(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 6 月 8 日(08.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/094786 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085587

(22) 国際出願日: 2016 年 11 月 30 日(30.11.2016)

(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 2015-233844 2015 年 11 月 30 日(30.11.2015) 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). 新津 新平(NIITSU, Shinpei); 〒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, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

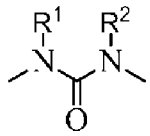
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

添付公開書類:

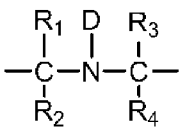
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

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

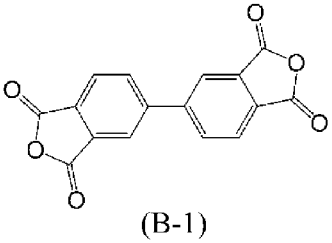
(54) 発明の名称 : 液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子



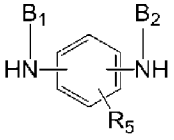
[A-1]



[A-2]



(B-1)



(B-2)

(57) **Abstract**: Provided is a liquid crystal aligning agent for forming a liquid crystal alignment film which is especially suitable for optical alignment, and which suppresses charge accumulation due to desymmetrization of alternating current drive and afterimages due to alternating current drive, while quickly reducing residual charge accumulated by DC voltage. A liquid crystal aligning agent which contains the following components (A) and (B). Component (A): At least one polymer selected from among polyimide precursors, which are obtained using a tetracarboxylic acid dianhydride component and a diamine component containing at least one diamine selected from among diamines having a structure of formula (A-1) and diamines having a structure of formula (A-2), and polyimides. Component (B): A polyamic acid obtained from a tetracarboxylic acid dianhydride containing a tetracarboxylic acid dianhydride represented by formula (B-1) and a diamine containing a diamine represented by formula (B-2). (In the formulae, the symbols are as defined in the description.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/094786 A1

交流駆動の非対称化による電荷蓄積の抑制、直流電圧により蓄積した残留電荷の早い緩和、交流駆動による残像を抑制する、特に光配向処理に適した液晶配向膜を形成するための液晶配向剤の提供。　下記（Ａ）、（Ｂ）成分を含有する液晶配向剤。　（Ａ）成分：テトラカルボン酸二無水物成分と、下記式［Ａ－１］の構造を有するジアミン及び下記式［Ａ－２］の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。　（Ｂ）成分：式（Ｂ－１）で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と式（Ｂ－２）で表されるジアミンを含むジアミンから得られるポリアミック酸。　（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、及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、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、液晶ディスプレイ等に用いられる液晶表示素子は、通常、液晶の配列（配向ともいう）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、電極基板上に形成された樹脂被膜（例えばポリアミド酸やポリアミド酸エステル、それらをイミド化したポリイミドの膜が挙げられる。）の表面に、液晶を配向させる為の処理を施すことで作製される。

[0003] 液晶を配向させる為の処理としては、樹脂被膜を、綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一方向に擦る、いわゆるラビング処理法と、偏光された紫外線を照射することにより、液晶の配向状態を制御する光配向処理法が知られている。

光配向処理法は、工業的にも簡便な製造プロセスで生産できる利点がある。特に、ＩＰＳ（In－Plane Switching）駆動方式やフリンジフィールドスイッチング（ＦＦＳともいう）駆動方式の液晶表示素子においては、ラビング処理法で得られる液晶配向膜に比べて、液晶表示素子のコントラストや視野角特性の向上が期待できるなど液晶表示素子の性能を向上させることが可能である。そのため、光配向処理法は、今後の液晶配向処理方法として、特に注目されている。

[0004] 光配向処理法を用いた液晶配向処理方法は、光異性化反応を利用したもの、光架橋反応を利用したもの、さらに、光分解反応を利用したものなどが提案されている（非特許文献１参照）。

特許文献１では、主鎖にシクロブタン環などの脂環構造を有するポリイミ

ド系樹脂から成る樹脂被膜を光配向処理法に用いることが提案されている。特に、ポリイミド系樹脂を光配向法の液晶配向膜に用いた場合、他の樹脂のものに比べて高い耐熱性を有することからその有用性が期待されている。

[0005] 一方、ＩＰＳ駆動方式やＦＦＳ駆動方式の液晶表示素子には、直流電圧により蓄積する残留電荷、交流駆動による残像の他、その構造特有の問題として、交流駆動の非対称化による電荷蓄積が問題として挙げられる。

これらの問題を解決する液晶配向膜を得る方法として、液晶配向性に優れ、液晶の配向規制力が強い成分と交流駆動の非対称化による電荷蓄積の抑制と直流電圧により蓄積した残留電荷の早い緩和を両立する成分とをブレンドした液晶配向剤が提案されている（特許文献２参照）。しかし、かかる液晶配向剤は、特に、光配向処理法においては、必ずしも上記課題を解決するものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開平９－２９７３１３号公報

特許文献2：ＷＯ２０１５／０６０３５７号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：「液晶光配向膜」機能性材料　１９９７年１１月号　Ｖｏｌ．１７　Ｎｏ．１１　１３－２２ページ

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、液晶配向性、液晶の配向規制力に優れ、液晶配向の安定性が高い成分と、交流駆動の非対称化による電荷蓄積の抑制と直流電圧により蓄積した残留電荷の早い緩和を両立する成分とを含有し、交流駆動の非対称化による電荷蓄積の抑制、直流電圧により蓄積した残留電荷の早い緩和、さらには交流駆動による残像を抑制する液晶配向膜が得られる液晶配向剤を提供することを目的とする。

加えて、本発明は、上記の液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び該液晶配向膜を有する液晶表示素子を提供することを目的とする。

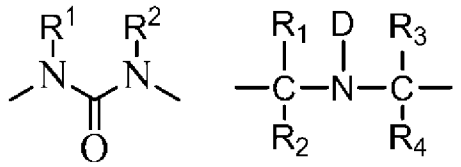
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、鋭意研究を行った結果、特定の構造を含有する液晶配向剤が上記の目的を達成するために極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の要旨を有するものである。

[0010] １．下記（Ａ）成分、及び下記（Ｂ）成分を含有することを特徴とする液晶配向剤。

（Ａ）成分：テトラカルボン酸二無水物成分と、下記式［Ａ－１］の構造を有するジアミン及び下記式［Ａ－２］の構造を有するジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種のジアミンを含有するジアミン成分と、を重縮合反応させて得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物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体。

[化1]

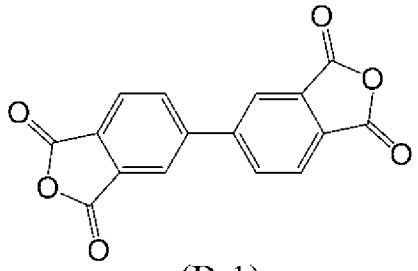


[A-1] [A-2]

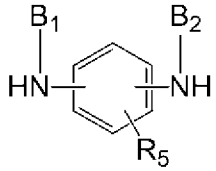
（式［Ａ－１］中、R^1、R^2は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、又は熱により水素原子に置き換わる熱脱離性基であり、その少なくとも一方は上記熱脱離性基である。式［Ａ－２］中、R_1、R_2、R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。Ｄは熱により水素原子に置き換わる熱脱離性基である。）

（Ｂ）成分：下記式（Ｂ－１）で表されるテトラカルボン酸二無水物を含有するテトラカルボン酸二無水物成分と、（Ｂ－２）で表されるジアミンを含有するジアミンと、を重縮合反応させて得られるポリアミック酸。

[化2]



(B-1)



(B-2)

（式（Ｂ－２）中、R_5は水素原子又はＣＯＯＨ基である。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を有する、アルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基である。）

発明の効果

[0011] 本発明の液晶配向剤を用いることで、液晶配向性が良好であり、交流駆動の非対称化による電荷蓄積を抑制し、直流電圧により蓄積した残留電荷の緩和が早く、交流駆動による残像を抑制出来る液晶配向膜を得ることができる。特に、偏光された放射線を照射して得られる光配向処理法用の液晶配向膜に対して有用である。

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、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や中小型のカーナビゲーションシステムやスマートフォンなどに好適に使用することができる。

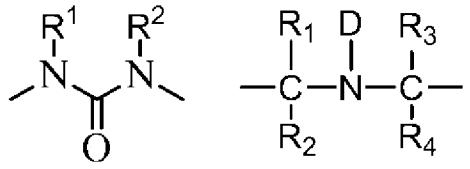
発明を実施するための最良の形態

[0012] ＜（Ａ）成分＞

本発明の液晶配向剤に含有される（Ａ）成分は、テトラカルボン酸二無水物成分と、下記式［Ａ－１］の構造を有するジアミン及び下記式［Ａ－２］の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）とも称する）である。

[0013]

[化3]



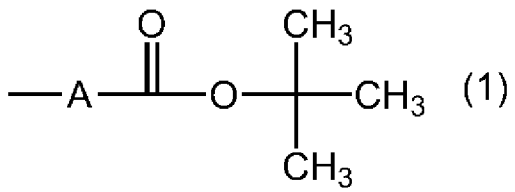
[A-1] [A-2]

[0014] 式［Ａ－１］中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、及びＡは、上記で定義したとおりである。

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熱脱離性基が好ましい。該熱脱離性基は、アミノ基の保護基であり、熱により水素原子に置き換わる官能基であれば、その構造は特に限定されない。熱脱離性基は、室温において脱離しないことが好ましく、好ましくは８０℃以上、より好ましくは１００℃以上で熱脱離するのが好ましい。熱脱離する温度の上限は好ましくは３００℃、より好ましくは２５０℃であるのが好ましい。

上記熱脱離性基としては、下記式（１）で表される基が好ましい。式（１）中、Ａは、好ましくは単結合である。ここで、Ａが単結合の場合、式（１）の基は、ｔ－ブトキシカルボニル基（本発明では、Ｂｏｃ基ともいう。）である。

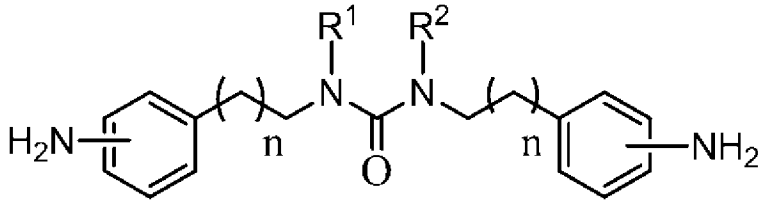
[0015] [化4]



上記式［Ａ－１］で表される構造を分子内に有するジアミンは、かかる要件を満足する限り、いずれのジアミンでもよい。そ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。

[0016]

[化5]



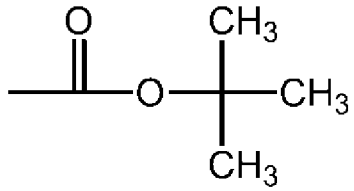
[A-1-1]

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。ｍ、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。

[0017] 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。

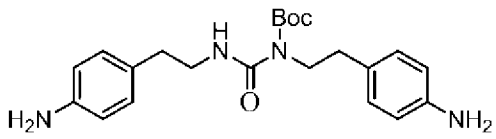
[0018] 式［Ａ－１－１］で表されるジアミンの例としては、好ましくは、以下のものが挙げられる。なお、以下に例示される式において、Ｂｏｃは下記で表される基である。

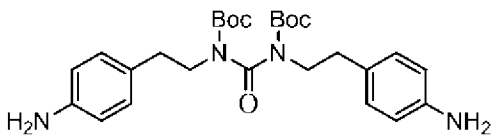
[化6]

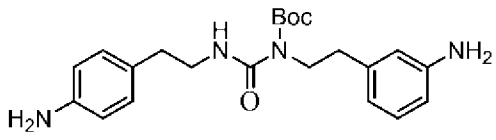


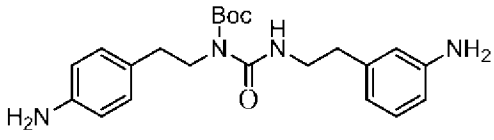
[0019]

