

(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
2018年8月30日(30.08.2018)



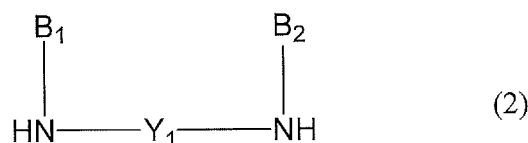
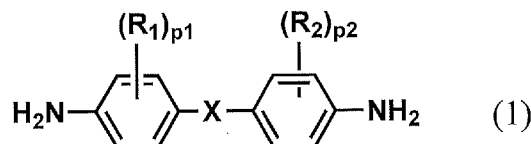
(10) 国際公開番号

WO 2018/155674 A1

- (51) 国際特許分類：
G02F 1/1337 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01) 船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号： PCT/JP2018/006889 (74) 代理人： 吉澤 敬夫，外 (YOSHIZAWA, Takao et al.); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目7番1号 有楽町電気ビルディング北館8階810区 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日： 2018年2月26日(26.02.2018)
- (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 2017-035100 2017年2月27日(27.02.2017) 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：石井 秀則(ISHII, Hidenori); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 名木 達哉(NAGI, Tatsuya); 〒2740052 千葉県
- (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, 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,

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

(54) 発明の名称： 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子



(57) Abstract: The present invention relates to a liquid crystal aligning agent which contains at least one polymer (A) that is selected from among polyamic acids obtained using a tetracarboxylic acid dianhydride component and a diamine component containing a diamine represented by formula (1) and imidized polymers of the polyamic acids, and at least one polymer (B) that is selected from among polyamic acids obtained using a tetracarboxylic acid dianhydride component and a diamine component containing a diamine represented by formula (2) and imidized polymers of the polyamic acids. The present invention is able to provide: a liquid crystal aligning agent which enables the achievement of a liquid crystal alignment film that has excellent voltage holding ratio, quick mitigation of accumulated charge, and good liquid crystal alignment stability; a liquid crystal alignment film; and a liquid crystal display element. In formula (1), X represents $-(\text{CH}_2)_n-$; and n represents a natural number of 8 or 9. In formula (2), Y_1 represents a divalent organic group having an amino group or the like; and each of B_1 and B_2 independently represents a hydrogen atom or the like.

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))

(57) 要約: 本発明は、テトラカルボン酸二無水物成分と下記式(1)で表されるジアミンを含むジアミン成分とを用いて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも1種類の重合体(A)と、テトラカルボン酸二無水物成分と下記式(2)で表されるジアミンを含むジアミン成分とを用いて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも1種類の重合体(B)とを含む液晶配向剤に関する。本発明によれば、電圧保持率に優れ、蓄積電荷の緩和が早く、液晶配向の安定性が良好な液晶配向膜が得られる液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子を提供することができる。式(1)中、Xは $-(CH_2)_n-$ を表し、nは8または9の自然数である。式(2)中、Y₁はアミノ基等を有する2価の有機基であり、B₁、B₂はそれぞれ独立して水素原子等である。

明 細 書

発明の名称：液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、新規な液晶配向剤、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。また、駆動直後にバックライト光が液晶セルに照射されることによっても電荷が蓄積され、短時間の駆動でも残像が発生する、駆動中にフリ

ッカー（ちらつき）の大きさが変化する等の問題を生じてしまう。

[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おり、これらの従来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：国際公開公報WO2004/021076号パンフレット
特許文献2：国際公開公報WO2004/053583号パンフレット
特許文献3：国際公開公報WO2013/008822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、液晶配向の安定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。

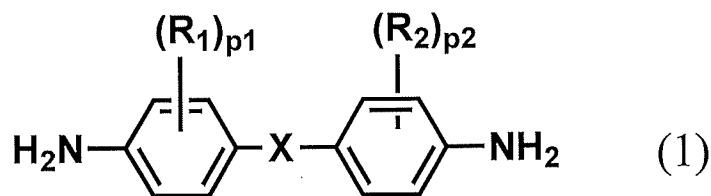
課題を解決するための手段

- [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、液晶配向剤に含まれる重合体中に特定構造を導入することで種々の特性が同時に改善されることを見出し、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。
- [0008] <1> テトラカルボン酸二無水物成分と下記式（1）で表されるジアミンを含むジアミン成分とを用いて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック

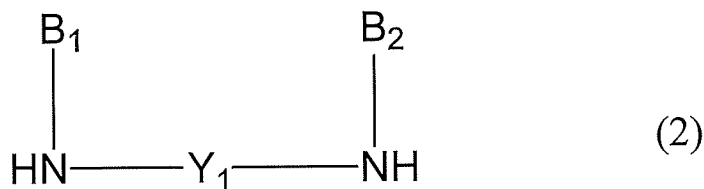
酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも 1 種類の重合体 (A) と、

テトラカルボン酸二無水物成分と下記式 (2) で表されるジアミンを含む
 ジアミン成分とを用いて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸のイ
 ミド化重合体から選ばれる少なくとも 1 種類の重合体 (B) と
 を含む、液晶配向剤。

[0009] [化1]



[0010] [化2]

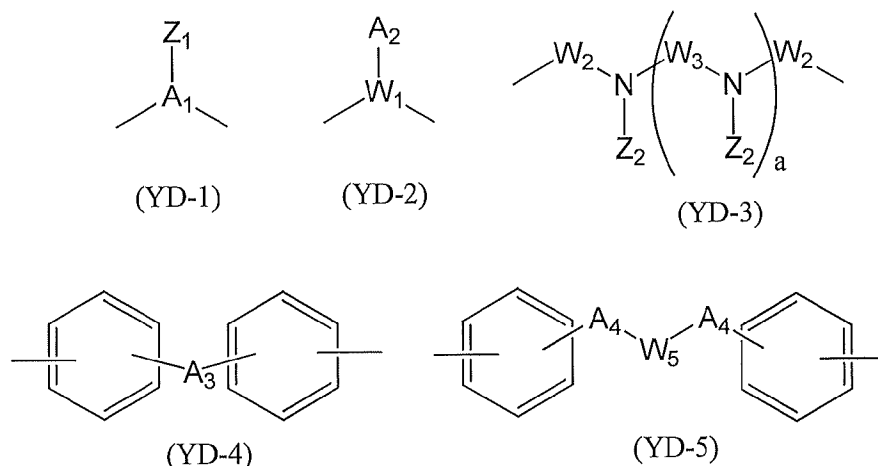


[0011] 式 (1) 中、X は $-(\text{CH}_2)_n-$ を表し、n は $-(\text{CH}_2)-$ の個数を表す 8 または 9 の自然数であり、任意の $-(\text{CH}_2)-$ はそれぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 及び $-\text{NHCO}-$ から選ばれる基に、これらの基が隣り合わない条件で置き換わっていてもよく、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に 1 価の有機基であり、 p_1 及び p_2 はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数である。

[0012] 式 (2) 中、 Y_1 はアミノ基、イミノ基、及び含窒素複素環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の構造を有する 2 価の有機基であり、 B_1 、 B_2 はそれぞれ独立して水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

[0013] <2> 式(2)中の Y_1 が、下記式(YD-1)～(YD-5)の構造から選ばれる少なくとも1種類である、前記<1>の液晶配向剤。

[0014] [化3]



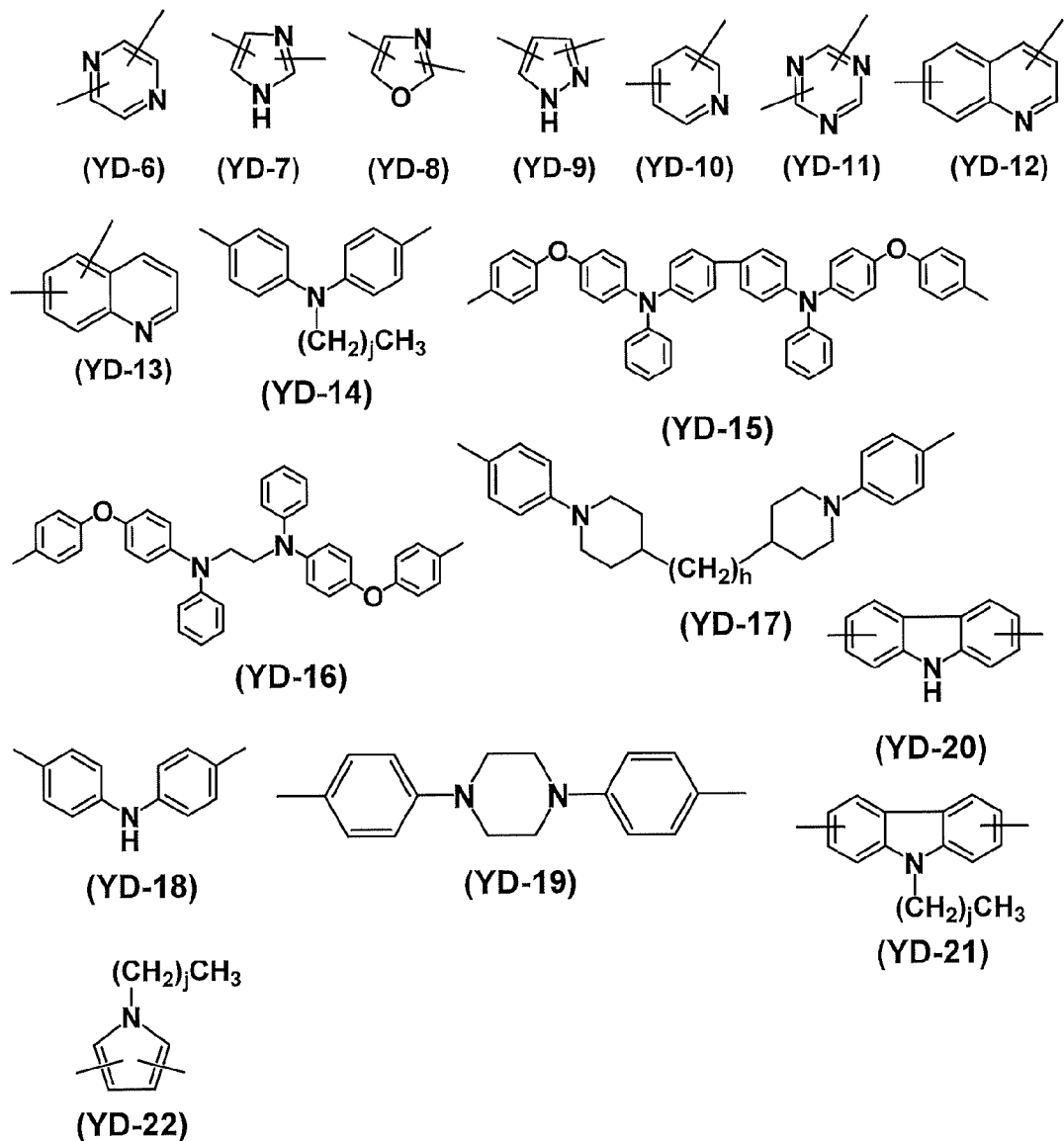
[0015] (式(YD-1)において、 A_1 は炭素数3～15の窒素原子含有複素環であり、 Z_1 は、水素原子、又は置換基を有してよい炭素数1～20の炭化水素基である。式(YD-2)において、 W_1 は、炭素数1～10の炭化水素基であり、 A_2 は窒素原子含有複素環を有する炭素数3～15の1価の有機基、又は炭素数1から6の脂肪族基で置換されたジ置換アミノ基である。式(YD-3)において、 W_2 は炭素数6～15で、且つベンゼン環を1から2個有する2価の有機基であり、 W_3 は炭素数2～5のアルキレン又はビフェニレン又は窒素原子含有複素環を含む炭素数12～18の2価の有機基であり、 Z_2 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、又はベンゼン環であり、 a は0～1の整数である。式(YD-4)において、 A_3 は炭素数3～15の窒素原子含有複素環である。式(YD-5)において、 A_4 は炭素数3～15の窒素原子含有複素環であり、 W_5 は炭素数2～5のアルキレンである。)

[0016] <3> 式(YD-1)、(YD-2)、(YD-4)、及び(YD-5)に記載の A_1 、 A_2 、 A_3 、及び A_4 が、ピロリジン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、ピペリジン、ピペラジン、ピリジン、ピラジン、インドール、ベンゾイミダゾール、キノリン、イソキノリ

ン、及びカルバゾールからなる群から選ばれる少なくとも1種類である、前記<1>または<2>の液晶配向剤。

[0017] <4> 式(2)における Y_1 が、下記式(YD-6)～(YD-22)の構造を有する2価の有機基からなる群から選ばれる少なくとも1種類である、前記<1>～<3>のいずれかの液晶配向剤。

[0018] [化4]



[0019] (式(YD-17)中、 h は1～3の整数であり、式(YD-14)及び(YD-21)及び(YD-22)中、 j は0から3の整数である。)

[0020] <5> 式(2)における Y_1 が、上記記式(YD-14)、(YD-18)、(YD-21)及び(YD-22)の構造を有する2価の有機基からなる群から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする、前記<1>~<4>のいずれかの液晶配向剤。

[0021] <6> 前記<1>~<5>のいずれかの液晶配向剤を塗布、焼成して得られる、液晶配向膜。

[0022] <7> 前記<6>の液晶配向膜を具備する、液晶表示素子。

発明の効果

[0023] 本発明の液晶配向剤を用いることにより、電圧保持率に優れ、蓄積電荷の緩和が早く、液晶配向の安定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重合体の有する上記(2)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

[0024] 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、上記式(1)で表されるジアミンから得られる特定重合体(A)と、上記式(2)の構造を有するジアミンから得られる特定重合体(B)とを含む液晶配向剤とを含有することを特徴とする。

すなわち、換言すると、本発明は、前記特性重合体(A)と、前記特定重合体(B)都を含む、液晶配向性の重合体組成物に関する。

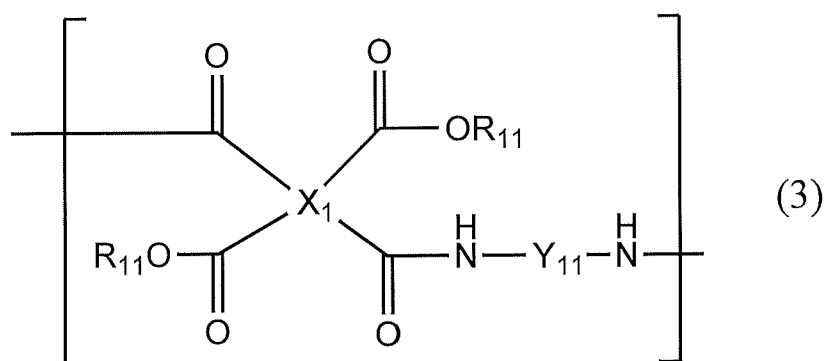
[0025] 特定重合体(A)と特定重合体(B)の含有量は、特定重合体(A)と特定重合体(B)の合計量に対して、特定重合体(A)が5~90重量%であり、より好ましくは10~50重量%である。即ち、特定重合体(A)と特定重合体(B)の合計量に対して、特定重合体(B)は95~10重量%であり、より好ましくは90~50重量%である。特定重合体(A)が少なす

ぎると、液晶配向の安定性が悪化し、特定重合体（B）が少なすぎると、蓄積電荷の緩和特性が悪化する。本発明の液晶配向剤に含有される特定重合体（A）と特定重合体（B）は、それぞれ1種類であっても、2種類以上であっても良い。

[0026] <（A）成分の重合体>

本発明の重合体は、上記式（1）で表されるジアミンを含むジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物を含む酸二無水物成分から得られる重合体である。具体例としては、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリイミド、ポリウレア、ポリアミドなどが挙げられるが、液晶配向剤としての使用の観点から、下記式（3）で表される構造単位を含むポリイミド前駆体、及びそのイミド化物であるポリイミドから選ばれる少なくとも1種であると好ましい。偏光照射の後の加熱工程において、重合体中に自由回転部位が多い事でより高秩序に再配向するという点で、ポリイミド前駆体がより好ましい。

[0027] [化5]

