

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、低温焼成プロセスを経ても密着性が良好である液晶配向膜、該液晶配向膜を形成する液晶配向剤、及び該液晶配向膜を備える液晶表示素子を提供する。本発明は、下記(A)成分; 下記(B)成分; 及び(C)成分: 有機溶媒; を含有する液晶配向剤を提供する。(A)成分: ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステルなどの重合体; (B)成分: 式[CL-1]で表される化合物及び式[CL-2]で表される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(式中、 r^1 は水素原子またはメチル基を表し、 r^2 は炭素数2~20の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基などであり、構造中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていてもよく、 r^3 は炭素数2~20のk価の脂肪族基などであり、Zは下記式(1a)(式中、 r^4 は炭素数1~20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基などであり、*1及び*2は、いずれか一方が窒素原子との結合手を、他方が r^3 との結合手を示す。)で表される2価の基を示し、kは2以上9以下の自然数であり、 R_{CL1} は水素原子またはメチル基であり、 R_{CL2} 及び R_{CL3} は互いに独立して、水素原子、炭素数1から20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基または炭素数1から20の直鎖又は分岐鎖のヒドロキシルアルキル基であり、 R_{CL4} は、ヒドロキシル基または炭素数1から20の直鎖又は分岐鎖のヒドロキシルアルキル基である。))。

明 細 書

発明の名称：液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、低温焼成工程を用いても密着性が良好となる液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び該液晶配向膜を備える液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 柔軟性を有する樹脂フィルムを基板として用いたフレキシブル液晶表示素子は、薄型且つ軽量であり、または折りたたんで収納・移動が可能であるなどの種々の利点を有しており、現在および近未来におけるデジタルコンテンツの視聴に適している。

しかしながら、樹脂フィルムは耐熱性に乏しいため、液晶表示素子を構成する個々の要素、例えば液晶配向膜を製造するための低温プロセスが提案され、それに伴い低温焼成が可能な液晶配向膜材料が求められている（特許文献1）。

また、樹脂フィルムはガラス基板に比べて一般的に外部からの衝撃に弱いため、配向膜と樹脂フィルム基板との密着性は高いことが要求されている。

[0003] 本発明者等によって、従来の架橋剤を含む液晶配向剤で検討した結果、低温焼成で得られる液晶配向膜は、密着性が著しく低下することが分かった。このため、低温焼成を行っても密着性が良好となる液晶配向剤及び液晶配向膜の開発が望まれている。

液晶配向性を有する硬化膜の形成に適した組成物に関しては、例えば、特許文献2などで報告されている。またポリカーボネートを必須成分とする液晶配向膜については、例えば、特許文献3に開示されている。しかしながら、これらでは、低温焼成を行っても密着性が良好となる液晶配向剤の提供という目的のためには十分とはいえない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：WO 2012/121259。

特許文献2：WO 2015/129890。

特許文献3：特開平11-119225号公報。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] そこで、本発明の目的は、低温焼成プロセスを経ても密着性が良好である液晶配向膜、該液晶配向膜を形成する液晶配向剤、及び該液晶配向膜を備える液晶表示素子を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記目的に加えて、上記液晶配向膜の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、以下の発明を見出した。

<1> (A) ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリオルガノシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、及び重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の重合体；

(B) 下記式〔CL-1〕で表される化合物；及び下記式〔CL-2〕で表される化合物；からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物

(式〔CL-1〕中、 r^1 は水素原子またはメチル基を表し、

r^2 は炭素数2～20の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、炭素数5～6の脂肪族環からなる2価の有機基、又は炭素数5～6の脂肪族環を含む2価の脂肪族基を表し、これらの基はその構造中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていてもよく、

r^3 は炭素数2～20の k 価の直鎖又は分岐鎖の脂肪族基、炭素数5～6の脂肪族環からなる k 価の基、又は炭素数5～6の脂肪族環を含む k 価の脂肪族基を表し、これらの基はその構造中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていて

供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本願は、液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、該液晶配向膜を備える液晶表示素子を提供する。以下、順に説明する。

<液晶配向剤>

本願の液晶配向剤は、（Ａ）成分；（Ｂ）成分；及び（Ｃ）成分：有機溶媒；を含有する。

[0010] <<（Ａ）成分>>

（Ａ）成分は、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリオルガノシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、及び重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体である。

[0011] （Ａ）成分について、以下に詳細に説明する。

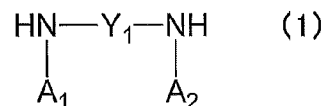
[ポリアミック酸]

本発明に用いられるポリアミック酸は、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより得ることができる。

[0012] <ジアミン>

本発明のポリアミック酸の重合に用いられるジアミンは以下の式（１）で一般式化することができる。

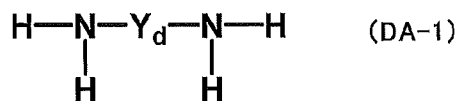
[0013] [化2]



[0014] 上記式（１）のＡ１及びＡ２は、それぞれ独立して、水素原子又は、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基、炭素数２～５のアルキニル基であり、Ｙ１は２価の有機基である。液晶配向性の観点から、Ａ１及びＡ２は水素原子、又はメチル基が好ましい。

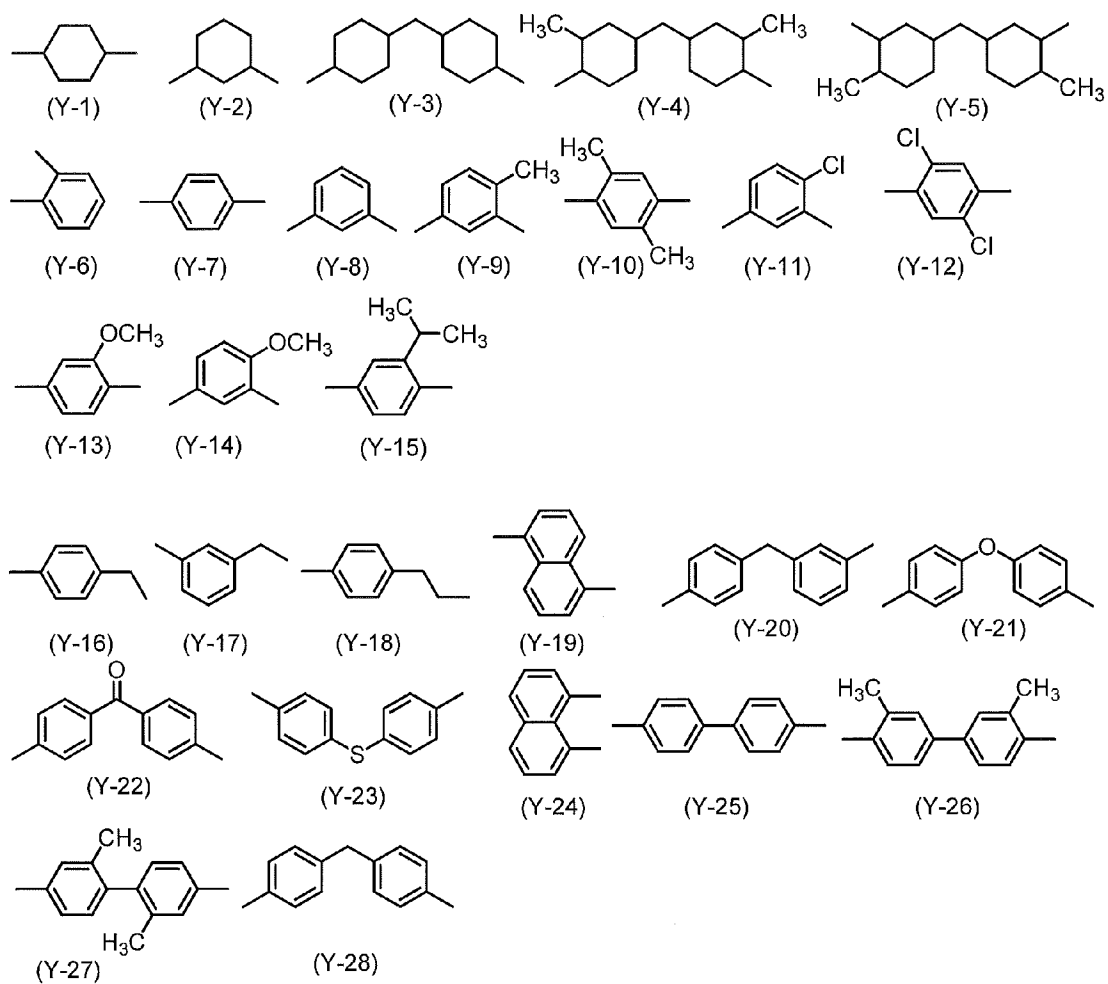
[0015] 式（１）の好ましい態様として、前記ジアミンとして、下記式（ＤＡ－１）のジアミンを用いる。

[0016] [化3]



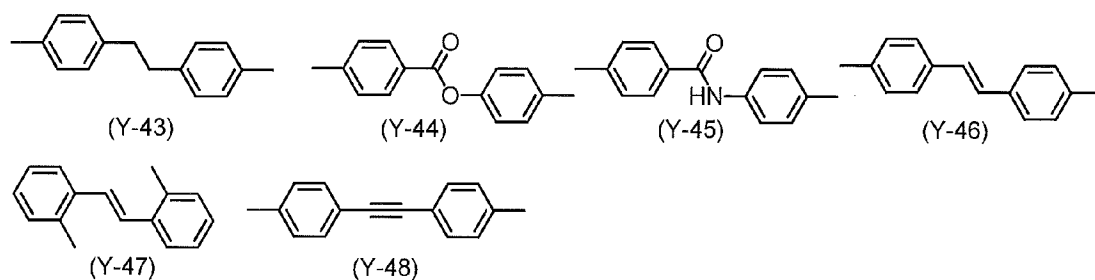
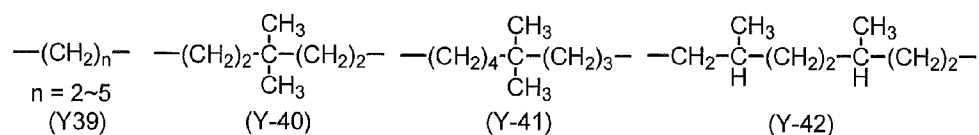
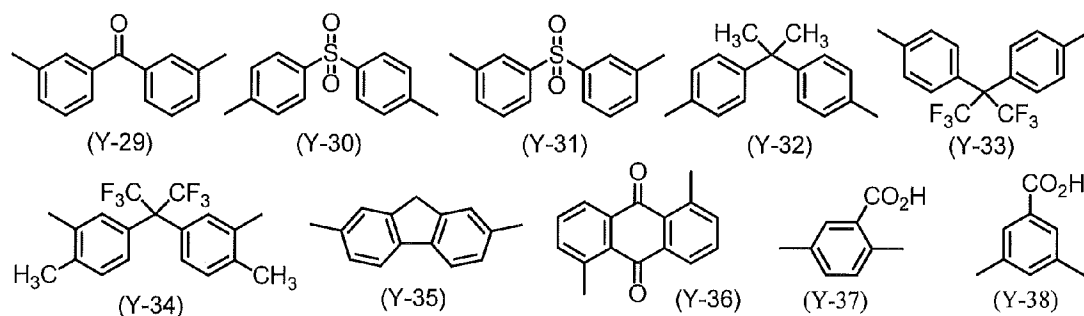
[0017] 上記式 (DA-1) において、 Y_d は下記式 (Y-1) ~ (Y-171) で表される 2 価の有機基である。

[0018] [化4]

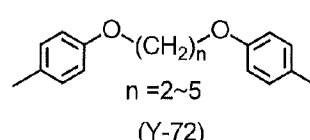
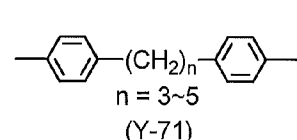
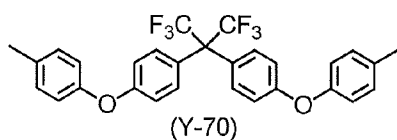
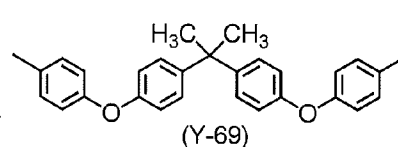
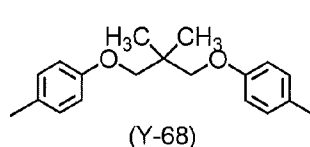
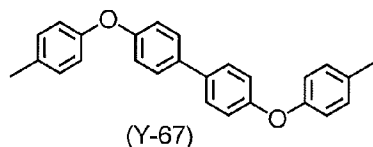
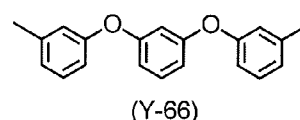
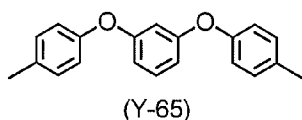
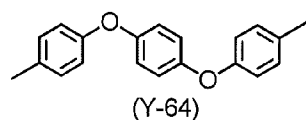
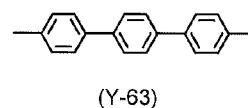
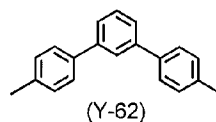
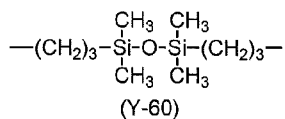
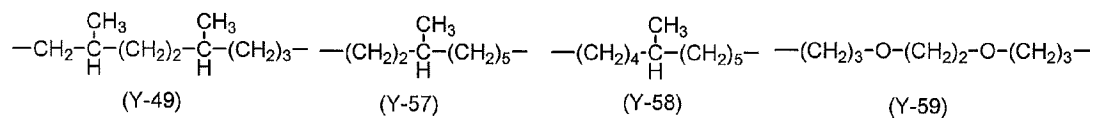


[0019]

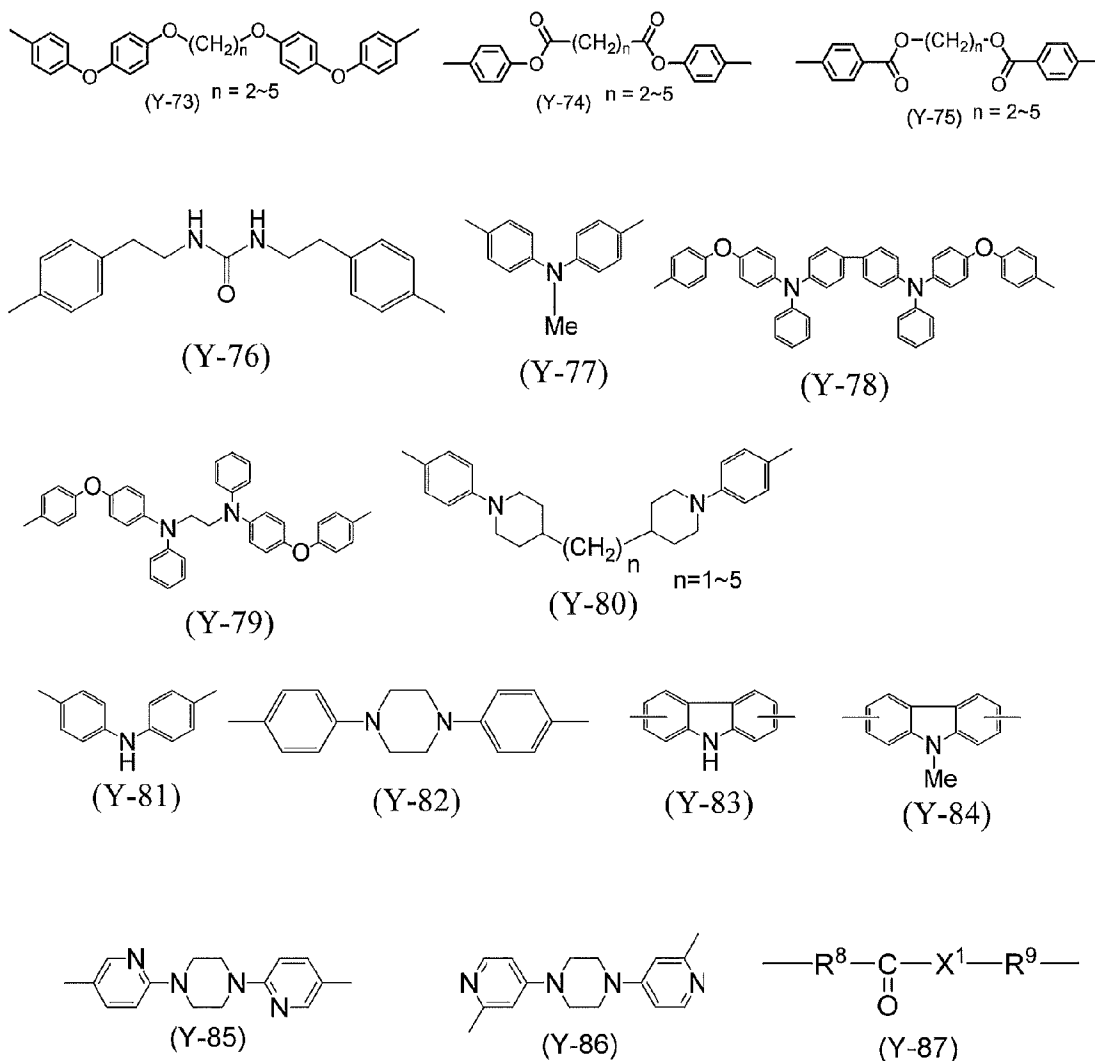
[化5]



[0020] [化6]



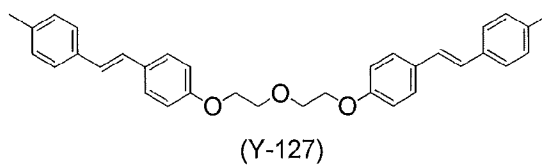
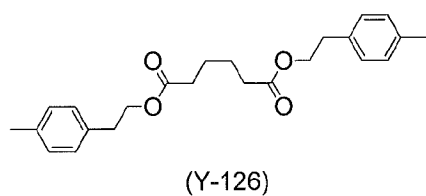
[0021] [化7]



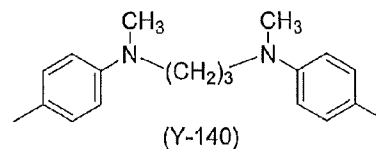
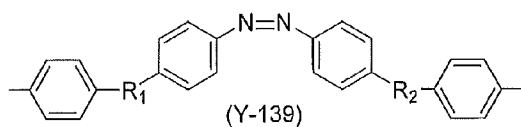
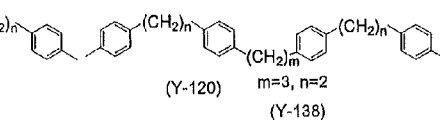
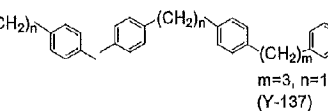
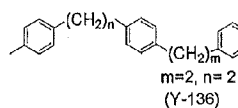
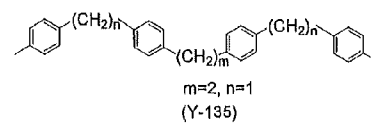
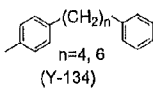
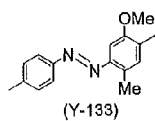
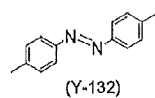
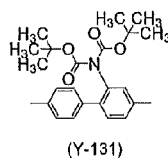
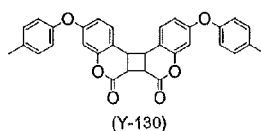
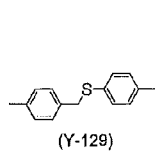
[0022] 式 (Y-87) 中、 X^1 は、硫黄原子、酸素原子又は $-NH-$ であり、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に 2 価の有機基であり、 R^8 及び R^9 のうち少なくとも一方は芳香環を有し、「 $-CO-X^1-$ 」における少なくとも一方の結合手は芳香環に結合していて、好ましくは公開公報 2015-135464 の段落 [0047] ~ [0048] に記載の式 (b-1) ~ (b-42) に該当する化合物から、2 つのアミノ基を除いた基である。

[0023]

[化8]

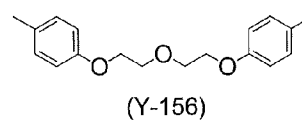
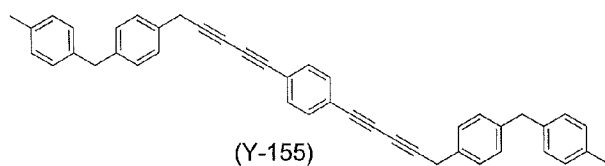
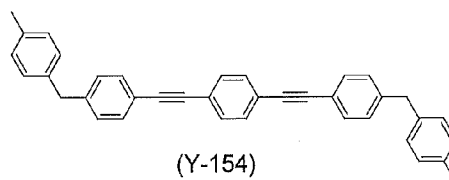
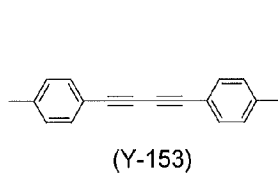


