

(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
2023年5月4日(04.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/074390 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)
C08G 59/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/038190

(22) 国際出願日: 2022年10月13日(13.10.2022)

(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 2021-175589 2021年10月27日(27.10.2021) 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: 仲井 崇(NAKAI Takashi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 山本 雄介(YAMAMOTO Yusuke); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 小西 玲久(KONISHI Reiku); 〒2740052 千葉県船

橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

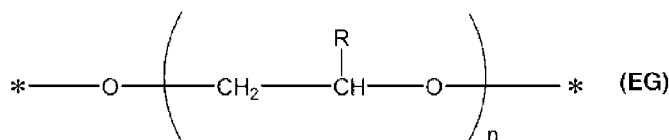
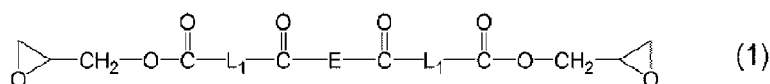
(74) 代理人: 弁理士法人 T. S. パートナーズ, 外(T.S. PARTNERS et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目18番13号 内神田中央ビル7階 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子、及び化合物



(57) Abstract: A liquid crystal aligning agent that enables obtaining a liquid crystal aligned film with high film strength and suppressed AC afterimage, a liquid crystal aligned film obtained from said liquid crystal aligning agent, and a liquid crystal display element that uses this are provided. This liquid crystal aligning agent contains the component (A) below and the compound (B) represented by formula (1). Component (A) is a polymer component that includes a polymer (A) selected from the group comprising: a polyimide precursor obtained by a polymerization reaction brought about between a diamine component and a tetracarboxylic acid derivative component containing at least one compound selected from the group comprising a tetracarboxylic dianhydride and a derivative thereof; and a polyimide which is an imide compound of said polyimide precursor. [Chemical formula 1] (1) (the definitions of the symbols are as described in the detailed description.) [Chemical formula 2] (EG) (the definitions of the symbols are as described in the detailed description.)



WO 2023/074390 A1

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, ME, 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))

(57) 要約：膜強度が高く、且つ、A C 残像が抑制される液晶配向膜を得ることができる液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子を提供する。下記の (A) 成分と下記式 (1) で表される化合物 (B) とを含有する液晶配向剤。 (A) 成分：テトラカルボン酸二無水物及びその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物を含むテトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分とを重合反応させることにより得られる、ポリイミド前駆体、及び該ポリイミド前駆体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重合体 (A) を含有する、重合体成分。 [化 1] (1) (各記号の定義は明細書に記載された通りである。) [化 2] (E G) (各記号の定義は明細書に記載された通りである。)

明 細 書

発明の名称：

液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子、及び化合物

技術分野

[0001] 本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子、及びそれらに用いることができる化合物に関する。

背景技術

[0002] 従来から液晶表示装置は、パーソナルコンピュータ、スマートフォン、携帯電話、テレビジョン受像機等の表示部として幅広く用いられている。液晶表示装置は、例えば、素子基板とカラーフィルタ基板との間に挟持された液晶層、液晶層に電界を印加する画素電極及び共通電極、液晶層の液晶分子の配向性を制御する配向膜、画素電極に供給される電気信号をスイッチングする薄膜トランジスタ（TFT）等を備えている。液晶分子の駆動方式としては、TN（Twisted Nematic）方式、VA（Vertical Alignment）方式等の縦電界方式や、IPS（In-Plane Switching）方式、FFS（Fringe Field Switching）方式等の横電界方式が知られている。

[0003] 現在、工業的に最も普及している液晶配向膜は、電極基板上に形成された、ポリアミック酸及び／又はこれをイミド化したポリイミドに代表される重合体からなる膜の表面を、綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一方向に擦る、いわゆるラビング処理を行うことで作製されている。ラビング処理は、簡便で生産性に優れた工業的に有用な方法である。一方、液晶表示素子の高性能化、高精細化、大型化に伴い、ラビング処理に代わる配向処理方法として、偏光された放射線を照射することにより、液晶配向能を付与する光配向法が知られている。光配向法は、光異性化反応を利用したもの、光架橋反応を利用したもの、光分解反応を利用したもの等が提案されている（例えば、非特許文献1、特許文献1参照）。

[0004] 近年、大画面で高精細な液晶テレビが主体となり、またスマートフォン、タブレットPCやカーナビゲーションといった小型の表示端末の普及が進んでいる。スマートフォンなどのモバイル用途及びカーナビゲーションなどの車載用途の液晶表示素子の信頼性試験として、パネルの振動試験を実施することがある。この振動試験では、輝点などの不良が発生しないことが求められる。振動試験後に不良が発生しない液晶表示素子を得るために、例えば液晶配向膜の機械強度を高める方法が考えられる。液晶配向膜の機械強度、特に膜強度を改善する方法として、液晶配向剤に架橋剤を添加する方法が挙げられる。

また、IPS方式やFFS方式においては、液晶配向の安定性も重要となる。配向の安定性が小さいと、液晶を長時間駆動させた際に液晶が初期の状態に戻らなくなり、コントラストの低下や焼き付き（以下、AC残像と称する。）の原因となる。

これらの課題を解決する手段として、特定のポリイミド成分と特定のヒドロキシアルキルアミド化合物を含有する液晶配向剤が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9-297313号公報

特許文献2：WO2018/092811号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：「液晶光配向膜」木戸脇、市村 機能材料 1997年11月号 Vol. 17、 No. 11 13~22ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、液晶表示素子の高精細化に伴い、上記要求に対するレベルがより高くなっており、これらの要求の全てを、高いレベルで満足させることの出

来る液晶配向剤が求められている。

[0008] 以上のようなことから、本発明の目的は、膜強度が高く、且つ、AC残像が抑制される液晶配向膜を得ることができる液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

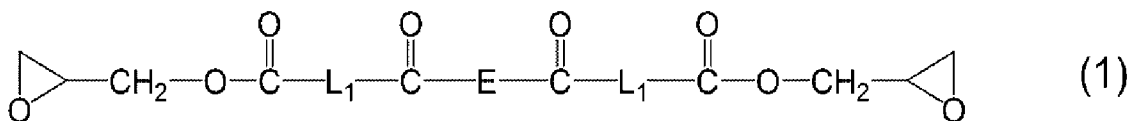
[0009] 本発明者は、上記課題を達成するために鋭意研究を行った結果、特定の化合物と重合体成分を構成成分として含有する液晶配向剤が上記の目的を達成するために極めて有効であることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] 本発明は、以下の態様を包含するものである。

下記の(A)成分と下記式(1)で表される化合物(B)とを含有する液晶配向剤。

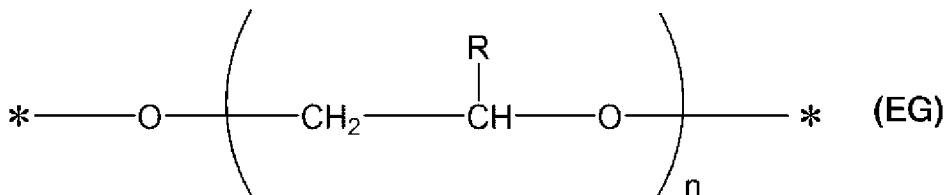
(A)成分：テトラカルボン酸二無水物及びその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物を含むテトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分とを重合反応させることにより得られる、ポリイミド前駆体、及び該ポリイミド前駆体のイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる重合体(A)を含有する、重合体成分。

[化1]



(式(1)中、L₁は炭素数1～10の2価の有機基であり、複数のL₁はそれぞれ同一でも異なってもよい。Eは、有機ジオールから2つのヒドロキシ基中に含まれる水素原子を除いた2価の有機基であって、下記式(EG)で表される2価の有機基を含む。)

[化2]



(式 (EG) 中、 n は 4 以上の整数である。R は、水素原子又はメチル基を表す。* は結合位置を表す。)

発明の効果

[0011] 本発明によれば、膜強度が高く、且つ、AC 残像が抑制される液晶配向膜を得ることができる液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子を提供することができる。

本発明によって上記効果が得られるメカニズムは必ずしも明らかではないが、以下に述べることが一因と考えられる。即ち、液晶配向剤中へ添加する架橋剤構造中に、特定のアルキレングリコール鎖が導入されることで、形成される液晶配向膜の架橋構造に適度な柔軟性が与えられるため、上記の効果が得られたと考えられる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、特定の成分を含有する液晶配向剤、該液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜、及び該液晶配向膜を有する液晶表示素子について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の一実施態様としての一例であり、これらの内容に特定されるものではない。

以下の説明において、「ハロゲン原子」として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。「Boc」は、tert-ブトキシカルボニル基を表し、「*」は結合位置を表す。

[0013] <重合体 (A)>

本発明の液晶配向剤は、上記 (A) 成分を含む。なお、重合体成分とは、重合体からなる成分を意味し、一種類の重合体で構成されていてもよく、複数種類の重合体で構成されていてもよい。また、重合体 (A) は、1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。

上記 (A) 成分に含有される重合体 (A) は、テトラカルボン酸二無水物及びその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物を含むテトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分とを重合反応させることにより得られる、ポリイミド前駆体、及び該ポリイミド前駆体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重合体（以下、ポリイミド系重合体（A）ともいう。）である。

ポリイミド系重合体（A）におけるポリイミド前駆体は、テトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分を重合反応させることにより得られる。

テトラカルボン酸誘導体成分は、テトラカルボン酸二無水物及びその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物（以下、これらを総称して、テトラカルボン酸二無水物系化合物ともいう。）を含む。

上記ポリイミド前駆体としては、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステルが挙げられる。上記テトラカルボン酸二無水物の誘導体としては、テトラカルボン酸ジハライド、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が挙げられる。

[0014] <<ポリイミド系重合体（A）>>

上記ポリイミド系重合体（A）が、ポリアミック酸である場合、ポリイミド系重合体（A）は、例えば、テトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸誘導体成分と、ジアミン成分とを重合（重縮合）反応させることにより得られる。また、上記ポリイミド系重合体（A）におけるポリイミドは、上記ポリアミック酸をイミド化することにより得られる。さらに、上記ポリイミド系重合体（A）が、ポリアミック酸エステルである場合、後述する方法により得ることができ、該ポリアミック酸エステルをイミド化することによりポリイミドが得られる。

[0015] <<<テトラカルボン酸二無水物系化合物>>>

上記テトラカルボン酸二無水物系化合物は、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物、非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物若しくは脂環式テトラカルボン酸二無水物、又はこれらの誘導体が挙げられる。ここで、芳香族テトラカルボン酸二無水物は、芳香環に結合する少なくとも1つのカルボキシ基を含めて4つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二無水物である。非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物は、鎖状炭化水素構造に結合する4つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二

無水物である。但し、鎖状炭化水素構造のみで構成されている必要はなく、その一部に脂環式構造や芳香環構造を有していてもよい。

[0016] 上記芳香族テトラカルボン酸二無水物、又はこれらの誘導体は、中でも液晶配向性を高める観点から、ベンゼン環構造、ナフタレン環構造及び芳香族複素環構造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テトラカルボン酸二無水物又はこれらの誘導体であることが好ましい。

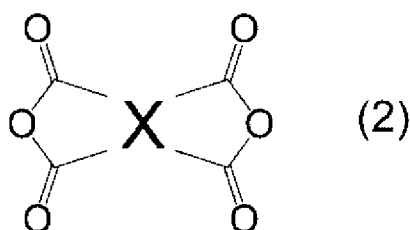
[0017] また、脂環式テトラカルボン酸二無水物は、脂環式構造に結合する少なくとも1つのカルボキシ基を含めて4つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二無水物である。但し、これら4つのカルボキシ基はいずれも芳香環には結合していない。

また、脂環式構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状炭化水素構造や芳香環構造を有していてもよい。

[0018] 上記非環式脂肪族若しくは脂環式テトラカルボン酸二無水物、又はこれらの誘導体は、中でも液晶配向性を高める観点から、シクロブタン環構造、シクロペンタン環構造及びシクロヘキサン環構造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テトラカルボン酸二無水物又はこれらの誘導体であることが好ましい。

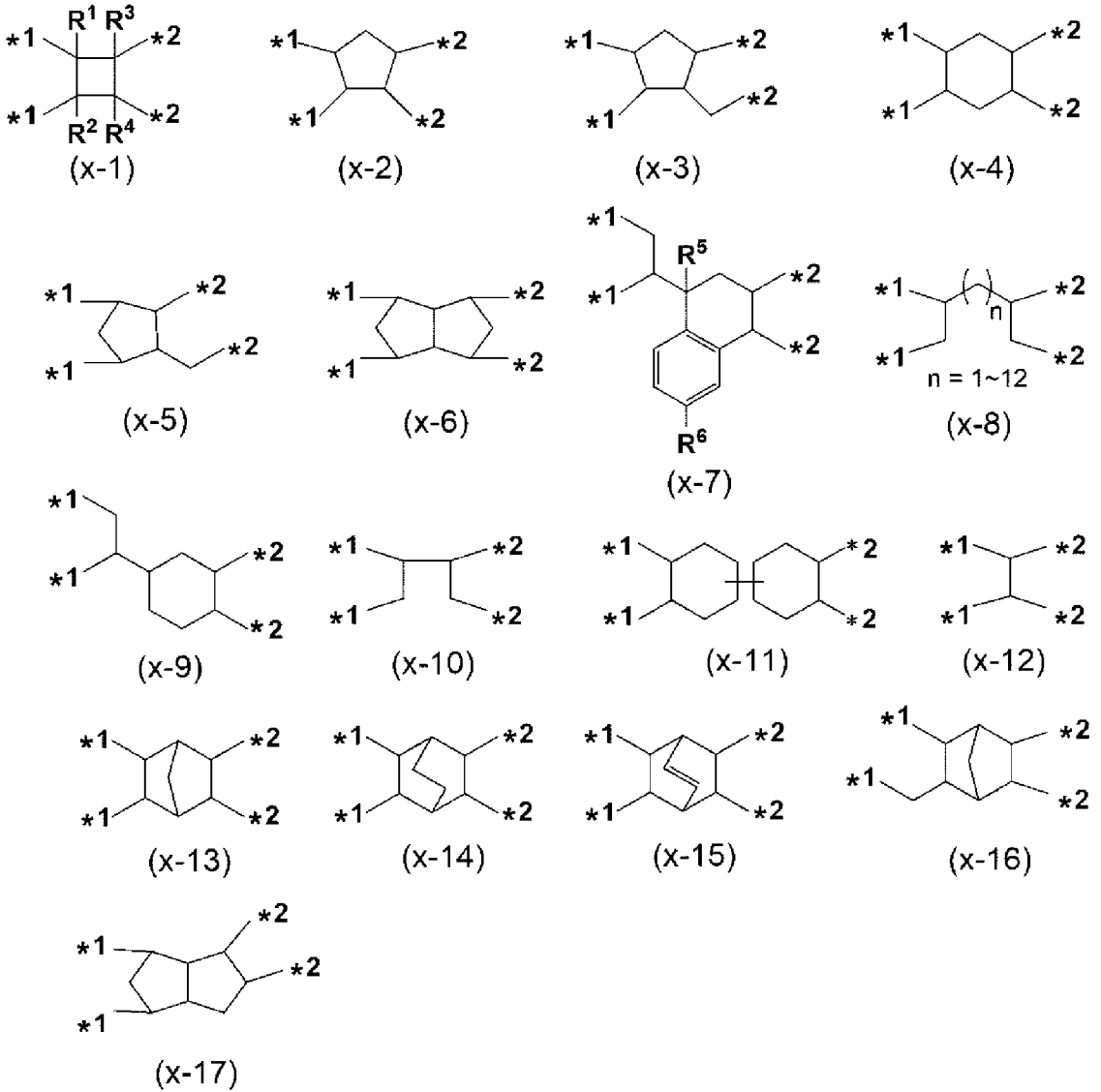
[0019] 上記芳香族テトラカルボン酸二無水物、非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物若しくは脂環式テトラカルボン酸二無水物は、中でも、下記式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[化3]

