

(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  
2018年4月26日(26.04.2018)



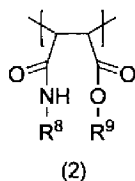
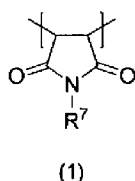
(10) 国際公開番号

WO 2018/074547 A1

- (51) 国際特許分類:  
*G02F 1/1337* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037833
- (22) 国際出願日: 2017年10月19日(19.10.2017)
- (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 2016-206306 2016年10月20日(20.10.2016) JP  
特願 2017-091427 2017年5月1日(01.05.2017) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村上 嘉崇(MURAKAMI, Yoshitaka);  
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤賢一(ITU, Ken-ichi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 敬(OKADA, Takashi);
- 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山 田 強 (YAMADA, Tsuyoshi);  
〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号 第一はせ川ビル6階 Aichi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶素子



(57) Abstract: A liquid crystal aligning agent which contains a polymer (A) and a polymer (B). Polymer (A): A polymer which has at least one structural unit U1 selected from the group consisting of structural units represented by formula (1) and structural units represented by formula (2), and a structural unit U2 derived from at least one monomer selected from the group consisting of styrene monomers and (meth)acrylic monomers. Polymer (B): At least one polymer selected from the group consisting of polyamic acids, polyamic acid esters and polyimides. In the formulae,  $R^7$  represents a monovalent organic group having one or more carbon atoms;  $R^8$  represents a monovalent organic group having one or more carbon atoms; and  $R^9$  represents a hydrogen atom or a monovalent organic group having one or more carbon atoms.

(57) 要約: (A) 重合体と、(B) 重合体と、を含有する液晶配向剤。  
(A): 式(1)で表される構造単位及び式(2)で表される構造単位よりなる群から選ばれる少なくとも一種の構造単位U1と、スチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体由来の構造単位U2と、を有する重合体。  
(B): ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体。式中、 $R^7$ は炭素数1以上の1価の有機基であり、 $R^8$ は炭素数1以上の1価の有機基であり、 $R^9$ は水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基である。

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：

- 一 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素子

### 関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2016年10月20日に出願された日本出願番号2016-206306号、及び2017年5月1日に出願された日本出願番号2017-091427号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

### 技術分野

[0002] 本開示は、液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶素子に関する。

### 背景技術

[0003] 液晶素子としては、TN (Twisted Nematic) 型、STN (Super Twisted Nematic) 型などに代表される、正の誘電異方性を有するネマチック液晶を用いる水平配向モードの液晶素子や、負の誘電異方性を有するネマチック液晶を用いる垂直（ホメオトロピック）配向モードのVA (Vertical Alignment) 型の液晶素子など、各種液晶素子が知られている。これら液晶素子は、液晶分子を一定の方向に配向させる機能を有する液晶配向膜を具備している。

[0004] 一般に、液晶配向膜は、重合体成分が有機溶媒に溶解されてなる液晶配向剤を基板に塗布し、加熱することにより形成される。液晶配向剤の重合体成分としては、機械的強度や液晶配向性、液晶との親和性に優れていることから、ポリアミック酸や可溶性ポリイミドが一般に使用されている。

[0005] 液晶配向剤によって形成された高分子薄膜に液晶配向能を付与する方法として、ラビング法に代わる技術として光配向法が提案されている。光配向法は、基板上に形成した感放射線性の有機薄膜に対し、偏光又は非偏光の放射線を照射することによって膜に異方性を与え、これにより液晶の配向を制御する方法である。この方法によれば、従来のラビング法に比べて、工程内での埃や静電気の発生を抑制することができ、表示不良の発生や歩留まりの低下を抑制することが可能である。また、基板上に形成された有機薄膜に対し

て、液晶配向能を均一に付与できるといったメリットもある。

[0006] 光配向法によって液晶配向膜を形成するための液晶配向剤としては、従来、種々の重合体組成物が提案されている。その一つとして、例えば、ポリアミック酸や可溶性ポリイミドとは異なる主骨格からなる重合体を用いた光配向用の液晶配向剤がある（例えば、特許文献1や特許文献2参照）。特許文献1には、ポリ（マレイミド）、ポリ（マレイミドースチレン）を主鎖とし、側鎖に感光性基が導入された第1高分子と、側鎖に長鎖アルキル基を有する第2高分子とを含む光配向性組成物が開示されている。また、特許文献2には、スチレン骨格を主鎖とし桂皮酸構造を側鎖に有する構造単位と、マレイミド骨格を主鎖とし桂皮酸構造を側鎖に有する構造単位とを有する共重合体を含む液晶配向剤が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特許第2962473号公報

特許文献2：特許第3612308号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 液晶配向膜を形成する際に高温での加熱が必要になると、基板の材料が制約され、例えば液晶素子の基板としてフィルム基材を適用することが制限されることがある。また、カラー液晶表示素子において、カラーフィルタ用の着色剤として用いられる染料は熱に比較的弱く、膜形成時の加熱を高温で行う必要がある場合には、染料の使用が制限されることがある。こうした問題に対し近年では、液晶配向剤の溶剤成分として低沸点溶剤を使用することが求められることがある。しかしながら、液晶配向剤の重合体成分に対する溶解性が十分に高く沸点が十分に低い溶剤は限られているのが実情である。また、重合体成分が溶剤に均一に溶解されないと、基板上に形成した液晶配向膜に塗布ムラ（膜厚ムラ）やピンホールが生じたり、塗布領域の端部におい

て直線性を確保できなかつたり平坦面とならなかつたりすることが懸念される。この場合、製品歩留まりが低下したり、液晶配向性や電気特性等の表示性能に影響が及んだりするおそれがある。

[0009] そこで、液晶配向剤の重合体成分としては、低沸点溶剤に対しても高溶解性を示すことにより液晶配向剤とした場合に基板に対して良好な塗布性を示し、かつ液晶配向性及び電気特性に優れた新たな材料が求められている。特に近年では、大画面で高精細な液晶テレビが主体となり、またスマートフォンやタブレットPC等といった小型の表示端末の普及が進み、液晶パネルに対する高品質化の要求は更に高まりつつある。そのため、優れた表示品位を確保することが重要である。

[0010] 本開示は上記事情に鑑みてなされたものであり、その一つの目的は、基板に対する塗布性が良好であり、かつ液晶配向性及び電圧保持率に優れた液晶素子を得ることができる液晶配向剤を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

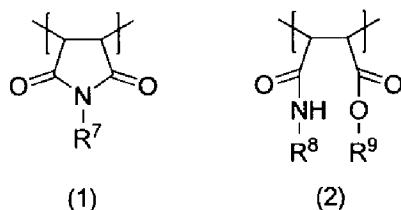
[0011] 本開示によれば、以下の手段が提供される。

[0012] [1] 下記の(A)重合体と、(B)重合体と、を含有する、液晶配向剤。

(A) 下記式(1)で表される構造単位及び下記式(2)で表される構造単位よりなる群から選ばれる少なくとも一種の構造単位U1と、スチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体に由来する構造単位U2と、を有する重合体。

(B) ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体。

[化1]



(式(1)中、 $R^7$ は、炭素数1以上の1価の有機基である。式(2)中、 $R^8$ は、炭素数1以上の1価の有機基であり、 $R^9$ は、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基である。)

[2] 上記[1]の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜。

[3] 上記[2]の液晶配向膜を具備する液晶素子。

## 発明の効果

[0013] (A)重合体と(B)重合体とを含有する液晶配向剤によれば、液晶配向性及び電圧保持率に優れた液晶素子を得ることができる。また、当該液晶配向剤は基板に対する塗布性に優れており、よって製品歩留まりの低下を抑制することができる。特に、溶剤成分として低沸点溶剤を用いた場合にも、基板に対する塗布性(膜厚ムラやピンホールの抑制、塗布領域の端部の直線性や平坦性の確保)に優れ、かつ液晶配向性及び電気特性のいずれも良好な液晶素子を得ることができ好適である。

## 発明を実施するための形態

[0014] <<液晶配向剤>>

本開示の液晶配向剤は、下記の(A)重合体と、(B)重合体と、を含有する。以下に、本開示の液晶配向剤に含まれる各成分、及び必要に応じて任意に配合されるその他の成分について説明する。

[0015] <(A)重合体>

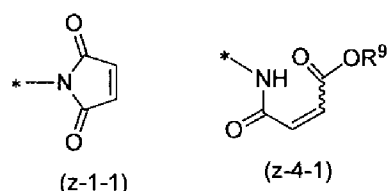
(A)重合体は、上記式(1)で表される構造単位及び上記式(2)で表される構造単位よりなる群から選ばれる少なくとも一種の構造単位U1と、スチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体に由来する構造単位U2と、を有する。

[0016] (構造単位U1)

構造単位U1は、マレイミド基を有する化合物(以下「マレイミド系化合物」ともいう。)又はマレイン酸無水物に由来する構造単位である。ただし、構造単位U1がマレイン酸無水物に由来する構造単位である場合、マレイン酸無水物に由来する構造単位を重合体に導入し、その後アミノ基含有化合

物と反応させることにより、構造単位U1を有する重合体を得られる。なお、本明細書において「マレイミド基」は、マレイミド中の窒素原子に結合する水素原子を取り除いた基（下記式（z-1-1）で表される基）のほか、マレイミドの開環体に由来する構造からなる基（下記式（z-4-1）で表される基）を含む意味である。

[化2]



（式中、 $R^9$ は、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基である。「\*」は結合手であることを示す。式（z-4-1）中の破線は異性体構造が任意であることを表す。）

[0017] 上記式（1）及び式（2）において、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ の1価の有機基としては、例えば炭素数1～30の1価の炭化水素基、当該炭化水素基の少なくとも1個のメチレン基が $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 又は $-NR^{16}-$ （ただし、 $R^{16}$ は水素原子又は1価の炭化水素基。）で置換された基（以下「基 $\alpha$ 」ともいう。）、炭素数1～30の1価の炭化水素基又は基 $\alpha$ の少なくとも1個の水素原子がフッ素原子又はシアノ基で置換された基、光配向性基を有する1価の基、架橋性基を有する基などが挙げられる。

[0018] ここで、本明細書において「炭化水素基」は、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を含む意味である。「鎖状炭化水素基」とは、主鎖に環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基を意味する。ただし、飽和でも不飽和でもよい。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環式炭化水素の構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基を意味する。ただし、脂環式炭化水素の構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を有するものも含む。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基を意味する。ただし、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部

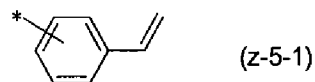
に鎖状構造や脂環式炭化水素の構造を含んでいてもよい。

[0019] (A) 重合体中における構造単位 U 1 の含有割合は、(A) 重合体を構成するモノマーに由来する構造単位の全量に対して、2～90モル%であることが好ましく、5～85モル%であることがより好ましく、10～80モル%であることがさらに好ましい。

[0020] (構造単位 U 2)

構造単位 U 2 は、スチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体を重合モノマーの一部に用いることにより(A)重合体中に導入される。スチレン系単量体は、置換又は無置換のスチレンのベンゼン環から少なくとも1個の水素原子を取り除いた基を有する化合物であり、下記式(z-5-1)で表される基を有することが好ましい。(メタ)アクリル系単量体が有する(メタ)アクリロイル基は、「アクリロイル基」及び「メタクリロイル基」を含む意味である。

[化3]



(式中、「\*」は結合手であることを示す。)

[0021] 構造単位 U 2 がスチレン系単量体に由来する構造単位の場合には、(A) 重合体としてスチレンーマレイミド系共重合体を得られ、構造単位 U 2 が(メタ)アクリル系単量体に由来する構造単位の場合には、(A) 重合体として(メタ)アクリルーマレイミド系共重合体を得られる。また、構造単位 U 2 がスチレン系単量体に由来する構造単位と(メタ)アクリル系単量体に由来する構造単位とからなる場合には、(A) 重合体として、スチレンー(メタ)アクリルーマレイミド系共重合体を得られる。(A) 重合体としては、これらのうち、基板に対する塗布性により優れ、かつ電圧保持率がより改善された液晶素子を得ることができる点で、スチレンーマレイミド系重合体が好ましい。

[0022] (A) 重合体中における構造単位 U 2 の含有割合は、(A) 重合体を構成



するモノマーに由来する構造単位の全量に対して、2～90モル%であることが好ましく、5～85モル%であることがより好ましく、10～80モル%であることがさらに好ましい。

[0023] (A) 重合体は、構造単位U1及び構造単位U2とは異なる構造単位（以下、「その他の構造単位」ともいう。）をさらに有していてもよい。その他の構造単位としては特に限定されないが、例えば共役ジエン化合物に由来する構造単位等が挙げられる。なお、(A) 重合体は、その他の単量体に由来する構造単位を1種のみ有していてもよいし、2種以上有していてもよい。

(A) 重合体中におけるその他の構造単位の含有割合は、(A) 重合体を構成するモノマーに由来する構造単位の全量に対して、10モル%以下とすることが好ましく、5モル%以下とすることがより好ましい。

[0024] (A) 重合体は、本開示の効果を十分に得るために、以下に示す(x1)～(x3)の機能性基のうち少なくともいずれかを側鎖に有していることが好ましい。これらの中でも、(A) 重合体は、少なくとも(x1)を有していることが好ましく、(x1)～(x3)の全てを有していることが特に好ましい。