[0024] [化9]

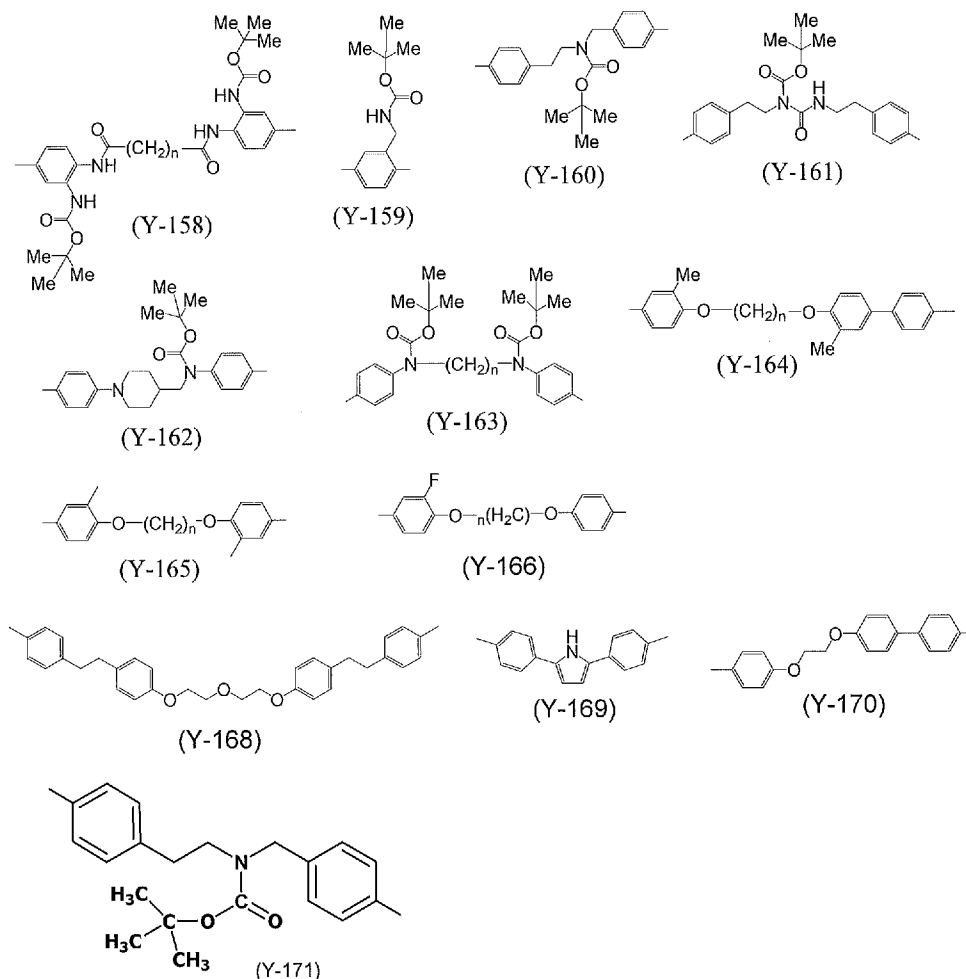


[0025] 式 (Y-139) において、R1、R2はそれぞれ、エチレン基、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-N(CH3)CO-である。

[0026] [化10]

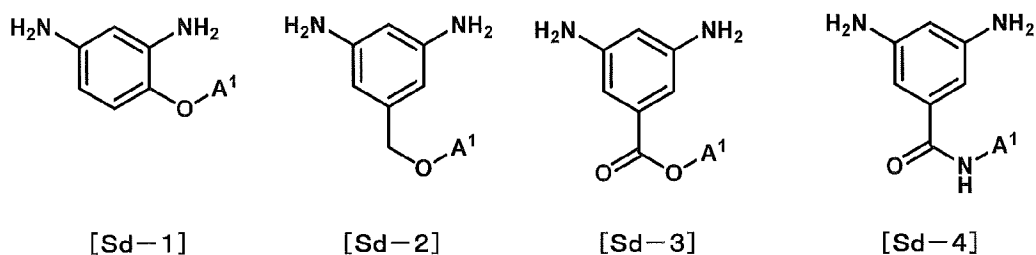


[0027] [化11]

[0028] なお、上記式中、 n は、1～6の整数である。

本発明において使用可能なジアミンの一つの好ましい態様としては、下記式[Sd-1]～式[Sd-4]で表される、側鎖にアルキル基、フッ素含有アルキル基を有するジアミンが挙げられる。

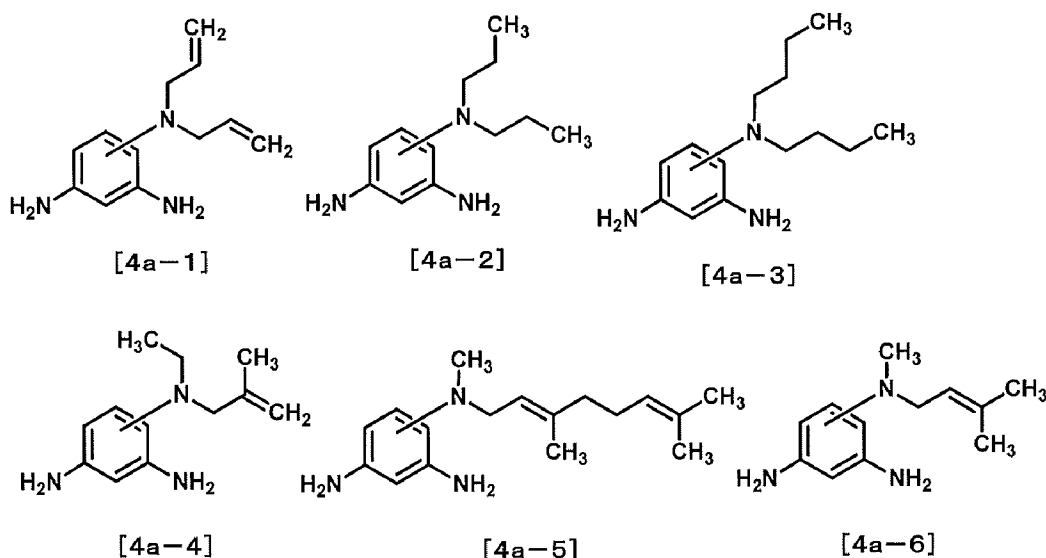
[0029] [化12]

[0030] 式中、 A^1 は、それぞれ独立して、炭素数1～22のアルキル基又は炭素数

1～22のフッ素含有アルキル基を示す。

[0031] 本発明において使用可能なジアミンの別の一つの好ましい態様として、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, 3'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、3, 3'-ジアミノビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、3, 3'-ジアミノビフェニル-2, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3, 3'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノビフェニル-3-カルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3-カルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン-3, 3'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン-3-カルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸、下記の式[4a-1]～[4a-6]で示される構造のジアミンが挙げられる。上記ジアミンは、液晶配向膜の硬化速度を速める点で好ましく、後述する垂直配向性を付与するジアミンと併用することがより好ましい。これらのジアミンは、液晶配向剤に用いるジアミン成分全体に対して、10モル%以上とすることが好ましく、20モル%以上とすることが更に好ましい。

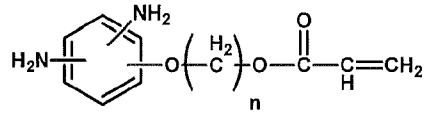
[0032] [化13]



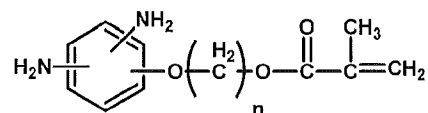
[0033] 本発明において使用可能なジアミンのさらに別の一つの好ましい態様とし

て、下記の式〔2a-1〕～式〔2a-9〕（nはそれぞれ独立して、2～12の整数を示す）で示されるジアミンが挙げられる。

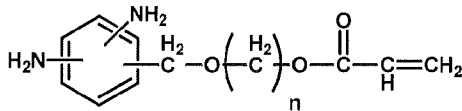
[0034] [化14]



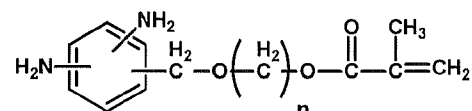
[2a-1]



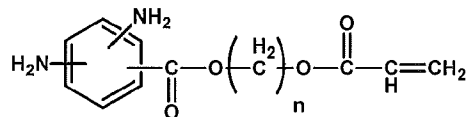
[2a-2]



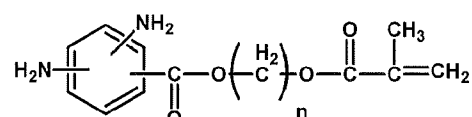
[2a-3]



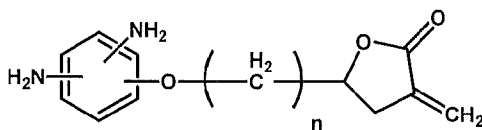
[2a-4]



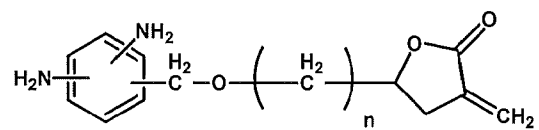
[2a-5]



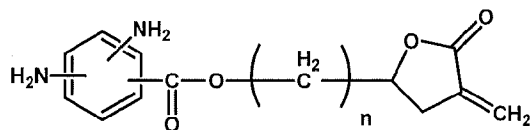
[2a-6]



[2a-7]



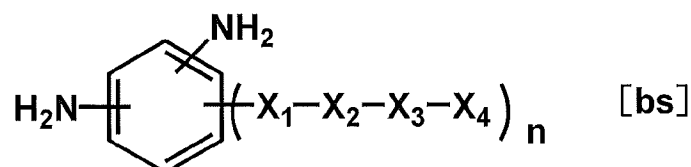
[2a-8]



[2a-9]

[0035] 本発明において使用可能なジアミンのさらに別の一つの好ましい態様として、下記式〔bs〕で表される複素環を有するジアミンが挙げられる。

[0036] [化15]



[bs]

[0037] 上記式〔bs〕中、

X_1 は、 $-O-$ 、 $-NQ1-$ 、 $-CONQ1-$ 、 $-NQ1CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、及び $-OCO-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の2価の有機基であり、 $Q1$ は水素原子又は炭素数1から3のアルキル基であり、

X_2 は、単結合、又は炭素数1から20の脂肪族炭化水素基、非芳香族環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基からなる群より選ばれる少なくとも1種の2価の有機基であり、

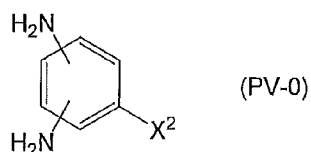
X_3 は、単結合、又は $-O-$ 、 $-NQ2-$ 、 $-CONQ2-$ 、 $-NQ2CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、及び $-O(CH_2)_m-$ (m は1から5の整数である) からなる群より選ばれる少なくとも1種の2価の有機基であり、

$Q2$ は、水素原子又は炭素数1から3のアルキル基であり、

X_4 は窒素含有芳香族複素環であり、 n は1から4の整数であり、好ましくは、国際公開公報WO2009/093707の段落[0036]～[0038]の表1～表3に記載の組合せである。

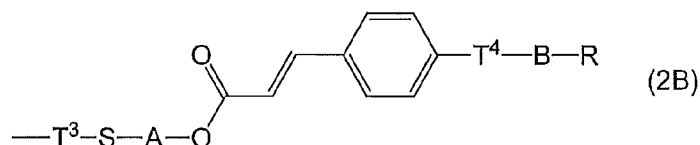
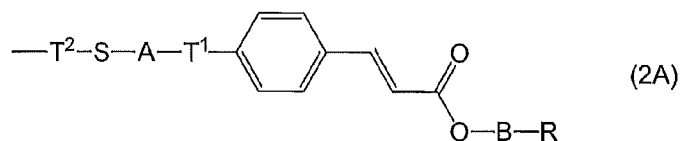
[0038] 本発明において使用可能なジアミンのさらに別の一つの好ましい態様として、下記式(PV-0)で示される光反応性基を有するジアミンが挙げられる。

[0039] [化16]



[0040] 上記式(PV-0)中、 X^2 は置換基を表し、下記式(2A)、又は下記式(2B)で示される構造の基である。

[0041] [化17]

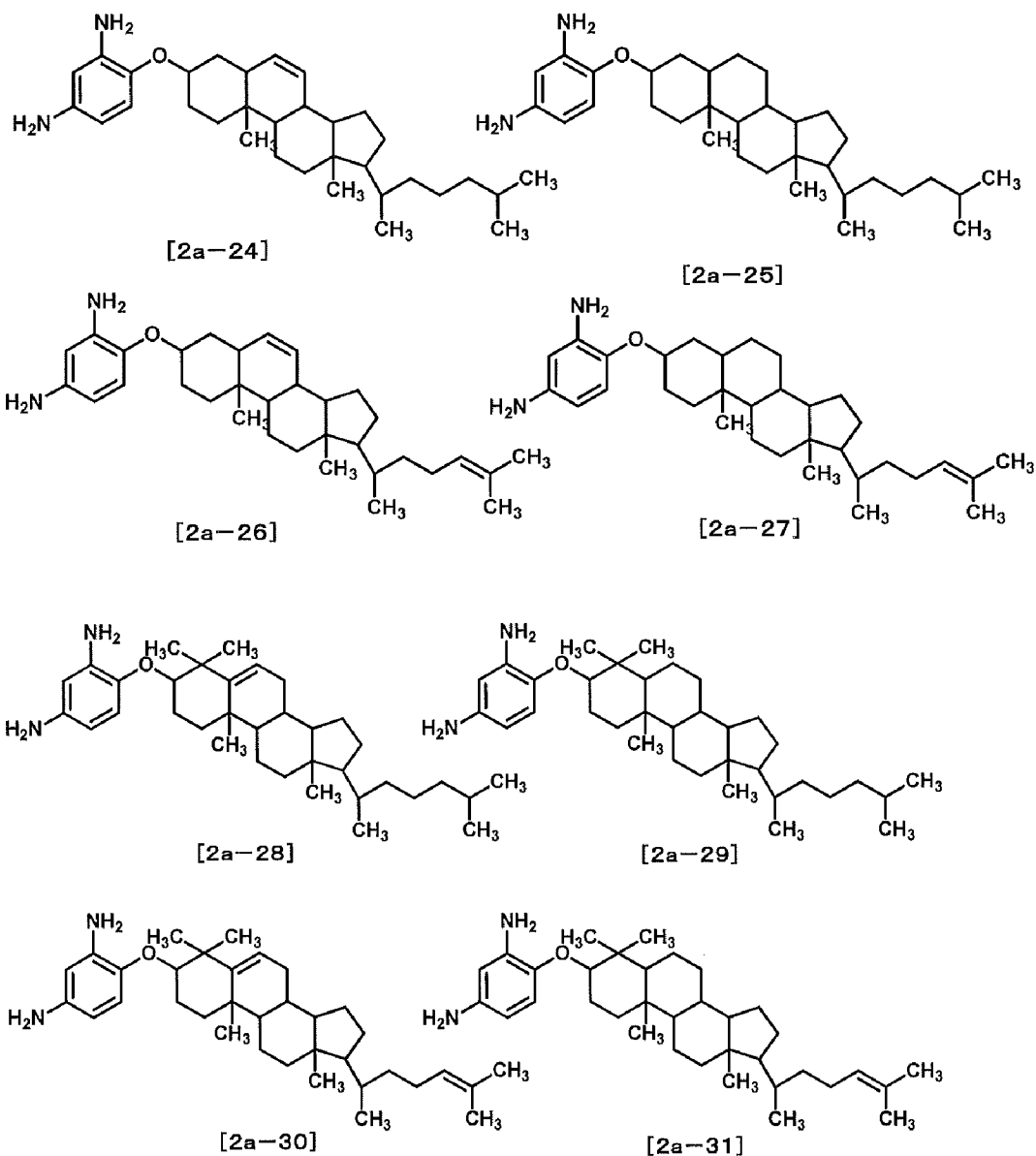


[0042] 上記式(2A)及び上記式(2B)中、Rは、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基(ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)、又は炭素原子数1～18のアルコキシ基(ただし、その任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)を表す。A及びBは、それぞれ独立に、単結合又は下記式に示すいずれかの環構造を表す。ただし、環構造中の任意の水素原子は、炭素数1～10のアルコキシ基で置換されていてもよい。T¹～T⁴は、それぞれ独立に、単結合、エーテル、エステル、アミド又はケトン結合を表す。Sは単結合、又は炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。

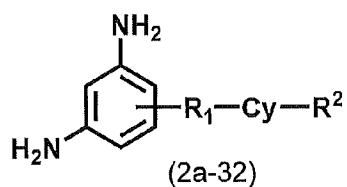
[0043] 垂直配向性を付与する場合においては、本発明において使用可能なジアミンとして、国際公開公報WO2013/125595の段落[0033]～[0042]に記載の式[2-1]～[2-31]で示されるジアミンなどを挙げることができ、これらのジアミンはジアミン成分全体に対して5モル%以上とすることが好ましく、10モル%以上とすることがより好ましく、20モル%以上とすることが更に好ましい。前記硬化速度を高める観点から、90モル%以下が好ましく、80モル%以下がより好ましい。より好ましいジアミンは、下記式[2a-24]～[2a-33]から選ばれる少なくとも1種である。

[0044]

[化18]



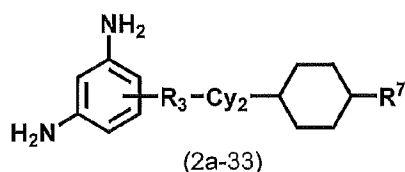
[0045] [化19]



[0046] 式(2a-32)中、アミノ基の一つに対してオルト位である時、 R^1 は、それぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 及び $-CH_2OCO-$ から選ばれる少なくとも1種の結合基を示し、2つのアミ

ノ基に対してメタ位である時、 R^1 は、上記で示した結合基の他、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、及び $-\text{CH}_2-$ から選ばれる少なくとも1種の結合基を示し、 R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～22の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数1～22の直鎖状又は分岐状アルコキシ基を示し、 Cy は、4, 4'-ビフェニルジイル基、4, 4'-フェニルシクロヘキシル基、4, 4'-ジシクロヘキシル基から選ばれる基である。

[0047] [化20]



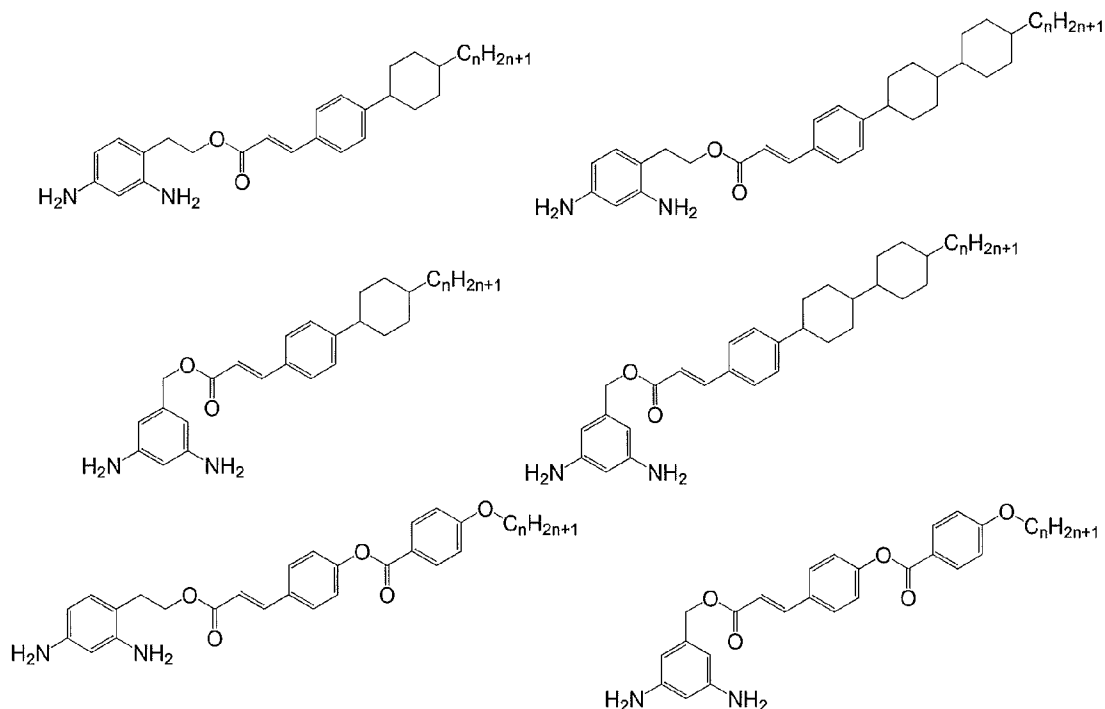
[0048] 上記式中、 R_3 は、 $-\text{O}-$ 、または $-\text{CH}_2\text{O}-$ を示し、 Cy_2 は前記 Cy と同義であり、 R^7 は、それぞれ独立して、炭素数3～12の直鎖状又は分岐状アルキル基を示し、1,4-シクロヘキシレンのシストランス異性は、トランス異性体を示す。