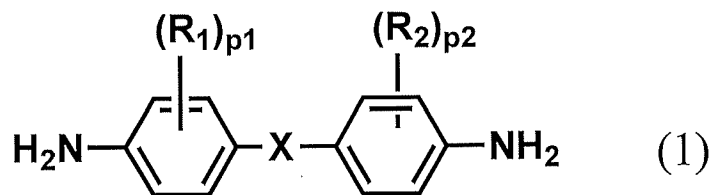


[0028] 上記式（3）において、 X_1 はテトラカルボン酸誘導体由来する4価の有機基であり、 Y_{11} は式（1）のジアミン由来する2価の有機基であり、 R_{11} は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。 R_{11} は、加熱によるイミド化のしやすさの点から、水素原子、メチル基又はエチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0029] <特定構造を有するジアミン>

本発明の液晶配向剤は、テトラカルボン酸二無水物成分と下記式（１）で表されるジアミンを含むジアミン成分とを用いて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも１種類の重合体（Ａ）と、テトラカルボン酸二無水物成分と下記式（２）で表されるジアミンを含むジアミン成分とを用いて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも１種類の重合体（Ｂ）と有機溶剤とを含有する液晶配向剤である。

[化6]



[0030] （式（１）中、Xは $-(\text{CH}_2)_n-$ を表し、nは $-(\text{CH}_2)-$ の個数を表す８または９の自然数であり、任意の $-(\text{CH}_2)-$ はそれぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 及び $-NHCO-$ から選ばれる基に、これらの基が隣り合わない条件で置き換わっていてもよく、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に１価の有機基であり、 p_1 及び p_2 はそれぞれ独立に０～４の整数である。）

[0031] ここにおける１価の有機基としては、炭素数が１～１０、好ましくは１～３を有する、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、若しくはフルオロアルコキシ基が挙げられる。なかでも、１価の有機基としては、メチル基が好ましい。

[0032] また、Xの原子数のうち、主鎖の長さに関与する炭素原子と酸素原子と硫黄原子と窒素原子の原子数の合計が偶数である場合、得られる重合体の直線性が高くなる結果、ラビング後または偏光紫外線照射の後の加熱工程において、より高秩序に再配向することで、高い配向制御能が付与された液晶配向

膜を得ることができるため好ましい。なお、主鎖の長さに関する炭素原子と酸素原子と硫黄原子と窒素原子の原子数の合計とは、主鎖のメチレン1つあたりの数を1、エーテル結合1つあたりの数を1、スルフィド結合1つあたりの数を1、エステル結合1つあたりの数を2、アミド結合1つあたりの数を2とした場合の合計のことである。

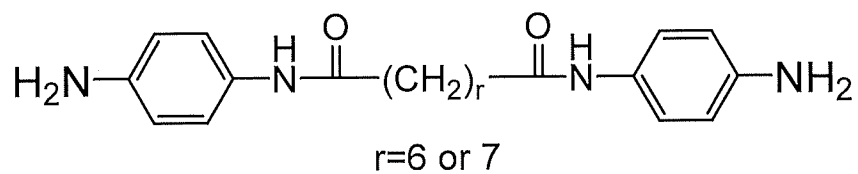
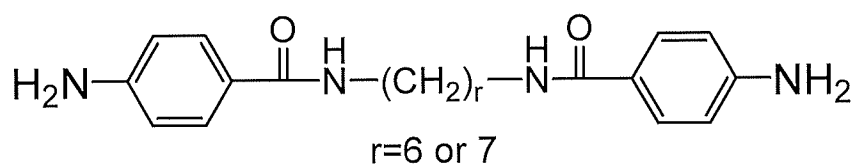
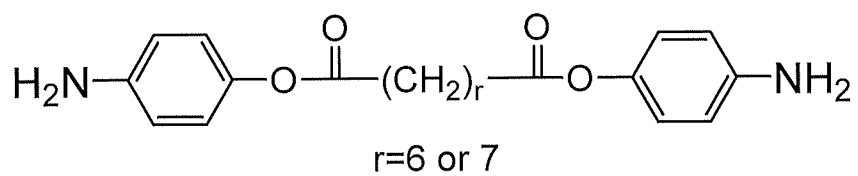
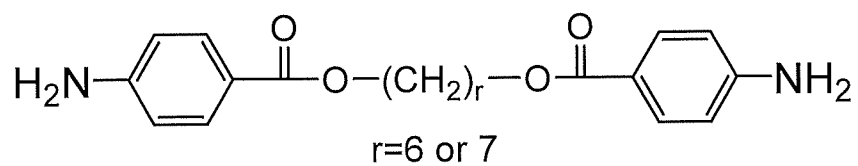
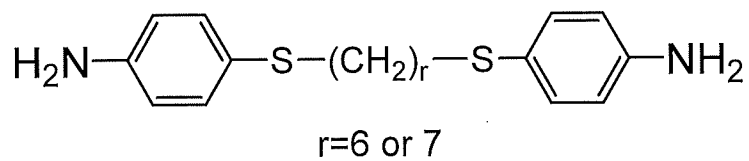
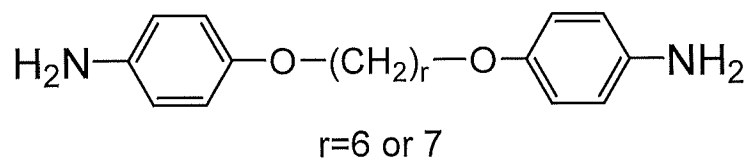
[0033] Xにおける任意の $-(CH_2)-$ は、水素結合力が弱い方が、より高秩序に再配向するという点で、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ のいずれかに置き換わるのが好ましく、 $-O-$ が特に好ましい。

[0034] p1およびp2としては、立体障害が少ないことでフェニル基同士が重なり易く、より高秩序に再配向するという点で0が好ましい。

[0035] 上記式(1)のジアミンの $-(CH_2)_n-$ において、nが8以上である場合、重合体(B)とブレンドした液晶配向剤を基板上に塗付した場合、配向規制力の高い重合体(A)が上層、すなわち、基板側ではない界面への移行性が高く、従って、配向性の向上に寄与する。また、nが10以上の場合、重合体(A)そのものの配向規制力が大きく低下する。したがって、nが8または9でないと、本発明の効果が得られない。これらジアミンの具体例としては以下が例示出来るが、これらに限定されない。

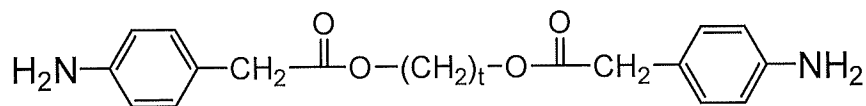
[0036]

[化7]

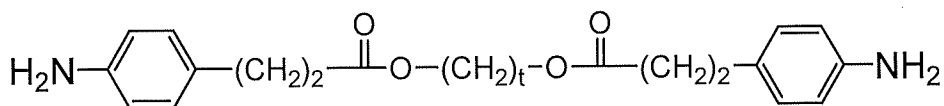


[0037]

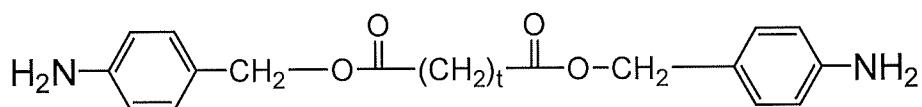
[化8]



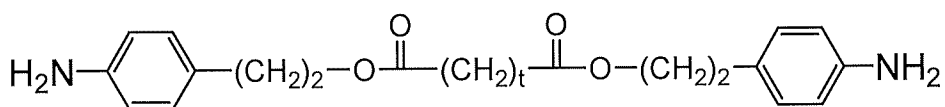
t=4 or 5



t=2 or 3



t=4 or 5



t=2 or 3

[0038] ここで、上記式において r が 6 であるか、 t が 2 または 4 の場合、得られる重合体の直線性が高くなる結果、偏光照射の後の加熱工程において、より高秩序に再配向することで、高い配向制御能が付与された液晶配向膜を得ることができる。

[0039] <テトラカルボン酸二無水物>

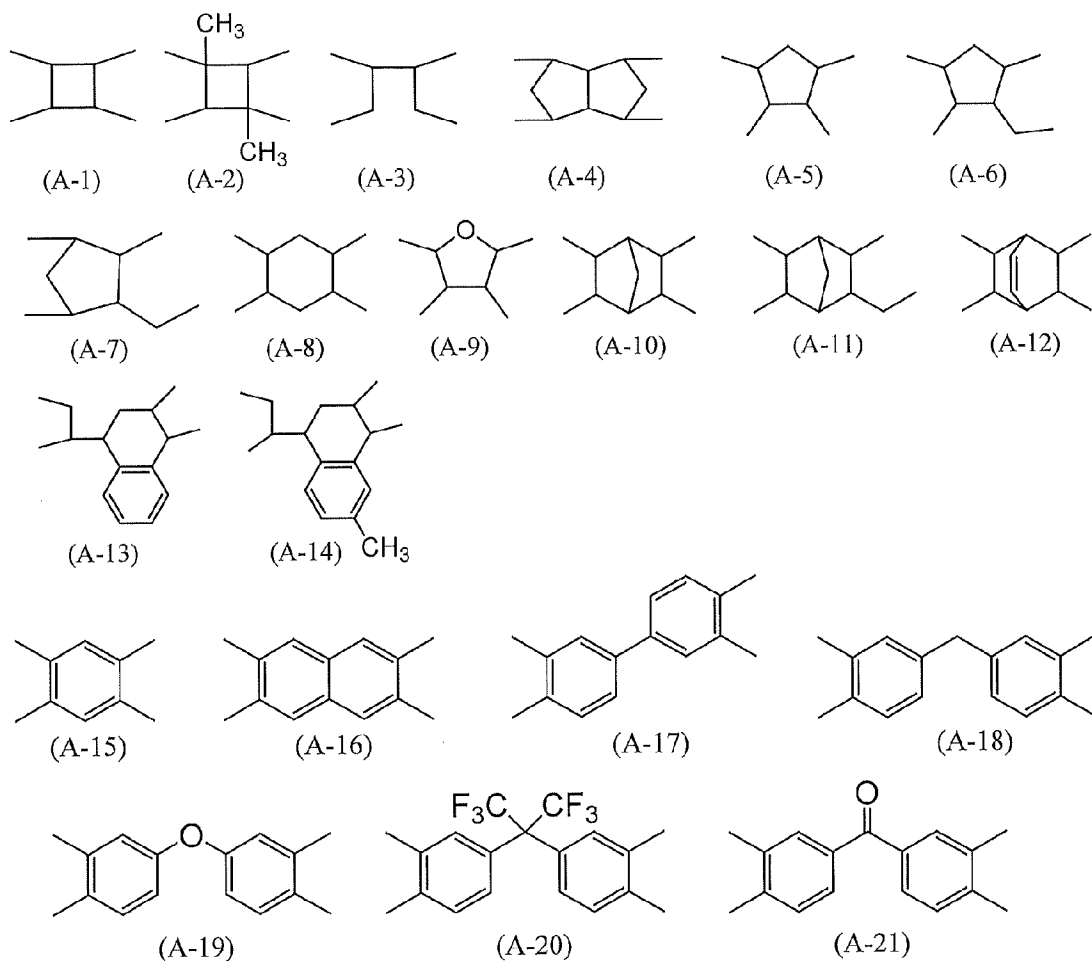
X_1 はテトラカルボン酸誘導体に由来する 4 価の有機基であり、その構造は特に限定されるものではない。また、ポリイミド前駆体中の X_1 は、重合体の溶媒への溶解性や液晶配向剤の塗布性、液晶配向膜とした場合における液晶の配向性、電圧保持率、蓄積電荷など、必要とされる特性の程度に応じて適宜選択され、同一重合体中に 1 種類であってもよく、2 種類以上が混在していても良い。

[0040] X_1 の具体例をあえて示すならば、国際公開公報 2015/119168 の

13項～14項に掲載される、式(X-1)～(X-46)の構造などが挙げられる。

[0041] 以下に、好ましいX₁の構造を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化9]



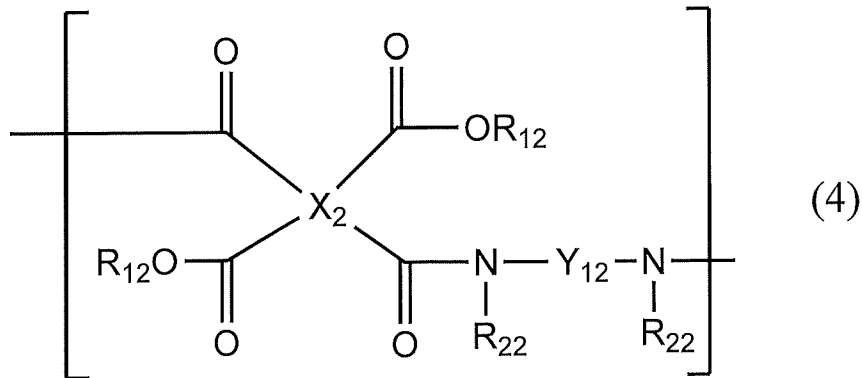
[0042] これらのうち、光反応性、液晶の配向性及び電圧保持率の観点から、(A-1) (A-2) が好ましい。

[0043] <重合体(その他の構造単位)>

式(3)で表される構造単位を含むポリイミド前駆体は、本発明の効果を損なわない範囲において、下記式(4)で表される構造単位、及びそのイミド化物であるポリイミドから選ばれる少なくとも1種を含んでも良い。

[0044]

[化10]



[0045] 式(4)において、 X_2 はテトラカルボン酸誘導体に由来する4価の有機基であり、 Y_{12} はジアミンに由来する2価の有機基であり、 R_{12} は、前記式(3)の R_{11} の定義と同じであり、 R_{22} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。また、2つある R_{22} の少なくとも一方は水素原子であることが好ましい。

[0046] X_2 としては、上記国際公開公報2015/119168の13項～14項に掲載される、式(X-1)～(X-46)の構造などが挙げられ、また、上記(A-1)～(A-21)の構造が挙げられる。

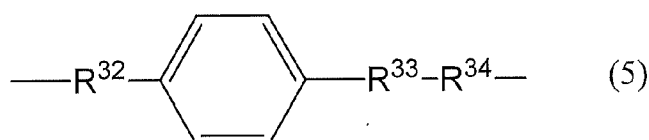
[0047] Y_{12} はジアミンに由来する二価の有機基であり、その構造は特に限定されない。また、 Y_{12} は重合体の溶媒への溶解性や液晶配向剤の塗布性、液晶配向膜とした場合における液晶の配向性、電圧保持率、蓄積電荷など、必要とされる特性の程度に応じて適宜選択され、同一重合体中に1種類であってもよく、2種類以上が混在していても良い。

[0048] Y_{12} の具体例をあえて示すならば、国際公開公報2015/119168の4項に掲載される式(2)の構造、及び、8項～12項に掲載される、式(Y-1)～(Y-97)、(Y-101)～(Y-118)の構造；国際公開公報2013/008906の6項に掲載される、式(2)からアミノ基を2つ除いた二価の有機基；国際公開公報2015/122413の8項に掲載される式(1)からアミノ基を2つ除いた二価の有機基；国際公開公

報 2015/060360 の 8 項に掲載される式 (3) の構造 ; 日本国公開特許公報 2012-173514 の 8 項に記載される式 (1) からアミノ基を 2 つ除いた二価の有機基 ; 国際公開公報 2010-050523 の 9 項に掲載される式 (A) ~ (F) からアミノ基を 2 つ除いた二価の有機基、などが挙げられる。

[0049] 好ましい Y_{12} の構造としては、下記式 (5) の構造が挙げられる。

[0050] [化11]



[0051] 式 (5) 中、 R^{32} は単結合又は 2 価の有機基であり、単結合が好ましい。

R^{33} は $-(CH_2)_n-$ で表される構造である。n は 2 ~ 10 の整数であり、3 ~ 7 が好ましい。また、任意の $-CH_2-$ はそれぞれ隣り合わない条件でエーテル、エステル、アミド、ウレア、カルバメート結合に置き換えられても良い。