(x1) 光配向性基

(x2) オキセタニル基及びオキシラニル基の少なくとも一方の官能基

(x3) 加熱によりオキセタニル基及びオキシラニル基の少なくとも一方と反応する官能基（以下、「反応性官能基」ともいう。）

なお、各機能性基は、構造単位U1、構造単位U2及びその他の構造単位のうちいずれの構造単位中に含まれていてもよい。また、各機能性基は、構造単位U1、構造単位U2及びその他の構造単位のうちの1種の構造単位中にのみ含まれていてもよく、2種以上の構造単位中に含まれていてもよい。以下、各機能性基について詳しく説明する。

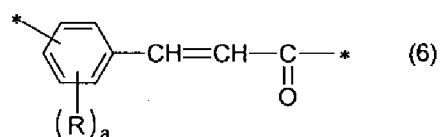
[0025] (x1) 光配向性基

(A) 重合体が光配向性基を有する場合、当該光配向性基は、光照射による光異性化反応、光二量化反応、光フリース転位反応又は光分解反応によっ

て膜に異方性を付与する官能基であることが好ましい。

[0026] (A) 重合体が有する光配向性基の具体例としては、例えば、アゾベンゼン又はその誘導体を基本骨格として含むアゾベンゼン含有基、桂皮酸又はその誘導体（桂皮酸構造）を基本骨格として含む桂皮酸構造含有基、カルコン又はその誘導体を基本骨格として含むカルコン含有基、ベンゾフェノン又はその誘導体を基本骨格として含むベンゾフェノン含有基、クマリン又はその誘導体を基本骨格として含むクマリン含有基、シクロブタン又はその誘導体を基本骨格として含むシクロブタン含有構造等が挙げられる。光に対する感度が高い点や、重合体側鎖に導入しやすい点で、光配向性基は、中でも、桂皮酸構造含有基であることが好ましく、具体的には、下記式（6）で表される桂皮酸構造を基本骨格として含む基であることが好ましい。

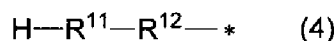
[化4]



（式（6）中、Rは、フッ素原子若しくはシアノ基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、フッ素原子若しくはシアノ基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、フッ素原子、又はシアノ基である。aは0～4の整数である。aが2以上の場合、複数のRは同一でも異なってもよい。「\*」は結合手を示す。）

[0027] 上記式（6）で表される構造において、2つの結合手「\*」の一方は、下記式（4）で表される基に結合していることが好ましい。この場合、得られる液晶素子の液晶配向性をより高めることができ好適である。

[化5]



（式（4）中、R<sup>11</sup>は、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基又はシクロヘキシレン基であり、環部分に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子若

しくはシアノ基で置換された炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、少なくとも 1 個の水素原子がフッ素原子若しくはシアノ基で置換された炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、フッ素原子、又はシアノ基を有していてもよい。R<sup>12</sup>は、式 (6) 中のフェニル基に結合している場合には、単結合、炭素数 1 ～ 3 のアルカンジイル基、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ であり、式 (6) 中のカルボニル基に結合している場合には、単結合、炭素数 1 ～ 3 のアルカンジイル基、酸素原子、硫黄原子又は $-\text{NH}-$ である。「\*」は結合手を示す。)

[0028] 光配向性基は、得られる液晶素子の電気特性の改善効果を十分に得る観点で、構造単位 U1 が光配向性基を有していることが好ましい。光配向性基の含有割合は、(A) 重合体が有する構造単位 U1、構造単位 U2 及びその他の構造単位の合計量に対して、1 ～ 70 モル%であることが好ましく、3 ～ 60 モル%であることがより好ましい。

[0029] (×2) オキセタニル基及びオキシラニル基

(A) 重合体は、配向膜形成時の焼成温度を低くした場合にも高い液晶配向性を発現する液晶配向膜を得ることができる点で、オキセタニル基及びオキシラニル基の少なくとも一方（以下、単に「エポキシ基」ともいう。）を有していることが好ましい。エポキシ基は、反応性が高い点でオキシラニル基が好ましい。

[0030] エポキシ基は、エポキシ基の導入量を調整しやすい点、及びモノマーの選択の自由度が高い点で、構造単位 U2 が有していることが好ましい。エポキシ基の含有割合は、(A) 重合体が有する構造単位 U1、構造単位 U2 及びその他の構造単位の合計量に対して、1 ～ 70 モル%であることが好ましく、5 ～ 60 モル%であることがより好ましい。

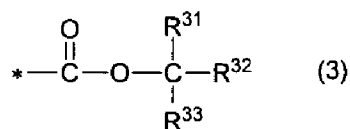
[0031] (×3) 反応性官能基

液晶配向性の改善効果（特に、低温焼成とした場合の液晶配向性の改善効果）を十分に得る観点から、(A) 重合体は、(×2) エポキシ基と共に反応性官能基をさらに有していることが好ましい。反応性官能基としては、例

例えばカルボキシ基、水酸基、イソシアネート基及びアミノ基、並びにこれら各基が保護基で保護された基、アルコキシメチル基等が挙げられる。反応性官能基は、保存安定性が良好であり、かつ加熱によるオキセタン環及びオキシラン環との反応性が高い点で、中でも、カルボキシ基及び保護されたカルボキシ基（以下、「保護カルボキシ基」ともいう。）よりなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0032] 保護カルボキシ基は、熱によって脱離してカルボキシ基を生成するものであれば特に限定されない。保護カルボキシ基の好ましい具体例としては、下記式（3）で表される構造、カルボン酸のアセタールエステル構造、カルボン酸のケタールエステル構造等が挙げられる。

[化6]



（式（3）中、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 及び $\text{R}^{33}$ は、それぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基若しくは炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基であるか、又は、 $\text{R}^{31}$ と $\text{R}^{32}$ とが相互に結合して $\text{R}^{31}$ 及び $\text{R}^{32}$ が結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基又は環状エーテル基を形成し、かつ $\text{R}^{33}$ が炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基又は炭素数6～20のアリール基である。「\*」は結合手であることを示す。）

[0033] 反応性官能基は、基板に対する塗布性の改善効果を保持しつつ十分な量の反応性官能基を導入できる点で、構造単位U1が有していることが好ましく、モノマーの選択の自由度が高い点及び反応性官能基の導入量を調整しやすい点で、構造単位U2が有していることが好ましい。反応性官能基の含有割合は、（A）重合体が有する構造単位U1、構造単位U2及びその他の構造単位の合計量に対して、1～90モル%であることが好ましく、5～90モル%であることがより好ましい。

## [0034] (重合体の合成)

(A) 重合体を合成する方法は特に限定されず、有機化学の定法を適宜組み合わせることによって行うことができる。(A) 重合体として光配向性基、エポキシ基及び反応性官能基を有する重合体を得る場合、以下の方法1や方法2、方法3などが挙げられる。

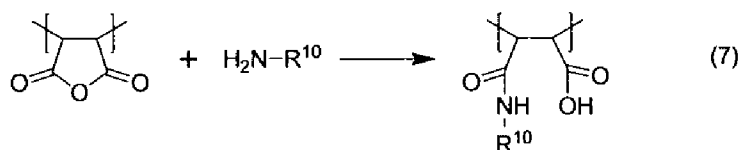
(方法1) ; マレイミド系化合物と、スチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種と、を含み、かつ、光配向性基、エポキシ基及び反応性官能基を同一又は異なる分子中に有する重合モノマーを重合する方法。

(方法2) ; マレイミド系化合物と、スチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種と、を含み、かつ、エポキシ基及び反応性官能基を同一又は異なる分子中に有する重合モノマーを重合することにより、前駆体である共重合体を得た後、次いで、得られた前駆体と、光配向性基を有する反応性化合物と、を反応させて光配向性基を共重合体に導入する方法。

(方法3) ; マレイン酸無水物と、スチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種と、を含み、かつ、エポキシ基及び反応性官能基を同一又は異なる分子中に有する重合モノマーを重合することにより、前駆体として、マレイン酸無水物に由来する構造単位と、スチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体に由来する構造単位と、を有する共重合体を得た後、次いで、得られた前駆体と、光配向性基を有するアミノ基含有化合物と、を反応させる方法(下記式(7)のスキーム参照)。

これらのうち、光配向性基、エポキシ基及び反応性官能基の重合体側鎖への導入効率が高く、しかも簡便である点で、方法1を用いることが好ましい。

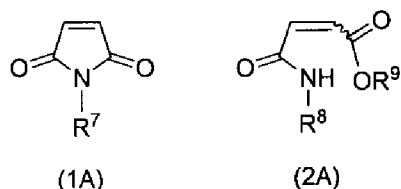
[化7]



(式(7)中、 $\text{R}^{10}$ は、光配向性基を有する1価の有機基である。)

[0035] 方法1では、マレイミド系化合物によって(A)重合体中に構造単位U1が導入され、スチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体の少なくとも一方によって(A)重合体中に構造単位U2が導入される。より具体的には、マレイミド系化合物として、下記式(1A)で表される化合物及び下記式(2A)で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種を用い、これらの一種又は二種以上と、スチレン系単量体及び(メタ)アクリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種と、を含む単量体群を重合することが好ましい。

[化8]



(式(1A)中の $\text{R}^7$ は上記式(1)と同義であり、式(2A)中の $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は上記式(2)と同義である。式(2A)中の波線は異性体構造が任意であることを表す。)

[0036] 方法1により、(A)重合体として光配向性基、エポキシ基及び反応性官能基を有する重合体を得る場合、光配向性基、エポキシ基及び反応性官能基の導入効率が高い点で、重合モノマーは、光配向性基、エポキシ基及び反応性官能基をそれぞれ異なる化合物が有することが好ましい。すなわち、重合モノマーとして、エポキシ基を有する単量体(m1)、反応性官能基を有する単量体(m2)、及び光配向性基を有する単量体(m3)を用いて重合することが好ましい。

[0037] エポキシ基を有する単量体 (m 1) の具体例としては、マレイミド系単量体として、例えば N- (4-グリシジルオキシフェニル) マレイミド、N-グリシジルマレイミド等を、

スチレン系単量体として、例えば 3- (グリシジルオキシメチル) スチレン、4- (グリシジルオキシメチル) スチレン、4-グリシジル- $\alpha$ -メチルスチレン等を、

(メタ) アクリル系単量体として、例えば (メタ) アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-ブチルアクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸 3, 4-エポキシブチル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸 3, 4-エポキシブチル、(メタ) アクリル酸 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル、(メタ) アクリル酸 6, 7-エポキシヘプチル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸 6, 7-エポキシヘプチル、アクリル酸 4-ヒドロキシブチルグリシジリエーテル、(メタ) アクリル酸 (3-エチルオキセタン-3-イル) メチル等を、

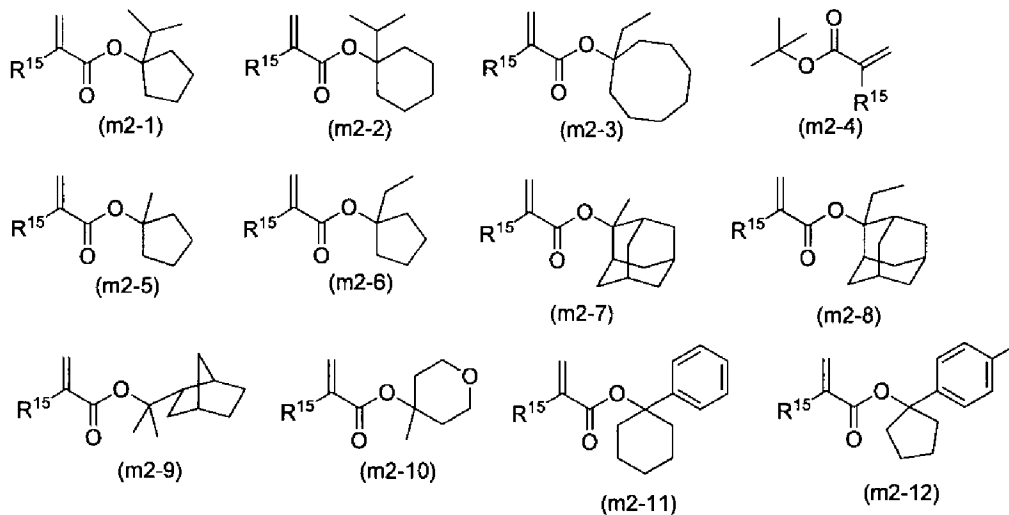
それぞれ挙げることができる。なお、単量体 (m 1) としては、これらの 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0038] 反応性官能基を有する単量体 (m 2) の具体例としては、マレイミド系化合物として、例えば 3- (2, 5-ジオキソ-3-ピロリン-1-イル)安息香酸、4- (2, 5-ジオキソ-3-ピロリン-1-イル)安息香酸、4- (2, 5-ジオキソ-3-ピロリン-1-イル)安息香酸メチル等を、

スチレン系単量体として、例えば 3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸等を、

(メタ) アクリル系単量体として、例えば (メタ) アクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル安息香酸、クロトン酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、3-マレイミド安息香酸、3-マレイミドプロピオン酸等のカルボキシル基含有化合物；無水マレイン酸等の不飽和多価カルボン酸無水物；下記式 (m 2-1) ~ 式 (m 2-12)