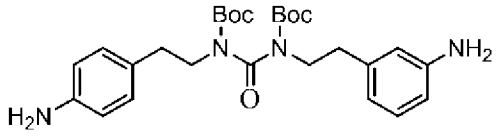
[化7]

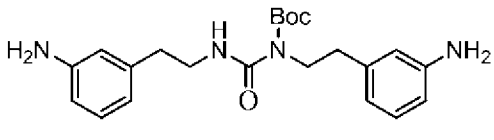


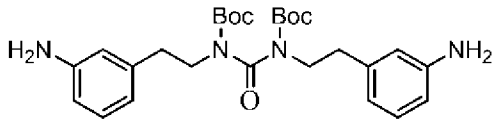


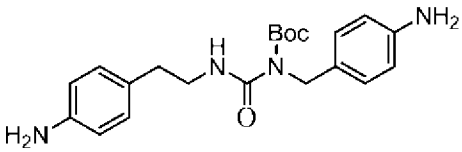


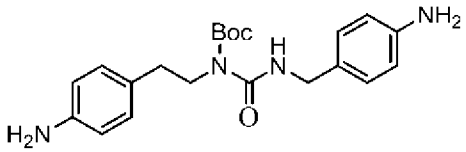


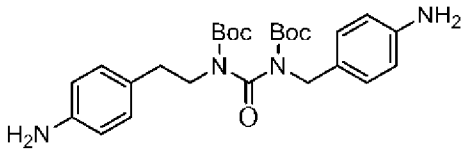


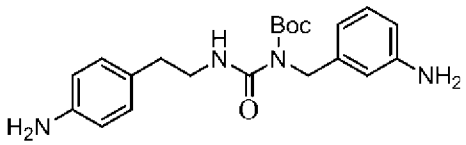


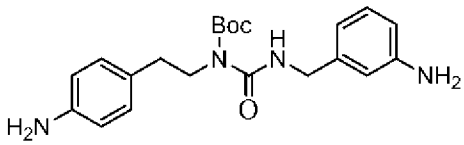


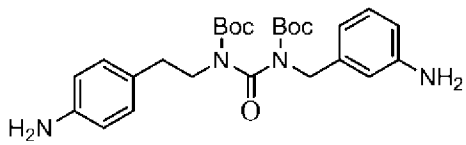


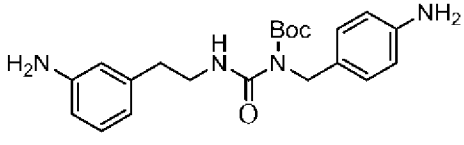


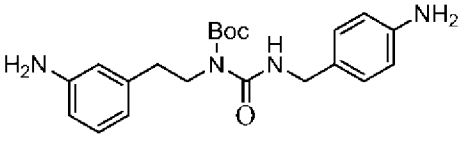


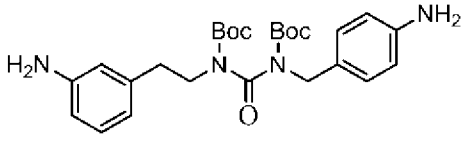


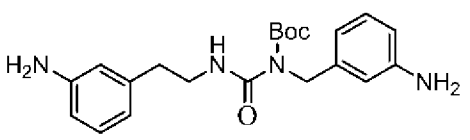


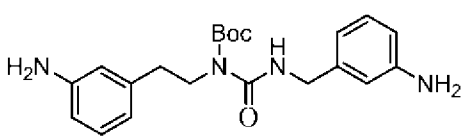




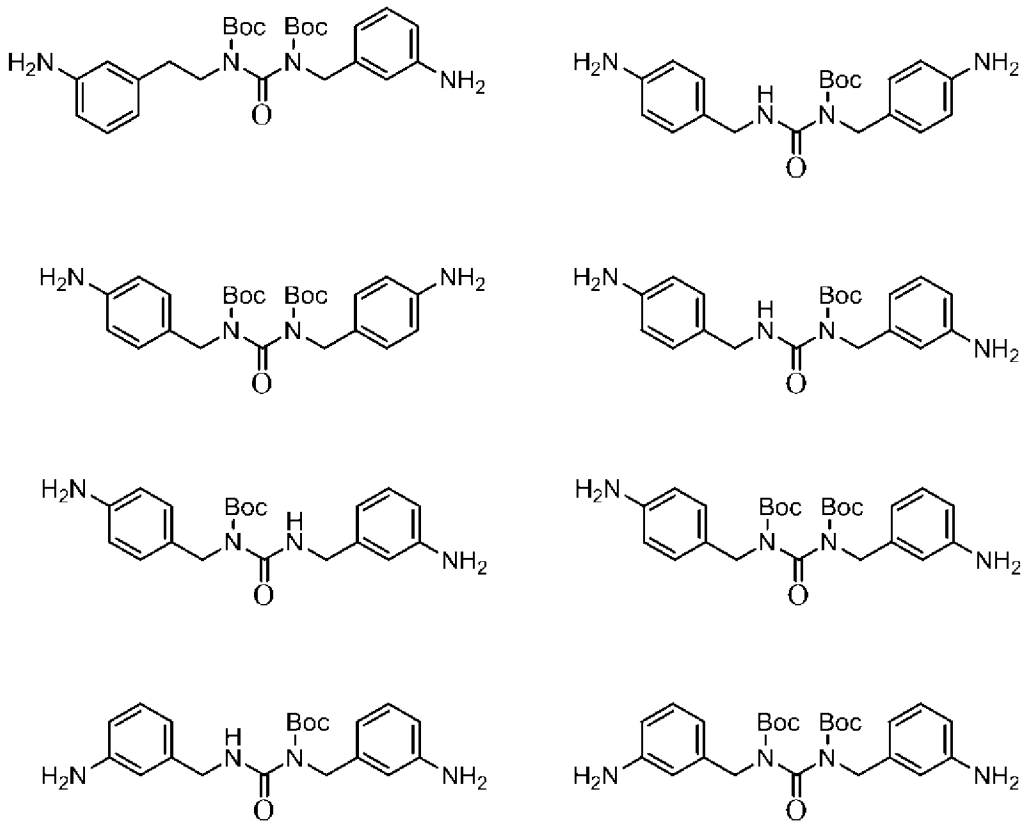








[0020] [化8]

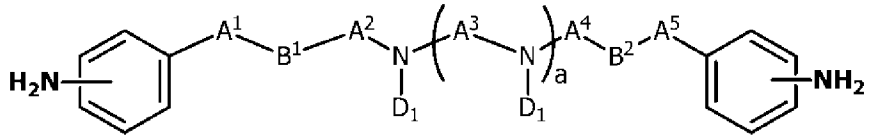


[0021] 式［Ａ－２］において、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$及びＲ$_4$は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。特に、嵩高い置換基であると液晶配向性を低下させる可能性があるため、水素原子、炭素数１～６アルキル基、又はフェニル基が好ましく、水素原子、又はメチル基が特に好ましい。

Ｄは、上記の熱により水素原子に置き換わる熱脱離性基である。該熱脱離性基の熱脱離する温度、及び具体例も上記したとおりである。Ｄは、脱離する温度の点から、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、又は９－フルオレニルメトキシカルボニル基であることが特に好ましい。

[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。

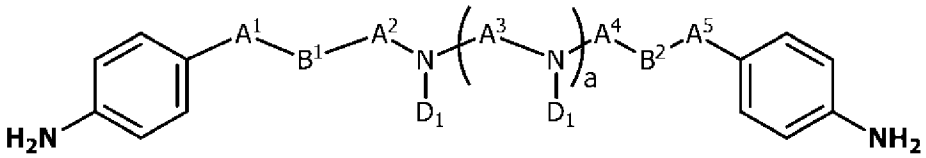
[化9]



[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10]



[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り、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。

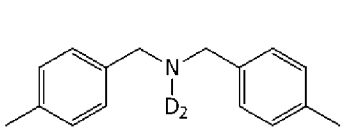
Ａ[3]は、炭素数１～６のアルキレン基、又はシクロアルキレン基であり、シール剤中の官能基との反応性の点から、メチレン基又はエチレン基が好ましい。

[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）－であり、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。

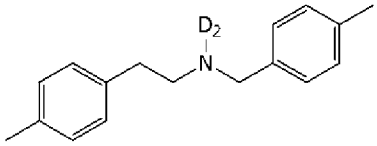
Ｄ[1]は、上記した熱脱離性基であり、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、又は９－フルオレニルメトキシカルボニル基であり、脱保護する温度の点から、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基が好ましい。ａは０又は１である。

[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（１－１）～式（１－２１）が挙げられる。なお、これらの式では、フェニル環に結合する両端のアミノ基の記載は省略されている。

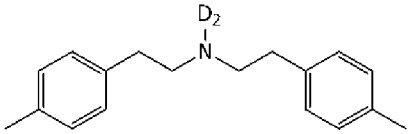
[化11]



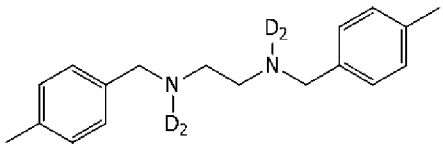
(1-1)



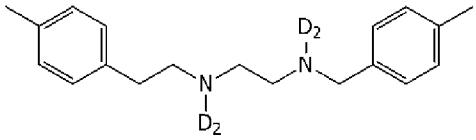
(1-2)



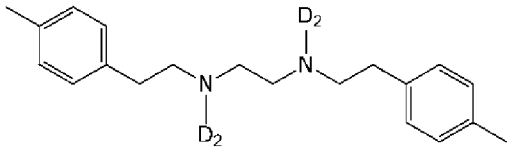
(1-3)



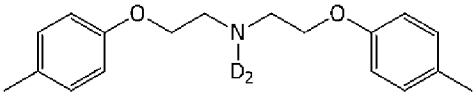
(1-4)



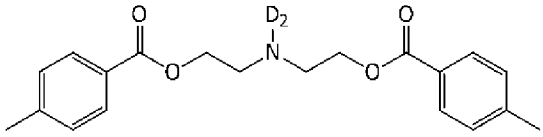
(1-5)



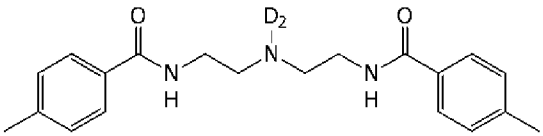
(1-6)



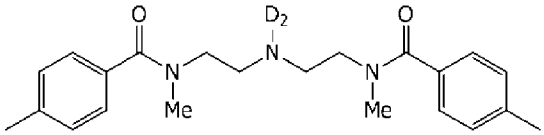
(1-7)



(1-8)



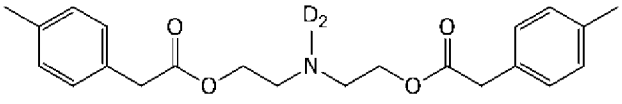
(1-9)



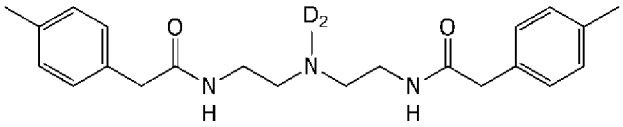
(1-10)

[0027]

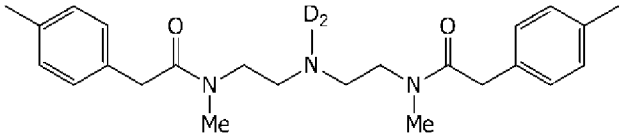
[化12]



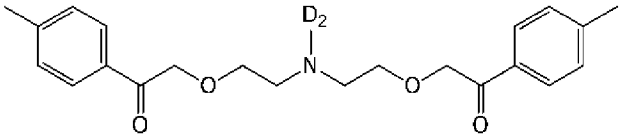
(1-11)



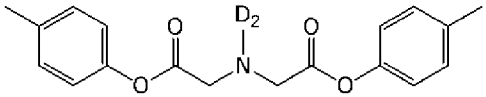
(1-12)



