

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月17日(17.09.2020)



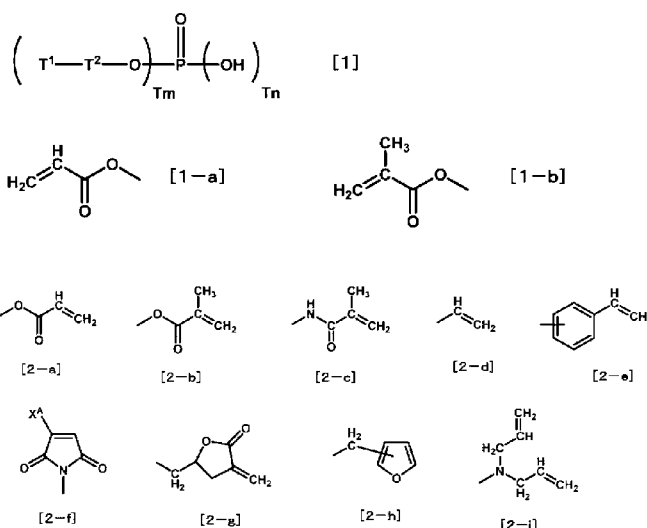
(10) 国際公開番号

WO 2020/184424 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08K 5/5317 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/009632
- (22) 国際出願日: 2020年3月6日(06.03.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-042709 2019年3月8日(08.03.2019) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 片山 雅章 (KATAYAMA Masaaki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 鈴木 加名子(SUZUKI Kanako); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 高橋 真文(TAKAHASHI Masafumi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 保坂 和義(HOSAKA Kazuyoshi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナース, 外(T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京

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

(54) 発明の名称: 液晶配向処理剤、液晶配向膜及び液晶表示素子



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a liquid crystal alignment film that exhibits an excellent storage stability for a liquid crystal aligning agent and a high adhesiveness (also referred to as adherence) between liquid crystal display element substrates, and that can prevent element peeling and bubble generation within the liquid crystal display element even in environments of long-term exposure to high temperatures and high humidities. A liquid crystal aligning agent containing component (A) and component (B). Component (A): a compound with formula [1] Component

都千代田区神田司町二丁目8番地1 P
MO神田司町3階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(B): a polymer having at least one structure selected from formula [2-a] to formula [2-i] The symbols in the formulas are defined in the description.

(57) 要約: 液晶配向処理剤の保存安定性に優れ、液晶表示素子の基板間の接着性(密着性ともいう。)が高く、更には、長時間、高温高湿に曝される環境においても、液晶表示素子内の気泡の発生や素子の剥がれを抑制することができる液晶配向膜を提供することを目的とする。下記(A)成分及び(B)成分を含有する液晶配向処理剤。(A)成分: 下記式[1]の化合物 (B)成分: 下記式[2-a]～式[2-i]から選ばれる少なくとも1種の構造を有する重合体 式中の記号の定義は、明細書に記載の通りである。

明 細 書

発明の名称：液晶配向処理剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示素子の製造において用いられる液晶配向処理剤、該液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜、及び該液晶配向膜を使用した液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 高分子材料など有機材料からなる膜は、形成の容易さや絶縁性能などが着目され、電子デバイスにおいて、層間絶縁膜や保護膜等として広く用いられている。なかでも、表示デバイスとして良く知られた液晶表示素子では、ポリイミドからなる有機膜が液晶配向膜として使用されている。

液晶配向膜は、液晶の配向状態を制御する目的で使用されるものである。しかしながら、液晶表示素子の高精細化に伴い、液晶表示素子のコントラスト低下や長期使用に伴う表示不良の抑制が求められている。

これらに対して、ポリイミドを用いた液晶配向膜において、液晶配向性を高め、液晶表示画面周辺部に表示不良が生じにくくする手法として、アルコキシシラン化合物を添加した液晶配向処理剤を用いた液晶配向膜が提案されている（例えば特許文献1又は特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本特開昭61-171762号公報

特許文献2：日本特開平11-119226号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、スマートフォンや携帯電話などのモバイル用途向けに、液晶表示素子が用いられている。これら用途では、できるだけ多くの表示面を確保するため、液晶表示素子の基板間を接着させるために用いるシール剤の幅を、従

来に比べて狭くする必要がある。更に前記理由により、シール剤の描画位置を、シール剤との接着性が弱い液晶配向膜の端部に接した位置、或いは液晶配向膜の上部にすることも求められている。そのため、近年では、従来に比べて、液晶表示素子の基板間の接着が弱い状況となっている。更に、このような場合、高温高湿条件下での使用により、シール剤と液晶配向膜との間から水が混入しやすくなり、液晶表示素子の額縁付近での表示ムラや素子内の気泡の発生、更には、素子の剥がれが起こってしまう。

[0005] この問題に対して、液晶配向膜とシール剤との密着性を高める手法として、液晶配向処理剤にアルコキシラン化合物を添加する手法がある。しかしながら、アルコキシラン化合物を液晶配向処理剤中に添加した場合、シール剤と液晶配向膜との接着性を高めることができるが、液晶配向処理剤の保存中にアルコキシ化合物中のアルコキシ基の縮合反応が進行し、液晶配向処理剤の粘度上昇やゲル化物の発生など、液晶配向処理剤の保存安定性が悪くなる問題がある。

[0006] 以上の点から、本発明は、液晶配向処理剤の保存安定性に優れ、液晶表示素子の基板間の接着性（密着性ともいう。）が高く、更には、長時間、高温高湿に曝される環境においても、液晶表示素子内の気泡の発生や素子の剥がれを抑制することができる液晶配向膜を提供することを目的とする。加えて、上記の液晶配向膜を有する液晶表示素子、上記の液晶配向膜を提供することのできる液晶配向処理剤を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、前記の目的を達成するため鋭意研究を進めた結果、以下の要旨を有する本発明を完成するに至った。

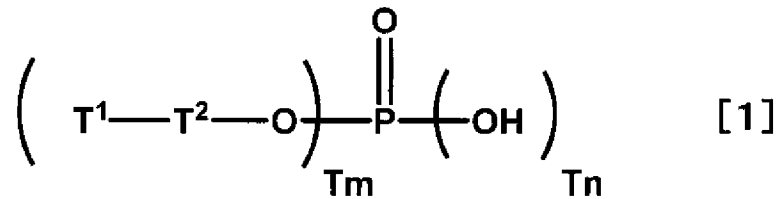
即ち、下記（A）成分及び（B）成分を含有する液晶配向処理剤である。

[0008] （A）成分：下記式〔1〕の化合物（特定化合物ともいう。）

（B）成分：下記式〔2-a〕～式〔2-i〕から選ばれる少なくとも1種の構造（特定構造ともいう。）を有する重合体（特定重合体ともいう。）

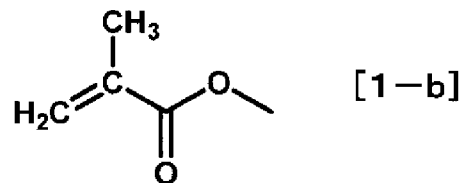
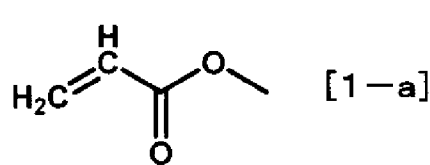
[0009]

[化1]

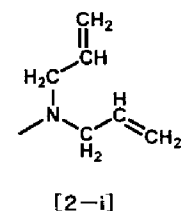
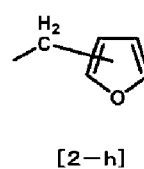
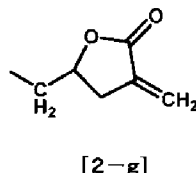
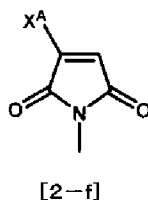
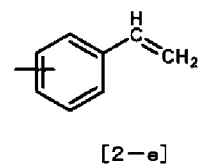
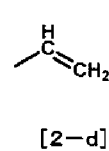
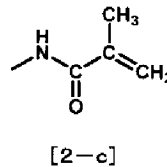
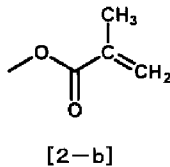
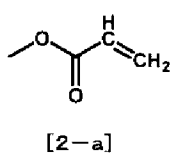


[0010] T^1 は、下記式[1-a]又は式[1-b]を示す。 T^2 は、炭素数2～4のアルキレン基を示し、前記アルキレン基において、 T^1 及びOと隣り合わない任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ で置換されていてよい。 Tm は、1～2の整数を示す。 Tn は、1～2の整数を示す。ただし、 $\text{Tm} + \text{Tn}$ は、3である。

[0011] [化2]



[0012] [化3]



[0013] X^A は、水素原子又はベンゼン環を示す。

発明の効果

[0014] 本発明の液晶配向処理剤は保存安定性に優れ、それを用いた液晶表示素子

は、長時間、高温高湿に曝される過酷な環境においても、液晶表示素子内の気泡の発生や素子の剥がれを抑制することができる。

本発明により何故に上記の優れた特性を有する液晶表示素子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。

特定化合物は、金属との相互作用が強いリン酸基を有することから、それを含む液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜は、ITO電極などの金属電極との密着性が高くなる。また、特定化合物の前記式〔1〕中の T^1 の構造は、紫外線や熱により、特定重合体中の特定構造と反応することができる。そのため、金属電極との密着性が高くなる特定化合物を、液晶配向膜のベースとなる特定重合体に化学結合させることができる。それにより、従来のような、金属電極との密着性を高くすることができる低分子の化合物を、液晶配向処理剤に添加する方法に比べて、液晶配向膜と金属電極との密着性を、より高くすることができると考えられる。

また、特定重合体中の特定構造は、紫外線により反応することから、液晶表示素子作製時のシール剤の硬化処理、具体的には紫外線の照射により、シール剤中の重合性化合物の反応基と反応し、液晶配向膜とシール剤との密着性が強固なものとなる。

かくして、特定化合物及び特定重合体を含有する液晶配向処理剤を用いた液晶表示素子は、液晶配向膜を形成後、液晶配向膜と金属電極、及び液晶配向膜とシール剤との密着性が高くなり、長時間、高温高湿に曝される環境においても、液晶表示素子内の気泡の発生や素子の剥がれを抑制することができる。そのため、本発明の液晶表示素子は、スマートフォンや携帯電話などの液晶表示素子に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] <特定化合物>

特定化合物は、前記式〔1〕の化合物である。

式〔1〕中、 T^1 、 T^2 、 T^m 及び T^n は、前記に定義した通りであるが、なかでもそれぞれ、下記のものが好ましい。

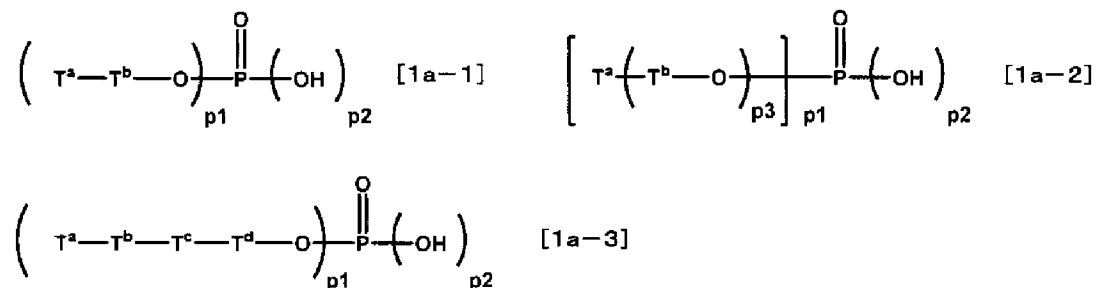
T¹は、前記式〔1-a〕又は式〔1-b〕が好ましい。

T²は、炭素数2～12のアルキレン基が好ましく、T¹とOと隣り合わない任意の-CH₂-は、-O-、-COO-又は-OCO-で置換されていても良い。

T_mは、1～2の整数が好ましい。T_nは、1～2の整数が好ましい。ただし、T_m+T_nは、3である。

具体的な特定化合物としては、下記式〔1a-1〕～式〔1a-3〕の化合物が挙げられ、これらを用いることが好ましい。

[0016] [化4]



