

(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
2019年6月6日(06.06.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/106952 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) **C08G 73/10** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/037081

(22) 国際出願日: 2018年10月3日(03.10.2018)

(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 2017-229974 2017年11月30日(30.11.2017) JP

(71) 出願人: J S R 株式会社(**JSR CORPORATION**)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平野 哲(**HIRANO, Satoshi**); 〒1058640
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 榎下 幸志(**KASHISHITA, Kouji**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山 田 強 (**YAMADA, Tsuyoshi**);
〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号 第一はせ川ビル6階 Aichi (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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** LIQUID CRYSTAL ALIGNING AGENT, LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM, AND LIQUID CRYSTAL DEVICE

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶素子

(57) **Abstract:** This liquid crystal aligning agent contains a polymer component and a solvent component. The solvent component is at least one selected from the group consisting of 5-membered ring lactone, 6-membered ring lactone, and 7-membered ring lactam, and comprises a solvent [A] having at least one partial structure selected from the group consisting of an alkyl group having 2-10 carbon atoms, an alkoxy group having 2-10 carbon atoms, an alkoxy-alkyl group having 2-10 carbon atoms, an alkoxy-alkoxy-alkyl group having 2-10 carbon atoms, an alkoxy-alkoxy group having 2-10 carbon atoms, a group "-COR¹²" (where, R¹² is an alkyl group having 1-3 carbon atoms), and a carbon-carbon double bond forming a part of a ring.

(57) 要約: 液晶配向剤は、重合体成分と溶剤成分とを含有する。溶剤成分は、5員環ラクトン、6員環ラクトン及び7員環ラクタムよりなる群から選ばれる少なくとも一種であって、かつ炭素数2～10のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコシアルキル基、炭素数2～10のアルコシアルコシアルキル基、炭素数2～10のアルコシアルコキシ基、基「-COR¹²」(ただし、R¹²は炭素数1～3のアルキル基である。)及び環の一部を形成する炭素-炭素二重結合よりなる群から選ばれる少なくとも一種の部分構造を有する溶剤[A]を含む。

WO 2019/106952 A1

明 細 書

発明の名称：液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶素子

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2017年11月30日に出願された日本出願番号2017-229974号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶素子に関する。

背景技術

[0003] 液晶素子は、テレビやパーソナルコンピュータ、スマートフォンなどの表示装置をはじめとする各種用途に用いられている。これら液晶素子は、液晶分子を一定の方向に配向させる機能を有する液晶配向膜を具備している。液晶配向膜は一般に、重合体成分が有機溶媒に溶解されてなる液晶配向剤を基板上に塗布し、好ましくは加熱することにより基板上に形成される。液晶配向剤の重合体成分としては、機械的強度や液晶配向性、液晶との親和性に優れていることから、ポリアミック酸や可溶性ポリイミドが広く使用されている。また、液晶配向剤の溶剤成分としては、ポリアミック酸や可溶性ポリイミド等の重合体に対する溶解性が高い溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドンやγ-ブチロラクトン等の良溶媒）と、基板に対する濡れ広がり性が高い溶媒（例えば、ブチルセロソルブ等の貧溶媒）との混合溶媒が一般に使用されている（例えば、特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-198975号公報

特許文献2：特開2016-206645号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 液晶テレビでは、近年、さらなる表示品位の向上による臨場感を得るべく

、4 K（例えば3840画素×2160画素）や8 K（例えば7680画素×4320画素）といった、画素数を増やした表示装置の規格が作られている。表示装置の画素数が増えて画素サイズが小さくなると画素電極はさらに微細な構造となる。そのため、画素電極の形成面においては、単位面積当たりの凹凸密度がより高くなる。かかる場合、画素電極の形成面に液晶配向剤を塗布して配向膜を形成する場合に、画素電極の微細な凹凸構造に対して液晶配向剤が濡れ広がりにくく、基板に対する塗布性を十分に確保できないことが懸念される。微細な凹凸構造に液晶配向剤を塗布する場合にも良好な塗布性が得られるようにするためには、液晶配向剤の溶剤成分としては、重合体に対する溶解性の低下を抑制しつつ、基板に対する濡れ広がり性を高めることが必要である。

[0006] また、工業的な生産の観点からは、液晶配向剤の基板への印刷時において印刷機上からの溶剤の揮発を抑えることができ、連続して印刷を行った場合にも印刷機上に重合体が析出しにくいこと、つまり連続印刷性が良好であることが求められる。

[0007] また近年では、大画面の液晶パネルの普及が進み、従来よりも大型のラインが稼動するようになり、基板の大型化が進んでいる。基板を大型化するメリットとしては、基板一枚から複数枚のパネルが取れるため、工程時間及びコストの低減を図ることができる点や、液晶パネル自体の大型化に対応可能である点などが挙げられる。その一方で、大型基板上に液晶配向膜を形成する場合、従来に比べてポストバーク時に温度ムラが生じやすく、この温度ムラに起因して液晶配向膜のプレチルト角にばらつきが生じ、表示品位の低下を招くことが懸念される。

[0008] 液晶表示装置においては、液晶配向膜中の残留電荷（残留DC）が大きいと、画像を切り替えた後に先に表示されていた画像の影響が残ってしまう、いわゆる残像（これをDC残像ともいう。）が発生する原因となる。また、液晶表示装置を長時間動作させた場合、初期配向の方向が液晶表示装置の製造当初からの方向とずれてきてしまうと、AC残像と称する焼き付きが発生

することがある。表示品位を確保するためには、こうしたDC残像やAC残像ができるだけ低減された液晶表示装置が求められる。

[0009] 本開示は上記課題に鑑みなされたものであり、微細な凹凸構造に対する塗布性及び連続印刷性が良好であり、膜形成時の加熱に際し温度ムラの影響を受けにくく、かつ残像特性が良好な液晶表示素子を得ることができる液晶配向剤を提供することを一つの目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するべく鋭意検討し、液晶配向剤の溶剤成分として特定のラクトン又はラクタムを用いることにより上記課題を解決可能であることを見出した。具体的には、本開示は上記課題を解決するために以下の手段を採用した。

[0011] <1> 重合体成分と、溶剤成分とを含有し、前記溶剤成分は、5員環ラクトン、6員環ラクトン及び7員環ラクタムよりなる群から選ばれる少なくとも一種であって、かつ炭素数2～10のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコシアルキル基、炭素数2～10のアルコシアルコシアルキル基、炭素数2～10のアルコシアルコキシ基、基「 $-COR^{12}$ 」（ただし、 R^{12} は炭素数1～3のアルキル基である。）及び環の一部を形成する炭素-炭素二重結合よりなる群から選ばれる少なくとも一種の部分構造を有する溶剤〔A〕を含む、液晶配向剤。

<2> 上記<1>の液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成する、液晶素子の製造方法。

<3> 上記<1>の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜。

<4> 上記<2>の液晶配向膜を具備する液晶素子。

発明の効果

[0012] 本開示の液晶配向剤は、微細な凹凸構造を有する基板面に塗布した場合にも濡れ広がり性が良好であり、基板面に対し均一に液晶配向膜を形成することができる。また、製造プロセスにおいて連続して印刷を行った場合にも印刷機上に重合体が析出しにくくすることができる。しかも、本開示の液晶配

向剤は、膜形成の加熱の際に温度ムラの影響を受けにくく、よって温度ムラに起因する特性ばらつきが抑制された液晶配向膜を得ることができるとともに、残像特性に優れた液晶表示素子を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、評価用ITO電極基板の概略構成を示す図である。(a)は平面図であり、(b)は一部を拡大した断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本開示の液晶配向剤に含まれる各成分、及び必要に応じて任意に配合されるその他の成分について説明する。液晶配向剤は、重合体成分と溶剤成分とを含有し、重合体成分が溶剤成分に溶解されてなる液状の重合体組成物である。

[0015] 《重合体成分》

液晶配向剤に含有される重合体成分は、その主骨格は特に限定されないが、例えばポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリイミド、ポリオルガノシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリベンゾオキサゾール、セルロース誘導体、ポリアセタール、スチレン-マレイミド系共重合体、ポリ(メタ)アクリレート等の主骨格が挙げられる。なお、(メタ)アクリレートは、アクリレート及びメタクリレートを含むことを意味する。液晶素子の性能を十分に確保する等の観点から、重合体成分としては、上記の中でもポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体(以下、「重合体[P]」ともいう。)を含むことが好ましい。

[0016] <ポリアミック酸>

ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させることにより得ることができる。

[0017] (テトラカルボン酸二無水物)

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、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を；

脂環式テトラカルボン酸二無水物として、例えば 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-8-メチル-3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、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)、2, 4, 6, 8-テトラカルボキシビシクロ[3. 3. 0]オクタン-2: 4, 6: 8-二無水物、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、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物などを；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二無水物、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、エチレングリコールビスアンヒドロトリメート、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、4, 4'-カルボニルジフタル酸無水物などを；それぞれ挙げることができるほか、特開2010-97188号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。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。

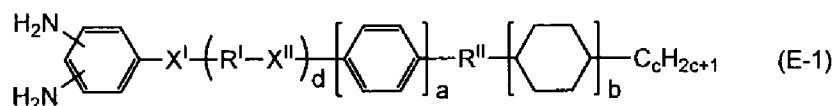
[0018] (ジアミン化合物)

ポリアミック酸の合成に使用するジアミン化合物としては、例えば脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミン、ジアミノオルガノシロキサンなどを挙げることができる。これらジアミンの具体例としては、脂肪族ジア

ミンとして、例えばメタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどを；脂環式ジアミンとして、例えば1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）などを；

芳香族ジアミンとして、例えば、ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ-3, 5-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-3, 5-ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル、3, 5-ジアミノ安息香酸コレステニル、3, 5-ジアミノ安息香酸ラノスタニル、3, 6-ビス（4-アミノベンゾイルオキシ）コレスタン、3, 6-ビス（4-アミノフェノキシ）コレスタン、2, 4-ジアミノ-N, N-ジアリルアニリン、4-（4'-トリフルオロメトキシベンゾイロキシ）シクロヘキシル-3, 5-ジアミノベンゾエート、1, 1-ビス（4-（（アミノフェニル）メチル）フェニル）-4-ブチルシクロヘキサン、3, 5-ジアミノ安息香酸=5ξ-コレスタン-3-イル、下記式（E-1）

[化1]



（式（E-1）中、 X^{I} 及び X^{II} は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $*-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 又は $*-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ （ただし、「*」は X^{I} との結合手を示す。）であり、 R^{I} は炭素数1～3のアルカンジイル基であり、 R^{II} は単結合又は炭素数1～3のアルカンジイル基であり、 a は0又は1であり、 b は0～2の整数であり、 c は1～20の整数であり、 d は0又は1である。但し、 a 及び b が同時に0になることはない。）

