(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2月11日(11.02.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/024994 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08K 5/109* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/029700

(22) 国際出願日： 2020年8月3日(03.08.2020)

(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 2019-146262 2019年8月8日(08.08.2019) 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: 長谷川 直史 (**HASEGAWA Naoshi**); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人Ｔ．Ｓ．パートナーズ，外(**T.S. PARTNERS** et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番地１ ＰＭＯ神田司町３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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)）

WO 2021/024994 A1

(54) **Title:** LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT AGENT, LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称： 液晶配向剤、液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子

(57) **Abstract:** Provided is a liquid crystal alignment agent capable of forming a liquid crystal alignment film having high adhesion to a substrate or a sealant. A liquid crystal alignment agent is characterized by containing component (A) and component (B) below. Component (A) is at least one polymer selected from the group consisting of: a polyamic acid obtained by polymerizing a tetracarboxylic acid component and a diamine component containing at least one diamine selected from the group consisting of a diamine having a primary or secondary aliphatic amine structure protected by a protecting group and a diamine having a nitrogen-containing heterocycle; and a polyimide obtained by imidizing the polyamic acid. Component (B) is a compound having a cyclocarbonate group.

(57) 要約：基板やシール剤との密着性が高い液晶配向膜を形成することができる液晶配向剤を提供する。下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有することを特徴とする液晶配向剤：（Ａ）成分：保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミン、及び含窒素複素環を有するジアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種のジアミンを含有するジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを重合反応させることにより得られるポリアミック酸、及び該ポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体。（Ｂ）成分：シクロカーボネート基を有する化合物。

明　細　書

発明の名称 ：

液晶配向剤、液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子は、パソコン、携帯電話、スマートフォン、テレビ等の表示部として幅広く用いられている。液晶表示素子は、例えば、素子基板とカラーフィルタ基板との間に挟持された液晶層、液晶層に電界を印加する画素電極及び共通電極、液晶層の液晶分子の配向性を制御する配向膜、画素電極に供給される電気信号をスイッチングする薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）等を備えている。

[0003] 近年、液晶表示素子において、できるだけ多くの表示面を確保するため、液晶表示素子の基板間を接着させるために用いるシール剤の幅を、従来に比べて狭くする、所謂狭額縁化が要求されるようになった。かかるパネルの狭額縁化に伴って、液晶表示素子を作製する際に用いるシール剤の塗布位置が、液晶配向膜の端部や液晶配向膜の上にまで塗布されるようになったが、通常、液晶配向膜には極性基がないため、シール剤と液晶配向膜表面で共有結合が形成されず、基板同士の接着が不十分となる問題点があった。

[0004] このような場合、特に高温高湿条件下での使用において、シール剤と液晶配向膜とのすき間から水が混入しやすくなり、液晶表示素子の周囲の額縁付近に表示ムラが発生してしまうという問題が生じる。従って、ポリイミド系液晶配向膜とシール剤との密着性（接着性）を向上させることが課題となる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１０／０５０５２３号

特許文献2：国際公開第２０１１／０１０６１９号

特許文献3：国際公開第２０１１／１５５５７７号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１及び２には、液晶配向剤に含有されるジアミン化合物が記載されているが、基板やシール剤との密着性に関する課題については記載されていない。

特許文献３には、液晶配向剤に添加される化合物が記載されているが、基板やシール剤との密着性に関する課題については記載されていない。

[0007] 本発明の目的は、基板やシール剤との密着性が高い液晶配向膜を形成することができる液晶配向剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、鋭意研究を行った結果、下記の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有する液晶配向剤が、上記の目的を達成するために極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は以下の要旨を有するものである。

下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有することを特徴とする液晶配向剤：

（Ａ）成分：保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミン、及び含窒素複素環を有するジアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種のジアミンを含有するジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを重合反応させることにより得られるポリアミック酸、及び該ポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体。

（Ｂ）成分：シクロカーボネート基を有する化合物。

発明の効果

[0010] 本発明の液晶配向剤は、基板やシール剤との密着性が高い液晶配向膜を形

成することができる。

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。

炭酸エステルは塩基性条件下において加水分解されやすく容易に脱炭酸するため、生じた水酸基やエポキシ基などと、重合体に含まれるカルボキシル基やアミノ基が架橋反応を起こすため、密着性が高い液晶配向膜を形成することができると考えられる。

発明を実施するための形態

[0011] ＜液晶配向剤＞

本願発明に用いる液晶配向剤は、下記の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有する。

[0012] ＜（Ａ）成分＞

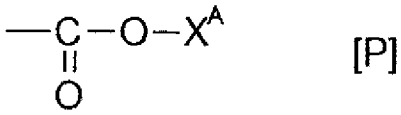
（Ａ）成分は、保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミン、及び含窒素複素環を有するジアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種のジアミンを含有するジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを重合反応させることにより得られるポリアミック酸、及び該ポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体（以下、特定重合体とも言う。）である。

[0013] ＜保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミン＞

本発明において、「脂肪族アミン構造」とは、アミノ基が脂肪族基に直接結合しているアミン構造をいい、その構造の一部に芳香族基を含んでいてもよい。

本発明において、「保護基」とは、加熱により脱離して水素原子に置き換わる保護基を言う。かかる保護基が加熱により脱離し、反応性の高い第一級又は第二級の脂肪族アミン構造が生成する。かかる保護基が加熱により脱離する温度は、液晶配向膜を作製する際の焼成温度以下である。かかる保護基としては、下記式［Ｐ］で表される保護基が好ましい。

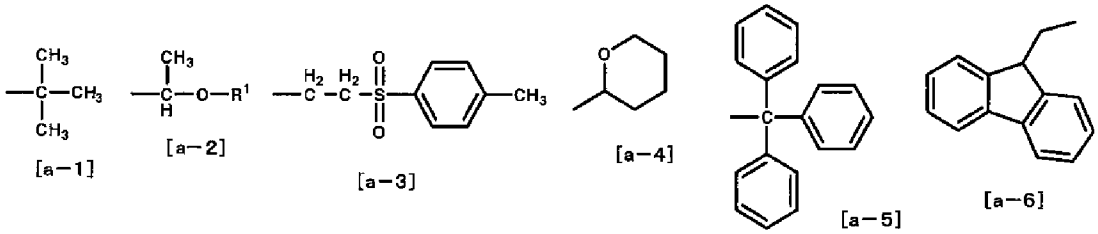
[0014] [化1]



[P]

（式中、X^Aは下記の式［ａ－１］～式［ａ－６］からなる群から選ばれる構造を示し、R^1は炭素数１～５のアルキル基を示す。）

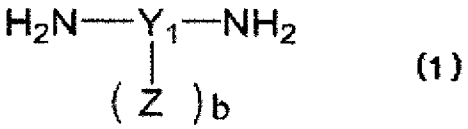
[化2]



[a-1] [a-2] [a-3] [a-4] [a-5] [a-6]

[0015] 保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミンは、例えば、下記式（１）で表されるジアミンである。

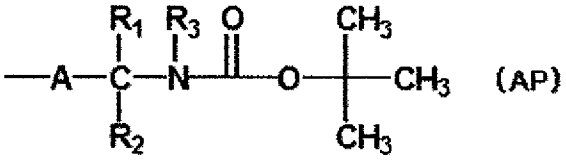
[0016] [化3]



(1)

式（１）中、Ｚは下記式（ＡＰ）で表される構造を有する置換基であり、ｂは１～４の整数である。Y_1は（２＋ｂ）価の有機基である。Ｚは下記式（ＡＰ）で表される構造であってもよい。

[0017] [化4]



(AP)

（式（ＡＰ）中、Ａは単結合又は２価の連結基であり、R_1、R_2、及びR_3はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、チオール基、リン酸エステル基、リン酸基、チオエステル基、ニトロ基、又は炭素数１～２０の１価の有機基である。）

[0018] 式（１）中、Y_1は、（２＋ｂ）価の有機基であり、炭素数は６～４０であることが好ましい。上記有機基としては、芳香族環、アラルキル基、分子構造中の少なくとも一部に芳香族環を含む脂肪族炭化水素基（ｉ）、該脂肪族炭化水素基（ｉ）が有する－CH_2－の一部が－Ｃ（＝Ｏ）－で置き換えられた有機基（ｊ）、又は分子構造中に芳香族環を２つ含有し、該２つの芳香族環が、－CH_2－、－$C(CH_3)_2$－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－（Ｒは水素原子又は炭素数１～５のアルキル基）、炭素数２～２０のアルキレン基及び該アルキレン基の－CH_2－の一部が－Ｏ－、－$Si(CH_3)_2$－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－で置き換えられた２価の有機基からなる群から選ばれる連結基で結合した有機基（ｐ）が挙げられる。

上記芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、アントラキノンが挙げられ、ベンゼン環およびナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

上記脂肪族炭化水素基（ｉ）の具体例としては、９，１０－ジヒドロアントラセンが挙げられる。

有機基（ｊ）の具体例としては、アントラキノンが挙げられる。

また、芳香族環、アラルキル基、脂肪族炭化水素基（ｉ）、有機基（ｊ）、有機基（ｐ）において、アミノ基の少なくとも一つは、芳香族環を構成する炭素原子に結合することが好ましい。上記Y_1の有機基が、芳香族環、脂肪族炭化水素基（ｉ）、有機基（ｊ）、有機基（ｐ）である場合は、２つのアミノ基が芳香族環を構成する炭素原子に結合することが好ましい。また、上記Y_1の有機基が、芳香族環、脂肪族炭化水素基（ｉ）、有機基（ｊ）、有機基（ｐ）である場合において、芳香族環を２つ以上含むか縮合環である場合は、２つのアミノ基は異なる環上の炭素原子に結合することが好ましい。

上記Y_1の有機基が、アラルキル基である場合は、もう一方のアミノ基がアルキル基に結合することが好ましい。

[0019] 式（ＡＰ）中、Ａは単結合又は２価の連結基であり、R_1、R_2、及びR_3は

それぞれ独立して水素原子、水酸基、チオール基、リン酸エステル基、リン酸基、チオエステル基、ニトロ基、又は炭素数１～２０、好ましくは１～１０、より好ましくは１～６の１価の有機基である。１価の有機基としては、１価の炭化水素基、エステル基、カルボキシル基、アミド基、オルガノオキシ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基などが挙げられる。１価の有機基としては、脂肪族アミン構造の反応性の観点から、１価の炭化水素基が好ましい。１価の炭化水素基の具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビシクロヘキシル基等のビシクロアルキル基；ビニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、１－メチル－２－プロペニル基、１又は２又は３－ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などが挙げられる。

なお、これらの１価の炭化水素基の水素原子の一部又は全部は、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、リン酸エステル基、エステル基、カルボキシル基、リン酸基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、オルガノオキシ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ピロール基、イミダゾール基、ピラゾール基、アルコキシカルボニルアミノ基などで置換されていてもよい。

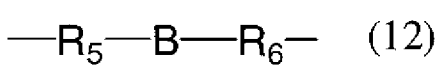
[0020] 式（ＡＰ）中のR_1及びR_2が、嵩高い構造であると架橋反応の反応効率が低下するため、R_1及びR_2としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、又は水素原子が好ましく、水素原子がより好ましい。

R_3が、嵩高い構造であると架橋反応の反応効率が低下するため、R_3としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、又は水

素原子が好ましく、水素原子がより好ましい。

Ａが２価の連結基である場合、その構造は例えば、下記式（１２）で表される。

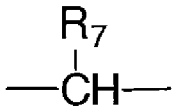
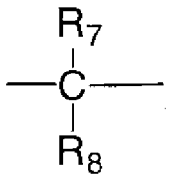
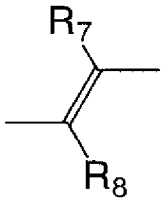
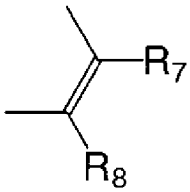
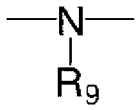
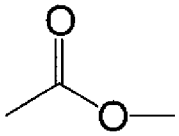
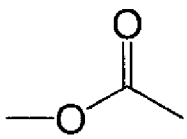
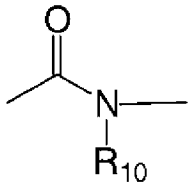
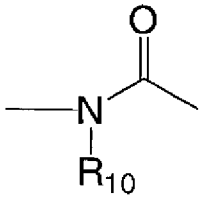
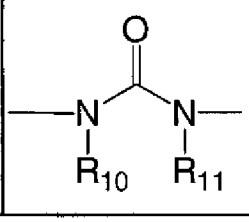
[0021] [化5]



$$—R_5—B—R_6—\quad (12)$$

式（１２）中、Ｂは２価の連結基であり、R_5及びR_6はそれぞれ独立して単結合又は炭素数１～２０、好ましくは１～１０の２価の炭化水素基である。Ｂの具体的な例としては下記Ｂ－１～Ｂ－１４が挙げられるが、これに限定されない。

[0022] [化6]

B-1		B-2		B-3	
B-4		B-5		B-6	
B-7		B-8		B-9	
B-10		B-11		B-12	
B-13		B-14			

[0023] 式（１２）中のＲ$_5$及びＲ$_6$の具体的な例を以下に挙げるが、これに限定されない。メチレン基、１，１－エチレン基、１，２－エチレン基、１，２－プロピレン基、１，３－プロピレン基、１，４－ブチレン基、１，２－ブチレン基、１，２－ペンチレン基、１，２－ヘキシレン基、１，２－ノニレン基、１，２－ドデシレン基、２，３－ブチレン基、２，４－ペンチレン基等のアルキレン基；１，２－シクロプロピレン基、１，２－シクロブチレン基、１，３－シクロブチレン基、１，２－シクロペンチレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，２－シクロノニレン基、１，２－シクロドデシレン等のシクロアルキレン基；１，１－エテニレン基、１，２－エテニレン基、１，２－エテニレンメチレン基、１－メチル－１，２－エテニレン基、１，２－エテニレン－１，１－エチレン基、１，２－エテニレン－１，２－エチレン基、１，２－エテニレン－１，２－プロピレン基、１，２－エテニレン－１，３－プロピレン基、１，２－エテニレン－１，４－ブチレン基、１，２－エテニレン－１，２－ブチレン基、１，２－エテニレン－１，２－ヘプチレン基、１，２－エテニレン－１，２－デシレン基等のアルケニレン基；エチニレン基、エチニレンメチレン基、エチニレン－１，１－エチレン基、エチニレン－１，２－エチレン基、エチニレン－１，２－プロピレン基、エチニレン－１，３－プロピレン基、エチニレン－１，４－ブチレン基、エチニレン－１，２－ブチレン基、エチニレン－１，２－ヘプチレン基、エチニレン－１，２－デシレン基等のアルキニレン基；１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、１，２－ナフチレン基、１，４－ナフチレン基、１，５－ナフチレン基、２，３－ナフチレン基、２，６－ナフチレン基、３－フェニル－１，２－フェニレン基、２，２’－ジフェニレン基、２，２’－ジナフト－１，１’－ジイル基等のアリーレン基；１，２－フェニレンメチレン基、１，３－フェニレンメチレン基、１，４－フェニレンメチレン基、１，２－フェニレン－１，１－エチレン基、１，２－フェニレン－１，２－エチレン基、１，２－フェニレン－１，２－プロピレン基、１，２－フェニレン－１，３－プロピレン基、１，２－フェニレン－１

，４－ブチレン基、１，２－フェニレン－１，２－ブチレン基、１，２－フェニレン－１，２－ヘキシレン基、メチレン－１，２－フェニレンメチレン基、メチレン－１，３－フェニレンメチレン基、メチレン－１，４－フェニレンメチレン基等のアリーレン基とアルキレン基からなる二官能炭化水素基が挙げられる。

[0024] なお、上記２価の炭化水素基の水素原子の一部又は全部は、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、リン酸エステル基、エステル基、カルボキシル基、リン酸基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、オルガノオキシ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などで置換されていてもよい。また、これらは環状構造であってもよい。

[0025] R_5及びR_6が芳香環や脂環構造を含有する構造であると液晶配向性を低下させる可能性があるため、R_5及びR_6は単結合又は炭素数１～１０のアルキレン基、アルケニル基、若しくはアルキニル基が好ましく、炭素数１～１０のアルキレン基がより好ましい。また、R_5及びR_6の両方、又はどちらか一方が単結合であることが好ましい。

[0026] 前記Ｂ－１～Ｂ－１４で表される構造において、R_7、R_8、R_9、R_{10}、及びR_{11}は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。ここで、１価の炭化水素基は、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、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビシクロヘキシル基等のビシクロアルキル基；ビニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、１－メチル－２－プロペニル基、１又は２又は３－ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などが挙げられる。