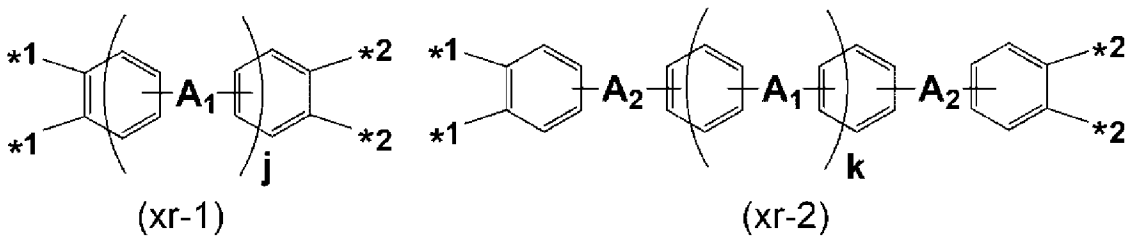


(式(2)中、Xは、下記式(x-1)~(x-17)、及び下記式(xr-1)~(xr-2)からなる群から選ばれる構造を表す。)

[化4]



[化5]



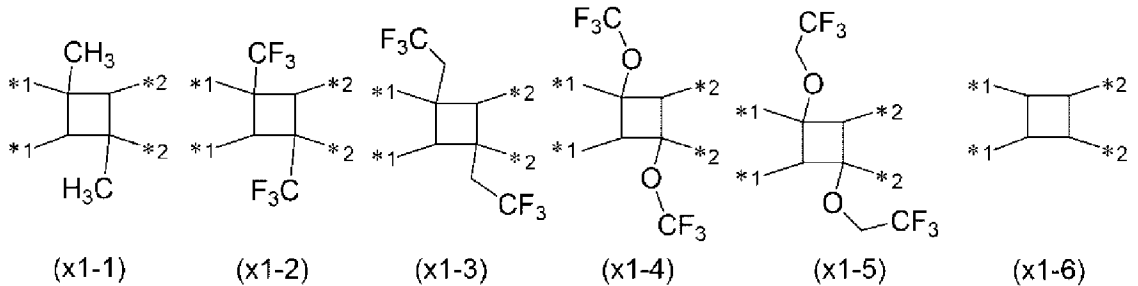
(式 (x-1) 中、R¹~R⁴はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数1~6の1価の有機基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数2~6のアルコキシアルキル基、炭素数2

～6のアルキルオキシカルボニル基、又はフェニル基を表す。式(x-7)中、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表す。式(xr-1)～(xr-2)中、j及びkは、0又は1の整数であり、A₁及びA₂は、それぞれ独立して、単結合、-O-、-CO-、-COO-、フェニレン基、スルホニル基、又はアミド基を表す。式(xr-2)における複数のA₂は、それぞれ同一でも異なってもよい。*1は一方の酸無水物基に結合する結合手であり、*2は他方の酸無水物基に結合する結合手である。)

[0020] 上記式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物の好ましい具体例としては、Xが、上記式(x-1)～(x-8)、(x-10)～(x-11)、及び(xr-1)～(xr-2)から選ばれるものが挙げられる。

[0021] 上記式(x-1)は、なかでも、下記式(x1-1)～(x1-6)からなる群から選ばれるものが好ましい。

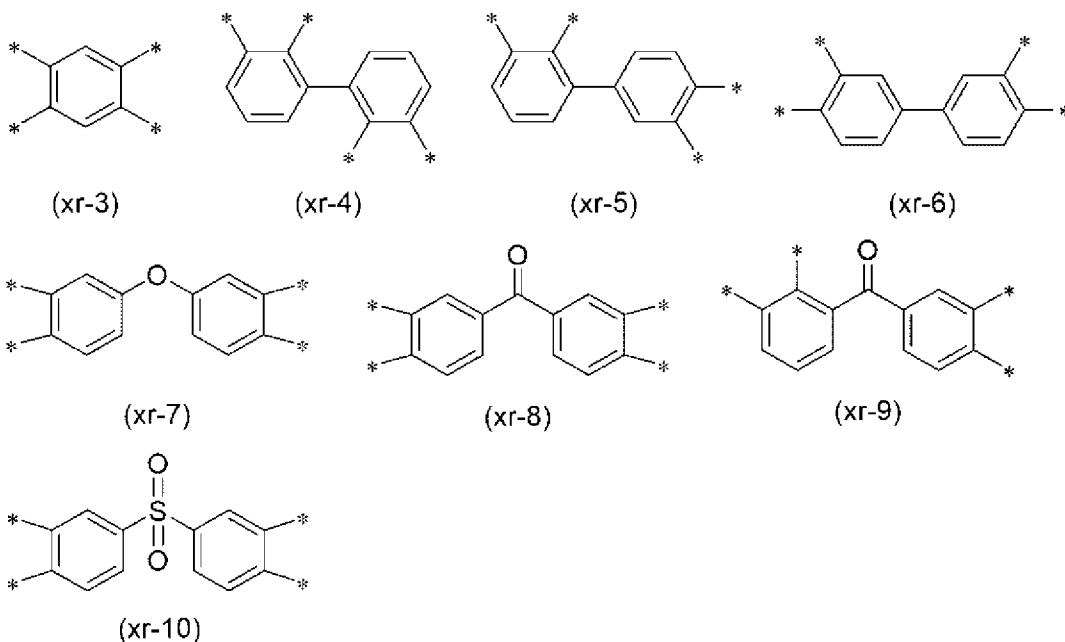
[化6]



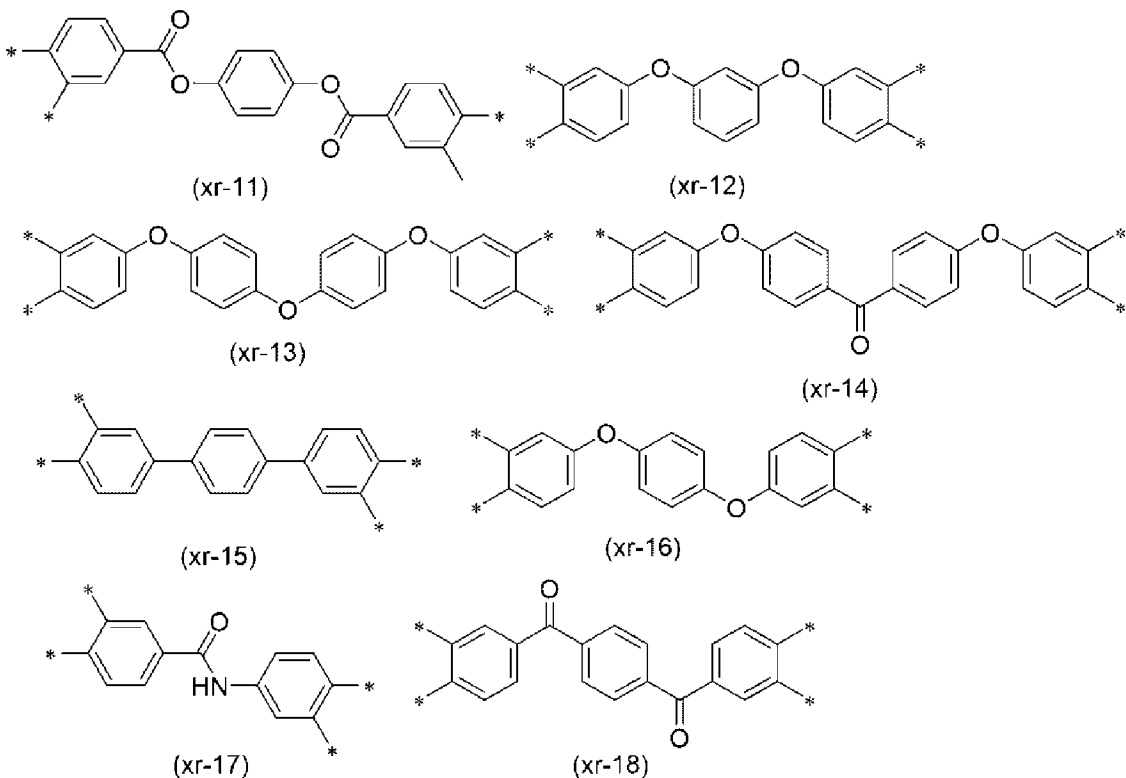
(*1は一方の酸無水物基に結合する結合手であり、*2は他方の酸無水物基に結合する結合手である。)

[0022] 上記式(xr-1)、(xr-2)の好ましい具体例としては、下記式(xr-3)～(xr-18)が挙げられる。

[化7]



[化8]



(上記式中、*は酸無水物基に結合する結合手である。)

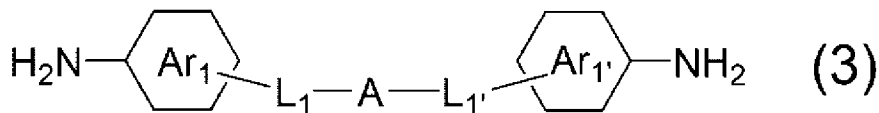
[0023] ポリイミド系重合体 (A) を製造する際の、上記式 (2) で表されるテトラカルボン酸二無水物若しくはその誘導体の使用量は、ジアミン成分と反応

させる全テトラカルボン酸誘導体成分 1 モルに対して、5 モル%以上が好ましく、10 モル%以上がより好ましく、20 モル%以上が更に好ましい。

[0024] <<<ジアミン成分>>>

ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミン成分は特に限定されないが、下記式 (3) で表されるジアミンを含むジアミン成分が好ましい。

[化9]



(式 (3) 中、 Ar_1 及び Ar_1' は、それぞれ独立して、ベンゼン環、ビフェニル構造、又はナフタレン環を表し、該ベンゼン環、該ビフェニル構造、又は該ナフタレン環上の 1 つ以上の水素原子は 1 価の基で置換されてもよい。

L_1 及び L_1' は、それぞれ独立して、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ を表す。A は、 $-\text{CH}_2-$ 、炭素数 2 ~ 12 のアルキレン基、又は該アルキレン基の炭素-炭素結合の間に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、及び $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ の少なくともいずれかの基が挿入されてなる 2 価の有機基を表す。A が有する任意の水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[0025] 上記式 (3) における Ar_1 及び Ar_1' は、それぞれ独立して、ベンゼン環、ビフェニル構造、又はナフタレン環を表す。該ベンゼン環、該ビフェニル構造、又は該ナフタレン環上の 1 つ以上の水素原子は 1 価の基で置換されてもよく、該 1 価の基としては、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 2 ~ 3 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のフルオロアルキル基、炭素数 2 ~ 3 のフルオロアルケニル基、炭素数 1 ~ 3 のフルオロアルコキシ基、炭素数 2 ~ 3 のアルキルオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

[0026] 上記式 (3) の Ar_1 及び Ar_1' において、ベンゼン環に対するアミノ基と L_1 又は L_1' との結合位置は、1, 4-位又は 1, 3-位であることが好ましく、1, 4-位であることがより好ましい。ビフェニル構造に対するアミノ

基と L_1 又は $L_{1'}$ との結合位置は、4, 4'-位又は3, 3'-位が好ましく、4, 4'-位であることがより好ましい。ナフタレン環に対するアミノ基と L_1 又は $L_{1'}$ との結合位置は、1, 5-位又は2, 6-位が好ましく、2, 6-位であることがより好ましい。

A_{r_1} 及び $A_{r_{1'}}$ の好ましい具体例としては、ベンゼン環、ビフェニル構造、ナフタレン環が挙げられる。

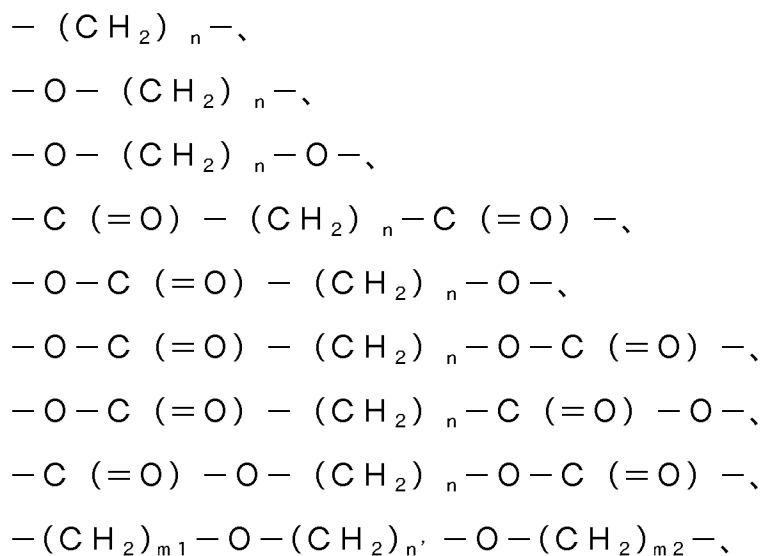
[0027] 上記式(3)のAは、 $-CH_2-$ 、炭素数2~12のアルキレン基、又は該アルキレン基の炭素-炭素結合の間に、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、及び $-O-C(=O)-$ の少なくともいずれかの基が挿入されてなる2価の有機基を表す。Aが有する任意の水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

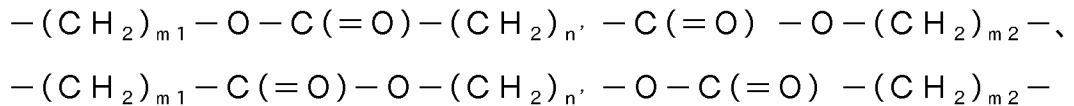
炭素数2~12のアルキレン基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよいが、直鎖状であることが好ましい。

Aの好ましい具体例としては、炭素数2~6の直鎖状アルキレン基が挙げられる。

2価の有機基に挿入される $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、及び $-O-C(=O)-$ は、それぞれ1つであってもよいし、複数であってもよい。

[0028] 上記式(3)における基 $-L_1-A-L_{1'}$ の好ましい具体例を以下に挙げる。





[0029] 上記基 $-\text{L}_1-\text{A}-\text{L}_1'$ の好ましい具体例において、 n は、 $1\sim 12$ の整数であり、より好ましくは $2\sim 12$ の整数であり、更に好ましくは $2\sim 6$ の整数である。

m_1 、 m_2 及び n' の合計は、 $3\sim 12$ の整数であり、好ましくは $6\sim 12$ の整数である。 m_1 、及び m_2 は、それぞれ、 $1\sim 4$ の整数が好ましく、 $2\sim 4$ の整数がより好ましい。 n' は、 $1\sim 6$ の整数が好ましく、 $2\sim 6$ の整数がより好ましく、 $2\sim 4$ の整数がより一層好ましい。

[0030] 式(3)で表されるジアミンの割合は、ジアミン成分1モルに対して1モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましく、20モル%以上であることがさらに好ましい。

[0031] ポリイミド系重合体(A)は、上記に記載のジアミン以外のその他のジアミンを含んでいてもよい。以下にその他のジアミンの例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。上記式(3)で表されるジアミンに加えて、その他のジアミンを併用する場合は、ジアミン成分に対する式(3)で表されるジアミンの使用量は、90モル%以下が好ましく、80モル%以下がより好ましい。以下にその他のジアミンの例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。上記その他のジアミンは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] p-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,4-ジメチル-m-フェニレンジアミン、1,4-ジアミノ-2,5-ジメトキシベンゼン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、4-アミノベンジルアミン、2-(4-アミノフェニル)エチルアミン、第二級アミノ基と第一級アミノ基を有する半芳香族ジアミン(好ましくは、4-(2-(メチルアミノ)エチル)アニリンである。)(ここで、半芳香族ジアミンとは、一方のアミノ基は芳香環に結合しており、も

