(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
2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/152174 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059990

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015)

(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 2014-077226 2014 年 4 月 3 日(03.04.2014) JP

(71) 出願人: 日産化学工業株式会社(**NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鈴木 加名子 (**SUZUKI, Kanako**); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 坂本 謙治(**SAKAMOTO, Kenji**); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 巴 幸司(**TOMOE, Koji**); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 佐藤 夏樹(**SATO, Natsuki**); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

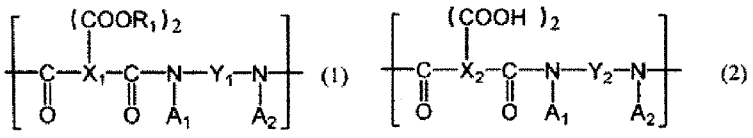
(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(**SENMYO, Kenji** et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (JP).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

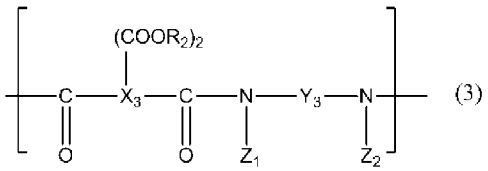
[続葉有]

(54) **Title**: LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT AGENT CONTAINING POLYAMIC ACID ESTER-POLYAMIC ACID COPOLYMER, AND LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM USING SAME

(54) 発明の名称 : ポリアミック酸エステル－ポリアミック酸共重合体を含有する液晶配向剤、及びそれを用いた液晶配向膜



(1) (2)



(3)

(57) **Abstract**: Provided is a liquid crystal alignment film that exhibits both satisfactory flatness and excellent afterimage characteristics. A liquid crystal alignment agent that contains component (A) and component (B). Component (A): a copolymer that has a structural unit represented by formula (1) and a structural unit represented by formula (2). Component (B): at least one polymer selected from the group consisting of polyimide precursors that have a structural unit represented by formula (3) and imidized polymers of the polyimide precursors. (X_1, X_2, and X_3 each represent a tetravalent organic group, Y_1, Y_2, and Y_3 each represent a bivalent organic group, R_1 represents a C1-5 alkyl group, R_2 represents a hydrogen atom or a C1-5 alkyl group, and A_1, A_2, Z_1, and Z_2 each represent a hydrogen atom or a C1-10 alkyl group that may have a substituent, a C2-10 alkenyl group that may have a substituent, or a C2-10 alkynyl group that may have a substituent.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/152174 A1

(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)）

良好な平坦性と優れた残像特性を兼ね備えた液晶配向膜を提供する。 成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を含有する液晶配向剤。 成分（Ａ）：式（１）で表される構造単位と式（２）で表される構造単位とを有する共重合体。成分（Ｂ）：式（３）で表される構造単位を有す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重合体からなる群より選ばれる少なくとも１種の重合体。 （X_1、X_2、X_3は、４価の有機基であり、Y_1、Y_2、Y_3は、２価の有機基であり、R_1は炭素数１～５のアルキル基であり、R_2は水素原子又は炭素数１～５のアルキル基であり、A_1、A_2、Z_1、Z_2は、水素原子、又は置換基を有してもよい、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基若しくは炭素数２～１０のアルキニル基である。）

明　細　書

発明の名称 ：

ポリアミック酸エステルーポリアミック酸共重合体を含有する液晶配向剤、及びそれを用いた液晶配向膜

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミック酸エステルーポリアミック酸共重合体を含有する液晶配向剤、及びそれを用いた液晶配向膜に関する。

背景技術

[0002] 液晶テレビ、液晶ディスプレイなどに用いられる液晶表示素子は、通常、液晶の配列状態を制御するための液晶配向膜が素子内に設けられている。液晶配向膜は、液晶表示素子や重合性液晶を用いた位相差板等において、液晶分子の配向を一定方向に制御するための膜である。例えば、液晶表示素子は、液晶層をなす液晶分子が、一対の基板のそれぞれの表面に形成された液晶配向膜で挟まれた構造を有する。そして、液晶表示素子では、液晶分子が、液晶配向膜によってプレチルト角を伴って一定方向に配向し、基板と液晶配向膜との間に設けられた電極への電圧印加により応答をする。その結果、液晶表示素子は、液晶分子の応答による配向変化を利用して所望とする画像の表示を行う。

[0003] 液晶配向膜としては、これまで、ポリアミック酸（ポリアミド酸）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ガラス基板等に塗布し焼成したポリイミド系の液晶配向膜が主として用いられている。

液晶表示素子の高精細化に伴い、液晶表示素子のコントラスト低下の抑制や残像現象の低減といった要求から、液晶配向膜においては、優れた液晶配向性や安定したプレチルト角の発現に加えて、高い電圧保持率、直流電圧を印加した際の少ない残留電荷、及び／又は直流電圧による蓄積した残留電荷の早い緩和といった特性が次第に重要となっている。

[0004] ポリイミド系の液晶配向膜においては、上記のような要求に応えるために、種々の提案がなされてきている。例えば、直流電圧によって発生する残像が消えるまでの時間が短い液晶配向膜として、ポリアミド酸やイミド基含有ポリアミド酸に加えて、特定構造の３級アミンを含有する液晶配向剤を使用したもの（例えば、特許文献１参照）や、ピリジン骨格などを有する特定ジアミン化合物を原料に使用した可溶性ポリイミドを含有する液晶配向剤を使用したもの（例えば、特許文献２参照）などが提案されている。また、電圧保持率が高く、かつ直流電圧によって発生した残像が消えるまでの時間が短い液晶配向膜として、ポリアミド酸やそのイミド化重合体などに加えて、分子内に１個のカルボン酸基を含有する化合物、分子内に１個のカルボン酸無水物基を含有する化合物、及び分子内に１個の３級アミノ基を含有する化合物から選ばれる化合物を極少量含有する液晶配向剤を使用したもの（例えば、特許文献３参照）が提案されている。

[0005] また、液晶配向性に優れ、電圧保持率が高く、残像が少なく、信頼性に優れ、且つ高いプレチルト角を示す液晶配向膜として、特定構造のテトラカルボン酸二無水物とシクロブタンを有するテトラカルボン酸二無水物と特定のジアミン化合物から得られるポリアミド酸やそのイミド化重合体を含有する液晶配向剤を使用したもの（例えば、特許文献４参照）が知られている。また、横電界駆動方式の液晶表示素子において発生する交流駆動による残像を抑制する方法として、液晶配向性が良好で、且つ液晶分子との相互作用が大きい特定の液晶配向膜を使用する方法（特許文献５参照）が提案されている。

[0006] 上記に加えて、近年では、大画面で高精細の液晶テレビが主体となり、残像に対する要求がより厳しくなり、且つ過酷な環境での長期使用に耐えうる特性が要求されている。これに伴い、使用される液晶配向膜は従来よりも信頼性の高いものが必要となってきている。液晶配向膜の諸特性に関しても、初期特性が良好なだけでなく、例えば、高温下に長時間曝された後であっても、良好な特性を維持することが求められている。

一方、ポリイミド系の液晶配向剤を構成するポリマー成分として、ポリアミック酸エステルは、信頼性が高く、これをイミド化するときの加熱処理により、分子量低下を起こさないために、液晶の配向安定性・信頼性に優れることが報告されている（特許文献６参照）。しかし、ポリアミック酸エステルは、一般に、体積抵抗率が高く、直流電圧によって蓄積した残留電荷の緩和が遅いなどの問題を有する。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本特開平９－３１６２００号公報

特許文献2：日本特開平１０－１０４６３３号公報

特許文献3：日本特開平８－７６１２８号公報

特許文献4：日本特開平９－１３８４１４号公報

特許文献5：日本特開平１１－３８４１５号公報

特許文献6：日本特開２００３－２６９１８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ポリアミック酸エステルの長所である液晶の配向安定性や高信頼性を維持しつつ、残留電荷の緩和が遅い等の短所を改善する手段として、ポリアミック酸エステルと、残留電荷の緩和速度が速いポリアミック酸とをブレンドした液晶配向剤を用いることが検討されたが、かかるブレンド系液晶配向剤を用いて得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子において、長期駆動時の液晶配向性に難点があることが確認された。

[0009] 上記の問題点について解析したところ、液晶配向膜の表面に微細な凹凸が生じており、この微細な凹凸により液晶配向性の低下が起こることが見出された。

本発明は、ポリアミック酸エステルとポリアミック酸とのブレンド系液晶配向剤から得られる液晶配向膜の平坦性を改善することで、良好な液晶配向

性と電圧保持率（Ｖｏｌｔａｇｅ Ｈｏｌｄｉｎｇ Ｒａｔｉｏ：以下、ＶＨＲともいう）エージング耐性を兼ね備えた上に、蓄積ＤＣ緩和速度が速い液晶配向膜が得られる液晶配向剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、鋭意研究を進めたところ、上記ブレンド系液晶配向剤を用いて得られる液晶配向膜の表面に凹凸が生じる原因として、ポリアミック酸エステル成分とポリアミック酸成分との相溶性が低いことを見出した。そこで、膜表面の凹凸を改善する手段として、ポリアミック酸エステルとポリアミック酸との共重合体（以下、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体とも言う）と、ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸とを混合させることによって、上記ブレンド系液晶配向剤の長所を維持しつつ、液晶配向膜の平坦性を向上させることを見出した。

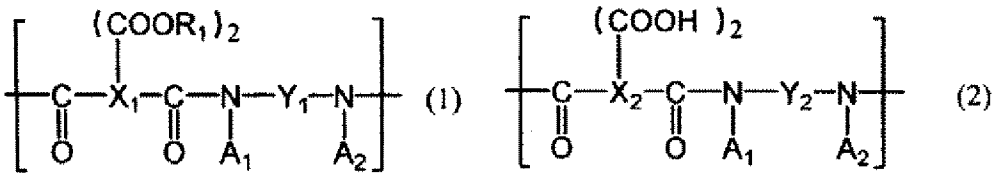
すなわち、本発明者は、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体を用いれば、ポリアミック酸エステルとポリアミック酸とを含有する液晶配向剤であって、液晶配向性、電圧保持率のエージング耐性及び残留電荷の緩和速度の点のいずれも良好であり、かつ液晶配向膜の表面における微細な凹凸の発生を顕著に低下させた液晶配向膜が得られることを見出した。

[0011] 本発明は、上記の知見に基づくものであり、下記の１～１０を要旨とするものである。

１．下記の成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を含有することを特徴とする液晶配向剤。

成分（Ａ）：下記式（１）で表される構造単位と下記式（２）で表される構造単位とを有する共重合体。

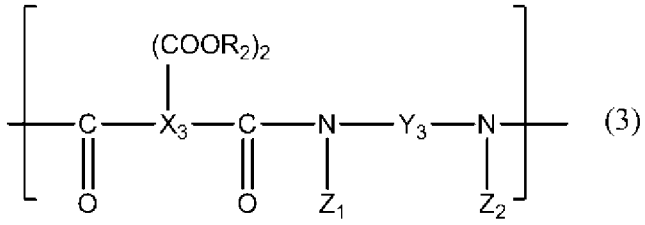
[化1]



（但し、X_1及びX_2は、それぞれ独立して４価の有機基であり、Y_1及びY_2は、それぞれ独立して、２価の有機基であり、R_1は、炭素数１～５のアルキル基であり、A_1及びA_2は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよい、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基若しくは炭素数２～１０のアルキニル基である。）

成分（Ｂ）：下記式（３）で表される構造単位を有す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重合体からなる群より選ばれる少なくとも１種の重合体。

[化2]



(3)

（但し、X_3は４価の有機基であり、Y_3は２価の有機基であり、R_2は水素原子又は炭素数１～５のアルキル基であり、Z_1及びZ_2は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよい、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基若しくは炭素数２～１０のアルキニル基である。）

[0012] ２．前記成分（Ｂ）のポリイミド前駆体がポリアミック酸である、上記１に記載の液晶配向剤。

３．前記成分（Ｂ）のポリイミド前駆体がポリアミック酸エステルである、上記１に記載の液晶配向剤。

４．前記共重合体が、その有する全構造単位に対して、式（１）で表される構造単位を２０～８０モル％有し、式（２）で表される構造単位を８０～２０モル％有する上記１～３のいずれかに記載の液晶配向剤。

