

(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 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170681 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/12 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08L 75/02 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012877
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 29 日(29.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-069085 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 根木 隆之(NEGI, Takayuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 名木達哉(NAGI, Tatsuya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 永井 健太郎(NAGAI, Kentaro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 別府 功一朗(BEPPU, Koichiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 吉澤 敬夫, 外(YOSHIZAWA, Takao et al.); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 7 番 1 号 有楽町電気ビルディング北館 8 階 8 1 0 区 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

(57) Abstract: The present invention provides a polymer composition for producing a liquid crystal alignment film, with which a high-quality liquid crystal alignment film can be efficiently produced by expanding the range of light irradiation level at which alignment control capability is stably obtained. More specifically, the present invention provides a composition for producing a liquid crystal alignment film for a lateral field driving-type liquid crystal display element. The present invention also provides a liquid crystal alignment agent and a liquid crystal alignment film that are formed of the composition, and a substrate and liquid crystal display element having the liquid crystal alignment film. The polymer composition according to the present invention contains: (A) at least two polymers having a structure providing photoreactivity and a structure providing liquid crystallinity; (B) a polymer produced using a diamine compound and at least one selected from diisocyanate components and tetracarboxylic acid derivatives; and (C) an organic solvent, wherein, in particular, of the at least two polymers, one of the polymers (A1) and the other one of the polymers (A2) have different amounts of the structure providing photoreactivity.

(57) 要約: 本発明は、配向制御能が安定して生じる光照射量の範囲を拡大させて、品質のよい液晶配向膜を効率よく得られる、液晶配向膜製造用の重合体組成物、具体的には横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜製造用組成物を提供する。また、本発明は、該組成物から形成される液晶配向剤及び液晶配向膜、並びに該液晶配向膜を有する基板及び液晶表示素子を提供する。本発明は、(A) 光反応性を発現する構造及び液晶性を発現する構造を有するポリマーを少なくとも 2 種; (B) ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種と、ジアミン化合物とを用いて製造された重合体、及び (C) 有機溶媒; を含有する重合体組成物、特に少なくとも 2 種のポリマーのうち、一方のポリマー (A1) と他方のポリマー (A2) とは互いに光反応性を発現する構造の量が異なる重合体組成物を提供する。

WO 2017/170681 A1

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、液晶配向剤用、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向剤用の重合体組成物、該組成物のみからなるか、該組成物のみから実質的になるか又は該組成物を有する液晶配向剤、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向剤、該液晶配向剤から形成される液晶配向膜、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜、該液晶配向膜を有する基板、特に横電界駆動型液晶表示素子用基板、及び該基板を有する液晶表示素子、特に横電界駆動型液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして知られ、近年では大型のテレビ用途に用いられるなど、目覚ましい発展を遂げている。液晶表示素子は、例えば、電極を備えた透明な一對の基板により液晶層を挟持して構成される。そして、液晶表示素子では、液晶が基板間で所望の配向状態となるように有機材料からなる有機膜が液晶配向膜として使用されている。

[0003] すなわち、液晶配向膜は、液晶表示素子の構成部材であって、液晶を挟持する基板の液晶と接する面に形成され、その基板間で液晶を一定の方向に配向させるという役割を担っている。そして、液晶配向膜には、液晶を、例えば、基板に対して平行な方向など、一定の方向に配向させるという役割に加え、液晶のプレチルト角を制御するという役割を求められることがある。こうした液晶配向膜における、液晶の配向を制御する能力（以下、配向制御能と言う。）は、液晶配向膜を構成する有機膜に対して配向処理を行うことによって与えられる。

[0004] 配向制御能を付与するための液晶配向膜の配向処理方法として、従来からのラビング法の他に、光配向法が知られている。光配向法は、従来のラビン

グ法と比較して、ラビングを不要とし、発塵や静電気の発生の懸念が無く、表面に凹凸のある液晶表示素子の基板に対しても配向処理を施すことができる、という利点がある。

光配向法には様々な方法があるが、直線偏光またはコリメートした光によって液晶配向膜を構成する有機膜内に異方性を形成し、その異方性に従って液晶を配向させる。

[0005] 光配向法として、分解型の光配向法、光架橋型や光異性化型の光配向法などが知られている。

分解型の光配向法は、例えば、ポリイミド膜に偏光紫外線を照射し、分子構造の紫外線吸収の偏光方向依存性を利用して異方的な分解を生じさせ、分解せずに残されたポリイミドにより液晶を配向させる手法である（例えば、特許文献1を参照）。

[0006] 光架橋型や光異性化型の光配向法は、例えば、ポリビニルシンナメートを用い、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な2つの側鎖の二重結合部分で二量化反応（架橋反応）を生じさせ、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる手法である（例えば、非特許文献1を参照）。また、アゾベンゼンを側鎖に有する側鎖型高分子を用いた場合、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な側鎖のアゾベンゼン部で異性化反応を生じさせ、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる（例えば、非特許文献2を参照）。さらに、特許文献3は、光架橋、光異性化又は光フリース転位による光配向法を用いて得られる液晶配向膜を開示する。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許第3893659号公報
特許文献2：特開平2-37324号公報
特許文献3：WO2014/054785

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：M. Shadt et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155 (1992).

非特許文献2：K. Ichimura et al., Chem. Rev. 100, 1847 (2000).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 以上のように、光配向法は、液晶表示素子の配向処理方法として従来から工業的に利用されてきたラビング法と比べてラビング工程そのものを不要とするため、大きな利点を備える。そして、ラビングによって配向制御能がほぼ一定となるラビング法に比べ、光配向法では、偏光した光の照射量を変化させて配向制御能を制御することができる。

しかしながら、光配向法において用いる主成分の配向制御能が偏光した光の照射量に敏感すぎると、液晶配向膜の一部又は全体において配向が不完全になり、安定な液晶の配向が実現できない場合が生じる。

[0010] そこで、本発明の目的は、配向制御能が安定して生じる光照射量の範囲を拡大させて、品質のよい液晶配向膜を効率よく得られる、液晶配向膜製造用の重合体組成物、具体的には横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜製造用組成物を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記目的以外に、又は上記目的に加えて、該組成物を有する液晶配向剤、該液晶配向剤を用いて製造される液晶配向膜、該液晶配向膜を有する基板、該液晶配向膜及び／又は該基板を有する液晶表示素子、特に横電界駆動型液晶表示素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、以下の発明を見出した。

<1> (A) 光反応性を発現する構造及び液晶性を発現する構造を有するポリマーを少なくとも2種；

(B) ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種とジアミン化合物とを用いて製造された重合体；

及び

(C) 有機溶媒；

を含有する重合体組成物、特に液晶配向膜製造用の重合体組成物、より特に

横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜製造用組成物。

<2> 上記<1>において、(A)成分である少なくとも2種のポリマーのうち、一方のポリマー(A1)と他方のポリマー(A2)とは互いに光反応性を発現する構造の量が異なるのがよい。

[0012] <3> 上記<1>又は<2>において、(A)成分である少なくとも2種のポリマーは各々、光反応性を発現する構造、及び液晶性のみを発現する構造を有するのがよい。なお、本明細書において、「液晶性のみを発現する構造」の「液晶性のみ」とは、「光反応性」と「液晶性」とを考慮する際に用いられる語であり、「光反応性」を発現しないが「液晶性」を発現することを「のみ」の語で表している。

[0013] <4> 上記<1>～<3>における光反応性を発現する構造は、下記式(1)～(6)

(式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表す；

Sは、炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Tは、単結合または炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-COOR_0$ 。(式中、 R_0 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す)、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

Y_2 は、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロ

ール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

Rは、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を表すか、又は Y_1 と同じ定義を表す；

Xは、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表し、Xの数が2となるときは、X同士は同一でも異なってもよい；

Couは、クマリン-6-イル基またはクマリン-7-イル基を表し、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

q_3 は0または1である；

P及びQは、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、Xが $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ である場合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ が結合する側のP又はQは芳香環であり、Pの数が2以上となるときは、P同士は同一でも異なってもよく、Qの数が2以上となるときは、Q同士は同一でも異なってもよい；

l_1 は0または1である；

l_2 は0～2の整数である；

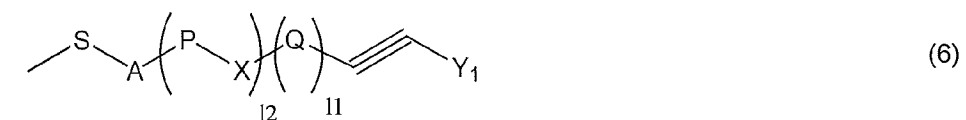
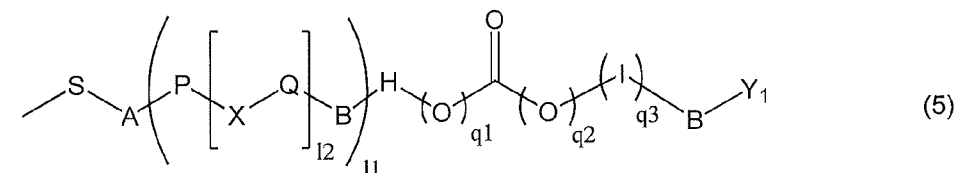
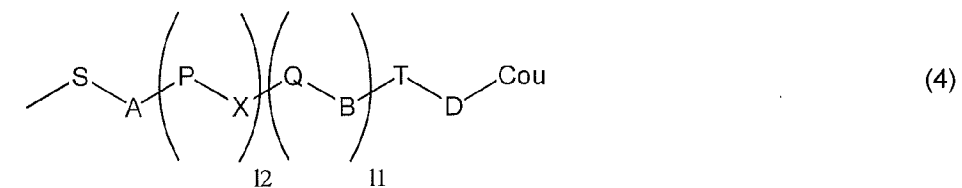
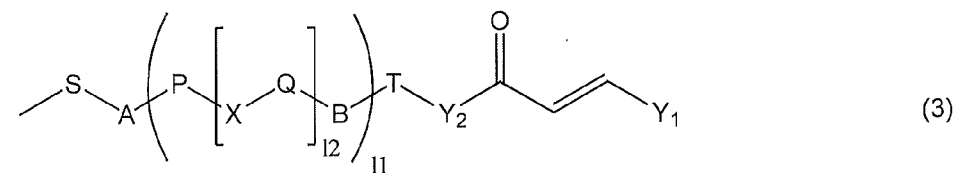
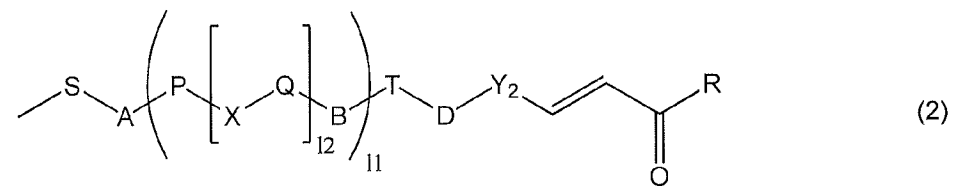
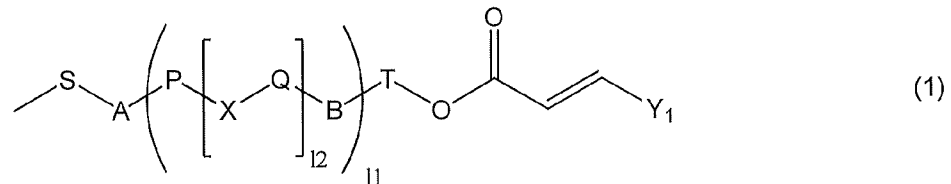
l_1 と l_2 がともに0であるときは、Tが単結合であるときはAも単結合を表す；

l_1 が1であるときは、Tが単結合であるときはBも単結合を表す；

H及びIは、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、およびそれらの組み合わせから選ばれる基である。）

からなる群から選ばれるいずれか1種の構造であるのがよい。

[0014] [化1]



[0015] <5> 上記<3>又は<4>において、

液晶性のみを発現する構造は、下記式(21)～(31)

(式中、A及びBは上記と同じ定義を有する；

Y₃は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素

含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

R_3 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す；

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

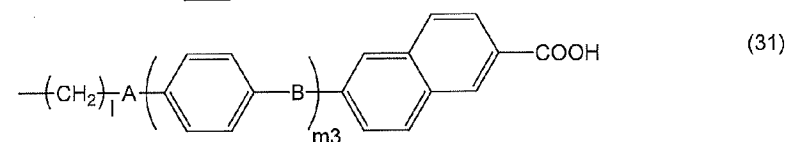
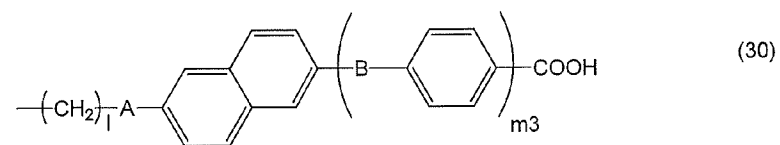
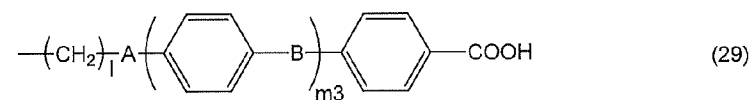
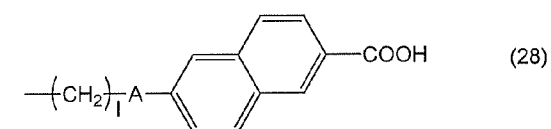
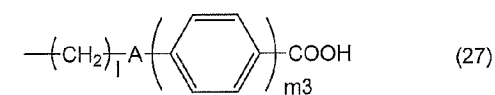
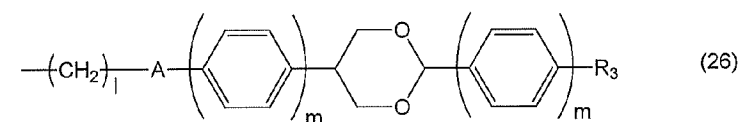
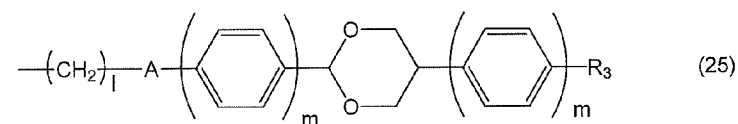
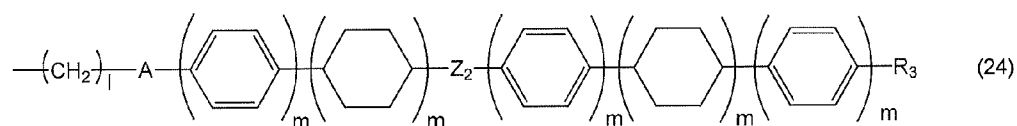
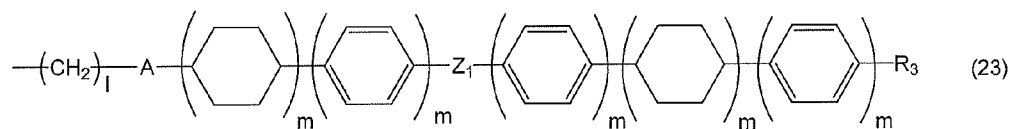
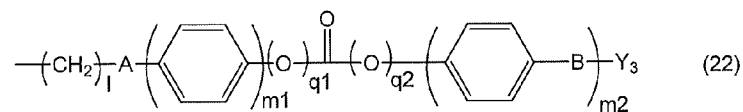
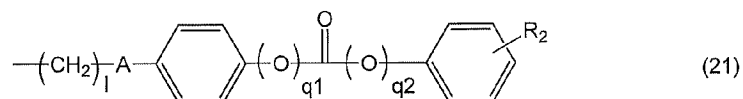
l は1～12の整数を表し、 m は0から2の整数を表し、但し、式(23)～(24)において、全ての m の合計は2以上であり、式(25)～(26)において、全ての m の合計は1以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に1～3の整数を表す；

R_2 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

Z_1 、 Z_2 は単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ を表す)からなる群から選ばれるいずれか1種の構造であるのがよい。

[0016]

[化2]



[0017] <6> 上記<2>~<5>のいずれかにおいて、ポリマー（A1）の光

反応性を発現する構造の量は、ポリマー（A 1）の光反応性を発現する構造と液晶性を発現する構造との合計を 100 モル%とした場合、 α モル%（ α は 15 以上、好ましくは 15～100、より好ましくは 20～80）であり、

ポリマー（A 2）の光反応性を発現する構造の量は、ポリマー（A 2）の光反応性を発現する構造と液晶性を発現する構造を 100 モル%とした場合、 0.95α モル%以下、好ましくは $0.1\alpha \sim 0.8\alpha$ モル%、より好ましくは $0.25\alpha \sim 0.5\alpha$ モル%であるのがよい。

<7> 上記<2>～<6>のいずれかにおいて、ポリマー（A 1）の重量平均分子量が β （ β は 3 万以上、好ましくは 3 万～30 万、より好ましくは 4 万～20 万、さらに好ましくは 6 万～15 万）であり、ポリマー（A 2）の重量平均分子量が $0.1\beta \sim 0.9\beta$ 、好ましくは $0.2\beta \sim 0.8\beta$ 、より好ましくは $0.3\beta \sim 0.7\beta$ であるのがよい。

<8> 上記<2>～<7>のいずれかにおいて、ポリマー（A 1）とポリマー（A 2）との合計重量を 100 wt % とすると、ポリマー（A 1）が 20～95 wt %、好ましくは 50～90 wt %、より好ましくは 60～80 wt % であるのがよい。

[0018] <9> 上記<1>～<8>のいずれかにおいて、少なくとも 2 種のポリマーが（M-1）光反応性及び液晶性を発現する構造を有するモノマー（M 1）；及び（M-2）液晶性のみを発現する構造を有するモノマー（M 2）；を有して形成されるのがよい。

<10> 上記<9>において、モノマー（M 1）が上記式（1）～（20）のいずれかで表される構造を有するのがよい。

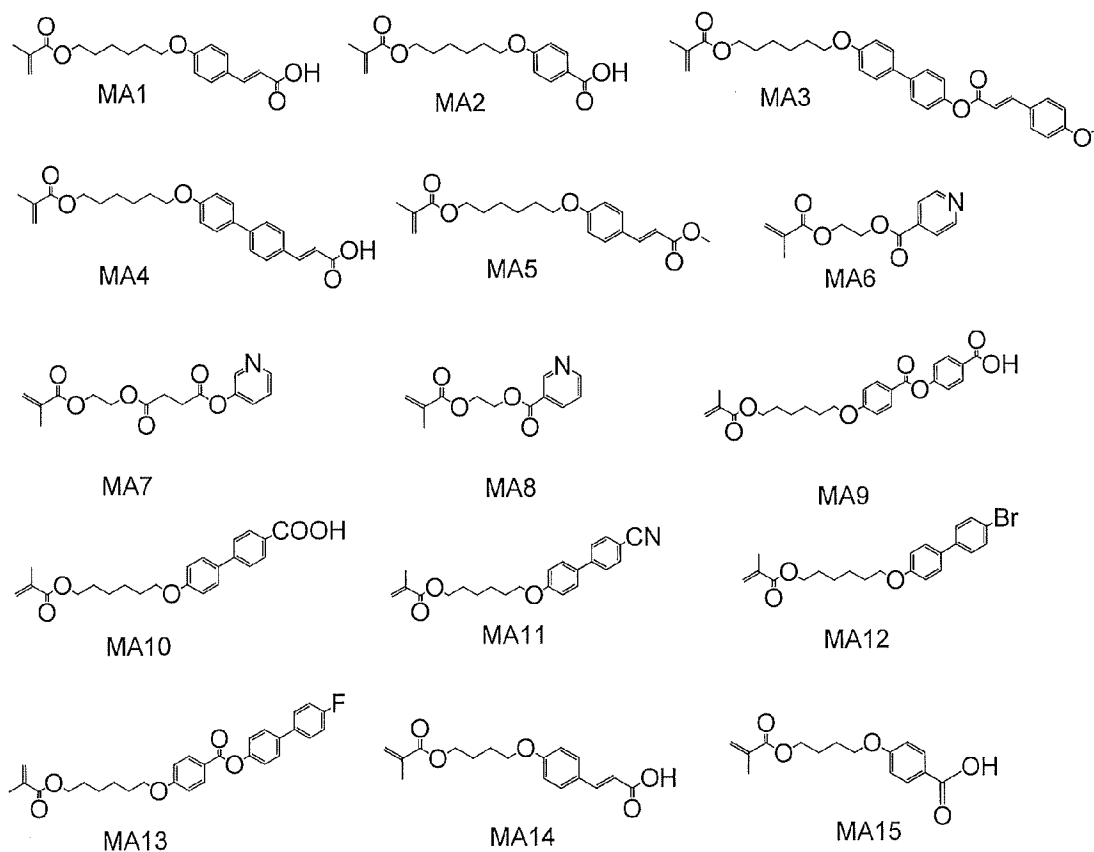
<11> 上記<9>又は<10>において、モノマー（M 2）が上記式（21）～（31）で表される構造を有するのがよい。

