(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年9月26日(26.09.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/181879 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08K 5/18* (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/011255

(22) 国際出願日： 2019年3月18日(18.03.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-051092 2018年3月19日(19.03.2018) JP

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

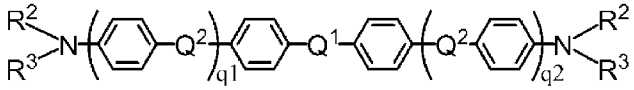
(72) 発明者: 別 府 功 一 朗 (**BEPPU Koichiro**); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 須賀 貴裕(**SUGA Takahiro**); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 相馬 早紀(**SOMA Saki**); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人Ｔ．Ｓ．パートナーズ，外(**T.S. PARTNERS** et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番地１ ＰＭＯ神田司町３階 Tokyo (JP).

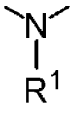
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) **Title:** LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT AGENT, LIQUID CRYSTAL ALIGNED FILM AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称： 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子



(1)



(Q1-1)

(57) **Abstract:** Provided are a liquid crystal alignment agent which makes it possible to obtain a liquid crystal alignment film which has excellent voltage holding ratio, rapid relaxation of accumulated charges, and satisfactory liquid crystal alignment property and transparency, a liquid crystal aligned film, and a liquid crystal display device. The liquid crystal alignment agent includes the following component (A), component (B), and an organic solvent. The component (A) is a polymer of at least one type selected from the group consisting of a polyimide precursor, an imidized polymer of the polyimide precursor, and a photosensitive branched acrylic polymer that exhibits liquid crystallinity in a temperature range of 100°C-300°C. The component (B) is a compound represented by the following formula (1) (Q^1, Q^2 are each (Q1-1) or the like; either Q^1 or Q^2 is (Q1-1)) (q1, q2 is 0 or 1; R^1 is a hydrogen atom or the like, R^2, R^3 are each a group having an epoxy moiety, or the like, either R^2 or R^3 is a group having an epoxy moiety).

(57) 要約：電圧保持率に優れ、蓄積電荷の緩和が早く、液晶配向性や透明性が良好な液晶配向膜を得ることができる液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子を提供する。 下記の（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び有機溶媒を含有することを特徴とする液晶配向剤。 （Ａ）成分：ポリイミド前駆体、該ポリイミド前駆体のイミド化重合体、及び１００～３００℃の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型アクリル重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種類の重合体 （Ｂ）成分：下記式（１）で表される化合物 （Q^1、Q^2は（Ｑ１－１）等であり、Q^1、Q^2のいずれかは（Ｑ１－１）である） （ｑ１、ｑ２は０又は１であり、R^1は水素原子等であり、R^2、R^3は、エポキシ部位を有する基等であり、R^2、R^3のいずれかはエポキシ部位を有する基である。）

WO 2019/181879 A1

［続葉有］

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、新規液晶配向剤、液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子は、パソコン、携帯電話、スマートフォン、テレビ等の表示部として幅広く用いられている。液晶表示素子は、例えば、素子基板とカラーフィルタ基板との間に挟持された液晶層、液晶層に電界を印加する画素電極及び共通電極、液晶層の液晶分子の配向性を制御する配向膜、画素電極に供給される電気信号をスイッチングする薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）等を備えている。液晶分子の駆動方式としては、ＴＮ方式、ＶＡ方式等の縦電界方式や、ＩＰＳ方式、ＦＦＳ方式等の横電界方式が知られている。基板の片側のみに電極を形成させ、基板と平行方向に電界を印加する横電界方式では、従来の上下基板に形成された電極に電圧を印加して液晶を駆動させる縦電界方式と比べ、広い視野角特性を有し、また高品位な表示が可能な液晶表示素子として知られている。

[0003] 横電界方式の液晶セルは視野角特性に優れているものの、基板内に形成される電極部分が少ないために、電圧保持率が低いと液晶に十分な電圧がかからず表示コントラストが低下する。また、液晶配向の安定性が小さいと、液晶を長時間駆動させた際に液晶が初期の状態に戻らなくなり、コントラスト低下や残像の原因となるため、液晶配向の安定性が重要である。更に、静電気が液晶セル内に蓄積されやすく、駆動によって生じる正負非対称電圧の印加によっても液晶セル内に電荷が蓄積され、これらの蓄積された電荷が液晶配向の乱れや残像として表示に影響を与え、液晶素子の表示品位を著しく低下させる。

[0004] このような横電界方式の液晶表示素子に用いた際、電圧保持率に優れ、か

つ電荷蓄積を低減した液晶配向剤として、特許文献１には、特定ジアミンと脂肪族テトラカルボン酸誘導体とを含有する液晶配向剤が開示されている。また、残像が消えるまでの時間を短くする方法としては、特許文献２のような体積抵抗率の低い配向膜や、特許文献３のような、体積抵抗率が液晶表示素子のバックライトによっても変化しにくい配向膜を使用する方法が提案されている。しかし、液晶表示素子の高性能化に伴い、液晶配向膜に要求される特性も厳しくなってきており、これらの従来の技術では全ての要求特性を十分に満足することは難しい。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開（ＷＯ）２００４／０２１０７６号パンフレット

特許文献2：国際公開（ＷＯ）２００４／０５３５８３号パンフレット

特許文献3：国際公開（ＷＯ）２０１３／００８８２２号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、電圧保持率に優れ、蓄積電荷の緩和が早く、液晶配向性や透明性が良好な液晶配向膜を得ることができる液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

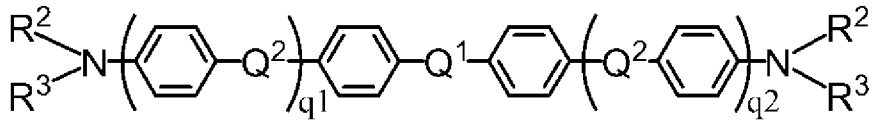
[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、下記の（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び有機溶媒を含有することを特徴とする液晶配向剤にある。

（Ａ）成分：重合体

（Ｂ）成分：下記式（１）で表される化合物

[化1]



(1)

（式中、Ｑ[1]及びＱ[2]は下記（Ｑ１－１）及び単結合から選ばれる一種であり、Ｑ[1]及びＱ[2]の少なくとも１つは（Ｑ１－１）であり、

[化2]



(Q1-1)

ｑ１及びｑ２はそれぞれ独立に０又は１であり、

Ｒ[1]は水素原子、又は一価の有機基であり、

Ｒ[2]及びＲ[3]は、それぞれ独立に、エポキシ部位を有する基及び水素原子のいずれかであり、Ｒ[2]及びＲ[3]の少なくとも１つはエポキシ部位を有する基である。）

発明の効果

[0008] 本発明の液晶配向剤によれば、電圧保持率に優れ、蓄積電荷の緩和が早く、液晶配向性や透明性が良好な液晶配向膜、及び表示特性に優れた液晶表示素子が提供される。

本願発明により何故に上記の課題を解決できるかは定かではないが、概ね次のように考えられる。本発明の液晶配向剤に含有される上記式（１）で表される化合物の構造は、共役構造を有する。これにより、例えば液晶配向膜中において、電荷の移動を促進させることができ、蓄積電荷の緩和を促進させることができる。

発明を実施するための形態

[0009] ＜（Ａ）成分＞

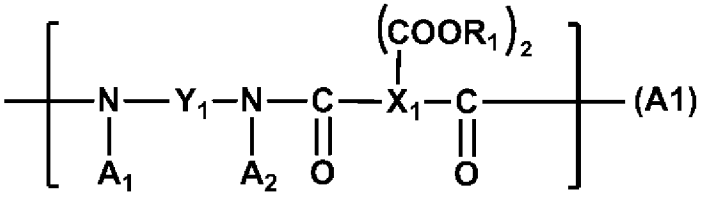
本発明の液晶配向剤に含まれる（Ａ）成分は、ポリイミド前駆体、該ポリ

イミド前駆体のイミド化重合体、及び所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型アクリル重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種類の重合体である。

[0010] ＜ポリイミド前駆体＞

（Ａ）成分であるポリイミド前駆体は、下記式（Ａ１）で表される構造単位を有する。

[化3]



[0011] 式（Ａ１）において、X_1は４価の有機基であり、Y_1は２価の有機基である。

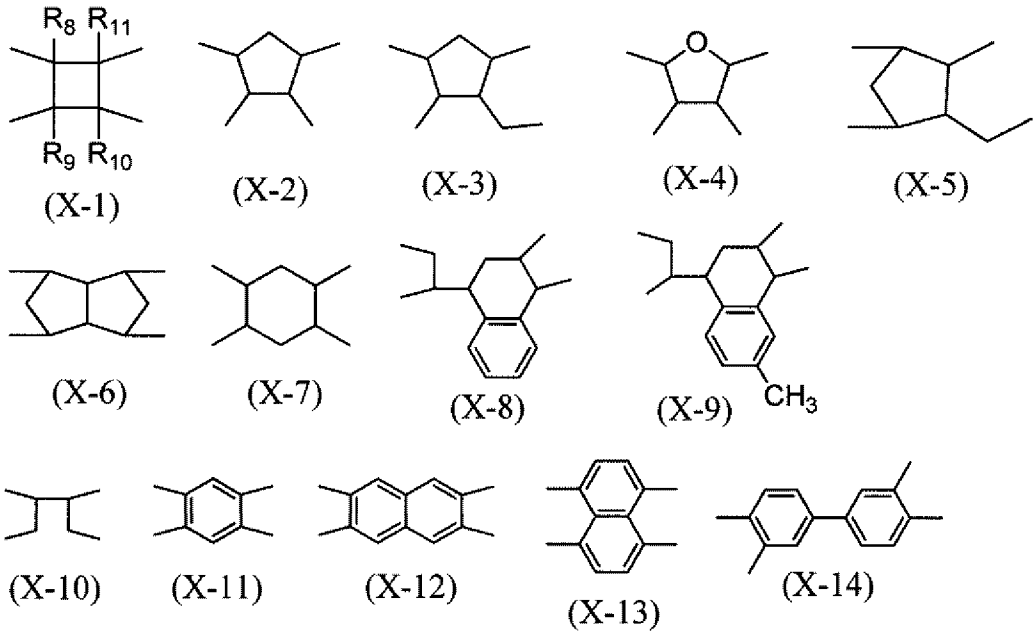
R_1は、水素原子、又は炭素数１～５のアルキル基であり、A_1及びA_2は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数１～１０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数２～１０のアルケニル基、又は置換基を有してもよい炭素数２～１０のアルキニル基である。

R_1におけるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基などが挙げられる。加熱によるイミド化のしやすさの観点から、R_1は、水素原子、又はメチル基が好ましい。

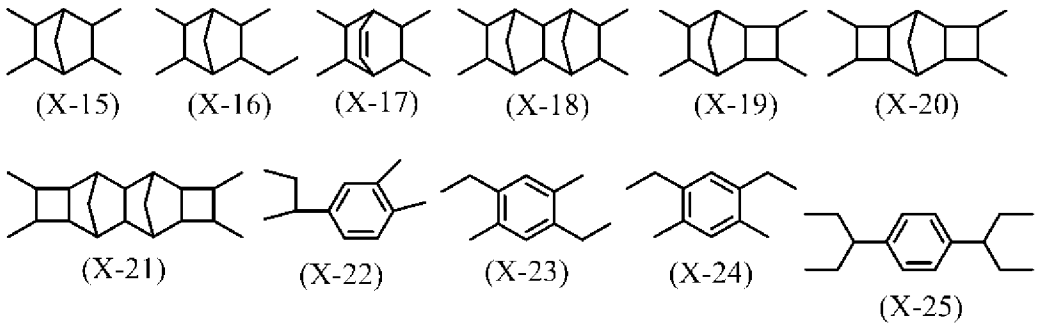
[0012] X_1はテトラカルボン酸誘導体由来の４価の有機基であり、その構造は特に限定されるものではない。ポリイミド前駆体中、X_1は２種類以上が混在していてもよい。

X_1の具体例としては、下記式（Ｘ－１）～（Ｘ－４４）の構造が挙げられる。

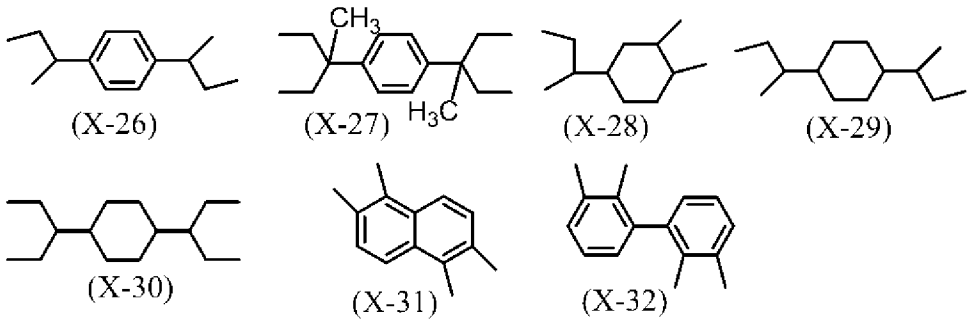
[化4]



[0013] [化5]

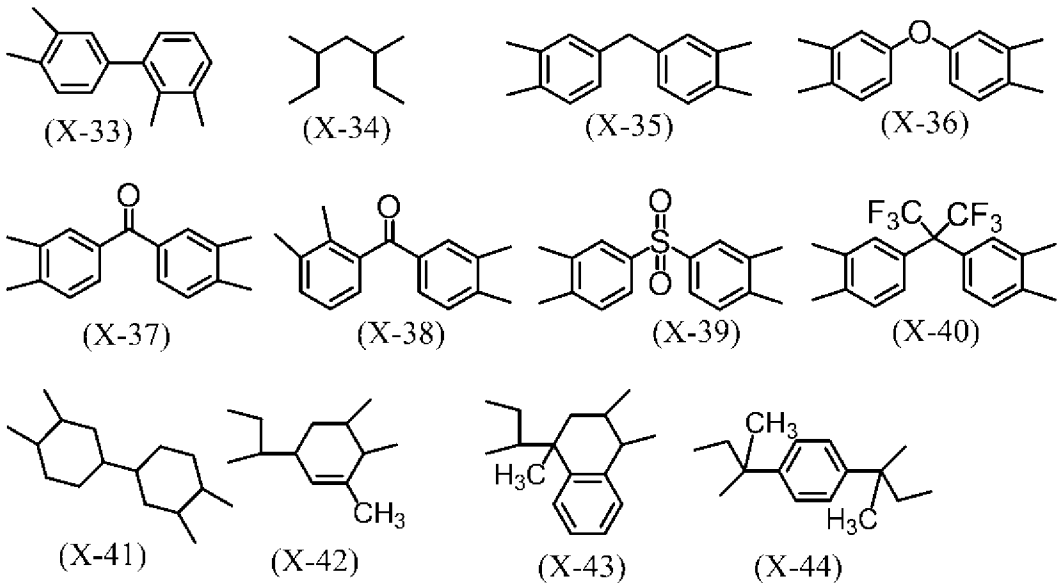


[0014] [化6]



[0015]

[化7]



[0016] 上記式（Ｘ－１）におけるR_8～R_{11}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、炭素数２～６のアルキニル基、又はフェニル基である。R_8～R_{11}が嵩高い構造である場合、液晶配向性を低下させる可能性があるため、水素原子、メチル基、又はエチル基がより好ましく、水素原子、又はメチル基が特に好ましい。

[0017] X_1としては、モノマーの入手性の観点から、式（Ｘ－１）～（Ｘ－１４）から選ばれる構造が好ましい。

上記式（Ｘ－１）～（Ｘ－１４）から選ばれる構造の好ましい割合としては、X_1全体の２０モル％以上であり、より好ましくは６０モル％以上、更に好ましくは８０モル％以上である。

[0018] A_1及びA_2は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数１～１０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数２～１０のアルケニル基、又は置換基を有してもよい炭素数２～１０のアルキニル基である。

上記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビシクロヘキシル基などが挙げられる。

[0019] アルケニル基としては、上記のアルキル基に存在する１つ以上のＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$構造を、ＣＨ＝ＣＨ構造に置き換えたものが挙げられる。具体的には、ビニル基、アリル基、１－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、１，３－ブタジエニル基、２－ペンテニル基、２－ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。

