

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/181566 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/012958

(22) 国際出願日: 2018年3月28日(28.03.2018)

(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 2017-072075 2017年3月31日(31.03.2017) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中原 翔一郎 (NAKAHARA Shoichiro); 17998 京畿道平澤市彭城邑秋八産団路 1 2 7 N C K 株式会社内 Gyeonggi-do (KR). 高橋 真文 (TAKAHASHI Masafumi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 石川 和典 (ISHIKAWA Kazunori); 17998 京畿道平澤市彭城邑秋八産団路 1 2 7 N C K 株式会社内

Gyeonggi-do (KR). 佐藤 夏樹 (SATO Natsuki); 82151 高雄市路竹區路科二路 6 7 號 5 樓 台湾日産化学股▲ふん▼有限公司内 Kaohsiung City (TW). ▲べ▼ 鴻基 (BAE Honggi); 17998 京畿道平澤市彭城邑秋八産団路 1 2 7 N C K 株式会社内 Gyeonggi-do (KR).

(74) 代理人: 泉 名 謙 治, 外 (SENMYO Kenji et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地 1 P M O 神田司町 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子

(57) Abstract: Provided are: a liquid-crystal alignment agent that has a high adherence to substrates, that does not precipitate even at a high solids concentration, and that provides a stable film thickness; and a liquid-crystal alignment film that uses this liquid-crystal alignment agent. The liquid-crystal alignment agent contains the following components (A) to (D) and contains component (C) at 20 to 50 mass% with reference to the overall mass of the liquid-crystal alignment agent. (A): At least one polymer selected from the group consisting of polyimide precursors and the polyimides that are the imidation products of the polyimide precursors. (B): A non-amine Si coupling agent. (C): At least one organic solvent selected from the group consisting of γ -butyrolactone, γ -valerolactone, N-ethyl-2-pyrrolidone, N-butyl-2-pyrrolidone, and ethyl carbitol. (D): At least one organic solvent selected from the group consisting of 1-butoxy-2-propanol, 2-butoxy-1-propanol, butyl cellosolve, butyl cellosolve acetate, and dipropylene glycol dimethyl ether.

(57) 要約: 高い基板との密着性を有し、高い固形分濃度においても析出を起こさず、かつ安定した膜厚を得られる液晶配向剤、及びそれを用いた液晶配向膜の提供。下記成分(A)~(D)を含有し、(C)成分を、液晶配向剤の全質量に対し、20~50質量%含有する液晶配向剤。(A): ポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体。(B): 非アミン系のSiカップリング剤。(C): γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン及びエチルカルビトールからなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒。(D): 1-ブトキシ-2-プロパノール、2-ブトキシ-1-プロパノール、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート及びジプロピレングリコールジメチルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒。

(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))

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、パネル生産コストと成膜品質を両立できる液晶配向膜に関する。

背景技術

[0002] 液晶配向膜としては、ポリアミック酸（ポリアミド酸とも言われる。）などのポリイミド前駆体や可溶性ポリイミドの溶液を主成分とする液晶配向剤を塗布し焼成した、いわゆるポリイミド系の液晶配向膜が広く使用されている。

[0003] かかる液晶配向膜の成膜法としては、スピンコート、ディップコート、フレキソ印刷、インクジェット法などが知られている。近年では、製品に課せられる成膜品質や生産性に応じて、フレキソ印刷とインクジェット法が使い分けられているのが主流であり、液晶配向剤に必要な特性としては、塗布面内での膜厚の均一性と、塗布周辺部の成膜精度が挙げられ、特許文献1～3に示すような方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014／024885号

特許文献2：国際公開第2014／084309号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年の液晶表示素子の大型化に伴い、液晶配向剤の使用量を低減させ製造効率を高める為、高固形分な液晶配向剤が求められている。また、近年の液晶表示素子の高精細化に伴い、段差の大きい高精細基板でも安定した膜厚が達成できる液晶配向剤への要求が高まっている。上記の技術的方向性は、全てワニスの保存安定性を圧迫し、液の析出を引き起こすリスクを高める。更

に、基板の高精細化や、パネルのスリム化により、より高い基板と膜との密着性が求められるようになっている。

[0006] 本発明は、高い密着性を有しながら、高い固形分濃度においても析出を起こさず、かつ安定した膜厚を得られる液晶配向剤、及びそれを用いた液晶配向膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題の解決の為鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明は、下記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分を含有し、かつ上記（Ｃ）成分を、液晶配向剤の全質量に対し、２０～５０質量％含有する液晶配向剤にある。

（Ａ）：ポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体。

（Ｂ）：非アミン系のＳｉカップリング剤。

（Ｃ）： γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、Ｎ-エチルー２-ピロリドン、Ｎ-ブチルー２-ピロリドン、及びエチルカルビトールからなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶媒。

（Ｄ）：１-ブトキシ-２-プロパノール、２-ブトキシ-１-プロパノール、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、及びジプロピレングリコールジメチルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶媒。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高い基板密着性を有し、高い固形分濃度においても析出を起こさず、かつ安定した膜厚を得られる液晶配向剤、及びそれを用いた液晶配向膜を提供できる。本発明の液晶配向剤は、インクジェット法による塗布に特に有効であるが、フレキソ印刷等、従来の印刷法による塗布においても有効に用いることができる。

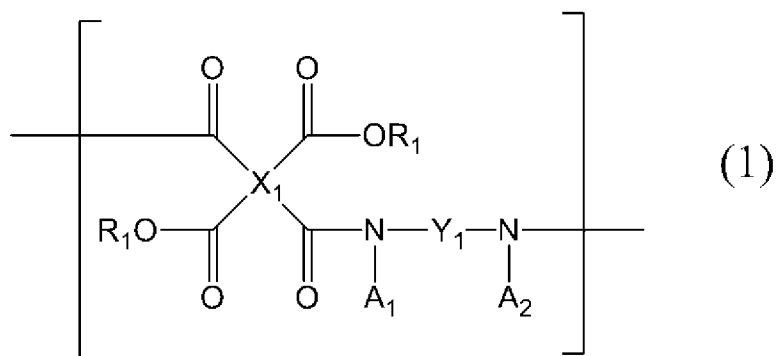
発明を実施するための形態

[0010] ＜（Ａ）成分＞

本発明の液晶配向剤に含有される（Ａ）成分とは、ポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体である。

ポリイミド前駆体は、以下の式（１）で表すことが出来る。

[化1]



[0011] 式（１）中、 X_1 は、テトラカルボン酸誘導体由来の４価の有機基であり、 Y_1 はジアミン由来の２価の有機基であり、 R_1 は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を表す。イミド化反応の進行のしやすさの観点から、 R_1 は水素原子、メチル基、又はエチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

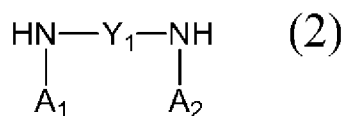
A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、水素原子又は、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基である。液晶配向性の点から、 A_1 及び A_2 は水素原子又はメチル基が好ましい。

[0012] 以下、ポリイミド前駆体原料となる各成分について説明する。

<ジアミン>

ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミンは以下の式（２）で表すことができる。

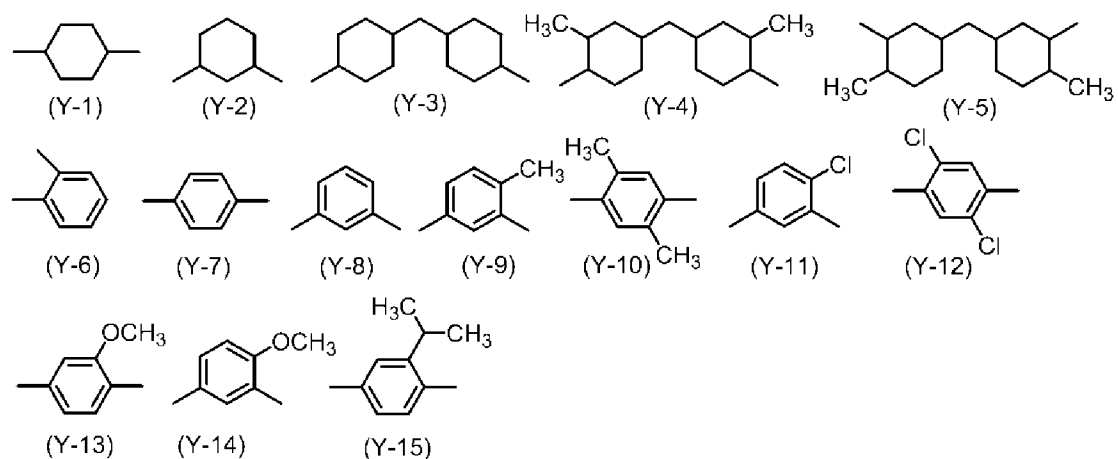
[化2]



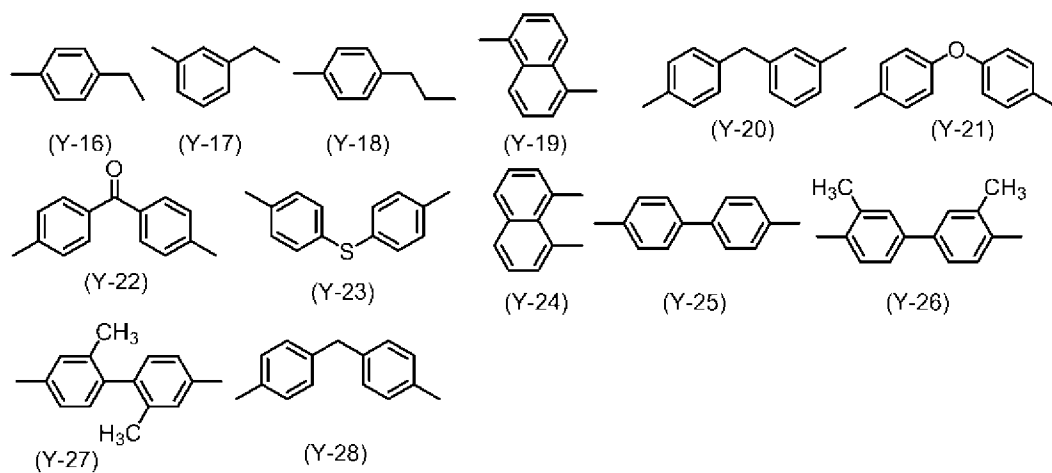
[0013] 上記式（２）中の A_1 及び A_2 は、好ましい例も含めて、上記式（１）中の A_1 及び A_2 と同様の定義である。 Y_1 の構造を例示すると、以下の式（Ｙ－１

) ~式 (Y-1) の通りである。

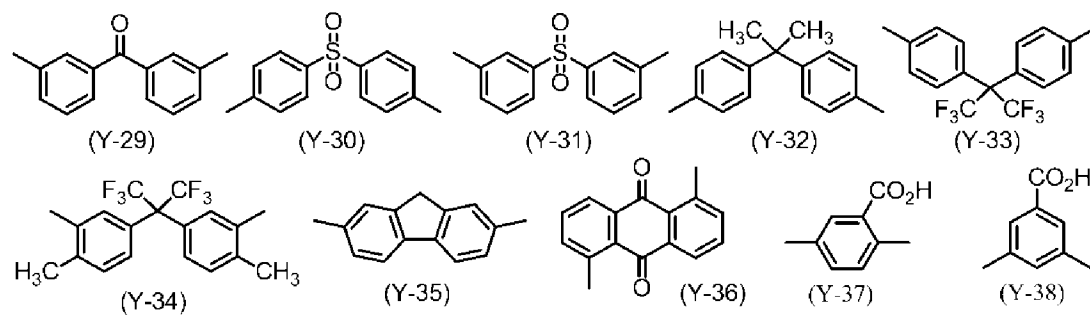
[化3]



[0014] [化4]

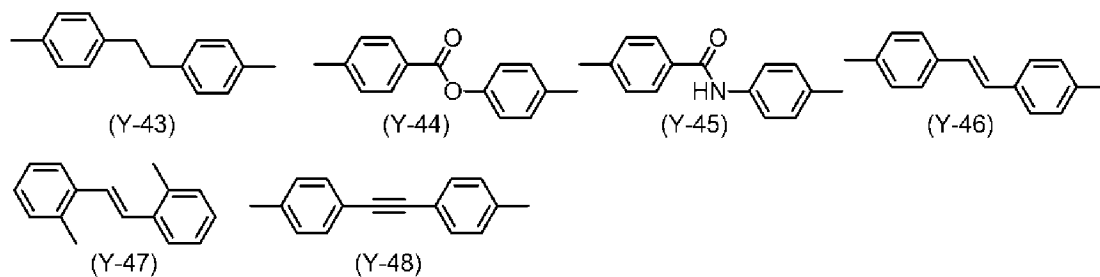
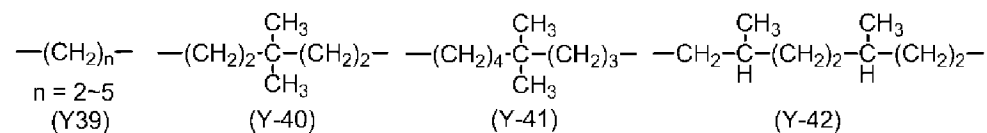


