(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
2017 年 7 月 13 日(13.07.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/119461 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08K 5/3442* (2006.01)
C08G 73/14 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/000178

(22) 国際出願日: 2017 年 1 月 5 日(05.01.2017)

(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 2016-001659 2016 年 1 月 7 日(07.01.2016) 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: 小西 玲久(KONISHI Reiku); 〒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). 山極大輝(YAMAGIWA Hiroki); 〒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).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (JP).

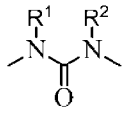
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

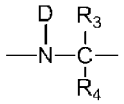
[続葉有]

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

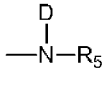
(54) 発明の名称 : 液晶配向剤、液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子



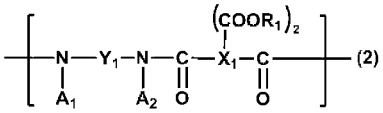
[A-1]



[A-2]



[A-3]



(2)

(57) **Abstract**: Provided is a liquid crystal aligning agent which enables the achievement of a liquid crystal alignment film that maintains an adequate voltage holding ratio even after being exposed to light irradiation, without being deteriorated in the liquid crystal aligning properties. A liquid crystal aligning agent which is characterized by containing the component (A), the component (B) and the component (C) described below and an organic solvent. Component (A): at least one polymer selected from among polyimides and polyimide precursors, which are obtained using a tetracarboxylic acid derivative component and a diamine component that contains at least one diamine compound selected from among diamine compounds having a structure of formula (A-1), diamine compounds having a structure of formula (A-2) and diamine compounds having a structure of formula (A-3) Component (B): at least one polymer selected from the group consisting of polyimide precursors having a structural unit represented by formula (2) and imidized polymers of the polyimide precursors Component (C): a compound having two or more crosslinkable functional groups (In the formulae, the symbols are as defined in the description.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/119461 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

液晶配向性を損なうことなく光照射にさらされた後でも電圧保持率を維持した液晶配向膜が得られる液晶配向剤を提供する。 下記の（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分及び有機溶剤を含有することを特徴とする液晶配向剤。 （Ａ）成分：テトラカルボン酸誘導体成分と、下記式［Ａ－１］の構造を有するジアミン化合物、下記式［Ａ－２］の構造を有するジアミン化合物、及び下記式［Ａ－３］の構造を有するジアミン化合物から選ばれる少なくとも１種のジアミン化合物を含有するジアミン成分とを用いて得られるポリイミド前駆体及びポリイミドから選ばれる少なくとも１種の重合体。 （Ｂ）成分：下記式（２）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体。 （Ｃ）成分：架橋性官能基を２つ以上含有する化合物。（式中の記号の定義は、明細書中に記載の通りである。）

明　細　書

発明の名称 ：

液晶配向剤、液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示素子の製造において用いられる液晶配向剤、この液晶配向剤から得られる液晶配向膜及びこの液晶配向膜を使用した液晶表示素子に関するものである。

背景技術

[0002] 液晶テレビ、ナビゲーター、スマートフォンなどに用いられる液晶表示素子は、通常、液晶の配列状態を制御するための液晶配向膜が素子内に設けられている。液晶配向膜は、液晶表示素子や重合性液晶を用いた位相差板等において、液晶分子の配向を一定方向に制御する機能を有する。例えば、液晶表示素子は、液晶層をなす液晶分子が、一対の基板のそれぞれの表面に形成された液晶配向膜で挟まれた構造を有する。そこでは、液晶分子が、液晶配向膜によってプレチルト角を伴って一定方向に配向し、基板と液晶配向膜との間に設けられた電極への電圧印加により応答をする。その結果、液晶表示素子は、液晶分子の応答による配向変化を利用して所望とする画像の表示を行う。

[0003] 液晶配向膜としては、これまで、ポリアミック酸（ポリアミド酸）などのポリイミド前駆体や可溶性ポリイミドの溶液を主成分とする液晶配向剤をガラス基板等に塗布し焼成したポリイミド系の液晶配向膜が主として用いられている。

液晶表示素子の高機能化に伴い、液晶配向膜においては、優れた液晶配向性や安定したプレチルト角の発現に加えて、高い電圧保持率、直流電圧を印加した際の少ない残留電荷、及び／又は直流電圧による蓄積した残留電荷の早い緩和といった特性が要求されるが、近年では液晶表示素子の省電力化に向け、高い電圧保持率の材料がとりわけ求められている。

[0004] 上記の要求にこたえるために、種々の提案がなされてきている。例えば、ポリアミド酸やイミド基含有ポリアミド酸に加えて特定構造の３級アミンを含有する液晶配向剤（例えば、特許文献１参照）や、イソシアネート構造を含有する添加剤を含む液晶配向剤（例えば、特許文献２参照）などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本特開平９－３１６２００号公報

特許文献2：ＷＯ２０１４／１７８４０６号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年の液晶表示素子の高性能化に伴い、大画面で高精細の液晶テレビや、車載用途、例えば、カーナビゲーションシステムやメーターパネルなどの用途に液晶表示素子が用いられている。こうした用途では、高輝度を得るために、発熱量の大きいバックライトを使用する場合がある。このため、液晶配向膜には、バックライトからの光に対する高い安定性が要求されるようになっている。特に、液晶表示素子の電気特性の１つである電圧保持率が、バックライトからの光照射によって低下してしまうと、液晶表示素子の表示不良の１つである焼き付き不良（線焼き付きともいわれる）が発生しやすくなり、信頼性の高い液晶表示素子を得ることができない。

[0007] したがって、液晶配向膜においては、初期特性が良好なことに加え、例えば、長時間、光の照射に曝された後であっても、電圧保持率が低下しにくいことが求められている。また、消費電力を削減するために低周波駆動への要求も高まっており、高い電圧保持能力を有する配向膜がさらに必要とされている。

ポリアミド酸に各種の架橋剤を加えた液晶配向剤を用いると、電圧保持特性に優れる液晶表示素子は得られるものの、液晶配向性を損ねることがある

。また、架橋剤の効果は液晶配向剤に含有される重合体種との組み合わせによっては十分に発揮されず、電圧保持率が不十分となることがあった。

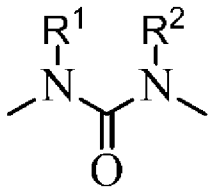
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は以下に示す通りである。

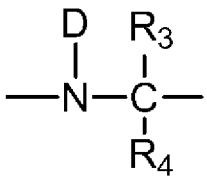
[0009] 下記の（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分及び有機溶剤を含有することを特徴とする液晶配向剤。

（Ａ）成分：テトラカルボン酸誘導体成分と、下記式［Ａ－１］の構造を有するジアミン化合物、下記式［Ａ－２］の構造を有するジアミン化合物、及び下記式［Ａ－３］の構造を有するジアミン化合物から選ばれる少なくとも１種のジアミン化合物を含有するジアミン成分とを用いて得られるポリイミド前駆体及びポリイミドから選ばれる少なくとも１種の重合体。

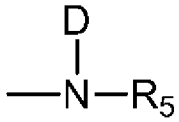
[化1]



[A-1]



[A-2]

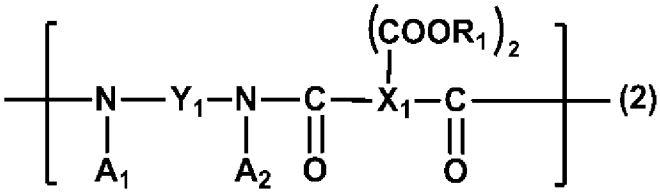


[A-3]

（R^1及びR^2は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又は下記式（１）で表される基であり、その少なくとも一方は、熱により水素原子に置き換わる保護基である熱脱離性基である。R_3、R_4、及びR_5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１～２０の１価の炭化水素基であり、Ｄは熱により水素原子に置き換わる保護基である熱脱離性基である。）

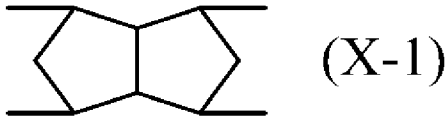
（Ｂ）成分：下記式（２）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種類の重合体。

[化2]



X_1は、下記式（Ｘ－１）で表される４価の有機基であり、Y_1は２価の有機基であり、R_1は、水素原子、又は炭素数１～５のアルキル基であり、A_1～A_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、炭素数２～１０のアルケニル基、又は炭素数２～１０のアルキニル基である。

[化3]



(X-1)

（Ｃ）成分：架橋性官能基を２つ以上含有する化合物。

発明の効果

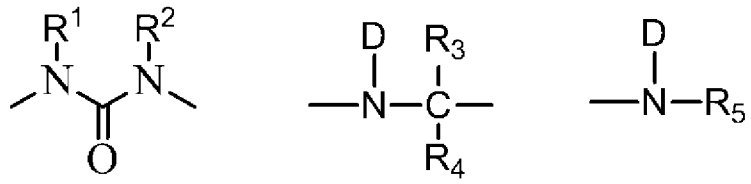
[0010] 本発明の液晶配向剤によれば、長期にわたって、液晶配向性を損なうことなく、特に、光照射にさらされた後でも電圧保持率を維持した液晶配向膜を得ることができる。これにより、本発明の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子は、液晶テレビ、スマートフォン、カーナビゲーションなどに使用される優れたディスプレイが提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] ＜（Ａ）成分＞

本発明の液晶配向剤に含有される（Ａ）成分は、テトラカルボン酸誘導体成分と、下記式［Ａ－１］の構造を有するジアミン化合物、下記式［Ａ－２］の構造を有するジアミン、下記式［Ａ－３］の構造を有するジアミン化合物から選ばれる少なくとも１種のジアミン化合物を含有するジアミン成分を用いて得られるポリイミド前駆体及びポリイミドから選ばれる少なくとも１種の重合体（以下、特定重合体（Ａ）ともいう。）である。

[0012] [化4]

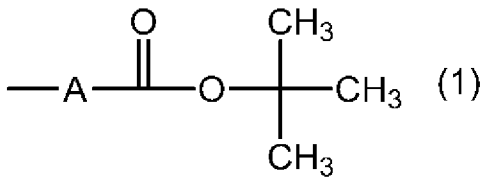


[A-1] [A-2] [A-3]

[0013] 式［Ａ－１］中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、及びＡは、上記で定義したとりである。なかでも、Ｒ[1]及びＲ[2]は、その少なくとも一方、又は両方とも、熱により水素原子に置き換わる保護基である熱脱離性基である。ラビング時の配向膜強度の観点から、Ｒ[1]及びＲ[2]のどちらか一方のみが熱脱離性基であるのが特に好ましい。

熱脱離性基としては、液晶配向剤の保存安定性の点から、室温において脱離しないことが好ましく、好ましくは８０℃以上、更に好ましくは１００℃以上での熱で脱離する保護基である。熱脱離性基としては、下記式（１）で表される基、又は９－フルオレニルメトキシカルボニル基が好ましい。

[化5]

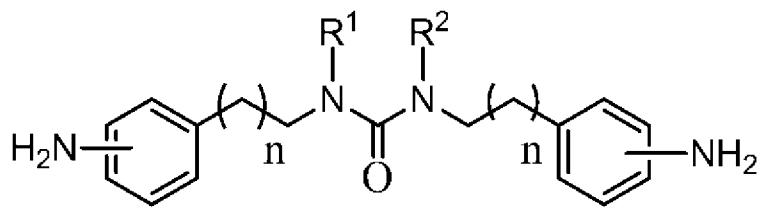


(1)

式（１）中、Ａは、単結合、又は炭素数１～４の炭化水素基、好ましくはアルキレン基からなる２価の基である。脱離する温度の点から、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基が好ましい。

[0014] 上記式［Ａ－１］で表される構造を分子内に有するジアミンの好ましい例として、下記式［Ａ－１－１］で表されるジアミンが挙げられる。

[化6]



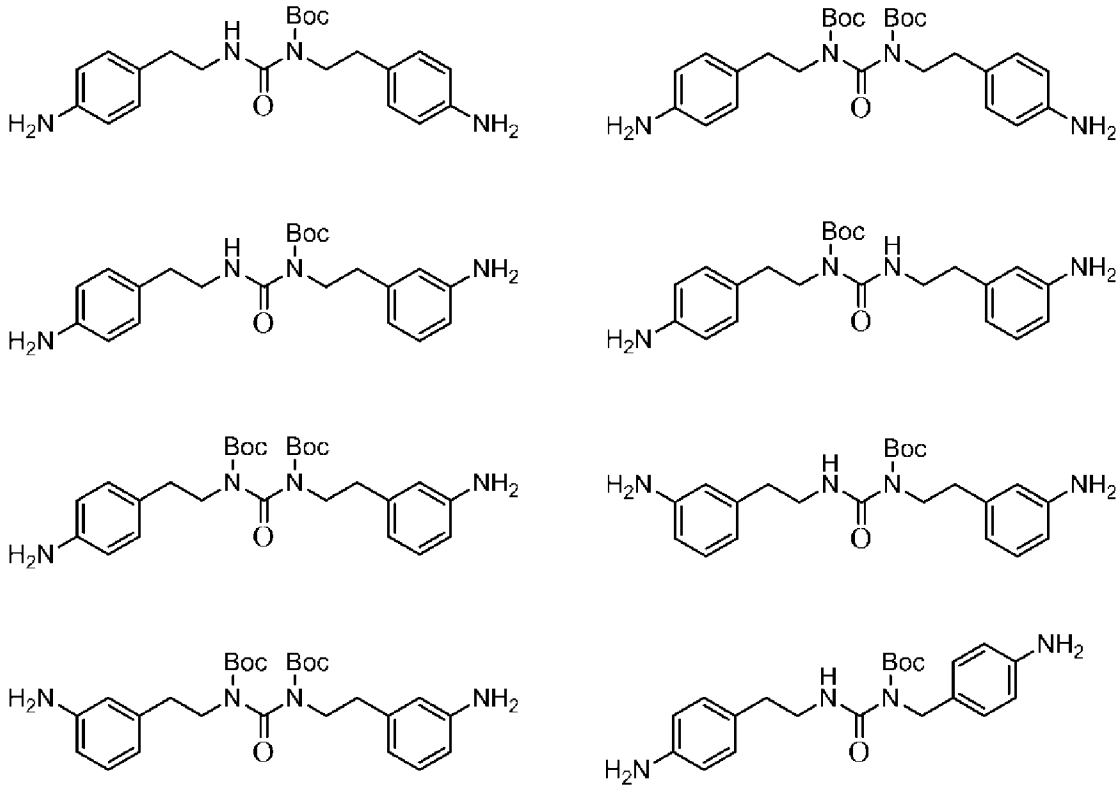
[A-1-1]

[0015] 上記式［Ａ－１－１］中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれの好ましいものも含めて、式［Ａ－１］における場合と同じである。２つのｎは、それぞれ独立に、０～３の整数であり、原料入手の容易性から、好ましくは０又は１であり、より好ましくは１である。

また、式［Ａ－１－１］中、それぞれのベンゼン環におけるアミノ基（－ＮＨ$_2$）は、アルキレン基の結合位置に対して、オルト、メタ、又はパラのいずれでも位置もよいが、合成の容易性、及び重合反応性の点から、メタ位、又はパラ位が好ましく、パラ位がより好ましい。

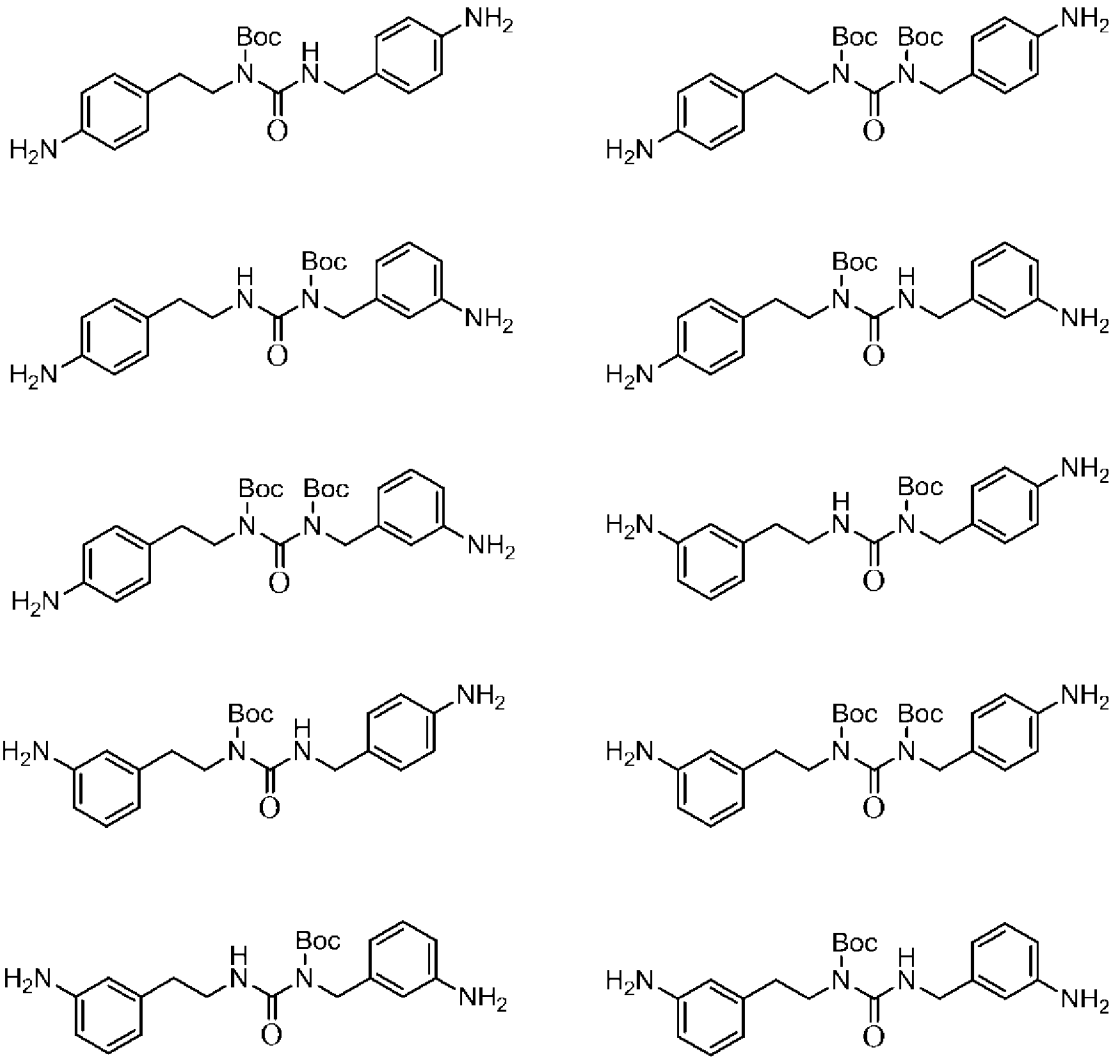
[0016] 式［Ａ－１－１］で表されるジアミンの好ましい例としては、以下の化合物が挙げられる。