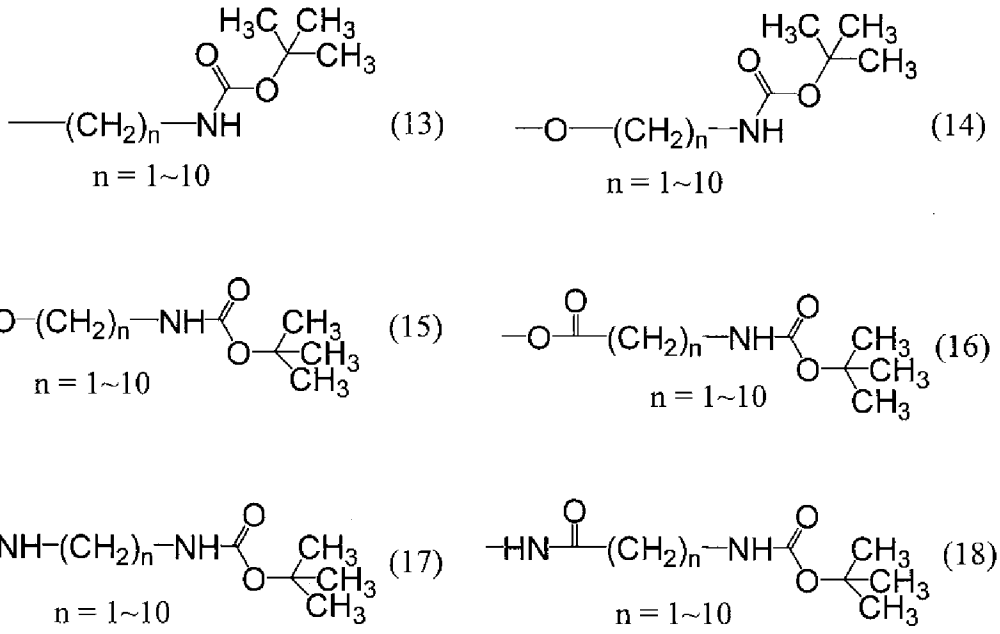
[0027] なお、これらの１価の炭化水素基の水素原子の一部又は全部は、ハロゲン

原子、水酸基、チオール基、リン酸エステル基、エステル基、カルボキシル基、リン酸基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、オルガノオキシ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などで置換されていてもよい。また、これらは環状構造であってもよい。

[0028] R_7、R_8、R_9、R_{10}、及びR_{11}が芳香環や脂環構造などの嵩高い構造であると液晶配向性を低下させたり、重合体の溶解性を低下させたりする可能性があるため、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、又は水素原子が好ましく、水素原子がより好ましい。

以上より、式（ＡＰ）の具体例としては、下記式（１３）～（１８）の構造が特に好ましい。

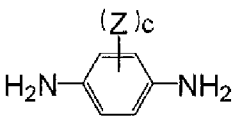
[0029] [化7]

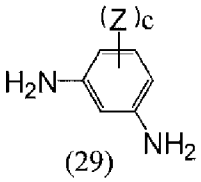


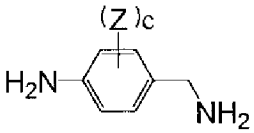
[0030] 保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミンは、好ましくは、下記式（２８）～（４２）及び下記式（５８）～（６１）で表されるジアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種のジアミンである。これらの式において、Ｚは上記式（ＡＰ）で表される構造を有する置換基であり、ｃは、１～４の整数であり、ｄ及びｅは、１～２の整数である

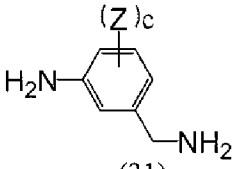
。Ｚは上記式（ＡＰ）で表される構造であってもよい。

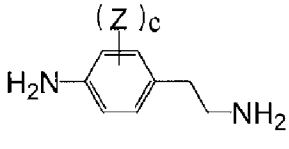
[0031] [化8]

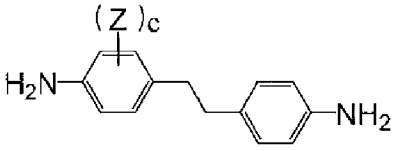

(28)

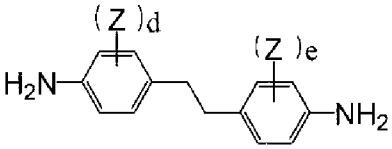

(29)

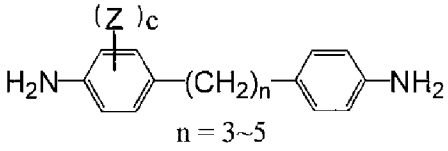

(30)

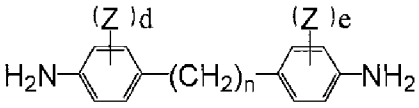

(31)

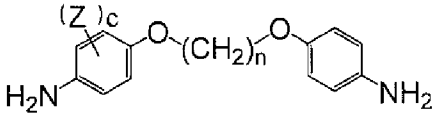

(32)

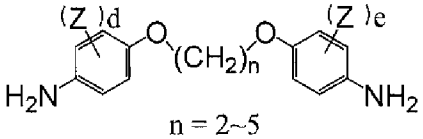

(33)

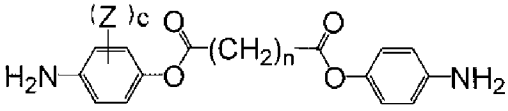

(34)

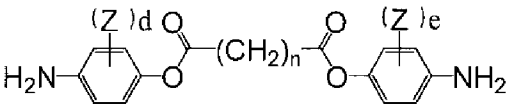

n = 3~5
(35)

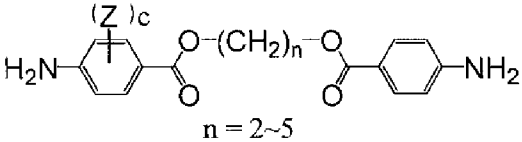

n = 3~5
(36)

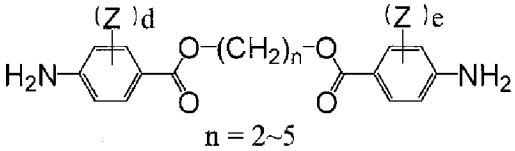

n = 2~5
(37)


n = 2~5
(38)


n = 2~5
(39)

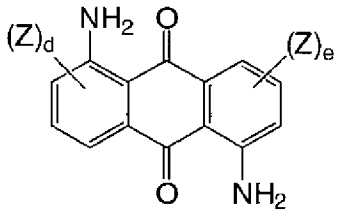

n = 2~5
(40)

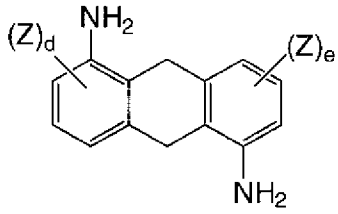

n = 2~5
(41)

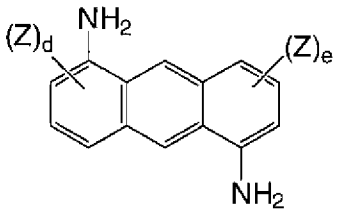

n = 2~5
(42)

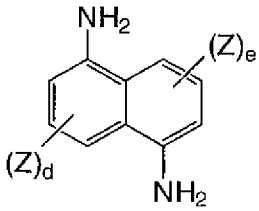
[0032]

[化9]


(58)


(59)

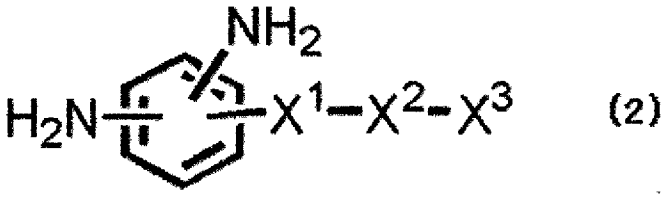

(60)


(61)

[0033] ＜含窒素複素環を有するジアミン＞

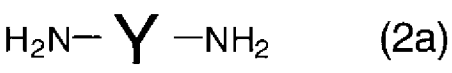
含窒素複素環を有するジアミンは、例えば、下記式（２）で表されるジアミン、式（２ａ）で表されるジアミン、２，３－ジアミノピリジン、２，６－ジアミノピリジン、３，４－ジアミノピリジン、２，４－ジアミノピリミジンが挙げられる。

[0034] [化10]


(2)

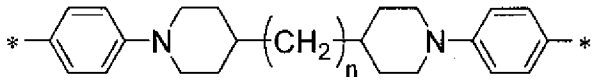
（式（２）中、X^1は－ＣＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し、X^2は炭素数１～５のアルキレン基、又は窒素原子を含有する非芳香族複素環を表し、X^3は炭素数１～５のアルキル基で置換されていてもよい、窒素原子を含有する５員環又は６員環の芳香族複素環を表す。）

[化11]

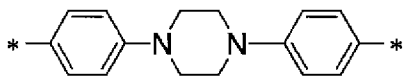

(2a)

（Ｙは、下記式（ａ－１）～（ａ－８）で表される２価の有機基を表す。）

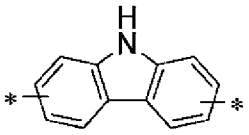
[化12]



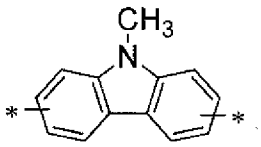
(a-1)



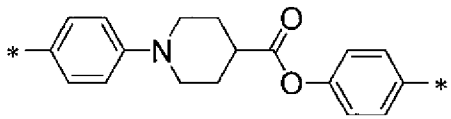
(a-2)



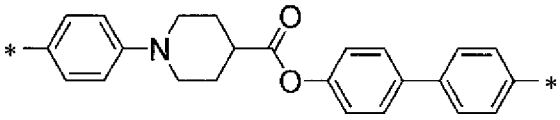
(a-3)



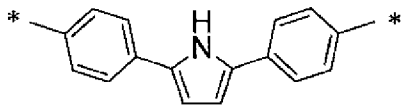
(a-4)



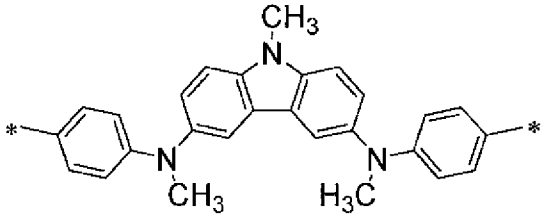
(a-5)



(a-6)



(a-7)



(a-8)

[0035] 式（２）における二つのアミノ基（－ＮＨ$_2$）の結合位置は限定されない。具体的には、側鎖の結合基（Ｘ^1）に対して、ベンゼン環上の２，３の位置、２，４の位置、２，５の位置、２，６の位置、３，４の位置、３，５の位置が挙げられる。これらのなかでも、ポリアミド酸を合成する際の反応性の観点、及びジアミン化合物を合成する際の容易性も加味すると、二つのアミノ基の結合位置が２，４の位置、２，５の位置、３，５の位置が特に好ましい。

式（２）中、Ｘ^{1}は－ＣＯ－又は－ＣＯＮＨ－である。

式（２）中、Ｘ^{2}は炭素数１～５のアルキレン基、又は窒素原子を含有する非芳香族複素環である。

Ｘ^{2}が炭素数１～５のアルキレン基である場合は、該アルキレン基は直鎖状でもよいし、分岐していてもよい。特に、アルキレン基の炭素数は１～３が好ましい。

[0036] また、X^2が窒素原子を含有する非芳香族複素環である場合は、例としては、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピラゾリジン環、キヌクリジン環、イミダゾリジン環が挙げられる。特に、非芳香族複素環が５員環又は６員環のものは、液晶配向膜とした場合に良好な配向性が得られるので好ましい。また、非芳香族複素環が窒素原子を２つ含有する場合は、液晶表示素子とした場合に、液晶配向膜界面において液晶中のイオン性不純物を吸着し、液晶表示素子の良好な電気特性を保つので望ましい。以上の観点より、窒素原子を含有する非芳香族複素環としては、ピペラジン環がとりわけ好ましい。

X^2は、X^3中の窒素原子又は前記窒素原子に隣接する原子、好ましくは炭素原子と結合していると、液晶表示素子において直流電圧により蓄積する残留電荷の緩和を早くする効果を奏し易いため好ましい。

[0037] 式（２）中、X^3は炭素数１～５のアルキル基で置換されていてもよい、窒素原子を含有する５員環又は６員環の芳香族複素環である。窒素原子を含有する５員環又は６員環の芳香族複素環の例としては、ピロール環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環が挙げられるが、なかでも、ピリジン環、イミダゾール環、ピラジン環、またはピリミジン環が好ましい。X^3における芳香族複素環がアルキル基で置換されている場合、そのアルキル基の炭素数は１～３が好ましい。

[0038] 上記式（２）におけるX^1、X^2、及びX^3の好ましい具体的組み合わせは、下記の表１及び表２に示す通りである。

[0039]

[表1]

	X^1	X^2	X^3
A－1	－CO－	炭素数１～３のアルキレン基	ピリジン環
A－2	－CO－	炭素数１～３のアルキレン基	イミダゾール環
A－3	－CO－	炭素数１～３のアルキレン基	ピラジン環
A－4	－CO－	炭素数１～３のアルキレン基	ピリミジン環
A－5	－CO－	ピロリジン環	ピリジン環
A－6	－CO－	ピロリジン環	イミダゾール環
A－7	－CO－	ピロリジン環	ピラジン環
A－8	－CO－	ピロリジン環	ピリミジン環
A－9	－CO－	ピペリジン環	ピリジン環
A－10	－CO－	ピペリジン環	イミダゾール環
A－11	－CO－	ピペリジン環	ピラジン環
A－12	－CO－	ピペリジン環	ピリミジン環
A－13	－CO－	ピペラジン環	ピリジン環
A－14	－CO－	ピペラジン環	イミダゾール環
A－15	－CO－	ピペラジン環	ピラジン環
A－16	－CO－	ピペラジン環	ピリミジン環
A－17	－CO－	ピラゾリジン環	ピリジン環
A－18	－CO－	ピラゾリジン環	イミダゾール環
A－19	－CO－	ピラゾリジン環	ピラジン環
A－20	－CO－	ピラゾリジン環	ピリミジン環
A－21	－CO－	キヌクリジン環	ピリジン環
A－22	－CO－	キヌクリジン環	イミダゾール環
A－23	－CO－	キヌクリジン環	ピラジン環
A－24	－CO－	キヌクリジン環	ピリミジン環
A－25	－CO－	イミダゾリジン環	ピリジン環
A－26	－CO－	イミダゾリジン環	イミダゾール環
A－27	－CO－	イミダゾリジン環	ピラジン環
A－28	－CO－	イミダゾリジン環	ピリミジン環

[0040]

[表2]

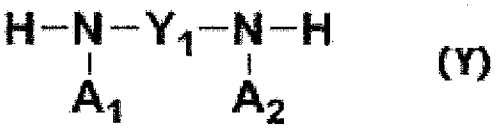
	X^1	X^2	X^3
A－２９	－CONH－	炭素数１～３のアルキレン基	ピリジン環
A－３０	－CONH－	炭素数１～３のアルキレン基	イミダゾール環
A－３１	－CONH－	炭素数１～３のアルキレン基	ピラジン環
A－３２	－CONH－	炭素数１～３のアルキレン基	ピリミジン環
A－３３	－CONH－	ピロリジン環	ピリジン環
A－３４	－CONH－	ピロリジン環	イミダゾール環
A－３５	－CONH－	ピロリジン環	ピラジン環
A－３６	－CONH－	ピロリジン環	ピリミジン環
A－３７	－CONH－	ピペリジン環	ピリジン環
A－３８	－CONH－	ピペリジン環	イミダゾール環
A－３９	－CONH－	ピペリジン環	ピラジン環
A－４０	－CONH－	ピペリジン環	ピリミジン環
A－４１	－CONH－	ピペラジン環	ピリジン環
A－４２	－CONH－	ピペラジン環	イミダゾール環
A－４３	－CONH－	ピペラジン環	ピラジン環
A－４４	－CONH－	ピペラジン環	ピリミジン環
A－４５	－CONH－	ピラゾリジン環	ピリジン環
A－４６	－CONH－	ピラゾリジン環	イミダゾール環
A－４７	－CONH－	ピラゾリジン環	ピラジン環
A－４８	－CONH－	ピラゾリジン環	ピリミジン環
A－４９	－CONH－	キヌクリジン環	ピリジン環
A－５０	－CONH－	キヌクリジン環	イミダゾール環
A－５１	－CONH－	キヌクリジン環	ピラジン環
A－５２	－CONH－	キヌクリジン環	ピリミジン環
A－５３	－CONH－	イミダゾリジン環	ピリジン環
A－５４	－CONH－	イミダゾリジン環	イミダゾール環
A－５５	－CONH－	イミダゾリジン環	ピラジン環
A－５６	－CONH－	イミダゾリジン環	ピリミジン環

[0041] ＜その他のジアミン＞

特定重合体を製造するためのジアミン成分としては、保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミン及び含窒素複素環を有するジアミン以外の任意のその他のジアミンを用いることができる。その

