

(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
2015 年 4 月 16 日(16.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/053232 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08F 283/04 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 283/12 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076725
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 6 日(06.10.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-210500 2013 年 10 月 7 日(07.10.2013) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 芦澤 亮一(ASHIZAWA, Ryoichi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 後藤 耕平(GOTO, Kohei); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 南 悟志(MINAMI, Satoshi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 森内 正人(MORIUCHI, Masato); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 川野 勇太(KAWANO, Yuta); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 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: 栗原浩之, 外(KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾 1 丁目 3 番 1 5 号 岩崎ビル 6 階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜および液晶表示素子

(57) Abstract: This liquid-crystal alignment agent contains a polymer, a polymerizable compound, and a solvent. The polymerizable compound has a polymerizable unsaturated bonding group, a functional group that forms a hydrogen bond, and at least one aromatic ring near said functional group. The functional group forms intermolecular hydrogen bonds so as to form a mesogenic structure.

(57) 要約: 液晶配向剤は、重合体と、重合性化合物と、溶媒とを含有し、重合性化合物は、重合性不飽和結合基と、水素結合する官能基と、官能基の近傍に少なくとも 1 以上の芳香環とを有し、官能基が分子間で水素結合を形成することによりメソゲン構造を形成する。



WO 2015/053232 A1

明 細 書

発明の名称： 液晶配向剤、液晶配向膜および液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、液晶配向膜を作製する際に用いる液晶配向剤、液晶配向剤から得られる液晶配向膜および液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶テレビ、液晶ディスプレイなどに用いられる液晶表示素子は、通常、液晶の配列状態を制御するための液晶配向膜が素子内に設けられている。

[0003] 現在、工業的に最も普及している方法によれば、液晶配向膜は、電極基板上に形成されたポリアミック酸及び／又はこれをイミド化したポリイミドからなる膜の表面を、綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一方向に擦る、いわゆるラビング処理を行うことで作製され、このラビング処理により、液晶配向膜に配向性が付与される。

[0004] しかしながら、液晶表示素子の高性能化、高精細化、大型化への要求は益々高まり、ラビング処理によって発生する液晶配向膜の表面の傷、発塵、機械的な力や静電気による影響、さらには、配向処理面内の不均一性など種々な問題が明らかとなってきている。

[0005] ラビング処理を施さない技術の1つとして、光配向法が知られている（例えば、特許文献1参照）。光配向法は、偏光紫外線を、液晶配向膜に照射することにより、液晶配向膜に含有される重合体に光異性化反応や光二量化反応などを起こさせ、液晶配向膜に配向能を付与するものである。光配向法は、液晶表示素子の高精細化、高品位化への要求が高まる中、IPS方式（In-Plane Switching）やFFS方式（Fringe Field Switching）の液晶表示素子への適用が行われている（例えば、特許文献2参照）。また、IPS方式については、近年、配向能をさらに向上させるため、重合性化合物を含有した液晶を用いたPSA方式（Polymer sustained Alignment）と組み合わせる

手法が開発されている。

[0006] 一方、ラビング処理を施さない他の技術として、VA（垂直）方式が知られている。VA方式には、液晶の倒れる方向を制御するための突起をTFTE基板やカラーフィルタ基板に形成するMVA（Multi Vertical Alignment）方式や、基板のITO電極にスリットを形成し電界によって液晶の倒れる方向を制御するPVA（Patterned Vertical Alignment）方式や、PSA方式が知られている。VA方式の中でも、PSA方式は近年注目されている技術である。

[0007] PSA方式は、液晶に光または熱で重合する重合性化合物を添加し、液晶セルの作製後に、電界を印加しながら液晶を傾斜させた状態でUVを照射する。これにより、重合性化合物を重合または架橋させ、液晶を傾斜方向に配向させる。このPSA方式によれば、液晶セルを構成する片側の電極にスリットを作製し、対向側の電極パターンにはMVAのような突起やPVAのようなスリットを設けていない構造でも動作可能となる（例えば、特許文献3参照）。

また、上記重合性化合物を、液晶組成物中ではなく液晶配向膜中に添加することによっても、液晶表示素子の応答速度が速くなることが報告されている（例えば、非特許文献1参照）。

[0008] しかしながら、液晶配向剤に添加される重合性化合物の溶解性は低く、液晶配向剤の保存中に重合性化合物が析出するなど保存安定性において問題がある。

また液晶表示素子中に未反応の重合性化合物が不純物として残存すると、焼き付きなどが発生しやすくなり、未反応の重合性化合物を減らそうと紫外線の照射量を増やすと紫外線による液晶や部材へのダメージが大きくなり液晶表示素子の信頼性の低下につながるといった問題もある。このため光の感度をより高くするために、紫外光の長波長側まで吸収を持たせようとする、重合性化合物の共役をより長くする必要があり、メソゲン構造がより大きくなったり、環構造などの剛直な構造が増えるため液晶配向剤への溶解性が

益々低下するという問題を生じる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開 2 0 0 4 - 1 6 3 6 4 6 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 3 - 0 8 0 1 9 3 号公報

特許文献3：特開 2 0 0 4 - 3 0 2 0 6 1 号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：K.H Y.-J, Lee, SID 09 DIGEST, P666-668

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、このような事情に鑑み、重合性化合物の溶解性を向上させ、高感度な配向固定化能を有する液晶配向剤、液晶配向剤から得られる液晶配向膜および液晶表示素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、鋭意研究を行った結果、重合性不飽和結合基と、水素結合する官能基と、官能基の近傍に少なくとも 1 以上の芳香環とを有し、官能基が分子間で水素結合を形成することによりメソゲン構造を形成する重合性化合物を含有する液晶配向剤が上記の目的を達成するために極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 本発明は、以下を要旨とする。

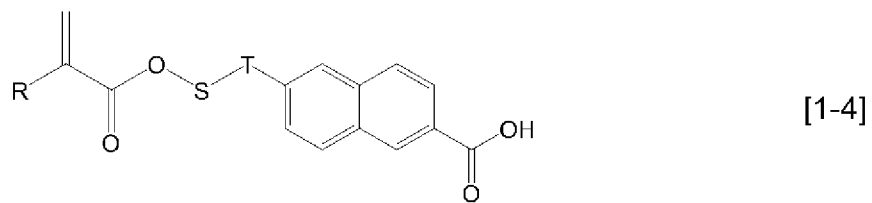
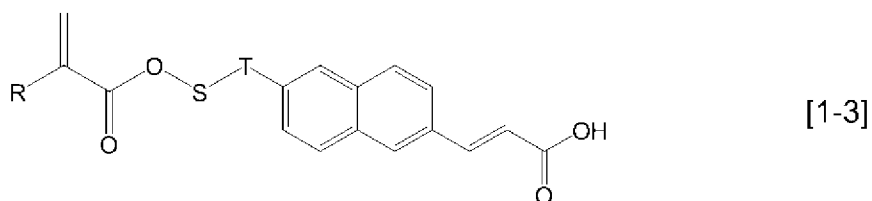
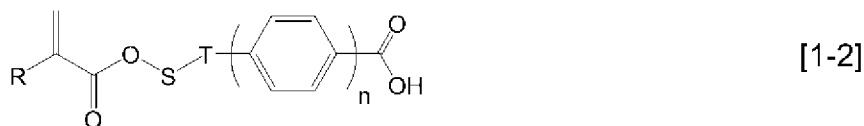
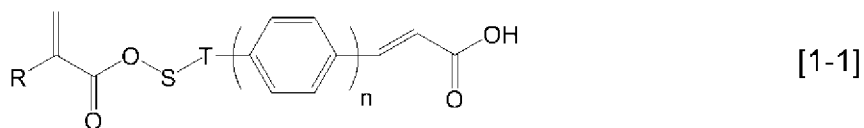
[0014] (1) 重合体と、重合性化合物と、溶媒とを含有し、前記重合性化合物は、重合性不飽和結合基と、水素結合する官能基と、前記官能基の近傍に少なくとも 1 以上の芳香環とを有し、前記官能基が分子間で水素結合を形成することによりメソゲン構造を形成することを特徴とする液晶配向剤。

[0015] (2) 前記官能基はカルボキシル基であることを特徴とする上記 (1) に記載の液晶配向剤。

[0016] (3) 前記重合性化合物は、下記の式 [1-1] ~ [1-4] から選ばれる

少なくとも１種であることを特徴とする上記（１）または（２）に記載の液晶配向剤。

[0017] [化1]

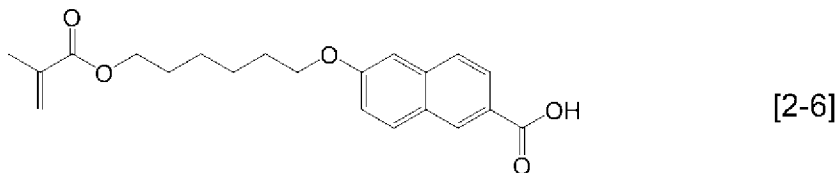
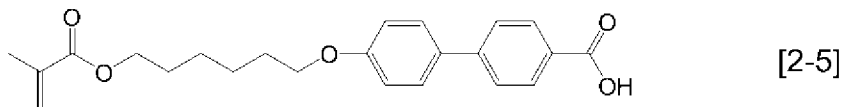
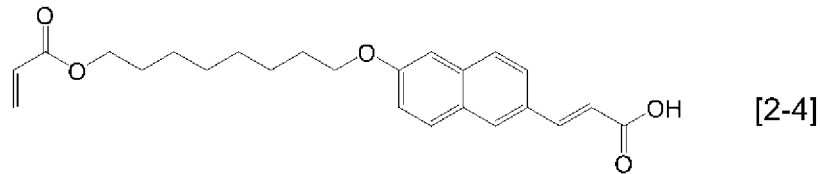
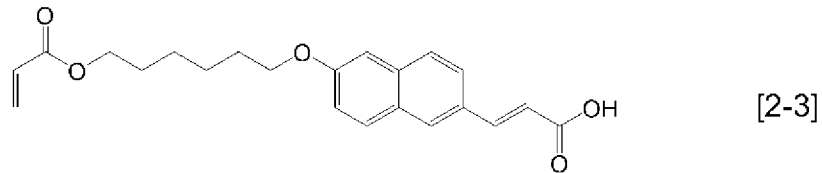
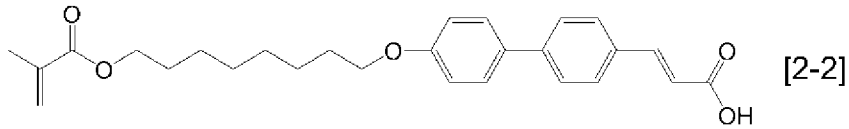
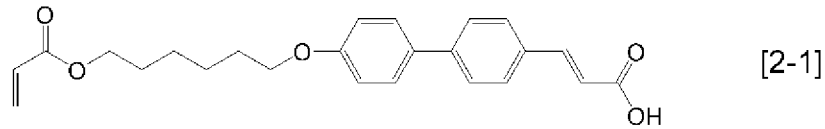


（Tはエーテル、エステル、アミド結合、Sは炭素原子数２～１１のアルキレン基、Rは水素原子もしくはメチル基、n＝１もしくは２）

[0018] （４）前記重合性化合物は、下記の式〔２－１〕～〔２－６〕から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の液晶配向剤。

[0019]

[化2]



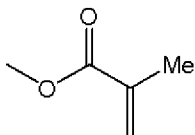
[0020] (5) 前記重合体は、液晶を垂直に配向させる基を側鎖に有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の液晶配向剤。

[0021] (6) 前記重合体は、さらに光重合性基を側鎖に有することを特徴とする上記(5)に記載の液晶配向剤。

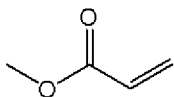
[0022] (7) 前記光重合性基は、下記の式[3-1]～[3-7]から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(6)に記載の液晶配向剤。

[0023]

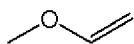
[化3]



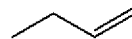
[3-1]



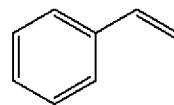
[3-2]



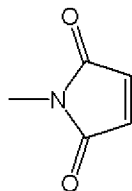
[3-3]



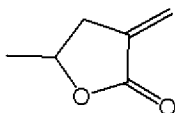
[3-4]



[3-5]



[3-6]



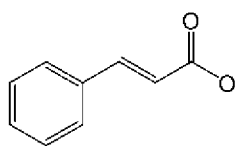
[3-7]

(式中、Meはメチル基を表す。)

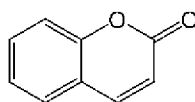
[0024] (8) 前記重合体は、光反応性基を有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の液晶配向剤。

[0025] (9) 前記光反応性基は、下記の式[4-1]～[4-5]から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(8)に記載の液晶配向剤。

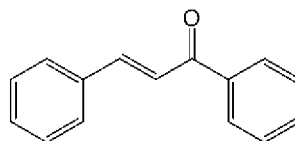
[0026] [化4]



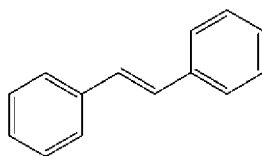
[4-1]



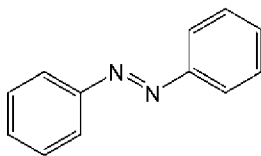
[4-2]



[4-3]



[4-4]



[4-5]

[0027] (10) 前記重合体は、ポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドから選ばれる少なくとも1つ、ポリシロキサンまたはポリ(メタ)アクリレートを含むことを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の液晶配向剤。

[0028] (11) 上記(5)～(7)のいずれかに記載の液晶配向剤を用いて作製され、電圧を印加しながら紫外線を照射する工程を経て得られることを特徴とする液晶配向膜。

[0029] (12) 上記(11)に記載の液晶配向膜を具備することを特徴とする液晶表示素子。

[0030] (13) 上記(8)または(9)に記載の液晶配向剤を用いて作製され、偏光紫外線を照射する工程を経て得られることを特徴とする液晶配向膜。

[0031] (14) 上記(13)に記載の液晶配向膜を具備することを特徴とする液晶表示素子。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、水素結合によりメソゲン構造を形成する官能基を有する重合性化合物を含有することにより、重合性化合物の溶解性を向上させ、高感度な配向固定化能を有する液晶配向剤、液晶配向剤から得られる液晶配向膜および液晶表示素子の実現される。

発明を実施するための形態

[0033] 以下に、本発明について詳細に説明する。

[0034] <重合性化合物>

本発明の液晶配向剤は、重合性化合物を含有する。重合性化合物は、重合性不飽和結合基と、水素結合する官能基と、官能基の近傍に少なくとも1以上の芳香環とを有し、水素結合する官能基が分子間で水素結合を形成することによりメソゲン構造を形成する。

[0035] 重合性不飽和結合基とは、熱や紫外線等の刺激によって、光重合または光架橋反応に寄与するエチレン性の不飽和二重結合基をいう。具体的には、ビニル基、(メタ)アクリロイル基およびイソプロペニル基、アリル基、スチリル基、 α -メチレン- γ -ブチラクトン基などのラジカル重合性基が挙げられる。

[0036] また、本発明にかかる水素結合とは、官能基にある水素原子と、この水素原子に隣接する電気陰性度の高い原子との電気陰性度の差により生じる電子

の偏りから、液晶配向剤の溶媒中もしくは液晶配向膜中で、水素原子が電気陰性度の高い他の原子との間で引力的相互作用を生じ、分子間で水素原子を介して形成される結合をいう。水素結合する官能基とは、液晶配向膜中や液晶配向剤の溶媒中において分子間で水素結合を形成する基をいう。このような水素結合する官能基は、液晶配向膜中や液晶配向剤の溶媒中において分子間で、主に二量体を形成する。このような重合性化合物はカルボキシル基や水酸基など極性の高い基を有しているため通常の重合性化合物等に比べて溶解性が非常に高い。このため、重合性化合物の溶媒への溶解性が向上し液晶配向剤の保存時（例えば冷凍保存など）においても重合性化合物の析出等が起こりにくい。

[0037] さらに、水素結合する官能基は、分子間で水素結合を形成することによりメソゲン構造を形成する。メソゲン構造とは、液晶性を発現するための剛直な構造をいう。このような水素結合を介したメソゲン構造の形成、すなわち、剛直な構造の形成により、液晶配向膜の光に対する感度が高くなると共に液晶配向膜の配向固定化能が向上する。

[0038] なお、水素結合する官能基としては、特に限定されず、カルボキシル基、水酸基、ウレア基、アミド基およびイミド基などが挙げられる。これらの中でも、二量体の形成のし易さに鑑みると、カルボキシル基が好ましい。

[0039] また、重合性化合物が有する少なくとも1以上の芳香環は、剛直であるため、水素結合する官能基の近傍に位置することにより、この官能基と共にメソゲン構造を形成する。これらのメソゲン構造は擬似的に巨大なメソゲン構造を取っているため共役が広がっており、長波長側の紫外領域まで（例えば365nmまで）吸収を有する。このため、長波長の紫外線照射に対しても感度が高くなり弱いエネルギーの紫外線照射でも配向固定化が可能となる。芳香環としては、ベンゼン環や、ナフタレン環およびアントラセン環などの炭化水素芳香環や、ピリジン環、ピラジン環およびピロール環などの複素芳香環が挙げられる。芳香環の数は特に限定されず、1～4であることが好ましい。なお、これらの芳香環は置換基を有していてもよい。

[0040] 以上に説明した重合性化合物の一例としては、カルボキシル基を有する上記式〔1-1〕～〔1-4〕や上記式〔2-1〕～〔2-6〕で表される重合性化合物が挙げられる。カルボキシル基の水素原子と、この水素原子に隣接する酸素原子との電気陰性度の差は大きいため、これらの重合性化合物を用いることにより、分子間において、より強い水素結合を介して二量体が形成される。このような重合性化合物の分子は非常に小さいため、二量体の一つ一つの分子も非常に小さいものとなる。これにより、重合性化合物の溶媒への溶解性はさらに向上し、液晶配向膜の光に対する感度はさらに高くなる。また、上記式〔1-1〕～〔1-4〕や上記式〔2-1〕～〔2-6〕で表される重合性化合物は、カルボキシル基の近傍に、該カルボキシル基と共にメソゲン構造を形成する二つ以上の芳香環を有する。これにより、液晶配向膜の光に対する感度はより一層高くなり、配向固定化能はより向上する。

[0041] なお、液晶配向剤に添加される重合性化合物の添加割合は、例えば、液晶配向剤に対して重合性化合物が0.1～30（質量）%となるようにすればよい。

[0042] <液晶配向剤>

液晶配向剤は、液晶配向膜を作製するために用いられ、上記重合性化合物と、重合体と、溶媒とを含む。本発明の液晶配向剤は、1）液晶セルに電圧を印加しながら紫外線を照射することで作製される垂直配向方式、すなわち縦電界駆動方式の液晶表示素子、または、2）偏光された紫外線（偏光紫外線）を照射する工程を経た後、液晶セルを作製し、該液晶セルに紫外線を照射することで作製されるIPS方式（In-Plane Switching）やFFS方式（Fringe Field Switching）などの水平配向方式、すなわち横電界駆動方式の液晶表示素子に用いられる。

[0043] 垂直配向方式の液晶表示素子に用いられる場合の液晶配向剤は、重合体として液晶を垂直に配向させる基を側鎖に有する重合体を含有する。またこれらの重合体は光反応性基や光ラジカル発生基を側鎖に有していてもよい。これらの光反応性基や光ラジカル発生基を側鎖に有する重合体を使用した場合

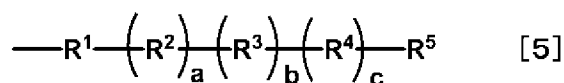
、紫外線の照射による光重合または光架橋反応がより起こりやすくなり配向固定化能が向上する。