[0017] T^aはそれぞれ、前記式〔1-a〕又は式〔1-b〕を示す。T^bはそれぞれ、炭素数2～18のアルキレン基を示す。T^cは、-COO-又は-OCO-を示す。T^dは、炭素数2～12のアルキレン基を示す。p₁はそれぞれ、1～2の整数を示す。p₂はそれぞれ、1～2の整数を示す。ただし、p₁+p₂は3である。p₃は、2～8の整数を示す。

[0018] より具体的には、ホスマーM、ホスマーPE、ホスマーPP（以上DAP社製）、ライトアクリレートP-1A（N）、ライトエステルP-1M（以上共栄社化学社製）、KAYAMER PM-2及びKAYAMER PM-21（以上日本化薬社製）が挙げられ、これらを用いることが好ましい。

特定化合物の使用割合は、液晶表示素子の液晶配向膜と電極との密着性の点から、液晶配向処理剤中のすべての重合体100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましい。より好ましいのは、0.05～10質量部である。特に好ましいのは、0.1～10質量部である。また、特定化合物は、各特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することもできる。

＜特定構造・特定重合体＞

特定構造は、前記式〔2-a〕～式〔2-i〕から選ばれる少なくとも1種の構造である。

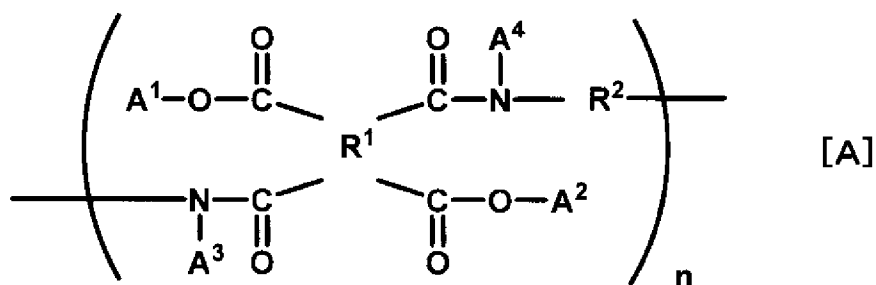
なかでも、前記式〔2-a〕～式〔2-c〕、式〔2-e〕、式〔2-h〕又は式〔2-i〕が好ましい。より好ましいのは、式〔2-a〕、式〔2-b〕、式〔2-h〕又は式〔2-i〕である。特定構造を有する特定重合体としては、特に限定されないが、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、セルロース又はポリシロキサンから選ばれる少なくとも1種の重合体が好ましい。より好ましいのは、ポリイミド前駆体、ポリイミド又はポリシロキサンである。

特定構造は、重合体を構成する繰り返し単位に含まれる形態が好ましい。特定構造を含む繰り返し単位は、重合体を構成する繰り返し単位全体に対して、10～70モル%含むことが好ましく、より好ましいのは20～60モル%含むことである。また、特定構造を有する特定重合体は、各特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することもできる。

特定重合体にポリイミド前駆体又はポリイミド（総称してポリイミド系重合体ともいう。）を用いる場合、それらは、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを反応させて得られるポリイミド前駆体又はポリイミドが好ましい。ポリイミド系重合体は、各特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することもできる。

[0019] ポリイミド前駆体は、例えば、下記式〔A〕の構造を有する。

[0020] [化5]

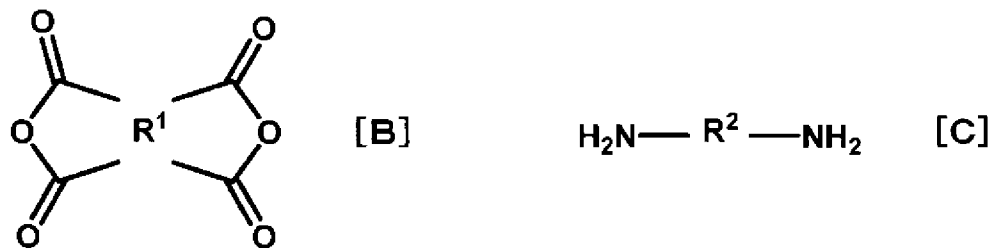


[0021] R^1 は、4価の有機基を示す。 R^2 は、2価の有機基を示す。 A^1 及び A^2 はそれぞれ、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。 A^3 及び A^4 はそれぞれ、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又はアセチル基を示す。 n は正の整数を示す。

ジアミン成分としては、分子内に第一級又は第二級のアミノ基を2個有するジアミンであり、テトラカルボン酸成分としては、テトラカルボン酸化合物、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル化合物又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド化合物が挙げられる。

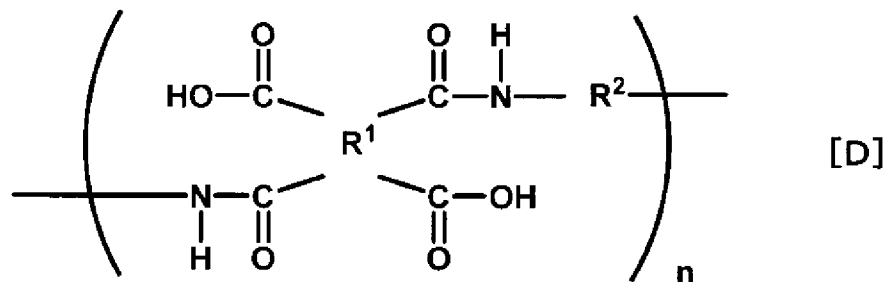
[0022] ポリイミド系重合体は、下記式[B]のテトラカルボン酸二無水物と下記式[C]のジアミンとを原料とすることで、比較的簡便に得られるという理由から、下記式[D]の繰り返し単位の構造式から成るポリアミド酸又は該ポリアミド酸をイミド化させたポリイミドが好ましい。

[0023] [化6]



[0024] R^1 及び R^2 は、式[A]で定義したものと同一である。

[0025] [化7]

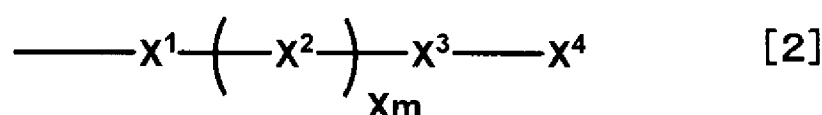


[0026] R^1 及び R^2 は、式[A]で定義したものと同一である。

[0027] また、通常の合成手法で、前記で得られた式 [D] の重合体に、式 [A] 中の A^1 及び A^2 の炭素数 1～8 のアルキル基、及び式 [A] 中の A^3 及び A^4 の炭素数 1～5 のアルキル基又はアセチル基を導入することもできる。

特定構造をポリイミド系重合体に導入する方法としては、特定構造を有するジアミンを原料の一部に用いることが好ましい。特に下記式 [2] の構造を有するジアミン（特定ジアミンともいう。）を用いることが好ましい。

[0028] [化8]



[0029] X^1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を示す。なかでも、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ が好ましい。より好ましいのは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{COO}-$ である。

X^2 は、単結合、炭素数 1～18 のアルキレン基、又はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環から選ばれる環状基を有する炭素数 6～24 の有機基を示し、これら環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシル基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルコキシル基又はフッ素原子で置換されていてもよい。なかでも、単結合、炭素数 1～12 のアルキレン基、ベンゼン環又はシクロヘキサン環が好ましい。より好ましいのは、単結合又は炭素数 1～12 のアルキレン基である。

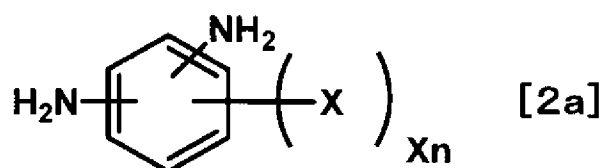
X^3 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を示す。なかでも、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ が好ましい。より好ましいのは、単結合又は $-\text{OCO}-$ である。

X⁴は前記式〔2-a〕～式〔2-i〕のいずれかを示す。なかでも、式〔2-a〕～式〔2-e〕、式〔2-h〕又は式〔2-i〕が好ましい。より好ましいのは、式〔2-a〕、式〔2-b〕、式〔2-d〕、式〔2-e〕又は式〔2-i〕である。特に好ましいのは、式〔2-a〕、式〔2-b〕又は式〔2-i〕である。

X^mは、1～4の整数を示す。なかでも、1又は2が好ましい。

[0030] 特定ジアミンには、下記式〔2 a〕のジアミンを用いることが好ましい。

[0031] [化9]

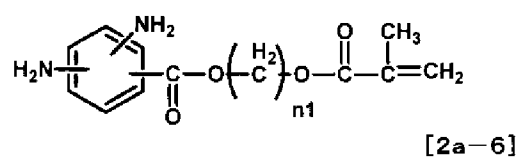
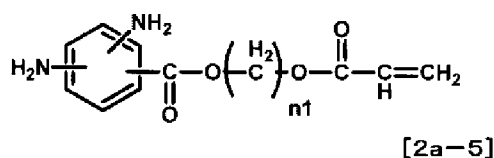
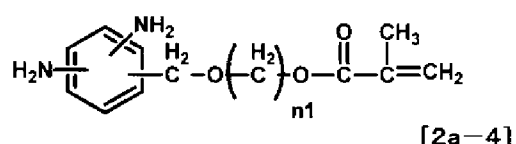
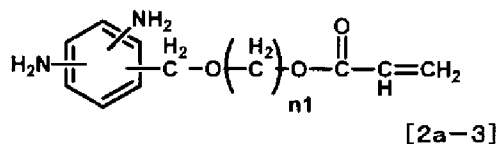
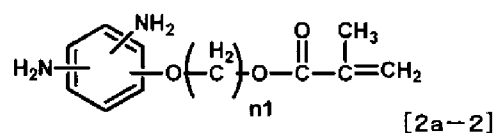
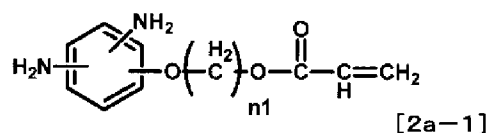


[0032] 式〔2 a〕中、Xは、前記式〔2〕を示す。また、式〔2〕におけるX¹～X⁴及びX^mの詳細、及び好ましい組み合わせは、前記式〔2〕の通りである。

Xⁿは、1～4の整数を示す。なかでも、1が好ましい。

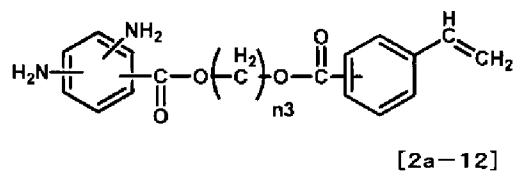
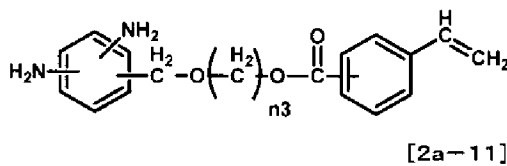
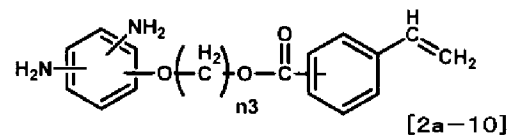
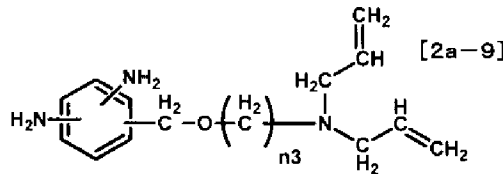
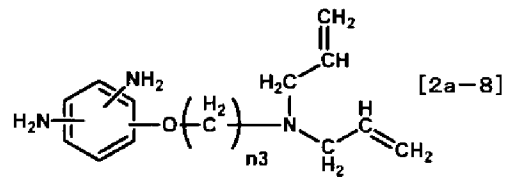
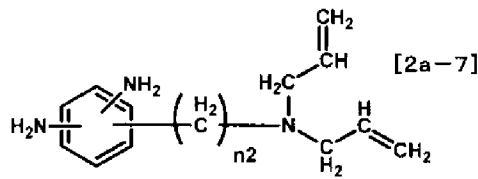
より具体的な特定ジアミンとしては、下記式〔2 a-1〕～式〔2 a-12〕が挙げられ、これらを用いることが好ましい。