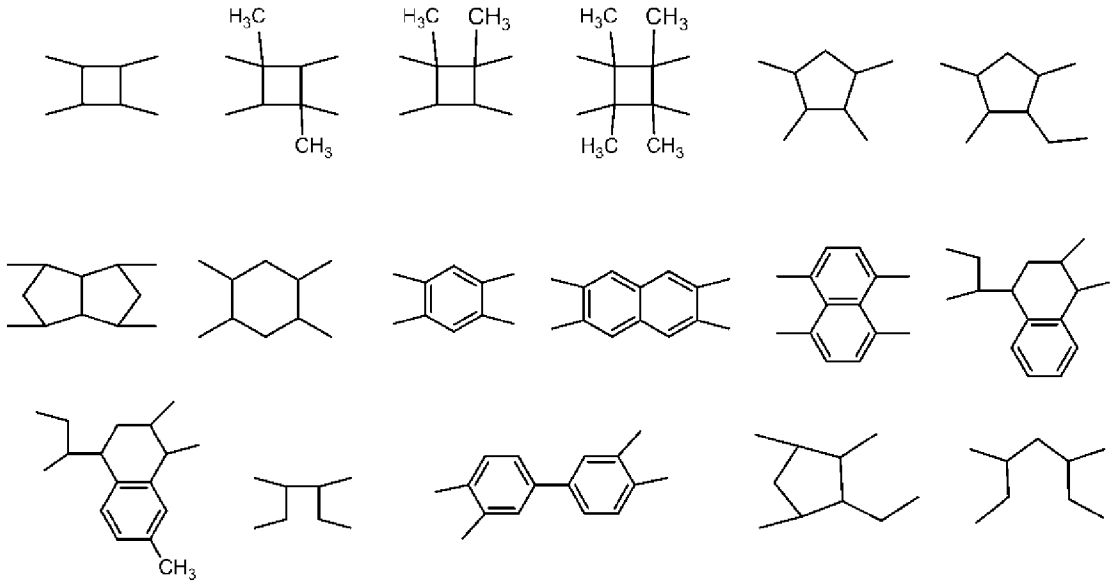
５．前記成分（Ａ）と前記成分（Ｂ）の含有量が、質量比率で、１／９～９／１である上記１～４のいずれかに記載の液晶配向剤。

６．さらに、有機溶媒を含有し、前記成分（Ａ）及び前記成分（Ｂ）の合計

含有量が、該有機溶媒に対して０．５～１５質量％である上記１～５のいずれかに記載の液晶配向剤。

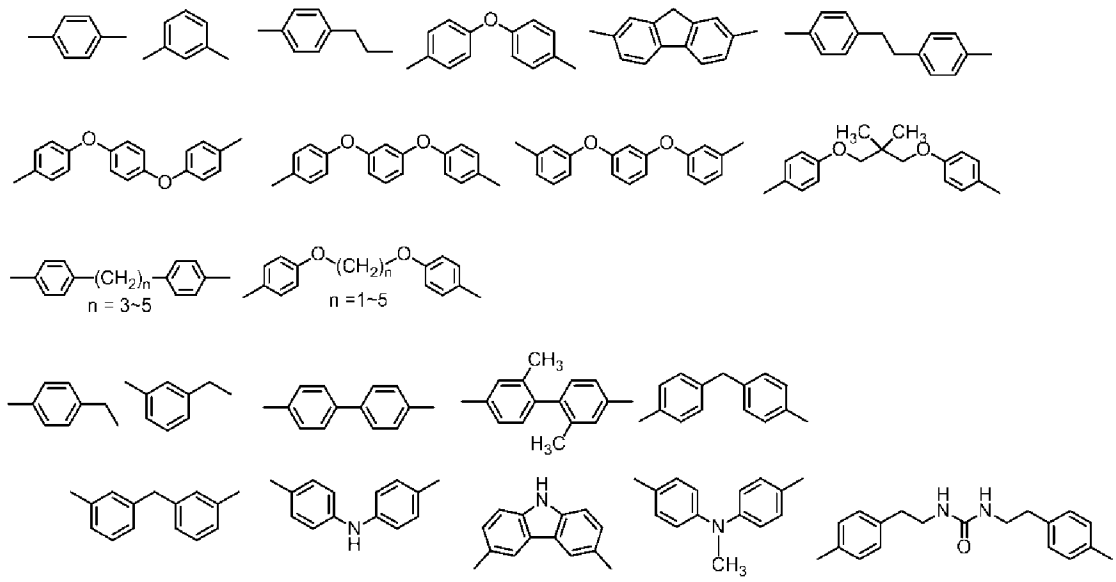
７．X_1、X_2及びX_3が、それぞれ独立して、下記式で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも１種である上記１～６のいずれかに記載の液晶配向剤。

[化3]



[0013] ８．Y_1、Y_2及びY_3が、それぞれ独立して、下記式で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも１種である上記１～７のいずれかに記載の液晶配向剤。

[化4]



９．上記１～８のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布、焼成して得られることを特徴とする液晶配向膜。

１０．上記９に記載の液晶配向膜を有することを特徴とする液晶表示素子。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、良好な平坦性と電圧保持率のエージング耐性を示し、蓄積ＤＣ緩和速度が速く、長期駆動による液晶配向性の低下が少ない液晶配向膜を得る事が出来る液晶配向剤が提供される。

本発明の液晶配向剤において、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体とポリアミック酸又はポリアミック酸エステルをブレンドさせることによって、得られる液晶配向膜の表面に生じる凹凸を抑制できるかについては必ずしも明らかではないが、ほぼ次のように推定される。

ブレンドさせる二成分の組成を近づけることにより、二成分の相溶性が向上することで、表面の凹凸発生を抑制出来ると考えられる。一方、二成分が完全に混合しきらず、膜中においてある程度分離した状態を保つことにより、良好な液晶配向性、電圧保持率のエージング耐性及び残留電荷の緩和速度を得ることができると考えられる。

本発明の液晶配向膜の膜表面側には、液晶配向性とＶＨＲエージング耐性

が良好な成分が、基板側に蓄積ＤＣ緩和速度が速い成分を編在させることで、当該３特性を兼ね備えた液晶配向膜を提供することが可能となる。

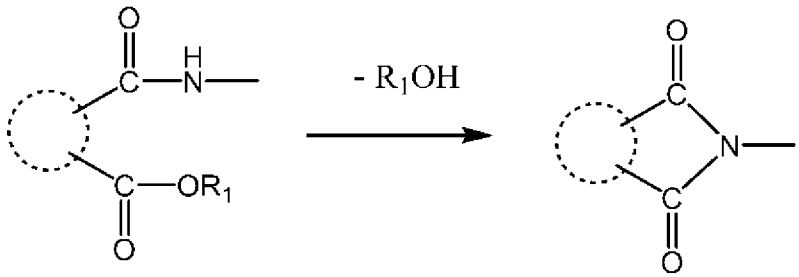
発明を実施するための形態

[0015] 以下では、本発明の液晶配向剤に含有可能な成分（Ａ）であるポリアミック酸エステル-ポリアミック酸共重合体(ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体)と、成分（Ｂ）であるポリイミド前駆体（ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸）について説明をする。そして、それらを含有して構成される本発明の液晶配向剤、及び液晶表示素子についても説明する。

[0016] ＜成分（Ａ）：ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体＞

本発明に用いられるＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体は、ポリイミドを得るためのポリイミド前駆体であり、加熱することによって下記に示すイミド化反応が可能な部位を有するポリマーである。

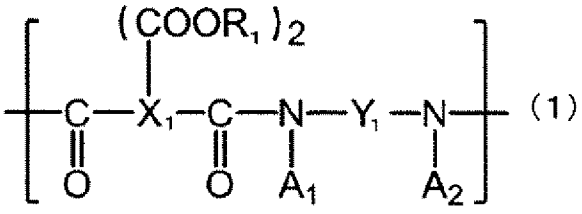
[0017] [化5]



（R_1は式（１）におけるR_1と同じである。）

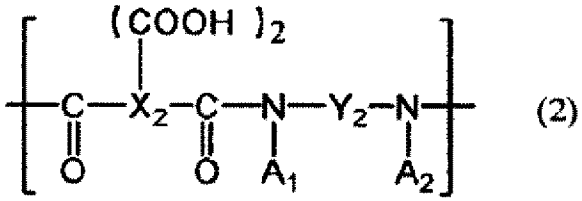
本発明の液晶配向剤に含有されるＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体は、下記式（１）で表される構造単位と、下記式（２）で表される構造単位とを有する。

[0018] [化6]



[0019]

[化7]



(2)

[0020] 上記式（１）において、R_1は、炭素数１～５のアルキル基であり、ガラス基板に対する濡れやすさの観点から、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

上記式（１）及び（２）において、A_1及びA_2はそれぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、若しくは炭素数２～１０のアルキニル基である。

上記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビシクロヘキシル基などが挙げられる。

アルケニル基としては、上記のアルキル基に存在する１つ以上のCH_2－CH_2構造を、CH＝CH構造に置き換えたものが挙げられ、より具体的には、ビニル基、アリル基、１－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、１，３－ブタジエニル基、２－ペンテニル基、２－ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。

アルキニル基としては、前記のアルキル基に存在する１つ以上のCH_2－CH_2構造をC≡C構造に置き換えたものが挙げられ、より具体的には、エチニル基、１－プロピニル基、２－プロピニル基などが挙げられる。

上記の炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基及び炭素数２～１０のアルキニル基は置換基を有していてもよく、さらには置換基によって環構造を形成してもよい。尚、置換基によって環構造を形成するとは、置換基同士又は置換基と母骨格の一部とが結合して環構造となること

を意味する。

[0021] この置換基の例としては、ハロゲン基、水酸基、チオール基、ニトロ基、アリール基、オルガノオキシ基、オルガノチオ基、オルガノシリル基、アシル基、エステル基、チオエステル基、リン酸エステル基、アミド基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基などを挙げることができる。

置換基であるハロゲン基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

置換基であるアリール基としては、フェニル基が挙げられる。このアリール基には前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。

[0022] 置換基であるオルガノオキシ基としては、－Ｏ－Ｒで表される構造を示すことができる。このＲは同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示することができる。これらのＲには前述した置換基がさらに置換していてもよい。オルガノオキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等が挙げられる。

[0023] 置換基であるオルガノチオ基としては、－Ｓ－Ｒで表される構造を示すことができる。このＲとしては、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基等を例示することができる。これらのＲには前述した置換基がさらに置換していてもよい。オルガノチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基等が挙げられる。

[0024] 置換基であるオルガノシリル基としては、－Ｓｉ－（Ｒ）$_3$で表される構造を示すことができる。このＲは同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基等を例示することができる。これらのＲには前述した置換基がさらに置換していてもよい。オルガノシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシ

ルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基等が挙げられる。

[0025] 置換基であるアシル基としては、－Ｃ（Ｏ）－Ｒで表される構造を示すことができる。このＲとしては、前述したアルキル基、アルケニル基、アリール基等を例示することができる。これらのＲには前述した置換基がさらに置換していてもよい。アシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

[0026] 置換基であるエステル基としては、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－Ｒ、又はＯＣ（Ｏ）－Ｒで表される構造を示すことができる。このＲとしては、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基等を例示することができる。これらのＲには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

置換基であるチオエステル基としては、－Ｃ（Ｓ）Ｏ－Ｒ、又は－ＯＣ（Ｓ）－Ｒで表される構造を示すことができる。このＲとしては、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示することができる。これらのＲには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

[0027] 置換基であるリン酸エステル基としては、－ＯＰ（Ｏ）－（ＯＲ）$_2$で表される構造を示すことができる。このＲは同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基等を例示することができる。これらのＲには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

置換基であるアミド基としては、－Ｃ（Ｏ）ＮＨ$_2$、－Ｃ（Ｏ）ＮＨＲ、－ＮＨＣ（Ｏ）Ｒ、－Ｃ（Ｏ）Ｎ（Ｒ）$_2$、又は－ＮＲＣ（Ｏ）Ｒで表される構造を示すことができる。このＲは同一でも異なってもよく、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などを例示することができる。これらのＲには前述した置換基がさらに置換していてもよい。

[0028] 置換基であるアリール基としては、前述したアリール基と同じものを挙げることができる。このアリール基には前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。

置換基であるアルキル基としては、前述したアルキル基と同じものを挙げることができる。このアルキル基には前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。

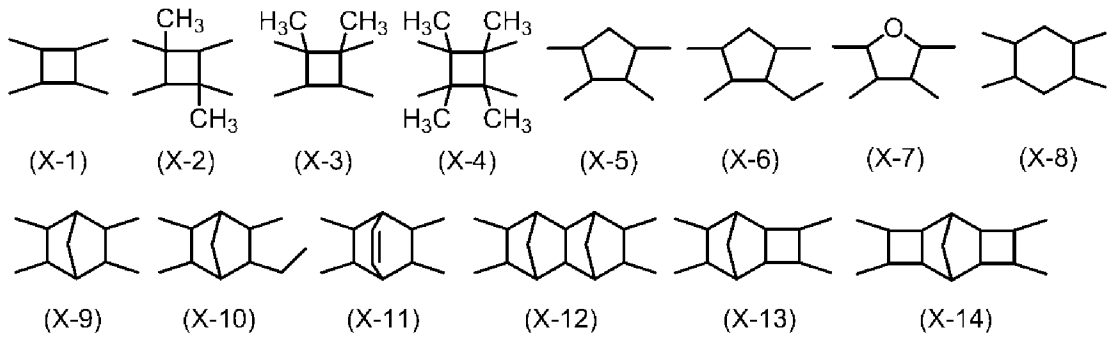
置換基であるアルケニル基としては、前述したアルケニル基と同じものを挙げることができる。このアルケニル基には前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。

置換基であるアルキニル基としては、前述したアルキニル基と同じものを挙げることができる。このアルキニル基には前述した他の置換基がさらに置換していてもよい。

[0029] 一般に、嵩高い構造を導入すると、アミノ基の反応性や液晶配向性を低下させる可能性があるため、A_1及びA_2としては、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数１～５のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

