

(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2月27日(27.02.2014)



(10) 国際公開番号

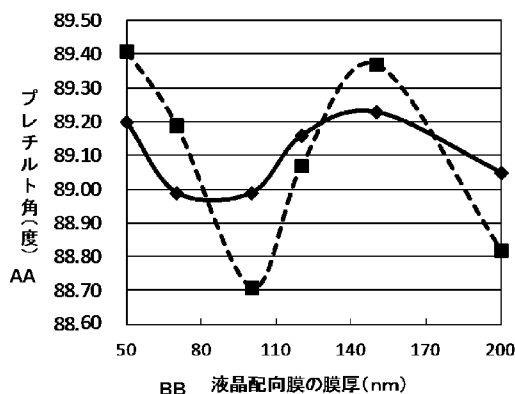
WO 2014/030587 A1

- (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/JP2013/071931
- (22) 国際出願日: 2013年8月14日(14.08.2013)
- (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 2012-182104 2012年8月21日(21.08.2012) 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: 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). 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). 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNING 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



AA Pretilt angle (degrees)
BB Film thickness of liquid crystal alignment film (nm)
—●— Example 6
-■- Comparative example 4

(57) Abstract: Provided are: a liquid crystal aligning agent which is able to be used in the production of a liquid crystal display element that has reduced alignment irregularities without requiring a complicated production process; a liquid crystal alignment film which is obtained from the liquid crystal aligning agent; and a liquid crystal display element which comprises the liquid crystal alignment film. A liquid crystal aligning agent which contains: a first polymer that is reacted by light within the wavelength range of 250-380 nm; and a compound that has an absorption peak within the wavelength range of 250-380 nm and/or a second polymer. A liquid crystal display element which is obtained by forming a liquid crystal alignment film using the liquid crystal aligning agent and then subjecting the liquid crystal alignment film to an optical alignment process.

(57) 要約: 複雑な製造方法によらず、配向乱れの低減された液晶表示素子の製造に供することが可能な液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び前記液晶配向膜を有する液晶表示素子を提供する。250～380 nmの波長範囲の光で反応する第1の重合体と、250～380 nmの波長範囲に吸収極大を有する化合物及び第2の重合体のうちの少なくとも1種とを含有する液晶配向剤。さらに、該液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成し、光配向処理を施し形成された液晶表示素子。

WO 2014/030587 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、液晶配向剤、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。

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。

[0003] 液晶表示素子において、液晶層の液晶の配向は、それを挟持する一对の基板表面に、液晶の配向を制御する能力を備えた液晶配向膜を設けることにより実現される。すなわち、液晶配向膜は、液晶表示素子的一对の基板の液晶と接する最表面に形成され、例えば、基板に対して平行な方向等、基板間の液晶を所定方向に配向させる役割を担った構成部材である。

[0004] さらに、液晶配向膜には、液晶を所定方向に配向させる機能に加え、液晶が基板との間でプレチルト角を形成して配向するように、液晶のプレチルト角を制御するという機能も求められることがある。

一方、液晶配向膜における、液晶の配向を制御する能力（以下、配向制御能と言う。）は、液晶配向膜を構成する有機膜に対して、配向処理を行うことによって付与することができる。

[0005] 配向制御能を付与する液晶配向膜の配向処理としては、従来からラビング法が知られている。ラビング法とは、基板上のポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド等の有機膜に対し、その表面を綿、ナイロン、ポリエス

テル等の布で一定方向に擦り（ラビングし）、擦った方向（ラビング方向）に液晶を配向させる方法である。このラビング法は簡便に、比較的安定した液晶の配向状態を実現できるため、従来の液晶表示素子の製造プロセスにおいて利用されてきた。そして、液晶配向膜に用いられる有機膜としては、特に、耐熱性等の信頼性や、電気的特性に優れたポリイミド系の有機膜が選択されて用いられてきた。

[0006] しかし、有機膜である液晶配向膜の表面を擦るラビング法は、発塵や静電気の発生が問題となることがあった。また、近年の液晶表示素子の高精細化や、対応する基板上の電極や液晶駆動用のスイッチング能動素子による凹凸のため、液晶配向膜の表面を布で均一に擦ることができず、均一な液晶の配向を実現できないことがあった。

そこで、ラビングを行わない液晶配向膜の別の配向処理方法として、光配向法が盛んに検討されている。

[0007] 光配向法には様々な方法があるが、直線偏光又はコリメートした光によって液晶配向膜を構成する有機膜内に異方性を形成し、その異方性に従って液晶を配向させる。

主な光配向法としては、分解型の光配向法が知られている。例えば、ポリイミド膜に偏光紫外線を照射し、分子構造の紫外線吸収の偏光方向依存性を利用して、異方的な分解を生じさせ、分解せずに残されたポリイミドにより液晶を配向させる方法である（例えば、特許文献1を参照）。

[0008] また、光架橋型や光異性化型の光配向法も知られている。例えば、ポリビニルシンナメートを用い、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な2つの側鎖の二重結合部分で二量化反応（架橋反応）を生じさせ、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる方法である（例えば、非特許文献1を参照）。

[0009] 以上の例のように、光配向法による液晶配向膜の配向処理方法では、ラビングを不要とし、発塵や静電気の発生の懸念が無い。さらに、表面に凹凸のある液晶表示素子の基板に対しても配向処理を施すことができ、工業的な生産プロセスに好適な液晶配向膜の配向処理の方法となる。

[0010] しかし、光配向法においても、光を用いることによる特有の問題が指摘されている。

すなわち、電極等の形成された基板上の有機膜に直線偏光又はコリメートした光を照射する場合、下層の基板等からの光の反射の影響を受け、配向処理に乱れが生じることがある。そうした配向処理の乱れは、得られる液晶表示素子の表示品位を低下させることになる。

[0011] また、光の照射後においても液晶配向膜中に未反応基が残存することがあり、そうした液晶配向膜を用いて液晶表示素子を製造した場合、バックライト光や外光中の短波長の光により、未反応基が反応し、液晶の配向状態が変化するという不良が発生する問題がある。

[0012] このような光配向法における光反射の問題に対し、例えば、特許文献2では、光配向法による液晶配向膜の下層側に、例えば、基板等からの反射光やバックライト光中の短波長成分を減衰させるための樹脂層をもう一層、さらに設ける技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：日本特許第3893659号明細書

特許文献2：日本特許第4651677号明細書

非特許文献

[0014] 非特許文献1：M. Shadt et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155 (1992)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] しかし、液晶配向膜の下層に、さらにもう一層の樹脂層を設けることは、従来に比べて液晶表示素子の製造工程を増加させることになる。すなわち、光配向法を用いた液晶表示素子の製造方法を従来に比べて複雑なものとし、生産性の低下を招く懸念がある。

そこで、光配向法を用いた液晶表示素子の製造においては、製造工程を複雑にすること無く、従来と同様の製造方法に従って、光の反射による配向乱れのない液晶表示素子の提供を可能とする技術が求められている。

[0016] 本発明は、以上のような点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、複雑な製造方法によらず、配向乱れの低減された液晶表示素子を製造できる液晶配向剤、該液晶配向剤から形成される液晶配向膜、さらには該液晶配向膜を有する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

[0017] 本発明は、以下の要旨を有するものである。

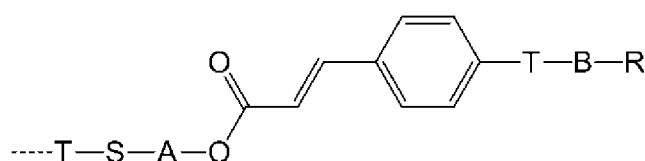
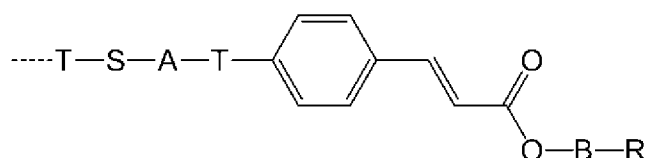
1. 250～380nmの波長範囲の光で反応する第1の重合体と、
250～380nmの波長範囲に吸収極大を有する化合物及び第2の重合体のうちの少なくとも1種と、を含有する液晶配向剤。

[0018] 2. 前記化合物及び第2の重合体のうちの少なくとも1種の含有量が、前記第1の重合体と併せた合計の含有量の3～80質量%である、上記1に記載の液晶配向剤。

3. 前記第1の重合体は、前記光に反応する光反応性基を有し、該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より選択された少なくとも1種の構造である、上記1又は2に記載の液晶配向剤。

[0019] 4. 前記光反応性基が、下記の側鎖構造のうちのいずれかを含み、上記3に記載の液晶配向剤。

[化1]

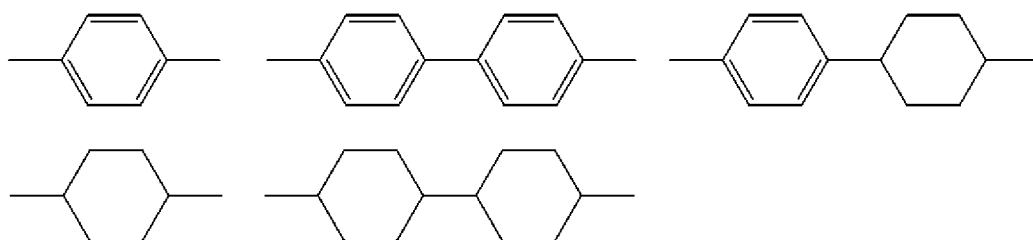


(破線は重合体の主鎖への結合基を表す。)

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き換わっていてもよい。)、又は炭素原子数1～10アルコキシル基(ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置き換わっていてもよい。)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環構造を表す。

[0020] [化2]



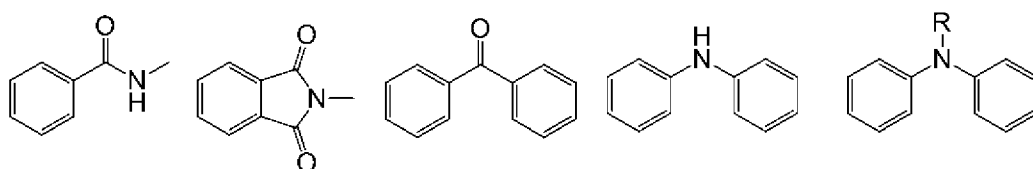
Tは、それぞれ独立に、単結合、エーテル、エステル、アミド又はケトン結合を表す。Sは、単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。

(ただし、SとAが共に単結合の場合、酸素原子は隣り合うことはない。)

[0021] 5. 前記化合物及び前記第2の重合体は、特定構造を有し、該特定構造がフェノン構造及びジフェニルアミン構造のうちの少なくとも1種である、上記1～4のいずれかに記載の液晶配向剤。

6. 前記特定構造が、下記式の構造である、上記5に記載の液晶配向剤。

[化3]



(Rは、炭素原子数1～5のアルキル基を表す。)

[0022] 7. 前記第1の重合体が、ポリアミック酸及び該ポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群より選ばれる少なくとも1つの重合体である、上記1～6のいずれかに記載の液晶配向剤。

8. 前記第2の重合体を含有し、該第2の重合体が、ポリアミック酸及び該ポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群より選ばれる

少なくとも１つの重合体である、上記１～７のいずれかに記載の液晶配向剤。

[0023] ９．上記１～８のいずれかに記載の液晶配向剤塗布し、乾燥し、焼成して得られることを特徴とする液晶配向膜。

１０．前記焼成の温度が、５０～３００℃である、上記９に記載の液晶配向膜。

１１．焼成後の膜厚が、５～３００nmである、上記９又は１０に記載の液晶配向膜。

１２．上記９～１１のいずれかに記載の液晶配向膜を有することを特徴とする液晶表示素子。

発明の効果

[0024] 本発明の液晶配向剤を用いることにより、複雑な製造方法によらず、配向乱れの低減された液晶表示素子を製造に供することが可能な液晶配向膜が形成され、該液晶配向膜を有する液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして、高精細な画像を表示する携帯用情報端末用の素子として利用される。

図面の簡単な説明

[0025] [図１]液晶セルの配向膜の膜厚とプレチルト角の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明者は、液晶配向膜の光配向処理時において、ガラス基板や電極等、その下層からの光反射の影響により、液晶配向膜中で光の干渉が起こること、及び液晶配向膜の光配向処理での反射光による干渉は、液晶配向膜への配向制御能の付与、特に、プレチルト角を形成する性能に影響を与えることを確認した。具体的には、液晶表示素子において、液晶のプレチルト角に対して液晶配向膜の膜厚依存性があることを確認した。

このような液晶のプレチルト角の液晶配向膜の膜厚依存性は、製造する一の液晶表示素子の面内、及び、複数の液晶表示素子間において、プレチルト角のバラつきを生じさせ、ひいては、表示品位を低下させる原因となること

がわかった。

[0027] 光配向処理時に液晶配向膜で懸念される光の干渉は、例えば、上述した特許文献2に開示されているように、液晶配向膜の下層において、光を反射する層との間に、反射光を吸収する層を別に設ける方法が効果的である。

しかし、光吸収のための層を新たに設けることは、上述したように、液晶表示素子の製造工程を増加させ、複雑なものとする。すなわち、新たな光吸収のための層を設けること無く、液晶配向膜自体に反射光の影響を低減できる機能を付与することができれば、光の干渉の低減化にとって有効な方法となる。

[0028] 本発明者は、さらに研究を行い、液晶配向膜中に、光配向処理時の反射光を減衰させることができる材料を含有させること、特に、液晶配向膜内部の下層部分に反射光を減衰させる層を形成することが、光の干渉の抑制に有効であることを見出した。

さらに、液晶配向膜中の光の干渉を抑える層は、通常は重合体である液晶配向膜の形成時において、ポリマーの層分離の現象を利用することで、液晶配向膜の中に光の干渉を抑える層の形成が可能であることを見出した。その結果、本発明を完成するに至った。

