

(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
2014 年 11 月 27 日(27.11.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/189104 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063571
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 22 日(22.05.2014)
- (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 2013-108328 2013 年 5 月 22 日(22.05.2013) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石井 秀則(ISHII, Hidenori); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 栗原浩之, 外(KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾 1 丁目 3 番 1 5 号 岩崎ビル 6 階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

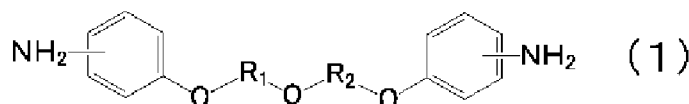
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜およびそれを用いた液晶表示素子



(57) Abstract: A liquid crystal alignment agent containing at least one of: a polyamic acid obtained by reacting a tetracarboxylic acid dianhydride component including at least one tetracarboxylic acid dianhydride selected from an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride and an aliphatic tetracarboxylic acid dianhydride, and a diamine component including at least one diamine selected from a diamine having a tertiary nitrogen atom and a diamine having the structure of formula (1); and a polyimide obtained by imidization of the polyamic acid. In formula (1), R₁ and R₂ are each independently a C₁₋₅ alkylene group.

(57) 要約: 芳香族テトラカルボン酸二無水物及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも 1 つのテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物成分と、3 級窒素原子を有するジアミン及び以下の構造のジアミンから選ばれる少なくとも 1 つのジアミンを含むジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸及びそれをイミド化して得られるポリイミドのうち少なくとも 1 つを含有する液晶配向剤。式 (1) 中、R₁、R₂はそれぞれ独立して炭素原子数 1～5 のアルキレン基である。



WO 2014/189104 A1

明 細 書

発明の名称：

液晶配向剤、液晶配向膜およびそれを用いた液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、基板に対して平行な電界を印加して駆動する液晶表示素子に用いられる液晶配向剤、液晶配向膜およびそれを用いた液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 従来から液晶装置は、パーソナルコンピュータや携帯電話、テレビジョン受像機等の表示部として幅広く用いられている。液晶装置は、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。一般に、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、液晶配向膜の電圧保持率が弱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、静電気が液晶セル内に蓄積されやすく、また駆動によって生じる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の配向を乱したり、あるいは残像や焼き付き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。また、再度通電した初期段階において、液晶分子の制御が良好に行われずにフリッカ（ちらつき）等を生じてしまう。特に、横電

界方式では、縦電界方式よりも画素電極と共通電極との距離が近いため、配向膜や液晶層に強い電界が作用してしまいこのような不都合が顕著となりやすいという問題点があった。

[0004] 一方で、液晶配向膜は、液晶配向剤を印刷し、乾燥、焼成を行った後にラビング処理を行って形成されるのが一般的であるが、横電界方式液晶セルでは、基板の片側のみに電極構造を有するため基板の凹凸が大きく、また、窒化珪素などの絶縁体が基板表面に形成されていることもあり、従来の配向剤と比較してより印刷性に優れた液晶配向処理剤が求められている。さらには、従来の液晶セルと比較して、ラビング処理による剥離やラビング削れを引き起こしやすく、これらの剥がれや傷が表示品位を低下させる問題点があった。さらには、IPS(In-Plane Switching)方式など、基板に対して水平配向している液晶分子を横電解で駆動させる方式においては、液晶配向の安定性も重要となる。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、コントラストが低下したり焼き付きの原因となっている。

[0005] このような横電界駆動液晶素子に用いた際、印刷性や耐ラビング性に優れ、かつ残像や焼き付きが少ない液晶配向剤として、特許文献1には、芳香族テトラカルボン酸に由来するアミック酸単位と、脂環式テトラカルボン酸に由来するアミック酸単位の両方を共重合又は混合により含有する液晶配向剤が開示されている。また、液晶配向性、配向規制力、ラビング耐性に優れ、電圧保持率が高く、なおかつ電荷蓄積を低減した液晶配向膜を得るための液晶配向剤として、特許文献2には、膜とした時の体積抵抗率が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ である低抵抗のポリイミド前駆体と、特定構造を有する高配向のポリイミド前駆体またはポリイミドとを含有することを特徴とする液晶配向剤、及び、この液晶配向剤を用いた液晶表示素子が開示されている。

[0006] しかしながら、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おり、従来の技術のみでは全ての要求特性を満足することは難しい。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開公報WO 02 / 3 3 4 8 1 号パンフレット

特許文献2：国際公開公報WO 2 0 0 4 / 5 3 5 8 3 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

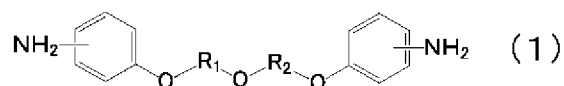
[0008] 本発明は、従来から必要とされてきた特性、特に残像消去時間と液晶配向の安定性を維持しつつ、ラビング処理による剥離やラビング削れを起こしにくい液晶配向膜を得ることを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 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、特定構造を有する複数のジアミン化合物及び、特定構造を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物を用いることにより、上記の課題を満たす優れた特性を示す液晶配向膜が得られることを見出し、本発明を完成した。本発明は、かかる知見に基づくものであり、下記を要旨とするものである。

[0010] 芳香族テトラカルボン酸二無水物及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる少なくとも1つのテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物成分と、3級窒素原子を有するジアミン及び以下の構造のジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つのジアミンを含むジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸及びそれをイミド化して得られるポリイミドのうち少なくとも1つを含有する液晶配向剤。

[0011] [化1]

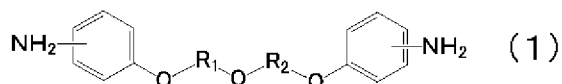


[0012] 式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数1～5のアルキレン基である。

[0013] 芳香族テトラカルボン酸二無水物と、以下の構造のジアミンを含有するジ

アミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸および、脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、3級窒素原子を有するジアミンを含有するジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸を含有する1に記載の液晶配向剤。

[0014] [化2]



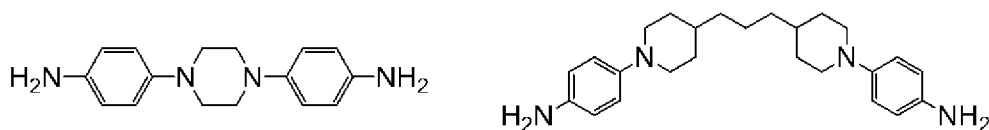
[0015] 式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数1～5のアルキレン基である。

[0016] 前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物が、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物および、ビスクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ペンタンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物を含有することを特徴とする、1または2に記載の液晶配向剤。

