

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

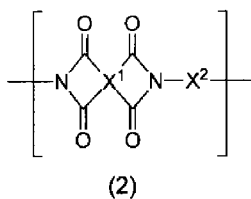
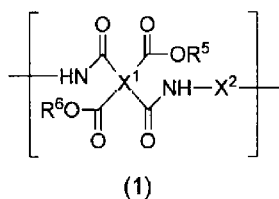
WO 2018/159284 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/004924
(22) 国際出願日: 2018年2月13日(13.02.2018)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2017-037430 2017年2月28日(28.02.2017) JP
(71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 村上 拓也 (MURAKAMI, Takuya);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 安池 伸夫 (YASUIKE, Nobuo); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 須原 遼 (SUHARA, Ryou); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 山田 強 (YAMADA, Tsuyoshi);
〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号 第一はせ川ビル6階 Aichi (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,

(54) Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNING AGENT, LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, LIQUID CRYSTAL ELEMENT AND POLYMER

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜及びその製造方法、液晶素子、並びに重合体



(57) Abstract: According to the present invention, a liquid crystal aligning agent is configured to contain a polymer (P) which has at least one partial structure selected from the group consisting of a partial structure represented by formula (1) and a partial structure represented by formula (2). In formula (1) and formula (2), X¹ represents a tetravalent organic group that has a cyclobutane ring structure, while having at least one substituent in the ring portion of the cyclobutane ring; X² represents a divalent organic group of a specific structure which has an aliphatic structure and a divalent nitrogen-containing heterocyclic group; and each of R⁵ and R⁶ independently represents a hydrogen atom or a monovalent organic group having 1-6 carbon atoms.

(57) 要約: 式(1)で表される部分構造及び式(2)で表される部分構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有する重合体(P)を液晶配向剤に含有させる。ただし、式(1)及び式(2)中、X¹は、シクロブタン環構造を有する4価の有機基であり、シクロブタン環の環部分に少なくとも1個の置換基を有する。X²は、2価の窒素含有複素環基及び脂肪族構造を有する特定構造の2価の有機基である。R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～6の1価の有機基である。

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

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

液晶配向剤、液晶配向膜及びその製造方法、液晶素子、並びに重合体
関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2017年2月28日に出願された日本出願番号2017-37430号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、液晶配向剤、液晶配向膜及びその製造方法、液晶素子、並びに重合体に関する。

背景技術

[0003] 液晶素子は、テレビやモバイル機器、各種モニターなどに広く利用されている。また、液晶素子には、液晶セル中の液晶分子を配向制御するために液晶配向膜が使用されている。液晶配向規制力を有する有機膜を得る方法としては、従来、有機膜をラビングする方法、酸化ケイ素を斜方蒸着する方法、長鎖アルキル基を有する単分子膜を形成する方法、感光性の有機膜に光照射する方法（光配向法）などが知られている。

[0004] 光配向法は、静電気や埃の発生を抑えつつ感光性の有機膜に均一な液晶配向性を付与することができ、しかも液晶配向方向の精密な制御も可能であることから、近年、種々検討が進められている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1には、シクロブタン環構造を主鎖に有するポリアミック酸を含有する液晶配向剤を基板上に塗布、焼成して得られる膜に偏光放射線を照射して液晶配向膜を形成することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2012/176822号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 光配向処理によって液晶配向膜を得る場合、ラビング処理に比べて液晶分子の配向規制力が十分でなく、ＡＣ残像と称する焼付きが生じやすい傾向にある。このＡＣ残像は、液晶素子の長時間駆動によって初期配向の方向が液晶素子の製造当初の方向からずれてくることに起因して生じる残像である。液晶素子においてＡＣ残像を低減させるには、液晶配向膜の配向秩序度を向上させることが一つの有効な手段である。液晶素子としては、近年の更なる高性能化の要求を満たすべく、ＡＣ残像が十分に低減されていることが望まれる。

[0007] また近年では、液晶素子は大画面の液晶テレビから、スマートフォンやタブレットＰＣ等といった小型の表示装置まで、幅広い範囲のデバイスや用途に適用されている。こうした多用途化に伴い、液晶素子は、車内や屋外のように高温となり得る場所に載置又は設置されたり、あるいは従来よりも長時間駆動されたりするようになり、より過酷な温度条件で使用されることが想定される。そのため、液晶素子としては、耐熱性に対する信頼性が高いことが要求される。しかしながら、シクロブタン環構造を主鎖に有するポリイミド系重合体を含有する液晶配向剤を用いて光配向処理により液晶配向膜を得る場合、塗膜に対する光照射によって生じた分解物に起因して、得られる液晶素子を高温環境下に長時間曝した場合に微小輝点が発生しやすい。そのため、従来のものは、耐熱性（特に長期耐熱性）に対する信頼性が劣ることが懸念される。