[0044] 水平配向方式の液晶表示素子に用いられる場合の液晶配向剤は、重合体として、光反応性基を有していてもよい。光反応性基を有することにより、偏光紫外線の照射による光異性化反応などの光反応が起こり、ラビング処理を伴わなくても液晶配向膜に水平配向能が付与される（所謂、光配向）。以下に、液晶を垂直に配向させる基、光重合性基および光反応性基について説明する。

[0045] <液晶を垂直に配向させる基>

液晶表示素子が垂直配向方式の場合、液晶配向剤が含有する重合体は、液晶を垂直に配向させる基を側鎖に有する。液晶を垂直に配向させる基とは、液晶分子を基板に対して垂直に配向させる能力を有する基であり、この能力を有していればその構造は特に限定されない。液晶を垂直に配向させる基としては、直鎖のアルキル基、直鎖のフルオロアルキル基、末端にアルキル基やフルオロアルキル基を有する環状基、ステロイド基などが挙げられる。具体例としては、下記式〔5〕で表される基が挙げられる。

[0046] [化5]



[0047] R¹は、炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基、－O－、－COO－、－OCO－、－NHCO－、－CONH－、または炭素数1～3のアルキレン－エーテル基（－C－C－O－）を表す。これらの中でも合成の容易性の観点から、－O－、－COO－、－CONH－、または炭素数1～3のアルキレン－エーテル基が好ましい。上記R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に、フェニレン基またはシクロアルキレン基を表す。合成の容易性および液晶を垂直に配向させる能力の点から、表1に示すa、b、c、R²、R³およびR⁴の組み合わせが好ましい。

[0048]

[表1]

a	b	c	R ²	R ³	R ⁴
1	1	1	フェニレン	フェニレン	シクロヘキシレン
1	1	1	フェニレン	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン
1	1	1	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン
1	1	0	フェニレン	フェニレン	—
1	1	0	フェニレン	シクロヘキシレン	—

[0049] 上記 R⁵は、水素原子、炭素数 2～24、好ましくは 5～8 のアルキル基もしくはフッ素含有アルキル基、芳香環、脂肪族環、複素環、またはこれらからなる大環状基を表す。a、b および c の少なくとも一つが 1 である場合、R⁵の構造として、好ましくは、水素原子、炭素数 2～14 のアルキル基、または炭素数 2～14 のフッ素含有アルキル基であり、より好ましくは水素原子、炭素数 2～12、好ましくは 2～10 のアルキル基もしくはフッ素含有アルキル基を表す。

[0050] また、a、b および c が共に 0 である場合、R⁵の構造として好ましくは、炭素数 12～22、好ましくは 12～20 のアルキル基もしくはフッ素含有アルキル基、芳香環、脂肪族環、複素環、またはこれらからなる大環状基であり、より好ましくは、炭素数 12～20、好ましくは 12～18 のアルキル基もしくはフッ素含有アルキル基である。

[0051] なお、液晶を垂直に配向させる基の側鎖は、重合体の主鎖に直接結合していてもよく、また、適当な結合基を介して結合していてもよい。このように、液晶を垂直に配向させる基の側鎖への導入方法は特に限定されない。

[0052] また、液晶を垂直に配向させる基の存在量は、配向を固定化できる範囲であることが好ましく、光に対する感度および配向固定化能をより向上させるためには、他の特性に影響が出ない範囲で、可能な限り多いほうが好ましい。

[0053] <光重合性基>

本発明の液晶配向剤が含有する重合体は、さらに光重合性基を側鎖に有していてもよい。光重合性基は、紫外線等の光によって重合反応を起こす基、

例えば、紫外線等の光によって重合する基（以下、光重合する基ともいう）や光架橋する基（以下、光架橋する基ともいう）であれば特に限定はされないが、上記式〔3-1〕～〔3-7〕で表される光重合性基から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

[0054] このような重合体を含有する液晶配向剤を用いて得られる液晶配向膜には光重合性基が含有される。液晶配向膜中に光重合性基を含有する液晶表示素子に紫外線等の光を照射すると、液晶配向膜と液晶とが接する面に位置する光重合性基や、上述した重合性化合物の重合性不飽和結合基が光重合または光架橋反応を起こし、液晶配向膜の表面に位置する液晶の配向がより効率的に固定化される。

[0055] 重合体の側鎖に導入される光重合性基（以下、光重合性の側鎖ともいう）は、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、スチリル基および α -メチレン- γ -ブチロラクトン基から選択される少なくとも一種を含む側鎖が好ましい。

[0056] このような光重合性の側鎖は、重合体の主鎖に直接結合していてもよく、また、適当な結合基を介して結合していてもよい。このように、光重合性の側鎖の導入方法は特に限定されない。光重合性の側鎖としては、例えば下記式〔6〕で表されるものが挙げられる。

[0057] [化6]



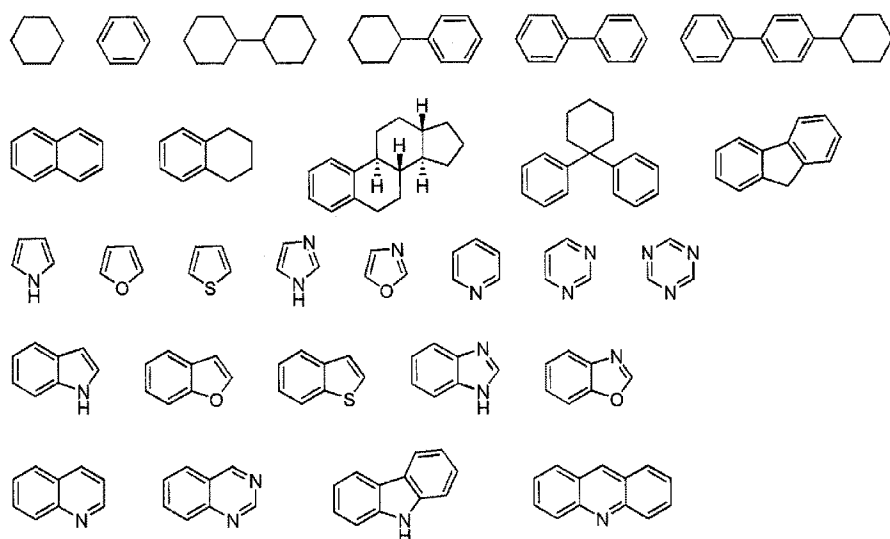
[0058] 式〔6〕中、 R^6 は単結合又は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、のいずれかを表し、 R^7 は単結合、又は、非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数1～20のアルキレン基を表し、アルキレン基の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で任意に置き換えられていてもよく、次に挙げるいずれかの基が互いに隣り合わない場合において、これらの基に置き換えられていてもよい； $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}$

一、二価の炭素環、二価の複素環。R⁸は、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、スチリル基および α -メチレン- γ -ブチロラクトン基を表す。

[0059] なお、上記式〔6〕中のR⁶は、通常の有機合成的手法で形成させることができるが、合成の容易性の観点から、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ が好ましい。

[0060] また、R⁷の任意の $-\text{CH}_2-$ を置き換える二価の炭素環や二価の複素環の炭素環や複素環としては、具体的には以下のような構造が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0061] [化7]



[0062] R⁸は、光重合性の観点から、メタクリル基、アクリル基、ビニル基または α -メチレン- γ -ブチロラクトン基であることが好ましい。

[0063] 光重合性の側鎖の存在量は、紫外線等の光の照射によって反応し共有結合を形成することにより配向を固定化できる範囲であることが好ましく、光に対する感度および配向固定化能をより向上させるためには、他の特性に影響が出ない範囲で、可能な限り多いほうが好ましい。

[0064] <光反応性基>

液晶表示素子が偏光紫外線を照射することで作製されるIPS方式やFFS方式などの水平配向方式の場合、液晶配向剤が含有する重合体は、偏光紫

外線の利用によって液晶配向能を発現する光反応性基が導入されていることが好ましい。

[0065] 光反応性基が導入された重合体を含有する液晶配向剤から得られる液晶配向膜に偏光紫外線を照射することで、光反応が進行し、偏光方向と同一方向、または偏光方向に対して垂直方向に異方性が付与され、液晶が配向する。光反応には、光二量化、光異性化などがある。光反応性基としては、不飽和結合、特に二重結合を有するものが好ましく、アクリル基、ビニル基、メタクリル基、アントラセニル基、カルコニル基、クマリン基、スチルベン基、マレイミド基およびシンナモイル基などが挙げられる。

[0066] 具体例を挙げるならば、光二量化反応が進行する構造としては、上記式〔4-1〕～〔4-3〕で表される構造が挙げられる。また、光異性化反応が進行する構造としては、上記式〔4-4〕、〔4-5〕で表される構造が挙げられる。なお、上記式〔4-1〕～〔4-5〕から選ばれる構造を有する光反応性基とは、これらの式〔4-1〕～〔4-5〕の構造から任意の数のHが取れた基、上記式〔4-1〕でOが結合手である基や、これらの構造がその他の構造（例えばアルキレン基等）と結合した基である。

[0067] なお、このような光反応性基は、重合体の主鎖に導入されていても、側鎖に導入されていてもよい。このように、光反応性基の導入方法は特に限定されない。また、重合体は、光反応性基と共に上記液晶を垂直に配向させる基を有していてもよい。

[0068] また、光反応性基の存在量は、光反応を起こし、配向を固定化できる範囲であることが好ましく、光に対する感度および配向固定化能をより向上させるためには、他の特性に影響が出ない範囲で、可能な限り多いほうが好ましい。

[0069] <重合体>

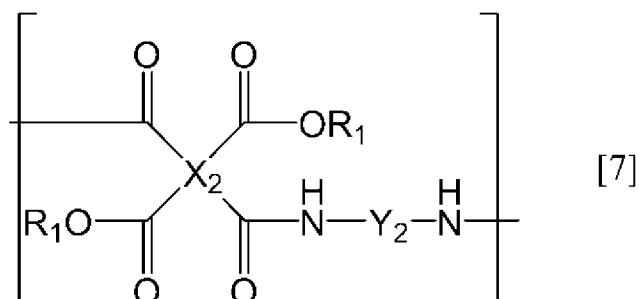
本発明の液晶配向剤が含有する重合体は、ポリイミド前駆体、それをイミド化して得られるポリイミドの他、ポリシロキサンやポリ（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。ここで、ポリイミド前駆体とは、ポリアミック

酸（ポリアミド酸ともいう）や、ポリアミック酸エステルを指す。また、液晶配向剤中に、これらの異なる重合体が同時に含有されていても良く、それらの含有比率は、液晶表示素子の特性に応じ、種々選択される。液晶配向剤が含有する重合体の総量は、0.1～20（質量）％であることが好ましい。なお、本発明の液晶配向剤が含有するポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリシロキサンやポリ（メタ）アクリレート等の重合体は、液晶配向剤に含有される溶媒に溶解可能である必要がある。以下にそれぞれの重合体について説明する。

[0070] <ポリイミド前駆体およびそれをイミド化して得られるポリイミド>

本発明の液晶配向剤が含有する重合体がポリイミド前駆体を含む場合、ポリイミド前駆体は、例えば下記式〔7〕で表される繰り返し単位（構造単位）を有する。

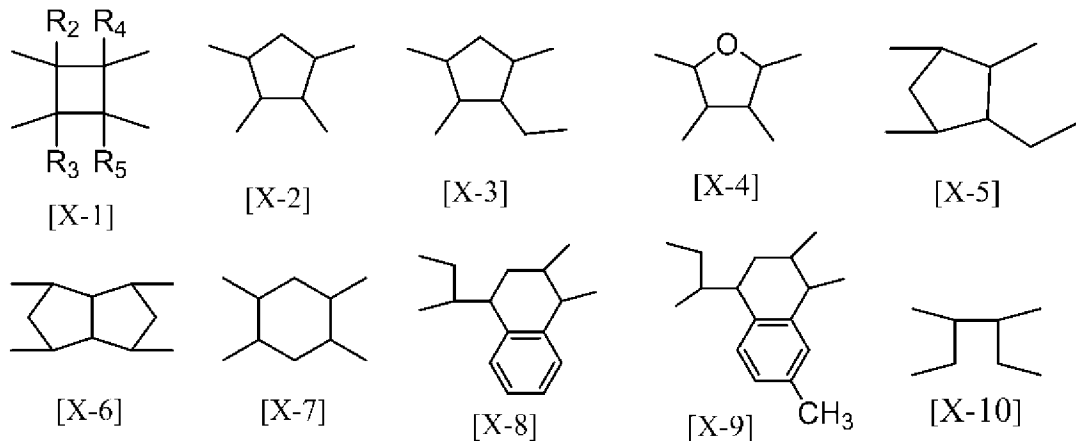
[0071] [化8]



[0072] 式〔7〕中、 R_1 は水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基である。加熱によるイミド化のしやすさの観点から、水素原子、又はメチル基が特に好ましい。 X_2 は4価の有機基であり、その構造は特に限定されない。具体例を挙げるならば、下記式〔X-1〕～〔X-43〕が挙げられる。液晶配向性の観点から、 X_2 は、〔X-1〕～〔X-10〕、〔X-26〕～〔X-28〕、〔X-31〕～〔X-37〕が好ましい。

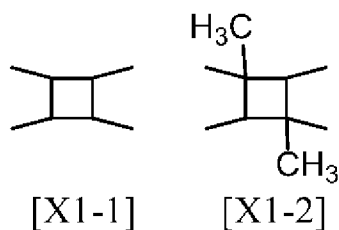
[0073]

[化9]

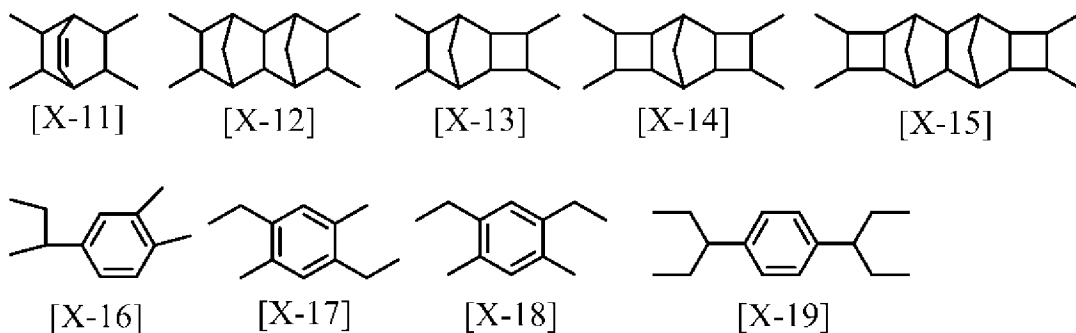


[0074] 式 [X-1] 中、R₂、R₃、R₄、及びR₅は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、アルケニル基、又はフェニル基である。液晶配向性の観点から、R₂、R₃、R₄、及びR₅は、水素原子、ハロゲン原子、メチル基又はエチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましく、さらに好ましくは、下記式 [X1-1] ～ [X1-2] で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0075] [化10]

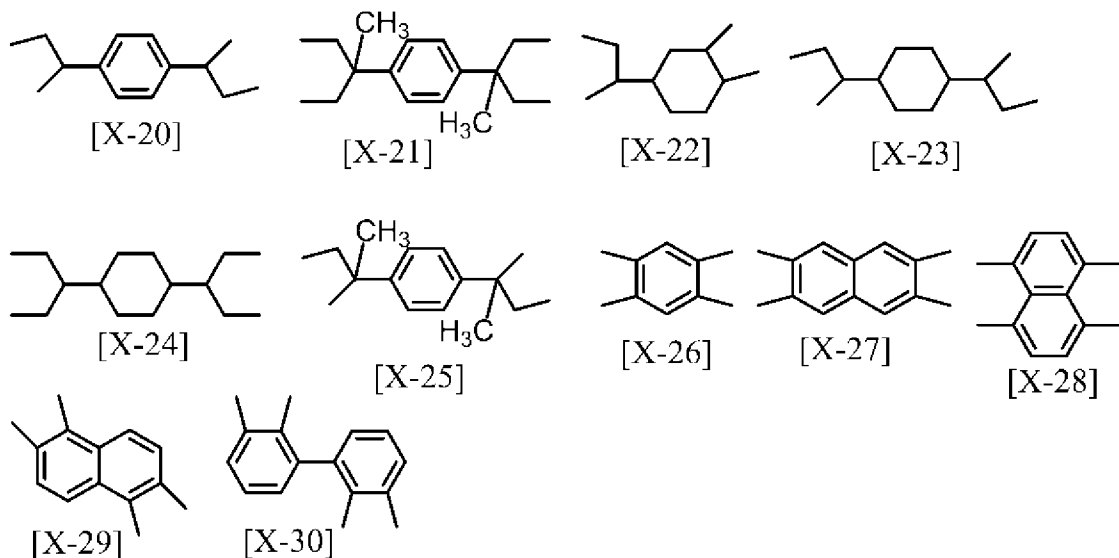


[0076] [化11]

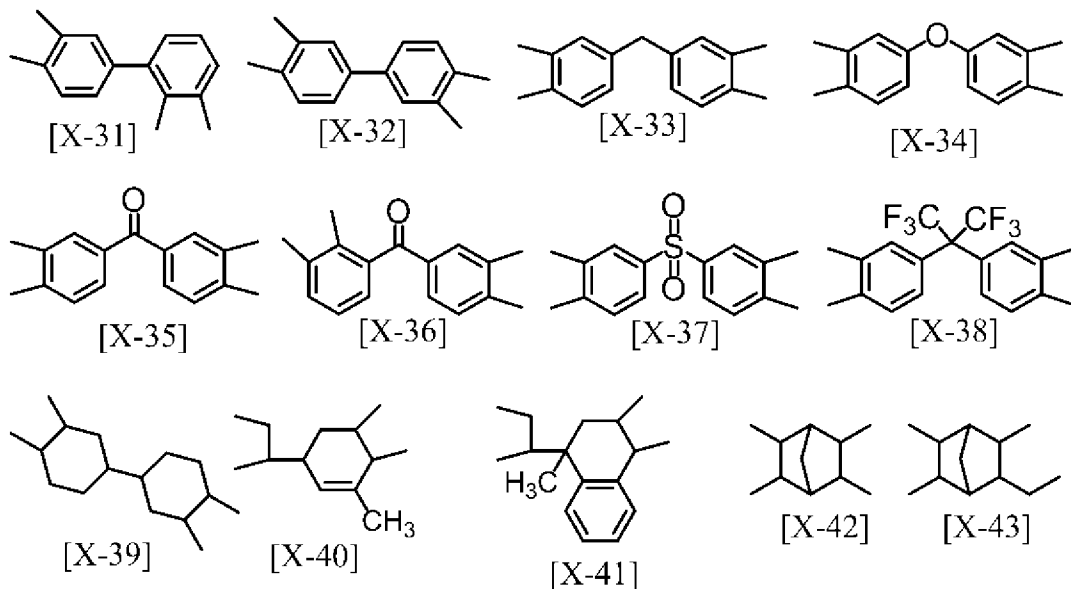


[0077]

[化12]



[0078] [化13]

