

(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
2021年9月2日(02.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/171939 A1

- (51) 国際特許分類:
C08K 5/17 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/003962
- (22) 国際出願日: 2021年2月3日(03.02.2021)
- (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 2020-030729 2020年2月26日(26.02.2020) 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: 芦澤 亮一 (ASHIZAWA Ryoichi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
松本 欣也(MATSUMOTO Kinya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 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: 特許業務法人 T. S. パートナーズ, 外(T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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,

(54) Title: POLYIMIDE VARNISH

(54) 発明の名称: ポリイミドワニス

(57) Abstract: Provided is a polyimide varnish which can be inhibited from suffering blushing due to moisture absorption, changes little in viscosity, has excellent storage stability, is less apt to cause foreign matter, clogging, etc. when used in obtaining films, the obtained films having little surface roughness and being able to have properties inherent in the polyimide material even after drying and heating, and is suitable for use in forming, for example, a liquid-crystal alignment film. The polyimide varnish is characterized by comprising the following ingredient (A) and ingredient (B). Ingredient (A): a polyimide (A) which is a product of imidization of a polyimide precursor. Ingredient (B): an amine compound (B) having, in the molecule, a secondary or tertiary amino group and a cyclic group that is either a nitrogenous aromatic heterocycle or an aromatic hydrocarbon group, the amino group having been bonded to an acyclic aliphatic hydrocarbon group or a nonaromatic cyclic hydrocarbon group.

(57) 要約: 吸湿白化現象を抑制でき、粘度変化が少なく保存安定性に優れ、また、膜を得る際にも異物や目詰まりなどを生じにくく、かつ、得られる膜は、表面荒れの発生が小さく、また、乾燥や加熱を行っても、本来のポリイミド材料の特性を得ることができる、液晶配向膜などの形成に好適なポリイミドワニスを提供する下記(A)成分及び(B)成分を含有することを特徴とするポリイミドワニス。(A)成分: ポリイミド前駆体のイミド化物であるポリイミド(A)。(B)成分: 分子内に第二級アミノ基又は第三級アミノ基のいずれか1つの基と窒素含有芳香族複素環又は芳香族炭化水素基のいずれか1つの環状基とを有し、前記アミノ基が非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合しているアミン化合物(B)。

WO 2021/171939 A1

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)）

明 細 書

発明の名称：ポリイミドワニス

技術分野

[0001] 本発明は、液晶配向剤などとして好適な吸湿白化を抑制し得るポリイミドワニスに関する。

背景技術

[0002] ポリイミドはその特長である高い機械的強度、耐熱性、耐溶剤性のために、電気・電子分野における保護材料、絶縁材料として広く用いられている。具体的には、半導体用の絶縁膜として用いる場合には、配線加工されたシリコン基板上に厚みが1～10 μm のポリイミド膜を形成させ、また、液晶配向膜として用いる場合には、透明電極付きの透明基板上に厚み0.05～0.2 μm のポリイミド膜を形成させるなど、各種支持基板上に薄いポリイミド膜を形成させて用いるのが一般的である。このポリイミド膜を形成させるには、ポリイミドが適当な有機溶媒に溶解したポリイミドワニスをスピコート、オフセット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷などの方法で基板上に塗布し、得られる塗膜に加熱処理を施すことが一般的である。

[0003] ポリイミドは各種保護材料、絶縁材料として優れた特性を有する半面、有機溶媒に対する溶解性に乏しいという欠点を有する。そのためポリイミドを有機溶媒に溶解させる場合に、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミドなどの溶解性の高い有機極性溶媒が一般的に用いられている。しかし、これらの溶媒は、溶解性は高い反面、吸湿性が高いという欠点を有する。

[0004] したがって、これらの有機溶媒を含むポリイミドワニスを用いて膜を得る場合、得られる膜が、塗布などを形成する環境の影響を受けやすい傾向にあった。特に湿度が高い環境で塗布等を行うと、加熱処理前の吸湿によって組

成物の溶解性が下がり、ポリイミドが析出し、膜が白くなる（吸湿白化）問題があった。また、吸湿白化が起こった膜に対して乾燥や加熱を行っても、本来のポリイミドの特性が得られないという問題や、得られる膜に表面荒れが発生する問題が生じていた。

また、ポリイミドワニスを使用してフレキソ印刷により膜を得る場合、フレキソ版上でポリイミド成分が析出し、印刷異物が発生する、又は、インクジェット装置の吐出ヘッド部でポリイミド成分が析出しヘッドの目詰まりを起こすなど、工程上不良につながることもあった。

[0005] 上記したポリイミドワニスにおける吸湿白化、ポリイミド成分の析出などを抑制する方法として、溶媒の50%以上にN-ビニルピロリドンやN-シクロヘキシルピロリドンなどの高沸点の溶媒を用いることが提案されている（特許文献1）。また、第三級窒素原子及び第四級炭素原子を有する炭素数が3～15のポリオール化合物をポリイミドワニスに添加する方法が提案されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平5-117587号公報

特許文献2：国際公開（WO）公報第2011/129414号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、上記事情に鑑み、吸湿白化現象を抑制でき、粘度変化が少なく保存安定性に優れ、また、膜を得る際にも異物や目詰まりなどを生じにくく、かつ、得られる膜は、表面荒れの発生が小さく、また、乾燥や加熱を行っても、本来のポリイミド材料の特性を得ることができる、液晶配向剤などとして好適なポリイミドワニスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 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、ワニス中

のポリイミドの水溶性を高めれば、上記白化を解消させ得ることに注目し、ポリイミドの水溶性を高めるために、第二級アミノ基又は第三級アミノ基を有し、且つ、特定の環状基を有するアミン化合物をポリイミドワニスに添加することで、吸湿白化現象が抑制されることを見出した。一方で、上記アミン化合物が第一級アミン化合物の場合には、ワニスの粘度が安定せず、保存安定性が著しく悪化することも明らかとなった。

[0009] 本発明は、上記の知見に基づくものであり、下記を要旨とするものである。

下記（A）成分と、（B）成分と、を含有することを特徴とするポリイミドワニス。

（A）成分：ポリイミド前駆体のイミド化物であるポリイミド（A）。

（B）成分：分子内に第二級アミノ基又は第三級アミノ基のいずれか1つの基と窒素含有芳香族複素環又は芳香族炭化水素基のいずれか1つの環状基とを有し、上記アミノ基が非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合しているアミン化合物（B）。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、吸湿白化現象を抑制でき、粘度変化が少なく保存安定性に優れ、また、膜を得る際にも異物やインクジェット装置の吐出ヘッドの目詰まりなどを生じにくく、かつ、得られる膜は、表面荒れの発生が小さく、また、乾燥や加熱を行っても、本来のポリイミド材料の特性を得ることができ、ポリイミドワニスを提供される。

本発明の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。

一般的にポリイミドは溶解性が低いことが知られているが、部分的にイミド化されたポリイミドの場合、テトラカルボン酸二無水物由来のカルボン酸が残存しているため、カルボン酸とアミンとを塩形成させることで水溶性を向上させることが可能である。このようにアミンをポリイミドと塩形成させることで、ポリイミドワニスに吸湿した場合のポリイミドの析出を抑制する

ことができる。

一方で、ポリイミドは求電子性のカルボニル基を豊富に有しているため、脂肪族性アミン化合物などの求核剤によって求核攻撃を受けやすい。特に芳香族性のテトラカルボン酸二無水物由来のポリイミドは平面構造を取りやすく立体障害が少ないため、脂肪族アミンの求核攻撃をより受けやすいと考えられる。したがって、粘度変化が少なく保存安定性を確保する観点において、脂環式および脂肪族テトラカルボン酸二無水物をポリイミドの原料に用いることが好ましく、このような態様とすることで脂肪族アミンが求核剤となってポリイミドに求核付加するリスクを低減でき、粘度変化が少なく保存安定性が高いポリイミドワニスを得ることができる。

さらに、粘度変化が少なく保存安定性を確保する観点において、ポリイミドワニスの塩基性度は低いことが好ましく、このような態様とすることでポリイミドの分子量低下及びポリイミドワニスの粘度低下を低減することができる。

本発明の、分子内に第二級アミノ基又は第三級アミノ基のいずれか1つの基を有するアミン化合物は、立体障害が大きいため求核攻撃は起こり難いが、アミンとカルボン酸との塩形成は起こるため、ポリイミドワニスの吸湿による析出を抑制できるものと考えられる。

本発明のポリイミドワニスは液晶配向剤に代表される保護材料、絶縁材料などとして好適である。

発明を実施するための形態

[0011] <ポリイミド (A)>

本発明のポリイミドワニスは、下記の (A) 成分を含有する。

(A) 成分：ポリイミド前駆体のイミド化物であるポリイミド (A)。

ポリイミド (A) は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

上記ポリイミド前駆体は、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステルなどのイミド化反応によりポリイミドを生成するものであり、なかでも、テトラ

カルボン酸二無水物又はその誘導体を含有するテトラカルボン酸成分とジアミン成分との（重縮合）反応により得られるポリアミック酸であるのが好ましい。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、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸ジエステルジクロリド、テトラカルボン酸ジエステル等が挙げられる。

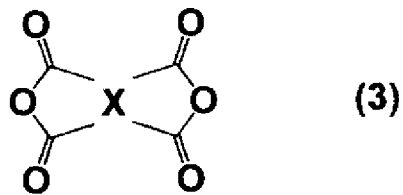
[0012] テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体としては、種々のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を使用できる。上記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体は、芳香族、非環式脂肪族若しくは脂環式テトラカルボン酸二無水物、又はこれらの誘導体が挙げられる。ここで、芳香族テトラカルボン酸二無水物は、芳香族環に結合する少なくとも1つのカルボキシ基を含めて4つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二無水物である。非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物は、鎖状炭化水素構造に結合する4つのカルボキシ基が分子内脱水することにより得られる酸二無水物である。但し、鎖状炭化水素構造のみで構成されている必要はなく、その一部に脂環式構造や芳香族環構造を有していてもよい。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族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族環構造を有していてもよい。

[0013] 本願発明において、粘度変化が少なく保存安定性を確保する観点から、テトラカルボン酸誘導体成分は、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を用いることが好ましい。中でも、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を含むことがより好ましい。また、その使用量は、使用される全テトラカルボン酸誘導体成分1モルに対して、1モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上がさらに好ましい。上

記テトラカルボン酸誘導体が、上記テトラカルボン酸二無水物、及びこれらの誘導体以外のテトラカルボン酸二無水物、又はこれらの誘導体を含む場合は、その上限値は、95モル%以下が好ましく、90モル%以下がより好ましい。

[0014] テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体としては、なかでも、下記式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を用いることが好ましい。

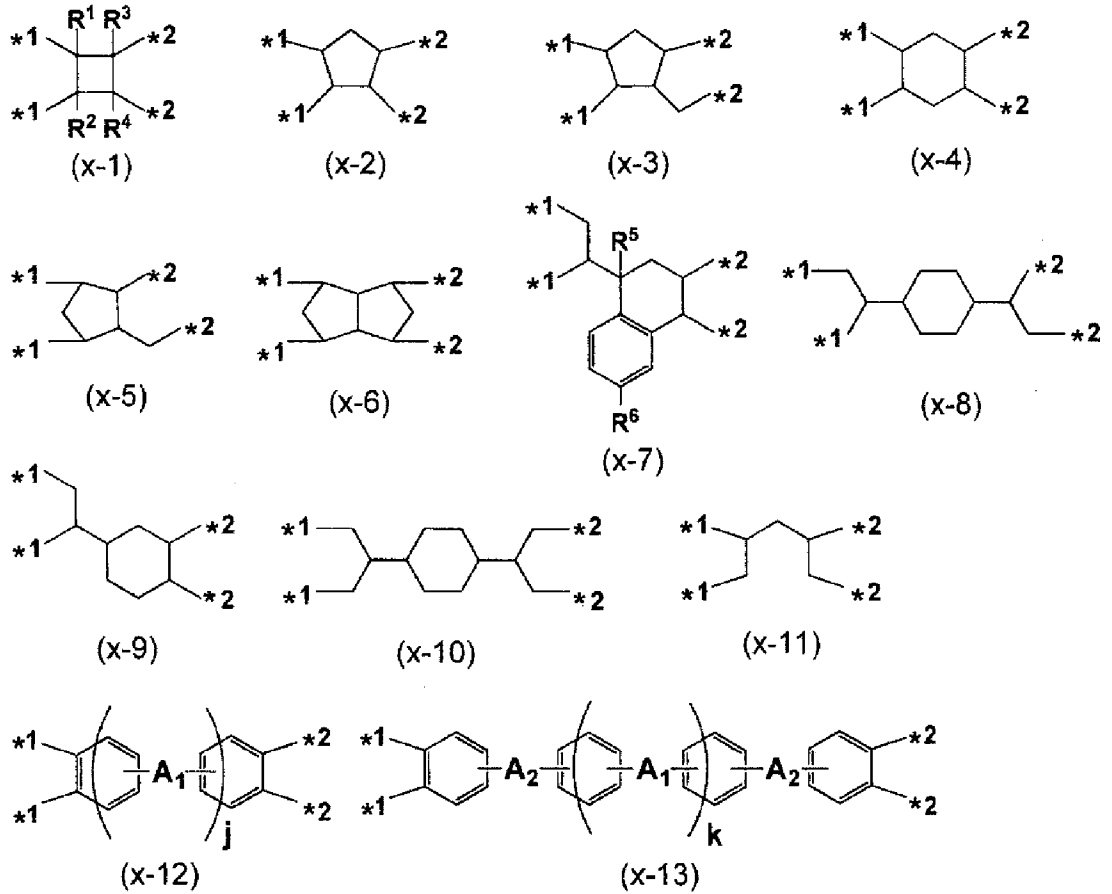
[0015] [化1]



上記式(3)において、Xは、下記(x-1)~(x-13)からなる群から選ばれる構造を表す。

[0016]

[化2]



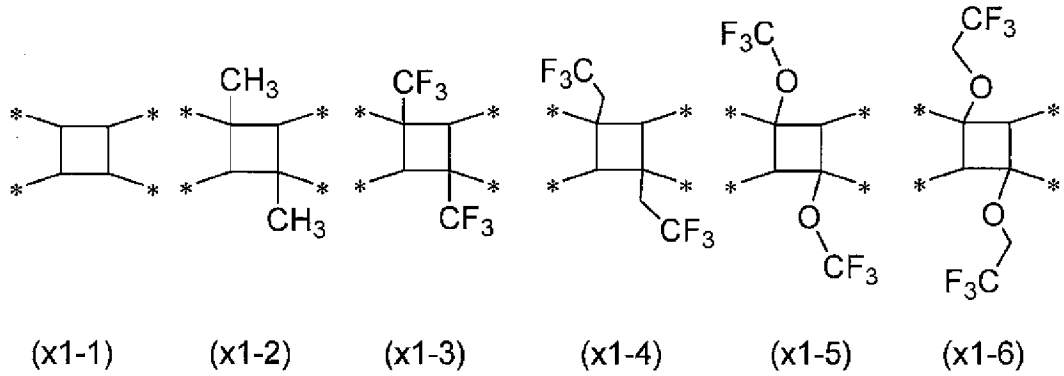
[0017] 上記式 (x-1) ~ (x-13) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、塩素原子、フッ素原子、フッ素原子を含有する炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基、又はフェニル基を表す。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表す。 j 及び k は、それぞれ独立して、0 又は 1 の整数であり、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、フェニレン、スルホニル基、又はアミド基を表す。 $*1$ は一方の酸無水物基に結合する結合手であり、 $*2$ は他方の酸無水物基に結合する結合手である。2つの A_2 は同一であっても異なってもよい。

なかでも、 X が上記式 (x-1) ~ (x-7)、(x-11) ~ (x-13) のいずれかであるのが好ましい。

[0018] 上記式 (x-1) のより好ましい具体例として、下記式 (x1-1) ~ (

× 1 - 6) が挙げられる。式中、*は結合手を表す。

[0019] [化3]



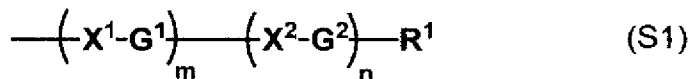
[0020] 上記式 (3) で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体の使用割合は、使用されるテトラカルボン酸成分 1 モルに対して、1 モル%以上が好ましく、5 モル%以上がより好ましく、10 モル%以上がさらに好ましい。上記テトラカルボン酸誘導体が、上記式 (3) で表されるテトラカルボン酸二無水物、及びこれらの誘導体以外のテトラカルボン酸二無水物、又はこれらの誘導体を含む場合は、その上限値は、95 モル%以下が好ましく、90 モル%以下がより好ましい。

上記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用できる。

[0021] 一方、ポリアミック酸を得るためのジアミン成分としては、特に限定されず種々のジアミンが使用できる。

なかでも、本発明では、垂直配向モード用の液晶配向剤として、ポリイミドを使用する場合に、高い垂直配向能力を示すジアミンとして、下式 (S1)、(S2) 及び (S3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の側鎖構造を有するジアミン (以下、特定ジアミンともいう。) が好ましく使用される。