[0029] すなわち、重合体である液晶配向膜の形成時に、複数種の成分を用いて層分離を生じさせ、形成された液晶配向膜の主に上層部分に光配向に好適な成分の層を形成し、下層部分に光の吸収に有効な成分の層を形成する。

得られた液晶配向膜は、主に上層部分を用いた光配向処理が施されて、有効に液晶配向の付与が実現される。一方、液晶配向膜の下層部分においては、例えば、基板や電極からの反射光を吸収して減衰させ、その反射光の影響が上層に及ぶことを抑制する。その結果、本発明の液晶配向膜では、光配向処理時の反射光による光の干渉が抑えられ、望ましい光配向処理が実現されて、液晶のプレチルト角形成における配向膜厚依存性を低減することができる。

[0030] また、本発明の液晶配向膜は、光配向処理の後に、膜中に未反応の光反応

性基が残存することがあっても、液晶表示素子の製造後、バックライト光や外光中の短波長の光により、それらが反応し、液晶の配向状態が変化するといった不良の発生を低減することができる。

[0031] 本発明の液晶配向膜は、上述したように、配向膜形成時における層分離を利用するものである。すなわち、特別な方法を適用すること無く、従来と同様に、一の液晶配向膜の形成工程で、所望とする構造の液晶配向膜を形成することができる。

本発明の液晶配向膜は、特許文献2に開示されているように、反射光を減衰させるための層を形成する別の工程を設ける必要がなく、光配向法による液晶配向膜を有する液晶表示素子の製造方法を複雑なものとすることがない。

[0032] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、250～380nmの波長範囲の光で反応する第1の重合体と、250～380nmの波長範囲に吸収極大を有する化合物及び第2の重合体のうちの少なくとも1種、とを含有する。

第1の重合体を成分に用いることで、形成される液晶配向膜においては、有効な光配向処理を可能とする。

[0033] さらに、250～380nmの波長範囲に吸収極大を有する化合物及び／又は第2の重合体を成分として用いることにより、形成される液晶配向膜において、下層側からの光、例えば、基板等からの反射光を吸収して減衰させることができ、光配向処理において、反射光等が与える影響を低減することができる。

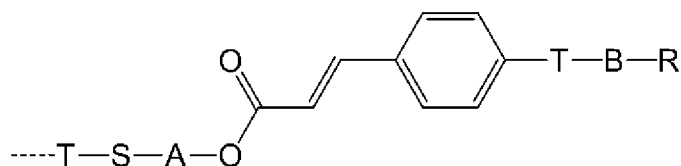
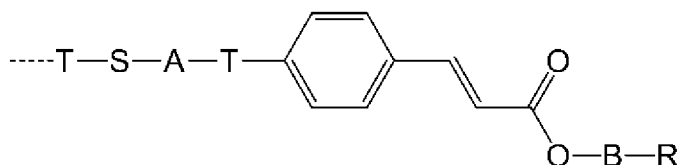
本発明の液晶配向剤に含有される250～380nmの波長範囲に吸収極大を有する化合物及び／又は第2の重合体の含有量は、第1の重合体と併せた合計の量に対して、3～80質量%とすることが好ましく、50～80質量%がより好ましい。

[0034] [250～380nmの波長範囲の光で反応する第1の重合体]

第1の重合体は、波長範囲が250～380nm、好ましくは280～3

600 nmの光に対する反応性基である、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より選択された少なくとも1種の構造を有する基を含有することが好ましい。具体的には、第1の重合体の有する光反応性基が、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。

[0035] [化4]

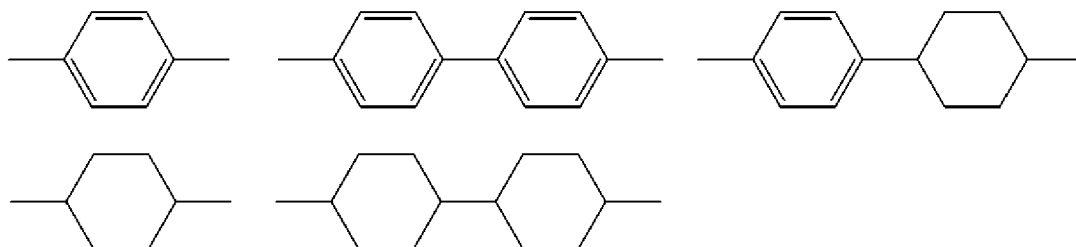


[0036] 上記式中、破線は重合体の主鎖への結合基を表す。

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き換わっていてもよい。）、又は炭素原子数1～10アルコキシル基（ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置き換わっていてもよい。）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環構造を表す。

[化5]



[0037] T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。

ただし、SとAが共に単結合の場合、酸素原子は隣り合うことはない。

[0038] 第1の重合体の主鎖は、炭化水素、ポリイミド、ポリアミック酸、アクリ

レート、メタクリレート、マレイミド、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン及びシロキサンからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

第１の重合体は、特に、ポリアミック酸及びそのポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群より選ばれる少なくとも１つの重合体であることが好ましい。そうすることで、耐熱性や電気的特性に優れた高信頼性の液晶配向膜を形成することができる。

[0039] ポリアミック酸は、通常、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応によって得ることができる。以下、第１の重合体として好ましいポリアミック酸及びポリイミドの形成に好適なジアミン化合物１及びテトラカルボン酸二無水物１について説明する。

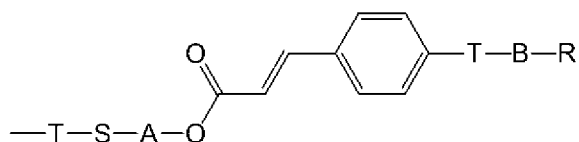
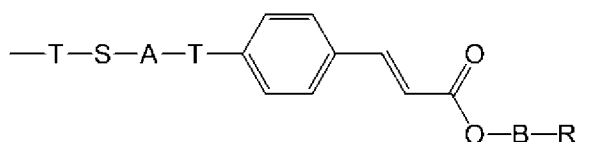
[0040] [ジアミン化合物１]

ジアミン化合物１としては１種のみではなく、複数種を選択して用いることが可能であり、光に反応する光反応性基を有するジアミン化合物を１種以上含んで用いることが好ましい。

ジアミン化合物１の光反応性基は、２５０～３８０ nmの波長範囲の光で反応する基であることが好ましい。光反応性基としては、シナモイル構造、クマリン構造及びカルコン構造からなる群より選択された少なくとも１種の基を挙げることができる。

[0041] 具体的には、ジアミン化合物の有する光反応性基は、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。

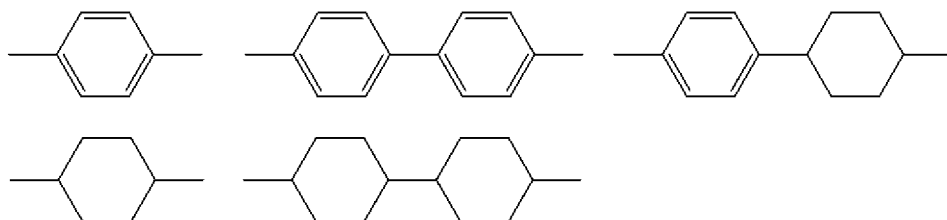
[化6]



[0042] 上記式中、Rは、水素原子又は炭素原子数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き換わっていてもよい。）、又は炭素原子数1～10アルコキシル基（ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置き換わっていてもよい。）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環構造を表す。

[化7]

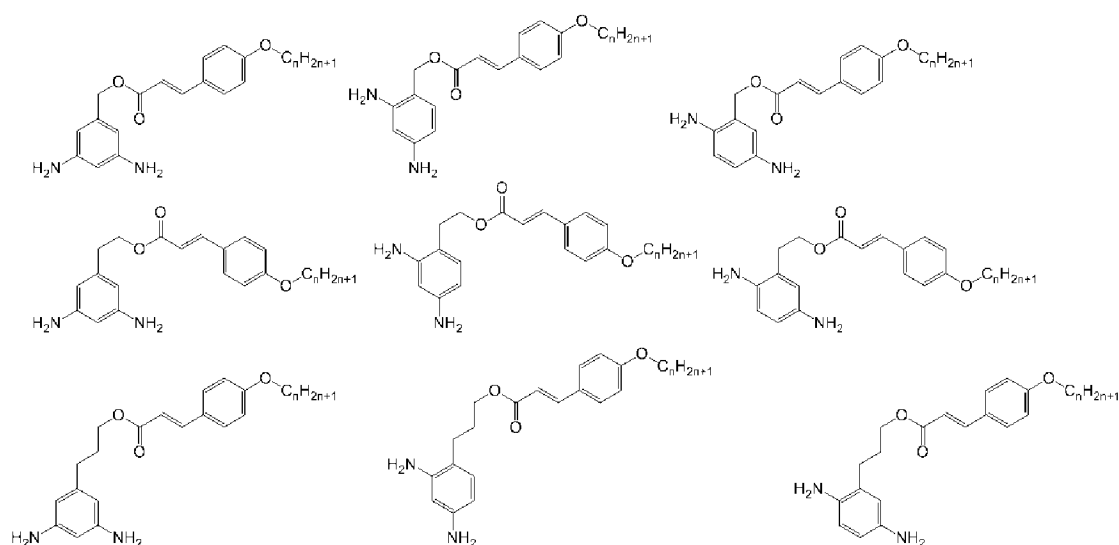


Tは、それぞれ独立に、単結合、エーテル、エステル、アミド又はケトン結合を表す。Sは、単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。

ただし、SとAが共に単結合の場合、酸素原子は隣り合うことはない。

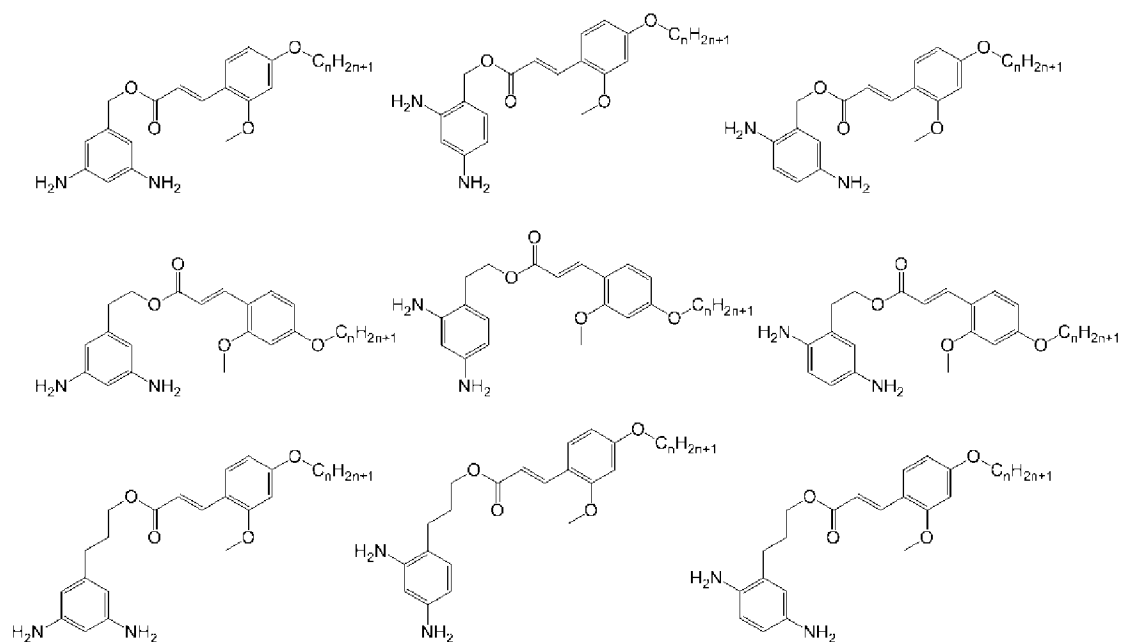
[0043] 以下に、光反応性基を有するジアミン化合物の好ましい例を示す。

[化8]

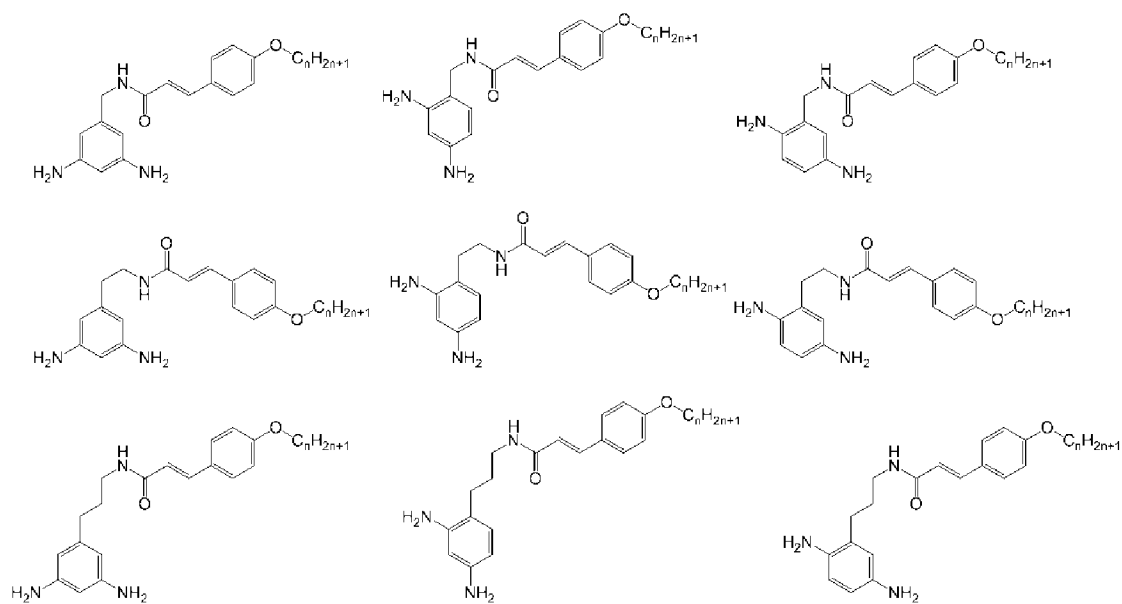


[0044]