う一方のアミノ基は芳香環に結合していないジアミンのことを指す。) 、 4- (2-アミノエチル) アニリン、 2- (6-アミノ-2-ナフチル) エチルアミン、 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、 3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、 3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、 3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、 3-トリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、 2-トリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、 3-フルオロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、 2-フルオロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、 2, 2'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、 3, 3'-ジフルオロ-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、 3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、 3, 4'-ジアミノビフェニル、 4, 4'-ジアミノビフェニル、 3, 3'-ジアミノビフェニル、 2, 2'-ジアミノビフェニル、 2, 3'-ジアミノビフェニル、 1, 5-ジアミノナフタレン、 1, 6-ジアミノナフタレン、 1, 7-ジアミノナフタレン、 2, 6-ジアミノナフタレン、 2, 7-ジアミノナフタレン; N, N'-ビス (4-アミノフェニル) -シクロブタン- (1, 2, 3, 4) -テトラカルボン酸ジイミド、 N, N'-ビス (4-アミノフェニル) -1, 3-ジメチルシクロブタン- (1, 2, 3, 4) -テトラカルボン酸ジイミド、 N, N'-ビス (2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4'-アミノ-1, 1'-ビフェニル-4-イル) -シクロブタン- (1, 2, 3, 4) -テトラカルボン酸ジイミドなどのテトラカルボン酸ジイミド構造を有するジアミン;

[0033] 1, 4-フェニレンビス (4-アミノベンゾエート) 、 1, 4-フェニレンビス (3-アミノベンゾエート) 、 1, 3-フェニレンビス (4-アミノベンゾエート) 、 1, 3-フェニレンビス (3-アミノベンゾエート) 、 ビス (4-アミノフェニル) テレフタレート、 ビス (3-アミノフェニル) テレフタレート、 ビス (4-アミノフェニル) イソフタレート、 ビス (3-ア

ミノフェニル) イソフタレート; 4, 4'-ジアミノアゾベンゼン、ジアミノトラン、4, 4'-ジアミノカルコン、又は [4-[(E)-3-[2-(2, 4'-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4-(4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾエート、若しくは [4-[(E)-3-[5-アミノ-2-[4-アミノ-2-[(E)-3-[4-[4-(4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾイル] オキシフェニル] プロパー-2-エノイル] オキシメチル] フェニル] フェニル] メトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4-(4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾエートに代表されるシンナメート構造を有する芳香族ジアミンなどの光配向性基を有するジアミン; メタクリル酸 2-(2, 4'-ジアミノフェノキシ) エチル又は 2, 4'-ジアミノ-N, N-ジアリルアニリンなどの光重合性基を末端に有するジアミン; 1-(4-(2-(2, 4'-ジアミノフェノキシ) エトキシ) フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノン、2-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノイル) フェノキシ) エチル 3, 5'-ジアミノベンゾエートなどのラジカル重合開始剤機能を有するジアミン; 4, 4'-ジアミノベンズアニリドなどのアミド結合を有するジアミン; 1, 3-ビス(4-アミノフェニル) ウレアなどのウレア結合を有するジアミン; $H_2N-Y_D-NH_2$ (Y_D は、分子内に、 $-N(D)-$ (D は、加熱によって脱離して水素原子に置き換わる保護基を表す。) を有する 2 価の有機基を表す。) などの熱脱離性基を有するジアミン;

[0034] 3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-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'-ビス(4-アミノフェノキシ) ジフェニルエーテル、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェノキシ] ベンゼン、4, 4'-スルホニルジアニリン、3, 3'-スルホニルジアニリン、ビス(4-アミノフェニル) シラン

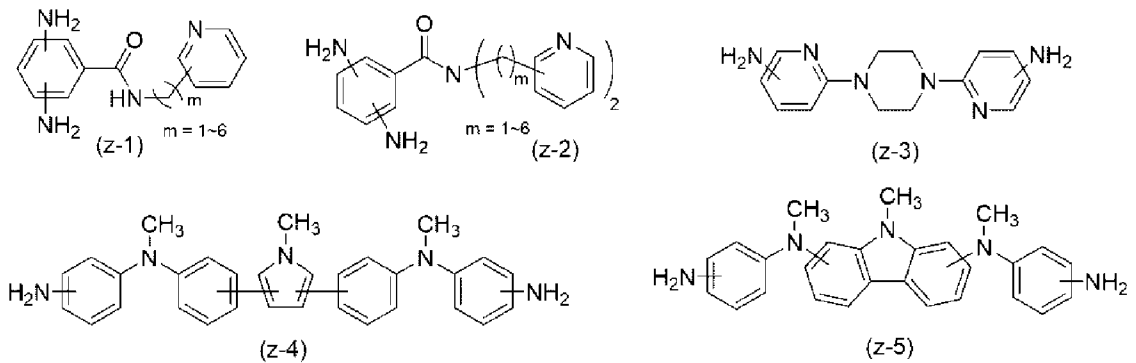
、ビス (3-アミノフェニル) シラン、ジメチル-ビス (4-アミノフェニル) シラン、ジメチル-ビス (3-アミノフェニル) シラン、4, 4'-チオジアニリン、3, 3'-チオジアニリン、1, 4-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ビス (4-アミノベンジル) ベンゼン ; 2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリジン、3, 6-ジアミノカルバゾール、N-メチル-3, 6-ジアミノカルバゾール、1, 4-ビス- (4-アミノフェニル) -ピペラジン、3, 6-ジアミノアクリジン、N-エチル-3, 6-ジアミノカルバゾール、N-フェニル-3, 6-ジアミノカルバゾール、N- [3- (1H-イミダゾール-1-イル) プロピル] -3, 5-ジアミノベンズアミド、4- [4- [(4-アミノフェノキシ) メチル] -4, 5-ジヒドロ-4-メチル-2-オキサゾリル] -ベンゼンアミン、4- [4- [(4-アミノフェノキシ) メチル] -4, 5-ジヒドロ-2-オキサゾリル] -ベンゼンアミン、1, 4-ビス (p-アミノベンジル) ピペラジン、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-アミノフェノキシカルボニル) -1- (4-アミノフェニル) ピペリジン、2, 5-ビス (4-アミノフェニル) ピロール、4, 4'- (1-メチル-1H-ピロール-2, 5-ジイル) ビス [ベンゼンアミン]、1, 4-ビス- (4-アミノフェニル) -ピペラジン、2-N- (4-アミノフェニル) ピリジン-2, 5-ジアミン、2-N- (5-アミノピリジン-2-イル) ピリジン-2, 5-ジアミン、2- (4-アミノフェニル) -5-アミノベンズイミダゾール、2- (4-アミノフェニル) -6-アミノベンズイミダゾール、5- (1H-ベンズイミダゾール-2-イル) ベンゼン-1, 3-ジアミン、若しくは下記式 (z-1) ~式 (z-5) で表されるジアミンなどの複素環含有ジアミン、又は、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル-N-メチルアミン、N, N'-ビス (4-アミノフェニル) -ベンジジン、N, N'-ビス (4-アミノフェニル

) -N, N' -ジメチルベンジジン、若しくは、N, N' -ビス(4-アミノフェニル) -N, N' -ジメチル-1, 4-ベンゼンジアミンなどのジフェニルアミン構造を有するジアミンに代表される、窒素原子を含む複素環、第二級又は第三級のアミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の窒素原子含有構造(但し、-N(D)- (Dは加熱によって脱離し水素原子に置き換わる保護基を表す。)に由来するアミノ基を除く。)を有するジアミン ;

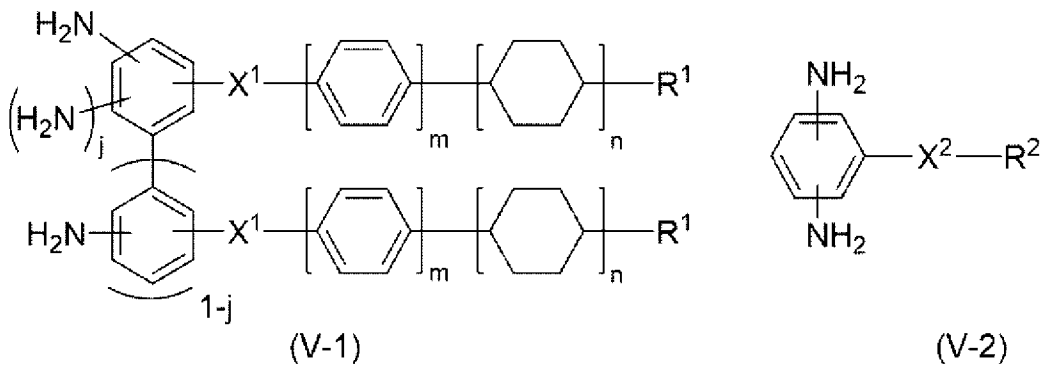
[0035] 2, 4-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノベンジルアルコール、2, 4-ジアミノベンジルアルコール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル ; 2, 4-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 4'-ジアミノビフェニル-3-カルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3-カルボン酸、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エタン-3-カルボン酸、4, 4'-ジアミノビフェニル-3, 3'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、3, 3'-ジアミノビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、3, 3'-ジアミノビフェニル-2, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3, 3'-ジカルボン酸、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エタン-3, 3'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸などのカルボキシ基を有するジアミン ; 1-(4-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチル-1H-インダノン-5-アミン、1-(4-アミノフェニル)-2, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-1H-インデン-6-アミン ; コレスタニルオキシ-3, 5-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-3, 5-ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル、3, 5-ジアミノ安息香酸コレステニル、3, 5-ジアミノ安息香酸ラノスタニル及び3, 6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタンなどのステロイド骨格を有するジアミン ; 下記式(V-1) ~

(V-2) で表されるジアミン；1, 3-ビス(3-アミノプロピル) - テトラメチルジシロキサンなどのシロキサン結合を有するジアミン；メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの非環式脂肪族ジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂環式ジアミン、WO2018/117239号に記載の式(Y-1) ~ (Y-167) のいずれかで表される基に2つのアミノ基が結合したジアミンなど。

[化10]



[化11]



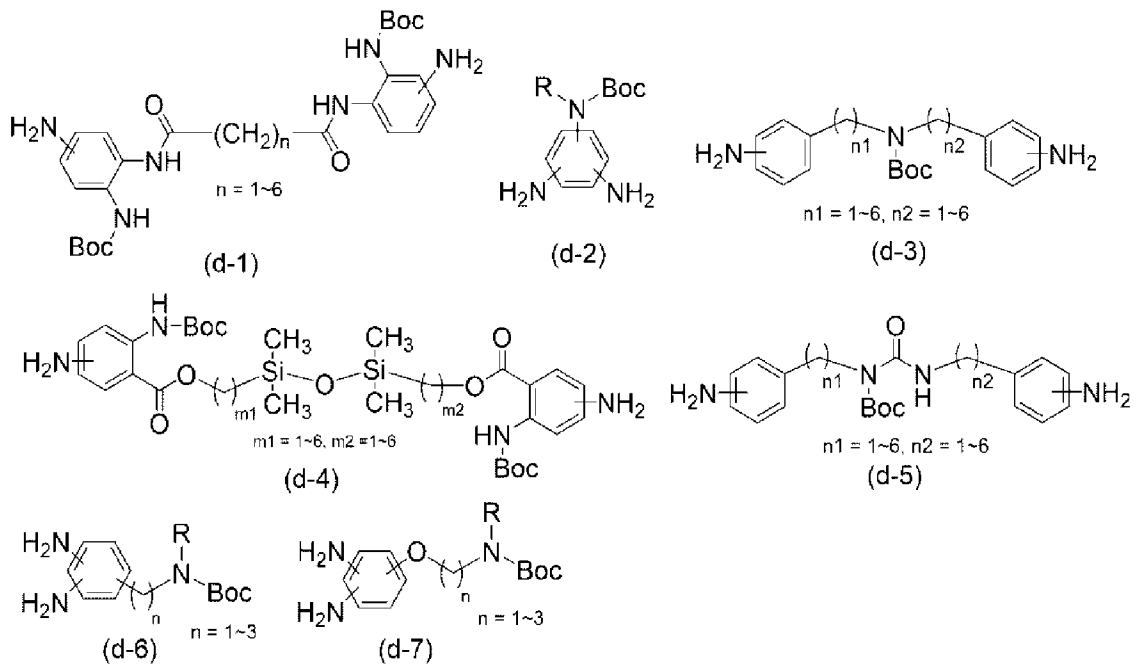
(式(V-1)中、 m 、及び n はそれぞれ0~3の整数(但し、 $1 \leq m+n \leq 4$ を満たす。)であり、 j は0又は1の整数であり、 X^1 は、 $-(CH_2)_a-$ (a は1~15の整数である。)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-N(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ を表す。 R^1 は、フッ素原子、炭素数1~10のフ

ッ素原子含有アルキル基、炭素数 1～10 のフッ素原子含有アルコキシ基、炭素数 3～10 のアルキル基、炭素数 3～10 のアルコキシ基、又は炭素数 3～10 のアルコキシアルキル基を表す。式 (V-2) 中、 X^2 は $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ を表し、 R^2 は、炭素数 3～30 のアルキル基、炭素数 3～20 のフッ素原子含有アルキル基を表す。 m 、 n 、 X^1 、及び R^1 が 2 つ存在する場合、それぞれ独立して、上記定義を有する。)

[0036] なお、上記したその他のジアミンが有する $-N(D)-$ における D は、ベンジルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、Boc などに代表されるカルバメート系の有機基が好ましく、熱による脱離の効率が良く、比較的低い温度で脱離し、脱離した際に無害な気体として排出されるという観点では、Boc が特に好ましい。

[0037] 上記その他のジアミンとして例示した熱脱離性基を有するジアミンの好ましい例として、下記式 (d-1)～(d-7) から選ばれるジアミンが挙げられる。

[化12]



(式 (d-2)、(d-6)、及び (d-7) 中、R は水素原子又は B o c を表す。)

[0038] ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミン成分として、上記熱脱離性基を有するジアミンを用いる場合、本発明の効果を好適に得る観点から、好ましくは、ジアミン成分 1 モルに対して 5 ~ 40 モル%であることが好ましく、5 ~ 35 モル%であることがより好ましく、5 ~ 30 モル%であることがさらに好ましい。

[0039] 上記重合体 (A) は、残留 DC 由来の残像を低減する、又は電気特性を高める観点から、上記窒素原子含有構造を有するジアミン、及び第二級アミノ基と第一級アミノ基を有する半芳香族ジアミンからなる群から選ばれるジアミンを含有するジアミン成分を用いて得られるポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合体 (以下、ポリイミド系重合体 (Q) ともいう。) を含有してもよい。

上記ポリイミド系重合体 (Q) を得るためのテトラカルボン酸誘導体成分として、例えば、上記したテトラカルボン酸二無水物系化合物を含むテトラカルボン酸誘導体成分が挙げられる。中でも上記式 (2) で表されるテトラカルボン酸二無水物若しくはその誘導体が好ましい。上記式 (2) で表されるテトラカルボン酸二無水物若しくはその誘導体の使用量は、ジアミン成分と反応させる全テトラカルボン酸誘導体成分 1 モルに対して、10 モル%以上が好ましく、20 モル%以上がより好ましい。

上記ポリイミド系重合体 (Q) を得るためのジアミン成分として、上記窒素原子含有構造を有するジアミン、及び第二級アミノ基と第一級アミノ基を有する半芳香族ジアミンからなる群から選ばれるジアミンの使用量は、重合体 (Q) を得るためのジアミン成分の全量に対して、5 ~ 100 モル%が好ましく、10 ~ 95 モル%がより好ましく、20 ~ 80 モル%が更に好ましい。

上記ポリイミド系重合体 (Q) を得るためのジアミン成分として、上記窒素原子含有構造を有するジアミン、及び第二級アミノ基と第一級アミノ基を

有する半芳香族ジアミン以外のジアミンをさらに含有してもよく、該ジアミンの好ましい具体例として、分子内にウレア結合、アミド結合、カルボキシ基及びヒドロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有するジアミン（以下、ジアミン（c）ともいう。）が挙げられる。ジアミン（c）の使用量は、重合体（Q）を得るためのジアミン成分の全量に対して、1～95モル%が好ましく、5～90モル%がより好ましく、20～80モル%が更に好ましい。