他のジアミンとして、たとえば、以下の一般式（Ｙ）で表されるジアミンが挙げられる。

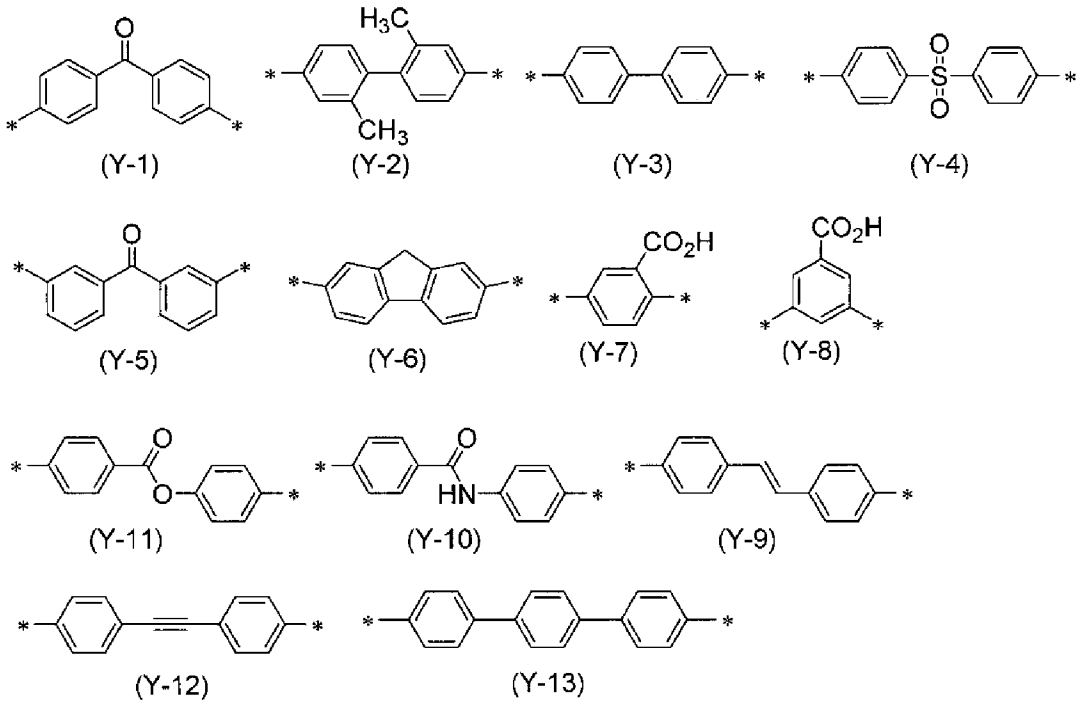
[化13]



(Y)

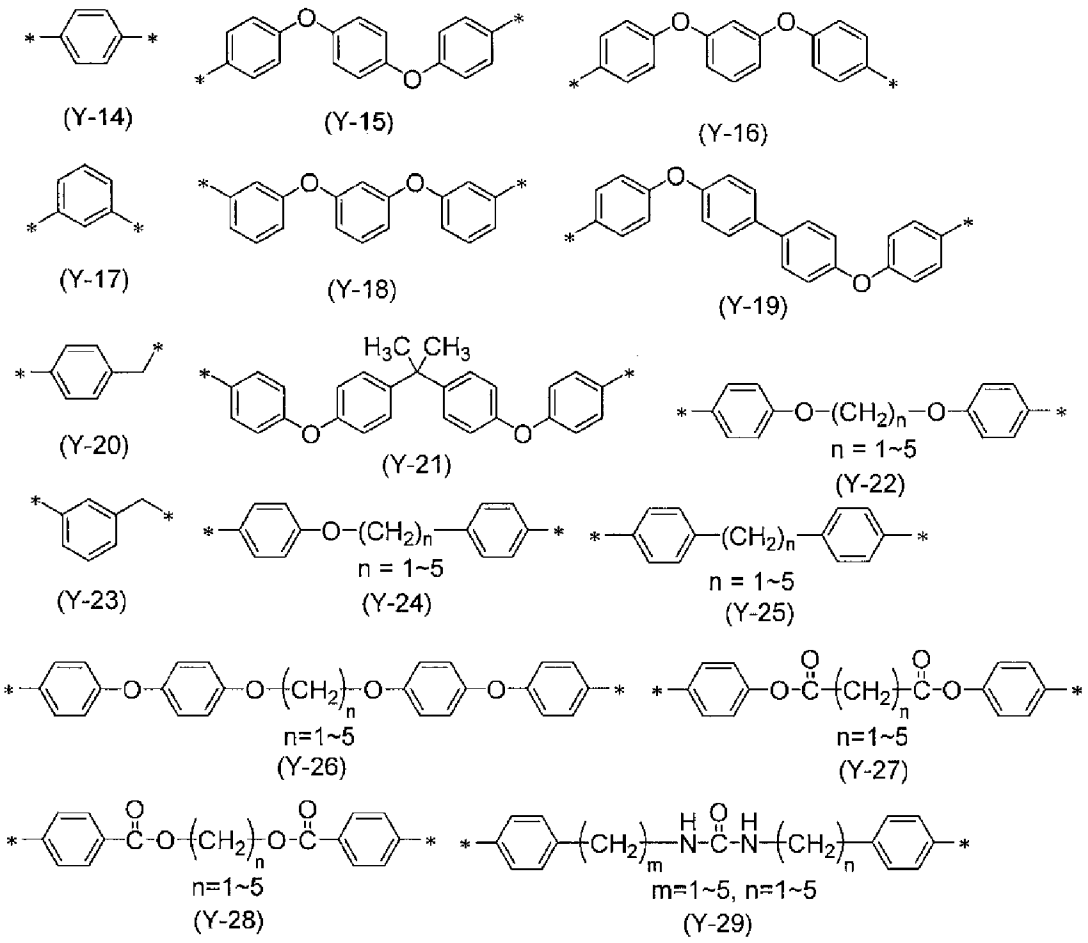
[0042] 上記式（Ｙ）中、A_1及びA_2は、それぞれ独立して、水素原子又は、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基、又は炭素数２～５のアルキニル基を示す。Y_1は、２価の有機基を示す。液晶配向性の観点から、A_1及びA_2は水素原子、又はメチル基が好ましい。Y_1の構造を例示すると、以下の式（Ｙ－１）～式（Ｙ－５５）のとおりである。

[0043] [化14]



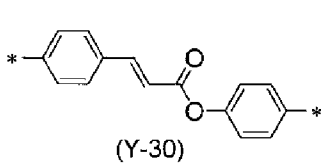
[0044]

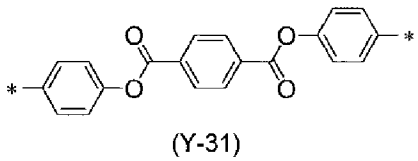
[化15]

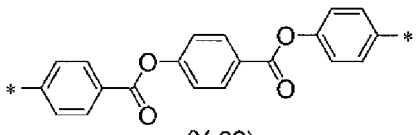

(Y-14)
(Y-15)
(Y-16)
(Y-17)
(Y-18)
(Y-19)
(Y-20)
(Y-21)
n = 1~5
(Y-22)
(Y-23)
n = 1~5
(Y-24)
n = 1~5
(Y-25)
n=1~5
(Y-26)
n=1~5
(Y-27)
n=1~5
(Y-28)
m=1~5, n=1~5
(Y-29)

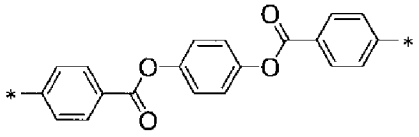
[0045]

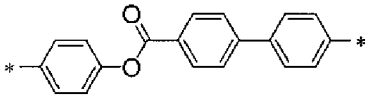
[化16]

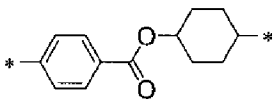

(Y-30)

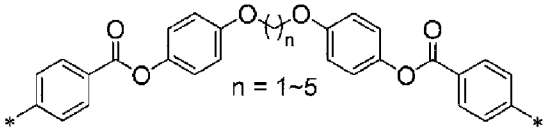

(Y-31)

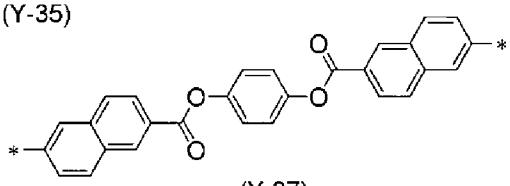

(Y-32)

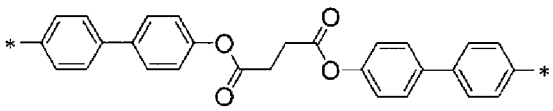

(Y-33)

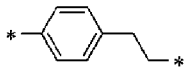

(Y-34)

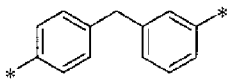

(Y-35)

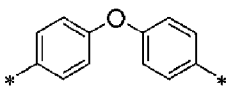

n = 1~5
(Y-36)

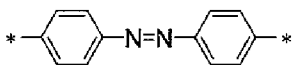

(Y-37)

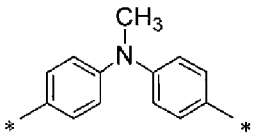

(Y-38)

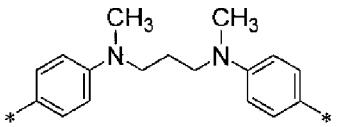

(Y-39)

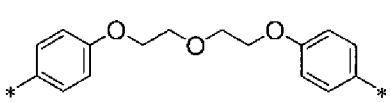

(Y-40)


(Y-41)


(Y-42)

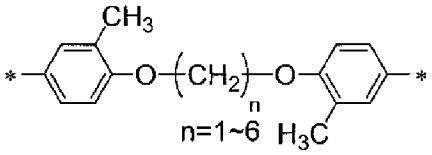

(Y-43)


(Y-44)

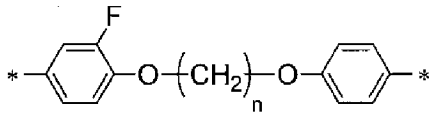

(Y-45)

[0046]

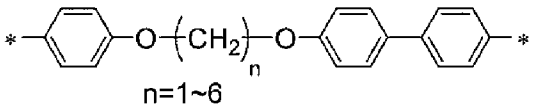
[化17]



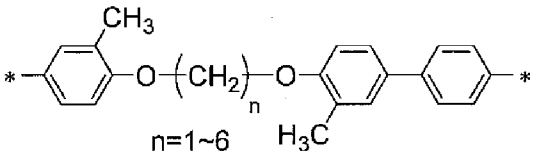
(Y-46)



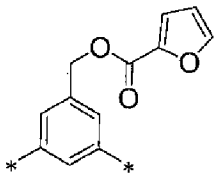
(Y-47)



(Y-48)

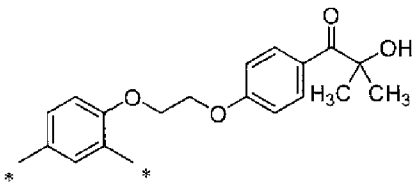


(Y-49)

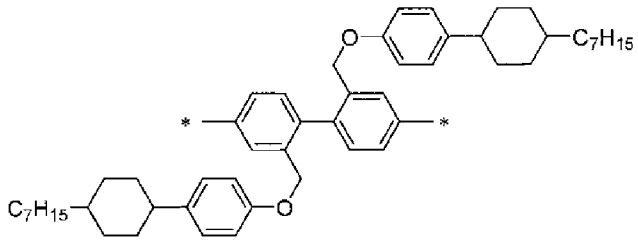


(Y-50)

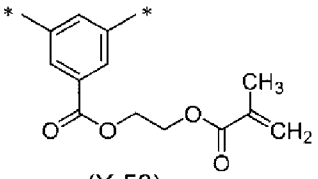
[化18]



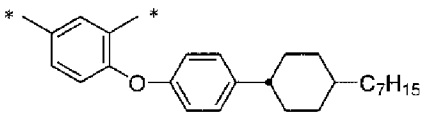
(Y-51)



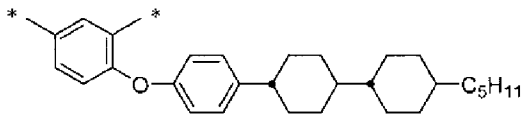
(Y-52)



(Y-53)



(Y-54)



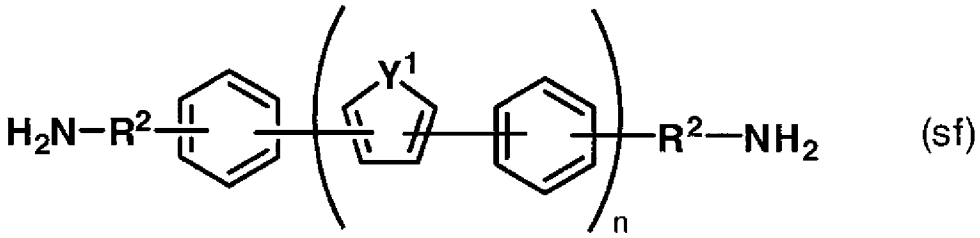
(Y-55)

（式中の＊は結合手を表す。）

[0047] また、その他のジアミンとして、たとえば、国際公開公報ＷＯ２０１８／０９２７５９号に記載のチオフェン又はフラン構造を有するジアミン、好ま

しくは下式（ｓｆ）で表される構造を有するジアミン；

[化19]



（Y_1は硫黄原子又は酸素原子を表し、R_2はそれぞれ独立して単結合又は基「＊１－R^5－Ｐｈ－＊２」を表し、R^5は単結合、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－（CH_2）$_l$－、－Ｏ（CH_2）$_m$Ｏ－、－ＣＯＮＨ－、及び－ＮＨＣＯ－からなる群から選ばれる２価の有機基を表し（ｌ、ｍは１～５の整数を表す）、＊１は式（ｓｆ）中のベンゼン環と結合する部位を表し、＊２は式（ｓｆ）中のアミノ基と結合する部位を表す。Ｐｈはフェニレン基を表す。ｎは１～３を表す。）、１，３－ビス（３－アミノプロピル）－テトラメチルジシロキサン等のジアミノオルガノシロキサン、メタキシレンジアミン等の脂肪族ジアミン、４，４－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）等の脂環式ジアミン等を挙げることができる。

その他のジアミンは１種又は２種以上を併用することもできる。

[0048] ＜ジアミンの含有量＞

保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミンの含有量は、特定重合体を製造するためのジアミン成分の全量に対して、好ましくは１０～１００モル％であり、より好ましくは２０～７０モル％、さらに好ましくは２０～５０モル％である。

含窒素複素環を有するジアミンの含有量は、特定重合体を製造するためのジアミン成分の全量に対して、好ましくは１０～１００モル％であり、より好ましくは２０～７０モル％、さらに好ましくは２０～５０モル％である。

[0049] 特定重合体を製造するためのジアミン成分は、重合体の溶媒への溶解性や液晶配向剤の塗布性、液晶配向膜とした場合における液晶配向性、電圧保持

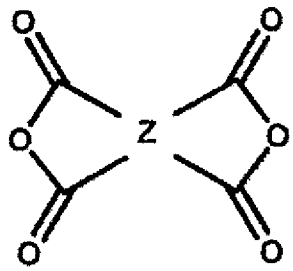
率、蓄積電荷などの特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用することもできる。

[0050] ＜テトラカルボン酸成分＞

特定重合体を製造するためのテトラカルボン酸成分としては、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸ジアルキルエステル、又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライドが挙げられる。本発明では、これらを総称してテトラカルボン酸成分ともいう。

テトラカルボン酸成分としては、例えば、下記式［４］で表されるテトラカルボン酸二無水物、その誘導体である、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸ジアルキルエステル、又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド（これらを総称して、第１のテトラカルボン酸成分という。）を含有してもよい。

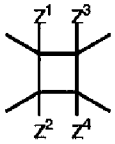
[0051] [化20]



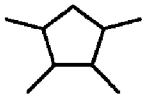
[4]

（式［４］中、Ｚは下記の式［４ａ］～式［４ｑ］からなる群から選ばれる少なくとも１種の構造を示す。）

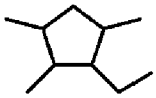
[化21]



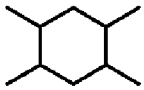
[4a]



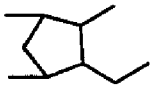
[4b]



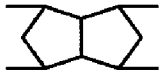
[4c]



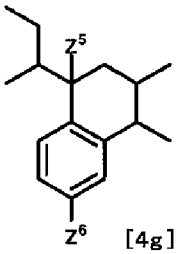
[4d]



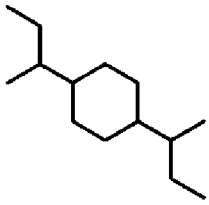
[4e]



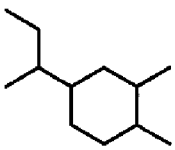
[4f]



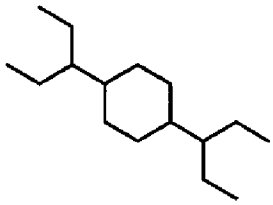
[4g]



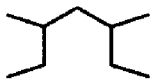
[4h]



[4i]



[4j]

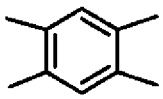


[4k]

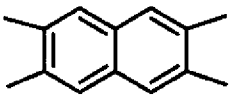
[化22]



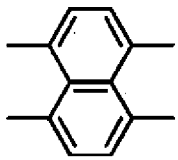
[4l]



