

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/111117 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088539
- (22) 国際出願日: 2016年12月22日(22.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-254920 2015年12月25日(25.12.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉山 崇明(SUGIYAMA, Takaaki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 後藤 耕平(GOTO, Kohhei); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 芦澤 亮一(ASHIZAWA, Ryoichi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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: Provided is a liquid crystal alignment agent for obtaining a liquid crystal alignment film capable of reducing liquid crystal non-uniformities generated in an ODF scheme and the like. A liquid crystal alignment agent characterized in containing at least one type of polymer selected from the group consisting of: a polyamic acid obtained by reacting a tetracarboxylic acid dianhydride component and a diamine component containing a diamine having a crown ether structure and an aromatic ring, and a diamine having a side chain for expressing a liquid crystal pretilt angle; and a polyimide obtained by imidizing the polyamic acid.

(57) 要約: ODF方式などで発生する液晶配向ムラを軽減できる液晶配向膜を得るための液晶配向剤を液晶配向剤を提供する。クラウンエーテル構造と芳香族環を有するジアミンと液晶のプレチルト角を発現させる側鎖を有するジアミンとを含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分とを反応させて得られるポリアミク酸、及び該ポリアミク酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

WO 2017/111117 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、液晶配向膜を作製する際に用いる液晶配向剤、液晶配向膜、及びそれを用いた液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 現在、液晶表示素子としては、電極上に液晶配向膜を形成した2枚の電極基板の間で正の誘電異方性を有するネマチック液晶の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に90° 振れた、いわゆるツイストネマチック（TN）型液晶表示素子や片側の基板に電極を櫛歯状に形成し、電界を基板面に対して横方向に発生させることにより液晶を駆動する、インプレーンスイッチング（IPS）型液晶表示素子がある。また、これらとは別に、負の誘電異方性を有するネマチック液晶を基板面に対して垂直に配向させた垂直（VA）型液晶表示素子も開発されている。これらの液晶表示素子に用いられる液晶配向膜は、主にポリイミド系の液晶配向膜が用いられており、種々の構造のポリイミド系配向膜（例えば特許文献1 参照）が開発されている。

[0003] 液晶表示素子の作製には、液晶配向膜が形成された基板2枚の間（セルギャップ）に、液晶を充填する工程が必要である。これまで、液晶充填には大気圧と真空の圧力差を利用して、2枚の基板間に液晶を充填する真空注入方式が一般的であった。しかしながら、この方式の場合、液晶注入口が基板の片側だけに設けられるため、セルギャップが3～5 μmの基板間に液晶を充填するために、長い時間が必要とされるため、液晶表示素子の製造工程の簡略化が難しかった。このことは、特に、液晶TVや大型モニターの製造においては大きな問題となっていた。

そこで、上述の真空注入方式における問題点を解決するために、液晶滴下方式（ODF方式）が開発された。この方式は液晶配向膜が形成された基板上に液晶を滴下し、真空中でもう片方の基板と張り合わせた後、シール材を

UV硬化させることにより、液晶を充填する方式である。

[0004] 他方、液晶表示素子の高精細化が深化するにつれて、表示ムラを抑制することが必要となってきた。液晶滴下方式においては、液晶の滴下量低減や張り合わせ時の真空度向上等の、吸着水や不純物の影響を軽減するような製造工程の最適化により解決されてきた。しかしながら、液晶表示素子製造ラインが大型化するに伴い、これまでの製造工程の最適化では表示ムラを抑制できなくなっており、従来よりも配向ムラが軽減できる液晶配向膜が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開平 1 1 - 2 4 9 1 4 8 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ODF方式では、液晶を直接配向膜上に滴下するため、液晶滴下時に配向膜に物理的なストレスがかかることや、パネル全域に液晶を充填する必要上、液晶の滴下点を増やす必要がある。そのため、液晶滴下部や液晶の液滴が隣接する液滴と接する部分に、滴下跡や格子ムラといった、いわゆる配向ムラが発生し、これを液晶表示素子とした場合に、配向ムラ起因の表示ムラが発生する問題があった。この配向ムラは基板上に形成された液晶配向膜表面に付着した吸着水や不純物が、ODF工程において滴下された液晶により掃き寄せられることで、液晶滴下部や液晶の液滴同士が接する部分で吸着水や不純物の量が異なることにより、発生すると考えられる。

[0007] 本発明は、上記の事情を鑑みなされたものであり、本発明が解決しようとする課題は、ODF方式で発生する液晶配向ムラを軽減できる液晶配向膜を形成する液晶配向剤を提供し、更には、ODF方式で発生する液晶配向ムラに起因する、表示ムラを軽減した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

[0008] 本発明者は鋭意研究を行った結果、上記の課題を達成する本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の要旨を有するものである。

1. クラウンエーテル構造と芳香族環を含有するジアミンと液晶のプレチルト角を発現させる側鎖を有するジアミンとを含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分とを反応させて得られるポリアミック酸、及び該ポリアミック酸のイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。
2. 上記記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。
3. 上記記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

発明の効果

[0009] 本発明の液晶配向剤によれば、液晶が液晶滴下（ODF）方式で液晶セルに充填される液晶表示素子などで発生する液晶配向ムラを軽減できる液晶配向膜を得ることができる。更には、ODF方式などで発生する液晶配向ムラに起因する表示ムラを軽減した液晶表示素子を得ることができる。

本発明の液晶配向剤により何故にODF方式などで発生する液晶配向ムラが軽減されるかについては、必ずしも明らかではないが、本発明の液晶配向剤の原料に使用されるクラウンエーテルは大環状のアルキルエーテル構造を有しているため、従来、使用されるカルボキシル基や塩基性の複素環構造を有する構造（国際公開公報W02011-010619, W02012-014898参照）に比べて疎水性が高く、吸着水や不純物の影響を受けにくい結果として、液晶配向ムラが発生しにくくなると考えられる。

発明を実施するための形態

[0010] <クラウンエーテル構造と芳香族環を含有するジアミン>

かかるクラウンエーテル構造と芳香族環を含有するジアミン（以下、特定ジアミン1ともいう。）は、クラウンエーテル構造と芳香環構造とを有する限り、その構造は限定されない。しかし、過度に、嵩高い構造あるいは分子量の大きな環を有する場合には液晶配向性を乱す可能性があるため、分子量

が250～1500であるのが好ましく、特に250～1000がより好ましい。

[0011] ここで、芳香環は、同素環でも複素環のいずれでもよく、同素環の場合は、同素環芳香族化合物の水素原子を1個取り去った残基であり、また、複素環の場合には、例えば、窒素原子含有複素環芳香族化合物の場合は、窒素原子含有複素環芳香族化合物の水素原子を1個取り去った残基を意味する。

上記の同素環芳香族化合物の具体例としては、シクロペンタジエン、ベンゼン、アズレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ナフタセン、ベンゾピレン、ペリレン、ペンタセン、フェナレン、インデン、フルオレン、ビフェニレンなどが挙げられる。

[0012] また、上記の複素環である、窒素原子含有複素環芳香族化合物の具体例としては、ピロール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、イソキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールトリアゾール、テトラゾール、インドール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾール、キノリン、イソキノリン、チノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、ナフチリジン、プテリジン、プリン、クマリン、イソクマリン、カルバゾール、アクリジン、フェナントロリン、チエノピリジン、フロピリジン、インドリジン、キノリジン、カルボリン等が挙げられる。また、ピロール、ピラゾール、イミダゾールなどにおけるN-H部位は、そのままだも又はメチル化などのアルキル化されていてもよい。

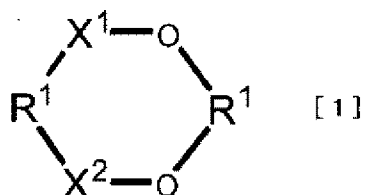
[0013] 上記の同素環芳香族化合物又は窒素原子含有複素環芳香族化合物における環を構成する炭素原子上又は窒素原子上の水素原子は置換されていてもよい。置換基の種類や数は特に限定されないが、メチル基、エチル基、アルコキシル基、メトキシ基、エトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基等の比較的分子量の小さな電子供与性の置換基や、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基等の比較的分子量の小さな電子吸引性の置換基が電子の授受を活性化させ

るため好ましい。同素環芳香族化合物又は複素環芳香族化合物における置換基の位置は特に限定されないが、含窒素複素環芳香族化合物の場合、置換基の位置は窒素原子と隣り合わない位置が好ましい。

[0014] 一方、液晶配向膜としたときの液晶配向性やラビング耐性、また合成のし易さなどの観点からは無置換、又はメチル基やエチル基などの比較的小さな置換基で置換された同素環芳香族化合物又は窒素原子含有複素環芳香族化合物が好ましい。

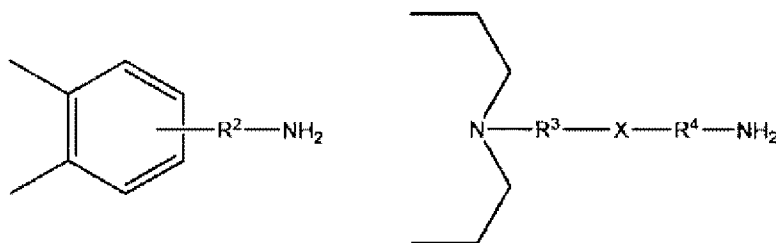
本発明において、特定ジアミン 1 の好ましい例としては、下記の式 (1) で表わされるジアミンが挙げられる。