[0017] 前記3級窒素原子を含有するジアミンにおいて、3級窒素原子が複素環を構成していることを特徴とする、1から3のいずれか1つに記載の液晶配向剤。

[0018] 前記3級窒素原子を含有するジアミンが、下記の構造で表されることを特徴とする、1から4のいずれか1つに記載の液晶配向剤。

[0019] [化3]



発明の効果

[0020] 本発明によれば、残像消去時間と液晶配向の安定性を維持しつつ、ラビング処理による剥離やラビング削れを起こしにくい液晶配向膜およびそれを用

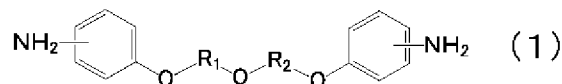
いた液晶表示素子が提供される。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に本発明を詳細に説明する。

[0022] 本発明の液晶配向剤は、液晶配向膜を形成するのに用いる組成物であり、芳香族テトラカルボン酸二無水物及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる少なくとも1つのテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物成分と、3級窒素原子を有するジアミン(以下、第1のジアミンとも称する)及び以下の構造のジアミン(以下、第2のジアミンとも称する)からなる群から選ばれる少なくとも1つのジアミンを含むジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸及びそれをイミド化して得られるポリイミドのうち少なくとも1つを含有することを特徴とする。

[0023] [化4]



[0024] 式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数1～5のアルキレン基である。

[0025] なお、本発明の液晶配向剤は、芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、第1のジアミンおよび第2のジアミンを用いて得られる単一のポリアミック酸及びそれをイミド化して得られるポリイミドでも良いが、芳香族テトラカルボン酸二無水物と第2のジアミンを含有するジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸および、脂肪族テトラカルボン酸二無水物と第1のジアミンを含有するジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸を混合させたものでも良い。

[0026] <芳香族テトラカルボン酸二無水物>

本発明の液晶配向剤には、芳香族テトラカルボン酸二無水物が用いられる。これは1種類であっても2種類以上混合して用いてもよい。芳香族テトラカルボン酸二無水物を得るための原材料であるテトラカルボン酸としては、

ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジンテトラカルボン酸、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどが挙げられるが、液晶の配向性および残像特性を低減させる観点から、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテルなどが挙げられ、特にピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸がより好ましい。

[0027] <脂肪族テトラカルボン酸二無水物>

本発明の液晶配向剤には、脂肪族テトラカルボン酸二無水物も併せて用いられる。これは1種類であっても2種類以上混合して用いてもよい。脂肪族テトラカルボン酸二無水物を得るための原材料であるテトラカルボン酸としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロヘプタンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸、3, 4-

ジカルボキシー 1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、
ビスクロ [3, 3, 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸、2,
3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、1, 2, 3, 4-シクロヘ
プタンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカル
ボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、3, 4-ジカ
ルボキシー 1-シクロヘキシルコハク酸、3, 4-ジカルボキシー 1, 2,
3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、ビスクロ [3, 3, 0]
オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキ
シシクロペンチル酢酸などが挙げられるが、液晶配向性の観点では、1, 2,
3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸またはそれらの誘導体が好ましい。
また、横電界駆動用の液晶表示素子に必要な、低いプレチルト角の観点で
は、ビスクロ [3, 3, 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸
、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、1, 2, 3, 4-ブタ
ンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ペンタンテトラカルボン酸が好まし
い。

よって、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸またはそれらの
誘導体の二無水物と、ビスクロ [3, 3, 0] オクタン-2, 4, 6, 8-
テトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、ブタ
ンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ペンタンテトラカルボン酸の二無水
物から選ばれる少なくとも 1 種のテトラカルボン酸二無水物を併用すると、
良好な液晶配向性と、低いプレチルト角の両立を図ることが出来るため好ま
しい。

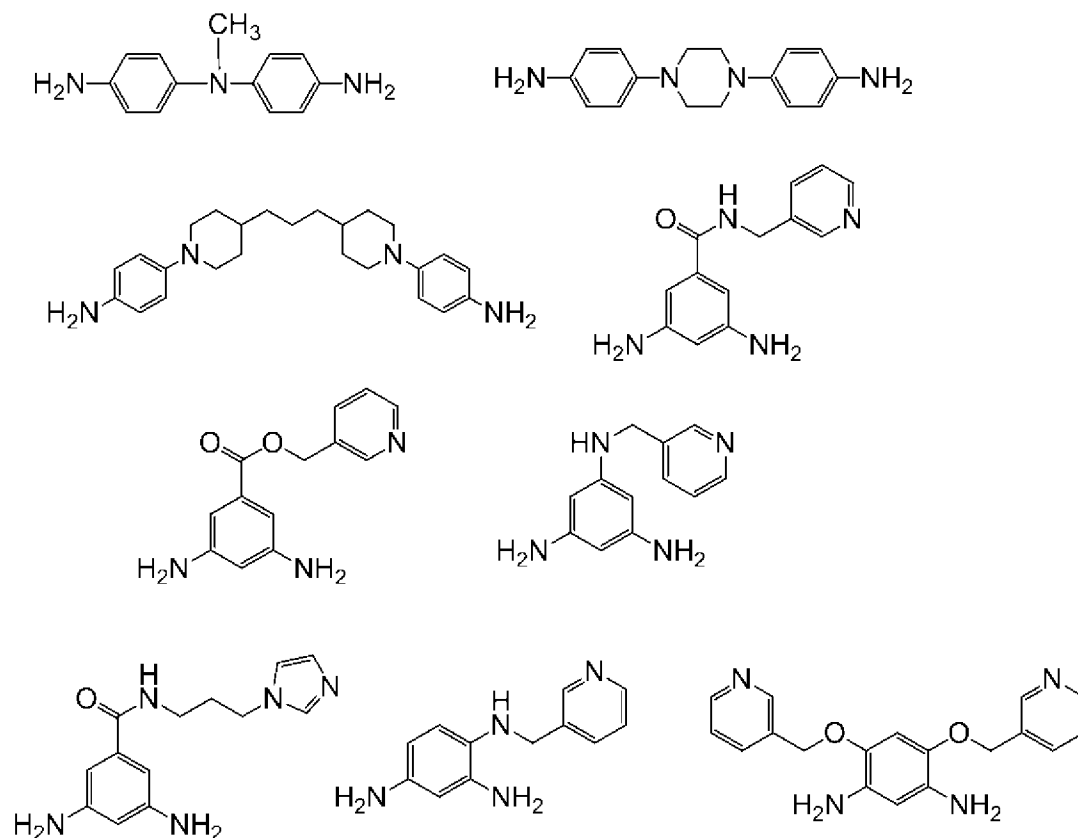
[0028] <第 1 のジアミン>

本発明の液晶配向剤に用いられるポリアミック酸を合成するに当たり使用
される第 1 のジアミンは、3 級窒素原子を分子内に有するジアミンである。
その際、3 級窒素原子が窒素原子含有複素環を構成していると好ましい。窒
素原子を含有する複素環構造としては、ピロール環、ピロリジン環、イミダ
ゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピリミジン環などが挙げられるが、