[0033] [化10]



[0034] n_1 はそれぞれ、1～12の整数を示す。

[0035] [化11]



[0036] n_2 は、0～12の整数を示す。 n_3 はそれぞれ、2～12の整数を示す。

なかでも、式[2a-1]、式[2a-2]、式[2a-5]～式[2a-7]、式[2a-11]又は式[2a-12]が好ましい。より好ましいのは、式[2a-5]～式[2a-7]、式[2a-11]又は式[2a-12]である。

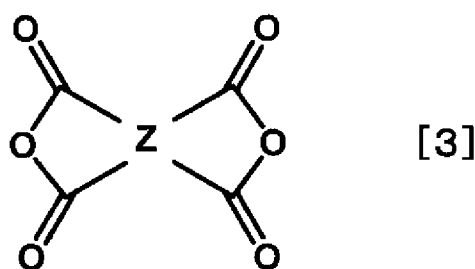
特定ジアミンの使用割合は、液晶表示素子の液晶配向膜とシール剤との密着性の点から、ジアミン成分全体に対し10～70モル%が好ましい。より好ましいのは、20～60モル%である。また、特定ジアミンは、各特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用できる。

[0037] ポリイミド系重合体を作製するためのジアミン成分としては、特定ジアミン以外のジアミン（その他ジアミンともいう。）を含むこともできる。具体的には、国際公開公報WO2016/076412（2016.5.19公開）の34頁～38頁に記載される式[3a-1]～式[3a-5]のジアミン化合物、同公報の39頁～42頁に記載されるその他ジアミン化合物、

及び同公報の４２頁～４４頁に記載される式〔ＤＡ１〕～〔ＤＡ１５〕のジアミン化合物が挙げられる。これらジアミン成分は、各特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用できる。

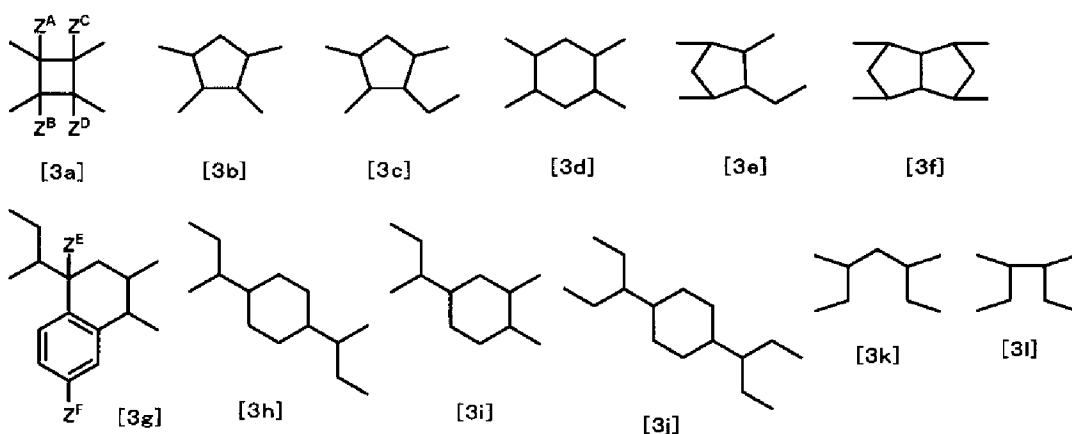
ポリイミド系重合体を作製するためのテトラカルボン酸成分としては、下記式〔３〕のテトラカルボン酸二無水物や、そのテトラカルボン酸誘導体であるテトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル化合物又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド化合物（すべてを総称して特定テトラカルボン酸成分ともいう。）を用いることが好ましい。

[0038] [化12]



[0039] Zは下記式〔３a〕～式〔３l〕のいずれかを示す。

[0040] [化13]



[0041] $Z^A \sim Z^D$ はそれぞれ、水素原子、メチル基、塩素原子又はベンゼン環を示す。 Z^E 及び Z^F はそれぞれ、水素原子又はメチル基を示す。

[0042] 式〔３〕中のZは、式〔３a〕、式〔３c〕、式〔３d〕、式〔３e〕、

式 [3 f]、式 [3 g]、式 [3 k] 又は式 [3 l] が好ましい。より好ましいのは、式 [3 a]、式 [3 e]、式 [3 f]、式 [3 g]、式 [3 k] 又は式 [3 l] である。特に好ましいのは、式 [3 a]、式 [3 e]、式 [3 f]、式 [3 g] 又は式 [3 l] である。

特定テトラカルボン酸成分の使用割合は、全テトラカルボン酸成分に対して 1 モル%以上が好ましい。より好ましいのは、5 モル%以上である。特に好ましいのは、10 モル%以上である。最も好ましいのは、10～90 モル%である。

[0043] ポリイミド系重合体には、特定テトラカルボン酸成分以外のその他のテトラカルボン酸成分を用いることができる。その他のテトラカルボン酸成分としては、以下に示すテトラカルボン酸化合物、テトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸ジハライド化合物、ジカルボン酸ジアルキルエステル化合物又はジアルキルエステルジハライド化合物が挙げられる。

具体的には、国際公開公報 WO 2015/012368 (2015. 1. 29 公開) の 34 頁～35 頁に記載されるその他のテトラカルボン酸成分が挙げられる。

特定テトラカルボン酸成分及びその他のテトラカルボン酸成分は、各特性に応じて、1 種又は 2 種以上を混合して使用できる。

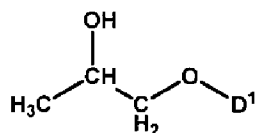
ポリイミド系重合体を合成する方法は、特に限定されない。通常、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを反応させて得られる。具体的には、国際公開公報 WO 2016/076412 (2016. 5. 19 公開) の 46 頁～50 頁に記載される方法が挙げられる。

[0044] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを含む溶媒中で行う。その際に用いる溶媒としては、生成したポリイミド前駆体が溶解するものであれば特に限定されない。

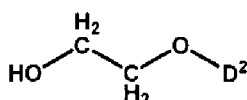
[0045] 具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は 1,3-ジメチル-2-イミダゾ

リジノンなどが挙げられる。また、ポリイミド前駆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-ペンタノン又は下記式〔D1〕～式〔D3〕の溶媒を用いることができる。

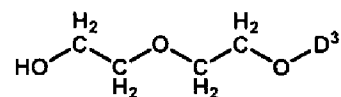
[0046] [化14]



[D1]



[D2]



[D3]

[0047] D¹及びD²は炭素数1～3のアルキル基を示す。D³は炭素数1～4のアルキル基を示す。

また、これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。更に、ポリイミド前駆体を溶解させない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、前記の溶媒に混合して使用してもよい。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、更には、生成したポリイミド前駆体を加水分解させる原因となるので、有機溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

ポリイミド前駆体の重合反応においては、ジアミン成分の合計モル数を1.0にした際のテトラカルボン酸成分の合計モル数は、0.8～1.2であることが好ましい。

[0048] ポリイミドはポリイミド前駆体を閉環させて得られる。このポリイミドにおいては、アミド酸基の閉環率（イミド化率ともいう。）は必ずしも100%である必要はなく、用途や目的に応じて任意に調整できる。なかでも、ポリイミド系重合体の溶媒への溶解性の点から、30～80%が好ましい。より好ましいのは、40～70%である。

[0049] ポリイミド系重合体の分子量は、そこから得られる液晶配向膜の強度、液晶配向膜形成時の作業性及び塗膜性を考慮した場合、GPC（Gel Permeation Chromatography）法で測定した重量平均分子量で5,000～1,000

0, 000とするのが好ましく、より好ましいのは、10, 000～150, 000である。

特定重合体にポリシロキサン（ポリシロキサン系重合体ともいう。）を用いる場合、下記式〔A1〕のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、又は該式〔A1〕のアルコキシシランと下記式〔A2〕のアルコキシシランとを重縮合させて得られるポリシロキサンを用いることが好ましい。

式〔A1〕のアルコキシシラン：

[0050] [化15]



[0051] A^1 は、前記式〔2-a〕～式〔2-i〕から選ばれる少なくとも1種の構造を有する炭素数2～12の有機基を示す。なかでも、式〔2-a〕～式〔2-e〕、式〔2-h〕又は式〔2-i〕が好ましい。より好ましいのは、式〔2-a〕、式〔2-b〕、式〔2-d〕、式〔2-e〕又は式〔2-i〕である。特に好ましいのは、式〔2-a〕又は式〔2-b〕である。

A^2 は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。なかでも、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基が好ましい。

A^3 は、炭素数1～5のアルキル基を示す。なかでも、炭素数1～3のアルキル基が好ましい。

[0052] m は、1又は2の整数を示す。なかでも、1が好ましい。

n は、0～2の整数を示す。

p は、0～3の整数を示す。なかでも、1～3が好ましい。より好ましいのは、2又は3である。

$m+n+p$ は、4である。

式〔A1〕のアルコキシシランの具体例は、下記が挙げられる。

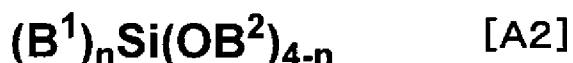
例えば、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、トリエトキシビ

ニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、３－（トリエトキシシリル）プロピルメタクリレート、３－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート又は３－（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレートであり、これらを用いることが好ましい。

[0053] また、式〔Ａ１〕のアルコキシシランは、各特性に応じて、１種類又は２種類以上を混合して使用できる。

式〔Ａ２〕のアルコキシシラン：

[0054] [化16]



[0055] B^1 は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を示す。なかでも、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基が好ましい。

B^2 は、炭素数１～５のアルキル基を示す。なかでも、炭素数１～３のアルキル基が好ましい。

n は、０～３の整数を示す。

[0056] 式〔Ａ２〕のアルコキシシランの具体例は、国際公開公報ＷＯ２０１５／００８８４６（２０１５．１．２２公開）の２４頁～２５頁に記載される式〔２ｃ〕のアルコキシシランの具体例が挙げられる。

[0057] また、式〔Ａ２〕中、 n が０であるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン又はテトラブトキシシランが挙げられ、式〔Ａ２〕のアルコキシシランとしては、これらのアルコキシシランを用いることが好ましい。

[0058] 式〔Ａ２〕のアルコキシシランは、各特性に応じて、１種類又は２種類以上を混合して使用できる。

[0059] なかでも、重縮合の反応性やポリシロキサン系重合体の溶媒への溶解性の点から、複数種のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサンが好ましい。即ち、式〔Ａ１〕と式〔Ａ２〕の２種類のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサンを用いることが好ましい。その際、式

[A 1] のアルコキシシランの使用割合は、すべてのアルコキシシラン中、1～70モル%が好ましい。なかでも、1～50モル%が好ましい。より好ましいのは、1～30モル%である。また、式[A 2] のアルコキシシランの使用割合は、すべてのアルコキシシラン中、30～99モル%が好ましい。なかでも、50～99モル%が好ましい。より好ましいのは、70～99モル%である。