[0015] [化5]

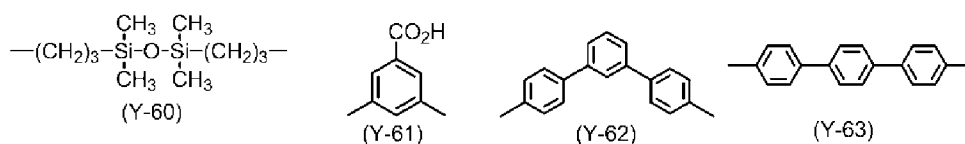
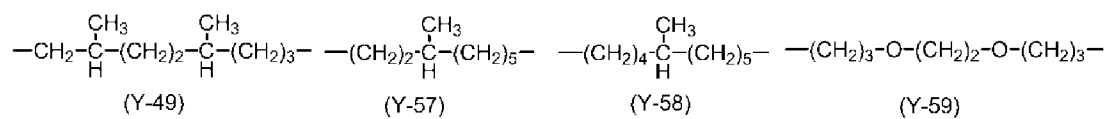


[0016]

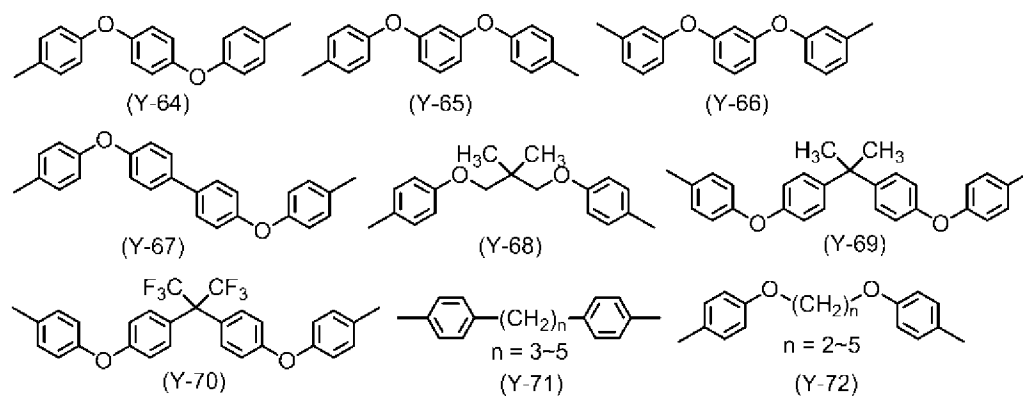
[化6]



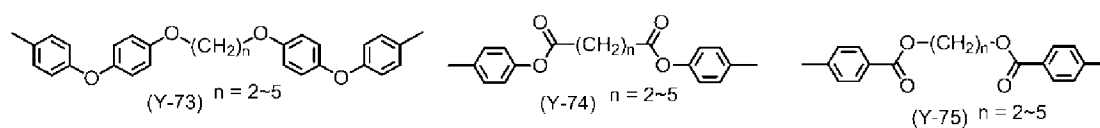
[0017] [化7]



[0018] [化8]

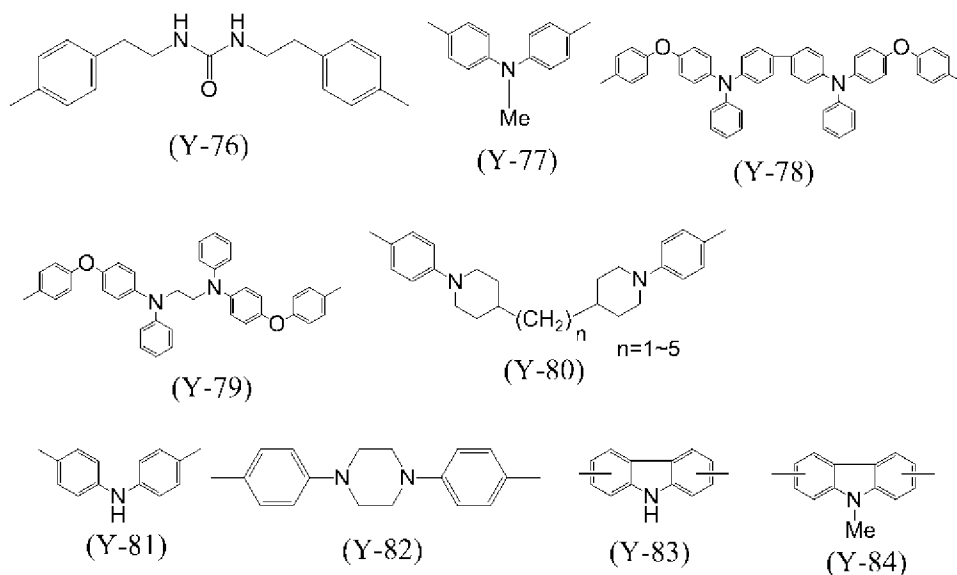


[0019] [化9]

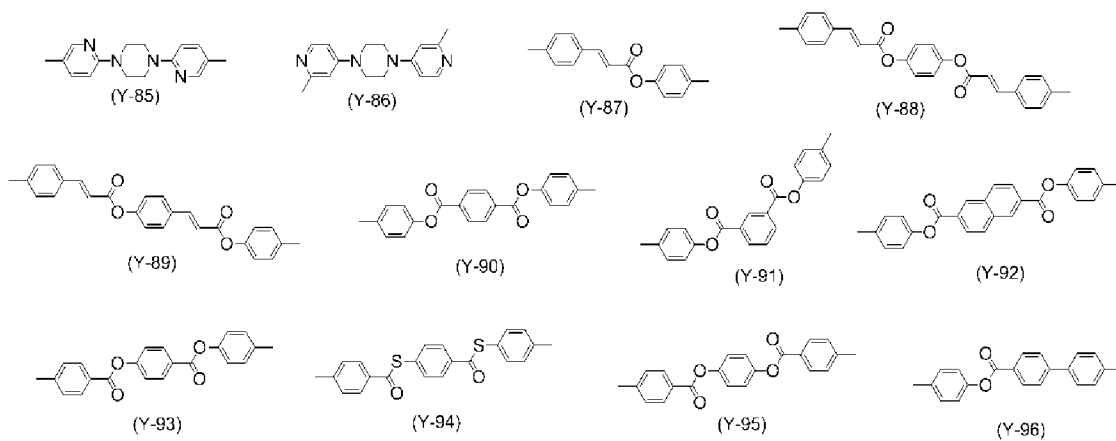


[0020]

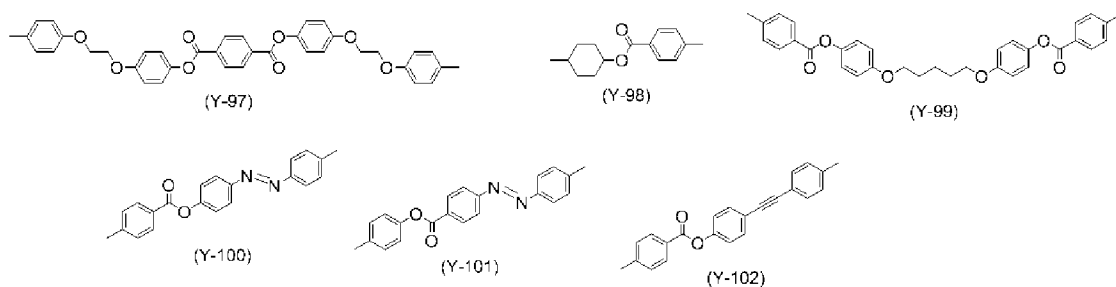
[化10]



[0021] [化11]

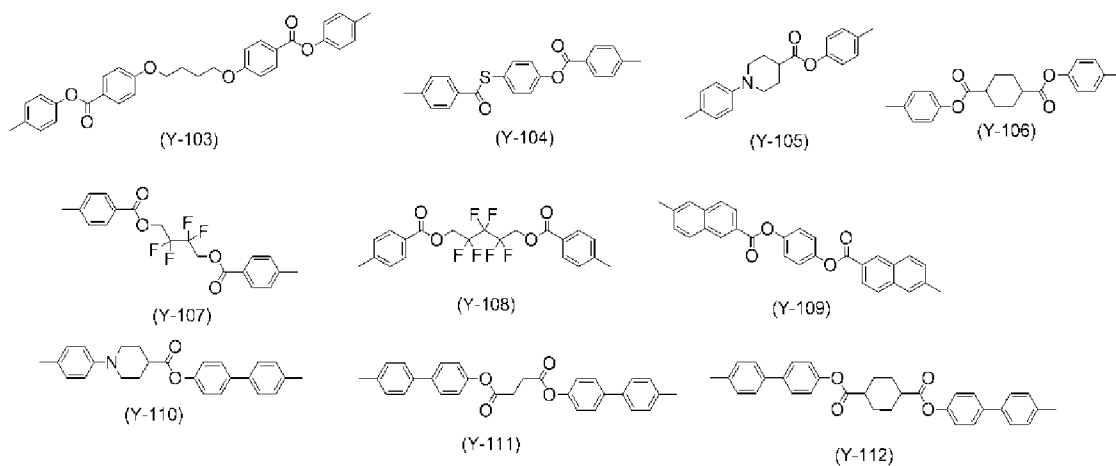


[0022] [化12]

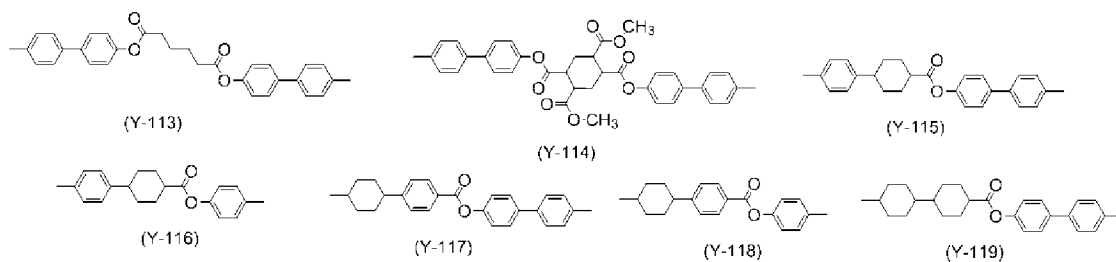


[0023]

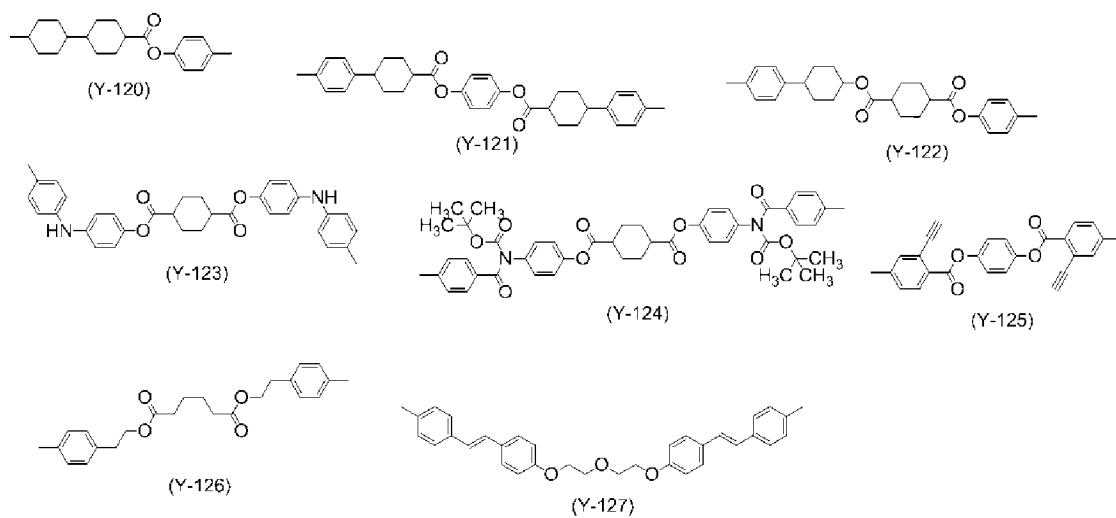
[化13]



[0024] [化14]

