

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年6月29日 (29.06.2006)

PCT

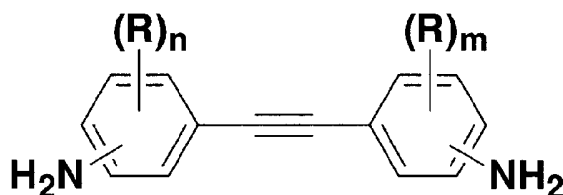
(10) 国際公開番号
WO 2006/068197 A1

- (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/JP2005/023524
- (22) 国際出願日: 2005年12月21日 (21.12.2005)
- (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 2004-370328
2004年12月22日 (22.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 耕平 (GOTO, Kohei) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 筒井 皇晶 (TSUTSUI, Kimiaki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 石津谷 正英 (ISHIZUYA, Masahide) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

/ 続葉有 /

(54) Title: LIQUID-CRYSTAL ALIGNMENT MATERIAL AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY ELEMENT EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: 液晶配向剤及びそれを用いた液晶表示素子



[1]

(57) Abstract: A liquid-crystal alignment material which is reduced in film wear in rubbing and can give a satisfactory liquid-crystal alignment film; and a liquid-crystal display element reduced in display failures attributable to film wear. The liquid-crystal alignment material comprises at least one polymer selected between a polyamic acid obtained by reacting and polymerizing a diamine ingredient with a tetracarboxylic dianhydride ingredient and a polyimide obtained by subjecting the polyamic acid to dehydrating cyclization, and is characterized in that the diamine ingredient comprises a diamine represented by the following general formula [1]. The liquid-crystal display element has a liquid-crystal alignment film obtained from this liquid-crystal alignment material. (In the formula [1], n and m each is an integer of 0-4; and R is at least one organic group selected from the group consisting of hydroxy, C₁₋₃ alkyl, C₁₋₃ alkoxy, C₂₋₃ alkenyl, carboxy, cyano, and halogeno, provided that when n+m is 2 or larger, then the R's may be the same or different.)

(57) 要約: ラビング処理に伴う膜削れが少なく良好な液晶配向膜を得ることができる液晶配向剤及び膜削れに由来する表示不良が低減された液晶表示素子を提供する。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重合させることにより得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドのうちの少なくとも一方のポリマーを含有する液晶配向剤であって、該ジアミン成分中に下記一般式 [1] で表されるジアミンが含まれることを特徴とする液晶配向剤。この液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子。(式 [1] 中、n 及び m は 0 ~ 4 の整数であり、R は水酸基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 2 または 3 のアルケニル基、カルボン酸基、シアノ基、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも一種の有機基であり、n + m が 2 以上の場合、R はそれぞれ同じであっても異なってもよい。)



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

液晶配向剤及びそれを用いた液晶表示素子

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、および該液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子に関するものである。

背景技術

- [0002] 液晶表示素子は、薄型・軽量を実現する表示デバイスとして、現在広く使用されている。通常この液晶表示素子には、液晶の配向状態を決定づける為に液晶配向膜が使用されている。また、一部の垂直配向型液晶表示素子などを除き、その液晶配向膜の殆どは、電極基板上に形成されたポリマー被膜の表面を、なんらかの配向処理を施すことで作製されている。
- [0003] 液晶配向膜に使用されるポリマーとしては、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドなどが知られており、これらのポリマーやその前駆体を溶剤に溶解させた液晶配向剤が一般的に使用されている。ポリイミドの前駆体としては、ポリアミック酸が一般的に使用されている。
- [0004] 電極基板上に形成されたポリマー被膜の配向処理方法として、現在最も普及している方法は、その被膜表面を、レーヨンなどを素材とする布によって圧力をかけて擦る、いわゆるラビング処理を施す方法である。しかしながら、ラビング処理の工程においては、被膜の一部が剥離したり、液晶配向膜の表面にラビング処理に伴う傷が生じたりする、いわゆる「膜削れ」と呼ばれる問題が発生する場合があります、これらの異常は、液晶表示素子の特性を低下させ、更には歩留まりの低下を招く原因のひとつとされている。
- [0005] このようなラビング処理に伴う膜削れ問題に対しては、ポリアミック酸、またはポリイミドの少なくとも1種の重合体と共に、特定の熱架橋性化合物を含有する液晶配向剤を使用する方法(例えば特許文献1参照)や、同様にエポキシ基含有化合物を含有する液晶配向剤を使用する方法(例えば特許文献2参照)など、硬化剤を用いることによってラビング耐性を向上させる方法が提案されている。

特許文献1:特開平9-185065号公報

特許文献2:特開平9-146100号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のように、ラビング用途に使用される液晶配向剤においては、その被膜のラビング耐性も重要な特性のひとつであり、ラビング処理に伴う膜削れの少ない液晶配向剤が要望されている。また、液晶表示素子の大型化や高精細化という技術の進展によって、液晶配向膜の膜削れに由来する表示不良対策への要望は、従来よりも厳しくなっており、ラビング耐性に優れる被膜が得られる液晶配向剤の重要性は高くなっている。

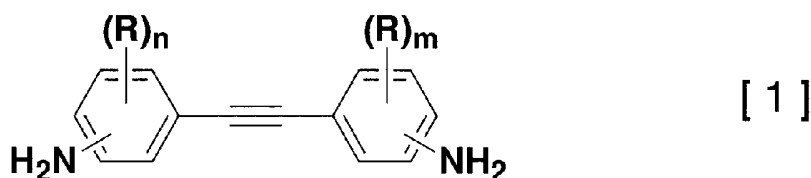
[0007] 本発明は、上記の事情を鑑みなされたものである。本発明の目的は、ラビング処理に伴う膜削れが少なく、良好な液晶配向膜を得ることができる、新たな液晶配向剤を提供することであり、また、膜削れに由来する表示不良が低減された液晶表示素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。本発明は、以下に示すとおりである。

1. 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重合させることにより得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドのうちの少なくとも一方のポリマーを含有する液晶配向剤であって、該ジアミン成分中に下記一般式[1]で表されるジアミンが含まれることを特徴とする液晶配向剤。

[0009] [化1]



(式[1]中、n及びmは0～4の整数であり、Rは水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数2または3のアルケニル基、カルボン酸基、シア

ノ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも一種の有機基であり、 $n+m$ が2以上の場合、 R はそれぞれ同じであっても異なってもよい。）

[0010] 2. 一般式[1]において、2つのアミノ基を4, 4'の位置に有するジアミンである上記1に記載の液晶配向剤。

3. 一般式[1]で表されるジアミンが、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-メチルフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-メトキシフェニル)エチン、又は1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-フルオロフェニル)エチンである上記1又は2に記載の液晶配向剤。

4. ジアミン成分が、一般式[1]で表されるジアミンを10~100モル%含む上記1~3のいずれかに記載の液晶配向剤。

5. テトラカルボン酸二無水物成分の少なくとも10モル%が芳香族テトラカルボン酸二無水物である、上記1~4のいずれかに記載の液晶配向剤。

6. テトラカルボン酸二無水物成分の少なくとも10モル%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である、上記1~5のいずれかに記載の液晶配向剤。

7. ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドのイミド化率が30%以上である、上記1~6のいずれかに記載の液晶配向剤。

8. 上記1~7のいずれかに記載の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子。

発明の効果

[0011] 上記1で示した本発明の液晶配向剤は、ラビング耐性に優れる被膜を得ることができるため、膜削れの少ない液晶配向膜を得ることができる。そのため、本発明の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子は、膜削れにより引き起こされる表示不良を低減することができる。また、一般式[1]のジアミンと組み合わせる、テトラカルボン酸二無水物やジアミンを選択することで、被膜のラビング耐性に加え、高い電圧保持率や低い蓄積電荷を示す液晶配向膜を得ることができるため、表示不良が低減され、かつコントラストの低下や焼き付きが起こり難い液晶表示素子とするこ