で表される化合物、桂皮酸構造を側鎖に有するジアミンなどの側鎖型ジアミン：

[0019] p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート、4, 4'-ジアミノアゾベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)エタン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 6-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサン、1, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘプタン、1, 10-ビス(4-アミノフェノキシ)デカン、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エタン、1, 5-ビス(4-アミノフェニル)ペンタン、1, 6-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルスルファニル)ブタン、ビス[2-(4-アミノフェニル)エチル]ヘキサン二酸、N, N-ビス(4-アミノフェニル)メチルアミン、2, 6-ジアミノピリジン、1, 4-ビス-(4-アミノフェニル)-ピペラジン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-ベンジジン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-(フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-[4, 4'-プロパン-1, 3-ジイルビス(ピペリジン-1, 4-ジイル)]ジアニリン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノスチルベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、1, 3-ビス(4-アミノフェネチル)ウレア、1, 3-ビス(4-アミノベンジル)ウレア、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)-ピペラジン、N-(4-アミノフェニルエチル

) -N-メチルアミン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-N, N'-ジメチルベンジジン等の主鎖型ジアミンなどを; ジアミノオルガノシロキサンとして、例えば、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサンなどを; それぞれ挙げることができるほか、特開2010-97188号公報に記載のジアミンを用いることができる。

[0020] (ポリアミック酸の合成)

ポリアミック酸は、上記のようなテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを、必要に応じて分子量調整剤とともに反応させることにより得ることができる。ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との使用割合は、ジアミン化合物のアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましい。分子量調整剤としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸などの酸一無水物、アニリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミンなどのモノアミン化合物、フェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどのモノイソシアネート化合物等を挙げることができる。分子量調整剤の使用割合は、使用するテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の合計100質量部に対して、20質量部以下とすることが好ましい。

[0021] ポリアミック酸の合成反応は、好ましくは有機溶媒中において行われる。このときの反応温度は-20℃~150℃が好ましく、反応時間は0.1~24時間が好ましい。

反応に使用する有機溶媒としては、例えば非プロトン性極性溶媒、フェノール系溶媒、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、炭化水素などを挙げることができる。特に好ましい有機溶媒は、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、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、m-クレゾール、キシレノール及びハロゲン化フェノールよりなる群から選択される1種以上を溶媒として使

用するか、あるいはこれらの1種以上と、他の有機溶媒（例えばブチルセロソルブ、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど）との混合物を使用することが好ましい。有機溶媒の使用量（a）は、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの合計量（b）が、反応溶液の全量（a + b）に対して、0.1～50質量%になる量とすることが好ましい。

以上のようにして、ポリアミック酸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ック酸を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。

[0022] <ポリアミック酸エステル>

重合体[P]がポリアミック酸エステルである場合、当該ポリアミック酸エステルは、例えば、[I] 上記合成反応により得られたポリアミック酸とエステル化剤とを反応させる方法、[II] テトラカルボン酸ジエステルとジアミン化合物とを反応させる方法、[III] テトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物とジアミン化合物とを反応させる方法、などによって得ることができる。液晶配向剤に含有させるポリアミック酸エステルは、アミック酸エステル構造のみを有していてもよく、アミック酸構造とアミック酸エステル構造とが併存する部分エステル化物であってもよい。なお、ポリアミック酸エステルを溶解してなる反応溶液は、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ック酸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い。

[0023] <ポリイミド>

重合体[P]がポリイミドの場合、当該ポリイミドは、例えば上記の如くして合成されたポリアミック酸を脱水閉環してイミド化することにより得ることができる。ポリイミドは、その前駆体であるポリアミック酸が有していたアミック酸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、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸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。反応に使用するポリイミドは、そのイミド化率が20～99%であることが好ましく、30～96%である

ことがより好ましい。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。

[0024] ポリアミック酸の脱水閉環は、好ましくはポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。この方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸のアミック酸構造の1モルに対して0.01～20モルとすることが好ましい。脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン等の3級アミンを用いることができる。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.01～10モルとすることが好ましい。脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。脱水閉環反応の反応温度は、好ましくは0～180℃である。反応時間は、好ましくは1.0～120時間である。このようにしてポリイミドを含有す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、ポリイ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。ポリイミドは、ポリアミック酸エステルのイミド化により得ることもできる。

[0025] 以上のようにして得ら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は、これを濃度10質量%の溶液としたときに、10～800 mPa・sの溶液粘度を持つものであることが好ましく、15～500 mPa・sの溶液粘度を持つものであることがより好ましい。なお、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溶液粘度（mPa・s）は、これら重合体の良溶媒（例えばγ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドンなど）を用いて調製した濃度10質量%の重合体溶液につき、E型回転粘度計を用いて25℃において測定した値である。

[0026] 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ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは1,000～500,000であり、より好ましくは2,000～300,000である。また、 M_w と、GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）との比で表される分子量分布（ M_w/M_n ）は、好ましくは1.5以下であり、より好ましくは1.0以下である。このような分子量範囲にあることで、液晶素子の良好な配向性及び安定性を確保することができる。

[0027] 重合体[P]の含有割合（2種以上含有する場合にはその合計量）は、得られる液晶素子の品質をより良好にする観点から、液晶配向剤に含有される重合体成分の全量に対して、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、50質量%超であることがさらに好ましい。

[0028] 《溶剤成分》

本開示の液晶配向剤は、溶剤成分の少なくとも一部として、5員環ラクトン、6員環ラクトン及び7員環ラクタムよりなる群から選ばれる少なくとも一種であって、かつ炭素数2～10のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコキシアルキル基、炭素数2～10のアルコキシアルコキシアルキル基、炭素数2～10のアルコキシアルコキシ基、基「 $-COR^{12}$ 」（ただし、 R^{12} は炭素数1～3のアルキル基）及び環の一部を形成する炭素-炭素二重結合よりなる群から選ばれる少なくとも一種の部分構造（以下、「特定部分構造」ともいう。）を有する溶剤[A]を含む。

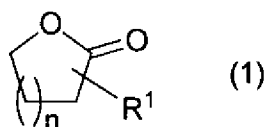
[0029] <溶剤[A]>

溶剤[A]は、特定の環状エステル（ γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン又は ϵ -カプロラクタム）の環に結合する1個の水素原子が鎖状構造からなる基で置換された構造、又は特定の環状エステルの環を構成する1個のエチレン基が炭素-炭素二重結合を有する基で置換された構造を有する。こうした構造を有する化合物を溶剤成分の少なくとも一部に用いることによ

り、重合体成分の溶剤に対する溶解性、及び液晶配向剤の濡れ広がり性がバランス良く発現される。これにより、微細な凹凸形状の電極構造を有する基板表面に対する液晶配向剤の塗布性（印刷性）を改善することができる。また、液晶配向剤の溶剤成分の沸点を適度な高さに調整することができ、膜形成時の加熱に際し温度ムラの影響を受けにくくすることができる。

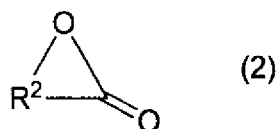
[0030] 溶剤 [A] は、好ましくは、 γ -ブチロラクトン又は δ -バレロラクトンの環部分に炭素数2～10のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコキシアルキル基（ $-R^{13}-OR^{14}$ ）、炭素数2～10のアルコキシアルコキシアルキル基（ $-R^{13}-OR^{15}-OR^{14}$ ）、炭素数2～10のアルコキシアルコキシ基（ $-OR^{13}-OR^{14}$ ）を有する化合物（a-1）、置換又は無置換の γ -ブチロラクトンの環を構成する1個のエチレン基が炭素-炭素二重結合で置き換えられた化合物（a-2）、及び ϵ -カプロラクタムの環内の窒素原子に「 $-COR^{12}$ 」が結合された化合物（a-3）である。具体的には、下記式（1）で表される化合物、下記式（2）で表される化合物、及び下記式（3）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であることが好ましい。なお、 R^{13} はアルカンジイル基、 R^{14} はアルキル基、 R^{15} はアルカンジイル基をそれぞれ表す。

[化2]



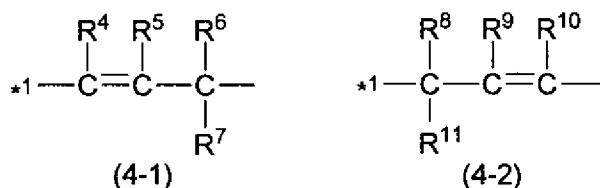
（式（1）中、 R^1 は、炭素数2～10のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコキシアルキル基、炭素数2～10のアルコキシアルコキシアルキル基又は炭素数2～10のアルコキシアルコキシ基である。 n は1又は2である。）

[化3]



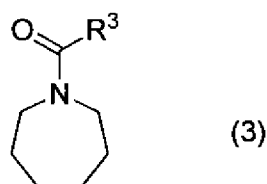
(式(2)中、 R^2 は、下記式(4-1)又は式(4-2)で表される2価の基である。)

[化4]



(式(4-1)及び式(4-2)中、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。「*1」は、酸素原子との結合手であることを示す。)

[化5]



(式(3)中、 R^3 は、炭素数1～3のアルキル基である。)

[0031] (式(1)で表される化合物)

上記式(1)において、 R^1 は直鎖状でも分岐状でもよい。 R^1 の具体例としては、アルキル基として、例えばエチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、3-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等を；アルコキシ基として、例えば上記で例示したアルキル基のそれぞれが酸素原子に結合した基等を；アルコシアルキル基として、例えばメトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基等を；炭素数2～10のアルコシアルコシアルキル基として、例えばメトキシメトキシメチル基、エトキシメトキシメチル基、エトキシエトキシエチル基、プロポキシエトキシエチル基等を；アルコシアルコキシ基として、

例えばメトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、エトキシプロポキシ基、プロポキシプロポキシ基等を、それぞれ挙げることができる。

[0032] R^1 は、好ましくは直鎖状であり、より好ましくは炭素数3以上の直鎖状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数3～8の直鎖状アルキル基であり、炭素数5～8の直鎖状アルキル基であることが特に好ましい。 R^1 は、 γ -ブチロラクトン環又は δ -バレロラクトン環のいずれの位置に結合していてもよいが、環内の酸素原子に対して α 位に結合していることが好ましい。

[0033] 上記式(1)で表される化合物の具体例としては、 n が1である化合物(γ -ブチロラクトン類)として、例えば γ -ヘキサノラクトン、 γ -ヘプタノラクトン、 γ -オクタノラクトン、 γ -ノナノラクトン、 γ -デカノラクトン、 γ -ウンデカノラクトン、 γ -ドデカノラクトン、 γ -トリデカノラクトン、 γ -テトラデカノラクトン、 α -プロピル- γ -ブチロラクトン、 α -ブチル- γ -ブチロラクトン、 α -ペンチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヘキシル- γ -ブチロラクトン、 α -ヘプチル- γ -ブチロラクトン、 α -オクチル- γ -ブチロラクトン、 α -デシル- γ -ブチロラクトン等を； n が2である化合物(δ -カプロラクトン類)として、例えば δ -ヘプタノラクトン、 δ -オクタノラクトン、 δ -ノナノラクトン、 δ -デカノラクトン、 δ -ウンデカノラクトン、 δ -ドデカノラクトン、 δ -トリデカノラクトン、 δ -テトラデカノラクトン、 δ -ペンタデカノラクトン等を、それぞれ挙げることができる。なお、上記式(1)で表される化合物は、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。