[0015] [化1]



式 (1) 中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立して、単結合若しくは $-(OCH_2CH_2)_n-$ を表す。ここで、 n は、1～6の整数、好ましくは1～4の整数を表す。 R^1 は以下の2つの構造のうちいずれかを表す。なお、2つの R^1 は同一でも異なってもよい。

[0016] [化2]



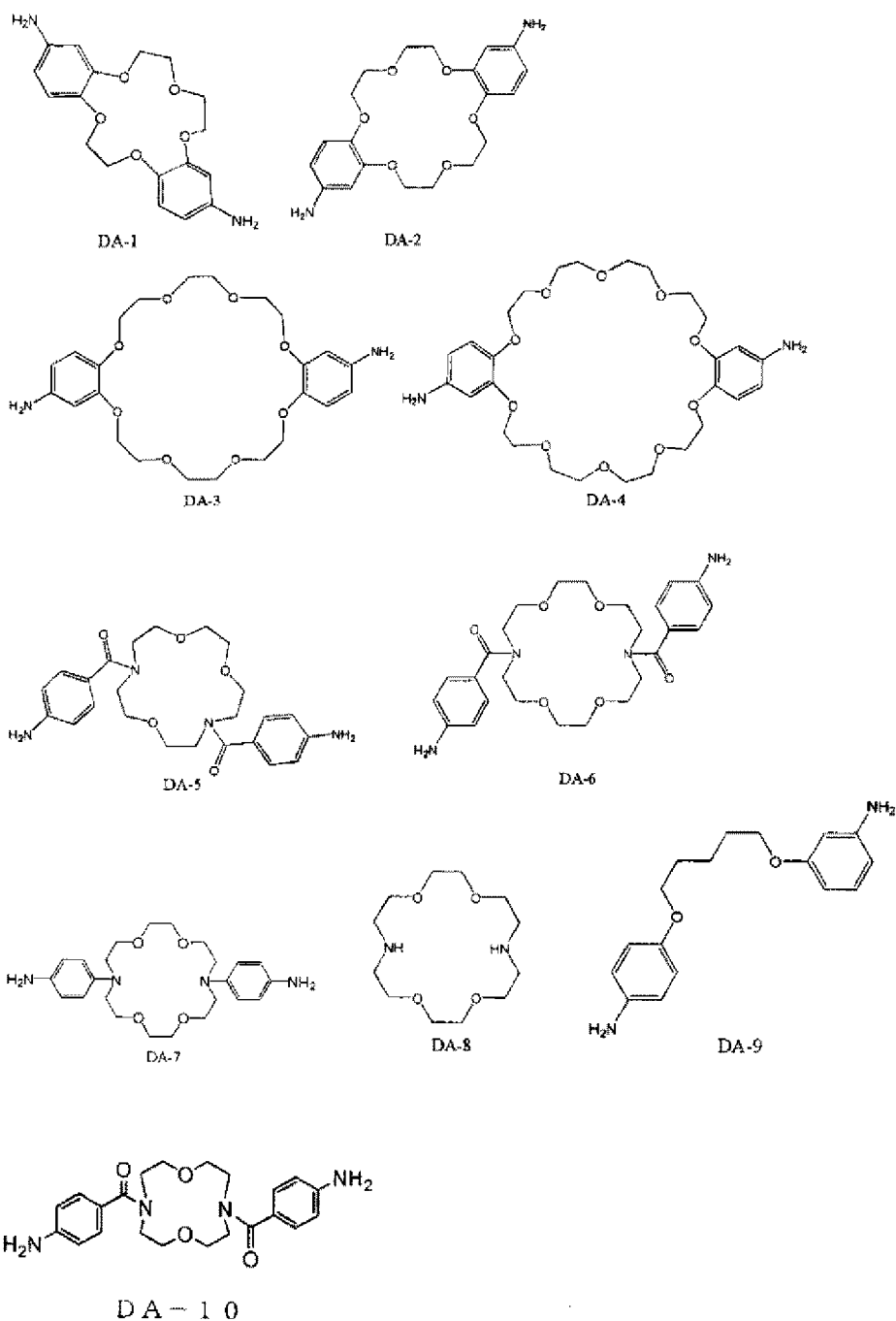
[0017] 上記 R^1 を表す式中、 R^2 及び R^4 は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数1～5のアルキレン基を表し、 R^3 は単結合、炭素数1～5のアルキレン基又はカルボニル基を表し、 X は芳香環を表す。

芳香環としては、ベンゼン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジ

ン、トリアジンピロール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール、ピラゾール、又はトリアゾールが好ましい。なかでも、ベンゼンが好ましい。

[0018] 特定ジアミン 1 の好ましい具体例としては、以下の DA-1～DA-10 が挙げられる。なかでも、DA-2、DA-3、DA-6 又は DA-7 が好ましい。

[化3]

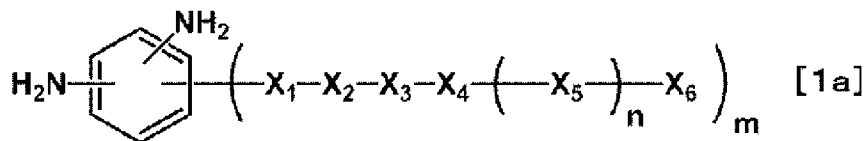


[0019] 特定ジアミン 1 は、ポリアミック酸の合成に使用するジアミン成分（1 mol）に対して 10～80 mol% であることが好ましく、より好ましくは 10～70 mol% であり、特に好ましくは 20～50 mol% である。

[0020] <液晶のプレチルト角を発現させる側鎖を有するジアミン>

液晶のプレチルト角を発現させる側鎖を有するジアミン（以下、特定ジアミン 2 ともいう。）としては、長鎖アルキル基、パーフルオロアルキル基、芳香族環状基、脂肪族環状基若しくはこれらを組み合わせた置換基、又はステロイド骨格基などを有するジアミンを挙げられ、それらは下記一般式にて表すことができる。

[0021] [化4]



[0022] X_1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-$ （ a は 1～10 の整数である）、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、又は単結合より選ばれる 2 価の有機基である。 X_2 は単結合、又は $-(\text{CH}_2)_b-$ （ b は 1～10 の整数である）より選ばれる 2 価の有機基である。 X_3 は単結合、 $-(\text{CH}_2)_c-$ （ c は 1～10 の整数である）、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、又は $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ より選ばれる 2 価の有機基である。 X_4 はベンゼン環、シクロヘキシル環、又は複素環から選ばれる 2 価の環状基、又は、ステロイド骨格を有する炭素数 12～25 の 2 価の有機基を示し、前記環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシル基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルキル基、又は炭素数 1～3 のフッ素含有アルコキシル基、フッ素原子から選ばれるもので置換されていても良い。

[0023] X_5 はシクロヘキシル環、ベンゼン環、又は複素環から選ばれる 2 価の環状基を示し、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1～3 のアルキル

基、炭素数 1～3 のアルコキシル基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルキル基、又は炭素数 1～3 のフッ素含有アルコキシル基、フッ素原子から選ばれるもので置換されていてもよい。n は 0～4 の整数である。

X_6 は炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 1～18 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1～18 のアルコキシル基、炭素数 1～18 のフッ素含有アルコキシル基又は水素原子であり、m は 1～4 の整数である。

[0024] X_1 は、なかでも、単結合、 $-(CH_2)_a-$ (a は 1～10 の整数である)、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、又は $-COO-$ は、側鎖構造を合成しやすいので好ましい。より好ましくは、単結合、 $-(CH_2)_a-$ (a は 1～10 の整数である)、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、又は $-COO-$ である。更に好ましくは、単結合、 $-(CH_2)_a-$ (a は 1～10 の整数である)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ である。

X_2 は、なかでも、単結合、又は $-(CH_2)_b-$ (b は 1～10 の整数である) が好ましい。

X_3 は、なかでも、単結合、 $-(CH_2)_c-$ (c は 1～10 の整数である)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ は、合成しやすいので好ましい。より好ましくは、単結合、 $-(CH_2)_c-$ (c は 1～10 の整数である)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ である。

[0025] X_4 は、なかでも、ベンゼン環、シクロヘキシル環、すなわち、フェニレン基、シクロヘキシレン基、又はステロイド骨格を有する炭素数 12～25 の有機基が好ましい。

X_5 は、なかでも、ベンゼン環、又はシクロヘキシル環が好ましい。

X_6 は、なかでも、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 1～10 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1～18 のアルコキシル基、又は炭素数 1～10 のフッ素含有アルコキシル基が好ましい。より好ましくは、炭素数 1～12 のアルキル基、又は炭素数 1～12 のアルコキシル基である。更に好ましくは、炭素数 1～9 のアルキル基、又は炭素数 1～9 のアルコキシル基である。

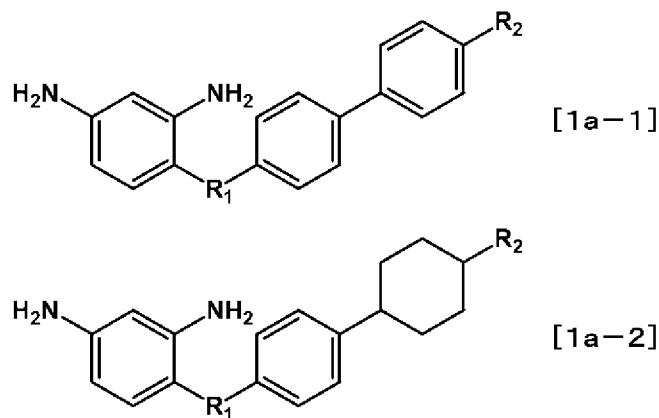
n は、好ましくは、0～2 の整数である。m は、好ましくは、1～2 の整

数である。

[0026] 式 [1] における X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 n の好ましい組み合わせは、国際公開公報 WO 2011/132752 (2011. 10. 27 公開) の 11 頁～32 頁の表 1～表 42 に掲載される (1-1)～(1-629) と同じ組み合わせが挙げられる。