## [化9]

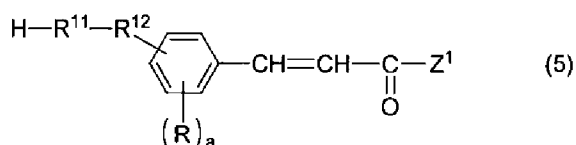


(式 (m2-1) ~ 式 (m2-12) 中、 $R^{15}$  は水素原子又はメチル基である。)

のそれぞれで表される保護カルボニル基含有化合物等を、  
それぞれ挙げることができる。なお、単量体 (m2) としては、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0039] 光配向性基を有する単量体 (m3) としては、例えば下記式 (5)

## [化10]



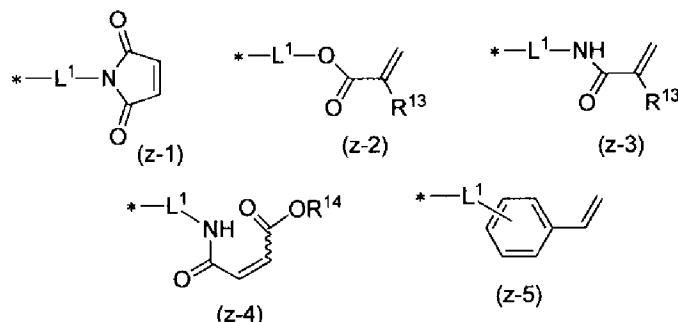
(式 (5) 中、 $Z^1$  は、重合性不飽和結合を有する1価の有機基である。R 及び a は上記式 (6) と同義であり、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は上記式 (4) と同義である。)

で表される化合物が挙げられる。

[0040] 上記式 (5) の  $Z^1$  は、下記式 (z-1) ~ 式 (z-5) のいずれかであることが好ましい。



[化11]



(式中、 $L^1$ は2価の連結基である。 $R^{13}$ は、水素原子又はメチル基である。 $R^{14}$ は、水素原子又は炭素数1以上の1価の有機基である。「 $*$ 」は結合手を示す。式(z-4)中の波線は異性体構造が任意であることを表す。)

[0041] 上記式(z-1)～式(z-5)において、 $L^1$ の2価の連結基は、炭素数1～20の2価の炭化水素基、又は当該炭化水素基の少なくとも1個のメチレン基が $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ で置換された基であることが好ましい。 $L^1$ の炭化水素基として具体的には、例えば2価の鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。

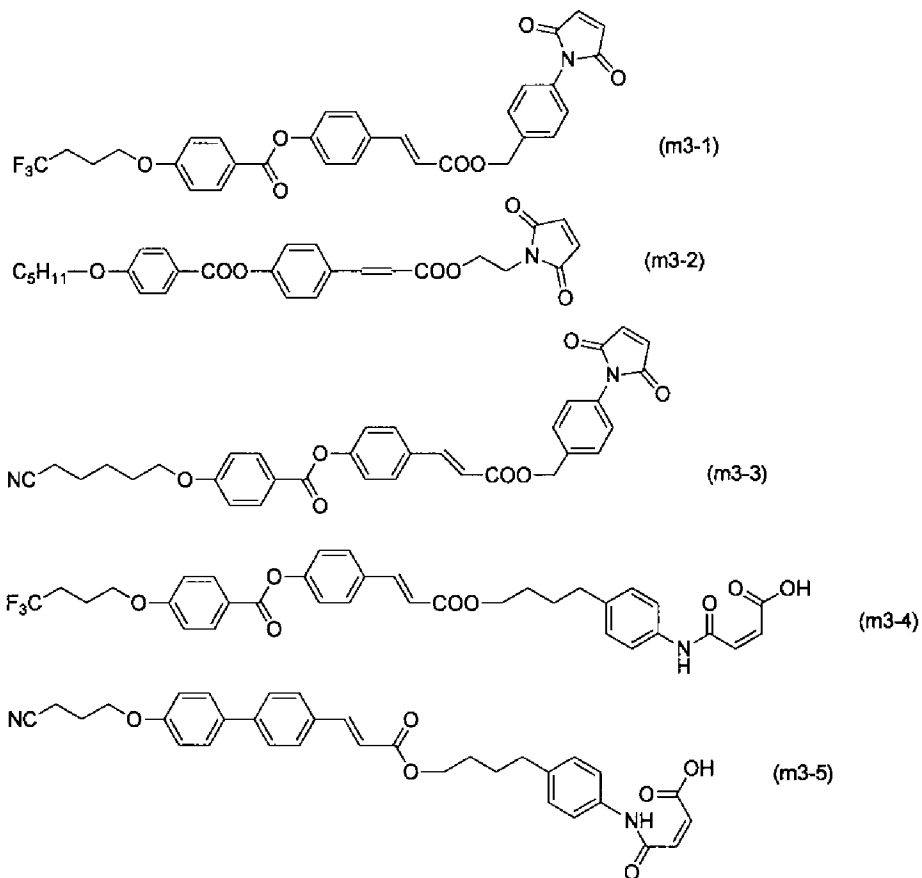
$R^{14}$ の1価の有機基としては、上記式(2)における $R^9$ の1価の有機基の説明が適用される。 $R^{14}$ は、塗布性の改善効果が高い点で、水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

上記式(5)の $Z^1$ は、電気特性及び液晶配向性により優れた液晶素子を得ることができる点で、上記式(z-1)又は式(z-4)で表される基であることがより好ましい。

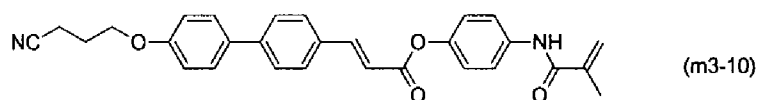
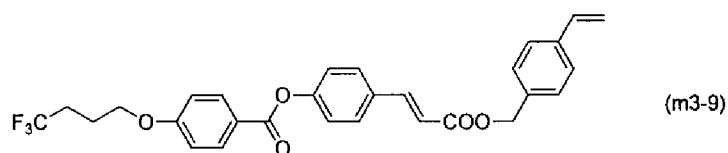
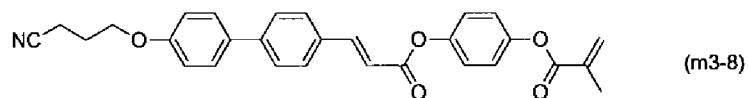
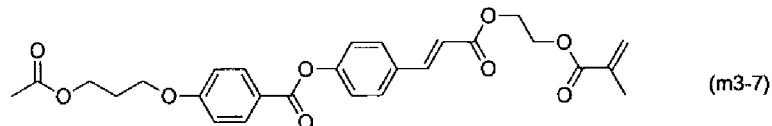
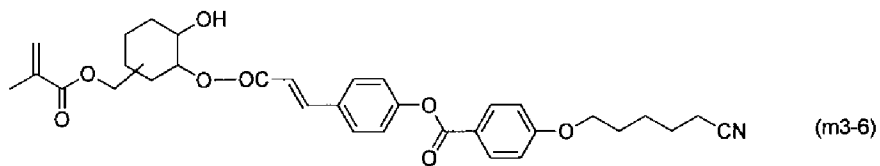
[0042] 光配向性基を有する単量体(m3)の具体例としては、マレイミド系化合物として、例えば下記式(m3-1)～式(m3-5)、(m3-11)～(m3-13)のそれぞれで表される化合物等を、  
スチレン系単量体として、例えば下記式(m3-9)で表される化合物等を、  
、  
(メタ)アクリル系単量体として、例えば下記式(m3-6)～式(m3-

8)、(m3-10)のそれぞれで表される化合物等を、挙げることができる。単量体(m3)としては、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。なお、下記式(m3-4)及び式(m3-5)の異性体構造は任意であり、トランス体及びシス体を含む。

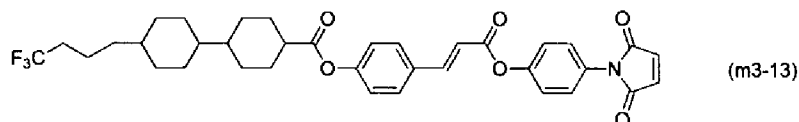
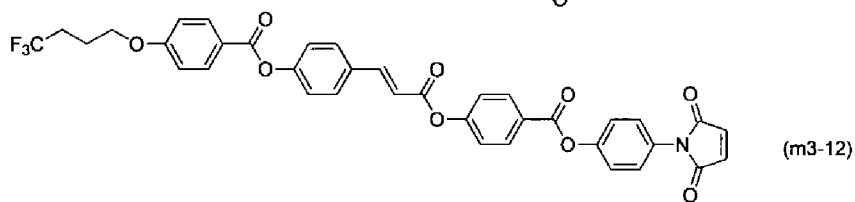
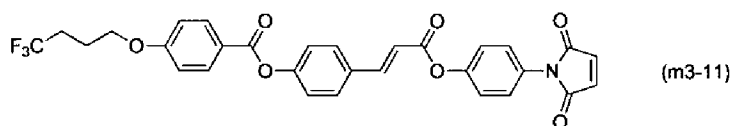
[化12]



## [化13]



## [化14]



[0043] なお、光配向性基を有する単量体（m3）としては、フッ素原子を有する単量体（m3-f1）と、フッ素原子を有さない単量体（m3-n1）とを用いてもよい。

[0044] （A）重合体の合成に際し、エポキシ基を有する単量体（m1）の使用割合は、（A）重合体の合成に使用する単量体の全量に対して、1～70モル%とすることが好ましく、5～60モル%とすることがより好ましく、10

～55モル%とすることが更に好ましい。

また、反応性官能基を有する単量体（m2）の使用割合は、（A）重合体の合成に使用する単量体の全量に対して、1～90モル%とすることが好ましく、5～90モル%とすることがより好ましく、10～80モル%とすることが更に好ましい。

光配向性基を有する単量体（m3）の含有割合は、（A）重合体の合成に使用する単量体の全量に対して、1～70モル%とすることが好ましく、3～60モル%とすることがより好ましく、5～60モル%とすることが更に好ましい。

[0045] 上記重合に際しては、光配向性基、エポキシ基及び反応性官能基のいずれも有さない単量体（以下、「その他の単量体」ともいう。）を併用してもよい。その他の単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキル、（メタ）アクリル酸シクロアルキル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル等の（メタ）アクリル系化合物；スチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物；1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン等の共役ジエン化合物；N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド系化合物、等が挙げられる。なお、その他の単量体は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。その他の単量体の使用割合は、（A）重合体の合成に使用する単量体の全量に対して、30モル%以下とすることが好ましく、20モル%以下とすることがより好ましい。

[0046] 上記重合において、マレイミド系化合物の使用割合は、（A）重合体の重合に使用する単量体の全量に対して、2～90モル%とすることが好ましい。2モル%未満とすると、得られる重合体につき、溶剤に対する溶解性と基板に対する塗布性の改善効果が得られにくく、一方、90モル%を超えると、得られる液晶素子につき、液晶配向性及び電圧保持率が低くなりすぎる傾向がある。マレイミド系化合物の使用割合は、（A）重合体の重合に使用す

る単量体の全量に対して、より好ましくは5～85モル%であり、さらに好ましくは10～80モル%である。

スチレン系単量体及び（メタ）アクリル系単量体の使用割合（2種以上使用する場合はその合計量）は、液晶素子の液晶配向性及び電気特性を十分に確保する観点から、（A）重合体の重合に使用する単量体の全量に対して、2～90モル%とすることが好ましく、5～85モル%とすることがより好ましく、10～80モル%がさらに好ましい。

[0047] 上記重合反応は、好ましくは重合開始剤の存在下、有機溶媒中で行われる。使用する重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物が好ましい。重合開始剤の使用割合は、反応に使用する全モノマー100質量部に対して、0.01～30質量部とすることが好ましい。使用する有機溶媒としては、例えばアルコール、エーテル、ケトン、アミド、エステル、炭化水素化合物等が挙げられる。

[0048] 上記重合反応において、反応温度は30℃～120℃とすることが好ましく、反応時間は1～36時間とすることが好ましい。有機溶媒の使用量（a）は、反応に使用するモノマーの合計量（b）が、反応溶液の全体量（a+b）に対して、0.1～60質量%になるような量にすることが好ましい。重合体を溶解してなる反応溶液は、例えば、反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで得られる析出物を減圧下乾燥する方法、反応溶液をエバポレーターで減圧留去する方法等の公知の単離方法を用いて、反応溶液中に含まれる（A）重合体を単離したうえで液晶配向剤の調製に供するとよい。

[0049] （A）重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは1,000～300,000であり、より好ましくは2,000～100,000である。Mwと、GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量（Mn）との比で表される分子量分布（Mw/Mn）は、好ましくは10以

下であり、より好ましくは8以下である。なお、液晶配向剤の調製に使用する(A)重合体は、1種のみでもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0050] 液晶配向剤中における(A)重合体の含有割合は、基板に対する塗布性を十分に高くし、かつ液晶素子の液晶配向性及び電圧保持率を良好にする観点から、液晶配向剤に含まれる全重合体に対して、0.1質量%以上とすることが好ましく、0.5質量%以上とすることがより好ましく、1質量%以上とすることがさらに好ましい。また、(A)重合体の含有割合の上限値は特に制限されないが、液晶配向剤に含まれる全重合体に対して、90質量%以下とすることが好ましく、70質量%以下とすることがより好ましく、50質量%以下とすることがさらに好ましい。

