

(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
2014年4月17日(17.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/057945 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077370
- (22) 国際出願日: 2013年10月8日(08.10.2013)
- (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 2012-224017 2012年10月9日(09.10.2012) 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: 山之内 洋一(YAMANOUCHI, Hirokazu); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 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 電子材料研究所内 Chiba (JP). 萬代 淳彦(MANDAI, Atsuhiko); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 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.); 〒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, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

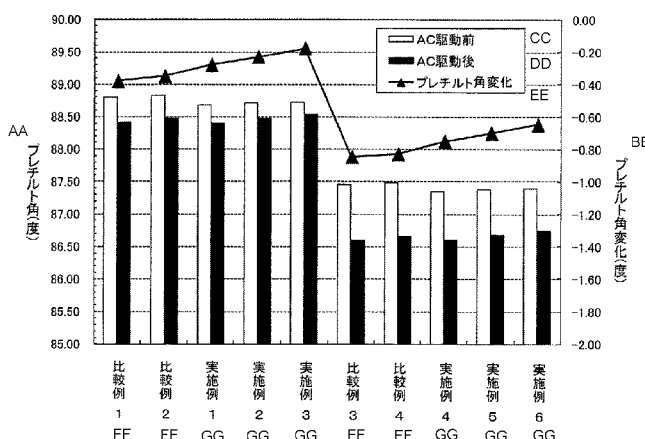
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

[図1]



AA Pretilt angle (degrees)
BB Change in pretilt angle (degrees)
CC Before AC driving
DD After AC driving
EE Change in pretilt angle
FF Comparative Example
GG Example

(57) Abstract: Provided is a liquid crystal alignment agent for forming a liquid crystal alignment film that is suitable for use in a liquid crystal display element having excellent display quality. The liquid crystal alignment agent is prepared so as to contain at least one polymer selected from the group consisting of polyimide precursors having a metabenzyl-type side chain structure and a side-chain structure comprising photoreactive groups, and polyimides obtained by the imidation of the polyimide precursors. The polyimide precursors are formed by copolymerization of a diamine compound that forms a metabenzyl-type side chain structure and a diamine compound that has photoreactive groups with a tetracarboxylic dianhydride. This liquid crystal alignment agent can be used to form a photoaligning, vertical alignment-type liquid crystal alignment film. This liquid crystal alignment film can be used to produce a liquid crystal display element.

(57) 要約: 優れた表示品位の液晶表示素子に好適な液晶配向膜を形成する液晶配向剤を提供する。液晶配向剤は、メタベンジル型の側鎖構造と光反応性基を含む側鎖構造とを有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドからなる群から選択される少なくとも一種の重合体を含有して調製される。そのポリイミド前駆体は、メタベンジ

ル型の側鎖構造を実現するためのジアミン化合物と、光反応性基を有するジアミン化合物とを用い、テトラカルボン酸無水物と共重合反応を行って形成する。その液晶配向剤を用いて、光配向性の垂直配向型の液晶配向膜を形成する。その液晶配向膜を用いて液晶表示素子を製造する。

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、優れた表示品位の液晶表示素子の提供に好適な液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして知られ、近年では大型のテレビ用途に用いられる等、目覚ましい発展を遂げている。

[0003] 液晶表示素子は、液晶層を一对の基板間に挟持して封入するとともに、液晶層の液晶を基板間で所定方向に配向させて構成される。液晶表示素子では、一对の基板上に設けられた電極への電圧印加により液晶が応答し、その液晶の応答による配向変化を利用して、所望とする画像の表示を行うことができる。

[0004] この液晶表示素子は、液晶分子の初期の配向状態や、電圧印加による配向変化の形態が異なる多様な液晶モードがある。例えば、液晶分子の初期の配向状態として、一对の基板間で液晶が90°ツイスト配向をするTN (Twisted Nematic) モード等が知られている。

[0005] 近年、液晶表示素子の表示方式の中でも、負の誘電異方性を有する液晶分子を基板に垂直に配向させる、垂直配向 (VA: Vertical Alignment) モードの液晶表示素子が盛んに開発されている (例えば、特許文献1、2を参照)。

このVAモード液晶表示素子では、電圧印加により、垂直配向する液晶が所定の方向に傾斜しながら、基板に平行となるように、且つ、所定の方向に向かうように配向変化する。そして、VAモードは、高いコントラスト比と広い視野角、さらに優れた応答特性を実現することができる。

[0006] このVA方式液晶表示素子は、上述した液晶の配向変化動作を可能とする

ため、電圧無印加時の液晶の初期配向状態として、液晶が基板の法線方向から面内の所定の方向に向かってわずかに傾く状態を形成することが求められる。

[0007] V A方式液晶表示素子には、電圧印加による液晶の傾斜方向を制御するため、突起構造をT F T基板やカラーフィルタ基板に形成するM V A (Multi-domain Vertical Alignment) 方式が知られている。

また、液晶層を挟持する基板のI T O (Indiumtin oxide) 等からなる電極にスリット構造を設け、形成される斜め電界によって液晶の傾斜方向を制御するP V A (Patterned Vertical Alignment) 方式が知られている。

さらに、基板と液晶層との間に液晶配向膜を設け、これをラビング処理し、液晶分子を基板法線方向から基板面内の一方向に向けてわずかに傾けて配向させる方法や、特許文献3、4等の開示される光配向法等が知られている。

[0008] 例えば、特許文献3では、分子内にケイ皮酸エステル構造を有するジアミン化合物を用いている。そして、そのジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物とからポリイミド前駆体であるポリアミック酸を合成し、そのポリアミック酸からポリイミドを形成して、光配向性の垂直配向型の液晶配向膜を得ている。ポリイミドは、高耐熱性の高分子材料であって高信頼性を有し、液晶配向膜の用途に好適な材料である。

[0009] 以上の構成のV Aモード液晶表示素子は、上述した優れた特性を有し、大型のテレビや高精細で高画質のモバイル用途（デジタルカメラや携帯電話の表示部）等利用されるようになっている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開第2008／117615号パンフレット

特許文献2：日本特開2008－76950号公報

特許文献3：日本特表2009－520702号公報

特許文献4：日本特開2011－100099号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] VAモード液晶表示素子は、大型TVや高画質のモバイル機器等への用途拡大に応じて、さらなる表示品位の向上が求められている。

そして、表示品位の向上に向けた課題の1つとして、焼き付き等と称される表示不良の改善が求められている。

[0012] 液晶表示素子における焼き付きは、長時間、同じ画像を表示し続けた後、その表示を切り替えたときに前の表示が影のように表示される表示不良の1つである。こうした焼き付きによる表示不良は、液晶表示素子の表示品位を低下させる原因となる。

焼き付きによる表示不良は、発生程度の軽重に差異はあるものの、いずれのモードの液晶表示素子においても発生する懸念がある。しかしながら、特に高い表示品位が求められる用途で多用されるVAモード液晶表示素子では、その改善が強く求められている。

[0013] 本発明の目的は、優れた表示品位の液晶表示素子の提供に好適な液晶配向膜を形成できる液晶配向剤、優れた表示品位の液晶表示素子の提供に好適な液晶配向膜、及び優れた表示品位の液晶表示素子を提供することである。

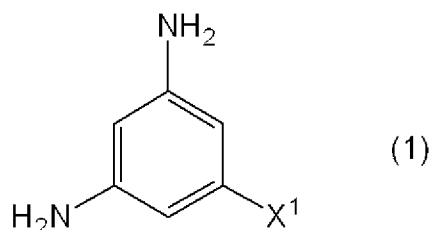
課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、以下の構成を要旨とするものである。

(1) メタベンジル型の側鎖構造と光反応性基を含む側鎖構造とを有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドからなる群から選択さ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。

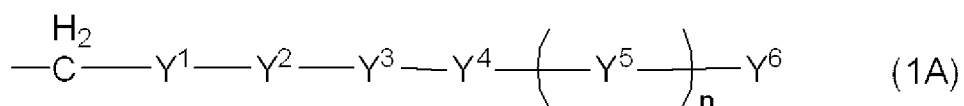
(2) 前記ポリイミド前駆体は、下記式(1)で示される第1のジアミン化合物と、前記光反応性基を有する第2のジアミン化合物とを含むジアミン成分とテトラカルボン酸無水物二無水物とを反応させて得られるポリアミック酸である上記(1)に記載の液晶配向剤。

[化1]



(X^1 は、炭素数8～22の炭化水素基又は下記式(1A)で示される基である。)

[化2]



(Y^1 は単結合、 $-(CH_2)_a-$ (a は1～15の整数である)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $OCCO-$ である。 Y^2 は単結合又は $-(CH_2)_b-$ (b は1～15の整数である)である。 Y^3 は単結合、 $-(CH_2)_c-$ (c は1～15の整数である)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $OCCO-$ である。 Y^4 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる環状基(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、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシル基又はフッ素原子で置換されていてもよい。)、又は、ステロイド骨格を有する炭素数12～25の有機基からなる群から選ばれる2価の有機基である。 Y^5 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる環状基(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、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシル基又はフッ素原子で置換されていてもよい。)である。 Y^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のアルコキシル基又は炭素数1～18のフッ素含有アルコキシル基である。 n は0～4の整数である。)

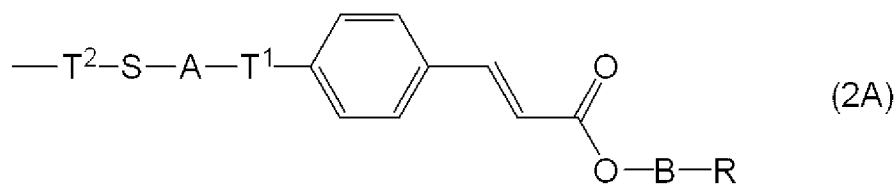
[0015] (3) 前記第2のジアミン化合物の前記光反応性基が、光二量化反応及び光

異性化反応のうちのいずれかを生じる基である上記（２）に記載の液晶配向剤。

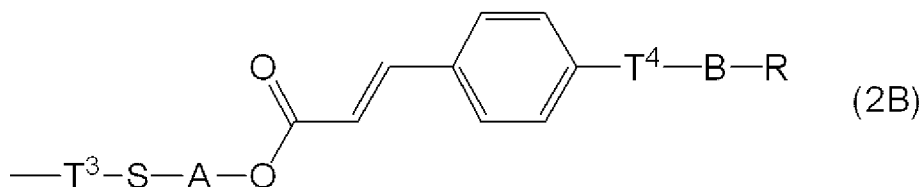
（４）前記第２のジアミン化合物の前記光反応性基が、シンナモイル構造、クマリン構造及びカルコン構造からなる群から選択される少なくとも１種の構造を有する上記（２）又は（３）に記載の液晶配向剤。

[0016] （５）前記第２のジアミン化合物の前記光反応性基が、下記式（２Ａ）及び下記式（２Ｂ）のうちのいずれかで示される構造を含む上記（２）～（４）のいずれかに記載の液晶配向剤。

[化3]

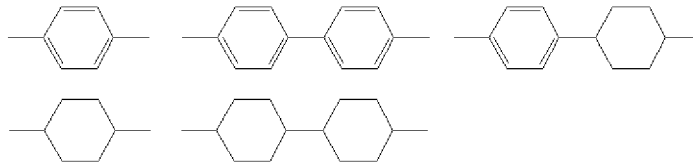


[化4]



（上記式（２Ａ）及び上記式（２Ｂ）中、Rは、水素原子、炭素原子数１～１０のアルキル基（ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）、又は炭素原子数１～１０のアルコキシ基（ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を表す。A及びBは、それぞれ独立に、単結合又は下記式に示すいずれかの環構造を表す。ただし、環構造中の任意の水素原子は、炭素数１～１０のアルコキシ基で置換されていてもよい。T¹～T⁴は、それぞれ独立に、単結合、エーテル、エステル、アミド又はケトン結合を表す。Sは単結合又は炭素原子数１～１０のアルキレン基を表す。）

[化5]



[0017] (6) 前記ジアミン成分中に含まれるメタベンジル型ジアミン化合物の含有量が5モル%～50モル%であり、第2のジアミン化合物の含有量が20モル%～95モル%である上記(2)～(5)のいずれかに記載の液晶配向剤。

(7) 前記重合体の含有量が1～20質量%である上記(1)～(6)のいずれかに記載の液晶配向剤。

(8) さらに、架橋剤を含む上記(1)～(7)のいずれかに記載の液晶配向剤。

(9) 上記(1)～(8)のいずれかに記載の液晶配向剤を用いて得られる液晶配向膜。

(10) 上記(9)に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、優れた表示品位の液晶表示素子の提供に好適な液晶配向膜を形成できる液晶配向剤、優れた表示品位の液晶表示素子の提供に好適な液晶配向膜、及び優れた表示品位の液晶表示素子を提供できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施例の液晶セルの評価結果を比較して示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明者は、VAモード液晶表示素子の焼き付きの問題について検討し、それは、交流電圧を印加し続けるときに発生する、液晶層の液晶のプレチルト角の変動が主な要因であることを見出した。

通常、一对の基板間に挟持される液晶層の液晶のプレチルト角は一定であって、液晶の駆動によっても変動の小さいことが求められている。VAモード液晶表示素子は、上述したように、例えば、配向処理された液晶配向膜に

よって、液晶のプレチルト角の形成がなされている。このとき、VAモード液晶表示素子では、長時間の交流電圧の印加による液晶の駆動によって、液晶配向膜と液晶との間で形成されるプレチルト角に変化が生じることがある。

[0021] その場合、長時間の交流電圧の印加が、液晶表示素子の面内の一部の領域でなされると、その領域のみでプレチルト角の変動が発生する。一方、交流電圧の印加がなされていない領域では、そうしたプレチルト角の変動は発生せず、初期の状態が維持されている。その結果、それらの領域間で、液晶の駆動特性に変化が生じることがある。そして、そうした一部領域での液晶の駆動特性の変化が、VAモード液晶表示の焼き付きとして視認されることがある。

[0022] 本発明者は、さらなる検討の結果、VAモード液晶表示素子に使用される液晶配向膜の構造を特定化することで、上述の焼き付きの改善に有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

VAモード液晶表示素子は、上述したように、液晶配向膜を用いて構成することができる。そして、その液晶配向膜としては、光配向性の垂直配向型の液晶配向膜を用いることができる。この光配向性の垂直配向型の液晶配向膜は、電極にスリット構造等の追加の構造を設けることが不要である。また、液晶配向膜の光配向処理が可能であり、従来から知られたラビング処理を不要とすることができる。

[0023] 配向処理法の1つであるラビング処理は、布を用いてポリイミド膜の表面を一定方向に擦る配向処理の方法である。このラビング処理は、液晶配向膜を構成するポリイミド膜等の有機膜を擦ることにより塵を発生させる他、液晶配向膜の表面に傷を残して液晶の配向のムラを発生させる懸念がある。したがって、液晶配向膜では、ラビング処理の不要な、光配向処理の採用が好ましい。

[0024] そこで、本発明者は、VAモード液晶表示素子に光配向性の垂直配向型の液晶配向膜の技術を適用し、その液晶配向膜によって、VAモード液晶表示

素子の交流電圧の印加による焼き付きを改善する。

V A モード液晶表示素子の光配向性の垂直配向型の液晶配向膜は、従来の液晶配向膜と同様に重合体から構成される。そして、その液晶配向膜を形成するための液晶配向剤を用い、塗布及び成膜をすることによって形成することができる。その場合、液晶配向剤は、成分として、液晶配向膜の形成に好適な重合体を含んで構成される。本発明では、液晶配向剤の重合体成分が、液晶の垂直配向を実現するための成分と、光配向処理を実現するための光反応性基を有する成分と用い、それらを共重合することにより形成される。そして、液晶配向剤は、その形成された重合体を含むことにより、V A モード液晶表示素子に好適な、光配向性の垂直配向型液晶表示素子を提供することができる。

[0025] 本発明者は、さらに、液晶配向膜の構造を特定化すること、具体的には、液晶配向剤に含有される重合体成分の構造を特定化することで、焼き付きの改善された光配向性の垂直配向性の液晶配向膜を提供する。より具体的には、液晶の垂直配向を実現するための成分の構造を特定化し、かつ光配向処理を実現するための光反応性基を有する成分の構造を特定化し、そうすることで得られる重合体の構造を特定化する。かくして、本発明の液晶配向剤は、その特定構造の重合体を含有し、交流電圧の印加による焼き付きの低減された、光配向性の垂直配向型の液晶配向膜及び液晶表示素子を提供する。

[0026] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、構造が特定化された重合体を含み、該重合体は、メタベンジル型の側鎖構造と、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造とを有するポリイミド前駆体及びそれをイミド化させて得られるポリイミドからなる群から選択される少なくとも一種の重合体である。本発明において、ポリイミド前駆体としては、ポリアミック酸の他、ポリアミック酸エステル等が含まれる。特に、ポリイミドの形成が容易なポリアミック酸が好ましい。

[0027] 本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆

体をイミド化して得られるポリイミドは、上述したように、分子内にメタベンジル型の側鎖構造と、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造とを有する。ポリイミド前駆体は、公知の方法に従い、少なくとも１種のジアミン化合物を含むジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸誘導体成分とを反応させることによって合成できる。

