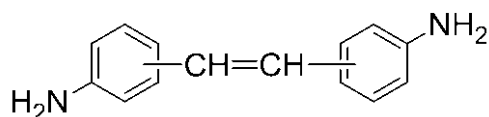


(V-3)



(VI-1)

20



(VI-2)

上記各式において、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示し、式（V-2）において、 $R^6$ は独立して $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または $-COOCH_3$ であり、 $a$ は0～2の整数であり、式（V-3）において、環Aおよび環Bはそれぞれ独立して、単環式炭化水素、縮合多環式炭化水素および複素環から選ばれる少なくとも1つであり、 $R^{11}$ は、炭素数1～20の直鎖アルキレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ または $-N(CH_3)CO-$ であり、 $R^{12}$ は、炭素数1～20の直鎖アルキレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ または $-N(CH_3)CO-$ であり、 $R^{11}$ および $R^{12}$ において、直鎖アルキレンの $-CH_2-$ の1つまたは2つは $-O-$ で置換されてもよく、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 、または $-OH$ であり、そして、 $b \sim e$ は、それぞれ独立して、0～4の整数である。

30

【0 1 5 3】

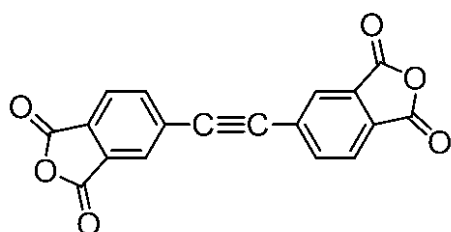
上記式（V-1）、式（V-2）および式（VI-2）で表される化合物はその感光性の点から特に好適に用いることができる。式（V-2）および式（VI-2）においては、アミノ基の結合位置がパラ位の化合物を、さらに式（V-2）においては、 $a = 0$ の化合物を、その配向性の点からより好適に用いることができる。

40

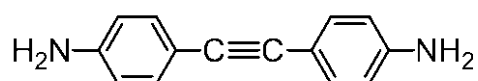
【0 1 5 4】

式（II-1）～式（VI-2）に示す紫外線照射で異性化を起こし得る構造を持つ酸二無水物もしくはジアミンは下記式（II-1-1）～式（VI-2-3）で具体的に表すことができる。

【化 1 6 3】

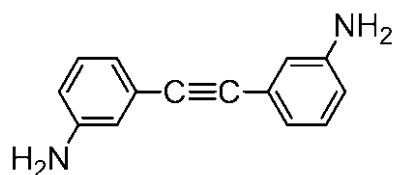


(II-1-1)

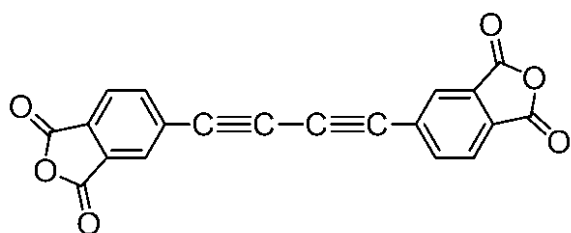


(II--2-1)

10

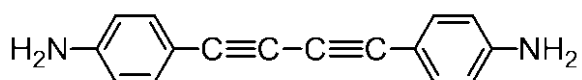


(II--2-2)

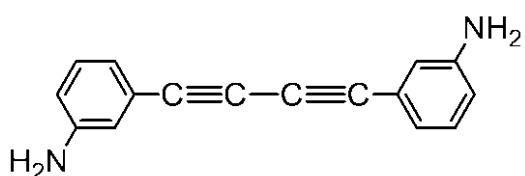


(III-1-1)

20

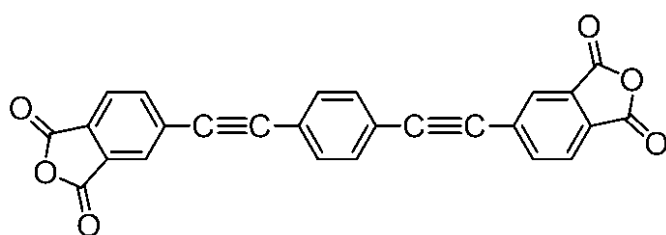


(III-2-1)

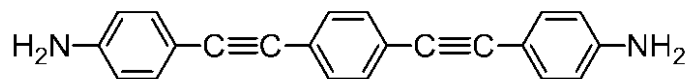


(III-2-2)

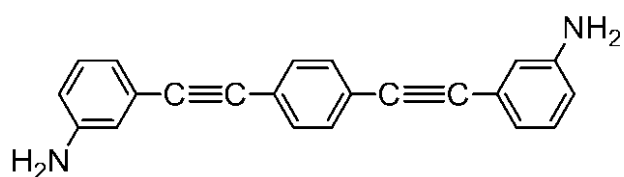
30



(IV-1-1)



(IV-2-1)

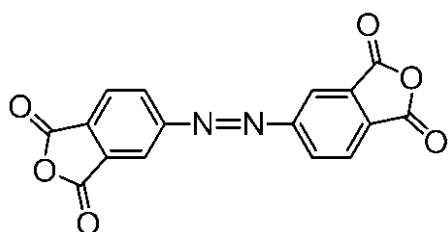


(IV-2-2)

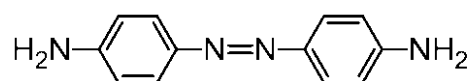
40

【 0 1 5 5】

【化 1 6 4】

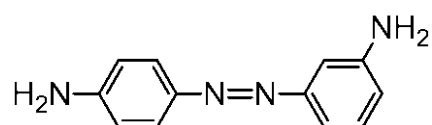


(V-1-1)

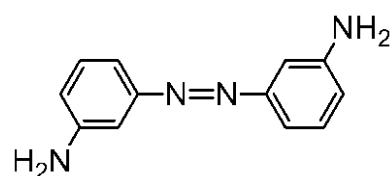


(V-2-1)

10



(V-2-2)

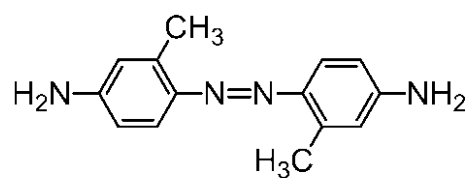


(V-2-3)

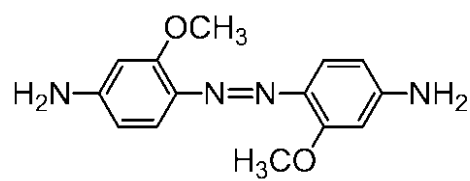
【 0 1 5 6 】

20

【化 1 6 5】

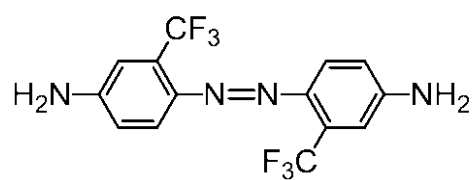


(V-2-4)



(V-2-5)

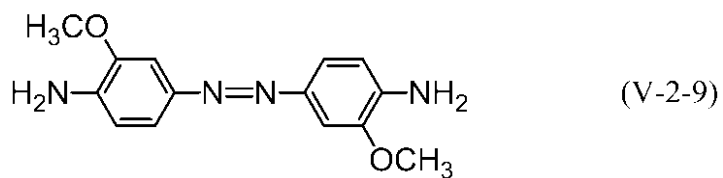
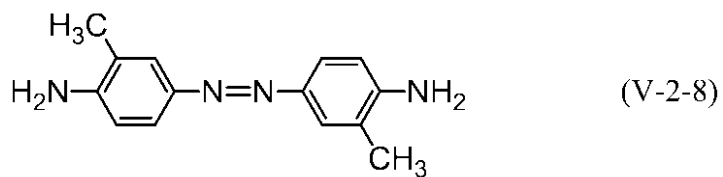
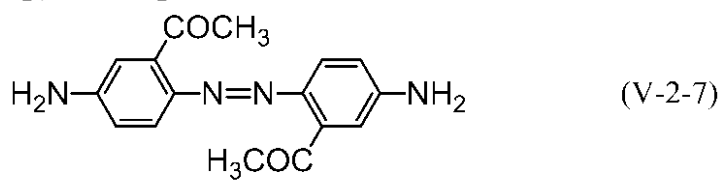
30



(V-2-6)

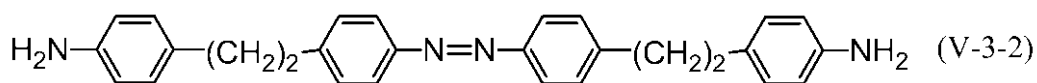
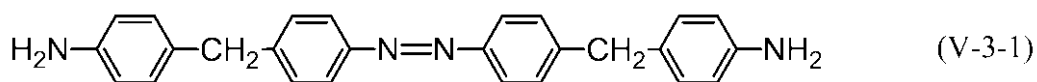
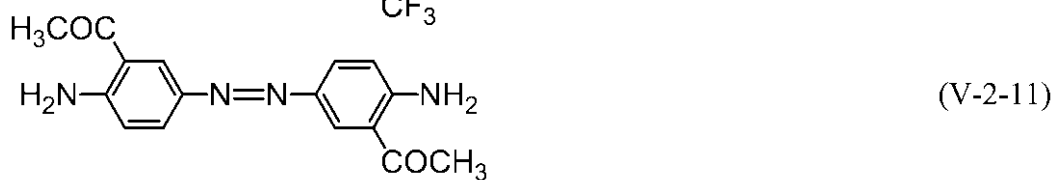
【 0 1 5 7 】

【化 1 6 6】



【 0 1 5 8】

【化 1 6 7】



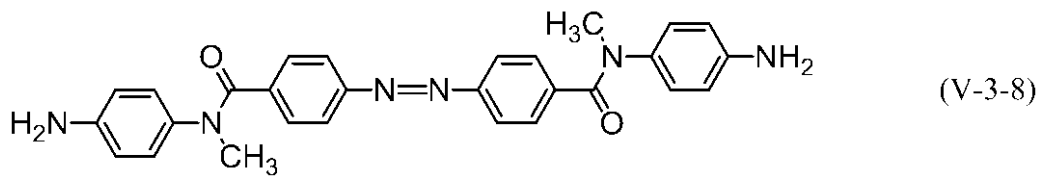
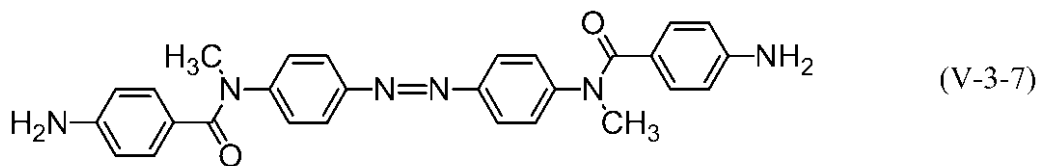
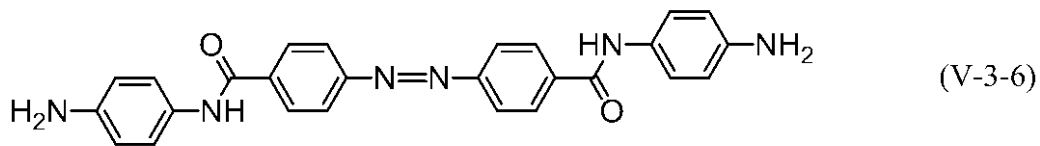
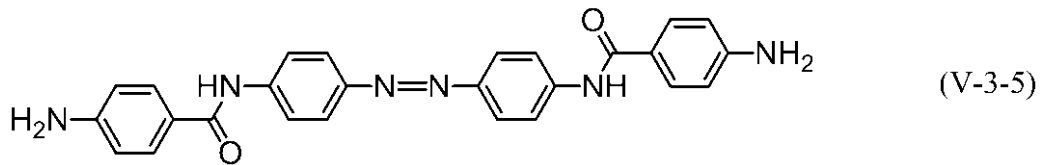
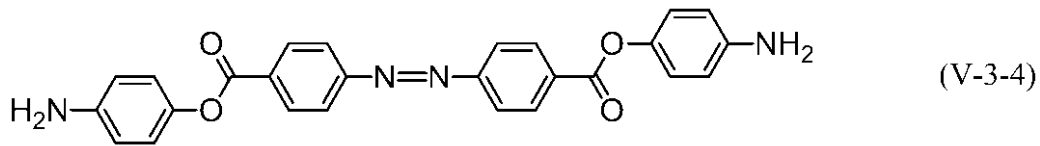
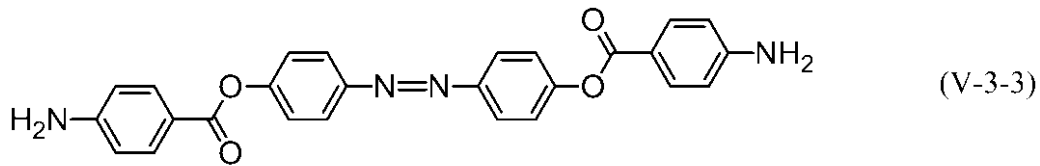
【 0 1 5 9】

10

20

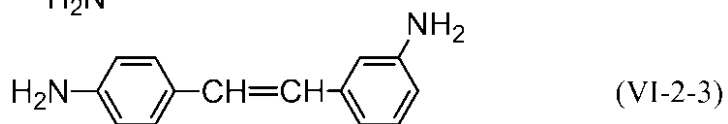
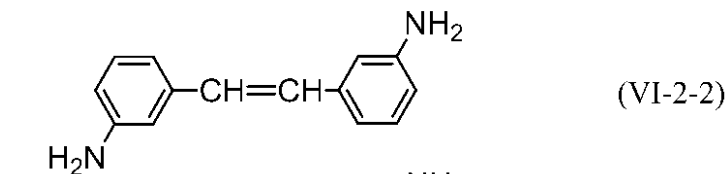
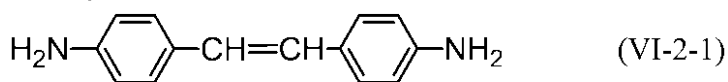
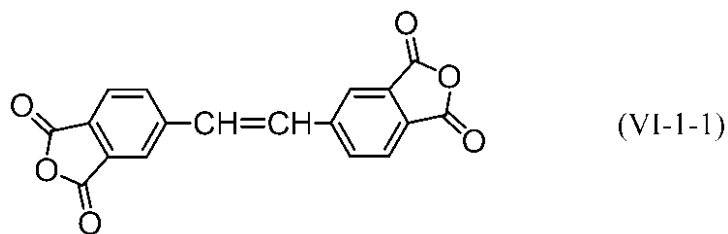
30

【化 1 6 8】



【 0 1 6 0】

【化 1 6 9】



【 0 1 6 1】

これらの中でも式 (V I - 1 - 1) ~ 式 (V - 3 - 8) を紫外線照射で異性化を起こし得る構造を含む化合物とすることで、紫外線照射に対してより感度の高い光配向用液晶配向

10

20

30

40

50

剤を得ることができる。式(V-1-1)、式(V-2-1)、式(V-2-4)～式(V-2-11)および式(V-3-1)～式(V-3-8)を紫外線照射で異性化を起こし得る構造を含む化合物とすることで、液晶分子をより一様に配向させることができる光配向用液晶配向剤を得ることができる。式(V-2-4)～式(V-3-8)を紫外線照射で異性化を起こし得る構造を含む化合物とすることで、形成される配向膜がより着色の少なくできる光配向用液晶配向剤を得ることができる。

#### 【0162】

光反応性構造を有するポリアミック酸およびその誘導体を合成するにあたり、光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物（以降、感光性テトラカルボン酸二無水物と称することがある。）または上記の光反応性構造を有するジアミン（以降、感光性ジアミンと称することがある。）を原料に用いることができる。光反応性構造を有するジアミンと光反応性構造を有するテトラカルボン酸二無水物は併用してもよい。

10

#### 【0163】

光反応性構造を有するポリアミック酸およびその誘導体を合成するにあたり、感光性テトラカルボン酸二無水物を原料に使用する場合、光反応性構造を有さないテトラカルボン酸二無水物（以降、非感光性テトラカルボン酸二無水物と称することがある。）を併用してもよい。このとき、配向膜の光に対する感度の低下を防ぐために、原料として使用するテトラカルボン酸二無水物全量中の、感光性テトラカルボン酸二無水物の割合は20モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましい。また、光に対する感度、残像特性等、前述した諸般の特性を改善するために感光性テトラカルボン酸二無水物を2つ以上併用してもよい。

20

#### 【0164】

光反応性構造を有するポリアミック酸およびその誘導体を合成するにあたり、感光性ジアミンを原料に使用する場合、本発明の式(1)で表されるジアミンと感光性ジアミンを併用することになる。式(1)で表されるジアミンは光反応性構造を有さない。式(1)で表されるジアミン以外の光反応性構造を有さないジアミン（以降、非感光性ジアミンと称することがある。）をさらに併用してもよい。このとき、配向膜の光に対する感度の低下を防ぐために、原料として使用するジアミン全量中の、感光性ジアミンの割合は20モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましい。また、光に対する感度、残像特性等、前述した諸般の特性を改善するために感光性ジアミンを2つ以上併用してもよい。

30

#### 【0165】

光反応性構造を有するポリアミック酸およびその誘導体を合成するにあたり、感光性テトラカルボン酸二無水物と感光性ジアミンを併用して原料に使用する場合、非感光性テトラカルボン酸二無水物と式(1)で表されるジアミン以外の非感光性ジアミンを併用してもよい。このとき、配向膜の光に対する感度の低下を防ぐために、原料として使用するテトラカルボン酸二無水物とジアミン全量中の、感光性テトラカルボン酸二無水物および感光性ジアミンの合計の割合は20モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましい。また、光に対する感度、残像特性等、前述した諸般の特性を改善するために感光性テトラカルボン酸二無水物または／および感光性ジアミンを2つ以上併用してもよい。

40

#### 【0166】

本発明の液晶配向剤について説明する。本発明の液晶配向剤は、式(1)で表されるジアミンの少なくとも1つを原料に用いたポリアミック酸またはその誘導体以外の、他の成分をさらに含有していてもよい。他の成分は、1種であっても2種以上であってもよい。他の成分として、例えば後述するその他の重合体や化合物などが挙げられる。

#### 【0167】

その他の重合体とは、テトラカルボン酸二無水物と式(1)のジアミンを含むジアミンを反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体以外の重合体である。具体的には、式(1)のジアミンを含まないジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリアミック酸またはその誘導体（以降、その他のポリアミック酸またはその誘導体と称することがある。）を始めとして、ポリエステル、ポリアミド、ポリシロキサン、セル

50

ロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ（スチレンーフェニルマレイミド）誘導体、ポリ（メタ）アクリレート等を挙げる事ができる。これらのうち、その他のポリアミック酸またはその誘導体およびポリシロキサンが好ましく、その他のポリアミック酸またはその誘導体がより好ましい。

#### 【0168】

その他のポリアミック酸またはその誘導体を合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物およびジアミンとしては、上記に例示した公知のテトラカルボン酸二無水物およびジアミンから制限されることなく選択することができる。

#### 【0169】

本発明においては、式（1）のジアミンを含むジアミンを用いて合成したポリアミック酸またはその誘導体とその他のポリアミック酸またはその誘導体をブレンドして配向剤に用いることができる。このような2成分の重合体を用いる場合、例えば、一方には液晶配向能に優れた性能を有する重合体を選択し、他方には液晶表示素子の電気的特性を改善するのに優れた性能を有する重合体を選択する態様がある。この場合、それぞれの重合体の構造や分子量を制御することにより、これらの重合体を溶剤に溶解した液晶配向剤を、後述するように、基板に塗布し、予備乾燥を行って薄膜を形成する過程で、液晶配向能に優れた性能を有する重合体を薄膜の上層に、液晶表示素子の電気的特性を改善するのに優れた性能を有する重合体を薄膜の下層に偏析させることができる。これには、混在する重合体において、表面エネルギーの小さな重合体が上層に、表面エネルギーの大きな重合体が下層に分離する現象を応用することができる。このような層分離の確認は、形成された配向膜の表面エネルギーが、上層に偏析させることを意図した重合体のみを含有する液晶配向剤によって形成された膜の表面エネルギーと同じか、または近い値であることで確認することができる。

#### 【0170】

本発明の液晶配向剤が光配向用液晶配向剤である態様において、本発明の光反応性構造を有するポリアミック酸またはその誘導体を薄膜中の層分離を意図せずに使用することができる。また、光反応性構造を有する液晶配向剤を前記の薄膜の上層に偏析する重合体として使用することもできる。この場合薄膜の下層に偏析する重合体は光反応性構造を有さないポリアミック酸またはその誘導体が用いられるが、薄膜の下層に偏析する重合体が光反応性構造を有するポリアミック酸またはその誘導体であってもよい。

#### 【0171】

本発明の式（1）で表されるジアミンは、前記薄膜の上層に偏析する重合体の原料モノマーとして用いられてもよく、薄膜の下層に偏析する重合体の原料モノマーとして用いられてもよい。式（1）で表されるジアミンは両重合体のどちらか一方の原料モノマーとして用いられてもよく、両方の重合体の原料モノマーとして用いられてもよい。

#### 【0172】

前記薄膜の上層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体を合成するために用いられる非感光性テトラカルボン酸二無水物としては、上記に例示した公知のテトラカルボン酸二無水物から制限されることなく選択することができる。

#### 【0173】

そのうち、層分離性を向上させることを重視する場合には、式（AN-1-1）、式（AN-4-17）、および式（PA-1）で表される化合物が好ましい。式（AN-4-17）においては、 $m=4$ または8が好ましく、 $m=8$ がより好ましい。

#### 【0174】

液晶表示素子の透過率を向上させることを重視する場合には、式（AN-1-1）、式（AN-1-2）、式（PA-1）、式（AN-3-1）、式（AN-4-17）、式（AN-4-30）、式（AN-5-1）、式（AN-7-2）、式（AN-10-1）、式（AN-10-2）、式（AN-16-3）、および式（AN-16-4）で表される化合物が好ましく、中でも式（AN-1-2）においては、 $m=4$ または8のときが好ましく、式（AN-4-17）においては、 $m=4$ または8が好ましく、 $m=8$ がより好まし

い。

【0175】

液晶表示素子のVHRを向上させることを重視する場合には、式(PA-1)、式(AN-7-2)、式(AN-10-1)、式(AN-10-2)、式(AN-16-3)、および式(AN-16-4)で表される化合物が好ましく、中でも式(AN-1-2)においては、 $m=4$ または8が好ましい。

【0176】

液晶配向膜の体積抵抗値を低下させることにより、配向膜中の残留電荷(残留DC)の緩和速度を向上させることが、焼き付きを防ぐ方法の1つとして有効である。この目的を重視する場合には、式(AN-1-13)、式(AN-3-2)、式(AN-4-21)、式(AN-4-29)、および式(AN-11-3)で表される化合物が好ましい。

10

【0177】

薄膜の上層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体を合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物は、テトラカルボン酸二無水物の全量中芳香族テトラカルボン酸二無水物を10モル%以上含むことが好ましく、30%以上含むことがより好ましい。

【0178】

薄膜の上層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体を合成するために用いられる非感光性ジアミンおよびヒドラジドとしては、上記に例示した公知のジアミンから制限されることなく選択することができる。

【0179】

そのうち、層分離性、つまり液晶の配向性をさらに向上させることを重視する場合には、式(DI-4-1)、式(DI-5-1)、および式(DI-7-3)で表される化合物を用いるのが好ましい。中でも式(DI-5-1)において、 $m=1$ 、2または4が好ましく、 $m=4$ がより好ましい。式(DI-7-3)においては $m=3$ 、 $n=1$ が好ましい。

20

【0180】

透過率を向上させることを重視する場合には、式(PA-1)、式(DI-5-1)、および式(DI-7-3)で表されるジアミンを用いるのが好ましく、式(PA-1)で表される化合物が特に好ましい。式(DI-5-1)において、 $m=1$ 、2、または4が好ましく、 $m=1$ 、または2がより好ましい。

30

【0181】

液晶表示素子のVHRを向上させることを重視する場合には、式(DI-4-1)、式(DI-4-2)、式(DI-4-15)、式(DI-5-1)、式(DI-5-17)、式(DI-5-28)、式(DI-5-30)、および式(DI-13-1)で表される化合物を用いるのが好ましく、式(DI-5-1)、および式(DI-13-1)で表される化合物がより好ましい。中でも式(DI-5-1)において $m=1$ または2である化合物、および式(DI-5-30)において $k=2$ である化合物がさら好ましい。

【0182】

液晶配向膜の体積抵抗値を低下させることにより、配向膜中の残留電荷(残留DC)の緩和速度を向上させることが、焼き付きを防ぐ方法の1つとして有効である。この目的を重視する場合には、式(DI-4-1)、式(DI-4-2)、式(DI-4-10)、式(DI-4-15)、式(DI-5-1)、式(DI-5-9)、式(DI-5-12)、式(DI-5-13)、式(DI-5-28)、式(DI-5-30)、および式(DI-16-1)で表される化合物を用いるのが好ましく、式(DI-4-1)、式(DI-5-1)、および式(DI-5-12)で表される化合物がより好ましい。式(DI-5-1)においては、 $m=1$ または2が好ましい。式(DI-5-12)においては、 $m=2\sim6$ が好ましく、 $m=5$ がより好ましい。式(DI-5-13)においては、 $m=1$ または2が好ましく、 $m=1$ がより好ましい。式(DI-5-30)においては、 $k=2$ が好ましい。

40

【0183】

50

薄膜の上層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体を合成するために用いられる非感光性ジアミンは、ジアミンの全量中芳香族ジアミンを30モル%以上含むことが好ましく、50%以上含むことがより好ましい。

【0184】

薄膜の下層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体を合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、上記に例示した公知のテトラカルボン酸二無水物から制限されることなく選択することができる。

【0185】

そのうち、層分離性を向上させることを重視する場合には、式(AN-3-2)、式(AN-1-13)、式(AN-1-1)、および式(AN-4-21)で表される化合物が好ましい。

10

【0186】

液晶表示素子の透過率を向上させることを重視する場合には、式(AN-1-1)、式(AN-1-2)、式(PA-1)、式(AN-3-1)、式(AN-4-17)、式(AN-4-30)、式(AN-5-1)、式(AN-7-2)、式(AN-10-1)、式(AN-10-2)、式(AN-16-3)、および式(AN-16-4)で表される化合物が好ましい。式(AN-1-2)においては、 $m=4$ または8が好ましく、式(AN-4-17)においては、 $m=4$ または8が好ましく、 $m=8$ がより好ましい。

【0187】

液晶表示素子のVHRを向上させることを重視する場合には、式(PA-1)、式(AN-7-2)、式(AN-10-1)、式(AN-10-2)、式(AN-16-3)、および式(AN-16-4)で表される化合物が好ましく、中でも式(AN-1-2)においては、 $m=4$ または8が好ましい。

