

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月27日(27.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/173648 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08G 59/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/007184

(22) 国際出願日: 2018年2月27日(27.02.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-056749 2017年3月23日(23.03.2017) JP

(71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 廣瀬 陽一 (HIROSE, Youichi);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山田 強 (YAMADA, Tsuyoshi);
〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号 第一はせ川ビル6階 Aichi (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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM AND LIQUID CRYSTAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 液晶配向膜の製造方法および液晶素子

(57) Abstract: The present invention provides a method for manufacturing a liquid crystal alignment film that allows a vertical-alignment liquid crystal element to have a low tilt angle and Δ tilt characteristics. The method for manufacturing a liquid crystal alignment film comprises [I] a step of applying a liquid crystal aligning agent containing a polymer that has a partial structure represented by formula (1) to a substrate, and [II] a step of irradiating the surface of the substrate to which the liquid crystal aligning agent is applied with polarized radiation, and includes heating the applied surface at least either during or after the polarized radiation. * — $R^1 - R^2 \dots$ (1) Where R^1 represents a photo-alignable group, R^2 represents a group in which at least one hydrogen atom attached to carbon atoms of an alkyl group with 1 – 40 carbon atoms is substituted by a halogen atom, and * represents a bond.

(57) 要約: 垂直配向型の液晶素子における低チルト角化と Δ チルト特性とを両立する液晶配向膜の製造方法を提供する。[I] 式(1)で示される部分構造を有する重合体を含有する液晶配向剤を基板に塗布する工程と、[II] 液晶配向剤を塗布した基板の塗布面に偏光放射線を照射する工程と、を含み、偏光放射線の照射時及び偏光放射線の照射後の少なくともいずれかに塗布面を加熱する、液晶配向膜の製造方法。* — $R^1 - R^2 \dots$ (1) (式中、 R^1 は光配向性基、 R^2 は炭素数1～40のアルキル基の炭素原子に結合する少なくとも1個の水素原子がハロゲン原子で置換された基、*は結合手、である。)



WO 2018/173648 A1

明 細 書

発明の名称： 液晶配向膜の製造方法および液晶素子

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2017年3月23日に提出された日本出願番号2017-56749号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、液晶配向膜の製造方法および液晶素子に関する。

背景技術

[0003] 液晶素子は、液晶分子を配向させるための液晶配向膜を有する。近年では、使用用途や使用環境の拡大に伴い、液晶パネルの表示性能に対する要求はさらに厳しくなっている。そのため、液晶パネルの各種特性を改善するための液晶配向膜の検討が種々行われている（例えば、特許文献1，2参照）。特許文献1には、イン・プレーン・スイッチングモード等における量産性の高い光配向法が開示されている。また、特許文献2には、特定構造を有するジアミンを原料として得られた光配向性液晶配向剤により、垂直配向モードにおける良好な特性を示すことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2015/016118号

特許文献2：特許第5269608号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 垂直配向型の液晶素子では、高精細化に伴う輝度低下改善のため、プレチルト角を従来よりも低くする低チルト角化が求められている。一方、低チルト角化により、 Δ チルトが生じやすい問題があり、その両立が困難であった。 Δ チルトとは、液晶素子に所定時間（例えば数～数十時間）電圧を印加した場合の電圧印加の前後におけるプレチルト角差である。

[0006] 本開示は、上記課題に鑑みなされたものであり、垂直配向型の液晶素子における低チルト角化とΔチルト特性を両立できる液晶配向膜の製造方法を提供することを一つの目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示によれば、以下の手段が提供される。

<1> [I] 下記式(1)で示される部分構造を有する重合体を含有する液晶配向剤を基板に塗布する工程と、

[II] 前記基板の塗布面に偏光放射線を照射する工程と、を含み、

前記偏光放射線の照射時及び前記偏光放射線の照射後の少なくともいずれかに前記塗布面を加熱する、液晶配向膜の製造方法。

*—R¹—R²…(1)

(式中、R¹は光配向性基、R²は炭素数1～40のアルキル基の炭素原子に結合する少なくとも1個の水素原子がハロゲン原子で置換された基、*は結合手、である。)

<2> 上記<1>において、前記塗布面の加熱温度が160℃以上である、液晶配向膜の製造方法。

<3> 上記<1>において、前記塗布面の加熱温度が180℃以上である、液晶配向膜の製造方法。

<4> 上記<1>～<3>のいずれか1の製造方法によって得られた液晶配向膜を具備する液晶素子。

発明の効果

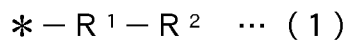
[0008] 本開示の液晶配向膜の製造方法によれば、垂直配向型の液晶素子における低チルト角化とΔチルト特性の両立を達成することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本開示の液晶配向膜の製造方法は、基板上に液晶配向剤を塗布し、次いでその塗布面に偏光放射線を照射する工程を含み、さらに偏光放射線照射時又は偏光放射線照射後に上記塗布面を加熱するものである。具体的には、当該製造方法は、以下[0]～[II]の工程を含むものである。

[0010] [工程 [O] : 準備工程]

本工程は、基板上に液晶配向膜を形成するための液晶配向剤を準備する工程である。液晶配向剤としては、下記式（１）で示される部分構造を有する重合体（以下、特定重合体ともいう。）、及び必要に応じて任意的に配合されるその他の添加剤が、溶剤中に溶解された組成物が使用される。当該液晶配向剤は垂直配向能を有する配向膜の形成用である。

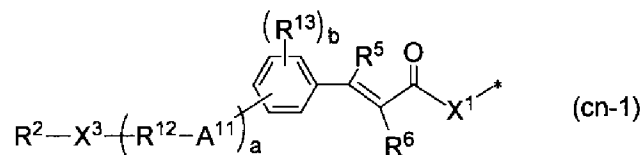


（式中、 R^1 は光配向性基、 R^2 は炭素数１～４０のアルキル基の炭素原子に結合する少なくとも１個の水素原子がハロゲン原子で置換された基、*は結合手、である。）

[0011] <特定重合体>

特定重合体は、上記式（１）で示される部分構造を側鎖に有するものである。上記式（１）における「 $-R^1-$ 」で表される基は光配向性基であり、例えばアゾベンゼン含有基、桂皮酸構造含有基、カルコン含有基、ベンゾフェノン含有基、クマリン含有基等が挙げられる。これらのうち、光感度が高い点及び側鎖への導入が容易な点で、桂皮酸構造含有基が好ましい。 R^1 が桂皮酸構造含有基である場合、上記式（１）で示される部分構造は、下記式（ $cn-1$ ）で表される基又は下記式（ $cn-2$ ）で表される基であることが特に好ましい。

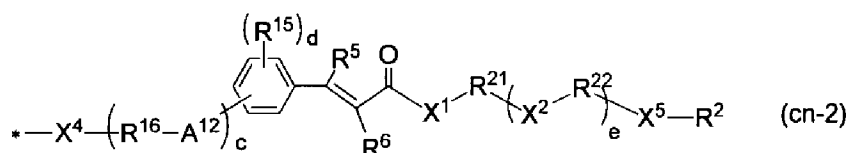
[化1]



（式（ $cn-1$ ）中、 R^{12} は、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基若しくはシクロヘキシレン基、又はこれらの基が有する水素原子の少なくとも一部が、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基若しくはシアノ基で置換された基である。 A^{11} は、単結合、酸素原子、硫黄原子、炭素数１～３のアルカンジイル基、 $-CH=CH-$

—、—NH—、*¹—COO—、*¹—OCO—、*¹—NH—CO—、*¹—CO—NH—、*¹—CH₂—O—又は*¹—O—CH₂—（「*¹」はR¹²との結合手を示す。）である。R¹³は、ハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基又はシアノ基である。R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は1価の有機基である。X¹は、酸素原子又は—NR⁴—（ただし、R⁴は水素原子、水酸基又は1価の有機基であり、R⁴が他の基に結合して窒素原子と共に環構造を形成してもよい。）である。aは0～3の整数であり、bは0～4の整数である。但し、bが2以上の場合、複数のR¹²、A¹¹、R¹³は同じでも異なってもよい。X³は、単結合又は酸素原子である。R²は上記式（1）と同義である。「*」は結合手であることを示す。）

[0012] [化2]



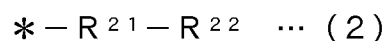
（式（cn-2）中、R¹⁵は、ハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基又はシアノ基である。A¹²は、酸素原子、*¹—COO—、*¹—OCO—、*¹—NH—CO—又は*¹—CO—NH—（「*¹」はR¹⁶との結合手を示す。）である。R¹⁶は、炭素数1～6のアルカンジイル基、フェニレン基又はシクロヘキシレン基である。R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は1価の有機基である。X¹は、酸素原子又は—NR⁴—（ただし、R⁴は水素原子、水酸基又は1価の有機基であり、R⁴が他の基に結合して窒素原子と共に環構造を形成してもよい。）である。R²¹及びR²²は、それぞれ独立して、置換又は無置換のフェニレン基又はシクロヘキシレン基であり、X²は、単結合、酸素原子、硫黄原子、炭素数1～3のアルカンジイル基、—CH=CH—、—NH—、*²—COO—、*²—OCO—、*²—NH—CO—、*²—CO—NH—、*²—O—CH₂—又は*²—CH₂—O—（「*²」はR²¹との結合手を示す。）である