[0028] 上述の構造のポリイミド前駆体を得る方法としては、その合成に用いるジアミン成分に、第１のジアミン化合物として、分子内にメタベンジル型の側鎖構造を実現するための構造を有するジアミン化合物を用いることができる。第２のジアミン化合物として、分子内に光配向処理を可能とする光反応性基を有するジアミン化合物を用いることができる。そして、それら第１のジアミン化合物及び第２のジアミン化合物を用い、テトラカルボン酸誘導体成分との間で共重合反応させることにより、本発明において所望される構造のポリイミド前駆体及びそれをイミド化してポリイミドを得ることができる。

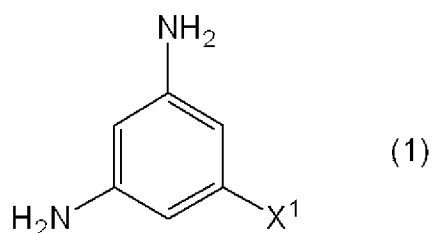
[0029] 以下では、上述した第１及び第２のジアミン化合物等のジアミン成分について説明する。すなわち、上述のような構造のポリイミド前駆体を得るのに好適な、分子内にメタベンジル型の側鎖構造を実現するための構造を有するジアミン化合物（以下、メタベンジル型ジアミン化合物とも言う。）、及び、分子内に光配向処理を可能とする光反応性基を有するジアミン化合物（以下、光反応性ジアミン化合物とも言う。）等について説明する。そして、好ましいテトラカルボン酸誘導体について説明し、それらを用いて形成され、本発明における液晶配向剤に含有可能な成分として、本発明におけるポリイミド前駆体及びポリイミド等について説明をする。

[0030] [メタベンジル型ジアミン化合物]

本発明におけるメタベンジル型ジアミン化合物は、例えば、下記式（１）で示される。すなわち、本発明におけるメタベンジル型ジアミン化合物は、ふたつのアミノ基が１位と３位に導入されたベンゼン環構造を有するとともに、それぞれアミノ基のメタ位となる、ベンゼン環の５位にベンジル基が導入された化合物であるのが好ましい。

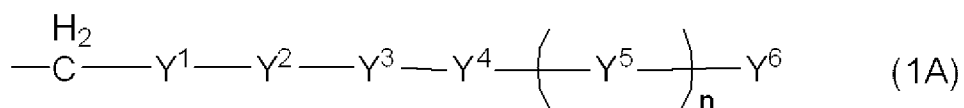
[0031] 本発明におけるメタベンジル型ジアミン化合物が下記式（１）で示される構造を有することにより、これを用いて合成されたポリイミド前駆体及びポリイミドの少なくとも一方の重合体を含む液晶配向剤は、垂直配向性の本発明の液晶配向膜を形成することができる。そして、本発明におけるメタベンジル型ジアミン化合物は、後に詳述する光反応性ジアミン化合物とともに用いられて、上述した所望構造のポリイミド前駆体等を形成することができる。このポリイミド前駆体等を含む本発明の液晶配向剤は、液晶表示素子の液晶のプレチルト角の大きさを制御し、併せて、交流電圧の印加による焼き付きを改善する本発明の液晶配向膜を形成することができる。

[0032] [化6]



式（１）中、 X^1 は、炭素数８～２２の炭化水素基又は下記式（１Ａ）で示される基である。

[0033] [化7]



式（１Ａ）中、 Y^1 は単結合、 $\text{—}(\text{CH}_2)_a\text{—}$ （ a は１～１５の整数である）、 —O— 、 $\text{—CH}_2\text{O—}$ 、 —COO— 又は OCO— である。 Y^2 は単結合又は $\text{—}(\text{CH}_2)_b\text{—}$ （ b は１～１５の整数である）である。 Y^3 は単結合、 $\text{—}(\text{CH}_2)_c\text{—}$ （ c は１～１５の整数である）、 —O— 、 $\text{—CH}_2\text{O—}$ 、 —COO— 又は OCO— である。 Y^4 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる環状基（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、炭素数１～３のフッ素含有アルコキシル基又はフッ素原子で置換されていてもよい。）、又は、ステロイド骨格を有する炭素数１

2～25の有機基からなる群から選ばれる2価の有機基である。 Y^5 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる環状基（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、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシル基又はフッ素原子で置換されていてもよい。）である。 Y^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のアルコキシル基又は炭素数1～18のフッ素含有アルコキシル基である。 n は0～4の整数である。

[0034] 上記式(1A)中、 Y^1 は単結合、 $-(CH_2)_a-$ (a は1～15の整数である。)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ である。なかでも、単結合、 $-(CH_2)_a-$ (a は1～15の整数である。)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、又は $-COO-$ が、そのジアミン化合物の合成を容易にする観点から好ましい。また、単結合、 $-(CH_2)_a-$ (a は1～10の整数である。)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ がより好ましい。

[0035] 式(1A)中、 Y^2 は単結合、又は $-(CH_2)_b-$ (b は1～15の整数である。))である。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。

式(1A)中、 Y^3 は単結合、 $-(CH_2)_c-$ (c は1～15の整数である。)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ である。なかでも、単結合、 $-(CH_2)_c-$ (c は1～15の整数である。)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ が、そのジアミン化合物の合成を容易にする観点から好ましい。また、単結合、 $-(CH_2)_c-$ (c は1～10の整数である。)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ がより好ましい。

[0036] 式(1A)中、 Y^4 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる環状基（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、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシル基及びフッ素原子のう

ちのいずれかにより置換されていてもよい。) 、又はステロイド骨格を有する炭素数 12～25 の有機基からなる群から選ばれる 2 価の有機基である。なかでも、ベンゼン環、シクロヘキサン環、又はステロイド骨格を有する炭素数 12～25 の 2 価の有機基が好ましい。

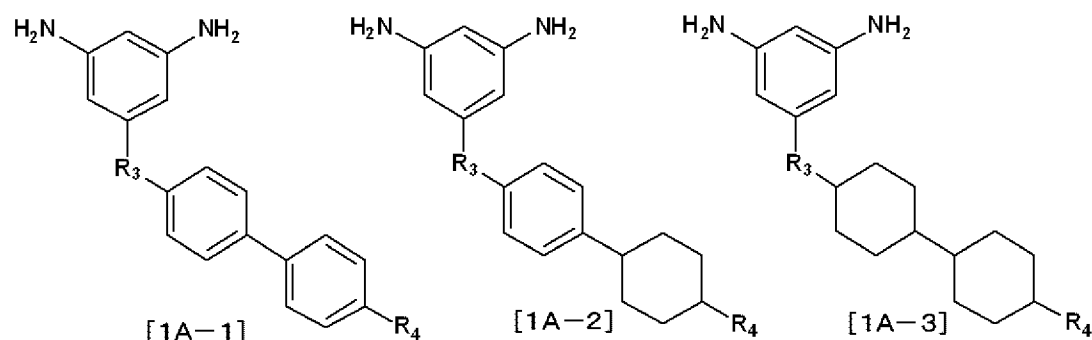
[0037] 式 (1A) 中、 Y^5 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる環状基であって、これらの環状基上の任意の水素原子が、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシル基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルコキシル基、又はフッ素原子で置換されていてもよい。

上記式 (1A) 中、 n は 0～4 の整数である。好ましくは、0～2 の整数である。

[0038] 式 (1A) 中、 Y^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、又は炭素数 1～18 のフッ素含有アルコキシル基である。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であることが好ましい。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。さらに好ましくは、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。

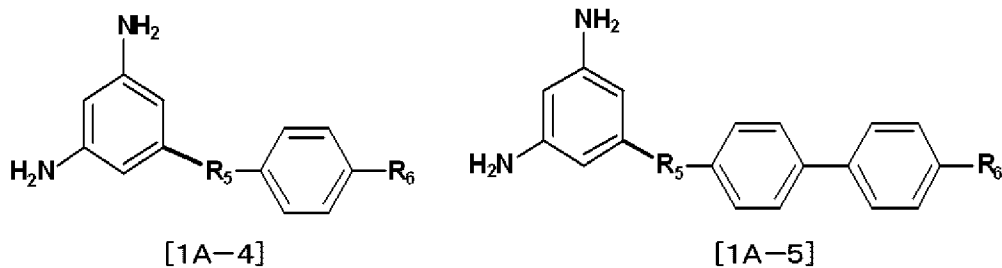
[0039] 次に、上記式 (1) で示される構造のジアミン化合物の具体例を挙げるが、これらの例に限定されない。

[化8]



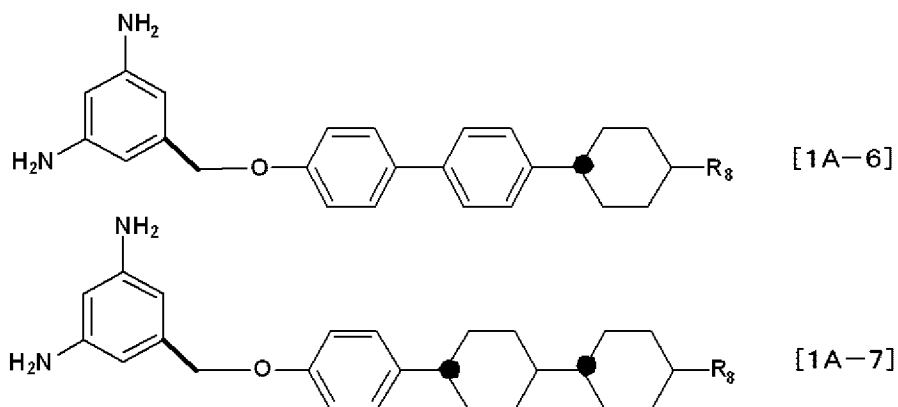
[0040] 式 [1A-1] ~ [1A-3] 中、 R_3 は、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ であり、 R_4 は炭素数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状アルコキシル基、炭素数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状フッ素含有アルキル基、又は炭素数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状フッ素含有アルコキシル基である。

[0041] [化9]



[0042] 式 [1A-4] 及び式 [1A-5] 中、 R_5 は $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ であり、 R_6 は炭素数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基である。)

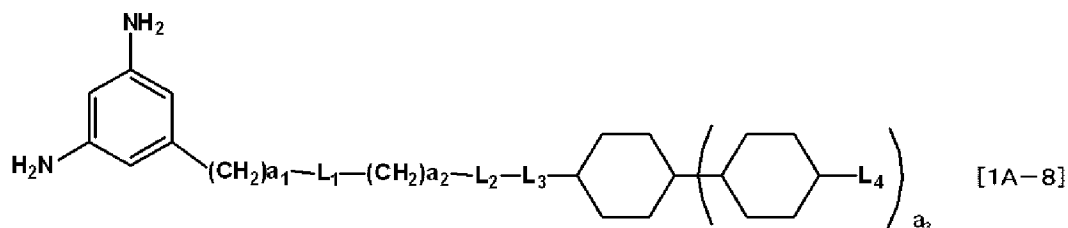
[0043] [化10]



[0044] 式 [1A-6] 及び式 [1A-7] 中、 R_8 は炭素数 3 ~ 12 の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、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。

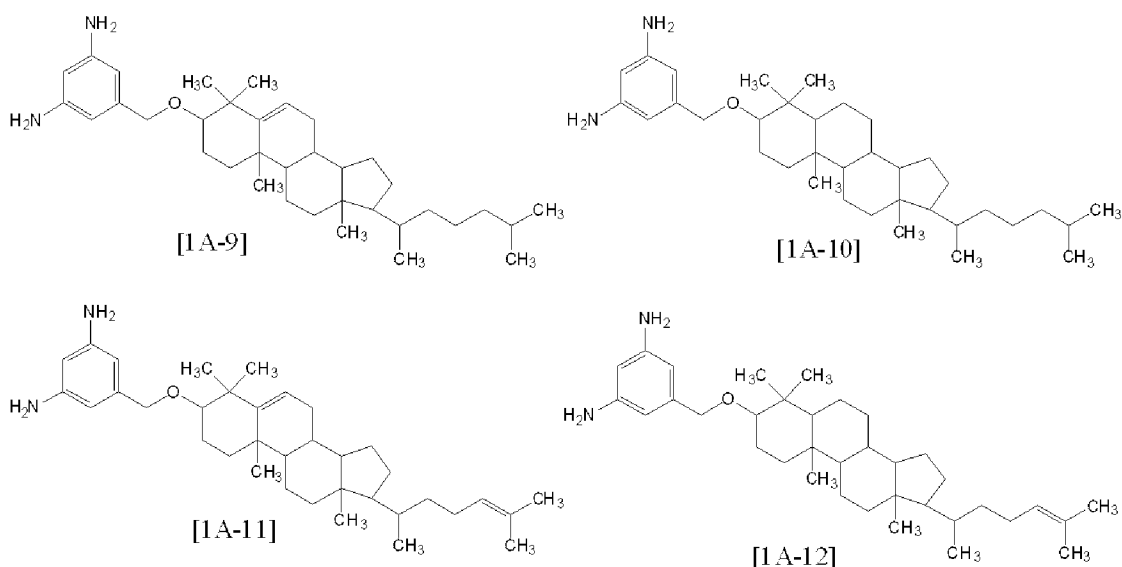
[0045]

[化11]



[0046] 式 [1A-8] 中、 L_4 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 3～20 の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 L_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、 L_2 は酸素原子又は COO^* (ただし、「*」を付した結合手が A_3 と結合する。) であり、 L_1 は酸素原子又は 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)

[0047] [化12]



[0048] 上記のメタベンジル型ジアミン化合物を含むジアミン成分を用いて重合体を合成する場合、ジアミン成分中に含まれるメタベンジル型ジアミン化合物の好ましい含有量は、特に限定はされないが、ジアミン成分中、5モル%～50モル%が好ましく、より好ましくは5モル%～30モル%である。

[0049] [光反応性ジアミン化合物]

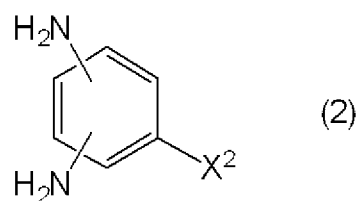
本発明における光反応性ジアミン化合物は、光反応性基を有する。本発明

における光反応性ジアミン化合物の光反応性基は、光二量化反応及び光異性化反応のうちのいずれかを生じる基であることが好ましい。こうした光反応性基を有することで、光反応性ジアミン化合物を用いて合成されたポリイミド前駆体及びポリイミドの少なくとも一方の重合体を含む液晶配向剤は、光配向処理が可能な液晶配向膜を形成することができる。そして、上述したメタベンジル型ジアミン化合物とともに用いられて、ポリイミド前駆体等の所望構造の重合体を形成し、光配向処理の可能な垂直配向型の液晶配向膜を形成することができる。

[0050] より具体的には、光反応性ジアミン化合物は、その光反応性基が、シンナモイル構造、クマリン構造及びカルコン構造からなる群から選択される少なくとも1種の構造を有することが好ましい。こうした構造の光反応性基を有することで、光反応性ジアミン化合物を用いて合成されたポリイミド前駆体及びポリイミドの少なくとも一方の重合体を含む液晶配向剤は、高効率な光配向処理を可能とし、高い液晶配向制御性能を有する液晶配向膜を形成することができる。

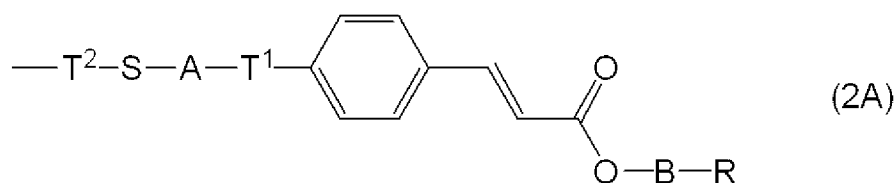
[0051] 本発明における光反応性ジアミン化合物は、下記式(2)で示す化合物が好ましい。

[化13]

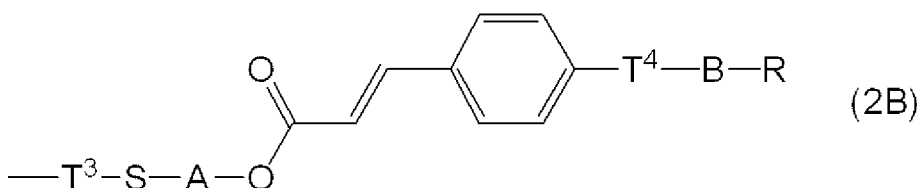


上記式(2)中、 X^2 は置換基を表し、下記式(2A)、又は下記式(2B)で示される構造の基である。

[0052] [化14]

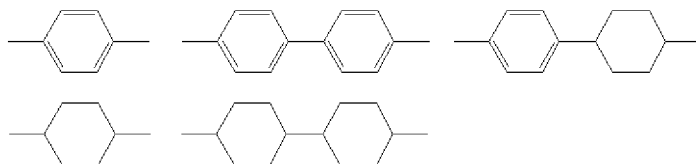


[化15]