20

【0188】

液晶配向膜の体積抵抗値を低下させることにより、配向膜中の残留電荷(残留DC)の緩和速度を向上させることが、焼き付きを防ぐ方法の1つとして有効である。この目的を重視する場合には、式(AN-1-13)、式(AN-3-2)、式(AN-4-21)、式(AN-4-29)、および式(AN-11-3)で表される化合物が好ましい。

【0189】

薄膜の下層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体を合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物は、テトラカルボン酸二無水物の全量中芳香族テトラカルボン酸二無水物を10モル%以上含むことが好ましく、30%以上含むことがより好ましい。

30

【0190】

薄膜の下層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体を合成するために用いられる非感光性ジアミンおよびヒドラジドとしては、上記に例示した公知のジアミンから制限されることなく選択することができる。

【0191】

そのうち、層分離性、つまり液晶の配向性をさらに向上させることを重視する場合には、式(DI-4-1)、式(DI-4-2)、式(DI-4-10)、式(DI-5-9)、式(DI-5-28)、式(DI-5-30)、および式(DIH-2-1)で表される化合物が好ましい。中でも式(DI-5-30)において、 $k=2$ であるジアミンが好ましい。

40

【0192】

透過率を向上させることを重視する場合には、式(PA-1)、式(DI-5-1)、および式(DI-7-3)で表される化合物が好ましく、式(PA-1)で表される化合物がより好ましい。式(DI-5-1)においては、 $m=1$ 、2、または4が好ましく、 $m=1$ 、または2がより好ましい。

【0193】

液晶表示素子のVHRを向上させることを重視する場合には、式(DI-4-1)、式(DI-4-2)、式(DI-4-15)、式(DI-5-1)、式(DI-5-17)、

50

式(DI-5-28)、式(DI-5-30)、および式(DI-13-1)で表される化合物が好ましく、式(DI-5-1)、および式(DI-13-1)で表される化合物がより好ましい。中でも式(DI-5-1)においては、 $m=1$ 、または2が特に好ましく、式(DI-5-30)において、 $k=2$ が特に好ましい。

#### 【0194】

液晶配向膜の体積抵抗値を低下させることにより、配向膜中の残留電荷(残留DC)の緩和速度を向上させることが、焼き付きを防ぐ方法の1つとして有効である。この目的を重視する場合には、式(DI-4-1)、式(DI-4-2)、式(DI-4-10)、式(DI-4-15)、式(DI-5-1)、式(DI-5-9)、式(DI-5-12)、式(DI-5-13)、式(DI-5-28)、式(DI-5-30)、および式(DI-16-1)で表される化合物が好ましく、式(DI-4-1)、式(DI-5-1)、および式(DI-5-12)で表される化合物がより好ましい。中でも式(DI-5-1)においては、 $m=1$ または2が好ましい。式(DI-5-12)においては、 $m=2\sim6$ が好ましく、 $m=5$ がより好ましい。式(DI-5-13)においては、 $m=1$ または2が好ましく、 $m=1$ がより好ましい。式(DI-5-30)においては、 $k=2$ が好ましい。

10

#### 【0195】

薄膜の下層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体を合成するために用いられる非感光性ジアミンは、芳香族ジアミンを、全ジアミンに対して、30モル%以上含むものである事が好ましく、50%以上含むものであることがより好ましい。

20

#### 【0196】

薄膜の上層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体、および薄膜の下層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体は共に、それぞれ、本発明の液晶配向剤の必須成分であるポリアミック酸またはその誘導体の合成方法として下記に記載したところに準じて合成することができる。

#### 【0197】

薄膜の上層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体、および薄膜の下層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体の合計量に対する薄膜の上層に偏析するポリアミック酸またはその誘導体の割合としては、5重量%~50重量%が好ましく、10重量%~40重量%がさらに好ましい。

30

#### 【0198】

<ポリシロキサン>

ポリシロキサンとしては、特開2009-036966、特開2010-185001、特開2011-102963、特開2011-253175、特開2012-159825、国際公開2008/044644、国際公開2009/148099、国際公開2010/074261、国際公開2010/074264、国際公開2010/126108、国際公開2011/068123、国際公開2011/068127、国際公開2011/068128、国際公開2012/115157、国際公開2012/165354等が開示されているポリシロキサンをさらに含有することができる。

#### 【0199】

<アルケニル置換ナジイミド化合物>

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子の電気特性を長期に安定させる目的から、アルケニル置換ナジイミド化合物をさらに含有していてもよい。アルケニル置換ナジイミド化合物は1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。アルケニル置換ナジイミド化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して1~100重量%であることが好ましく、1~70重量%であることがより好ましく、1~50重量%であることがさらに好ましい。

40

#### 【0200】

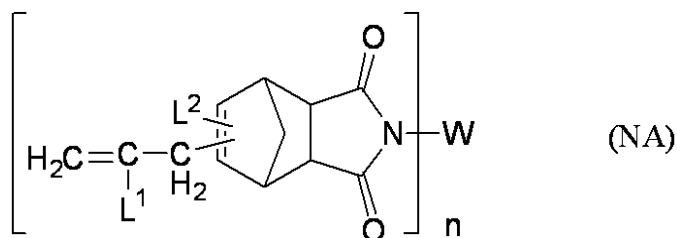
以下にナジイミド化合物について具体的に説明する。

アルケニル置換ナジイミド化合物は、本発明で用いられるポリアミック酸またはその誘導

50

体を溶解する溶剤に溶解させることができる化合物であることが好ましい。このようなアルケニル置換ナジイミド化合物の例は、下記の式 (NA) で表される化合物が挙げられる。

【化 170】



10

式 (NA) において、 $L^1$  および  $L^2$  は独立して水素、炭素数 1～12 のアルキル、炭素数 3～6 のアルケニル、炭素数 5～8 のシクロアルキル、炭素数 6～12 のアリールまたはベンジルであり、 $n$  は 1 または 2 である。

【0201】

式 (NA) において、 $n = 1$  のとき、 $W$  は炭素数 1～12 のアルキル、炭素数 2～6 のアルケニル、炭素数 5～8 のシクロアルキル、炭素数 6～12 のアリール、ベンジル、 $-Z^1-(O)_r-(Z^2O)_k-Z^3-H$  (ここで、 $Z^1$ 、 $Z^2$  および  $Z^3$  は独立して炭素数 2～6 のアルキレンであり、 $r$  は 0 または 1 であり、そして、 $k$  は 1～30 の整数である。) で表される基、 $-(Z^4)_r-B-Z^5-H$  (ここで、 $Z^4$  および  $Z^5$  は独立して炭素数 1～4 のアルキレンまたは炭素数 5～8 のシクロアルキレンであり、 $B$  はフェニレンであり、そして、 $r$  は 0 または 1 である。) で表される基、 $-B-T-B-H$  (ここで、 $B$  はフェニレンであり、そして、 $T$  は  $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、または  $-SO_2-$  である。) で表される基、またはこれらの基の 1～3 個の水素が  $-OH$  で置換された基である。

20

【0202】

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

30

【0203】

式 (NA) において、 $n = 2$  のとき、 $W$  は炭素数 2～20 のアルキレン、炭素数 5～8 のシクロアルキレン、炭素数 6～12 のアリーレン、 $-Z^1-O-(Z^2O)_k-Z^3-$  (ここで、 $Z^1 \sim Z^3$ 、および  $k$  の定義は前記  $n = 1$  における定義の通りである。) で表される基、 $-Z^4-B-Z^5-$  (ここで、 $Z^4$ 、 $Z^5$  および  $B$  の定義は前記  $n = 1$  における定義の通りである。) で表される基、 $-B-(O-B)_r-T-(B-O)_r-B-$  (ここで、 $B$  はフェニレンであり、 $T$  は炭素数 1～3 のアルキレン、 $-O-$  または  $-SO_2-$  であり、 $r$  の定義は前記  $n = 1$  における定義の通りである。) で表される基、またはこれらの基の 1～3 個の水素が  $-OH$  で置き換えられた基である。

【0204】

このとき、好ましい  $W$  は炭素数 2～12 のアルキレン、シクロヘキシレン、フェニレン、トリレン、キシリレン、 $-C_3H_6-O-(Z^2O)_n-O-C_3H_6-$  (ここで、 $Z^2$  は炭素数 2～6 のアルキレンであり、 $n$  は 1 または 2 である。) で表される基、 $-B-T-B-$  (ここで、 $B$  はフェニレンであり、そして、 $T$  は  $-CH_2-$ 、 $-O-$  または  $-SO_2-$  である。) で表される基、 $-B-O-B-C_3H_6-B-O-B-$  (ここで、 $B$  はフェニレンである。) で表される基、およびこれらの基の 1 個または 2 個の水素が  $-OH$  で置き換えられた基である。

40

【0205】

このようなアルケニル置換ナジイミド化合物は、例えば特許 2729565 に記載されているように、アルケニル置換ナジック酸無水物誘導体とジアミンとを 80～220℃ の温

50

度で0.5～20時間保持することにより合成して得られる化合物や市販されている化合物を用いることができる。アルケニル置換ナジイミド化合物の具体例として、以下に示す化合物が挙げられる。

【0206】

N-メチルーアリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-メチルーアリルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-メチルーメタリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-メチルーメタリルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルヘキシル)-アリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、

10

【0207】

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

20

【0208】

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

30

【0209】

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

40

【0210】

N-(4-ヒドロキシフェニル)-アリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-アリル(メチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-ヒドロキ

50

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

#### 【0211】

N－{2－(2－ヒドロキシエトキシ)エチル}－アリル(メチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト－5－エン－2, 3－ジカルボキシイミド、N－{2－(2－ヒドロキシエトキシ)エチル}－メタリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト－5－エン－2, 3－ジカルボキシイミド、N－{2－(2－ヒドロキシエトキシ)エチル}－メタリルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト－5－エン－2, 3－ジカルボキシイミド、N－[2－{2－(2－ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]－アリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト－5－エン－2, 3－ジカルボキシイミド、N－[2－{2－(2－ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]－アリル(メチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト－5－エン－2, 3－ジカルボキシイミド、N－[2－{2－(2－ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]－メタリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト－5－エン－2, 3－ジカルボキシイミド、N－{4－(4－ヒドロキシフェニルイソプロピリデン)フェニル}－アリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト－5－エン－2, 3－ジカルボキシイミド、N－{4－(4－ヒドロキシフェニルイソプロピリデン)フェニル}－アリル(メチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト－5－エン－2, 3－ジカルボキシイミド、N－{4－(4－ヒドロキシフェニルイソプロピリデン)フェニル}－メタリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト－5－エン－2, 3－ジカルボキシイミド、およびこれらのオリゴマー、

#### 【0212】

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

#### 【0213】

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

10

20

30

40

50

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

【0214】

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

10

【0215】

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

20

【0216】

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

30

【0217】

ビス {4- (メタリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシ  
 イミド) フェニル} スルホン、1, 6-ビス (アリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-  
 エン-2, 3-ジカルボキシイミド) -3-ヒドロキシーヘキサン、1, 12-ビス (メ  
 タリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド) -3  
 , 6-ジヒドロキシーデカン、1, 3-ビス (アリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-  
 5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド) -5-ヒドロキシーシクロヘキサン、1, 5-  
 ビス {3'- (アリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシ  
 イミド) プロポキシ} -3-ヒドロキシーペンタン、1, 4-ビス (アリルビシクロ [2.  
 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド) -2-ヒドロキシーベンゼ  
 ン、

40

【0218】

1, 4-ビス (アリルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカル

50

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

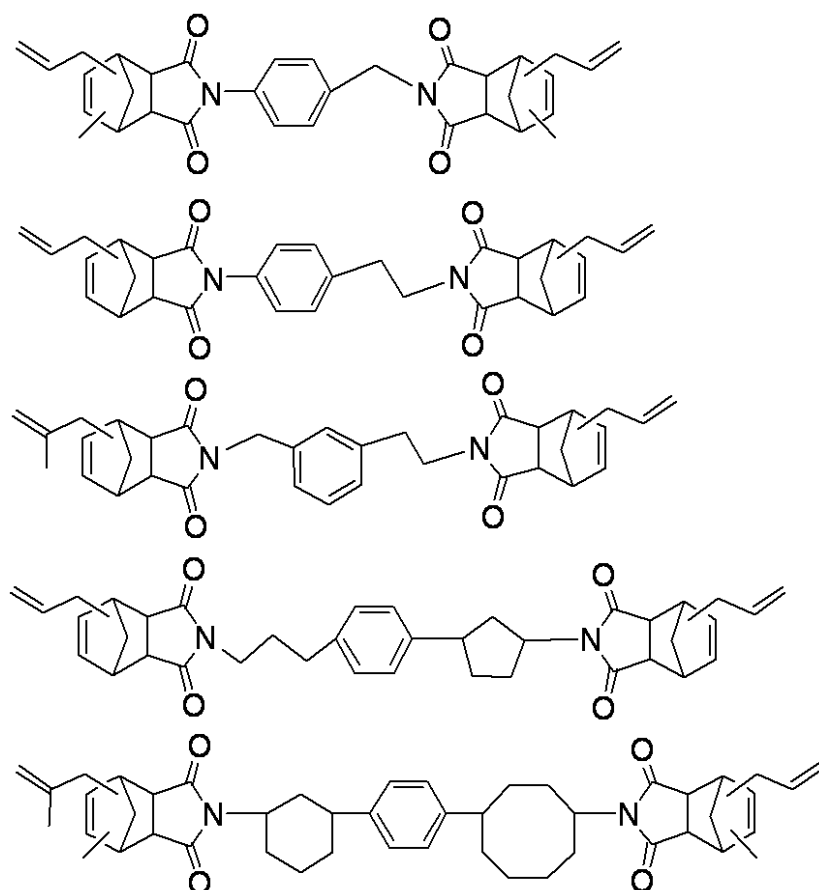
#### 【0219】

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

#### 【0220】

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

#### 【化171】



#### 【0221】

アルケニル置換ナジイミド化合物のうち、好ましい化合物を以下に示す。

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

10

#### 【0222】

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

20

30

#### 【0223】

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

40

#### 【0224】

更に好ましいアルケニル置換ナジイミド化合物を以下に示す。

50

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

10

#### 【0225】

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

20

#### 【0226】

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

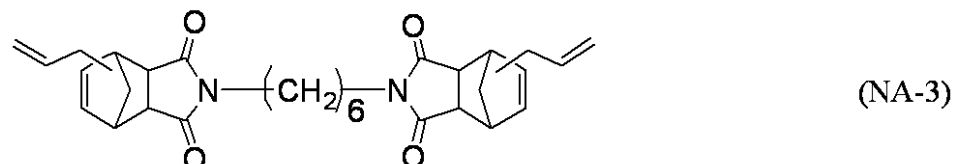
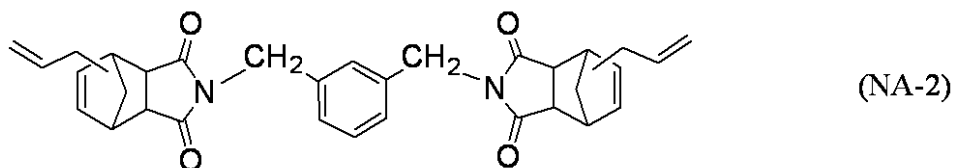
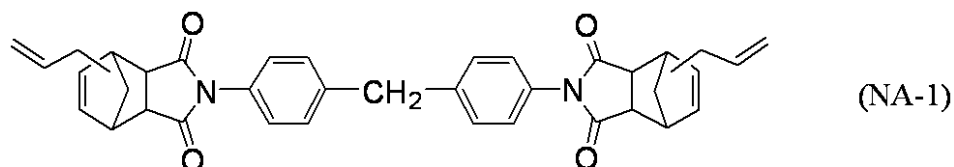
30

40

#### 【0227】

そして、特に好ましいアルケニル置換ナジイミド化合物としては、下記式 (NA-1) で表されるビス {4- (アリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド) フェニル} メタン、式 (NA-2) で表される N, N'-m-キシリレンービス (アリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド)、および式 (NA-3) で表される N, N'-ヘキサメチレンービス (アリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド) が挙げられる。

## 【化 1 7 2】



10

## 【0 2 2 8】

<ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物>

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子の電気特性を長期に安定させる目的から、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物をさらに含有してもよい。ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物は1種の化合物であってもよいし、2種以上の化合物であってもよい。なお、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物にはアルケニル置換ナジイミド化合物は含まれない。ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミク酸またはその誘導体に対して1～100重量%であることが好ましく、1～70重量%であることがより好ましく、1～50重量%であることがさらに好ましい。

20

## 【0 2 2 9】

なお、アルケニル置換ナジイミド化合物に対するラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物の比率は、液晶表示素子のイオン密度を低減し、イオン密度の経時的な増加を抑制し、さらに残像の発生を抑制するために、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物／アルケニル置換ナジイミド化合物が重量比で0.1～10であることが好ましく、0.5～5であることがより好ましい。

30

## 【0 2 3 0】

以下にラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物について具体的に説明する。

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

## 【0 2 3 1】

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

40

## 【0 2 3 2】

2官能(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、例えばエチレンビスアクリレート、東亜合成化学工業(株)の製品であるアロニックスM-210、アロニックスM-240およびアロニックスM-6200、日本化薬(株)の製品であるKAYARADHDDA、KAYARADHX-220、KAYARADR-604およびKAYARADR-

50

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

【0233】

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

10

【0234】

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

20

【0235】

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

30

【0236】

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

【0237】

<オキサジン化合物>

40

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性を長期に安定させる目的から、オキサジン化合物をさらに含有していてもよい。オキサジン化合物は1種の化合物であってもよいし、2種以上の化合物であってもよい。オキサジン化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して0.1～50重量%であることが好ましく、1～40重量%であることがより好ましく、1～20重量%であることがさらに好ましい。

【0238】

以下にオキサジン化合物について具体的に説明する。

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

50

## 【0239】

またオキサジン化合物におけるオキサジン構造の数は、特に限定されない。

## 【0240】

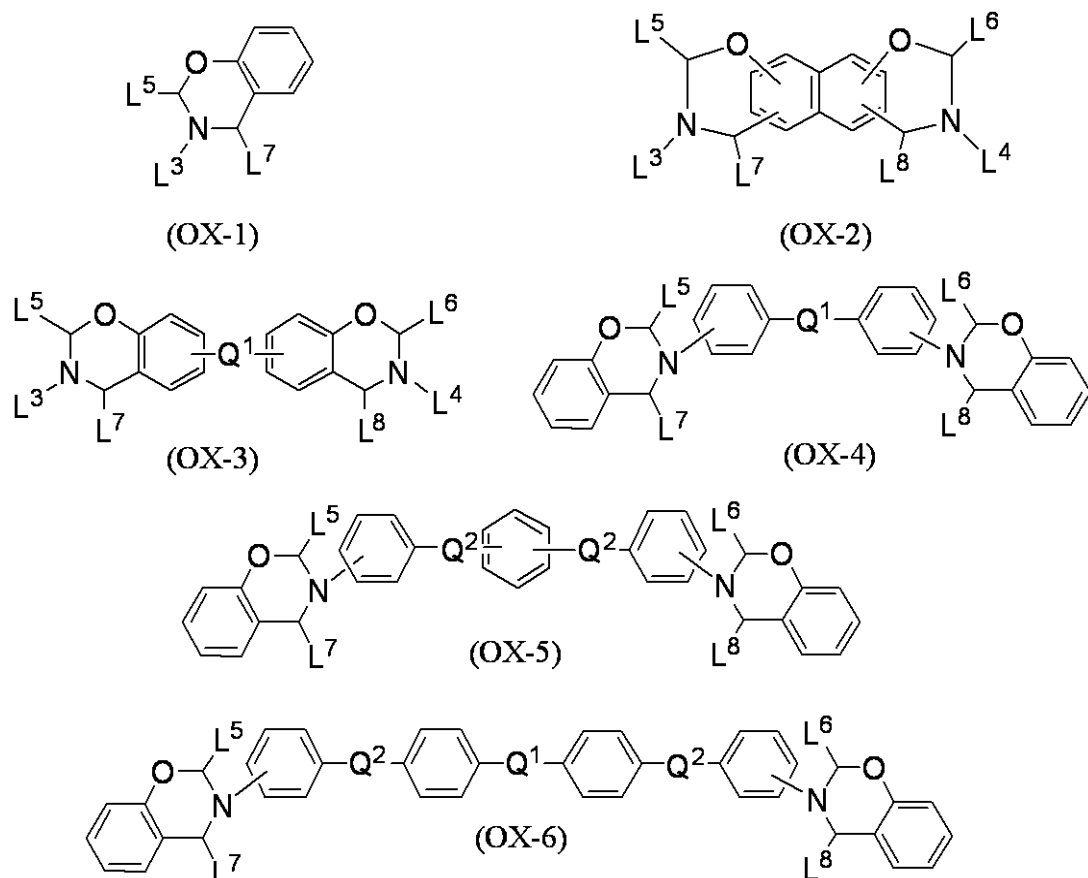
オキサジンの構造には種々の構造が知られている。本発明では、オキサジンの構造は特に限定されないが、オキサジン化合物におけるオキサジン構造には、ベンゾオキサジンやナフトオキサジン等の、縮合多環芳香族基を含む芳香族基を有するオキサジンの構造が挙げられる。

## 【0241】

オキサジン化合物としては、例えば下記式（OX-1）～式（OX-6）に示す化合物が挙げられる。なお下記式において、環の中心に向けて表示されている結合は、環を構成し

10

## 【化173】



20

30

式（OX-1）～式（OX-3）において、 $L^3$  および  $L^4$  は炭素数 1～30 の有機基であり、式（OX-1）～式（OX-6）において、 $L^5 \sim L^8$  は水素または炭素数 1～6 の炭化水素基であり、式（OX-3）、式（OX-4）および式（OX-6）において、 $Q^1$  は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CH_2)_v-$ 、 $-O-(CH_2)_v-O-$ 、 $-S-(CH_2)_v-S-$  であり、ここで  $v$  は 1～6 の整数であり、式（OX-5）および式（OX-6）において、 $Q^2$  は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$  または炭素数 1～3 のアルキレンであり、 $Q^2$  におけるベンゼン環、ナフタレン環に結合している水素は独立して  $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$  と置き換えられていてもよい。

40

## 【0242】

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

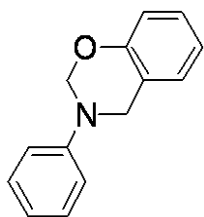
## 【0243】

式（OX-1）で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が

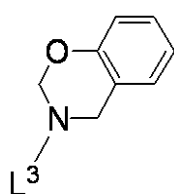
50

挙げられる。

【化 1 7 4】



(OX-1-1)



(OX-1-2)

10

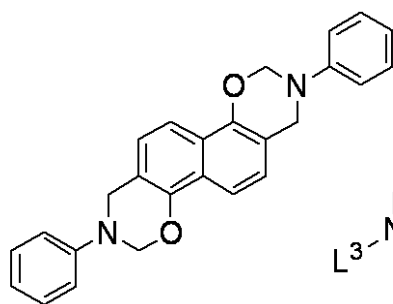
【 0 2 4 4】

式 (OX-1-2) において、 $L^3$  は炭素数 1 ~ 30 のアルキルが好ましく、炭素数 1 ~ 20 のアルキルがさらに好ましい。

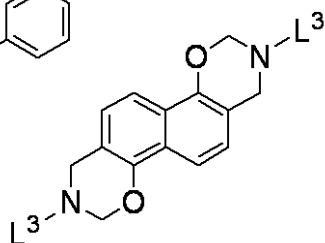
【 0 2 4 5】

式 (OX-2) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

【化 1 7 5】

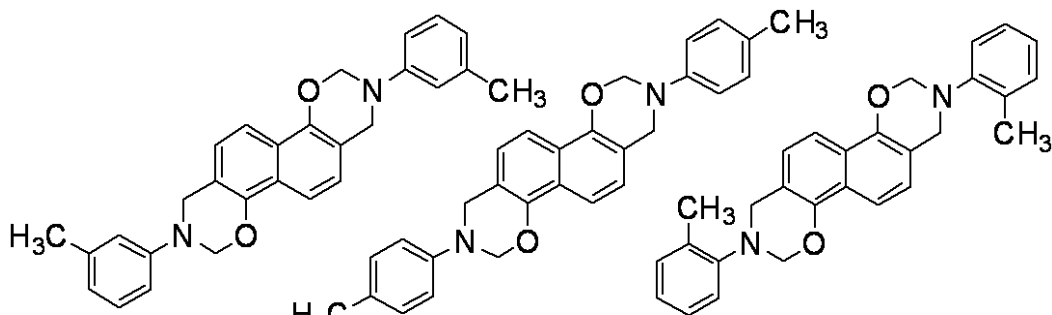


(OX-2-1)

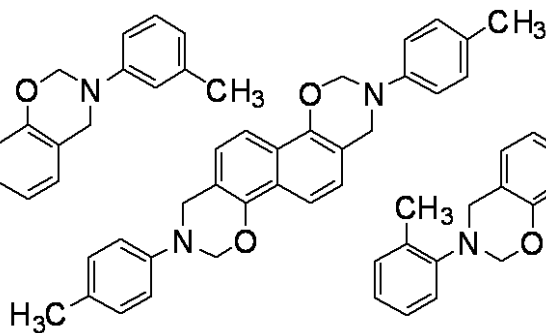


(OX-2-2)

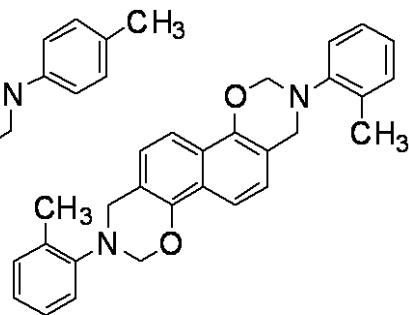
20



(OX-2-3)



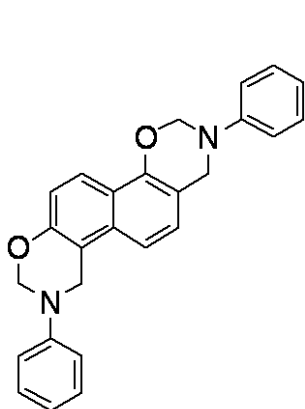
(OX-2-4)



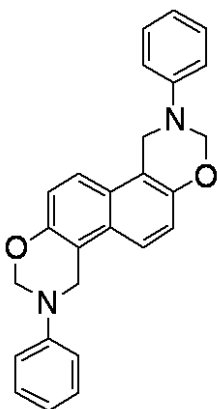
(OX-2-5)

