(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 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/157625 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/JP2014/059137

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014)

(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 2013-073825 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) 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: 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).

(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 ＳＩＡ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)）

WO 2014/157625 A1

(54) **Title**: LIQUID CRYSTAL ORIENTING AGENT CONTAINING POLYMER HAVING BLOCKED ISOCYANATE GROUP, LIQUID CRYSTAL ORIENTING FILM, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称 : ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体を含有する液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子

(57) **Abstract**: Provided are: a liquid crystal orienting agent that can obtain a liquid crystal orienting film provided with a variety of functions and a variety of characteristics that are called for; a liquid crystal orienting film using same; and a liquid crystal display element. The liquid crystal orienting agent contains: a polymer having a blocked isocyanate group; and a compound having at least one functional group selected from an amino group and a hydroxyl group in the molecule.

(57) 要約: 要求される種々の特性を種々の機能を備える液晶配向膜を得ることができる液晶配向剤を提供し、それを用いた液晶配向膜及び液晶表示素子を提供する。 ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体と、分子内にアミノ基、ヒドロキシル基から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する化合物、とを含有する液晶配向剤。

明　細　書

発明の名称 ：

ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体を含有する液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、種々の機能を備えた液晶配向膜が得られる、ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体を含有する液晶配向剤、これにより得られる液晶配向膜、及び得られた液晶配向膜を具備する液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子において、液晶配向膜は液晶を一定の方向に配向させるという役割を担っている。現在、工業的に使用されている主な液晶配向膜は、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸（ポリアミック酸ともいわれる。）、ポリアミック酸エステルや、ポリイミドの溶液からなるポリイミド系の液晶配向剤を、基板に塗布し成膜することで作製される。また、基板面に対して液晶を平行配向又は傾斜配向させる場合は、成膜した後、更にラビングによる表面延伸処理が行われている。また、ラビング処理に代わるものとして偏光紫外線照射等による異方性光化学反応を利用する方法も提案されており、近年では工業化に向けた検討が行われている。

[0003] このような液晶表示素子の表示特性の向上のために、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステルやポリイミドの構造の変更、特性の異なるポリアミック酸、ポリアミック酸エステルやポリイミドのブレンドや、添加剤を加える等の手法により、液晶配向性や電気特性等の改善や、プレチルト角のコントロール等が行われている。

[0004] ポリイミドの構造によってプレチルト角を制御する技術の中でも、側鎖を有するジアミンをポリイミド原料の一部として用いる方法は、このジアミンの使用割合に応じてプレチルト角が制御できるので、目的のプレチルト角にせしめることが比較的容易であり、プレチルト角を大きくする手段として有

用である。液晶のプレチルト角を大きくするジアミンの側鎖構造としては、長鎖のアルキル基又はフルオロアルキル基（例えば特許文献１参照）、環状基又は環状基とアルキル基の組み合わせ（例えば特許文献２参照）、ステロイド骨格（例えば特許文献３参照）などが知られている。

[0005] 近年、液晶表示素子が、大画面の液晶テレビや高精細なモバイル用途（デジタルカメラや携帯電話の表示部分）に広く実用化されるのに伴い、従来に比べて使用される基板の大型化や、基板段差の凹凸が大きくなってきている。そのような状況においても、表示特性の点から大型基板や段差に対して、均一に液晶配向膜が塗布されることが求められてきた。

[0006] また、液晶表示素子の高性能化、大面積化、表示デバイスの省電力化などが進み、それに加え、様々な環境下での使用がされるようになり、液晶配向膜に求められる特性も厳しいものになってきた。特に、液晶配向剤を基板に塗布した際にタクトタイムが長くなることによる析出や分離による印刷不良の発生や、蓄積電荷（ＲＤＣ）による焼き付きなどの問題が課題となっており、従来の技術ではこの両者を同時に解決することは難しい。

[0007] このように、ポリイミド系液晶配向膜においては、所望の特性を改善するために種々のジアミン成分を原料の一部として用いることが行われるが、他の特性との関係においては所望のジアミン成分を自由に用いることができない場合もある。

[0008] さらに、ポリイミドはその特徴である高い機械的強度、耐熱性、耐溶剤性のために、液晶配向膜以外に、電気・電子分野における保護材料、絶縁材料として広く用いられており、このような材料として用いられる場合にも、同様にポリイミドの原料となるジアミン成分を改良することが行われるが、所望のジアミン成分を自由に用いることができない点も同様である。

[0009] そして、このような所望の特性を改善するという要望は、上記ポリイミド系の液晶配向膜に限定されず、（メタ）アクリルポリマーやシロキサンポリマーなどの他のポリマーを含有する液晶配向剤においても、同様に存在する。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：日本特開平２－２８２７２６号公報

特許文献2：日本特開平３－１７９３２３号公報

特許文献3：日本特開平４－２８１４２７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、要求される種々の特性や種々の機能を備える液晶配向膜を得ることができる液晶配向剤、これにより得られる液晶配向膜、及び得られた液晶配向膜を具備する液晶表示素子に関する。

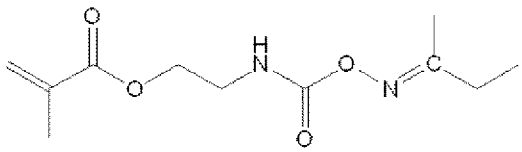
課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、下記を要旨とするものである。

１．ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体と、分子内にアミノ基及びヒドロキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する化合物と、を含有することを特徴とする液晶配向剤。

２．前記ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体が、下記で表わされるモノマーを重合して得られる重合体である上記１に記載の液晶配向剤。

[化1]

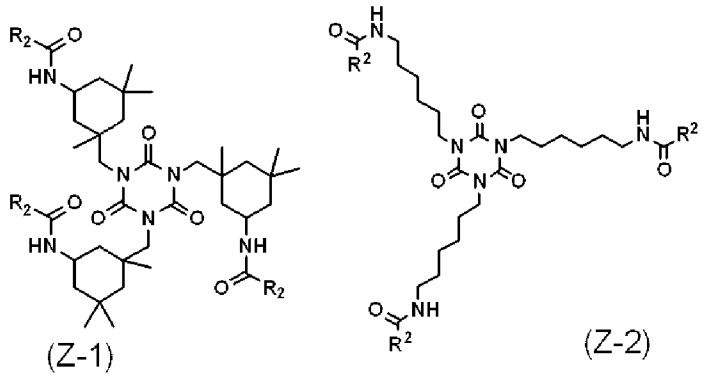


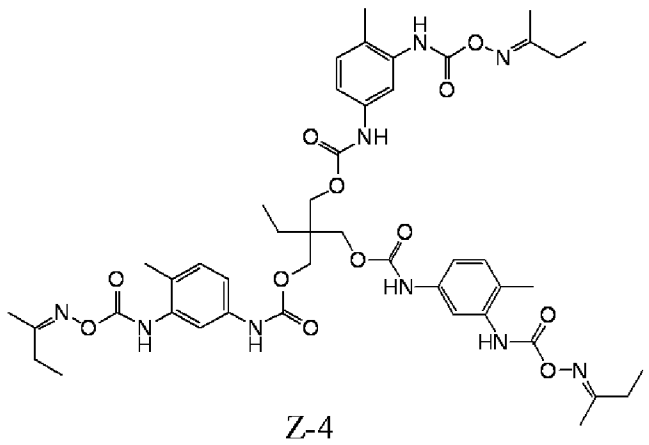
[0013] ３．ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体が、ポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種類の重合体と、ブロック化されたイソシアネート基を有する化合物と、の反応により、液晶配向膜の形成時に形成される上記１に記載の液晶配向剤。

[0014] ４．ポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも１つの重合体と、ブロック化されたイソシアネート基を有する化合物と、分子内にアミノ基及びヒドロキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する化合物と、を含有する上記３に記載の液晶配向剤。

[0015] ５．ブロック化されたイソシアネート基を有する化合物が、下記の（Ｚ－1）、（Ｚ－２）、（Ｚ－３）及び（Ｚ－４）なる群から選ばれる少なくとも１種である上記３又は４に記載の液晶配向剤。

[化2]





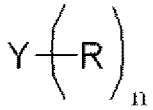
（式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）中、R^2は、ブロック部の有機基を表し、B_1～B_3のいずれか一つはメチル基を表し、それ以外の二つは水素を表し、B_4～B_6および、B_7～B_9においても、B_1～B_3と同様に、いずれか一つはメチル基を表し、それ以外の二つは水素を表す。）

６．分子内にアミノ基及びドロキシル基からなる群から選ばれる少なくとも

１種の官能基を有する化合物が、ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体１００質量％に対して、５質量％～５０質量％含有される上記１～５のいずれかに記載の液晶配向剤。

７．分子内にアミノ基及びヒドロキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する化合物が、下記の式（２）で表わされる上記１～６のいずれかに記載の液晶配向剤。

[化3]



（式中、Ｒはアミノ基またはヒドロキシル基を表し、Ｙはｎ価の有機基を表す。）

８．上記１～７のいずれか１項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

９．上記８に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、分子内にアミノ基及びヒドロキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する化合物を、ブロック化されたイソシアネート基を介して液晶配向剤中の重合体に修飾させることにより、比較的自由に種々の特性を改善した液晶配向膜を形成できる液晶配向剤を提供する。

発明を実施するための形態

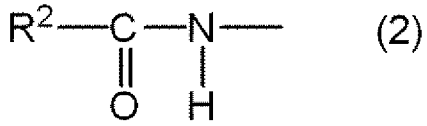
[0017] ＜ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体＞

本発明において、液晶配向剤中に含有される、ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体は、予めブロック化されたイソシアネート基を有する重合体が液晶配向剤中に含有されている場合（Ａ）であってもよく、又は液晶配向膜を得る段階において、ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体が形成される場合（Ｂ）のいずれであってもよい。以下、これらに

ついて説明する。

[0018] なお、本発明において、ブロック化されたイソシアネート基とは、例えば、下記の式（２）で表される基であり、イソシアネート基（－ＮＣＯ）が適当な保護基（Ｒ[2]）によりブロックされたブロックイソシアネート基である。本発明では、ブロック化されたイソシアネート基は、液晶配向膜の形成時の加熱焼成により、保護基（ブロック部分）が熱解離して外れて、反応性のイソシアネート基が生じる。生じたイソシアネート基は、液晶配向膜を構成する重合体との間で架橋反応が進行、もしくは、分子内にアミノ基およびヒドロキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する化合物と反応するものである。

[化4]



(2)

（式（２）中、Ｒ[2]は、ブロック部の有機基を表す。）

[0019] （Ａ）ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体が液晶配向剤に含有される場合

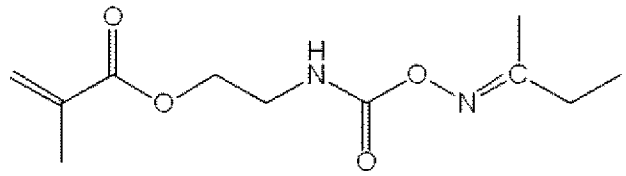
この場合における本発明の液晶配向剤は、ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体及び分子内にアミノ基、ヒドロキシル基から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する化合物（以下、機能性モノマーともいう。）を含有する。

[0020] ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体は、ブロック化されたイソシアネート基を含有する各種の重合体の原料を用いて重合体を製造することによって得ることができる。例えば、ポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドを重合体として用いる場合は、その原料であるテトラカルボン酸二無水物及びジアミンのいずれか又は両方に、ブロック化されたイソシアネート基を含有させたものを用いてポリイミド前駆体を重合し、それをイミド化することによって得ることが出来る。この場合、ブロック化されたイソシアネートを導入することの容易性から、ブロック化された

イソシアネート基を含有するジアミンを用いることが好ましい。

[0021] また、（メタ）アクリルポリマーやポリシロキサン等の、他の重合体の場合も同様であり、例えば、下記のアクリルポリマーが挙げられる。

[化5]

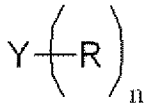


[0022] ＜機能性モノマー＞

本発明における機能性モノマーとは、ブロック化されたイソシアネート基を介して重合体の骨格に導入される化合物であり、そのために、イソシアネート基と反応する部位（官能基）である、アミノ基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物である。

本発明の機能性モノマーは、分子内にアミノ基及びヒドロキシル基から選ばれる基を少なくとも１つ有し、下記式で表わされる。

[化6]



（式中、Ｒはアミノ基またはヒドロキシル基を表し、Ｙはｎ価の有機基を表す。）

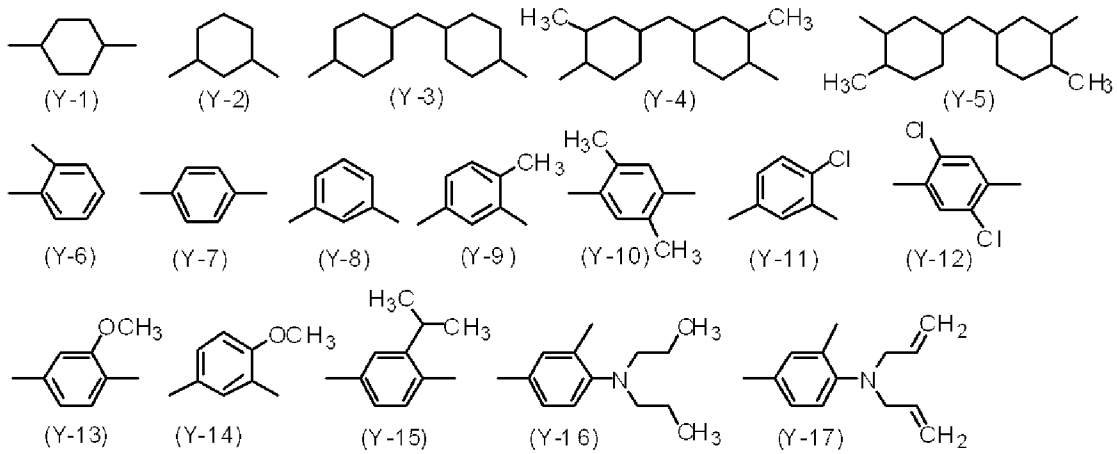
[0023] 上記式において、ｎが２の場合のＹの具体例としては、下記の式(Ｙ－１)～(Ｙ－１２０)で表される２価の有機基などが挙げられる。なかでも、良好な液晶配向性を得るためには、直線性の高いジアミン化合物を原料とする構造であることが好ましい。このようなＹとしては、(Ｙ－７)、(Ｙ－１０)、(Ｙ－１１)、(Ｙ－１２)、(Ｙ－１３)、(Ｙ－２１)、(Ｙ－２２)、(Ｙ－２３)、(Ｙ－２５)、(Ｙ－２６)、(Ｙ－２７)、(Ｙ－４１)、(Ｙ－４２)、(Ｙ－４３)、(Ｙ－４４)、(Ｙ－４５)、(Ｙ－４６)、(Ｙ－４８)、(Ｙ－６１)、(Ｙ－６３)、(Ｙ－６４)、(Ｙ－６５)、(Ｙ－６６)、(Ｙ－６７)、(Ｙ－６８)、