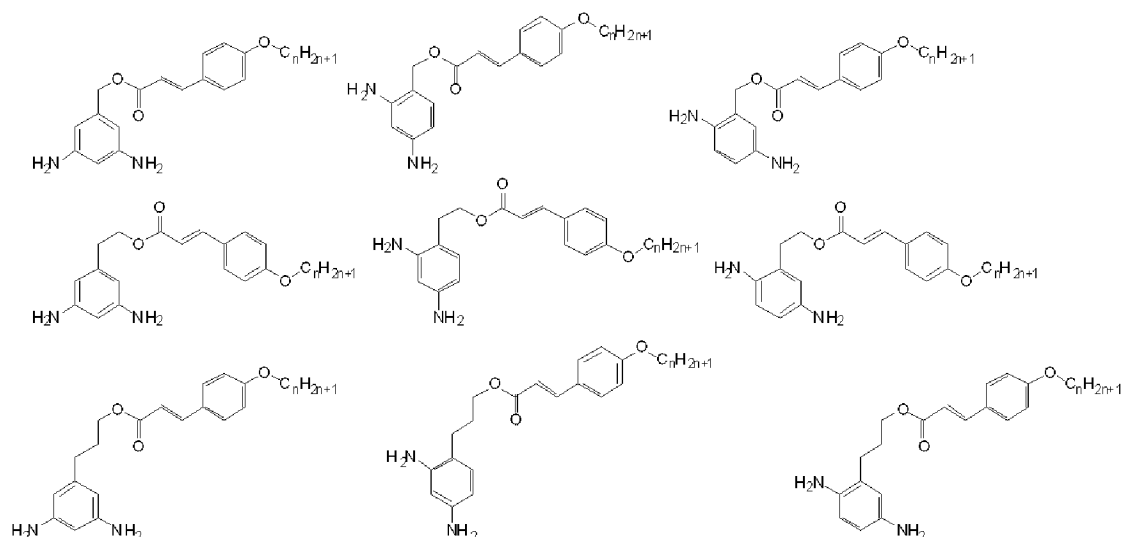
[0053] 上記式(2A)及び上記式(2B)中、Rは、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基(ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)、又は炭素原子数1～18のアルコキシ基(ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)を表す。A及びBは、それぞれ独立に、単結合又は下記式に示すいずれかの環構造を表す。ただし、環構造中の任意の水素原子は、炭素数1～10のアルコキシ基で置換されていてもよい。T¹～T⁴は、それぞれ独立に、単結合、エーテル、エステル、アミド又はケトン結合を表す。Sは単結合、又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。

[化16]

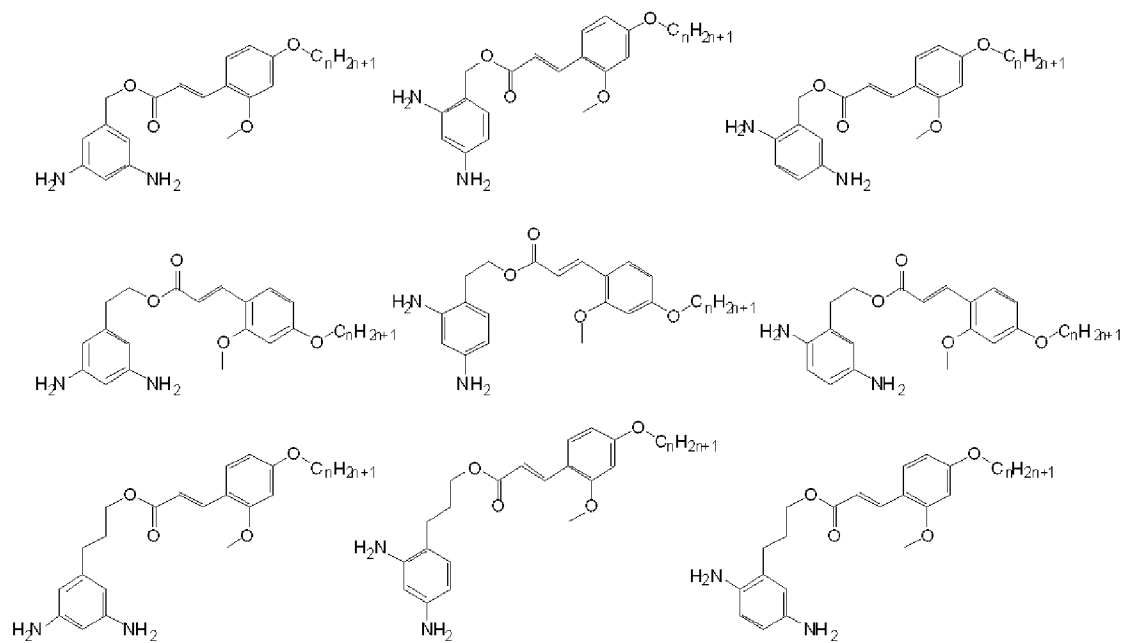


[0054] 以下、光反応性ジアミン化合物の好ましい例を示す。

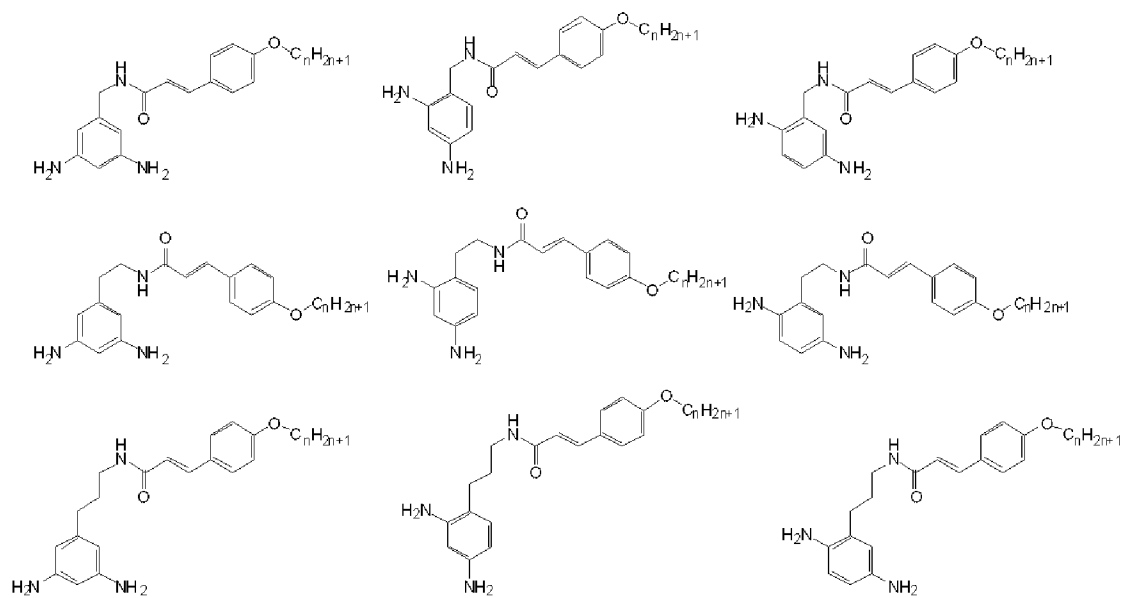
[化17]



[0055] [化18]

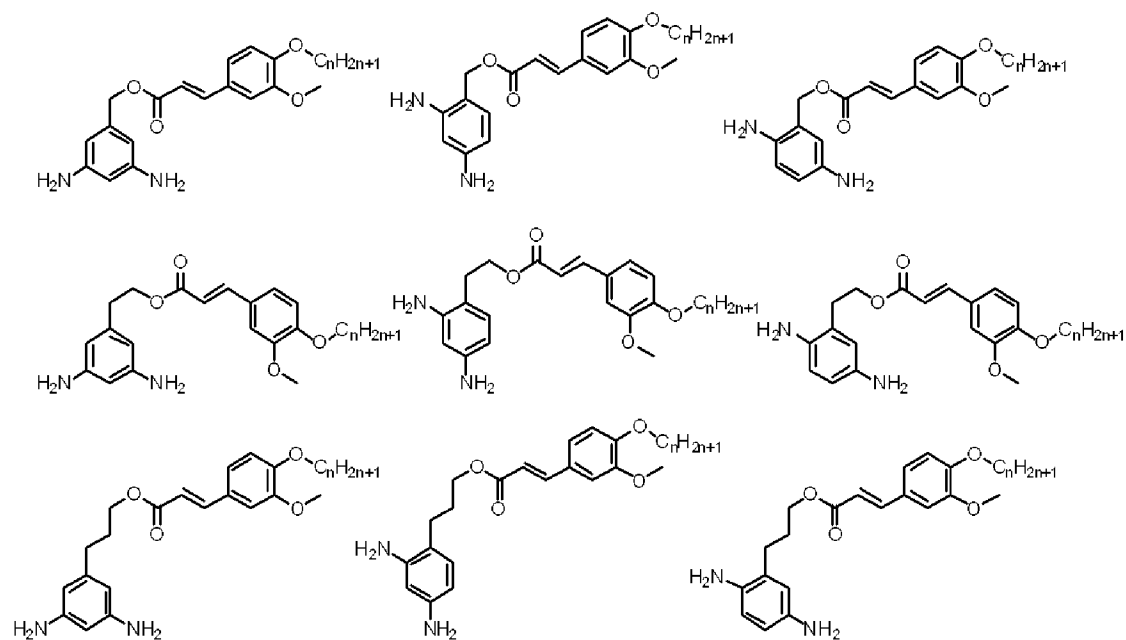


[0056] [化19]

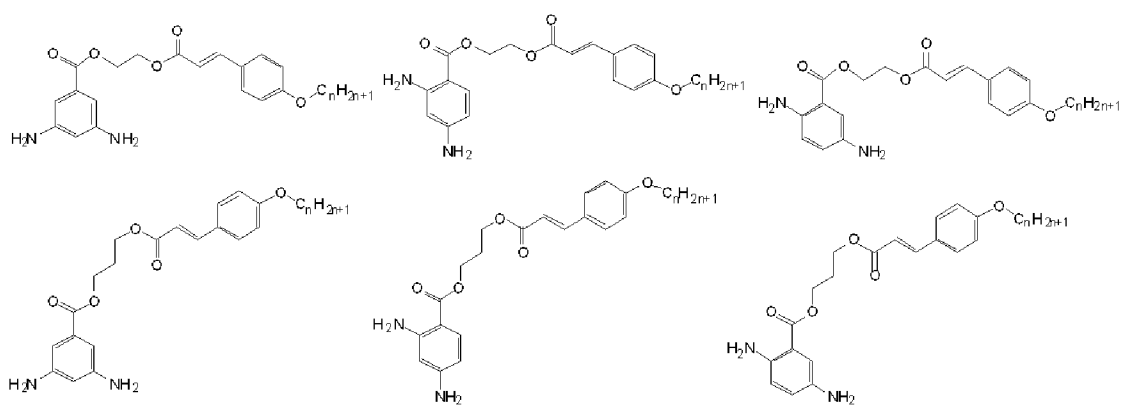


[0057]

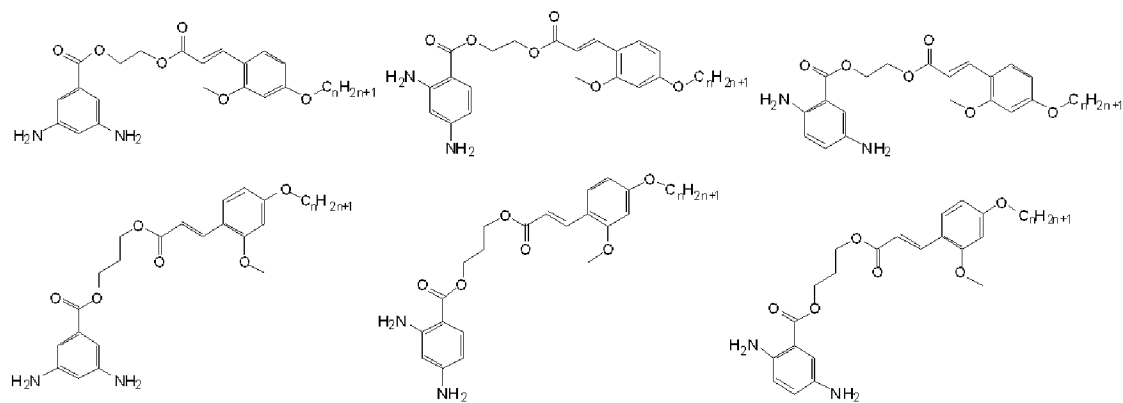
[化20]



[0058] [化21]

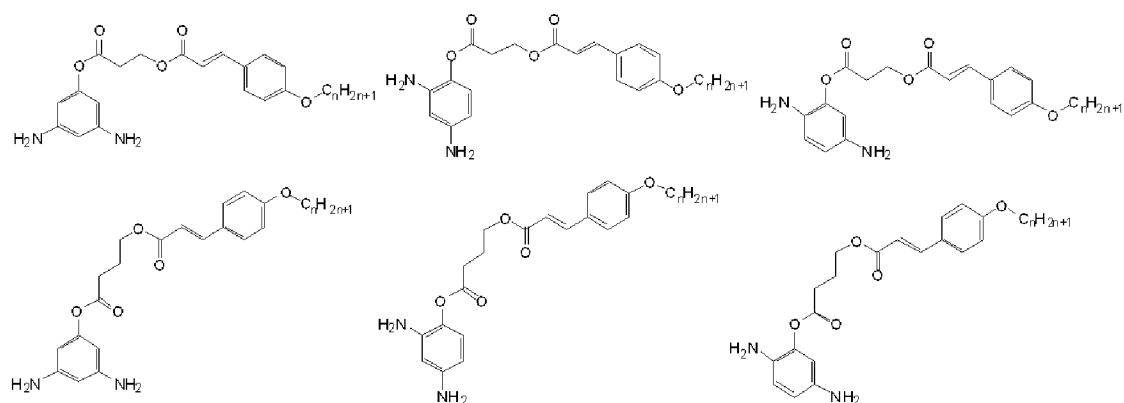


[0059] [化22]

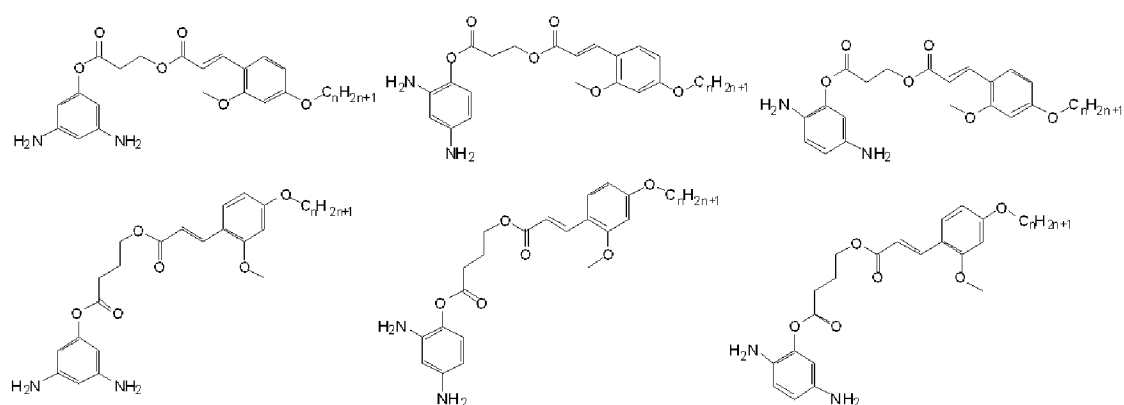


[0060]

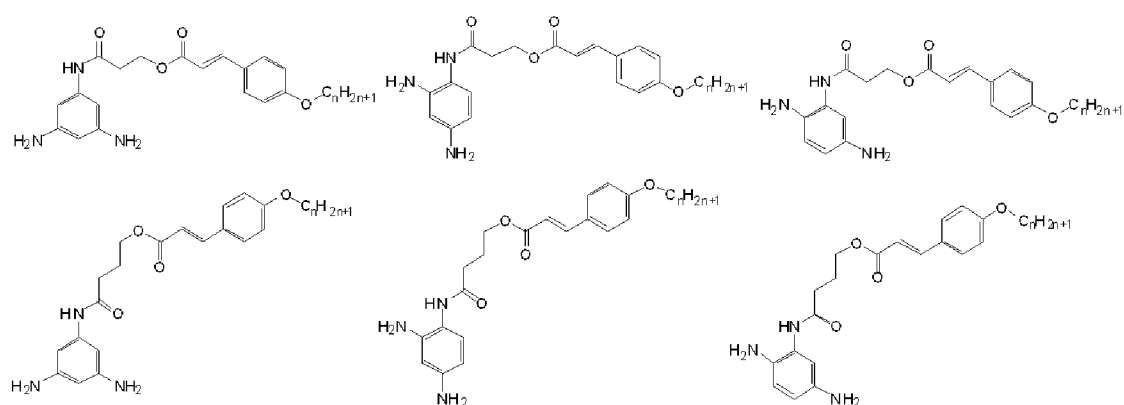
[化23]