[0019] <12> 上記<9>～<11>のいずれかにおいて、モノマー（M 1）が下記式 MA 1、MA 3、MA 4、MA 5、MA 14、MA 16～MA 23、MA 25、MA 28～MA 30、MA 32、MA 34、MA 36、MA 3

8～MA 4 2、MA 4 4 及びMA 4 6 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であるのがよい。

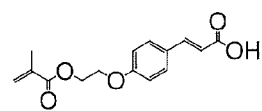
< 1 3 > 上記< 9 >～< 1 2 >のいずれかにおいて、モノマー（M 2）が下記式MA 2、MA 9～MA 1 3、MA 1 5、MA 2 4、MA 2 6、MA 2 7、MA 3 1、MA 3 5、MA 3 7、MA 4 3 及びMA 4 5 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であるのがよい。

[0020] [化3]

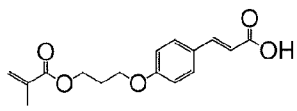


[0021]

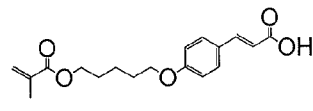
[化4]



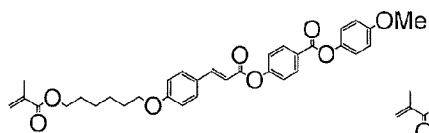
MA16



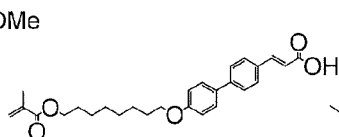
MA17



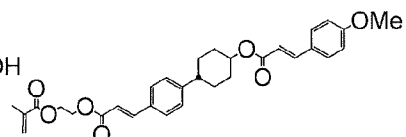
MA18



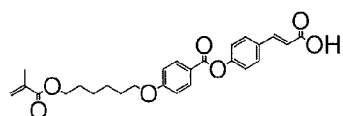
MA19



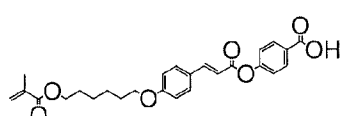
MA20



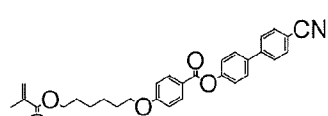
MA21



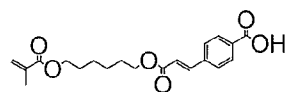
MA22



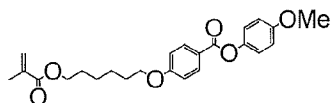
MA23



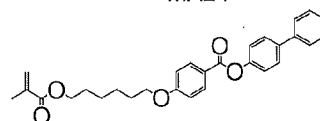
MA24



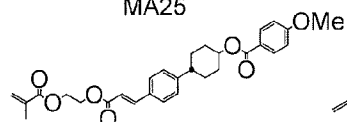
MA25



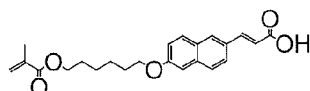
MA26



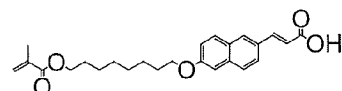
MA27



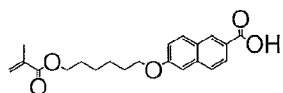
MA28



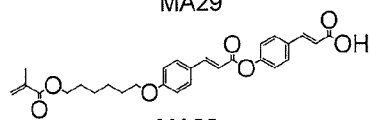
MA29



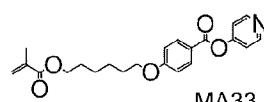
MA30



MA31



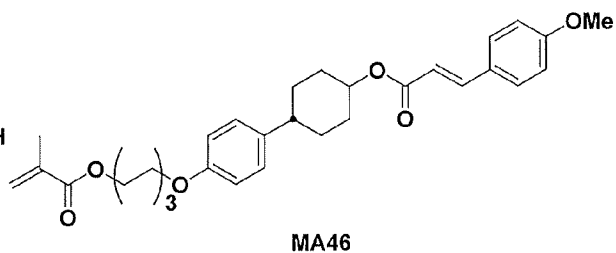
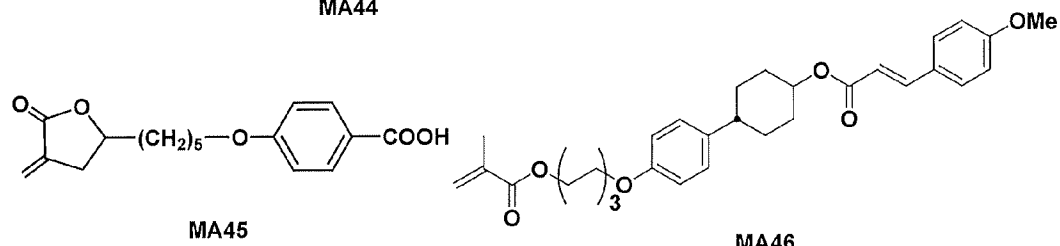
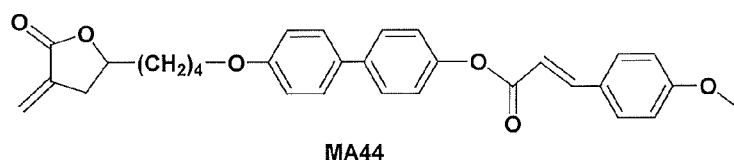
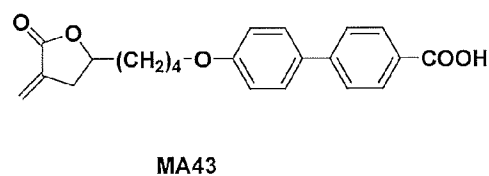
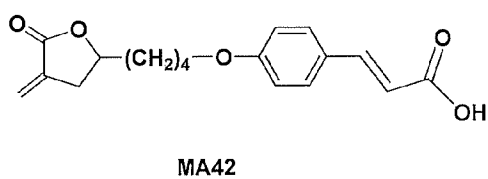
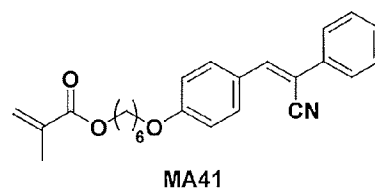
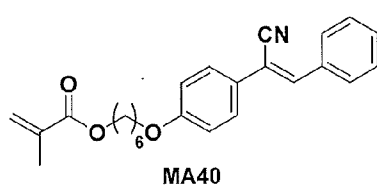
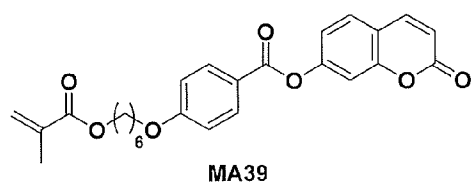
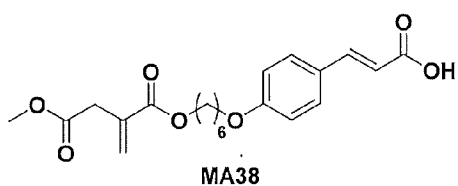
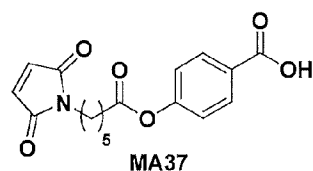
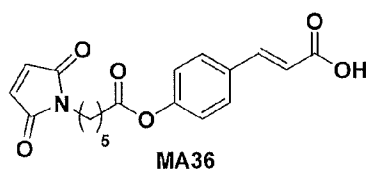
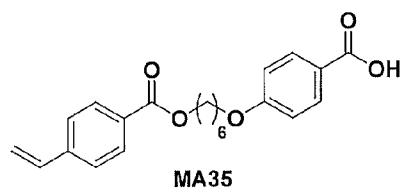
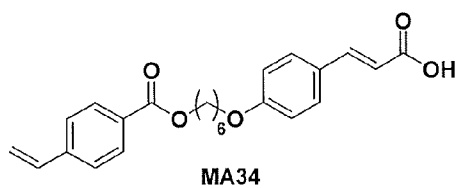
MA32



MA33

[0022]

[化5]



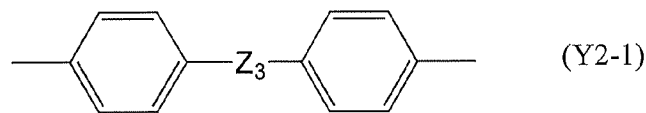
[0023] <14> 上記<9>~<13>のいずれかにおいて、モノマー（M1）とモノマー（M2）の合計を100モル%とした場合、ポリマー（A1）は

、モノマー（M1）が α モル％（ α は15以上、好ましくは15～100、より好ましくは20～80）であり且つ残余がモノマー（M2）であるように、形成され、

ポリマー（A2）は、モノマー（M1）が0.95 α モル％以下、好ましくは0.1 α ～0.8 α モル％、より好ましくは0.25 α ～0.5 α モル％であり且つ残余がモノマー（M2）であるように、形成されるのがよい。

[0024] <15> 上記<1>～<14>において、（B）成分が、ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種と、ジアミン化合物の2種以上とを用いて製造された重合体であって、ジアミン由来の構造として式（Y2-1）で表される構造を有する重合体であるのがよい。

[0025] [化6]



[0026] 但し、 Z_3 はエーテル結合、エステル結合、アミド結合及びウレア結合から選ばれる結合で中断されていてもよい炭素数1～20のアルキレン基であり、 Z_3 とベンゼン環との結合部分は単結合、エーテル結合、エステル結合、ウレア結合又はアミド結合である。

[0027] <16> 上記<1>～<15>において、（B）成分の重合体が、ジイソシアネート成分とジアミン成分とを重合反応させることにより得られるポリウレアであるのがよい。

<17> 上記<1>～<15>において、（B）成分の重合体が、ジイソシアネート成分と、テトラカルボン酸誘導体と、ジアミン成分とを重合反応させることにより得られるポリウレアポリイミド前駆体であるのがよい。

<18> 上記<1>～<15>において、（B）成分の重合体が、テトラカルボン酸誘導体と、ジアミン成分とを重合反応させることにより得られるポリイミド前駆体であるのがよい。

[0028] <19> 上記<1>～<18>のいずれかに記載される重合体組成物を

含有する液晶配向剤、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向剤。

<20> 上記<19>に記載される液晶配向剤、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向剤から形成される液晶配向膜、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜。

[0029] <21> [1] 上記<1>~<18>のいずれかに記載される重合体組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[11] [1] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[111] [11] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得る、該液晶配向膜の製造方法。

<22> 上記<21>の液晶配向膜、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板、特に横電界駆動型液晶表示素子用基板。

<23> [1] 上記<1>~<18>のいずれかに記載される重合体組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[11] [1] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[111] [11] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得る、該液晶配向膜を有する基板の製造方法。

[0030] <24> 上記<23>で得られる基板、特に横電界駆動型液晶表示素子用基板を有する液晶表示素子、特に横電界駆動型液晶表示素子。

<25> 上記<23>に従い、基板（第1の基板）を製造する工程；

[1'] 第2の基板上に上記<1>~<18>のいずれかに記載される重合体組成物を塗布して塗膜を形成する工程；

[11'] [1'] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；

[111'] [11'] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する第2の基板を得る工程；及び

〔ⅠⅤ〕 液晶を介して前記第1及び第2の基板の液晶配向膜が相対するように、前記第1及び第2の基板を対向配置して液晶表示素子を得る工程；を有することにより、液晶表示素子、特に横電界駆動型液晶表示素子を得る、液晶表示素子の製造方法。

発明の効果

〔0031〕 本発明により、配向制御能が安定して生じる光照射量の範囲を拡大させて、品質のよい液晶配向膜を効率よく得られる、液晶配向膜製造用の重合体組成物、具体的には横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜製造用組成物を提供することができる。

また、本発明により、上記効果以外に、又は上記効果に加えて、該組成物を有する液晶配向剤、該液晶配向剤を用いて製造される液晶配向膜、該液晶配向膜を有する基板、該液晶配向膜及び／又は該基板を有する液晶表示素子、特に横電界駆動型液晶表示素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0032〕 本願は、液晶配向剤用、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向剤用の重合体組成物、該組成物のみからなるか、該組成物のみから実質的になるか又は該組成物を有する液晶配向剤、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向剤、該液晶配向剤から形成される液晶配向膜、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜、該液晶配向膜を有する基板、特に横電界駆動型液晶表示素子用基板、及び該基板を有する液晶表示素子、特に横電界駆動型液晶表示素子を提供する。以下、順に詳しく説明する。

〔0033〕 ＜重合体組成物＞

本願は、重合体組成物、特に液晶配向剤用の、より特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向剤用の重合体組成物を提供する。

本願の重合体組成物は、

（A）光反応性を発現する構造及び液晶性を発現する構造を有するポリマ

ーを少なくとも2種；（B）ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種と、ジアミン化合物とを用いて製造された重合体；及び（C）有機溶媒を含有する。

また、（A）成分である少なくとも2種のポリマーのうち、一方のポリマー（A1）と他方のポリマー（A2）とは互いに光反応性を発現する構造の量が異なるのがよい。

[0034] （A）成分である少なくとも2種のポリマーは各々、光反応性及び液晶性を発現する構造、及び液晶性のみを発現する構造を有するのがよい。なお、本明細書において、「液晶性のみを発現する構造」の「液晶性のみ」とは、「光反応性」と「液晶性」とを考慮する際に用いられる語であり、「光反応性」を発現しないが「液晶性」を発現することを「のみ」の語で表している。

[0035] <（A）光反応性を発現する構造及び液晶性を発現する構造を有するポリマー>

本明細書において、「光反応性を発現する構造」とは、ある波長範囲の光、特に250nm～400nmの波長範囲の光で反応する構造をいい、例えば該構造は（A）成分であるポリマーの側鎖に有するのがよい。

[0036] また、本明細書において「光反応性」とは、特に限定されないが、光に反応して架橋反応、異性化反応、または光フリース転位を示すことをいい、好ましくは架橋反応を示すものであるのがよい。「光反応性を発現する構造」を有するポリマーを用いる場合、熱などの外部ストレスに曝されたとしても、実現された配向制御能を長期間安定に保持することができる。

本明細書において、「液晶性を発現する構造」とは、ある温度範囲、特に100～300℃の温度範囲で、液晶性を示す構造をいい、例えば、ポリマーの側鎖にメソゲン基又はメソゲン成分を有する構造であるのがよい。

「液晶性を発現する構造」を有するポリマーを用いる場合、該ポリマーを液晶配向膜とした際に、安定な液晶配向を得ることができる。

[0037] 該ポリマーの構造は、例えば、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側

鎖が、「光反応性を発現する構造」及び「液晶性を発現する構造」を有するのがよい。なお、「光反応性を発現する構造」と「液晶性を発現する構造」とは、同じ側鎖に有しても、異なる側鎖に有してもよい。好ましくは、ある側鎖に光反応性及び液晶性を発現する構造を備え、且つ他の側鎖に液晶性のみを発現する構造を備えるようなポリマーであるのがよい。

「光反応性を発現する構造」と「液晶性を発現する構造」とが同じ側鎖に有する場合、ビフェニル基、ターフェニル基、フェニルシクロヘキシル基、フェニルベンゾエート基、アゾベンゼン基などのメソゲン成分と、先端部に結合された、光に感応して架橋反応や異性化反応を示す「光反応性を発現する構造」が側鎖に有する場合、その側鎖が「液晶性を発現する構造」であるメソゲン成分ともなり、かつ「光反応性を発現する構造」である光フリース転位反応をするフェニルベンゾエート基を有する構造とする場合、などがある。

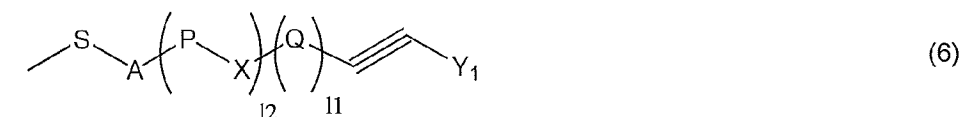
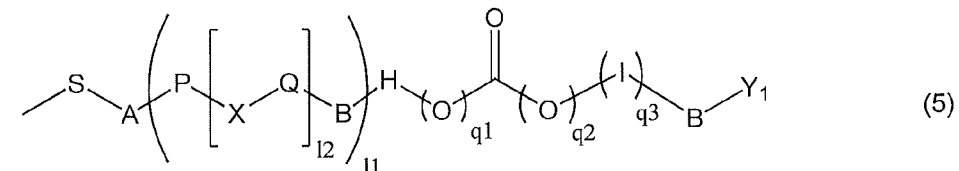
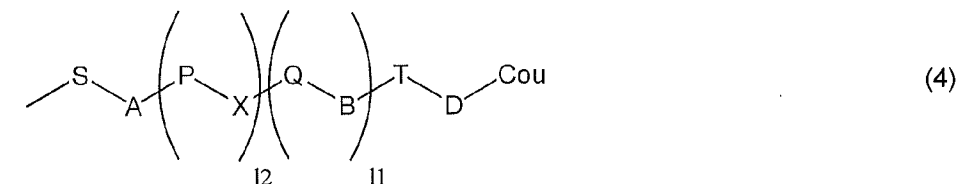
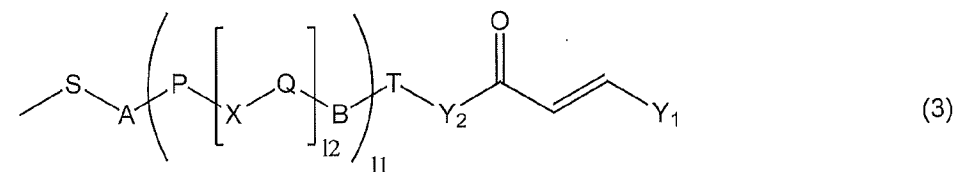
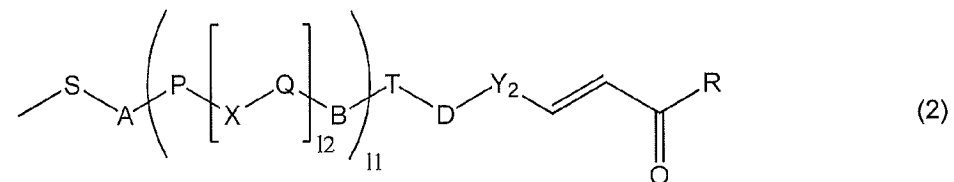
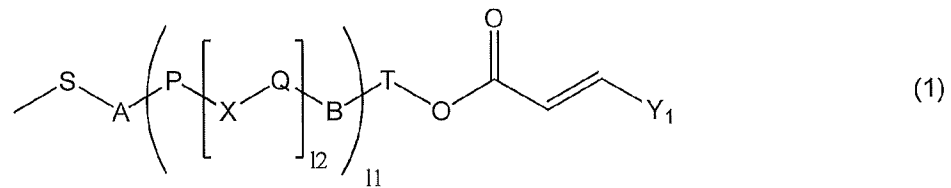
[0038] 本発明の（A）成分である少なくとも2種のポリマーの主鎖の具体的な例としては、特に限定されないが、各々独立に、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成されるのがよい。

[0039] <<光反応性を発現する構造>>

光反応性を発現する構造、特に光反応性及び液晶性を発現する構造は、式（1）～（6）からなる群から選ばれるいずれか1種で表される構造であるのがよい。なお、式中、A、B、D、S、 Y_1 、 Y_2 、R、X、C o u、 q_1 と q_2 、 q_3 、P及びQ、 I_1 、 I_2 、H、並びにIは、上述と同じ定義を有する。

[0040]

[化7]



[0041] 側鎖は、下記式(7)～(10)からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、B、D、Y₁、X、Y₂、及びRは、上記と同じ定義を有する；