（Ｙ－６９）、（Ｙ－７０）、（Ｙ－７１）、（Ｙ－７８）、（Ｙ－７９）、（Ｙ－８０）、（Ｙ－８１）、（Ｙ－８２）、（Ｙ－１０９）などが挙げられる。

[0024] また、液晶のプレチルト角を高くするための液晶配向膜とする場合は、側鎖に長鎖アルキル基（例えば炭素数１０以上のアルキル基）、芳香族環、脂肪族環、ステロイド骨格、又はこれらを組み合わせた構造を有するジアミン化合物を原料とする構造であることが好ましい。このようなＹとしては、（Ｙ－８３）、（Ｙ－８４）、（Ｙ－８５）、（Ｙ－８６）、（Ｙ－８７）、（Ｙ－８８）、（Ｙ－８９）、（Ｙ－９０）、（Ｙ－９１）、（Ｙ－９２）、（Ｙ－９３）、（Ｙ－９４）、（Ｙ－９５）、（Ｙ－９６）、（Ｙ－９７）、（Ｙ－９８）、（Ｙ－９９）、（Ｙ－１００）、（Ｙ－１０１）、（Ｙ－１０２）、（Ｙ－１０３）、（Ｙ－１０４）、（Ｙ－１０５）、（Ｙ－１０６）、（Ｙ－１０７）、又は（Ｙ－１０８）などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

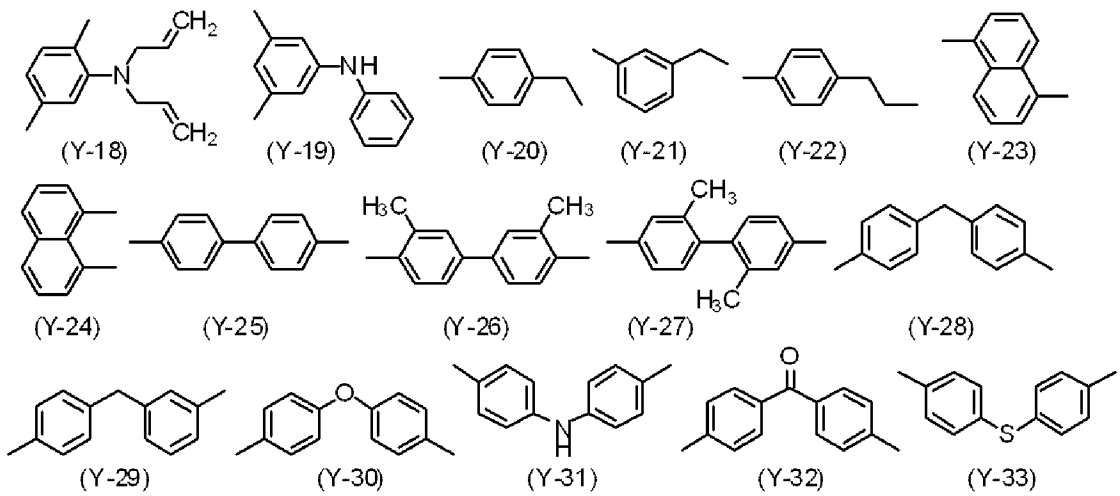
[0025] また、液晶表示素子の電気特性を向上させたい場合は、（Ｙ－３１）、（Ｙ－４０）、（Ｙ－６４）、（Ｙ－６５）、（Ｙ－６６）、（Ｙ－６７）、（Ｙ－１０９）、（Ｙ－１１０）などが挙げられる。また、液晶配向膜に光反応性を付与させたい場合は、（Ｙ－１７）、（Ｙ－１８）、（Ｙ－１１１）、（Ｙ－１１２）、（Ｙ－１１３）、（Ｙ－１１４）、（Ｙ－１１５）、（Ｙ－１１６）、（Ｙ－１１７）、（Ｙ－１１８）、（Ｙ－１１９）などが挙げられる。

[0026] [化7]

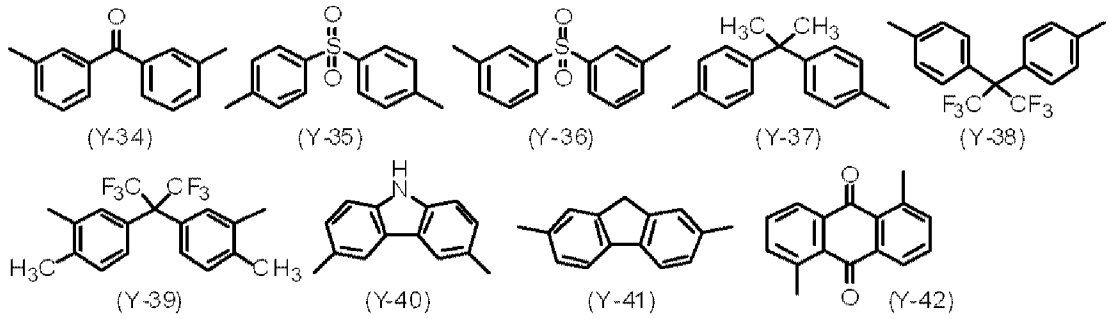


[0027]

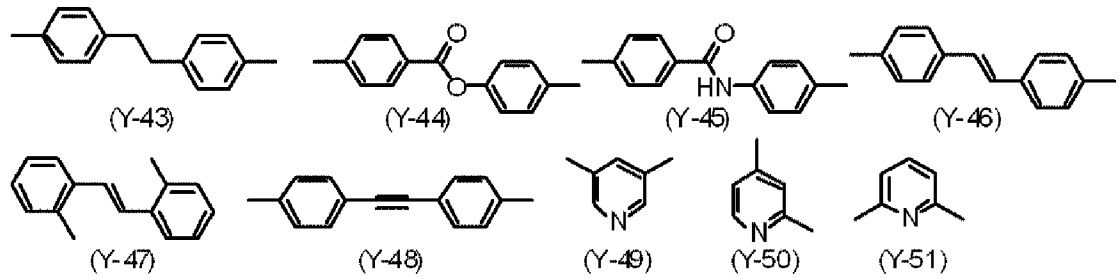
[化8]



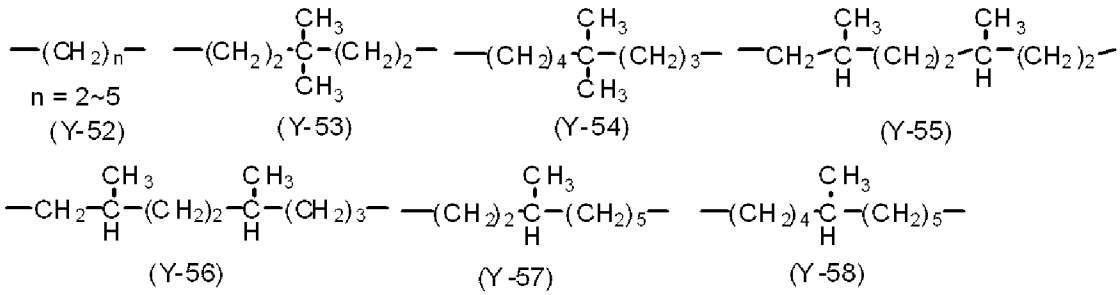
[0028] [化9]



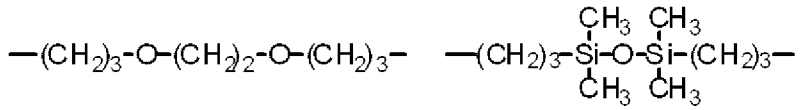
[0029] [化10]



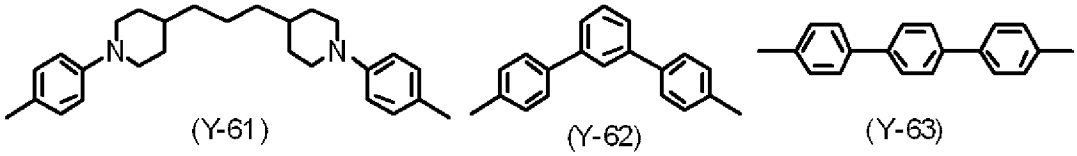
[0030] [化11]



[0031] [化12]

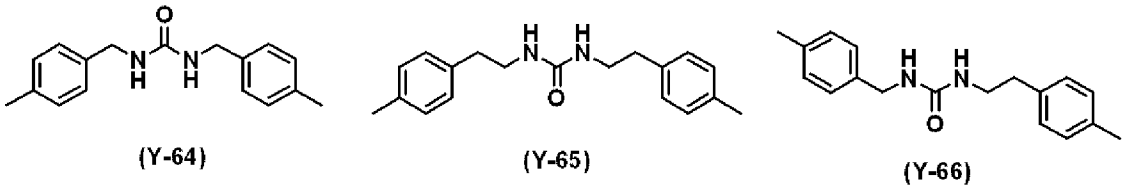


(Y-59) (Y-60)

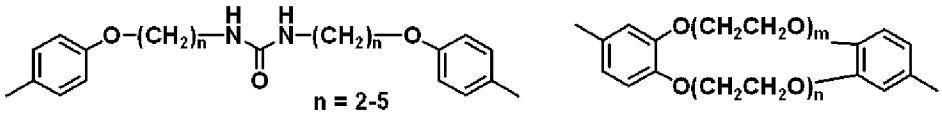


(Y-61) (Y-62) (Y-63)

[0032] [化13]

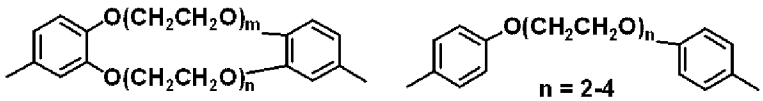


(Y-64) (Y-65) (Y-66)



n = 2-5 m,n = 2-4

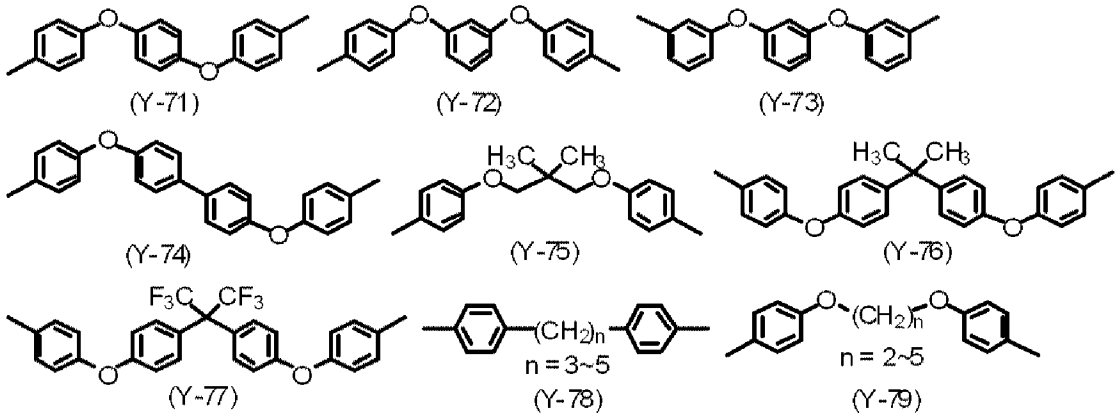
(Y-67) (Y-68)



m,n = 2-4 n = 2-4

(Y-69) (Y-70)

[0033] [化14]



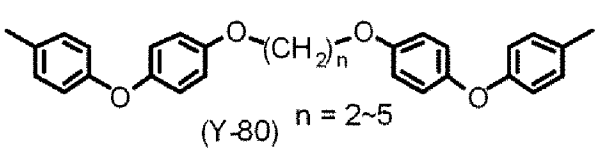
(Y-71) (Y-72) (Y-73)

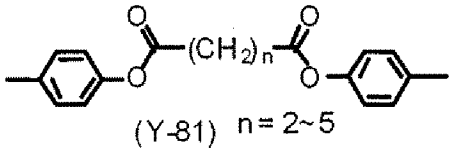
(Y-74) (Y-75) (Y-76)

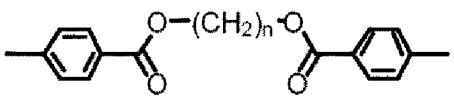
(Y-77) n = 3~5 (Y-78) n = 2~5 (Y-79)

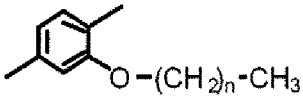
[0034]

[化15]

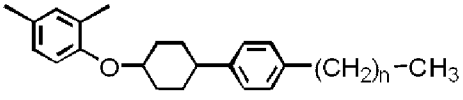

(Y-80) n = 2~5

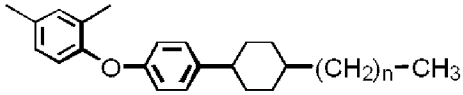

(Y-81) n = 2~5

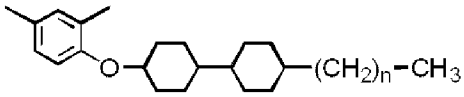

(Y-82) n = 2~5

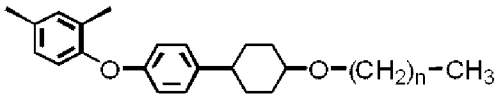

(Y-84) n = 5~19

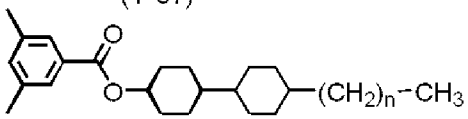
[0035] [化16]

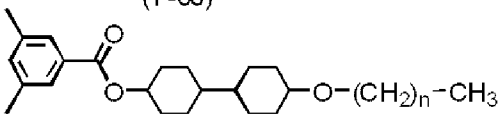

(Y-85) n = 0~21

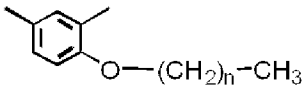

(Y-86) n = 0~21

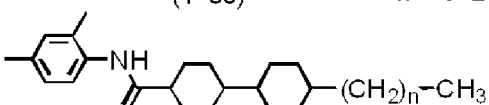

(Y-87) n = 0~21

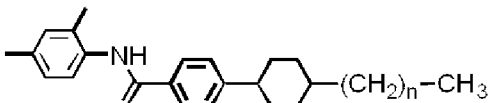

(Y-88) n = 0~21

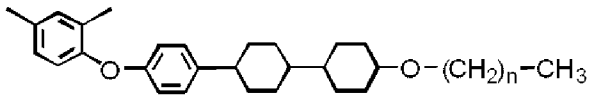

(Y-89) n = 0~21


(Y-90) n = 0~21

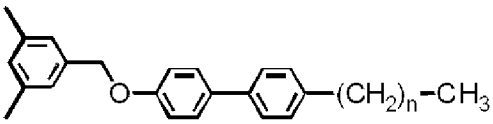

(Y-91) n = 0~21

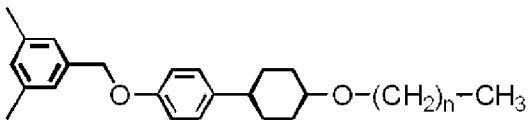

(Y-92) n = 0~21

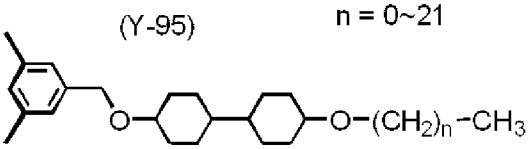

(Y-93) n = 0~21


(Y-94) n = 0~21

[0036] [化17]