ポリシロキサン系重合体を重縮合する方法は特に限定されない。具体的には、国際公開公報WO2015/008846（2015. 1. 22公開）の26頁～29頁に記載される方法が挙げられる。

[0060] ポリシロキサン系重合体を作製する重縮合反応において、式[A 1] 及び式[A 2] のアルコキシシランを複数種用いる場合は、複数種のアルコキシシランをあらかじめ混合した混合物を用いて反応しても、複数種のアルコキシシランを順次添加しながら反応してもよい。

本発明においては、前記方法で得られたポリシロキサン系重合体の溶液をそのまま特定重合体として用いても良いし、必要に応じて、前記の方法で得られたポリシロキサン系重合体の溶液を濃縮したり、溶媒を加えて希釈したり、他の溶媒に置換して、特定重合体として用いても良い。

ポリシロキサン系重合体は、各特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することもできる。

[0061] 希釈する際に用いる溶媒（添加溶媒ともいう。）は、重縮合反応に用いる溶媒やその他の溶媒であってもよい。この添加溶媒は、ポリシロキサン系重合体が均一に溶解している限りにおいては特に限定されず、1種類又は2種類以上を任意に選択できる。このような添加溶媒としては、前記重縮合反応に用いる溶媒に加え、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶媒などが挙げられる。

[0062] 更に、特定重合体にポリシロキサン系重合体とそれ以外の重合体を用いる場合、ポリシロキサン系重合体にそれ以外の重合体を混合する前に、ポリシ

ロキサン系重合体の重縮合反応の際に発生するアルコールを常圧又は減圧で留去しておくことが好ましい。

＜液晶配向処理剤＞

液晶配向処理剤は、特定化合物及び特定重合体を含むものであり、好ましくは、液晶配向膜を形成するための溶液であり、特定化合物、特定重合体及び溶媒を含有する溶液である。その際、特定化合物及び特定重合体には、それぞれ、２種類以上のものを用いることができる。

本発明の液晶配向処理剤における重合体成分の含有量は、形成させようとする液晶配向膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、均一で欠陥のない液晶配向膜を形成させるという点から１重量％以上が好ましく、溶液の保存安定性の点からは１０重量％以下が好ましい。なかでも、２～８重量％が好ましく、３～７重量％が特に好ましい。

[0063] 液晶配向処理剤中の溶媒の含有量は、液晶配向処理剤の塗布方法や目的とする膜厚を得るという観点から、適宜選択できる。なかでも、塗布により均一な液晶配向膜を形成するとい観点から、液晶配向処理剤中の溶媒の含有量は５０～９９．９質量％が好ましい。なかでも、６０～９９質量％が好ましい。より好ましいのは、６５～９９質量％である。

[0064] 液晶配向処理剤に用いる溶媒は、特定化合物及び特定重合体を溶解させる溶媒であれば特に限定されない。なかでも、下記の溶媒（溶媒Ａ類ともいう。）を用いることが好ましい。

[0065] 例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、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、４－ヒドロキシー４－メチル－２－ペンタノンなどである。なかでも、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン又はγ－ブチロラクトンが好ましい。また、これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

[0066] 特定重合体の溶媒への溶解性が高い場合は、下記の溶媒（溶媒Ｂ類ともい

う。)を用いることができる。

[0067] 溶媒B類の具体例は、国際公開公報WO2014/171493(2014.10.23公開)の58頁～60頁に記載される溶媒B類が挙げられる。なかでも、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、プロピ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、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は前記式[D1]～式[D3]が好ましい。

また、これら溶媒B類を用いる際、液晶配向処理剤の塗布性を改善する目的に、前記溶媒A類のN-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン又はγ-ブチロラクトンを併用して用いることが好ましい。

[0068] これら溶媒B類は、液晶配向処理剤を塗布する際の液晶配向膜の塗膜性や表面平滑性を高めることができるため、特定重合体にポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド又はポリエステルを用いた場合、前記溶媒A類と併用して用いることが好ましい。その際、溶媒B類は、液晶配向処理剤に含まれる溶媒全体の1～99質量%が好ましい。なかでも、10～99質量%が好ましい。より好ましいのは、20～95質量%である。

液晶配向処理剤には、液晶配向膜の膜強度を高めるために、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基、シクロカーボネート基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基から選ばれる少なくとも1種を有する化合物(総称して特定架橋性化合物ともいう。)を導入することが好ましい。その際、これらの基は、化合物中に2個以上有する必要がある。

エポキシ基又はイソシアネート基を有する架橋性化合物の具体例は、国際公開公報WO2014/171493(2014.10.23公開)の63頁～64頁に記載されるエポキシ基又はイソシアネート基を有する架橋性化合物が挙げられる。

[0069] オキセタン基を有する架橋性化合物の具体例は、国際公開公報WO201

1 / 1 3 2 7 5 1 (2011. 10. 27 公開) の 58 頁～59 頁に掲載される式 [4 a] ～式 [4 k] の架橋性化合物が挙げられる。

[0070] シクロカーボネート基を有する架橋性化合物の具体例は、国際公開公報 WO 2012 / 014898 (2012. 2. 2 公開) の 76 頁～82 頁に掲載される式 [5 - 1] ～式 [5 - 42] の架橋性化合物が挙げられる。

[0071] ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基を有する架橋性化合物の具体例は、国際公開公報 WO 2014 / 171493 (2014. 10. 23 公開) の 65 頁～66 頁に記載されるメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体、及び国際公開公報 WO 2011 / 132751 (2011. 10. 27 公開) の 62 頁～66 頁に掲載される、式 [6 - 1] ～式 [6 - 48] の架橋性化合物が挙げられる。

[0072] 液晶配向処理剤における特定架橋性化合物の使用割合は、すべての重合体成分 100 質量部に対して、0. 1 ～ 100 質量部が好ましい。より好ましいのは、架橋反応が進行し、目的の効果を発現させるため、0. 1 ～ 50 質量部である。特に好ましいのは、1 ～ 30 質量部である。

液晶配向処理剤には、本発明の効果を損なわない限り、液晶配向処理剤を塗布した際の液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物を用いることができる。更に、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物などを用いることもできる。

液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、又はノニオン系界面活性剤などが挙げられる。具体的には、国際公開公報 WO 2014 / 171493 (2014. 10. 23 公開) の 67 頁に記載される界面活性剤が挙げられる。また、その使用割合は、すべての重合体成分 100 質量部に対して、0. 01 ～ 2 質量部が好ましい。より好ましいのは、0. 01 ～ 1 質量部である。

[0073] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例は、国際公開公報 WO 2014 / 171493 (2014. 10. 23 公開) の 67 頁～6

9頁に記載される化合物が挙げられる。また、その使用割合は、すべての重合体成分100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましい。より好ましいのは、1～20質量部である。

[0074] 液晶配向処理剤には、前記以外の化合物の他に、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や導電物質を添加してもよい。

<液晶配向膜・液晶表示素子>

液晶配向処理剤は、基板上に塗布、焼成した後、ラビング処理や光照射などで配向処理をして、液晶配向膜として用いることができる。また、垂直配向用途などの場合では配向処理なしでも液晶配向膜として用いることができる。

[0075] この際に用いる基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板の他、アクリル基板、ポリカーボネート基板、PET（ポリエチレンテレフタレート）基板などのプラスチック基板、更には、それらのフィルムを用いることができる。また、プロセスの簡素化の観点からは、液晶駆動のためのITO電極、IZO（Indium Zinc Oxide）電極及びIGZO（Indium Gallium Zinc Oxide）電極などの金属電極、及び有機導電膜などが形成された基板を用いることが好ましい。また、反射型の液晶表示素子とする場合には、片側の基板のみにならば、シリコンウエハやアルミニウムなどの金属や誘電体多層膜が形成された基板を使用できる。

[0076] 液晶配向処理剤の塗布方法は、特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷又はインクジェット法などで行う方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピナー法又はスプレー法などがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

[0077] 液晶配向処理剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブン又はIR（赤外線）型オーブンなどの加熱手段により、液晶配向処理剤に用いる溶媒に応じて、30～300℃、好ましくは30～250℃の温度

で溶媒を蒸発させて液晶配向膜とすることができる。

焼成後の液晶配向膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは5～300nm、より好ましくは10～200nmである。

液晶を水平配向や傾斜配向させる場合は、焼成後の液晶配向膜をラビング又は偏光紫外線照射などで処理する。

液晶表示素子に用いる液晶は、特に限定されないが、例えば、ネマチック液晶、スメクチック液晶又はコレステリック液晶を用いることができる。その際、液晶表示素子の方式に応じて、正又は負の誘電異方性を有する液晶を選択できる。また、液晶中に二色性染料を溶解させてゲストホスト型の液晶表示素子とすることもできる。

[0078] 液晶の注入方法は、特に限定されないが、例えば、次の方法が挙げられる。即ち、液晶配向膜が形成された一对の基板を用意し、片側の基板の4片を、一部分を除いてシール剤を塗布し、その後、液晶配向膜面が内側になるようにして、もう片側の基板を貼り合わせた空セルを作製する。そして、シール剤が塗布されていない場所から液晶を減圧注入して、液晶注入セルを得る方法が挙げられる。更に、液晶配向膜が形成された一对の基板を用意し、片側の基板の上にODF (One Drop Filling) 法やインクジェット法などで、液晶を滴下し、その後、もう片側の基板を貼り合わせて、液晶注入セルを得る方法も挙げられる。

[0079] 液晶表示素子のギャップ制御の方法は、特に限定されないが、例えば、液晶中に目的とする大きさのスペーサーを導入する方法、目的とする大きさのカラムスペーサーを有する基板上に塗布する方法、目的とする大きさのカラムスペーサーを含む液晶を用いる方法などが挙げられる。

[0080] 液晶表示素子のギャップの大きさは、1～100 μ mが好ましい。より好ましいのは、1～50 μ mである。特に好ましいのは、2～30 μ mである。ギャップが小さすぎると、液晶表示素子のコントラストが低下し、大きすぎると、素子の駆動電圧が高くなる。

実施例

[0081] 以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

以下で用いる略語は下記の通りである。

「特定化合物」

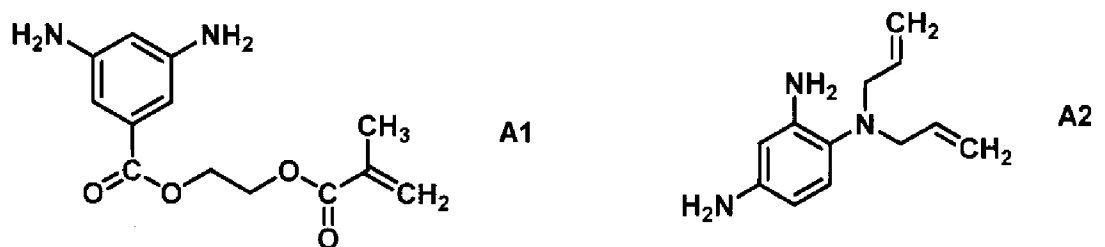
T 1 : ホスマー P E (D A P 社製)

T 2 : K A Y A M E R P M - 2 1 (日本化薬社製)