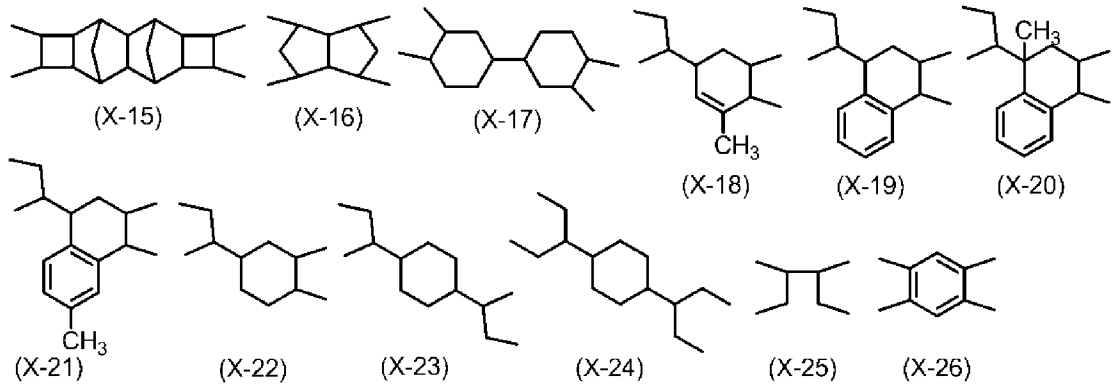
[0030] 上記式（１）及び式（２）において、X_1及びX_2は、４価の有機基であれば、その構造は特に限定されるものではなく、２種類以上が混在していてもよい。X_1及びX_2の具体例を示すならば、以下に示すＸ－１～Ｘ－４７が挙げられる。なかでも、モノマーの入手性から、X_1は、Ｘ－１、Ｘ－２、Ｘ－３、Ｘ－４、Ｘ－５、Ｘ－６、Ｘ－８、Ｘ－１６、Ｘ－１９、Ｘ－２１、Ｘ－２５、Ｘ－２６、Ｘ－２７、Ｘ－２８、Ｘ－３２又はＸ－４７が好ましい。

[0031] [化8]

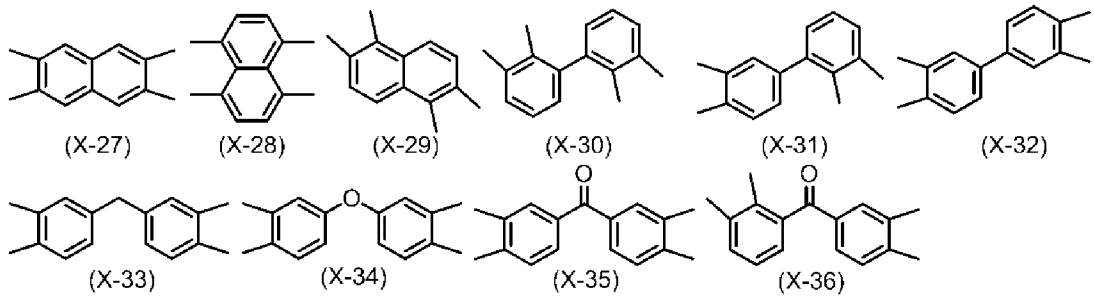


[0032]

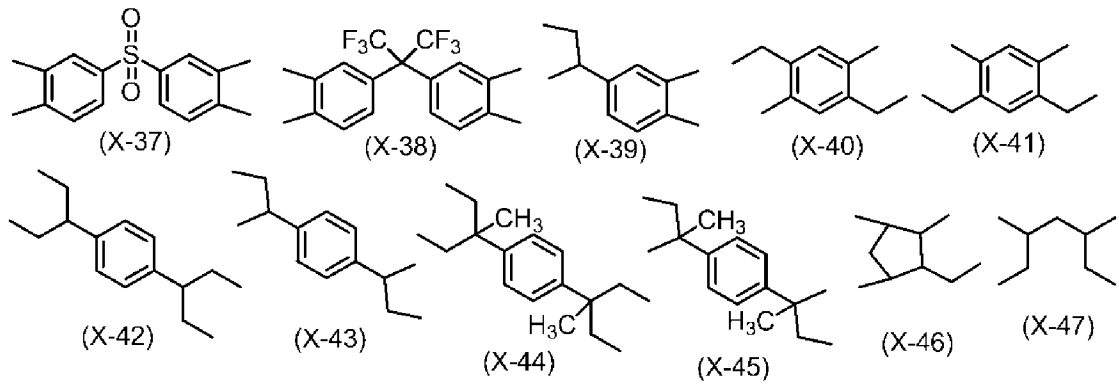
[化9]



[0033] [化10]



[0034] [化11]

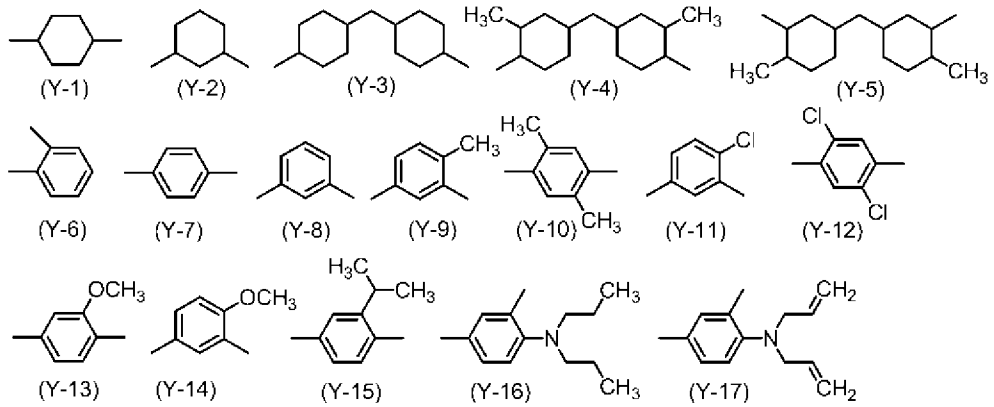


[0035] また、式（１）及び式（２）において、Y_1及びY_2は、２価の有機基であり、特に限定されるものではない。Y_1及びY_2は、同一であってもよいし、又は異なっていてもよい。

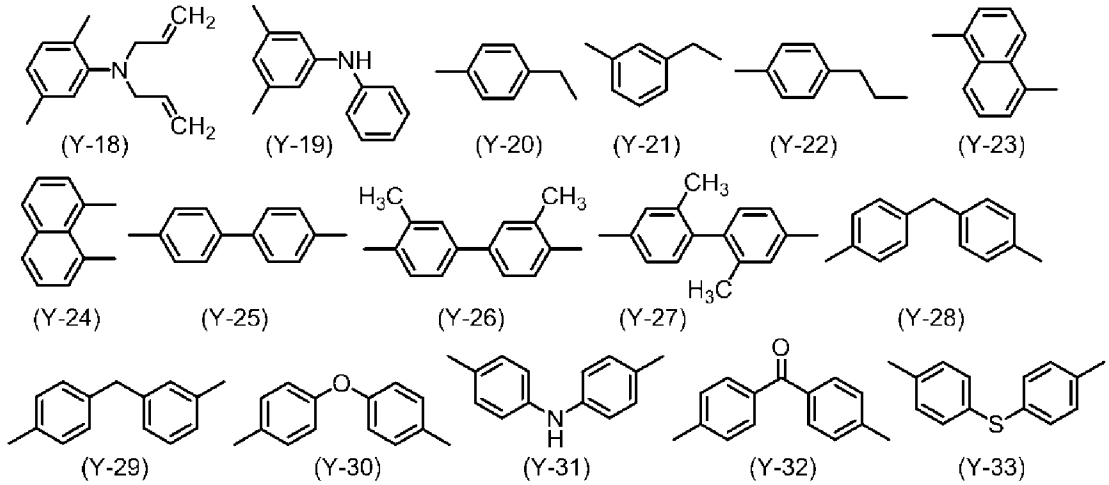
Y_1及びY_2の具体例を示すと、下記のＹ－１～Ｙ－９９が挙げられる。なかでも、モノマーの入手容易性の点から、Ｙ－７、Ｙ－８、Ｙ－２０、Ｙ－２１、Ｙ－２２、Ｙ－２８、Ｙ－２９、Ｙ－３０、Ｙ－３１、Ｙ－４１、Ｙ－４３、Ｙ－６４、Ｙ－６５、Ｙ－６６、Ｙ－６８、Ｙ－７１、Ｙ－７２、

Ｙ－９８又はＹ－９９が好ましく、Ｙ－２２、Ｙ－２８、Ｙ－３０、Ｙ－３１、Ｙ－７２、Ｙ－９８又はＹ－９９がより好ましい。

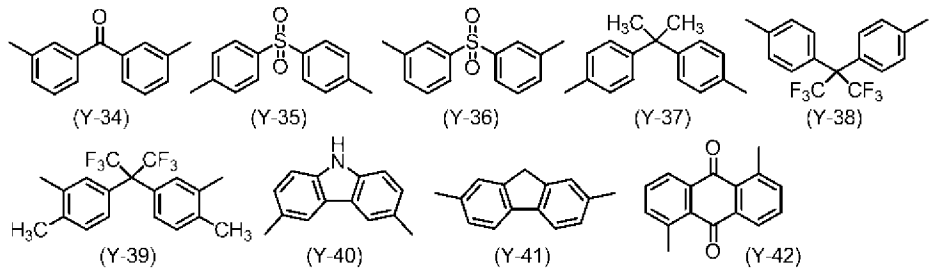
[0036] [化12]



[0037] [化13]

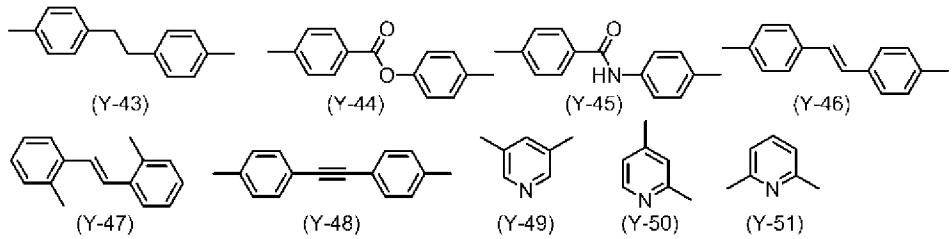


[0038] [化14]

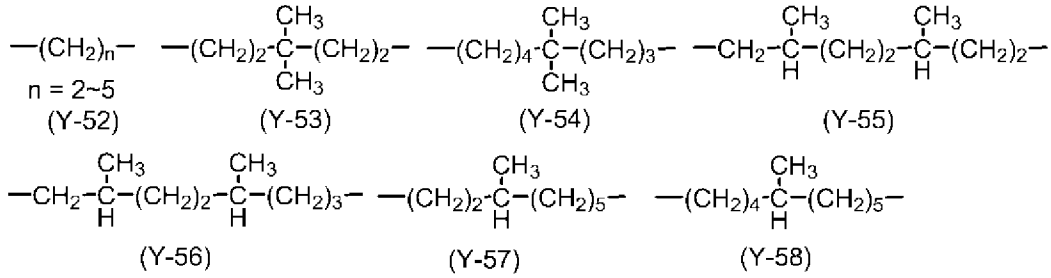


[0039]

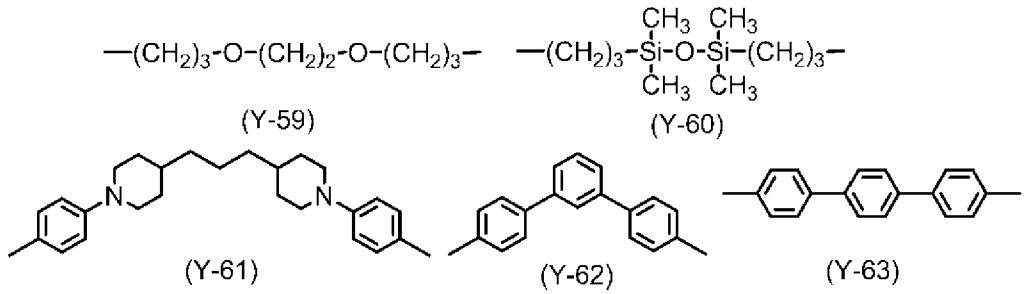
[化15]



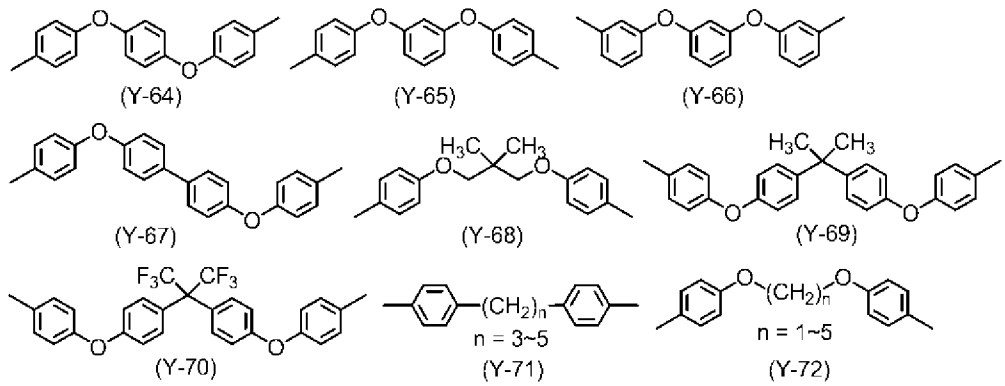
[0040] [化16]



[0041] [化17]