[0008] 本開示は、上記事情に鑑みてなされたものであり、液晶配向膜を光配向法によって得る場合に、ＡＣ残像特性及び長期耐熱性に優れた液晶素子を得ることができる液晶配向剤を提供することを一つの目的とする。

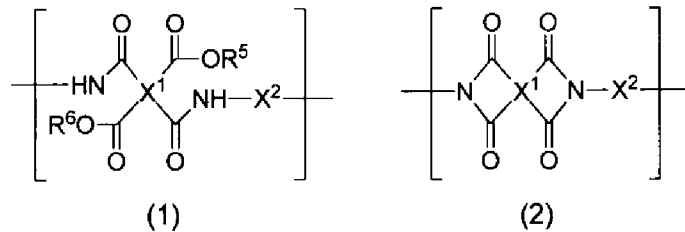
課題を解決するための手段

[0009] 本開示は、上記課題を解決するために以下の手段を採用した。

[0010] < 1 > 下記式（１）で表される部分構造及び下記式（２）で表される部分構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有する重合体（Ｐ）を含有す

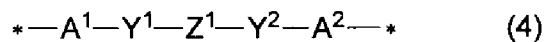
る、液晶配向剤。

[化1]



(式(1)及び式(2)中、 X^1 は、シクロブタン環構造を有する4価の有機基であり、シクロブタン環の環部分に少なくとも1個の置換基を有する。 X^2 は、下記式(4)で表される2価の有機基である。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～6の1価の有機基である。)

[化2]



(式(4)中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立して2価の芳香環基であり、環部分に置換基を有していてもよい。ただし、 A^1 及び A^2 の少なくとも一方は、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環及びピリダジン環よりなる群から選ばれる一種の窒素含有複素環の環部分から2個の水素原子を取り除いた2価の窒素含有複素環基であり、環部分に置換基を有していてもよい。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又は「 $-NR^7-$ 」(R^7 は水素原子又は1価の有機基である。)である。 Z^1 は、脂肪族構造を有する炭素数1～15の2価の有機基であり、 Y^1 及び Y^2 上の少なくとも一方の置換基と Z^1 とが結合して環構造を形成していてもよく、 Y^1 及び Y^2 上の置換基同士が結合して Z^1 と共に環構造を形成していてもよい。「*」は結合手を示す。)

<2> 上記<1>の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜。

<3> 上記<1>の液晶配向剤を用いて塗膜を形成し、該塗膜に光照射処理を施して液晶配向能を付与する光配向工程を含む、液晶配向膜の製造方法。

<4> 上記<2>の液晶配向膜を備える液晶素子。

<5> 上記式（１）で表される部分構造及び上記式（２）で表される部分構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有する重合体。

発明の効果

[0011] 本開示の液晶配向剤によれば、液晶配向膜を光配向法によって得る場合に、長期耐熱性に優れ、かつＡＣ残像が低減された液晶素子を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図１]図１は、ジアミン（ＤＡ－１）の¹H-NMRスペクトルである。

発明を実施するための形態

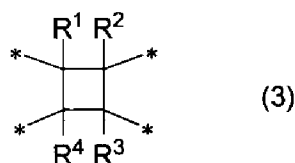
[0013] 以下に、本開示の液晶配向剤に配合される成分、及び必要に応じて任意に配合されるその他の成分について説明する。

[0014] ≪重合体（Ｐ）≫

本開示の液晶配向剤は、上記式（１）で表される部分構造及び上記式（２）で表される部分構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有する重合体（Ｐ）を含有する。上記式（１）及び式（２）において、X¹は、シクロブタン環構造を有する４価の有機基であり、シクロブタン環の環部分に少なくとも１個の置換基を有する。シクロブタン環が有する置換基としては、例えばハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。置換基の数は特に限定されないが、１～４個が好ましい。

[0015] X¹は、下記式（３）で表される基であることが好ましい。

[化3]

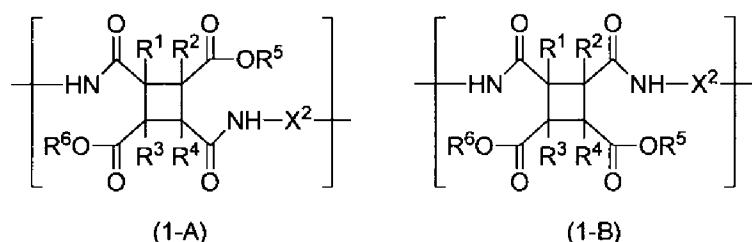


（式（３）中、R¹～R³は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のハロゲン化アルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数１～６のチオアルキル基、炭素数２～６のアル

ルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基、又は「 $-\text{COR}^{20}$ 」（ただし R^{20} は、炭素数 1～6 のアルキル基、フッ素含有アルキル基、アルコキシ基又はフッ素含有アルコキシ基である。）である。 R^4 は、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 1～6 のチオアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基、又は「 $-\text{COR}^{20}$ 」である。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうち隣接する基同士が結合して環構造を形成していてもよい。「*」は結合手を示す。）

[0016] なお、上記式（1）中の X^1 が上記式（3）で表される基である場合、上記式（1）は、下記式（1-A）及び下記式（1-B）を含むことを意味する。

[化4]



（式（1-A）及び式（1-B）中、 X^2 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ上記式（1）中の X^2 、 R^5 及び R^6 と同義である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ上記式（3）中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ と同義である。）

[0017] 上記式（1）及び式（2）において、 X^2 は、上記式（4）で表される 2 価の有機基である。上記式（4）において、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立して 2 価の芳香環基である。ただし、 A^1 及び A^2 の少なくとも一方は、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環及びピリダジン環よりなる群から選ばれる一種の窒素含有複素環の環部分から 2 個の水素原子を取り除いた 2 価の窒素含有複素環基（以下「窒素含有複素環基 A」ともいう。）である。微小輝点の発生がより少ない液晶素子を得ることができる点、及び重合体の光反応性をより高くできる点で、好ましくは、 A^1 及び A^2 の両方が 2 価の窒素含有複素環基 A である。中でも、 A^1 及び A^2 が有する窒素含有複素環はピリジン環で

あることが好ましい。

[0018] A^1 及び A^2 の一方のみが 2 価の窒素含有複素環基 A である場合、他方の基は、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環の環部分から 2 個の水素原子を取り除いた 2 価の環状基であることが好ましい。なお、 A^1 及び A^2 が有する芳香環（窒素含有複素環を含む。）は、環部分に置換基を有していてもよい。当該置換基としては、例えば炭素数 1～6 のアルキル基等が挙げられる。

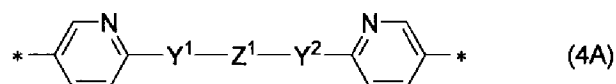
[0019] 上記式（4）中の Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又は「 $-NR^7-$ 」（ R^7 は水素原子又は 1 価の有機基）である。 R^7 の 1 価の有機基としては、例えば炭素数 1～6 のアルキル基、保護基等が挙げられる。保護基としては、熱により脱離する基であることが好ましく、例えばカルバメート系保護基、アミド系保護基、イミド系保護基、スルホンアミド系保護基などが挙げられる。保護基は、これらのうち、熱による脱離性が高い点や、脱保護した部分の膜中での残存量を少なくする点で、*tert*-ブトキシカルボニル基が好ましい。

[0020] Y^1 及び Y^2 は、光反応性がより高い重合体を得ることができる点で、「 $-NR^7-$ 」又は硫黄原子であることが好ましく、 Y^1 及び Y^2 のうち少なくとも 1 個が「 $-NR^7-$ 」であることがより好ましく、 Y^1 及び Y^2 が共に「 $-NR^7-$ 」であることがさらに好ましい。「 $-NR^7-$ 」中の R^7 は、重合体（ P ）の光反応性をより高くすることができる点で、炭素数 1～6 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～3 のアルキル基であることがより好ましい。また、光反応性の観点からすると、 A^1 及び A^2 が有する窒素含有複素環がピリジン環であって、かつ Y^1 及び Y^2 が「 $-NR^7-$ 」又は硫黄原子であることが特に好ましい。

[0021] 得られる液晶素子の液晶配向性及び AC 残像特性の改善効果をより高くできる点で、上記式（4）中の A^1 及び A^2 が 2 価の窒素含有複素環基 A であって、 Y^1 及び Y^2 が、 A^1 及び A^2 が有する窒素含有複素環に対して、当該窒素含有複素環の環内の窒素原子に隣接する炭素原子に結合していることが好ま

しい。特に好ましくは、上記式（４）において、 A^1 及び A^2 が有する窒素含有複素環はピリジン環であり、 Y^1 及び Y^2 のピリジン環上の結合部位が、それぞれ、ピリジン環の窒素原子に対してオルト位であって、かつ X^2 に結合する上記式（１）及び上記式（２）中の窒素原子に対してパラ位である構造である。具体的には、上記式（４）で表される基は、下記式（４Ａ）で表される基であることが好ましい。

[化5]