[0061] [化24]

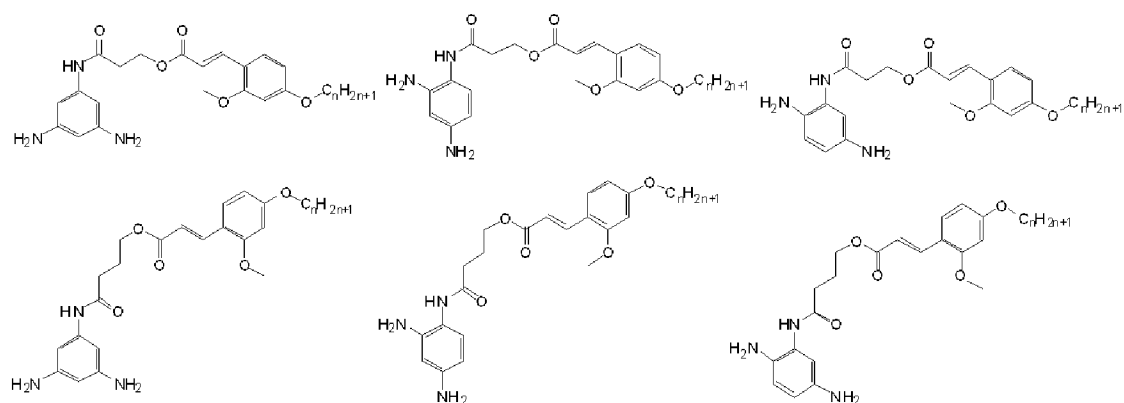


[0062] [化25]

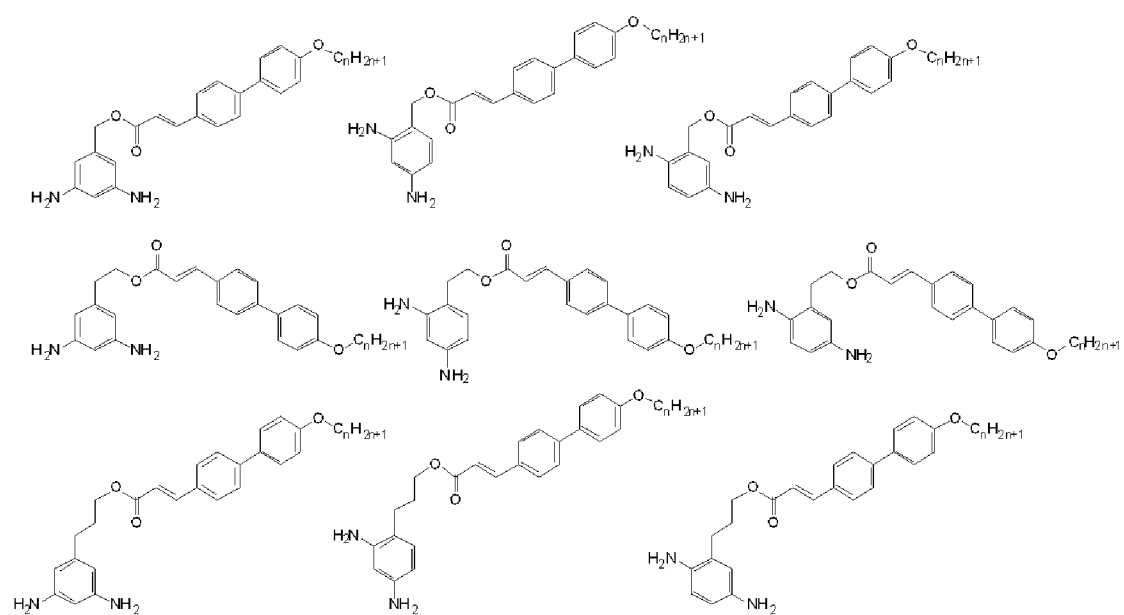


[0063]

[化26]

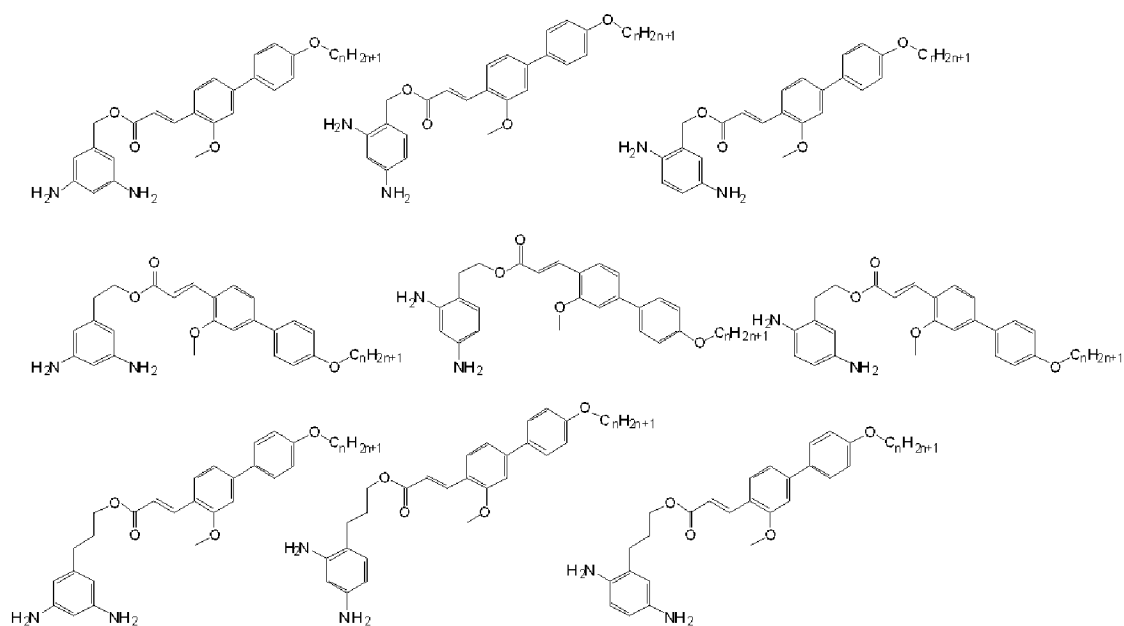


[0064] [化27]

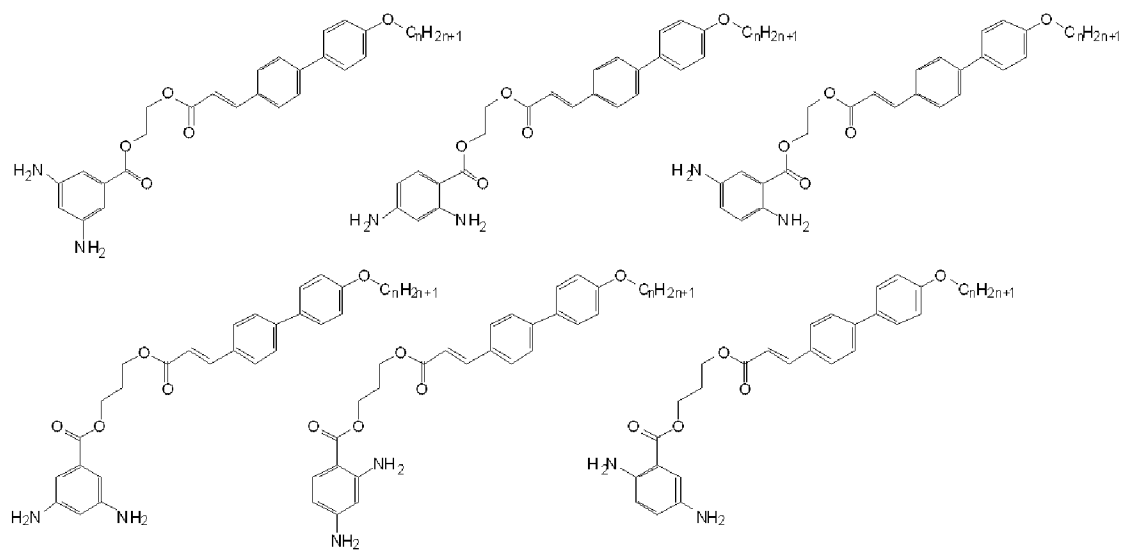


[0065]

[化28]

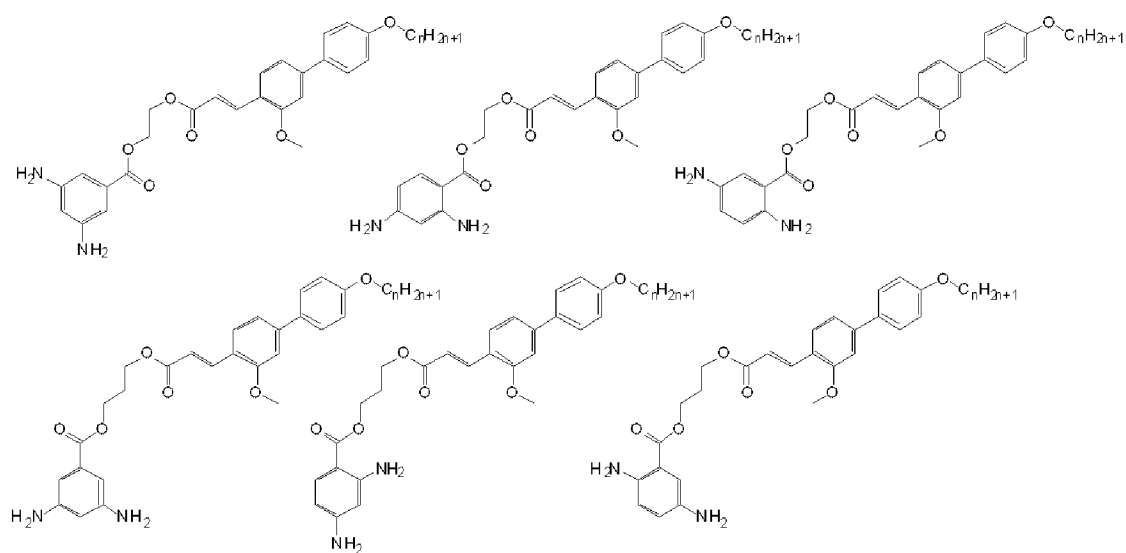


[0066] [化29]

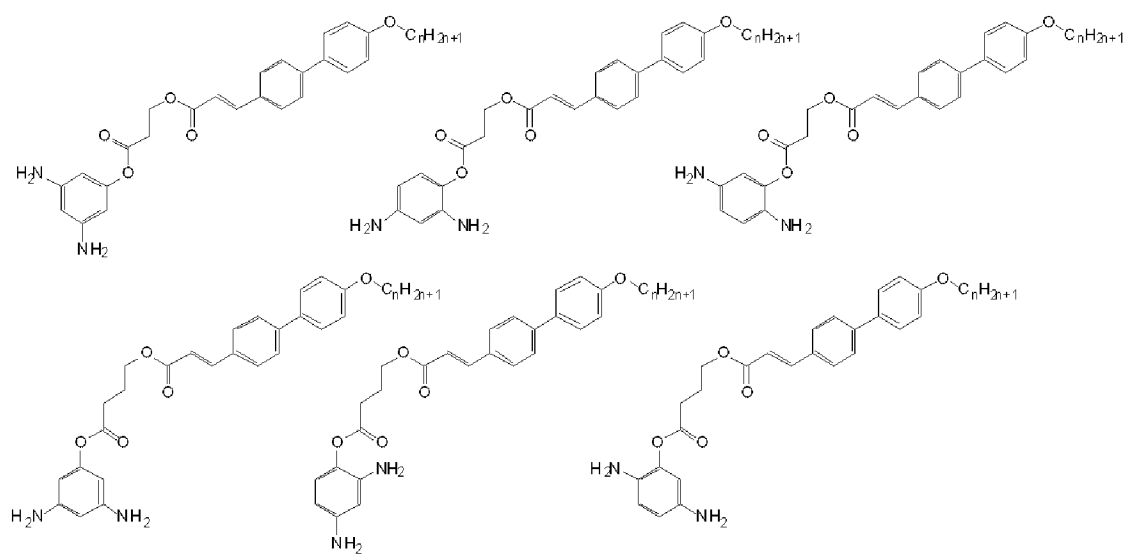


[0067]

[化30]

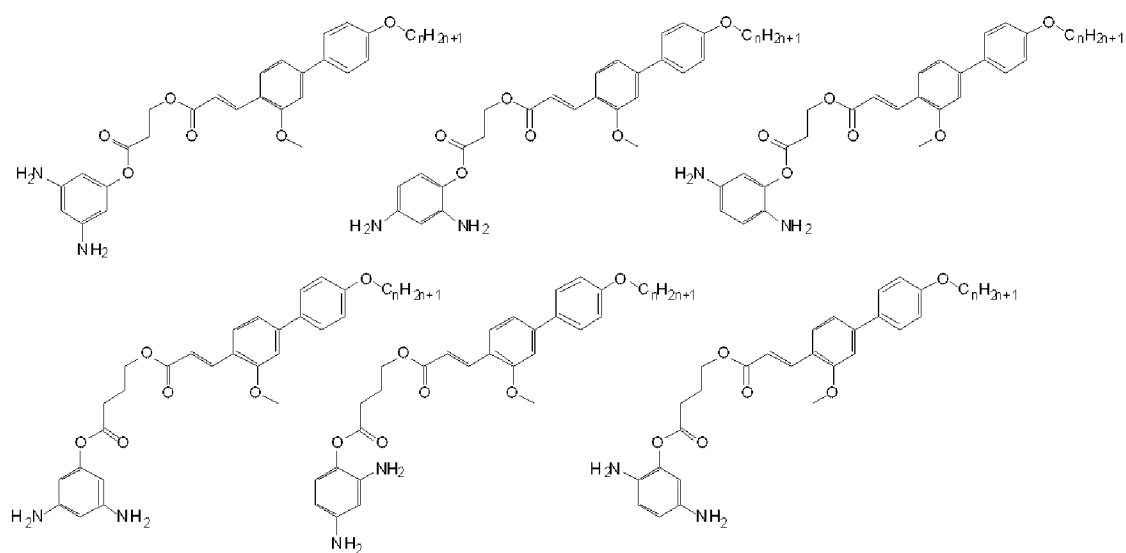


[0068] [化31]

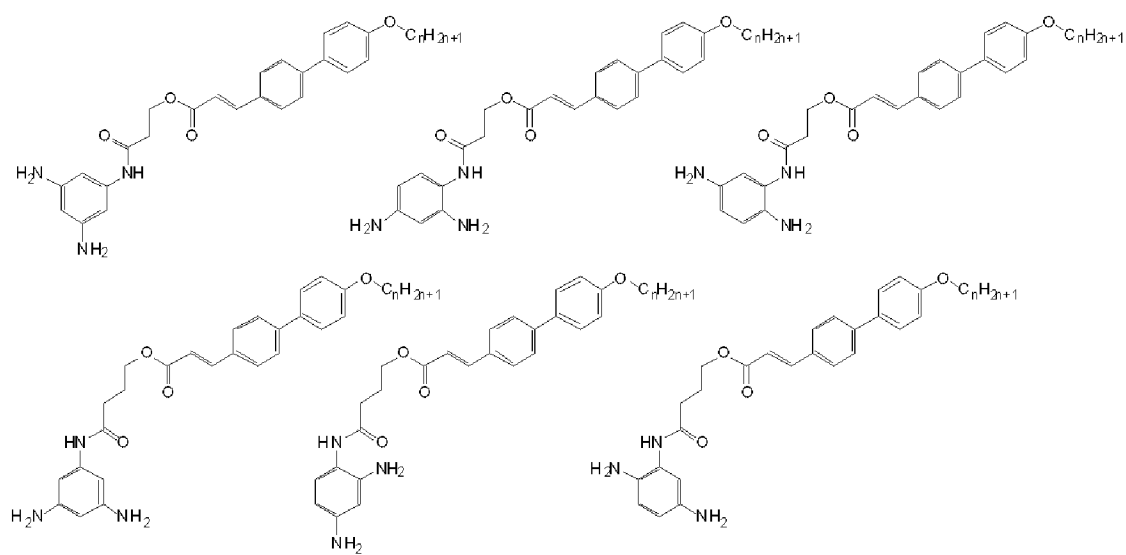


[0069]

[化32]