[化9]

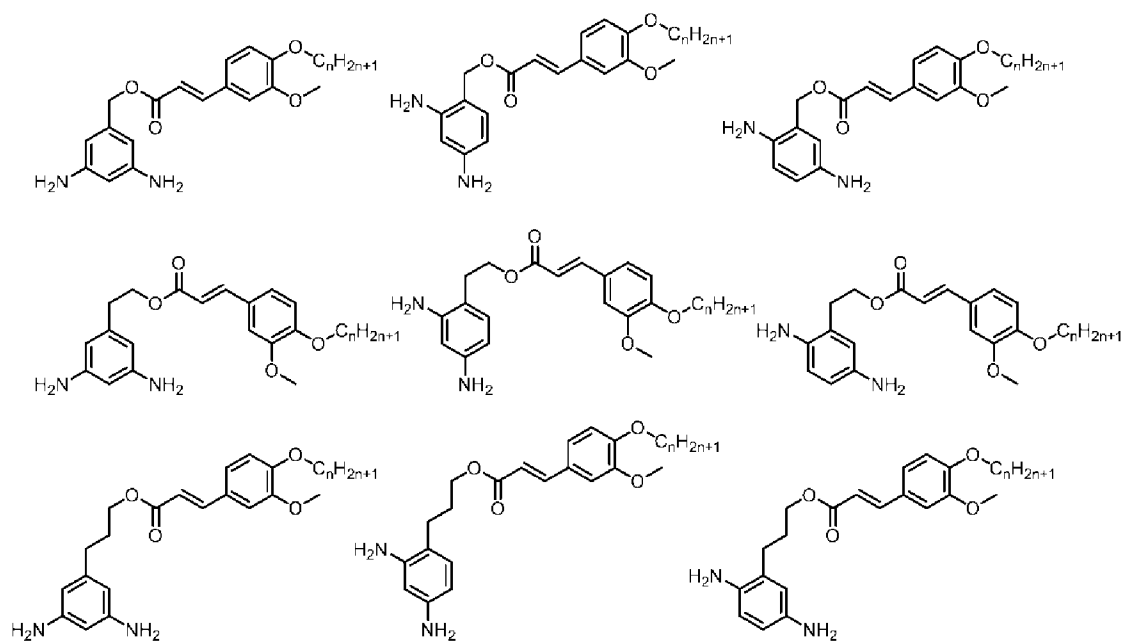


[0045] [化10]

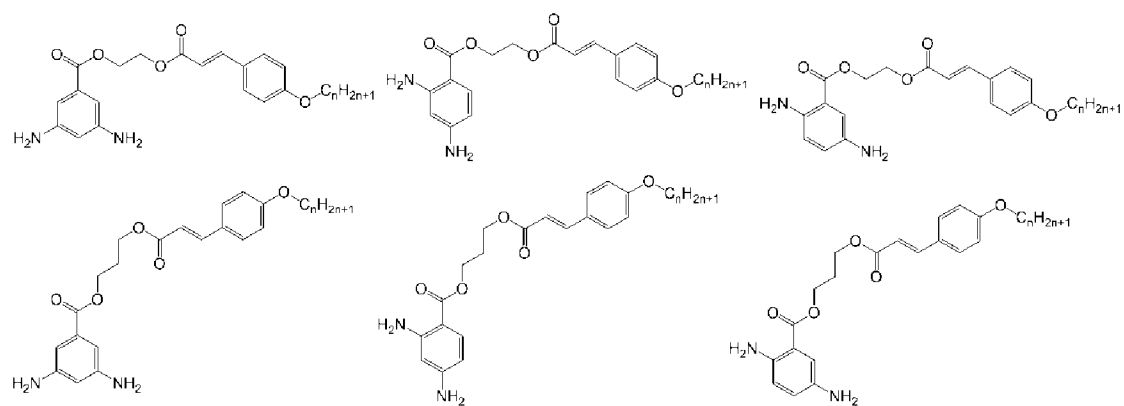


[0046]

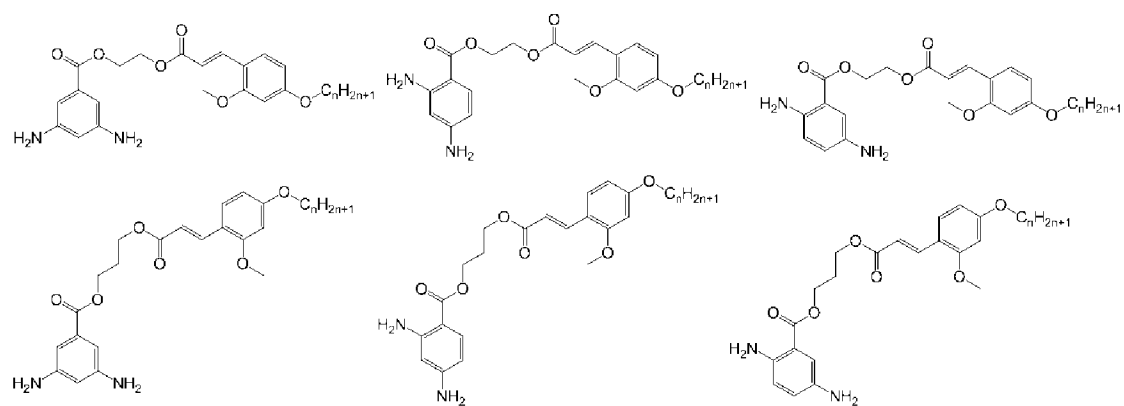
[化11]



[0047] [化12]

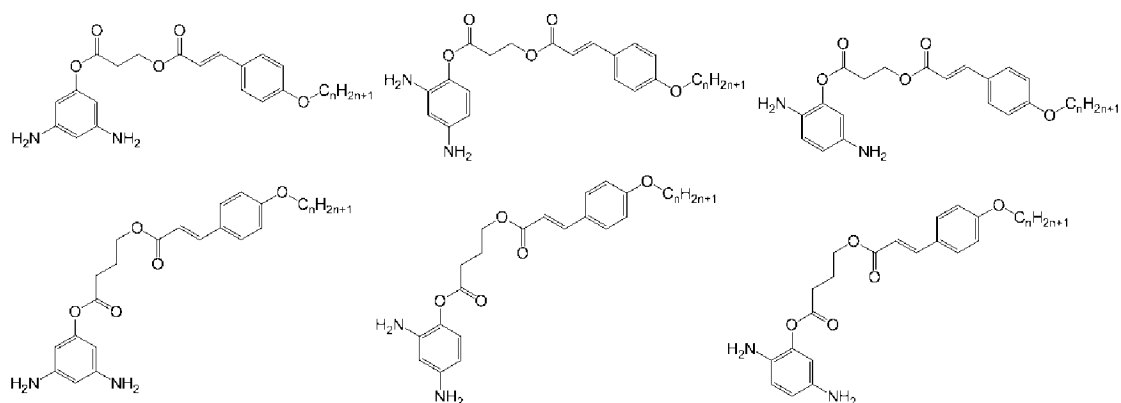


[0048] [化13]

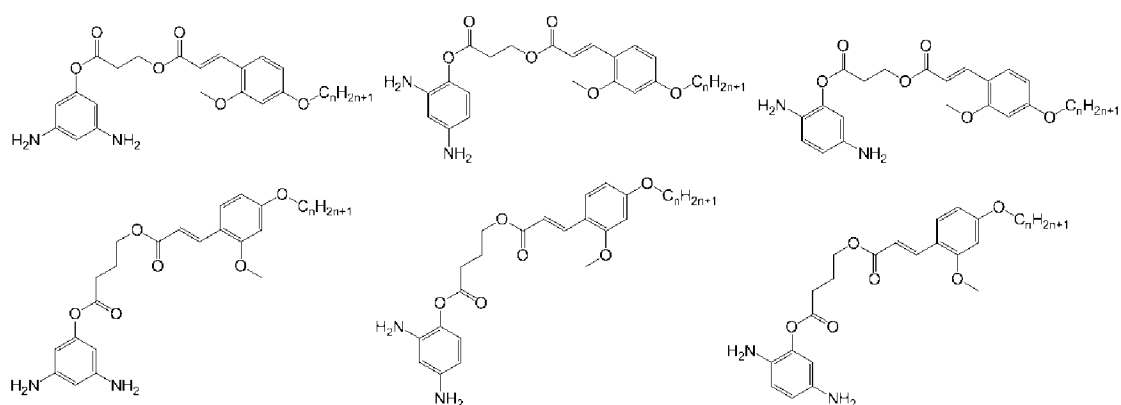


[0049]

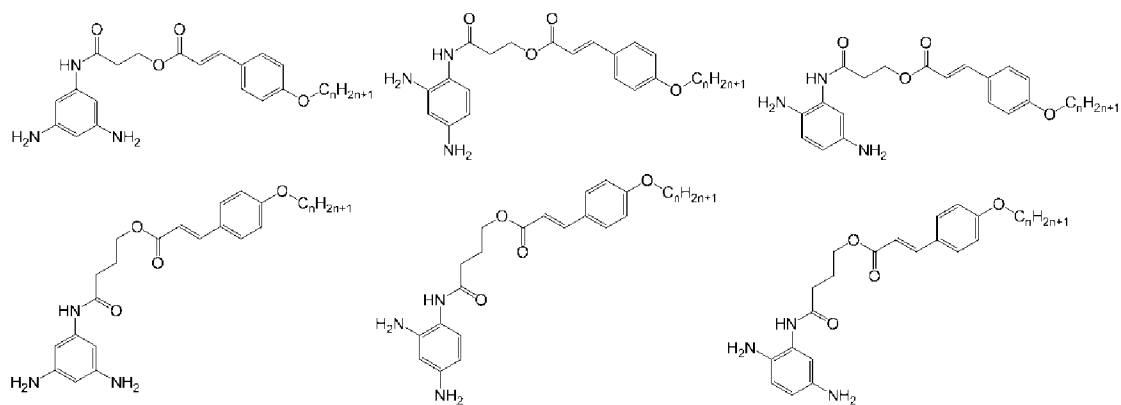
[化14]



[0050] [化15]

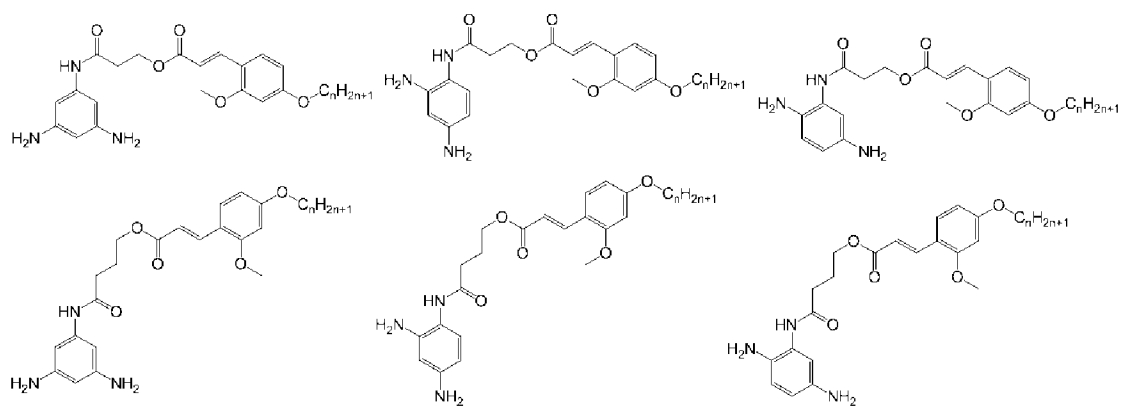


[0051] [化16]

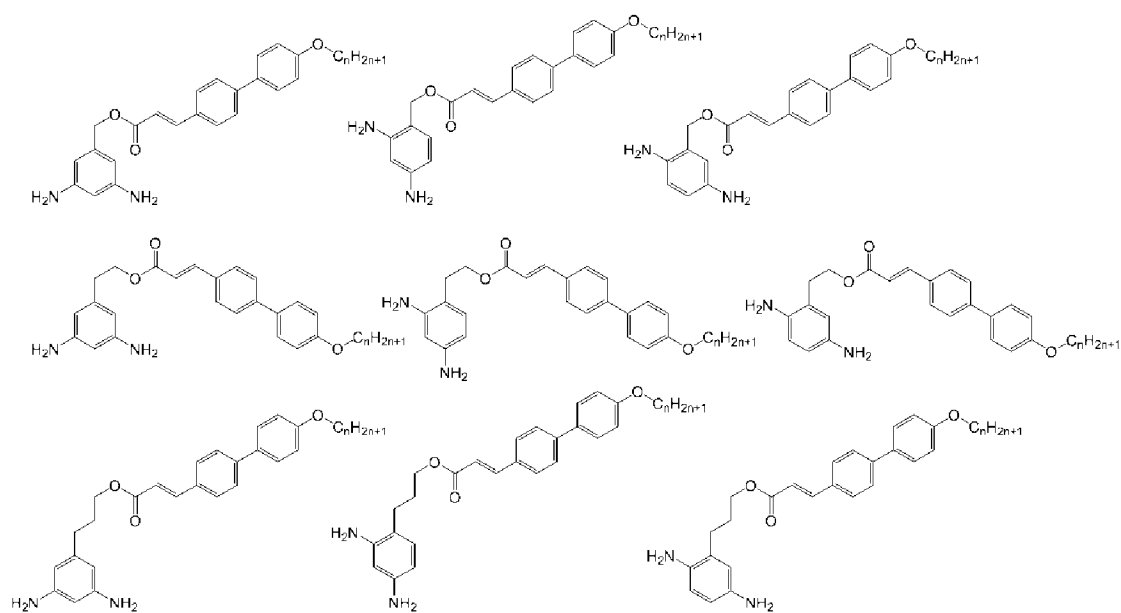


[0052]

[化17]