良好な電気特性の観点から、ピペリジン環、ピロリジン環を含有することが好ましく、ピペリジン環を含有することが特に好ましい。

第二のジアミンの具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

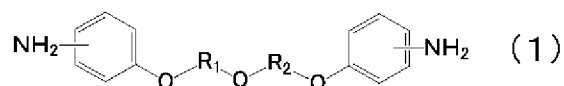
[0029] [化5]



[0030] <第2のジアミン>

本発明の液晶配向剤に用いられるポリアミック酸を合成するに当たり使用される第2のジアミンは下記式(1)で表される。

[0031] [化6]



[0032] 式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数1～5のアルキレン基である。その中での、良好な液晶配向性の観点から、 R_1 と R_2 は炭素原子数1～3のアルキレン基であることが好ましく、 R_1 、 R_2 がいずれも炭素原子数2のアルキレン基であることが最も好ましい。

[0033] <その他のジアミン>

本発明の液晶配向剤に用いられるポリアミク酸を合成するにあたり、本発明の効果を損なわない範囲において、上記の第1のジアミン及び第2のジアミンのほかに、その他のジアミン化合物を用いることが出来る。その他のジアミン化合物の具体例を以下に挙げる。p-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノベンジルアルコール、2, 4-ジアミノベンジルアルコール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-トリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジアミノビフェニル、2, 3'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、2, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-スルホニルジアニリン、3, 3'-スルホニルジアニリン、ビス(4-アミノフェニル)シラン、ビス(3-アミノフェニル)シラン、ジメチル-ビス(4-アミノフェニル)シラン、ジメチル-ビス(3-アミノフェニル)シラン、4, 4'-チオジアニリン、3, 3'-チオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルアミン、

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

ス（４－アミノフェニル）イソフタレート、ビス（３－アミノフェニル）イソフタレート、N, N'－（１，４－フェニレン）ビス（４－アミノベンズアミド）、N, N'－（１，３－フェニレン）ビス（４－アミノベンズアミド）、N, N'－（１，４－フェニレン）ビス（３－アミノベンズアミド）、N, N'－（１，３－フェニレン）ビス（３－アミノベンズアミド）、N, N'－ビス（４－アミノフェニル）テレフタルアミド、N, N'－ビス（３－アミノフェニル）テレフタルアミド、N, N'－ビス（４－アミノフェニル）イソフタルアミド、N, N'－ビス（３－アミノフェニル）イソフタルアミド、９，１０－ビス（４－アミノフェニル）アントラセン、４，４'－ビス（４－アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、２，２'－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、２，２'－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、２，２'－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２'－ビス（３－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２'－ビス（３－アミノ－４－メチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２'－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２，２'－ビス（３－アミノフェニル）プロパン、２，２'－ビス（３－アミノ－４－メチルフェニル）プロパン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）プロパン、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）ブタン、１，５－ビス（３－アミノフェノキシ）ペンタン、１，６－ビス（３－アミノフェノキシ）ヘキサン、１，７－（３－アミノフェノキシ）ヘプタン、１，８－ビス（３－アミノフェノキシ）オクタン、１，９－ビス（４－アミノフェノキシ）ノナン、１，９－ビス（３－アミノフェノキシ）ノナン、１，１０－（４－アミノフェノキシ）デカン、１，１０－（３－アミノフェノキシ）デカン、１，１１－（４－アミノフェノキシ）ウンデカン、１，１１－（３－アミノフェノキシ）ウンデカン、１，１２－（４－アミノフェノキシ）ドデカン、１，１２－（３－アミノフェノキシ）ドデカン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブ

タン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカンなどが挙げられる。このうち、良好な配向性等の観点から、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ウレア、N-メチル-2-(4-アミノフェニル)エチルアミンが好ましく用いられる。

[0034] 以上で挙げたその他のジアミン化合物は、液晶配向膜とした際の体積抵抗率、ラビング耐性、イオン密度特性、透過率、液晶配向性、電圧保持特性および蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

[0035] <ポリアミック酸の合成>

本発明の液晶配向剤に用いるポリアミック酸を、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得る場合には、有機溶媒中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを混合して反応させる方法が簡便である。

[0036] 上記反応の際に用いられる有機溶媒は、生成したポリアミック酸が溶解するものであれば特に限定されない。あえてその具体例を挙げるならば、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-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-ブチロラクトン等を挙げることができる。これらは単独でも、また混合して使用してもよい。さらに、ポリアミック酸を溶解させない溶媒であっても、生成したポリアミック酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミック酸を加水分解させる原因となるので、有機溶媒はなるべく脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

[0037] テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを有機溶媒中で混合させる方法としては、ジアミン成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を

攪拌させ、テトラカルボン酸二無水物成分をそのまま、または有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸二無水物成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミン成分を添加する方法、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを交互に添加する方法などが挙げられ、本発明においてはこれらのいずれの方法であっても良い。また、テトラカルボン酸二無水物成分またはジアミン成分が複数種の化合物からなる場合は、これら複数種の成分をあらかじめ混合した状態で反応させても良く、個別に順次反応させても良い。

[0038] テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分を有機溶剤中で反応させる際の温度は、通常0～150℃、好ましくは5～100℃、より好ましくは10～80℃である。温度が高い方が重合反応は早く終了するが、高すぎると高分子量の重合体を得られない場合がある。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、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加しても構わない。

[0039] ポリアミック酸の重合反応に用いるテトラカルボン酸二無水物成分：ジアミン成分の比率は、モル比で1：0.8～1.2であることが好ましい。また、ジアミン成分を過剰にして得られたポリアミック酸は、溶液の着色が大きくなる場合があるので、溶液の着色が気になる場合、上記の比率は1：0.8～1とすれば良い。通常、重縮合反応と同様に、このモル比が1：1に近いほど得られるポリアミック酸の分子量は大きくなる。ポリアミック酸の分子量は、小さすぎるとそこから得られる塗膜の強度が不十分となる場合があり、逆にポリアミック酸の分子量が大きすぎると、液晶配向剤を塗布溶液としたときの溶液粘度が高くなり過ぎて、塗膜形成時の作業性、塗膜の均一性が悪くなる場合がある。