とができる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下に本発明を詳細に説明する。

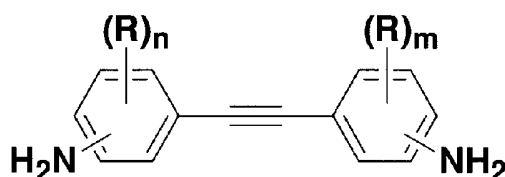
本発明の液晶配向剤は、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを重合反応させてポリアミック酸とする際に、このジアミン成分の一部として特定のジアミンを使用することによって得られるポリアミック酸(以下、特定ポリアミック酸という)、または該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミド、の少なくともいずれか一方のポリマーを含有する液晶配向剤である。即ち本発明の液晶配向剤は、特定ポリアミック酸または該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドのどちらか一方を含有するものであってもよく、特定ポリアミック酸および該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドの両方を含有するものであってもよい。

[0013] 前記の特定ジアミンとは、トラン構造(ジフェニルエチン)の2つのベンゼン環にそれぞれひとつのアミノ基が結合した構造を有しており、また同時に、前記ベンゼン環のそれぞれには前記アミノ基以外の置換基が無いか、もしくは比較的小さな置換基を合計1～4個有するジアミンである。この特定ジアミンの使用によって、ラビング処理時に被膜の膜削れを低減させることができる。

[0014] 本発明の液晶配向剤から得られる被膜の、膜削れが少なくなる理由は必ずしも明らかではないが、トラン構造に由来する、部分的なポリマーの剛直性と、分子鎖同士のパッキング性が起因していると考えている。また、構造的にはアセチレン部分の架橋反応も考えられるが、アセチレンの架橋温度は350℃以上であることが知られており、一方、本発明の液晶配向剤は220℃程度の熱処理でも良好な結果が得られるので、膜削れに対する効果はアセチレンの架橋反応によるものでは無いと考えている。

前記の特定ジアミンは、下記の一般式[1]で表される。

[0015] [化2]



[1]

[0016] 一般式[1]において、Rは比較的小さな置換基であり、その具体例としては、水酸基；メチル、エチル、プロピルなど炭素数1～3のアルキル基；メキシ、エトキシ、プロポキシなど炭素数1～3のアルコキシ基；エテニル、プロペニルなど炭素数2または3のアルケニル基；ハロゲン原子；、シアノ基等が挙げられる。なかでも、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ハロゲン原子が好ましい。

[0017] 一般式[1]において、nおよびmは、置換基Rの置換数を表し、その値はそれぞれ独立して0～4の整数である。nおよびmの好ましい値としては、それぞれが独立して0または1である。また、n+mが2以上の場合、置換基Rはそれぞれ同じであっても異なってもよい。

一般式[1]において、2つのアミノ基の置換位置は特に限定されないが、テトラカルボン酸二無水物との反応性および配向膜としたときの液晶配向性の観点から、トラン構造の4,4'の位置が好ましい。

一般式[1]で表されるジアミンの具体例を以下に示す。

[0018] 1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エチン、1-(2-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)エチン、1, 2-ビス(3-アミノフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-メチルフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-2-メチルフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-メトキシフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-2-メトキシフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-2-ヒドロキシフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-2-カルボキシフェニル)エチン、1-(3-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-5-メチルフェニル)エチン、1-(3-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-2-メチルフェニル)エチン、1-(3-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-2-メトキシフェニル)エチン、1-(3-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-5-ヒドロキシフェニル)エチン、1-(3-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-2-ヒドロキシフェニル)エチン、1-(3-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-5-カルボキシフェニル)エチン、1-(3-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-2-カルボキシフェニル)エチン、1, 2-

ービス(4-アミノ-3-メチルフェニル)エチン、1, 2-ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)エチン、1-(4-アミノ-2-メチルフェニル)-2-(4-アミノ-3-メチルフェニル)エチン、1, 2-ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)エチン、1, 2-ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)エチン、1-(4-アミノ-2-メトキシフェニル)-2-(4-アミノ-3-メトキシフェニル)エチン、1, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エチン、1, 2-ビス(4-アミノ-2-ヒドロキシフェニル)エチン、1-(4-アミノ-2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エチン、1, 2-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エチン、1, 2-ビス(4-アミノ-2-メトキシフェニル)エチン、1-(4-アミノ-2-カルボキシフェニル)-2-(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エチン、1, 2-ビス(3-アミノ-5-メチルフェニル)エチン、1, 2-ビス(3-アミノ-2-メチルフェニル)エチン、1-(3-アミノ-2-メチルフェニル)-2-(3-アミノ-5-メチルフェニル)エチン、1, 2-ビス(3-アミノ-5-メトキシフェニル)エチン、1, 2-ビス(3-アミノ-2-メトキシフェニル)エチン、1-(3-アミノ-2-メトキシフェニル)-2-(3-アミノ-5-メトキシフェニル)エチン、1, 2-ビス(3-アミノ-5-ヒドロキシフェニル)エチン、1-(3-アミノ-2-ヒドロキシフェニル)-2-(3-アミノ-5-ヒドロキシフェニル)エチン、1, 2-ビス(3-アミノ-5-カルボキシフェニル)エチン、1, 2-ビス(3-アミノ-2-ヒドロキシフェニル)エチン、1-(3-アミノ-2-カルボキシフェニル)-2-(3-アミノ-5-カルボキシフェニル)エチン、1, 2-ビス(3-アミノ-5-カルボキシフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-フルオロフェニル)エチン等、が挙げられる。

[0019] 上記具体例の中でも、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-メチルフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-メトキシフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-フルオロフェニル)エチンが好ましい。

[0020] <ジアミン成分>

上記特定のポリアミック酸を得るためのジアミン成分においては、一般式[1]で表されるジアミン以外に、その他のジアミンを併用することができる。このジアミン成分における一般式[1]で表されるジアミンの好ましい比率は10~100モル%であり、より好ま

しくは30～100モル%であり、さらに好ましくは50～100モル%である。また、一般式[1]で表されるジアミンは、複数種組み合わせ用いてもよい。

- [0021] 特定ポリアミック酸を得るためのジアミン成分において、一般式[1]で表されるジアミンと併用できるその他ジアミンは特に限定されず、そのジアミンは1種類であっても2種類以上であってもよい。

その他のジアミンの具体例を挙げるならば以下に示すとおりである。

脂環式ジアミンとして、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、およびイソホロンジアミン等、が挙げられる。

- [0022] 芳香族ジアミン類として、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, 6-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 3-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]デカン等、が挙げられる。

[0023] 複素環式ジアミンとして、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。そして、脂肪族ジアミンとして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)エタン等、が挙げられる。

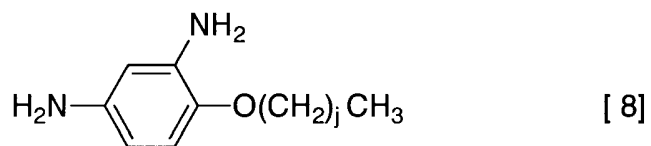
[0024] 上記のようなその他のジアミンのうち、ジアミン成分の少なくとも10モル%に脂環式構造又は脂肪族構造を有するジアミンを併用すると、良好なラビング耐性が得られると共に、電圧保持率が高い液晶配向膜を得ることができる。

[0025] また、ジアミン成分の少なくとも10モル%に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, 6－ジアミノトルエン、2, 5－ジアミノトルエン、2, 4－ジアミノトルエン、2, 3－ジアミノトルエン、1, 4－ジアミノ－2－メトキシベンゼン、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、4, 4’－ジアミノ－2, 2’－ジメチルジフェニルメタン、2, 6－ジアミノピリジン、2, 4－ジアミノピリジン、4, 4’－ジアミノジフェニルアミン、3, 6－ジアミノカルバゾールなどを併用すると、良好なラビング耐性が得られると共に、電圧保持率が高く蓄積電荷が低い液晶配向膜を得ることができる。