[0034] (式(2)で表される化合物)

上記式(2)において、上記式(4-1)及び式(4-2)中の $R^4 \sim R^{11}$ のアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基等が挙げられる。重合体の溶解性をより高くできる点で、上記式(4-1)においては、 $R^4 \sim R^7$ のうち少なくとも1個がアルキル基であることが好ましく、当

該アルキル基が環内の酸素原子に対して α 位に結合していることがより好ましい。上記式(4-2)においては、 $R^8 \sim R^{11}$ のうち少なくとも1個がアルキル基であることが好ましく、当該アルキル基が環内の酸素原子に対して α 位に結合していることがより好ましい。これらのうち、 R^4 及び R^8 がメチル基又はエチル基であって、 $R^5 \sim R^7$ 及び $R^9 \sim R^{11}$ が水素原子であることが特に好ましい。

上記式(2)で表される化合物の具体例としては、 α -アングリカラクトン、 β -アングリカラクトン等が挙げられる。なお、上記式(2)で表される化合物は、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。

[0035] (式(3)で表される化合物)

上記式(3)において、 R^3 は、直鎖状でも分岐状でもよく、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。 R^3 は、好ましくはメチル基又はエチル基であり、より好ましくはメチル基である。

上記式(3)で表される化合物の具体例としては、例えばN-アセチル- ϵ -カプロラクタム、N-プロピオニル- ϵ -カプロラクタム等が挙げられる。好ましくは、N-アセチル- ϵ -カプロラクタムである。なお、上記式(3)で表される化合物は、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。

[0036] 溶剤[A]としては、微細な凹凸の電極構造を有する基板表面に対する塗布性をより良好にできる点で、上記のうち、環状エステルの環部分に置換基を有していることが好ましく、上記式(1)で表される化合物及び上記式(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がより好ましい。特に好ましくは、 γ -ヘプタノラクトン、 γ -オクタノラクトン、 γ -ノナノラクトン、 γ -デカノラクトン、 γ -ウンデカノラクトン、 δ -オクタノラクトン、 δ -ノナノラクトン、 δ -デカノラクトン、 δ -ウンデカノラクトン、 δ -ドデカノラクトン、 δ -トリデカノラクトン、 α -アングリカラクトン及び β -アングリカラクトンよりなる群から選ばれる少なくとも

一種である。

[0037] <溶剤 [B]>

溶剤成分は、液晶配向剤の濡れ広がり性をより高くできる点で、溶剤 [A] と共に、アルコール系溶剤、鎖状エステル系溶剤、エーテル系溶剤及びケトン系溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも一種であって溶剤 [A] とは異なる溶剤（以下、「溶剤 [B] 」ともいう。）を更に含むことが好ましい。

[0038] 溶剤 [B] の具体例としては、アルコール系溶剤として、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、ダイアセトンアルコール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、ベンジルアルコール等を；

鎖状エステル系溶剤として、例えば乳酸エチル、乳酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート等を；

エーテル系溶剤として、例えばジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、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メチルエチルエーテル、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メチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA

）、テトラヒドロフラン、ジイソペンチルエーテル等を；

ケトン系溶剤として、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、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロペンタノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、ジイソブチルケトン等を、それぞれ挙げることができる。

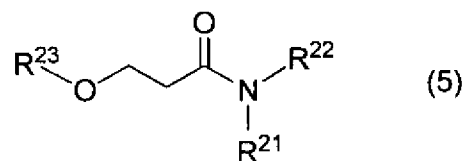
[0039] 溶剤[B]としては、塗布性の改善効果がより高い点で、上記のうち、アルコール系溶剤、鎖状エステル系溶剤及びエーテル系溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ダイアセトンアルコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及び3-メトキシ-1-ブタノールよりなる群から選ばれる一種であることがより好ましい。なお、溶剤[B]としては1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0040] <溶剤[C]>

溶剤成分は、溶剤成分に対する重合体の溶解性を担保し、塗布工程における重合体の析出に伴う製品歩留まり低下を抑制することを目的として、溶剤[A]と共に、1気圧における沸点が200℃以上であって溶剤[A]とは異なる溶剤（以下、「溶剤[C]」ともいう。）を更に含むことが好ましい。

[0041] 溶剤[C]は、非プロトン性極性溶媒及びフェノール類よりなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、非プロトン性極性溶媒であることがより好ましい。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、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ガンマブチロラクトン、プロピレンカーボネート及び下記式（5）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であることが特に好ましい。

[化6]



(式(5)中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、水素原子、又はエーテル結合を有していてもよい炭素数1～6の1価の炭化水素基であり、 R^{21} と R^{22} とが結合して環を形成していてもよい。 R^{23} は、炭素数1～4のアルキル基である。)

[0042] (式(5)で表される化合物)

上記式(5)において、 R^{21} 及び R^{22} の炭素数1～6の1価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～6の鎖状炭化水素基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数5又は6の芳香族炭化水素基などが挙げられる。また、エーテル結合を有する1価の基としては、例えば炭素数2～6のアルコキシアルキル基等が挙げられる。 R^{21} 、 R^{22} が互いに結合して R^{21} 及び R^{22} が結合する窒素原子と共に形成される環としては、例えばピロリジン環、ピペリジン環等の窒素含有複素環が挙げられる。これらの窒素含有複素環には、メチル基等の1価の鎖状炭化水素基が結合されていてもよい。

R^{21} 及び R^{22} は、好ましくは水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましくは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、更に好ましくは水素原子又はメチル基である。 R^{23} の炭素数1～4のアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。 R^{23} は、好ましくはメチル基又はエチル基である。

[0043] 上記式(5)で表される化合物の具体例としては、例えば3-ブトキシーN,N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシー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などが挙げられる。なお、上記式(5)で表される化合物は、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。

[0044] 溶剤成分のうち、溶剤〔A〕の含有割合は、液晶配向剤に含有される溶剤成分の全量に対して、10質量%以上とすることが好ましい。10質量%未満とした場合、液晶配向剤の塗布性の改善効果が十分に得られにくくなる傾向がある。重合体成分の溶解性と液晶配向剤の濡れ広がり性とのバランスをより良好にできる点で、溶剤〔A〕の含有割合は、より好ましくは10～85質量%であり、さらに好ましくは15～75質量%であり、特に好ましくは15～60質量%である。

溶剤〔B〕の含有割合は、液晶配向剤の濡れ広がり性をより高くできる点で、液晶配向剤に含有される溶剤成分の全量に対して、10～80質量%とすることが好ましく、15～70質量%とすることがより好ましく、20～50質量%とすることがさらに好ましい。

溶剤〔C〕の含有割合は、膜形成時の加熱温度をより低温とするために、70質量%以下とすることが好ましい。重合体成分の溶剤に対する溶解性を担保する観点から、溶剤〔C〕の含有割合は、液晶配向剤に含有される溶剤成分の全量に対して、1～70質量%とすることがより好ましく、5～65質量%とすることが更に好ましく、10～60質量%とすることが特に好ましい。

[0045] 液晶配向剤は、溶剤成分として溶剤〔A〕のみを含んでいてもよいが、溶剤成分が溶剤〔A〕と溶剤〔B〕とからなるか、又は溶剤〔A〕と溶剤〔B〕と溶剤〔C〕とからなることが特に好ましい。ただし、本明細書において「溶剤〔A〕と溶剤〔B〕とからなる」及び「溶剤成分が溶剤〔A〕と溶剤〔B〕と溶剤〔C〕とからなる」とは、溶剤〔A〕、溶剤〔B〕及び溶剤〔C〕以外のその他の溶剤を、本発明の効果の妨げにならない程度に含有することは許容される。

その他の溶剤としては、例えばハロゲン化炭化水素系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。これらの具体例としては、ハロゲン化炭化水素系溶剤として、例えばジクロロメタン、1，2-ジクロロエタン、1，4-ジクロロ

ブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン等を；炭化水素系溶剤として、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を、それぞれ挙げることができる。その他の溶剤の含有割合は、液晶配向剤中の溶剤成分の全量に対して、1質量%以下とすることが好ましく、0.5質量%以下とすることがより好ましく、0.2質量%以下とすることがさらに好ましい。

[0046] ≪その他の成分≫

液晶配向剤は、重合体成分及び溶剤成分を含有するが、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。かかるその他の成分としては、例えば、エポキシ基含有化合物（例えば、N, N, N', N' -テトラグリシジル-*m*-キシレンジアミン、N, N, N', N' -テトラグリシジル-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン等）、官能性シラン化合物（例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等）、酸化防止剤、金属キレート化合物、硬化触媒、硬化促進剤、界面活性剤、充填剤、分散剤、光増感剤等が挙げられる。その他の成分の配合割合は本開示の効果を損なわない範囲で各化合物に応じて適宜選択できる。

[0047] 液晶配向剤における固形分濃度（液晶配向剤の溶媒以外の成分の合計質量が液晶配向剤の全質量に占める割合）は、粘性、揮発性などを考慮して適宜に選択されるが、好ましくは1～10質量%の範囲である。固形分濃度が1質量%未満である場合には、塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜が得にくくなる。一方、固形分濃度が10質量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜が得にくく、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布性が低下する傾向にある。

[0048] ≪液晶配向膜及び液晶素子≫

本開示の液晶素子は、上記で説明した液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜を具備する。液晶素子は種々の用途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や、調光フィルム、位相差フィルム等として用いることができる。液晶表示装置として用いる場合、液晶の動作モードは特に限定されず、例えばTN型、STN型、垂直配向型（VA-MVA型、VA-PVA型などを含む。）、IPS型、FFS型、OCB（Optically Compensated Bend）型など種々の動作モードに適用することができる。

[0049] 液晶素子の製造方法について液晶表示素子を一例に挙げて説明する。液晶表示素子は、例えば以下の工程1～工程3を含む方法により製造することができる。工程1は、所望の動作モードによって使用基板が異なる。工程2及び工程3は各動作モード共通である。

[0050] （工程1：塗膜の形成）

先ず、基板上に液晶配向剤を塗布し、好ましくは塗布面を加熱することにより基板上に塗膜を形成する。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。基板の一方の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NE SA膜（米国PPG社登録商標）、酸化インジウム－酸化スズ（ In_2O_3 － SnO_2 ）からなるITO膜などを用いることができる。TN型、STN型又はVA型の液晶素子を製造する場合には、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用いる。一方、IPS型又はFFS型の液晶素子を製造する場合には、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と、電極が設けられていない対向基板とを用いる。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。基板への液晶配向剤の塗布は、電極形成面上に、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、フレキシ印刷法又はインクジェット印刷法により行う。

[0051] 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、プレベーク時間は、好ましくは0.25～10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、ポストベーク時間は、好ましくは5～200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0.001～1 μm である。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。

[0052] （工程2：配向処理）

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で形成した塗膜に液晶配向能を付与する処理（配向処理）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や、液晶配向剤を用いて基板上に形成した塗膜に光照射を行って塗膜に液晶配向能を付与する光配向処理等が挙げられる。一方、垂直配向型の液晶素子を製造する場合には、上記工程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、該塗膜に対し配向処理を施してもよい。垂直配向型の液晶表示素子に好適な液晶配向剤は、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。

