

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2024-91548  
(P2024-91548A)

(43)公開日 令和6年7月4日(2024.7.4)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

G 0 2 F 1/1337(2006.01) G 0 2 F 1/1337 5 2 5 2 H 2 9 0

C 0 8 G 73/10 (2006.01) C 0 8 G 73/10 4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全55頁)

(21)出願番号	特願2023-213856(P2023-213856)	(71)出願人	000003986
(22)出願日	令和5年12月19日(2023.12.19)		日産化学株式会社
(31)優先権主張番号	202211665747.X		東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(32)優先日	令和4年12月23日(2022.12.23)	(74)代理人	110000095
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		弁理士法人T・S・パートナーズ
		(74)代理人	100082887
			弁理士 小川 利春
		(74)代理人	100181331
			弁理士 金 鎮文
		(74)代理人	100183597
			弁理士 比企野 健
		(74)代理人	100090918
			弁理士 泉名 謙治
		(72)発明者	作本 直樹
			中華人民共和国江蘇省蘇州市蘇州工業園
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

(57)【要約】

【課題】アミド交換反応が抑制され、且つ、A C 残像に対する耐性に優れた、2 種類以上のポリアミック酸を含有する液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び液晶表示素子を提供する。

【解決手段】アミド交換反応が抑制され、且つ、A C 残像に対する耐性に優れた、2 種類以上のポリイミド前駆体を含有する液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子を提供する。かかる液晶配向剤は、2 種類以上の重合体を含有する重合体成分 ( P )、及び ( C ) 成分を含有する液晶配向剤であって、前記重合体成分 ( P ) が、特定の条件 ( i ) ~ ( iii ) の少なくとも一つを満たし、( C ) 成分の含有量が、液晶配向剤中の全成分を 1 0 0 質量%とした場合、0 . 1 質量%以上、且つ、1 1 質量%未満であり、( C ) 成分：分子内にヒドロキシ基を 1 ~ 4 つ有し、且つ、カルボキシ基を 1 ~ 4 つ有する炭素数 1 ~ 2 0 の脂肪族化合物 ( C H A )。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

2 種類以上の重合体を含有する重合体成分 ( P )、及び ( C ) 成分を含有する液晶配向剤であって、

前記重合体成分 ( P ) が、以下の条件 ( i ) ~ ( iii ) の少なくとも一つを満たし、

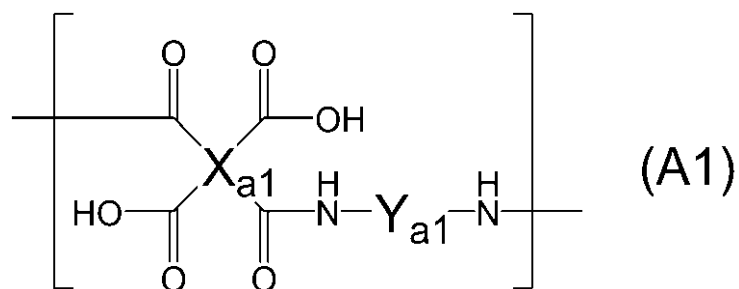
( C ) 成分の含有量が、液晶配向剤中の全成分を 100 質量%とした場合、0.1 質量%以上、且つ、11 質量%未満である、前記液晶配向剤。

( i ) 1 種類以上の構造単位を有し、下記式 ( A 1 ) で表される構造単位 ( a 1 ) を有するポリイミド前駆体 ( A ) を 2 種類以上含む、重合体成分 ( P 1 )。

( ii ) 前記ポリイミド前駆体 ( A ) と異なる重合体であって、1 種類以上の構造単位を有し、下記式 ( B 1 ) で表される構造単位 ( b 1 ) を有するポリイミド前駆体 ( B ) を 2 種類以上含む、重合体成分 ( P 2 )。

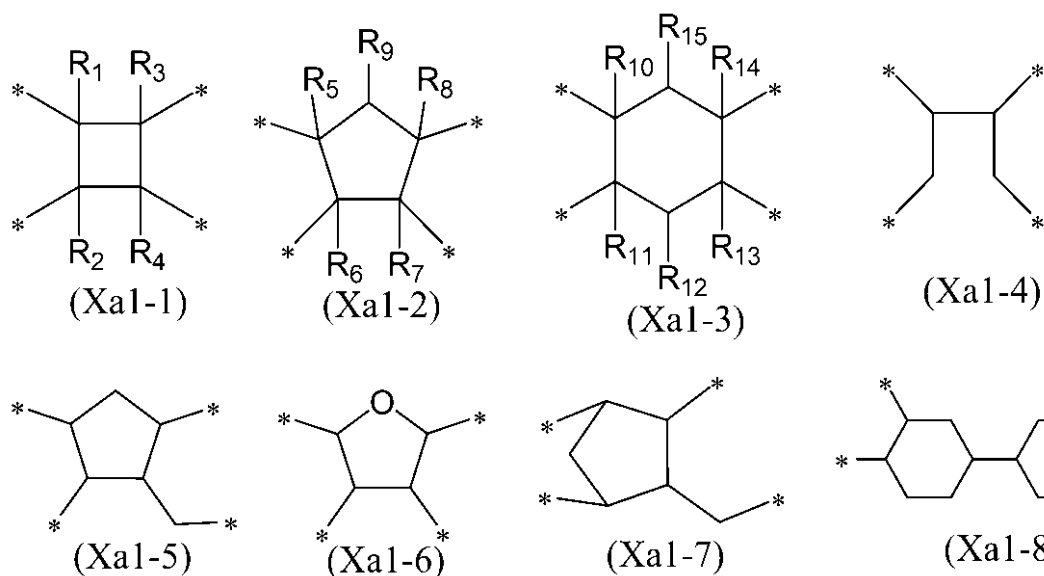
( iii ) 前記ポリイミド前駆体 ( A ) と、前記ポリイミド前駆体 ( B ) と、を含む、重合体成分 ( P 3 )。

## 【化 1】



( 式 ( A 1 ) において、 $X_{a1}$  は下記式 (  $X_{a1-1}$  ) ~ (  $X_{a1-8}$  ) からなる群から選ばれる 4 価の有機基を表し、 $Y_{a1}$  は 2 価の有機基を表す。 )

## 【化 2】



( 式 (  $X_{a1-1}$  ) ~ (  $X_{a1-3}$  ) において、 $R_1$  から  $R_{15}$  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、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基、又はフェニル基を表し、同一でも異なってもよい。\* は結合手を表す。 )

10

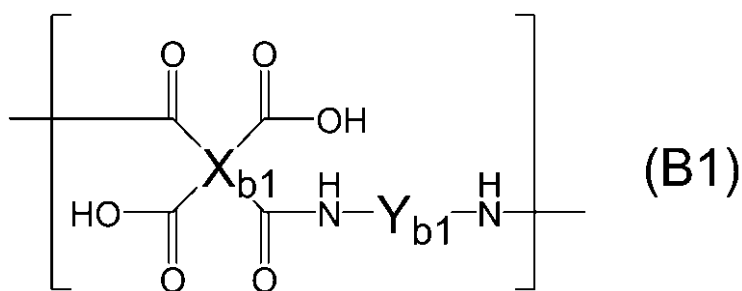
20

30

40

50

【化 3】



10

(式 (B 1) において、 $X_{b1}$  は炭素数 6 ~ 30 の芳香族基を有する 4 価の有機基を表し、 $X_{b1}$  と結合するカルボニル炭素の少なくとも一つは  $X_{b1}$  の芳香族基と結合する。 $Y_{b1}$  は 2 価の有機基を表す。)

(C) 成分：分子内にヒドロキシ基を 1 ~ 4 つ有し、且つ、カルボキシ基を 1 ~ 4 つ有する炭素数 1 ~ 20 の脂肪族化合物 ( $C_{HA}$ )。

【請求項 2】

前記化合物 ( $C_{HA}$ ) が、炭素数 1 ~ 19 の脂肪族炭化水素の少なくとも 1 ~ 4 つの水素原子がヒドロキシ基で置換され、且つ、別の 1 ~ 4 つの水素原子がカルボキシ基で置換された化合物 ( $c1_{HA}$ )；化合物 ( $c1_{HA}$ ) の異なる 2 個の炭素原子に結合する第 2 級炭素原子 ( $-CH_2-$ ) の一部がそれぞれ独立に  $-C(=O)-O-$ 、又は  $-C(=O)-$  で置き換えられてなる化合物 ( $c2_{HA}$ )；化合物 ( $c1_{HA}$ ) が有する炭素 - 炭素結合の間に  $-O-$  が挿入されてなる化合物 ( $c3_{HA}-1$ )、又は化合物 ( $c2_{HA}$ ) が有するカルボニル炭素以外の炭素 - 炭素結合の間に  $-O-$  が挿入されてなる化合物 ( $c3_{HA}-2$ ) から選ばれる、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

20

但し、化合物 ( $c1_{HA}$ )、化合物 ( $c2_{HA}$ )、化合物 ( $c3_{HA}-1$ ) 及び化合物 ( $c3_{HA}-2$ ) の炭素数は、2 ~ 20 である。

【請求項 3】

前記化合物 ( $C_{HA}$ ) が有するカルボキシ基の数が 1 である、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【請求項 4】

前記化合物 ( $C_{HA}$ ) が、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸、 $\beta$ -ヒドロキシ酸、又はその両方に該当する化合物である、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

30

【請求項 5】

前記 (C) 成分が、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物である、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【請求項 6】

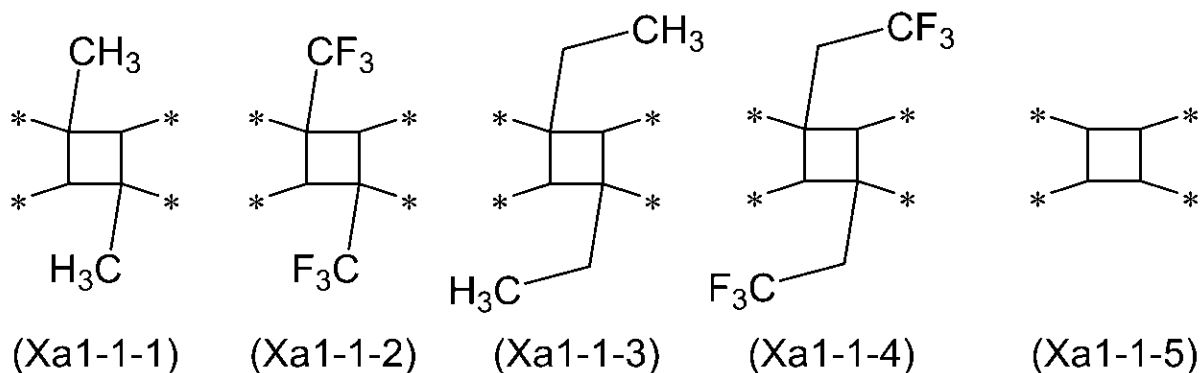
前記式 (A 1) において、 $X_{a1}$  が上記式 ( $X_{a1}-1$ ) で表される 4 価の有機基である、請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

【請求項 7】

前記式 (A 1) において、 $X_{a1}$  が下記式 ( $X_{a1}-1-1$ ) ~ ( $X_{a1}-1-5$ ) からなる群から選ばれる 4 価の有機基である、請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

40

## 【化 4】



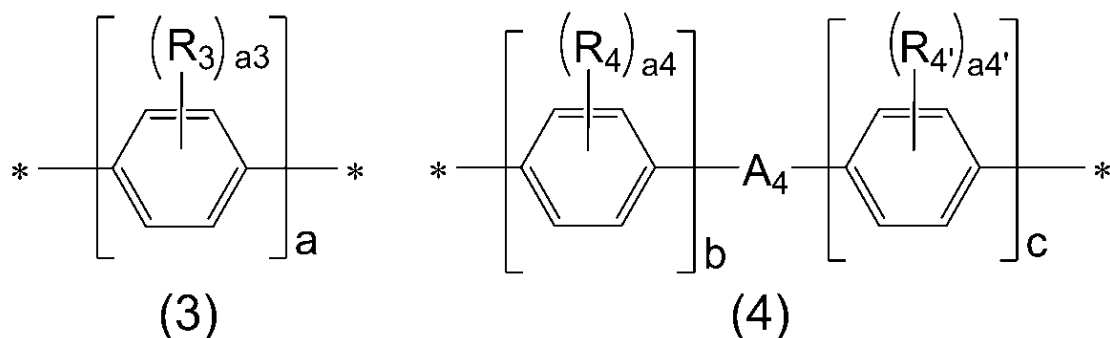
10

( \* は結合手を表す。 )

## 【請求項 8】

前記式 ( A 1 ) において、 $Y_{a1}$  が下記式 ( 3 ) ~ ( 4 ) からなる群から選ばれる 2 価の有機基である、請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

## 【化 5】



20

( 式 ( 3 ) 及び ( 4 ) において、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及び  $R_{4'}$  は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、保護されてもよいアミノ基、チオール基、ニトロ基、リン酸基、又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基を表す。

30

$A_4$  は、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、又は炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基を表す。但し、1,4-フェニレン基、該フェニレン基上の水素原子の 1 ~ 4 つが  $R_4$ 、及び  $R_{4'}$  で置換されている 2 価の有機基、又はこれらの 2 価の有機基同士が連結した 2 価の有機基を除く。

$a_3$ 、 $a_4$ 、及び  $a_{4'}$  は、それぞれ独立して 0 ~ 4 の整数である。

$a$  は、1 ~ 4 の整数である。 $b$  及び  $c$  はそれぞれ独立して 1 ~ 2 の整数である。 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_{4'}$  が複数存在する場合、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及び  $R_{4'}$  の構造は同一でも異なってもよい。 $a_3$ 、 $a_4$ 、及び  $a_{4'}$  が複数存在する場合、それぞれ同一でも異なってもよい。 $*$  は結合手を表す。 )

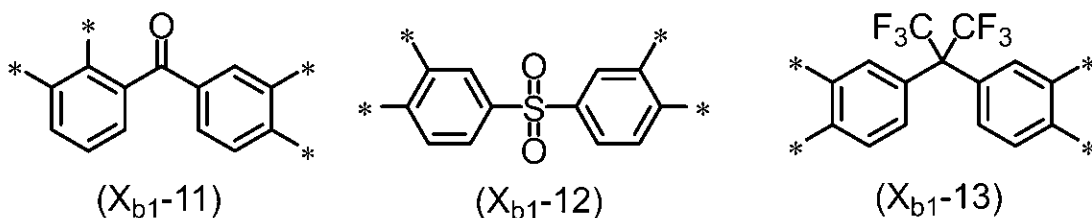
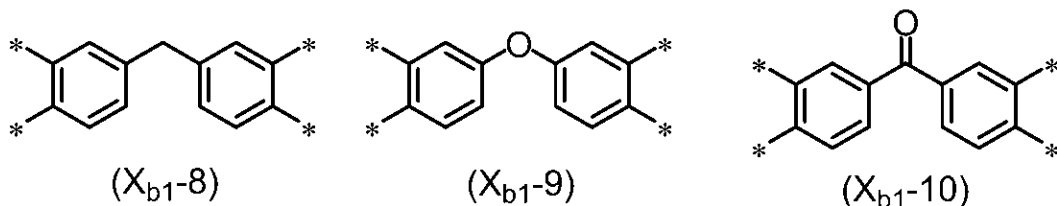
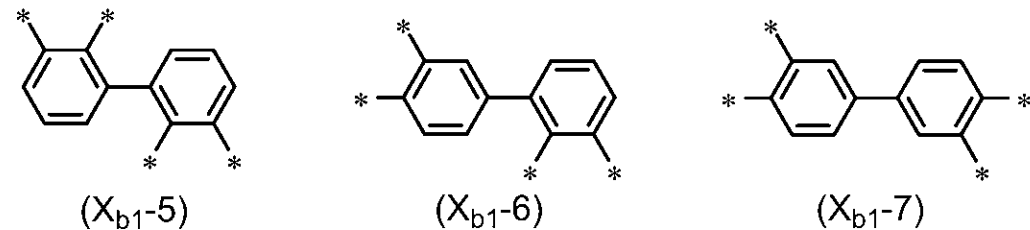
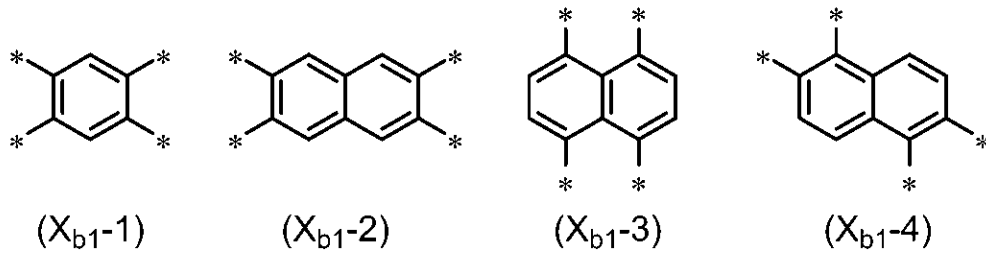
40

## 【請求項 9】

前記式 ( B 1 ) において、 $X_{b1}$  が下記式 (  $X_{b1-1}$  ) ~ (  $X_{b1-13}$  ) からなる群から選ばれる 4 価の有機基である、請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

50

## 【化 6】



( \* は結合手を表す。 )

## 【請求項 1 0】

前記式 ( B 1 ) において、 X<sub>b1</sub> が、前記式 ( X<sub>b1</sub> - 1 ) ~ ( X<sub>b1</sub> - 7 ) からなる群から選ばれる 4 価の有機基である、請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

## 【請求項 1 1】

重合体成分 ( P ) を構成する重合体が、酸脱離性基を有しない、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

## 【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

## 【請求項 1 3】

下記の工程 ( 1 ) ~ ( 3 ) を含む、液晶配向膜の製造方法。

工程 ( 1 ) : 請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤を基板上に塗布する工程

工程 ( 2 ) : 塗布した前記液晶配向剤を焼成する工程

工程 ( 3 ) : 工程 ( 2 ) で得られた前記膜に配向処理する工程

## 【請求項 1 4】

前記配向処理が、光配向処理である、請求項 1 3 に記載の液晶配向膜の製造方法。

## 【請求項 1 5】

工程 ( 3 ) の後に、更に下記の焼成工程を含む、請求項 1 4 に記載の液晶配向膜の製造方法。

焼成工程 : 1 5 0 ~ 3 0 0 で焼成する工程。

## 【請求項 1 6】

請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の液晶配向膜の製造方法により形成された、液晶配向膜。

## 【請求項 17】

請求項 12 に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

## 【請求項 18】

請求項 16 に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

## 【請求項 19】

請求項 12 又は 16 に記載の液晶配向膜を形成することを含む、液晶表示素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶表示素子は、例えば、素子基板とカラーフィルタ基板との間に挟持された液晶層、液晶層に電界を印加する画素電極及び共通電極、液晶層の液晶分子の配向性を制御する液晶配向膜、画素電極に供給される電気信号をスイッチングする薄膜トランジスタ (TFT) 等を備えている。液晶分子の駆動方式としては、TN (Twisted Nematic) 方式、VA (Vertical Alignment) 方式等の縦電界方式や、IPS (In-Plane Switching) 方式、FFS (Fringe Field Switching) 方式等の横電界方式が知られている。

## 【0003】

現在、工業的に最も普及している液晶配向膜は、電極基板上に形成された、ポリアミク酸及び/又はこれをイミド化したポリイミドに代表される重合体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 (例えば、特許文献 1 参照)。ラビング処理は、簡便で生産性に優れた工業的に有用な方法である。一方、液晶表示素子の高性能化、高精細化、大型化に伴い、ラビング処理に代わる配向処理方法として、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。光配向法は、光異性化反応を利用したもの、光架橋反応を利用したもの、光分解反応を利用したもの等が提案されている (例えば、特許文献 2、非特許文献 1 参照)。

また、液晶配向膜を形成する液晶配向剤として、特性の異なる 2 種類以上のポリアミク酸を含有する液晶配向剤が知られている。そのような液晶配向剤では、調製、保存の過程でアミド交換反応が進行し、ポリマー組成が平均化されてしまう、といったことが知られている。(例えば、特許文献 3 参照)。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】WO 2016 / 063834 号公報

【特許文献 2】日本特開 2011 - 107266 号公報

【特許文献 3】WO 2012 / 057337 号公報

## 【非特許文献】

## 【0005】

【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 Vol. 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】

## 【0006】

近年では、大画面で高精細な液晶表示素子が主体となり、またスマートフォン、タブレット PC やカーナビゲーションといった小型の表示端末の普及が進み、液晶表示素子に対する高品質化の要求は従来よりも増してさらに高まっている。特に、IPS 方式や FFS

10

20

30

40

50

方式に代表される液晶表示素子に用いられる液晶配向膜には、長期交流駆動によって発生する残像（以下、ＡＣ残像ともいう）を抑制するための、高い配向規制力が必要とされる。

特性の異なる２種類以上のポリアミック酸を含有する液晶配向剤を用いる場合、製造コストの観点で好ましい一方、アミド交換反応の問題が発生するため、上記に示すような高いレベルの要求に応えられるものが必ずしも得られない、といった問題が発生する。

【０００７】

以上のようなことから、本発明の目的は、アミド交換反応が抑制され、且つ、ＡＣ残像に対する耐性に優れた、２種類以上のポリアミック酸を含有する液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び液晶表示素子を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者は、上記課題を達成するために鋭意研究を行った結果、特定のテトラカルボン酸残基を有する構造単位を含む第一のポリイミド前駆体と、特定のテトラカルボン酸残基を有する第二のポリイミド前駆体と、ヒドロキシ基を有する特定の化合物と、を含む液晶配向剤を用いることが、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、本発明を完成させた。