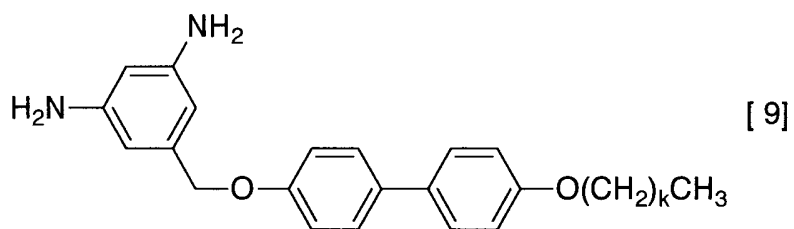
[0026] 上記のジアミン以外にも、液晶配向膜となるポリアミック酸やポリイミドの原料として使用した際に、液晶のプレチルト角を高める効果が知られているジアミンを併用することで、良好なラビング耐性が得られると共に、液晶に任意の高いプレチルト角を与える液晶配向膜を得ることができる。液晶のプレチルト角を高める効果が知られているジアミンとしては、長鎖アルキル基、パーフルオロ基、芳香族環状置換基を有する有機基、脂肪族環状置換基を有する有機基、ステロイド骨格基などを有するジアミンが挙げられる。このようなジアミンの具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記式[8]～[28]において、jは5～20の整数、kは1～20の整数

である。

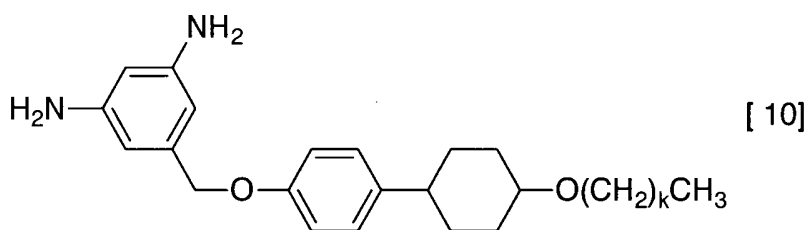
[0027] [化3]



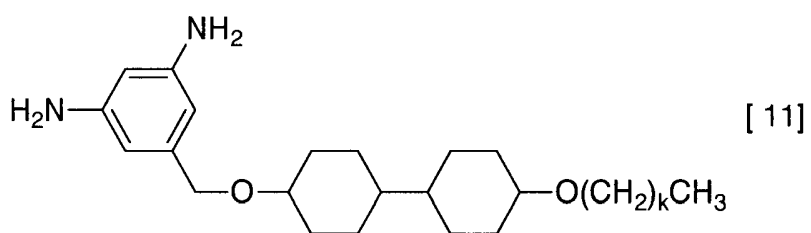
[0028] [化4]



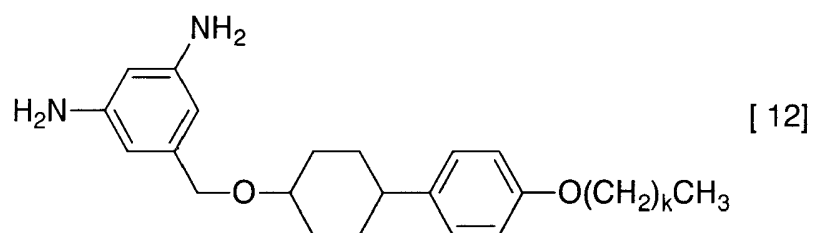
[0029] [化5]



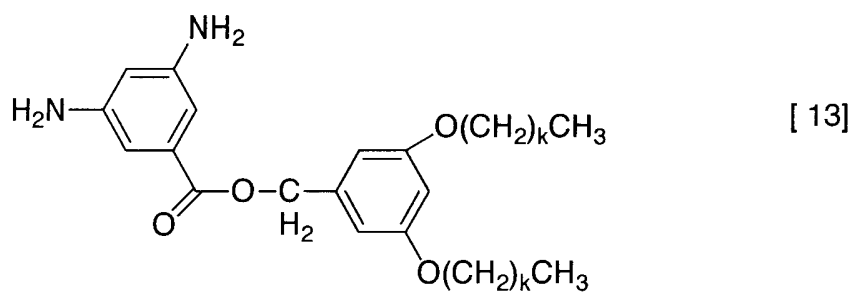
[0030] [化6]



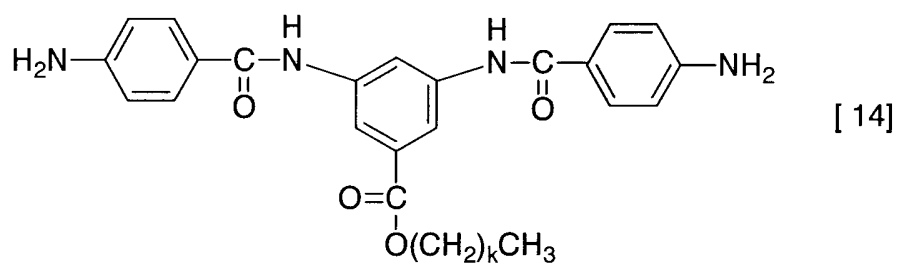
[0031] [化7]



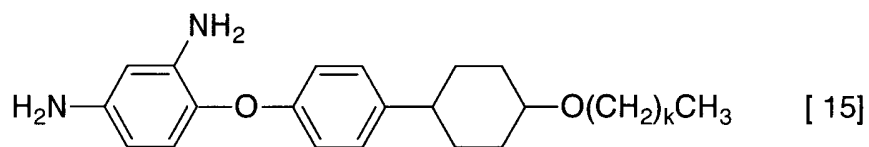
[0032] [化8]



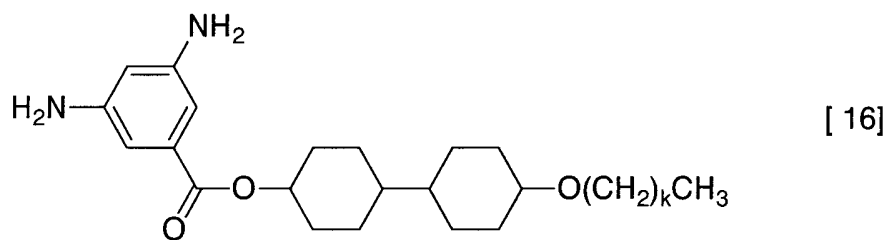
[0033] [化9]



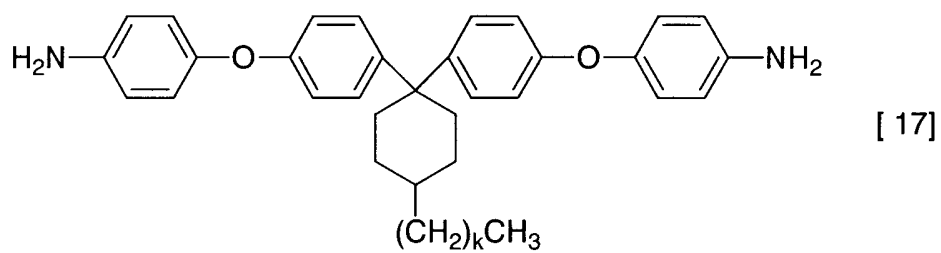
[0034] [化10]



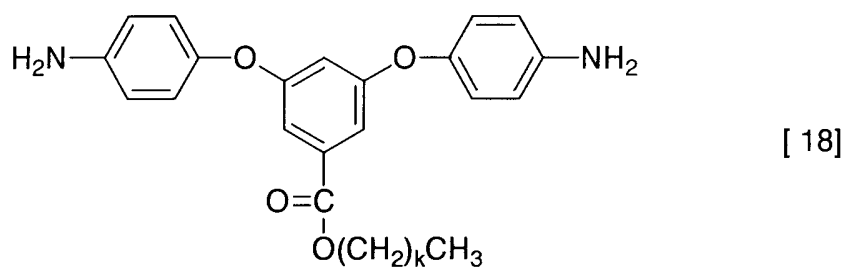
[0035] [化11]