[0051] <(B)重合体>

(B)重合体は、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。(B)重合体は、従来公知の方法に従って合成することができる。例えば、ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得ることができる。なお、本明細書において「テトラカルボン酸誘導体」は、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステル及びテトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物を含む意味である。

[0052] 重合に使用するテトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されず、種々のテトラカルボン酸二無水物を使用することができる。それらの具体例としては、ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレンジアミン四酢酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物；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、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-3a,4,5,9b-テトラヒドロナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-8-メチル-3a,4,5,9b-テトラヒドロナフト[1,2-c]フラン-1

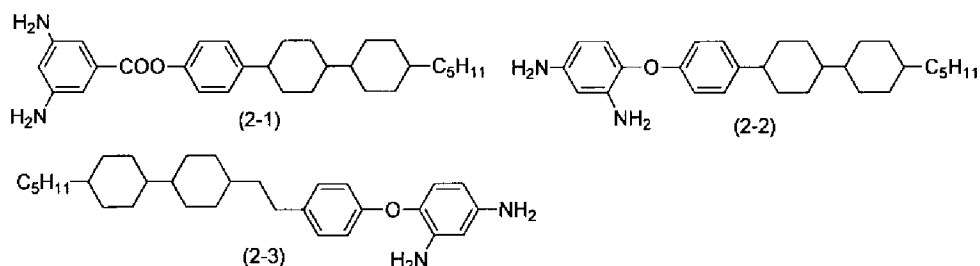
、3-ジオン、2, 4, 6, 8-テトラカルボキシビシクロ [3. 3. 0] オクタン-2 : 4, 6 : 8-二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、4, 4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、1, 3-プロピレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、等を挙げることができるほか、特開2010-97188号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。なお、テトラカルボン酸二無水物は1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0053] 重合に使用するテトラカルボン酸二無水物は、（B）重合体の溶剤に対する溶解性をより良好にして塗布性を改善するとともに、（A）重合体との相分離性を制御する点で、脂環式テトラカルボン酸二無水物を含むことが好ましく、シクロブタン環、シクロペンタン環又はシクロヘキサン環を有するテトラカルボン酸二無水物を含むことがより好ましい。脂環式テトラカルボン酸二無水物の使用割合は、重合に使用するテトラカルボン酸二無水物の全量に対して、5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましく、20モル%以上であることがさらに好ましい。なお、反応に際して脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いることにより、（B）重合体として、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造単位を有するポリアミック酸を得ることができる。

[0054] 上記重合に使用するジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン；p-シクロヘキサレンジアミン、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）等の脂環式ジアミン；ヘキサデカノキシジアミノベンゼン、コレスタニルオキシジアミノベンゼン、ジアミノ安息香酸コレスタニル、ジアミノ安息香酸コレステリル、ジアミノ安息香酸ラノスタニル、3, 6-ビス（4-アミノベンゾイルオキシ）コレス

タン、3, 6-ビス(4-アミノフェノキシ)コレスタン、1, 1-ビス(4-(4-(アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-ブチルシクロヘキサン、2, 5-ジアミノ-N, N-ジアリルアニリン、下記式(2-1)～式(2-3)

[化15]



[0055] のそれぞれで表される化合物等の側鎖型の芳香族ジアミン；p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4-アミノフェニル-4'-アミノベンゾエート、4, 4'-ジアミノアゾベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、ビス[2-(4-アミノフェニル)エチル]ヘキサン二酸、ビス(4-アミノフェニル)アミン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)メチルアミン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-ベンジジン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-(フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4-(4-アミノフェノキシカルボニル)-1-(4-アミノフェニル)ピペリジン、4, 4'-[4, 4'-プロパン-1, 3-ジイルビス(ピペリジン-1, 4-ジイル)]ジアニリン等の非側鎖型の芳香族ジアミン；1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサン等のジアミノオルガノシロキサン、等を挙げることができるほか、特開2010-97188号公報に記載のジアミンを用いることができる。なお、ジアミンは、1種を単独で



使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0056] 合成に使用するジアミンは、(B)重合体の溶剤に対する溶解性をより良好にして塗布性を改善するとともに、(A)重合体との相分離性を制御する点で、カルボキシル基を有するジアミン化合物（以下、「カルボキシル基含有ジアミン」ともいう。）を含んでいることが好ましい。

[0057] カルボキシル基含有ジアミンは、分子内に少なくとも1個のカルボキシル基及び2個のアミノ基を有していればよく、その余の構造は特に限定されない。カルボキシル基含有ジアミンの具体例としては、例えば3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノ安息香酸、4, 4'-ジアミノビフェニル-3-カルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3-カルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン-3-カルボン酸などのモノカルボン酸；

4, 4'-ジアミノビフェニル-3, 3'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、3, 3'-ジアミノビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、3, 3'-ジアミノビフェニル-2, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3, 3'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン-3, 3'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸などのジカルボン酸；などを挙げることができる。

[0058] ポリアミック酸の合成に際し、カルボキシル基含有ジアミンの使用割合は、合成に使用するジアミンの全体量に対して1モル%以上とすることが好ましく、5モル%以上とすることがより好ましく、10モル%以上とすることがさらに好ましい。また、当該使用割合の上限値は特に制限しないが、電圧保持率の低下を抑制する観点から、合成に使用するジアミンの全体量に対して、90モル%以下とすることが好ましく、80モル%以下とすることがより好ましい。なお、カルボキシル基含有ジアミンは、1種を単独で又は2種以上を適宜選択して使用することができる。

[0059] (ポリアミック酸の合成)

ポリアミック酸の合成反応は、好ましくは有機溶媒中において行われる。このときの反応温度は $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、反応時間は0.1～24時間が好ましい。反応に使用する有機溶媒としては、例えば非プロトン性極性溶媒、フェノール系溶媒、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、炭化水素等が挙げられる。有機溶媒の使用量は、テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の合計量が、反応溶液の全量に対して、0.1～50質量%になる量とすることが好ましい。

[0060] (B) 重合体がポリアミック酸エステルの場合、当該ポリアミック酸エステルは、例えば、上記で得られたポリアミック酸と、エステル化剤（例えばメタノールやエタノール、N, N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール等）とを反応させる方法、テトラカルボン酸ジエステルとジアミン化合物とを適当な脱水触媒の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物とジアミンとを適当な塩基の存在下で反応させる方法、等により得ることができる。反応に使用するテトラカルボン酸ジエステル及びテトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物は、(B) 重合体の溶剤に対する溶解性を良好にする点、及び(A) 重合体との相分離性を制御する点で、脂環式テトラカルボン酸誘導体を含んでいることが好ましい。また、反応に使用するジアミンは、カルボキシル基含有ジアミンを含んでいることが好ましい。

[0061] (B) 重合体がポリイミドの場合、当該ポリイミドは、例えば、上記で得られたポリアミック酸を脱水閉環してイミド化することにより得ることができる。ポリイミドは、そのイミド化率が20～95%であることが好ましく、30～90%であることがより好ましい。このイミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。

[0062] (B) 重合体につき、GPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、好ましくは1,000～500,000であり、より好ましくは2,000～300,000である。分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は

、好ましくは7以下であり、より好ましくは5以下である。なお、液晶配向剤に含有させる(B)重合体は、1種のみでもよく、又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0063] (B)重合体の配合割合は、基板に対する塗布性と液晶配向性と電気特性とをバランス良く発現させる観点から、液晶配向剤の調製に使用する(A)重合体100質量部に対して、100質量部以上とすることが好ましい。(B)重合体の配合割合は、より好ましくは100～2000質量部であり、さらに好ましくは200～1500質量部である。なお、(B)重合体としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0064] <その他の成分>

本開示の液晶配向剤は、必要に応じて、(A)重合体及び(B)重合体以外のその他の成分を含有していてもよい。

[0065] その他の成分としては、本開示の効果を損なわない限り特に限定されない。その他の成分の具体例としては、(A)重合体及び(B)重合体とは異なる重合体、溶剤、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する分子量1000以下の低分子化合物(例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、N,N,N',N'-テトラグリシジルーm-キシレンジアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジルー4,4'-ジアミノジフェニルメタン等)、官能性シラン化合物、多官能(メタ)アクリレート、酸化防止剤、金属キレート化合物、硬化促進剤、界面活性剤、充填剤、分散剤、光増感剤等が挙げられる。その他の成分の配合割合は、本開示の効果を損なわない範囲で、各化合物に応じて適宜選択することができる。

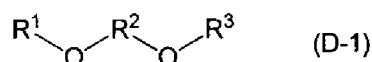
[0066] 本開示の液晶配向剤は、重合体成分、及び必要に応じて任意に配合される成分が、好ましくは有機溶媒に溶解された溶液状の組成物として調製される。当該有機溶媒としては、例えば非プロトン性極性溶媒、フェノール系溶媒、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、炭化水素等が挙げられる。溶剤成分は、これらの1種でもよく、2種以上の混合溶

媒であってもよい。

[0067] (特定溶剤)

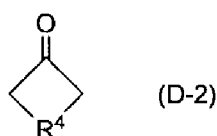
本開示の液晶配向剤の溶剤成分としては、下記式 (D-1) で表される化合物、下記式 (D-2) で表される化合物及び下記式 (D-3) で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種であって、かつ 1 気圧での沸点が 180℃以下である溶剤（以下、「特定溶剤」ともいう。）を好ましく使用することができる。溶剤成分の少なくとも一部として特定溶剤を用いることにより、膜形成時の加熱を低温（例えば 200℃以下）で行った場合にも液晶配向性及び電気特性に優れた液晶素子を得ることができる点で好ましい。

[化16]



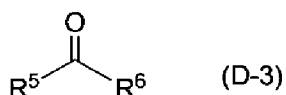
（式 (D-1) 中、 $\text{R}^1$  は、炭素数 1～4 のアルキル基又は  $\text{CH}_3\text{CO}-$  であり、 $\text{R}^2$  は、炭素数 1～4 のアルカンジイル基又は  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ （ただし、 $n$  は 1～4 の整数）であり、 $\text{R}^3$  は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基である。）

[化17]



（式 (D-2) 中、 $\text{R}^4$  は、炭素数 1～3 のアルカンジイル基である。）

[化18]



（式 (D-3) 中、 $\text{R}^5$  及び  $\text{R}^6$  は、それぞれ独立に炭素数 4～8 のアルキル基である。）

[0068] 特定溶剤の具体例としては、上記式 (D-1) で表される化合物として、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモ

ノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル等を；

上記式（D-2）で表される化合物として、例えばシクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンを；

上記式（D-3）で表される化合物として、例えばジイソブチルケトン等を、それぞれ挙げることができる。なお、特定溶剤としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0069] 液晶配向剤の溶剤成分は、特定溶剤のみからなるものであってもよいが、特定溶剤以外のその他の溶剤と特定溶剤との混合溶媒であってもよい。その他の溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1,2-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の高極性溶剤；のほか、

4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、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メチルエーテル、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メチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、シクロヘキサン、オクタノール、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

なお、上記その他の溶剤のうち、高極性溶剤は、溶解性及びレベリング性

の更なる向上を目的として使用することができ、アミド構造を含まない炭化水素系の溶剤は、プラスチック基材への適用や低温焼成を可能にする目的で使用することができる。

[0070] 液晶配向剤中に含まれる溶剤成分につき、特定溶剤の含有割合は、液晶配向剤中に含まれる溶剤の全体量に対して、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、80質量%以上であることが特に好ましい。(A)重合体と(B)重合体とのブレンドである液晶配向剤は、液晶配向剤中の溶剤成分を特定溶剤のみとした場合にも、液晶配向性及び電気特性に優れた液晶素子が得られる点で好適である。

[0071] 重合体成分につき、(A)重合体と(B)重合体とのブレンドとした液晶配向剤は、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を実質的に含んでいない場合にも、液晶配向性及び電気特性に優れた液晶素子が得られる点で好適である。なお、本明細書において「NMPを実質的に含んでいない」とは、NMPの含有割合が、液晶配向剤に含まれる溶剤の全体量に対して、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下であることを意味する。

[0072] 液晶配向剤における固形分濃度(液晶配向剤の溶媒以外の成分の合計質量が液晶配向剤の全質量に占める割合)は、粘性、揮発性などを考慮して適宜に選択されるが、好ましくは1~10質量%の範囲である。固形分濃度が1質量%未満である場合には、塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜が得にくくなる。一方、固形分濃度が10質量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜が得にくく、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布性が低下する傾向にある。

[0073] <<液晶配向膜及び液晶素子>>

本開示の液晶配向膜は、上記のように調製された液晶配向剤により形成される。また、本開示の液晶素子は、上記で説明した液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜を具備する。液晶素子における液晶の動作モードは特に限

定されず、例えばTN型、STN型、VA型（VA-MVA型、VA-PVA型などを含む。）、IPS（In-Plane Switching）型、FFS（Fringe Field Switching）型、OCB（Optically Compensated Bend）型、PSA型（Polymer Sustained Alignment）など種々のモードに適用することができる。液晶素子は、例えば以下の工程1～工程3を含む方法により製造することができる。工程1は、所望の動作モードによって使用基板が異なる。工程2及び工程3は各動作モード共通である。