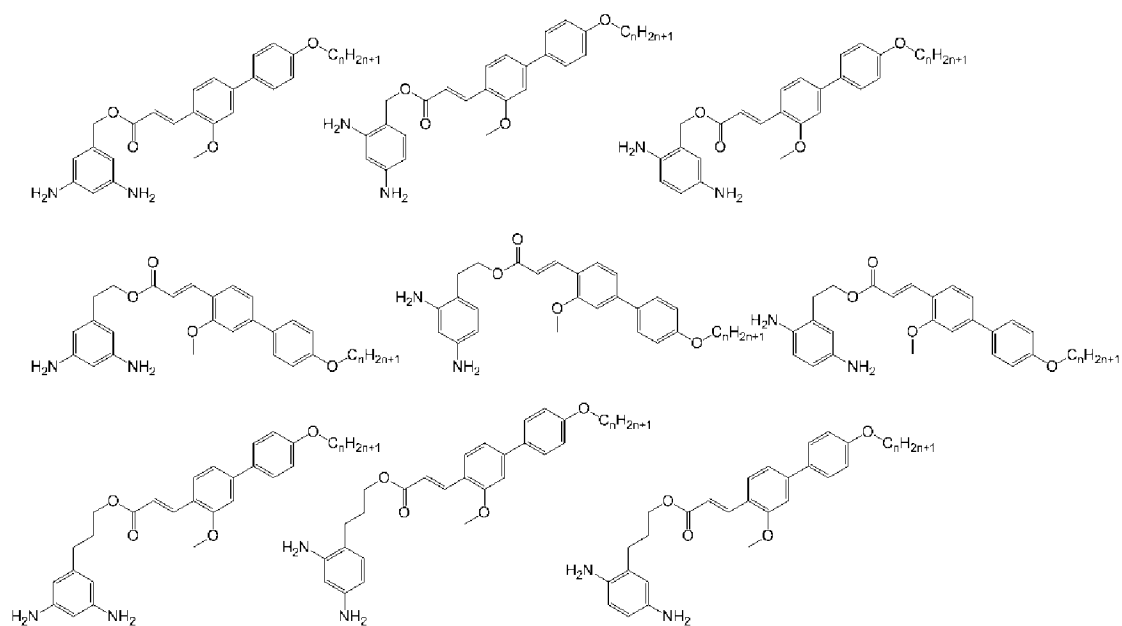


[0053] [化18]

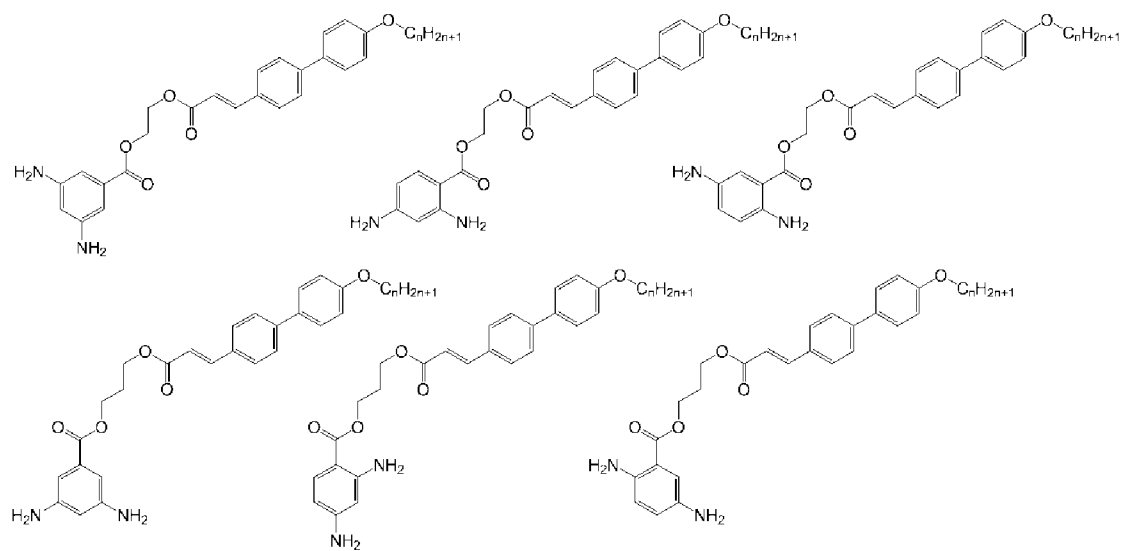


[0054]

[化19]

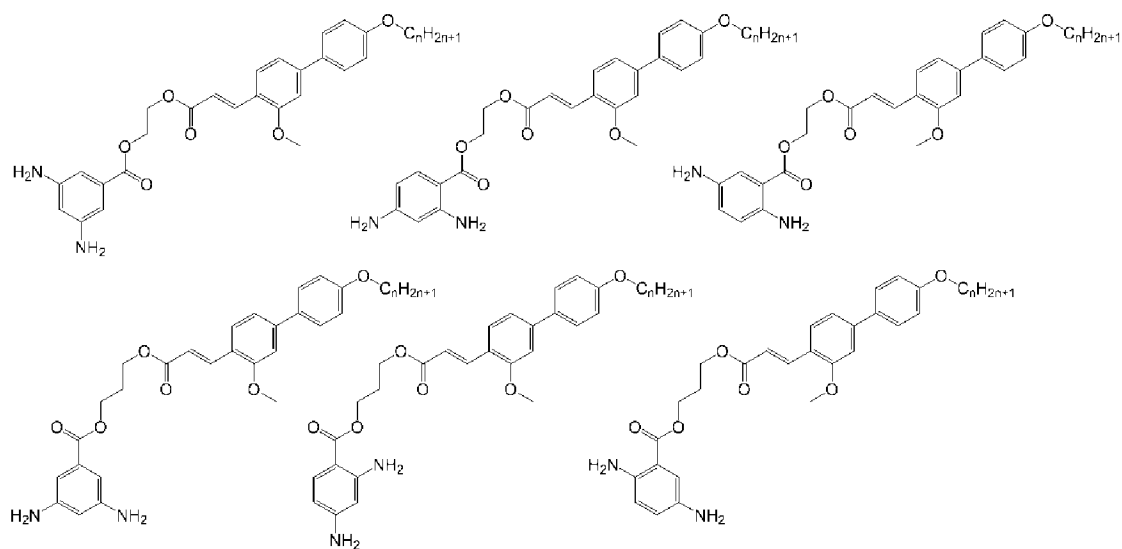


[0055] [化20]

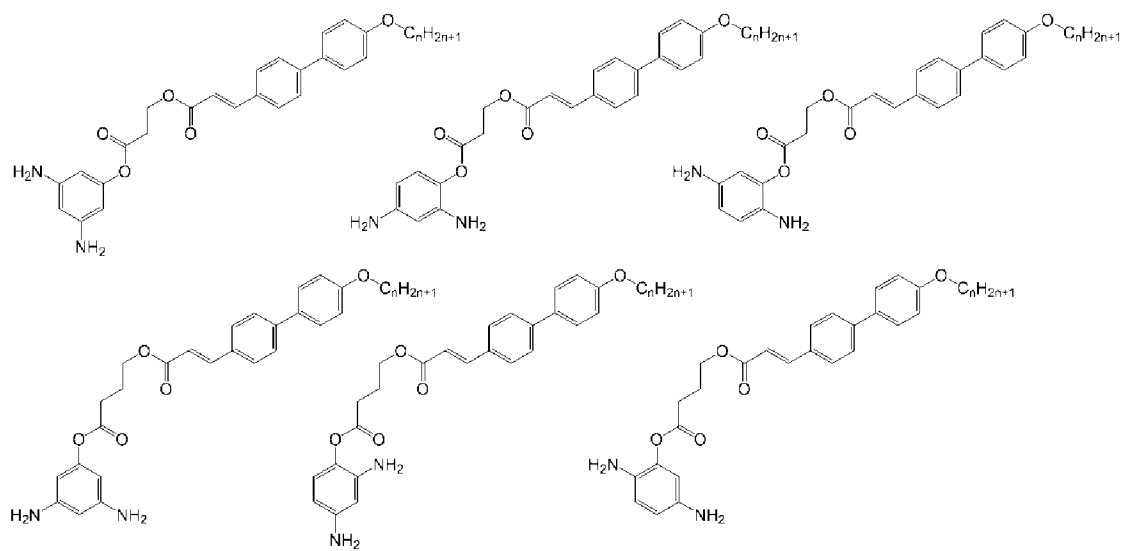


[0056]

[化21]

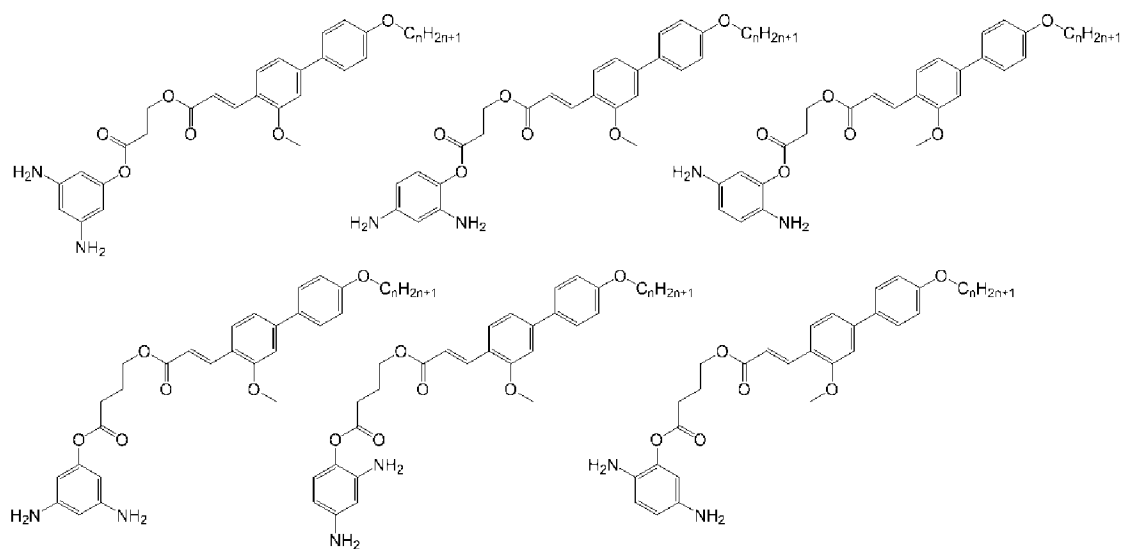


[0057] [化22]

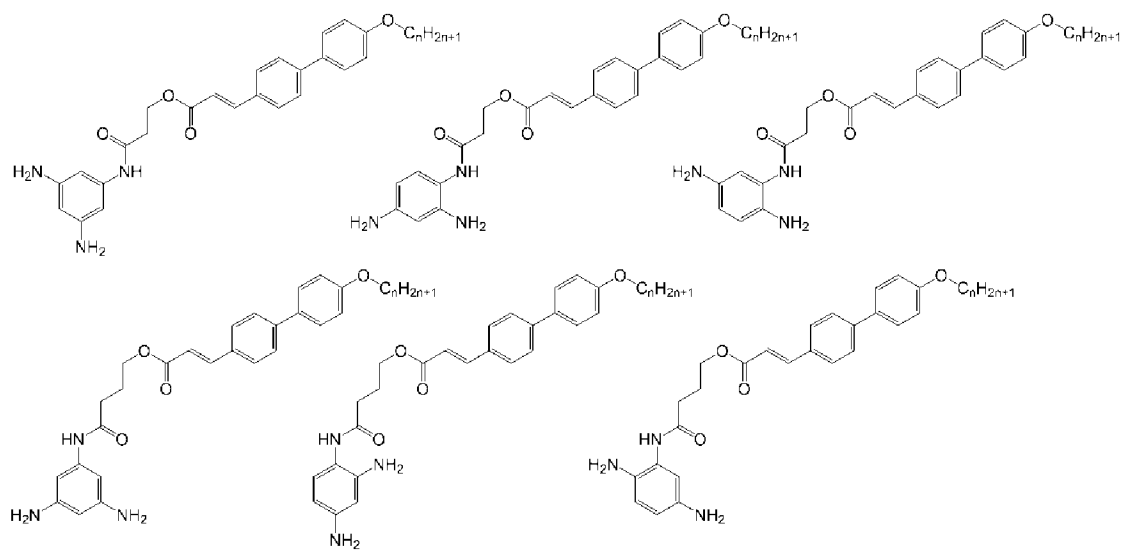


[0058]

[化23]

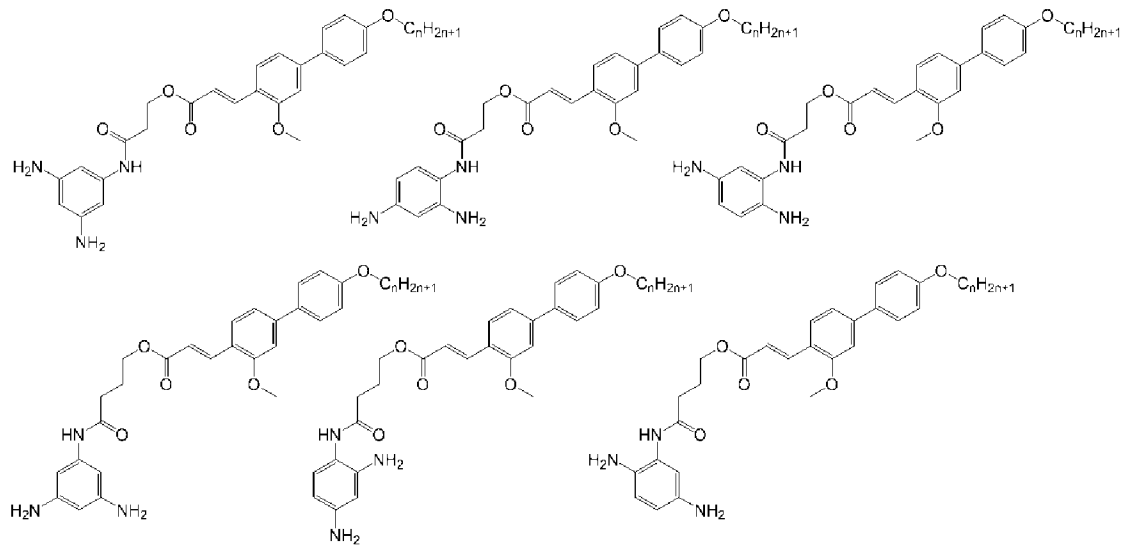


[0059] [化24]