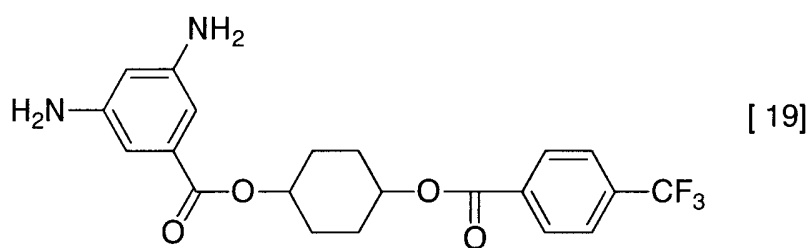
[0036] [化12]



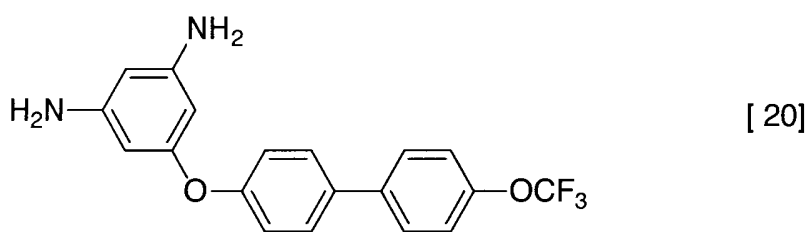
[0037] [化13]



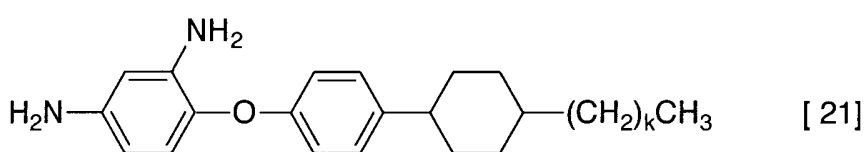
[0038] [化14]



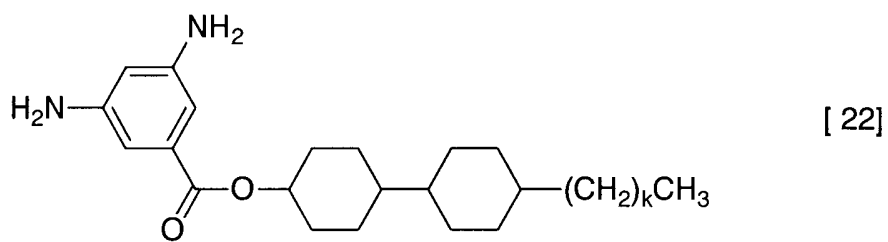
[0039] [化15]



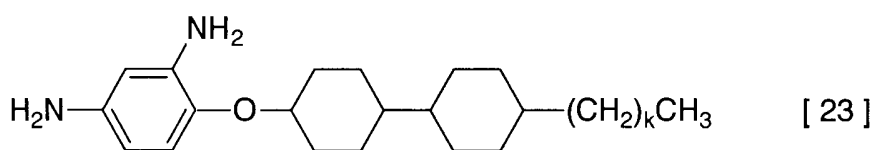
[0040] [化16]



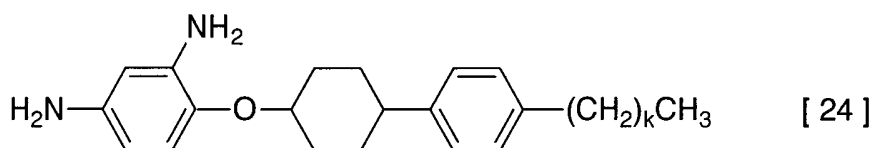
[0041] [化17]



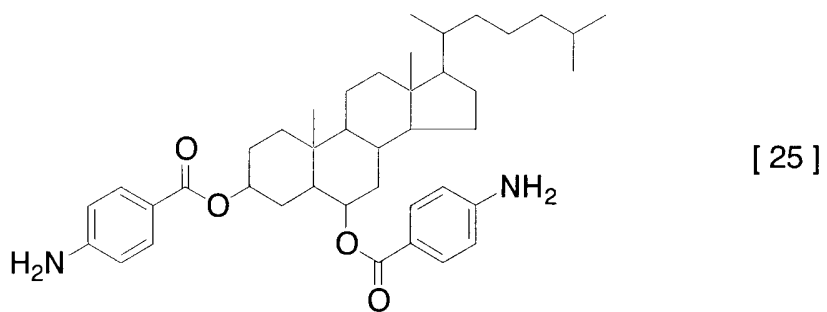
[0042] [化18]



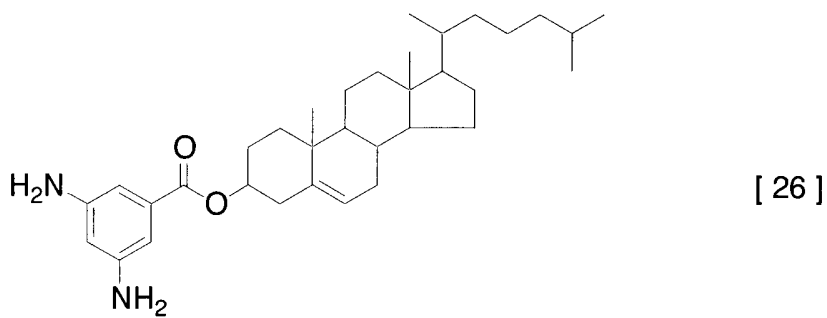
[0043] [化19]



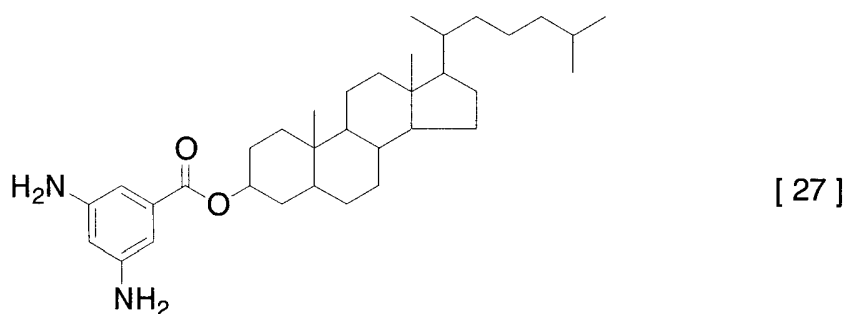
[0044] [化20]



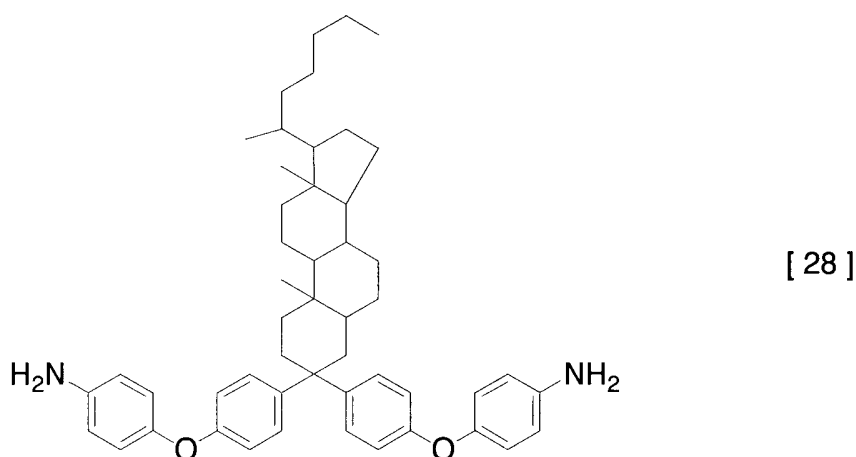
[0045] [化21]