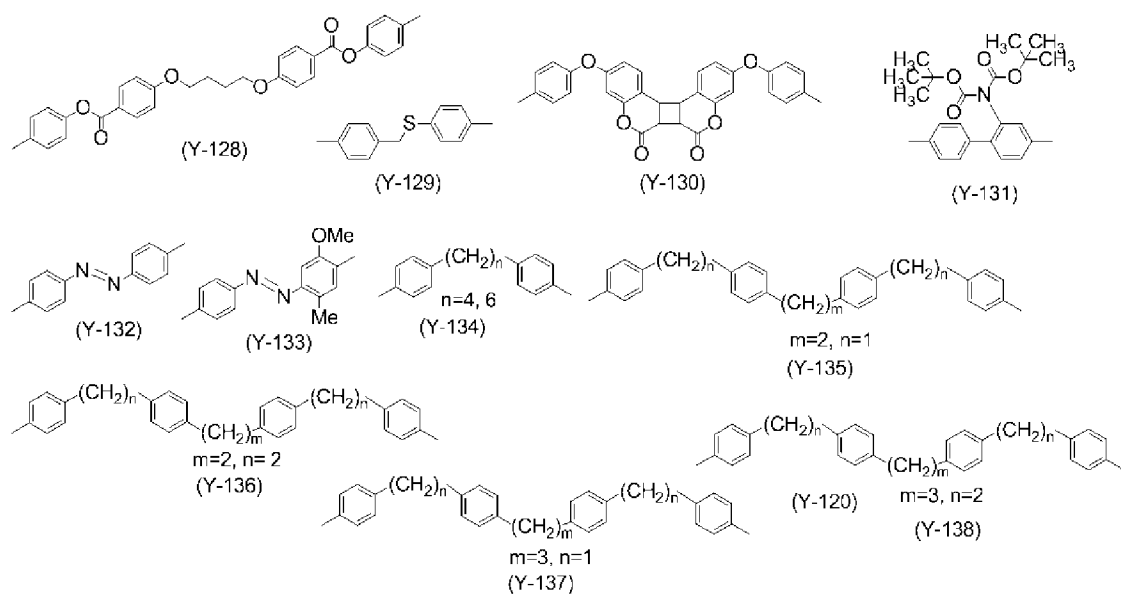


[0025] [化15]

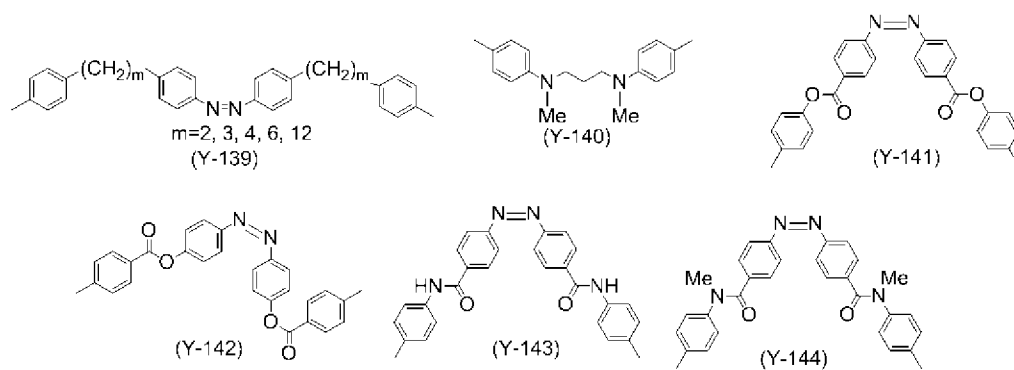


[0026]

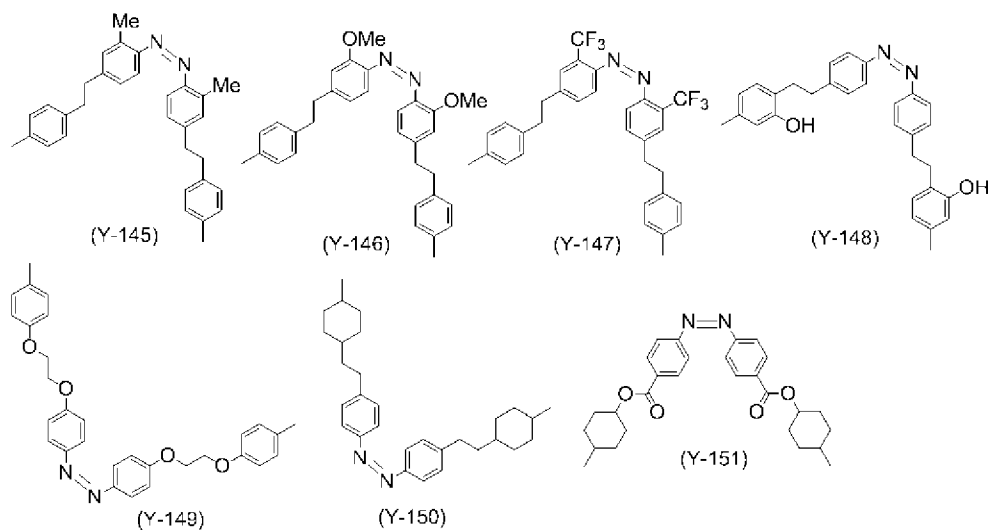
[化16]



[0027] [化17]

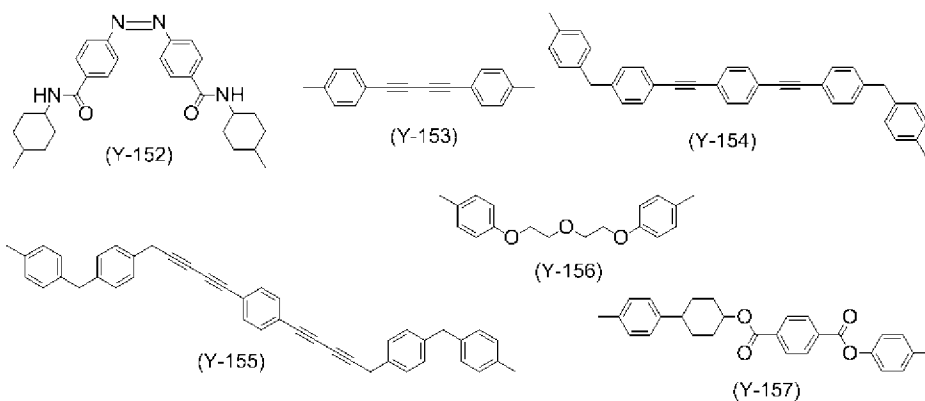


[0028] [化18]

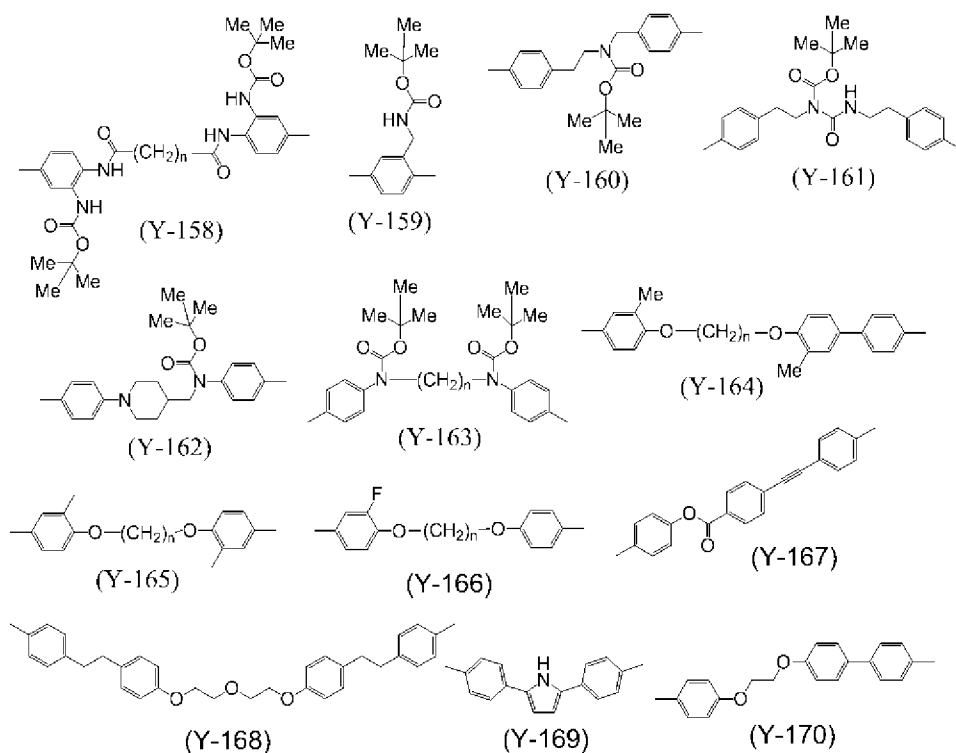


[0029]

[化19]



[0030] [化20]



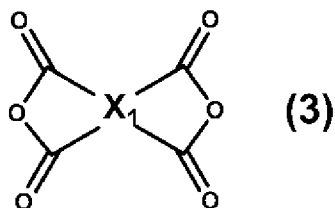
式中 n は、1～6の整数である。

[0031] <テトラカルボン酸成分>

ポリイミド前駆体を製造するためのテトラカルボン酸成分としては、テトラカルボン酸二無水物だけでなく、その誘導体であるテトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライドを用いることもできる。

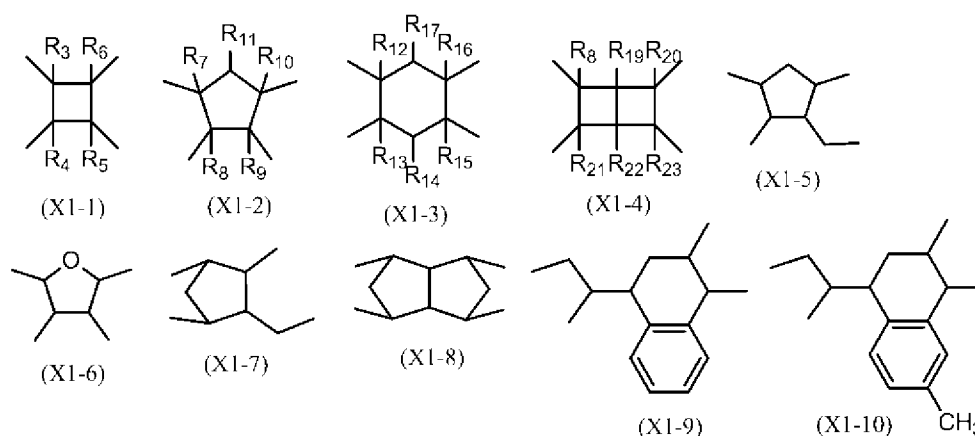
[0032] テトラカルボン酸二無水物は、好ましくは下記式(3)で表される。

[化21]



式(3)中、 X_1 は4価の有機基であり、具体例としては、下記式(X1-1)～(X1-44)が挙げられる。

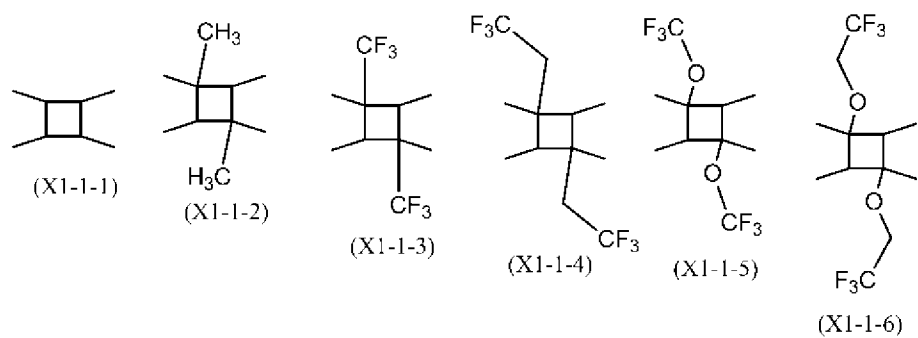
[0033] [化22]



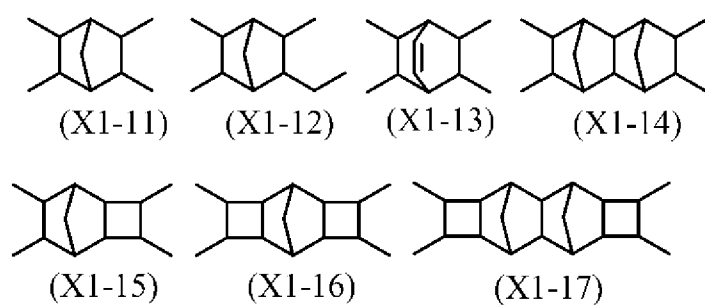
[0034] 式(X1-1)～(X1-4)中、 $R_3 \sim R_{23}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数1～6の1価の有機基、又はフェニル基である。液晶配向性の点から、 $R_3 \sim R_{23}$ は、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、又はエチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