また、上記で挙げたジアミン以外に、4-(2-(メチルアミノ)エチル)アニリン、若しくは特開2010-97188号公報に記載のジアミンを使用することができる。

上記光反応性ジアミンの中でも、光反応性等の観点からは、以下の化合物が好ましい。

[0049]

[化21]



[0050] 上記各式で例示された特に好ましいジアミン化合物の $C_n H_{2n+1}$ 部分において、 n は 0 ～ 18 の整数を表す。

[0051] <テトラカルボン酸二無水物>

テトラカルボン酸二無水物としては、例えば脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。これらの具体例としては、以下の [1] ～ [5] の群のものなどをそれぞれ挙げることができる。

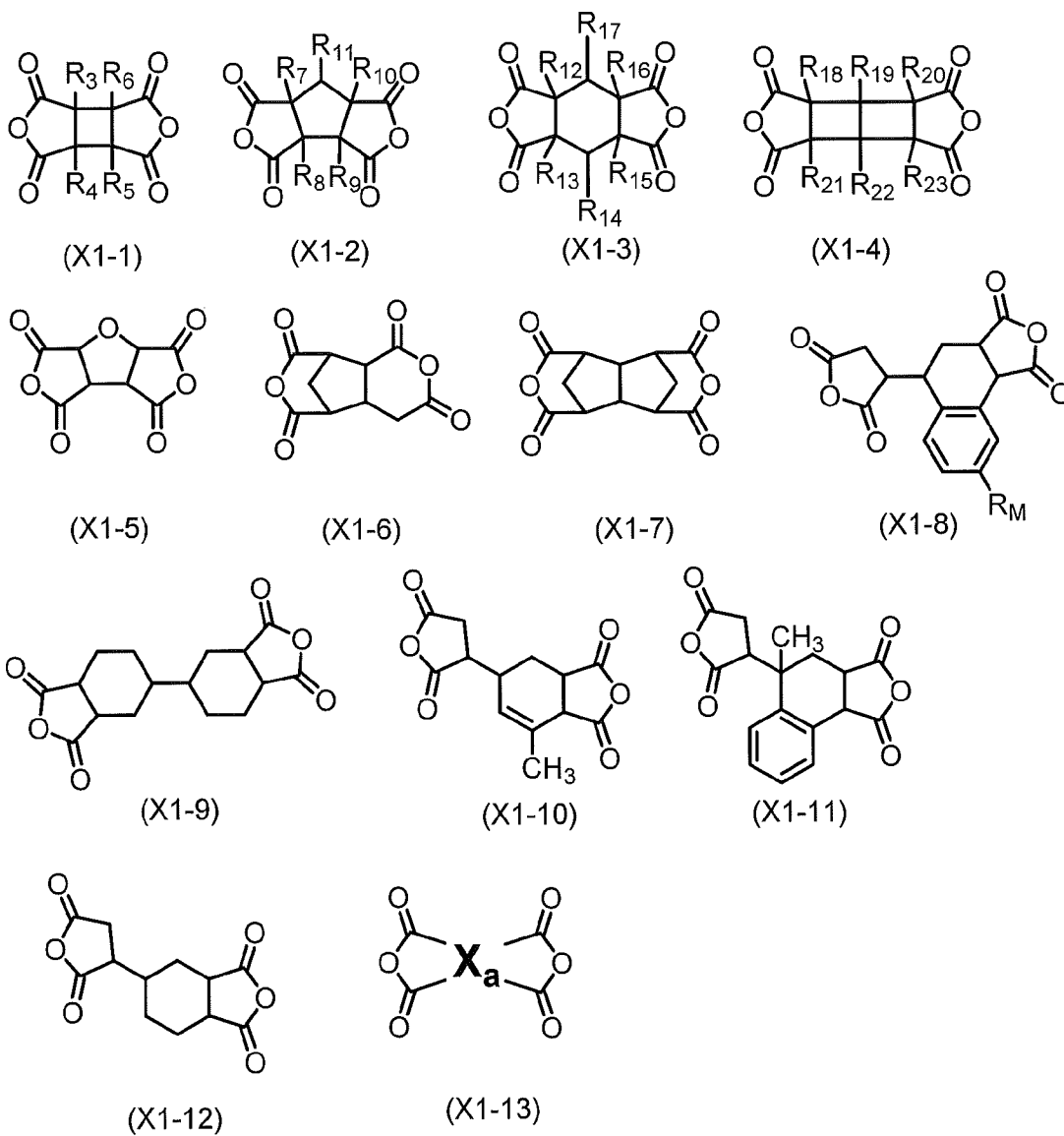
[0052] [1] 脂肪族テトラカルボン酸二無水物として、例えば 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物など；

[2] 脂環式テトラカルボン酸二無水物として、例えば下記式 (X1-1) ～ (X1-13) (式 (X1-1) ～ (X1-4) において、 R_3 から R_{23} 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、又はフェニル基であり、同一でも異なってもよく、

前記式中、 R_M は水素原子、又はメチル基であり、

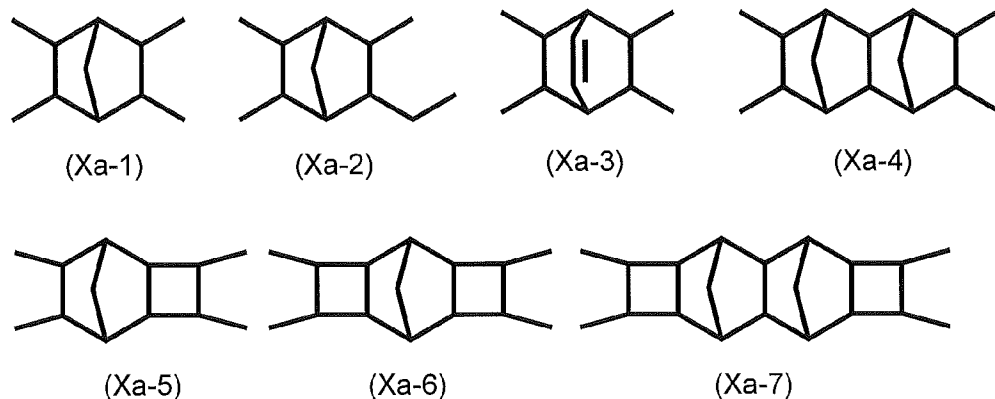
X_a 、は下記式 (X_a-1) ~ (X_a-7) で表される4価の有機基である) などの酸二無水物；

[0053] [化22]



[0054]

[化23]

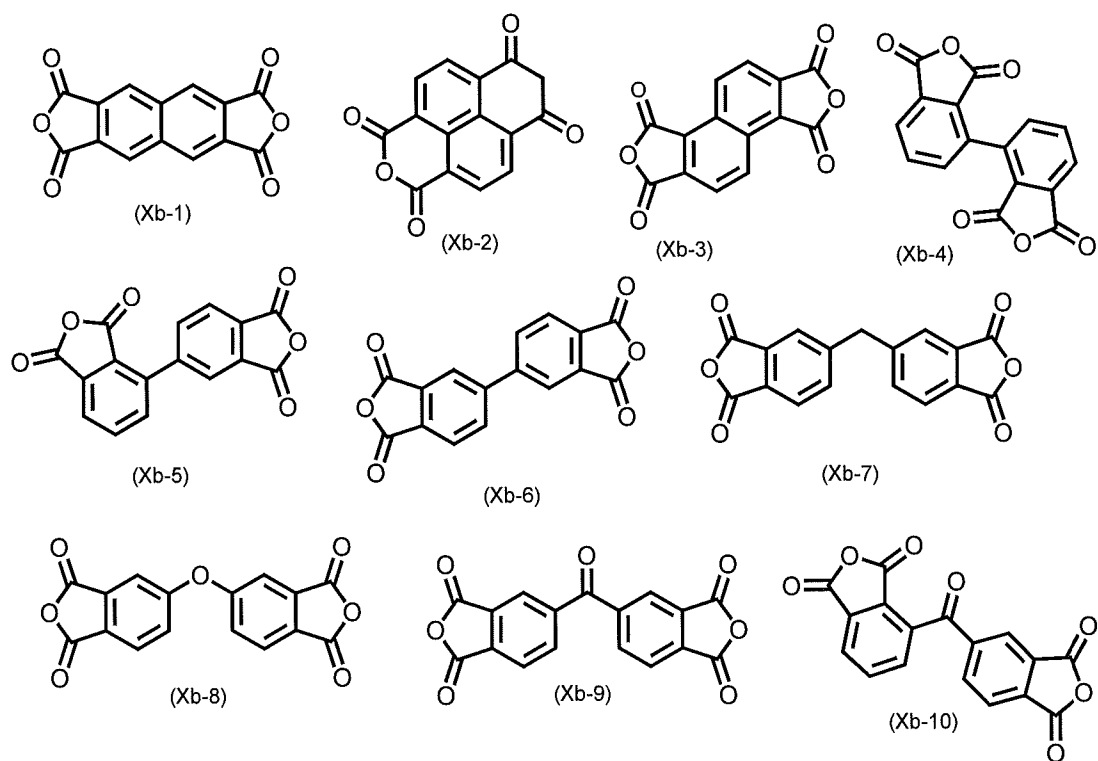


[0055] [3] 1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-2, 4-ジオン-6-スピロ-3'-（テトラヒドロフラン-2', 5'-ジオン）、3, 5, 6-トリカルボキシ-2-カルボキシメチルノルボルナン-2:3, 5:6-二無水物、4, 9-ジオキサトリシクロ[5.3.1.0^{2,6}]ウンデカン-3, 5, 8, 10-テトラオンなど；

[0056] [4] 芳香族テトラカルボン酸二無水物として、例えばピロメリット酸無水物、4, 4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、下記式（Xb-1）～（Xb-10）で表される酸二無水物など；および

[0057]

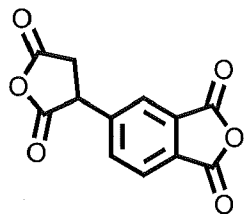
[化24]



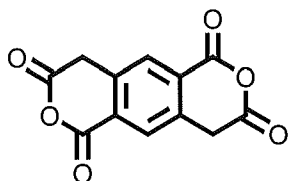
[0058] [5] さらに、式 (X1-44) ~ (X1-52) で表される酸二無水物、特開2010-97188号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

[0059]

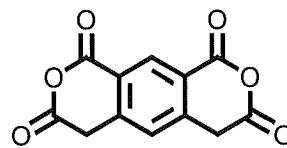
[化25]



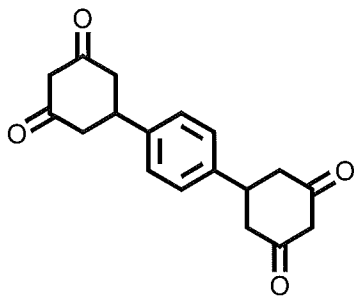
(X1-44)



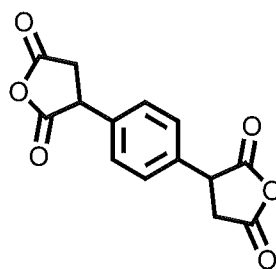
(X1-45)



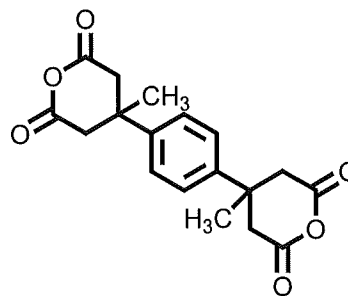
(X1-46)



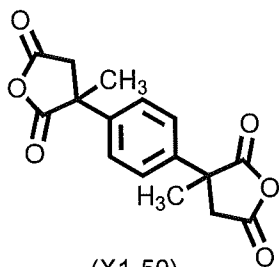
(X1-47)



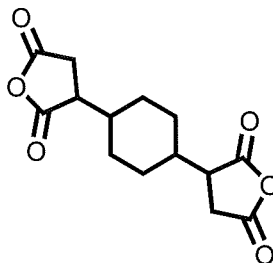
(X1-48)



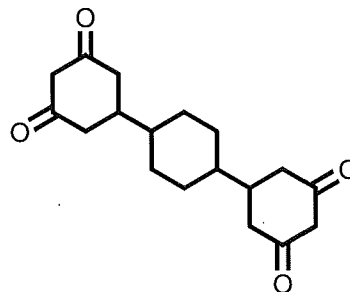
(X1-49)



(X1-50)



(X1-51)



(X1-52)

[0060] なお、上記テトラカルボン酸二無水物は、1種を単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0061] <ポリアミック酸の製造方法>

本発明に用いられるポリアミック酸は、公知の方法（例えば、国際公開公報WO2014/034792参照）により合成することができる。

[0062] 上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマーおよびポリマーの溶解性からN，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、又はγ-ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。ポリマーの濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体得やすいという観点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

[0063] [ポリアミック酸エステル]

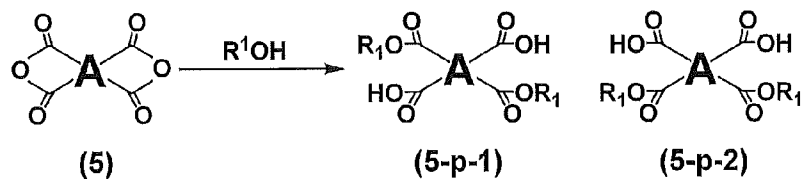
本発明に用いられるポリアミック酸エステルは、下記のようにして得ることができる。

[0064] <ポリアミック酸エステルの製造方法>

本発明に用いられるポリアミック酸エステルは、（１）ポリアミック酸から合成する場合、（２）テトラカルボン酸ジエステルとジアミンからポリアミック酸エステルを合成する場合又は（３）テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとの反応により合成する場合の、いずれかの公知の方法（例えば、国際公開公報WO2014/034792参照）で合成することができる。

[0065] 前記テトラカルボン酸ジエステルとしては、下記反応式（式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基であり、 A は前記テトラカルボン酸二無水物に由来する4価の有機基である。）に示すように前記テトラカルボン酸二無水物と R^1OH で表される炭素数が1～5のアルコールとを反応させる公知の方法（例えば、国際公開公報2010/092989参照）で製造することができる。

[0066] [化26]



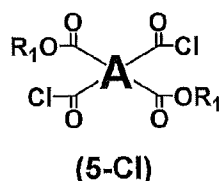
[0067] 本発明のテトラカルボン酸ジエステルにおいて、高分子量かつ低分散のポリアミック酸エステルを得る観点から、 $[5-p-1]$ で表される化合物が好ましい。

[0068] テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとしては、例えば前記テトラカルボン酸ジアルキルエステルを塩素化する公知の方法（例えば、国際公開公報WO2010/092989号参照）により製造することができる。

[0069] 高分子量かつ低分散のポリアミック酸エステルを得る観点からは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとして、式 $[5-C1]$ （上記式（5-C

1) 中、Aは、前記式(5)のAと同義である。)で表される化合物が好ましい。

[0070] [化27]



[0071] 上記反応に用いる溶媒は、ポリアミック酸エステルの溶解性の観点からN-メチル-2-ピロリドン、又はγ-ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。合成時のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

[0072] 上記3つのポリアミック酸エステルの合成方法の中でも、高分子量のポリアミック酸エステルが得られるため、上記(2)又は上記(3)の合成法が特に好ましい。

[ポリイミド]

本発明に用いられるポリイミドは、公知の方法(例えば国際公開公報WO 2013/125595参照)で得ることができる。

[0073] 上記ポリイミドは、ポリアミック酸が有していたアミック酸構造もしくはポリアミック酸エステルが有していたアミック酸エステル構造のすべてを脱水閉環した完全イミド化物であってもよく、アミック酸もしくはアミック酸エステル構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸構造もしくはアミック酸エステル構造とイミド環構造とが併存する部分イミド化物であってもよい。使用するポリイミドは、そのイミド化率が20%以上であることが好ましく、溶媒に対する溶解性を確保する観点から、90%以下であることが好ましく、60%以下であることが更に好ましい。このイミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造もしくはアミック酸エステル構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。ここで、イミド環の一部がイソイミド環であってもよい。

[0074] [ポリオルガノシロキサン]

本発明に係るポリオルガノシロキサンは、例えば加水分解性のシラン化合物を加水分解・縮合する、公知の方法（例えば国際公開公報WO 2009/025386参照）により得ることができる。

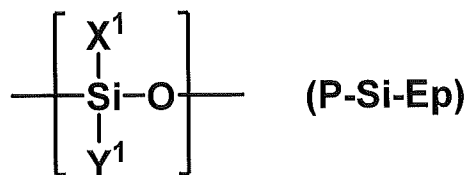
[0075] ポリオルガノシロキサンの合成に使用するシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物；3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（3-シクロヘキシルアミノ）プロピルトリメトキシシラン等の窒素・硫黄含有アルコキシシラン化合物；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン化合物；3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等の不飽和結合含有アルコキシシラン化合物；トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物などを挙げることができる。加水分解性シラン化合物は、これらのうちの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。なお、「（メタ）アクリロキシ」は、「アクリロキシ」及び「メタクリロキシ」を含む意味である。

[0076] 本発明のポリオルガノシロキサンにつき、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）は、100～50,000の範囲にあることが好ましく、200～10,000の範囲にあることがより好ましい。

[0077] 本発明のポリオルガノシロキサンにおいて、下記式（P-Si-E_p）で表される繰り返し単位を有するポリオルガノシロキサンが好ましい。

[0078]

[化28]



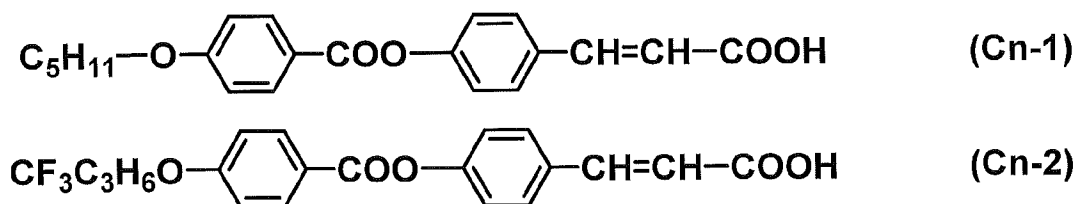
[0079] 式 (P-Si-Ep) 中、 X^1 は下記式 (X^1-1) または (X^1-2) (式中、「*」は結合手であることを示す。) を含むエポキシ基であり、 Y^1 は水酸基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。

[0080] [化29]



[0081] 本発明のポリオルガノシロキサンにおいて、液晶配向性基を有するカルボン酸としては、下記の桂皮酸誘導体 ($\text{Cn}-1$) または ($\text{Cn}-2$) を用いることが本発明の効果を奏する点で望ましい。

[0082] [化30]



[0083] [ポリエステル]

本発明に用いられるポリエステルとしては、例えば、ジカルボン酸と、ジエポキシ化合物とを反応させることにより得ることができる。ここで、上記ジエポキシ化合物としては、例えば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、1,4-ブタンジオ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のほか、特開2013-113937号公報に記載のジエポキシ化合物等が挙げられる。

[0084] ポリエステルの合成反応に用いられるジエポキシ化合物とジカルボン酸化合物との使用割合は、ジカルボン酸化合物に含まれるカルボキシ基 1 当量に対して、ジエポキシ化合物のエポキシ基が 0.2 当量～2 当量が好ましく、0.3 当量～1.2 当量がより好ましい。

[0085] ジカルボン酸とジエポキシ化合物との反応は、好ましくは有機溶媒の存在下で行う。使用する有機溶媒としては、例えば N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド等の非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノール等のフェノール系溶媒などが挙げられる。

[0086] こうして重合体（A）としてのポリエステルを含有する溶液を得ることができる。この反応溶液は、そのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリエステルを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、又は単離したポリエステルを精製した上で液晶配向剤の調製に供してもよい。ポリエステルの単離及び精製は公知の方法に従って行うことができる。

[0087] 以上のようにして得られるポリエステルは、GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量（M_n）は、形成される液晶配向膜の液晶配向性を良好にするとともに、その液晶配向性の経時的安定性を確保するといった観点から、250～500,000であることが好ましく、500～100,000であることがより好ましく、1,000～50,000であることが更に好ましい。