以下に、液晶のプレチルト角を発現させる側鎖を有するジアミン化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

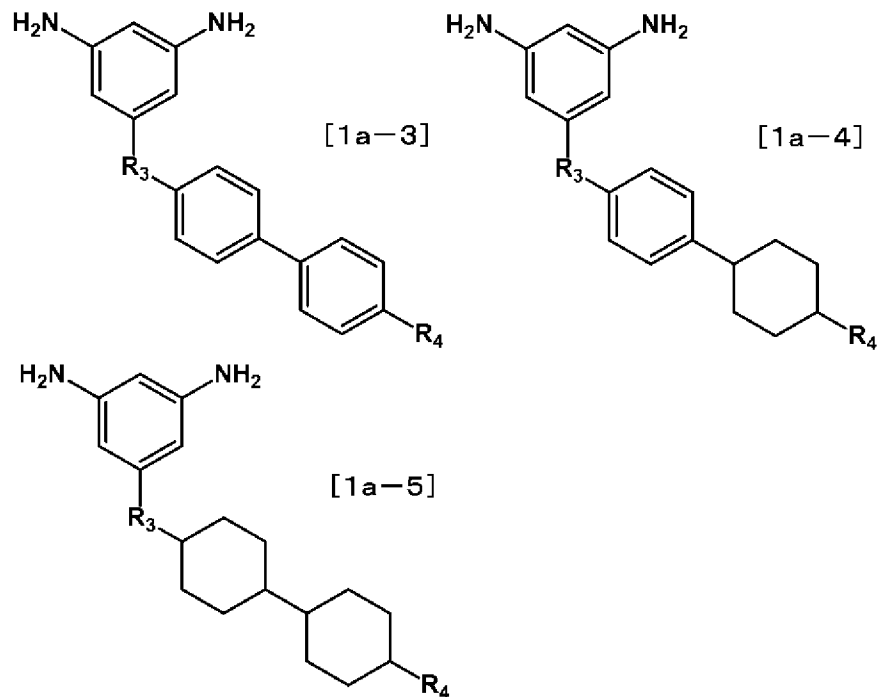
[0027] [化5]



上記式 [1a-1]、式 [1a-2] 中、 R_1 は、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ を示し、 R_2 は炭素数 1 以上 22 以下のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基、又はフッ素含有アルコキシ基である）。

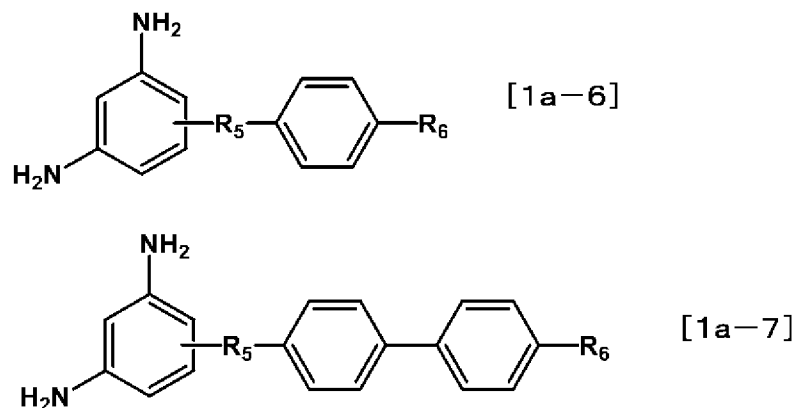
[0028]

[化6]



[0029] 上記式 [1 a - 3] ~ 式 [1 a - 5] 中、 R_3 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2-$ を示し、 R_4 は炭素数 1 以上 22 以下のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基、又はフッ素含有アルコキシ基である）。

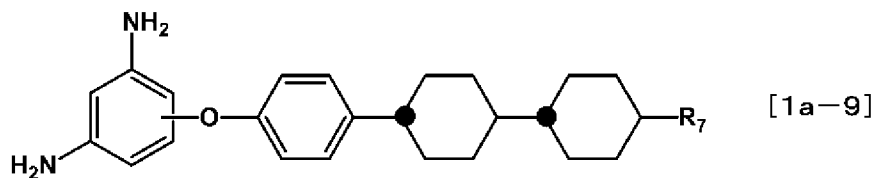
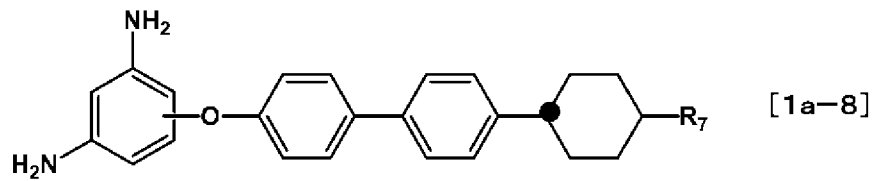
[0030] [化7]



[0031] 上記式 [1 a - 6]、式 [1 a - 7] 中、 R_5 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は $-\text{NH}-$ を示し、 R_6 はフ

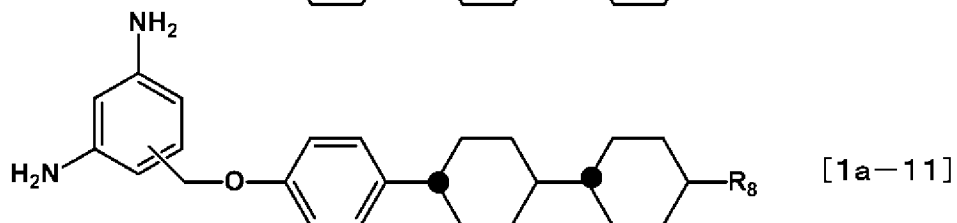
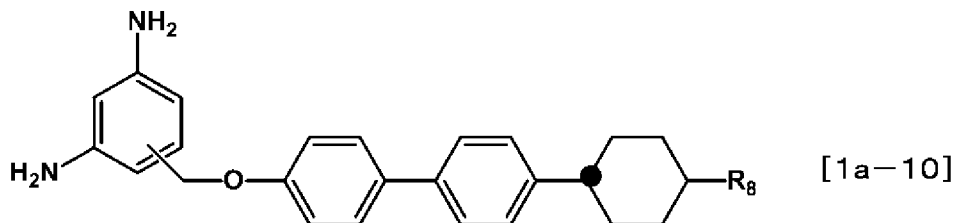
ッ素基、シアノ基、トリフルオロメタン基、ニトロ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基、又は水酸基である）。

[0032] [化8]



上記式 [1 a - 8]、式 [1 a - 9] 中、 R_7 は、炭素数 3 以上 12 以下のアルキル基であり、1,4-シクロヘキシレンのシス・トランス異性は、それぞれトランス異性体である。

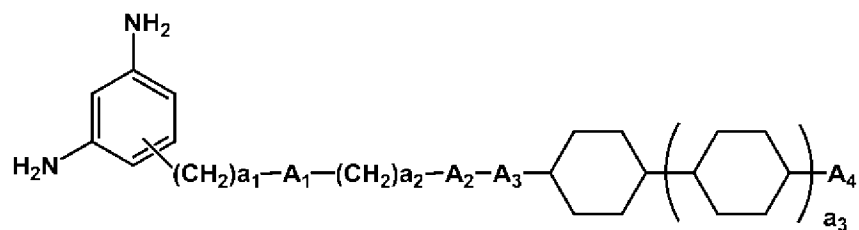
[0033] [化9]



上記式 [1 a - 10]、式 [1 a - 11] 中、 R_8 は、炭素数 3 以上 12 以下のアルキル基であり、1,4-シクロヘキシレンのシス・トランス異性は、それぞれトランス異性体である。

[0034]

[化10]