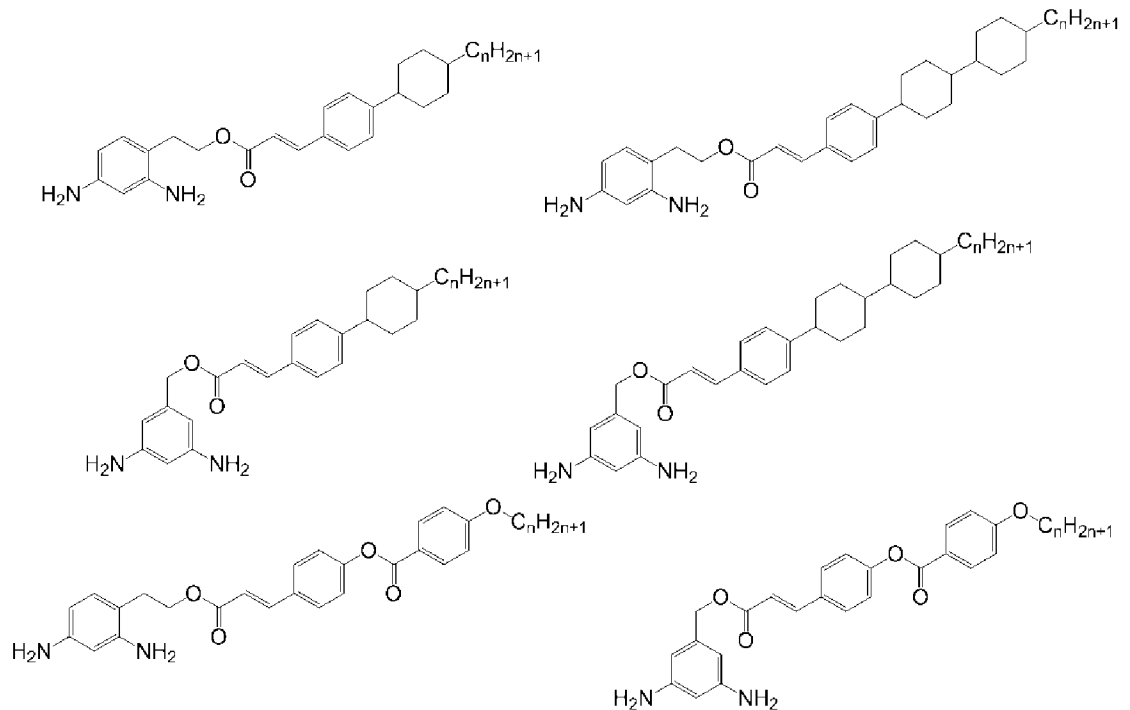


[0060]

[化25]



[0061] [化26]



[0062] 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 1 ~ 18 の整数を表す。

[0063] 本発明の液晶配向膜は、垂直配向性の液晶配向膜とすることができる。

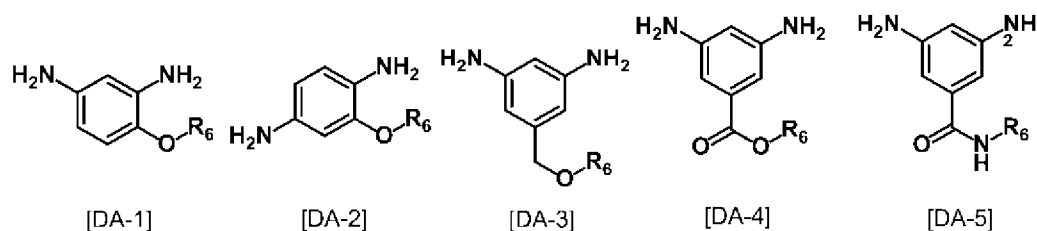
その形成に用いられる第1の重合体は、上述したように、ポリアミック酸及びそのポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群より

選ばれる少なくとも1つの重合体であることが好ましく、該ポリアミック酸は、側鎖型のジアミン化合物を含むジアミン成分から形成されたものであることが好ましい。

[0064] 上述した側鎖型のジアミン化合物とは、側鎖に、アルキル基、フッ素含有アルキル基、芳香環、脂肪族環、複素環及びそれらからなる大環状置換体のうちの少なくとも1種を有するジアミン化合物である。

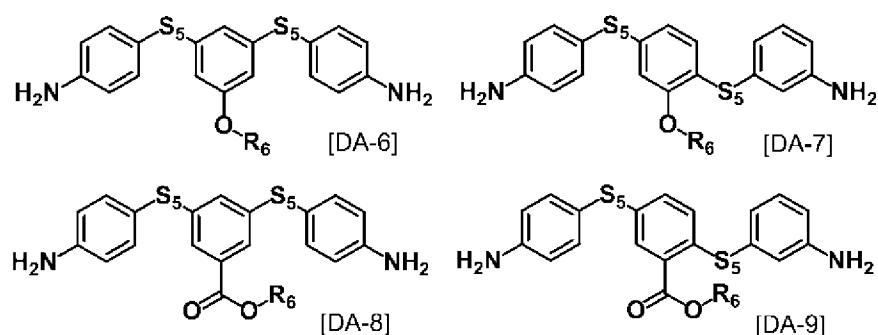
具体的には、下記の式[DA-1]～[DA-30]で示されるジアミン化合物を例示することができる。

[0065] [化27]



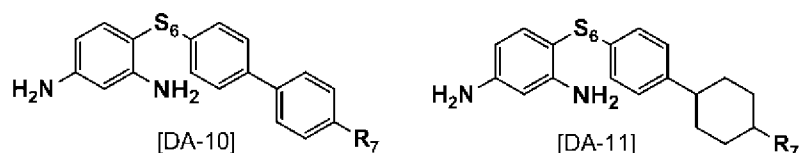
(R_6 は、炭素数1～22の、アルキル基又はフッ素含有アルキル基である。)

[0066] [化28]



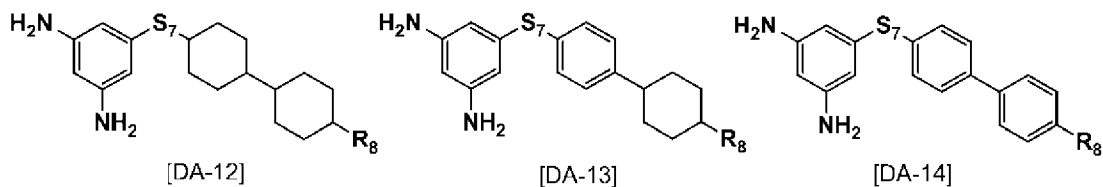
(複数ある S_5 は、それぞれ独立に、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、又は $-NH-$ であり、 R_6 は炭素数1～22の、アルキル基又はフッ素含有アルキル基である。)

[0067] [化29]



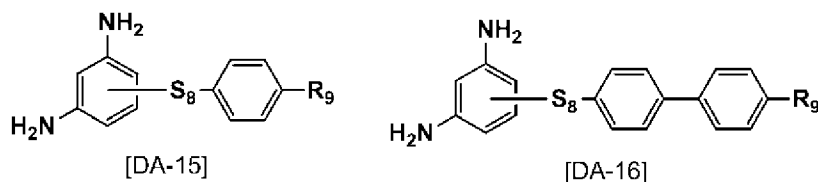
(S_6 は、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 、又は $-CH_2OCO-$ であり、 R_7 は炭素数1～22の、アルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシ基である。)

[0068] [化30]



(S_7 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、又は $-CH_2-$ であり、 R_8 は炭素数1～22の、アルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシ基である。)

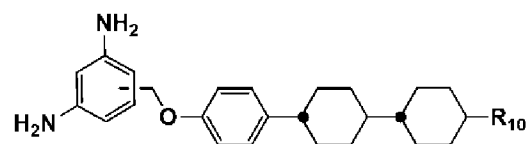
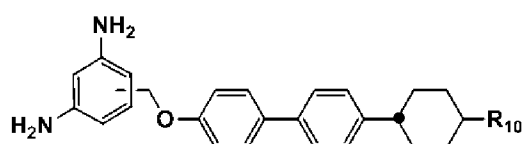
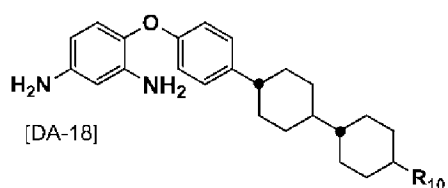
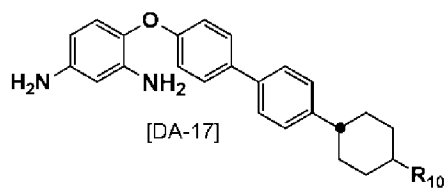
[0069] [化31]



(S_8 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、又は $-NH-$ であり、 R_9 はフッ素基、シアノ基、トリフルオロメタン基、ニトロ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基、又は水酸基である。)

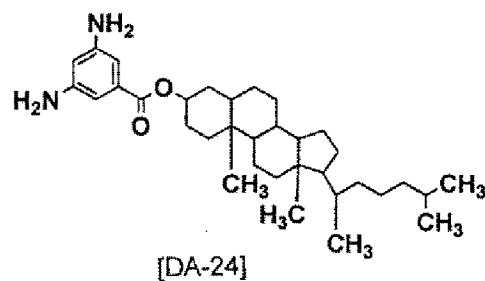
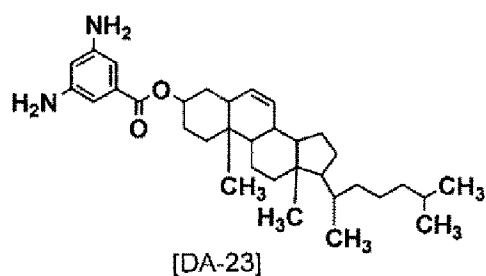
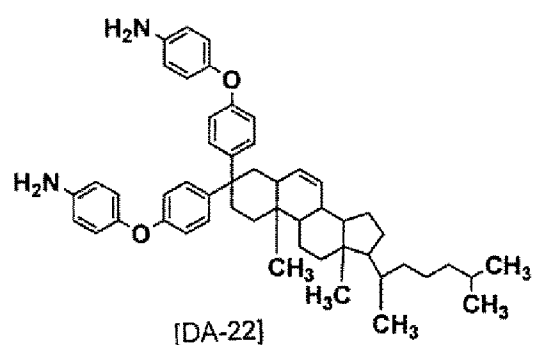
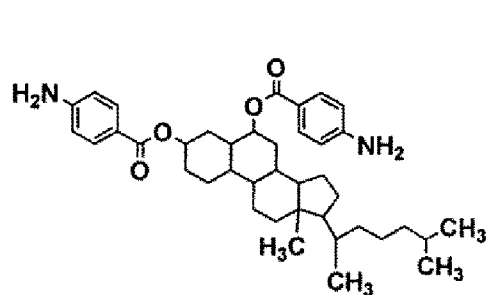
[0070]

[化32]



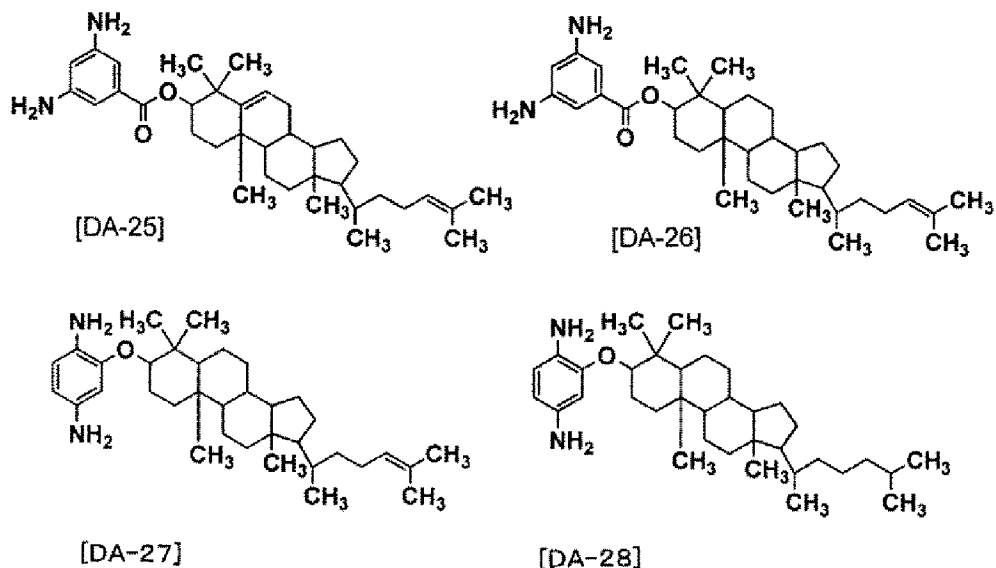
(R_{10} は炭素数3～12のアルキル基であり、1,4-シクロヘキシレンのシストランス異性は、それぞれトランス体である。)

[0071] [化33]

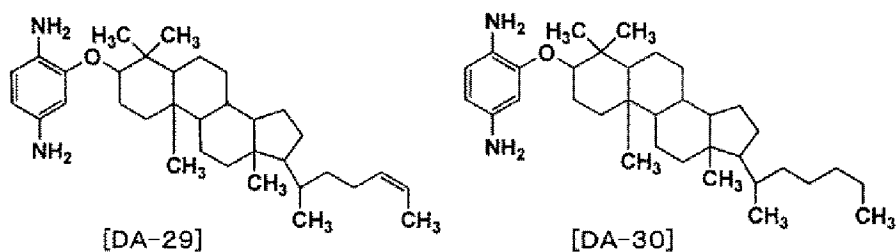


[0072]