[0017] [化7]



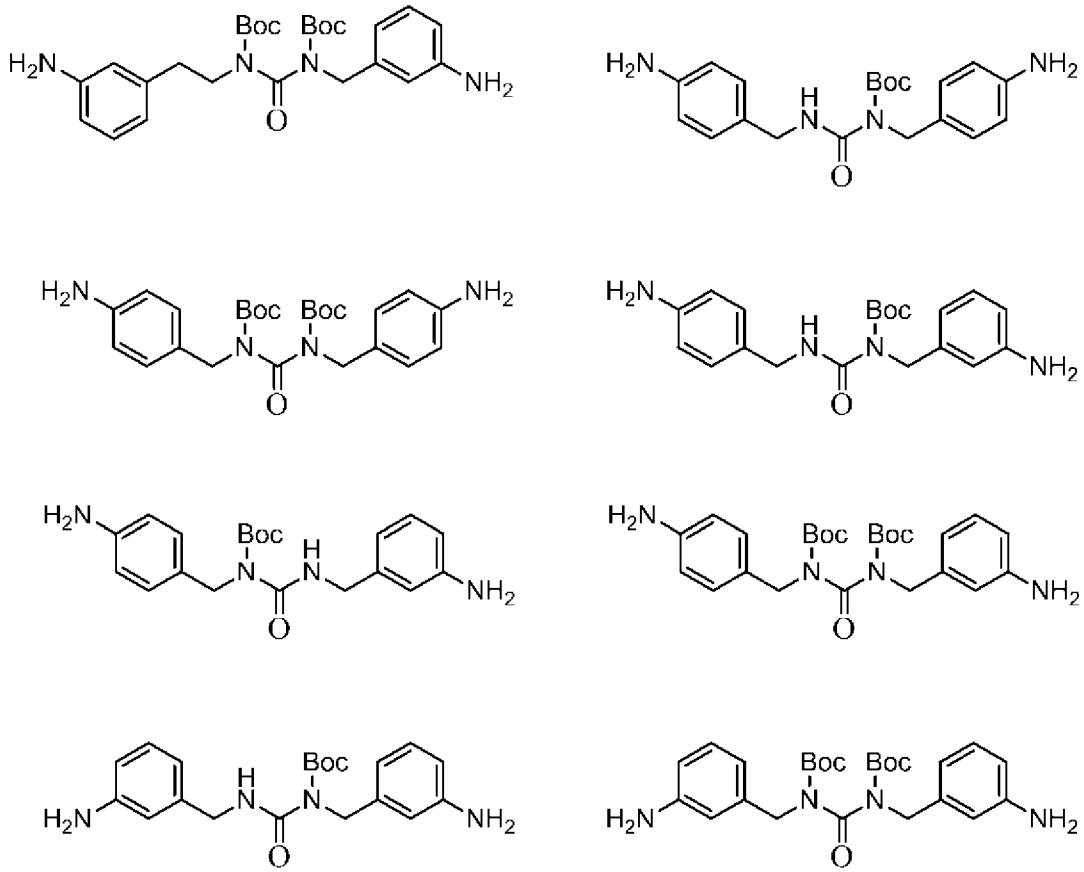
[0018]

[化8]



[0019]

[化9]

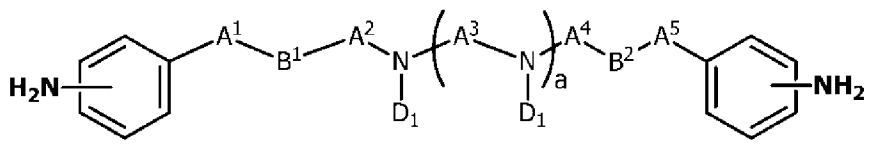


[0020] 式［Ａ－２］において、R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。特に、嵩高い置換基であると液晶配向性を低下させる可能性があるため、水素原子、炭素数１～６アルキル基、又はフェニル基が好ましく、水素原子、又はメチル基が特に好ましい。

[0021] Ｄは、熱により水素原子に置き換わる保護基である熱脱離性基であり、その好ましい態様も含めて上記式［Ａ－２］で定義したとおりである。特に、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基が好ましい。

[0022] 上記式［Ａ－２］で表される構造を有するジアミンとしては、なかでも、下記式［Ａ－２－１］で表されるものが好ましい。

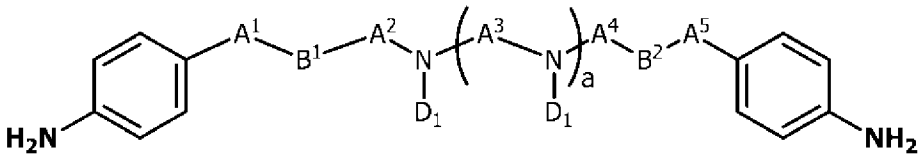
[化10]



[A-2-1]

[0023] なかでも、下記式［Ａ－２－２］で表される場合には、得られる液晶配向膜の液晶配向性が高くなるので特に好ましい。

[化11]



[A-2-2]

[0024] Ａ[1]及びＡ[5]は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素数１～５のアルキレン基である。シール剤中の官能基との反応性の点から、単結合又はメチレン基が好ましい。Ａ[2]及びＡ[4]は、炭素数１～５のアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、又はエチレン基である。

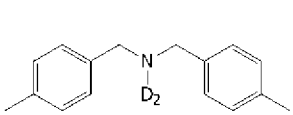
Ａ[3]は、炭素数１～６のアルキレン基、又はシクロアルキレン基である。シール剤中の官能基との反応性の点から、メチレン基又はエチレン基が好ましい。

[0025] Ｂ[1]及びＢ[2]は、それぞれ独立して、単結合、－Ｏ－、 －ＮＨ－、 －ＮＭｅ－、 －Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、 －Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－、 －Ｃ（＝Ｏ）ＮＭｅ－、 －ＯＣ（＝Ｏ）－、 －ＮＨＣ（＝Ｏ）－、 又は、－Ｎ（Ｍｅ）Ｃ（＝Ｏ）－である。得られる液晶配向膜の液晶配向性の点から、単結合、又は、－Ｏ－が好ましい。

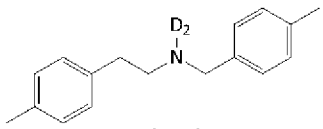
Ｄ$_1$はｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、又は９－フルオレニルメトキシカルボニル基である。脱保護する温度の点から、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基が好ましい。ａは０又は１である。

[0026] 式（Ａ－２－２）で表されるジアミンの具体例としては、下記式（２－１）～式（２－２１）が挙げられる。

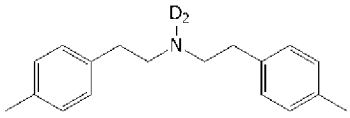
[化12]



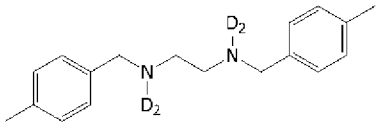
(2-1)



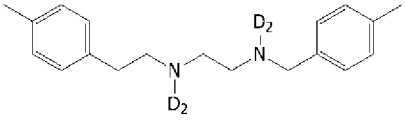
(2-2)



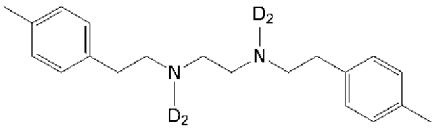
(2-3)



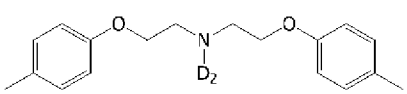
(2-4)



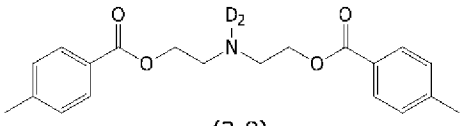
(2-5)



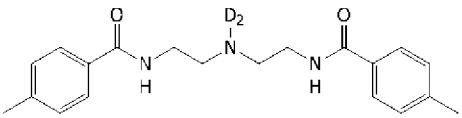
(2-6)



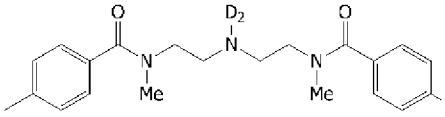
(2-7)



(2-8)

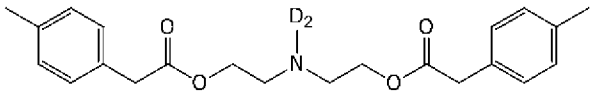


(2-9)

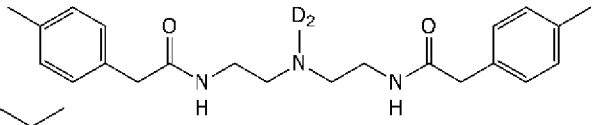


(2-10)

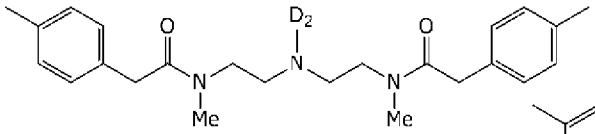
[0027] [化13]



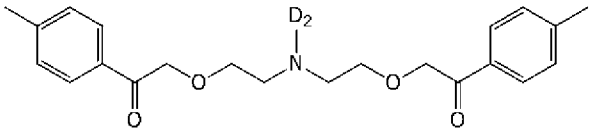
(2-11)



(2-12)



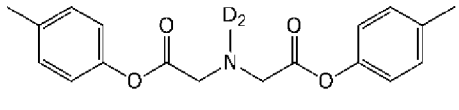
(2-13)



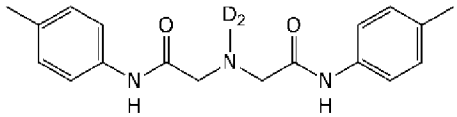
(2-14)

[0028]

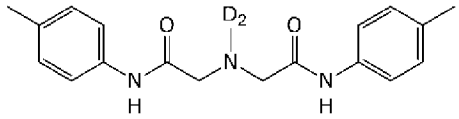
[化14]



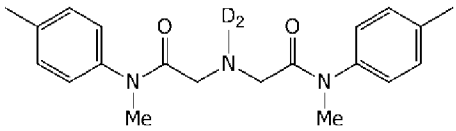
(2-15)



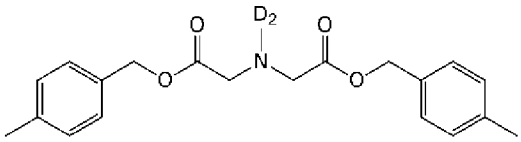
(2-16)



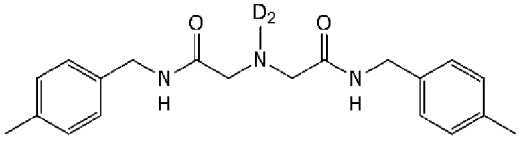
(2-17)



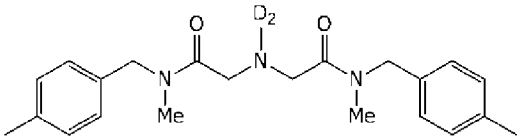
(2-18)



(2-19)



(2-20)



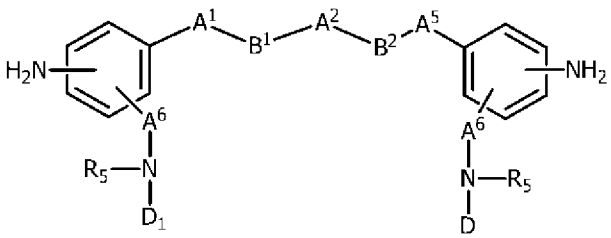
(2-21)

[0029] 式（２－１）～（２－２１）において、Ｍｅはメチル基を表し、Ｄ$_2$はｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基を表す。

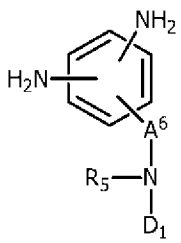
なかでも、式（２－１）～（２－４）がより好ましく、式（２－１）が特に好ましい。

上記式［Ａ－３］で表される構造を有するジアミンとしては、なかでも、下記式［Ａ－３－１］又は下記式[Ａ－３－２]で表されるものが好ましい。

[化15]



[A-3-1]

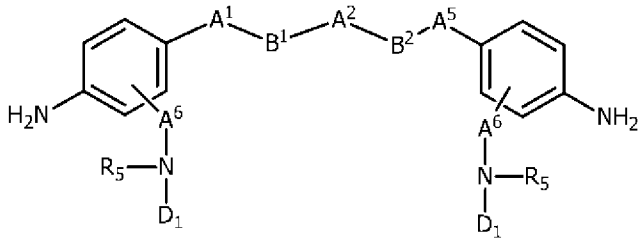


[A-3-2]

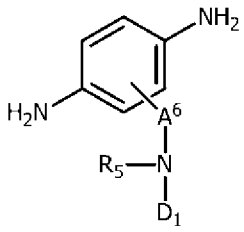
[0030] なかでも、下記式［Ａ－３－３］及び下記式[Ａ－３－４]で表される場合

には、得られる液晶配向膜の液晶配向性が高くなるので特に好ましい。

[化16]



[A-3-3]



[A-3-4]

[0031] 式[Ａ－３－１]及び式[Ａ－３－３]において、Ａ^{1}、Ａ^{5}、Ｂ^{1}、及びＢ^{2}は、好ましい例も含めて、式[Ａ－２－１]に記載の、Ａ^{1}、Ａ^{5}、Ｂ^{1}、及びＢ^{2}と同じ定義である。Ｒ$_{5}$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１～２０の１価の炭化水素基である。液晶配向性の観点から、Ｒ$_{5}$としては、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。

Ａ^{6}は、単結合、又は炭素数１～６のアルキレン基である。液晶配向性の観点から、単結合、メチレン基、エチレン基、又はプロピレン基が好ましく、単結合、又はメチレン基がより好ましい。

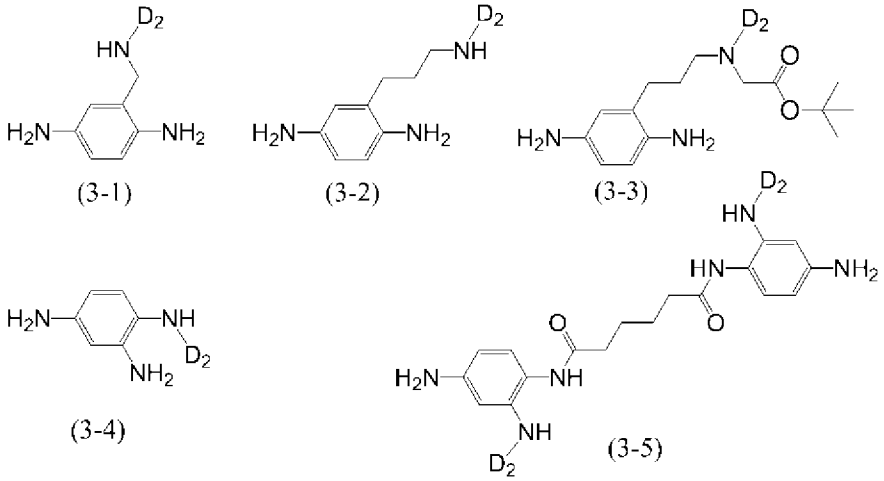
[0032] Ｄ$_{1}$はｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、又は９－フルオレニルメトキシカルボニル基であり、脱保護する温度の点から、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基が好ましい。ａは０又は１である。

式[Ａ－３－２]及び式[Ａ－３－４]において、Ａ^{6}、Ｒ$_{5}$、及びＤ$_{1}$は、好ましい例も式[Ａ－２－１]に記載の、Ａ^{6}、Ｒ$_{5}$、及びＤ$_{1}$と同じ定義である。

具体例としては、下記式（３－１）～式（３－５）が挙げられる。

[0033]

[化17]



[0034] 式（３－１）～（３－５）において、D_2はｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基を表す。

中でも、式（３－１）～式（３－４）がより好ましく、式（３－１）が特に好ましい。

上記式［Ａ－１］で表される構造を有するジアミン、上記式［Ａ－２］で表される構造を有するジアミン、及び上記式［Ａ－３］で表される構造を有するジアミンから選ばれる少なくとも１種のジアミンの含有量は、本発明の液晶配向剤に含有される（Ａ）成分に用いられるポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体の製造に用いられる全ジアミン成分に対して、好ましくは５～８０モル％、より好ましくは１０～５０モル％である。

[0035] 本発明の液晶配向剤に含有される（Ａ）成分に用いられるジアミン成分としては、上記式［Ａ－１］、［Ａ－２］及び［Ａ－３］で表される構造を有するジアミンから選ばれる少なくとも１種のジアミンとともに、その他のジアミンを用いることもできる。

[0036] 上記その他のジアミンとしては、２，４－ジメチル－ｍ－フェニレンジアミン、２，６－ジアミノトルエン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３