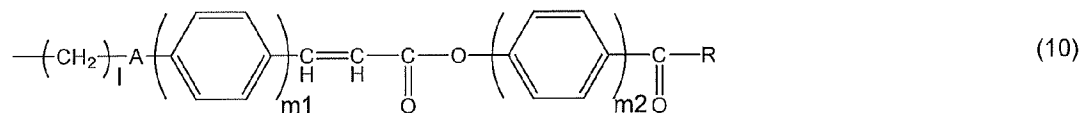
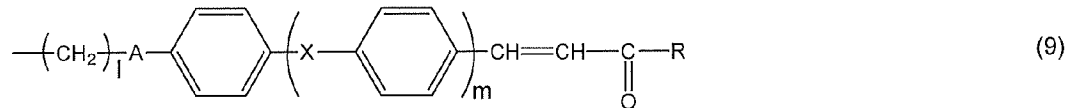
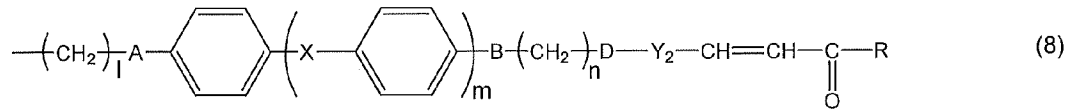
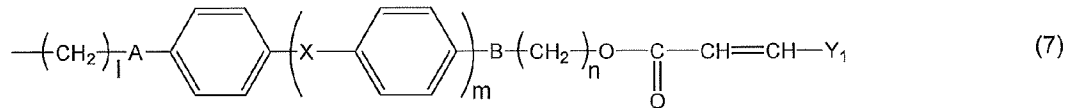
lは1～12の整数を表す；

mは、0～2の整数を表し、m₁、m₂は1～3の整数を表す；

nは0～12の整数（ただしn=0のときBは単結合である）を表す。

[0042]

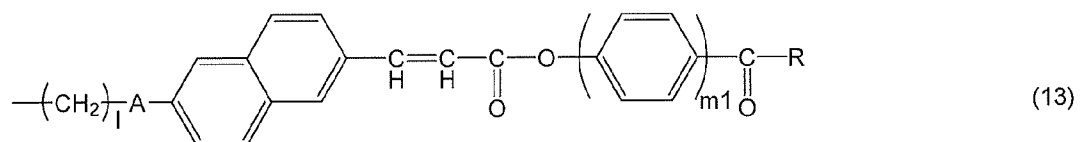
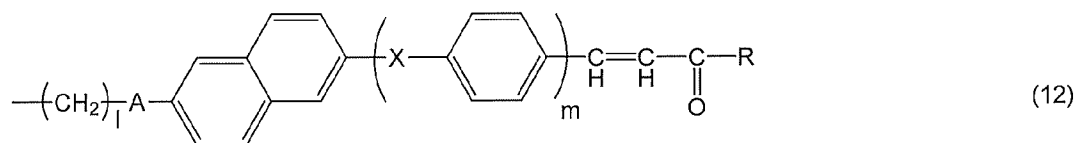
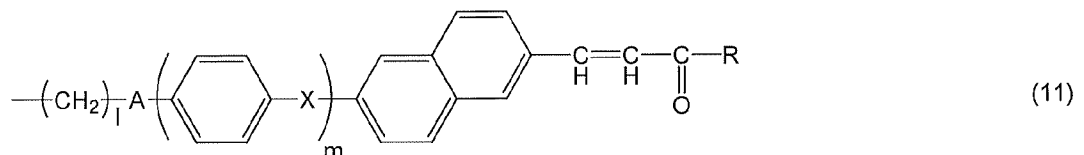
[化8]



[0043] 側鎖は、下記式(11)～(13)からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、X、l、m、m1及びRは、上記と同じ定義を有する。

[0044] [化9]

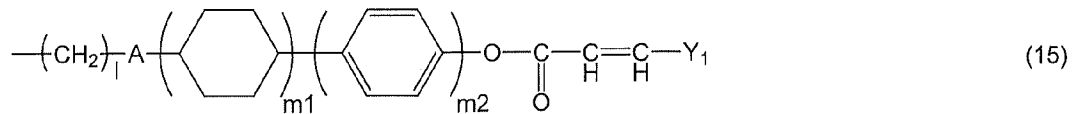
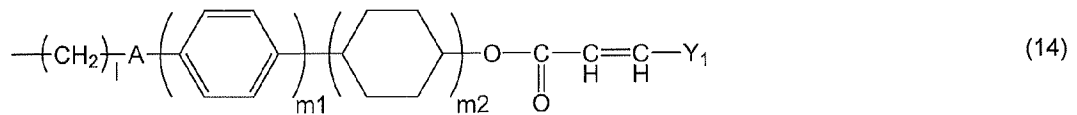


[0045] 側鎖は、下記式(14)又は(15)で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、Y₁、l、m1及びm2は上記と同じ定義を有する。

[0046]

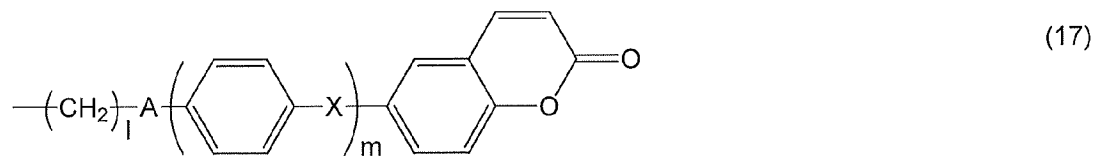
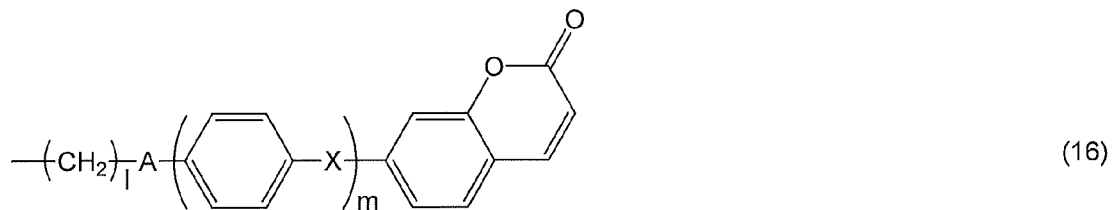
[化10]



[0047] 側鎖は、下記式（16）又は（17）で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、X、I 及びmは、上記と同じ定義を有する。

[0048] [化11]



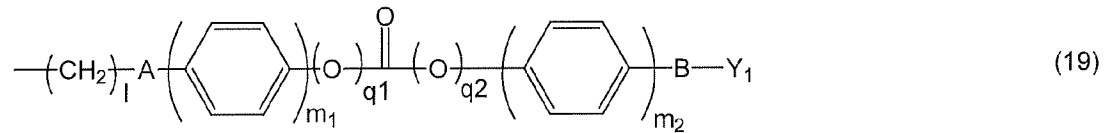
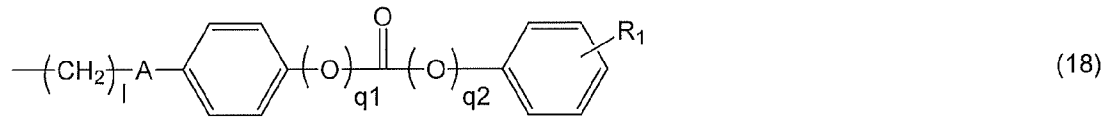
[0049] また、側鎖は、下記式（18）又は（19）で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、B、Y₁、q₁、q₂、m₁、及びm₂は、上記と同じ定義を有する。

R₁は、水素原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基を表す。

[0050]

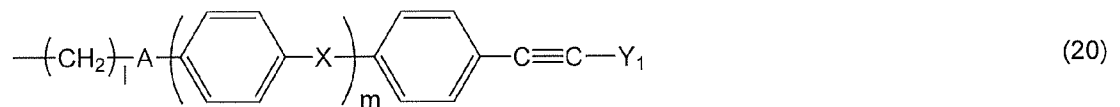
[化12]



[0051] 側鎖は、下記式（20）で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、Y₁、X、l 及びmは上記と同じ定義を有する。

[0052] [化13]

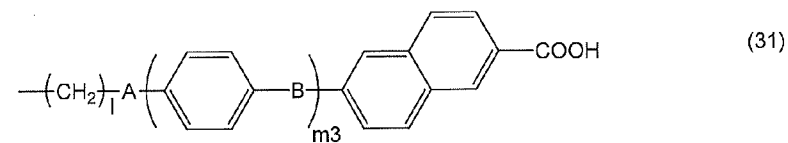
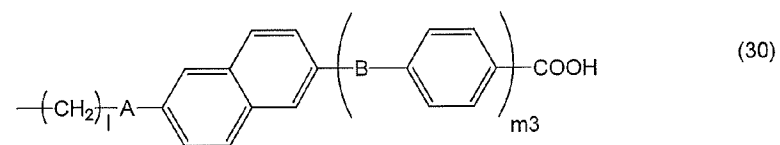
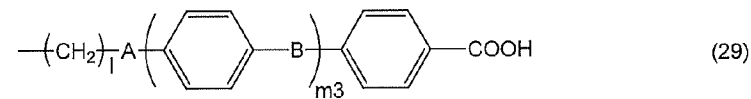
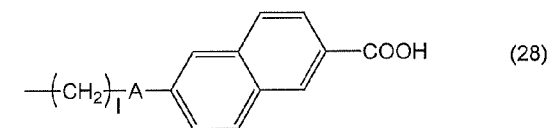
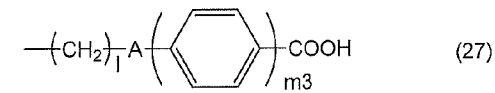
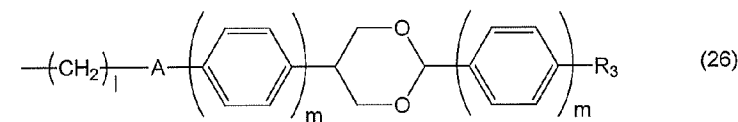
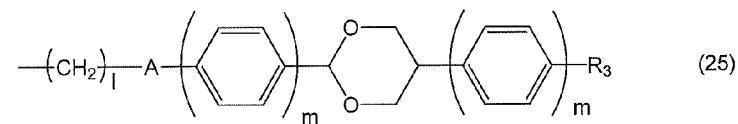
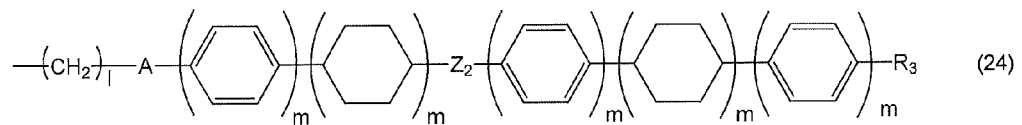
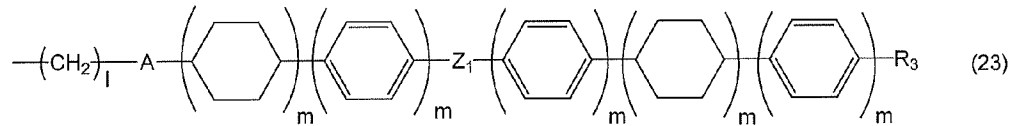
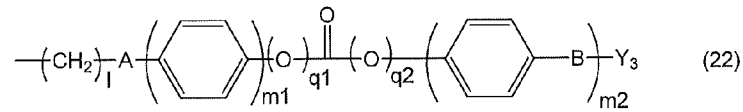
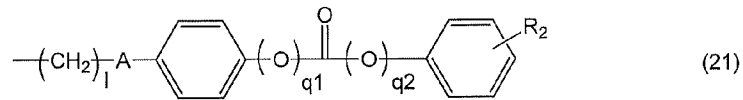


[0053] <<液晶性のみを発現する構造>>

液晶性のみを発現する構造は、式（21）～（31）からなる群から選ばれるいずれか1種で表される構造であるのがよい。なお、式中、A、B、Y₃、R₃、q₁、q₂、l、m、m₁、m₂、m₃、R₂、Z₁、Z₂は、上述と同じ定義を有する。

[0054]

[化14]



[0055] << (A) 成分である少なくとも2種のポリマーの各々の光反応性を発現す

る構造の量>>

(A) 成分である少なくとも2種のポリマーの各々において、光反応性を発現する構造と液晶性のみを発現する構造との合計を100モル%とした場合、

ポリマー(A1)の光反応性を発現する構造の量は α モル% (α は15以上、好ましくは15~100、より好ましくは20~80)であり、

ポリマー(A2)の光反応性を発現する構造の量は、ポリマー(A1)の光反応性を発現する構造の量よりも少ないのがよく、具体的には 0.95α モル%以下、好ましくは $0.1\alpha \sim 0.8\alpha$ モル%、より好ましくは $0.25\alpha \sim 0.5\alpha$ モル%であるのがよい。

(A) 成分として、光反応性を発現する構造の量が互い異なるポリマーを用いることにより、次のような作用を有するものと考えられる。即ち、光反応性を発現する構造が相対的に多いポリマー(ポリマー(A1))により、紫外線照射による配向性が定められる。一方、光反応性を発現する構造が相対的に少ないが液晶性を発現する構造が相対的に多いポリマー(ポリマー(A2))は、ポリマー(A1)によって定められた配向性にしたがって配向する。少なくとも2種のポリマーのうち、各ポリマーは、各々が有する作用を分担し且つ該作用を有効に発揮することができる。

[0056] << (A) 成分である少なくとも2種のポリマーの各々の重量平均分子量>>

また、(A) 成分である少なくとも2種のポリマーのうち、一方の重量平均分子量が β (β は3万以上、好ましくは3万~30万、より好ましくは4万~20万、さらに好ましくは6万~15万)であり、

他方の重量平均分子量が $0.1\beta \sim 0.9\beta$ 、好ましくは $0.2\beta \sim 0.8\beta$ 、より好ましくは $0.3\beta \sim 0.7\beta$ であるのがよい。

なお、本明細書において、特記しない限り、重量平均分子量は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定したものである。

特に、光反応性を発現する構造の量が相対的に多いポリマー(A1)は、

その重量平均分子量が β (β は3万以上、好ましくは3万～30万、より好ましくは4万～20万、さらに好ましくは6万～15万)であり、

光反応性を発現する構造の量が相対的に少ないポリマー (A2) は、その重量平均分子量が $0.1\beta \sim 0.9\beta$ 、好ましくは $0.2\beta \sim 0.8\beta$ 、より好ましくは $0.3\beta \sim 0.7\beta$ であるのがよい。

[0057] (A) 成分として、異なる重量平均分子量を有するポリマーを少なくとも2種、用いることにより、該ポリマーを液晶配向膜として形成した際、重量平均分子量が大であるポリマーが液晶配向膜の相対的に下層 (相対的に基板に近い層) に形成される傾向にある一方、重量平均分子量が小であるポリマーが液晶配向膜の相対的に上層 (相対的に基板に遠い層) に形成される傾向にある。

このような構成を有することにより次のような作用を奏するものと考えられる。

即ち、光反応性を発現する構造が相対的に多く且つ重量平均分子量が大であるポリマー (A1) は、液晶配向膜の相対的に下層 (相対的に基板に近い層) に形成される。一方、光反応性を発現する構造が相対的に少なく且つ重量平均分子量が小であるポリマー (A2) は、液晶配向膜の相対的に上層 (相対的に基板に遠い層) に形成される。この状況で、偏光紫外線を照射すると、相対的に下層 (相対的に基板に近い層) のポリマー (A1) が、偏光紫外線にしたがって、配向する。一方、相対的に上層 (相対的に基板に遠い層) のポリマー (A2) は、ポリマー (A1) の配向に沿って、配向する、という作用を生じるものと考えられる。

なお、ポリマー (A1) とポリマー (A2) との合計重量を100wt%とすると、ポリマー (A1) が20～95wt%、好ましくは50～90wt%、より好ましくは60～80wt%である一方、ポリマー (A2) はその残余であるのがよい。

[0058] < (A) 成分である少なくとも2種のポリマーの各々の製造方法 >

本発明の (A) 成分である少なくとも2種のポリマーは、上述の構成を有

するのであれば、その製造方法は特に限定されない。例えば、本発明の（Ａ）成分である少なくとも２種のポリマーは、（Ｍ－１）光反応性及び液晶性を発現する構造を有するモノマー（Ｍ１）；及び（Ｍ－２）液晶性のみを発現する構造を有するモノマー（Ｍ２）；を有して形成されるのがよい。なお、光反応性及び／又は液晶性の発現能を損なわない範囲でその他のモノマーと共重合することができる。

上述のとおり、本発明の（Ａ）成分である少なくとも２種のポリマーが、モノマー（Ｍ１）及びモノマー（Ｍ２）を有して形成されるが、モノマー（Ｍ１）及びモノマー（Ｍ２）の合計を１００モル％とした場合、少なくとも２種のポリマーのうちのポリマー（Ａ１）は、モノマー（Ｍ１）が α モル％（ α は１５以上、好ましくは１５～１００、より好ましくは２０～８０）であり且つ残余がモノマー（Ｍ２）であるように、形成されるのがよい。

また、ポリマー（Ａ２）は、モノマー（Ｍ１）が 0.95α モル％以下、好ましくは $0.1\alpha \sim 0.8\alpha$ モル％、より好ましくは $0.25\alpha \sim 0.5\alpha$ モル％であり且つ残余がモノマー（Ｍ２）であるように、形成されるのがよい。

なお、ポリマー（Ａ１）及びポリマー（Ａ２）において用いるモノマー（Ｍ１）及びモノマー（Ｍ２）は、互いに共通であるのが好ましい。

[0059] <<光反応性及び液晶性を発現する構造を有するモノマー（Ｍ１）及びその製法>>

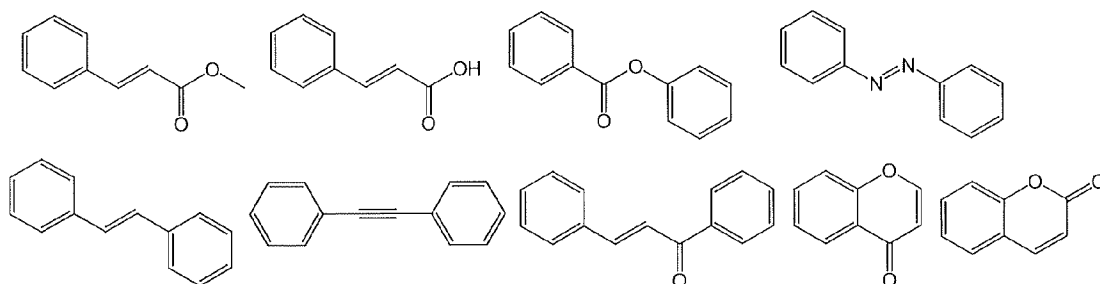
本発明の（Ａ）成分である少なくとも２種のポリマーは、上記光反応性及び液晶性を発現する構造を有するモノマー（Ｍ１）；及び（Ｍ－２）液晶性のみを発現する構造を有するモノマー（Ｍ２）；を有して形成、具体的には共重合することによって得るのがよい。

[0060] [光反応性及び液晶性を発現する構造を有するモノマー（Ｍ１）]

光反応性及び液晶性を発現する構造を有するモノマー（Ｍ１）とは、ポリマーを形成した場合に、ポリマーの側鎖部位に光反応性及び液晶性を発現する構造を有するポリマーを形成することができるモノマーのことである。

側鎖部位に光反応性を発現する構造としては下記の構造およびその誘導体が好ましい。

[0061] [化15]



[0062] モノマー（M1）のより具体的な例としては、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式（1）～（6）の少なくとも1種からなる光反応性及び液晶性を発現する構造、好ましくは、例えば、上記式（7）～（10）の少なくとも1種からなる光反応性及び液晶性を発現する構造、上記式（11）～（13）の少なくとも1種からなる光反応性及び液晶性を発現する構造、上記式（14）又は（15）で表される光反応性及び液晶性を発現する構造、上記式（16）又は（17）で表される光反応性及び液晶性を発現する構造、上記式（18）又は（19）で表される光反応性及び液晶性を発現する構造、上記式（20）で表される光反応性及び液晶性を発現する構造を有する構造であることが好ましい。

[0063] モノマー（M1）は、下記式MA1、MA3、MA4、MA5、MA14、MA16～MA23、MA25、MA28～MA30、MA32、MA34、MA36、MA38～MA42、MA44及びMA46、並びに、それらの化合物中で重合性基としてメタクリレートを有する化合物の重合性基がアクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネンおよびシロキサンからなる群から選択される重合性基に置き換わった化合物から選ば