30

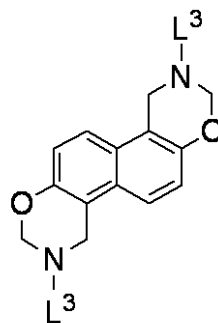
【化 1 7 6】



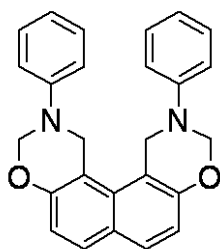
(OX-2-6)



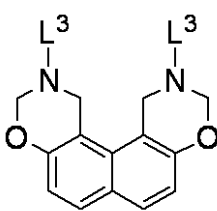
(OX-2-7)



(OX-2-8)



(OX-2-9)



(OX-2-10)

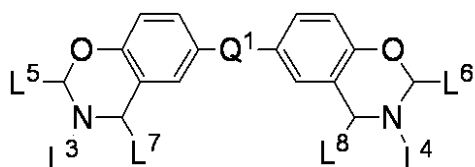
【 0 2 4 6】

式中、 $L^3$  は炭素数 1 ～ 30 のアルキルが好ましく、炭素数 1 ～ 20 のアルキルがさらに好ましい。

【 0 2 4 7】

式 (OX-3) で表されるオキサジン化合物としては、下記式 (OX-3-I) で表されるオキサジン化合物が挙げられる。

【化 1 7 7】

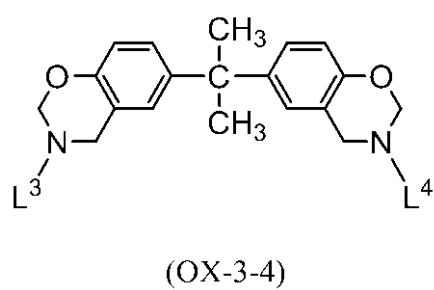
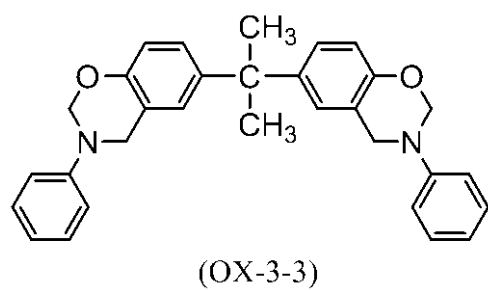
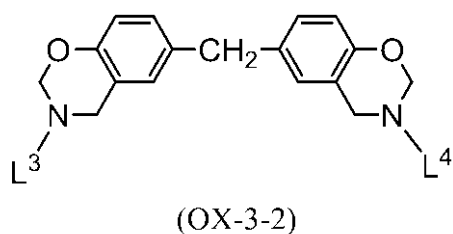
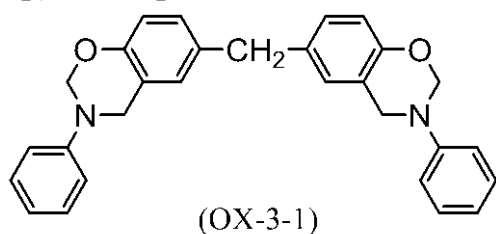


(OX-3-I)

式 (OX-3-I) において、 $L^3$  および  $L^4$  は炭素数 1 ～ 30 の有機基であり、 $L^5$  から  $L^8$  は水素または炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基であり、 $Q^1$  は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または  $-C(CF_3)_2-$  である。式 (OX-3-I) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

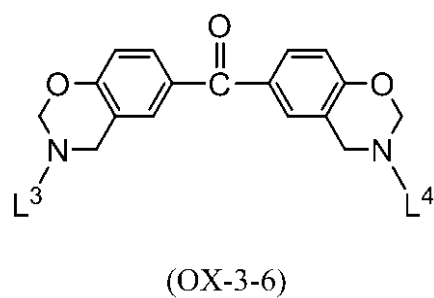
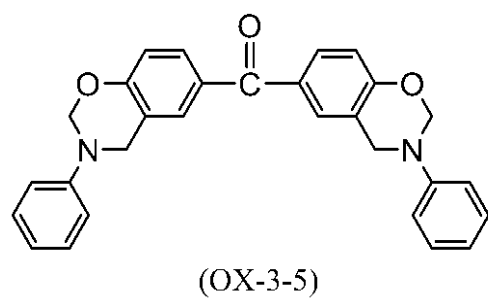
【 0 2 4 8】

【化 1 7 8】

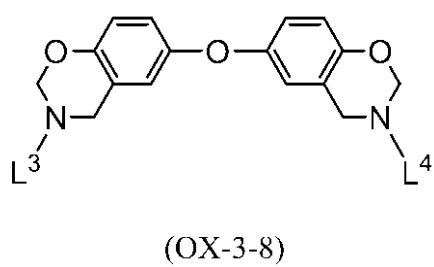
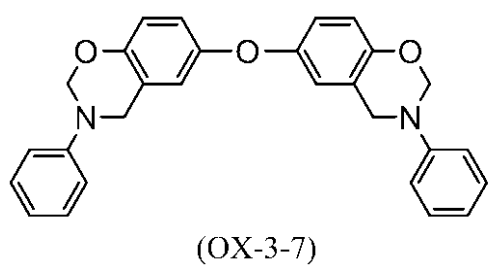


10

【化 1 7 9】

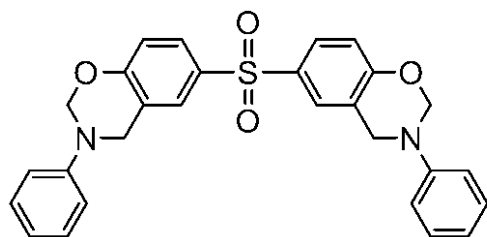


20

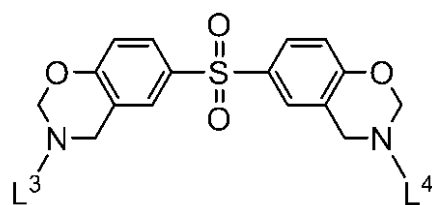


30

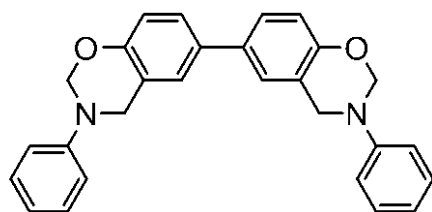
## 【化 1 8 0】



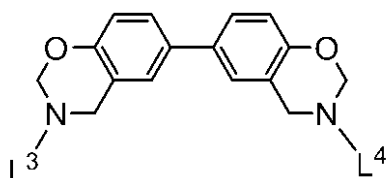
(OX-3-9)



(OX-3-10)

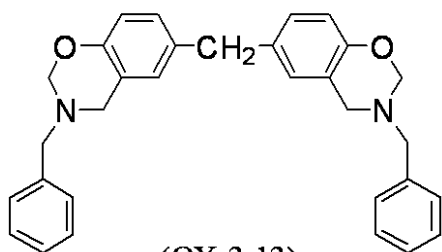


(OX-3-11)

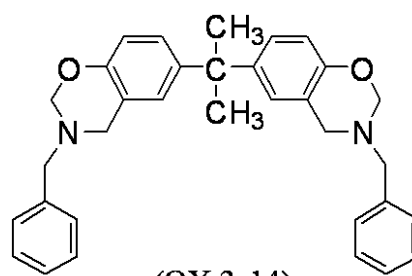


(OX-3-12)

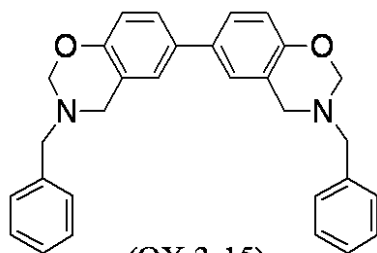
## 【化 1 8 1】



(OX-3-13)



(OX-3-14)



(OX-3-15)

式中、 $L^3$  および  $L^4$  は炭素数 1 ～ 30 のアルキルが好ましく、炭素数 1 ～ 20 のアルキルがさらに好ましい。

## 【0 2 4 9】

式 (OX-4) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

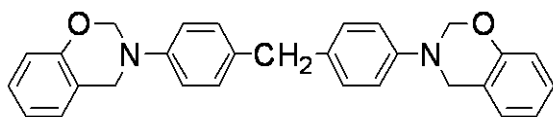
10

20

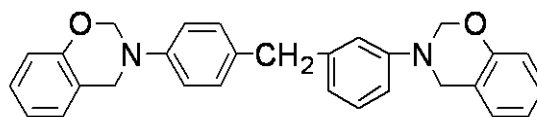
30

40

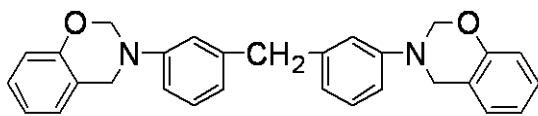
## 【化 1 8 2】



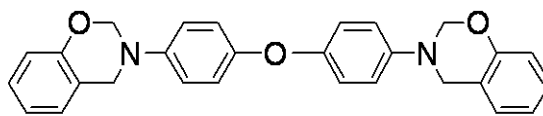
(OX-4-1)



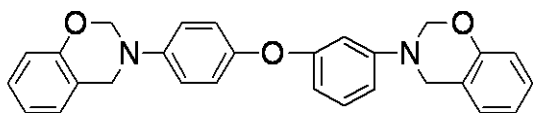
(OX-4-2)



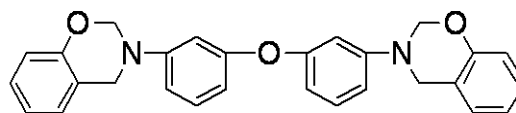
(OX-4-3)



(OX-4-4)

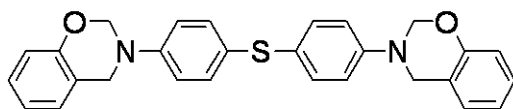


(OX-4-5)

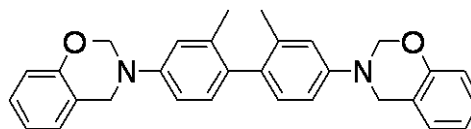


(OX-4-6)

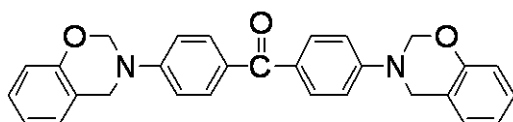
## 【化 1 8 3】



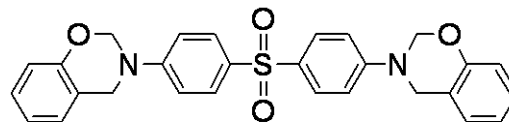
(OX-4-7)



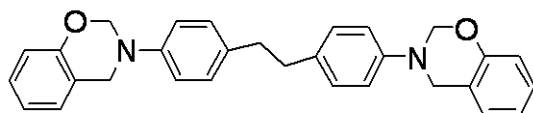
(OX-4-8)



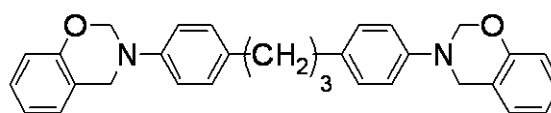
(OX-4-9)



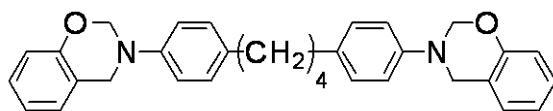
(OX-4-10)



(OX-4-11)



(OX-4-12)



(OX-4-13)

## 【0 2 5 0】

式 (OX-5) で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

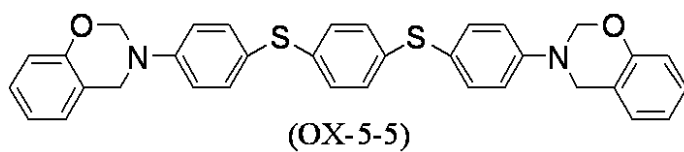
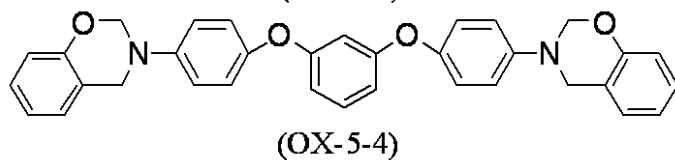
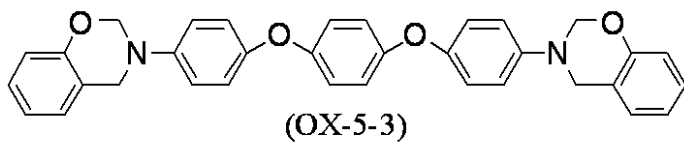
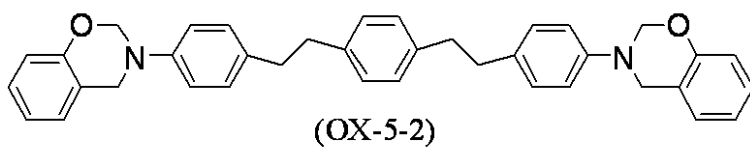
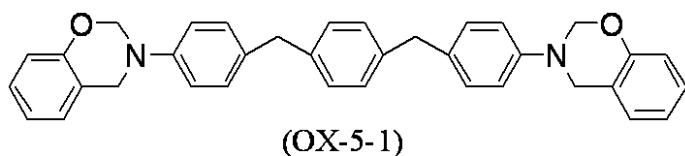
10

20

30

40

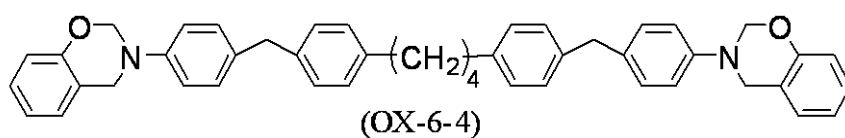
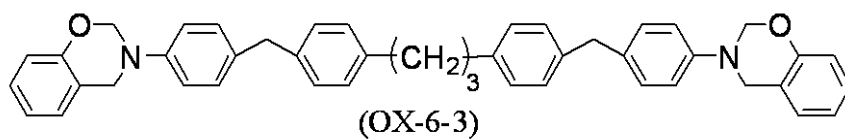
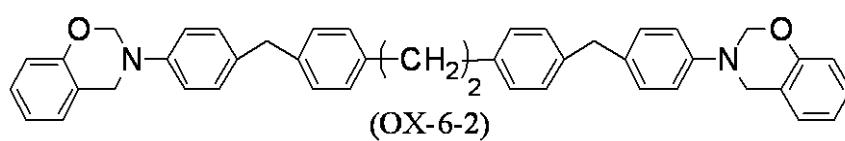
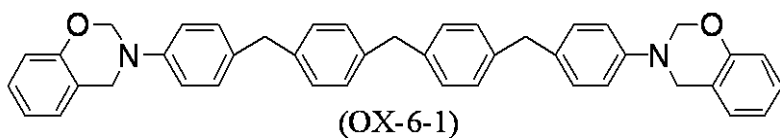
【化 1 8 4】



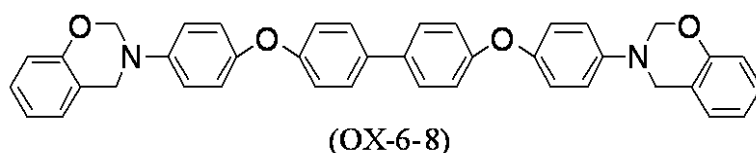
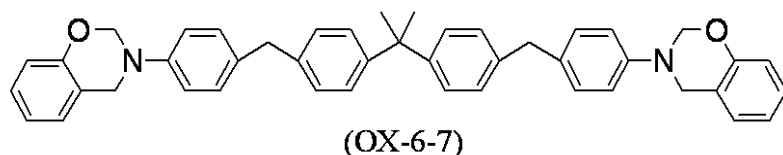
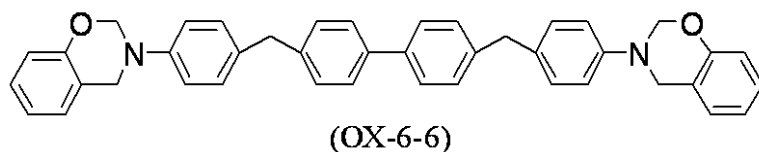
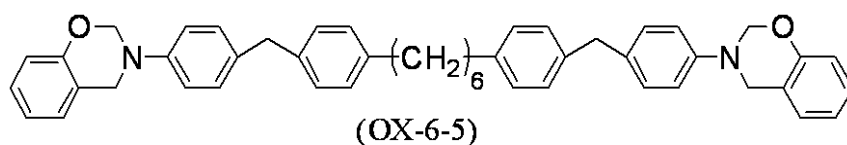
【 0 2 5 1】

式（OX-6）で表されるオキサジン化合物としては、例えば以下のオキサジン化合物が挙げられる。

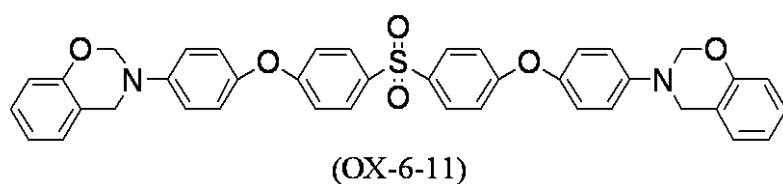
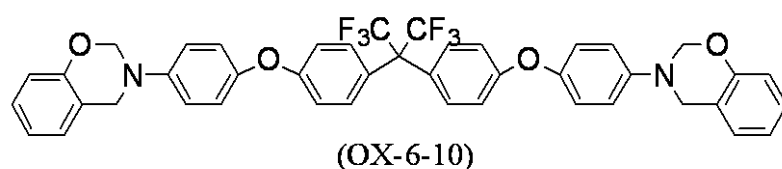
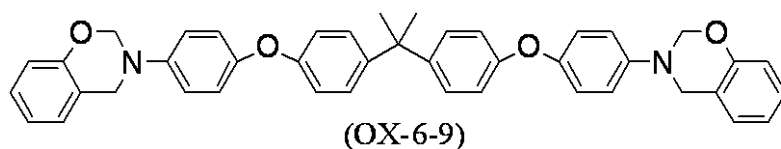
【化 1 8 5】



## 【化 1 8 6】



## 【化 1 8 7】



## 【0 2 5 2】

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

## 【0 2 5 3】

オキサジン化合物は、国際公開 2004/009708、特開平 11-12258、特開 2004-352670 に記載の方法と同様の方法で製造することができる。

## 【0 2 5 4】

式 (OX-1) で表されるオキサジン化合物は、フェノール化合物と 1 級アミンとアルデヒドとを反応させることによって得られる (国際公開 2004/009708 参照。)

## 【0 2 5 5】

式 (OX-2) で表されるオキサジン化合物は、1 級アミンをホルムアルデヒドへ徐々に加える方法により反応させたのち、ナフトール系水酸基を有する化合物を加えて反応させることによって得られる (国際公開 2004/009708 参照。)

## 【0 2 5 6】

10

20

30

40

50

式(OX-3)で表されるオキサジン化合物は、有機溶媒中でフェノール化合物1モル、そのフェノール性水酸基1個に対し少なくとも2モル以上のアルデヒド、および1モルの一級アミンを、2級脂肪族アミン、3級脂肪族アミンまたは塩基性含窒素複素環化合物の存在下で反応させることによって得られる(国際公開2004/009708および特開平11-12258参照。)

#### 【0257】

式(OX-4)～式(OX-6)で表されるオキサジン化合物は、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等の、複数のベンゼン環とそれらを結合する有機基とを有するジアミン、ホルマリン等のアルデヒド、およびフェノールを、n-ブチルアルコール中、90℃以上の温度で脱水縮合反応させることにより得られる(特開2004-352670参照。)

10

#### 【0258】

＜オキサゾリン化合物＞

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性を長期に安定させる目的から、オキサゾリン化合物をさらに含有していてもよい。オキサゾリン化合物はオキサゾリン構造を有する化合物である。オキサゾリン化合物は1種の化合物であってもよいし、2種以上の化合物であってもよい。オキサゾリン化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して0.1～50重量%であることが好ましく、1～40重量%であることがより好ましく、1～20重量%であることが好ましい。または、オキサゾリン化合物の含有量は、オキサゾリン化合物中のオキサゾリン構造をオキサゾリンに換算したときに、ポリアミック酸またはその誘導体に対して0.1～40重量%であることが、上記の目的から好ましい。

20

#### 【0259】

以下にオキサゾリン化合物について具体的に説明する。

オキサゾリン化合物は、1つの化合物中にオキサゾリン構造を1種だけ有していてもよいし、2種以上有していてもよい。またオキサゾリン化合物は、1つの化合物中にオキサゾリン構造を1個有していればよいが、2個以上有することが好ましい。またオキサゾリン化合物は、オキサゾリン構造を側鎖に有する重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。オキサゾリン構造を側鎖に有する重合体は、オキサゾリン構造を側鎖に有するモノマーの単独重合体であってもよいし、オキサゾリン構造を側鎖に有するモノマーとオキサゾリン構造を有しないモノマーとの共重合体であってもよい。オキサゾリン構造を側鎖に有する共重合体は、オキサゾリン構造を側鎖に有する2種以上のモノマーの共重合体であってもよいし、オキサゾリン構造を側鎖に有する2種以上のモノマーとオキサゾリン構造を有しないモノマーとの共重合体であってもよい。

30

#### 【0260】

オキサゾリン構造は、オキサゾリン構造中の酸素および窒素の一方または両方とポリアミック酸のカルボニル基とが反応し得るようにオキサゾリン化合物中に存在する構造であることが好ましい。

#### 【0261】

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

40

50

ゴマーも挙げられる。これらのうち、より好ましくは、1, 3-ビス(4, 5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼンが挙げられる。

#### 【0262】

＜エポキシ化合物＞

例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子における電気特性を長期に安定させる目的から、エポキシ化合物をさらに含有していてもよい。エポキシ化合物は1種の化合物であってもよいし、2種以上の化合物であってもよい。エポキシ化合物の含有量は、上記の目的から、ポリアミック酸またはその誘導体に対して0.1～50重量%であることが好ましく、1～40重量%であることがより好ましく、1～20重量%であることがさらに好ましい。

10

#### 【0263】

以下にエポキシ化合物について具体的に説明する。

エポキシ化合物としては、分子内にエポキシ環を1つまたは2つ以上有する種々の化合物が挙げられる。分子内にエポキシ環を1つ有する化合物としては、例えばフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、3, 3, 3-トリフルオロメチルプロピレンオキシド、スチレンオキシド、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-グリシジルフタルイミド、(ノナフルオロ-n-ブチル)エポキシド、パーフルオロエチルグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、N, N-ジグリシジルアニリン、および3-[2-(パーフルオロヘキシル)エトキシ]-1, 2-エポキシプロパンが挙げられる。

20

#### 【0264】

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

30

#### 【0265】

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

#### 【0266】

分子内にエポキシ環を4つ有する化合物としては、例えば1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサンジオール、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、および3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

40

#### 【0267】

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

#### 【0268】

エポキシ環を有するモノマーと共重合を行う他のモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、i s o-ブチル(メタ)アクリレート

50

、 $\epsilon$ -ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、（3-エチル-3-オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、N-シクロヘキシルマレイミドおよびN-フェニルマレイミドが挙げられる。

#### 【0269】

エポキシ環を有するモノマーの重合体の好ましい具体例としては、ポリグリシジルメタクリレート等が挙げられる。また、エポキシ環を有するモノマーと他のモノマーとの共重合体の好ましい具体例としては、N-フェニルマレイミド-グリシジルメタクリレート共重合体、N-シクロヘキシルマレイミド-グリシジルメタクリレート共重合体、ベンジルメ  
10  
タクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、ブチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、（3-エチル-3-オキセタニル）メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体およびスチレン-グリシジルメタクリレート共重合体が挙げられる。

。

#### 【0270】

これら例の中でも、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1, 3-ビス（N, N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキササン、N, N, N', N'-  
20  
テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、商品名「テクモアVG3101L」、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、N-フェニルマレイミド-グリシジルメタクリレート共重合体、および2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランが特に好ましい。

#### 【0271】

より体系的には、エポキシ化合物としては、例えばグリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルアミン、エポキシ基含有アクリル系樹脂、グリシジルアミド、グリシジルイソシアヌレート、鎖状脂肪族型エポキシ化合物、および環状脂肪族型エポキシ化合物  
30  
が挙げられる。なお、エポキシ化合物はエポキシ基を有する化合物を意味し、エポキシ樹脂はエポキシ基を有する樹脂を意味する。

#### 【0272】

エポキシ化合物としては、例えばグリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルアミン、エポキシ基含有アクリル系樹脂、グリシジルアミド、グリシジルイソシアヌレート、鎖状脂肪族型エポキシ化合物、および環状脂肪族型エポキシ化合物が挙げられる。

#### 【0273】

グリシジルエーテルとしては、例えばビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール-A型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール-F型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール-S型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール-F型  
40  
エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、臭素化フェノールノボラック型エポキシ化合物、臭素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールAノボラック型エポキシ化合物、ナフタレン骨格含有エポキシ化合物、芳香族ポリグリシジルエーテル化合物、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、およびビフェノール型エポキシ化合物が挙げられる。

#### 【0274】

グリシジルエステルとしては、例えばジグリシジルエステル化合物およびグリシジルエステルエポキシ化合物が挙げられる。

#### 【0275】

10

20

30

40

50

グリシジルアミンとしては、例えばポリグリシジルアミン化合物およびグリシジルアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0276】

エポキシ基含有アクリル系化合物としては、例えばオキシラニルを有するモノマーの単体重合体および共重合体が挙げられる。

【0277】

グリシジリアミドとしては、例えばグリシジリアミド型エポキシ化合物が挙げられる。

【0278】

鎖状脂肪族型エポキシ化合物としては、例えばアルケン化合物の炭素－炭素二重結合を酸化して得られる、エポキシ基を含有する化合物が挙げられる。

10

【0279】

環状脂肪族型エポキシ化合物としては、例えばシクロアルケン化合物の炭素－炭素二重結合を酸化して得られる、エポキシ基を含有する化合物が挙げられる。

【0280】

ビスフェノールA型エポキシ化合物としては、例えばjER828、jER1001、jER1002、jER1003、jER1004、jER1007、jER1010（いずれも商品名、三菱化学（株）製）、エポトートYD-128（東都化成（株）製）、DER-331、DER-332、DER-324（いずれもThe Dow Chemical Company製）、エピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050（いずれも商品名、DIC（株）製）、エポミックR-140、エポミックR-301、およびエポミックR-304（いずれも商品名、三井化学（株）製）が挙げられる。

