

(19) 日本国特許庁 (JP)

再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02013/081067

発行日 平成27年4月27日 (2015. 4. 27)

(43) 国際公開日 平成25年6月6日 (2013. 6. 6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/1337 (2006.01)	G O 2 F 1/1337 5 2 5	2 H 2 9 0
C08G 73/10 (2006.01)	C O 8 G 73/10	4 J O 4 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)

出願番号	特願2013-547218 (P2013-547218)	(71) 出願人	000003986
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/080978		日産化学工業株式会社
(22) 国際出願日	平成24年11月29日 (2012. 11. 29)		東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1
(31) 優先権主張番号	特願2011-262865 (P2011-262865)	(74) 代理人	100090918
(32) 優先日	平成23年11月30日 (2011. 11. 30)		弁理士 泉名 謙治
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100082887
			弁理士 小川 利春
		(72) 発明者	作本 直樹
			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
		(72) 発明者	長尾 将人
			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

最終頁に続く

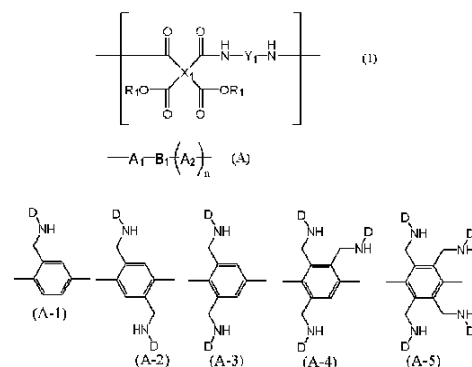
(54) 【発明の名称】 液晶配向膜、液晶配向膜の製造方法、及び液晶表示素子

(57) 【要約】

波長 300 nm 以上の偏光紫外線を照射することで高い異方性と良好な液晶配向性、更に高い液晶配向規制力を有する液晶配向膜、その製造方法を提供する。

式 (1) で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合体を含む液晶配向剤の焼成膜に、波長 300 nm 以上 400 nm 以下の紫外線を含む偏光された紫外線を照射してなる液晶配向膜。

(化 1)

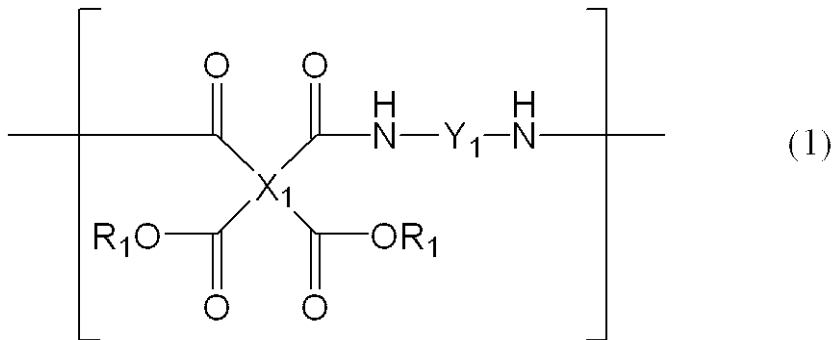


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式（１）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体を含む液晶配向剤の焼成膜に、波長３００ｎｍ以上４００ｎｍ以下の紫外線を含む偏光された紫外線を照射してなることを特徴とする液晶配向膜。

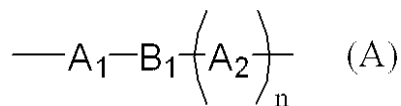
【化１】



10

（式（１）において、 X_1 は脂環構造を有する４価の有機基であり、 Y_1 は下記式（Ａ）で表される２価の有機基であり、 R_1 は水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基である。）

【化２】

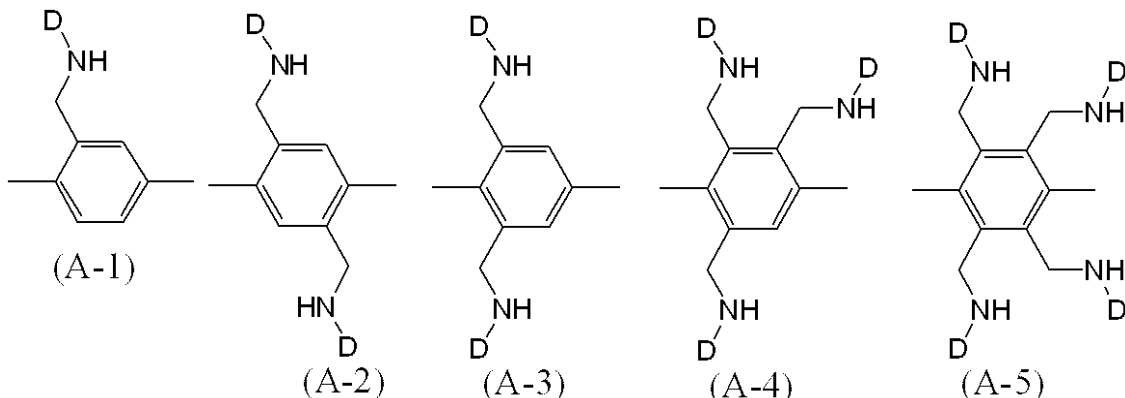


20

（式（Ａ）において、 A_1 及び A_2 は下記式（Ａ－１）～（Ａ－５）からなる群から選ばれる少なくとも１種類の構造であり、同一でも異なってもよい。 B_1 は、単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＨ－、－ＮＲ－、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、ウレア結合、カーボネート結合、カルバメート結合、又は炭素数１～１０の２価の有機基であり、 n は０～１の整数である。 R は炭素数１～１０のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、若しくはこれらの組み合わせである。）

30

【化３】



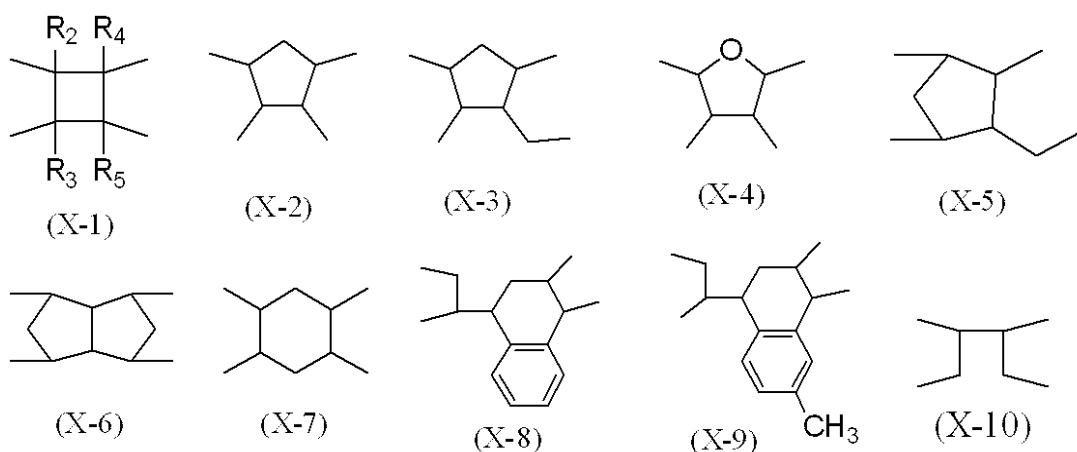
40

（式（Ａ－１）～（Ａ－５）において、 D は、加熱によって水素に置き換わるアミノ基の保護基である。）

【請求項 2】

上記式（１）の X_1 が、下記式（Ｘ－１）～（Ｘ－１０）で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも１種類である請求項１に記載の液晶配向膜。

【化 4】



10

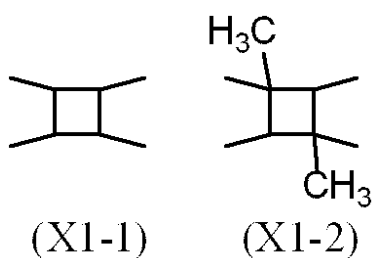
(上記式において、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、アルキニル基、又はフェニル基である。)

【請求項 3】

X_1 が、下記式(X1-1)及び(X1-2)で表される構造からなる群から選らばれ、少なくとも1種類である請求項1または2のいずれかに記載の液晶配向膜。

20

【化 5】



【請求項 4】

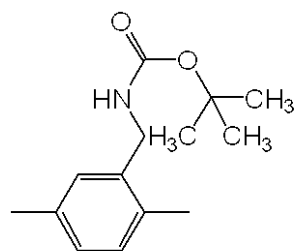
上記式(A-1)～(A-5)において、Dがtert-ブトキシカルボニル基、又は9-フルオレニルメトキシカルボニル基である請求項1～3のいずれかに記載の液晶配向膜。

30

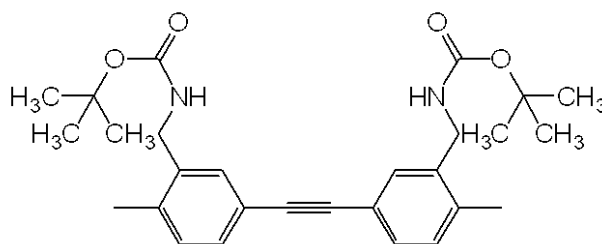
【請求項 5】

Y_1 が、下記(Y1-1)～(Y1-4)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類である請求項4に記載の液晶配向膜。

【化 6】

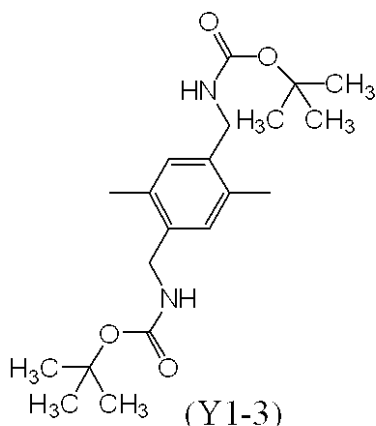


(Y1-1)

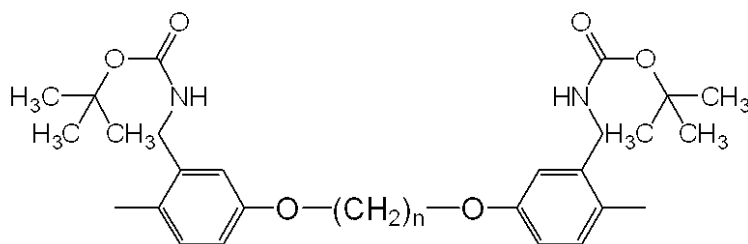


(Y1-2)

10



(Y1-3)



n=2~6

(Y1-4)

20

【請求項 6】

上記液晶配向剤の焼成膜が、焼成によって生成したアミノ基とイミドカルボニル酸素との縮合反応による環構造を有する請求項 1～5 のいずれかに記載の液晶配向膜。

【請求項 7】

上記式 (1) で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合体と有機溶媒とを含む液晶配向剤を塗布、焼成して得られる膜に、波長 300 nm 以上 400 nm 以下の紫外線を含む偏光された紫外線を照射する請求項 1～6 のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

30

【請求項 8】

請求項 1～6 のいずれかに記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向膜、該液晶配向膜の製造方法、及び該液晶配向膜を具備する液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、ラビング処理に代わり、光配向処理法、すなわち、偏光された紫外線、特に波長 300 nm 以上の紫外線を含む偏光された紫外線の照射によって液晶配向能を付与された液晶配向膜、該液晶配向膜の製造方法、及び該液晶配向膜を具備する液晶表示素子に関する。

40

【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。

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ている。

【0003】

50

液晶配向膜の配向過程において膜面をラビング処理する方法は、簡便で生産性に優れた工業的に有用な方法である。しかし、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の問題が明らかとなってきた。

【0004】

ラビング処理に代わる方法としては、偏光された放射線を照射することにより、液晶配向能を付与する光配向法が知られている。光配向法による液晶配向処理は、光異性化反応を利用したもの、光架橋（光二量化）反応を利用したもの、光分解反応を利用したものなどが提案されている（非特許文献1参照）。

10

【0005】

液晶配向膜中の重合体として、ポリイミドを光配向用液晶配向膜に用いた場合、他に比べて高い耐熱性を有することからその有用性が期待されており、主鎖にシクロブタン環などの脂環構造を有するポリイミド膜を光配向法に用いることが提案されている（特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平9-297313号公報

【非特許文献】

20

【0007】

【非特許文献1】「液晶光配向膜」木戸脇、市村 機能材料 1997年11月号 V
o1. 17 No. 11 13-22ページ

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1で使用されているシクロブタン環などの脂環構造を有するポリイミド膜は、短波長の紫外線、特に254nm付近の偏光紫外線を照射することにより、高い異方性を発現し、液晶配向性に優れた液晶配向膜が得られる。しかし、254nm付近の紫外線は、エネルギーが高く、照射には多くの電力を必要するため、光配向処理するためのコスト

30

が大きいことだけでなく、環境への負荷が大きい。また、よりエネルギーの強い短波長の紫外線を使用するため、基板に形成された電極や薄膜トランジスタ（以下、TFT）にダメージを与える可能性も考えられる。

【0009】

一方、光異性化や光二量化を利用した光配向法は、波長300nm以上の偏光紫外線を照射することにより、異方性を付与できる。しかし、光異性化や光二量化を利用した光配向法で得られた液晶配向膜は、配向規制力が弱く、液晶表示素子に用いた場合に、残像が発生してしまうという問題があった。

