

(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
2020年5月14日(14.05.2020)

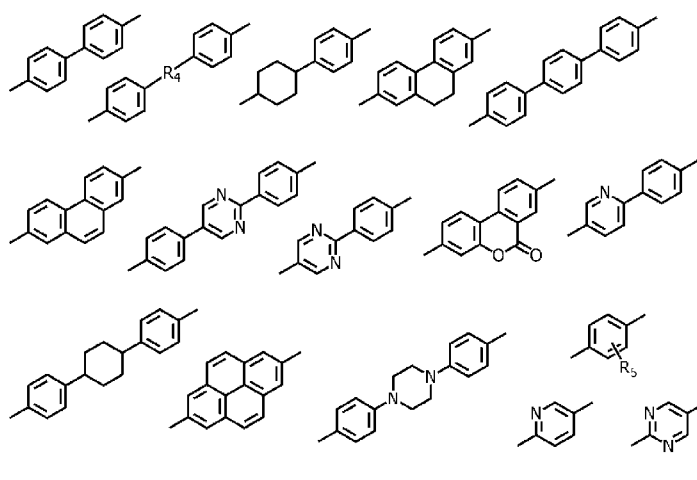
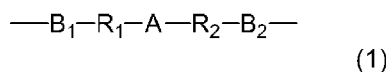


(10) 国際公開番号
WO 2020/095900 A1

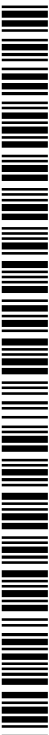
- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/043298
- (22) 国際出願日: 2019年11月5日(05.11.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-209060 2018年11月6日(06.11.2018) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小西 玲久(KONISHI Reiku); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 須賀 貴裕(SUGA Takahiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 宮本 泰宏(MIYAMOTO Yasuhiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナーズ, 外(T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 P MO神田司町3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子



(57) Abstract: Provided are: a liquid crystal orientation agent for obtaining a liquid crystal orientation film used for photo-alignment methods with which good afterimage characteristics can be obtained even when negative liquid crystal is used without causing bright spots; a liquid crystal orientation film; and a liquid crystal display element. This liquid crystal orientation agent comprises at least one polymer selected from the group consisting of a polyimide precursor that has a structure represented by formula (1) in the main chain and an imidized polymer of the polyimide precursor. (R₁ and R₂ are a single bond, -O-, -S-, -NR₁₂-, or the like; R₁₂ is a hydrogen



WO 2020/095900 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

atom, or the like; A is an alkylene group having 2 to 20 carbon atoms; and B₁ and B₂ have the same structure and are a divalent organic group selected from the structures of chemical formula 2.) (R₄ is an alkylene group having 1 to 5 carbon atoms; and R₅ is a hydrogen atom, or the like.)

(57) 要約 : ネガ型液晶を用いた場合でも、輝点が発生せず、良好な残像特性が得られる光配向法用の液晶配向膜を得るための液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子を提供する。主鎖中に式(1)で表される構造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種の重合体を含む液晶配向剤。(R₁、R₂は、単結合、-O-、-S-、-NR₁₂-等であり、R₁₂は、水素原子等であり、Aは炭素数2~20のアルキレン基であり、B₁、B₂は、同じ構造を有し、下記構造から選ばれる2価の有機基である。)(R₄は、炭素数1~5のアルキレン基を表し、R₅は水素原子等を表す。)

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、液晶表示素子の製造に用いられる液晶配向剤、該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に関する。

背景技術

[0002] 光配向法は、ラビングレスの配向処理方法として、工業的にも簡便な製造プロセスである。特に、IPS (In-Plane-Switching) 駆動方式やFFS (Fringe field Switching) 駆動方式の液晶表示素子においては、上記の光配向法で得られる液晶配向膜を用いることで、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（特許文献1）。これにより、液晶表示素子の性能を向上させることが可能であり、有望な液晶配向処理方法として注目されている。

[0003] しかし、光配向法により得られる液晶配向膜は、ラビングによるものに比べて、高分子膜の配向方向に対する異方性が小さいという問題がある。異方性が小さいと十分な液晶配向性が得られず、液晶表示素子とした場合に、残像が発生するなどの問題が発生する（非特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9-297313号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：「液晶光配向膜」機能材料、Vol.17 (1997)、No. 11、p.13-22

発明の概要

発明が解決しようとする課題

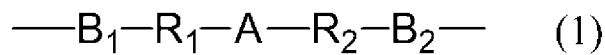
[0006] 本発明の課題は、光配向法により得られる液晶配向膜の配向方向への異方性不足によるAC駆動後の残像発生を抑制することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下に示す通りである。

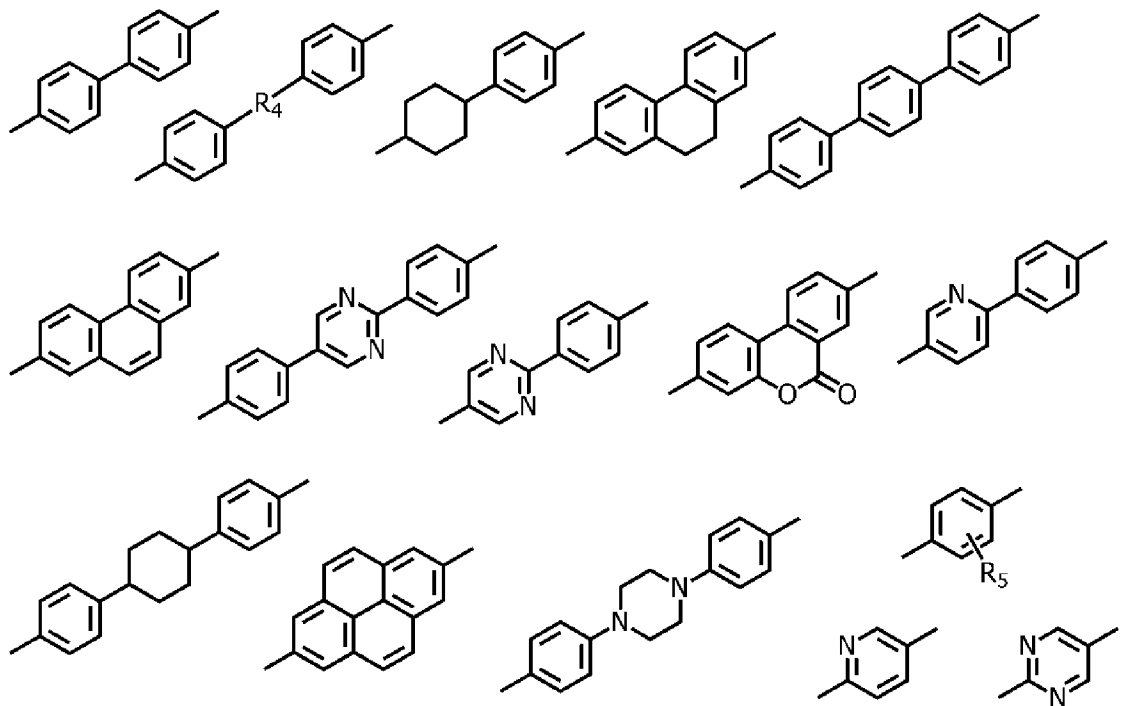
主鎖中に下記式（1）で表される構造を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する液晶配向剤。

[化1]



式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、単結合、 —O— 、 —S— 、 —N— 、 $\text{—R}_{12}\text{—}$ 、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、ウレア結合、カーボネート結合、又はカルバメート結合である。 R_{12} は、水素原子、又はメチル基である。Aは炭素数1又は2のアルキレン基である。B₁及びB₂は同じ構造を有し、かつ下記構造から選ばれる2価の有機基である。

[化2]



式中、 R_4 は、炭素数1～5のアルキレン基である。 R_5 は水素原子、メチル基、ヒドロキシ基又はメトキシ基である。

発明の効果

[0008] 本発明の液晶配向剤を用いることにより、高い液晶配向性を有し、AC残像の発生を抑制できる液晶配向膜を得ることが可能となる。

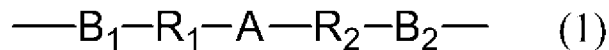
本発明の液晶配向剤を用いることで、なぜ上述の効果が得られるのかについては必ずしも明らかではないが、液晶配向材を構成する重合体の原料としているジアミンの化学構造が、剛直であり、かつ対称な構造を有しているためと推察される。

発明を実施するための形態

[0009] <特定構造>

本発明の液晶配向剤を構成する重合体の主鎖中には、上記式(1)で表される特定構造(以下、特定構造ともいう。)を含有する。

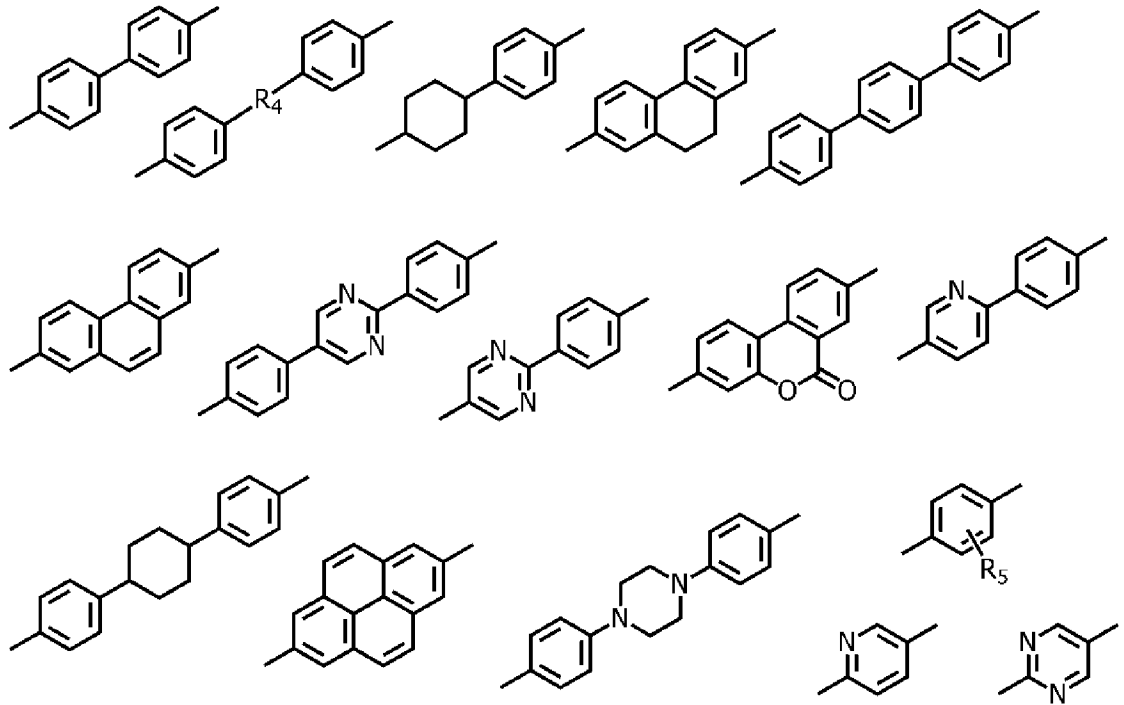
[化3]



上記式(1)において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、単結合、—O—、—S—、—NR_{1,2}—、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、ウレア結合、カーボネート結合、又はカルバメート結合であり、 $R_{1,2}$ は、水素原子又はメチル基である。Aは炭素数1又は2のアルキレン基である。B₁及びB₂は、同じ構造を有し、かつ下記構造から選ばれる2価の有機基である。B₁とB₂は同じ構造を有することにより、高い液晶配向性を有する液晶配向膜を得ることができる。