。X⁴は、単結合又は2価の連結基である。cは0又は1であり、dは0～4の整数であり、eは0～2の整数である。但し、dが2以上の場合、複数のR¹⁵は同一であっても異なってもよく、eが2の場合、複数のX²、R²²は同一であっても異なってもよい。X⁵は、単結合又は酸素原子である。R²は上記式(1)と同義である。「*」は結合手であることを示す。)

[0013] 上記式(c n - 1)及び式(c n - 2)において、R⁴の1価の有機基は、炭素数1～10の炭化水素基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基がより好ましい。X⁴の2価の連結基としては、例えば酸素原子、硫黄原子、炭素数1～3のアルカンジイル基、-CH=CH-、-NH-、*³-COO-、*³-OCO-、*³-NH-CO-、*³-CO-NH-、*³-O-CH₂-、*³-CH₂-O-（「*³」はR¹⁶との結合手を示す。）等が挙げられ、好ましくは*³-COO-である。

[0014] 上記式(1)における「-R²」で表される基は、炭素数1～40のアルキル基の炭素原子に結合する少なくとも1個の水素原子がハロゲン原子で置換された基である。R²は、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のハロゲン化アルキル基であることが好ましく、ハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましい。R²が有するハロゲン原子の数は、2個以上であることが好ましく、3個以上であることがより好ましく、3～7個であることがさらに好ましい。

かかるR²としては、直鎖状又は分岐状の炭素数1～16のフルオロアルキル基がより好ましい。低チルト角化とΔチルト特性とのバランスをより良好にできる点で、R²は、炭素数2～12の直鎖状のフルオロアルキル基がさらに好ましく、具体的には下記式(2)で示される基であることが好ましい。



(式中、R²¹は炭素数1～11の直鎖状のアルカンジイル基、R²²は炭素数1～3の直鎖状のフルオロアルキル基、*はR¹に結合する結合手、である。ただし、R²¹とR²²の炭素数の合計は12以下である。)

[0015] 上記式(2)において、R²¹は、炭素数2～11が好ましく、炭素数2～10がより好ましく、炭素数3～10がさらに好ましい。R²²は、炭素数1

～3のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、炭素数1又は2のパーフルオロアルキル基であることが特に好ましい。R²¹とR²²の合計の炭素数は2～10であることが好ましい。

R²の好ましい具体例としては、例えば2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル基、4, 4, 4-トリフルオロ-n-ブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-n-ブチル基、5, 5, 5-トリフルオロ-n-ペンチル基、4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-n-ペンチル基、4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘプタフルオロ-n-ヘキシル基、6, 6, 7, 7, 7-ペンタフルオロ-n-ヘプチル基、7, 7, 8, 8, 8-ペンタフルオロ-n-オクチル基、9, 9, 9-トリフルオロ-n-ノニル基、8, 8, 9, 9, 9-ペンタフルオロ-n-ノニル基、10, 10, 10-トリフルオロ-n-デシル基などを挙げることができ、4, 4, 4-トリフルオロ-n-ブチル基、5, 5, 5-トリフルオロ-n-ペンチル基、4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-n-ペンチル基、9, 9, 9-トリフルオロ-n-ノニル基、8, 8, 9, 9, 9-ペンタフルオロ-n-ノニル基が好ましい。

[0016] 特定重合体の主骨格の種類は特に限定されないが、液晶との親和性や機械的強度などの観点から、好ましくは、重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体（以下、「重合体（P A c）」ともいう。）、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル、ポリオルガノシロキサン及びポリアミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種であり、液晶素子の電圧保持率及び耐光性をより良好にできる点で、重合体（P A c）及びポリオルガノシロキサンよりなる群から選ばれる少なくとも一種であることがより好ましく、Δチルト特性をより優れたものとすることができる点で、ポリオルガノシロキサンが特に好ましい。

[0017] ・重合体（P A c）

重合体（P A c）の重合に用いるモノマーは、重合性不飽和結合を有していれば特に限定されないが、例えば（メタ）アクリル系化合物、共役ジエン

化合物、芳香族ビニル化合物、マレイミド化合物等が挙げられる。液晶素子の耐光性の改善効果が高い点で、重合体（P A c）は、（メタ）アクリル系化合物、芳香族ビニル化合物、マレイミド化合物を含むモノマーを原料として用いて得られる重合体であることが好ましい。

[0018] 重合体（P A c）は、例えば重合性不飽和結合を有するモノマーを重合開始剤の存在下で重合することにより得ることができる。使用するモノマーは、重合性不飽和結合と上記式（1）で表される部分構造とを有する化合物（以下、単量体 A c 1 ともいう。）を含んでいることが好ましい。なお、重合体（P A c）の合成に際しては、重合性不飽和結合を有するモノマーとして、上記式（1）で表される部分構造を有さない化合物（以下、単量体 A c 2 ともいう。）を併用してもよい。単量体 A c 2 としては、例えば（メタ）アクリル酸、ビニル安息香酸等のカルボキシル基含有モノマー；3，4－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有モノマー等が挙げられる。重合体（P A c）の合成に際し、単量体 A c 1 の使用割合は、合成に使用するモノマーの全量に対して、5～80質量%とすることが好ましく、10～70質量%とすることがより好ましい。

[0019] 上記重合に使用する重合開始剤としては、例えば2，2′－アゾビス（イソブチロニトリル）、2，2′－アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）、2，2′－アゾビス（4－メトキシ－2，4－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物が挙げられる。重合開始剤の使用割合は、反応に使用する全モノマー100質量部に対して0.01～30質量部とすることが好ましい。上記重合は、好ましくは有機溶媒中で行われる。反応に使用する有機溶媒としては、例えばアルコール、エーテル、ケトン、アミド、エステル、炭化水素化合物などが挙げられ、具体例としては、例えばジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン等が挙げられる。反応温度は30℃～120℃とすることが好ましく、反応時間は、1～36時間とすることが好ましい。有機溶媒の使用量（a）は、反応に使用するモノマーの合計量（b）が、反

応溶液の全体量（ $a + b$ ）に対して、0.1～60質量%になるような量にすることが好ましい。

[0020] 重合体（P A c）のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は、250～500,000であることが好ましく、500～100,000であることがより好ましく、1,000～50,000であることが更に好ましい。なお、重合体（P A c）は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0021] ・ポリアミック酸

特定重合体としてのポリアミック酸（以下「ポリアミック酸（A）」ともいう。）は、上記式（1）で表される部分構造を有するものであれば特に限定されない。こうしたポリアミック酸を得るには、例えば上記式（1）で表される部分構造を有するテトラカルボン酸二無水物及び上記式（1）で表される部分構造を有するジアミン化合物の少なくともいずれかを原料に用いた重合により得ることができる。モノマーの選択の自由度が高い点で、上記式（1）で表される部分構造を有さないテトラカルボン酸二無水物と、上記式（1）で表される部分構造を有するジアミンを含むジアミン化合物と、を反応させる方法によることが好ましい。

[0022] ポリアミック酸（A）の合成に使用するテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物は、上記式（1）で表される部分構造を有するテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物のみとしてもよいが、上記式（1）で表される部分構造を有さないテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物を併用してもよい。かかるテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物は特に限定されず、公知のテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物を使用することができる。例えば、液晶配向剤に架橋剤を配合する場合、架橋剤が有する架橋性基と反応し得る基を有するジアミン化合物として、カルボキシル基含有ジアミンが好ましく用いられる。ポリアミック酸（A）の合成に際し、上記式（1）で表される部分構造を有するモノマーの使用割合は、ポリアミ

ック酸（A）の合成に使用するモノマーの全量に対して、5～99モル%とすることが好ましく、10～95モル%とすることがより好ましい。

[0023] ポリアミック酸（A）は、上記のようなテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを、必要に応じて分子量調整剤とともに反応させることにより得ることができる。ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との使用割合は、ジアミン化合物のアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2～2当量となる割合が好ましい。分子量調整剤としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸などの酸一無水物、アニリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミンなどのモノアミン化合物、フェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどのモノイソシアネート化合物等が挙げられる。分子量調整剤の使用割合は、テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の合計100質量部に対して、20質量部以下とすることが好ましい。

[0024] ポリアミック酸（A）の合成反応は、好ましくは有機溶媒中において行われる。このときの反応温度は-20℃～150℃が好ましく、反応時間は0.1～24時間が好ましい。反応に使用する有機溶媒としては、例えば非プロトン性極性溶媒、フェノール系溶媒、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、炭化水素などを挙げることができる。特に好ましい有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド、m-クレゾール、キシレノール及びハロゲン化フェノールよりなる群から選択される1種以上を溶媒として使用するか、あるいはこれらの1種以上と、他の有機溶媒（例えばブチルセロソルブ、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど）との混合物を使用することが好ましい。有機溶媒の使用量（a）は、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの合計量（b）が、反応溶液の全量（a+b）に対して、0.1～50質量%になる量とすることが好ましい。