「ポリイミド系重合体に用いる化合物類」

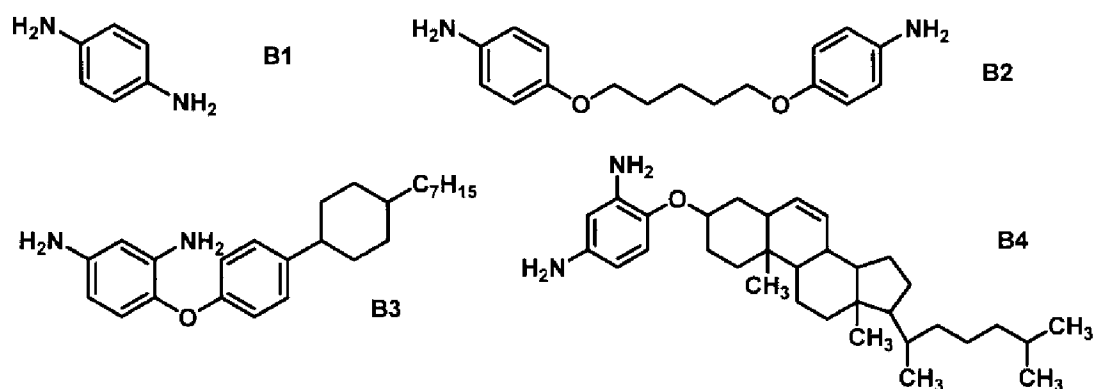
<特定ジアミン>

[0082] [化17]



[0083] <その他ジアミン>

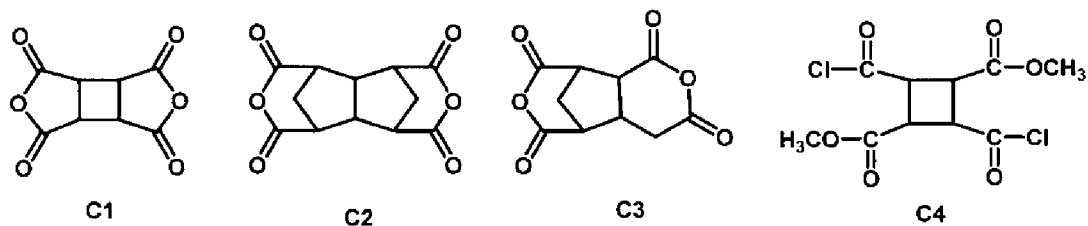
[0084] [化18]



[0085] <テトラカルボン酸成分>

[0086]

[化19]

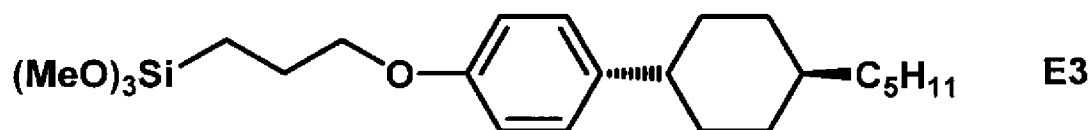


[0087] 「ポリシロキサン系重合体に用いる化合物類」

E 1 : 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

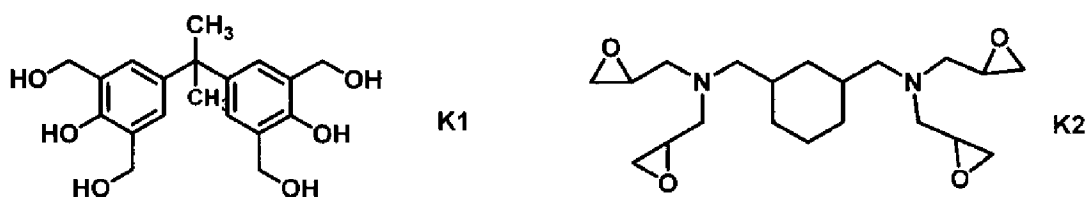
E 2 : テトラエトキシシラン

[0088] [化20]



[0089] 「架橋性化合物」

[0090] [化21]



[0091] 「溶媒」

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

NEP : N-エチル-2-ピロリドン

BCS : エチレングリコールモノブチルエーテル

PB : プロピレングリコールモノブチルエーテル

ECS : エチレングリコールモノエチルエーテル

EC : ジエチレングリコールモノエチルエーテル

「ポリイミド系重合体の分子量測定」

常温ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 装置 (GPC-101) (昭

和電工社製)、カラム(KD-803, KD-805)(Shodex社製)を用いて、以下のようにして測定した。

[0092] カラム温度: 50℃

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

流速: 1.0ml/分

検量線作成用標準サンプル: TSK 標準ポリエチレンオキサイド(分子量; 約900,000、150,000、100,000及び30,000)(東ソー社製)及びポリエチレングリコール(分子量; 約12,000、4,000及び1,000)(ポリマーラボラトリー社製)。

「ポリイミド系重合体のイミド化率の測定」

ポリイミド粉末20mgをNMR(核磁気共鳴)サンプル管(NMRサンプリングチューブスタンダード, φ5(草野科学社製))に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d₆, 0.05質量%TMS(テトラメチルシラン)混合品)(0.53mL)を添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液をNMR測定機(JNW-ECA500)(日本電子データム社製)にて500MHzのプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5ppm~10.0ppm付近に現れるアミド酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。

[0093] イミド化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x / y) \times 100$

(xはアミド酸のNH基由来のプロトンピーク積算値、yは基準プロトンのピーク積算値、αはポリアミド酸(イミド化率が0%)の場合におけるアミド酸のNH基プロトン1個に対する基準プロトンの個数割合である。)

「ポリイミド系重合体の合成」

<合成例 1>

C2 (1.12 g, 4.48 mmol)、A1 (2.43 g, 9.19 mmol)、B1 (0.50 g, 4.62 mmol) 及び B2 (2.63 g, 9.18 mmol) を NMP (20.4 g) 中で混合し、80℃で4時間反応させた後、C1 (3.50 g, 17.8 mmol) と NMP (10.2 g) を加え、40℃で6時間反応させ、樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液(1)を得た。このポリアミド酸の数平均分子量(M_nともいう。)は24,200、重量平均分子量(M_wともいう。)は78,500であった。

<合成例 2>

合成例1の手法で得られたポリアミド酸溶液(1)(20.0 g)に、NMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(2.40 g)及びピリジン(1.55 g)を加え、60℃で2時間反応させた。この反応溶液をメタノール(450 ml)中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末(2)を得た。このポリイミドのイミド化率は62%であり、M_nは21,500、M_wは49,200であった。

<合成例 3>

C2 (1.87 g, 7.47 mmol)、A1 (3.05 g, 11.5 mmol) 及び B3 (2.93 g, 7.70 mmol) を NMP (20.1 g) 中で混合し、80℃で4時間反応させた後、C1 (2.20 g, 11.2 mmol) と NMP (10.1 g) を加え、40℃で6時間反応させ、樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液(3)を得た。このポリアミド酸のM_nは20,100、M_wは68,200であった。

<合成例 4>

合成例3の手法で得られたポリアミド酸溶液(3)(20.0 g)に、NMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(2.35 g)及びピリジン(1.50 g)を加え、60℃で1.5時間反応させた。

この反応溶液をメタノール（450ml）中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（4）を得た。このポリイミドのイミド化率は55%であり、Mnは17,900、Mwは43,200であった。

<合成例5>

C2（1.11g, 4.44mmol）、A2（0.93g, 4.57mmol）、B1（0.25g, 2.31mmol）及びB3（1.73g, 4.55mmol）をNEP（10.6g）中で混合し、80℃で4時間反応させた後、C1（1.30g, 6.63mmol）とNEP（5.31g）を加え、40℃で6時間反応させ、樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液（5）を得た。このポリアミド酸のMnは22,900、Mwは71,200であった。

<合成例6>

C3（2.30g, 10.3mmol）、A1（0.56g, 2.12mmol）、A2（0.43g, 2.12mmol）及びB2（1.82g, 6.36mmol）をNMP（15.3g）中で混合し、40℃で12時間反応させ、樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液（6）を得た。このポリアミド酸のMnは20,200、Mwは54,400であった。

<合成例7>

C3（2.30g, 10.3mmol）、A2（1.72g, 8.46mmol）及びB4（1.04g, 2.11mmol）をNMP（15.2g）中で混合し、40℃で12時間反応させ、樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液（7）を得た。このポリアミド酸のMnは17,100、Mwは46,800であった。

<合成例8>

窒素雰囲気下、A1（0.51g, 1.93mmol）、B1（0.31g, 2.87mmol）、B2（1.39g, 4.85mmol）、ピリジン（1.88g）及びNMP（15.1g）を加え、攪拌して溶解させ、C

4 (2.80 g, 9.43 mmol) を加え、15℃で15時間反応させた。その後、アクリロイルクロリド (0.04 g) を加え、15℃で4時間反応させた。この反応溶液を水 (500 g) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をイソプロピルアルコールで洗浄し、100℃で減圧乾燥してポリアミド酸アルキルエステル粉末 (8) を得た。このポリアミド酸アルキルエステルのMnは18,500、Mwは40,100であった。

<合成例9>

C2 (1.31 g, 5.24 mmol)、B1 (1.75 g, 16.2 mmol) 及びB2 (3.08 g, 10.8 mmol) をNMP (20.5 g) 中で混合し、80℃で4時間反応させた後、C1 (4.10 g, 20.9 mmol) とNMP (10.2 g) を加え、40℃で6時間反応させ、樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液 (9) を得た。このポリアミド酸のMnは27,500、Mwは84,100であった。

<合成例10>

合成例9の手法で得られたポリアミド酸溶液 (9) (20.0 g) に、NMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (2.40 g) 及びピリジン (1.55 g) を加え、60℃で2時間反応させた。この反応溶液をメタノール (450 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (10) を得た。このポリイミドのイミド化率は61%であり、Mnは23,000、Mwは53,100であった。

<合成例11>

C2 (2.30 g, 9.19 mmol)、B1 (1.53 g, 14.1 mmol) 及びB3 (3.60 g, 9.46 mmol) をNMP (20.3 g) 中で混合し、80℃で4時間反応させた後、C1 (2.70 g, 13.8 mmol) とNMP (10.1 g) を加え、40℃で6時間反応させ、樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液 (11) を得た。このポリアミド酸のMnは21,900、Mwは70,900であった。

<合成例 1 2>

合成例 1 1 の手法で得られたポリアミド酸溶液 (1 1) (20.0 g) に、NMP を加え 6 質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (2.35 g) 及びピリジン (1.50 g) を加え、60℃で1.5時間反応させた。この反応溶液をメタノール (450 ml) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリアミド粉末 (1 2) を得た。このポリアミドのイミド化率は56%であり、Mnは18,900、Mwは46,100であった。

合成例で得られたポリアミド系重合体を表 1 に示す。

[0094] [表1]

合成例	ポリアミド系重合体	テトラカルボン酸成分	ジアミン成分		イミド化率 (%)
			特定ジアミン	その他ジアミン	
1	ポリアミド酸溶液 (1)	C1(3.50g, 17.8mmol), C2(1.12g, 4.48mmol)	A1(2.43g, 9.19mmol)	B1(0.50g, 4.62mmol), B2(2.63g, 9.18mmol)	*1
2	ポリアミド粉末 (2)	C1(3.50g, 17.8mmol), C2(1.12g, 4.48mmol)	A1(2.43g, 9.19mmol)	B1(0.50g, 4.62mmol), B2(2.63g, 9.18mmol)	62
3	ポリアミド酸溶液 (3)	C1(2.20g, 11.2mmol), C2(1.87g, 7.47mmol)	A1(3.05g, 11.5mmol)	B3(2.93g, 7.70mmol)	*1
4	ポリアミド粉末 (4)	C1(2.20g, 11.2mmol), C2(1.87g, 7.47mmol)	A1(3.05g, 11.5mmol)	B3(2.93g, 7.70mmol)	55
5	ポリアミド酸溶液 (5)	C1(1.30g, 6.63mmol), C2(1.11g, 4.44mmol)	A2(0.93g, 4.57mmol)	B1(0.25g, 2.31mmol), B3(1.73g, 4.55mmol)	*1
6	ポリアミド酸溶液 (6)	C3(2.30g, 10.3mmol)	A1(0.56g, 2.12mmol), A2(0.43g, 2.12mmol)	B2(1.82g, 6.36mmol)	*1
7	ポリアミド酸溶液 (7)	C3(2.30g, 10.3mmol)	A2(1.72g, 8.46mmol)	B4(1.04g, 2.11mmol)	*1
8	ポリアミド酸アルキルエステル粉末 (8)	C4(2.80g, 9.43mmol)	A1(0.51g, 1.93mmol)	B1(0.31g, 2.87mmol), B2(1.39g, 4.85mmol)	*2
9	ポリアミド酸溶液 (9)	C1(4.10g, 20.9mmol), C2(1.31g, 5.24mmol)	—	B1(1.75g, 16.2mmol), B2(3.08g, 10.8mmol)	*1
10	ポリアミド粉末 (10)	C1(4.10g, 20.9mmol), C2(1.31g, 5.24mmol)	—	B1(1.75g, 16.2mmol), B2(3.08g, 10.8mmol)	61
11	ポリアミド酸溶液 (11)	C1(2.70g, 13.8mmol), C2(2.30g, 9.19mmol)	—	B1(1.53g, 14.1mmol), B3(3.60g, 9.46mmol)	*1
12	ポリアミド粉末 (12)	C1(2.70g, 13.8mmol), C2(2.30g, 9.19mmol)	—	B1(1.53g, 14.1mmol), B3(3.60g, 9.46mmol)	56