[0010]

[化4]



上記式中、 R_4 は、炭素数1～5のアルキレン基である。 R_5 は水素原子、メチル基、ヒドロキシ基又はメトキシ基である。）

[0011] なお、上記式(1)において、なかでも、 R_1 、 R_2 は、液晶配向性の観点から、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{12}-$ 、エステル結合又はアミド結合が好ましく、 $-O-$ が特に好ましい。 R_{12} は、液晶配向性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましい。また、 A は液晶配向性の観点から、炭素鎖2のアルキレン基が好ましい。

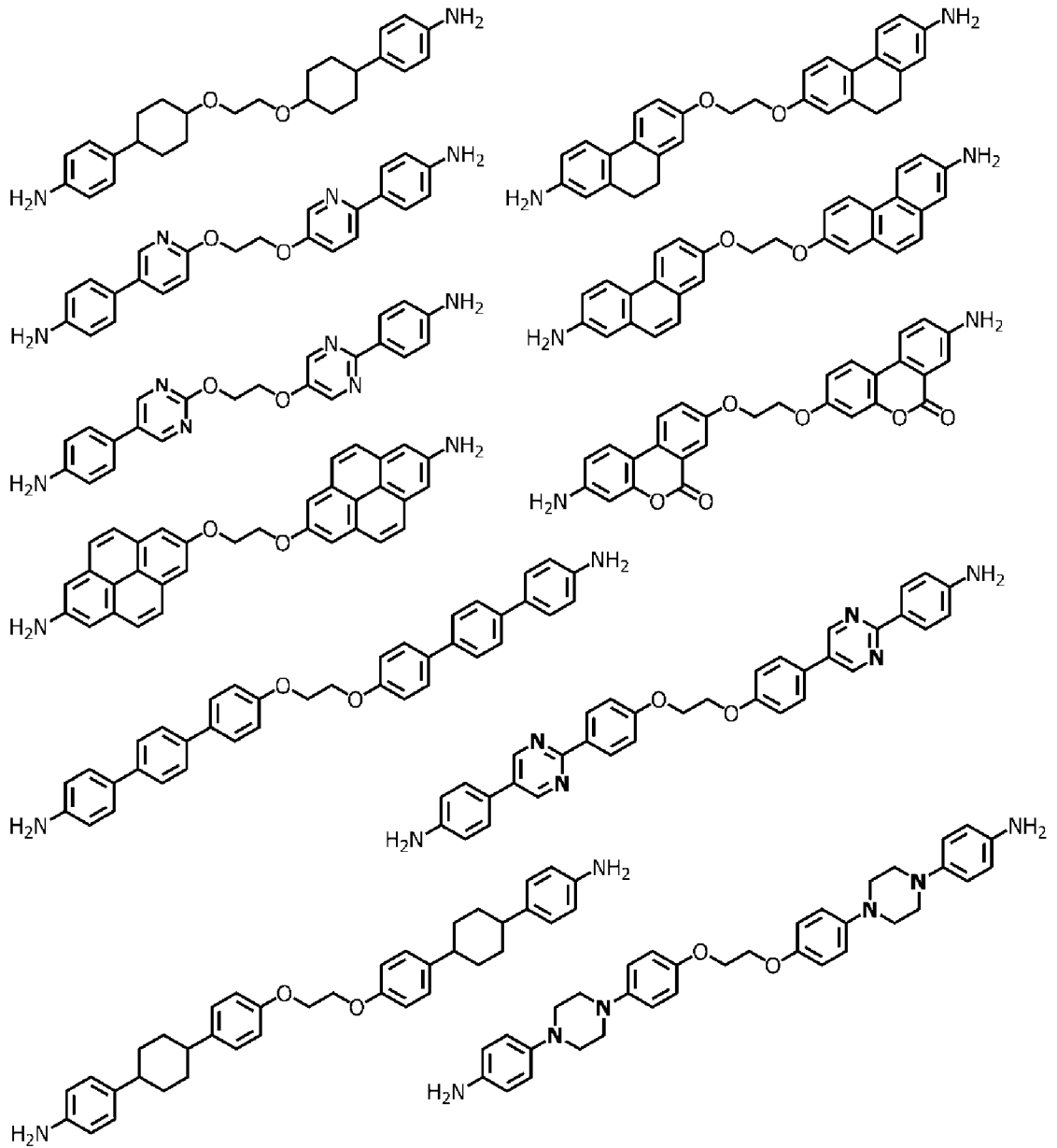
B_1 と B_2 は、液晶配向性の観点から、ビフェニレン基が好ましい。

上記式中、 R_4 は、液晶配向性の観点から、炭素数1～3のアルキレン基が好ましい。 R_5 は、液晶配向性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましい。

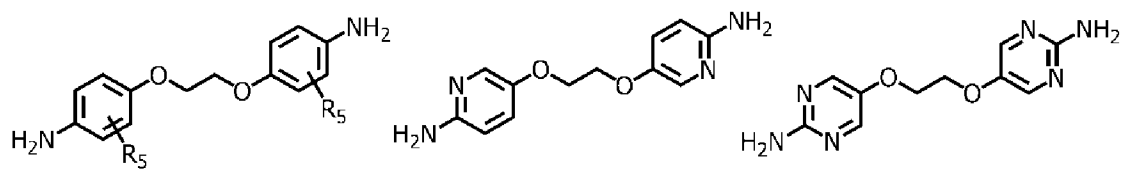
上記した特定構造は、ポリイミド前駆体の原料であるジアミン中に含有することが好ましい。上記した特定構造を有するジアミンの具体例としては、下記ジアミンが挙げられるが、これらに限定されない。ポリイミド前駆体は、好ましくは、下記ジアミンから選ばれる少なくとも1種のジアミンを含むジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを重合反応させることにより得られ

る。

[化5]



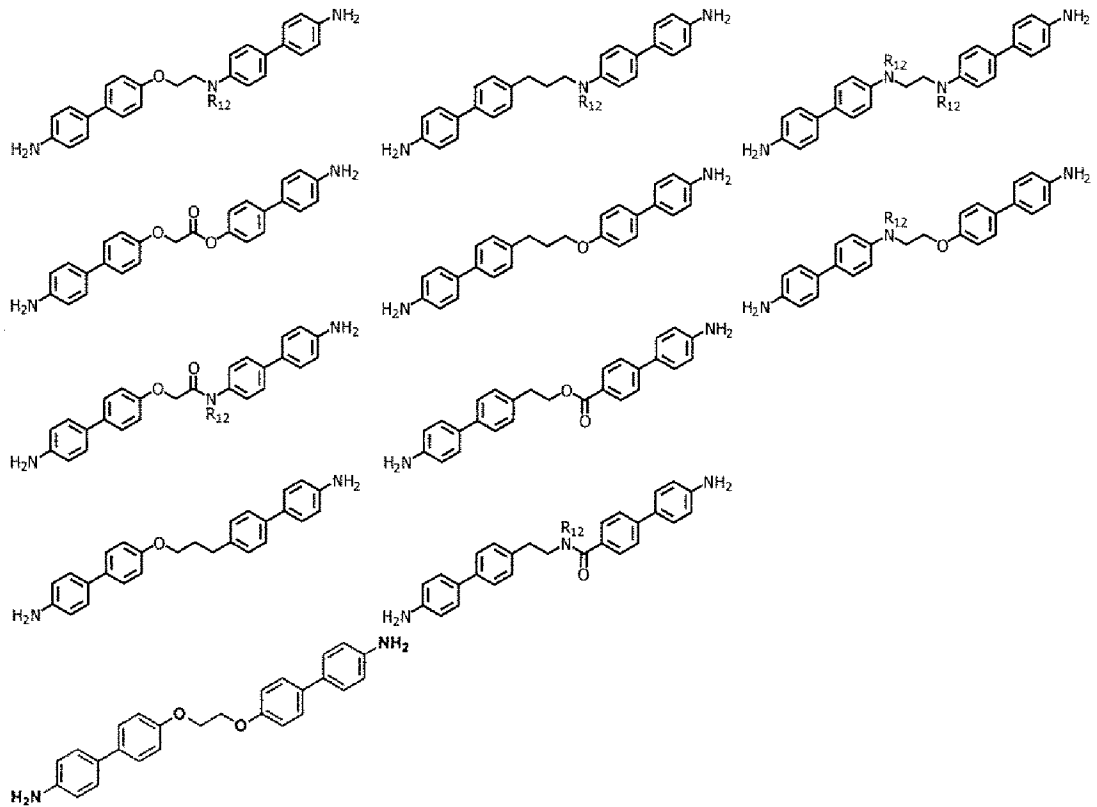
[0012] [化6]



(R₅は、前記と同定義である。)

[0013]

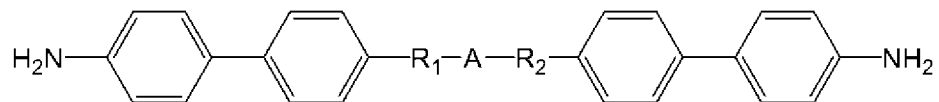
[化7]



上記式において、R₅及びR₁₂は、それぞれの好ましい例も含めて、前記と同定義である。

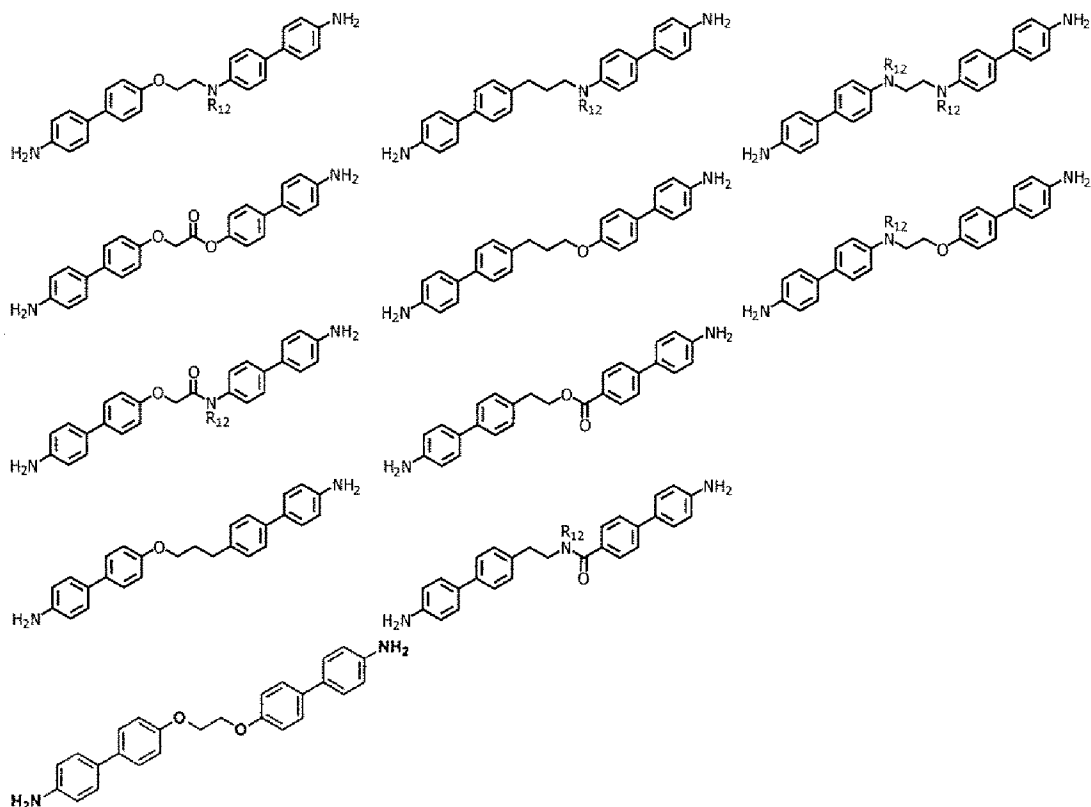
[0014] 上記の特定構造を有するジアミンは、上記特定構造の両端にアミノ基が結合したジアミンが好ましく、なかでも、配向性及び液晶表示素子にした際の輝点減少の観点から、以下のジアミンであることが好ましい。