【０００９】

本発明は、以下の態様を包含するものである。

２種類以上の重合体を含有する重合体成分（Ｐ）、及び（Ｃ）成分を含有する液晶配向剤であって、

20

前記重合体成分（Ｐ）が、以下の条件（ｉ）～（iii）の少なくとも一つを満たし、

（Ｃ）成分の含有量が、液晶配向剤中の全成分を１００質量％とした場合、０．１質量％以上、且つ、１１質量％未満である、前記液晶配向剤。

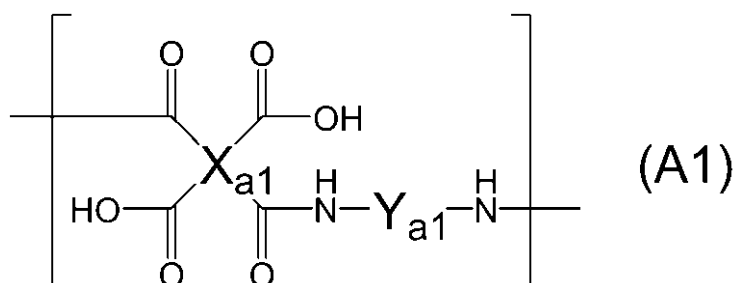
（ｉ）１種以上の構造単位を有し、下記式（Ａ１）で表される構造単位（ａ１）を有するポリイミド前駆体（Ａ）を２種類以上含む、重合体成分（Ｐ１）。

（ii）上記ポリイミド前駆体（Ａ）と異なる重合体であって、１種以上の構造単位を有し、下記式（Ｂ１）で表される構造単位（ｂ１）を有するポリイミド前駆体（Ｂ）を２種類以上含む、重合体成分（Ｐ２）。

（iii）上記ポリイミド前駆体（Ａ）と、上記ポリイミド前駆体（Ｂ）と、を含む、重合体成分（Ｐ３）。

30

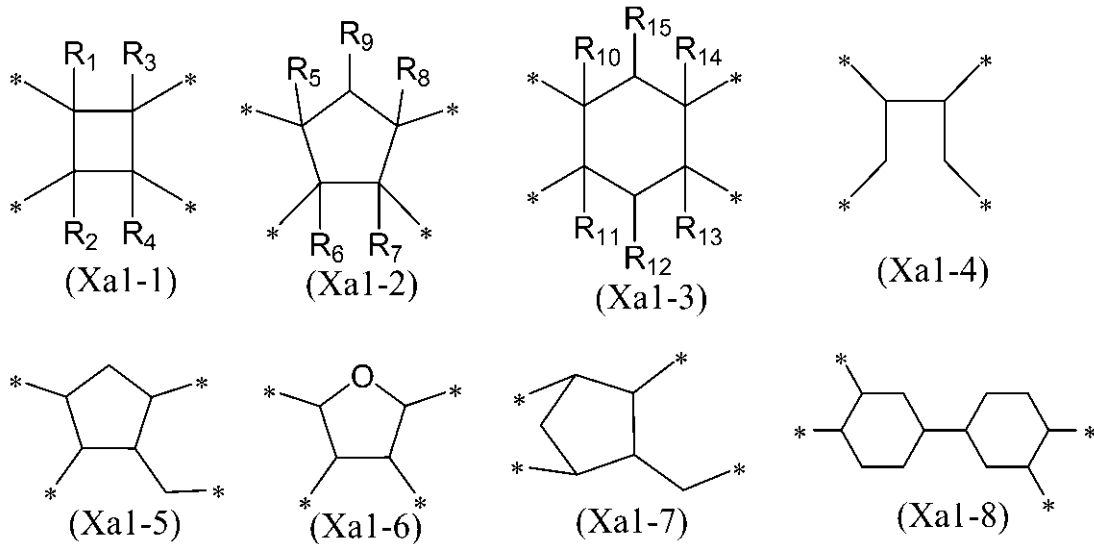
【化１】



40

（式（Ａ１）において、 $X_{a1}$ は下記式（ $X_{a1}-1$ ）～（ $X_{a1}-8$ ）からなる群から選ばれる４価の有機基を表し、 $Y_{a1}$ は２価の有機基を表す。）

## 【化 2】

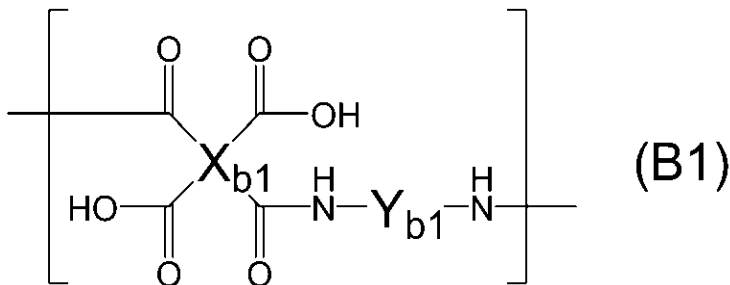


10

(式(Xa1-1)~(Xa1-3)において、 $R_1$ から $R_{15}$ 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、炭素数2~6のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数1~6の1価の有機基、又はフェニル基を表し、同一でも異なってもよい。\*は結合手を表す。)

20

## 【化 3】



30

(式(B1)において、 $X_{b1}$ は炭素数6~30の芳香族基を有する4価の有機基を表し、 $X_{b1}$ と結合するカルボニル炭素の少なくとも一つは $X_{b1}$ の芳香族基と結合する。 $Y_{b1}$ は2価の有機基を表す。)

(C)成分：分子内にヒドロキシ基を1~4つ有し、且つ、カルボキシ基を1~4つ有する炭素数1~20の脂肪族化合物(C<sub>H</sub>A)

なお、本明細書全体を通して、以下の用語及び略号の意味は、それぞれ、以下のとおりである。ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などである。

\*は、いずれの場合も、結合手を表す。また、Bocは、tert-ブトキシカルボニル基を表し、Fmocは、9-フルオレニルメトキシカルボニル基を表す。

40

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によれば、アミド交換反応が抑制され、且つ、AC残像に対する耐性に優れた、2種類以上のポリイミド前駆体を含有する液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び液晶表示素子を得ることができる。また、該液晶表示素子は、表示不良の少ない高い表示品位を有する。

本発明の上記効果が得られるメカニズムは必ずしも明らかではないが、ほぼ次のように推定される。即ち、ヒドロキシ基及びカルボキシ基の両方を有する化合物を添加することにより、アミック酸中のカルボン酸周辺の環境を変化させ、アミド交換反応を抑制したことで、液晶配向能に優れたポリイミド前駆体が本来の機能を発現し、上記の効果が得られたと考えられる。

50



## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

## &lt; 重合体成分 (P) &gt;

本発明の液晶配向剤に含有される重合体成分 (P) は、2種類以上の重合体を含有し、且つ、以下の条件 (i) ~ (iii) の少なくとも一つを満たす、重合体成分である。

(i) 1種類以上の構造単位を有し、上記式 (A1) で表される構造単位 (a1) を有するポリイミド前駆体 (A) を2種類以上含む、重合体成分 (P1)。

(ii) 上記ポリイミド前駆体 (A) と異なる重合体であって、1種類以上の構造単位を有し、上記式 (B1) で表される構造単位 (b1) を有するポリイミド前駆体 (B) を2種類以上含む、重合体成分 (P2)。

(iii) 上記ポリイミド前駆体 (A) と、上記ポリイミド前駆体 (B) と、を含む、重合体成分 (P3)。

## 【0012】

重合体成分 (P) は、酸脱離性基を有しない重合体で構成されていてもよい。ここで、酸脱離性基とは、酸により開裂する結合を有する基であり、上記結合の開裂により酸脱離性基の一部又は全部が重合体の主鎖から脱離する基である。

好ましい酸脱離性基として、アミノ基やヒドロキシ基等を保護する保護基が挙げられる。該保護基としては、カルバメート系保護基 (具体例として、tert-ブトキシカルボニル基、又は9-フルオレニルメチルオキシカルボニルなど)、又は、保護される酸素原子と共にアセタール構造や3級エーテル構造を形成する基、等が挙げられる。

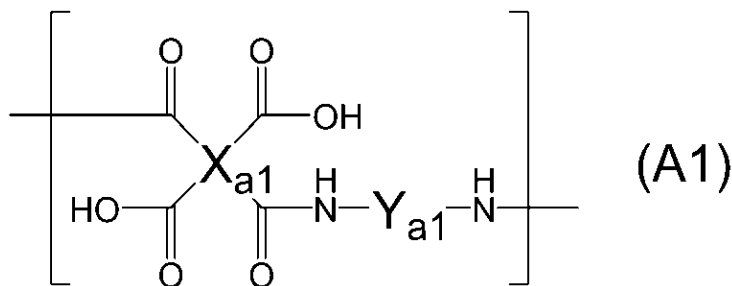
酸脱離性基を有しない重合体は、例えば、酸脱離性基を有しない原料成分 (酸脱離性基を有しない原料の具体例として、酸脱離性基を有しないジアミン、酸脱離性基を有しないテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体、酸脱離性基を形成しない末端修飾剤、等) を用いることで得られる。

## 【0013】

## &lt; ポリイミド前駆体 (A) &gt;

本発明の液晶配向剤に含有される重合体成分 (P1) 及び (P3) は、1種類以上の構造単位を有し、下記式 (A1) で表される構造単位 (a1) を有する、ポリイミド前駆体 (A) を含有する。尚、ポリイミド前駆体 (A) は1種類又は2種類以上の重合体を用いてもよい。また、ポリイミド前駆体 (A) は、1種類の構造単位を有しても良く、又は2種類以上の異なる構造単位を有しても良く、又は3種類以上の異なる構造単位を有しても良く、又は4種類以上の異なる構造単位を有しても良い。

## 【化4】



(式 (A1) において、 $X_{a1}$  は下記式 ( $X_{a1-1}$ ) ~ ( $X_{a1-8}$ ) からなる群から選ばれる4価の有機基を表し、 $Y_{a1}$  は2価の有機基を表す。)

10

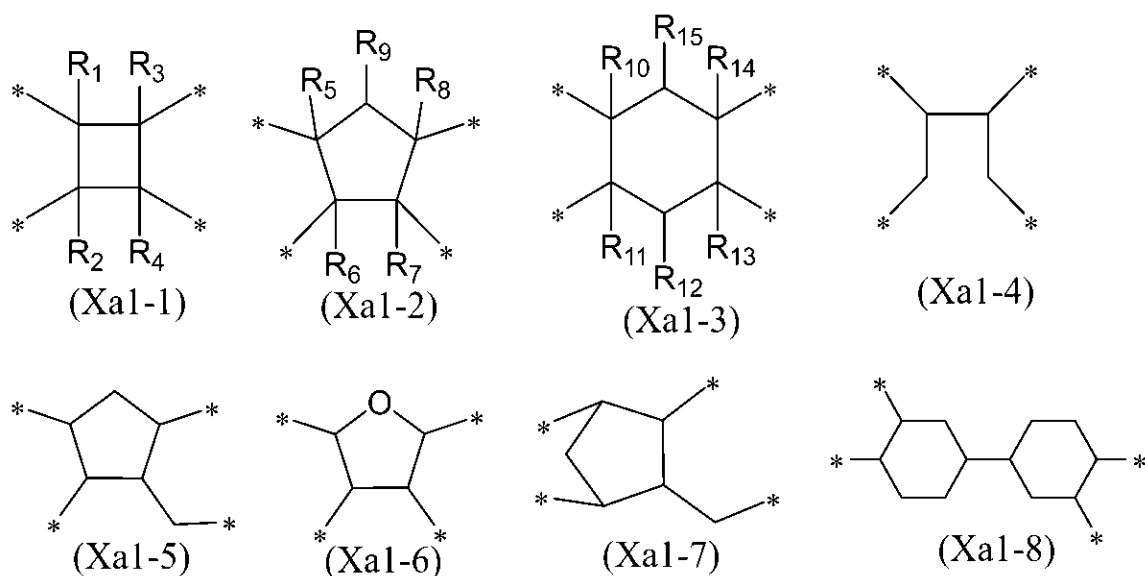
20

30

40

50

## 【化 5】



10

式 (Xa1-1) ~ (Xa1-3) において、 $R_1$  から  $R_{15}$  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、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基、又はフェニル基を表し、同一でも異なってもよい。\* は結合手を表す。

20

## 【0014】

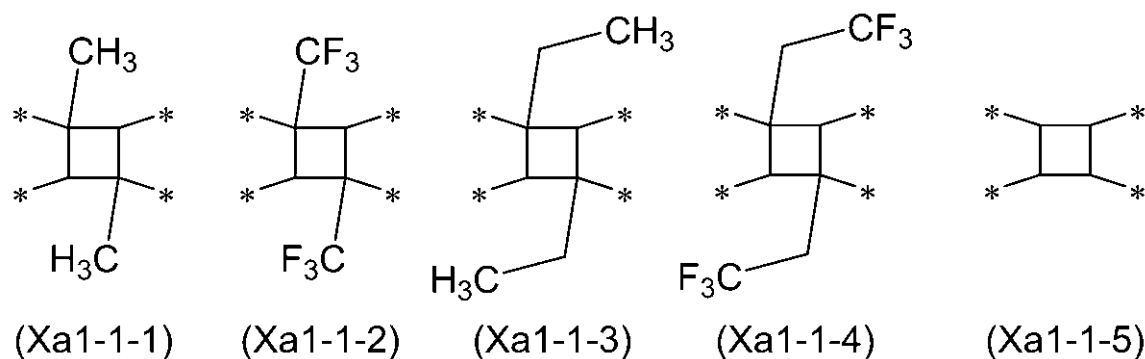
上記  $R_1 \sim R_{15}$  における炭素数 1 ~ 6 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。上記  $R_1 \sim R_{15}$  における炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基の具体例としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基等が挙げられ、これらは直鎖状でも分岐状でもよい。上記  $R_1 \sim R_{15}$  における炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基の具体例としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等が挙げられる。上記  $R_1 \sim R_{15}$  における、フッ素原子を含有する炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基としては、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基等が挙げられる。

30

液晶の配向性や液晶表示素子の信頼性の観点から、上記  $X_{a1}$  は、上記式 (Xa1-1) で表される 4 価の有機基が好ましい。さらに、光反応性が高い観点から、 $R_1 \sim R_4$  がそれぞれ独立して水素原子又はメチル基であり、 $R_1 \sim R_4$  の少なくとも 1 つがメチル基であることが好ましく、 $R_1 \sim R_4$  の少なくとも 2 つがメチル基であることがより好ましい。更に好ましいのは、 $R_1$  及び  $R_4$  がメチル基であり、 $R_2$  及び  $R_3$  が水素原子である場合である。上記式 (Xa1-1) は、下記式 (Xa1-1-1) ~ (Xa1-1-5) からなる群から選ばれる 4 価の有機基であることが好ましい。

## 【化 6】

40



50

## 【0015】

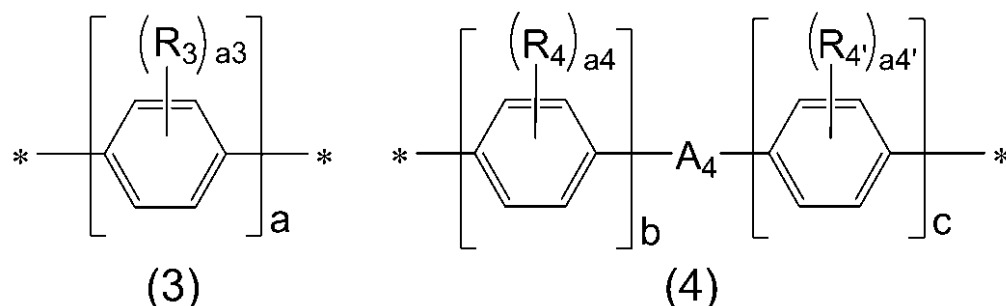
上記式(A1)における $Y_{a1}$ の2価の有機基は、特に限定されないが、例えば、下記式(3)~(4)で表される2価の有機基が挙げられる。なお、上記2価の有機基は、例えば、ポリイミド前駆体(A)を得るためのジアミン成分として、上記2価の有機基を有するジアミンを用いることで、ポリイミド前駆体(A)の構造単位中に導入される。

本発明の効果を好適に得る観点から、ポリイミド前駆体(A)を構成する構造単位の少なくとも一つは、下記式(3)~(4)で表される2価の有機基からなる群から選ばれる構造を有することが好ましく、\*がジアミン由来の窒素原子に結合する下記式(3)~(4)で表される2価の有機基からなる群から選ばれる構造を有することがより好ましい。

また、本発明の効果を好適に得る観点から、上記式(A1)において、 $Y_{a1}$ が下記式(3)~(4)からなる群から選ばれる2価の有機基であることが好ましい。

10

## 【化7】



20

(式(3)及び(4)において、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及び $R_4'$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、保護されてもよいアミノ基、チオール基、ニトロ基、リン酸基、又は炭素数1~20の1価の有機基を表す。

$A_4$ は、エステル結合、アミド結合、チオエステル結合、又は炭素数2~20の2価の有機基を表す。但し、1,4-フェニレン基、該フェニレン基上の水素原子の1~4つが $R_4$ 、及び $R_4'$ で置換されている2価の有機基、又はこれらの2価の有機基同士が連結した2価の有機基を除く。

$a_3$ 、 $a_4$ 、及び $a_4'$ は、それぞれ独立して0~4の整数である。

$a$ は、1~4の整数である。 $b$ 及び $c$ はそれぞれ独立して1~2の整数である。 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ が複数存在する場合、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及び $R_4'$ の構造は同一でも異なってもよい。 $a_3$ 、 $a_4$ 、及び $a_4'$ が複数存在する場合、それぞれ同一でも異なってもよい。\*は結合手を表す。)

30

## 【0016】

上記式(3)及び(4)の $R_3$ 、 $R_4$ 、及び $R_4'$ における炭素数1~20の1価の有機基としては、炭素数1~20の1価の炭化水素基、当該炭化水素基の任意のメチレン基を-O-、-S-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-S-、-NR<sup>3</sup>- (ただし、 $R^3$ は、水素原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基、又はtert-ブトキシカルボニル基を表す。)、-CO-NR<sup>3</sup>- (ただし、 $R^3$ は、水素原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基、又はtert-ブトキシカルボニル基を表す。)、-Si( $R^3$ )<sub>2</sub>- (ただし、 $R^3$ は、水素原子又は炭素数1~10の1価の炭化水素基を表す。)、-S(=O)<sub>2</sub>-等(以下、これらの基をヘテロ原子含有基(A)ともいう。)で置き換えてなる1価の基(A)、1価の炭化水素基、若しくは1価の基Aの炭素原子に結合する水素原子の少なくとも1個をハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ニトロ基、保護基で保護されてもよいアミノ基、メルカプト基、ニトロソ基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、シラノール基、スルフィノ基、ホスフィノ基、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基、アシル基等で置換してなる1価の基(A2)、複素環を有する1価の基が挙げられる。なお、基(A)、基(A2)及び複素環を有する1価の基の炭素数は、1~20である。

40

$R_3$ 、 $R_4$ 、及び $R_4'$ における炭素数1~20の1価の有機基としては、中でも、炭素

50

数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基、及び当該炭化水素基の任意のメチレン基を上記ヘテロ原子含有基 (A) で置き換えてなる 1 価の基がより一層好ましい。

上記保護されてもよいアミノ基としては、 $-N(R)_2$  が挙げられ、R は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基、又は tert - ブトキシカルボニル基を表す。

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及び R<sub>4</sub> における炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基は、好ましくは、メチル基、メトキシ基、ビニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、保護基で保護されてもよいアミノ基、又は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が有する水素原子の少なくとも一つをハロゲン原子、若しくは、保護基で保護されてもよいアミノ基で置換してなる 1 価の基である。

【0017】

10

上記式 (3) における a は、好ましくは、1 ~ 2 の整数である。上記式 (3) における a<sub>3</sub> は、好ましくは、0 ~ 2 の整数であり、a<sub>3</sub> が複数存在する場合、それぞれ同一でも異なってもよい。上記式 (4) における a<sub>4</sub>、及び a<sub>4</sub>' は、それぞれ独立して、好ましくは、0 ~ 2 の整数であり、a<sub>4</sub>、及び a<sub>4</sub>' が複数存在する場合、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0018】

上記式 (4) の A<sub>4</sub> における炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基としては、炭素数 2 ~ 20 の炭化水素基；該炭化水素基が有する任意のアルキレン基を、 $-C(=O)-$ 、 $-NR-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-Si(R^0)_2-$ 、及び  $-O-C(=O)-$  の少なくとも一つの基で置き換えてなる 2 価の有機基 (4a) (但し、2 価の有機基 (4a) の炭素数は、2 ~ 20 である。)；炭素数 2 ~ 20 の炭化水素基の末端、及び、当該炭化水素基が有する任意のアルキレン基の炭素 - 炭素結合の間、の少なくとも 1 箇所以上に  $-O-$  が挿入されてなる 2 価の有機基 (4b)；2 価の有機基 (4a) が有する任意のアルキレン基の炭素 - 炭素結合の間の少なくとも 1 箇所以上に  $-O-$  が挿入されてなる 2 価の有機基 (4c)；複素環を有する炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基 (4d)；等が挙げられる。

20

上記  $-NR-$  における R は、水素原子、炭素数 1 ~ 5 の 1 価の炭化水素基、又は tert - ブトキシカルボニル基を表す。上記  $-Si(R^0)_2-$  における R<sup>0</sup> は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基を表す。

【0019】

上記炭化水素基としては、鎖状炭化水素基、又は、脂環式炭化水素基、若しくは、芳香族基 (芳香族基における芳香族環構造としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル構造、アントラセン環等) を有する炭化水素基等、が挙げられる。

30

鎖状炭化水素基の具体例としては、環状構造を有しない、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の直鎖状炭化水素基、又は分岐状炭化水素基が挙げられ、好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニレン基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニレン基である。

脂環式炭化水素基の具体例として、脂環式構造 (例：シクロヘキシレン基、又はピシクロヘキシレン基)、又は、脂環式構造と鎖状炭化水素構造を有する炭化水素基、等があげられる。