[0040] 本発明の液晶配向剤に含有される（A）成分は、上記ポリイミド系重合体（Q）と、上記窒素原子含有構造を有するジアミン及び第二級アミノ基と第一級アミノ基を有する半芳香族ジアミンを含有しないジアミン成分を用いて得られるポリイミド前駆体及び該ポリイミド前駆体のイミド化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体（以下、ポリイミド系重合体（H）ともいう。）との混合物であってもよい。上記ポリイミド系重合体（H）を得るためのジアミン成分として、上記式（3）で表されるジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1, 3-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'-ビス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル、及び1, 4-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ〕ベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種のジアミンを含有してもよい。ポリイミド系重合体（Q）とポリイミド系重合体（H）の含有割合は、〔ポリイミド系重合体（Q）〕／〔ポリイミド系重合体（H）〕の質量比で、10／90～90／10であることが好ましく、20／80～80／20であることがより好ましく、30／70～70／30であることがさらに好ましい。

[0041] 本発明の液晶配向剤に含有される（A）成分は、重合体（A）以外のその他の重合体を含有してもよい。その他の重合体の具体例としては、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリオルガノシロキサン

、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ（スチレン-マレイン酸無水物）共重合体、ポリ（イソブチレン-マレイン酸無水物）共重合体、ポリ（ビニルエーテル-マレイン酸無水物）共重合体、ポリ（スチレン-フェニルマレイミド）誘導体、及びポリ（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる重合体などが挙げられる。ポリ（スチレン-マレイン酸無水物）共重合体の具体例としては、SMA1000、SMA2000、SMA3000（Cray Valley社製）、GSM301（岐阜セラック製造所社製）などが挙げられ、ポリ（イソブチレン-マレイン酸無水物）共重合体の具体例としては、イソバン-600（クラレ社製）が挙げられ、ポリ（ビニルエーテル-マレイン酸無水物）共重合体の具体例としては、Gantrez AN-139（メチルビニルエーテル無水マレイン酸樹脂、アシュランド社製）が挙げられる。

その他の重合体は、一種を単独で使用してもよく、また二種以上を組み合わせ使用してもよい。その他の重合体の含有割合は、液晶配向剤中に含まれる（A）成分100質量部に対して、0.1～90質量部がより好ましく、1～90質量部が更に好ましい。

[0042] <ポリイミド前駆体の製造方法>

ポリイミド前駆体の一つであるポリアミック酸は、以下の方法により製造できる。具体的には、テトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸誘導体成分と上記ジアミン成分とを有機溶媒の存在下で、好ましくは-20～150℃、より好ましくは0～50℃において、好ましくは30分～24時間、より好ましくは1時間～12時間反応（重縮合反応）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の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが挙げられる。また、重合体の溶媒溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペ

ンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、又はプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、又はジエチレングリコールモノエチルエーテルを用いることができる。これらは2種以上を混合して用いてもよい。

[0043] 反応は任意の濃度で行うことができるが、好ましくは1~50質量%、より好ましくは5~30質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、溶媒を追加することもできる。反応においては、ジアミン成分の合計モル数とテトラカルボン酸誘導体成分の合計モル数の比は0.8~1.2であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1.0に近いほど生成するポリアミック酸の分子量は大きくなる。

[0044] 上記反応で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、ポリアミック酸を析出させて回収することができる。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。

[0045] 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、(1)上記ポリアミック酸をエステル化する方法、(2)テトラカルボン酸ジエステルジクロリドを含むテトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分との反応による方法、(3)テトラカルボン酸ジエステルを含むテトラカルボン酸誘導体成分とジアミンとを重縮合させる方法、等の既知の方法による製造できる。

[0046] 上記ポリアミック酸、ポリアミック酸エステルは、それを製造するに際して、上記の如きテトラカルボン酸誘導体成分及びジアミン成分とともに、適当な末端封止剤を用いて得られる末端修飾型の重合体であってもよい。

末端封止剤としては、例えば無水酢酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無

水物、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、3-(3-トリメトキシシリル)プロピル)-3, 4-ジヒドロフラン-2, 5-ジオン、4, 5, 6, 7-テトラフルオロイソベンゾフラン-1, 3-ジオン、4-エチニルフタル酸無水物などの酸一無水物；二炭酸ジ-tert-ブチル、二炭酸ジアリルなどの二炭酸ジエステル化合物；アクリロイルクロリド、メタクリロイルクロリド、ニコチン酸クロリドなどのクロロカルボニル化合物；アニリン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミンなどのモノアミン化合物；エチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート及び2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどの不飽和結合を有するイソシアネートなどのモノイソシアネート化合物；エチルイソチオシアネート、アリルイソチオシアネートなどのイソチオシアネート化合物等が挙げられる。

末端封止剤の使用割合は、使用するジアミン成分の計100モル部に対して、40モル部以下とすることが好ましく、30モル部以下とすることがより好ましい。また、末端封止剤の使用割合は、使用するジアミン成分の計100モル部に対して、0.01モル部以上とすることが好ましく、0.1モル部以上とすることがより好ましい。

[0047] <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、上記のポリイミド前駆体を既知の方法によりイミド化することにより製造できる。

ポリイミドにおいては、ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルが有する官能基の閉環率（イミド化率ともいう）は必ずしも100%である必要はなく、用途や目的に応じて任意に調整することができる。本発明の重合体

(A)におけるポリイミドのイミド化率は、表示不良の発生率を低くする観点から20～100%が好ましく、50～99%がより好ましく、60～99%が更に好ましい。

[0048] 上記ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルをイミド化してポリイミドを得る方法としては、上記ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルの溶液をそのまま加熱する熱イミド化、又は上記ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルの溶液に触媒（例：ピリジンなどの塩基性触媒、無水酢酸などの酸無水物）を添加する触媒イミド化が挙げられる。

[0049] <重合体の溶液粘度・分子量>

本発明に用い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10～15質量%の溶液としたときに、例えば10～1000 mPa・sの溶液粘度を持つものが作業性の観点から好ましいが、特に限定されない。なお、上記重合体の溶液粘度（mPa・s）は、当該重合体の良溶媒（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10～15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。

[0050] 上記ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドのゲルパーミアクションクロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは1,000～500,000であり、より好ましくは2,000～500,000である。また、Mwと、GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量（Mn）との比で表される分子量分布（Mw/Mn）は、好ましくは1.5以下であり、より好ましくは1.0以下である。このような分子量範囲にあることで、液晶表示素子の良好な液晶配向性を確保することができる。

[0051] <<<化合物（B）>>>

本発明の液晶配向剤は、上記式（1）で表される化合物（B）を含む。化合物（B）は1種類でも、2種類以上を用いてもよい。なお、本発明の液晶配向剤と独立して、化合物（B）それ自体も本発明の対象である。

[0052] 上記式(1)における L_1 の炭素数1~10の2価の有機基としては、例えば炭素数1~10の2価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素-炭素間にヘテロ原子を有する基を含む2価のヘテロ原子含有基、上記2価の炭化水素基及び2価のヘテロ原子含有基が有する一部又は全部の水素原子を置換基で置換した2価の有機基等が挙げられる。

該置換基としては、例えばハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基等のアルコキシカルボニルオキシ基；シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等が挙げられるが、なかでもハロゲン原子が、本発明の効果を好適に得られる点で好ましい。

ヘテロ原子を有する基としては、例えば、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、リン原子及びイオウ原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する基等が挙げられ、 $-O-$ 、 $-NR-$ （Rは、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す。）、 $-CO-$ 、 $-S-$ 及びこれらを組み合わせた基等が挙げられる。なかでも、 $-O-$ が好ましい。

2価の炭化水素基の具体例としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のアルカン；エチレン、プロペン、ブテン、ペンテン等のアルケン；エチン、プロピン、ブチン、ペンチン等のアルキン等の炭素数1~10の鎖状炭化水素、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロアルケン等の炭素数3~10の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン等のアレーン等の炭素数6~10の芳香族炭化水素等の炭化水素から、2個の水素原子を除いた2価の炭化水素基等が挙げられる。

[0053] 上記式(1)における L_1 としては、炭素数1~10の2価の炭化水素基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10の2価の鎖状炭化水素、又は炭素

数6～10の芳香族炭化水素から2個の水素原子を除いた2価の炭化水素基が好ましい。

炭素数1～10の2価の鎖状炭化水素は、好ましくは炭素数2～10の2価の鎖状炭化水素、より好ましくは炭素数2～8の2価の鎖状炭化水素が好ましい。

[0054] 上記式(1)において、Eは、有機ジオールから2つのヒドロキシ基中に含まれる水素原子を除いた2価の有機基であって、上記有機ジオールは上記式(E G)で表される2価の有機基を含む。上記式(E G)で表される2価の有機基を含む有機ジオールは、上記式(E G)を分子内に含む限り特に限定されないが、上記式(E G)の両端に水素原子が結合したジオール；上記式(E G)の両端に水素原子が結合したジオールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルジオール；上記式(E G)の両端に水素原子が結合したジオール由来の骨格とカーボネート骨格を有するポリカーボネートジオール；上記式(E G)の両端に水素原子が結合したジオールと γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類を開環付加反応させて得られるポリラクトンジオール等が挙げられる。本発明の効果を好適に得る観点から、より好ましいのは、上記式(E G)の両端に水素原子が結合したジオールである。

上記式(E G)の両端に水素原子が結合したジオールにおいて、nの上限値は、そのジオールの重量平均分子量の上限が5,000となるように設定されることが好ましく、ジオールの重量平均分子量の上限が4,000となるように設定されることがより好ましく、ジオールの重量平均分子量の上限が3,000となるように設定されることが更に好ましい。液晶配向性を高める観点から、nの上限値は、40が好ましく、30がより好ましく、20が特に好ましい。

[0055] 上記式(E G)で表される2価の有機基を含むジオールの具体例としては、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、三洋化成工業社製の商品名PEG-300、PEG-400、

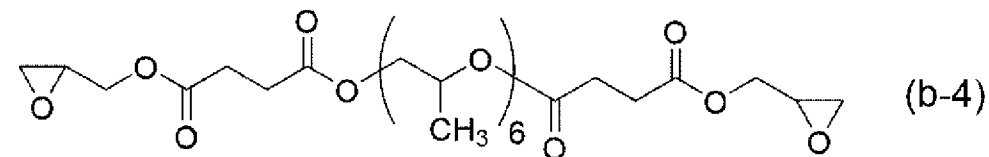
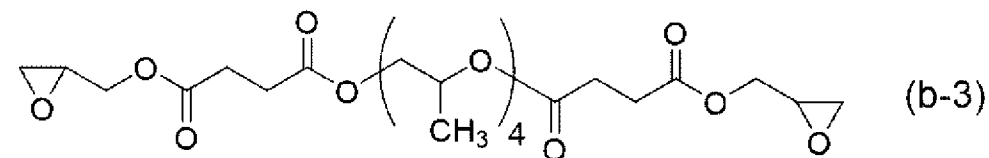
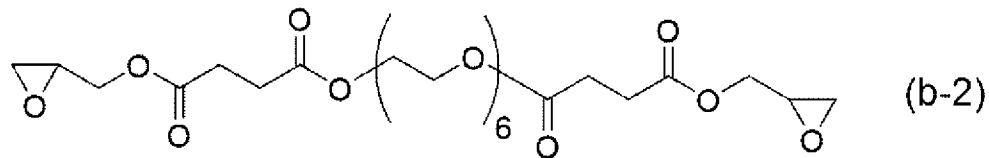
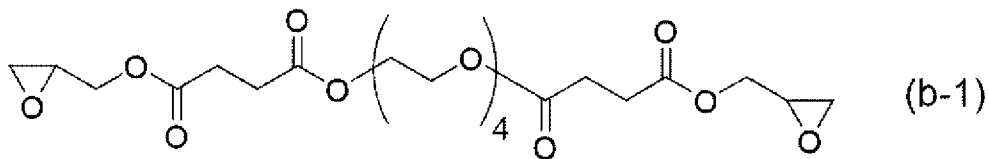
PEG-600、PEG-1000、PEG-1500、PEG-2000、PEG-4000N、PEG-4000S、PEG-6000E、PEG-6000P、PEG-10000、PEG-13000、PEG-20000; Merck社製の製品名PEG300、PEG1000、PEG2000、PEG4000、PEG6000、PEG8000、PEG10000、PEG12000、PEG20000、PEG35000; SIGMA-ALDRICH社製の製品番号P2139、P3265、P3515、81210、81240、81260、81285、81310、181986、181994、182001、182028、189456、202304、202312、202320、202339、202398、202421、202436、202444、202452、295906、309028、372773、372781、373001、412325、435406、435422、435457、637726; 中日合成化学社製の商品名SINOPOL PEG600、SINOPOL PEG1000、SINOPOL PEG1500、SINOPOL PEG4000; ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製の商品名PEG#300、PEG#400、PEG#600、PEG#1000、PEG#1500、PEG#1540、PEG#4000、PEG#6000M、東京化成工業社の製品名Polyethylene Glycol 400、Polyethylene Glycol 600として市販されているものが挙げられる。上記式(EG)の両端に水素原子が結合したジオールの好ましい具体例として、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、三洋化成工業社製の商品名PEG-300、PEG-400、PEG-600、PEG-1000、Merck社製の製品名PEG300、PEG1000、中日合成化学社製の商品名SINOPOL PEG600、SINOPOL PEG1000、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製の商品名PEG#300、PEG#400、PEG#600、PEG#1000、東京化成工業社の製品名Polyethylene Glycol 400、Pol

ethylene Glycol 600、に代表されるポリエチレングリコール、又は、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ヘキサプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（より好ましくは、平均分子量が400～5,000のポリプロピレングリコールである。）、平均分子量500～5000のエチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるコポリマー、等が挙げられる。上記ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールは、エチレンオキシドやプロピレンオキシドをアニオン開環重合反応して得られたものを用いてもよい。該アニオン開環重合反応は、水、エチレングリコール、又はプロピレングリコールなどと触媒量の塩基（例：水酸化カリウム）を用いて行うことができる。

なお、上記（EG）で表される2価の有機基を含むジオールにおいて例示されるグリコールの平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレンを基準として得られる重量平均分子量である。

[0056] 上記式（1）で表される化合物である化合物（B）としては、下記式（b-1）～（b-4）のいずれかで表される化合物がより好ましい。

[化13]



[0057] 本発明の液晶配向剤に含有される上記化合物（B）の含有量は、（A）成

分100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましく、より好ましくは0.1～20質量部、さらに好ましくは1～10質量部である。

[0058] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、液晶配向膜を作製するために用いられるものであり、均一な薄膜を形成させるという観点から、塗布液の形態をとる。本発明の液晶配向剤においても上記した重合体成分と、溶媒とを含有する塗布液であることが好ましい。

本発明の液晶配向剤に含有される重合体成分の含有量（濃度）は、形成させようとする塗膜の厚みの設定によっても適宜変更できるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から、液晶配向剤の全体量に対して、1質量%以上が好ましく、溶液の保存安定性の点からは10質量%以下が好ましい。

液晶配向剤中の重合体（A）の含有割合は、本開示の効果を好適に得る観点から、液晶配向剤に含まれる重合体の合計100質量部に対して、好ましくは10質量部以上であり、より好ましくは20質量部以上であり、更に好ましくは50質量部以上である。液晶配向剤がその他の重合体を含む場合の重合体（A）の含有割合は、液晶配向剤中に含まれる重合体成分100質量部に対して、10～90質量部が好ましく、20～80質量部がより好ましい。

[0059] 液晶配向剤に含有される溶媒は、重合体成分が均一に溶解するものであれば特に限定されない。その具体例としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルラクタアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3-メトキシー-N，N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシー-N，N-ジメチルプロパンアミド、N-(n-プロピル)-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-(n-ブチル)-2-ピロリドン、