[0046] [化22]



[0047] [化23]



[0048] <テトラカルボン酸二無水物成分>

特定ポリアミック酸を得るためのテトラカルボン酸二無水物成分に含まれるテトラカルボン酸二無水物およびその組成は特に限定されず、複数種類のテトラカルボン酸二無水物を組み合わせて用いてもよい。

[0049] 以下にテトラカルボン酸二無水物の具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

脂環式構造又は脂肪族構造を有するものとして、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、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-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、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-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. 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, 12-二無水物等、が挙げられる。

[0050] 芳香族酸二無水物として、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, 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等、が挙げられる。

[0051] 上記のようなテトラカルボン酸二無水物の内、テトラカルボン酸二無水物成分の少なくとも10モル%に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と、良好なラビング耐性が得られると共に、電圧保持率が高い液晶配向膜を得ることができる。

また、テトラカルボン酸二無水物成分の少なくとも10モル%に芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いると、良好なラビング耐性が得られると共に、液晶の配向性がより良好な液晶配向膜を得ることができる。

[0052] <ポリアミック酸>

本発明における特定ポリアミック酸は、以上に示した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重合させることによって得られるポリアミック酸である。ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分との反応方法は特に限定されないが、有機溶媒中でこの両者を混合する方法が一般的である。

- [0053] ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを有機溶媒中で混合させる方法としては、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、テトラカルボン酸二無水物成分をそのまま、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成分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、テトラカルボン酸二無水物成分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、本発明においてはこれらのいずれの方法であってもよい。また、テトラカルボン酸二無水物成分またはジアミン成分が複数種の化合物からなる場合は、これら複数種の化合物を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い。
- [0054] ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを有機溶媒中で反応させる際の温度は、通常0～150℃、好ましくは5～100℃、より好ましくは10～80℃である。温度が高い方が重合反応は早く終了するが、高すぎると高分子量の重合体を得られない場合がある。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重量%、より好ましくは5～30重量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加しても構わない。
- [0055] 上記反応の際に用いられる有機溶媒は、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。その具体例を挙げるならば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-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 -ブチロラクトン等を挙げることができる。これらは単独でも、また複数種を混合して使用してもよい。さらに、ポリアミック酸を溶解させない溶媒であっても、生成したポリアミッ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ッ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。
- [0056] ポリアミック酸の重合反応に用いるジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分との比率は、モル比でジアミン成分1に対し、テトラカルボン酸二無水物成分が0.8～

1. 2であることが好ましい。通常の重縮合反応と同様に、このモル比が1:1に近いほど得られるポリアミック酸の分子量は大きくなる。ポリアミック酸の分子量は、小さすぎるとそこから得られる塗膜の強度が不十分となる場合があり、逆にポリアミック酸の分子量が大きすぎると、そこから製造される液晶配向剤の粘度が高くなり過ぎて、塗膜形成時の作業性、塗膜の均一性が悪くなる場合がある。従って、本発明の液晶配向剤に用いるポリアミック酸の重量平均分子量は2,000～500,000が好ましく、より好ましくは5,000～300,000である。

[0057] <ポリイミド>

上記のようにして得られたポリアミック酸は、そのまま本発明の液晶配向剤に用いることができるが、脱水閉環させたポリイミドとして用いることもできる。ただし、ポリアミック酸の構造によっては、ポリイミドへの転化が進むにつれて有機溶媒に不溶化し、液晶配向剤に用いることが困難となる場合がある。この場合はポリアミック酸中のアミック酸基全てを脱水閉環させず、適度な溶解性が保てる範囲でポリイミドにしたものであっても構わない。

[0058] 一般に、ポリアミック酸のままで液晶配向剤に含有させた場合と、そのポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドを液晶配向剤に含有させた場合では、後者の方が液晶配向膜の液晶配向性や電圧保持率が高くなるという反面、被膜の耐ラビング性が低くなる傾向にある。しかしながら、本発明における特定ポリアミック酸は、これを脱水閉環させたポリイミドの状態でも液晶配向剤に含有させた場合においても被膜のラビング耐性に優れるため、特定ポリアミック酸を適度にポリイミドに転化した後に液晶配向剤に含有させることは、ラビング耐性を損なうことなく、液晶配向性と電圧保持率が向上するため好ましい。この場合、特定ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの好ましいイミド化率は30%以上であり、より好ましくは60%以上であり、特に好ましくは80%以上である。

[0059] ポリアミック酸を脱水閉環させるイミド化反応は、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化学的イミド化が一般的であるが、比較的低温でイミド化反応が進行する化学的イミド化の方が、得られるポリイミドの分子量低下が起こりにくいので好ましい。

[0060] 化学的イミド化は、ポリアミック酸を有機溶媒中において、塩基性触媒と酸無水物の存在下で攪拌することにより行うことができる。このときの反応温度は $-20\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 180^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は $1\sim 100$ 時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の $0.5\sim 30$ 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ック酸基の $1\sim 50$ モル倍、好ましくは $3\sim 30$ モル倍である。塩基性触媒や酸無水物の量が少ないと反応が十分に進行せず、また多すぎると反応終了後に完全に除去することが困難となる。この時に用いる塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができ、中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸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。有機溶媒としては前述したポリアミック酸合成時に用いる溶媒を使用することができる。化学的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。

[0061] このようにして得られたポリイミド溶液は、添加した触媒が溶液内に残存しているので、本発明の液晶配向剤に用いるためには、ポリイミド溶液を攪拌している貧溶媒に投入し、沈殿回収することが好ましい。ポリイミドの沈殿回収に用いる貧溶媒としては特に限定されないが、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼンなどが例示できる。貧溶媒に投入することにより沈殿したポリイミドは濾過・洗浄して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱乾燥してパウダーとすることが出来る。このパウダーを更に良溶媒に溶解して、再沈殿する操作を $2\sim 10$ 回繰り返すと、ポリイミドを精製することもできる。一度の沈殿回収操作では不純物が除ききれないときは、この精製工程を行うことが好ましい。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。

[0062] また、ポリアミック酸も同様の操作で沈殿回収および精製することもできる。ポリアミック酸の重合に用いた溶媒を本発明の液晶配向剤中に含有させたくない場合や、反

応溶液中に未反応のモノマー成分や不純物が存在する場合には、この沈殿回収および精製を行えばよい。

[0063] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、以上のようにして得られた特定ポリアミック酸または該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの少なくとも一方のポリマーを有機溶媒に溶解させることにより得ることができる。

この有機溶媒としては、含有されるポリマー成分を溶解させるものであれば特に限定されない。その具体例を挙げるならば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-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-ブチロラクトン等を挙げることができ、これらは1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。

[0064] また、単独ではポリマー成分を溶解させない溶媒であっても、ポリマー成分が析出しない範囲であれば、本発明の液晶配向剤に混合することができる。特に、低表面張力を有する溶媒を適度に混在させることにより、基板への塗布時に塗膜均一性が向上することが知られており、本発明の液晶配向剤においても好適に用いられる。このような溶媒の具体例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、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amilエステルなどを挙げることができる。

[0065] 本発明の液晶配向剤の固形分濃度は、形成させようとする被膜の厚みによって適宜変更することができるが、1~10重量%とすることが好ましい。1重量%未満では均一で欠陥のない被膜を形成させることが困難となり、10重量%よりも多いと溶液の保

存安定性が悪くなる場合がある。

- [0066] 本発明の液晶配向剤は、特定ポリアミック酸、即ち一般式[1]で表されるジアミンを使用したポリアミック酸、または該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの少なくとも一方を含有することを必須とするが、本発明の効果を損なわない限りは、別途重合した他のポリアミック酸やポリイミドを含有してもよい。同様に、ポリアミック酸やポリイミド以外の樹脂を含有してもよい。