[0074] <工程1：塗膜の形成>

先ず基板上に液晶配向剤を塗布し、好ましくは塗布面を加熱することにより基板上に塗膜を形成する。基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリ（脂環式オレフィン）などのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）からなるNESEA膜（米国PPG社登録商標）、酸化インジウム-酸化スズ（ $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ ）からなるITO膜などを用いることができる。TN型、STN型又はVA型の液晶素子を製造する場合には、パターニングされた透明導電膜が設けられている基板二枚を用いる。一方、IPS型又はFFS型の液晶素子を製造する場合には、櫛歯型にパターニングされた電極が設けられている基板と、電極が設けられていない対向基板とを用いる。基板への液晶配向剤の塗布は、電極形成面上に、好ましくはオフセット印刷法、フレキソ印刷法、スピコート法、ロールコーター法又はインクジェット印刷法により行う。

[0075] 液晶配向剤を塗布した後、塗布した液晶配向剤の液垂れ防止などの目的で、好ましくは予備加熱（プレバーク）が実施される。プレバーク温度は、好ましくは30～200℃であり、プレバーク時間は、好ましくは0.25～10分である。その後、溶剤を完全に除去し、必要に応じて、重合体に存在するアミック酸構造を熱イミド化することを目的として焼成（ポストバーク）工程が実施される。このときの焼成温度（ポストバーク温度）は、好まし

くは80～250℃であり、より好ましくは80～200℃である。ポストバーク時間は、好ましくは5～200分である。特に、上記液晶配向剤を用いた場合、上記特定溶剤のような低沸点溶剤に対する溶解性が良好であり、ポストバーク温度を、例えば200℃以下、好ましくは180℃以下、より好ましくは160℃以下にした場合にも、液晶配向性及び電気特性に優れた液晶素子を得ることができる。このようにして形成される膜の膜厚は、好ましくは0.001～1 μmである。

[0076] <工程2：配向処理>

TN型、STN型、IPS型又はFFS型の液晶素子を製造する場合、上記工程1で形成した塗膜に液晶配向能を付与する処理（配向処理）を実施する。これにより、液晶分子の配向能が塗膜に付与されて液晶配向膜となる。配向処理としては、基板上に形成した塗膜に光照射を行って塗膜に液晶配向能を付与する光配向処理を用いることが好ましい。一方、垂直配向型の液晶素子を製造する場合には、上記工程1で形成した塗膜をそのまま液晶配向膜として使用することができるが、液晶配向能を更に高めるために、該塗膜に対し配向処理を施してもよい。

[0077] 光配向のための光照射は、ポストバーク工程後の塗膜に対して照射する方法、プレバーク工程後であってポストバーク工程前の塗膜に対して照射する方法、プレバーク工程及びポストバーク工程の少なくともいずれかにおいて塗膜の加熱中に塗膜に対して照射する方法、等により行うことができる。塗膜に照射する放射線としては、例えば150～800 nmの波長の光を含む紫外線及び可視光線を用いることができる。好ましくは、200～400 nmの波長の光を含む紫外線である。放射線が偏光である場合、直線偏光であっても部分偏光であってもよい。用いる放射線が直線偏光又は部分偏光である場合には、照射は基板面に垂直の方向から行ってもよく、斜め方向から行ってもよく、又はこれらを組み合わせて行ってもよい。非偏光の放射線の場合の照射方向は斜め方向とする。

[0078] 使用する光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素



ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザー等が挙げられる。放射線の照射量は、好ましくは400～50,000 J/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは1,000～20,000 J/m<sup>2</sup>である。配向能付与のための光照射後において、基板表面を例えば水、有機溶媒（例えば、メタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、ブチルセロソルブ、乳酸エチル等）又はこれらの混合物を用いて洗浄する処理や、基板を加熱する処理を行ってもよい。

[0079] <工程3：液晶セルの構築>

上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、対向配置した2枚の基板間に液晶を配置することにより液晶セルを製造する。液晶セルを製造するには、例えば、液晶配向膜が対向するように間隙を介して2枚の基板を対向配置し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面とシール剤で囲まれたセルギャップ内に液晶を注入充填し注入孔を封止する方法、ODF方式による方法等が挙げられる。シール剤としては、例えば硬化剤及びスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂等を用いることができる。液晶としては、ネマチック液晶及びスメクチック液晶を挙げることができ、その中でもネマチック液晶が好ましい。PSAモードでは、液晶セルの構築後に、一对の基板の有する導電膜間に電圧を印加した状態で液晶セルに光照射する処理を行う。

[0080] 続いて、必要に応じて液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせ、液晶素子とする。偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と称される偏光フィルムを酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板又はH膜そのものからなる偏光板が挙げられる。

[0081] 本開示の液晶素子は種々の用途に有効に適用することができ、例えば、時計、携帯型ゲーム、ワープロ、ノート型パソコン、カーナビゲーションシステム、カムコーダー、PDA、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン、各種モニター、液晶テレビ、インフォメーションディスプレイなどの各種表示装置や、調光フィルム、位相差フィルム等に適用することができる。

## 実施例

[0082] 以下、実施例により具体的に説明するが、本開示の内容は以下の実施例に限定されるものではない。

以下の例において、重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ ) 及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は以下の方法により測定した。

### <重量平均分子量、数平均分子量及び分子量分布>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、下記条件で  $M_w$  及び  $M_n$  を測定した。また、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、得られた  $M_w$  及び  $M_n$  より算出した。

装置：昭和電工 (株) の「GPC-101」

GPC カラム：(株) 島津ジーエルシー製の「GPC-KF-801」、「GPC-KF-802」、「GPC-KF-803」及び「GPC-KF-804」を結合

移動相：テトラヒドロフラン (THF)

カラム温度：40℃

流速：1.0 mL/分

試料濃度：1.0 質量%

試料注入量：100  $\mu$ L

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

### <重合体のイミド化率>

ポリイミドを含有する溶液を純水に投入し、得られた沈殿を室温で十分に減圧乾燥した後、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解し、テトラメチルシランを基準物質として室温で  $^1\text{H-NMR}$  を測定した。得られた  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルから、下記数式 (1) を用いてイミド化率を求めた。

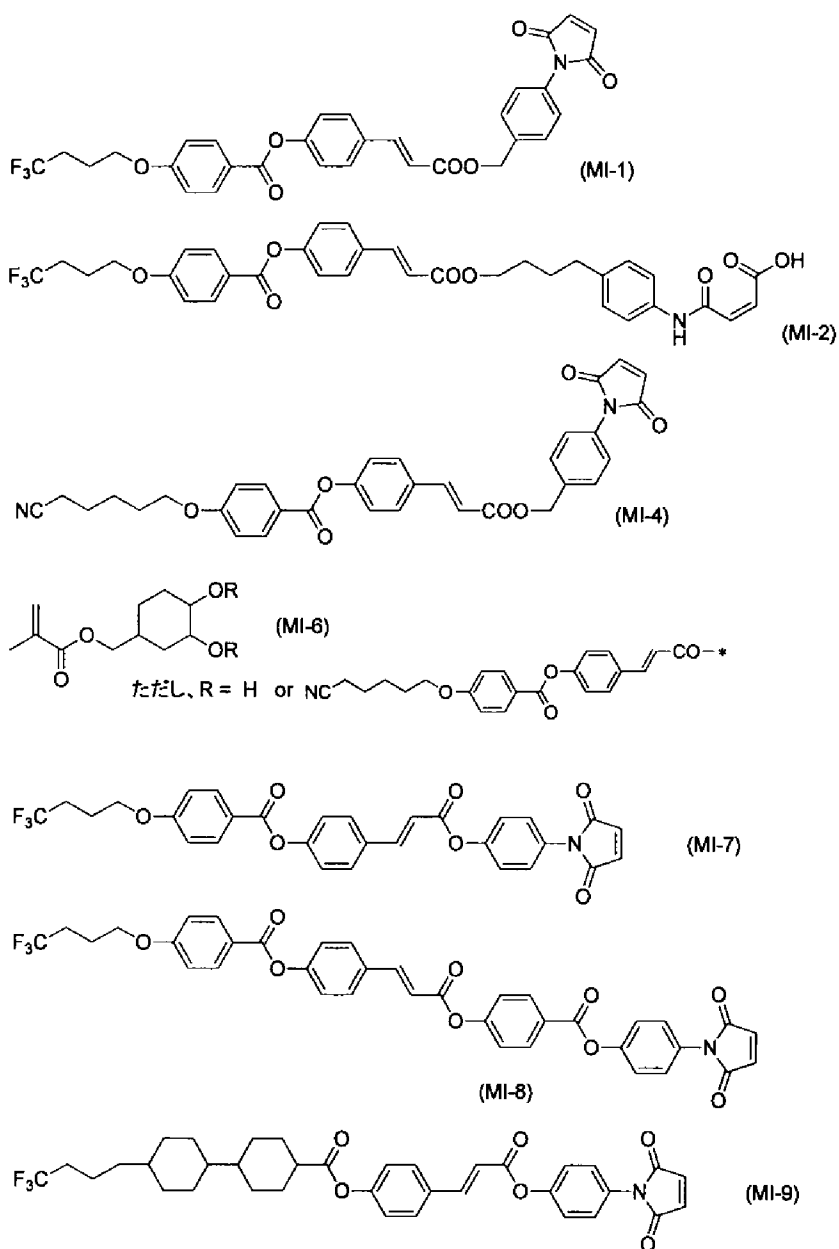
$$\text{イミド化率 (\%)} = (1 - (A^1 / (A^2 \times \alpha))) \times 100 \quad \dots (1)$$

(数式 (1) 中、 $A^1$  は化学シフト 10 ppm 付近に現れる NH 基のプロトン

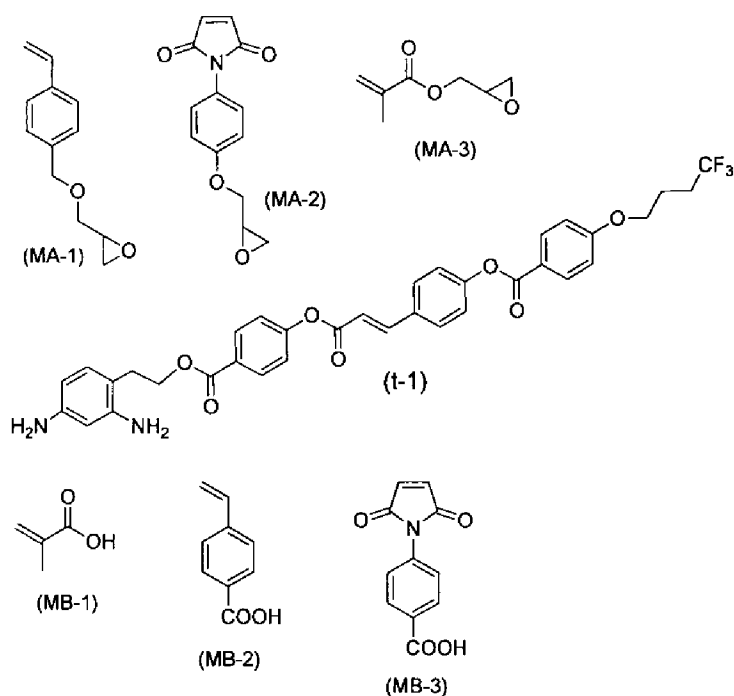
由来のピーク面積であり、 $A^2$ はその他のプロトン由来のピーク面積であり、 $\alpha$ は重合体の前駆体（ポリアミック酸）におけるNH基のプロトン1個に対するその他のプロトンの個数割合である。）

[0083] 下記の例で使用した化合物を以下に示す。なお、以下では便宜上、「式（X）」で表される化合物」を単に「化合物（X）」と示す場合がある。

[化19]



[化20]

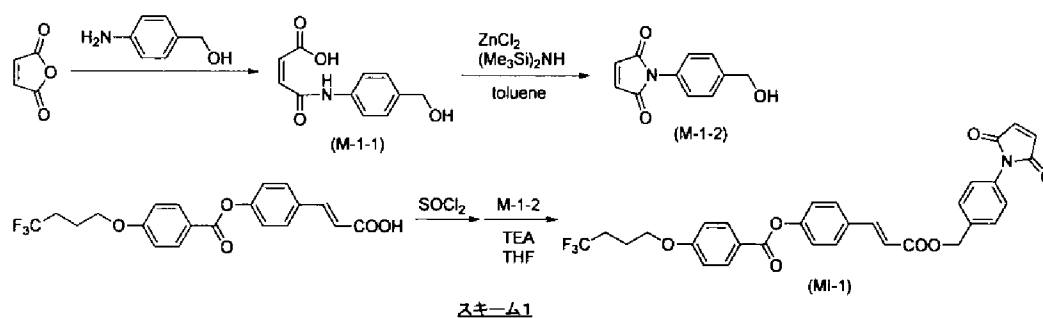


[0084] <モノマーの合成>

[合成例 1-1]

下記スキーム 1 に従って化合物 (M1-1) を合成した。

[化21]



[0085] ・化合物 (M-1-1) の合成

攪拌子を入れた2000 mL三口フラスコに(4-アミノフェニル)メ  
タノール12.3 gを取り、テトラヒドロフランを200 g加えて氷浴した。  
そこに、無水こはく酸9.81 gとテトラヒドロフラン200 gからなる溶液  
を滴下し、室温で3時間攪拌した。その後、析出してきた黄色固体を濾過に  
より回収した。この黄色固体を真空乾燥することで化合物(M-1-1)を