[0088] [ポリアミド]

本発明に用いられるポリアミドは、例えばジカルボン酸とジアミンとを反応させる方法などによって得ることができる。ここで、ジカルボン酸は、例えば塩化チオニル等の適当な塩素化剤を用いて酸クロリド化した後にジアミンとの反応に供することが好ましい。

[0089] ポリアミドの合成に使用するジカルボン酸としては、特に制限されないが、例えばシュウ酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロブタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式構造を有するジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-カルボニルニ安息香酸、4-カルボキシ桂皮酸、p-フェニレンジアクリル酸等の芳香族環を有するジカルボン酸；などを挙げることができる。なお、ジカルボン酸は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明のポリアミドを合成する際に使用するジアミンとして、上記ポリイミド前駆体に用いられるジアミンを少なくとも一部に用いることにより、ポリアミドが得られる。なお、合成に際しては、必要に応じてその他のジアミンを併用してもよい。ジアミンは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0090] ポリアミドの合成反応に供されるジカルボン酸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、ジカルボン酸のカルボキシル基が0.2～2当量となる割合が好ましい。ジカルボン酸（好ましくは酸クロリド化したジカルボン酸）とジアミンとの反応は、好ましくは塩基の存在下、有機溶媒中において行われる。有機溶媒は、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどを好ましく使用することができる。有機溶媒の使用量は、ジカルボン酸及びジアミンの合計量100重量部に対して、400～900重量部とすることが好ましい。上記反応に使用する塩基としては、例えばピリジン、トリエチルアミン、N-エチル-N,N-ジイソプロピルアミン等の3級アミンを好ましく使用することができる。塩基の使用量は、ジアミン1モルに対して、2～4モルとすることが好ましい。

以上のようにして、ポリアミドを溶解してなる反応溶液が得られる。この反応溶液はそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミドを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。

[0091] 本発明のポリアミドについて、GPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 1,000~500,000 であり、より好ましくは 5,000~300,000 である。

[0092] [重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体]

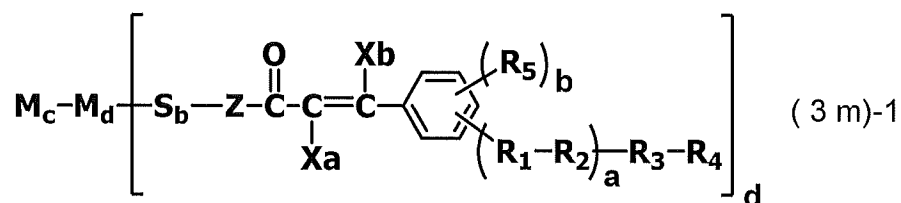
重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体（以下、「重合体 (PAC)」ともいう。）において、モノマーが有する重合性不飽和結合としては、例えば（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、マレイミド基などが挙げられる。こうした重合性不飽和結合を有するモノマーの具体例としては、例えば、（メタ）アクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル安息香酸等の不飽和カルボン酸：（メタ）アクリル酸アルキル（メタ）アクリル酸シクロアルキル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸3,4-エポキシブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチルグリシジルエーテル等の不飽和カルボン酸エステル：無水マレイン酸等の不飽和多価カルボン酸無水物：などの（メタ）アクリル系化合物；スチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物；1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン等の共役ジエン化合物；N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド基含有化合物；などが挙げられる。なお、重合性基不飽和結合を有するモノマーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0093] 重合体 (PAC) としては、透明性や材料強度などの観点から、上記のうち、（メタ）アクリル系化合物を含むモノマーの重合体であることが好まし

い。重合体（P A c）の合成に際し、（メタ）アクリル系化合物の使用割合は、合成に使用するモノマーの合計量に対して、50モル%以上とすることが好ましく、60モル%以上とすることがより好ましく、70モル以上とすることがさらに好ましい。

[0094] 垂直配向型の液晶表示素子を製造する場合、下記式（3 m）－1の構造で表される光反応性を有するモノマーを用いてもよい。

[0095] [化31]



[0096] 式（3 m）－1中、M cは（メタ）アクリロイル、ビニル基、スチリル基、マレイミド基などの重合性不飽和結合を表し、

S bは、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、2価の芳香族基又は2価の脂環式基、

M dは、単結合、2価の複素環、3価の複素環、4価の複素環、置換又は非置換の分岐である炭素数1～10のアルキル基、2価の芳香族基、3価の芳香族基、4価の芳香族環、2価の脂環式基、3価の脂環式基、4価の脂環式基、2価の縮合環式基、3価縮合環式基または4価の縮合環式基であり、それぞれの基は無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、メチル基又はメトキシ基によって置換されていてもよく、

dは、1から3の整数であり、Zは酸素原子、または硫黄原子である。

X a及びX bは、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は炭素数1～3のアルキル基であり、

R₁は単結合、酸素原子、－C O O－または－O C O－、好ましくは単結合、－C O O－又は－O C O－であり、

R₂は2価の芳香族基、2価の脂環式基、2価の複素環式基または2価の縮合環式基であり

R_3 は単結合、酸素原子、 $-COO-$ または $-OCO-$ であり、

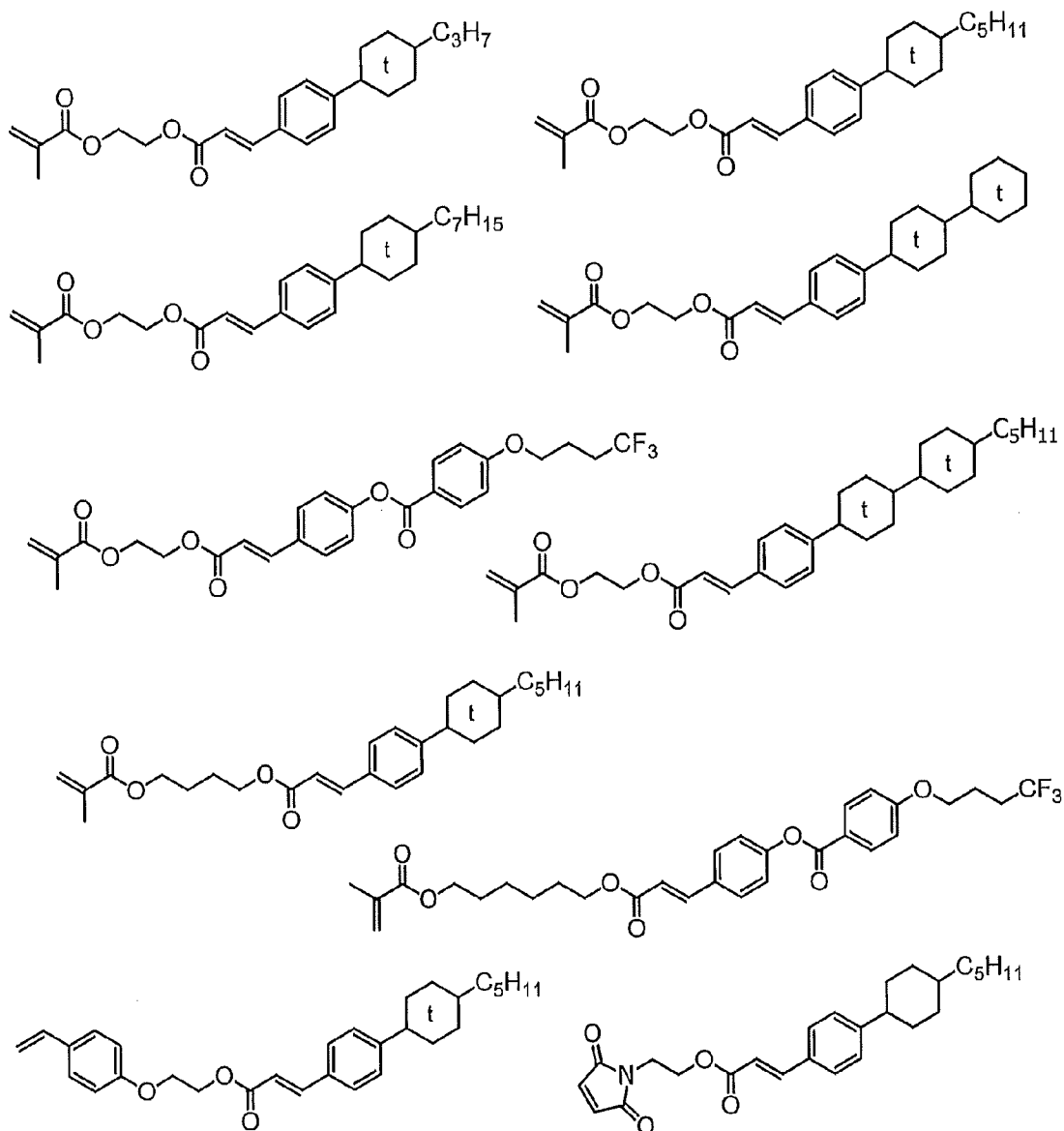
R_4 は炭素数1～40の直鎖又は分岐鎖のアルキル基または脂環式基を含む炭素数3～40の1価の有機基であり、

R_5 は炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、フッ素原子またはシアノ基、好ましくはメチル基、メトキシ基又はフッ素原子であり、

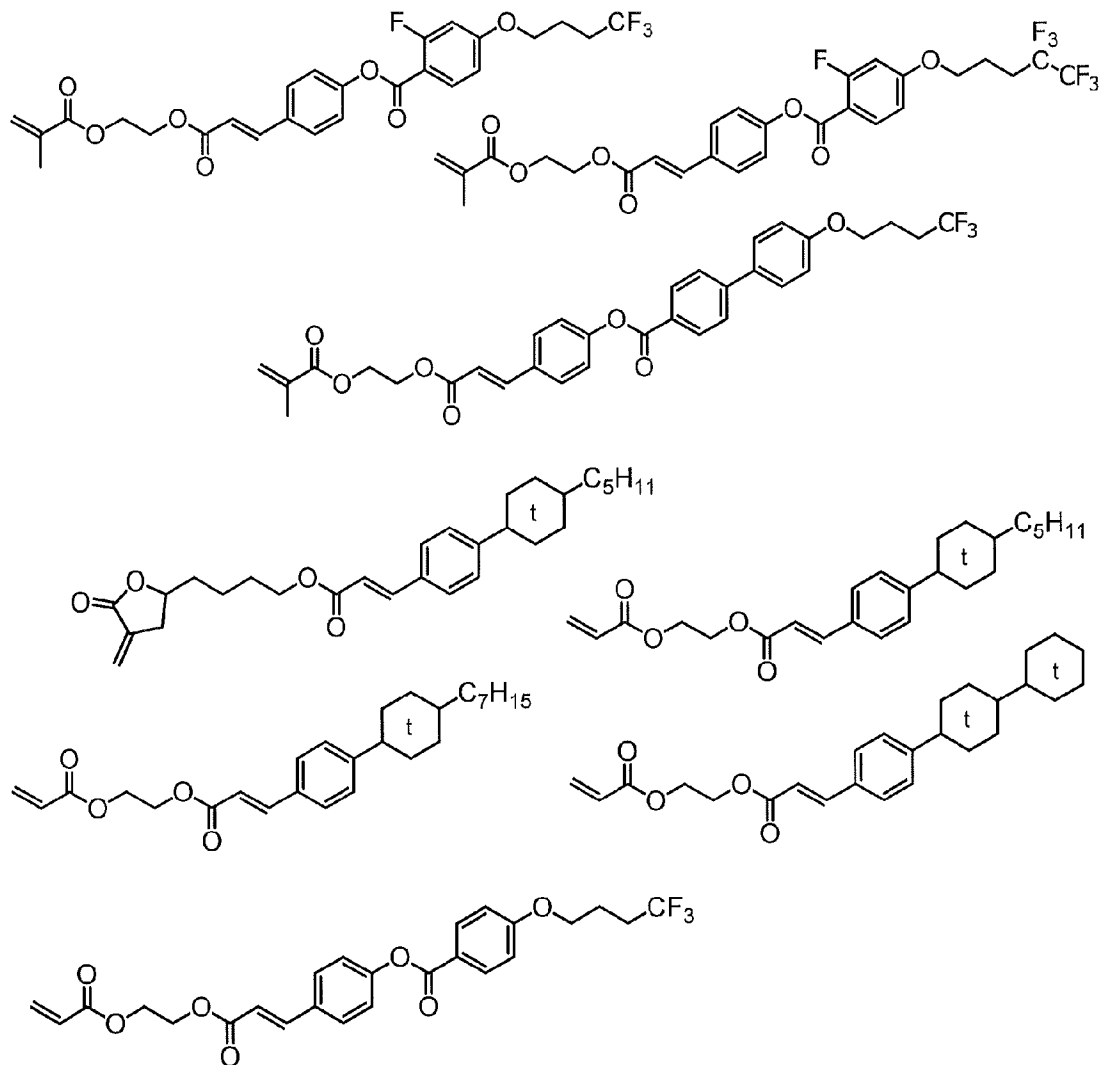
a は0～3の整数であり、 b は0～4の整数である。

[0097] 上記式(3m)－1で表されるモノマーとして、以下のものを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0098] [化32]



[0099] [化33]



[0100] 上記光反応性を有するモノマーの使用割合は、合成に使用するモノマーの合計量に対して、10～95molであることが好ましく、10～90molであることがより好ましく、さらに好ましくは20～70molである。

[0101] 重合体 (PAC) は、例えば重合性基不飽和結合を有するモノマーを重合開始剤の存在下で重合して得ることができる。使用する重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ化合物が好ましい。重合開始剤の使用割合は、反応に使用する全モノマー100質量部に対して0.01

～30質量部とすることが好ましい。上記重合反応は、好ましくは有機溶媒中で行われる。反応に使用する有機溶媒としては、例えばアルコール、エーテル、ケトン、アミド、エステル、炭化水素化合物などが挙げられ、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが好ましい。有機溶媒の使用量（a）は、反応に使用するモノマーの合計量（b）が、反応溶液の全体量（a + b）に対して、0.1～60質量%になるような量にすることが好ましい。

[0102] 本発明の好ましい態様によれば、（A）成分は、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、及び重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の重合体である。

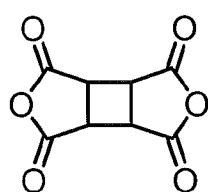
[0103] 本発明のより好ましい態様によれば、（A）成分は、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステル及びテトラカルボン酸ジエステルジクロリドからなる群より選ばれる少なくとも一種であるテトラカルボン酸誘導体と、ジアミンとを反応させて得られる重合体である。このとき、前記テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステル及びテトラカルボン酸ジエステルジクロリドとして、好ましくは、前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物、およびこれらのテトラカルボン酸ジエステル及びテトラカルボン酸ジエステルジクロリドからなる群から選ばれる少なくとも1種の構造を含むことが好ましい。

さらに好ましくは、シクロブタン環構造、シクロペンタン環構造、シクロヘキサン環構造、及びベンゼン環構造からなる群より選ばれる少なくとも一種を有する構造を含むことが好ましい。具体的には、ポリアミック酸、及びポリアミック酸エステルや、これらをイミド化して得られるポリイミドの溶媒に対する溶解性の観点から、前記式（X1-1）～（X1-3）、（X1-6）～（X1-12）、（Xa-1）～（Xa-2）、ピロメリット酸無水物、4, 4' -（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、（Xb-6）～（Xb-8）、（X1-44）、（X1-47）～（X1-5

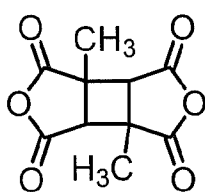
2) が好ましく、より好ましくは (X 1-1) ~ (X 1-3)、(X 1-6) ~ (X 1-12)、(X a-1) ~ (X a-2)、(X b-6) ~ (X b-8)、(X 1-44)、(X 1-49) が挙げられる。

[0104] 前記テトラカルボン酸誘導体のより好ましい形態として、下記式 (X 1-1) ~ (X 1-6) で表される化合物、

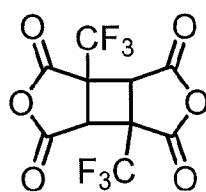
[0105] [化34]



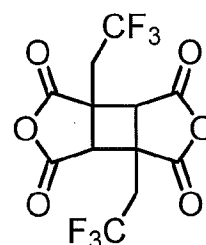
(X1-1-1)



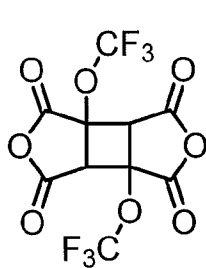
(X1-1-2)



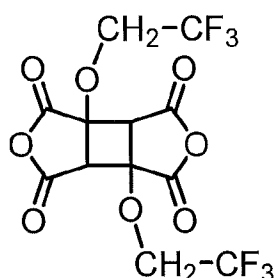
(X1-1-3)



(X1-1-4)



(X1-1-5)



(X1-1-6)

[0106] 上記式 (X 1-6) ~ (X 1-9) で表される化合物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、(X b-6) で表される化合物およびこれらのテトラカルボン酸ジエステル及びテトラカルボン酸ジエステルジクロリド、よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物 (T) を含むことが特に好ましい。

[0107] これらの好ましい化合物 (T) の使用量 (2 種以上使用する場合にはその合計量) は、ポリアミック酸の合成に使用するテトラカルボン酸二無水物およびその誘導体の全量に対して、10 モル%以上とすることが好ましく、20 モル%以上とすることがより好ましく、30 モル%以上とすることがさらに好ましい。

[0108] 本発明に記載のポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドの分子量は、重量平均分子量で2,000～500,000が好ましく、より好ましくは5,000～300,000であり、さらに好ましくは、10,000～100,000である。また、数平均分子量は、好ましくは、1,000～250,000であり、より好ましくは、2,500～150,000であり、さらに好ましくは、5,000～50,000である。

[0109] << (A) 成分の量 >>

(A) 成分は、液晶配向剤の総量を100重量%とした場合、1～15重量%、好ましくは1～8重量%、より好ましくは1.5～7重量%であるのがよい。

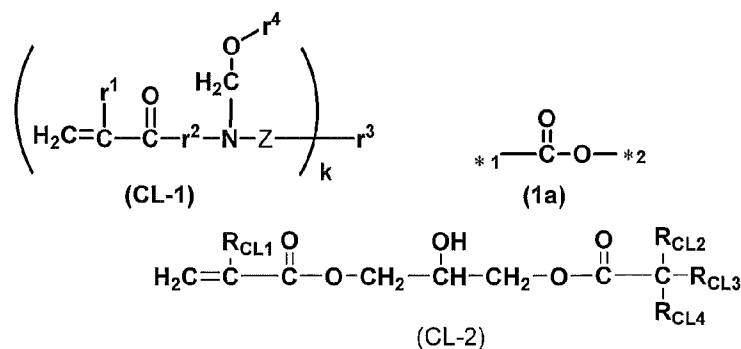
[0110] < (B) 成分 >

本願の液晶配向剤は、(B) 成分を含有する。

(B) 成分は、下記式〔CL-1〕である化合物及び下記式〔CL-2〕で表される化合物；からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

これらの化合物を含有することにより、液晶配向剤から液晶配向膜が形成されると、該液晶配向膜と基板との密着性を向上させるか、及び／又は液晶配向膜とその直上に設けられる部材との密着性を向上させることができる。

[0111] [化35]



[0112] (CL-1) 式中、 r^1 は水素原子またはメチル基を表し、

r^2 は炭素数2～20のアルキレン基、より好ましくは炭素数2～10のアルキレン基、炭素数5～6の脂肪族環からなる2価の有機基、又は炭素数5

～6の脂肪族環を含む2価の脂肪族基を表し、これらの基はその構造中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていてもよく、

r^3 は炭素数2～20のk価の脂肪族基、炭素数2～20のk価の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、炭素数5～6の脂肪族環からなるk価の基、又は炭素数5～6の脂肪族環を含むk価の脂肪族基を表し、これらの基はその構造中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていてもよく、より好ましくは炭素数2～10のk価の脂肪族基、より好ましくは炭素数2～10のk価のアルキル基を表し、

Zは、上記式(1a)で表される2価の基を示し、

kは2以上9以下、好ましくは2～6の自然数である。

なお、式(1a)中、

r^4 は炭素数1～20のアルキル基、好ましくは炭素数1～10のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数5～6の脂肪族環からなる1価の基、又は炭素数5～6の脂肪族環を含む1価の脂肪族基を表し、これらの基はその構造中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていてもよく、好ましくはメチル基である。

*1及び*2は、いずれか一方が窒素原子との結合手を、他方が r^3 との結合手を示す。

[0113] r^2 の定義における炭素原子数2乃至20のアルキレン基の具体例としては、炭素原子数2乃至20のアルキル基から、さらに1個の水素原子を取り去った2価の基が挙げられる。