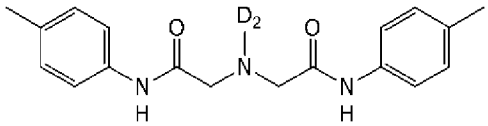
(1-13)



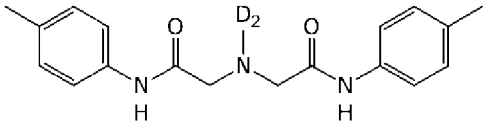
(1-14)



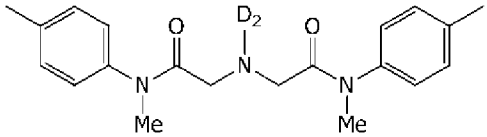
(1-15)



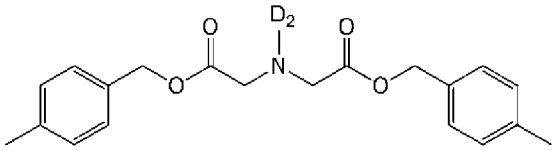
(1-16)



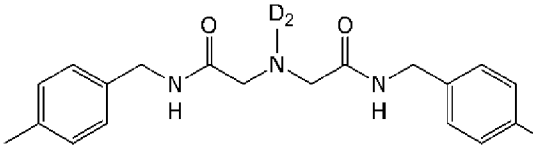
(1-17)



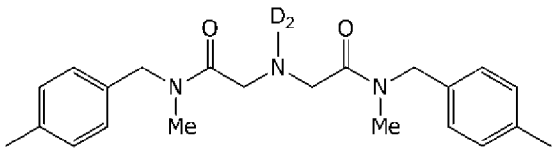
(1-18)



(1-19)



(1-20)



(1-21)

[0028] 式（１－１）～（１－２１）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。

中でも、式（１－１）～（１－４）がより好ましく、式（１－１）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及び上記式［Ａ－２］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種のジアミンの使用量は、本発明の特定重合体の製造に使用さ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。

[0029] 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］及び［Ａ－２］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（その他ジアミンともいう）を用いることもできる。

[0030] 具体的には、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

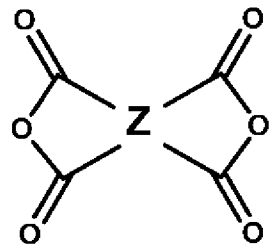
ンタン、１，５－ビス（３－アミノフェノキシ）ペンタン、１，６－ビス（４－アミノフェノキシ）ヘキサン、１，６－ビス（３－アミノフェノキシ）ヘキサン、１，７－ビス（４－アミノフェノキシ）ヘプタン、１，７－（３－アミノフェノキシ）ヘプタン、１，８－ビス（４－アミノフェノキシ）オクタン、１，８－ビス（３－アミノフェノキシ）オクタン、１，９－ビス（４－アミノフェノキシ）ノナン、１，９－ビス（３－アミノフェノキシ）ノナン、１，１０－（４－アミノフェノキシ）デカン、１，１０－（３－アミノフェノキシ）デカン、１，１１－（４－アミノフェノキシ）ウンデカン、１，１１－（３－アミノフェノキシ）ウンデカン、１，１２－（４－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。

[0031] 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種以上を混合して使用することもできる。

[0032] 本発明の液晶配向剤に含有される（Ａ）成分を作製するためのテトラカルボン酸成分としては、下記式［４］で示されるテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。その際、式［４］で示される特定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（テトラカルボン酸二無水物及び前記の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）。

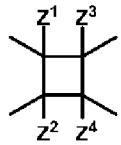
[0033] [化13]



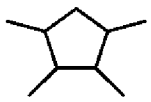
[4]

Ｚは、下記式［４ａ］～式［４ｑ］から選ばれる少なくとも１種の構造を示す。

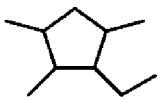
[0034] [化14]



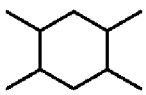
[4a]



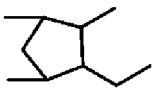
[4b]



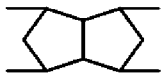
[4c]



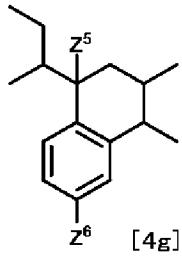
[4d]



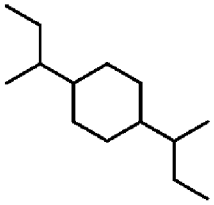
[4e]



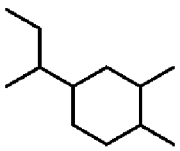
[4f]



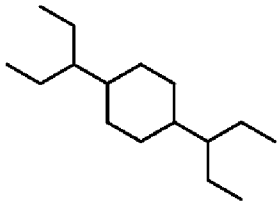
[4g]



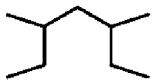
[4h]



[4i]



[4j]

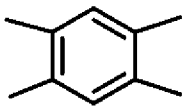


[4k]

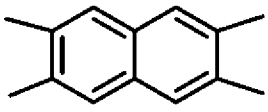
[0035] [化15]



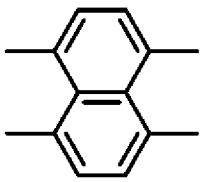
[4l]



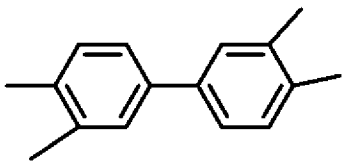
[4m]



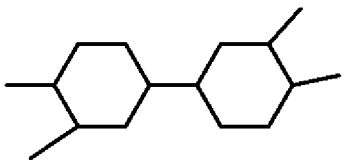
[4n]



[4o]



[4p]



[4q]

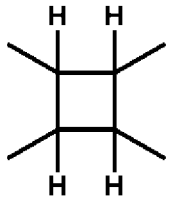
[0036] Ｚ^{1}～Ｚ^{4}は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、プロピ

ル基、塩素原子又はベンゼン環を示す。Z^5及びZ^6は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示す。

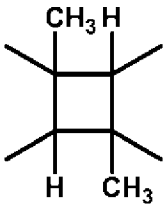
Ｚとしては、合成の容易さやポリマーを製造する際の重合反応性のし易さの点から、式［４ａ］、式［４ｃ］～式［４ｇ］、式［４ｋ］～式［４ｍ］又は式［４ｐ］で示される構造が好ましい。より好ましいのは、式［４ａ］、式［４ｅ］～式［４ｇ］、式［４ｌ］、式［４ｍ］又は式［４ｐ］で示される構造である。特に好ましいのは、［４ａ］、式［４ｅ］、式［４ｆ］、式［４ｌ］、式［４ｍ］又は式［４ｐ］で示される構造である。

[0037] 式［４ａ］は、下記式［４ａ－１］又は式［４ａ－２］が好ましい。

[化16]



[4a－1]



[4a－2]

[0038] 特定重合体（Ａ）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成分１００モル％中、５０モル％～１００モル％であることが好ましい。なかでも、７０モル％～１００モル％が好ましい。より好ましいのは、８０モル％～１００モル％である。

本発明の特定テトラカルボン酸成分は、本発明の特定重合体（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種又は２種以上も使用できる。

[0039] 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。

[0040] その他のテトラカルボン酸成分としては、以下に記載するテトラカルボン酸、又はその酸二無水物、酸ジハライド、酸ジアルキルエステル、酸ジアルキルエステルジハライドなどが挙げられる。

１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸、１，４，５，８－ナフタ

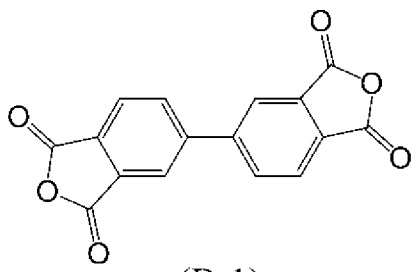
レンテトラカルボン酸、１，２，５，６－アントラセンテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，３，３’，４－ビフェニルテトラカルボン酸、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ジメチルシラン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ジフェニルシラン、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。

[0041] 上記その他のテトラカルボン酸成分は、本発明の特定重合体（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種又は２種以上を混合して使用することもできる。

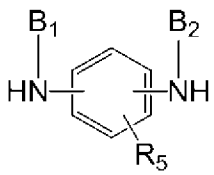
[0042] ＜（Ｂ）成分＞

本発明の液晶配向剤に含有される（Ｂ）成分は、下記式（Ｂ－１）で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物成分と下記式（Ｂ－２）で表されるジアミンを含むジアミン成分から得られるポリアミック酸（特定重合体（Ｂ）とも称する）である。

[0043] [化17]



(B-1)



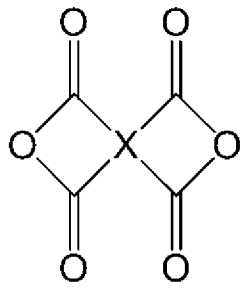
(B-2)

[0044] 式（Ｂ－２）中、R_5は水素原子又はＣＯＯＨ基から選ばれる基であり、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。

式（Ｂ－１）で表されるテトラカルボン酸二無水物の割合は、少なすぎると、本発明の効果が得られない。よって、式（Ｂ－１）で表されるテトラカルボン酸二無水物の使用割合は、全テトラカルボン酸二無水物成分に対して、１０～１００モル％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。

[0045] 本発明における特定重合体（Ｂ）は、上記式（Ｂ－１）で表されるテトラカルボン酸二無水物以外に、下記式（Ｂ－３）で表されるテトラカルボン酸二無水物を用いてもよい。

[化18]

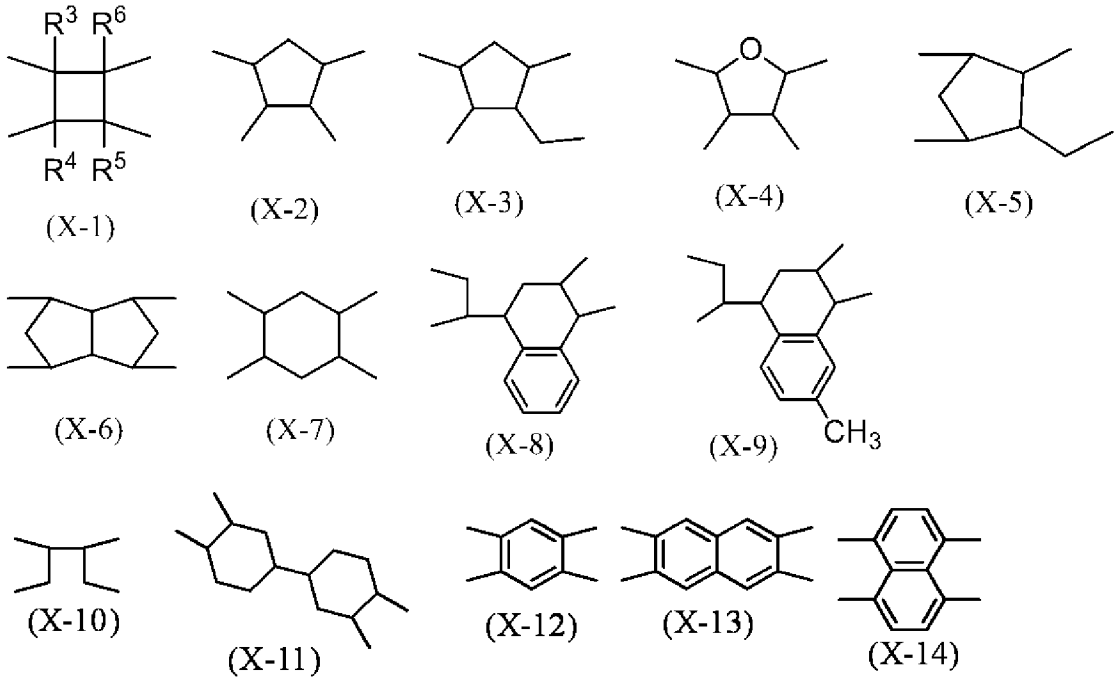


(B-3)