芳香族基を有する炭化水素基の具体例として、芳香族基、芳香族基と鎖状炭化水素構造を有する炭化水素基、芳香族基と脂環式構造を有する炭化水素基、等が挙げられる。

40

【0020】

上記 2 価の有機基 (4d) における複素環としては、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピロリジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、イミド環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、又は、ピラジン環、又は、これらの環構造を構造の一部に含む縮合環等が挙げられ、上記環上の水素原子は置換されてもよい。該置換基としては、ハロゲン原子、メチル基、又は、メトキシ基、等が挙げられる。

【0021】

上記式 (4) の A<sub>4</sub> は、本発明の効果を好適に得る観点から、基「 $-L_1-A-L_1-$ 」、又は、複素環を有する炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基が好ましい。

50

なお、基「 $-L_1-A-L_1-$ 」における $L_1$ 、 $L_1$ 及び $A$ の炭素数の合計は、 $2 \sim 20$ を満たす。

$L_1$ 及び $L_1$ は、それぞれ、独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-C(=O)-NR-$ 、 $-C(=O)-$ 、又は $-O-C(=O)-$ を表し、 $R$ は、水素原子、炭素数 $1 \sim 5$ の1価の炭化水素基、又は $tert$ -ブトキシカルボニル基を表す。

基「 $-L_1-A-L_1-$ 」における $A$ は、本発明の効果を好適に得る観点から、炭素数 $1 \sim 12$ のアルキレン基、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CR_0=CR_0-C(=O)-O-(R_0$ 及び $R_0$ は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表す。)、又は該アルキレン基の炭素-炭素結合の間に、 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-C(=O)-NR-$ 、 $-C(=O)-NR-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-Si(R^a)_2-$ 及び $-O-C(=O)-$ の少なくともいずれかの基が挿入されてなる2価の有機基、 $-O-Ar-O-$ 、 $-O-C(=O)-Ar-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Ar-O-C(=O)-$ を表す。但し、 $L_1$ 及び $L_1$ が、単結合を表す場合、 $A$ はメチレン基以外の基を表す。

10

上記 $-C(=O)-NR-$ 、及び $-C(=O)-NR-C(=O)-$ における $R$ は、水素原子、炭素数 $1 \sim 5$ の1価の炭化水素基、又は $tert$ -ブトキシカルボニル基を表す。 $-Si(R^a)_2-$ における $R^a$ は、水素原子又は炭素数 $1 \sim 3$ の1価の炭化水素基を表す。 $A$ が有する任意の水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

上記 $-O-Ar-O-$ 、 $-O-C(=O)-Ar-C(=O)-O-$ 、及び $-C(=O)-O-Ar-O-C(=O)-$ における $Ar$ は、フェニレン基、又はビフェニル構造を表す。

20

#### 【0022】

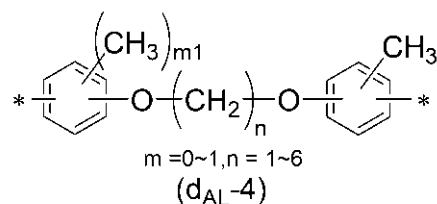
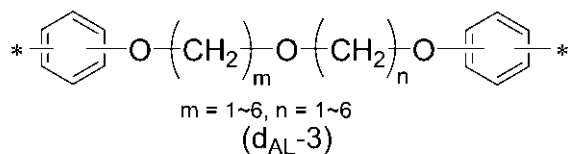
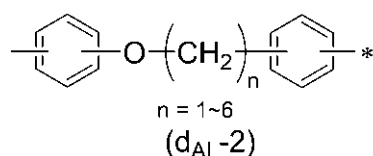
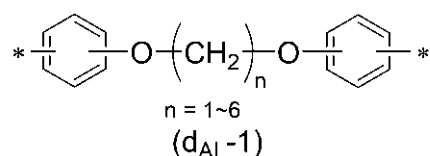
上記式(3)及び(4)のより好ましい具体例として、下記式 $(d_{AL}-1) \sim (d_{AL}-12)$ 、 $(5-1) \sim (5-6)$ 、 $(z-1) \sim (z-7)$ 、 $(o2-1) \sim (o2-12)$ 、 $(h-1) \sim (h-13)$ 及び $(Im-1) \sim (Im-6)$ で表される構造が挙げられる。なお、下記式 $(d_{AL}-1) \sim (d_{AL}-8)$ 、 $(5-1) \sim (5-6)$ 、 $(z-1) \sim (z-7)$ 、 $(o2-1) \sim (o2-12)$ 及び $(h-1) \sim (h-13)$ で表される構造において、\*と結合するベンゼン環の結合位置は、1, 4-位とする。下記式 $(d_{AL}-9)$ において、全てのベンゼン環の結合位置は、1, 4-位とする。

30

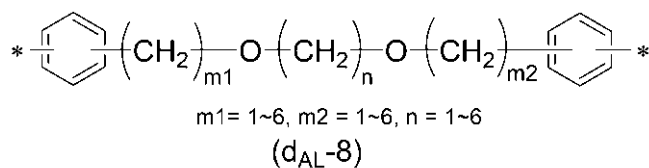
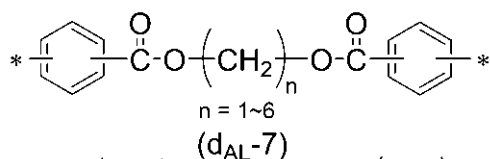
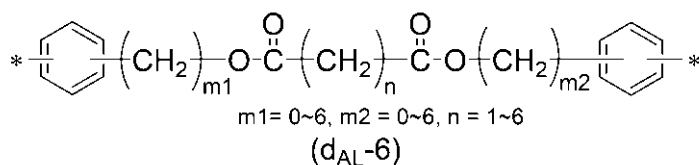
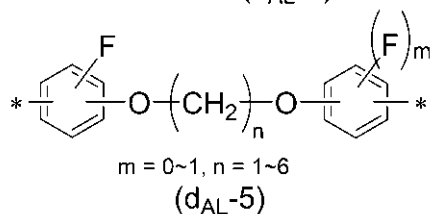
40

50

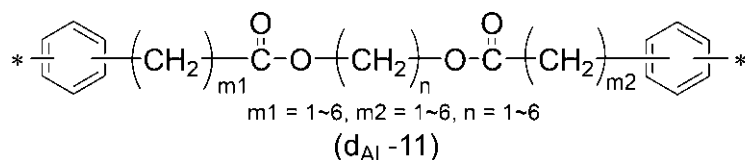
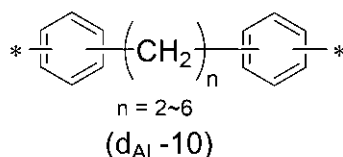
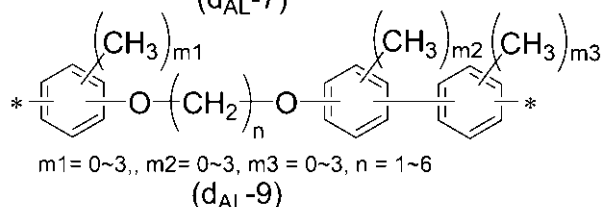
## 【化 8】



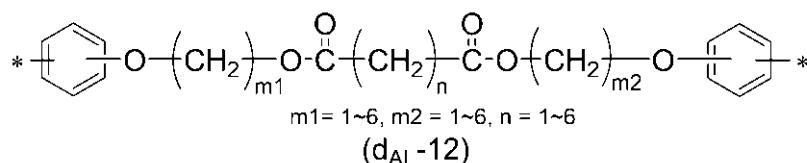
10



20



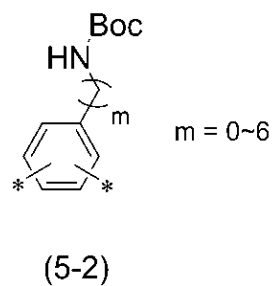
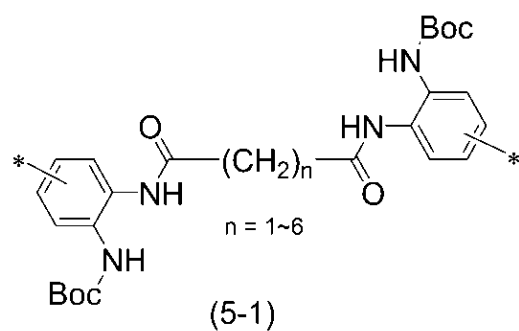
30



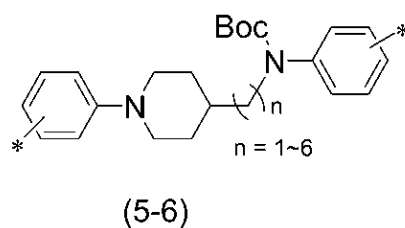
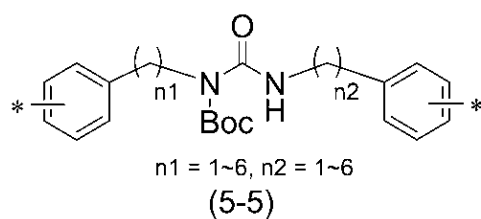
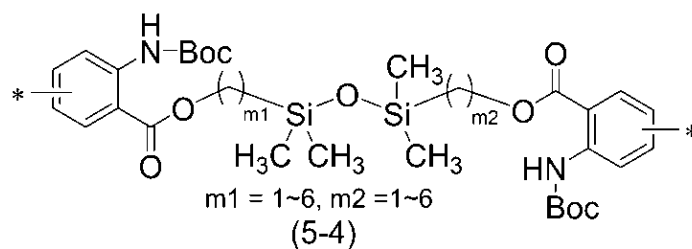
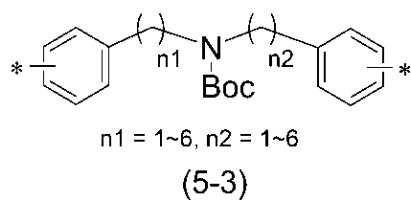
(式(d<sub>AL</sub>-6)において、m<sub>1</sub>及びm<sub>2</sub>が0の場合、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>及びnの合計は、1～12であり、m<sub>1</sub>及びm<sub>2</sub>の少なくとも一つが0以外の整数の場合、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>及びnの合計は、2～12である。式(d<sub>AL</sub>-8)において、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>及びnの合計は、3～12である。式(d<sub>AL</sub>-11)及び式(d<sub>AL</sub>-12)、において、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>及びnの合計は、3～12である。)

40

## 【化 9】

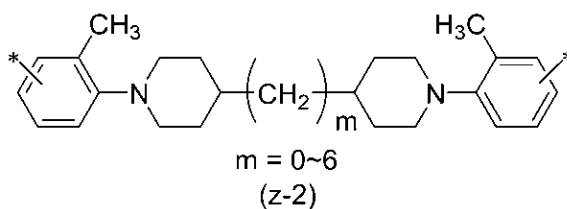
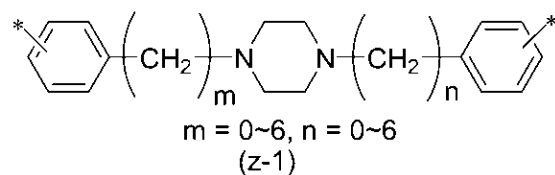


10

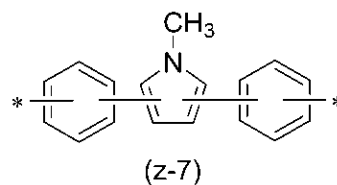
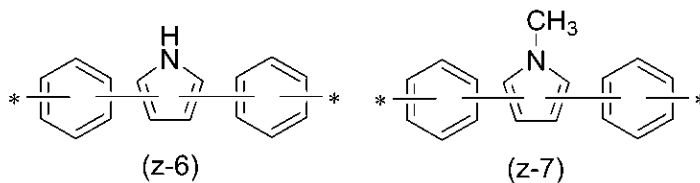
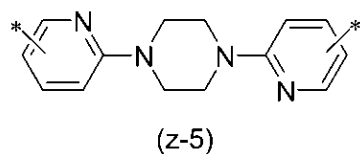
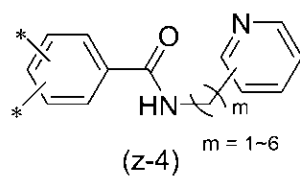
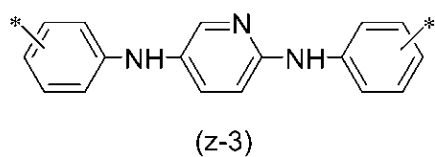


20

## 【化 10】



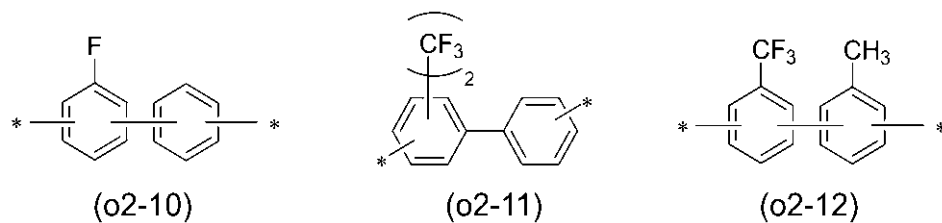
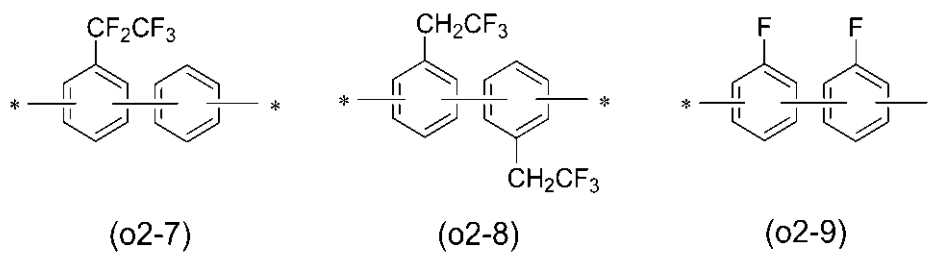
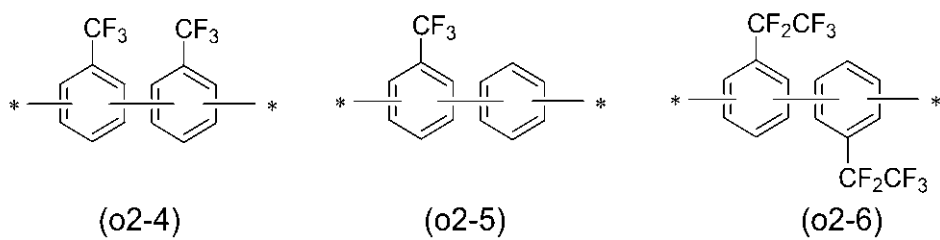
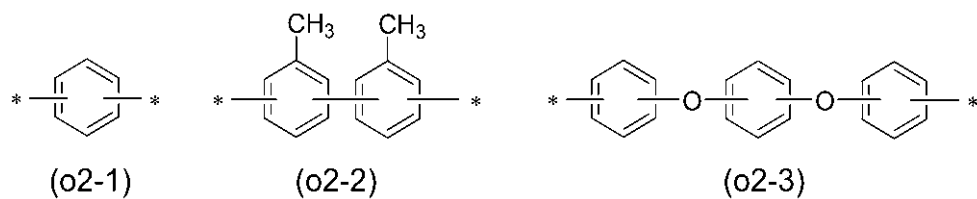
30



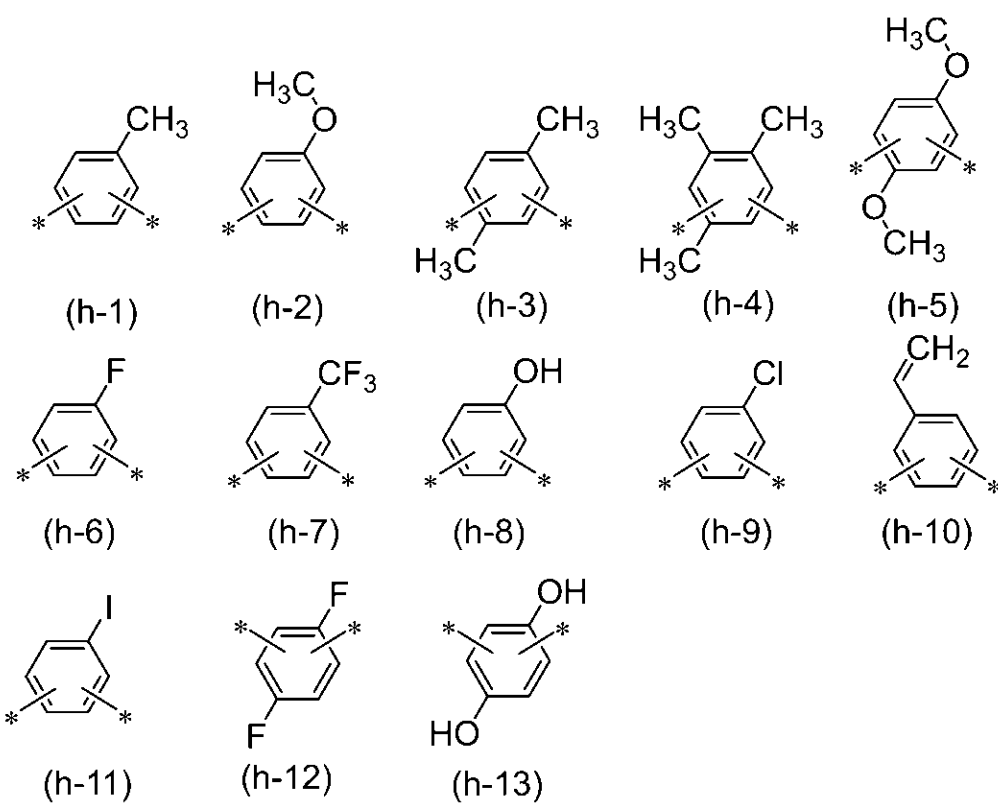
40

50

## 【化 1 1】



## 【化 1 2】



10

20

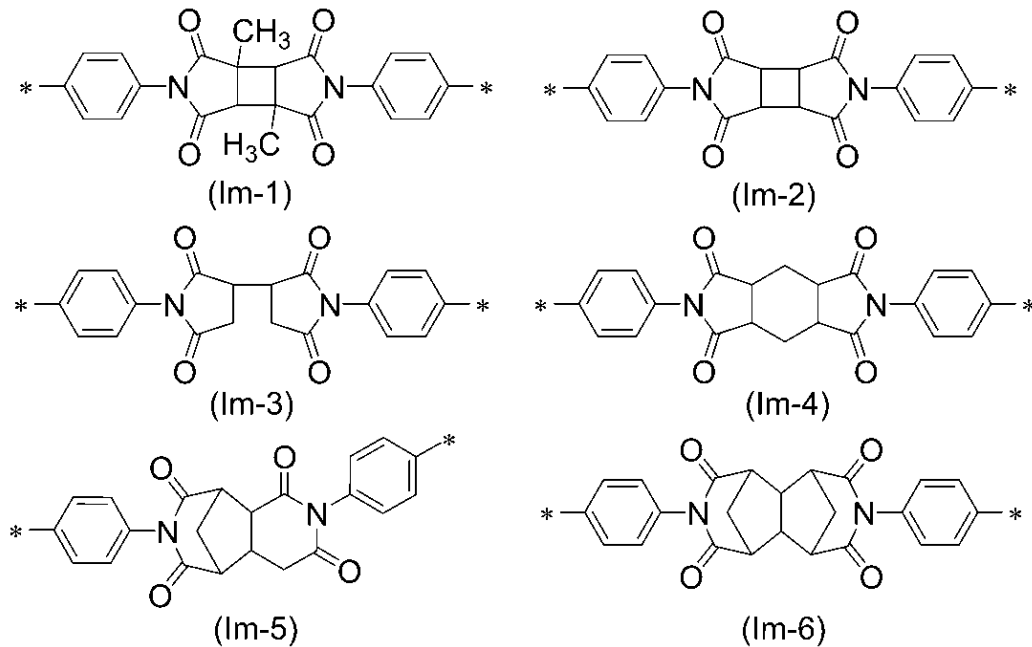
30

40

50



## 【化 1 3】



10

## 【0023】

20

また、上記式 (A 1) における  $Y_{a1}$  の 2 価の有機基は、上記式 (3) ~ (4) で表される 2 価の有機基以外のその他の構造であってもよい。

その他の構造として、上記式 (3) における \* と結合するベンゼン環の結合位置が 1, 4 - 位から 2, 5 - 位に変更された 2 価の有機基 (3 L) ; 上記式 (4) における \* と結合するベンゼン環の少なくとも一つの結合位置が 1, 4 - 位から 2, 5 - 位に変更された 2 価の有機基 (4 L) ; 又は、以下のジアミンから 2 つのアミノ基を除いた 2 価の有機基、等が挙げられる。なお、上記 2 価の有機基 (3 L) 及び (4 L) において、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $A_4$ 、 $a_3$ 、 $a_4$ 、 $a_4'$ 、 $a$ 、 $b$ 、及び  $c$  の好ましい態様は、上記式 (3) ~ (4) と同義である。

## 【0024】

30

1, 2 - ビス (6 - アミノ - 2 - ナフチルオキシ) エタン、1, 2 - ビス (6 - アミノ - 2 - ナフチル) エタン、又は、6 - [2 - (4 - アミノフェノキシ) エトキシ] - 2 - ナフチルアミンなどのナフタレン環を有する芳香族ジアミン、4, 4' - ジアミノアゾベンゼン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、2, 6 - ジアミノピリジン、3, 4 - ジアミノピリジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、3, 6 - ジアミノカルバゾール、N - メチル - 3, 6 - ジアミノカルバゾール、3, 6 - ジアミノアクリジン、N - エチル - 3, 6 - ジアミノカルバゾール、N - フェニル - 3, 6 - ジアミノカルバゾール、4, 4' - ジアミノジフェニルアミン、4, 4' - ジアミノジフェニル - N - メチルアミン、4 - (2 - (メチルアミノ) エチル) アニリン、4 - (2 - アミノエチル) アニリン、1 - (4 - アミノフェニル) - 1, 3, 3 - トリメチル - 1 H - インダン - 5 - アミン、1 - (4 - アミノフェニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 1, 3, 3 - トリメチル - 1 H - インデン - 6 - アミン、コレスタニルオキシ - 3, 5 - ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ - 3, 5 - ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ - 2, 4 - ジアミノベンゼン、3, 5 - ジアミノ安息香酸コレスタニル、3, 5 - ジアミノ安息香酸コレステニル、3, 5 - ジアミノ安息香酸ラノスタニル及び 3, 6 - ビス (4 - アミノベンゾイルオキシ) コレスタン等のステロイド骨格を有するジアミン、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) - テトラメチルジシロキサン等のシロキサン結合を有するジアミン、メタキシリレンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、テトラメ