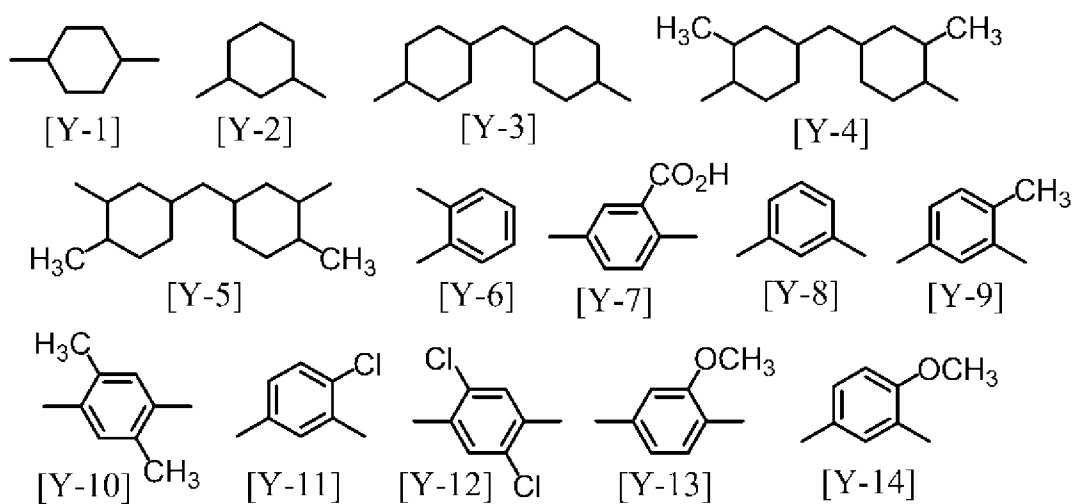


[0079] 本発明の液晶配向剤が偏光紫外線を照射することにより作製される液晶表示素子に用いられる場合、 X_2 の好ましい構造としては、[X 1-1]、[X 1-2]、[X-2]、[X-3]、[X-5]、[X-6]、[X-7]、[X-8]、[X-9]、[X-10]が挙げられ、[X 1-1]、[X 1-2]および[X-6]が特に好ましい。

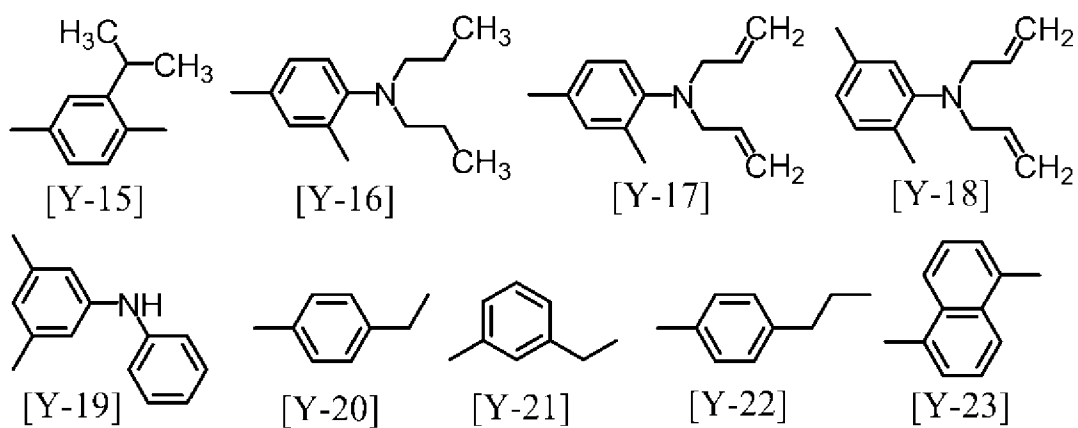
[0080] 上記式[7]中、 Y_2 は2価の有機基であり、その構造は特に限定されない。 Y_2 の具体例を挙げるならば、下記式[Y-1]～[Y-73]が挙げられ

る。

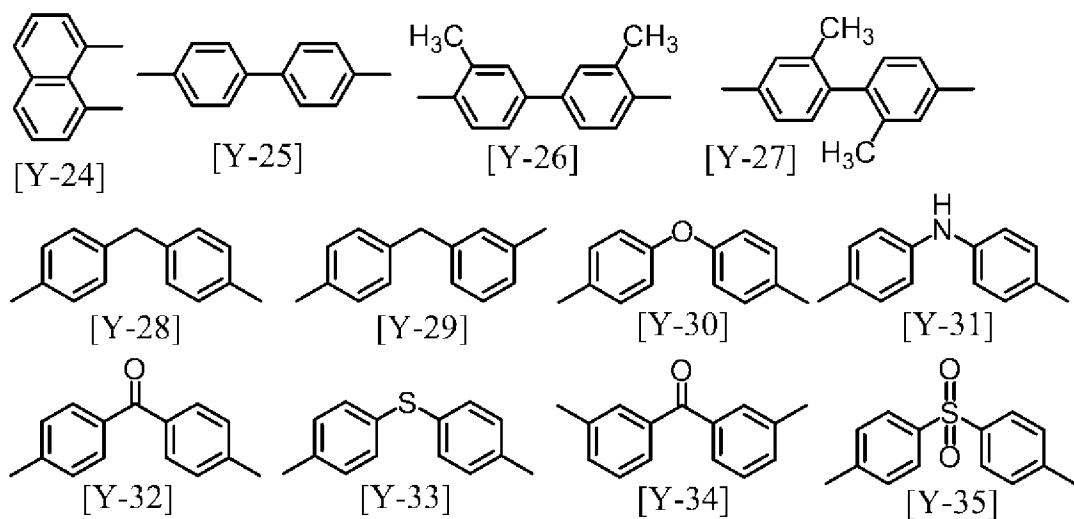
[0081] [化14]



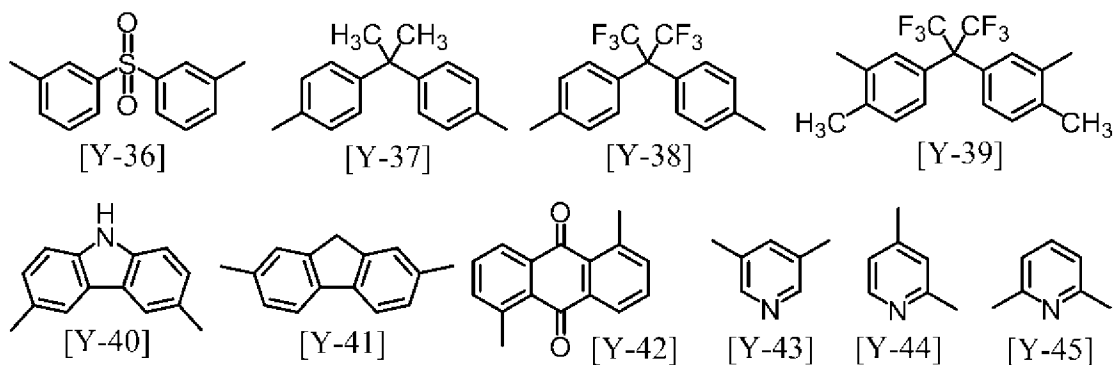
[0082] [化15]



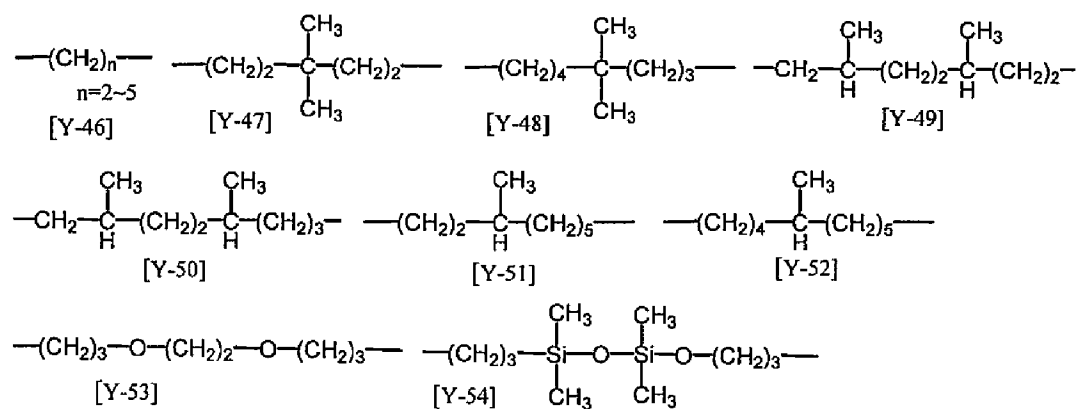
[0083] [化16]



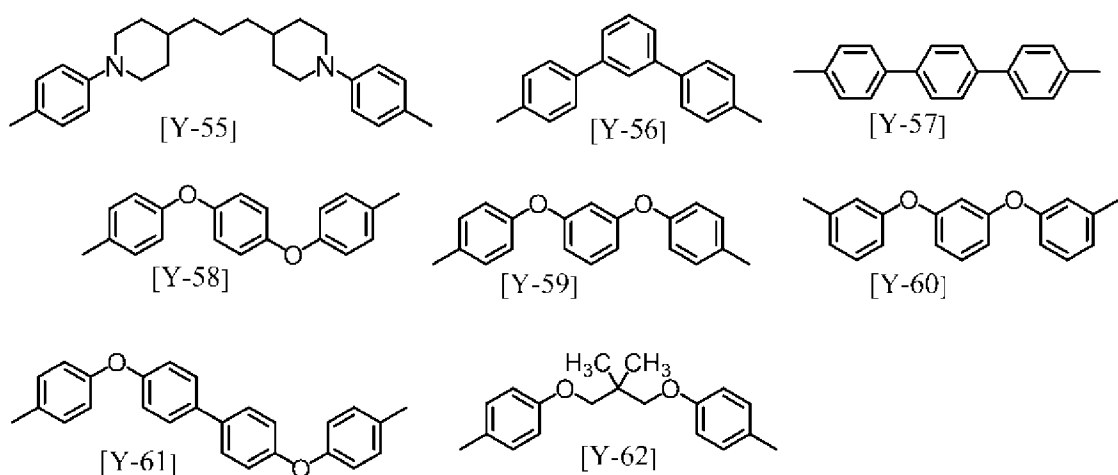
[0084] [化17]



[0085] [化18]

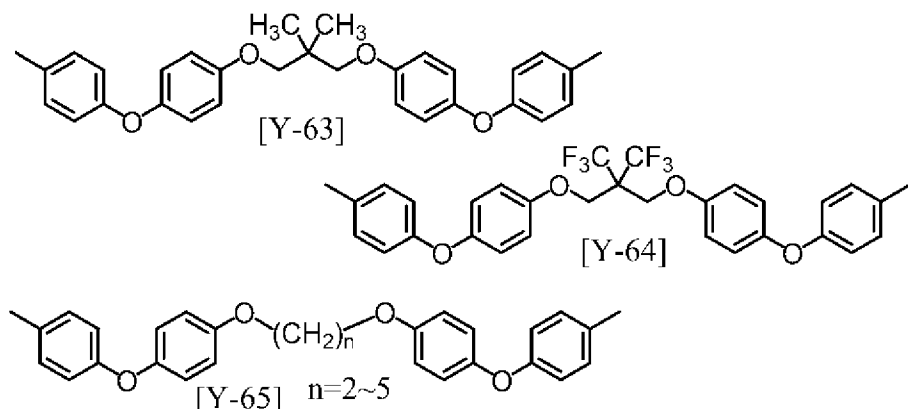


[0086] [化19]

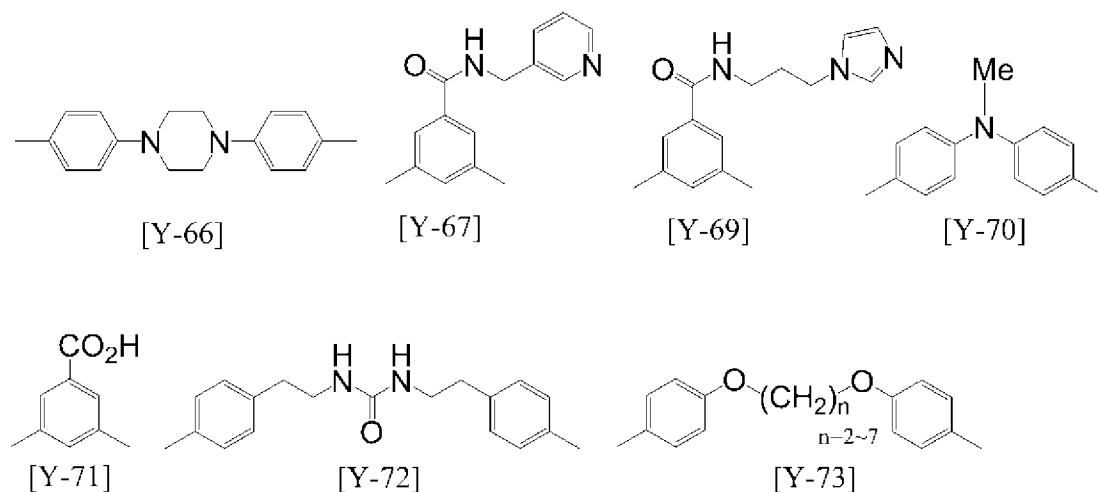


[0087]

[化20]



[0088] [化21]



(式中、Meはメチル基を表す。)

[0089] ポリイミド前駆体やポリイミド等の有機溶剤に対する溶解性の向上が期待できるため、[Y-8]、[Y-20]、[Y-21]、[Y-22]、[Y-28]、[Y-29]又は[Y-30]の構造を有する構造単位を有することが好ましい。

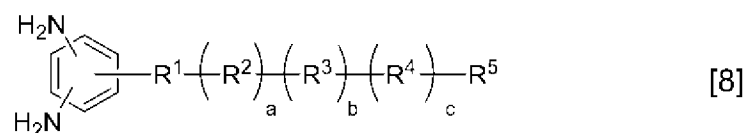
[0090] 本発明の液晶配向剤が含有するポリイミド前駆体は、ジアミン成分（例えば、後述する液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミン、光重合性の側鎖を有するジアミンや、光反応性基を有するジアミン等のジアミン）とテトラカルボン酸二無水物成分（例えば、後述するテトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドやテトラカルボン酸ジエステル等）との反応によって得られる。ポリイミド前駆体としては、例えば、ポリアミ

ック酸やポリアミック酸エステルが挙げられる。具体的には、ポリアミック酸は、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応によって得られる。ポリアミック酸エステルは、ジアミン成分とテトラカルボン酸ジエステルジクロリドを塩基存在下で反応させる、またはジアミン成分とテトラカルボン酸ジエステルを適当な縮合剤、塩基の存在下にて反応させることによって得られる。また、ポリイミドはこのポリアミック酸を脱水閉環させる、あるいはポリアミック酸エステルを加熱閉環させることにより得られる。かかるポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドのいずれも液晶配向膜を得るための重合体として有用である。

[0091] <液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミン>

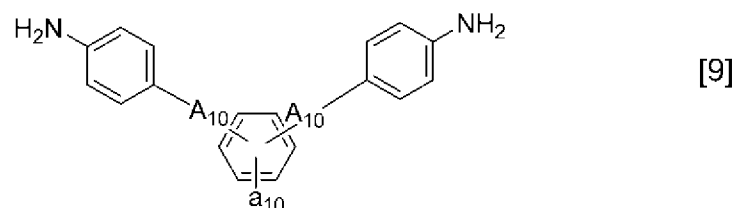
液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンとしては、長鎖のアルキル基、長鎖アルキル基の途中に環構造や枝分かれ構造を有する基、ステロイド基等の炭化水素基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子に置き換えた基を側鎖として有するジアミン、例えば上記式〔５〕で表される側鎖を有するジアミンを挙げることができる。より具体的には例えば、水素原子がフッ素で置換されていてもよい炭素数が８～３０の炭化水素基等を有するジアミンや、下記式〔８〕～〔１１〕で表されるジアミンを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0092] [化22]

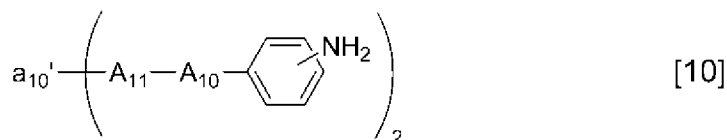


(式 [8] 中の a 、 b 、 c 、 $R^1 \sim R^5$ の定義は、上記式 [5] と同じである。
。)

[0093] [化,23]

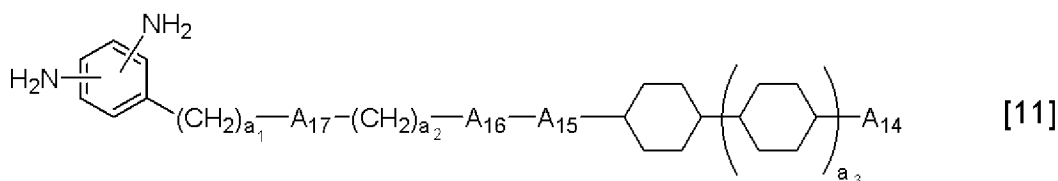


[0094] [化24]



[0095] (式[9]及び式[10]中、 A_{10} は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は $-\text{NH}-$ を表し、 A_{11} は単結合若しくはフェニレン基を表し、 a_{10} は上記式[5]で表される液晶を垂直に配向させる側鎖と同一の構造を表し、 a_{10}' は上記式[5]で表される液晶を垂直に配向させる側鎖と同一の構造から水素等の元素が一つ取れた構造である二価の基を表す。)

[0096] [化25]



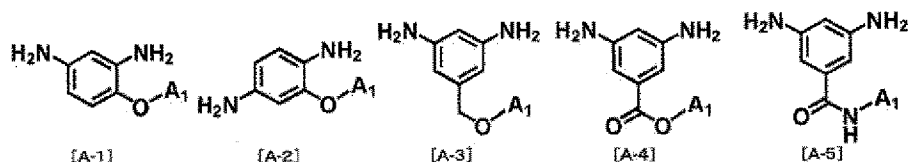
(式[11]中、 A_{14} は、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数3～20のアルキル基であり、 A_{15} は、1,4-シクロヘキシレン基、又は1,4-フェニレン基であり、 A_{16} は、酸素原子、又は $-\text{COO}-*$ (ただし、「*」を付した結合手が A_{15} と結合する)であり、 A_{17} は酸素原子、又は $-\text{COO}-*$ (ただし、「*」を付した結合手が $(\text{CH}_2)_{a_2}$ と結合する。)である。また、 a_1 は0、又は1の整数であり、 a_2 は2～10の整数であり、 a_3 は0、又は1の整数である。)

[0097] 式[8]における二つのアミノ基($-\text{NH}_2$)の結合位置は限定されない。

具体的には、側鎖の結合基に対して、ベンゼン環上の2,3の位置、2,4の位置、2,5の位置、2,6の位置、3,4の位置、3,5の位置が挙げられる。なかでも、ポリアミック酸を合成する際の反応性の観点から、2,4の位置、2,5の位置、又は3,5の位置が好ましい。ジアミンを合成する際の容易性も加味すると、2,4の位置、又は3,5の位置がより好ましい。

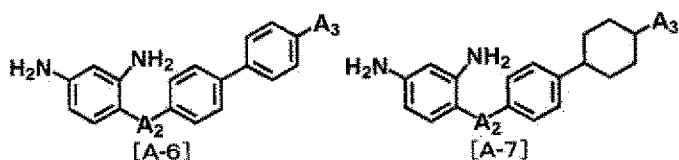
[0098] 式 [8] の具体的な構造としては、下記の式 [A - 1] ～式 [A - 2 4] で表されるジアミンを例示することができるが、これに限定されるものではない。

[0099] [化26]