’－ジカルボキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジフルオロ－４，４’－ビフェニル、３，３’－トリフルオロメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジアミノビフェニル、２，３’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２’－ジアミノジフェニルメタン、２，３’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、２，２’－ジアミノジフェニルエーテル、２，３’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－スルホニルジアニリン、３，３’－スルホニルジアニリン、ビス（４－アミノフェニル）シラン、ビス（３－アミノフェニル）シラン、ジメチル－ビス（４－アミノフェニル）シラン、ジメチル－ビス（３－アミノフェニル）シラン、４，４’－チオジアニリン、３，３’－チオジアニリン、４，４’－ジアミノジフェニルアミン、３，３’－ジアミノジフェニルアミン、３，４’－ジアミノジフェニルアミン、２，２’－ジアミノジフェニルアミン、２，３’－ジアミノジフェニルアミン、Ｎ－メチル（４，４’－ジアミノジフェニル）アミン、Ｎ－メチル（３，３’－ジアミノジフェニル）アミン、Ｎ－メチル（３，４’－ジアミノジフェニル）アミン、Ｎ－メチル（２，２’－ジアミノジフェニル）アミン、Ｎ－メチル（２，３’－ジアミノジフェニル）アミン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，４’－ジアミノベンゾフェノン、１，４－ジアミノナフタレン、２，２’－ジアミノベンゾフェノン、２，３’－ジアミノベンゾフェノン、１，５－ジアミノナフタレン、１，６－ジアミノナフタレン、１，７－ジアミノナフタレン、１，８－ジアミノナフタレン、２，５－ジアミノナフタレン、２，６ジアミノナフタレン、２，７－ジアミノナフタレン、２，８－ジアミノナフタレン、１，２－ビス（４－アミノフェニル）エタン、１，２－ビス（３－アミノフェニル）エタン、１，３－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、１，３－ビス

（３－アミノフェニル）プロパン、１，４－ビス（４アミノフェニル）ブタン、１，４－ビス（３－アミノフェニル）ブタン、ビス（３，５－ジエチル－４－アミノフェニル）メタン、１，４－ビス（４-アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４-アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４-アミノフェニル）ベンゼン、１，３－ビス（４-アミノフェニル）ベンゼン、１，４－ビス（４-アミノベンジル）ベンゼン、１，３－ビス（４-アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－［１，４－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、４，４’－［１，３－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、３，４’－［１，４－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、３，４’－［１，３－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、３，３’－［１，４－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、３，３’－［１，３－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、１，４－フェニレンビス［（４－アミノフェニル）メタノン］、１，４－フェニレンビス［（３－アミノフェニル）メタノン］、１，３－フェニレンビス［（４－アミノフェニル）メタノン］、１，３－フェニレンビス［（３－アミノフェニル）メタノン］、１，４－フェニレンビス（４－アミノベンゾエート）、１，４－フェニレンビス（３－アミノベンゾエート）、１，３－フェニレンビス（４－アミノベンゾエート）、１，３－フェニレンビス（３－アミノベンゾエート）、ビス（４－アミノフェニル）テレフタレート、ビス（３－アミノフェニル）テレフタレート、ビス（４－アミノフェニル）イソフタレート、ビス（３－アミノフェニル）イソフタレート、Ｎ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビス（４－アミノベンズアミド）、Ｎ，Ｎ’－（１，３－フェニレン）ビス（４－アミノベンズアミド）、Ｎ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビス（３－アミノベンズアミド）、Ｎ，Ｎ’－（１，３－フェニレン）ビス（３－アミノベンズアミド）、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）テレフタルアミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノフェニル）テレフタルアミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）イソフタルアミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノフェニル）イソフタルアミド、９，１０－ビス（４－アミノフェニル）アントラ

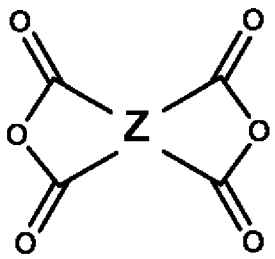
セン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、２，２’－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２’－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２’－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２’－ビス（３－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２’－ビス（３－アミノ－４－メチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２’－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２，２’－ビス（３－アミノフェニル）プロパン、２，２’－ビス（３－アミノ－４－メチルフェニル）プロパン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）プロパン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）プロパン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ブタン、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）ブタン、１，５－ビス（４－アミノフェノキシ）ペンタン、１，５－ビス（３－アミノフェノキシ）ペンタン、１，６－ビス（４－アミノフェノキシ）ヘキサン、１，６－ビス（３－アミノフェノキシ）ヘキサン、１，７－ビス（４－アミノフェノキシ）ヘプタン、１，７－（３－アミノフェノキシ）ヘプタン、１，８－ビス（４－アミノフェノキシ）オクタン、１，８－ビス（３－アミノフェノキシ）オクタン、１，９－ビス（４－アミノフェノキシ）ノナン、１，９－ビス（３－アミノフェノキシ）ノナン、１，１０－（４－アミノフェノキシ）デカン、１，１０－（３－アミノフェノキシ）デカン、１，１１－（４－アミノフェノキシ）ウンデカン、１，１１－（３－アミノフェノキシ）ウンデカン、１，１２－（４－アミノフェノキシ）ドデカン、１，１２－（３－アミノフェノキシ）ドデカン、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又は１，１２－ジアミノドデカン、さらに、これらのアミノ基が２級のアミノ基であるジアミンが挙げられる。

[0037] 本発明の液晶配向剤中に含有される（Ａ）成分に用いられるその他ジアミン化合物は（Ａ）成分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配向性、電圧保持率、蓄積電荷などの特性に応じて、１種又は２種以上を使用できる。

[0038] ＜テトラカルボン酸誘導体成分＞

本発明の液晶配向剤に含有される（Ａ）成分を製造するためのテトラカルボン酸誘導体成分としては、テトラカルボン酸二無水物だけでなく、そのテトラカルボン酸誘導体であるテトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸ジアルキルエステル又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライドを用いることもできる。その中でも、下記式［４］で示されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体であるテトラカルボン酸ジアルキルエステルから選ばれる少なくとも１つを用いることが好ましい。下記式［４］で示されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体を総称して特定テトラカルボン酸成分ともいう。

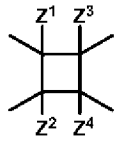
[0039] [化18]



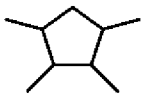
[4]

[0040] 式（４）中、Ｚは下記式［４ａ］～［４ｑ］からなる群から選ばれる少なくとも１種の構造を示す。

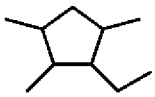
[化19]



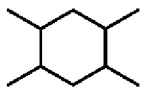
[4a]



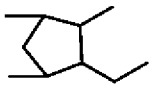
[4b]



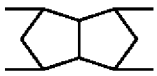
[4c]



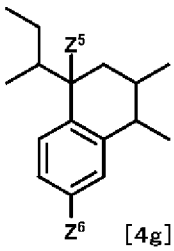
[4d]



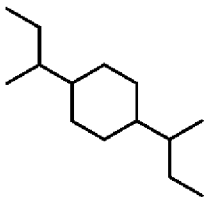
[4e]



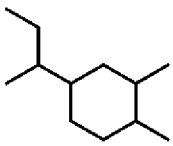
[4f]



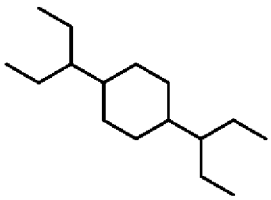
[4g]



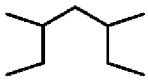
[4h]



[4i]

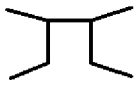


[4j]

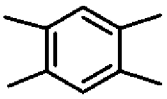


[4k]

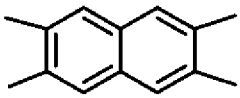
[0041] [化20]



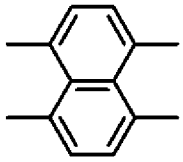
[4l]



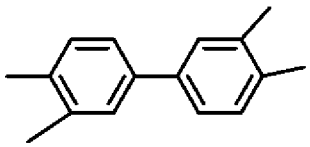
[4m]



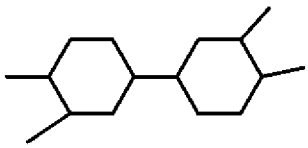
[4n]



[4o]



[4p]



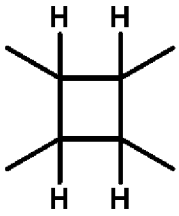
[4q]

[0042] Ｚ[1]～Ｚ[4]は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、塩素原子又はベンゼン環を示す。Ｚ[5]及びＺ[6]は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。

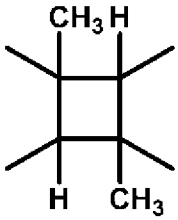
Ｚは、なかでも、合成の容易さやポリマーを製造する際の重合反応性のし易さの点から、式［４ａ］、式［４ｃ］～式［４ｇ］、式［４ｋ］～式［４ｍ］又は式［４ｐ］が好ましい。より好ましいのは、式［４ａ］、式［４ｅ］～式［４ｇ］、式［４ｌ］、式［４ｍ］又は式［４ｐ］である。特に好ましいのは、［４ａ］、式［４ｅ］、式［４ｆ］、式［４ｌ］、式［４ｍ］又は式［４ｐ］である。

[0043] さらに、具体的には、下記式［４ａ－１］又は式［４ａ－２］が好ましい。

[化21]



[4a－1]



[4a－2]

[0044] （Ａ）成分における特定テトラカルボン酸成分は、すべてのテトラカルボン酸誘導体成分１００モル％中、５０～１００モル％が好ましく、なかでも、７０～１００モル％が好ましく、８０～１００モル％が特に好ましい。

特定テトラカルボン酸成分は、特定重合体（Ａ）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、蓄積電荷などの特性に応じて、１種類又は２種類以上を使用することもできる。

[0045] 特定重合体（Ａ）のポリイミド系重合体には、特定テトラカルボン酸成分以外のその他のテトラカルボン酸成分を用いることもできる。

その他のテトラカルボン酸成分としては、以下に示すテトラカルボン酸、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸ジアルキルエステル、又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライドが挙げられる。

[0046] その他のテトラカルボン酸成分としては、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、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

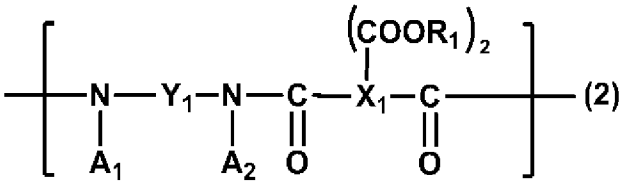
シフェニル）ジフェニルシラン、２，３，４，５－ピリジンテトラカルボン酸、２，６－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ピリジン、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸又は１，３－ジフェニル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸などが挙げられる。

[0047] 上記その他のテトラカルボン酸成分は、特定重合体（Ａ）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配向性、電圧保持率、蓄積電荷などの特性に応じて、１種類又は２種類以上を混合して使用することもできる。

[0048] ＜（Ｂ）成分＞

本発明の液晶配向剤に含まれる（Ｂ）成分は、下記式（２）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種類の重合体（以下、特定重合体（Ｂ）ともいう。）である。

[化22]



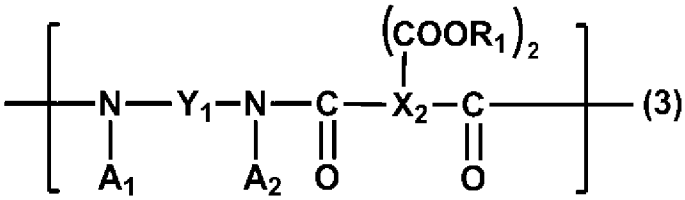
[0049] 式（２）中、X_1、Y_1、R_1、A_1～A_2は、上記で定義したとおりである。なかでも、R_1は、水素原子またはメチル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。A_1～A_2は、水素原子またはメチル基が好ましい。

[0050] R_1における上記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基などが挙げられる。加熱によるイミド化のしやすさの観点から、R_1は、水素原子、又はメチル基が好ましい。

上記（２）の構造単位の好ましい含有割合は、同一重合体中の５～９０モル％であり、より好ましくは１０～９０モル％、さらに好ましくは１０～８０モル％である。

[0051] また、（Ｂ）成分の重合体は、上記式（２）で表される構造単位の他に、下記式（３）の構造単位を有していてもよい。

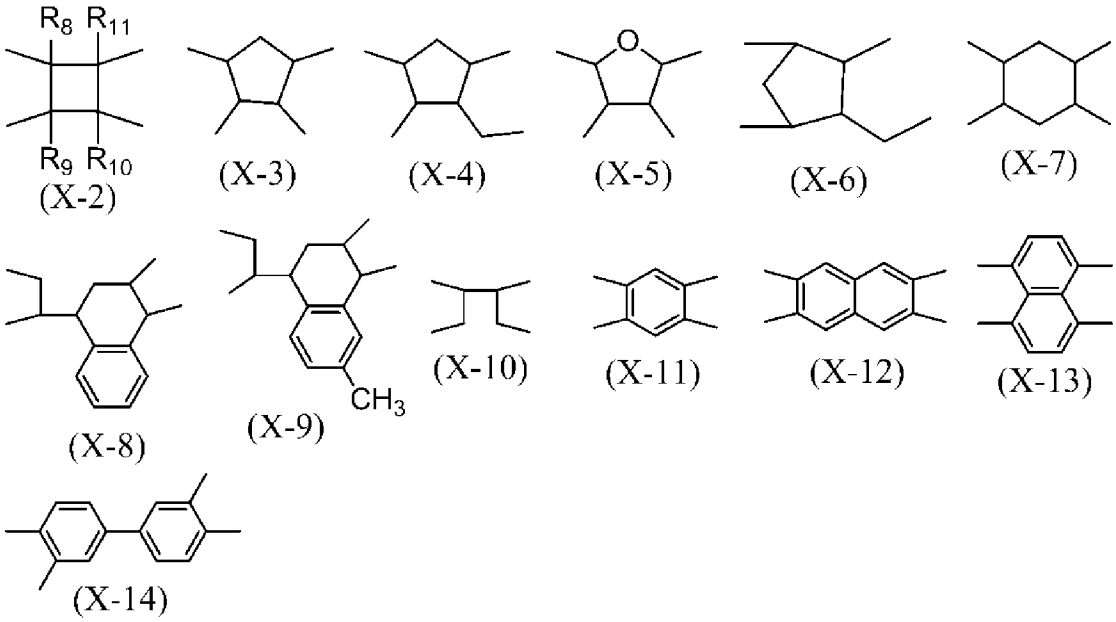
[化23]



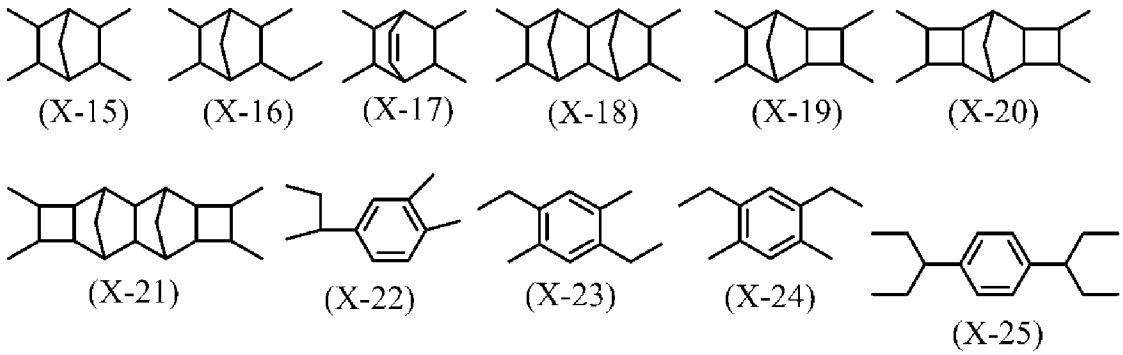
本発明の（Ｂ）成分は、式（２）で表される構造単位と式（３）の構造単位とを有する重合体であってよく、式（２）で表される構造単位を有する重合体と、式（３）の構造単位とを有する重合体との混合物でもよいが、前者が好ましい。（Ｂ）成分の重合体に含まれる式（３）の構造単位の含有割合は、重合体中、５～９０モル％であり、好ましく、１０～９０モル％が好ましく、２０～９０モル％がより好ましい。

[0052] 上記式（３）中、X_2はテトラカルボン酸誘導体由来の４価の有機基であり、その構造は特に限定されるものではない。X_2は２種類以上が混在していてもよい。X_2の具体例を示すならば、下記式（Ｘ－２）～（Ｘ－４４）が挙げられる。

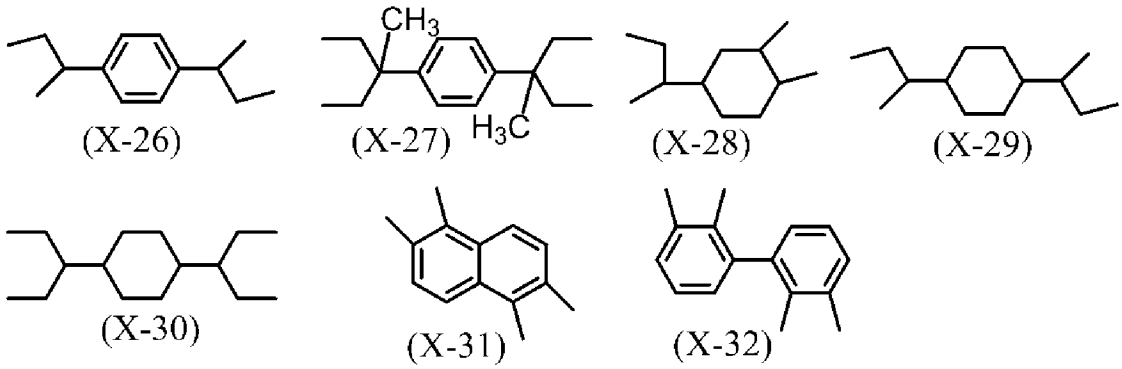
[化24]