以上のようにして、ポリアミック酸（A）を溶解してなる反応溶液が得ら

れる。この反応溶液はそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。

[0025] ・ポリアミック酸エステル

特定重合体としてのポリアミック酸エステルは、例えば、上記合成反応により得られたポリアミック酸（A）とエステル化剤（例えばアルコール類など）とを反応させる方法；テトラカルボン酸ジエステルとジアミン化合物とを反応させる方法；テトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物とジアミン化合物とを反応させる方法、などによって得ることができる。得られるポリアミック酸エステルは、アミック酸エステル構造のみを有していてもよく、アミック酸構造とアミック酸エステル構造とが併存する部分エステル化物であってもよい。なお、ポリアミック酸エステルを溶解してなる反応溶液は、そのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸エステルを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。

[0026] ・ポリイミド

特定重合体としてのポリイミドは、例えば上記の如くして合成されたポリアミック酸（A）を脱水閉環してイミド化することにより得ることができる。ポリイミドは、その前駆体であるポリアミック酸が有していたアミック酸構造のすべてを脱水閉環した完全イミド化物であってもよく、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸構造とイミド環構造とが併存する部分イミド化物であってもよい。反応に使用するポリイミドは、そのイミド化率が20～99％であることが好ましく、30～90％であることがより好ましい。このイミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。

[0027] ポリアミック酸の脱水閉環は、例えば、ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行う。脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水

トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸のアミック酸構造の1モルに対して0.01～20モルとすることが好ましい。脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン等の3級アミンを用いることができる。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.01～10モルとすることが好ましい。脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。脱水閉環反応の反応温度は、好ましくは0～180℃である。反応時間は、好ましくは1.0～120時間である。このようにしてポリイミドを含有する反応溶液が得られる。この反応溶液は、そのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミドを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。

[0028] 特定重合体としてのポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドの溶液粘度は、濃度10質量%の溶液としたときに、10～800 mPa・sの溶液粘度を持つものであることが好ましく、15～500 mPa・sの溶液粘度を持つものであることがより好ましい。なお、当該溶液粘度（mPa・s）は、これら重合体の良溶媒（例えばγ-ブチロラクトン、N-メチルー2-ピロリドンなど）を用いて調製した濃度10質量%の重合体溶液につき、E型回転粘度計を用いて25℃において測定した値である。

ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドのGPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）は、好ましくは1,000～500,000であり、より好ましくは2,000～300,000である。また、M_wと、GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量（M_n）との比で表される分子量分布（M_w/M_n）は、好ましくは1.5以下であり、より好ましくは1.0以下である。

[0029] ・ポリオルガノシロキサン

特定重合体としてのポリオルガノシロキサン（以下「ポリオルガノシロキサン（C）」ともいう。）は、上記式（1）で表される部分構造を有するも

のであれば特に限定されない。また、ポリオルガノシロキサン (C) を合成する方法は特に制限されない。一例としては、エポキシ基を有する加水分解性のシラン化合物と、必要に応じてその他のシラン化合物とを加水分解・縮合し、次いで、上記式 (1) で表される部分構造を有するカルボン酸を反応させる方法が挙げられる。

[0030] エポキシ基を有するシラン化合物としては、例えば 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。その他のシラン化合物としては、加水分解性の化合物であれば特に制限されないが、例えばテトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物などが挙げられる。なお、シラン化合物は 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。エポキシ基を有するシラン化合物の使用割合は、ポリオルガノシロキサン (C) の合成に使用する加水分解性のシラン化合物の全量に対して、5 モル % 以上とすることが好ましく、10 モル % 以上とすることがより好ましく、20 モル % 以上とすることがさらに好ましい。

[0031] 加水分解・縮合反応は、シラン化合物の 1 種又は 2 種以上と水とを、好ましくは適当な触媒及び有機溶媒の存在下で反応させることにより行う。反応に際し、水の使用割合は、シラン化合物 (合計量) 1 モルに対して、好ましくは 1 ~ 30 モルである。使用する触媒としては、例えば酸、アルカリ金属化合物、有機塩基、チタン化合物、ジルコニウム化合物などを挙げることができる。触媒の使用量は、触媒の種類、温度などの反応条件などにより異なるが、例えばシラン化合物の合計量に対して 0.01 ~ 3 倍モルである。使

用する有機溶媒としては、例えば炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、アルコールなどが挙げられ、非水溶性又は難水溶性の有機溶媒を用いることが好ましい。有機溶媒の使用割合は、反応に使用するシラン化合物の合計 100 質量部に対して、好ましくは 10～10,000 質量部である。また、上記反応は、油浴などにより加熱して実施することが好ましい。その際、加熱温度は 130℃以下とすることが好ましく、加熱時間は 0.5～12 時間とすることが好ましい。反応終了後において、反応液から分取した有機溶媒層を、必要に応じて乾燥剤で乾燥した後、溶媒を除去することによりエポキシ基含有ポリオルガノシロキサンが得られる。

[0032] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとカルボン酸との反応は、好ましくは触媒及び有機溶媒の存在下で行われる。カルボン酸の使用割合は、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンが有するエポキシ基に対して、好ましくは 5 モル%以上、より好ましくは 10～80 モル%である。エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとカルボン酸との反応において使用するカルボン酸のうち、上記式 (1) で表される部分構造を有するカルボン酸の使用割合は、当該反応に使用するカルボン酸の全量に対して、30 モル%以上とすることが好ましく、50 モル%以上とすることがより好ましく、70 モル%以上とすることがさらに好ましい。上記式 (1) で表される部分構造を有さないカルボン酸としては、例えば (メタ) アクリル基含有カルボン酸、保護されたカルボキシル基含有カルボン酸等が挙げられる。

[0033] 上記触媒としては、例えば有機塩基、エポキシ化合物の反応を促進するいわゆる硬化促進剤として公知の化合物などを用いることができる。触媒の使用割合は、エポキシ基含有ポリシロキサン 100 質量部に対して、好ましくは 100 質量部以下である。使用する有機溶媒の好ましい具体例としては、2-ブタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及び酢酸ブチル等が挙げられる。有機溶媒は、固形分濃度が 5～50 質量%となる割合で使用する事が好ましい。上記反応における反応温度は、好ましくは 0～200℃であり、反応時間は、好ましくは

0. 1～50時間である。反応終了後においては、反応液から分取した有機溶媒層を、必要に応じて乾燥剤で乾燥した後、溶媒を除去することにより、光配向性基を有するポリオルガノシロキサン（C）を得ることができる。

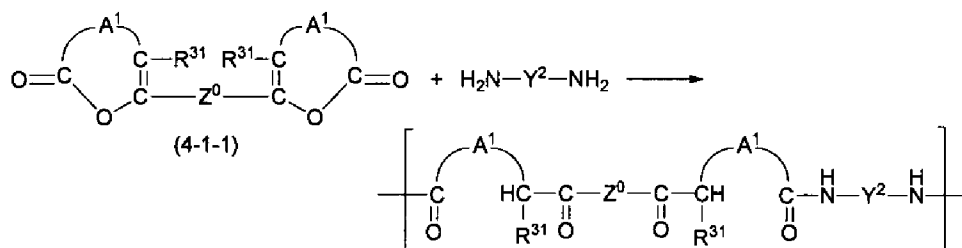
[0034] なお、ポリオルガノシロキサン（C）の合成方法は上記の加水分解・縮合反応に限らず、例えば加水分解性シラン化合物をシュウ酸及びアルコールの存在下で反応させる方法などにより行ってもよい。また、光配向性基を側鎖に有するポリオルガノシロキサンを得るには、光配向性基を有する加水分解性シラン化合物を原料に用いた重合による方法を採用してもよい。

[0035] ポリオルガノシロキサン（C）につき、GPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、500～1,000,000であることが好ましく、1,000～100,000であることがより好ましく、さらに1,000～50,000であることが好ましい。なお、ポリオルガノシロキサン（C）は1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

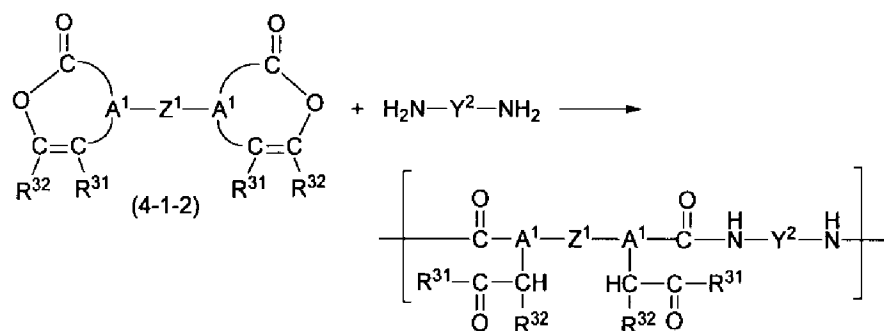
[0036] ・ポリアミド

特定重合体がポリアミドである場合、当該ポリアミドとしては、環内エノールエステル類、環外エノールエステル類、環内アシルアミドエステル類、環外アシルアミドエステル類及びオキシムエステル類よりなる群から選ばれる少なくとも一種である複素環含有化合物と、ジアミン化合物との反応生成物であるポリアミド（以下、ポリアミド（C）ともいう。）を好ましく使用することができる。ポリアミド（C）を得るための反応スキームの一例を以下に示す。