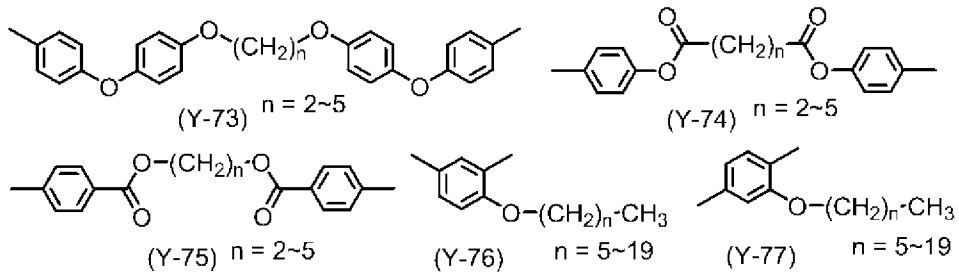


[0042] [化18]

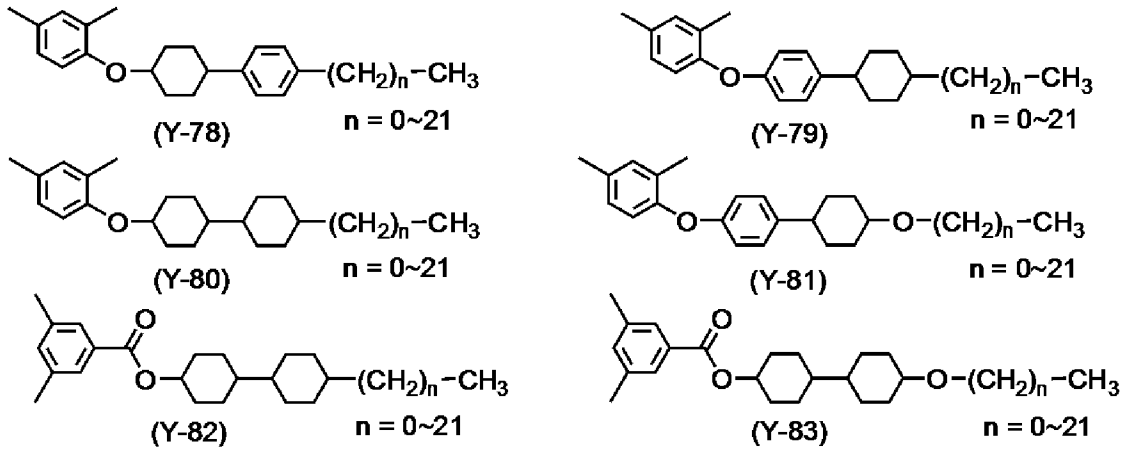


[0043]

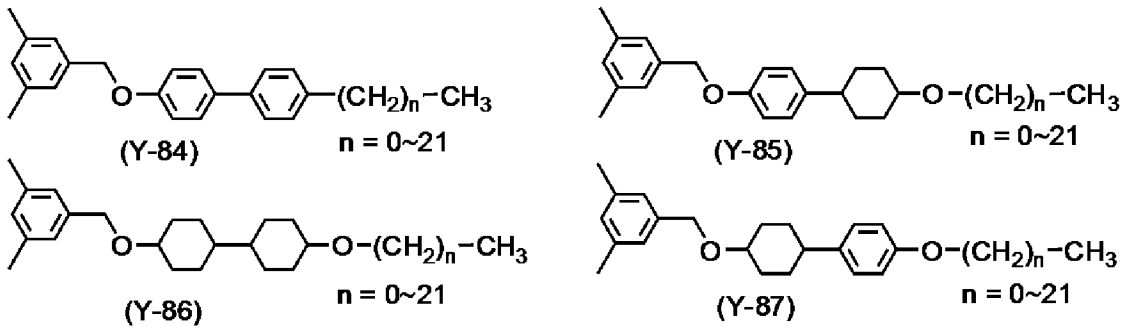
[化19]



[0044] [化20]

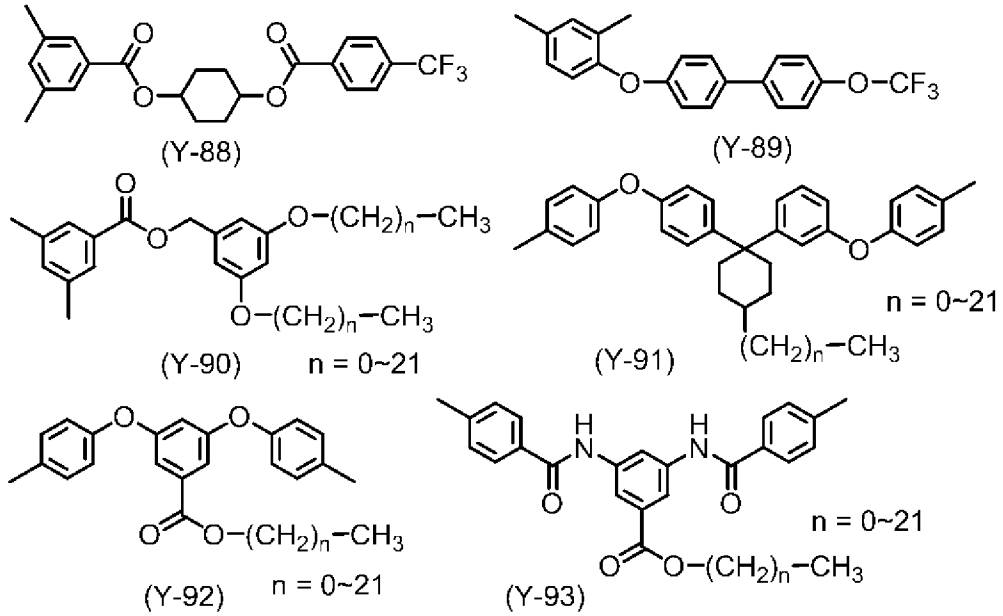


[0045] [化21]

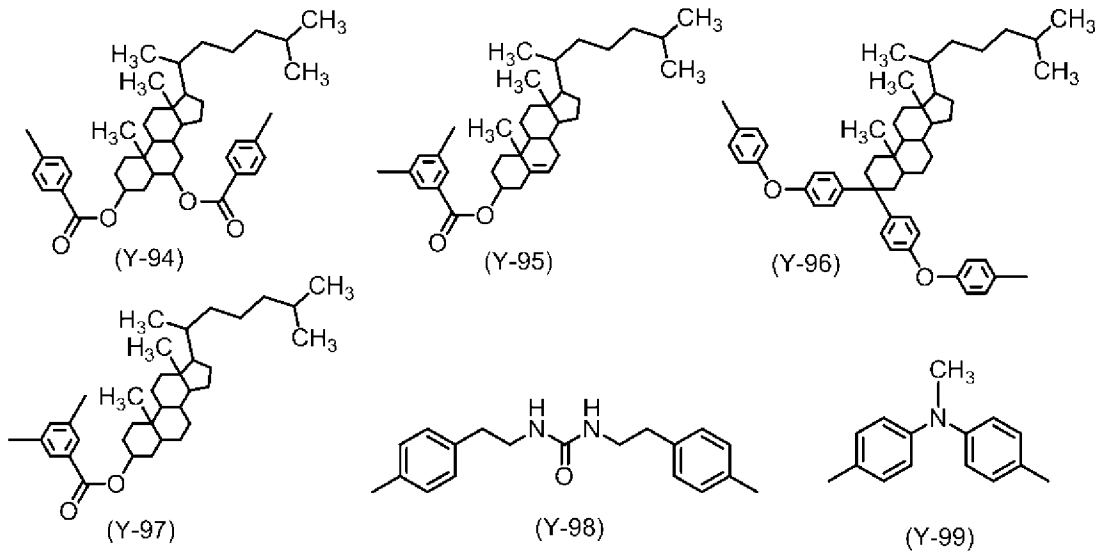


[0046]

[化22]



[0047] [化23]



[0048] 上記ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体において、式（１）で表される構造単位の割合は、全構造単位に対して、１０～９０モル％が好ましく、２０～８０モル％がより好ましい。

上記ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体において、式（２）で表される構造単位の割合は、全構造単位に対して、１０～９０モル％が好ましく、２０～８０モル％がより好ましい。

[0049] ＜ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の製造方法＞

本発明のＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体は、以下の方法により製造される。

上記式（１）で表される構造単位において、X_1を形成するテトラカルボン酸ジエステルと、上記（１）及び式（２）において、Y_1及びY_2を形成するジアミンとを、縮合剤、塩基、及び有機溶媒の存在下で、－２０℃～１５０℃、好ましくは０℃～５０℃において、３０分～２４時間、好ましくは１～１２時間重縮合反応させた後、塩基を中和する目的でリン酸ジフェニルを添加し、上記式（２）で表される構造単位において、X_2を形成するテトラカルボン酸若しくはその二無水物を添加し、０℃～５０℃の温度下で、３０分～２４時間、好ましくは１～１２時間さらに反応させることによって製造される。

[0050] 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、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトン等が好ましく、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、かつ高分子量体が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。

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倍モルであることが好ましい。

[0051] 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、かつ高分子量体が得やすいという

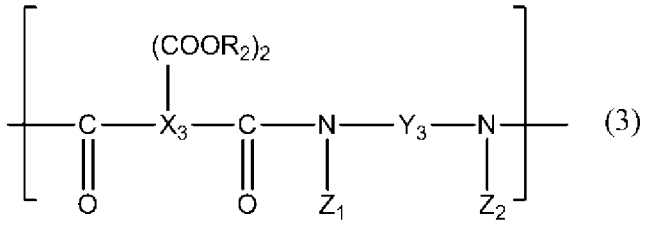
観点から、ジアミン成分に対して２～４倍モルが好ましい。

上記のようにして得られたＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体は、反応溶液をよく撹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ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体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] ＜成分（Ｂ）：ポリイミド前駆体：ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸＞

本発明の液晶配向剤に含有される成分（Ｂ）は、ポリイミド前駆体であり、下記式（３）で表される構造単位を有する。

[0053] [化24]



(3)

[0054] 上記式（３）において、R_2は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基である。成分（Ｂ）がポリアミック酸エステルである場合、アルキル基における炭素数が増えるに従って、ポリアミック酸エステルのガラス基板に対する塗れ性が低下するので、基板への塗れ性の観点から、R_2はメチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0055] 上記式（３）において、Z_1及びZ_2は、それぞれ独立して水素原子、又は置換基を有してもよい、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基若しくは炭素数２～１０のアルキニル基である。上記炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基若しくは炭素数２～１０のアルキニル基の具体例としては、上記A_1及びA_2の具体例と同じものを挙げることができる。

[0056] 上記の炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基及び

炭素数２～１０のアルキニル基は置換基を有していてもよく、さらには置換基によって環構造を形成してもよい。尚、置換基によって環構造を形成するとは、置換基同士又は置換基と母骨格の一部とが結合して環構造となることを意味する。

[0057] この置換基の例としては、上記A_1及びA_2における置換基の具体例と同じものを挙げることができる。

上記式（３）においてX_3は、４価の有機基である限り、特に限定されるものではない。X_3の具体例としては、上記X_1及びX_2の具体例と同じものを挙げることができる。

上記式（３）においてY_3は２価の有機基である限り、特に限定されるものではない。Y_3の具体例としては、上記Y_1及びY_2の具体例と同じものを挙げることができる。

[0058] ＜成分（Ｂ）の製造方法：ポリアミック酸＞

成分（Ｂ）がポリアミック酸である場合、当該ポリアミック酸は以下の方法により製造される。

上記式（３）で表される構造単位において、X_3を形成するテトラカルボン酸若しくはその二無水物と、Y_3を形成するジアミンとを、有機溶媒の存在下で、－２０℃～１５０℃、好ましくは０℃～５０℃において、３０分～２４時間、好ましくは１～１２時間重縮合反応させることによって製造される。

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、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトンなどが好ましく、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、かつ高分子量体が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。

上記のようにして得られたポリアミック酸は、反応溶液をよく撹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。

[0059] ＜成分（Ｂ）の製造方法：ポリアミック酸エステル＞

成分（Ｂ）がポリアミック酸エステルである場合、当該ポリアミック酸エステルは以下の方法により製造される。

（１）ポリアミック酸から製造する場合

ポリアミック酸エステルは、前記のように製造されたポリアミック酸をエステル化することによって製造できる。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℃～１５０℃、好ましくは０℃～５０℃において、３０分～２４時間、好ましくは１～４時間反応させることによって製造することができる。

[0060] 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－３－ｐ－トリルトリアゼン、１－エチル－３－ｐ－トリルトリアゼン、１－プロピル－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。

[0061] 有機溶剤としては、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は１，３－ジメチル－イミダゾリジノンが挙げられる。また、ポリイミド前駆体の溶媒溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、又は４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノンを用いることができる。

[0062] これら溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、ポリイミド前駆体を溶解させない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、前記溶媒に混合して使用してもよい。また、溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリイミド前駆体を加水分解させる原因となるので、溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

[0063] 上記の反応に用いる溶媒は、ポリマーの溶解性からＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、又はγ－ブチロラクトンが好ましく、これらは１種又は２種以上を混合して用いてもよい。

製造時のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が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。

[0064] （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製造する場合

ポリアミック酸エステルは、上記式（３）で表される構造単位において、X_3を形成するテトラカルボン酸ジクロリドと、Y_3を形成するジアミンとを、塩基と有機溶剤の存在下で、－２０℃～１５０℃、好ましくは０℃～５０℃において、３０分～２４時間、好ましくは１～４時間反応させることによって製造することができる。