[0053] （工程3：液晶セルの構築）

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、（1）液晶配向膜が対向するように間隙（スペーサー）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、注入孔を封止する方法、（２）液晶配向膜を形成した一方の基板上の所定の場所にシール剤を塗布し、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る方法（ODF方式）等が挙げられる。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。

[0054] 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。スペーサーとしては、フォトスペーサー、ビーズスペーサー等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、その中でもネマチック液晶が好ましい。また、ネマチック液晶又はスメクチック液晶に、例えばコレステリック液晶、カイラル剤、強誘電性液晶などを添加して使用してもよい。

[0055] 続いて、必要に応じて液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせる。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が挙げられる。こうして液晶表示素子が得られる。

実施例

[0056] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

[0057] 以下の例において、重合体の重量平均分子量 M_w 、重合体溶液中のポリイミドのイミド化率、重合体溶液の溶液粘度、及びエポキシ当量は以下の方法により測定した。以下の実施例で用いた原料化合物及び重合体の必要量は、下記の合成例に示す合成スケールでの合成を必要に応じて繰り返すことにより確保した。

[0058] [重合体の重量平均分子量 M_w]

重量平均分子量 M_w は、以下の条件におけるGPCにより測定したポリスチレン換算値である。

カラム：東ソー（株）製、TSK gel GRCXLII

溶剤：テトラヒドロフラン

温度：40℃

圧力：68 kgf/cm²

[ポリイミドのイミド化率]

ポリイミドの溶液を純水に投入し、得られた沈殿を室温で十分に減圧乾燥した後、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解し、テトラメチルシランを基準物質として室温で¹H-NMRを測定した。得られた¹H-NMRスペクトルから、下記数式（1）によりイミド化率[%]を求めた。

$$\text{イミド化率}[\%] = (1 - (A^1 / (A^2 \times \alpha))) \times 100 \quad \dots (1)$$

（数式（1）中、 A^1 は化学シフト10 ppm付近に現れるNH基のプロトン由来のピーク面積であり、 A^2 はその他のプロトン由来のピーク面積であり、 α は重合体の前駆体（ポリアミック酸）におけるNH基のプロトン1個に対するその他のプロトンの個数割合である。）

[重合体溶液の溶液粘度]

重合体溶液の溶液粘度（mPa・s）は、E型回転粘度計を用いて25℃で測定した。

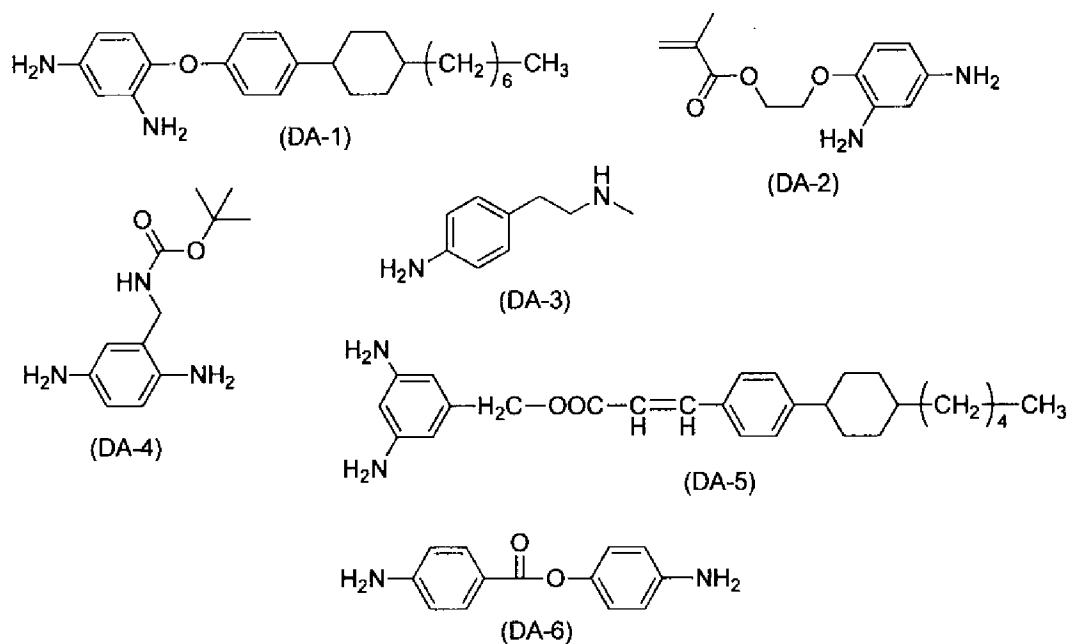
[エポキシ当量]

エポキシ当量は、JIS C 2105に記載の塩酸－メチルエチルケトン法により測定した。

[0059] 化合物の略号は以下の通りである。なお、以下では、式（DA-X）で表される化合物（ただし、Xは1～6の整数）を単に「化合物（DA-X）」と示すことがある。

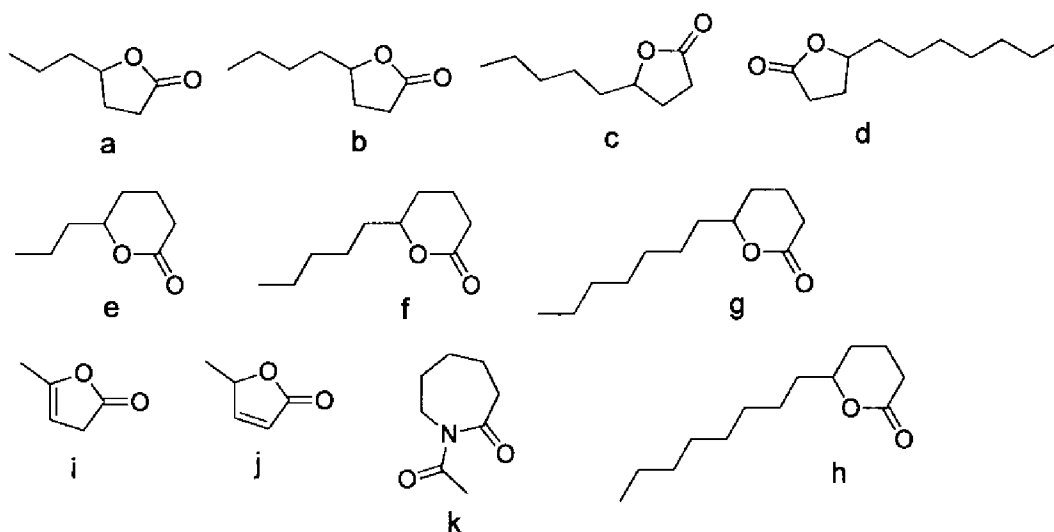
（ジアミン化合物）

[化7]



[0060] (溶剤)

[化8]



[0061] <重合体の合成>

[合成例1：ポリイミド（PI-1）の合成]

テトラカルボン酸二無水物として2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物（TCA）22.4 g（0.1モル）、ジアミンとしてp-フェニレンジアミン（PDA）8.6 g（0.08モル）及び3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル（HCDA）10.5 g（0.02モル）を、

N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 166 g に溶解し、60℃で6時間反応を行い、ポリアミック酸を20質量%含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMPを加えてポリアミック酸濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は90 mPa・sであった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液に、NMPを追加してポリアミック酸濃度7質量%の溶液とし、ピリジン11.9 g 及び無水酢酸15.3 g を添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たなNMPで溶媒置換（本操作によって脱水閉環反応に使用したピリジン及び無水酢酸を系外に除去した。以下同じ。）することにより、イミド化率約68%のポリイミド (P1-1) を26質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMPを加えてポリイミド濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は45 mPa・sであった。次いで、反応溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、ポリイミド (P1-1) を得た。

[0062] [合成例2：ポリイミド (P1-2) の合成]

テトラカルボン酸二無水物として、TCA 110 g (0.50モル) 及び1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) ナフト [1, 2-c] フラン-1, 3-ジオン 160 g (0.50モル)、ジアミンとして、PDA 91 g (0.85モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 25 g (0.10モル) 及び3, 6-ビス (4-アミノベンゾイルオキシ) コレスタン 25 g (0.040モル)、並びにモノアミンとしてアニリン 1.4 g (0.015モル) を、NMP 960 g に溶解し、60℃で6時間反応を行うことにより、ポリアミック酸を含有する溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMPを加えてポリアミック酸濃度10質量%の溶液として測定した溶液粘度は60 mPa・sであった。

次いで、得られたポリアミック酸溶液にNMP 2, 700 g を追加し、ピ

リジン 390 g 及び無水酢酸 410 g を添加して 110℃ で 4 時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶媒を新たな γ -ブチロラクトン (GBL) で溶媒置換することにより、イミド化率約 95% のポリイミド (PI-2) を 15 質量% 含有する溶液約 2,500 g を得た。この溶液を少量分取し、NMP を加え、ポリイミド濃度 10 質量% の溶液として測定した溶液粘度は 70 mPa $\cdot$ s であった。次いで、反応溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃ で 15 時間乾燥させることにより、ポリイミド (PI-2) を得た。

[0063] [合成例 3 : ポリイミド (PI-3) の合成]

使用するジアミンを、3,5-ジアミノ安息香酸 (3,5DAB) 0.08 モル及びコレスタニルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン (HCODA) 0.02 モルに変更した以外は、上記合成例 1 と同様の方法によりポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP を加えてポリアミック酸濃度 10 質量% の溶液として測定した溶液粘度は 80 mPa $\cdot$ s であった。

次いで、上記合成例 1 と同様の方法によりイミド化を行い、イミド化率約 65% のポリイミド (PI-3) を 26 質量% 含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMP を加えてポリイミド濃度 10 質量% の溶液として測定した溶液粘度は 40 mPa $\cdot$ s であった。次いで、反応溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃ で 15 時間乾燥させることにより、ポリイミド (PI-3) を得た。

[0064] [合成例 4 : ポリイミド (PI-4) の合成]

使用するジアミンを、4,4'-ジアミノジフェニルメタン 0.06 モル、化合物 (DA-1) 0.02 モル、及び化合物 (DA-2) 0.02 モルに変更した以外は、上記合成例 1 と同様の方法によりポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP を加えてポリ

アミック酸濃度 10 質量%の溶液として測定した溶液粘度は 60 mPa・s であった。

次いで、上記合成例 1 と同様の方法によりイミド化を行い、イミド化率約 65%のポリイミド (PI-4) を 26 質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMP を加えてポリイミド濃度 10 質量%の溶液として測定した溶液粘度は 33 mPa・s であった。次いで、反応溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃で 15 時間乾燥させることにより、ポリイミド (PI-4) を得た。

[0065] [合成例 5 : ポリイミド (PI-5) の合成]

使用するテトラカルボン酸二無水物を、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 0.08 モル及びピロメリット酸二無水物 0.02 モルに変更するとともに、使用するジアミンを、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート (上記式 (DA-6) で表される化合物) 0.098 モル、及び 3, 6-ビス (4-アミノベンゾイルオキシ) コレスタン 0.002 モルに変更した以外は、上記合成例 1 と同様の方法によりポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP を加えてポリアミック酸濃度 10 質量%の溶液として測定した溶液粘度は 80 mPa・s であった。