N-(tert-ブチル)-2-ピロリドン、N-(n-ペンチル)-2-ピロリドン、N-(3-メトキシプロピル)-2-ピロリドン、N-(2-エトキシエチル)-2-ピロリドン、N-(4-メトキシブチル)-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン（これらを総称して「良溶媒」ともいう）などを挙げられる。なかでも、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド又はγ-ブチロラクトンが好ましい。良溶媒の含有量は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の20~99質量%であることが好ましく、20~90質量%がより好ましく、特に好ましいのは、30~80質量%である。

[0060] また、液晶配向剤に含有される溶媒は、上記溶媒に加えて液晶配向剤を塗布する際の塗布性や塗膜の表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒ともいう。）を併用した混合溶媒の使用が好ましい。併用する貧溶媒の具体例を下記するが、これらに限定されない。

[0061] 例えば、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソブチルカルビノール（2,6-ジメチル-4-ヘプタノール）、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、3-エトキシブチルアセタート、1-メチルペンチルアセタート、2-エチルブチルアセタート、2-エチルヘキシルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、1-(2-ブトキシエトキシ)-2-プロパノール、2-(2-ブトキシエトキシ)-1-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル

アセタート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセタート、ジエチレングリコールジアセタート、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、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、乳酸n-ブチル、乳酸イソアミル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジイソブチルケトン(2,6-ジメチル-4-ヘプタノン)などを挙げるができる。貧溶媒の含有量は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の1~80質量%が好ましく、10~80質量%がより好ましく、20~70質量%が特に好ましい。貧溶媒の種類及び含有量は、液晶配向剤の塗布装置、塗布条件、塗布環境などに応じて適宜選択される。

[0062] なかでも、ジイソブチルカルビノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、又はジイソブチルケトンが好ましい。

[0063] 良溶媒と貧溶媒との好ましい溶媒の組み合わせとしては、N-メチル-2-ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとエチレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N-エチル-2-ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンと4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンとジエチレングリコールジ

エチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンと4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンとエチレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンと4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンとジイソブチルケトン、N-メチル-2-ピロリドンと γ -ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジイソブチルケトン、N-メチル-2-ピロリドンと γ -ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジイソプロピルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジプロピレングリコールモノメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンと3-エトキシプロピオン酸エチルとプロピレングリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジエチレングリコールモノエチルエーテル、 γ -ブチロラクトンとジプロピレングリコールモノメチルエーテルとジプロピレングリコールジメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンと γ -ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジイソブチルカルビノール、N-メチル-2-ピロリドンと γ -ブチロラクトンとジプロピレングリコールジメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテルとジプロピレングリコールジメチルエーテルなどを挙げることができる。

[0064] 本発明の液晶配向剤は、重合体成分及び溶媒以外の成分（以下、添加剤成分ともいう。）を追加的に含有してもよい。このような添加剤成分としては、液晶配向膜の強度を高めるための化合物（以下、架橋性化合物ともいう。）、液晶配向膜と基板との密着性や液晶配向膜とシール剤との密着性を高めるための密着助剤、液晶配向膜の誘電率や電気抵抗を調整するための誘電体や導電物質などが挙げられる。

[0065] 上記架橋性化合物としては、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、オキサゾリン構造、シクロカーボネート基、ブロックイソシアネート基、ヒドロキシ基及びアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する架橋性化合物（c-1）、並びに重合性不飽和基を有する架橋性化合物（c-2

) からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋性化合物、が挙げられる。

上記架橋性化合物 (c-1)、(c-2) の好ましい具体例としては、以下の化合物が挙げられる。エポキシ基を有する化合物として、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサンジオール、エピコート828 (三菱ケミカル社製) などのビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピコート807 (三菱ケミカル社製) などのビスフェノールF型エポキシ樹脂、YX-8000 (三菱ケミカル社製) などの水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、YX6954BH30 (三菱ケミカル社製) などのビフェニル骨格含有エポキシ樹脂、EPPN-201 (日本化薬社製) などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂、EOCN-102S (日本化薬社製) などの(o, m, p-)クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラキス(グリシジルオキシメチル)メタン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス[4-(N, N-ジグリシジル-4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、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などの第三級窒素原子が芳香族炭素原子と結合する化合物; N, N, N', N'-テトラグリシジル-1, 2-ジアミノシクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-1, 3-ジアミノシクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(N, N-ジグリシジル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(N, N-ジグリシジル-2-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(N, N-ジグリシジル-3

ーメチルー4ーアミノシクロヘキシル)メタン、1,3ービス(N,Nージグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、1,4ービス(N,Nージグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、1,3ービス(N,Nージグリシジルアミノメチル)ベンゼン、1,4ービス(N,Nージグリシジルアミノメチル)ベンゼン、1,3,5ートリス(N,Nージグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、1,3,5ートリス(N,Nージグリシジルアミノメチル)ベンゼンなどの第三級窒素原子が脂肪族炭素原子と結合する化合物、TEPIC(日産化学社製)などのトリグリシジルイソシアヌレートなどのイソシアヌレート化合物、日本特開平10ー338880号公報の段落[0037]に記載の化合物や、WO2017/170483号に記載の化合物等；

オキセタニル基を有する化合物として、1,4ービス{[(3ーエチルー3ーオキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン(アロンオキセタンOXTー121(XDO))、ジ[2ー(3ーオキセタニル)ブチル]エーテル(アロンオキセタンOXTー221(DOX))、1,4ービス[(3ーエチルオキセタンー3ーイル)メトキシ]ベンゼン(HQOX)、1,3ービス[(3ーエチルオキセタンー3ーイル)メトキシ]ベンゼン(RSOX)、1,2ービス[(3ーエチルオキセタンー3ーイル)メトキシ]ベンゼン(CTOX)、WO2011/132751号公報の段落[0170]~[0175]に記載の2個以上のオキセタニル基を有する化合物等；

オキサゾリン構造を有する化合物として、2,2'ービス(2ーオキサゾリン)、2,2'ービス(4ーメチルー2ーオキサゾリン)等の化合物、エポクロス(商品名、株式会社日本触媒製)のようなオキサゾリン基を有するポリマーやオリゴマー、日本特開2007ー286597号公報の段落[0115]に記載の化合物等；

シクロカーボネート基を有する化合物として、N,N,N',N'ーテトラ[(2ーオキソー1,3ージオキサランー4ーイル)メチル]ー4,4'ージアミノジフェニルメタン、N,N',N'ージ[(2ーオキソー1,3ージ

オキソラン-4-イル)メチル]-1, 3-フェニレンジアミンや、WO 2011/155577号公報の段落[0025]~[0030]、[0032]に記載の化合物等；

ブロックイソシアネート基を有する化合物として、コロネートAPステールM、コロネート2503、2515、2507、2513、2555、ミリオネートMS-50(以上、東ソー社製)、タケネートB-830、B-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N、B-874N、B-882N(以上、三井化学社製)、日本特開2014-224978号公報の段落[0046]~[0047]に記載の2個以上の保護イソシアネート基を有する化合物、WO 2015/141598号の段落[0119]~[0120]に記載の3個以上の保護イソシアネート基を有する化合物等；

ヒドロキシ基及び/又はアルコキシ基を有する化合物として、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)アジポアミド、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、WO 2015/072554号や、日本特開2016-118753号公報の段落[0058]に記載の化合物、日本特開2016-200798号公報に記載の化合物、WO 2010/074269号に記載の化合物等；

重合性不飽和基を有する架橋性化合物として、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート(1, 2-, 1, 3-体混合物)、グリセリントリス(メタ)アクリレート、グリセロール1, 3-ジグリセロラートジ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールトリ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエチレングリコールモノ(メタ)アクリレー

ト、ヘキサエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等。

[0066] 上記化合物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。例えば、WO2015/060357号の53頁[0105]～55頁[0116]に開示されている上記以外の成分などが挙げられる。また、架橋性化合物は、2種類以上組み合わせてもよい。

[0067] 架橋性化合物を使用する場合は、液晶配向剤における、架橋性化合物の含有量は、液晶配向剤に含まれる重合体成分100質量部に対して、0.5～20質量部であることが好ましく、より好ましくは1～15質量部である。

[0068] 上記密着助剤としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-3-トリエトキシシリルプロピルトリエチレンテトラミン、N-3-トリメトキシシリルプロピルトリエチレンテトラミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、

3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。

密着助剤を使用する場合は、液晶配向剤における密着助剤の含有量は、液晶配向剤に含まれる重合体成分100質量部に対して0.1~30質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~20質量部である。

誘電体または導電物質としては、例えば3-ピコリルアミンなどの窒素含有芳香族複素環を有するモノアミンなどが挙げられる。

誘電体または導電物質を使用する場合は、液晶配向剤における誘電体または導電物質の含有量は、液晶配向剤に含まれる重合体成分100質量部に対して0.1~30質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~20質量部である。

[0069] (液晶配向膜)

本発明の液晶配向膜は、上記本発明の液晶配向剤を用いて形成される。本発明の液晶配向膜は、水平配向型若しくは垂直配向型の液晶配向膜に用いることができる。垂直配向型の液晶配向膜として、中でも、VA方式、PSA (Polymer Sustained Alignment) 方式、又はSC-PVA (Surface-Controlled Patterned Vertical Alignment) 方式等の垂直配向型の液晶表示素子に用いる液晶配向膜が好ましい。水平配向型の液晶配向膜として、中でも、TN方式、IPS方式、又はFFS方式等の液晶表示素子に用いる液晶配向膜が好ましい。また、本発明の液晶配向剤は、位相差フィルム用の液晶配向膜、走査アンテナや液晶アレイアンテナ用の液晶配向膜又は透過散乱型

の液晶調光素子用の液晶配向膜、或いはこれら以外の用途、例えばカラーフィルタの保護膜、フレキシブルディスプレイのゲート絶縁膜、基板材料にも用いることができる。

[0070] 本発明の液晶配向膜の製造方法は、例えば、上記の液晶配向剤を基板に塗布し、焼成し、得られる膜に偏光された放射線を照射することを含む。

本発明の液晶配向膜の製造方法の好ましい態様としては、例えば、上記の液晶配向剤を基板に塗布する工程（工程（１））、塗布した液晶配向剤を焼成する工程（工程（２））、場合により、工程（２）で得られた膜に配向処理する工程（工程（３））を含む液晶配向膜の製造方法が挙げられる。

[0071] <工程（１）>

本発明に用いられる液晶配向剤を塗布す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、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を用いることもできる。その際、液晶を駆動させるためのITO（Indium Tin Oxide）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。

[0072] 液晶配向剤を基板に塗布し、成膜する方法としては、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット法、又はスプレー法等が挙げられる。なかでも、インクジェット法による塗布、成膜法が好適に使用できる。

[0073] <工程（２）>

工程（２）は、基板上に塗布した液晶配向剤を焼成し、膜を形成する工程である。液晶配向剤を基板上に塗布した後、ホットプレート、熱循環型オーブン又はIR（赤外線）型オーブンなどの加熱手段により、溶媒を蒸発させたり、重合体中のアミック酸又はアミック酸エステルの熱イミド化を行ったりすることができる。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、複数回行ってよい。液晶配向剤の溶媒を蒸発させる温度は、加熱手段の温度として、例えば40～180℃で行うことができるが、プロセスを短縮する観点で、40～150℃で行ってもよい。焼成時間としては特に限定されないが、例えば1～10分であり、好ましくは1～5分である。溶媒を蒸発させる工程に加えて、重合体中のアミック酸又はアミック酸エステルの熱イミド化の工程を行う場合には、上記溶媒を蒸発させる工程の後、加熱手段の温度として、例えば150～300℃、好ましくは150～250℃の温度範囲で更に焼成する工程ができる。熱イミド化の工程における焼成時間としては特に限定されないが、例えば5～40分であり、好ましくは5～30分である。

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

[0074] <工程(3)>

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

[0075] 上記放射線の照射量は、1～10,000mJ/cm²が好ましく、100～5,000mJ/cm²がより好ましい。また、放射線を照射する場合、液晶配向性を改善するために、上記膜状物を有する基板を、50～250℃で

加熱しながら照射してもよい。このようにして作製した上記液晶配向膜は、液晶分子を一定の方向に安定して配向させることができる。

更に、上記の方法で、偏光された放射線を照射した液晶配向膜に、溶媒を用いて、これらと接触処理するか、放射線を照射した液晶配向膜を加熱処理することもできる。

[0076] 上記接触処理に使用する溶媒としては、放射線の照射によって膜状物から生成した分解物を溶解する溶媒であれば、特に限定されるものではない。具体例としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、ブチルセロソルブ、乳酸エチル、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル等が挙げられる。なかでも、汎用性や溶媒の安全性の点から、水、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール又は乳酸エチルが好ましい。より好ましいのは、水、1-メトキシ-2-プロパノール又は乳酸エチルである。溶媒は、1種類でも、2種類以上組み合わせてもよい。

[0077] 上記の接触処理としては、浸漬処理や噴霧処理（スプレー処理ともいう）が挙げられる。これらの処理における処理時間は、放射線の照射によって膜状物から生成した分解物を効率的に溶解させる点から、10秒～1時間であることが好ましい。なかでも、1～30分間浸漬処理をすることがより好ましい。また、上記接触処理時の溶媒は、常温でも加温しても良いが、好ましくは、10～80℃であり、20～50℃がより好ましい。加えて、分解物の溶解性の点から、必要に応じて、超音波処理等を行っても良い。

[0078] 上記接触処理の後に、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン等の低沸点溶媒によるすすぎ（リンスともいう）や焼成を行うことが好ましい。その際、リンスと焼成のどちらか一方を行っても、又は、両方を行っても良い。焼成の温度は、150～300℃であることが好ましく、180～250℃がより好ましく、更に好ましいのは

、200～230℃である。また、焼成の時間は、10秒～30分が好ましく、1～10分がより好ましい。

上記の放射線を照射した塗膜に対する加熱処理は、50～300℃で1～30分とすることが好ましく、120～250℃で1～30分とすることがより好ましい。

[0079] (液晶表示素子)

本発明の液晶表示素子は、本発明の液晶配向膜を有する。

本発明の液晶配向膜は、高い液晶配向性が得られる観点から、IPS方式やFFS方式などの横電界方式の液晶表示素子の液晶配向膜として好適であり、特に、FFS方式の液晶表示素子の液晶配向膜として有用である。

液晶表示素子は、本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜付きの基板を得た後、既知の方法で液晶セルを作製し、該液晶セル内に液晶を配することにより、製造することができる。具体的には以下の2つの方法が挙げられる。

[0080] 第一の方法は、先ず、それぞれの液晶配向膜が対向するように間隙（セルギャップ）を介して2枚の基板を対向配置する。次いで、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶組成物を注入充填して膜面に接触した後、注入孔を封止する。

[0081] 第二の方法は、ODF（One Drop Fill）方式と呼ばれる手法である。液晶配向膜を形成した2枚の基板のうち一方の基板上の所定の場所に、例えば紫外光硬化性のシール剤を塗布し、更に液晶配向膜面上の所定の数箇所に液晶組成物を滴下する。その後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせて液晶組成物を基板の全面に押し広げて膜面に接触させる。次いで、基板の全面に紫外光を照射してシール剤を硬化する。

[0082] 第一の方法及び第二の方法のいずれの方法による場合でも、更に、用いた液晶組成物が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、液晶充填時の流動配向を除去することが望ましい。

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

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

[0083] 液晶組成物は、特に制限はなく、少なくとも一種の液晶化合物（液晶分子）を含む組成物であって、誘電率異方性が正の液晶組成物（ポジ型液晶組成物、ポジ型液晶ともいう。）や誘電率異方性が負の液晶組成物（ネガ型液晶組成物、ネガ型液晶ともいう。）のいずれを用いてもよいが、好ましいのは、ネガ型液晶組成物である。