[化4]



[化5]



[化6]



[0022] 上記式 (S1) 中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、単結合、 $-(\text{CH}_2)_a-$ (a は 1~15 の整数である。)、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_{a_1}-A_1)_{m_1}-$ を表す。このうち、 a_1 は、1~15 の整数であり、 A_1 は酸素原子又は $-\text{COO}-$ を表し、 m_1 は 1~2 である。原料の入手性や合成の容易さの点からは、 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立して、単結合、 $-(\text{CH}_2)_a-$ (a は 1~15 の整数である。)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{COO}-$ が好ましく、単結合、 $-(\text{CH}_2)_a-$ (a は 1~10 の整数である。)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{COO}-$ がより好ましい。

[0023] G_1 及び G_2 は、それぞれ独立して、炭素数 6~12 の 2 価の芳香族基又は炭素数 3~8 の 2 価の脂環式基から選ばれる 2 価の環状基を表す。該環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1~3 のアルキル基、炭素数 1~3 のアルコキシ基、炭素数 1~3 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1~3 のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。 m 、 n は、それぞれ独立して、0~3 の整数であり、 m 、 n の合計は 1~6 であり、好ましくは 1~4 である。

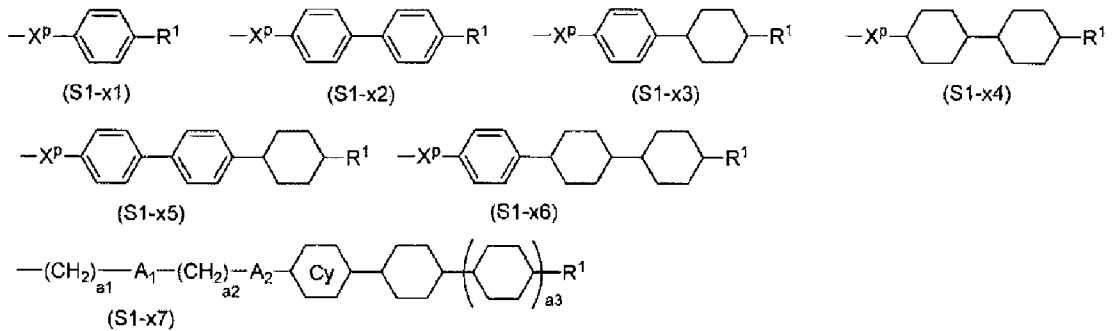
このうち、炭素数 6~12 の 2 価の芳香族基の例としては、フェニレン、ビフェニル構造、ナフタレン等が挙げられる。また、炭素数 3~8 の 2 価の脂環式基の例としては、シクロプロピレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。

[0024] R^1 は、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 1~20 のアルコキシ基又は炭素数 2~20 のアルコキシアルキル基を表す。 R^1 を形成する任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。

X¹、X²、G¹、G²、a₁、およびA₁が2つ以上ある場合、2つ以上のX¹、X²、G¹、G²、a₁、およびA₁はそれぞれ独立して同一であっても異なってもよい。

[0025] 上記式(S1)の好ましい具体例として、下記式(S1-x1)～(S1-x7)が挙げられる。

[化7]



[0026] 式(S1-x1)～(S1-x7)中、R¹は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、又は炭素数2～20のアルコキシアルキル基であり、X^pは、 $-(CH_2)_a-$ (aは1～15の整数である)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ を示し、A₁は、酸素原子又は $-COO-*$ (ただし、「*」を付した結合手が $(CH_2)_{a_2}$ と結合する)、A₂は、酸素原子又は $*-COO-$ (ただし、「*」を付した結合手が $(CH_2)_{a_2}$ と結合する)であり、a₁、a₃は、それぞれ独立して、0又は1の整数であり、a₂は1～10の整数であり、Cyは1,4-シクロヘキシレン基又は1,4-フェニレン基である。

[0027] 上記式(S2)中、X³は単結合、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を表す。その中でも液晶配向性の観点から、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ が好ましい。

R²は炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルコキシアルキル基を表し、R²を形成する任意の水素原子はフッ素原子で置換されていても

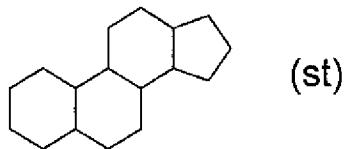
よい。その中でも液晶配向性の観点から、炭素数3～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルコキシアルキル基が好ましい。

[0028] 式[S2]の好ましい態様として、 X^3 が、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ のいずれかであり、 R^2 が炭素数3～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルコキシアルキル基である場合が好ましく、 R^2 が炭素数3～20のアルキル基である場合が更に好ましく、 R^2 を形成する任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。

[0029] 上記式(S3)中、 X^4 は $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を表す。

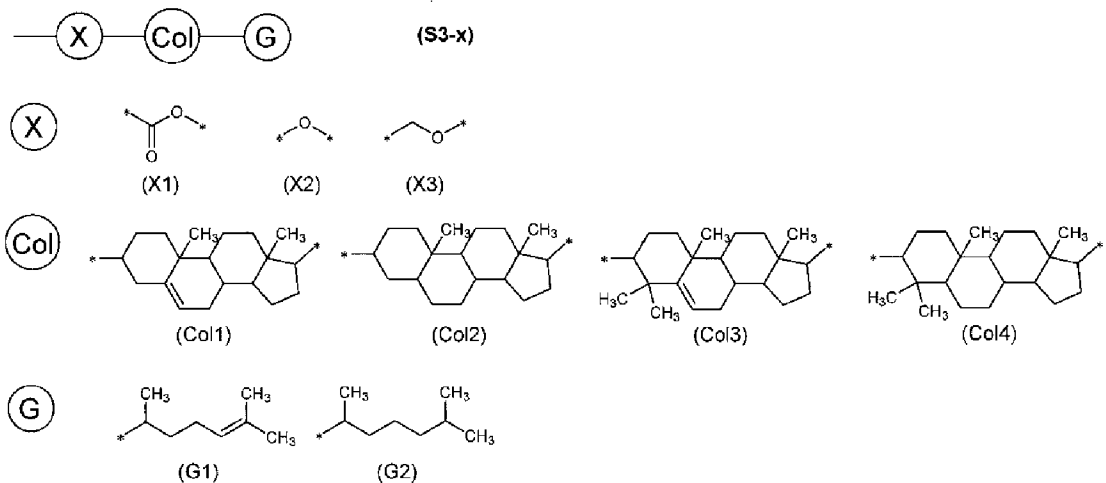
R^3 はステロイド骨格を有する構造を表し、具体例として下記式(st)で表される骨格を有する構造を挙げるができる。

[化8]



[0030] 上記式(S3)の例として、下記式(S3-x)が挙げられる。

[化9]

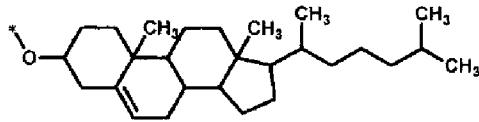


[0031] 式(S3-x)中、Xは、上記式(X1)(X2)、又は(X3)を表す。また、Colは、上記式(Col1)～(Col4)からなる群から選ばれる1種を表し、Gは、上記式(G1)又は(G2)を表す。*は他の基に

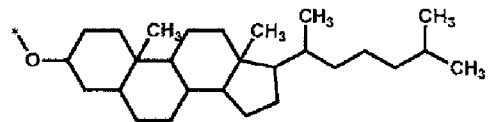
結合する部位を表す。

式 (S3) のより好ましい構造として、下記式 (S3-1) ~ (S3-6) で示される構造を挙げることができる。

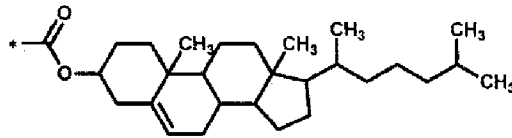
[0032] [化10]



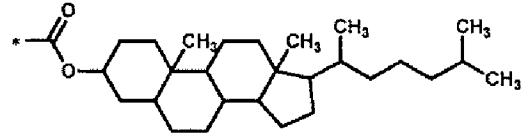
(S3-1)



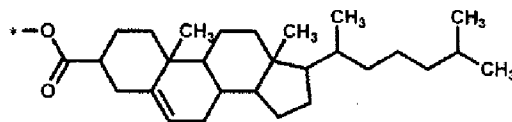
(S3-2)



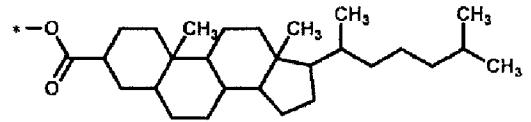
(S3-3)



((S3-4)



(S3-5)

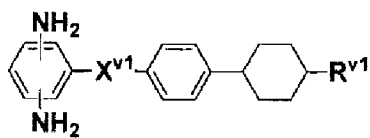


(S3-6)

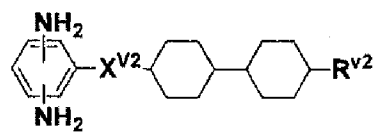
(*は結合位置を示す)

[0033] 特定ジアミンの具体例を挙げると、下記式 (V-1) ~ (V-13) のジアミンを挙げることが出来る。

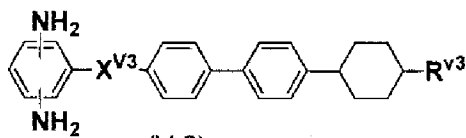
[0034] [化11]



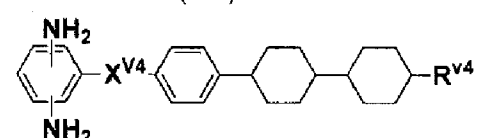
(V-1)



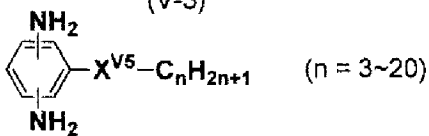
(V-2)



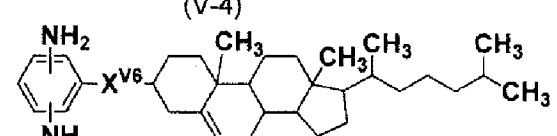
(V-3)



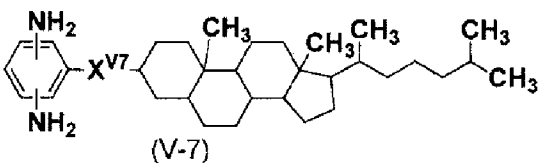
(V-4)



(V-5)

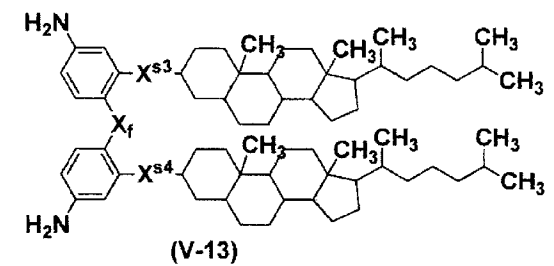
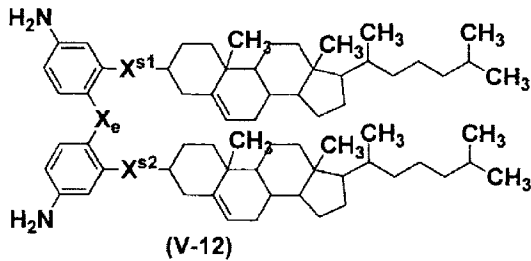
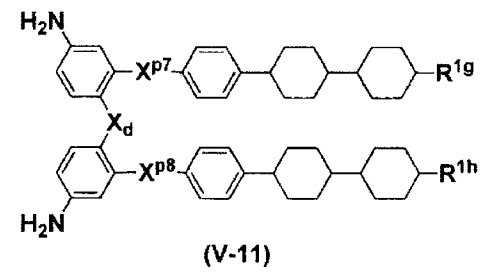
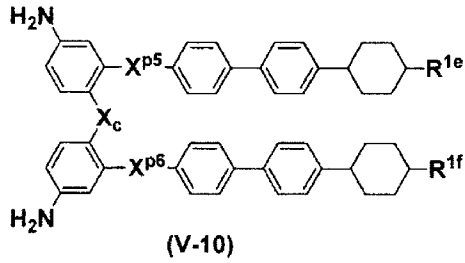
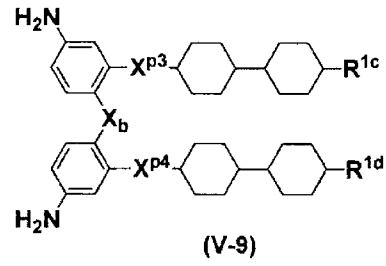
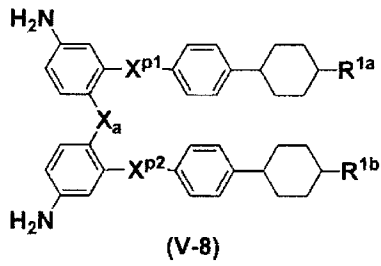


(V-6)



(V-7)

[化12]



[0035] 式中、 $X^{v1} \sim X^{v4}$ 、 $X^{p1} \sim X^{p8}$ は、はそれぞれ独立して、 $-(CH_2)_a-$ (aは1~15の整数である)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ を示し、 X^{v5} は $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ を示し、 $X^{v6} \sim X^{v7}$ 、 $X^{s1} \sim X^{s4}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を示す。 $X_a \sim X_f$ は、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-(CH_2)_m-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-SO_2-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-(CH_2)_m-SO_2-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-NHCO-$ 、又は $-COO-(CH_2)_m-OCO-$ を示し、 $R^{v1} \sim R^{v4}$ 、 $R^{1a} \sim R^{1h}$ はそれぞれ独立して、炭素数1~20の

アルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基または炭素数2～20のアルコキシアルキル基を示す。mは1～8の整数を表す。

[0036] 上記特定ジアミンの含有量は、液晶配向性を付与する観点から、ジアミン成分全体に対して、5～95モル%であることが好ましく、5～90モル%がより好ましく、5～80モル%が特に好ましい。

[0037] 上記特定ジアミンは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

[0038] <その他のジアミン>

ポリアミック酸を得るためのジアミンは、上記特定ジアミン以外のジアミン（その他のジアミンともいう。）を用いてもよい。また、その他のジアミンは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

その他のジアミンの具体例としては、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、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノフェノール、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, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ビフェニル、3, 3'-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、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、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、

[0039] 2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、2, 3'-ジアミノジフェニルメタ

ン、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、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、2, 2' -ジアミノジフェニルエーテル、2, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、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、4, 4' -ジアミノジフェニルアミン、3, 3' -ジアミノジフェニルアミン、3, 4' -ジアミノジフェニルアミン、2, 2' -ジアミノジフェニルアミン、2, 3' -ジアミノジフェニルアミン、N-メチル(4, 4' -ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(3, 3' -ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(3, 4' -ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(2, 2' -ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(2, 3' -ジアミノジフェニル)アミン、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、3, 4' -ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ジアミノナフタレン、2, 2' -ジアミノベンゾフェノン、2, 3' -ジアミノベンゾフェノン、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、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 5-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、2, 8-ジアミノナフタレン、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エタン、1, 2-ビス(3-アミノフェニル)エタン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、

[0040] 1, 3-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ブタン、1, 4-ビス(3-アミノフェニル)ブタン、ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、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、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、1, 4-ビス(4-アミノベンジル)ベンゼン、1,

3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' - [1, 4-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、4, 4' - [1, 3-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 4' - [1, 4-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 4' - [1, 3-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 3' - [1, 4-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 3' - [1, 3-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、1, 4-フェニレンビス [(4-アミノフェニル) メタノン]、1, 4-フェニレンビス [(3-アミノフェニル) メタノン]、1, 3-フェニレンビス [(4-アミノフェニル) メタノン]、1, 3-フェニレンビス [(3-アミノフェニル) メタノン]、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)、