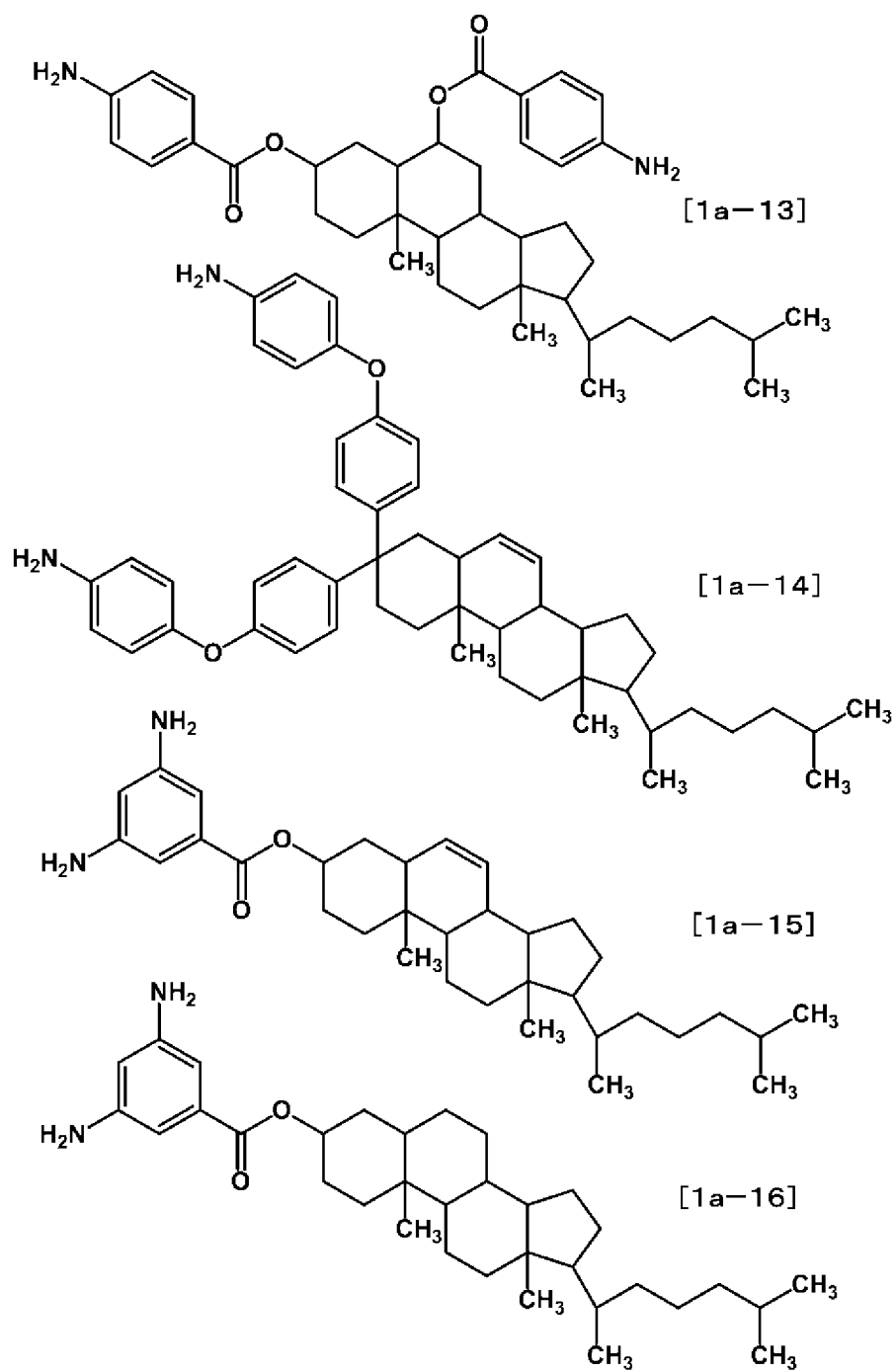


[1a-12]

上記式 [1 a - 1 2] 中、 A_4 は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 3 ~ 20 のアルキル基であり、 A_3 は、1, 4 - シクロヘキシレン基、又は 1, 4 - フェニレン基であり、 A_2 は、酸素原子、又は $-\text{COO}-*$ (ただし、「*」を付した結合手が A_3 と結合する) であり、 A_1 は、酸素原子、又は $-\text{COO}-*$ (ただし、「*」を付した結合手が $(\text{CH}_2)_{a_2}$ と結合する) である。また、 a_1 は、0 又は 1 の整数であり、 a_2 は 2 ~ 10 の整数であり、 a_3 は 0 又は 1 の整数である。

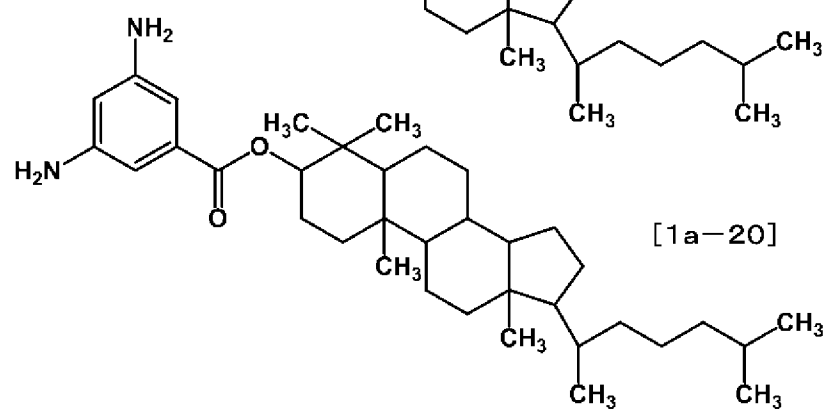
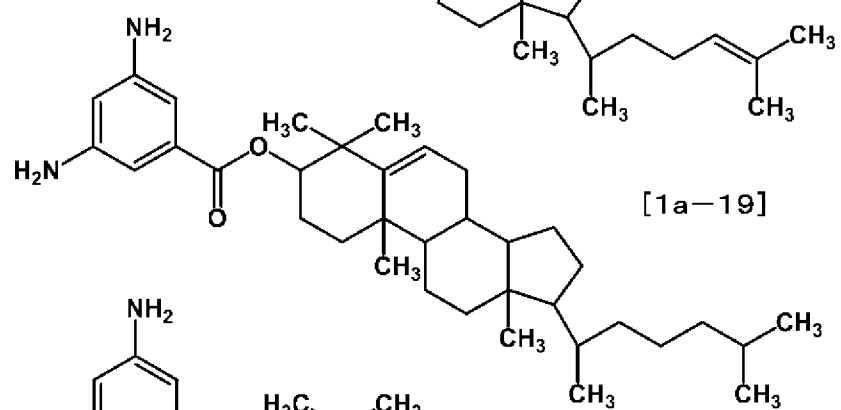
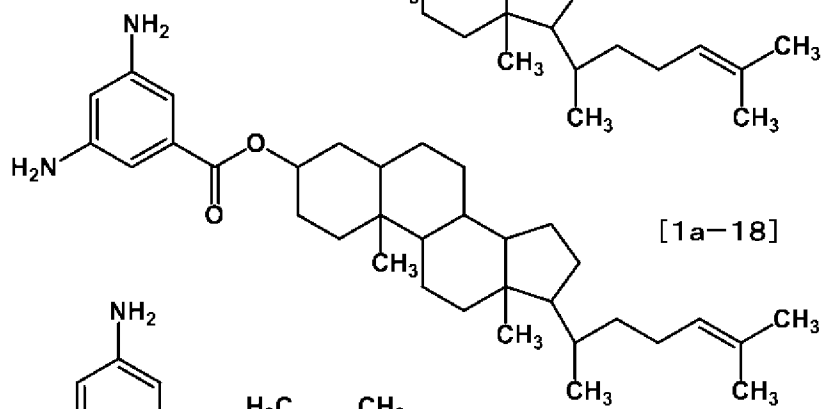
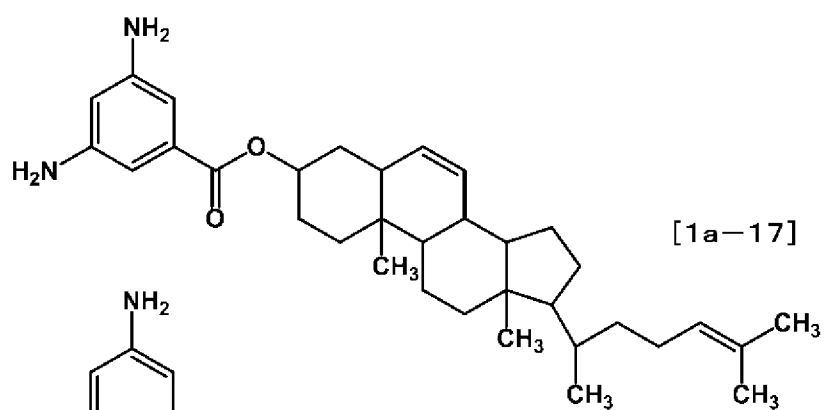
[0035]

[化11]