[0040] また、このようなポリアミック酸の重量平均分子量は、好ましくは5,000～300,000であり、より好ましくは10,000～200,000

0であり、数平均分子量としては、好ましくは2, 500~150, 000であり、より好ましくは5, 000~100, 000である。

[0041] ポリアミック酸の重合に用いた溶媒を本発明の液晶配向剤中に含有させたくない場合や、反応溶液中に未反応のモノマー成分や不純物が存在し、これを除去したい場合には、ポリアミック酸の沈殿回収および精製を行う。その方法は、ポリアミック酸溶液を攪拌している貧溶媒に投入し、沈殿回収する方法が簡便である。ポリアミック酸の沈殿回収に用いる貧溶媒として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、ベンゼンなどが例示できる。貧溶媒に投入することにより沈殿したポリアミック酸は濾過・洗浄して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱乾燥してパウダーとすることが出来る。このパウダーを更に良溶媒に溶解して、再沈殿する操作を2~10回繰り返すと、ポリアミック酸を精製することもできる。一度の沈殿回収操作では不純物が除ききれないときは、この精製工程を行うことが好ましい。この際の貧溶媒として例えばアルコール類、ケトン類、炭化水素など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。上記の沈殿回収および精製操作は、後述するポリアミック酸アルキルエステルやポリイミドの合成に際しても同様に行うことができる。

[0042] ポリアミック酸を部分的または全部をイミド化する場合、その製造方法は特に限定されるものではないが、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させたポリアミック酸を溶液中でそのままイミド化することができる。このとき、ポリアミック酸の一部または全部をポリイミドに転化させるには、加熱によって脱水閉環させる方法や公知の脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環する方法が採用される。加熱による方法では、100℃から300℃、好ましくは120℃から250℃の任意の温度を選択できる。化学的に閉環する方法では、たとえばピリジン、トリエチルアミンなどを無水酢酸など存在下で使用することができ、このときの温度は、-20℃から200℃の任

意の温度を選択することができる。

[0043] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、液晶配向膜を形成するための塗布液であり、樹脂被膜を形成するための樹脂成分が有機溶媒に溶解した溶液である。ここで、前記の樹脂成分は、上記したポリアミック酸およびこれをイミド化させて得られるポリイミドのうち少なくとも１種を含む樹脂成分である。その際、樹脂成分の含有量は１質量％から２０質量％が好ましく、より好ましくは３質量％から１５質量％、特に好ましくは３から１０質量％である。

[0044] 本発明の液晶配向剤において、前記の樹脂成分は、全てが本発明のポリアミック酸およびそれをイミド化して得られるポリイミドであってもよく、それ以外の他の重合体が混合されていてもよい。その際、樹脂成分中における本発明のポリアミック酸およびそれをイミド化して得られるポリイミド以外の他の重合体の含有量は０．５質量％から１５質量％、好ましくは１質量％から１０質量％である。

[0045] かかる他の重合体は、例えば、本発明のポリアミック酸およびそれをイミド化して得られるポリイミド以外のポリアミック酸およびそれをイミド化して得られるポリイミドなどが挙げられる。

[0046] 本発明の液晶配向剤が、芳香族テトラカルボン酸二無水物と第２のジアミンを含有するジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸および、脂肪族テトラカルボン酸二無水物と第１のジアミンを含有するジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸を混合させたものである場合、その混合比率は、質量比にして、芳香族テトラカルボン酸二無水物と第２のジアミンを含有するジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸：脂肪族テトラカルボン酸二無水物と第１のジアミンを含有するジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸が５０：５０から１０：９０が好ましい。

[0047] 本発明の液晶配向剤に用いる有機溶媒は、樹脂成分を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

[0048] 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-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、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、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、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、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、ジグライム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどが挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

[0049] 本発明の液晶配向剤は、上記以外の成分を含有してもよい。その例としては、液晶配向剤を塗布した際の膜厚均一性や表面平滑性を向上させる溶媒や化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物などである。

[0050] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒）の具体例としては次のものが挙げられる。

[0051] 例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-*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、1-ヘキサノール、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステルなどの低表面張力を有する溶媒などが挙げられる。

[0052] これらの貧溶媒は1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。上記のような溶媒を用いる場合は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の5から80質量%であることが好ましく、より好ましくは20から60質量%である。

[0053] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

[0054] より具体的には、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、F173、R-3

0（大日本インキ社製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子社製）などが挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、液晶配向剤に含有される樹脂成分の100質量部に対して、好ましくは0.01から2質量部、より好ましくは0.01から1質量部である。

[0055] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、次に示す官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物などが挙げられる。

[0056] 例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリ

シジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。

[0057] 基板との密着性を向上させる化合物を使用する場合、その使用量は、液晶配向剤に含有される樹脂成分の100質量部に対して0.1から30質量部であることが好ましく、より好ましくは1から20質量部である。使用量が0.1質量部未満であると密着性向上の効果は期待できず、30質量部よりも多くなると液晶の配向性が悪くなる場合がある。

[0058] 本発明の液晶配向剤には、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的で、誘電体や導電物質、さらには、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を添加してもよい。

[0059] 以上のようにして得られた本発明の液晶配向剤は、必要に応じて濾過した後、基板に塗布し、乾燥、焼成して塗膜とすることができ、この塗膜面をラビングや光照射などの配向処理をすることにより、液晶配向膜として使用することができる。

[0060] この際、用いる基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板などを用いることができ、液晶駆動のためのITO電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の観点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

[0061] 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が、生産性の面から工業的には転写印刷法が広く用い

られており、本発明の液晶配向剤においても好適に用いられる。

[0062] 液晶配向剤を塗布した後の乾燥の工程は、必ずしも必要とされないが、塗布後～焼成までの時間が基板ごとに一定していない場合や、塗布後ただちに焼成されない場合には、乾燥工程を含める方が好ましい。この乾燥は、基板の搬送等により塗膜形状が変形しない程度に溶媒が蒸発していれば良く、その乾燥手段については特に限定されない。具体例を挙げるならば、50～150℃、好ましくは80～120℃のホットプレート上で、0.5～30分、好ましくは1～5分乾燥させる方法がとられる。