当該炭素数2乃至20のアルキル基の具体例としては、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1,1-ジメチル-n-プロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、1,1-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、1,1,2-トリメチル-n-プロピル基、n-ヘプチル基、n-オクチル

基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -エイコシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びそれらの一種又は複数種が炭素原子数20までの範囲で結合した基と、これらの基の一つのメチレン基又は隣り合わない複数のメチレン基がエーテル結合に置き換わった基等が一例として挙げられる。

[0114] r^2 の定義における炭素数5乃至6の脂肪族環からなる1価の基としては、例えば、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基などを；

r^2 の定義における炭素数5乃至6の脂肪族環を含む1価の脂肪族基としては、例えば、シクロペンチル環又はシクロヘキサン環を含むアルキル基などが挙げられる。

[0115] r^3 の定義における炭素数2乃至20の k 価の脂肪族基の具体例としては、炭素数2～20のアルキル基から、さらに1～($k-1$)個の水素原子を取り去った k 価の基が挙げられる。尚、炭素数2～20のアルキル基としては、上記 r^2 の定義と同義である。

r^3 の定義における炭素原子数5乃至6の脂肪族環からなる k 価の基としては、例えば、シクロペンチル環又はシクロヘキサン環から、 k 個の水素原子を取り去った構造からなる k 価の基が挙げられる。

また、 r^3 の定義における炭素原子数5乃至6の脂肪族環を含む k 価の脂肪族基としては、例えば、シクロペンチル環又はシクロヘキサン環を含む k 価のアルキル基が挙げられる。

[0116] r^2 と r^3 の組合せとしては、 r^2 がエチレン基であり、 r^3 が n -ヘキシル基であるのが原料の入手性等の点から特に好ましい。

[0117] r^4 の定義における炭素数1～20のアルキル基としては、 r^2 の定義における炭素数2乃至20のアルキル基の他、メチル基が挙げられ、

r^4 の定義における炭素数5～6の脂肪族環からなる1価の基としては、例えば、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基などを；

また、 r^4 の定義における炭素数5～6の脂肪族環を含む1価の脂肪族基としては、例えば、シクロペンチル環又はシクロヘキサン環を含むアルキル基などが挙げられる。

[0118] (CL-2) 式中、 R_{CL1} は水素原子またはメチル基であり、

R_{CL2} 及び R_{CL3} は互いに独立して、水素原子、炭素数1から20のアルキル基、又は炭素数1から20のヒドロキシルアルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～20のヒドロキシルアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基または炭素数1から20の直鎖又は分岐鎖のヒドロキシルアルキル基であり、

R_{CL4} は、ヒドロキシル基または炭素数1から20のヒドロキシルアルキル基であり、好ましくはヒドロキシル基又は炭素数1～10のヒドロキシルアルキル基であり、より好ましくはヒドロキシル基又は炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のヒドロキシルアルキル基である。

[0119] R_{CL2} 、 R_{CL3} における炭素数1から20のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチル-*n*-ブチル、2-メチル-*n*-ブチル、3-メチル-*n*-ブチル、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*-ペンチル、2-メチル-*n*-ペンチル、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル、1-エチル-*n*-ブチル、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシル、*n*-ノナデシル及び*n*-エイコシル基等が一例として挙げられる。

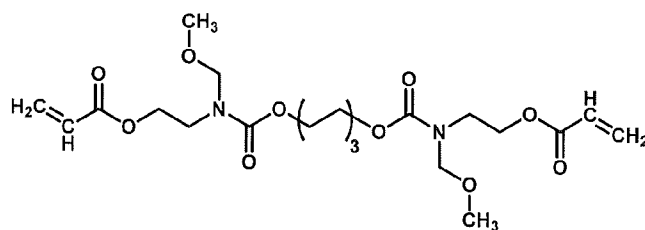
なお、*n*はノルマルを、*i*はイソを、*s*はセカンダリーを、*t*はターシャリーを、それぞれ表す。

[0120] R_{CL2} 、 R_{CL3} における炭素数1から20のヒドロキシルアルキル基の具体例としては、ヒドロキシ基がアルキル基の末端に置換したものが好ましく、ヒ

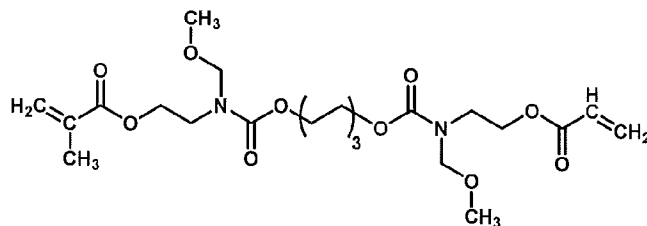
ドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、5-ヒドロキシペンチル、6-ヒドロキシヘキシル、7-ヒドロキシヘプチル、8-ヒドロキシオクチル、9-ヒドロキシノニル、10-ヒドロキシデシル、11-ヒドロキシウンデシル、12-ヒドロキシドデシル、13-ヒドロキシトリデシル、14-ヒドロキシテトラデシル、15-ヒドロキシペンタデシル、16-ヒドロキシヘキサデシル、17-ヒドロキシヘプタデシル、18-ヒドロキシオクタデシル、19-ヒドロキシノナデシル及び20-ヒドロキシエイコシル等が一例として挙げられる。

[0121] (CL-1) 式で表される化合物として、以下の(MA-M1)～(MA-M3)を挙げることができるがこれらに限定されない。

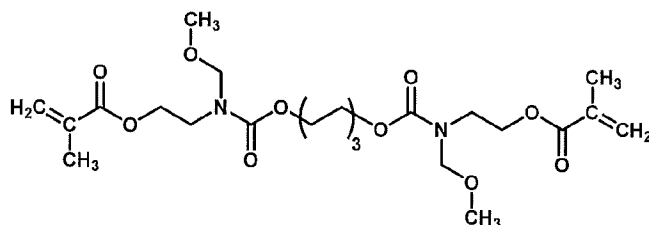
[0122] [化36]



MA-M1



MA-M2



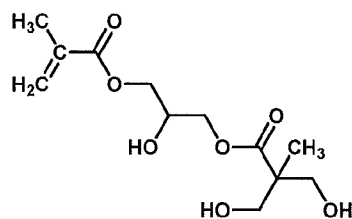
MA-M3

[0123] 上記で挙げた化合物のうち、(MA-M1)、(MA-M3)が好ましく、より好ましくは(MA-M1)であるのがよい。

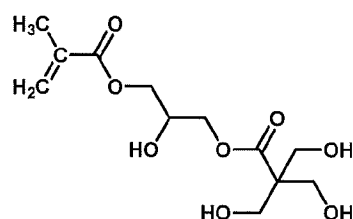
[0124] (CL-2) 式で表される化合物として、以下の(G-M1)～(G-M

4) を挙げることができるがこれらに限定されない。

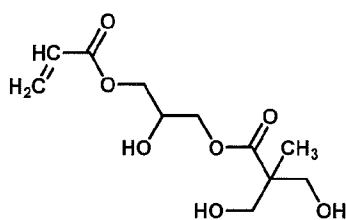
[0125] [化37]



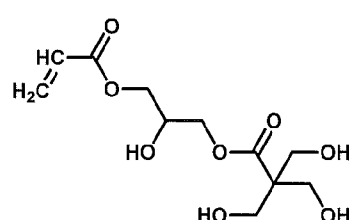
G-M1



G-M2



G-M3



G-M4

[0126] 上記で挙げた化合物のうち、(G-M1)、(G-M2)、(G-M4)が好ましく、より好ましくは(G-M1)であるのがよい。

[0127] <<(B)成分の量>>

本願の液晶配向剤中、(B)成分は、(A)成分100重量部に対して、0.1～50重量部、好ましくは0.1～30重量部、より好ましくは0.1～20重量部であるのがよい。

[0128] <(C)成分：有機溶媒>

本願の液晶配向剤は、(C)成分として有機溶媒を含有する。

有機溶媒は、上述の(A)成分及び(B)成分を溶解する特性を有するものであれば、特に限定されない。

有機溶媒は、低温焼成プロセスに好適な溶媒であれば、好ましい。

[0129] 本願の(C)成分の有機溶媒として、以下のA、Bグループに属する溶媒を挙げることができるが、これらに限定されない。また、これらはそれぞれ1種以上用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

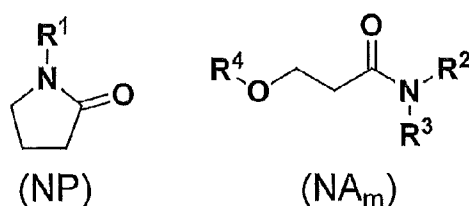
[0130] <Aグループ>

Aグループに属する溶媒は、上記ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミ

ック酸エステル、ポリオルガノシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、及び重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体などの溶解性を高めたい場合は、下記に示すような溶媒（Aグループともいう）を用いることが好ましい。

[0131] 例えば、N-メチル-2-ピロリドン、下記式（NP）で表される化合物、下記（NA_m）で表される化合物、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、からなる群から選ばれる少なくとも1種の溶媒である。

[0132] [化38]



[0133] 式（NP）中、R¹は、炭素数2～5の1価の炭化水素基、又は当該炭化水素基における炭素-炭素結合間に「-O-」を有する1価の基である。式（NA_m）中、R²及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6の1価の炭化水素基、又は当該炭化水素基の炭素-炭素結合間に「-O-」を有する1価の基であり、R²とR³とが互いに結合して環構造を形成してもよい。R⁴は、炭素数1～6のアルキル基である。）、これらの溶媒は、液晶配向剤中の重合体を溶解させるものである。

[0134] 上記式（NP）で表される化合物の具体例としては、例えばN-エチル-2-ピロリドン、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-（t-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-ピロリドンなどが挙げられる。

[0135] 上記式（NA_m）で表される化合物の具体例としては、例えば3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロ

ロパンアミド、3-ヘキシルオキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、イソプロポキシ-N-イソプロピルプロピオンアミド、n-ブトキシ-N-イソプロピルプロピオンアミドなどが挙げられる。

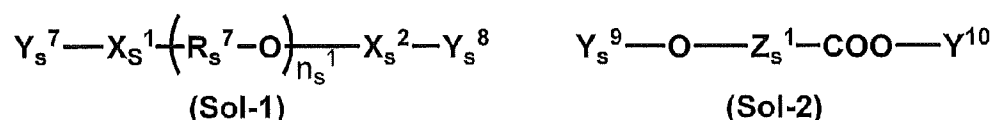
- [0136] 溶媒Aグループの中でも、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-ヘキシルオキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、イソプロポキシ-N-イソプロピルプロピオンアミド、n-ブトキシ-N-イソプロピルプロピオンアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましく、より好ましくはN-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

[0137] <Bグループ>

本発明に係る液晶配向剤は、低温焼成においても液晶配向剤の基板に対する塗布性を向上でき、液晶配向剤の乾燥速度を高める点で、下記式(S o l-1)で表される化合物、下記式(S o l-2)、下記式(a)で表される溶媒、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、1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、ジブチルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、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、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルフリルアルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、

ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ジイソブチルケトンで表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物（以下、Bグループ）を含むことが好ましい。下記式（S o l - 1）で表される化合物及び下記式（S o l - 2）で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことが好ましい。

[0138] [化39]



[0139] 式（S o l - 1）中、

Y_s^7 及び Y_s^8 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 6 の 1 価の炭化水素基であり、好ましくは炭素数 1 ～ 6 の 1 価の鎖状炭化水素基、炭素数 1 ～ 6 の 1 価の脂環式炭化水素基及び炭素数 1 ～ 6 の 1 価の芳香族炭化水素基などが挙げられる。より好ましくは炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である。

X_s^1 は、酸素原子又は $-COO-$ である。

X_s^2 は単結合又はカルボニル基であり、

R_s^7 は、炭素数 2 ～ 4 のアルカンジイル基であり、 R_s^7 のアルカンジイル基は直鎖状でも分岐状でもよく、例えばメチレン基、エチレン基、1, 3-プロパンジイル基、1, 2-プロパンジイル基、1, 4-ブタンジイル基、1, 3-ブタンジイル基等が挙げられる。 R_s^7 は、好ましくはエチレン基、1, 3-プロパンジイル基又は 1, 4-ブタンジイル基である。

n_s^1 は、1 ～ 3 の整数であり、 n_s^1 が 2 又は 3 の場合、複数の R_s^7 は同じでも異なってもよく、好ましくは 1 又は 2 であることが好ましい。

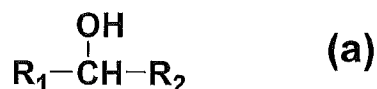
式（S o l - 2）中、

Z_s^1 は炭素数 1 ～ 6 の 2 価の炭化水素基であり、好ましくはアルカンジイル基であることが好ましく、例えばメチレン基、エチレン基、1, 3-プロパンジイル基、1, 4-ブタンジイル基等が挙げられる。

Y_s^9 及び Y_s^{10} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 6 の 1 価の炭化水素基であり、好ましくは炭素数 1 ～ 6 の 1 価の鎖状炭化水素基、炭素数

1～6の1価の脂環式炭化水素基及び炭素数1～6の1価の芳香族炭化水素基などが挙げられる。より好ましくは炭素数1～6のアルキル基である。

[0140] [化40]



[0141] 式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して、直鎖又は分岐の、炭素数1～8のアルキル基である。但し、 $\text{R}_1 + \text{R}_2$ は3より大きい整数である。

[0142] Bグループの中でも、上記式（S o l - 1）で表される化合物、上記式（S o l - 2）、上記式（a）で表される溶媒、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、1-ブタノール、t e r t -ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、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、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルフリルアルコール、酢酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ジイソブチルケトンで表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましく、

上記式（S o l - 1）で表される化合物、上記式（S o l - 2）、上記式（a）、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、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、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、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートジイソブチルケトンで表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物がより好ましい。最も好ましいのは、上記式（S o l - 1）で表される化合物、上記式（S o l - 2）で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である。

[0143] 式（S o l - 1）で表される溶媒の具体例としては、例えば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-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、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モノアセタート、エチレングリコールジアセタート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピ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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、3-エトキシブチルアセタート等を；

（S o l - 2）で表される溶媒の具体例としては、例えばグリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸イソアミル、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、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などを；

それぞれ挙げることができる。

[0144] 式 (S o l - 1) ~ (S o l - 2) の好ましい具体例としては、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-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコール-*i*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピ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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネートが挙げられる。

[0145] 上記式 (a) の好ましい溶媒として、ジイソブチルカルビノールが挙げられる。

[0146] 本発明の液晶配向剤は、A グループと B グループとを併用するのが好ましく、その際 B グループは、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の 5 ~ 95 質量% 以下が好ましく、5 ~ 80 質量% 以下がより好ましく、更に好ましくは、30 ~ 80 質量% 以下である。また、A グループは、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の 5 ~ 95 質量% 以下が好ましく、20 ~ 95 質量% がより好ましく、20 ~ 70 質量% 以下がより好ましい。

[0147] << (A) 成分 ~ (C) 成分以外の成分 >>

本願の液晶配向剤は、上述の (A) 成分 ~ (C) 成分以外の成分を、適宜、任意に含有してもよい。

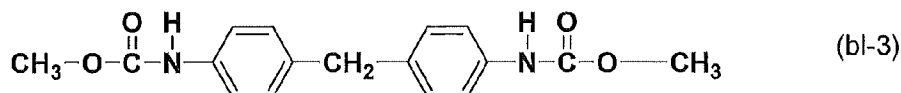
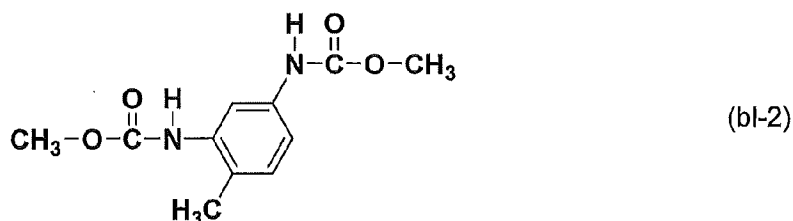
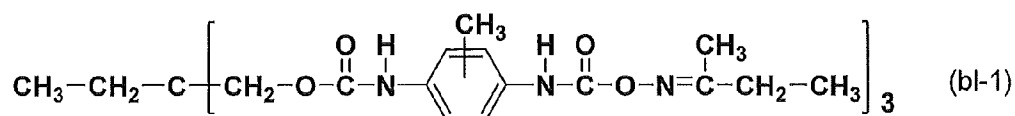
[0148] <その他の架橋性化合物>

(A) 成分 ~ (C) 成分以外の成分として、国際公開公報 WO 2016 / 047771 の段落 [0109] ~ [0113] に記載の、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基、若しくはシクロカーボネート基を有する化

合物、又は、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なる群より選ばれる少なくとも１種の基を有する化合物の他、ブロックイソシアネート基を有する化合物（これらを総称して、その他の架橋性化合物ともいう。）を使用することができる。

[0149] 前記ブロックイソシアネート基を有する化合物としては、下記式（b1-1）～（b1-3）などが挙げられる。

[0150] [化41]



[0151] 上記はその他の架橋性化合物の一例であり、これらに限定されるものではない。また、本発明の液晶配向剤に用いるその他の架橋性化合物は、１種類でも、２種類以上組み合わせてもよい。

[0152] 本発明の液晶配向剤における、その他の架橋性化合物の含有量は、全ての重合体成分１００質量部に対して、０．１～１５０質量部が好ましい。なかでも、架橋反応が進行し目的の効果を発現させるためには、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、１～５０質量部である。

[0153] <他の任意成分>

本発明の液晶配向剤は、液晶配向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。

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、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの具体例は、国際公開公報WO2016/047771の段落[0117]に記載の界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の使用量は、液晶配向剤に含有される全ての重合体成分100質量部に対して、好ましくは0.01～2質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

[0154] 更に、液晶配向剤には、液晶配向膜中の電荷移動を促進して素子の電荷抜けを促進させる化合物として、国際公開公報WO2011/132751号（2011.10.27公開）の69～73頁に掲載される、式[M1]～式[M156]で示される窒素含有複素環アミン化合物を添加することもできる。このアミン化合物は、液晶配向剤に直接添加しても構わないが、濃度0.1～10質量%、好ましくは1～7質量%の溶液にしてから添加することが好ましい。この溶媒は、特定重合体（A）を溶解させるならば特に限定されない。

[0155] 本発明の液晶配向剤には、上記の貧溶媒、架橋性化合物、樹脂被膜又は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及び電荷抜けを促進させる化合物の他に、本発明に記載の重合体以外の重合体、配向膜と基板との密着性を向上させる目的のシランカップリング剤、さらには塗膜を焼成する際にポリイミド前駆体の加熱によるイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を添加しても良い。

[0156] 本願の液晶配向剤は、上述の（A）成分～（C）成分を含有する、溶液の形態を有する。

本発明に用いられる液晶配向剤は、特定構造の重合体が有機溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。

[0157] 本発明に用いられる液晶配向剤の重合体の濃度は、形成させ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が、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から1重量%以上であることが好ましく、溶液の保存安定性の点からは10重量%以下とすることが好ましい。

[0158] 本願の液晶配向剤は、固形分濃度（液晶配向剤の（C）成分以外の成分の

合計重量が液晶配向剤の全重量に占める割合)を、形成させ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が、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から1重量%以上であることが好ましく、溶液の保存安定性の点からは10重量%以下とすることが好ましい。

[0159] 特に好ましい固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する方法によって異なる。

例えばスピナー法による場合には、重合体の濃度が1.5～4.5重量%の範囲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重量%の範囲とし、それにより溶液粘度を12～50 mPa・sの範囲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重量%の範囲とし、それにより、溶液粘度を3～15 mPa・sの範囲とすることが特に好ましい。

[0160] 本発明の別の態様によれば、本発明の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜が提供される。

[0161] また本発明のさらに別の態様によれば、本発明の液晶配向剤を基板上に塗布して塗膜を形成する工程と、前記塗膜が液晶層と接触していない状態で又は液晶層と接触した状態で前記塗膜に光照射する工程とを含む、液晶配向膜の製造方法が提供される。

[0162] さらに、本発明の別の態様によれば、本発明による液晶配向膜、又は本発明の前記製造方法により得られた液晶配向膜を具備する、液晶表示素子が提供される。以下に詳細を示す。

[0163] <液晶配向膜・液晶表示素子>

上記液晶配向剤を用いることにより、液晶配向膜を製造することができる。また、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。本発明に係る液晶表示素子の動作モードは特に限定せず、例えばTN (Twisted Nematic) 型、STN型、垂直配向型(VA-MVA型、VA-PVA型などを含む。)、面内スイッチング型(IPS型)、FFS (Fringe Field Switching) 型、光学補償ベンド型(OCB型)など