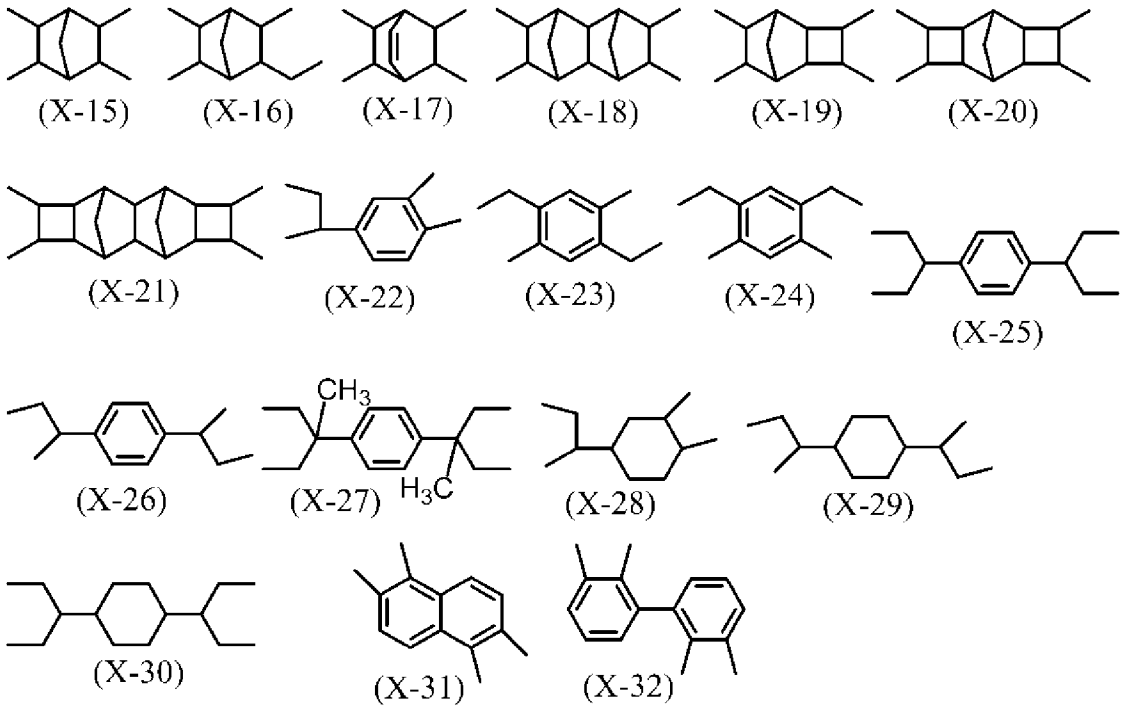
[0046] 式（Ｂ－３）中、Ｘは４価の有機基であり、具体的例としては、下記式（Ｘ－１）～（Ｘ－４３）の構造が挙げられる。

[0047]

[化19]

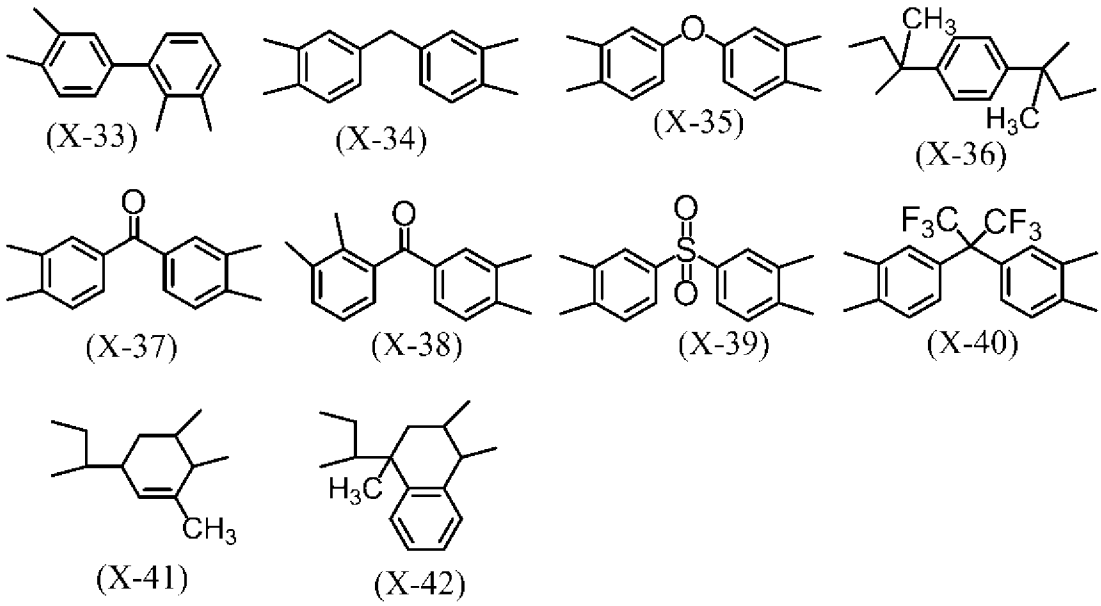


[0048] [化20]



[0049]

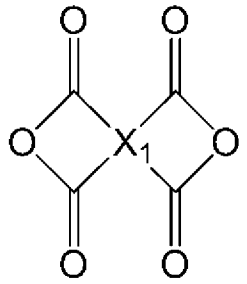
[化21]



[0050] 式（Ｘ－１）中、Ｒ^{3}～Ｒ^{6}は、それぞれ独立して水素原子、炭素数１～６のアルキル基、又はフェニル基であり、水素原子、又はメチル基がより好ましい。

テトラカルボン酸二無水物としては、入手性の観点から、下記式（Ｂ－４）で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも１種のテトラカルボン酸であることが好ましい。

[0051] [化22]



(B-4)

（Ｘ$_{1}$は上記式（Ｘ－１）～（Ｘ－１４）で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも１種である。）

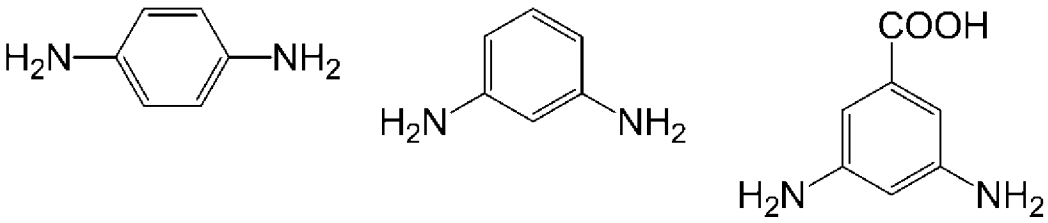
[0052] 式（Ｂ－２）において、Ｒ$_{1}$は水素原子又はＣＯＯＨ基から選ばれる基であり、特に、水素原子が好ましい。

Ｂ$_{1}$及び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。なかでも水素原子が好ましい。

[0053] 式（Ｂ－２）の具体例を下記するが、これらに限定されない。

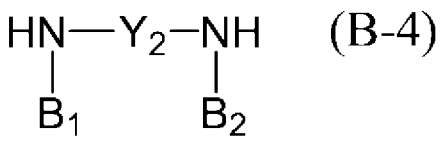
[化23]



[0054] 特定重合体（Ｂ）における式（Ｂ－２）で表されるジアミンの使用割合は、全ジアミン成分に対して、１０～１００モル％であることが好ましく、より好ましくは３０～７０モル％、さらに好ましくは２０～５０モル％である。

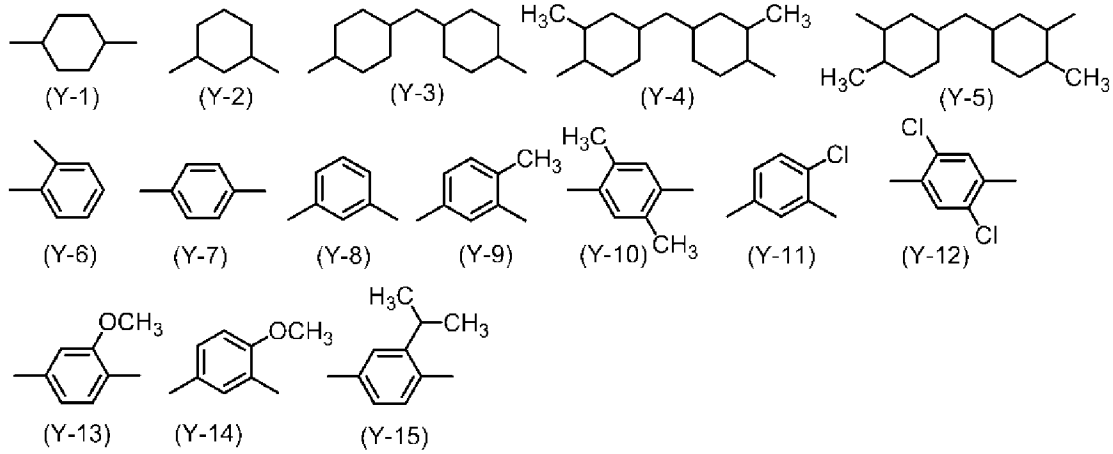
[0055] 本発明における特定重合体（Ｂ）は、上記式（Ｂ－２）で表されるジアミン以外に、下記式（Ｂ－４）で表されるジアミンを用いてもよい。式（Ｂ－４）におけるY_2は、２価の有機基であり、２種類以上の有機基が混在していてもよい。その具体例を示すならば、下記のＹ－１～Ｙ－１００が挙げられる。式（Ｂ－４）におけるB_1及びB_2は好ましい例も含めて、式（Ｂ－２）のB_1及びB_2における同じ定義である。

[0056] [化24]

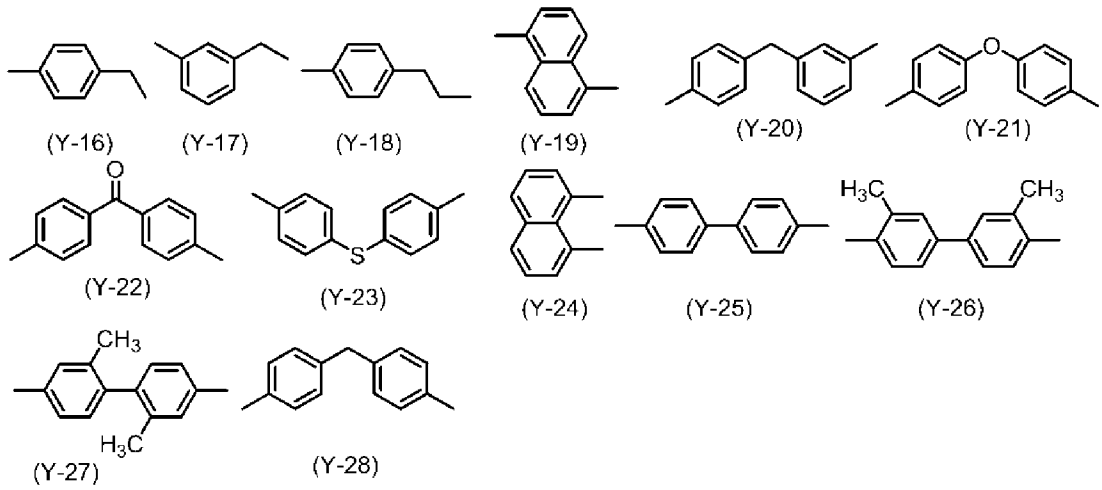


[0057]

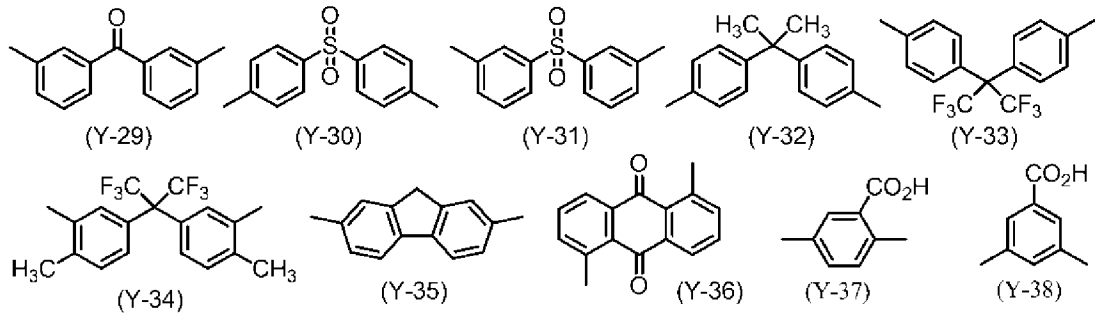
[化25]