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

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

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

ネガ型液晶としては、例えばメルク社製のMLC-6608、MLC-6609、MLC-6610、MLC-6882、MLC-6886、MLC-7026、MLC-7026-000、MLC-7026-100、又はMLC-7029などが挙げられる。

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

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。偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と称される偏光フィルムを酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板又はH膜そのものからなる偏光板を挙げることができる。

実施例

[0084] 以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これらに限定して解釈されるものではない。使用した化合物の略号及び各物性の測定方法は、以下の通りである。

[0085] (有機溶媒)

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

GBL : γ -ブチロラクトン

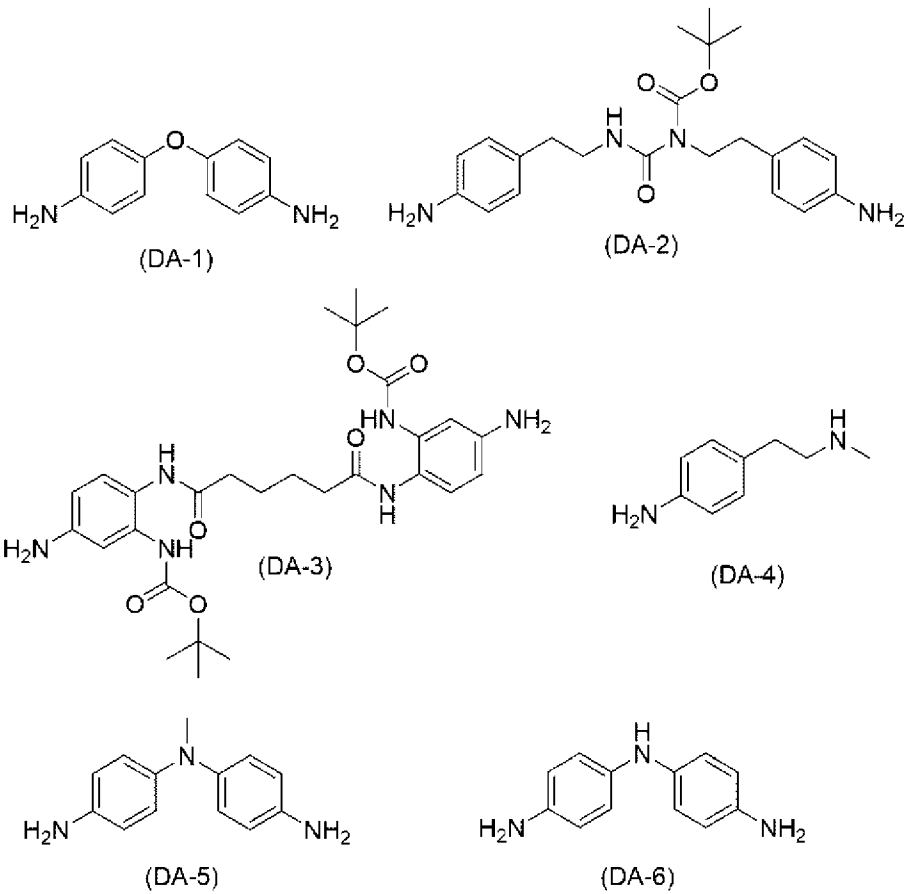
BCS : ブチルセロソルブ

DMSO : ジメチルスルホキシド

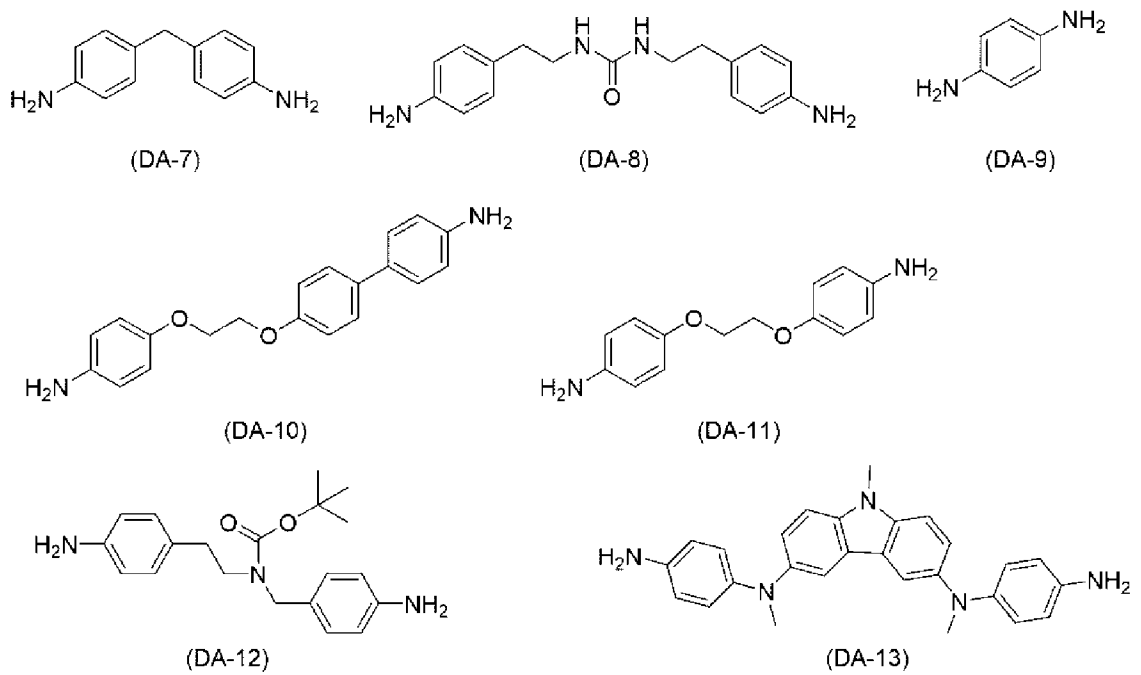
[0086] (ジアミン)

DA-1~DA-13 : それぞれ、下記式(DA-1)~(DA-13)で表される化合物

[化14]



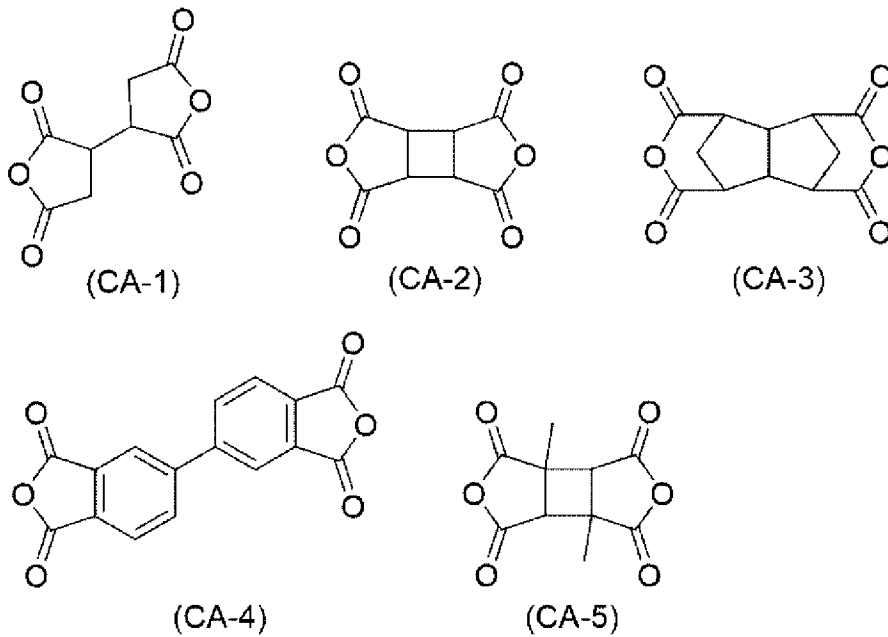
[化15]



[0087] (テトラカルボン酸二無水物)

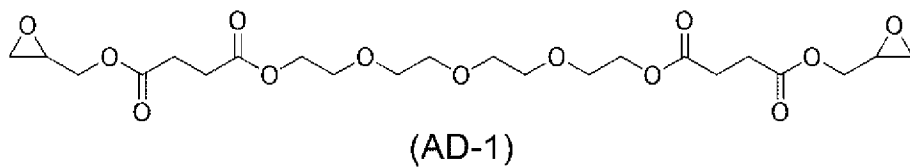
CA-1～CA-5：それぞれ、下記式（CA-1）～（CA-5）で表される化合物

[化16]



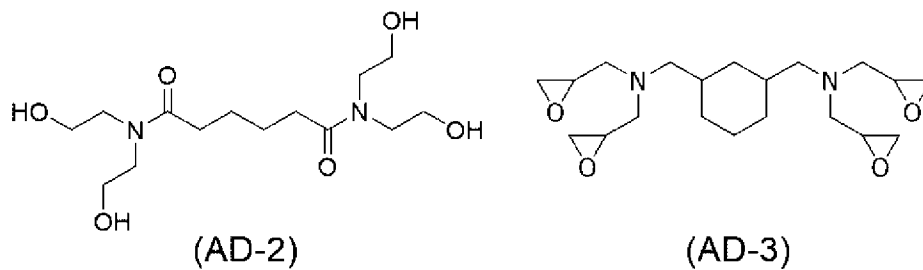
[0088] (化合物 (B))

[化17]



[0089] (その他の添加剤)

[化18]



[0090] (反応試剤)

TBACl：テトラブチルアンモニウムクロリド

DMAP：4-ジメチルアミノピリジン

Boc₂O : 二炭酸ジ-tert-ブチル

[0091] <粘度>

合成例において、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1.1mL、コーンロータTE-1（1°34'、R24）、温度25℃で測定した。

[0092] <ポリイミドのイミド化率の測定>

合成例におけるポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。ポリイミド粉末30mgをNMR（核磁気共鳴）サンプル管（NMRサンプリングチューブスタンダード、φ5（草野科学社製））に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d₆、0.05質量%TMS（テトラメチルシラン）混合品）（0.53mL）を添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液をNMR測定機（JNW-ECA500）（日本電子データム社製）にて500MHzのプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5ppm~10.0ppm付近に現れるアミック酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。

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

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

[0093] [化合物（B）の合成]

化合物（B）に該当するAD-1は文献等未公開の新規化合物であり、以下に合成法を詳述する。

[0094] 下記合成例1に記載の生成物は¹H-NMR分析により同定した（分析条件は下記の通り）。

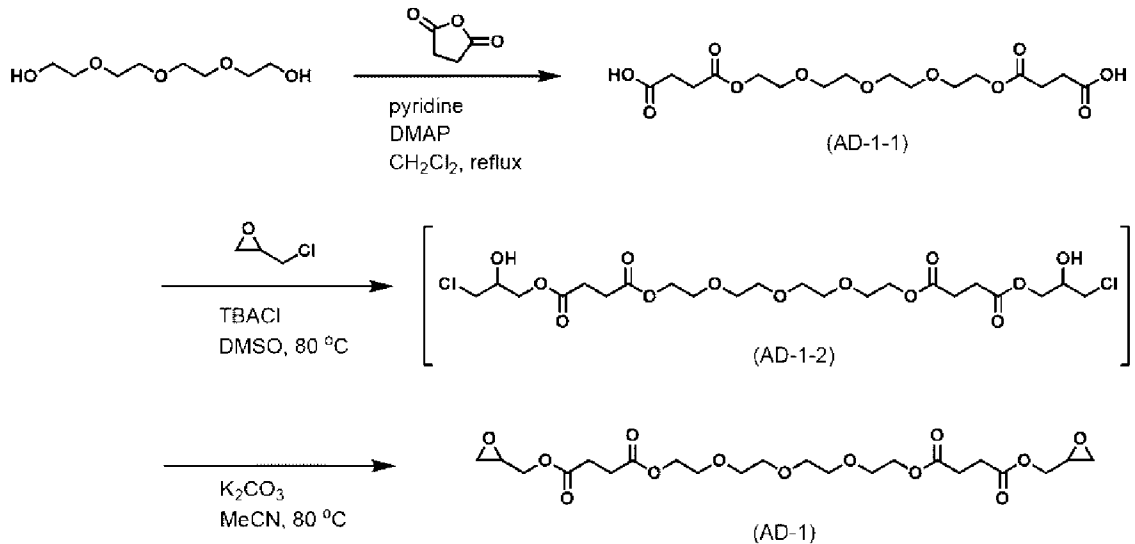
装置：BRUKER社製 ADVANCE III-500MHz

測定溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d₆）

基準物質：テトラメチルシラン（TMS）（ δ 0.0 ppm for ¹H）

[0095]（合成例1 AD-1の合成）

[化19]



[0096] テトラエチレングリコール（10.0 g, 51.5 mmol）に対し、コハク酸無水物（12.9 g, 129 mmol）、ジクロロメタン（60 g）、及びDMAP（3.14 g, 25.7 mmol）を加え、50℃で6時間加熱還流し、反応させた。反応終了後、室温（25℃）に冷却し、2規定塩酸（60 g）で2回分液洗浄した。有機相を濃縮し、40℃で真空乾燥させ、AD-1-1を得た（収量：15.6 g, 39.6 mmol, 収率：77%）。以下に示す¹H-NMRの結果から、AD-1-1であることを確認した。

¹H-NMR（500 MHz）in DMSO-d₆： δ （ppm）= 12.20（br, 2H），4.12（t, 4H），3.59（t, 4H），3.53（s, 8H），2.51（t, 4H），2.47（t, 4H）。

[0097] フラスコに、AD-1-1（5.00 g, 12.7 mmol）、TBACl（1.06 g, 3.80 mmol）及びDMSO（15 g）を加え、室温（25℃）で撹拌した。そこへ、エピクロロヒドリン（7.04 g, 76.

1 mmol) を滴下し、80℃で22時間加熱攪拌した。攪拌を止め、酢酸エチル(50 g)及び水(15 g)を加え、さらにヘプタン(10 g)を加え、希釈した。分離して得られた有機相は水(30 g)で2回分液洗浄した(以下、該有機相を有機相1という。)。また、分離して得られた水相に酢酸エチル(40 g)及びヘプタン(10 g)を加えて、有機相を分液抽出した(以下、該有機相を有機相2という。)。上記有機相1と有機相2を合わせた混合液を濃縮し、AD-1-2混合物を得た(収量:7.02 g、一部AD-1も含まれる)。得られたAD-1-2混合物は、そのまま次工程に使用した。

[0098] フラスコに、AD-1-2混合物(7.02 g)、アセトニトリル(42 g)及び炭酸カリウム(5.26 g、38.1 mmol)を加え、80℃で20時間加熱攪拌した。攪拌を止め、反応液を濾過し、濾液を濃縮してAD-1粗体を得た(5.44 g)。上記粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液;ヘプタン/酢酸エチル=1/1→1/4(体積比))により精製し、AD-1を得た(収量:2.34 g、4.61 mmol、AD-1-1からの2段階収率:36%)。以下に示す¹H-NMRの結果から、AD-1であることを確認した。

¹H-NMR (500 MHz) in DMSO-d₆: δ (ppm) = 4.38 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 4.35 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 4.14-4.12 (m, 4H), 3.85-3.82 (m, 2H), 3.60 (t, 4H), 3.53 (s, 8H), 3.19-3.17 (m, 2H), 2.78 (t, 2H), 2.63-2.58 (m, 10H).