れる少なくとも1種であるのがよい。特に、モノマー(M1)は、重合性基として(メタ)アクリレートを含むものであるのがよく、好ましくは、例えば、側鎖の末端がCOOHであるのがよい。

なお、MA1~MA46は、次のように合成することができる。

[0064] MA1は特許文献(WO2011-084546)に記載の合成法にて合成を行うことができる。

MA2は特許文献(特開平9-118717)に記載の合成法にて合成を行うことができる。

MA3が非特許文献(Macromolecules 2002, 35, 706-713)に記載の合成法にて合成を行うことができる。

MA4は、特許文献(WO2014/054785)に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA5は特許文献(特開2010-18807)に記載の合成法にて合成を行うことができる。

MA6~MA9は、特許文献(WO2014/054785)に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA10は市販購入可能であるM6BC(みどり化学株式会社製)を用いることができる。

MA11~13は、特許文献(WO2014/054785)に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

[0065] MA14~18は市販購入可能である、それぞれ、M4CA、M4BA、M2CA、M3CA、及びM5CA(これらは全てみどり化学株式会社製)を用いることができる。

MA19~23は、特許文献(WO2014/054785)に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA24は、非特許文献(Polymer Journal, Vol.29, No.4, pp303-308(1997))に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA25は、特許文献(WO2014/054785)に記載の合成方法

にて合成を行うことができる。

MA 26 及び MA 27 は、各々、非特許文献 (Macromolecules (2012), 45(21), 8547-8554)、非特許文献 (Liquid Crystals (1995), 19(4), 433-40) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 28 ～ 33 は、特許文献 (WO 2014 / 054785) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 34 ～ 39 は、特許文献 (WO 2014 / 054785) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 40 及び 41 は、特許文献 (特表 2009-511431 号) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 42 は、特許文献 (WO 2014 / 054785) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 43 は、特許文献 (WO 2012-115129) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

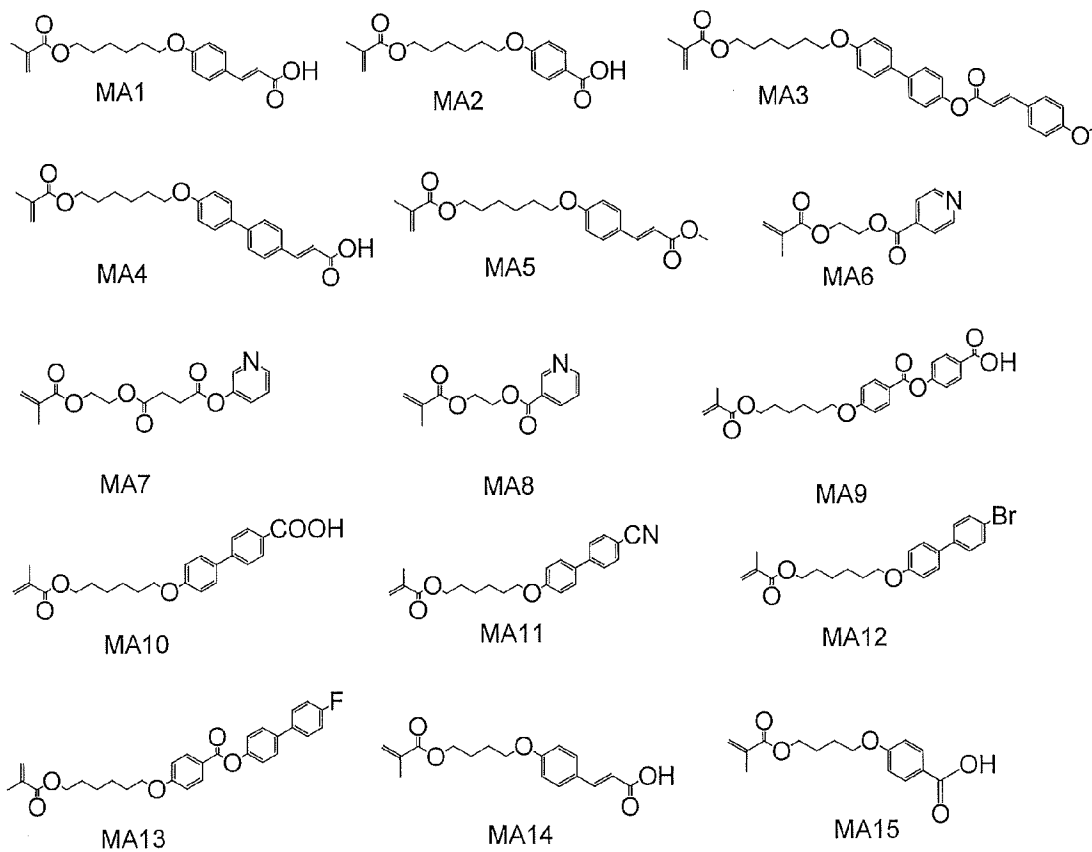
MA 44 は、特許文献 (WO 2013-133078) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 45 は、特許文献 (WO 2008-072652) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 46 は、特許文献 (WO 2014 / 054785) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

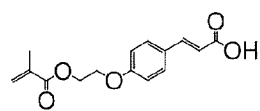
[0066]

[化16]

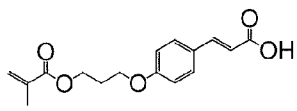


[0067]

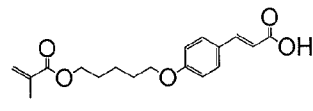
[化17]



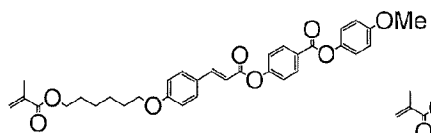
MA16



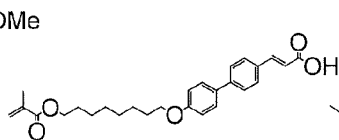
MA17



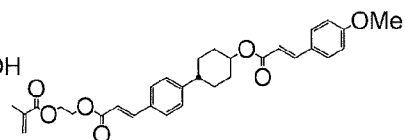
MA18



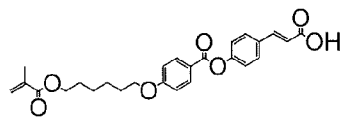
MA19



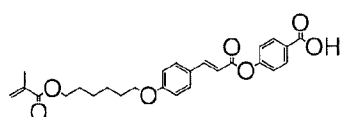
MA20



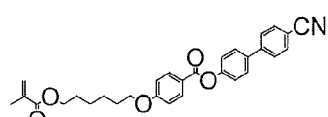
MA21



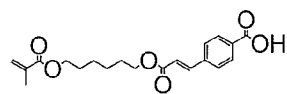
MA22



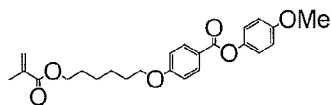
MA23



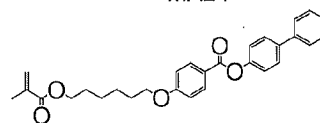
MA24



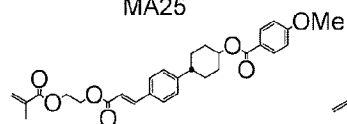
MA25



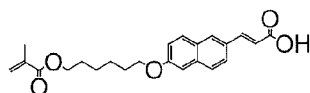
MA26



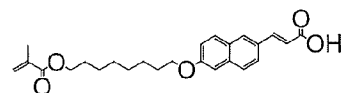
MA27



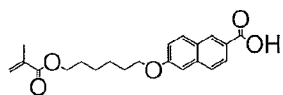
MA28



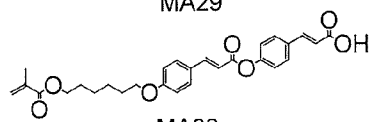
MA29



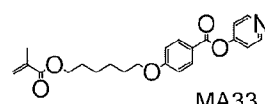
MA30



MA31



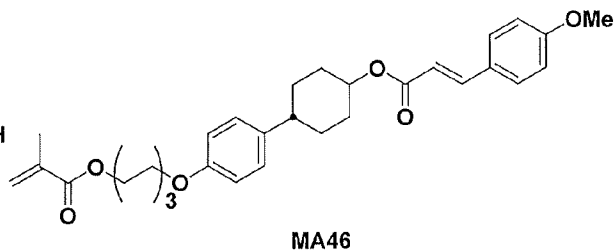
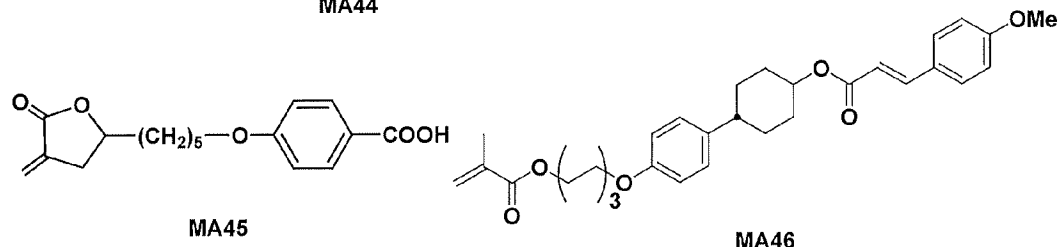
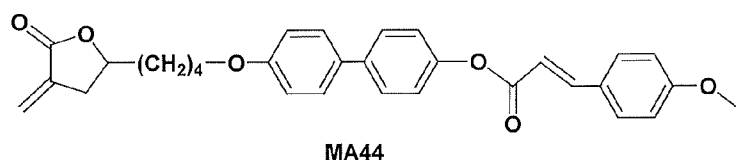
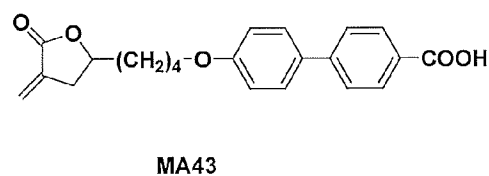
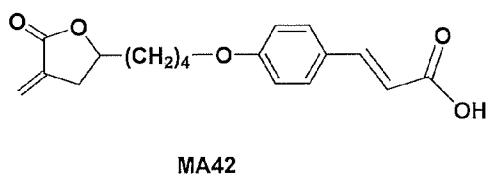
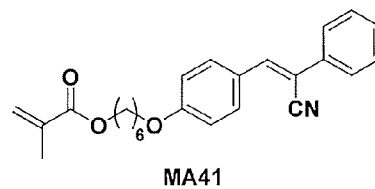
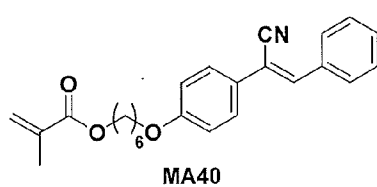
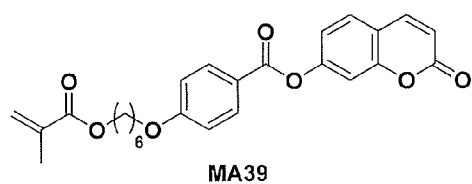
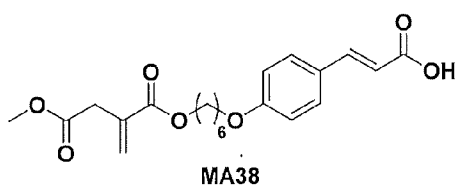
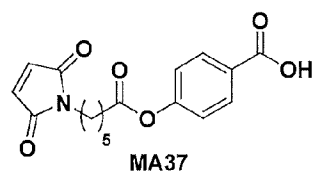
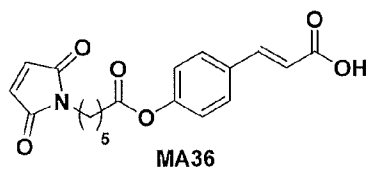
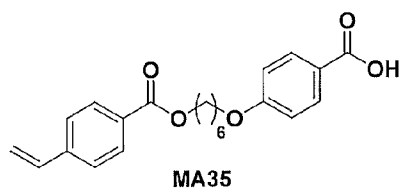
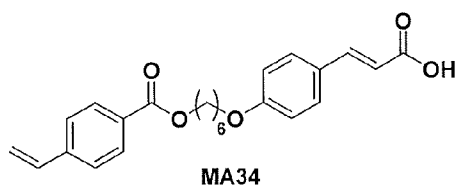
MA32



MA33

[0068]

[化18]

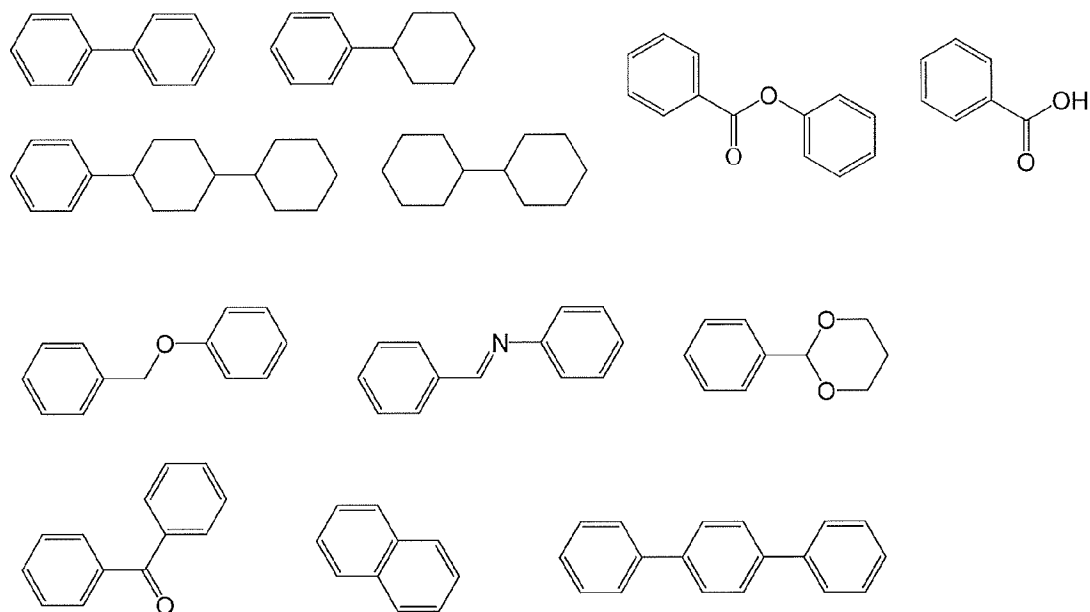


[0069] [液晶性のみを発現する構造を有するモノマー (M2) 及びその製造方法]
 液晶性のみを発現する構造を有するモノマー (M2) とは、該モノマー由

来のポリマーが液晶性を発現し、該ポリマーが側鎖部位にメソゲン基を形成することができるモノマーのことである。

[0070] 側鎖の有するメソゲン基として、ビフェニルやフェニルベンゾエートなどの単独でメソゲン構造となる基であっても、安息香酸などのように側鎖同士が水素結合することでメソゲン構造となる基であってもよい。側鎖の有するメソゲン基としては下記の構造が好ましい。

[0071] [化19]



[0072] 液晶性のみを発現する構造を有するモノマー（M2）のより具体的な例としては、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式（21）～（31）の少なくとも1種からなる構造を有する構造であることが好ましい。

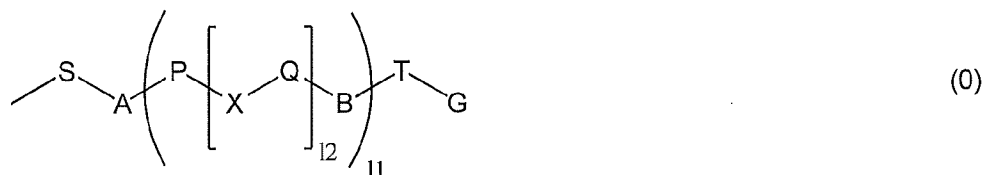
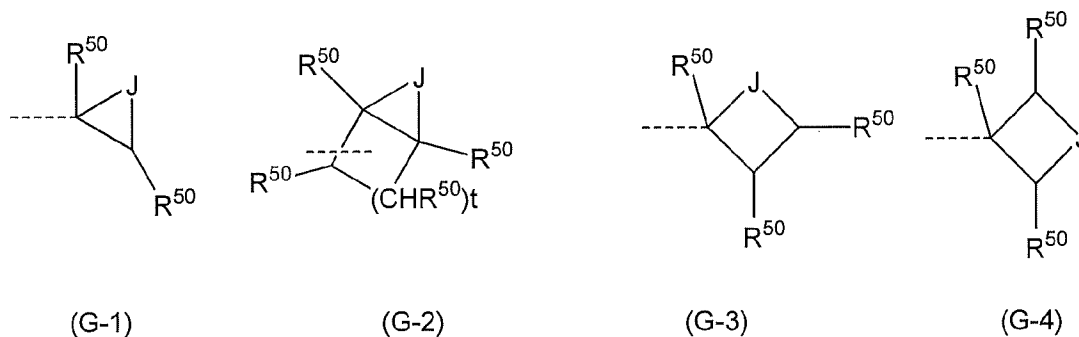
[0073] モノマー（M2）は、上記式MA2、MA9～MA13、MA15、MA24、MA26、MA27、MA31、MA35、MA37、MA43及びMA45、並びに、それらの化合物中で重合性基としてメタクリレートを有する化合物の重合性基がアクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド

、ノルボルネンおよびシロキサンからなる群から選択される重合性基に置き換わった化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのがよい。特に、モノマー（M2）は、重合性基として（メタ）アクリレートを含むものであるのがよく、好ましくは、例えば、側鎖の末端がCOOHであるのがよい。

[0074] <<架橋性基を有するモノマー（M3）>>

ポリマー（A1）及び／又はポリマー（A2）は、（M-3）架橋性基を有するモノマー、具体的には下記式（G-1）、（G-2）、（G-3）及び（G-4）からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有するモノマー（M3）、より具体的には下記式（0）で表される構造を有するモノマー；を有して形成されてもよい。

[0075] [化20]



[0076] [式（0）で表される構造を有するモノマー]

上記式（0）で表される構造を有するモノマーのより具体的な例としては、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択さ

れる少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式(0)で表される構造とを有するのが好ましい。

[0077] そのようなモノマーのうち、エポキシ基を有するモノマーとして、具体的には、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどの化合物を挙げることができ、中でも、グリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、3-エテニル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,7-オクタジエンモノエポキサイド、等が挙げられる。

[0078] チイランを有するモノマーとしては、具体的には、例えば、上記エポキシ基を有するモノマーのエポキシ構造がチイランに置き換わったもの等が挙げられる。

アジリジン有するモノマーとしては、具体的には、例えば、上記エポキシ基を有するモノマーのエポキシ構造がアジリジンまたは1-メチルアジリジンに置き換わったもの等が挙げられる。

[0079] オキセタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキセタン基を有する(メタ)アクリル酸エステルなどを挙げることができる。このようなモノマーの中では、3-(メタクリロイルオキシメチル)オキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)オキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)-3-メチル-オキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-3-メチル-オキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)-3-エチル-オキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-3-エチル-オキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)-2-トリフロロメチルオキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-2-トリフロロメチルオキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)-2-フェニル-オキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-2-フェニル-オキセタン、2-(メタクリロイルオキシメチル)オキセタン、2-(アクリロイルオキシメチル)オキセタン、2-(メタクリロイルオキシメチル)-4-トリフロロメチルオキセタン

ン、2-（アクリロイルオキシメチル）-4-トリフロロメチルオキシタンが好ましく、3-（メタクリロイルオキシメチル）-3-エチルーオキシタン、3-（アクリロイルオキシメチル）-3-エチルーオキシタン等が挙げられる。

[0080] チエタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキシタン基を有するモノマーのオキシタン基がチエタン基に置き換わったモノマーが好ましい。

[0081] アゼチジン基を有するモノマーとしては、例えば、オキシタン基を有するモノマーのオキシタン基がアゼチジン基に置き換わったモノマーが好ましい。

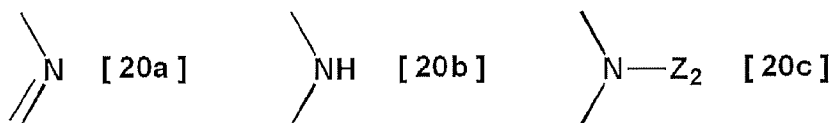
[0082] 上記の中でも、入手性等の点からエポキシ基を有するモノマーとオキシタン基を有するモノマーが好ましく、エポキシ基を有するモノマーがより好ましい。中でも、入手性の点から、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0083] <<窒素含有芳香族複素環基などを有するモノマー（M4）>>