[0095] *1 : ポリアミド酸。

*2 : ポリアミド酸アルキルエステル。

「ポリシロキサン系重合体の合成」

<合成例 1 3>

温度計及び還流管を備え付けた 200 ml の四つ口反応フラスコ中で、ECS (28.3 g)、E1 (7.45 g)、E2 (33.6 g) 及び E3 (4.10 g) を混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予め、ECS (14.2 g)、水 (10.8 g) 及び触媒として稀酸 (0.70 g) を混合して調製しておいた溶液を、25℃にて30分かけて滴下し、さらに25℃にて30分間攪拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して30分間還流させた後、放冷してSiO₂換算濃度が12質量%のポリシロキサン溶液 (1) を得た。

<合成例 1 4>

温度計及び還流管を備え付けた 200 ml の四つ口反応フラスコ中で、EC (25.4 g)、E1 (19.9 g)、E2 (21.1 g) 及び E3 (8.20 g) を混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予め、EC (12.7 g)、水 (10.8 g) 及び触媒として稀酸 (1.10 g) を混合して調製しておいた溶液を、25℃にて30分かけて滴下し、さらに25℃にて30分間攪拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して30分間還流させた後、放冷してSiO₂換算濃度が12質量%のポリシロキサン溶液 (2) を得た。

合成例で得られたポリシロキサン系重合体を表 2 に示す。

[0096] [表2]

合成例	重合体	アルコキシシラン成分		
		式[A1]のアルコキシシランモノマー	式[A2]のアルコキシシランモノマー	その他アルコキシシランモノマー
13	ポリシロキサン溶液(1)	E1(7.45g)	E2(33.6g)	E3(4.10g)
14	ポリシロキサン溶液(2)	E1(19.9g)	E2(21.1g)	E3(8.20g)

[0097] 「液晶配向処理剤の製造」

下記する実施例 1 ～実施例 11 及び比較例 1 ～比較例 12 では、液晶配向

処理剤の製造例を記載する。また、この液晶配向処理剤は、評価のためにも使用される。

[0098] 得られた液晶配向処理剤を、表3及び表4に示す。

「液晶配向処理剤の保存安定性試験」

実施例及び比較例で得られた液晶配向処理剤を用いて、保存安定性試験を行った。具体的には、液晶配向処理剤を細孔径 $1\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルタで加圧濾過し、 -15°C で72時間保管した。その後、目視観察にて、液晶配向処理剤中の濁りや析出物の発生を確認した。その結果、実施例及び比較例のすべての液晶配向処理剤は、濁りや析出物が見られず、均一な溶液であった。

「密着性の評価」

実施例及び比較例で得られた液晶配向処理剤を、純水で洗浄した $100 \times 100\text{mm}$ のITO電極付きPET基板（縦： 100mm 、横： 100mm 、厚さ： 0.1mm ）のITO面上にスピコートにて塗布をし、ホットプレート上にて 120°C で2分間加熱処理をして、膜厚が 100nm の液晶配向膜付きのITO基板を得た。この液晶配向膜付きのITO基板を2枚用意し、それぞれ、 $100 \times 20\text{mm}$ （縦×横）の大きさに切り取った。

[0099] 次に、一方の基板の液晶配向膜面に $6\ \mu\text{m}$ のスペーサーを塗布し、もう一方の基板の液晶配向膜面上には、シール剤（723K1）（協立化学産業社製）を塗布し、これらの基板の液晶配向膜面が向き合うように貼り合わせを行った。その際、シール剤の塗布量は、貼り合わせ後のシール剤の面積が $5 \times 50\text{mm}$ （縦×横）になるように調整した。その後、貼り合わせ後の基板に、照度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ のメタルハライドランプを用いて、 365nm の波長換算で $3\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、その後、熱循環型クリーンオーブンにて 120°C で60分間加熱処理をして、密着性の評価用のセルを作製した。

[0100] 密着性の評価は、卓上型精密万能試験機（AGS-X 500N）（島津製作所社製）を用いて行った。具体的には、得られたセルの上下の端の部分

を固定した後、上下方向に引っ張った際の破断強度（N）を測定した。評価は、破断強度の値が大きいものほど密着性に優れる、即ち、本評価に優れるとした。

[0101] 表5及び表6中に、結果を示す。

「液晶表示素子の作製及び恒温恒湿耐性の評価」

実施例及び比較例で得られた液晶配向処理剤を、細孔径1 μ mのメンブランフィルタで加圧濾過し、純水及びIPAにて洗浄を行ったITO電極付き基板（縦40mm×横30mm、厚さ0.7mm）のITO面にスピコートし、ホットプレート上にて120℃で2分間、熱循環型クリーンオープンにて230℃で30分間加熱処理をして、膜厚が100nmの液晶配向膜付きのITO基板を得た。

[0102] 次に、実施例1、実施例2、実施例7、実施例9、比較例1、比較例2、比較例5、比較例6、比較例9及び比較例10で得られた基板に関して、基板の液晶配向膜面をロール径が120mmのラビング装置で、レーヨン布を用いて、ロール回転数が500rpm、ロール進行速度が30mm/sec、押し込み量が0.3mmの条件でラビング処理した。それ以外は、ラビング処理を行わなかった。

[0103] その後、ラビング処理後又はラビング未処理の基板を2枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に4 μ mのスペーサーを塗布し、もう一方の基板の4辺の液晶配向膜面上には、シール剤（XN-1500T）（協立化学産業社製）を塗布し、これらの基板の液晶配向膜面が向き合うように貼り合わせを行った。その際、それぞれの基板のラビング方向が逆方向になるように貼り合わせた。次に、熱循環型クリーンオープンにて120℃で90分間加熱処理をして、空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって液晶を注入し、注入口を封止して液晶セルを得た。なお、実施例1、実施例2、実施例7、実施例9、比較例1、比較例2、比較例5、比較例6、比較例9及び比較例10では、液晶にポジ型液晶（MLC-2003）（メルク社製）を用い、実施例3～実施例6、実施例8、実施例10、実施例11、比較例3、比

較例 4、比較例 7、比較例 8、比較例 11 及び比較例 12 では、液晶にネガ型液晶（MLC-6608）（メルク社製）を用いた。

[0104] 偏光顕微鏡（ECLIPSE E600WPOL）（ニコン社製）による観察より、実施例及び比較例で得られたすべての液晶セルとも、均一な液晶配向性を示していることを確認した。

[0105] その後、液晶セルを温度 80℃、湿度 90%RH の恒温恒湿槽内に 48 時間保管し、液晶セルの剥離と気泡の有無を確認した。具体的には、液晶セルの剥離（液晶配向膜とシール剤との間、及び液晶配向膜とITO電極との間で剥がれている状態）が起こっていないもの、及び液晶セル内に気泡が発生していないものを、本評価に優れるとした（表中の良好表示）。その際、実施例 5 及び実施例 6 においては、前記の標準試験に加え、強調試験として、温度 80℃、湿度 90%RH の恒温恒湿槽内に 96 時間保管した後の確認も行った。なお、評価方法は前記と同様である。

[0106] 表 5 及び表 6 中に、結果を示す。

<実施例 1>

合成例 1 で得られた樹脂固形分濃度 25 質量%のポリアミド酸溶液（1）（10.0g）に、T1（0.13g）、NMP（23.8g）及びBCS（7.83g）を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤（1）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<実施例 2>

合成例 2 で得られたポリイミド粉末（2）（2.50g）に、NMP（31.3g）を加え、60℃で24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、T1（0.13g）及びBCS（7.83g）を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤（2）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<実施例 3>

合成例 3 で得られた樹脂固形分濃度 25 質量%のポリアミド酸溶液（3）

(10.0 g) に、T2 (0.18 g)、NMP (16.0 g) 及びBCS (15.6 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤(3)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<実施例4>

合成例4で得られたポリイミド粉末(4) (2.50 g) に、NMP (23.5 g) を加え、60℃で24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、T2 (0.18 g)、BCS (3.92 g) 及びPB (11.8 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤(4)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<実施例5>

合成例5で得られた樹脂固形分濃度25質量%のポリアミド酸溶液(5) (10.0 g) に、T2 (0.13 g)、NEP (16.0 g) 及びPB (15.7 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤(5)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<実施例6>

合成例5で得られた樹脂固形分濃度25質量%のポリアミド酸溶液(5) (10.0 g) に、T2 (0.13 g)、K1 (0.13 g)、NEP (16.0 g) 及びPB (15.7 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤(6)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<実施例7>

合成例6で得られた樹脂固形分濃度25質量%のポリアミド酸溶液(6) (10.0 g) に、T1 (0.08 g)、K2 (0.08 g)、NMP (23.8 g) 及びPB (7.83 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤(7)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常

は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<実施例 8>

合成例 7 で得られた樹脂固形分濃度 25 質量%のポリアミド酸溶液 (7) (10.0 g) に、T1 (0.08 g)、T2 (0.08 g)、K2 (0.18 g)、NMP (19.9 g) 及び BCS (11.8 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤 (8) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<実施例 9>

合成例 8 で得られたポリアミド酸アルキルエステル粉末 (8) (2.50 g) に、NMP (31.3 g) を加え、40℃で24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、T2 (0.13 g)、K1 (0.08 g) 及び BCS (7.83 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤 (9) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<実施例 10>

合成例 13 で得られたポリシロキサン溶液 (1) (10.0 g) に、T1 (0.04 g)、ECS (2.48 g) 及び BCS (7.52 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤 (10) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<実施例 11>

合成例 14 で得られたポリシロキサン溶液 (2) (10.0 g) に、T2 (0.06 g)、ECS (2.48 g) 及び PB (7.52 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤 (11) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例 1>

合成例 9 で得られた樹脂固形分濃度 25 質量%のポリアミド酸溶液 (9)

(10.0 g) に、NMP (23.8 g) 及びBCS (7.83 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤(12)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例2>

合成例10で得られたポリイミド粉末(10) (2.50 g) に、NMP (31.3 g) を加え、60℃で24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、BCS (7.83 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤(13)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例3>

合成例11で得られた樹脂固形分濃度25質量%のポリアミド酸溶液(11) (10.0 g) に、NMP (16.0 g) 及びBCS (15.6 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤(14)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例4>

合成例12で得られたポリイミド粉末(12) (2.50 g) に、NMP (23.5 g) を加え、60℃で24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、BCS (3.92 g) 及びPB (11.8 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤(15)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例5>

合成例9で得られた樹脂固形分濃度25質量%のポリアミド酸溶液(9) (10.0 g) に、T1 (0.13 g)、NMP (23.8 g) 及びBCS (7.83 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤(16)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例 6>