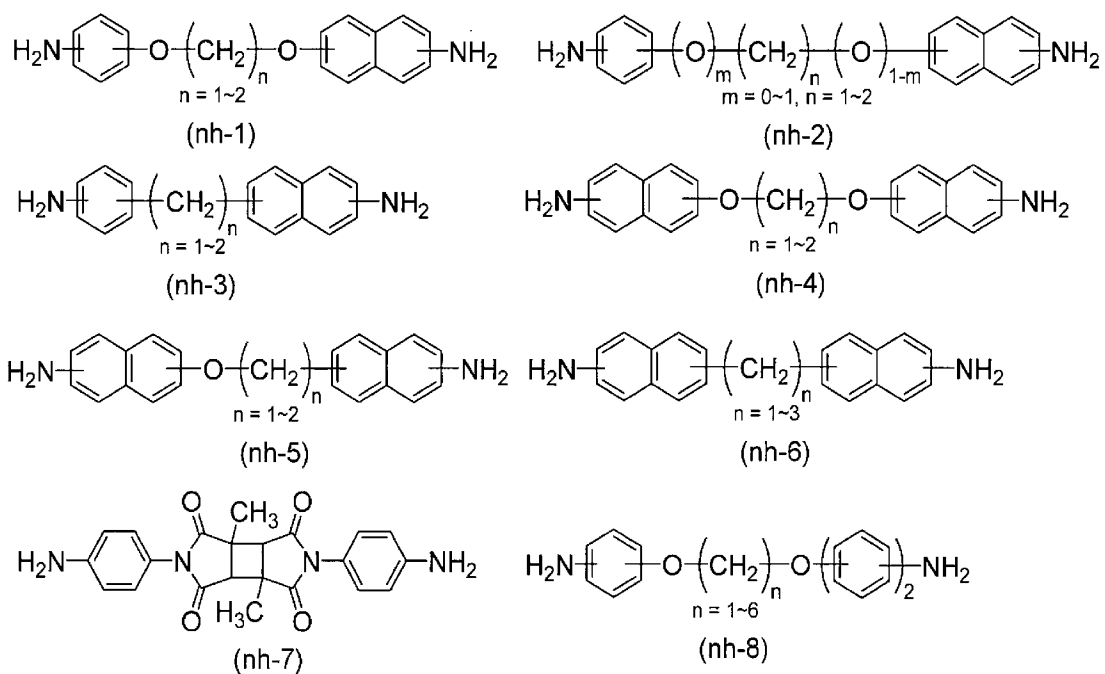
[0041] 1, 3-フェニレンビス (3-アミノベンゾエート)、ビス (4-アミノフェニル) テレフタレート、ビス (3-アミノフェニル) テレフタレート、ビス (4-アミノフェニル) イソフタレート、ビス (3-アミノフェニル) イソフタレート、N, N' - (1, 4-フェニレン) ビス (4-アミノベンズアミド)、N, N' - (1, 3-フェニレン) ビス (4-アミノベンズアミド)、N, N' - (1, 4-フェニレン) ビス (3-アミノベンズアミド)、N, N' - (1, 3-フェニレン) ビス (3-アミノベンズアミド)、N, N' - ビス (4-アミノフェニル) テレフタルアミド、N, N' - ビス (3-アミノフェニル) テレフタルアミド、N, N' - ビス (4-アミノフェニル) イソフタルアミド、N, N' - ビス (3-アミノフェニル) イソフタルアミド、9, 10-ビス (4-アミノフェニル) アントラセン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、2, 2'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス (3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス (3-アミノ-

4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)プロパン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノ安息香酸、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ブタン、

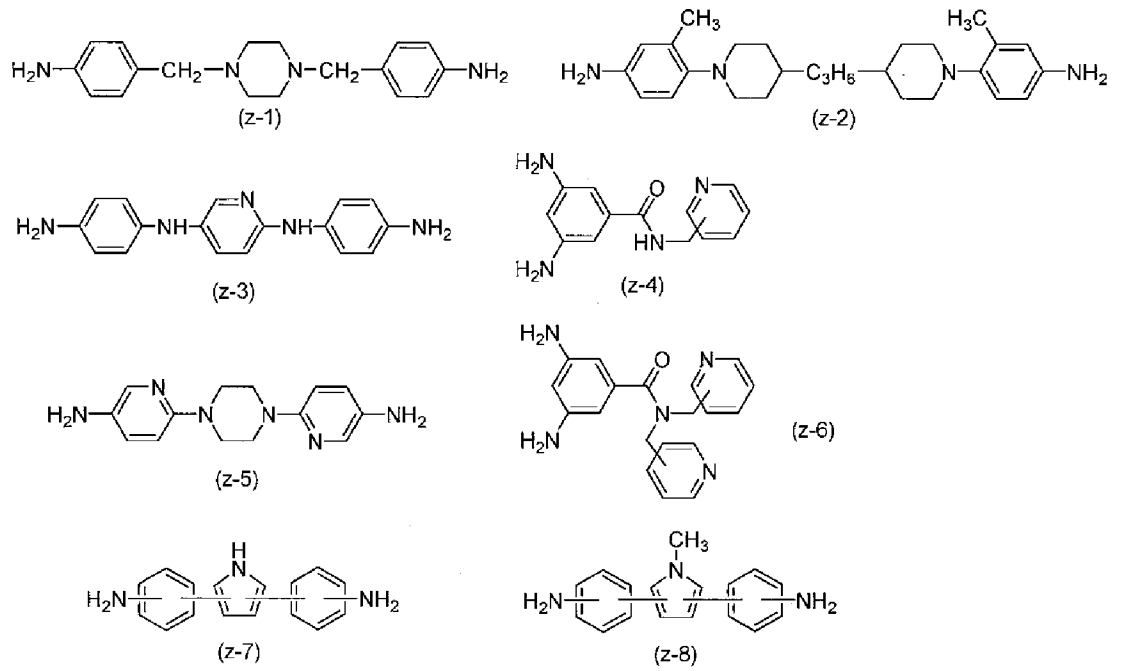
[0042] 1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 5-ビス(3-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 6-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサン、1, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘキサン、1, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘプタン、1, 7-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘプタン、1, 8-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタン、1, 8-ビス(3-アミノフェノキシ)オクタン、1, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)ノナン、1, 9-ビス(3-アミノフェノキシ)ノナン、1, 10-ビス(4-アミノフェノキシ)デカン、1, 10-ビス(3-アミノフェノキシ)デカン、1, 11-ビス(4-アミノフェノキシ)ウンデカン、1, 11-ビス(3-アミノフェノキシ)ウンデカン、1, 12-ビス(4-アミノフェノキシ)ドデカン、1, 12-ビス(3-アミノフェノキシ)ドデカン、下記式 $(nh-1) \sim (nh-8)$ で表されるジアミン、下記式 $(z-1) \sim (z-14)$ で表されるジアミン、下記式 $(R1) \sim (R5)$ で表されるジアミンなどのラジカル開始機能を有するジアミン、下記式 $(5-1) \sim (5-11)$ で表されるジアミンなどの基「 $-N(D)-$ 」(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し、好ましくはtert-ブトキシカルボニル基である。)を有するジアミン、下記式 $(Dp-1) \sim (Dp-6)$ で表されるジアミン、メタクリル酸2-(2, 4-ジアミノフェノキシ)エチル及び2, 4-ジアミノ-N, N-ジアリルアニリン等の光重合性基を末端に有するジアミンなどの芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタンなどの脂

環式ジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミンが挙げられる。

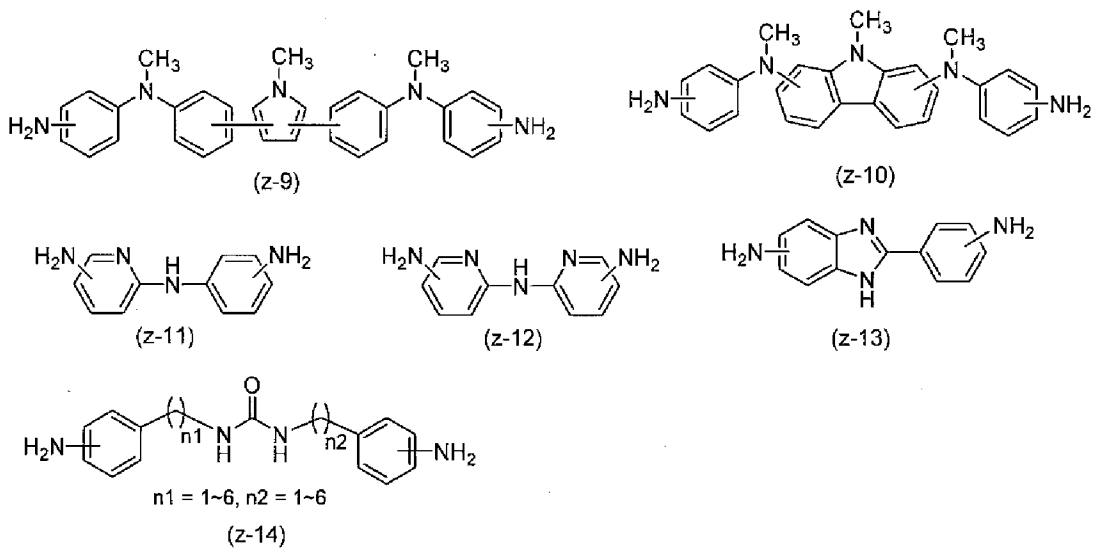
[化13]



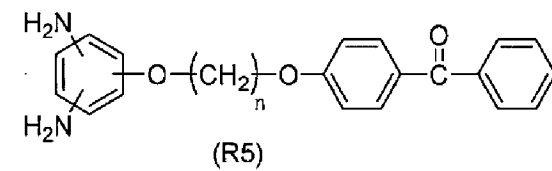
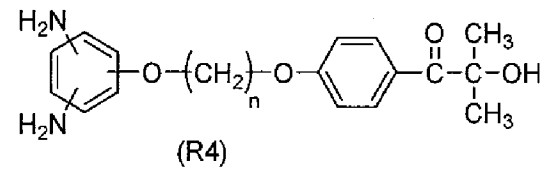
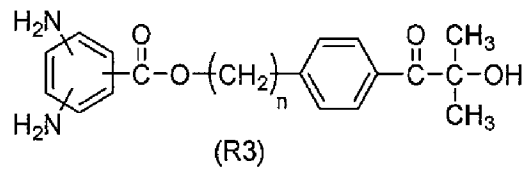
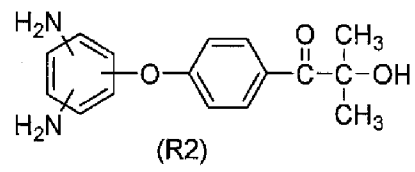
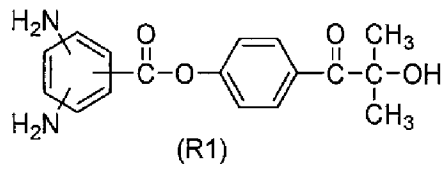
[化14]



[化15]



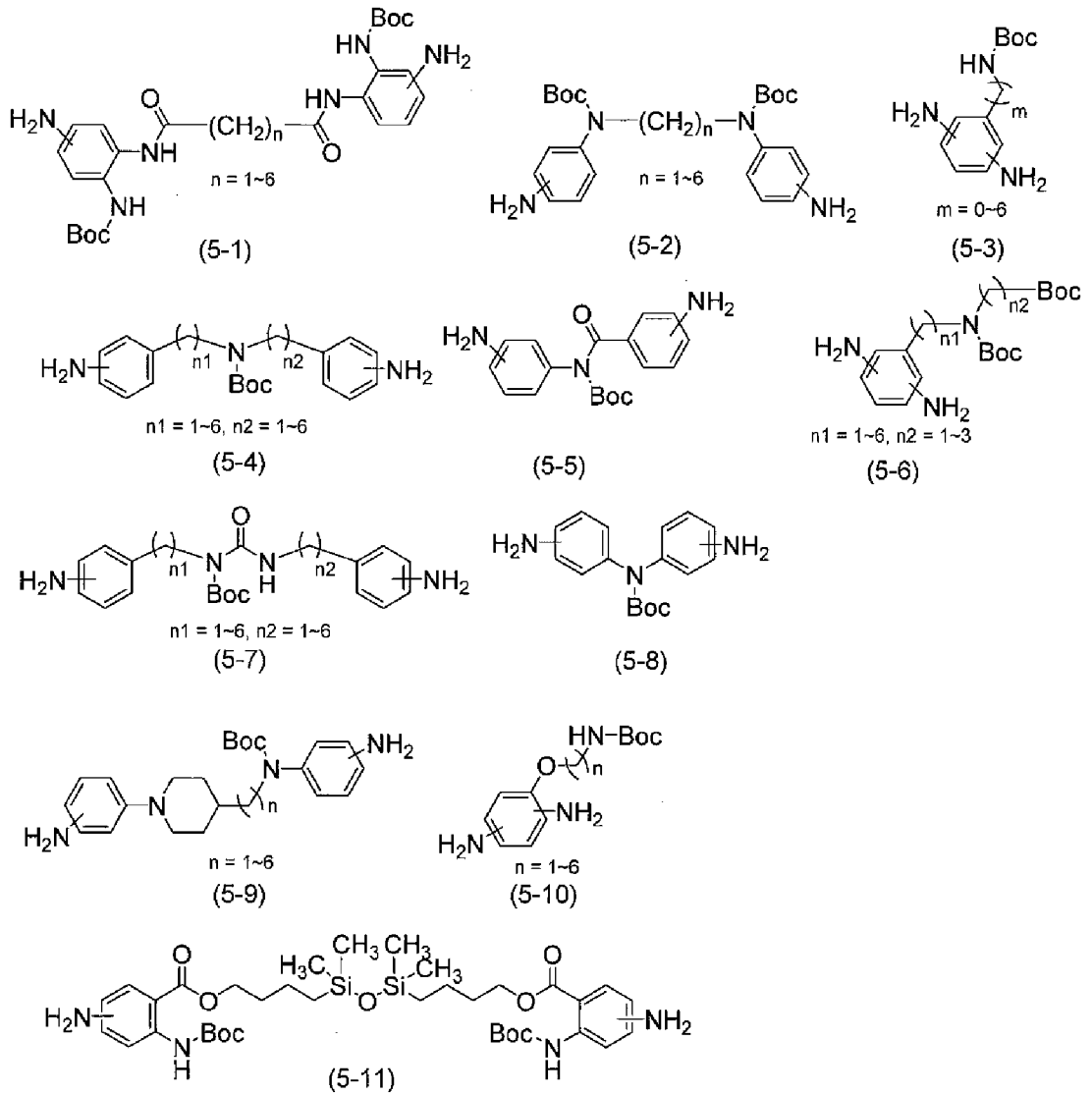
[化16]



(式 (R3) ~ (R5) において、n は 2 ~ 6 の整数である。)

[0043]

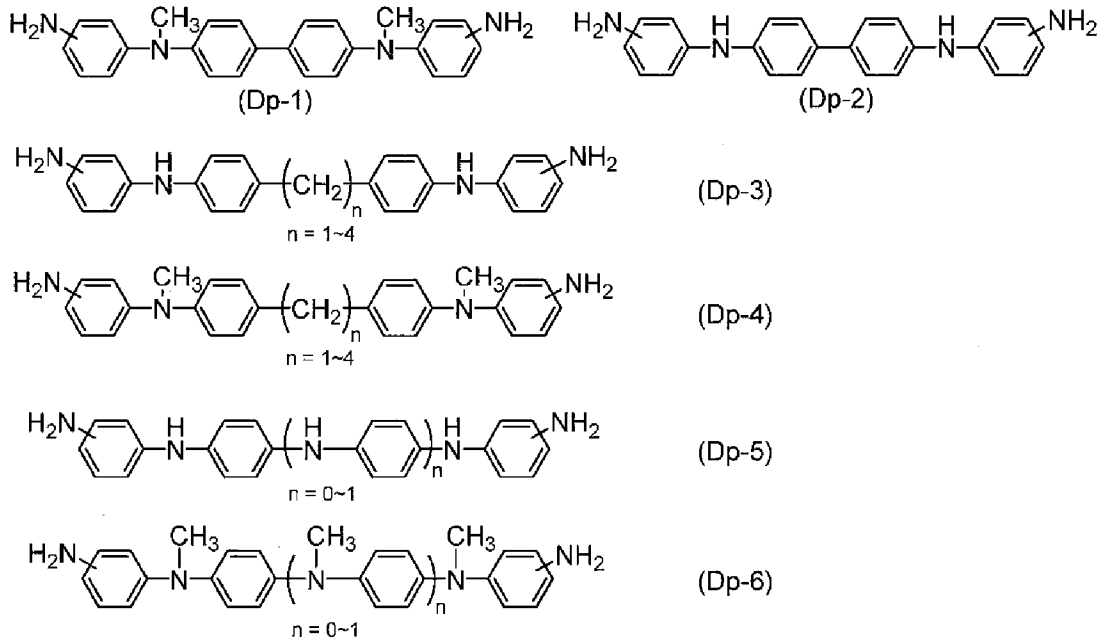
[化17]



(Bocはtert-ブトキシカルボニル基を表す。)

[0044]

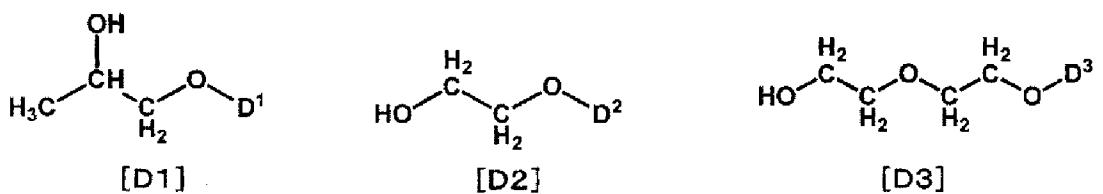
[化18]