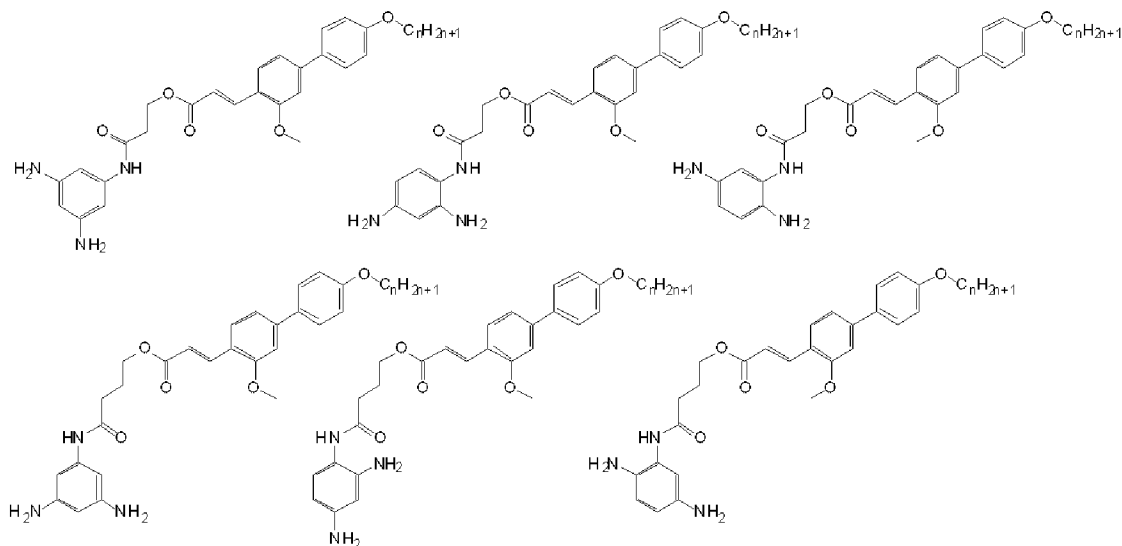


[0070] [化33]



[0071]

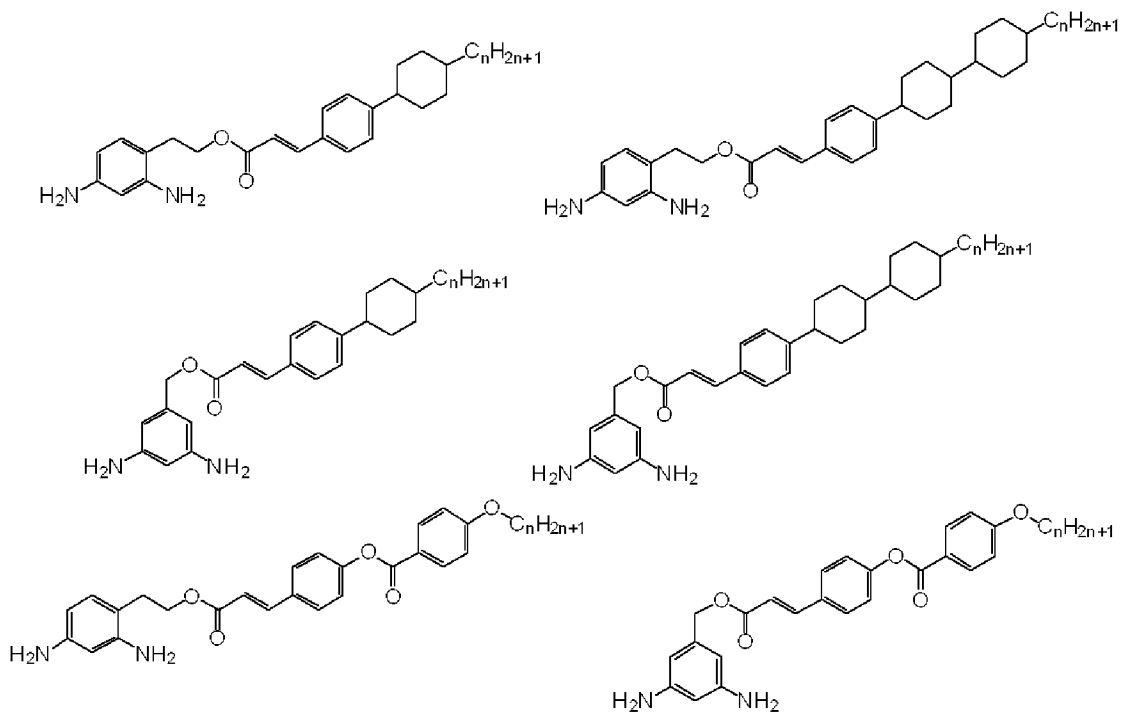
[化34]



[0072] 尚、上記各式で例示されたジアミン化合物の $C_n H_{2n+1}$ 部分において、 n は0～18の整数を表す。

そして、光反応性等の観点からは、特に、以下の化合物が好ましい。

[0073] [化35]



[0074] 上記各式で例示された特に好ましいジアミン化合物の $C_n H_{2n+1}$ 部分において、 n は0～18の整数を表す。

[0075] また、本発明の液晶配向剤に含有される、上述の所望構造のポリイミド前駆体の形成に好適なジアミン成分には、上述したベンジル型ジアミン化合物及び光反応性ジアミン化合物の他、それら以外のジアミン化合物（その他のジアミン化合物と称することがある。）を含有することも可能である。その他のジアミン化合物は、特に限定されないが、脂環式ジアミン類、芳香族ジアミン類、芳香族-脂肪族ジアミン、複素環式ジアミン類及び脂肪族ジアミン類等を挙げることができる。その具体例を挙げると、以下の通りである。

[0076] 脂環式ジアミン類の例としては、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン等が挙げられる。

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

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

[0077] 芳香族-脂肪族ジアミンの例としては、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミン、3-アミノ-N-メチルベンジルアミン、4-アミノ-N-メチルベンジルアミン、3-アミノフェネチルアミン、4-アミノフェネチルアミン、3-アミノ-N-メチルフェネチルアミン、4-アミノ-N-メチルフェネチルアミン、3-(3-アミノプロピル) アニリン、4-(3-アミノプロピル) アニリン、3-(3-メチルアミノプロピル) アニリン、4-(3-メチルアミノプロピル) アニリン、3-(4-アミノブチル) アニリン、4-(4-アミノブチル) アニリン、3-(4-メチルアミノブチル) アニリン、4-(4-メチルアミノブチル) アニリン、3-(5-アミノペンチル) アニリン、4-(5-アミノペンチル) アニリン、3-(5-メチルアミノペンチル) アニリン、4-(5-メチルアミノペンチル) アニリン、2-(6-アミノナフチル) メチルアミン、3-(6-アミノナフチル) メチルアミン、2-(6-アミノナフチル) エチルアミン、3-(6-アミノナフチル) エチルアミン等が挙げられる。

[0078] 複素環式ジアミン類の例としては、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 7-ジアミノジベンゾフラン、3, 6-ジアミノカルバゾール、2, 4-ジアミ

ノ-6-イソプロピル-1, 3, 5-トリアジン、2, 5-ビス(4-アミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等が挙げられる。

[0079] 脂肪族ジアミン類の例としては、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)エタン等が挙げられる。

[0080] <テトラカルボン酸誘導体>

上述したジアミン化合物との反応に用いられ、本発明の液晶配向剤に含有可能なポリイミド前駆体又はポリイミドを合成するテトラカルボン酸誘導体は、特に限定されない。好ましいテトラカルボン酸誘導体としては、ポリアミック酸の合成に多用されているテトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。その具体例を以下に示す。

[0081] 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-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 4-ジカルボキシー-1-シクロヘキシルコハク酸二無水物、3, 4-ジカルボキシー-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、1, 2, 3, 4-

ブタンテトラカルボン酸二無水物、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、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、シス-3, 7-ジブチルシクロオクター-1, 5-ジエン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ [4. 2. 1. 0^{2, 5}] ノナン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸-3, 4:7, 8-二無水物、ヘキサシクロ [6. 6. 0. 1^{2, 7}. 0^{3, 6}. 1^{9, 14}. 0^{10, 13}] ヘキサデカン-4, 5, 11, 12-テトラカルボン酸-4, 5:11, 12-二無水物、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等が挙げられる。

[0082] 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等が挙げられる。

[0083] 上述した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に加えて、芳香族テトラカルボン酸二無水物を使用すると、液晶配向性が向上し、かつ液晶セルの蓄積電荷を低減させることができるので好ましい。

テトラカルボン酸二無水物は、形成される液晶配向膜の液晶配向性、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類又は2種類以上併用することができる。

[0084] [ポリアミック酸]

本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミド前駆体としては、ポリアミッ

ク酸の他、ポリアミック酸エステルやポリアミド等が含まれる。そして、特に、ポリイミドの形成の容易なポリアミック酸の選択が好ましい。

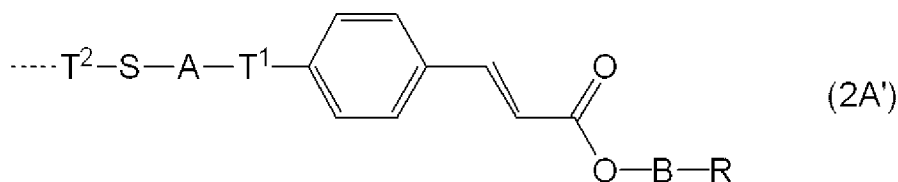
[0085] 本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミド前駆体として好ましいポリアミック酸は、上述した好ましいテトラカルボン酸誘導体であるテトラカルボン酸二無水物と、上述したジアミン化合物からなるジアミン成分との反応により得ることができる。そのポリアミック酸を得るにあたっては、公知の合成手法を用いることができる。一般的にはテトラカルボン酸二無水物とジアミン成分とを有機溶媒中で反応させる方法である。テトラカルボン酸二無水物とジアミン成分との反応は、有機溶媒中で比較的容易に進行し、かつ副生成物が発生しない点で有利である。

[0086] そして形成されたポリアミック酸は、上述したメタベンジル型ジアミン化合物によるメタベンジル型の側鎖構造と、光反応性ジアミン化合物による、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造とを有する。

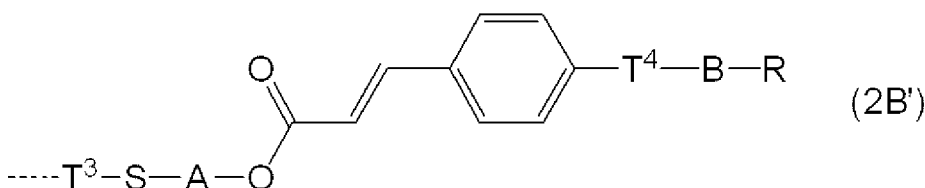
メタベンジル型の側鎖構造は、上述した式(1)のメタベンジル型ジアミン化合物のベンゼン環構造がポリアミック酸の主鎖構造の一部を形成し、それに結合している置換基 X^1 が側鎖構造を構成する構造となる。

[0087] また、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造は、上述した光反応性ジアミン化合物に由来し、下記の側鎖構造のうちのいずれかを含むことが好ましい。

[化36]

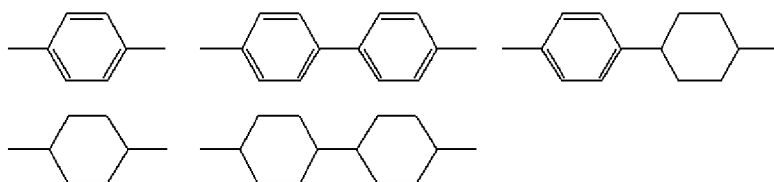


[化37]



[0088] 上記式 (2 A') 及び上記式 (2 B') 中、破線はポリアミック酸の主鎖への結合基を表す。R、A、B、T¹、T²、T³、T⁴及びSは、上述した式 (2 A) 及び式 (2 B)と同義である。具体的には、Rは、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基（ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）、又は炭素原子数1～10のアルコキシ基（ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を表す。A及びBは、それぞれ独立に、単結合又は下記式に示すいずれかの環構造を表す。ただし、環構造中の任意の水素原子は、炭素数1～10のアルコキシ基で置換されていてもよい。T¹～T⁴は、それぞれ独立に、単結合、エーテル、エステル、アミド又はケトン結合を表す。Sは単結合、又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。）

[0089] [化38]



[0090] テトラカルボン酸二無水物とジアミン成分との反応に用いる有機溶媒としては、生成した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。その具体例を以下に挙げる。

[0091] N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコール

モノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグリム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド等が挙げられる。

[0092] これら有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、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、上述の有機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

ド酸を加水分解させる原因となるので、有機溶媒は可能な程度に脱水乾燥されたものを用いることが好ましい。

[0093] テトラカルボン酸二無水物とジアミン成分とを有機溶媒中で反応させる際には、ジアミン成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸二無水物をそのまま、又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成分を添加する方法、テトラカルボン酸二無水物とジアミン成分とを交互に添加する方法などが挙げられ、これらのいずれの方法を用いてもよい。また、テトラカルボン酸二無水物又はジアミン成分が複数種の化合物からなる場合は、あらかじめ混合した状態で反応させても良く、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て高分子量体としてもよい。

[0094] その際の重合温度は -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、テトラカルボン酸二無水物とジアミン成分の反応溶液中での合計濃度が、好ましくは1質量%～50質量%、より好ましくは5質量%～30質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することができる。

[0095] 上述の反応においては、テトラカルボン酸二無水物の合計モル数と、ジアミン成分の合計モル数の比は0.8～1.2であることが好ましく、0.9～1.1がより好ましい。通常の重縮合反応と同様に、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。

[0096] [ポリアミック酸エステル]

尚、本発明の液晶配向剤の成分のポリイミド前駆体としては、上述したポリアミック酸の他、ポリアミック酸エステルやポリアミドとすることも可能である。

好ましいポリアミック酸エステルを合成する方法としては、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドと上述した好ましいジアミン成分との反応や、テトラカルボン酸ジエステルと上述した好ましいジアミン成分を縮合剤、塩基等の存在下、反応させる方法がある。これらの方法によりポリイミドの前駆体の一種であるポリアミック酸エステルを得ることができる。又は、予めポリアミック酸を重合し、高分子反応を利用してアミック酸中のカルボン酸をエステル化することでも、ポリアミック酸エステルを得ることができる。

[0097] 具体的には、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドと上述した好ましいジアミン成分とを塩基と有機溶剤の存在下で、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ において、30分間 $\sim$ 24時間、好ましくは1時間 $\sim$ 4時間反応させることによって合成することができる。

[0098] 塩基には、ピリジン、トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン等が使用できるが、反応が穏和に進行するためにピリジンが好ましい。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体が得やすいという観点から、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドに対して、2 $\sim$ 4モル倍であることが好ましい。

[0099] 縮合剤の存在下で縮重合反応を行なう場合、縮合剤としては、トリフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(4-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、N, N'-カルボニルジイミダゾール、ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジニルメチルモルホリウム、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウム、テトラフルオロボラート、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、(2, 3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニル、4-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)4-メトキシモルホリウムクロリド、n-水和物等が使用できる。

[0100] また、縮合剤を用いる方法において、ルイス酸を添加剤として加えると、

反応が効率的に進行する。ルイス酸としては、塩化リチウム、臭化リチウムなどのハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の添加量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して0.1モル倍～1.0モル倍であることが好ましい。

[0101] 溶媒としては、上述した、テトラカルボン酸二無水物と好ましいジアミン成分とを重合してポリアミック酸を得る際に用いられる溶媒が使用できるが、モノマー及び得られる重合体の溶解性から、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン等の使用が好ましい。これらの溶媒は、1種又は2種以上を混合して用いてもよい。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミック酸エステルの合成に用いる溶媒は、できるだけ脱水されていることが好ましい。

テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミン成分の反応溶液中での合計濃度は、重合体の析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1質量%～30質量%が好ましく、5質量%～20質量%がより好ましい。

さらに、反応は窒素雰囲気中で行ない、外気の混入を防ぐのが好ましい。

[0102] [ポリアミド]

上述したポリイミド前駆体として好ましいポリアミドも、上述したポリアミック酸エステルと同様に合成することができる。

[0103] [ポリイミド]

本発明の液晶配向剤に含有される重合体成分としては、上述したポリアミック酸の他、ポリイミドが好ましい重合体成分となる。本発明における特定構造のポリイミドは、上述したポリアミック酸を脱水閉環（イミド化）させて得ることができる。

本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミドにおいて、アミック酸基の脱水閉環率（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100%以下となるように、任意に調整することができる。

[0104] 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。

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

[0105] 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 $0^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ で攪拌することにより行うことができる。塩基性触媒の量は、アミック酸基の0.5モル倍 $\sim$ 30モル倍、好ましくは2モル倍 $\sim$ 20モル倍であり、酸無水物の量は、アミック酸基の1モル倍 $\sim$ 50モル倍、好ましくは3モル倍 $\sim$ 30モル倍である。

[0106] 上述の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。

上述の酸無水物としては、無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等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、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。

[0107] [重合体の回収]

上述の反応により得られた、好ましい重合体成分のポリアミック酸及びポリイミド等の反応溶液から、生成したポリアミック酸及びポリイミド等を回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して、それら重合体を沈殿させればよい。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、水等を挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体は、濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。

[0108] また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操

作を2回～10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素等が挙げられ、これらの中から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

[0109] 本発明の液晶配向剤に含有される、好ましい重合体成分のポリアミック酸及び／又はポリイミドの分子量は、得られる塗膜の強度、塗膜形成時の作業性、及び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が、2000～1000000が好ましく、より好ましくは、5000～100000である。

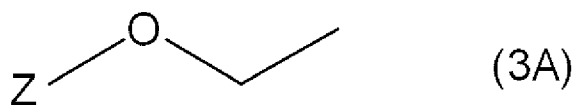
[0110] [架橋剤]