[化8]



上記式中、R₁、R₂、Aは、それぞれの好ましい例を含めて、上記したとおりである。上記特定構造を有するジアミンとしては、なかでも、以下のジアミンが好ましい。

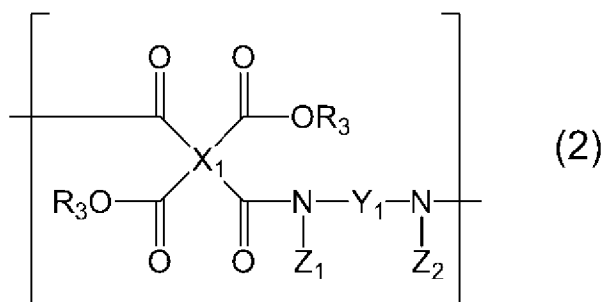
[化9]



[0015] <重合体>

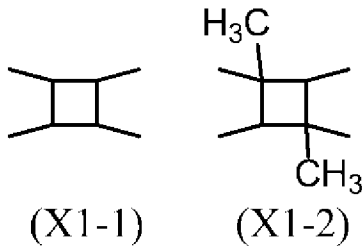
本発明の液晶配向剤を構成するポリイミド前駆体は、下記式（2）の構造単位を含有する。

[化10]



[0016] X₁は、下記式（X1-1）及び（X1-2）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。その中でも、液晶配向性の観点から、下記式（X1-2）が好ましい。

[化11]



[0017] Y_1 は、式(1)で表される2価の有機基である。

R_3 は、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基である。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_3 は、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0018] Z_1 及び Z_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のアルケニル基若しくは炭素数2~10のアルキニル基である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、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、ビス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_2-CH_2 構造を、 $CH=CH$ 構造に置き換えたものが挙げられる。具体的には、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。アルキニル基としては、前記のアルキル基に存在する1つ以上の CH_2-CH_2 構造を、 $C\equiv C$ 構造に置き換えたものが挙げられる。具体的には、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基などが挙げられる。

[0019] 上記のアルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基は置換基を有していてもよく、更には、置換基によっては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。

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、アリアル基、オルガノオキシ基、オルガノチオ基、オルガノシリル基、アシル基、エステル基、チオエステル基、リン酸エステル基、アミド基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等を挙げることができる。

ハロゲン基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。

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

[0020] 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、アリアル基などを例示することができる。これらのRには、前述した置換基が更に置換していてもよい。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。

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、アリアル基などを例示することができる。これらのRには、前述した置換基が更に置換していてもよい。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。

[0021] 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、アリアル基などを例示することができる。これらのRには、前述した置換基が更に置換していてもよい。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。

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、前述した置換基が更に置換していてもよい。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。

[0022] 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、前述した置換基が更に置換していてもよい。

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、前述した置換基が更に置換していてもよい。

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、前述した置換基が更に置換していてもよい。

[0023] アミド基としては、 $-C(O)NH_2$ 、 $-C(O)NHR$ 、 $-NHC(O)R$ 、 $-C(O)N(R)_2$ 、又は $-NRC(O)R$ 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、前述した置換基が更に置換していてもよい。

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ができる。このアリール基には、前述した他の置換基が更に置換していてもよい。

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ができる。このアルキル基には、前述した他の置換基が更に置換していてもよい。

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が

できる。このアルケニル基には、前述した他の置換基が更に置換していてもよい。

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ができる。このアルキニル基には、前述した他の置換基が更に置換していてもよい。

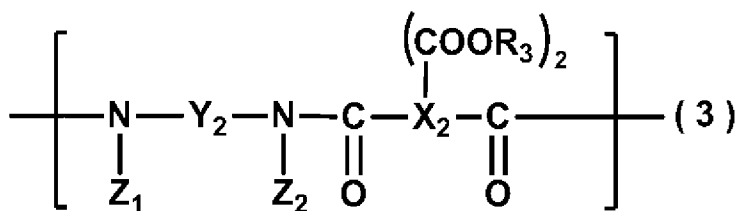
[0024] 一般に、嵩高い構造を導入すると、アミノ基の反応性や液晶配向性を低下させる可能性があるため、 Z_1 及び Z_2 としては、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

上記式(2)で表される構造単位を、全構造単位に対して、20～100モル%有することが好ましく、液晶配向性の観点から、30～100モル%が特に好ましい。

[0025] <その他の構造単位>

本発明の液晶配向剤を構成する重合体が、上記式(2)の構造単位以外の構造単位を含む場合、その構造単位は、下記式(3)で表される。

[化12]



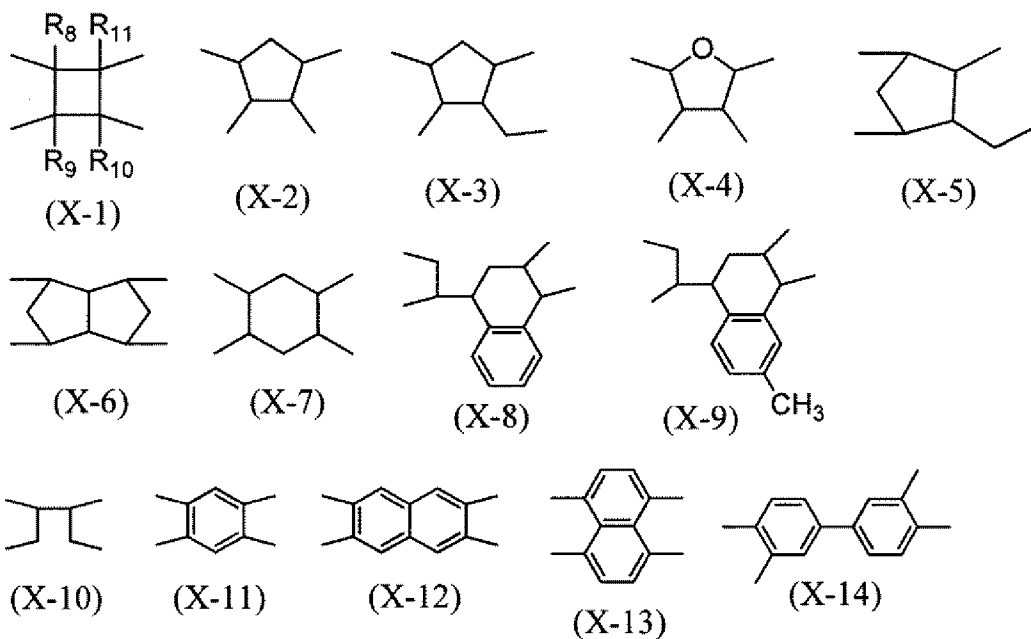
R_3 、 Z_1 及び Z_2 の定義は、上記式(2)におけるのと同じである。

[0026] X_2 は、4価の有機基であり、 Y_2 は、2価の有機基である。

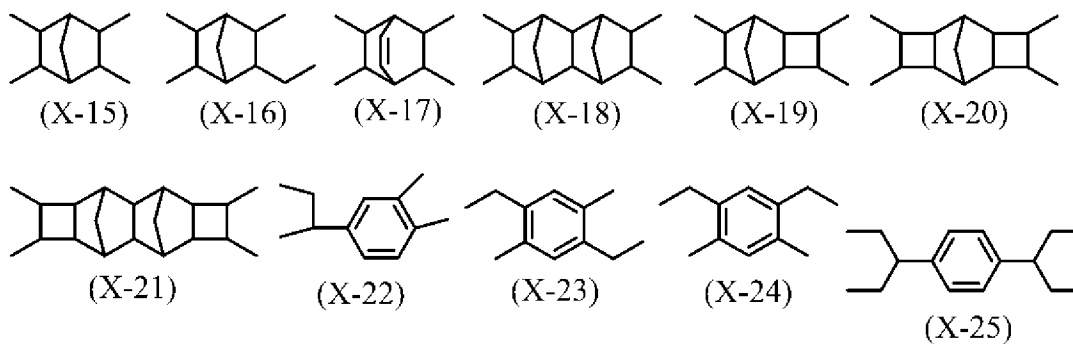
X_2 は、テトラカルボン酸誘導体由来の4価の有機基であり、その構造は特に限定されるものではない。ポリイミド前駆体中、 X_2 は2種類以上が混在していてもよい。 X_2 の具体例を示すならば、下記式(X-1)～(X-44)の構造が挙げられる。

[0027]

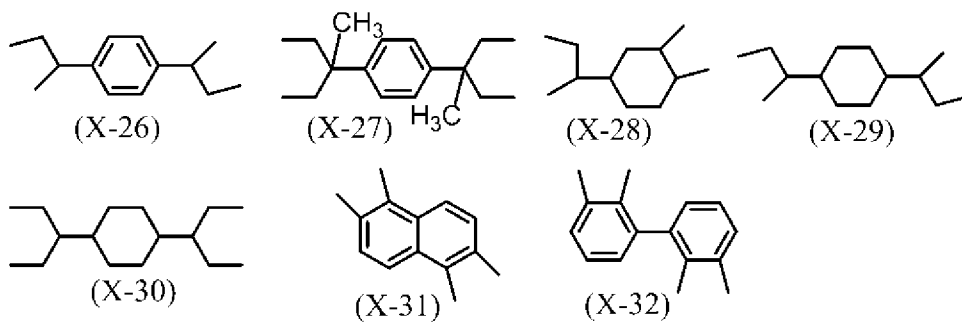
[化13]



[0028] [化14]

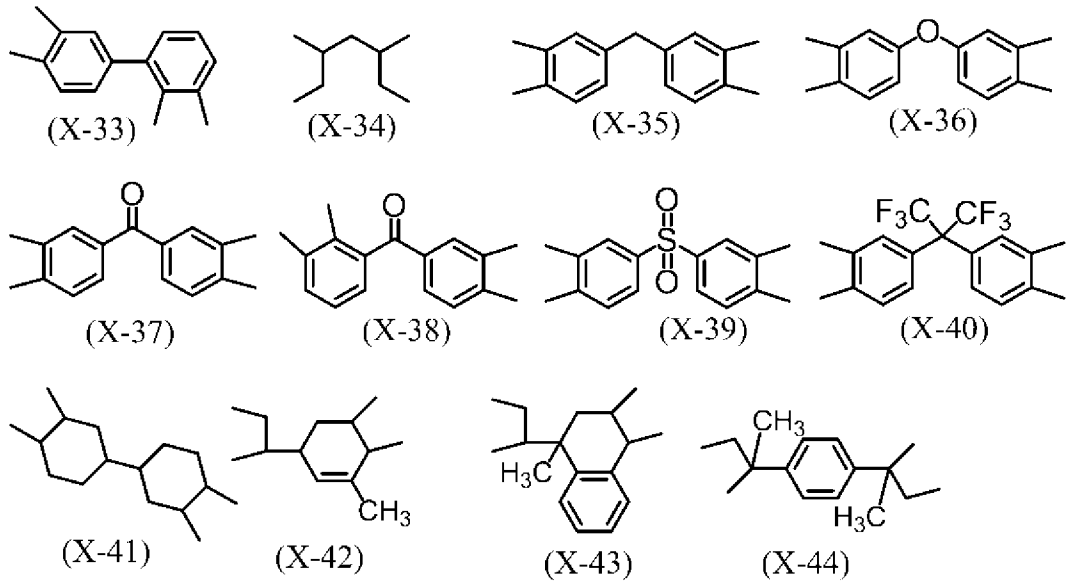


[0029] [化15]