アルキニル基としては、前記のアルキル基に存在する１つ以上のＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$構造をＣ≡Ｃ構造に置き換えたものが挙げられる。具体的には、エチニル基、１－プロピニル基、２－プロピニル基などが挙げられる。

[0020] 上記のアルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基は置換基を有していてもよく、更には置換基によって環構造を形成してもよい。なお、置換基によって環構造を形成するとは、置換基同士又は置換基と母骨格の一部とが結合して環構造となることを意味する。

上記置換基の例としては、ハロゲン基、水酸基、チオール基、ニトロ基、アリール基、オルガノオキシ基、オルガノチオ基、オルガノシリル基、アシル基、エステル基、チオエステル基、リン酸エステル基、アミド基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等を挙げることができる。

[0021] 置換基であるハロゲン基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。

置換基であるアリール基としては、フェニル基が挙げられる。このアリール基には前述した他の置換基が更に置換していてもよい。

[0022] 置換基であるオルガノオキシ基は、－Ｏ－Ｒで表される構造を示すことができる。このＲは同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示できる。これらのＲには、前述した置換基が更に置換していてもよい。オルガノオキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基などが挙げられる。

[0023] 置換基であるオルガノチオ基は、－Ｓ－Ｒで表される構造を示すことができる。このＲとしては、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示できる。これらのＲには、前述した置換基が更に置換していてもよい。オルガノチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基などが挙げられる。

[0024] 置換基であるオルガノシリル基は、－Ｓｉ－（Ｒ）$_3$で表される構造を示すことができる。このＲは同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示できる。これらのＲには、前述した置換基が更に置換していてもよい。オルガノシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基などが挙げられる。

[0025] 置換基であるアシル基は、－Ｃ（Ｏ）－Ｒで表される構造を示すことができる。このＲとしては、前述したアルキル基、アルケニル基、アリール基などを例示できる。これらのＲには、前述した置換基が更に置換していてもよい。アシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ベンゾイル基などが挙げられる。

[0026] 置換基であるエステル基は、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－Ｒ、又は－ＯＣ（Ｏ）－Ｒで表される構造を示すことができる。このＲとしては、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示できる。これらのＲには、前述した置換基が更に置換していてもよい。

[0027] 置換基であるチオエステル基は、－Ｃ（Ｓ）Ｏ－Ｒ、又は－ＯＣ（Ｓ）－Ｒで表される構造を示すことができる。このＲとしては、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示できる。これらのＲには、前述した置換基が更に置換していてもよい。

[0028] 置換基であるリン酸エステル基は、－ＯＰ（Ｏ）－（ＯＲ）$_2$で表される構

造を示すことができる。このＲは同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示できる。これらのＲには、前述した置換基が更に置換していてもよい。

[0029] 置換基であるアミド基は、－Ｃ（Ｏ）ＮＨ$_2$、又は、－Ｃ（Ｏ）ＮＨＲ、－ＮＨＣ（Ｏ）Ｒ、－Ｃ（Ｏ）Ｎ（Ｒ）$_2$、－ＮＲＣ（Ｏ）Ｒで表される構造を示すことができる。このＲは同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示できる。これらのＲには、前述した置換基が更に置換していてもよい。

[0030] 置換基であるアリール基は、前述したアリール基と同じものを挙げることができる。このアリール基には、前述した他の置換基が更に置換していてもよい。

置換基であるアルキル基は、前述したアルキル基と同じものを挙げることができる。このアルキル基には、前述した他の置換基が更に置換していてもよい。

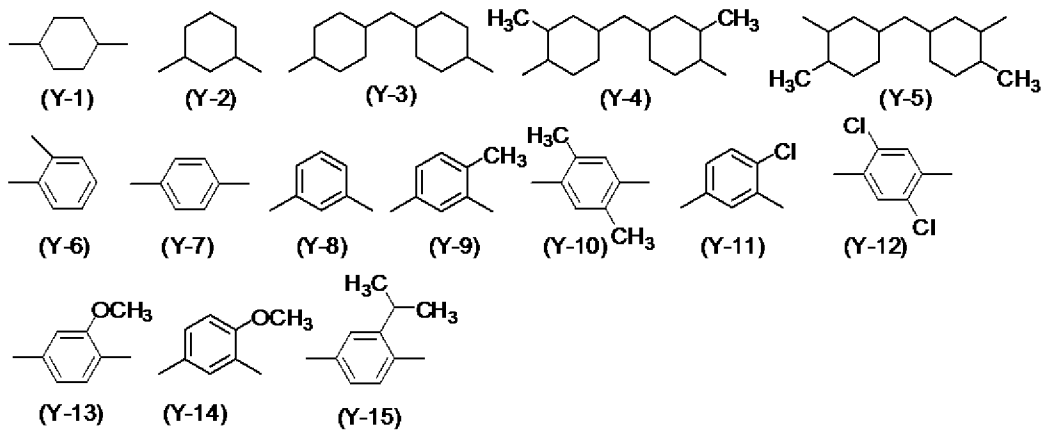
置換基であるアルケニル基は、前述したアルケニル基と同じものを挙げることができる。このアルケニル基には、前述した他の置換基が更に置換していてもよい。

置換基であるアルキニル基は、前述したアルキニル基と同じものを挙げることができる。このアルキニル基には、前述した他の置換基が更に置換していてもよい。

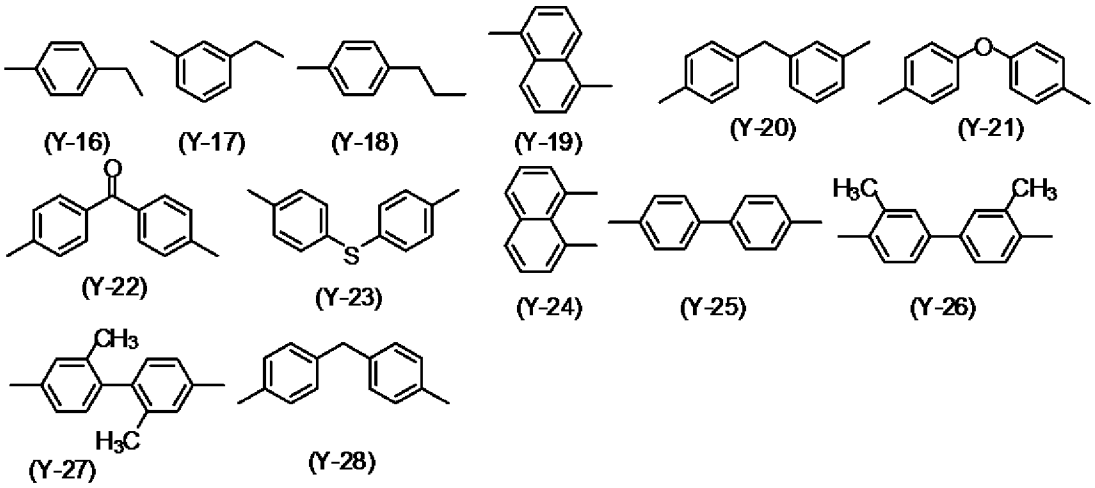
[0031] 一般に、嵩高い構造を導入すると、アミノ基の反応性や液晶配向性を低下させる可能性があるため、Ａ$_1$及びＡ$_2$としては、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数１～５のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

[0032] Ｙ$_1$はジアミン由来の２価の有機基であり、その構造は特に限定されない。Ｙ$_1$の具体例としては、下記式（Ｙ－１）～（Ｙ－１１９）が挙げられる。

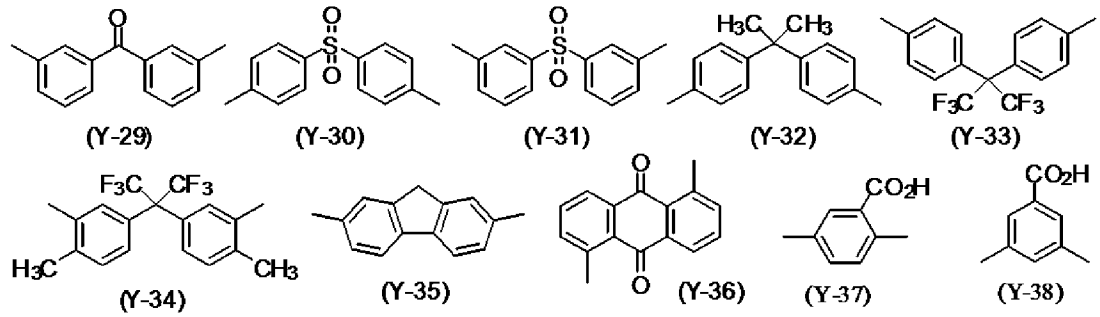
[化8]



[0033] [化9]

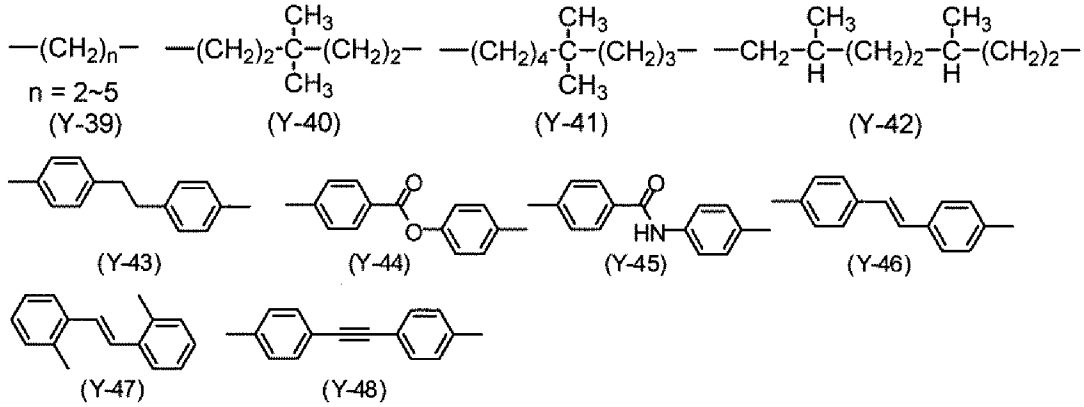


[0034] [化10]

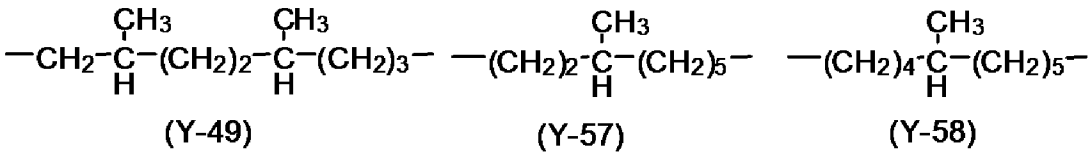


[0035]

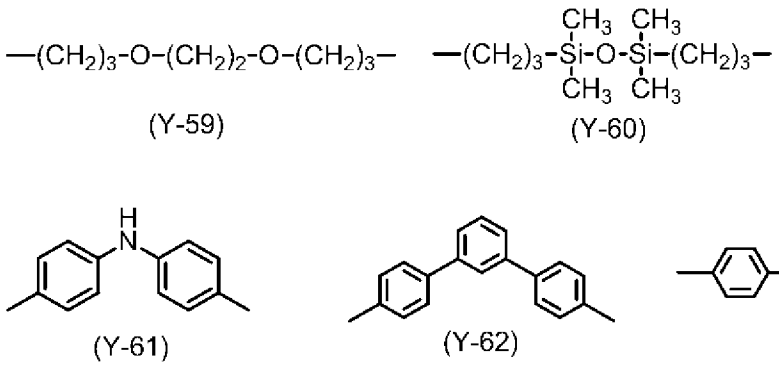
[化11]



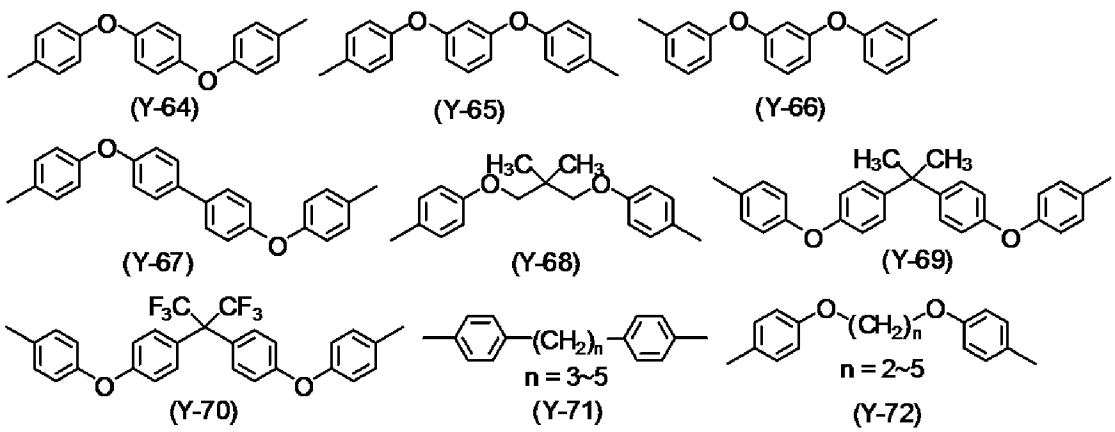
[0036] [化12]



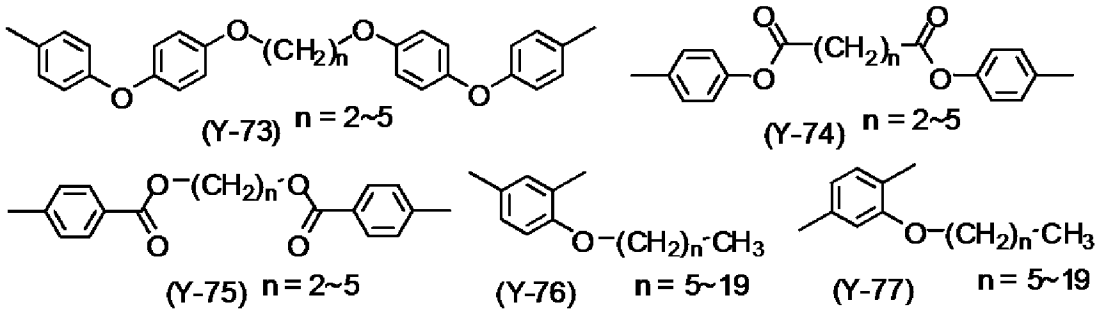
[0037] [化13]



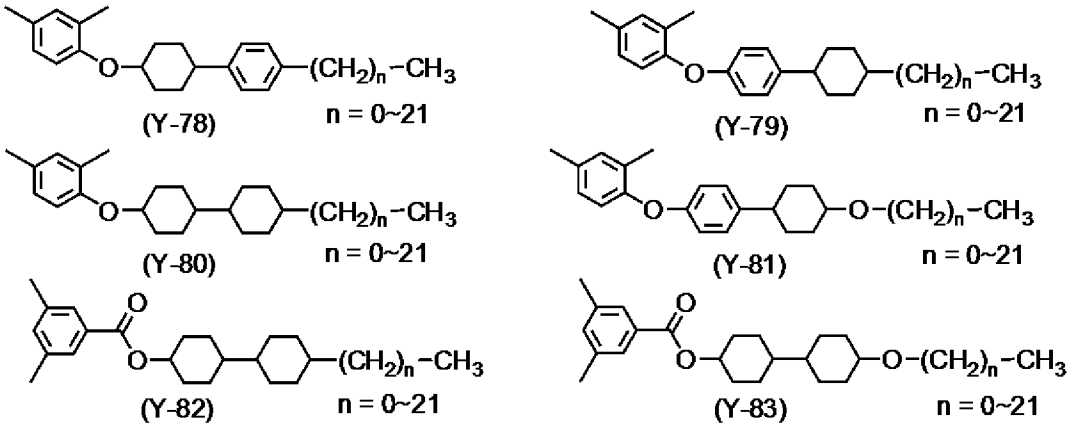
[0038] [化14]