[0065] 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、かつ高分子量体が得やすいという点から、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドに対して、２～４倍モルであることが好ましい。

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。

製造時のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体が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。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製造に用いる溶媒は、できるだけ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。

[0066] （３）テトラカルボン酸ジエステルとジアミンから製造する場合

ポリアミック酸エステルは、上記式（３）で表される構造単位において、X_3を形成するテトラカルボン酸ジエステルと、Y_3を形成するジアミンとを、縮合剤、塩基、及び有機溶剤の存在下で、０℃～１５０℃、好ましくは０℃～１００℃において、３０分～２４時間、好ましくは３～１５時間反応させることによって製造することができる。

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。

[0067] 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、かつ高分子量体が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。

[0068] 上記３つのポリアミック酸エステルの製造方法の中でも、高分子量のポリ

アミック酸エステルが再現性良く得られるため、上記（３）の製法が特に好ましい。

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、よく撹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。

[0069] ＜液晶配向剤＞

本発明の液晶配向剤における前記成分（Ａ）の含有量と前記成分（Ｂ）の含有量は、質量比率で、１／９～９／１であるのが好ましく、より好ましくは２／８～８／２である。

本発明の液晶配向剤は、成分（Ｂ）として式（３）で表されるポリアミック酸エステル又はポリアミック酸を含有する。

成分（Ｂ）がポリアミック酸エステルである場合、ポリアミック酸エステルの重量平均分子量は、好ましくは５，０００～３００，０００であり、より好ましくは、１０，０００～２００，０００である。また、数平均分子量は、好ましくは、２，５００～１５０，０００であり、より好ましくは、５，０００～３０，０００である。

成分（Ｂ）がポリアミック酸である場合、ポリアミック酸の重量平均分子量は、好ましくは１０，０００～３０５，０００であり、より好ましくは、２０，０００～２１０，０００である。また、数平均分子量は、好ましくは、５，０００～１５２，５００であり、より好ましくは、１０，０００～１０５，０００である。

[0070] 本発明の液晶配向剤は、上記のＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体と、ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸とが有機溶媒中に溶解した溶液の形態である。各成分を有機溶媒中で合成した場合には、得られる反応溶液そのものであってもよく、また、この反応溶液を適宜他の溶媒で希釈したものであってもよ

い。また、各成分を粉末として得た場合は、これを有機溶媒に溶解させて溶液としたものであってもよい。

本発明の液晶配向剤におけるポリマー成分の含有量（濃度）は、形成させようとするポリイミド膜の厚みの設定によっても適宜変更することができるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から、有機溶媒に対して、ポリマー成分の含有量は、０．５質量％以上が好ましく、溶液の保存安定性の点からは１５質量％以下が好ましく、より好ましくは、１～１０質量％である。なお、この場合、予め、ポリマーの濃厚溶液を作製し、かかる濃厚溶液から液晶配向剤とする場合に希釈してもよい。かかるポリマー成分の濃厚溶液の濃度は１０～３０質量％が好ましく、１０～１５質量％がより好ましい。また、ポリマー成分の粉末を有機溶媒に溶解して溶液を作製する際に加熱してもよい。加熱温度は、２０℃～１５０℃が好ましく、２０℃～８０℃が特に好ましい。

[0071] 本発明の液晶配向剤に含有される上記有機溶媒は、ポリマー成分が均一に溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を挙げるならば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、Ｎ－メチルカプロラクタム、２－ピロリドン、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、γ－ブチロラクトン、１，３－ジメチル－イミダゾリジノン、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド等を挙げることができる。これらは１種又は２種以上を混合して用いてもよい。また、単独ではポリマー成分を均一に溶解できない溶媒であっても、ポリマーが析出しない範囲であれば、上記の有機溶媒に混合してもよい。

[0072] 本発明の液晶配向剤は、ポリマー成分を溶解させるための有機溶媒の他に、液晶配向剤を基板へ塗布する際の塗膜均一性を向上させるための溶媒を含有してもよい。かかる溶媒は、一般的に上記有機溶媒よりも低表面張力の溶媒が用いられる。その具体例を挙げるならば、エチルセロソルブ、ブチルセ

ロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール、１－ブトキシ－２－プロパノール、１－フェノキシ－２－プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート、プロピレングリコール－１－モノエチルエーテル－２－アセテート、ジプロピレングリコール、２－（２－エトキシプロポキシ）プロパノール、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等が挙げられる。これらの溶媒は２種類上を併用してもよい。

[0073] 本発明の液晶配向剤は、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向剤を塗布した際の膜厚均一性や表面平滑性を向上させる化合物、シランカップリング剤や架橋剤などの各種添加剤を含有してもよい。

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、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

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

[0074] これらの界面活性剤の使用割合は、液晶配向剤に含有される樹脂成分の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。

シランカップリング剤は、液晶配向剤が塗布される基板と、そこに形成される液晶配向膜との密着性を向上させる目的で添加されるものであり、例え

ば、以下に化合物が具体例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0075] ３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、３－アミノプロピルジエトキシメチルシランなどのアミン系シランカップリング剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシランなどのビニル系シランカップリング剤；３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのエポキシ系シランカップリング剤；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などのメタクリル系シランカップリング剤；３－アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのアクリル系シランカップリング剤；３－ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのウレイド系シランカップリング剤；ビス（３－（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、ビス（３－（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィドなどのスルフィド系シランカップリング剤；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－オクタノイルチオ－１－プロピルトリエトキシシランなどのメルカプト系シランカップリング剤；３－イソシアネート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メトキシシラン

などのイソシアネート系シランカップリング剤；トリエトキシシリルブチルアルデヒドなどのアルデヒド系シランカップリング剤；トリエトキシシリルプロピルメチルカルバメート、（３－トリエトキシシリルプロピル）－ｔ－ブチルカルバメートなどのカルバメート系シランカップリング剤。

[0076] 上記シランカップリング剤の添加量は、多すぎると未反応のものが液晶配向性に悪影響を及ぼすことがあり、少なすぎると密着性への効果が現れないため、ポリマーの固形分に対して０．０１～５．０重量％が好ましく、０．１～１．０重量％がより好ましい。

本発明の液晶配向膜には、塗膜を焼成する際にＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体又はポリアミック酸エステルのイミド化を効率よく進行させるために、イミド化促進剤を添加してもよい。

[0077] ＜液晶配向膜＞

本発明の液晶配向剤は、上記液晶配向剤を基板に塗布し、必要に応じて乾燥した後、焼成して得られる膜である。本発明の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、例えば、ガラス基板の他、アクリル基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板を用いることができる。液晶表示素子の製造において、本発明の液晶配向剤を用いる場合、液晶駆動のためのＩＴＯ（Ｉｎｄｉｕｍ　Ｔｉｎ　Ｏｘｉｄｅ）電極等が形成された基板を用い、液晶配向膜を形成することが好ましい。また、反射型の液晶表示素子を製造する場合は、片側の基板のみにならばシリコンウエハ等の不透明な基板でも使用でき、この場合の電極はアルミニウム等の光を反射する材料を使用することもできる。

[0078] 本発明の液晶配向剤を基板上に塗布する方法としては、例えば、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷又はインクジェット法が挙げられる。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピンナー法又はスプレー法があり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

[0079] 通常は、含有される有機溶媒を十分に除去するために、５０℃～１２０℃

で１分～１０分乾燥させ、その後、１５０℃～３００℃で５分～１２０分焼成される。焼成後の塗膜の厚みは、特に限定されないが、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、好ましくは１０～２００ｎｍである。

得られた液晶配向膜を配向処理する方法としては、ラビング法、光配向処理法などが挙げられる。

[0080] 上記のようにして基板上に形成された塗膜面のラビング処理は、既存のラビング装置を使用することができる。この際のラビング布の材質としては、コットン、レーヨン、ナイロン等が挙げられる。ラビング処理の条件としては、一般的に、回転速度３００～２０００ｒｐｍ、送り速度５～１００ｍｍ/ｓ、押し込み量０．１～１．０ｍｍという条件が用いられる。その後、純水やアルコールなどを用いた超音波洗浄により、ラビングにより生じた残渣が除去される。

[0081] 光配向処理法の具体例としては、前記塗膜表面に、一定方向に偏向した放射線を照射し、場合によっては、さらに１５０～２５０℃の温度で加熱処理を行い、液晶配向能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及び可視光線を用いることができる。このうち、１００～４００ｎｍの波長を有する紫外線が好ましく、２００～４００ｎｍの波長を有するものが特に好ましい。

また、液晶配向性を改善するために、塗膜基板を５０～２５０℃で加熱しつつ、放射線を照射してもよい。放射線の照射量は、１～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、１００～５，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が特に好ましい。上記のようにして作製した液晶配向膜は、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。

[0082] ＜液晶表示素子＞

本発明の液晶表示素子は、上記した手法により、本発明の液晶配向剤から液晶配向膜付き基板を得た後、公知の方法で液晶セルを作製し、液晶表示素子としたものである。

液晶表示素子の作製方法の一例は、以下の通りである。まず、液晶配向膜の形成された１対の基板を用意し、それらを、好ましくは１～３０μｍ、より好ましくは２～１０μｍのスペーサーを挟んで、ラビング方向が０°～２７０°の任意の角度となるように設置して、周囲をシール剤で固定する。次いで、基板間に液晶を注入して封止する。液晶封入の方法については特に制限されず、作製した液晶セル内を減圧にした後に液晶を注入する真空法、液晶を滴下した後に封止を行う滴下法等が例示できる。

実施例

[0083] 以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明する。尚、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

実施例及び比較例で使用する主な化合物の構造と略号は以下のとおりである。

[0084] ＜カルボン酸＞

Ｘ-１：２，４－ビス（メトキシカルボニル）シクロブタン－１，３－ジカルボン酸

Ｘ-２：１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

Ｘ-３：ピロメリット酸二無水物

Ｘ-４：３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

[0085] ＜ジアミン＞

Ｙ-１：ビス（４－アミノフェノキシ）メタン

Ｙ-２：１，２－ビス（４－アミノフェノキシ）エタン

Ｙ-３：１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）プロパン

Ｙ-４：４，４’-ジアミノジフェニルアミン

Ｙ-５：４－（２－（メチルアミノ）エチル）アニリン

Ｙ-６：１，３－ビス（４－アミノフェネチル）ウレア

Ｙ-７：３，５－ジアミノ安息香酸

＜縮合剤＞

ＤＢＯＰ：ジフェニル（2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル

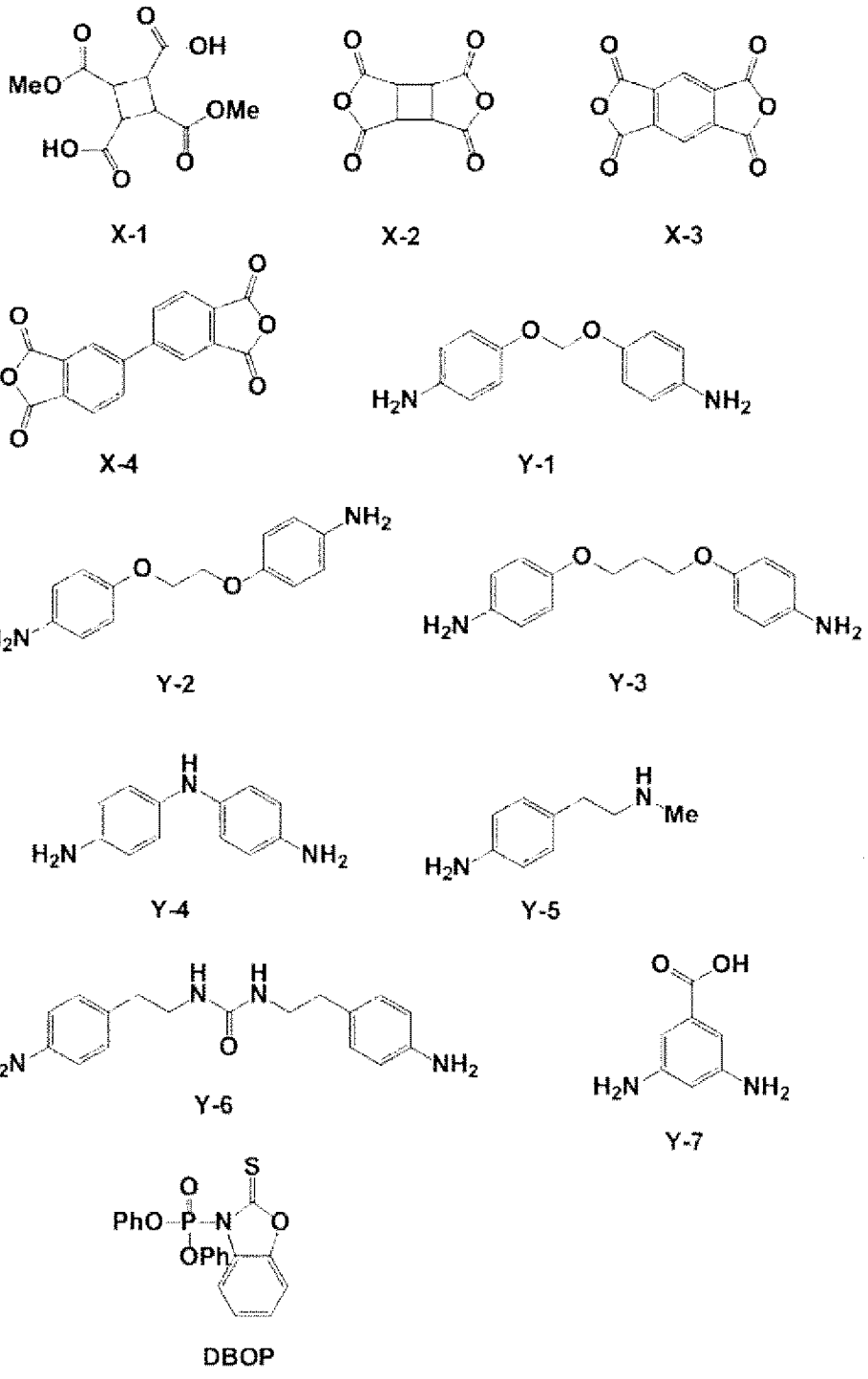
）ホスホナート

＜シランカップリング剤＞

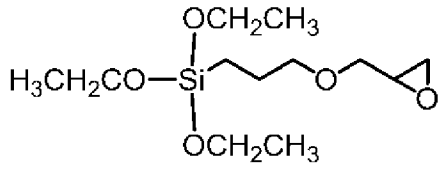
Ｚ－１：３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