20

【0281】

ビスフェノールF型エポキシ化合物としては、例えばjER806、jER807、jER4004P（いずれも商品名、三菱化学（株）製）、エポトートYDF-170、エポトートYDF-175S、エポトートYDF-2001（いずれも商品名、東都化成（株）製）、DER-354（商品名、ダウ・ケミカル社製）、エピクロン830、およびエピクロン835（いずれも商品名、DIC（株）製）が挙げられる。

【0282】

ビスフェノール型エポキシ化合物としては、例えば2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化物が挙げられる。

30

【0283】

水素化ビスフェノール-A型エポキシ化合物としては、例えばサントートST-3000（商品名、東都化成（株）製）、リカレジンHBE-100（商品名、新日本理化（株）製）、およびデナコールEX-252（商品名、ナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。

【0284】

水素化ビスフェノール型エポキシ化合物としては、例えば水素化2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化物が挙げられる。

【0285】

臭素化ビスフェノール-A型エポキシ化合物としては、例えばjER5050、jER5051（いずれも商品名、三菱化学（株）製）、エポトートYDB-360、エポトートYDB-400（いずれも商品名、東都化成（株）製）、DER-530、DER-538（いずれも商品名、The Dow Chemical Company製）、エピクロン152、およびエピクロン153（いずれも商品名、DIC（株）製）が挙げられる。

40

【0286】

フェノールノボラック型エポキシ化合物としては、例えばjER152、jER154（いずれも商品名、三菱化学（株）製）、YDPN-638（商品名、東都化成社製）、DEN431、DEN438（いずれも商品名、The Dow Chemical Company製）、エピクロンN-770（商品名、DIC（株）製）、EPPN-201、およびEPPN-202（

50

いずれも商品名、日本化薬（株）製）が挙げられる。

【0287】

クレゾールノボラック型エポキシ化合物としては、例えば j E R 1 8 0 S 7 5（商品名、三菱化学（株）製）、Y D C N - 7 0 1、Y D C N - 7 0 2（いずれも商品名、東都化成社製）、エピクロン N - 6 6 5、エピクロン N - 6 9 5（いずれも商品名、D I C（株）製）、E O C N - 1 0 2 S、E O C N - 1 0 3 S、E O C N - 1 0 4 S、E O C N - 1 0 2 0、E O C N - 1 0 2 5、および E O C N - 1 0 2 7（いずれも商品名、日本化薬（株）製）が挙げられる。

【0288】

ビスフェノール A ノボラック型エポキシ化合物としては、例えば j E R 1 5 7 S 7 0（商品名、三菱化学（株）製）、およびエピクロン N - 8 8 0（商品名、D I C（株）製）が挙げられる。

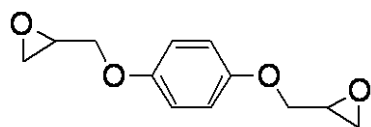
【0289】

ナフタレン骨格含有エポキシ化合物としては、例えばエピクロン H P - 4 0 3 2、エピクロン H P - 4 7 0 0、エピクロン H P - 4 7 7 0（いずれも商品名、D I C（株）製）、および N C - 7 0 0 0（商品名、日本化薬社製）が挙げられる。

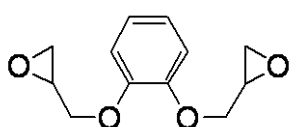
【0290】

芳香族ポリグリシジルエーテル化合物としては、例えばハイドロキノンジグリシジルエーテル（下記式 E P - 1）、カテコールジグリシジルエーテル（下記式 E P - 2）、レゾルシノールジグリシジルエーテル（下記式 E P - 3）、2 - [ 4 - ( 2, 3 - エポキシプロポキシ) フェニル ] - 2 - [ 4 - [ 1, 1 - ビス [ 4 - ( [ 2, 3 - エポキシプロポキシ ] フェニル ) ] エチル ] フェニル ] プロパン（下記式 E P - 4）、トリス（4 - グリシジルオキシフェニル）メタン（下記式 E P - 5）、j E R 1 0 3 1 S、j E R 1 0 3 2 H 6 0（いずれも商品名、三菱化学（株）製）、T A C T I X - 7 4 2（商品名、The Dow Chemical Company 製）、デナコール E X - 2 0 1（商品名、ナガセケムテックス（株）製）、D P P N - 5 0 3、D P P N - 5 0 2 H、D P P N - 5 0 1 H、N C 6 0 0 0（いずれも商品名、日本化薬（株）製）、テクモア V G 3 1 0 1 L（商品名、三井化学（株）製）、下記式 E P - 6 で表される化合物、および下記式 E P - 7 で表される化合物が挙げられる。

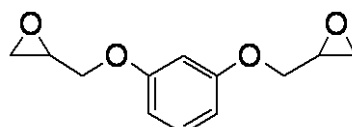
【化 1 8 8】



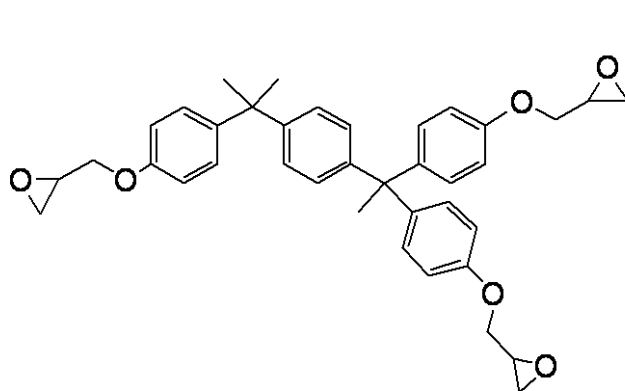
(EP-1)



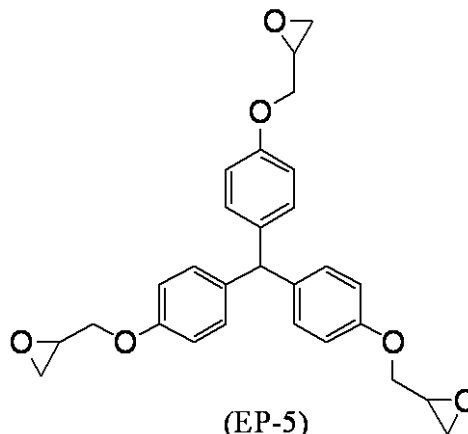
(EP-2)



(EP-3)

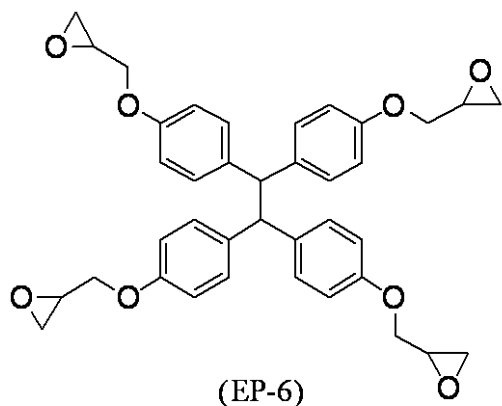


(EP-4)

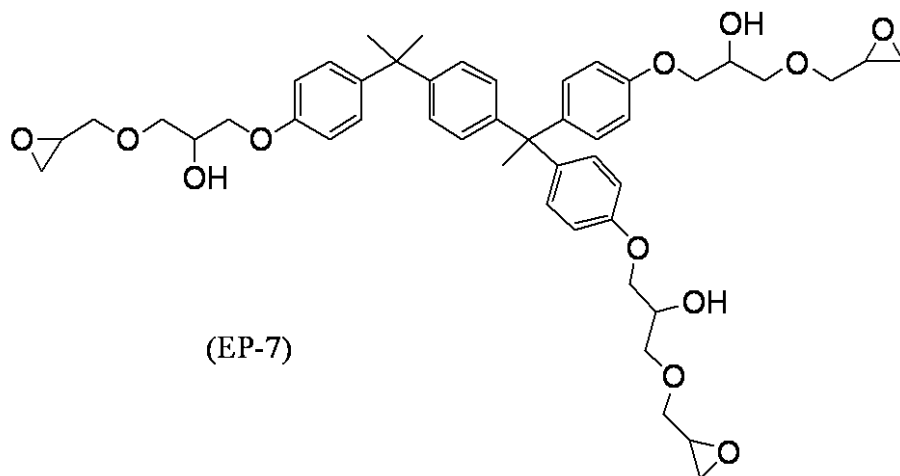


(EP-5)

【化 1 8 9】



10



20

【0 2 9 1】

ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ化合物としては、例えばT A C T I X-5 5 6（商品名、The Dow Chemical Company製）、およびエピクロンH P-7 2 0 0（商品名、D I C（株）製）が挙げられる。

【0 2 9 2】

脂環式ジグリシジルエーテル化合物としては、例えばシクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル化合物、およびリカレジンD M E-1 0 0（商品名、新日本理化（株）製）が挙げられる。

30

【0 2 9 3】

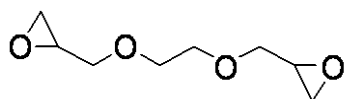
脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル（下記式E P-8）、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル（下記式E P-9）、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル（下記式E P-10）、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（下記式E P-11）、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（下記式E P-12）、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル（下記式E P-13）、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル（下記式E P-14）、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（下記式E P-15）、デナコールE X-8 1 0、デナコールE X-8 5 1、デナコールE X-8 3 0 1、デナコールE X-9 1 1、デナコールE X-9 2 0、デナコールE X-9 3 1、デナコールE X-2 1 1、デナコールE X-2 1 2、デナコールE X-3 1 3（いずれも商品名、ナガセケムテックス（株）製）、D D-5 0 3（商品名、（株）A D E K A製）、リカレジンW-1 0 0（商品名、新日本理化（株）製）、1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサジオール（下記式E P-16）、グリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、デナコールE X-3 1 3、デナ

40

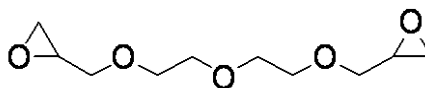
50

コール EX-611、デナコール EX-321、およびデナコール EX-411（いずれも商品名、ナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。

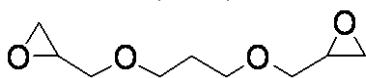
【化190】



(EP-8)

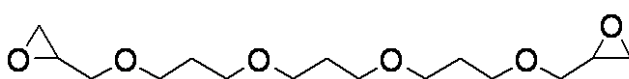


(EP-9)

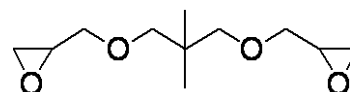


(EP-10)

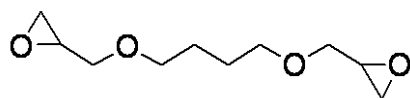
【化191】



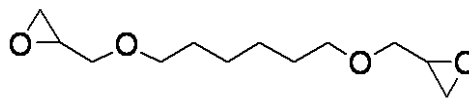
(EP-11)



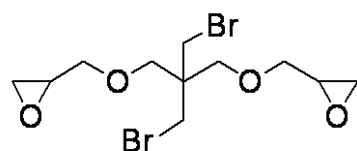
(EP-12)



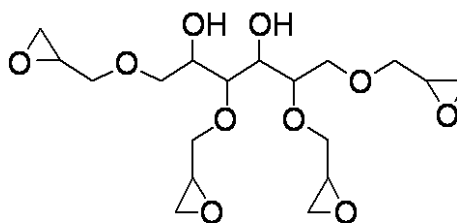
(EP-13)



(EP-14)



(EP-15)



(EP-16)

【0294】

ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物としては、例えばFLDP-50、およびFLDP-60（いずれも商品名、東レチオコール（株）製）が挙げられる。

【0295】

ビフェノール型エポキシ化合物としては、例えばYX-4000、YL-6121H（いずれも商品名、三菱化学（株）製）、NC-3000P、およびNC-3000S（いずれも商品名、日本化薬（株）製）が挙げられる。

【0296】

ジグリシジルエステル化合物としては、例えばジグリシジルテレフタレート（下記式EP-17）、ジグリシジルフタレート（下記式EP-18）、ビス（2-メチルオキシラニルメチル）フタレート（下記式EP-19）、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート（下記式EP-20）、下記式EP-21で表される化合物、下記式EP-22で表される化合物、および下記式EP-23で表される化合物が挙げられる。

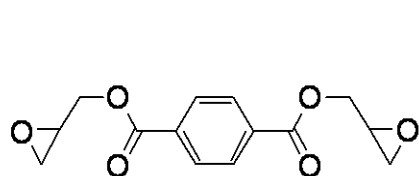
10

20

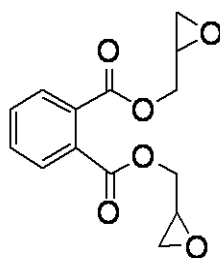
30

40

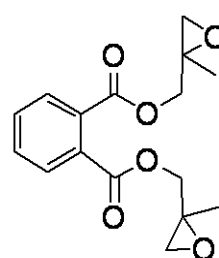
## 【化 1 9 2】



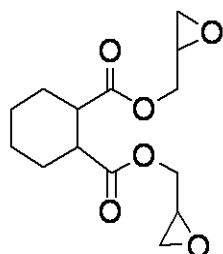
(EP-17)



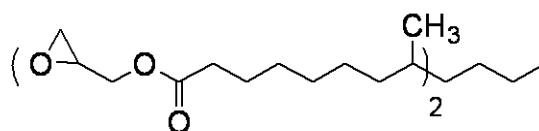
(EP-18)



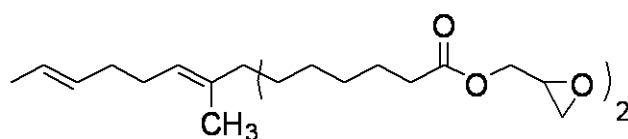
(EP-19)



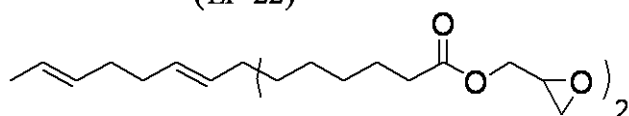
(EP-20)



(EP-21)



(EP-22)



(EP-23)

## 【0 2 9 7】

グリシジルエステルエポキシ化合物としては、例えば j E R 8 7 1、j E R 8 7 2（いずれも商品名、三菱化学（株）製）、エピクロン 2 0 0、エピクロン 4 0 0（いずれも商品名、D I C（株）製）、デナコール E X-7 1 1、およびデナコール E X-7 2 1（いずれも商品名、ナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。

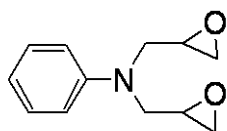
## 【0 2 9 8】

ポリグリシジルアミン化合物としては、例えば N、N-ジグリシジルアニリン（下記式 E P-2 4）、N、N-ジグリシジルーオートルイジン（下記式 E P-2 5）、N、N-ジグリシジルーm-ートルイジン（下記式 E P-2 6）、N、N-ジグリシジルー2, 4, 6-トリプロモアニリン（下記式 E P-2 7）、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（下記式 E P-2 8）、N、N、O-トリグリシジルーp-アミノフェノール（下記式 E P-2 9）、N、N、O-トリグリシジルーm-アミノフェノール（下記式 E P-3 0）、N、N、N', N'-テトラグリシジルー4, 4'-ジアミノジフェニルメタン（下記式 E P-3 1）、N、N、N', N'-テトラグリシジルーm-キシリレンジアミン（T E T R A D-X（商品名、三菱ガス化学（株）製）、下記式 E P-3 2）、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（T E T R A D-C（商品名、三菱ガス化学（株）製）、下記式 E P-3 3）、1, 4-ビス（N、N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン（下記式 E P-3 4）、1, 3-ビス（N、N-ジグリシジルアミノ）シクロヘキサン（下記式 E P-3 5）、1, 4-ビス（N、N-ジグリシジルアミノ）シクロヘキサン（下記式 E P-3 6）、1, 3-ビス（N、N-ジグリシジルアミノ）ベンゼン（下記式 E P-3 7）、1, 4-ビス（N、N-ジグリシジルアミノ）ベンゼン（下記式 E P-3 8）、2, 6-ビス（N、N-ジグリシジルアミノメチル）ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン（下記式 E P-3 9）、N、N、N'

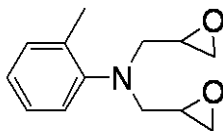
、N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン（下記式EP-40）、2,2'-ジメチル-（N,N,N',N'-テトラグリシジル）-4,4'-ジアミノビフェニル（下記式EP-41）、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（下記式EP-42）、1,3,5-トリス（4-（N,N-ジグリシジル）アミノフェノキシ）ベンゼン（下記式EP-43）、2,4,4'-トリス（N,N-ジグリシジルアミノ）ジフェニルエーテル（下記式EP-44）、トリス（4-（N,N-ジグリシジル）アミノフェニル）メタン（下記式EP-45）、3,4,3',4'-テトラキス（N,N-ジグリシジルアミノ）ビフェニル（下記式EP-46）、3,4,3',4'-テトラキス（N,N-ジグリシジルアミノ）ジフェニルエーテル（下記式EP-47）、下記式EP-48で表される化合物、および下記式EP-49で表される化合物が挙げられる。

10

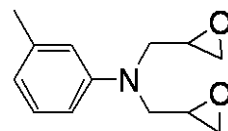
## 【化193】



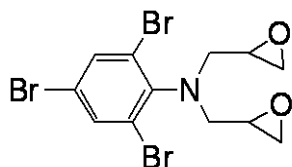
(EP-24)



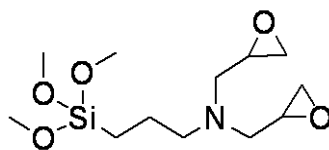
(EP-25)



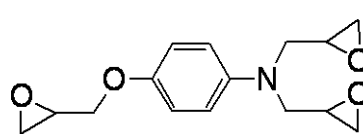
(EP-26)



(EP-27)



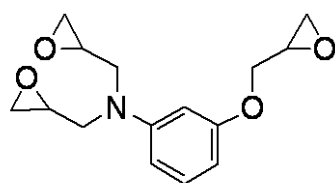
(EP-28)



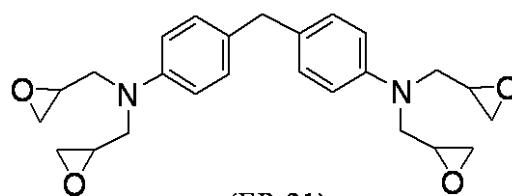
(EP-29)

20

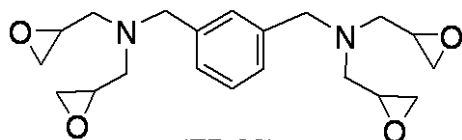
【化 1 9 4】



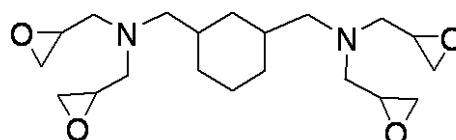
(EP-30)



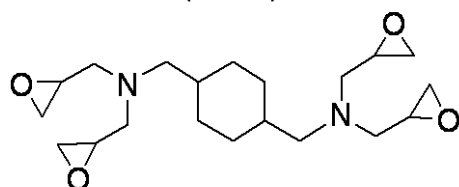
(EP-31)



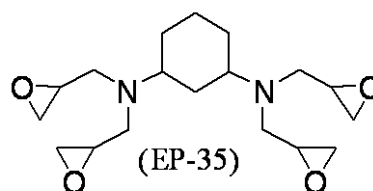
(EP-32)



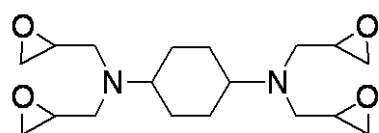
(EP-33)



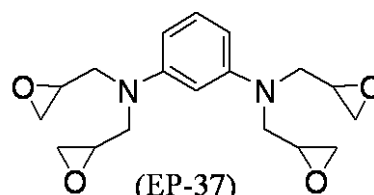
(EP-34)



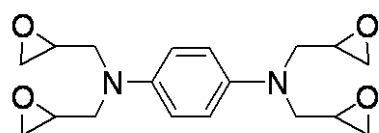
(EP-35)



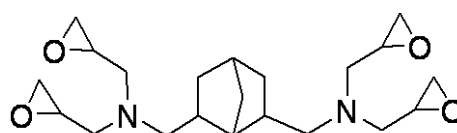
(EP-36)



(EP-37)



(EP-38)



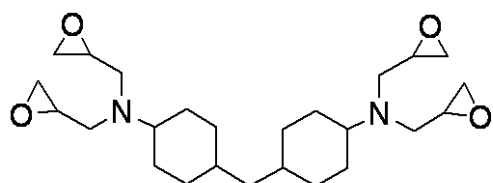
(EP-39)

10

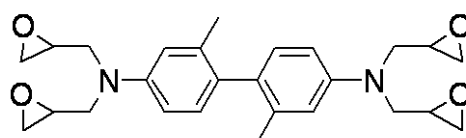
20

30

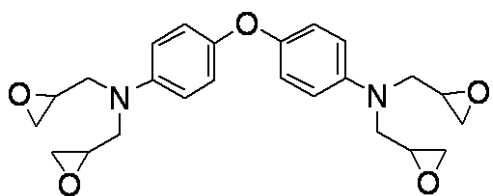
【化 1 9 5】



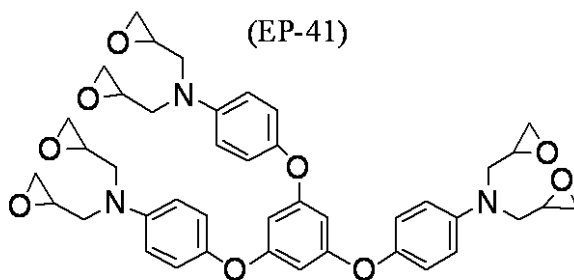
(EP-40)



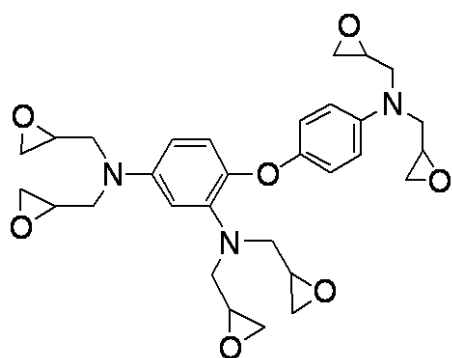
(EP-41)



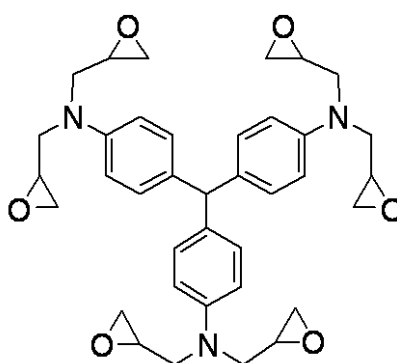
(EP-42)



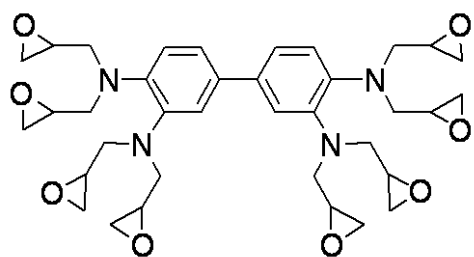
(EP-43)



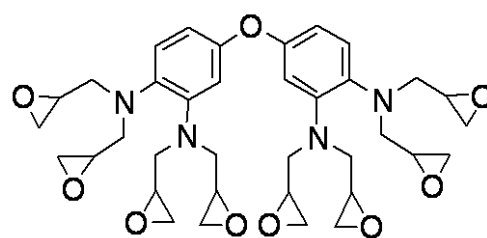
(EP-44)



(EP-45)



(EP-46)



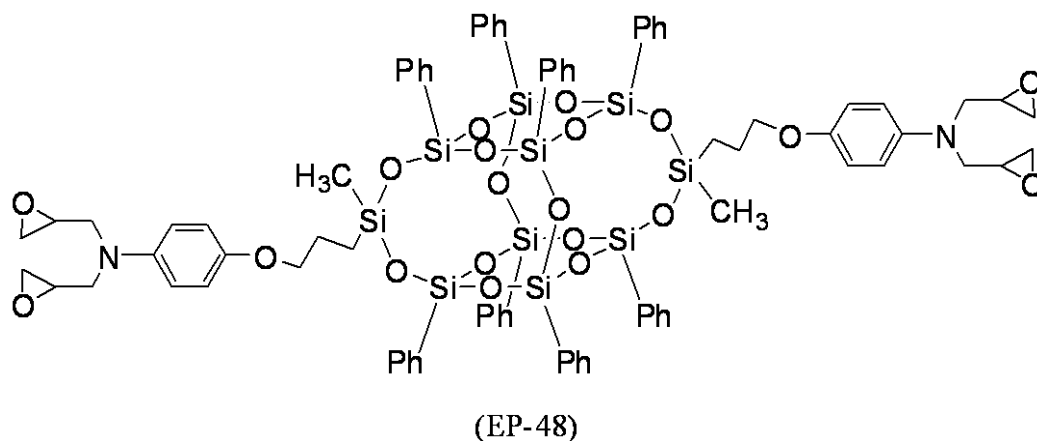
(EP-47)

10

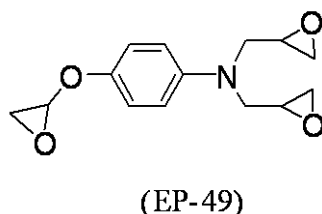
20

30

【化 1 9 6】



10



【0 2 9 9】

20

オキシラニルを有するモノマーの単独重合体としては、例えばポリグリシジルメタクリレートが挙げられる。オキシラニルを有するモノマーの共重合体としては、例えばN-フェニルマレイミド-グリシジルメタクリレート共重合体、N-シクロヘキシルマレイミド-グリシジルメタクリレート共重合体、ベンジルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、ブチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、およびスチレン-グリシジルメタクリレート共重合体が挙げられる。

【0 3 0 0】

オキシラニルを有するモノマーとしては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、およびメチルグリシジル(メタ)アクリレートが挙げられる。

30

【0 3 0 1】

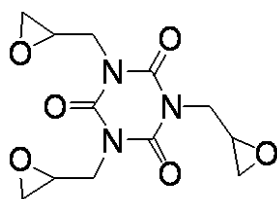
オキシラニルを有するモノマーの共重合体におけるオキシラニルを有するモノマー以外の他のモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、i s o-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、(3-エチル-3-オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、N-シクロヘキシルマレイミド、およびN-フェニルマレイミドが挙げられる。

40

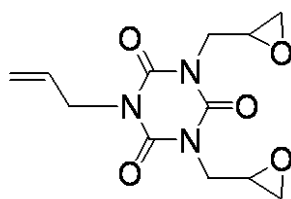
【0 3 0 2】

グリシジルイソシアヌレートとしては、例えば1,3,5-トリグリシジル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン(下記式EP-50)、1,3-ジグリシジル-5-アシル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン(下記式EP-51)、およびグリシジルイソシアヌレート型エポキシ樹脂が挙げられる。