[0063] 液晶配向剤の焼成は、100～350℃の任意の温度で行うことができるが、好ましくは150℃～300℃であり、さらに好ましくは200℃～250℃である。液晶配向剤中にポリイミド前駆体を含有する場合は、この焼成温度によってポリイミド前駆体からポリイミドへの転化率が変化するが、本発明の液晶配向剤は、必ずしも100%イミド化させる必要は無い。ただし、液晶セル製造行程で必要とされる、シール剤硬化などの熱処理温度より、10℃以上高い温度で焼成することが好ましい。

[0064] 焼成後の塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、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10～100nmである。

[0065] <液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、上記した手法により本発明の液晶配向剤から液晶配向膜付き基板を得た後、公知の方法で液晶セルを作製し、液晶表示素子としたものである。液晶セル作製の一例を挙げるならば、液晶配向膜の形成された1対の基板を、通常、1～30μm、好ましくは2～10μmのスペーサーを挟んで、ラビング方向が好ましくは、0～270°の任意の角度となるように設置して周囲をシール剤で固定し、液晶を注入して封止する方法が一般的である。液晶配向膜に対するラビング処理には、既存のラビング装置を使用することができる。この際のラビング布の材質としては、コットン、レーヨン、ナイロン等が挙げられる。液晶封入の方法については特に制限

されず、作製した液晶セル内を減圧にした後液晶を注入する真空法、液晶を滴下した後封止を行う滴下法などが例示できる。

[0066] このようにして、本発明の液晶配向剤を用いて作製した液晶表示素子は、液晶の配向性、配向規制力に優れ、かつ優れた電気特性を有しているため、コントラストの低下や焼き付きの起こり難い液晶表示デバイスとすることができる。これらの液晶表示素子のなかでも、配向規制力由来の焼き付きが起こりやすい横電界型の液晶表示素子に特に好ましく用いられる。

実施例

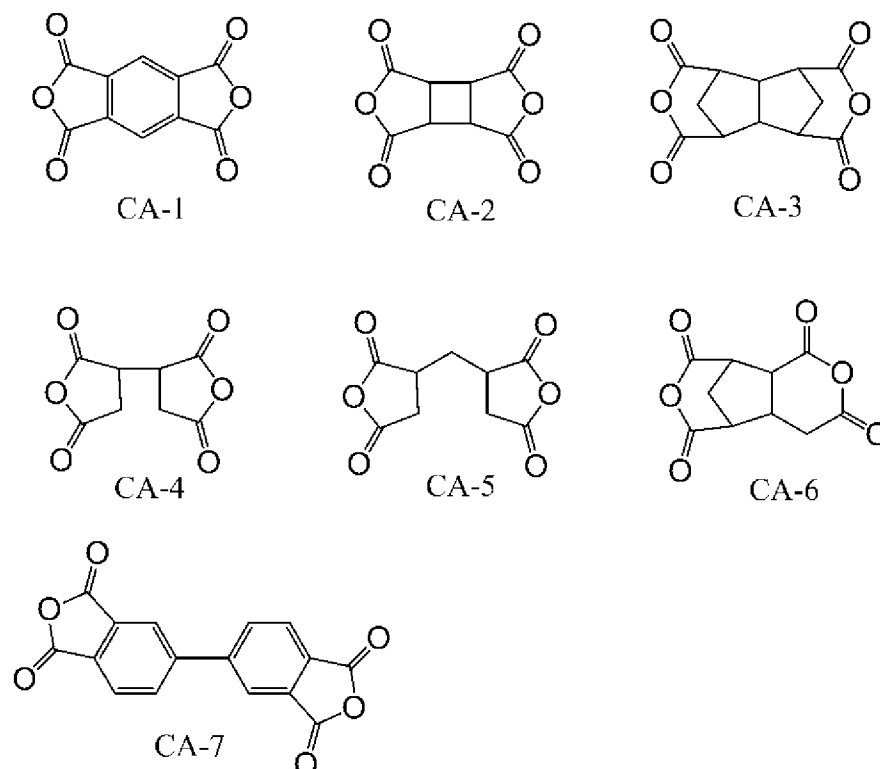
[0067] 以下に本発明の製造方法の詳細について、原料の組成や配合比率を検討した実験方法及びその結果並びに典型的な製造方法である実施例等を挙げて説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0068] 本実施例で使用する略号の説明

(テトラカルボン酸二無水物)

下記のCA-1～CA-7のテトラカルボン酸二無水物

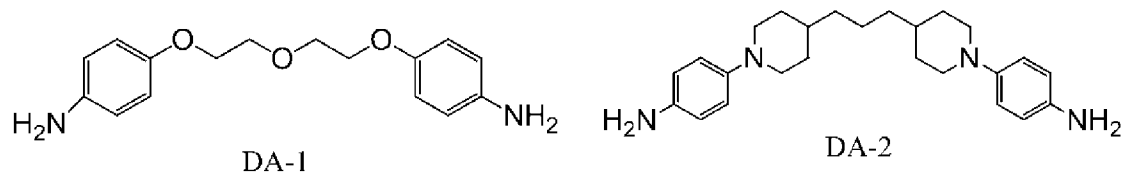
[0069] [化7]



[0070] (ジアミン)

下記のDA-1, DA-2のジアミン化合物

[0071] [化8]



[0072] (有機溶媒)

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

BCS: ブチルセロソルブ

[0073] (添加剤)

LS-3150: 3-アミノプロピルトリエトキシシラン

[0074] 以下に各測定方法を示す。

<ラビング耐性評価>

得られた液晶配向剤を1.0 μm のフィルターで濾過した後、透明電極付きガラス基板上にスピコートし、80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、230℃で20分間焼成して、膜厚100nm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（ロール径120mm、回転数1000rpm、移動速度20mm/sec、押し込み量0.2mm）した。この膜表面を、共焦点レーザー顕微鏡を用いて表面状態を観察し、倍率100倍で削れカスの有無と傷の有無を観察した。削れカスや傷が全く見られないものを○、数個の削れカスまたは数本のラビング傷が見られるものを△とし、多くの削れカス、ラビング傷の見られるものは×として評価した。

[0075] <液晶表示素子の作製>

初めに電極付きの基板を準備した。基板は、30mm×35mmの大きさで、厚さが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、ベタ状のパターンを備えたIZO電極が形成されている。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S

i N（窒化珪素）膜が形成されている。第2層目のS i N膜の膜厚は500 nmであり、層間絶縁膜として機能する。第2層目のS i N膜の上には、第3層目としてITO膜をパターン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画素および第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10 mmで横約5 mm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S i N膜の作用により電氣的に絶縁されている。

[0076] 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3 μ mであり、電極要素間の間隔は6 μ m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。