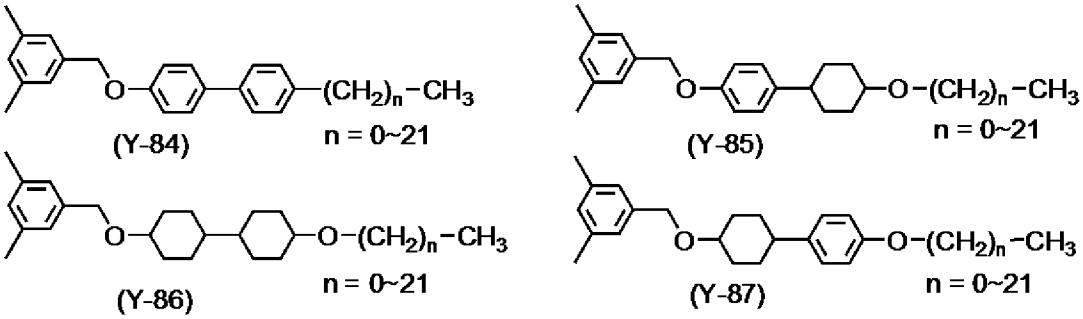
[0039] [化15]



[0040] [化16]

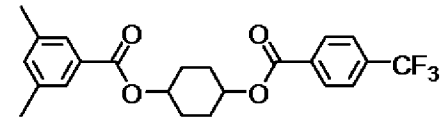


[0041] [化17]

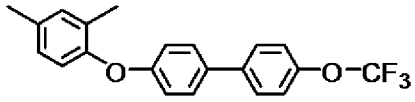


[0042]

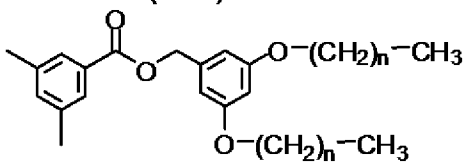
[化18]



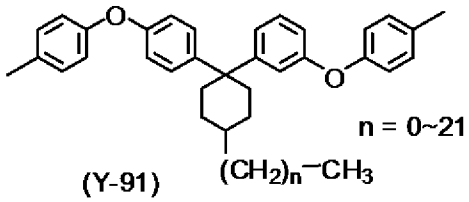
(Y-88)



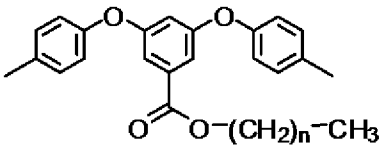
(Y-89)



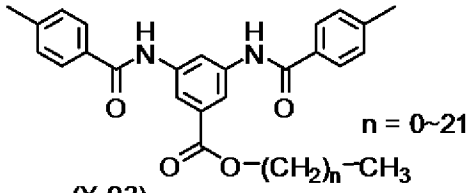
(Y-90) n = 0~21



(Y-91) n = 0~21

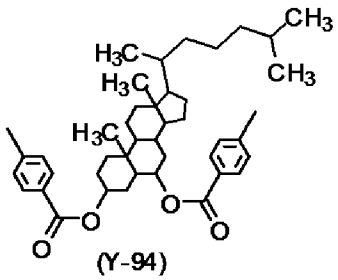


(Y-92) n = 0~21

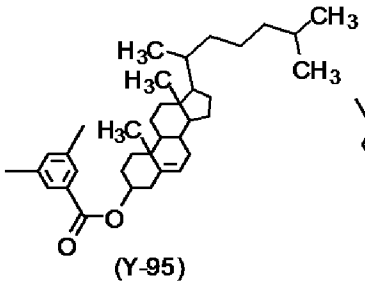


(Y-93) n = 0~21

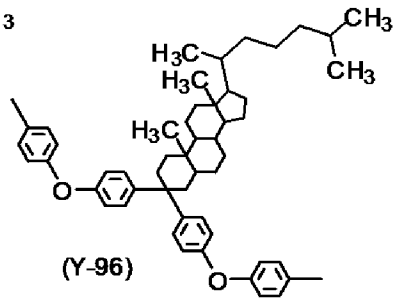
[0043] [化19]



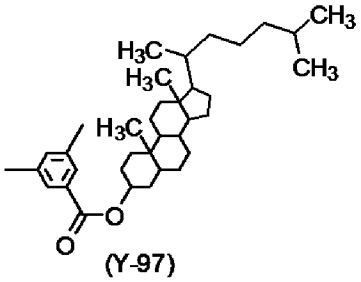
(Y-94)



(Y-95)

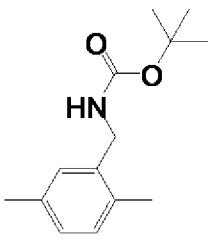


(Y-96)

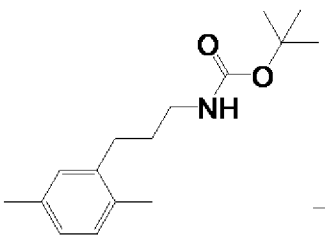


(Y-97)

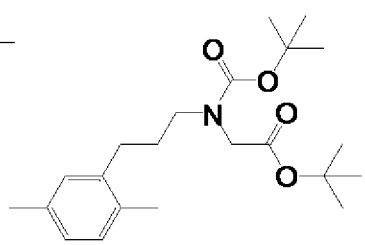
[0044] [化20]



(Y-98)



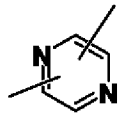
(Y-99)



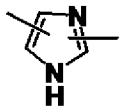
(Y-100)

[0045]

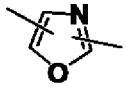
[化21]



(Y-101)



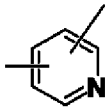
(Y-102)



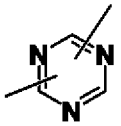
(Y-103)



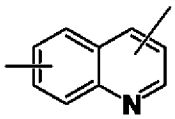
(Y-104)



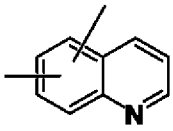
(Y-105)



(Y-106)

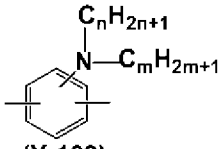


(Y-107)

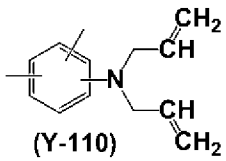


(Y-108)

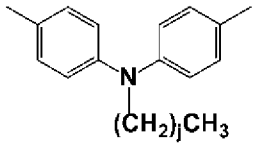
[0046] [化22]



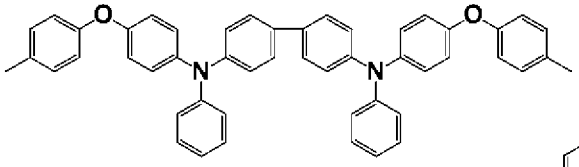
(Y-109)



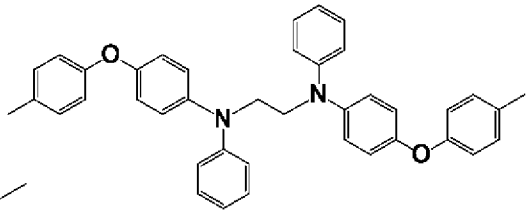
(Y-110)



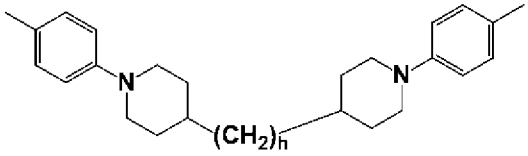
(Y-111)



(Y-112)

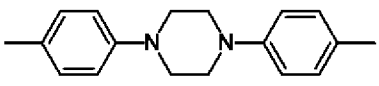


(Y-113)

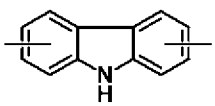


(Y-114)

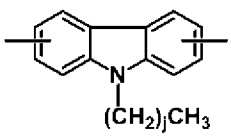
[0047] [化23]



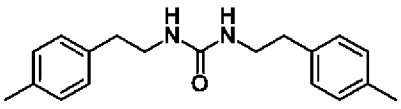
(Y-115)



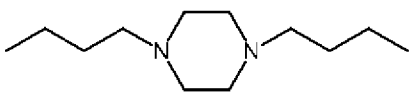
(Y-116)



(Y-117)



(Y-118)



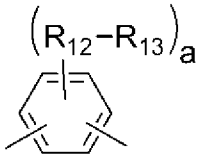
(Y-119)

[0048] 式（Ｙ－１０９）中、ｍ及びｎは、それぞれ１～１１の整数であり、ｍ＋ｎは、２～１２の整数である。

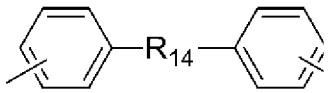
式（Ｙ－１１４）中、ｈは１～３の整数であり、式（Ｙ－１１１）及び（Ｙ－１１７）中、ｊは０～３の整数である。

Y_1としては、得られる液晶配向膜の液晶配向性やプレチルト角の観点から、下記式（５）及び（６）で表される構造から選ばれる少なくとも１種であることがより好ましい。

[化24]



(5)



(6)

式（５）中、R_{12}は単結合、又は炭素数１～３０の２価の有機基であり、R_{13}は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数１～３０の１価の有機基であり、ａは１～４の整数である。ａが２以上の場合は、R_{12}及びR_{13}は互いに同一でも異なっていてもよい。

式（６）中、R_{14}は単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ$_{15}$－、アミド結合、エステル結合、ウレア結合、又は炭素数１～４０の２価の有機基であり、R_{15}は、水素原子又はメチル基である。

[0049] 式（５）及び式（６）で表されるY_1の具体例としては、前記式（Ｙ－１）～（Ｙ－１１９）の中で、以下の構造が挙げられる。

直線性の高い構造のY_1は、液晶配向膜としたときに液晶の配向性を高めることができるため、式(Ｙ－７)、(Ｙ－２１)、(Ｙ－２２)、(Ｙ－２３)、(Ｙ－２５)、(Ｙ－４３)、(Ｙ－４４)、(Ｙ－４５)、(Ｙ－４６)、(Ｙ－４８)、(Ｙ－６３)、(Ｙ－７１)、(Ｙ－７２)、(Ｙ－７３)、(Ｙ－７４)、(Ｙ－７５)、(Ｙ－９８)、(Ｙ－９９)、(Ｙ－１００)、又は(Ｙ－１１８)が好ましい。

液晶の配向性を高めることができる上記Y_1の構造の割合は、Y_1全体の２０

モル％以上が好ましく、より好ましくは６０モル％以上、更に好ましくは８０モル％以上である。

[0050] 液晶配向膜としたときに、液晶のプレチルト角を高くしたい場合は、Y_1として、側鎖に長鎖アルキル基、芳香族環、脂肪族環、ステロイド骨格、又はこれらを組み合わせた構造を有することが好ましい。そのようなY_1としては、式(Ｙ－７６)～(Ｙ－９７)が好ましい。プレチルト角を高くしたい場合の上記Y_1の構造の割合は、Y_1全体の１～３０モル％が好ましく、１～２０モル％がより好ましい。

また、（Ａ）成分の重合体として、光配向性側鎖を有するポリイミド前駆体若しくはポリイミドを用いる場合、当該ポリイミド前駆体若しくはポリイミドは、下記の光反応性側鎖を有することが好ましい。

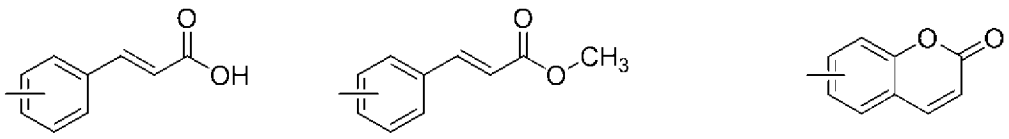
[0051] [化25]

$$-R^6-R^7-R^8-R^9 \qquad (c)$$

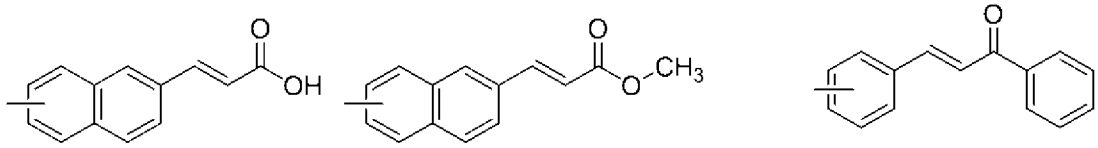
（式（ｃ）中、R^6は－CH_2－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨ－、－CH_2Ｏ－、－Ｎ（CH_3）－、－ＣＯＮ（CH_3）－、又は－Ｎ（CH_3）ＣＯ－を表す。R^7は環状、非置換又はフッ素原子によって置換されている炭素数１～２０のアルキレン基（アルキレン基の任意の－CH_2－は、－CF_2－又は－ＣＨ＝ＣＨ－で置き換えられても、次に挙げるいずれかの基により、互いに隣り合わないように置き換えられてもよい（基としては、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨ－、炭素環、又は複素環。））を表す。R^8は－CH_2－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－ＮＨ－、－Ｎ（CH_3）－、－ＣＯＮ（CH_3）－、－Ｎ（CH_3）ＣＯ－、炭素環、又は複素環を表す。R^9はビニルフェニル基、－CR^{10}＝CH_2基、－CR^{10}（ＯＨ）－CH_3基、炭素環、複素環又は下記の式で表される構造を表し、R^{10}は水素原子又はフッ素原子で置換されていてもよいメチル基を表す。）

[0052]

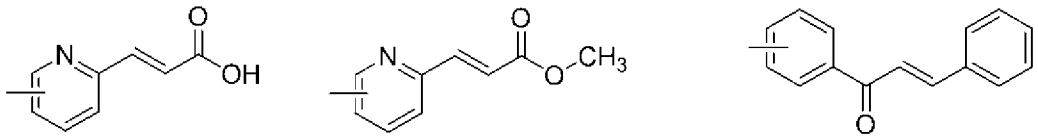
[化26]



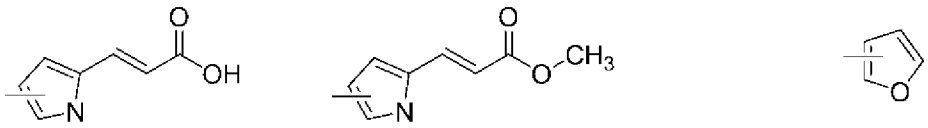
[0053] [化27]



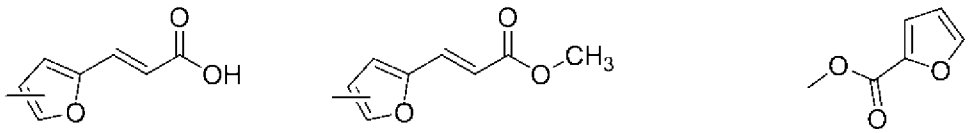
[0054] [化28]



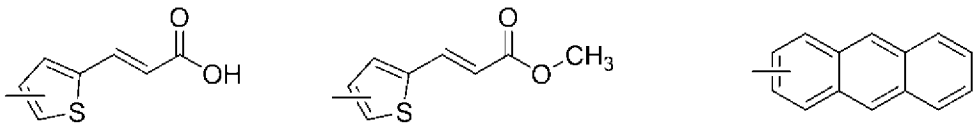
[0055] [化29]



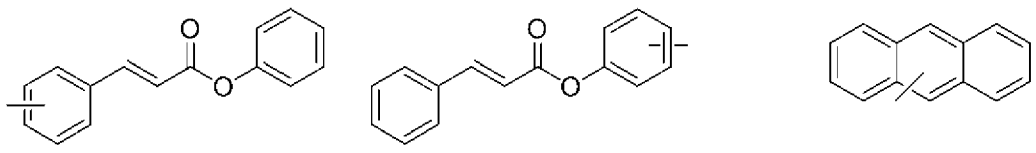
[0056] [化30]



[0057] [化31]

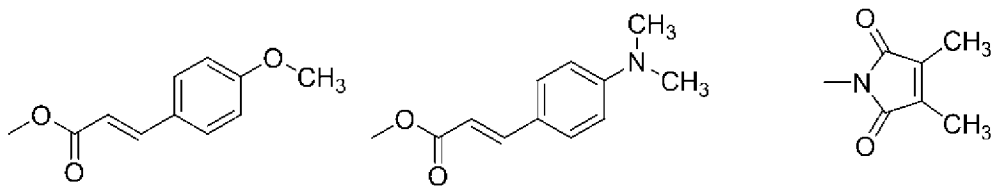


[0058] [化32]