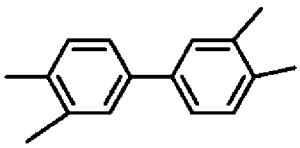
[4m]



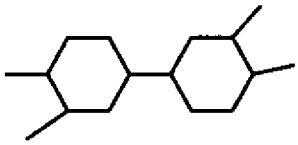
[4n]



[4o]



[4p]

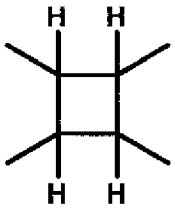


[4q]

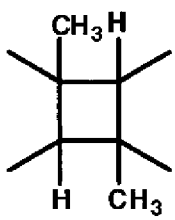
[0052] 式［４ａ］中、Ｚ[1]～Ｚ[4]は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、塩素原子又はベンゼン環を示す。Ｚ[5]及びＺ[6]はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示す。

より具体的には、下記の式［４ａ－１］又は式［４ａ－２］を用いることが好ましい。

[化23]



[4a-1]



[4a-2]

式［４］中のＺのなかで、合成の容易さやポリマーを製造する際の重合反応性のし易さの点から、式［４ａ］、式［４ｃ］～式［４ｇ］、式［４ｋ］～式［４ｍ］又は式［４ｐ］で示される構造のテトラカルボン酸二無水物及びそのテトラカルボン酸誘導体が好ましい。より好ましいのは、式［４ａ］、式［４ｅ］～式［４ｇ］、式［４ｌ］、式［４ｍ］又は式［４ｐ］で示される構造のものである。特に好ましいのは、［４ａ］、式［４ｅ］、式［４ｆ］、式［４ｌ］、式［４ｍ］又は式［４ｐ］で示される構造のテトラカルボン酸二無水物及びそのテトラカルボン酸誘導体である。

第１のテトラカルボン酸の含有量は、特定重合体を製造するためのテトラカルボン酸成分の全量に対して、５０～１００モル％であることが好ましい。なかでも、７０～１００モル％が好ましい。より好ましいのは、８０～１００モル％である。

[0053] 特定重合体を製造するためのテトラカルボン酸成分としては、第１のテトラカルボン酸以外のテトラカルボン酸（以下、その他のテトラカルボン酸とも言う）を含有しても良い。

その他のテトラカルボン酸としては、以下に示すテトラカルボン酸化合物、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル化合物又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド化合物が挙げられる。

[0054] すなわち、その他のテトラカルボン酸としては、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸、１，２，５，６－アントラセンテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン、

ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ジメチルシラン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ジフェニルシラン、２，３，４，５－ピリジンテトラカルボン酸、２，６－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ピリジン、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸又は１，３－ジフェニル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸などが挙げられる。

[0055] 特定重合体を製造するためのテトラカルボン酸成分は、特定重合体の溶媒への溶解性や液晶配向剤の塗布性、液晶配向膜とした場合における液晶配向性、電圧保持率、蓄積電荷などの特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用することもできる。

[0056] ＜ポリアミック酸＞

本発明に用いられるポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、以下に示す方法により合成することができる。

具体的には、テトラカルボン酸成分とジアミン成分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時間反応させることによって合成できる。

上記の反応に用いる有機溶媒は、モノマー及びポリマーの溶解性から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。

[0057] 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。

[0058] ＜ポリイミド＞

本発明に用いられるポリイミドは、ポリアミック酸やポリアミック酸エステルをイミド化することにより製造することができる。

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

[0059] 化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸エステルを、有機溶媒中において塩基性触媒存在下で撹拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもトリエチルアミンは反応を進行させるのに充分な塩基性を持つので好ましい。

[0060] イミド化反応を行うときの温度は、－２０～１４０℃、好ましくは０～１００℃であり、反応時間は１～１００時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸エステル基の０．５～３０モル倍、好ましくは２～２０モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御することができる。イミド化反応後の溶液には、添加した触媒等が残存しているので、以下に述べる手段により、得られたイミド化重合体を回収し、有機溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤とすることが好ましい。

[0061] ポリアミック酸からポリイミドを製造する場合、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応で得られた上記ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が簡便である。化学的イミド化は、比較的低温でイミド化反応が進行し、イミド化の過程で重合体の分子量低下が起こりにくいので好ましい。

化学的イミド化は、イミド化させたい重合体を、有機溶媒中において塩基

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

[0062] イミド化反応を行うときの温度は、－２０～１４０℃、好ましくは０～１００℃であり、反応時間は１～１００時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の０．５～３０モル倍、好ましくは２～２０モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の１～５０モル倍、好ましくは３～３０モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間を調節することで制御することができる。

[0063] ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸のイミド化反応後の溶液には、添加した触媒等が残存しているので、以下に述べる手段により、得られたイミド化重合体を回収し、有機溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤とすることが好ましい。

上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく撹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イミドの粉末を得ることができる。

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

[0064] 本発明に用いるポリアミック酸及びポリイミドの分子量は、重量平均分子量（以下、Ｍｗともいう。）で２，０００～５００，０００が好ましく、より好ましくは５，０００～３００，０００であり、更に好ましくは、１０，

０００～１００，０００である。また、数平均分子量（以下、Ｍｎともいう。）は、好ましくは、１，０００～２５０，０００であり、より好ましくは、２，５００～１５０，０００であり、更に好ましくは、５，０００～５０，０００である。

[0065] （Ａ）成分は、液晶配向剤の総量を１００質量％とした場合、好ましくは１～１０質量％、より好ましくは２～８質量％であるのがよい。

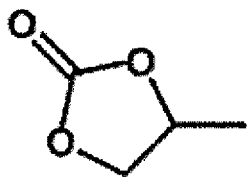
[0066] ＜（Ｂ）成分＞

（Ｂ）成分は、シクロカーボネート基を有する化合物（以下、特定化合物とも言う。）である。

[0067] ＜シクロカーボネート基を有する化合物＞

シクロカーボネート基を有する化合物は、例えば、下記の式（３）で示される構造を有する化合物である。また、上記シクロカーボネート基を有する化合物は、本発明の効果を得る観点から、シクロカーボネート基（例えば、下記の式（３）で示される構造）を分子内に２つ以上含むことが好ましい。

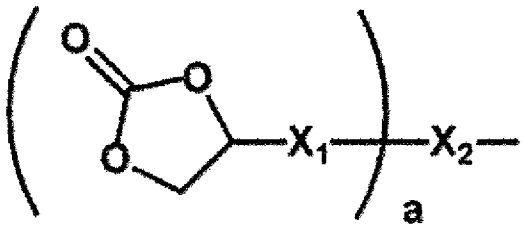
[化24]



(3)

[0068] 本発明のシクロカーボネート基を有する化合物のなかでも、下記の式（３ａ）で示される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0069] [化25]



(3a)

式（３ａ）中、X_1は炭素数１～３のアルキレン基である。なかでも、炭素数１、又は２のアルキレン基が、架橋密度及び合成の容易性の観点から好ま

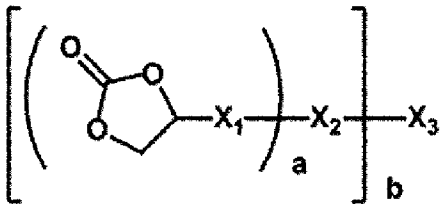
しい。

X_2は、単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮ（CH_3）－、又は窒素原子であり、なかでも、合成の容易性の観点から、単結合、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、又は窒素原子が好ましい。特に好ましくは、単結合、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、又は窒素原子である。

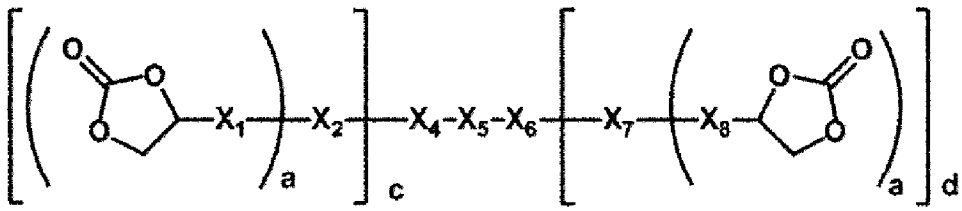
ａは、X_2が－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、又は－ＣＯＮ（CH_3）－のときは１であり、X_2が窒素原子のときは２である。

[0070] さらに、シクロカーボネート基を有する化合物は、具体的には、下記の式（３ｂ）、及び式（３ｃ）で示される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましい。

[化26]



(3b)



(3c)

式（３ｂ）、及び式（３ｃ）中、X_1、X_8は、それぞれ独立に炭素数１～３のアルキレン基である。なかでも、炭素数１又は２のアルキレン基が、架橋密度及び合成の容易性の観点から好ましい。

X_2、X_7は、それぞれ独立に、単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮ（CH_3）－、又は窒素原子であり、なかでも、合成の容易性の観点から、単結合、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、又は窒素原子が好ましい。特に好ましくは、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、又は窒素原子である。

[0071] 式（３ｂ）中、X_3は、単結合、芳香環、シクロヘキサン環、下記の式［Ｘ－１］～式［Ｘ－４］のいずれかの構造を有する３価の有機基、又は下記の式［Ｘ－５］の構造を持つ４価の有機基である。芳香環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラヒドロナフタレン環、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、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、ピラゾリジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、チノリン環、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、アクリジン環、オキサゾール環等が挙げられる。より好ましい芳香環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、ピリダジン環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドール環、キノキサリン環、アクリジン環等が挙げられる。さらに好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、又はカルバゾール環であり、最も好ましくはベンゼン環、又はピリジン環である。

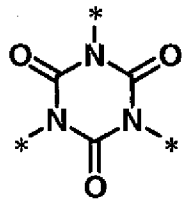
[0072] 式（３ｃ）中、X_4、X_6は、それぞれ独立に単結合、任意の水素原子が炭素数１～３のアルキル基で置換されていても良い芳香環、又はシクロヘキサン環である。芳香環の具体例は、上述したものが挙げられる。

式（３ｃ）中、X_5は、単結合、任意の水素原子が置換されていても良い炭素数１～５のアルキレン基、酸素原子、芳香環、シクロヘキサン環、又は下記の式［Ｘ－６］～式［Ｘ－１３］のいずれかの構造を有する２価の有機基である。

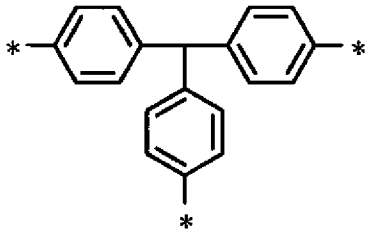
[0073] 式（３ｂ）、及び式（３ｃ）中、ａは、X_2が－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、又は－ＣＯＮ（

CH_3）－のときは１であり、X_2が窒素原子のときは２である。ｂ、ｃ、及びｄは、それぞれ独立して１～４の整数である。但し、ａとｂが１である場合を除く。

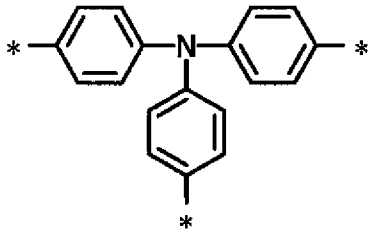
[0074] [化27]



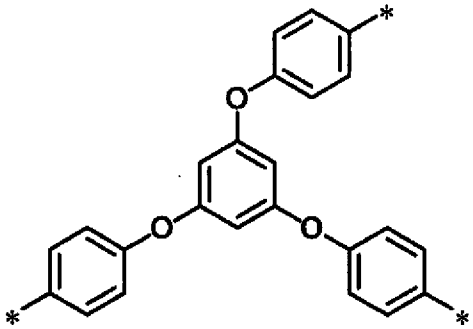
[X－1]



[X－2]



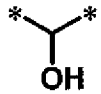
[X－3]



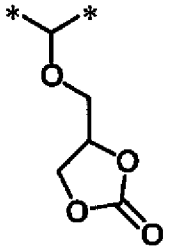
[X－4]



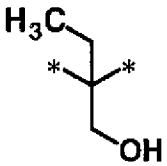
[X－5]



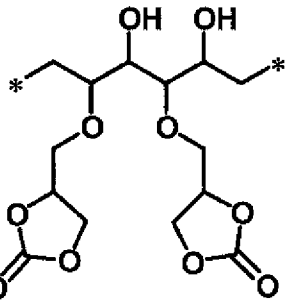
[X－6]



[X－7]



[X－8]

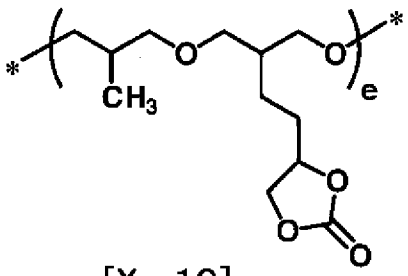


[X－9]

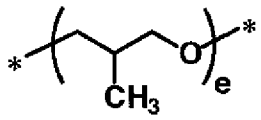
（＊は結合手を表す。）

[0075]

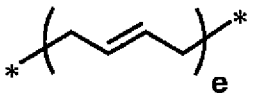
[化28]



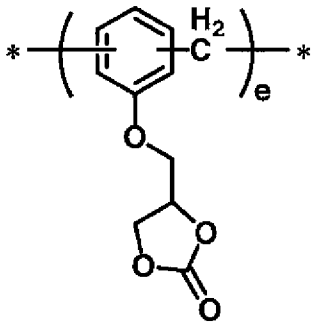
[X－10]



[X－11]



[X－12]

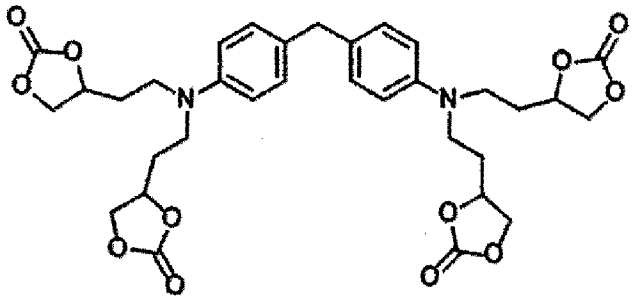


[X－13]

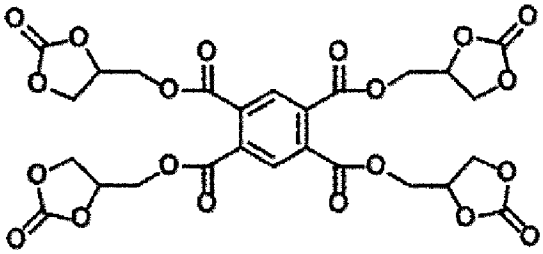
式［Ｘ－１０］～式［Ｘ－１３］中、ｅは１～１０の整数である。＊は結合手を表す。

[0076] より具体的なシクロカーボネート基を有する化合物としては、例えば、下記の式（３－１）～式（３－３８）の化合物を挙げることができ、好ましくは、式（３－１）～式（３－４）、及び式（３－３８）で示される化合物である。

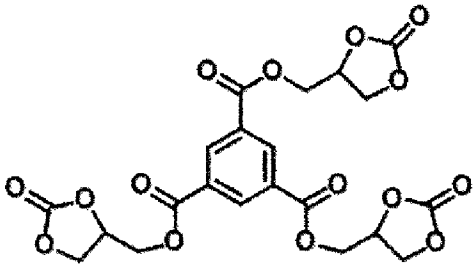
[化29]



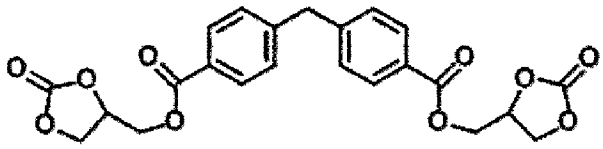
(3-1)



(3-2)



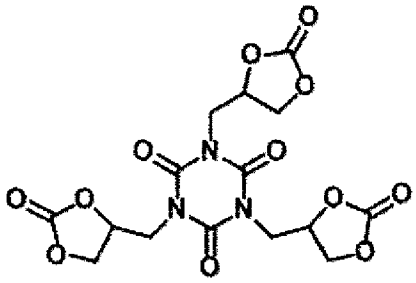
(3-3)



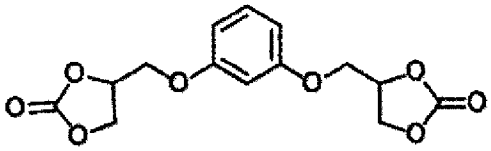
(3-4)

[0077]

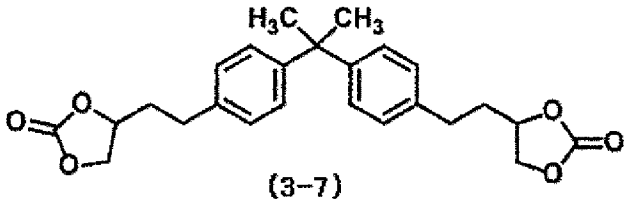
[化30]



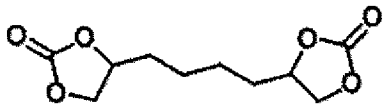
(3-5)