[0045] 上記テトラカルボン酸成分とジアミン成分とからポリアミック酸を得る方法は、既知の方法により行われる。すなわち、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを含む溶媒中で行われる。その際に用いる溶媒としては、生成したポリアミック酸が溶解するものであれば特に限定されない。

具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、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-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。また、ポリアミック酸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-ヒドロキシー-4-メチル-2-ペンタノン又は下記式 [D1] ~ 式 [D3] の溶媒を用いることができる。

[0046] [化19]



(D¹及びD²は炭素数1～3のアルキル基を示す。D³は炭素数1～4のアルキル基を示す。)

これらの有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。更に、ポリアミック酸を溶解しない溶媒であっても、生成したポリアミック酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。

[0047] 反応系中におけるポリアミック酸の濃度は、ポリアミック酸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。

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

ポリアミック酸エステルは、例えば、上記ポリアミック酸をエステル化剤によりエステル化反応させることによって得られる。

[0048] 本発明のポリイミドワニスに含有されるポリイミド(A)は、上記ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体をイミド化することにより得られる。ポリイミド(A)においては、ポリイミド前駆体の有する繰り返し単位が閉環されているが、ポリイミド前駆体の有する全繰り返し単位に対する閉環される繰り返し単位の割合(閉環率又はイミド化率ともいう。)は必ずしも100%である必要はなく、好ましくは、20～90%、より好ましくは30～80%であり、この範囲において、ポリイミドワニスの用途や目的に応じて任意に調整できる。

本発明のポリイミドワニスは、液晶配向膜を形成するための液晶配向剤である場合、イミド化率は、20～95%が好ましく、30～95%がより好ましい。

[0049] ポリイミド前駆体のイミド化は、例えば、ポリアミック酸を、有機溶媒中

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

[0050] 上記イミド化反応を行うときの温度は、 $-20\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は $0.5\sim 100$ 時間、好ましくは $1\sim 80$ 時間である。塩基性触媒の量は、アミック酸の $0.5\sim 30$ モル倍、好ましくは $2\sim 20$ モル倍であり、酸無水物の量は、アミック酸の $1\sim 50$ モル倍、好ましくは $3\sim 30$ モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御できる。

ポリアミック酸のイミド化反応後の溶液には、添加した触媒等が残存しているので、以下に述べる手段により、得られたポリイミドを回収し、有機溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤の成分として用いることが好ましい。

上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、重合体を析出させることができる。析出物を濾別し、貧溶媒で数回洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して、精製されたポリイミドの粉末を得ることができる。

[0051] 上記のようにして得られるポリイミドの分子量は、そこから得られるポリイミドワニスから得られる膜の強度、膜形成時の作業性及び塗膜性を考慮した場合、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量 (Mw) が $2,000\sim 1,000,000$ であるのが好ましく、より好ましいのは、 $10,000\sim 150,000$ である。また、数平均分子量 (Mn) が $3,000\sim 100,000$ であるのが好ましく、より好ましいのは、 $10,000\sim 50,000$ である。

[0052] <アミン化合物 (B)>

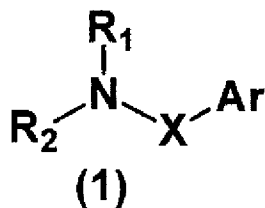
本発明のポリイミドワニスは、下記の (B) 成分を含有する。

(B) 成分：分子内に第二級アミノ基又は第三級アミノ基のいずれか1つの基と窒素含有芳香族複素環又は芳香族炭化水素基のいずれか1つの環状基とを有し、上記アミノ基が非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合しているアミン化合物 (B)。

アミン化合物 (B) は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

上記アミン化合物 (B) は、下記式 (1) で表される化合物が好ましい。

[化20]



[0053] 上記式 (1) 中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 R_1 、 R_2 の少なくとも1つは炭素数1～5のアルキル基を表す。

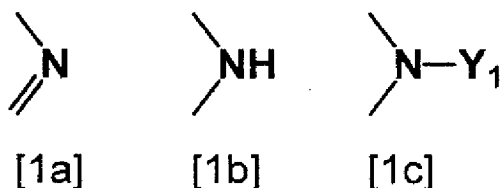
炭素数1～5のアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。その好ましい例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基又はペンチル基が挙げられる。

Ar は、窒素含有芳香族複素環又は芳香族炭化水素基を有する1価の基を表す。 Ar が有する窒素含有芳香族複素環上の水素原子又は芳香族炭化水素基が有する水素原子は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ハロゲン原子含有アルキル基、ハロゲン原子含有アルコキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ニトリル基で置き換えられてもよい。

窒素含有芳香族複素環の好ましい例としては、下記の式 [1 a]、式 [1 b] 及び式 [1 c] からなる群から選ばれる少なくとも1つの部分構造を含

有する環状構造が挙げられ、より好ましくは1個～4個の上記部分構造を含む環状構造である。

[0054] [化21]



(式中、 Y_1 は炭素数1～5の直鎖又は分岐アルキル基である)

[0055] 窒素含有芳香族複素環のより好ましい例としては、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、ピラゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、プリン環、チアジアゾール環、ピリダジン環、トリアジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、フェナントロリン環、インドール環、キノキサリン環、ベンゾチアゾール環、フェノチアジン環、オキサジアゾール環、アクリジン環が挙げられる。

また、芳香族炭化水素基の好ましい例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アズレン環、インデン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フェナレン環が挙げられる。

Xは、非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基を含む2価の有機基を表す。Xは、好ましくは、2価の非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基である。非環式脂肪族炭化水素基の好ましい例としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基、又は炭素数1～10の不飽和アルキレン基が挙げられる。非芳香族環式炭化水素基の好ましい例としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環、シクロトリデカン環、シクロテトラデカン環、シクロペンタデカン環、シクロヘキサデカン環、シクロヘプタデカン環、シクロオクタデカン環、シクロノナデカン環、シクロ

イコサン環、トリシクロエイコサン環、ビスクロヘプタン環、デカヒドロナフタレン環、ノルボルネン環、アダマンタン環などの炭素数3～20の脂環式炭化水素基が挙げられる。

[0056] Xは、なかでも、合成の容易さや原料の入手性の理由で、*1-X₁-X₂-*2で表される基であるのが好ましい。

但し、X₁は炭素数1～10の非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基を含む2価の基を表す。X₁は、好ましくは、2価の炭素数1～10の非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基である。X₁の非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基の好ましい例は、上記したXの例と同じである。

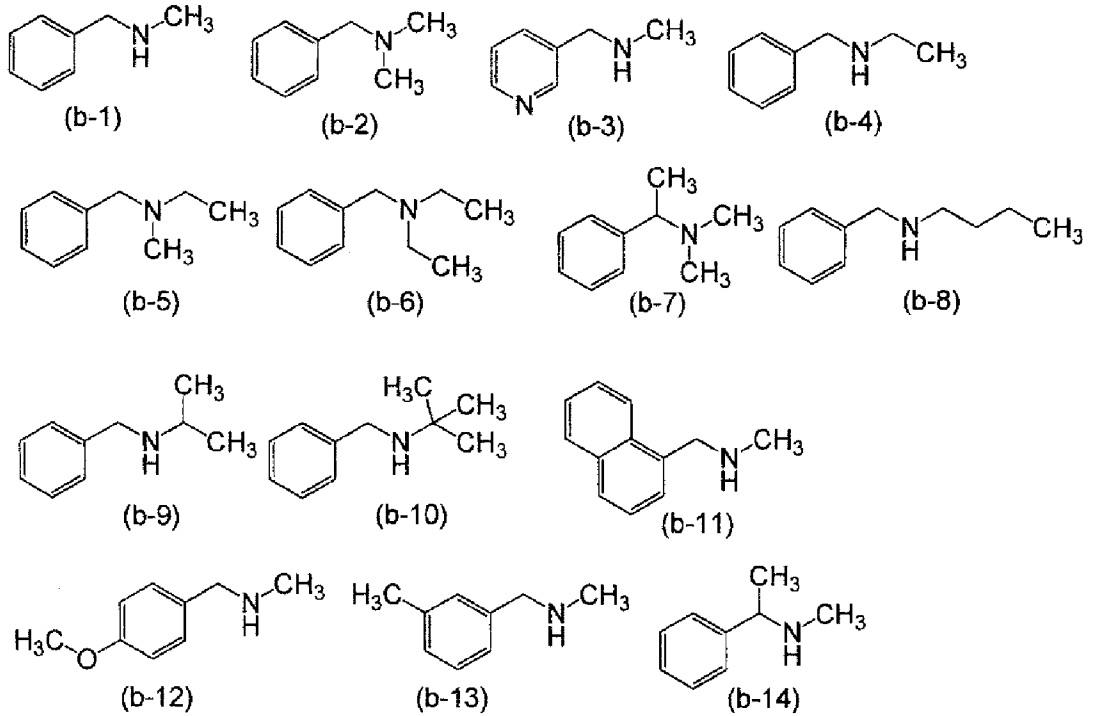
X₂は、単結合、-O-、-NH-、-S-、-SO₂-又は炭素数1～19の2価の有機基である。また、X₁とX₂が有する炭素原子の合計は1～20であり、好ましくは1～10である。

なお、*1は式(1)のNに結合する結合手であり、*2は式(1)のA_rに結合する結合手である。

[0057] R₁およびR₂が結合しているNは、上記非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合している。

[0058] アミン化合物(B)の好ましい例としては、下記式(b-1)～(b-14)で表される化合物が挙げられる。

[化22]



[0059] アミン化合物（B）は、なかでも、製造の難易度、原料入手性の理由からして、上記式（b-1）～式（b-3）のいずれかで表される化合物の1種以上であるのが好ましい。

[0060] <ポリイミドワニス>

本発明のポリイミドワニスは、上記（A）成分であるポリイミド（A）および上記（B）成分であるアミン化合物（B）を含有する。ポリイミドワニスは、例えば、これらの成分を有機溶媒中に分散又は溶解させることによって得られる。

ポリイミドワニスにおけるポリイミド（A）の合計含有量は、化合物（B）と均一に混合するのが容易である点から、1～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、1～10質量%が特に好ましい。

また、ポリイミドワニスにおける（B）成分であるアミン化合物（B）の含有量は、本発明の効果が効率よく得られ、かつポリイミドワニスの安定性を高める点から、ポリイミド（A）100質量部に対して0.1～40質量部が好ましく、より好ましくは0.1～30質量部であり、特に好ましくは

0. 1～10質量部である。

[0061] 本発明のポリイミドワニスに含有してもよい有機溶媒は、上記（A）成分であるポリイミド（A）及び上記（B）成分であるアミン化合物（B）を分散又は溶解させるもの、好ましくは溶解させるものが使用される。

有機溶媒としては、例えば、 γ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン溶媒、 γ -ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドンなどのラクタム溶媒、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-ジメチルプロピオンアミド、テトラメチル尿素、N,N-ジエチルホルムアミドなどのアミド溶媒；4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジイソブチルケトン（2,6-ジメチル-4-ヘプタノン）、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソアミル、酢酸n-ブチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸4-メチル-2-ペンチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、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、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-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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、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、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソプロピルエーテル、ジイソペンチルエーテル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート溶媒、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1, 2-エタンジオール、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）、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等が挙げられる。

[0062] 有機溶媒を2種以上使用する場合の好ましい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-n-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-エチル-2-ピロリドンと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、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4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン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4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノ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4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンとプロピレングリコールジアセテート、 γ -ブチロラクトンと4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンとジイソブチルケトン、 γ -ブチロラクトンと4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンとプロピレングリコールジアセテート、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 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、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とエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、 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アセタートとジプロピレングリコールジメチルエーテル、N, N-ジメチルプロピオンアミドとプロピレングリコールジアセテート、テトラメチル尿素と4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノンとプロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロペンタノンとプロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

[0063] 本発明のポリイミドワニスは、上記(A)成分であるポリイミド(A)及び上記(B)成分以外に、その用途に応じて種々の成分(その他の成分ともいう。)を含有することができる。例えば、上記ポリイミド(A)以外のその他の重合体、酸化防止剤(フェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系など)、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、核剤、樹脂添加剤(フィラー、タルク、ガラス繊維など)、難燃剤、加工性改良剤・滑材等を挙げることができる。

[0064] <液晶配向剤>

本発明のポリイミドワニスの好的な用途である液晶配向剤の場合には、液晶配向膜の形成に好適となるように調製されることが好ましい。本発明の液晶配向剤は、好ましくは、本発明のポリイミドワニスを含有する。

本発明の液晶配向剤は、例えば、本発明のポリイミドワニス及び必要に応じてその他の成分を有機溶媒中に分散又は溶解させることによって得られる。また、本発明の液晶配向剤は、2種類以上の液晶配向剤を混合することに

よって得てもよい。例えば、本発明のポリイミドワニスを含む液晶配向剤を2種類以上混合することによって得てもよく、本発明のポリイミドワニスを含む液晶配向剤とその他の成分を含む液晶配向剤とを混合することによって得てもよい。上記その他の成分としては、例えば、上記ポリイミド(A)以外のその他の重合体、架橋性化合物、官能性シラン化合物、界面活性剤、光重合性基を有する化合物、有機溶媒等を挙げることができる。

[0065] その他の重合体は特に限定されず、例えば、ポリアミック酸やポリアミック酸エステルなどのポリイミド前駆体、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、重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体などが挙げられる。その他の重合体としては、好ましくは、重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体がいられる。なお、その他の重合体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

その他の重合体を使用する場合、その使用割合は、ポリイミドワニスに含まれる重合体の合計に対して好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは0.1~40質量%であり、更に好ましくは0.1~30質量%である。

[0066] 上記重合性不飽和結合を有するモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル系化合物(不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル及び不飽和多価カルボン酸無水物を含む。)、(メタ)アクリル酸アミド系化合物、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物、マレイミド基含有化合物、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン化合物、芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物、無水マレイン酸構造を含む化合物などが挙げられる。

無水マレイン酸構造を含む化合物の重合体としては、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、2000、3000(Cray Valley社製)、G

SM301（岐阜セラック社製）などが挙げられ、ポリ（イソブチレンーマレイン酸無水物）共重合体の具体例としては、イソバンー600（クラレ製）が挙げられ、ポリ（ビニルエーテルーマレイン酸無水物）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、ISPジャパン社製）が挙げられる。

[0067] 上記（メタ）アクリル系化合物の重合体（以下、重合体（uA）ともいう。）において、（メタ）アクリル系化合物の使用割合は、合成に使用するモノマーの合計量に対して、50モル%以上、又は60モル%以上としてもよい。

[0068] 重合体（uA）は、例えば重合性基不飽和結合を有するモノマーを重合開始剤の存在下で重合して得ることができる。使用する重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物が挙げられる。重合開始剤の使用割合は、反応に使用する全モノマー100質量部に対して0.01～30質量部とすることが好ましい。上記重合反応は、好ましくは有機溶媒中で行われる。反応に使用する有機溶媒としては、例えばアルコール、エーテル、ケトン、アミド、エステル、炭化水素化合物などが挙げられ、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが好ましい。反応温度は30～120℃とすることが好ましい。有機溶媒の使用量（a）は、反応に使用するモノマーの合計量（b）が、反応溶液の全体量（a+b）に対して0.1～60質量%になるような量とすることが好ましい。

[0069] 重合体（uA）を得るためのモノマーとしては、下記式（S-mA）で表されるモノマー、カルボキシ基と重合性不飽和結合を有するモノマー、エポキシ骨格と重合性不飽和結合を有するモノマーおよびこれら以外の、その他の重合性不飽和結合を有するモノマーを用いてもよい。

[化23]



(Pは、(メタ)アクリロイルオキシ基、スチリル基、ビニルオキシ基($\text{C H}_2=\text{C H}-\text{O}-$)、マレイミド基、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン構造を表す。

Xは、単結合、 $-(\text{C H}_2)_a-$ (aは1~15の整数である)、 $-\text{C O N H}-$ 、 $-\text{N H C O}-$ 、 $-\text{C O N}(\text{C H}_3)-$ 、 $-\text{N H}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C O O}-$ 、 $-\text{O C O}-$ 又は $-(\text{C H}_2)_{a_1}-\text{A}_1)_{m_1}-$ (a_1 は1~15の整数であり、 A_1 は酸素原子又は $-\text{C O O}-$ を表し、 m_1 は1~2の整数である。 m_1 が2の場合、複数の a_1 及び A_1 は、それぞれ独立して上記定義を有する)、又は基「 $-\text{L}-\text{O C O}-\text{C R}'=\text{C R}''-$ 」を表す。ただし、Pが(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルオキシ基($\text{C H}_2=\text{C H}-\text{O}-$)、マレイミド基である場合、Xは、単結合、又は炭素原子を介してPと結合する連結基を表す。

Jは、炭素数4~40の脂環式炭化水素基及び炭素数6~40の芳香族炭化水素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1価の有機基を表し、但し、前記脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が有する水素原子の少なくとも一つは、ハロゲン原子、ハロゲン原子含有アルキル基、ハロゲン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、炭素数3~10のアルケニル基、並びに上記ハロゲン原子含有アルキル基、ハロゲン原子含有アルコキシ基、アルキル基、アルコキシ基、及びアルケニル基の任意のメチレン基が有する炭素-炭素結合が酸素原子で中断されているヘテロ原子含有基からなる群から選ばれる置換基で置換されている。)