(Y-95) n = 0~21

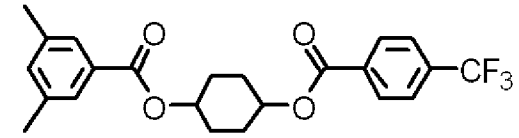

(Y-96) n = 0~21


(Y-97) n = 0~21

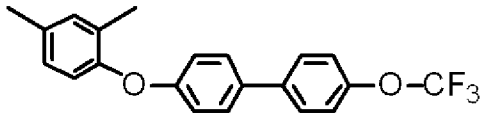

(Y-98) n = 0~21

[0037]

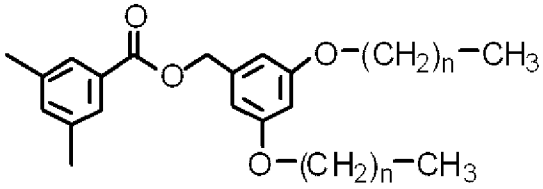
[化18]



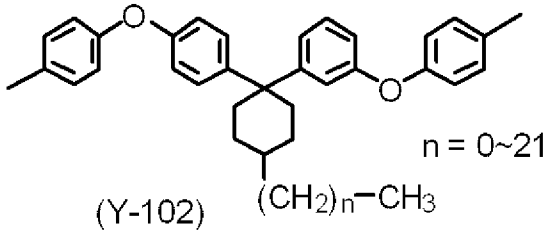
(Y-99)



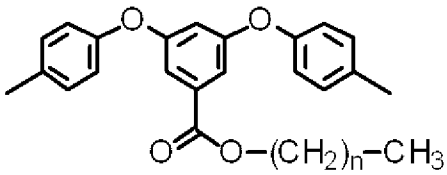
(Y-100)



(Y-101) n = 0~21

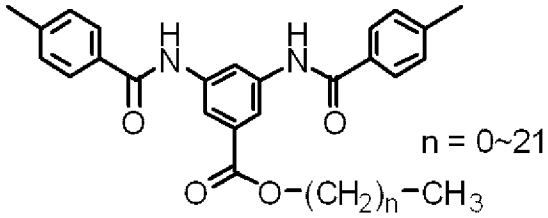


(Y-102) n = 0~21



n = 0~21

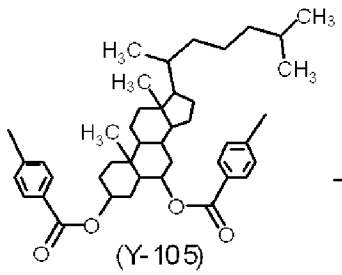
(Y-103)



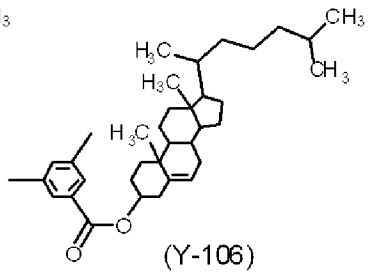
n = 0~21

(Y-104)

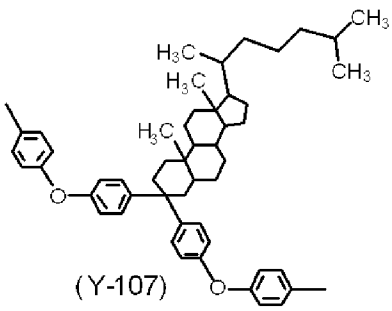
[0038] [化19]



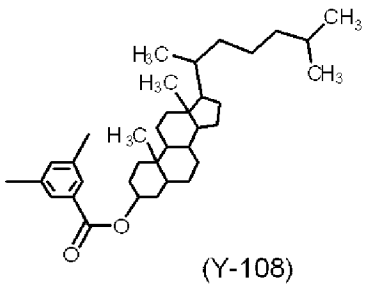
(Y-105)



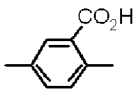
(Y-106)



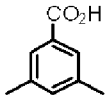
(Y-107)



(Y-108)



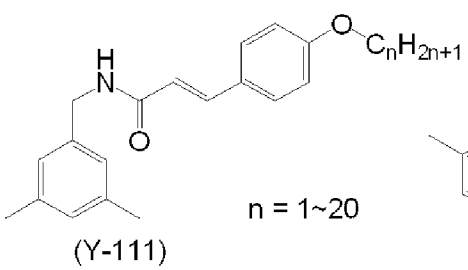
(Y-109)



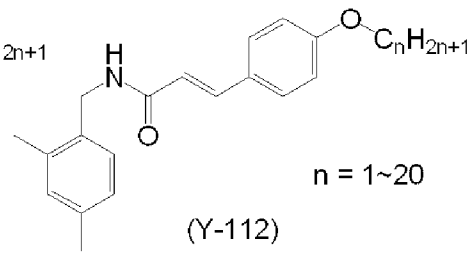
(Y-110)

[0039]

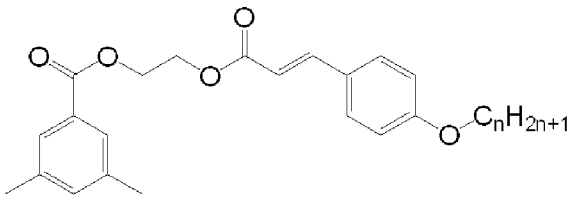
[化20]



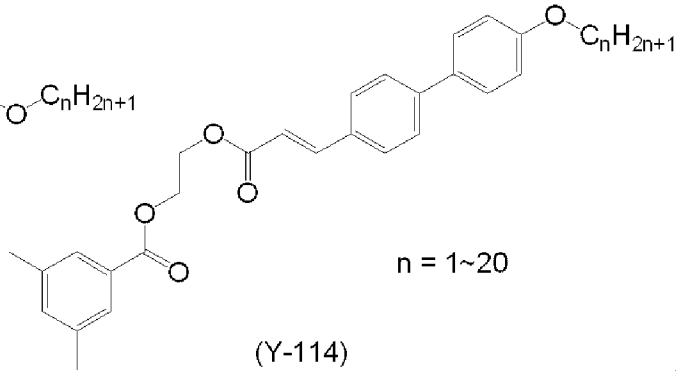
(Y-111)



(Y-112)

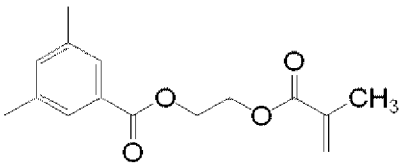


(Y-113)

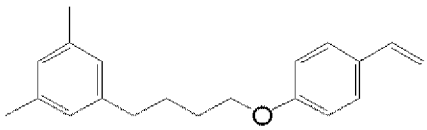


(Y-114)

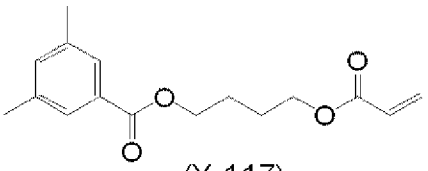
[0040] [化21]



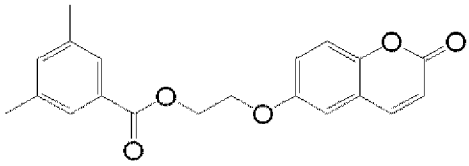
(Y-115)



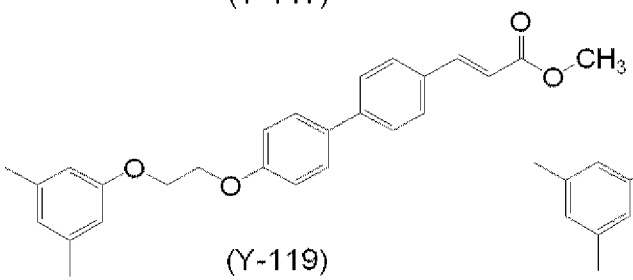
(Y-116)



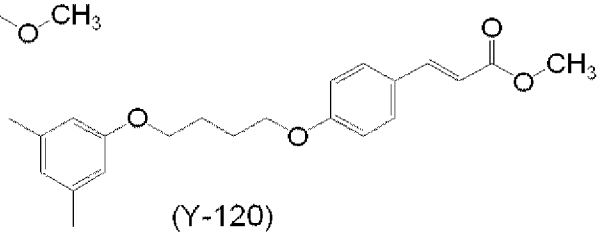
(Y-117)



(Y-118)



(Y-119)

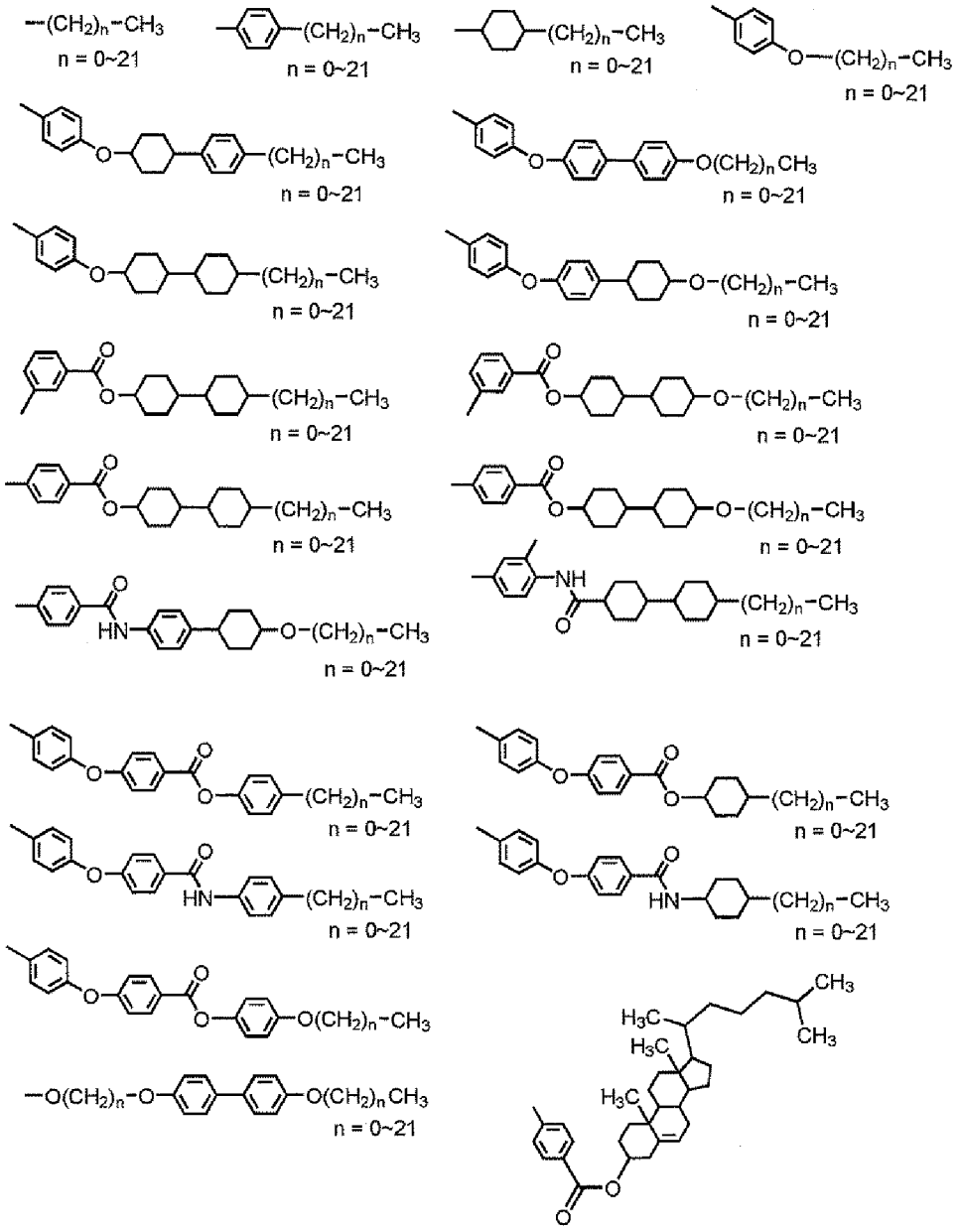


(Y-120)

[0041] 上記式で表される化合物において、ｎが１の場合のＹの具体例としては、下記式で表される１価の有機基や、[Ｙ－１]～[Ｙ－１２０]の一つの結合手

が水素原子と結合した構造などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

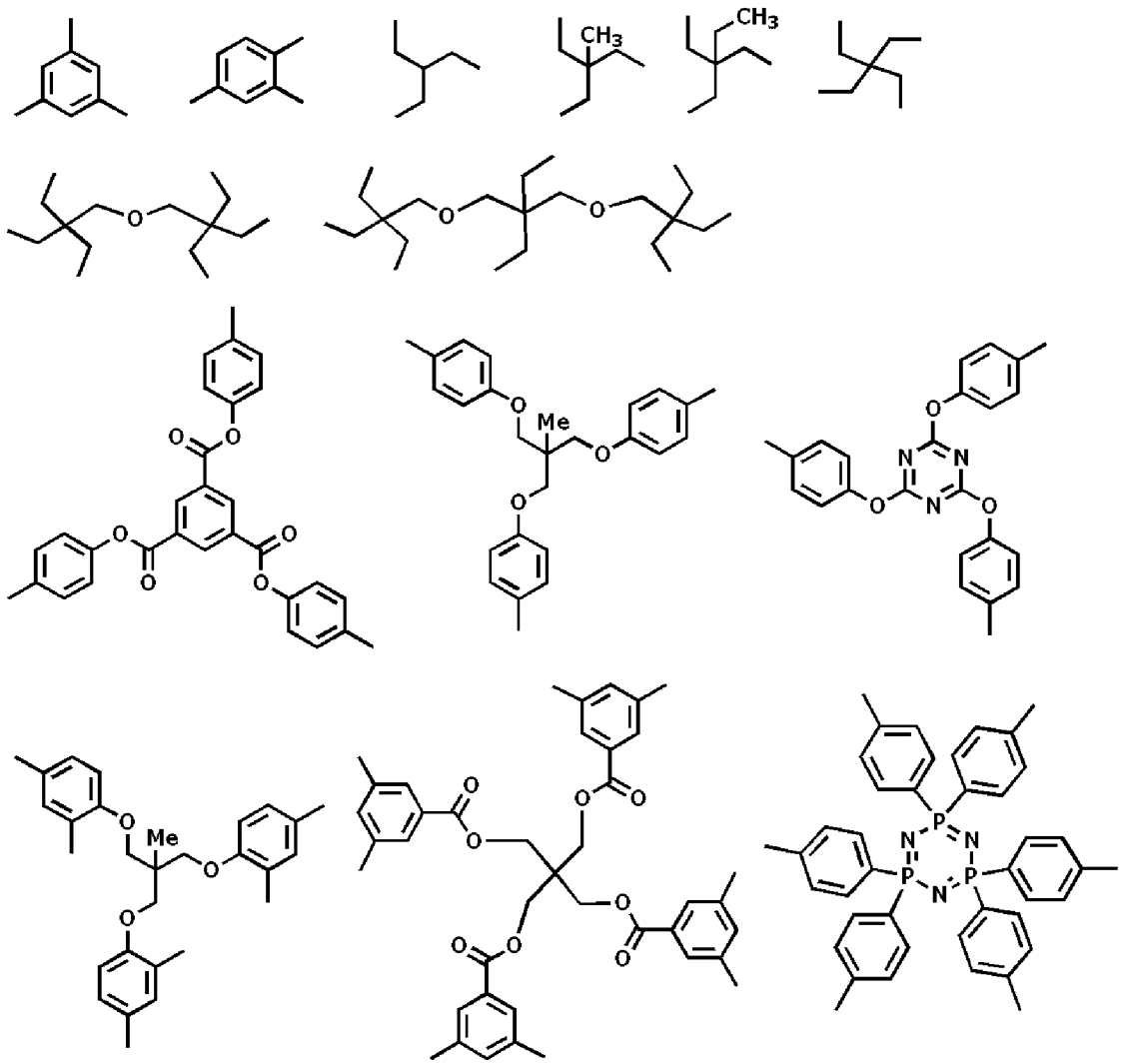
[0042] [化22]