[0058] [化26]

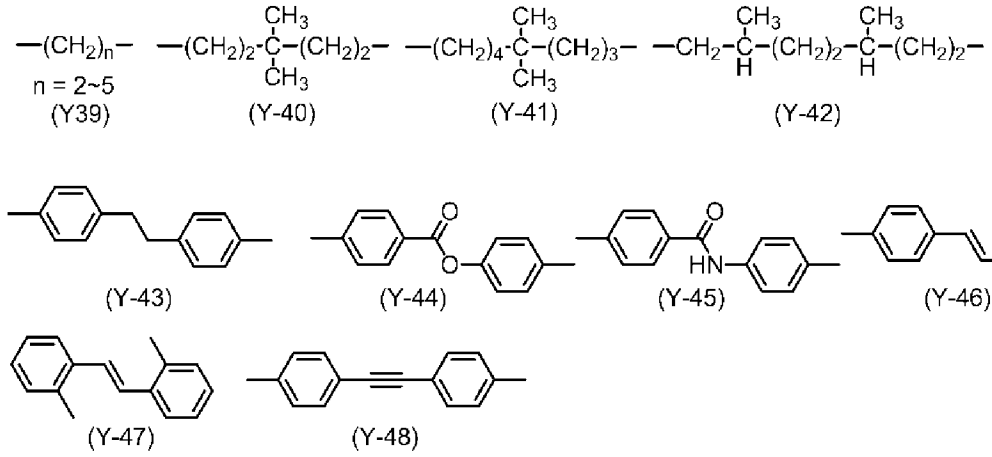


[0059] [化27]

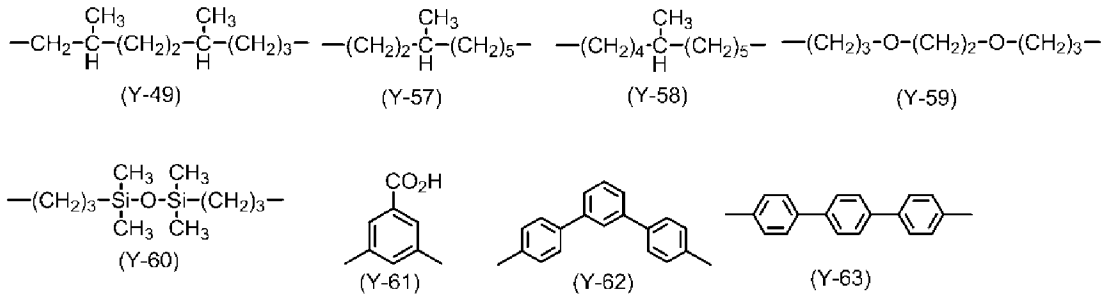


[0060]

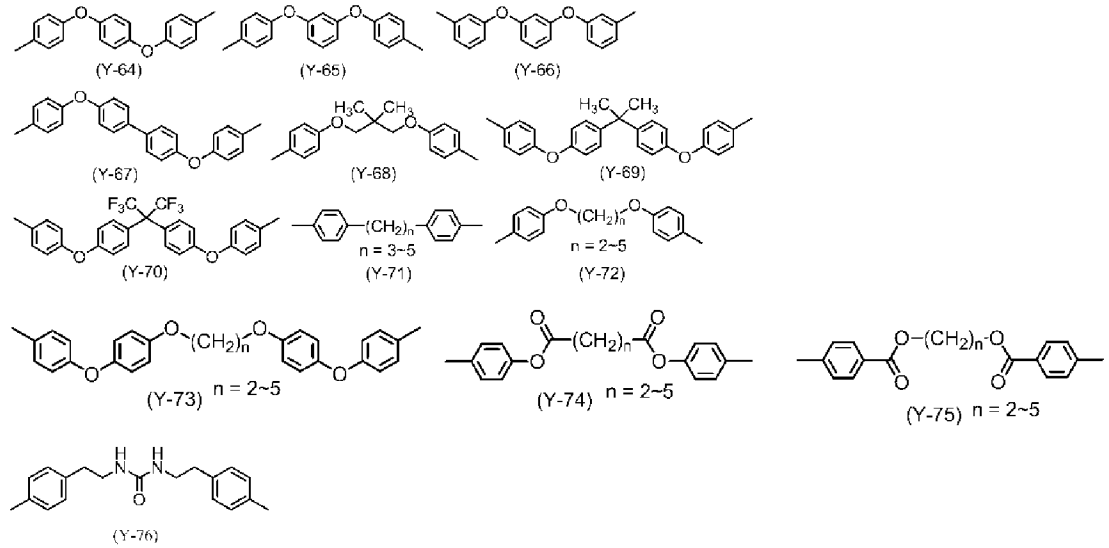
[化28]



[0061] [化29]



[0062] [化30]



[0063] Y_2としては、なかでも、良好な液晶配向性を得るためには、直線性の高いジアミンが好ましく、Ｙ－７、Ｙ－２１、Ｙ－２２、Ｙ－２３、Ｙ－２５、Ｙ－２６、Ｙ－２７、Ｙ－４３、Ｙ－４４、Ｙ－４５、Ｙ－４６、Ｙ－４８

、Ｙ－６３、Ｙ－７１、Ｙ－７３、Ｙ－７４、Ｙ－７５、又はＹ－７６のジアミンがより好ましい。

式（Ｂ－４）で表されるジアミンの使用割合は、全ジアミン成分に対して、２０～８０モル％が好ましく、より好ましくは５０～８０モル％である。

[0064] ＜特定重合体（Ａ）、（Ｂ）の製造方法＞

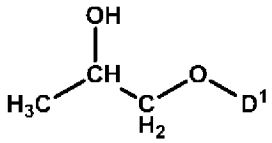
本発明において、特定重合体（Ａ）及び特定重合体（Ｂ）を作製するための方法は特に限定されない。一般的には、テトラカルボン酸二無水物及びそのテトラカルボン酸の誘導体からなる群から選ばれる少なくとも１種のテトラカルボン酸成分と、１種又は複数種のジアミンからなるジアミン成分とを重縮合反応させて、ポリアミド酸を得る方法が挙げられる。具体的には、テトラカルボン酸二無水物と１級又は２級のジアミンとを重縮合させてポリアミド酸を得る方法、テトラカルボン酸と１級又は２級のジアミンとを脱水重縮合反応させてポリアミド酸を得る方法又はテトラカルボン酸ジハライドと１級又は２級のジアミンとを重縮合させてポリアミド酸を得る方法が用いられる。

[0065] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを溶媒中で行う。その際に用いる溶媒としては、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。

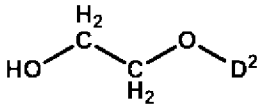
[0066] 例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン又はγ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は１，３－ジメチル－イミダゾリジノンが挙げられる。また、ポリイミド前駆体の溶媒溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン又は下記式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される溶媒を用いることができる。

[0067]

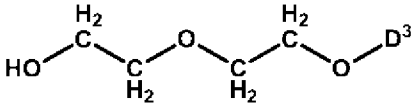
[化31]



[D－1]



[D－2]



[D－3]

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。

[0068] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを溶媒中で反応させる際には、ジアミン成分を溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸成分をそのまま、又は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成分を溶媒に分散、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、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを交互に添加する方法などが挙げられ、これらのいずれの方法を用いてもよい。また、ジアミン成分又はテトラカルボン酸成分を、それぞれ複数種用いて反応させる場合は、予め混合した状態で反応させてもよく、個別に順次反応させてもよく、さらに個別に反応させた低分子量体を混合反応させ重合体としてもよい。その際の重合温度は－２０℃～１５０℃の任意の温度を選択することができるが、好ましくは－５℃～１００℃の範囲である。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。そのため、好ましくは１～５０％、より好ましくは５～３０％である。反応初期は高濃度で行い、その後、溶媒を追加できる。

重縮合反応においては、ジアミン成分の合計モル数とテトラカルボン酸成

分の合計モル数の比は０．８～１．２であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が１．０に近いほど生成するポリイミド前駆体の分子量は大きくなる。

[0069] 本発明のポリイミド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であり、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することができる。

[0070] ポリイミド前駆体をイミド化させる方法としては、ポリイミド前駆体の溶液をそのまま加熱する熱イミド化又はポリイミド前駆体の溶液に触媒を添加する触媒イミド化が挙げられる。

ポリイミド前駆体を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は、１００℃～４００℃、好ましくは１２０℃～２５０℃であり、イミド化反応により生成する水を系外に除きながら行う方が好ましい。

[0071] ポリイミド前駆体の触媒イミド化は、ポリイミド前駆体の溶液に、塩基性触媒と酸無水物とを添加し、－２０℃～２５０℃、好ましくは０℃～１８０℃で攪拌することにより行うことができる。塩基性触媒の量はアミド酸基の０．５モル倍～３０モル倍、好ましくは２モル倍～２０モル倍であり、酸無水物の量はアミド酸基の１モル倍～５０モル倍、好ましくは３モル倍～３０モル倍である。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、トリブチルアミン又はトリオクチルアミンなどを挙げることができ、なかでも、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。酸無水物としては、無水酢酸、無水トリメリット酸又は無水ピロメリット酸など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。触媒イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

ポリイミド前駆体又はポリイミドの反応溶液から、生成したポリイミド前駆体又はポリイミドを回収する場合には、反応溶液を溶媒に投入して沈殿させればよい。沈殿に用いる溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロ

ピルアルコール、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、トルエン、ベンゼン、水などを挙げることができる。溶媒に投入して沈殿させたポリマーは濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収した重合体を、溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を２回～１０回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類又は炭化水素などが挙げられ、これらの内から選ばれる３種類以上の溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

[0072] ＜液晶配向剤＞

本発明の液晶配向剤は、液晶配向膜を形成するための塗布溶液であり、特定重合体（Ａ）、特定重合体（Ｂ）及び溶媒を含有する液晶配向膜を形成するための塗布溶液である。

本発明の液晶配向剤における特定重合体（Ａ）と特定重合体（Ｂ）の割合は、特定重合体（Ａ）１００部に対して、特定重合体（Ｂ）は、１０～９００質量部が好ましい。なかでも、２５～４００質量部が好ましく、より好ましいのは、４０～２５０質量部である。最も好ましいのは、１００～２５０質量部である。

[0073] 本発明の液晶配向剤におけるすべての重合体成分は、すべてが本発明の特定重合体（Ａ）及び特定重合体（Ｂ）であってもよく、それ以外の他の重合体が混合されていてもよい。それ以外の重合体としては、本発明の特定構造（１Ａ）、特定構造（１Ｂ）及び特定構造（２）を持たないポリイミド前駆体及びポリイミドが挙げられる。さらには、セルロース系重合体、アクリル重合体、メタクリル重合体、ポリスチレン、ポリアミド又はポリシロキサンなども挙げられる。その際、それ以外の他の重合体の含有量は、特定重合体（Ａ）及び特定重合体（Ｂ）とを合わせた特定重合体１００質量部に対して、０．５～１５質量部である。なかでも、１～１０質量部が好ましい。

また、液晶配向剤中の溶媒の含有量は、７０～９９．９質量％であること

が好ましい。この含有量は、液晶配向剤の塗布方法や目的とする液晶配向膜の膜厚によって、適宜変更することができる。

[0074] 本発明の液晶配向剤に用いる溶媒は、特定重合体（Ａ）及び特定重合体（Ｂ）を溶解させる溶媒（良溶媒ともいう）であれば特に限定されない。下記に、良溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。

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

[0075] さらに、特定重合体（Ａ）及び特定重合体（Ｂ）の溶媒への溶解性が高い場合は、前記式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される溶媒を用いることが好ましい。