[0035] 式(X1-1)の具体例としては、下記式(X1-1-1)～(X1-1-6)が挙げられる。液晶配向性及び光反応の感度の点から、(X1-1-1)が特に好ましい。

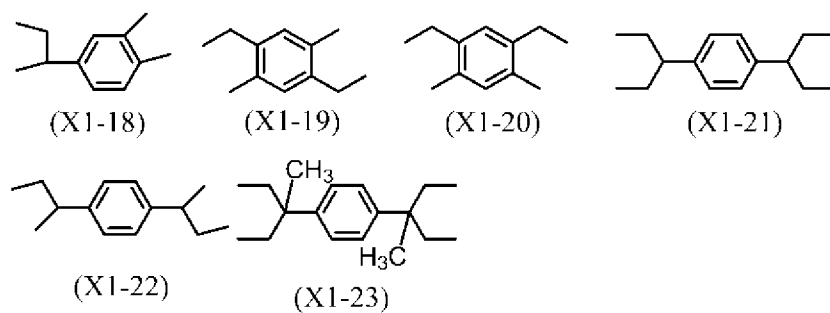
[化23]



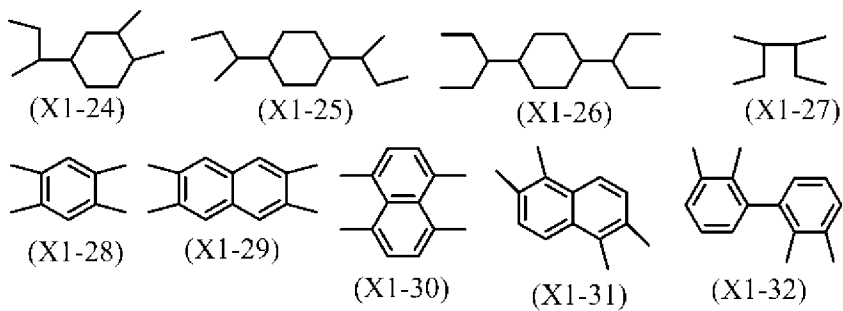
[0036] [化24]



[0037] [化25]

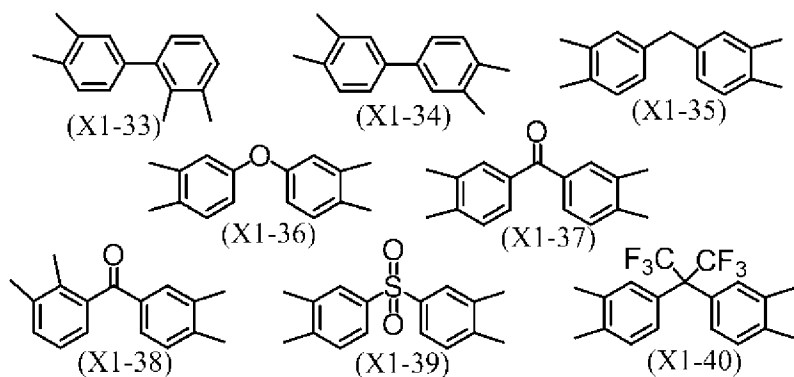


[0038] [化26]

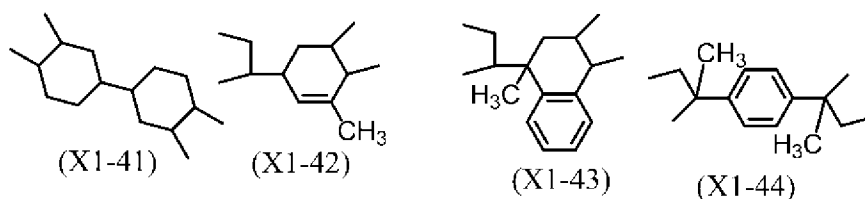


[0039]

[化27]



[0040] [化28]



[0041] <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イミド前駆体の一つであるポリアミック酸エステルは、以下の（１）、（２）又は（３）の方法で合成することができる。

（１）ポリアミック酸から合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミック酸をエステル化することによって合成できる。具体的には、ポリアミック酸とエステル化剤を有機溶剤の存在下で -20°C ～ 150°C 、 30 分～ 24 時間反応させることによって合成できる。

[0042] エステル化剤としては、精製によって容易に除去できるものが好ましく、
 N，N－ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N，N－ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N，N－ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N，N－ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、N，N－ジメチルホルムアミドジ－t－ブチルアセタール、1－メチルー3－p－トリルトリアゼン、1－エチルー3－p－トリルトリアゼン、1－プロピルー3－p－トリルトリアゼン、4－（4，6－ジメトキシ－1，3，5－トリアジン－2－イル）－4－メチルモルホリニウムクロリドなどが

挙げられる。エステル化剤の添加量は、ポリアミック酸の繰り返し単位 1 モルに対して、2～6 モル当量が好ましい。

[0043] 上記の反応に用いる溶媒は、ポリマーの溶解性から γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン又はエチルカルビトールが好ましく、これらは 1 種又は 2 種以上を混合して用いてもよい。合成時の濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという観点から、1～30 質量%が好ましく、5～20 質量%がより好ましい。

[0044] (2) テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとの反応により合成する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンから合成することができる。具体的には、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとを塩基と有機溶剤の存在下で -20°C ～ 150°C 、30分～24時間反応させることによって合成できる。

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

[0045] 上記の反応に用いる溶媒は、モノマー及びポリマーの溶解性から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。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミック酸エステルの合成に用いる溶媒は脱水されていることが好ましく、窒素雰囲気中で、外気の混入を防ぐのが好ましい。

[0046] (3) テトラカルボン酸ジエステルとジアミンから合成する場合

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

具体的には、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを縮合剤、塩基、及び有機溶剤の存在下で0℃～150℃において、30分～24時間反応させることによって合成することができる。

[0047] 前記縮合剤には、トリフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、N, N'-カルボニルジイミダゾール、ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジニルメチルモルホリニウム、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウム テトラフルオロボラート、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、(2, 3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニルなどが使用できる。縮合剤の添加量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して2～3倍モルが好ましい。

[0048] 前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミンなどの3級アミンが使用できる。塩基の添加量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体を得やすいという点から、ジアミン成分に対して2～4倍モルが好ましい。

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

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

[0049] 上記のようにして得られるポリアミック酸エステルの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリ

アミック酸エステルの粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

[0050] <ポリアミック酸の製造方法>

本発明に用いられるポリイミド前駆体の1つであるポリアミック酸は、以下に示す方法により合成することができる。具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒の存在下で -20°C ～ 150°C において、30分～24時間反応させることによって合成できる。

上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマー及びポリマーの溶解性から γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン又はエチルカルビトールが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。ポリマーの濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を得やすいという点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

[0051] 上記のようにして得られたポリアミック酸は、反応溶液をよく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させて回収できる。また、析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥することで精製されたポリアミック酸の粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

[0052] <ポリイミドの製造方法>

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

[0053] 化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸エステルを、有機溶媒中において塩基性触媒存在下で攪拌することで行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用できる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもトリエチルアミンは反応を進行させるのに十分な塩基性を持つので好ましい。

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

[0054] ポリアミック酸からポリイミドを製造する場合、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応で得られた前記ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の過程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

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

[0055] イミド化反応を行うときの温度は、 -20°C ～ 140°C 、好ましくは 0°C ～ 100°C であり、反応時間は1～100時間で行うことができる。塩基性

触媒の量はアミック酸基の0.5～30モル倍、好ましくは2～20モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の1～50モル倍、好ましくは3～30モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御できる。

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

[0056] 上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリイミドを析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリアミック酸エステルの粉末を得ることができる。

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

[0057] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、ポリイミド前駆体及びポリイミドが有機溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。ポリイミド前駆体及びポリイミドの重量平均分子量で2,000～500,000が好ましく、より好ましくは5,000～300,000であり、更に好ましくは、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、更に好ましくは、5,000～50,000である。

[0058] 本発明の液晶配向剤の重合体の含有量（濃度）は、形成させる塗膜の厚みの設定によって変更できるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から、液晶配向剤の全質量に対し、1質量%以上が好ましく、溶液の保存安定性の点から10質量%以下が好ましい。なかでも、重合体の含有量は2～8質量%がより好ましく、3～7質量%が特に好ましい。

[0059] < (B) 成分 >

本発明の液晶配向剤に含有される (B) 成分は、非アミン系の S i カップリング剤である。非アミン系の S i カップリング剤とは、分子中にアミノ基をもたない、加水分解性シリル基含有化合物を意味する。その具体例は、以下のように例示されるが、これらに限定されない。

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン。

この中でも、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランが好ましい。

(B) 成分の含有量は、塗膜の基板密着性と、その他の特性を妨げないことを理由として、液晶配向剤におけるポリマー固形分に対して、0.1~2質量%が好ましく、0.3~2質量%がより好ましく、0.5~1.5質量%が特に好ましい。また、(B) 成分は2種以上の異なる種類を用いてもよい。

[0060] < (C) 成分 >

本発明の液晶配向剤に含有される（Ｃ）成分は、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 N -エチル-2-ピロリドン、 N -ブチル-2-ピロリドン、及びエチルカルビトールからなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶媒である。この溶媒は、ポリマーの溶解に寄与する溶媒である。その中でも、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン及び N -エチル-2-ピロリドンからなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

（Ｃ）成分の含有量は、溶液の保管安定性と塗膜エッジの成膜品質を高める理由で、液晶配向剤の全質量に対し、２０～５０質量％が好ましく、２５～５０質量％がより好ましく、３０～５０質量％が特に好ましい。

[0061] ＜（Ｄ）成分＞

本発明の液晶配向剤に含有される（Ｄ）成分は、１-ブトキシ-2-プロパノール、2-ブトキシ-1-プロパノール、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、及びジプロピレングリコールジメチルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶媒である。この溶媒は、均一な塗膜形成に寄与する溶媒である。なかでも、１-ブトキシ-2-プロパノール、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテートから選ばれる少なくとも１種が好ましい。

（Ｄ）成分の含有量は、塗膜の均一性と溶液の保管安定性を得る目的で、液晶配向剤の全質量に対し、５～４０質量％が好ましく、２０～４０質量％がより好ましく、２０～３０質量％が特に好ましい。

[0062] 本発明の液晶配向剤における各成分は、（Ａ）成分に対して、（Ｂ）成分が０．３～２質量％、（Ｃ）成分が２０～５０質量％、（Ｄ）成分は、２０～４０質量％であるのが好ましい。なかでも、（Ａ）成分に対して、（Ｂ）成分が０．５～１．５質量％、（Ｃ）成分が３０～５０質量％、（Ｄ）成分は、２０～３０質量％であるのが特に好ましい。

[0063] ＜その他の溶媒＞

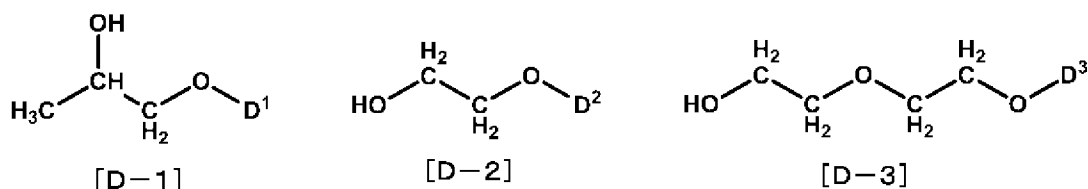
本発明の液晶配向剤に用いる（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分以外の溶媒の具体例を下記に挙げるが、これらの例に限定されるものではない。

例えば、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、1，3－ジメチル－イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3－メトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド又は4－ヒドロキシ－4－メチル－2－ペンタノンなどを挙げることができる。

なかでも、N－メチル－2－ピロリドン、保管安定性が高いために液晶配向剤の全質量に対し、50質量%以下含有すると好ましく、25～30質量%含有すると更に好ましい。

[0064] 更に、ポリイミド前駆体及びポリイミドの溶媒への溶解性が高い場合は、下記式〔D－1〕～式〔D－3〕で示される溶媒を用いることが好ましい。

[化29]



式〔D－1〕中、D¹は炭素数1～3のアルキル基を示し、式〔D－2〕中、D²は炭素数1～3のアルキル基を示し、式〔D－3〕中、D³は炭素数1～4のアルキル基を示す。