## 【化 1 9 7】



(EP-50)



(EP-51)

## 【 0 3 0 3】

鎖状脂肪族型エポキシ化合物としては、例えばエポキシ化ポリブタジエン、およびエポリ  
ード P B 3 6 0 0（商品名、（株）ダイセル製）が挙げられる。

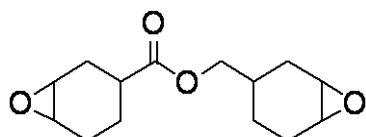
10

## 【 0 3 0 4】

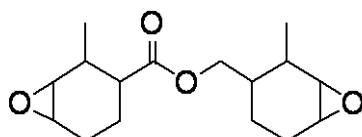
環状脂肪族型エポキシ化合物としては、例えば 3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル  
- 3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート（セロキサイド 2 0 2 1（（株）  
ダイセル製）、下記式 E P - 5 2）、2-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメ  
チル-2'-メチル-3', 4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（下記式 E  
P - 5 3）、2, 3-エポキシシクロペンタン-2', 3'-エポキシシクロペンタンエ  
ーテル（下記式 E P - 5 4）、ε-カプロラクトン変性 3, 4-エポキシシクロヘキシル  
メチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1, 2: 8, 9-ジエ  
ポキシリモネン（セロキサイド 3 0 0 0（商品名、（株）ダイセル製）、下記式 E P - 5  
5）、下記式 E P - 5 6 で表される化合物、C Y - 1 7 5、C Y - 1 7 7、C Y - 1 7 9  
（いずれも商品名、The Ciba-Geigy Chemical Corp. 製（ハンツマン・ジャパン（株）か  
ら入手できる。）、E H P D - 3 1 5 0（商品名、（株）ダイセル製）、および環状脂  
肪族型エポキシ樹脂が挙げられる。

20

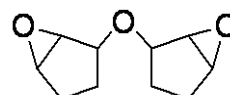
## 【化 1 9 8】



(EP-52)

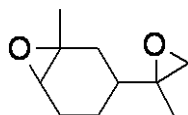


(EP-53)

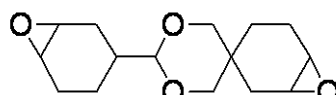


(EP-54)

30



(EP-55)



(EP-56)

## 【 0 3 0 5】

エポキシ化合物は、ポリグリシジルアミン化合物、ビスフェノール A ノボラック型エポキ  
シ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、および環状脂肪族型エポキシ化合物  
の一以上であることが好ましく、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、商品名「テク  
モア V G 3 1 0 1 L」、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキ  
シシクロヘキセンカルボキシレート、N-フェニルマレイミド-グリシジルメタクリレ  
ート共重合体、N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、ビスフェノール A ノ  
ボラック型エポキシ化合物、およびクレゾールノボラック型エポキシ化合物の 1 つ以上で  
あることが好ましい。

40

## 【 0 3 0 6】

また例えば、本発明の液晶配向剤は各種添加剤をさらに含有していてもよい。各種添加剤

50

としては、例えばポリアミック酸およびその誘導体以外的高分子化合物、および低分子化合物が挙げられ、それぞれの目的に応じて選択して使用することができる。

#### 【0307】

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

#### 【0308】

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

#### 【0309】

シランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニルトリメトキシシラン、メタアミノフェニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロピルアミン、およびN,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンが挙げられる。好ましいシランカップリング剤は3-アミノプロピルトリエトキシシランである。

#### 【0310】

イミド化触媒としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族アミン類；N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、メチル置換アニリン、ヒドロキシ置換アニリン等の芳香族アミン類；ピリジン、メチル置換ピリジン、ヒドロキシ置換ピリジン、キノリン、メチル置換キノリン、ヒドロキシ置換キノリン、イソキノリン、メチル置換イソキノリン、ヒドロキシ置換イソキノリン、イミダゾール、メチル置換イミダゾール、ヒドロキシ置換イミダゾール等の環式アミン類が挙げられる。前記イミド化触媒は、N,N-ジメチルアニリン、o-, m-, p-ヒドロキシアニリン、o-, m-, p-ヒドロキシピリジン、およびイソキノリンから選ばれる1種または2種以上であることが好ましい。

#### 【0311】

シランカップリング剤の添加量は、通常、ポリアミック酸またはその誘導体の総重量の0~20重量%であり、0.1~10重量%であることが好ましい。

#### 【0312】

イミド化触媒の添加量は、通常、ポリアミック酸またはその誘導体のカルボニル基に対して0.01~5当量であり、0.05~3当量であることが好ましい。

#### 【0313】

その他の添加剤の添加量は、その用途に応じて異なるが、通常、ポリアミック酸またはその誘導体の総重量の0~100重量%であり、0.1~50重量%であることが好ましい。

#### 【0314】

本発明のポリアミック酸またはその誘導体は、ポリイミドの膜の形成に用いられる公知のポリアミック酸またはその誘導体と同様に製造することができる。テトラカルボン酸二無

10

20

30

40

50

水物の総仕込み量は、ジアミンの総モル数とほぼ等モル（モル比0.9～1.1程度）とすることが好ましい。

【0315】

本発明のポリアミック酸またはその誘導体の分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、7,000～500,000であることが好ましく、10,000～200,000であることがより好ましい。前記ポリアミック酸またはその誘導体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法による測定から求めることができる。

【0316】

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

10

【0317】

また例えば、本発明の液晶配向剤は、液晶配向剤の塗布性や前記ポリアミック酸またはその誘導体の濃度の調整の観点から、溶剤をさらに含有していてもよい。前記溶剤は、高分子成分を溶解する能力を持った溶剤であれば格別制限なく適用可能である。前記溶剤は、ポリアミック酸、可溶性ポリイミド等の高分子成分の製造工程や用途面で通常使用されている溶剤を広く含み、使用目的に応じて、適宜選択できる。前記溶剤は1種でも2種以上の混合溶剤であってもよい。

20

【0318】

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

【0319】

ポリアミック酸またはその誘導体に対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン等のラクトンが挙げられる。

30

【0320】

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

40

【0321】

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

【0322】

本発明の配向剤中のポリアミック酸の濃度は0.1～40重量%であることが好ましい。この配向剤を基板に塗布するときには、膜厚の調整のために、含有されているポリアミック酸を予め溶剤により希釈する操作が必要とされることがある。

【0323】

50

本発明の配向剤における固形分濃度は特に限定されるものではなく、下記の種々の塗布法に合わせ最適な値を選べばよい。通常、塗布時のムラやピンホール等を抑えるため、ワニス重量に対し、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは1～10重量%である。

#### 【0324】

本発明の液晶配向剤の粘度は、塗布する方法、ポリアミック酸またはその誘導体の濃度、使用するポリアミック酸またはその誘導体の種類、溶剤の種類と割合によって好ましい範囲が異なる。例えば、印刷機による塗布の場合は5～100 mPa・s（より好ましくは10～80 mPa・s）である。5 mPa・sより小さいと十分な膜厚を得ることが難しくなり、100 mPa・sを超えると印刷ムラが大きくなることがある。スピンコートによる塗布の場合は5～200 mPa・s（より好ましくは10～100 mPa・s）が適している。インクジェット塗布装置を用いて塗布する場合は5～50 mPa・s（より好ましくは5～20 mPa・s）が適している。液晶配向剤の粘度は回転粘度測定法により測定され、例えば回転粘度計（東機産業製TVE-20L型）を用いて測定（測定温度：25℃）される。

#### 【0325】

本発明の液晶配向膜について、詳細に説明する。本発明の液晶配向膜は、前述した本発明の液晶配向剤の塗膜を加熱することによって形成される膜である。本発明の液晶配向膜は、液晶配向剤から液晶配向膜を作製する通常の方法によって得ることができる。例えば本発明の液晶配向膜は、本発明の液晶配向剤の塗膜を形成する工程と、加熱乾燥する工程と、加熱焼成する工程を経ることによって得ることができる。本発明の液晶配向膜については、必要に応じて後述の通り、加熱乾燥工程、加熱焼成工程を経て得られる膜をラビング処理して異方性を付与してもよい。または、必要に応じて、塗膜工程、加熱乾燥工程の後に光を照射して、または加熱焼成工程の後に光を照射して異方性を付与してもよい。またラビング処理をしないVA用液晶配向膜としても使用してもよい。

#### 【0326】

塗膜は、通常の液晶配向膜の作製と同様に、液晶表示素子における基板に本発明の液晶配向剤を塗布することによって形成することができる。基板には、ITO（Indium Tin Oxide）、IZO（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO）、IGZO（In-Ga-ZnO<sub>4</sub>）電極等の電極やカラーフィルタ等が設けられていてもよいガラス製の基板が挙げられる。

#### 【0327】

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

#### 【0328】

前記加熱乾燥工程は、オープンまたは赤外炉の中で加熱処理する方法、ホットプレート上で加熱処理する方法等が一般に知られている。加熱乾燥工程は溶剤の蒸発が可能な範囲内の温度で実施することが好ましく、加熱焼成工程における温度に対して比較的低い温度で実施することがより好ましい。具体的には加熱乾燥温度は30℃～150℃の範囲であること、さらには50℃～120℃の範囲であることが好ましい。

#### 【0329】

前記加熱焼成工程は、前記ポリアミック酸またはその誘導体が脱水・閉環反応を呈するのに必要な条件で行うことができる。前記塗膜の焼成は、オープンまたは赤外炉の中で加熱処理する方法、ホットプレート上で加熱処理する方法等が一般に知られている。これらの方法も本発明において同様に適用可能である。一般に100～300℃程度の温度で1分間～3時間行うことが好ましく、120～280℃がより好ましく、150～250℃がさらに好ましい。また、異なる温度で複数回加熱焼成することができる。異なる温度に設定された複数の加熱装置を用いてもよいし、1台の加熱装置を用いて、異なる温度に順次変化させながら行ってもよい。異なる温度で2回加熱焼成を行う場合、1回目は90～140℃、2回目は180℃以上の温度で行うのが好ましい。

#### 【0330】

本発明の液晶配向膜の形成方法において、液晶を水平および／または垂直方向に対して一方方向に配向させるために、配向膜へ異方性を付与する手段として、ラビング法や光配向法など公知の形成方法を好適に用いることができる。

#### 【0331】

ラビング法を用いた本発明の液晶配向膜は、本発明の液晶配向剤を基板に塗布する工程と、配向剤を塗布した基板を加熱乾燥する工程と、その膜を加熱焼成する工程と、膜をラビング処理する工程とを経て形成することができる。

#### 【0332】

ラビング処理は、通常の液晶配向膜の配向処理のためのラビング処理と同様に行うことができ、本発明の液晶配向膜において十分なリタレーションが得られる条件であればよい。好ましい条件は、毛足押し込み量0.2～0.8mm、ステージ移動速度5～250mm/sec、ローラー回転速度500～2,000rpmである。

#### 【0333】

光配向法による本発明の液晶配向膜の形成方法について、詳細に説明する。光配向法を用いた本発明の液晶配向膜は、塗膜を加熱乾燥した後、放射線の直線偏光または無偏光を照射することにより、塗膜に異方性を付与し、その膜を加熱焼成することにより形成することができる。または、塗膜を加熱乾燥し、加熱焼成した後に、放射線の直線偏光または無偏光を照射することにより形成する事ができる。配向性の点から、放射線の照射工程は加熱焼成工程前に行うのが好ましい。

#### 【0334】

さらに、液晶配向膜の液晶配向能を上げるために、塗膜を加熱しながら放射線の直線偏光または無偏光を照射することもできる。放射線の照射は、塗膜を加熱乾燥する工程、または加熱焼成する工程で行ってもよく、加熱乾燥工程と加熱焼成工程の間に行ってもよい。該工程における加熱乾燥温度は、30℃～150℃の範囲であること、さらには50℃～120℃の範囲であることが好ましい。また該工程における加熱焼成温度は、30℃～300℃の範囲であること、さらには50℃～250℃の範囲であることが好ましい。

#### 【0335】

放射線としては、例えば150～800nmの波長の光を含む紫外線または可視光を用いることができるが、300～400nmの光を含む紫外線が好ましい。また、直線偏光または無偏光を用いることができる。これらの光は、前記塗膜に液晶配向能を付与することができる光であれば特に限定されないが、液晶に対して強い配向規制力を発現させたい場合、直線偏光が好ましい。

#### 【0336】

本発明の液晶配向膜は、低エネルギーの光照射でも高い液晶配向能を示すことができる。前記放射線照射工程における直線偏光の照射量は0.05～20J/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、0.5～10J/cm<sup>2</sup>がより好ましい。また直線偏光の波長は200～400nmであることが好ましく、300～400nmであることがより好ましい。直線偏光の膜表面に対する照射角度は特に限定されないが、液晶に対する強い配向規制力を発現させたい場合、膜表面に対してなるべく垂直であることが配向処理時間短縮の観点から好ましい。また、本発明の液晶配向膜は、直線偏光を照射することにより、直線偏光の偏光方向に対して垂直な方向に液晶を配向させることができる。

#### 【0337】

放射線の直線偏光または無偏光を照射する工程に使用する光源には、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、Deep UVランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ、エキシマランプ、KrFエキシマレーザー、蛍光ランプ、LEDランプ、ナトリウムランプ、マイクロウェーブ励起無電極ランプ、などを制限なく用いることができる。

#### 【0338】

本発明の液晶配向膜は、前述した工程以外の他の工程をさらに含む方法によって好適に得られる。例えば、本発明の液晶配向膜は焼成または放射線照射後の膜を洗浄液で洗浄する

工程は必須としないが、他の工程の都合で洗浄工程を設けることができる。

#### 【0339】

洗浄液による洗浄方法としては、ブラッシング、ジェットスプレー、蒸気洗浄または超音波洗浄等が挙げられる。これらの方法は単独で行ってもよいし、併用してもよい。洗浄液としては純水または、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を用いることができるが、これらに限定されるものではない。もちろん、これらの洗浄液は十分に精製された不純物の少ないものが用いられる。このような洗浄方法は、本発明の液晶配向膜の形成における前記洗浄工程にも適用することができる。

10

#### 【0340】

本発明の液晶配向膜の液晶配向能を高めるために、加熱焼成工程の前後、ラビング工程の前後、または、偏光または無偏光の放射線照射の前後に、熱や光によるアニール処理を用いることができる。該アニール処理において、アニール温度が30～180℃、好ましくは50～150℃であり、時間は1分～2時間が好ましい。また、アニール処理に使用するアニール光には、UVランプ、蛍光ランプ、LEDランプなどが挙げられ、る。光の照射量は0.3～10 J/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。

#### 【0341】

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

20

#### 【0342】

本発明の液晶配向膜は特に大きな配向の異方性を持つことを特徴とする。このような異方性の大きさは特開2005-275364等に記載の偏光IRを用いた方法で評価することができる。また以下の実施例に示すようにエリプソメトリーを用いた方法によっても評価することができる。詳しくは、分光エリプソメータによって液晶配向膜のリタデーション値を測定することができる。膜のリタデーション値は重合体主鎖の配向度に比例して大きくなる。すなわち、大きなリタデーション値を持つものは、大きな配向度を持ち、液晶配向膜として使用した場合、より大きな異方性を持つ配向膜が液晶組成物に対し大きな配向規制力を持つと考えられる。

30

#### 【0343】

本発明の液晶配向膜は横電界方式の液晶表示素子に好適に用いることができる。横電界方式の液晶表示素子に用いる場合、Pt角が小さいほど、また液晶配向能が高いほど暗状態での黒表示レベルは高くなり、コントラストが向上する。Pt角は0.1°以下が好ましい。

#### 【0344】

本発明の液晶配向膜は、液晶ディスプレイ用の液晶組成物の配向用途以外に、光学補償材やその他すべての液晶材料の配向制御に用いることができる。また本発明の配向膜は大きな異方性を有するので、単独で光学補償材用途に使用することができる。

#### 【0345】

本発明の液晶表示素子について、詳細に説明する。

40

本発明は、対向配置されている一对の基板と、前記一对の基板それぞれの対向している面の一方または両方に形成されている電極と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に形成された液晶層とを有する液晶表示素子において、前記液晶配向膜が本発明の配向膜である液晶表示素子を提供する。

#### 【0346】

前記電極は、基板の一面に形成される電極であれば特に限定されない。このような電極には、例えばITOや金属の蒸着膜等が挙げられる。また電極は、基板の一方の面の全面に形成されていてもよいし、例えばパターン化されている所望の形状に形成されていてもよい。電極の前記所望の形状には、例えば櫛型またはジグザグ構造等が挙げられる。電極は

50

、一对の基板のうちの一方の基板に形成されていてもよいし、両方の基板に形成されていてもよい。電極の形成の形態は液晶表示素子の種類に応じて異なり、例えばIPS型液晶表示素子の場合は前記一对の基板の一方に電極が配置され、その他の液晶表示素子の場合は前記一对の基板の双方に電極が配置される。前記基板または電極の上に前記液晶配向膜が形成される。

#### 【0347】

前記液晶層は、液晶配向膜が形成された面が対向している前記一对の基板によって液晶組成物が挟持される形で形成される。液晶層の形成では、微粒子や樹脂シート等の、前記一对の基板の間に介在して適当な間隔を形成するスペーサを必要に応じて用いることができる。

10

#### 【0348】

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

20

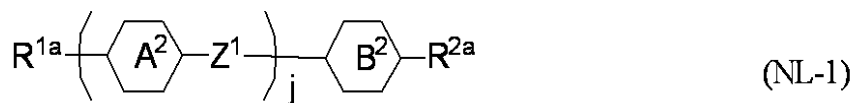
#### 【0349】

誘電率異方性が正または負の液晶組成物に1種以上の光学活性化合物を添加して使用することも何ら差し支えない。

#### 【0350】

前記誘電率異方性が負の液晶組成物について説明する。負の誘電率異方性の液晶組成物として、例えば、第1成分として下記式（NL-1）で表される液晶化合物の群から選択される少なくとも1つの液晶化合物含有する組成物が挙げられる。

#### 【化199】



30

ここで、 $R^{1a}$  および  $R^{2a}$  は独立して、炭素数1～12のアルキル、炭素数1～12のアルコキシ、炭素数2～12のアルケニル、または少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた炭素数2～12のアルケニルであり、環 $A^2$  および環 $B^2$  は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキササン-2, 5-ジイル、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-6-メチル-1, 4-フェニレン、2, 6-ナフタレンジイル、または7, 8-ジフルオロクロマン-2, 6-ジイルであり、ここで、環 $A^2$  および環 $B^2$  の少なくとも1つは2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-6-メチル-1, 4-フェニレン、または7, 8-ジフルオロクロマン-2, 6-ジイルであり、 $Z^1$  は独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、または $-CF_2O-$ であり、 $j$  は1、2、または3であり、 $j$  が2または3である時、任意の2つの環 $A^2$  は同じであっても異なってもよく、任意の2つの $Z^1$  は同じであっても異なってもよい。

40

#### 【0351】

好ましい環 $A^2$  および環 $B^2$  はそれぞれ、誘電率異方性を上げるために2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンまたはテトラヒドロピラン-2, 5-ジイルであり、粘度を下げ

50

るために 1, 4-シクロヘキシレンである。

【0352】

好ましい  $Z^1$  は誘電率異方性を上げるために  $-CH_2O-$  であり、粘度を下げるために単結合である。

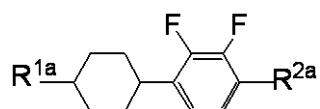
【0353】

好ましい  $j$  は下限温度を下げるために 1 であり、上限温度を上げるために 2 である。

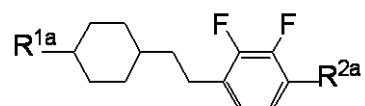
【0354】

上記式 (NL-1) で表される液晶化合物の具体例として、下記の式 (NL-1-1) ~ 式 (NL-1-32) で表される化合物を挙げることができる。

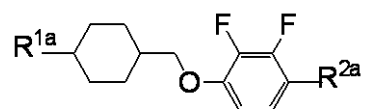
【化 2 0 0】



(NL-1-1)

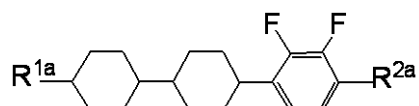


(NL-1-2)

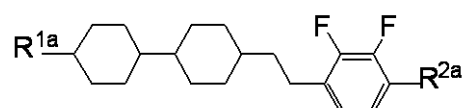


(NL-1-3)

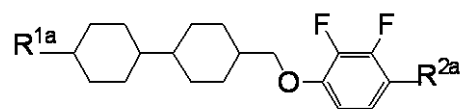
10



(NL-1-4)

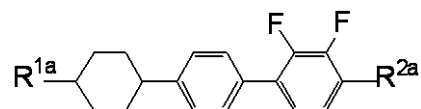


(NL-1-5)

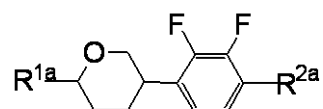


(NL-1-6)

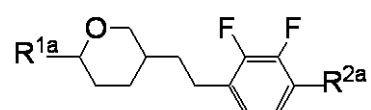
20



(NL-1-7)

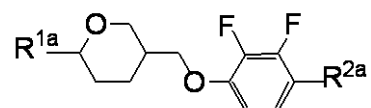


(NL-1-8)

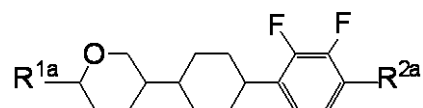


(NL-1-9)

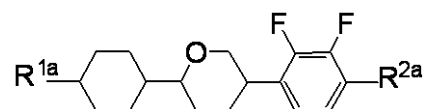
30



(NL-1-10)



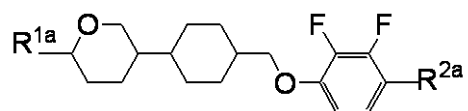
(NL-1-11)



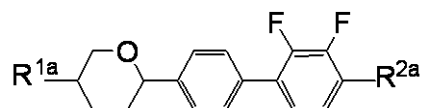
(NL-1-12)

40

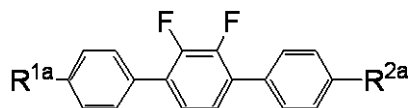
【化 2 0 1】



(NL-1-13)

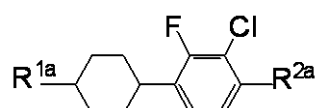


(NL-1-14)

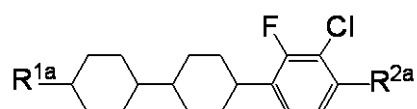


(NL-1-15)

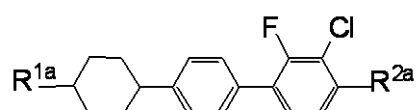
10



(NL-1-16)

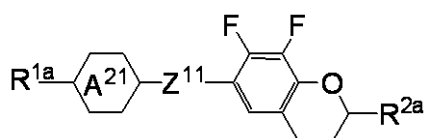


(NL-1-17)

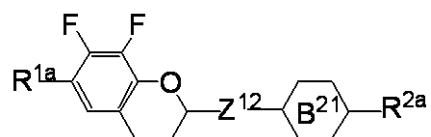


(NL-1-18)

20

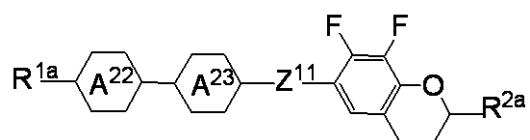


(NL-1-19)

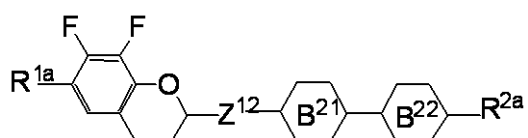


(NL-1-20)

30



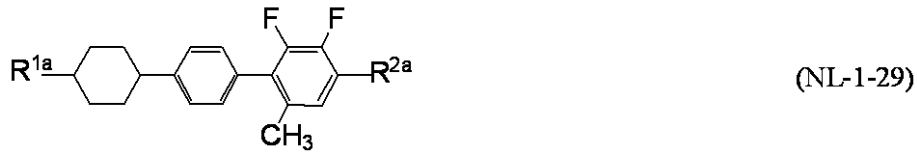
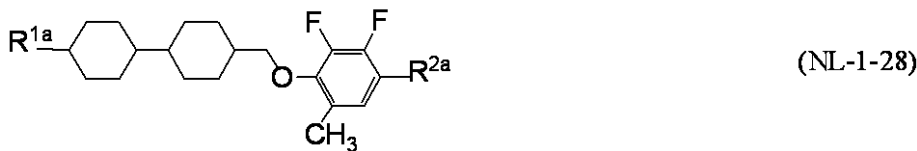
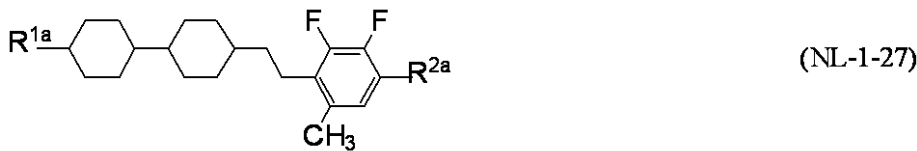
(NL-1-21)



(NL-1-22)

40

【化 2 0 2】



ここで、 $R^{1a}$ および $R^{2a}$ は独立して、炭素数1～12のアルキル、炭素数1～12のアルコキシ、炭素数2～12のアルケニル、または少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた炭素数2～12のアルケニルであり、環 $A^{21}$ 、環 $A^{22}$ 、環 $A^{23}$ 、環 $B^{21}$ 、および環 $B^{22}$ は独立して、1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、 $Z^{11}$ および $Z^{12}$ は、独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、または $-COO-$ である。

10

20

30

40

50

## 【0355】

好ましい $R^{1a}$ および $R^{2a}$ は、紫外線または熱に対する安定性などを上げるために炭素数1～12のアルキル、または誘電率異方性の絶対値を上げるために炭素数1～12のアルコキシである。

## 【0356】

好ましいアルキルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、またはオクチルである。さらに好ましいアルキルは、粘度を下げるためにエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、またはヘプチルである。

## 【0357】

好ましいアルコキシは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、またはヘプチルオキシである。粘度を下げるために、さらに好ましいアルコキシは、メトキシまたはエトキシである。

10

## 【0358】

好ましいアルケニルは、ビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、1-ヘキセニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、または5-ヘキセニルである。さらに好ましいアルケニルは、粘度を下げるためにビニル、1-プロペニル、3-ブテニル、または3-ペンテニルである。これらのアルケニルにおける $CH=CH-$ の好ましい立体配置は、二重結合の位置に依存する。粘度を下げるためなどから1-プロペニル、1-ブテニル、1-ペンテニル、1-ヘキセニル、3-ペンテニル、3-ヘキセニルのようなアルケニルにおいてはトランスが好ましい。2-ブテニル、2-ペンテニル、2-ヘキセニルのようなアルケニルにおいてはシスが好ましい。これらのアルケニルにおいては、分岐よりも直鎖のアルケニルが好ましい。