本発明の液晶配向剤は、上述したポリアミック酸及び／又はポリイミド等の重合体成分の他、架橋剤を含有させることができる。架橋剤を含むことで、液晶配向剤に含有される重合体成分での架橋反応が進み、得られる液晶配向膜と液晶との間で形成されるプレチルト角の安定性が増して、交流電圧の印加による液晶表示素子の焼き付きを低減することができる。

[0111] 架橋剤は、特に限定されない。その使用量は、液晶配向剤に含有される上述のポリイミド前駆体等の重合体成分の100質量部に対して0.1質量部～30質量部であることが好ましく、より好ましくは1質量部～20質量部である。使用量が0.1質量部未満であると架橋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。

[0112] 好ましい架橋剤としては、式(3A)で表される基が芳香環に結合した構造を有する化合物(以下、特定化合物ともいう。)を挙げることができる。

[化39]



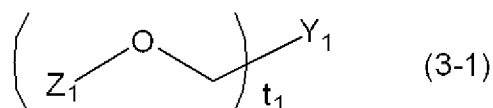
[0113] 上記式(3A)において、Zは水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。なかでも、Zが水素原子である場合、液晶配向膜では、均一な液

晶の配向を保ったまま、液晶のプレチルト角を上げることができるとともに、液晶表示素子に蓄積した電荷の抜けを速くすることができるので好ましい。

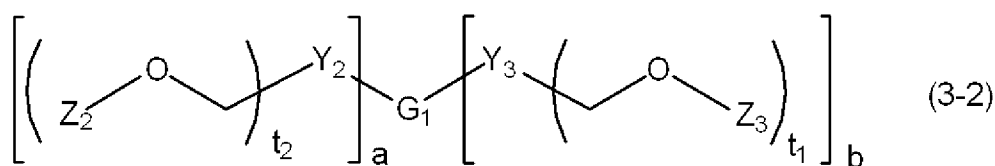
[0114] 特定化合物についてより詳細に説明すると、特定化合物は上記式(3A)で表される基が芳香環に結合した構造を有するが、上記式(3A)で表される基(—CH₂—OZ基)が芳香環に直接結合している構造が、ポリアミク酸及びポリイミドとの結合反応を容易にするとともに、特定化合物同士の自己反応をも容易にする。このことが上述した効果を奏する要因と推定される。

[0115] 特定化合物のなかでも、下記式(3-1)で表される化合物及び式(3-2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましい。

[化40]



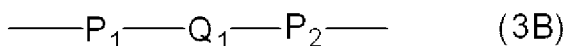
[化41]



[0116] 上記式(3-1)及び式(3-2)中、Z₁、Z₂、及びZ₃は、それぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基であり、Y₁、Y₂及びY₃は、それぞれ独立に、芳香環を表わす。その芳香環の任意の水素原子は、水酸基、炭素原子数1～3のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～3のアルコキシ基又はビニル基で置換されていてもよい。G₁は、単結合、全部又は一部が結合して環状構造を形成してもよい炭素原子数1～10の2価の飽和炭化水素基であり、任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい、—NH—、—N(CH₃)—、又は下記式(3B)で表される基である。t₁は2～4の整数であり、t₂及びt₃は、それぞれ独立に、1～3の整数であ

り、 a 及び b は、それぞれ独立に、 $1 \sim 3$ の整数である。

[0117] [化42]



[0118] 式 (3B) 中、 P_1 及び P_2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 $1 \sim 5$ のアルキレン基であり、 Q_1 は芳香環を表す。

上記式 (3-1) 及び上記式 (3-2) の $\text{---CH}_2\text{---OZ}_1$ 基、 $\text{---CH}_2\text{---OZ}_2$ 基及び $\text{---CH}_2\text{---OZ}_3$ 基は芳香環に直接結合しているので、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、それぞれ独立に、芳香環である。

[0119] その芳香環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラヒドロナフタレン環、アズレン環、インデン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フェナレン環、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、ピラゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、プリン環、チアジアゾール環、ピリダジン環、トリアジン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、チノリン環、フェナントロリン環、インドール環、キノキサリン環、ベンゾチアゾール環、フェノチアジン環、アクリジン環、オキサゾール環等が挙げられる。より好ましい芳香環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、ピリダジン環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドール環、キノキサリン環、アクリジン環等が挙げられる。さらに好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、又はカルバゾール環であり、最も好ましくはベンゼン環、又はピリジン環である。

尚、これら芳香環の水素原子は、水酸基、炭素原子数 $1 \sim 3$ のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 $1 \sim 3$ のアルコキシ基又はビニル基で置換されていてもよい。

[0120] 上記式 (3-2) 中の t_2 及び t_3 は、より好ましくは 1 又は 2 の整数であ

る。また、 a 及び b は、より好ましくは 1 又は 2 である。

上記式 (3-1) における X_1 及び式 (3-2) における X_2 及び X_3 は、それぞれ独立に、水素原子、 CH_3 、 C_2H_5 及び C_3H_7 からなる群から選ばれる 1 種の基が好ましく、炭素数が少ないほどポリイミド及びポリアミック酸との結合反応のしやすさ、又は、特定化合物同士の自己反応のしやすさに優れる。一方、炭素数が多くなると、 $-CH_2-OZ_1$ 基、 $-CH_2-OZ_2$ 基及び $-CH_2-OZ_3$ 基の反応性が低下するため、特定化合物を含有する溶液の保存安定性が増す。なかでも、上記式 (3-1) における Z_1 及び上記式 (3-2) における Z_2 及び Z_3 が水素原子である場合、均一な液晶の配向を保ったまま、液晶のプレチルト角を上げることができるとともに、液晶表示素子に蓄積した電荷の抜けを速くすることができるので好ましい。

[0121] 上記式 (3-2) における Z_1 は、その全部又は一部が結合して環状構造を形成してもよい炭素原子数 1~10、好ましくは、1~5 の 2 価の飽和炭化水素基の場合、その有する任意の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。

G_1 の例としては、炭素原子数 1~10 のアルキレン基、炭素原子数 3~10 の脂環式炭化水素基、アルキレン基と脂環式炭化水素基とが組み合わされ、且つ炭素原子数 1~10 の基が挙げられる。加えて、前記した基の任意の水素原子がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

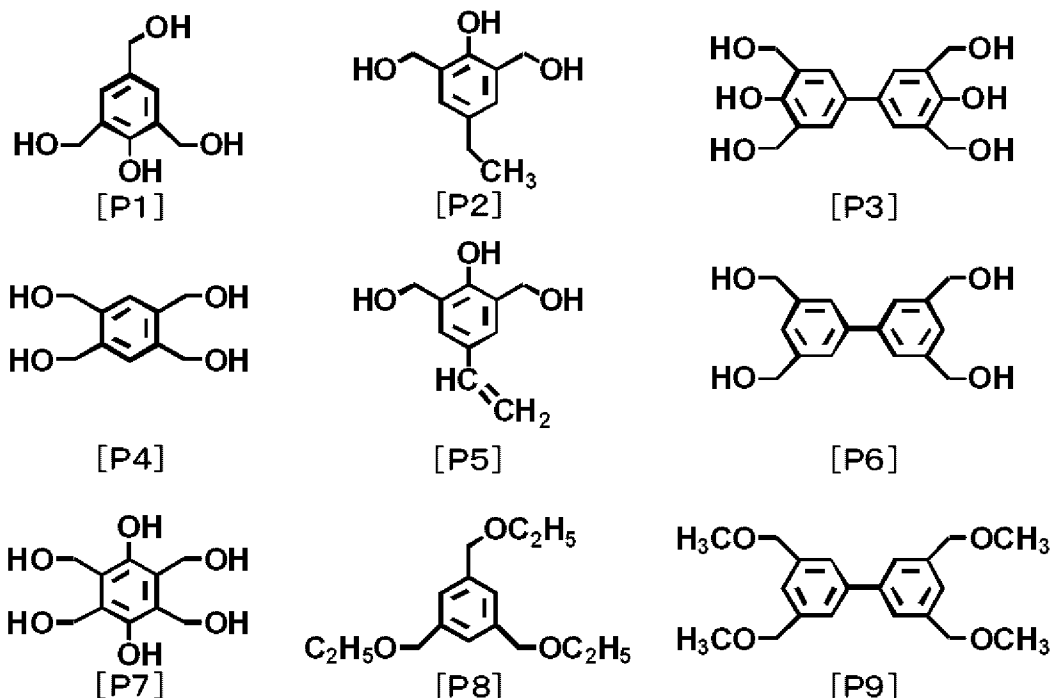
[0122] 上位式 (3B) 中の Q_1 は芳香環であるが、その具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラヒドロナフタレン環、アズレン環、インデン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フェナレン環、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、ピラゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、プリン環、チアジアゾール環、ピリダジン環、トリアジン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、チノリン環、フェナントロリン環、インドール環、キノキサリン環、ベンゾチアゾール環、フェノチアジン環、アクリジン環、

オキサゾール環等が挙げられる。より好ましい芳香環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、ピリダジン環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドール環、キノキサリン環、アクリジン環等が挙げられる。さらに好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、カルバゾール環、フルオレン環等が挙げられる。

[0123] 本発明の液晶配向剤では、その調製に、上記式（３－１）及び上記式（３－２）からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を用いることも可能である。

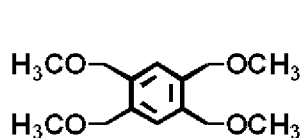
[0124] 本発明の液晶配向剤に用いる特定化合物の具体例としては、[P 1] ～ [P 4 5] の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0125] [化43]

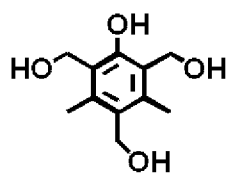


[0126]

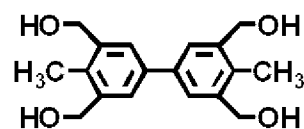
[化44]



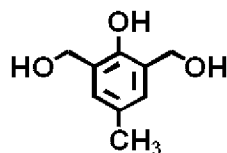
[P10]



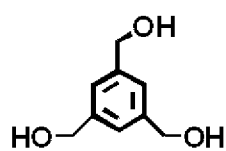
[P11]



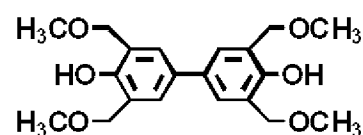
[P12]



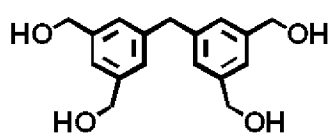
[P13]



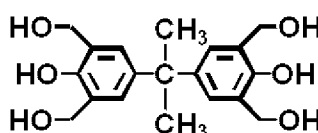
[P14]



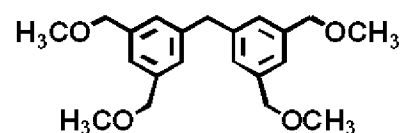
[P15]



[P16]

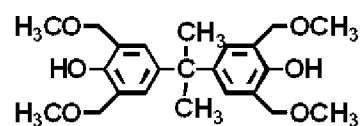


[P17]

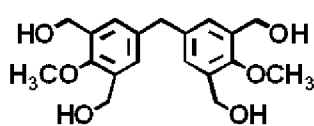


[P18]

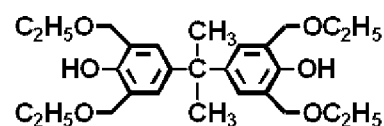
[0127] [化45]



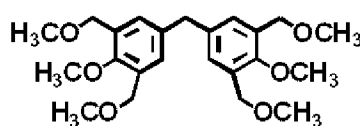
[P19]



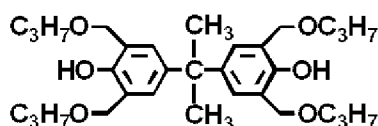
[P20]



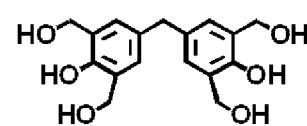
[P21]



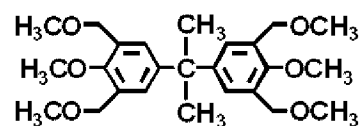
[P22]



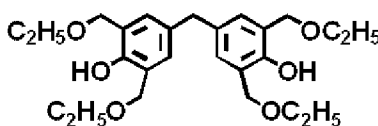
[P23]



[P24]



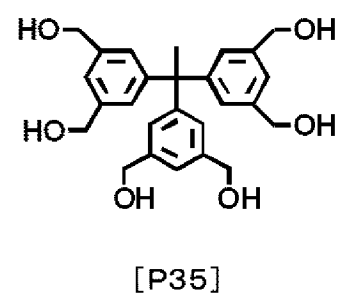
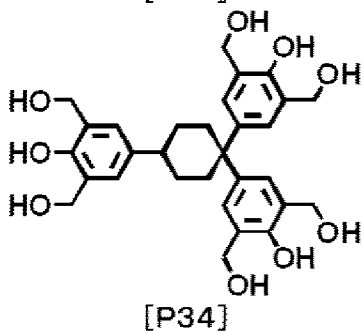
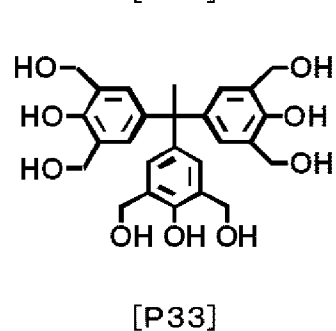
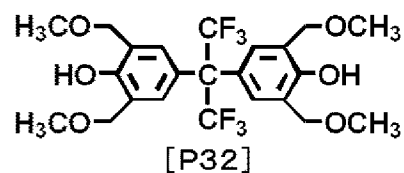
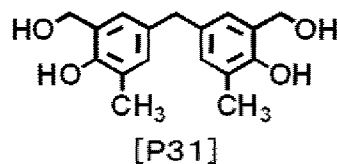
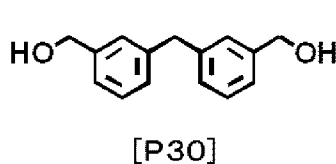
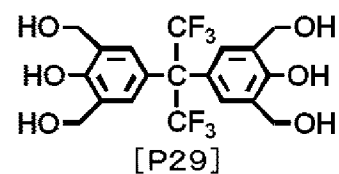
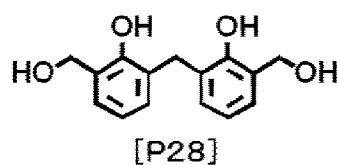
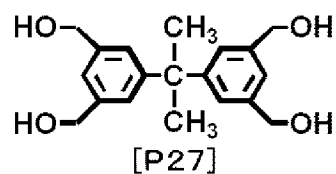
[P25]



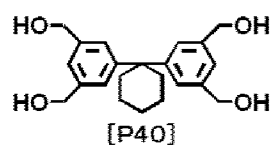
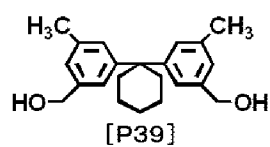
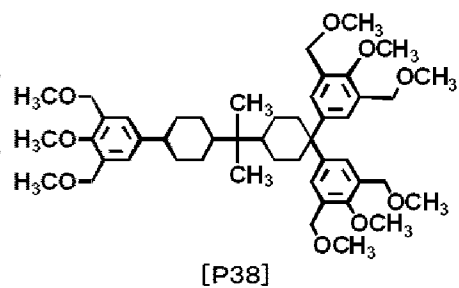
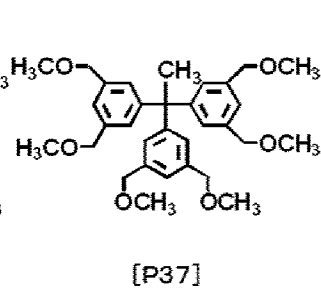
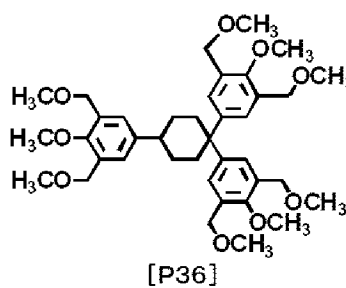
[P26]

[0128]

[化46]