【0010】

本発明は、波長300nm以上の偏光紫外線を照射することで、異方性が付与される液晶配向膜であって、高い異方性と良好な液晶配向性、更には高い液晶配向規制力を有する液晶配向膜、該液晶配向膜の製造方法、及び該液晶配向膜を有する液晶表示素子を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記の目的を達成するため、鋭意研究を進めたところ、脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物及び／又はその誘導体と、熱脱離する保護基で保護されたアミノ基を有する特定構造のジアミンと、の重縮合反応により得られるポリイミド前駆体、又は該ポリイミド前駆体のイミド化重合体を含む液晶配向剤から得られる膜が、波長300nm以上の紫外線を含む偏光された紫外線の照射により光配向して高い異方性と良好な

50

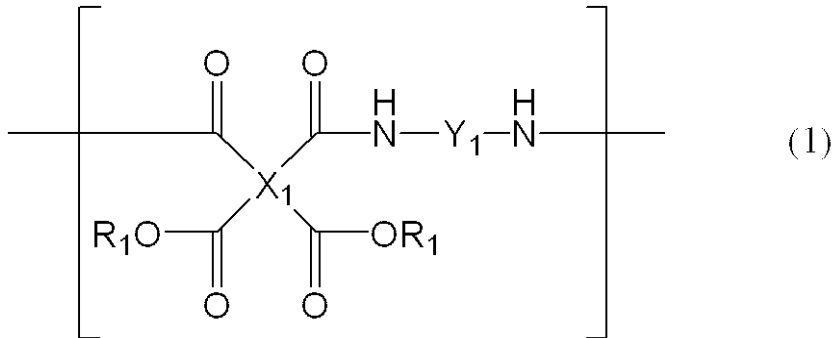
液晶配向性、更には高い液晶配向規制力を有する液晶配向膜が得られることを見出した。

【0012】

かくして、本発明は、下記を要旨とするものである。

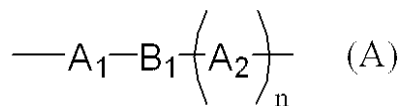
1. 下記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含む液晶配向剤の焼成膜に、波長300nm以上400nm以下の紫外線を含む偏光された紫外線を照射してなる液晶配向膜。

【化1】



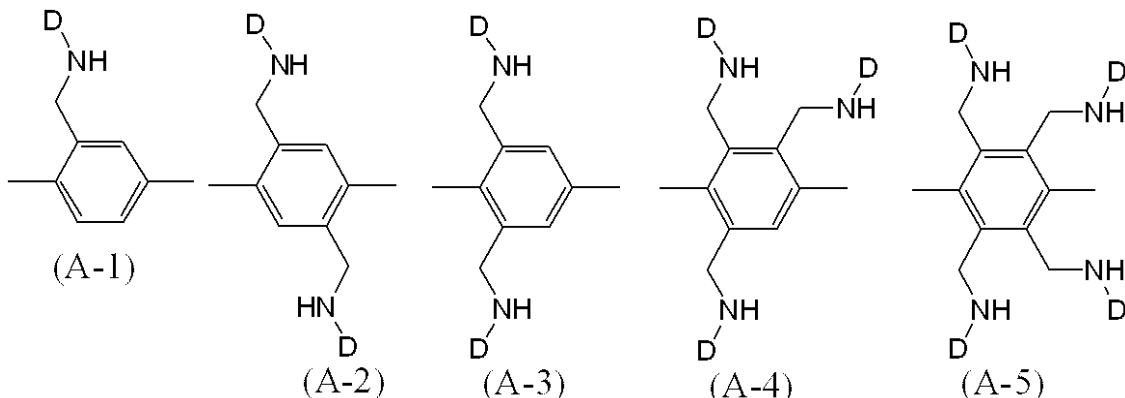
(式(1)において、 X_1 は脂環構造を有する4価の有機基であり、 Y_1 は下記式(A)で表される2価の有機基であり、 R_1 は水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基である。)

【化2】



(式(A)において、 A_1 及び A_2 は下記式(A-1)～(A-5)からなる群から選ばれる少なくとも1種類の構造であり、同一でも異なってもよい。 B_1 は、単結合、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---NH--- 、 ---NR--- 、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、ウレア結合、カーボネート結合、カルバメート結合、又は炭素数1～10の2価の有機基であり、 n は0～1の整数である。 R は炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、若しくはこれらの組み合わせである。)

【化3】



(式(A-1)～(A-5)において、Dは、加熱によって水素に置き換わるアミノ基の保護基である。)

【0013】

2. 上記式(1)の X_1 が、下記式(X-1)～(X-10)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類である上記1に記載の液晶配向膜。

10

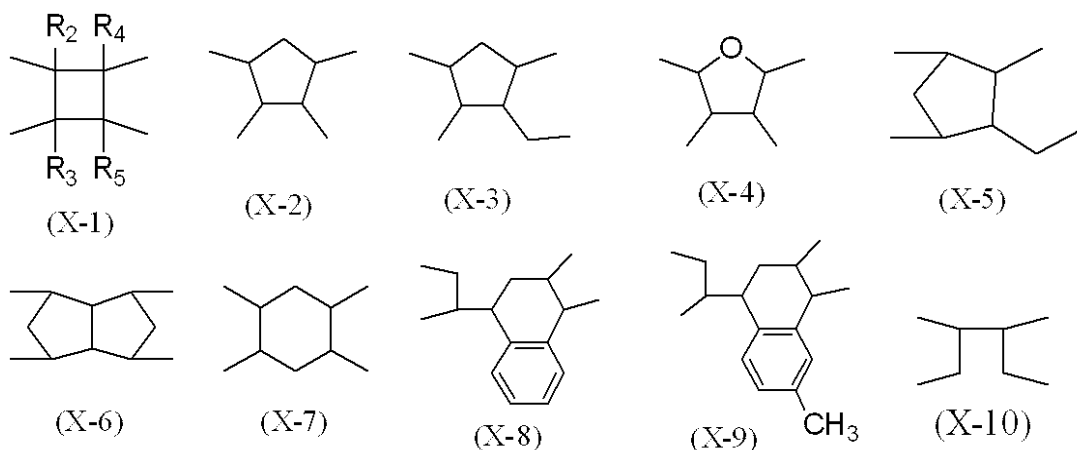
20

30

40

50

【化 4】



10

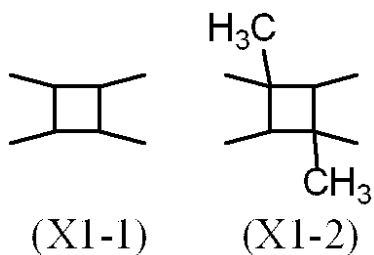
(上記式において、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、アルキニル基、又はフェニル基である。)

【0014】

3. X_1 が、下記式(X1-1)及び(X1-2)で表される構造からなる群から選らばれる少なくとも1種類である上記1または2のいずれかに記載の液晶配向膜。

20

【化 5】

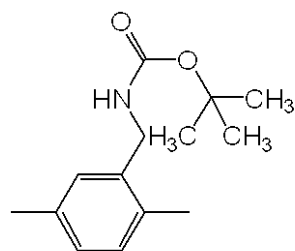


4. 上記式(A-1)～(A-5)において、Dがtert-ブトキシカルボニル基、又は9-フルオレニルメトキシカルボニル基である上記1～3のいずれかに記載の液晶配向膜。

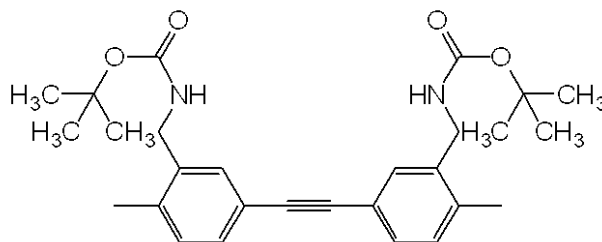
30

5. Y_1 が、下記(Y1-1)～(Y1-4)で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも1種類である上記4に記載の液晶配向膜。

【化 6】

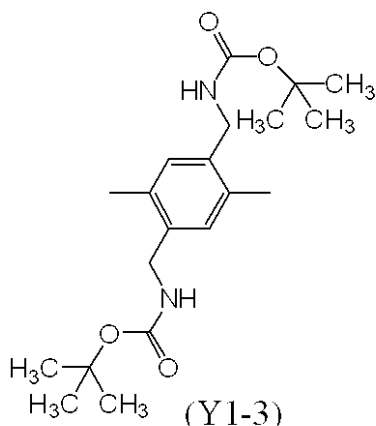


(Y1-1)

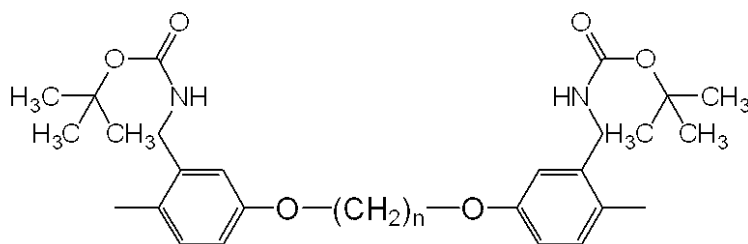


(Y1-2)

10



(Y1-3)



n=2~6

(Y1-4)

20

6. 上記液晶配向剤の焼成膜が、焼成によって生成したアミノ基とイミドカルボニル酸素との縮合反応による環構造を有する上記 1～5 のいずれかに記載の液晶配向膜。

7. 上記式 (1) で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合体と有機溶媒とを含む液晶配向剤を塗布、焼成して得られる膜に、波長 300 nm 以上 400 nm 以下の紫外線を含む偏光された紫外線を照射する請求項 1～6 のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

30

8. 上記 1～6 のいずれかに記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の効果】

【0015】

本発明の液晶配向膜は、上記の特定の構造を有するポリイミド前駆体又は該ポリイミド前駆体のイミド化重合体を含む液晶配向剤の焼成膜に、波長 300 nm 以上 400 nm 以下の紫外線を含む偏光された紫外線を照射することにより得られ、高い異方性が付与でき、優れた液晶配向性及び配向規制力を有する。そのため、液晶表示素子として用いた場合に、残像特性に優れた液晶表示素子が得られる。使用される紫外線は、従来の短波長ではなく、波長 300 nm 以上のよりエネルギーの低い紫外線を使用できるため、光配向処理するための電力が小さく、環境への負荷も低減することができる。また、よりエネルギー

40

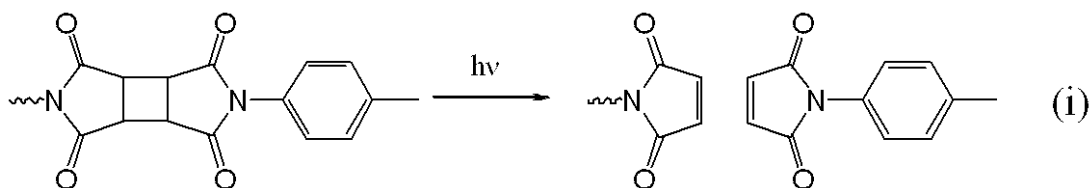
【0016】

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜において、何故に上記のような優れた効果が得られるかについては、必ずしも明らかではないが、ほぼ次のように考えられる。

主鎖に脂環構造を有するポリイミドは、偏光された紫外線を照射することにより、異方性を付与することができる。特に、脂環構造がシクロブタンである場合、偏光された放射線を照射することにより、分子鎖の長軸方向が偏光方向と平行な分子鎖のイミド部位に結合した芳香環のみが光を吸収し、励起され、エネルギー移動することにより、下記式 (i) の開環反応が進行し、異方性が付与される。

50

【化 7】



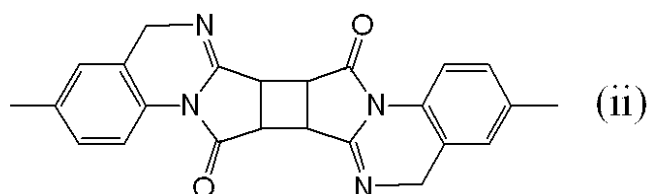
【0017】

上記のシクロブタンの構造は、254nm付近に強い吸収を持つため、254nm付近の偏光紫外線を照射することにより、光分解反応が効率的に進行する。しかし、吸収波長を長波長化するためには、ビフェニルや縮環構造などの限定された構造が必要であり、これらの限定された構造は必ずしも液晶配向性や液晶配向規制力が良好ではない場合がある。また、これらのビフェニルや縮環構造は剛直な骨格であるため、得られたポリマーの有機溶媒に対する溶解性が乏しい場合がほとんどである。

【0018】

これに対して、本発明において、上記の特定構造を有するポリイミド前駆体又はポリイミド前駆体のイミド化重合体を含む液晶配向剤を焼成した場合は、加熱による溶媒の揮発やイミド化が進行するだけでなく、熱脱離性基が脱離して生成したアミノ基とイミドカルボニル酸素との縮合反応が進行する。これにより、得られる膜には、下記式(ii)に示すようなイミド環ではない環構造が存在すると考えられる。

【化 8】



【0019】

上記(ii)の環構造が形成されることにより、波長300nm以上の偏光された紫外線の照射によって反応する光分解反応が進行し、異方性が付与できると考えられる。

さらに、本発明の液晶配向膜は、イミド環との縮合反応により、上記した新たな環構造を形成するため、イミド環よりも、更に剛直な構造となる。そのため、液晶の駆動によって、液晶配向膜中の分子鎖が動きにくく、高い液晶配向規制力を示す。また、本発明に記載の液晶配向剤は、アミノ基の保護基として嵩高い置換基を有し、さらに上記の環構造が塗膜、焼成後に形成されるため、溶解性に優れ、塗布性が良好であり、得られる膜は、塗布不良のない均質なものとなる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