20

## 【0359】

少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられたアルケニルの好ましい例は、2, 2-ジフルオロビニル、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル、4, 4-ジフルオロ-3-ブテニル、5, 5-ジフルオロ-4-ペンテニル、および6, 6-ジフルオロ-5-ヘキセニルである。さらに好ましい例は、粘度を下げるために2, 2-ジフルオロビニル、および4, 4-ジフルオロ-3-ブテニルである。

## 【0360】

好ましい環 $A^{21}$ 、環 $A^{22}$ 、環 $A^{23}$ 、環 $B^{21}$ 、および環 $B^{22}$ はそれぞれ、粘度を下げるために1, 4-シクロヘキシレンである。

30

## 【0361】

好ましい $Z^{11}$ および $Z^{12}$ は誘電率異方性を上げるために $-CH_2O-$ であり、粘度を下げるために単結合である。

## 【0362】

前記負の誘電率異方性を有する液晶組成物が、第1成分として好ましい式(NL-1)で表される化合物は、式(NL-1-1)、式(NL-1-4)、式(NL-1-7)および式(NL-1-32)で表される化合物である。

## 【0363】

前記負の誘電率異方性を有する液晶組成物の好ましい例として、特開昭57-114532、特開平2-4725、特開平4-224885、特開平8-40953、特開平8-104869、特開平10-168076、特開平10-168453、特開平10-236989、特開平10-236990、特開平10-236992、特開平10-236993、特開平10-236994、特開平10-237000、特開平10-237004、特開平10-237024、特開平10-237035、特開平10-237075、特開平10-237076、特開平10-237448 (EP967261A1)、特開平10-287874、特開平10-287875、特開平10-291945、特開平11-029581、特開平11-080049、特開2000-256307、特開2001-019965、特開2001-072626、特開2001-19265

40

50

7、特開2010-037428、国際公開2011/024666、国際公開2010/072370、特表2010-537010、特開2012-077201、特開2009-084362等に開示されている液晶組成物が挙げられる。

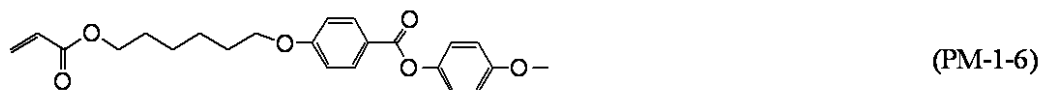
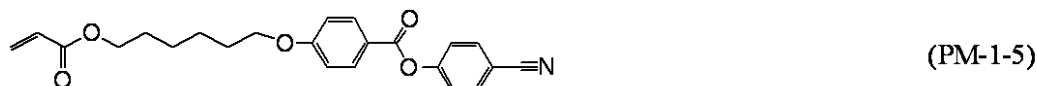
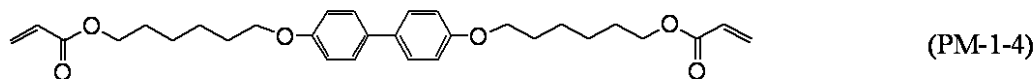
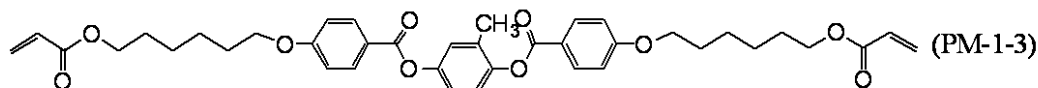
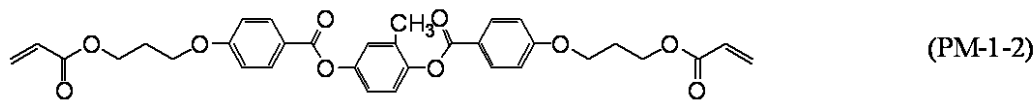
【0364】

また例えば、本発明の素子に用いる液晶組成物は、例えば配向性を向上させる観点から、添加物をさらに添加してもよい。このような添加物は、光重合性モノマー、光学活性な化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色素、消泡剤、重合開始剤、重合禁止剤などである。

【0365】

液晶の配向性を改善する目的で光重合性モノマーまたはオリゴマーの最も好ましい構造としては、式(PM-1-1)～式(PM-1-6)で表される構造が挙げられる。

【化203】



【0366】

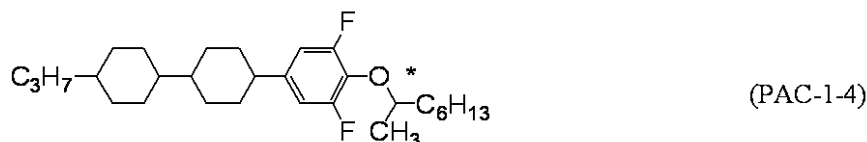
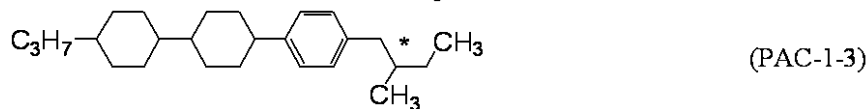
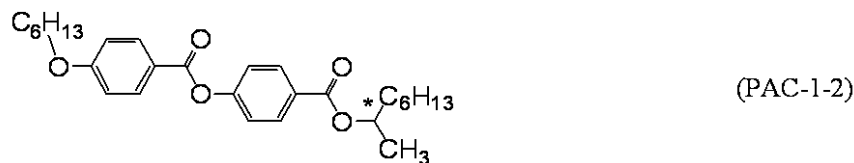
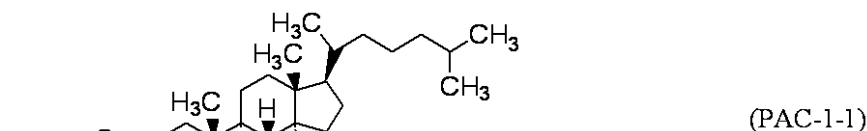
光重合性モノマーまたはオリゴマーは、それらが重合した後に液晶の傾斜方向を決める効果を発現させるために、0.01重量%以上であることが望ましい。また、それらが重合した後に重合体の配向効果を適切なものとするため、或いは紫外線照射後に、未反応のモノマーまたはオリゴマーが液晶に溶出することを避けるために、30重量%以下であることが望ましい。

【0367】

液晶のらせん構造を誘起してねじれ角を与える目的で光学活性な化合物が組成物に混合される。このような化合物の例は、式(PAC-1-1)～式(PAC-1-4)で表される化合物である。

光学活性な化合物の好ましい割合は5重量%以下である。さらに好ましい割合は0.01重量%から2重量%の範囲である。

## 【化 2 0 4】



## 【 0 3 6 8】

大気中での加熱による比抵抗の低下を防止するために、または素子を長時間使用したあと、室温だけではなく高い温度でも大きな電圧保持率を維持するために、酸化防止剤が液晶組成物に混合される。

## 【化 2 0 5】



## 【 0 3 6 9】

酸化防止剤の好ましい例は、 $w$  が 1 から 10 の整数である式 (AO-1) で表される化合物などである。式 (AO-1) において、好ましい  $w$  は、1、3、5、7、または 9 である。さらに好ましい  $w$  は 1 または 7 である。 $w$  が 1 である式 (AO-1) で表される化合物は、揮発性が大きいので、大気中での加熱による比抵抗の低下を防止するときに有効である。 $w$  が 7 である式 (AO-1) で表される化合物は、揮発性が小さいので、素子を長時間使用したあと、室温だけではなく高い温度でも大きな電圧保持率を維持するのに有効である。酸化防止剤の好ましい割合は、その効果を得るために 50 ppm 以上であり、上限温度を下げないように、または下限温度を上げないように 600 ppm 以下である。さらに好ましい割合は、100 ppm から 300 ppm の範囲である。

## 【 0 3 7 0】

紫外線吸収剤の好ましい例は、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾエート誘導体、トリアゾール誘導体などである。立体障害のあるアミンのような光安定剤もまた好ましい。これらの吸収剤や安定剤における好ましい割合は、その効果を得るために 50 ppm 以上であり、上限温度を下げないように、または下限温度を上げないように 10000 ppm 以下である。さらに好ましい割合は 100 ppm から 10000 ppm の範囲である。

## 【 0 3 7 1】

GH (Guest host) モードの素子に適合させるためにアゾ系色素、アントラキノン系色素などのような二色性色素 (dichroic dye) が組成物に混合される。色素の好ましい割合は、0.01 重量% から 10 重量% の範囲である。

## 【 0 3 7 2】

泡立ちを防ぐために、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなど

10

20

30

40

50

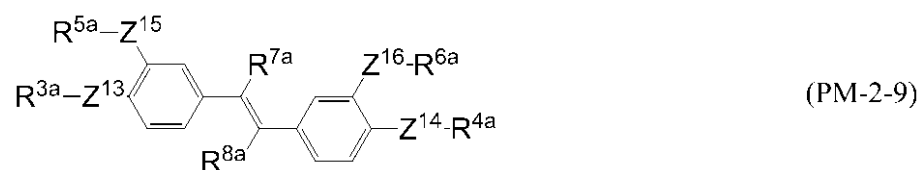
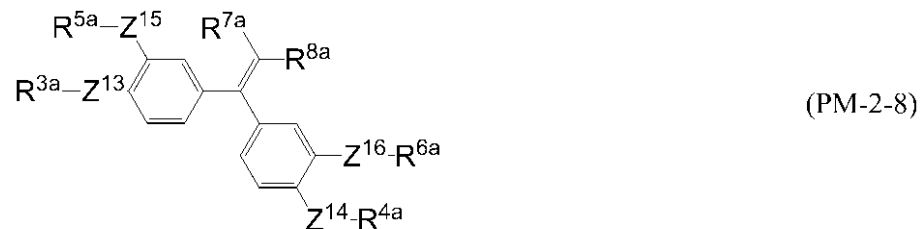
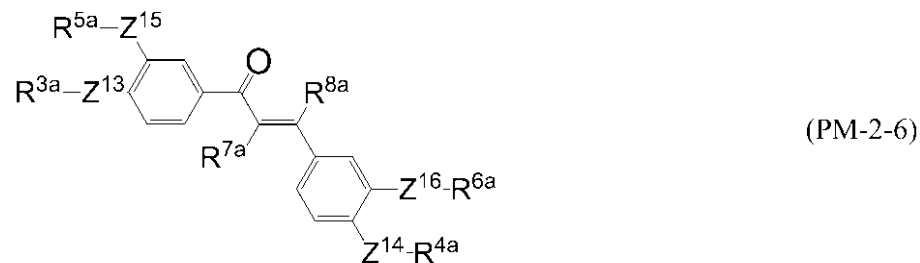
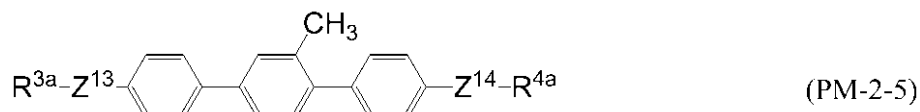
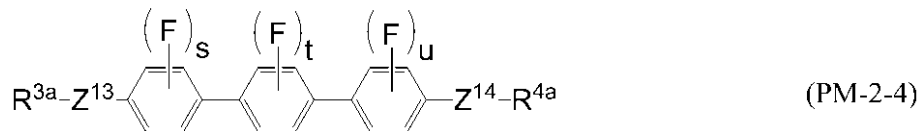
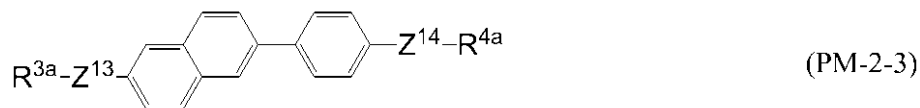
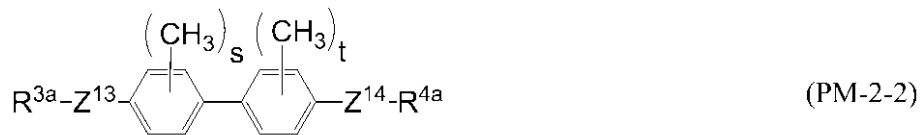
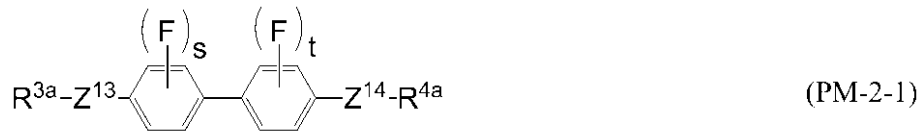
の消泡剤が組成物に混合される。消泡剤の好ましい割合は、その効果を得るために 1 p p m 以上であり、表示の不良を防ぐために 1 0 0 0 p p m 以下である。さらに好ましい割合は、1 p p m から 5 0 0 p p m の範囲である。

【0373】

P S A (polymer sustained alignment) モードの素子に適合させるために重合可能な化合物を組成物に混合することができる。重合可能な化合物の好ましい例はアクリレート、メタクリレート、ビニル化合物、ビニルオキシ化合物、プロペニルエーテル、エポキシ化合物（オキシラン、オキセタン）、ビニルケトンなどの重合可能な基を有する化合物である。特に好ましい例は、アクリレートまたはメタクリレートの誘導体である。このような化合物の例は、式 (PM-2-1) ~ 式 (PM-2-9) で表される化合物である。重合可能な化合物の好ましい割合は、その効果を得るために、約 0.05 重量% 以上であり、表示不良を防ぐために約 10 重量% 以下である。さらに好ましい割合は、約 0.1 重量% から約 2 重量% の範囲である。

【0374】

【化 2 0 6】



ここで、 $R^{3a}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{5a}$ 、および $R^{6a}$ は独立して、アクリロイルまたはメタクリロイルであり、 $R^{7a}$ および $R^{8a}$ は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数1から10のアルキルであり、 $Z^{13}$ 、 $Z^{14}$ 、 $Z^{15}$ 、および $Z^{16}$ は独立して、単結合または炭素数1から12のアルキレンであり、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ により置き換えられていてもよく、 $s$ 、 $t$ 、および $u$ はそれぞれ独立して、

10

20

30

40

50

0、1、または2である。

【0375】

ラジカルまたはイオンを容易に生じ、連鎖重合反応を開始させるのに必要な物質として、重合開始剤を混合することができる。例えば光重合開始剤であるIrgacure 651（登録商標）、Irgacure 184（登録商標）、またはDarocure 1173（登録商標）（Ciba Japan K. K.）がラジカル重合に対して適切である。重合可能な化合物は、好ましくは光重合開始剤を0.1重量%から5重量%の範囲で含む。特に好ましくは光重合開始剤を1重量%から3重量%の範囲で含む。

【0376】

ラジカル重合系において、重合開始剤あるいは単量体から生じたラジカルと速やかに反応して安定なラジカルまたは中性の化合物に変化し、その結果重合反応を停止させる目的で重合禁止剤を混合することができる。重合禁止剤は構造上いくつかに分類される。その1つは、トリ-*p*-ニトロフェニルメチル、ジ-*p*-フルオロフェニルアミンなどのようなそれ自身安定なラジカルで、もう一方は、重合系に存在するラジカルと容易に反応して安定なラジカルに変わるもので、ニトロ、ニトリソ、アミノ、ポリヒドロキシ化合物などがその代表である。後者の代表としてはヒドロキノン、ジメトキシベンゼンなどがあげられる。重合禁止剤の好ましい割合は、その効果を得るために5 ppm以上であり、表示の不良を防ぐために1000 ppm以下である。さらに好ましい割合は、5 ppmから500 ppmの範囲である。

【0377】

本発明の液晶表示素子に負の誘電率異方性を持つ液晶組成物を用いることにより、残像特性に優れ、かつ配向安定性の良い液晶表示素子を提供することができる。

【実施例】

【0378】

以下、本発明を実施例により説明する。なお、実施例において用いた評価法および化合物は次の通りである。

【0379】

<評価法>

1. 重量平均分子量（Mw）

ポリアミック酸の重量平均分子量は、2695セパレーションモジュール・2414示差屈折計（Waters製）を用いてGPC法により測定し、ポリスチレン換算することにより求めた。得られたポリアミック酸をリン酸-DMF混合溶液（リン酸/DMF=0.6/100：重量比）で、ポリアミック酸濃度が約2重量%になるように希釈した。カラムはHSPgel RT MB-M（Waters製）を使用し、前記混合溶液を展開剤として、カラム温度50℃、流速0.40 mL/minの条件で測定を行った。標準ポリスチレンは東ソー（株）製TSK標準ポリスチレンを用いた。

2. プレチルト角測定

クリスタルローテーション法に準拠し測定した。プレチルト角は視野角特性を予測する指標となる物性値であり、この値が2.0以下であればIPSモードおよびFFSモードにおいて視野角特性が良好な液晶表示素子となる。

3. 電圧保持率

「水嶋他、第14回液晶討論会予稿集 p78（1988）」に記載の方法で行った。測定は、波高±5Vの矩形波をセルに印加して行った。測定は60℃で行った。この値は、印加した電圧がフレーム周期後どの程度保持されているかを示す指標であり、この値が100%ならば全ての電荷が保持されていることを示す。ポジ型液晶を搭載したセルでは99.5%以上、ネガ型液晶を搭載したセルでは97.5%以上であれば表示品位が良好な液晶表示素子となる。

4. 液晶中のイオン量測定（イオン密度）

応用物理、第65巻、第10号、1065（1996）に記載の方法に従い、東陽テクニカ社製、液晶物性測定システム6254型を用いて測定した。周波数0.01 Hzの三角

10

20

30

40

50

波を用い、 $\pm 10\text{ V}$ の電圧範囲、温度 $60^\circ\text{C}$ で測定した（電極の面積は $1\text{ cm}^2$ ）。イオン密度が大きいとイオン性不純物による焼き付き等の不具合が発生しやすい。即ち、イオン密度は焼き付き発生を予測する指標となる物性値である。この値が $40\text{ pC}$ 以下であれば表示品位が良好な液晶表示素子となる。

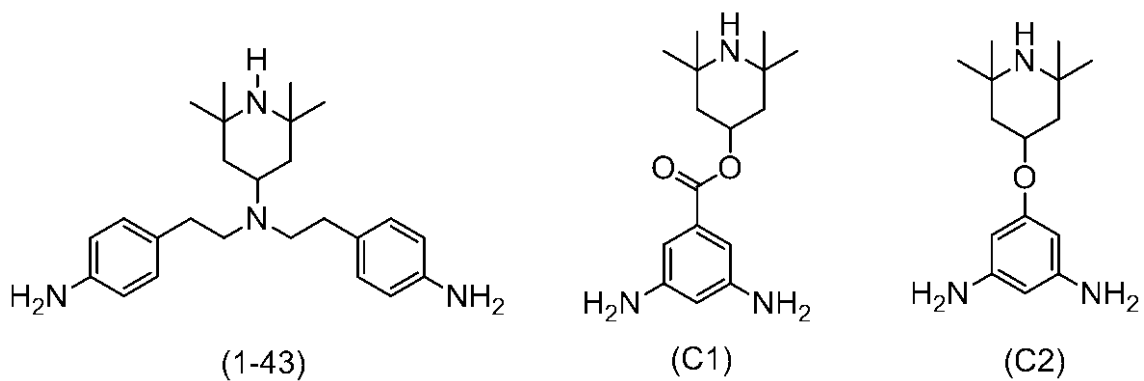
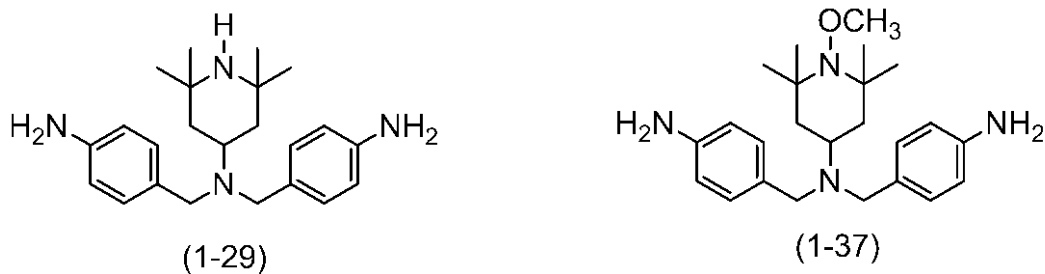
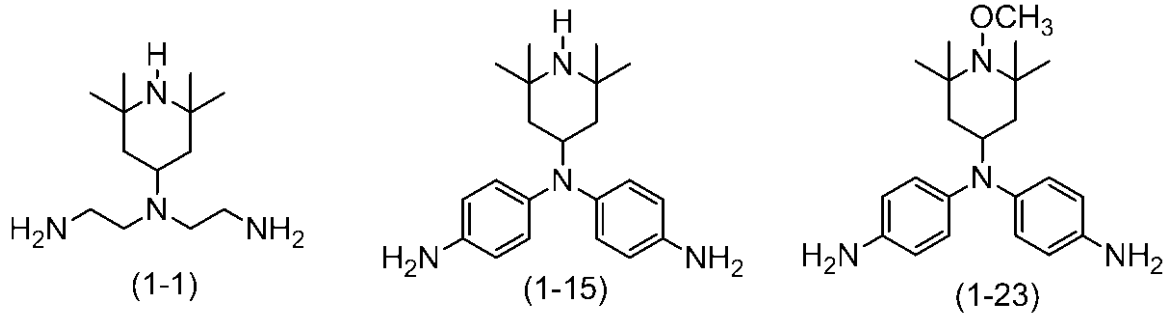
#### 5. 流動配向

液晶セルをクロスニコルに配置した2枚の偏光板に挟んで目視により観察した際、液晶が注入口から流動した方向に沿って並ぶ現象を流動配向と呼ぶ。流動配向は配向膜の配向性の指標であり、流動配向が発生しない配向膜は良好な配向性を持つ。

【0380】

<ジアミン>

【化207】



【0381】

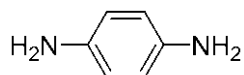
10

20

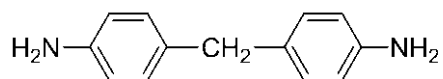
30

40

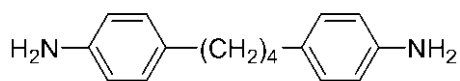
【化 2 0 8】



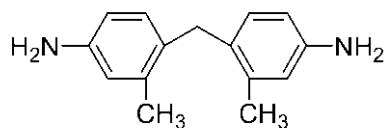
DI-4-1



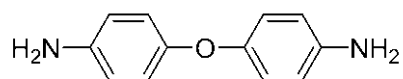
DI-5-1(m=1)



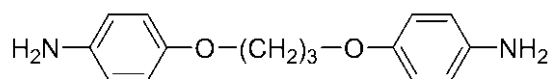
DI-5-1(m=4)



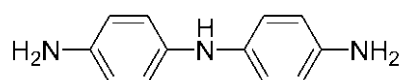
DI-5-5



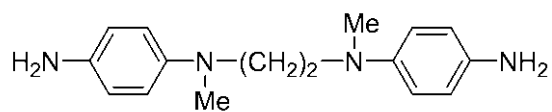
DI-5-9



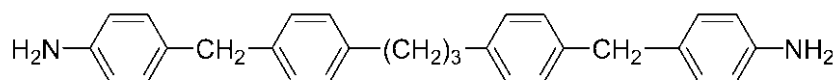
DI-5-12(m=3)



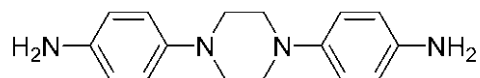
DI-28



DI-5-30(k=2)



DI-7-3(m=3,n=1)



DI-13-1

【 0 3 8 2】

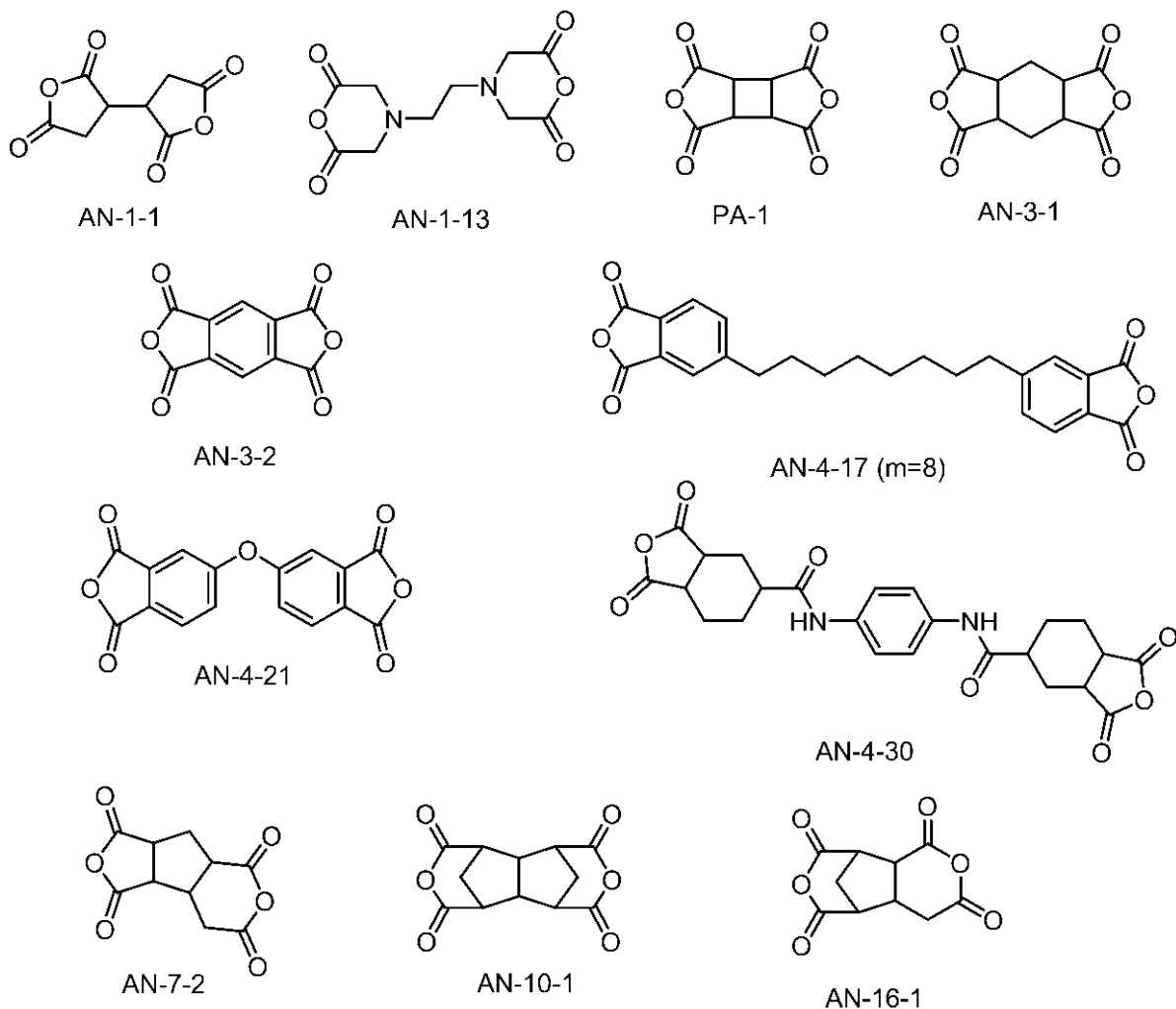
&lt;テトラカルボン酸二無水物&gt;