[0065] 下記に、貧溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、1－ブタノール、2－ブタノール、イソブチルアルコール、tert－ブチルアルコール、1－ペンタノール、2－ペンタノール、3－ペンタノール、2－メチル－1－ブタノール、イソペンチルアルコール、tert－ペンチルアルコール、3－メチル－2－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－メチル－2－ペンタノール、2－エチル－1－ブタノール、1－ヘプタノール、2－ヘプタノール、3－ヘプタノール、1－オクタノール、2－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、1，2－エタンジオール、1

、 2-プロパンジオール、 1, 3-プロパンジオール、 1, 2-ブタンジオール、 1, 3-ブタンジオール、 1, 4-ブタンジオール、 2, 3-ブタンジオール、 1, 5-ペンタンジオール、 2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、 2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、 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、 エチレングリコールジメチルエーテル、 エチレングリコールジエチルエーテル、 エチレングリコールジブチルエーテル、 1, 2-ブトキシエタン、 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、 ジエチレングリコールジブチルエーテル、 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、 3-エトキシブチルアセタート、 1-メチルペンチルアセタート、 2-エチルブチルアセタート、 2-エチルヘキシルアセタート、 エチレングリコールモノアセタート、 エチレングリコールジアセタート、 プロピレンカーボネート、 エチレンカーボネート、 2-(メトキシメトキシ)エタノール、 エチレングリコールモノイソアミルエーテル、 エチレングリコールモノヘキシルエーテル、 2-(ヘキシルオキシ)エタノール、 フルフリルアルコール、 ジエチレングリコール、 プロピレングリコール、 1-(ブトキシエトキシ)プロパノール、 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、 ジプロピレングリコール、 ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、 ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、 トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、 エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、 エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、 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、 ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、 ダイアセトンアルコール、 プロピレングリコールジアセタート、 ジイソペンチルエーテル、 ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、 2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセタート、 ジエチレングリコールアセタート、 トリエチレングリコール、 トリエチレングリコールモノメチルエーテル、 トリエチレングリコールモノエチルエーテル、

乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、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、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸 *n*-プロピルエステル、乳酸 *n*-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル、ジイソブチルケトン、又は前記式 [D-1] ~ 式 [D-3] で示される溶媒などを挙げることができる。

[0066] <架橋性化合物>

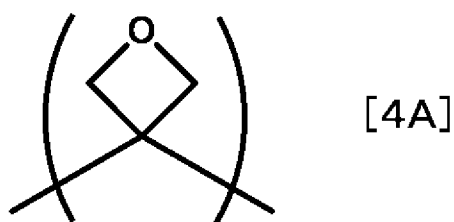
本発明の液晶配向剤には、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基又はシクロカーボネート基を有する架橋性化合物、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を有する架橋性化合物、又は重合性不飽和結合を有する架橋性化合物を含んでいても良い。これら置換基や重合性不飽和結合は、架橋性化合物中に2個以上有する必要がある。

[0067] エポキシ基又はイソシアネート基を有する架橋性化合物としては、例えば、ビスフェノールアセトングリシジルエーテル、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルアミノジフェニレン、テトラグリシジルー *m*-キシレンジアミン、テトラグリシジルー 1, 3-ビス (アミノエチル) シクロヘキサン、テトラフェニルグリシジルエーテルエタン、トリフェニルグリシジルエーテルエタン、ビスフェノールヘキサフルオロアセトジグリシジルエーテル、1, 3-ビス (1- (2, 3-エポキシプロポキシ) -1-トリフルオロメチルー 2, 2, 2-トリフルオロメチル) ベンゼン、4, 4-ビス (2, 3-エポキシプロポキシ) オクタフルオロビフェニル、トリグリシジルー *p*-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、2- (4- (2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル) -2- (4- (1, 1-

ビス（４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）エチル）フェニル）プロパン又は１，３－ビス（４－（１－（４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）－１－（４－（１－（４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）－１－メチルエチル）フェニル）エチル）フェノキシ）－２－プロパノールなどが挙げられる。

[0068] オキセタン基を有する架橋性化合物は、下記式〔４Ａ〕で示されるオキセタン基を少なくとも２個有する化合物である。

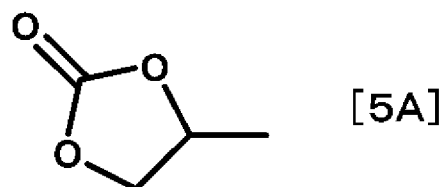
[化30]



具体的には、WO 2011/132751（出願：PCT/JP2011/059867）の５８～５９頁に掲載される式〔４ａ〕～式〔４ｋ〕の架橋性化合物が挙げられる。

[0069] シクロカーボネート基を有する架橋性化合物としては、下記式〔５Ａ〕で示されるシクロカーボネート基を少なくとも２個有する架橋性化合物である。

[化31]



具体的には、WO 2012/014898（出願：PCT/JP2011/066980）の７６～８２頁に掲載される式〔５－１〕～式〔５－４２〕の架橋性化合物が挙げられる。

[0070] ヒドロキシル基及びアルコキシル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基を有する架橋性化合物としては、例えば、ヒドロキシル基又はア

ルコキシル基を有するアミノ樹脂、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリルホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミドホルムアルデヒド樹脂又はエチレン尿素ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。具体的には、アミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基又はその両方で置換されたメラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体、又はグリコールウリルを用いることができる。このメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体は、2量体又は3量体として存在することもできる。これらはトリアジン環1個当たり、メチロール基又はアルコキシメチル基を平均3個以上6個以下有するものが好ましい。

[0071] 上記のメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体の例としては、トリアジン環1個当たりメトキシメチル基が平均3.7個置換されているMX-750、トリアジン環1個当たりメトキシメチル基が平均5.8個置換されているMW-30（以上、三和ケミカル社製）やサイメル300、301、303、350、370、771、325、327、703、712などのメトキシメチル化メラミン、サイメル235、236、238、212、253、254などのメトキシメチル化ブトキシメチル化メラミン、サイメル506、508などのブトキシメチル化メラミン、サイメル1141のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン、サイメル1123のようなメトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1123-10のようなメトキシメチル化ブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1128のようなブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1125-80のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン（以上、三井サイアナムド社製）が挙げられる。また、グリコールウリルの例として、サイメル1170のようなブトキシメチル化グリコールウリル、サイメル1172のようなメチロール化グリコールウリルなど、パウダーリンク1174のようなメトキシメチロール化グリコールウリル等が挙げられる。

[0072] ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するベンゼン又はフェノール性化合物としては、例えば、1, 3, 5-トリス（メトキシメチル）ベンゼン、1, 2, 4-トリス（イソプロポキシメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（sec-ブトキシメチル）ベンゼン又は2, 6-ジヒドロキシメチル-p-tert-ブチルフェノールが挙げられる。

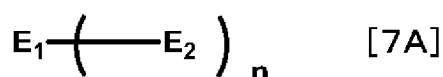
より具体的には、WO 2011/132751（出願：前と同じ）の62～66頁に掲載される、式[6-1]～式[6-48]の架橋性化合物が挙げられる。

[0073] 重合性不飽和結合を有する架橋性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン又はグリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレートなどの重合性不飽和基を分子内に3個有する架橋性化合物、更に、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイドビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイドビスフェノール型ジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート又はヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの重合性不飽和基を分子内に2個有する架橋性化合物、加えて、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メ

タ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルリン酸エステル又はN-メチロール (メタ) アクリルアミド等の重合性不飽和基を分子内に1個有する架橋性化合物等が挙げられる。

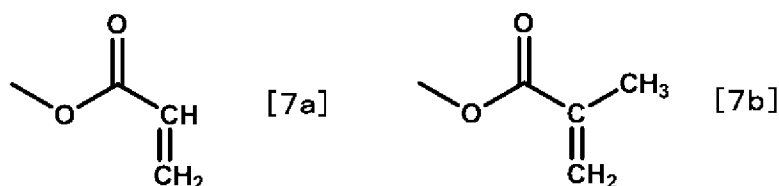
[0074] 更に、下記式 [7A] で示される化合物を用いることもできる。

[化32]



式 [7A] 中、 E_1 はシクロヘキサン環、ビスシクロヘキサン環、ベンゼン環、ビフェニル環、ターフェニル環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環又はフェナントレン環からなる群から選ばれる基を示し、 E_2 は下記式 [7a] 又は式 [7b] から選ばれる基を示し、 n は1~4の整数を示す。

[化33]



[0075] 上記は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。

本発明の液晶配向剤における、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。

[0076] 本発明の液晶配向剤は、塗布した際の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物を含有することができる。

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。

より具体的には、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（以上、トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、F173、R-30（以上、大日本インキ社製）、フロラードFC430、FC431（以上、住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（以上、旭硝子社製）などが挙げられる。

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。

[0077] 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、WO2011/132751（出願：前と同じ）の69～73頁に掲載される、式[M1]～式[M156]の窒素含有複素環アミンを添加することもできる。このアミンは、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。

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、更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。

[0078] <液晶配向膜・液晶表示素子>

液晶配向膜は、液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥、焼成して得られる膜である。基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、窒化珪素基板とともに、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板等でもよい。その際、液晶を駆動させるためのITO電極などが形成された基板を用いると、プロセスの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では、片側の基板のみにならばシリコンウエハーなどの不透明な物でも使用でき、この場合の電極にはアルミニウムなどの光を反射する材料も使用できる。

[0079] 液晶配向剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープン又はIR（赤外線）型オープンなどの加熱手段により、溶媒を蒸発させて液晶配向膜とすることができる。本発明の液晶配向剤を塗布した後の乾燥、焼成工程は、任意の温度と時間を選択することができる。通常は、含有される溶媒を十分に除去するために50～120℃で1～10分焼成し、その後、150～300℃で5～120分焼成する条件が挙げられる。焼成後の液晶配向膜の厚みは、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、5～300nmが好ましく、10～200nmがより好ましい。

本発明の液晶配向処理剤は、基板上に塗布、焼成した後、従来の装置、方法で行われるラビング処理や、光配向処理などで配向処理をして、又は垂直配向用途などでは配向処理無しで、液晶配向膜として用いることができる。

[0080] 液晶セルの作製方法の一例として、パッシブマトリクス構造の液晶表示素子を例にとり説明する。なお、画像表示を構成する各画素部分にTFT（Thin Film Transistor）などのスイッチング素子が設けられたアクティブマトリクス構造の液晶表示素子であってもよい。具体的には、透明なガラス製の基板を準備し、一方の基板の上にコモン電極を、他方の基板の上にセグメント電極を設ける。これらの電極は、例えばITO電極とすることができ、所望の画像表示ができるようパターンニングされている。次いで、各基板の上に、コモン電極とセグメント電極を被覆するようにして絶縁膜を設ける。絶縁膜は、例えば、ゾルーゲル法によって形成された SiO_2 - TiO_2 の膜とす

ることができる。

[0081] 次に、各基板の上に液晶配向膜を形成し、一方の基板に他方の基板を互いの液晶配向膜面が対向するようにして重ね合わせ、周辺をシール剤で接着する。シール剤には、基板間隙を制御するために、通常、スペーサーを混入しておき、また、シール剤を設けない面内部分にも、基板間隙制御用のスペーサーを散布しておくことが好ましい。シール剤の一部には、外部から液晶を充填可能な開口部を設けておく。次いで、シール剤に設けた開口部を通じて、2枚の基板とシール剤で包囲された空間内に液晶材料を注入し、その後、この開口部を接着剤で封止する。注入には、真空注入法を用いてもよいし、大気中で毛細管現象を利用した方法を用いてもよい。液晶材料は、ポジ型液晶材料やネガ型液晶材料のいずれを用いてもよいが、好ましいのは、ネガ型液晶材料である。次に、偏光板の設置を行う。具体的には、2枚の基板の液晶層とは反対側の面に一对の偏光板を貼り付ける。

上記のようにして、本発明の液晶配向剤を用いることで、塗布面内の膜厚の均一性や、塗布周辺部の直線性及び寸法安定性に優れる液晶配向膜を得ることができる。

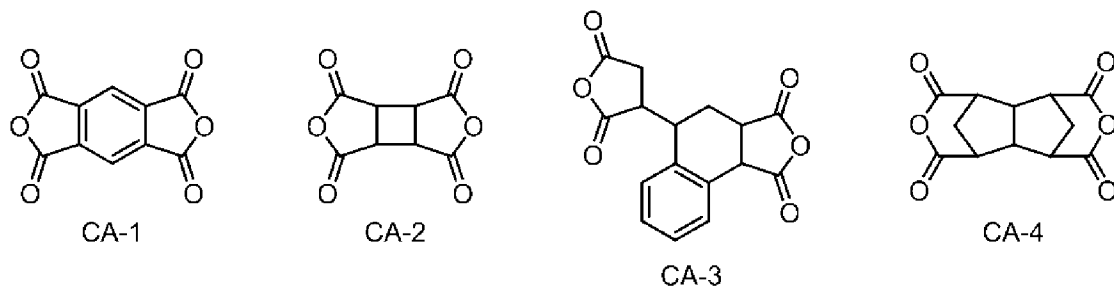
実施例

[0082] 以下に実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に限定して解釈されるものではない。以後で使用する化合物の略号、各特性の測定方法は、次のとおりである。