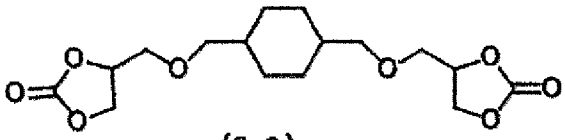
(3-6)



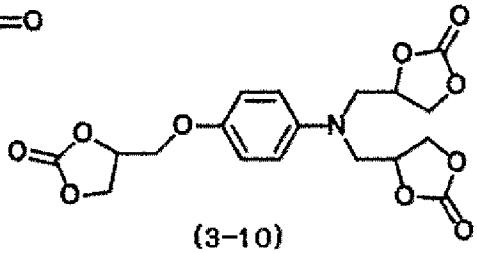
(3-7)



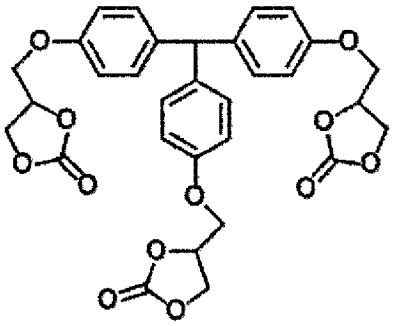
(3-8)



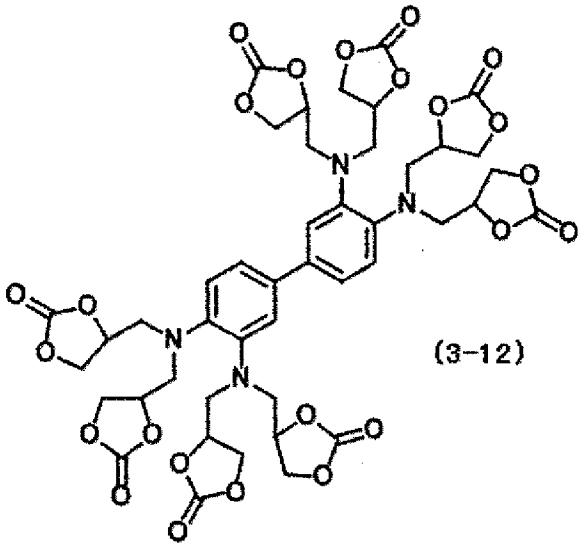
(3-9)



(3-10)



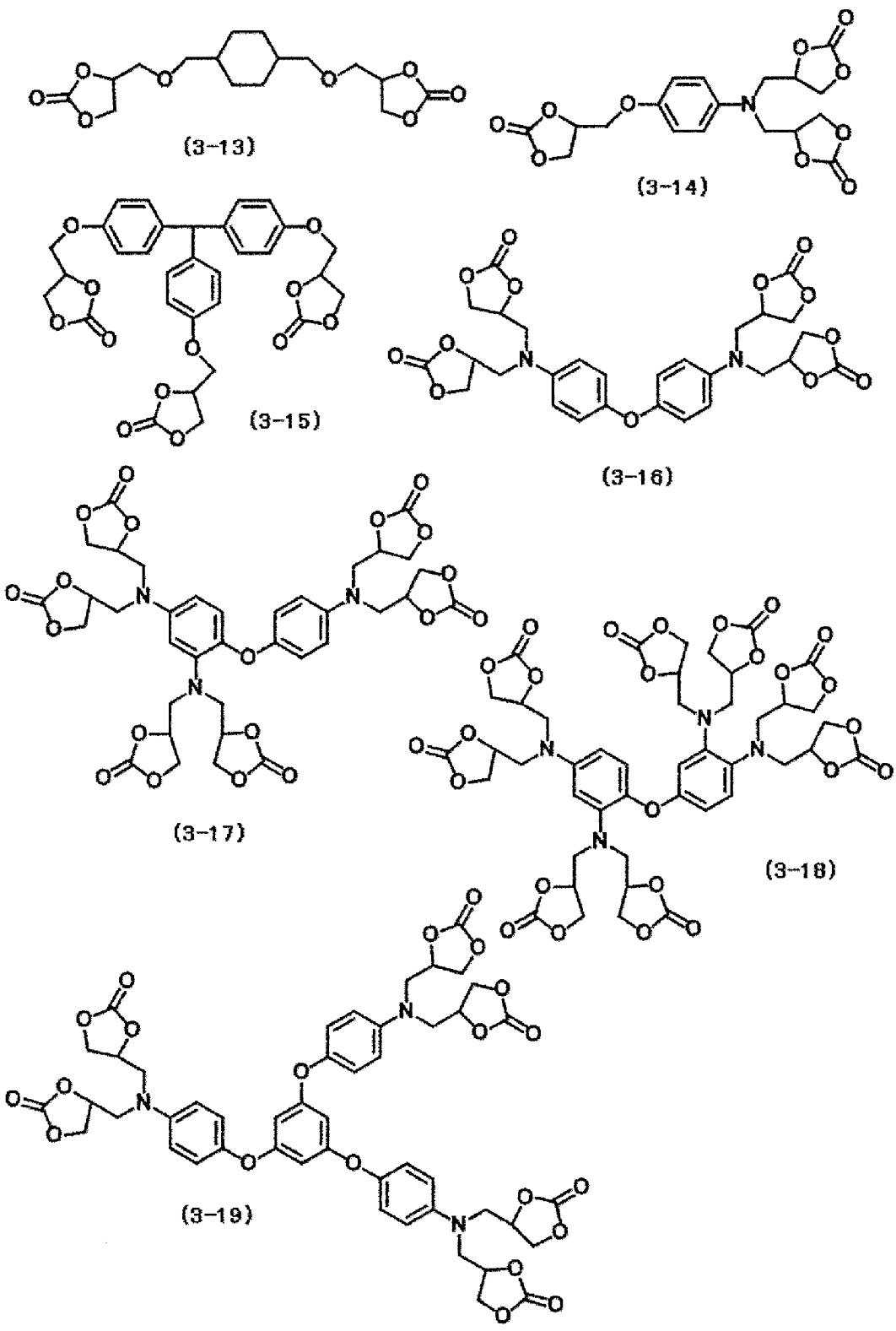
(3-11)



(3-12)

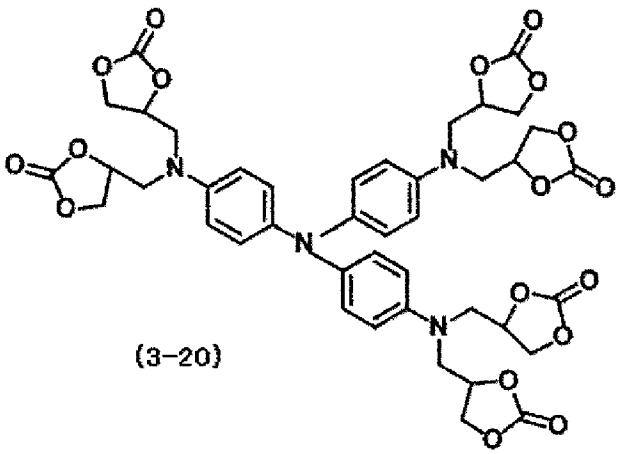
[0078]

[化31]

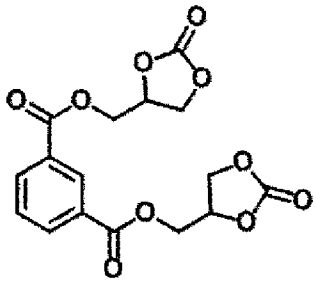


[0079]

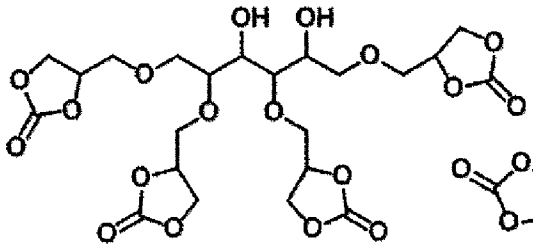
[化32]



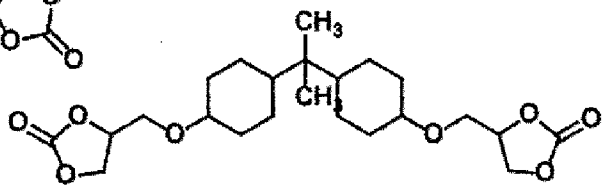
(3-20)



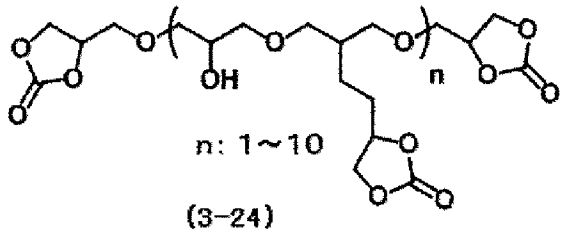
(3-21)



(3-22)

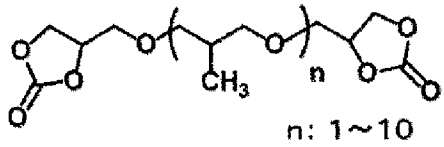


(3-23)



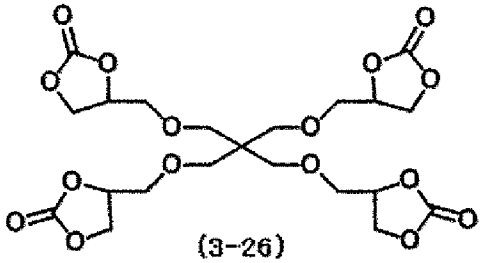
n: 1~10

(3-24)

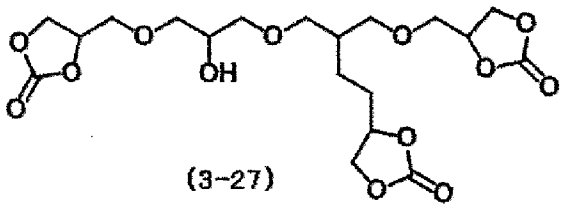


n: 1~10

(3-25)



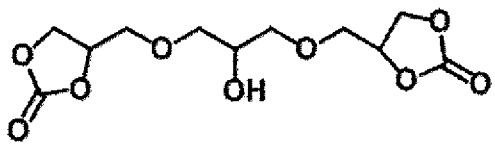
(3-26)



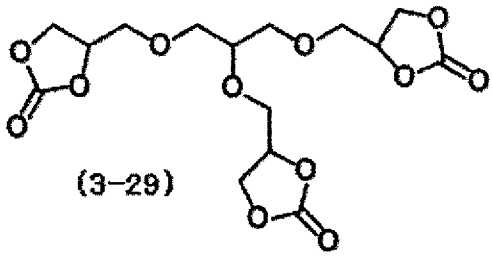
(3-27)

[0080]

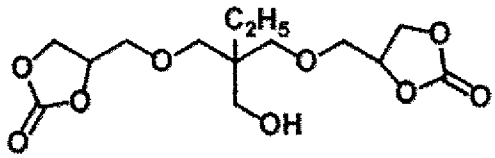
[化33]



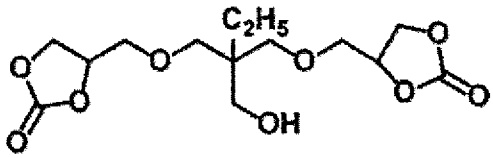
(3-28)



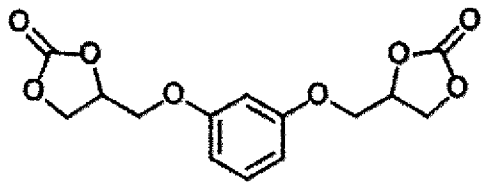
(3-29)



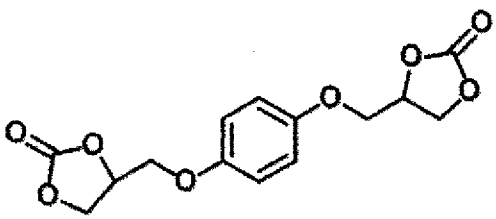
(3-30)



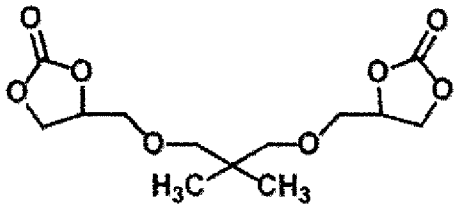
(3-31)



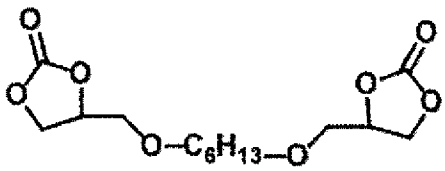
(3-32)



(3-33)



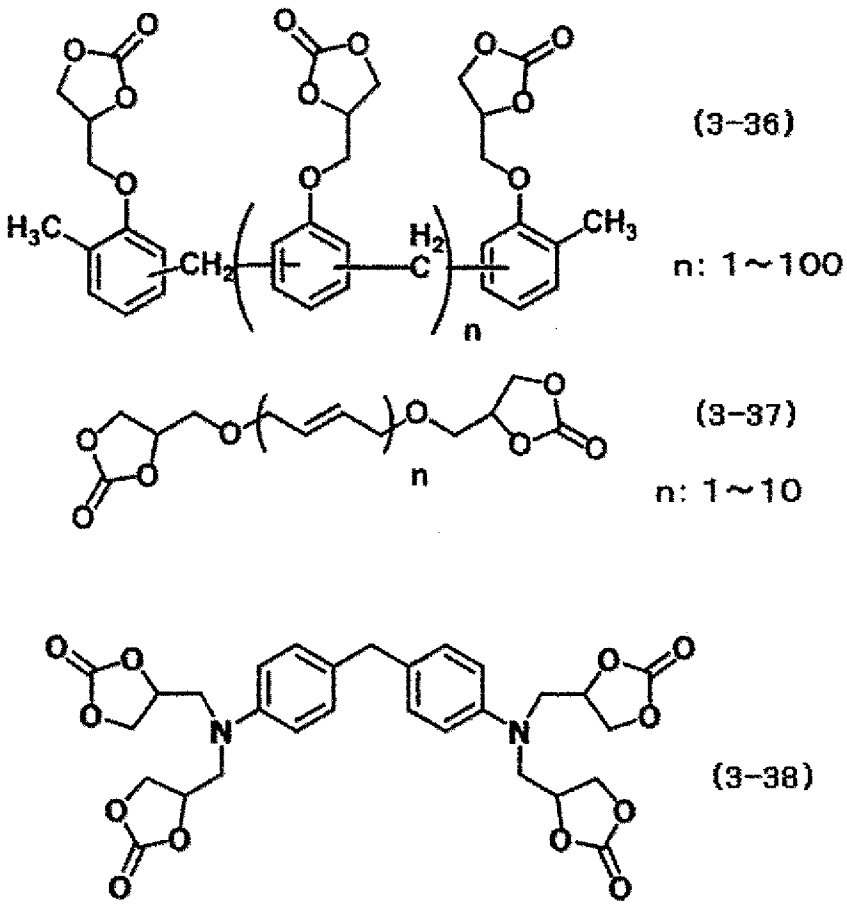
(3-34)



(3-35)

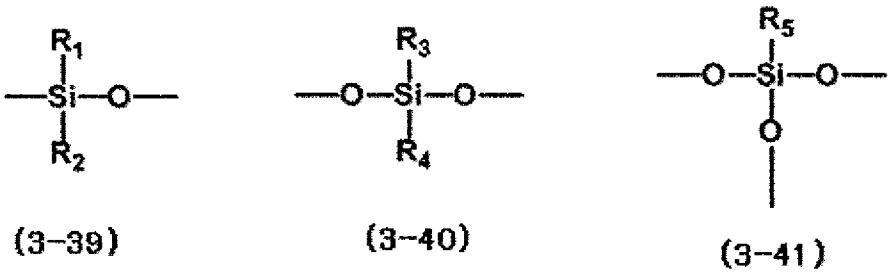
[0081]

[化34]



[0082] 更に、下記の式（３－３９）～式（３－４１）に示される少なくとも１種の構造を有するポリシロキサンを挙げることもできる。

[化35]

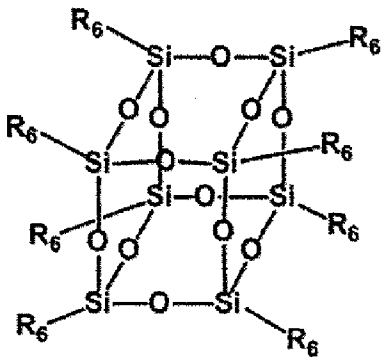


（式（３－３９）～式（３－４１）中、R_1、R_2、R_3、R_4、及びR_5は、それぞれ独立して、式（３）で示される構造の基、水素原子、水酸基、炭素数１～１０のアルキル基、アルコキシル基、脂肪族環、又は芳香族環である。R_1、R_2の少なくとも１つ、及びR_3、R_4の少なくとも１つは、式（３）