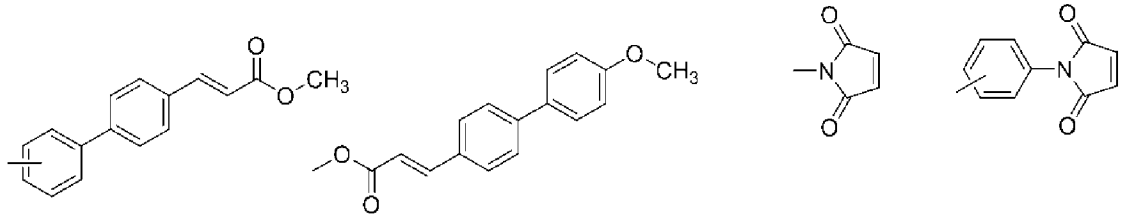


[0059]

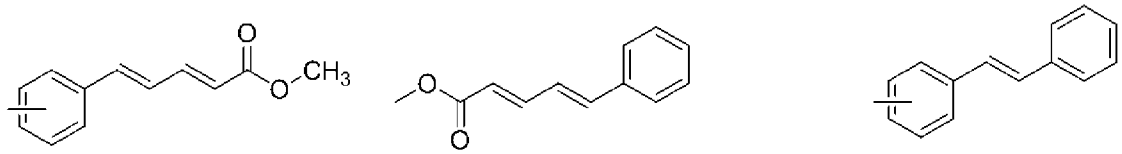
[化33]



[0060] [化34]



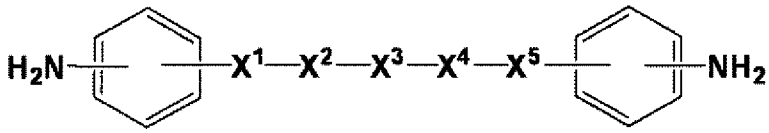
[0061] [化35]



[0062] 上記のポリイミド前駆体を製造する場合は、ジアミンとして、上記式（ｃ）で表される側鎖が置換したジアミンを用いるのが簡便である。

また、主鎖に光配向性基を有するポリイミド前駆体を用いてもよい。この場合は、下記式（２）で表されるような、アミンとアミンとの間に光配向性基を含む結合を有するジアミンを用いることが簡便である。

[化36]

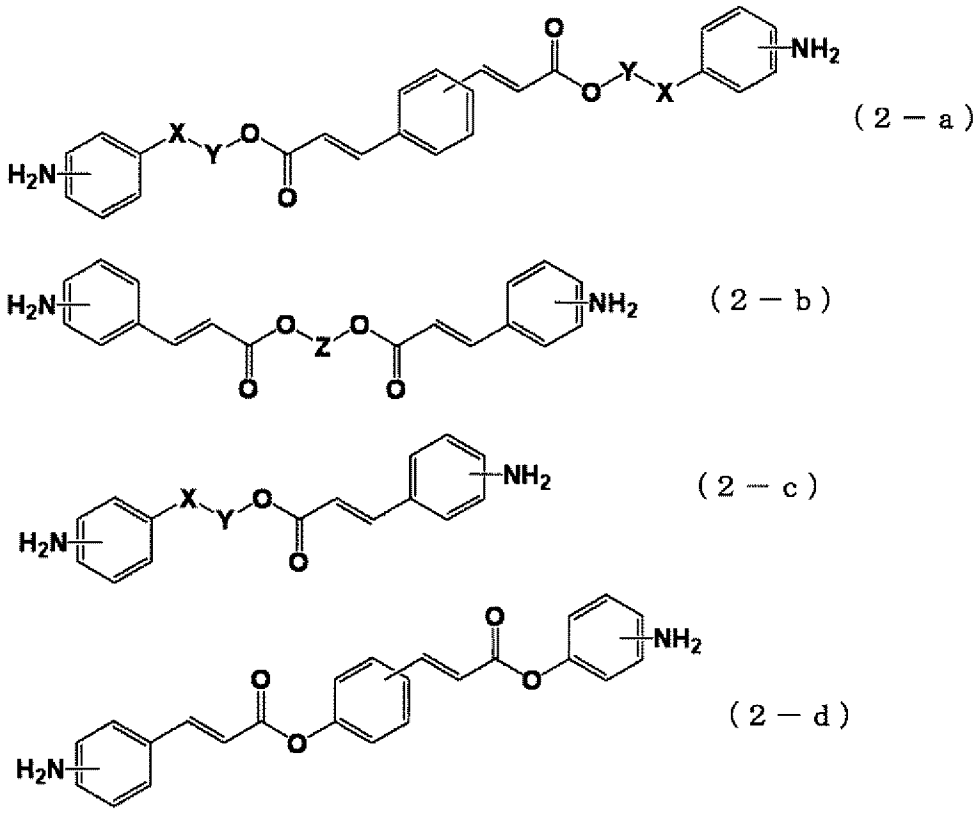


（２）

式（２）中、X^1は単結合又は炭素数１～５のアルキレン基であり、X^2は－ＯＣＯ－ＣＨ＝ＣＨ－又は－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＯＯ－であり、X^3は単結合、炭素数１～１０のアルキレン基又は２価のベンゼン環であり、X^4は単結合、－ＯＣＯ－ＣＨ＝ＣＨ－又は－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＯＯ－であり、X^5は単結合又は炭素数１～５のアルキレン基である。但し、１つ以上のシンナモイル基を有する。

[0063] 式（２）で表されるジアミンとしては、下記式（２－ａ）～（２－ｄ）が挙げられる。

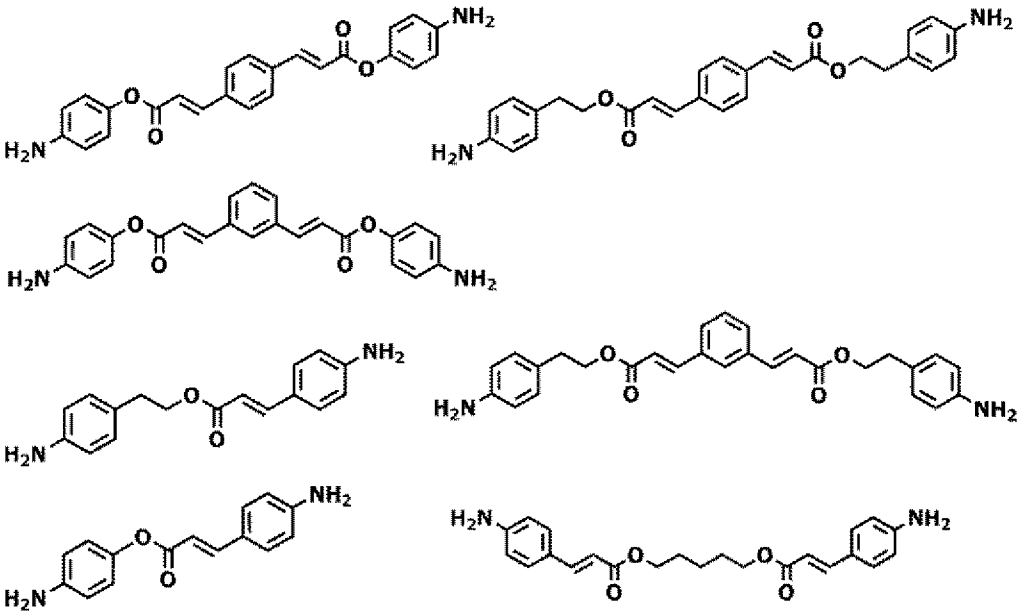
[化37]



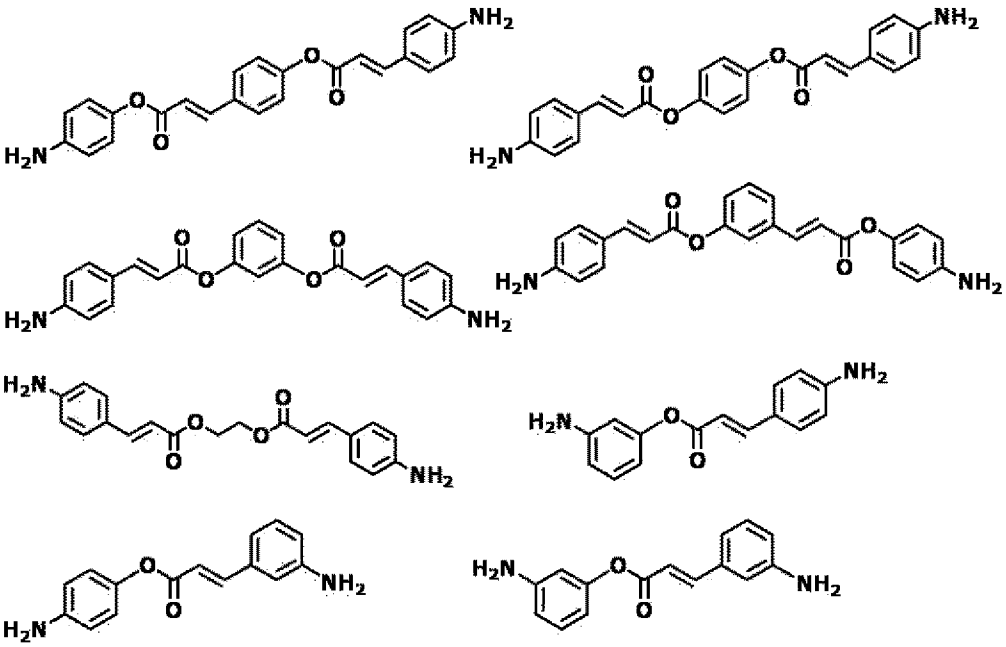
式中、Ｘは、単結合又はエーテル（－Ｏ－）、エステル（－ＣＯＯ－又はＯＣＯ－）及びアミド（－ＣＯＮＨ－又はＮＨＣＯ－）から選択される結合基であり、Ｙは、単結合又は炭素数１～５のアルキレン基であり、Ｚは、炭素数１～１０のアルキレン基又はフェニレン基である。ベンゼン環上のアミノ基の結合位置や、中央のベンゼン環に対する結合基の位置は特に限定されない。

[0064] また、式（２）で表されるジアミンの具体例としては、下記ジアミンが挙げられる。

[化38]



[0065] [化39]



[0066] 上記式（２）で表されるジアミンを原料とする、本発明のポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体、ポリイミド又はポリアミドを含有する液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜は、ＡＣ（交流）駆動による液晶配向性能の変化、例えば、液晶の配向方位の変化が低減されたものである。したがって、この液晶配向膜を有する液晶表示素子は、ＡＣ駆動での液晶配向膜の液晶配向性能が安定なため、ＡＣ駆動による残像が生じ

難い。すなわち、ＡＣ駆動による残像特性が非常に良好であるという効果を奏する。

また、上記式（２）で表されるジアミンを用いて形成された液晶配向膜は、液晶配向性能自体にも優れ、配向欠陥が実質的に無いものとすることができる。

本発明に用いるポリイミド前駆体は、ジアミン成分とテトラカルボン酸誘導体との反応から得られるものであり、ポリアミック酸やポリアミック酸エステル等が挙げられる。

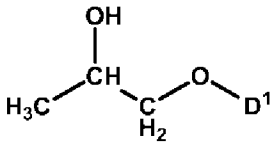
[0067] ＜ポリイミド前駆体（ポリアミック酸）の製造＞

本発明に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、以下の方法により製造される。具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、有機溶媒の存在下で、－２０～１５０℃、好ましくは０～５０℃において、３０分～２４時間、好ましくは１～１２時間反応させることによって合成できる。

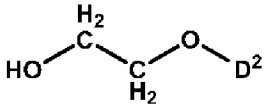
[0068] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、有機溶媒中で行う。その際に用いる有機溶媒としては、生成したポリイミド前駆体が溶解するものであれば特に限定されない。下記に、反応に用いる有機溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン又はγ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は１，３－ジメチル－イミダゾリジノンが挙げられる。

また、ポリイミド前駆体の溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン又は下記の式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される有機溶媒を用いることができる。

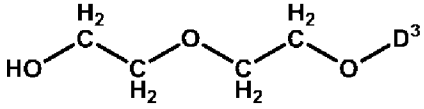
[化40]



[D－1]



[D－2]



[D－3]

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

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

[0069] 反応系中におけるポリアミック酸ポリマーの濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいという点から、１～３０質量％が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。

[0070] 上記のようにして得られたポリアミック酸は、反応溶液をよく撹拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させて回収できる。また、析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥することで、精製されたポリアミック酸の粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

[0071] ＜ポリイミド前駆体（ポリアミック酸エステル）の製造＞

本発明に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸エステルは、以下に示す（１）、（２）又は（３）の製法で製造できる。

[0072] （１）ポリアミック酸から製造する場合

ポリアミック酸エステルは、前記のように製造されたポリアミック酸をエ

ステル化することによって製造できる。具体的には、ポリアミック酸とエステル化剤を有機溶媒の存在下で、－２０～１５０℃、好ましくは０～５０℃において、３０分～２４時間、好ましくは１～４時間反応させることによって製造できる。

[0073] エステル化剤としては、精製によって容易に除去できるものが好ましく、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジ－ｔ－ブチルアセタール、１－メチル－３－ｐ－トリルトリアゼン、１－エチル－３－ｐ－トリルトリアゼン、１－プロピル－３－ｐ－トリルトリアゼン、４－（４，６－ジメトキシ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－４－メチルモルホリニウムクロリドなどが挙げられる。エステル化剤の添加量は、ポリアミック酸の繰り返し単位１モルに対して、２～６モル当量が好ましい。

[0074] 有機溶媒としては、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン又はγ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は１，３－ジメチル－イミダゾリジノンが挙げられる。また、ポリイミド前駆体の溶媒溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、又は前記式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される有機溶媒を用いることができる。

[0075] これらの有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。更に、ポリイミド前駆体を溶解させない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、前記溶媒に混合して使用してもよい。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、更には生成したポリイミド前駆体を加水分解させる原因となるので、有機溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

上記の反応に用いる溶媒は、ポリマーの溶解性から、Ｎ，Ｎ－ジメチルホ

ルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、又はγ－ブチロラクトンが好ましく、これらは１種又は２種以上を混合して用いてもよい。製造時の濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいという点から、１～３０質量％が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。

[0076] （２）テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとの反応により製造する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンから製造できる。具体的には、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとを、塩基と有機溶媒の存在下で、－２０～１５０℃、好ましくは０～５０℃において、３０分～２４時間、好ましくは１～４時間反応させることによって製造できる。

[0077] 前記塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、４－ジメチルアミノピリジンなどが使用できるが、反応が穏和に進行するためにピリジンが好ましい。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体が得やすいという点から、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドに対して、２～４倍モルであることが好ましい。

[0078] 前記有機溶媒としては、モノマー及びポリマーの溶解性から、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、又はγ－ブチロラクトンが好ましく、これらは１種又は２種以上を混合して用いてもよい。

製造時のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいという点から、１～３０質量％が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミック酸エステルの製造に用いる有機溶媒は、できるだけ脱水されていることが好ましく、窒素雰囲気中で、外気の混入を防ぐのが好ましい。

[0079] （３）テトラカルボン酸ジエステルとジアミンから製造する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを重縮合することにより製造できる。具体的には、テトラカルボン酸ジエステル

とジアミンとを、縮合剤、塩基、及び有機溶媒の存在下で、０～１５０℃、好ましくは０～１００℃において、３０分～２４時間、好ましくは３～１５時間反応させることによって製造できる。

[0080] 前記縮合剤としては、トリフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルカルボジイミド、１－エチル－３－（３－ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩、Ｎ，Ｎ’－カルボニルジイミダゾール、ジメトキシ－１，３，５－トリアジニルメチルモルホリニウム、Ｏ－（ベンゾトリアゾール－1－イル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウロニウムテトラフルオロボラート、Ｏ－（ベンゾトリアゾール－１－イル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、（２，３－ジヒドロ－２－チオキソ－３－ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニルなどが使用できる。縮合剤の添加量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して２～３倍モルが好ましい。