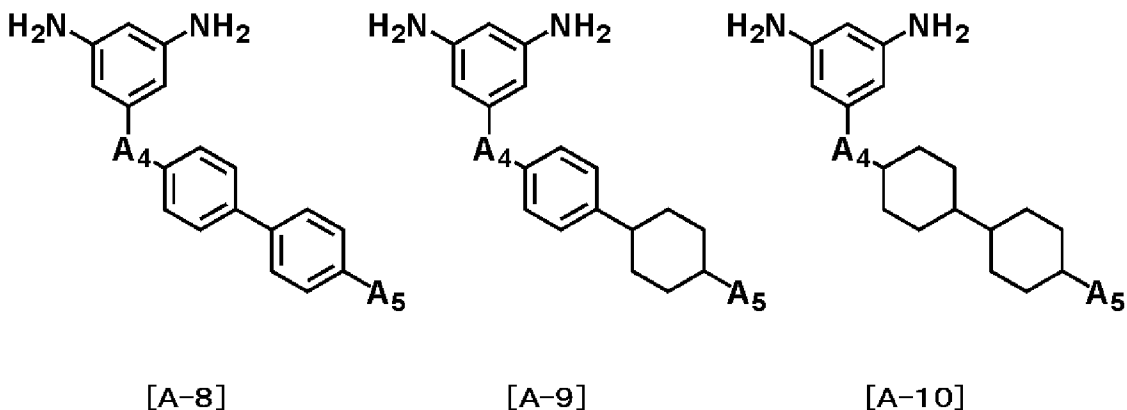
(式 [A - 1] ～式 [A - 5] 中、 A_1 は、炭素数 2 ～ 2 4 のアルキル基又はフッ素含有アルキル基である。)

[0100] [化27]



(式 [A - 6] 及び式 [A - 7] 中、 A_2 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ を示し、 A_3 は炭素数 1 ～ 2 2 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。)

[0101] [化28]

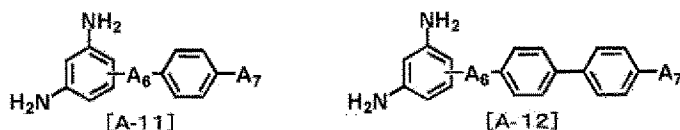


(式 [A - 8] ～式 [A - 1 0] 中、 A_4 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2-$ を示し、 A_5 は炭素数 1 ～ 2 2 のアルキル基、

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。

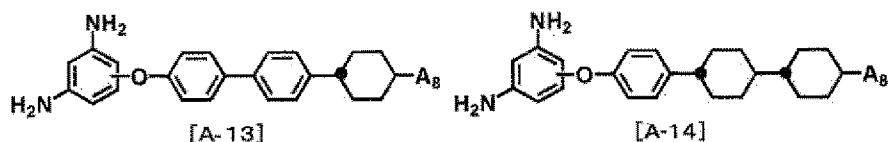
)

[0102] [化29]



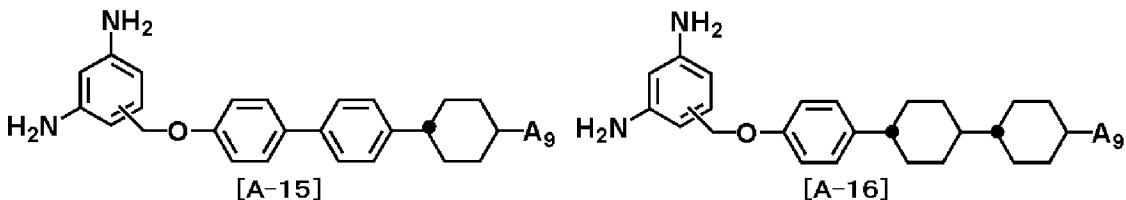
(式 [A-11] 及び式 [A-12] 中、 A_6 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は $-\text{NH}-$ を示し、 A_7 はフッ素基、シアノ基、トリフルオロメタン基、ニトロ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基、又は水酸基である。)

[0103] [化30]



(式 [A-13] 及び式 [A-14] 中、 A_8 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、それぞれトランス異性体である。)

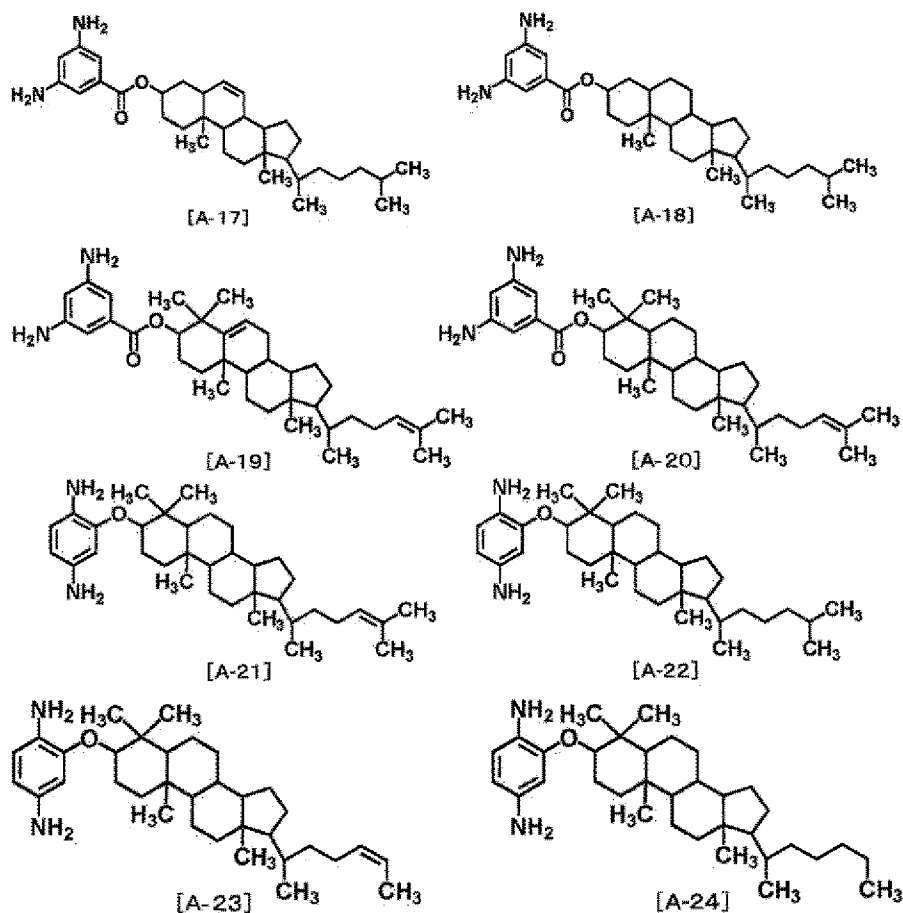
[0104] [化31]



(式 [A-15] 及び式 [A-16] 中、 A_9 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、それぞれトランス異性体である。)

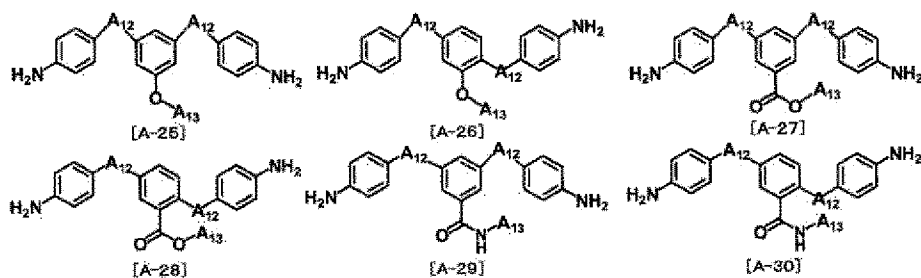
[0105]

[化32]



[0106] 式 [9] で表されるジアミンの具体例としては、下記の式 [A - 2 5] ~ 式 [A - 3 0] で示されるジアミンを挙げることができるが、これに限るものではない。

[0107] [化33]

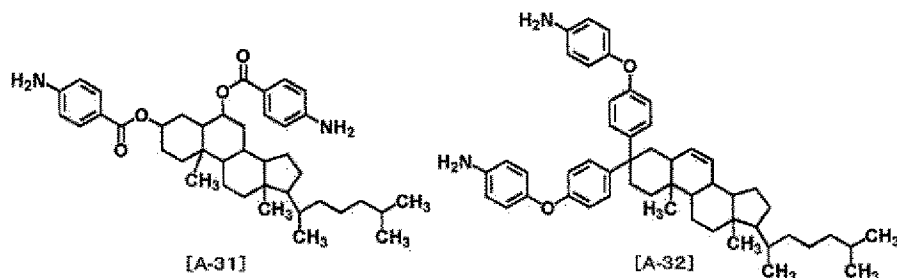


(式 [A - 2 5] ~ 式 [A - 3 0] 中、A₁₂は、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-、又は-NH-を示し、A₁₃は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基又はフッ素含有アルキル基を示

す。)

[0108] 式 [1 0] で表されるジアミンの具体例としては、下記の式 [A - 3 1] ~ 式 [A - 3 2] で示されるジアミンを挙げることができるが、これに限るものではない。

[0109] [化34]



[0110] この中でも、液晶を垂直に配向させる能力、液晶の応答速度の観点から、[A - 1]、[A - 2]、[A - 3]、[A - 4]、[A - 5]、[A - 2 5]、[A - 2 6]、[A - 2 7]、[A - 2 8]、[A - 2 9]、[A - 3 0] のジアミンが好ましい。

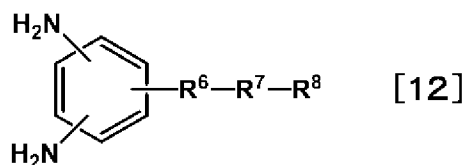
[0111] 上記のジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

[0112] <光重合性の側鎖を有するジアミン>

本発明の液晶配向剤が垂直配向方式の液晶表示素子に用いられる場合、液晶配向剤が含有するポリイミド前駆体の原料となるジアミン成分には、光重合性の側鎖が導入されていることが好ましい。光重合性の側鎖を有するジアミンは、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、スチリル基および α -メチレン- γ -ブチロラクトン基から選択される少なくとも一種を含み、例えば、上記式 [6] で表される側鎖を有するジアミンを挙げることができる。より具体的には例えば下記の一般式 [1 2] で表されるジアミンを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0113]

[化35]

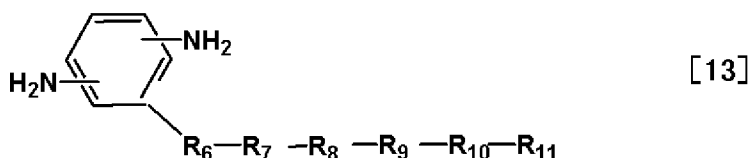


(式 [12] 中の R^6 、 R^7 及び R^8 の定義は、上記式 [6] と同じである。)

[0114] 式 [12] における二つのアミノ基 ($-NH_2$) の結合位置は限定されない。具体的には、側鎖の結合基に対して、ベンゼン環上の 2, 3 の位置、2, 4 の位置、2, 5 の位置、2, 6 の位置、3, 4 の位置、3, 5 の位置が挙げられる。なかでも、ポリアミック酸を合成する際の反応性の観点から、2, 4 の位置、2, 5 の位置、又は 3, 5 の位置が好ましい。ジアミンを合成する際の容易性も加味すると、2, 4 の位置、又は 3, 5 の位置がより好ましい。

[0115] メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、スチリル基および α -メチレン- γ -ブチロラクトン基から選択される少なくとも一種を含む光重合性の側鎖を有するジアミンとしては、具体的には以下のような化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

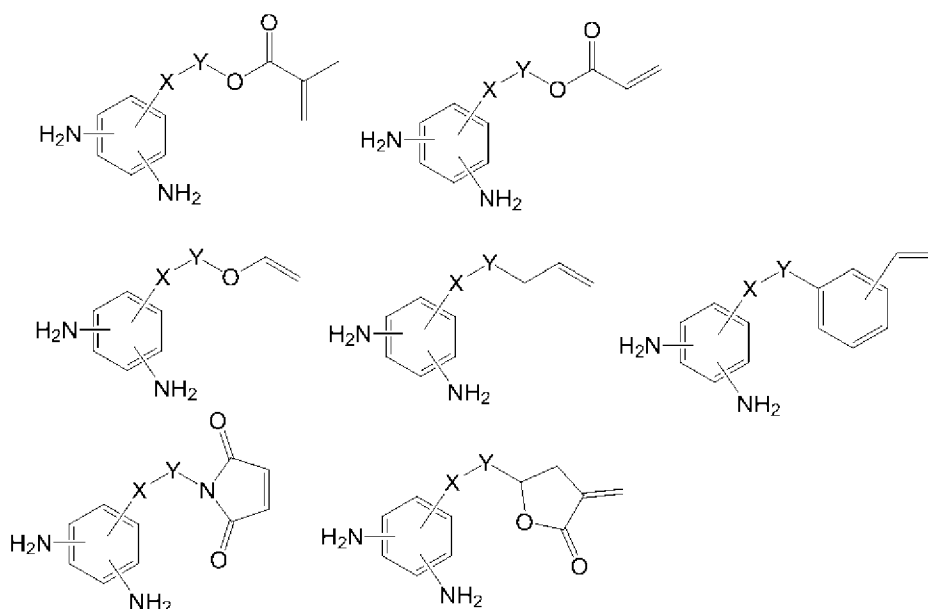
[0116] [化36]



(式中、 R_6 は $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ より選ばれる基を表す。 R_7 は、炭素数 1 から炭素数 30 で形成されるアルキレン基、二価の炭素環もしくは複素環であり、このアルキレン基、二価の炭素環もしくは複素環の 1 つまたは複数の水素原子は、フッ素原子もしくは有機基で置き換えられていてもよい。また、 R_7 は、次に挙げるいずれかの基が互いに隣り合わない場合において、 $-CH_2-$ がこれらの基に置き換えられていてもよい； $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-$

CO—。R₈は、—CH₂—、—O—、—CONH—、—NHCO—、—COO—、—OCO—、—NH—、—CO—、単結合のいずれかを表す。R₉はシンナモイル基を表す。R₁₀は単結合、または、炭素数1から炭素数30で形成されるアルキレン基、二価の炭素環もしくは複素環であり、このアルキレン基、二価の炭素環もしくは複素環の1つまたは複数の水素原子は、フッ素原子もしくは有機基で置き換えられていてもよい。また、R₁₀は、次に挙げるいずれかの基が互いに隣り合わない場合において、—CH₂—がこれらの基に置き換えられていてもよい；—O—、—NHCO—、—CONH—、—COO—、—OCO—、—NH—、—NHCONH—、—CO—。R₁₁はアクリル基、メタクリル基のいずれかから選ばれる光重合性基を示す。)

[0117] [化37]



(Xは単結合、又は、—O—、—COO—、—NHCO—、—NH—より選ばれる結合基、Yは単結合、又は、非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数1～20のアルキレン基を表す。)

[0118] 上記メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、スチリル基およびα-メチレン-γ-ブチロラクトン基から選択される少なくとも一種を含む光重合性の側鎖を有するジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、光に対する感度、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性、液晶表

示素子とした際の液晶の応答速度などに応じて、1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

[0119] また、このようなメタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、スチリル基および α -メチレン- γ -ブチロラクトン基から選択される少なくとも一種を含む光重合性の側鎖を有するジアミンは、ポリアミック酸の合成に用いるジアミン成分の総量の10～70モル%となる量を用いることが好ましく、より好ましく20～60モル%、特に好ましくは30～50モル%である。

[0120] <光反応性基を有するジアミン>

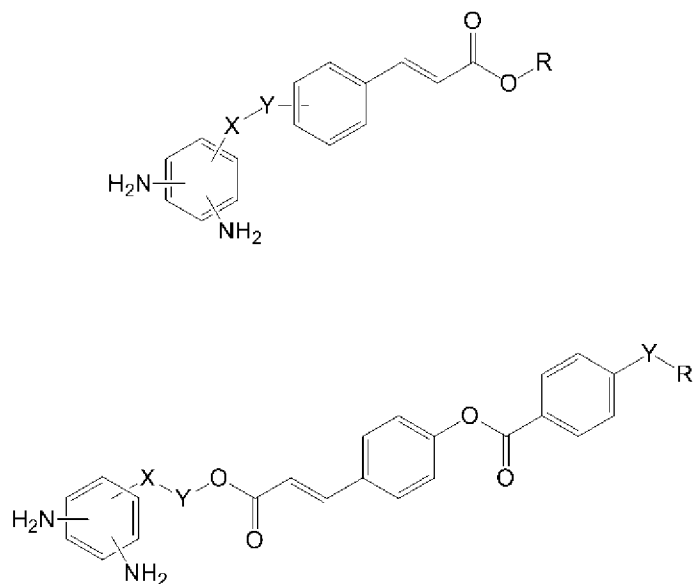
本発明の液晶配向剤が偏光紫外線を照射することで作製される液晶表示素子に用いられる場合、液晶配向剤が含有するポリイミド前駆体の原料となるジアミン成分には、光反応性基が導入されていることが好ましい。

[0121] 偏光紫外線の照射により、光二量化反応や光異性化反応が進行し、異方性を生じさせる配向処理方法を用いる場合、上記式[4-1]～[4-5]の構造を、重合体の主鎖もしくは側鎖に導入すれば良い。

[0122] 液晶配向剤に含有させる重合体として、ポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドを用いる場合、上記式[4-1]～[4-5]の構造を主鎖もしくは側鎖に含有するテトラカルボン酸二無水物又はジアミンを用いる方法があるが、合成の容易性の観点から、上記式[4-1]～[4-5]の構造を側鎖に含有するジアミンを用いることが好ましい。なお、ジアミンの側鎖とは、ジアミンの2つのアミノ基を結ぶ構造から枝分かれした構造である。そのようなジアミンの具体例としては、下記式に表す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0123]

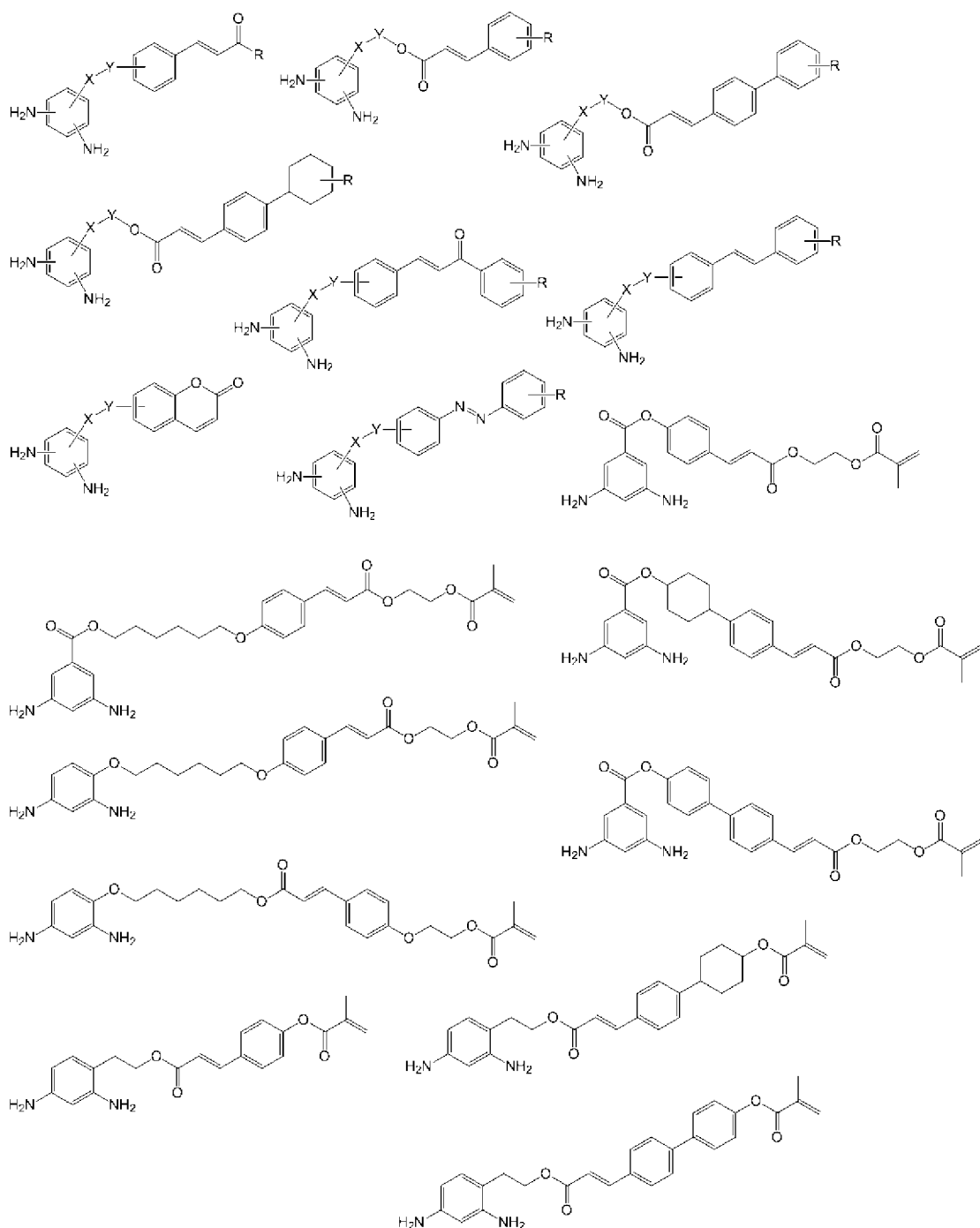
[化38]