[0030]

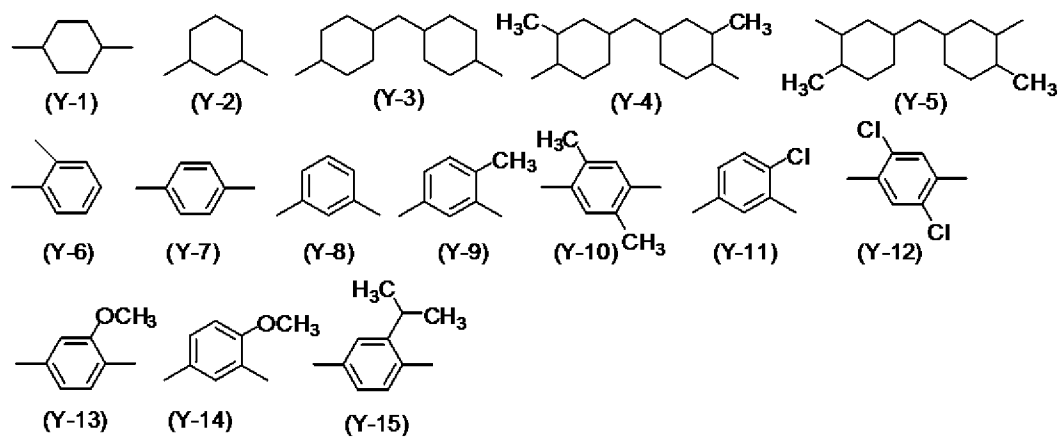
[化16]



[0031] 上記式 (X-1) における $R_8 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基又はフェニル基である。 $R_8 \sim R_{11}$ が、嵩高い構造である場合、液晶配向性を低下させる可能性があるため、水素原子、メチル基又はエチル基がより好ましく、水素原子又は、メチル基が特に好ましい。

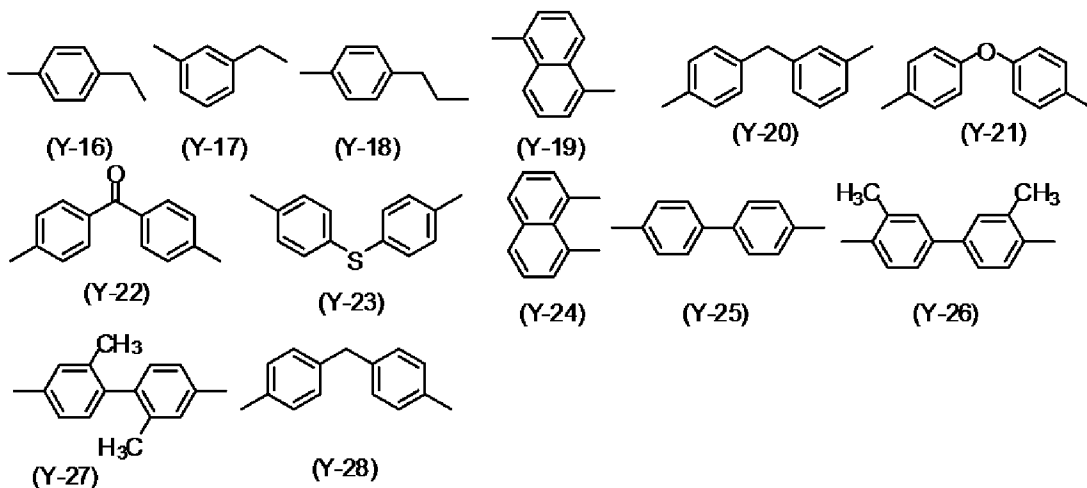
[0032] 式 (3) において、 Y_2 は、ジアミン由来の 2 価の有機基であり、その構造は特に限定されない。 Y_2 の構造の具体例を示すならば、下記の (Y-1) ～ (Y-118) が挙げられる。

[化17]

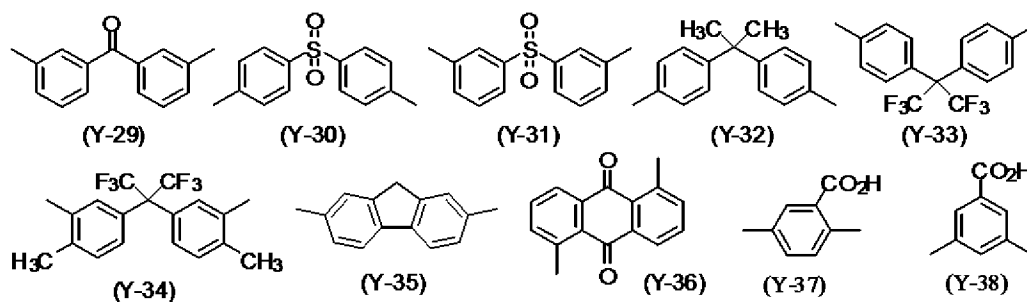


[0033]

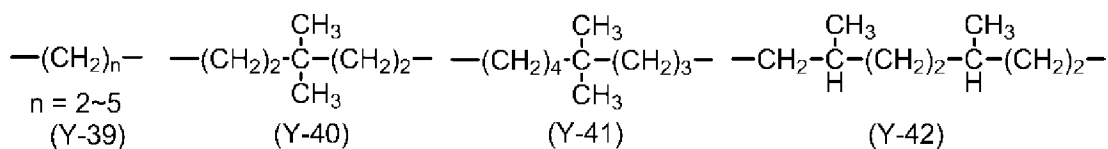
[化18]



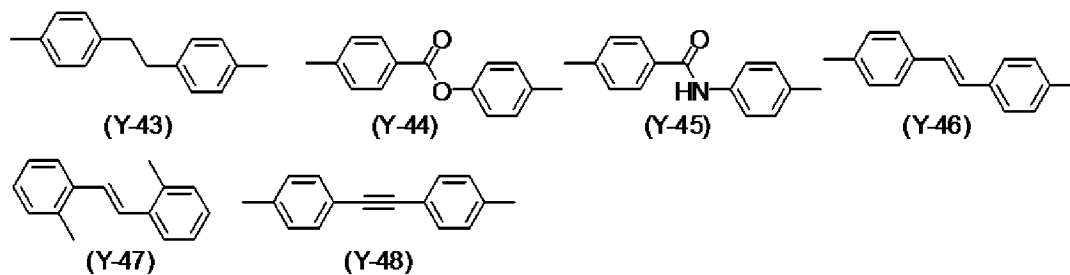
[0034] [化19]



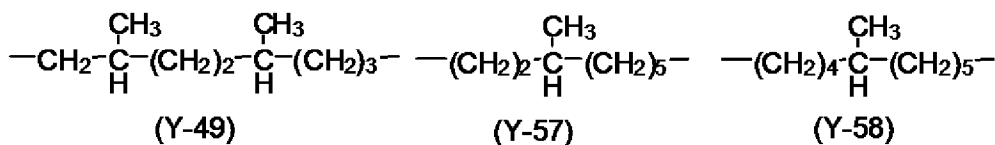
[0035] [化20]



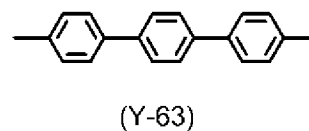
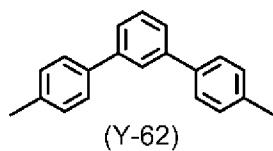
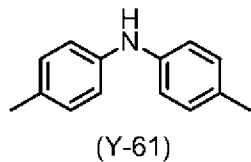
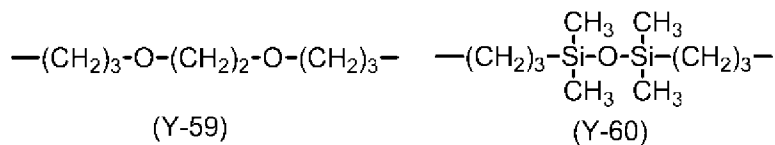
[0036] [化21]



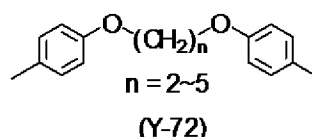
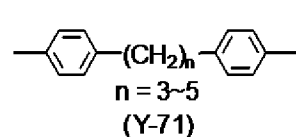
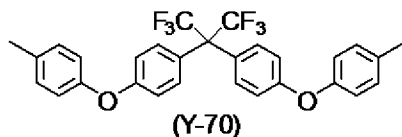
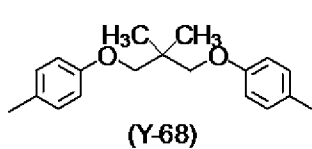
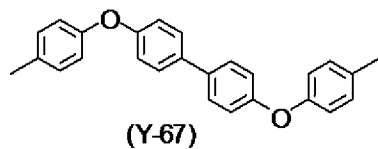
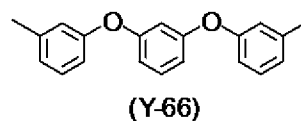
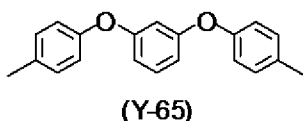
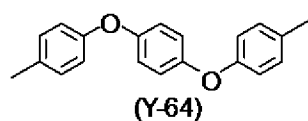
[0037] [化22]



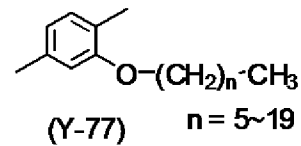
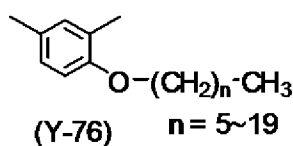
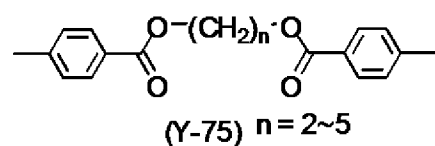
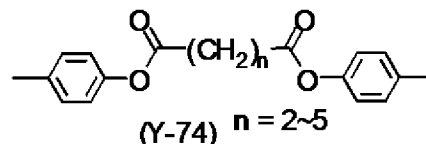
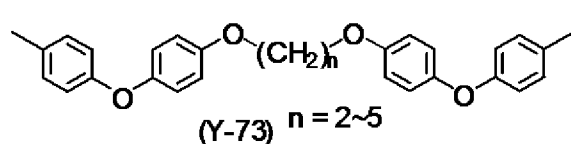
[0038] [化23]



[0039] [化24]