次いで、上記合成例 1 と同様の方法によりイミド化を行い、イミド化率約 75%のポリイミド (PI-5) を 26 質量%含有する溶液を得た。得られたポリイミド溶液を少量分取し、NMP を加えてポリイミド濃度 10 質量%の溶液として測定した溶液粘度は 41 mPa・s であった。次いで、反応溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃で 15 時間乾燥させることにより、ポリイミド (PI-5) を得た。

[0066] [合成例 6 : ポリアミック酸 (PA-1) の合成]

テトラカルボン酸二無水物として 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカ

ルボン酸二無水物 (CB) 200 g (1.0 モル)、ジアミンとして 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル 210 g (1.0 モル) を、NMP 370 g 及び GBL 3, 300 g の混合溶媒に溶解し、40℃で3時間反応を行い、固形分濃度 10 質量%、溶液粘度 160 mPa・s のポリアミック酸溶液を得た。次いで、このポリアミック酸溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃で15時間乾燥させることにより、ポリアミック酸 (PA-1) を得た。

[0067] [合成例 7 : ポリアミック酸 (PA-2) の合成]

テトラカルボン酸二無水物として TCA 7.0 g (0.031 モル)、ジアミンとして化合物 (DA-5) 13 g (TCA 1 モルに対して 1 モルに相当する。) を、NMP 80 g に溶解し、60℃で4時間反応を行うことにより、ポリアミック酸 (PA-3) を 20 質量%含有する溶液を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は 2, 000 mPa・s であった。なお、化合物 (DA-5) は、特開 2011-100099 号公報の記載に従って合成した。次いで、このポリアミック酸溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃で15時間乾燥させることにより、ポリアミック酸 (PA-2) を得た。

[0068] [合成例 8 : ポリアミック酸 (PA-3) の合成]

使用するジアミンを、1, 3-ビス (4-アミノフェネチル) ウレア 0.7 モル及び化合物 (DA-2) 0.3 モルに変更した以外は、上記合成例 6 と同様の方法によりポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP を加えてポリアミック酸濃度 10 質量%の溶液として測定した溶液粘度は 70 mPa・s であった。次いで、このポリアミック酸溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃で15時間乾燥させることにより、ポリアミック酸 (PA-3) を得た。

[0069] [合成例 9 : ポリアミック酸 (PA-4) の合成]

使用するテトラカルボン酸二無水物を、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 1.0 モルに変更するとともに、使用するジアミンを、p-フェニレンジアミン 0.3 モル、化合物 (DA-3) 0.2 モル、及び 1, 2-ビス (4-アミノフェノキシ) エタン 0.5 モルに変更した以外は、上記合成例 6 と同様の方法によりポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP を加えてポリアミック酸濃度 10 質量%の溶液として測定した溶液粘度は 90 mPa・s であった。次いで、このポリアミック酸溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃ で 15 時間乾燥させることにより、ポリアミック酸 (PA-4) を得た。

[0070] [合成例 10 : ポリアミック酸 (PA-5) の合成]

使用するジアミンを、2, 4-ジアミノ-N, N-ジアリルアニリン 0.2 モル、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン 0.2 モル、及び 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 0.6 モルに変更した以外は、上記合成例 6 と同様の方法によりポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、NMP を加えてポリアミック酸濃度 10 質量%の溶液として測定した溶液粘度は 95 mPa・s であった。次いで、このポリアミック酸溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃ で 15 時間乾燥させることにより、ポリアミック酸 (PA-5) を得た。

[0071] [合成例 11 : ポリアミック酸エステル (PAE-1) の合成]

2, 4-ビス (メトキシカルボニル) -1, 3-ジメチルシクロブタン-1, 3-ジカルボン酸 0.035 モルを塩化チオニル 20 ml に加え、N, N-ジメチルホルムアミドを触媒量添加し、その後 80℃ にて 1 時間攪拌した。その後、反応液を濃縮し、残留物を γ -ブチロラクトン (GBL) 113 g に溶解した (この溶液を反応液 A とした。)。別途、p-フェニレンジアミン 0.01 モル、1, 2-ビス (4-アミノフェノキシ) エタン 0.01

モル、及び化合物（DA-4）0.014モルをピリジン6.9g、NMP 44.5g及びGBL33.5gに加えて溶解させ、これを0℃に冷却した。次いで、この溶液へ反応液Aを1時間かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、室温にて4時間攪拌した。得られたポリアミック酸エステルを800mlの純水に攪拌しながら滴下し、析出した沈殿物をろ過した。続いて、400mlのイソプロピルアルコール（IPA）で5回洗浄し、乾燥することでポリマー粉末15.5gを得た。得られたポリアミック酸エステル（PAE-1）の重量平均分子量Mwは34,000であった。

[0072] [合成例12：ポリオルガノシロキサン（APS-1）の合成]

攪拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた反応容器に、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（ECETS）100.0g、メチルイソブチルケトン500g及びトリエチルアミン10.0gを仕込み、室温で混合した。次いで、脱イオン水100gを滴下漏斗より30分かけて滴下した後、還流下で攪拌しつつ、80℃で6時間反応を行った。反応終了後、有機層を取り出し、0.2質量%硝酸アンモニウム水溶液により、洗浄後の水が中性になるまで洗浄した後、減圧下で溶媒及び水を留去することにより、反応性ポリオルガノシロキサン（EPS-1）を粘調な透明液体として得た。この反応性ポリオルガノシロキサン（EPS-1）について、¹H-NMR分析を行ったところ、化学シフト（ δ ）=3.2ppm付近にエポキシ基に基づくピークが理論強度どおりに得られ、反応中にエポキシ基の副反応が起こっていないことが確認された。得られた反応性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量Mwは3,500、エポキシ当量は180g/モルであった。

次いで、200mLの三口フラスコに、反応性ポリオルガノシロキサン（EPS-1）を10.0g、溶媒としてメチルイソブチルケトン30.28g、反応性化合物として4-ドデシルオキシ安息香酸3.98g、及び触媒としてUCAT 18X（商品名、サンアプロ（株）製）0.10gを仕込み、100℃で48時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に

酢酸エチルを加えて得た溶液を3回水洗し、有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサン（APS-1）を9.0g得た。得られた重合体の重量平均分子量 M_w は9,900であった。

[0073] [実施例1]

1. 液晶配向剤の調製

上記合成例1で得たポリイミド（PI-1）100質量部に、溶剤として γ -ヘプタノラクトン（ γ HL）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及びブチルセロソルブ（BC）を加えて、固形分濃度6.5質量%、溶剤の混合比が γ HL：NMP：BC＝40：30：30（質量比）の溶液とした。この溶液を十分に攪拌した後、孔径1 μ mのフィルターで濾過することにより液晶配向剤（S-1）を調製した。なお、液晶配向剤（S-1）は、主に垂直配向型の液晶表示素子の製造用である。

[0074] 2. 表面凹凸性（印刷性）の評価

上記1.で調製した液晶配向剤（S-1）を、ガラス基板上にスピナーを用いて塗布し、80℃のホットプレートで1分間プレバークを行った後、庫内を窒素置換した200℃のオーブンで1時間加熱（ポストバーク）することにより平均膜厚0.1 μ mの塗膜を形成した。得られた塗膜の表面を原子間力顕微鏡（AFM）にて観察し、中心平均粗さ（ R_a ）を測定した。 R_a が5nm以下の場合を印刷性「良好（○）」、5nmよりも大きく10nm未満であった場合を「可（△）」、10nm以上の場合を「不良（×）」と評価した。その結果、本実施例では印刷性「良好」の評価であった。

[0075] 3. 連続印刷性の評価

上記で調製した液晶配向剤（S-1）について、基板への印刷を連続して行った場合の印刷性（連続印刷性）を評価した。評価は以下のようにして行った。まず、液晶配向膜印刷機（日本写真印刷機（株）製、オングストローマー形式「S40L-532」）を用いて、アニロックスロールへの液晶配向剤（S-1）の滴下量を往復20滴（約0.2g）の条件にて、ITO膜

からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に印刷した。基板への印刷は、1分間隔で新しい基板を用いながら20回実施した。

続いて、液晶配向剤（S-1）を1分間隔でアニロックスロール上にディスプレイ（片道）し、その都度、アニロックスロールと印刷版とを接触させる作業（以下、空運転という）を合計10回行った（この間、ガラス基板への印刷は行わない）。なお、この空運転は、液晶配向剤の印刷を意図的に過酷な状況下で実施するようにするために行った操作である。

10回の空運転の後、続いてガラス基板を用いて本印刷を行った。本印刷では、空運転後、基板を30秒間隔で5枚投入し、印刷後のそれぞれの基板を80℃で1分間加熱（プレバーク）して溶媒を除去した後、200℃で10分間加熱（ポストバーク）して、膜厚約0.08 μm の塗膜を形成した。この塗膜を倍率20倍の顕微鏡で観察することにより印刷性（連続印刷性）を評価した。評価は、空運転後の本印刷1回目から重合体の析出が観察されない場合を連続印刷性「良好（○）」、空運転後の本印刷1回目では重合体の析出が観察されるが、本印刷を5回実施する間に重合体の析出が観察されなくなる場合を連続印刷性「可（△）」、本印刷を5回繰り返した後においても重合体の析出が観察される場合を連続印刷性「不良（×）」とした。その結果、この実施例では連続印刷性「良好（○）」であった。なお、印刷性が良好な液晶配向剤では、連続で基板を投入している間に重合体の析出が良好化（消失）することが実験により分かっている。また更に、空運転の回数を15回、20回、25回に変更し、それぞれについて上記と同様にして液晶配向剤の印刷性を評価したところ、この実施例では、空運転を15回及び20回としたときには「良好（○）」、25回ときには「可（△）」であった。

[0076] 4. 微細凹凸表面への塗布性評価

図1に示す評価用ITO電極基板10を用いて、微細凹凸表面に対する液晶配向剤の塗布性を評価した。評価用ITO電極基板10としては、ガラス基板11の一方の表面に、ストライプ形状のITO電極12が所定間隔をあ

けて複数配置されたものを使用した（図1参照）。なお、電極幅Aは $50\mu\text{m}$ 、電極間距離Bは $2\mu\text{m}$ 、電極高さCは $0.2\mu\text{m}$ とした。この評価用ITO電極基板10の電極形成面に、濡れ性評価装置LSE-A100T（ニック社製）を用いて、上記1.で調製した液晶配向剤（S-1）を滴下し、基板の凹凸表面への馴染みやすさを評価した。このとき、液滴の濡れ広がりが大きいほど（具体的には、液量に対する液滴の濡れ広がり面積 $S(\text{mm}^2/\mu\text{L})$ が大きいほど）、微細凹凸表面に対する液晶配向剤の塗布性が良好であるといえる。