<液晶配向膜>

本発明の液晶配向膜では、下記式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含む液晶配向剤から形成される。

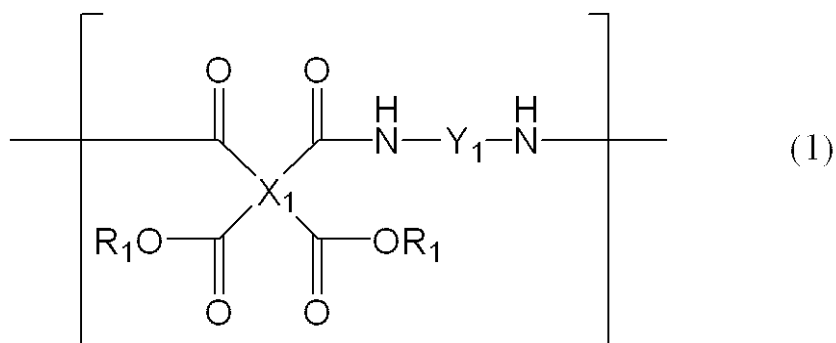
10

20

30

40

【化 9】

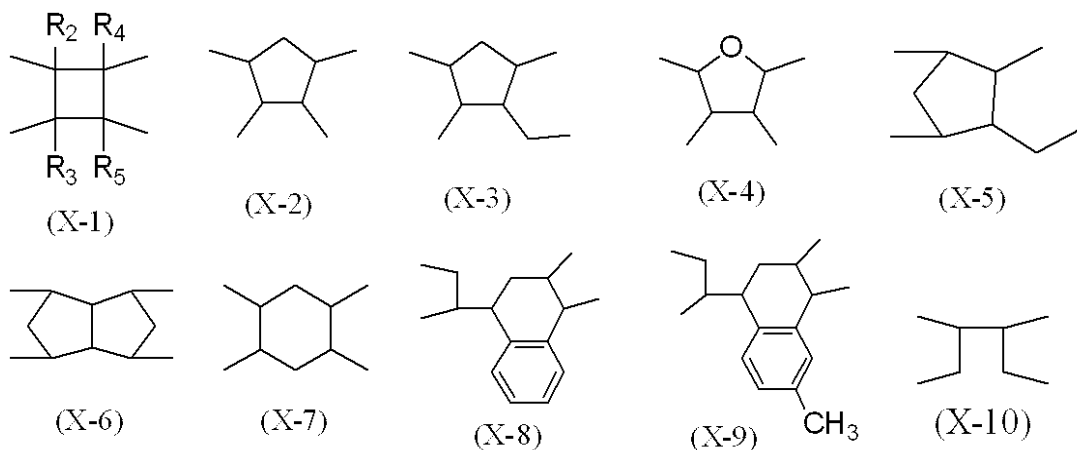


10

式 (1) において、 X_1 は脂環構造を有する 4 価の有機基であり、公知のものであれば、その構造は特に限定されるものではない。あえて、 X_1 の具体例を挙げるならば、下記式 (X-1) ~ (X-10) で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類である。

【0021】

【化 10】



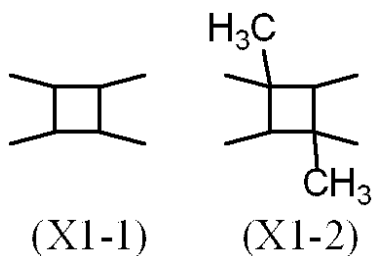
20

式 (X-1) において、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 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、アルキニル基、又はフェニル基である。液晶配向性の観点から、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 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。

30

【0022】

【化 11】



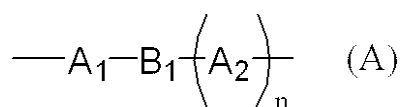
40

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。

【0023】

式 (1) において、 Y_1 は、下記式 (A) で表される 2 価の有機基である。

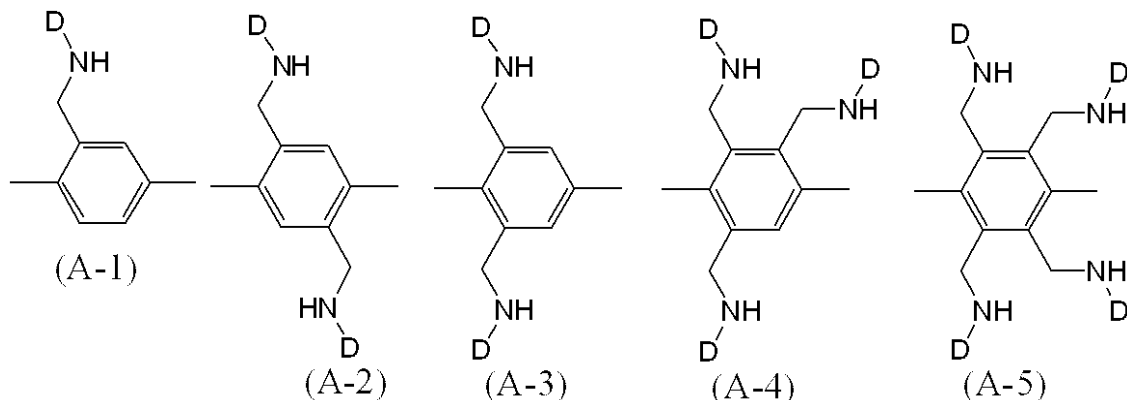
【化 1 2】



式 (A) において、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、下記式 (A-1) ~ (A-5) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の構造である。合成の容易さから、式 (A-1) 又は (A-2) が好ましく、式 (A-1) が特に好ましい。

【0024】

【化 1 3】



【0025】

式 (A-1) ~ (A-5) において、D は、加熱によって水素に置き換わるアミノ基の保護基である。上記 D は、加熱により水素原子に置き換わる官能基であれば、その構造は特に限定されない。D としては、液晶配向膜を得る際の焼成温度である、好ましくは 150 °C ~ 300 °C、より好ましくは 150 ~ 250 °C で効率よく脱離反応が進行する構造が好ましく、tert-ブトキシカルボニル基又は 9-フルオレニルメトキシカルボニル基がより好ましく、tert-ブトキシカルボニル基が特に好ましい。

【0026】

B_1 は、単結合、-O-、-S-、-NH-、-NR-、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、ウレア結合、カーボネート結合、カルバメート結合、又は炭素数 1 ~ 10 の 2 価の有機基であり、n は 0 ~ 1 の整数である。R は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、若しくはこれらの組み合わせである。

上記エステル結合としては、-C(O)O-、又は -OC(O)- で表される。アミド結合としては、-C(O)NH-、又は、-C(O)NR-、-NHC(O)-、-NRC(O)- で表される構造を示すことができる。R は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、若しくはこれらの組み合わせである。

【0027】

上記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビスシクロヘキシル基などが挙げられる。アルケニル基としては、上記のアルキル基に存在する 1 つ以上の CH=CH 構造を、C=C 構造に置き換えたものが挙げられ、より具体的には、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。アルキニル基としては、前記のアルキル基に存在する 1 つ以上の CH₂-CH₂ 構造を C≡C 構造に置き換えたものが挙げられ、より具体的には、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基などが挙げられる。アリール基としては、例えばフェニル基が挙げられる。

【0028】

上記ウレア結合としては、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、又は $-\text{NR}-\text{C}(\text{O})\text{NR}-$ で表される構造を示すことができる。Rは炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、若しくはこれらの組み合わせであり、前記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基と同様の例を挙げることができる。

上記カーボネート結合としては、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ で表される構造を示すことができる。

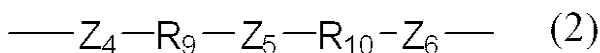
上記カルバメート結合としては、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}-$ で表される構造を示すことができる。Rは炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、若しくはこれらの組み合わせであり、前記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基と同様の例を挙げることができる。

10

【0029】

B_1 が炭素数2～10の2価の有機基である場合、下記式(2)の構造で表すことができる。

【化14】



式(2)における、 Z_4 、 Z_5 及び Z_6 はそれぞれ独立して、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{11}-$ 、又はエステル結合、アミド結合、チオエステル結合、ウレア結合、カーボネート結合、カルバメート結合である。 R_{11} は水素原子、メチル基、又はtert-ブトキシカルボニル基である。

20

【0030】

Z_4 、 Z_5 及び Z_6 において、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、ウレア結合、カーボネート結合、及びカルバメート結合は、前記のエステル結合、アミド結合、チオエステル結合、ウレア結合、カーボネート結合、及びカルバメート結合の同様の構造を示すことができる。

式(2)における R_9 及び R_{10} は、それぞれ独立して単結合、炭素数1～10のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた基である。 R_9 と R_{10} の何れかが単結合の場合、 R_9 又は R_{10} は炭素数2～10のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた基である。

30

【0031】

上記アルキレン基としては、前記アルキル基から水素原子を1つ除いた構造が挙げられる。より具体的には、メチレン基、1,1-エチレン基、1,2-エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基、1,2-ブチレン基、1,2-ペンチレン基、1,2-ヘキシレン基、2,3-ブチレン基、2,4-ペンチレン基、1,2-シクロプロピレン基、1,2-シクロブチレン基、1,3-シクロブチレン基、1,2-シクロペンチレン基、1,2-シクロヘキシレン基などが挙げられる。

【0032】

40

上記アルケニレン基としては、上記アルケニル基から水素原子を1つ除いた構造が挙げられる。より具体的には、1,1-エテニレン基、1,2-エテニレン基、1,2-エテニレンメチレン基、1-メチル-1,2-エテニレン基、1,2-エテニレン-1,1-エチレン基、1,2-エテニレン-1,2-エチレン基、1,2-エテニレン-1,2-プロピレン基、1,2-エテニレン-1,3-プロピレン基、1,2-エテニレン-1,4-ブチレン基、1,2-エテニレン-1,2-ブチレン基などが挙げられる。

上記アルキニレン基としては、前記アルキニル基から水素原子を1つ除いた構造が挙げられる。より具体的には、エチニレン基、エチニレンメチレン基、エチニレン-1,1-エチレン基、エチニレン-1,2-エチレン基、エチニレン-1,2-プロピレン基、エチニレン-1,3-プロピレン基、エチニレン-1,4-ブチレン基、エチニレン-1,

50

2-ブチレン基などが挙げられる。

【0033】

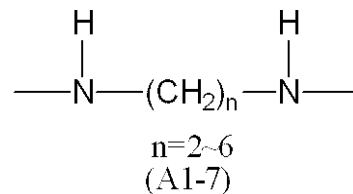
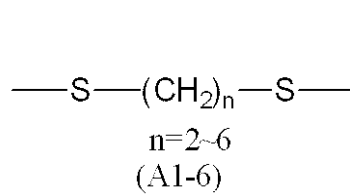
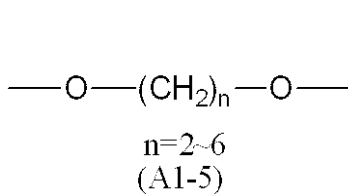
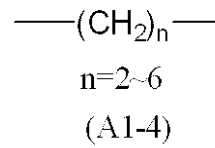
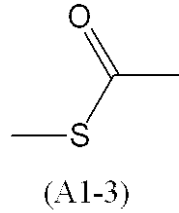
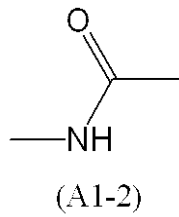
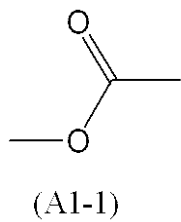
上記アリーレン基としては、前記アリール基から水素原子を1つ除いた構造が挙げられる。より具体的には、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基などが挙げられる。

Y_1 の構造が、直線性が高い構造や剛直な構造を有する場合、良好な液晶配向性を有する液晶配向膜が得られるため、 B_1 としては、単結合、又は下記式 (A1-1) ~ (A1-25) の構造がより好ましい。

【0034】

【化15】

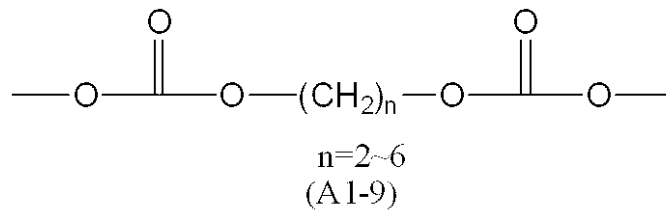
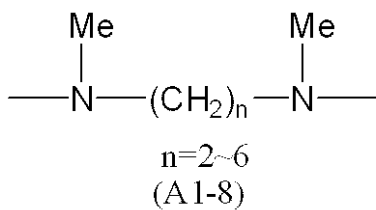
10



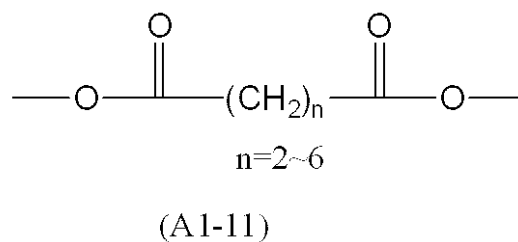
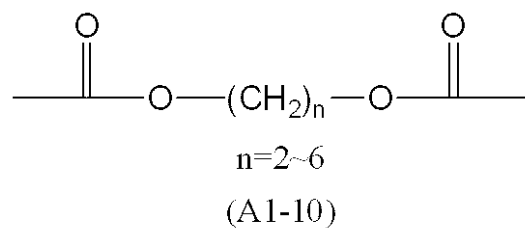
20