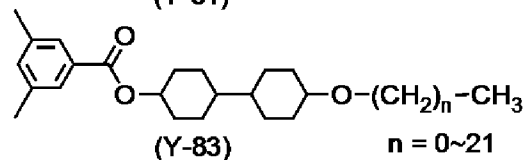
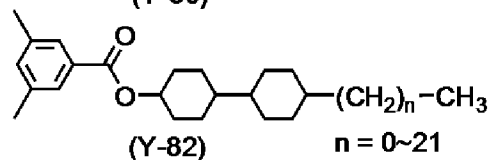
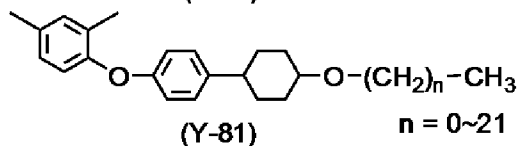
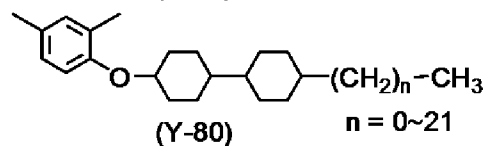
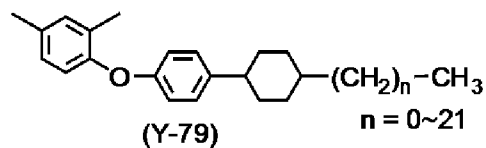
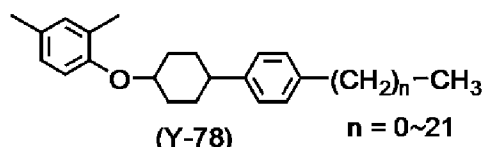


[0040] [化25]

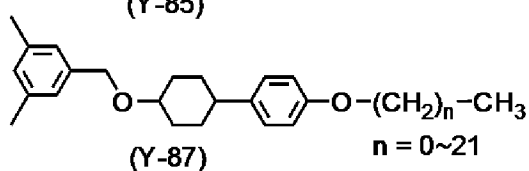
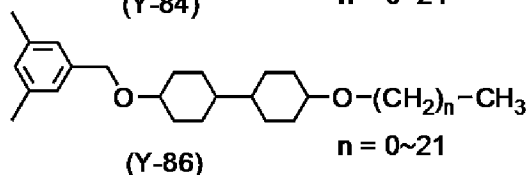
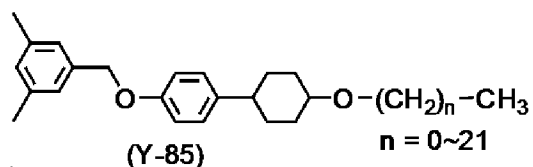
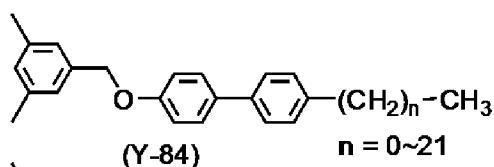


[0041]

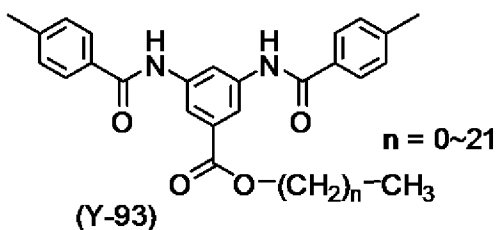
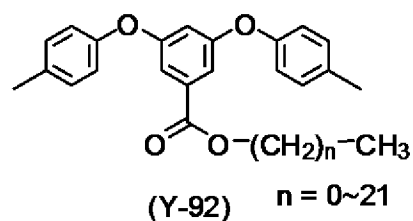
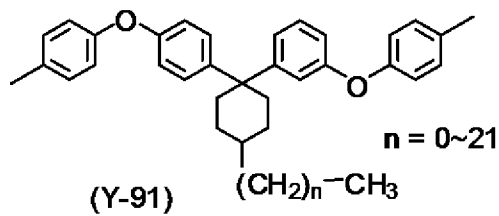
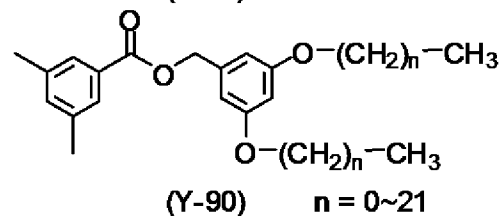
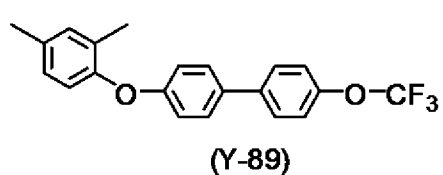
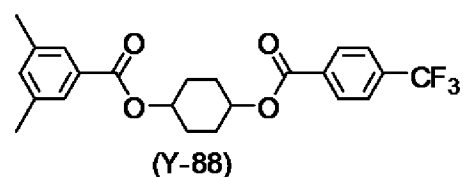
[化26]



[0042] [化27]

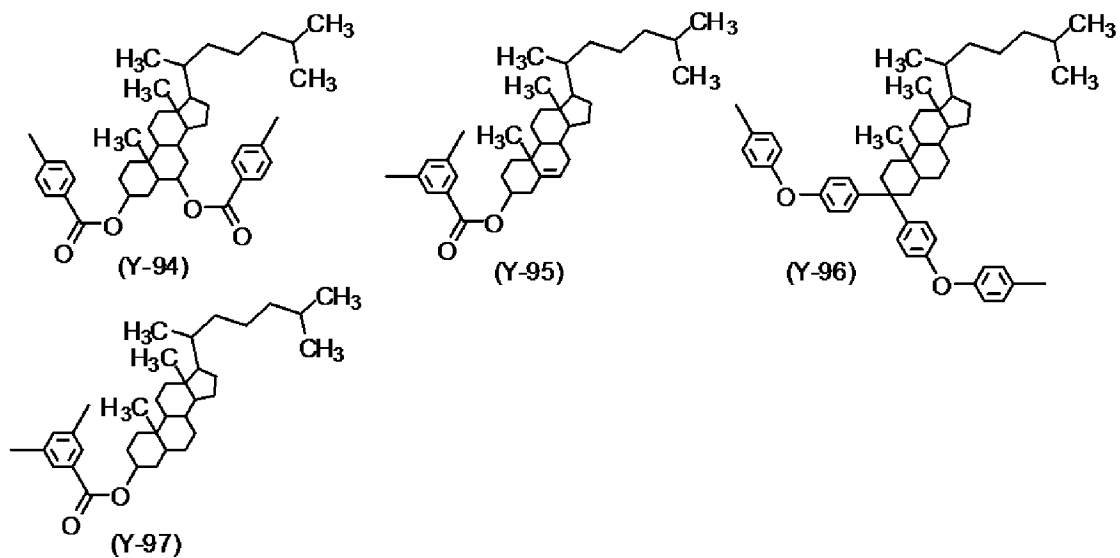


[0043] [化28]

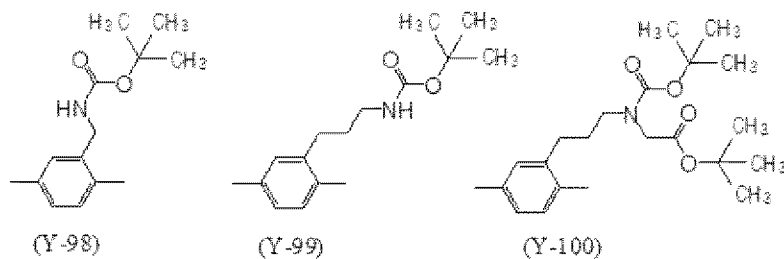


[0044]

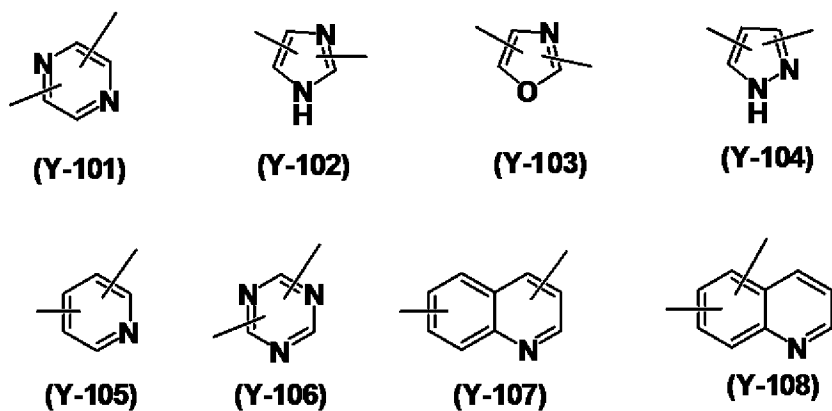
[化29]



[0045] [化30]

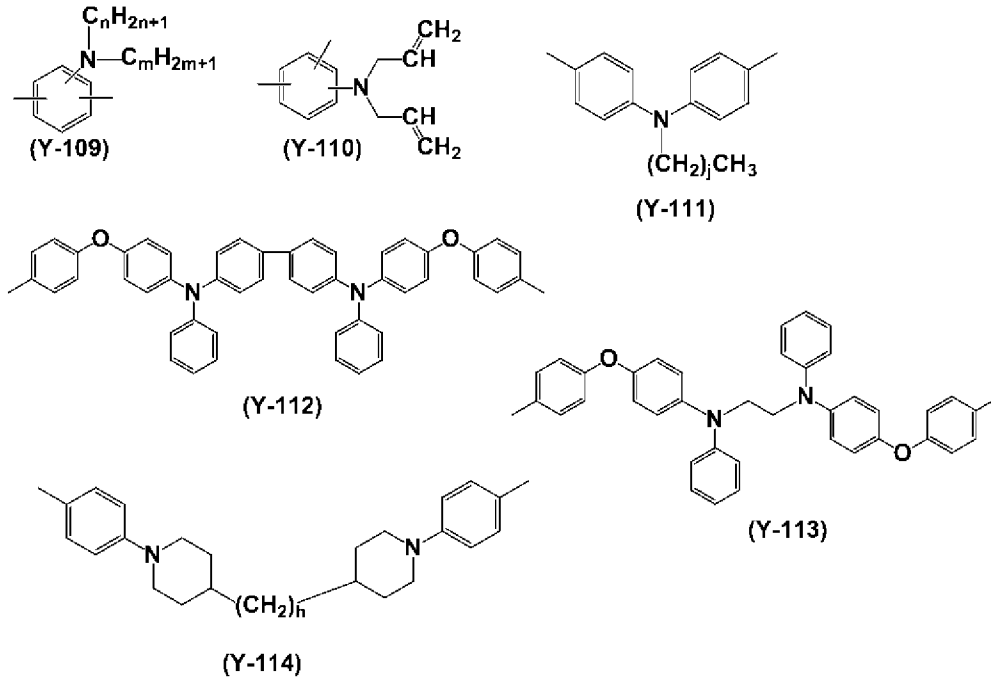


[0046] [化31]

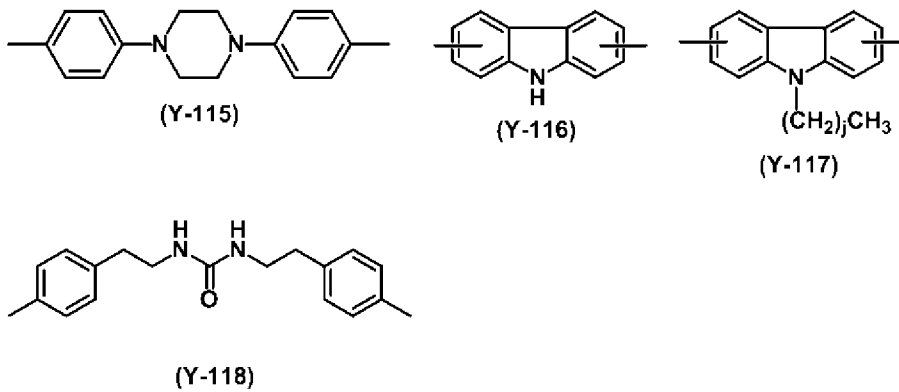


[0047]

[化32]



[0048] [化33]



[0049] (式(Y-109)中、 m 、 n は、それぞれ独立して、1~11の整数であり、 $m+n$ は2~12の整数であり、式(Y-114)中、 h は1~3の整数であり、式(Y-111)及び(Y-117)中、 j は0~3の整数である。)