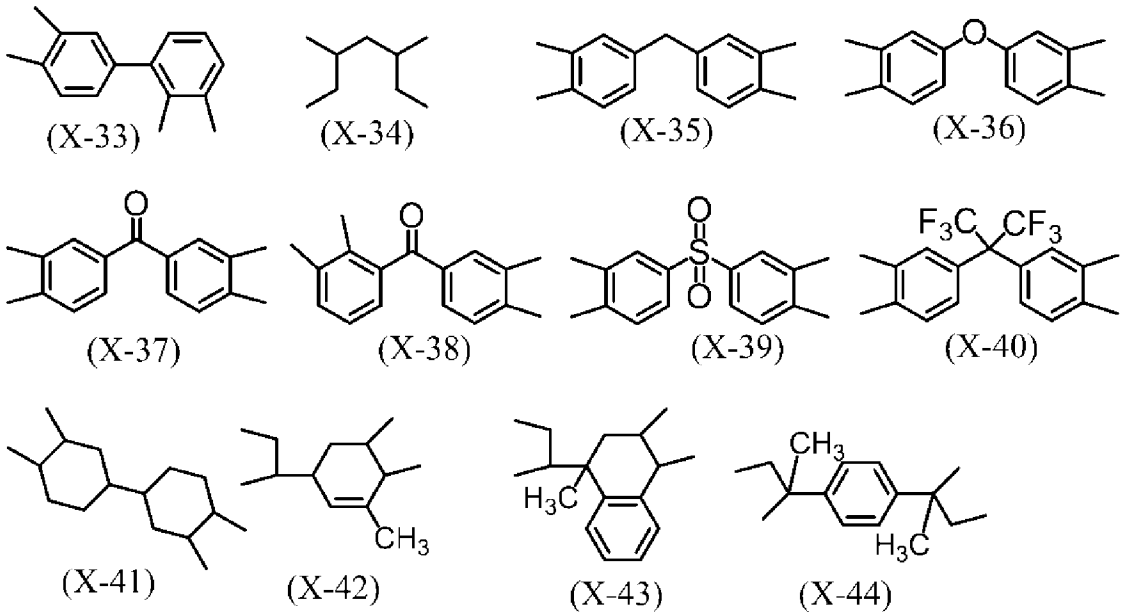
[0053] [化25]



[0054] [化26]



[0055] [化27]



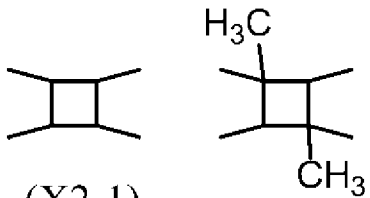
[0056] 上記式（Ｘ－２）中、Ｒ$_{8}$～Ｒ$_{11}$は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、アルキニル基又はフェニル基である。Ｒ$_{8}$～Ｒ$_{11}$が嵩高い構造である場合、液晶配向

性を低下させる可能性があるため、水素原子、メチル基又はエチル基が好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

[0057] 式（３）において、X_2はモノマーの入手性から、（Ｘ－２）～（Ｘ－１４）から選ばれる構造を含有することが好ましい。

得られる液晶配向膜の信頼性をさらに高められることから、X_2は、（Ｘ－２）～（Ｘ－７）及び（Ｘ－１０）のような脂肪族基のみからなる構造が好ましく、（Ｘ－２）がより好ましい。更に、良好な液晶配向性を示すため、X_2は、下記式（Ｘ２－１）又は（Ｘ２－２）がさらに好ましい。

[化28]



(X2-1) (X2-2)

[0058] 上記式（２）、式（３）において、A_1及びA_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、置換基を有してもよい炭素数２～１０のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数２～１０のアルキニル基である。

上記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビシクロヘキシル基などが挙げられる。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CH_2－CH_2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－プロピニル基などが挙げられる。

[0059] 上記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は置換基を有していてもよく、更には置換基によって環構造を形成してもよい。なお、置換基によって環構造を形成するとは、置換基同士又は置換基と母骨格の一部とが結合して環構造となることを意味する。

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。

[0060] 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。

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。オルガノオキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基などが挙げられる。

[0061] 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。オルガノチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基などが挙げられる。

[0062] 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。オルガノシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基などが挙げられる。

[0063] 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。

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。

[0064] 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。

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。

[0065] 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。

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。

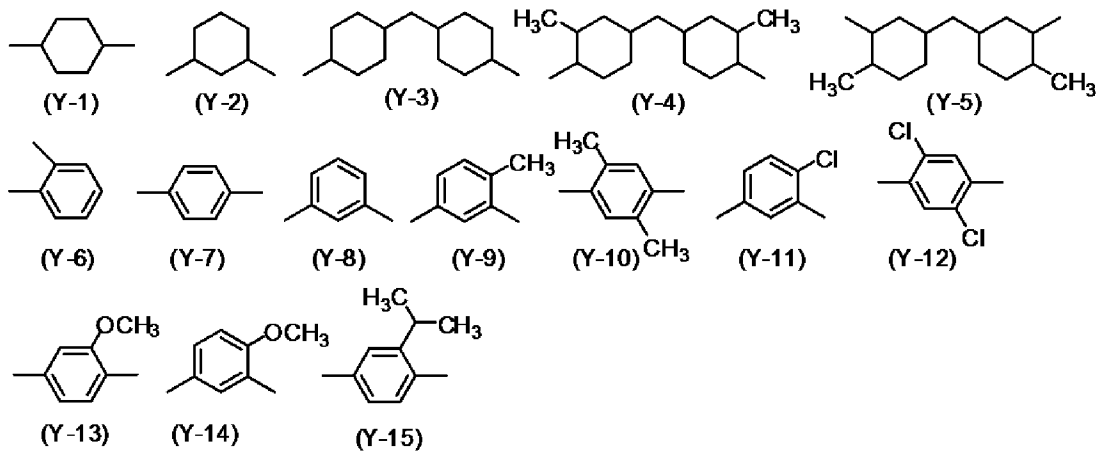
[0066] 置換基であるアルケニル基としては、前述したアルケニル基と同じものを挙げることができる。このアルケニル基には前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。

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。

一般に、嵩高い構造を導入すると、アミノ基の反応性や液晶配向性を低下させる可能性があるため、A_1及びA_2としては、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数１～５のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

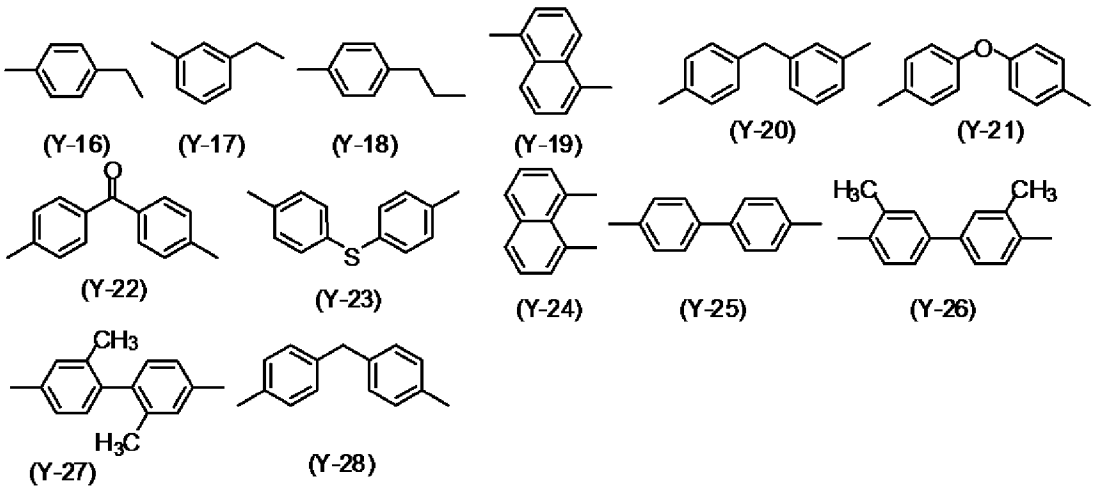
[0067] 式（２）、式（３）において、Y_1はジアミン由来の２価の有機基であり、その例を示すならば、下記のＹ－１～Ｙ－１１８が挙げられる。

[化29]

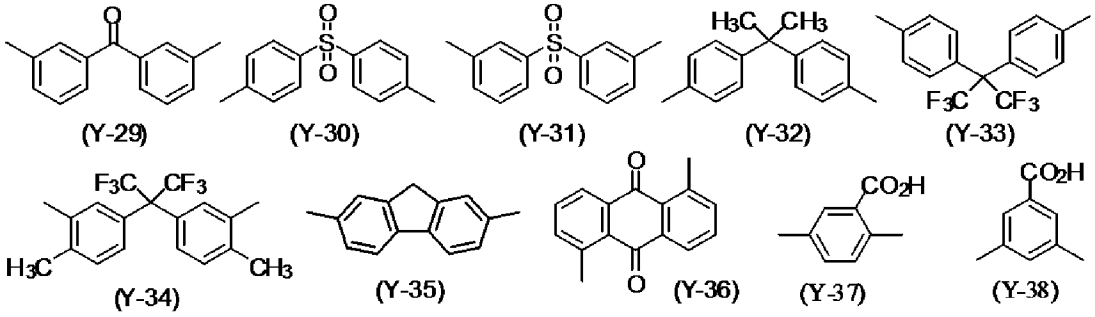


[0068]

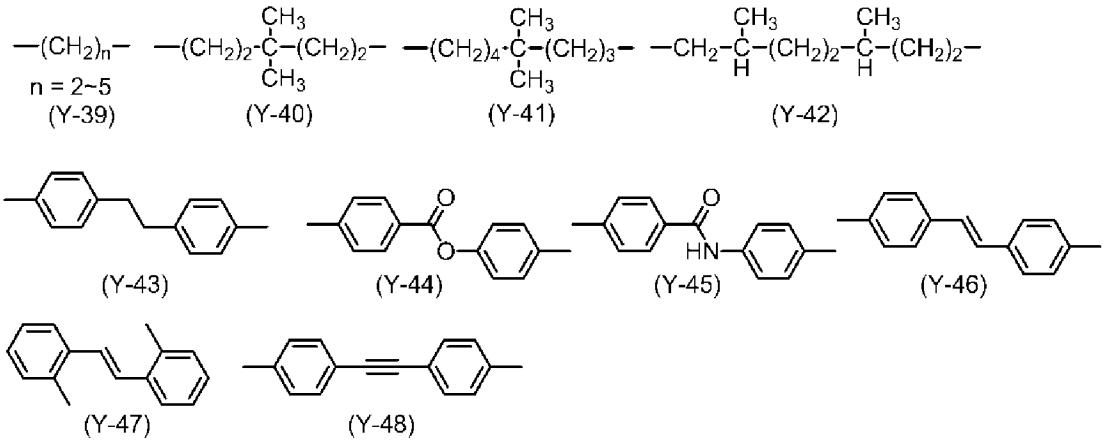
[化30]



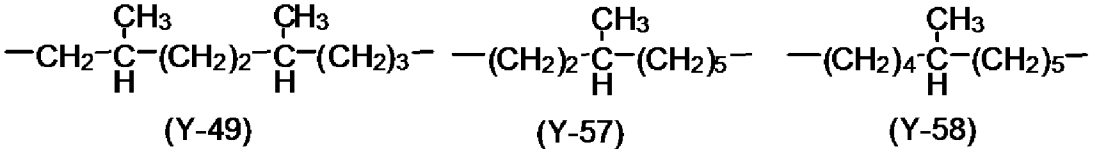
[0069] [化31]



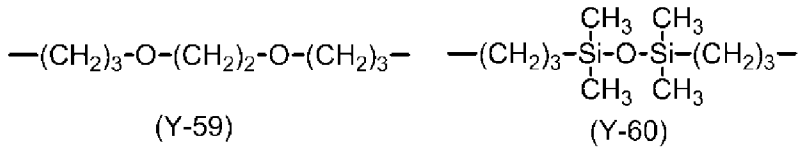
[0070] [化32]



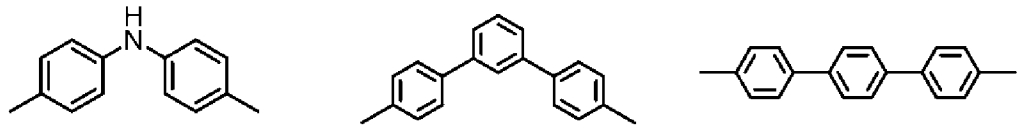
[0071] [化33]



[化34]

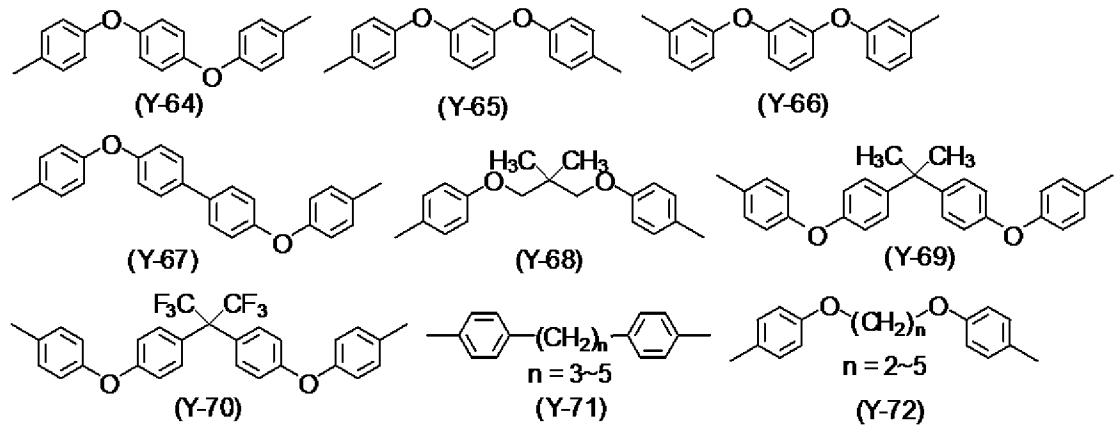


(Y-59) (Y-60)

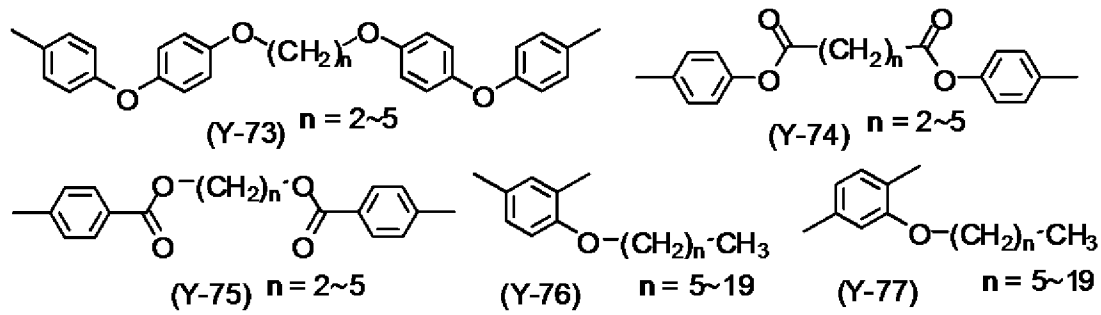


(Y-61) (Y-62) (Y-63)

[0072] [化35]

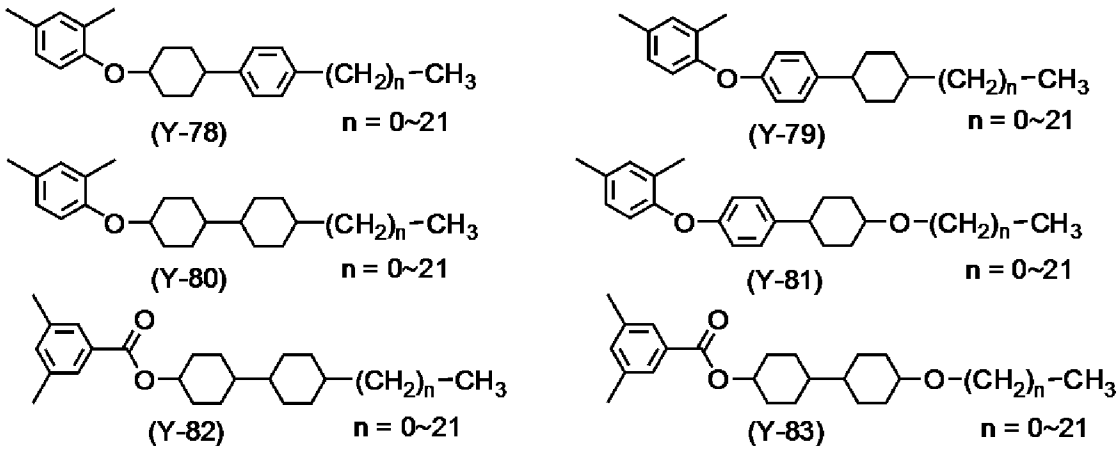


[0073] [化36]

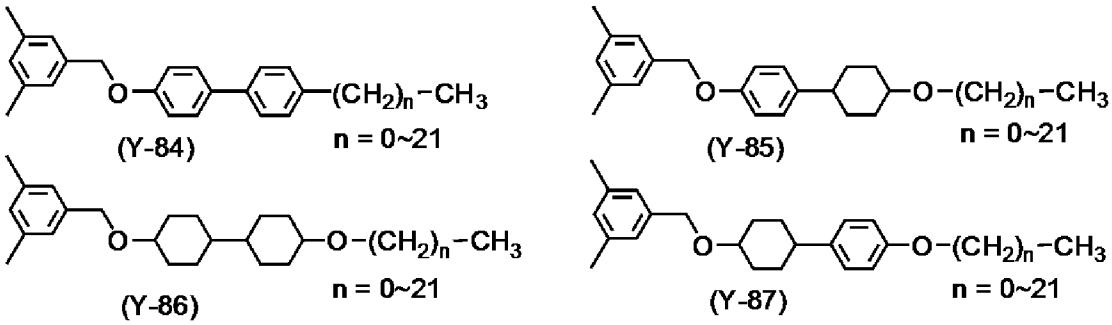


[0074]