種々の動作モードに適用することができる。

- [0164] 本発明に係る液晶表示素子は、例えば以下の工程（１－１）～（１－３）を含む工程により製造することができる。工程（１－１）は、所望の動作モードによって使用基板が異なる。工程（１－２）及び工程（１－３）は各動作モード共通である。

[0165] [工程（１－１）：塗膜の形成]

先ず、基板上に本発明の液晶配向剤を塗布し、次いで塗布面を加熱することにより基板上に塗膜を形成する。

（１－１Ａ）例えばＴＮ型、ＳＴＮ型又はＶＡ型の液晶表示素子を製造する場合、まず、パターニングされた透明導電膜が設けられている基板二枚を一对として、その各透明性導電膜形成面上に、上記で調製した液晶配向剤を、好ましくはオフセット印刷法、スピンコート法、ロールコーター法又はインクジェット印刷法によりそれぞれ塗布する。基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリ（脂環式オレフィン）などのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ（ SnO_2 ）からなるＮＥＳＡ膜（米国ＰＰＧ社登録商標）、酸化インジウム－酸化スズ（ $\text{In}_2\text{O}_3\text{－SnO}_2$ ）からなるＩＴＯ膜などを用いることができる。パターニングされた透明導電膜を得るには、例えばパターンなし透明導電膜を形成した後、フォト・エッチングによりパターンを形成する方法；透明導電膜を形成する際に所望のパターンを有するマスクを用いる方法；などによることができる。液晶配向剤の塗布に際しては、基板表面及び透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板表面のうち塗膜を形成する面に、官能性シラン化合物、官能性チタン化合物などを予め塗布する前処理を施しておいてもよい。

- [0166] 液晶配向剤を塗布した後、塗布した液晶配向剤の液垂れ防止などの目的で

、好ましくは予備加熱（プレベーク）が実施される。プレベーク温度は、好ましくは30～200℃であり、より好ましくは40～150℃であり、特に好ましくは40～100℃である。プレベーク時間は、好ましくは0.25～10分であり、より好ましくは0.5～5分である。その後、溶剤を完全に除去し、必要に応じて重合体に存在するアミック酸構造を熱イミド化することを目的として焼成（ポストベーク）工程が実施される。このときの焼成温度（ポストベーク温度）は、好ましくは80～300℃であり、より好ましくは120～250℃である。ポストベーク時間は、好ましくは5～200分であり、より好ましくは10～100分である。このようにして形成される膜の膜厚は、好ましくは0.001～1μmであり、より好ましくは0.005～0.5μmである。

[0167] (1-1B) IPS型又はFFS型の液晶表示素子を製造する場合、櫛歯型にパター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の電極形成面と、電極が設けられていない対向基板の一面とに液晶配向剤をそれぞれ塗布し、次いで各塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。このとき使用される基板及び透明導電膜の材質、塗布方法、塗布後の加熱条件、透明導電膜又は金属膜のパターニング方法、基板の前処理、並びに形成される塗膜の好ましい膜厚については上記（1-1A）と同様である。金属膜としては、例えばクロムなどの金属からなる膜を使用することができる。

[0168] 上記（1-1A）及び（1-1B）のいずれの場合も、基板上に液晶配向剤を塗布した後、有機溶媒を除去することによって液晶配向膜又は液晶配向膜となる塗膜が形成される。このとき、塗膜形成後に更に加熱することによって、本発明に係る液晶配向剤に配合されるポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドの脱水閉環反応を進行させ、よりイミド化された塗膜としてもよい。

[0169] [工程（1-2）：配向能付与処理]

TN型、STN型、IPS型又はFFS型の液晶表示素子を製造する場合

、上記工程（１－１）で形成した塗膜に液晶配向能を付与する処理を実施する。これにより、液晶分子の配向能が塗膜に付与されて液晶配向膜となる。配向能付与処理としては、例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで塗膜を一定方向に擦るラビング処理、塗膜に対して偏光又は非偏光の放射線を照射する光配向処理などが挙げられる。一方、VA型液晶表示素子を製造する場合には、上記工程（１－１）で形成した塗膜をそのまま液晶配向膜として使用することができるが、該塗膜に対し配向能付与処理を施してもよい。

[0170] 光配向処理により塗膜に液晶配向能を付与する場合、塗膜に照射する放射線としては、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。放射線が偏光である場合、直線偏光であっても部分偏光であってもよい。また、用いる放射線が直線偏光又は部分偏光である場合には、照射は基板面に垂直の方向から行ってもよく、斜め方向から行ってもよく、又はこれらを組み合わせて行ってもよい。非偏光の放射線を照射する場合、照射の方向は斜め方向とする。

使用する光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマレーザーなどを使用することができる。好ましい波長領域の紫外線は、光源を、例えばフィルター、回折格子などと併用する手段などにより得ることができる。放射線の照射量は、好ましくは10～5,000mJ/cm²であり、より好ましくは30～2,000mJ/cm²である。

また、塗膜に対する光照射は、反応性を高めるために塗膜を加温しながら行ってもよい。加温の際の温度は、通常30～250℃であり、好ましくは40～200℃であり、より好ましくは50～150℃である。

また、150～800nmの波長の光を含む紫外線を使用する場合には、上記工程で得られた光照射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、該光照射膜を焼成してもよい。このときの焼成温度は、好ましくは80～300℃であり、より好ましくは120～250℃である。焼成時

間は、好ましくは5～200分であり、より好ましくは10～100分である。ここでの光配向処理が、液晶層と接触していない状態での光照射の処理に相当する。

[0171] なお、ラビング処理後の液晶配向膜に対して更に、液晶配向膜の一部に紫外線を照射することによって液晶配向膜の一部の領域のプレチルト角を変化させる処理や、液晶配向膜表面の一部にレジスト膜を形成した上で先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去する処理を行い、液晶配向膜が領域ごとに異なる液晶配向能を持つようにしてもよい。この場合、得られる液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。VA型の液晶表示素子に好適な液晶配向膜は、PSA (Polymer sustained alignment) 型の液晶表示素子にも好適に用いることができる。

[0172] [工程(1-3):液晶セルの構築]

(1-3A) 上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、対向配置した2枚の基板間に液晶を配置することにより液晶セルを製造する。液晶セルを製造するには、例えば以下の2つの方法が挙げられる。第一の方法は、従来から知られている方法である。まず、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し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填した後、注入孔を封止することにより液晶セルを製造する。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、さらに液晶配向膜面上の所定の数箇所に液晶を滴下した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせるとともに液晶を基板の全面に押し広げ、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ことにより液晶セルを製造する。いずれの方法による場合でも、上記のようにして製造した液晶セルにつき、さらに、用いた液晶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。

[0173] 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などを用いることができる。

液晶としては、ネマチック液晶及びスメクチック液晶を挙げることができる、その中でもネマチック液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビスクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などを用いることができる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶；商品名「C-15」、「CB-15」（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤；p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶などを、添加して使用してもよい。液晶はまた、異方性染料を追加で含むことができる。用語「染料」は、可視光領域、例えば、400nmないし700nm波長範囲内で少なくとも一部または全体範囲内の光を集中的に吸収または変形させることができる物質を意味することができ、用語「異方性染料」は前記可視光領域の少なくとも一部または全体範囲で光の異方性吸収が可能な物質を意味することができる。前記のような染料の使用を通じて液晶セルの色感を調節することができる。異方性染料の種類は特別に制限されないし、例えば、黒色染料（black dye）またはカラー染料（color dye）を使用することができる。異方性染料の液晶に対する割合は目的とする物性を損なわない範囲内で適切に選択され、例えば、異方性染料は液晶化合物100重量部に対して0.01重量部～5重量部の割合で含まれることができるが、前記の割合は必要によって適正範囲に変更することができる。

[0174] (1-3B) P S A型液晶表示素子を製造する場合には、液晶と共に光重合性化合物を注入又は滴下する点以外は上記（1-3A）と同様にして液晶セルを構築する。その後、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。なお、上記の好ましい波長領域の紫外線は、光源を、例えばフィルター回折格子などと併用する手段などにより得ることができる。光の照射量としては、好ましくは100mJ/cm²以上20,000mJ/cm²未満であり、より好ましくは100～10,000mJ/cm²である。

[0175] (1-3C) 光重合性基を有する化合物（重合体又は添加剤）を含む液晶配向剤を用いて基板上に塗膜を形成した場合、上記(1-3A)と同様にして液晶セルを構築し、その後、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工程を経ることにより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、PSAモードのメリットを少なく光照射量で実現可能である。液晶セルに対する光照射は、電圧印加により液晶を駆動させた状態で行ってもよく、あるいは液晶を駆動させない程度に低い電圧を印加した状態で行ってもよい。印加する電圧は、例えば0.1～30Vの直流又は交流とすることができる。照射する光の条件については、上記(1-3B)の説明を適用することができる。ここでの光照射処理が、液晶層と接触した状態での光照射の処理に相当する。

[0176] そして、液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせることにより、本発明に係る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。

[0177] 本発明に係る液晶表示素子は、種々の装置に有効に適用することができ、

例えば、時計、携帯型ゲーム、ワープロ、ノート型パソコン、カーナビゲーションシステム、カムコーダー、PDA、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン、各種モニター、液晶テレビ、インフォメーションディスプレイなどの各種表示装置に用いることができる。

[0178] 上記のようにして、本発明の液晶配向剤を用いることで、低温焼成を行っても密着性が良好な液晶配向膜を得ることができる。

実施例

[0179] 以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これらに限定して解釈されるものではない。使用した化合物の略語は、以下の通りである。

(液晶)

LC-V1: MLC-6608 (メルク社製)

LC-I1: MLC-2041 (メルク社製)

LC-I2: MLC-7026-100 (メルク社製)

[0180] (ジアミン成分)

A1: 1, 3-ジアミノ-4-[4-(トランス-4-n-ヘプチルシクロヘキシル)フェノキシ]ベンゼン

A2: 1, 3-ジアミノ-4-[4-(トランス-4-n-ヘプチルシクロヘキシル)フェノキシメチル]ベンゼン

A3: 1, 3-ジアミノ-4-{4-[トランス-4-(トランス-4-n-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル]フェノキシ}ベンゼン

A4: 式[A4]で示されるジアミン化合物

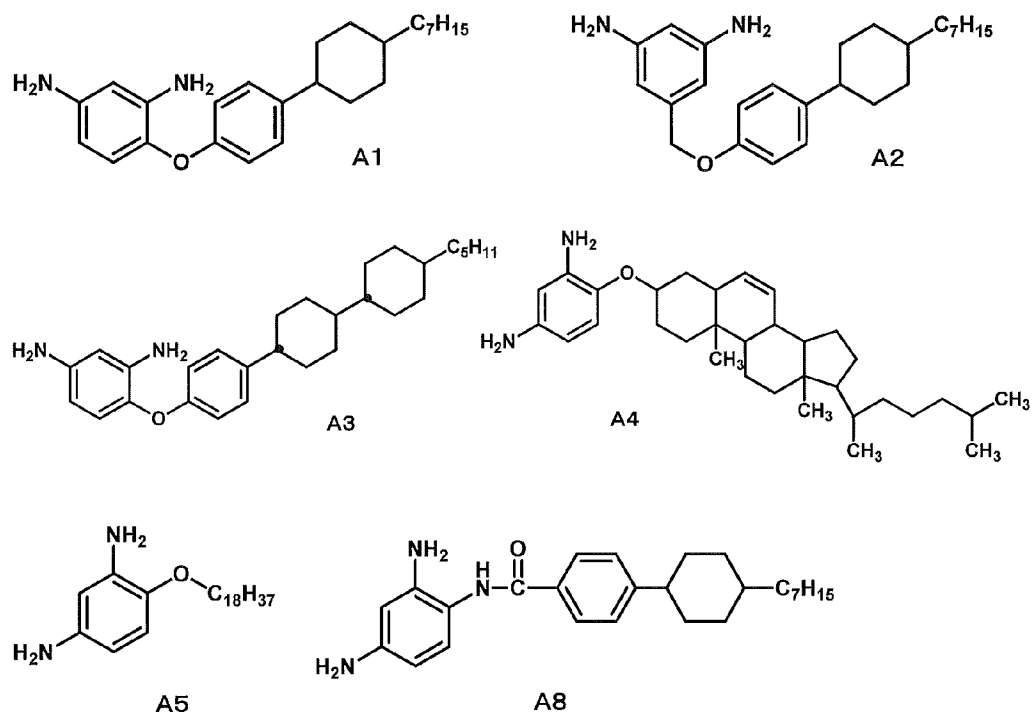
A5: 1, 3-ジアミノ-4-オクタデシルオキシベンゼン

A6: 1, 3-ジアミノ-4-ヘキサデシルオキシベンゼン

A8: N-(2, 4-ジアミノフェニル)-4-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)ベンズアミド(式[A8]で表される化合物)

[0181]

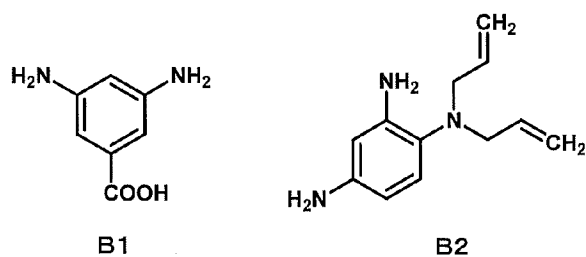
[化42]



[0182] B 1 : 3, 5-ジアミノ安息香酸

B 2 : 2, 4-ジアミノ-N, N-ジアリルアニリン（下記式 [B 2] で示されるジアミン化合物）

[0183] [化43]



[0184] C 1 : p-フェニレンジアミン

C 2 : m-フェニレンジアミン

C3 : 1, 5-ビス (4-アミノフェノキシ) ペンタン

C4 : 1, 3-ビス(4-アミノフェネチル)ウレア

C5 : 4 - (2 - (メチルアミノ) エチル) アニリン (式 [C5] で表される化合物)

C 6 : 式 [C 6] で表される化合物

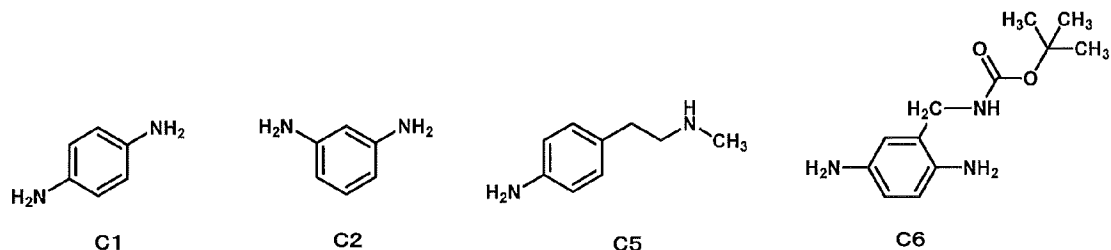
C 7 : 1, 2-ビス (4-アミノフェノキシ) エタン

C 8 : 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

DA-N-A 6 : 4, 4'-ジアミノジフェニルアミン

DA-N-A 7 : ビス (4-アミノフェニル) -N-メチルアミン

[0185] [化44]



[0186] (テトラカルボン酸成分)

D 1 : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

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

D 3 : 式 [D 3] で示されるテトラカルボン酸二無水物

D 4 : 式 [D 4] で示されるテトラカルボン酸二無水物

D 5 : 式 [D 5] で示されるテトラカルボン酸二無水物

D 6 : 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物

D 7 : ピロメリット酸無水物

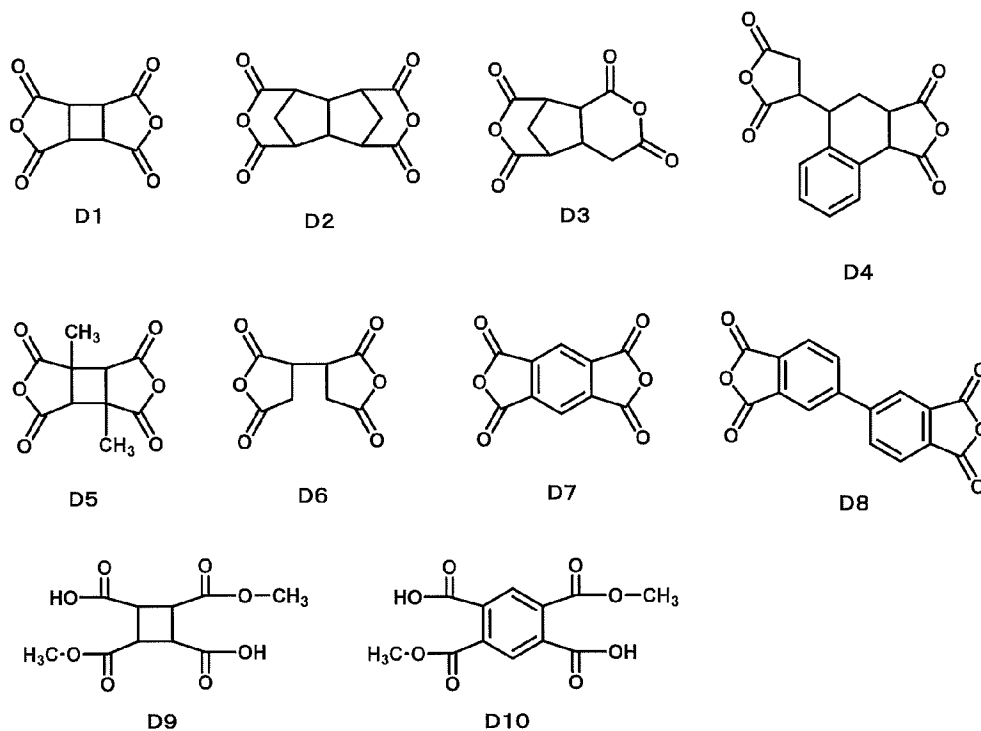
D 8 : 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

D 9 : 2, 4-ビス (メトキシカルボニル) シクロブタン-1, 3-ジカルボン酸 (式 [D 9] で示される化合物)

D 10 : 2, 5-ビス (メトキシカルボニル) ベンゼン-1, 4-ジカルボン酸 (式 [10] で示される化合物。)

[0187]

[化45]



[0188] (縮合剤)

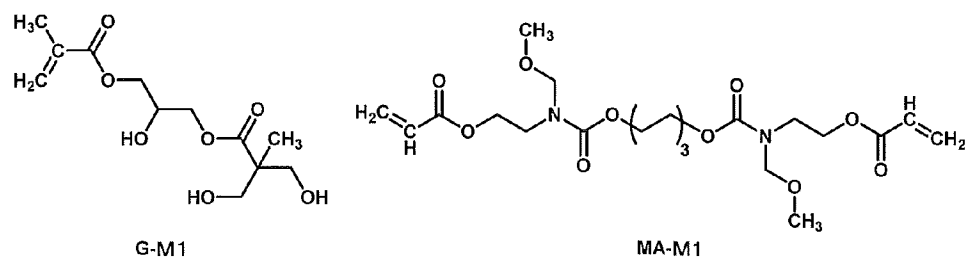
DMT-MM : 4 - (4, 6 - ジメトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 4 - メチルモルホリン - 4 - ニウム

[0189] (密着性化合物)

G-M1 : 式 [G-M1] で示される密着性化合物

MA-M1 : 式 [MA-M1] で示される密着性化合物

[0190] [化46]

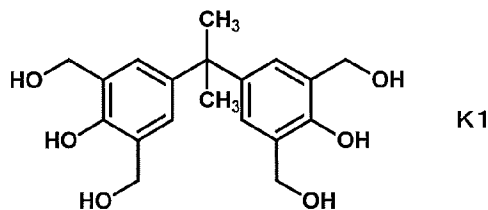


[0191] (その他の密着性化合物)

K1 : 式 [K1] で示される化合物

[0192]

[化47]



[0193] K2 : 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 (三菱ガス化学社製)

[0194] (溶媒)

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

NEP : N-エチル-2-ピロリドン

γ-BL : γ-ブチロラクトン

DMI : 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

ECS : エチレングリコールモノエチルエーテル

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

EC : ジエチレングリコールモノエチルエーテル

EEP : エチル-3-エトキシプロピオネート

DEDE : ジエチレングリコールジエチルエーテル

DME : ジプロピレングリコールジメチルエーテル

DEME : ジエチレングリコールジメチルエーテル

DPM : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

[0195] (分子量測定)

ポリイミド前駆体及びポリイミドの分子量は、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。

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、臭化リチウム一水和物（ $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）が 30 mmol/L （リットル）、リン酸・無水結晶（オーリン酸）が 30 mmol/L 、テトラヒドロフラン（THF）が 10 ml/L ）

流速： 1.0 ml/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）。

[0196]（ポリイミドのイミド化率の測定）

ポリイミド粉末 20 mg 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， $\phi 5$ （草野科学社製））に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（ $\text{DMSO}-d_6$ ， 0.05 質量％TMS（テトラメチルシラン）混合品）（ 0.53 ml ）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、 500 MHz のプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、 $9.5 \sim 10.0\text{ ppm}$ 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。

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

上記式において、 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。

[0197] [ポリイミド系重合体の合成]

<合成例1>

D1（ 3.32 g ， 16.9 mmol ）、A1（ 3.26 g ， 8.57 m

mol)、B1 (1.04 g, 6.84 mmol) 及びC2 (0.19 g, 1.76 mmol) をNEP (23.4 g) 中で混合し、40℃で8時間反応させ、樹脂固形分濃度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は、23,200であり、重量平均分子量は、70,100であった。

[0198] <合成例2>

D2 (4.29 g, 17.1 mmol)、A2 (6.76 g, 17.1 mmol) 及びB1 (2.61 g, 17.1 mmol) をNMP (33.9 g) 中で混合し、50℃で2時間反応させた後、D1 (3.29 g, 16.8 mmol) とNMP (17.0 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(2)を得た。このポリアミド酸の数平均分子量は、23,800であり、重量平均分子量は、69,500であった。

[0199] <合成例3>

合成例2の合成手法で得られたポリアミド酸溶液(2) (30.5 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(3.90 g) 及びピリジン(2.41 g) を加え、70℃で2時間反応させた。この反応溶液をメタノール(460 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(3)を得た。このポリイミドのイミド化率は61%であり、数平均分子量は21,900であり、重量平均分子量は59,900であった。

[0200] <合成例4>～合成例<11>

表1に示す組成に変更した以外は、合成例2、合成例3と同様にしてポリイミド粉末(4)～(9)、(11)、及び樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液(10)を得た。

[0201] 以上のように合成例1～11で得られたポリイミド系重合体を、表1に示す。尚、合成例4～合成例11のポリイミド粉末において、数平均分子量及び重量平均分子量はそれぞれ、表2に示す

[0202] [表1]

表 1.