40

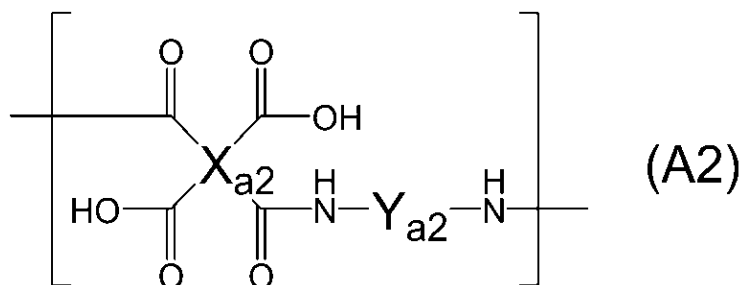
50

チレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、WO2018/117239号に記載の式(Y-1)~(Y-167)のいずれかで表される基に2つのアミノ基が結合したジアミン等。

【0025】

上記ポリイミド前駆体(A)は、本発明の効果を好適に得る観点から、上記式(A1)で表される構造単位(a1)とともに、更に、下記式(A2)で表される構造単位(a2)を有するポリイミド前駆体であってもよい。

【化14】

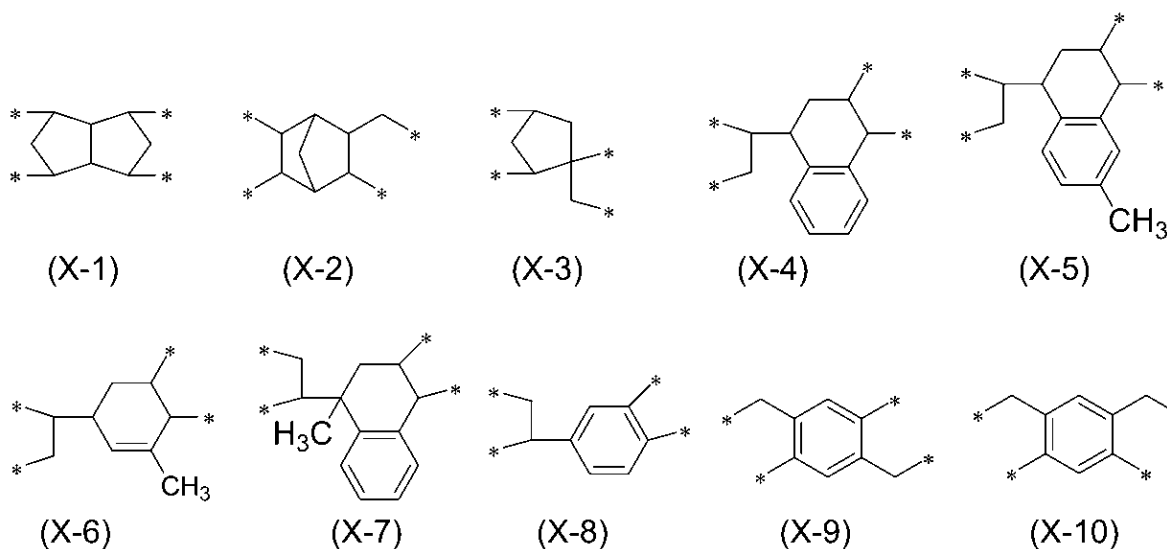


10

(式(A2)において、 $X_{a2}$ は下記式(X-1)~(X-17)のいずれかで表される4価の有機基、又は芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する4価の有機基を表し、 $Y_{a2}$ は2価の有機基を表す。)

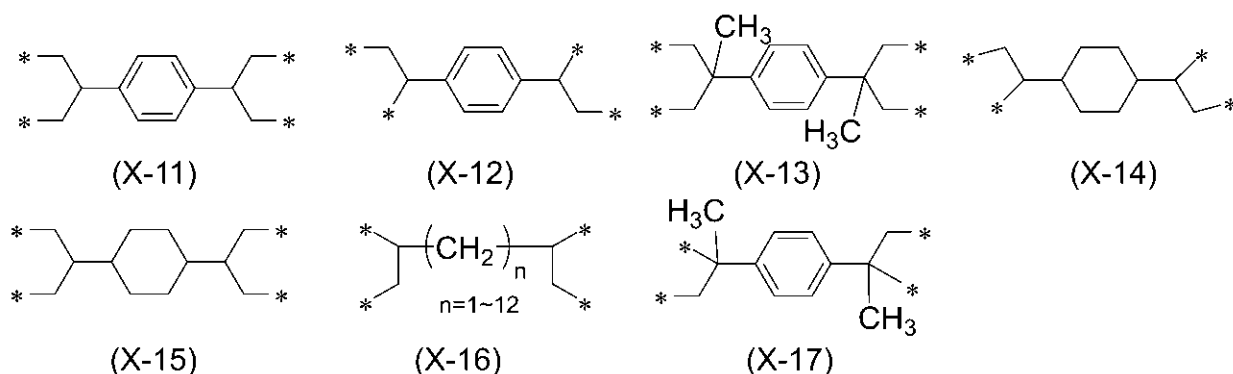
20

【化15】



30

【化16】



40

50

## 【 0 0 2 6 】

上記式 ( A 2 ) における  $Y_{a2}$  の 2 価の有機基の具体例として、上記式 ( A 1 ) における  $Y_{a1}$  の 2 価の有機基で例示した構造が好ましい態様を含めて挙げられる。

ポリイミド前駆体 ( A ) は、残留 DC 由来の残像が少ない観点から、ウレア結合を有する 2 価の有機基；アミド結合を有する 2 価の有機基；窒素原子含有複素環、第二級アミノ基及び第三級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の窒素原子含有構造を有する 2 価の有機基；及びカルボキシ基を有する 2 価の有機基からなる群から選ばれる 2 価の有機基を有する構造単位を含む重合体であってもよい。

上記場合において、 $Y_{a1}$ 、 $Y_{a2}$  における 2 価の有機基が、ウレア結合を有する 2 価の有機基；アミド結合を有する 2 価の有機基；窒素原子含有複素環、第二級アミノ基及び第三級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の窒素原子含有構造を有する 2 価の有機基；及びカルボキシ基を有する 2 価の有機基からなる群から選ばれる 2 価の有機基であることがより好ましく、好ましい態様として、後述する特定の 2 価の有機基の好ましい態様が挙げられる。

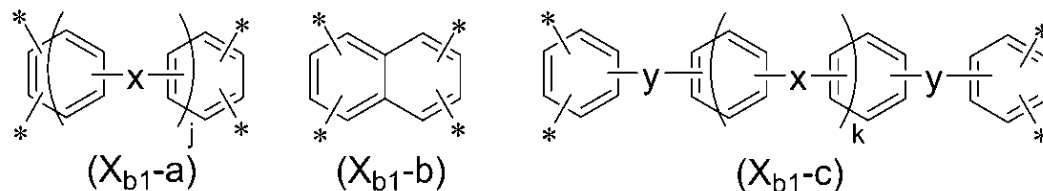
10

## 【 0 0 2 7 】

上記芳香族テトラカルボン酸二無水物とは、芳香環（ベンゼン環、ナフタレン環等）に結合する少なくとも 1 つのカルボキシ基を含めて 4 つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二無水物である。但し、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状炭化水素構造や脂環式構造を有していてもよい。好ましい具体例として、下記式 (  $X_{b1-a}$  ) ~ (  $X_{b1-c}$  ) のいずれかで表される 4 価の有機基が挙げられ、より好ましくは、下記式 (  $X_{b1-1}$  ) ~ (  $X_{b1-21}$  ) のいずれかで表される 4 価の有機基が挙げられる。

20

## 【 化 1 7 】



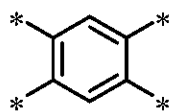
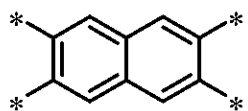
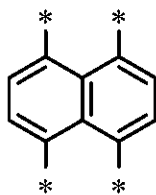
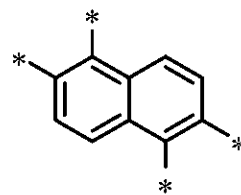
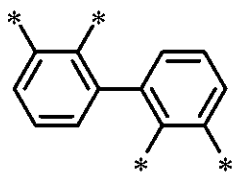
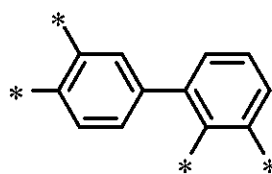
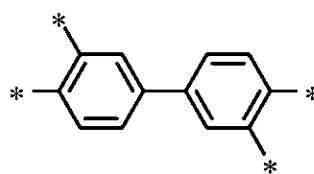
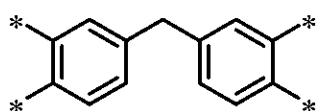
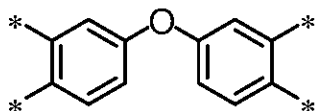
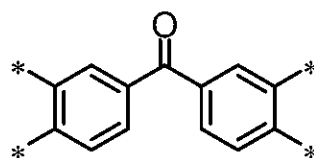
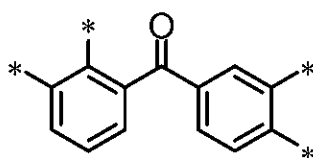
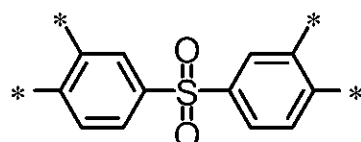
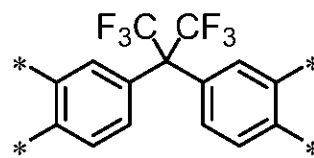
30

(  $x$  及び  $y$  は、それぞれ独立に、単結合、エーテル、カルボニル、エステル、炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基、1,4-フェニレン、スルホニル又はアミド結合である。  $j$  及び  $k$  は、0 又は 1 である。 )

40

50

【化 1 8】

(X<sub>b1</sub>-1)(X<sub>b1</sub>-2)(X<sub>b1</sub>-3)(X<sub>b1</sub>-4)(X<sub>b1</sub>-5)(X<sub>b1</sub>-6)(X<sub>b1</sub>-7)(X<sub>b1</sub>-8)(X<sub>b1</sub>-9)(X<sub>b1</sub>-10)(X<sub>b1</sub>-11)(X<sub>b1</sub>-12)(X<sub>b1</sub>-13)

10

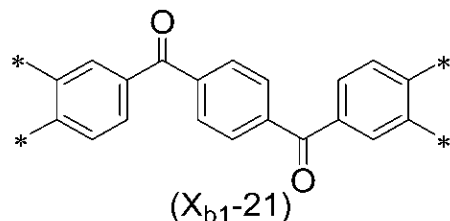
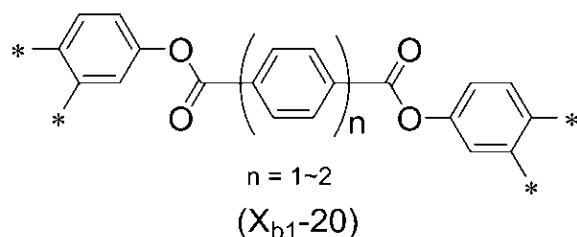
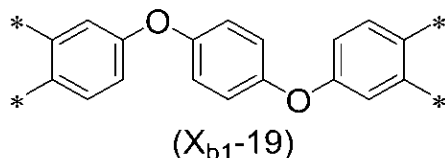
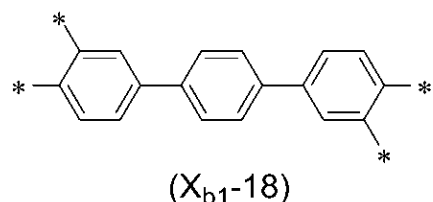
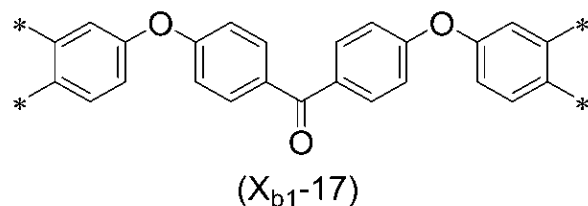
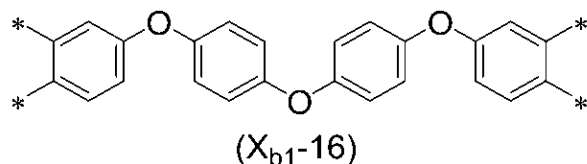
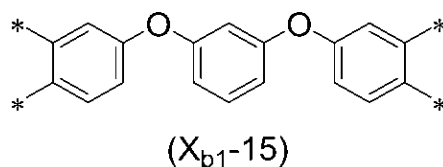
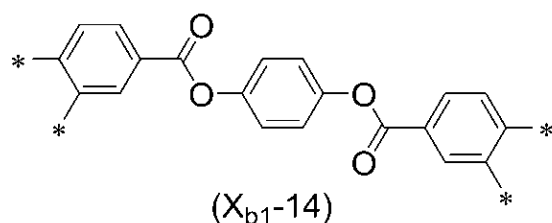
20

30

40

50

## 【化 1 9】



10

20

## 【0028】

ポリイミド前駆体 (A) は、本発明の効果を好適に得る観点から、構造単位 (a 1) をポリイミド前駆体 (A) が有する全構造単位の 10 ~ 100 モル % 含むことが好ましく、15 ~ 100 モル % 含むことがより好ましい。

30

ポリイミド前駆体 (A) は、本発明の効果を好適に得る観点から、上記式 (3) ~ (4) で表される 2 価の有機基を有する構造単位を、ポリイミド前駆体 (A) が有する全構造単位の 10 ~ 100 モル % 含むことが好ましく、15 ~ 100 モル % 含むことがより好ましい。

ポリイミド前駆体 (A) が構造単位 (a 1) 以外の構造単位を含む場合は、上記構造単位 (a 1) は、ポリイミド前駆体 (A) が有する全構造単位の 95 モル % 以下含むことが好ましく、90 モル % 以下含むことがより好ましい。

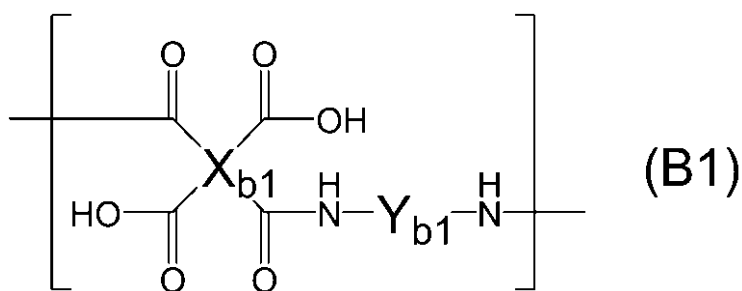
## 【0029】

< ポリイミド前駆体 (B) >

本発明の液晶配向剤に含有される重合体成分 (P 2) 及び (P 3) は、ポリイミド前駆体 (A) と異なる重合体であって、1 種以上の構造単位を有し、下記式 (B 1) で表される構造単位 (b 1) を有する、ポリイミド前駆体 (B) を含有する。尚、ポリイミド前駆体 (B) は 1 種類又は 2 種類以上の重合体を用いてもよい。また、ポリイミド前駆体 (B) は、1 種類の構造単位を有しても良く、又は 2 種類以上の異なる構造単位を有しても良く、又は 3 種類以上の異なる構造単位を有しても良く、又は 4 種類以上の異なる構造単位を有しても良い。

40

【化 2 0】



10

(式(B1)において、 $X_{b1}$ は炭素数6～30の芳香族基を有する4価の有機基を表し、 $X_{b1}$ と結合するカルボニル炭素の少なくとも一つは $X_{b1}$ の芳香族基と結合する。 $Y_{b1}$ は2価の有機基を表す。)

【0030】

上記式(B1)における $X_{b1}$ は、炭素数6～30の芳香族基を有する4価の有機基を表し、 $X_{b1}$ と結合するカルボニル炭素の少なくとも一つは $X_{b1}$ の芳香族基と結合する。より好ましくは、芳香環(ベンゼン環、ナフタレン環等)に結合する少なくとも1つのカルボキシ基を含めて4つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二無水物に由来する4価の有機基である。但し、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状炭化水素構造や脂環式構造を有していてもよい。

20

$X_{b1}$ の好ましい具体例として、芳香族テトラカルボン酸化合物に由来する4価の有機基が挙げられる。 $X_{b1}$ は好ましくは、上記式( $X_{b1}-a$ )～( $X_{b1}-c$ )のいずれかで表される4価の有機基であり、より好ましくは、上記式( $X_{b1}-1$ )～( $X_{b1}-21$ )のいずれかで表される4価の有機基であり、さらに好ましくは、上記式( $X_{b1}-1$ )～( $X_{b1}-13$ )のいずれかで表される4価の有機基である。より一層好ましいのは、上記式( $X_{b1}-1$ )～( $X_{b1}-7$ )からなる群から選ばれる4価の有機基である。

【0031】

上記 $Y_{b1}$ における2価の有機基としては、上記 $Y_{a1}$ で例示した2価の有機基が挙げられる。残留DC由来の残像が少ない観点から、ポリイミド前駆体(B)は、ウレア結合を有する2価の有機基；アミド結合を有する2価の有機基；窒素原子含有複素環、第二級アミノ基及び第三級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の窒素原子含有構造を有する2価の有機基；及びカルボキシ基を有する2価の有機基からなる群から選ばれる2価の有機基(これらを総称して特定の2価の有機基ともいう。)を有する構造単位を含む重合体であることが好ましい。

30

また、残留DC由来の残像が少ない観点から、ポリイミド前駆体(B)は、 $Y_{b1}$ が、上記特定の2価の有機基である構造単位を含む重合体であることが好ましい。

さらに、上記 $Y_{b1}$ における2価の有機基としては、本発明の効果を好適に得る観点から、上記式(3)～(4)で表される2価の有機基；3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3,4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテルからなる群から選ばれるジアミンから2つのアミノ基を除いた2価の有機基(これらを総称して特定の2価の有機基 $b2$ ともいう。)であることが好ましい。

40

【0032】

上記ウレア結合を有する2価の有機基としては、例えば、上記式(4)の $A_4$ が基「 $NH-C(=O)-NR-$ 」を有する、上記式(4)で表される2価の有機基が挙げられる。

上記アミド結合を有する2価の有機基としては、上記式(4)の $A_4$ がアミド結合を有する、上記式(4)で表される2価の有機基が挙げられる。

50

上記窒素原子含有複素環、第二級アミノ基及び第三級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の窒素原子含有構造を有する２価の有機基としては、２，６－ジアミノピリジン、３，４－ジアミノピリジン、２，４－ジアミノピリミジン、３，６－ジアミノカルバゾール、Ｎ－メチル－３，６－ジアミノカルバゾール、３，６－ジアミノアクリジン、Ｎ－エチル－３，６－ジアミノカルバゾール、Ｎ－フェニル－３，６－ジアミノカルバゾール、上記式（ $z-1$ ）～式（ $z-7$ ）で表される構造を有するジアミンなどの複素環含有ジアミン；４，４’－ジアミノジフェニルアミン、４，４’－ジアミノジフェニル－Ｎ－メチルアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）－ベンジジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジメチルベンジジン、若しくは、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジメチル－１，４－ベンゼンジアミンに代表されるジフェニルアミン構造を有するジアミン；からなる群から選ばれるジアミンから２つのアミノ基を除いた２価の有機基が挙げられる。

上記カルボキシ基を有する２価の有機基としては、２，４－ジアミノ安息香酸、２，５－ジアミノ安息香酸、３，５－ジアミノ安息香酸、４，４’－ジアミノビフェニル－３－カルボン酸、４，４’－ジアミノジフェニルメタン－３－カルボン酸、１，２－ビス（４－アミノフェニル）エタン－３－カルボン酸、４，４’－ジアミノビフェニル－３，３’－ジカルボン酸、４，４’－ジアミノビフェニル－２，２’－ジカルボン酸、３，３’－ジアミノビフェニル－４，４’－ジカルボン酸、３，３’－ジアミノビフェニル－２，４’－ジカルボン酸、４，４’－ジアミノジフェニルメタン－３，３’－ジカルボン酸、１，２－ビス（４－アミノフェニル）エタン－３，３’－ジカルボン酸、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル－３，３’－ジカルボン酸などのカルボキシ基を有するジアミンから２つのアミノ基を除いた２価の有機基が挙げられる。

#### 【００３３】

ポリイミド前駆体（Ｂ）は、残留ＤＣ由来の残像が少ない観点において、上記特定の２価の有機基を有する構造単位（より好ましくは、ジアミン由来の窒素原子に結合する上記特定の２価の有機基を有する構造単位である。）を、ポリイミド前駆体（Ｂ）に含まれる全構造単位の１モル％以上、好ましくは５モル％以上、より好ましくは１０モル％以上、更に好ましくは２０モル％以上含むことが好ましい。