合成例 10 で得られたポリイミド粉末 (10) (2.50 g) に、NMP (31.3 g) を加え、60℃で24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、T1 (0.13 g) 及びBCS (7.83 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤 (17) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例 7>

合成例 11 で得られた樹脂固形分濃度 25 質量%のポリアミド酸溶液 (11) (10.0 g) に、T2 (0.18 g)、NMP (16.0 g) 及びBCS (15.6 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤 (18) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例 8>

合成例 12 で得られたポリイミド粉末 (12) (2.50 g) に、NMP (23.5 g) を加え、60℃で24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、T2 (0.18 g)、BCS (3.92 g) 及びPB (11.8 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤 (19) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例 9>

合成例 1 で得られた樹脂固形分濃度 25 質量%のポリアミド酸溶液 (1) (10.0 g) に、NMP (23.8 g) 及びBCS (7.83 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤 (20) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例 10>

合成例 2 で得られたポリイミド粉末 (2) (2.50 g) に、NMP (31.3 g) を加え、60℃で24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、B

CS (7.83 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤 (21) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例 11>

合成例 3 で得られた樹脂固形分濃度 25 質量%のポリアミド酸溶液 (3) (10.0 g) に、NMP (16.0 g) 及び BCS (15.6 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤 (22) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<比較例 12>

合成例 4 で得られたポリイミド粉末 (4) (2.50 g) に、NMP (23.5 g) を加え、60℃で24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、BCS (3.92 g) 及び PB (11.8 g) を加え、25℃で15時間攪拌して、液晶配向処理剤 (23) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

<実施例 1～実施例 11 及び比較例 1～比較例 12>

前記液晶配向処理剤 (1)～(23) を用いて、前記条件で、「密着性の評価」及び「液晶表示素子の作製及び恒温恒湿耐性の評価」を行った。

[0107]

[表3]

実施例	液晶配向処理剤	重合体	特定化合物*3	架橋性化合物*4
1	(1)	ポリアミド酸溶液(1)	T1(5)	—
2	(2)	ポリイミド粉末(2)	T1(5)	—
3	(3)	ポリアミド酸溶液(3)	T2(7)	—
4	(4)	ポリイミド粉末(4)	T2(7)	—
5	(5)	ポリアミド酸溶液(5)	T2(5)	—
6	(6)	ポリアミド酸溶液(5)	T2(5)	K1(5)
7	(7)	ポリアミド酸溶液(6)	T1(3)	K2(3)
8	(8)	ポリアミド酸溶液(7)	T1(3), T2(3)	K2(7)
9	(9)	ポリアミド酸アルキルエステル粉末(8)	T2(5)	K1(3)
10	(10)	ポリシロキサン溶液(1)	T1(3)	—
11	(11)	ポリシロキサン溶液(2)	T2(5)	—

[0108] [表4]

比較例	液晶配向処理剤	重合体	特定化合物*3	架橋性化合物*4
1	(12)	ポリアミド酸溶液(9)	—	—
2	(13)	ポリイミド粉末(10)	—	—
3	(14)	ポリアミド酸溶液(11)	—	—
4	(15)	ポリイミド粉末(12)	—	—
5	(16)	ポリアミド酸溶液(9)	T1(5)	—
6	(17)	ポリイミド粉末(10)	T1(5)	—
7	(18)	ポリアミド酸溶液(11)	T2(7)	—
8	(19)	ポリイミド粉末(12)	T2(7)	—
9	(20)	ポリアミド酸溶液(1)	—	—
10	(21)	ポリイミド粉末(2)	—	—
11	(22)	ポリアミド酸溶液(3)	—	—
12	(23)	ポリイミド粉末(4)	—	—

[0109] *3：括弧内の数値は重合体100質量部に対する特定化合物の導入量（質量部）を示す。

* 4 : 括弧内の数値は重合体 100 質量部に対する架橋性化合物の導入量 (質量部) を示す。

[0110] [表5]

実施例	液晶配向処理剤	密着性の評価 (破断強度(mN))	恒温恒湿耐性の評価 (標準試験/強調試験)
1	(1)	125	良好/ -
2	(2)	118	良好/ -
3	(3)	112	良好/ -
4	(4)	102	良好/ -
5	(5)	111	良好/*5
6	(6)	135	良好/良好
7	(7)	142	良好/ -
8	(8)	133	良好/ -
9	(9)	139	良好/ -
10	(10)	121	良好/ -
11	(11)	118	良好/ -

[0111] [表6]

比較例	液晶配向処理剤	密着性の評価 (破断強度(mN))	恒温恒湿耐性の評価 (標準試験)
1	(12)	21	*7
2	(13)	15	*7
3	(14)	17	*7
4	(15)	13	*7
5	(16)	69	*6
6	(17)	63	*6
7	(18)	62	*6
8	(19)	55	*6
9	(20)	77	*6
10	(21)	74	*6
11	(22)	69	*6
12	(23)	67	*6

[0112] * 5 : 素子内に極少量の気泡が見られた。

* 6 : 素子内に気泡が見られた (* 5 よりも多い) 。

* 7 : 素子内に多くの気泡が見られた (* 6 よりも多い) 。

[0113] 前記の結果からわかるように、特定化合物及び特定重合体を含有する液晶配向処理剤を用いた実施例は、それらを含まない、或いはどちらか一方のみを含む液晶配向処理剤の比較例に比べて、密着性に優れ、かつ、液晶セルを高温高湿下で長期間保管しても、液晶セルの剥離が起こらなかった。具体的には、同一の条件での比較において、実施例 1 と比較例 1、比較例 5 及び比較例 9 との比較、実施例 2 と比較例 2、比較例 6 及び比較例 10 との比較、実施例 3 と比較例 3、比較例 7 及び比較例 11 との比較、及び実施例 4 と比較例 4、比較例 8 及び比較例 12 との比較である。

[0114] また、液晶配向処理剤中に架橋性化合物を導入した場合、強調試験において、液晶セル内に気泡は発生しなかった。具体的には、同一の条件での比較において、実施例 5 と実施例 6 との比較である。

さらに、液晶配向処理剤の保存安定性試験では、すべての実施例において、濁りや析出物が見られず、均一な溶液であった。

産業上の利用可能性

[0115] 特定の構造を有する化合物及び特定構造を有する重合体を含む液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜を用いることで、液晶表示素子の基板間の接着性が高く、更には、長時間、高温高湿に曝される過酷な環境においても、液晶表示素子内の気泡の発生や素子の剥がれを抑制することができる液晶表示素子が得られる。そのため、スマートフォンや携帯電話などの液晶表示素子に、好適に用いることができる。

[0116] なお、2019年3月8日に出願された日本特許出願2019-042709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。

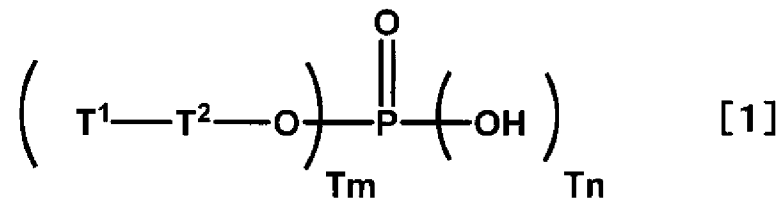
請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有する液晶配向処理剤。

（Ａ）成分：下記式〔１〕の化合物

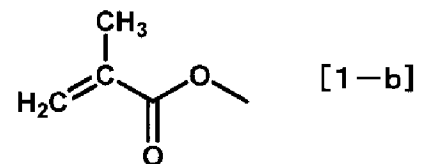
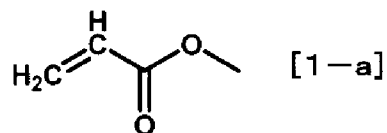
（Ｂ）成分：下記式〔２－ａ〕～式〔２－ｉ〕から選ばれる少なくとも１種の構造を有する重合体

[化1]

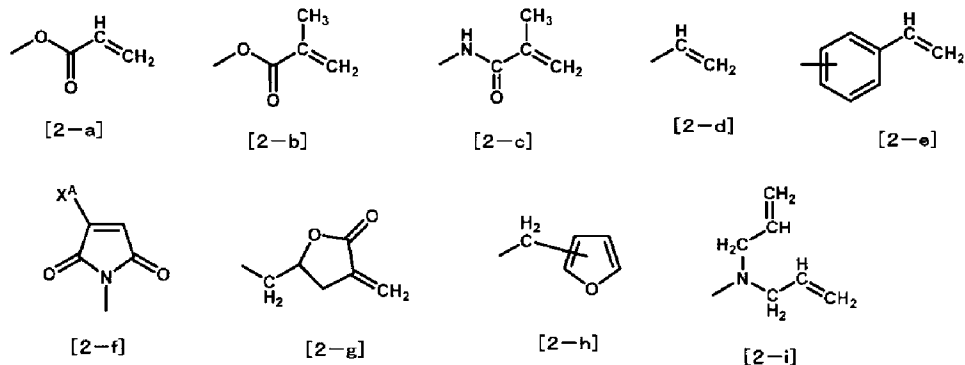


T¹は、下記式〔１－ａ〕又は式〔１－ｂ〕を示す。T²は、炭素数２～２４のアルキレン基を示し、前記アルキレン基において、T¹及びＯと隣り合わない任意の－CH₂－は、－Ｏ－、－CO－、－COO－、－OCO－、－CONH－、－NHCO－、－NH－又は－CON(CH₃)－で置換されていてよい。T_mは、１～２の整数を示す。T_nは、１～２の整数を示す。ただし、T_m＋T_nは、３である。

[化2]



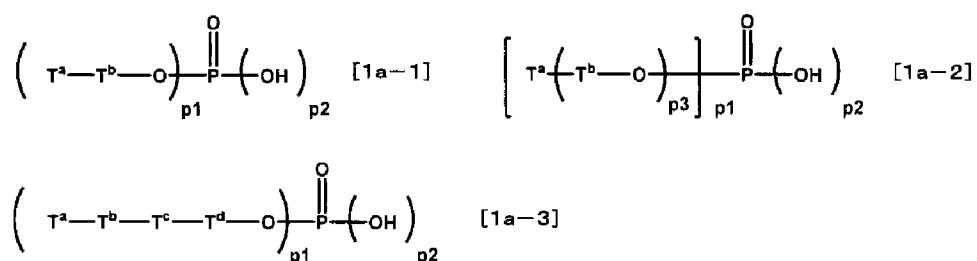
[化3]



X^A は、水素原子又はベンゼン環を示す。

[請求項2] 前記式 [1] の化合物が、下記式 [1 a-1] ~ 式 [1 a-3] のいずれかである請求項 1 に記載の液晶配向処理剤。

[化4]



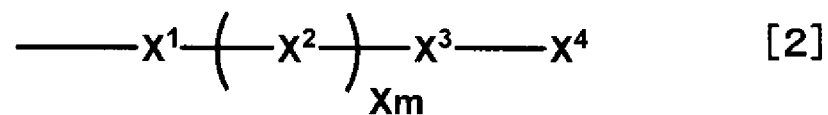
T^a はそれぞれ、前記式 [1-a] 又は式 [1-b] を示す。 T^b はそれぞれ、炭素数 2 ~ 18 のアルキレン基を示す。 T^c は、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を示す。 T^d は、炭素数 2 ~ 12 のアルキレン基を示す。 $p1$ はそれぞれ、1 ~ 2 の整数を示す。 $p2$ はそれぞれ、1 ~ 2 の整数を示す。ただし、 $p1 + p2$ は3である。 $p3$ は、2 ~ 8 の整数を示す。

[請求項3] 前記重合体が、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、セルロース及びポリシロキサンから選ばれる少なくとも1種である請求項 1 又は請求項 2 に記載の液晶配向処理剤。

[請求項4] 前記重合体が、前記式〔2-a〕～式〔2-i〕から選ばれる少なくとも1種の構造を有するジアミンを原料の一部に用いて得られるポリイミド前駆体又はポリイミドを含む請求項3に記載の液晶配向処理剤。