[0043] また、上記式で表される化合物において、ｎが３以上の場合のＹの具体例としては、下記式で表される３価以上の有機基や、[Ｙ－１]～[Ｙ－１２０]の水素原子が脱離した構造などが挙げられるが、これに限定されるものではない。なお、本明細書において、Ｍｅはメチル基である。

[0044]

[化23]



[0045] （Ｂ）液晶配向膜を得る段階で、ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体が形成される場合

この場合における本発明の液晶配向剤は、液晶配向膜を形成する重合体、ブロック化されたイソシアネート基を有する化合物（以下、単に、ブロック化イソシアネート化合物とも言う。）、及び上述した機能性モノマーを含有する。

ここで、液晶配向膜を形成する重合体とは、ポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体をイミド化させて得られるポリイミドのほか、（メタ）アクリル系ポリマー、シロキサンポリマー等が例示される。なかでも、イソシアネート基と反応する部位を導入することの容易性、液晶配向膜の特性等から、

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ばれる少なくとも一つの重合体が好ましく用いられる。

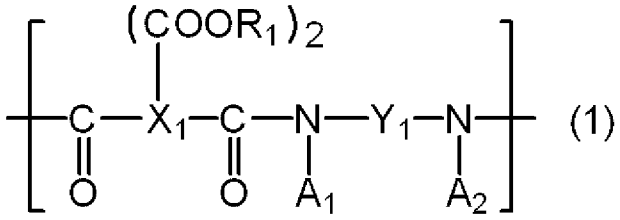
[0046] ポリイミド前駆体は、テトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸であり、ポリイミドは、該ポリアミック酸をイミド化して得られる。

次に、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ブロックイソシアネート基を有する化合物について説明をする。

[0047] ＜ポリイミド前駆体＞

本発明の液晶配向剤に含有するポリイミド前駆体は、ポリアミック酸および／又はポリアミック酸エステルを指し、下記式（１）で表される構造単位を有する。

[化24]



[0048] 上記式（１）において、R_1は、水素原子または炭素数１～５のアルキル基であり、A_1～A_2はそれぞれ独立して水素原子、または置換基を有してもよい炭素数１～１０のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

式（１）において、R_1は、水素原子または炭素数１～５、好ましくは１～２のアルキル基である。ポリアミック酸エステルは、アルキル基における炭素数が増えるに従ってイミド化が進行する温度が高くなる。そのため、R_1は、熱によるイミド化のしやすさの観点から、メチル基が特に好ましい。

[0049] 式（１）において、A_1およびA_2は、それぞれ独立して、水素原子、または置換基を有してもよい、炭素数１～１０のアルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基、または炭素数１～１２の脂肪族環基である。上記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基が挙げられる。上記アルケニ

ル基としては、上記のアルキル基に存在する１つ以上のＣＨ－ＣＨ構造を、Ｃ＝Ｃ構造に置き換えたものが挙げられ、より具体的には、ビニル基、アリル基、１－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、１，３－ブタジエニル基、２－ペンテニル基、２－ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。上記アルキニル基としては、前記のアルキル基に存在する１つ以上のCH_2－CH_2構造をＣ≡Ｃ構造に置き換えたものが挙げられ、より具体的には、エチニル基、１－プロピニル基、２－プロピニル基等が挙げられる。上記脂肪族環基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0050] 上記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は、全体として炭素数が１～１０であれば置換基を有していてもよく、さらには置換基によって環構造を形成してもよい。尚、置換基によって環構造を形成するとは、置換基同士または置換基と母骨格の一部とが結合して環構造となることを意味する。

この置換基の例としては、ハロゲン基、水酸基、チオール基、ニトロ基、アリール基、オルガノオキシ基、オルガノチオ基、オルガノシリル基、アシル基、エステル基、チオエステル基、リン酸エステル基、アミド基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基を挙げることができる。

[0051] 置換基であるハロゲン基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。置換基であるアリール基としては、フェニル基が挙げられる。このアリール基には前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。置換基であるオルガノオキシ基としては、Ｏ－Ｒで表される構造を示すことができる。置換基であるオルガノチオ基としては、－Ｓ－Ｒで表される構造を示すことができる。置換基であるオルガノシリル基としては、－Ｓｉ－$(R)_3$で表される構造を示すことができる。置換基であるアシル基としては、－Ｃ（Ｏ）－Ｒで表される構造を示すことができる。置換基であるエステル基としては、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－Ｒ、または－ＯＣ（Ｏ）－Ｒで表される構造を示すことができる。置換基であるチオエステル基としては、－Ｃ（Ｓ

）Ｏ－Ｒ、または－ＯＣ（Ｓ）－Ｒで表される構造を示すことができる。

[0052] 置換基であるリン酸エステル基としては、－ＯＰ（Ｏ）－（ＯＲ）$_2$で表される構造を示すことができる。置換基であるアミド基としては、－Ｃ（Ｏ）ＮＨ$_2$、または、－Ｃ（Ｏ）ＮＨＲ、－ＮＨＣ（Ｏ）Ｒ、－Ｃ（Ｏ）Ｎ（Ｒ）$_2$、－ＮＲＣ（Ｏ）Ｒで表される構造を示すことができる。これらのＲは同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示することができる。これらのＲには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

[0053] オルガノオキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等が挙げられる。

オルガノチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基等が挙げられる。

[0054] オルガノシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基等が挙げられる。

アシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

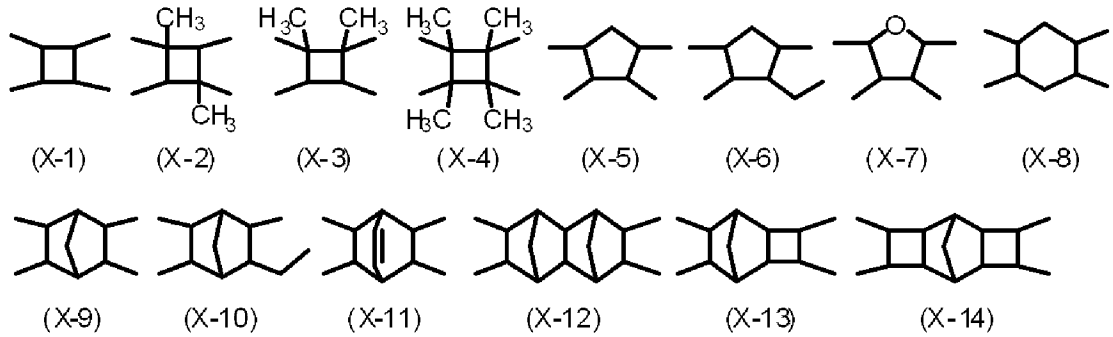
[0055] 置換基であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基としては、それぞれ、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基と同じものを挙げることができる。これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基には前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。

[0056] 一般に、嵩高い構造を導入すると、アミノ基の反応性や液晶配向性を低下させる可能性があるため、Ａ$_1$およびＡ$_2$としては、水素原子、または置換基

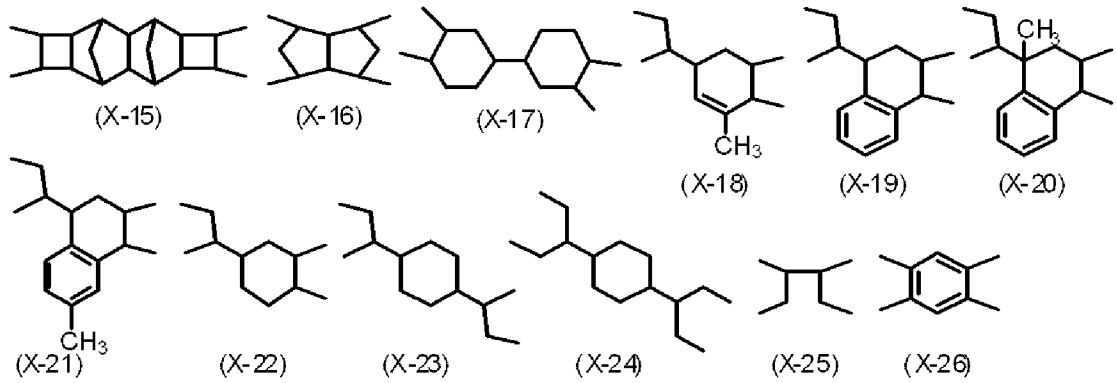
を有してもよい炭素数１～５のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基またはエチル基が特に好ましい。

上記式（１）において、X_1は、４価の有機基であれば、その構造は特に限定されるものではなく、２種類以上が混在していてもよい。X_1の具体例を示すならば、以下に示すＸ－1～Ｘ－４６が挙げられる。なかでも、モノマーの入手性から、X_1は、Ｘ－１、Ｘ－２、Ｘ－３、Ｘ－４、Ｘ－５、Ｘ－６、Ｘ－８、Ｘ－１６、Ｘ－１９、Ｘ－２１、Ｘ－２５、Ｘ－２６、Ｘ－２７、Ｘ－２８、またはＸ－３２が好ましい。

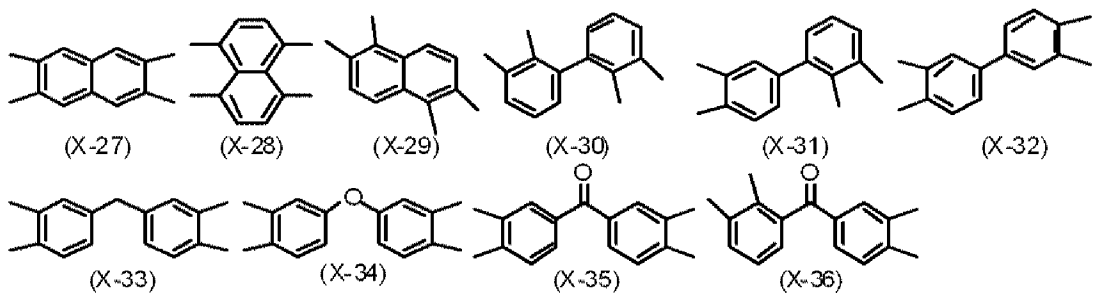
[0057] [化25]



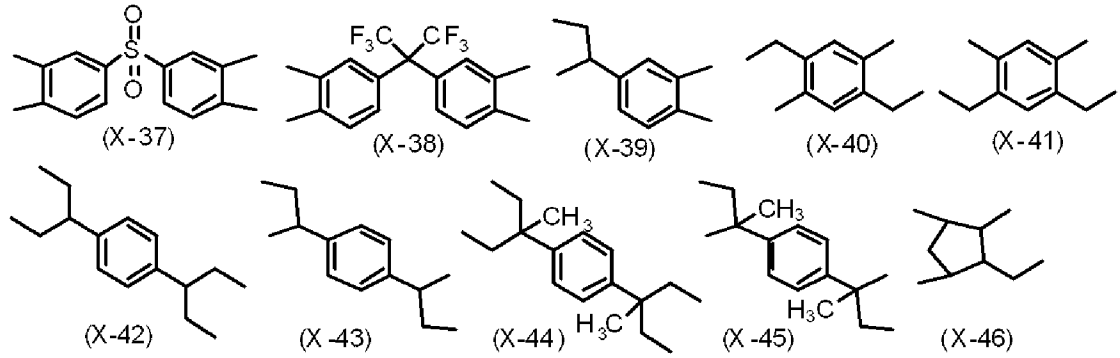
[0058] [化26]



[0059] [化27]

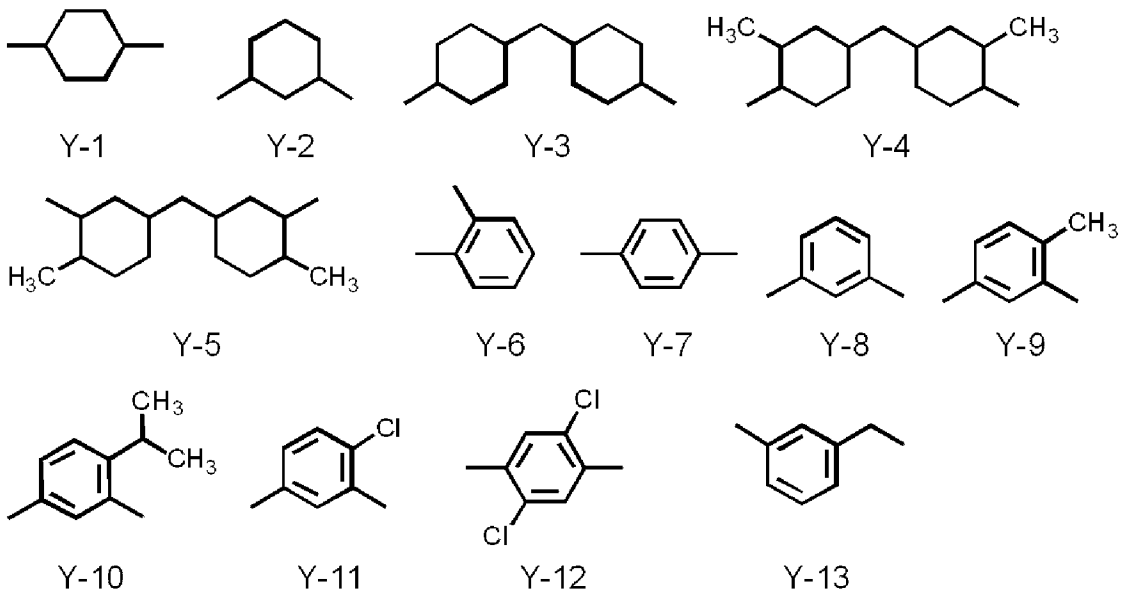


[0060] [化28]