ポリマー（A1）及び／又はポリマー（A2）は、所望により、（M-4）窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有するモノマー（M4）；を有して形成されてもよい。

[0084] 窒素含有芳香族複素環は、下記の式〔20a〕、式〔20b〕及び式〔20c〕（式中、Z₂は炭素数1～5の直鎖または分岐アルキル基である）からなる群から選ばれる構造を少なくとも1個、好ましくは1個～4個含有する芳香族環式炭化水素であるのがよい。

[0085] [化21]



[0086] 具体的には、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、ピラゾリン環

、イソキノリン環、カルバゾール環、プリン環、チアジアゾール環、ピリダジン環、ピラゾリン環、トリアジン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、チノリン環、フェナントロリン環、インドール環、キノキサリン環、ベンゾチアジアゾール環、フェノチアジン環、オキサジアゾール環、アクリジン環などを挙げることができる。さらに、これら窒素含有芳香族複素環の炭素原子には、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい。

これらのうち、例えば、ピリジン環が好ましい。

[0087] ポリマー（A1）又はポリマー（A2）が窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基から選ばれる基を有することにより、本発明の重合体組成物を液晶配向膜としたときに、イオン性不純物の溶出を低減するとともに、上記の架橋性基の架橋反応、より具体的には上記式（0）で表される基の架橋反応を促進するためか、より耐久性の高い液晶配向膜を得ることができる。窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基から選ばれる基を有する重合体を製造するには、モノマー（M4）を上記モノマー（M1）及びモノマー（M2）、所望によりモノマー（M3）と共重合させればよい。

[0088] モノマー（M4）として、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基を有する構造とを有するのが好ましい。アミド基及びウレタン基のNHは置換されていてもいなくても良い。置換されていても良い場合の置換基としては、アルキル基、アミノ基の保護基、ベンジル基等が挙げられる。

[0089] そのようなモノマーのうち、窒素含有芳香族複素環基を有するモノマーとして、具体的には、例えば、2-（2-ピリジルカルボニルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（3-ピリジルカルボニルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（4-ピリジルカルボニルオキシ）エチル（メタ）

アクリレート、等が挙げられる。

[0090] アミド基またはウレタン基を有するモノマーとしては、具体的には、例えば、2-(4-メチルピペリジン-1-イルカルボニルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、4-(6-メタクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸 N-(ターシャリーブチルオキシカルボニル)ピペリジン-4-イルエステル、4-(6-メタクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸 2-(ターシャリーブチルオキシカルボニルアミノ)エチルエステル等が挙げられる。

[0091] (M-4) 窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有するモノマー(M4)は、上記式MA6~MA8、及びMA33、並びに、それらの化合物中で重合性基としてメタクリレートを有する化合物の重合性基がアクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネンおよびシロキサンからなる群から選択される重合性基に置き換わった化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのがよい。

[0092] 上述したように、光反応性及び／又は液晶性の発現能を損なわない範囲でその他のモノマーと共重合することができる。

その他のモノマーとしては、例えば工業的に入手できるラジカル重合反応可能なモノマーが挙げられる。

[0093] その他のモノマーの具体例としては、不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、マレイミド化合物、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物及びビニル化合物等が挙げられる。

[0094] 不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

[0095] アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフ

チルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレート等が挙げられる。

[0096] メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート等が挙げられる。

[0097] ビニル化合物としては、例えば、ビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、及び、プロピルビニルエーテル等が挙げられる。

スチレン化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン等が挙げられる。

マレイミド化合物としては、例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、及びN-シクロヘキシルマレイミド等が挙げら

れる。

[0098] 本発明の少なくとも2種のポリマーの製造方法については、特に限定されるものではなく、工業的に扱われている汎用な方法が利用できる。具体的には、上述の光反応性及び液晶性を発現する構造を有するモノマー（M1）；及び（M-2）液晶性のみを発現する構造を有するモノマー（M2）のビニル基を利用したカチオン重合やラジカル重合、アニオン重合により製造することができる。これらの中では反応制御のしやすさなどの観点からラジカル重合が特に好ましい。

[0099] ラジカル重合の重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤や、可逆的付加-開裂型連鎖移動（RAFT）重合試薬等の公知の化合物を使用することができる。

[0100] ラジカル熱重合開始剤は、分解温度以上に加熱することにより、ラジカルを発生させる化合物である。このようなラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキサイド類（メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等）、ジアシルパーオキサイド類（アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等）、ハイドロパーオキサイド類（過酸化水素、tert-ブチルハイドパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等）、ジアルキルパーオキサイド類（ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド等）、パーオキシケタール類（ジブチルパーオキシシクロヘキサン等）、アルキルパーエステル類（パーオキシネオデカン酸-tert-ブチルエステル、パーオキシピバリン酸-tert-ブチルエステル、パーオキシ2-エチルシクロヘキサン酸-tert-アミルエステル等）、過硫酸塩類（過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（アゾビスイソブチロニトリル、および2, 2'-ジ（2-ヒドロキシエチル）アゾビスイソブチロニトリル等）が挙げられる。このようなラジカル熱重合開始剤は、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0101] ラジカル光重合開始剤は、ラジカル重合を光照射によって開始する化合物であれば特に限定されない。このようなラジカル光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、イソプロピルキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノ、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、カンファーキノ、ベンズアントロン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4, 4'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 4, 4'-トリ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-(4'-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3', 4'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2', 4'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2'-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-ペンチルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、

2-メルカプトベンゾチアゾール、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2-(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-バイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾール、3-(2-メチル-2-ジメチルアミノプロピオニル)カルバゾール、3, 6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-n-ドデシルカルバゾール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ビス(5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジ(メトキシカルボニル)-4, 4'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 4'-ジ(メトキシカルボニル)-4, 3'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4, 4'-ジ(メトキシカルボニル)-3, 3'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2-(3-メチル-3H-ベンゾチアゾール-2-イリデン)-1-ナフタレン-2-イル-エタノン、又は2-(3-メチル-1, 3-ベンゾチアゾール-2(3H)-イリデン)-1-(2-ベンゾイル)エタノン等を挙げることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、2つ以上を混合して使用することもできる。

[0102] ラジカル重合法は、特に制限されるものでなく、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、沈殿重合法、塊状重合法、溶液重合法等を用いることができ

る。

[0103] 光反応性及び液晶性を発現する構造を有するモノマー（M1）；及び（M2）液晶性のみを発現する構造を有するモノマー（M2）を共重合して本発明の少なくとも2種のポリマーの各々を得る反応に用いる有機溶媒としては、生成したポリマーが溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

[0104] 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、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレ

ート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、ジグリム、4-ヒドロキシー-4-メチル-2-ペンタノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド等が挙げられる。

[0105] これら有機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、生成するポリマーを溶解させない溶媒であっても、生成したポリマーが析出しない範囲で、上述の有機溶媒に混合して使用してもよい。

また、ラジカル重合において有機溶媒中の酸素は重合反応を阻害する原因となるので、有機溶媒は可能な程度に脱気されたものを用いることが好ましい。

[0106] ラジカル重合の際の重合温度は30℃～150℃の任意の温度を選択することができるが、好ましくは50℃～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ので、モノマー濃度が、好ましくは1質量%～50質量%、より好ましくは5質量%～30質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することができる。

[0107] 上述のラジカル重合反応においては、ラジカル重合開始剤の比率がモノマーに対して多いと得られる高分子の分子量が小さくなり、少ないと得られる高分子の分子量が大きくなるので、ラジカル開始剤の比率は重合させるモノ

マーに対して0.1モル%～10モル%であることが好ましい。また重合時には各種モノマー成分や溶媒、開始剤などを追加することもできる。

[0108] [重合体の回収]

上述の反応により得られた反応溶液から、生成したポリマーを回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して、それら重合体を沈殿させれば良い。沈殿に用いる貧溶媒としては、メタノール、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、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、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、水等を挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体は、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、有機溶媒に再溶解させ、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。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素等が挙げられ、これらの中から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

[0109] << (B) 成分 >>

本発明に用いられる重合体組成物は、(B)成分として、ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種と、ジアミン化合物とを用いて製造された重合体を有する。かかる(B)成分の重合体は、ジイソシアネート成分及びジアミン成分とを用いて製造されたポリウレア、ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体を用いて製造されたポリイミド前駆体、および、ジイソシアネート成分、テトラカルボン酸誘導体及びジアミン成分を用いて製造されたポリウレアポリイミド前駆体、すなわち、ポリウレアとポリイミド前駆体との共重合体が挙げられる。

[0110] また、本発明の第2の態様においては、本発明に用いられる重合体組成物は、(B)成分として、ジイソシアネート化合物と、テトラカルボン酸誘導体と、ジアミン化合物とを重合反応させ、次いでイミド化することにより製造されるポリウレアポリイミドを有する。

[0111] <<<ジイソシアネート成分>>>

(B) 成分の原料であるジイソシアネート成分として、例えば、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。好ましいジイソシアネート成分は、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートである。

[0112] ここで、芳香族ジイソシアネートとは、ジイソシアネート構造 ($O=C=N-R-N=C=O$) のRの基が、芳香族環を含む構造を含むものをいう。また脂肪族ジイソシアネートとは、前記イソシアネート構造のRの基が、環状または非環状の脂肪族構造からなるものをいう。

[0113] 芳香族ジイソシアネートの具体例としては、*o*-フェニレンジイソシアネート、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート類（例えば、2, 4-ジイソシアン酸トリレン）、1, 4-ジイソシアン酸-2-メトキシベンゼン、2, 5-ジイソシアン酸キシレン類、2, 2'-ビス（4-ジイソシアン酸フェニル）プロパン、4, 4'-ジイソシアン酸ジフェニルメタン、4, 4'-ジイソシアン酸ジフェニルエーテル、4, 4'-ジイソシアン酸ジフェニルスルホン、3, 3'-ジイソシアン酸ジフェニルスルホン、2, 2'-ジイソシアン酸ベンゾフェノン等が挙げられる。芳香族ジイソシアネートとしては、好ましくは、2, 4-ジイソシアン酸トリレンが挙げられる。

[0114] 脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルエチレンジイソシアネート等が挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、好ましくは、イソホロンジイソシアネートが挙げられる。なかでも、イソホロンジイソシアネートと2, 4-ジイソシアン酸トリレンが重合反応性、電圧保持率の観点から好ましく、さらに、イソホロンジイソシアネートが、入手性、重合反応性、電圧保持率の観点からより好ましい。

[0115] <<テトラカルボン酸誘導体>>

(B) 成分の原料であるテトラカルボン酸誘導体として、例えば以下のテ

トラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0116] 脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-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、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、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 4-ジカルボキシー-1-シクロヘキシルコハク酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ペンタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[3.3.0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、シス-3, 7-ジブチルシクロオクター-1, 5-ジエン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ[4.2.1.0^{2,5}]ノナン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸-3, 4:7, 8-二無水物、ヘキサシクロ[6.6.0.1^{2,7}.0^{3,6}.1^{9,14}.0^{10,13}]ヘキサデカン-4, 5, 11, 12-テトラカルボン酸-4, 5:11, 12-二無水物、3, 4-ジカルボキシー-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物等が挙げられる。

[0117] 芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 2, 5, 6

ーナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

[0118] 上記のテトラカルボン酸二無水物は、形成される液晶配向膜の液晶配向性、電圧保持特性、蓄積電荷等の特性に応じて、1種類または2種類以上併用することができる。

[0119] また、(B)成分の原料であるテトラカルボン酸成分として、テトラカルボン酸ジアルキルエステルや、テトラカルボン酸ジアルキルジエステルジクロリドを用いてもよい。なお、テトラカルボン酸成分がこのようなテトラカルボン酸ジアルキルエステルやテトラカルボン酸ジアルキルエステルジクロリドを含有すると、重合体はポリイミド前駆体であるポリアミック酸エステルとなる。使用可能なテトラカルボン酸ジアルキルエステルは特に限定されず、例えば、脂肪族テトラカルボン酸ジエステル、芳香族テトラカルボン酸ジアルキルエステル等が挙げられる。

その具体例を以下に挙げる。

[0120] 脂肪族テトラカルボン酸ジエステルの具体的な例としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2-ジメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 3-ジメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2, 3, 4-テトラメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、3, 4-ジカルボキシー1-シクロヘキシルコハク酸ジアルキルエステル、3, 4-ジカルボキシー1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸ジアルキルエステル、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2, 4, 5-ペンタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、ビスクロ[3.3.0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸ジアルキルエステル、3, 3'

、4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸ジアルキルエステル、シス-3, 7-ジブチルシクロオクター-1, 5-ジエン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸ジアルキルエステル、トリシクロ[4. 2. 1. 0^{2, 5}]ノナン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸-3, 4: 7, 8-ジアルキルエステル、ヘキサシクロ[6. 6. 0. 1^{2, 7}. 0^{3, 6}. 1^{9, 14}. 0^{10, 13}]ヘキサデカン-4, 5, 11, 12-テトラカルボン酸-4, 5: 11, 12-ジアルキルエステル、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物等が挙げられる。

[0121] 芳香族テトラカルボン酸ジアルキルエステルの具体的な例としては、ピロメリット酸ジアルキルエステル、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテルジアルキルエステル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホンジアルキルエステル、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸ジアルキルエステル等が挙げられる。

[0122] テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとしては、上記テトラカルボン酸ジアルキルエステルのカルボキシル基を、公知の方法でクロロカルボニル基に変換したジエステルジクロリドが挙げられる。

[0123] これらテトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステル、テトラカルボン酸ジエステルジクロリド等は、液晶配向膜にした際の液晶配向性、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、それぞれ1種類または2種類以上併用することができる。

[0124] <<<ジアミン成分>>>

(B) 成分の原料であるジアミン成分としては、例えば、以下の脂環式ジアミン、芳香族ジアミン、複素環式ジアミン、脂肪族ジアミンやウレア結合含有ジアミンが挙げられる。

[0125] 脂環式ジアミンの例としては、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン等が挙げられる。

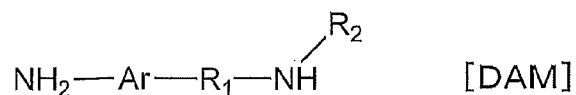
[0126] 芳香族ジアミンの例としては、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、3, 5-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、2, 5-ジアミノ-p-キシレン、1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジクロロベンゼン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビベンジル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノスチルベン、4, 4'-ジアミノスチルベン、4, 4'-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、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-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-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)安息香酸、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビベンジル、2, 2-ビス[(4-アミノフェノキシ)メチル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]

〕スルホン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、 α 、 α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフロロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフロロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 4-ジアミノジフェニルアミン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノアントラキノン、1, 3-ジアミノピレン、1, 6-ジアミノピレン、1, 8-ジアミノピレン、2, 7-ジアミノフルオレン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、1, 2-ビス(4-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, 4-ビス(4-アミノフェニル)ブタン、1, 5-ビス(4-アミノフェニル)ペンタン、1, 6-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサン、1, 7-ビス(4-アミノフェニル)ヘプタン、1, 8-ビス(4-アミノフェニル)オクタン、1, 9-ビス(4-アミノフェニル)ノナン、1, 10-ビス(4-アミノフェニル)デカン、ビス(4-アミノフェノキシ)メタン、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)エタン、1, 3-ビス(4-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, 5-ビス(4-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, 7-ビス(4-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, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)ノナン、1, 10-ビス(4-アミノフェノキシ)デカン、ジ(4-アミノフェニル)プロパン-1, 3-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ブタン-1, 4-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ペンタン-1, 5-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ヘキサン-1, 6-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ヘプタン-1, 7-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)オクタン-1, 8-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ノナン-1, 9-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)デカン-1, 10-ジオ

エート、1, 3-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ〕プロパン、1, 4-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ〕ブタン、1, 5-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ〕ペンタン、1, 6-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ〕ヘキサン、1, 7-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ〕ヘプタン、1, 8-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ〕オクタン、1, 9-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ〕ノナン、1, 10-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ〕デカン等が挙げられる。

[0127] 芳香族-脂肪族ジアミンの例としては、下記式〔DAM〕で表されるジアミン等が挙げられる。

[0128] [化22]



[0129] 式中、Arはベンゼン環またはナフタレン環を表し、R₁は炭素原子数が1～5のアルキレン基であり、R₂は水素原子またはメチル基である。

[0130] 芳香族-脂肪族ジアミンの具体例としては、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミン、3-アミノ-N-メチルベンジルアミン、4-アミノ-N-メチルベンジルアミン、3-アミノフェネチルアミン、4-アミノフェネチルアミン、3-アミノ-N-メチルフェネチルアミン、4-アミノ-N-メチルフェネチルアミン、3- (3-アミノプロピル) アニリン、4- (3-アミノプロピル) アニリン、3- (3-メチルアミノプロピル) アニリン、4- (3-メチルアミノプロピル) アニリン、3- (4-アミノブチル) アニリン、4- (4-アミノブチル) アニリン、3- (4-メチルアミノブチル) アニリン、4- (4-メチルアミノブチル) アニリン、3- (5-アミノペンチル) アニリン、4- (5-アミノペンチル) アニリン、3- (5-メチルアミノペンチル) アニリン、4- (5-メチルアミノペンチル) アニリン、2- (6-アミノナフチル) メチルアミン、3- (6-アミノナフチル) メチルアミン、2- (6-アミノナフチル) エチルアミン

、 3-（6-アミノナフチル）エチルアミン等が挙げられる。

[0131] 複素環式ジアミンの例としては、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 7-ジアミノジベンゾフラン、3, 6-ジアミノカルバゾール、2, 4-ジアミノ-6-イソプロピル-1, 3, 5-トリアジン、2, 5-ビス（4-アミノフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール等が挙げられる。

[0132] 脂肪族ジアミンの例としては、1, 2-ジアミノエタン、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, 3-ジアミノ-2, 2-ジメチルプロパン、1, 6-ジアミノ-2, 5-ジメチルヘキサン、1, 7-ジアミノ-2, 5-ジメチルヘプタン、1, 7-ジアミノ-4, 4-ジメチルヘプタン、1, 7-ジアミノ-3-メチルヘプタン、1, 9-ジアミノ-5-メチルノナン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 18-ジアミノオクタデカン、1, 2-ビス（3-アミノプロポキシ）エタン等が挙げられる。

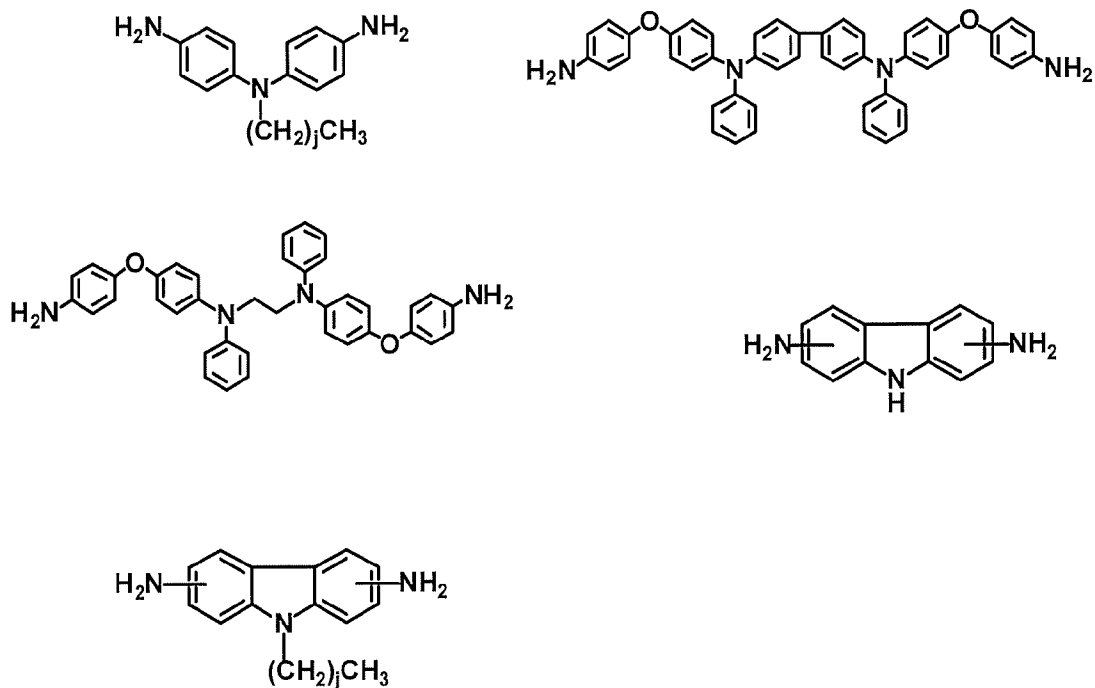
[0133] ウレア結合含有ジアミンの例としては、N, N'-ビス（4-アミノフェニル）ウレア等が挙げられる。