21.0 g 得た。

・化合物 (M-1-2) の合成

攪拌子を入れた500 mL三口フラスコに化合物 (M-1-1) を17.7 g、塩化亜鉛 (II) を10.9 g、トルエンを250 g 加え、80℃に加熱攪拌した。そこに、ビス (トリメチルシリル) アミン23.2 g とトルエン100 g からなる溶液を滴下し、80℃で5時間攪拌した。その後、反応液に酢酸エチル300 g を加え1 mol/L 塩酸で2回、炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、飽和食塩水で1回分液洗浄した。その後、有機層をロータリーエバポレータにより、内容量が50 g になるまでゆっくり濃縮し、途中で析出してきた白色固体を濾過により回収した。この白色固体を真空乾燥することで化合物 (M-1-2) を8.13 g 得た。

・化合物 (M1-1) の合成

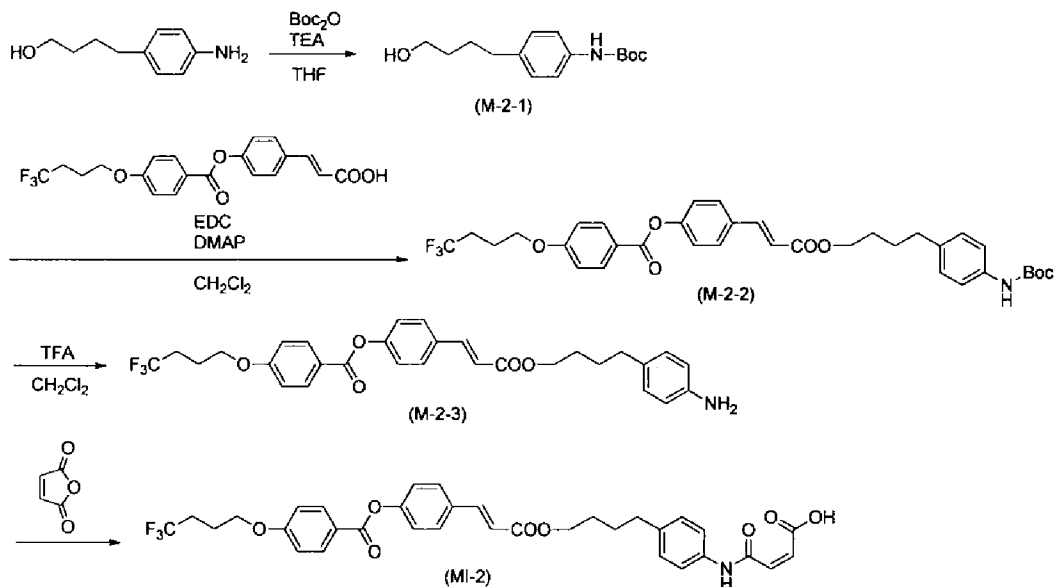
攪拌子を入れた100 mLナスフラスコに (E)-3-(4-((4-(4,4,4-トリフルオロブトキシ)ベンゾイル)オキシ)フェニル)アクリル酸11.8 g、塩化チオニル20 g、N,N-ジメチルホルムアミド0.01 g を加え、80℃で1時間攪拌した。その後、過剰の塩化チオニルをダイヤフラムポンプで除去し、テトラヒドロフランを100 g 加え、溶液Aとした。

新たに、攪拌子を入れた500 mL三口フラスコに化合物 (M-1-2) を6.09 g、テトラヒドロフラン200 g、トリエチルアミン12.1 g を加え、氷浴した。そこに溶液Aを滴下し、室温で3時間攪拌した。反応液を水800 mLで再沈殿し、得られた白色固体を真空乾燥することで化合物 (M1-1) を13.7 g 得た。

[0086] [合成例1-2]

下記スキーム2に従って化合物 (M1-2) を合成した。

## [化22]



## [0087] ・化合物（M-2-1）の合成

攪拌子を入れた2000mL三つ口フラスコに4-（4-アミノフェニル）ブタン-1-オール16.5g、テトラヒドロフランを1000g取り、トリエチルアミンを15.1g加え、氷浴した。そこに、二炭酸t-ブチル24.0gとテトラヒドロフラン100gからなる溶液を滴下し、室温で10時間攪拌した後、反応液に酢酸エチル300gを加え、蒸留水200gで4回分液洗浄した。その後、有機層をロータリーエバポレータにより、内容量が100gになるまでゆっくり濃縮し、途中で析出してきた白色固体を濾過により回収した。この白色固体を真空乾燥することで化合物（M-2-1）を25.2g得た。

## ・化合物（M-2-2）の合成

攪拌子を入れた2000mL三つ口フラスコに化合物（M-2-1）を21.2g、（E）-3-（4-（（4-（4,4,4-トリフルオロオロブトキシ）ベンゾイル）オキシ）フェニル）アクリル酸を31.5g取り、ジクロロメタンを1000g加え、氷浴した。そこに、N,N-ジメチルアミノピリジン1.95g、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23.0gの順で加え、室温で8時間攪拌した後、蒸留水5

00 gで4回分液洗浄した。その後、有機層をロータリーエバポレータにより、内容量が100 gになるまでゆっくり濃縮し、途中で析出してきた白色固体を濾過により回収した。この白色固体を真空乾燥することで化合物(M-2-2)を33.2 g得た。

・化合物(M-2-3)の合成

攪拌子を入れた300 mLナスフラスコに化合物(M-2-2)を27.3 g、トリフルオロ酢酸を28.5 g取り、ジクロロメタンを50 g加え、室温で1時間攪拌した。その後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液により中和した後、蒸留水50 gで4回分液洗浄した。その後、有機層をロータリーエバポレータにより、内容量が50 gになるまでゆっくり濃縮し、途中で析出してきた白色固体を濾過により回収した。この白色固体を真空乾燥することで化合物(M-2-3)を26.5 g得た。

・化合物(MI-2)の合成

出発物質として化合物(M-2-3)を用いて、化合物(M-1-1)と同様の合成処方により化合物(MI-2)を得た。

[0088] [合成例1-3]

・化合物(MI-4)の合成

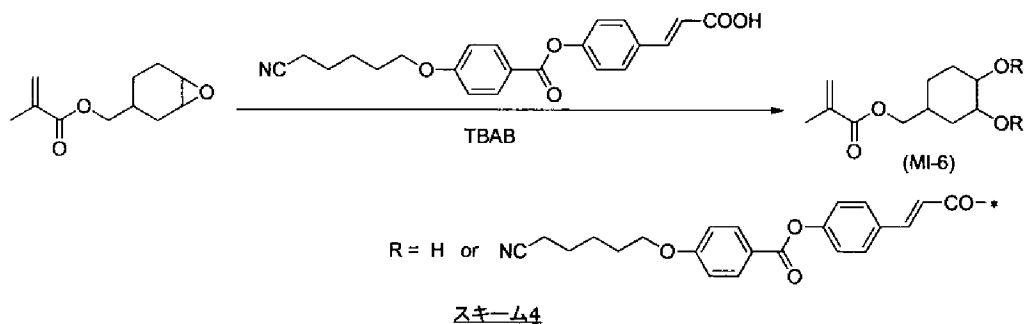
攪拌子を入れた100 mLナスフラスコに(E)-3-(4-((4-(5-シアノペンチル)オキシ)ベンゾイル)オキシ)フェニル)アクリル酸11.4 g、塩化チオニル20 g、N,N-ジメチルホルムアミド0.01 gを加え、80℃で1時間攪拌した。その後、過剰の塩化チオニルをダイヤフラムポンプで除去し、テトラヒドロフランを100 g加え、溶液Aとした。

新たに、攪拌子を入れた500 mL三口フラスコに化合物(M-1-2)を6.09 g、テトラヒドロフラン200 g、トリエチルアミン12.1 gを加え、氷浴した。そこに溶液Aを滴下し、室温で3時間攪拌した。反応液を水800 mLで再沈殿し、得られた白色固体を真空乾燥することで化合物(MI-4)を13.1 g得た。

## [0089] [合成例 1 - 4]

下記スキーム 4 に従って化合物 (M I - 6) を合成した。

## [化23]



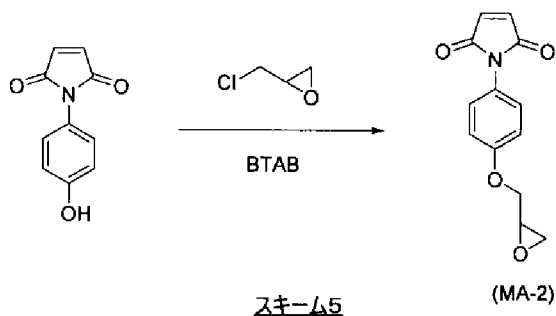
## [0090] ・化合物 (M I - 6) の合成

攪拌子を入れた 1 0 0 0 m L ナスフラスコにメタクリル酸 7 - オキサビシクロ [ 4 . 1 . 0 ] ヘプタン - 3 - イルメチルを 9 . 8 1 g、( E ) - 3 - ( 4 - ( ( 4 - ( ( 5 - シアノペンチル ) オキシ ) ベンゾイル ) オキシ ) フェニル ) アクリル酸を 1 9 . 0 g、N - メチルピロリドン を 5 0 0 g 取り、テトラブチルアンモニウムブロミドを 1 . 6 1 g 加え、1 1 0 ° C で 3 時間攪拌した。その後、反応液にシクロヘキサンを 3 0 0 g、シクロペンタノンを 4 0 0 g 加え、蒸留水 4 0 0 g で 5 回分液洗浄した。その後、有機層をロータリーエバポレータにより、内容量が 5 0 g になるまでゆっくり濃縮し、途中で析出してきた白色固体を濾過により回収した。この白色固体を真空乾燥することで化合物 (M I - 6) を 2 3 . 0 g 得た。

## [0091] [合成例 1 - 5]

下記スキーム 5 に従って化合物 (M A - 2) を合成した。

## [化24]





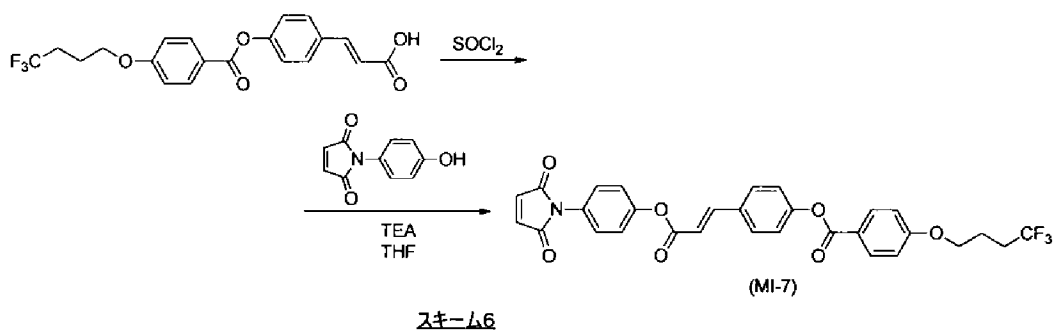
・化合物 (MA-2) の合成

攪拌子を入れた500mL三口フラスコにエピクロロヒドリンを100g、p-ヒドロキシフェニルマレイミドを18.7g取り、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドを1.8g加え、60℃で24時間攪拌した。その後、反応液を減圧乾固し、残った固体を酢酸エチル400gで溶解した。蒸留水400gで5回分液洗浄した後、有機層をロータリーエバポレータにより、内容量が20gになるまでゆっくり濃縮し、途中で析出してきた固体を濾過により回収した。この固体を真空乾燥することで化合物(MA-2)を16.2g得た。

[0092] [合成例 1-6]

下記スキーム6に従って化合物（M1-7）を合成した。

[化25]



[0093] 攪拌子を入れた100mLナスフラスコに(E)-3-(4-(4-(4,4,4-トリフルオロブトキシ)ベンゾイル)オキシ)フェニル)アクリル酸11.8g、塩化チオニル20g、N,N-ジメチルホルムアミド0.01gを加え、80℃で1時間攪拌した。その後、過剰の塩化チオニルをダイヤフラムポンプで除去し、テトラヒドロフランを100g加え、溶液Aとした。

新たに、攪拌子を入れた500 mL三口フラスコに4-ヒドロキシフェニルマレイミドを5.67 g、テトラヒドロフラン200 g、トリエチルアミン12.1 gを加え、氷浴した。そこに溶液Aを滴下し、室温で3時間攪拌した。反応液を水800 mLで再沈殿し、得られた白色固体を真空乾燥すること

で化合物 (M I - 7) を 13.3 g 得た。

[0094] [合成例 1 - 7]

・化合物 (M I - 8) の合成

合成例 1 - 6 において、(E) - 3 - (4 - ((4 - (4, 4, 4 - トリフルオロブトキシ) ベンゾイル) オキシ) フェニル) アクリル酸の代わりに、(E) - 4 - ((3 - (4 - ((4 - (4, 4, 4 - トリフルオロブトキシ) ベンゾイル) オキシ) フェニル) アクリロイル) オキシ) 安息香酸を用いた以外は合成例 1 - 6 と同様の方法により、化合物 (M I - 8) を 16.1 g 得た。

[0095] [合成例 1 - 8]