【0035】

【化16】

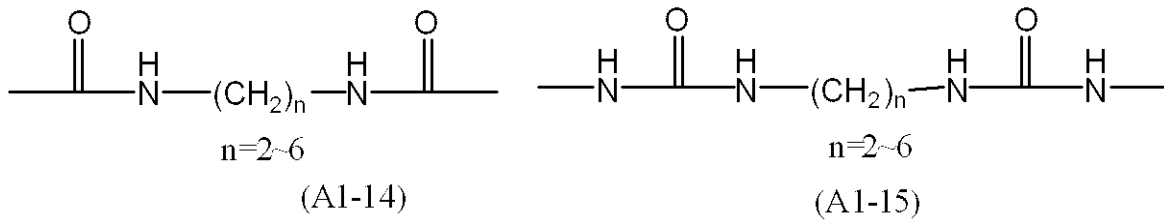
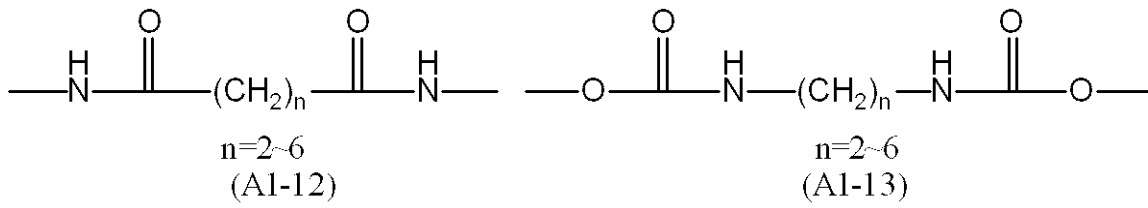


30



【0036】

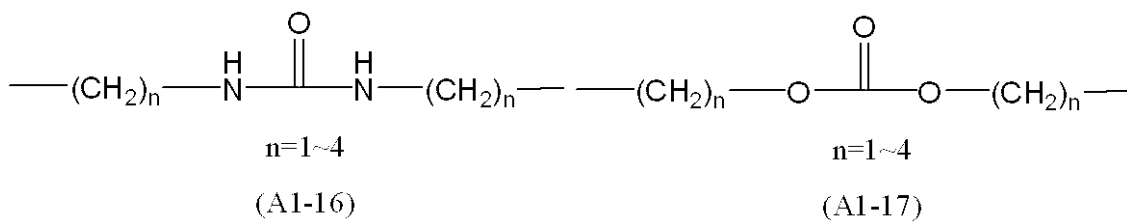
【化 1 7】



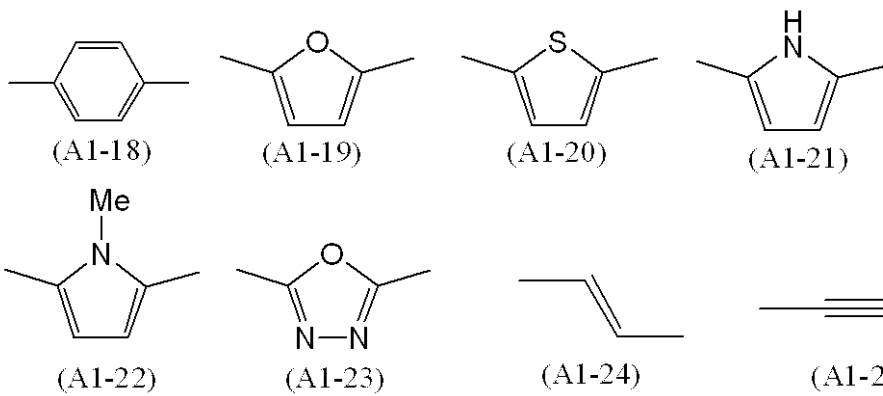
10

【 0 0 3 7】

【化 1 8】



20



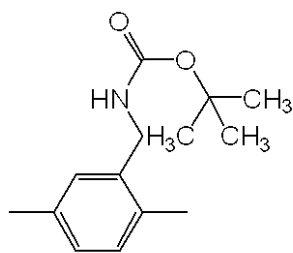
30

【 0 0 3 8】

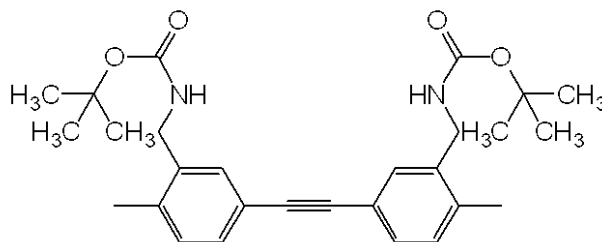
なかでも、Y₁としては、下記（Y 1 - 1）～（Y 1 - 4）が特に好ましい。

【 0 0 3 9】

【化 1 9】

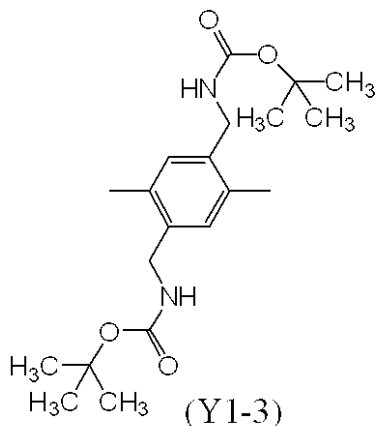


(Y1-1)

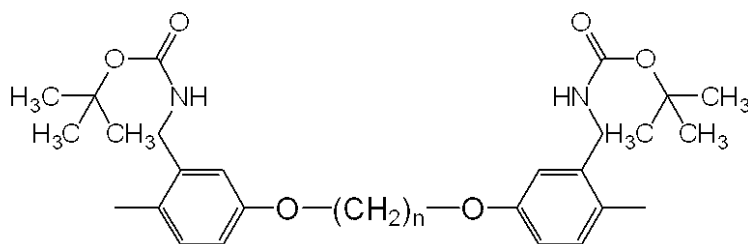


(Y1-2)

10



(Y1-3)



n=2~6

(Y1-4)

20

【0040】

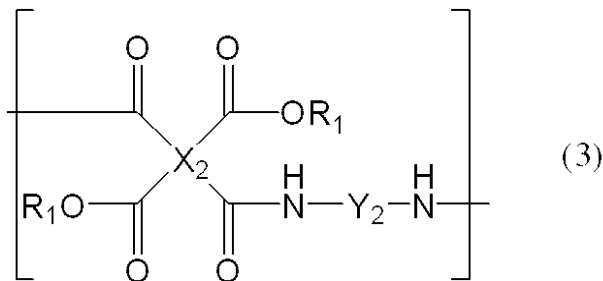
上記式（１）で表される構造単位を含有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体において、上記式（１）で表される構造単位の比率は、重合体中の全構造単位１モルに対して、６０モル％～１００モル％が好ましい。上記式（１）で表される構造単位の比率が高いほど、波長３００nm以上４００nm以下の偏光された紫外線を照射することにより、高い異方性が付与できる。そのため、上記式（１）で表される構造単位の比率は、良好な液晶配向性を有する液晶配向膜が得られるため、８０モル％～１００モル％がより好ましく、９０モル％～１００モル％がさらに好ましい。

30

【0041】

本発明の液晶配向剤には、上記式（１）で表される構造単位以外に下記式（３）で表される構造単位を含有していてもよい。

【化 2 0】



(3)

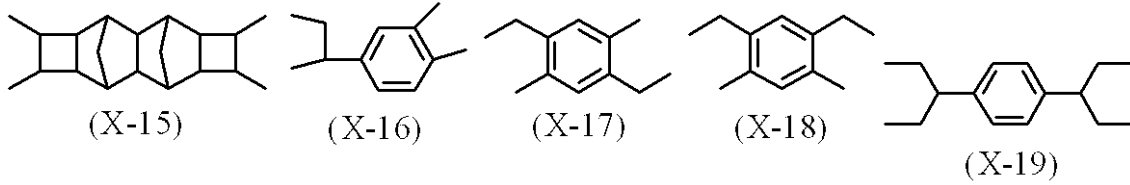
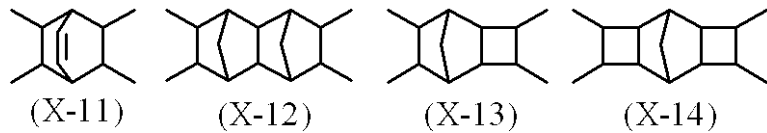
40

式（３）において、 R_1 は上記式（１）の R_1 と同様の定義である。 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（ $X-11$ ）～（ $X-43$ ）が挙げられる。化合物の入手性の観点から、 X_2 は、 $X-17$ 、 $X-26$ 、 $X-27$ 、 $X-28$ 、 $X-32$ 又は $X-39$ が好ましい。また、直流電圧により蓄積した残留電荷の緩和が早い液晶配向膜が得られるという観点から芳香族環構造を有するテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましく、 X_2 の構造としては、 $X-26$ 、 $X-27$ 、 $X-28$ 、 $X-32$ 、 $X-35$ 又は $X-37$ がより好ましい。

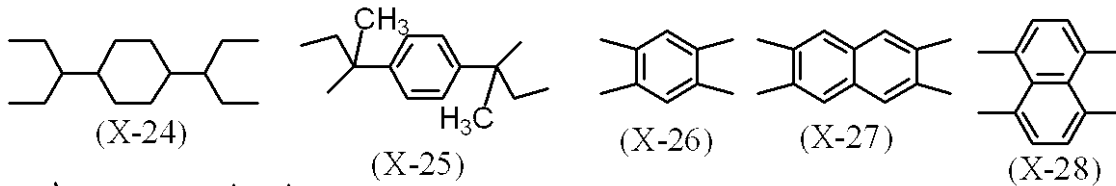
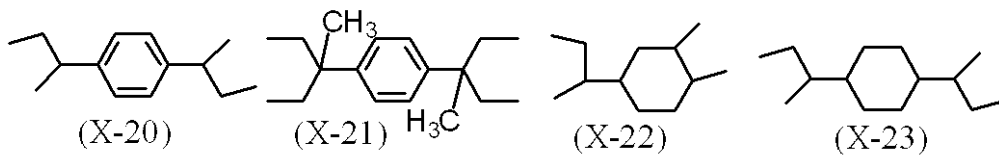
50

【 0 0 4 2 】

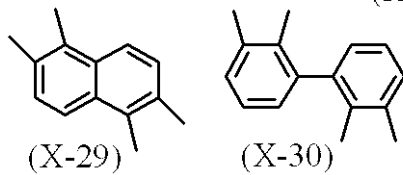
【 化 2 1 】



10

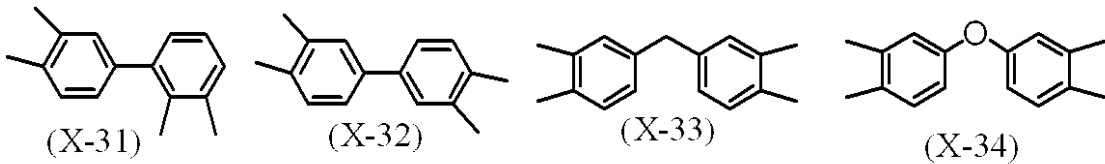


20

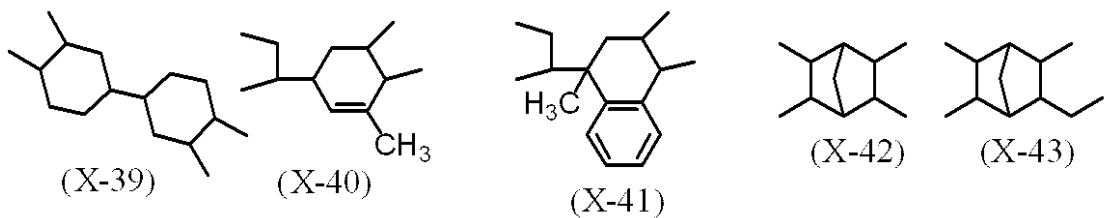
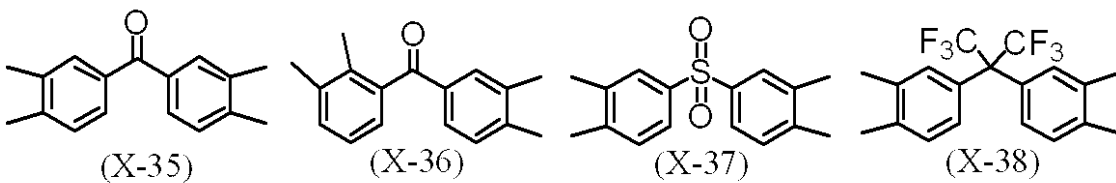