(式中、Xは単結合、又は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-NH-$ より選ばれる結合基、Yは単結合、又は、非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数1～20のアルキレン基を表す。Rは水素原子、又は、非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数1～5のアルキル基、もしくはアルキルエーテル基を表す。)

[0124]

[化39]



(式中、Xは単結合、又は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ より選ばれる結合基、Yは単結合、又は、非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数1～20のアルキレン基を表す。Rは水素原子、又は、非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数1～5のアルキル基、もしくはアルキルエーテル基を表す。)

[0125] <テトラカルボン酸二無水物>

本発明の液晶配向剤中に含有されるポリイミド前駆体であるポリアミック酸を得るためにジアミン成分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。

[0126] 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-ジメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチルー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-テトラメチルー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-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、シス-3, 7-ジブチルシクロオクター-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-ジカルボン酸二無水物などが挙げられる。

[0127] 更には、上記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。

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などが挙げられる。

[0128] テトラカルボン酸二無水物は、液晶配向膜にした際の液晶配向性、光に対する感度、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上併用することができる。

[0129] 本発明の液晶配向剤中に含有されるポリイミド前駆体であるポリアミック酸エステルを得るためにジアミン成分と反応させるテトラカルボン酸ジアルキルエステルは特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

[0130] 脂肪族テトラカルボン酸ジエステルの具体的な例としては1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2-ジメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 3-ジメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2, 3, 4-テトラメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸ジアルキルエステル、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ジアルキルエステル、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、ビスクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸ジアルキルエステル、3

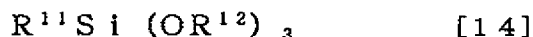
, 3', 4, 4' - ジシクロヘキシルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸ジアルキルエステル、シス - 3, 7 - ジブチルシクロオクター - 1, 5 - ジエン - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸ジアルキルエステル、トリシクロ [4. 2. 1. 0^{2, 5}] ノナン - 3, 4, 7, 8 - テトラカルボン酸 - 3, 4 : 7, 8 - ジアルキルエステル、ヘキサシクロ [6. 6. 0. 1^{2, 7}. 0^{3, 6}. 1^{9, 14}. 0^{10, 13}] ヘキサデカン - 4, 5, 11, 12 - テトラカルボン酸 - 4, 5 : 11, 12 - ジアルキルエステル、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 - ジカルボンジアルキルエステルなどが挙げられる。

[0131] 芳香族テトラカルボン酸ジアルキルエステルとしては、ピロメリット酸ジアルキルエステル、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 3', 4 - ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 3', 4 - ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) エーテルジアルキルエステル、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) スルホンジアルキルエステル、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸ジアルキルエステルなどが挙げられる。

[0132] <ポリシロキサン>

液晶配向剤が含有する重合体がポリシロキサンを含む場合、ポリシロキサンはアルコキシシラン成分を有機溶媒中で反応（例えば重縮合反応）することにより得られる。アルコキシシラン成分とは、分子内に1～4個のアルコキシ基を有するアルコキシシランをいう。例えば、下記式 [14] で表されるアルコキシシラン成分を反応させることによりポリシロキサンが得られる。

[0133] [化40]

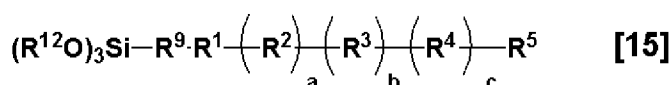


[0134] 式 [14] 中、 R^{11} は 1 価の有機基を表し、 R^{12} は炭素数 1～5、好ましくは 1～3 のアルキルである。より好ましくは、 R^{12} がメチル基またはエチル基である。

[0135] <垂直配向性の側鎖を有するアルコキシシラン>

液晶を垂直に配向させる側鎖を有するアルコキシシランとしては、式 [14] 中、 R^{11} が長鎖のアルキル基、長鎖アルキル基の途中に環構造や枝分かれ構造を有する基、ステロイド基等の炭化水素基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子に置き換えた基を側鎖として有するアルコキシシラン、例えば上記式 [5] で表される側鎖を有するジアミンを挙げることができる。より具体的には例えば、水素原子がフッ素で置換されていてもよい炭素数が 8～30 の炭化水素基等を有するジアミンや、下記式 [15] で表されるアルコキシシランを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0136] [化41]

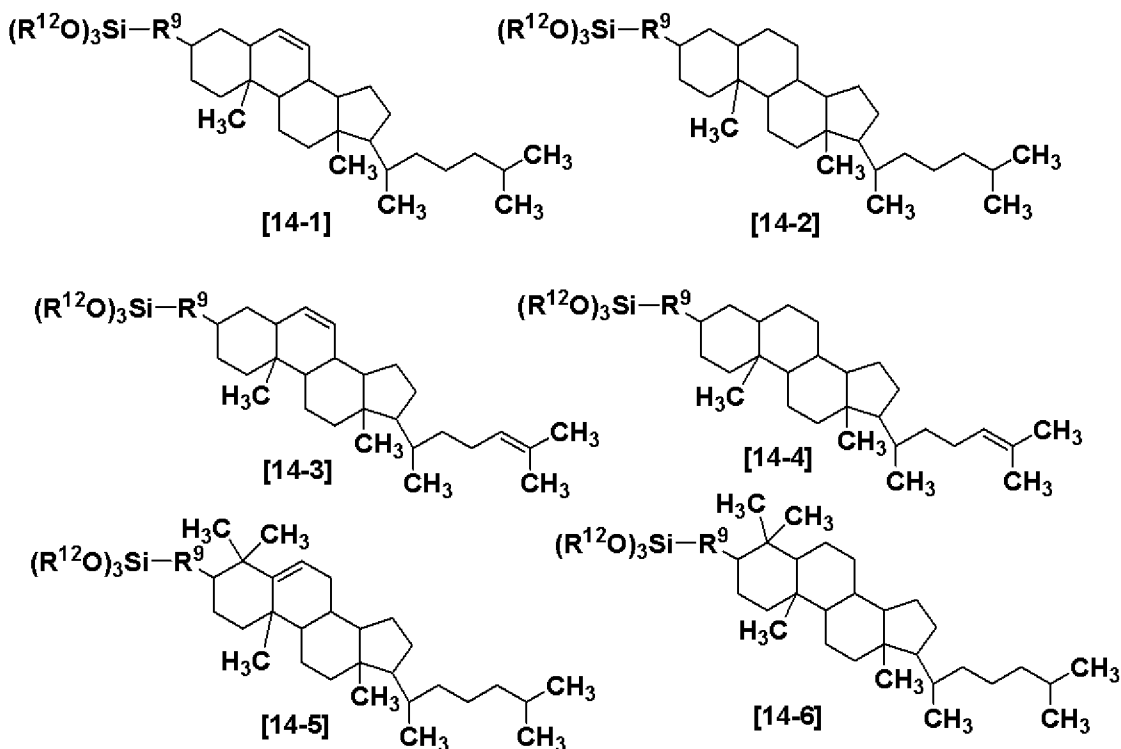


(式 [15] 中の a 、 b 、 c 、 $R^1 \sim R^5$ の定義は、上記式 [5] と同じである。式 [15] 中、 R^9 は単結合もしくは $-(CH_2)_nO-$ (n は炭素原子数 0～5 のアルキル基)、 R^{12} は炭素数 1～5、好ましくは 1～3 のアルキルを表す。)

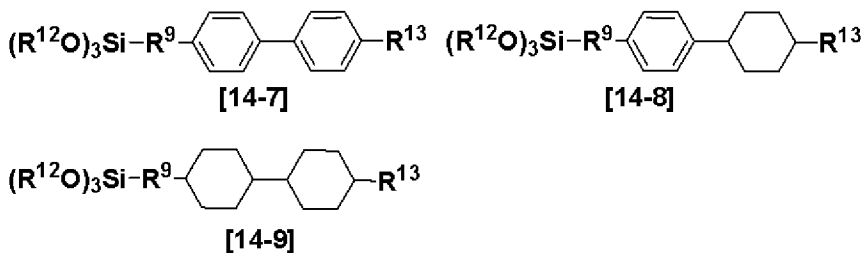
[0137] ここで、以下に式 [14] で表される垂直配向性の側鎖構造を持つアルコキシシランの具体例として式 [14-1] ～ [14-13] を挙げるが、これに限定されるものではない。なお、下記式 [14-1] ～ [14-13] における R^{12} は、式 [14] における R^{12} と同じ、 R^9 は式 [15] における R^9 と同じである。

[0138]

[化42]

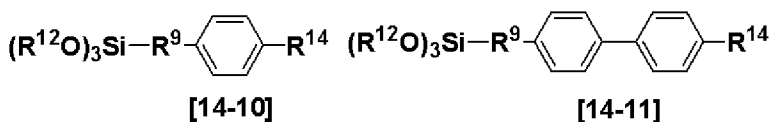


[0139] [化43]



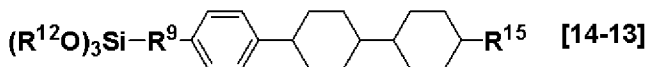
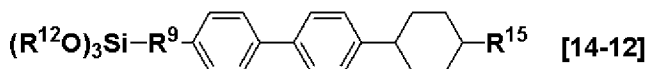
(式 [14-7] ~ 式 [14-9] 中、 R^{13} は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基またはフッ素含有アルコキシ基である。)

[0140] [化44]



(式 [14-10] および式 [14-11] 中、 R^{14} 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、アセトキシ基または水酸基である。)

[0141] [化45]



(式 [14-12] および式 [14-13] 中、 R^{15} 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、それぞれトランス異性体である。)

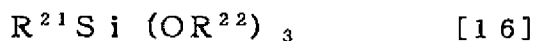
[0142] 式 [14] で表されるアルコキシシランは、シロキサンポリマー（ポリシロキサン）とした際の溶媒への溶解性、液晶配向膜とした際の液晶配向性、光に対する感度、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性、液晶表示素子とした際の液晶の応答速度などに応じて、1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。また、炭素数 10～18 の長鎖アルキル基を含有するアルコキシシランとの併用も可能である。

[0143] このように式 [14] で表されるアルコキシシランは、例えば、特開昭 61-286393 号公報に記載されるような公知の方法で製造することが可能である。

[0144] <光重合性の側鎖を有するアルコキシシラン>

また、ポリシロキサンを得るために用いられるアルコキシシラン成分として、例えば、下記式 [16] で表されるような光重合性基を有するアルコキシシランも用いることができる。

[0145] [化46]



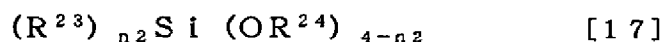
[0146] 式 [16] 中、 R^{21} は、水素原子が、アクリル基、アクリロキシ基、メタクリル基、メタクリロキシ基又はスチリル基で置換されたアルキル基である。置換されている水素原子は 1 つ以上であり、好ましくは 1 つである。アルキル基の炭素数は 1～30 が好ましく、より好ましくは 1～20 である。さらに好ましくは 1～10 である。 R^{22} は、炭素数 1～5 のアルキル基であり、好ましくは炭素数 1～3 であり、特に好ましくは炭素数 1～2 である。

[0147] 式 [1 6] で表されるアルコキシシランの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシエチルトリエトキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、スチリルエチルトリエトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランである。

[0148] <その他のアルコキシシラン>

さらに、ポリシロキサンを得るために用いられるアルコキシシラン成分として、例えば、下記式 [1 7] で表されるアルコキシシランも用いることができる。

[0149] [化47]



[0150] 式 [1 7] で表されるアルコキシシランの R^{23} は、水素原子、又は水素原子がヘテロ原子、ハロゲン原子、アミノ基、グリシドキシ基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、好ましくは、アミノ基、グリシド基、ウレイド基である。 R^{24} は炭素数 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3 のアルキル基であり、 $n2$ は 0 ~ 3、好ましくは 0 ~ 2 の整数を表す。

[0151] このような式 [1 7] で表されるアルコキシシランの具体例を挙げるが、これに限定されるものではない。例えば、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、2-(2-アミノエチルチオエチル)トリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ト

リフルオロプロピルトリメトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、ブromoプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン及び γ -ウレイドプロピルトリプロポキシシランなどが挙げられる。

[0152] 式 [17] で表されるアルコキシシランにおいて、 n_2 が 0 であるアルコキシシランは、テトラアルコキシシランである。テトラアルコキシシランは、上記式 [14] ~ 式 [16] で表されるアルコキシシランと重縮合反応をし易いので、ポリシロキサンを得るために好ましい。

[0153] このような式 [17] において n_2 が 0 であるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン又はテトラブトキシシランがより好ましく、特に、テトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランが好ましい。

[0154] 液晶配向剤が含有するポリシロキサンを得る方法は、特に限定されず、例えば、上記式 [14] ~ 式 [17] で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を有機溶媒中で反応（例えば重縮合反応）させて得られる。通常、ポリシロキサンは、このようなアルコキシシラン成分を重縮合して、有機溶媒に均一に溶解した溶液として得られる。なお、上記式 [14] ~ [17] などのアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分中のアルコキシシランの配合割合は特に限定されない。

[0155] ポリシロキサンを得るためにアルコキシシランを重縮合する方法として、例えば、アルコキシシランをアルコール又はグリコールなどの有機溶媒中で加水分解・縮合する方法が挙げられる。その際、加水分解・縮合反応は、部分加水分解および完全加水分解のいずれであってもよい。

[0156] 以上に説明したポリシロキサンは、液晶配向剤が垂直配向方式の液晶表示素子に用いられる場合、液晶を垂直に配向させる基を側鎖に有し、さらに光重合性基を側鎖に有していてもよい。また、液晶配向剤が水平配向方式の液晶表示素子に用いられる場合、光反応性基を有していてもよい。このため、モノマーであるアルコキシシラン成分には、液晶を垂直に配向させる基や光重合性基が側鎖に、光反応性基が主鎖もしくは側鎖に導入されていることが好ましい。このような液晶を垂直に配向させる基、光重合性基または光反応性基を有するポリシロキサンは、液晶の配向固定化能を発現する液晶配向膜を得るための重合体として有用である。

[0157] <ポリ（メタ）アクリレート>

液晶配向剤が含有する重合体がポリ（メタ）アクリレートを含む場合、ポリ（メタ）アクリレートは、アクリル酸エステル化合物や、メタクリル酸エステル化合物等のモノマーと、重合開始剤などを重合反応させることにより得られる。

[0158] アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、2，2，2-トリフルオロエチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレートおよび8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレートなどが挙げられる。

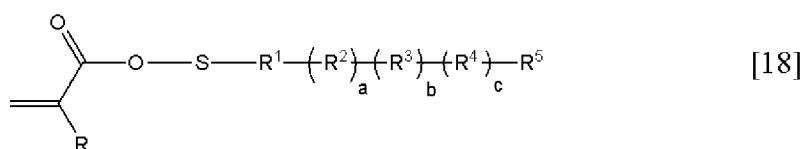
[0159] メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメ

チルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレートおよび8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレートなどが挙げられる。

[0160] 以上に説明したポリ（メタ）アクリレートは、液晶配向剤が垂直配向方式の液晶表示素子に用いられる場合、液晶を垂直に配向させる基を側鎖に有し、さらに光重合性基を側鎖に有していてもよい。また、液晶配向剤が水平配向方式の液晶表示素子に用いられる場合、光反応性基を有していてもよい。このため、モノマーであるアクリル酸エステル化合物や、メタクリル酸エステル化合物等には、液晶を垂直に配向させる基や光重合性基が側鎖に、光反応性基が主鎖もしくは側鎖に導入されていることが好ましい。このような液晶を垂直に配向させる基、光重合性基または光反応性基を有するポリ（メタ）アクリレートは、液晶の配向固定化能を発現する液晶配向膜を得るための重合体として有用である。

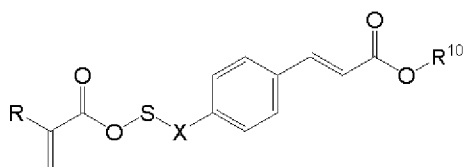
[0161] ここで、側鎖を有するアクリル酸エステル化合物や、メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、上記式〔5〕で表される側鎖を有するアクリル酸エステル化合物や、メタクリル酸エステル化合物を挙げることができる。より具体的には例えば、下記式〔18〕及び下記式〔19-1〕～〔19-3〕で表されるアクリル酸エステル化合物や、メタクリル酸エステル化合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0162] [化48]

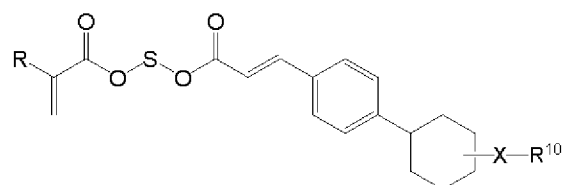


(式 [1 8] 中の a、b、c、 $R^1 \sim R^5$ の定義は、上記式 [5] と同じである。R は水素原子もしくはメチル基、S は炭素原子数 2 ～ 1 1 のアルキレン基である。)

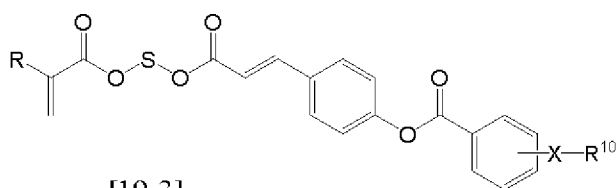
[0163] [化49]



[19-1]



[19-2]



[19-3]

(R は水素原子もしくはメチル基、S は炭素原子数 2 ～ 1 1 のアルキレン基、X はエーテル、エステル、アミド結合、 R^{10} は水素原子、または非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。)

[0164] <溶媒>

本発明の液晶配向剤が含有する溶媒は、液晶配向剤が含有する上記重合体や上記重合性化合物が均一に溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を挙げるならば、重合体としてポリイミド前駆体やポリイミドを用いる場合は、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、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、2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、γ-ブチロラクトン、1，3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド等を挙げることができる。また、重合体として、ポリシロキサンを用いる場合は、例えば、エチレングリコール、1，2-

プロピレングリコールなどの多価アルコール化合物、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド化合物等を挙げることができる。また、重合体として、ポリ(メタ)アクリレートを用いる場合は、例えばアルコール化合物、ケトン化合物、アミド化合物もしくはエステル化合物またはその他の非プロトン性化合物等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。また、単独では重合体や重合性化合物を均一に溶解できない溶媒であっても、重合体や重合性化合物が析出しない範囲であれば、上記の有機溶媒に混合してもよい。