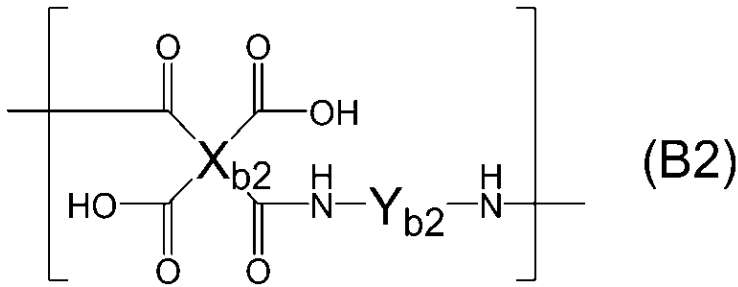
また、ポリイミド前駆体（Ｂ）は、残留ＤＣ由来の残像が少ない観点において、 $Y_{b1}$ が上記特定の２価の有機基である構造単位を、ポリイミド前駆体（Ｂ）に含まれる全構造単位の１モル％以上、好ましくは５モル％以上、より好ましくは１０モル％以上、更に好ましくは２０モル％以上含むことが好ましい。

さらに、ポリイミド前駆体（Ｂ）は、本発明の効果を好適に得る観点から、 $Y_{b1}$ が上記特定の２価の有機基**b2**である構造単位を、ポリイミド前駆体（Ｂ）に含まれる全構造単位の１モル％以上、好ましくは５モル％以上、より好ましくは１０モル％以上、更に好ましくは２０モル％以上含むことが好ましい。また、 $Y_{b1}$ が上記特定の２価の有機基**b2**である構造単位を、ポリイミド前駆体（Ｂ）に含まれる全構造単位の９５モル％以下、９０モル％以下、又は８０モル％以下であっても良い。

#### 【００３４】

上記ポリイミド前駆体（Ｂ）は、本発明の効果を好適に得る観点から、上記式（Ｂ１）で表される構造単位（ $b1$ ）とともに、更に、下記式（Ｂ２）で表される構造単位（ $b2$ ）を有するポリイミド前駆体であってもよい。

## 【化 2 1】



10

(式 (B 2) において、 $X_{b2}$  は非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物、又は脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する 4 価の有機基を表し、 $Y_{b2}$  は 2 価の有機基を表す。)

## 【0035】

なお、非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物は、鎖状炭化水素構造に結合する 4 つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二無水物である。但し、鎖状炭化水素構造のみで構成されている必要はなく、その一部に脂環式構造や芳香環構造を有していてもよい。

脂環式テトラカルボン酸二無水物は、脂環式構造に結合する少なくとも 1 つのカルボキシ基を含めて 4 つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二無水物である。但し、これら 4 つのカルボキシ基はいずれも芳香環には結合していない。また、脂環式構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状炭化水素構造や芳香環構造を有していてもよい。

20

## 【0036】

上記式 (B 2) における  $Y_{b2}$  の 2 価の有機基の具体例として、上記式 (B 1) における  $Y_{b1}$  の 2 価の有機基で例示した構造が好ましい態様を含めて挙げられる。

$X_{b2}$  は、本発明の効果を好適に得る観点から、好ましくは、上記式 (X - 1) ~ (X - 17)、又は (X a 1 - 1) ~ (X a 1 - 8) のいずれかで表される 4 価の有機基である。

## 【0037】

本発明の効果を好適に得る観点から、ポリイミド前駆体 (B) は、構造単位 (b 1) をポリイミド前駆体 (B) が有する全構造単位の 10 ~ 100 モル % 含むことが好ましく、15 ~ 100 モル % 含むことがより好ましい。

また、ポリイミド前駆体 (B) が構造単位 (b 1) 以外の構造単位を含む場合は、構造単位 (b 1) は、ポリイミド前駆体 (B) が有する全構造単位の 95 モル % 以下含むことが好ましく、90 モル % 以下含むことがより好ましい。

ポリイミド前駆体 (B) は、上記構造単位 (b 2) をポリイミド前駆体 (B) が有する全構造単位の 5 モル % 以上含むことが好ましく、10 モル % 以上含むことが好ましい。また、上記構造単位 (b 2) をポリイミド前駆体 (B) が有する全構造単位の 90 モル % 以下含むことが好ましく、85 モル % 以下含むことがより好ましい。

40

## 【0038】

上記重合体成分 (P) における、第一のポリイミド前駆体の含有量に対する第二のポリイミド前駆体の含有量の質量比率 (第一のポリイミド前駆体の含有量 / 第二のポリイミド前駆体の含有量) は、10 / 90 ~ 90 / 10 が好ましく、20 / 80 ~ 90 / 10 がより好ましく、20 / 80 ~ 80 / 20 が更に好ましい。

残留 DC 由来の残像が少ない観点において、ポリイミド前駆体 (A) の含有量に対するポリイミド前駆体 (B) の含有量の質量比率 (ポリイミド前駆体 (A) の含有量 / ポリイミド前駆体 (B) の含有量) は、10 / 90 ~ 90 / 10 が好ましく、20 / 80 ~ 90 / 10 がより好ましく、20 / 80 ~ 80 / 20 が更に好ましい。

## 【0039】

50



< ポリイミド前駆体 (A) 及びポリイミド前駆体 (B) の製造方法 >

本発明におけるポリイミド前駆体 (A) 及び (B) は、例えば、WO 2013 / 157586 号公報に記載されるような既知の方法で合成できる。

【0040】

具体的には、テトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分とを溶媒中で (縮重合) 反応させることにより得られる。溶媒としては、生成した重合体が溶解するものであれば特に限定されない。

【0041】

例えば、上記式 (A1) で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体 (A) を合成する場合、ジアミン成分としては、 $-NH-Y_{a1}-NH-$  の構造 ( $Y_{a1}$  は式 (A1) の  $Y_{a1}$  と同じ定義である。) を有するジアミンが使用され、また、テトラカルボン酸誘導体成分としては、上記式 ( $X_{a1}$ ) の構造 ( $X_{a1}$  は式 (A1) の  $X_{a1}$  と同じ定義である。) を有するテトラカルボン酸二無水物が使用される。

【0042】

ポリイミド前駆体の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの使用割合は、ジアミンのアミノ基 1 当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が 0.5 ~ 2 当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは 0.8 ~ 1.2 当量となる割合である。通常の重縮合反応と同様に、このテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基の当量が 1 当量に近いほど、生成するポリイミド前駆体の分子量は大きくなる。

ポリイミド前駆体の合成反応における反応温度は  $-20 \sim 150$  が好ましく、 $0 \sim 100$  がより好ましい。また、反応時間は 0.1 ~ 24 時間が好ましく、0.5 ~ 12 時間がより好ましい。

ポリイミド前駆体の合成反応は任意の濃度で行うことができるが、反応液におけるポリイミド前駆体の濃度は、好ましくは 1 ~ 50 質量%、より好ましくは 5 ~ 30 質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、溶媒を追加することもできる。

【0043】

ジアミン成分とテトラカルボン酸誘導体成分とを反応させる際の上記溶媒の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが挙げられる。また、重合体の溶媒溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、又は  $H_3C-CH(OH)-CH_2-O-D^1$  ( $D^1$  は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。)、 $HO-CH_2-CH_2-O-D^2$  ( $D^2$  は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。)、 $HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-D^3$  ( $D^3$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。) で示される溶媒を用いることができる。これら溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。

【0044】

上記  $H_3C-CH(OH)-CH_2-O-D^1$ 、 $HO-CH_2-CH_2-O-D^2$ 、 $HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-D^3$  で示される溶媒の具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられる。

【0045】

< 重合体の溶液粘度・分子量 >

本発明のポリイミド前駆体 (A)、及びポリイミド前駆体 (B) は、これを濃度 10 ~ 15 質量% の溶液としたときに、例えば、 $10 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  の溶液粘度を持つものが作業性の観点から好ましいが、特に限定されない。なお、上記重合体の溶液粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) は、当該重合体の良溶媒 (例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン等) を用いて調製した濃度 10 ~ 15 質量% の重合体溶液につき、E 型回転粘度

10

20

30

40

50

計を用いて 25 において測定した値である。

【0046】

上記ポリイミド前駆体(A)、及びポリイミド前駆体(B)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは1,000~500,000であり、より好ましくは2,000~300,000である。また、Mwと、GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)との比で表される分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは1.5以下であり、より好ましくは1.0以下である。この分子量範囲にあることが、本発明の効果を好適に得る観点から、好ましい。

【0047】

10

<末端封止剤>

本発明におけるポリイミド前駆体(A)、及びポリイミド前駆体(B)を合成するに際して、上記の如きテトラカルボン酸誘導体成分、及びジアミン成分とともに、適当な末端封止剤を用いて末端封止型の重合体としてもよい。末端封止型の重合体は、塗膜によって得られる液晶配向膜の膜硬度の向上や、シール剤と液晶配向膜の密着特性の向上という効果を有する。

【0048】

本発明におけるポリイミド前駆体(A)、ポリイミド前駆体(B)の末端の例としては、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基又はこれらの誘導体が挙げられる。アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基は通常縮合反応により得るか、又は以下の末端封止剤を用いて末端を封止することにより得ることができ、例えば、以下の末端封止剤を用いて、同様に得ることができる。

20

【0049】

末端封止剤としては、例えば、無水酢酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、3-(3-トリメトキシシリル)プロピル)-3,4-ジヒドロフラン-2,5-ジオン、4,5,6,7-テトラフルオロイソベンゾフラン-1,3-ジオン、4-エチルフタル酸無水物等の酸-無水物；二炭酸ジ-tert-ブチル、二炭酸ジアリル等の二炭酸ジエステル化合物；アクリロイルクロリド、メタクリロイルクロリド、ニコチン酸クロリド等のクロロカルボニル化合物；アニリン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン等のモノアミン化合物；エチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート及び2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等の不飽和結合を有するイソシアネート等のモノイソシアネート化合物；エチルイソチオシアネート、アリルイソチオシアネート等のイソチオシアネート化合物等を挙げることができる。

30

【0050】

末端封止剤の使用割合は、使用するジアミン成分の合計100モル部に対して、0.01~20モル部が好ましく、0.01~10モル部がより好ましい。

40

【0051】

<化合物(C)>

本発明の液晶配向剤は、分子内にヒドロキシ基を1~4つ有し、且つ、カルボキシ基を1~4つ有する炭素数1~20の脂肪族化合物(C<sub>H</sub>A)を含有する。尚、化合物(C<sub>H</sub>A)は1種類又は2種類以上の化合物を用いてもよい。

脂肪族化合物(C<sub>H</sub>A)は、鎖状化合物又は脂環式化合物を包含する化合物である。

鎖状化合物とは、環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された直鎖状化合物及び分岐状化合物を意味する。脂環式化合物とは、環構造として脂肪族環の構造を含み、芳香環構造を含まない化合物を意味する。脂環式化合物は、脂肪族環の構造のみで構成されていて

50

もよく、その一部に鎖状構造を有するものも含む。鎖状化合物及び脂環式化合物は、飽和化合物であってもよく、炭素 - 炭素結合の一部が二重結合または三重結合に置換された不飽和化合物であってもよい。

上記化合物 (C<sub>H</sub>A) の炭素数は、本発明の効果を好適に得る観点から、好ましくは 2 ~ 18 であり、2 ~ 10 であり、2 ~ 6 である。

上記化合物 (C<sub>H</sub>A) が有するカルボキシ基の数は、本発明の効果を好適に得る観点から、1 ~ 3 つがより好ましく、1 ~ 2 つがさらに好ましく、1 つが最も好ましい。

上記化合物 (C<sub>H</sub>A) の好ましい具体例として、例えば、炭素数 1 ~ 19 の脂肪族炭化水素の少なくとも 1 ~ 4 つの水素原子がヒドロキシ基で置換され、且つ、別の 1 ~ 4 つの水素原子がカルボキシ基で置換された化合物 (C<sub>1</sub>H<sub>A</sub>) ; 化合物 (C<sub>1</sub>H<sub>A</sub>) の異なる 2 個の炭素原子に結合する第 2 級炭素原子 (-CH<sub>2</sub>-) の一部がそれぞれ独立に -C(=O)-O-、又は -C(=O)- で置き換えられてなる化合物 (C<sub>2</sub>H<sub>A</sub>) ; 化合物 (C<sub>1</sub>H<sub>A</sub>) が有する炭素 - 炭素結合の間に -O- が挿入されてなる化合物 (C<sub>3</sub>H<sub>A</sub>-1)、又は化合物 (C<sub>2</sub>H<sub>A</sub>) が有するカルボニル炭素以外の炭素 - 炭素結合の間に -O- が挿入されてなる化合物 (C<sub>3</sub>H<sub>A</sub>-2) 等が挙げられる。但し、化合物 (C<sub>1</sub>H<sub>A</sub>)、化合物 (C<sub>2</sub>H<sub>A</sub>)、化合物 (C<sub>3</sub>H<sub>A</sub>-1) 及び化合物 (C<sub>3</sub>H<sub>A</sub>-2) の炭素数は、2 ~ 20 である。上記脂肪族炭化水素は、環状構造を含まない炭素数 1 ~ 19 の非環式脂肪族炭化水素であってもよく、環状構造を含む炭素数 3 ~ 19 の環式脂肪族炭化水素であってもよい。

#### 【0052】

上記ヒドロキシ基及びカルボキシ基が結合する炭素原子の少なくとも一つは、第一級炭素原子であってもよく、第二級炭素原子であってもよく、又は第三級炭素原子であってもよい。

#### 【0053】

上記化合物 (C<sub>H</sub>A) は、本発明の効果を好適に得る観点から、- ヒドロキシ酸、- ヒドロキシ酸、又はその両方に該当する化合物などが好ましい。

ここで、カルボキシ基が結合している炭素原子を基準炭素原子としたときに、ヒドロキシ基がこの基準炭素原子に結合している構造を有する化合物を - ヒドロキシ酸といい、ヒドロキシ基がこの基準炭素の隣の炭素原子に結合している構造を有する化合物を - ヒドロキシ酸という。尚、上記化合物 (C<sub>H</sub>A) は、- ヒドロキシ酸と - ヒドロキシ酸の両方の条件を満たす化合物を含む。上記 (C<sub>H</sub>A) がキラル化合物である場合、L 体、D 体、及び DL 体のいずれを用いてもよい。

上記化合物 (C<sub>H</sub>A) のより好ましい具体例として、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、- ヒドロキシ酪酸が挙げられる。特に、グリコール酸、乳酸が特に好ましい。

#### 【0054】

化合物 (C<sub>H</sub>A) の含有量の合計は、液晶配向剤中の全成分を 100 質量%とした場合、0.1 質量%以上で、且つ、11 質量%未満である。化合物 (C<sub>H</sub>A) の含有量の合計は、液晶配向剤中の全成分を 100 質量%とした場合、より好ましくは、0.2 質量%以上であり、更に好ましくは 0.3 質量%以上である。

また、液晶配向剤の (C) 成分以外の成分の合計質量が液晶配向剤の全質量に占める割合は、液晶配向剤中の全成分を 100 質量%とした場合、99.9 質量%以下であり、より好ましくは 99.8 質量%以下であり、さらに好ましくは 99.7 質量%以下である。さらに、液晶配向剤の (C) 成分以外の成分の合計質量が液晶配向剤の全質量に占める割合は、液晶配向剤中の全成分を 100 質量%とした場合、88 質量%より大きい。

#### 【0055】

本発明の液晶配向剤は、有機溶媒 (但し、(C) 成分を除く。) を含有する。有機溶媒の具体例としては、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチラクトアミド、N, N - ジメチルプロピオンアミド、テトラメチル尿素、N, N - ジエチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリ

ドン、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、N-(n-プロピル)-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-(n-ブチル)-2-ピロリドン、N-(tert-ブチル)-2-ピロリドン、N-(n-ペンチル)-2-ピロリドン、N-メトキシプロピル-2-ピロリドン、N-エトキシエチル-2-ピロリドン、N-メトキシブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン(これらを総称して「良溶媒」ともいう)が挙げられる。なかでも、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド又は $\gamma$ -ブチロラクトンが好ましい。良溶媒の含有量は、液晶配向剤中の全成分を100質量%とした場合、20質量%以上が好ましく、30質量%以上が好ましい。

10

#### 【0056】

また、液晶配向剤に含有される有機溶媒は、上記溶媒に加えて液晶配向剤を塗布する際の塗布性や塗膜の表面平滑性を向上させる溶媒(貧溶媒ともいう。)を併用した混合溶媒の使用が好ましい。貧溶媒の含有量は、液晶配向剤中の全成分を100質量%とした場合1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。

また、上記良溶媒及び貧溶媒の含有量の合計は、液晶配向剤中の全成分を100質量%とした場合、99.9質量%以下が好ましく、99.8質量%以下がより好ましく、99.7質量%以下が更に好ましい。

20

貧溶媒の種類及び含有量は、液晶配向剤の塗布装置、塗布条件、塗布環境等に応じて適宜選択される。上記貧溶媒の具体例を下記するが、これらに限定されない。

#### 【0057】

ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソブチルカルピノール(2,6-ジメチル-4-ヘプタノール)、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、3-エトキシブチルアセタート、1-メチルペンチルアセタート、2-エチルブチルアセタート、2-エチルヘキシルアセタート、エチレングリコールジアセタート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、1-(2-ブトキシエトキシ)-2-プロパノール、2-(2-ブトキシエトキシ)-1-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールジアセタート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセタート、ジエチレングリコールジアセタート、プロピレングリコールジアセタート、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸シクロヘキシル、酢酸4-メチル-2-ペンチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、乳酸n-ブチル、乳酸イソアミル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジイソブチルケトン(2,6-ジメチル-4-ヘプタノン)等を挙げることができる。

30

40

#### 【0058】

貧溶媒としては、なかでも、ジイソブチルカルピノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールジエチルエー

50

テル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールジメチルエーテル、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、又はジイソブチルケトンが好ましい。

【0059】

良溶媒と貧溶媒との好ましい溶媒の組み合わせとしては、N - メチル - 2 - ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとエチレングリコールモノブチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N - エチル - 2 - ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N - エチル - 2 - ピロリドンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、N - エチル - 2 - ピロリドンとプロピレングリコールジアセテート、N , N - ジメチルラクトアミドとジイソブチルケトン、N - メチル - 2 - ピロリドンと3 - エトキシプロピオン酸エチル、N - エチル - 2 - ピロリドンと3 - エトキシプロピオン酸エチル、N - エチル - 2 - ピロリドンと3 - エトキシプロピオン酸エチルとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと3 - エトキシプロピオン酸エチルとジエチレングリコールモノプロピルエーテル、N - エチル - 2 - ピロリドンと3 - エトキシプロピオン酸エチルとジエチレングリコールモノプロピルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、N - エチル - 2 - ピロリドンとジブロピレングリコールジメチルエーテル、N , N - ジメチルラクトアミドとエチレングリコールモノブチルエーテル、N , N - ジメチルラクトアミドとプロピレングリコールジアセテート、N - エチル - 2 - ピロリドンとジエチレングリコールジエチルエーテル、N - エチル - 2 - ピロリドンとジエチレングリコールモノエチルエーテルとブチルセロソルブアセテート、N - メチル - 2 - ピロリドンとジエチレングリコールモノメチルエーテルとブチルセロソルブアセテート、N , N - ジメチルラクトアミドとジエチレングリコールジエチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンとジエチレングリコールジエチルエーテル、N - エチル - 2 - ピロリドンとN - メチル - 2 - ピロリドンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、N - エチル - 2 - ピロリドンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンとジイソブチルケトン、N - メチル - 2 - ピロリドンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンとジブロピレングリコールモノメチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンとプロピレングリコールジアセテート、N - エチル - 2 - ピロリドンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンとジブロピレングリコールジメチルエーテル、 - ブチロラクトンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンとジイソブチルケトン、 - ブチロラクトンと4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンとプロピレングリコールジアセテート、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジイソブチルケトン、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジイソプロピルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジイソブチルカルピノール、N - メチル - 2 - ピロリドンと - ブチロラクトンとジブロピレングリコールジメチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジブロピレングリコールジメチルエーテル、N - エチル - 2 - ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジブロピレングリコールモノメチルエーテル、N - エチル - 2 - ピロリドンとジエチレングリコールジエチルエーテルとジブロピレングリコールモノメチルエーテル、N - エチル - 2 - ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとプロピレングリコールジアセテート、N - エチル - 2 - ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジイソブチルケトン、N - エチル - 2 - ピロリドンと

10

20

30

40

50

- ブチロラクトンとジイソブチルケトン、N - エチル - 2 - ピロリドンとN , N - ジメチルラクトアミドとジイソブチルケトン、N - メチル - 2 - ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテルとエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、 - ブチロラクトンとエチレングリコールモノブチルエーテルアセタートとジプロピレングリコールジメチルエーテル、N - エチル - 2 - ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテルアセタートとプロピレングリコールジメチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンと酢酸4 - メチル - 2 - ペンチルとエチレングリコールモノブチルエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドンとシクロヘキサノンとプロピレングリコールモノメチルエーテル等を挙げることができる。

#### 【0060】

10

液晶配向剤における固形分濃度（液晶配向剤の溶媒以外の成分の合計質量が液晶配向剤の全質量に占める割合）は、粘性、揮発性などを考慮して適宜に選択されるが、好ましくは1 ~ 10質量%の範囲である。均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点からは、1質量%以上が好ましく、溶液の保存安定性の点からは、10質量%以下が好ましい。特に好ましい固形分濃度は、2 ~ 8質量%である。

固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する際に用いる方法によって適宜選択してもよい。例えばスピンコート塗布を行う場合には、固形分濃度が1 . 5 ~ 4 . 5質量%であることが特に好ましい。印刷法による場合には、固形分濃度を3 ~ 9質量%とし、それにより溶液粘度を12 ~ 50 m P a · s とすることが特に好ましい。インクジェット法による場合には、固形分濃度を1 ~ 5質量%とし、それにより、溶液粘度を3 ~ 15 m P a · s とすることが特に好ましい。液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは10 ~ 50 であり、より好ましくは20 ~ 30 である。

20

液晶配向剤中の重合体成分の濃度は、形成させようとする塗膜の厚みの設定によって適宜変更することができる。均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から、液晶配向剤中の重合体成分の濃度（重合体の合計濃度）は、1質量%以上が好ましく、溶液の保存安定性の点からは、10質量%以下が好ましい。特に好ましい重合体の濃度は、2 ~ 8質量%である。