[0099] [重合体の合成]

(合成例2)

攪拌装置及び窒素導入管付きの200 mLのナスフラスコに、DA-1(8.04 g、40.2 mmol)、DA-2(4.36 g、10.9 mmol)、及びDA-3(12.2 g、21.9 mmol)を量り取り、NMP(98.4 g)を加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミ

ン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-1 (9.40 g、47.4 mmol) を添加し、さらにNMP (37.6 g) を加え、窒素雰囲気下50℃で2時間攪拌した。さらに、CA-2 (4.65 g、23.7 mmol) 及びNMP (18.6 g) を添加し、窒素雰囲気下23℃で2時間攪拌することで、ポリアミック酸溶液 (PAA-1、粘度：1250 mPa·s) を得た。

攪拌子の入った200 mL三角フラスコに得られた上記ポリアミック酸溶液 (PAA-1) (100 g) を量り取り、末端封止剤である Boc_2O (1.24 g、5.68 mmol) を添加し、40℃で15時間攪拌することで、末端修飾されたポリアミック酸溶液 (PAA-1-1) を得た。

攪拌子の入った200 mL三角フラスコに、PAA-1-1 (100 g) を分取し、NMP (66.7 g)、無水酢酸 (14.2 g)、及びピリジン (4.70 g) を加え、室温で30分間攪拌した後、60℃で4時間反応させた。この反応溶液をメタノール (650 g) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄した後、温度80℃で減圧乾燥し、ポリイミドの粉末 (イミド化率：89%) を得た。

さらに、攪拌子の入った100 mL三角フラスコに、このポリイミドの粉末を9.60 g分取し、NMP (70.4 g) を加えて、70℃にて24時間攪拌して溶解させ、ポリイミド (SPI-1) の溶液を得た。

[0100] (合成例3)

攪拌装置及び窒素導入管付きの50 mLのナスフラスコに、DA-4 (2.70 g、18.0 mmol) を量り取り、NMP (15.3 g) を加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら、CA-3 (2.25 g、9.00 mmol) を添加し、さらにNMP (12.8 g) を加え、窒素雰囲気下50℃で6時間攪拌した。さらに、CA-4 (2.52 g、8.55 mmol) 及びNMP (14.3 g) を加え、窒素雰囲気下50℃で3時間攪拌することで、ポリアミック酸 (PAA-1) の溶液 (粘度：330 mPa·s) を得た。

[0101] (合成例4)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの100mL四つ口フラスコに、DA-9 (0.865g、8.00mmol)、DA-10 (3.84g、12.0mmol)、DA-11 (2.93g、12.0mmol)、DA-12 (2.73g、8.00mmol) 及びNMP (119g) を加えて、窒素を送りながら室温で1時間攪拌した。その後、CA-5 (8.65g、38.6mmol) 及びNMP (17.9g) を加えて、40℃で18時間攪拌することで、ポリアミック酸の溶液 (粘度: 405 mPa·s) を得た。

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの200mL四つ口フラスコに、得られた上記ポリアミック酸の溶液 (100g) を量り取り、NMPを固形分濃度が9質量%となるように加え、無水酢酸 (7.60g) 及びピリジン (1.57g) を加え、室温で30分間攪拌した後、55℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (428g) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥し、ポリイミドの粉末を得た。このポリイミド粉末のイミド化率は66%であった。

得られた上記ポリイミド粉末に、固形分濃度が12質量%となるようにNMPを加え、80℃で18時間攪拌し溶解させ、ポリイミド (SPI-2) の溶液を得た。

[0102] (合成例5)

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの50mL四つ口フラスコに、DA-6 (1.59g、7.98mmol)、DA-8 (0.790g、2.65mmol)、DA-13 (1.12g、2.66mmol) 及びNMP (47.8g) を加えて、窒素を送りながら室温で1時間攪拌した。その後、CA-4 (3.73g、12.7mmol) 及びNMP (5.30g) を加えて、70℃で12時間攪拌することで、固形分濃度12質量%のポリアミック酸 (PAA-2) の溶液 (粘度: 390 mPa·s) を得た。

[0103] [液晶配向剤の調製]

(実施例1)

攪拌子の入った50mL三角フラスコに、合成例2で得られたポリイミド

(SPI-1)の溶液(2.00g)及び、合成例3で得られたポリアミック酸(PAA-1)の溶液(3.73g)を量り取り、NMP(0.83g)、GBL(8.40g)及びBCS(4.00g)を加え、さらにAD-1の10質量%NMP溶液(0.24g)を加え、室温で2時間攪拌することで、液晶配向剤(1)を得た。

[0104] (実施例2、比較例1~4)

使用するポリマー溶液及び溶媒の種類及び量を下記表1に示すように変更した以外は実施例1と同様の操作を行うことで、液晶配向剤(2)~(6)を得た。なお、表1中の添加剤AD-1~AD-3は、それぞれ10質量%を含むNMP溶液として添加した。

[0105] [表1]

	液晶配向剤	ポリマー		NMP	GBL	BCS	化合物(B)	その他の添加剤
実施例1	(1)	SPI-1 2.00 g	PAA-1 3.73 g	0.83 g	8.40 g	4.00 g	AD-1 0.24g	-
比較例1	(2)	SPI-1 2.00 g	PAA-1 3.73 g	1.05 g	8.40 g	4.00 g	-	-
比較例2	(3)	SPI-1 2.00 g	PAA-1 3.73 g	0.83 g	8.40 g	4.00 g	-	AD-2 0.24g
実施例2	(4)	SPI-2 2.00 g	PAA-2 4.67 g	1.33 g	4.80 g	3.20 g	AD-1 0.60g	-
比較例3	(5)	SPI-2 2.00 g	PAA-2 4.67 g	1.87 g	4.80 g	3.20 g	-	-
比較例4	(6)	SPI-2 2.00 g	PAA-2 4.67 g	1.33 g	4.80 g	3.20 g	-	AD-3 0.60g

[0106] [液晶表示素子の作製(ラビング配向処理)]

フリッジフィールドスイッチング(Fringe Field Switching: FFS)モード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを作製する。

始めに、電極付きの基板を準備した。基板は、35mm×40mmの大きさで、厚さが0.7mmのガラス基板であった。基板には第1層目として対向電極を構成する、ベタ状のパターンを備えたITO電極(厚さ:50nm 電極幅:縦20mm 横10mm)が形成されていた。第1層目の対向電極の上には第2層目として、CVD(化学蒸着)法により成膜されたSiN(窒化珪素)膜が形成されていた。第2層目のSiN膜の膜厚は500

n mであり、層間絶縁膜として機能する膜厚であった。第2層目のSiN膜の上には、第3層目としてITO膜をパターンングして形成された櫛歯状の画素電極（厚さ：50 nm）が配置され、第1画素及び第2画素の2つの画素を形成していた。各画素のサイズは、縦10 mmで横約5 mmであった。このとき、第1層目の対向電極と第3層目の画素電極とは、第2層目のSiN膜の作用により電氣的に絶縁されていた。

[0107] 第3層目の画素電極は、中央部分が内角160°で屈曲した幅3 μmの電極要素が6 μmの間隔を開けて平行になるように複数配列された櫛歯形状を有しており、1つの画素は、複数の電極要素の屈曲部を結ぶ線を境に第1領域と第2領域を有していた。

[0108] 各画素の第1領域と第2領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっていた。すなわち、上記複数の電極要素の屈曲部を結ぶ方向を基準とした場合、画素の第1領域では画素電極の電極要素が時計回りに80°の角度をなすように形成され、画素の第2領域では画素電極の電極要素が反時計回りに80°の角度をなすように形成されていた。すなわち、各画素の第1領域と第2領域とでは、画素電極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作（インプレーン・スイッチング）の方向が互いに逆方向となるように構成されていた。

[0109] 次に、実施例1及び比較例1～2で得られた液晶配向剤（1）～（3）を用いて、上記電極付き基板と裏面にITO膜が成膜されている高さ4 μmの柱状スペーサーを有するガラス基板に、それぞれ孔径1.0 μmのフィルターで濾過した液晶配向剤をスピコート塗布にて塗布し80℃のホットプレート上で2分間乾燥させた。その後、230℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚60 nmの液晶配向膜付き基板を得た。この液晶配向膜付き基板表面をレーヨン布（吉川化工社製YA-20R）でラビング配向処理（ローラー直径：120 mm、ローラー回転数：1000 rpm、移動速度：20 mm/sec、押し込み長：0.4 mm、ラビング方向：第3層

目の画素電極の上記複数の電極要素の屈曲部を結ぶ方向に対して 180° の方向)した。その後、純水中にて1分間超音波照射をして洗浄を行い、エアブローにて水滴を除去した後、 80°C で15分間乾燥して液晶配向膜付き基板を得た。得られた2枚の液晶配向膜付き基板を1組とし、基板上に液晶注入口を残した形でシール剤(三井化学社製 XN-1500T)を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合い、ラビング方向が逆平行になるようにして張り合わせた。その後、 120°C で90分間の加熱処理を行い、シール剤を硬化させて、セルギャップが $4\mu\text{m}$ の空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、ネガ型液晶MLC-7026(メルク社製)を注入し、注入口を封止して、FFS方式の液晶表示素子を得た。その後、得られた液晶表示素子を 120°C で1時間加熱し、 23°C で一晩放置してから評価に使用した。

[0110] [液晶表示素子の作製(光配向処理)]

ラビング配向処理液晶セルと同様の電極付き基板及びスペーサーを有するガラス基板を用いた。実施例2及び比較例3~4で得られた液晶配向剤(4)~(6)をそれぞれ孔径 $1.0\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、準備された上記電極付き基板、およびガラス基板に、スピコートにて塗布した。 80°C のホットプレート上で2分間乾燥させた後、IR式オーブンをを用いて 230°C 、30分間焼成を行い、厚み 100nm の塗膜を形成させた。この塗膜面に偏光紫外線を $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように照射して配向処理を施した。再度IR式オーブンをを用いて 230°C 、30分間焼成を行って、液晶配向膜付き基板を得た。上記2枚の基板を一組とし、液晶注入口を残して周囲にシール剤(三井化学社製 XN-1500T)を印刷し、もう1枚の基板を、液晶配向膜面が向き合う配向方向が 0° になるようにして張り合わせた。その後、 120°C で90分間の加熱処理を行い、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、ネガ型液晶MLC-7026(メルク社製)を注入し、注入口を封止して、FFS駆動液晶セルを得た。

[0111] [長期交流駆動による残像特性評価]

上記で作成した F F S 駆動液晶セルに対し、60℃の恒温環境下、周波数 60 Hz で ±5.8 V の交流電圧を 120 時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間をショートさせた状態にし、そのまま室温に一日放置した。

上記の処理を行った液晶セルに関して、電圧無印加状態における、画素の第 1 領域の液晶の配向方向と第 2 領域の液晶の配向方向とのずれを角度 $\Delta\theta$ として算出した。

具体的には、偏光軸が直交するように配置された 2 枚の偏光板の間に液晶セルを設置し、バックライトを点灯させ、画素の第 1 領域の透過光強度が最も小さくなるように液晶セルの配置角度を調整し、次に画素の第 2 領域の透過光強度が最も小さくなるように液晶セルを回転させたときに要する回転角度 ($\Delta\theta$) を求めた。長期交流駆動による残像特性は、この回転角度の値が小さいほど良好であると言える。具体的には、回転角度が 0.20 度以下の場合には「○」、0.20 度を超える場合には「×」として評価した。

[0112] [膜強度評価]

全面に ITO 電極が付いたガラス基板の ITO 面に、孔径 1.0 μm のフィルターで濾過した液晶配向剤をスピンコート塗布にて塗布し、80℃のホットプレート上で 2 分間乾燥させた。その後、230℃の熱風循環式オーブンで 30 分間焼成を行い、膜厚 60 nm の液晶配向膜付き基板を得た。この液晶配向膜を、レーヨン布でラビング配向処理（ローラー直径：120 mm、ローラー回転数：1000 rpm、移動速度：20 mm/sec、押し込み長：0.5 mm、ラビング回数：2 回）した。本基板をヘーズメーター（スガ試験機社製、商品名：HZ-V3）を用いてヘーズ値の測定を行った。ヘーズ値が小さいほど、膜が割れていない、すなわち膜強度が高いと言える。ヘーズ値が 0.15 以下であれば「○」、0.15 を超えて 0.25 以下であれば「△」、0.25 を超える場合には「×」として評価を行った。

[0113] 実施例 1～2 及び比較例 1～4 における、F F S 駆動液晶セルに対する残

像評価の評価結果、及び液晶配向膜の膜硬度試験の評価結果を下記表 1 に示す。

[0114] [表2]

	液晶配向剤	残像評価	膜硬度 ヘーズ値
実施例1	(1)	○	○ (0.11)
比較例1	(2)	○	× (0.45)
比較例2	(3)	○	× (0.28)
実施例2	(4)	○	○ (0.15)
比較例3	(5)	○	× (0.65)
比較例4	(6)	○	× (0.32)

[0115] 表 2 に示されるように、AD-1 を液晶配向剤に適用した際、良好な液晶配向性と高い膜硬度を有する液晶配向膜が得られた。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、IPS 駆動方式や FFS 駆動方式の液晶表示素子に代表される、種々の液晶表示素子に好適に用いることができる。そして、これらの表示素子は、表示を目的とする液晶ディスプレイに限定されず、さらには、光の透過と遮断を制御する調光窓や光シャッターなどにおいても有用である。

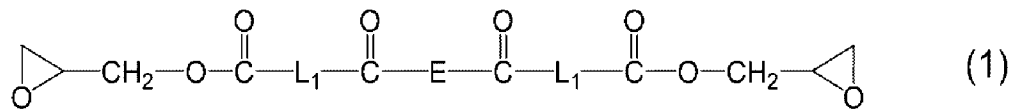
[0117] なお、2021年10月27日に出願された日本特許出願2021-175589号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記の（A）成分と下記式（1）で表される化合物（B）とを含有する液晶配向剤。

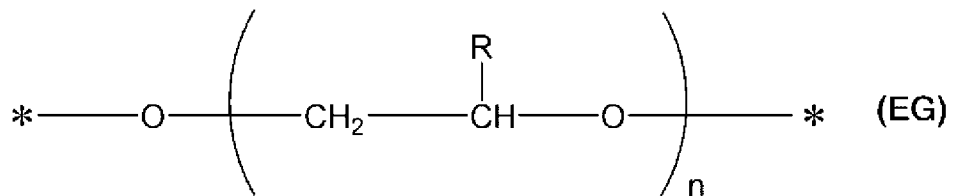
（A）成分：テトラカルボン酸二無水物及びその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物を含むテトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分とを重合反応させることにより得られる、ポリイミド前駆体、及び該ポリイミド前駆体のイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる重合体（A）を含有する、重合体成分。

[化1]



（式（1）中、 L_1 は炭素数1～10の2価の有機基であり、複数の L_1 はそれぞれ同一でも異なってもよい。Eは、有機ジオールから2つのヒドロキシ基中に含まれる水素原子を除いた2価の有機基であって、下記式（EG）で表される2価の有機基を含む。）

[化2]



（式（EG）中、 n は4以上の整数である。Rは、水素原子又はメチル基を表す。*は結合位置を表す。）

[請求項2] 前記 L_1 が、炭素数1～10の2価の炭化水素基である、請求項1に記載の液晶配向剤。

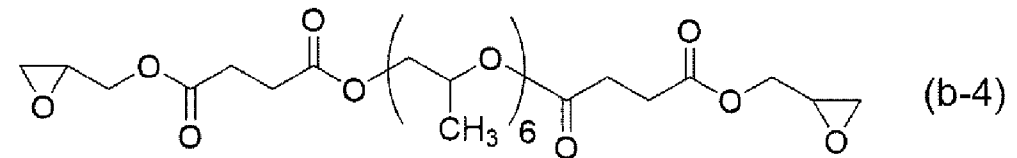
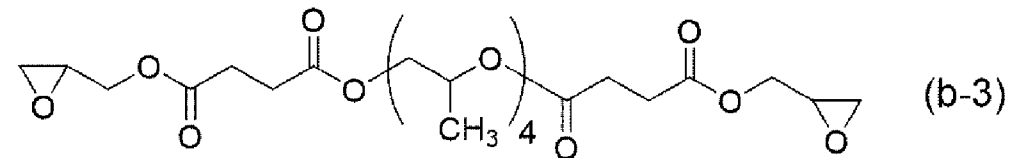
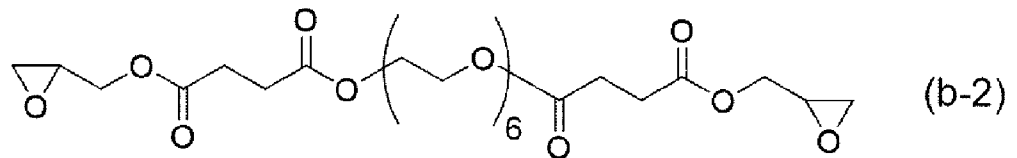
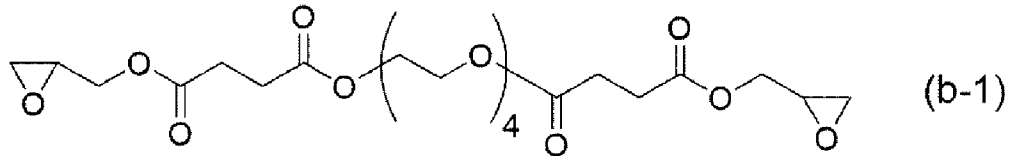
[請求項3] 前記Eが、前記式（EG）の両端に水素原子が結合したジオールから2つのヒドロキシ基中に含まれる水素原子を除いた2価の有機基である、請求項1又は2に記載の液晶配向剤。