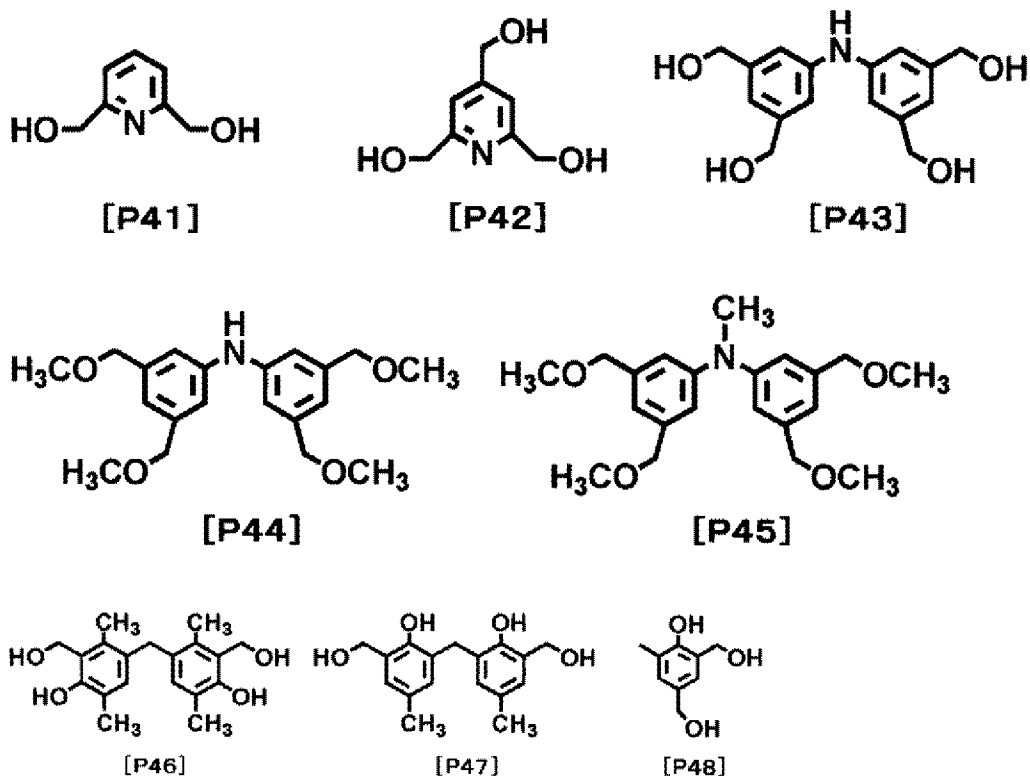


[0129] [化47]



[0130]

[化48]



[0131] 上記された特定化合物において、[P 1 5]、[P 1 7]、[P 1 9]、[P 2 9]、[P 3 1]、又は[P 4 1]で表される化合物が好ましく、なかでも、[P 1 5]、[P 1 7]、[P 2 9]、[P 3 1]、又は[P 4 1]で表される化合物がより好ましい。

[0132] [液晶配向剤の調製]

本発明の液晶配向剤は、上述したように、ポリイミド前駆体及びそれをイミド化させて得られるポリイミド等の、メタベンジル型の側鎖構造と、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造とを有する特定構造の重合体成分を含有して構成される。そして、本発明における液晶配向剤は、架橋剤を含有することができる。

[0133] 本発明の液晶配向膜の形成に好適となるように塗布液として調製されることが好ましい。すなわち、本発明の液晶配向剤は、樹脂被膜を形成するための樹脂成分が有機溶媒に溶解した溶液として調製されることが好ましい。ここで、その樹脂成分とは、叙述の重合体成分等を含む樹脂成分である。その

際、樹脂成分の含有量は、1質量%～20質量%が好ましく、より好ましくは3質量%～15質量%、特に好ましくは3質量%～10質量%である。

[0134] 本発明の液晶配向剤において、前述の樹脂成分は、全てが上述した特定構造の重合体であってもよいが、それら以外の他の重合体が混合されていてもよい。その際、樹脂成分中における他の重合体の含有量は、0.5質量%～15質量%、好ましくは1質量%～10質量%である。

そのような他の重合体は、例えば、ポリアミック酸やポリイミド等からなり、メタベンジル型の側鎖構造や、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造を有しない重合体等が挙げられる。

[0135] 本発明の液晶配向剤に用いる有機溶媒は、樹脂成分を溶解させ、また、必要な場合に含有される架橋剤を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

[0136] 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－メチルー2－ピロリドン、N－メチルカプロラクタム、2－ピロリドン、N－エチルピロリドン、N－ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ －ブチロラクトン、3－メトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド、3－エトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド、3－ブトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド、1，3－ジメチルーイミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグライム、4－ヒドロキシ－4－メチルー2－ペンタノン等が挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。本発明の液晶配向剤に用いる有機溶媒は、なかでもN－メチルー2－ピロリドン、N－エチルー2－ピロリドン、又は γ －ブチルラクトンが好ましい。

[0137] 本発明の液晶配向剤は、特定構造の重合体等の上記した成分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等である。

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。

[0138] 例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-*tert*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、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、1-ヘキサノール、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-オクタン、ジエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸

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

[0139] これらの貧溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。上述のような溶媒を用いる場合は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の溶解性を著しく低下させることが無いように、溶媒全体の5質量%~80質量%であることが好ましく、より好ましくは20質量%~60質量%である。本発明の液晶配向剤に用いる貧溶媒は、なかでもブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノブチルエーテル、又はジプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

[0140] 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及びノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

具体的には、例えば、エフトップ（登録商標）301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファック（登録商標）F171、F173、R-30（DIC社製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガード（登録商標）AG710（旭硝子社製）、サーフロン（登録商標）S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（AGCセイミケミカル社製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、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質量部~2質量部、より好ましくは0.01質量部~1質量部である。

[0141] 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などが挙げられる。

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

[0142] 本発明の液晶配向剤には、上述したものその他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的で、誘電体や導電物質、さらには、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的で、架橋性化合物を添加してもよい。

[0143] <液晶配向膜及び液晶表示素子>

上述した本発明の液晶配向剤は、従来のポリイミドからなる液晶配向膜を形成するための液晶配向剤と同様に、基板上に塗布し、焼成を行うことで、別にその他の方法を適用すること無く、本発明における液晶配向膜を形成することができる。そして、光照射による光配向処理を施すことで配向制御能を付与することができ、液晶表示素子の製造に用いることができる。

[0144] 本発明の液晶配向剤を塗布して液晶配向膜を形成する際に用いる基板としては、製造される液晶表示素子が透過型である場合、透明性の高い基板が用いられることが好ましい。その場合、特に限定はされず、ガラス基板、又はアクリル基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることができる。また、液晶表示素子における液晶駆動のため、ITO (Indium Tin Oxide : 酸化インジウム錫) 電極等の透明電極が形成された基板を用いることが、製造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から構成することができる。

[0145] 本発明の液晶配向膜の形成において、本発明における液晶配向剤の塗布方法は特に限定されない。液晶配向剤の塗布法として、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、インクジェット等が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ、ロールコータ、スリットコータ、スピナ等を用いる方法があり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

[0146] 本発明の液晶配向剤を基板上に塗布した後の焼成は、ホットプレート等の

加熱手段により50℃～300℃、好ましくは80℃～250℃で行い、例えば、有機溶媒である溶媒を蒸発させて、塗膜を形成させることができる。焼成後に形成される塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子に用いられた場合に、そ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。したがって、焼成後の塗膜の厚みは、好ましくは5 nm～300 nm、より好ましくは10 nm～100 nmである。

[0147] 液晶を、プレチルト角形成をしながら垂直配向させる場合は、焼成後の塗膜を偏光紫外線照射で処理する。すなわち、光配向処理を行う。尚、本発明における液晶配向膜は、ラビング処理によっても配向制御能の付与、特に、プレチルト角の形成が可能である。

[0148] 本発明の液晶表示素子は、上述の方法により本発明の液晶配向剤から、本発明の液晶配向膜の形成された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、液晶表示素子としたものである。本発明においては、VAモード液晶表示素子を提供することができる。

[0149] 液晶セル作製の一例を挙げるならば、本発明の液晶配向膜の形成された一対の基板を用意し、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、スペーサを散布した液晶配向膜面に液晶を滴下した後に、基板を貼り合わせて封止を行う方法、等を例示することができる。このときのスペーサの径は、好ましくは1 μm～30 μm、より好ましくは2 μm～10 μmである。このスペーサ径が、液晶層を挟持する一対の基板間距離、すなわち、液晶層の厚みを決めることになる。

[0150] 以上のようにして、本発明の液晶配向処理剤を用いて作製された液晶表示素子は、信頼性に優れたものとなり、表示品位に優れ、大画面で高精細の液晶テレビ等に好適に利用できる。

実施例

[0151] 以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明する。尚、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。合成例及び実施例で使用する主な化

合物並びにその略号及び構造は以下のとおりである。

[0152] (テトラカルボン酸二無水物)

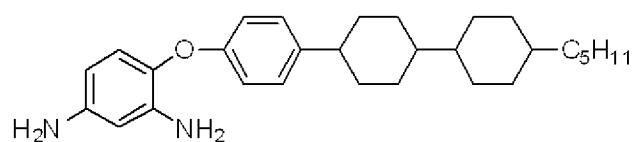
BODA : ビシクロ [3, 3, 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物

CBDA : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

[0153] (ジアミン)

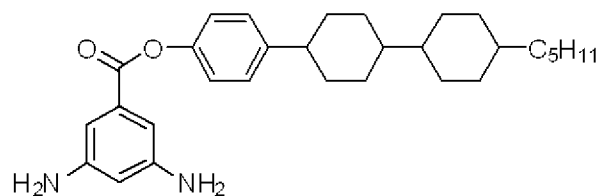
DA-1 : 下記式で表される化合物

[化49]



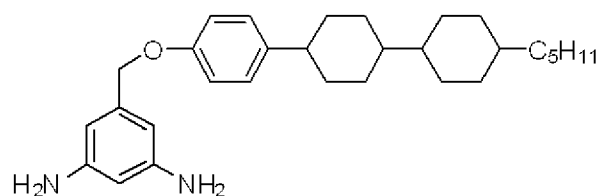
[0154] DA-2 : 下記式で表される化合物

[化50]



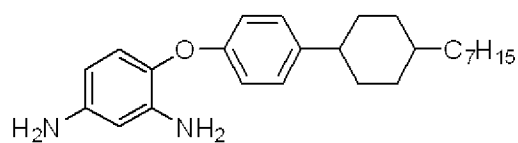
[0155] DA-3 : 下記式で表される化合物

[化51]



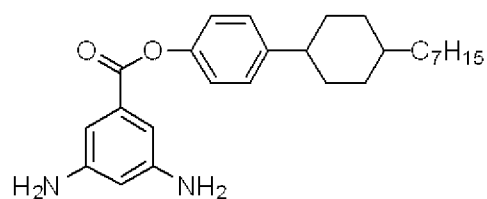
[0156] DA-4 : 下記式で表される化合物

[化52]



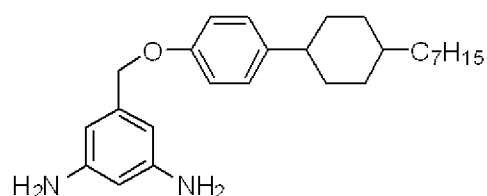
[0157] DA-5 : 下記式で表される化合物

[化53]



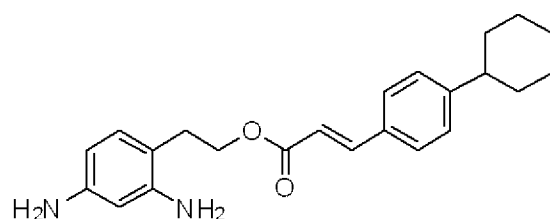
[0158] DA-6 : 下記式で表される化合物

[化54]



[0159] DA-7 : 下記式で表される化合物

[化55]



[0160] (架橋剤)

TM-BIP : 2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメ
チルフェニル)プロパン

(溶媒)

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

BCS : ブチルセロソルブ

[0161] 次に、分子量測定及びポリイミドのイミド化率測定の方法について説明する。

[分子量測定]

ポリイミドの分子量は、センシユー科学社製 常温ゲル浸透クロマトグラフィ- (GPC) 装置 (SSC-7200)、Shodex社製カラム (KD-803、KD-805) を用い以下のようにして測定した。

カラム温度：50℃

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（LiBr・H₂O）が30mmol/L、リン酸・無水結晶（オ-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9000000、150000、100000、30000）、及び、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12000、4000、1000）。

[0162] [イミド化率測定]

ポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。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 φ5）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。尚、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。

[数1]

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

[0163] (合成例1)

BODA (3.00g、12.0mmol)、DA-7 (4.96g、1

3.6 mmol)、DA-1 (1.04 g、2.4 mmol) をNMP (29.27 g) 中で溶解し、80℃で7時間反応させたのち、CBDA (0.75 g、3.8 mmol) とNMP (9.76 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 (42 g) にNMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.22 g)、及びピリジン (2.73 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 (520 ml) 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 (A1) を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は10000、重量平均分子量は35000であった。

得られたポリイミド粉末 (A1) (6.0 g) にNMP (44.0 g) を加え、50℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS (50.0 g) を加え、50℃にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (B1) を得た。

[0164] (合成例2)

BODA (3.00 g、12.0 mmol)、DA-7 (4.96 g、3.6 mmol)、DA-3 (1.08 g、2.4 mmol) をNMP (29.37 g) 中で溶解し、80℃で7時間反応させたのち、CBDA (0.75 g、3.8 mmol) とNMP (9.79 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 (42 g) にNMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.21 g)、及びピリジン (2.72 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 (520 ml) 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 (A2) を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は12000、重量平均分子量は38000であった。

得られたポリイミド粉末 (A2) (6.0 g) にNMP (44.0 g) を加え、50℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS (50.

0 g) を加え、50℃にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (B2) を得た。液晶配向剤 (B2) は、上述したメタベンジル型の側鎖構造と、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造とを有するポリイミドを含有する液晶配向剤となる。

[0165] (合成例3)

液晶配向剤 (B2) 10.0 g に対して架橋剤 TM-BIP を0.03 g (固形分に対して5質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (B3) を調製した。

(合成例4)

液晶配向剤 (B2) 10.0 g に対して架橋剤 TM-BIP を0.06 g (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (B4) を調製した。

[0166] (合成例5)

BODA (3.00 g、12.0 mmol)、DA-7 (4.96 g、13.6 mmol)、DA-4 (0.91 g、2.4 mmol) をNMP (28.88 g) 中で溶解し、80℃で7時間反応させたのち、CBDA (0.75 g、3.8 mmol) とNMP (9.63 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 (42 g) にNMP を加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.28 g)、及びピリジン (2.76 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 (520 ml) 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 (A3) を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は10000、重量平均分子量は35000であった。

得られたポリイミド粉末 (A3) (6.0 g) にNMP (44.0 g) を加え、50℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS (50.0 g) を加え、50℃にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (B5) を得た。

[0167] (合成例6)

BODA (3.00 g、12.0 mmol)、DA-7 (4.96 g、13.6 mmol)、DA-6 (0.95 g、2.4 mmol) をNMP (28.98 g) 中で溶解し、80℃で7時間反応させたのち、CBDA (0.75 g、3.8 mmol) とNMP (9.66 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 (42 g) にNMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.26 g)、及びピリジン (2.75 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 (520 ml) 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 (A4) を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は12000、重量平均分子量は38000であった。

得られたポリイミド粉末 (A4) (6.0 g) にNMP (44.0 g) を加え、50℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS (50.0 g) を加え、50℃にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (B6) を得た。液晶配向剤 (B6) は、上述したメタベンジル型の側鎖構造と、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造とを有するポリイミドを含有する液晶配向剤となる。

[0168] (合成例7)

液晶配向剤 (B6) 10.0 g に対して架橋剤TM-BIPを0.03 g (固形分に対して5質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (B7) を調製した。

(合成例8)

液晶配向剤 (B6) 10.0 g に対して架橋剤TM-BIPを0.06 g (固形分に対して10質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (B8) を調製した。

[0169] (合成例9)

BODA (3.00 g、12.0 mmol)、DA-7 (4.96 g、1

3.6 mmol)、DA-2 (1.11 g、2.4 mmol) を NMP (29.47 g) 中で溶解し、80℃で7時間反応させたのち、CBDA (0.75 g、3.8 mmol) と NMP (9.82 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 (42 g) に NMP を加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.19 g)、及びピリジン (2.71 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 (520 ml) 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 (A5) を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は12000、重量平均分子量は38000であった。

得られたポリイミド粉末 (A5) (6.0 g) に NMP (44.0 g) を加え、50℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS (50.0 g) を加え、50℃にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (B9) を得た。

[0170] (合成例10)

BODA (3.00 g、12.0 mmol)、DA-7 (4.96 g、3.6 mmol)、DA-5 (0.98 g、2.4 mmol) を NMP (29.08 g) 中で溶解し、80℃で7時間反応させたのち、CBDA (0.75 g、3.8 mmol) と NMP (9.69 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 (42 g) に NMP を加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (4.25 g)、及びピリジン (2.74 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 (520 ml) 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 (A6) を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は12000、重量平均分子量は38000であった。

得られたポリイミド粉末 (A6) (6.0 g) に NMP (44.0 g) を加え、50℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS (50.