液晶配向剤中の重合体成分（P）の含有量（重合体成分（P）を構成する重合体の合計量）は、本開示の効果を好適に得る観点から、液晶配向剤に含まれる重合体成分の合計100質量部に対して、好ましくは10質量部以上であり、より好ましくは20質量部以上であり、更に好ましくは50質量部以上である。

30

液晶配向剤が後述するその他の重合体を含む場合、重合体成分（P）の含有量は、液晶配向剤に含まれる重合体の合計100質量部に対して、99 . 9質量部以下が好ましく、99質量部以下がより好ましい。

#### 【0061】

本発明の液晶配向剤は、その他、必要に応じて上記以外の成分を含有していてもよい。当該成分としては、例えば、ポリイミド前駆体（A）及び（B）以外のその他の重合体；エポキシ基、イソシアネート基、オキセタニル基、シクロカーボネート基、ブロックイソシアネート基、ヒドロキシ基及びアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する架橋性化合物（但し、上記化合物（C<sub>H</sub>A）を除く。）、並びに重合性不飽和基を有する架橋性化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物；官能性シラン化合物；金属キレート化合物；硬化促進剤；界面活性剤；酸化防止剤；増感剤；防腐剤；液晶配向膜の誘電率や電気抵抗を調整するための化合物；イミド化を促進するための化合物、などが挙げられる。

40

#### 【0062】

その他の重合体の具体例を挙げると、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリオルガノシロキサン、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ（スチレン - マレイン酸無水物）共重合体、ポリ（イソブチレン - マレイン酸無水物）共重合体、ポリ（ビニルエーテル - マレイン酸無水物）共重合体、ポリ（スチレン - フェニルマレイミド）誘導体、ポリ（メタ）アクリレートからなる

50

群から選ばれる重合体等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

ポリ（スチレン - マレイン酸無水物）共重合体の具体例としては、SMA 1 0 0 0、2 0 0 0、3 0 0 0（C r a y V a l l e y 社製）、G S M 3 0 1（岐阜セラック製造所社製）等が挙げられ、ポリ（イソブチレン - マレイン酸無水物）共重合体の具体例としては、イソバン - 6 0 0（クラレ社製）が挙げられ、ポリ（ビニルエーテル - マレイン酸無水物）共重合体の具体例としては、G a n t r e z A N - 1 3 9（メチルビニルエーテル無水マレイン酸樹脂、アシュランド社製）が挙げられる。その他の重合体は、一種を単独で使用してもよく、また二種以上を組み合わせて使用してもよい。その他の重合体の含有割合は、液晶配向剤中に含まれる重合体の合計 1 0 0 質量部に対して、9 0 質量部以下が好ましく、8 0 質量部以下がより好ましい。また、その他の重合体の含有割合は、液晶配向剤中に含まれる重合体の合計 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 質量部以上が好ましく、1 質量部以上がより好ましい。

【 0 0 6 4 】

上記架橋性化合物の好ましい具体例としては、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、ジブロモ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、エピコート 8 2 8（三菱ケミカル社製）などのビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エピコート 8 0 7（三菱ケミカル社製）などのビスフェノール F 型エポキシ樹脂、Y X - 8 0 0 0（三菱ケミカル社製）などの水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、Y X 6 9 5 4 B H 3 0（三菱ケミカル社製）などのビフェニル骨格含有エポキシ樹脂、E P P N - 2 0 1（日本化薬社製）などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂、E O C N - 1 0 2 S（日本化薬社製）などの（o, m, p - ）クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、T E P I C（日産化学社製）などのトリグリシジルイソシアヌレート、セロキサイド 2 0 2 1 P（ダイセル社製）などの脂環式エポキシ樹脂、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシリレンジアミン、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、又は 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に代表される第三級窒素原子を含有する化合物、テトラキス（グリシジルオキシメチル）メタンなどのオキシラニル基を 2 つ以上有する化合物；W O 2 0 1 1 / 1 3 2 7 5 1 号公報の段落 [ 0 1 7 0 ] ~ [ 0 1 7 5 ] に記載のオキセタニル基を 2 つ以上有する化合物；コロネート A P ステープル M、コロネート 2 5 0 3、2 5 1 5、2 5 0 7、2 5 1 3、2 5 5 5、ミリオネート M S - 5 0（以上、東ソー社製）、タケネート B - 8 3 0、B - 8 1 5 N、B - 8 2 0 N S U、B - 8 4 2 N、B - 8 4 6 N、B - 8 7 0 N、B - 8 7 4 N、B - 8 8 2 N（以上、三井化学社製）等のブロックイソシアネート基を有する化合物；2, 2' - ビス（2 - オキサゾリン）、2, 2' - ビス（4 - メチル - 2 - オキサゾリン）、2, 2' - ビス（5 - メチル - 2 - オキサゾリン）、1, 2, 4 - トリス（2 - オキサゾリニル） - ベンゼン、エポクロス（日本触媒社製）のようなオキサゾリン基を有する化合物；W O 2 0 1 1 / 1 5 5 5 7 7 号公報の段落 [ 0 0 2 5 ] ~ [ 0 0 3 0 ]、[ 0 0 3 2 ] に記載のシクロカーボネート基を有する化合物；N, N, N', N' - テトラキス（2 - ヒドロキシエチル）アジポアミド、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、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメトキシフェニル）プロパン、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） - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンなどのヒドロキシ基やアルコキシ基を有する化合物；グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート（1, 2 - , 1, 3 - 体混合物）、グリセリントリス（メタ）アクリレート、グリセリン 1, 3 - ジグリセロラートジ（メタ）アクリレート、ペンタエリストールトリ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリ

エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートで示される化合物が挙げられる。上記架橋性化合物の含有量は液晶配向剤に含まれる重合体成分100質量部に対して0.1~30質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~20質量部である。

#### 【0065】

上記誘電率や電気抵抗を調整するための化合物としては、3-ピコリルアミンなどの窒素原子含有芳香族複素環を有するモノアミンが挙げられる。窒素原子含有芳香族複素環を有するモノアミンの含有量は液晶配向剤に含まれる重合体成分100質量部に対して0.1~30質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~20質量部である。

10

#### 【0066】

上記官能性シラン化合物の好ましい具体例としては、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、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、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メチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。官能性シラン化合物の含有量は、液晶配向剤に含まれる重合体成分100質量部に対して0.1~30質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~20質量部である。

20

#### 【0067】

上記イミド化を促進するための化合物としては、塩基性の部位(例：第一級アミノ基、脂肪族ヘテロ環(例：ピロリジン骨格)、芳香族ヘテロ環(例：イミダゾール環、インドール環)、又はグアニジノ基等)を有する化合物(但し、上記架橋性化合物及び密着助剤は除く。)、又は、焼成時に上記塩基性の部位が発生する化合物が好ましい。より好ましくは、焼成時に上記塩基性の部位が発生する化合物であり、好ましい具体例を挙げると、アミノ酸が有する塩基性の部位の一部又は全てが保護されたアミノ酸が挙げられる。上記アミノ酸が有する塩基性の部位の保護基としては、Boc基などのカルバメート系保護基が挙げられる。上記アミノ酸の具体例としては、グリシン、アラニン、システイン、メチオニン、アスパラギン、グルタミン、バリン、ロイシン、フェニルアラニン、チロシン、トリプトファン、プロリン、ヒドロキシプロリン、アルギニン、ヒスチジン、リシン、オルニチンが挙げられる。イミド化を促進するための化合物のより好ましい具体例を挙げると、N-(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-ヒスチジンが挙げられる。本発明の液晶配向剤に含有される上記イミド化を促進するための化合物の含有量は、液晶配向剤に含まれる重合体成分100質量部に対して、0.1~30質量部が好ましく、より好ましくは0.1~20質量部、さらに好ましくは5~20質量部である。

30

40

#### 【0068】

(液晶配向膜及び液晶表示素子)

本発明に係る液晶表示素子は、上記液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を具備する。

50



本発明の液晶配向膜は、例えば、以下の工程（１）～（２）を含む方法、工程（１）～（３）を含む方法により製造することができる。

液晶表示素子の動作モードは特に限定せず、例えば、ＴＮ方式、ＳＴＮ方式、垂直配向方式（ＶＡ－ＭＶＡ方式、ＶＡ－ＰＶＡ方式などを含む。）、面内スイッチング方式（ＩＰＳ方式、ＦＦＳ方式）、光学補償バンド方式（ＯＣＢ方式）など種々の動作モードに適用することができる。

【００６９】

本発明の液晶表示素子は、例えば、以下の工程（１）～（４）を含む方法、工程（１）～（２）及び（４）を含む方法、工程（１）～（３）、（４－２）及び（４－４）を含む方法、又は工程（１）～（３）、（４－３）及び（４－４）を含む方法により製造することが

10

できる。また、本発明の液晶表示素子の一つの態様は、以下の工程（１）～（２）、又は、工程（１）～（３）を含む、液晶配向膜の製造方法により形成された液晶配向膜を具備する液晶表示素子である。

【００７０】

<工程（１）：液晶配向剤を基板上に塗布する工程>

工程（１）は、液晶配向剤を基板上に塗布する工程である。工程（１）の具体例は以下のとおりである。

パターンニングされた透明導電膜が設けられている基板の一面に、液晶配向剤を、例えばロールコーター法、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などの適宜の塗布方法により塗布する。ここで基板の材質としては、透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス、窒化珪素とともに、アクリル、ポリカーボネート等のプラスチック等を用いることもできる。また、反射型の液晶表示素子では、片側の基板のみになれば、シリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極にはアルミニウム等の光を反射する材料も使用できる。また、ＩＰＳ方式又はＦＦＳ方式の液晶表示素子を製造する場合には、

20

歯型にパターンニングされた透明導電膜又は金属膜からなる電極が設けられている基板と、電極が設けられていない対向基板とを用いる。

ＩＰＳ方式の液晶表示素子において使用される歯電極基板であるＩＰＳ基板は、例えば、基材と、基材上に形成され、歯状に配置された複数の線状電極と、基材上に線状電極を覆うように形成された液晶配向膜とを有する。

30

なお、ＦＦＳ方式の液晶表示素子において使用される歯電極基板であるＦＦＳ基板は、例えば、基材と、基材上に形成された面電極と、面電極上に形成された絶縁膜と、絶縁膜上に形成され、歯状に配置された複数の線状電極と、絶縁膜上に線状電極を覆うように形成された液晶配向膜とを有する。

【００７１】

液晶配向剤を基板に塗布し、成膜する方法としては、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット法、又はスプレー法等が挙げられる。なかでも、インクジェット法による塗布、成膜法が好適に使用できる。

【００７２】

<工程（２）：塗布した液晶配向剤を焼成する工程>

40

工程（２）は、基板上に塗布した液晶配向剤を焼成し、膜を形成する工程である。工程（２）の具体例は以下のとおりである。

工程（１）において液晶配向剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープン又はＩＲ（赤外線）型オープンなどの加熱手段により、溶媒を蒸発させたり、ポリアミク酸に代表されるポリイミド前駆体の熱イミド化を行ったりすることができる。液晶配向剤を塗布した後の乾燥、焼成工程は、任意の温度と時間を選択することができ、複数回行ってよい。液晶配向剤を焼成する温度としては、例えば４０～１８０で行うことができる。プロセスを短縮する観点で、４０～１５０で行ってもよい。焼成時間としては特に限定されないが、１～１０分又は、１～５分が挙げられる。ポリアミク酸に代表されるポリイミド前駆体の熱イミド化を行う場合には、上記工程の後、例えば１５０～

50

300、又は150～250で焼成する工程を追加してもよい。焼成時間としては特に限定されないが、5～40分、又は、5～30分の焼成時間が挙げられる。

焼成後の膜状物の膜厚は、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、5～300nmが好ましく、10～200nmがより好ましい。

#### 【0073】

<工程(3)：工程(2)で得られた膜に配向処理する工程>

工程(3)は、場合により、工程(2)で得られた膜に配向処理する工程である。即ち、IPS方式又はFFS方式等の水平配向方式の液晶表示素子では該塗膜に対し配向能付与処理を行う。一方、VA方式又はPSA方式等の垂直配向方式の液晶表示素子では、形成した塗膜をそのまま液晶配向膜として使用することができるが、該塗膜に対し配向能付与処理を施してもよい。液晶配向膜の配向処理方法としては、ラビング配向処理法、光配向処理法が挙げられる。光配向処理法としては、上記膜状物の表面に、好ましくは一定方向に偏光された放射線を照射し、好ましくは、加熱処理を行い、液晶配向性(液晶配向能ともいう)を付与する方法が挙げられる。放射線としては、100～800nmの波長を有する紫外線又は可視光線を用いることができる。なかでも、好ましくは100～400nm、より好ましくは、200～400nmの波長を有する紫外線である。

#### 【0074】

上記放射線の照射量は、1～10,000mJ/cm<sup>2</sup>が好ましく、なかでも、100～5,000mJ/cm<sup>2</sup>がより好ましい。また、放射線を照射する場合、液晶配向性を改善するために、上記膜状物を有する基板を、50～250で加熱しながら照射してもよい。このようにして作製した上記液晶配向膜は、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。

照射光の光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、Deep UVランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ、エキシマレーザー(例えば、KrFエキシマレーザー)、蛍光ランプ、LEDランプ、ハロゲンランプ(例えば、ナトリウムランプ)、マイクロウェーブ励起無電極ランプなどを使用することができる。

また、照射光として偏光状態の光を用いた場合、偏光光の消光比が高いほどより高い異方性を付与できることから、例えば、紫外線の場合には、偏光紫外線の消光比は10：1以上がより好ましく、20：1以上が更に好ましい。

#### 【0075】

更に、上記の方法で、偏光された放射線を照射した塗膜やラビング配向処理を行った塗膜に、水や溶媒を用いて、接触処理してもよい。また、上記配向処理を行った膜は、接触処理を行わず、加熱処理を行っても良い。さらに、上記接触処理を行った膜に更に加熱処理を行ってもよい。

#### 【0076】

上記接触処理に使用する溶媒としては、放射線の照射によって膜状物から生成した分解物を溶解する溶媒であれば、特に限定されるものではない。具体例としては、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、酢酸シクロヘキシル等が挙げられる。溶媒は、1種類でも、2種類以上組み合わせてもよい。

#### 【0077】

上記の放射線を照射した塗膜、又は接触処理を行った膜に対する加熱処理の温度は、50～300がより好ましく、120～300がより好ましく、150～300がさらに好ましく、150～250が最も好ましい。加熱処理の時間としては、それぞれ1～30分とすることが好ましい。

#### 【0078】

<工程(4)：液晶セルを作製する工程>

上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、対向配置した2枚の基板間に液晶を配置する。具体的には以下の2つの方法が挙げられる。

第一の方法は、先ず、それぞれの液晶配向膜が対向するように間隙（セルギャップ）を介して2枚の基板を対向配置する。次いで、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶組成物を注入充填して膜面に接触した後、注入孔を封止する。

【0079】

また、第二の方法は、ODF（One Drop Fill）方式と呼ばれる手法である。液晶配向膜を形成した2枚の基板のうちの一方の基板上の所定の場所に、例えば紫外光硬化性のシール剤を塗布し、更に液晶配向膜面上の所定の数箇所に液晶組成物を滴下する。その後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせて液晶組成物を基板の全面に押し広げて膜面に接触させる。次いで、基板の全面に紫外光を照射してシール剤を硬化する。いずれの方法による場合でも、更に、用いた液晶組成物が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、液晶充填時の流動配向を除去することが望ましい。

なお、塗膜に対してラビング配向処理を行った場合には、2枚の基板は、各塗膜におけるラビング方向が互いに所定の角度、例えば直交又は逆平行となるように対向配置される。

シール剤としては、例えば硬化剤及びスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂等を用いることができる。

上記液晶組成物としては、特に制限はなく、少なくとも一種の液晶化合物（液晶分子）を含む組成物であって、ネマチック相を呈する液晶組成物（以下、ネマチック液晶ともいう。）、スメクチック相を呈する液晶、又はコレステリック相を呈する液晶組成物を挙げることができ、そのなかでもネマチック液晶が好ましい。また、誘電率異方性が正または負の各種の液晶組成物を用いることができる。なお、以下では、誘電率異方性が正の液晶組成物を、ポジ型液晶ともいい、誘電率異方性が負の液晶組成物を、ネガ型液晶ともいう。

上記液晶組成物は、フッ素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、フッ素原子含有基（例えば、トリフルオロメチル基）、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、イソチオシアネート基、複素環、シクロアルカン、シクロアルケン、ステロイド骨格、ベンゼン環、又はナフタレン環を有する液晶化合物を含んでもよく、分子内に液晶性を発現する剛直な部位（メソゲン骨格）を2つ以上有する化合物（例えば、剛直な二つのビフェニル構造、又はターフェニル構造がアルキル基で連結されたバイメソゲン化合物）を含んでもよい。

また、上記液晶組成物は、液晶配向性を向上させる観点から、添加物をさらに含有してもよい。このような添加物は、重合性基（（メタ）アクリロイル基、等）を有する化合物などの光重合性モノマー；光学活性な化合物（例：メルク（株）社製のS-811など）；酸化防止剤；紫外線吸収剤；色素；消泡剤；重合開始剤；又は重合禁止剤などが挙げられる。

ポジ型液晶としては、メルク社製のZLI-2293、ZLI-4792、MLC-2003、MLC-2041、MLC-3019、又はMLC-7081などが挙げられる。

ネガ型液晶としては、例えばメルク社製のMLC-6608、MLC-6609、MLC-6610、MLC-7026、又はMLC-7026-100などが挙げられる。

また、重合性基を有する化合物を含有する液晶として、メルク社製のMLC-3023が挙げられる。

【0080】

本発明の液晶配向剤は、電極を備えた一对の基板の間に液晶層を有してなり、一对の基板の間に活性エネルギー線及び熱の少なくとも一方により重合する重合性化合物を含む液晶組成物を配置し、電極間に電圧を印加しつつ、活性エネルギー線の照射及び加熱の少な

10

20

30

40

50

くとも一方により、重合性化合物を重合させる工程を経て製造される液晶表示素子（P S A方式の液晶表示素子）にも好ましく用いられる。

また、本発明の液晶配向剤は、電極を備えた一对の基板の間に液晶層を有してなり、上記一对の基板の間に活性エネルギー線及び熱の少なくとも一方により重合する重合性基を含む液晶配向膜を配置し、電極間に電圧を印加する工程を経て製造される液晶表示素子（S C - P V A方式の液晶表示素子）にも好ましく用いられる。

#### 【0081】

<工程（4 - 2）：P S A方式の液晶表示素子の場合>

重合性化合物を含有する液晶組成物を注入又は滴下する点以外は上記（4）と同様に実施される。重合性化合物としては、例えばアクリレート基やメタクリレート基などの重合性不飽和基を分子内に1個以上有する重合性化合物を挙げることができる。

#### 【0082】

<工程（4 - 3）：S C - P V A方式の液晶表示素子の場合>

上記（4）と同様にした後、後述する紫外線を照射する工程を経て液晶表示素子を製造する方法を採用してもよい。この方法によれば、上記P S A方式の液晶表示素子を製造する場合と同様に、少ない光照射量で応答速度に優れた液晶表示素子を得ることができる。重合性基を有する化合物は、上記重合性不飽和基を分子内に1個以上有する化合物であってもよく、その含有量は、液晶配向剤に含有される重合体成分100質量部に対して0.1～30質量部であることが好ましく、より好ましくは1～20質量部である。また、上記重合性基は液晶配向剤に用いる重合体が有していてもよく、このような重合体としては、例えば上記光重合性基を末端に有するジアミンを含むジアミン成分を反応に用いて得られる重合体が挙げられる。

#### 【0083】

<工程（4 - 4）：紫外線を照射する工程>

上記（4 - 2）又は（4 - 3）で得られた一对の基板の有する導電膜間に電圧を印加した状態で液晶セルに光照射する。ここで印加する電圧は、例えば5～50Vの直流又は交流とすることができる。また、照射する光としては、例えば150～800nmの波長の光を含む紫外線及び可視光線を用いることができるが、300～400nmの波長の光を含む紫外線が好ましい。照射光の光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマレーザーなどを使用することができる。光の照射量は、好ましくは1,000～200,000 J/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは1,000～100,000 J/m<sup>2</sup>である。

#### 【0084】

そして、必要に応じて液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせるにより液晶表示素子を得ることができる。液晶セルの外表面に貼り合わされる偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と称される偏光フィルムを酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板又はH膜そのものからなる偏光板を挙げることができる。

#### 【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。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。

#### 【0086】

（溶媒）

NMP：N - メチル - 2 - ピロリドン

B C S：ブチルセロソルブ

#### 【0087】

（テトラカルボン酸二無水物）

（A D A - 1）～（A D A - 6）：それぞれ、下記式（A D A - 1）～（A D A - 6）で表される化合物

10

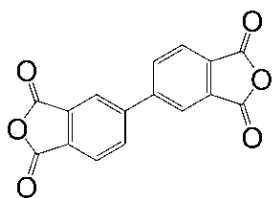
20

30

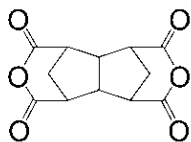
40

50

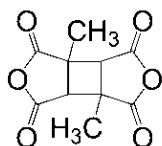
## 【化 2 2】



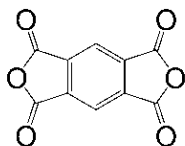
(ADA-1)



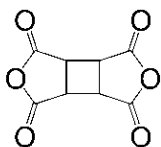
(ADA-2)



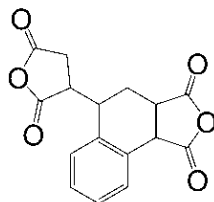
(ADA-3)



(ADA-4)



(ADA-5)



(ADA-6)

10

## 【 0 0 8 8 】

(ジアミン)