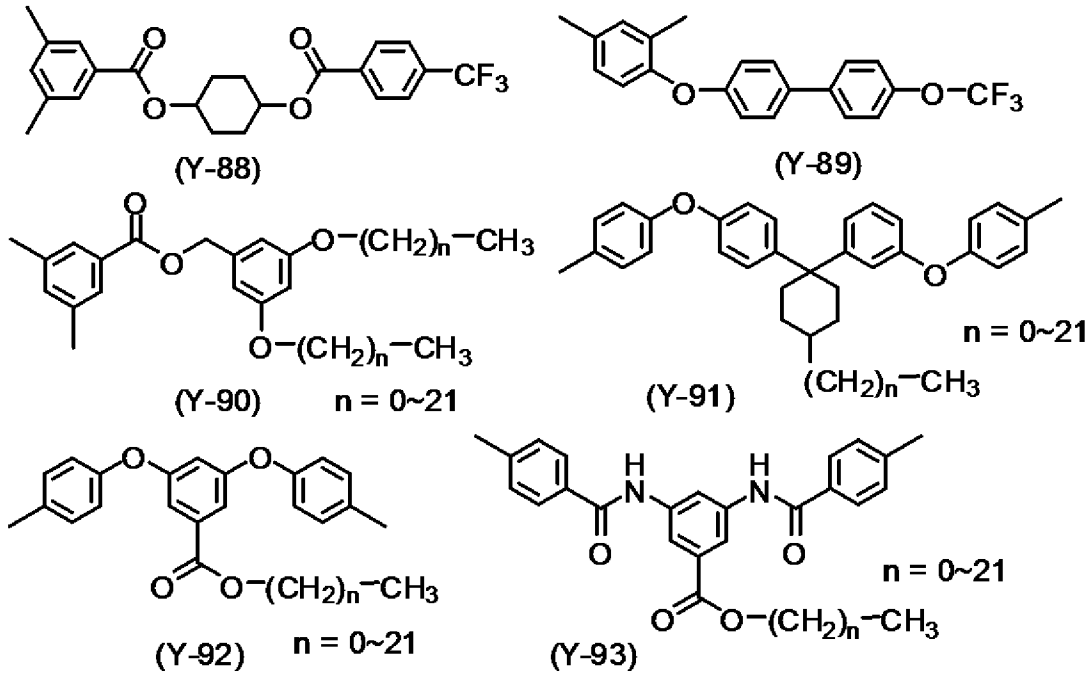
[化37]



[0075] [化38]

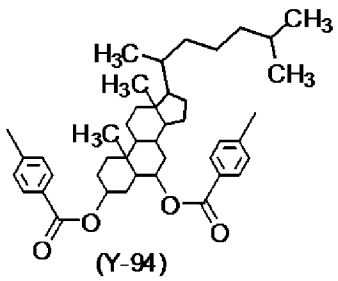


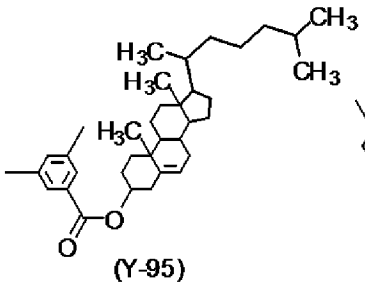
[0076] [化39]

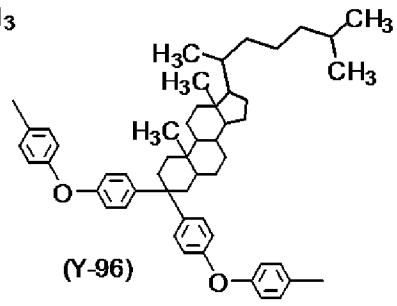


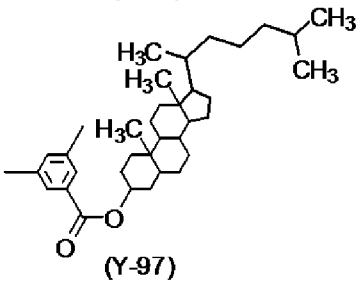
[0077]

[化40]

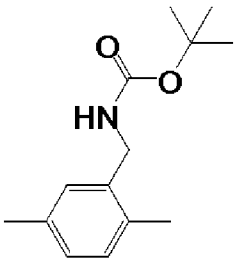

(Y-94)

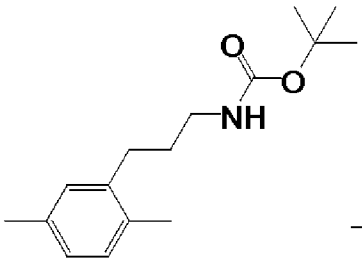

(Y-95)

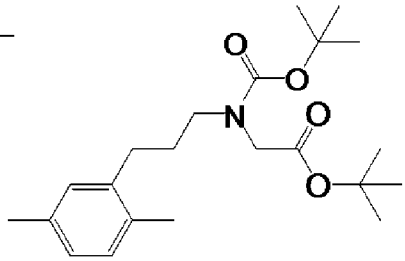

(Y-96)


(Y-97)

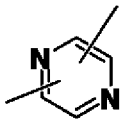
[0078] [化41]

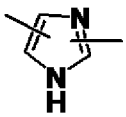

(Y-98)

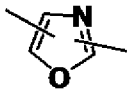

(Y-99)


(Y-100)

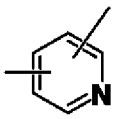
[0079] [化42]

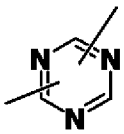

(Y-101)

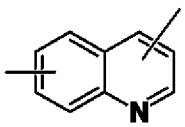

(Y-102)

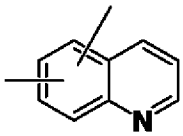

(Y-103)


(Y-104)


(Y-105)

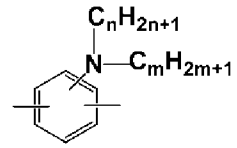

(Y-106)


(Y-107)

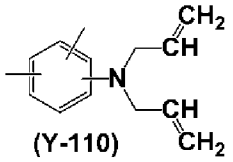

(Y-108)

[0080]

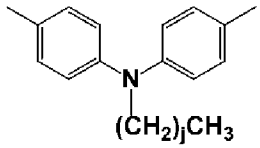
[化43]



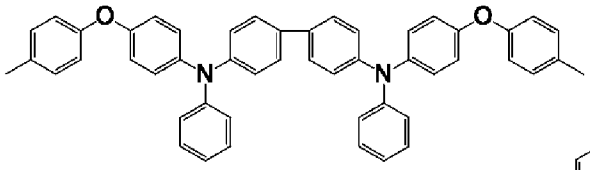
(Y-109)



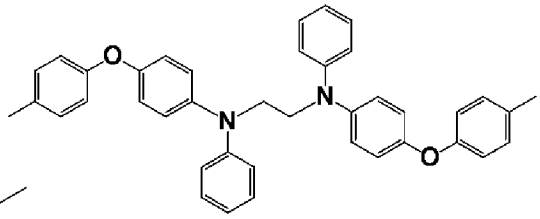
(Y-110)



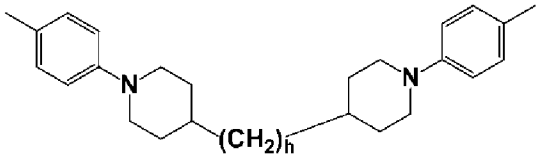
(Y-111)



(Y-112)

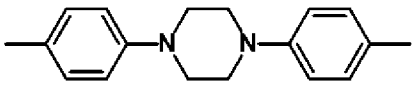


(Y-113)

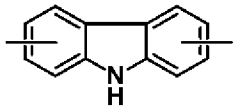


(Y-114)

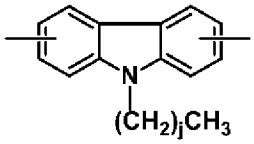
[0081] [化44]



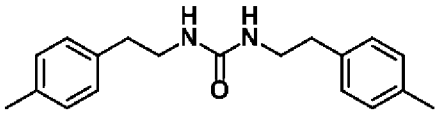
(Y-115)



(Y-116)



(Y-117)



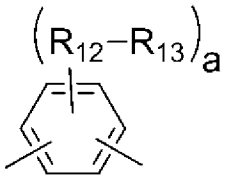
(Y-118)

[0082] 式（Ｙ－１０９）中、ｍ、ｎは、独立して１～１１であり、ｍ＋ｎは２～１２であり、式（Ｙ－１１４）中、ｈは１～３であり、式（Ｙ－１１１）、（Ｙ－１１７）中、ｊは０～３である。

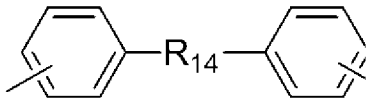
Y_1としては、得られる液晶配向膜の液晶配向性やプレチルト角の観点から、下記式（５）及び（６）で表される構造から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

[0083]

[化45]



(5)



(6)

[0084] 式（５）中、R_{12}は単結合、又は炭素数１～３０の２価の有機基であり、R_{13}は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数１～３０の１価の有機基、ａは１～４の整数であり、ａが２以上の場合は、R_{12}、R_{13}は互いに同一でも異なっていてもよく、式（６）中のR_{14}は単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－NR_{15}－、アミド結合、エステル結合、ウレア結合、又は炭素数１～４０の２価の有機基であり、R_{15}は、水素原子、又はメチル基である。

[0085] 式（５）及び式（６）の具体例としては、以下の構造が挙げられる。

直線性の高い構造は、液晶配向膜としたときに液晶の配向性を高めることができるため、Y_1としては、Ｙ－７、Ｙ－２１、Ｙ－２２、Ｙ－２３、Ｙ－２５、Ｙ－４３、Ｙ－４４、Ｙ－４５、Ｙ－４６、Ｙ－４８、Ｙ－６３、Ｙ－７１、Ｙ－７２、Ｙ－７３、Ｙ－７４、Ｙ－７５、Ｙ－９８、Ｙ－９９，Ｙ－１００、Ｙ－１１８がさらに好ましい。液晶配向性を高めることができる上記構造の割合としては、Y_1全体の２０モル％以上が好ましく、より好ましくは６０モル％以上、さらに好ましくは８０モル％以上である。

[0086] 液晶配向膜としたときに液晶のプレチルト角を高くしたい場合には、側鎖に長鎖アルキル基、芳香族環、脂肪族環、ステロイド骨格、又はこれらを組み合わせた構造をY_1に有すると好ましい。そのようなY_1としては、Ｙ－７６、Ｙ－７７、Ｙ－７８、Ｙ－７９、Ｙ－８０、Ｙ－８１、Ｙ－８２、Ｙ－８３、Ｙ－８４、Ｙ－８５、Ｙ－８６、Ｙ－８７、Ｙ－８８、Ｙ－８９、Ｙ－９０、Ｙ－９１、Ｙ－９２、Ｙ－９３、Ｙ－９４、Ｙ－９５、Ｙ－９６、Ｙ－９７が好ましい。プレチルト角を高くしたい場合の上記構造の割合としては、Y_1全体の１～３０モル％が好ましく、１～２０モル％がより好ましい。

本発明に用いるポリイミド前駆体は、ジアミン成分とテトラカルボン酸誘

導体との反応から得られるものであり、ポリアミック酸やポリアミック酸エステル等が挙げられる。

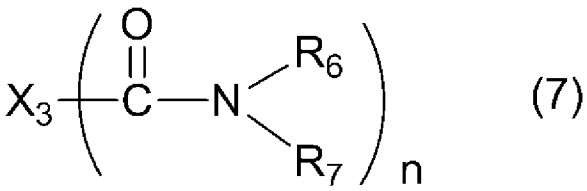
[0087] ＜（Ｃ）成分＞

本発明の液晶配向剤に含有される（Ｃ）成分は、架橋性官能基を２つ以上含有する化合物である。架橋性官能基としては、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキルアミド基、（メタ）アクリレート基、ブロックイソシアネート基、オキセタン基、エポキシ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なかでも、入手性及び電圧保持率改善効果の観点から、ヒドロキシル基、ブロックイソシアネート基、又はエポキシ基が好ましく、ヒドロキシル基、又はエポキシ基がより好ましい。なお、（Ｃ）成分は、その構造中に同じ架橋性官能基を２つ以上有していても良いし、異なる２種以上の架橋性官能基を２つ以上有していても良い。

ヒドロキシル基を２つ以上含有する化合物としては、例えば下記式（７）で示されるような化合物が挙げられる。

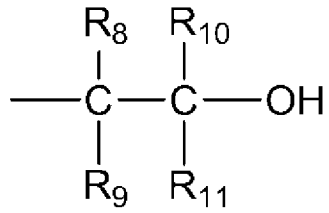
[0088] [化46]



(7)

[0089] X_3は、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を含むｎ価の有機基であり、ｎは２～６の整数であり、R_6及びR_7は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、又は炭素数２～４のアルキニル基であり、R_6及びR_7のうち少なくとも１つは下記式（６）で表される。

[化47]

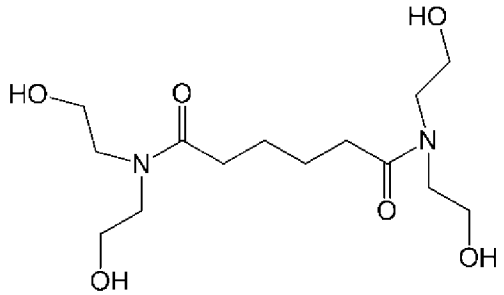


(8)

R_8～R_{11}は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、又は、ヒドロキシ基で置換された炭化水素基のいずれかを表す。X_3は、脂肪族炭化水素基であることが、上記と同じく液晶配向性及び溶解性の観点から好ましく、炭素数１～１０であることがより好ましい。ｎは２～６の整数を表すが、溶解性の観点からｎは２～４が好ましい。

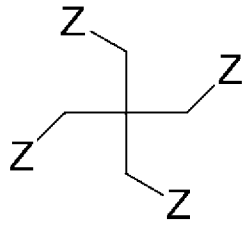
[0090] 具体的には以下のような化合物が例示される。

[化48]



[0091] ブロックイソシアネート基を２つ以上含有する化合物としては、下記式（９）で表される化合物が例示される。

[化49]

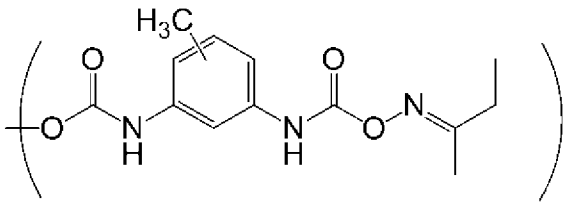


(9)

４つのＺは、それぞれ独立して、炭素数１～３のアルキル基、水酸基又は下記式（１０）で表される有機基であり、Ｚの少なくとも１つは、下記式（１０）で表される有機基である。

[0092]

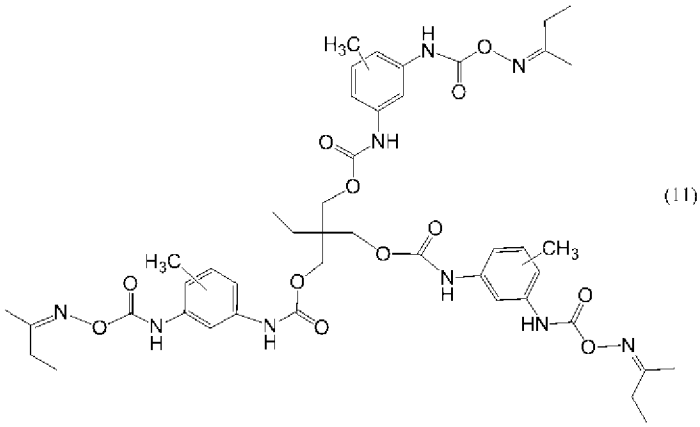
[化50]



(10)

具体的には、以下のような化合物が例示される。

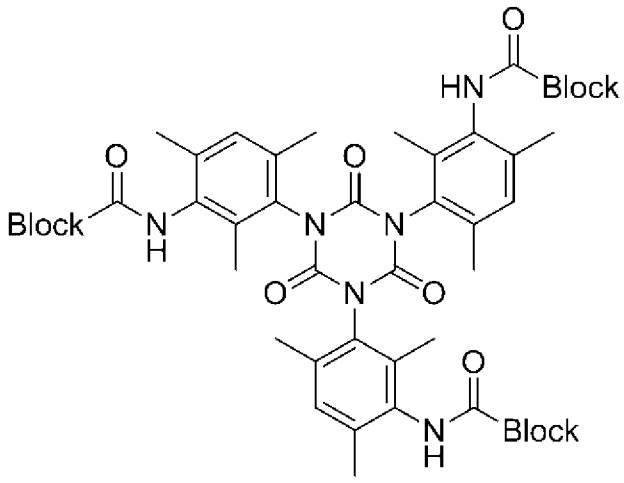
[化51]



(11)