その他、本発明の液晶配向剤には、基板に対する塗膜の密着性をさらに向上させるために、シランカップリング剤などの公知の添加剤を加えることもできる。

- [0067] 以上のようにして得られる本発明の液晶配向剤は、濾過した後、基板に塗布し、乾燥、焼成して被膜とすることができ、この被膜面をラビングによる配向処理をすることにより、液晶配向膜として使用される。

- [0068] 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、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。

- [0069] 液晶配向剤の塗布方法としては、スピコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられるが、生産性の面から工業的には転写印刷法が現在広く用いられており、本発明の液晶配向剤においても好適に用いられる。

- [0070] 液晶配向剤を塗布した後の乾燥の工程は、必ずしも必要とされないが、塗布後から焼成までの時間が基板ごとに一定していない場合や、塗布後ただちに焼成されない場合には、乾燥工程を含める方が好ましい。この乾燥は、基板の搬送等により塗膜形状が変形しない程度に溶媒が蒸発していればよく、その乾燥手段については特に限定されない。具体例を挙げるならば、温度50～150℃、好ましくは80～120℃のホットプレート上で、0.5～30分、好ましくは1～5分乾燥させる方法がとられる。

- [0071] 液晶配向剤を用いて形成された塗膜の焼成は、100～350℃の任意の温度で行うことができるが、好ましくは150℃～300℃であり、さらに好ましくは200℃～250℃で

ある。液晶配向剤中にポリアミック酸を含有する場合は、この焼成温度によってポリアミック酸からポリイミドへの転化率が変化するが、本発明の液晶配向剤は、必ずしも100%イミド化させる必要は無い。ただし、液晶セル製造行程で必要とされる、シール剤硬化などの熱処理温度より、10℃以上高い温度で焼成することが好ましい。

[0072] 焼成後の被膜の厚みは、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、好ましくは10～100nmである。

[0073] 上記のようにして得られた被膜は、レーヨン、コットン、ナイロンなど各種素材のラビング布によりラビング処理することで液晶配向膜とすることができる。

[0074] <液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、上記のような手法により本発明の液晶配向剤を使用し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成し、液晶表示素子としたものである。この液晶表示素子の方式は特に限定されない。液晶表示素子の方式としては、TN型、STN型、TFT型、横電界型(IPS)、垂直配向型(VA)、強誘電性液晶型、反強誘電性液晶型などを挙げることができる。特に、IPS型の液晶表示素子においては、その他の液晶表示素子よりも、素子作成時のラビング条件が厳しく膜削れが生じやすいので、被膜のラビング耐性に優れる本発明の液晶配向剤を好適に用いることができる。

[0075] 液晶セル作成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、1～30 μ m、好ましくは2～10 μ mのスペーサーを挟んで、ラビング方向が0～270°の任意の角度となるように設置して周囲をシール剤で固定し、液晶を注入して封止する方法が一般的である。液晶封入の方法については特に制限されず、作製した液晶セル内を減圧にした後液晶を注入する真空法、液晶を滴下した後封止を行う滴下法などが例示できる。

[0076] 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。

実施例

[0077] 本実施例で使用する略号の説明

(テトラカルボン酸二無水物)

CBDA:1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

TDA: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

PMDA:ピロメリット酸二無水物

(ジアミン)

DAT:1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エチン

3MDAT:1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-メトキシフェニル)エチン

3FDAT:1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-フルオロフェニル)エチン

p-PDA:p-フェニレンジアミン

DDM:4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

DDE:4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

DADB:1,3-ジアミノ-4-ドデシルオキシベンゼン

(有機溶媒)

NMP:N-メチル-2-ピロリドン

BCS:ブチルセロソルブ

GBL:γ-ブチロラクトン

(その他)

{SPI}:ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミド。

[0078] (分子量の測定とイミド化率の測定)

以下の合成例において、ポリアミック酸またはポリイミドの分子量の測定には、(株)センシユウ科学社製、常温ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)装置(SSC-7200)、Shodex社製カラム(KD803、805)を用い、数平均分子量及び重量平均分子量は、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド換算値とした。また、ポリイミドのイミド化率は、該ポリイミドを重水素化DMF(ジメチルスルホキシド-d₆)に溶解させ、¹H-NMRを測定し、イミド化せずに残存しているアミド酸基の比率をプロトンピークの積算値の比から求め算出した。

[0079] (合成例1)CBDA/DAT

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA9.10g (0.046mol)、ジアミン成分としてDAT10.00g (0.048mol)をNMP176g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が14826、重量平均分子量が31766であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸5重量%、NMP75重量%、BCS20重量%となるように調製して本発明の液晶配向剤を得た。

[0080] (合成例2) CBDA/3MDAT

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA13.60g (0.069mol)、ジアミン成分として3MDAT15.60g (0.070mol)をNMP255g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が16582、重量平均分子量が32256であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸6重量%、NMP74重量%、BCS20重量%となるように調製して本発明の液晶配向剤を得た。

[0081] (合成例3) CBDA/p-PDA/DAT (30)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA13.75g (0.070mol)、ジアミン成分としてp-PDA4.98g (0.046mol)とDAT4.11g (0.020mol)をNMP205g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が10121、重量平均分子量が17563であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸6重量%、NMP74重量%、BCS20重量%となるように調製して本発明の液晶配向剤を得た。

[0082] (合成例4) CBDA/p-PDA/DAT (50)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA14.90g (0.076mol)、ジアミン成分としてp-PDA4.30g (0.040mol)とDAT8.30g (0.040mol)をNMP308g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が11054、重量平均分子量が21235であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸4重量%、NMP76重量%、BCS20重量%となるように調製して本発明の液晶配向剤

を得た。

[0083] (合成例5)PMDA/DAT

テトラカルボン酸二無水物成分としてPMDA15.70g(0.072mol)、ジアミン成分としてDAT16.70g(0.080mol)をNMP300g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が12042、重量平均分子量が22482であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸5重量%、NMP75重量%、BCS20重量%となるように調製して本発明の液晶配向剤を得た。

[0084] (合成例6)CBDA/PMDA/DAT

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA7.80g(0.040mol)とPMDA7.00g(0.032mol)、ジアミン成分としてDAT16.70g(0.080mol)をNMP290g中で混合し、室温で10時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が10454、重量平均分子量が18772であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸5重量%、NMP75重量%、BCS20重量%となるように調製して本発明の液晶配向剤を得た。

[0085] (合成例7)TDA/DAT

テトラカルボン酸二無水物成分としてTDA29.90g(0.100mol)、ジアミン成分としてDAT20.80g(0.100mol)をNMP280g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が17726、重量平均分子量が30398であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸5重量%、NMP75重量%、BCS20重量%となるように調製して本発明の液晶配向剤を得た。

[0086] (合成例8)TDA/DAT{SPI}

合成例7で得られたポリアミック酸溶液50gにNMPを加えてポリアミック酸を5重量%に希釈し、さらにイミド化触媒として無水酢酸16.07g、ピリジン7.47gを加え、35℃で3時間反応させた。この反応溶液を625mlのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、メタノールで充分洗浄した後、100℃で減圧乾燥し、イミド化率92%

の薄黄色のポリイミド粉末を得た。このポリイミドは、数平均分子量が16276、重量平均分子量が28839であった。このポリイミド粉末3.0gをGBL39.5gとBCS7.5gの混合溶媒に溶解し、本発明の液晶配向剤を得た。

[0087] (合成例9) CBDA/DAT:CBDA/p-PDA=4:6

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA9.10g(0.046mol)、ジアミン成分としてDAT10.00g(0.048mol)をNMP176g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が14826、重量平均分子量が31766であった。

[0088] また別途、テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA19.61g(0.100mol)、ジアミン成分としてp-PDA10.38g(0.096mol)をNMP345g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が22382、重量平均分子量が40395であった。

[0089] 上記2種類のポリアミック酸溶液を、ポリアミック酸の重量比で前者と後者が4:6になるように混合した。さらにこの混合溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸6重量%、NMP76重量%、BCS20重量%となるように調製して本発明の液晶配向剤を得た。