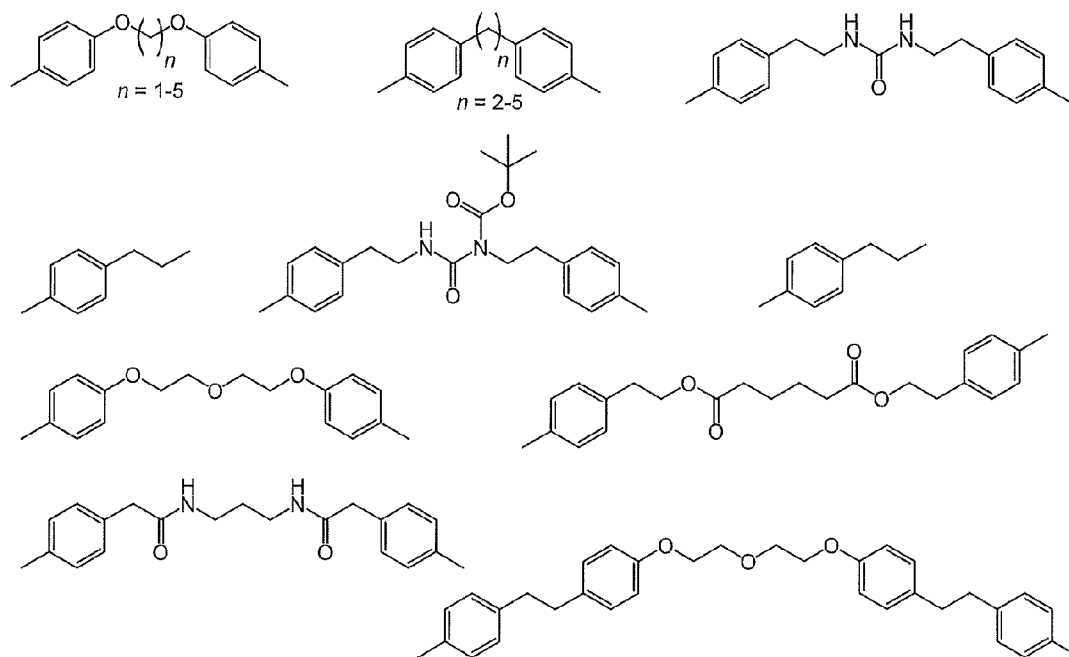
R^{34} は単結合又は 2 価の有機基である。

ベンゼン環上の任意の水素原子は 1 価の有機基で置き換えられても良く、フッ素原子又はメチル基が好ましい。

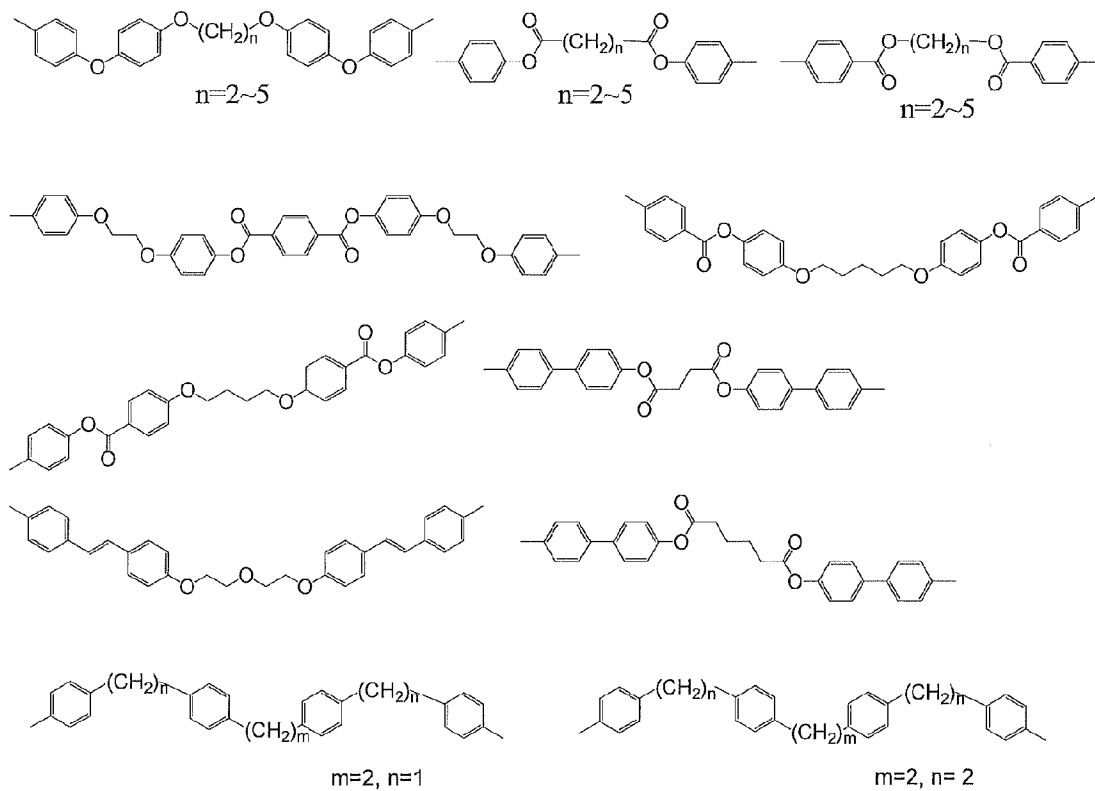
[0052] 式 (5) で表される構造としては、具体的には以下のような構造が挙げられるが、これらに限定されない。

[0053]

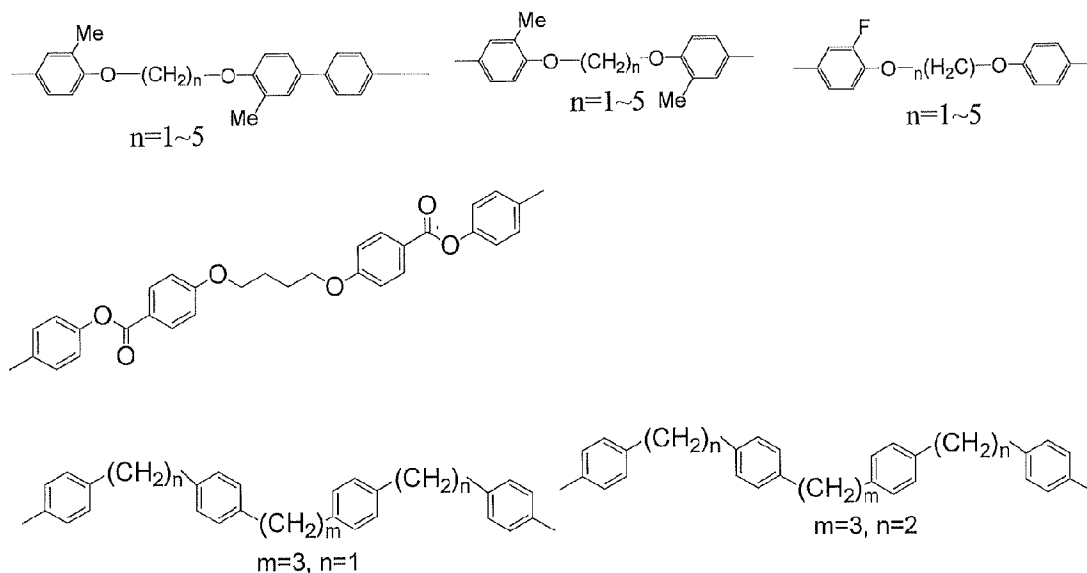
[化12]



[0054] [化13]



[0055] [化14]



[0056] 式（３）で表される構造単位を含むポリイミド前駆体が、式（４）で表される構造単位を同時に含む場合、式（３）で表される構造単位は、式（３）と式（４）の合計に対して３０モル％～１００モル％であることが好ましく、より好ましくは５０モル％～１００モル％であり、特に好ましくは７０モル％～１００モル％である。

[0057] ＜（Ｂ）成分の重合体＞

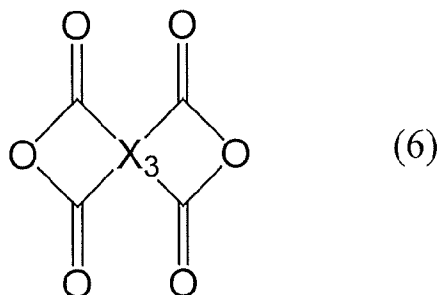
本発明の液晶配向剤に用いられる（Ｂ）成分はテトラカルボン酸二無水物成分と上記式（２）で表されるジアミンを含むジアミン成分とを用いて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも１種類の重合体である。

[0058] ＜テトラカルボン酸二無水物成分＞

本発明の（Ｂ）成分の製造に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、下記式（６）で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0059]

[化15]



[0060] 式中、 X_3 としては、(A)成分のところで記載した前記(A-1)～(A-21)から選ばれる構造が挙げられる。また、(B)成分の製造において、用いるテトラカルボン酸二無水物成分は1種類でも、2種類以上でもよい。

[0061] <ジアミン成分>

本発明の液晶配向剤の製造に用いられるジアミン成分は、上記式(2)のジアミンを含有する。式(2)において、 Y_1 はアミノ基、イミノ基、及び含窒素複素環からなる群から選ばれる少なくとも1種類の構造を有する2価の有機基であり、 $B_1 \sim B_2$ はそれぞれ独立して水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

[0062] 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、シクロヘキシル基などが挙げられる。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-CH構造を、C=C構造に置き換えたものが挙げられ、より具体的には、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CH₂-CH₂構造をC≡C構造に置き換えたものが挙げられ、より具体的には、エチニル基、1-プロピニル基、2-ブ

ロピニル基などが挙げられる。

[0063] 上記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は、全体として炭素数が1～10であれば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。

[0064] この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、アルキニル基を挙げることができる。

[0065] 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、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さらに置換していてもよい。

[0066] 置換基であるオルガノオキシ基としては、 $O-R$ 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することができる。これらのRには前述した置換基がさらに置換していてもよい。アルキル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。

[0067] 置換基であるオルガノチオ基としては、 $-S-R$ 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することができる。これらのRには前述した置換基がさらに置換していてもよい。アルキル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。

[0068] 置換基であるオルガノシリル基としては、 $-Si-(R)_3$ 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することができる。これらのRには前述した置換基がさらに置換していてもよい。アルキル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。

[0069] 置換基であるアシル基としては、 $-C(O)-R$ 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することができる。これらのRには前述した置換基がさら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。

[0070] 置換基であるエステル基としては、 $-C(O)O-R$ 、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することができる。これらのRには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

[0071] 置換基であるチオエステル基としては、 $-C(S)O-R$ 、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することができる。これらのRには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

[0072] 置換基であるリン酸エステル基としては、 $-OP(O)-(OR)_2$ 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することができる。これらのRには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

[0073] 置換基であるアミド基としては、 $-C(O)NH_2$ 、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することがで

きる。これらのRには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

[0074] 置換基であるアリール基としては、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さらに置換していてもよい。

置換基であるアルキル基としては、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さらに置換していてもよい。

置換基であるアルケニル基としては、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さらに置換していてもよい。

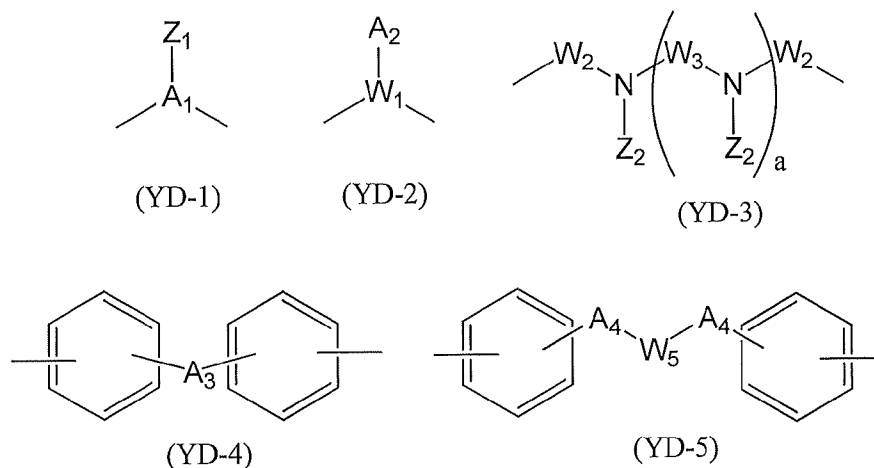
置換基であるアルキニル基としては、前述したアルキニル基と同じものを挙げることができる。このアルキニル基には前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。

[0075] 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、 B_1 及び B_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。

[0076] 式(2)における Y_1 の構造としては、アミノ基、イミノ基、及び含窒素複素環からなる群から選ばれる少なくとも1種類の構造を有していれば、その構造は特に限定されるものではない。あえて、その具体例を挙げるとするならば、下記式(YD-1)～(YD-5)で表されるアミノ基、イミノ基、及び含窒素複素環からなる群から選ばれる少なくとも1種類の構造を有する2価の有機基が挙げられる。

[0077]

[化16]



[0078] 式 (YD-1) において、 A_1 は炭素数 3～15 の窒素原子含有複素環であり、 Z_1 は、水素原子、又は置換基を有してよい炭素数 1～20 の炭化水素基である。

式 (YD-2) において、 W_1 は、炭素数 1～10 の炭化水素基であり、 A_2 は窒素原子含有複素環を有する炭素数 3～15 の 1 価の有機基、又は炭素数 1 から 6 の脂肪族基で置換されたジ置換アミノ基である。

[0079] 式 (YD-3) において、 W_2 は炭素数 6～15 で、且つベンゼン環を 1 から 2 個有する 2 価の有機基であり、 W_3 は炭素数 2～5 のアルキレン又はビフェニレン又は窒素原子含有複素環を含む炭素数 12～18 の 2 価の有機基であり、 Z_2 は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、又はベンゼン環であり、 a は 0～1 の整数である。

[0080] 式 (YD-4) において、 A_3 は炭素数 3～15 の窒素原子含有複素環である。

式 (YD-5) において、 A_4 は炭素数 3～15 の窒素原子含有複素環であり、 W_5 は炭素数 2～5 のアルキレンである。

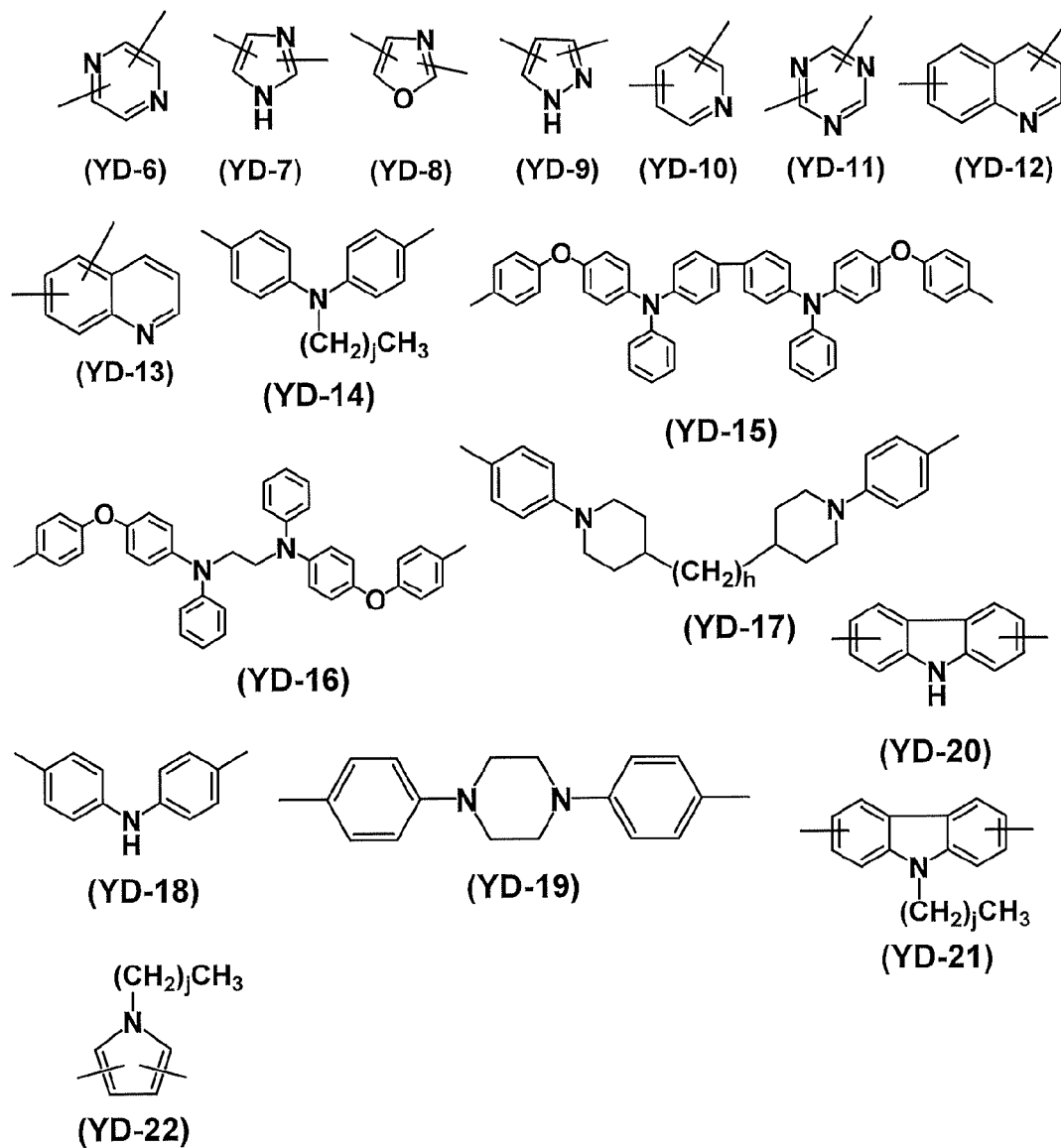
[0081] 式 (YD-1)、(YD-2)、(YD-4)、及び (YD-5) の A_1 、 A_2 、 A_3 、及び A_4 の炭素数 3～15 の窒素原子含有複素環としては、公知の構造であれば、特に限定されるものではない。中でも、ピロリジン、ピロー