[0165] 本発明の液晶配向剤は、重合体や重合性化合物を溶解させるための溶媒の他に、液晶配向剤を基板へ塗布する際の塗膜均一性を向上させるための溶媒を含有してもよい。かかる溶媒は、一般的に上記有機溶媒よりも低表面張力の溶媒が用いられる。その具体例を挙げるならば、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ブチルセロソルブアセテート、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が挙げられる。これらの溶媒は2種類以上を併用してもよい。

[0166] 本発明の液晶配向剤には、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、前述の重合体以外の重合体、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の誘電体若しくは導電物質、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる目的のシランカップリング剤、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化合物、液晶配向膜にした際の膜の

硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物、さらには塗膜を焼成する際にポリイミド前駆体のイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を添加しても良い。

[0167] 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などが挙げられる。より具体的には、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、F173、R-30（大日本インキ社製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子社製）などが挙げられる。これらの界面活性剤を使用する場合、その使用割合は、液晶配向剤に含有される重合体の総量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。

[0168] 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、官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物などが挙げられる。例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-

アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。また液晶配向膜の膜強度をさらに上げるために2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン、テトラ(メトキシメチル)ビスフェノール等のフェノール化合物を添加してもよい。これらの化合物を使用する場合は、液晶配向剤に含有される重合体の総量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。

[0169] <液晶配向膜>

本発明の液晶表示素子に用いられる液晶配向膜は、上記液晶配向剤を基板に塗布し、必要に応じて乾燥した後、焼成して得られた塗膜面に配向処理を行うことで得られる。

[0170] 液晶配向剤を塗布する基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、窒化珪素基板、アクリル基板やポリカーボネート基板な

どのプラスチック基板などを用いることができ、液晶駆動のためのITO (Indium Tin Oxide) 電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにならばシリコンウエハーなどの不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

[0171] 液晶配向剤の塗布方法は、特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、触れ基礎印刷またはインクジェット法などで行う方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコート法、スリットコート法、スピナー法またはスプレー法などがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

[0172] 液晶配向剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブンまたはIR (赤外線) 型オーブンなどの加熱手段により、液晶配向剤に用いる溶媒に応じて、30～300℃、好ましくは30～250℃の温度で溶媒を蒸発させて液晶配向膜とすることができる。焼成後の液晶配向膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは5～300nm、より好ましくは10～100nmである。

[0173] <垂直配向方式の液晶表示素子>

本発明の垂直配向方式の液晶表示素子は、重合性化合物を含有する液晶配向膜付きの基板を得た後、既知の方法で液晶セルを作製して得ることができる。具体的には、液晶配向剤を2枚の基板上に塗布して焼成することにより液晶配向膜を形成し、この液晶配向膜が対向するように2枚の基板を配置し、この2枚の基板の間に液晶を含む液晶組成物を注入して液晶層を形成する。そして、液晶層および液晶配向膜に電圧を印加しながら紫外線を照射することで液晶セルを具備する垂直配向方式の液晶表示素子が得られる。なお、液晶組成物は重合性化合物を含有してもよい。

[0174] 電圧を印加しながら紫外線を照射する工程により、重合性化合物が有する重合性不飽和結合基が光重合または光架橋反応を起こし、液晶層の分子の配

向状態は制御される。これにより、液晶配向膜の表面に位置する液晶の配向は、ラビング処理を行わなくても垂直方向から僅かに傾いた状態で固定化される。

[0175] <水平配向方式の液晶表示素子>

水平配向方式の液晶表示素子とは、基板に対して水平方向（横方向）に電界を印加し液晶分子をスイッチングする方式の液晶表示素子である。本発明のIPS方式やFFS方式などの水平配向方式の液晶表示素子は、重合体化合物を含有する液晶配向膜付きの基板を得た後、既知の方法で液晶セルを作製して得ることができる。具体的には、液晶配向剤を2枚の基板上に塗布して焼成し、必要に応じてラビング処理を行った後、偏光紫外線を照射することにより液晶配向膜を形成する。次いで、液晶配向膜が対向するように2枚の基板を配置し、この2枚の基板の間に液晶を含む液晶組成物を注入して液晶層を形成する。そして、液晶層および液晶配向膜に偏光紫外線を照射することで液晶セルを具備する水平配向方式の液晶表示素子が得られる。なお、液晶組成物は重合性化合物を含有してもよい。

[0176] 液晶層および液晶配向膜に紫外線を照射する工程、すなわち、素子作製後に素子の外側から紫外線照射する工程により、重合性化合物が有する重合性不飽和結合基が光重合や光架橋などの光反応を起こす。これにより、液晶配向膜の表面に位置する液晶は水平方向に配向したまま固定化される。

[0177] 以上に説明した本発明の垂直配向方式や水平配向方式の液晶表示素子は、重合性化合物を含有する液晶配向剤から得られた液晶配向膜を具備する。液晶配向剤中の重合性化合物は、上述したように水素結合する官能基を有するため、液晶配向膜中や液晶配向剤中で水素結合を介して二量体を形成する。さらに本発明で使用される重合性化合物は剛直な芳香環を有するため、水素結合する官能基は水素結合を介してメソゲン構造を形成する。このメソゲン構造は水素結合によって擬似的に巨大なメソゲン構造となり、紫外領域の長波長側に吸収を有するため光に対する感度が向上する。従って、このような液晶配向膜を具備する液晶表示素子は、後述する実施例に示すように、光に

対する感度が向上し、長波長側の紫外光でも応答速度が充分速く、かつ配向固定化能に優れたものとなる。

実施例

[0178] 以下、実施例に基づいてさらに詳述するが、本発明はこの実施例により何ら限定されるものではない。

[0179] 下記液晶配向剤の調製で用いた略号は以下のとおりである。

＜液晶配向剤の調製＞

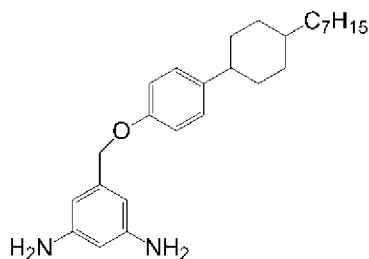
B O D A : ビシクロ [3, 3, 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物

C B D A : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

D B A : 3, 5-ジアミノ安息香酸

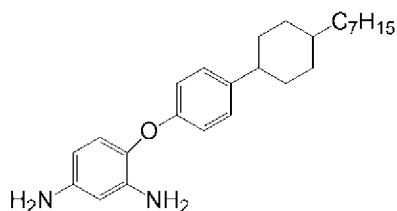
m-P C H 7 : 下記式で表される 1, 3-ジアミノ-5-((4-(4-ヘプチルシクロヘキシル)フェノキシ)メチル)ベンゼン

[0180] [化50]



[0181] P C H 7 : 下記式で表される 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

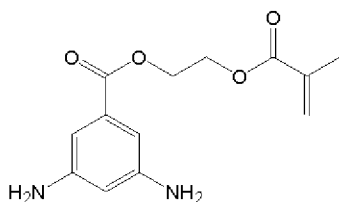
[0182] [化51]



[0183] B E M-S : 下記式で表される 2-(メタクリロイロキシ)エチル 3, 5-ジアミノベンゾエート

[0184]

[化52]



[0185] NMP : N-メチル-2-ピロリドン

BCS : ブチルセロソルブ

[0186] <添加剤>

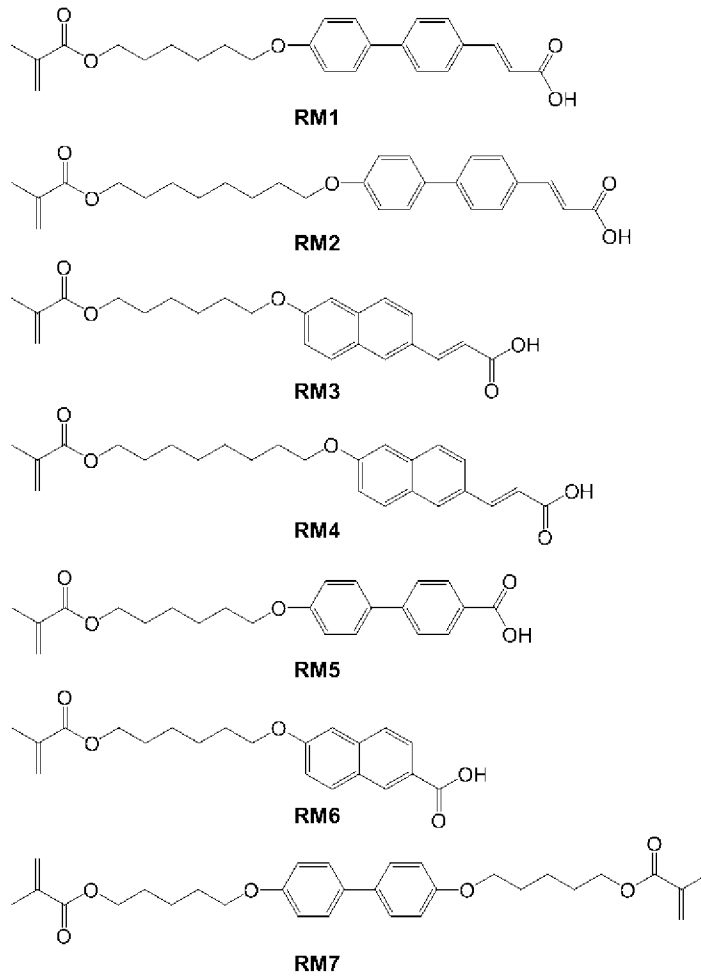
3AMP : 3-ピコリルアミン

[0187] <重合性化合物>

液晶配向剤に添加した重合性化合物〔RM1〕～〔RM7〕は以下の構造である。なお、重合性化合物〔RM1〕～〔RM6〕は、上記式〔2-1〕～〔2-6〕の重合性化合物と同一のものである。

[0188]

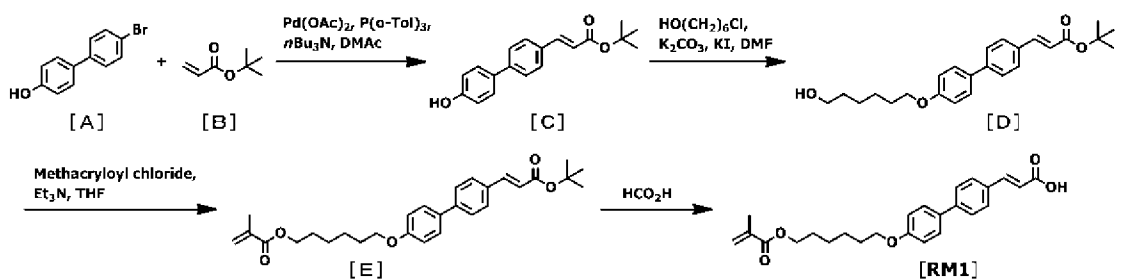
[化53]



[0189] <合成例 1>

重合性化合物 [RM1] の合成

[0190] [化54]



[0191] 3 L 四つ口フラスコに、4-ブromo-4'-ヒドロキシビフェニル [A] (150 g、0.60 mol)、アクリル酸 tert-ブチル [B] (162 g、1.3 mol)、酢酸パラジウム (2.7 g、12 mmol)、トリ (o-

トリル)ホスフィン(7.3 g、24 mmol)、トリブチルアミン(33.4 g、1.8 mmol)、N,N-ジメチルアセトアミド(以下、DMAcと省略)(750 g)を加え、100℃で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却し、1 M塩酸水溶液1.8 Lを注いだ。そこに、酢酸エチル(1 L)を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を10%塩酸水溶液1 Lで2回、飽和食塩水1 Lで3回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、オイル状化合物として、化合物[C]を174 g得た(収率98%)。

[0192] 化合物[C]の核磁気共鳴(NMR)の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 9.68 (1 H, s), 7.72 (2 H, d), 7.63 (2 H, d), 7.59–7.55 (9 H, m), 6.87–6.85 (2 H, m), 1.44 (9 H, s).

[0193] メカニカルスターラー、撹拌羽を備え付けた2 L四つ口フラスコに上記で得た化合物[C](174 g、0.59 mmol)、6-クロロ-1-ヘキサノール(96.7 g、0.71 mmol)、炭酸カリウム(163 g、1.2 mmol)、ヨウ化カリウム(9.8 g、59 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFと省略)(1600 g)を加え、80℃で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却し、反応溶液に蒸留水2 Lを注いだ。析出した固体をろ別後、メタノール/蒸留水(1:1)溶液に注ぎ、再度ろ別した。得られた固体を減圧乾燥することで、化合物[D]を221 g得た(収率95%)。

[0194] 化合物[D]の核磁気共鳴(NMR)の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.61 (1 H, d), 7.56–7.52 (6 H, m), 6.98–6.95 (2 H, m), 6.38 (1 H, d), 4.02 (2 H, t), 3.67 (2 H, t), 1.84–1.44 (17 H, m).

[0195] 3 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [D] (221 g、0.56 mol)、トリエチルアミン (67.7 g、0.67 mol)、テトラヒドロフラン (以下、THF と省略) (1800 g) を加え、反応溶液を冷却した。そこへ、メタクリル酸クロリド (70.0 g、0.67 mmol) の THF (200 g) 溶液を内温が 10℃ を超えないように注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を 23℃ にしさらに反応を行なった。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液に蒸留水 6 L を注ぎ、酢酸エチル 2 L を加え、分液操作にて水層を除去した。その後、5% 水酸化カリウム水溶液、1 M 塩酸水溶液、飽和食塩水で順次有機層を洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去し粗物を得た。得られた粗物を 2-プロパノール (以下、IPA と省略) 100 g で洗浄し、ろ過、乾燥することで、化合物 [E] を 127 g 得た (収率 49%)。

[0196] 化合物 [E] の核磁気共鳴 (NMR) の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.73 (2 H, d), 7.70–7.63 (4 H, m), 7.58 (1 H, d), 7.02–7.00 (2 H, m), 6.53 (1 H, d), 6.03–6.02 (1 H, m), 5.67–5.66 (1 H, m), 4.11 (2 H, t), 4.00 (2 H, t), 1.88–1.87 (3 H, m), 1.79–1.25 (17 H, m).

[0197] 1 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [E] (81 g、0.17 mol)、ギ酸 (400 g) を加え、40℃ で加熱攪拌を行なった。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液に蒸留水 3 L を注ぎろ過した。得られた固体をメタノール 200 g で洗浄し、固体を乾燥させることで重合性化合物 [RM1] を 56 g 得た (収率 79%)。

[0198] 重合性化合物 [RM1] の核磁気共鳴 (NMR) の測定結果は以下の通りであった。

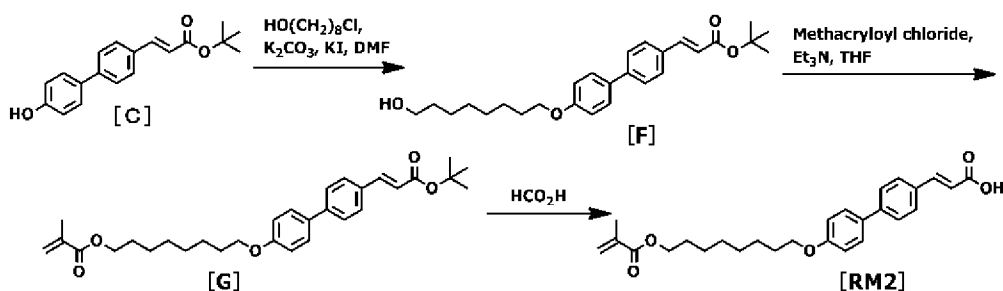
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.81 (1 H, d), 7.60 (4 H, s), 7.55 (2 H, d), 6.97 (2 H, d), 6.4

7 (2 H, d), 6.11–6.10 (1 H, m), 5.56–5.52 (1 H, m), 4.17 (2 H, t), 4.00 (2 H, t), 1.95–1.94 (2 H, m), 1.85–1.82 (3 H, m), 1.75–1.71 (2 H, m), 1.55–1.48 (4 H, m).

[0199] <合成例 2>

重合性化合物 [RM2] の合成

[0200] [化55]



[0201] 重合性化合物 [RM1] の中間体である化合物 [D] を合成する際に使用した 6-クロロ-1-ヘキサノールを 8-クロロ-1-ヘキサノールに変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、重合性化合物 [RM2] を 40.82 g 得た。

[0202] 重合性化合物 [RM2] の核磁気共鳴 (NMR) の測定結果は以下の通りであった。

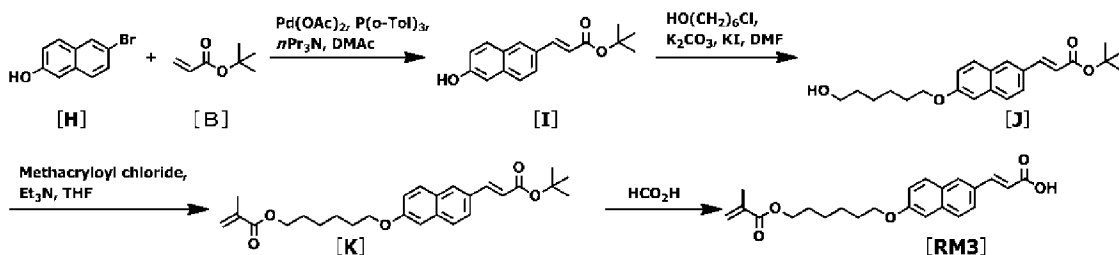
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.70–7.56 (7 H, m), 6.97 (2 H, d), 6.51 (1 H, d), 5.98 (1 H, s), 5.62 (1 H, s), 4.04 (2 H, t), 3.94 (2 H, t), 1.83 (3 H, s), 1.70–1.10 (12 H).

[0203] <合成例 3>

重合性化合物 [RM3] の合成

[0204]

[化56]



[0205] 2 L 四つ口フラスコに、6-ブロモ-2-ナフトール [H] (150 g、672 mmol)、アクリル酸tert-ブチル [B] (103.4 g、807 mmol)、酢酸パラジウム (3.02 g、13.5 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン (8.19 g、26.9 mmol)、トリプロピルアミン (289.0 g、2.02 mmol)、DMAc (700 g) を加え、100℃で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却し、1 M塩酸水溶液 3 L に注いだ。そこに、酢酸エチル (2 L) を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を10%塩酸水溶液 1 L で2回、飽和食塩水 1 L で3回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、化合物 [I] を181 g 得た (収率99%)。

[0206] 化合物 [I] の核磁気共鳴 (NMR) の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 10.01 (1 H, s), 8.04 (1 H, s), 7.81–7.74 (2 H, m), 7.70–7.63 (2 H, m), 7.14–7.10 (2 H, m), 6.54 (1 H, d), 1.51–1.48 (9 H, m).

メカニカルスターラー、撹拌羽を備え付けた2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [I] (181 g、672 mmol)、6-クロロ-1-ヘキサノール (110.2 g、806 mmol)、炭酸カリウム (111.5 g、806 mmol)、ヨウ化カリウム (1.12 g、6.7 mmol)、DMF (900 g) を加え、80℃で加熱撹拌を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液に蒸留水 2 L を注ぎ、酢酸エチル (2 L) を加え、分液操作により水層を除去した。その後、有機層を飽和食塩水

(1 L) で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで有機層を乾燥させ、ろ過後、溶媒を留去し粗物を得た。得られた粗物を酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒で再結晶し、化合物[J]を185 g得た(収率74%)。

[0207] 化合物[J]の核磁気共鳴(NMR)の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.06(1 H, s), 7.80(1 H, d), 7.77–7.76(2 H, m), 7.62(1 H, d), 7.34(1 H, d), 7.15(1 H, dd), 6.53(1 H, d), 4.34(1 H, t), 4.05(2 H, t), 3.39–3.33(2 H, m), 1.73(2 H, t), 1.46–1.31(15 H, m).