【 0 0 4 3 】

【 化 2 2 】



30

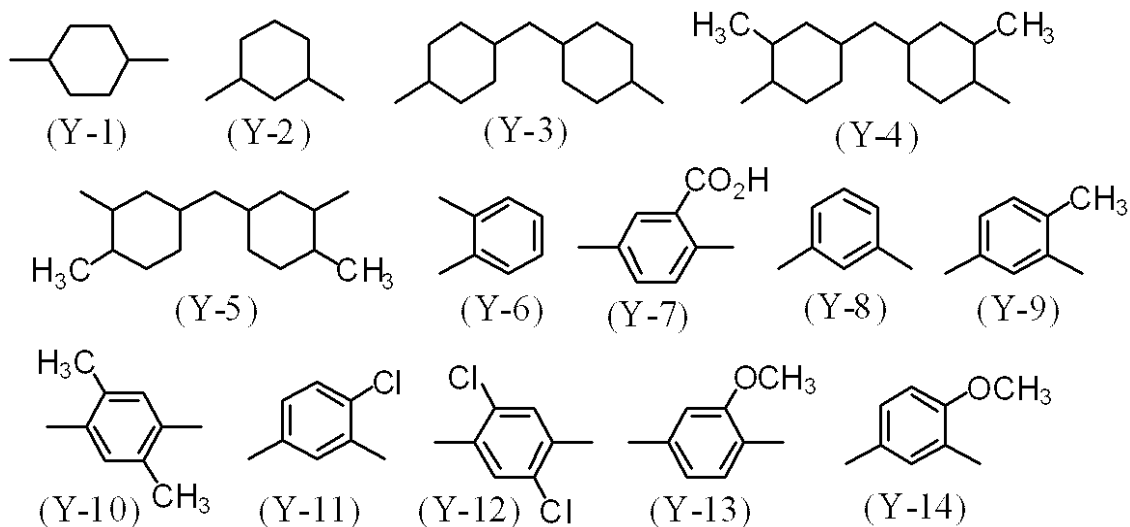


40

【 0 0 4 4 】

上記式 (3) において、 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、下記記式 (Y-1) ~ (Y-71) が挙げられる。

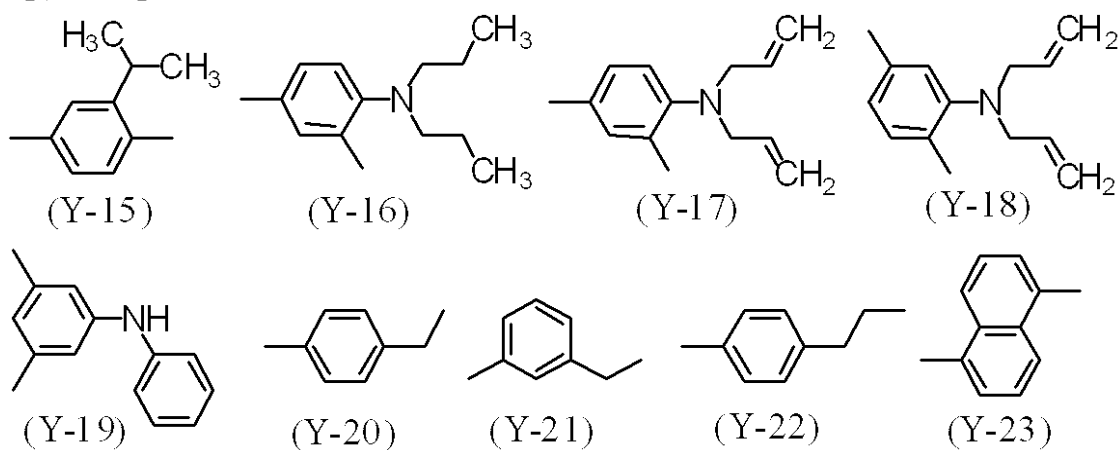
【化 2 3】



10

【 0 0 4 5】

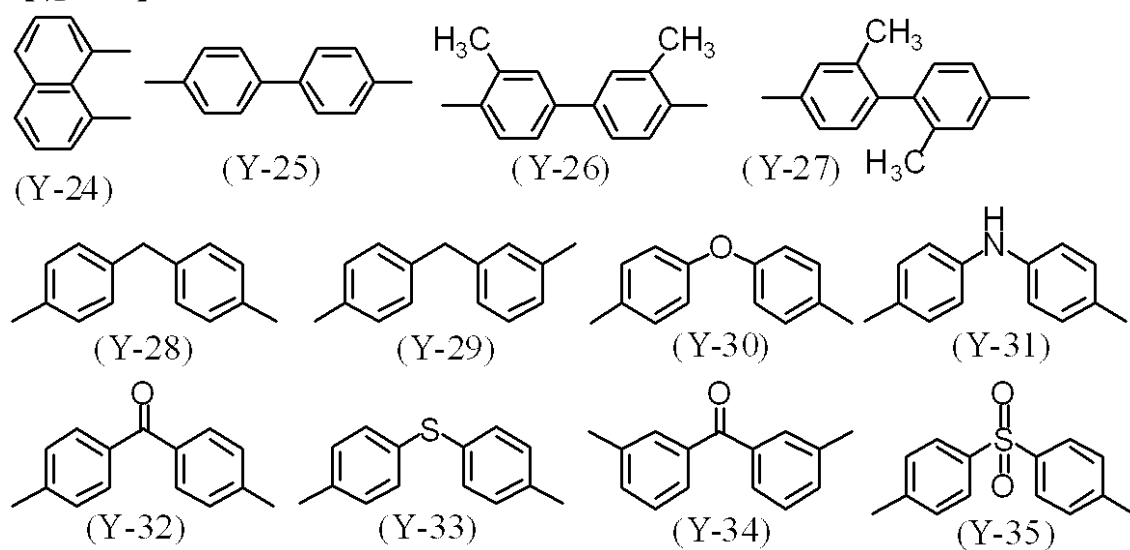
【化 2 4】



20

【 0 0 4 6】

【化 2 5】

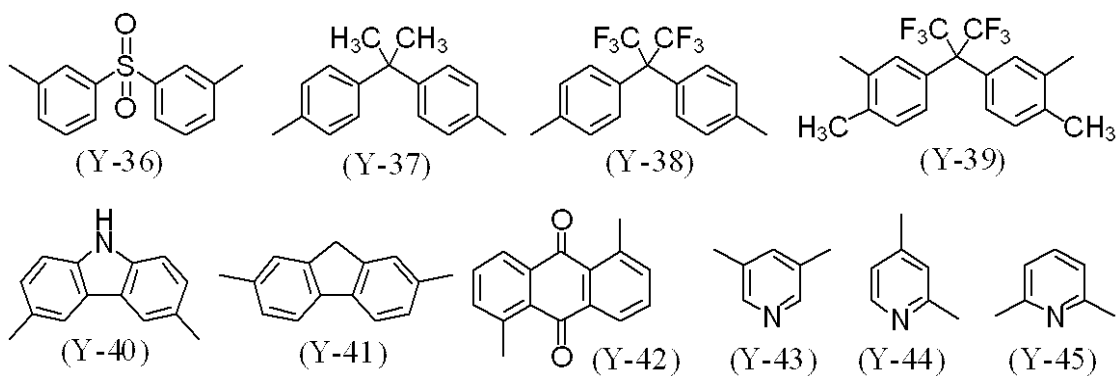


30

40

【 0 0 4 7】

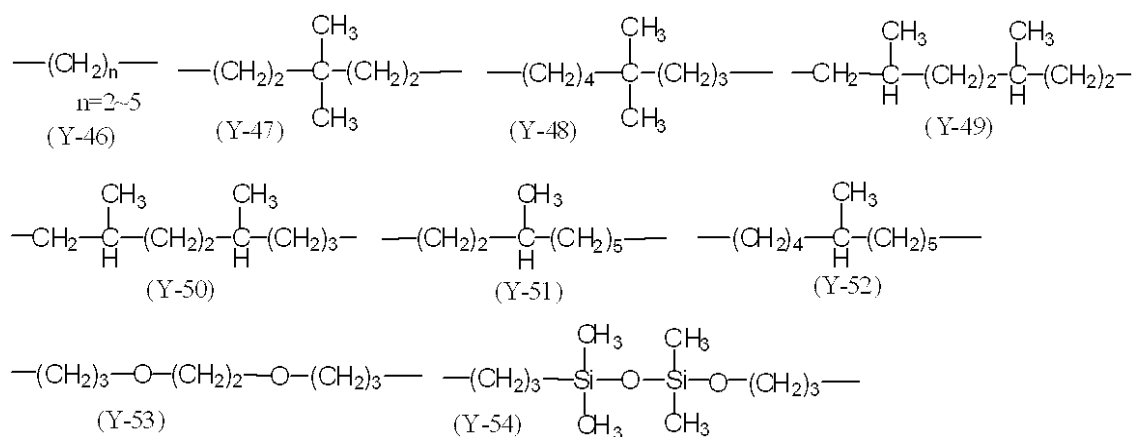
【化 2 6】



10

【 0 0 4 8】

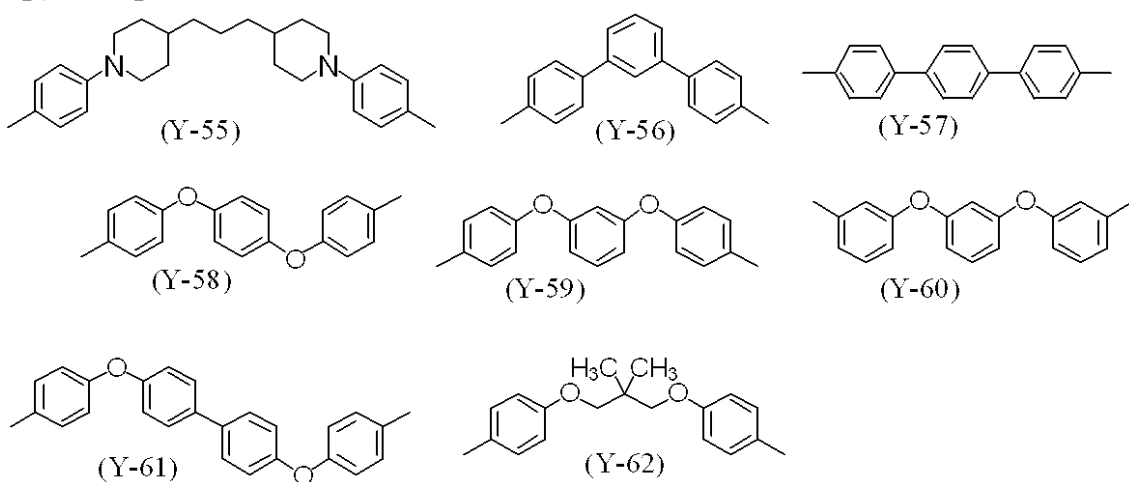
【化 2 7】



20

【 0 0 4 9】

【化 2 8】

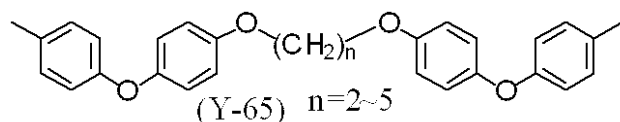
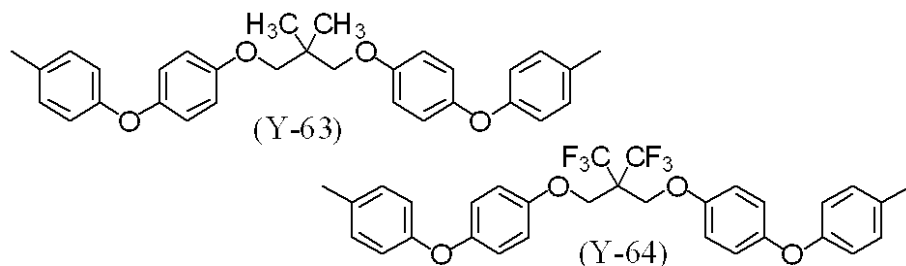


30

【 0 0 5 0】

40

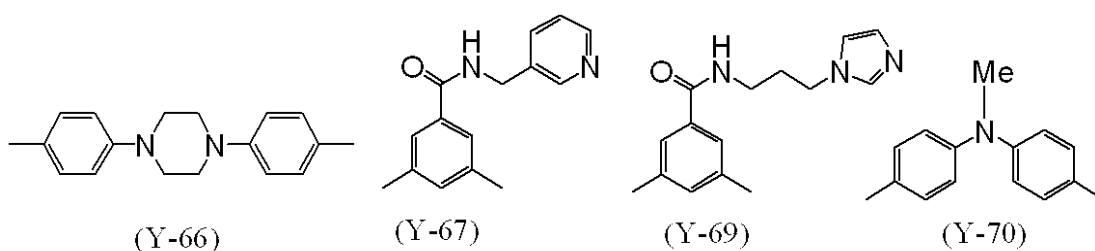
【化 2 9】



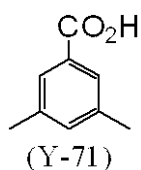
10

【 0 0 5 1 】

【化 3 0】



20



【 0 0 5 2 】

ポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体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。

30

本発明の液晶配向剤は、上記式(3)で表される構造単位の比率が高い場合、波長300nmの偏光された紫外線で異方性が付与できない可能性があるため、上記式(3)で表される構造単位の比率は、全構造単位1モルに対して0~20モル%が好ましく、0~10モル%がさらに好ましい。

【 0 0 5 3 】

本発明の液晶配向剤に使用されるポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体の分子量は、重量平均分子量で2,000~500,000が好ましく、より好ましくは5,000~300,000であり、さらに好ましくは、10,000~100,000である。また、数平均分子量は、好ましくは、1,000~250,000であり、より好ましくは、2,500~150,000であり、さらに好ましくは、5,000~50,000である。