ル、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、ピペリジン、ピペラジン、ピリジン、ピラジン、インドール、ベンゾイミダゾール、キノリン、イソキノリン、カルバゾールが挙げられ、ピペラジン、ピペリジン、インドール、ベンゾイミダゾール、イミダゾール、カルバゾール、ピロール、及びピリジンがより好ましい。

[0082] さらに、式(2)における Y_2 の具体例としては、下記式(YD-6)～(YD-43)で表される窒素原子を有する2価の有機基が挙げられ、交流駆動による電荷蓄積を抑制して、かつ蓄積電荷の緩和を早くできることから、式(YD-14)、(YD-18)、(YD-19)、(YD-20)、(YD-21)、(YD-23)～(YD-30)及び(YD-40)～(YD-43)がより好ましく、(YD-14)、(YD-18)、(YD-23)、(YD-25)及び(YD-40)～(YD-43)が特に好ましい。

[0083]

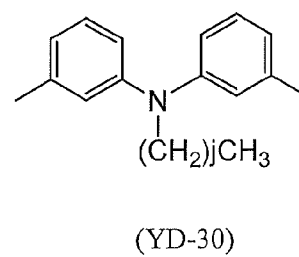
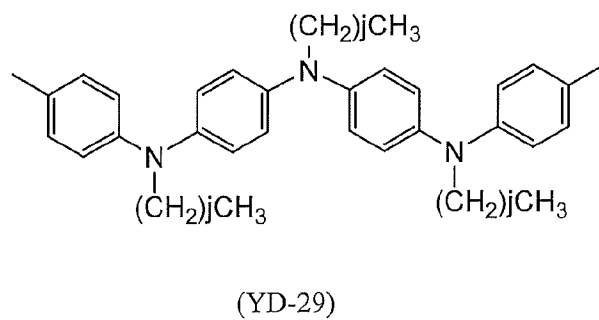
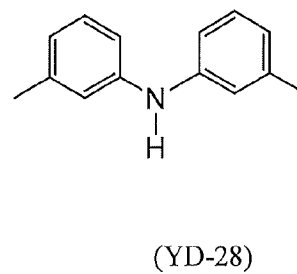
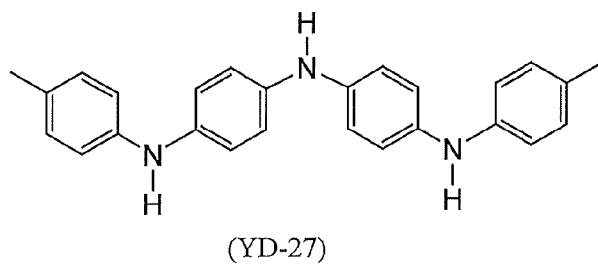
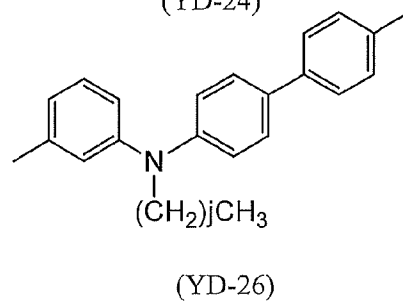
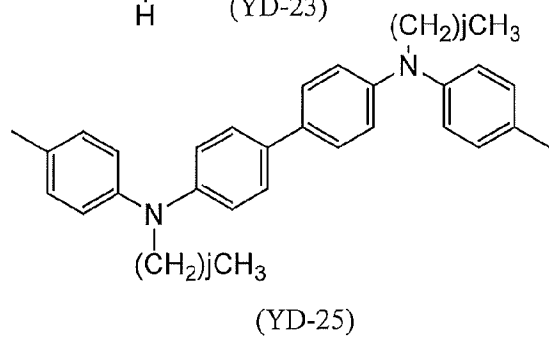
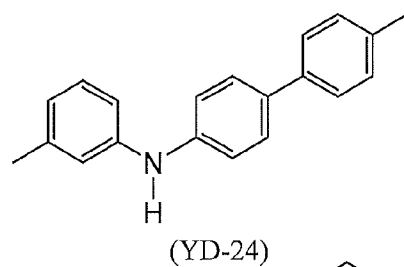
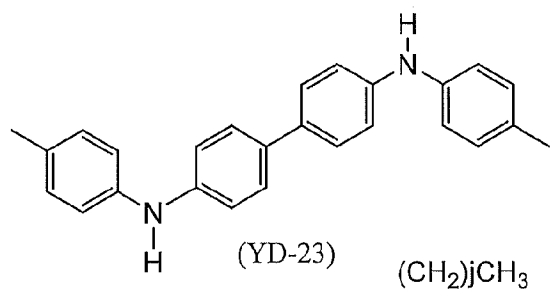
[化17]



[0084] 式(YD-17)中、 h は1~3の整数であり、式(YD-14)及び(YD-21)及び(YD-22)中、 j は0から3の整数である。

[0085]

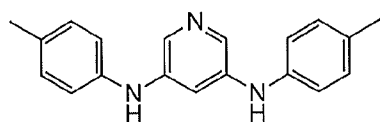
[化18]



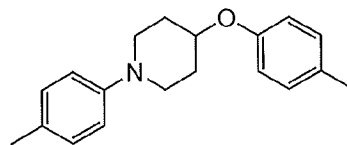
[0086] 式 (YD-25)、(YD-26)、(YD-29) 及び (YD-30) 中、j は 0 から 3 の整数である。

[0087]

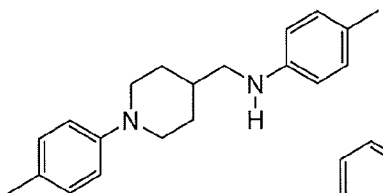
[化19]



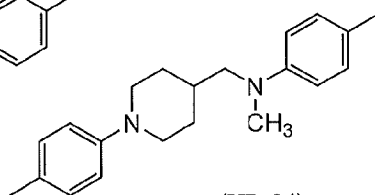
(YD-31)



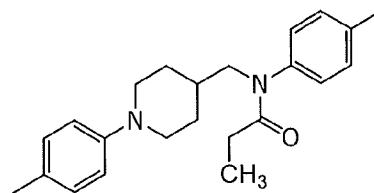
(YD-32)



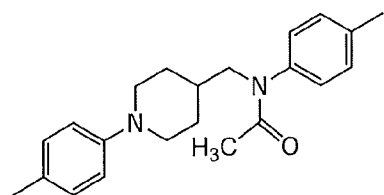
(YD-33)



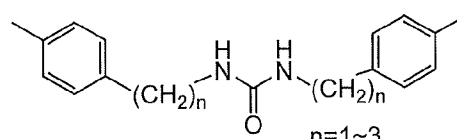
(YD-34)



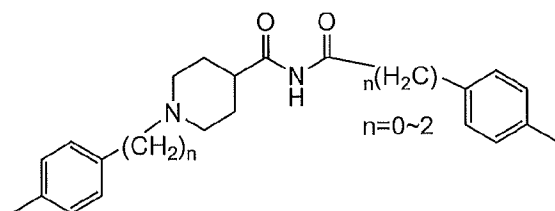
(YD-35)



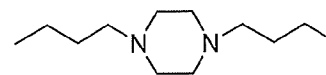
(YD-36)



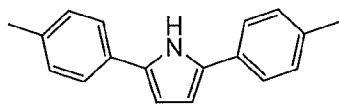
(YD-37)



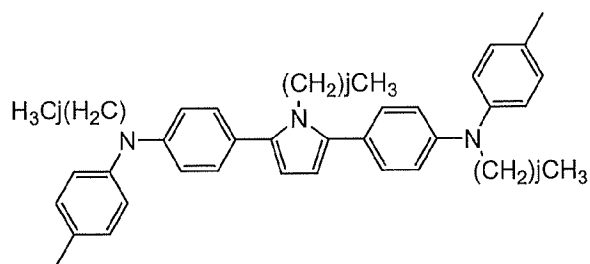
(YD-38)



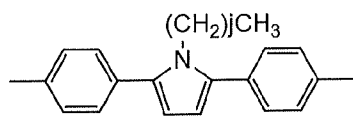
(YD-39)



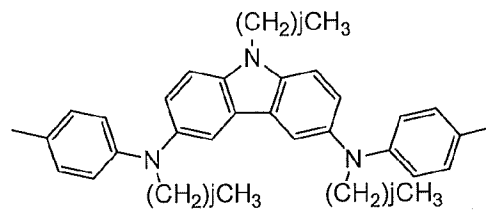
(YD-40)



(YD-41)



(YD-42)



(YD-43)

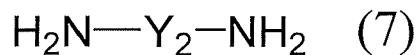
[0088] 式(YD-41)、(YD-42)及び(YD-43)中、jは0から3の整数である。

[0089] 本発明のポリアミック酸及びポリアミック酸のイミド化重合体における式（２）で表されるジアミンの割合は、全ジアミン１モルに対して、１０～１００モル％であることが好ましく、より好ましくは３０～１００モル％、さらに好ましくは５０～１００モル％である。

[0090] 本発明の（Ｂ）成分であるポリアミック酸及びポリアミック酸のイミド化重合体における式（２）で表されるジアミンは、単独で用いても、複数を併用してもよいが、その場合も、式（２）で表されるジアミンは、合計として上記の好ましい量を用いることが好ましい。

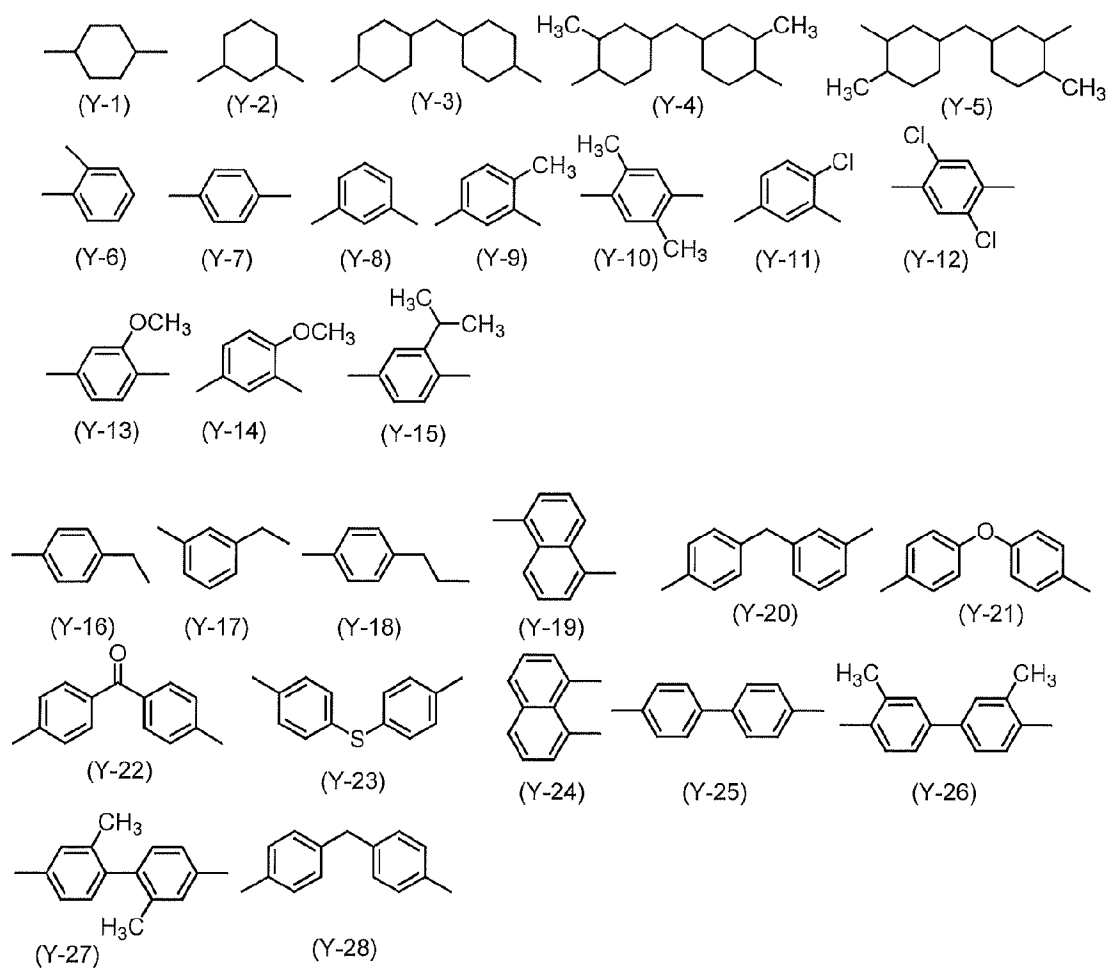
[0091] 本発明の液晶配向剤に含有される（Ｂ）成分であるポリアミック酸及びポリアミック酸のイミド化重合体は、上記式（２）で表されるジアミン以外に、下記式（７）で表されるジアミンを用いてもよい。下記式（７）における Y_2 は、２価の有機基であり、その構造は特に限定されるものではなく、２種類以上が混在していてもよい。あえて、その具体例を示すならば、下記の（Ｙ－１）～（Ｙ－７５）が挙げられる。

[0092] [化20]