	樹脂成分	ジアミン成分			テトラカルボン酸成分		イミド 化 率 [%]
		側鎖型ジア ミン化合物	第 2 のジア ミン化合物	特 定 主 鎖 型 ジアミン 化合物	脂肪族又は脂 環式テトラカル ボン酸化合物	芳香族テトラ カルボン 酸 化合物	
合成例 1	ポリアミド 酸溶液(1)	A1 (3.26g, 8.57mmol)	B1 (1.04g, 6.84mmol)	C2 (0.19g, 1.76mmol)	D1 (3.32g, 16.9mmol)		*1
合成例 2	ポリアミド 酸溶液(2)	A2 (6.76g, 17.1mmol)	B1 (2.61g, 17.1mmol)		D1(3.29g, 16.8mmol) D2(4.29g, 17.1mmol)		*1
合成例 3	ポリイミド 粉末(3)	A2 (6.76g, 17.1mmol)	B1 (2.61g, 17.1mmol)		D1(3.29g, 16.8mmol) D2(4.29g, 17.1mmol)		61
合成例 4	ポリイミド 粉末(4)	A3 (5.11gm, 11.8mmol)	B1(1.79g, 11.8mmol) B2(1.20g, 5.89mmol)		D1(3.38g, 17.7mmol) D2(2.96g, 11.9mmol)		57
合成例 5	ポリイミド 粉末(5)	A4 (3.32g, 6.72mmol)	B1(1.70g, 11.2mmol) B2(0.46g, 2.24mmol)	C1 (0.25g, 2.24mmol)	D1(2.15g, 11.0mmol) D2(2.80g, 11.2mmol)		51
合成例 6	ポリイミド 粉末(6)	A2 (6.51g, 16.5mmol)	B1(1.25g, 8.24mmol) B2(0.56g, 2.76mmol)		D3 (6.10g, 27.2mmol)		61
合成例 7	ポリイミド 粉末(7)	A4 (4.07g, 8.25mmol)	B1 (2.92g, 19.3mmol)		D3 (6.10g, 27.2mmol)		55
合成例 8	ポリイミド 粉末(8)	A3 (7.41g, 17.1mmol)	B1(2.08g, 13.7mmol) B2(0.69g, 3.42mmol)		D1(3.29g, 16.8mmol) D4(5.14g, 17.1mmol)		71
合成例 9	ポリイミド 粉末(9)	A5 (6.45g, 17.1mmol)	B1 (2.61g, 17.1mmol)		D1(3.29g, 16.8mmol) D2(4.29g, 17.1mmol)		60
合成例 10	ポリアミド 酸溶液(1 0)		B1 (5.22g, 34.3mmol)		D1(3.29g, 16.8mmol) D2(4.29g, 17.1mmol)		*1
合成例 11	ポリイミド 粉末(11)		B1 (5.22g, 34.3mmol)		D1(3.29g, 16.8mmol) D2(4.29g, 17.1mmol)		60

* 1 ポリアミド酸

[0203] <合成例 1 2>

テトラカルボン酸成分として D 1 (1 9 . 6 1 g , 0 . 1 m o l) 、 ジアミン成分として D A - N - A 6 (1 8 . 7 3 g , 0 . 0 9 4 m o l) を N M P (3 4 5 . 1 g) 中で混合し、室温で 5 時間反応させて、樹脂固形分濃度が 1 0 質量%のポリアミド酸溶液 (1 2) を得た。このポリアミド酸の数平均分子量は 1 4 , 1 0 0 であり、重量平均分子量は 2 9 , 5 0 0 であった。

[0204] <合成例 1 3>

テトラカルボン酸成分として、D 1 (3 4 . 4 7 g , 0 . 1 8 m o l) 、ジアミン成分として、D A - N - A 7 (2 8 . 3 8 g , 0 . 1 3 m o l) 、C 3 (1 6 . 4 0 g , 0 . 0 5 7 m o l) を用い、NMP (7 1 3 . 2 5 g) 中、室温で 1 時間反応させ樹脂固形分濃度が 1 0 質量%のポリアミド酸溶液 (1 3) を得た。このポリアミド酸の数平均分子量は 1 3 , 3 0 0 であり、重量平均分子量は 2 7 , 8 0 0 であった。

[0205] <合成例 1 4>

テトラカルボン酸として、D 9 (2 . 0 3 g , 7 . 8 0 m m o l) 、D 1 0 (1 . 0 2 g , 3 . 6 0 m m o l) 、ジアミン成分として、C 4 (1 . 0 7 g , 3 . 6 0 m m o l) 、C 1 (0 . 7 9 g , 7 . 2 0 m m o l) 、A 8 (0 . 4 9 g , 1 . 2 0 m m o l) 、塩基としてトリエチルアミン (0 . 6 1 g , 0 . 0 0 6 0 m o l) 、縮合剤として DMT-MM (9 . 9 6 g , 3 6 . 0 m m o l) を用い、NMP (8 4 . 4 g) 中、室温で 3 . 5 時間反応させポリアミド酸エステル溶液を得た。

このポリアミド酸エステル溶液をメタノール 5 5 0 g 中に投入し、沈殿した固形物を

回収した。さらに、この固形物をメタノールで数回洗浄した後、1 0 0 °C で減圧乾燥して

、ポリアミド酸エステルの粉末 (1 4) を得た。このポリアミド酸エステルの数平均分子量は 1 6 , 4 7 8 、重量平均分子量は 3 9 , 7 5 4 であった。

[0206] <合成例 1 5>

ジアミン成分として、C5 (2.83 g, 18.8 mmol)、C4 (5.61 g, 18.8 mmol)、およびC3 (2.70 g, 9.40 mmol)を、NMP (126 g) 中に加え、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攪拌しながら、テトラカルボン酸成分として、D1 (8.84 g, 45.1 mmol) を添加し、更に樹脂固形分濃度が10質量%になるようにNMPを加え、窒素雰囲気下、室温で2時間攪拌してポリアミド酸溶液 (15) を得た。このポリアミド酸の数平均分子量は15,600であり、重量平均分子量は38,400であった。

[0207] <合成例16>

ジアミン成分として、C1 (45.96 g, 0.425 mmol) 及びC6 (17.80 g, 0.075 mmol) を、NMP (1390 g) 中に加えて、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D5 (107.83 g, 0.481 mmol) を添加し、更に樹脂固形分濃度が10質量%になるようにNMPを加え、室温で24時間攪拌してポリアミド酸溶液 (16) を得た。このポリアミド酸の数平均分子量は12629、重量平均分子量は29521であった。

[0208] <合成例17>

ジアミン成分として、C7 (79.4 g, 0.33 mmol)、DA-N-A6 (64.8 g, 0.33 mmol) を、NMP (911 g)、及びGBL (911 g) 中に加え、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攪拌しながら、D1 (65.0 g, 0.33 mmol) を添加し、2時間室温で攪拌した後、D8 (86.1 g, 0.29 mmol) を加えて、更に、NMP (390 g)、及びGBL (390 g) を加え、窒素雰囲気下、40℃で30時間攪拌して、樹脂固形分濃度が10%のポリアミド酸溶液 (17) を得た。このポリアミド酸溶液の数平均分子量は15,773、重量平均分子量は31,242であった。

[0209]

[表2]

表 2.

	樹脂成分	ジアミン成分			テトラカルボン酸成分		イミド 化 率 [%]
		側鎖型ジ アミン化合物	第 2 のジ アミン 化 合物	特定主鎖型ジ アミン化合物	脂 肪 族 又 は 脂 環 式 テトラ カルボン酸化 合物	芳香族テトラ カルボン酸 化合物	
合 成 例 12	ポリアミド 酸溶液 (12)			DA-N-6 (18.73g, 0.094mol)	D1 (19.61g, 0.100mol)		*1
合 成 例 13	ポリアミド 酸溶液 (13)			DA-N-7 (28.38g, 0.13mol) C3 (16.40g, 0.057mol)	D1 (34.47g, 0.18mmol)		*1
合 成 例 14	ポリアミド 酸エステ ル粉末 (14)	A8 (0.49g, 1.20mmol)		C1(0.79g, 7.20mmol) C4(1.07g, 3.60mmol)	D9 (2.03g, 7.80mmol)	D10 (1.02g, 3.60mmol)	*2
合 成 例 15	ポリアミド 酸溶液 (15)			C3(2.70g, 9.40mmol) C4(5.61g, 18.8mmol) C5(2.83g, 18.8mmol)	D1 (8.84g, 45.1mmol)		*1
合 成 例 16	ポリアミド 酸溶液 (16)			C1(45.96g, 0.425mol) C6(17.80g, 0.075mol)	D5 (107.83g, 0.481mol)		*1
合 成 例 17	ポリアミド 酸溶液 (17)			C7(79.4g, 0.33mol) DA-N-6(64.8g, 0.33mol)	D1(65.0g, 0.33mol)	D8 (86.1g, 0.29mol)	*1

* 1 ポリアミド酸

* 2 ポリアミド酸エステル

[0210] <合成例 18>

ジアミン成分として、テトラカルボン酸成分としてD4を(30.03g, 0.100mol)、ジアミン成分として、C1を(9.19g, 0.085mol)と、A6を(5.23g, 0.015mol)とを、NMP(252g)中、50℃で24時間反応させ、樹脂固形分濃度が15質量%のポリアミド酸溶液を調製した。

このポリアミド酸溶液50gにNMPを加えて5質量%に希釈し、さらに

イミド化触媒としてピリジン（８．０ｇ）、無水酢酸（１７．２ｇ）を加え、４０℃で３時間反応させた。この溶液を６００ｍｌのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、乾燥し、白色のポリイミド粉末（１８）を得た。このポリイミドのイミド化率は、８３％であり、数平均分子量が９，８３４、重量平均分子量が２１，６５９であった。

[0211] ＜合成例１９＞

テトラカルボン酸成分として、Ｄ１を（９．８１ｇ，０．０５ｍｏｌ）と、Ｄ７を（９．６０ｇ，０．０４４ｍｏｌ）と、ジアミン成分として、Ｃ８を（１９．８３ｇ，０．１００ｍｏｌ）とを、ＮＭＰ（２２２ｇ）中、室温で５時間反応させ、樹脂固形分濃度が１５質量％のポリアミド酸溶液（１９）を調製した。このポリアミド酸は、数平均分子量が１０，８９３、重量平均分子量が２５，９７２であった。

[0212] [表３]

表３．

	樹脂成分	ジアミン成分			テトラカルボン酸成分		イミド化率 [%]
		特定側鎖型ジアミン化合物	第２のジアミン化合物	特定主鎖型ジアミン化合物	非芳香族テトラカルボン酸化合物	芳香族テトラカルボン酸化合物	
合成例 １８	ポリイミド粉末（１８）	A6 (5.23g, 0.015mol)	C1(9.19g, 0.085mol)		D4 (30.03g, 0.100mol)		83
合成例 １９	ポリアミド酸（１９）		C8(19.83g, 0.100mol)		D1 (9.81g, 0.05mmol)	D7 (9.60g, 0.044mol)	*1

* １ ポリアミド酸

[0213] [液晶配向処理剤の調製]

実施例及び比較例では、液晶配向処理剤の調製例を記載する。実施例及び比較例で得られた液晶配向処理剤を用い、「液晶表示素子の作製」、「液晶配向性の評価」、「液晶配向膜の密着性の評価」又は「ピール試験」を行った。

[0214] [液晶表示素子の作製]

（垂直配向型液晶表示素子の作製）

実施例で得られた液晶配向処理剤（V-1）～（V-9）及び比較例で得られた液晶配向処理剤（R-V1）～（R-V2）を、細孔径1 μm のメンブランフィルタで加圧濾過した。得られた溶液を純水及びIPA（イソプロピルアルコール）で洗浄した100×100mmのITO電極付きガラス基板（縦：100mm、横：100mm、厚さ：0.7mm）のITO面上にスピンコートし、ホットプレート上にて100℃で2分間、熱循環型クリーンオープンにて210℃で10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。得られた液晶配向膜付きのITO基板を2枚用意し、その一方の基板の液晶配向膜面に、6 μm のスペーサーを塗布した。

次に、シール剤（協立化学製XN-1500T）で周囲を塗布した。その後、その基板の液晶配向膜面に、ODF（One Drop Filling）法にて前記液晶組成物（LC-V1）を滴下し、次いで、他方の基板の液晶配向膜界面が向き合うように貼り合わせを行い、シール剤を硬化させて垂直配向型液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子を110℃で1時間加熱して、一晚室温で放置してから各評価に使用した。

[0215]（FFS型液晶表示素子の作製）

<ラビング配向処理>

実施例で得られた液晶配向処理剤（I-10）～（I-13）、（I-15）～（I-18）及び比較例で得られた液晶配向処理剤（R-I3）～（R-I4）を、細孔径1 μm のメンブランフィルタで加圧濾過した。

次に、国際公開公報（WO2014-084364）の段落[0060]～[0062]に記載の、電極付き基板及び裏面にITO膜が成膜されている高さ4 μm の柱状スペーサーを有するガラス基板を準備し、純水及びIPA（イソプロピルアルコール）で洗浄した。

前記加圧濾過した液晶配向剤を、前記基板上にスピンコートし、ホットプレート上にて80℃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の塗膜基板を得た。

[0216] この塗膜基板をレーヨン布（吉川化工製 Y A - 2 0 R）でラビング（ローラー直径：120nm、ローラー回転数：1000rpm、移動速度：20mm/sec、押込み長：0.4mm）した後、純水中に1分間超音波処理をして洗浄を行い、エアブローにて水滴を除去した後、80℃で15分間乾燥して液晶配向膜付き基板を得た。

上記、2枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い、且つ、配向方向が0°になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させた。次に減圧注入法によって、前記液晶組成物（LC-11）を注入し、注入口を封止して、FFS型液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子を110℃で1時間加熱して、一晩室温で放置してから各評価に使用した。

[0217] <光配向処理>

実施例で得られた液晶配向処理剤（I-14）を、細孔径1μmのメンブランフィルタで加圧濾過した。

次に、国際公開公報（WO2014-084364）の段落[0060]～[0062]に記載の、電極付き基板及び裏面に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を準備し、純水及びIPA（イソプロピルアルコール）で洗浄した。

前記加圧濾過した液晶配向剤を、前記基板上にスピンコートし、ホットプレート上にて80℃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の塗膜基板を得た。

[0218] この塗膜基板の塗膜面に偏光板を介して消光比26：1の直線偏光した波長254nmの紫外線を800mJ/cm²照射した。この基板を、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、液晶配向膜付き基板を得た。上記、2枚の基板を一組とし、基板上にシール剤を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い、且つ、配向方向が0°になるようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させた。次に減圧注入法によって、液晶（LC-12）を注入し、注入口を封止して、FFS型液晶表示素子

を得た。その後、得られた液晶表示素子を 110℃で 1 時間加熱して、一晩室温で放置してから各評価に使用した。

[0219] [液晶表示素子の評価]

(液晶配向性)

液晶表示素子の液晶配向性は、偏光顕微鏡 (ECLIPSE E600W POL) (ニコン社製) で観察し、液晶が水平又は垂直に配向しているかどうかを確認した。具体的には、液晶の流動による不良が見られていないものを、良好とした。

液晶表示素子の液晶配向性の評価の結果は、表 3 にまとめて示した。

[0220] (液晶配向膜の密着性)

実施例で得られた液晶配向処理剤 (V-1) ~ (V-6)、(I-7) ~ (I-13) 及び比較例で得られた液晶配向処理剤 (R-V1) ~ (R-V2) を、細孔径 1 μ m のメンブランフィルタで加圧濾過した。前記液晶配向処理剤を純水及び IPA (イソプロピルアルコール) で洗浄した 100×100 mm の ITO 電極付きガラス基板 (縦: 100 mm、横: 100 mm、厚さ: 0.7 mm) 上に塗布し、ホットプレート上にて 80℃で 2 分間、比較例 3, 7 以外は、熱循環型クリーンオーブンにて 120℃で 10 分間の加熱処理を、比較例 3, 7 については 210℃で 10 分間加熱処理をして、膜厚が 100 nm の液晶配向膜付きの ITO 基板を 2 枚作製した。片方の基板に、6 μ m ビーズスペーサーを塗布し、更に、もう一方の基板の液晶配向膜上にシール剤 (協立化学製 XN-1500T) を印刷し、これら基板を、基板の重なり幅が 1 cm になるように、貼り合わせを行った。その際、シール剤の量は、貼り合わせ後のシール剤の直径が 3 mm となるように調整した。貼り合わせた 2 枚の基板をクリップにて固定した後、150℃1 時間熱硬化させて、本評価用のテストサンプル基板を作製した。

[0221] その後、本テストサンプル基板を、卓上形精密万能試験機 (AGS-X500N) (島津製作所社製) にて、上下基板の端の部分を固定した後、基板中央部の上部から押し込みを行い、剥離する際の応力 (N)、すなわち剥

離応力（N）を測定した。

評価は、前記剥離応力（N）の値が大きいものほど、シール剤及び下地基板との密着性が優れている（表3に、剥離応力（N）の値を示す）。

[0222] <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）（7.43g）に、NEP（22.7g）、及びBCS（20.8g）を加え、50℃で5時間攪拌した。その後、この溶液に、MA-M1（0.56g）を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤（V-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。

得られた液晶配向処理剤（V-1）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

以下の実施例2～16、及び比較例1～8についても同様に、液晶表示素子の作製、及び各種評価を行った。実施例及び比較例の結果は、まとめて、表3に示した。

[0223] <実施例2>

合成例2で得られた樹脂固形分濃度25質量%のポリアミド酸溶液（2）（9.80g）に、NMP（27.3g）、及びBCS（25.5g）を加え、50℃で5時間攪拌した。その後、この溶液に、G-M1（0.74g）を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤（V-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。

得られた液晶配向処理剤（V-2）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0224] <実施例3>

実施例2の手法で得られた液晶配向処理剤を用いて、ピール試験を行った。

[0225] <実施例4>

合成例3で得られたポリイミド粉末(3)(2.33g)に、NMP(35.4g)及びBCS(24.2g)を加え、70℃で24時間攪拌して溶解させた。その後、この溶液に、MA-M1(0.23g)を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤(V-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。

得られた液晶配向処理剤(V-3)を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0226] <実施例5>

実施例4の手法で得られた液晶配向処理剤(V-3)を用いて、ピール試験を行った。

[0227] <実施例6>

合成例3で得られたポリイミド粉末(3)(1.86g)に、NEP(32.8g)及びPB(18.2g)を加え、70℃で24時間攪拌して溶解させた。その後、この溶液に、MA-M1(0.09g)を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤(V-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。

得られた液晶配向処理剤(V-4)を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0228] <実施例7>

合成例3で得られたポリイミド粉末(3)(1.65g)に、γ-BL(6.40g)及びPGME(42.5g)を加え、70℃で24時間攪拌して溶解させた。その後、この溶液に、G-M1(0.08g)及びK1(0.08g)を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤(V-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。