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。

[0050] <ポリイミド前駆体(ポリアミック酸)>

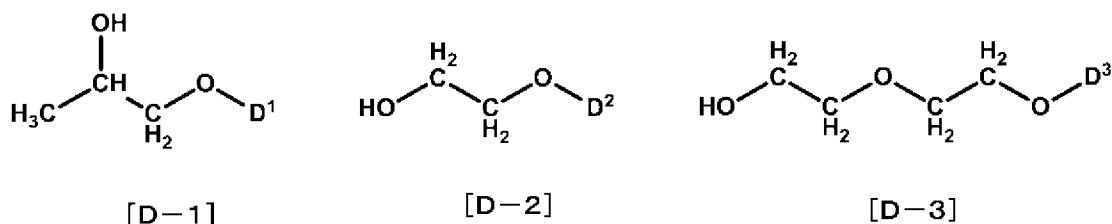
本発明に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、以下の方法により製造される。

具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、有機溶媒の存在下で、 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ において、30分～24時間、好ましくは1～12時間反応させることによって合成できる。

[0051] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、有機溶媒中で行う。その際に用いる有機溶媒としては、生成したポリイミド前駆体が溶解するものであれば特に限定されない。下記に、反応に用いる有機溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は1,3-ジメチルイミダゾリジノンが挙げられる。

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

[0052] [化34]



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

[0053] 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。更に、ポリイミド前駆体を溶解させない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、前記溶媒に混合して使用してもよい。また、溶媒中の水分は重合反応を阻害し、更には生成したポリイミド前駆体を加水分解させる原

困となるので、溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

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

[0054] 上記のようにして得られたポリアミック酸は、反応溶液をよく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させ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。

[0055] <ポリイミド前駆体（ポリアミック酸エステル）>

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

[0056] （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することができる。

[0057] エステル化剤としては、精製によって容易に除去できるものが好ましく、N，N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N，N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N，N-ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N，N-ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、N，N-ジメチルホルムアミドジ-t-ブチルアセタール、1-メチル-3-p-トリルトリアゼン、1-エチル-3-p-トリルトリアゼン、1-プロピル-3-p-トリルトリアゼン、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリドなどが挙げられる。エステル化剤の添加量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モ

ルに対して、2～6モル当量が好ましい。

[0058] 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。

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

[0059] 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。

[0060] (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、 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 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することができる。

[0061] 前記塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジンなどが使用できるが、反応が穏和に進行するためにピリジンが好まし

い。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体が得やすいという点から、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドに対して、2～4倍モルであることが好ましい。

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。

[0062] (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とジアミンとを、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することができる。

[0063] 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。

[0064] 前記塩基としては、ピリジン、トリエチルアミンなどの3級アミンが使用できる。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体が得やすいという点から、ジアミン成分に対して2～4倍モルが好ましい。

また、上記反応において、ルイス酸を添加剤として加えることで反応が効率的に進行する。ルイス酸としては、塩化リチウム、臭化リチウムなどのハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の添加量はジアミン成分に対して0～1.0倍モルが好ましい。

[0065] 上記3つのポリアミック酸エステルの製造方法の中でも、高分子量のポリアミック酸エステルが得られるため、上記(1)又は(2)の製法が特に好ましい。

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

[0066] <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、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。

[0067] 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。中でもトリエチルアミンは反応を進行させるのに十分な塩基性を持つので好ましい。

イミド化反応を行うときの温度は、 $-20\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは反応時間は $1\sim 100$ 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 $0.5\sim 30$ モル倍、好ましくは $2\sim 20$ 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、反応時間等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、本発明の液晶配向剤とすることが好ましい。

[0068] 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。

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が挙げられる。なかでも無水酢酸は、反応終了後の精製が容易となるので好ましい。

[0069] イミド化反応を行うときの温度は、 $-20\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は好ましくは $1\sim 100$ 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 $0.5\sim 30$ モル倍、好ましくは $2\sim 2$

0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、反応時間等を調節することで制御することができる。

[0070] 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、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、重合体を析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して、精製されたポリイミドの粉末を得ることができる。

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

[0071] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、主鎖中に特定構造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種の重合体を含有する。重合体の分子量は、重量平均分子量(Mw)で2,000～500,000が好ましく、より好ましくは5,000～300,000であり、更に好ましくは、10,000～100,000である。また、数平均分子量(Mn)は、好ましくは、1,000～250,000であり、より好ましくは、2,500～150,000であり、更に好ましくは、5,000～50,000である。

[0072] 本発明の液晶配向剤中の重合体の濃度は、形成させようとする塗膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点からは、1質量%以上であることが好ましく、溶液の保存安定性の点からは、10質量%以下とすることが好ましい。重合体の濃度は好ましくは2～7質量%である。

[0073] 本発明に用いられる液晶配向剤に含有される、重合体を溶解させる有機溶媒（以下、良溶媒ともいう）は、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 -ブチロラクトンを用いることが好ましい。

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

本発明の液晶配向剤における良溶媒の含有量は、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。

[0074] 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。貧溶媒の具体例を挙げる。

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、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。

[0075] 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。

これら貧溶媒の含有量は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の1～80質量%であるのが好ましい。なかでも、10～80質量%が好ましく、20～70質量%がより好ましい。

[0076] 本発明の液晶配向剤には、上記の他、本発明の重合体以外の重合体、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的の誘電体若しくは導電物質、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる目的のシランカップリング剤、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物、更には塗膜を焼成する際にポリイミド前駆体の加熱によるイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を添加してもよい。

[0077] <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、乾燥し、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れば、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。

[0078] 本発明の液晶配向剤の塗布方法としては、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられる。

液晶配向剤を塗布した後の乾燥、焼成工程は、任意の温度と時間を選択できる。通常は、含有される有機溶媒を十分に除去するために、乾燥温度は好ましくは50～120℃であり、乾燥時間は好ましくは1～10分である。また、焼成温度は好ましくは150～300℃であり、焼成時間は好ましくは5～120分である。

焼成後の膜の厚みは、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損なわれる可能性があるため、好ましくは5～300nm、より好ましくは10～120nmである。

[0079] 液晶配向膜の光配向処理の方法としては、塗膜表面に、一定方向に偏向した放射線を照射し、場合によっては、更に150～250℃の温度で加熱処理を行い、液晶配向能を付与する方法が挙げられる。放射線としては、100～800nmの波長を有する紫外線及び可視光線を用いることができる。このうち、100～400nmの波長を有する紫外線が好ましく、200～400nmの波長を有するものが特に好ましい。また、液晶配向性を改善するために、塗膜基板を50～250℃で加熱しつつ、放射線を照射してもよい。放射線の照射量は、1～10,000mJ/cm²が好ましく、100～5,000mJ/cm²が特に好ましい。上記のようにして作製した液晶配向膜は、液晶分子を一定の方向に安定して配向させることができる。

より高い異方性が付与できるため、偏光された紫外線の消光比は高いほど好ましい。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。

[0080] 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、酢酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの溶媒は2種以上を併用してもよい。汎用性や安全性の点から、水、2-プロパノール、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-プロパノール、又は、水と2-プロパノールの混合溶媒が特に好ましい。

[0081] 本発明において、偏光された放射線を照射した膜と有機溶媒を含む溶液との接触処理としては、浸漬処理、噴霧（スプレー）処理などが挙げられ、膜と液とが十分に接触するような処理が好ましい。なかでも、好ましくは10秒～1時間、より好ましくは1～30分、有機溶媒を含む溶液中で、膜を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。

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、又は両方を行ってもよい。

[0082] 更に、溶媒による接触処理をした膜は、溶媒の乾燥及び膜中の分子鎖の再配向を目的に、150℃以上で加熱してもよい。加熱温度としては、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、加熱温度は、180～250℃がより好ましく、200～230℃が特に好ましい。

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

[0083] <液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を有する基板を得た後、公知の方法で液晶セルを作製し、該セルを使用して素子としたものである。

液晶セルの作製方法の一例として、以下に、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。

[0084] 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に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 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 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、スペーサーを混入することが好ましい。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。また、シール材の一部には、通常、外部から液晶を充填可能な開口部が設けられる。

[0085] 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、一对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。

本発明において、シール剤としては、例えば、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、ヒドロキシ基、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。

[0086] 上記のシール剤には、接着性、耐湿性等の向上を目的として、無機充填剤を配合してもよい。使用可能な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、熔融シリカ、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る。好ましくは、球状シリカ、熔融シリカ、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、珪酸アルミニウムなどである。前記の無機充填剤は2種以上を混合して用いてもよい。

実施例

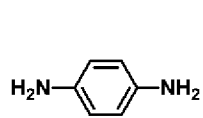
[0087] 以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、下記における化合物の略号、及び各特性の測定方法は、以下のとおりである。

NMP : N-メチル-2-ピロリドン、

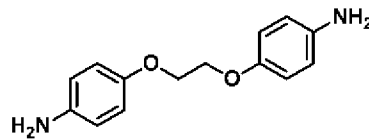
BCS : ブチルセロソルブ

[0088]

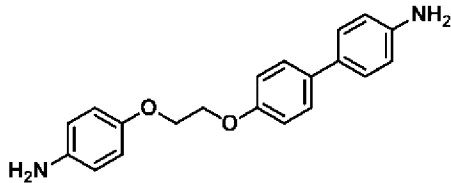
[化35]



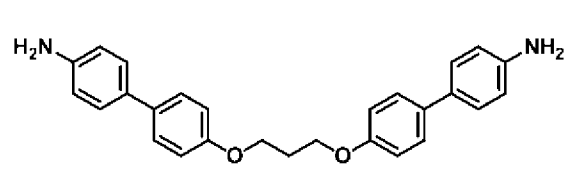
DA-1



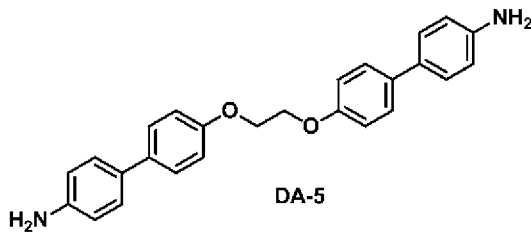
DA-2



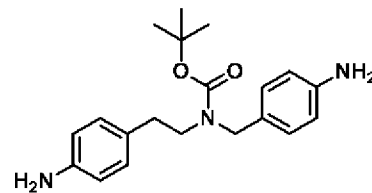
DA-3



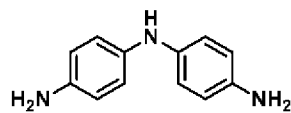
DA-4



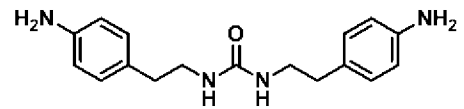
DA-5



DA-6

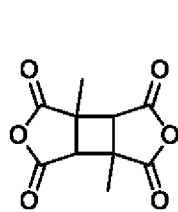


DA-7

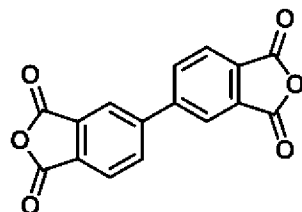


DA-8

[0089] [化36]



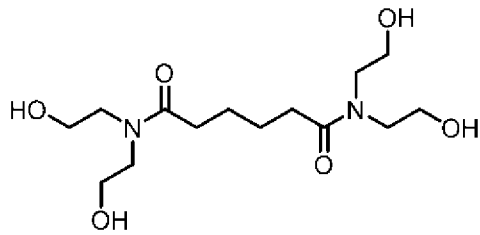
DAH-1



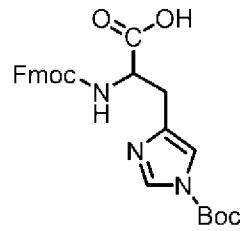
DAH-2

[0090]