[請求項5] 前記ジアミンが、下記式〔2〕の構造を有する請求項4に記載の液晶配向処理剤。

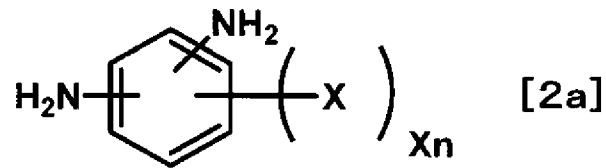
[化5]



X^1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を示す。 X^2 は、単結合、炭素数1～18のアルキレン基、又はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環から選ばれる環状基を有する炭素数6～24の有機基を示し、これら環状基上の任意の水素原子は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基、炭素数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素数1～3のフッ素含有アルコキシル基又はフッ素原子で置換されていてもよい。 X^3 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を示す。 X^4 は、前記式〔2-a〕～式〔2-i〕のいずれかを示す。 X^m は、1～4の整数を示す。

[請求項6] 前記ジアミンが、下記式〔2-a〕である請求項5に記載の液晶配向処理剤。

[化6]

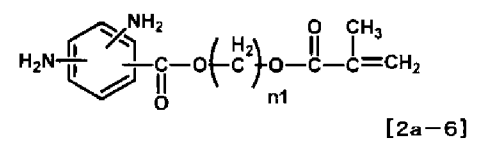
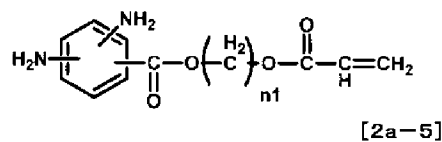
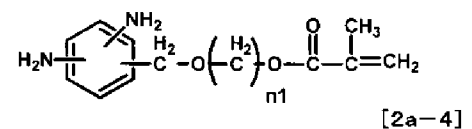
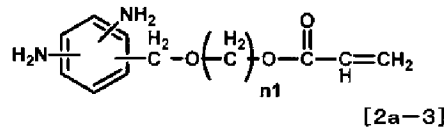
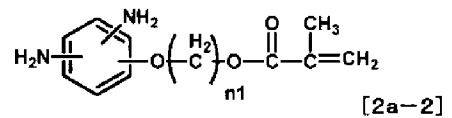
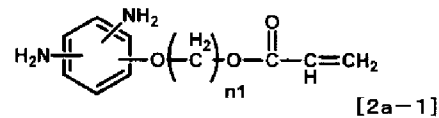


Xは、前記式〔2〕を示す。X_nは、1～4の整数を示す。

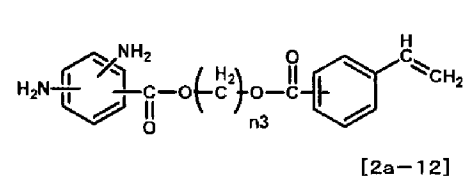
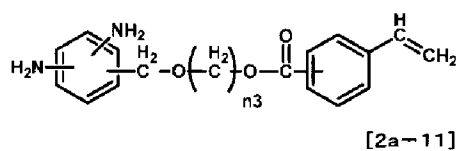
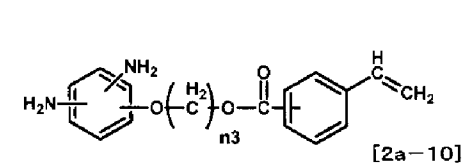
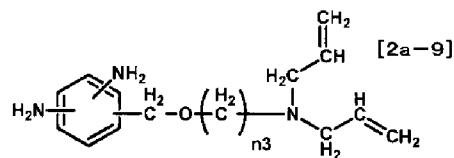
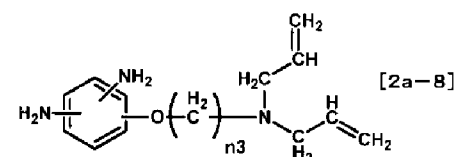
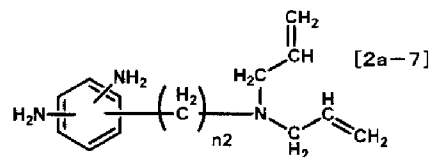
[請求項7]

前記ジアミンが、下記式〔2a-1〕～式〔2a-12〕から選ばれる少なくとも1種である、請求項4～請求項6のいずれか一項に記載の液晶配向処理剤。

[化7]



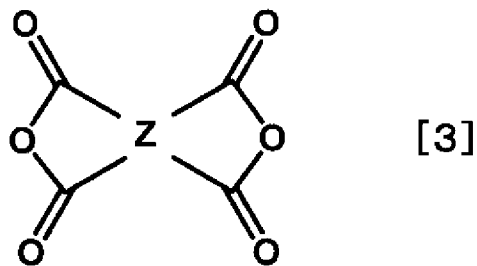
[化8]



(n_1 はそれぞれ、1～12の整数を示す。 n_2 は、0～12の整数を示す。 n_3 はそれぞれ、2～12の整数を示す。)

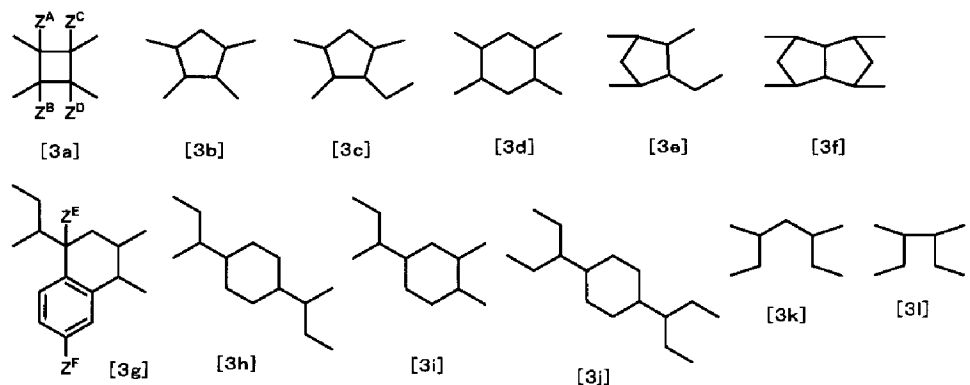
[請求項8] 前記重合体が、下記式〔3〕のテトラカルボン酸成分を原料の一部に用いて得られるポリイミド前駆体又はポリイミドである請求項4～請求項7のいずれか一項に記載の液晶配向処理剤。

[化9]



Zは、下記式〔3a〕～式〔3l〕のいずれかを示す。

[化10]



$Z^A \sim Z^D$ はそれぞれ、水素原子、メチル基、塩素原子又はベンゼン環を示す。 Z^E 及び Z^F はそれぞれ、水素原子又はメチル基を示す。

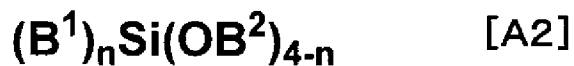
[請求項9] 前記重合体が、下記式〔A1〕のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、又は該式〔A1〕のアルコキシシランと下記式〔A2〕のアルコキシシランとを重縮合させて得られるポリシロキサンを含む請求項3に記載の液晶配向処理剤。

[化11]



A¹は、前記式 [2-a] ～式 [2-i] から選ばれる少なくとも1種の構造を有する炭素数2～12の有機基を示す。A²は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。A³は、炭素数1～5のアルキル基を示す。mは、1又は2の整数を示す。nは、0～2の整数を示す。pは、0～3の整数を示す。ただし、m+n+pは、4である。

[化12]



B¹は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。B²は、炭素数1～5のアルキル基を示す。nは、0～3の整数を示す。

[請求項10]

前記式 [A1] のアルコキシシランが、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、3-（トリエトキシシリル）プロピルメタクリレート、3-（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート、及び3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種であり、

前記式 [A2] のアルコキシシランが、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、及びテトラブトキシシランから選ばれる少なくとも1種である、請求項9に記載の液晶配向処理剤。

[請求項11]

前記液晶配向処理剤が、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基、シクロカーボネート基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基から選ばれる少なくとも1種を有する

架橋性化合物をさらに含む、請求項 1 ～請求項 10 のいずれか一項に記載の液晶配向処理剤。

[請求項12] 前記式 [1] の化合物の使用割合が、液晶配向処理剤中のすべての重合体 100 質量部に対して、0.01 ～ 20 質量部である、請求項 1 ～請求項 11 のいずれか一項に記載の液晶配向処理剤。

[請求項13] 前記重合体が、前記式 [2 - a] ～式 [2 - i] から選ばれる少なくとも 1 種の構造を有する繰り返し単位を有し、該繰り返し単位が重合体を構成する繰り返し単位全体に対して 10 ～ 70 モル%含まれる、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の液晶配向処理剤。

[請求項14] 請求項 1 ～請求項 13 のいずれか一項に記載の液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜。

[請求項15] 請求項 14 に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/009632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08K5/5317(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i

FI: G02F1/1337525, G02F1/1337530, G02F1/13101, C08L79/08, C08K5/5317

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G02F1/1337, C08K5/5317, C08L79/08, G02F1/13

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-203945 A (DIC CORP.) 27.12.2018 (2018-12-27), paragraphs [0160]-[0168]	1-15
A	JP 2016-69486 A (FUJIFILM CORPORATION) 09.05.2016 (2016-05-09), paragraphs [0099]-[0107]	1-15
A	WO 2007/139207 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 06.12.2007 (2007-12-06), paragraphs [0024]-[0026]	1-15

☐	Further documents are listed in the continuation of Box C.	☒	See patent family annex.
--------------------------	--	-------------------------------------	--------------------------

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03.04.2020	Date of mailing of the international search report 21.04.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/009632

JP 2018-203945 A 27.12.2018 (Family: none)

JP 2016-69486 A 09.05.2016 (Family: none)

WO 2007/139207 A1 06.12.2007 US 2009/0076189 A1
paragraphs [0037]-[0039]
EP 2022463 A1
CN 101448480 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02F 1/1337(2006.01)i; C08K 5/5317(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G02F 1/13(2006.01)i FI: G02F1/1337 525; G02F1/1337 530; G02F1/13 101; C08L79/08; C08K5/5317														
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）） G02F1/1337; C08K5/5317; C08L79/08; G02F1/13 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-203945 A (D I C株式会社) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27) [0160]-[0168]</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-69486 A (富士フイルム株式会社) 09.05.2016 (2016 - 05 - 09) [0099]-[0107]</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2007/139207 A1 (株式会社トクヤマ) 06.12.2007 (2007 - 12 - 06) [0024]-[0026]</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 2018-203945 A (D I C株式会社) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27) [0160]-[0168]	1-15	A	JP 2016-69486 A (富士フイルム株式会社) 09.05.2016 (2016 - 05 - 09) [0099]-[0107]	1-15	A	WO 2007/139207 A1 (株式会社トクヤマ) 06.12.2007 (2007 - 12 - 06) [0024]-[0026]	1-15
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	JP 2018-203945 A (D I C株式会社) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27) [0160]-[0168]	1-15												
A	JP 2016-69486 A (富士フイルム株式会社) 09.05.2016 (2016 - 05 - 09) [0099]-[0107]	1-15												
A	WO 2007/139207 A1 (株式会社トクヤマ) 06.12.2007 (2007 - 12 - 06) [0024]-[0026]	1-15												
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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 03.04.2020		国際調査報告の発送日 21.04.2020												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 廣田 かおり 2L 3812 電話番号 03-3581-1101 内線 3295												

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/009632

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-203945	A	27.12.2018	(ファミリーなし)	
JP	2016-69486	A	09.05.2016	(ファミリーなし)	
WO	2007/139207	A1	06.12.2007	US 2009/0076189 A1	
				[0037]-[0039]	
				EP 2022463 A1	
				CN 101448480 A	