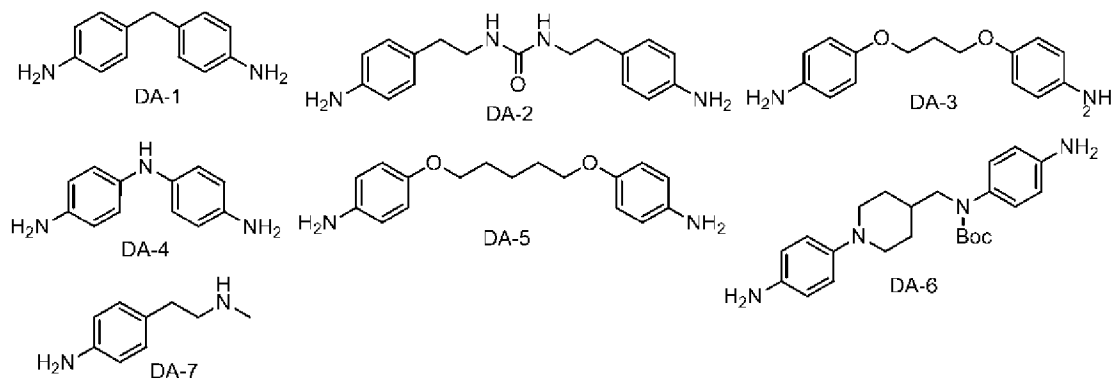
<化合物の略号>

下記において「Boc」はtert-ブトキシカルボニル基である。

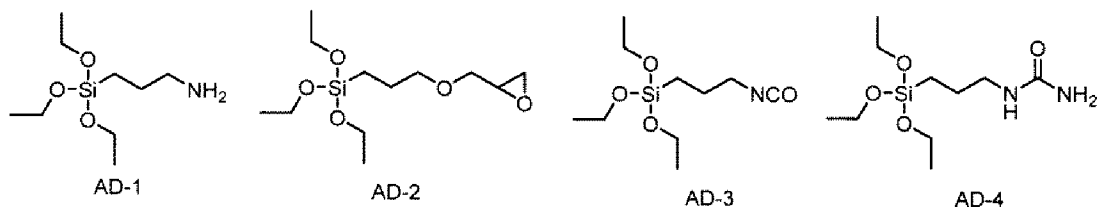
[化34]



[0083] [化35]



[0084] [化36]



<溶媒の略号>

NMP : N-メチル-2-ピロリドン、 BCS : ブチルセロソルブ

GBL : γ -ブチロラクトン

[0085] <粘度>

重合体溶液の粘度は、E型粘度計TVE-22H（東機産業社製）を用い、サンプル量1.1 mL分取し、コーンロータTE-1（1°34'、R24）、温度25℃で測定した。

<固形分濃度の測定法>

溶液1.0 gをアルミニウム製カップに測りとり、200℃、2時間の条件で加熱処理した後、カップの上に残存している固体量を計測し、溶液の固形分濃度を測定した。

<長期保管安定性の評価>

液晶配向剤について、-20℃の冷凍庫にて1年間保管した際、この間の粘度変化が $\pm 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以内であって、液体の外観についても、濁りや析出がないものを、保管「良好」。粘度変化、濁り、析出があったものを「不

良」として評価した。

[0086] <クロスカット試験による密着性評価>

液晶配向剤を孔径 1.0 μm のメンブランフィルターで濾過した後、窒素珪素基板上にスピコートし、温度 80℃ のホットプレート上で 5 分間の乾燥後、230℃ で 15 分間焼成することで膜厚 100 nm のポリイミド膜を作製する。窒素珪素基板上に作製したポリイミド膜を、温度 70℃、湿度 80% の環境下に 24 時間保管した。その後、室温に 3 時間放置した後、JIS K 5600 に従って、密着性を評価した。

ポリイミド膜にカッターナイフで 2 mm 間隔にキズを入れて 100 個のマス目を作成し、その上からセロハンテープを圧着し瞬間的に引き剥がしてポリイミド膜の窒素珪素基板からの剥がれ状態を調べた。1 マス内にて、50% 以上の膜が剥がれた場合、そのマスの膜は剥がれたとし、100 個のマス目について、不良率を算出した。

[0087] <印刷試験による塗膜の評価>

実施例 1～3、比較例 1～3 の液晶配向剤を、液晶配向膜印刷機（飯沼ゲージ製 ドクターブレード方式 S-150）、アニロックスロール（仕様：深度 17 マイクロメートル、400 メッシュ）に液晶配向剤を 1 mL 滴下し、8 × 8 cm の塗布面を有する印刷版（コムラテック製 仕様：400 メッシュ、開口率 30%、角度 75 度）を用いて、アニロックスロール圧は、Nip 幅 5 mm、印圧 マイナス 0.12 mm の条件で、10 × 10 cm の Cr が蒸着されたガラス基板の中心に塗膜を形成した。その後、60℃ のホットプレート上で 2 分間乾燥後、IR オーブンにて 230℃ 15 分間焼成し、ガラス基板上にポリイミド膜を得た。このポリイミド膜について、全ての実施例及び比較例にて、均一な塗膜が得られた。この塗膜の膜厚を測定した。厚い膜が形成できる場合、液晶配向剤の使用効率が高いと判断できるため、評価は「良好」となる。

[0088] <インクジェット塗布での塗布液使用量の評価>

下記実施例 4～11、比較例 4～6 について、インクジェット塗布装置（

石井表記社製)を用いて、Crを蒸着したガラス基板上に、成膜後の膜厚が100nmになるように、塗布速度250mm/sec、ディスペンス量70pL、塗布面積36×36mmで行った。塗膜の膜厚は、110℃のホットプレート上で1分仮乾燥を行った後、230℃15分の条件で、IRオーブンで焼成した。この際、全ての実施例及び比較例で、面内にムラのない状態で塗布ができることを確認した。この条件下において、本焼成後の膜厚が100nmになる条件で塗布した際の、滴下ピッチを比較した。この際、広い滴下ピッチになるものは、単位距離あたりの滴下液量が少なくなることになる。滴下ピッチが長いものは「良好」、滴下ピッチが短いものを「不良」とした。

[0089] <合成例>

[ポリアミック酸A1]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mLフラスコにDA-1を27.8g(0.140mol)、DA-4を111.6g(0.560mol)入れ、NMP1194gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を30.2g(0.154mol)加え、更にNMPを341g加え、窒素雰囲気下で1時間攪拌した。その後、CA-4を131.4g(0.525mol)とNMPを170.5g入れ、50度で加熱しながら20時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:1376mPa·s)を得た。このポリアミック酸溶液346.7gにNMPを91.4g、GBLを309.9g、AD-2を1.1質量%含むNMP溶液を52.0g及びBCSを200.0g加えて攪拌しポリアミック酸溶液(A1)を得た。その固形分濃度は5.8質量%であった。

[0090] [ポリアミック酸A2]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mL四つ口フラスコにDA-1を21.8g(0.110mol)と、DA-4を87.7g(0.440mol)入れ、NMPとGBLが各50質量%の比率でブレンドされた溶媒(以下、溶媒1ともいう)を1314.8g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解さ

せた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を99.2g(0.506mol)と溶媒1を563.5g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で5時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:115mPa·s)を得た。このポリアミック酸溶液606.1gにNMPを92.0g、GBLを42.0g、AD-2を1.0質量%含むGBL溶液を60.0g及びBCSを200.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液(A2)を得た。その固形分濃度は6.0質量%であった。

[0091] [ポリアミック酸A3]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mlフラスコにDA-2を127.1g(0.426mol)、DA-7を42.7g(0.284mol)入れ、NMP1369.3gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を132.3g(0.674mol)加え、更にNMPを342.3g加え、窒素雰囲気下で4時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:736mPa·s)を得た。このポリアミック酸溶液411.0gにNMPを55.7g、GBLを273.3g、AD-2を1.7質量%含むGBL溶液を60.0g及びBCSを200.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液(A3)を得た。その固形分濃度は6.0質量%であった。

[0092] [ポリアミック酸A4]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mlフラスコにDA-2を127.1g(0.426mol)、DA-7を42.7g(0.284mol)入れ、NMP1369.3gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を132.3g(0.674mol)加え、更にNMPを342.3g加え、窒素雰囲気下で4時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:736mPa·s)を得た。このポリアミック酸溶液411.0gにNMPを103.3g、GBLを225.7g、AD-2を1.4質量%含むGBL溶液を60.0g及びBCSを200.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液(A4)を得た。その固形分濃度

は6.0質量%であった。

[0093] [ポリアミック酸A5]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mlフラスコにDA-2を127.1g(0.426mol)、DA-7を42.7g(0.284mol)入れ、NMPを1363.6g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を131.0g(0.668mol)加え、更にNMPを340.9g加え、窒素雰囲気下で4時間攪拌してポリアミック酸溶液(A5)(粘度:304mPa·s)を得た。その固形分濃度は14.6質量%であった。

[0094] [ポリアミック酸A6]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mlフラスコにDA-1を27.8g(0.140mol)、DA-4を111.6g(0.560mol)入れ、NMP1273.0gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を28.8g(0.115mol)加え、更にNMPを254.6g加え、窒素雰囲気下で1時間攪拌した。その後、CA-4を131.4g(0.525mol)とNMPを169.7g入れ、50度で加熱しながら20時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:521mPa·s)を得た。このポリアミック酸溶液193.3gにNMPを77.7g、GBLを500.0g、AD-2を1.1質量%含むGBL溶液を29.0g及びBCSを200.0g加えて攪拌しポリアミック酸溶液(A6)を得た。その固形分濃度は3.1質量%であった。

[0095] [ポリアミック酸A7]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000ml四つ口フラスコにDA-1を21.8g(0.110mol)と、DA-4を87.7g(0.440mol)入れ、溶媒1を1448.3g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を91.6g(0.468mol)と溶媒1を362.1g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で4時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:65mPa·s)を得た。このポ

リアミック酸溶液404.0gにNMPを61.0g、GBLを195.0g、AD-2を1.0質量%含むGBL溶液を40.0g及びBCSを300.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液（A7）を得た。その固形分濃度は4.0質量%であった。

[0096] [ポリアミック酸A8]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000ml四つ口フラスコにDA-1を21.8g（0.110mol）と、DA-4を87.7g（0.440mol）入れ、溶媒1を1448.3g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を91.6g（0.468mol）と溶媒1を362.1g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で4時間攪拌してポリアミック酸溶液（粘度：65mPa・s）を得た。このポリアミック酸溶液404.0gにNMPを61.0g、GBLを312.0g、AD-2を1.0質量%含むGBL溶液を40.0g及びBCSを183.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液（A8）を得た。その固形分濃度は4.0質量%であった。

[0097] [ポリアミック酸A9]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000ml四つ口フラスコにDA-1を21.8g（0.110mol）と、DA-4を87.7g（0.440mol）入れ、溶媒1を1448.3g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を91.6g（0.468mol）と溶媒1を362.1g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で4時間攪拌してポリアミック酸溶液（粘度：65mPa・s）を得た。このポリアミック酸溶液404.0gにNMPを61.0g、GBLを312.0g、AD-3を1.0質量%含むGBL溶液を40.0g及びBCSを183.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液（A9）を得た。その固形分濃度は4.0質量%であった。

[0098] [ポリアミック酸A10]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000ml四つ口フラスコにDA-

1を21.8g(0.110モル)と、DA-4を87.7g(0.440モル)入れ、溶媒1を1448.3g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を91.6g(0.468モル)と溶媒1を362.1g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で4時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:65mPa·s)を得た。このポリアミック酸溶液404.0gにNMPを61.0g、GBLを312.0g、AD-4を1.0質量%含むGBL溶液を40.0g及びBCSを183.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液(A10)を得た。その固形分濃度は4.0質量%であった。

[0099] [ポリアミック酸A11]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000ml四つ口フラスコにDA-4を87.7g入れ、溶媒1を1052.5g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を70.1gと溶媒1を382.7g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で3時間攪拌した。その後、DA-1を21.8gと溶媒1を191.3g加えて攪拌した。DA-2が溶解した後、CA-3を33.0gと溶媒1を287.0g加えて、再び窒素雰囲気下、水冷下で3時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:65mPa·s)を得た。このポリアミック酸溶液398.0gにNMPを146.5g、GBLを33.5g、AD-2を1.3質量%含むGBL溶液を39.0g及びBCSを383.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液(A11)を得た。その固形分濃度は3.9質量%であった。