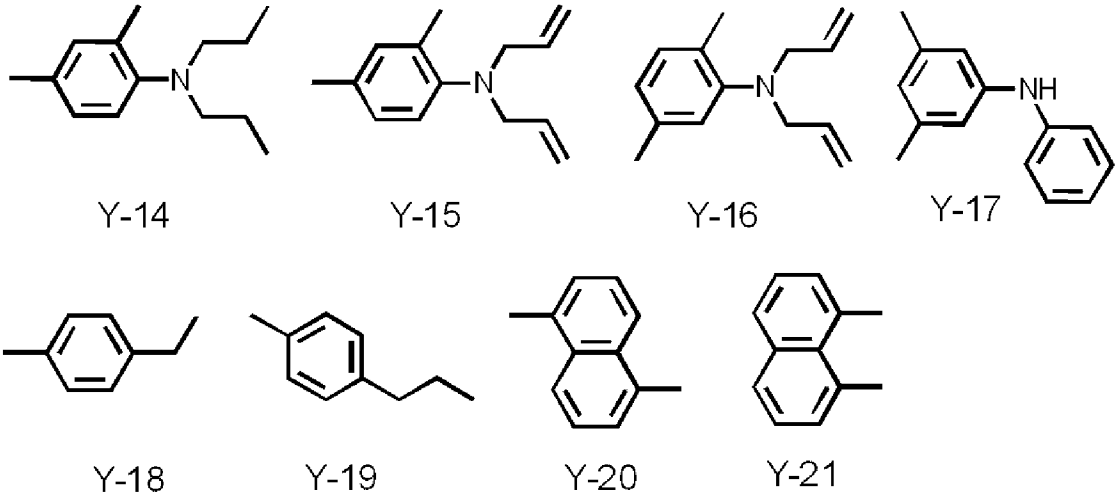
[0061] 上記式中、Y_1は、２価の有機基であり、２種類以上が混在していてもよい。Y_1の具体的な構造の例を示すならば、以下に示すＹ－１～Ｙ－１０６が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、ジアミンの反応性、ポリマーの溶解性の観点から、Ｙ－７、Ｙ－８、Ｙ－１３、Ｙ－１８、Ｙ－１９、Ｙ－４２，Ｙ－４３、Ｙ－４５、Ｙ－５５、Ｙ－５９、Ｙ－７４、Ｙ－７８、Ｙ－７９、Ｙ－８０、Ｙ－８１、Ｙ－８２の構造のジアミンを用いることがより好ましい。

[0062] [化29]



[0063]

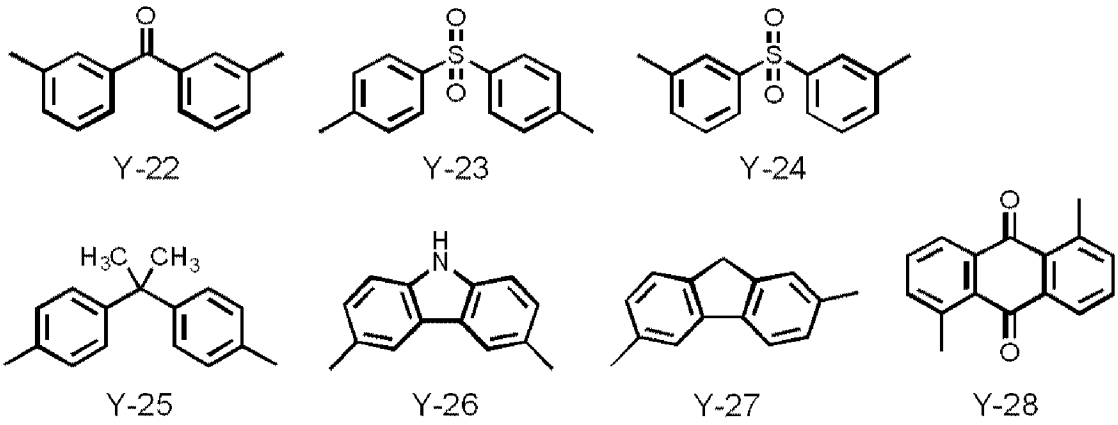
[化30]



Y-14 Y-15 Y-16 Y-17

Y-18 Y-19 Y-20 Y-21

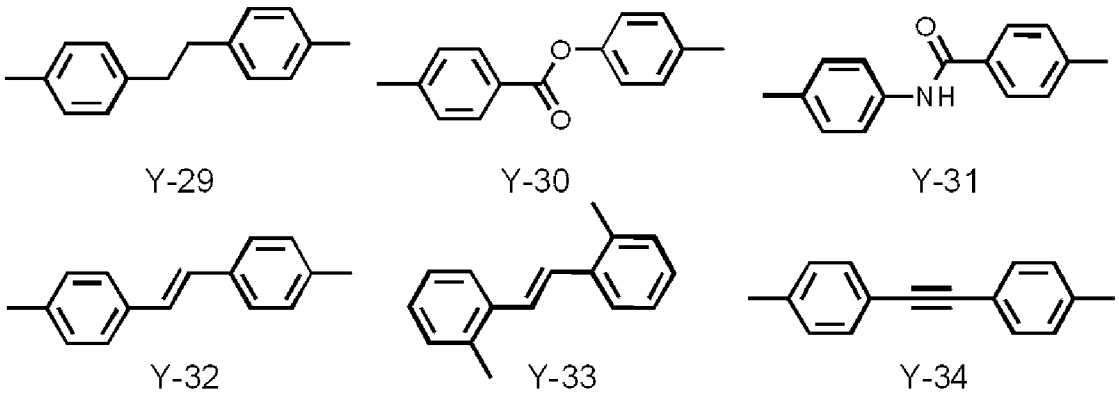
[0064] [化31]



Y-22 Y-23 Y-24

Y-25 Y-26 Y-27 Y-28

[0065] [化32]

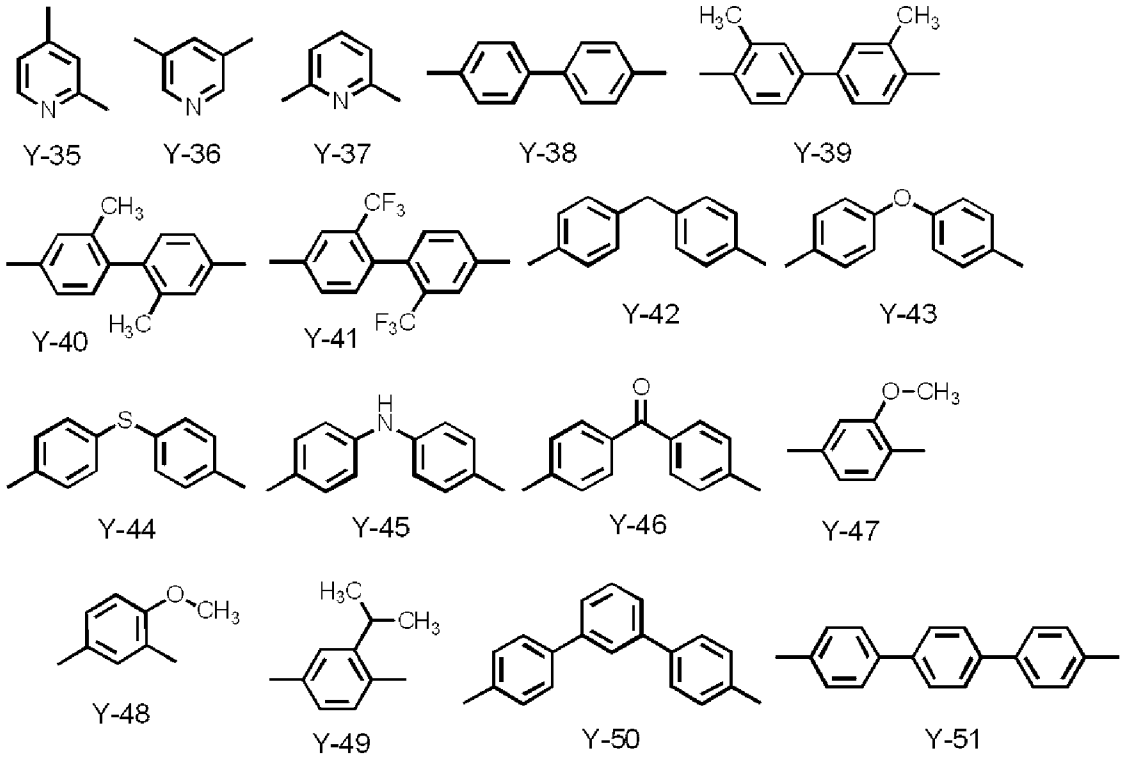


Y-29 Y-30 Y-31

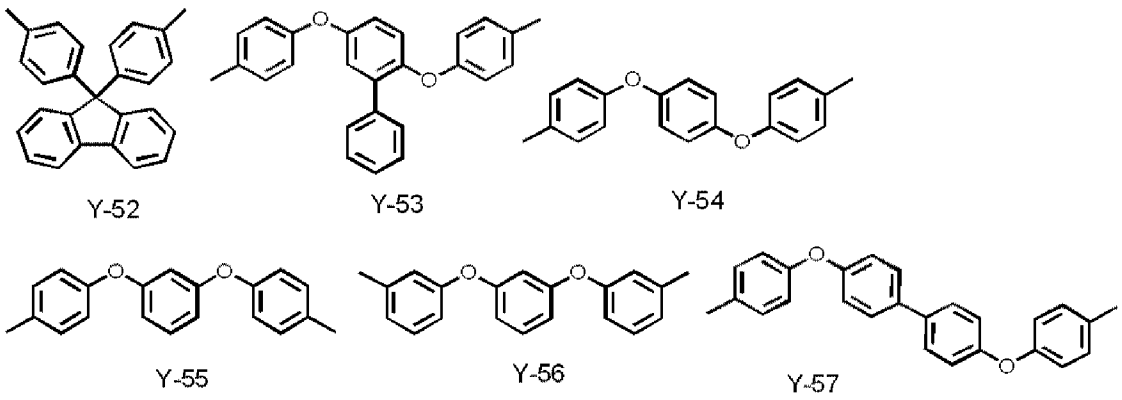
Y-32 Y-33 Y-34

[0066]

[化33]

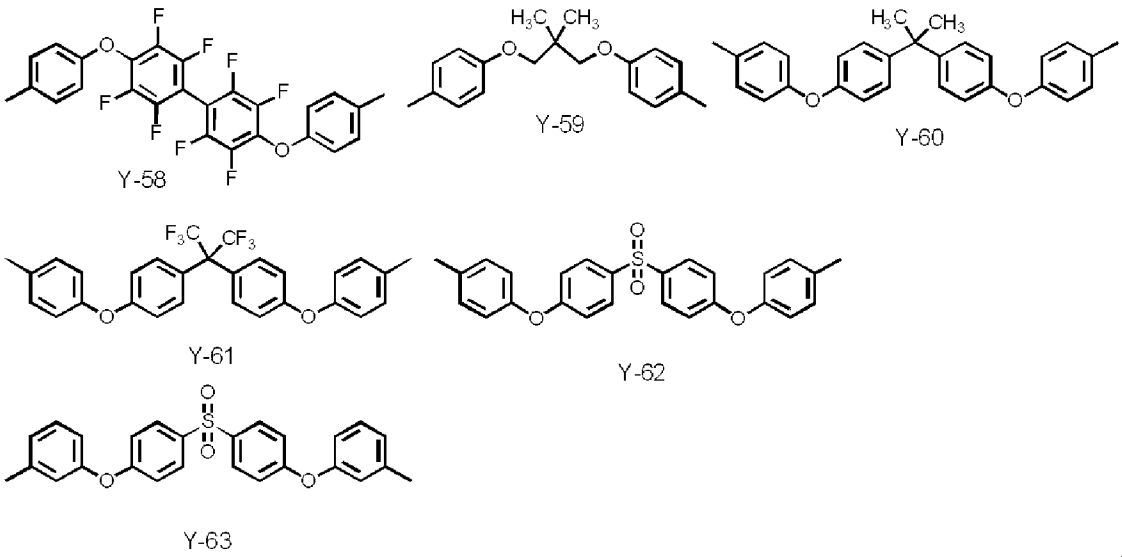


[0067] [化34]

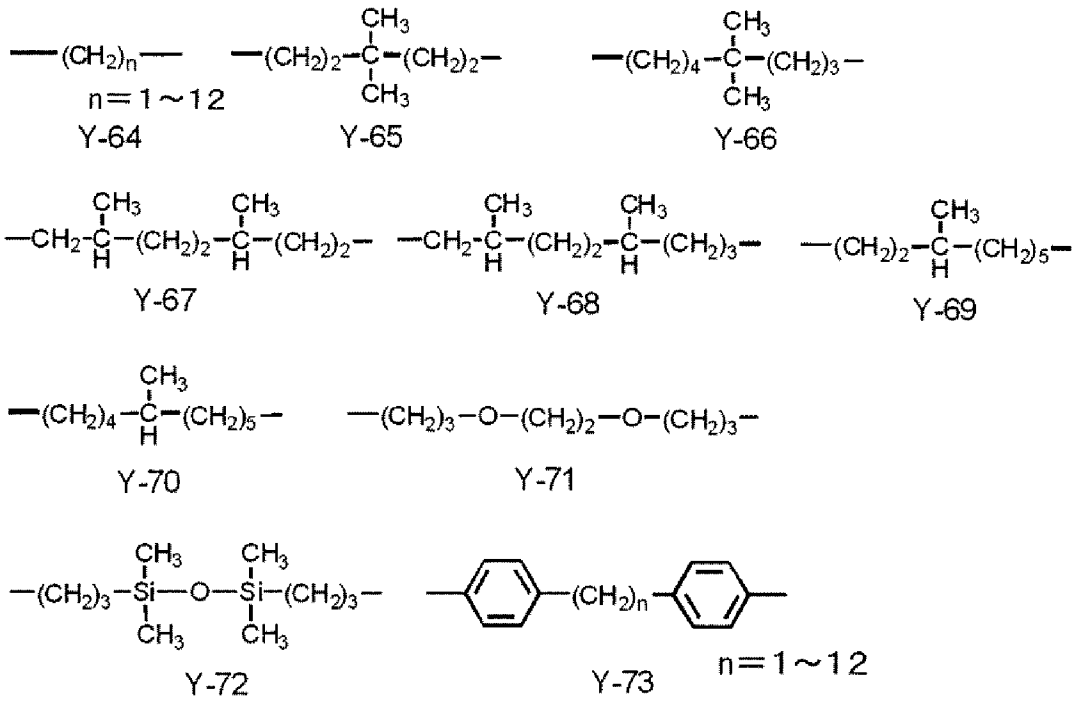


[0068]

[化35]

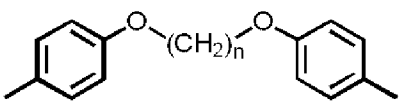


[0069] [化36]

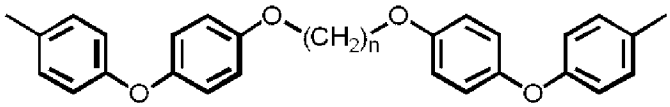


[0070]

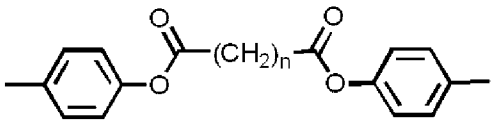
[化37]



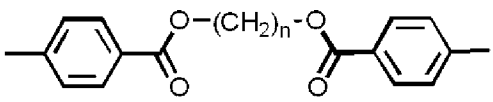
Y-74



Y-75

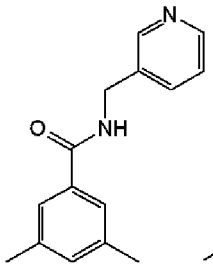


Y-76

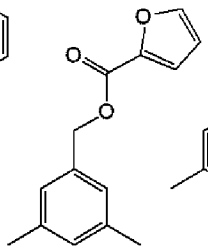


Y-77

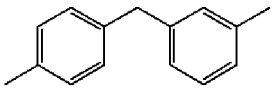
[0071] [化38]