[0086] ＜構造式＞

[化25]



[0087] [化26]



Z-1

[0088] 以下に、本実施例及び比較例で行った評価方法について示す。

［粘度］

ポリアミック酸溶液又はポリアミック酸エステル溶液の粘度は、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。

[0089] ［固形分濃度］

ポリアミック酸溶液又はポリアミック酸エステル溶液の固形分濃度の算出は、以下のようにして行った。

持手付アルミカップＮｏ．２（アズワン社製）に、ポリアミック酸溶液又はポリアミック酸エステル溶液をおよそ１．１ｇ取り、オーブンＤＮＦ４００（ヤマト科学社製）にて２時間、２００℃の温度で加熱した。その後、室温で５分間放置し、アルミカップ内に残った固形分の重量を計量した。この固形分重量、及び元の溶液重量の値から固形分濃度を算出した。

[0090] ［分子量］

ポリアミック酸溶液、又はポリアミック酸エステル溶液の分子量は、ＧＰＣ（常温ゲル浸透クロマトグラフィー）装置によって測定し、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド換算値として数平均分子量（以下、Ｍｎとも言う。）と重量平均分子量（以下、Ｍｗとも言う。）を算出した。

ＧＰＣ装置：Ｓｈｏｄｅｘ社製（ＧＰＣ－１０１）

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ社製（ＫＤ８０３、ＫＤ８０５の直列）

カラム温度：５０℃

溶離液：Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（添加剤として、臭化リチウム－水和物（ＬｉＢｒ・H_2O）が３０ｍｍｏｌ／Ｌ、リン酸・無水結晶（ｏ－リン酸）が３０ｍｍｏｌ／Ｌ、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）が１０ｍｌ／Ｌ

）

流速：１．０ｍｌ／分

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製　ＴＳＫ　標準ポリエチレンオキサイド（重量平均分子量（Ｍｗ）：約９００，０００、１５０，０００、１００，０００、及び３０，０００）、及び、ポリマーラボラトリー社製　ポリエチレングリコール（ピークトップ分子量（Ｍｐ）：約１２，０００、４，０００、及び１，０００）。測定は、ピークが重なるのを避けるため、９００，０００、１００，０００、１２，０００、及び１，０００の4種類を混合したサンプル、並びに１５０，０００、３０，０００、及び４，０００の３種類を混合したサンプルの２サンプルを別々に測定。

[0091] ［膜の平坦性］

実施例又は比較例において、ポリイミド膜の平坦性の測定は以下のようにして行った。

エスアイアイナノテクノロジー社製のＬ-ｔｒａｃｅ装置を用いて、ダイナミック・フォース・モード（ＤＦＭ）で形状像測定を行った。カンチレバーはＳＩ-ＤＦ４０を使用し、以下に示す測定条件で得られた形状像を１次補正した後に、平均面粗さの値を算出した。

走査エリア：１０×１０μｍ

振幅減衰率：-０．１２８

Ｉゲイン：０．０４４４

Ｐゲイン：０．０４８８

Ａゲイン：１０

Ｓゲイン：１０

走査周波数：２．０Ｈｚ

[0092] ［電圧保持率のエージング耐性］

以下に示す方法で作製した液晶セルを用いて評価を行った。

（液晶セルの作製）

液晶配向処理剤を、１．０μｍのフィルターで濾過した後、透明電極付き

ガラス基板上にスピンコートし、８０℃のホットプレート上で５分間乾燥後、２３０℃で３０分間焼成して膜厚１００ｎｍのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜をレーヨン布でラビング（ロール径１２０ｍｍ、回転数１０００ｒｐｍ、移動速度２０ｍｍ／ｓｅｃ、押し込み量０．４ｍｍ）した後、純水中にて１分間超音波照射を行い、その後、８０℃で１０分間乾燥した。

この様にして得られた液晶配向膜付き基板を２枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に４μｍのスペーサーを設置した後、２枚の基板のラビング方向が逆平行になるように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが４μｍの空セルを作製した。このセルに液晶（ＭＬＣ－２０４１、メルク社製）を常温にて真空注入し、注入口を封止してアンチパラレル液晶セルとした。

[0093] ［電圧保持率のエージング耐性］

上記方法で作製した液晶セルを、６０℃オーブン中にて、ＬＥＤ光源（１０００ｃｄ）下で４８時間エージングを行った。エージング前後での電圧保持率測定を行い、エージング前は８５％以上、かつエージング後は５０％以上の場合は○、前記特性を満たさないものは×とした。

（電圧保持率の測定条件）

１Ｖの電圧を６０μｓ間印加し、１００ｍｓ後の電圧を測定することで、初期値からの変動を電圧保持率として計算した。液晶セルの温度は６０℃で測定を実施した。

[0094] ［蓄積ＤＣ緩和速度］及び［液晶配向性］

以下に示す方法で作製した液晶セルを用いて評価を実施した。

（液晶セルの作製）

初めに、電極付きの基板を準備した。基板は、３０ｍｍ×５０ｍｍの大きさで、厚さが０．７ｍｍのガラス基板である。基板上には第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電極が形成されている。第１層目の対向電極の上には、第２層目として、ＣＶＤ法により成膜されたＳｉＮ（窒化珪素）膜が形成されている。第２層目のＳｉＮ膜の膜厚は５

００ｎｍであり、層間絶縁膜として機能する。第２層目のＳｉＮ膜の上には、第３層目としてＩＴＯ膜をパターニングして形成された、櫛歯状の画素電極が配置され、第１画素及び第２画素の２つの画素を形成している。各画素のサイズは、縦１０ｍｍで横約５ｍｍである。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膜の作用により電気的に絶縁されている。

[0095] 第３層目の画素電極は、中央部分が屈曲した、くの字形状の電極要素を複数配列して構成された櫛歯状の形状を有する。各電極要素の短手方向の幅は３μｍであり、電極要素間の間隔は６μｍである。各画素を形成する画素電極が、中央部分の屈曲した、くの字形状の電極要素を複数配列して構成されているため、各画素の形状は長方形状ではなく、電極要素と同様に中央部分で屈曲する、太字のくの字に似た形状を備える。そして、各画素は、その中央の屈曲部分を境にして上下に分割され、屈曲部分の上側の第１領域と下側の第２領域を有する。

[0096] 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る。すなわち、後述する液晶配向膜のラビング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＋１０°の角度（時計回り）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－１０°の角度（時計回り）をなすように形成されている。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る。

[0097] 次に、得られた液晶配向剤を孔径１．０μｍ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と、裏面にＩＴＯ膜が成膜されている高さ４μｍの柱状スペーサーを有するガラス基板に、スピンコート塗布にて塗布した。次いで、１００℃のホットプレート上で５分間乾燥させた後、２３０℃で２０分間焼成して膜厚６０ｎｍの塗膜として、各基板上にポリイミド膜を得

た。このポリイミド膜上を、所定のラビング方向で、レーヨン布によりラビング（ロール径１２０ｍｍ、回転数５００ｒｐｍ、移動速度３０ｍｍ／ｓｅｃ、押し込み量０．３ｍｍ）した後、純水中にて１分間超音波照射を行い、８０℃で１０分間乾燥した。

[0098] その後、上記液晶配向膜付きの２種類の基板を用いて、それぞれのラビング方向が逆平行になるように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが３．６μｍの空セルを作製した。この空セルに液晶（ＭＬＣ－２０４１、メルク社製）を常温で真空注入した後、注入口を封止して、アンチパラレル配向の液晶セルとした。得られた液晶セルは、ＦＦＳモード液晶表示素子を構成する。その後、得られた液晶セルを１１０℃で１時間加熱し、一晩放置してから各評価に使用した。

[0099] ［蓄積ＤＣ緩和速度（残像の消失時間）］

以下の光学系等を用いて蓄積ＤＣ緩和速度（残像の消失時間）の評価を行った。

作製した液晶セルを偏光軸が直交するように配置された２枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態で、ＬＥＤバックライトを点灯させておき、透過光の輝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た。

次に、この液晶セルに周波数３０Ｈｚの交流電圧を印加しながらＶ－Ｔカーブ（電圧－透過率曲線）を測定し、相対透過率が２３％となる交流電圧を駆動電圧として算出した。

残像評価では、相対透過率が２３％となる、周波数３０Ｈｚの交流電圧を印加して液晶セルを駆動させながら、同時に１Ｖの直流電圧を印加し、３０分間駆動させた。その後、印加直流電圧値を０Ｖにして直流電圧の印加のみを停止し、その状態でさらに２０分駆動した。

残像評価は、直流電圧の印加を停止した時点から２０分間が経過するまでに、相対透過率が２５％以下に回復した場合に○、２５％以上である場合に×と定義して評価を行った。また、上述した方法に従う残像評価は、液晶セルの温度が２３℃の状態の温度条件下で実施した。

[0100] ［液晶配向性（長期駆動による残像評価）］

６０℃の恒温環境下、周波数３０Ｈｚで相対透過率が１００％となる交流電圧を１００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。

放置の後、液晶セルを偏光軸が直交するように配置された２枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態でバックライトを点灯させておき、透過光の輝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た。そして、第１画素の第２領域が最も暗くなる角度から、第１領域が最も暗くなる角度まで液晶セルを回転させたときの回転角度を角度Δとして算出した。第２画素でも同様に、第２領域と第１領域とを比較し、同様の角度Δを算出した。そして、第１画素と第２画素の角度Δ値の平均値を液晶セルの角度Δとして算出した。この液晶セルの角度Δの値が０．２度以下の場合を○、０．２度以上の場合を×と定義した。

[0101] （合成例１）ポリアミック酸エステル溶液

撹拌子を入れた５０００ｍＬの四つ口フラスコに、Ｘ-１を　１７４．９ｇ（６７２．０ｍｍｏｌ）投入した後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン３３５１ｇを加えて、撹拌して溶解させた。次いで、トリエチルアミンを１４８．７ｇ（１４７０ｍｍｏｌ）、及びＹ-３を１８０．８ｇ（７００．０ｍｍｏｌ）加えて撹拌して溶解させた。

この溶液を撹拌しながら、ＤＢＯＰを５６３．５ｇ（１４７０ｍｍｏｌ）添加し、更にＮ－メチル－２－ピロリドンを４６０．４ｇ加え、室温で１２時間撹拌してポリアミック酸エステルの溶液を得た。このポリミック酸エステル溶液の温度２５℃における粘度は６１．１ｍＰａ・ｓであった。

このポリミック酸エステル溶液をメタノール（２９２８０ｇ）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１００℃で減圧乾燥し、ポリアミック酸エステルの粉末を得た。このポリアミック酸エステルの分子量はＭｎ＝１３，４００であり、Ｍｗ＝３４，６００であった。

このポリアミック酸エステル粉末１．７７gを、撹拌子の入った１００ｍＬ三角フラスコに取り、Ｎ－メチル－２－ピロリドン２７．７gを加え、室温で18時間撹拌して溶解させた。続いて、Ｚ－１を０．０２ｇ、ブチルセロソルブ９．８５gを加え、２時間撹拌して固形分濃度４．３４質量%のポリアミック酸エステル溶液を得た。

[0102] （合成例２）ポリアミック酸溶液

撹拌子を入れた１００ｍＬの四つ口フラスコに、Y-３を９．５６ｇ（３７．０ｍｍｏｌ）取り、Ｎ－メチル－２－ピロリドン７４．６ｇを加え、窒素を送りながら撹拌して溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながら、X-２を６．８９ｇ（３５．２ｍｍｏｌ）添加し、更にＮ－メチル－２－ピロリドンを１８．６ｇ加え、窒素雰囲気下、２３℃で５時間撹拌してポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度は４３６ｍＰａ・ｓであった。また、このポリアミック酸の分子量はＭｎ＝１５，４００であり、Ｍｗ＝４１，７００であった。

このポリアミック酸溶液１０．３ｇを、撹拌子の入った１００ｍＬ三角フラスコに分取し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１８．７ｇ、Ｚ－１を０．０２ｇ、及びブチルセロソルブ９．６８ｇを加え、マグネチックスターラーで２時間撹拌して、固形分濃度４．００質量%のポリアミック酸溶液を得た。