[0077] 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。

[0078] 次に、得られた液晶配向剤を1.0 μ m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と対向基板として裏面にITO膜が成膜されており、かつ高さ4 μ mの柱状のスペーサーを有するガラス基板のそれぞれにスピコートした。次いで、50℃のホットプレート上で5分間乾燥後、230

℃で30分間焼成して膜厚60nmの塗膜として、各基板上にポリイミド膜を得た。このポリイミド膜を、所定のラビング方向で、レーヨン布によりラビング（ロール径120mm、回転数500rpm、移動速度30mm/sec、押し込み量0.3mm）した後、純水中にて1分間超音波照射を行い、80℃で10分間乾燥した。

[0079] その後、上記液晶配向膜付きの2種類の基板を用いて、それぞれのラビング方向が逆平行になるように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが3.8μmの空セルを作製した。この空セルに液晶（MLC-2041、メルク社製）を常温で真空注入したのち、注入口を封止してアンチパラレル配向の液晶セルとした。得られた液晶セルは、IPSモード液晶表示素子を構成する。その後、得られた液晶セルを110℃で1時間加熱し、一晩放置してから各評価に使用した。

[0080] <残像評価>

以下の光学系等を用いて残像の評価を行った。

[0081] 作製した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LED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。

[0082] 次に、この液晶セルに周波数30Hzの交流電圧を印加しながらV-Tカーブ（電圧-透過率曲線）を測定し、相対透過率が23%となる交流電圧を駆動電圧として算出した。

[0083] 残像評価では、相対透過率が23%となる、周波数30Hzの交流電圧を印加して液晶セルを駆動させながら、同時に1Vの直流電圧を印加し、60分間駆動させた。その後、印加直流電圧値を0Vにして直流電圧の印加のみを停止し、その状態でさらに30分駆動した。

[0084] 残像評価は、直流電圧の印加を開始した時点から60分間が経過するまでに、相対透過率が25%以下に低下した場合に、「良好」と定義して評価を行った。相対透過率が25%以下に低下するまでに60分間以上を要した場合には、「不良」と定義して評価した。

[0085] そして、上述した方法に従う残像評価は、液晶セルの温度が23℃の状態の温度条件下で行った。評価結果は表3に示す。

[0086] <長期駆動による残像評価>

この液晶セルを用い、60℃の恒温環境下、周波数30Hzで10VPPの交流電圧を100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ショートさせた状態にし、そのまま室温に一日放置した。

[0087] 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度を越える場合には、「不良」と定義し評価した。この液晶セルの角度 Δ の値が0.2度を越えない場合には、「良好」と定義し評価した。

[0088] <重合体の合成>

<合成例1>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの200ml四つ口フラスコにDA-1を7.64g(26.5mmol)、DA-2を10.4g(26.5mmol)およびN-メチル-2-ピロリドン100gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-1を5.78g(26.5mmol)、CA-3を3.98g(15.9mmol)を加え、50℃で3時間攪拌した。その後反応溶液の温度を23℃まで下げ、CA-2を1.66g(8.48mmol)および固形分濃度が15質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え、23℃で20時間攪拌してポリアミック酸の溶液(P1と略す)を得た。このポリアミック酸(P1)溶液の25℃における粘度をE型粘度計(東機産業社製)で確認したとこ

ろ、 $481\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0089] このポリアミック酸（P1）溶液100gにN-メチル-2-ピロリドン
を87.4g、LS-3150を0.075gおよびブチルセロソルブを5
0g加え、P1の濃度が5.97質量%の液晶配向剤（Q1）を得た。

[0090] <合成例2>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの200ml四つ口フラスコにDA-
1を7.79g（27.0mmol）、DA-2を10.6g（27.0m
mol）およびN-メチル-2-ピロリドン100gを加え、窒素を送りな
がら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-1を5.8
9g（27.0mmol）、CA-4を3.21g（16.2mmol）を
加え、 50°C で3時間攪拌した。その後反応溶液の温度を 23°C まで下げ、
CA-2を1.70g（8.64mmol）および固形分濃度が15質量%
になるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え、 23°C で20時間攪拌し
てポリアミック酸の溶液（P2と略す）を得た。このポリアミック酸（P2
）溶液の 25°C における粘度をE型粘度計（東機産業社製）で確認したとこ
ろ、 $512\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0091] このポリアミック酸（P2）溶液100gにN-メチル-2-ピロリドン
を87.4g、LS-3150を0.075gおよびブチルセロソルブを5
0g加え、P2の濃度が5.86質量%の液晶配向剤（Q2）を得た。

[0092] <合成例3>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの200ml四つ口フラスコにDA-
1を7.79g（27.0mmol）、DA-2を10.6g（27.0m
mol）およびN-メチル-2-ピロリドン100gを加え、窒素を送りな
がら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-1を5.8
9g（27.0mmol）、CA-4を3.44g（16.2mmol）を
加え、 50°C で3時間攪拌した。その後反応溶液の温度を 23°C まで下げ、
CA-2を1.70g（8.64mmol）および固形分濃度が15質量%
になるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え、 23°C で20時間攪拌し

てポリアミック酸の溶液（P 3と略す）を得た。このポリアミック酸（P 3）溶液の25℃における粘度をE型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、492 mPa・sであった。

[0093] このポリアミック酸（P 3）溶液100 gにN-メチル-2-ピロリドン（87.4 g、LS-3150を0.075 gおよびブチルセロソルブを50 g加え、P 3の濃度が5.96質量%の液晶配向剤（Q 3）を得た。

[0094] <合成例4>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの200 ml四つ口フラスコにDA-1を7.79 g（27.0 mmol）、DA-2を10.6 g（27.0 mmol）およびN-メチル-2-ピロリドン100 gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-1を5.89 g（27.0 mmol）、CA-6を3.63 g（16.2 mmol）を加え、50℃で3時間攪拌した。その後反応溶液の温度を23℃まで下げ、CA-2を1.70 g（8.64 mmol）および固形分濃度が15質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え、23℃で20時間攪拌してポリアミック酸の溶液（P 4と略す）を得た。このポリアミック酸（P 4）溶液の25℃における粘度をE型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、479 mPa・sであった。

[0095] このポリアミック酸（P 4）溶液100 gにN-メチル-2-ピロリドン（87.4 g、LS-3150を0.075 gおよびブチルセロソルブを50 g加え、P 4の濃度が5.99質量%の液晶配向剤（Q 4）を得た。

[0096] <合成例5>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの200 ml四つ口フラスコにDA-1を7.35 g（25.5 mmol）、DA-2を10.01 g（25.5 mmol）およびN-メチル-2-ピロリドン100 gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-7を7.50 g（25.5 mmol）、CA-3を3.83 g（15.3 mmol）を加え、50℃で3時間攪拌した。その後反応溶液の温度を23℃まで下げ