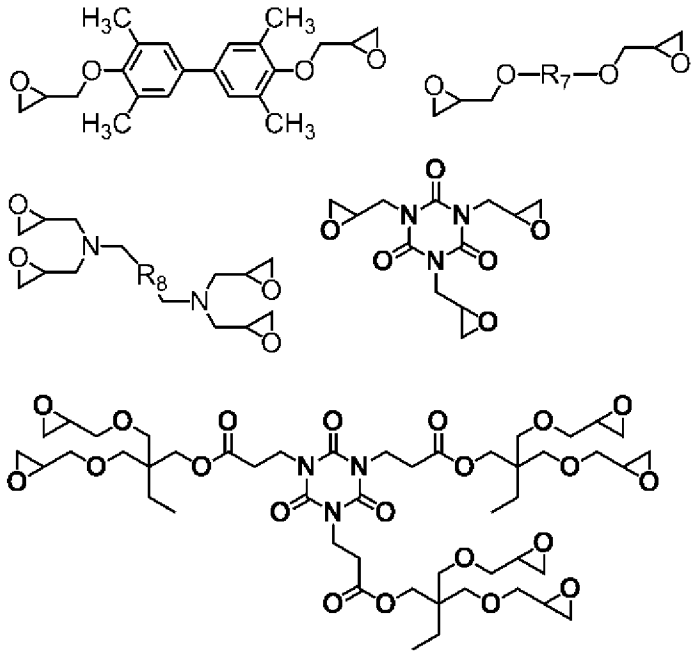
[0093] 上記式（１１）以外のブロックイソシアネート基を２つ以上含有する化合物は、以下のような化合物が例示される。

[化52]

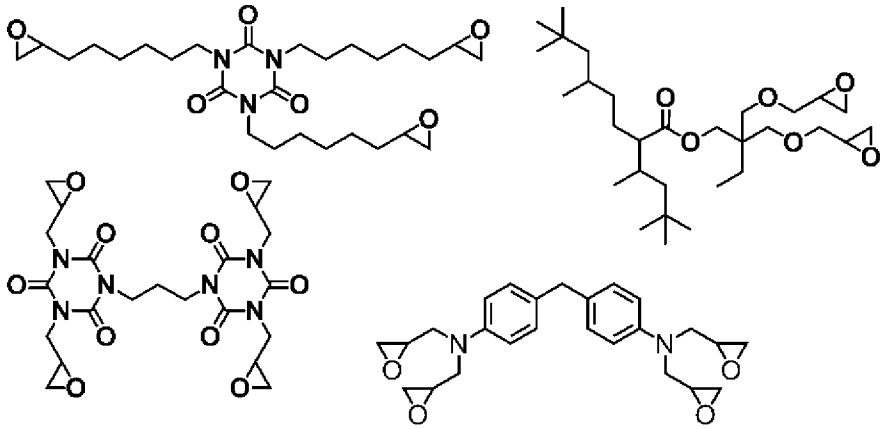


[0094] エポキシ基を２つ以上含有する化合物としては、具体的には、以下のような化合物が例示される。

[化53]

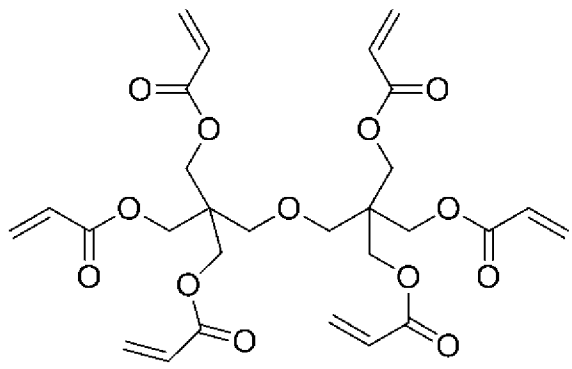


[0095] [化54]



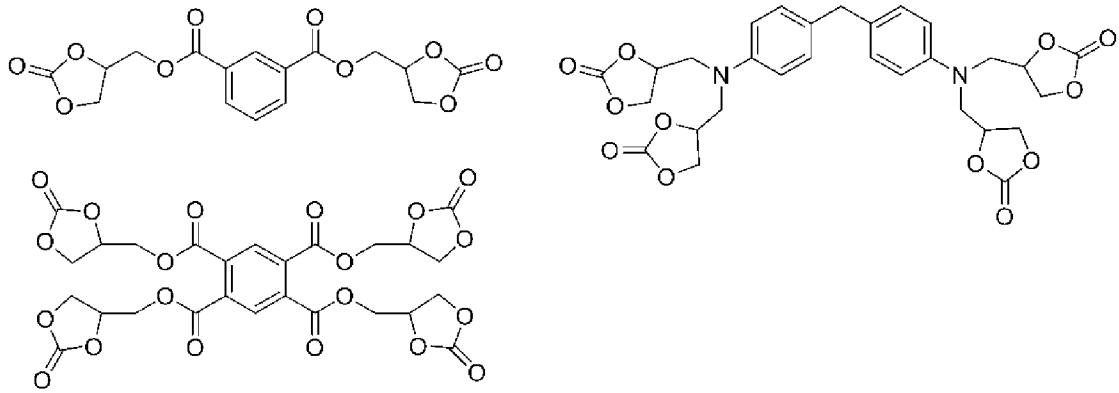
[0096] (メタ)アクリレート基を２つ以上含有する化合物としては、具体的には、以下のような化合物が例示される。

[化55]



[0097] その他、以下の化合物も例示される。

[化56]



[0098] ＜各成分の含有割合＞

本発明の液晶配向剤に含有される（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ）成分の含有割合について、（Ａ）成分の含有割合は、液晶配向中、２０～８０質量％が好ましく、２０～６０質量％がより好ましく、３０～５０　質量％が特に好ましい。

また、（Ｂ）成分の含有割合は、（Ａ）成分に対して、２０～８０質量％が好ましく、４０～８０質量％がより好ましく、５０～７０質量％が特に好ましい。

また、上記（Ｃ）成分の含有割合は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計に対して１～３０重量％が好ましく、３～２０重量％がより好ましく、３～１５重量％が特に好ましい。

[0099] ＜ポリイミド前駆体－ポリアミック酸の製造＞

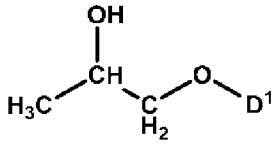
上記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、以下の方法により製造される。具体的には、テトラカルボン酸二無水物などのテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを有機溶媒の存在下で－２０℃～１５０℃、好ましくは０℃～５０℃において、３０分～２４時間、好ましくは１～１２時間反応させることによって製造できる。

[0100] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、有機溶媒中で行う。その際に用いる有機溶媒としては、生成したポリイミド前駆体が溶解す

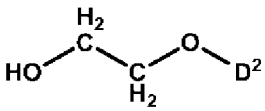
るものであれば特に限定されない。下記に、反応に用いる有機溶媒の具体例としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン又はγ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は１，３－ジメチル－イミダゾリジノンが挙げられる。

[0101] また、ポリイミド前駆体の溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン又は下記の式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される有機溶媒を用いることができる。

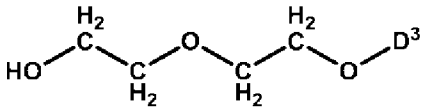
[化57]



[D－1]



[D－2]



[D－3]

[0102] 式［Ｄ－１］～Ｄ－３］中、Ｄ[1]は炭素数１～３のアルキル基を示し、Ｄ[2]は炭素数１～３のアルキル基を示し、Ｄ[3]は炭素数１～４のアルキル基を示す。

これら溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、ポリイミド前駆体を溶解させない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、前記溶媒に混合して使用してもよい。また、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イミド前駆体を加水分解させる原因となるので、溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

[0103] 反応系中におけるポリアミック酸ポリマーの濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいことから、１～３０質量％が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。

得られたポリアミック酸は、反応溶液をよく撹拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させて回収することができる。また、析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥することで精製されたポリ

アミック酸の粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

[0104] ＜ポリイミド前駆体－ポリアミック酸エステルの製造＞

ポリイミド前駆体であるポリアミック酸エステルは、以下に示す（１）、（２）又は（３）の製法で製造することができる。

（１）ポリアミック酸から製造する場合

ポリアミック酸エステルは、前記のように製造されたポリアミック酸をエステル化することによって製造できる。具体的には、ポリアミック酸とエステル化剤を有機溶剤の存在下で－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製造できる。

[0105] エステル化剤としては、精製によって容易に除去できるものが好ましく、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジ－ｔ－ブチルアセタール、１－メチル－３－ｐ－トリルトリアゼン、１－エチル－３－ｐ－トリルトリアゼン、１－プロピル－３－ｐ－トリルトリアゼン、４－（４，６－ジメトキシ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－４－メチルモルホリニウムクロリドなどが挙げられる。エステル化剤の添加量は、ポリアミック酸の繰り返し単位１モルに対して、２～６モルが好ましい。

[0106] 有機溶剤としては、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン又はγ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は１，３－ジメチル－イミダゾリジノンが挙げられる。また、ポリイミド前駆体の溶媒溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、又は前記式［Ｄ－１］～

式［Ｄ－３］で示される溶媒を用いることができる。

これら溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、ポリイミド前駆体を溶解させない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、前記溶媒に混合して使用してもよい。また、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イミド前駆体を加水分解させる原因となるので、溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

[0107] 上記の反応に用いる溶媒は、ポリマーの溶解性からＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、又はγ－ブチロラクトンが好ましく、これらは１種又は２種以上を混合して用いてもよい。製造時の濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいという点から、１～３０質量％が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。

[0108] （２）テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとの反応により製造する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンから製造することができる。

具体的には、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとを塩基と有機溶剤の存在下で－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製造できる。

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、かつ高分子量体が得やすいという点から、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドに対して、２～４倍モルであることが好ましい。

[0109] 上記の反応に用いる溶媒は、モノマー及びポリマーの溶解性からＮ－メチル－２－ピロリドン、又はγ－ブチロラクトンが好ましく、これらは１種又は２種以上を混合して用いてもよい。製造時のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が得やすいという点から、１～３０質

量％が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミック酸エステルの製造に用いる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。

[0110] （３）テトラカルボン酸ジエステルとジアミンから製造する場合

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

具体的には、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを縮合剤、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製造できる。

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－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。

[0111] 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、かつ高分子量体が得やすいことから、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。

[0112] 上記３つのポリアミック酸エステルの製造方法の中でも、高分子量のポリアミック酸エステルが得られるため、上記（１）又は上記（２）の製法が特に好ましい。

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

[0113] ＜ポリイミド＞

本発明に用いられるポリイミドは、前記したポリアミック酸エステル又はポリアミック酸をイミド化することにより製造することができる。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。

化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸エステルを、有機溶媒中において塩基性触媒存在下で撹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。特に、トリエチルアミンは反応を進行させるのに充分な塩基性を持つので好ましい。

[0114] イミド化反応を行うときの温度は、－２０℃～１４０℃、好ましくは０℃～１００℃であり、反応時間は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エステル基の０．５～３０モル倍、好ましくは２～２０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。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、液晶配向剤とすることが好ましい。

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。

[0115] 化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸を、有機溶媒中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。

イミド化反応を行うときの温度は、－２０℃～１４０℃、好ましくは０℃～１００℃であり、反応時間は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できる。

[0116] 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。

上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく撹拌させながら貧溶

媒に注入することで、重合体を析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリ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。

[0117] ＜液晶配向剤＞

本発明の液晶配向剤は、前記した特定重合体（Ａ）、特定重合体（Ｂ）、及び（Ｃ）成分が有機溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。特定重合体（Ａ）及び特定重合体（Ｂ）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。また、数平均分子量は、好ましくは、１，０００～２５０，０００であり、より好ましくは、２，５００～１５０，０００であり、さらに好ましくは、５，０００～５０，０００である。

[0118] 本発明の液晶配向剤における特定重合体（Ａ）及び特定重合体（Ｂ）を含む重合体の含有量（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が、均一で欠陥のない塗膜を形成させることから１質重量％以上が好ましく、溶液の保存安定性の点からは１０質重量％以下が好ましい。なかでも、２～７質量％が好ましく、３～６質量％が特に好ましい。

液晶配向剤に含有される有機溶媒は、特定構造重合体が均一に溶解するものであれば特に限定されない。例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、１，３－ジメチル－イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノンなどを挙げることができる。なかでも、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２

－ピロリドン、又はγ－ブチロラクトンが好ましい。

[0119] さらに、重合体の溶媒への溶解性が高い場合は、前記式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される溶媒を用いることが好ましい。

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

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

[0121] 例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、２－メチル－１－ブタノール、イソペンチルアルコール、ｔｅｒｔ－ペンチルアルコール、３－メチル－２－ブタノール、ネオペンチルアルコール、１－ヘキサノール、２－メチル－１－ペンタノール、２－メチル－２－ペンタノール、２－エチル－１－ブタノール、１－ヘプタノール、２－ヘプタノール、３－ヘプタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、シクロヘキサノール、１－メチルシクロヘキサノール、２－メチルシクロヘキサノール、３－メチルシクロヘキサノール、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、１，２－ブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコール

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

ミルエステル又は前記式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］を挙げられる。

[0122] なかでも、１－ヘキサノール、シクロヘキサノール、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、又はジプロピレングリコールジメチルエーテルが好ましい。

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

[0123] 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、本発明に記載の重合体以外の重合体、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的の誘電体若しくは導電物質、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる目的のシランカップリング剤、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物、さらには塗膜を焼成する際にポリイミド前駆体の加熱によるイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を添加しても良い。

[0124] ＜液晶配向膜＞

本発明の液晶配向膜は、上記液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥、焼成して得られる膜である。液晶配向剤を塗布する基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、窒化珪素基板、アクリル基板、ポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることができ、液晶駆動のためのＩＴＯ電極等が形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミニウム等の光を反射する材料も使用できる。

[0125] 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。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、含有される有機溶媒を十分に除去するために５０℃～１２０℃で１分～１０分間乾燥させ、その後１５

０℃～３００℃で５分～１２０分間焼成される。焼成後の塗膜の厚みは、特に限定されないが、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、５～３００nm、好ましくは１０～２００nmである。

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

[0126] ラビング処理は既存のラビング装置を利用して行うことができる。この際のラビング布の材質としては、コットン、ナイロン、レーヨンなどが挙げられる。ラビング処理の条件としては一般に、回転速度３００～２０００ｒｐｍ、送り速度５～１００ｍｍ/ｓ、押し込み量０．１～１．０ｍｍという条件が用いられる。その後、純水やアルコールなどを用いて超音波洗浄によりラビングにより生じた残渣が除去される。

[0127] 光配向処理法の具体例としては、前記塗膜表面に、一定方向に偏向した放射線を照射し、場合によってはさらに１５０～２５０℃の温度で加熱処理を行い、液晶配向能を付与する方法が挙げられる。放射線としては、１００～８００ｎｍの波長を有する紫外線及び可視光線を用いることができる。このうち、１００～４００ｎｍの波長を有する紫外線が好ましく、２００～４００ｎｍの波長を有するものが特に好ましい。また、液晶配向性を改善するために、塗膜基板を５０～２５０℃で加熱しつつ、放射線を照射してもよい。前記放射線の照射量は、１～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、１００～５，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が特に好ましい。上記のようにして液晶配向膜は、液晶分子を一定の方向に安定して配向させることができる。

偏光された紫外線の消光比が高いほど、より高い異方性が付与できるため、好ましい。具体的には、直線に偏光された紫外線の消光比は、１０：１以上が好ましく、２０：１以上がより好ましい。

[0128] 上記で偏光された放射線を照射した膜は、次いで水及び有機溶媒から選ばれる少なくとも１種を含む溶媒で接触処理してもよい。

接触処理に使用する溶媒としては、光照射によって生成した分解物を溶解する溶媒であれば、特に限定されるものではない。具体例としては、水、メ

タノール、エタノール、２－プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、１－メトキシ－２－プロパノール、１－メトキシ－２－プロパノールアセテート、ブチルセロソルブ、乳酸エチル、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、及び酢酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの溶媒は２種以上を併用してもよい。

[0129] 汎用性や安全性の点から、水、２－プロパンール、１－メトキシ－２－プロパノール及び乳酸エチルからなる群から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。水、２－プロパンール、及び水と２－プロパノールの混合溶媒が特に好ましい。

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

[0130] 上記接触処理の後に、使用した溶液中の有機溶媒を除去する目的で、水、メタノール、エタノール、２－プロパノール、アセトン、メチルエチルケトンなどの低沸点溶媒によるすすぎ（リンス）や乾燥のいずれか、又は両方を行ってよい。

さらに、上記で溶媒による接触処理をした膜は、溶媒の乾燥及び膜中の分子鎖の再配向を目的に１５０℃以上で加熱してもよい。

[0131] 加熱の温度としては、１５０～３００℃が好ましい。温度が高いほど、分子鎖の再配向が促進されるが、温度が高すぎると分子鎖の分解を伴う恐れがある。そのため、加熱温度としては、１８０～２５０℃がより好ましく、２００～２３０℃が特に好ましい。

加熱する時間は、短すぎると分子鎖の再配向の効果が得られない可能性が

あり、長すぎると分子鎖が分解してしまう可能性があるため、１０秒～３０分が好ましく、１分～１０分がより好ましい。

[0132] ＜液晶表示素子＞

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

液晶セル作製方法の一例として、パッシブマトリクス構造の液晶表示素子を説明する。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。

[0133] まず、透明なガラス製の基板を準備し、一方の基板の上にコモン電極を、他方の基板の上にセグメント電極を設ける。これらの電極は、例えばＩＴＯ電極とすることができ、所望の画像表示ができるようパターニングされる。次いで、各基板の上に、コモン電極とセグメント電極を被覆するようにして絶縁膜を設ける。絶縁膜は、例えば、ゾルーゲル法によって形成されたSiO_2-TiO_2からなる膜とすることができる。

次に、各基板の上に、本発明の液晶配向膜を形成する。次に、一方の基板に他方の基板を互いの配向膜面が対向するようにして重ね合わせ、周辺をシール材で接着する。シール材には、基板間隙を制御するために、通常、スペーサーを混入しておく。また、シール材を設けない面内部分にも、基板間隙制御用のスペーサーを散布しておくことが好ましい。シール材の一部には、外部から液晶を充填可能な開口部を設けておく。