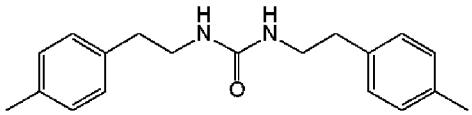
Y-78



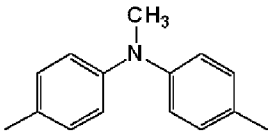
Y-79



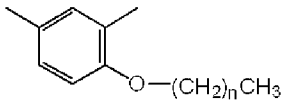
Y-80



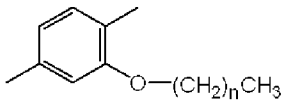
Y-81



Y-82

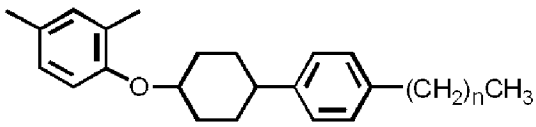


Y-83 n = 5～19

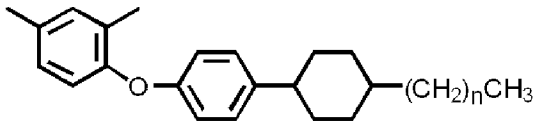


Y-84 n = 5～19

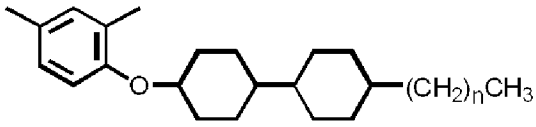
[0072] [化39]



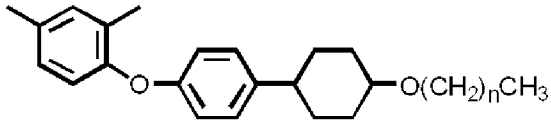
Y-85 n = 0～21



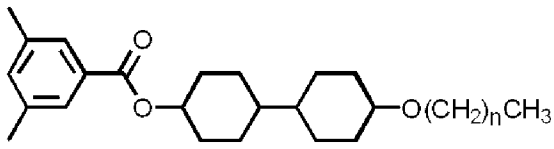
Y-86 n = 0～21



Y-87 n = 0～21

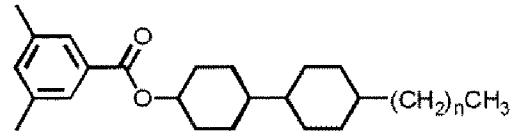


Y-88 n = 0～21

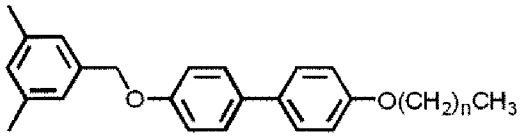


Y-89 n = 0～21

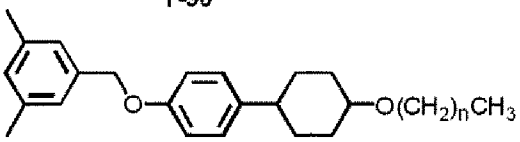
[0073] [化40]



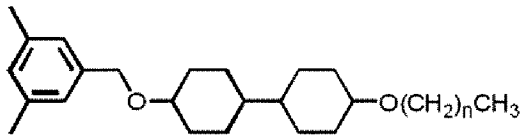
Y-90 n = 0～21



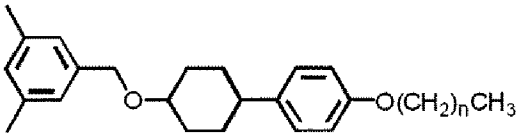
Y-91 n = 0～21



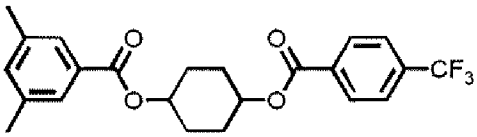
Y-92 n = 0～21



Y-93 n = 0～21

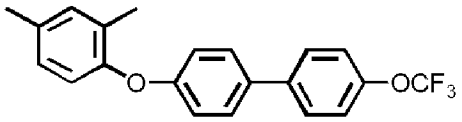


Y-94 n = 0～21

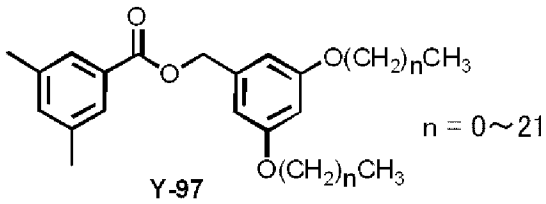


Y-95

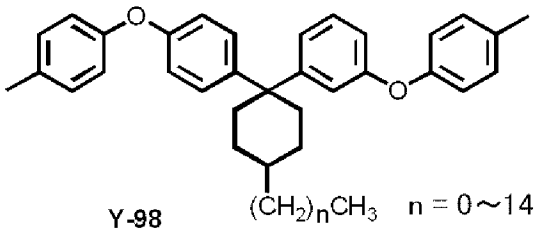
[0074] [化41]



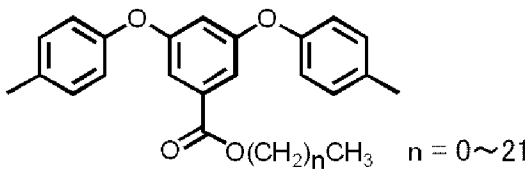
Y-96



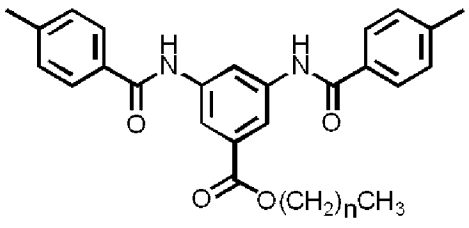
Y-97 n = 0～21



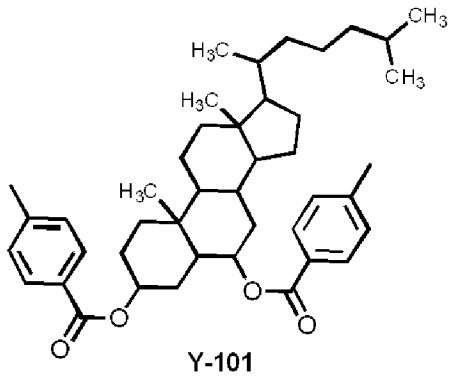
Y-98 n = 0～14



Y-99 n = 0～21



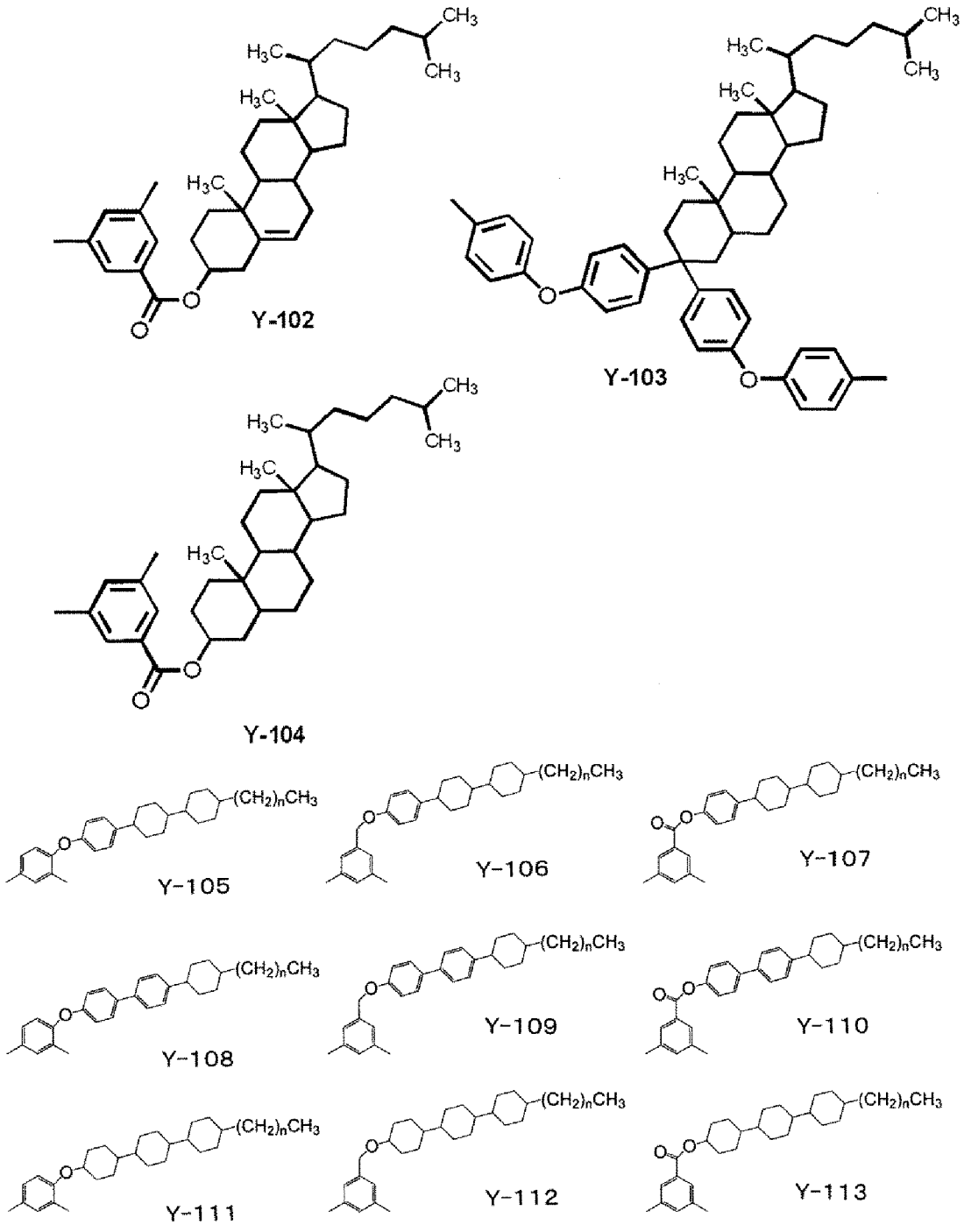
Y-100 n = 0～21



Y-101

[0075]

[化42]



[0076] 本発明の液晶配向剤に使用されるポリイミド前駆体は、なかでも、ブロックイソシアネート基を有する化合物との間で架橋反応が進行するのに好適な構造のポリイミド前駆体が好ましい。具体的には、アミノ基及びヒドロキシル基の少なくとも一方を有するポリイミド前駆体が好ましい。また、ポリイ

ミド前駆体はポリマー中にカルボン酸基を有していることが多く、本発明のブロックイソシアネート基を有する化合物との反応性に富むため、本発明の１形態として好ましい。

なお、本発明の液晶配向剤が含有するポリイミドにおいて、アミド酸基の脱水閉環率（イミド化率）は、必ずしも１００％である必要はなく、用途や目的に応じて任意に調整することができる。

[0077] ＜ポリイミドの製造方法＞

ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を用いてポリイミドを得る場合において、ポリアミド酸をイミド化させる方法は、ポリアミド酸の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、ポリアミド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℃～４００℃、好ましくは１２０℃～２５０℃であり、イミド化反応により生成する水を系外に除きながら行う方が好ましい。

[0078] ポリアミド酸の触媒イミド化は、ポリアミド酸の溶液に、塩基性触媒と酸無水物とを添加し、－２０℃～２５０℃、好ましくは０℃～１８０℃で攪拌することにより行うことができる。塩基性触媒の量はアミド酸基の０．５モル倍～３０モル倍、好ましくは２モル倍～２０モル倍であり、酸無水物の量はアミド酸基の１モル倍～５０モル倍、好ましくは３モル倍～３０モル倍である。

上述の触媒イミド化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。

[0079] 上述の触媒イミド化に用いる酸無水物としては、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る。中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。触媒イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御するこ

とができる。

[0080] ＜ブロックイソシアネート化合物＞

本発明におけるブロックイソシアネート化合物は、上記したブロックイソシアネート基を有する化合物であればよく、その種類及び構造について特に限定されるものでない。ブロックイソシアネート化合物は、例えば、分子中にイソシアネート基を有する化合物に対して適当なブロック剤を作用せしめることにより得ることができる。

[0081] ブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、２－エトキシヘキサノール、２－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエタノール、２－エトキシエタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、フェノール、ｏ－ニトロフェノール、ｐ－クロロフェノール、ｏ－、ｍ－又はｐ－クレゾール等のフェノール類、ε－カプロラクタム等のラクタム類、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類、ピラゾール、３，５－ジメチルピラゾール、３－メチルピラゾール、などのピラゾール類、ドデカンチオール、ベンゼンチオール等のチオール類が挙げられる。

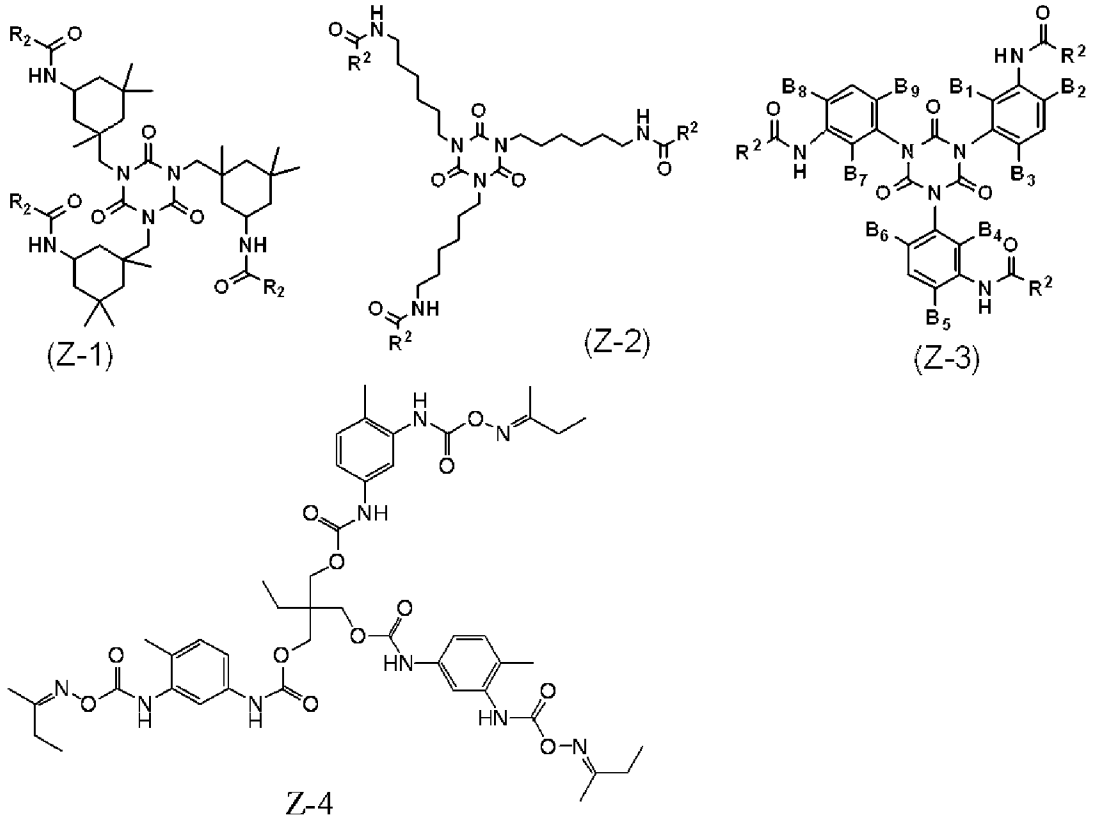
[0082] ブロックイソシアネート化合物は、液晶配向膜の形成時の加熱焼成の温度のような高温の状態では、ブロック部分の熱解離が生じてイソシアネート基を介して架橋反応が進行するものであるが、液晶配向剤を保存する低温の状態では、イソシアネート基による架橋が進行しないものであることが好ましい。そのような熱反応性を実現するために、ブロックイソシアネート化合物は、ブロック部分の熱解離の温度が液晶配向剤の保存時よりも相当に高いもの、例えば、５０℃～２３０℃であるものが好ましく、１００℃～１８０℃であるものがより好ましい。