得られた液晶配向処理剤(V-5)を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0229] <実施例 8>

合成例 4 で得られたポリイミド粉末 (4) (2.55 g) に、NEP (34.0 g)、BCS (12.4 g) 及び PB (14.6 g) を加え、70℃で24時間攪拌して溶解させた。その後、この溶液に、MA-M1 (0.08 g) を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤 (V-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。

得られた液晶配向処理剤 (V-6) を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0230] <実施例 9>

合成例 3 で得られたポリイミド粉末 (3) (1.65 g) に、 γ -BL (6.40 g) 及び PGME (42.5 g) を加え、70℃で24時間攪拌して溶解させた。その後、この溶液に、MA-M1 (0.05 g) を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤 (V-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。

得られた液晶配向処理剤 (V-7) を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0231] <実施例 10>

合成例 3 で得られたポリイミド粉末 (3) (1.65 g) に、 γ -BL (6.40 g) 及び PGME (42.5 g) を加え、70℃で24時間攪拌して溶解させた。その後、この溶液に、MA-M1 (0.08 g) 及び K1 (0.08 g) を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤 (V-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。

得られた液晶配向処理剤 (V-8) を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0232] <実施例 11>

合成例3で得られたポリイミド粉末(3)(1.65g)に、 γ -BL(6.40g)及びPGME(42.5g)を加え、70℃で24時間攪拌して溶解させた。その後、この溶液に、MA-M1(0.08g)及びG-M1(0.08g)を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤(V-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。

得られた液晶配向処理剤(V-9)を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0233] <実施例12>

合成例12で得られた樹脂固形分濃度10質量%のポリアミド酸溶液(12)(20.0g)に、GBL(6.00g)、DMI(6.00g)、及びEEP(8.00g)を加え、50℃で5時間攪拌した。その後、この溶液に、MA-M1(0.60g)を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤(I-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。

得られた液晶配向処理剤(I-10)を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0234] <実施例13>

合成例13で得られた樹脂固形分濃度10質量%のポリアミド酸溶液(13)(20.0g)に、GBL(12.0g)及びDEDE(8.00g)を加え、50℃で5時間攪拌した。その後、この溶液に、G-M1(0.60g)を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤(I-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。

得られた液晶配向処理剤(I-11)を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0235] <実施例14>

合成例14で得られたポリアミド酸エステルの粉末(14)(2.0g)

に、GBL（30.0g）及びDME（8.00g）を加え、50℃で5時間攪拌した。その後、この溶液に、MA-M1（0.20g）を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤（I-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。

得られた液晶配向処理剤（I-12）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0236] <実施例15>

合成例15で得られた樹脂固形分濃度10質量%のポリアミド酸溶液（15）（20.0g）に、GBL（12.0g）及びDEME（8.00g）を加え、50℃で5時間攪拌した。その後、この溶液に、G-M1（0.20g）を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤（I-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。

得られた液晶配向処理剤（I-13）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0237] <実施例16>

合成例16で得られた樹脂固形分濃度10質量%のポリアミド酸溶液（16）（20.0g）に、GBL（12.0g）及びDEME（8.00g）を加え、50℃で5時間攪拌した。その後、この溶液に、MA-M1（0.10g）を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤（I-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。

得られた液晶配向処理剤（I-14）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0238] <実施例17>

合成例17で得られた樹脂固形分濃度10質量%のポリアミド酸溶液（17）（20.0g）に、GBL（16.0g）及びDPM（4.00g）を

加え、50℃で5時間攪拌した。その後、この溶液に、G-M1（0.10g）を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤（I-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。

得られた液晶配向処理剤（I-15）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0239] <実施例18>～<実施例20>

表3に示す組成になるように、実施例17と同様にして、密着性化合物、その他の密着性化合物を添加して、液晶配向処理剤（I-16）～（I-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。

得られた液晶配向処理剤（I-16）～（I-18）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0240] <実施例21>

K1の代わりにK2を用いた以外は、実施例7と同様にして、液晶配向剤（V-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。

得られた液晶配向処理剤（V-19）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った

[0241] <実施例22>

K1の代わりにK2を用いた以外は、実施例10と同様にして、液晶配向剤（V-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。

得られた液晶配向処理剤（V-20）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った

[0242] <実施例23>

合成例18で得られたポリイミド粉末（18）3.00gをGBL（34.50g）中、50℃にて、50℃にて20時間攪拌し溶解させた。

さらにこの溶液中のポリイミドの濃度が6質量%になるようにGBLを加え、50℃にて20h攪拌した。

合成例19で得られた樹脂固形分濃度が15質量%のポリアミド酸溶液(19)(40.0g)に、NMP、GBL、BCSを加え、ポリアミック酸が6質量%、NMPが20質量%、GBLが59質量%、BCSが15質量%になるよう調製した。

上記で調製したポリイミド液20gと、ポリアミド酸の希釈液80gとを混合し、室温で20時間攪拌し、更に、G-M1を(0.30g)加えて、液晶配向剤(T-20)を得た。液晶配向処理剤液晶配向剤に、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。

得られた液晶配向剤(T-21)を用いて、配向方向が90°となるようにして貼り合わせた以外は、実施例16と同様にして液晶表示素子、及び密着性評価用基板を得て、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0243] <実施例24>

G-M1の代わりにMA-M1を用いた以外は、実施例23と同様にして液晶配向処理剤(T-22)を得た。液晶配向処理剤液晶配向剤に、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。

得られた液晶配向剤(T-22)を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0244] <比較例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)(7.43g)に、NEP(22.7g)、及びBCS(20.8g)を加え、50℃で5時間攪拌して、液晶配向処理剤(R-V1)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。

得られた液晶配向処理剤(R-V1)を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0245] <比較例 2>

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) (7.43 g) に、NEP (22.7 g)、及び BCS (20.8 g) を加え、50℃で5時間攪拌した。その後、この溶液に、K1 (0.18 g) を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤 (R-V2) 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。

得られた液晶配向処理剤 (R-V2) を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0246] <比較例 3>

熱循環型クリーンオープンの温度を 210℃にして10分間加熱処理をした以外は、比較例 2 と同様にして、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0247] <比較例 4>

比較例 1 の手法で得られた液晶配向処理剤を用いて、ピール試験を行った。

[0248] <比較例 5>

合成例 12 で得られた樹脂固形分濃度 10 質量%のポリアミド酸溶液 (12) (20.0 g) に、GBL (6.00 g)、DMI (6.00 g)、及びEEP (8.00 g) を加え、50℃で5時間攪拌して、液晶配向処理剤 (R-I3) 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。

得られた液晶配向処理剤 (R-I3) を用いて、ピール試験を行った。

[0249] <比較例 6>

合成例 12 で得られた樹脂固形分濃度 10 質量%のポリアミド酸溶液 (12) (20.0 g) に、GBL (6.00 g)、DMI (6.00 g)、及びEEP (8.00 g) を加え、50℃で5時間攪拌した。その後、この溶液に、K1 (0.20 g) を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理

剤（R-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。

得られた液晶配向処理剤（R-14）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0250] <比較例 7>

熱循環型クリーンオープンの温度を 210℃にして 10 分間加熱処理をした以外は、比較例 6 と同様にして、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0251] <比較例 8>

合成例 12 で得られた樹脂固形分濃度 10 質量%のポリアミド酸溶液（12）（20.0g）に、GBL（6.00g）、DMI（6.00g）、及びEEP（8.00g）を加え、50℃で 5 時間攪拌した。その後、この溶液に、K1（0.60g）を加え、25℃で 2 時間攪拌して、液晶配向処理剤（R-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。

得られた液晶配向処理剤（R-15）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。なお、実施例 3、5 及び比較例 4 については、ピール試験を行った。ピール試験は次のように行った。

[0252] <比較例 9>

G-M1 を加えなかった以外は、実施例 23 と同様にして液晶配向剤（R-T6）を得た。この配向処理剤に、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。

得られた液晶配向処理剤（R-T6）を用いて、液晶表示素子の作製、液晶配向性の評価、液晶配向膜の密着性の評価を行った。

[0253] <ピール試験>

実施例で得られた液晶配向処理剤（）及び比較例で得られた液晶配向処理剤（）を、細孔径 1 μm のメンブランフィルタで加圧濾過した。

前記液晶配向処理剤を 100×100 mmのITO電極付きPETフィルム基板（縦： 100 mm、横： 100 mm、厚さ： 50 μ m）上に塗布し、ホットプレート上にて 120°C で5分間の加熱処理をした後に 100×20 mmの大きさに切り取り、膜厚が 100 nmの液晶配向膜付きのITO基板を2枚作製した。

片方の基板に、 30 μ mビーズスペーサーを塗布し、更に、もう一方の基板の液晶配向膜上にシール剤（三井化学製723K1）を印刷し、これらの基板を重ねるように貼り合わせた。その際、シール剤の量は、貼り合わせ後のシール剤の面積が 50×10 mmとなるように調整した。

[0254] 貼り合わせた2枚の基板をクリップにて固定した後、紫外光を 3 J/cm^2 照射、次いで 120°C 1時間熱硬化させて、本評価用のテストサンプル基板を作製した。

その後、本テストサンプル基板を、卓上形精密万能試験機（AGS-X500N）（島津製作所社製）にて、上下基板の端の部分を固定した後、上方向に引っ張る際の応力（N/ 25 mm）、すなわちピール強度（N/ 25 mm）を測定した。

評価は、前記ピール強度（N/ 25 mm）の値が大きいものほど、シール剤及び下地基板との密着性が優れている（表3に、ピール強度（N/ 25 mm）の値を示す）。

[0255]

[表4]

表 4 .

No.	液晶 配向剤	特定ポリイミド系 重合体*1	密着性 化合物*2	その他の 密着性化合 物*2	液晶 配向性	強度 [N]	ピール 試験
実施例 1	V-1	ポリアミド酸溶液 (1)	MA-M1 (30)		良好	25.4	
実施例 2	V-2	ポリアミド酸溶液 (2)	G-M1 (30)		良好	20.8	
実施例 3	V-2	ポリアミド酸溶液 (2)	G-M1 (30)		良好	—	0.375
実施例 4	V-3	ポリイミド粉末 (3)	MA-M1 (10)		良好	21.0	
実施例 5	V-3	ポリイミド粉末 (3)	MA-M1 (10)		良好	—	0.350
実施例 6	V-4	ポリイミド粉末 (3)	MA-M1 (5)		良好	15.5	
実施例 7	V-5	ポリイミド粉末 (3)	G-M1 (5)	K1 (5)	良好	17.0	
実施例 8	V-6	ポリイミド粉末 (4)	MA-M1 (3)		良好	12.0	
実施例 9	V-7	ポリイミド粉末 (4)	G-M1 (3)		良好	10.0	
実施例 10	V-8	ポリイミド粉末 (3)	MA-M1 (5)	K1 (5)	良好	17.7	
実施例 11	V-9	ポリイミド粉末 (3)	MA-M1 (5) G-M1 (5)		良好	22.6	
実施例 12	I-10	ポリアミド酸溶液 (12)	MA-M1 (30)		良好	32.9	
実施例 13	I-11	ポリアミド酸溶液 (13)	G-M1 (30)		良好	28.6	
実施例 14	I-12	ポリアミド酸 エステル粉末 (14)	MA-M1 (10)		良好	25.1	
実施例 15	I-13	ポリアミド酸溶液 (15)	G-M1 (10)		良好	22.4	
実施例 16	I-14	ポリアミド酸溶液 (16)	MA-M1 (5)		良好	19.3	
実施例 17	I-15	ポリアミド酸溶液 (17)	G-M1 (5)		良好	18.1	
実施例 18	I-16	ポリアミド酸溶液 (17)	MA-M1 (3)		良好	15.9	
実施例 19	I-17	ポリアミド酸溶液 (17)	G-M1 (5)	K1 (5)	良好	18.9	
実施例 20	I-18	ポリアミド酸溶液 (17)	MA-M1 (5) G-M1 (5)		良好	24.0	

※ 1 全ての重合体 100 重量部に対する各重合体の導入量（重量部）を示す。

※ 2 全ての重合体 100 重量部に対する（その他の）密着性化合物の導入量（重量部）を示す。

※ 3 熱循環型クリーンオーブンの温度を 210℃に設定し、10 分間加熱処理実施。

[0256] [表5]

表 4 の つづき.

No.	液晶 配向剤	特定ポリイミド系 重合体*1	密着性 化合物*2	その他の 密着性化合物*2	液晶 配向 性	強度 [N]	ピール 試験
実施例 21	V-19	ポリイミド粉末 (3)	G-M1 (5)	K2 (5)	良好	22.9	
実施例 22	V-20	ポリイミド粉末 (3)	MA-M1 (5)	K2 (5)	良好	25.6	
実施例 23	T-21	ポリイミド粉末(18)	G-M1 (5)	—	良好	17.9	
		ポリアミド酸溶液 (19)					
実施例 24	T-22	ポリイミド粉末(18)	MA-M1 (5)	—	良好	17.0	
		ポリアミド酸溶液 (19)					
比較例 1	R-V1	ポリアミド酸溶液 (1)	—	—	良好	8.8	
比較例 2	R-V2	ポリアミド酸溶液 (1)	—	K1 (10)	良好	10.0	
比較例 3	R-V2	ポリアミド酸溶液 (1)	—	K1 (10)	良好	17.7 *3	
比較例 4	R-V1	ポリアミド酸溶液 (1)	—	—	良好	—	0.125
比較例 5	R-I3	ポリアミド酸溶液 (12)	—	—	良好	14.0	0.200
比較例 6	R-I4	ポリアミド酸溶液 (12)	—	K1 (10)	良好	15.8	
比較例 7	R-I4	ポリアミド酸溶液 (12)	—	K1 (10)	良好	21.3 *3	
比較例 8	R-I5	ポリアミド酸溶液 (12)	—	K1 (30)	不良	36.0	
比較例 9	R-T6	ポリイミド粉末(18)	—	—	良好	10.6	
		ポリアミド酸溶液 (19)					

※ 1 全ての重合体 100 重量部に対する各重合体の導入量（重量部）を示す。

※ 2 全ての重合体 100 重量部に対する（その他の）密着性化合物の導入量（重量部）を示す。

※ 3 熱循環型クリーンオープンの温度を 210℃に設定し、10 分間加熱処理実施。

[0257] 上記の結果からわかるように、本発明の液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜を用いた液晶表示素子は、液晶配向性が良好であり、且つ、液晶配向膜の密着性も、比較例の液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜に比べて、高い結果となった。

具体的には、本発明の密着性化合物を含む実施例と含まない比較例との比較、すなわち、実施例 1 と比較例 1 との比較、実施例 12 と比較例 6～8 と

の比較である。

また、垂直配向性を有するジアミン（表中、側鎖型ジアミン）を用いた液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜に比べて、水平配向性を有するジアミン（主鎖型ジアミン）を用いた液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜の密着性が高い結果となった。具体的には、実施例 1 と実施例 12 との比較である。

加えて、本発明の液晶配向処理剤に、その他の密着性化合物を導入すると、液晶配向膜との密着性が、より優れた液晶表示素子となった。具体的には、実施例 6 と実施例 7 及び実施例 10 との比較である。

産業上の利用可能性

[0258] 本発明の液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜を用いた液晶表示素子は、様々な液晶モードの表示素子に、好適に用いることができる。そして、これらの素子は、表示を目的とする液晶ディスプレイ、さらには、光の透過と遮断を制御する調光窓や光シャッターなどにおいても有用である。

請求の範囲

[請求項1]

(A) ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリオルガノシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、及び重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の重合体；

(B) 下記式〔CL-1〕で表される化合物；及び下記式〔CL-2〕で表される化合物；からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物

(式〔CL-1〕中、 r^1 は水素原子またはメチル基を表し、

r^2 は炭素数2～20の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、炭素数5～6の脂肪族環からなる2価の有機基、又は炭素数5～6の脂肪族環を含む2価の脂肪族基を表し、これらの基はその構造中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていてもよく、

r^3 は炭素数2～20のk価の直鎖又は分岐鎖の脂肪族基、炭素数5～6の脂肪族環からなるk価の基、又は炭素数5～6の脂肪族環を含むk価の脂肪族基を表し、これらの基はその構造中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていてもよく、

Zは下記式(1a)

(式中、 r^4 は炭素数1～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数5～6の脂肪族環からなる1価の基、又は炭素数5～6の脂肪族環を含む1価の脂肪族基を表し、これらの基はその構造中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換されていてもよく、

*1及び*2は、いずれか一方が窒素原子との結合手を、他方が r^3 との結合手を示す。)で表される2価の基を示し、

kは2以上9以下の自然数である。

式〔CL-2〕中、 R_{CL1} は水素原子またはメチル基であり、

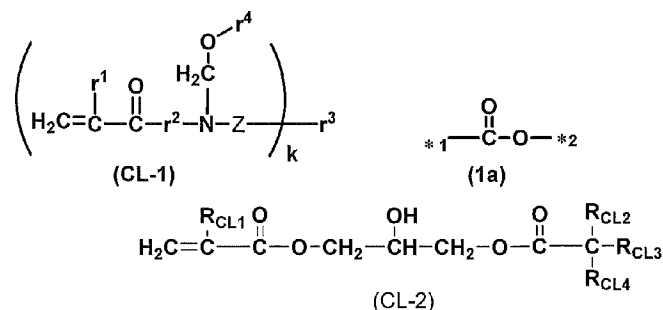
R_{CL2} 及び R_{CL3} は互いに独立して、水素原子、炭素数1から20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基または炭素数1から20の直鎖又は分

岐鎖のヒドロキシルアルキル基であり、

R_{CL4}は、ヒドロキシル基または炭素数1から20の直鎖又は分岐鎖のヒドロキシルアルキル基である。)；及び

(C) 有機溶媒；を含有する液晶配向剤。

[化1]



[請求項2] (A) 成分が、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体である、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

[請求項3] (A) 成分が、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステル及びテトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物よりなる群から選ばれる少なくとも一種であるテトラカルボン酸誘導体と、ジアミンとを反応させて得られる重合体であり、

前記テトラカルボン酸誘導体は、シクロブタン環構造、シクロペンタン環構造及びシクロヘキサン環構造、ベンゼン環構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有する化合物を含む、請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

【請求項4】 (C) 成分が、下記式 (S o l - 1) 及び (S o l - 2)

(式(S o l-1)中、 Y_s ⁷及び Y_s ⁸はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基であり、

X_s^1 は酸素原子又は $-COO-$ であり、

X_s^2 は単結合又はカルボニル基であり、

R⁷は炭素数2～4のアルカンジイル基であり、

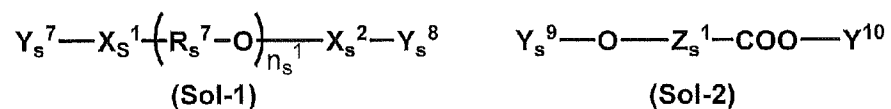
n_{s^1} は1～3の整数である（ n_{s^1} が2又は3の場合、複数の R_{s^7} は同じでも異なってもよい）。

式（Sol-2）中、 Z_{s^1} は炭素数1～6の2価の炭化水素基であり、

Y_{s^9} 及び $Y_{s^{10}}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基である。）

からなる群から選ばれる少なくとも一種を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[化2]



[請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載の液晶配向剤を基板上に塗布して塗膜を形成する工程と、前記塗膜が液晶層と接触していない状態で又は液晶層と接触した状態で前記塗膜に光照射する工程と、を含む液晶配向膜の製造方法。

[請求項7] 請求項5に記載の液晶配向膜；又は請求項6に記載の製造方法により得られた液晶配向膜；を具備する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02F1/1337 (2006.01) i, C08G73/10 (2006.01) i, C08K5/00 (2006.01) i, C08L101/00 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10, C08K5/00, C08L101/00

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2016/143865 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 15 September 2016, paragraphs [0050], [0190]-[0231] & TW 201704376 A	1, 2, 4-7 3
X A	WO 2014/073658 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 15 May 2014, paragraphs [0147], [0148], [0152]-[0179] & CN 104781706 A & KR 10-2015-0082402 A & TW 201434924 A	1, 2, 4-7 3

☐ 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 05 February 2018	Date of mailing of the international search report 20 February 2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10, C08K5/00, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	W0 2016/143865 A1 (日産化学工業株式会社) 2016.09.15, 【0050】【0190】～【0231】 & TW 201704376 A	1, 2, 4-7 3
X A	W0 2014/073658 A1 (日産化学工業株式会社) 2014.05.15, 【0147】【0148】【0152】～【0179】 & CN 104781706 A & KR 10-2015-0082402 A & TW 201434924 A	1, 2, 4-7 3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.02.2018

国際調査報告の発送日

20.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣田 かおり

2 L

3812

電話番号 03-3581-1101 内線 3295