[化37]



AD-1



AD-2

なお、式中、Fmocは、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基を表し、Bocは、t-ブトキシカルボニル基を表す。

[0091] [1H 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社製）400MHz

溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d₆）

標準物質：テトラメチルシラン（TMS）

積算回数：8、又は、32

[0092] [粘度]

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（東機産業社製、VE-22H）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。

[0093] [液晶セルの作製]

FFSモード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを作製した。

始めに、電極付きの基板を準備した。基板は、30mm×50mmの長方形で、厚みが0.7mmのガラス板である。基板には第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膜をパターンニングして形成された楕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膜の作用により電氣的に絶縁されている。

[0094] 第3層目の画素電極は、中央部分が内角160°に屈曲した「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。

[0095] 次に、得られた液晶配向剤を孔径1.0μmのフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板と裏面に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、スピコートにて塗布した。80℃のホットプレート上で2分間乾燥させた後、230℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、厚み100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光紫外線を500mJ/cm²となるように照射して配向処理を施し、液晶配向膜付き基板を得た。なお、上記電極付き基板に形成する液晶配向膜は、画素屈曲部の内角を等分する方向と液晶の配向方向とが直交するように配向処理し、第2のガラス基板に形成する液晶配向膜は、液晶セルを作製した時に第1の基板上的液晶の配向方向と第2の基板上的液晶の配向方向とが一致するように配向処理する。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う配向方向が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-3019（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、一晩放置してから残像評価に使用した。

[0096] [長期交流駆動による残像評価]

上記の液晶セルを用い、60℃の恒温環境下、周波数30Hzで±5V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。

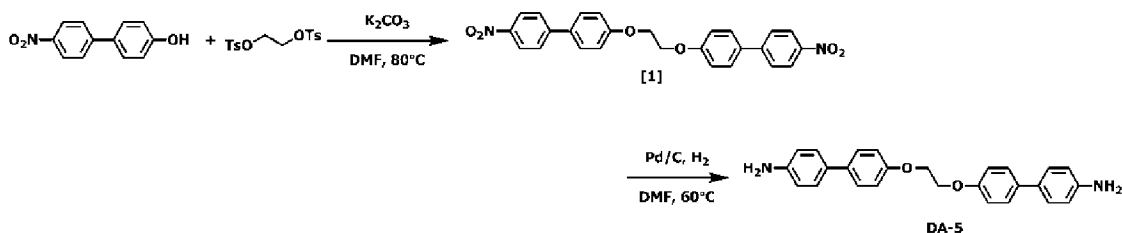
放置の後、液晶セルを偏光軸が直交するように配置された2枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態でバックライトを点灯させておき、透過光の輝度が最も小さくなるように液晶セルの配置角度を調整した。そして、第1画素の第2領域が最も暗くなる角度から第1領域が最も暗くなる角度まで液晶セルを回転させたときの回転角度を角度Δとして算出した。第2画素でも同様に、第2領域と第1領域とを比較し、同様の角度Δを算出した。そして、第1画素と第2画素の角度Δ値の平均値を液晶セルの角度Δとして算出した。

上記で得られた液晶セルの角度Δが0.15°以上を「×」とし、0.15°未満0.1°以上を「△」、0.1°未満を「○」と評価した。

[0097] (合成例1: DA-5の合成)

以下の手順でDA-5を合成した。

[化38]



[0098] 化合物 [1] の合成

ジメチルホルムアミド (500 g) に対して、エチレングリコールジトシラート (40.6 g、110 mmol)、4-ヒドロキシ-4'-ニトロビフェニル (49.5 g)、及び炭酸カリウム (37.8 g) を加え、80℃で23時間攪拌した。室温まで冷却した後、純水 (1000 g) 中に流し入れながら攪拌して結晶を析出させた。結晶を濾過し、濾物をメタノール (500 g) でスラリー洗浄し、濾過した後、濾物を乾燥させることで粗体 (47.6 g) を得た。粗体に対し、ジメチルホルムアミド (333 g) を加え

、100℃で加熱溶解させた後、メタノール（333g）を加えて冷却し、結晶を析出させた。濾過した後、濾物を乾燥させることで化合物〔1〕を得た（収量：40.2g、収率：80%、黄色結晶）。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 8.28(d, 4H, J = 9.2 Hz), 7.95(d, 4H, J = 9.2 Hz), 7.80(d, 4H, J = 9.2 Hz), 7.17(d, 4H, J = 9.2 Hz), 4.44(s, 4H).

[0099] 化合物〔DA-5〕の合成

ジメチルホルムアミド（800g）に対して、化合物〔1〕（40.2g）及び5%パラジウムカーボン（4.0g）を加え、水素雰囲気下、60℃で19時間攪拌した。窒素置換した後、ジメチルホルムアミド（680g）を加えて130℃でジアミンを加熱溶解させ、触媒を熱時濾過し、濾液を一部濃縮して内容を813gとした。ジメチルホルムアミド（60g）を加え、120℃で溶解させた後、メタノール（838g）を加えて冷却し、結晶を析出させた。濾過した後、濾物を乾燥させることで、化合物〔DA-5〕を得た（収量：33.6g、収率：96%、黄土色結晶）。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 7.46(d, 4H, J = 8.8 Hz), 7.29(d, 4H, J = 8.8 Hz), 7.00(d, 4H, J = 8.8 Hz), 6.61(d, 4H, J = 8.8 Hz), 5.13(br, 4H), 4.32(s, 4H).

[0100] (合成例2)

攪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-1を1.30g（12.0mmol）、DA-2を2.93g（12.0mmol）、DA-6を2.05g（6.00mmol）量り取り、次いで、NMPを77g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらDAH-1を6.19g（27.6mmol）添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、40℃で12時間攪拌してポリアミック酸（PAA-1）の溶液（粘度：340mPa·s）を得た。

[0101] (合成例3)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100 mLの四つ口フラスコに、DA-1を1.17 g (10.8 mmol)、DA-3を3.46 g (10.8 mmol)、DA-6を1.84 g (5.39 mmol)量り取り、次いで、NMPを75 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらDAH-1を5.57 g (24.8 mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、40°Cで12時間攪拌してポリアミック酸(PAA-2)の溶液(粘度:340 mPa·s)を得た。

[0102] (合成例4)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの200 mLの四つ口フラスコに、DA-1を1.17 g (10.8 mmol)、DA-4を4.43 g (10.8 mmol)、DA-6を1.84 g (5.39 mmol)量り取り、次いで、NMPを83 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらDAH-1を5.75 g (25.7 mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、40°Cで12時間攪拌してポリアミック酸(PAA-3)の溶液(粘度:360 mPa·s)を得た。

[0103] (合成例5)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100 mLの四つ口フラスコに、DA-1を0.56 g (5.18 mmol)、DA-5を2.06 g (5.20 mmol)、DA-6を0.89 g (2.61 mmol)量り取り、次いで、NMPを39 g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらDAH-1を2.68 g (12.0 mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、40°Cで12時間攪拌してポリアミック酸(PAA-4)の溶液(粘度:215 mPa·s)を得た。

[0104] (合成例6)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100 mLの四つ口フラスコに、DA

−7を3.83g(19.2mmol)、DA-8を1.43g(4.79mmol)量り取り、次いで、NMPを78g加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらDAH-2を6.56g(22.2mmol)添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、70℃で20時間攪拌してポリアミック酸(PAA-5)の溶液(粘度:420mPa·s)を得た。

[0105] (比較例1)

攪拌子を入れた50mLの三角フラスコに、合成例2で得られたポリアミック酸溶液(PAA-1)を6.25g量り取った。次いで、NMPを3.50g、BCSを4.5g加えマグネチックスターラーで終夜攪拌し液晶配向剤(AL-1)を得た。

[0106] (比較例2)

攪拌子を入れた50mLの三角フラスコに、合成例3で得られたポリアミック酸溶液(PAA-2)を6.25g量り取った。次いで、NMPを3.50g、BCSを4.5g加えマグネチックスターラーで終夜攪拌し液晶配向剤(AL-2)を得た。

[0107] (比較例3)

攪拌子を入れた50mLの三角フラスコに、合成例4で得られたポリアミック酸溶液(PAA-3)を6.25g量り取った。次いで、NMPを3.50g、BCSを4.5g加えマグネチックスターラーで終夜攪拌し液晶配向剤(AL-3)を得た。

[0108] (実施例1)

攪拌子を入れた50mLの三角フラスコに、合成例5で得られたポリアミック酸溶液(PAA-4)を6.25g量り取った。次いで、NMPを3.50g、BCSを4.5g加えマグネチックスターラーで終夜攪拌し液晶配向剤(AL-4)を得た。

[0109] (実施例2)

攪拌子を入れた50mLの三角フラスコに、合成例5で得られたポリアミ

ック酸溶液（PAA-4）を2.50g、合成例6で得られたポリアミック酸溶液（PAA-5）を3.75g取った。NMPを3.50g、BCSを4.50g加え、AD-1の10%NMP溶液を0.75g、及びAD-2を0.113g加えマグネチックスターラーで終夜攪拌し液晶配向剤（AL-5）を得た。AL-5について、 -20°C 環境において保存することで、冷凍保存時の安定性を確認した。冷凍保管1か月後に析出がなく、フィルターろ過性も良好であることを確認した。

[0110]（比較例4）

比較例1で得られた液晶配向剤（AL-1）について、上記したようにして長期交流駆動による残像評価を行った。すなわち、液晶配向剤（AL-1）を使用し、上記したようにしてFFSモード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを作製し、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。その結果、長期交流駆動後におけるこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.16度であった。

[0111]（比較例5）

比較例2で得られた液晶配向剤（AL-2）を用いた以外は、比較例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、0.11度であった。

[0112]（比較例6）

比較例3で得られた液晶配向剤（AL-3）を用いた以外は、比較例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、0.17度であった。

[0113]（実施例3）

実施例1で得られた液晶配向剤（AL-4）を用いた以外は、比較例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

るこの液晶セルの角度 Δ の値は、0.05度であった。

[0114] (実施例4)

実施例2で得られたポリマー2成分ブレンド液晶配向剤(AL-5)を孔径 $1.0\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、透明電極付きガラス基板上にスピコートし、温度 80°C のホットプレート上で2分間乾燥させた。その後、温度 230°C のIR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。焼成膜の状態を確認したところ、ムラやハジキがなく、均一に製膜できていることを確認した。

[0115] 比較例4~6及び実施例3の液晶配向剤についての長期交流駆動による残像評価の結果を表1にまとめて示す。

[表1]

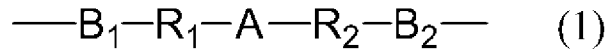
| | 液晶配向剤 | ポリマー成分 | 長期交流駆動による残像 |
|------|-------|--------|-------------|
| 比較例4 | AL-1 | PAA-1 | × |
| 比較例5 | AL-2 | PAA-2 | Δ |
| 比較例6 | AL-3 | PAA-3 | × |
| 実施例3 | AL-4 | PAA-4 | ○ |

[0116] なお、2018年11月6日に出願された日本特許出願2018-209060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