[化34]



[0073] [化35]



[0074] 上述した光反応性基を有するジアミン化合物と同時に、垂直配向能を補う目的で、上記式 [DA-1] ~ [DA-30] のジアミン化合物を併用させることもできる。併用できるより好ましいジアミンとしては、電圧保持率や残留蓄積電圧などの点から、式 [DA-10] ~ [DA-30] が好ましく、さらに好ましくは式 [DA-10] ~ [DA-16] のジアミン化合物である。

これらの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、第1の重合体を形成するためのジアミン成分中、5~50モル%が好ましく、より好ましくは5~30モル%である。

[0075] 上述の第1の重合体として、好ましいポリアミック酸及びポリイミドの形成に好適なジアミン成分には、上述した光反応性基を有するジアミン化合物

や、側鎖型の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-脂肪族ジアミン類、複素環式ジアミン類、脂肪族ジアミン類等を挙げることができる。その具体例は、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-（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)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、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－脂肪族ジアミン類の例としては、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] [テトラカルボン酸二無水物1]

第1の重合体として好ましいポリアミック酸を得るための、上述したジアミン化合物と反応させるテトラカルボン酸二無水物は特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

[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、ビスクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、シス-3, 7-ジブチルシクロオクター-1, 5-ジエン

ー 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 1]

第1の重合体として好ましいポリアミック酸は、上述した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。

第1の重合体としてのポリアミック酸を得る方法は、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化合物との反応は、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。

[0085] テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物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。

[0086] 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、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール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-ヒドロキシー-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。

[0087] 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。

有機溶媒中の水分は、重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミック酸を加水分解させる原因となるので、使用する有機溶媒は、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。

[0088] 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良い。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良い。

[0089] 重合温度は、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の任意の温度を選択することができるが、好ましくは $-5 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 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 $1 \sim 50$ 質量%、より好ましくは $5 \sim 30$ 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。

[0090] 上述の重合反応においては、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 $0.8 \sim 1.2$ であることが好ましく、 $0.9 \sim 1.1$ 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。

[0091] [ポリイミド1]

第1の重合体として好ましいポリイミドは、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。

好ましいポリイミドとしては、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。

[0092] ポリアミック酸をイミド化させる方法としては、ポリアミック酸の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する触媒イミド化が挙げられる。

ポリアミック酸を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は、 $100 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120 \sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、イミド化反応により生成する水を系外に除きながら行う方法が好ましい。

[0093] 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、 $-20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 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 $0.5 \sim 30$ モル倍、好ましくは $2 \sim$

20モル倍であり、酸無水物の量は、アミック酸基の1～50モル倍、好ましくは3～30モル倍である。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] [ポリアミック酸エステル]

本発明の液晶配向剤の成分となる第1の重合体としては、上述したポリアミック酸やポリイミドの他、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。

[0097] 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化合物との反応や、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化合物を縮合剤、塩基などの存在下、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。

また、予め重合したポリアミック酸を、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。

[0098] 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化合物とを塩基と有機溶媒の存在下で、 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ において、30分間～24時間、好ましくは1～4時間反応させることによって合成することができる。

[0099] 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、かつ高分子量体を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、2～4モル倍であることが好ましく、2.5～3.5倍モルがより好ましい。

[0100] 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-(3-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。

[0101] 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0.1～1.0モル倍であることが好ましく、0.5～1.0倍モルがより好ましい。

[0102] 有機溶媒としては、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有機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有機溶媒は、できるだけ脱水されていることが好ましい。

[0103] 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、1～30質量%が好ましく、5～20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。

[0104] [ポリアミド]

上述した第1の重合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して合成することができる。

[0105] [重合体の回収]

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、重合体を沈殿させれば良い。沈殿に用いる貧溶媒としては、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン、水等を挙げることができる。

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。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2～10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。

[0106] 第1の重合体として含有される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。

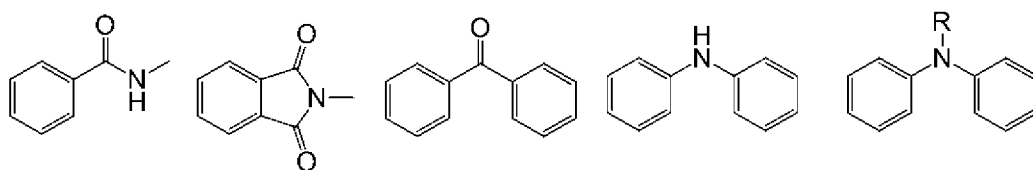
[0107] [250～380 nmの波長範囲に吸収極大を有する化合物及び第2の重合体]

かかる化合物及び第2の重合体は、波長範囲が250～380 nm、好ましくは280～360 nmの光に対して吸収極大を有する、シナモイル構造、フェノン構造及びジフェニルアミン構造からなる群から選ばれる少なく

とも1種の特定構造を有することが好ましく、特に、フェノン構造及びジフェニルアミン構造のうちの少なくとも1種の特定構造を有することがより好ましい。なお、本発明において、吸収極大を有するとは、本発明の重合体に用いるモノマー若しくはそのもののUV-visスペクトルを測定したときに、250～380nmの範囲に吸収極大波長を有していることを意味するものがある。

上記の特定構造の具体例としては、下記で表わされる化合物であることが好ましい。

[0108] [化36]



(Rは、炭素原子数1～5のアルキル基を表す。)

[0109] 特に、好ましい第2の重合体としては、ポリアミック酸及びそのポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群より選ばれる少なくとも1つの重合体であることが好ましい。そうすることで、耐熱性や電気的特性に優れた高信頼性の液晶配向膜を形成することができる。

[0110] ポリアミック酸は、上述したように、通常、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応によって得ることができる。

以下、第2の重合体として、好ましいポリアミック酸及びポリイミドの形成に用いることができるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物について説明する。

[0111] [ジアミン化合物2]

第2の重合体として、好ましいポリアミック酸及びポリイミドの形成に用いることができるジアミン化合物は、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-脂肪族ジアミン類、複素環式ジアミン類、脂肪族ジアミン類等を挙げることができる。これらのジアミン類は、後述するテトラカルボン酸二無水物との反応により、250～380nmの波長範

囲に吸収極大を有する重合体を形成するように、その組み合わせが選択されて用いられる。使用可能なジアミン化合物の具体例を挙げると、以下の通りである。

- [0112] 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。
- [0113] 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]ヘキサフルオロプロパン、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]

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

ービス〔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。

[0114] 芳香族－脂肪族ジアミン類の例としては、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。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] 上記したジアミン化合物の中で、特に、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン及び／又は4, 4'-ジアミノベンゾフェノンを選択し、ポリアミック酸及びポリイミドの形成に用いることが好ましい。形成されるポリアミック酸及びポリイミドにおいて、250～380 nmの波長範囲に、より高い吸収極大を有することができるためである。

[0118] [テトラカルボン酸二無水物2]

第2の重合体として好ましいポリアミック酸及びポリイミドの形成に用いることができるテトラカルボン酸二無水物は、特に限定されない。上述したジアミン化合物との反応により、250～380 nmの波長範囲に吸収極大を有する重合体を形成するように、その組み合わせが選択されて用いられる。使用可能なテトラカルボン酸二無水物の具体例を挙げると、以下の通りである。

[0119] 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-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。

[0120] 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。

[0121] 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、形成される重合体からなる液晶配向膜の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。

[0122] 上記したテトラカルボン酸二無水物の中で、特に、ピロメリット酸二無水物及び／又は3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水

物を選択し、ポリアミック酸及びポリイミドの形成に用いることが好ましい。形成されるポリアミック酸及びポリイミドにおいて、250～380 nmの波長範囲に、より高い吸収極大を有することができるためである。

[0123] [ポリアミック酸2及びポリイミド2]

第2の重合体として好ましいポリアミック酸は、上述した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。

第2の重合体としてのポリアミック酸を得る方法としては、公知の合成手法を用いることができる。例えば、上述した第1の重合体として、好ましいポリアミック酸を得る方法として説明したのと同様の方法により得ることができる。

[0124] また、第2の重合体として好ましいポリイミドは、得られ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。具体的には、上述した第1の重合体として、好ましいポリイミドを得る方法として説明したのと同様の方法で得ることができる。

[0125] 第2の重合体として好ましい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。

[0126] 第2の重合体として含有される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。

[0127] 本発明の液晶配向剤中のもう一つの成分である、250～380 nmの波長範囲に吸収極大を有する化合物としては、上述した第2の重合体の形成に好ましいとされたジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。より具体的には、ジアミン化合物として、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン等を挙げるこ

ができる。また、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'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。

[0128] 〔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、250～380 nmの波長範囲の光で反応する第1の重合体と、250～380 nmの波長範囲に吸収極大を有する化合物及び第2の重合体のうちの少なくとも1種とを含有して構成される。当該液晶配向剤は、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、樹脂成分とは、既に説明した第1の重合体及び第2の重合体等を含む樹脂成分である。

樹脂成分の含有量は、液晶配向剤の全量（100質量％）に対して、1～20質量％が好ましく、より好ましくは3～15質量％、特に好ましくは3～10質量％である。

[0129] 液晶配向剤において、前述の樹脂成分は、全てが第1の重合体か、あるいは第1の重合体及び第2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、0.5～15質量％、好ましくは1～10質量％である。

他の重合体としては、例えば、ポリアミック酸、ポリイミド等からなり、250～380 nmの波長範囲の光で反応することが無く、また、250～380 nmの波長範囲に吸収極大を有しない重合体等が挙げられる。

[0130] 液晶配向剤に用いる有機溶媒は、樹脂成分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。

[0131] N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラ

メチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、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-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。

[0132] 本発明の液晶配向剤は、第1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。

[0133] 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。

[0134] 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、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。

[0135] 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。

貧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5～80質量%であることが好ましく、より好ましくは20～60質量%である。

[0136] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

[0137] 具体的には、例えば、エフトップ（登録商標）301、EF303、EF

352（以上、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（以上、DIC社製）、フロラードFC430、FC431（以上、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（以上、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0.01～2質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

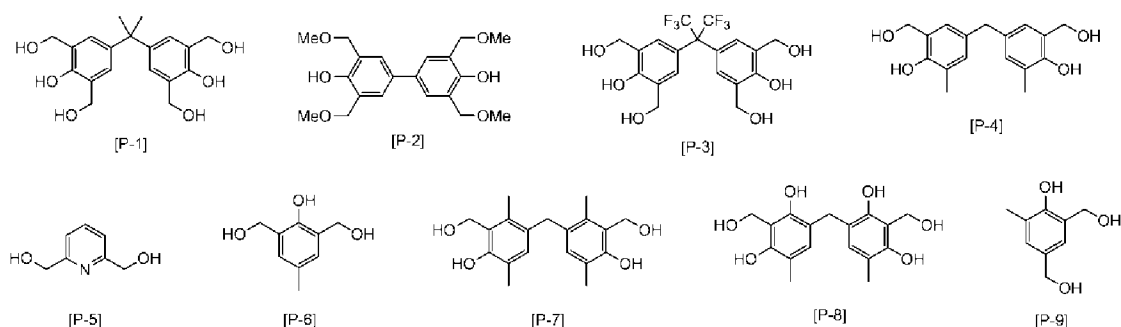
[0138] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、以下に示す官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物などが挙げられる。

[0139] 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。

[0140] さらに、基板と液晶配向膜の密着性の向上に加え、液晶表示素子を構成した時のバックライトによる電気特性の低下等を防ぐ目的で、以下のようなフェノプラスト系の添加剤を、液晶配向剤中に含有させても良い。具体的なフェノプラスト系添加剤を以下に示すが、この構造に限定されない。

[0141] [化37]



[0142] 基板との密着性を向上させる化合物を使用する場合、その使用量は、液晶配向剤に含有される樹脂成分の100質量部に対して0.1~30質量部であることが好ましく、より好ましくは1~20質量部である。使用量が0.1質量部未満であると密着性向上の効果は期待できず、30質量部より多くなると液晶の配向性が悪くなる場合がある。

[0143] 本発明の液晶配向剤には、上述したもの他、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。

[0144] <液晶配向膜及び液晶表示素子>

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、本発明の液晶配向膜を形成することができる。さらに、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。

[0145] 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。

[0146] 本発明の液晶配向膜の形成において、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。

[0147] 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、1～200分、好ましくは10～100分行い、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5～300nm、より好ましくは10～100nmである。

[0148] 液晶を水平配向や傾斜配向させる場合は、焼成後の塗膜を偏光紫外線照射で処理する。すなわち、光照射により光配向処理を行う。

尚、本発明の液晶配向膜は、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。

[0149] 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、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。例えば、垂直配向（VA）モードの液晶表示素子を提供することができる。

[0150] 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1～30 μ m、より好ましくは2～10 μ m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。

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、大画面で高精細の液晶テレビなど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が、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

実施例及び比較例で使用する主な化合物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)

CBD A : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

PMDA : ピロメリット酸無水物

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

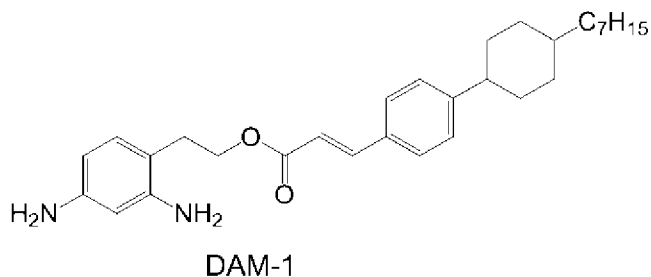
[0153] (ジアミン)

m-PDA : m-フェニレンジアミン

PCH : 1, 3-ジアミノ-4-[4-(4-ヘプチルシクロヘキシル)フェノキシ]ベンゼン

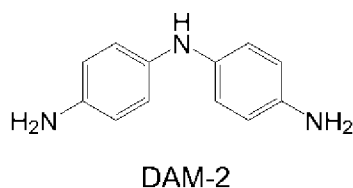
DAM-1 : (E)-2, 4-ジアミノフェネチル 3-(4-(4-ヘプチルシクロヘキシル)フェニル)アクリレート