[0134] 次に、シール材に設けた開口部を通じて、２枚の基板とシール材で包囲された空間内に液晶材料を注入する。その後、この開口部を接着剤で封止する。注入には、真空注入法を用いてもよいし、大気中で毛細管現象を利用した方法を用いてもよい。次に、偏光板の設置を行う。具体的には、２枚の基板の液晶層とは反対側の面に一対の偏光板を貼り付ける。以上の工程を経るこ

とにより、本発明の液晶表示素子が得られる。

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

[0135] シール剤には接着性、耐湿性の向上を目的として無機充填剤を配合してもよい。使用しうる無機充填剤としては特に限定されないが、具体的には球状シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、酸化チタン、チタンブラック、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好ましくは球状シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、酸化チタン、チタンブラック、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムである。前記の無機充填剤は２種以上を混合して用いても良い。

実施例

[0136] 以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下における、化合物の略号及び測定方法は、以下のとおりである。

ＮＭＰ　：Ｎ－メチル－２－ピロリドン、　ＧＢＬ　：γ－ブチルラクトン

ＢＣＳ　：ブチルセロソルブ、　ＰＢ:プロピレングリコールモノブチルエーテル、

ＩＰＡ　：イソプロパノール、　ＤＡ－１：１，２－ビス（４－アミノフェノキシ）エタン

ＤＡ－２：下記式（ＤＡ－２）参照、

ＤＡ－３：１，２－ビス（４－アミノフェノキシ）メタン、

ＤＡ－４：p-フェニレンジアミン、

ＤＡ－５：１，２－ビス（４－アミノフェノキシ）プロパン

ＤＡ－６：下記式（ＤＡ－６）参照、　ＤＡ－７：４，４’ジアミノジフェニルアミン、

ＤＡ－８：下記式（ＤＡ－８）参照、　ＤＡ－９：４，４’ジアミノジフェニルメタン、

[0137] ＤＡＨ－１：１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

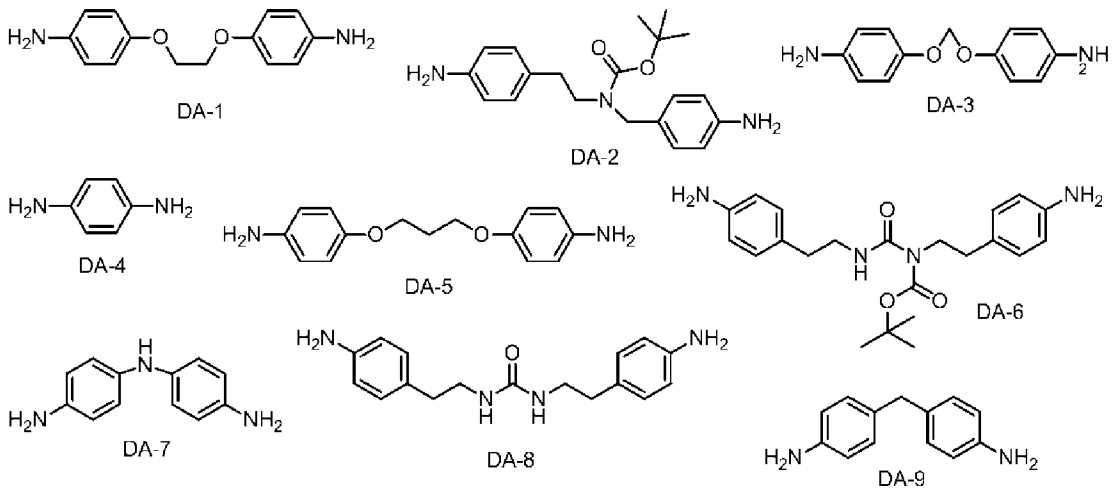
ＤＡＨ－２：下記式（ＤＡＨ－２）参照、ＤＡＨ－３：下記式（ＤＡＨ－３）参照

ＤＡＨ－４：シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

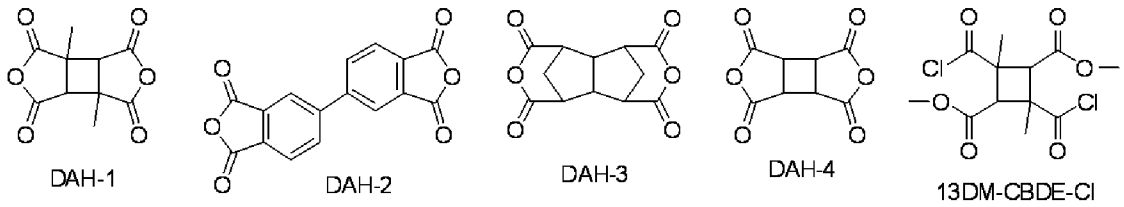
ＤＡＨ－５：ピロメリット酸二無水物

１，３ＤＭ－ＣＢＤＥ－ＣＩ：ジメチル１，３－ビス（クロロカルボニル）－１，３－ジメチルシクロブタン－２，４－ジカルボキシレート

[0138] [化58]



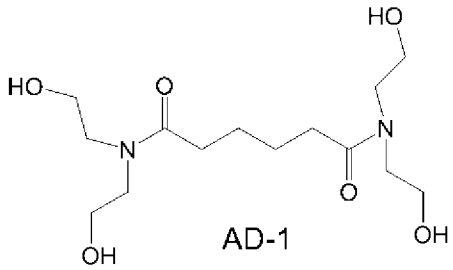
[0139] [化59]



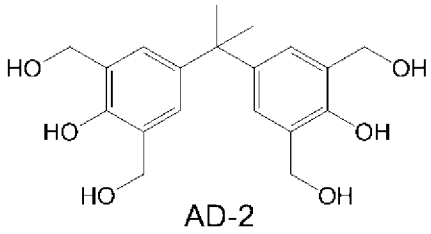
[添加剤]

ＡＤ－１～３：架橋性添加剤、　　ＡＤ－４：イミド化促進剤

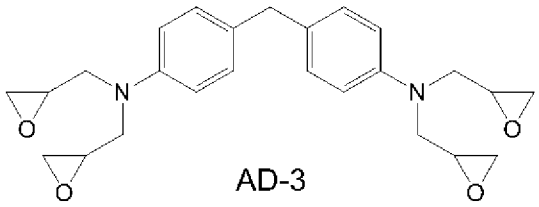
[0140] [化60]



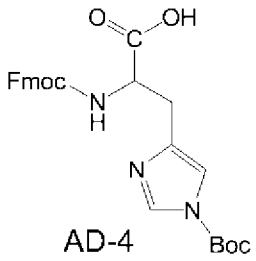
AD-1



AD-2



AD-3



AD-4

[0141] [^{1}Ｈ　ＮＭＲ]

装置：フーリエ変換型超伝導核磁気共鳴装置（ＦＴ－ＮＭＲ）ＩＮＯＶＡ－４００（Ｖａｒｉａｎ製）４００ＭＨｚ、溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ－ｄ$_6$））

標準物質：テトラメチルシラン（ＴＭＳ）、積算回数：８、又は、３２

[粘度]

合成例において、ポリイミド及びポリアミック酸溶液の粘度は、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。

[0142] [分子量]

ポリイミドの分子量はＧＰＣ（常温ゲル浸透クロマトグラフィー）装置によって測定し、ポリエチレングリコール、及びポリエチレンオキシド換算値として数平均分子量（Ｍｎ）と重量平均分子量（Ｍｗ）を算出した。

ＧＰＣ装置：Ｓｈｏｄｅｘ社製（ＧＰＣ－１０１）、

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ社製（ＫＤ８０３、ＫＤ８０５の直列）、カラム温度：５０℃

溶離液：Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（添加剤として、臭化リチウム－水和物（ＬｉＢｒ・H_2O）が３０ｍｍｏｌ／Ｌ（リットル）、リン酸・無水結晶（ｏ－リン酸）が３０ｍｍｏｌ／Ｌ、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）が１０ｍｌ／Ｌ）、流速：１．０ｍｌ／分

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製　ＴＳＫ　標準ポリエチレンオキサイド（重量平均分子量（Ｍｗ）　約９００，０００、１５０，０００、１００，０００、３０，０００）、及び、ポリマーラボラトリー社製　ポリエチレングリコール（ピークトップ分子量（Ｍｐ）　約１２，０００、４，０００、１，０００）。測定は、ピークが重なるのを避けるため、９００，０００、１００，０００、１２，０００、１，０００の4種類を混合したサンプル、及び１５０，０００、３０，０００、４，０００の３種類を混合したサンプルの２サンプルについて別々に行った。

[0143] ［イミド化率の測定］

ポリイミド粉末２０ｍｇをＮＭＲサンプル管（ＮＭＲサンプリングチューブスタンダード，φ５（草野科学製））に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ－ｄ６，０．０５％ＴＭＳ（テトラメチルシラン）混合品）（０．５３ｍｌ）を添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液をＮＭＲ測定機（ＪＮＷ－ＥＣＡ５００）（日本電子データム製）にて５００ＭＨｚのプロトンＮＭＲを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、９．５ｐｐｍ～１０．０ｐｐｍ付近に現れるアミド酸のＮＨ基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。

イミド化率（％）＝（１－α・ｘ／ｙ）×１００

上記式において、ｘはアミド酸のＮＨ基由来のプロトンピーク積算値、ｙは基準プロトンのピーク積算値、αはポリアミド酸（イミド化率が０％）の場合におけるアミド酸のＮＨ基プロトン１個に対する基準プロトンの個数割合である。

[0144] ［液晶配向性の評価］

液晶セルを偏光板で挟み、後部からバックライトを照射した状態で、液晶セルを回転させて、明暗の変化や流動配向の有無で液晶が配向しているかを目視にて観察した。その際、下記の基準で評価した。

評価基準

◎：液晶の配向が確認でき、且つ流動配向がない

○：液晶は配向しているが、流動配向が若干観察される

×：液晶は配向しているが、流動配向が多く観察される。

[0145]（合成例１）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１０００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－１を４２．７５ｇ（１７５ｍｍｏｌ）、ＤＡ－２を５９．７ｇ（１７５ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを５８６ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を７４．５３ｇ（３３２．５ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が１８質量％になるようにＮＭＰを加え、室温で２４時間撹拌してポリアミック酸（ＰＡＡ－１）の溶液（粘度：８３２ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0146]（合成例２）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１０００ｍｌ四つ口フラスコに得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－１）を２００ｇ取り、ＮＭＰを１００ｇ加え、３０分撹拌した。得られたポリアミック酸溶液に、無水酢酸を２１．７８ｇ、ピリジンを２．８１ｇ加えて、６０℃で３時間加熱し、化学イミド化を行った。得られた反応液を６２４．２ｇのメタノールに撹拌しながら投入し、析出した沈殿物をろ取し、続いて、６２４．２ｇのメタノールで３回洗浄し、１２４８ｇのメタノールで２回洗浄した。得られた樹脂粉末を６０℃で１２時間乾燥することで、ポリイミド樹脂粉末を得た。このポリイミド樹脂粉末のイミド化率は、６８％、分子量はＭｎ＝９１８９、Ｍｗ＝１８２５２であった。

撹拌子を入れた２００ｍｌサンプル管に得られたポリイミド樹脂粉末３２．７０ｇを取り、ＮＭＰを２３９．８ｇ加え、７０℃で２０時間撹拌し溶解さ

せて、ポリイミド溶液（ＳＰＩ－１）を得た。

[0147] （合成例３）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－３を７．１４ｇ（３１ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を７５．１ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－３を２．３３ｇ（９．３ｍｍｏｌ）添加し、終夜撹拌した。その後更にＤＡＨ－２を６．１３ｇ（２０．８ｍｍｏｌ）加え、固形分濃度が１５重量％になるようにＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を加え、室温で５時間撹拌してポリアミック酸（ＰＡＡ－２）の溶液（粘度：７８７ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0148] （合成例４）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－３を５．５３ｇ（２４ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を７２．７ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－２を６．８７ｇ（２３．４ｍｍｏｌ）添加し、固形分濃度が１２重量％になるようにＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を加え終夜撹拌し、ポリアミック酸（ＰＡＡ－３）の溶液（粘度：５２０ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0149] （合成例５）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－４を０．９０８ｇ（８．４ｍｍｏｌ）、ＤＡ－１を１．３７ｇ（５．６ｍｍｏｌ）、ＤＡ－５を２．１７ｇ（８．４ｍｍｏｌ）、ＤＡ－６を２．２３ｇ（５．６ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを７６．８ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－１を５．９９ｇ（２６．７ｍｍｏｌ）添加し、固形分濃度が１２重量％になるようにＮＭＰを加え終夜撹拌し、ポリアミック酸（ＰＡＡ－４）の溶液（粘度：３９７ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0150] （合成例６）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの５００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－７を１５．９ｇ（８０ｍｍｏｌ）、ＤＡ－８を６．０ｇ（２０ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを２３０．０ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－４を４．４ｇ（２２．５ｍｍｏｌ）添加し、終夜撹拌した。その後更にＤＡＨ－３を１８．８ｇ（７５ｍｍｏｌ）加え、固形分濃度が１５重量％になるようにＮＭＰを加え、５０℃で１０時間撹拌してポリアミック酸（ＰＡＡ－５）の溶液（粘度：１４０５ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0151] （合成例７）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－７を１．９１ｇ（９．６ｍｍｏｌ）、ＤＡ－８を０．７２ｇ（２．４ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を３５．４ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－２を３．４０ｇ（１１．６ｍｍｏｌ）添加し、固形分濃度が１２重量％になるようにＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を加え終夜撹拌し、ポリアミック酸（ＰＡＡ－６）の溶液（粘度：８１０ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0152] （合成例８）

撹拌装置及び窒素導入管付きの２Ｌの四つ口フラスコに、ＤＡ－４を１０．００ｇ（９２．４ｍｍｏｌ）及びＤＡ－１を１３．６０ｇ（５５．５ｍｍｏｌ）、ＤＡ－２を１２．６０ｇ（３７．０ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを３７９．００ｇとＧＢＬを１０２３．００ｇ及びピリジン３４．６０ｇ（０．４３ｍｏｌ）を加えて、溶解させた。次に、この溶液を撹拌しながら１，３ＤＭＣＢＤＥ－ＣＩを５８．３０ｇ（１７９．４ｍｍｏｌ）を添加し、水冷下で１４時間反応させた。得られたポリアミド酸溶液にアクリロイルクロリドを２．４１ｇ（２６．６ｍｍｏｌ）添加し、さらに４時間反応させた後、この溶液を８６５３ｍＩのイソプロパノールに撹拌しながら投入し、析出した白色沈殿をろ取した。続いて２１６３５ｍＩのイソプロパノールを５回に分けて使って洗浄し、乾燥することで白色のポリアミド酸エステル樹脂粉末（Ｐ

ＷＤ－１）を得た。このポリアミド酸エステルの分子量はＭｎ＝２４，３６６であり、Ｍｗ＝５４，８０８であった。

上記で得られたポリアミド酸エステル樹脂粉末（ＰＷＤ－１）をＧＢＬに溶解させ、固形分濃度１２質量％のポリアミド酸エステル溶液（ＰＡＥ－１）を得た。

[0153]（合成例９）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－７を２．２３ｇ（１１．２ｍｍｏｌ）、ＤＡ－９を０．５６ｇ（２．８ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを２６．４ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－３を２．６３ｇ（９．３ｍｍｏｌ）添加し、さらにＮＭＰを４．４ｇ加え、室温で３時間撹拌した。その後更にＤＡＨ－４を０．５８ｇ（２．９４ｍｍｏｌ）加え、固形分濃度が１２重量％になるようにＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を加え、室温で終夜撹拌してポリアミック酸（ＰＡＡ－７）の溶液（粘度：６３０ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0154]（合成例１０）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－７を３．９９ｇ（２０ｍｍｏｌ）、ＤＡ－９を０．９９ｇ（５．０ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを７４．８ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－２を５．１５ｇ（１７．５ｍｍｏｌ）添加し、室温で５時間撹拌した。その後ＤＡＨ－４を１．２０ｇ（６．１３ｍｍｏｌ）加え、固形分濃度が１２重量％になるようにＮＭＰを加え終夜撹拌し、ポリアミック酸（ＰＡＡ－８）の溶液（粘度：３９８ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0155]（合成例１１）

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの１００ｍＬ四つ口フラスコに、ＤＡ－５を３．１０ｇ（１２ｍｍｏｌ）、ＤＡ－６を４．７８ｇ（１２ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰを７４．５ｇ加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。こ

のジアミン溶液を撹拌しながらＤＡＨ－５を４．９７ｇ（２２．８ｍｍｏｌ）添加し、固形分濃度が１２重量％になるようにＮＭＰを加え終夜撹拌し、ポリアミック酸（ＰＡＡ－９）の溶液（粘度：２７３ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0156] （実施例１）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例２で得られたポリイミド溶液（ＳＰＩ－１）２．９２９ｇ、合成例３で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－２）を４．６２ｇ取った。ＮＭＰを２．８３ｇ、ＧＢＬを３．４５ｇ、ＰＢを３．６０ｇ加え、さらにＡＤ－１の１０％ＮＭＰ溶液を０．４９５ｇ、ＡＤ－４を０．１３９ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－１）を得た。

[0157] （実施例２）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例２で得られたポリイミド溶液（ＳＰＩ－１）２．９２９ｇ、合成例３で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－２）を４．６２ｇ取った。ＮＭＰを３．３２ｇ、ＧＢＬを３．４５ｇ、ＰＢを３．６０ｇ加え、さらにＡＤ－２を０．０２９７ｇ、ＡＤ－４を０．１３９ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－２）を得た。

[0158] （実施例３）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例２で得られたポリイミド溶液（ＳＰＩ－１）２．９２９ｇ、合成例３で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－２）を４．６２ｇ取った。ＮＭＰを３．３２ｇ、ＧＢＬを３．４５ｇ、ＰＢを３．６０ｇ加え、さらにＡＤ－３を０．０２９７ｇ、ＡＤ－４を０．１３９ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－３）を得た。

[0159] （比較例１）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例２で得られたポリイミド溶液（ＳＰＩ－１）２．９２９ｇ、合成例３で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－２）を４．６２ｇ取った。ＮＭＰを３．３２ｇ、ＧＢＬを３．４