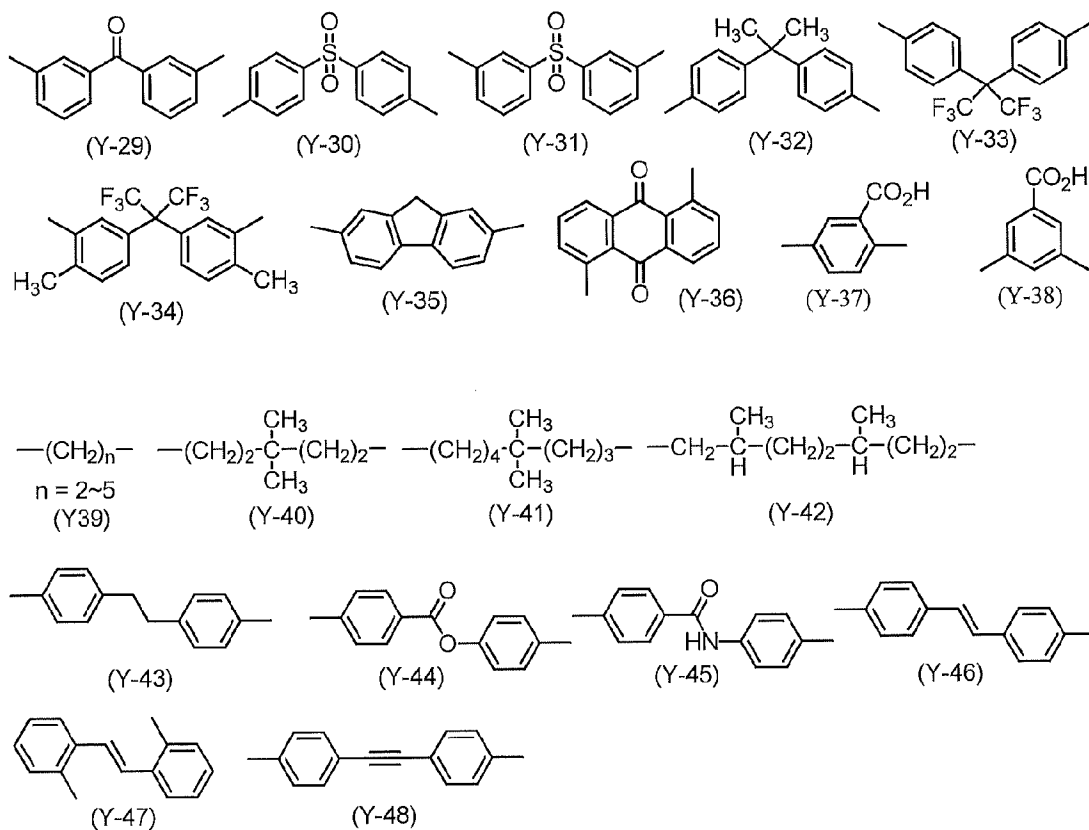
[0093]

[化21]

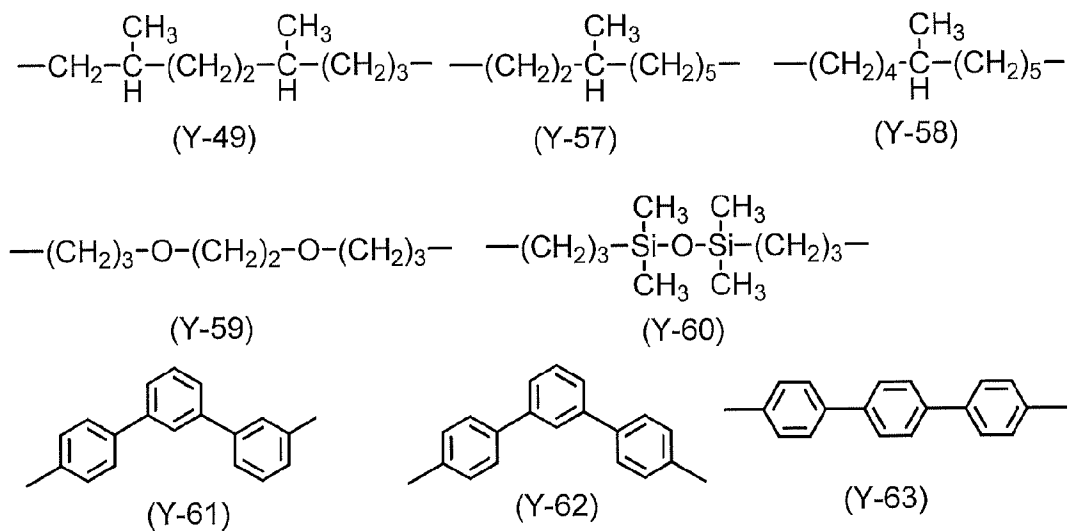


[0094]

[化22]

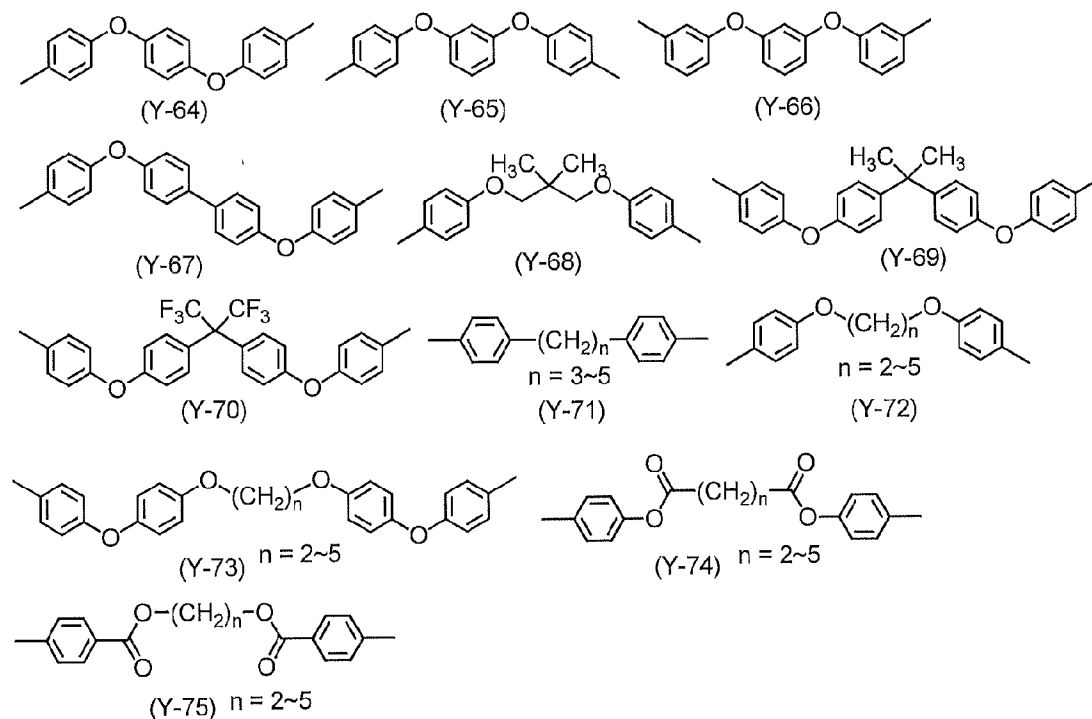


[0095] [化23]



[0096]

[化24]



[0097] 本発明の液晶配向剤に含有される（B）成分であるポリアミック酸及びポリアミック酸のイミド化重合体において、式（7）で表されるジアミンの割合が多くなると、本発明の効果を損なう可能性があるため、好ましくない。したがって、式（7）で表されるジアミンの割合は、全ジアミン1モルに対して、0～90モル%が好ましく、より好ましくは0～50モル%、さらに好ましくは0～20モル%である。

[0098] <ポリアミック酸エステル製造方法>

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）の方法で合成することができる。

[0099] （1）ポリアミック酸から合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミック酸をエステル化することによって合成することができる。

。

具体的には、ポリアミック酸とエステル化剤を有機溶剤の存在下で－20

℃～150℃、好ましくは0℃～50℃において、30分～24時間、好ましくは1～4時間反応させることによって合成することができる。

[0100] 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-tert-ブチルアセタール、1-メチルー3-p-トリルトリアゼン、1-エチルー3-p-トリルトリアゼン、1-プロピルー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返し単位1モルに対して、2～6モル当量が好ましい。

[0101] 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-メチルー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。合成時の濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

[0102] (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合成する場合

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合成することができる。

[0103] 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剤の存在下で-20℃～150℃、好ましくは0℃～50℃において、30分～24時間、好ましくは1～4時間反応させることによって合成することができる。

[0104] 前記塩基には、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、かつ高分子量体を得やすいという観点

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。

[0105] 上記の反応に用いる溶媒は、モノマーおよ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。合成時のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、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合成に用いる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。

[0106] (3) テトラカルボン酸ジエステルとジアミンからポリアミック酸エステルを合成する場合

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合成することができる。

[0107] 具体的には、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを縮合剤、塩基、及び有機溶剤の存在下で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合成することができる。

前記縮合剤には、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-

[0108] 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。

[0109] 前記塩基には、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、かつ高分子量体を得やすいという観点から、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。

[0110] 上記3つのポリアミック酸エステルの合成方法の中でも、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)又は上記(2)の合成法が特に好ましい。

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、よく攪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。

[0111] <ポリアミック酸の合成>

特定重合体(A)又は特定重合体(B)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。

[0112] 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が、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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 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と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、そこから製造される液晶配向処理剤の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。従って、本発明の液晶配向剤に用いるポリアミック酸は還元粘度（濃度 0.5 dl/g、NMP 中 30℃）で 0.1～2.0 が好ましく、より好ましくは 0.2～1.5 である。

[0116] 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する場合には、こ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、沈殿回収することが好ましい。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。

[0117] ＜ポリイミドの製造方法＞

本発明に用いられるポリイミドは、前記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することができる。ポリアミック酸エステルからポリイミドを製造する場合、前記ポリアミック酸エステル溶液、又はポリアミック酸エステル樹脂粉末を有機溶媒に溶解させて得られるポリアミック酸溶液に塩基性触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の課程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

- [0118] 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する化学的イミド化が簡便である。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。
- [0119] 化学的イミド化は、イミド化させたい重合体を、有機溶媒中において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溶媒を使用することができる。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。
- [0120] イミド化反応を行うときの温度は、 -20°C ～ 140°C 、好ましくは 0°C ～ 100°C であり、反応時間は1～100時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の0.5～30モル倍、好ましくは2～20モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の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することができる。
- [0121] 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とすることが好ましい。
- [0122] 上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく攪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アミック酸エステル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。

[0123] 本発明に用いる（Ａ）成分及び（Ｂ）成分であるポリイミド前駆体の分子量は、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、さらに好ましくは、１０，０００～１００，０００である。

[0124] 本発明に用いる（Ａ）成分及び（Ｂ）成分であるポリイミドとしては、前記のポリイミド前駆体を閉環させて得られるポリイミドが挙げられる。このポリイミドにおいては、アミド酸基の閉環率（イミド化率ともいう）は必ずしも１００％である必要はなく、用途や目的に応じて任意に調整できる。

[0125] ＜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のに用いる組成物であり、上記式（１）で表される構造を有する特定重合体（Ａ）と、上記式（２）の構造を含有する特定重合体（Ｂ）とを含有するものであり、本発明の液晶配向剤に含有される特定重合体（Ａ）と特定重合体（Ｂ）は、それぞれ１種類であっても、２種類以上であっても良い。また、特定重合体に加えて、その他の重合体、即ち式（１）で表される２価の基も、式（２）で表される２価の基も有さない重合体を含有していてもよい。当該その他の重合体の種類としては、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリオルガノシロキサン、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレンまたはその誘導体、ポリ（スチレンーフェニルマレイミド）誘導体、ポリ（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。本発明の液晶配向剤がその他の重合体を含有する場合、全重合体成分に占める特定重合体の割合は５質量％以上であることが好ましく、その一例として５～９５質量％が挙げられる。

[0126] 液晶配向剤は、液晶配向膜を作製するために用いられるものであり、均一な薄膜を形成させるという観点から、一般的には塗布液の形態をとる。本発

明の液晶配向剤においても前記した重合体成分と、この重合体成分を溶解させる有機溶媒とを含有する塗布液であることが好ましい。その際、液晶配向剤中の重合体の濃度は、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することができる。均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点からは、1質量%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質量%以下とすることが好ましい。特に好ましい重合体の濃度は、2～8質量%である。

[0127] 液晶配向剤に含有される有機溶媒は、重合体成分が均一に溶解するものであれば特に限定されない。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-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-2-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、シクロペンタノンなどを挙げるができる。なかでも、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、又はγ-ブチロラクトンを用いることが好ましい。

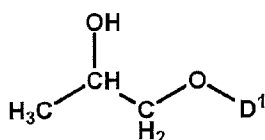
[0128] また、液晶配向剤に含有される有機溶媒は、上記のような溶媒に加えて液晶配向剤を塗布する際の塗布性や塗膜の表面平滑性を向上させる溶媒を併用した混合溶媒を使用することが一般的であり、本発明の液晶配向剤においてもこのような混合溶媒は好適に用いられる。併用する有機溶媒の具体例を下記に挙げるが、これらの例に限定されるものではない。

[0129] 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

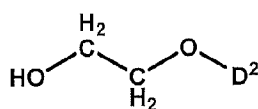
クロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコー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、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、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、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、4,6-ジメチル-2-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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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

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エチル、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、下記式〔D-1〕～〔D-3〕で表される溶媒などを挙げることができる。

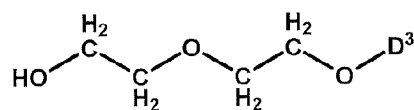
[0130] [化25]



[D-1]



[D-2]



[D-3]

[0131] 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。

[0132] なかでも好ましい溶媒の組み合わせとしては、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとエチレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブ

チルエーテル、N-エチル-2-ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンと4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンとジエチレングリコールジエチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルと2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジイソプロピルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルと2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとジプロピレングリコールジメチルエーテル、などを挙げることができる。このような溶媒の種類及び含有量は、液晶配向剤の塗布装置、塗布条件、塗布環境などに応じて適宜選択される。

[0133] その他、本発明の液晶配向剤には、基板に対する塗膜の密着性を向上させるために、シランカップリング剤などの添加剤を加えてもよく、また、他の樹脂成分を添加してもよい。

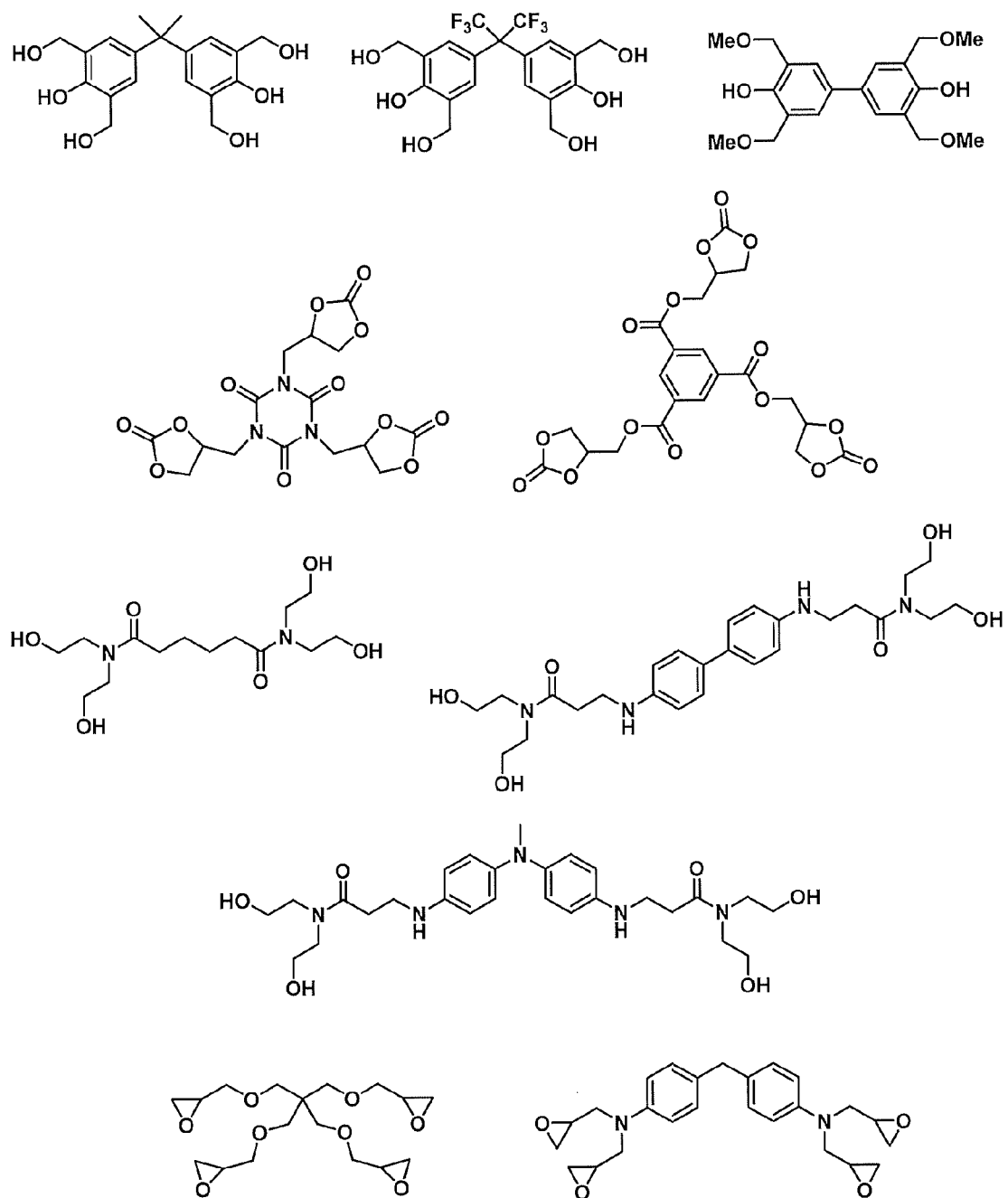
[0134] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物としては、官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物が挙げられ、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-

トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス（オキシエチレン）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス（オキシエチレン）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス（N,N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサンまたは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。

[0135] また、本発明の液晶配向剤には、膜の機械的強度を上げるために以下のような添加物を添加してもよい。

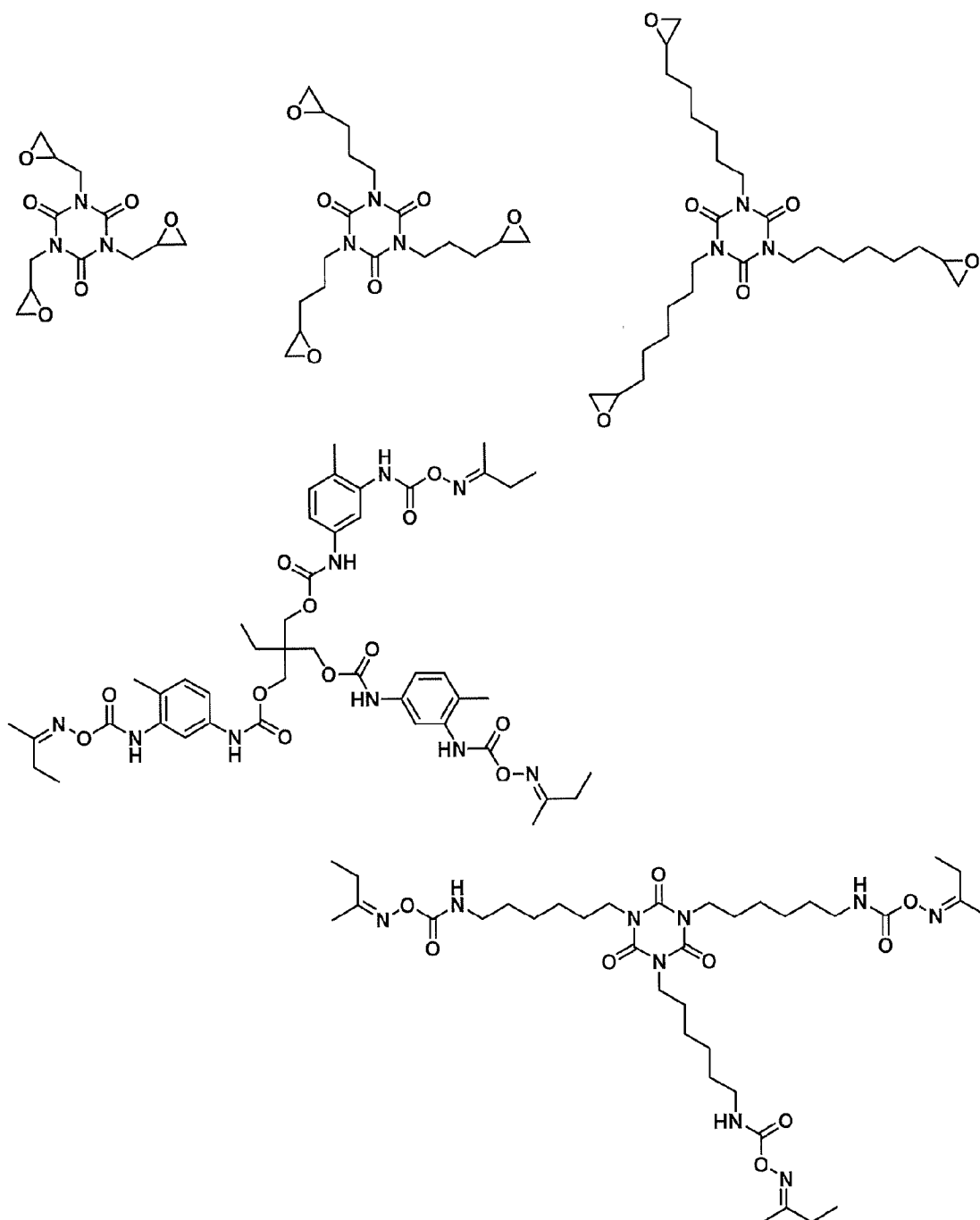
[0136]

[化26]



[0137]

[化27]



[0138] これらの添加剤は、液晶配向剤に含有される重合体成分の100質量部に対して0.1～30質量部であることが好ましい。0.1質量部未満であると効果が期待できず、30質量部を超えると液晶の配向性を低下させるため、より好ましくは0.5～20質量部である。

[0139] <液晶配向膜>

本発明の液晶配向膜は、前記液晶配向剤から得られるものである。液晶配向剤から液晶配向膜を得る方法の一例を挙げるなら、塗布液形態の液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥し、焼成して得られた膜に対してラビング処理法又は光配向処理法で配向処理を施す方法が挙げられる。

[0140] 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、窒化珪素基板とともに、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等を用いることもできる。その際、液晶を駆動させるためのITO電極などが形成された基板を用いると、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、シリコンウェハなどの不透明な物でも使用でき、この場合の電極にはアルミニウムなどの光を反射する材料も使用できる。

[0141] 液晶配向剤の塗布方法は、特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット法などが一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピナー法、スプレー法などがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

[0142] 液晶配向剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブン、IR（赤外線）型オーブンなどの加熱手段により、溶媒を蒸発させ、焼成する。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することができる。通常は、含有される溶媒を十分に除去するために、50～120℃で1～10分焼成し、その後、150～300℃で、5～120分焼成する条件が挙げられる。

[0143] 焼成後の液晶配向膜の厚みは、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であることが好ましく、10～200nmがより好ましい。

本発明の液晶配向膜は、IPS方式やFFS方式などの横電界方式の液晶表示素子の液晶配向膜として好適であり、特に、FFS方式の液晶表示素子

の液晶配向膜として有用である。

[0144] <液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、上記液晶配向剤から得られる液晶配向膜付きの基板を得た後、既知の方法で液晶セルを作製し、該液晶セルを使用して素子としたものである。

液晶セルの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。なお、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。

[0145] 具体的には、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ている。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 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ からなる膜とすることができる。次に、前記のような条件で、各基板の上に液晶配向膜を形成する。

[0146] 次いで、液晶配向膜を形成した2枚の基板のうちの一方の基板上の所定の場所に例えば紫外線硬化性のシール材を配置し、さらに液晶配向膜面上の所定の数カ所に液晶を配置した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせて圧着することにより液晶を液晶配向膜前面に押し広げた後、基板の全面に紫外線を照射してシール材を硬化することで液晶セルを得る。

[0147] または、基板の上に液晶配向膜を形成した後の工程として、一方の基板上の所定の場所にシール材を配置する際に、外部から液晶を充填可能な開口部を設けておき、液晶を配置しないで基板を貼り合わせた後、シール材に設けた開口部を通じて液晶セル内に液晶材料を注入し、次いで、この開口部を接着剤で封止して液晶セルを得る。液晶材料の注入には、真空注入法でもよいし、大気中で毛細管現象を利用した方法でもよい。

[0148] 上記のいずれの方法においても、液晶セル内に液晶材料が充填される空間

を確保する為に、一方の基板上に柱状の突起を設けるか、一方の基板上にスペーサを散布するか、シール材にスペーサを混入するか、又はこれらを組み合わせるなどの手段を取ることが好ましい。

[0149] 上記の液晶材料としては、ネマチック液晶及びスメクチック液晶を挙げることができ、その中でもネマチック液晶が好ましく、ポジ型液晶材料やネガ型液晶材料のいずれを用いてもよい。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對の偏光板を貼り付けることが好ましい。

なお、本発明の液晶配向膜及び液晶表示素子は、本発明の液晶配向剤を用いている限り上記の記載に限定されるものではなく、その他の公知の手法で作製されたものであっても良い。液晶配向剤から液晶表示素子を得るまでの工程は、例えば、特開2015-135393号公報)の17頁の段落0074～19頁の段落0081などに開示されている。

[0150] <液晶配向膜を有する基板の製造方法>及び<液晶表示素子の製造方法>

本発明の液晶配向膜を有する基板の製造方法の一例として、横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜の製造方法を以下に示す。

[1] テトラカルボン酸二無水物成分と上記式(1)で表されるジアミンを含むジアミン成分とを用いて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも1種類の重合体(A)と、テトラカルボン酸二無水物成分と上記式(2)で表されるジアミンを含むジアミン成分とを用いて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも1種類の重合体(B)とを含む液晶配向剤を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布したあと、乾燥して塗膜を形成する工程；

[11] [1]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[111] [11]で得られた塗膜を加熱する工程；

を有する。

上記工程により、配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液

晶配向膜を得ることができ、該液晶配向膜を有する基板を得ることができる。

[0151] また、上記得られた基板（第1の基板）の他に、第2の基板を準備することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

第2の基板は、横電界駆動用の導電膜を有する基板に代わって、横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いる以外、上記工程[1]～[111]（横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いるため、便宜上、本願において、工程[1']～[111']と略記する場合がある）を用いることにより、配向制御能が付与された液晶配向膜を有する第2の基板を得ることができる。

[0152] 横電界駆動型液晶表示素子の製造方法は、

[1V] 上記で得られた第1及び第2の基板を、液晶を介して第1及び第2の基板の液晶配向膜が相対するように、対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有する。これにより横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

[0153] 以下、本発明の製造方法の有する[1]～[111]、および[1V]の各工程について説明する。

[0154] <工程[1]>

工程[1]では、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に、感光性の主鎖型高分子及び有機溶媒を含有する重合体組成物を塗布したあと乾燥して塗膜を形成する。本発明における感光性の主鎖型高分子は、特定重合体（A）である。

[0155] <基板>

基板については、特に限定はされないが、製造される液晶表示素子が透過型である場合、透明性の高い基板が用いられることが好ましい。その場合、特に限定はされず、ガラス基板、またはアクリル基板や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る。

また、反射型の液晶表示素子への適用を考慮し、シリコンウェハなどの不

透明な基板も使用できる。

[0156] <横電界駆動用の導電膜>

基板は、横電界駆動用の導電膜を有する。

該導電膜として、液晶表示素子が透過型である場合、ITO (Indium Tin Oxide : 酸化インジウムスズ)、IZO (Indium Zinc Oxide : 酸化インジウム亜鉛)などを挙げることができるが、これらに限定されない。

また、反射型の液晶表示素子の場合、導電膜として、アルミなどの光を反射する材料などを挙げることができるがこれらに限定されない。

基板に導電膜を形成する方法は、従来公知の手法を用いることができる。

[0157] 上述した重合体組成物を横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布する方法は特に限定されない。

塗布方法は、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷またはインクジェット法などで行う方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピナー法（回転塗布法）またはスプレー法などがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

[0158] 横電界駆動用の導電膜を有する基板上に重合体組成物を塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブンまたはIR（赤外線）型オーブンなどの加熱手段により30～150℃、好ましくは70～110℃で溶媒を蒸発させて塗膜を得ることができる。乾燥温度が低すぎる場合、溶剤の乾燥が不十分となる傾向があり、また加熱温度が高すぎると、熱イミド化が進行する結果、偏光露光によって光分解反応が過剰に進行してしまい、この場合自己組織化による一方向への再配向が困難になり、配向安定性を損なうことがある。従って、このときの乾燥温度は、液晶配向安定性の観点から特定重合体の熱イミド化が実質的に進行しない温度であることが好ましい。

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、好ましくは5 nm～300 nm、より好ましくは10 nm～150 nmである。

尚、[1]工程の後、続く[11]工程の前に塗膜の形成された基板を室温にまで冷却する工程を設けることも可能である。

[0159] <工程[11]>

工程[11]では、工程[1]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する。塗膜の膜面に偏光した紫外線を照射する場合、基板に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。使用する紫外線としては、波長100nm～400nmの範囲の紫外線を使用することができる。好ましくは、使用する塗膜の種類によりフィルター等を介して最適な波長を選択する。そして、例えば、選択的に光分解反応を誘起できるように、波長240nm～400nmの範囲の紫外線を選択して使用することができる。紫外線としては、例えば、高圧水銀灯又はメタルハライドランプから放射される光を用いることができる。

[0160] 偏光した紫外線の照射量は、使用する塗膜に依存する。照射量は、該塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA の最大値（以下、 ΔA_{max} とも称する）を実現する偏光紫外線の量の1%～70%の範囲内とすることが好ましく、1%～50%の範囲内とすることがより好ましい。

[0161] <工程[111]>

工程[111]では、工程[11]で偏光した紫外線の照射された塗膜を加熱する。加熱により、塗膜に配向制御能を付与することができる。

加熱は、ホットプレート、熱循環型オーブンまたはIR（赤外線）型オーブンなどの加熱手段を用いることができる。加熱温度は、使用する塗膜で良好な液晶配向安定性及び電気特性を発現させる温度を考慮して決めることができる。

[0162] 加熱温度は、主鎖型高分子が良好な液晶配向安定性を発現する温度範囲内であることが好ましい。加熱温度が低すぎる場合、熱による異方性の増幅効果や熱イミド化が不十分となる傾向があり、また加熱温度が温度範囲よりも高すぎると、偏光露光によって付与された異方性が消失してしまう傾向があ

り、この場合自己組織化によって一方向に再配向することが困難になることがある。

[0163] 加熱後に形成される塗膜の厚みは、工程 [I] で記した同じ理由から、好ましくは $5\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ 、より好ましくは $50\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ であるのがよい。

[0164] 以上の工程を有することにより、本発明の製造方法では、高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。そして、高効率に液晶配向膜付基板を製造することができる。

[0165] <工程 [I V] >

[I V] 工程は、[I I I] で得られた、横電界駆動用の導電膜上に液晶配向膜を有する基板（第 1 の基板）と、同様に上記 [I'] ~ [I I I'] で得られた、導電膜を有しない液晶配向膜付基板（第 2 の基板）とを、液晶を介して、双方の液晶配向膜が相対するように対向配置して、公知の方法で液晶セルを作製し、横電界駆動型液晶表示素子を作製する工程である。なお、工程 [I'] ~ [I I I'] は、工程 [I] において、横電界駆動用の導電膜を有する基板の代わりに、該横電界駆動用導電膜を有しない基板を用いた以外、工程 [I] ~ [I I I] と同様に行うことができる。工程 [I] ~ [I I I] と工程 [I'] ~ [I I I'] との相違点は、上述した導電膜の有無だけであるため、工程 [I'] ~ [I I I'] の説明を省略する。

[0166] 液晶セル又は液晶表示素子の作製の一例を挙げるならば、上述の第 1 及び第 2 の基板を用意し、片方の基板の液晶配向膜上にスペーサを散布し、液晶配向膜面が内側になるようにして、もう片方の基板を貼り合わせ、液晶を減圧注入して封止する方法、または、スペーサを散布した液晶配向膜面に液晶を滴下した後に、基板を貼り合わせて封止を行う方法、等を例示することができる。このとき、片側の基板には横電界駆動用の櫛歯のような構造の電極を有する基板を用いることが好ましい。このときのスペーサの径は、好ましくは $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ 、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{ m} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ である。このスペーサ径が、液晶層を挟持する一对の基板間距離、すなわち、液晶層の厚みを