[化38]



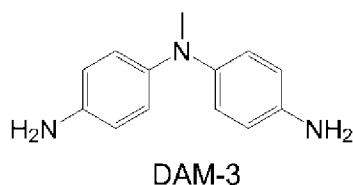
[0154] DAM-2 : N1-(4-アミノフェニル)ベンゼン-1, 4-ジアミン

[化39]



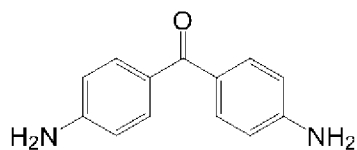
DAM-3 : N1-(4-アミノフェニル)-N1-メチルベンゼン-1, 4-ジアミン

[化40]



[0155] DAM-4 : 4, 4'-ジアミノベンゾフェノン

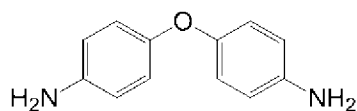
[化41]



DAM-4

DAM-5 : 4,4'-オキシジアニリン

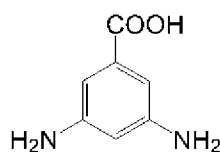
[化42]



DAM-5

[0156] DAM-6 : 3,5-ジアミノ安息香酸

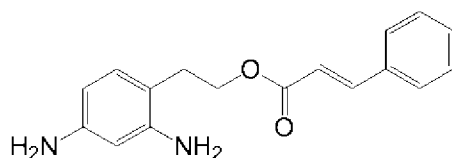
[化43]



DAM-6

[0157] DAM-7 : 2,4-ジアミノフェネチルシンナメート

[化44]



DAM-7

[0158] (有機溶媒)

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

BCS : ブチルセロソルブ

[0159] [分子量測定]

合成例におけるポリイミドの分子量は、センシュエ科学社製 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：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（リットル）、リン酸・無水結晶（オーリン酸）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、及び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、及び1000）。

[0160] <合成例1>

CBDA（2.499g、12.74mmol）、及びDAM-1（6.015g、13.0mmol）をNMP（48.24g）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（42.57g）、及びBC（42.57g）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、ポリアミック酸溶液（A1）を得た。含有されるポリアミック酸の数平均分子量は9000であり、重量平均分子量は28000であった。尚、得られたポリアミック酸溶液（A1）は、垂直配向性の液晶配向膜の形成が可能であって、液晶配向剤としての使用が可能であり、後述する比較例1においては、液晶配向剤（A1）として用いられる。

[0161] <合成例2>

BODA（1.626g、6.24mmol）、及びDAM-1（6.015g、13.0mmol）をNMP（37.68g）中で混合し、80℃で5時間反応させた後、CBDA（1.224g、6.24mmol）とNMP（12.56g）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（58.0 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（3.91 g）、及びピリジン（2.02 g）を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール（530 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℃で減圧乾燥してポリイミド粉末（B）を得た。このポリイミドのイミド化率は50％であり、数平均分子量は11000であり、重量平均分子量は31000であった。

[0162] 得られたポリイミド粉末（B）（6.0 g）にNMP（29.3 g）を加え、70℃にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にNMP（34.7 g）、及びBC（30.0 g）を加え、攪拌することによりポリイミド溶液（B1）を得た。尚、得られたポリイミド溶液（B1）は、垂直配向性の液晶配向膜の形成が可能であって、液晶配向剤としての使用が可能であり、後述する比較例2においては、液晶配向剤（B1）として用いられる。

[0163] <合成例3>

CBDA（2.447 g、12.48 mmol）、及びDAM-2（2.59 g、13.0 mmol）をNMP（28.55 g）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（25.19 g）、及びBC（25.19 g）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、ポリアミック酸溶液（C1）を得た。含有されるポリアミック酸の数平均分子量は8700であり、重量平均分子量は18000であった。

[0164] 次に、合成例1で得られたポリアミック酸溶液（A1）（2.0 g）と、このポリアミック酸溶液（C1）（8.0 g）とを室温で3時間混合し、垂直配向性の液晶配向膜の形成が可能な液晶配向剤（C2）を調製した。

また、合成例2で得られたポリイミド溶液（B1）（2.0 g）と、このポリアミック酸溶液（C1）（8.0 g）とを室温で3時間混合し、垂直配向性の液晶配向膜の形成が可能な液晶配向剤（C3）を調製した。

[0165] <合成例4>

CBDA (2.447 g、12.48 mmol)、及びDAM-3 (2.773 g、13.0 mmol)をNMP (29.58 g)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 (26.1 g)、及びBC (26.1 g)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、ポリアミック酸溶液(D1)を得た。含有されるポリアミック酸の数平均分子量は9100であり、重量平均分子量は19000であった。

次いで、合成例1で得られたポリアミック酸溶液(A1) (2.0 g)と、このポリアミック酸溶液(D1) (8.0 g)とを室温で3時間混合し、垂直配向性の液晶配向膜の形成が可能な液晶配向剤(D2)を調製した。

[0166] <合成例5>

CBDA (2.447 g、12.48 mmol)、及びDAM-4 (2.759 g、13.0 mmol)をNMP (29.5 g)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 (26.0 g)、及びBC (26.0 g)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、ポリアミック酸溶液(E1)を得た。含有されるポリアミック酸の数平均分子量は10500であり、重量平均分子量は26000であった。

次いで、合成例1で得られたポリアミック酸溶液(A1) (2.0 g)と、このポリアミック酸溶液(E1) (8.0 g)を室温で3時間混合し、垂直配向性の液晶配向膜の形成が可能な液晶配向剤(E2)を調製した。

[0167] <合成例6>

CBDA (2.498 g、12.74 mmol)、及びDAM-7 (3.670 g、13.0 mmol)をNMP (34.96 g)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 (30.84 g)、及びBC (30.84 g)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、ポリアミック酸溶液(F1)を得た。含有されるポリアミック酸の数平均分子量は10800であり、重量平

均分子量は23000であった。

次いで、合成例1で得られた液晶配向剤(A1)(2.0g)とポリアミック酸溶液(F1)(8.0g)とを室温で3時間混合し、垂直配向性の液晶配向膜の形成が可能な液晶配向剤(F2)を調製した。

[0168] <合成例7>

BODA(2.439g、9.75mmol)、DAM-2(1.295g、6.5mmol)、m-PDA(0.422g、3.9mmol)、及びPCH(0.990g、2.6mmol)をNMP(16.1g)中で混合し、80℃で5時間反応させた後、CBDA(0.535g、2.7mmol)とNMP(8.05g)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(36.0g)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(6.31g)、及びピリジン(1.95g)を加え、100℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(350ml)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℃で減圧乾燥して、ポリイミド粉末(G)を得た。このポリイミドのイミド化率は76%であり、数平均分子量は14000であり、重量平均分子量は46000であった。

[0169] 得られたポリイミド粉末(G)(3.0g)にNMP(14.6g)を加え、70℃にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にNMP(17.4g)、及びBC(15.0g)を加え、攪拌することによりポリイミド溶液(G1)を得た。

次いで、合成例1で得られたポリアミック酸溶液(A1)(2.0g)と、このポリイミド溶液(G1)(8.0g)とを室温で3時間混合し、垂直配向性の液晶配向膜の形成が可能な液晶配向剤(G2)を調製した。

[0170] <比較合成例1>

CBDA(2.447g、12.48mmol)、及びDAM-5(2.603g、13.0mmol)をNMP(28.62g)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（22.38g）、及びBC（22.38g）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、ポリアミック酸溶液（H1）を得た。含有されるポリアミック酸の数平均分子量は11000であり、重量平均分子量は29000であった。

次いで、合成例1で得られたポリアミック酸溶液（A1）（2.0g）と、ポリアミック酸溶液（H1）（8.0g）とを室温で3時間混合し、垂直配向性の液晶配向膜の形成が可能な液晶配向剤（H2）を調製した。

[0171] <比較合成例2>

CBDA（2.498g、12.74mmol）、及びDAM-6（1.978g、13.0mmol）をNMP（25.37g）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（22.38g）、及びBC（22.38g）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、ポリアミック酸溶液（I1）を得た。含有されるポリアミック酸の数平均分子量は11000であり、重量平均分子量は28000であった。

次いで、合成例1で得られたポリアミック酸溶液（A1）（2.0g）と、このポリアミック酸溶液（I1）（8.0g）とを室温で3時間混合し、垂直配向性の液晶配向膜の形成が可能な液晶配向剤（I2）を調製した。

[0172] <実施例1>

合成例3で得られた液晶配向剤（C2）を用いて、下記に示すような手順で液晶セルの作製を行った。

[0173] [液晶セルの作製]

合成例3で得られた液晶配向剤（C2）を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極形成面にスピコートし、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50nmの液晶配向膜を形成した。

[0174] この基板に対して、照射強度11.0mW/cmの313nmの直線偏光UV（紫外線）を20mJ照射した。入射光線の方法は基板法線方向に対して

40° 傾斜させた。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を通した後、313nmの偏光板を通すことで調整した。

[0175] 上記の製造方法による基板を2枚用意し、一方の基板の液晶配向膜上に6μmのビーズスペーサを散布した後、その上からシール剤を印刷した。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（協立化学社製、XN-1500T）を熱硬化させた。こうして作製された空セルに、誘電異方性が負であるネガ型液晶（メルク社製、MLC-6608）を減圧注入法によって注入し、垂直配向型の液晶セルを作製した。

[0176] 同様の製造方法により、液晶配向膜の膜厚が、70nm、100nm、120nm、150nm、及び200nmとそれぞれ異なる以外は、同様の構造の5種類の垂直配向型の液晶セルを作製し、以下の評価に使用した。

[0177] [プレチルト角の評価]

作製された各液晶セルを用い、液晶のプレチルト角を測定した。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。測定結果は、表1にまとめて示した。

[0178] <実施例2>

液晶配向剤（C2）を液晶配向剤（C3）に変更した以外は、実施例1と同様の方法に従い、6種類の液晶セルを作製し、それぞれについてプレチルト角の測定を行なった。

[0179] <実施例3>

液晶配向剤（C2）を液晶配向剤（D2）に変更した以外は、実施例1と同様の方法に従い、6種類の液晶セルを作製し、それぞれについてプレチルト角の測定を行なった。

[0180] <実施例4>

液晶配向剤（C2）を液晶配向剤（E2）に変更した以外は、実施例1と

同様の方法に従い、6種類の液晶セルを作製し、それぞれについてプレチルト角の測定を行なった。

[0181] <実施例 5>

液晶配向剤 (C 2) を液晶配向剤 (F 2) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法に従い、6種類の液晶セルを作製し、それぞれについてプレチルト角の測定を行なった。

[0182] <実施例 6>

液晶配向剤 (C 2) を液晶配向剤 (G 2) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法に従い、6種類の液晶セルを作製し、それぞれについてプレチルト角の測定を行なった。

[0183] <比較例 1>

ポリアミック酸溶液 (A 1) を液晶配向剤 (A 1) として用い、液晶配向剤 (C 2) をその液晶配向剤 (A 1) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法に従い、6種類の液晶セルを作製し、それぞれについてプレチルト角の測定を行なった。

[0184] <比較例 2>

ポリイミド溶液 (B 1) を液晶配向剤 (B 1) として用い、液晶配向剤 (C 2) を液晶配向剤 (B 1) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法に従い、6種類の液晶セルを作製し、それぞれについてプレチルト角の測定を行なった。

[0185] <比較例 3>

液晶配向剤 (C 2) を液晶配向剤 (H 2) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法に従い、6種類の液晶セルを作製し、それぞれについてプレチルト角の測定を行なった。

[0186] <比較例 4>

液晶配向剤 (C 2) を液晶配向剤 (I 2) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法に従い、6種類の液晶セルを作製し、それぞれについてプレチルト角の測定を行なった。

[0187] 実施例 1 ～ 6 の各液晶セルのプレチルト角の測定結果は、表 1 にまとめて示した。また、比較例 1 ～ 4 の各液晶セルのプレチルト角の測定結果は、表 2 にまとめて示した。

表 1 及び 2 においては、実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 4 のそれぞれについて、液晶配向膜の膜厚によるプレチルト角の変化量 ($\Delta \phi$ (度)) を記載した。

$\Delta \phi$ は、実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 4 のそれぞれにおいて、液晶配向膜の膜厚の異なる 6 種類の液晶セルのプレチルト角を比較し、最大プレチルト角と最小プレチルト角を求め、その差として評価された値である。

[0188]

[表1]

	液晶配向剤	液晶配向膜 の膜厚 (nm)	プレチルト角 (度)	$\Delta\phi$ (度)
実施例 1	C 2	50	89.23	0.29
		70	88.99	
		100	88.94	
		120	89.16	
		150	89.23	
		200	89.05	
実施例 2	C 3	50	88.72	0.31
		70	88.52	
		100	88.41	
		120	88.46	
		150	88.59	
		200	88.41	
実施例 3	D 2	50	89.32	0.27
		70	89.09	
		100	89.05	
		120	89.19	
		150	89.25	
		200	89.10	
実施例 4	E 2	50	89.16	0.26
		70	88.93	
		100	88.90	
		120	89.02	
		150	89.13	
		200	88.86	
実施例 5	F 2	50	89.25	0.28
		70	89.13	
		100	88.97	
		120	89.04	
		150	89.23	
		200	89.00	
実施例 6	G 2	50	89.20	0.21
		70	88.99	
		100	88.99	
		120	89.16	
		150	89.23	
		200	89.05	

[0189]

[表2]