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

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

[0076] 例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、２－メチル－１－ブタノール、イソペンチルアルコール、ｔｅｒｔ－ペンチルアルコール、３－メチル－２－ブタノール、ネオペンチルアルコール、１－ヘキサノール、２－メチル－１－ペンタノール、２－メチル－２－ペンタノール、２－エチル－１

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

、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、２－（２－エトキシエトキシ）エチルアセタート、ジエチレングリコールアセタート、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n－ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸メチルエチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸、３－メトキシプロピオン酸、３－メトキシプロピオン酸プロピル、３－メトキシプロピオン酸ブチル、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸ｎ－プロピルエステル、乳酸ｎ－ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル又は前記式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される溶媒などを挙げることができる。

[0077] なかでも、１－ヘキサノール、シクロヘキサノール、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル又はジプロピレングリコールジメチルエーテルを用いることが好ましい。

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

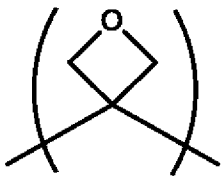
[0078] 本発明の液晶配向剤には、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基又はシクロカーボネート基を有する架橋性化合物、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基を有する架橋性化合物、又は重合性不飽和結合を有する架橋性化合物を導入することが好ましい。これら置換基や重合性不飽和結合は、架橋性化合物中に２個以上有する必要がある。

[0079] エポキシ基又はイソシアネート基を有する架橋性化合物としては、例えば

、ビスフェノールアセトングリシジルエーテル、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルアミノジフェニレン、テトラグリシジル－ｍ－キシレンジアミン、テトラグリシジル－１，３－ビス（アミノエチル）シクロヘキサン、テトラフェニルグリシジルエーテルエタン、トリフェニルグリシジルエーテルエタン、ビスフェノールヘキサフルオロアセトジグリシジルエーテル、１，３－ビス（１－（２，３－エポキシプロポキシ）－１－トリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロメチル）ベンゼン、４，４－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）オクタフルオロビフェニル、トリグリシジル－ｐ－アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、２－（４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）－２－（４－（１，１－ビス（４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）エチル）フェニル）プロパン又は１，３－ビス（４－（１－（４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）－１－（４－（１－（４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）－１－メチルエチル）フェニル）エチル）フェノキシ）－２－プロパノールなどが挙げられる。

[0080] オキセタン基を有する架橋性化合物は、下記式［４Ａ］で示すオキセタン基を少なくとも２個有する化合物である。

[化32]

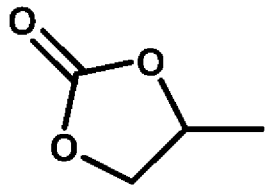


[4A]

具体的には、国際公開公報ＷＯ２０１１／１３２７５１（２０１１．１０．２７公開）の５８項～５９項に掲載される式［４ａ］～式［４ｋ］で示される架橋性化合物が挙げられる。

[0081] シクロカーボネート基を有する架橋性化合物としては、下記式［５Ａ］で示されるシクロカーボネート基を少なくとも２個有する化合物である。

[化33]



[5A]

具体的には、国際公開公報ＷＯ２０１２／０１４８９８（２０１２．２．２公開）の７６項～８２項に掲載される式［５－１］～式［５－４２］で示される架橋性化合物が挙げられる。

[0082] ヒドロキシル基及びアルコキシル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基を有する架橋性化合物としては、例えば、ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するアミノ樹脂、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリル－ホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミド－ホルムアルデヒド樹脂又はエチレン尿素－ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。具体的には、アミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基又はその両方で置換されたメラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体、又はグリコールウリルを用いることができる。このメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体は、２量体又は３量体として存在することも可能である。これらはトリアジン環１個当たり、メチロール基又はアルコキシメチル基を平均３個以上６個以下有するものが好ましい。

[0083] このようなメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体の例としては、市販品のトリアジン環１個当たりメトキシメチル基が平均３．７個置換されているＭＸ－７５０、トリアジン環１個当たりメトキシメチル基が平均５．８個置換されているＭＷ－３０（以上、三和ケミカル社製）やサイメル３００、３０１、３０３、３５０、３７０、７７１、３２５、３２７、７０３、７１２などのメトキシメチル化メラミン、サイメル２３５、２３６、２３８、２１２、２５３、２５４などのメトキシメチル化ブトキシメチル化メラミン、サイメル５０６、５０８などのブトキシメチル化メラミン、サイメル１１４１のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン、サイメル１１２３のようなメトキシメチル化エトキシメチル化ベン

ゾグアナミン、サイメル１１２３－１０のようなメトキシメチル化ブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル１１２８のようなブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル１１２５－８０のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン（以上、三井サイアナミド社製）が挙げられる。また、グリコールウリルの例として、サイメル１１７０のようなブトキシメチル化グリコールウリル、サイメル１１７２のようなメチロール化グリコールウリルなど、パウダーリンク１１７４のようなメトキシメチロール化グリコールウリル等が挙げられる。

[0084] ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するベンゼン又はフェノール性架橋性化合物としては、例えば、１，３，５－トリス（メトキシメチル）ベンゼン、１，２，４－トリス（イソプロポキシメチル）ベンゼン、１，４－ビス（ｓｅｃ－ブトキシメチル）ベンゼン又は２，６－ジヒドロキシメチル－ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールなどが挙げられる。

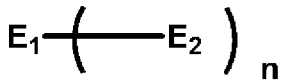
より具体的には、国際公開公報ＷＯ２０１１／１３２７５１．（２０１１．１０．２７公開）の６２頁～６６頁に掲載される、式［６－１］～式［６－４８］で示される架橋性化合物が挙げられる。

[0085] 重合性不飽和結合を有する架橋性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン又はグリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレートなどの重合性不飽和基を分子内に３個有する架橋性化合物、さらに、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイドビスフェノールＡ型ジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキ

サイドビスフェノール型ジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート又はヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの重合性不飽和基を分子内に２個有する架橋性化合物、加えて、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－フェノキシ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピルフタレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルリン酸エステル又はＮ－メチロール（メタ）アクリルアミド等の重合性不飽和基を分子内に１個有する架橋性化合物などが挙げられる。

[0086] また、下記式［７Ａ］で示される化合物を用いることもできる。

[化34]

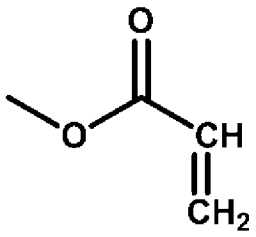


［7A］

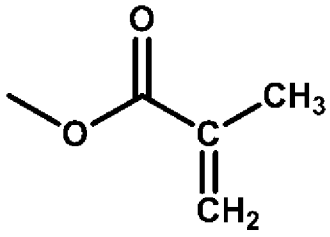
（式［７Ａ］中、E_1はシクロヘキサン環、ビシクロヘキサン環、ベンゼン環、ビフェニル環、ターフェニル環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環又はフェナントレン環からからなる群から選ばれる基を示し、E_2は下記式［７ａ］又は式［７ｂ］から選ばれる基を示し、ｎは１～４の整数を示す）。

[0087]

[化35]



[7a]



[7b]

上記化合物は架橋性化合物の一例であり、これらに限定されるものではない。また、本発明の液晶配向剤に用いる架橋性化合物は、１種類でも、２種類以上組み合わせてもよい。

[0088] 本発明の液晶配向剤における、架橋性化合物の含有量は、すべての重合体成分１００質量部に対して、０．１～１５０質量部が好ましい。なかでも、架橋反応が進行し目的の効果を発現させるためには、すべての重合体成分１００質量部に対して０．１～１００質量部が好ましく、より好ましいのは、１～５０質量部である。

本発明の液晶配向剤は、液晶配向剤を塗布した際の液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物を用いることができる。

[0089] ＜液晶配向膜・液晶表示素子＞

本発明の液晶配向膜は、前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エハー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。

[0090] 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、フレキソ印刷又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、スピンナー法又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。

液晶配向剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブン又はＩＲ（赤外線）型オーブンなどの加熱手段により、溶媒を蒸発させて液晶配向膜とすることができる。本発明の液晶配向剤を塗布した後の乾燥、焼成工程は、任意の温度と時間を選択することができる。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。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い。なかでも、１０～２００ｎｍが好ましい。

[0091] 液晶配向膜を配向処理する方法としては、前記ラビング処理法、光配向処理法などが挙げられる。

光配向処理法の具体例としては、液晶配向膜の表面に、一定方向に偏向された放射線を照射し、場合によってはさらに１５０～２５０℃の温度で加熱処理を行い、液晶配向性（液晶配向能ともいう）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又は可視光線を用いることができる。なかでも、１００～４００ｎｍの波長を有する紫外線が好ましく、より好ましくは、２００～４００ｎｍの波長を有する紫外線である。

[0092] また、液晶配向性を改善するために、液晶配向膜が塗膜された基板を５０～２５０℃で加熱しながら、放射線を照射してもよい。また、前記放射線の照射量は、１^{2}～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、１００～５，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましい。

[0093] さらに、本発明では、偏光された放射線を照射した液晶配向膜に、水や溶媒を用いて、接触処理をすることもできる。接触処理に使用する溶媒としては、放射線の照射によって液晶配向膜から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、酢酸ブチル又は酢酸シクロヘキシルなどが挙げられる。なかでも、汎用性や溶媒の安全性の点から、水、２－プロパンール、１－メトキシ－２－プロパノール又は乳酸エチルが好ましく、より好ましいのは、水、１－メトキシ－２－プロパノール又は乳酸エチルである。これらの溶媒は、１種類でも、２種類以上組み合わせてもよい。

[0094] 本発明における前記接触処理、すなわち、偏光された放射線を照射した液晶配向膜に水や溶媒を処理としては、浸漬処理や噴霧処理（スプレー処理ともいう）が挙げられる。これらの処理における処理時間は、放射線によって液晶配向膜から生成した分解物を効率的に溶解させる点から、１０秒～１時間であることが好ましい。なかでも、１分～３０分間浸漬処理をすることが好ましい。また、前記接触処理時の溶媒は、常温でも加温しても良いが、好ましくは、１０～８０℃である。なかでも、２０～５０℃が好ましい。加えて、分解物の溶解性の点から、必要に応じて、超音波処理などを行っても良い。

[0095] 前記接触処理の後に、水、メタノール、エタノール、２－プロパノール、アセトン又はメチルエチルケトンなどの低沸点溶媒によるすすぎ（リンスともいう）や液晶配向膜の焼成を行うことが好ましい。その際、リンスと焼成のどちらか一方、又は、両方を行っても良い。焼成の温度は、１５０３００℃であることが好ましい。なかでも、１８０～２５０℃が好ましく、より好ましいのは、２００～２３０℃である。また、焼成の時間は、１０秒～３０分が好ましく、１～１０分がより好ましい。

[0096] 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。

本発明の液晶表示素子は、本発明の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液晶表示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。

[0097] 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－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、前記のような条件で、各基板の上に液晶配向膜を形成し、一方の基板に他方の基板を互いの液晶配向膜面が対向するようにして重ね合わせ、周辺をシール剤で接着する。シール剤には、基板間隙を制御するために、通常、スペーサを混入しておく。また、シール剤を設けない面内部分にも、基板間隙制御用のスペーサを散布しておくことが好ましい。シール剤の一部には、外部から液晶を充填可能な開口部を設けておく。

[0098] その後、シール剤に設けた開口部を通じて、２枚の基板とシール剤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。液晶材料としては、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対の偏光板を貼り付ける。

実施例

[0099] 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、で使用した化合物の略号、及び各特性の測定方法は、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、