・化合物 (M I - 9) の合成

合成例 1 - 6 において、(E) - 3 - (4 - ((4 - (4, 4, 4 - トリフルオロブトキシ) ベンゾイル) オキシ) フェニル) アクリル酸の代わりに、(E) - 3 - (4 - ((4' - (4, 4, 4 - トリフルオロブチル) - [1, 1' - ビ(シクロヘキサン)] - 4 - カルボニル) オキシ) フェニル) アクリル酸を用いた以外は合成例 1 - 6 と同様の方法により、化合物 (M I - 9) を 15.1 g 得た。

[0096] <重合体の合成>

[合成例 2 - 1]

窒素下、100 mL ニ口フラスコに、重合モノマーとして、上記合成例 1 - 1 で得られた化合物 (M I - 1) 5.00 g (8.6 mmol)、4 - ビニル安息香酸 0.64 g (4.3 mmol)、4 - (2, 5 - ジオキソ - 3 - ピロリン - 1 - イル)安息香酸 2.82 g (13.0 mmol)、及び 4 - (グリシジルオキシメチル) スチレン 3.29 g (17.2 mmol)、ラジカル重合開始剤として 2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 0.31 g (1.3 mmol)、連鎖移動剤として 2, 4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン 0.52 g (2.2 mmol)、並びに溶媒としてテトラヒドロフラン 25 mL を加え、70℃で 5 時間重合した。n -

ヘキサンに再沈殿した後、沈殿物を濾過し、室温で8時間真空乾燥することで目的の重合体（P-1）を得た。GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は30000、分子量分布 $M_w/M_n$ は2であった。

[0097] [合成例2-2～2-13]

重合モノマーを下記表1に示す種類及びモル比とした以外は合成例2-1と同様に重合を行い、重合体（P-1）と同等の重量平均分子量及び分子量分布の重合体（P-2）～（P-13）の各重合体を得た。なお、重合モノマーの総モル数は、上記合成例2-1と同様に43.1mmolとした。表1中の数値は、重合体の合成に使用した全モノマーに対する各モノマーの仕込み量〔モル%〕を表す。

[0098]

[表1]

|         | 重合体<br>名称 | エポキシ基<br>含有モノマー |      |      | 反応性官能基<br>含有モノマー |      |      | 光配向性基含有モノマー |      |      |      |      |      |      |  |  |
|---------|-----------|-----------------|------|------|------------------|------|------|-------------|------|------|------|------|------|------|--|--|
|         |           | MA-1            | MA-2 | MA-3 | MB-1             | MB-2 | MB-3 | MI-1        | MI-2 | MI-4 | MI-6 | MI-7 | MI-8 | MI-9 |  |  |
| 合成例2-1  | P-1       | 40              | —    | —    | —                | —    | 30   | 20          | —    | —    | —    | —    | —    | —    |  |  |
| 合成例2-2  | P-2       | 40              | —    | —    | —                | 10   | 30   | —           | —    | 20   | —    | —    | —    | —    |  |  |
| 合成例2-3  | P-3       | —               | —    | 25   | 25               | —    | —    | —           | —    | —    | 50   | —    | —    | —    |  |  |
| 合成例2-4  | P-4       | 40              | —    | —    | —                | 10   | 30   | —           | 20   | —    | —    | —    | —    | —    |  |  |
| 合成例2-5  | P-5       | 45              | —    | —    | —                | —    | 45   | 10          | —    | —    | —    | —    | —    | —    |  |  |
| 合成例2-6  | P-6       | 35              | —    | —    | —                | 10   | 25   | 30          | —    | —    | —    | —    | —    | —    |  |  |
| 合成例2-7  | P-7       | —               | 40   | —    | —                | —    | 40   | 20          | —    | —    | —    | —    | —    | —    |  |  |
| 合成例2-8  | P-8       | 40              | 40   | —    | —                | —    | —    | 20          | —    | —    | —    | —    | —    | —    |  |  |
| 合成例2-9  | P-9       | —               | —    | —    | —                | 40   | 40   | 20          | —    | —    | —    | —    | —    | —    |  |  |
| 合成例2-10 | P-10      | —               | —    | 30   | 30               | 20   | —    | 20          | —    | —    | —    | —    | —    | —    |  |  |
| 合成例2-11 | P-11      | 40              | —    | —    | —                | 10   | 30   | —           | —    | —    | —    | 20   | —    | —    |  |  |
| 合成例2-12 | P-12      | 40              | —    | —    | —                | 10   | 30   | —           | —    | —    | —    | —    | 20   | —    |  |  |
| 合成例2-13 | P-13      | 40              | —    | —    | —                | 10   | 30   | —           | —    | —    | —    | —    | —    | —    |  |  |

## [0099] [合成例2-14]

テトラカルボン酸二無水物として1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物13.8g (70.0mmol)、ジアミンとして2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル16.3g (76.9mmol)

1) を NMP 170 g に溶解し、25℃で3時間反応を行うことにより、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。次いで、このポリアミック酸溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、ポリアミック酸(PAA-1)を得た。

[0100] [合成例2-15~2-20]

重合モノマーを下記表2に示す種類及びモル比とした以外は合成例2-14と同様に合成を行い、ポリアミック酸(PAA-2)~(PAA-7)の各重合体を得た。表2中の数値は、重合体の合成に使用したテトラカルボン酸二無水物の全量に対する各モノマーの仕込み量[モル部]を表す。

[0101] [合成例2-21]

テトラカルボン酸二無水物として1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物13.8 g (70.0 mmol)、ジアミンとして化合物(t-1) 49.9 g (76.9 mmol) をN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 170 g に溶解し、25℃で3時間反応を行うことにより、ポリアミック酸を10質量%含有する溶液を得た。次いで、このポリアミック酸溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、ポリアミック酸として重合体(PAA-8)を得た。

[0102] [合成例2-22]

重合モノマーを下記表2に示す種類及びモル比とした以外は合成例2-14と同様に合成を行い、ポリアミック酸溶液を得た。続いて、得られたポリアミック酸溶液にピリジン及び無水酢酸を添加し、化学イミド化を行った。化学イミド化後の反応溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、ポリイミド(PI-1)を得た。得られたポリイミド(PI-1)のイミド化率は20%であった。

[0103]

[表2]

|         | 重合体<br>名称 | 酸二無水物 |     | ジアミン 1 |     | ジアミン 2 |     |
|---------|-----------|-------|-----|--------|-----|--------|-----|
|         |           | 種類    | 配合量 | 種類     | 配合量 | 種類     | 配合量 |
| 合成例2-14 | PAA-1     | TC-1  | 100 | DA-1   | 100 | —      | —   |
| 合成例2-15 | PAA-2     | TC-2  | 100 | DA-2   | 100 | —      | —   |
| 合成例2-16 | PAA-3     | TC-2  | 100 | DA-2   | 70  | DA-3   | 30  |
| 合成例2-17 | PAA-4     | TC-2  | 100 | DA-2   | 70  | DA-4   | 30  |
| 合成例2-18 | PAA-5     | TC-1  | 100 | DA-2   | 100 | —      | —   |
| 合成例2-19 | PAA-6     | TC-1  | 100 | DA-2   | 70  | DA-4   | 30  |
| 合成例2-20 | PAA-7     | TC-3  | 100 | DA-2   | 100 | —      | —   |
| 合成例2-21 | PAA-8     | TC-1  | 100 | t-1    | 100 | —      | —   |
| 合成例2-22 | PI-1      | TC-2  | 100 | DA-2   | 70  | DA-3   | 30  |

[0104] 表 2 中、化合物の略称は以下の通りである。

(テトラカルボン酸二無水物)

TC-1 : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

TC-2 : 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物

TC-3 : ピロメリット酸二無水物

(ジアミン)

DA-1 : 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル

DA-2 : 1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-

(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) ナフト [1, 2-c]

フラン-1, 3-ジオン

DA-3 : 3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル

DA-4 : 3, 5-ジアミノ安息香酸

t-1 : 上記式 (t-1) で表される化合物

[0105] <光垂直型液晶表示素子の製造及び評価>

[実施例 1]

#### 1. 液晶配向剤 (AL-1) の調製

(A) 重合体として上記合成例 2-1 で得た重合体 (P-1) 10 質量部、及び (B) 重合体として上記合成例 (2-14) で得たポリアミック酸 (PAA-1) 100 質量部に、溶剤として N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 及びブチルセロソルブ (BC) を加え、溶媒組成が NMP/BC = 5

0 / 50 (質量比)、固形分濃度が4.0質量%の溶液とした。この溶液を孔径1  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過することにより液晶配向剤 (AL-1) を調製した。

[0106] 2. ワニスの透明性の評価

上記で調製した液晶配向剤 (AL-1) を目視で観察し、濁りがない場合を「良好 (○)」、濁りがある場合を「不良 (×)」として液晶配向剤の透明性を評価した。その結果、この実施例では透明性は「良好 (○)」の評価であった。

[0107] 3. 塗布性の評価

上記で調製した液晶配向剤 (AL-1) を、ガラス基板上にスピナーを用いて塗布し、50℃のホットプレートで2分間プレベークを行った後、庫内を窒素置換した200℃のオーブンで30分間加熱 (ポストベーク) することにより、平均膜厚0.1  $\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜を倍率100倍及び10倍の顕微鏡で観察して膜厚ムラ及びピンホールの有無を調べた。評価は、100倍の顕微鏡で観察しても膜厚ムラ及びピンホールの双方とも観察されなかった場合に「良好 (A)」、100倍の顕微鏡では膜厚ムラ及びピンホールの少なくともいずれかが観察されたが、10倍の顕微鏡では膜厚ムラ及びピンホールの双方とも観察されなかった場合に「可 (B)」、10倍の顕微鏡で膜厚ムラ及びピンホールの少なくともいずれかが明確に観察された場合に「不良 (C)」とした。この実施例では、100倍の顕微鏡でも膜厚ムラ及びピンホールの双方とも観察されず、塗布性は「良好 (A)」の評価であった。

[0108] 更に詳細な塗布性の評価として、エッジ部分 (形成された塗膜の外縁部分) での塗布性の評価を実施した。上記で調製した液晶配向剤 (AL-1) を、液晶配向膜塗布用印刷機を用いて、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の上に透明電極面に塗布し、上記の要領で乾燥した。エッジ部分の形状及び平坦性を観察し、直線性が高くかつ平坦面である場合に「良好 (A)」、直線性は高いが凸凹がある場合に「可 (B)」、凸凹があり、かつエッジ

からの液戻りがある（直線性が低い）場合に「不良（C）」とした。その結果、この実施例では「良好（A）」と判断された。

[0109] 4. 光垂直型液晶表示素子の製造

I T O膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、上記で調製した液晶配向剤（A L - 1）を、スピナーを用いて塗布し、5 0℃のホットプレートで2分間プレバークを行った。その後、庫内を窒素置換したオーブン中、2 0 0℃で3 0分間加熱して膜厚0. 1  $\mu$  mの塗膜を形成した。次いで、この塗膜表面に、H g - X eランプ及びグラントーラープリズムを用いて3 1 3 n mの輝線を含む偏光紫外線1, 0 0 0 J / m<sup>2</sup>を、基板法線から4 0°傾いた方向から照射して液晶配向能を付与した。同じ操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を一对（2枚）作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に、直径3. 5  $\mu$  mの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、一对の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、1 5 0℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙にネガ型液晶（メルク社製、M L C - 6 6 0 8）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを1 3 0℃で加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と4 5°の角度をなすように貼り合わせることで液晶表示素子を製造した。

[0110] 5. 液晶配向性の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、5 Vの電圧をO N・O F F（印加・解除）したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を光学顕微鏡により観察し、異常ドメインがない場合を「良好（A）」、一部に異常ドメインがある場合を「可（B）」、全体的に異常ドメインがある場合を「不良（C）」として液晶配向性を評価した。その結果、この実施例では液晶配向性は



「良好（Ａ）」であった。

[0111] ６．電圧保持率（VHR）の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、５Ｖの電圧を６０マイクロ秒の印加時間、１６７ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から１６７ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は（株）東陽テクニカ製VHR－１を使用した。このとき、電圧保持率が９５％以上の場合に「優良（Ａ）」、８０％以上９５％未満の場合に「良好（Ｂ）」、５０％以上８０％未満の場合に「可（Ｃ）」、５０％未満の場合に「不良（Ｄ）」とした。その結果、この実施例では電圧保持率は「優良（Ａ）」の評価であった。

[0112] [実施例２～１０，１２～２３及び比較例１，２，４]

配合組成を下記表３に示す通り変更した以外は実施例１と同じ固形分濃度で調製を行い、液晶配向剤をそれぞれ得た。また、それぞれの液晶配向剤を用いて実施例１と同様にして液晶配向剤の透明性の評価及び塗布性の評価を行うとともに、実施例１と同様にして光垂直型液晶表示素子を製造して各種評価を行った。それらの結果を下記表４に示した。なお、下記表４では、膜厚ムラ及びピンホールの観察結果を「塗布性」の欄に示し、エッジ部分の観察結果を「エッジ塗布性」の欄に示している。

[0113] <光水平型液晶表示素子の製造及び評価>

[実施例１１]

１．液晶配向剤（AL－１１）の調製

（Ａ）重合体として上記合成例２－２で得た重合体（P－２）１０質量部、及び（Ｂ）重合体として上記合成例（２－１５）で得たポリアミック酸（PAA－２）１００質量部に、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）及びブチルセロソルブ（BC）を加え、溶媒組成がPGME／BC＝５０／５０（質量比）、固形分濃度が４．０質量％の溶液とした。この溶液を孔径１μmのフィルターで濾過することにより液晶配向剤（AL－１１）を調製した。