[0100] [ポリアミック酸A12]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mlフラスコにDA-1を27.8g(0.140モル)、DA-4を111.6g(0.560モル)入れ、NMP1194gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を30.2g(0.154モル)加え、更にNMPを341g加え、窒素雰囲気下で1時間攪拌した。その後、CA-4を131.4g(0.525モル)とNMPを170.5g

入れ、50度で加熱しながら20時間攪拌してポリアミック酸溶液（粘度：1376 mPa・s）を得た。このポリアミック酸溶液346.7 gにNMPを91.4 g、GBLを309.9 g、AD-1を1.1質量%含むNMP溶液を52.0 g及びBCSを200.0 g加えて攪拌しポリアミック酸溶液（A12）を得た。その固形分濃度は5.8質量%であった。

[0101] [ポリアミック酸A13]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000 ml四つ口フラスコにDA-1を21.8 g（0.110モル）と、DA-4を87.7 g（0.440モル）入れ、NMPとGBLが各50質量%の比率でブレンドされた溶媒（以下溶媒1）を1314.8 g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を99.2 g（0.506モル）と溶媒1を563.5 g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で5時間攪拌してポリアミック酸溶液（粘度：115 mPa・s）を得た。このポリアミック酸溶液606.1 gにNMPを92.0 g、GBLを42.0 g、AD-1を1.0質量%含むGBL溶液を60.0 g及びBCSを200.0 g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液（A13）を得た。その固形分濃度は6.0質量%であった。

[0102] [ポリアミック酸A14]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000 mlフラスコにDA-2を127.1 g（0.426モル）、DA-7を42.7 g（0.284モル）入れ、NMP1369.3 gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を132.3 g（0.674モル）加え、更にNMPを342.3 g加え、窒素雰囲気下で4時間攪拌してポリアミック酸溶液（粘度：736 mPa・s）を得た。このポリアミック酸溶液411.0 gにNMPを329.0 g、GBLを273.3 g、AD-1を1.7質量%含むNMP溶液を60.0 g及びBCSを200.0 g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液（A14）を得た。その固形分濃度は6.0質量%であった。

[0103] [ポリアミック酸A15]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mlフラスコにDA-1を27.8g(0.140mol)、DA-4を111.6g(0.560mol)入れ、NMP1194gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を30.2g(0.154mol)加え、更にNMPを341g加え、窒素雰囲気下で1時間攪拌した。その後、CA-4を131.4g(0.525mol)とNMPを170.5g入れ、50度で加熱しながら20時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:1376mPa·s)を得た。このポリアミック酸溶液346.7gにNMPを401.3g、AD-1を1.1質量%含むNMP溶液を52.0g及びBCSを200.0g加えて攪拌しポリアミック酸溶液(A15)を得た。その固形分濃度は5.8質量%であった。

[0104] [ポリアミック酸A16]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mlフラスコにDA-1を27.8g(0.140mol)、DA-4を111.6g(0.560mol)入れ、NMP1273.0gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を28.8g(0.115mol)加え、更にNMPを254.6g加え、窒素雰囲気下で1時間攪拌した。その後、CA-4を131.4g(0.525mol)とNMPを169.7g入れ、50度で加熱しながら20時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:521mPa·s)を得た。このポリアミック酸溶液193.3gにNMPを77.7g、GBLを500.0g、AD-1を1.1質量%含むGBL溶液を29.0g及びBCSを200.0g加えて攪拌しポリアミック酸溶液(A16)を得た。その固形分濃度は3.1質量%であった。

[0105] [ポリアミック酸A17]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000ml四つ口フラスコにDA-1を21.8g(0.110mol)と、DA-4を87.7g(0.440mol)入れ、NMPとGBLが各50質量%の比率でブレンドされた溶媒(以

下溶媒1)を1314.8g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を99.2g(0.506モル)と溶媒1を563.5g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で5時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:115mPa・s)を得た。このポリアミック酸溶液260.0gにNMPを136.0g、GBLを378.0g、AD-2を1.0質量%含むGBL溶液を26.0g及びBCSを200.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液(A17)を得た。その固形分濃度は2.6質量%であった。

[0106] [ポリアミック酸A18]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000ml四つ口フラスコにDA-1を21.8g(0.110モル)と、DA-4を87.7g(0.440モル)入れ、NMPとGBLが各50質量%の比率でブレンドされた溶媒(以下溶媒1)を1448.3g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を91.6g(0.468モル)と溶媒1を362.1g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で4時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:65mPa・s)を得た。このポリアミック酸溶液404.0gにNMPを21.0g、GBLを352.0g、AD-1を1.0質量%含むNMP溶液を40.0g及びBCS183.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液(A18)を得た。その固形分濃度は4.0質量%であった。

[0107] [ポリアミック酸A19]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000ml四つ口フラスコにDA-1を21.8g(0.110モル)と、DA-4を87.7g(0.440モル)入れ、NMPとGBLが各50質量%の比率でブレンドされた溶媒(以下溶媒1)を1314.8g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を99.2g(0.506モル)と溶媒1を563.5g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で5時間攪拌してポリアミック酸溶液(粘度:115mPa・s)を得た。このポリアミッ

ク酸溶液 606.1 g に NMP を 92.0 g、GBL を 102.0 g 及び BCS を 200.0 g 加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液 (A19) を得た。その固形分濃度は 6.0 質量%であった。

[0108] [ポリアミック酸 A20]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの 2000 ml 四つ口フラスコに DA-1 を 21.8 g (0.110 モル) と、DA-4 を 87.7 g (0.440 モル) 入れ、NMP を 1314.8 g 加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら CA-2 を 99.2 g (0.506 モル) と NMP を 563.5 g 加えて、窒素雰囲気下、水冷下で 5 時間攪拌してポリアミック酸溶液 (粘度: 115 mPa·s) を得た。このポリアミック酸溶液 606.1 g に NMP を 134.0 g、AD-1 を 1.0 質量%含む NMP 溶液を 60.0 g 及び BCS を 200.0 g 加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液 (A20) を得た。その固形分濃度は 6.0 質量%であった。

[0109] [ポリアミック酸 B1]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの 2000 ml フラスコに DA-5 を 156.1 g (0.545 モル) 入れ、NMP 1593.0 g を加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら CA-1 を 116.7 g (0.535 モル) 加え、更に NMP を 398 g 加え、窒素雰囲気下、50 度で加熱しながら 20 時間攪拌してポリアミック酸溶液 (粘度: 510 mPa·s) を得た。このポリアミック酸溶液 535.7 g に NMP を 264.3 g、及び BCS 200.0 g 加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液 (B1) を得た。その固形分濃度は 6.0 質量%であった。

[0110] [ポリアミック酸 B2]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの 2000 ml フラスコに DA-3 を 129.2 g (0.500 モル) 入れ、NMP 1594 g を加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら CA-1 を 92.2 g (0.423 モル) 加え、更に NMP を 398 g 加え、50

度で加熱しながら20時間攪拌してポリアミック酸溶液（粘度：135 mPa・s）を得た。このポリアミック酸溶液606.1 gにNMPを193.9 g、及びBCSを200.0 g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液（B2）を得た。その固形分濃度は6.0質量%であった。

[0111] [ポリアミック酸B3]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000 mlフラスコにDA-2を143.2 g（0.480モル）入れ、NMP1418.8 gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-1を98.6 g（0.452モル）加え、更にNMPを354.7 g加え、窒素雰囲気下、50度で加熱しながら20時間攪拌してポリアミック酸溶液（粘度：302 mPa・s）を得た。このポリアミック酸溶液526.3 gにNMPを273.7 g、及びBCSを200.0 g加えて攪拌しポリアミック酸溶液（B3）を得た。その固形分濃度は6.0質量%であった。

[0112] [ポリアミック酸B4]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000 mlフラスコにDA-2を65.6 g（0.220モル）、DA-6を87.2 g（0.220モル）入れ、NMP1788.3 gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-1を91.0 g（0.417モル）加え、更にNMPを357.7 g加え、窒素雰囲気下、50度で加熱しながら23時間攪拌してポリアミック酸溶液（粘度：226 mPa・s）を得た。このポリアミック酸溶液555.6 gにNMPを244.4 g、及びBCSを200.0 g加えて攪拌し、その固形分濃度は6.0質量%であった。

[0113] [ポリアミック酸B5]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000 mlフラスコにDA-2を65.6 g（0.220モル）、DA-6を87.2 g（0.220モル）入れ、NMP1782.6 gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-1を90.2 g（0.414モル

）加え、更にNMPを356.5g加え、窒素雰囲気下、50度で加熱しながら23時間攪拌してポリアミック酸溶液（B5）（粘度：116 mPa・s）を得た。その固形分濃度は10.4質量%であった。

[0114] [ポリアミック酸B6]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mlフラスコにDA-3を142.1g（0.550モル）入れ、NMP1466.8gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-1を108.0g（0.495モル）加え、更にNMPを366.7g加え、50度で加熱しながら20時間攪拌してポリアミック酸溶液（粘度：89 mPa・s）を得た。このポリアミック酸溶液606.1gにNMPを93.9g、及びBCSを300.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液（B6）を得た。その固形分濃度は6.0質量%であった。

[0115] [ポリアミック酸B7]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mlフラスコにDA-5を171.8g入れ、NMP1676gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-1を113.8g加え、更に固形分濃度が12質量%になるようにNMPを加え、窒素雰囲気下、50度で加熱しながら20時間攪拌してポリアミック酸溶液（粘度：90 mPa・s）を得た。このポリアミック酸溶液535.7gにNMPを264.3g、及びBCSを200.0g加えて攪拌し、ポリアミック酸溶液（B7）を得た。その固形分濃度は6.0質量%であった。

[0116] [実施例1]

ポリアミック酸溶液B1を193g、A1を807g混合して、室温で2時間攪拌することで、ポリマー固形分が5.8質量%で、ポリマー固形分の質量比が、B1：A1＝2：8となる液晶配向剤（C1）を1000g得た。その粘度は39 mPa・sであった。

[0117] [実施例2]

ポリアミック酸溶液B2を200g、A2を800g混合して、室温で2

時間攪拌することで、ポリマー固形分が6.0質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B2 : A2 = 2 : 8$ となる液晶配向剤(C2)を1000g得た。その粘度は39 mPa・sであった。

[0118] [実施例3]

ポリアミック酸溶液B3を400g、A3を600g混合して、室温で2時間攪拌することで、ポリマー固形分が6.0質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B3 : A3 = 4 : 6$ となる液晶配向剤(C3)を1000g得た。その粘度は38 mPa・sであった。

[0119] [実施例4]

ポリアミック酸溶液B4を400g、A3を600g混合して、室温で2時間攪拌することで、ポリマー固形分が6.0質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B4 : A3 = 4 : 6$ となる液晶配向剤(C4)を1000g得た。その粘度は40 mPa・sであった。

[0120] [実施例5]

ポリアミック酸溶液B4を300g、A4を700g混合して、室温で2時間攪拌することで、ポリマー固形分が6.0質量%で、ポリマー固形分の重質量が、 $B4 : A4 = 3 : 7$ となる液晶配向剤(C5)を1000g得た。その粘度は39 mPa・sであった。

[0121] [実施例6]

ポリアミック酸溶液B5を165.4g、A5を176.7g混合し、NMPを0.9g、GBLを431.2g、AD-2を1.0質量%含むGBL溶液を25.8g及びBCS200.0g加えて2時間攪拌し、液晶配向剤(C6)を1000g得た。この溶液1.0gをアルミカップの上に測りとり、200℃2時間の条件で処理した際の固形分濃度は4.3質量%であった。その粘度は11 mPa・sであった。

[0122] [実施例7]

ポリアミック酸溶液B5を124.0g、A5を206.2g混合し、NMPを12.8g、GBLを426.9g、AD-2を1.0質量%含むGB

L 溶液を 30.1 g 及び BCS 200.0 g 加えて 2 時間攪拌し、液晶配向剤 (C 7) を 1000 g 得た。この溶液 1.0 g をアルミカップの上に測りとり、200℃ 2 時間の条件で処理した際の固形分濃度は 4.3 質量%であった。また、その粘度は 11 mPa・s であった。

[0123] [実施例 8]

ポリアミック酸溶液 B 1 を 116.7 g、A 6 を 883.3 g 混合して、室温で 2 時間攪拌することで、ポリマー固形分が 3.5 質量%で、ポリマー固形分の質量比が、B 1 : A 6 = 2 : 8 となる液晶配向剤 (C 8) を 1000 g 得た。その粘度は 11 mPa・s であった。

[0124] [実施例 9]