[0134] さらに、（B）成分において、ジイソシアネート成分と重合反応させるジアミン成分として、本発明の効果を損なわない範囲で、垂直配向用側鎖を有するジアミンを含んでもよい。

また、（B）成分におけるジアミン成分は、以下のジアミンを含有しても良い。

[0135]

[化23]

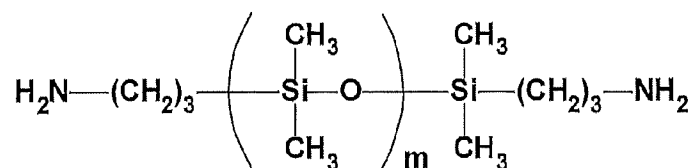


[0136] 式中、 m 、 n はそれぞれ1から11の整数であり、 $m+n$ は2から12の整数であり、 h は1～3の整数であり、 j は0から3の整数である。

[0137] これらのジアミンを導入することにより、本発明の液晶配向剤から形成される液晶配向膜を使用する液晶表示素子の電圧保持率（VHRとも言う。）をより向上させるのに有利である。これらのジアミンは、そうした液晶表示素子の蓄積電荷低減効果に優れる観点から、好ましい

[0138] 加えて、（B）成分におけるジアミン成分として、下記式（式中、 m は、1から10の整数である。）で示されるようなジアミノシロキサン等も挙げることができる。

[0139] [化24]

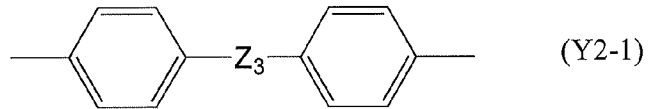


[0140] なお、上記ジアミン化合物が、2つのアミノ基の間にさらに窒素原子を有する場合、当該2つのアミノ基の間に存在する窒素原子は、カルボニル

と結合しているか、2つ以上のベンゼン環と単結合で結合していることが、
(A) 成分との塩形成等を防止することができる点で好ましい。

[0141] (B) 成分の原料である好ましいジアミン成分としては、例えば、下記式
(Y2-1) で表される構造を有するジアミンが挙げられる。

[0142] [化25]

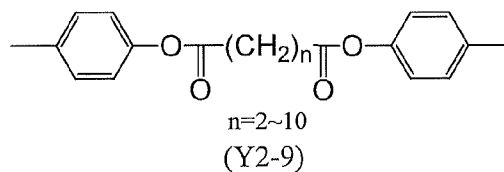
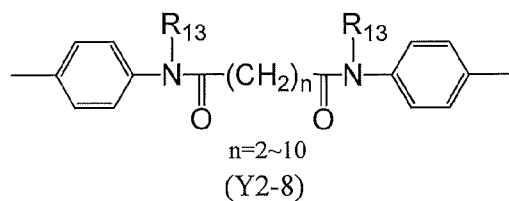
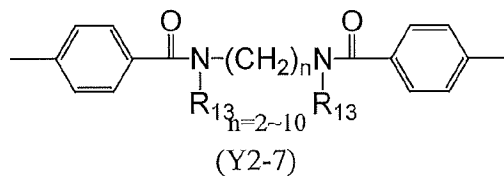
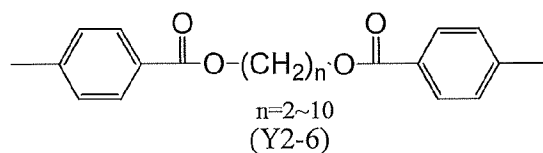
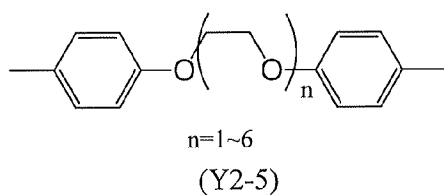
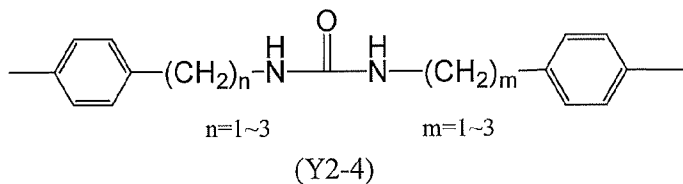
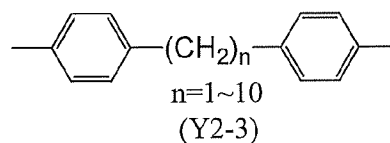
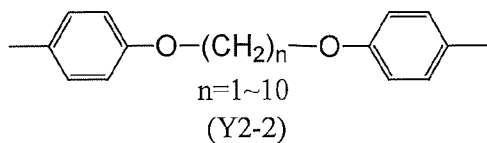


[0143] 式(Y2-1)中、Z₃はエーテル結合、エステル結合、アミド結合及びウ
レア結合から選ばれる結合で中断されていてもよい炭素数1~20のアルキ
レン基であり、Z₃とベンゼン環との結合部分は単結合、エーテル結合、エス
テル結合、ウレア結合又はアミド結合である。

[0144] 式(Y2-1)の具体例としては、下記式(Y2-2)~(Y2-9)が
挙げられる。

[0145]

[化26]



[0146] 上記式（Y2-7）及び（Y2-8）において、 R_{13} は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基であり、炭素数が多すぎると液晶配向性を低下させるため、水素原子、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0147] 液晶配向性の観点から、 Y_2 としては、式（Y2-2）、（Y2-3）、（Y2-5）が好ましく、式（Y2-2）又は、式（Y2-5）が特に好ましい。

[0148] （B）成分である重合体に上記式（Y2-1）で表される構造を導入するには、（B）成分である重合体を製造する際に、式（Y2-1）で表される構造を有するジアミンを用いればよい。

[0149] そのようなジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス(4-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, 4-ビス(4-アミノフェニル)ブタン、1, 5-ビス(4-アミノフェニル)ペンタン、1, 6-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサン、1, 7-ビス(4-アミノフェニル)ヘプタン、1, 8-ビス(4-アミノフェニル)オクタン、1, 9-ビス(4-アミノフェニル)ノナン、1, 10-ビス(4-アミノフェニル)デカン、ビス(4-アミノフェノキシ)メタン、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)エタン、1, 3-ビス(4-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, 5-ビス(4-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, 7-ビス(4-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, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)ノナン、1, 10-ビス(4-アミノフェノキシ)デカン、ジ(4-アミノフェニル)プロパン-1, 3-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ブタン-1, 4-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ペンタン-1, 5-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ヘキサン-1, 6-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ヘプタン-1, 7-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)オクタン-1, 8-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ノナン-1, 9-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)デカン-1, 10-ジオエート、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]プロパン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ブタン、1, 5-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ペンタン、1, 6-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ヘキサン、1, 7-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ヘプタン、1, 8-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]オクタン、1, 9-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ノナン、1, 10-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]デカン、N, N'-ビス(4-アミノフェネチル)ウレア等が挙げられる。

- [0150] (B) 成分の重合体において上記式 (Y 2 - 1) で表される構造を含有させる場合の割合は、ジアミン由来の全構造単位に対して、15～90モル%が好ましく、40～85モル%がより好ましい。
- [0151] これら (B) 成分におけるジアミン成分は、液晶配向膜にした際の液晶配向性、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、それぞれ1種類または2種類以上併用することができる。その際の混在する割合は限定されない。
- [0152] また、(B) 成分の重合体の分子量は、得られる液晶配向膜の強度及び、液晶配向膜形成時の作業性、液晶配向膜の均一性を考慮すると、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量で5,000～1,000,000とするのが好ましく、より好ましくは、10,000～200,000である。
- [0153] それぞれの原料のジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種とジアミン成分との重合反応により、上記 (B) 成分の重合体を得るにあたっては、公知の合成手法を用いることができる。一般的にはジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種とジアミン成分とを有機溶媒中で反応させる方法である。ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種とジアミン成分との反応は、有機溶媒中で比較的容易に進行し、かつ副生成物が発生しない点で有利である。
- [0154] ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種とジアミン成分との反応に用いる有機溶媒としては、生成した重合体が溶解するものであれば特に限定されない。
- その具体例を以下に挙げる。
- [0155] ここで使用可能な有機溶媒としては、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、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、γ-ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミ

ルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、ジグライム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロパ

ンアミド、3-ブトキシー-N, N-ジメチルプロパンアミドなどが挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、ポリウレアを溶解させない溶媒であっても、生成した(B)成分の重合体が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。

[0156] また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害する原因となるので、有機溶媒はなるべく脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

[0157] ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種とジアミン成分とを有機溶媒中で反応させる際には、ジアミン成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種をそのまま、または有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミン成分を添加する方法、ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種とジアミン成分とを交互に添加する方法などが挙げられ、これらのいずれの方法を用いてもよい。また、ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種またはジアミン成分が複数種の化合物からなる場合は、あらかじ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高分子量体としてもよい。

[0158] その際の重合温度は-20℃から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℃から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ので、ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種とジアミン成分の反応溶液中での合計濃度が、好ましくは1~50質量%、より好ましくは5~30質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することができる。

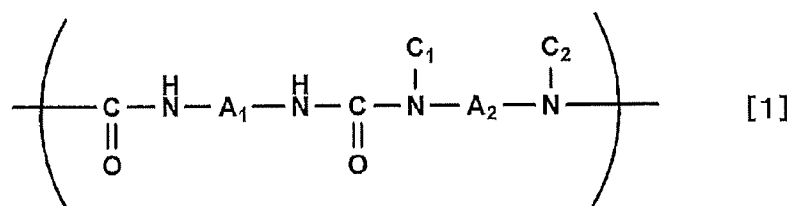
[0159] (B) 成分である重合体の重合反応においては、ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種の合計モル数と、ジアミン成分の合計モル数の比は0.8～1.2であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1.0に近いほど生成する重合体の分子量は大きくなる。

[0160] (B) 成分である重合体の反応溶液から、生成した重合体を回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して沈殿させれば良い。沈殿に用いる貧溶媒としてはメタノール、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、水などを挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体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、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2～10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。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素などが挙げられ、これらの内から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

[0161] このような(B)成分である重合体のうち、ポリウレアは、例えば、下記式[1] (式[1]中、 A_1 は2価の有機基であり、 A_2 は2価の有機基であり、 C_1 及び C_2 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。)

で示される繰り返し単位を有する重合体である。

[0162] [化27]



[0163] 上記式[1]において、 A_1 および A_2 がそれぞれ1種類であり同一の繰り返し単位を有する重合体でもよく、また、 A_1 や A_2 が複数種であり異なる構

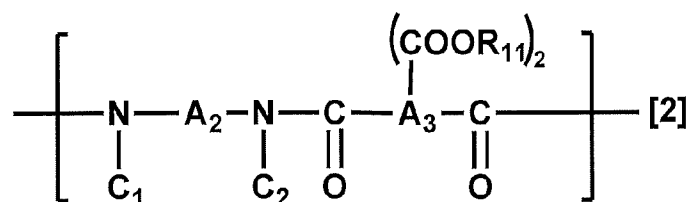
造の繰り返し単位を有する重合体でもよい。

[0164] 上記式 [1] において、 A_1 は原料であるジイソシアネート成分に由来する基である。また、 A_2 は原料であるジアミン成分に由来する基である。

[0165] 本発明の好ましい態様によれば、 A_1 としては上記で挙げた好ましいジイソシアネート成分に由来する基が好ましい。また、 A_2 としては上記で挙げた好ましいジアミン成分に由来する基が好ましい。

[0166] ポリイミド前駆体は、例えば、下記式 [2] で示される繰り返し単位を有する重合体である。

[0167] [化28]



[0168] 式 [2] において、 A_3 は、それぞれ独立して4価の有機基であり、 A_2 はそれぞれ独立して2価の有機基である。 R_{11} は、水素原子、又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $C_1 \sim C_2$ はそれぞれ独立して水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、又は炭素数2～10のアルキニル基である。

[0169] R_{11} における上記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基などが挙げられる。加熱によるイミド化のしやすさの観点から、 R_{11} は、水素原子、又はメチル基が好ましい。

[0170] ポリウレアポリイミド前駆体は、例えば、上記式 [1] で示される繰り返し単位と上記式 [2] で示される繰り返し単位とを有する重合体である。

[0171] ここで、ポリウレアポリイミド前駆体におけるテトラカルボン酸誘導体とジイソシアネートとの比率は、モル比で99：1～1：99が好ましい。

[0172] ポリウレアポリイミドは、前記のポリウレアポリアミック酸またはポリウレアポリアミック酸エステルを閉環させて得られる。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。

[0173] ポリウレアポリアミック酸またはポリウレアポリアミック酸エステル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またはポリウレアポリアミック酸またはポリウレアポリアミック酸エステルの溶液に触媒を添加する触媒イミド化が挙げられる。

[0174] ポリウレアポリアミック酸またはポリウレアポリアミック酸エステル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。

[0175] ポリウレアポリアミック酸またはポリウレアポリアミック酸エステルの触媒イミド化は、ポリウレアポリアミック酸またはポリウレアポリアミック酸エステルの溶液に、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、トリブチルアミンまた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また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。

[0176] ポリウレアポリアミック酸またはポリウレアポリアミック酸エステルまたはポリウレアポリイミドの反応溶液から、生成したポリウレア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、ケトン類また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。

[0177] 本発明の好ましい態様によれば、本発明による重合組成物において、前記した(A)成分と(B)成分の配合比(質量基準)は、全体((A)成分と(B)成分の合計)を1にした場合、(A)成分が0.01～0.99であり、より好ましくは0.1～0.9であり、さらに好ましくは0.2～0.5である。

[0178] <<(C)有機溶媒>>

本発明に用いられる重合体組成物に用いる有機溶媒は、樹脂成分を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグリム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコー

ルモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

[0179] [重合体組成物の調製]

本発明に用いられる重合体組成物は、液晶配向膜の形成に好適となるように塗布液として調製されることが好ましい。すなわち、本発明に用いられる重合体組成物は、樹脂被膜を形成するための樹脂成分が有機溶媒に溶解した溶液として調製されることが好ましい。ここで、その樹脂成分とは、既に説明した、(A) 光反応性を発現する構造及び液晶性を発現する構造を有するポリマーを少なくとも2種と、(B) ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種と、ジアミン化合物とを用いて製造された重合体とを含む樹脂成分である。その際、樹脂成分の含有量は、1質量%~20質量%が好ましく、より好ましくは1質量%~15質量%、特に好ましくは1質量%~10質量%である。

[0180] 本実施形態の重合体組成物において、前述の樹脂成分は、全てが上述した(A) 成分及び(B) 成分であってもよいが、液晶発現能および感光性能を損なわない範囲でそれら以外の他の重合体が混合されていてもよい。その際、樹脂成分中における他の重合体の含有量は、0.5質量%~80質量%、好ましくは1質量%~50質量%である。

そのような他の重合体は、例えば、ポリ(メタ)アクリレート等からなり、光反応性を発現する構造及び液晶性を発現する構造を有するポリマーでは

ない重合体等が挙げられる。

[0181] 本発明に用いられる重合体組成物は、上記（A）、（B）及び（C）成分以外の成分を含有してもよい。その例としては、重合体組成物を塗布した際の、膜厚均一性や表面平滑性を向上させる溶媒や化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物等を挙げることができるが、これに限定されない。

[0182] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒）の具体例としては、次のものが挙げられる。

例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-*tert*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、1-ヘキサノール、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-オクタン、ジエチルエーテル、乳酸メ

チル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸 n-プロピルエステル、乳酸 n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル等の低表面張力を有する溶媒等が挙げられる。

[0183] これらの貧溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。上述のような溶媒を用いる場合は、重合体組成物に含まれる溶媒全体の溶解性を著しく低下させることが無いように、溶媒全体の5質量%~80質量%であることが好ましく、より好ましくは20質量%~60質量%である。

[0184] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

より具体的には、例えば、エフトップ（登録商標）301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファック（登録商標）F171、F173、R-30（DIC社製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガード（登録商標）AG710（旭硝子社製）、サーフロン（登録商標）S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（AGCセイミケミカル社製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、重合体組成物に含

有される樹脂成分の100質量部に対して、好ましくは0.01質量部～2質量部、より好ましくは0.01質量部～1質量部である。

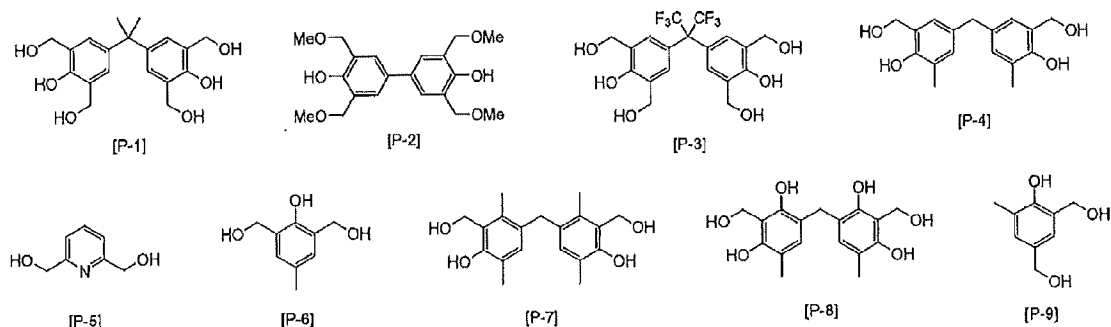
[0185] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、次に示す官能性シラン含有化合物などが挙げられる。

例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0186] さらに、基板と液晶配向膜の密着性の向上に加え、液晶表示素子を構成した時のバックライトによる電気特性の低下等を防ぐ目的で、以下のようなフェノプラスチック系やエポキシ基含有化合物の添加剤を、重合体組成物中に含有させても良い。具体的なフェノプラスチック系添加剤を以下に示すが、この構造に限定されない。

[0187]

[化29]



[0188] 具体的なエポキシ基含有化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2-ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサンジオール、N, N, N', N', -テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, N', N', -テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどが例示される。

[0189] 基板との密着性を向上させる化合物を使用する場合、その使用量は、重合体組成物に含有される樹脂成分の100質量部に対して0.1質量部～30質量部であることが好ましく、より好ましくは1質量部～20質量部である。使用量が0.1質量部未満であると密着性向上の効果は期待できず、30質量部よりも多くなると液晶の配向性が悪くなる場合がある。

[0190] 添加剤として、光増感剤を用いることもできる。無色増感剤および三重項増感剤が好ましい。

[0191] 光増感剤としては、芳香族ニトロ化合物、クマリン(7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ヒドロキシ4-メチルクマリン)、ケトクマリン、カルボニルビスクマリン、芳香族2-ヒドロキシケトン、およびアミノ

置換された、芳香族 2-ヒドロキシケトン（2-ヒドロキシベンゾフェノン、モノ-もしくはジ-*p*-（ジメチルアミノ）-2-ヒドロキシベンゾフェノン）、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、ベンズアントロン、チアゾリン（2-ベンゾイルメチレン-3-メチル- β -ナフトチアゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（ α -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトチアゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトチアゾリン、2-（*p*-フルオロベンゾイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトチアゾリン）、オキサゾリン（2-ベンゾイルメチレン-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（ α -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン、2-（*p*-フルオロベンゾイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン）、ベンゾチアゾール、ニトロアニリン（*m*-もしくは*p*-ニトロアニリン、2, 4, 6-トリニトロアニリン）またはニトロアセナフテン（5-ニトロアセナフテン）、（2-〔（*m*-ヒドロキシ-*p*-メトキシ）スチリル〕ベンゾチアゾール、ベンゾインアルキルエーテル、*N*-アルキル化フタロン、アセトフェノンケタール（2, 2-ジメトキシフェニルエタノン）、ナフタレン、アントラセン（2-ナフタレンメタノール、2-ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンメタノール、および9-アントラセンカルボン酸）、ベンゾピラン、アゾインドリジン、メチルクマリン等がある。