５ｇ、ＰＢを３．６０ｇ加え、ＡＤ－４を０．１３９ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－Ａ）を得た。

[0160] （比較例２）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例２で得られたポリイミド溶液（ＳＰＩ－１）２．９２９ｇ、合成例４で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－３）を５．９０ｇ取った。ＮＭＰを２．１９ｇ、ＧＢＬを２．８１ｇ、ＰＢを３．６０ｇ加え、ＡＤ－１の１０％ＮＭＰ溶液を０．４９５ｇ、ＡＤ－４を０．１３９ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－Ｂ）を得た。

[0161] （実施例４）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例５で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－４）３．２４９ｇ、合成例６で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－５）を３．６０ｇ取った。ＮＭＰを５．４０ｇ、ＢＣＳを５．４０ｇ加え、ＡＤ－１の１０％ＮＭＰ溶液を０．４５ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－４）を得た。

[0162] （実施例５）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例５で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－４）３．２４９ｇ、合成例６で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－５）を３．６０ｇ取った。ＮＭＰを５．８５ｇ、ＢＣＳを５．４０ｇ加え、ＡＤ－２を０．０２７ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－５）を得た。

[0163] （実施例６）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例５で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－４）３．２４９ｇ、合成例６で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－５）を３．６０ｇ取った。ＮＭＰを５．８５ｇ、ＢＣＳを５．４０ｇ加え、ＡＤ－３を０．０４５ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－６）を得た。

[0164] （比較例３）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例５で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－４）３．２４９ｇ、合成例６で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－５）を３．６０ｇ取った。ＮＭＰを５．８５ｇ、ＢＣＳを５．４０ｇ加え、マグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－Ｃ）を得た。

[0165] （比較例４）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例５で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－４）３．２４９ｇ、合成例７で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－６）を４．５８ｇ取った。ＮＭＰを４．４２ｇ、ＢＣＳを５．４０ｇ加え、さらにＡＤ－１の１０％ＮＭＰ溶液を０．４５ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－Ｄ）を得た。

[0166] （実施例７）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例８で得られたポリアミック酸エステル溶液（ＰＡＥ－１）３．３０ｇ、合成例９で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－７）を３．９６ｇ取った。ＮＭＰを１．５４ｇ、ＧＢＬを５．１２ｇ、ＢＣＳを３．６０ｇ加え、さらにＡＤ－１の１０％ＮＭＰ溶液を０．４９５ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－７）を得た。

[0167] （比較例５）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例８で得られたポリアミック酸エステル溶液（ＰＡＥ－１）３．３０ｇ、合成例９で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－７）を３．９６ｇ取った。ＮＭＰを２．０３ｇ、ＧＢＬを５．１２ｇ、ＢＣＳを３．６０ｇ加え、マグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－Ｅ）を得た。

[0168] （比較例６）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例８で得られたポリアミック酸エステル溶液（ＰＡＥ－１）３．３０ｇ、合成例１０で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－８）を４．９４ｇ取った。ＮＭＰを０．５６ｇ、Ｇ

ＢＬを５．１２ｇ、ＢＣＳを３．６０ｇ加え、さらにＡＤ－１の１０％ＮＭＰ溶液を０．４９５ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－Ｆ）を得た。

[0169] （実施例８）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例１１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－９）１．８７ｇ、合成例９で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－７）を４．８０ｇ取った。ＮＭＰを５．５８ｇ、ＢＣＳを５．４０ｇ加え、さらにＡＤ－１の１０％ＮＭＰ溶液を０．４５ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－８）を得た。

[0170] （比較例７）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例１１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－９）１．８７ｇ、合成例９で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－７）を４．８０ｇ取った。ＮＭＰを６．０３ｇ、ＢＣＳを５．４０ｇ加え、マグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－Ｇ）を得た。

[0171] （比較例８）

撹拌子を入れた５０ｍＬ三角フラスコに、合成例１１で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－９）１．８７ｇ、合成例１０で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－８）を５．９９ｇ取った。ＮＭＰを４．５０ｇ、ＢＣＳを５．４０ｇ加え、さらにＡＤ－１の１０％ＮＭＰ溶液を０．４５ｇ加えマグネチックスターラーで終夜撹拌し液晶配向剤（ＡＬ－Ｈ）を得た。

[0172] （実施例９）

実施例１で得られた液晶配向剤（ＡＬ－１）を孔径１．０μｍ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ンコートし、温度８０℃のホットプレート上で２分間乾燥させた。その後、温度２３０℃の熱風循環式オーブンで２０分間の焼成を経て、膜厚１１０ｎｍのイミド化した膜を得た。焼成膜に対して、偏光板を介した２５４ｎｍの紫外線を２００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射を行った。その後ＩＰＡ／水＝１：１混合溶媒で５分間基板洗浄し、

さらに２３０℃の熱風循環式オーブンで２０分間焼成を行った。これにより、液晶配向膜付き基板を得た。

[0173] 液晶セルの電気特性を評価するために、上記液晶配向膜付き基板を２枚用意し、その１枚の液晶配向膜上に６μｍのスペーサーを散布した。その上からシール剤を印刷し、もう１枚の基板を液晶配向膜面が向き合い光配向方向が平行になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶ＭＬ－７０２６－１００（メルク・ジャパン社製）を注入し、注入口を封止し、ＩＰＳ液晶セルを得た。この液晶セルの初期配向性を上記した基準で評価確認した結果を下記の表１に示した。このセルを１２０℃３０分熱処理して液晶セルを完成した。

また、上記液晶セルをバックライト上に３日間置きエージングした後、６０℃の温度下で１Ｖの電圧を６０μｓ間印加し、５００ｍｓ後の電圧を測定して、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として求めた。

[0174] （実施例１０、１１、比較例９、１０）

液晶配向剤ＡＬ－１の代わりに、それぞれ、表１に示される液晶配向剤を用いた以外は実施例９と同様の手順で液晶セルを作製し、評価した。各液晶セルの初期配向性及び電圧保持率の結果を表１に示した。

[0175] （実施例１２）

実施例４で得られた液晶配向剤（ＡＬ－４）を孔径１．０μｍ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ンコートし、温度８０℃のホットプレート上で２分間乾燥させた。その後、温度２３０℃の熱風循環式オーブンで３０分間の焼成を経て、膜厚１００ｎｍのイミド化した膜を得た。焼成膜に対して、偏光板を介した２５４ｎｍの紫外線を１５０ｍＪ／ｃｍ^{2}照射を行った。その後さらに２３０℃の熱風循環式オーブンで３０分間焼成を行った。これにより、液晶配向膜付き基板を得た。

液晶セルの電気特性を評価するために、上記液晶配向膜付き基板を２枚用意し、その１枚の液晶配向膜上に６μｍのスペーサーを散布した。その上からシール剤を印刷し、もう１枚の基板を液晶配向膜面が向き合い光配向方向

が平行になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶ＭＬ－７０２６－１００（メルク・ジャパン社製）を注入し、注入口を封止し、ＩＰＳ液晶セルを得た。この液晶セルの初期配向性を上記した基準で評価確認した結果を下記の表１に示した。このセルを１２０℃３０分熱処理して、液晶セルを完成した。

また、上記液晶セルをバックライト上に３日間置きエージングした後、６０℃の温度下で１Ｖの電圧を６０μｓ間印加し、５００ｍｓ後の電圧を測定して、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として求めた。

[0176]（実施例１３、１４、比較例１１、１２）

液晶配向剤ＡＬ－４の代わりに、それぞれ、表１に示される液晶配向剤を用いた以外は実施例９と同様の手順で液晶セルを作製し、評価した。各液晶セルの初期配向性及び電圧保持率の結果を表１に示した。

[0177]（実施例１６）

実施例８で得られた液晶配向剤（ＡＬ－８）を孔径１．０μｍ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ンコートし、温度８０℃のホットプレート上で２分間乾燥させた。その後、温度２３０℃の熱風循環式オーブンで２０分間の焼成を経て、膜厚１１０ｎｍのイミド化した膜を得た。焼成膜に対して、ラビングによる配向処理を行った。その後、流水で１分間洗浄し、８０℃で１０分間乾燥した。これにより、液晶配向膜付き基板を得た。

液晶セルの電気特性を評価するために、上記液晶配向膜付き基板を２枚用意し、その１枚の液晶配向膜上に６μｍのスペーサーを散布した。その上からシール剤を印刷し、もう１枚の基板を液晶配向膜面が向き合い配向方向が平行になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶ＭＬ－７０２６－１００（メルク・ジャパン社製）を注入し、注入口を封止し、ＩＰＳ液晶セルを得た。この液晶セルの初期配向性を上記した基準で評価確認した結果を下記の表１に示した。このセルを１２０℃で３０分熱処理して液晶セルを完成した。

また、上記液晶セルをバックライト上に３日間置きエージングした後、２０℃で１Ｖの電圧を６０μｓ間印加し、５００ｍｓ後の電圧を測定して、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として求めた。

[0178] （比較例１５、１６）

液晶配向剤ＡＬ－Ｇの代わりに、それぞれ、表１に示される液晶配向剤を用いた以外は実施例１６と同様の手順で液晶セルを作製し、評価した。各液晶セルの初期配向性及び電圧保持率の結果を表１に示した。

[0179] 以上の結果を表１にまとめて示した。表１において成分１とは熱脱離基を含有するポリマー成分のことである。

[表1]

	液晶配向剤	成分1	成分2	架橋性添加剤	配向性	電圧保持率(%)
実施例9	AL-1	SPI-1	PAA-2	AD-1	◎	84.6
実施例10	AL-2		PAA-2	AD-2	◎	84.0
実施例11	AL-3		PAA-2	AD-3	◎	82.3
比較例9	AL-A		PAA-2	無し	◎	74.9
比較例10	AL-B		PAA-3	AD-1	◎	81.7
実施例12	AL-4	PAA-4	PAA-5	AD-1	○	93.1
実施例13	AL-5		PAA-5	AD-2	○	82.3
実施例14	AL-6		PAA-5	AD-3	○	81.3
比較例11	AL-C		PAA-5	無し	○	79.3
比較例12	AL-D		PAA-6	AD-1	○	62.5
実施例15	AL-7	PAE-1	PAA-7	AD-1	◎	68.5
比較例13	AL-E		PAA-7	無し	◎	63.8
比較例14	AL-F		PAA-8	AD-1	◎	40.6
実施例16	AL-8	PAA-9	PAA-7	AD-1	◎	76.4
比較例15	AL-G		PAA-7	無し	◎	63.5
比較例16	AL-H		PAA-8	AD-1	◎	64.1

産業上の利用可能性

[0180] 本発明の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子は、液晶テレビ、スマートフォン、カーナビゲーション等の広範囲のディスプレイとして好適に使用できる。

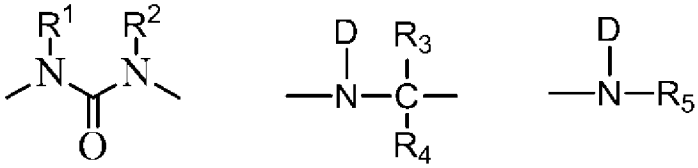
なお、２０１６年１月７日に出願された日本特許出願２０１６－００１６５９号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

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

（Ａ）成分：テトラカルボン酸誘導体成分と、下記式［Ａ－１］の構造を有するジアミン化合物、下記式［Ａ－２］の構造を有するジアミン化合物、及び下記式［Ａ－３］の構造を有するジアミン化合物から選ばれる少なくとも１種のジアミン化合物を含有するジアミン成分とを用いて得られるポリイミド前駆体及びポリイミドから選ばれる少なくとも１種の重合体。

[化1]

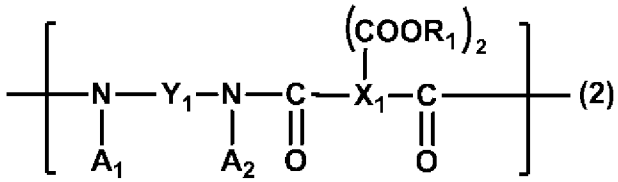


[A-1] [A-2] [A-3]

（R^1及びR^2は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又は下記式（１）で表される基であり、その少なくとも一方は、熱により水素原子に置き換わる保護基である熱脱離性基である。R_3、R_4、及びR_5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１～２０の１価の炭化水素基であり、Ｄは熱により水素原子に置き換わる保護基である熱脱離性基である。

（Ｂ）成分：下記式（２）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体。

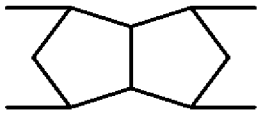
[化2]



(2)

（X_1は、下記式（Ｘ－１）で表される４価の有機基であり、Y_1は２価の有機基であり、R_1は、水素原子、又は炭素数１～５のアルキル基であり、A_1～A_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、炭素数２～１０のアルケニル基、又は炭素数２～１０のアルキニル基である。）

[化3]



(X-1)

（Ｃ）成分：架橋性官能基を２つ以上含有する化合物。

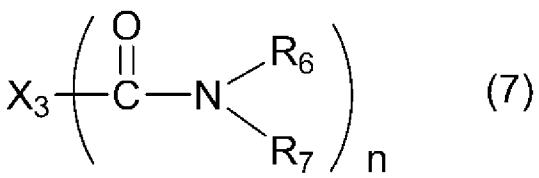
[請求項2] 前記架橋性官能基を２つ以上含有する化合物は、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキルアミド基、（メタ）アクリレート基、ブロックイソシアネート基、オキセタン基、エポキシ基から選ばれる少なくとも１種の官能基を２つ以上含有する化合物である請求項１に記載の液晶配向剤。

[請求項3] 前記架橋性官能基を２つ以上含有する化合物は、ヒドロキシル基を２つ以上含有する化合物である請求項１又は２に記載の液晶配向剤。

[請求項4] 前記架橋性官能基を２つ以上含有する化合物が、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計に対して０．１～２０質量％含有される請求項１～３のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[請求項5] 前記架橋性官能基を２つ以上含有する化合物が、下記式（７）で表される請求項１～４のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[化4]



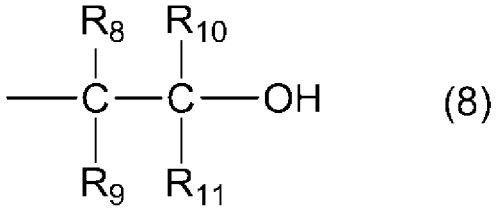
(7)

（X_3は炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を含むｎ価の有機基であり、ｎは２～６の整数であり、R_6及びR_7

は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、又は炭素数２～４のアルキニル基であり、R_6及びR_7のうち少なくとも１つはヒドロキシ基で置換された炭化水素基を表す。）

[請求項6] R_6及びR_7のうち少なくとも１つが、下記式（８）で表される請求項５に記載の液晶配向剤。

[化5]

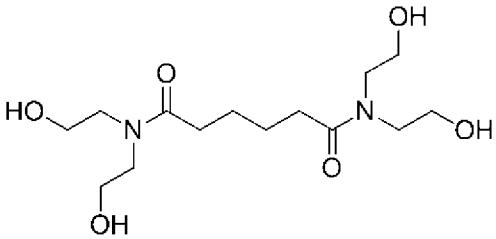


(8)

（R_8～R_{11}は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、又はヒドロキシ基で置換された炭化水素基を表す。）

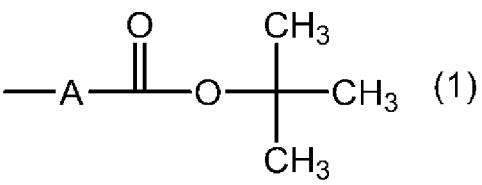
[請求項7] （Ｃ）成分が、下記式で表される化合物である請求項１～６のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[化6]



[請求項8] 前記熱脱離性基が、下記式（１）で表される基である請求項１～７のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[化7]



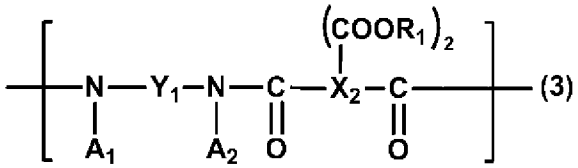
(1)

（Ａは、単結合又は炭素数１～４の炭化水素基からなる２価の基である。）

[請求項9] 前記前記熱脱離性基が、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基である請求項１～８のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[請求項10] 前記（Ｂ）成分の重合体が、更に、下記式（３）で表される構造単位を有する請求項１～９のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[化8]



（X_1は、４価の有機基（前記式（Ｘ－１）を除く）であり、Y_1は２価の有機基であり、R_1は、水素原子、又は炭素数１～５のアルキル基であり、A_1～A_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、炭素数２～１０のアルケニル基、又は炭素数２～１０のアルキニル基である。）

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

[請求項12] 請求項１１に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

[請求項13] 請求項１１に記載の液晶配向膜を具備する横電界駆動型液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/000178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/1337(2006.01)i, *C08G73/14*(2006.01)i, *C08K5/3442*(2006.01)i, *C08L79/08*(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, C08G73/14, C08K5/3442, C08L79/08

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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	WO 2011/115118 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraphs [0083], [0084], [0099], [0100], [0140], [0145], [0148], [0149] & CN 102893209 A & KR 10-2013-0048726 A & TW 201206994 A	1-13

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)	07 March 2017 (07.03.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０００１７８

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, C08G73/14(2006.01)i, C08K5/3442(2006.01)i, C08L79/08(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, C08G73/14, C08K5/3442, C08L79/08

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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	WO 2011/115118 A1（日産化学工業株式会社）2011.09.22,【００８３】【００８４】【００９９】【０１００】【０１４０】【０１４５】【０１４８】【０１４９】 & CN 102893209 A & KR 10-2013-0048726 A & TW 201206994 A	1-13

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

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

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

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

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２８．０２．２０１７	０７．０３．２０１７

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

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｌ　３８１２
廣田　かおり
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２９５