10

20

30

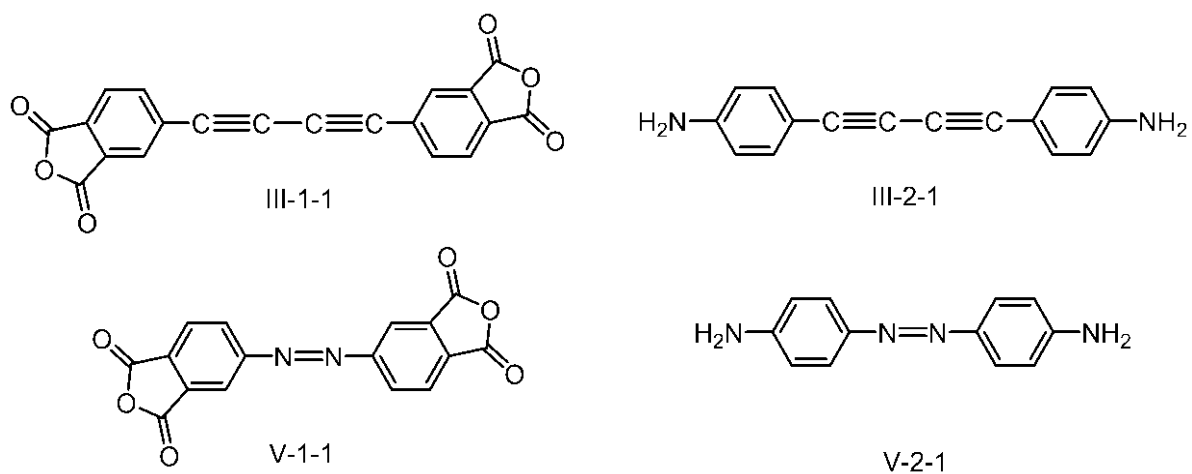
## 【化 2 0 9】



## 【 0 3 8 3】

&lt; 光異性化構造を有するモノマー &gt;

## 【化 2 1 0】



## 【 0 3 8 4】

&lt; 溶剤 &gt;

N, N-ジメチルホルムアミド: DMF

テトラヒドロフラン: THF

N-メチル-2-ピロリドン: NMP

γ-ブチロラクトン: GBL

10

20

30

40

50

ブチルセロソルブ（エチレングリコールモノブチルエーテル）： B C

【0385】

〔実施例1〕

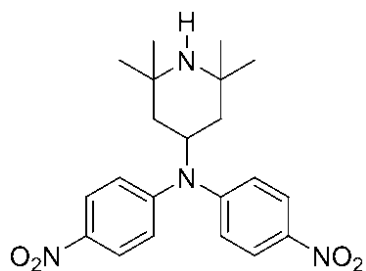
式（1-15）で表されるジアミンの合成。

＜第1段階＞ジニトロ体の合成

温度計および還流管を装着した500mL 3つ口フラスコに、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン（20.0g、128.0mmol）および炭酸カリウム（44.2g、320.0mmol）を入れ、DMFを200mL加えた。溶液を5℃以下に保ちながら、そこに4-フルオロニトロベンゼン（39.7g、281.6mmol）をゆっくり加えた。反応液の冷却を止め、室温でさらに24時間攪拌した。反応溶液を純水500mLにあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸ナトリウム無水物で乾燥し、ろ過して乾燥剤を除いた後、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。得られた粗生成物をエタノール（50mL）から再結晶して下記の化合物を得た。収量26.3g、収率52%。

10

【化211】



20

【0386】

＜第2段階＞ニトロ基の還元

1Lオートクレーブリアクターに、第1段階で得た化合物（26.3g、66.0mmol）および5wt%パラジウム炭素粉末（2.6g）を入れ、THF250mLを加えた。0.5MPa水素雰囲気下、50℃で水素の吸収が止まるまで攪拌した。放冷後、パラジウム炭素粉末をろ過にて除去し、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。粗生成物をエタノール40mLから再結晶し、式（1-15）で表される化合物を得た。収量19.3g、収率86%。

30

【0387】

〔実施例2〕

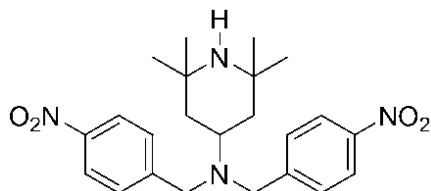
式（1-29）で表されるジアミンの合成

＜第1段階＞ジニトロ体の合成

温度計および還流管を装着した500mL 3つ口フラスコに、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン（20.0g、128.0mmol）および炭酸カリウム（44.2g、320.0mmol）を入れ、DMFを200mL加えた。溶液を5℃以下に保ちながら、そこに4-ニトロベンジルブロミド（60.8g、281.6mmol）をDMF（50mL）に溶解させた溶液をゆっくり加えた。反応液の冷却を止め、室温でさらに5時間攪拌した。反応溶液を純水500mLにあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸ナトリウム無水物で乾燥し、ろ過して乾燥剤を除いた後、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。得られた粗生成物をエタノール（50mL）から再結晶して下記の化合物を得た。収量46.2g、収率85%。

40

## 【化 2 1 2】



## 【0 3 8 8】

<第 2 段階>ニトロ基の還元

温度計および還流管を装着した 1 0 0 0 m L 3 つ口フラスコに、第 1 段階で得た化合物 (4 6 . 2 g、1 0 8 . 3 m m o l) を入れ、エタノール 3 0 0 m L と水 5 0 m L を加えた。溶液を 2 5 °C 以下に保ちながら、硫化ナトリウム九水和物 (2 9 5 . 4 g、6 4 9 . 9 m m o l) をゆっくり加えた。窒素雰囲気下 8 時間加熱還流し、放冷後、反応液を純水 (5 0 0 m L) にあけ、酢酸エチル (5 0 0 m L) で抽出し、有機層を純水 (5 0 0 m L) で 3 回洗浄した。有機層を硫酸ナトリウム無水物で乾燥し、ろ過して乾燥剤を除いた後、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。得られた粗生成物をエタノール (5 0 m L) から再結晶して式 (1-29) で表される化合物を得た。収量 2 7 . 3 g、収率 6 9 %。

## 【0 3 8 9】

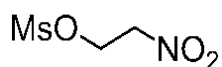
[実施例 3]

式 (1-1) で表されるジアミンの合成

<第 1 段階>メタンスルホニル化

温度計および還流管を装着した 2 0 0 0 m L 3 つ口フラスコに、2-ニトロエタノール (3 0 . 0 g、3 2 9 . 4 m m o l) およびトリエチルアミン (5 0 . 0 g、4 9 4 . 2 m m o l) をいれ THF を 6 0 0 m L 加えた。溶液を 5 °C 以下に保ちながら、そこに塩化メタンスルホニル (4 5 . 3 g、3 9 5 . 3 m m o l) をゆっくり加えた。反応液の冷却を止め、室温でさらに 2 4 時間攪拌した。反応溶液を純水 5 0 0 m L にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸ナトリウム無水物で乾燥し、ろ過して乾燥剤を除いた後、溶媒を減圧留去して下記の化合物を得た。収量 5 3 . 2 g、収率 9 5 %。

## 【化 2 1 3】

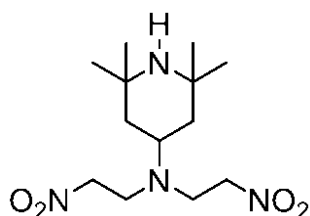


## 【0 3 9 0】

<第 2 段階>ジニトロ体の合成

温度計および還流管を装着した 2 0 0 0 m L 3 つ口フラスコに、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン (1 3 . 5 g、8 6 . 5 m m o l) および炭酸カリウム (2 7 . 5 g、1 9 9 . 0 m m o l) をいれ DMF を 2 0 0 m L 加えた。溶液を 5 °C 以下に保ちながら、そこに第 1 段階で得た化合物 (3 0 . 0 g、1 7 7 . 4 m m o l) を DMF (5 0 m L) に溶解させた溶液をゆっくり加えた。反応液の冷却を止め、室温でさらに 5 時間攪拌した。反応溶液を純水 5 0 0 m L にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸ナトリウム無水物で乾燥し、ろ過して乾燥剤を除いた後、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。得られた粗生成物をエタノール (5 0 m L) から再結晶して下記の化合物を得た。収量 1 9 . 2 g、収率 7 3 %。

## 【化 2 1 4】



## 【0 3 9 1】

10

20

30

40

50

<第3段階>ニトロ基の還元

温度計および還流管を装着した1000mL 3つ口フラスコに、第2段階で得た化合物(15.0g、49.6mmol)およびメタノール50mLを加えた。溶液を-10℃に保ちながら、10%Pd/C(1.5g)とギ酸アンモニウム(30.8g、496.1mmol)をゆっくり加え、同じ温度で8時間で攪拌した。触媒をろ別した。後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチルと飽和炭酸ナトリウム水溶液を加え、pHを7以上に調整した。有機層を硫酸ナトリウム無水物で乾燥し、ろ過して乾燥剤を除いた後、溶媒を減圧留去して粗生成物を得た。得られた粗生成物をエタノール(50mL)から再結晶して式(1-1)で表される化合物を得た。収量9.6g、収率80%。

【0392】

10

[実施例4] ワニスの調製

温度計、窒素パージ口および攪拌棒を装着した200mLナスフラスコに、化合物DI-7-3(m=3、n=1)2.5874g、式(1-1-1)で表される化合物0.610g入れ、NMP59.0gおよびGBL15.0gを加えた。溶液を5℃以下に冷却し、そこに、式(AN-3-1)で表される化合物0.5553g、式(PA-1)で表される化合物0.9152gおよび式(AN-1-13)で表される化合物0.3261gを入れ、さらに6時間室温で攪拌した。そこにブチルセロソルブ(BC)を20.0g加え、溶液の粘度が約35.0cPになるまで70℃で加熱攪拌し、固形分6wt%のワニス1を得た。このワニスの重量平均分子量(Mw)は68,000であった。

【0393】

20

[実施例5～実施例35および比較例1～3]

実施例4に記載の方法に準拠し、以下の固形分6wt%のワニスを得た。得られたワニスの組成、重量平均分子量(Mw)を表1-1および表1-2に示す。実施例4も再掲する。[ ]内はテトラカルボン酸化合物群、ジアミン化合物群の中でのそれぞれのモル比を表す。

【0394】

【表 1】

表 1-1

| 実施例 | ワニス<br>No. | テトラカルボン酸二無水物   |                 |                 | ジアミン                         |                 |                | M.W.   |
|-----|------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|-----------------|----------------|--------|
| 4   | 1          | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[55]    | AN-1-13<br>[15] | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[90] |                 | (1-1)<br>[10]  | 68,000 |
| 5   | 2          | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[50]    | AN-1-1<br>[30]  | DI-5-1<br>(m=4)<br>[50]      | DI-13-1<br>[40] | (1-1)<br>[10]  | 67,000 |
| 6   | 3          | AN-3-2<br>[50] | PA-1<br>[40]    | AN-1-13<br>[10] | DI-5-1<br>(m=4)<br>[90]      |                 | (1-1)<br>[10]  | 65,000 |
| 7   | 4          | AN-3-2<br>[50] | PA-1<br>[50]    |                 | DI-5-9<br>[90]               |                 | (1-1)<br>[10]  | 66,000 |
| 8   | 5          | AN-3-2<br>[50] | AN-7-2<br>[50]  |                 | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[90] |                 | (1-1)<br>[10]  | 66,000 |
| 9   | 6          | AN-3-2<br>[50] | AN-10-1<br>[50] |                 | DI-5-12<br>(m=3)<br>[90]     |                 | (1-1)<br>[10]  | 69,000 |
| 10  | 7          | PA-1<br>[50]   | AN-4-30<br>[50] |                 | DI-5-30<br>(k=2)<br>[90]     |                 | (1-1)<br>[10]  | 68,000 |
| 11  | 8          | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[50]    | AN-1-13<br>[20] | DI-5-1<br>(m=1)<br>[90]      |                 | (1-1)<br>[10]  | 70,000 |
| 12  | 9          | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[55]    | AN-1-13<br>[15] | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[90] |                 | (1-15)<br>[10] | 66,000 |
| 13  | 10         | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[50]    | AN-1-1<br>[30]  | DI-5-1<br>(m=4)<br>[50]      | DI-13-1<br>[40] | (1-15)<br>[10] | 67,000 |
| 14  | 11         | AN-3-2<br>[50] | PA-1<br>[40]    | AN-1-13<br>[10] | DI-5-1<br>(m=4)<br>[90]      |                 | (1-15)<br>[10] | 68,000 |
| 15  | 12         | AN-3-2<br>[50] | PA-1<br>[50]    |                 | DI-5-9<br>[90]               |                 | (1-15)<br>[10] | 69,000 |
| 16  | 13         | AN-3-2<br>[50] | AN-7-2<br>[50]  |                 | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[90] |                 | (1-15)<br>[10] | 69,000 |
| 17  | 14         | AN-3-2<br>[50] | AN-10-1<br>[50] |                 | DI-5-12<br>(m=3)<br>[90]     |                 | (1-15)<br>[10] | 65,000 |
| 18  | 15         | PA-1<br>[50]   | AN-4-30<br>[50] |                 | DI-5-30<br>(k=2)<br>[90]     |                 | (1-15)<br>[10] | 70,000 |
| 19  | 16         | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[50]    | AN-1-13<br>[20] | DI-5-1<br>(m=1)<br>[90]      |                 | (1-15)<br>[10] | 66,000 |
| 20  | 17         | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[55]    | AN-1-13<br>[15] | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[90] |                 | (1-43)<br>[10] | 67,000 |

【表 2】

表 1-2

| 実施例      | ワニス<br>No. | テトラカルボン酸二無水物   |                 |                 | ジアミン                         |                 |                | M.W.   |
|----------|------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|-----------------|----------------|--------|
| 21       | 18         | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[50]    | AN-1-1<br>[30]  | DI-5-1<br>(m=4)<br>[50]      | DI-13-1<br>[40] | (1-43)<br>[10] | 67,000 |
| 22       | 19         | AN-3-2<br>[50] | PA-1<br>[40]    | AN-1-13<br>[10] | DI-5-1<br>(m=4)<br>[90]      |                 | (1-43)<br>[10] | 68,000 |
| 23       | 20         | AN-3-2<br>[50] | PA-1<br>[50]    |                 | DI-5-9<br>[90]               |                 | (1-43)<br>[10] | 69,000 |
| 24       | 21         | AN-3-2<br>[50] | AN-7-2<br>[50]  |                 | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[90] |                 | (1-43)<br>[10] | 66,000 |
| 25       | 22         | AN-3-2<br>[50] | AN-10-1<br>[50] |                 | DI-5-12<br>(m=3)<br>[90]     |                 | (1-43)<br>[10] | 68,000 |
| 26       | 23         | PA-1<br>[50]   | AN-4-30<br>[50] |                 | DI-5-30<br>(k=2)<br>[90]     |                 | (1-43)<br>[10] | 70,000 |
| 27       | 24         | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[50]    | AN-1-13<br>[20] | DI-5-1<br>(m=1)<br>[90]      |                 | (1-43)<br>[10] | 67,000 |
| 28       | 25         | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[55]    | AN-1-13<br>[15] | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[90] |                 | (1-23)<br>[10] | 66,000 |
| 29       | 26         | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[50]    | AN-1-1<br>[30]  | DI-5-1<br>(m=4)<br>[50]      | DI-13-1<br>[40] | (1-23)<br>[10] | 65,000 |
| 30       | 27         | AN-3-2<br>[50] | PA-1<br>[40]    | AN-1-13<br>[10] | DI-5-1<br>(m=4)<br>[90]      |                 | (1-23)<br>[10] | 69,000 |
| 31       | 28         | AN-3-2<br>[50] | PA-1<br>[50]    |                 | DI-5-9<br>[90]               |                 | (1-23)<br>[10] | 69,000 |
| 32       | 29         | AN-3-2<br>[50] | AN-7-2<br>[50]  |                 | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[90] |                 | (1-37)<br>[10] | 65,000 |
| 33       | 30         | AN-3-2<br>[50] | AN-10-1<br>[50] |                 | DI-5-12<br>(m=3)<br>[90]     |                 | (1-37)<br>[10] | 67,000 |
| 34       | 31         | PA-1<br>[50]   | AN-4-30<br>[50] |                 | DI-5-30<br>(k=2)<br>[90]     |                 | (1-37)<br>[10] | 67,000 |
| 35       | 32         | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[50]    | AN-1-13<br>[20] | DI-5-1<br>(m=1)<br>[90]      |                 | (1-37)<br>[10] | 70,000 |
| 比較例<br>1 | C1         | AN-3-2<br>[50] | AN-10-1<br>[50] |                 | DI-5-12<br>(m=3)<br>[90]     |                 | C1<br>[10]     | 67,000 |
| 比較例<br>2 | C2         | PA-1<br>[50]   | AN-4-30<br>[50] |                 | DI-5-30<br>(k=2)<br>[90]     |                 | C2<br>[10]     | 67,000 |
| 比較例<br>3 | C3         | AN-3-2<br>[30] | PA-1<br>[50]    | AN-1-13<br>[20] | DI-5-1<br>(m=1)<br>[90]      |                 | C2<br>[10]     | 70,000 |

## [実施例 36]

<液晶配向剤の調製、FFSセルの作製方法、電圧保持率・イオン密度およびプレチルト角の測定>

50 mL ナスフラスコに、ワニス1を10 g 秤取り、そこにN-メチル-2-ピロリドン  
を10 g およびブチルセロソルブを10 g を加え2時間振とうし、固形分が3 wt %の液  
晶配向剤1を得た。この配向剤1をFFS電極付きガラス基板およびカラムスパーサー付  
きガラス基板にスピナー法により塗布した(2,000 rpm、15秒)。塗膜後80  
°Cにて約5分間予備焼成した後、200°Cにて30分間焼成処理を行い膜厚およそ100  
nmの液晶配向膜を形成した。得られたポリイミド膜を株式会社飯沼ゲージ製作所製のラ  
ビング処理装置を用いて、ラビング布(毛足長1.9 mm:レーヨン)の毛足押し込み量  
0.40 mm、ステージ移動速度を60 mm/sec、ローラー回転速度を1000 rpm  
の条件で、ラビング処理した。得られた基板をエタノール中で5分間超音波洗浄後、超  
純水にて表面を洗浄してからオーブン中120°Cで30分間乾燥した。基板上に配向膜が  
形成された基板2枚の配向膜が形成されている面を対向させ、それぞれの配向膜にラビン  
グ方向が平行になるように、さらに対向する配向膜の間に液晶組成物を注入させるための  
空隙を形成して貼り合わせ、セル厚4 µmの空FFSセルを組み立てた。作製した空FF  
Sセルに下記ポジ型液晶組成物Aを真空注入して、注入口を光硬化剤で封止した。次いで  
、110°Cで30分間加熱処理を行い、測定用液晶セルを作製した。

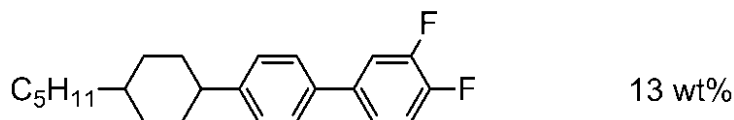
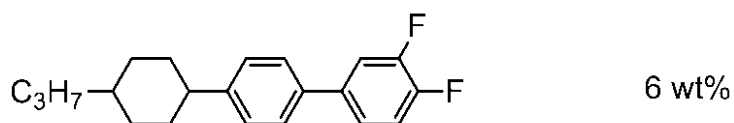
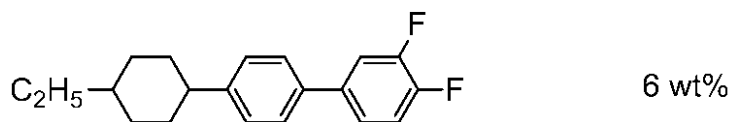
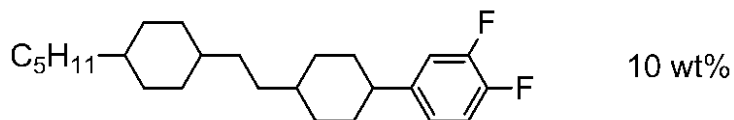
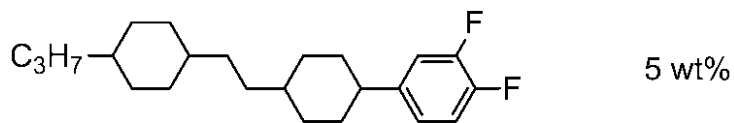
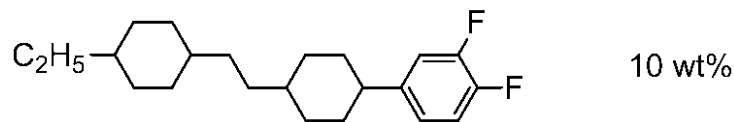
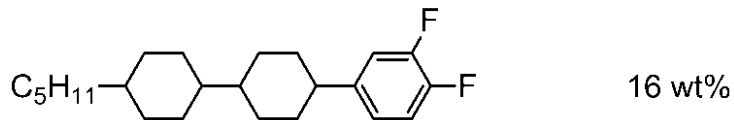
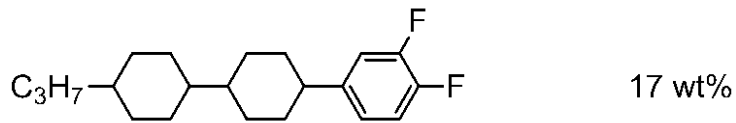
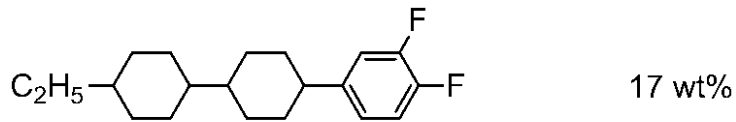
10

## 【0397】

<ポジ型液晶組成物A>

20

## 【化 2 1 5】



物性値：NI 100.1℃； $\Delta\epsilon$  5.1； $\Delta n$  0.093； $\eta$  25.6 mPa·s.