(DA-1) ~ (DA-12) : それぞれ、下記式 (DA-1) ~ (DA-12) で表  
される化合物

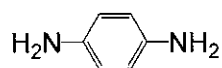
20

30

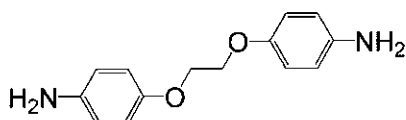
40

50

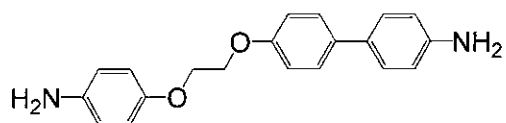
## 【化 2 3】



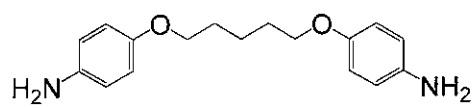
(DA-1)



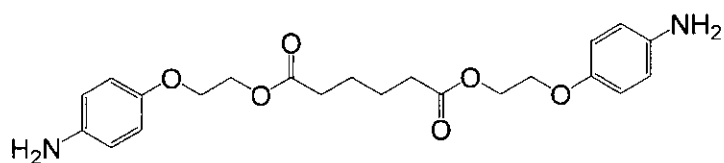
(DA-2)



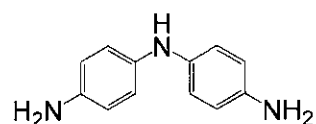
(DA-3)



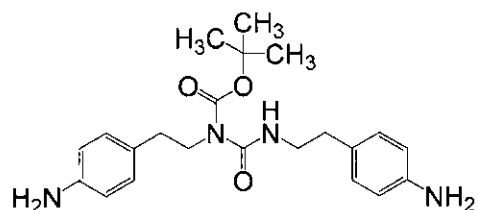
(DA-4)



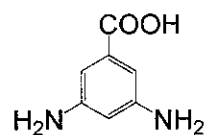
(DA-5)



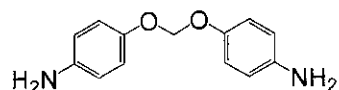
(DA-6)



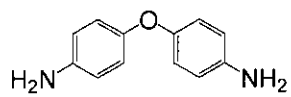
(DA-7)



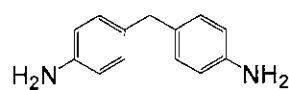
(DA-8)



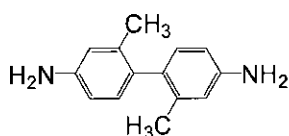
(DA-9)



(DA-10)



(DA-11)



(DA-12)

## 【 0 0 8 9 】

( 添 加 剤 )

A D - 1 : 下 記 式 ( A D - 1 ) で 表 さ れ る 化 合 物

添 加 剤 A : N - ( 9 - フ ル オ レ ニ ル メ ト キ シ カ ル ボ ニ ル ) - N - ( t e r t -  
ブ ト キ シ カ ル ボ ニ ル ) - L - ヒ ス チ ジ ン

添 加 剤 B : 3 - グ リ シ ド キ シ プ ロ ピ ル メ チ ル ジ エ ト キ シ シ ラ ン

10

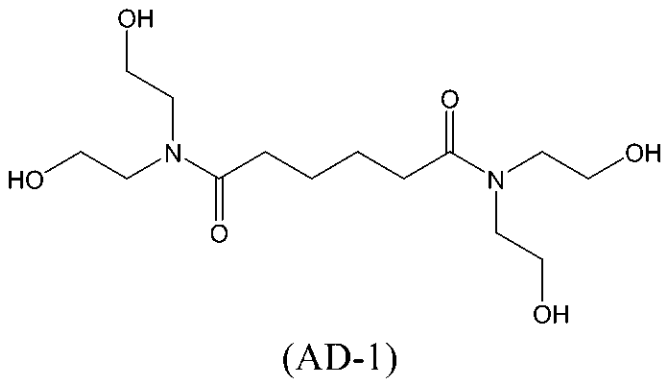
20

30

40

50

## 【化 2 4】



10

## 【0090】

## [ 粘度の測定 ]

合成例において、ポリアミック酸溶液の粘度は、E 型粘度計 T V E - 2 2 H ( 東機産業社製 ) を用い、サンプル量 1 . 1 m L 、コーンロータ T E - 1 ( 1 ° 3 4 ' 、 R 2 4 ) 、温度 2 5 で測定した。

## 【0091】

## ( ジアミンの合成 )

## 【0092】

下記モノマー合成例 1 における生成物は  $^1\text{H}$  - N M R 分析により同定した。分析条件は下記のとおりである。

装置 : B R U K E R A D V A N C E I I I - 5 0 0 M H z

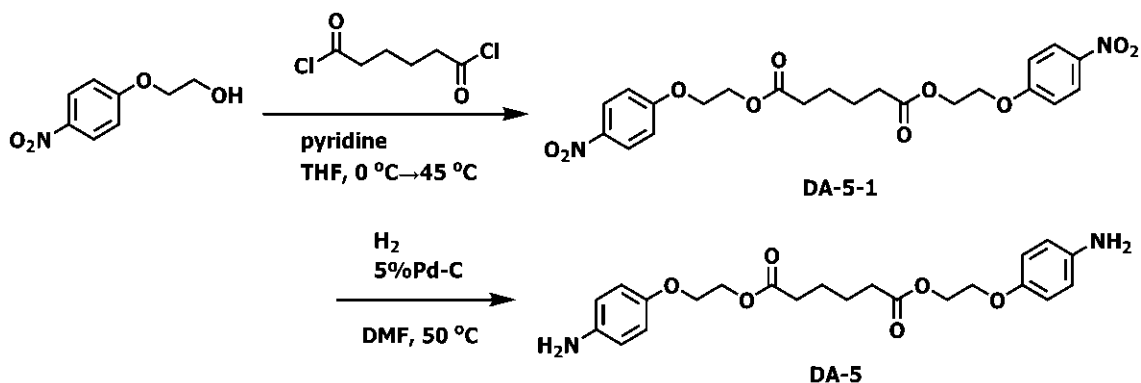
測定溶媒 : 重水素化ジメチルスルホキシド ( D M S O - d <sub>6</sub> )

基準物質 : テトラメチルシラン ( T M S ) ( 0 . 0 p p m f o r  $^1\text{H}$  )

## 【0093】

< モノマー合成例 1 : D A - 5 の合成 >

## 【化 2 5】



30

## 【0094】

2 - ( 4 - ニトロフェノキシ ) エタノール ( 3 0 . 0 g , 0 . 1 6 4 m o l ) に対し、T H F ( テトラヒドロフラン、1 2 0 g ) 及びピリジン ( 1 4 . 0 g , 0 . 1 7 7 m o l ) を仕込み、氷浴 ( 0 ) で冷却しながら撹拌した。得られた溶液中に、T H F ( 6 0 g ) に溶解させたアジピン酸ジクロリド ( 1 7 . 0 g , 0 . 0 9 2 9 m o l ) を滴下し、滴下終了後、室温 ( 2 5 ) で 2 0 分間撹拌し、その後 4 5 で 1 8 時間撹拌した。反応終了後、室温 ( 2 5 ) へ冷却し、水 ( 5 4 0 g ) を加えて結晶を析出させた。濾過により得られた結晶を乾燥させ、粗結晶 ( 3 9 g ) を得た。粗結晶に T H F ( 3 0 0 g ) を加え 7 0 で加熱撹拌し、氷浴 ( 0 ) で冷却しながらメタノール ( 4 0 0 g ) を加えて再結晶させた。これを濾過し、得られた結晶を乾燥させ、D A - 5 - 1 を得た ( 収量 : 3 4 . 0 g , 0 . 0 7 1 3 m o l , 収率 8 8 % ) 。

40

50

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz) in DMSO- $d_6$ : (ppm) = 8.19 (d,  $J$  = 9.5 Hz, 4H), 7.16 (d,  $J$  = 9.5 Hz, 4H), 4.37 (q, 4H), 4.34 (q, 4H), 2.33 (t, 4H), 1.54 - 1.51 (m, 4H).  
【0095】

上記で得られたDA-5-1 (29.0 g, 0.0609 mol) に対し、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド、290 g) を加え窒素置換した後、カーボン担持パラジウム (5% Pdカーボン粉末 (含水晶) Kタイプ、エヌ・イー・ケムキャット社製) (2.32 g) を加え再度窒素置換し、水素テドラバッグを取り付け、50 で18時間加熱撹拌した。反応終了後、メンブレンフィルターに通してカーボン担持パラジウムを除去後、濾液に水 (1000 g) を加えて撹拌し結晶を析出させた。これを濾過し、粗結晶 (24 g) を得た。粗結晶にTHF (92 g) を加え50 で加熱撹拌してスラリー洗浄し、次いで氷浴 (0 ) で冷却後、濾過し、得られた結晶を乾燥させ、結晶 (22 g) を得た。得られた結晶にDMF (66 g) を加え50 で加熱撹拌し、次いで氷浴 (0 ) で冷却後、アセトニトリル (88 g) を加えて再結晶させた。これを濾過し、得られた結晶を乾燥させ、DA-5を得た (収量: 17.0 g, 0.0408 mol, 収率67%)。

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz) in DMSO- $d_6$ : (ppm) = 6.65 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 4H), 6.49 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 4H), 4.60 (s, 4H), 4.26 (t, 4H), 4.01 (t, 4H), 2.33 (t, 4H), 1.56 - 1.53 (m, 4H)。

【0096】

(重合体の合成)

<合成例1>

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの500 mL四つ口フラスコに、DA-1を2.16 g (20.0 mmol)、DA-2を7.33 g (30.0 mmol)、DA-3を9.61 g (30.0 mmol)、DA-7を7.97 g (20.0 mmol) を取り、NMPを311.3 g加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらADA-3を20.85 g (93.0 mmol) 添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを40.1 g加え、40 下で24時間撹拌してポリアミック酸溶液 (PAA-1) を得た。このポリアミック酸の粘度は、405 mPa・sであった。

【0097】

<合成例2>

撹拌装置付き及び窒素導入管付きの200 mL四つ口フラスコに、DA-6を6.38 g (32.0 mmol)、DA-8を1.22 g (8.0 mmol) を取り、NMPを110.1 g加えて、窒素を送りながら撹拌し溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながら、ADA-1を11.18 g (38.0 mmol) 添加し、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを27.5 g加え、25 下で24時間撹拌してポリアミック酸溶液 (PAA-2) を得た。このポリアミック酸の粘度は、398 mPa・sであった。

【0098】

<合成例3>

撹拌装置及び窒素導入管付きの100 mLの四つ口フラスコに、DA-4を3.44 g (12.0 mmol)、DA-5を1.25 g (3.0 mmol) 量り取り、NMPを45.8 g加え、窒素を送りながら撹拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で撹拌しながら、ADA-3を3.13 g (14.0 mmol) 添加し、さらにNMPを11.5 g加え、窒素雰囲気下40 で24時間撹拌してポリアミック酸溶液 (PAA-3) を得た。このポリアミック酸の粘度は、320 mPa・sであった。

【0099】

<合成例4>

撹拌装置及び窒素導入管付きの100 mLのナスフラスコに、DA-6を3.19 g (16.0 mmol)、DA-8を0.61 g (4.00 mmol) 量り取り、NMPを3

10

20

30

40

50



3.3 g 加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、ADA-2を1.25 g (5.0 mmol) 添加し、さらにNMPを3.7 g 加え、窒素雰囲気下50 で2時間攪拌した。さらに、NMPを32.0 g 加え、次いで、ADA-1を5.41 g (18.4 mmol) 添加し、さらにNMPを7.7 g 加え、窒素雰囲気下70 で12時間攪拌してポリアミック酸溶液(PAA-4)を得た。このポリアミック酸の粘度は、320 mPa・sであった。

【0100】

<合成例5>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの2000 ml 四つ口フラスコにDA-9 (13.7 g, 59.3 mmol) を入れ、NMP 153.3 g を加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらADA-1 (16.6 g, 56.5 mmol) を添加し、更にNMPを17.0 g 加え、窒素雰囲気下40 で24時間攪拌してポリアミック酸溶液(PAA-5)を得た。このポリアミック酸溶液の25 における粘度は504 mPa・sであった。

【0101】

<合成例6>

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの1000 ml 四つ口フラスコに、DA-10を1.85 g (9.23 mmol) 及びDA-8を2.10 g (13.82 mmol) を量り取り、NMP 39.7 g を加えて、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながらADA-4を4.82 g (22.08 mmol) 添加し、更にNMPを10.0 g 加え、室温で24時間攪拌してポリアミック酸溶液(PAA-6)を得た。このポリアミック酸溶液の温度25 における粘度は257 mPa・sであった。

【0102】

<合成例7>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの1000 ml 四つ口フラスコにDA-4を7.45 g (26.0 mmol) 入れ、NMPを67.0 g 加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらADA-4を4.86 g (24.8 mmol) 加え、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを23.3 g 加え、窒素雰囲気下、50 で加熱しながら20時間攪拌してポリアミック酸溶液(PAA-7)を得た。このポリアミック酸溶液の温度25 における粘度は、530 mPa・sであった。

【0103】

<合成例8>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの1000 ml 四つ口フラスコにDA-11を0.99 g (5.00 mmol)、DA-6を3.99 g (20.0 mmol) 入れ、NMPを57.2 g 加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらADA-6を1.50 g (5.00 mmol) とNMPを1.07 g 加えて、窒素雰囲気下、水冷下で3時間攪拌した。その後、ADA-5を3.53 g (18.0 mmol) 添加し、更に固形分濃度が10質量%になるようにNMPを31.8 g 加えて、再び窒素雰囲気下、水冷下で3時間攪拌してポリアミック酸溶液(PAA-8)を得た。このポリアミック酸溶液の温度25 における粘度は、165 mPa・sであった。

【0104】

<合成例9>

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの1000 ml 四つ口フラスコにDA-12を7.45 g (30.0 mmol) 入れ、NMPを92.3 g 加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらADA-3を6.22 g (27.8 mmol) 加え、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを7.94 g 加えて、再び窒素雰囲気下、40 で加熱しながら24時間攪拌してポリアミック酸溶液(PAA-9)を得た。このポリアミック酸溶液の温度25 における粘度は、347 mPa・sであった。

【0105】

上記合成例で得られたポリアミック酸の仕様を表 1 に示す。表中、テトラカルボン酸成分の括弧内の数値は、重合に使用したテトラカルボン酸成分の総量 100 モル部に対して、使用した各テトラカルボン酸二無水物の量（モル部）を表す。ジアミン成分の括弧内の数値は、重合に使用したジアミン成分の総量 100 モル部に対して、使用した各ジアミンの量（モル部）を表す。

【0106】

【表 1】

	ポリアミック酸	テトラカルボン酸成分		ジアミン成分			
合成例 1	PAA-1	ADA-3 (100)	—	DA-1 (20)	DA-2 (30)	DA-3 (30)	DA-7 (20)
合成例 2	PAA-2	ADA-1 (100)	—	DA-6 (80)	DA-8 (20)		—
合成例 3	PAA-3	ADA-3 (100)	—	DA-4 (80)	DA-5 (20)	—	
合成例 4	PAA-4	ADA-1 (79)	ADA-2 (21)	DA-6 (80)	DA-8 (20)	—	—
合成例 5	PAA-5	ADA-1 (100)		DA-9 (100)			
合成例 6	PAA-6	ADA-4 (40)		DA-8 (60)	DA-10 (40)		
合成例 7	PAA-7	ADA-4 (100)		DA-4 (100)			
合成例 8	PAA-8	ADA-5 (80)	ADA-6 (20)	DA-6 (80)	DA-11 (20)		
合成例 9	PAA-9	ADA-3 (100)		DA-12 (100)			

10

20

30

【0107】

（液晶配向剤の調製）

< 例 1 >

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 1 で得られたポリアミック酸溶液（PAA-1）を 8.67 g、合成例 2 で得られたポリアミック酸溶液（PAA-2）を 8.67 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量％溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量％溶液を 1.04 g、NMP を 11.14 g、DL-乳酸（MACCKLIN 社製 品名：DL-乳酸 純度：85～90％）を 0.20 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し、液晶配向剤（AL-1）を得た。

40

【0108】

< 例 2 >

上記例 1 と同様の方法で液晶配向剤（AL-1）を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤（AL-1-48h）を得た。

【0109】

50

## &lt; 例 3 &gt;

撈拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 1 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-1) を 8.67 g、合成例 2 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-2) を 8.67 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 10.94 g、DL-乳酸 (MAC K L I N 社製 品名: DL-乳酸 純度: 85 ~ 90%) を 0.40 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間撈拌し、液晶配向剤 (AL-2) を得た。

【0110】

## &lt; 例 4 &gt;

上記例 3 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-2) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-2-48h) を得た。

【0111】

## &lt; 例 5 &gt;

撈拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 1 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-1) を 8.67 g、合成例 2 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-2) を 8.67 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 11.24 g、クエン酸 (MAC K L I N 社製 品名: クエン酸 純度: 99.5% 以上) を 0.2 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間撈拌し、液晶配向剤 (AL-3) を得た。

【0112】

## &lt; 例 6 &gt;

上記例 5 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-3) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-3-48h) を得た。

## &lt; 例 7 &gt;

撈拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 1 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-1) を 8.67 g、合成例 2 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-2) を 8.67 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 10.94 g、クエン酸 (MAC K L I N 社製 品名: クエン酸 純度: 99.5% 以上) を 0.4 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間撈拌し、液晶配向剤 (AL-4) を得た。

【0113】

## &lt; 例 8 &gt;

上記例 7 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-4) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-4-48h) を得た。

【0114】

## &lt; 例 9 &gt;

撈拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 1 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-1) を 8.67 g、合成例 2 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-2) を 8.67 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 11.34 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間撈拌し、液晶配向剤 (AL-5) を得た。

【0115】

## &lt; 例 10 &gt;

上記例 9 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-5) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-5-48h) を得た。

## &lt; 例 11 &gt;

10

20

30

40

50

撈拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 3 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-3) を 5.20 g、合成例 4 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-4) を 12.13 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 11.35 g、DL-乳酸 (MACCKLIN 社製 品名: DL-乳酸 純度: 85 ~ 90 %) を 0.2 g、BCS を 8.00 g 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 (AL-6) を得た。

【0116】

< 例 12 >

上記例 11 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-6) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-6-48h) を得た。

10

< 例 13 >

撈拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 3 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-3) を 5.20 g、合成例 4 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-4) を 12.13 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 11.55 g、BCS を 8.00 g 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 (AL-7) を得た。

【0117】

< 例 14 >

上記例 13 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-7) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-7-48h) を得た。

20

【0118】

例 1 ~ 14 で得られた液晶配向剤の第一の重合体、第二の重合体、(C) 成分の種類及び (C) 成分の比率は、下記表 2 のとおりである。

下記の例において、例 1 ~ 8 及び例 11 ~ 12 は、本発明の実施例であり、例 9 ~ 10 及び例 13 ~ 14 は比較例である。

表中、(C) 成分の括弧内の数値は、各液晶配向剤の総量 100 質量部に対する、各化合物の含有量 (質量部) を表す。

【0119】

30

40

50

【表 2】

	液晶配向剤	第一の重合体	第二の重合体	(C) 成分 (比率)	2 5℃静置時間
例 1	AL-1	PAA-1	PAA-2	乳酸 (0.5質量%)	—
例 2	AL-1-48h	PAA-1	PAA-2	乳酸 (0.5質量%)	48時間
例 3	AL-2	PAA-1	PAA-2	乳酸 (1.0質量%)	—
例 4	AL-2-48h	PAA-1	PAA-2	乳酸 (1.0質量%)	48時間
例 5	AL-3	PAA-1	PAA-2	クエン酸 (0.5質量%)	—
例 6	AL-3-48h	PAA-1	PAA-2	クエン酸 (0.5質量%)	48時間
例 7	AL-4	PAA-1	PAA-2	クエン酸 (1.0質量%)	—
例 8	AL-4-48h	PAA-1	PAA-2	クエン酸 (1.0質量%)	48時間
例 9	AL-5	PAA-1	PAA-2	—	—
例 10	AL-5-48h	PAA-1	PAA-2	—	48時間
例 11	AL-6	PAA-3	PAA-4	乳酸 (0.5質量%)	—
例 12	AL-6-48h	PAA-3	PAA-4	乳酸 (0.5質量%)	48時間
例 13	AL-7	PAA-3	PAA-4	—	—
例 14	AL-7-48h	PAA-3	PAA-4	—	48時間

【0120】

[ FFS 駆動方式の液晶セルの作製（光配向処理） ]  
（例 15～24）

FFS 駆動方式の液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを作製した。  
初めに電極付きの基板を準備した。基板は、30mm×50mmの大きさで、厚さが0.7mmのガラス基板を用いた。基板上には第1層目として対向電極を構成する、ベタ状のパターンを備えたITO電極が形成されている。第1層目の対向電極の上には第2層目として、CVD法により成膜されたSiN（窒化珪素）膜が形成されていた。第2層目のSiN膜は、層間絶縁膜として機能する、膜厚が500nmのものを用いた。第2層目のSiN膜の上には、第3層目としてITO膜をパターンニングして形成された歯状の画素電極が配置され、第1画素および第2画素の2つの画素が形成されていた。各画素のサイズは、縦10mmで横約5mmであった。このとき、第1層目の対向電極と第3層目の画素電極とは、第2層目のSiN膜の作用により電氣的に絶縁されていた。

【0121】

第3層目の画素電極は、中央部分が内角160°で屈曲した幅3μmの電極要素が6μ

mの間隔を開けて平行になるように複数配列された 歯形状を有しており、1つの画素は、複数の電極要素の屈曲部を結ぶ線を境に第1領域と第2領域を有していた。

各画素の第1領域と第2領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっていた。すなわち、上記複数の電極要素の屈曲部を結ぶ方向を基準とした場合、画素の第1領域では画素電極の電極要素が時計回りに80°の角度をなすように形成され、画素の第2領域では画素電極の電極要素が反時計回りに80°の角度をなすように形成されていた。すなわち、各画素の第1領域と第2領域とでは、画素電極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶分子の、基板面内での回転動作（インプレーン・スイッチング）の方向が互いに逆方向となるように構成されていた。