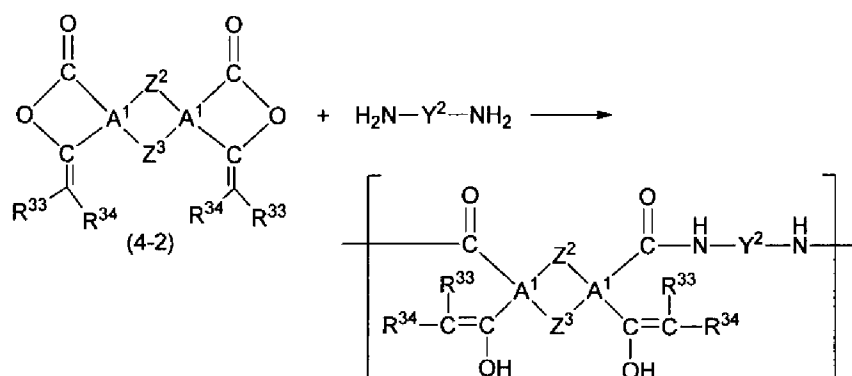
[化3]



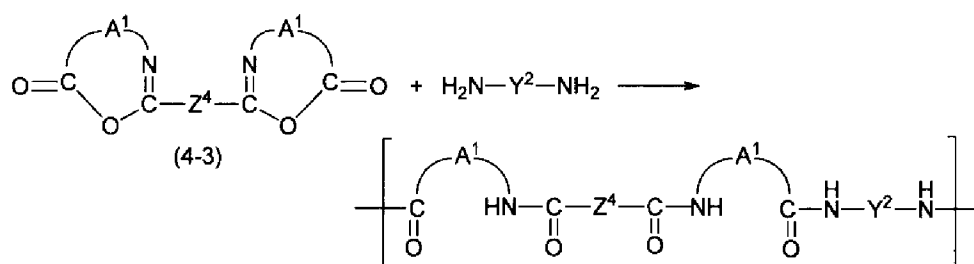
[化4]



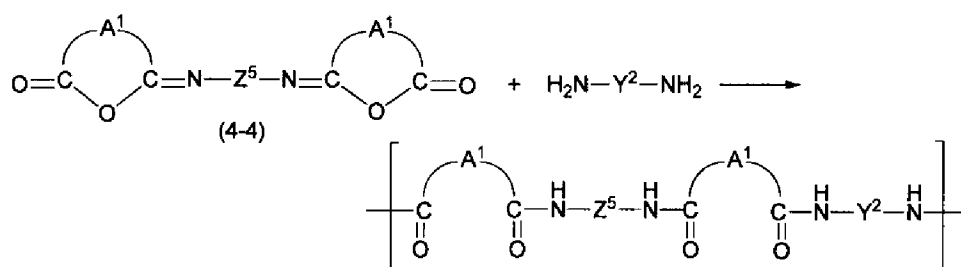
[化5]



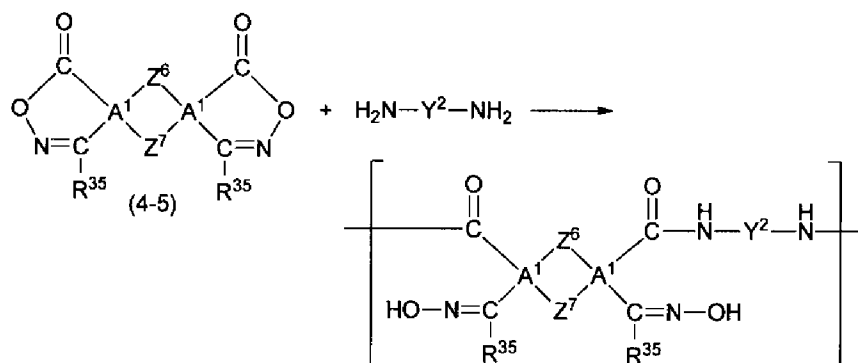
[化6]



[化7]



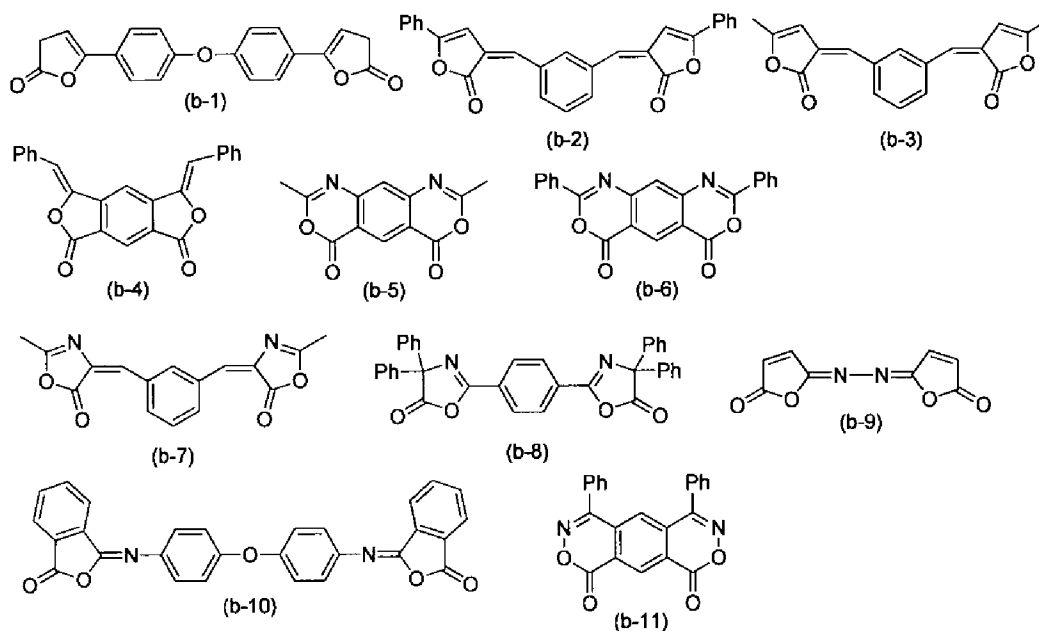
[化8]



(上記の反応スキーム中、A¹は2価の有機基であり、他の環構造に結合して当該他の環構造とともに縮合環を形成していてもよい。R³¹～R³⁵は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1以上の1価の有機基である。Z⁰～Z⁷は、それぞれ独立して2価の有機基であり、Y²は、上記式(1)で表される部分構造を有するジアミンから2個の1級アミノ基を取り除いた2価の有機基である。)

[0037] 上記式(4-1-1)、(4-1-2)及び(4-2)～(4-5)のそれぞれで表される化合物の具体例としては、例えば下記式(b-1)～式(b-11)のそれぞれで表される化合物等が挙げられる。式中、「Ph」はフェニル基を表す。

[化9]



[0038] ポリアミド（C）の合成に際し、ジアミン化合物としては、上記式（1）で表される部分構造を有するジアミンのみを使用してもよいし、その他のジアミンを併用してもよい。上記式（1）で表される部分構造を有するジアミンの使用割合は、合成に使用するジアミン化合物の全量に対して、5モル%以上とすることが好ましく、10モル%以上とすることがより好ましい。

ポリアミド（C）のGPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）は、好ましくは1,000～300,000であり、より好ましくは2,000～100,000である。分子量分布（M_w/M_n）は、好ましくは5以下であり、より好ましくは3以下である。なお、液晶配向剤の調製に使用するポリアミド（C）は、1種のみでもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0039] 本開示の液晶配向剤は、特定重合体以外のその他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、特定重合体以外の重合体、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物、官能性シラン化合物、架橋剤、酸化防止剤、金属キレート化合物、硬化促進剤、界面活性剤、充填剤、分散剤、光増感剤などが挙げられる。その他の成分の配合割合は、本開示の効果を損なわない範囲で各化合物に応じて適宜選択することができる。

[0040] 液晶配向剤の調製に際しては、低チルト角化の効果をより高くできる点で、特定重合体と共に、光配向性基を側鎖に有さない重合体（以下、重合体[P]ともいう。）を用いることが好ましい。重合体[P]は、好ましくは上記式（1）で表される部分構造を有さない重合体である。重合体[P]の主骨格は特に限定されないが、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種であることが特に好ましい。液晶配向剤中に特定重合体と重合体[P]とを含有させる場合、特定重合体の配合割合は、重合体[P]100質量部に対して、1～200質量部とすることが好ましく、5～150質量部とすることがより好ましく、10～100質量部とすることがさらに好ましい。重合体[P]は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0041] 架橋剤としては、例えば（メタ）アクリロイル基、アルケニル基、ビニルフェニル基、エポキシ基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、カルボキシ基、保護されたカルボキシ基、マレイミド基等の架橋性基を有する化合物が挙げられる。架橋剤が有する架橋性基は2個以上であることが好ましく、2～6個であることが好ましい。液晶配向剤が架橋剤を含有する場合、特定重合体は、低チルト角化と Δ チルト角特性の効果を高めるために、架橋剤が有する架橋性基と反応する基を側鎖に有していることが好ましい。架橋剤の使用割合は、液晶配向剤に含有される重合体成分の全量100質量部に対して、0.1～100質量部とすることが好ましく、0.5～70質量部とすることがより好ましい。