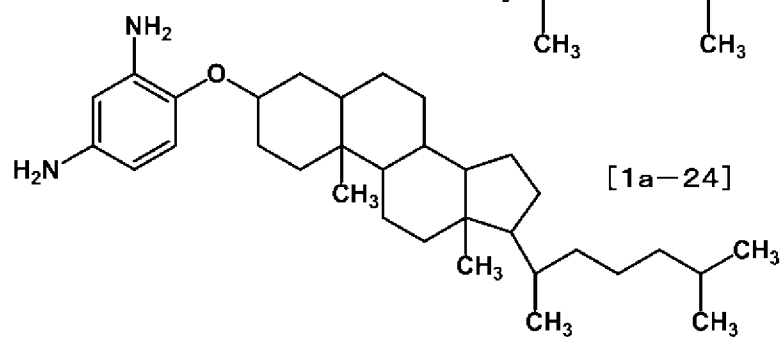
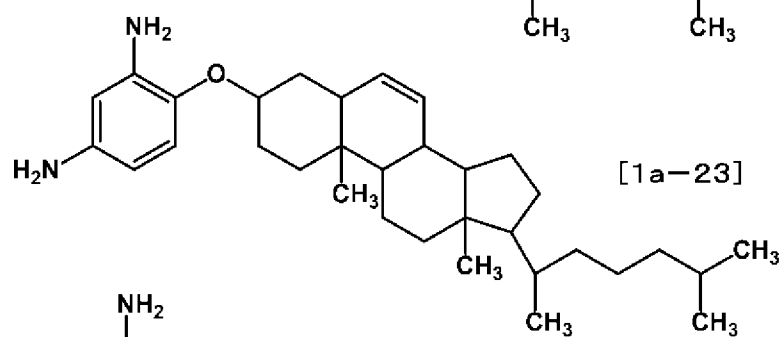
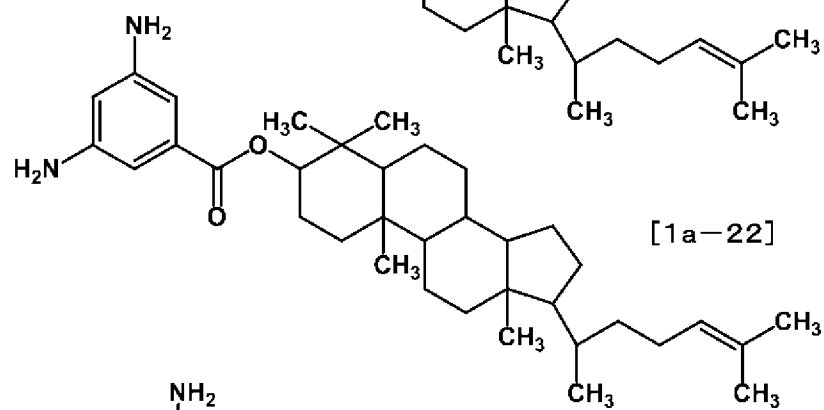
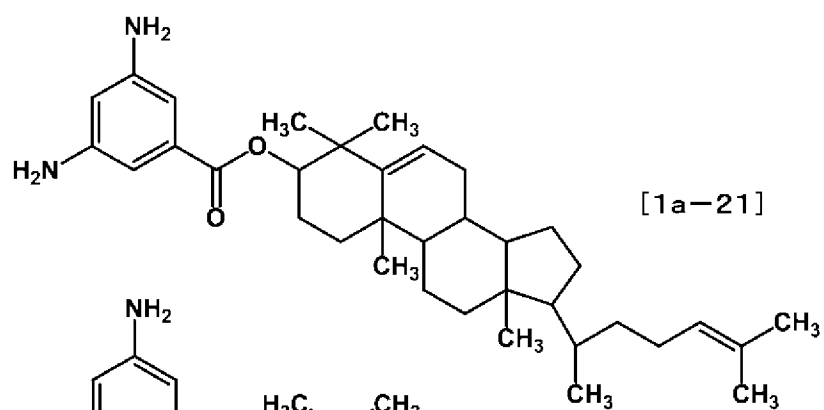
[0036]

[化12]



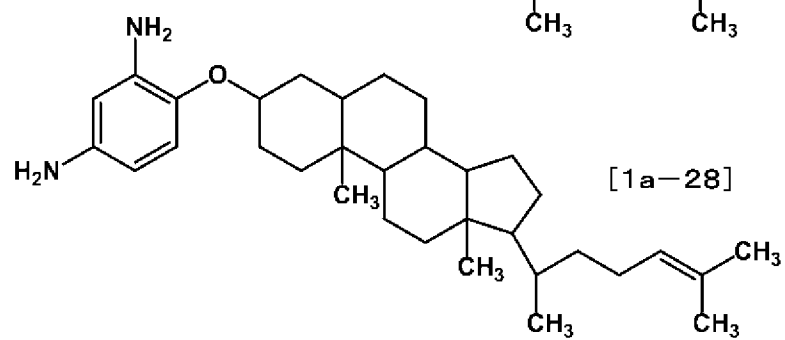
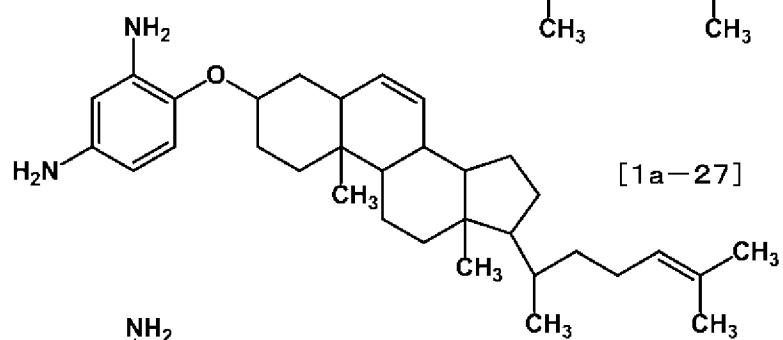
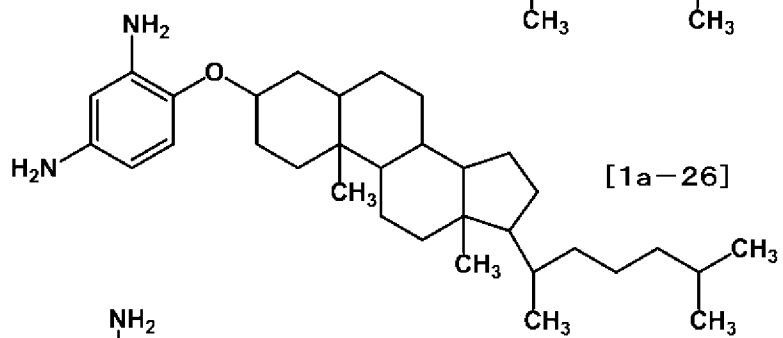
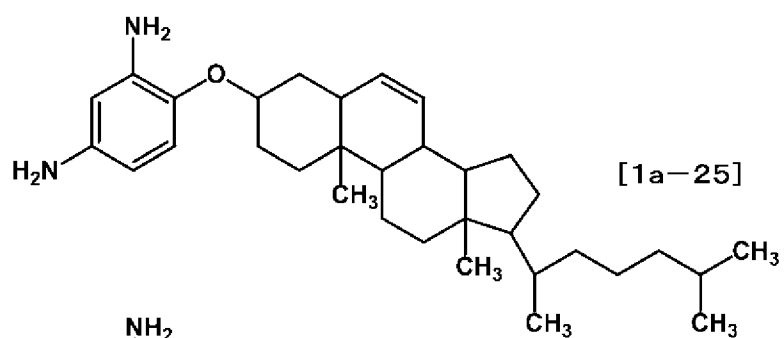
[0037]

[化13]



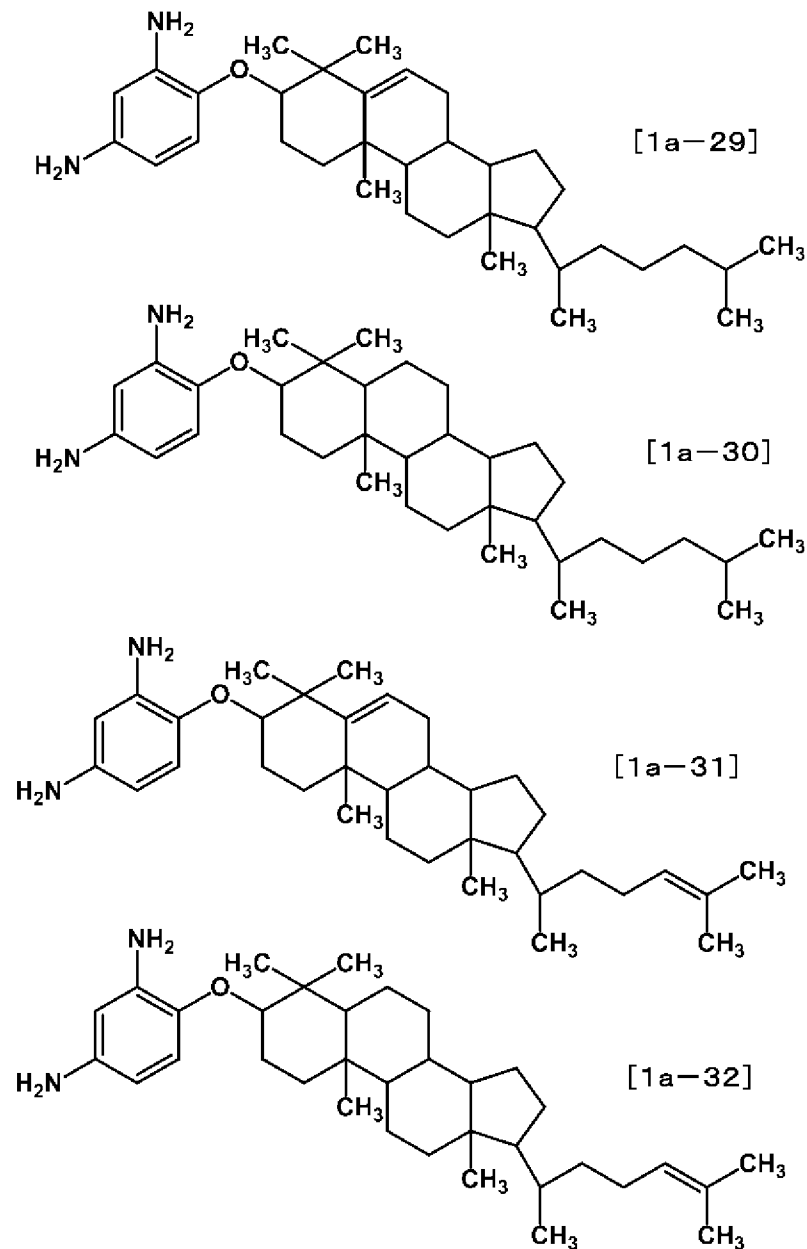
[0038]