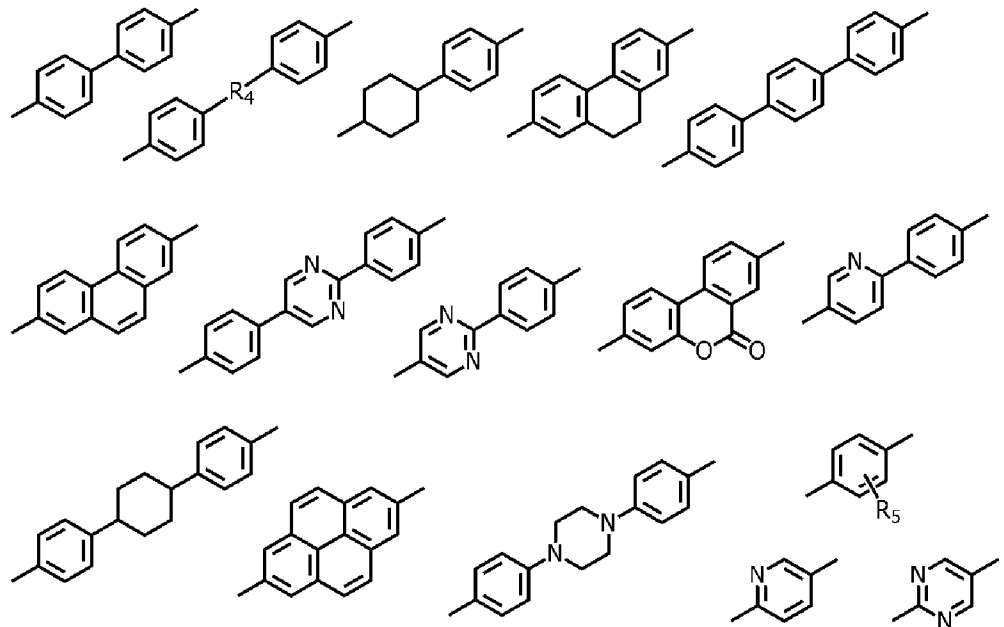
[請求項1] 主鎖中に下記式（1）で表される構造を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する液晶配向剤。

[化1]



（式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、単結合、 —O— 、 —S— 、 $\text{—NR}_{12}\text{—}$ 、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、ウレア結合、カーボネート結合、又はカルバメート結合であり、 R_{12} は、水素原子又はメチル基である。Aは炭素数1又は2のアルキレン基である。B₁及びB₂は、同じ構造を有し、下記構造から選ばれる2価の有機基である。）

[化2]



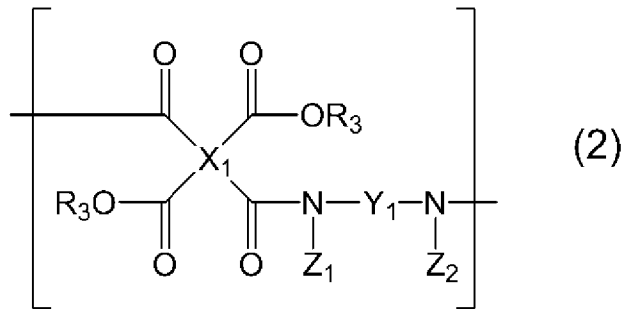
（式中、 R_4 は、炭素数1～5のアルキレン基である。 R_5 は水素原子、メチル基、ヒドロキシ基又はメトキシ基である。）

[請求項2] 前記式（1）において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、単結合、 —O— 、 —S— 、 $\text{—NR}_{12}\text{—}$ 、エステル結合又はアミド結合で

あり、Aは、炭素鎖2のアルキレン基であり、R₄は、炭素数1～3のアルキレン基であり、R₅は、水素原子又はメチル基である、請求項1に記載の液晶配向剤。

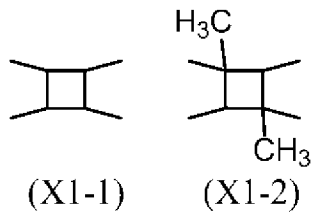
[請求項3] 前記ポリイミド前駆体が、下記式(2)の構造単位を含有する重合体である請求項1又は2に記載の液晶配向剤。

[化3]



(式中、X₁は、下記式(X1-1)及び式(X1-2)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。Y₁は前記式(1)で表される2価の有機基であり、R₃は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。Z₁及びZ₂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のアルケニル基若しくは炭素数2～10のアルキニル基である。)

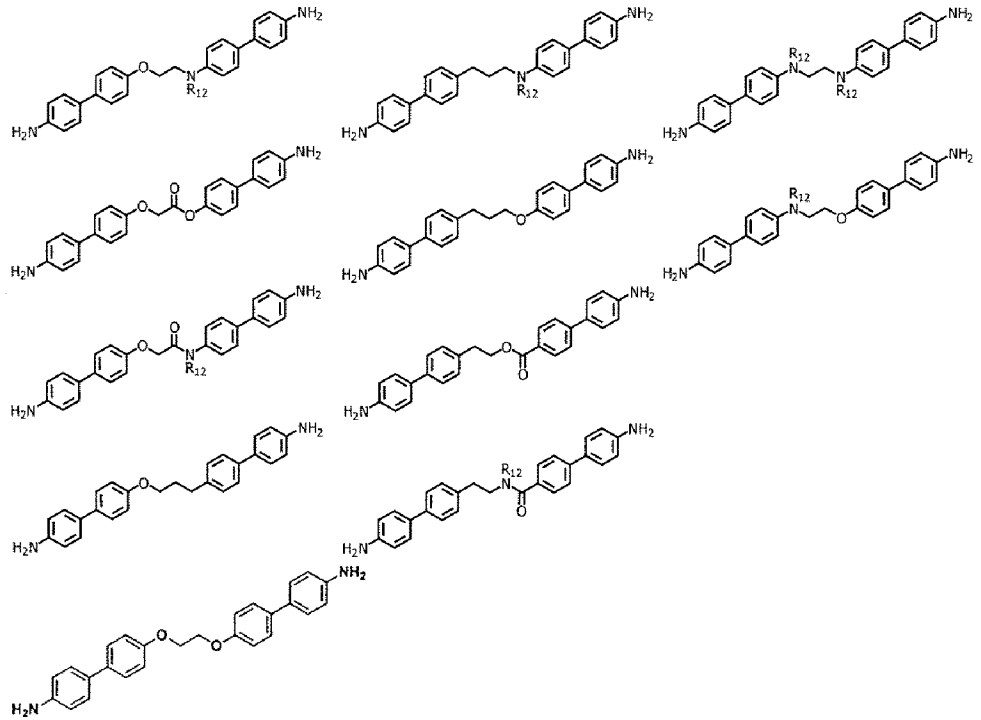
[化4]



[請求項4] 前記ポリイミド前駆体が、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを重合反応させることにより得られる、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] 前記ジアミン成分が、以下から選ばれる少なくとも1種のジアミンを含む、請求項4に記載の液晶配向剤。

[化7]

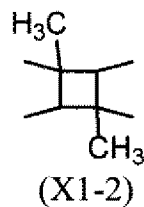


(R₅及びR₁₂は、前記式(1)と同じである。)

[請求項6] 前記ポリイミド前駆体が、前記式(2)で表される構造単位を、全構造単位に対して、20～100モル%有する、請求項3～5のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

[請求項7] 前記式(2)において、X₁が、下記式(X1-2)である、請求項3～6のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

[化8]



[請求項8] 前記式(2)において、R₃は、水素原子又はメチル基であり、Z₁及びZ₂は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキル基である、請求項3～7のいずれか1項に記載の液晶配向剤

。

[請求項9] 前記式(1)で表される構造が下記構造である、請求項1～8のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

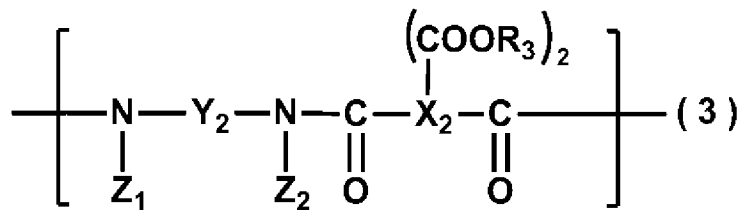
[化9]



(式中、A、R₁及びR₂は、前記と同じ定義である。)

[請求項10] 前記ポリイミド前駆体が、下記式(3)の構造単位をさらに含有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

[化10]



(式中、R₃、Z₁及びZ₂の定義は、上記式(2)におけるのと同じである。X₂は、4価の有機基であり、Y₂は、2価の有機基である。)

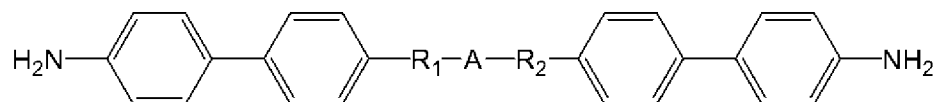
[請求項11] 前記重合体の濃度は、液晶配向剤の全量に対して、1質量%以上10質量%以下である、請求項1～10のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の液晶配向剤を塗布、焼成して得られた膜に、偏光された紫外線を照射して得られる液晶配向膜。

[請求項13] 請求項12に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

[請求項14] 下記式で表されるジアミン。

[化11]



(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立して、単結合、-O-、-

S-、 $-NR_{12}-$ 、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、ウレア結合、カーボネート結合、又はカルバメート結合であり、 R_{12} は、水素原子又はメチル基であり、Aは炭素数1又は2のアルキレン基である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G02F1/1337, C08G73/10

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

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X A | WO 2018/159284 A1 (JSR CORP.) 07 September 2018, paragraphs [0010]-[0103], fig. 1 & KR 10-2019-0085085 A & TW 201839037 A | 1-8, 10-13 9, 14 |
| X A | JP 5-127168 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 25 May 1993, paragraphs [0011]-[0083], fig. 1 (Family: none) | 1-4, 6-11 5, 12-14 |
| X | JP 2016-6473 A (JSR CORP.) 14 January 2016, paragraphs [0011]-[0127], fig. 1, 2 & CN 104419429 A & KR 10-2015-0026791 A & TW 201509881 A | 1-14 |

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

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

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search 03.12.2019 | Date of mailing of the international search report 10.12.2019 |
|---|--|

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2019/043298**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1)

A liquid crystal alignment agent containing at least one polymer selected from the group consisting of a polyimide precursor that has a structure represented by formula (1) in the main chain, and an imidized polymer of that polyimide precursor.

(Invention 2)

A diamine represented by the following formula.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

| | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|---------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i | | | | | | | | | | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10 | | | | | | | | | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table> | | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2019年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019年 |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2019年 | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019年 | | | | | | | | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN) | | | | | | | | | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | | | | | | | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | | | | | | | | | |
| X A | WO 2018/159284 A1 (JSR株式会社) 2018.09.07, 段落 [0010] - [0103]、[図1] & KR 10-2019-0085085 A & TW 201839037 A | 1-8, 10-13 9, 14 | | | | | | | | | |
| X A | JP 5-127168 A (富士写真フイルム株式会社) 1993.05.25, 段落 [0011] - [0083]、[図1] (ファミリーなし) | 1-4, 6-11 5, 12-14 | | | | | | | | | |
| ☑ 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 03.12.2019 | | 国際調査報告の発送日 10.12.2019 | | | | | | | | | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 磯崎 忠昭 | 2L 5709 | | | | | | | | |
| | | 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 | JP 2016-6473 A (J S R株式会社) 2016.01.14, 段落 [0011] - [0127]、[図1] - [図2] & CN 104419429 A & KR 10-2015-0026791 A & TW 201509881 A | 1-14 |

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

(発明1)

主鎖中に下記式(1)で表される構造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種の重合体を含有する液晶配向剤。

(発明2)

下記式で表されるジアミン。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。