40

【 0 0 5 4 】

本発明の液晶配向剤に含有される有機溶媒は、使用されるポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体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、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。

50

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、単独ではポリマー成分を均一に溶解できない溶媒であっても、ポリマー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。

【0055】

本発明の液晶配向剤は、重合体成分を溶解させるための有機溶媒の他に、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種類上を併用してもよい。

10

【0056】

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。

20

【0057】

<ポリイミド前駆体の製造方法>

本発明に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸エステルは、以下に示す(1)~(3)の方法で合成することができる。

(1) ポリアミック酸から合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミック酸をエステル化することによって合成することができる。

30

具体的には、ポリアミック酸とエステル化剤を有機溶剤の存在下で-20℃~150℃、好ましくは0℃~50℃において、30分~24時間、好ましくは1~4時間反応させることによって合成することができる。

【0058】

エステル化剤としては、精製によって容易に除去できるものが好ましく、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジ-tert-ブチルアセタール、1-メチル-3-p-トリルトリアゼン、1-エチル-3-p-トリルトリアゼン、1-プロピル-3-p-トリルトリアゼン、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリドなどが挙げられる。エステル化剤の添加量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して、2~6モル当量が好ましい。

40

【0059】

上記の反応に用いる溶媒は、ポリマーの溶解性からN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、又はγ-ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。合成時の濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1~30質量%が好ましく、5~20質量%がより好ましい。

【0060】

50

(2) テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとの反応により合成する場合
ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンから合成することができる。

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

【0061】

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

上記の反応に用いる溶媒は、モノマーおよびポリマーの溶解性からN-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。合成時のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミック酸エステルの合成に用いる溶媒はできるだけ脱水されていることが好ましく、窒素雰囲気中で、外気の混入を防ぐのが好ましい。

【0062】

(3) テトラカルボン酸ジエステルとジアミンからポリアミック酸を合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを重縮合することにより合成することができる。

具体的には、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを縮合剤、塩基、有機溶剤の存在下で $0^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ において、30分～24時間、好ましくは3～15時間反応させることによって合成することができる。

【0063】

前記縮合剤には、トリフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、N, N'-カルボニルジイミダゾール、ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジニルメチルモルホリニウム、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウム、テトラフルオロボラート、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、(2, 3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニルなどが使用できる。縮合剤の添加量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して2～3倍モルであることが好ましい。

【0064】

前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミンなどの3級アミンが使用できる。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体を得やすいという観点から、ジアミン成分に対して2～4倍モルが好ましい。

また、上記反応において、ルイス酸を添加剤として加えることで反応が効率的に進行する。ルイス酸としては、塩化リチウム、臭化リチウムなどのハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の添加量はジアミン成分に対して0～1.0倍モルが好ましい。

【0065】

上記3つのポリアミック酸エステルの合成方法の中でも、高分子量のポリアミック酸エステルが得られるため、上記(1)又は上記(2)の合成法が特に好ましい。

上記のようにして得られるポリアミック酸エステルの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリアミック酸エステルの粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

【0066】

また、別のポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、以下に示す方法により合成することができる。

具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒の存在下で -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 50°C において、30分～24時間、好ましくは1～12時間反応させることによって合成できる。

上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマーおよびポリマーの溶解性からN，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。ポリマーの濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

10

【0067】

上記のようにして得られたポリアミック酸は、反応溶液をよく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させて回収することができる。また、析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥することで精製されたポリアミック酸の粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

【0068】

<ポリイミドの製造方法>

本発明における上記ポリイミド前駆体のイミド化重合体は、前記ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸をイミド化することにより製造できる。ポリアミック酸エステルからポリイミドを製造する場合、前記ポリアミック酸エステル溶液、又はポリアミック酸エステル樹脂粉末を有機溶媒に溶解させて得られるポリアミック酸溶液に塩基性触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の課程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

20

【0069】

化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸エステルを、有機溶媒中において塩基性触媒存在下で攪拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもトリエチルアミンは反応を進行させるのに十分な塩基性を持つので好ましい。

30

【0070】

イミド化反応を行うときの温度は、 -20°C ～ 140°C 、好ましくは 0°C ～ 100°C であり、反応時間は1～100時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸エステル基の0.5～30モル倍、好ましくは2～20モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御することができる。イミド化反応後の溶液には、添加した触媒等が残存しているので、以下に述べる手段により、得られたイミド化重合体を回収し、有機溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤とすることが好ましい。

【0071】

40

ポリアミック酸からポリイミドを製造する場合、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応で得られた前記ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の課程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

化学的イミド化は、イミド化させたい重合体を、有機溶媒中において塩基性触媒と酸無水物の存在下で攪拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることがで

50

き、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。

【0072】

イミド化反応を行うときの温度は、 -20°C ～ 140°C 、好ましくは 0°C ～ 100°C であり、反応時間は1～100時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の0.5～30モル倍、好ましくは2～20モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の1～50モル倍、好ましくは3～30モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御することができる。

ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸のイミド化反応後の溶液には、添加した触媒等が残存しているので、以下に述べる手段により、得られたイミド化重合体を回収し、有機溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤とすることが好ましい。

10

【0073】

上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、重合体を析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリアミック酸エステルの粉末を得ることができる。

前記貧溶媒は、特に限定されないが、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。

【0074】

<液晶配向膜の製造>

本発明の液晶配向膜は、式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含む液晶配向剤の焼成膜に、波長300nm以上400nm以下の紫外線を含むほぼ直線に偏光した紫外線を照射することで得られる。通常は、液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥、焼成して得られた塗膜であり、この塗膜面に上記の紫外線を照射することで得られる。

20

【0075】

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等のプラスチック基板等を用いることができ、液晶駆動のためのITO電極等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等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。本発明に記載の液晶配向剤の塗布方法としては、スピコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられる。

30

【0076】

液晶配向剤を塗布した後の乾燥、焼成工程は、ポリイミド前駆体をポリイミド化してイミド化重合体を転換し、また、ポリイミド前駆体の有する熱によって水素原子に転換するアミノの保護基をアミノ基に転換するための工程であり、そのための任意の温度と時間を選択することができる。通常は、含有される有機溶媒を十分に除去するために好ましくは 50°C ～ 120°C で好ましくは1分～10分乾燥させ、次いで、好ましくは 150°C ～ 300°C で好ましくは5分～120分焼成される。焼成後の塗膜の厚みは、特に限定されないが、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10～200nmである。

40

【0077】

光配向処理法の好ましい具体例としては、前記塗膜表面に、波長300nm以上400nm以下、好ましくは310nm以上380nm以下の紫外線を含む一定方向に偏光した紫外線を照射し、場合によっては、さらに $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱処理を行い、液晶配向能を付与する方法が挙げられる。また、液晶配向性を改善するために、塗膜基板を $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ で加熱しつつ、紫外線を照射してもよい。前記紫外線の照射量は、 $1\sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $50\sim 5,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲にあることが特に好ましい。

【0078】

50

さらに、上記で偏光された紫外線を照射した膜は、次いで水、又は特定の有機溶媒を含む溶液で接触処理してもよい。上記の有機溶媒は、特に限定されるものではないが、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、1-メトキシ-2-プロパノール、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、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、及び酢酸シクロヘキシルなどが挙げられる。上記の溶媒のなかでも、異方性が高く、ムラのない液晶配向膜が得られ易いことから、1-メトキシ-2-プロパノール、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、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、及び酢酸シクロヘキシルからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。特に、1-メトキシ-2-プロパノール及び乳酸エチルからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

10

【0079】

偏光された紫外線を照射した膜と有機溶媒を含む溶液との接触処理は、浸漬処理、噴霧（スプレー）処理などの、膜と液とが好ましくは十分に接触するような処理で行なわれる。なかでも、有機溶媒を含む溶液中に膜を、好ましくは10秒～1時間、より好ましくは1分～30分浸漬処理する方法が好ましい。接触処理は常温でも加温してもよいが、好ましくは10～80℃、より好ましくは20～50℃で実施される。また、必要に応じて超音波などの接触を高める手段を施すことができる。

20

【0080】

上記接触処理の後に、使用した溶液中の有機溶媒を除去する目的で、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトンなどの低沸点溶媒によるすすぎ（リンス）や乾燥のいずれか、又は両方を行ってよい。乾燥する場合の温度としては、80～250℃が好ましく、80～150度がより好ましい。

上記のようにして得られる液晶配向膜は、液晶分子を一定の方向に安定して配向させることができる。

【0081】

<液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、上記の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、該液晶セルを使用して液晶表示素子としたものである。

30

液晶セルの作製方法の一例として、パッシブマトリクス構造の液晶表示素子を例にとり説明する。尚、画像表示を構成する各画素部分にTFT（Thin Film Transistor）などのスイッチング素子を設けたアクティブマトリクス構造の液晶表示素子であってもよい。

【0082】

まず、透明なガラス製の基板を準備し、一方の基板の上にコモン電極を、他方の基板の上にセグメント電極を設ける。これらの電極は、例えばITO電極とすることができ、所望の画像表示ができるようパターンニングされる。次いで、各基板の上に、コモン電極とセグメント電極を被覆するようにして絶縁膜を設ける。絶縁膜は、例えば、ゾルーゲル法によって形成された SiO_2 - TiO_2 からなる膜とすることができ。

40

【0083】

各基板の上には、本発明の液晶配向膜を形成する。次に、一方の基板に他方の基板を互いの配向膜面が対向するようにして重ね合わせ、周辺をシール材で接着する。シール材には、基板間隙を制御するために、通常、スペーサを混入しておく。また、シール材を設けない面内部分にも、基板間隙制御用のスペーサを散布しておくことが好ましい。シール材の一部には、外部から液晶を充填可能な開口部を設けておく。

【0084】

次に、シール材に設けた開口部を通じて、2枚の基板とシール材で包囲された空間内に液晶材料を注入する。その後、この開口部を接着剤で封止する。注入には、真空注入法を

50

用いてもよいし、大気中で毛細管現象を利用した方法を用いてもよい。次に、偏光板の設置を行う。具体的には、2枚の基板の液晶層とは反対側の面に一對の偏光板を貼り付ける。以上の工程を経ることにより、本発明の液晶表示素子が得られる。この液晶表示素子は、液晶配向膜として本発明の液晶配向膜の製造方法により得られた液晶配向膜を使用していることから、残像特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可能である。

【実施例】

【0085】

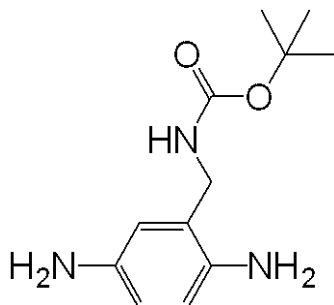
以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本実施例及び比較例で使用した化合物の略号、及び各特性の測定方法は、以下のとおりである。

1, 3 DM-C B D E-C 1 : ジメチル 1, 3-ビス (クロロカルボニル) - 1, 3-ジメチルシクロブタン-2, 4-ジカルボキシレート

DA-1 : (下記式 (DA-1))

【化31】



(DA-1)

【0086】

添加剤 A : N-α-(9-フルオレニルメトキシカルボニル)-N-tert-ブトキシカルボニル-L-ヒスチジン

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

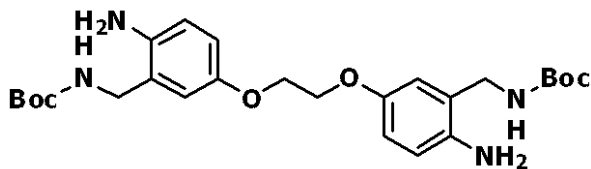
GBL : γ-ブチロラクトン

DMF : N, N-ジメチルホルムアミド

BCS : ブチルセロソルブ

THF : テトラヒドロフラン

DA-2 : 下記式 (DA-2)



(DA-2)

【0087】

[分子量]

ポリマーの分子量はGPC (常温ゲル浸透クロマトグラフィー) 装置によって測定し、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド換算値として数平均分子量 (以下、 M_n とも言う。) と重量平均分子量 (以下、 M_w とも言う。) を算出した。

GPC装置 : Shodex社製 (GPC-101)

カラム : Shodex社製 (KD803、KD805の直列)

カラム温度 : 50℃

溶離液：N，N－ジメチルホルムアミド（添加剤として、臭化リチウム－水和物（LiBr・H₂O）が30mmol/L、リン酸・無水結晶（オ－リン酸）が30mmol/L、テトラヒドロフラン（THF）が10ml/L）

流速：1.0ml/分

【0088】

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサイド（重量平均分子量（Mw） 約900,000、150,000、100,000、30,000）、及び、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール（ピークトップ分子量（Mp）約12,000、4,000、1,000）。測定は、ピークが重なるのを避けるため、900,000、100,000、12,000、1,000の4種類を混合したサンプル、及び150,000、30,000、4,000の3種類を混合したサンプルの2サンプルを別々に測定した。

10

【0089】

〔異方性の大きさ〕

配向膜の異方性の測定は以下のようにして行った。

膜厚100nmのポリイミド膜に偏光板を介して紫外線を照射し、得られた配向膜の配向方向に対する異方性の大きさを液晶配向膜評価システム（モリテックス社製、レイ・スキャン ラボH、LYS-LH30S-1A）を用いて測定を行った。