## 【0398】

得られた測定用セルの電圧保持率は5V30Hzで99.8%であり、イオン密度は10 pC、プレチルト角は1.3°であった。このセルを点灯させたバックライト試験機（富士フイルム（株）製、Fuji COLOR LED Viewer Pro HR-2；輝度2,700 cd/m<sup>2</sup>）の上に1,000時間載せ、信頼性試験を行った。信頼性試験後の測定用セルの電圧保持率は99.7%であり、イオン密度は10 pC、プレチルト角は1.3°であった。

## 【0399】

[実施例37～67および比較例4～6]

ワニス2～32およびワニスC1～C3についても実施例36に記載の方法に準拠し、液晶配向剤の調製、FFSセルの作製および電圧保持率、イオン密度、プレチルト角の測定

10

20

30

40

50

を行った。結果を表 2 に示す。実施例 36 の結果も再掲する。

【0400】

【表 3】

表 2

| 実施例  | ワニス | 液晶配向剤 | 電圧保持率(%) |              | イオン密度(pC) |              | プレチルト角(°C) |              |
|------|-----|-------|----------|--------------|-----------|--------------|------------|--------------|
|      |     |       | 初期       | 1,000<br>時間後 | 初期        | 1,000<br>時間後 | 初期         | 1,000<br>時間後 |
| 36   | 1   | 1     | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 1.3        | 1.3          |
| 37   | 2   | 2     | 99.7     | 99.7         | 10        | 10           | 1.2        | 1.3          |
| 38   | 3   | 3     | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 1.0        | 1.0          |
| 39   | 4   | 4     | 99.9     | 99.9         | 15        | 15           | 1.2        | 1.2          |
| 40   | 5   | 5     | 99.7     | 99.7         | 10        | 10           | 1.1        | 1.2          |
| 41   | 6   | 6     | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 1.0        | 1.0          |
| 42   | 7   | 7     | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 1.4        | 1.4          |
| 43   | 8   | 8     | 99.8     | 99.7         | 15        | 15           | 1.2        | 1.2          |
| 44   | 9   | 9     | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 1.1        | 1.2          |
| 45   | 10  | 10    | 99.9     | 99.9         | 15        | 15           | 1.0        | 1.0          |
| 46   | 11  | 11    | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 1.4        | 1.4          |
| 47   | 12  | 12    | 99.7     | 99.6         | 10        | 10           | 1.0        | 1.0          |
| 48   | 13  | 13    | 99.7     | 99.5         | 10        | 10           | 1.2        | 1.2          |
| 49   | 14  | 14    | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 1.1        | 1.2          |
| 50   | 15  | 15    | 99.9     | 99.8         | 15        | 15           | 1.0        | 1.0          |
| 51   | 16  | 16    | 99.9     | 99.8         | 10        | 10           | 1.4        | 1.4          |
| 52   | 17  | 17    | 99.9     | 99.9         | 10        | 10           | 1.0        | 1.0          |
| 53   | 18  | 18    | 99.8     | 99.6         | 10        | 10           | 1.4        | 1.4          |
| 54   | 19  | 19    | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 1.2        | 1.2          |
| 55   | 20  | 20    | 99.8     | 99.6         | 10        | 15           | 1.1        | 1.2          |
| 56   | 21  | 21    | 99.7     | 99.7         | 10        | 10           | 1.0        | 1.0          |
| 57   | 22  | 22    | 99.9     | 99.7         | 15        | 15           | 1.4        | 1.4          |
| 58   | 23  | 23    | 99.6     | 99.5         | 10        | 10           | 1.0        | 1.0          |
| 59   | 24  | 24    | 99.8     | 99.5         | 10        | 10           | 1.4        | 1.4          |
| 60   | 25  | 25    | 99.8     | 99.6         | 15        | 15           | 1.0        | 1.0          |
| 61   | 26  | 26    | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 1.2        | 1.2          |
| 62   | 27  | 27    | 99.7     | 99.7         | 10        | 10           | 1.1        | 1.2          |
| 63   | 28  | 28    | 99.8     | 99.5         | 10        | 10           | 1.0        | 1.0          |
| 64   | 29  | 29    | 99.6     | 99.5         | 10        | 10           | 1.4        | 1.4          |
| 65   | 30  | 30    | 99.9     | 99.6         | 15        | 15           | 1.0        | 1.0          |
| 66   | 31  | 31    | 99.6     | 99.5         | 10        | 10           | 1.4        | 1.4          |
| 67   | 32  | 32    | 99.7     | 99.7         | 10        | 10           | 1.3        | 1.3          |
| 比較例4 | C1  | C1    | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 2.8        | 2.9          |
| 比較例5 | C2  | C2    | 99.6     | 99.5         | 10        | 10           | 3.5        | 3.6          |
| 比較例6 | C3  | C3    | 99.8     | 99.7         | 15        | 15           | 3.2        | 3.2          |

【0401】

液晶配向剤 1 ～ 32 を使用した液晶表示素子のすべての結果において、初期、信頼性試験後ともに良好な結果であった。液晶配向剤 C1 ～ C3 を使用した液晶表示素子においては

10

20

30

40

50

、電圧保持率とイオン密度は良好な結果であったが、プレチルト角が大きく、視野特性が悪い結果となった。液晶配向剤 C 3 を使用した液晶表示素子においては、プレチルト角は良好な結果であったが、イオン密度が大きく、信頼性が悪い結果となった。

【0402】

[実施例 68 ～ 110 および比較例 7 ～ 9]

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンを変更した以外は、実施例 4 に準拠して、重合体固形分濃度が 6 重量%のワニス 33 ～ ワニス 75 およびワニス C 4 ～ 6 を調製した。重量平均分子量は、光異性化構造を有する原料を使用する重合体はおおよそ 12,000 から 13,000、光異性化構造を有する原料を使用しない重合体は 40,000 から 50,000 に調整した。使用したテトラカルボン酸二無水物およびジアミンと、得られた重合体の重量平均分子量を表 3-1 ～ 表 3-4 に示す。

10

【0403】

【表 4】

表 3-1

| 実施例 | ワニス<br>No. | テトラカルボン酸二無水物              |                 | ジアミン                    |                              |                |               | M.W.   |
|-----|------------|---------------------------|-----------------|-------------------------|------------------------------|----------------|---------------|--------|
| 68  | 33         | AN-4-17<br>(m=8)<br>[100] |                 | Ⅲ-2-1<br>[87]           | DI-5-12<br>(m=3)<br>[9]      | DI-13-1<br>[1] | (1-1)<br>[3]  | 12,000 |
| 69  | 34         | AN-4-17<br>(m=8)<br>[100] |                 | V-2-1<br>[87]           | DI-5-1<br>(m=4)<br>[9]       | DI-5-9<br>[1]  | (1-1)<br>[3]  | 13,000 |
| 70  | 35         | AN-4-21<br>[10]           | Ⅲ-1-1<br>[90]   | DI-5-1<br>(m=2)<br>[87] | DI-5-30<br>(k=2)<br>[5]      | DI-4-1<br>[5]  | (1-1)<br>[3]  | 12,000 |
| 71  | 36         | AN-4-17<br>(m=8)<br>[100] | V-1-1<br>[90]   | DI-5-1<br>(m=2)<br>[85] | DI-5-9<br>[10]               |                | (1-1)<br>[5]  | 12,000 |
| 72  | 37         | AN-4-17<br>(m=8)<br>[100] | AN-4-21<br>[10] | Ⅲ-2-1<br>[87]           | DI-5-12<br>(m=3)<br>[5]      | DI-4-1<br>[5]  | (1-15)<br>[3] | 13,000 |
| 73  | 38         | AN-4-13<br>[50]           | AN-7-2<br>[50]  | V-2-1<br>[85]           | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[10] |                | (1-15)<br>[5] | 12,000 |
| 74  | 39         | AN-1-1<br>[10]            | Ⅲ-1-1<br>[90]   | DI-5-1<br>(m=4)<br>[87] | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[10] |                | (1-15)<br>[3] | 13,000 |
| 75  | 40         | AN-1-1<br>[10]            | IV-1-1<br>[90]  | DI-5-1<br>(m=2)<br>[87] | DI-5-9<br>[10]               |                | (1-15)<br>[3] | 13,000 |
| 76  | 41         | AN-4-17<br>(m=8)<br>[50]  | AN-1-1<br>[50]  | Ⅲ-2-1<br>[88]           | DI-5-12<br>(m=3)<br>[9]      |                | (1-29)<br>[3] | 12,000 |
| 77  | 42         | AN-1-1<br>[10]            | AN-7-2<br>[90]  | V-2-1<br>[87]           | DI-5-1<br>(m=4)<br>[9]       | DI-5-9<br>[1]  | (1-29)<br>[3] | 13,000 |
| 78  | 43         | AN-4-17<br>(m=8)<br>[50]  | Ⅲ-1-1<br>[50]   | DI-5-1<br>(m=4)<br>[90] | DI-5-30<br>(k=2)<br>[7]      |                | (1-29)<br>[3] | 12,000 |
| 79  | 44         | AN-3-1<br>[10]            | V-1-1<br>[90]   | DI-5-1<br>(m=2)<br>[87] | DI-13-1<br>[10]              | DI-5-9<br>[2]  | (1-29)<br>[1] | 12,000 |
| 80  | 45         | AN-4-17<br>(m=8)<br>[90]  | AN-7-2<br>[10]  | Ⅲ-2-1<br>[87]           | DI-5-1<br>(m=4)<br>[9]       | DI-5-9<br>[1]  | (1-43)<br>[3] | 13,000 |

【 0 4 0 4 】

10

20

30

40

【表 5】

表 3-2

| 実施例      | ワニス<br>No. | テトラカルボン酸二無水物              |                 | ジアミン                     |                         |                |             | M.W.   |
|----------|------------|---------------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|----------------|-------------|--------|
| 81       | 46         | AN-4-21<br>[80]           | AN-10-1<br>[20] | V-2-1<br>[90]            | DI-5-1<br>(m=4)<br>[9]  | DI-13-1<br>[1] |             | 13,000 |
| 82       | 47         | AN-4-17<br>(m=8)<br>[10]  | III-1-1<br>[90] | DI-5-1<br>(m=2)<br>[90]  | DI-5-9<br>[6]           | DI-13-1<br>[4] |             | 12,000 |
| 83       | 48         | AN-3-2<br>[10]            | V-1-1<br>[90]   | DI-5-12<br>(m=3)<br>[90] | DI-5-30<br>(k=2)<br>[7] | DI-4-1<br>[3]  |             | 12,000 |
| 比較例<br>7 | C4         | AN-4-17<br>(m=8)<br>[100] |                 | III-2-1<br>[87]          | DI-5-1<br>(m=4)<br>[9]  | DI-13-1<br>[1] | (C1)<br>[3] | 12,000 |
| 比較例<br>8 | C5         | AN-4-21<br>[100]          |                 | V-2-1<br>[87]            | DI-5-1<br>(m=4)<br>[9]  | DI-13-1<br>[1] | (C2)<br>[3] | 13,000 |
| 比較例<br>9 | C6         | AN-4-17<br>(m=8)<br>[10]  | III-1-1<br>[90] | DI-5-1<br>(m=4)<br>[90]  | DI-13-1<br>[10]         |                |             | 13,000 |

【0405】

10

20

【表 6】

表 3-3

| 実施例 | ワニス<br>No. | テトラカルボン酸二無水物    |                 |                | ジアミン                         |                              |                | M.W.   |
|-----|------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|----------------|--------|
| 84  | 49         | AN-3-2<br>[35]  | AN-1-1<br>[65]  |                | DI-5-9<br>[45]               | DI-13-1<br>[45]              | (1-15)<br>[10] | 42,000 |
| 85  | 50         | AN-3-2<br>[35]  | PA-1<br>[65]    |                | DI-5-9<br>[45]               | DI-13-1<br>[45]              | (1-15)<br>[10] | 46,000 |
| 86  | 51         | AN-3-2<br>[35]  | AN-10-1<br>[65] |                | DI-5-12<br>(m=3)<br>[45]     | DI-5-9<br>[45]               | (1-15)<br>[10] | 47,000 |
| 87  | 52         | AN-3-2<br>[40]  | AN-1-1<br>[60]  |                | DI-4-1<br>[50]               | DI-13-1<br>[45]              | (1-15)<br>[10] | 46,000 |
| 88  | 53         | AN-3-2<br>[35]  | AN-7-2<br>[65]  |                | DI-5-9<br>[45]               | DI-13-1<br>[45]              | (1-15)<br>[10] | 43,000 |
| 89  | 54         | AN-3-2<br>[35]  | AN-16-1<br>[65] |                | DI-5-12<br>(m=3)<br>[45]     | DI-5-5<br>[45]               | (1-15)<br>[10] | 46,000 |
| 90  | 55         | AN-3-2<br>[60]  | PA-1<br>[40]    |                | DI-5-1<br>(m=1)<br>[60]      | DI-5-5<br>[30]               | (1-15)<br>[10] | 48,000 |
| 91  | 56         | AN-3-2<br>[15]  | PA-1<br>[60]    | AN-1-1<br>[25] | DI-5-1<br>(m=1)<br>[50]      | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[40] | (1-15)<br>[10] | 41,000 |
| 92  | 57         | AN-4-21<br>[40] | AN-3-1<br>[60]  |                | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[70] | DI-5-30<br>(k=2)<br>[20]     | (1-15)<br>[10] | 43,000 |
| 93  | 58         | AN-3-2<br>[35]  | AN-1-1<br>[65]  |                | DI-5-9<br>[45]               | DI-13-1<br>[45]              | (1-29)<br>[10] | 43,000 |
| 94  | 59         | AN-3-2<br>[35]  | PA-1<br>[65]    |                | DI-5-9<br>[45]               | DI-13-1<br>[45]              | (1-29)<br>[10] | 42,000 |
| 95  | 60         | AN-3-2<br>[35]  | AN-10-1<br>[65] |                | DI-5-12<br>(m=3)<br>[45]     | DI-4-1<br>[45]               | (1-29)<br>[10] | 45,000 |
| 96  | 61         | AN-3-2<br>[40]  | AN-1-1<br>[60]  |                | DI-4-1<br>[50]               | DI-13-1<br>[40]              | (1-29)<br>[10] | 46,000 |
| 97  | 62         | AN-3-2<br>[35]  | AN-7-2<br>[65]  |                | DI-5-9<br>[45]               | DI-13-1<br>[45]              | (1-29)<br>[10] | 46,000 |
| 98  | 63         | AN-3-2<br>[35]  | AN-16-1<br>[65] |                | DI-5-12<br>(m=3)<br>[45]     | DI-5-9<br>[45]               | (1-29)<br>[10] | 48,000 |
| 99  | 64         | AN-3-2<br>[60]  | PA-1<br>[40]    |                | DI-5-1<br>(m=1)<br>[60]      | DI-5-5<br>[30]               | (1-29)<br>[10] | 42,000 |
| 100 | 65         | AN-3-2<br>[15]  | PA-1<br>[60]    | AN-1-1<br>[25] | DI-5-1<br>(m=1)<br>[50]      | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[40] | (1-29)<br>[10] | 43,000 |
| 101 | 66         | AN-4-21<br>[40] | AN-3-1<br>[60]  |                | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[70] | DI-5-30<br>(k=2)<br>[20]     | (1-29)<br>[10] | 46,000 |

【 0 4 0 6 】

【表 7】

表 3-4

| 実施例 | ワニス<br>No. | テトラカルボン酸二無水物    |                 |                | ジアミン                         |                              |  | M.W.   |
|-----|------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|--|--------|
| 102 | 67         | AN-3-2<br>[35]  | AN-1-1<br>[65]  |                | DI-5-9<br>[55]               | DI-13-1<br>[45]              |  | 47,000 |
| 103 | 68         | AN-3-2<br>[35]  | PA-1<br>[65]    |                | DI-5-9<br>[50]               | DI-13-1<br>[50]              |  | 46,000 |
| 104 | 69         | AN-3-2<br>[35]  | AN-10-1<br>[65] |                | DI-5-12<br>(m=3)<br>[55]     | DI-5-9<br>[45]               |  | 42,000 |
| 105 | 70         | AN-3-2<br>[40]  | AN-1-1<br>[60]  |                | DI-4-1<br>[55]               | DI-13-1<br>[45]              |  | 43,000 |
| 106 | 71         | AN-3-2<br>[35]  | AN-7-2<br>[65]  |                | DI-5-9<br>[55]               | DI-13-1<br>[45]              |  | 42,000 |
| 107 | 72         | AN-3-2<br>[35]  | AN-16-1<br>[65] |                | DI-5-12<br>(m=3)<br>[55]     | DI-5-9<br>[45]               |  | 44,000 |
| 108 | 73         | AN-3-2<br>[60]  | PA-1<br>[40]    |                | DI-5-1<br>(m=1)<br>[55]      | DI-5-5<br>[45]               |  | 47,000 |
| 109 | 74         | AN-3-2<br>[15]  | PA-1<br>[60]    | AN-1-1<br>[25] | DI-5-1<br>(m=1)<br>[50]      | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[50] |  | 48,000 |
| 110 | 75         | AN-4-21<br>[40] | AN-3-1<br>[60]  |                | DI-7-3<br>(m=3, n=1)<br>[70] | DI-5-30<br>[30]              |  | 46,000 |

【0407】

【実施例 111】 単層型配向剤の調製、電気特性測定用セルの作成および電気特性測定  
 攪拌翼、窒素導入口を装着した 50 mL ナスフラスコに実施例 68 で合成したワニス 33  
 を 10.0 g を秤取り、そこに N-メチル-2-ピロリドン 5.0 g およびブチルセロソ  
 ルブ 5.0 g を加え室温で 1 時間攪拌し樹脂分濃度 3 重量%の配向剤 33 を得た。この配  
 向剤を FFS 電極付きガラス基板およびカラムスパーサー付きガラス基板にスピンナー法  
 により塗布した (2,000 rpm、15 秒)。塗布後、基板を 80℃で 3 分間加熱し、  
 溶剤を蒸発させた後、ウシオ電機 (株) 製マルチライト ML-501C/B を用い、基板  
 に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射した。この時の露光エネ  
 ルギーは、ウシオ電機 (株) 製紫外線積算光量計 U I T-150 (受光器: UVD-S3  
 65) を用いて光量を測定し、波長 365 nm で  $1.3 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$  になるよう、  
 露光時間を調整した。続いて、クリーンオープン (エスベック株式会社、PVHC-23  
 1) 中で、230℃にて 15 分間加熱処理して、膜厚  $100 \pm 10 \text{ nm}$  の配向膜を形成し  
 た。これらの配向膜が形成された基板 2 枚を、配向膜が形成されている面を対向させ、か  
 つ、対向する配向膜の間に液晶組成物を注入するための空隙を設けて貼り合わせた。この  
 時、それぞれの配向膜に照射された直線偏光の偏光方向が平行になるようにした。これら  
 のセルにボジ型液晶組成物 A を注入し、セル厚 7  $\mu\text{m}$  の液晶セル (液晶表示素子) を作製  
 した。

【0408】

上述のように作製した液晶セルを、クロスニコルに配置した 2 枚の偏光板に挟んで目視に  
 より観察した。その結果、液晶が注入口から流動した方向に沿って並ぶ、いわゆる流動配  
 向は全く観察されなかった。また、この液晶セルの電圧保持率は 5 V - 30 Hz で 99.  
 8%であり、イオン密度は 10 pC であった。このセルを点灯させたバックライト試験機  
 (富士フイルム (株) 製、Fuji COLOR LED Viewer Pro HR-  
 2; 輝度 2,700 cd/m<sup>2</sup>) の上に 1,000 時間載せ、信頼性試験を行った。信頼

性試験後の測定用セルの電圧保持率は99.7%であり、イオン密度は10 pCであった。

【0409】

〔実施例112～123および比較例10～12〕

使用するワニスを変更した以外は、実施例111に準拠して、液晶セルを作製し、流動配向の観察と信頼性試験前後での電圧保持率、イオン密度の測定を行った。測定結果を実施例111と併せて表4に示す。

【0410】

【表8】

表4

| 実施例   | ワニス | 液晶配向剤 | 電圧保持率(%) |          | イオン密度(pC) |          | 流動配向 |
|-------|-----|-------|----------|----------|-----------|----------|------|
|       |     |       | 初期       | 1,000時間後 | 初期        | 1,000時間後 |      |
| 111   | 33  | 33    | 99.8     | 99.7     | 10        | 10       | 無    |
| 112   | 34  | 34    | 99.7     | 99.7     | 10        | 10       | 無    |
| 113   | 35  | 35    | 99.8     | 99.7     | 10        | 10       | 無    |
| 114   | 36  | 36    | 99.9     | 99.9     | 15        | 15       | 無    |
| 115   | 37  | 37    | 99.7     | 99.7     | 10        | 10       | 無    |
| 116   | 38  | 38    | 99.8     | 99.7     | 10        | 10       | 無    |
| 117   | 39  | 39    | 99.8     | 99.7     | 10        | 10       | 無    |
| 118   | 40  | 40    | 99.8     | 99.7     | 15        | 15       | 無    |
| 119   | 41  | 41    | 99.8     | 99.7     | 10        | 10       | 無    |
| 120   | 42  | 42    | 99.9     | 99.9     | 15        | 15       | 無    |
| 121   | 43  | 43    | 99.8     | 99.7     | 10        | 10       | 無    |
| 122   | 44  | 44    | 99.7     | 99.6     | 10        | 10       | 無    |
| 123   | 45  | 45    | 99.7     | 99.5     | 10        | 10       | 無    |
| 比較例10 | C4  | C4    | 99.8     | 99.7     | 10        | 10       | 有    |
| 比較例11 | C5  | C5    | 99.5     | 99.5     | 10        | 10       | 有    |
| 比較例12 | C6  | C6    | 99.8     | 99.6     | 95        | 660      | 無    |

【0411】

実施例111～123のすべてのセルにおいて初期値、信頼性試験後の値において良好な結果が得られた。ここで初期値とは、セル作製後、上記バックライト試験機に載せずに測定した結果である。比較例10～11のセルにおいては、初期値、信頼性試験後の値において、電圧保持率・イオン密度は良好な結果が得られたが、流動配向が観察され、液晶の配向性が悪い結果となった。比較例12においては、流動配向は観察されず良好な液晶配向性が得られたが、イオン密度の値が大きく信頼性が悪い結果となった。

【0412】

〔実施例124〕 ブレンド型配向剤の調製、電気特性測定用セルの作成および電気特性測定

攪拌翼、窒素導入管を装着した50 mLナスフラスコに実施例73で合成したワニス38を2.0 gおよび実施例102で合成したワニス67を8.0 g秤取り、そこにN-メチル-2-ピロリドン5.0 gおよびブチルセロソルブ5.0 gを加え室温で1時間攪拌し樹脂分濃度3重量%の配向剤46を得た。実施例111に記載の方法に準じ液晶セルを作製した。この液晶セルを、クロスニコルに配置した2枚の偏光板に挟んで目視により観察した結果、液晶が注入口から流動した方向に沿って液晶が並ぶ、いわゆる流動配向は全く観察されなかった。また、この液晶セルの電圧保持率は5 V - 30 Hzで99.8%であり、イオン密度は10 pCであった。信頼性試験後の測定用セルの電圧保持率は99.7

10

20

30

40

50

%であり、イオン密度は10 pCであった。

【0413】

[実施例125～172および比較例13-15]

使用するワニスを変更した以外は、実施例124に準拠して、液晶セルを作製し、流動配向の観察と信頼性試験前後での電圧保持率、イオン密度の測定を行った。使用するワニスおよび測定結果を実施例124と併せて表5-1および表5-2に示す。なお表中、ワニスAは光異性化構造を有する原料を使用する重合体を含有するワニス、ワニスBは光異性化構造を有する原料を使用しない重合体を含有するワニスであることを示す。

【0414】

【表9】

10

表5-1

| 実施例 | 液晶<br>配向剤 | ワニスA<br>No. | ワニスB<br>No. | 電圧保持率(%) |              | イオン密度(pC) |              | 流動配向 |
|-----|-----------|-------------|-------------|----------|--------------|-----------|--------------|------|
|     |           |             |             | 初期       | 1,000<br>時間後 | 初期        | 1,000<br>時間後 |      |
| 124 | 46        | 38          | 67          | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 125 | 47        | 38          | 68          | 99.7     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 126 | 48        | 38          | 69          | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 127 | 49        | 38          | 70          | 99.6     | 99.5         | 15        | 15           | 無    |
| 128 | 50        | 38          | 71          | 99.7     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 129 | 51        | 38          | 72          | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 130 | 52        | 38          | 73          | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 131 | 53        | 38          | 74          | 99.8     | 99.7         | 15        | 15           | 無    |
| 132 | 54        | 38          | 75          | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 133 | 55        | 42          | 67          | 99.6     | 99.6         | 15        | 15           | 無    |
| 134 | 56        | 42          | 68          | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 135 | 57        | 42          | 69          | 99.7     | 99.6         | 10        | 10           | 無    |
| 136 | 58        | 42          | 70          | 99.7     | 99.5         | 10        | 10           | 無    |
| 137 | 59        | 42          | 71          | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 138 | 60        | 42          | 72          | 99.7     | 99.7         | 15        | 15           | 無    |
| 139 | 61        | 42          | 73          | 99.9     | 99.8         | 10        | 10           | 無    |
| 140 | 62        | 42          | 74          | 99.9     | 99.9         | 10        | 10           | 無    |
| 141 | 63        | 42          | 75          | 99.8     | 99.6         | 10        | 10           | 無    |
| 142 | 64        | 42          | 67          | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 143 | 65        | 42          | 68          | 99.8     | 99.5         | 10        | 15           | 無    |
| 144 | 66        | 42          | 69          | 99.7     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 145 | 67        | 42          | 70          | 99.6     | 99.5         | 15        | 15           | 無    |
| 146 | 68        | 42          | 71          | 99.9     | 99.8         | 10        | 10           | 無    |
| 147 | 69        | 42          | 72          | 99.5     | 99.5         | 10        | 10           | 無    |
| 148 | 70        | 42          | 73          | 99.8     | 99.6         | 15        | 15           | 無    |
| 149 | 71        | 42          | 74          | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 150 | 72        | 42          | 75          | 99.7     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |

20

30

40

【0415】

【表 10】

表5-2

| 実施例   | 液晶<br>配向剤 | ワニスA<br>No. | ワニスB<br>No. | 電圧保持率(%) |              | イオン密度(pC) |              | 流動配向 |
|-------|-----------|-------------|-------------|----------|--------------|-----------|--------------|------|
|       |           |             |             | 初期       | 1,000<br>時間後 | 初期        | 1,000<br>時間後 |      |
| 151   | 73        | 33          | 49          | 99.8     | 99.5         | 10        | 10           | 無    |
| 152   | 74        | 33          | 50          | 99.7     | 99.7         | 15        | 15           | 無    |
| 153   | 75        | 33          | 51          | 99.6     | 99.5         | 10        | 10           | 無    |
| 154   | 76        | 33          | 52          | 99.8     | 99.8         | 10        | 10           | 無    |
| 155   | 77        | 33          | 53          | 99.8     | 99.7         | 15        | 15           | 無    |
| 156   | 78        | 37          | 54          | 99.6     | 99.6         | 10        | 10           | 無    |
| 157   | 79        | 37          | 55          | 99.6     | 99.5         | 10        | 10           | 無    |
| 158   | 80        | 37          | 56          | 99.8     | 99.6         | 10        | 10           | 無    |
| 159   | 81        | 37          | 57          | 99.6     | 99.5         | 15        | 15           | 無    |
| 160   | 82        | 43          | 58          | 99.8     | 99.8         | 10        | 10           | 無    |
| 161   | 83        | 43          | 59          | 99.7     | 99.6         | 10        | 10           | 無    |
| 162   | 84        | 44          | 60          | 99.6     | 99.6         | 10        | 10           | 無    |
| 163   | 85        | 44          | 61          | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 164   | 86        | 45          | 62          | 99.6     | 99.5         | 10        | 15           | 無    |
| 165   | 87        | 46          | 63          | 99.6     | 99.5         | 10        | 10           | 無    |
| 166   | 88        | 46          | 64          | 99.7     | 99.7         | 15        | 15           | 無    |
| 167   | 89        | 46          | 65          | 99.6     | 99.5         | 10        | 10           | 無    |
| 168   | 90        | 46          | 66          | 99.8     | 99.5         | 10        | 10           | 無    |
| 169   | 91        | 46          | 49          | 99.9     | 99.8         | 10        | 10           | 無    |
| 170   | 92        | 47          | 50          | 99.8     | 99.6         | 10        | 10           | 無    |
| 171   | 93        | 47          | 58          | 99.7     | 99.7         | 10        | 10           | 無    |
| 172   | 94        | 48          | 59          | 99.6     | 99.6         | 15        | 15           | 無    |
| 比較例13 | C7        | C4          | 67          | 99.8     | 99.7         | 10        | 10           | 有    |
| 比較例14 | C8        | C5          | 67          | 99.6     | 99.5         | 15        | 15           | 有    |
| 比較例15 | C9        | C6          | 67          | 90.6     | 85.4         | 100       | 1050         | 無    |

【0416】

実施例124～172のすべてのセルにおいて初期値、信頼性試験後の値において良好な結果が得られた。ここで初期値とは、セル作製後、上記バックライト試験機に載せずに測定した結果である。比較例13～14のセルにおいては、初期値、信頼性試験後の値において、電圧保持率・イオン密度は良好な結果が得られたが、流動配向が観察され、液晶配向性が悪い結果となった。比較例15においては、流動配向は観察されず良好な液晶配向性が得られたが、イオン密度の値が大きく信頼性が悪い結果となった。

【0417】

以上の実施例より、本発明の液晶配向剤から形成される液晶配向膜を具備した液晶表示素子は、視野角特性に優れ、長時間経過後も良好な表示品位を保つ液晶表示素子となることが分る。

【産業上の利用可能性】

【0418】

本発明の液晶配向剤から形成される液晶配向膜を用いることにより、視野角特性や残像特性に優れ、長時間使用しても表示品位が低下しない優れた液晶表示素子を得ることができる。特に横電界方式の液晶表示素子であるIPSモードやFFSモードに好適に用いるこ

とができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 伊澤 啓介

千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社 市原研究所内

審査官 楠 祐一郎

(56)参考文献 特開2010-244015 (JP, A)

特開2014-109720 (JP, A)

特開2013-185032 (JP, A)

特表2003-531897 (JP, A)

特開2013-242526 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 211/58

C07D 211/94

C08G 73/10

CAplus/REGISTRY (STN)