尚、上記式(S-mA)のJが炭素数4~40の脂環式炭化水素基及び炭素数6~40の芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を2つ以上有する1価の有機基である場合、少なくとも一つの脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基が上記の置換基を有すればよく、上記式(S-mA)のJが有するその他の脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基は、非置換又は上記で例示した以外の置換基を有してもよい。

基「 $-L-OCO-CR' = CR'' -$ 」において、Lは、単結合、又は $-(B_1-(CH_2)_{b_1})_{m'} -$ (b_1 は1~15の整数である。B₁は、単結合、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を表す。m'は1~2の整数である。m'が2の場合、複数のb₁及びB₁は、それぞれ独立して上記定義を有し、B₁の少なくとも一つは単結合以外の連結基を表す。)を表す。R'、R''は、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。

[0070] 上記基「 $-X-J$ 」のより好ましい具体例として、下記式(S1)~(S2)のいずれかで表される基が挙げられる。

[化24]



(X¹は、単結合、 $-(CH_2)_a-$ (aは1~15の整数である。)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-((CH_2)_{a_1}-A_1)_{m_1}-$ (a₁は1~15の整数である。A₁は酸素原子又は $-COO-$ を表し、m₁は1~2の整数である。m₁が2の場合、複数のa₁及びA₁は、それぞれ独立して上記定義を有する。)、又は基「 $-L-OCO-CR' = CR'' -$ 」を表す。

G¹は、炭素数6~12の2価の芳香族炭化水素基、炭素数4~8の2価の脂環式炭化水素基から選ばれる2価の環状基を表す。前記環状基上の任意の水素原子は、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、炭素数1~3のフッ素含有アルキル基、炭素数1~3のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。ただし、mは、1~4の整数である。mが2以上の場合、複数のX¹、G¹は、それぞれ独立して上記定義を有する。

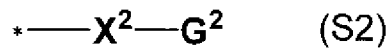
R¹はフッ素原子、炭素数1~10のフッ素原子含有アルキル基、炭素数1~10のフッ素原子含有アルコキシ基、炭素数3~10のアルキル基、炭素数3~10のアルコキシ基、又は炭素数3~10のアルコキシアルキル基を

表す。

基「 $-L-OCO-CR' = CR'' -$ 」において、Lは、単結合、又は $-(B_1-(CH_2)_{b_1})_{m'} -$ (b_1 は1~15の整数である。B₁は、単結合、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を表す。m'は1~2の整数である。m'が2の場合、複数のb₁及びB₁は、それぞれ独立して上記定義を有し、B₁の少なくとも一つは単結合以外の連結基を表す。)を表す。

基「 $-L-OCO-CR' = CR'' -$ 」において、上記R'、R''は、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。

[化25]



(X²は、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を表す。G²はステロイド骨格を有する構造を表す。前記ステロイド骨格を有する構造が有する水素原子の少なくとも一つは、ハロゲン原子、ハロゲン原子含有アルキル基、ハロゲン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、炭素数3~10のアルケニル基、並びに上記ハロゲン原子含有アルキル基、ハロゲン原子含有アルコキシ基、アルキル基、アルコキシ基、及びアルケニル基の任意のメチレン基が有する炭素-炭素結合が酸素原子で中断されているヘテロ原子含有基からなる群から選ばれる置換基で置換されている。)

[0071] 上記式(S1)において、G¹における2価の環状基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基が挙げられる。これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、炭素数1~3のフッ素含有アルキル基、炭素数1~3のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されてもよい。

[0072] 上記式(S2)において、G²におけるステロイド骨格を有する構造としては、コレスタニル基、コレステリル基又はラノスタニル基を含む構造が挙げ

られる。

[0073] 上記カルボキシ基及び重合性不飽和結合を有するモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、5-カルボキシペンチル(メタ)アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸等のカルボキシ基含有(メタ)アクリレート化合物；4-ビニル安息香酸等のビニル基含有芳香族カルボン酸；4-マレイミド安息香酸等のカルボキシ基含有マレイミド；N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド、及びN-(カルボキシフェニル)アクリルアミド等のカルボキシ基含有(メタ)アクリルアミド化合物が挙げられる。

[0074] 上記エポキシ骨格と重合性不飽和結合を有するモノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-メチルグリシジル、 α -エチル(メタ)アクリル酸グリシジル、 α -n-プロピル(メタ)アクリル酸グリシジル、 α -n-ブチル(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸3,4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、3-エテニル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,7-オクタジエンモノエポキサイドが挙げられる。

[0075] 上記その他の重合性不飽和結合を有するモノマーとしては、以下のモノマーを挙げることができる。

[0076] アミノエチル(メタ)アクリレート、及びアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリレート化合物；

N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メ

タ) アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基含有(メタ)アクリルアミド化合物;

3-(アクリロイルオキシメチル)オキサタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)オキサタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-2-メチルオキサタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)-2-メチルオキサタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-3-エチルオキサタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)-3-エチルオキサタンなどのオキサタン骨格を有する化合物;

2-(2-ピリジルカルボニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(3-ピリジルカルボニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-ピリジルカルボニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート等の窒素含有芳香族複素環を有する化合物;

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-プロピル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシル(メタ)アクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル化合物;

アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドなどの(メタ)アクリル酸アミド化合物;

メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニルナフタレン、ビニルカルバゾールなどのビニルエーテル化合物；スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、及びブロモスチレンなどの芳香族ビニル化合物；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、及びN-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド基含有化合物。

[0077] 重合体 (u A) を得るためのモノマー成分として、上記カルボキシ基及び重合性不飽和結合を有するモノマー、上記エポキシ骨格と重合性不飽和結合を有するモノマー、及び上記式 (S - mA) で表されるモノマーの合計は、10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることが好ましい。上記その他の重合性不飽和結合を有するモノマーを併用する場合、上記カルボキシ基及び重合性不飽和結合を有するモノマー及び上記式 (S - mA) で表されるモノマーの合計は、99モル%以下であることが好ましく、95モル%以下であることが好ましく、90モル%以下であることが更に好ましい。

[0078] 上記のようにして得られる重合体 (u A) の分子量は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量 (Mw) が2,000~1,000,000であるのが好ましく、より好ましいのは、10,000~150,000である。また、数平均分子量 (Mn) が3,000~100,000であるのが好ましく、より好ましいのは、10,000~50,000である。

[0079] 架橋性化合物は、液晶配向膜の強度を高めることを目的として使用できる。かかる架橋性化合物としては、日本特開2016-118753号やWO2015/156314号に記載のヒドロキシアルキルアミド結合を有する化合物やアルコキシアルキルアミド結合を有する化合物、WO2016/047771の[0109]~[0113]に記載の、エポキシ基、オキセタン基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、イソシアネート基、シクロカーボネート、及び低級アルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物の他、ブロックイソシアネート基を有する化合

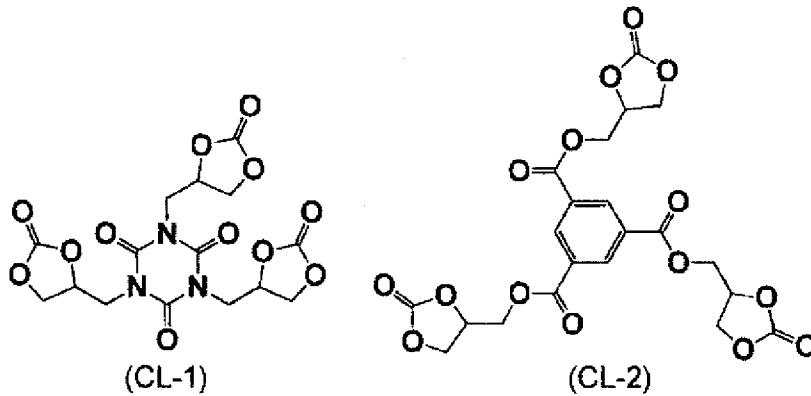
物等が挙げられる。

[0080] 上記エポキシ基を有する化合物としては、中でも、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、EPN-201（日本火薬社製）などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂、EOCN-102S（日本火薬社製）などの(o, m, p-)クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、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、セロキサイド2021P（ダイセル化学工業社製）などの脂環式エポキシ樹脂、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、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、テトラキス(グリシジルオキシメチル)メタンが好ましい。

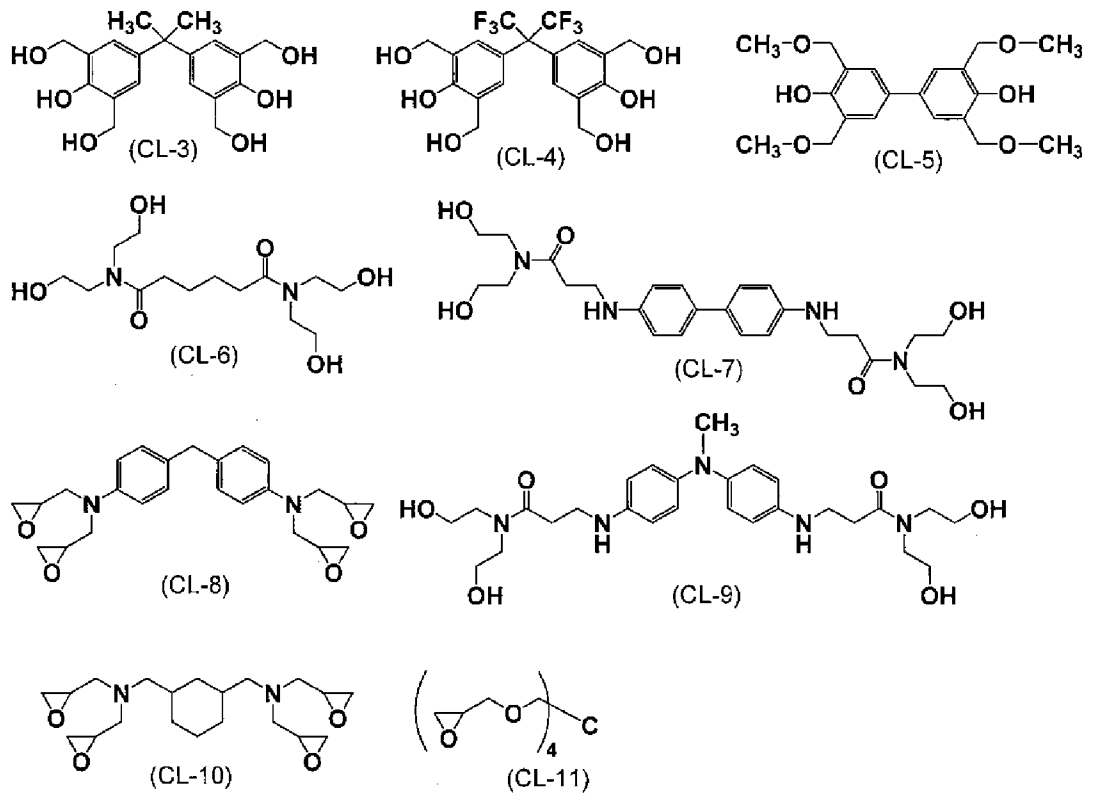
[0081] ブロックイソシアネート化合物は、市販品として入手可能であり、例えば、コロネートAPステابلM、コロネート2503、2515、2507、2513、2555、ミリオネートMS-50（以上、東ソー社製）、タケネートB-830、B-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N、B-874N、B-882N（以上、三井化学社製）等を好ましく使用できる。

[0082] 好ましい架橋性化合物の具体例としては、下記式 (CL-1) ~ (CL-11) で示される化合物が挙げられる。

[化26]



[化27]



上記は架橋性化合物の一例であり、これらに限定されない。また、本発明の液晶配向剤に用いる架橋性化合物は、2種類以上組み合わせてもよい。

[0083] 液晶配向剤における、架橋性化合物の含有量は、全ての重合体成分100質量部に対して、0.1~150質量部が好ましく、0.1~100質量部

がより好ましく、1～50質量部が特に好ましい。

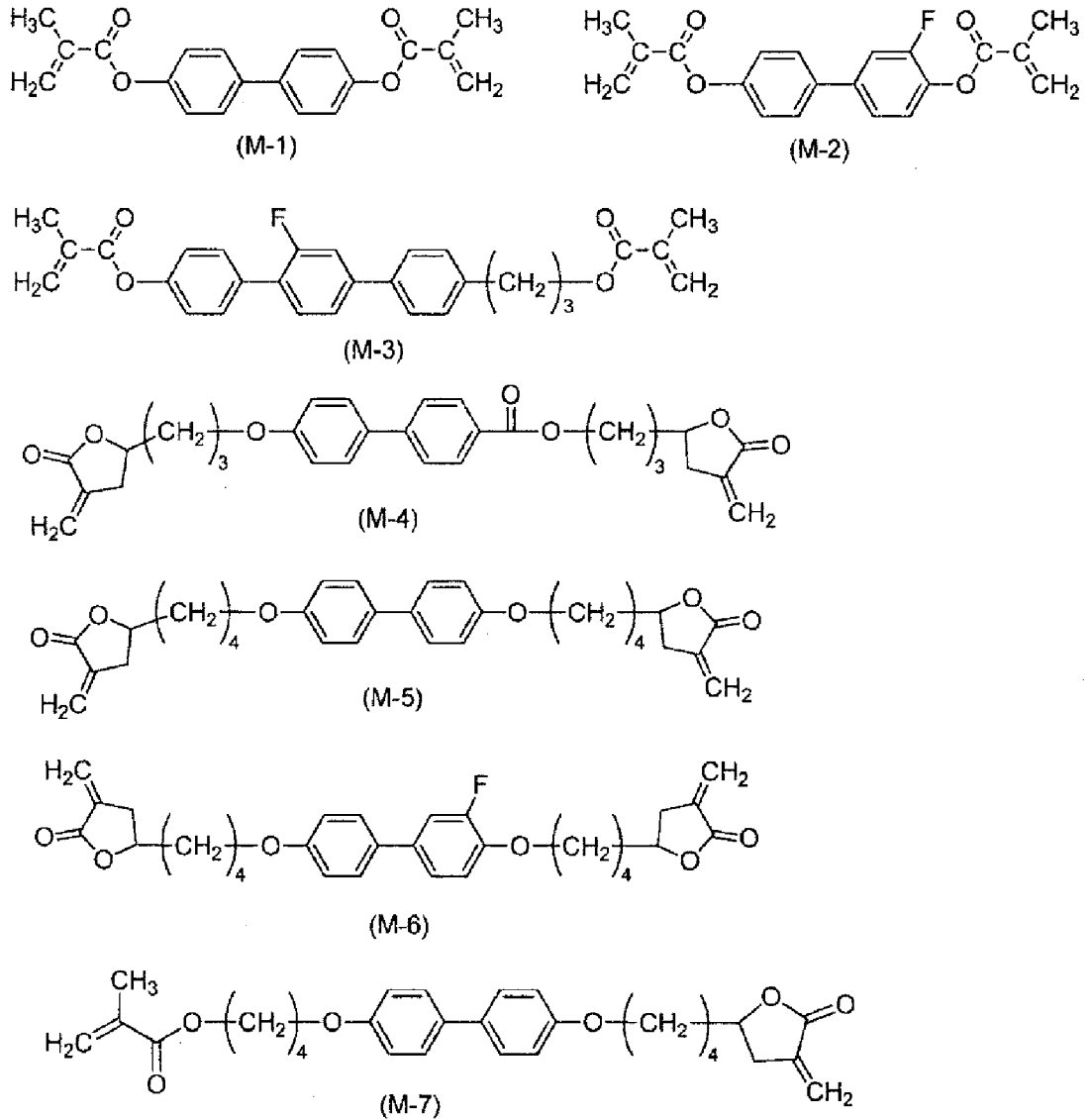
官能性シラン化合物は、液晶配向膜と下地基板との密着性を向上することを目的として使用できる。具体例としては、国際公開公報2014/119682の段落[0019]に記載のシラン化合物を挙げることができる。官能性シラン化合物の含有量は、全ての重合体成分100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは0.5～20質量部である。

[0084] 界面活性剤は、液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させるために使用できる。界面活性剤は、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの具体例は、WO2016/047771の[0117]に記載のものが挙げられる。界面活性剤の使用量は、液晶配向剤に含有される全重合体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。

光重合性基を有する化合物は、アクリレート基やメタクリレート基などの重合性不飽和基を分子内に1個以上有する化合物、例えば、下記式(M-1)～(M-7)のいずれかで表される化合物が挙げられる。

[0085]

[化28]



[0086] 液晶配向剤に含有してもよい有機溶媒としては、ポリイミドワニスにおいて記載したものが使用でき、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。