[0090] (合成例10) CBDA/DAT/DADB(10)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA19.61g(0.100mol)、ジアミン成分としてDAT18.11g(0.087mol)とDADB2.92g(0.010mol)をNMP365g中で混合し、室温で3時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が18742、重量平均分子量が40386であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸6重量%、NMP74重量%、BCS20重量%となるように調製して本発明の液晶配向剤を得た。

[0091] (合成例11) CBDA/3FDAT

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA13.60g(0.069mol)、ジアミン成分として3FDAT16.80g(0.074mol)をNMP270g中で混合し、室温で21時間反応さ

せてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が23647、重量平均分子量が49752であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸6重量%、NMP74重量%、BCS20重量%となるように調製して本発明の液晶配向剤を得た。

[0092] (合成例12) TDA／DAT／p-PDA (50) {SPI}

テトラカルボン酸二無水物成分としてTDA5.88g(0.020mol)、ジアミン成分としてDAT2.08g(0.010mol)、p-PDA1.08(0.010mol)をNMP51.3g中で混合し、室温で24時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液30gにNMPを加えてポリアミック酸を5重量%に希釈し、さらにイミド化触媒として無水酢酸10.70g、ピリジン4.97gを加え、35℃で3時間反応させた。この反応溶液を400mlのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、メタノールで充分洗浄した後、100℃で減圧乾燥し、イミド化率91%の薄黄色のポリイミド粉末を得た。このポリイミドは、数平均分子量が8830、重量平均分子量が15247であった。このポリイミド粉末3.0gをGBL39.5gとBCS7.5gの混合溶媒に溶解し、本発明の液晶配向剤を得た。

[0093] (合成例13) TDA／DAT／p-PDA (40)／DADB (10) {SPI}

テトラカルボン酸二無水物成分としてTDA30.03g(0.100mol)、ジアミン成分としてDAT10.41g(0.050mol)、p-PDA4.33g(0.040mol)、DADB2.92g(0.010mol)をNMP270g中で混合し、50℃で36時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。50gにNMPを加えてポリアミック酸を5重量%に希釈し、さらにイミド化触媒として無水酢酸16.05g、ピリジン7.64gを加え、35℃で3時間反応させた。この反応溶液を625mlのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、メタノールで充分洗浄した後、100℃で減圧乾燥し、イミド化率92%の薄黄色のポリイミド粉末を得た。このポリイミドは、数平均分子量が10599、重量平均分子量が23952であった。このポリイミド粉末3.0gをGBL39.5gとBCS7.5gの混合溶媒に溶解し、本発明の液晶配向剤を得た。

[0094] (比較合成例1) CBDA／p-PDA

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA19.61g(0.100mol)、ジアミン成分

としてp-PDA10.38g(0.096mol)をNMP345g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が22382、重量平均分子量が40395であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸4重量%、NMP76重量%、BCS20重量%となるように調製して比較のため液晶配向剤とした。

[0095] (比較合成例2)PMDA/DDE

テトラカルボン酸二無水物成分としてPMDA20.30g(0.093mol)、ジアミン成分としてDDE20.00g(0.100mol)をNMP296g中で混合し、室温で24時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が43382、重量平均分子量が89467であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸5重量%、NMP75重量%、BCS20重量%となるように調製して比較のための液晶配向剤とした。

[0096] (比較合成例3)TDA/DDM

テトラカルボン酸二無水物成分としてTDA29.73g(0.099mol)、ジアミン成分としてDDM19.83g(0.100mol)をNMP281g中で混合し、室温で24時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が10127、重量平均分子量が19746であった。このポリアミック酸溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸5重量%、NMP75重量%、BCS20重量%となるように調製して比較のための液晶配向剤とした。

[0097] (比較合成例4)TDA/p-PDA{SPI}

テトラカルボン酸二無水物成分としてTDA23.50g(0.078mol)、ジアミン成分としてp-PDA8.65g(0.080mol)をNMP180g中で混合し、室温で24時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液50gをNMPにより5重量%に希釈し、さらにイミド化触媒として無水酢酸14.50g、ピリジン6.75gを加え、35℃で3時間反応させた。この反応溶液を625mlのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、メタノールで充分洗浄した後、100℃で減圧乾燥し、イミド化率93%の白色のポリイミド粉末を得た。このポリイミドは、数平均分子量が16276、重量平均分子量が28839であった。このポリイミド粉末3.0gをGBL39.5gとBCS7.5gの混合溶

媒に溶解し、比較のため液晶配向剤とした。

[0098] (比較合成例5) CBDA/DDM:CBDA/p-PDA=4:6

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA19.22g(0.098mol)、ジアミン成分としてDDM19.83g(0.100mol)をNMP221g中で混合し、室温で24時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が20832、重量平均分子量が36395であった。

[0099] また別途、テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA19.61g(0.100mol)、ジアミン成分としてp-PDA10.38g(0.096mol)をNMP345g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行した。得られたポリアミック酸は、数平均分子量が22382、重量平均分子量が40395であった。

[0100] 上記2種類のポリアミック酸溶液を、ポリアミック酸の重量比で前者と後者が4:6になるように混合した。さらにこの混合溶液50gにNMPとBCSを加え、ポリアミック酸6重量%、NMP76重量%、BCS20重量%となるように調製して比較のため液晶配向剤とした。

[0101] (実施例1)

合成例1で得られた本発明の液晶配向剤を透明電極付きガラス基板にスピコートし、80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、220℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面をロール径120mmのラビング装置でレーヨン布を用いて、ロール回転数700rpm、ロール進行速度10mm/sec、押し込み量0.45mmの条件でラビングし、液晶配向膜付き基板を得た。

[0102] 上記基板の中心付近の液晶配向膜表面を、倍率100倍に設定したレーザー顕微鏡で無作為に5箇所観察し、観察視野である約6.5mm四方の範囲に確認されるラビング傷、およびラビングカス(付着物)の量の平均値からラビング耐性を評価した。この結果は後述する表1に示す。なお評価基準は次のように定めた。

評価基準

A:ラビング傷やラビングカス10個以下。

B:ラビング傷やラビングカスが11～19個。

C:ラビング傷やラビングカスが20～29個。

D:ラビング傷やラビングカスが30個以上。

[0103] (実施例2～13)

合成例2～13で得られた本発明の液晶配向剤を用いて、実施例1と同様の評価を行った。この結果は後述する表1に示す。

[0104] (比較例1～5)

比較合成例1～5で得られた液晶配向剤を用いて、実施例1と同様の評価を行った。この結果は後述する表1に示す。

[0105] [表1]

	液晶配向剤	樹脂成分	ラビング耐性
実施例1	合成例1	CBDA/DAT	A
実施例2	合成例2	CBDA/3MDAT	A
実施例3	合成例3	CBDA/p-PDA/DAT(30)	B
実施例4	合成例4	CBDA/p-PDA/DAT(50)	A
実施例5	合成例5	PMDA/DAT	A
実施例6	合成例6	CBDA/PMDA/DAT	A
実施例7	合成例7	TDA/DAT	A
実施例8	合成例8	TDA/DAT[SPI]	B
実施例9	合成例9	CBDA/DAT:CBDA/p-PDA=4:6	B
実施例10	合成例10	CBDA/DAT/DADB(10)	A
実施例11	合成例11	CBDA/3FDAT	A
実施例12	合成例12	TDA/DAT/P-PDA(50)[SPI]	B
実施例13	合成例13	TDA/DAT/P-PDA(40)/DADB(10)[SPI]	B
比較例1	比較合成例1	CBDA/p-PDA	D
比較例2	比較合成例2	PMDA/DDE	D
比較例3	比較合成例3	TDA/DDM	D
比較例4	比較合成例4	TDA/p-PDA[SPI]	D
比較例5	比較合成例5	CBDA/DDM:CBDA/p-PDA=4:6	D