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－３：４，４’－ジアミノジフェニルアミン、

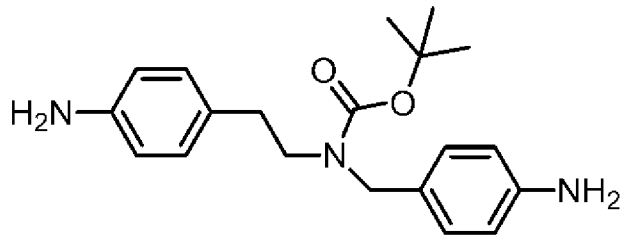
ＤＡ－４：ｐ－フェニレンジアミン、ＤＡ－５：３，５－ジアミノ安息香酸

ＤＡ－６：１，２－ビス（４－アミノフェノキシ）メタン

ＤＡＨ－１：１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

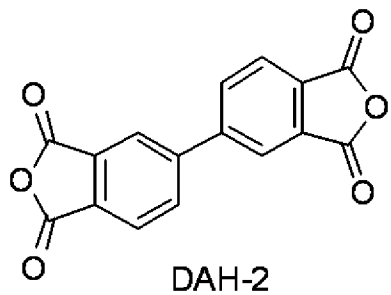
ＤＡＨ－２：下記式（ＤＡＨ－２）参照、ＤＡＨ－３：下記式（ＤＡＨ－３）参照

[0100] [化36]

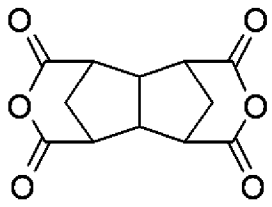


DA-2

[0101] [化37]



DAH-2



DAH-3

[0102] ［^{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

[0103] ［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。

［分子量］

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。

[0104] ［イミド化率の測定］

ポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。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。

[0105] ［液晶セルの作製］

フリンジフィールドスィッチング（Fringe Field Switching：以下、ＦＦＳという）モード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを作製する。

初めに電極付きの基板を準備した。基板は、３０ｍｍ×３５ｍｍの大きさで、厚さが０．７ｍｍのガラス基板である。基板上には第１層目として対向電極を構成する、ベタ状のパターンを備えたＩＴＯ電極が形成されている。第１層目の対向電極の上には第２層目として、ＣＶＤ法により成膜されたＳｉＮ（窒化珪素）膜が形成されている。第２層目のＳｉＮ膜の膜厚は５００ｎｍであり、層間絶縁膜として機能する。第２層目のＳｉＮ膜の上には、第３層目としてＩＴＯ膜をパターニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置され、第１画素及び第２画素の２つの画素を形成している。各画素のサイズは、縦１０ｍｍで横約５ｍｍである。このとき、第１層目の対向電極と第３層目の画素電極とは、第２層目のＳｉＮ膜の作用により電気的に絶縁されている。

[0106] 第３層目の画素電極は、中央部分が屈曲したくの字形状の電極要素を複数

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

[0107] 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、直線偏光の照射方向を基準とした場合、画素の第１領域では画素電極の電極要素が＋１０°の角度（時計回り）をなすように形成され、画素の第２領域では画素電極の電極要素が－１０°の角度（時計回り）をなすように形成されている。すなわち、各画素の第１領域と第２領域とでは、画素電極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作（インプレーン・スイッチング）の方向が互いに逆方向となるように構成されている。

[0108] 次に、得られた液晶配向剤を１．０μｍのフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板と裏面にＩＴＯ膜が成膜されている高さ４μｍの柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピンコート塗布にて塗布した。８０℃のホットプレート上で２分間乾燥させた後、２３０℃のIR式オーブンで１５分間焼成を行い、膜厚１００ｎｍの塗膜を形成させた。この塗膜面にラビングや偏光紫外線照射などの配向処理を施し、液晶配向膜付き基板を得た。上記、２枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう１枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が０°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ＭＬＣ－７０２６－１００（メルク株式会社製）を注入し、注入口を封止して、ＦＦＳ駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを１１０℃で１時間加熱し、一晩放置してから各評価に使用した。

[0109] ［長期交流駆動による残像評価］

上記した残像評価に使用した液晶セルと同様の構造の液晶セルを準備した。

この液晶セルを用い、６０℃の恒温環境下、周波数６０Ｈｚで±7Ｖの交流電圧を１２０時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間をショートさせた状態にし、そのまま室温に一日放置した。

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、交流駆動焼き付きΔが０．１未満を「良好」とし、それ以上を「不良」とした。

[0110] ［電圧保持率］

液晶配向剤を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分間の乾燥、２３０℃のIR式オーブンで１５分間の焼成を経て膜厚１００ｎｍのイミド化した膜を得た。この塗膜面に配向処理を施し、液晶配向膜付き基板を得た。このような液晶配向膜付き基板を２枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に６μｍのスペーサーを散布した後、２枚の基板の配向が逆平行になるように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが６μｍの空セルを作製した。この空セルに液晶（ＭＬＣ－７０２６－１００、メルク株式会社製）を常温で真空注入し、注入口を封止して液晶セルとした。この液晶セルを白色光下に5日間置いてエージングした。

上記液晶セルの電圧保持率の測定は以下のようにして行った。

１Ｖの電圧を６０μｓ間印加し、５ｓ後の電圧を測定することで、初期値からの変動を電圧保持率として計算した。測定の際、液晶セルの温度を６０

℃とし、測定を行った。この時、電圧保持率が６０％以上のものを「良好」それ未満のものを「不良」とした。

[0111]（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、１，２－ビス（４－アミノフェノキシ）エタンを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１，３－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を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。

[0112]（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。

[0113]（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４．３０ｇ（２１．６ｍｍｏｌ）及びＤＡ－４を０．５８ｇ（５．４ｍ

ｍｏｌ）取り、ＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を７３．６５ｇ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７．６７ｇ（２６．０６ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が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２０時間撹拌してポリアミック酸（ＰＡＡ－２）の溶液（粘度：９８０ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0114] （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２．０７ｇ（１０．４ｍｍｏｌ）及びＤＡ－５を０．４０ｇ（２．６ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を３１．５２ｇ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３．６７ｇ（１２．５ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が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２０時間撹拌してポリアミック酸（ＰＡＡ－３）の溶液（粘度：８３０ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0115] （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－３を２．３９ｇ（１２．０ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を３４．１２ｇ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３．４２ｇ（１１．６ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が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２０時間撹拌してポリアミック酸（ＰＡＡ－４）の溶液（粘度：１０５０ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0116] （合成例６）

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－６を５．７１ｇ（２４．８ｍｍｏｌ）及びＤＡ－４を０．６７ｇ（６．２ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を２５．１９ｇ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、５時間室温で撹拌した。その後ＤＡＨ－２を６．１３ｇ（２０．８ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が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２０時間撹拌してポリアミック酸（ＰＡＡ－５）の溶液（粘度：８６７ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0117]（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－６を７．１４ｇ（３１．０ｍｍｏｌ）取り、ＮＭＰとＧＢＬの１：１混合溶媒を６１．８６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、５時間室温で撹拌した。その後ＤＡＨ－２を６．１３ｇ（２０．８３ｍｍｏｌ）添加し、更に固形分濃度が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２０時間撹拌してポリアミック酸（ＰＡＡ－６）の溶液（粘度：７８７ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0118]（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）を１．８４ｇ、合成例３で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－２）を３．８９ｇ取り、ＮＭＰを１．９２ｇ、ＧＢＬを１．８９ｇ、ＢＣＳを２．４０ｇ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－１）を得た。

（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）を１．８４ｇ、合成例４で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－３）を３．８２ｇ取り、ＮＭＰを１．９５ｇ、ＧＢＬを１．９２ｇ、ＢＣＳを２．４０ｇ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－２）を得た。

[0119]（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）を２．７７ｇ、合成例６で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－５）を４．３２ｇ取り、ＮＭＰを３．７３ｇ、ＧＢＬを３．５９ｇ、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－４）を得た。

[0120] （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）を１．８４ｇ、合成例４で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－４）を３．９６ｇ取り、ＮＭＰを１．８９ｇ、ＧＢＬを１．８５ｇ、ＢＣＳを２．４０ｇ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－３）を得た。

（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）を２．７７ｇ、合成例４で得られたポリアミック酸溶液（ＰＡＡ－６）を４．３２ｇ取り、ＮＭＰを３．７３ｇ、ＧＢＬを３．５８ｇ、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－５）を得た。

[0121] （実施例４）

実施例１で得られた液晶配向剤（ＡＬ－１）を１．０μｍのフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板と裏面にＩＴＯ膜が成膜されている高さ４μｍの柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピンコート塗布にて塗布した。８０℃のホットプレート上で２分間乾燥させた後、２３０℃のIR式オーブンで１５分間焼成を行い、膜厚１００ｎｍの塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して消光比２６：１の直線偏光した波長２５４ｎｍの紫外線を０．２Ｊ／ｃｍ^{2}照射した。この基板を、２５℃のイソプロパノール/純水＝５０/５０溶液に５分間浸漬させ、次いで２５℃の純水に１分間浸漬させ、２３０℃のIR式オーブンで１５分間乾燥させて、液晶配向膜付き基板を得た。上記、２枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう１枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が０°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ＭＬＣ－７０２６－１００（メルク社製）を注入し、注入口を封止して、ＦＦＳ駆動液晶セルを得た。その後、得られた液晶セルを１１０℃で１時間加熱し、一晩放置した。

このＦＦＳ駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した結果、長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度Δの値は、０．１度以下であり、良好であった。

[0122] （実施例５）

実施例２で得られた液晶配向剤（ＡＬ－２）を用いた以外は、実施例４と同様の方法でＦＦＳ駆動液晶セルを作製した。

このＦＦＳ駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した結果、長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度Δの値は、０．１度以下であり、良好であった。

（実施例６）

実施例３で得られた液晶配向剤（ＡＬ－４）を用いた以外は、実施例４と同様の方法でＦＦＳ駆動液晶セルを作製した。

このＦＦＳ駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した結果、長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度Δの値は、０．１度以下であり、良好であった。

[0123] （比較例３）

比較例１で得られた液晶配向剤（ＡＬ－３）を用いた以外は、実施例４と同様の方法でＦＦＳ駆動液晶セルを作製した。

このＦＦＳ駆動液晶セルについて、長期交流駆動による残像評価を実施した結果、長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度Δの値は、０．１度以上であり、不良であった。

（比較例４）

比較例２で得られた液晶配向剤（ＡＬ－５）を用いた以外は、実施例４と同様の方法でＦＦＳ駆動液晶セルを作製した。このＦＦＳ駆動液晶セルにつ

いて、長期交流駆動による残像評価を実施した結果、長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度Δの値は、０．１度以上であり、不良であった。

[0124]（実施例７）

実施例１で得られた液晶配向剤（ＡＬ－１）を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分間の乾燥、２３０℃のIR式オーブンで１５分間の焼成を経て膜厚１００ｎｍのイミド化した膜を得た。この塗膜面に偏光板を介して消光比２６：１の直線偏光した波長２５４ｎｍの紫外線を０．２Ｊ／ｃｍ^{2}照射した。この基板を、２５℃のイソプロパノール/純水＝５０/５０溶液に５分間浸漬させ、次いで２５℃の純水に１分間浸漬させ、２３０℃のIR式オーブンで１５分間乾燥させて、液晶配向膜付き基板を得た。このような液晶配向膜付き基板を２枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に６μｍのスペーサーを散布した後、２枚の基板の配向が逆平行になるように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが６μｍの空セルを作製した。この空セルに液晶（ＭＬＣ－７０２６－１００、メルク株式会社製）を常温で真空注入し、注入口を封止して液晶セルとした。この液晶セルを白色光下に5日間置いてエージングした。

上記液晶セルに１Ｖの電圧を６０μｓ間印加し、５ｓ後の電圧を測定することで、初期値からの変動を電圧保持率として求めた。上記測定の際、液晶セルの温度を６０℃とし、測定を行った。この時、電圧保持率は６０％以上であり、良好であった。

[0125]（実施例８）

実施例２で得られた液晶配向剤（ＡＬ－２）を用いた以外は実施例７と同様の方法で液晶セルを作製した。上記液晶セルに１Ｖの電圧を６０μｓ間印加し、５ｓ後の電圧を測定することで、初期値からの変動を電圧保持率として求めた。上記測定の際、液晶セルの温度を６０℃とし、測定を行った。この時、電圧保持率は６０％以上であり、良好であった。