液晶配向剤における固形分濃度（液晶配向剤の有機溶媒以外の成分の合計質量が液晶配向剤の全質量に占める割合）は、粘性、揮発性などを考慮して適宜に選択されるが、好ましくは1～10質量%である。

[0087] 特に好ましい固形分濃度は、基板に液晶配向剤を塗布する際に用いる方法によって異なり、例えば、スピコート法による場合、1～10質量%が特に好ましい。印刷法による場合には、3～9質量%とし、それにより溶液粘

度を12～50 mPa・sとすることが特に好ましい。インクジェット法による場合には、1～5質量%とし、それにより、溶液粘度を3～15 mPa・sとすることが特に好ましい。

[0088] 液晶配向剤は、基板上に塗布、焼成した後、ラビング処理や光照射などで配向処理をして、液晶配向膜として用いることができる。また、垂直配向用途などの場合では配向処理なしでも液晶配向膜として用いることができる。

この際に用いる基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板の他、アクリル基板、ポリカーボネート基板、PET（ポリエチレンテレフタレート）基板などのプラスチック基板、更には、それらのフィルムを用いることができる。また、プロセスの簡素化の観点からは、液晶駆動のためのITO電極、IZO（Indium Zinc Oxide）電極及びIGZO（Indium Gallium Zinc Oxide）電極などの金属電極、及び有機導電膜などが形成された基板を用いることが好ましい。また、反射型の液晶表示素子とする場合には、片側の基板のみならば、シリコンウエハやアルミニウムなどの金属や誘電体多層膜が形成された基板を使用できる。

[0089] 液晶配向剤の塗布方法は、特に限定されないが、工業的には、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などで行う方法が一般的である。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、スピコート法又はスプレー法などがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

液晶配向剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブン又はIR（赤外線）型オーブンなどの加熱手段により、液晶配向剤に用いる溶媒に応じて、30～300℃、好ましくは30～250℃の温度で溶媒を蒸発させて液晶配向膜とされる。

[0090] 焼成後の液晶配向膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、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、好ましくは5～300 nm、より好ましくは10～200 nmである。

液晶を水平配向や傾斜配向させる場合は、焼成後の液晶配向膜をラビング

又は偏光紫外線照射などで処理する。

上記紫外線としては、300～400 nmの波長の光を含む紫外線が好ましい。照射光の光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザーなどを使用することができる。前記の好ましい波長領域の紫外線は、前記光源を、例えばフィルター、回折格子などと併用する手段などにより得ることができる。光の照射量としては、好ましくは1,000 J/m²以上100,000 J/m²未満であり、より好ましくは1,000～50,000 J/m²である。

液晶表示素子に用いる液晶は、特に限定されないが、例えば、ネマチック液晶、スメクチック液晶又はコレステリック液晶を用いることができる。その際、液晶表示素子の方式に応じて、正又は負の誘電異方性を有する液晶を選択できる。また、液晶中に二色性染料を溶解させてゲストホスト型の液晶表示素子とすることもできる。

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、水平配向型若しくは垂直配向型の液晶表示素子用の液晶配向膜に用いることができる。

水平配向型の液晶表示素子用の液晶配向膜としては、IPS方式やFFS方式などの横電界方式の液晶表示素子、又はTNモードなどの水平配向型の液晶表示素子用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用の液晶配向膜として有用である。

本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、中でもVA方式又はPSAモード等の垂直配向型の液晶表示素子用の液晶配向膜に好適である。また、上記VA方式又はPSAモード等の垂直配向型の液晶表示素子用の液晶配向膜は、光配向処理を含む配向処理を用いて得られるものであってもよい。上記光配向処理において照射する光、光源、光の照射量の好ましい態様は、上記したとおりである。

また、本発明のポリイミドワニス含有する液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、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。

[0091] 本発明の液晶配向剤を使用する液晶表示素子は、種々の装置に適用することができる。例えば、時計、携帯型ゲーム、ワープロ、ノート型パソコン、カーナビゲーションシステム、カムコーダー、PDA、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン、各種モニター、液晶テレビ、インフォメーションディスプレイなどである。

実施例

[0092] 以下、実施例に基づいてさらに詳述するが、本発明はこの実施例により限定されない。なお、以下で用いた化合物の略号及び測定法などは次のとおりである。

(テトラカルボン酸二無水物)

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

CBDA : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

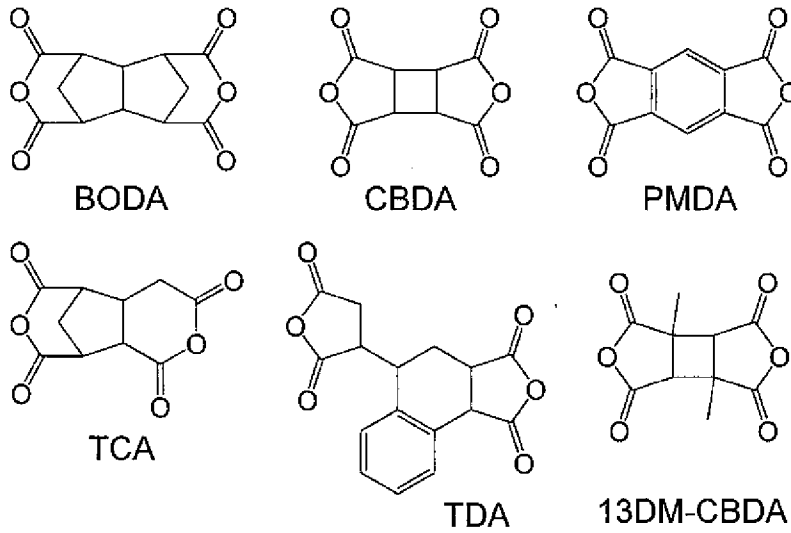
PMDA : ピロメリット酸無水物

TCA : 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物

TDA : 3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフトレンコハク酸二無水物

13DM-CBDA : 1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

[化29]



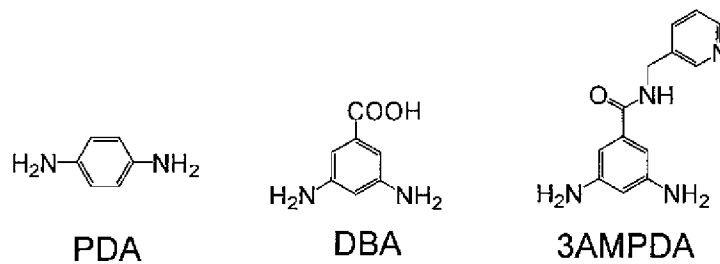
[0093] (ジアミン)

PDA : p-フェニレンジアミン

DBA : 3,5-ジアミノ安息香酸

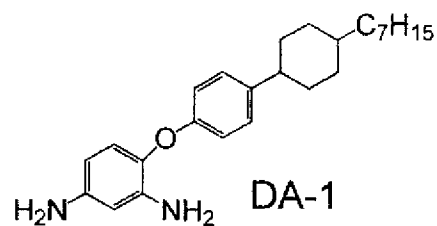
3AMPDA : 3,5-ジアミノ-N-(ピリジン-3-イルメチル)ベンズアミド

[化30]



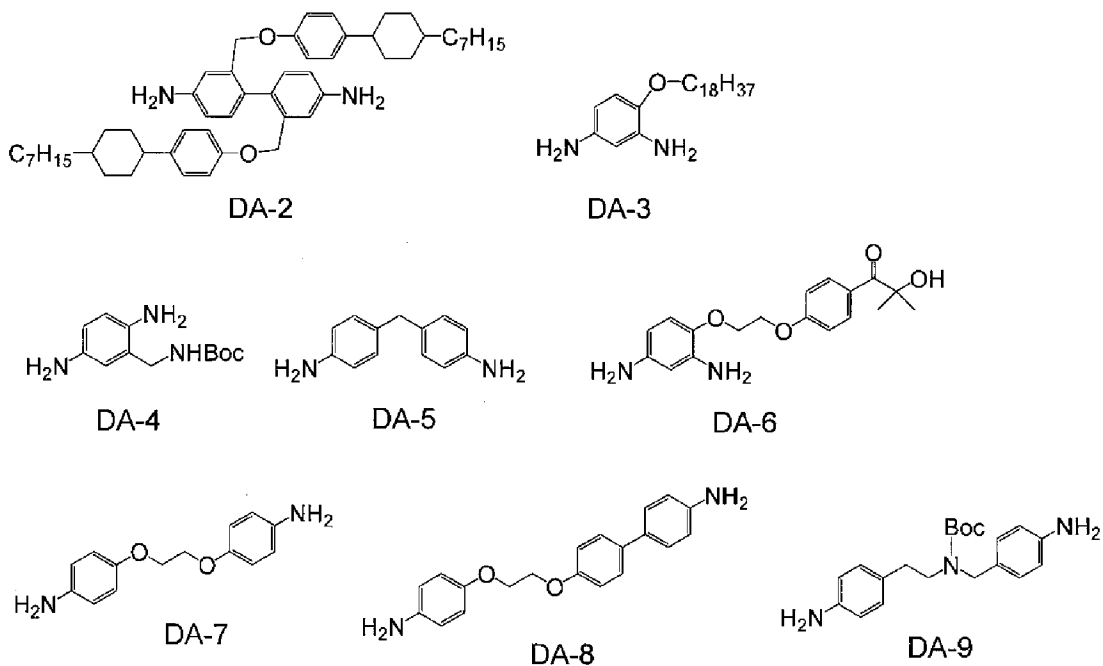
[0094] 下記式DA-1で表される垂直配向性ジアミン

[化31]



下記式DA-2～9で表されるジアミン

[化32]

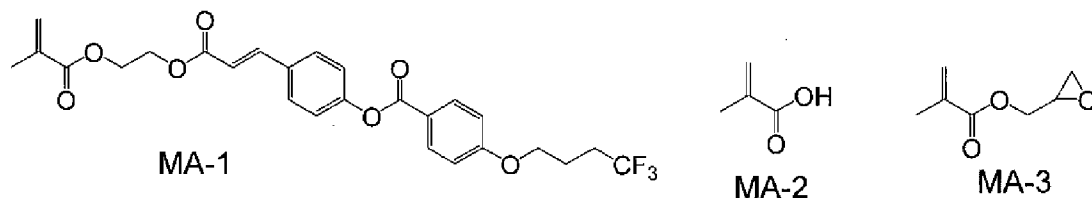


(Bocは、tert-ブトキシカルボニル基を表す。)

(メタクリル化合物)

下記式MA-1～3で表されるメタクリル化合物

[化33]



(ラジカル重合開始剤)

AIBN : アゾビスイソブチロニトリル

[0095] <溶媒>

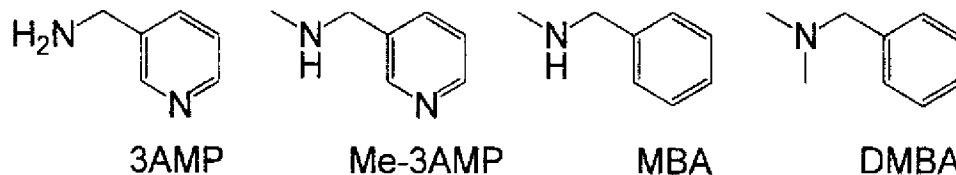
NMP : N-メチル-2-ピロリドン、 BCS : ブチルセロソルブ

<アミン化合物 (B)>

3AMP : 3-ピコリルアミン、 Me-3AMP : N-メチル-3-ピコリルアミン

MBA : N-メチルベンジルアミン、 DMBA : N, N-ジメチルベン
 ジルアミン

[化34]



[0096] <分子量測定>

装置：センシユー科学社製 常温ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）
 装置（SSC-7200）、

カラム：Shodex社製カラム（KD-803、KD-805）

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・H₂O）が30mmol/L、リン酸・無水結晶（オーリ
 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（分子量：約900,000、150,000、100,000、3
 0,000）、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
 （分子量：約12,000、4,000、1,000）。

[0097] <イミド化率測定>

ポリイミド粉末20mgをNMRサンプル管（草野科学社製 NMRサン
 プリングチューブスタンダード φ5）に入れ、重水素化ジメチルスルホキ
 シド（DMSO-d₆、0.05%TMS混合品）1.0mLを添加し、超音
 波をかけて完全に溶解させた。この溶液を日本電子データム社製NMR測定
 器（JNW-ECA500）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、9.5~10.0p

p m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下記式によって求めた。

なお、下記式において、xはアミック酸のNH基由来のプロトンピーク積算値を示し、yは基準プロトンのピーク積算値を示し、 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基のプロトン1個に対する基準プロトンの個数割合を示す。

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

[0098] <粘度測定>

液晶配向剤の粘度について、E型粘度計TVE-22H（東機産業社製）を用い、サンプル量1.1 mL、コーンロータTE-1（1°34'、R24）を用いて、温度25℃で測定した。

[0099] （合成例1）

BODA（15.0 g、60.0 mmol）、DBA（18.3 g、120 mmol）、3AMPDA（21.8 g、90.0 mmol）、及びDA-1（34.3 g、90.0 mmol）をNMP（357 g）中で溶解し、60℃で3時間反応させたのち、PMDA（13.1 g、60.0 mmol）、続いてCBDA（34.1 g、174 mmol）とNMP（137 g）を加え、25℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

このポリアミック酸溶液（500 g）にNMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（111 g）、及びピリジン（34.5 g）を加え、60℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール（7000 mL）に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（A）を得た。このポリイミドのイミド化率は80%であり、数平均分子量は12,000、重量平均分子量は24,000であった。

[0100] （合成例2）

TCA（43.9 g、196 mmol）、DA-2（30.3 g、40.0 mmol）、DA-4（9.49 g、40.0 mmol）、DA-5（1

3.9 g, 70.0 mmol)、DA-6 (16.5 g, 50.0 mmol) をNMP (455 g) 中で混合し、60°Cで15時間反応させ、樹脂固形分濃度20質量%のポリアミック酸溶液を得た。

このポリアミック酸溶液(100 g)に、NMPを加え6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(17.9 g)及びピリジン(5.55 g)を加え、100°Cで3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(1160 ml)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°Cで減圧乾燥しポリイミド粉末(B)を得た。このポリイミドのイミド化率は72%であり、数平均分子量は13,300、重量平均分子量は40,500であった。

[0101] (合成例3)

TDA (30.0 g, 100 mmol)、PDA (9.73 g, 90 mmol)、DA-3 (3.77 g, 10.0 mmol) をNMP (247 g) 中で溶解し、40°Cで3時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

このポリアミック酸溶液(50 g)にNMPを加え5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(17.6 g)、およびピリジン(8.20 g)を加え、40°Cで3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(600 ml)に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100°Cで減圧乾燥しポリイミド粉末(C)を得た。このポリイミドのイミド化率は85%であり、数平均分子量は13400、重量平均分子量は27000であった。

[0102] (合成例4)

13DM-CBDA (17.1 g, 76.4 mmol)、PDA (1.73 g, 16.0 mmol)、DA-7 (5.86 g, 24.0 mmol)、DA-8 (7.69 g, 24.0 mmol)、DA-9 (5.46 g, 16.0 mmol) をNMP (277 g) 中で溶解し、50°Cで15時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

このポリアミック酸溶液(100 g)にNMPを加え9質量%に希釈した

後、イミド化触媒として無水酢酸（7.60g）、およびピリジン（0.98g）を加え、55℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール（530ml）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粉末（D）を得た。このポリイミドのイミド化率は66%であり、数平均分子量は14300、重量平均分子量は35800であった。

[0103] （合成例5）

MA-1（10.2g、20.0mmol）、MA-2（2.61g、30.0mmol）、MA-3（2.35g、16.5mmol）及びNMP（60.6g）を4つ口フラスコに加え、各モノマー成分を完全に溶解させた。この溶液をダイアフラムポンプで脱気し、重合開始剤としてAIBN（0.550g、3.33mmol）を加え、再び脱気を行った。その後、60℃で13時間反応させ、メタクリルポリマー溶液（E）を得た。このポリマーの数平均分子量は15800、重量平均分子量は68200であった。

[0104] （実施例1）

得られたポリイミド粉末（A）（6.00g）にNMP（44.0g）を加え、70℃にて20時間攪拌して溶解させた。この溶液に、アミン化合物（B）として、Me-3AMP（2質量%NMP溶液、6.00g）を添加し、更に、NMP（4.00g）及びBCS（40.0g）を加え、室温で3時間攪拌することにより液晶配向剤（A1）を得た。

[0105] （実施例2、3及び比較例1、2）

実施例1において、添加したアミン化合物（B）の種類を変更した以外は同様に実施することにより、液晶配向剤（A2）～（A5）を調製した。得られた各液晶配向剤とそれに使用したアミン化合物（B）について下記表1に示す。

なお、比較例2は、アミン化合物（B）を添加しなかった。

[0106]

[表1]

	液晶配向剤	ポリイミド 粉末	アミン化合物 (B)	
			種類	樹脂成分に対する 添加量
実施例 1	A 1	A	Me-3AMP	2質量%
実施例 2	A 2	A	MBA	2質量%
実施例 3	A 3	A	DMBA	2質量%
比較例 1	A 4	A	3AMP	2質量%
比較例 2	A 5	A	—	—