決めることになる。

[0167] 本発明の塗膜付基板の製造方法は、重合体組成物を基板上に塗布し塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射する。次いで、加熱を行うことにより主鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現し、液晶の配向制御能を備えた液晶配向膜付基板を製造する。

本発明に用いる塗膜では、主鎖の光反応に基づく自己組織化によって誘起される分子再配向の原理を利用して、塗膜への高効率な異方性の導入を実現する。本発明の製造方法では、主鎖型高分子に光反応性基として光分解性基を有する構造の場合、主鎖型高分子を用いて基板上に塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射し、次いで、加熱を行った後、液晶表示素子を作成する。

[0168] したがって、本発明の方法に用いる塗膜は、塗膜への偏光した紫外線の照射と加熱処理を順次行うことにより、高効率に異方性が導入され、配向制御能に優れた液晶配向膜とすることができる。

[0169] そして、本発明の方法に用いる塗膜では、塗膜への偏光した紫外線の照射量と、加熱処理における加熱温度を最適化する。それにより高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。

[0170] 本発明に用いられる塗膜への高効率な異方性の導入に最適な偏光紫外線の照射量は、その塗膜において感光性基が光分解反応する量を最適にする偏光紫外線の照射量に対応する。本発明に用いられる塗膜に対して偏光した紫外線を照射した結果、光分解反応する感光性基が少ないと、十分な光反応量とならない。その場合、その後に加熱しても十分な自己組織化は進行しない。

[0171] したがって、本発明に用いられる塗膜において、偏光紫外線の照射によって感光性基が光分解反応する最適な量は、その高分子膜の0.1モル%～90モル%にすることが好ましく、0.1モル%～80モル%にすることがより好ましい。光反応する感光性基の量をこのような範囲にすることにより、その後の加熱処理での自己組織化が効率良く進み、膜中での高効率な異方性の形成が可能となる。

[0172] 本発明の方法に用いる塗膜では、偏光した紫外線の照射量の最適化により、高分子膜の主鎖における、感光性基の光分解反応の量を最適化する。そして、その後の加熱処理と併せて、高効率な、本発明に用いられる塗膜への異方性の導入を実現する。その場合、好適な偏光紫外線の量については、本発明に用いられる塗膜の紫外吸収の評価に基づいて行うことが可能である。

[0173] すなわち、本発明に用いられる塗膜について、偏光紫外線照射後の、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸収と、垂直な方向の紫外線吸収とをそれぞれ測定する。紫外吸収の測定結果から、その塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を評価する。そして、本発明に用いられる塗膜において実現される ΔA の最大値 (ΔA_{max}) とそれを実現する偏光紫外線の照射量を求める。本発明の製造方法では、この ΔA_{max} を実現する偏光紫外線照射量を基準として、液晶配向膜の製造において照射する、好ましい量の偏光した紫外線量を決めることができる。

[0174] 以上より、本発明の製造方法では、塗膜への高効率な異方性の導入を実現するため、その主鎖型高分子が液晶配向安定性を与える温度範囲を基準として、上述したような好適な加熱温度を定めるのがよい。したがって、例えば、本発明に用いられる主鎖型高分子が液晶配向安定性を与える温度範囲が、使用する塗膜で良好な液晶配向安定性及び電気特性を発現させる温度を考慮して決めることができ、従来のポリイミドなどからなる液晶配向膜に準じた温度範囲で設定できる。すなわち偏光紫外線照射後の加熱の温度は 150°C ～ 300°C とすることが好ましく、 180°C ～ 250°C とすることがより望ましい。こうすることにより、本発明に用いられる塗膜において、より大きな異方性が付与されることになる。

[0175] こうすることにより、本発明によって提供される液晶表示素子は光や熱などの外部ストレスに対して高い信頼性を示すことになる。

[0176] 以上のようにして、本発明の重合体を用いて製造された横電界駆動型液晶表示素子用基板又は該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子は、信頼性に

優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用できる。
また、本発明の方法によって製造された液晶配向膜は、優れた液晶配向安定性と信頼性を有することから、液晶を用いた可変位相器にも利用することができ、この可変位相器は、例えば共振周波数を可変できるアンテナなどに好適に利用できる。

実施例

[0177] 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、溶媒の略号は、以下のとおりである。

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BCS：ブチルセロソルブ

DA-1：下記構造式（DA-1）で表される化合物

DA-2：下記構造式（DA-2）で表される化合物

DA-3：下記構造式（DA-3）で表される化合物

DA-4：下記構造式（DA-4）で表される化合物

DA-5：下記構造式（DA-5）で表される化合物

DA-6：下記構造式（DA-6）で表される化合物

DA-7：下記構造式（DA-7）で表される化合物

DA-8：下記構造式（DA-8）で表される化合物

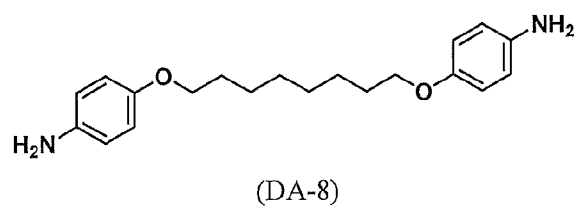
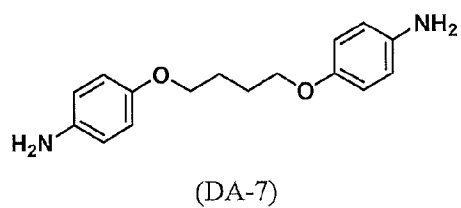
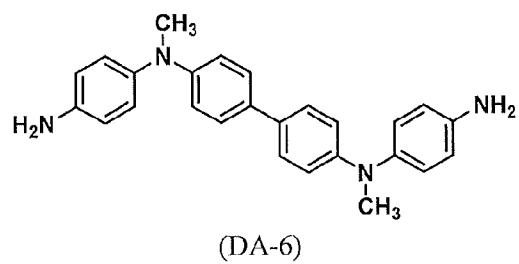
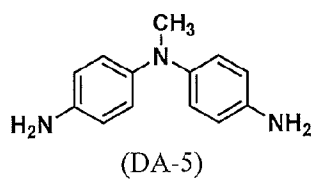
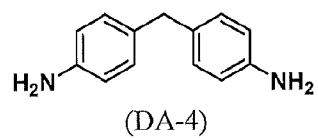
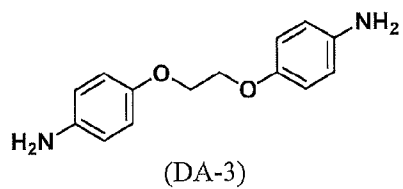
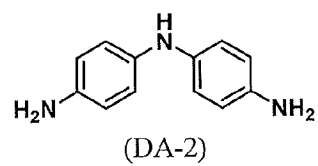
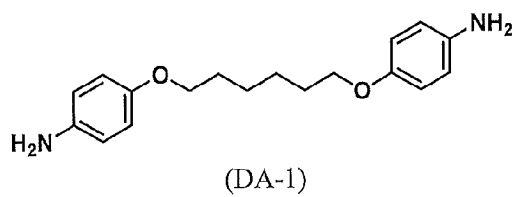
CA-1：下記構造式（CA-1）で表される化合物

CA-2：下記構造式（CA-2）で表される化合物

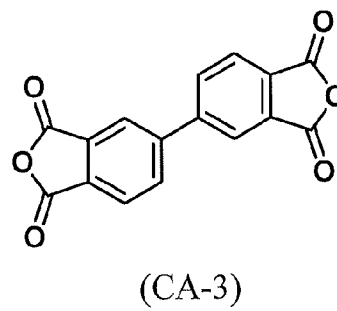
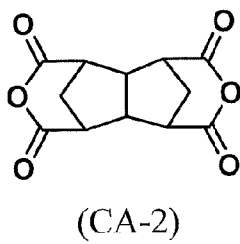
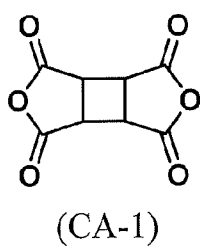
CA-3：下記構造式（CA-3）で表される化合物

[0178]

[化28]



[0179] [化29]



[0180] <粘度の測定>

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。

[0181] <合成例1>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mLの四つ口フラスコに、DA-1を3.91g（13.0mmol）量り取り、NMPを25.7g加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-1を1.76g（8.97mmol）添加し、窒素雰囲気下23℃で3時間攪拌した後に、CA-2を0.81g（3.25mmol）添加し、さらにNMPを11.0g加え、窒素雰囲気下50℃で20時間攪拌してポリアミック酸の溶液を得た。このポリアミック酸の溶液の温度25℃における粘度は571mPa・sであった。

[0182] このポリアミック酸の溶液を攪拌子の入った100mL三角フラスコに12.1g分取し、NMPを16.1g、およびBCSを12.1g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤（PAA-1）を得た。

[0183] <合成例2>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mLの四つ口フラスコに、DA-2を2.79g（14.0mmol）、DA-3を1.47g（6.00mmol）量り取り、NMPを50.5g加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-3を5.59g（19.0mmol）添加し、さらにNMPを21.7g加え、窒素雰囲気下50℃で20時間攪拌してポリアミック酸の溶液を得た。このポリアミック酸の溶液の温度25℃における粘度は480mPa・sであった。

[0184] このポリアミック酸の溶液を攪拌子の入った100mL三角フラスコに14.5g分取し、NMPを12.6g、およびBCSを11.6g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤（PAA-2）を得た。

。

[0185] <合成例 3>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mLの四つ口フラスコに、DA-2を1.59g(8.00mmol)、DA-4を0.40g(2.00mmol)量り取り、NMPを24.0g加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-1を1.81g(9.25mmol)添加し、さらにNMPを10.3g加え、窒素雰囲気下23℃で4時間攪拌してポリアミック酸の溶液を得た。このポリアミック酸の溶液の温度25℃における粘度は134mPa・sであった。

[0186] このポリアミック酸の溶液を攪拌子の入った100mL三角フラスコに17.7g分取し、NMPを9.83g、およびBCSを11.8g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(PAA-3)を得た。

。

[0187] <合成例 4>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mLの四つ口フラスコに、DA-5を1.49g(7.00mmol)、DA-3を0.73g(3.00mmol)量り取り、NMPを25.8g加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-3を2.80g(9.50mmol)添加し、さらにNMPを11.0g加え、窒素雰囲気下50℃で20時間攪拌してポリアミック酸の溶液を得た。このポリアミック酸の溶液の温度25℃における粘度は432mPa・sであった。

[0188] このポリアミック酸の溶液を攪拌子の入った100mL三角フラスコに14.7g分取し、NMPを12.7g、およびBCSを11.8g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(PAA-4)を得た。

。

[0189] <合成例 5>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mLの四つ口フラスコに、DA-2を0.80g(4.0mmol)、DA-3を0.73g(3.00mmol)

1)、DA-6を1.18g(3.00mmol)量り取り、NMPを28.3g加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-3を2.80g(9.50mmol)添加し、さらにNMPを12.1g加え、窒素雰囲気下50℃で20時間攪拌してポリアミック酸の溶液を得た。このポリアミック酸の溶液の温度25℃における粘度は512mPa・sであった。

[0190] このポリアミック酸の溶液を攪拌子の入った100mL三角フラスコに14.5g分取し、NMPを12.6g、およびBCSを11.6g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(PAA-5)を得た。

[0191] <比較合成例1>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mLの四つ口フラスコに、DA-7を3.54g(13.0mmol)量り取り、NMPを24.2g加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-1を1.76g(8.97mmol)添加し、窒素雰囲気下23℃で3時間攪拌した後に、CA-2を0.81g(3.25mmol)添加し、さらにNMPを10.4g加え、窒素雰囲気下50℃で20時間攪拌してポリアミック酸の溶液を得た。このポリアミック酸の溶液の温度25℃における粘度は627mPa・sであった。

[0192] このポリアミック酸の溶液を攪拌子の入った100mL三角フラスコに11.9g分取し、NMPを15.9g、およびBCSを11.9g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(PAA-a)を得た。

[0193] <比較合成例2>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100mLの四つ口フラスコに、DA-8を4.27g(13.0mmol)量り取り、NMPを27.1g加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-1を1.76g(8.97mmol)添加し、窒素雰囲気下2

3℃で3時間攪拌した後に、CA-2を0.81g (3.25mmol)添加し、さらにNMPを11.6g加え、窒素雰囲気下50℃で20時間攪拌してポリアミック酸の溶液を得た。このポリアミック酸の溶液の温度25℃における粘度は483mPa・sであった。

[0194] このポリアミック酸の溶液を攪拌子の入った100mL三角フラスコに12.2g分取し、NMPを16.3g、およびBCSを12.2g加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(PAA-b)を得た。

[0195] <実施例1>

攪拌子を入れた50mL三角フラスコに、合成例1で得られたポリイミドの溶液(PAA-1)を4.03g、合成例2で得られたポリアミック酸溶液(PAA-2)を6.05g量り取り、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-1)を得た。

[0196] <実施例2>

攪拌子を入れた50mL三角フラスコに、合成例1で得られたポリイミドの溶液(PAA-1)を4.01g、合成例3で得られたポリアミック酸溶液(PAA-3)を6.02g量り取り、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-2)を得た。

[0197] <実施例3>

攪拌子を入れた50mL三角フラスコに、合成例1で得られたポリイミドの溶液(PAA-1)を4.04g、合成例4で得られたポリアミック酸溶液(PAA-4)を6.07g量り取り、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-3)を得た。

[0198] <実施例4>

攪拌子を入れた50mL三角フラスコに、合成例1で得られたポリイミドの溶液(PAA-1)を4.03g、合成例5で得られたポリアミック酸溶液(PAA-5)を6.04g量り取り、マグネチックスターラーで2時間攪拌して、液晶配向剤(A-4)を得た。

[0199] <比較例 1>

合成例 1 で得られたポリイミドの溶液 (PAA-1) を液晶配向剤 (B-1) とした。

[0200] <比較例 2>

撈拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、比較合成例 1 で得られたポリイミドの溶液 (PAA-a) を 4.03 g、合成例 2 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-2) を 6.05 g 量り取り、マグネチックスターラーで 2 時間撈拌して、液晶配向剤 (B-2) を得た。

[0201] <比較例 3>

撈拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、比較合成例 2 で得られたポリイミドの溶液 (PAA-b) を 4.00 g、合成例 2 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-2) を 6.00 g 量り取り、マグネチックスターラーで 2 時間撈拌して、液晶配向剤 (B-3) を得た。

[0202] <液晶配向性、及び蓄積電荷の緩和特性評価用液晶セルの作製>

以下に、液晶配向性、及び蓄積電荷の緩和特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した。初めに、電極付きの基板を準備した。基板は、30 mm×35 mm の大きさで、厚さが 0.7 mm 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 電極を全面に形成した。第 1 層目の対向電極の上には、第 2 層目として、CVD 法により成膜した SiN (窒化珪素) 膜を形成した。第 2 層目の SiN 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 SiN 膜の上には、第 3 層目として、IZO 膜をパターンニングして形成した櫛歯状の画素電極を配置し、第 1 画素及び第 2 画素の 2 つの画素を形成した。各画素のサイズは、縦 10 mm、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 SiN 膜の作用により、電氣的に絶縁されている。

[0203] 第 3 層目の画素電極は、特開 2014-77845 (日本国公開特許公報

）に記載の図と同様、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 $3\text{ }\mu\text{m}$ であり、電極要素間の間隔は $6\text{ }\mu\text{m}$ である。各画素を形成する画素電極を、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したため、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。

[0204] 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、後述する偏光紫外線の偏光面を基板に投影した線分の方角を基準とした場合、画素の第1領域では、画素電極の電極要素が $+10^\circ$ の角度（時計回り）をなすように形成し、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）をなすように形成した。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）の方角が、互いに逆方向となるように構成した。