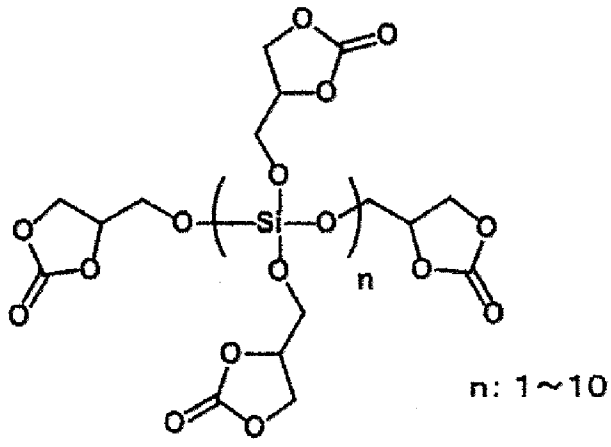
で表される構造である。また、上記ポリシロキサンにおいて、式（３－４１）の構造を２つ以上含む場合、２つ以上のＲ$_5$の少なくとも１つは、上記式（３）で表される構造である。）

[0083] より具体的には、下記の式（３－４２）、又は式（３－４３）の化合物が挙げられる。

[化36]



(3-42)



n: 1～10

(3-43)

（式（３－４２）中、Ｒ$_6$は、それぞれ独立して、式（３）で示される構造の基、水素原子、水酸基、炭素数１～１０のアルキル基、アルコキシル基、脂肪族環、又は芳香族環であり、少なくとも１つは式（３）で示される構造であり、式（３－４３）中、ｎは１～１０の整数である。）

[0084] 本願発明に用いる液晶配向剤中、（Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、好ましくは０より大きく３０質量部以下、より好ましくは０より大きく１０質量部以下であるのがよい。

[0085] ＜＜（Ａ）成分及び（Ｂ）成分以外の成分＞＞

本願発明に用いる液晶配向剤は、上述の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分以外の成分を、適宜、任意に含有してもよい。

[0086] 本発明の液晶配向剤は、特定重合体以外の他の重合体を含有していても良い。それ以外の重合体としては、セルロース系重合体、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリスチレン、ポリアミド、ポリシロキサン等も挙げられる。それ以外の他の重合体の含有量は、特定重合体の１００質量部に対

して、０．５～１５質量部が好ましく、１～１０質量部がより好ましい。

[0087] また、液晶配向剤は、通常、有機溶媒が含有するが、有機溶媒の含有量は、液晶配向剤に対して、７０～９９．９質量％であることが好ましい。この含有量は、液晶配向剤の塗布方法や目的とする液晶配向膜の膜厚によって、適宜変更することができる。

液晶配向剤に用いる有機溶媒は、特定重合体を溶解させる溶媒（良溶媒ともいう）が好ましい。例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド、３－ブトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド、等を挙げられる。なかでも、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド、３－ブトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド又はγ－ブチロラクトンを用いることが好ましい。

[0088] 本発明の液晶配向剤における良溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の２０～９９質量％であることが好ましく、２０～９０質量％がより好ましく、特に好ましいのは、３０～８０質量％である。

[0089] 本発明の液晶配向剤は、液晶配向剤を塗布した際の液晶配向膜の塗膜性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒ともいう）を使用できる。下記にその具体例を挙げる。これら貧溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の１～８０質量％が好ましく、１０～８０質量％がより好ましく、２０～７０質量％が特に好ましい。このような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。

例えば、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソブチルカルビノール（２，６－ジメチル－４－ヘプタノール）、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリ

コールジブチルエーテル、１，２－ブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、３－エトキシブチルアセタート、１－メチルペンチルアセタート、２－エチルブチルアセタート、２－エチルヘキシルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、１－（２－ブトキシエトキシ）－２－プロパノール、２－（２－ブトキシエトキシ）－１－プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、２－（２－エトキシエトキシ）エチルアセタート、ジエチレングリコールジアセタート、プロピレングリコールジアセテート、酢酸ｎ－ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸プロピル、３－メトキシプロピオン酸ブチル、乳酸ｎ－ブチル、乳酸イソアミル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジイソブチルケトン（２，６－ジメチル－４－ヘプタノン）等を挙げることができる。

[0090] なかでも、好ましい溶媒の組み合わせとしては、Ｎ－メチル－２－ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテル、Ｎ－メチル－２－ピロリドンとγ－ブチロラクトンとエチレングリコールモノブチルエーテル、Ｎ－メチル－２－ピロリドンとγ－ブチロラクトンとプロピレングリコールモノブ

チルエーテル、Ｎ－エチル－２－ピロリドンとプロピレングリコールモノブチルエーテル、Ｎ－メチル－２－ピロリドンとγ－ブチロラクトンと４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノンとジエチレングリコールジエチルエーテル、Ｎ－メチル－２－ピロリドンと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、などを挙げることができる。

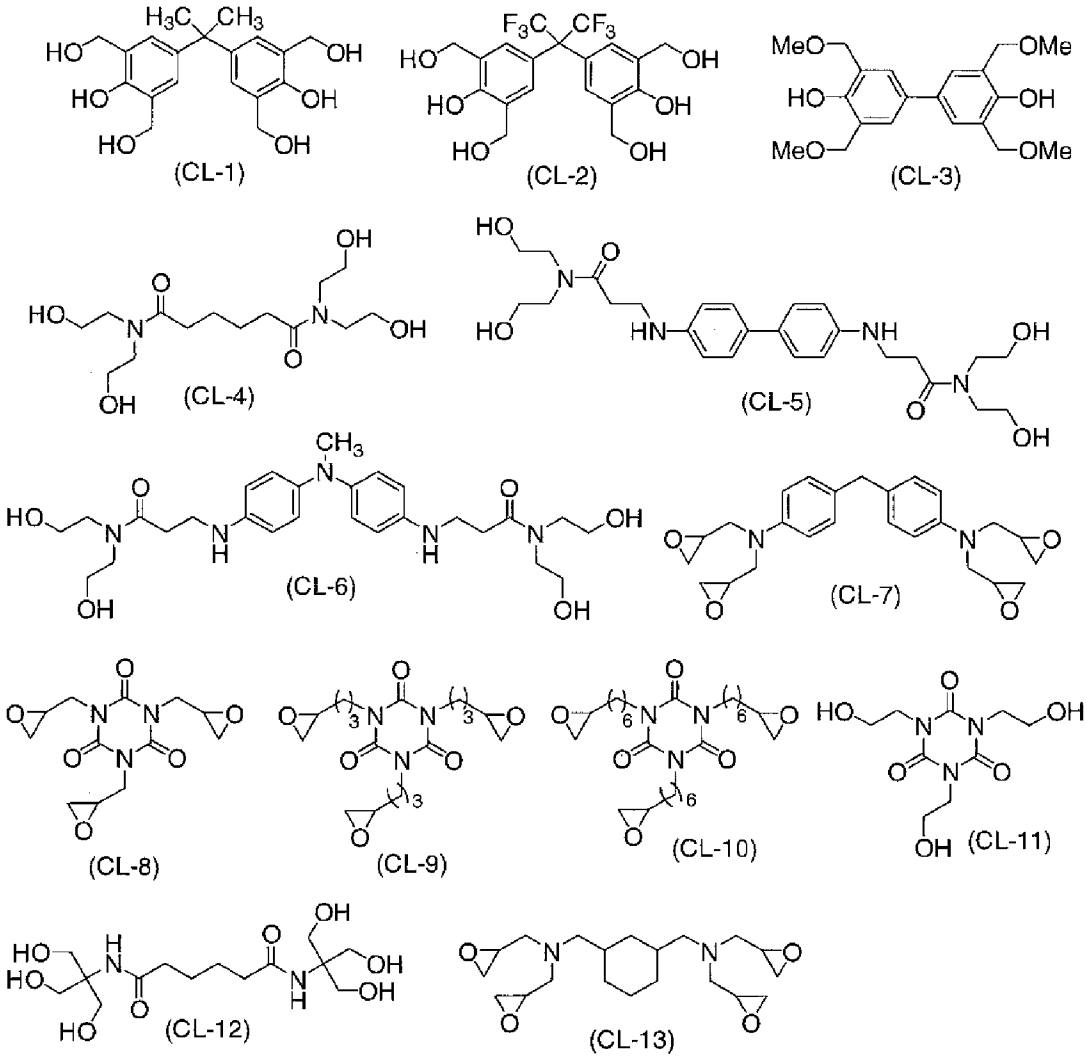
[0091] 本発明の液晶配向剤には、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的の誘電体、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる目的のシランカップリング剤、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物、更には塗膜を焼成する際にポリイミド前駆体の加熱によるイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を含有せしめてもよい。

[0092] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物としては、官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物が挙げられ、例えば、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－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トリメトキシシラン、３-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、２－アミノプロピルトリメトキシシラン、２－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－エトキシカルボニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－エトキシカルボニル－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、Ｎ－トリメトキシシリル

プロピルトリエチレントリアミン、１０－トリメトキシシリル－１，４，７－トリアザデカン、１０－トリエトキシシリル－１，４，７－トリアザデカン、９－トリメトキシシリル－３，６－ジアザノニルアセテート、９－トリエトキシシリル－３，６－ジアザノニルアセテート、Ｎ－ベンジル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－ベンジル－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－ビス（オキシエチレン）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－ビス（オキシエチレン）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、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－ジブロモ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、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｍ－キシレンジアミン、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、又はＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－４、４’－ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。

[0093] また、本発明の液晶配向剤には、液晶配向膜の機械的強度を上げるために以下のような添加剤（ＣＬ－１）～（ＣＬ－１３）を添加してもよい。

[化37]



[0094] 上記の添加剤は、液晶配向剤に含有される重合体成分の１００質量部に対して０．１～３０質量部であることが好ましい。より好ましくは、０．５～２０質量部である。

[0095] ＜液晶配向膜及び液晶表示素子＞

本発明の液晶配向剤は、基板上に塗布し、焼成して得られる被膜を、ラビング処理や光照射処理などで配向処理をし、又は垂直配向用途などでは配向処理無しで液晶配向膜として用いることができる。この際、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、アクリル基板、ポリカーボネート基板などのプラスチック基板などを用いることができる。また、液晶駆動のためのＩＴＯ電極などが形成された基板を用いることがプロセ

スの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミニウム等の光を反射する材料も使用できる。

液晶配向剤の基板への塗布方法は、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、インクジェットなどの方法で行うが一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ、ロールコーター、スリットコーター、スピンナーなどがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

[0096] 液晶配向剤を基板上に塗布した後の焼成は、ホットプレートなどの加熱手段により行う。焼成温度は、特に限定されないが、好ましくは５０～３００℃、より好ましくは８０～２５０℃である。かかる焼成によって、溶媒を蒸発させて、塗膜を形成させることができる。

[0097] 焼成後に形成される塗膜の厚みは、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５～３００ｎｍ、より好ましくは１０～１００ｎｍである。液晶を水平配向や傾斜配向させる場合は、焼成後の塗膜をラビング処理又は偏光紫外線照射などで処理する。

[0098] 本発明の液晶表示素子は、上記した手法により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。このような本発明の液晶表示素子としては、ツイストネマティック（ＴＮ）方式、垂直配向（ＶＡ）方式や、水平配向（ＩＰＳ）方式等、種々のものが挙げられる。本発明の液晶表示素子は、好ましくは、狭額縁の液晶表示素子である。

[0099] 液晶セルの製造方法は特に限定されないが、一例を挙げるならば、液晶配向膜が形成された１対の基板を、液晶配向膜面を内側にして、直径が好ましくは１～３０μｍ、より好ましくは２～１０μｍのスペーサーを挟んで設置した後、周囲をシール剤で固定し、液晶を注入して封止する方法が一般的である。

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で液晶を注入する真空法、液晶を滴下した後で封止を行う滴下法などが例示できる。

[0100] シール剤としては、例えば硬化剤及びスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂などを用いることができる。

液晶としては、ネマチック液晶、スメクチック液晶などを挙げることができ、その中でもネマチック液晶が好ましい。例えば、シッフベース系、アゾキシ系、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、エステル系、ターフェニル系、ビフェニルシクロヘキサン系、ピリミジン系、ジオキサン系、ビシクロオクタン系、キュバン系などを用いることができる。また、これらの液晶に、例えば、コレスチルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶；「Ｃ－１５」、「ＣＢ－１５」（メルク社商品名製）として販売されているカイラル剤；ｐ－デシロキシベンジリデン－ｐ－アミノ－２－メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶などを添加して使用してもよい。

実施例

[0101] 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何ら限定されるものではない。

[0102] ＜液晶配向剤の合成＞

下記液晶配向剤の調製で用いた略号は以下のとおりである。

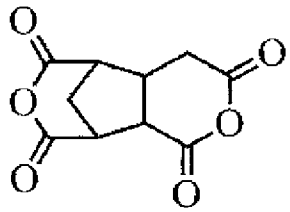
（有機溶媒）

ＮＭＰ：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

ＢＣＳ：ブチルセロソルブ

（テトラカルボン酸成分）

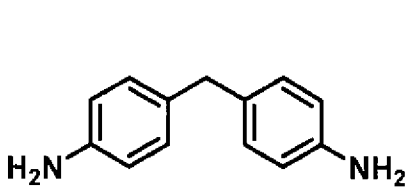
[化38]



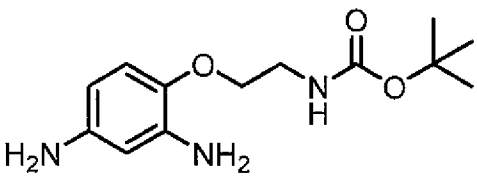
D1

（ジアミン成分）

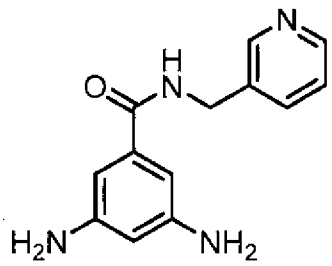
[化39]



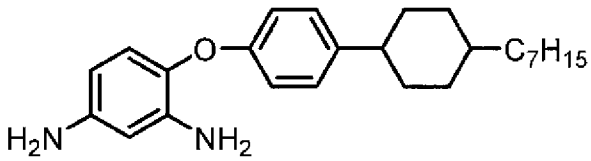
DA-1



DA-2



DA-3

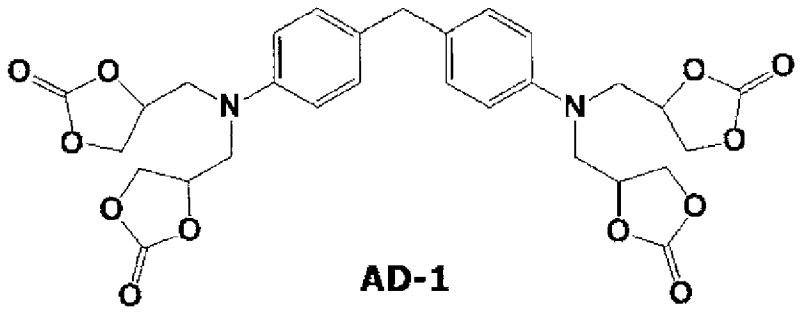


DA-4

［ＤＡ－２］はＢｏｃ基で保護された第一級の脂肪族アミン構造を有する。［ＤＡ－３］は含窒素複素環を有する。［ＤＡ－２］および［ＤＡ－３］はその構造中に、もしくは焼成による脱離反応後に塩基性部位を有するジアミン化合物である。

（特定化合物）

[化40]



（その他の添加剤）

Ｍ－１：３－ピコリルアミン

[0103] ＜液晶配向剤の作製＞

（調製例１）

Ｄ１（８．７９ｇ、４０．０ｍｍｏｌ）、ＤＡ－１（３．９７ｇ、２０．０ｍｍｏｌ）、ＤＡ－２（１．９０ｇ、８．０ｍｍｏｌ）、及びＤＡ－４（４．５７ｇ、４０．０ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（４１．７ｇ）中で溶解し、６０℃で１２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（１６．４ｇ）にＮＭＰを加え６質量％に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（２．９ｇ）、及びピリジン（０．９ｇ）を加え、１００℃で３時間反応させた。この反応溶液をメタノール（１９０ｍｌ）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（Ａ）を得た。このポリイミドのイミド化率は８５％であった。

得られたポリイミド粉末（Ａ）（２．７ｇ）にＮＭＰ（２１．３ｇ）を加え、７０℃にて１２時間撹拌して溶解させた。この溶液に３ＡＭＰ（１質量％ＮＭＰ溶液、２．７ｇ）、及びＢＣＳ（１７．８ｇ）を加え、室温で２時間撹拌して液晶配向剤（Ａ１）を得た。

（調製例２）

得られた液晶配向剤（Ａ１）に特定化合物ＡＤ－１を、可溶性ポリイミド溶液の固形分に対して１０質量％になるよう加え、均一溶液となるまで、室温で撹拌することにより液晶配向剤（Ａ２）を得た。

[0104] （調製例３）

Ｄ１（８．７９ｇ、４０．０ｍｍｏｌ）、ＤＡ－２（６．６４ｇ、２８．０ｍｍｏｌ）、及びＤＡ－４（４．５７ｇ、１２．０ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（４４．８ｇ）中で溶解し、６０℃で１２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（１６．４ｇ）にＮＭＰを加え６質量％に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（２．９ｇ）、及びピリジン（０．９ｇ）を加え、１００℃で３時間反応させた。この反応溶液をメタノール（１９０ｍｌ）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（Ｂ）を得た。このポリイミドのイミド化率は８５％であった。