好ましくは、芳香族 2-ヒドロキシケトン（ベンゾフェノン）、クマリン、ケトクマリン、カルボニルビスクマリン、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、およびアセトフェノンケタールである。

[0192] 重合体組成物には、上述したものその他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的で、誘電体や導電物質、さらには、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的で、架橋性化合物を添加してもよい。

[0193] <液晶配向剤>

本願は、上述の重合体組成物を有するか、又は上述の重合体組成物から本質的になるか、又は上述の重合体組成物のみからなる液晶配向剤、特に液晶表示素子用、より特に横電界駆動型液晶表示素子用の液晶配向剤を提供する。

[0194] <液晶配向膜>又は<液晶配向膜を有する基板>

本願は、上述の液晶配向剤から形成される液晶配向膜、特に液晶表示素子用、より特に横電界駆動型液晶表示素子用の液晶配向膜を提供する。

また、本願は、上述の液晶配向剤から形成される液晶配向膜、特に液晶表示素子用、より特に横電界駆動型液晶表示素子用の液晶配向膜を有する基板、特に液晶表示素子用、より特に横電界駆動型液晶表示素子用の基板を提供する。

[0195] <液晶配向膜の製造方法>又は<液晶配向膜を有する基板の製造方法>

上述の液晶配向膜は、

[1] 上述の重合体組成物又は上述の液晶配向剤を、基板上に、例えば横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[1 1] [1] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[1 1 1] [1 1] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって、配向制御能が付与された液晶配向膜、特に液晶表示素子用、より特に横電界駆動型液晶表示素子用の液晶配向膜又は該液晶配向膜を有する基板を得ることができる。

[0196] <<基板>>

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

特に限定はされず、ガラス基板、またはアクリル基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることができる。

また、反射型の液晶表示素子への適用を考慮し、シリコンウェハなどの不透明な基板も使用できる。

[0197] <<横電界駆動用の導電膜>>

基板は、横電界駆動型液晶表示素子に用いる場合、横電界駆動用の導電膜を有する。

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

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

基板に導電膜を形成する方法は、従来公知の手法を用いることができる。

[0198] <<工程 [1] >>

工程 [1] では、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する、本発明の (A) 光反応性を発現する構造及び液晶性を発現する構造を有するポリマーを少なくとも2種 ; (B) ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種と、ジアミン化合物とを用いて製造された重合体 ; 及び (C) 有機溶媒を含有する重合体組成物を塗布して塗膜を形成する。なお、ここで (A) 成分のポリマーの液晶相発現温度とは、(A) 成分の少なくとも2種のポリマーが全体として液晶相を発現する温度のことである。

[0199] 上述した重合体組成物又は上述の液晶配向剤を横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布する方法は特に限定されない。

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

もよい。

[0200] 横電界駆動用の導電膜を有する基板上に重合体組成物又は液晶配向剤を塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープンまたはIR（赤外線）型オープンなどの加熱手段により50～200℃、好ましくは50～150℃で溶媒を蒸発させて塗膜を得ることができる。このときの乾燥温度は、本発明の（A）成分のポリマーの液晶相発現温度よりも低いことが好ましい。

[0201] 塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは5nm～300nm、より好ましくは10nm～150nmである。

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

[0202] <<工程[I I]>>

工程[I I]では、工程[I]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する。塗膜の膜面に偏光した紫外線を照射する場合、基板に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。使用する紫外線としては、波長100nm～400nmの範囲の紫外線を使用することができる。好ましくは、使用する塗膜の種類によりフィルター等を介して最適な波長を選択する。そして、例えば、選択的に光架橋反応を誘起できるように、波長290nm～400nmの範囲の紫外線を選択して使用することができる。紫外線としては、例えば、高圧水銀灯から放射される光を用いることができる。

[0203] 偏光した紫外線の照射量は、使用する塗膜に依存する。照射量は、該塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA の最大値（以下、 ΔA_{max} とも称する）を実現する偏光紫外線の量の1%～70%の範囲内とすることが好ましく、1%～50%の範囲内とすることがより好ましい。

[0204] <<工程[I I I]>>

工程[I I I]では、工程[I I]で偏光した紫外線の照射された塗膜を

加熱する。加熱により、塗膜に配向制御能を付与することができる。

加熱は、ホットプレート、熱循環型オープンまたはIR（赤外線）型オープンなどの加熱手段を用いることができる。加熱温度は、使用する塗膜の液晶性を発現させる温度を考慮して決めることができる。

[0205] 加熱温度は、本発明の（A）成分のポリマーが液晶性を発現する温度（以下、液晶性発現温度という）の温度範囲内であることが好ましい。塗膜のような薄膜表面の場合、塗膜表面の液晶性発現温度は、本発明の（A）成分のポリマーをバルクで観察した場合の液晶性発現温度よりも低いことが予想される。このため、加熱温度は、塗膜表面の液晶性発現温度の温度範囲内であることがより好ましい。すなわち、偏光紫外線照射後の加熱温度の温度範囲は、使用する鎖型高分子の液晶性発現温度の温度範囲の下限より10℃低い温度を下限とし、その液晶温度範囲の上限より10℃低い温度を上限とする範囲の温度であることが好ましい。加熱温度が、上記温度範囲よりも低いと、塗膜における熱による異方性の増幅効果が不十分となる傾向があり、また加熱温度が、上記温度範囲よりも高すぎると、塗膜の状態が等方性の液体状態（等方相）に近くなる傾向があり、この場合、自己組織化によって一方向に再配向することが困難になることがある。

なお、液晶性発現温度は、本発明の（A）成分のポリマーまたは塗膜表面が固体相から液晶相に相転移がおきるガラス転移温度（ T_g ）以上であって、液晶相からアイソトロピック相（等方相）に相転移を起こすアイソトロピック相転移温度（ T_{iso} ）以下の温度をいう。

[0206] 加熱後に形成される塗膜の厚みは、工程〔1〕で記した同じ理由から、好ましくは5nm～300nm、より好ましくは50nm～150nmであるのがよい。

[0207] 以上の工程を有することにより、本発明の製造方法では、高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。そして、高効率に液晶配向膜付基板を製造することができる。

[0208] <液晶表示素子>及び<液晶表示素子の製造方法>

本願は、上記で得られた液晶配向膜を有する基板を有する液晶表示素子、特に横電界駆動型液晶表示素子を提供する。

[0209] 具体的には、上記で得られた、液晶配向膜を有する基板（第1の基板）の他に、第2の基板を準備することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

第2の基板は、横電界駆動用の導電膜を有する基板に代わって、横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いる場合、第1の基板と同様に、横電界駆動用の導電膜を有する基板を用いる場合がある。また、第2の基板には、第1の基板と同様に、液晶配向膜を有するのがよい。

[0210] 液晶表示素子、特に横電界駆動型液晶表示素子の製造方法は、

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

を有する。これにより、液晶表示素子、特に横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

[0211] <工程[1V]>

[1V]工程は、[111]で得られた、横電界駆動用の導電膜上に液晶配向膜を有する基板（第1の基板）と、同様に上記[1']～[111']で得られた、液晶配向膜付基板（第2の基板）とを、液晶を介して、双方の液晶配向膜が相対するように対向配置して、公知の方法で液晶セルを作製し、横電界駆動型液晶表示素子を作製する工程である。なお、工程[1']～[111']は、工程[1]において、横電界駆動用の導電膜の有無の違い以外、工程[1]～[111]と同様に行うことができる。工程[1]～[111]と工程[1']～[111']との相違点は、上述した導電膜の有無だけであるため、工程[1']～[111']の説明を省略する。

[0212] 液晶セル又は液晶表示素子の作製の一例を挙げるならば、上述の第1及び第2の基板を用意し、片方の基板の液晶配向膜上にスペーサを散布し、液晶配向膜面が内側になるようにして、もう片方の基板を貼り合わせ、液晶を減

圧注入して封止する方法、または、スペーサを散布した液晶配向膜面に液晶を滴下した後に、基板を貼り合わせて封止を行う方法、等を例示することができる。このとき、横電界駆動型液晶表示素子を製造する場合には片側の基板には横電界駆動用の櫛歯のような構造の電極を有する基板を用いることが好ましい。

スペーサの径は、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である。このスペーサ径が、液晶層を挟持する一对の基板間距離、すなわち、液晶層の厚みを決めることになる。

[0213] 以上のように、本発明の重合体組成物又は液晶配向剤、該組成物又は液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜又は該配向膜を有する基板、及び該液晶配向膜又は基板を有して形成される液晶表示素子は、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などに好適に利用できる。

実施例

[0214] 実施例で使用する光反応性基を有するモノマーとしてMA 1、液晶性基を有するモノマーとしてMA 2、架橋基を有するモノマーとしてHBAGE、並びにアミド基を有するモノマーとしてA 1を以下に示す。

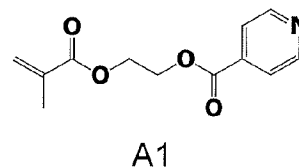
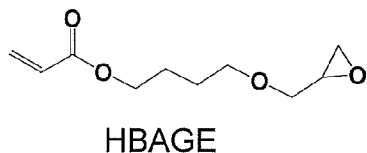
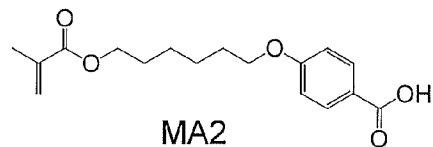
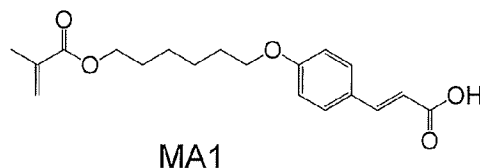
MA 1、MA 2は、それぞれ、次のようにして合成した。即ち、MA 1は特許文献（WO 2011-084546）に記載の合成法にて合成した。MA 2は特許文献（特開平9-118717）に記載の合成法にて合成した。なお、MA 1をモノマーとして形成されるポリマーは光反応性及び液晶性を有し、MA 2をモノマーとして形成されるポリマーは液晶性のみを有する。

共重合するモノマーA 1はWO 2014/054785号パンフレットに記載の合成法にて合成した。

HBAGE（ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル）は、市販購入可能であるものを用いた。

[0215]

[化30]



[0216] <ジイソシアネート成分>

I S P D A : イソフロロンジイソシアネート

[0217] <ジアミン成分>

D D M : 4, 4' -ジアミノジフェニルメタン

M e - 4 A P h A : N - メチル - 2 - (4 - アミノフェニル) エチルアミン

M e - D A D P A : 4, 4' -ジアミノジフェニル (N - メチル) アミン

D A - 2 M G : 1, 2 - ビス (4 - アミノフェノキシ) エタン

[0218] <テトラカルボン酸二無水物>

T D A : 3, 4 - ジカルボキシー - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸二無水物

[0219] その他、本実施例で用いる試薬の略号を以下に示す。

(有機溶媒)

T H F : テトラヒドロフラン

N M P : N - エチル - 2 - ピロリドン

B C S : ブチルセロソロブ

(重合開始剤)

A I B N : 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル

[0220] <光配向ポリマー合成例 P 1 >

M A 1 (1. 6 6 g : 0. 1 m o l %) 、 M A 2 (1 3. 7 9 g : 0. 9

mol%)をTHF(146.42g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN(0.82g)を加え再び脱気を行った。この後、60℃で8時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール(300ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末P1を得た。

[0221] <光配向ポリマー合成例P2～P3>

表1に示す組成を用いた以外、光配向ポリマー合成例P1と同様の方法を用いて、メタクリレートポリマー粉末P2～P3を合成した。

[0222] [表1]

表1.

	ポリマー	モノマーA	モノマーB	モノマーC	モノマーD	開始剤	溶媒	分子量 Mw
合成例P1	P1	MA1 1.66g 0.1mol%	MA2 13.79g 0.9mol%	-	-	AIBN 0.82g	THF 146.42g	30,000
合成例P2	P2	MA1 3.32g 0.2mol%	MA2 12.25g 0.8mol%	HBAGE 0.32g 0.03mol%	A1 0.11g 0.01mol%	AIBN 0.25g	THF 65.05g	80,000
合成例P3	P3	MA1 2.82g 0.17mol%	MA2 12.72g 0.83mol%	-	-	AIBN 0.25g	THF 63.14g	80,000

[0223] <ポリマー合成例L1>

テトラカルボン酸二無水物成分として、TDAを4.85g、ジイソシアネート成分として、ISPDAを3.67g、ジアミン成分として、DDMを5.89g、Me-DADPAを0.35g、Me-4APhAを0.25g用い、NMP85.06g中、室温で18時間反応させポリアミック酸(L1)の濃度15wt%の溶液を得た。

[0224] <ポリマー合成例L2>

テトラカルボン酸二無水物成分として、TDAを4.47g、ジイソシアネート成分として、ISPDAを3.45g、ジアミン成分として、DA-2MGを6.01g、Me-DADPAを1.32g用い、NMP86.67g中、室温で18時間反応させポリウレア(L2)の濃度15wt%の溶液を得た。

[0225] <ポリマー合成例 L 3>

ジイソシアネート成分として、ISPD Aを7.11 g、ジアミン成分として、DA-2MGを6.45 g、Me-DADPAを1.41 g用い、NMP 84.84 g中、室温で18時間反応させポリウレア（L 3）の濃度15 wt %の溶液を得た。

[0226] <実施例 1>

NMP（8.04 g）に光配向ポリマー合成例 P 1 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 1（0.11 g）と、光配向ポリマー合成例 P 2 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 2（0.25 g）を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例 L 1 にて得られたポリアミック酸溶液 L 1（5.6 g）と、BCS（6.0 g）を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 T 1 を得た。このポリマー溶液 T 1 は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0227] <実施例 2>

NMP（8.04 g）に光配向ポリマー合成例 P 1 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 1（0.11 g）と、光配向ポリマー合成例 P 2 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 2（0.25 g）を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例 L 2 にて得られたポリウレア溶液 L 2（5.6 g）と、BCS（6.0 g）を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 T 2 を得た。このポリマー溶液 T 2 は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0228] <実施例 3>

NMP（8.04 g）に光配向ポリマー合成例 P 1 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 1（0.11 g）と、光配向ポリマー合成例 P 2 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 2（0.25 g）を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例 L 3 にて得られたポリウレア溶液 L 3（5.6 g）と、BCS（6.0 g）を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 T 3 を得た。このポリマー溶液 T 3 は、そのまま液晶

配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0229] <コントロール 1>

NMP (8.04 g) に光配向ポリマー合成例 P 2 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 2 (0.36 g) を加え、室温で 1 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例 L 1 にて得られたポリアミック酸溶液 L 1 (5.6 g) と、BCS (6.0 g) を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 CT 1 を得た。このポリマー溶液 CT 1 は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0230] <コントロール 2>

NMP (8.04 g) に光配向ポリマー合成例 P 2 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 2 (0.36 g) を加え、室温で 1 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例 L 2 にて得られたポリウレア溶液 L 2 (5.6 g) と、BCS (6.0 g) を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 CT 2 を得た。このポリマー溶液 CT 2 は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0231] <コントロール 3>

NMP (8.04 g) に光配向ポリマー合成例 P 2 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 2 (0.36 g) を加え、室温で 1 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例 L 3 にて得られたポリウレア溶液 L 3 (5.6 g) と、BCS (6.0 g) を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 CT 3 を得た。このポリマー溶液 CT 3 は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0232] <コントロール 4>

NMP (8.04 g) に光配向ポリマー合成例 P 3 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 3 (0.36 g) を加え、室温で 1 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例 L 1 にて得られたポリアミック酸溶液 L 1 (5.6 g) と、BCS (6.0 g) を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 CT 4 を得た。このポリマー溶液 CT 4 は、そのまま液晶配向膜を

形成するための液晶配向剤とした。

[0233] <コントロール 5>

NMP (8.04 g) に光配向ポリマー合成例 P 3 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 3 (0.36 g) を加え、室温で 1 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例 L 2 にて得られたポリウレア溶液 L 2 (5.6 g) と、BCS (6.0 g) を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 CT 5 を得た。このポリマー溶液 CT 5 は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0234] <コントロール 6>

NMP (8.04 g) に光配向ポリマー合成例 P 3 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 3 (0.36 g) を加え、室温で 1 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例 L 3 にて得られたポリウレア溶液 L 3 (5.6 g) と、BCS (6.0 g) を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 CT 6 を得た。このポリマー溶液 CT 6 は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0235] <コントロール 7>

NMP (12.8 g) に光配向ポリマー合成例 P 1 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 1 (0.36 g) と、光配向ポリマー合成例 P 2 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 2 (0.84 g) を加え、室温で 1 時間攪拌して溶解させた。BCS (6.0 g) を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 CT 7 を得た。このポリマー溶液 CT 7 は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0236] 実施例 1～3 の液晶配向剤 T 1～3、及びコントロール 1～6 の液晶配向剤 CT 1～CT 6 について、用いたポリマー種とその wt %、実施例については 2 種の光配向ポリマーを用いているが各光配向ポリマー中の光反応性基の量、各光配向ポリマー中の「光反応性基」及び「液晶性基」が由来するモノマー種と該モノマー中の「光反応性基の量」、並びにそれらから導き出される液晶配向剤中の「全光反応性基量」を、以下の表 2 にまとめる。

なお、表 2 中の「各光配向ポリマー中の光反応性基量」及び「全光反応性基量」については、例えば次のように求めることができる。

[0237] 即ち、実施例 1 の液晶配向剤 T 1 において、光配向ポリマー種 P 1 及び P 2 が用いられ、その合計重量中、P 1 が 30 wt %、P 2 が 70 wt % 用いられている。光配向ポリマー種 P 1 における「光反応性基」が由来するモノマーは、上述したとおり、MA 1 である。MA 2 は、「液晶性基」のみを有する。「各光配向ポリマー中の光反応性基量」は、「液晶性基」と「光反応性基」との合計を 100 mol % とした場合の「光反応性基」の mol % の値であるため、ポリマー種 P 1 の「光反応性基量」は、 $100 \times \{0.1 / (0.1 + 0.9)\}$ であり、10 mol % となる。また、同様に、光配向ポリマー種 P 2 における「光反応性基量」は、20 mol % となる。

光配向ポリマー中の「全光反応性基量」は、光配向ポリマー種 P 1 と P 2 との重量比と、上記光配向ポリマー種 P 1 及び P 2 における「光反応性基量」とから求められ、 $0.1 \text{ mol \%} \times 0.3$ (P 1 種が 30 wt % に由来) $+ 0.2 \text{ mol \%} \times 0.7$ (P 2 種が 70 wt % に由来) から、0.17 mol % が求められる。

[0238] [表 2]

表 2.

	液晶 配向剤	ポリマー種	各光配向ポリマー中 の光反応性基量	モノマー	全光反応性基量
実施例 1 ~ 3	T 1 ~ 3	P 1 30wt%	10 mol %	MA 1 0.1 mol %	0.17 mol %
		Mw : 30,000		MA 2 0.9 mol %	
		P 2 70wt%	20 mol %	MA 1 0.2 mol %	
		Mw : 80,000		MA 2 0.8 mol %	
コント ロール 1 ~ 3	CT 1 ~ 3	P 2	—	MA 1 0.2 mol %	0.20 mol %
		Mw : 80,000		MA 2 0.8 mol %	
コント ロール 4 ~ 6	CT 4 ~ 6	P 3	—	MA 1 0.17 mol %	0.17 mol %
		Mw : 80,000		MA 2 0.83 mol %	

[0239] <液晶セルの作製>

実施例1で得られた液晶配向剤(T1)を $0.45\mu\text{m}$ 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、 70°C のホットプレート上で90秒間乾燥後、膜厚 100nm の液晶配向膜を形成した。次いで、塗膜面に偏光板を介して 313nm の紫外線を $5\sim 50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した後に 150°C のホットプレートで10分間加熱し、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 $6\mu\text{m}$ のスペーサを設置した後、2枚の基板のラビング方向が平行になるようにして組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが $4\mu\text{m}$ の空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-3019(メルク株式会社製)を注入し、注入口を封止して、液晶が平行配向した液晶セルを得た。

同様に実施例2, 3で得られた液晶配向剤T2, T3及び、コントロール1~7で得られた液晶配向剤CT1~7を用いて、液晶セルを作成した。

[0240] <配向性評価>

実施例1~3、コントロール1~7で作製した液晶セルを偏光軸が直交するように配置された2枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態で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。その液晶セルを目視にて確認。この液晶セルが良好に配向し、流動配向が確認されなければ「○」、配向したものの流動配向が確認されれば「△」、無配向であれば「×」とした。

[0241] <電圧保持率(VHR)評価>

上記で作製した液晶セルを用い、 70°C 温下で 5V の電圧を $60\mu\text{s}$ 間印加し、 16.67ms 後の電圧を測定し、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率(VHR)として計算した。なお、電圧保持率の測定には、東陽テクニカ社製の電圧保持率測定装置VHR-1を使用した。

実施例1~3およびコントロール1~7のVHRの結果を、<配向性評価>の結果及び光配向ポリマー成分中の「全光反応性基量」と併せて、表3に示す。

[0242] [表3]

表 3.