[0114] ２．ワニスの透明性の評価

液晶配向剤を（AL-1）に代えて（AL-11）を用いた以外は上記実施例1と同様にして液晶配向剤の透明性を評価した。その結果、この実施例では「良好（○）」の評価であった。

### 3. 塗布性の評価

液晶配向剤を（AL-1）に代えて（AL-11）を用いた以外は上記実施例1と同様にして塗布性の評価を行った。その結果、この実施例では100倍の顕微鏡でも膜厚ムラ及びピンホールの双方とも観察されず、塗布性は「良好（A）」の評価であった。また、エッジ部分の塗布性については、直線性が高くかつ平坦面であり、「良好（A）」と判断された。

### [0115] 4. 光水平型液晶表示素子の製造

ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、上記で調製した液晶配向剤（AL-11）を、スピナーを用いて塗布し、50℃のホットプレートで2分間プレバークを行った。その後、庫内を窒素置換したオーブン中、200℃で30分間加熱して膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いで、この塗膜表面に、Hg-Xeランプ及びグラントーラープリズムを用いて313nmの輝線を含む偏光紫外線1,000J/m<sup>2</sup>を、基板法線から90°傾いた方向から照射するとともに、偏光紫外線の照射後、150℃で10分間、ホットプレートにて加熱処理を行った。これら一連の操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を一对（2枚）作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径3.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、一对の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が水平となるように圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙にポジ型液晶（メルク社製、MLC-7028-100）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを130℃で加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の紫外線の光軸の基

板面への射影方向と $90^{\circ}$ の角度をなすように貼り合わせることで液晶表示素子を製造した。

[0116] 5. 液晶配向性の評価

上記で製造した光水平型液晶表示素子につき、上記実施例1と同様にして液晶配向性を評価した。その結果、この実施例では液晶配向性は「可(B)」であった。

6. 電圧保持率(VHR)の評価

上記で製造した光水平型液晶表示素子につき、上記実施例1と同様にして電圧保持率の評価を行った。その結果、この実施例では電圧保持率は「優良(A)」の評価であった。

[0117] [比較例3]

配合組成を下記表3に示す通り変更した以外は実施例11と同じ固形分濃度で調製を行い、液晶配向剤(BL-3)を得た。また、液晶配向剤(BL-3)を用いて実施例1と同様にして液晶配向剤の透明性の評価及び塗布性の評価を行うとともに、実施例11と同様にして光水平型液晶表示素子を製造して各種評価を行った。結果については下記表4に示した。

[0118]

[表3]

|        | 液晶<br>配向剤 | (A) 重合体 |     | (B) 重合体        |           | その他の重合体 |     | 溶剤1  |    | 溶剤2 |    | 溶剤3 |    |
|--------|-----------|---------|-----|----------------|-----------|---------|-----|------|----|-----|----|-----|----|
|        |           | 種類      | 質量部 | 種類             | 質量部       | 種類      | 質量部 | 種類   | 比率 | 種類  | 比率 | 種類  | 比率 |
| 実施例 1  | AL-1      | P-1     | 10  | PAA-1          | 100       | —       | —   | NMP  | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 2  | AL-2      | P-1     | 10  | PAA-2          | 100       | —       | —   | NMP  | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 3  | AL-3      | P-1     | 10  | PAA-2          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 4  | AL-4      | P-1     | 10  | PAA-2          | 100       | —       | —   | CPN  | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 5  | AL-5      | P-1     | 10  | PAA-3          | 100       | —       | —   | MB   | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 6  | AL-6      | P-1     | 10  | PAA-3          | 100       | —       | —   | PCS  | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 7  | AL-7      | P-1     | 10  | PAA-4          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 8  | AL-8      | P-1     | 10  | PAA-4          | 100       | —       | —   | EDM  | 20 | BC  | 80 | —   | —  |
| 実施例 9  | AL-9      | P-1     | 10  | PAA-5          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 10 | AL-10     | P-1     | 10  | PAA-6          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 11 | AL-11     | P-2     | 10  | PAA-2          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 12 | AL-12     | P-1     | 10  | PI-1           | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 13 | AL-13     | P-4     | 10  | PAA-2          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 14 | AL-14     | P-1     | 10  | PAA-7          | 100       | —       | —   | NMP  | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 15 | AL-15     | P-5     | 10  | PAA-4          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 16 | AL-16     | P-6     | 10  | PAA-4          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 17 | AL-17     | P-8     | 10  | PAA-4          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 18 | AL-18     | P-9     | 10  | PAA-4          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 19 | AL-19     | P-1     | 20  | PAA-4          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 20 | AL-20     | P-10    | 10  | PAA-4          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 21 | AL-21     | P-11    | 10  | PAA-2          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 22 | AL-22     | P-12    | 10  | PAA-2          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 実施例 23 | AL-23     | P-13    | 10  | PAA-2          | 100       | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 比較例 1  | BL-1      | —       | —   | PAA-2<br>PAA-8 | 100<br>10 | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 比較例 2  | BL-2      | P-1     | 100 | —              | —         | —       | —   | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |
| 比較例 3  | BL-3      | —       | —   | PAA-2          | 100       | P-3     | 10  | NMP  | 25 | THF | 25 | BC  | 50 |
| 比較例 4  | BL-4      | —       | —   | PAA-4          | 100       | P-7     | 10  | PGME | 50 | BC  | 50 | —   | —  |

[0119] 表3中、重合体欄の数値は、実施例1～23及び比較例3、4については、液晶配向剤の調製に使用した(B)重合体100質量部に対する各重合体

の配合割合（質量部）を示した。比較例 1 については、液晶配向剤の調製に使用した重合体（PAA-2）100 質量部に対する重合体（PAA-8）の配合割合（質量部）を示した。比較例 2 については、重合体成分として（A）重合体のみを用いた。

表 3 中の溶剤の略称は以下の意味である。

PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

EDM：ジエチレングリコールメチルエチルエーテル

CPN：シクロペンタノン

MB：3-メトキシ-1-ブタノール

PCS：エチレングリコールモノプロピルエーテル

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BC：ブチルセロソルブ

THF：テトラヒドロフラン

[0120]

[表4]

|        | 評価<br>プロセス | ワニス<br>透明性 | 塗布性 | エッジ<br>塗布性 | 液晶<br>配向性 | V H R |
|--------|------------|------------|-----|------------|-----------|-------|
| 実施例 1  | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 2  | 光垂直        | ○          | A   | A          | B         | A     |
| 実施例 3  | 光垂直        | ○          | A   | B          | B         | A     |
| 実施例 4  | 光垂直        | ○          | A   | B          | B         | A     |
| 実施例 5  | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 6  | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 7  | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 8  | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 9  | 光垂直        | ○          | A   | B          | B         | A     |
| 実施例 10 | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 11 | 光水平        | ○          | A   | A          | B         | A     |
| 実施例 12 | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 13 | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 14 | 光垂直        | ○          | B   | B          | B         | A     |
| 実施例 15 | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 16 | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 17 | 光垂直        | ○          | A   | B          | A         | B     |
| 実施例 18 | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | B     |
| 実施例 19 | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 20 | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | B     |
| 実施例 21 | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 22 | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 実施例 23 | 光垂直        | ○          | A   | A          | A         | A     |
| 比較例 1  | 光垂直        | ×          | C   | C          | C         | C     |
| 比較例 2  | 光垂直        | ○          | B   | C          | B         | B     |
| 比較例 3  | 光水平        | ○          | B   | C          | A         | A     |
| 比較例 4  | 光垂直        | ○          | A   | C          | A         | B     |

[0121] 以上の実施例の結果から分かるように、(A)重合体と(B)重合体とをブレンドした液晶配向剤を用いた実施例1～23では、液晶配向剤の透明性はいずれも「○」の評価であった。また、液晶表示素子の液晶配向性及び電圧保持率も、いずれも「A」又は「B」の評価であり、良好な結果を示した。特に、溶剤成分として低沸点溶剤であるPGME、CPN、MB、PCS、EDM、BCを用いた実施例3～13、15～23についても、液晶配向性及び電圧保持率は「A」又は「B」の評価であり、低沸点溶剤を用いた場合にも優れた液晶表示特性を示すことが分かった。

これに対し、重合体成分としてポリアミック酸のみを用いた比較例1では、低沸点溶剤を用いると液晶配向剤が白濁した状態になり、塗布性（エッジ塗布性を含む。）、液晶配向性及び電圧保持率の評価はいずれも「C」であ

った。また、重合体成分として（A）重合体のみを用いた比較例2については、溶剤組成が同じである実施例3と比較すると、塗布ムラが多く、エッジ塗布性も劣り、また電圧保持率が低かった。また、重合体成分としてメタクリル系重合体とポリアミック酸とを含有する比較例3、及びマレイミド系重合体とポリアミック酸とを含有する比較例4は、エッジ塗布性の実施例よりも劣っていた。

以上の結果から、（A）重合体と（B）重合体とをブレンドした液晶配向剤によれば、塗布性、液晶配向性及び電圧保持率に優れた液晶配向膜を形成できることが分かった。

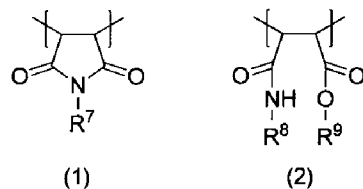
## 請求の範囲

[請求項1] 下記の（Ａ）重合体と、（Ｂ）重合体と、を含有する、液晶配向剤。

（Ａ）下記式（１）で表される構造単位及び下記式（２）で表される構造単位よりなる群から選ばれる少なくとも一種の構造単位Ｕ１と、スチレン系単量体及び（メタ）アクリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体に由来する構造単位Ｕ２と、を有する重合体。

（Ｂ）ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体。

[化1]



（式（１）中、 $R^7$ は、炭素数１以上の１価の有機基である。式（２）中、 $R^8$ は、炭素数１以上の１価の有機基であり、 $R^9$ は、水素原子又は炭素数１以上の１価の有機基である。）

[請求項2] 前記（Ａ）重合体は、オキシタニル基及びオキシラニル基の少なくとも一方を有する、請求項１に記載の液晶配向剤。

[請求項3] 前記（Ａ）重合体は、加熱によりオキシタニル基及びオキシラニル基の少なくとも一方と反応する官能基をさらに有する、請求項２に記載の液晶配向剤。

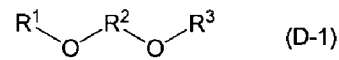
[請求項4] 前記（Ａ）重合体は、光配向性基を有する、請求項１～３のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[請求項5] 下記式（Ｄ－１）で表される化合物、下記式（Ｄ－２）で表される化合物及び下記式（Ｄ－３）で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種であって、かつ１気圧での沸点が１８０℃以下であ



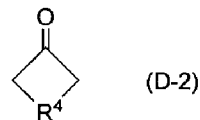
る溶剤を含有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[化2]



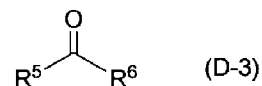
(式 (D-1) 中、 $\text{R}^1$  は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又は  $\text{CH}_3\text{CO}-$  であり、 $\text{R}^2$  は、炭素数 1 ～ 4 のアルカンジイル基又は  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  (ただし、 $n$  は 1 ～ 4 の整数) であり、 $\text{R}^3$  は、水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。)

[化3]



(式 (D-2) 中、 $\text{R}^4$  は、炭素数 1 ～ 3 のアルカンジイル基である。)

[化4]



(式 (D-3) 中、 $\text{R}^5$  及び  $\text{R}^6$  は、それぞれ独立に炭素数 4 ～ 8 のアルキル基である。)

[請求項6] 前記 (B) 重合体は、脂環式テトラカルボン酸誘導体に由来する構造単位を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[請求項7] 前記 (B) 重合体は、カルボキシル基を有するジアミン化合物に由来する構造単位を有する、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の液晶配向剤から形成された液晶配向膜。

[請求項9] 請求項 8 に記載の液晶配向膜を具備する液晶素子。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037833

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G02F1/1337 (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)

Int. Cl. G02F1/1337

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2003-57659 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 26 February 2003, paragraphs [0001], [0009]-[0102] & US 6569972 B1 column 1, lines 6-15, column 2 to column 29, line 37 & EP 1281746 A2 & KR 10-2003-0012331 A & CN 1407061 A & TW 290939 B | 1-9                   |
| A         | US 2006/0280880 A1 (PARK, S. H.) 14 December 2006, paragraphs [0039]-[0099] & KR 10-2006-0130387 A & CN 1881016 A                                                                                                                           | 1-9                   |

☐ 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

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

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i

## 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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2003-57659 A (三星電子株式会社) 2003.02.26, 【0001】【0009】～【0102】 & US 6569972 B1 第1欄第6行～第15行、第2欄～第29欄第37行 & EP 1281746 A2 & KR 10-2003-0012331 A & CN 1407061 A & TW 290939 B | 1-9            |
| A               | US 2006/0280880 A1 (PARK, Su Hyun) 2006.12.14, 【0039】～【0099】 & KR 10-2006-0130387 A & CN 1881016 A                                                                      | 1-9            |

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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.11.2017

国際調査報告の発送日

05.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣田 かおり

2 L

3 8 1 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3295