[0126]（実施例９）

実施例３で得られた液晶配向剤（ＡＬ－４）を用いた以外は実施例７と同

様の方法で液晶セルを作製した。

上記液晶セルに１Ｖの電圧を６０μｓ間印加し、５ｓ後の電圧を測定することで、初期値からの変動を電圧保持率として求めた。上記測定の際、液晶セルの温度を６０℃とし、測定を行った。この時、電圧保持率は６０％以上であり、良好であった。

（比較例５）

比較例１で得られた液晶配向剤（ＡＬ－３）を用いた以外は実施例７と同様の方法で液晶セルを作製した。

上記液晶セルに１Ｖの電圧を６０μｓ間印加し、５ｓ後の電圧を測定することで、初期値からの変動を電圧保持率として求めた。上記測定の際、液晶セルの温度を６０℃とし、測定を行った。この時、電圧保持率は６０％未満であり、不良であった。

[0127] （比較例６）

比較例２で得られた液晶配向剤（ＡＬ－５）を用いた以外は実施例７と同様の方法で液晶セルを製成した。

上記液晶セル１Ｖの電圧を６０μｓ間印加し、５ｓ後の電圧を測定することで、初期値からの変動を電圧保持率として求めた。上記測定の際、液晶セルの温度を６０℃とし、測定を行った。この時、電圧保持率は６０％未満であり、不良であった。

[0128] [表1]

	液晶配向剤	成分1	成分2	長期交流駆動による残像
実施例4	AL－1	SPI－1	PAA－2	良好
実施例5	AL－2		PAA－3	良好
比較例3	AL－4		PAA－4	不良
実施例6	AL－3		PAA－5	良好
比較例4	AL－5		PAA－6	不良

[0129] [表2]

	液晶配向剤	成分1	成分2	電圧保持率
実施例7	AL－1	SPI－1	PAA－2	良好
実施例8	AL－2		PAA－3	良好
比較例5	AL－4		PAA－4	不良
実施例9	AL－3		PAA－5	良好
比較例6	AL－5		PAA－6	不良

産業上の利用可能性

[0130] 本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、ＩＰＳ駆動方式やＦＦＳ駆動方式の液晶表示素子や液晶テレビの液晶配向膜として特に有用である。

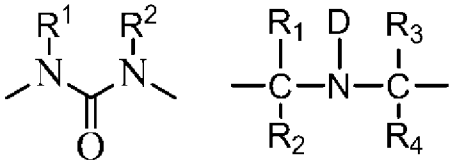
[0131] なお、２０１５年１１月３０日に出願された日本特許出願２０１５－２３３８４４号の明細書、特許請求の範囲、図面、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ）成分、及び下記（Ｂ）成分を含有することを特徴とする液晶配向剤。

（Ａ）成分：テトラカルボン酸二無水物成分と、下記式［Ａ－１］の構造を有するジアミン及び下記式［Ａ－２］の構造を有するジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種のジアミンを含有するジアミン成分と、を重縮合反応させて得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物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体。

[化1]

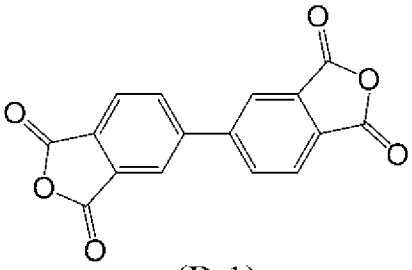


[A-1] [A-2]

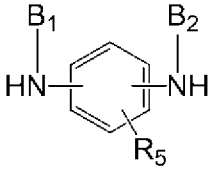
（式［Ａ－１］中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、又は熱により水素原子に置き換わる熱脱離性基であり、その少なくとも一方は上記熱脱離性基である。式［Ａ－２］中、Ｒ$_{1}$、Ｒ$_{2}$、Ｒ$_{3}$及びＲ$_{4}$は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。Ｄは熱により水素原子に置き換わる熱脱離性基である。）

（Ｂ）成分：下記式（Ｂ－１）で表されるテトラカルボン酸二無水物を含有するテトラカルボン酸二無水物成分と、（Ｂ－２）で表されるジアミンを含有するジアミンと、を重縮合反応させて得られるポリアミック酸。

[化2]



(B-1)

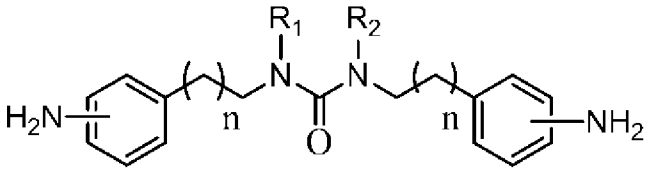


(B-2)

（式（Ｂ－２）中、Ｒ$_5$は水素原子又はＣＯＯＨ基である。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を有する、アルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基である。）

[請求項2] 前記式［Ａ－１］の構造を有するジアミンが、下記式［Ａ－１－１］で表され、前記式［Ａ－２］の構造を有するジアミンが、下記式［Ａ－２－１］で表される、請求項１に記載の液晶配向剤。

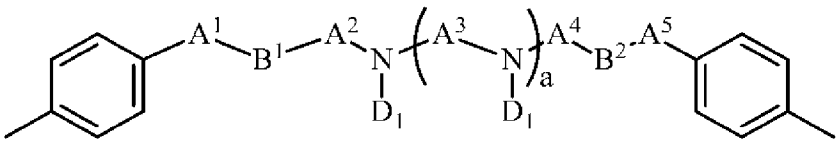
[化3]



[A-1-1]

（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、又は熱により水素原子に置き換わる熱脱離性基であり、かつその少なくとも一方は熱により水素原子に置き換わる熱脱離性基である。ｍ、ｎはそれぞれ独立に、０～３である。但し、式（１）中、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。）

[化4]



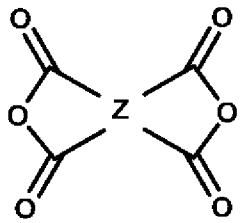
[A-2-1]

（Ａ^1、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。Ａ^{2}及びＡ^{4}は、炭素数１～５のアルキレン基で

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。B^1、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。D_1は、熱により水素原子に置き換わる熱脱離性基である。ａは０又は１である。）

[請求項3] 前記（Ａ）成分の原料であるテトラカルボン酸二無水物成分が、下記式［４］で示されるテトラカルボン酸二無水物である請求項１又は２に記載の液晶配向剤。

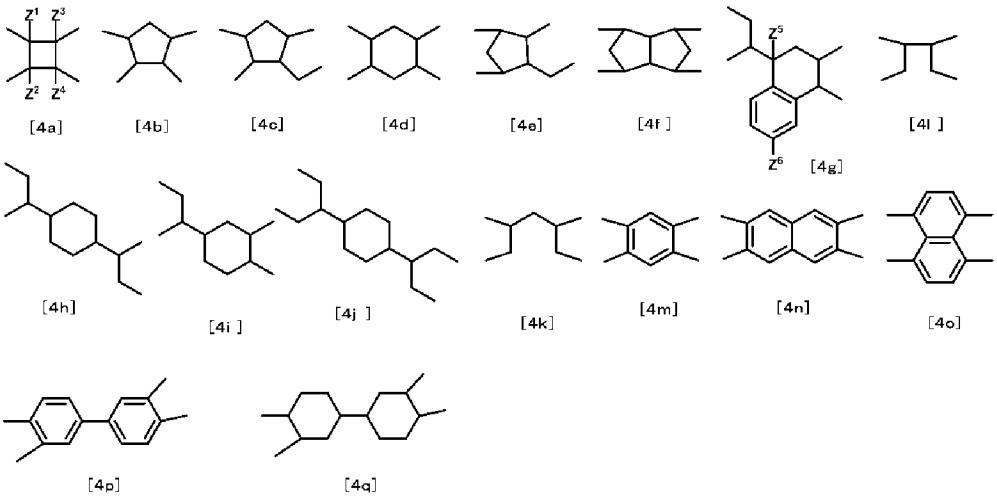
[化5]



[4]

（Ｚは、下記式［４ａ］～式［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6]



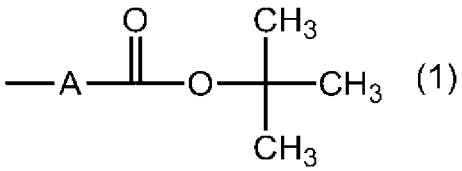
（式［４ａ］中、Z^1～Z^4は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、塩素原子又はベンゼン環を示す。式［

４ｇ］中、Ｚ^{5}及びＺ^{6}は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示す。）

[請求項4] 前記式［４］中のＺが、式［４ａ］、式［４ｅ］～式［４ｇ］、式［４Ｉ］、式［４ｍ］、及び式［４ｐ］からなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項３に記載の液晶配向剤。

[請求項5] 前記熱脱離性基が、下記式（１）で表される基である請求項１～４のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[化7]



(1)

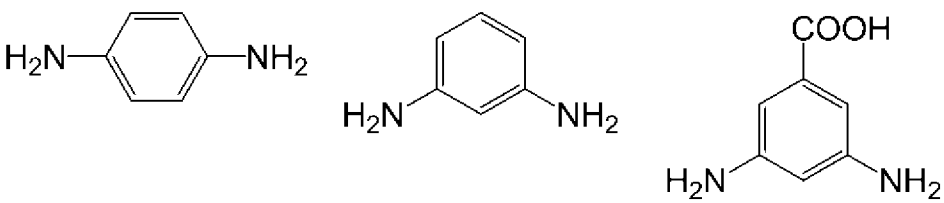
（Ａは単結合又は炭素数１～４の炭化水素基である。）

[請求項6] 前記式（Ｂ）成分において、式（Ｂ－１）で表されるテトラカルボン酸二無水物が、テトラカルボン酸二無水物成分に対して、１０～１００モル％含まれる請求項１～５のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[請求項7] 前記（Ｂ）成分において、式（Ｂ－２）で表されるジアミンが、ジアミン成分に対して、１０～１００モル％含まれる請求項１～６のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[請求項8] 前記式（Ｂ－２）で表されるジアミンが、下記式で表されるジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１～７のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[化8]



[請求項9] 前記（Ｂ）成分が、前記（Ａ）成分１００質量部に対して、４０～

４００質量部である、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] 光配向処理用の液晶配向膜を形成するための請求項９に記載の液晶配向剤。

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

[請求項12] 請求項１１に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/085587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/1337(2006.01)i, *C08G73/10*(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, C08G73/10, 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.
X	WO 2015/060366 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 30 April 2015 (30.04.2015), paragraphs [0001] to [0010], [0062], [0063], [0073] to [0093], [0097] & US 2016/0244566 A1 paragraphs [0001] to [0008], [0086] to [0090], [0105] to [0169], [0182], [0183] & KR 10-2016-0074567 A & CN 105659156 A & TW 201533094 A	1-12

☒ 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
23 January 2017 (23.01.17)	31 January 2017 (31.01.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/085587

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/060360 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 30 April 2015 (30.04.2015), paragraphs [0001] to [0007], [0083] to [0098], [0104], [0116] & US 2016/0264867 A1 paragraphs [0001] to [0013], [0130] to [0185], [0200], [0212] & KR 10-2016-0074520 A & CN 105659155 A & TW 201531497 A	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８５５８７

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, 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, C08G73/10, 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
X	WO 2015/060366 A1（日産化学工業株式会社）2015.04.30,【０００１】～【００１０】【００６２】【００６３】【００７３】～【００９３】【００９７】 & US 2016/0244566 A1 [0001]-[0008][0086]-[0090][0105]-[0169][0182][0183] & KR 10-2016-0074567 A & CN 105659156 A & TW 201533094 A	1-12

☑　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
２３．０１．２０１７	３１．０１．２０１７

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

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｘ	WO 2015/060360 A1（日産化学工業株式会社）2015.04.30, 【０００１】～【０００７】【００８３】～【００９８】【０１０４】【０１１６】 & US 2016/0264867 A1 [0001]-[0013][0130]-[0185][0200][0212] & KR 10-2016-0074520 A & CN 105659155 A & TW 201531497 A	1-12