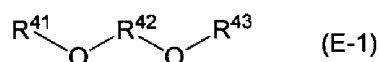
[0042] (溶剤)

液晶配向剤の調製に使用する有機溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1,2-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 γ -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、3-メトキシブチルアセテート、ジプロピレングリコール

メチルエーテルアセテート、乳酸アセチルエチル、等を挙げることができる。これらは、1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

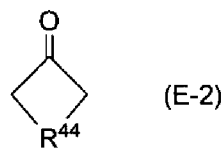
[0043] 液晶配向剤の溶剤成分としては、下記式(E-1)～式(E-5)のそれぞれで表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種であって、かつ1気圧での沸点が180℃以下である溶剤(以下、「特定溶剤」ともいう。)を使用してもよい。溶剤成分の少なくとも一部として特定溶剤を用いることにより、膜形成時の加熱を低温(例えば200℃以下)で行った場合にも表示特性に優れた液晶素子を得ることができる点で好ましい。

[化10]



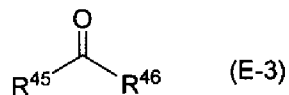
(式(E-1)中、 R^{41} は、炭素数1～4のアルキル基又は $\text{CH}_3\text{CO}-$ であり、 R^{42} は、炭素数1～4のアルカンジイル基又は $-(\text{R}^{47}-\text{O})_r-\text{R}^{48}-$ (ただし、 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ独立に炭素数2又は3のアルカンジイル基であり、 r は1～4の整数である。)であり、 R^{43} は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。)

[化11]



(式(E-2)中、 R^{44} は、炭素数1～4のアルカンジイル基である。)

[化12]



(式(E-3)中、 R^{45} 及び R^{46} は、それぞれ独立に炭素数1～8のアルキル基である。)

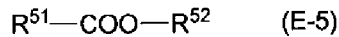
[化13]



(式(E-4)中、 R^{49} は、水素原子又は水酸基であり、 R^{50} は、 R^{49} が水

素原子の場合、炭素数 1 ～ 9 の炭化水素基であり、 $R^{4,9}$ が水酸基の場合、炭素数 1 ～ 9 の 2 価の炭化水素基又は当該炭素－炭素結合間に酸素原子を有する 2 価の基である。)

[化14]



(式 (E-5) 中、 R^{51} 及び R^{52} は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 6 の 1 価の炭化水素基又は当該炭素－炭素結合間に酸素原子を有する 1 価の基である。)

[0044] 特定溶剤の具体例としては、上記式 (E-1) で表される化合物として、例えば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モノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコール-*n*-ブチルエーテル (ブチルセロソルブ)、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル等を；

上記式 (E-2) で表される化合物として、例えばシクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンを；

上記式 (E-3) で表される化合物として、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジイソブチルケトン等を；

上記式 (E-4) で表される化合物として、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、フルフリルアルコール、フェノール、シ

クロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等のモノアルコールや、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 4-ペンタンジオール等の多価アルコールを；上記式（E-5）で表される化合物として、例えば多価アルコールの部分エステル（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジ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モノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコールの部分エステル）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸t-ブチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸2-エチルヘキシル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル等を、それぞれ挙げるができる。なお、特定溶剤としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0045] 液晶配向剤中に含まれる溶剤成分につき、特定溶剤の含有割合は、液晶配向剤中に含まれる溶剤の全量に対して、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であること

がさらに好ましく、80質量%以上であることが特に好ましい。

[0046] 液晶配向剤における固形分濃度（液晶配向剤の溶媒以外の成分の合計質量が液晶配向剤の全質量に占める割合）は、粘性、揮発性などを考慮して適宜に選択されるが、好ましくは1～10質量%の範囲である。すなわち、液晶配向剤は、後述するように基板表面に塗布され、好ましくは加熱されることにより、液晶配向膜である塗膜又は液晶配向膜となる塗膜が形成される。このとき、固形分濃度が1質量%未満である場合には、塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜が得にくくなる。一方、固形分濃度が10質量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜が得にくく、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布性が低下する傾向にある。

[0047] [工程Ⅰ：液晶配向剤を塗布する工程]

次に、基板上に上記の液晶配向剤を塗布し、次いで必要に応じて塗布面を加熱することにより基板上に塗膜を形成する。基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリ（脂環式オレフィン）などのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ（ SnO_2 ）からなるNESEA膜（米国PPG社登録商標）、酸化インジウム－酸化スズ（ In_2O_3 － SnO_2 ）からなるITO膜などを用いることができる。なお、本明細書において「塗膜」とは、液晶配向膜を形成するために基板上に塗布した液晶配向剤から溶剤の一部のみを除去した状態及び当該溶剤の全部を除去した状態の両方を含む意味である。

[0048] 液晶配向剤を塗布した後、塗布した液晶配向剤の液垂れ防止などの目的で、好ましくは予備加熱（プレバーク）が実施される。プレバーク温度は、好ましくは30～150℃であり、プレバーク時間は、好ましくは0.25～10分である。

[0049] [工程Ⅱ：上記塗膜に偏光の放射線を照射する工程]

本工程では、基板に液晶配向剤を塗布した塗布面に対し、偏光放射線を照

射することにより塗膜に液晶配向能を付与する。放射線としては、例えば150～800nmの波長の光を含む紫外線及び可視光線を用いることができる。好ましくは、200～400nmの波長の光を含む紫外線である。放射線の照射は、基板面に垂直の方向から行ってもよく、斜め方向から行ってもよく、又はこれらを組み合わせて行ってもよい。

使用する光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマレーザーなどを使用することができる。好ましい波長領域の紫外線は、光源を、例えばフィルター、回折格子等と併用する手段等により得ることができる。放射線の照射量は、好ましくは100～50,000J/m²であり、より好ましくは200～20,000J/m²である。

[0050] 本製造方法においては、工程11で塗布面に偏光放射線を照射している間、及び偏光放射線を照射した後のうち少なくともいずれかにおいて塗布面を加熱する。この加熱は、塗布面から溶剤を除去するための処理であり、以下では「本焼成」ということもある。重合体にアミック酸構造が存在する場合には、重合体中のアミック酸構造を熱イミド化することを目的として本焼成が実施されてもよい。このときの加熱温度は、プレバーク温度より高いことが好ましい。具体的には、80～300℃とすることが好ましく、より好ましくは160～250℃、特に好ましくは180～230℃である。加熱時間は、5～200分とすることが好ましく、より好ましくは10～150分、特に好ましくは15～120分である。本焼成のための加熱を偏光放射線の照射中及び偏光放射線の照射後のうち少なくともいずれかに行うことにより、得られる液晶素子において低チルト角化とΔチルト特性との両立を達成することが可能となる。この理由は必ずしも定かではないが、加熱により自己組織化（加熱再配列）が促進されたことによることが推測される。低チルト角化の改善効果が高い点及びプロセスコストの点から、加熱（本焼成）は偏光放射線を照射した後に行うことが好ましい。具体的には、予備加熱を行った後であって本焼成を行う前に塗膜に偏光放射線を照射することが好まし

い。このようにして形成される液晶配向膜の膜厚は、好ましくは0.001～1 μm である。

[0051] [工程ⅠⅠⅠ：液晶セルの構築]

続いて、上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、対向配置した2枚の基板間に液晶を配置することにより液晶セルを製造することができる。具体的には、一对の基板の周辺部をシール剤によって貼り合わせ、基板表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填した後、注入孔を封止する方法；一方の基板の液晶配向膜側の周辺部にシール剤を塗布し、さらに液晶配向膜面上の所定の数箇所に液晶を滴下した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせるとともに液晶を基板の全面に押し広げ、その後シール剤を硬化する方法（ODF方式）、などが挙げられる。

シール剤としては、例えば硬化剤及びスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂などが挙げられる。液晶としては、ネマチック液晶及びスメクチック液晶を挙げることができ、中でもネマチック液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが挙げられる。また、これらの液晶にコレステリック液晶、カイラル剤、強誘電性液晶などを添加して使用してもよい。

[0052] 続いて、必要に応じて液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせるにより液晶素子が得られる。偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と称される偏光フィルムを酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板又はH膜そのものからなる偏光板が挙げられる。

[0053] 上記で説明した製造方法により得られた液晶配向膜を具備する液晶素子は種々の用途に有効に適用することができる。具体的には、例えば、時計、携

帯型ゲーム、ワープロ、ノート型パソコン、カーナビゲーションシステム、カムコーダー、PDA、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン、各種モニター、液晶テレビ、インフォメーションディスプレイなどの各種表示装置や、調光フィルム等に用いることができる。また、本開示の液晶素子は位相差フィルムに適用することもできる。

実施例

[0054] 以下、実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0055] 以下の例において、重合体の重量平均分子量 M_w 及びエポキシ当量は以下の方法により測定した。

[重合体の重量平均分子量 M_w]：以下の装置を用いて、以下の条件におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定した結果から、標準物質として単分散ポリスチレンを用いてポリスチレン換算値として求めた。