[0081] 前記塩基としては、ピリジン、トリエチルアミンなどの３級アミンが使用できる。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体が得やすいという点から、ジアミン成分に対して２～４倍モルが好ましい。

また、上記反応において、ルイス酸を添加剤として加えることで、反応が効率的に進行する。ルイス酸としては、塩化リチウム、臭化リチウムなどのハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の添加量はジアミン成分に対して０～１．０倍モルが好ましい。

[0082] 上記３つのポリアミック酸エステルの製造方法の中でも、高分子量のポリアミック酸エステルが得られるため、上記（１）又は（２）の製法が特に好ましい。

上記のようにして得られるポリアミック酸エステルの溶液は、よく撹拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して、精製されたポリアミック酸エステルの粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセ

トン、トルエン等が挙げられる。

[0083] ＜ポリイミド＞

本発明に用いられるポリイミド（（Ａ）成分におけるイミド化重合体）は、前記したポリアミック酸エステル又はポリアミック酸をイミド化することにより製造できる。

[0084] ポリアミック酸からポリイミドを製造する場合、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応で得られた前記ポリアミック酸の溶液に、触媒を添加して反応させる化学的イミド化が簡便である。当該化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の過程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸を、有機溶媒中、塩基性触媒と酸無水物の存在下で、攪拌することにより行うことができる。有機溶媒としては、前述した重合反応時に用いる有機溶媒を使用できる。塩基性触媒としては、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でも、ピリジンは、反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては、無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができ、中でも、無水酢酸を用いると、反応終了後の精製が容易となるので好ましい。

[0085] 上記イミド化反応を行うときの温度は、－２０～１４０℃、好ましくは０～１００℃であり、反応時間は０．５～１００時間、好ましくは１～８０時間で行うことができる。塩基性触媒の量は、アミック酸の０．５～３０モル倍、好ましくは２～２０モル倍であり、酸無水物の量は、アミック酸の１～５０モル倍、好ましくは３～３０モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御できる。

[0086] ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸のイミド化反応後の溶液には、添加した触媒等が残存しているので、以下に述べる手段により、得られたイミド化重合体を回収し、有機溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤の（

Ａ）成分として用いることが好ましい。

上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく撹拌させながら貧溶媒に注入することで、重合体を析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して、精製されたポリイミドの粉末を得ることができる。

前記貧溶媒は、特に限定されないが、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。

[0087] ＜側鎖型アクリル重合体＞

本発明の（Ａ）成分の態様の一つである側鎖型アクリル重合体は、所定の温度範囲で液晶性を発現し、感光性を有する。

側鎖型アクリル重合体は、好ましくは２００～４５０ｎｍの波長範囲の光で反応し、かつ１００～３００℃の温度範囲で液晶性を示すものが好ましい。

側鎖型アクリル重合体としては、好ましくは２００～４５０ｎｍ、より好ましくは２５０～４００ｎｍの波長範囲の光に反応する感光性側鎖を有することが好ましい。

側鎖型アクリル重合体としては、好ましくは１００～３５０℃、より好ましくは１２０～３００℃の温度範囲で液晶性を示すためのメソゲン基を有することが好ましい。

[0088] 側鎖型アクリル重合体は、主鎖に感光性を有する側鎖が結合しており、光に感応して架橋反応、異性化反応、又は光フリース転位を起こすことができる。感光性を有する側鎖の構造は、光に感応して、架橋反応、又は光フリース転位を起こすものが望ましく、架橋反応を起こすものがより望ましい。この場合、熱などの外部ストレスに曝されたとしても、実現された配向制御能を長期間安定に保持できる。

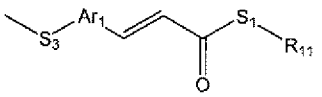
液晶性を発現し得る感光性の側鎖型アクリル重合体膜の構造は、そうした特性を満足するものであれば特に限定されないが、側鎖構造に剛直なメソゲ

ン成分を有することが好ましい。この場合、該側鎖型アクリル重合体を液晶配向膜とした際に、安定な液晶配向を得ることができる。

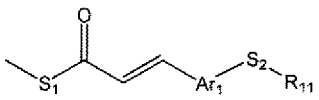
[0089] 側鎖型アクリル重合体の構造としては、例えば、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖が、ビフェニル基、ターフェニル基、フェニルシクロヘキシル基、フェニルベンゾエート基、アゾベンゼン基などのメソゲン成分と、先端部に結合された、光に感応して架橋反応や異性化反応をする感光性基とを有する構造、若しくは、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖がメソゲン成分となり、かつ光フリース転位反応をするフェニルベンゾエート基を有する構造が好ましい。

[0090] 側鎖型アクリル重合体の構造の具体的な例としては、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、α－メチレン－γ－ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、及びノルボルネンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物のラジカル重合性基に由来する主鎖と、下記式（ｉ）～（ｖ）の少なくとも１種からなる側鎖を有する構造であることが好ましい。

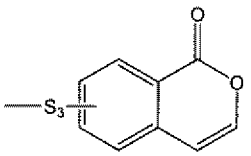
[化41]



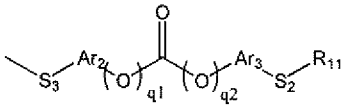
（ｉ）



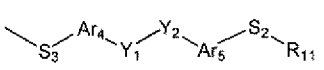
（ｉｉ）



（ｉｉｉ）



（ｉｖ）



（ｖ）

[0091] 式中、Ar_1は、ベンゼン環、ナフタレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環又はピリジン環から、２個の水素原子を取り去った２価の置換基を表す。

Ar_2及びAr_3は、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環又はピリジン環から、２個の水素原子を取り去った２価の置換基を表す。ｑ１とｑ２は、一方は１で、もう一方は０である。

Ar_4及びAr_5は、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環又はピリジン環から、２個の水素原子を取り去った２価の置換基を表す。Y_1-Y_2は、－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＨ＝Ｎ－、－Ｎ＝ＣＨ－又は－Ｃ≡Ｃ－を表す。

[0092] S_1、S_2及びS_3は、それぞれ独立に、単結合、炭素数１～１８の直鎖若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数５～８のシクロアルキレン基、フェニレン基又はビフェニレン基を表すか、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレア結合、ウレタン結合、アミノ結合、カルボニル又はそれらの組み合わせから選ばれる１種又は２種以上の結合を表すか、或いは前記結合を介して、炭素数１～１８の直鎖若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数５～８のシクロアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基又はそれらの組み合わせから選ばれる２以上１０以下の部位が結合してなる構造を表す。なお、前記２価の置換基は、前記結合を介して、それぞれ複数個が連結してなる構造であってもよい。

[0093] R_{11}は、水素原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数１～８のアルキルアミノ基又は炭素数２～１６のジアルキルアミノ基を表す。

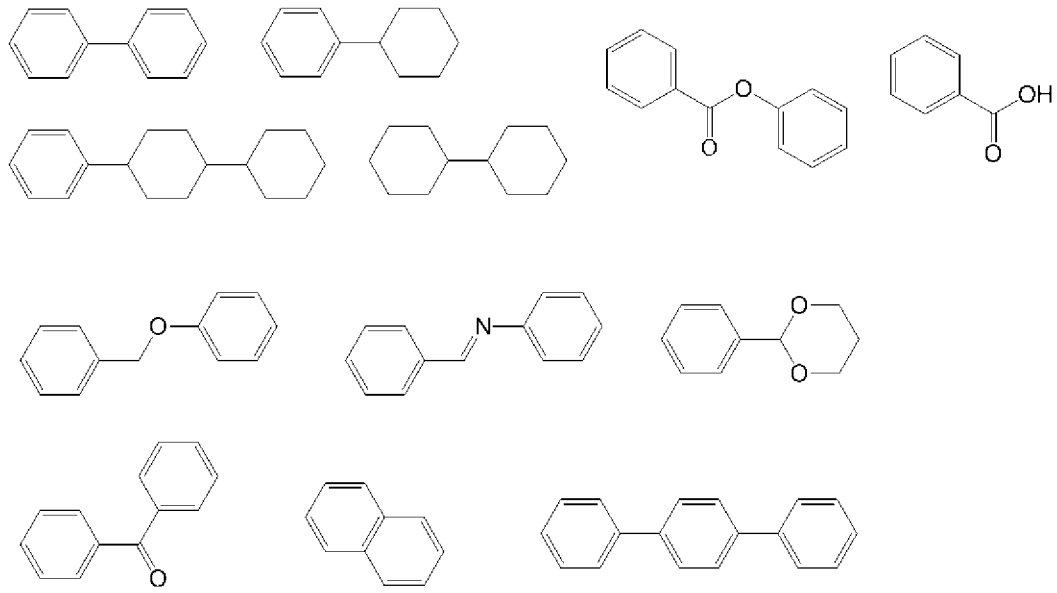
前記ベンゼン環及び／又はナフタレン環は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基及び炭素数２～１１のアルコキシカルボニル基から選ばれる同一又は相異なる１以上の基によって置換されていてもよい。その際、炭素数１～１０のアルキル基は、直鎖状でも分岐でも環状でも、それら

を組み合わせた構造でもよく、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0094] 本発明の側鎖型アクリル重合体は、液晶性側鎖を含有することが好ましい。

液晶性側鎖の有するメソゲン基は、ビフェニルやフェニルベンゾエートなどの単独でメソゲン構造となる基であっても、安息香酸などのように側鎖同士が水素結合することでメソゲン構造となる基であってもよい。側鎖の有するメソゲン基としては、下記の構造が好ましい。

[化42]



[0095] ＜側鎖型アクリル重合体＞

本発明の側鎖型アクリル重合体は、上記の感光性側鎖を有する光反応性側鎖モノマー及び液晶性側鎖モノマーを重合することによって得ることができる。

［光反応性側鎖モノマー］

光反応性側鎖モノマーとは、高分子を形成した場合に、高分子の側鎖部位に感光性側鎖を有する高分子を形成できるモノマーのことである。

側鎖の有する光反応性基としては、上記式（ｉ）～（ｖ）で表される構造が好ましい。

光反応性側鎖モノマーのより具体的な例は、炭化水素、（メタ）アクリレ

ート、イタコネート、フマレート、マレエート、α－メチレン－γ－ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、及びノルボルネンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物のラジカル重合性基と、上記式（ｉ）～（ｖ）からなる群から選択される少なくとも１種からなる感光性側鎖とを有する構造であることが好ましい。

[0096] ［液晶性側鎖モノマー］

液晶性側鎖モノマーとは、該モノマー由来の高分子が液晶性を発現し、該高分子が側鎖部位にメソゲン基を形成できるモノマーのことである。

液晶性側鎖モノマーのより具体的な例は、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、α－メチレン－γ－ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、及びノルボルネンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物のラジカル重合性基と、前記したメソゲン基からなる群から選択される少なくとも1種を有する液晶性側鎖とを有する構造であることが好ましい。

[0097] 本発明の側鎖型アクリル重合体は、上述した液晶性を発現する光反応性側鎖モノマーの重合反応により得ることができる。また、液晶性を発現しない光反応性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーとの共重合や、液晶性を発現する光反応性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーとの共重合によって得ることもできる。更に、液晶性の発現能を損なわない範囲で、その他のモノマーと共重合することができる。

[0098] その他のモノマーとしては、例えば、工業的に入手できるラジカル重合反応が可能なモノマーが挙げられる。

その他のモノマーの具体例としては、不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイミド、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物、ビニル化合物等が挙げられる。

[0099] 不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアク

リレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルアクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、２－メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、２－エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、３－メトキシブチルアクリレート、２－メチル－２－アダマンチルアクリレート、２－プロピル－２－アダマンチルアクリレート、８－メチル－８－トリシクロデシルアクリレート、８－エチル－８－トリシクロデシルアクリレート等が挙げられる。

[0100] メタクリル酸エステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、２－メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、２－エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、３－メトキシブチルメタクリレート、２－メチル－２－アダマンチルメタクリレート、２－プロピル－２－アダマンチルメタクリレート、８－メチル－８－トリシクロデシルメタクリレート、及び、８－エチル－８－トリシクロデシルメタクリレート等が挙げられる。更に、グリシジル（メタ）アクリレート、（３－メチル－３－オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、（３－エチル－３－オキセタニル）メチル（メタ）アクリレートなどの環状エーテル基を有する（メタ）アクリレート化合物も用いることができる。

[0101] ビニル化合物としては、例えば、ビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等が挙げられる。

スチレン化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン等が挙げられる。

マレイミド化合物としては、例えば、マレイミド、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

[0102] 本発明の側鎖型アクリル重合体の製造方法は、特に限定されるものではなく、工業的に扱われている汎用な方法が利用できる。具体的には、液晶性側鎖モノマーや光反応性側鎖モノマーのビニル基を利用した、カチオン重合、ラジカル重合、アニオン重合等により製造できる。これらの中では、反応制御のしやすさなどの観点から、ラジカル重合が特に好ましい。

[0103] ラジカル重合の重合開始剤は、ＡＩＢＮ（アゾビスイソブチロニトリル）等の公知のラジカル重合開始剤や、可逆的付加－開裂型連鎖移動（ＲＡＦＴ）重合試薬等の公知の化合物を使用できる。

ラジカル重合法は、特に制限されるものでなく、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、沈殿重合法、塊状重合法、溶液重合法等を用いることができる。

[0104] 前記側鎖型アクリル重合体の重合反応に用いる有機溶媒としては、生成した重合体が溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、Ｎ－メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテ

ート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、３－メチル－３－メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ペンタン、ｎ－オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸メチルエチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸、３－メトキシプロピオン酸、３－メトキシプロピオン酸プロピル、３－メトキシプロピオン酸ブチル、ジグライム、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド、３－エトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド、３－ブトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド等が挙げられる。

[0105] これら有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。更に、生成する高分子を溶解させない溶媒であっても、生成した高分子が析出しない

範囲で、上述の有機溶媒に混合して使用してもよい。

また、ラジカル重合において、有機溶媒中の酸素は重合反応を阻害する原因となるので、有機溶媒は可能な程度に脱気されたものを用いることが好ましい。

ラジカル重合の際の重合温度は、３０～１５０℃の任意の温度を選択できるが、好ましくは５０～１００℃の範囲である。

[0106] また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて、均一な攪拌が困難となるので、モノマー濃度が、好ましくは１～５０質量%、より好ましくは５～３０質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することが好ましい。

上記ラジカル重合反応においては、ラジカル重合開始剤の比率が、モノマーに対して多いと得られる高分子の分子量が小さくなり、少ないと得られる高分子の分子量が大きくなるので、ラジカル重合開始剤の比率は、重合させるモノマーに対して好ましくは０．０５～１５モル%、より好ましくは０．１～１０モル%である。また、重合時には各種モノマー成分、有機溶媒、ラジカル重合開始剤などを追加することもできる。

[0107] 上記重合反応により得られた、側鎖型アクリル重合体を含有する反応溶液から、生成した重合体を回収する場合は、反応溶液を貧溶媒に投入し、生成した重合体を沈殿させるのが好ましい。沈殿に用いる貧溶媒としては、メタノール、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、水等を挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体は、濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温若しくは加熱して乾燥することが好ましい。また、沈殿回収した重合体は、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿して回収する操作を２～１０回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくできる。再沈殿の際の貧溶媒としては、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、炭化水素等が挙

げられ、これらの中から選ばれる３種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

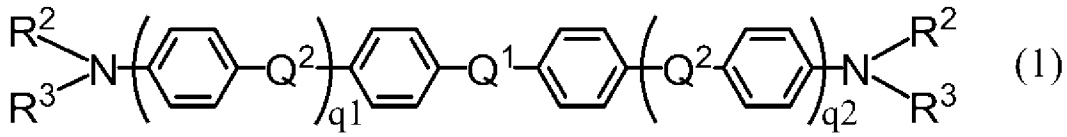
[0108] 本発明の側鎖型アクリル重合体の分子量は、得られる塗膜の強度、塗膜形成時の作業性、及び塗膜の均一性を考慮した場合、ＧＰＣ（Gel Permeation Chromatography）法で測定した重量平均分子量が、２，０００～５００，０００が好ましく、より好ましくは、５，０００～１００，０００である。