[化14]



[0039]

[化15]



[0040] 本発明の液晶配向剤に用いられる液晶のプレチルト角を発現させる側鎖を有するジアミンは、前記全ジアミン成分（1mol）に対して10～80mol％が好ましく、20～80mol％がより好ましく、20～70mol％が特に好ましい。

[0041] <その他のジアミン>

本発明の液晶配向剤を得る場合、特定ジアミン1、2以外のその他のジアミンが使用できる。かかるその他のジアミンとしては、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、芳香族-脂肪族ジアミンなどが挙げられる。かかるジアミンの具体例を以下に示す。

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などが挙げられる。

[0042] 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、3, 5-ジアミノ-N, N-ジアリルアニリン、2, 4-ジアミノ-N, N-ジアリルアニリン、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

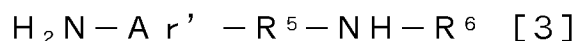
）フェニル]スルホン、1，3-ビス（4-アミノベンジル）ウレア、1，3-ビス（4-アミノフェネチル）ウレア、1，1-ビス（4-アミノフェニル）シクロヘキサン、 α 、 α' -ビス（4-アミノフェニル）-1，4-ジイソプロピルベンゼン、9，9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン、2，2-ビス（3-アミノフェニル）ヘキサフロロプロパン、2，2-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフロロプロパン、4，4'-ジアミノジフェニルアミン、2，4-ジアミノジフェニルアミン、1，8-ジアミノナフタレン、1，5-ジアミノナフタレン、1，5-ジアミノアントラキノン、1，3-ジアミノピレン、1，6-ジアミノピレン、1，8-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、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〕デカンなどが挙げられる。

[0043] 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-オキサジアゾールなどが挙げられる。

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-メチルヘプタン、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)エタンなどが挙げられる。

[0044] 芳香族-脂肪族ジアミンの例としては、式〔3〕で表されるジアミンが挙げられる。



式〔3〕中、 Ar' はフェニレン又はナフチレン、 R^5 は炭素数1~5、好ま

しくは1～3のアルキレン基であり、R⁶は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、好ましくは水素原子又はメチル基である。

式〔3〕で表される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)エチルアミンなどが挙げられる。

[0045] <テトラカルボン酸二無水物成分>

本発明において、上記したジアミン成分と反応させるテトラカルボン酸二無水物成分は、特に限定されず、また、1種でも、又は2種以上のテトラカルボン酸二無水物を併用してもよい。

前記のジアミン成分と反応させるテトラカルボン酸二無水物としては、液晶セルの電圧保持率を更に向上できる点などから、脂環式構造又は脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。

[0046] 脂環式構造又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-ジメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチルー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-テトラメチルー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-1-シクロヘキシルコハク酸二無水物、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、〔4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物〕、1, 2, 3, 4-ブ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. 0², 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. 1², 7. 0³, 6. 1⁹, 14. 0¹⁰, 1³〕ヘキサデカン-4, 5, 11, 12-テトラカルボン酸-4, 5:11, 12-二無水物などが挙げられる。この中で、特に1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が、液晶配向性に優れた配向膜が得られるために好ましい。

[0047] 更には、芳香族テトラカルボン酸二無水物を併用すると、液晶配向性が向上し、かつ液晶セルの蓄積電荷の抜けを速くすることができる。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-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、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物などが挙げられる。中でもピロメリット酸二無水物が特に好ましい。

得られるポリアミック酸もしくはポリイミドの溶解性、液晶の配向性、電圧保持率、蓄積電荷などの各特性のバランスから、脂環式構造又は脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物と、芳香族テトラカルボン酸二無水物との併用が好ましく、また、前者／後者の使用比率は、モル比で90／10～50／50が好ましく、より好ましくは80／20～60／40である。

[0048] <ポリアミック酸及びポリイミドの製造>

本発明に用いるポリアミック酸は、公知の重合方法を用いることができる。一般的には、テトラカルボン酸二無水物成分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。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、有機溶媒中で比較的容易に進行し、かつ副生成物が生成しない点で有利である。

その際に用いる有機溶媒は、生成したポリアミック酸が溶解するものであれば特に限定されない。以下にその具体例を挙げる。

[0049] 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、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、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ジメチルエーテル、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-4-メチル-2-ペンタノンなどである。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、ポリアミク酸を溶解させない溶媒であっても、生成したポリアミク酸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。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミク酸を加水分解させる原因となるので、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。

[0050] テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒中で反応させる方法としては、ジアミンを有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸二無水物をそのまま、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、逆にテトラカルボン酸二無水物を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミンを添加する方法、テトラカルボン酸二無水物とジアミン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であっても良い。また、テトラカルボン酸二無水物またはジアミン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良く、個別に順次反応させても良く、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良い。

上記のポリアミック酸合成時の温度は -20°C ～ 150°C の任意の温度を選択することができるが、好ましくは -5°C ～ 100°C 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、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。

[0051] ポリアミック酸の合成反応において、テトラカルボン酸二無水物のモル数に対する、ジアミン成分のモル数の比は0.8～1.2であることが好ましい。通常、重縮合反応同様、このモル比が1.0に近いほど生成するポリアミック酸の分子量は大きくなる。

本発明に用いるポリイミドは前記のポリアミック酸を脱水閉環させて得られるポリイミドであり、液晶配向膜を得るための重合体として有用である。

本発明に用いるポリイミドにおいて、アミド酸基の脱水閉環率（イミド化率）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できる。

[0052] ポリアミック酸をイミド化させる方法としては、ポリアミック酸の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する触媒イミド化が挙げられる。

ポリアミック酸を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は、 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120\sim 250^{\circ}\text{C}$ 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。

ポリアミック酸の触媒イミド化は、ポリアミック酸の溶液に、塩基性触媒と酸無水物とを添加し、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 180^{\circ}\text{C}$ での攪拌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 $0.5\sim 30$ モル倍、好ましくは $2\sim 20$ モル倍であり、酸無水物の量はアミド酸基の $1\sim 50$ モル倍、好ましくは $3\sim 30$ 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、トリオクチルアミンなどを挙げることができ、中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。酸無水物としては、無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸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できる。

[0053] 本発明の液晶配向剤に使用されるポリイミドのイミド化率は特に限定されないが、より高い電圧保持率の液晶配向膜が得られることから、イミド化率が $40\sim 90\%$ が好ましく、 $50\sim 90\%$ がより好ましく、特に好ましくは $60\sim 90\%$ である。

ポリアミック酸又はポリイミドの反応溶液から、ポリマー成分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、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を $2\sim 10$ 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。

本発明に用いるポリアミック酸及びポリイミドの分子量は、塗膜の強度及び、塗膜形成時の作業性、塗膜の均一性を考慮した場合、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量で、それぞれ5,000～1,000,000とするのが好ましく、より好ましくは、10,000～150,000である。

[0054] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、液晶配向膜を作製するための塗布液であり、その主成分が、樹脂被膜を形成するための樹脂成分と、この樹脂成分を溶解させる有機溶媒とからなる。本発明においては、前記の樹脂成分は、ポリアミック酸及び／又はポリイミドを含む樹脂成分である。その際、樹脂成分の含有量は1～20質量%、好ましくは2～10質量%である。

本発明において、前記の樹脂成分は、テトラカルボン酸二無水物と反応させるジアミン成分として全て特定ジアミン1、2を使用した重合体（以下、特定重合体ともいう。）であってもよく、また、特定ジアミン1、2を使用しない他の重合体を含有していてもよい。樹脂成分中における特定重合体の含有量は好ましくは0.5～15質量%、好ましくは1～10質量%である。

[0055] 樹脂成分を溶解させる有機溶媒は特に限定されない。具体例としては、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-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、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、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、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-ペンタノンなどが挙げられる。これらの溶媒は2種類以上を混合して用いてもよい。

ポリイミドを有機溶媒に溶解させる際に、ポリイミドの溶解を促進する目的で、加熱してもよい。加熱する温度が高すぎるとポリイミドの分子量が低下する場合があるので、温度30～100℃が好ましい。特定ポリイミドの溶液の濃度は特に限定されないが、特定アミンと均一に混合し易いので、溶液中の特定ポリイミド濃度として1～20質量%が好ましく、より好ましくは3～15質量%であり、特に好ましくは3～10質量%である。

[0056] 本発明の液晶配向剤は、上記以外の成分を含有してもよい。その例としては、液晶配向剤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などを含有してもよい。

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、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、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などの低表面張力を有する溶媒などが挙げられる。

[0057] これらのうちで、ブチルセロソルブ、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ブチルエーテル、乳酸エチルがより好ましい。

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。上記のような溶媒を用いる場合は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の5～80質量%であることが好ましく、より好ましくは20～60質量%である。

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、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

より具体的には、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社商品名）、メガファックF171、F173、R

ー30（大日本インキ社商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子社商品名）などが挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、液晶配向剤に含有される樹脂成分の100質量部に対して、好ましくは0.01～2質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

[0058] 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やエポキシ基含有化合物であるものが挙げられる。

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、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romo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挙げられる。

[0059] これら基板との密着させる化合物を使用する場合は、液晶配向剤に含有される樹脂成分の100質量部に対して0.1～30質量部であることが好ましく、より好ましくは1～20質量部である。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。

本発明の液晶配向剤には、上記の他、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的の誘電体や導電物質、更には、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物を添加してもよい。