測定装置：東ソー（株）製、型式「8120-GPC」

カラム：東ソー（株）製、「TSK gel GRCXL II」

溶媒：テトラヒドロフラン、又はリチウムブロミド及びリン酸含有のN，N-ジメチルホルムアミド溶液

試料濃度：5重量%

試料注入量：100 μ L

カラム温度：40℃

カラム圧力：68 kgf / cm^2

[エポキシ当量]：JIS C2105の「塩酸-メチルエチルケトン法」に準じて測定した。

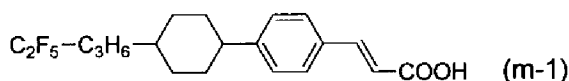
[0056] [合成例1-1]

攪拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた反応容器に、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン100.0g、メチルイソブチルケトン500g及びトリエチルアミン10.0gを仕込み

、室温で混合した。次いで、脱イオン水 100 g を滴下漏斗より 30 分かけて滴下した後、還流下で混合しつつ、80℃で6時間反応させた。反応終了後、有機層を取り出し、これを 0.2 質量%硝酸アンモニウム水溶液により洗浄後の水が中性になるまで洗浄したのち、減圧下で溶媒及び水を留去することにより、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとして重合体 (EPS-1) を粘調な透明液体として得た。この重合体 (EPS-1) につき、¹H-NMR 分析を行ったところ、化学シフト (δ) = 3.2 ppm 付近にオキシラニル基に基づくピークが理論強度どおりに得られ、反応中にエポキシ基の副反応が起こっていないことが確認された。この重合体 (EPS-1) の重量平均分子量は 2,200、エポキシ当量は 186 g/モルであった。

次いで、100 mL の三口フラスコに、上記で得た重合体 (EPS-1) 9.3 g、メチルイソブチルケトン 26 g、カルボン酸として下記式 (m-1) で表される化合物 14.3 g、及び商品名「UCAT 18X」(サンアプロ社製の 4 級アミン塩) 0.10 g を仕込み、80℃で12時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物をメタノールに投入して生成した沈殿物を回収し、これを酢酸エチルに溶解して溶液とし、該溶液を 3 回水洗した後、溶剤を留去することにより、重合体 (Si-1) を白色粉末として 23.4 g 得た。この重合体 (Si-1) の重量平均分子量 Mw は 14,200 であった。

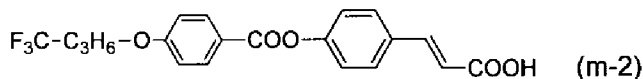
[化15]



[0057] [合成例 1-2]

合成例 1-1 において、カルボン酸として上記式 (m-1) で表される化合物 1.0 g 及び下記式 (m-2) で表される化合物 10.4 g を用いた以外は合成例 1-1 と同様の操作を実施することにより、重合体 (Si-2) を白色粉末として 20.6 g 得た。この重合体 (Si-2) の重量平均分子量 Mw は 12,700 であった。

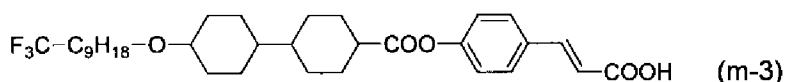
[化16]



[0058] [合成例 1 - 3]

合成例 1 - 1 において、カルボン酸として下記式 (m-3) で表される化合物 8.9 g を用いた以外は合成例 1 - 1 と同様の操作を実施することにより、重合体 (S i - 3) を白色粉末として 18.2 g 得た。この重合体 (S i - 3) の重量平均分子量 Mw は 9,700 であった。

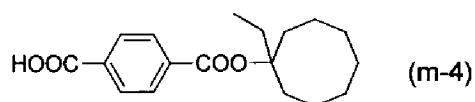
[化17]



[0059] [合成例 1 - 4]

合成例 1 - 1 において、カルボン酸として上記式 (m-3) で表される化合物 14.9 g 及び下記式 (m-4) で表される化合物 3.2 g を用いた以外は合成例 1 - 1 と同様の操作を実施することにより、重合体 (S i - 4) を白色粉末として 27.4 g 得た。この重合体 (S i - 4) の重量平均分子量 Mw は 15,200 であった。

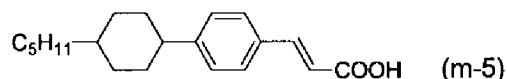
[化18]



[0060] [合成例 1 - 5]

合成例 1 - 1 において、カルボン酸として下記式 (m-5) で表される化合物 9.5 g を用いた以外は合成例 1 - 1 と同様の操作を実施することにより、重合体 (S i - 6) を白色粉末として 18.8 g 得た。この重合体 (S i - 6) の重量平均分子量 Mw は 13,900 であった。

[化19]



[0061] [合成例 1-6]

攪拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた反応容器に、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン257.9g、3-(メタクロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン86.9g、メチルイソブチルケトン500g及びトリエチルアミン10.0gを仕込み、室温で混合した。次いで、脱イオン水100gを滴下漏斗より30分かけて滴下した後、還流下で混合しつつ、80℃で6時間反応させた。反応終了後、有機層を取り出し、これを0.2質量%硝酸アンモニウム水溶液により洗浄後の水が中性になるまで洗浄したのち、減圧下で溶媒及び水を留去することにより、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとして重合体(EPS-2)を粘調な透明液体として得た。この重合体(EPS-2)につき、¹H-NMR分析を行ったところ、化学シフト(δ)=3.2ppm付近にオキシランニル基に基づくピークが理論強度どおりに得られ、反応中にエポキシ基の副反応が起こっていないことが確認された。この重合体(EPS-2)の重量平均分子量は3,000、エポキシ当量は248g/モルであった。

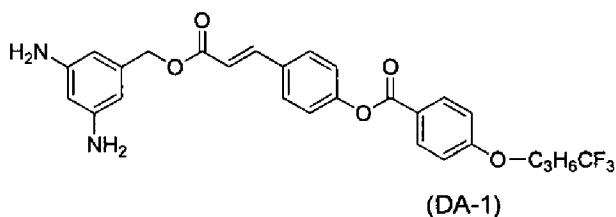
次いで、100mLの三口フラスコに、上記で得た重合体(EPS-2)8.0g、メチルイソブチルケトン26g、上記式(m-3)で表される化合物15.3g、及び商品名「UCAT 18X」(サンアプロ社製の4級アミン塩)0.10gを仕込み、80℃で12時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物をメタノールに投入して生成した沈殿物を回収し、これを酢酸エチルに溶解して溶液とし、該溶液を3回水洗した後、溶剤を留去することにより、重合体(Si-5)を白色粉末として23.2g得た。この重合体(Si-5)の重量平均分子量M_wは14,100であった。

[0062] [合成例 2-1]

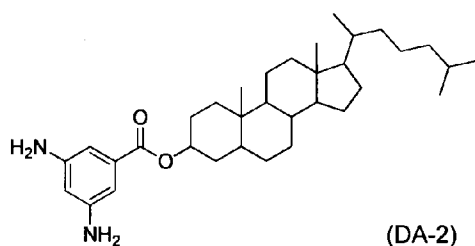
テトラカルボン酸二無水物として2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物100モル部、並びにジアミンとして下記式(DA-1)で表される化合物90モル部及び下記式(DA-2)で表される化合物10モル部をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解し、40℃で3時間

反応させることにより、ポリアミック酸として重合体（P A－1）を10質量%含有する溶液を得た。

[化20]



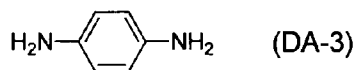
[化21]



[0063] [合成例 2－2]

テトラカルボン酸二無水物として1, 2, 3, 4－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物100モル部、並びに及びジアミンとして上記式（D A－2）で表される化合物30モル部及び下記式（D A－3）で表される化合物70モル部をNMPに溶解し、40℃で3時間反応させることにより、ポリアミック酸として重合体（P A－2）を10質量%含有する溶液を得た。

[化22]



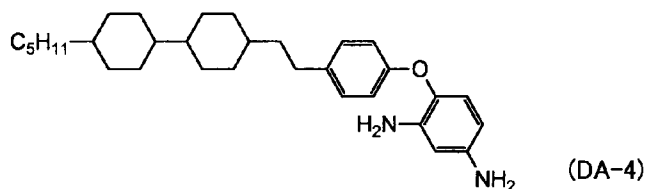
[0064] [合成例 2－3]

テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物100モル部、並びにジアミンとして上記式（D A－2）で表される化合物20モル部及び上記式（D A－3）で表される化合物80モル部をNMPに溶解し、40℃で3時間反応させることにより、ポリアミック酸として重合体（P A－3）を10質量%含有する溶液を得た。

[0065] [合成例 2－4]

テトラカルボン酸二無水物として 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 100 モル部、並びにジアミンとして上記式 (DA-2) で表される化合物 15 モル部、上記式 (DA-3) で表される化合物 70 モル部及び下記式 (DA-4) で表される化合物 15 モル部を NMP に溶解し、40℃で3時間反応させることにより、ポリアミック酸として重合体 (PA-4) を 10 質量%含有する溶液を得た。

[化23]



[0066] [合成例 2-5]