本発明の液晶配向剤における（Ａ）成分の重合体の含有量は、形成させようとする塗膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から１重量％以上が好ましく、溶液の保存安定性の点からは１０重量％以下が好ましく、なかでも、３～７重量％であるのが好ましい。

[0109] ＜（Ｂ）成分＞

本発明の液晶配向剤に含有される（Ｂ）成分は下記式（１）で表される化合物である。

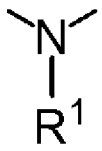
[化43]



(1)

（式中、Q^1及びQ^2は下記式（Ｑ１－１）及び単結合から選ばれる一種であり、Q^1及びQ^2の少なくとも１つは式（Ｑ１－１）である。ｑ１及びｑ２はそれぞれ独立に０又は１である。R^2及びR^3は、それぞれ独立に、エポキシ部位を有する基及び水素原子のいずれかであり、R^2及びR^3の少なくとも１つはエポキシ部位を有する基である。）

[化44]



(Q1-1)

（式（Ｑ１－１）中、Ｒ[1]は水素原子、又は一価の有機基である。Ｒ[1]の一価の有機基は、より好ましくはメチル基、フェニル基、エポキシ部位を有する基、又は熱分解性脱離基である。

[0110] 熱分解性脱離基とは、加熱により脱離して水素原子に置き換わる置換基である。かかる熱分解性脱離基はアミノ基の保護基であり、熱により水素原子に置き換わる官能基であれば、その構造は特に限定されない。液晶配向剤の保存安定性の点からは、この保護基Ｄは室温において脱離しないことが好ましく、好ましくは８０℃以上の熱で脱離する保護基であり、更に好ましくは１００℃以上での熱で脱離する保護基である。Ｄは、脱離する温度の点から、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、又は９－フルオレニルメトキシカルボニル基であることが特に好ましい。

[0111] Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の定義におけるエポキシ部位を有する基としては、グリシジル基、３，４－エポキシシクロヘキシル基等が挙げられ、合成のしやすさ等からグリシジル基が好ましい。

[0112] （Ｂ）成分で表される化合物の好ましい例としては、例えば、下記（Ｂ－１）乃至（Ｂ－６）の化合物が挙げられる。

（Ｂ－１）：上記式（１）において、ｑ１及びｑ２が０であり、Ｑ[1]が（Ｑ１－１）であり、Ｒ[2]及びＲ[3]がエポキシ基を有する基である化合物、

（Ｂ－２）：上記式（１）において、ｑ１及びｑ２が０であり、Ｑ[1]が（Ｑ１－１）であり、Ｒ[2]が水素原子であり、Ｒ[3]がエポキシ基を有する基である化合物、

（Ｂ－３）：上記式（１）において、ｑ１及びｑ２が１であり、Ｑ[1]が単結合又は（Ｑ１－１）であり、Ｑ[2]が（Ｑ１－１）であり、Ｒ[2]及びＲ[3]がエポキシ基を有する基である化合物、

（Ｂ－４）：上記式（１）において、ｑ１及びｑ２が１であり、Ｑ[1]が単結合又は（Ｑ１－１）であり、Ｑ[2]が（Ｑ１－１）であり、Ｒ[2]が水素原子であり、Ｒ[3]がエポキシ基を有する基である化合物。

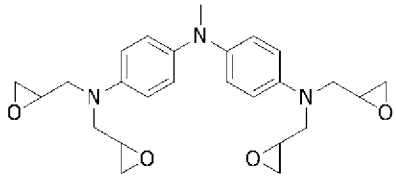
（Ｂ－５）：上記式（１）において、ｑ１及びｑ２が１であり、Ｑ[1]が（Ｑ１

－１）であり、Ｑ^{2}が単結合であり、Ｒ^{2}及びＲ^{3}がエポキシ基を有する基である化合物、

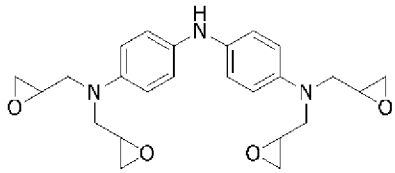
（Ｂ－６）：上記式（１）において、ｑ１及びｑ２が１であり、Ｑ^{1}が（Ｑ１－１）であり、Ｑ^{2}が単結合であり、Ｒ^{2}が水素原子であり、Ｒ^{3}がエポキシ基を有する基である化合物。

[0113] 上記のうち、好ましい（Ｂ）成分としては、例えば、下記式Ｂ－１－１～式Ｂ－５－１の何れかで表される化合物が挙げられる。

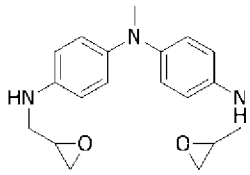
[化45]



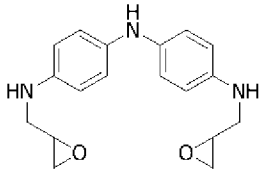
B-1-1



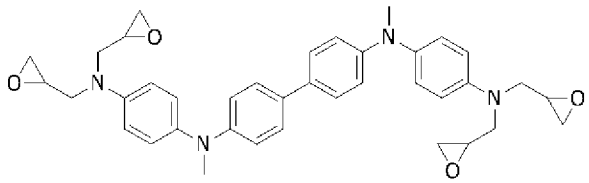
B-1-2



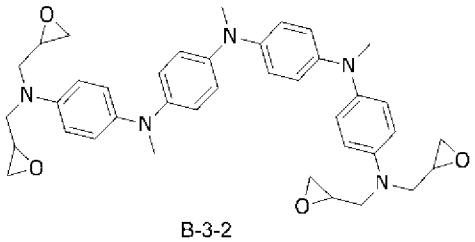
B-2-1



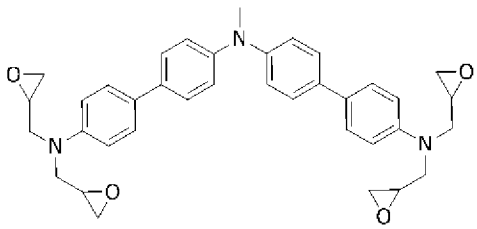
B-2-2



B-3-1



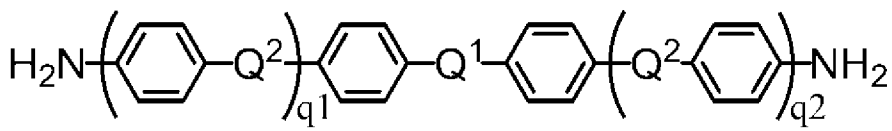
B-3-2



B-5-1

[0114] かかる（Ｂ）成分の化合物は、下記式（０）で表されるジアミンと、エピハロヒドリンを反応させたうえで、得られた付加反応体をアルカリで処理して環化反応させることにより得ることができる。

[化46]



(0)

[0115] 式（０）で表されるジアミンとしては、公知であるものを用いてもよい。

[0116] 式（１）において、Ｒ[2]及びＲ[3]の両方がエポキシ部位を有する基である化合物を製造するには、エピハロヒドリンを式（０）で表されるジアミンに対して４当量以上、好ましくは８当量以上用いたうえで、アルカリで処理すればよい。ただし、Ｒ[1]にもエポキシ部位を有する基である化合物を製造するには、その分エピハロヒドリンを多く用いればよい。Ｒ[2]及びＲ[3]の１つはエポキシ部位を有する基であり、他方が水素原子である化合物を製造したい場合は、エピハロヒドリンを式（０）で表されるジアミンに対して２～２．２当量用いたうえで、アルカリで処理すればよい。

[0117] （Ｂ）成分は、多すぎると液晶配向性に影響を与え、少なすぎると本発明の効果が十分に得られない。そのため、液晶配向剤における（Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分（１００質量％）に対して、０．１～２０質量％が好ましく、１～１０質量％がより好ましい。

[0118] ＜液晶配向剤＞

本発明に用いられる液晶配向剤は、前記した（Ａ）成分であるポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種類の重合体（以下、特定構造重合体とする）及び（Ｂ）成分の化合物が有機溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。特定構造重合体の分子量は、重量平均分子量で２，０００～５００，０００が好ましく、より好ましくは５，０００～３００，０００であり、更に好ましくは、１０，０００～１００，０００である。また、数平均分子量は、好ましくは、１，０００～２５０，０００であり、より好ましくは、２，５００～１５０，０００であり、更に好ましくは、５，０００～５０，０００である。

[0119] 本発明に用いられる液晶配向剤の重合体の濃度は、形成させようとする塗膜の厚みの設定によって適宜変更できるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から１重量％以上であることが好ましく、溶液の保存安定性の点からは１０重量％以下とすることが好ましい。

本発明に用いられる液晶配向剤に含有される有機溶媒（良溶媒）は、特定

構造重合体が均一に溶解するものであれば特に限定されない。

例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、１，３－ジメチル－イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノンなどを挙げることができる。

なかでも、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトンを用いることが好ましい。

更に、本発明の重合体の溶媒への溶解性が高い場合は、前記式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される溶媒を用いることが好ましい。

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

[0120] 本発明の液晶配向剤は、液晶配向剤を塗布した際の液晶配向膜の塗膜性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒ともいう）を用いることができる。下記に、貧溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。

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

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

－ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸メチルエチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸、３－メトキシプロピオン酸、３－メトキシプロピオン酸プロピル、３－メトキシプロピオン酸ブチル、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸ｎ－プロピルエステル、乳酸ｎ－ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル又は前記式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される溶媒などを挙げることができる。

なかでも、１－ヘキサノール、シクロヘキサノール、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル又はジプロピレングリコールジメチルエーテルを用いることが好ましい。

これら貧溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の１～８０質量％であることが好ましい。なかでも、１０～８０質量％が好ましい。より好ましいのは２０～７０質量％である。

[0121] 本発明の液晶配向剤には、上記の他、本発明に記載の重合体以外の重合体、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的の誘電体若しくは導電物質、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる目的のシランカップリング剤、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物、更には塗膜を焼成する際にポリイミド前駆体の加熱によるイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を添加しても良い。

[0122] ＜液晶配向膜＞

本発明の液晶配向膜は、上記液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥、焼成して得られる膜である。本発明の液晶配向剤を塗布する基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、窒化珪素基板、アクリル基板、ポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることができ、液晶駆動のためのＩＴＯ電極等が形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにな

らばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミニウム等の光を反射する材料も使用できる。

[0123] 本発明の液晶配向剤の塗布方法としては、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられる。本発明の液晶配向剤を塗布した後の乾燥、焼成工程は、任意の温度と時間を選択できる。通常は、含有される有機溶媒を十分に除去するために５０℃～１２０℃で１分～１０分間乾燥させ、その後１５０℃～３００℃で５分～１２０分間焼成される。焼成後の塗膜の厚みは、特に限定されないが、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、５～３００ｎｍ、好ましくは１０～２００ｎｍである。

[0124] 得られた液晶配向膜を配向処理する方法としては、ラビング法、光配向処理法などが挙げられる。

ラビング処理は既存のラビング装置を利用して行うことができる。この際のラビング布の材質としては、コットン、ナイロン、レーヨンなどが挙げられる。ラビング処理の条件としては一般に、回転速度３００～２０００ｒｐｍ、送り速度５～１００ｍｍ/ｓ、押し込み量０．１～１．０ｍｍという条件が用いられる。その後、純水やアルコールなどを用いて超音波洗浄によりラビングにより生じた残渣が除去される。

[0125] 光配向処理法の具体例としては、前記塗膜表面に、一定方向に偏向した放射線を照射し、場合によっては更に１５０～２５０℃の温度で加熱処理を行い、液晶配向能を付与する方法が挙げられる。放射線としては、１００～８００ｎｍの波長を有する紫外線及び可視光線を用いることができる。このうち、１００～４００ｎｍの波長を有する紫外線が好ましく、２００～４００ｎｍの波長を有するものが特に好ましい。また、液晶配向性を改善するために、塗膜基板を５０～２５０℃で加熱しつつ、放射線を照射してもよい。前記放射線の照射量は、１～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、１００～５，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が特に好ましい。上記のようにして作製した液晶配向膜は、液晶分子を一定の方向に安定して配向させることができる。

偏光された紫外線の消光比が高いほど、より高い異方性が付与できるため

、好ましい。具体的には、直線に偏光された紫外線の消光比は、１０：１以上が好ましく、２０：１以上がより好ましい。

[0126] 上記で、偏光された放射線を照射した膜は、次いで水及び有機溶媒から選ばれる少なくとも１種を含む溶媒で接触処理してもよい。

接触処理に使用する溶媒としては、光照射によって生成した分解物を溶解する溶媒であれば、特に限定されるものではない。具体例としては、水、メタノール、エタノール、２－プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、１－メトキシ－２－プロパノール、１－メトキシ－２－プロパノールアセテート、ブチルセロソルブ、乳酸エチル、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、及び酢酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの溶媒は２種以上を併用してもよい。

汎用性や安全性の点から、水、２－プロパンール、１－メトキシ－２－プロパノール及び乳酸エチルからなる群から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。水、２－プロパンール、及び水と２－プロパノールの混合溶媒が特に好ましい。

[0127] 本発明において、偏光された放射線を照射した膜と有機溶媒を含む溶液との接触処理は、浸漬処理、噴霧（スプレー）処理などの、膜と液とが好ましくは十分に接触するような処理で行なわれる。なかでも、有機溶媒を含む溶液中に膜を、好ましくは１０秒～１時間、より好ましくは１～３０分浸漬処理する方法が好ましい。接触処理は常温でも加温してもよいが、好ましくは１０～８０℃、より好ましくは２０～５０℃で実施される。また、必要に応じて超音波などの接触を高める手段を施すことができる。

上記接触処理の後に、使用した溶液中の有機溶媒を除去する目的で、水、メタノール、エタノール、２－プロパノール、アセトン、メチルエチルケトンなどの低沸点溶媒によるすすぎ（リンス）や乾燥のいずれか、又は両方を行ってよい。

[0128] 更に、上記で溶媒による接触処理をした膜は、溶媒の乾燥及び膜中の分子

鎖の再配向を目的に１５０℃以上で加熱してもよい。

加熱の温度としては、１５０～３００℃が好ましい。温度が高いほど、分子鎖の再配向が促進されるが、温度が高すぎると分子鎖の分解を伴う恐れがある。そのため、加熱温度としては、１８０～２５０℃がより好ましく、２００～２３０℃が特に好ましい。

加熱する時間は、短すぎると分子鎖の再配向の効果が得られない可能性があり、長すぎると分子鎖が分解してしまう可能性があるため、１０秒～３０分が好ましく、１～１０分がより好ましい。

[0129] ＜液晶表示素子＞

本発明の液晶表示素子は、前記液晶配向膜の製造方法によって得られた液晶配向膜を具備することを特徴とする。

本発明の液晶表示素子は、本発明の液晶配向剤から前記液晶配向膜の製造方法によって液晶配向膜付きの基板を得た後、公知の方法で液晶セルを作製し、それを使用して液晶表示素子としたものである。

[0130] 液晶セル作製方法の一例として、パッシブマトリクス構造の液晶表示素子を例にとり説明する。尚、画像表示を構成する各画素部分にＴＦＴ（Ｔｈｉｎ Ｆｉｌｍ Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）などのスイッチング素子が設けられたアクティブマトリクス構造の液晶表示素子であってもよい。

まず、透明なガラス製の基板を準備し、一方の基板の上にコモン電極を、他方の基板の上にセグメント電極を設ける。これらの電極は、例えばＩＴＯ電極とすることができ、所望の画像表示ができるようパターニングされる。次いで、各基板の上に、コモン電極とセグメント電極を被覆するようにして絶縁膜を設ける。絶縁膜は、例えば、ゾルーゲル法によって形成されたSiO_2－TiO_2からなる膜とすることができる。

次に、各基板の上に、本発明の液晶配向膜を形成する。次に、一方の基板に他方の基板を互いの配向膜面が対向するようにして重ね合わせ、周辺をシール材で接着する。シール材には、基板間隙を制御するために、通常、スペーサーを混入しておく。また、シール材を設けない面内部分にも、基板間隙