本発明の液晶配向剤における固形分の濃度は、目的とする液晶配向膜の膜厚によって適宜変更することができるが、欠陥のない塗膜を形成させ、且つ液晶配向膜として適切な膜厚を得ることができるという理由から1～20質量%が好ましく、より好ましくは2～10質量%である。

[0060] <液晶配向膜・液晶表示素子>

本発明の液晶配向剤は、基板上に塗布、焼成した後、ラビング処理や光照射などで配向処理をして、又は垂直配向用途などでは配向処理無しで液晶配向膜として用いることができる。この際、用いる基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板などを用いることができる。また、液晶駆動のためのITO電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の観点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにな

らばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

[0061] 液晶配向剤の塗布方法は特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット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、ロールコーター、スリットコーター、スピナーなどがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

液晶配向剤を基板上に塗布した後の焼成は、ホットプレートなどの加熱手段により50～200℃、好ましくは80～150℃で溶媒を蒸発させて、塗膜を形成させることができる。焼成後の塗膜の厚みは、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5～300nm、より好ましくは10～100nmである。液晶を水平配向や傾斜配向させる場合は、焼成後の塗膜をラビング又は偏光紫外線照射などで処理する。

[0062] 本発明の液晶表示素子は、上記した手法により本発明の液晶配向剤を用いて液晶配向膜付き基板を得た後、公知の方法で液晶セルを作製し素子としたものである。

液晶セル作製の一例を挙げるならば、液晶配向膜の形成された1対の基板を用意し、片方の基板の液晶配向膜上にスペーサーを散布し、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、又は、スペーサー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などが例示できる。このときのスペーサーの厚みは、好ましくは1～30μm、より好ましくは2～10μmである。

発明の液晶配向剤を用いて作製された液晶表示素子は、ODF方式で発生する液晶配向ムラに起因する、表示ムラを軽減した液晶表示素子となる。

実施例

[0063] 以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下で使用した化合物の略号、及び測定方法は、

以下のとおりである。

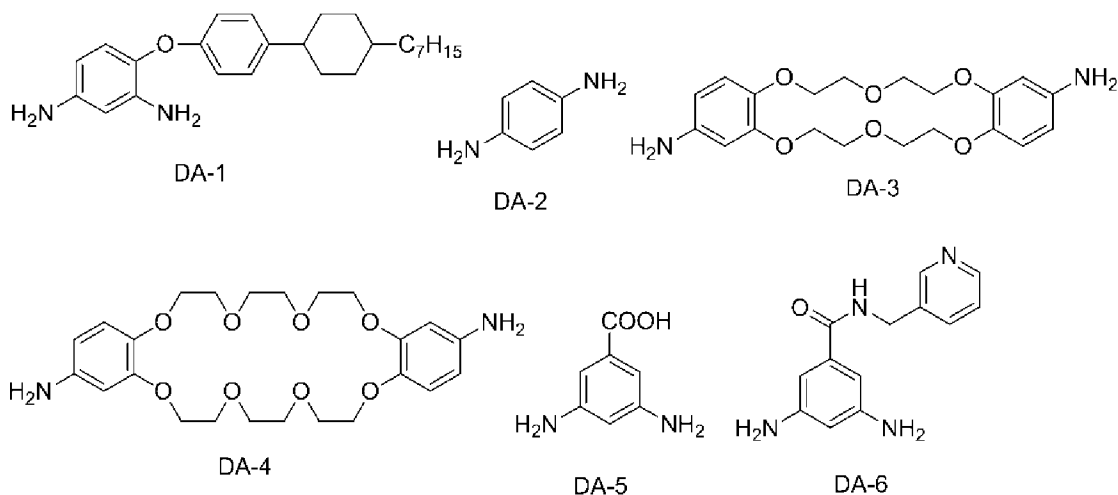
(酸二無水物)

B O D A : ビシクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物。

C B D A : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物。

[0064] (ジアミン)

[化16]



[0065] <添加剤>

3 A M P : 3-ピコリルアミン。

<溶媒>

N M P : N-メチル-2-ピロリドン。

B C S : ブチルセロソルブ。

<ポリイミド分子量測定>

ポリイミドの分子量測定条件は、以下の通りである。

装置：センシュー科学社製 常温ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) 装置 (S S C-7 2 0 0)、

カラム：S h o d e x 社製カラム (K D-8 0 3、K D-8 0 5)、

カラム温度：5 0℃、

溶離液：N, N'-ジメチルホルムアミド (添加剤として、臭化リチウム水和物 (L i B r · H 2 O) が 3 0 m m o l / L、リン酸・無水結晶 (o-

リン酸)が30mmol/L、テトラヒドロフラン (THF) が10ml/L)、

流速：1.0ml/分、

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサイド (分子量約9000, 000、150, 000、100, 000、30, 000)、および、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール (分子量 約12, 000、4, 000、1, 000)。

[0066] <イミド化率の測定>

ポリイミド粉末20mgをNMRサンプル管 (草野科学社製 NMRサンプリングチューブスタンダード $\phi 5$) に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-d₆、0.05%TMS混合品) 1.0mlを添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液を日本電子データム社製NMR測定器 (JNW-ECA500) にて500MHzのプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5~10.0ppm付近に現れるアミック酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。なお下記式において、 x はアミック酸のNH基由来のプロトンピーク積算値、 y は基準プロトンのピーク積算値、 α はポリアミック酸 (イミド化率が0%) の場合におけるアミック酸のNH基のプロトン1個に対する基準プロトンの個数割合である。

$$\text{イミド化率 (\%)} = (1 - \alpha \cdot x / y) \times 100$$

[0067] <液晶配向ムラ評価用液晶セルの作製>

液晶配向剤を画素サイズが100 μm ×300 μm でライン/スペースがそれぞれ5 μm のITO電極パターンが形成されているITO電極基板のITO面にスピンコートし、80℃のホットプレートで90秒間乾燥した後、200℃の熱風循環式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。

さらに液晶配向剤を3.3 μm のフォトスペーサーが付いたITO電極基

板（電極パターンは形成されていない）のITO面にスピンコートし、80℃のホットプレートで90秒乾燥させた後、200℃の熱風循環式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。

[0068] 上記の2枚の基板について一方の基板の液晶配向膜上にディスペンサー装置（武蔵エンジニアリング社製、FAD630）を用いてシール剤（溶剤型光硬化タイプ）を塗布し、さらにPSA用ネガ液晶MLC-3023（メルク社製商品名）を液晶配向膜上に6点滴下した。次いで、この基板ともう一方の基板を真空中で張り合わせ、シール材をUV硬化させることにより液晶を充填させた。

その後、15VのDC電圧を印加した状態で、325nm以下カットフィルターを通したUVを15J/cm²照射し、液晶配向ムラ評価用液晶セルを作製した。

[0069] <液晶配向ムラの評価>

上記の条件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、バックライトを点灯させた。その後、液晶セルに4VppのAC電圧を印可した。印可してから3分後の液晶セルを観察し、液晶配向ムラを目視により評価した。この時、液晶の滴下跡（配向ムラ）が見えないものを「良好」とし、見えるものを「不良」と判定した。

[0070] <電圧保持率評価用液晶セルの作製>

液晶配向剤を画素サイズが100μm×300μmで、ライン／スペースがそれぞれ5μmのITO電極パターンが形成されている、ITO電極基板のITO面にスピンコートし、80℃のホットプレートで90秒間乾燥した後、200℃の熱風循環式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。

また、液晶配向剤を電極パターンが形成されていないITO面にスピンコートし、80℃のホットプレートで90秒乾燥させた後、200℃の熱風循環式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。

[0071] 上記の2枚の基板について、一方の基板の液晶配向膜上に4 μm のビーズスパーサーを散布した後、その上からシール剤（溶剤型熱硬化タイプのエポキシ樹脂）を印刷した。次いで、もう一方の基板の液晶配向膜が形成された側の面を内側にして、先の基板と貼り合せた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。

この空セルにMLC-3023を減圧注入法によって注入し、液晶セルを作製した。この液晶セルの電圧保持率（VHR）を測定した。

次にこの液晶セルに15VのDC電圧を印加した状態で、その後、15VのDC電圧を印加した状態で、325nm以下カットフィルターを通したUVを15J/cm²照射し、電圧保持率評価用液晶セルを作製した。

[0072] <電圧保持率の評価>

上記電圧保持率評価用液晶セルに対して60℃の熱風循環オーブン中で1Vの電圧を60 μs 間印加し、その後1667 msec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として求めた。電圧保持率の測定には、東陽テクニカ社製のVHR-1を使用した。

[0073] （実施例1）

BODA（3.15g、12.6mmol）、DA-1（4.00g、10.5mmol）、DA-2（0.45g、4.2mmol）、DA-3（2.46g、6.30mmol）、をNMP（40.2g）中で溶解し、60℃で3時間反応させたのち、CBDA（1.58g、8.06mmol）とNMP（6.4g）を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

このポリアミック酸溶液（25.0g）にNMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（4.58g）、およびピリジン（3.55g）を加え、80℃で4時間反応させた。この反応溶液をメタノール（300g）に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末Aを得た。このポリイミドのイミド化率は73%であり、数平均分子量は16600、重量平均分子

量は73800であった。

得られたポリイミド粉末A (3.0 g) にNMP (29.0 g) を加え、70℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1質量% NMP溶液) 3.0 g、BCS (15.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤A1を得た。

[0074] (実施例2)