重合体 (PA-1) を NMP に溶解して濃度 10 質量%の溶液とし、ここにピリジン及び無水酢酸を、重合に使用したテトラカルボン酸二無水物 1 モルに対してそれぞれ 1 モルずつ添加し、100℃において8時間脱水閉環反応を行った。反応終了後の反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。回収した沈殿物をメタノールで洗浄した後、減圧下 40℃において15時間乾燥することにより、ポリイミドである重合体 (PI-1) を得た。得られた重合体 (PI-1) のイミド化率は 60%であった。

[合成例 2-6]

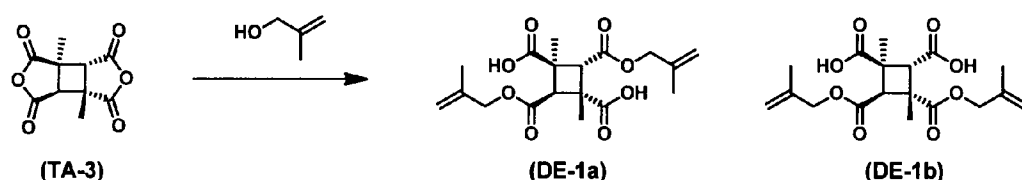
重合体 (PA-1) に代えて重合体 (PA-2) を用いた以外は合成例 2-5 と同様の操作を行うことにより重合体 (PI-2) を得た。得られた重合体 (PI-2) のイミド化率は 70%であった。

[0067] [合成例 3-1]

窒素導入管、還流冷却管、及び温度計を備えた 200 mL 三口フラスコに、下記式 (TA-3) で表される化合物を 22.42 g (100 mmol)、テトラヒドロフランを 100 mL、ピリジンを 0.79 g (10.0 mmol) 入れ、窒素気流下で攪拌して懸濁させた。この懸濁液に β -メタリル

アルコール 15.14 g (210 mmol) を加え、室温で 2 時間攪拌した。さらに 60℃ で 8 時間反応させ、無色透明な溶液を得た。この反応溶液を 60℃ で減圧濃縮し、さらに真空乾燥し、下記式 (DE-1a) で表される化合物と下記式 (DE-1b) で表される化合物との混合物 (以下、DE-1a/b という。) 36.84 g を得た。

[化24]



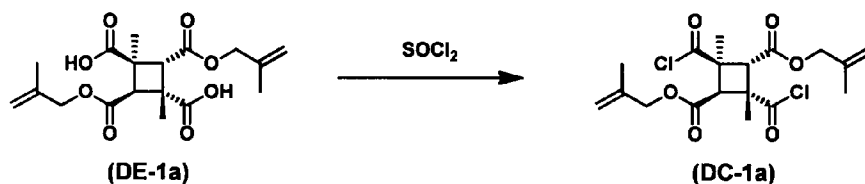
[0068] [合成例 3-2]

窒素導入管及び還流冷却管を備えた 100 mL ナスフラスコに、DE-1a/b を 18.42 g (50.0 mmol)、トルエンを 100 mL 入れ、80℃ で 30 分間攪拌した。その後、攪拌しながら室温まで冷却し、さらに室温で 30 分間攪拌した。得られた懸濁液をろ過し、トルエン 5 mL で 2 回洗浄した。得られた固体を 60℃ で真空乾燥し、白色粉末の化合物 (DE-1a) 15.47 g を得た (42.0 mmol、収率 84%)。

[0069] [合成例 3-3]

窒素導入管、還流冷却管、及び温度計を備えた 500 mL 三口フラスコに、化合物 (DE-1a) を 14.74 g (40.0 mmol)、ヘプタンを 80 mL、ピリジンを 0.032 g (0.40 mmol) 入れ、窒素気流下 75℃ で攪拌した。塩化チオニル 14.28 g (120 mmol) を 20 分かけてゆっくり滴下し、反応の進行に伴う発泡を確認した。滴下終了後、75℃ で 2 時間反応させ、無色透明な溶液を得た。この反応溶液を 60℃ で減圧濃縮し、過剰の塩化チオニルを留去した。得られた液体にヘプタン 80 mL を加えて室温で攪拌し、析出した不溶分をろ過により除去した。このろ液を 60℃ で減圧濃縮し、さらに高真空下 60℃ で 4 時間乾燥し、無色透明液体の下記式 (DC-1a) で表される化合物 15.89 g を得た (39.2 mmol、収率 98%)。

[化25]



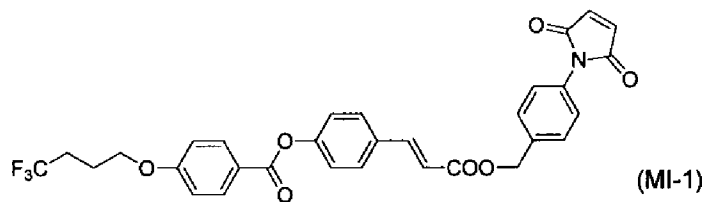
[0070] [合成例 3 - 4]

窒素導入管及び温度計を備えた 50 mL 三口フラスコに、上記式 (DC-1a) で表される化合物を 3.89 g (9.6 mmol)、上記式 (DA-1) で表される化合物を 5.19 g (10.0 mmol)、NMP を 58.2 g、トリエチルアミンを 0.51 g (5.0 mmol) 入れ、約 10℃ に冷却し、トリアジン系脱水縮合剤である DMT-MM を 8.30 g (30.0 mmol) 加え、窒素気流下室温で 24 時間反応させた。得られた重合溶液を NMP により希釈し、メタノール中に攪拌しながらゆっくり注ぎ凝固させた。沈殿した固体を回収し、メタノール中で攪拌洗浄を 2 回繰り返し、60℃ で真空乾燥し、白色粉末のポリアミック酸エステル (PAE-1) を得た。この重合体の数平均分子量 M_n は 11,000、分子量分布 M_w/M_n は 3.0 であった。

[0071] [合成例 4]

下記式 (MI-1) で表される化合物 5.00 g (8.6 mmol)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート 3.39 g (17.3 mmol)、メタクリル酸 0.74 g (8.6 mmol)、及び 4-ビニル安息香酸 1.28 g (8.6 mmol)、ラジカル重合開始剤として 2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.31 g (1.3 mmol)、連鎖移動剤として 2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン 0.52 g (2.2 mmol)、並びに溶媒としてテトラヒドロフラン 25 mL を加え、窒素下 70℃ で 5 時間重合した。n-ヘキサンに再沈殿した後、沈殿物を濾過し、室温で 8 時間真空乾燥することで目的の重合体 (StMI-1) を得た。GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 30,000、分子量分布 M_w/M_n は 3 であった。

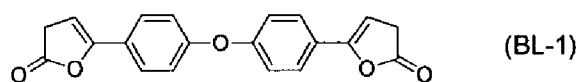
[化26]



[0072] [合成例5]

窒素下、100 mL ニ口フラスコに、下記式 (BL-1) で表される複素環化合物 3.34 g (10 mmol) を NMP 30 g に溶解し、ジアミン化合物として上記式 (DA-1) で表される化合物 5.66 g (11 mmol) を加えて、60℃で4時間反応を行った。得られたポリアミド（これを重合体 (P-1) とする。）を NMP にて 10 質量% となるように調製した。

[化27]



[0073] [実施例1]

(1) 液晶配向剤の調製

上記合成例 1-1 で得た重合体 (Si-1) 20 質量部、上記合成例 2-2 で得た重合体 (PA-2) 100 質量部を混合し、これに N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 及びブチルセロソルブ (BC) を加え、溶媒組成が NMP : BC = 50 : 50 (質量比)、固形分濃度が 4.0 質量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより液晶配向剤を調製した。

(2) 液晶配向膜の形成

ITO 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、上記実施例で調製した液晶配向剤をスピナーにより塗布し、80℃のホットプレートで1分間プレバークを行い、膜厚 0.08 μm の塗膜を形成した。次いで、この塗膜表面に、Hg-Xe ランプ及びグランテラープリズムを用いて 313 nm の輝線を含む偏光紫外線 200 J/m² を、基板法線から 40° 傾いた方向から室温で照射した。次いで、庫内を窒素置換したオープン中、16

0℃で40分間加熱（本焼成）して液晶配向膜とした。同じ操作を繰り返して、液晶配向膜を形成した基板を一对（2枚）作成した。

[0074] （3）液晶表示素子の製造

上記（2）で液晶配向膜を形成した基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径3.5 μm の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、一对の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、ネガ型液晶（メルク社製、MLC-6608）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と45°の角度をなすように貼り合わせるにより液晶表示素子を製造した。

[0075] （4）プレチルト角の測定

上記（3）で得られた液晶表示素子につきプレチルト角を測定した。プレチルト角の測定は、非特許文献「T. J. Scheffer et. al. J. Appl. Phys. v o. 19, p. 2013(1980)」に記載の方法に準拠して、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法により液晶分子の基板面からの傾き角の値を測定し、これをプレチルト角[°]とした。その結果、プレチルト角は87.3°であった。ここでプレチルト角が86.0°以上87.0°未満の場合を「A」、87.0°以上87.5°未満の場合を「B」、87.5°以上88.0°未満の場合を「C」、88.0°以上89.0°未満の場合を「D」、89.0°以上90.0°以下の場合を「E」とした。EからAにいくほど低チルト角化が促進されたといえる。なお、86.0°未満の場合には評価不可とした。