[0107] <保存安定性試験>

実施例 1～3 及び比較例 1 又は 2 で得られた液晶配向剤を、バイアル瓶に入れ密閉した状態で、25℃、遮光環境下で静置した。かかる静置中における液晶配向剤の粘度の変化及び液晶配向剤に含有されるポリイミドの分子量を追跡した。

下記表 2 に液晶配向剤の粘度の変化を示し、また、表 3 に液晶配向剤に含有されるポリイミドの分子量（数平均分子量）の変化を示す。

[0108] [表2]

	液晶配向剤	粘度 (mPa・s)			
		静置 0 日	静置 3 日	静置 5 日	静置 7 日
実施例 1	A 1	22.7	19.1	18.3	17.4
実施例 2	A 2	23.2	19.1	18.2	17.0
実施例 3	A 3	21.3	19.8	19.1	18.3
比較例 1	A 4	19.8	13.7	12.5	11.3
比較例 2	A 5	22.3	21.7	21.4	21.1

[0109] [表3]

	液晶配向剤	数平均分子量		
		静置 0 日	静置 3 日	静置 7 日
実施例 1	A 1	11800	11500	12900
実施例 2	A 2	12300	11600	12500
実施例 3	A 3	12100	12200	12000
比較例 1	A 4	11200	9300	8700
比較例 2	A 5	12300	12000	12100

[0110] <白化特性の評価>

実施例 1～3 及び比較例 1 又は 2 で得られた液晶配向剤をクロム基板上に

0. 1 mL 滴下し、温度 23℃、湿度 70% の環境下に静置した。この液滴の縁と中央部分を光学顕微鏡で観察し、析出物が発生するまでの時間を計測した。

尚、本評価では溶解しているポリイミドが析出又は凝集することで、液滴が白く濁る現象を白化現象と定義する。液滴が全く白化していない状態を「○」とし、液滴の縁のみが白化した状態を「△」とし、液滴の全面が白化している状態を「×」として評価した。

液晶配向剤の前述保存安定性試験 3 日後の白化特性の評価結果を表 4 に示す。

[0111] [表4]

	液晶配向剤	白化試験時間 (min)							
		0	5	10	15	30	60	90	120
実施例 1	A 1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	A 2	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	A 3	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	A 4	○	△	△	△	×	×	×	×
比較例 2	A 5	○	△	△	×	×	×	×	×

[0112] 表 2、3 の結果から、比較例 1 の粘度、分子量変化に比べ、実施例 1～3 では粘度、分子量の低下が大幅に抑制できており、ポリイミドワニスの保存安定性が向上していることがわかる。

また表 4 の白化試験の結果から、実施例 1～3 は比較例 2 に比べ、白化特性が大幅に良化していることがわかる。

さらに、表 4 の結果から、実施例 1～3 は比較例 1 に比べて白化特性が悪化し難くなっていることがわかる。これは 3 AMP の脂肪族アミンが第一級アミンであるため、ポリイミド主鎖への求核攻撃をしやすくなっているのに比べ、第二級、第三級アミンでは立体障害の影響でポリイミド主鎖への求核性が抑えられているためであると考えられる。

[0113] (実施例 4～8、比較例 3～12、合成例 6～8)

実施例 1 において、ポリイミド粉末、アミン化合物および有機溶媒を下記表 5 に示す通り変更した以外は、同様に実施することにより、液晶配向剤 (

B 1) ~ (B 2)、(C 1) ~ (C 3) および (D 1) ~ (D 3) を調製した。

また合成例 5 で得られたメタクリルポリマー溶液 (E) (30.0 g) に NMP (24.0 g)、BCS (40.0 g)、MBA (2 質量% NMP 溶液) 6.00 g を加え、室温で 3 時間攪拌し、液晶配向剤 (E 1) を得た (合成例 6)。さらに、合成例 6 において、アミン化合物を下記表 5 に示す通り変更した以外は、同様に実施することにより、液晶配向剤 (E 2) ~ (E 3) を調製した (合成例 7 および 8)。

各液晶配向剤とそれに使用した添加剤の組み合わせを表 5 に示す。

[0114] [表5]

	液晶配向剤	ポリイミド粉末	メタクリルポリマー	固形分濃度 (質量%)	NMP 濃度 (質量%)	BCS 濃度 (質量%)	添加剤	
							種類	樹脂成分に対する添加量
実施例 4	B 1	B		6	5.4	4.0	MBA	2 質量%
実施例 5	C 1	C		6	6.4	3.0	MBA	2 質量%
実施例 6	D 1	D		6	7.4	2.0	MBA	2 質量%
合成例 6	E 1	-	E	6	5.4	4.0	MBA	2 質量%
比較例 3	B 2	B		6	5.4	4.0	3 AMP	2 質量%
比較例 4	B 3	B		6	5.4	4.0	-	-
比較例 5	C 2	C		6	6.4	3.0	3 AMP	2 質量%
比較例 6	C 3	C		6	6.4	3.0	-	-
比較例 7	D 2	D		6	7.4	2.0	3 AMP	2 質量%
比較例 8	D 3	D		6	7.4	2.0	-	-
合成例 7	E 2	-	E	6	5.4	4.0	3 AMP	2 質量%
合成例 8	E 3	-	E	6	5.4	4.0	-	-

[0115] 続いて、これまでに得られた液晶配向剤 (B 1) ~ (B 3)、(E 1) ~ (E 3) と液晶配向剤 (A 2)、(A 4)、(A 5) とのブレンドを実施した。

ブレンドした液晶配向剤の組み合わせと、液晶配向剤中に含まれる添加剤の組み合わせを表 6 に示す。

[表6]

	液晶 配向剤	ブレンドした液晶 配向剤		ブレンド比率 (質量比)		添加剤	
		液晶 配向剤 1	液晶 配向剤 2	液晶 配向剤 1	液晶 配向剤 2	種類	樹脂成分 に対する 添加量
実施例 7	BA 1	B 1	A 2	3	7	MBA	2 質量%
比較例 9	BA 2	B 2	A 4	3	7	3 AMP	2 質量%
比較例 10	BA 3	B 3	A 5	3	7	-	-
実施例 8	EA 1	E 1	A 2	2	8	MBA	2 質量%
比較例 11	EA 2	E 2	A 4	2	8	3 AMP	2 質量%
比較例 12	EA 3	E 3	A 5	2	8	-	-

上記で得られた液晶配向剤について上記と同様に保存安定性試験と白化特性の評価を実施した。以下の表 7～10 に結果を示す。

[0116] <保存安定性試験>

[表7]

	液晶配向剤	粘度 (mPa・s)		
		静置 0 日	静置 3 日	静置 7 日
実施例 5	C 1	28.1	25.6	23.2
実施例 6	D 1	36.1	34.7	32.4
実施例 7	BA 1	21.3	20.1	18.9
実施例 8	EA 1	18.6	18.1	17.5
比較例 5	C 2	27.6	22.9	15.3
比較例 6	C 3	26.5	26.1	24.2
比較例 7	D 2	37.2	30.3	21.5
比較例 8	D 3	35.1	35.1	34.9
比較例 9	BA 2	22.5	16.2	13.1
比較例 10	BA 3	20.5	20.1	19.6
比較例 11	EA 2	19.5	17.3	12.2
比較例 12	EA 3	18.6	18.6	18.1

[表8]

	液晶配向剤	数平均分子量		
		静置0日	静置3日	静置7日
実施例5	C1	12900	13100	12900
実施例6	D1	13500	13000	13900
実施例7	BA1	12600	12500	12300
実施例8	EA1	13100	12800	12700
比較例5	C2	12500	10900	7400
比較例6	C3	13800	13600	13700
比較例7	D2	13100	11500	8600
比較例8	D3	14800	14300	14400
比較例9	BA2	11900	8100	7700
比較例10	BA3	12300	12200	12400
比較例11	EA2	11500	8800	7300
比較例12	EA3	12400	12300	12700

[0117] <白化特性の評価>

液晶配向剤の調製日当日に実施した評価結果を表9に、上記した保存安定性試験3日後の評価結果を表9、10に示す。

[表9]

	液晶配向剤	白化試験時間 (min)							
		0	5	10	15	30	60	90	120
実施例5	C1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	D1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	BA1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	EA1	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例5	C2	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例6	C3	○	△	△	×	×	×	×	×
比較例7	D2	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例8	D3	○	△	△	×	×	×	×	×
比較例9	BA2	○	○	○	○	○	○	△	△
比較例10	BA3	○	△	×	×	×	×	×	×
比較例11	EA2	○	○	○	○	○	○	△	△
比較例12	EA3	○	△	×	×	×	×	×	×

[表10]

	液晶配向剤	白化試験時間(min)							
		0	5	10	15	30	60	90	120
実施例 5	C 1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6	D 1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7	B A 1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	E A 1	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 5	C 2	○	○	○	△	△	×	×	×
比較例 6	C 3	○	△	△	×	×	×	×	×
比較例 7	D 2	○	○	△	△	×	×	×	×
比較例 8	D 3	○	△	△	×	×	×	×	×
比較例 9	B A 2	○	○	△	×	×	×	×	×
比較例 10	B A 3	○	△	×	×	×	×	×	×
比較例 11	E A 2	○	○	×	×	×	×	×	×
比較例 12	E A 3	○	△	×	×	×	×	×	×

[0118] 表 7、8 の結果から、実施例 5～8 では粘度、分子量の低下が大幅に抑制できており、保存安定性が向上していることがわかる。

また表 9、10 の白化試験の結果から、実施例 5～8 は比較例 5～12 に比べ、白化特性が大幅に良化していることがわかる。

産業上の利用可能性

[0119] 本発明のポリイミドワニスは、液晶表示素子における液晶配向膜を形成する液晶配向剤、半導体用の絶縁膜を始めとする、電気・電子分野における特に膜状の保護材料や絶縁材料などして広範な分野に広く使用される。

[0120] なお、2020年2月26日に出願された日本特許出願2020-30729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（A）成分及び（B）成分を含有することを特徴とするポリイミドワニス。

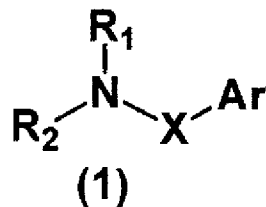
（A）成分：ポリイミド前駆体のイミド化物であるポリイミド（A）

。

（B）成分：分子内に第二級アミノ基又は第三級アミノ基のいずれか1つの基と窒素含有芳香族複素環又は芳香族炭化水素基のいずれか1つの環状基とを有し、前記アミノ基が非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合しているアミン化合物（B）。

[請求項2] 前記アミン化合物（B）が、下記式（1）で表される請求項1に記載のポリイミドワニス。

[化1]



（R₁、R₂は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、R₁、R₂の少なくとも1つは炭素数1～5のアルキル基を表す。Arは、窒素含有芳香族複素環又は芳香族炭化水素基を表す。Xは、非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基を含む2価の有機基を表す。R₁およびR₂が結合しているNは、前記非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合している。）

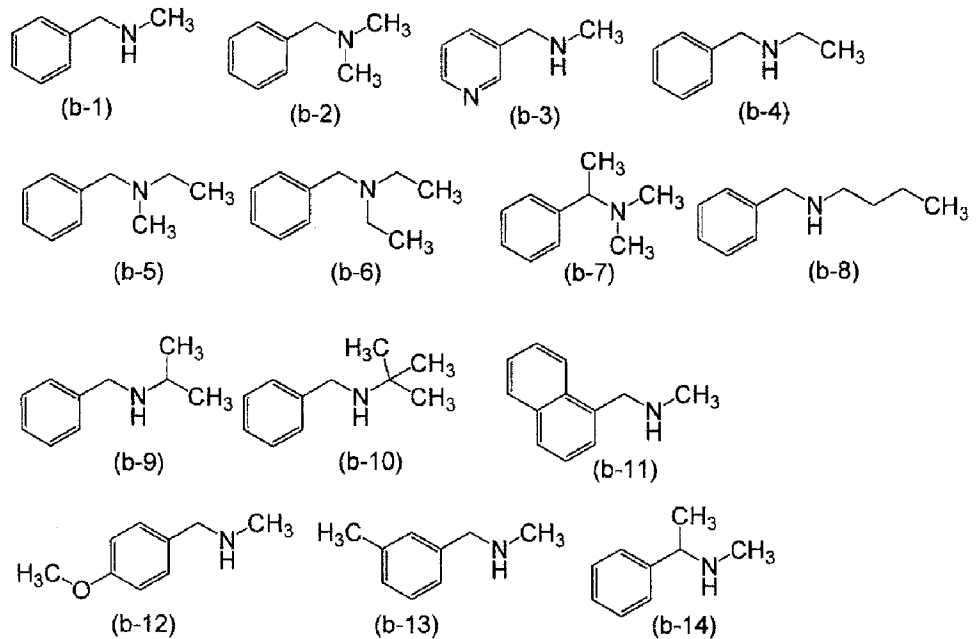
[請求項3] 前記アミン化合物（B）が、前記式（1）においてXが、*1-X₁-X₂-*2（但し、X₁は炭素数1～10の非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基を含む2価の有機基を表す。X₂は、単結合、-O-、-NH-、-S-、-SO₂-又は炭素数1～19の2価の有機基を表す。また、X₁とX₂が有する炭素原子の合計は1～20である。*1は式（1）のNに結合する結合手であり、*2

は式(1)のA_rに結合する結合手である。)で表される化合物である請求項2に記載のポリイミドワニス。

[請求項4] 前記-X₁-X₂-において、X₁が2価の炭素数1~10の非環式脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基である、請求項3に記載のポリイミドワニス。

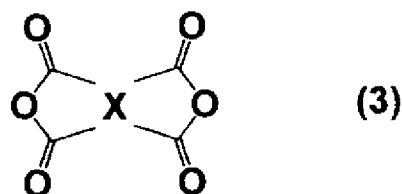
[請求項5] 上記アミン化合物(B)が、下記式(b-1)~式(b-14)のいずれかで表される化合物の1種以上である、請求項1~4のいずれか1項に記載のポリイミドワニス。

[化2]



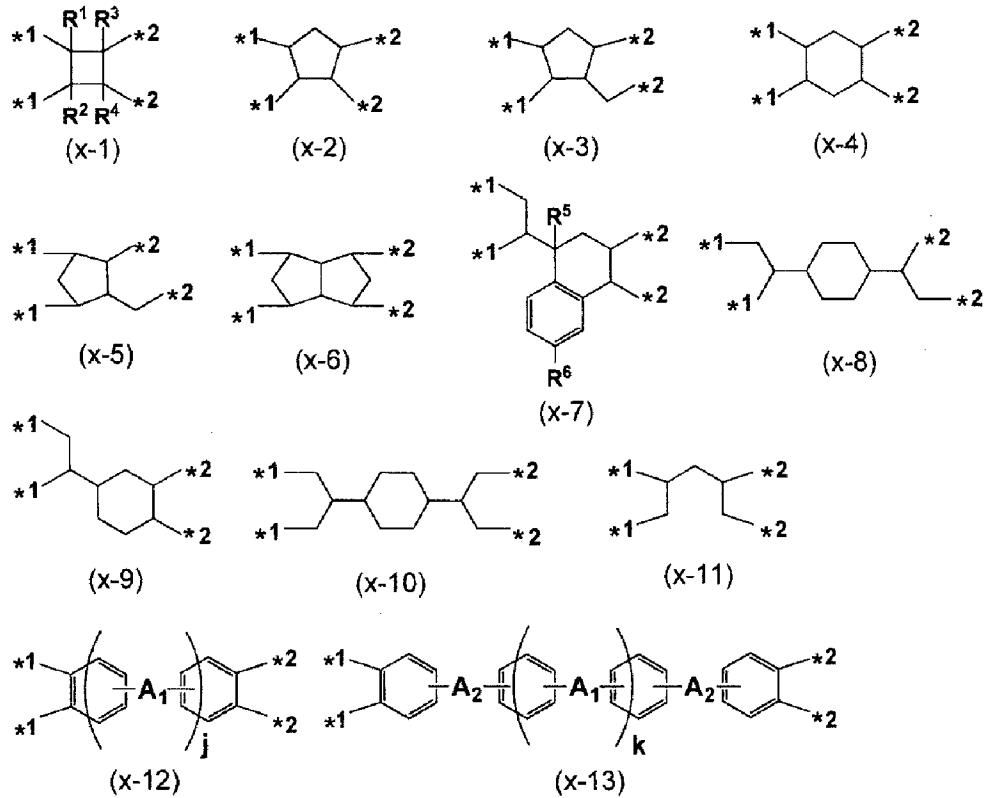
[請求項6] 前記ポリイミド(A)のポリイミド前駆体が、下記式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を含むテトラカルボン酸成分を用いて得られる、請求項1~5のいずれか1項に記載のポリイミドワニス。

[化3]



(Xは、下記 (x-1) ~ (x-13) からなる群から選ばれる構造を表す。)