	光反応性基量	UV照射量 (mJ/cm ²)						VHR
		5	10	20	30	40	50	
実施例1	0.17 mol%	○	○	○	○	△	×	98.6
コントロール1	0.20 mol%	○	○	△	×	×	×	98.7
コントロール4	0.17 mol%	△	○	○	△	△	×	98.5
実施例2	0.17 mol%	○	○	○	○	△	×	98.4
コントロール2	0.20 mol%	○	○	△	×	×	×	98.5
コントロール5	0.17 mol%	△	○	○	△	△	×	98.5
実施例3	0.17 mol%	○	○	○	○	△	×	98.6
コントロール3	0.20 mol%	○	○	△	×	×	×	98.5
コントロール6	0.17 mol%	△	○	○	△	△	×	98.4
コントロール7	0.17 mol%	○	○	○	○	○	○	97

[0243] 表2から、実施例1～3において、光反応性基量が互いに異なる2種の光配向ポリマーを用い、且つ、ポリアミック酸またはポリウレア溶液とのブレンドにより、広範囲のUV照射量において良好な配向性を示し且つ良好なVHRを示すことがわかる。

具体的には、実施例1～3とコントロール1～3とを比較すると、両者は全光反応性基量がほぼ同程度（実施例1～3：0.17；コントロール1～3：0.20）であり且つ両者においてエポキシ基（HBAGE由来）及び窒素含有芳香族複素環基を有するポリマーを用いており、それによってVHRはほぼ同程度の値を示している。しかしながら、両者において、実施例1では、ポリマー種として2種（P1及びP2）を用いている一方、コントロール1ではポリマー種として1種（P2）のみを用いている。この違いにより、実施例1ではUV照射量30mJ/cm²まで良好な配向性が確認される一方、コントロール1ではUV照射量30mJ/cm²では無配向であり、実施例1の方が、コントロール1と比較して、広範囲のUV照射量において良好な配向性を示していることがわかる。

実施例1～3とコントロール4～6とを比較すると、両者は全光反応性基量が同じ（実施例1～3：0.17；コントロール4～6：0.17）であるが、光配向ポリマー種として2種（P1及びP2）を用いている一方、コントロール3では光配向ポリマー種として1種（P3）のみを用いている。この違いにより、実施例1～3ではUV照射量30mJ/cm²まで良好な配

向性が確認される一方、コントロール1ではUV照射量 $30 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ では流動配向が確認され、実施例1～3の方が、コントロール4～6と比較して、広範囲のUV照射量において良好な配向性を示していることがわかる。また、実施例1～3は、コントロール7に比べてVHRが向上していることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 光反応性を発現する構造及び液晶性を発現する構造を有するポリマーを少なくとも2種；
- (B) ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種とジアミン化合物とを用いて製造された重合体；及び
- (C) 有機溶媒；
- を含有する重合体組成物。
- [請求項2] 前記(A) 少なくとも2種のポリマーのうち、一方のポリマー(A1) と他方のポリマー(A2) とは互いに光反応性を発現する構造の量が異なる請求項1に記載の重合体組成物。
- [請求項3] 前記(A) 少なくとも2種のポリマーは各々、光反応性を発現する構造、及び液晶性のみを発現する構造を有する請求項1又は請求項2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記光反応性を発現する構造は、
- 下記式(1)～(6)
- (式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表す；
- Sは、炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；
- Tは、単結合または炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；
- Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-COOR_0$ 。(式中、 R_0 は水素原子又は炭素

数 1 ～ 5 のアルキル基を表す)、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 5 のアルキルオキシ基で置換されても良い；

Y_2 は、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数 5 ～ 8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 5 のアルキルオキシ基で置換されても良い；

R は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基を表すか、又は Y_1 と同じ定義を表す；

X は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表し、 X の数が 2 となるときは、 X 同士は同一でも異なってもよい；

Cou は、クマリン-6-イル基またはクマリン-7-イル基を表し、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 5 のアルキルオキシ基で置換されても良い；

q_1 と q_2 は、一方が 1 で他方が 0 である；

q_3 は 0 または 1 である；

P 及び Q は、各々独立に、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数 5 ～ 8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、 X が $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ である場合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ が結合する側の P 又は Q は芳香環であり、 P の数が 2 以上となるときは、 P 同士は同一でも異なってもよく、

Q の数が 2 以上となるときは、Q 同士は同一でも異なってもよい
；

l 1 は 0 または 1 である；

l 2 は 0 ～ 2 の整数である；

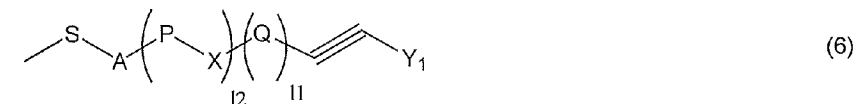
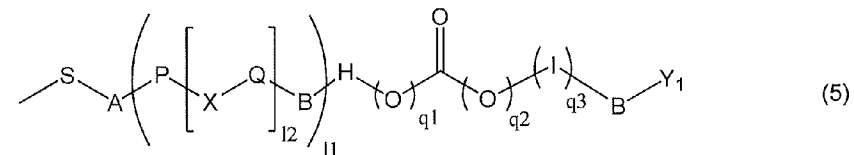
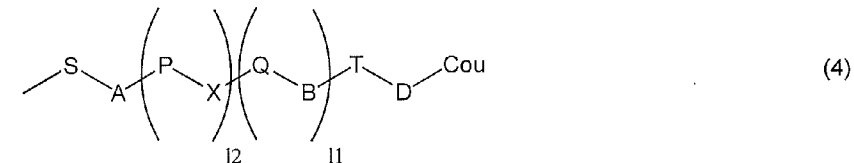
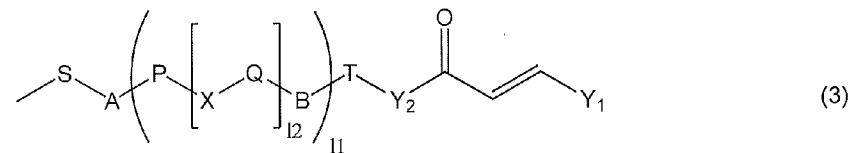
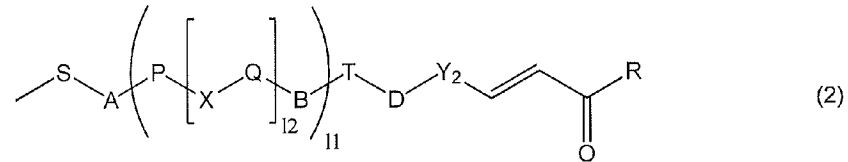
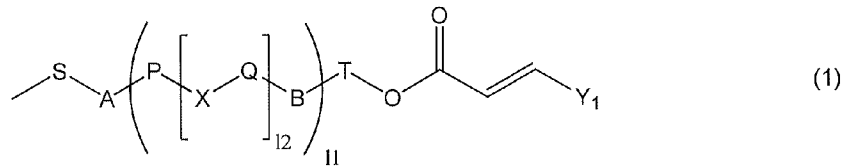
l 1 と l 2 がともに 0 であるときは、T が単結合であるときは A も
単結合を表す；

l 1 が 1 であるときは、T が単結合であるときは B も単結合を表す
；

H 及び l は、各々独立に、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフ
フェニル環、フラン環、ピロール環、およびそれらの組み合わせから選
ばれる基である。)

からなる群から選ばれるいずれか 1 種の構造である請求項 1 ～ 3 のい
ずれか 1 項に記載の重合体組成物。

[化1]



[請求項5]

前記液晶性のみを発現する構造は、下記式(21)～(31)

(式中、A及びBは上記と同じ定義を有する；

Y_3 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

R_3 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビ

フェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数 5 ～ 8 の脂環式炭化水素、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基を表す；

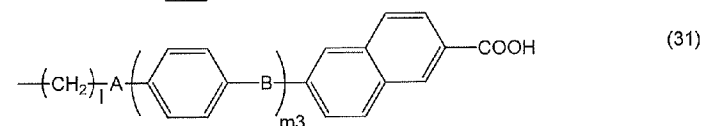
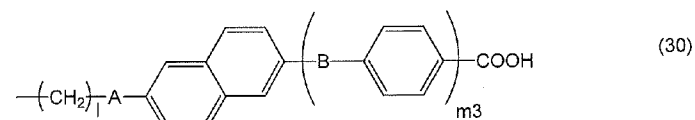
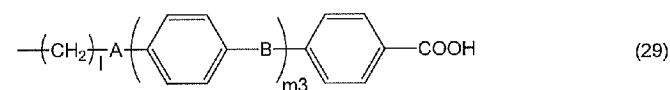
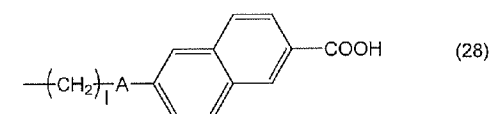
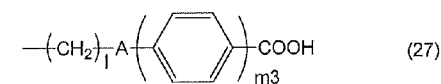
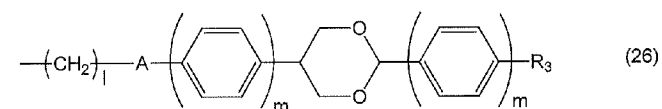
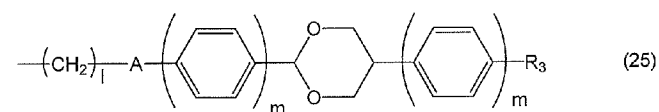
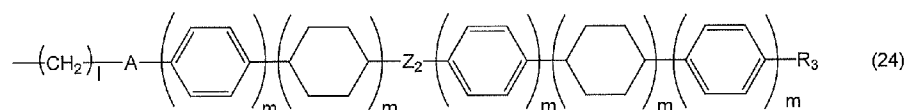
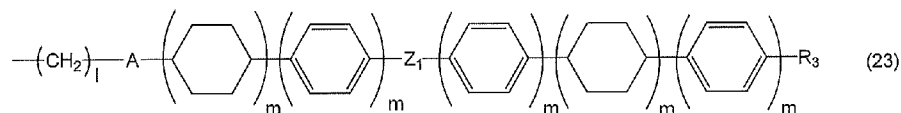
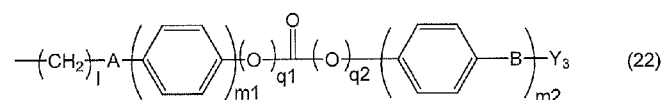
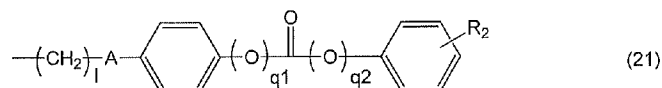
q_1 と q_2 は、一方が 1 で他方が 0 である；

l は 1 ～ 12 の整数を表し、 m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (23) ～ (24) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (25) ～ (26) において、全ての m の合計は 1 以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に 1 ～ 3 の整数を表す；

R_2 は、水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5 ～ 8 の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

Z_1 、 Z_2 は単結合、 $-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CF_2-$ を表す) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の構造である請求項 3 又は 4 に記載の重合体組成物。

[化2]



[請求項6]

前記ポリマー（A 1）の光反応性を発現する構造の量は、前記ポリマー（A 1）の光反応性を発現する構造と液晶性を発現する構造との合計を100モル%とした場合、 α モル%（ α は15以上）であり、
前記ポリマー（A 2）の光反応性を発現する構造の量は、前記ポリ

マー（A 2）の光反応性を発現する構造と液晶性を発現する構造を 100 モル%とした場合、0.95 α モル%以下である請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載の重合体組成物。

[請求項7] 前記ポリマー（A 1）の重量平均分子量が β （ β は 3 万以上）であり、前記ポリマー（A 2）の重量平均分子量が 0.1 β ～ 0.9 β である請求項 2～6 のいずれか 1 項に記載の重合体組成物。

[請求項8] 前記少なくとも 2 種のポリマーが（M-1）光反応性及び液晶性を発現する構造を有するモノマー（M 1）；及び（M-2）液晶性のみを発現する構造を有するモノマー（M 2）；を有して形成される請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の重合体組成物。

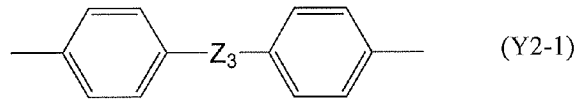
[請求項9] 前記モノマー（M 1）及び前記モノマー（M 2）の合計を 100 モル%とした場合、

前記ポリマー（A 1）は、前記モノマー（M 1）が α モル%（ α は 15 以上）であり、前記モノマー（M 2）が残余であるように、形成され、

前記ポリマー（A 2）は、前記モノマー（M 1）が 0.95 α モル%以下であり、前記モノマー（M 2）が残余であるように、形成される請求項 6～8 のいずれかに記載の重合体組成物。

[請求項10] （B）成分が、ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種と、ジアミン化合物の 2 種以上とを用いて製造された重合体であって、ジアミン由来の構造として式（Y 2-1）（式中、 Z_3 はエーテル結合、エステル結合、アミド結合及びウレア結合から選ばれる結合で中断されていてもよい炭素数 1～20 のアルキレン基であり、 Z_3 とベンゼン環との結合部分は単結合、エーテル結合、エステル結合、ウレア結合又はアミド結合である）で表される構造を有する重合体である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の重合体組成物。

[化3]



[請求項11] (B) 成分の重合体が、ジイソシアネート成分とジアミン成分とを重合反応させることにより得られるポリウレアである請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の重合体組成物。

[請求項12] (B) 成分の重合体が、ジイソシアネート成分と、テトラカルボン酸誘導体と、ジアミン成分とを重合反応させることにより得られるポリウレアポリイミド前駆体である請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の重合体組成物。

[請求項13] (B) 成分の重合体が、テトラカルボン酸誘導体と、ジアミン成分とを重合反応させることにより得られるポリイミド前駆体である請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の重合体組成物。

[請求項14] 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の重合体組成物を含有する液晶配向剤。

[請求項15] 請求項 14 記載の液晶配向剤から形成される液晶配向膜。

[請求項16] [I] 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の重合体組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[I I] [I] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[I I I] [I I] で得られた塗膜を加熱する工程；
を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、液晶配向膜の製造方法。

[請求項17] 請求項 16 記載の液晶配向膜を有する基板。

[請求項18] [I] 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の重合体組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[1 1] [1] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程
；及び

[1 1 1] [1 1] で得られた塗膜を加熱する工程；
を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、液
晶配向膜を有する基板の製造方法。

[請求項19] 請求項18記載の製造方法で得られる基板を有する液晶表示素子。

[請求項20] 請求項18記載にしたがい、基板（第1の基板）を製造する工程；

[1 '] 第2の基板上に請求項1～13のいずれか1項に記載の
重合体組成物を塗布して塗膜を形成する工程；

[1 1 '] [1 '] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する
工程；

[1 1 1 '] [1 1 '] で得られた塗膜を加熱する工程；
を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、前
記液晶配向膜を有する第2の基板を得る工程；及び

[1 V] 液晶を介して前記第1及び第2の基板の液晶配向膜が相
対するように、前記第1及び第2の基板を対向配置して液晶表示素子
を得る工程；

を有することにより、液晶表示素子を得る、液晶表示素子の製造方法
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/12(2006.01)i, C08L75/02(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i,
G02F1/1337(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)

C08L101/12, C08L75/02, C08L79/08, G02F1/1337

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/185412 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 20 November 2014 (20.11.2014), & KR 10-2016-0007638 A & CN 105408450 A & TW 201512305 A	1-20
A	WO 2015/002291 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 08 January 2015 (08.01.2015), & KR 10-2016-0030959 A & CN 105518521 A & TW 201518361 A	1-20
A	WO 2014/054785 A2 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 10 April 2014 (10.04.2014), & KR 10-2015-0067217 A & CN 104903785 A & TW 201427936 A	1-20



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

"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

"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

27 April 2017 (27.04.17)

Date of mailing of the international search report

16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012877

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2016/076348 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 19 May 2016 (19.05.2016), & JP 2016-103011 A & TW 201634590 A	1-20
P,A	WO 2016/186190 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 November 2016 (24.11.2016), (Family: none)	1-20
P,A	WO 2016/186189 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 November 2016 (24.11.2016), (Family: none)	1-20

Object to be covered by this search:

The invention in claims 1-20 relates to any polymer composition comprising: (A) at least two polymers each having a structure which exhibits photoreactivity and a structure which exhibits liquid crystallinity; (B) a polymer produced from a diamine compound and at least one compound selected from among diisocyanate ingredients and tetracarboxylic acid derivatives; and (C) an organic solvent. However, the description merely shows at least two specific polymers (A) (P1, P2) and specific polymers (B) (L1, L2, L3). It is hence unclear what at least two polymers (A) and what polymer (B) make the composition containing these useful as a liquid-crystal alignment agent, as the at least two polymers (A) and the polymer (B) according to this international application besides the at least two specific polymers (A) and the specific polymers (B).

Consequently, with respect to the inventions of claims 1-20, the description of this international application lacks the disclosure within the meaning of PCT Article 5, and also lacks the support by the description within the meaning of PCT Article 6.

Since the invention in claims 1-20 is not fully disclosed as mentioned above, this international search report was made only with respect to the case including the at least two specific polymers (A) and specific polymers (B) which are shown in the examples.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/12(2006.01)i, C08L75/02(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/12, C08L75/02, C08L79/08, G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/185412 A1（日産化学工業株式会社）2014.11.20, & KR 10-2016-0007638 A & CN 105408450 A & TW 201512305 A	1-20
A	WO 2015/002291 A1（日産化学工業株式会社）2015.01.08, & KR 10-2016-0030959 A & CN 105518521 A & TW 201518361 A	1-20
A	WO 2014/054785 A2（日産化学工業株式会社）2014.04.10, & KR 10-2015-0067217 A & CN 104903785 A & TW 201427936 A	1-20

☒ 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

27.04.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

安田 周史

4 J

3445

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2016/076348 A1 (日産化学工業株式会社) 2016. 05. 19, & JP 2016-103011 A & TW 201634590 A	1 - 2 0
P, A	WO 2016/186190 A1 (日産化学工業株式会社) 2016. 11. 24, (ファミリーなし)	1 - 2 0
P, A	WO 2016/186189 A1 (日産化学工業株式会社) 2016. 11. 24, (ファミリーなし)	1 - 2 0

＜調査対象について＞

請求項1－20に係る発明は、(A) 光反応性を発現する構造及び液晶性を発現する構造を有するポリマーを少なくとも2種、(B) ジイソシアネート成分及びテトラカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも一種とジアミン化合物とを用いて製造された重合体、(C) 有機溶媒を含有する、あらゆる重合体組成物に関するものであるが、明細書には、特定の(A) ポリマーを少なくとも2種(P 1、P 2)、(B) 重合体(L 1、L 2、L 3)を開示するにとどまり、本国際出願の(A) ポリマーを少なくとも2種、(B) 重合体として、上記特定の(A) ポリマーを少なくとも2種、(B) 重合体以外に、具体的にどのような(A) ポリマーを少なくとも2種、(B) 重合体を含有する組成物が液晶配向剤として有用であるのかが明らかでない。

したがって、請求項1－20に係る発明について、本国際出願の明細書には、PCT第5条の意味での開示を欠き、また、PCT第6条の意味での明細書による裏付けを欠いている。そして、請求項1－20に係る発明は、上記の通り発明が十分に開示されたものではないため、国際調査報告は、実施例に示される特定の(A) ポリマーを少なくとも2種、(B) 重合体についてのみ作成した。