制御用のスペーサーを散布しておくことが好ましい。シール材の一部には、外部から液晶を充填可能な開口部を設けておく。

次に、シール材に設けた開口部を通じて、２枚の基板とシール材で包囲された空間内に液晶材料を注入する。その後、この開口部を接着剤で封止する。注入には、真空注入法を用いてもよいし、大気中で毛細管現象を利用した方法を用いてもよい。次に、偏光板の設置を行う。具体的には、２枚の基板の液晶層とは反対側の面に一対の偏光板を貼り付ける。以上の工程を経ることにより、本発明の液晶表示素子が得られる。

[0131] 本発明において、シール剤としては、例えば、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、ヒドロキシル基、アリル基、アセチル基などの反応性基を有する紫外線照射や加熱によって硬化する樹脂が用いられる。特に、エポキシ基と（メタ）アクリロイル基の両方の反応性基を有する硬化樹脂系を用いるのが好ましい。

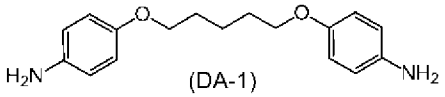
本発明のシール剤には接着性、耐湿性の向上を目的として無機充填剤を配合してもよい。使用しうる無機充填剤としては特に限定されないが、具体的には球状シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、酸化チタン、チタンブラック、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好ましくは球状シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、酸化チタン、チタンブラック、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムである。前記の無機充填剤は２種以上を混合して用いても良い。

実施例

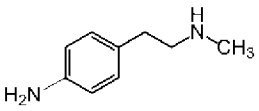
[0132] 以下に、本発明について実施例等を挙げて具体的に説明するが、本発明は

、これらの実施例に限定されるものではない。なお、化合物の略号の意味は、以下のとおりである。

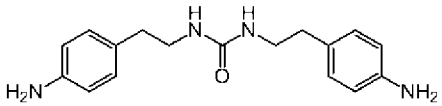
[化47]



(DA-1)

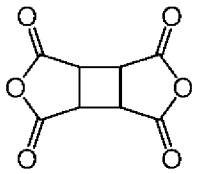


(DA-3)



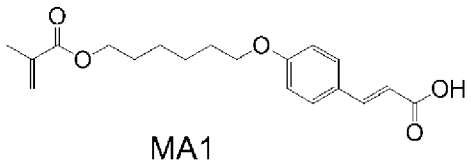
(DA-2)

[0133] [化48]

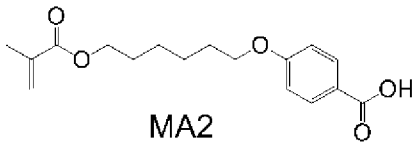


(CA-1)

[0134] [化49]

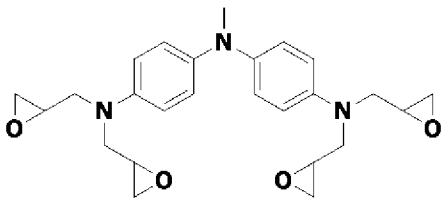


MA1

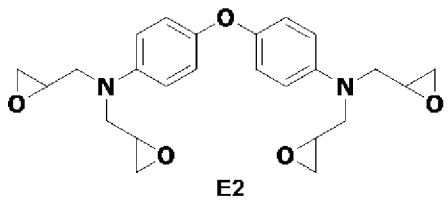


MA2

[0135] [化50]



E1



E2

[0136] ＮＭＰ：Ｎ－メチル－２－ピロリドン、　　ＢＣＳ：ブチルセロソルブ

ＴＨＦ：テトラヒドロフラン

ＡＩＢＮ：２，２’－アゾビスイソブチロニトリル

[0137] （^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定）

装置：Ｖａｒｉａｎ　ＮＭＲ　ｓｙｓｔｅｍ　４００ＮＢ（４００ＭＨｚ

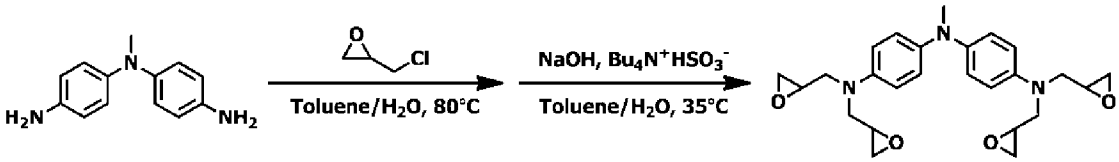
）（Ｖａｒｉａｎ社製）、及びＪＭＴＣ－５００／５４／ＳＳ（５００ＭＨｚ）（ＪＥＯＬ社製）

測定溶媒：$CDCl_3$（重水素化クロロホルム），$DMSO-d_6$（重水素化ジメチルスルホキシド）

基準物質：ＴＭＳ（テトラメチルシラン）（δ：０．０ｐｐｍ，^1H）及び$CDCl_3$（δ：７７．０ｐｐｍ，^{13}C）

[0138] ＜添加剤Ｅ１の合成＞

[化51]



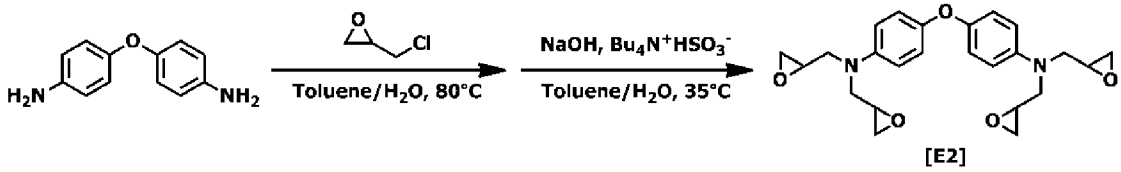
[E1]

トルエン（２５ｇ）及び純水（２．５ｇ）中、エピクロロヒドリン（５２．１ｇ）及び４，４’－ジアミノ－Ｎ－メチルジフェニルアミン（１０．０ｇ、４６．９ｍｍｏｌ）を加え、８０℃で４時間撹拌した。室温に冷却後、硫酸水素テトラブチルアンモニウム（０．４８ｇ）及び４８％水酸化ナトリウム水溶液（２３．５ｇ）を加え、３５℃で３時間撹拌後、室温で１６時間撹拌した。純水（５０ｇ）を加え、分液操作を行い、油層を純水（５０ｇ）で洗浄後、硫酸マグネシウムで脱水し、濾液を濃縮することで粗体を得た。粗体をトルエン（１５０ｇ）で溶解させた後、シリカゲル（２０ｇ）を濾過面に敷き詰めた桐山ロートを用いて濾過した。更にトルエン（５０ｇ）を流した後、合わせた濾液を濃縮することで、化合物［Ｅ１］を得た（収量：１３．２ｇ、収率：６４％、茶色粘性体）。

1H-NMR(400MHz, DMSO-d6, δppm)：6.78-6.73(m, 8H), 3.59(t, 4H, J = 16 Hz), 3.38-3.26(m, 4H), 3.13-3.04(m, 7H), 2.75-2.71(m, 4H), 2.58-2.55(m, 4H).

[0139] ＜添加剤Ｅ２の合成＞

[化52]



[E2]

トルエン（２５ｇ）及び純水（２．５ｇ）中、エピクロロヒドリン（５５．４ｇ）及び４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（１０．０ｇ、４９．９ｍｍｏｌ）を加え、８０℃で２３時間撹拌した。室温に冷却後、硫酸水素テトラブチルアンモニウム（０．５１ｇ）及び４８％水酸化ナトリウム水溶液（２５．０ｇ）を加え、３５℃で５時間撹拌した。純水（５０ｇ）を加え、分液操作を行い、油層を純水（５０ｇ）で洗浄後、硫酸マグネシウムで脱水し、濾液を濃縮することで粗体を得た。粗体をトルエン（１５０ｇ）で溶解させた後、シリカゲル（２０ｇ）を濾過面に敷き詰めた桐山ロートを用いて濾過した。更にトルエン（５０ｇ）を流した後、合わせた濾液を濃縮することで、化合物［Ｅ２］を得た（収量：１５．３ｇ、収率：７２％、橙色粘性体）。

1H-NMR(400MHz, DMSO-d6, δppm)：6.84-6.80(m, 8H), 3.64(t, 4H, J = 16 Hz), 3.40-3.28(m, 4H), 3.14-3.08(m, 4H), 2.76-2.72(m, 4H), 2.59-2.56(m, 4H).

[0140] ＜粘度＞

合成例において、重合体溶液の粘度は、Ｅ型粘度計ＴＶＥ－２２Ｈ（東機産業社製）を用い、サンプル量１．１ｍＬ、コーンロータＴＥ－１（１°３４’、Ｒ２４）、温度２５℃で測定した。

[0141] （合成例１）

撹拌装置及び窒素導入管付きの５Ｌの四つ口フラスコに、ＤＡ－１を５７．３ｇ（２００ｍｍｏｌ）量り取り、ＮＭＰを１１４７ｇ加え、窒素を送りながら撹拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で撹拌しながら、ＣＡ－１を２９．４ｇ（１５０ｍｍｏｌ）添加し、ＮＭＰを１９１ｇ加え、窒素雰囲気下２３℃で１時間撹拌した。その後、ＤＡ－２を１１９．３ｇ（４

００ｍｍｏｌ）、ＤＡ－３を６０．１ｇ（４００ｍｍｏｌ）量り取り、ＮＭＰを１７２１ｇ加え、窒素を送りながら撹拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で撹拌しながら、ＣＡ－１を１５８．８ｇ（８１０ｍｍｏｌ）添加し、ＮＭＰを７６５ｇ加え、窒素雰囲気下２３℃で６時間撹拌してポリアミック酸溶液（粘度は１８０ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0142] （合成例２）

ＭＡ１（５．３ｇ）、ＭＡ２(１９．６ｇ)をＴＨＦ（１０２．６ｇ）中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行なった後、ＡＩＢＮを（０．３９ｇ）を加え再び脱気を行なった。この後６０℃で８時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール（６００ｍｌ）に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、４０℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末ＭＰ１を得た。

[0143] ［実施例１］及び［比較例１、２］

合成例１で得られたポリアミック酸溶液を、得られる液晶配向剤の組成が表１に示す組成になるように、攪拌しながら、溶媒及び添加剤を加え、更に室温で２時間撹拌することにより液晶配向剤を得た。

[表1]

	重合体*1	添加剤*2	溶媒比率*3
実施例1	PAA-A1(100)	E1(3)	NMP(70),BCS(25)
比較例1	PAA-A1(100)	-	NMP(70),BCS(25)
比較例2	PAA-A1(100)	E2(3)	NMP(70),BCS(25)

※1：液晶配向剤中の全重合体100重量部に対する各重合体の含有量（重量部）を示す。

※2：液晶配向剤中の全重合体100重量部に対する各添加剤の含有量（重量部）を示す。

※3：液晶配向剤100質量部に対する各溶媒の含有量（重量部）を示す。

[0144] ［実施例２］及び［比較例３、４］

合成例２で得られたメタクリレート粉末にＮＭＰを加え、３０分撹拌させメタクリレートポリマー溶液を得る。得られる液晶配向剤の組成が表２に示す組成になるように、攪拌しながら、溶媒及び添加剤を加え、更に室温で２時間撹拌することにより液晶配向剤を得た。

[表2]

	重合体*1	添加剤*2	溶媒比率*3
実施例2	MP1(100)	E1(3)	NMP(70),BCS(20)
比較例3	MP1(100)	−	NMP(70),BCS(20)
比較例4	MP1(100)	E2(3)	NMP(70),BCS(20)

※1：液晶配向剤中の全重合体100重量部に対する各重合体の含有量（重量部）を示す。

※2：液晶配向剤中の全重合体100重量部に対する各添加剤の含有量（重量部）を示す。

※3：液晶配向剤100質量部に対する各溶媒の含有量（重量部）を示す。

[0145] 以下に、蓄積電荷の緩和特性、フリッカー特性、液晶配向性を評価するための液晶セルの作製方法を示す。

ＦＦＳ方式の液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを作製する。初めに、電極付きの基板を準備した。基板は、縦３０ｍｍ、横３５ｍｍ、厚さ０．７ｍｍのガラス基板である。基板上には第１層目として対向電極を構成する、ＩＺＯ電極が全面に形成されている。第１層目の対向電極の上には、第２層目として、ＣＶＤ法により成膜されたＳｉＮ（窒化珪素）膜が形成されている。第２層目のＳｉＮ膜の膜厚は５００ｎｍであり、層間絶縁膜として機能する。第２層目のＳｉＮ膜の上には、第３層目として、ＩＺＯ膜をパターニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置され、第１画素及び第２画素の２つの画素を形成している。各画素のサイズは、縦１０ｍｍ、横約５ｍｍである。このとき、第１層目の対向電極と第３層目の画素電極とは、第２層目のＳｉＮ膜の作用により、電気的に絶縁されている。

[0146] 第３層目の画素電極は、中央部分が屈曲した、「くの字」形状の電極要素を複数配列して構成された、櫛歯状の形状を有する。各電極要素の短手方向の幅は３μｍであり、電極要素間の間隔は６μｍである。各画素を形成する画素電極が、中央部分の屈曲した、「くの字」形状の電極要素を複数配列して構成されているため、各画素の形状は長方形状ではなく、電極要素と同様に中央部分で屈曲する、太字の「くの字」に似た形状を備える。そして、各画素は、その中央の屈曲部分を境にして上下に分割され、屈曲部分の上側の第１領域と下側の第２領域を有する。

各画素の第１領域と第２領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっている。すなわち、後述する液晶配向膜のラビング方向を基準とした場合、画素の第１領域では、画素電極の電極要素が＋１０°の角度（時計回り）をなすように形成され、画素の第２領域では、画素電極の電極要素が－１０°の角度（時計回り）をなすように形成されている。すなわち、各画素の第１領域と第２領域とでは、画素電極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作（インプレーン・スイッチング）の方向が、互いに逆方向となるように構成されている。

[0147] 次に、実施例及び比較例で得られた液晶配向剤を、孔径１．０μｍのフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板に、スピンコート塗布にて塗布した。８０℃のホットプレート上で２分間乾燥させた後、２３０℃の熱風循環式オーブンで２０分間焼成を行い、膜厚６０ｎｍのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜をレーヨン布でラビング（ローラー直径：１２０ｍｍ、ローラー回転数：５００ｒｐｍ、移動速度：３０ｍｍ／ｓｅｃ、押し込み長：０．３ｍｍ、ラビング方向：３層目ＩＺＯ櫛歯電極に対して１０°傾いた方向）した後、純水中にて１分間超音波照射をして洗浄を行い、エアブローにて水滴を除去した。その後、８０℃で１５分間乾燥して、液晶配向膜付き基板を得た。また、対向基板として、裏面にＩＴＯ電極が形成されている、高さ４μｍの柱状スペーサーを有するガラス基板にも、上記と同様にし

てポリイミド膜を形成し、上記と同様の手順で、配向処理が施された液晶配向膜付き基板を得た。これら２枚の液晶配向膜付き基板を１組とし、基板上に液晶注入口を残した形でシール剤を印刷し、もう１枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い、ラビング方向が逆平行になるようにして張り合わせた。その後、シール剤を硬化させて、セルギャップが４μｍの空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶ＭＬＣ－３０１９（メルク社製）を注入し、注入口を封止して、ＦＦＳ方式の液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを１２０℃で１時間加熱し、２３℃で一晩放置してから液晶配向性の評価に使用した。

[0148] ＜蓄積電荷の緩和特性＞

上記液晶セルを、偏光軸が直交するように配置された２枚の偏光板の間に設置し、画素電極と対向電極とを短絡して同電位にした状態で、２枚の偏光板の下からＬＥＤバックライトを照射しておき、２枚の偏光板の上で測定するＬＥＤバックライト透過光の輝度が最小となるように、液晶セルの角度を調節した。

次に、この液晶セルに周波数３０Ｈｚの矩形波を印加しながら、２３℃の温度下でのＶ－Ｔ特性（電圧－透過率特性）を測定し、相対透過率が２３％となる交流電圧を算出した。この交流電圧は電圧に対する輝度の変化が大きい領域に相当するため、蓄積電荷を輝度を介して評価するのに都合がよい。