[化4]



(R¹~R⁴は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、塩素原子、フッ素原子、フッ素原子を含有する炭素数1~6の1価の有機基、又はフェニル基を表す。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。j及びkは、それぞれ独立して、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、スルホニル基、又はアミド基を表す。*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。2つのA₂は同一であっても異なってもよい。)

[請求項7]

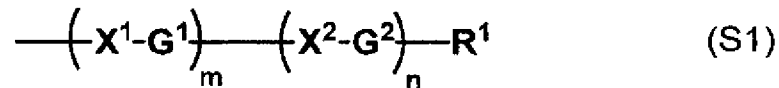
前記式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体は、Xが前記式(x-1)~(x-7)、(x-11)~(x-13)であるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体である、請求項6

に記載のポリイミドワニス。

[請求項8]

前記ポリイミド (A) のポリイミド前駆体が、下記式 (S1) ~ (S3) で表される構造を有するジアミン (a) を用いて得られる、請求項1~7のいずれか1項に記載のポリイミドワニス。

[化5]



(X¹及びX²は、それぞれ独立して、単結合、-(CH₂)_a- (aは1~15の整数である。)、-CONH-、-NHCO-、-CON(CH₃)-、-NH-、-O-、-COO-、-OCO-又は-(CH₂)_{a1}-A₁)_{m1}-を表す。このうち、a₁は1~15の整数であり、A₁は、酸素原子又は-COO-を表し、m₁は1~2である。G¹及びG²は、それぞれ独立して、炭素数6~12の2価の芳香族基又は炭素数3~8の2価の脂環式基の2価の環状基を表す。前記環状基上の任意の水素原子は置換されていてもよい。m及びnはそれぞれ独立して0~3の整数であって、m+nは1~6である。R¹は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数2~20のアルコキシアルキル基を表し、R¹を形成する任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。X¹、X²、G¹、G²、a₁、およびA₁が2つ以上ある場合、2つ以上のX¹、X²、G¹、G²、a₁、およびA₁はそれぞれ独立して同一であっても異なってもよい。)

[化6]



(X³は、単結合、-CONH-、-NHCO-、-CON(CH₃)-、-NH-、-O-、-CH₂O-、-COO-又は-OCO-を表す。R²は炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のア

ルコキシアルキル基を表し、R²を形成する任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。）

[化7]

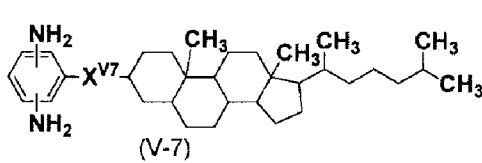
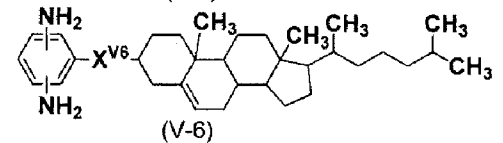
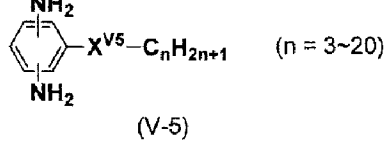
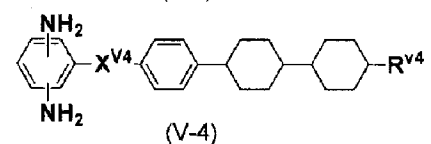
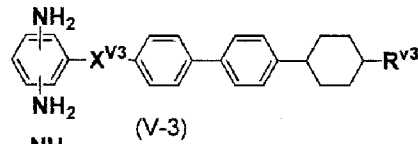
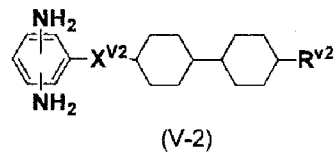
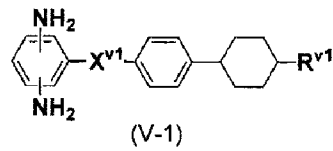


(X⁴は—CONH—、—NHCO—、—O—、—CH₂O—、—OCH₂—、—COO—又は—OCO—を表す。R³はステロイド骨格を有する構造を表す。)

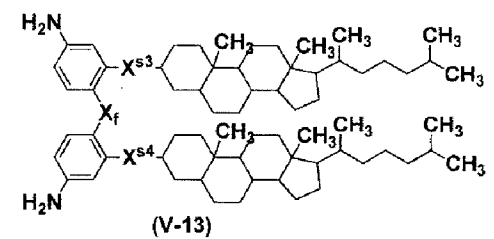
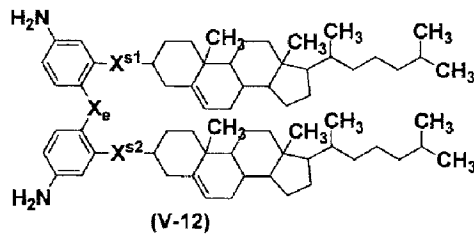
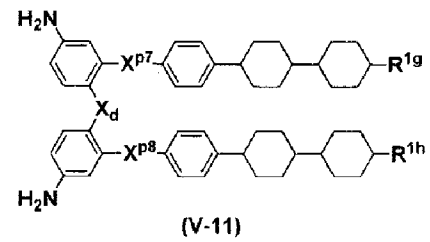
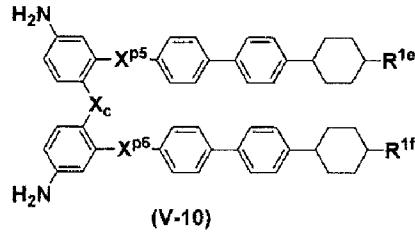
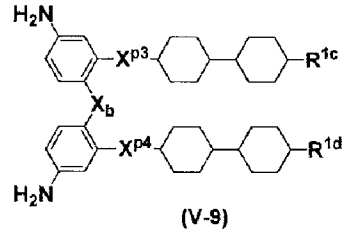
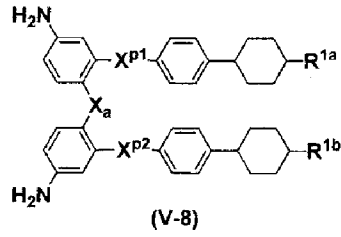
[請求項9]

前記ジアミン (a) が、下記式 (V-1) ~ (V-13) からなる群から選ばれる少なくとも1種のジアミンである、請求項8に記載のポリイミドワニス。

[化8]



[化9]



(上記式中、 $X^{v1} \sim X^{v4}$ 、 $X^{p1} \sim X^{p8}$ は、はそれぞれ独立して、 $-(CH_2)_a-$ (a は1~15の整数である)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ を示し、 X^{v5} は $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ を示し、 $X^{v6} \sim X^{v7}$ 、 $X^{s1} \sim X^{s4}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を示す。 $X_a \sim X_f$ は、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-(CH_2)_m-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-SO_2-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-(CH_2)_m-SO_2-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-NHCO-$ 、又は $-COO-(CH_2)_m-OCO-$ を示し、 $R^{v1} \sim R^{v4}$ 、 $R^{1a} \sim R^{1h}$ はそれぞれ独立して、炭素数1~20のアルキル基、炭素数

1～20のアルコキシ基または炭素数2～20のアルコシアルキル基を示す。mは1～8の整数を表す。)

[請求項10] 前記ポリイミド(A)は、ポリイミド前駆体の有する全繰り返し単位に対して、20～90%が閉環された構造を有する、請求項1～9のいずれか1項に記載のポリイミドワニス。

[請求項11] 前記アミン化合物(B)が、前記ポリイミド(A)の100質量部に対して、0.1～50質量部の割合で含有されている、請求項1～10のいずれか1項に記載のポリイミドワニス。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載のポリイミドワニスから得られる液晶配向剤。

[請求項13] 前記液晶配向剤が、ポリイミド前駆体、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、および重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種のその他の重合体をさらに含有する、請求項12に記載の液晶配向剤。

[請求項14] 前記重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体が、(メタ)アクリル系化合物、(メタ)アクリル酸アミド系化合物、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物、マレイミド基含有化合物、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン化合物、芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物、および無水マレイン酸構造を含有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を用いて得られる、請求項12または13に記載の液晶配向剤。

[請求項15] 前記重合性不飽和結合を有するモノマーの重合体が、下記式(S-mA)で表されるモノマー、カルボキシ基と重合性不飽和結合を有するモノマー、およびエポキシ骨格と重合性不飽和結合を有するモノマーからなる群から選ばれる少なくとも一種のモノマーを用いて得られる、請求項12～14のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

[化10]



(Pは、(メタ)アクリロイルオキシ基、スチリル基、ビニルオキシ基 ($CH_2=CH-O-$)、マレイミド基、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン構造を表す。

Xは、単結合、 $-(CH_2)_a-$ (aは1~15の整数である。)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-(CH_2)_{a_1}-A_1)_{m_1}-$ (a₁は1~15の整数であり、A₁は酸素原子又は $-COO-$ 、を表し、m₁は1~2の整数である。m₁が2の場合、複数のa₁及びA₁は、それぞれ独立して上記定義を有する。) 、又は基「 $-L-OCO-CR'=CR''-$ 」を表す。ただし、Pが(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルオキシ基 ($CH_2=CH-O-$)、マレイミド基である場合、Xは、単結合、又は炭素原子を介してPと結合する連結基を表す。

Jは、炭素数4~40の脂環式炭化水素基及び炭素数6~40の芳香族炭化水素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1価の有機基を表し、但し、前記脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が有する水素原子の少なくとも一つは、ハロゲン原子、ハロゲン原子含有アルキル基、ハロゲン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、炭素数3~10のアルケニル基、並びに上記ハロゲン原子含有アルキル基、ハロゲン原子含有アルコキシ基、アルキル基、アルコキシ基、及びアルケニル基の任意のメチレン基が有する炭素-炭素結合が酸素原子で中断されているヘテロ原子含有基からなる群から選ばれる置換基で置換されている。

基「 $-L-OCO-CR'=CR''-$ 」において、Lは、単結合、

又は $-(B_1 - (CH_2)_{b_1})_{m'}$ (b_1 は 1 ~ 15 の整数である。
 B_1 は、単結合、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を表す。 m' は 1 ~ 2 の整数である。 m' が 2 の場合、複数の b_1 及び B_1 は、それぞれ独立して上記定義を有し、 B_1 の少なくとも一つは単結合以外の連結基を表す。) を表す。 R' 、 R'' は、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。)

[請求項16] 請求項 1 2 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜。

[請求項17] 請求項 1 6 に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/003962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/17 (2006.01) i; C08L79/08 (2006.01) i; G02F 1/1337 (2006.01) i
 FI: C08L79/08 A; C08K5/17; G02F1/1337 525

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)
 C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; G02F1/1337

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2011-203714 A (JSR CORPORATION) 13 October 2011 (2011-10-13) claims 1-2, 4-5, paragraphs [0012]-[0019], [0033]-[0040], examples	1, 6-12, 16-17 13-15 2-5
X A	JP 2004-211064 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 29 July 2004 (2004-07-29) claims 1, 4-5, paragraphs [0020], [0029]-[0032], [0044]-[0045], example 2	1-8, 10-11 9, 12-17
X A	JP 2009-511717 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 19 March 2009 (2009-03-19) claims 1, 4, 6-7, 28, examples	1-8, 10-11 9, 12-17

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

"I" 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
 07 April 2021 (07.04.2021)

Date of mailing of the international search report
 20 April 2021 (20.04.2021)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/003962

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-183496 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 July 2003 (2003-07-03) claim 1, paragraphs [0008]-[0010], example 7	1-8, 10-11 9, 12-17
Y A	JP 08-248423 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 27 September 1996 (1996-09-27) claims 1-2, examples	13-15 1-12, 16-17
Y A	WO 03/100510 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 04 December 2003 (2003-12-04) claims 1-7, examples	13-15 1-12, 16-17
Y A	JP 2006-137796 A (JSR CORPORATION) 01 June 2006 (2006-06-01) claims 1, 3, examples	13-15 1-12, 16-17
A	WO 2016/140328 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 09 September 2016 (2016-09-09) claims 1-17, examples	1-17
A	JP 63-317553 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 26 December 1988 (1988-12-26) claim 1, page 6, upper right column, lines 4-7, reference example 2	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/003962

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-203714 A	13 Oct. 2011	CN 102191064 A claims 1-2, 4-5, paragraphs [0040]- [0056], [0108]- [0120], examples	
JP 2004-211064 A	29 Jul. 2004	KR 10-2011-0099163 A TW 201136986 A US 2004/0132888 A1 claims 3, 5, 9, 11, paragraphs [0054], [0062]-[0065], [0086], example 12	
JP 2009-511717 A	19 Mar. 2009	CN 1508210 A TW 200418922 A KR 10-2004-0055636 A US 2007/0083017 A1 claims 1, 4, 6-7, 28, examples	
JP 2003-183496 A	03 Jul. 2003	US 2007/0083016 A1 WO 2007/047384 A1 EP 1943311 A1 KR 10-2008-0066033 A CN 101283048 A	
JP 08-248423 A	27 Sep. 1996	(Family: none)	
WO 03/100510 A1	04 Dec. 2003	US 2005/0179006 A1 claims 1-7, examples EP 1507161 A1 AD 2003234936 A1 KR 10-2005-0003404 A CN 1656413 A TW 200400397 A	
JP 2006-137796 A	01 Jun. 2006	(Family: none)	
WO 2016/140328 A1	09 Sep. 2016	CN 107533260 A claims 1-17, examples KR 10-2017-0128414 A TW 201704295 A	
JP 63-317553 A	26 Dec. 1988	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08K 5/17(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G02F 1/1337(2006.01)i FI: C08L79/08 A; C08K5/17; G02F1/1337 525		
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）） C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; G02F1/1337 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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）		
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	JP 2011-203714 A (J S R株式会社) 13.10.2011 (2011 - 10 - 13) 請求項1-2, 4-5, [0012]-[0019], [0033]-[0040], 実施例	1, 6-12, 16-17
Y		13-15
A		2-5
X	JP 2004-211064 A (宇部興産株式会社) 29.07.2004 (2004 - 07 - 29) 請求項1, 4-5, [0020], [0029]-[0032], [0044]-[0045], 実施例2	1-8, 10-11
A		9, 12-17
X	JP 2009-511717 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 19.03.2009 (2009 - 03 - 19) 請求項1, 4, 6-7, 28, 実施例	1-8, 10-11
A		9, 12-17
X	JP 2003-183496 A (東レ株式会社) 03.07.2003 (2003 - 07 - 03) 請求項1, [0008]-[0010], 実施例7	1-8, 10-11
A		9, 12-17
<input checked="" 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、一般的な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 07.04.2021	国際調査報告の発送日 20.04.2021	
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） 中川 裕文 4J 5580 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 08-248423 A (大日本インキ化学工業株式会社) 27.09.1996 (1996 - 09 - 27)	13-15
A	請求項1-2, 実施例	1-12, 16-17
Y	WO 03/100510 A1 (日産化学工業株式会社) 04.12.2003 (2003 - 12 - 04)	13-15
A	請求項1-7, 実施例	1-12, 16-17
Y	JP 2006-137796 A (J S R株式会社) 01.06.2006 (2006 - 06 - 01)	13-15
A	請求項1, 3, 実施例	1-12, 16-17
A	WO 2016/140328 A1 (日産化学工業株式会社) 09.09.2016 (2016 - 09 - 09)	1-17
A	請求項1-17, 実施例	
A	JP 63-317553 A (三菱瓦斯化学株式会社) 26.12.1988 (1988 - 12 - 26)	1-17
A	請求項1, 第6頁右上欄第4行-第7行, 参考例2	

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/JP2021/003962

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-203714 A	13.10.2011	CN 102191064 A 請求項1-2, 4-5, [0040]- [0056], [0108]-[0120], 実施 例 KR 10-2011-0099163 A TW 201136986 A	
JP 2004-211064 A	29.07.2004	US 2004/0132888 A1 請求項3, 5, 9, 11, [0054], [0062]-[0065], [0086], 実施 例12 CN 1508210 A TW 200418922 A KR 10-2004-0055636 A	
JP 2009-511717 A	19.03.2009	US 2007/0083017 A1 請求項1, 4, 6-7, 28, 実施例 US 2007/0083016 A1 WO 2007/047384 A1 EP 1943311 A1 KR 10-2008-0066033 A CN 101283048 A	
JP 2003-183496 A	03.07.2003	(ファミリーなし)	
JP 08-248423 A	27.09.1996	(ファミリーなし)	
WO 03/100510 A1	04.12.2003	US 2005/0179006 A1 請求項1-7, 実施例 EP 1507161 A1 AU 2003234936 A1 KR 10-2005-0003404 A CN 1656413 A TW 200400397 A	
JP 2006-137796 A	01.06.2006	(ファミリーなし)	
WO 2016/140328 A1	09.09.2016	CN 107533260 A 請求項1-17, 実施例 KR 10-2017-0128414 A TW 201704295 A	
JP 63-317553 A	26.12.1988	(ファミリーなし)	