、CA-2を1.60g(8.16mmol)および固形分濃度が15質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え、23℃で20時間攪拌してポリアミック酸の溶液(P5と略す)を得た。このポリアミック酸(P5)溶液の25℃における粘度をE型粘度計(東機産業社製)で確認したところ、465mPa・sであった。

[0097] このポリアミック酸(P5)溶液100gにN-メチル-2-ピロリドンを87.4g、LS-3150を0.075gおよびブチルセロソルブを50g加え、P5の濃度が5.88質量%の液晶配向剤(Q5)を得た。

[0098] <合成例6>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの200ml四つ口フラスコにDA-1を13.55g(47.0mmol)およびN-メチル-2-ピロリドン100gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-1を9.74g(44.7mmol)および固形分濃度が12質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え、50℃で24時間攪拌した。その後反応溶液の温度を23℃まで下げてポリアミック酸の溶液(P6と略す)を得た。このポリアミック酸(P6)溶液の25℃における粘度をE型粘度計(東機産業社製)で確認したところ、318mPa・sであった。

[0099] このポリアミック酸(P6)溶液100gにN-メチル-2-ピロリドンを60g、LS-3150およびブチルセロソルブを40g加え、P6の濃度が5.94質量%の液晶配向剤(Q6)を得た。

[0100] <合成例7>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの200ml四つ口フラスコにDA-2を13.35g(34.0mmol)およびN-メチル-2-ピロリドン100gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-2を2.33g(11.9mmol)加え、23℃で5時間攪拌した。その後CA-4を3.37g(17.0mmol)加え、23℃でさらに5時間攪拌した。その後、CA-2を0.85g(4.34m

mol) および固形分濃度が10質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え、23℃でさらに3時間攪拌することで、ポリアミック酸の溶液(P7と略す)を得た。このポリアミック酸(P7)溶液の25℃における粘度をE型粘度計(東機産業社製)で確認したところ、1045 mPa・sであった。

[0101] このポリアミック酸(P7)溶液100gにN-メチル-2-ピロリドンを33.55g、LS-3150を0.1gおよびブチルセロソルブを33.02g加え、P7の濃度が5.91質量%の液晶配向剤(Q7)を得た。

[0102] <合成例8>

20.0gの液晶配向剤(Q6)と、80gの液晶配向剤(Q7)とを混合して23℃で20時間攪拌し、液晶配向剤(Q8)を得た。

[0103] <合成例9>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの200ml四つ口フラスコにDA-2を12.56g(32.0mmol)およびN-メチル-2-ピロリドン100gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-2を2.20g(11.2mmol)加え、23℃で5時間攪拌した。その後CA-4を4.00g(16.0mmol)加え、23℃でさらに5時間攪拌した。その後、CA-2を0.89g(4.56mmol)および固形分濃度が10質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え、23℃でさらに3時間攪拌することで、ポリアミック酸の溶液(P8と略す)を得た。このポリアミック酸(P8)溶液の25℃における粘度をE型粘度計(東機産業社製)で確認したところ、981 mPa・sであった。

[0104] このポリアミック酸(P8)溶液100gにN-メチル-2-ピロリドンを33.55g、LS-3150を0.1gおよびブチルセロソルブを33.02g加え、P8の濃度が5.87質量%の液晶配向剤(Q9)を得た。

[0105] <合成例10>

20.0gの液晶配向剤(Q6)と、80gの液晶配向剤(Q9)とを混

合して 23℃で 20 時間攪拌し、液晶配向剤 (Q10) を得た。

[0106] <合成例 11>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの 200 ml 四つ口フラスコに DA-2 を 12.56 g (32.0 mmol) および N-メチル-2-ピロリドン 100 g を加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら CA-2 を 2.33 g (11.9 mmol) 加え、23℃で 5 時間攪拌した。その後 CA-5 を 3.61 g (17.0 mmol) 加え、23℃でさらに 5 時間攪拌した。その後、CA-2 を 0.96 g (4.90 mmol) および固形分濃度が 10 質量%になるように N-メチル-2-ピロリドンを加え、23℃でさらに 3 時間攪拌することで、ポリアミック酸の溶液 (P9 と略す) を得た。このポリアミック酸 (P9) 溶液の 25℃における粘度を E 型粘度計 (東機産業社製) で確認したところ、1005 mPa·s であった。

[0107] このポリアミック酸 (P9) 溶液 100 g に N-メチル-2-ピロリドン を 33.55 g、LS-3150 を 0.1 g および ブチルセロソルブ を 33.02 g 加え、P9 の濃度が 5.97 質量%の液晶配向剤 (Q11) を得た。

[0108] <合成例 12>

20.0 g の液晶配向剤 (Q6) と、80 g の液晶配向剤 (Q11) とを混合して 23℃で 20 時間攪拌し、液晶配向剤 (Q12) を得た。

[0109] <合成例 13>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの 200 ml 四つ口フラスコに DA-2 を 12.96 g (34.0 mmol) および N-メチル-2-ピロリドン 100 g を加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら CA-2 を 2.27 g (11.9 mmol) 加え、23℃で 5 時間攪拌した。その後 CA-6 を 3.70 g (17.0 mmol) 加え、23℃でさらに 5 時間攪拌した。その後、CA-2 を 0.92 g (4.85 mmol) および固形分濃度が 10 質量%になるように N-メチル-2-ピロ

リドンを加え、23℃でさらに3時間攪拌することで、ポリアミック酸の溶液（P10と略す）を得た。このポリアミック酸（P10）溶液の25℃における粘度をE型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、977 mPa・sであった。

[0110] このポリアミック酸（P10）溶液100gにN-メチル-2-ピロリドン（33.55g、LS-3150）を0.1gおよびブチルセロソルブ（33.02g）を加え、P10の濃度が5.95質量%の液晶配向剤（Q13）を得た。

[0111] <合成例14>

20.0gの液晶配向剤（Q6）と、80gの液晶配向剤（Q13）とを混合して23℃で20時間攪拌し、液晶配向剤（Q14）を得た。

[0112] <比較合成例1>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの200ml四つ口フラスコにDA-1を17.58g（61.0mmol）およびN-メチル-2-ピロリドン100gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-1を6.65g（30.5mmol）、CA-2を5.38g（27.5mmol）および固形分濃度が15質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え、23℃で5時間攪拌してポリアミック酸の溶液（P11と略す）を得た。このポリアミック酸（P11）溶液の25℃における粘度をE型粘度計（東機産業社製）で確認したところ、1028 mPa・sであった。