[0103] （合成例３）ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液

撹拌子を入れた２００ｍＬの四つ口フラスコに、X-１を３．９０ｇ（１５．０ｍｍｏｌ）投入した後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン５９．７ｇを加えて撹拌して溶解させた。次いで、トリエチルアミンを３．２４ｇ（３２．０ｍｍｏｌ）、及びY-３を５．１７ｇ（２０．０ｍｍｏｌ）加えて撹拌して溶解させた。

この溶液を撹拌しながら、ＤＢＯＰを１１．５０ｇ（３０．０ｍｍｏｌ）添加し、更にＮ－メチル－２－ピロリドンを１２．８ｇ加え、室温で１２時間撹拌した。その後、リン酸ジフェニル１．００ｇ（４．００ｍｍｏｌ）と、X-２を０．９４ｇ（４．８０ｍｍｏｌ）添加し、続いてＮ－メチル－２－

ピロリドン１２．８ｇを添加し、室温で１２時間撹拌して、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の溶液を得た。このポリミック酸エステル溶液の温度２５℃における粘度は３６．１ｍＰａ・ｓであった。

このポリミック酸エステル溶液をメタノール（６６６ｇ）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６０℃で減圧乾燥し、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の粉末を得た。このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の分子量はＭｎ＝５，９００であり、Ｍｗ＝１２，２００であった。

このポリアミック酸-ポリアミック酸エステル粉末６．１６gを、撹拌子の入った１００ｍＬ三角フラスコに取り、Ｎ－メチル－２－ピロリドン６５．２gを加え、室温で18時間撹拌して溶解させた。続いて、Ｚ－１を０．０６ｇ、及びブチルセロソルブ２３．３gを加え、２時間撹拌して、固形分濃度６．１３質量%のポリアミック酸-ポリアミック酸エステル溶液を得た。

[0104] （合成例４）ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液

撹拌子を入れた１００ｍＬの四つ口フラスコに、X-１を　２．４７ｇ（９．５０ｍｍｏｌ）投入した後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン５５．４ｇを加えて撹拌して溶解させた。次いで、トリエチルアミンを２．１１ｇ（２０．９ｍｍｏｌ）、及びY-３を４．９１ｇ（１９．０ｍｍｏｌ）加えて撹拌して溶解させた。

この溶液を撹拌しながら、ＤＢＯＰを７．２８ｇ（１９．０ｍｍｏｌ）添加し、更にＮ－メチル－２－ピロリドンを１１．９ｇ加え、室温で１２時間撹拌した。その後、リン酸ジフェニル０．９５ｇ（３．８０ｍｍｏｌ）と、X-２を１．７５ｇ（８．９３ｍｍｏｌ）添加し、続いてＮ－メチル－２－ピロリドン１１．９ｇを添加し、室温で７時間撹拌して、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の溶液を得た。このポリミック酸エステル溶液の温度２５℃における粘度は３２．７ｍＰａ・ｓであった。

このポリミック酸エステル溶液をメタノール（５９１ｇ）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に、温度６

０℃で減圧乾燥し、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の粉末を得た。このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の分子量はＭｎ＝７，０００であり、Ｍｗ＝１３，２００であった。

このポリアミック酸-ポリアミック酸エステル粉末１．４６gを、撹拌子の入った１００ｍＬ三角フラスコに取り、Ｎ－メチル－２－ピロリドン２０．４gを加え、室温で18時間撹拌して溶解させた。続いて、Ｚ－１を０．０１ｇ、及びブチルセロソルブ７．３gを加え、２時間撹拌して、固形分濃度４．６０質量%のポリアミック酸-ポリアミック酸エステル溶液を得た。

[0105] （合成例５）ポリアミック酸溶液

撹拌子を入れた１００ｍＬの四つ口フラスコに、Y-１を２．２１ｇ（９．６０ｍｍｏｌ）取り、Ｎ－メチル－２－ピロリドン６５．２ｇを加え、窒素を送りながら撹拌して溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらX-４を２．４７ｇ（８．４０ｍｍｏｌ）添加し、窒素雰囲気下、２３℃で４時間撹拌した。その後、Y-４を２．８７ｇ（１４．４ｍｍｏｌ）添加し、溶解するのを確認した後、X-２を２．８０ｇ（１４．３ｍｍｏｌ）加えた。さらに、Ｎ－メチル－２－ピロリドン２７．９５ｇを加えて、３０時間撹拌してポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度は１１８ｍＰａ・ｓであった。また、このポリアミック酸の分子量はＭｎ＝１５，６００であり、Ｍｗ＝３６，８００であった。

このポリアミック酸溶液１６．６ｇを、撹拌子の入った１００ｍＬ三角フラスコに分取し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１１．０g、Ｚ－１を０．０２g、及びブチルセロソルブ９．２０ｇを加え、マグネチックスターラーで２時間撹拌して、固形分濃度４．４７質量%のポリアミック酸溶液を得た。

[0106] （合成例６）ポリアミック酸溶液

撹拌子を入れた１００ｍＬの四つ口フラスコに、Y-５を１．８０ｇ（１２．０ｍｍｏｌ）取り、Ｎ－メチル－２－ピロリドン７６．６ｇを加え、窒素を送りながら撹拌して溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらX-３を２．２９ｇ（１０．５ｍｍｏｌ）添加し、窒素雰囲気下、２３℃で２時間撹

拌した。その後、Y-６を５．３７ｇ（１８．０ｍｍｏｌ）添加し、溶解するのを確認した後、X-２を３．５９ｇ（１８．３ｍｍｏｌ）加えた。さらに、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１９．１ｇを加えて、４時間撹拌してポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度は３３２ｍＰａ・ｓであった。また、このポリアミック酸の分子量はＭｎ＝１６，６００であり、Ｍｗ＝３８，０００であった。

このポリアミック酸溶液１３．８ｇを、撹拌子の入った１００ｍＬ三角フラスコに分取し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１３．８ｇ、Ｚ－１を０．０２ｇ、及びブチルセロソルブ９．２２ｇを加え、マグネチックスターラーで２時間撹拌して、固形分濃度４．５０質量%のポリアミック酸溶液を得た。

[0107] （合成例７）ポリアミック酸溶液

撹拌子を入れた２０００ｍＬの四つ口フラスコに、Y-４を７９．７ｇ（４００ｍｍｏｌ）、及びY-７を１５．２ｇ（１００ｍｍｏｌ）取り、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１４０３ｇを加え、窒素を送りながら撹拌して溶解させた。このジアミン溶液を撹拌しながらX-４を１４４．２ｇ（４９０ｍｍｏｌ）添加し、更にＮ－メチル－２－ピロリドンを３５０．８ｇ加え、窒素雰囲気下、２３℃で３時間撹拌してポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の温度２５℃における粘度は４６５６ｍＰａ・ｓであった。また、このポリアミック酸の分子量はＭｎ＝１１，０００であり、Ｍｗ＝２７，１００であった。

このポリアミック酸溶液９３．８ｇを、撹拌子の入った２００ｍＬ三角フラスコに分取し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン４５．３ｇ、Ｚ－１を０．１１ｇ、及びブチルセロソルブ４６．４ｇを加え、マグネチックスターラーで２時間撹拌して、固形分濃度６．０２質量%のポリアミック酸溶液を得た。

[0108] （合成例８）ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液

撹拌子を入れた２００ｍＬの四つ口フラスコに、X-１を６．０１ｇ（２３．１ｍｍｏｌ）投入した後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１１４．３ｇを加えて撹拌して溶解させた。次いで、トリエチルアミンを５．１０ｇ（５０．

４ｍｍｏｌ）、Ｙ-４を４．１８ｇ（２１．０ｍｍｏｌ）及びＹ-１を４．８４ｇ（２１．０ｍｍｏｌ）加えて、撹拌して溶解させた。

この溶液を撹拌しながら、ＤＢＯＰを１７．７ｇ（４６．２ｍｍｏｌ）添加し、更にＮ－メチル－２－ピロリドンを２４．５ｇ加え、室温で１２時間撹拌した。その後、リン酸ジフェニル２．１０ｇ（８．４０ｍｍｏｌ）と、Ｘ-３を３．９４ｇ（１８．１ｍｍｏｌ）添加し、続いてＮ－メチル－２－ピロリドン２４．５ｇを添加し、室温で５時間撹拌して、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の溶液を得た。このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液の温度２５℃における粘度は４７．７ｍＰａ・ｓであった。

このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液を２-プロパノール（１２４２ｇ）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６０℃で減圧乾燥し、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の粉末を得た。このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の分子量はＭｎ＝８，８００であり、Ｍｗ＝１６，３００であった。

このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体粉末１．８０gを、撹拌子の入った１００ｍＬ三角フラスコに取り、Ｎ－メチル－２－ピロリドン２８．２gを加え、室温で１２時間撹拌して溶解させた。続いて、Ｚ－１を０．０２ｇ、及びブチルセロソルブを１０．０g加え、２時間撹拌して、固形分濃度４．１１質量%のＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液を得た。

[0109] （合成例９）ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液

撹拌子を入れた２００ｍＬの四つ口フラスコに、Ｘ-１を　７．８１ｇ（３０．０ｍｍｏｌ）投入した後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１１０．９ｇを加えて撹拌して溶解させた。次いで、トリエチルアミンを６．４８ｇ（６４．８ｍｍｏｌ）、Ｙ-４を３．９８ｇ（２０．０ｍｍｏｌ）及びＹ-２を４．８９ｇ（２０．０ｍｍｏｌ）加えて、撹拌して溶解させた。

この溶液を撹拌しながら、ＤＢＯＰを２３．０ｇ（６０．０ｍｍｏｌ）添加し、更にＮ－メチル－２－ピロリドンを２３．８ｇ加え、室温で１２時間撹拌した。その後、リン酸ジフェニル２．００ｇ（８．００ｍｍｏｌ）と、

X-３を２．０１ｇ（９．２０ｍｍｏｌ）添加し、続いてＮ－メチル－２－ピロリドン２３．８ｇを添加し、室温で５時間撹拌してＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の溶液を得た。このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液の温度２５℃における粘度は６０．９ｍＰａ・ｓであった。

このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液を2-プロパノール（２０００ｇ）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６０℃で減圧乾燥し、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の粉末を得た。このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の分子量はＭｎ＝８，４００であり、Ｍｗ＝１６，２００であった。

このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体粉末１．８１gを、撹拌子の入った１００ｍＬ三角フラスコに取り、Ｎ－メチル－２－ピロリドン２８．４gを加え、室温で１２時間撹拌して溶解させた。続いて、Ｚ－１を０．０２ｇ、及びブチルセロソルブを１０．１g加え、２時間撹拌して、固形分濃度４．０９質量%のＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液を得た。

[0110] （合成例１０）ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の溶液

撹拌子を入れた２００ｍＬの四つ口フラスコに、X-１を　７．８１ｇ（３０．０ｍｍｏｌ）投入した後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１１２．０ｇを加えて撹拌して溶解させた。次いで、トリエチルアミンを６．４８ｇ（６４．８ｍｍｏｌ）、Y-４を３．１９ｇ（１６．０ｍｍｏｌ）及びY-２を５．８６ｇ（２４．０ｍｍｏｌ）加えて、撹拌して溶解させた。

この溶液を撹拌しながら、ＤＢＯＰを２３．０ｇ（６０．０ｍｍｏｌ）添加し、更にＮ－メチル－２－ピロリドンを２４．０ｇ加え、室温で１２時間撹拌した。その後、リン酸ジフェニル２．００ｇ（８．００ｍｍｏｌ）と、X-３を２．０１ｇ（９．２０ｍｍｏｌ）添加し、続いてＮ－メチル－２－ピロリドン２４．０ｇを添加し、室温で５時間撹拌して、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の溶液を得た。このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液の温度２５℃における粘度は７１．４ｍＰａ・ｓであった。

このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液を2-プロパノール（２０００ｇ）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６０℃で減圧乾燥し、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の粉末を得た。このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体の分子量はＭｎ＝８，６００であり、Ｍｗ＝１７，７００であった。

このＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体粉末１．８５gを、撹拌子の入った１００ｍＬ三角フラスコに取り、Ｎ－メチル－２－ピロリドン２９．０gを加え、室温で１２時間撹拌して溶解させた。続いて、Ｚ－１を０．０２ｇ、及びブチルセロソルブを１０．３g加え、２時間撹拌して、固形分濃度３．９６質量%のＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液を得た。

[0111] ＜比較例１＞

合成例１で得られたポリアミック酸エステル溶液と、合成例５で得られたポリアミック酸溶液とを、固形分重量比５０：５０で混合した溶液を、１．０μｍのフィルターで濾過した後、透明電極付きガラス基板上にスピンコートした。その後、温度３０℃のホットプレート上で１０分間放置し、温度２３０℃で２０分間の焼成を経て、膜厚１００ｎｍのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の平均面粗さを測定した結果、７．４ｎｍであった。ポリイミド膜の表面には凹凸が多かったため、液晶セルの作製には適していなかった。

[0112] ＜比較例２＞

合成例２で得られたポリアミック酸溶液と、合成例５で得られたポリアミック酸溶液とを用いる以外は、比較例１と同様にして、膜厚１００ｎｍのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の平均面粗さは０．４ｎｍであった。