#### 【0122】

次に、上記液晶配向剤の調製例1～10で得られた液晶配向剤（AL-1）～（AL-5）及び（AL-1-48h）～（AL-5-48h）を1.0μmのフィルターで濾過した後、上記電極付き基板と裏面にITO膜が成膜されている高さ4μmの柱状スペーサーを有するガラス基板に、それぞれスピン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30分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。次に、光配向処理を行った。具体的には、この塗膜面に偏光板を介して消光比10：1以上の直線偏光した波長254nmの紫外線を照射した。なお、照射した紫外線の照射量は、下記の表3に記載の条件で行った。下記の作製例において、例15～22は、本発明の実施例であり、例23～24は比較例である。

次に、上記の照射膜付き基板を230のホットプレート上で30分間加熱する加熱工程を行い、液晶配向膜付き基板を得た。

#### 【0123】

#### 【表3】

	液晶配向剤	配向処理方法
例15	AL-1	光配向（400mJ/cm <sup>2</sup> ）
例16	AL-1-48h	光配向（400mJ/cm <sup>2</sup> ）
例17	AL-2	光配向（400mJ/cm <sup>2</sup> ）
例18	AL-2-48h	光配向（400mJ/cm <sup>2</sup> ）
例19	AL-3	光配向（400mJ/cm <sup>2</sup> ）
例20	AL-3-48h	光配向（400mJ/cm <sup>2</sup> ）
例21	AL-4	光配向（400mJ/cm <sup>2</sup> ）
例22	AL-4-48h	光配向（400mJ/cm <sup>2</sup> ）
例23	AL-5	光配向（400mJ/cm <sup>2</sup> ）
例24	AL-5-48h	光配向（400mJ/cm <sup>2</sup> ）

#### 【0124】

上記の液晶配向膜付き基板を2枚用意し、液晶注入口を残して周囲にシール剤（三井化学社製 XN-1500T）を印刷し、液晶配向膜面が向き合い配向方向が0°になるようにして張り合わせた。その後、120で90分間の加熱処理を行い、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルにネガ型液晶MLC-7026-100（メルク社製）を常温で真空注入した後、注入口を封止してアンチパラレル配向の液晶セルとした。得られたFFS駆動方式の液晶セルを120で1時間加熱し、23で一晩放置してから下記する各評価に用いた。

#### 【0125】

[ FFS駆動方式の液晶セルの作製（ラビング配向処理） ]

（例25～28）

上記と同様の電極付き基板、及び柱状スパーサーを有するガラス基板を準備した。そして、上記液晶配向剤の調製例 11 ~ 14 で得られた液晶配向剤 (AL-6) ~ (AL-7) 及び (AL-6-48h) ~ (AL-7-48h) を用いた以外は、上記と同様の手順で膜厚 100 nm の塗膜を形成させた。次に、上記光配向処理を以下に記載のラビング配向処理に変更して、配向処理を行った。具体的には、塗膜が形成された基板を、レーヨン布でラビング (ローラー直径: 140 mm、ローラー回転数: 1000 rpm、移動速度: 30 mm/sec、押し込み長: 0.3 mm) した。その後、純水中にて 1 分間超音波照射をして洗浄を行い、エアブローにて水滴を除去した後、80 °C で 10 分間乾燥して液晶配向膜付き基板を得た。

このようにして得られた上記液晶配向膜付きの基板を 2 枚用意し、上記と同様の手順で FFS 駆動方式の液晶セルを作製し、下記する各評価に用いた。

なお、液晶セルの作製例と、液晶セルの作製に用いた液晶配向剤及び配向処理方法を、表 4 に示す。下記の作製例において、例 25 ~ 26 は、本発明の実施例であり、例 27 ~ 28 は比較例である。

【0126】

【表 4】

	液晶配向剤	配向処理方法
例 25	AL-6	ラビング配向
例 26	AL-6-48h	ラビング配向
例 27	AL-7	ラビング配向
例 28	AL-7-48h	ラビング配向

【0127】

[ 長期交流駆動による残像評価 (配向由来の残像評価) ]

上記で作製した FFS 駆動方式の液晶セルを用い、60 °C の恒温環境下、周波数 60 Hz で ±5 V の交流電圧を 120 時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間をショートさせた状態にし、そのまま室温に一日放置した。

放置の後、液晶セルを偏光軸が直交するように配置された 2 枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態バックライトを点灯させておき、透過光の輝度が最も小さくなるように液晶セルの配置角度を調整した。そして、第 1 画素の第 2 領域が最も暗くなる角度から第 1 領域が最も暗くなる角度まで液晶セルを回転させたときの回転角度を角度  $\theta_1$  として算出した。第 2 画素でも同様に、第 2 領域と第 1 領域とを比較し、同様の角度  $\theta_2$  を算出した。そして、第 1 画素で得られた角度  $\theta_1$  と第 2 画素で得られた角度  $\theta_2$  の平均値を液晶セルの角度  $\theta$  として算出した結果を下記表 5 に示す。さらに、25 °C で 48 時間静置ありとなしの場合での角度  $\theta$  の差異 (以下、変化値 (X) ともいう。) も下記表 5 に示す。なお、変化値 (X) は、下記式を用いて算出した。

変化値 (X) = A - B

A : 25 °C で 48 時間静置した液晶配向剤を用いて作製した液晶セルの角度

B : 25 °C で 48 時間静置していない液晶配向剤を用いて作製した液晶セルの角度

この変化値 (X) の値が小さい、若しくは、マイナスの値である場合、アミド交換により生じる液晶配向性の悪化が抑制される、又は液晶配向性が良化することを意味する。

【0128】

10

20

30

40

50

【表 5】

	液晶配向剤	配向処理方法	長期交流駆動の残像 (角度 $\Delta$ )	変化値 (X)	備考
例 15	AL-1	光配向	0.11°	0.10°	実施例
例 16	AL-1-48h	光配向	0.21°		
例 17	AL-2	光配向	0.13°	0.04°	実施例
例 18	AL-2-48h	光配向	0.17°		
例 19	AL-3	光配向	0.20°	0.10°	実施例
例 20	AL-3-48h	光配向	0.30°		
例 21	AL-4	光配向	0.18°	0.12°	実施例
例 22	AL-4-48h	光配向	0.30°		
例 23	AL-5	光配向	0.20°	0.40°	比較例
例 24	AL-5-48h	光配向	0.60°		
例 25	AL-6	ラビング配向	0.02°	0.03°	実施例
例 26	AL-6-48h	ラビング配向	0.05°		
例 27	AL-7	ラビング配向	0.03°	0.17°	比較例
例 28	AL-7-48h	ラビング配向	0.20°		

## 【0129】

本発明の実施例である例 15～22 及び例 25～26 は、比較例である例 23～24 及び例 27～28 に対して、変化値 (X) が小さいことが確認された。

また、例 15～18 と例 19～22 との比較により、乳酸を用いた場合に、より小さい変化値 (X) が得られ、良好な特性を示す事が確認された。

つまり、本発明の液晶配向剤を用いることにより、アミド交換反応により生じる液晶配向性の悪化を抑制できる、又は液晶配向性が維持される、若しくは良化されることが確認された。

## 【0130】

< 例 29 >

撹拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 1 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-1) を 8.67 g、合成例 5 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-5) を 6.97 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 13.08 g、DL-乳酸 (MAC K L I N 社製 品名: DL-乳酸 純度: 85～90%) を 0.2 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間撹拌し、液晶配向剤 (AL-8) を得た。

## 【0131】

< 例 30 >

上記例 29 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-8) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-8-48h) を得た。

## 【0132】

< 例 31 >

撹拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 1 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-1) を 8.67 g、合成例 6 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-6) を 6.97 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量%



溶液を 1.04 g、NMP を 13.08 g、DL-乳酸 (MACKLIN 社製 品名: DL-乳酸 純度: 85 ~ 90%) を 0.2 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し、液晶配向剤 (AL-9) を得た。

【0133】

< 例 3 2 >

上記例 3 1 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-9) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-9-48h) を得た。

【0134】

< 例 3 3 >

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 1 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-1) を 6.93 g、合成例 8 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-8) を 12.48 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 9.27 g、DL-乳酸 (MACKLIN 社製 品名: DL-乳酸 純度: 85 ~ 90%) を 0.20 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し、液晶配向剤 (AL-10) を得た。

【0135】

< 例 3 4 >

上記例 3 3 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-10) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-10-48h) を得た。

【0136】

< 例 3 5 >

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 9 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-9) を 5.20 g、合成例 2 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-2) を 14.56 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 9.00 g、DL-乳酸 (MACKLIN 社製 品名: DL-乳酸 純度: 85 ~ 90%) を 0.20 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し、液晶配向剤 (AL-11) を得た。

【0137】

< 例 3 6 >

上記例 3 5 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-11) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-11-48h) を得た。

【0138】

< 例 3 7 >

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 1 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-1) を 8.67 g、合成例 5 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-5) を 6.97 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 13.28 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し、液晶配向剤 (AL-12) を得た。

【0139】

< 例 3 8 >

上記例 3 7 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-12) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-12-48h) を得た。

【0140】

< 例 3 9 >

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 1 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-1) を 8.67 g、合成例 6 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-6) を 6.97 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 13.28 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し、液晶配向剤 (AL-13) を得た。

9.7 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 13.28 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し、液晶配向剤 (AL-13) を得た。

【0141】

< 例 40 >

上記例 39 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-13) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-13-48h) を得た。

【0142】

< 例 41 >

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 1 で得られたポリアミク酸溶液 (PAA-1) を 6.93 g、合成例 8 で得られたポリアミク酸溶液 (PAA-8) を 12.48 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 9.47 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し、液晶配向剤 (AL-14) を得た。

【0143】

< 例 42 >

上記例 41 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-14) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 24 時間静置し、液晶配向剤 (AL-14-48h) を得た。

【0144】

< 例 43 >

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 9 で得られたポリアミク酸溶液 (PAA-9) を 5.20 g、合成例 2 で得られたポリアミク酸溶液 (PAA-2) を 14.56 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 9.20 g、BCS を 8.00 g 加え、更に添加剤 A を 0.21 g 加えて、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し、液晶配向剤 (AL-15) を得た。

【0145】

< 例 44 >

上記例 43 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-15) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-15-48h) を得た。

【0146】

< 例 45 >

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 7 で得られたポリアミク酸溶液 (PAA-7) を 5.20 g、合成例 4 で得られたポリアミク酸溶液 (PAA-4) を 12.13 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を 2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を 1.04 g、NMP を 11.35 g、DL-乳酸 (MACCKLIN 社製 品名: DL-乳酸 純度: 85 ~ 90%) を 0.20 g、BCS を 8.00 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 (AL-16) を得た。

【0147】

< 例 46 >

上記例 45 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-16) を調製した後、得られた液晶配向剤を 25 にて 48 時間静置し、液晶配向剤 (AL-16-48h) を得た。

【0148】

< 例 47 >

攪拌子を入れた 50 mL 三角フラスコに、合成例 7 で得られたポリアミク酸溶液 (PAA-7) を 2.00 g、合成例 8 で得られたポリアミク酸溶液 (PAA-8) を 9.60 g、添加剤 B の 1 質量% NMP 溶液を 2.10 g、NMP を 2.20 g、DL-乳酸 (MACCKLIN 社製 品名: DL-乳酸 純度: 85 ~ 90%) を 0.1 g、BCS を

10

20

30

40

50

4.00 g 加え、マグネチックスターラーで30分攪拌し、液晶配向剤 (AL-17) を得た。

【0149】

< 例 48 >

上記例 44 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-17) を調製した後、得られた液晶配向剤を25 にて48時間静置し、液晶配向剤 (AL-17-48h) を得た。

【0150】

< 例 49 >

攪拌子を入れた50 mL 三角フラスコに、合成例 7 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-7) を5.20 g、合成例 4 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-4) を12.13 g、添加剤 B の NMP 1.0 質量% 溶液を2.08 g、AD-1 の NMP 10 質量% 溶液を1.04 g、NMP を11.55 g、BCS を8.00 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 (AL-18) を得た。

【0151】

< 例 50 >

上記例 49 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-18) を調製した後、得られた液晶配向剤を25 にて48時間静置し、液晶配向剤 (AL-18-48h) を得た。

【0152】

< 例 51 >

攪拌子を入れた50 mL 三角フラスコに、合成例 7 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-7) を2.00 g、合成例 8 で得られたポリアミック酸溶液 (PAA-8) を9.60 g、添加剤 B の 1 質量% NMP 溶液を1.20 g、NMP を3.20 g、BCS を4.00 g 加え、マグネチックスターラーで30分攪拌し、液晶配向剤 (AL-19) を得た。

【0153】

< 例 52 >

上記例 47 と同様の方法で液晶配向剤 (AL-19) を調製した後、得られた液晶配向剤を25 にて48時間静置し、液晶配向剤 (AL-19-48h) を得た。

例 29 ~ 52 で得られた液晶配向剤の第一の重合体、第二の重合体、(C) 成分の種類及び(C) 成分の比率は、下記表 6 のとおりである。

下記の例において、例 29 ~ 36 及び例 45 ~ 例 48 は、本発明の実施例であり、例 37 ~ 44 及び例 49 ~ 52 は比較例である。

表中、(C) 成分の括弧内の数値は、各液晶配向剤の総量 100 質量部に対する、各化合物の含有量 (質量部) を表す。

【0154】

10

20

30

40

50

【表 6】

	液晶配向剤	第一の重合体	第二の重合体	(C) 成分 (比率)	25℃静置時間
例 29	AL-8	PAA-1	PAA-5	乳酸 (0.5質量%)	—
例 30	AL-8-48h	PAA-1	PAA-5	乳酸 (0.5質量%)	48時間
例 31	AL-9	PAA-1	PAA-6	乳酸 (0.5質量%)	—
例 32	AL-9-48h	PAA-1	PAA-6	乳酸 (0.5質量%)	48時間
例 33	AL-10	PAA-1	PAA-8	乳酸 (0.5質量%)	—
例 34	AL-10-48h	PAA-1	PAA-8	乳酸 (5.0質量%)	48時間
例 35	AL-11	PAA-9	PAA-2	乳酸 (0.5質量%)	—
例 36	AL-11-48h	PAA-9	PAA-2	乳酸 (5.0質量%)	48時間
例 37	AL-12	PAA-1	PAA-5	—	—
例 38	AL-12-48h	PAA-1	PAA-5	—	48時間
例 39	AL-13	PAA-1	PAA-6	—	—
例 40	AL-13-48h	PAA-1	PAA-6	—	48時間
例 41	AL-14	PAA-1	PAA-8	—	—
例 42	AL-14-48h	PAA-1	PAA-8	—	48時間
例 43	AL-15	PAA-9	PAA-2	—	—
例 44	AL-15-48h	PAA-9	PAA-2	—	48時間
例 45	AL-16	PAA-7	PAA-4	乳酸 (0.5質量%)	—
例 46	AL-16-48h	PAA-7	PAA-4	乳酸 (0.5質量%)	48時間
例 47	AL-17	PAA-7	PAA-8	乳酸 (0.5質量%)	—
例 48	AL-17-48h	PAA-7	PAA-8	乳酸 (0.5質量%)	48時間
例 49	AL-18	PAA-7	PAA-4	— —	—
例 50	AL-18-48h	PAA-7	PAA-4	—	48時間
例 51	AL-19	PAA-7	PAA-8	— —	—
例 52	AL-19-48h	PAA-7	PAA-8	—	48時間

10

20

30

40

## 【0155】

[ FFS 駆動方式の液晶セルの作製 ( 光配向処理 ) ]

( 例 53 ~ 68 )

上記例 29 ~ 44 で調製した液晶配向剤 ( AL - 8 ) ~ ( AL - 15 ) 及び ( AL - 8 - 48 h ) ~ ( AL - 15 - 48 h ) を用い、照射した紫外線の量を下記の表 7 に変更した以外は、上記例 15 ~ 24 に記載の方法と同一の方法を用いて、 FFS 駆動方式の液晶セルを作成した。下記の作製例において、例 53 ~ 60 は、本発明の実施例であり、例 61 ~ 68 は比較例である。

## 【0156】

50

【表 7】

	液晶配向剤	配向処理方法
例 5 3	A L - 8	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 5 4	A L - 8 - 48 h	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 5 5	A L - 9	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 5 6	A L - 9 - 48 h	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 5 7	A L - 10	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 5 8	A L - 10 - 48 h	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 5 9	A L - 11	光配向 (500mJ/cm <sup>2</sup> )
例 6 0	A L - 11 - 48 h	光配向 (500mJ/cm <sup>2</sup> )
例 6 1	A L - 12	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 6 2	A L - 12 - 48 h	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 6 3	A L - 13	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 6 4	A L - 13 - 48 h	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 6 5	A L - 14	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 6 6	A L - 14 - 48 h	光配向 (400mJ/cm <sup>2</sup> )
例 6 7	A L - 15	光配向 (500mJ/cm <sup>2</sup> )
例 6 8	A L - 15 - 48 h	光配向 (500mJ/cm <sup>2</sup> )

10

20

## 【0157】

[ F F S 駆動方式の液晶セルの作製 (ラビング配向処理) ]

(例 6 9 ~ 7 6)

上記例 4 5 ~ 5 2 で調製した液晶配向剤 (A L - 1 6) ~ (A L - 1 9) 及び (A L - 1 6 - 4 8 h) ~ (A L - 1 9 - 4 8 h) を用いた以外は、上記例 2 5 ~ 2 8 に記載の方法と同一の方法を用いて、F F S 駆動方式の液晶セルを作成した。なお、液晶セルの作製に用いた液晶配向剤及び配向処理方法を、表 8 に示す。下記の作製例において、例 6 9 ~ 7 2 は、本発明の実施例であり、例 7 3 ~ 7 6 は比較例である。

30

## 【0158】

【表 8】

	液晶配向剤	配向処理方法
例 6 9	A L - 1 6	ラビング配向
例 7 0	A L - 1 6 - 4 8 h	ラビング配向
例 7 1	A L - 1 7	ラビング配向
例 7 2	A L - 1 7 - 4 8 h	ラビング配向
例 7 3	A L - 1 8	ラビング配向
例 7 4	A L - 1 8 - 4 8 h	ラビング配向
例 7 5	A L - 1 9	ラビング配向
例 7 6	A L - 1 9 - 4 8 h	ラビング配向

40

## 【0159】

50

[ 長期交流駆動による残像評価 ( 配向由来の残像評価 ) ]

上記例 5 3 ~ 例 7 6 で作製した液晶セルを用いて、上記に記載と同様の方法で、長期交流駆動による残像評価を実施した。結果を表 9 に示す。

【 0 1 6 0 】

【 表 9 】

	液晶配向剤	配向処理方法	長期交流駆動の残像 (角度Δ)	変化値 (X)	備考
例 5 3	AL-8	光配向	0. 2 5°	0. 1 1°	実施例
例 5 4	AL-8-48h	光配向	0. 3 6°		
例 5 5	AL-9	光配向	0. 4 2°	0. 1 3°	実施例
例 5 6	AL-9-48h	光配向	0. 5 5°		
例 5 7	AL-10	光配向	0. 1 5°	0. 0 6°	実施例
例 5 8	AL-10-48h	光配向	0. 2 1°		
例 5 9	AL-11	光配向	0. 3 7°	0. 0 8°	実施例
例 6 0	AL-11-48h	光配向	0. 4 5°		
例 6 1	AL-12	光配向	0. 3 3°	0. 5 0°	比較例
例 6 2	AL-12-48h	光配向	0. 8 3°		
例 6 3	AL-13	光配向	0. 5 2°	0. 5 1°	比較例
例 6 4	AL-13-48h	光配向	1. 0 3°		
例 6 5	AL-14	光配向	0. 2 2°	0. 1 9°	比較例
例 6 6	AL-14-48h	光配向	0. 4 1°		
例 6 7	AL-15	光配向	0. 4 3°	0. 4 8°	比較例
例 6 8	AL-15-48h	光配向	0. 9 1°		
例 6 9	AL-16	ラビング配向	0. 0 8°	0. 0 4°	実施例
例 7 0	AL-16-48h	ラビング配向	0. 1 2°		
例 7 1	AL-17	ラビング配向	0. 0 6°	0. 0 1°	実施例
例 7 2	AL-17-48h	ラビング配向	0. 0 7°		
例 7 3	AL-18	ラビング配向	0. 1 2°	0. 2 4°	比較例
例 7 4	AL-18-48h	ラビング配向	0. 3 6°		
例 7 5	AL-19	ラビング配向	0. 0 7°	0. 0 8°	比較例
例 7 6	AL-19-48h	ラビング配向	0. 1 5°		

【 0 1 6 1 】

本発明の実施例である例 5 3 ~ 6 0 及び例 6 9 ~ 例 7 2 は、比較例である例 6 1 ~ 6 8 及び例 7 3 ~ 7 6 に対して、変化値 ( X ) が小さいことが確認された。つまり、本発明の液晶配向剤を用いることにより、アミド交換反応により生じる液晶配向性の悪化を抑制できる、又は液晶配向性が維持される、若しくは良化されることが確認された。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

区金鶏湖大道 9 9 号蘇州納米城西北区  
(72)発明者 王 裕  
中華人民共和国江蘇省蘇州市蘇州工業園区金鶏湖大道 9 9 号蘇州納米城西北区  
F ターム ( 参考 ) 2H290 AA15 AA33 AA53 AA73 BF13 BF24 BF54 DA01 DA03  
4J043 PA04 PA19 SA62 SB03 SB05 TA22 TA71 TB01 TB03 UA022  
UA121 UA131 UA132 UA141 UB012 UB121 UB131 UB161 UB221 UB241 UB401  
UB402 VA041 VA042 VA051 XA04 XA19 ZB23