次に、２３℃の温度下において相対透過率が２３％となる交流電圧で、なおかつ周波数３０Ｈｚの矩形波を５分間印加した後、＋１．０Ｖの直流電圧を重畳し３０分間駆動させた。その後、直流電圧を切り、再び相対透過率が２３％となる交流電圧で、なおかつ周波数３０Ｈｚの矩形波のみを１５分間印加した。

蓄積した電荷の緩和が速いほど、直流電圧を重畳したときの液晶セルへの電荷蓄積も速いことから、蓄積電荷の緩和特性は、直流電圧を重畳した直後の相対透過率から２％以上低下するまでに要した時間で評価した。すなわち、相対透過率が３０分以内に２％以上低下した場合に「良好」、３０分経過

しても相対低下率が２％以上低下しない場合に「不良」と定義して評価を行った。

[0149] ＜液晶配向性の評価＞

この液晶セルを用い、６０℃の恒温環境下、周波数３０Ｈｚで９ＶＰＰの交流電圧を１９０時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間を短絡させた状態にし、そのまま室温に一日放置した。

放置の後、液晶セルを偏光軸が直交するように配置された２枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態でバックライトを点灯させておき、透過光の輝度が最も小さくなるように液晶セルの配置角度を調整した。そして、第１画素の第２領域が最も暗くなる角度から第１領域が最も暗くなる角度まで液晶セルを回転させたときの回転角度を角度Δとして算出した。第２画素でも同様に、第２領域と第１領域とを比較し、同様の角度Δを算出した。そして、第１画素と第２画素の角度Δ値の平均値を液晶セルの角度Δとして算出した。この液晶セルの角度Δの値が０．２度未満の場合には「良好」、角度Δの値が０．２度以上の場合には「不良」と定義し評価した。

[0150] ＜電圧保持率(VHR)の評価＞

得られた液晶セルに６０℃の温度下で１Ｖの電圧を６０μｓ間印加し、５０ｍｓ後の電圧を測定し、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した。なお、電圧保持率の測定には、東陽テクニカ社製の電圧保持率測定装置VHR-1を使用した。

[0151] ＜光学特性（透明性）の評価＞

縦４０ｍｍ、横４０ｍｍ、厚さ１．０ｍｍの石英基板を準備した。次に、液晶配向剤を１．０μｍのフィルターで濾過した後、上記石英基板にスピンコートした。次いで、８０℃のホットプレート上で２分間乾燥後、２３０℃で２０分間焼成し、各基板上に膜厚１００ｎｍのポリイミド膜を得た。

透明性の評価は、前記手法で得られた基板の透過率を測定することで行った。具体的には、測定装置にＵＶ－３６００（島津製作所社製）を用い、温度２５℃、スキャン波長を３００～８００ｎｍの条件で、透過率を測定した

。その際、リファレンス（参照例）に何も塗布していない石英基板を用いて行った。評価は、４００～８００ｎｍの波長の平均透過率を算出し、透過率が高いものほど、透明性に優れるとした。

[0152] ＜評価結果＞

上記実施例１～４、及び比較例１～３の各液晶配向剤を使用する液晶表示素子に関し、上記で実施した残像消去時間の評価、液晶配向の安定性評価、及び透明性の評価の結果を表３に示す。

[表3]

	重合体*1	添加剤*2	残像消去時間(min.)	液晶配向の安定性(°)	電圧保持率(%)	透過率(%)
実施例1	PAA-A1(100)	E1(3)	良好	良好	99.2	96.8
実施例2	MP1(100)	E1(3)	良好	良好	99.1	97.1
比較例1	PAA-A1(100)	-	不良	良好	99.3	96.3
比較例2	PAA-A1(100)	E2(3)	不良	良好	99	96.4
比較例3	MP1(100)	-	不良	良好	98	97.3
比較例4	MP1(100)	E2(3)	不良	良好	98.1	97.1

※1：液晶配向剤中の全重合体100重量部に対する各重合体の含有量（重量部）を示す。

※2：液晶配向剤中の全重合体100重量部に対する各添加剤の含有量（重量部）を示す。

[0153] 表３に見られるように、実施例１の液晶配向剤を使用する液晶表示素子は、電圧保持率に優れ、蓄積電荷の緩和が早く、液晶配向性や透明性が良好であることが判る。

産業上の利用可能性

[0154] 本発明の液晶配向剤は、ＴＮ方式、ＶＡ方式等の縦電界方式、特に、ＩＰＳ方式、ＦＦＳ方式等の横電界方式の液晶表示素に広く用いられる。

なお、２０１８年３月１９日に出願された日本特許出願２０１８－５１０９２号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

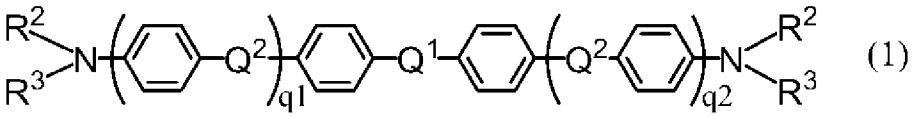
請求の範囲

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

（Ａ）成分：ポリイミド前駆体、該ポリイミド前駆体のイミド化重合体、及び１００～３００℃の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型アクリル重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体

（Ｂ）成分：下記式（１）で表される化合物

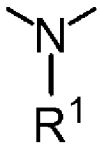
[化1]



(1)

（式（１）中、Q^1及びQ^2は下記式（Ｑ１－１）及び単結合から選ばれる一種であり、Q^1及びQ^2の少なくとも１つは式（Ｑ１－１）である。ｑ１及びｑ２は、それぞれ独立に、０又は１である。R^2及びR^3は、それぞれ独立に、エポキシ部位を有する基又は水素原子であり、R^2及びR^3の少なくとも１つはエポキシ部位を有する基である。）

[化2]

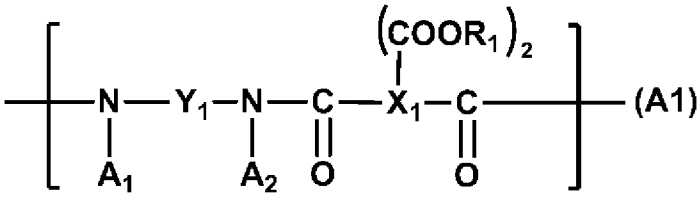


(Q1-1)

（式（１）中、R^1は水素原子、又は一価の有機基であり、）

[請求項2] 前記（Ａ）成分であるポリイミド前駆体が、下記式（Ａ１）で表される構造単位を有する、請求項１に記載の液晶配向剤。

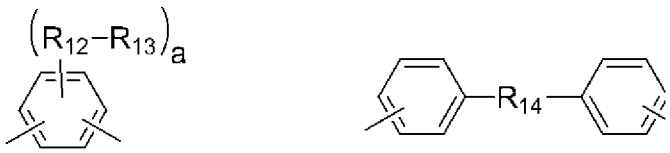
[化3]



（式（Ａ１）中、X_1は４価の有機基である。Y_1は２価の有機基である。R_1は、水素原子、又は炭素数１～５のアルキル基であり、A_1及びA_2は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数１～１０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数２～１０のアルケニル基、又は置換基を有してもよい炭素数２～１０のアルキニル基である。）

[請求項3] 前記式（Ａ１）中、Y_1が、下記式で表される構造（５）及び式（６）で表される構造から選ばれる少なくとも１種である請求項２に記載の液晶配向剤。

[化4]

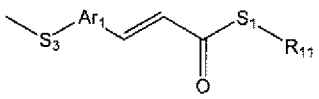


(5) (6)

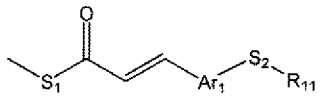
（式（５）中、R_{12}は単結合又は炭素数１～３０の２価の有機基である。R_{13}は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数１～３０の１価の有機基である。ａは１～４の整数である。ａが２以上の場合、２つ以上のR_{12}及び２つ以上の$R_{12}R_{13}$は同一でも異なっていてもよい。式（６）中、R_{14}は単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ$_{15}$－、アミド結合、エステル結合、ウレア結合、又は炭素数１～４０の２価の有機基である。）

[請求項4] 前記（Ａ）成分である１００～３００℃の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型アクリル重合体が、下記式（ｉ）～（ｖ）の少なくとも１種からなる側鎖構造を有する請求項１に記載の液晶配向剤。

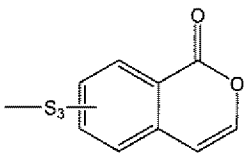
[化5]



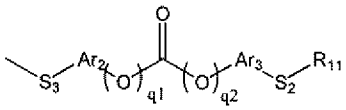
（ｉ）



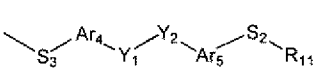
（ｉｉ）



（ｉｉｉ）



（ｉｖ）



（ｖ）

（式（ｉ）～（ｖ）中、Ａｒ$_1$は、ベンゼン環、ナフタレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環又はピリジン環から、２個の水素原子を取り去った２価の置換基である。

Ａｒ$_2$及びＡｒ$_3$は、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環又はピリジン環から、２個の水素原子を取り去った２価の置換基である。ｑ１とｑ２は、一方は１であり、もう一方は０である。Ａｒ$_4$及びＡｒ$_5$は、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環又はピリジン環から、２個の水素原子を取り去った２価の置換基を表す。Ｙ$_1$及びＹ$_2$は、それぞれ独立に、－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＨ＝Ｎ－、－Ｎ＝ＣＨ－又は－Ｃ≡Ｃ－である。Ｓ$_1$、Ｓ$_2$及びＳ$_3$は、それぞれ独立に、単結合、炭素数１～１８の直鎖若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数５～８のシクロアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、又はそれらの２～１０の組み合わせからなる２価の置換基

を表す。なお、前記２価の置換基は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレア結合、ウレタン結合、アミノ結合、カルボニル結合を介して、それぞれ複数個が連結してなる構造であってもよい。R_{11}は、水素原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数１～８のアルキルアミノ基、又は炭素数２～１６のジアルキルアミノ基である。）

[請求項5] 前記（Ｂ）成分で表される化合物が、下記式（Ｂ－１）～式（Ｂ－６）から選ばれる少なくとも１種である請求項１～４のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

（Ｂ－１）：前記式（１）において、ｑ１及びｑ２が０であり、Q^1が（Ｑ１－１）であり、R^2及びR^3がエポキシ基を有する基である化合物、

（Ｂ－２）：前記式（１）において、ｑ１及びｑ２が０であり、Q^1が（Ｑ１－１）であり、R^2が水素原子であり、R^3がエポキシ基を有する基である化合物、

（Ｂ－３）：前記式（１）において、ｑ１及びｑ２が１であり、Q^1が単結合又は（Ｑ１－１）であり、Q^2が（Ｑ１－１）であり、R^2及びR^3がエポキシ基を有する基である化合物、

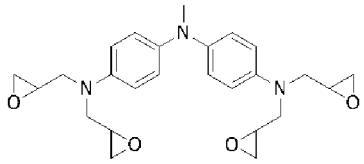
（Ｂ－４）：前記式（１）において、ｑ１及びｑ２が１であり、Q^1が単結合又は（Ｑ１－１）であり、Q^2が（Ｑ１－１）であり、R^2が水素原子であり、R^3がエポキシ基を有する基である化合物。

（Ｂ－５）：前記式（１）において、ｑ１及びｑ２が１であり、Q^1が（Ｑ１－１）であり、Q^2が単結合であり、R^2及びR^3がエポキシ基を有する基である化合物、

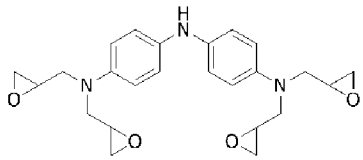
（Ｂ－６）：前記式（１）において、ｑ１及びｑ２が１であり、Q^1が（Ｑ１－１）であり、Q^2が単結合であり、R^2が水素原子であり、R^3がエポキシ基を有する基である化合物。

[請求項6] 前記（Ｂ）成分の化合物が、下記式Ｑ１－１－１～式Ｑ１－１－７から選ばれる少なくとも１種である請求項１～５のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

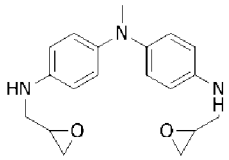
[化6]



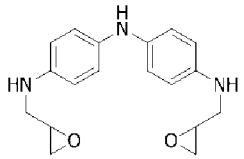
Q1-1-1



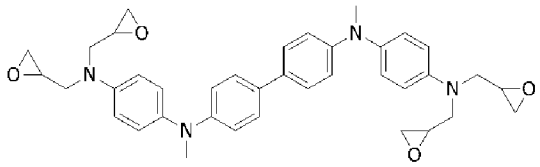
Q1-1-2



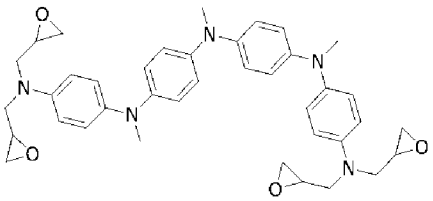
Q1-1-3



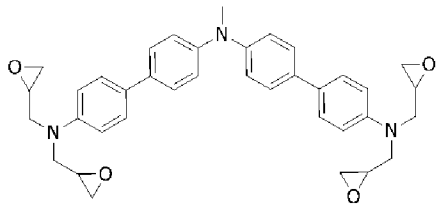
Q1-1-4



Q1-1-5



Q1-1-6



Q1-1-7

[請求項7] 前記有機溶媒が、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、１，３－ジメチル－イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、又は４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノンである請求項１～６のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[請求項8] 前記有機溶媒が、液晶配向膜の塗膜性や表面平滑性を向上させる溶媒をさらに含む請求項７に記載の液晶配向剤。

[請求項9] 前記（Ａ）成分を含む重合体を、液晶配向剤中、１～１０質量％含有する請求項１～８のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[請求項10] 前記（Ｂ）成分を、前記（Ａ）成分に対して０．１～２０質量％含有する請求項９に記載の液晶配向剤。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれか１項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

[請求項12] 請求項１１に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/011255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08K5/1515(2006.01)i, C08K5/18(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. G02F1/1337, C08K5/1515, C08K5/18, C08L101/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-107811 A (JSR CORPORATION) 08 May 2008, paragraphs [0003]-[0085], fig. 1 & CN 101153995 A & KR 10-2008-0028320 A	1-3, 5-12 4
X Y	JP 2008-107814 A (JSR CORPORATION) 08 May 2008, paragraphs [0003]-[0088], fig. 1 & CN 101153996 A & KR 10-2008-0028318 A	1-3, 5-12 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 April 2019 (12.04.2019)	23 April 2019 (23.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/011255

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-106941 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 15 June 2017, paragraphs [0008]-[0255] & WO 2015/156335 A1	4
A	JP 2008-139863 A (JSR CORPORATION) 19 June 2008, entire text, all drawings & CN 101178518 A & KR 10-2008-0042743 A	1-12
A	CN 105294664 A (FUYANG XINYIHUA MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 February 2016, entire text (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０１１２５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/1337(2006.01)i, C08K5/1515(2006.01)i, C08K5/18(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/1337, C08K5/1515, C08K5/18, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2008-107811 A（ＪＳＲ株式会社）2008.05.08, 段落［０００３］－［００８５］、［図１］ & CN 101153995 A & KR 10-2008-0028320 A	1-3,5-12 4
X Y	JP 2008-107814 A（ＪＳＲ株式会社）2008.05.08, 段落［０００３］－［００８８］、［図１］ & CN 101153996 A & KR 10-2008-0028318 A	1-3,5-12 4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１２．０４．２０１９	２３．０４．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｌ　５７０９
磯崎　忠昭
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２９５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2017-106941 A（日産化学工業株式会社）2017.06.15, 段落［０００８］－［０２５５］ & WO 2015/156335 A1	4
A	JP 2008-139863 A（ＪＳＲ株式会社）2008.06.19, 全文、全図 & CN 101178518 A & KR 10-2008-0042743 A	1-12
A	CN 105294664 A (FUYANG XINYIHUA MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 2016.02.03, 全文 (ファミリーなし)	1-12