[請求項4] 前記Eが、重量平均分子量の上限が5,000である有機ジオール

から2つのヒドロキシ基中に含まれる水素原子を除いた2価の有機基である、請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

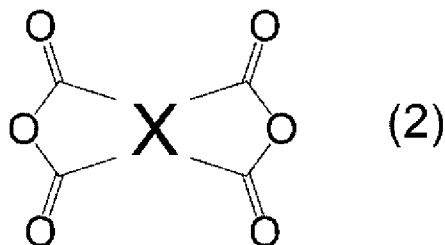
[請求項5] 前記化合物(B)が、下記式(b-1)～(b-4)のいずれかで表される、請求項1～4のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[化3]



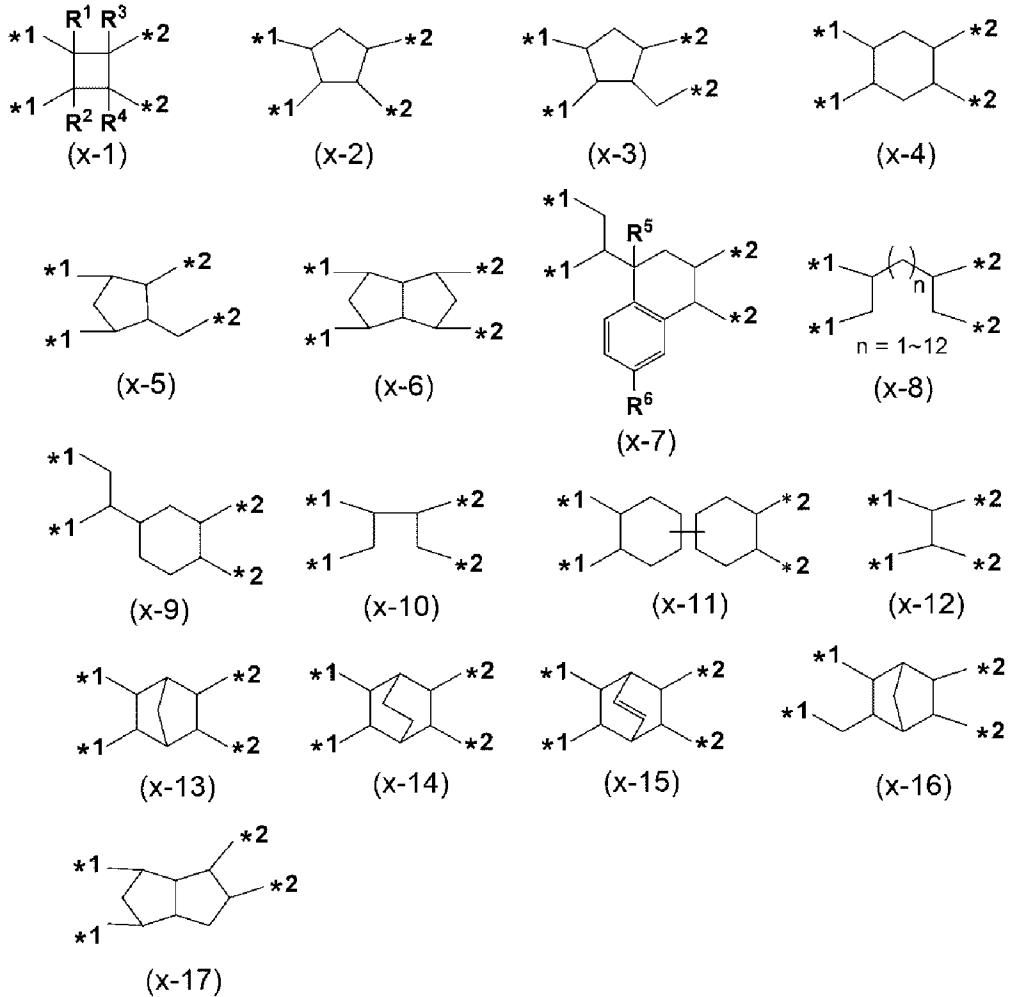
[請求項6] 前記テトラカルボン酸誘導体成分が、下記式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[化4]

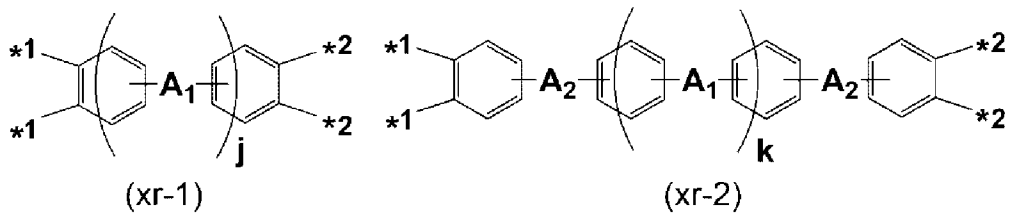


(式(2)中、Xは、下記式(x-1)～(x-17)、及び下記式(xr-1)～(xr-2)からなる群から選ばれる構造を表す。)

[化5]



[化6]

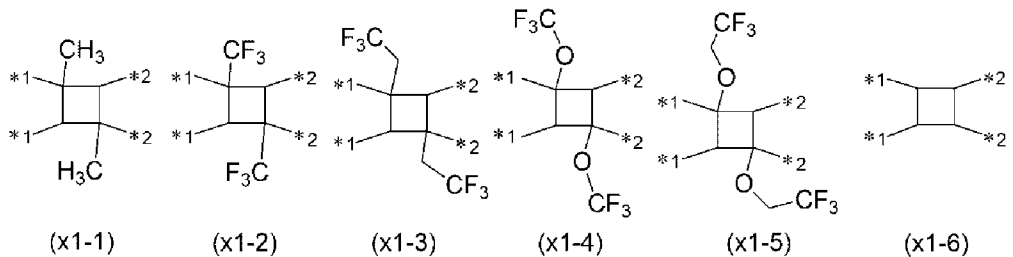


(式 (x-1) 中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 6 のアルコシアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキルオキシカルボニル基、又はフェニル基を表す。式 (x-7) 中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独

立して、水素原子又はメチル基を表す。式 (x r - 1) ~ (x r - 2) 中、j 及び k は、0 又は 1 の整数であり、A₁ 及び A₂ は、それぞれ独立して、単結合、-O-、-CO-、-COO-、フェニレン基、スルホニル基、又はアミド基を表す。式 (x r - 2) における複数の A₂ は、それぞれ同一でも異なってもよい。*1 は一方の酸無水物基に結合する結合手であり、*2 は他方の酸無水物基に結合する結合手である。)

[請求項7] 前記式 (x - 1) が、下記式 (x1 - 1) ~ (x1 - 6) からなる群から選ばれる請求項 6 に記載の液晶配向剤。

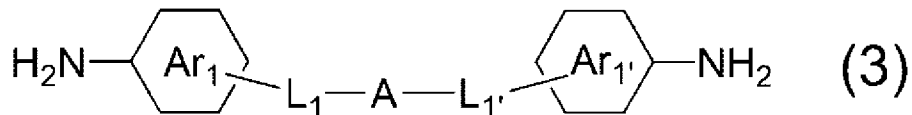
[化7]



(* 1 は一方の酸無水物基に結合する結合手であり、* 2 は他方の酸無水物基に結合する結合手である。)

[請求項8] 前記ジアミン成分が、下記式 (3) で表されるジアミンを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[化8]



(式 (3) 中、A r₁ 及び A r_{1'} は、それぞれ独立して、ベンゼン環、ビフェニル構造、又はナフタレン環を表し、該ベンゼン環、該ビフェニル構造、又は該ナフタレン環上の 1 つ以上の水素原子は 1 価の基で置換されてもよい。L₁ 及び L_{1'} は、それぞれ独立して、単結合、-O-、-C(=O)-、-C(=O)-O- 又は -O-C(=O)- を表す。A は、-CH₂-、炭素数 2 ~ 12 のアルキレン基、又は該アルキレン基の炭素-炭素結合の間に、-O-、-C(=O)-O-

一、及び $-O-C(=O)-$ の少なくともいずれかの基が挿入されてなる2価の有機基を表す。Aが有する任意の水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[請求項9] 前記化合物(B)の含有量は、前記(A)成分100質量部に対して、0.1~30質量部である、請求項1~8のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[請求項10] 請求項1~9のいずれか一項に記載の液晶配向剤を基板に塗布し、焼成し、必要に応じて、得られる膜に偏光された放射線を照射すること、を含む、液晶配向膜の製造方法。

[請求項11] 前記焼成における焼成温度が150~250℃である、請求項10に記載の液晶配向膜の製造方法。

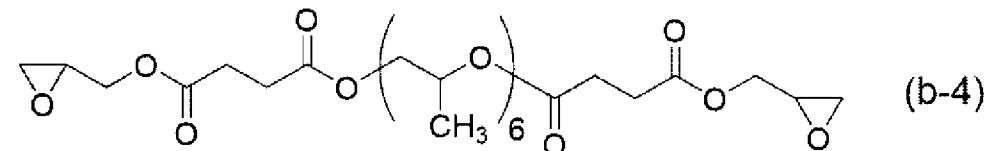
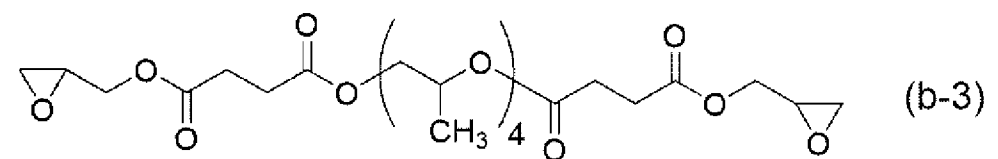
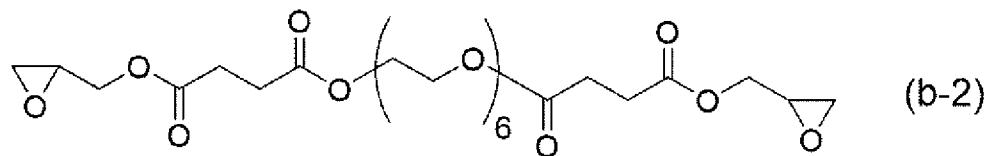
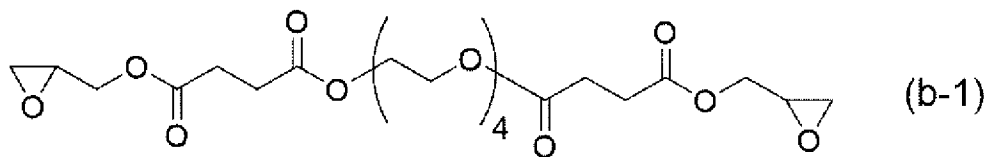
[請求項12] 請求項1~9のいずれか一項に記載の液晶配向剤から形成されてなる液晶配向膜。

[請求項13] 請求項12に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

[請求項14] IPS駆動方式又はFFS駆動方式である請求項13に記載の液晶表示素子。

[請求項15] 下記式(b-1)~(b-4)で表される化合物。

[化9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/038190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G02F 1/1337</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/22</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/40</i> (2006.01)i FI: G02F1/1337 525; C08G59/22; C08G59/40		
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) G02F1/1337; C08G59/22; C08G59/40		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	US 3651098 A (CIBA LIMITED) 21 March 1972 (1972-03-21) column 1, line 31 to column 17, line 75, claim 9	15
A	column 1, line 31 to column 17, line 75, claim 9	1-14
A	JP 2014-56236 A (JSR CORP) 27 March 2014 (2014-03-27) entire text	1-15
A	JP 2005-275360 A (JSR CORP) 06 October 2005 (2005-10-06) entire text	1-15
A	JP 11-181282 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 06 July 1999 (1999-07-06) entire text, all drawings	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 01 November 2022		Date of mailing of the international search report 15 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1)

A liquid crystal alignment agent containing the following (A) component and a compound (B) represented by formula (1).

(A) component: A polymer component containing a polymer (A) that is selected from the group consisting of: a polyimide precursor, obtained by polymerizing a diamine component and a tetracarboxylic acid derivative component containing at least one compound selected from the group consisting of a tetracarboxylic dianhydride and a derivative thereof; and a polyimide which is an imidized product of the polyimide precursor.

(Invention 2)

Compounds represented by formulae (b-1) to (b-4).

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/038190

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	3651098	A	21 March 1972	GB 1255504	A
				DE 1966703	A1
				DE 1904110	A1
				FR 2000897	A1
				BE 727516	A
				CH 502402	A
				NL 6901372	A
				AT 289134	B
<hr/>					
JP	2014-56236	A	27 March 2014	CN 103571502	A
				KR 10-2014-0020730	A
				TW 201406862	A
<hr/>					
JP	2005-275360	A	06 October 2005	KR 10-2006-0043138	A
				CN 1661428	A
				TW 200537180	A
<hr/>					
JP	11-181282	A	06 July 1999	(Family: none)	
<hr/>					

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02F 1/1337(2006.01)i; C08G 59/22(2006.01)i; C08G 59/40(2006.01)i FI: G02F1/1337 525; C08G59/22; C08G59/40		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G02F1/1337; C08G59/22; C08G59/40 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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	US 3651098 A (CIBA LIMITED) 21.03.1972 (1972 - 03 - 21) 第1欄第31行-第17欄第75行、請求項9	15
A	第1欄第31行-第17欄第75行、請求項9	1-14
A	JP 2014-56236 A (JSR株式会社) 27.03.2014 (2014 - 03 - 27) 全文	1-15
A	JP 2005-275360 A (JSR株式会社) 06.10.2005 (2005 - 10 - 06) 全文	1-15
A	JP 11-181282 A (住友ベークライト株式会社) 06.07.1999 (1999 - 07 - 06) 全文、全図	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	01.11.2022	国際調査報告の発送日 15.11.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 磯崎 忠昭 2L 5709 電話番号 03-3581-1101 内線 3295	

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）

下記の（A）成分と下記式（1）で表される化合物（B）とを含有する液晶配向剤。

（A）成分：テトラカルボン酸二無水物及びその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物を含むテトラカルボン酸誘導体成分とジアミン成分とを重合反応させることにより得られる、ポリイミド前駆体、及び該ポリイミド前駆体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重合体（A）を含有する、重合体成分。

（発明2）

下記式（b-1）～（b-4）で表される化合物。

- 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
- 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
- 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/038190

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	3651098	A	21.03.1972	GB	1255504	A	
				DE	1966703	A1	
				DE	1904110	A1	
				FR	2000897	A1	
				BE	727516	A	
				CH	502402	A	
				NL	6901372	A	
				AT	289134	B	

JP	2014-56236	A	27.03.2014	CN	103571502	A	
				KR	10-2014-0020730	A	
				TW	201406862	A	

JP	2005-275360	A	06.10.2005	KR	10-2006-0043138	A	
				CN	1661428	A	
				TW	200537180	A	

JP	11-181282	A	06.07.1999	(ファミリーなし)			