BODA (2.55 g、10.2 mmol)、DA-1 (3.23 g、12.9 mmol)、DA-2 (0.37 g、3.4 mmol)、DA-4 (2.44 g、5.10 mmol)、をNMP (34.4 g) 中で溶解し、60℃で3時間反応させたのち、CBDA (1.28 g、6.53 mmol) とNMP (5.2 g) を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

このポリアミック酸溶液 (25.0 g) にNMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.37 g)、およびピリジン (3.39 g) を加え、80℃で4時間反応させた。この反応溶液をメタノール (300 g) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末Bを得た。このポリイミドのイミド化率は73%であり、数平均分子量は13700、重量平均分子量は48600であった。

得られたポリイミド粉末B (3.0 g) にNMP (29.0 g) を加え、70℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1質量% NMP溶液) 3.0 g、BCS (15.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B1を得た。

[0075] (比較例1)

BODA (3.15 g、12.6 mmol)、DA-1 (4.00 g、10.5 mmol)、DA-2 (0.45 g、4.2 mmol)、DA-5 (0.96 g、6.3 mmol)、をNMP (34.2 g) 中で溶解し、60℃で3時間反応させたのち、CBDA (1.61 g、8.21 mmol) と

NMP (6.4 g) を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

このポリアミック酸溶液 (25.0 g) にNMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (5.25 g)、およびピリジン (4.07 g) を加え、80℃で4時間反応させた。この反応溶液をメタノール (300 g) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末Cを得た。このポリイミドのイミド化率は72%であり、数平均分子量は12800、重量平均分子量は38400であった。

得られたポリイミド粉末C (3.0 g) にNMP (29.0 g) を加え、70℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP (1質量% NMP溶液) 3.0 g、BCS (15.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤C1を得た。

[0076] (比較例2)

BODA (15.01 g、59.99 mmol)、DA-1 (19.03 g、50.00 mmol)、DA-2 (2.16 g、20.0 mmol)、DA-6 (7.27 g、30.0 mmol)、をNMP (173.9 g) 中で溶解し、60℃で3時間反応させたのち、CBDA (7.75 g、39.5 mmol) とNMP (30.4 g) を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

このポリアミック酸溶液 (25.0 g) にNMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.97 g)、およびピリジン (3.86 g) を加え、80℃で4時間反応させた。この反応溶液をメタノール (300 g) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末Dを得た。このポリイミドのイミド化率は72%であり、数平均分子量は14000、重量平均分子量は46300であった。

[0077] 得られたポリイミド粉末D (3.0 g) にNMP (29.0 g) を加え、

70℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP（1質量% NMP溶液）3.0g、BCS（15.0g）を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤D1を得た。

[0078] 上記の実施例1、2及び比較例1、2で得られた各液晶配向剤を使用して、上記した液晶配向ムラ評価用液晶セル及び電圧保持率評価用液晶セルを製作し、それぞれ、上記した液晶配向ムラおよび電圧保持率の評価を行った。それぞれの評価結果を表1及び表2に示す。

[0079] [表1]

	液晶配向剤	液晶配向ムラ
実施例1	A1	良好
実施例2	B1	良好
比較例1	C1	不良
比較例2	D1	不良

[0080] [表2]

	液晶配向剤	電圧保持率(%)	
		セル作製直後	UV照射後
実施例1	A1	82.7	71.1
実施例2	B1	82.1	70.7
比較例1	C1	77.4	60.0
比較例2	D1	83.3	71.1

[0081] 上記の表1及び表2の結果から、実施例の液晶配向剤から得られた液晶配向膜は、比較例の液晶配向剤から得られる液晶配向膜に比べて、液晶セルで発生する液晶配向ムラが軽減され、また、電圧保持率が高いことがわかる。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明の液晶配向剤は、得られる液晶配向膜が液晶配向ムラに起因する表示ムラを軽減できるので、高精細化された、液晶TV、大型若しくは小型の表示モニター、スマートフォン、タブレットなどの広範囲の表示素子において有用である。

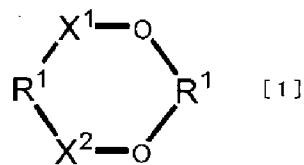
[0083] なお、2015年12月25日に出願された日本特許出願2015-254920号の明細書、特許請求の範囲、図面、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

【請求項1】 クラウンエーテル構造と芳香族環を有するジアミンと液晶のプレチルト角を発現させる側鎖を有するジアミンとを含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分とを反応させて得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸のイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

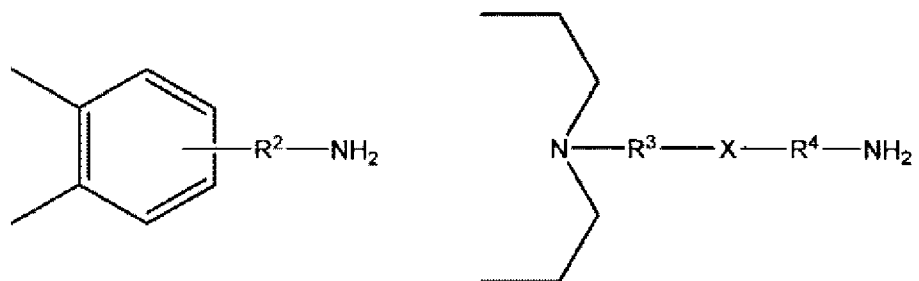
【請求項2】 前記クラウンエーテル構造と芳香族環を有するジアミンが、下記の式〔1〕で表わされるジアミンである、請求項1に記載の液晶配向剤。

〔化1〕



(X^1 、 X^2 は、それぞれ独立して、単結合又は $-(OCH_2CH_2)_n-$ を表し、 n は1～4の整数を表し、 R^1 は以下の構造のうちいずれかを表す。)

〔化2〕



(R^2 及び R^4 は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数1～5のアルキレン基を表し、 R^3 は単結合、炭素数1～5のアルキレン基又はカルボニル基を表し、 X は芳香環を表す。)

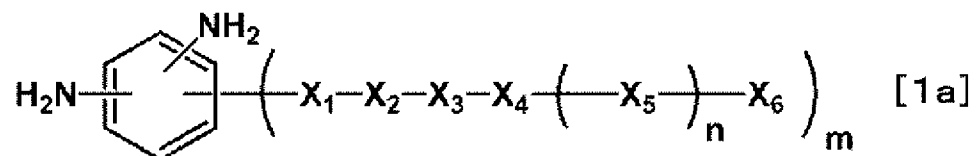
【請求項3】 前記 R^1 を表わす式中の X がベンゼン環である請求項2に記載の液

晶配向剤。

[請求項4] 前記クラウンエーテル構造と芳香族環を含有するジアミンが、前記ジアミン成分に対して10～80モル%含有される、請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

[請求項5] 前記液晶のプレチルト角を発現させる側鎖を有するジアミンが、下記式[1a]で表されるジアミンである、請求項1～4のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

[化3]



(X_1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-$ (a は1～10の整数である)、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、又は単結合より選ばれる2価の有機基であり、 X_2 は単結合、又は $-(\text{CH}_2)_b-$ (b は1～10の整数である)より選ばれる2価の有機基であり、 X_3 は単結合、 $-(\text{CH}_2)_c-$ (c は1～10の整数である)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、又は $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ より選ばれる2価の有機基であり、 X_4 はベンゼン環、シクロヘキシル環、又は複素環から選ばれる2価の環状基、又は、ステロイド骨格を有する炭素数12～25の2価の有機基を示し、前記環状基上の任意の水素原子は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基、炭素数1～3のフッ素含有アルキル基、又は炭素数1～3のフッ素含有アルコキシル基、フッ素原子から選ばれるもので置換されていても良く、 X_5 はシクロヘキシル環、ベンゼン環、又は複素環から選ばれる2価の環状基を示し、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数1～3

のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシル基、炭素数 1 ～ 3 のフッ素含有アルキル基、又は炭素数 1 ～ 3 のフッ素含有アルコキシル基、フッ素原子から選ばれるもので置換されていても良く、 n は 0 ～ 4 の整数であり、 X_6 は炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 1 ～ 18 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ～ 18 のアルコキシル基、炭素数 1 ～ 18 のフッ素含有アルコキシル基又は水素原子であり、 m は 1 ～ 4 の整数である。)

[請求項6] 前記テトラカルボン酸二無水物成分が、脂環式構造又は脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物と、芳香族テトラカルボン酸二無水物とを含有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項7] 前記液晶のプレチルト角を発現させる側鎖を有するジアミンが、前記ジアミン成分に対して 10 ～ 80 モル%である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項8] 前記脂環式構造又は脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物と、芳香族テトラカルボン酸二無水物との含有モル比が、90/10 ～ 50/50 含有される、請求項 6 又は 7 に記載の液晶配向剤。

[請求項9] 前記重合体に含有されるポリイミドのイミド化率 40 ～ 90 %である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

[請求項11] 請求項 10 に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

[請求項12] 液晶が液晶滴下 (ODF) 方式で液晶セルに充填される、請求項 11 に記載の液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337, C08G73/10

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

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

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-012493 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), claims 1 to 3; paragraphs [0012] to [0019], [0026] to [0036], [0050] (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March 2017 (10.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-012493 A (日産化学工業株式会社) 2012.01.19, 請求項1-3、段落 [0012] - [0019], [0026] - [0036], [0050] (ファミリーなし)	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

10.03.2017

国際調査報告の発送日

21.03.2017

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)

磯野 光司

2 L

3 4 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3295