[0205] 次に、実施例1～4および比較例1～3で得られた液晶配向剤を、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 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に、スピコート塗布にて塗布した。次いで、 70°C に設定したホットプレート上で90秒間乾燥させた。次いで、ウシオ電機（株）製露光装置：APL-L050121S1S-APW01を用いて、基板に対して鉛直方向から、波長選択フィルターおよび偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射した。このとき、偏光紫外線の偏光面を基板に投影した線分の方角が、3層目ITO櫛歯電極に対して 10° 傾いた方向となるように偏光面方向を設定した。次いで、 230°C に設定したIR（赤外線）型オーブンで30分間焼成を行い、配向処理が施された膜厚 100 nm のポリイミド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 $4\text{ }\mu\text{m}$ の柱状スペーサを有するガラス

基板にも、上記と同様にして配向処理が施されたポリイミド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、片方の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、偏光紫外線の偏光面を基板に投影した線分の方が平行になるようにして張り合わせて圧着した。その後、シール剤を硬化させて、セルギャップが4 μm 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-7026-100（メルク社製ネガ液晶）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30分間加熱し、23℃で一晩放置してから、液晶配向性及び蓄積電荷の緩和特性の評価に使用した。

[0206] <液晶配向性の評価>

上記液晶セルを用い、70℃の恒温環境下、周波数30Hzで16VPPの交流電圧を96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23℃で一晩放置した。

[0207] 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1.0°未満の場合には「良好」、角度 Δ の値が1.0°以上の場合には「不良」と定義し評価した。

[0208] <蓄積電荷の緩和特性の評価>

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。

[0209] 次に、この液晶セルに周波数 30 Hz 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、輝度を介して蓄積電荷を評価するのに都合がよい。

[0210] 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 30 Hz の矩形波を 5 分間印加した後、+1.0 V 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 30 Hz の矩形波のみを 30 分間印加した。

[0211] 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が 30% 以上の状態から、30 分後の相対透過率がどの程度まで低下したのかで評価した。すなわち、直流電圧重畳 30 分後の相対透過率が 28% 未満まで低下した場合には「良好」、相対透過率が 28% 以上だった場合には「不良」と定義して評価を行った。

[0212] <電圧保持率評価用液晶セルの作製>

I TO 電極付きガラス基板を用い、シール剤の印刷前に、片方の基板上の液晶配向膜面に 4 μm のビーズスペーサを散布したこと以外は、上記液晶配向性、及び蓄積電荷の緩和特性評価用液晶セルの作製と同じ手順で、電圧保持率測定用の液晶セルを作製した。

[0213] <電圧保持率の評価>

上記液晶セルを用いて、電圧保持率の評価を行った。具体的には、上記の手法で得られた液晶セルに、70℃の温度下で 2 VPP の交流電圧を 60 μ秒間印加し、167 ミリ秒後の電圧を測定し、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率（VHR ともいう）として計算した。なお、測定は、電圧保持率測定装置（VHR-1、東陽テクニカ社製）を使用し、Voltage: ±1 V、Pulse Width: 60 μs、Flame Peri

od : 167 ms の設定で行った。この液晶セルの電圧保持率の値が95%以上の場合には「良好」、電圧保持率の値が95%未満の場合には「不良」と定義し評価した。

[0214] <実施例5>

実施例1で得られた液晶配向剤(A-1)を用いて、上記記載のように2種類の液晶セルを作製した。偏光紫外線の照射は、高圧水銀灯を用いて、波長選択フィルター:240LCF、および254nmタイプの偏光板を介して行った。偏光紫外線の照射量は、ウシオ電機(株)製照度計UVD-S254SBを用いて光量を測定し、波長254nmで600~1800mJ/cm²の範囲でそれぞれ変更して実施することにより、偏光紫外線照射量が異なる3個以上の液晶セルを作製した。

[0215] これらの液晶セルについて、液晶配向性を評価した結果、角度Δが最良だった偏光紫外線照射量は1500mJ/cm²であり、角度Δは0.56°であり良好であった。

また、液晶配向性の評価の前に予め評価しておいた同じ偏光紫外線照射量の蓄積電荷の緩和特性は、直流電圧重畳30分後の相対透過率が26.0%であり良好であった。

また、同じ偏光紫外線照射量で作製した液晶セルについて電圧保持率を評価した結果、電圧保持率は96.8%であり良好であった。

[0216] <実施例6~8>

実施例2~4で得られた液晶配向剤を用いた以外は、実施例5と同様の方法で、液晶配向性、蓄積電荷の緩和特性、および電圧保持率を評価した。

[0217] <比較例4~6>

比較例1~3で得られた液晶配向剤を用いた以外は、実施例5と同様の方法で、液晶配向性、蓄積電荷の緩和特性、および電圧保持率を評価した。

[0218] 表1に、実施例1~4および比較例1~3で得られた液晶配向剤を用いた際の、角度Δが最良だった偏光紫外線照射量、液晶配向性の評価の結果、蓄積電荷の緩和特性の評価の結果、および電圧保持率の評価の結果を示す。

[0219] [表1]

	液晶 配向剤	偏光紫外線 照射量 (mJ/cm ²)	液晶配向性 角度Δ (°)	蓄積電荷の緩和特性 直流電圧重畳30分後の 相対透過率 (%)	電圧保持率 (%)
実施例5	(A-1)	1500	良好 0.56	良好 26	良好 96.8
実施例6	(A-2)	1500	良好 0.79	良好 26.6	良好 97.5
実施例7	(A-3)	1500	良好 0.61	良好 25.7	良好 96.1
実施例8	(A-4)	1500	良好 0.72	良好 23.8	良好 97
比較例4	(B-1)	1500	良好 0.45	不良 29.7	不良 90.8
比較例5	(B-2)	1500	不良 1.59	良好 25.8	良好 96.3
比較例6	(B-3)	1200	不良 1.07	良好 26.3	良好 97

[0220] 表1に示すように、実施例5～8においては、交流駆動前後の配向方位角の差である角度Δは1.0°未満で良好であると同時に、蓄積電荷の緩和特性を示す直流電圧重畳30分後の相対透過率は28.0%未満で良好であり、電圧保持率も95%以上で良好な特性を示し、いずれも良好な残像特性であることから、液晶表示素子の表示品質向上に優れる。一方、比較例4～6においては、角度Δ、直流電圧重畳30分後の相対透過率、および電圧保持率の全てが良好な結果にはならなかった。

このように本発明の方法によって製造された液晶表示素子は、非常に優れた残像特性を示すことが確認された。

産業上の利用可能性

[0221] 本発明の組成物を用いて製造された横電界駆動型液晶表示素子用基板又は該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子は、信頼性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用できる。また、本発明の方法によって製造された液晶配向膜は、優れた液晶配向安定性と信頼性を有することから、液晶を用いた可変位相器にも利用することができ、この可変位相器は、例えば共振周波数を可変できるアンテナなどに好適に利用できる。

請求の範囲

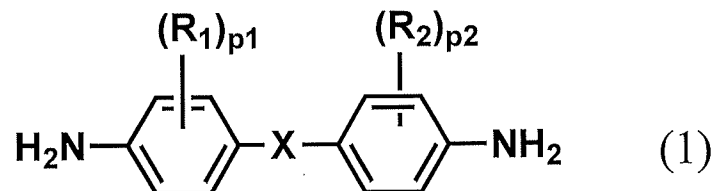
[請求項1]

テトラカルボン酸二無水物成分と下記式（１）で表されるジアミンを含むジアミン成分とを用いて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも１種類の重合体（Ａ）と、

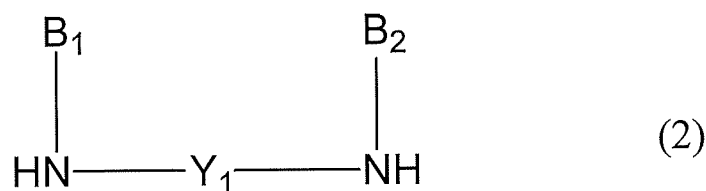
テトラカルボン酸二無水物成分と下記式（２）で表されるジアミンを含むジアミン成分とを用いて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸のイミド化重合体から選ばれる少なくとも１種類の重合体（Ｂ）と

を含む、液晶配向剤。

[化1]



[化2]



式（１）中、Xは $-(\text{CH}_2)_n-$ を表し、nは $-(\text{CH}_2)-$ の個数を表す８または９の自然数であり、任意の $-(\text{CH}_2)-$ はそれぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 及び $-\text{NHCO}-$ から選ばれる基に、これらの基が隣り合わない条件で置き換わっていてもよく、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に１価の

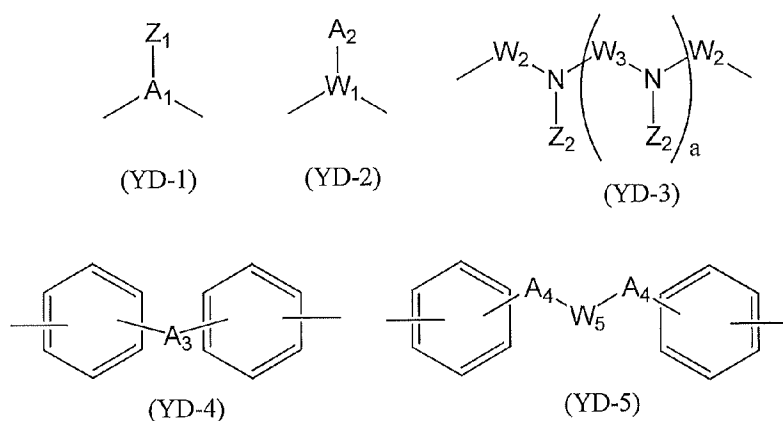
有機基であり、 p_1 及び p_2 はそれぞれ独立に 0～4 の整数である。

式 (2) 中、 Y_1 はアミノ基、イミノ基、及び含窒素複素環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の構造を有する 2 価の有機基であり、 B_1 、 B_2 はそれぞれ独立して水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数 1～10 のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

[請求項2]

式 (2) 中の Y_1 が、下記式 (YD-1)～(YD-5) の構造から選ばれる少なくとも 1 種類である、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

[化3]



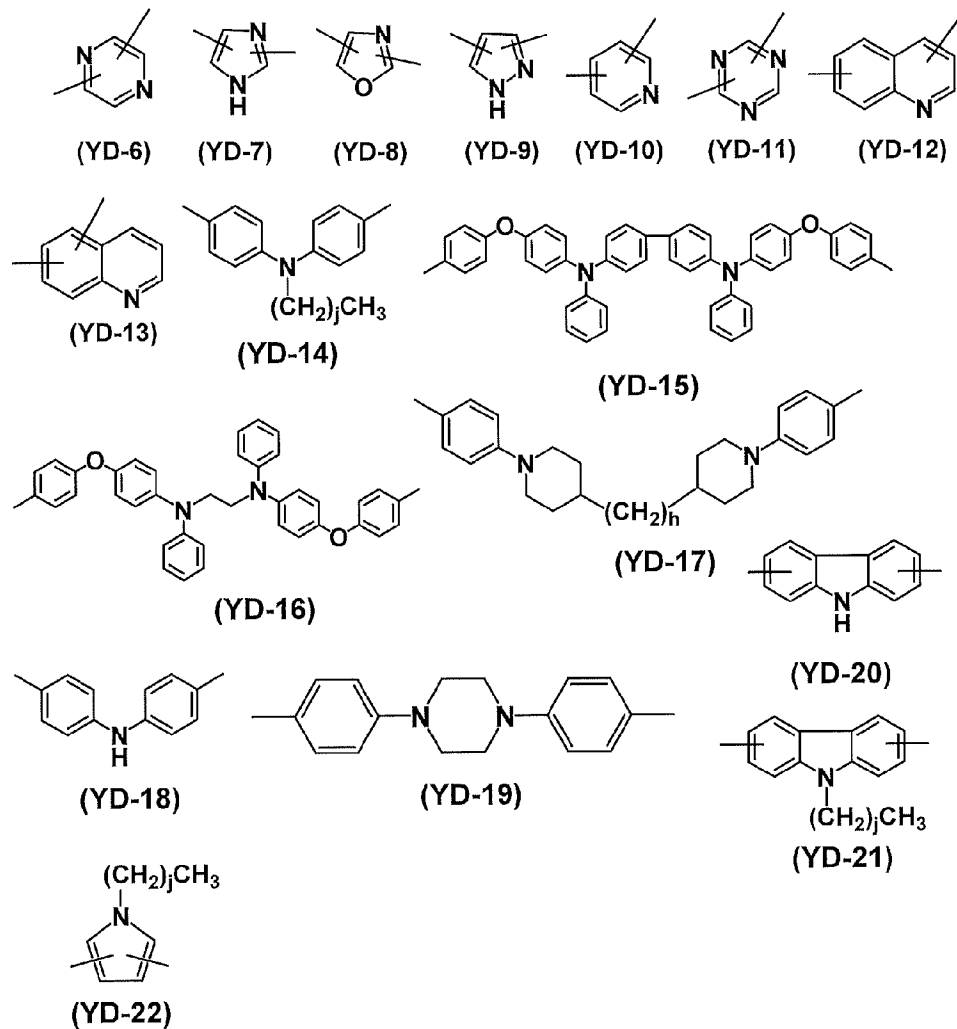
(式 (YD-1) において、 A_1 は炭素数 3～15 の窒素原子含有複素環であり、 Z_1 は、水素原子、又は置換基を有してよい炭素数 1～20 の炭化水素基である。式 (YD-2) において、 W_1 は、炭素数 1～10 の炭化水素基であり、 A_2 は窒素原子含有複素環を有する炭素数 3～15 の 1 価の有機基、又は炭素数 1 から 6 の脂肪族基で置換されたジ置換アミノ基である。式 (YD-3) において、 W_2 は炭素数 6～15 で、且つベンゼン環を 1 から 2 個有する 2 価の有機基であり、 W_3 は炭素数 2～5 のアルキレン又はビフェニレン又は窒素原子含有複素環を含む炭素数 12～18 の 2 価の有機基であり、 Z_2 は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、又はベンゼン環であり、 a は 0～1 の整数である。式 (YD-4) において、 A_3 は炭素数 3～1

5の窒素原子含有複素環である。式(YD-5)において、 A_4 は炭素数3～15の窒素原子含有複素環であり、 W_5 は炭素数2～5のアルキレンである)。

[請求項3] 式(YD-1)、(YD-2)、(YD-4)、及び(YD-5)に記載の A_1 、 A_2 、 A_3 、及び A_4 が、ピロリジン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、ピペリジン、ピペラジン、ピリジン、ピラジン、インドール、ベンゾイミダゾール、キノリン、イソキノリン、及びカルバゾールからなる群から選ばれる少なくとも1種類である、請求項1または請求項2に記載の液晶配向剤。

[請求項4] 式(2)における Y_1 が、下記式(YD-6)～(YD-22)の構造を有する2価の有機基からなる群から選ばれる少なくとも1種類である、請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[化4]



(式(YD-17)中、 h は1～3の整数であり、式(YD-14)及び(YD-21)及び(YD-22)中、 j は0から3の整数である)。

[請求項5] 式(2)における Y_1 が、上記記式(YD-14)、(YD-18)、(YD-21)及び(YD-22)の構造を有する2価の有機基からなる群から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか一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/JP2018/006889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. 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)

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CPlus/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 A	JP 2013-242526 A (JNC CORPORATION) 05 December 2013, claims 13, 14, paragraphs [0274], [0277], [0284], [0294] & KR 10-2013-0121018 A & CN 103374355 A & TW 201343725 A	1, 6, 7 2-5
P, X P, A	JP 2017-203980 A (JNC CORPORATION) 16 November 2017, paragraphs [0189]-[0209] & CN 107367868 A & KR 10-2017-0125704 A	1, 6, 7 2-5

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 04.04.2018	Date of mailing of the international search report 17.04.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 A	JP 2013-242526 A (JNC株式会社) 2013.12.05, [請求項13][請求項14][0274][0277][0284][0294] & KR 10-2013-0121018 A & CN 103374355 A & TW 201343725 A	1, 6, 7 2-5
P, X P, A	JP 2017-203980 A (JNC株式会社) 2017.11.16, [0189]～[0209] & CN 107367868 A & KR 10-2017-0125704 A	1, 6, 7 2-5

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

04.04.2018

国際調査報告の発送日

17.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

廣田 かおり

2 L

3 8 1 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3295