[0208] 3 L四つ口フラスコに上記で得た化合物[J](130.5 g、352 mmol)、トリエチルアミン(42.76 g、423 mmol)、THF(950 g)を加え、反応溶液を冷却した。そこへ、メタクリル酸クロリド(44.2 g、423 mmol)のTHF(100 g)溶液を内温が10℃を超えないように注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を23℃にしさらに反応を行なった。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液に蒸留水6 Lを注ぎ、酢酸エチル2 Lを加え、分液操作にて水層を除去した。その後、5%水酸化カリウム水溶液、1 M塩酸水溶液、飽和食塩水で順次有機層を洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去し化合物[K]を140.9 g得た(収率92%)。

[0209] 化合物[K]の核磁気共鳴(NMR)の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.09(1 H, s), 7.83(1 H, d), 7.80–7.79(2 H, m), 7.66(1 H, d), 7.33(1 H, d), 7.18(1 H, dd), 6.57(1 H, d), 6.02–6.01(1 H, m), 5.66–5.65(1 H, m), 4.12–4.06(4 H, m), 1.88–1.87(3 H, m), 1.84–1.42(15 H, m).

[0210] 3 L四つ口フラスコに上記で得た化合物[K](140.9 g、321 mmol)、ギ酸(700 g)を加え、40℃で加熱攪拌を行なった。HPL

Cにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液に蒸留水4.5 Lを注ぎろ過した。得られた固体をIPA/ヘキサン混合溶媒で洗浄し、固体を乾燥させることで重合性化合物[RM3]を95.9 g得た(収率78%)。

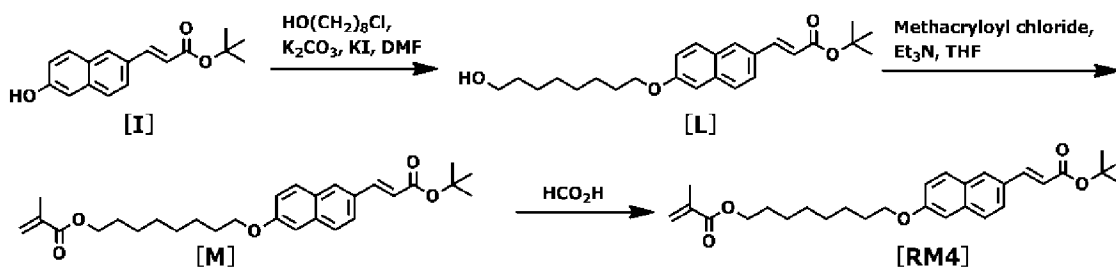
[0211] 重合性化合物[RM3]の核磁気共鳴(NMR)の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 12.4 (1 H, br s), 8.10 (1 H, s), 7.84 (1 H, d), 7.81–7.80 (2 H, m), 7.70 (1 H, d), 7.35 (1 H, d), 7.19 (1 H, dd), 6.59 (1 H, d), 6.03–6.02 (1 H, m), 5.67–5.65 (1 H, m), 4.13–4.07 (4 H, m), 1.88–1.87 (3 H, m), 1.83–1.41 (8 H, m).

[0212] <合成例4>

重合性化合物[RM4]の合成

[0213] [化57]



[0214] 重合性化合物[RM3]の中間体である化合物[J]を合成する際に使用した6-クロロ-1-ヘキサノールを8-クロロ-1-ヘキサノールに変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、重合性化合物[RM4]を171 g得た。

[0215] 重合性化合物[RM4]の核磁気共鳴(NMR)の測定結果は以下の通りであった。

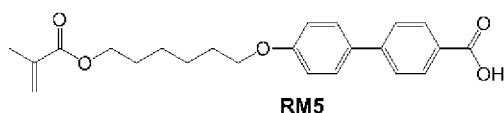
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 12.4 (1 H, br s), 7.94–7.88 (2 H, m), 7.77–7.71 (2 H, m), 7.70–7.63 (1 H, m), 7.17 (1 H, dd), 7.12–7.11 (1

H, m), 6.51 (1H, d), 6.11–6.10 (1H, m), 5.55–5.54 (1H, m), 4.17–4.06 (4H, m), 1.95–1.94 (3H, m), 1.87–1.40 (12H, m).

[0216] <合成例 5>

公知の下記式で表される重合性化合物を、重合性化合物[RM5]とした。

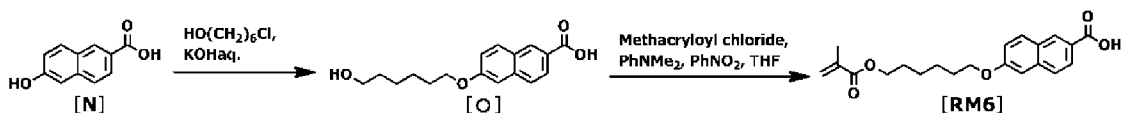
[0217] [化58]



[0218] <合成例 6>

重合性化合物 [RM6] の合成

[0219] [化59]



[0220] 2 L 四つ口フラスコに、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸 [N] (300 g、1.59 mol)、水酸化カリウム (205 g、3.66 mol)、蒸留水 (1200 g) を加え、100℃で加熱撹拌を行なった。そこに、6-クロロ-1-ヘキサノール (261 g、1.91 mol) を滴下した。滴下終了後、HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、氷水 (3 L) に反応溶液を注ぎ、35%塩酸を加え中和を行なった。その後、析出した固体をろ過、蒸留水で洗浄後、固体を減圧乾燥することで、化合物 [O] を 275 g 得た (収率 60%)。

[0221] 化合物 [O] の核磁気共鳴 (NMR) の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) : 8.53–8.52 (1H, m), 8.06–7.87 (3H, m), 7.40 (1H, d), 7.27–7.23 (1H, m), 4.32 (1H, t), 4.12 (2H, m), 3.44–3.33 (2H, m), 1.82–1.76 (2H, m), 1.51–1.3 (6H).

[0222] 2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [O] (50.00 g、173 m

mol)、ジメチルアミノフェノール(46.23g、382mmol)、ニトロベンゼン(2.13g、17.3mmol)、THF(500g)を加え窒素置換した後、加熱還流下で攪拌を行なった。そこへ、メタクリル酸クロリド(38.1g、361mmol)のTHF(100g)溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温まで冷却した。その後、1M塩酸水溶液3Lに反応溶液を注ぎ、析出した固体をろ過し粗物を得た。次に、得られた粗物をエタノール/ヘキサン混合溶媒、ついでアセトンで洗浄した後、減圧乾燥することで、重合性化合物[RM6]を38.4g得た(収率62%)。

[0223] 重合性化合物[RM6]の核磁気共鳴(NMR)の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.63(1H, s), 8.08(1H, dd), 7.87(1H, d), 7.76(1H, d), 7.22–7.19(1H, m), 7.16–7.15(1H, m), 6.11–6.10(1H, m), 5.56–5.54(1H, m), 4.20–4.10(4H, m), 1.97–1.95(3H, m), 1.92–1.85(2H, m), 1.78–1.71(2H, m), 1.60–1.47(4HH, m).

[0224] <合成例7>

重合性化合物[RM7]の合成

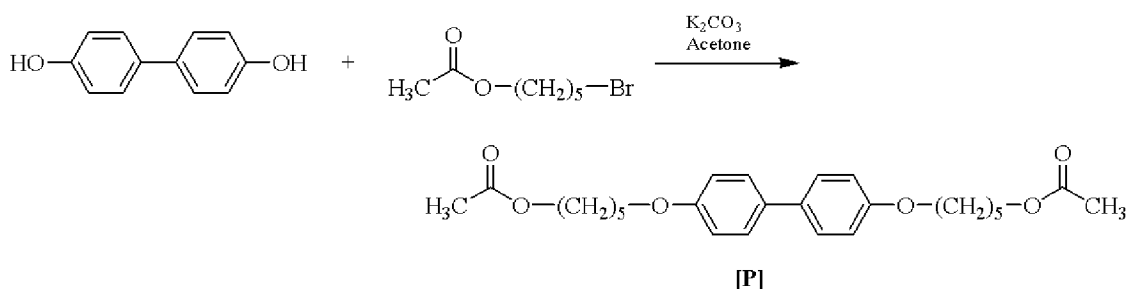
冷却管付き500mlナスフラスコに、ピフェノール14.9g(80.0mmol)、5-ブロモペンチルアセテート35g(167.0mmol)、炭酸カリウム41.5g(300mmol)、およびアセトン250mlを加えて混合物とし、温度60℃で48時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を純水600mlに注ぎ、白色固体の化合物[P]を33.6g得た(収率95%)。

[0225] 化合物[P]の核磁気共鳴(NMR)の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ : 1.57(m, 4H), 1.74(m, 4H), 1.86(m, 4H), 2.06(s, 6H), 4.02(t, 4H), 4.12(

t, 4 H), 6.95 (d, 4 H), 7.47 (d, 4 H).

[0226] [化60]

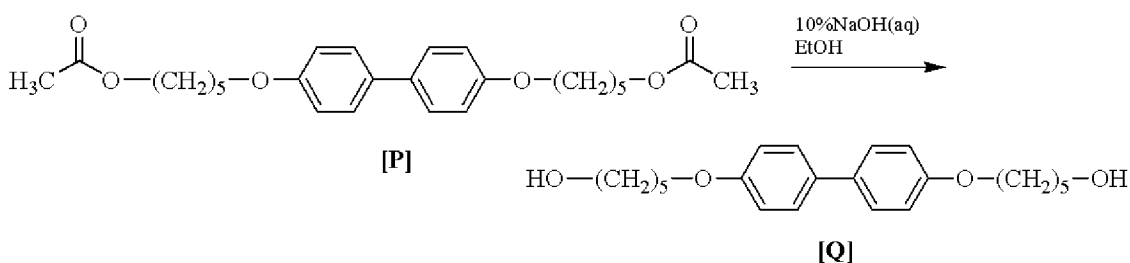


[0227] 冷却管付き 1 l ナスフラスコに、エタノール 250 ml、上記で得られた化合物 [P] 18.0 g (41 mmol)、および 10% 水酸化ナトリウム水溶液 100 ml を加えて混合物とし、温度 85℃ で 5 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、1000 ml のビーカーに水 500 ml と反応液を加えて、30 分間室温で攪拌した後、10% HCl 水溶液 80 ml を滴下した後、ろ過して白色固体の化合物 [Q] を 12.2 g 得た (収率 83%)。

[0228] 化合物 [Q] の核磁気共鳴 (NMR) の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 1.46 (m, 8 H), 1.71 (m, 4 H), 3.41 (m, 4 H), 3.98 (m, 4 H), 4.39 (m, 2 H), 6.96 (m, 4 H), 7.51 (m, 4 H).

[0229] [化61]



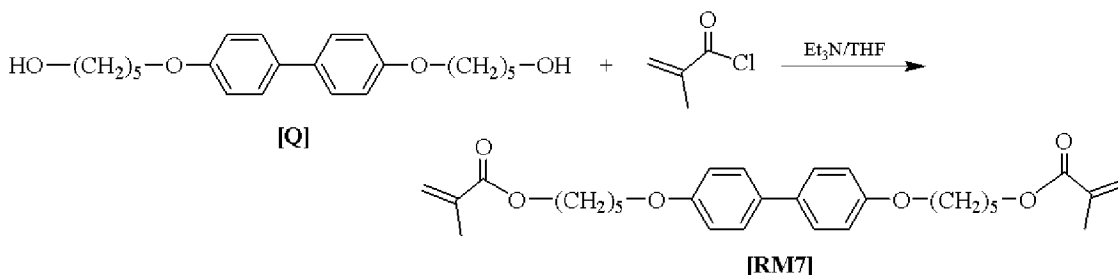
[0230] 上記で得られた化合物 [Q] 5.0 g (14.0 mmol) をトリエチルアミン 3.2 g と少量の 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) と共に THF 30 ml に溶解させて室温にて攪拌し、水浴による冷却下、THF 20 ml にメタクリロイルクロライド 3.3 g (32 mmol) を溶解した溶液を 15 分間かけて滴下した。滴下後、30 分間攪拌し、水浴を除去して室温に戻しながら終夜攪拌を続けた。反応終了後、反応液を純

水 200 ml に注ぎ、ろ過をした後白色固体を得た。この固体をクロロホルムに溶解させ、ヘキサンを用い（ヘキサン／クロロホルム＝2／1）沈殿した後、白色固体の重合性化合物 [RM7] を 2.6 g 得た（収率 38％）。

[0231] 重合性化合物 [RM7] の核磁気共鳴（NMR）の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.56 (m, 4H), 1.74 (m, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.97 (s, 6H), 4.03 (m, 4H), 4.20 (m, 4H), 5.55 (m, 2H), 6.10 (m, 2H), 6.94 (d, 4H), 7.45 (d, 4H).

[0232] [化62]



[0233] <ポリイミドの分子量測定>

ポリイミドの分子量測定条件は、以下の通りである。

装置：センシュー科学社製 常温ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）装置（SSC-7200）、

カラム：Shodex社製カラム（KD-803、KD-805）

カラム温度：50℃

溶離液：N, N'-ジメチルホルムアミド（添加剤として、臭化リチウム水和物（LiBr·H₂O）が30mmol/L、リン酸・無水結晶（オーリン酸）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ライド（分子量約9000, 000、150, 000、100, 000、30, 000）、および、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコー

ル（分子量 約12,000、4,000、1,000）。

[0234] また、ポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。ポリイミド粉末20mgをNMRサンプル管（草野科学社製 NMRサンプリングチューブスタンダード φ5）に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d₆、0.05%TMS混合品）1.0mlを添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液を日本電子データム社製NMR測定器（JNW-ECA500）にて500MHzのプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5～10.0ppm付近に現れるアミック酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。なお下記式において、xはアミック酸のNH基由来のプロトンピーク積算値、yは基準プロトンのピーク積算値、αはポリアミック酸（イミド化率が0%）の場合におけるアミック酸のNH基のプロトン1個に対する基準プロトンの個数割合である。

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

[0235] （実施例1）

BODA（10.0g、40.0mmol）、DBA（6.09g、40.0mmol）、PCH7（11.5g、30.0mmol）、BEMS（7.93g、30.0mmol）をNMP（140.7g）中で溶解し、60℃で5時間反応させたのち、CBDA（11.37g、58.0mmol）とNMP（46.9g）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（200g）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（17.4g）、およびピリジン（67.6g）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（3000ml）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、60℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（A）を得た。このポリイミドのイミド化率は60%であり、数平均分子量は12,000、重量平均分子量は26,000であった。

[0236] 得られたポリイミド粉末 (A) (6.0 g) に NMP (44.0 g) を加え、50℃にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液に 3AMP (1 wt % NMP 溶液) 6.0 g、NMP (14.0 g)、BCS (30.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向組成物 (B) を得た。

[0237] また、上記の液晶配向組成物 (B) 10.0 g に対して合成例 1 で得られた重合性化合物 RM1 を 0.06 g (固形分に対して 10 質量%) 添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤 (B1) を調製した。

[0238] (実施例 2)

液晶配向組成物 (B) に対して重合性化合物 [RM1] のかわりに合成例 2 で得られた [RM2] を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行って、液晶配向剤 (B2) を調製した。

[0239] (実施例 3)

液晶配向組成物 (B) に対して重合性化合物 [RM1] のかわりに合成例 3 で得られた [RM3] を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行って、液晶配向剤 (B3) を調製した。

[0240] (実施例 4)

液晶配向組成物 (B) に対して重合性化合物 [RM1] のかわりに合成例 4 で得られた [RM4] を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行って、液晶配向剤 (B4) を調製した。

[0241] (実施例 5)

液晶配向組成物 (B) に対して重合性化合物 [RM1] のかわりに合成例 5 で得られた [RM5] を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行って、液晶配向剤 (B5) を調製した。

[0242] (実施例 6)

液晶配向組成物 (B) に対して重合性化合物 [RM1] のかわりに合成例 6 で得られた [RM6] を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行って、液晶配向剤 (B6) を調製した。

[0243] (比較例 1)

液晶配向組成物（B）に対して重合性化合物〔RM1〕のかわりに合成例7で得られた〔RM7〕を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、液晶配向剤（B7）を調製した。

[0244] （実施例7）

BODA（10.0g、40.0mmol）、DBA（5.3g、35.0mmol）、m-PCH7（12.0g、30.0mmol）、BEMS（9.2g、35.0mmol）をNMP（144.5g）中で溶解し、60℃で5時間反応させたのち、CBDA（11.5g、58.5mmol）とNMP（48.2g）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（200g）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（17.0g）、およびピリジン（65.8g）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（3000ml）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、60℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（C）を得た。このポリイミドのイミド化率は60％であり、数平均分子量は14,000、重量平均分子量は47,000であった。

[0245] 得られたポリイミド粉末（C）（6.0g）にNMP（44.0g）を加え、50℃にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液に3AMP（1wt％NMP溶液）6.0g、NMP（14.0g）、BCS（30.0g）を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向組成物（D）を得た。

[0246] また、上記の液晶配向組成物（D）10.0gに対して合成例1で得られた重合性化合物〔RM1〕を0.06g（固形分に対して10質量％）添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（D1）を調製した。

[0247] （実施例8）

液晶配向組成物（D）に対して重合性化合物〔RM1〕のかわりに合成例2で得られた〔RM2〕を用いた以外は実施例7と同様の操作を行って、液晶配向剤（D2）を調製した。

[0248] （実施例9）

液晶配向組成物（D）に対して重合性化合物〔RM1〕のかわりに合成例3で得られた〔RM3〕を用いた以外は実施例7と同様の操作を行って、液晶配向剤（D3）を調製した。

[0249] （実施例10）

液晶配向組成物（D）に対して重合性化合物〔RM1〕のかわりに合成例4で得られた〔RM4〕を用いた以外は実施例7と同様の操作を行って、液晶配向剤（D4）を調製した。

[0250] （比較例2）

液晶配向組成物（D）に対して重合性化合物〔RM1〕のかわりに合成例7で得られた〔RM7〕を用いた以外は実施例7と同様の操作を行って、液晶配向剤（D5）を調製した。

[0251] <保存安定性試験>

実施例1～実施例10、比較例1および比較例2で得られた液晶配向剤を、 -20°C の冷凍庫で1週間保管した後に、析出物等がないか目視で確認した。析出物等が全く無いものを保存安定性が良好であるとした。表2に、液晶配向剤の構成および保存安定性試験の結果を示す。

[0252] 表2に示すように、液晶配向組成物（B）中に重合性化合物〔RM1〕～〔RM6〕を含有した実施例1～実施例6の液晶配向剤（B1）～（B6）は、析出物等が全く無かったため、保存安定性が良好であることがわかった。一方、液晶配向組成物（B）中に重合性化合物〔RM7〕を含有した比較例1の液晶配向剤（B7）中には、析出物が発生した。

[0253] 同様に、液晶配向組成物（D）中に重合性化合物〔RM1〕～〔RM4〕を含有した実施例7～実施例10の液晶配向剤（D1）～（D4）は、析出物等が全く無かったが、液晶配向剤（D）中に重合性化合物〔RM7〕を含有した比較例2の液晶配向剤（D5）中には、析出物が発生した。

[0254] 以上の結果から、実施例1～実施例10の液晶配向剤は、水素結合する官能基、すなわち、カルボキシル基を有する重合性化合物〔RM1〕～〔RM6〕を含有するため、溶媒への溶解性が非常に高く、 -20°C の冷凍庫で1

週間保管した後であっても、析出物等が全く発生しなかったと考えられる。

したがって、液晶配向剤に使用する重合性化合物を、カルボキシル基などの水素結合する官能基を有する重合性化合物にすることで液晶配向剤の保存安定性を良好にできることがわかった。