0 g) を加え、50℃にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (B10) を得た。

[0171] <液晶配向膜の形成と液晶セルの作製>

(比較例1)

合成例1で得られた液晶配向剤 (B1) を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板のITO面にスピコートし、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30分間焼成を行い、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。

この基板に対して、照射強度10.0mW/cm²の313nmの直線偏光UVを20mJ照射して光配向処理をした。入射光線の方法は基板法線方向に対して40°傾斜していた。直線偏光UVは高圧水銀ランプの紫外光に313nmのバンドパスフィルターを通した後、313nmの偏光板を通すことで調製した。

[0172] 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6μmのビーズスペーサを散布した後、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。この空セルに液晶MLC-6608 (メルク社製商品名) を減圧注入法によって注入し、液晶セルを作製した。

得られた液晶セルのプレチルト角を、下記方法により測定した。

その後、この液晶セルに30Hz、20V_{p-p}の交流電圧 (AC) を室温で、168時間、印加 (AC駆動) した。その後、再びプレチルト角を測定し、AC駆動前後でのプレチルト角の変化 (プレチルト角変化) を評価した。結果を表1に示す。

[0173] [プレチルト角の測定]

液晶セルのプレチルト角の測定は、Axo Matrix社製の「Axo Scan」を用いてミューラーマトリックス法により測定した。

[0174] (実施例1)

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 2）を用いた以外は比較例 1 と同様の操作を行って、液晶配向膜を形成し、それを用いて製造された液晶セルの A C 駆動前後でのプレチルト角の変化を評価した。

[0175] （実施例 2）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 3）を用いた以外は比較例 1 と同様の操作を行って、液晶配向膜を形成し、それを用いて製造された液晶セルの A C 駆動前後でのプレチルト角変化を評価した。

[0176] （実施例 3）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 4）を用いた以外は比較例 1 と同様の操作を行って、液晶配向膜を形成し、それを用いて製造された液晶セルの A C 駆動前後でのプレチルト角変化を評価した。

[0177] （比較例 3）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 5）を用いた以外は比較例 1 と同様の操作を行って、液晶配向膜を形成し、それを用いて製造された液晶セルの A C 駆動前後でのプレチルト角変化を評価した。

[0178] （実施例 4）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 6）を用いた以外は比較例 1 と同様の操作を行って、液晶配向膜を形成し、それを用いて製造された液晶セルの A C 駆動前後でのプレチルト角変化を評価した。

[0179] （実施例 5）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 7）を用いた以外は比較例 1 と同様の操作を行って、液晶配向膜を形成し、それを用いて製造された液晶セルの A C 駆動前後でのプレチルト角変化を評価した。

[0180] （実施例 6）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 8）を用いた以外は比較例 1 と同様の操作を行って、液晶配向膜を形成し、それを用いて製造された液晶セルの A C 駆動前後でのプレチルト角変化を評価した。

[0181] （比較例 2）

液晶配向剤（Ｂ１）のかわりに液晶配向剤（Ｂ９）を用いた以外は比較例１と同様の操作を行って、液晶配向膜を形成し、それを用いて製造された液晶セルのＡＣ駆動前後でのプレチルト角変化を評価した。

[0182]（比較例４）

液晶配向剤（Ｂ１）のかわりに液晶配向剤（Ｂ１０）を用いた以外は比較例１と同様の操作を行って、液晶配向膜を形成し、それを用いて製造された液晶セルのＡＣ駆動前後でのプレチルト角変化を評価した。

[0183] 以上の実施例１～６、及び比較例１～４の評価結果を下記の表１と図１にまとめて示す。

図１は、本発明の実施例の液晶セルの評価結果を比較して示すグラフである。

[0184] 実施例１及び実施例４で作製された液晶セルは、上述したメタベンジル型の側鎖構造と、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造とを有するポリイミドを含有する液晶配向剤（Ｂ２）及び液晶配向剤（Ｂ６）を用いて形成された液晶配向膜を有する液晶セルとなる。また、実施例２及び実施例３並びに実施例５及び実施例６で作製された液晶セルは、上述したメタベンジル型の側鎖構造と、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造とを有するポリイミドと架橋剤を含有する液晶配向剤（Ｂ３）、液晶配向剤（Ｂ４）、液晶配向剤（Ｂ７）及び液晶配向剤（Ｂ７）を用いて形成された液晶配向膜を有する液晶セルとなる。

[0185] そして、例えば、比較例１及び比較例３で作製された液晶セルは、オルトエーテル型側鎖構造と、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造とを有するポリイミドを含有する液晶配向剤（Ｂ１）及び液晶配向剤（Ｂ５）を用いて形成された液晶配向膜を有する液晶セルとなる。

[0186] 表１及び図１に示すように、実施例１及び実施例４の液晶セルでは、比較例１及び比較例３と比較して、ＡＣ駆動によるプレチルト角の変化（表１においては、プレチルト角変化（°）として示す。）が抑制されることが確認された。

[0187] また、実施例 2、実施例 3、実施例 5 及び実施例 6 の液晶セルでは、液晶配向剤に含有された架橋剤の効果により、AC 駆動によるプレチルト角変化は、さらに抑制されることが確認された。

[0188] [表1]

実施例	液晶配向剤	ジアミン成分	架橋剤	プレチルト角(°)		
				AC駆動前	AC駆動後	プレチルト角変化
比較例1	B1	DA-1、DA-7	無	88.8	88.42	-0.38
比較例2	B9	DA-2、DA-7	無	88.83	88.48	-0.35
実施例1	B2	DA-3、DA-7	無	88.68	88.4	-0.28
実施例2	B3		TM-BIP 5%	88.71	88.48	-0.23
実施例3	B4		TM-BIP 10%	88.72	88.54	-0.18
比較例3	B5	DA-4、DA-7	無	87.46	86.61	-0.85
比較例4	B10	DA-5、DA-7	無	87.49	86.66	-0.83
実施例4	B6	DA-6、DA-7	無	87.35	86.6	-0.75
実施例5	B7		TM-BIP 5%	87.38	86.68	-0.7
実施例6	B8		TM-BIP 10%	87.39	86.74	-0.65

[0189] 以上より、本実施例のメタベンジル型の側鎖構造と、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造とを有するポリイミドを含有する液晶配向剤から得られる液晶配向膜を用いたVAモード液晶表示素子は、交流電圧の印加による焼き付きを低減可能であることが分かった。すなわち、本実施例のメタベンジル型の側鎖構造と、光反応処理を可能とする光反応性基を含む側鎖構造とを有するポリイミドを含有する液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、交流電圧の印加による焼き付きの低減されたVAモード液晶表示素子の提供に好適であることがわかった。

産業上の利用可能性

[0190] 本発明の液晶配向剤は、光配向処理が可能で、焼き付き等の表示不良の改善に有効な垂直配向性の液晶配向膜を提供することができる。したがって、高い生産性で、優れた表示品位を備えたVAモード液晶表示素子を製造することができ、大型の液晶TVや、高精細な画像を表示するスマートフォン等の携帯用情報端末用の液晶表示素子の製造に好適に用いることができる。す

なわち、本発明の液晶配向膜を有する本発明の液晶表示素子は、高表示品位のVAモード液晶表示素子を構成し、大型のTVや、高精細な画像を表示するスマートフォン等の携帯用情報端末用の表示素子として好適に用いることができる。

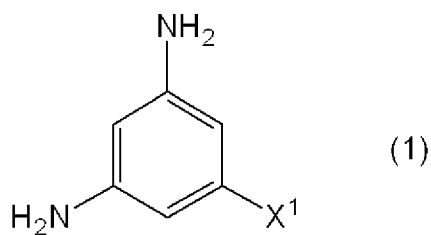
[0191] なお、2012年10月9日に出願された日本特許出願2012-224017号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] メタベンジル型の側鎖構造と光反応性基を含む側鎖構造とを有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体をイミド化して得られるポリイミドからなる群から選択さ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。

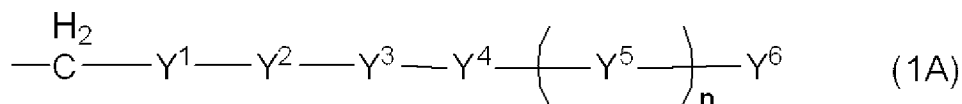
[請求項2] 前記ポリイミド前駆体が、下記式（１）で示される第１のジアミン化合物と、前記光反応性基を有する第２のジアミン化合物とを含むジアミン成分とテトラカルボン酸無水物二無水物とを反応させて得られるポリアミック酸である請求項１に記載の液晶配向剤。

[化1]



（ X^1 は、炭素数８～２２の炭化水素基又は下記式（１Ａ）で示される基である。）

[化2]



（ Y^1 は単結合、 $-(CH_2)_a-$ （ a は１～１５の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $OCO-$ である。 Y^2 は単結合又は $-(CH_2)_b-$ （ b は１～１５の整数である）である。 Y^3 は単結合、 $-(CH_2)_c-$ （ c は１～１５の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $OCO-$ である。 Y^4 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる環状基（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、炭

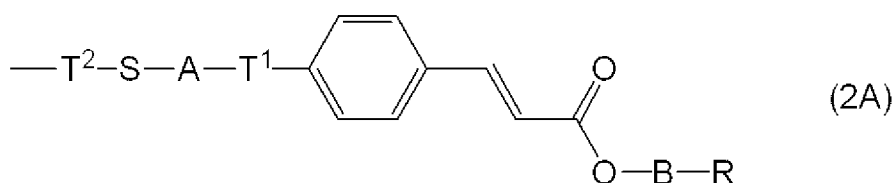
素数 1～3 のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。)、又は、ステロイド骨格を有する炭素数 12～25 の有機基からなる群から選ばれる 2 価の有機基である。Y⁵はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる環状基（これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシ基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。）である。Y⁶は炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 1～18 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1～18 のアルコキシ基又は炭素数 1～18 のフッ素含有アルコキシ基である。n は 0～4 の整数である。)

[請求項3] 前記第 2 のジアミン化合物の前記光反応性基が、光二量化反応及び光異性化反応のうちのいずれかを生じる基である請求項 2 に記載の液晶配向剤。

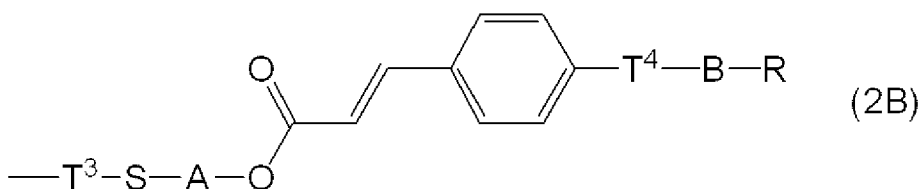
[請求項4] 前記第 2 のジアミン化合物の前記光反応性基が、シンナモイル構造、クマリン構造及びカルコン構造からなる群から選択される少なくとも 1 種の構造を有する請求項 2 又は 3 に記載の液晶配向剤。

[請求項5] 前記第 2 のジアミン化合物の前記光反応性基が、下記式 (2A) 及び下記式 (2B) のうちのいずれかで示される構造を含む請求項 2～4 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

[化3]

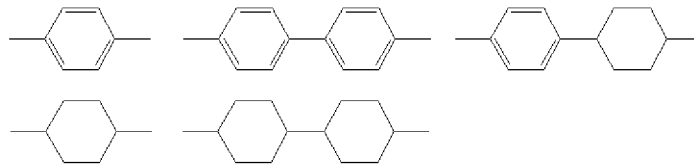


[化4]



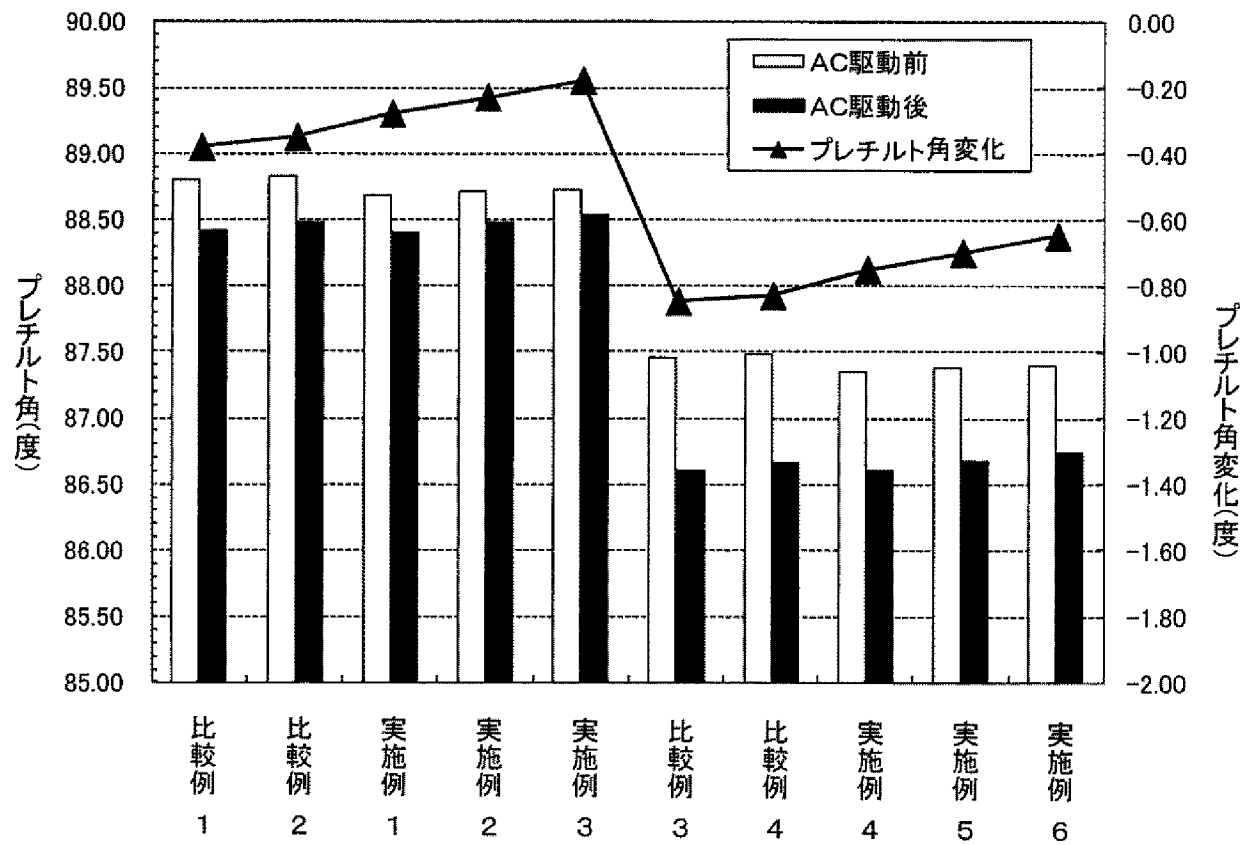
(Rは、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基(ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)、又は炭素原子数1～10のアルコキシ基(ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。))を表す。A及びBは、それぞれ独立に、単結合又は下記式に示すいずれかの環構造を表す。ただし、環構造中の任意の水素原子は、炭素数1～10のアルコキシ基で置換されていてもよい。T¹～T⁴は、それぞれ独立に、単結合、エーテル、エステル、アミド又はケトン結合を表す。Sは単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。)

[化5]



- [請求項6] 前記ジアミン成分中に含まれる第1のジアミン化合物の含有量が5モル%～50モル%であり、第2のジアミン化合物の含有量が20モル%～95モル%である請求項2～5のいずれか1項に記載の液晶配向剤。
- [請求項7] 前記重合体の含有量が1～20質量%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8] さらに、架橋剤を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の液晶配向剤。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の液晶配向剤を用いて得られる液晶配向膜。
- [請求項10] 請求項9に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08L79/08(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, C08L79/08

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2011/055643 A1 (JNC Corp.), 12 May 2011 (12.05.2011), claim 1; paragraphs [0153], [0202], [0305], [0306]; table 4, synthesis examples 19, 20; paragraphs [0316], [0376] to [0379] & US 2012/0229744 A1 & TW 201124512 A & KR 10-2012-0099652 A	1-10
X	JP 2011-085901 A (Chisso Corp.), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraphs [0050], [0074], [0251], [0252], [0269] to [0271] & CN 102020995 A & KR 10-2011-0030333 A & TW 201109368 A	1-10

☒ 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
06 December, 2013 (06.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077370

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-095696 A (Sony Corp.), 12 May 2011 (12.05.2011), paragraphs [0103], [0184] to [0194] & WO 2010/087280 A1 & US 2011/0157531 A1 & EP 2385420 A1 & CN 102362218 A & TW 201044078 A & KR 10-2011-0103439 A	1-4, 6-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10, C08L79/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	WO 2011/055643 A1（J N C株式会社）2011.05.12, 請求項1、段落【0153】、【0202】、【0305】、【0306】、 【表4】の合成例19、20、【0316】、【0376】－【0379】 & US 2012/0229744 A1 & TW 201124512 A & KR 10-2012-0099652 A	1-10

☒ 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

0 6 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

磯野 光司

2 L

3 4 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-085901 A (チッソ株式会社) 2011. 04. 28, 段落【0050】、【0074】、【0251】、【0252】、【0269】－【0271】 & CN 102020995 A & KR 10-2011-0030333 A & TW 201109368 A	1-10
X	JP 2011-095696 A (ソニー株式会社) 2011. 05. 12, 段落【0103】、【0184】－【0194】 & WO 2010/087280 A1 & US 2011/0157531 A1 & EP 2385420 A1 & CN 102362218 A & TW 201044078 A & KR 10-2011-0103439 A	1-4, 6-10