得られたポリイミド粉末（Ｂ）（２．７ｇ）にＮＭＰ（２１．３ｇ）を加え、７０℃にて１２時間撹拌して溶解させた。この溶液に３ＡＭＰ（１ｗｔ％ＮＭＰ溶液、２．７ｇ）、及びＢＣＳ（１７．８ｇ）を加え、室温で２時間撹拌して液晶配向剤（Ｂ１）を得た。

（調製例４）

得られた液晶配向剤（Ｂ１）に特定化合物ＡＤ－１を、可溶性ポリイミド溶液の固形分に対して１０質量％になるよう加え、均一溶液となるまで、室温で撹拌することにより液晶配向剤（Ｂ２）を得た。

[0105] （調製例５）

Ｄ１（８．７９ｇ、４０．０ｍｍｏｌ）、ＤＡ－３（６．７８ｇ、２８．０ｍｍｏｌ）、及びＤＡ－４（４．５７ｇ、１２．０ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（４５．４ｇ）中で溶解し、６０℃で１２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（１６．４ｇ）にＮＭＰを加え６質量％に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（２．９ｇ）、及びピリジン（０．９ｇ）を加え、１００℃で３時間反応させた。この反応溶液をメタノール（１９０ｍｌ）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（Ｃ）を得た。このポリイミドのイミド化率は７７％であった。

得られたポリイミド粉末（Ｃ）（２．７ｇ）にＮＭＰ（２１．３ｇ）を加え、７０℃にて１２時間撹拌して溶解させた。この溶液に３ＡＭＰ（１質量％ＮＭＰ溶液、２．７ｇ）、及びＢＣＳ（１７．８ｇ）を加え、室温で２時間撹拌して液晶配向剤（Ｃ１）を得た。

（調製例６）

得られた液晶配向剤（Ｃ１）に特定化合物ＡＤ－１を、可溶性ポリイミド溶液の固形分に対して１０質量％になるよう加え、均一溶液となるまで、室温で撹拌することにより液晶配向剤（Ｃ２）を得た。

[0106] （調製例７）

Ｄ１（８．７９ｇ、４０．０ｍｍｏｌ）、ＤＡ－１（５．５５ｇ、２８．０ｍｍｏｌ）、及びＤＡ－４（４．５７ｇ、１２．０ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（４５．４ｇ）中で溶解し、６０℃で１２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（１６．４ｇ）にＮＭＰを加え６質量％に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（２．９ｇ）、及びピリジン（０．９ｇ）を加え、１００℃で３時間反応させた。この反応溶液をメタノール（１９０ｍｌ）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７７％であった。

得られたポリイミド粉末（Ｄ）（２．７ｇ）にＮＭＰ（２１．３ｇ）を加え、７０℃にて１２時間撹拌して溶解させた。この溶液に３ＡＭＰ（１質量％ＮＭＰ溶液、２．７ｇ）、及びＢＣＳ（１７．８ｇ）を加え、室温で２時間撹拌して液晶配向剤（Ｄ１）を得た。

（調製例８）

得られた液晶配向剤（Ｄ１）に特定化合物ＡＤ－１を、可溶性ポリイミド溶液の固形分に対して１０質量％になるよう加え、均一溶液となるまで、室

温で撹拌することにより液晶配向剤（Ｄ２）を得た。

なお、調製例１～８において、調製例１、３、５、７、８は比較例であり、調製例２、４、６は、本発明の実施例である。

[0107] ＜シール密着性評価サンプルの作製＞

（比較例１）

調製例１で得られた液晶配向剤（Ａ１）を、孔径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２分間乾燥後、２３０℃で２０分間焼成して膜厚１００ｎｍの塗膜を得た。このようにして得られた２枚の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜面上に直径４μｍビーズスペーサーを散布した後、シール剤（協立化学産業社製ＸＮ－１５００Ｔ）を滴下した。次いで、他方の基板の液晶配向膜面を内側にし、基板の重なり幅が１ｃｍになるように、貼り合わせを行った。その際、貼り合わせ後のシール剤の直径が約３ｍｍとなるようにシール剤滴下量を調整した。貼り合わせた２枚の基板をクリップにて固定した後、１２０℃で１時間熱硬化させて、シール密着性評価用のサンプルを作製した。

[0108] ＜シール密着性の測定＞

作製したサンプルを島津製作所社製の卓上形精密万能試験機ＡＧＳ－Ｘ５００Ｎにて、上下基板の端の部分を固定した後、基板中央部の上部から押し込みを行い、剥離する際の圧力（Ｎ）を測定した。そして、計測したシール剤の直径で圧力（Ｎ）を規格化した値を用いてシール密着性の評価を実施した。

[0109] （比較例２）

液晶配向剤（Ａ１）のかわりに液晶配向剤（Ｂ１）を用いた以外は比較例１と同様の操作を行って、シール密着性を測定した。

（比較例３）

液晶配向剤（Ａ１）のかわりに液晶配向剤（Ｃ１）を用いた以外は比較例１と同様の操作を行って、シール密着性を測定した。

（実施例１）

液晶配向剤（Ａ１）のかわりに液晶配向剤（Ａ２）を用いた以外は比較例１と同様の操作を行って、シール密着性を測定した。

（実施例２）

液晶配向剤（Ａ１）のかわりに液晶配向剤（Ｂ２）を用いた以外は比較例１と同様の操作を行って、シール密着性を測定した。

（実施例３）

液晶配向剤（Ａ１）のかわりに液晶配向剤（Ｃ２）を用いた以外は比較例１と同様の操作を行って、シール密着性を測定した。

[0110] （比較例４）

液晶配向剤（Ａ１）のかわりに液晶配向剤（Ｄ１）を用いた以外は比較例１と同様の操作を行って、シール密着性を測定した。

（比較例５）

液晶配向剤（Ａ１）のかわりに液晶配向剤（Ｄ２）を用いた以外は比較例１と同様の操作を行って、シール密着性を測定した。

[0111] 液晶配向剤Ａ１、Ｂ１、Ｃ１、Ｄ１に関して実施したシール密着性の結果を表３に示す。

[表3]

	液晶配向剤	シール密着性 (N/mm)
比較例１	Ａ１	３．８
比較例２	Ｂ１	５．１
比較例３	Ｃ１	１．４
比較例４	Ｄ１	１．３

[0112] 液晶配向剤Ａ１、Ｂ１、Ｃ１、Ｄ１に特定化合物ＡＤ－１を添加して得られた液晶配向剤Ａ２、Ｂ２、Ｃ２、Ｄ２に関して実施したシール密着性の結果を表４に示す。

[表4]

	液晶配向剤	シール密着性 (N/mm)
実施例１	Ａ２	４．８
実施例２	Ｂ２	６．１
実施例３	Ｃ２	３．８
比較例５	Ｄ２	１．４

[0113] 塩基性部位を有するジアミンを導入した実施例１～３では、特定化合物ＡＤ－１の導入によりシール密着性が大幅に向上することがわかった。一方、塩基性部位を有するジアミンを導入していない比較例５では、特定化合物ＡＤ－１を導入してもシール密着性が改善しなかった。これにより、塩基性部位存在下における、特定化合物ＡＤ－１のシール密着性の向上効果が示された。

[0114] なお、２０１９年８月８日に出願された日本特許出願２０１９－１４６２６２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液晶配向剤：

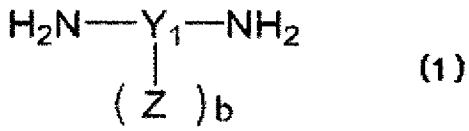
（Ａ）成分：保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミン、及び含窒素複素環を有するジアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種のジアミンを含有するジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを重合反応させることにより得られるポリアミック酸、及び該ポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体。

（Ｂ）成分：シクロカーボネート基を有する化合物。

[請求項2] 前記シクロカーボネート基を有する化合物が、シクロカーボネート基を分子内に２つ以上含む、請求項１に記載の液晶配向剤。

[請求項3] 保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミンが、下記式（１）で示されるジアミンである、請求項１または２に記載の液晶配向剤。

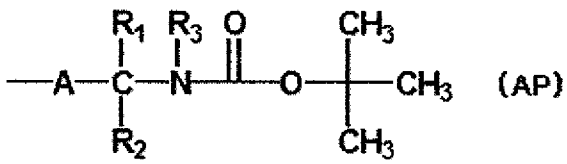
[化1]



(1)

（式（１）中、Ｚは下記式（ＡＰ）で表される構造を有する置換基であり、ｂは１～４の整数である。Y_1は（２＋ｂ）価の有機基である。）

[化2]



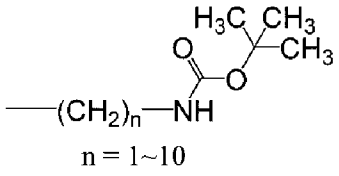
(AP)

（式（ＡＰ）中、Ａは単結合、水酸基、チオール基、リン酸エステル基、リン酸基、チオエステル基、ニトロ基、又は２価の連結基であり

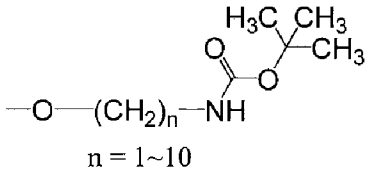
、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、及びＲ$_3$はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数１～２０の１価の有機基である。）

[請求項4] Ｚが、下記式（１３）～（１８）で示される基である、請求項３に記載の液晶配向剤。

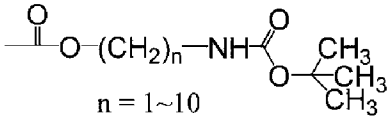
[化3]



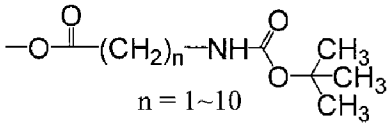
(13)



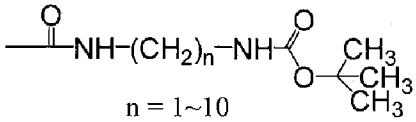
(14)



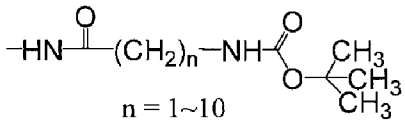
(15)



(16)



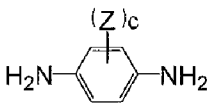
(17)



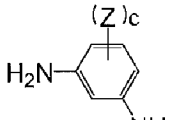
(18)

[請求項5] 保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミンが、下記式（２８）～（４２）及び下記式（５８）～（６１）で表されるジアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種のジアミンである、請求項１～４のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

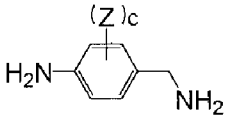
[化4]



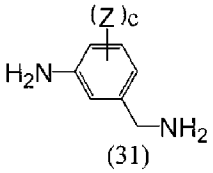
(28)



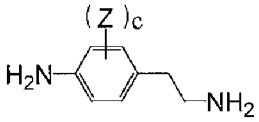
(29)



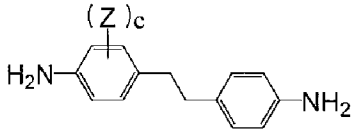
(30)



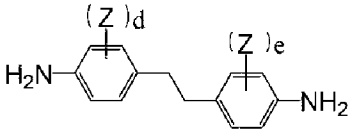
(31)



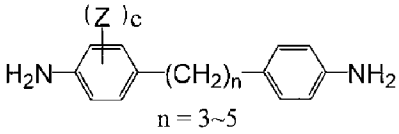
(32)



(33)

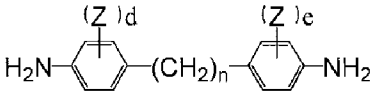


(34)



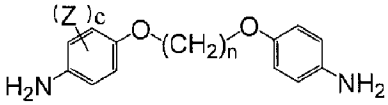
n = 3~5

(35)



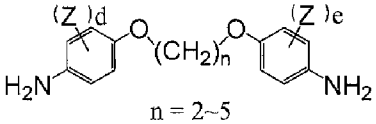
n = 3~5

(36)



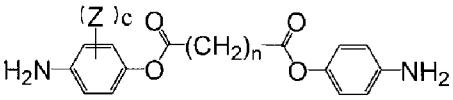
n = 2~5

(37)



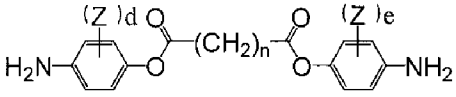
n = 2~5

(38)



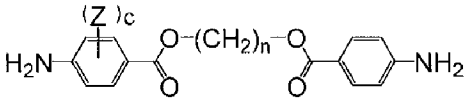
n = 2~5

(39)



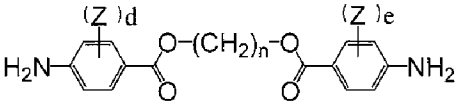
n = 2~5

(40)



n = 2~5

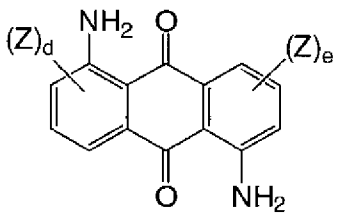
(41)

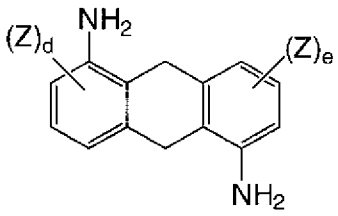


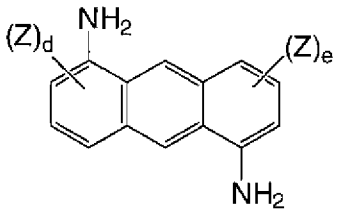
n = 2~5

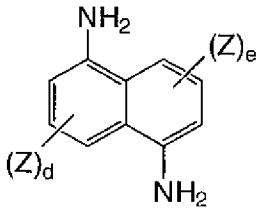
(42)

[化5]


(58)


(59)

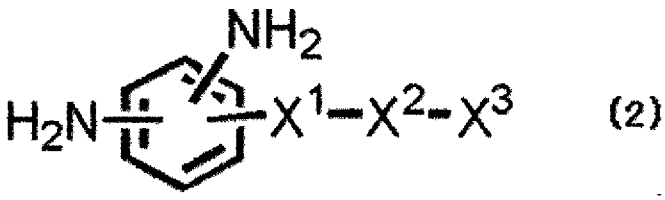

(60)


(61)

（式（２８）～（４２）及び式（５８）～（６１）中、Ｚは前記式（ＡＰ）で表される構造を有する置換基であり、ｃは、１～４の整数であり、ｄ及びｅは、１～２の整数である。）

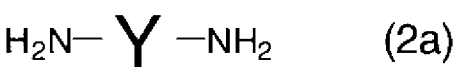
[請求項6] 含窒素複素環を有するジアミンが、下記式（２）で示されるジアミン、式（２ａ）で表されるジアミン、２，３－ジアミノピリジン、２，６－ジアミノピリジン、３，４－ジアミノピリジン、２，４－ジアミノピリミジンである、請求項１～５のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[化6]


(2)

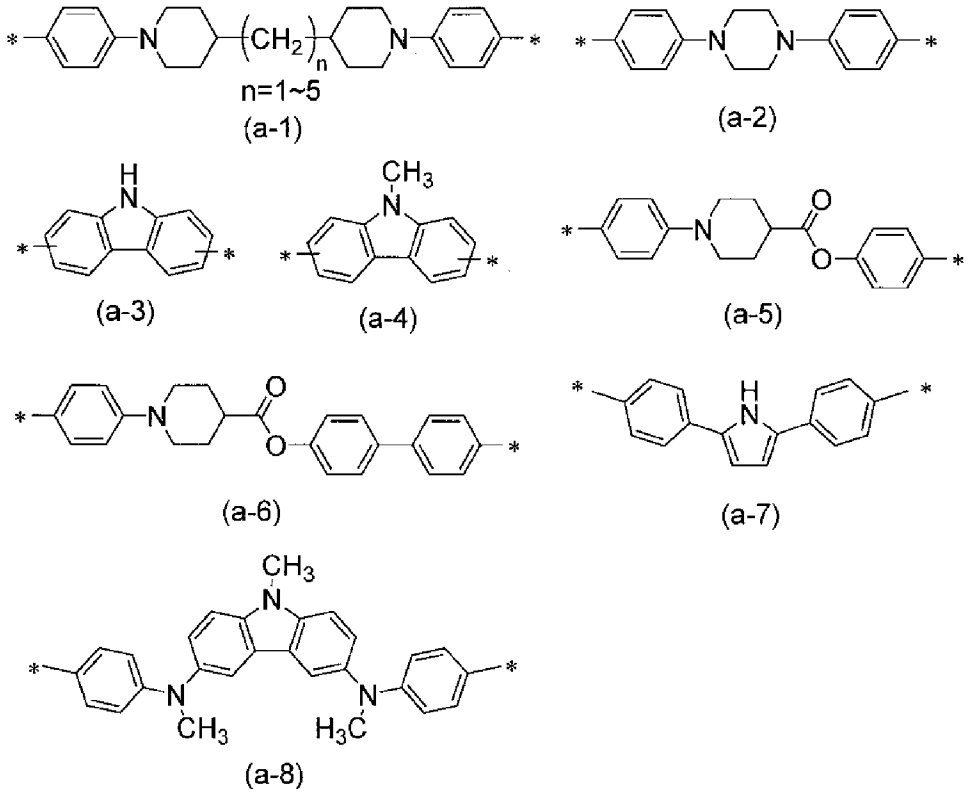
（式中、X^1は－ＣＯ－又は－ＣＯＮＨ－を表し、X^2は炭素数１～５のアルキレン基、又は窒素原子を含有する非芳香族複素環を表し、X^3は炭素数１～５のアルキル基で置換されていてもよい、窒素原子を含有する５員環又は６員環の芳香族複素環を表す。）