〔FT-IR〕

装置：NICOLET5700（Thermo ELECTRON社製）

20

Smart Orbitアクセサリ

測定法：ATR法

〔¹H-NMR〕

装置：フーリエ変換型超伝導核磁気共鳴装置（FT-NMR）INOVA-400（Varian社製）400MHz

溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d₆）

標準物質：テトラメチルシラン（TMS）

【0090】

〔液晶配向性〕

液晶配向剤を透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、温度80℃のホットプレート上での5分間の乾燥、230℃の熱風循環式オーブンで20分間の焼成を経て膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面に、光配向処理を施し、液晶配向膜付き基板を得た。このような液晶配向膜付き基板を2枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に6μmのスパーサーを散布した後、2枚の基板の配向が逆平行になるように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが6μmの空セルを作製した。この空セルに液晶（MLC-2041、メルク社製）を常温で真空注入し、注入口を封止して液晶セルとした。この液晶セルを用いて、液晶配向性を偏光顕微鏡にて液晶の配向状態を観察した。

30

【0091】

（合成例1）

攪拌装置付きの500mL四つ口フラスコを窒素雰囲気とし、DA-1を5.00g（22.39mmol）入れ、NMPを171g、及び塩基としてピリジンを4.00g（50.52mmol）加え、攪拌して溶解させた。次にこのジアミン溶液を攪拌しながら1,3DM-CBDE-Clを6.84g（21.05mmol）添加し、水冷下4時間反応させた。得られたポリアミド酸エステル溶液を847gの2-プロパノールに攪拌しながら投入し、析出した沈殿物をろ取した。続いて、212gの2-プロパノールで5回洗浄し、乾燥することで白色のポリアミド酸エステル樹脂粉末を得た。このポリアミド酸エステルの分子量はMn=17451、Mw=40651であった。

40

得られたポリアミド酸エステル樹脂粉末7.50gを100ml三角フラスコに取り、GBLを67.50g加え、室温で24時間攪拌し溶解させて、ポリアミド酸エステル溶液（PAE-1）を得た。

50

【0092】

(合成例2)

撈拌子を入れた50mL三角フラスコに、合成例1で得られたポリアミック酸エステル溶液(PAE-1)を19.58gとり、GBLを11.82g、BCSを7.90g、添加剤Aを0.28g加え、マグネチックスターラーで30分間撈拌し液晶配向剤(A-1)を得た。

【0093】

(合成例3)

撈拌装置付きの50mL四つ口フラスコを窒素雰囲気とし、p-フェニレンジアミンを6.99g(64.6mmol)取り、NMPを385g、塩基としてピリジンを11.66g(147mmol)加え、撈拌して溶解させた。次にこのジアミン溶液を撈拌しながら1,3DM-CBDE-Clを19.97g(61.41mmol)添加し、水冷下2時間反応させた。得られたポリアミック酸エステルの溶液を、1862gの2-プロパノールに撈拌しながら投入し、析出した白色沈殿をろ取し、続いて、931gの2-プロパノールで5回洗浄し、乾燥することで白色のポリアミック酸エステル樹脂粉末を得た。また、このポリアミック酸エステルの分子量は $M_n = 16,813$ 、 $M_w = 38,585$ であった。

得られたポリアミック酸エステル樹脂粉末8.12gを100mL三角フラスコに取り、DMFを73.10g加え、室温で24時間撈拌し溶解させて、ポリアミック酸エステル溶液(PAE-2)を得た。

【0094】

(合成例4)

撈拌子を入れた20mLサンプル管に、合成例3で得られたポリアミック酸エステル溶液(PAE-2)を7.34gとり、GBLを4.41g、BCSを2.94g、添加剤Aを0.25g加え、マグネチックスターラーで30分間撈拌し液晶配向剤(B-1)を得た。

【0095】

(実施例1)

合成例2で得られた液晶配向剤(A-1)を1.0 μ mのフィルターで濾過した後、透明電極付ガラス基板上にスピコートし、温度80℃のホットプレート上で3分間の乾燥後、230℃の熱風循環式オーブンで20分焼成し、膜厚100nmの膜を得た。この塗膜面に偏光板を介して波長313nmの紫外線を0.8J/cm²照射した。次いで、膜付き基板を、230℃の熱風循環式オーブンで20分焼成し、液晶配向膜を得た。

得られた液晶配向膜の配向方向に対する異方性を測定した結果、異方性の大きさは0.33であった。

【0096】

(比較例1)

合成例4で得られた液晶配向剤(B-1)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、液晶配向膜を作製した。

得られた液晶配向膜の配向方向に対する異方性を測定した結果、異方性の大きさは0.03であった。

【0097】

(実施例2)

合成例2で得られた液晶配向剤(A-1)を1.0 μ mのフィルターで濾過した後、透明電極付ガラス基板上に、スピコート塗布にて塗布した。80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、230℃の熱風循環式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して波長313nmの紫外線を1.0J/cm²照射し、230℃の熱風循環式オーブンで20分間焼成して、液晶配向膜付き基板を得た。このような液晶配向膜付き基板を2枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に6 μ mのスペーサーを散布した後、2枚の基板の配向方向が逆平行になるように組み合わ

せ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが $6\ \mu\text{m}$ の空セルを作製した。この空セルに液晶（MLC-2041、メルク社製）を常温で真空注入し、注入口を封止して液晶セルとした。偏光顕微鏡にて、この液晶セルの配向状態をクロスニコル下で観察したところ、欠陥のない均一な配向をし、光抜けもないことが確認された。

【0098】

（比較例2）

合成例4で得られた液晶配向剤（B-1）を用いた以外は、実施例2と同様の方法で、液晶セルを作製した。

偏光顕微鏡にて、この液晶セルの配向状態をクロスニコル下で観察したところ、液晶は配向しておらず、セルを回転させても明暗の変化がでなかった。また、光抜けも発生していた。

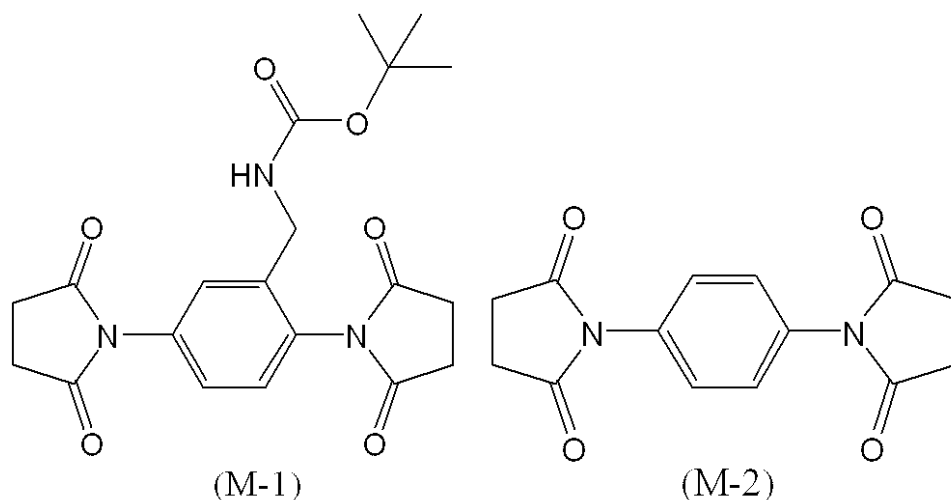
上記した実施例1と比較例1、及び実施例2と比較例2の比較より、本発明の液晶配向膜は、高い異方性を発現し、液晶配向性に優れることが確認された。

【0099】

（参考例1）

式（DA-1）と無水コハク酸をNMP中で反応させた後、ピリジン、無水酢酸を添加して、 40°C にてイミド化させて、下記式（M-1）の化合物を得た。また、p-フェニレンジアミンと無水コハク酸をNMP中で反応させた後、ピリジン、無水酢酸を添加して、 40°C にてイミド化させて、下記式（M-2）の化合物を得た。

【化32】

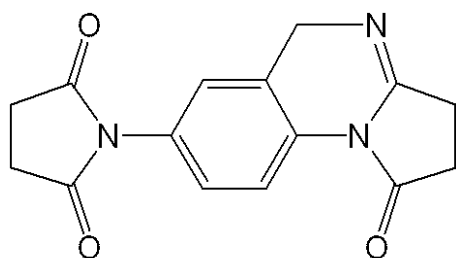


【0100】

次に式（M-1）をNMPに溶解させ、固形分濃度10質量%の（M-1）溶液を得た。次に、 230°C に加熱したホットプレートにガラス基板を置き、加熱した。10分後、ガラス基板上に上記の（M-1）溶液を約1ml滴下し、 230°C にて20分間加熱した。20分後、ガラス基板上に残った固体を回収し、重ジメチルスルホキシドに溶解させて、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した。NMRより、得られた固体が下記式（M-3）であることが確認された。

【0101】

【化 3 3】



(M-3)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 2.50 ~ 3.00 (m, 8H)、4.70 (s, 2H)、6.99 (d, 2.1 Hz, 1H)、7.04 (dd, $J = 2.1$ Hz, 8.0 Hz, 1H)、7.12 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H).

【0102】

続いて、上記式 (M-1) ~ (M-3) について、ATR法を用いてFT-IRを測定した。その結果、式 (M-3) のみ $1650 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の領域にイミノ基に由来する吸収バンドが確認された。

以上のことから、式 (M-1) を 230°C で加熱することにより、熱脱離性基が脱離して生成したアミノ基とイミドカルボニル酸素が縮合し、環構造を形成することが確認された。

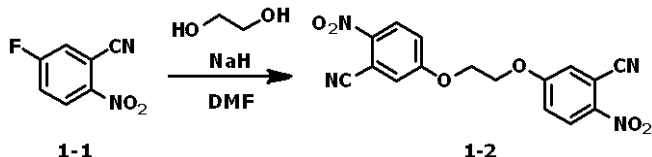
次に、合成例2で得られた液晶配向剤 (A-1) を $1.0 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、透明電極付ガラス基板上にスピンコートし、温度 80°C のホットプレート上で3分間の乾燥後、 230°C の熱風循環式オーブンで20分焼成し、厚み 100 nm の膜を得た。得られた膜を削り取り、ATR法にてFT-IRを測定した。結果、上記式 (M-3) と同様に $1650 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の領域にイミノ基に由来する吸収バンドが確認された。このことから、ポリマー中においても、加熱によって生成したアミノ基とイミドカルボニル酸素との縮合反応が進行し、環構造が形成されていることが確認された。

【0103】

(合成例5)

[ジアミン化合物 (DA-2) の合成]

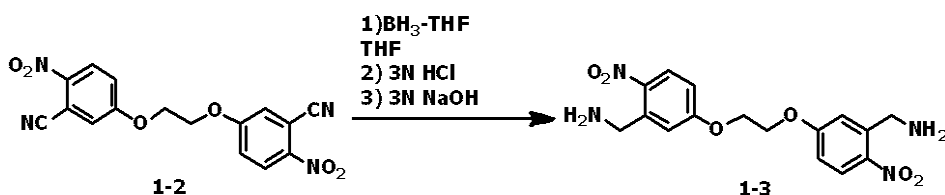
【化 3 4】



エチレングリコール (2.62 g, 42.1 mmol) のDMF (170 g) 溶液に 0°C で水素化ナトリウム (4.0 g, 101 mmol) を加え、30分間反応させた後、化合物 1-1 (15.4 g, 92.7 mmol) を加え3時間後に、反応液を水 (560 g) へ注ぎ、析出物をろ過し、2-プロパノール、および、ヘキサンで洗浄し乾燥して化合物 1-2 を茶色固体として得た (収量 15.6 g, 収率 95%)。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 8.38, (d, $J = 9.3$ Hz, 2H, C_6H_3), 7.83 (d, $J = 2.9$ Hz, 2H, C_6H_3), 7.52 (dd, $J = 9.3, 2.9$ Hz, 2H, C_6H_3), 4.64 (s, 4H, CH_2CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 162.8, 141.8, 128.6, 121.7, 120.2, 115.8, 109.4, 68.1 (each s)

【化 3 5】



10

20

30

40

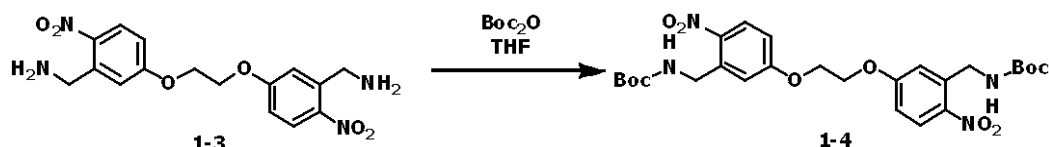
50

【0104】

化合物1-2 (15.5 g、43.9 mmol) を THF (311 g) に懸濁させ、1.0 mmol/L のボラン THF 錯体 (132 mL、132 mmol) を加え、加熱還流下1時間攪拌した。その後、反応混合物に水 (31.3 g) を加え、さらに3 mmol/L 塩酸 (124 g) を加え、1時間攪拌後、3 mmol/L 水酸化ナトリウム水溶液 (157 g) を加え塩基性とし1時間攪拌後、有機相を分離した。この有機相を一部採取し、濃縮乾燥して、化合物1-3の同定と粗収率の算出を行った (収率88%)。残りの溶液は、そのまま次工程へ使用した。