評価は、面積 S が $15\text{mm}^2/\mu\text{L}$ 以上である場合に「優良（◎）」、面積 S が $10\text{mm}^2/\mu\text{L}$ 以上 $15\text{mm}^2/\mu\text{L}$ 未満である場合に「良好（○）」、面積 S が $5\text{mm}^2/\mu\text{L}$ よりも大きく $10\text{mm}^2/\mu\text{L}$ 未満である場合に「可（△）」、面積 S が $5\text{mm}^2/\mu\text{L}$ 以下である場合に「不良（×）」とした。その結果、本実施例では面積 S は $10\text{mm}^2/\mu\text{L}$ であり、微細凹凸表面への塗布性は「良好」と判断された。

[0077] 5. 垂直配向型液晶セルの製造

上記1.で調製した液晶配向剤（S-1）を、液晶配向膜印刷機（日本写真印刷（株）製）を用いて、ファインスリットITO電極構造を有する透明電極付きガラス基板、及びパターンITO電極構造を有する透明電極付きガラス基板の透明電極面にそれぞれ塗布した。次いで、 80°C のホットプレート上で1分間加熱（プレベーク）して溶剤を除去した後、 180°C のホットプレート上で10分間加熱（ポストベーク）して、平均膜厚 $0.8\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。塗膜形成後の各基板に対し、超純水中で1分間超音波洗浄を行い、次いで 100°C クリーンオープン中で10分間乾燥した。これにより、液晶配向膜を有する基板を一对（2枚）得た。

次に、液晶配向膜を有する面の外縁に直径 $5.5\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤を塗布した後、一对の基板を液晶配向膜面が相対するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。次いで、液晶注入口より一对の基板間にネマチック液晶（メルク社製、MLC-6608）を充

填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止することにより液晶セルを製造した。

また、ポストバーク温度を180℃から120℃又は230℃にそれぞれ変更した以外は上記と同様の方法により液晶セルを製造した。得られた液晶セルは以下の6. の評価に用いた。

[0078] 6. ポストバークの温度ムラに対するプレチルト角のばらつき特性（ポストバークマージン）の評価

異なるポストバーク温度（120℃、180℃及び230℃）で液晶配向膜を作製して得られた液晶セルのプレチルト角をそれぞれ測定した。そして、ポストバーク温度を230℃とした液晶セルのプレチルト角測定値を基準プレチルト角 θ_p とし、ポストバーク温度を120℃又は180℃とした液晶セルのプレチルト角測定値 θ_a と基準プレチルト角 θ_p との差 $\Delta\theta$ （ $=\theta_p - \theta_a$ ）により、ポストバークの温度ムラに対するプレチルト角のばらつき特性を評価した。なお、 $\Delta\theta$ が小さいほど、ポストバークの温度ムラに対するプレチルト角のばらつきが小さく優れていると言える。プレチルト角の測定は、非特許文献（T. J. Scheffer et. al. J. Appl. Phys. vol. 19, p. 2013 (1980)）に記載の方法に準拠して、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法により測定した液晶分子の基板面からの傾き角の値をプレチルト角[°]とした。評価は、 $\Delta\theta$ が0.2°以下であった場合を「良好（○）」、0.2°よりも大きく0.5°未満であった場合を「可（△）」、0.5°以上であった場合を「不良（×）」とした。その結果、この実施例では、ポストバーク温度が180℃の場合にはポストバークマージン「良好」、120℃の場合には「可」の評価であった。

[0079] 7. AC残像特性の評価

電極構造を、電圧の印加／無印加を別個に切替可能な2系統のITO電極（電極1及び電極2）とした以外は上記5. と同様にして評価用液晶セルを作製した。この評価用液晶セルを60℃下に置き、電極2には電圧をかけず

に、電極 1 に交流電圧 10 V を 300 時間印加した。300 時間が経過した後、直ちに電極 1 及び電極 2 の双方に交流 3 V の電圧を印加して、両電極間の光透過率の差 ΔT [%] を測定した。このとき、 ΔT が 2 % 未満であった場合を AC 残像特性「良好 (○)」、2 % 以上 3 % 未満であった場合を「可 (△)」、3 % 以上であった場合を「不良 (×)」と評価した。その結果、この実施例では「良好」の評価であった。

[0080] 8. DC 残像特性の評価

評価用液晶セルを 60 °C 下に置き、電極 1 に直流 0.5 V の電圧を 24 時間印加し、直流電圧を切った直後の電極 1 に残留した電圧 (残留 DC 電圧) をフリッカー消去法により求めた。このとき、残留 DC 電圧が 100 mV 未満であった場合を DC 残像特性「良好 (○)」、100 mV 以上 300 mV 未満であった場合を「可 (△)」、300 mV 以上であった場合を「不良 (×)」と評価した。その結果、この実施例では「良好」の評価であった。

[0081] [実施例 2 ～実施例 10 及び比較例 1 ～ 8]

重合体の種類及び配合量、並びに溶剤組成をそれぞれ下記表 1 に記載の通りとしたほかは実施例 1 と同様にして液晶配向剤 (S-2 ～ S-10、SR-1 ～ SR-8) を調製した。また、調製した液晶配向剤を用いて実施例 1 と同様にして各種評価を行った。評価結果は下記表 2、3 に示した。

[0082] [実施例 11]

1. 液晶配向剤の調製

重合体成分及び溶剤組成を下記表 1 に記載のとおりに変更した以外は実施例 1 と同様にして液晶配向剤 (S-11) を調製した。なお、液晶配向剤 (S-11) は、主に水平配向型の液晶表示素子の製造用である。

2. 液晶配向剤の評価

液晶配向剤 (S-11) を使用した以外は実施例 1 と同様にして表面凹凸性、連続印刷性及び微細凹凸表面への塗布性を評価した。それらの結果を下記表 2 に示した。

[0083] 3. ラビング FFS 型液晶セルの製造

平板電極、絶縁層及び櫛歯状電極がこの順で片面に積層されたガラス基板と、電極が設けられていない対向ガラス基板とのそれぞれの面上に、上記 1. で調製した液晶配向剤（S-11）を、スピナーを用いて塗布し、80℃のホットプレートで1分間加熱（プレベーク）した。その後、庫内を窒素置換した230℃のオーブンで30分間乾燥（ポストベーク）を行い、平均膜厚0.1μmの塗膜を形成した。この塗膜表面に対し、レーヨン布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロール回転数400rpm、ステージ移動速度3cm/秒、毛足押し込み長さ0.1mmでラビング処理を行った。その後、超純水中で1分間超音波洗浄を行い、次いで100℃クリーンオーブン中で10分間乾燥することにより、液晶配向膜を有する基板を得た。

次いで、液晶配向膜を有する一对の基板につき、液晶配向膜を形成した面の縁に液晶注入口を残して直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、基板を重ね合わせて圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、一对の基板間に液晶注入口よりネマチック液晶（メルク社製、MLC-7028）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを120℃で加熱してから室温まで徐冷し、液晶セルを製造した。

4. 液晶セルの評価

上記 3. で得られたラビングFFS型液晶セルを使用した以外は実施例 1 と同様にしてポストベークマージン、AC残像特性及びDC残像特性を評価した。それらの結果を下記表 2 に示した。

[0084] [実施例 12 及び 13]

重合体成分及び溶剤組成を下記表 1 に記載のとおりに変更した以外は実施例 1 と同様にして液晶配向剤（S-12）、（S-13）をそれぞれ調製した。また、液晶配向剤（S-12）、（S-13）をそれぞれ使用した以外は実施例 1 と同様にして表面凹凸性、連続印刷性及び微細凹凸表面への塗布

性を評価するとともに、実施例 11 と同様にしてラビング F F S 型液晶セルを製造して各種評価を行った。それらの結果を下記表 2 に示した。

[0085] [実施例 14]

1. 液晶配向剤の調製

重合体成分及び溶剤組成を下記表 1 に記載のとおりに変更した以外は実施例 1 と同様にして液晶配向剤 (S-14) を調製した。なお、液晶配向剤 (S-14) は、主に P S A 型の液晶表示素子の製造用である。

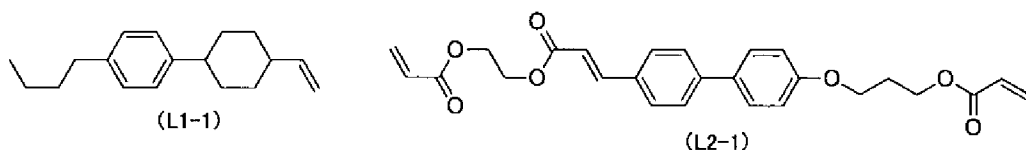
2. 液晶配向剤の評価

液晶配向剤 (S-14) を使用した以外は実施例 1 と同様にして表面凹凸性、連続印刷性及び微細凹凸表面への塗布性を評価した。それらの結果を下記表 2 に示した。

[0086] 3. 液晶組成物の調製

ネマチック液晶 (メルク社製、M L C-6608) 10 g に対し、下記式 (L1-1) で表される液晶性化合物を 5 質量%、及び下記式 (L2-1) で表される光重合性化合物を 0.3 質量%添加して混合することにより液晶組成物 L C 1 を得た。

[化9]



[0087] 4. P S A 型液晶セルの製造

上記で調製した液晶配向剤 (S-14) を、I T O 電極からなる導電膜をそれぞれ有するガラス基板 2 枚の各電極面上に、液晶配向膜印刷機 (日本写真印刷 (株) 製) を用いて塗布し、80℃のホットプレート上で 2 分間加熱 (プレバーク) して溶媒を除去した後、150℃のホットプレート上で 10 分間加熱 (ポストバーク) して、平均膜厚 0.06 μm の塗膜を形成した。これら塗膜につき、超純水中で 1 分間超音波洗浄を行った後、100℃クリーンオープン中で 10 分間乾燥することにより、液晶配向膜を有する基板を

一对（2枚）得た。なお、使用した電極のパターンは、P S Aモードにおける電極パターンと同種のパターンである。

次いで、上記一对の基板のうち一方の基板の液晶配向膜を有する面の外縁に、直径 $5.5\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤を塗布した後、液晶配向膜面が相対するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化した。次いで、液晶注入口より一对の基板間に、上記で調製した液晶組成物LC1を充填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止することにより、液晶セルを製造した。その後、液晶セルの導電膜間に周波数 60Hz の交流 10V を印加し、液晶が駆動している状態で、光源にメタルハライドランプを使用した紫外線照射装置を用いて、 $100,000\text{J}/\text{m}^2$ の照射量にて紫外線を照射した。なお、この照射量は、波長 365nm 基準で計測される光量計を用いて測定した値である。

5. 液晶セルの評価

上記4. で得られたP S A型液晶セルを使用した以外は実施例1と同様にしてポストベークマージン、A C残像特性及びD C残像特性を評価した。それらの結果を下記表2に示した。

[0088] [実施例15～17、27、28]

重合体成分及び溶剤組成を下記表1に記載のとおりに変更した以外は実施例1と同様にして液晶配向剤をそれぞれ調製した。また、各液晶配向剤を使用した以外は実施例1と同様にして表面凹凸性、連続印刷性及び微細凹凸表面への塗布性を評価するとともに、実施例14と同様にしてP S A型液晶セルを製造して各種評価を行った。それらの結果を下記表2、3に示した。