ポリアミック酸溶液 B 6 を 143.0 g、A 7 を 857.0 g 混合して、室温で 2 時間攪拌することで、ポリマー固形分が 4.3 質量%で、ポリマー固形分の質量比が、B 6 : A 7 = 2 : 8 となる液晶配向剤 (C 9) を 1000 g 得た。その粘度は 11 mPa・s であった。

[0125] [実施例 10]

ポリアミック酸溶液 B 6 を 143.0 g、A 8 を 857.0 g 混合して、室温で 2 時間攪拌することで、ポリマー固形分が 4.3 質量%で、ポリマー固形分の質量比が、B 6 : A 8 = 2 : 8 となる液晶配向剤 (C 10) を 1000 g 得た。その粘度は 11 mPa・s であった。

[0126] [実施例 11]

ポリアミック酸溶液 B 6 を 143.0 g、A 9 を 857.0 g 混合して、室温で 2 時間攪拌することで、ポリマー固形分が 4.3 質量%で、ポリマー固形分の質量比が、B 6 : A 9 = 2 : 8 となる液晶配向剤 (C 11) を 1000 g 得た。その粘度は 11 mPa・s であった。

[0127] [実施例 12]

ポリアミック酸溶液 B 6 を 143.0 g、A 10 を 857.0 g 混合して、室温で 2 時間攪拌することで、ポリマー固形分が 4.3 質量%で、ポリマー固形分の質量比が、B 6 : A 10 = 2 : 8 となる液晶配向剤 (C 12) を

1000 g 得た。その粘度は 11 mPa・s であった。

[0128] [実施例 13]

ポリアミック酸溶液 B7 を 179.2 g、A11 を 820.9 g 混合して、室温で 2 時間攪拌することで、ポリマー固形分が 4.3 質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B7 : A11 = 25 : 75$ となる液晶配向剤 (C13) を 1000 g 得た。その粘度は 11 mPa・s であった。

[0129] [比較例 1]

ポリアミック酸溶液 B1 を 193 g、A12 を 807 g 混合して、室温で 2 時間攪拌することで、ポリマー固形分が 5.8 質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B1 : A12 = 2 : 8$ となる液晶配向剤 (D1) を 1000 g 得た。その粘度は、39 mPa・s であった。

[0130] [比較例 2]

ポリアミック酸溶液 B2 を 200 g、A13 を 800 g 混合して、室温で 2 時間攪拌することで、ポリマー固形分が 6.0 質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B2 : A13 = 2 : 8$ となる液晶配向剤 (D2) を 1000 g 得た。その粘度は 39 mPa・s であった。

[0131] [比較例 3]

ポリアミック酸溶液 B3 を 400 g、A14 を 600 g 混合して、室温で 2 時間攪拌することで、ポリマー固形分が 6.0 質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B3 : A14 = 4 : 6$ となる液晶配向剤 (D3) を 1000 g 得た。その粘度は 40 mPa・s であった。

[比較例 4]

ポリアミック酸溶液 B1 を 193 g、A15 を 807 g 混合して、室温で 2 時間攪拌することで、ポリマー固形分が 5.8 質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B1 : A15 = 2 : 8$ となる液晶配向剤 (D4) を 1000 g 得た。その粘度は 38 mPa・s であった。

[0132] [比較例 5]

ポリアミック酸溶液 B5 を 165.4 g、A5 を 176.7 g 混合し、N

MPを0.9g、GBLを431.2g、AD-1を1.0質量%含むGBL溶液を25.8g及びBCS200.0g加えて2時間攪拌し、液晶配向剤(D5)を1000g得た。この溶液1.0gをアルミカップの上に測りとり、200℃2時間の条件で処理した際の固形分濃度は4.3質量%であった。また、その粘度は11mPa・sであった。

[0133] [比較例6]

ポリアミック酸溶液B1を116.7g、A16を883.3g混合して、室温で2時間攪拌することで、ポリマー固形分が3.5質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B1 : A16 = 2 : 8$ となる液晶配向剤(D6)を1000g得た。その粘度は12mPa・sであった。

[0134] [比較例7]

ポリアミック酸溶液B2を96.7g、A16を903.3g混合して、室温で2時間攪拌することで、ポリマー固形分が2.9質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B2 : A17 = 2 : 8$ となる液晶配向剤(D7)を1000g得た。その粘度は11mPa・sであった。

[0135] [比較例8]

ポリアミック酸溶液B6を143.0g、A18を857.0g混合して、室温で2時間攪拌することで、ポリマー固形分が4.3質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B6 : A18 = 2 : 8$ となる液晶配向剤(D8)を1000g得た。その粘度は11mPa・sであった。

[0136] [比較例9]

ポリアミック酸溶液B2を200g、A19を800g混合して、室温で2時間攪拌することで、ポリマー固形分が6.0質量%で、ポリマー固形分の質量比が、 $B2 : A19 = 2 : 8$ となる液晶配向剤(D9)を1000g得た。その粘度は39mPa・sであった。

[0137] [比較例10]

ポリアミック酸溶液B2を200g、A20を800g混合して、室温で2時間攪拌することで、ポリマー固形分が6.0質量%で、ポリマー固形分

の質量比が、 $B2 : A20 = 2 : 8$ となる液晶配向剤（D10）を1000g得た。その粘度は $39 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

上記で得られた各液晶配向剤について、長期冷凍保管安定性、密着性評価、印刷試験、及びインクジェット試験を行った。結果を表1、2、3に示す。

[0138] [表1]

	液晶 配向剤	成膜 方式	成分比(重量%)				固形成分組成			
			ポリマー	NMP	GBL	BCS	A	B	A:B	AD
実施例1	C1	印刷	5.8	49	25.2	20	A1	B1	80:20	AD-2
実施例2	C2	印刷	6	44	30	20	A2	B2	80:20	AD-2
実施例3	C3	印刷	6	44	20	20	A3	B3	60:40	AD-2
実施例4	C4	印刷	6	44	20	20	A3	B4	60:40	AD-2
実施例5	C5	印刷	6	44	20	20	A4	B4	70:30	AD-2
実施例6	C6	inkjet	4.3	30	45.7	20	A5	B5	60:40	AD-2
実施例7	C7	inkjet	4.3	30	45.7	20	A5	B5	70:30	AD-2
実施例8	C8	inkjet	3.5	30	46.5	20	A6	B1	80:20	AD-2
実施例9	C9	inkjet	4.3	30	35.7	30	A7	B6	80:20	AD-2
実施例10	C10	inkjet	4.3	30	45.7	20	A8	B6	80:20	AD-2
実施例11	C11	inkjet	4.3	30	45.7	20	A9	B6	80:20	AD-3
実施例12	C12	inkjet	4.3	30	45.7	20	A10	B6	80:20	AD-4
実施例13	C13	inkjet	4.3	40	20.7	35	A11	B7	75:25	AD-2
比較例1	D1	印刷	5.8	49	25.2	20	A12	B1	80:20	AD-1
比較例2	D2	印刷	6	44	30	20	A13	B2	80:20	AD-1
比較例3	D3	印刷	6	74	0	20	A14	B3	60:40	AD-1
比較例4	D4	印刷	5.8	74.2	0	20	A15	B1	80:20	AD-1
比較例5	D5	inkjet	4.3	30	45.7	20	A5	B5	70:30	AD-1
比較例6	D6	inkjet	3.5	30	46.5	20	A16	B1	80:20	AD-1
比較例7	D7	inkjet	2.9	30	47.1	20	A17	B2	80:20	AD-2
比較例8	D8	inkjet	4.3	30	45.7	20	A18	B6	80:20	AD-1
比較例9	D9	印刷	6	44	30	20	A19	B2	80:20	x
比較例10	D10	印刷	6	74	x	20	A20	B2	80:20	AD-2

[0139] [表2]

	液晶 配向剤	成膜方式	保管安定性 ($-20^{\circ}\text{C}/12\text{months}$)	密着性	印刷膜厚 (Å)	塗膜エッジ 直進性
実施例1	C1	印刷	OK	OK	890	OK
実施例2	C2	印刷	OK	OK	940	OK
実施例3	C3	印刷	OK	OK	950	OK
実施例4	C4	印刷	OK	OK	920	OK
実施例5	C5	印刷	OK	OK	910	OK
比較例1	D1	印刷	x	OK	890	OK
比較例2	D2	印刷	x	OK	940	OK
比較例3	D3	印刷	OK	OK	720	NG
比較例4	D4	印刷	OK	OK	580	NG
比較例9	D9	印刷	OK	x	930	OK
比較例10	D10	印刷	OK	OK	690	NG

[0140]

[表3]

	液晶 配向剤	成膜方式	保管安定性 (-20°C/12months)	密着性	印刷膜厚 (Å)	塗膜エッジ 直進性
実施例1	C1	印刷	OK	OK	890	OK
実施例2	C2	印刷	OK	OK	940	OK
実施例3	C3	印刷	OK	OK	950	OK
実施例4	C4	印刷	OK	OK	920	OK
実施例5	C5	印刷	OK	OK	910	OK
比較例1	D1	印刷	×	OK	890	OK
比較例2	D2	印刷	×	OK	940	OK
比較例3	D3	印刷	OK	OK	720	NG
比較例4	D4	印刷	OK	OK	580	NG
比較例9	D9	印刷	OK	×	930	OK
比較例10	D10	印刷	OK	OK	690	NG

[0141] 以上のように、実施例1～13の液晶配向剤は、長期冷凍保管安定性、密着性評価、塗布性の評価のいずれにおいても良好な結果を示した。一方、比較例1～10の液晶配向剤は、全ての評価で良好な結果を両立することはできなかった。

なお、2017年3月31日に出願された日本特許出願2017-72075号の明細書、特許請求の範囲、図面、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 下記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分を含有し、かつ上記（Ｃ）成分を、液晶配向剤の全質量に対し、２０～５０質量％含有する液晶配向剤。
- （Ａ）：ポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体。
- （Ｂ）：非アミン系のＳｉカップリング剤。
- （Ｃ）： γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、Ｎ-エチル-２-ピロリドン、Ｎ-ブチル-２-ピロリドン、及びエチルカルビトールからなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶媒。
- （Ｄ）：１-ブトキシ-２-プロパノール、２-ブトキシ-１-プロパノール、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、及びジブropilengリコールジメチルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶媒。
- [請求項2] 前記（Ｂ）成分が、３-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、及び３-ウレイドプロピルトリエトキシシランからなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載の液晶配向剤。
- [請求項3] 前記（Ｃ）成分が、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、及びＮ-エチル-２-ピロリドンからなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶媒である、請求項１又は２に記載の液晶配向剤。
- [請求項4] 前記（Ｄ）成分が、１-ブトキシ-２-プロパノール、ブチルセロソルブ、及びブチルセロソルブアセテートからなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶媒である請求項１～３のいずれか１項に記載の液晶配向剤。
- [請求項5] 前記（Ａ）成分を、液晶配向剤の全質量に対し、０．１～１０質量

%含有する請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

- [請求項6] 前記 (B) 成分を、液晶配向剤におけるポリマー固形分に対して、0.1 ～ 2 質量%含有する請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。
- [請求項7] 前記 (D) 成分を、液晶配向剤の全質量に対し、5 ～ 40 質量%含有する請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。
- [請求項8] N-メチル-2-ピロリドンを、液晶配向剤の全質量に対し、50 質量%以下含有する、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。
- [請求項9] N-メチル-2-ピロリドンを、液晶配向剤の全質量に対し、25 ～ 30 質量%含有する、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。
- [請求項10] 請求項 1 ～ 9 に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。
- [請求項11] 請求項 10 に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G02F1/1337 (2006.01) i, C08K5/54 (2006.01) i, C08L79/08 (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, C08K5/54, C08L79/08

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	WO 2015/060357 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 30 April 2015, paragraphs [0126]-[0208] & KR 10-2016-0074603 A & CN 105849630 A & TW 201534656 A	1-7, 10, 11 8, 9
Y	JP 5930237 B2 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 08 June 2016, paragraph [0355] & WO 2014/061778 A1 & TW 201434970 A & KR 10-2015-0070287 A & CN 104884533 A	8, 9 1-7, 10, 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11.05.2018

Date of mailing of the international search report
22.05.2018

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, C08K5/54(2006.01)i, C08L79/08(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, C08K5/54, C08L79/08

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 Y	WO 2015/060357 A1（日産化学工業株式会社）2015.04.30, [0126]～[0208] & KR 10-2016-0074603 A & CN 105849630 A & TW 201534656 A	1-7, 10, 11 8, 9
Y A	JP 5930237 B2（日産化学工業株式会社）2016.06.08, [0355] & WO 2014/061778 A1 & TW 201434970 A & KR 10-2015-0070287 A & CN 104884533 A	8, 9 1-7, 10, 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

11.05.2018

国際調査報告の発送日

22.05.2018

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

3 8 1 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3295