上記［液晶セルの作製］の欄に記載の方法で液晶セルを作製した後、［電圧保持率のエージング耐性］、［蓄積ＤＣ緩和速度］及び［液晶配向性］の評価を実施した。結果を表２に示す。

[0113] ＜実施例１＞

合成例３で得られたＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液と、合成例５で得られたポリアミック酸溶液とを用いる以外は、比較例１と同様にして、膜厚１００ｎ

ｍのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の平均面粗さは０．６ｎｍであった。

また、比較例１と同様の方法で液晶セルを作製した後、［電圧保持率のエージング耐性］、［蓄積ＤＣ緩和速度］及び［液晶配向性］の評価を実施した。

以下の実施例２～７についても同様の方法で液晶セルを作製し、同様の評価を行った。その結果をまとめて表２に示す。

[0114] ＜実施例２＞

合成例４で得られたＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液と、合成例５で得られたポリアミック酸溶液とを用いる以外は、比較例と同様にして、膜厚１００ｎｍのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の平均面粗さは０．４ｎｍであった。

[0115] ＜実施例３＞

合成例３で得られたＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液と、合成例６で得られたポリアミック酸溶液とを用いる以外は、比較例と同様にして、膜厚１００ｎｍのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の平均面粗さは０．６ｎｍであった。

[0116] ＜実施例４＞

合成例３で得られたＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液と、合成例７で得られたポリアミック酸溶液とを用いる以外は、比較例と同様にして、膜厚１００ｎｍのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の平均面粗さは０．７ｎｍであった。

[0117] ＜実施例５＞

合成例１で得られたポリアミック酸エステル溶液と、合成例８で得られたＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液とを用いる以外は、比較例と同様にして、膜厚１００ｎｍのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の平均面粗さは０．２ｎｍであった。

[0118] ＜実施例６＞

合成例１で得られたポリアミック酸エステル溶液と、合成例９で得られたＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液とを用いる以外は、比較例と同様にして、膜厚１００ｎｍのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の平均面粗さは０．２ｎｍであった。

[0119] ＜実施例７＞

合成例１で得られたポリアミック酸エステル溶液と、合成例１０で得られたＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体溶液とを用いる以外は、比較例と同様にして、膜厚１００ｎｍのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の平均面粗さは０．２ｎｍであった。

[0120] 上記実施例及び比較例にて用いた液晶配向剤の組成を表１にまとめて示す。なお、括弧内の数値は、各成分を得るために２種類のカルボン酸又はジアミンが用いられた場合における、各カルボン酸又は各ジアミンの比率（モル比）を示す。

[表1]

液晶配向剤の組成

	液晶配向剤組成	
	成分（A）	成分（B）
比較例１	X-1/Y-3	X-4(35)X-2(60)/Y-1(40)Y-4(60)
比較例２	X-2/Y-3	X-4(35)X-2(60)/Y-1(40)Y-4(60)
実施例１	X-1(75)X-2(24)/Y-3	X-4(35)X-2(60)/Y-1(40)Y-4(60)
実施例２	X-1(50)X-2(47)/Y-3	X-4(35)X-2(60)/Y-1(40)Y-4(60)
実施例３	X-1(75)X-2(24)/Y-3	X-3(35)X-2(60)/Y-5(40)Y-6(60)
実施例４	X-1(75)X-2(24)/Y-3	X-4/Y-4(80)Y-7(20)
実施例５	X-1(55)X-3(43)/Y-4(50)Y-1(50)	X-1/Y-3
実施例６	X-1(75)X-3(23)/Y-4(50)Y-2(50)	X-1/Y-3
実施例７	X-1(75)X-3(23)/Y-4(40)Y-2(60)	X-1/Y-3

[0121]

[表2]

配向膜特性評価結果

	配向膜特性			
	膜の平坦性/平均面粗さ（nm）	電圧保持率のエージング耐性	蓄積ＤＣ緩和速度	液晶配向性
比較例１	凹凸/7.4	－	－	－
比較例２	平坦/0.4	×	○	×
実施例１	平坦/0.6	○	○	○
実施例２	平坦/0.4	○	○	○
実施例３	平坦/0.6	○	○	○
実施例４	平坦/0.7	○	○	○
実施例５	平坦/0.2	○	○	○
実施例６	平坦/0.2	○	○	○
実施例７	平坦/0.2	○	○	○

[0122] 表２に示すように、ＰＡＥ-ＰＡＡ共重合体を含む実施例１～７の液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜は、平坦性に優れることがわかった。

さらに、本発明の液晶配向膜が、電圧保持率のエージング耐性に優れ、直流電圧によって発生する残像が消えるまでの時間が短く、液晶配向性にも優れることがわかった。

一方、比較例１の液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜は平坦性に乏しく、比較例２の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、本発明の液晶配向膜に比べて、電圧保持率のエージング耐性と液晶配向性の点で劣ることがわかった。

[0123] 以上から、本発明の液晶配向剤は、平坦性、優れた電気特性及び良好な液晶配向性を兼ね備えた液晶配向膜を形成できることがわかった。

産業上の利用可能性

[0124] 本発明の液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜は、平坦性を有し、優れた電圧保持率エージング耐性、蓄積ＤＣ緩和速度と良好な液晶配向性を有する。本発明の液晶配向剤は、得られる液晶配向膜の表面の微細な凹凸が低減できることを通じて、液晶配向性が向上するだけでなく、電圧保持率、直流電圧の残留などの電気的特性も改善される。その結果、ＴＮ素子、ＳＴＮ素子、ＴＦＴ液晶素子、更には、垂直配向型の液晶表示素子などに広く有用

である。

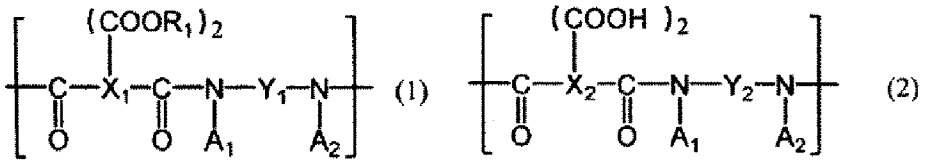
なお、２０１４年４月３日に出願された日本特許出願２０１４－０７７２２６号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記の成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を含有することを特徴とする液晶配向剤。

成分（Ａ）：下記式（１）で表される構造単位と下記式（２）で表される構造単位とを有する共重合体。

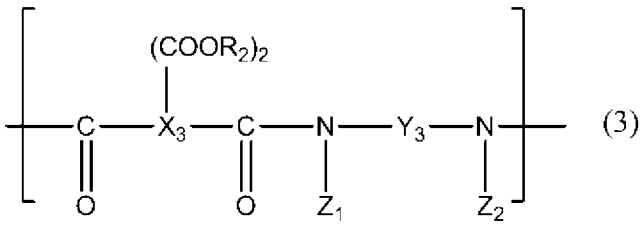
[化1]



（但し、X_1及びX_2は、それぞれ独立して４価の有機基であり、Y_1及びY_2は、それぞれ独立して、２価の有機基であり、R_1は、炭素数１～５のアルキル基であり、A_1及びA_2は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよい、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基若しくは炭素数２～１０のアルキニル基である。）

成分（Ｂ）：下記式（３）で表される構造単位を有す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重合体からなる群より選ばれる少なくとも１種の重合体。

[化2]



（但し、X_3は４価の有機基であり、Y_3は２価の有機基であり、R_2は水素原子又は炭素数１～５のアルキル基であり、Z_1及びZ_2は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよい、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基若しくは炭素数

２～１０のアルキニル基である。）

[請求項2] 前記成分（Ｂ）のポリイミド前駆体がポリアミック酸である、請求項１に記載の液晶配向剤。

[請求項3] 前記成分（Ｂ）のポリイミド前駆体がポリアミック酸エステルである、請求項１に記載の液晶配向剤。

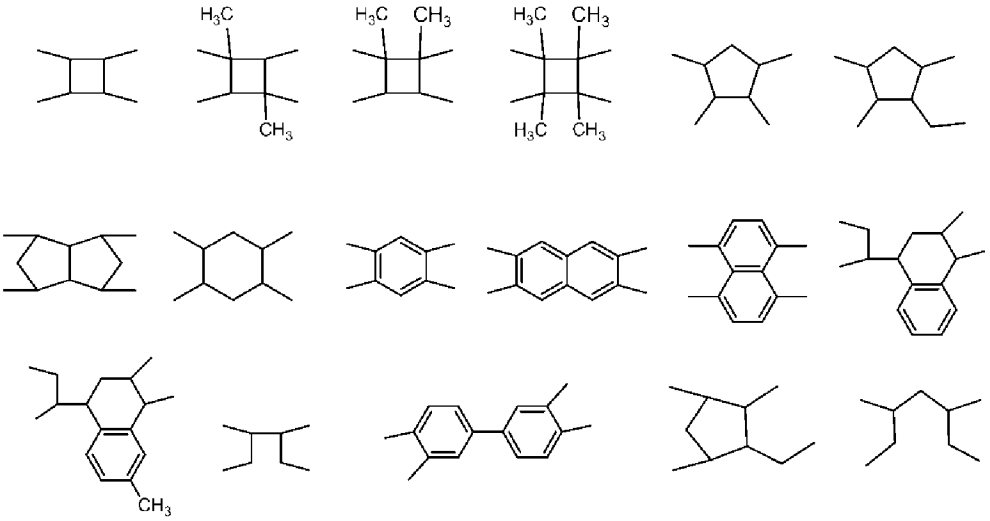
[請求項4] 前記共重合体が、その有する全構造単位に対して、式（１）で表される構造単位を２０～８０モル％有し、式（２）で表される構造単位を８０～２０モル％有する請求項１～３のいずれかに記載の液晶配向剤。

[請求項5] 前記成分（Ａ）と前記成分（Ｂ）の含有量が、質量比率で、１／９～９／１である請求項１～４のいずれかに記載の液晶配向剤。

[請求項6] さらに、有機溶媒を含有し、前記成分（Ａ）及び前記成分（Ｂ）の合計含有量が、該有機溶媒に対して０．５～１５質量％である請求項１～５のいずれかに記載の液晶配向剤。

[請求項7] X_1、X_2及びX_3が、それぞれ独立して、下記式で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１～６のいずれかに記載の液晶配向剤。

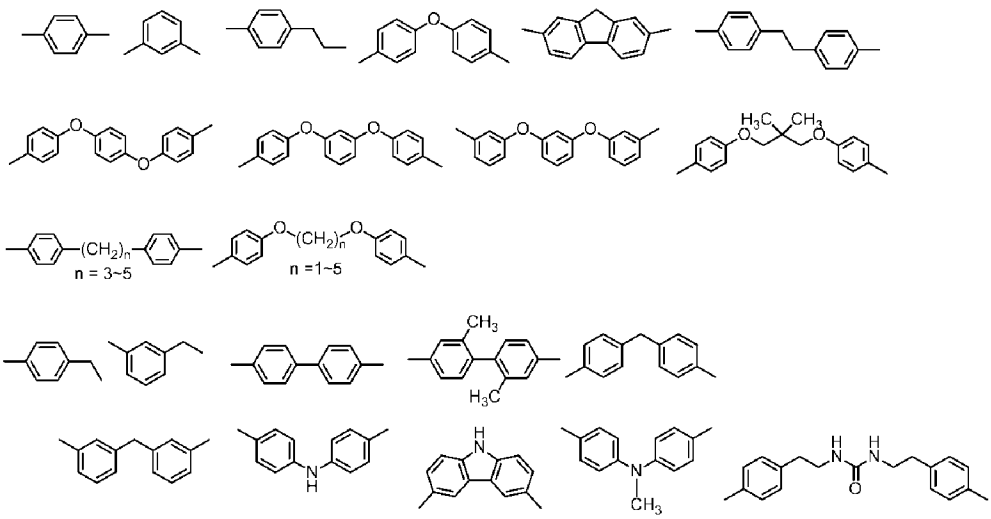
[化3]



[請求項8] Y_1、Y_2及びY_3が、それぞれ独立して、下記式で表される構造か

らなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１～７のいずれかに記載の液晶配向剤。

[化4]



[請求項9] 請求項１～８のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布、焼成して得られることを特徴とする液晶配向膜。

[請求項10] 請求項９に記載の液晶配向膜を有することを特徴とする液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/059990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/1337(2006.01)i, *C08G73/10*(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)
G02F1/1337, C08G73/10, C08L79/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 2004-346311 A (JSR Corp.), 09 December 2004 (09.12.2004), paragraphs [0100] to [0147] (Family: none)	1-10
A	WO 2013/147083 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), paragraphs [0065] to [0088] & CN 104204925 A & KR 10-2014-0141620 A & TW 201400549 A	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
03 June 2015 (03.06.15)	16 June 2015 (16.06.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５９９９０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, 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, C08G73/10, 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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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
A	JP 2004-346311 A（ＪＳＲ株式会社）2004.12.09, 【０１００】～【０１４７】（ファミリーなし）	1-10
A	WO 2013/147083 A1（日産化学工業株式会社）2013.10.03, 【００６５】～【００８８】 & CN 104204925 A & KR 10-2014-0141620 A & TW 201400549 A	1-10

☐　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	国際調査報告の発送日
０３．０６．２０１５	１６．０６．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｌ　３８１２
廣田　かおり
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５