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.01, (d, J = 9.1 Hz, 2H, C_6H_3), 7.36 (d, J = 2.9 Hz, 2H, C_6H_3), 7.02 (dd, J = 9.1, 2.9 Hz, 2H, C_6H_3), 4.48 (s, 4H, CH_2CH_2), 3.96 (s, 4H, NH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 162.7, 143.5, 141.2, 127.8, 115.7, 113.1, 67.3, 43.6 (each s)

【化36】

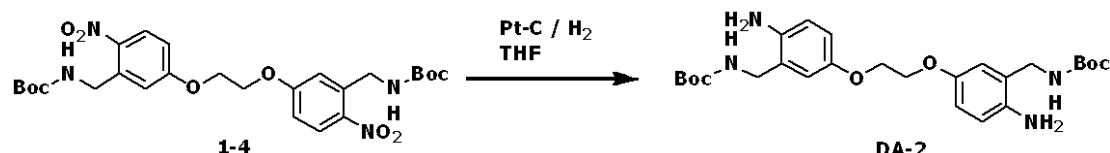


【0105】

化合物1-3 (15.9 g、43.9 mmol) の THF (318 g) 溶液へ、室温でトリエチルアミン (2.66 g、26.3 mmol)、および、二炭酸ジ-*t*-ブチル (17.3 g、79.0 mmol) を加え、室温で1時間反応させた。その後、反応液を濃縮後、トルエン (159 g) を加え、析出した固体をろ過し、シリカゲルカラム (ジクロロエタン/酢酸エチル = 9/1、 R_f = 0.4) で精製し、化合物1-4を薄黄色固体 (収量6.2 g、収率25%) として得た。

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.14, (d, J = 7.8 Hz, 2H, C_6H_3), 7.48 (t, J = 6.0 Hz, 2H, CH_2NH), 7.14 (dd, J = 9.0, 2.5 Hz, 2H, C_6H_3), 7.02 (d, J = 2.5 Hz, 2H, C_6H_3), 4.50 (s, 4H, CH_2CH_2), 4.47 (d, J = 6.0 Hz, 2H, CH_2NH), 1.34 (s, 18H, *t*-Bu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 162.7, 156.2, 141.1, 139.0, 128.3, 115.1, 113.1, 78.7, 67.3, 41.8, 28.6 (each s)

【化37】



【0106】

化合物1-4 (6.2 g、11 mmol) の THF (620 g) の懸濁液に3% Pt-C (0.62 g) を加え、水素雰囲気下50℃で18時間攪拌した。その後、50℃で反応液をろ過し、ろ液を37 gまで濃縮し、0℃に冷却し析出した固体をろ過、回収することでジアミン化合物 (DA-2) を白色固体として得た (収量4.85 g、収率88%)

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 7.21 (t, J = 6.0 Hz, 2H, CH_2NH), 6.59 (d, J = 8.2 Hz, C_6H_3), 6.58 (s, 2H, C_6H_3), 6.52 (d, J = 8.2 Hz, 2H, C_6H_3), 4.56 (s, 4H, CH_2CH_2), 4.04 (s, 4H, NH_2), 3.90 (d, J = 6.0 Hz, 2H, CH_2NH), 1.35 (s, 18H, *t*-Bu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 156.4, 150.1, 140.2, 124.9, 116.0, 115.6, 114.2, 78.2, 67.3, 40.9, 28.7 (each s).

【0107】

(合成例6)

攪拌装置付きの100 mL 四つ口フラスコを窒素雰囲気とし、DA-2を2.00 g (3.98 mmol) 入れ、NMPを56.42 g、及び塩基としてピリジン0.71 g

(8.98 mmol) 加え、攪拌して溶解させた。次にこのジアミン溶液を攪拌しながら 1,3DM-CBDE-Cl を 1.22 g (3.74 mmol) 添加し、水冷下 4 時間反応させた。得られたポリアミド酸エステル溶液を 241 g の 2-プロパノールに攪拌しながら投入し、析出した沈殿物をろ取した。続いて、120 g の 2-プロパノールで 5 回洗浄し、乾燥することで白色のポリアミド酸エステル樹脂粉末を得た。このポリアミック酸エステルの分子量は $M_n = 14564$ 、 $M_w = 29153$ であった。

得られたポリアミック酸エステル樹脂粉末 2.03 g を 50 ml 三角フラスコに取り、NMP を 18.30 g 加え、室温で 24 時間攪拌し溶解させて、ポリアミック酸エステル溶液 (PAE-3) を得た。

【0108】

(合成例 7)

攪拌子を入れた 50 ml 三角フラスコに、合成例 6 で得られたポリアミック酸エステル溶液 (PAE-3) を 12.03 g とり、NMP を 4.00 g、BCS を 4.02 g、添加剤 A を 0.17 g 加え、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し液晶配向剤 (A-2) を得た。

(実施例 3)

合成例 7 で得られた液晶配向剤 (A-2) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、液晶配向膜を作製した。

得られた液晶配向膜の配向方向に対する異方性を測定した結果、異方性の大きさは 0.09 であった。

【0109】

(実施例 4)

合成例 7 で得られた液晶配向剤 (A-2) を用いた以外は、実施例 2 と同様の方法で、液晶セルを作製した。

偏光顕微鏡にて、この液晶セルの配向状態をクロスニコル下で観察したところ、欠陥のない均一な配向をし、光抜けもないことが確認された。

(実施例 5)

合成例 7 で得られた液晶配向剤 (A-2) を $1.0 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、透明電極付ガラス基板上にスピンコートし、温度 80°C のホットプレート上で 3 分間の乾燥後、 230°C の熱風循環式オーブンで 20 分焼成し、膜厚 100 nm の膜を得た。この塗膜面に偏光板を介して波長 313 nm の紫外線を 0.8 J/cm^2 照射した。次いで、この基板を、1-メトキシ-2-プロパノールに 3 分間浸漬させ、次いで純水に 1 分間浸漬させ、 80°C のホットプレート上で 5 分間乾燥させて、液晶配向膜を得た。

得られた液晶配向膜の配向方向に対する異方性を測定した結果、異方性の大きさは 0.07 であった。

【0110】

(実施例 6)

合成例 7 で得られた液晶配向剤 (A-2) を $1.0 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、透明電極付ガラス基板上に、スピンコート塗布にて塗布した。 80°C のホットプレート上で 5 分間乾燥させた後、 230°C の熱風循環式オーブンで 20 分間焼成を行い、膜厚 100 nm の塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光板を介して波長 313 nm の紫外線を 1.0 J/cm^2 照射した。次いで、この基板を、1-メトキシ-2-プロパノールに 3 分間浸漬させ、次いで純水に 1 分間浸漬させ、 80°C のホットプレート上で 5 分間乾燥させた。このような液晶配向膜付き基板を 2 枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に $6 \mu\text{m}$ のスペーサーを散布した後、2 枚の基板の配向方向が逆平行になるように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが $6 \mu\text{m}$ の空セルを作製した。この空セルに液晶 (MLC-2041、メルク社製) を常温で真空注入し、注入口を封止して液晶セルとした。偏光顕微鏡にて、この液晶セルの配向状態をクロスニコル下で観察したところ、欠陥のない均一な配向をし、光抜けもないことが確認された。

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【0111】

本発明の液晶配向膜は、300nm以上の偏光された紫外線を照射して得られる液晶配向膜であって、高い異方性、良好な液晶配向性、及び高い液晶配向規制力を有する。その結果、TN素子、STN素子、TFT液晶素子、更には、垂直配向型の液晶表示素子などに広く有用である。特に、IPS駆動方式やFFS（フリンジフィールドスイッチング）駆動方式の液晶表示素子や液晶テレビの液晶配向膜として特に有用である。

【0112】

なお、2011年11月30日に出願された日本特許出願2011-262865号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/080978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337, C08G73/10

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAplus (STN), 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	WO 2010/50523 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), paragraphs [0105], [0173] to [0175]; examples 1, 19, 24, 26, 31, 47, 50, 52, 55 & CN 102224452 A & TW 201033249 A & KR 10-2011-0079733 A	1-8

☐ 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
27 December, 2012 (27.12.12)Date of mailing of the international search report
15 January, 2013 (15.01.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/080978	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10			
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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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 (STN), 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	WO 2010/50523 A1 (日産化学工業株式会社) 2010.05.06, 段落【0105】、【0173】-【0175】、実施例1, 19, 24, 26, 31, 47, 50, 52, 55 & CN 102224452 A & TW 201033249 A & KR 10-2011-0079733 A	1-8	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 27.12.2012		国際調査報告の発送日 15.01.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 磯野 光司 電話番号 03-3581-1101 内線 3293	2 L 3411

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 原田 佳和

千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

Fターム(参考) 2H290 BD01 BE03 BF24 BF34 BF42 DA03

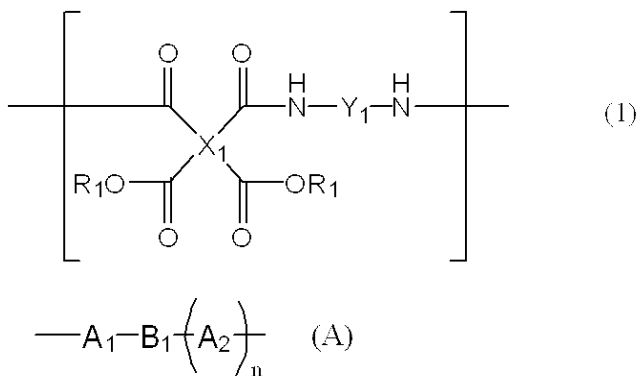
4J043 PA02 PA19 QB31 RA05 RA34 SA06 SA64 SB01 TA14 TA22

TA67 TB01 UA022 UA032 UA052 UA062 UA082 UA121 UA122 UA131

UA132 UA232 UA262 UA762 UB012 UB062 UB101 UB122 UB131 UB152

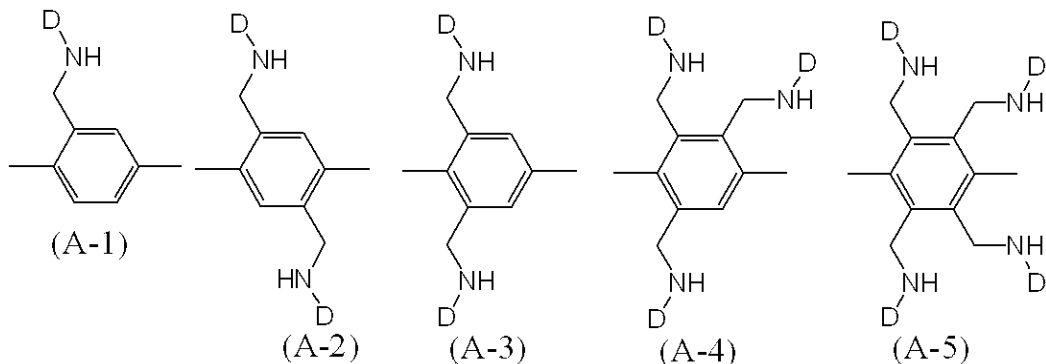
UB302 UB402 XA13 XA16 XB19 XB26 ZB47

【要約の続き】



(X₁は脂環構造を有する4価の有機基、Y₁は式(A)表される2価の有機基、R₁は水素原子等。式(A)中、A₁、A₂は、(A-1)～(A-5)の少なくとも1種である。B₁は、単結合等、nは0～1)

(化2)



(Dは、加熱によって水素に置き換わるアミノ基の保護基である)

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に

係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	液晶取向膜，液晶取向膜的制造方法以及液晶显示元件		
公开(公告)号	JPWO2013081067A1	公开(公告)日	2015-04-27
申请号	JP2013547218	申请日	2012-11-29
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	作本直樹 長尾将人 原田佳和		
发明人	作本 直樹 長尾 将人 原田 佳和		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/1075 C08G73/1078 C08L79/08 G02F1/133723 G02F1/133788		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08G73/10		
F-TERM分类号	2H290/BD01 2H290/BE03 2H290/BF24 2H290/BF34 2H290/BF42 2H290/DA03 4J043/PA02 4J043/PA19 4J043/QB31 4J043/RA05 4J043/RA34 4J043/SA06 4J043/SA64 4J043/SB01 4J043/TA14 4J043/TA22 4J043/TA67 4J043/TB01 4J043/UA022 4J043/UA032 4J043/UA052 4J043/UA062 4J043/UA082 4J043/UA121 4J043/UA122 4J043/UA131 4J043/UA132 4J043/UA232 4J043/UA262 4J043/UA762 4J043/UB012 4J043/UB062 4J043/UB101 4J043/UB122 4J043/UB131 4J043/UB152 4J043/UB302 4J043/UB402 4J043/XA13 4J043/XA16 4J043/XB19 4J043/XB26 4J043/ZB47		
优先权	2011262865 2011-11-30 JP		
其他公开文献	JP6102745B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供通过照射波长为300nm以上的偏振紫外线而具有高的各向异性，良好的液晶取向性和高的液晶取向调节力的液晶取向膜及其制造方法。具有式(1)表示的结构单元的聚酰亚胺前体和液晶取向剂的烘烤膜，其包含选自由聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少一种聚合物，该聚合物的波长为300nm以上。液晶取向膜通过照射包括400nm以下的紫外线的偏振紫外线而形成。(化学式1)(X1是具有脂环式结构的四价有机基团，Y1是由式(A)表示的二价有机基团，R1是氢原子等)。在式(A)中，A1和A2是(A-1)到(A-5)中的至少一个B1是单键并且n是0到1)(化学式2)(D是通过加热被氢取代的氨基的保护基)