[0113] このポリアミック酸（P11）溶液100gにN-メチル-2-ピロリドン100g、LS-3150およびブチルセロソルブを50gを加え、P11の濃度が5.91質量%の液晶配向剤（Q15）を得た。

[0114] <比較合成例2>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの200ml四つ口フラスコにDA-1を6.20g（21.5mmol）、DA-2を8.44g（21.5mmol）およびN-メチル-2-ピロリドン100gを加え、窒素を送りな

がら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-1を8.91g(40.9mmol)および固形分濃度が12質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え、50℃で24時間攪拌した。その後反応溶液の温度を23℃まで下げてポリアミック酸の溶液(P12と略す)を得た。このポリアミック酸(P12)溶液の25℃における粘度をE型粘度計(東機産業社製)で確認したところ、351mPa・sであった。

[0115] このポリアミック酸(P12)溶液100gにN-メチル-2-ピロリドンを60g、LS-3150およびブチルセロソルブを40g加え、P12の濃度が5.9質量%の液晶配向剤(Q16)を得た。

[0116] <比較合成例3>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの200ml四つ口フラスコにDA-2を20.02g(40.8mmol)およびN-メチル-2-ピロリドン100gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらCA-1を2.22g(10.2mmol)、CA-2を7.68g(39.2mmol)および固形分濃度が15質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え、23℃で5時間攪拌してポリアミック酸の溶液(P13と略す)を得た。このポリアミック酸(P13)溶液の25℃における粘度をE型粘度計(東機産業社製)で確認したところ、825mPa・sであった。

[0117] このポリアミック酸(P13)溶液100gにN-メチル-2-ピロリドンを100g、LS-3150およびブチルセロソルブを50g加え、P13の濃度が5.85質量%の液晶配向剤(Q17)を得た。

[0118] <実施例1～9>

合成例1～5、8、10、12、14で得られた液晶配向剤を用いて、ラビング耐性評価、残像評価、長期駆動による残像評価を行った。結果を表1に示す。

[0119] <比較例1～3>

比較合成例1～3で得られた液晶配向剤を用いて、ラビング耐性評価、残

像評価、長期駆動による残像評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0120] [表1]

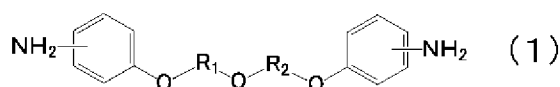
	液晶 配向剤	ラビング耐 性評価	残像評価	長期駆動による 残像評価
実施例1	Q1	○	良好	良好
実施例2	Q2	○	良好	良好
実施例3	Q3	○	良好	良好
実施例4	Q4	○	良好	良好
実施例5	Q5	○	良好	良好
実施例6	Q8	○	良好	良好
実施例7	Q10	○	良好	良好
実施例8	Q12	○	良好	良好
実施例9	Q14	○	良好	良好
比較例1	Q15	○	不良	良好
比較例2	Q16	×	良好	良好
比較例3	Q17	○	良好	不良

[0121] 以上のように、本発明の液晶配向剤は、ラビング耐性、残像評価、長期駆動による残像評価のいずれにおいても良好な結果を示したが、比較例 1 ～ 3 で作製した液晶配向剤は、上記評価項目のいずれかにおいて不良な結果が得られた。

請求の範囲

【請求項1】 芳香族テトラカルボン酸二無水物及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる少なくとも1つのテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物成分と、3級窒素原子を有するジアミン及び以下の構造のジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つのジアミンを含むジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸及びそれをイミド化して得られるポリイミドのうち少なくとも1つを含有する液晶配向剤。

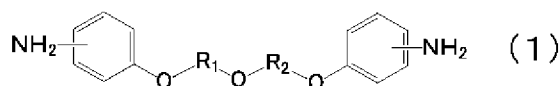
【化1】



式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数1～5のアルキレン基である。

【請求項2】 芳香族テトラカルボン酸二無水物と、以下の構造のジアミンを含有するジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸および、脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、3級窒素原子を有するジアミンを含有するジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸を含有する請求項1に記載の液晶配向剤。

【化2】



式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数1～5のアルキレン基である。

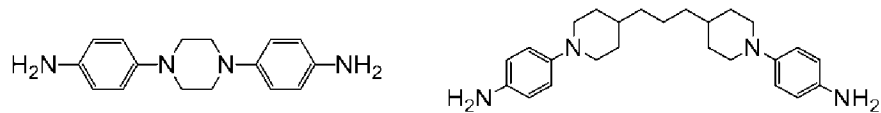
【請求項3】 前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物が、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物および、ビスクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタン

テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ペンタンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物を含有することを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の液晶配向剤。

[請求項4] 前記3級窒素原子を含有するジアミンにおいて、3級窒素原子が複素環を構成していることを特徴とする、請求項1から請求項3のいずれか1つに記載の液晶配向剤。

[請求項5] 前記3級窒素原子を含有するジアミンが、下記の構造で表されることを特徴とする、請求項1から請求項4のいずれか1つに記載の液晶配向剤。

[化3]



[請求項6] 請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の液晶配向剤を用いて得られる液晶配向膜。

[請求項7] 請求項6の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337, C08G73/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-154100 A (JNC Corp., Chisso Petrochemical Corp.), 11 August 2011 (11.08.2011), paragraphs [0148] to [0170] & CN 102154018 A & KR 10-2011-0088394 A & TW 201125896 A	1-7
P, A	JP 2014-29465 A (JSR Corp.), 13 February 2014 (13.02.2014), paragraphs [0116] to [0130] (Family: none)	1-7

☒ 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
07 August, 2014 (07.08.14)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2014 (19.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063571

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2013-185032 A (JNC Corp., JNC Petrochemical Corp., National University Corporation Chiba University), 19 September 2013 (19.09.2013), paragraphs [0263] to [0269] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-154100 A（J N C株式会社、チッソ石油化学株式会社） 2011.08.11, 【0 1 4 8】～【0 1 7 0】 & CN 102154018 A & KR 10-2011-0088394 A & TW 201125896 A	1-7
P, A	JP 2014-29465 A（J S R株式会社）2014.02.13, 【0 1 1 6】～【0 1 3 0】（ファミリーなし）	1-7

☒ 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

0 7 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

廣田 かおり

2 L

3 8 1 2

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

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
P, A	JP 2013-185032 A (J N C株式会社、J N C石油化学株式会社、国立大学法人 千葉大学) 2013. 09. 19, 【0 2 6 3】～【0 2 6 9】(ファミリーなし)	1-7