[化7]


(2a)

（Ｙは、下記式（ａ－１）～（ａ－８）で表される２価の有機基を表す。）

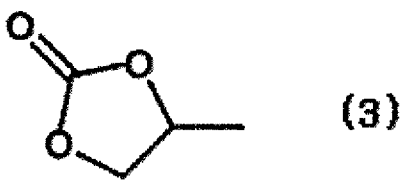
[化8]



[請求項7] 前記芳香族複素環が、ピリジン環、イミダゾール環、ピラジン環、又はピリミジン環である、請求項６に記載の液晶配向剤。

[請求項8] シクロカーボネート基を有する化合物が、下記式（３）で示される構造を有する化合物である、請求項１～７のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

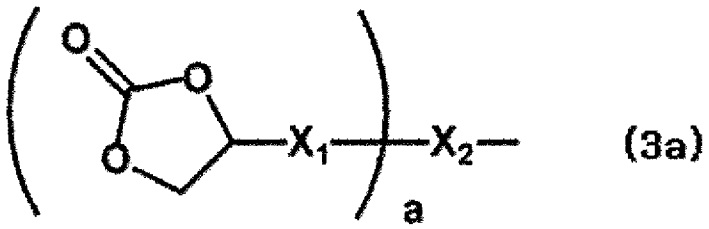
[化9]



[請求項9] シクロカーボネート基を有する化合物が、下記の式（３ａ）で示される構造を有する化合物である、請求項１～８のいずれか１項に記載

の液晶配向剤。

[化10]

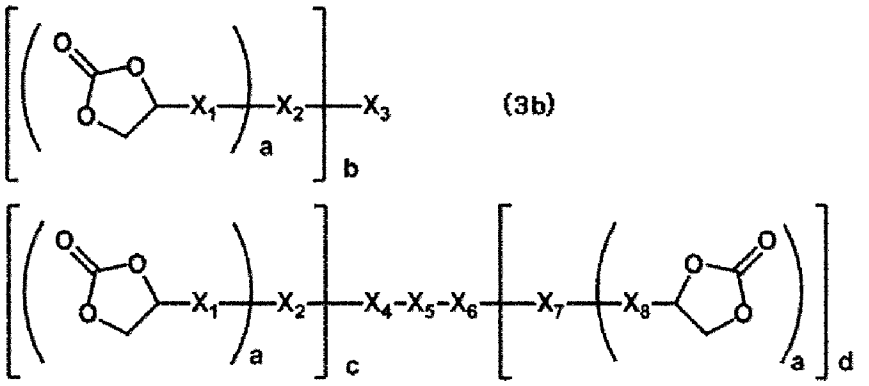


(3a)

（式（３ａ）中、X_1は炭素数１～３のアルキレン基を示し、X_2は単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮ（CH_3）－又は窒素原子を示し、ａは、X_2が－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、又は－ＣＯＮ（CH_3）－のときは１であり、X_2が窒素原子のときは２である。）

[請求項10] シクロカーボネート基を有する化合物が、下記の式（３ｂ）、又は式（３ｃ）で示される化合物である、請求項１～９のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[化11]



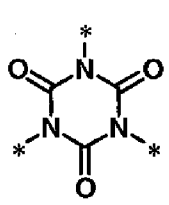
(3b)

(3c)

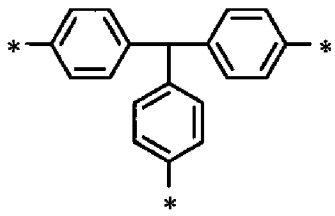
（上記式中、X_1、X_8は、それぞれ独立に炭素数１～３のアルキレン基を示し、X_2、X_7は、それぞれ独立に単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮ（CH_3）－、又は窒素原子を示し、X_3は、単結合、芳香環、シクロヘキサン環、下記の式［Ｘ－１］～式［Ｘ－４］のい

ずれかの構造を有する３価の有機基、又は下記の式［Ｘ－５］の構造を有する４価の有機基を示し、X_4、X_6は、それぞれ独立に単結合、任意の水素原子が炭素数１～３のアルキル基で置換されていても良い芳香環、又はシクロヘキサン環を示し、X_5は、単結合、任意の水素原子が置換されていても良い炭素数１～５のアルキレン基、酸素原子、芳香環、シクロヘキサン環、又は下記の式［Ｘ－６］～式［Ｘ－１３］のいずれかの構造を有する２価の有機基を示す。ａは、X_2が－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、又はＣＯＮ（CH_3）－のときは１であり、X_2が窒素原子のときは２であり、ｂ、ｃ、ｄは、それぞれ独立して１～４の整数である。但し、ａとｂが１である場合を除く。）

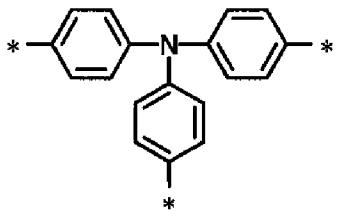
[化12]



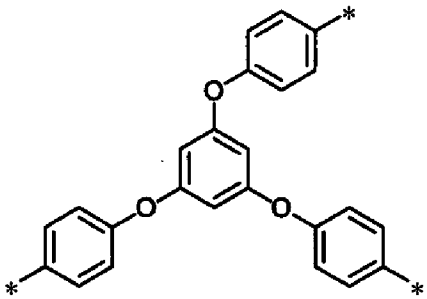
[X－1]



[X－2]



[X－3]



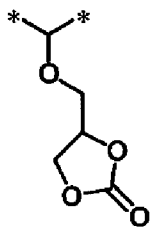
[X－4]



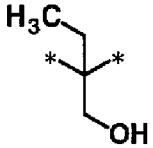
[X－5]



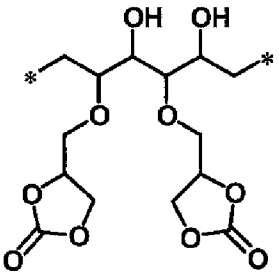
[X－6]



[X－7]



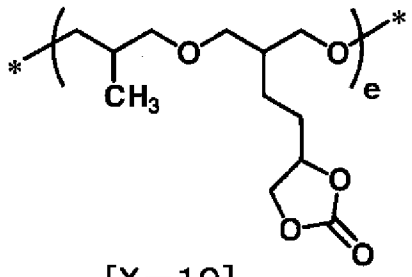
[X－8]



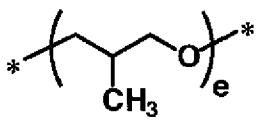
[X－9]

（＊は結合手を表す。）

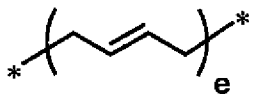
[化13]



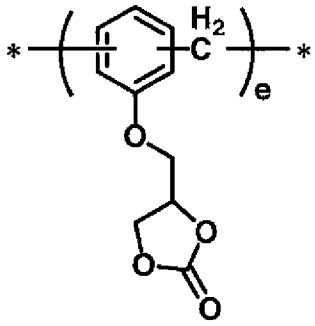
[X－10]



[X－11]



[X－12]

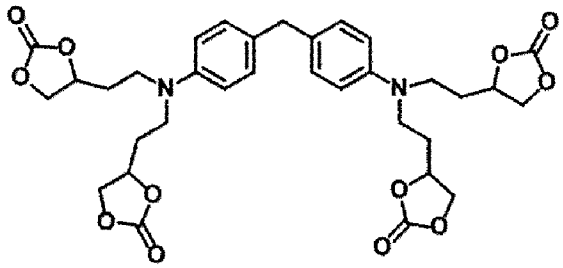


[X－13]

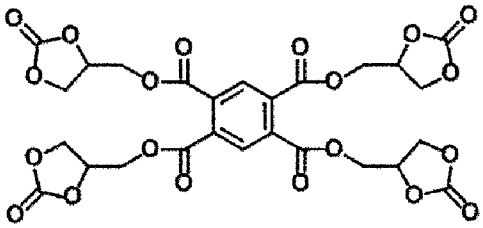
（式［Ｘ－１０］～式［Ｘ－１３］中、ｅは１～１０の整数である。＊は結合手を表す。）

[請求項11] シクロカーボネート基を有する化合物が、下記の式（３－１）～式（３－４）、及び式（３－３８）で示され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である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

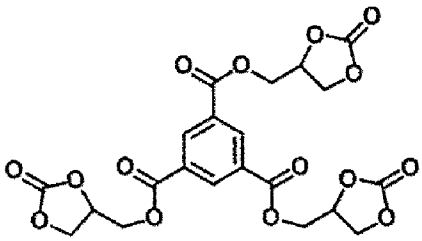
[化14]



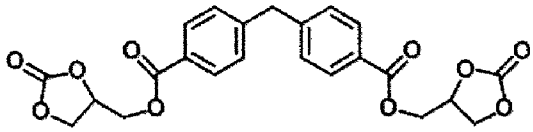
(3-1)



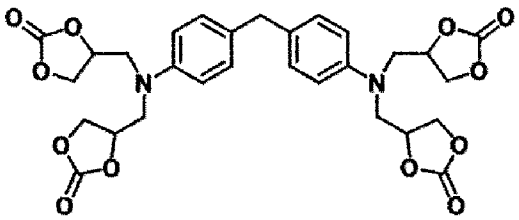
(3-2)



(3-3)



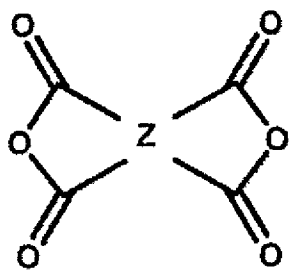
(3-4)



(3-38)

[請求項12] 前記テトラカルボン酸成分が、下記の式［４］で示されるテトラカルボン酸化合物を含有する、請求項１～１１のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[化15]

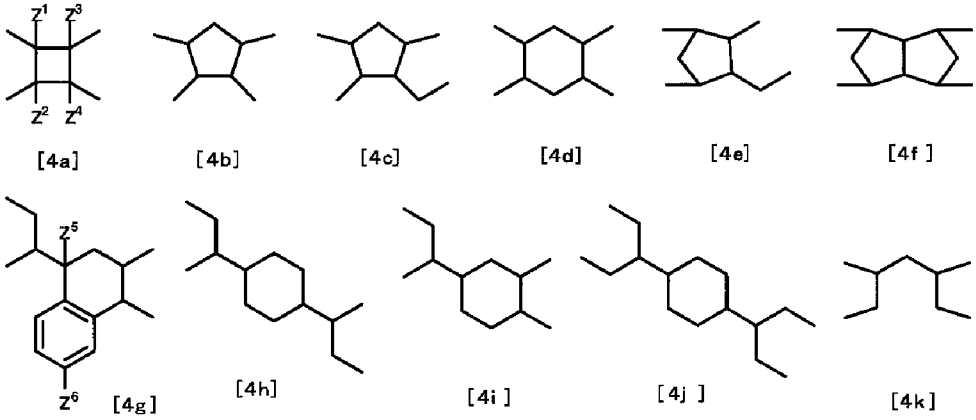


[4]

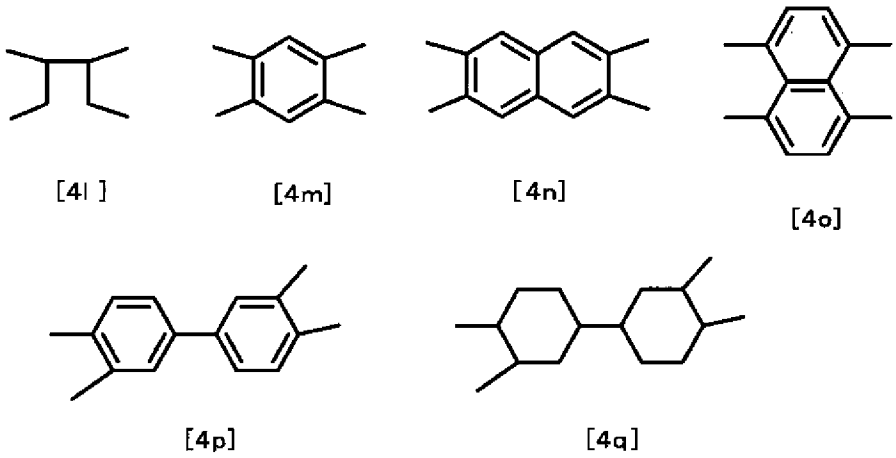
（Ｚは下記の式［４ａ］～式［４ｑ］からなる群から選ばれる少なく

とも１種の構造を示す。）

[化16]



[化17]



（式［４ａ］中、Ｚ^{1}～Ｚ^{4}はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、塩素原子又はベンゼン環を示し、式［４ｇ］中、Ｚ^{5}及びＺ^{6}はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。）

[請求項13] 保護基で保護された第一級又は第二級の脂肪族アミン構造を有するジアミンが、全ジアミン成分１００モル％中、１０～１００モル％である、請求項１～１２のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[請求項14] 含窒素複素環を有するジアミンが、全ジアミン成分１００モル％中、１０～１００モル％である、請求項１～１３のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[請求項15] （Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、０より大きく３０質量部以下である、請求項１～１４のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[請求項16] 請求項１～１５のいずれか１項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

[請求項17] 請求項１６に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/029700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F 1/1337(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08K 5/109(2006.01)i; C08L 79/Q8(2006.01)i
FI: G02F1/1337 525; C08G73/10; C08L79/08 Z; C08K5/109
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; C08K5/109; C08L79/08

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA.plus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/115118 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 22.09.2011 (2011-09-22) paragraphs [0021]-[0156]	1-2, 6-12, 14-17
Y	paragraphs [0021]-[0156]	1-5, 8-9, 12-13, 15-17
X	JP 2017-49576 A (JSR CORPORATION) 09.03.2017 (2017-03-09) paragraphs [0011]-[0118], fig. 1-3	1-2, 6-9, 12, 14-17
Y	paragraphs [0011]-[0118], fig. 1-3	1-5, 8-9, 12-13, 15-17
A	paragraphs [0011]-[0118], fig. 1-3	10-11
X	WO 2012/014898 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 02.02.2012 (2012-02-02) paragraphs [0012]-[0209]	1-2, 6-12, 14-17
A	paragraphs [0012]-[0209]	3-5, 13

☐ 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
07 September 2020 (07.09.2020)	24 September 2020 (24.09.2020)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/029700

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2011/115118 A1	22 Sep. 2011	CN 102893209 A	
		KR 10-2013-0048726 A	
		TW 201206994 A	
JP 2017-49576 A	09 Mar. 2017	CN 106479519 A	
		KR 10-2017-0027665 A	
		TW 201710391 A	
WO 2012/014898 A1	02 Feb. 2012	CN 103119509 A	
		KR 10-2013-0094804 A	
		TW 201219451 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/029700

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G02F 1/1337(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08K 5/109(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i
FI: G02F1/1337 525; C08G73/10; C08L79/08 Z; C08K5/109

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G02F1/1337; C08G73/10; C08K5/109; 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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2011/115118 A1 (日産化学工業株式会社) 22.09.2011 (2011-09-22) 段落［００２１］－［０１５６］	1-2,6-12,14-17
Y	段落［００２１］－［０１５６］	1-5,8-9,12-13,15-17
X	JP 2017-49576 A (ＪＳＲ株式会社) 09.03.2017 (2017-03-09) 段落［００１１］－［０１１８］、［図１］－［図３］	1-2,6-9,12,14-17
Y	段落［００１１］－［０１１８］、［図１］－［図３］	1-5,8-9,12-13,15-17
A	段落［００１１］－［０１１８］、［図１］－［図３］	10-11
X	WO 2012/014898 A1 (日産化学工業株式会社) 02.02.2012 (2012-02-02) 段落［００１２］－［０２０９］	1-2,6-12,14-17
A	段落［００１２］－［０２０９］	3-5,13

☐ 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	国際調査報告の発送日
07.09.2020	24.09.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
磯崎　忠昭 2L 5709

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

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/JP2020/029700

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2011/115118 A1	22.09.2011	CN 102893209 A	
		KR 10-2013-0048726 A	
		TW 201206994 A	
JP 2017-49576 A	09.03.2017	CN 106479519 A	
		KR 10-2017-0027665 A	
		TW 201710391 A	
WO 2012/014898 A1	02.02.2012	CN 103119509 A	
		KR 10-2013-0094804 A	
		TW 201219451 A	