[0255] また、カルボキシル基を有する重合性化合物〔RM1〕～〔RM6〕は分子間で水素結合を形成し巨大なメソゲン構造を形成するために紫外領域の長波長側にまで吸収が伸びており紫外線に対する感度が向上したため、後述する応答速度の測定において、応答速度が速くなったと考えられる。

[0256] [表2]

	液晶配向組成物	液晶配向剤	重合性化合物 (RM)	保存安定性
実施例 1	B	B 1	RM 1	良好
実施例 2		B 2	RM 2	良好
実施例 3		B 3	RM 3	良好
実施例 4		B 4	RM 4	良好
実施例 5		B 5	RM 5	良好
実施例 6		B 6	RM 6	良好
比較例 1		B 7	RM 7	析出物有り
実施例 7	D	D 1	RM 1	良好
実施例 8		D 2	RM 2	良好
実施例 9		D 3	RM 3	良好
実施例 10		D 4	RM 4	良好
比較例 2		D 5	RM 7	析出物有り

[0257] <液晶セルの作製>

(実施例 11)

実施例 1 で得られた液晶配向剤 (B 1) 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。

[0258] 実施例 1 で得られた液晶配向剤 (B 1) を、画素サイズが $100\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ でライン／スペースがそれぞれ $5\mu\text{m}$ のITO電極パターンが形成されているITO電極基板のITO面にスピンコートし、 80°C のホットプレートで90秒間乾燥した後、 200°C の熱風循環式オーブンで30分間焼

成を行い、膜厚 100 nm の液晶配向膜を形成した。

[0259] また、液晶配向剤（B 1）を電極パターンが形成されていない ITO 面にスピンコートし、80℃のホットプレートで90秒乾燥させた後、200℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚 100 nm の液晶配向膜を形成した。

[0260] 上記の2枚の基板について一方の基板の液晶配向膜上に4 μmのビーズスペーサーを散布した後、その上からシール剤（溶剤型熱硬化タイプのエポキシ樹脂）を印刷した。次いで、もう一方の基板の液晶配向膜が形成された側の面を内側にして、先の基板と貼り合せた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに液晶MLC-6608（メルク社製商品名）を減圧注入法によって注入し、液晶セルを作製した。

[0261] （実施例 1 2）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 2）を用いた以外は実施例 1 1 と同様の操作を行って、液晶セルを作製した。

[0262] （実施例 1 3）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 3）を用いた以外は実施例 1 1 と同様の操作を行って、液晶セルを作製した。

[0263] （実施例 1 4）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 4）を用いた以外は実施例 1 1 と同様の操作を行って、液晶セルを作製した。

[0264] （実施例 1 5）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 5）を用いた以外は実施例 1 1 と同様の操作を行って、液晶セルを作製した。

[0265] （実施例 1 6）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（B 6）を用いた以外は実施例 1 1 と同様の操作を行って、液晶セルを作製した。

[0266] （実施例 1 7）

液晶配向剤（B 1）のかわりに液晶配向剤（D 1）を用いた以外は実施例

1 1 と同様の操作を行って、液晶セルを作製した。

[0267] (実施例 1 8)

液晶配向剤 (B 1) のかわりに液晶配向剤 (D 2) を用いた以外は実施例 1 1 と同様の操作を行って、液晶セルを作製した。

[0268] (実施例 1 9)

液晶配向剤 (B 1) のかわりに液晶配向剤 (D 3) を用いた以外は実施例 1 1 と同様の操作を行って、液晶セルを作製した。

[0269] (実施例 2 0)

液晶配向剤 (B 1) のかわりに液晶配向剤 (D 4) を用いた以外は実施例 1 1 と同様の操作を行って、液晶セルを作製した。

[0270] (比較例 3)

液晶配向剤 (B 1) のかわりに液晶配向剤 (B 7) を用いた以外は実施例 1 1 と同様の操作を行って、液晶セルを作製した。

[0271] (比較例 4)

液晶配向剤 (B 1) のかわりに液晶配向剤 (D 5) を用いた以外は実施例 1 1 と同様の操作を行って、液晶セルを作製した。

[0272] <応答速度の測定方法>

実施例 1 1 ~ 実施例 2 0、比較例 3 および比較例 4 で得られた液晶セルの UV 照射に対する応答速度を、下記方法により測定した。

[0273] まず、バックライト、クロスニコルの状態にした一組の偏光版、光量検出器の順で構成される測定装置において、一組の偏光版の間に液晶セルを配置した。このときライン／スペースが形成されているITO電極のパターンがクロスニコルに対して45°の角度になるようにした。そして、上記の液晶セルに電圧±6V、周波数1KHzの矩形波を印加し、光量検出器によって観測される輝度が飽和するまでの変化をオシロスコープにて取り込み、電圧を印加していない時の輝度を0%、±4Vの電圧を印加し、飽和した輝度の値を100%として、輝度が10%から90%まで変化するのにかかる時間を応答速度とした。

[0274] その後、この液晶セルに10VのDC電圧を印加した状態で、この液晶セルの外側から365nmのバンドパスフィルターを通したUVを10J照射した。その後、再び応答速度を測定し、UV照射前後での応答速度を比較した。表3に、応答速度の測定結果を示す。

[0275] <プレチルト角の測定>

実施例11～実施例20、比較例3および比較例4で得られた液晶セルについて、UV照射後の画素部分のプレチルト角を測定した。測定装置は、名菱テクニカ製LCDアナライザーLCA-LUV42Aを使用した。表3に、プレチルト角の測定結果を示す。

[0276] [表3]

	液晶 配向剤	重合性 化合物 [RM]	応答速度(msec)		プレ チルト角 (°)	保存 安定性
			初期	UV10J 後		
実施例11	B1	RM1	200<	24	88.8	良好
実施例12	B2	RM2	200<	22	88.5	良好
実施例13	B3	RM3	200<	19	87.9	良好
実施例14	B4	RM4	200<	17	87.1	良好
実施例15	B5	RM5	200<	25	89.0	良好
実施例16	B6	RM6	200<	31	89.3	良好
実施例17	D1	RM1	200<	31	89.1	良好
実施例18	D2	RM2	200<	35	88.8	良好
実施例19	D3	RM3	200<	24	88.5	良好
実施例20	D4	RM4	200<	21	88.1	良好
比較例3	B7	RM7	200<	141	89.8	析出物 有り
比較例4	D5	RM7	200<	200<	90.0	析出物 有り

[0277] 表3に示すように、実施例11～実施例20の液晶セルは、水素結合する官能基、すなわち、カルボキシル基を有する重合性化合物[RM1]～[RM6]を含有した液晶配向剤から得られたものである。これらの液晶セルは、カルボキシル基に起因する水素結合により、液晶配向膜中で巨大なメソゲン構造が形成されたと考えられる。実施例11～実施例20の液晶セルは、

この巨大なメソゲン構造の影響により、長波長側の紫外光（365 nm）にも感度が有り、365 nmの紫外線照射でも十分に速い応答速度（17～35 msec）を達成できた。さらに、実施例11～実施例20の液晶セルは、高いプレチルト角が得られたことから、これらの液晶セルの作製に用いた液晶配向剤は、優れた配向固定化能を付与できることがわかった。

[0278] 一方、比較例3および比較例4の液晶セルは、水素結合する官能基を持たない重合性化合物〔RM7〕を添加した液晶配向剤から得られたものである。これらの液晶セルは、液晶配向膜中のメソゲン部位が単純なビフェニル構造であるため、長波長側の紫外光（365 nm）への感度がほとんどなく、365 nmの紫外線照射では十分な応答速度を得ることができなかった。

[0279] さらに、重合性化合物〔RM7〕は分子内に水素結合する官能基を持たないため、溶媒への溶解性が低く、冷凍時に重合性化合物〔RM7〕が析出してしまった。

[0280] 以上の結果から、カルボキシル基を有する重合性化合物〔RM1〕～〔RM6〕を含有することにより、長波長側の紫外光でも十分に速い応答速度を達成でき、かつ優れた配向固定化能を付与できる液晶配向剤、液晶配向膜および液晶表示素子を実現できることがわかった。

[0281] さらに、カルボキシル基を有する重合性化合物〔RM1〕～〔RM6〕は、溶媒中への残存が無いため、これらの重合性化合物を含有することにより、液晶配向剤の保存安定性を良好にできると共に紫外線に対する感度を向上できることがわかった。

産業上の利用可能性

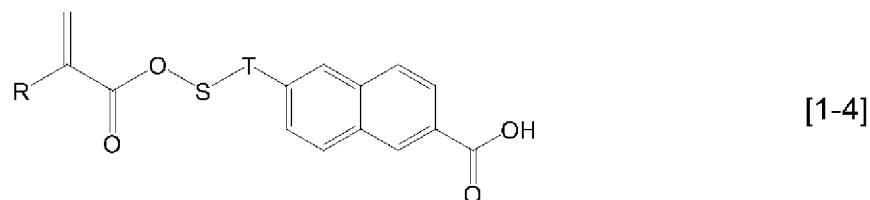
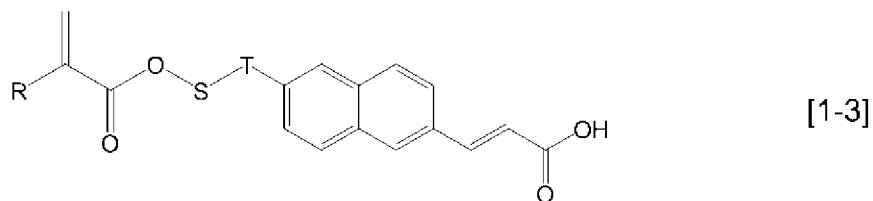
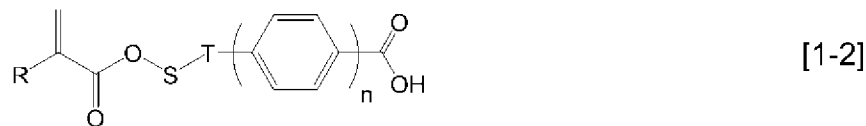
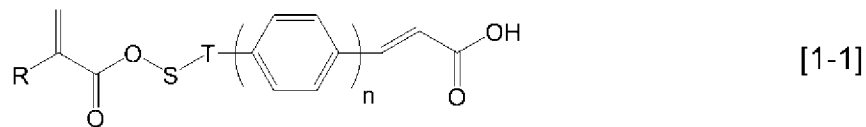
[0282] 本発明の液晶配向剤は、高溶解性の重合性化合物を含有するため、光の感度に優れた配向固定化能を有する液晶配向膜を得ることができる。よって、本発明の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子は、信頼性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用でき、縦電界駆動方式（VA方式、TN方式、OCB方式など）や、横電界駆動方式（IPS方式、FFS方式）を採用する各種の液晶表示素子に有用であ

る。特に、紫外線または偏光紫外線を照射することにより液晶の配向を制御する液晶配向膜を有する液晶表示素子に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 重合体と、重合性化合物と、溶媒とを含有し、
前記重合性化合物は、重合性不飽和結合基と、水素結合する官能基と、前記官能基の近傍に少なくとも1以上の芳香環とを有し、前記官能基が分子間で水素結合を形成することによりメソゲン構造を形成することを特徴とする液晶配向剤。
- [請求項2] 前記官能基はカルボキシル基であることを特徴とする請求項1に記載の液晶配向剤。
- [請求項3] 前記重合性化合物は、下記の式[1-1]～[1-4]から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の液晶配向剤。

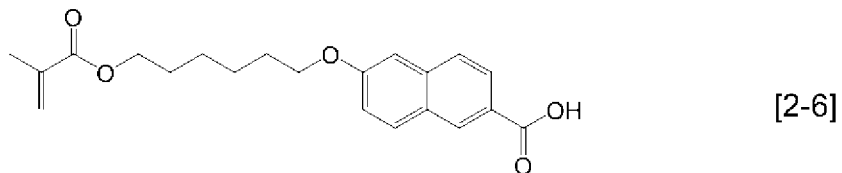
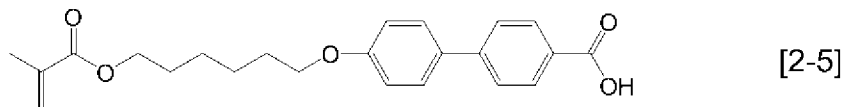
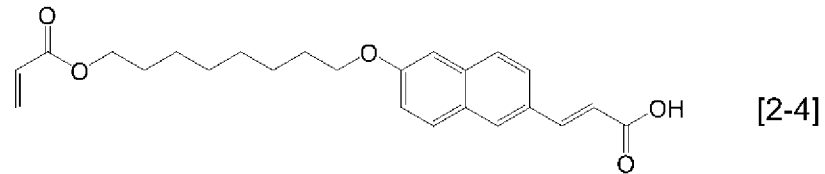
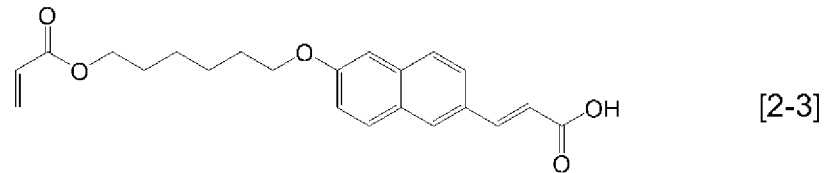
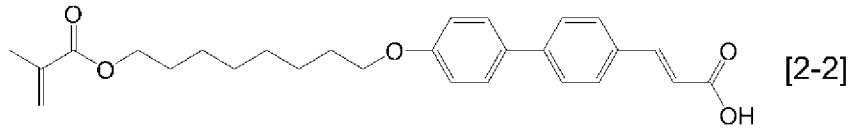
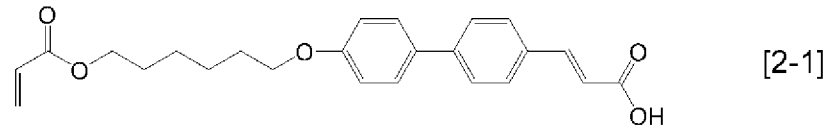
[化1]



(Tはエーテル、エステル、アミド結合、Sは炭素原子数2～11のアルキレン基、Rは水素原子もしくはメチル基、n=1もしくは2)

- [請求項4] 前記重合性化合物は、下記の式[2-1]～[2-6]から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[化2]

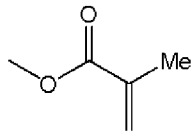


[請求項5] 前記重合体は、液晶を垂直に配向させる基を側鎖に有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

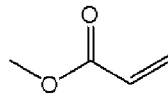
[請求項6] 前記重合体は、さらに光重合性基を側鎖に有することを特徴とする請求項5に記載の液晶配向剤。

[請求項7] 前記光重合性基は、下記の式〔3-1〕～〔3-7〕から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6に記載の液晶配向剤。

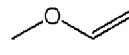
[化3]



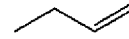
[3-1]



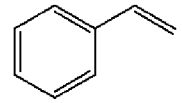
[3-2]



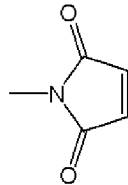
[3-3]



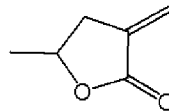
[3-4]



[3-5]



[3-6]



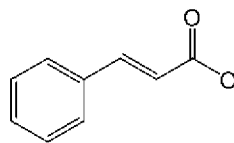
[3-7]

(式中、Me はメチル基を表す。)

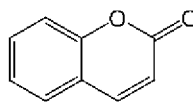
[請求項8] 前記重合体は、光反応性基を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[請求項9] 前記光反応性基は、下記の式[4-1]～[4-5]から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項8に記載の液晶配向剤。

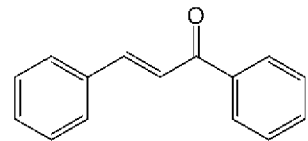
[化4]



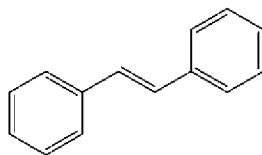
[4-1]



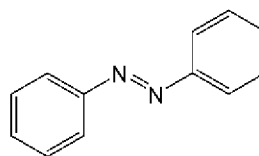
[4-2]



[4-3]



[4-4]



[4-5]

[請求項10] 前記重合体は、ポリイミド前駆体及びそれをイミド化して得られるポリイミドから選ばれる少なくとも1つ、ポリシロキサンまたはポリ(メタ)アクリレートを含むことを特徴とする請求項1～9のいずれ

か一項に記載の液晶配向剤。

[請求項11] 請求項5～7のいずれか一項に記載の液晶配向剤を用いて作製され、電圧を印加しながら紫外線を照射する工程を経て得られることを特徴とする液晶配向膜。

[請求項12] 請求項11に記載の液晶配向膜を具備することを特徴とする液晶表示素子。

[請求項13] 請求項8または請求項9に記載の液晶配向剤を用いて作製され、偏光紫外線を照射する工程を経て得られることを特徴とする液晶配向膜。

[請求項14] 請求項13に記載の液晶配向膜を具備することを特徴とする液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i,
C08F283/04(2006.01)i, C08F283/12(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, C08F2/44, C08F265/06, C08F283/04, C08F283/12

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Jinbao Guo et al., Electrothermal Switching Characteristics from a Hydrogen-Bonded Polymer Network Structure in Cholesteric Liquid Crystals with a Double-Handed Circularly Polarized Light Reflection Band, Journal of Physical Chemistry B, 2011, Vol.115 No.5, pp.861-868	1-14
A	CN 1903826 A (Youda Photoelectric Co., Ltd.), 31 January 2007 (31.01.2007), claims 9 to 20; specification, page 7/13, line 26 to page 9/13, line 9; page 9/13, line 26 to page 10/13, line 12; fig. 3A to 4 (Family: none)	1-14

☒ 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
28 November, 2014 (28.11.14)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2014 (09.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076725

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-033248 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 February 2013 (14.02.2013), claims 1 to 12 & CN 102863967 A & KR 10-2013-0006325 A & TW 201311743 A	1-14
A	You-Jin Lee et al., Surface-controlled patterned vertical alignment mode with reactive mesogen, Optics Express, 2009.06.08, Vol.17, Issue 12, pp.10298-10303	1-14
P, A	WO 2014/061754 A1 (Sharp Corp.), 24 April 2014 (24.04.2014), paragraphs [0016], [0017], [0145] to [0158] (Family: none)	1-14

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, C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C08F283/04(2006.01)i, C08F283/12(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, C08F2/44, C08F265/06, C08F283/04, C08F283/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	Jinbao Guo et al., Electrothermal Switching Characteristics from a Hydrogen-Bonded Polymer Network Structure in Cholesteric Liquid Crystals with a Double-Handed Circularly Polarized Light Reflection Band, Journal of Physical Chemistry B, 2011, Vol.115 No.5, pp.861-868	1-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 2 . 2 0 1 4

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)

磯野 光司

2 L

3 4 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 3

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
A	CN 1903826 A (友達光电股份有限公司) 2007. 01. 31, 請求項 9 - 2 0、説明書第 7 / 1 3 頁第 2 6 行 - 第 9 / 1 3 頁第 9 行、第 9 / 1 3 頁第 2 6 行 - 第 1 0 / 1 3 頁第 1 2 行、 図 3 A - 図 4 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2013-033248 A (住友化学株式会社) 2013. 02. 14, 請求項 1 - 1 2 & CN 102863967 A & KR 10-2013-0006325 A & TW 201311743 A	1-14
A	You-Jin Lee et al., Surface-controlled patterned vertical alignment mode with reactive mesogen, Optics Express, 2009. 06. 08, Vol. 17, Issue 12, pp. 10298-10303	1-14
P, A	WO 2014/061754 A1 (シャープ株式会社) 2014. 04. 24, 段落【0 0 1 6】、【0 0 1 7】、【0 1 4 5】 - 【0 1 5 8】 (ファミリーなし)	1-14