	液晶配向剤	液晶配向膜 の膜厚 (nm)	プレチルト角 (度)	$\Delta\phi$ (度)
比較例 1	A 1	50	89.39	0.76
		70	89.08	
		100	88.63	
		120	89.25	
		150	89.32	
		200	88.75	
比較例 2	B 1	50	89.52	0.65
		70	89.29	
		100	88.87	
		120	89.18	
		150	89.41	
		200	88.98	
比較例 3	H 2	50	89.51	0.69
		70	89.10	
		100	88.82	
		120	89.13	
		150	89.44	
		200	88.86	
比較例 4	I 2	50	89.41	0.70
		70	89.19	
		100	88.71	
		120	89.07	
		150	89.37	
		200	88.82	

[0190] 図1は、液晶セルの配向膜の膜厚とプレチルト角の関係を示すグラフである。

[0191] 図1では、液晶セルの液晶配向膜の膜厚を変化させることによって、液晶のプレチルト角が変動する現象を、実施例6と比較例4との結果を比較して示している。

[0192] 表2及び図1の比較例4において示されるように、従来技術に対応する、光配向処理された垂直配向性の液晶配向膜は、その膜厚が変化することで、液晶セルの液晶のプレチルト角が大きく変化することがわかる。これは液晶配向膜と基板との界面で、光配向処理時のUV（紫外線）が反射し、液晶配向膜の表面で干渉していることを意味する。

また、表1及び図1中の実施例6のグラフにおいて示されるように、液晶

配向膜に紫外領域に吸収を持つような材料を混合（ブレンド）することで、液晶配向膜の膜厚によるプレチルト角の変化が抑えられていることがわかる。その理由は、混在した材料が反射光を吸収することで、配向膜表面での光の干渉が抑えているためである。

[0193] <実施例 7>

次に、実施例 1～6 及び比較例 1～4 でプレチルト角の測定された、液晶配向膜の膜厚が 100 nm の液晶セルを用い、該液晶セルを液晶パネル用のバックライト上に置き、バックライトからの光を照射しながら 300 時間のエージングを行った。その後、各液晶セルについて、上記と同様にプレチルト角を測定し、エージング前後でのプレチルト角の変化 ($\Delta \theta$) を評価した。評価結果は、表 3 にまとめて示した。

尚、表 3 中、エージング前の液晶セルのプレチルト角を「プレチルト角 1」として示し、エージング後のプレチルト角を「プレチルト角 2」として示した。

[0194] [表3]

	液晶配向剤	膜厚 (nm)	プレチルト角 1 (度)	プレチルト角 2 (度)	$\Delta \theta$ (deg.)
実施例 1	C 2	100	88.94	88.98	0.04
実施例 2	C 3		88.41	88.48	0.07
実施例 3	D 2		89.05	89.10	0.05
実施例 4	E 2		88.90	88.93	0.03
実施例 5	F 2		88.97	89.02	0.07
実施例 6	G 2		88.99	89.00	0.01
比較例 1	A 1		88.63	88.83	0.20
比較例 2	B 1		88.87	89.02	0.15
比較例 3	H 2		88.82	89.03	0.21
比較例 4	I 2		88.71	88.89	0.18

[0195] 表 3 の評価結果から、比較例 1～4 では、バックライト光の影響により、エージングの前後で、プレチルト角が高い値へと大きく変化することがわかった。これは配向処理時の偏光 UV で反応できなかった未反応の光反応性基が、バックライト光によって徐々に光反応を起こし、その結果、液晶配向膜表面の異方性が徐々に低下しているためであると解される。

[0196] 一方、実施例 1 ～ 6 の紫外領域に吸収を有する材料をブレンドした液晶配向剤を用いた液晶セルでは、バックライト光によるプレチルト角の変化が抑制されていることが確認された。これは液晶配向剤にブレンドされた紫外領域に吸収を有する材料が、バックライトから発生する紫外線を吸収し、その結果、配向制御能に関与する未反応の光反応性基が反応しにくくなった効果を示すものと解される。

産業上の利用可能性

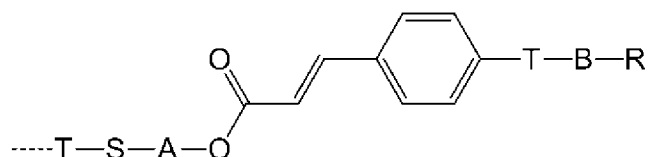
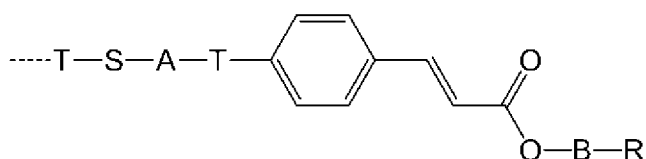
[0197] 本発明の液晶配向剤を用いて形成され、光配向処理が可能な液晶配向膜を有する液晶表示素子は、高生産性での製造が可能であり、優れた表示特性を有することから、大型の液晶 TV や、高精細な画像を表示するスマートフォン等の携帯用情報端末用の表示素子として好適に用いることができる。

[0198] なお、2012 年 8 月 21 日に出願された日本特許出願 2012-182104 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] 250～380 nmの波長範囲の光で反応する第1の重合体と、
250～380 nmの波長範囲に吸収極大を有する化合物及び第2の重合体のうちの少なくとも1種と、を含有することを特徴とする液晶配向剤。
- [請求項2] 前記化合物及び第2の重合体のうちの少なくとも1種の含有量が、前記第1の重合体と併せた合計の含有量の3～80質量%である、請求項1に記載の液晶配向剤。
- [請求項3] 前記第1の重合体は、前記光に反応する光反応性基を有し、該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より選択された少なくとも1種の構造である、請求項1又は2に記載の液晶配向剤。
- [請求項4] 前記光反応性基が、下記の側鎖構造のうちのいずれかを含み、請求項3に記載の液晶配向剤。

[化1]



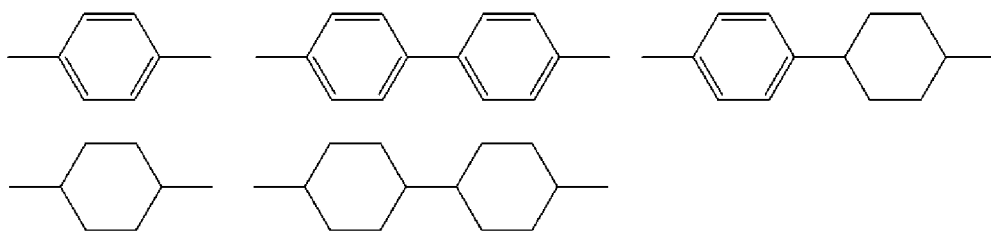
(破線は重合体の主鎖への結合基を表す。)

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き換わっていてもよい）、又は炭素原子数1～10アルコキシル基（ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置き換わっていてもよい。）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環構造を表

す。

[化2]



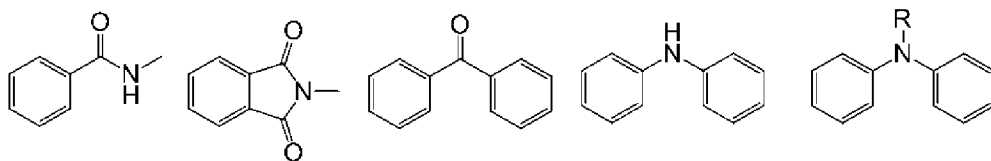
Tは、それぞれ独立に、単結合、エーテル、エステル、アミド又はケトン結合を表す。Sは、単結合又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。

ただし、SとAが共に単結合の場合、酸素原子は隣り合うことはない。)

[請求項5] 前記化合物及び前記第2の重合体は、フェノン構造及びジフェニルアミン構造のうちの少なくとも1種の特定構造を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

[請求項6] 前記特定構造が、下記式の構造である、請求項5に記載の液晶配向剤。

[化3]



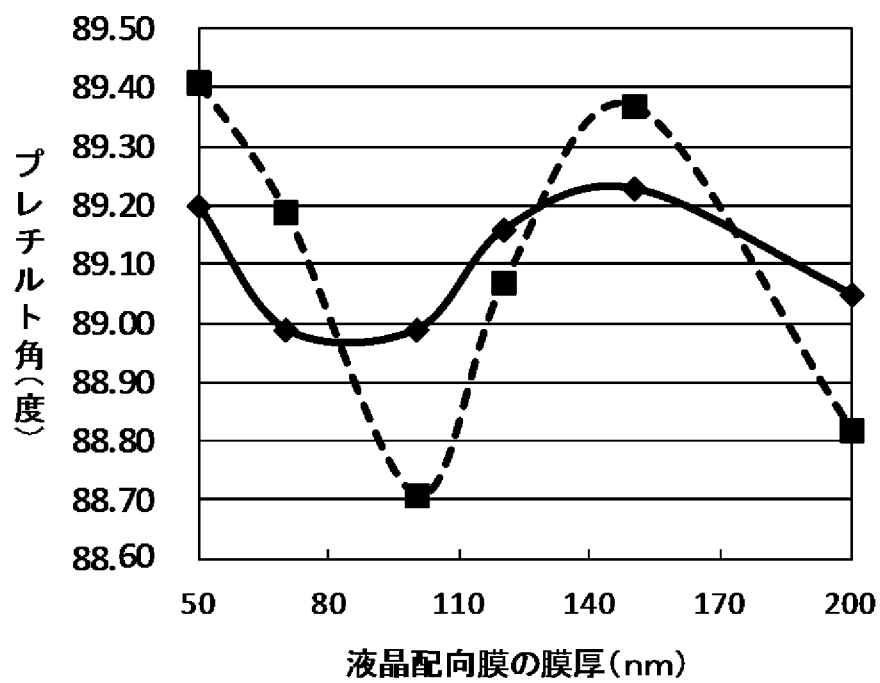
(Rは、炭素原子数1～5のアルキル基を表す。)

[請求項7] 前記第1の重合体が、ポリアミック酸及び該ポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群より選ばれる少なくとも1つの重合体である、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] 前記第2の重合体を含有し、該第2の重合体が、ポリアミック酸及び該ポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群より選ばれる少なくとも1つの重合体である、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塗布し、乾燥し、焼成して得られることを特徴とする液晶配向膜。
- [請求項10] 前記焼成の温度が、50～300℃である、請求項9に記載の液晶配向膜。
- [請求項11] 焼成後の膜厚が、5～300nmである、請求項9又は10に記載の液晶配向膜。
- [請求項12] 請求項9～11のいずれか1項に記載の液晶配向膜を有することを特徴とする液晶表示素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071931

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, C09K19/56

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	JP 2001-166307 A (Sharp Corp.), 22 June 2001 (22.06.2001), paragraphs [0013], [0014], [0023], [0034] to [0036], [0042], [0045], [0064], [0067] (Family: none)	1-3, 5-7, 9, 11, 12 4, 8, 10
Y		
Y	JP 2011-100099 A (JSR Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), paragraphs [0023] to [0032], [0077] to [0136] & CN 102031122 A & KR 10-2011-0037839 A & TW 201125925 A	4, 8, 10 1-3, 5-7, 9, 11, 12
A		



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

23 October, 2013 (23.10.13)

Date of mailing of the international search report

05 November, 2013 (05.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071931

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2011/098461 A1 (ROLIC AG), 18 August 2011 (18.08.2011), page 1, lines 1 to 35; page 20, line 12 to page 22, line 6; page 41, line 39 to page 42, line 11 & US 2012/0316317 A1 & EP 2534191 A1 & CN 102753605 A & KR 10-2012-0125541 A & TW 201141911 A & JP 2013-519744 A	4, 8, 10 1-3, 5-7, 9, 11, 12
Y A	JP 9-080440 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 March 1997 (28.03.1997), paragraphs [0008], [0010], [0042] to [0044] (Family: none)	8, 10 1-7, 9, 11, 12
A	JP 4052307 B2 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 February 2008 (27.02.2008), paragraphs [0007], [0008] & WO 2004/021076 A1 & US 2006/0051525 A1 & AU 2003261810 A1 & KR 10-2005-0057043 A & CN 1678951 A & TW I276899 B	1-12
A	JP 2012-093642 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 17 May 2012 (17.05.2012), paragraphs [0027] to [0029] (Family: none)	1-12

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, C09K19/56			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6年 1 9 7 1－2 0 1 3年 1 9 9 6－2 0 1 3年 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	JP 2001-166307 A（シャープ株式会社） 2001.06.22, 【0013】, 【0014】, 【0023】, 【0034】－【0036】, 【0042】, 【0045】, 【0064】, 【0067】（ファミリーなし）		1-3, 5-7, 9, 11, 12
Y			4, 8, 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 2 3 . 1 0 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 0 5 . 1 1 . 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1 0 0－8 9 1 5 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） 清水 靖記 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 2 5 5	2 L 3 6 0 5

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
Y A	JP 2011-100099 A (J S R株式会社) 2011.05.19, 【0023】 - 【0032】, 【0077】 - 【0136】 & CN 102031122 A & KR 10-2011-0037839 A & TW 201125925 A	4, 8, 10 1-3, 5-7, 9, 11, 12
Y A	WO 2011/098461 A1 (ROLIC AG) 2011.08.18, 第1頁第1-35行, 第20頁第12行-第22頁第6行, 第41頁第39行-第42頁第11行 & US 2012/0316317 A1 & EP 2534191 A1 & CN 102753605 A & KR 10-2012-0125541 A & TW 201141911 A & JP 2013-519744 A	4, 8, 10 1-3, 5-7, 9, 11, 12
Y A	JP 9-080440 A (日本合成ゴム株式会社) 1997.03.28, 【0008】, 【0010】, 【0042】 - 【0044】 (ファミリーなし)	8, 10 1-7, 9, 11, 12
A	JP 4052307 B2 (日産化学工業株式会社) 2008.02.27, 【0007】, 【0008】 & WO 2004/021076 A1 & US 2006/0051525 A1 & AU 2003261810 A1 & KR 10-2005-0057043 A & CN 1678951 A & TW I276899 B	1-12
A	JP 2012-093642 A (日産化学工業株式会社) 2012.05.17, 【0027】 - 【0029】 (ファミリーなし)	1-12