[0083] ブロックイソシアネート化合物は、特に、１分子中、ブロックイソシアネート基を３つ以上の有するブロックイソシアネート化合物が好ましい。かかる化合物は、例えば、１分子中３個以上のイソシアネート基を有する化合物

に対して、上述したような適当なブロック剤を作用せしめることにより、得ることができる。

かかる１分子中にブロックイソシアネート基を３つ以上の有する化合物としては、例えば、次の式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４)で表される化合物等の具体例が挙げられる。

[0084] [化43]



（式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）中、Ｒ^{2}は、ブロック部の有機基を表す。

式（Ｚ－３）中、Ｂ$_1$～Ｂ$_3$のいずれか１つはメチル基を表し、それ以外の２つは水素を表す。Ｂ$_4$～Ｂ$_6$、及び、Ｂ$_7$～Ｂ$_9$においても、Ｂ$_1$～Ｂ$_3$と同様に、いずれか１つはメチル基を表し、それ以外の二つは水素を表す。）

[0085] 本発明の液晶配向剤にブロックイソシアネート化合物を含有させる場合、ブロックイソシアネート化合物は１種単独で用いてもよく、また２種以上を組合せて用いてもよい。

また、ブロックイソシアネート化合物は、ポリイミド前駆体及びポリイミ

ドから選ばれる少なくとも１種の重合体に対して、０．５～５０質量％、好ましくは５～４０質量％の割合で液晶配向剤に含有される。

[0086] ＜液晶配向剤＞

本発明の液晶配向剤は、樹脂被膜である液晶配向膜を形成するための樹脂成分と、この樹脂成分を溶解させる有機溶媒とを含有する。

本発明の液晶配向剤は、上記樹脂成分として、上記のブロック化されたイソシアネート基を有する重合体（以下、本発明の重合体ともいう）を含有する。

上記樹脂成分は、全てが本発明の重合体であってもよく、また、本発明の重合体以外の他の重合体が混合されていてもよい。液晶配向剤中における本発明の重合体の含有量は５質量％以上であることが好ましく、より好ましくは１０質量％以上である。

本発明の重合体以外の他の重合体としては、上記式（１）で表されるポリイミド前駆体及び／又はポリイミド前駆体をイミド化したポリイミドなどが挙げられる。

[0087] 液晶配向剤に含有される樹脂成分を溶解させる有機溶媒は特に限定されない。具体例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトンなどが挙げられる。これらの有機溶媒は、樹脂の溶解性が高い良溶媒となる。

[0088] また、上記の良溶媒に加えて、液晶配向剤の塗布均一性を高くするため、重合体の溶解性が低い貧溶媒を使用することは好ましい。本発明において、好ましい貧溶媒としては、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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、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ヘキシルエーテル、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、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、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、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が挙げられる。

この貧溶媒は、樹脂の溶解性が低い貧溶媒となる。これらの溶媒は、液晶配向処理剤に含有される有機溶媒の５～６０質量％であることが好ましく、より好ましくは１０～５０質量％である。

[0089] 本発明の液晶配向剤における樹脂成分の濃度は、得ようとする液晶配向膜の膜厚、及び液晶配向処理剤の塗布に使用する装置などにあわせて、適宜調整することができる。液晶配向剤の一般的な樹脂濃度としては１～２０質量％、好ましくは２～１０質量％を例示することができる。

本発明の液晶配向剤には、上記以外の成分を含有してもよい。その例としては、液晶配向膜と基板との密着性を向上させるための官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物、塗膜の平坦化性を高めるためのフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

[0090] 官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物を含有させる場合、その量はいずれも樹脂成分１００質量部に対して０．１～３０質量部であることが好ましく、より好ましくは１～２０質量部であり、特に好ましくは１～１０質量部である。

界面活性剤を含有させる場合、その量は、樹脂成分１００質量部に対して、好ましくは０．０１～２質量部、より好ましくは０．０１～１質量部である。

[0091] ＜液晶配向膜及び液晶表示素子＞

本発明の液晶配向剤は、基板上に塗布、焼成した後、ラビング処理や光照射などで配向処理をして、又は一部の垂直配向用途などでは配向処理無しで液晶配向膜とすることができる。

本発明の液晶配向剤の塗布方法は特に限定されないが、スクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、インクジェットなどによって行う方法が一般的である。その他、塗布液を用いる方法としては、ディップ、ロールコーター、スリットコーター、スピンナーなどがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。これらの方法により基板上に塗布した後、ホットプレートなどの加熱手段により溶媒を蒸発させて、塗膜を形成させることができる。

[0092] 液晶配向剤を塗布した後の焼成は、１００～３００℃の任意の温度で行うことができるが、好ましくは１５０℃～２５０℃である。この焼成はホットプレート、熱風循環炉、赤外線炉などで行うことができる。

ラビング処理には、レーヨン布、ナイロン布、コットン布などを使用することができる。垂直配向用の液晶配向膜は、ラビング処理によって均一な配向状態を得ることが難しいので、垂直配向用液晶配向剤として用いる場合には、ラビングせずに用いることが好ましい。

[0093] 本発明の液晶セルは通常の方法により作製することができ、その作製方法は特に限定されるものではない。一般的には、少なくとも一方の基板上に液晶配向膜が形成されたガラス基板にシール剤を塗布し、一定のギャップが保持できるようにスペーサーを分散し、その後、２枚の基板を貼り合わせシール剤を硬化させて空セルを作製し、その後に真空下、液晶注入口から液晶を注入し、注入口を封止して液晶セルを作製する方法；或いは、スペーサーを分散した基板上に液晶を滴下し、その後に２枚の基板を貼り合わせて液晶セルを作製する方法などを用いることができる。液晶としては、用途に応じて正や負の誘電率異方性を有するフッ素系液晶やシアノ系液晶などを用いることができる。

上記のようにして本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、液晶に

大きなプレチルト角を与えることができ、各種用途の液晶配向膜として使用できる。

実施例

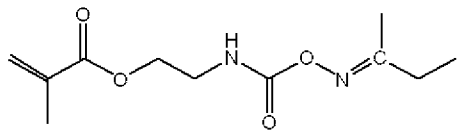
[0094] 以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定して解釈されないことはもちろんである。

［実施例］

実施例で使用する略号は以下のとおりである。

（メタクリルモノマー）

[化44]



MOI-BM

ＭＯＩ－ＢＭ：メタクリル酸 ２－（０－［１‘－メチルプロピリデンアミノ］カルボキシアミノ）エチル（昭和電工社製、カレンズＭＯＩ－ＢＭ）

[0095]（テトラカルボン酸二無水物）

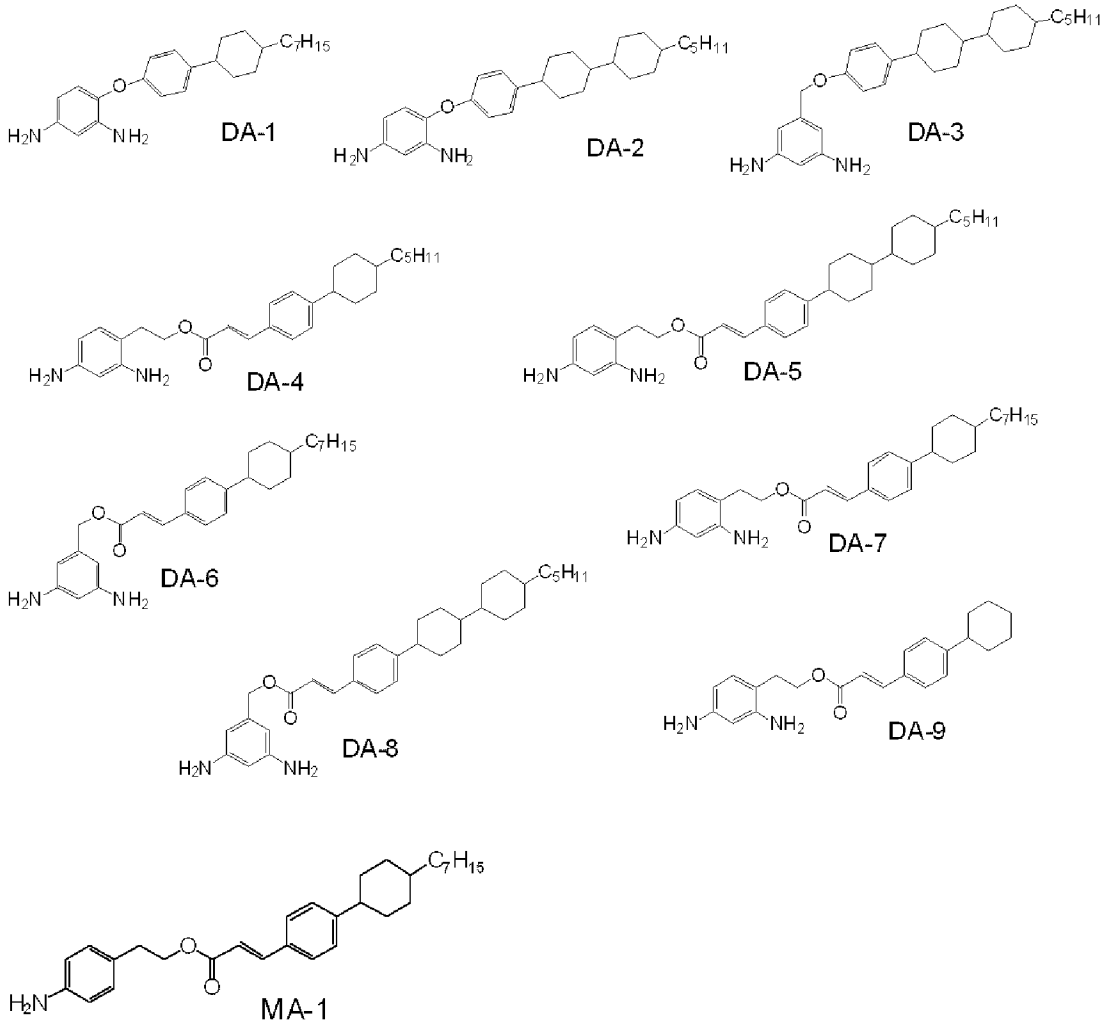
ＣＢＤＡ：１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

（ジアミン）

ＤＢＡ：３，５－ジアミノ安息香酸

[0096]（アミノ基を有する化合物）

[化45]



[0097]（ヒドロキシル基を有する化合物）

[化46]



（ブロック化されたイソシアネートを有する化合物）

タケネートＢ－８８２Ｎ（三井化学社製）

[0098]（有機溶媒）

ＮＭＰ：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

ＢＣＳ：ブチルセロソルブ

ＤＭＦ：Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド

ＴＨＦ：テトラヒドロフラン

（重合開始剤）

ＡＩＢＮ：２，２’－アゾビスイソブチロニトリル

[0099] ＜ポリマー分子量測定＞

合成例におけるポリマーの分子量はセンシュー科学社製　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（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：ＤＭＦ（添加剤として、臭化リチウム－水和物（ＬｉＢｒ・H_2O）が３０ｍｍｏｌ／Ｌ、リン酸・無水結晶（ｏ－リン酸）が３０ｍｍｏｌ／Ｌ、ＴＨＦが１０ｍｌ／Ｌ）

流速：１．０ｍｌ／分

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製　ＴＳＫ　標準ポリエチレンオキサイド（分子量約９０００，０００、１５０，０００、１００，０００、３０，０００）、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１２，０００、４，０００、１，０００）。

[0100] ＜合成例１＞

ＭＯＩ－ＢＭ（１５．５６ｇ、３０．０ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（１４２．３ｇ）中に溶解し、ダイアフラムポンプで６分間脱気を行なった後、ＡＩＢＮを（０．２４６ｇ、２．０ｍｍｏｌ）を加え再び６分間脱気を行なった。この後６０℃で３０時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液にＢＣ（１０５．４ｇ）を加え６質量％に希釈し、室温で５時間攪拌することにより液晶配向剤（Ａ）を得た。このポリマーの数平均分子量は１４０００、重量平均分子量は５５０００であった。

[0101] ＜合成例２＞

ＣＢＤＡ（３．８８ｇ、２０．０ｍｍｏｌ）、ＤＢＡ（３．０４ｇ、２０．０ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（２７．７ｇ）中で混合し、室温で２０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にNMP（４５．０ｇ）、ＢＣＳ（３４．６ｇ）を加え６質量％に希釈し、室温で５時間攪拌することにより液晶配向剤（Ｂ）を得た。このポリアミック酸の数平均分子量は１５０００、重量平均分子量は３４０００であった。

[0102] ＜実施例１＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＤＡ－１を６０ｍｇ（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（Ａ１）を調製した。

また下記の条件で液晶セルを作製後、チルト角の測定及び、液晶配向性の評価を行なった。

[0103] ［液晶セル（ＶＡモード）の作製］

実施例１で得られた液晶配向剤（Ａ１）を、ＩＴＯ膜からなる透明電極付きガラス基板のＩＴＯ面にスピンコートし、８０℃のホットプレートで９０秒間乾燥した後、２００℃の熱風循環式オーブンで３０分間焼成を行い、膜厚１００ｎｍの液晶配向膜を形成した。

上記の基板を２枚用意し、一方の基板の液晶配向膜上に６μｍのビーズスペーサーを散布した後、その上からシール剤（協立化学製、ＸＮ－１５００Ｔ）を印刷した。次いで、２枚の基板の液晶配向面を対向させ圧着し、１５０℃で１０５分かけてシール剤を熱硬化させた。この空セルにネガ型液晶（メルク社製、ＭＬＣ－６６０８）を減圧注入法によって注入し、液晶セルを作製した。

[0104] ［プレチルト角の評価］

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

「液晶セル配向性の評価」

液晶セル作製後、偏光顕微鏡にてセル観察を行い、流動配向や光抜けなどの配向不良が無い場合を配向性良好とした。

[0105] ＜実施例２＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＤＡ－２を６０ｍｇ（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（Ａ２）を調製した。実施例１と同様に液晶セルを作製後チルト角の測定と配向性の評価を行なった。

[0106] ＜実施例３＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＤＡ－３を６０ｍｇ（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（Ａ３）を調製した。実施例１と同様に液晶セルを作製後チルト角の測定と配向性の評価を行なった。

[0107] ＜実施例４＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＤＡ－４を６０ｍｇ（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（Ａ４）を調製した。下記に示すように液晶セルを作製後チルト角の測定と配向性の評価を行なった。