[0076] （5） Δ チルトの測定

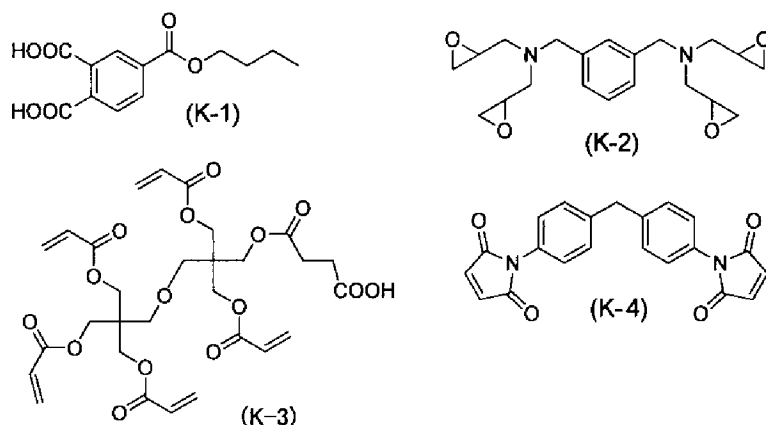
上記（3）で得られた液晶表示素子につき、交流電圧（AC）7Vを室温

で20時間印加し、電圧印加前後のプレチルト角差 (Δ チルト $[\text{°}]$) を測定した。その結果、 Δ チルトは 0.38° であった。ここで Δ チルト角が 0.1° 未満の場合を「A」、 0.1° 以上 0.2° 未満の場合を「B」、 0.2° 以上 0.3° 未満の場合を「C」、 0.3° 以上 0.4° 未満の場合を「D」、 0.4° 以上の場合を「E」とした。EからAにいくほど Δ チルトが小さく、液晶表示素子の信頼性に優れているといえる。

[0077] [実施例2～16、比較例1～4]

液晶配向剤の調製に使用する重合体成分の種類及び量（質量部）、並びに添加剤の種類及び量（質量部）を下記表1に示す通り変更した以外は、上記実施例1と同じ溶剤比及び固形分濃度で液晶配向剤をそれぞれ調製した。表1中の添加剤はそれぞれ、下記式（K-1）～（K-4）のそれぞれで表される化合物である。

[化28]



[0078] また、使用する液晶配向剤を下記表1の通りに変更した点、及び本焼成の条件を下記表1の通りとした点以外は、実施例1と同様にして液晶表示素子を製造するとともに、実施例1と同じくプレチルト角、 Δ チルトの評価を行った。それらの結果を下記表1に示した。なお、本焼成のタイミングを「UV照射中」と示した例では、本焼成を開始してから数分後にホットプレート上で偏光放射線を照射し、照射後も引き続きホットプレート上で各加熱時間（下記表1に記載の本焼成の時間（分））が経過するまで加熱した状態を保持した。「UV照射前」と示した例では、液晶配向膜を基板上に形成する際

には、実施例1と同じ条件でプレバークを行い、その後偏光紫外線を照射せずに本焼成を行った後、塗膜に対し、偏光紫外線を室温で照射することにより液晶配向膜を形成した。

[0079] [表1]

	配向剤 名称	光配向性側鎖含有重合体		重合体[P]		本焼成		添加剤		セル評価	
		名称	量 (質量部)	名称	量 (質量部)	タイミング	温度 (°C)	時間 (分)	名称	量 (質量部)	プレチルト角 Δチルト
実施例1	A-1	Si-1	20	PA-2	100	UV照射後	160	40	—	—	D
実施例2	A-2	Si-2	5	PA-3	100	UV照射中	100	120	—	—	D
実施例3	A-3	Si-2	30	PA-4	100	UV照射中	120	100	—	—	D
実施例4	A-4	Si-2	50	PI-2	100	UV照射中	160	80	—	—	C
実施例5	A-5	Si-2	70	PA-2	100	UV照射中	250	10	—	—	A
実施例6	A-6	Si-3	10	PA-2	100	UV照射後	180	40	—	—	C
実施例7	A-7	Si-3	15	PA-2	100	UV照射後	200	40	K-1	1	B
実施例8	A-8	Si-3	20	PA-2	100	UV照射後	230	40	—	—	A
実施例9	A-9	Si-4	10	PA-3	100	UV照射後	200	40	K-2	3	A
実施例10	A-10	Si-5	25	PA-4	100	UV照射後	200	30	K-3	40	A
実施例11	A-11	Si-3	40	PA-2	100	UV照射後	180	40	K-2	20	A
実施例12	A-12	PA-1	10	PA-2	100	UV照射後	160	40	—	—	D
実施例13	A-13	PAE-1	10	PA-2	100	UV照射後	160	40	—	—	D
実施例14	A-14	PI-1	10	PA-3	100	UV照射後	160	40	—	—	D
実施例15	A-15	SMI-1	10	PA-3	100	UV照射後	160	40	K-4	10	D
実施例16	A-16	PAD-1	10	PA-3	100	UV照射後	160	40	—	—	D
比較例1	B-1	Si-6	100	PA-2	100	UV照射前	160	50	—	—	E
比較例2	B-2	Si-6	50	PI-2	100	UV照射後	160	30	—	—	E
比較例3	B-2	Si-1	70	PI-2	100	UV照射前	160	40	—	—	D
比較例4	B-2	Si-6	20	PI-2	100	UV照射中	160	40	—	—	E

[0080] 表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 16 の液晶素子は、低チルト角化と Δ チルト特性を両立できるものとなっていた。これに対し、比較例 1 ～ 4 は、プレチルト角が 88.0 % 以上の高い値を示し、実施例に比べて低チルト角化が十分でなかった。また、比較例 1, 2, 4 では、 Δ チルト特性が実施例より劣っていた。

[0081] 本開示は、実施形態に準拠して記述されたが、本開示は上記実施形態や構造に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。

請求の範囲

- [請求項1] [I] 下記式 (1) で示される部分構造を有する重合体を含有する液晶配向剤を基板に塗布する工程と、
- [I I] 前記基板の塗布面に偏光放射線を照射する工程と、を含み、
- 前記偏光放射線の照射時及び前記偏光放射線の照射後の少なくともいずれかに前記塗布面を加熱する、液晶配向膜の製造方法。
- $*-R^1-R^2 \cdots (1)$
- (式中、 R^1 は光配向性基、 R^2 は炭素数 1 ～ 40 のアルキル基の炭素原子に結合する少なくとも 1 個の水素原子がハロゲン原子で置換された基、 $*$ は結合手、である。)
- [請求項2] 前記塗布面の加熱温度が 160℃ 以上である、請求項 1 に記載の液晶配向膜の製造方法。
- [請求項3] 前記塗布面の加熱温度が 180℃ 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向膜の製造方法。
- [請求項4] 上記式 (1) で示される部分構造を有する重合体は、重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリイミド、ポリオルガノシロキサン及びポリアミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液晶配向膜の製造方法。
- [請求項5] 架橋剤をさらに含有し、
- 上記式 (1) で示される部分構造を有する重合体は、前記架橋剤が有する架橋性基と反応する基を有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の液晶配向膜の製造方法。
- [請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の製造方法によって得られた液晶配向膜を具備する液晶素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G59/16(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G02F1/1337, C08G59/16, C08G73/10

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/051207 A1 (JSR CORPORATION) 23 April 2009, page 4, line 20 to page 35, line 3 & KR 10-2010-0057086 A & CN 101809066 A & TW 200922974 A	1-6
X A	JP 2009-294333 A (JSR CORPORATION) 17 December 2009, paragraphs [0009]-[0096] (Family: none)	1-4, 6 5



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
17 April 2018 (17.04.2018)

Date of mailing of the international search report
01 May 2018 (01.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007184

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-528486 A (ELSICON, INC.) 22 September 2005, paragraphs [0013]-[0214], fig. 1 & US 2003/0232927 A1, paragraphs [0016]-[0171], fig. 1 & WO 2003/102045 A1 & CN 102770464 A & KR 10-0973365 B1 & TW 200401006 A	1, 4, 6 2-3, 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G59/16(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337, C08G59/16, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/051207 A1（JSR株式会社）2009.04.23, 第4頁第20行—第35頁第3行 & KR 10-2010-0057086 A & CN 101809066 A & TW 200922974 A	1-6
X A	JP 2009-294333 A（JSR株式会社）2009.12.17, 段落[0009]—[0096] (ファミリーなし)	1-4, 6 5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.04.2018

国際調査報告の発送日

01.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

磯崎 忠昭

2 L

5709

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2005-528486 A (エルシコン・インコーポレーテッド) 2005. 09. 22, 段落 [0 0 1 3] - [0 2 1 4]、[図 1] & US 2003/0232927 A1: [0016]-[0171], FIG. 1 & WO 2003/102045 A1 & CN 102770464 A & KR 10-0973365 B1 & TW 200401006 A	1, 4, 6 2-3, 5