[0089] [実施例18]

1. 液晶配向剤の調製

重合体成分及び溶剤組成を下記表1に記載のとおりに変更した以外は実施例1と同様にして液晶配向剤（S-18）を調製した。なお、液晶配向剤（S-18）は、主に光垂直配向型の液晶表示素子の製造用である。

2. 液晶配向剤の評価

液晶配向剤（S-18）を使用した以外は実施例1と同様にして表面凹凸性、連続印刷性及び微細凹凸表面への塗布性を評価した。それらの結果を下記表2に示した。

[0090] 3. 光垂直配向型液晶セルの製造

I TO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、上記で調製した液晶配向剤（S-18）を、スピナーを用いて塗布し、80℃のホットプレートで1分間プレバークを行った。その後、庫内を窒素置換したオーブン中、230℃で1時間加熱して膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いで、この塗膜表面に、Hg-Xeランプ及びグラントーラープリズムを用いて313nmの輝線を含む偏光紫外線1,000J/m²を、基板法線から40°傾いた方向から照射して液晶配向能を付与した。同じ操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を一对（2枚）作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に、直径3.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、一对の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙にネガ型液晶（メルク社製、MLC-6608）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを130℃で加熱してから室温まで徐冷した。

4. 液晶セルの評価

上記3.で得られた光垂直配向型液晶セルを使用した以外は実施例1と同様にしてポストバークマージン、AC残像特性及びDC残像特性を評価した。それらの結果を下記表2に示した。

[0091] [実施例19及び20]

重合体成分及び溶剤組成を下記表1に記載のとおりに変更した以外は実施例1と同様にして液晶配向剤をそれぞれ調製した。また、各液晶配向剤を使用した以外は実施例1と同様にして表面凹凸性、連続印刷性及び微細凹凸表

面への塗布性を評価するとともに、実施例 18 と同様にして光垂直配向型液晶セルを製造して各種評価を行った。それらの結果を下記表 2 に示した。

[0092] [実施例 21]

1. 液晶配向剤の調製

重合体成分及び溶剤組成を下記表 1 に記載のとおりに変更した以外は実施例 1 と同様にして液晶配向剤 (S-21) を調製した。なお、液晶配向剤 (S-21) は、主に光水平配向型の液晶表示素子の製造用である。

2. 液晶配向剤の評価

液晶配向剤 (S-21) を使用した以外は実施例 1 と同様にして表面凹凸性、連続印刷性及び微細凹凸表面への塗布性を評価した。それらの結果を下記表 2 に示した。

[0093] 3. 光水平配向型液晶セルの製造

平板電極、絶縁層及び櫛歯状電極がこの順で片面に積層されたガラス基板と、電極が設けられていない対向ガラス基板とのそれぞれの面上に、上記で調製した液晶配向剤 (S-21) を、スピナーを用いて塗布し、80℃のホットプレートで1分間加熱（プレバーク）した。その後、庫内を窒素置換した230℃のオーブンで30分間乾燥（ポストバーク）を行い、平均膜厚0.1 μmの塗膜を形成した。この塗膜表面に、Hg-Xeランプを用いて、直線偏光された254 nmの輝線を含む紫外線1,000 J/m²を基板法線方向から照射して光配向処理を行い、基板上に液晶配向膜を形成した。

次いで、液晶配向膜を有する一对の基板につき、液晶配向膜を形成した面の縁に液晶注入口を残して直径5.5 μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、光照射時の偏光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように基板を重ね合わせて圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、一对の基板間に液晶注入口よりネマチック液晶（メルク社製、MLC-7028）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを120℃で加熱してから室温まで徐冷し、液晶セルを製造した。

4. 液晶セルの評価

上記3. で得られた光水平配向型液晶セルを使用した以外は実施例1と同様にしてポストベークマージン、AC残像特性及びDC残像特性を評価した。それらの結果を下記表2に示した。

[0094] [実施例22～26]

重合体成分及び溶剤組成を下記表1に記載のとおりに変更した以外は実施例1と同様にして液晶配向剤をそれぞれ調製した。また、各液晶配向剤を使用した以外は実施例1と同様にして表面凹凸性、連続印刷性及び微細凹凸表面への塗布性を評価するとともに、実施例21と同様にして光水平配向型液晶セルを製造して各種評価を行った。それらの結果を下記表2に示した。

[0095] [実施例29]

1. 液晶配向剤の調製

重合体成分及び溶剤組成を下記表1に記載のとおりに変更した以外は実施例1と同様にして液晶配向剤(S-29)を調製した。なお、液晶配向剤(S-29)は、主にTNモード型の液晶表示素子の製造用である。

2. 液晶配向剤の評価

液晶配向剤(S-29)を使用した以外は実施例1と同様にして表面凹凸性、連続印刷性及び微細凹凸表面への塗布性を評価した。それらの結果を下記表3に示した。

[0096] 3. TN型液晶セルの製造

ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、上記1. で調製した液晶配向剤(S-29)を、スピナーを用いて塗布し、80℃のホットプレートで1分間プレベークを行った。その後、庫内を窒素置換したオーブン中、230℃で1時間加熱して膜厚0.1μmの塗膜を形成した。この塗膜に対し、レーヨン布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロール回転数400rpm、ステージ移動速度3cm/秒、毛足押し込み長さ0.1mmでラビング処理を行った。その後、超純水中で1分間超音波洗浄を行い、次いで100℃クリーンオーブン中で10分間乾燥する

ことにより、液晶配向膜を有する基板を得た。この一連の操作を繰り返すことにより、液晶配向膜を有する基板を一对（2枚）作成した。

上記基板のうち1枚の液晶配向膜を有する面の外周に、直径 $3.5\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、それぞれの液晶配向膜面が相対するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化した。次いで、液晶注入口より、一对の基板間にネマチック液晶（メルク社製、MLC-6221）を充填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止した。

4. 液晶セルの評価

上記3. で得られたTN型液晶セルを使用した以外は実施例1と同様にしてポストバークマージン、AC残像特性及びDC残像特性を評価した。それらの結果を下記表3に示した。

[0097]

[表1]

実施例	配向剤 名称	重合体成分	溶剤組成
実施例1	S-1	PI-1	a/r/s=40/30/30
実施例2	S-2	PI-1	b/r/s=15/55/30
実施例3	S-3	PI-1	c/r/s=40/30/30
実施例4	S-4	PI-1	d/r/s=40/30/30
実施例5	S-5	PI-1	e/r/s=50/20/30
実施例6	S-6	PI-1	f/r/s=40/30/30
実施例7	S-7	PI-1	g/r/s=60/10/30
実施例8	S-8	PI-1	h/r/s=40/30/30
実施例9	S-9	PI-1	i/r/s=40/30/30
実施例10	S-10	PI-1	j/r/s=40/30/30
実施例11	S-11	PI-2/PA-1=20/80	b/r/s=75/5/20
実施例12	S-12	PI-2/PA-1=20/80	c/r/s=40/30/30
実施例13	S-13	PI-2/PA-1=20/80	d/r/s=40/30/30
実施例14	S-14	PI-3/APS-1=95/5	g/r/s=30/50/20
実施例15	S-15	PI-3/APS-1=95/5	h/r/s=40/30/30
実施例16	S-16	PI-3/APS-1=95/5	i/r/s=40/30/30
実施例17	S-17	PI-3/APS-1=95/5	j/r/s=15/55/30
実施例18	S-18	PA-2/PA-1=30/70	b/r/s=40/30/30
実施例19	S-19	PA-2/PA-1=30/70	c/r/s=30/40/30
実施例20	S-20	PA-2/PA-1=30/70	d/r/s=40/30/30
実施例21	S-21	PAE-1/PA-3=30/70	b/r/s=40/20/40
実施例22	S-22	PAE-1/PA-3=30/70	c/r/s=40/20/40
実施例23	S-23	PAE-1/PA-3=30/70	d/r/s=40/20/40
実施例24	S-24	PA-4/PA-3=30/70	b/k/r/s=30/30/20/20
実施例25	S-25	PA-4/PA-3=30/70	c/v/s=40/20/40
実施例26	S-26	PA-4/PA-3=30/70	d/r/t=40/20/40
実施例27	S-27	PI-4/PA-5=30/70	b/u=60/40
実施例28	S-28	PI-4/PA-5=30/70	c/s=60/40
実施例29	S-29	PI-5/PA-5=30/70	d/s=60/40
比較例1	SR-1	PI-1	r=100
比較例2	SR-2	PI-1	r/s=70/30
比較例3	SR-3	PI-1	L/r/s=40/30/30
比較例4	SR-4	PI-1	m/r/s=40/30/30
比較例5	SR-5	PI-1	n/r/s=15/55/30
比較例6	SR-6	PI-1	o/r/s=40/30/30
比較例7	SR-7	PI-1	p/r/s=40/30/30
比較例8	SR-8	PI-1	q/r/s=75/5/20

[0098] 表1中、重合体成分の数値は、液晶配向剤の調製に使用した重合体成分の合計100質量部に対する各重合体の配合割合（質量部）を示す。溶剤組成の数値は、液晶配向剤の調製に使用した溶剤成分の合計100質量部に対する各溶剤の配合割合（質量部）を示す。化合物の略号は以下の通りである。

<溶剤>

- a : γ -ヘプタノラクトン
- b : γ -オクタノラクトン
- c : γ -ノナノラクトン
- d : γ -ウンデカノラクトン
- e : δ -オクタノラクトン
- f : δ -デカノラクトン
- g : δ -ドデカノラクトン
- h : δ -トリデカノラクトン
- i : α -アングリカラクトン
- j : β -アングリカラクトン
- k : N-アセチル- ε -カプロラクタム
- L : γ -ブチロラクトン
- m : γ -バレロラクトン
- n : γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン
- o : δ -バレロラクトン
- p : N-メチルカプロラクタム
- q : 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
- r : N-メチル-2-ピロリドン
- s : ブチルセロソルブ
- t : ダイアセトンアルコール
- u : ジエチレングリコールジエチルエーテル
- v : N-エチル-2-ピロリドン

[0099]

[表2]