[0106] (実施例14)

合成例1で得られた本発明の液晶配向剤を透明電極付きガラス基板にスピンコートし、80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、220℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面をロール径120mmのラビング装置でレーヨン布を用いて、ロール回転数300rpm、ロール進行速度20mm/sec、押し込み量0.5mmの条件でラビングし、液晶配向膜付き基板を得た。

[0107] 液晶セルの配向状態を評価するために、上記液晶配向膜付き基板を2枚用意し、その1枚の液晶配向膜面上に6 μ mのスペーサーを散布した後、その上からシール剤を印刷し、もう1枚の基板を液晶配向膜面が向き合いラビング方向が反並行となるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-2003(メルク・ジャパン社製)を注入し、注入口を封止することによりアンチパラレル液晶セルを得た。

[0108] 液晶配向状態の評価

上記液晶セルをクロスニコルに設置した偏光板間に配置し液晶注入直後の液晶配向状態を目視で観察することにより評価した。その後、液晶セルを105℃、10分間加熱することで等方相処理を施し、等方相処理後の液晶配向状態を目視で観察した。この結果は後述する表2に示す。

[0109] (実施例15～23)

合成例2、5、6、7、8、10、11、12、13で得られた本発明の液晶配向剤を用いて、実施例14と同様の評価を行った。この結果は後述する表2に示す。

[0110] [表2]

	液晶配向剤	樹脂成分	液晶配向状態	
			初期	等方相処理後
実施例14	合成例1	CBDA/DAT	配向欠陥	良好
実施例15	合成例2	CBDA/3MDAT	配向欠陥	良好
実施例16	合成例11	CBDA/3FDAT	配向欠陥	良好
実施例17	合成例7	TDA/DAT	配向欠陥	良好
実施例18	合成例10	CBDA/DAT/DADB(10)	配向欠陥	良好
実施例19	合成例5	PMDA/DAT	良好	良好
実施例20	合成例6	CBDA/PMDA/DAT	良好	良好
実施例21	合成例8	TDA/DAT[SPI]	良好	良好
実施例22	合成例12	TDA/DAT/P-PDA(50)[SPI]	良好	良好
実施例23	合成例13	TDA/DAT/P-PDA(40)/DADB(10)[SPI]	良好	良好

[0111] (実施例24)

合成例1で得られた本発明の液晶配向剤を透明電極付きガラス基板にスピコートし、80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、250℃の熱風循環式オーブンで60分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面をロール径120mmのラビング装置でレーヨン布を用いて、ロール回転数700rpm、ロール進行速度10mm/sec、押し込み量0.4mmの条件でラビングし、液晶配向膜付き基板を得た。

。

[0112] 液晶セルの電気特性を評価するために、上記液晶配向膜付き基板を2枚用意し、その1枚の液晶配向膜面上に6 μ mのスペーサーを散布した後、その上からシール剤を印刷し、もう1枚の基板を液晶配向膜面が向き合いラビング方向が直行するようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-2003(メルク・ジャパン社製)を注入し、注入口を封止して、ツイストネマティック液晶セルを得た。

[0113] 電圧保持特性の評価

上記の液晶セルに23℃の温度下で4Vの電圧を60 μ s間印加し、16.67ms後の電圧を測定して、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計算した。この結果は後述する表3に示す。

[0114] (実施例25～30)

合成例2、5、7、8、12、13で得られた本発明の液晶配向剤を用いて、実施例24と同様の評価を行った。この結果は後述する表3に示す。

[0115] [表3]

	液晶配向剤	樹脂成分	電圧保持率(%)	
			23℃	90℃
実施例24	合成例1	CBDA/DAT	96	30
実施例25	合成例2	CBDA/3MDAT	98	50
実施例26	合成例7	TDA/DAT	96	30
実施例27	合成例5	PMDA/DAT	90	15
実施例28	合成例8	TDA/DAT(SPI)	99	85
実施例29	合成例12	TDA/DAT/P-PDA(50)(SPI)	99	90
実施例30	合成例13	TDA/DAT/P-PDA(40)/DADB(10)(SPI)	99	92

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の液晶配向剤は、ラビング耐性に優れる被膜を得ることができるため、素子の製造過程でラビング処理を必要とする各種方式の液晶表示素子に好適に使用することができる。本発明の液晶表示素子は液晶ディスプレイ、液晶テレビなど、文字、動画、静止画などを表示する様々な装置に利用することができる。

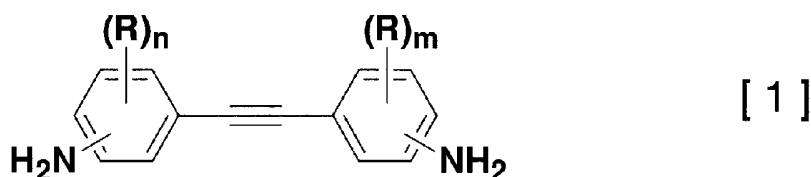
なお、2004年12月22日に出願された日本特許出願2004-370328号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示と

して、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] 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重合させることにより得られるポリアミック酸及び該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドのうちの少なくとも一方のポリマーを含有する液晶配向剤であって、該ジアミン成分中に下記一般式[1]で表されるジアミンが含まれることを特徴とする液晶配向剤。

[化1]



(式[1]中、n及びmは0～4の整数であり、Rは水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数2または3のアルケニル基、カルボン酸基、シアノ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも一種の有機基であり、n+mが2以上の場合、Rはそれぞれ同じであっても異なってもよい。)

- [2] 一般式[1]において、2つのアミノ基を4, 4'の位置に有するジアミンである請求項1に記載の液晶配向剤。
- [3] 一般式[1]で表されるジアミンが、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-メチルフェニル)エチン、1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-メトキシフェニル)エチン、又は1-(4-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-フルオロフェニル)エチンである請求項1又は2に記載の液晶配向剤。
- [4] ジアミン成分が、一般式[1]で表されるジアミンを10～100モル%含む請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向剤。
- [5] テトラカルボン酸二無水物成分の少なくとも10モル%が芳香族テトラカルボン酸二無水物である、請求項1～4のいずれか1項に記載の液晶配向剤。
- [6] テトラカルボン酸二無水物成分の少なくとも10モル%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である、請求項1～5のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

- [7] ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドのイミド化率が30%以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の液晶配向剤。
- [8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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(2006.01) , **C08G73/10**(2006.01)

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 Y	JP 11-15001 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 January, 1999 (22.01.99), Claims 1 to 2, 6; Par. Nos. [0002], [0092], [0112] to [0113], [0139] to [0148] & US 6274695 B1 & EP 0980016 A1 & WO 98-049596 A1 & CN 1253635 A & KR 2001020171 A & TW 0461980 A	1-6, 8 7
Y	JP 1-6924 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 January, 1989 (11.01.89), Claim 1; page 3, upper right column, 11 to page 4, lower left column, line 12 (Family: none)	7

☐ 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
02 February, 2006 (02.02.06)

Date of mailing of the international search report
14 February, 2006 (14.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

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), C08G73/10(2006.01)			
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(2006.01), C08G73/10(2006.01)			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号	
X	JP 11-15001 A (日産化学工業株式会社) 1999.01.22, 請求項1-2, 6、段落【0002】、【00	1-6, 8	
Y	92】、【0112】-【0113】、【0139】-【0148】 & US 6274695 B1 & EP 0980016 A1 & WO 98-049596 A1 & CN 1253635 A & KR 2001020171 A & TW 0461980 A	7	
Y	JP 1-6924 A (松下電器産業株式会社) 1989.01.11, 特許請求の範囲(1)、 第3頁右上欄第11行~第4頁左下欄第12行 (ファミリーなし)	7	
☐ 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 02.02.2006		国際調査報告の発送日 14.02.2006	
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) 右田 昌士 電話番号 03-3581-1101 内線 3293	2 L 3 4 1 1