[0108] ［液晶セル（光配向ＶＡモード）の作製］

実施例４で得られた液晶配向剤（Ａ４）を、ＩＴＯ膜からなる透明電極付きガラス基板のＩＴＯ面にスピンコートし、８０℃のホットプレートで９０秒間乾燥した後、２００℃の熱風循環式オーブンで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１１．０ｍＷ／ｃｍ^{2}の３１３ｎｍの直線偏光ＵＶを０～１００ｍＪ照射した。入射光線の方向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。

[0109] 上記の基板を２枚用意し、一方の基板の液晶配向膜上に６μｍのビーズスペーサーを散布した後、その上からシール剤（協立化学製、ＸＮ－１５００Ｔ）を印刷した。次いで、２枚の基板の液晶配向面を対向させ、各基板への直線偏光ＵＶの光軸の投影方向が逆平行となるように圧着し、１５０℃で１

０５分かけてシール剤を熱硬化させた。この空セルにポジ型液晶（メルク社製、ＭＬＣ－６６０８）を減圧注入法によって注入し、液晶セルを作製した。

[0110] ［プレチルト角の評価］

実施例１と同様にしてプレチルト角を測定した。

「液晶セル配向性の確認」

液晶セル作製後、交流電圧ＡＣ＝８Ｖｐ－ｐで液晶を駆動しながら偏光顕微鏡にてセル観察を行い、流動配向や光抜けなどの配向不良が無く一軸配向性を示している場合を配向性良好とした。

[0111] ＜実施例５＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＤＡ－５を６０ｍｇ（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（Ａ５）を調製した。

実施例４と同様に液晶セルを作製後チルト角の測定と配向性の評価を行なった。

[0112] ＜実施例６＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＤＡ－６を６０ｍｇ（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（Ａ６）を調製した。

実施例４と同様に液晶セルを作製後チルト角の測定と配向性の評価を行なった。

[0113] ＜実施例７＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＤＡ－７を６０ｍｇ（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（Ａ７）を調製した実施例４と同様に液晶セルを作製後チルト角の測定と配向性の評価を行なった。

[0114] ＜実施例８＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＤＡ－８を６０

ｍｇ（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（Ａ８）を調製した。実施例４と同様に液晶セルを作製後チルト角の測定と配向性の評価を行なった。

[0115] ＜実施例９＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＤＡ－９を６０ｍｇ（固形分に対して３０質量％）添加し、室温で３時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（Ａ９）を調製した。

また下記の条件で液晶セルを作製後、チルト角の測定及び、液晶配向性の評価を行なった。

[0116] ［液晶セル（ＩＰＳモード）の作製］

実施例９で得られた液晶配向剤（Ａ９）を、ＩＴＯ膜からなる透明電極付きガラス基板のＩＴＯ面にスピンコートし、８０℃のホットプレートで９０秒間乾燥した後、２００℃の熱風循環式オーブンで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１１．０ｍＷ／ｃｍ$^{-2}$の３１３ｎｍの直線偏光ＵＶを０～１０００ｍＪ照射した。入射光線の方向は基板法線方向であった。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。

[0117] 上記の基板を２枚用意し、一方の基板の液晶配向膜上に６μｍのビーズスペーサーを散布した後、その上からシール剤（協立化学製、ＸＮ－１５００Ｔ）を印刷した。次いで、２枚の基板の液晶配向面を対向させ、各基板への直線偏光ＵＶの光軸の投影方向が逆平行となるように圧着し、１５０℃で１０５分かけてシール剤を熱硬化させた。この空セルにポジ型液晶（メルク社製、ＭＬＣ－２０４１）を減圧注入法によって注入し、液晶セルを作製した。

[0118] ［プレチルト角の評価］

実施例１と同様にしてプレチルト角を測定した。

［液晶セル配向性の評価］

実施例１と同様にして配向性を評価した。

[0119] ＜実施例１０＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＭＡ－１を６０ｍｇ（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（Ａ１０）を調製した。実施例４と同様に液晶セルを作製後チルト角の測定と配向性の評価を行なった。

[0120] ＜実施例１１＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＨＭ－1を６０ｍｇ（固形分に対して３０質量％）添加し、室温で３時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（Ａ１１）を調製した。実施例9と同様に液晶セルを作製後チルト角の測定と配向性の評価を行なった。

[0121] ＜実施例１２＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）１０．０ｇに対してＨＭ－２を６０ｍｇ（固形分に対して３０質量％）添加し、室温で３時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（Ａ１２）を調製した。

実施例９と同様に液晶セルを作製後チルト角の測定と配向性の評価を行なった。

[0122] ＜比較例１＞

合成例１で得られた液晶配向剤（Ａ）を用いて実施例１と同様に液晶セルの作製を行ない配向性の評価を行なった。

[0123] ＜実施例１３＞

合成例２で得られた液晶配向剤（Ｂ）１０．０ｇに対してＤＡ－４を１２０ｍｇ（固形分に対して２０質量％）、タケネートＢ－８８２Ｎを１８０ｍｇ（固形分に対して３０質量％）添加し、室温で３時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（Ｂ１）を調製した。実施例４と同様に液晶セルを作製後チルト角の測定と配向性の評価を行なった。

[0124] ＜比較例２＞

合成例２で得られた液晶配向剤（Ｂ）を用いて実施例１と同様に液晶セル

の作製を行ない配向性の評価を行なった。

[0125] [表1]

	液晶配向剤	液晶	偏光UV照射量	チルト角(°)	液晶配向性
実施例1	A1	MLC-6608	0	90	良好
実施例2	A2		0	90	良好
実施例3	A3		0	90	良好
実施例4	A4		0	90	不良
			20	89.49	良好
			50	89.06	良好
			100	88.77	良好
実施例5	A5		0	90	不良
			20	89.50	良好
			50	89.19	良好
			100	88.93	良好
実施例6	A6		0	90	不良
			20	89.50	良好
			50	89.23	良好
			100	88.93	良好
実施例7	A7		0	90	不良
			20	89.46	良好
			50	88.96	良好
			100	88.74	良好
実施例8	A8		0	90	不良
			20	89.59	良好
			50	89.37	良好
			100	89.13	良好
実施例9	A9	MLC-2041	0	測定不可	不良
			300	0	良好
			500	0	良好
			1000	0	良好
実施例10	A10	MLC-6608	0	90	不良
			20	89.62	良好
			50	89.26	良好
			100	89.02	良好
実施例11	A11	MLC-2041	0	測定不可	不良
			300	0	良好
			500	0	良好
			1000	0	良好
実施例12	A12		0	測定不可	不良
			300	0	良好
			500	0	良好
			1000	0	良好
比較例1	A	MLC-6608	0	測定不可	不良
実施例13	B1	MLC-6608	0	90	不良
			20	89.63	良好
			50	89.42	良好
			100	89.14	良好
比較例2	B		0	垂直配向せず	不良

[0126] 実施例１～３に記載されるように、ブロックイソシアネートを有するポリマーに垂直配向能を有するアミン化合物を添加することで垂直配向剤として使用できることが確認された。

また、実施例４－８、１０にあるように光反応性と垂直配向能を有するアミン化合物を添加することでＶＡモード用の光配向膜として使用できることが確認された。

さらに、実施例９、１１、１２にあるように光配向能を示す光反応性基を添加することで水平配向用の光配向膜として使用できることも確認された。

産業上の利用可能性

[0127] 本発明の液晶配向剤は、比較的自由に種々の特性を改善した液晶配向膜を形成できるので、種々の要求に応える液晶表示素子において広く使用される。

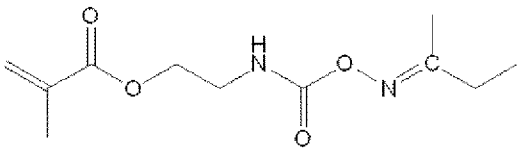
なお、２０１３年３月２９日に出願された日本特許出願２０１３－７３８２５号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体と、分子内にアミノ基及びヒドロキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する化合物と、を含有することを特徴とする液晶配向剤。

[請求項2] 前記ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体が、下記で表わされるモノマーを重合した得られる重合体である請求項１に記載の液晶配向剤。

[化1]

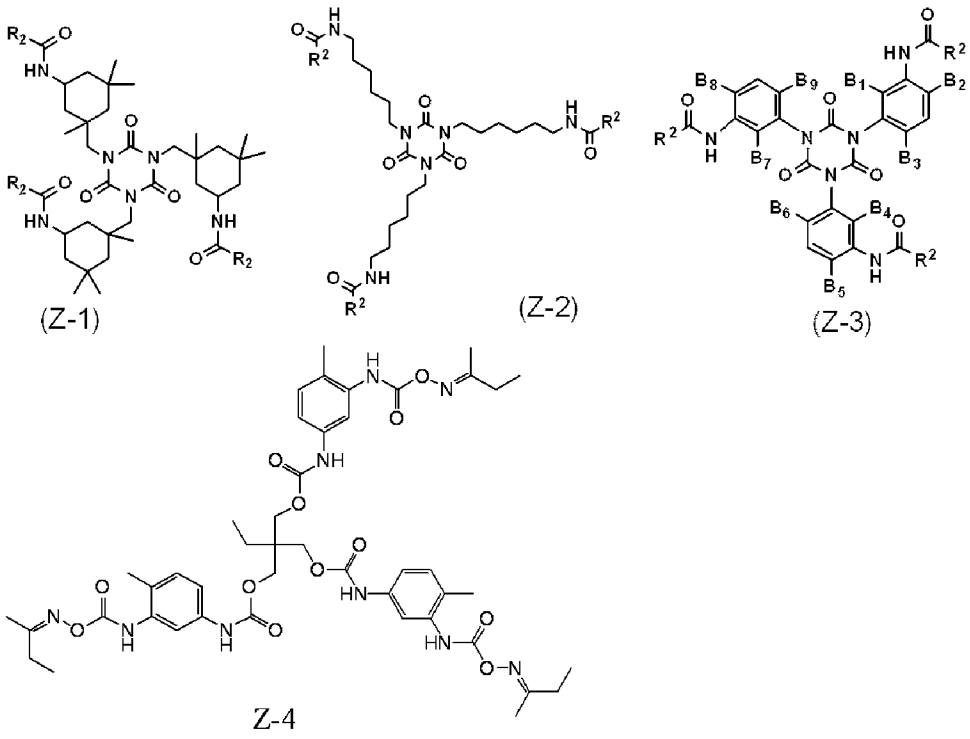


[請求項3] ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体が、ポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種類の重合体と、ブロック化されたイソシアネート基を有する化合物と、の反応により、液晶配向膜の形成時に形成される請求項１に記載の液晶配向剤。

[請求項4] ポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも１つの重合体と、ブロック化されたイソシアネート基を有する化合物と、分子内にアミノ基及びヒドロキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する化合物と、を含有する請求項３に記載の液晶配向剤。

[請求項5] ブロック化されたイソシアネート基を有する化合物が、下記の（Ｚ－1）、（Ｚ－２）、（Ｚ－３）及び（Ｚ－４）なる群から選ばれる少なくとも１種である請求項３又は４に記載の液晶配向剤。

[化2]

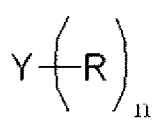


（式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）中、Ｒ^{2}は、ブロック部の有機基を表し、Ｂ$_{1}$～Ｂ$_{3}$のいずれか１つはメチル基を表し、それ以外の二つは水素を表し、Ｂ$_{4}$～Ｂ$_{6}$及び、Ｂ$_{7}$～Ｂ$_{9}$においても、Ｂ$_{1}$～Ｂ$_{3}$と同様に、いずれか１つはメチル基を表し、それ以外の２つは水素を表す。）

[請求項6] 分子内にアミノ基及びヒドロキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する化合物が、ブロック化されたイソシアネート基を有する重合体１００質量％に対して、５質量％～５０質量％含有される請求項１～５のいずれかに記載の液晶配向剤。

[請求項7] 分子内にアミノ基及びドロキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する化合物が、下記の式（２）で表わされる請求項１～６のいずれかに記載の液晶配向剤。

[化3]



（式中、Ｒはアミノ基またはヒドロキシル基を表し、Ｙはｎ価の有機基を表す。）

[請求項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る液晶配向膜。

[請求項9] 請求項８に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/059137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/1337(2006.01)i, *C08G73/10*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02F1/1337, C08G73/00-73/26, C08L23/00-87/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	JP 2009-511717 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 19 March 2009 (19.03.2009), paragraphs [0035], [0036], [0048], [0049], [0056], [0064], [0083], [0094], [0158], [0165] & US 2007/0083017 A1 & US 2007/0083016 A1 & EP 1943311 A1 & WO 2007/047384 A1 & KR 10-2008-0066033 A & CN 101283048 A	1,3-9 2
P,X A	JP 2014-012823 A (JNC Corp., JNC Petrochemical Corp.), 23 January 2014 (23.01.2014), paragraphs [0097] to [0102], [0110] to [0126], [0132] to [0135], [0139], [0147] & US 2013/0331482 A1 & KR 10-2013-0137094 A	1,2,6-9 3-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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	Date of mailing of the international search report
06 June, 2014 (06.06.14)	17 June, 2014 (17.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/059137

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/071794 A1 (TRANSITIONS OPTICAL, INC.), 16 June 2011 (16.06.2011), paragraphs [0022] to [0031], [0085] & JP 2013-513017 A & US 2011/0135850 A1 & EP 2510023 A1 & CA 2782787 A1 & AU 2010328455 A1 & MX 2012006588 A & CN 102695732 A & KR 10-2012-0103679 A & TW 201130926 A & ES 2431831 T3	1-9
A	JP 2006-220716 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 24 August 2006 (24.08.2006), paragraphs [0007] to [0009], [0028] to [0038] (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５９１３７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/1337, C08G73/00-73/26, C08L23/00-87/00

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2009-511717 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2009.03.19, 【0035】, 【0036】, 【0048】, 【0049】, 【0056】, 【0064】, 【0083】, 【0094】, 【0158】, 【0165】 & US 2007/0083017 A1 & US 2007/0083016 A1 & EP 1943311 A1 & WO 2007/047384 A1 & KR 10-2008-0066033 A & CN 101283048 A	1, 3-9
A		2

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．０６．２０１４	１７．０６．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｌ　３６０５
清水　靖記
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P, X	JP 2014-012823 A（ＪＮＣ株式会社,　ＪＮＣ石油化学株式会社） 2014.01.23, 【0097】-【0102】, 【0110】-【0126】, 【0132】-【0135】,	1, 2, 6-9
A	【0139】, 【0147】 & US 2013/0331482 A1 & KR 10-2013-0137094 A	3-5
A	WO 2011/071794 A1 (TRANSITIONS OPTICAL, INC.) 2011.06.16, [0022]-[0031], [0085] & JP 2013-513017 A & US 2011/0135850 A1 & EP 2510023 A1 & CA 2782787 A1 & AU 2010328455 A1 & MX 2012006588 A & CN 102695732 A & KR 10-2012-0103679 A & TW 201130926 A & ES 2431831 T3	1-9
A	JP 2006-220716 A（大日本印刷株式会社） 2006.08.24, 【0007】-【0009】, 【0028】-【0038】 (ファミリーなし)	1-9