実施例	配向剤 名称	印刷性 (表面 凹凸性)	連続印刷性				微細凹凸表面 に対する塗布性		ベークマージン		残像特性	
			10回	15回	20回	25回	S [mm ² /μL]	評価	120°C	180°C	AC	DC
実施例1	S-1	○	○	○	○	△	10	○	△	○	○	○
実施例2	S-2	○	○	○	○	○	12	○	○	○	○	△
実施例3	S-3	○	○	○	○	○	16	◎	○	○	○	○
実施例4	S-4	○	○	○	○	○	17	◎	○	○	○	○
実施例5	S-5	○	○	○	○	△	8	△	△	○	○	○
実施例6	S-6	○	○	○	○	△	9	△	○	○	○	○
実施例7	S-7	○	○	○	○	○	11	○	○	○	○	○
実施例8	S-8	○	○	○	○	○	15	◎	○	○	○	○
実施例9	S-9	○	○	○	○	○	16	◎	○	○	○	○
実施例10	S-10	○	○	○	○	○	11	○	△	○	○	○
実施例11	S-11	○	○	○	○	○	12	○	○	○	△	○
実施例12	S-12	○	○	○	○	○	16	◎	○	○	○	○
実施例13	S-13	○	○	○	○	○	17	◎	○	○	○	○
実施例14	S-14	○	○	○	○	○	10	○	○	○	○	○
実施例15	S-15	○	○	○	○	○	14	○	○	○	○	○
実施例16	S-16	○	○	○	○	○	15	◎	○	○	○	○
実施例17	S-17	○	○	○	○	○	11	○	△	○	○	△
実施例18	S-18	○	○	○	○	○	13	○	○	○	○	○
実施例19	S-19	○	○	○	○	○	15	◎	○	○	○	○
実施例20	S-20	○	○	○	○	○	16	◎	○	○	○	○
実施例21	S-21	○	○	○	○	○	14	○	○	○	○	○
実施例22	S-22	○	○	○	○	○	17	◎	○	○	○	○
実施例23	S-23	○	○	○	○	○	18	◎	○	○	○	○
実施例24	S-24	○	○	○	○	○	14	○	○	○	○	○
実施例25	S-25	○	○	○	○	○	17	◎	○	○	○	○
実施例26	S-26	○	○	○	○	○	18	◎	○	○	○	○

[表3]

実施例	配向剤 名称	印刷性 (表面 凹凸性)	連続印刷性				微細凹凸表面 に対する塗布性		ベークマージン		残像特性	
			10回	15回	20回	25回	S [mm ² /μL]	評価	120°C	180°C	AC	DC
実施例27	S-27	○	○	○	○	○	14	○	○	○	○	○
実施例28	S-28	○	○	○	○	○	17	◎	○	○	○	○
実施例29	S-29	○	○	○	○	○	18	◎	○	○	○	○
比較例1	SR-1	○	○	○	△	×	3	×	△	○	○	○
比較例2	SR-2	○	○	○	△	×	7	△	△	○	○	○
比較例3	SR-3	○	○	○	△	×	4	×	○	○	○	○
比較例4	SR-4	○	○	○	○	△	4	×	△	○	○	○
比較例5	SR-5	○	○	○	○	○	7	△	○	○	○	△
比較例6	SR-6	○	○	○	○	△	6	△	○	○	○	○
比較例7	SR-7	○	○	○	○	○	5	×	△	○	○	○
比較例8	SR-8	○	○	○	○	○	5	×	○	○	△	○

[0100] 表2、3から明らかなように、溶剤[A]を含む実施例1～29では、表面凹凸性、連続印刷性、及び微細凹凸表面に対する塗布性のいずれも、「優良」、「良好」又は「可」の評価であった。また、ポストベークマージンも小さく、得られた液晶表示素子のAC残像特性及びDC残像特性は「良好」又は「可」の評価であった。これに対し、溶剤[A]を含まない比較例1～

8では、微細凹凸表面に対する塗布性が実施例よりも劣っていた。また、比較例1～3では重合体が析出しやすく、連続印刷性についても劣っていた。

符号の説明

[0101] 10…評価用ITO電極基板、11…ガラス基板、12…ITO電極

請求の範囲

[請求項1]

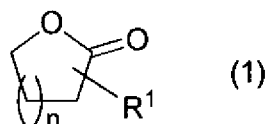
重合体成分と、溶剤成分とを含有し、

前記溶剤成分は、5員環ラクトン、6員環ラクトン及び7員環ラクタムよりなる群から選ばれる少なくとも一種であって、かつ炭素数2～10のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコシアルキル基、炭素数2～10のアルコシアルコシアルキル基、炭素数2～10のアルコシアルコキシ基、基「 $-CO-R^{12}$ 」（ただし、 R^{12} は炭素数1～3のアルキル基である。）及び環の一部を形成する炭素-炭素二重結合よりなる群から選ばれる少なくとも一種の部分構造を有する溶剤[A]を含む、液晶配向剤。

[請求項2]

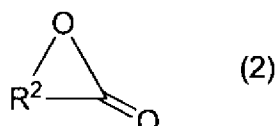
前記溶剤[A]は、下記式(1)で表される化合物、下記式(2)で表される化合物、及び下記式(3)で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1に記載の液晶配向剤。

[化1]



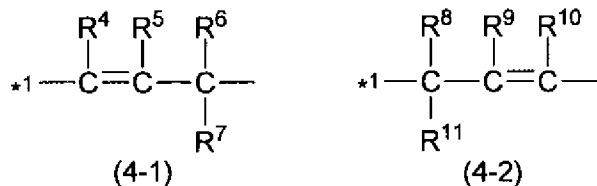
(式(1)中、 R^1 は、炭素数2～10のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコシアルキル基、炭素数2～10のアルコシアルコシアルキル基又は炭素数2～10のアルコシアルコキシ基である。 n は1又は2である。)

[化2]



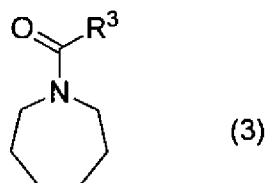
(式(2)中、 R^2 は、下記式(4-1)又は式(4-2)で表される2価の基である。)

[化3]



(式(4-1)及び式(4-2)中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。「*1」は、酸素原子との結合手であることを示す。)

[化4]



(式(3)中、 R^3 は、炭素数1～3のアルキル基である。)

[請求項3] 前記溶剤〔A〕の含有割合は、前記溶剤成分の全量に対して10質量%以上である、請求項1又は2に記載の液晶配向剤。

[請求項4] 前記溶剤成分は、アルコール系溶剤、鎖状エステル系溶剤、エーテル系溶剤及びケトン系溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも一種である溶剤〔B〕を更に含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[請求項5] 前記溶剤〔B〕の含有割合は、前記溶剤成分の全量に対して20～90質量%である、請求項4に記載の液晶配向剤。

[請求項6] 前記溶剤成分は、1気圧における沸点が200℃以上である溶剤〔C〕を更に含む、請求項4に記載の液晶配向剤。

[請求項7] 前記溶剤〔B〕の含有割合は、前記溶剤成分の全量に対して20～80質量%であり、

前記溶剤〔C〕の含有割合は、前記溶剤成分の全量に対して10～70質量%である、請求項6に記載の液晶配向剤。

[請求項8] 前記重合体成分として、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル

及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

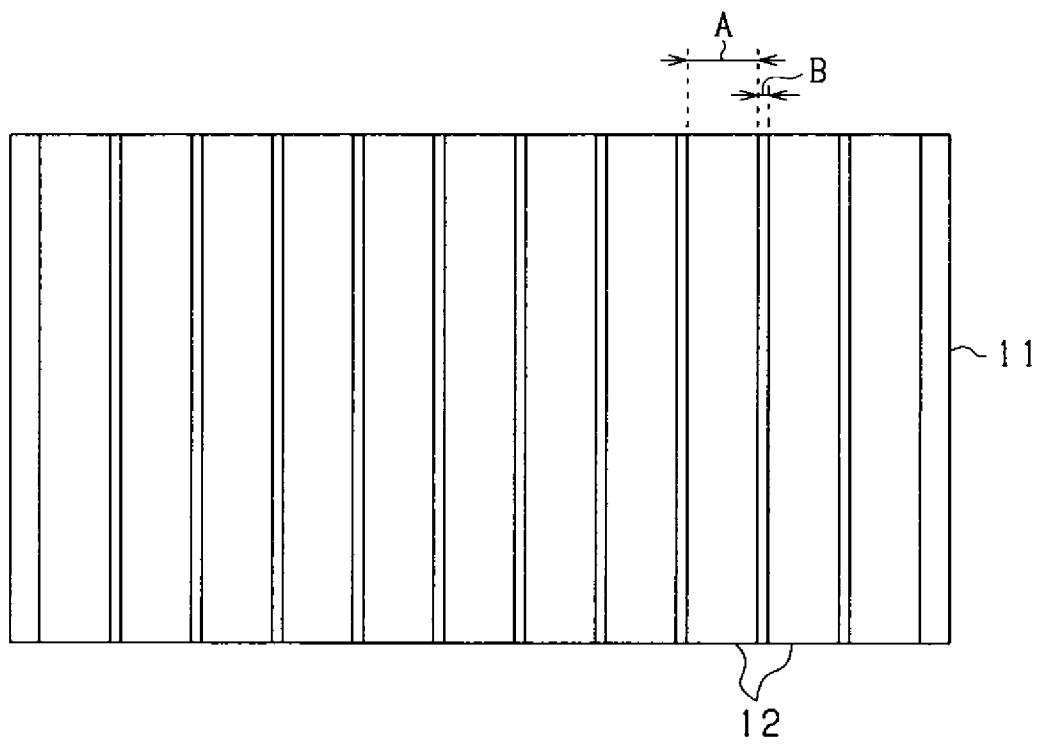
[請求項9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成する、液晶素子の製造方法。

[請求項10] 請求項 1 ～ 8 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。

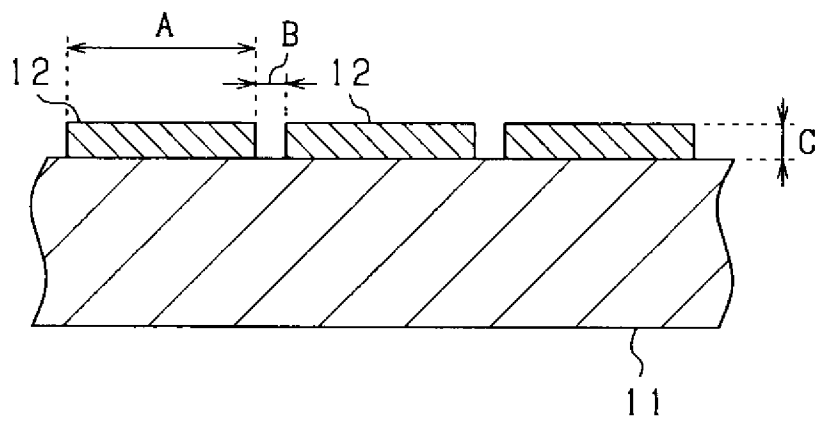
[請求項11] 請求項 10 に記載の液晶配向膜を具備する液晶素子。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/037081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

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)

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.
X A	JP 58-72924 A (HITACHI, LTD.) 02 May 1983, page 3, lower left column, line 2 to page 9, upper right column, line 8, fig. 1, 2 (Family: none)	1-3, 8-11 4-7
A	JP 2004-245869 A (HITACHI CABLE LTD.) 02 September 2004, entire text, all drawings (Family: none)	1-11

☐ 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 03.12.2018	Date of mailing of the international search report 11.12.2018
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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018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	JP 58-72924 A（株式会社日立製作所）1983.05.02, 第3頁左下欄第2行-第9頁右上欄第8行、第1図、第2図 （ファミリーなし）	1-3, 8-11 4-7
A	JP 2004-245869 A（日立電線株式会社）2004.09.02, 全文、全図 （ファミリーなし）	1-11

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

03.12.2018

国際調査報告の発送日

11.12.2018

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）

磯崎 忠昭

2 L

5709

電話番号 03-3581-1101 内線 3295