（式（４Ａ）中、 Y^1 、 Y^2 及び Z^1 は、上記式（４）と同義である。「*」は結合手を示す。）

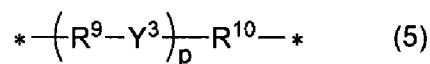
[0022] Z^1 は、脂肪族構造を有する炭素数１～１５の２価の有機基である。ここで、本明細書において「脂肪族構造」とは、鎖状炭化水素構造及び脂環式炭化水素構造をいう。「鎖状炭化水素構造」とは、環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された直鎖状炭化水素構造及び分岐状炭化水素構造を意味する。ただし、鎖状炭化水素構造は、飽和でも不飽和でもよい。「脂環式炭化水素構造」とは、環構造としては脂環式炭化水素の構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素構造を意味する。ただし、脂環式炭化水素構造は、脂環式炭化水素の構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を有するものも含む。

[0023] Z^1 は、 Y^1 及び Y^2 上の少なくとも一方の置換基（ R^1 ）と結合して環構造を形成していてもよい。 Z^1 と、 Y^1 及び Y^2 上の少なくとも一方の置換基とが結合して形成される環構造としては、例えばピペラジン環、ピペリジン環等が挙げられる。また、 Y^1 及び Y^2 上の置換基は、互いに結合して Z^1 と共に環構造を形成していてもよい。 Y^1 と Y^2 とが結合して形成される環構造としては、例えばピペリジン環などが挙げられる。

[0024] Z^1 は、脂肪族構造を有していればよいが、高温環境下での長時間駆動によっても光分解物に起因する微小輝点の発生が少なく、長期耐熱性の高い液晶

素子が得られる点で、 Z^1 は、下記式(5)で表される2価の有機基であることが好ましい。

[化6]



(式(5)中、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立してアルカンジイル基であり、 R^9 及び R^{10} の合計の炭素数が1～15である。ただし、上記式(4)中の Y^1 及び Y^2 上の少なくとも一方の置換基と R^9 とが結合して環構造を形成していてもよく、 Y^1 及び Y^2 上の少なくとも一方の置換基と R^{10} とが結合して環構造を形成していてもよく、 Y^1 及び Y^2 上の少なくとも一方の置換基と Y^3 上の置換基とが結合して R^9 又は R^{10} と共に環構造を形成していてもよい。 Y^3 は、酸素原子、硫黄原子、又は「 $-NR^8-$ 」(R^8 は水素原子又は1価の有機基である。)である。 p は0～4の整数である。 p が2以上の場合、複数の R^9 、 Y^3 は、互いに同じでも異なってもよい。)

[0025] 上記式(5)において、 R^9 及び R^{10} の合計の炭素数(p が2以上の場合には複数の R^9 と R^{10} の合計の炭素数)は、液晶配向膜の製造において加熱による分子鎖の再配向を促進させる点、及び液晶素子において微小輝点の発生をより少なくできる点で、炭素数2以上であることが好ましく、炭素数3以上であることがより好ましい。 R^9 及び R^{10} は、直鎖状でも分岐状でもよいが、直鎖状であることが好ましい。 R^8 の具体例については、上述した「 $-NR^7-$ 」中の R^7 の説明が適用される。 p は、0～2が好ましい。また、重合体(P)は、 R^9 及び R^{10} の合計の炭素数が異なる二種以上の X^2 を有する共重合体であることが好ましい。

[0026] R^9 及び R^{10} のそれぞれは、 Y^1 及び Y^2 上の少なくとも一方の置換基(R^7)と結合して環構造を形成していてもよい。 Y^1 又は Y^2 上の置換基と、 R^9 又は R^{10} とが結合して形成される環構造としては、例えばピペラジン環、ピペリジン環等が挙げられる。また、 Y^1 及び Y^2 上の置換基は、互いに結合して R^9 、 Y^3 及び R^{10} と共に環構造を形成していてもよい。 Y^1 と Y^2 とが結合し

て形成される環構造としては、例えばピペリジン環などが挙げられる。

液晶素子における微小輝点の生成を抑制する観点から、上記式（５）で表される基は鎖状であることが好ましい。具体的には、上記式（５）で表される基は、炭素数１～１５のアルカンジイル基、又は当該アルカンジイル基の炭素－炭素結合間に、酸素原子、硫黄原子、又は「－NR⁸－」を有する基であることが好ましい。

[0027] 重合体（P）は、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。重合体（P）は、環部分に少なくとも１個の置換基を有するシクロブタン環構造を有するテトラカルボン酸誘導体に由来する部分構造と、上記式（４）で表される２価の有機基を有するジアミン化合物に由来する部分構造と、を有する。こうした重合体（P）の合成方法は特に限定されず、有機化学の定法を適宜組み合わせることにより得ることができる。なお、本明細書において「テトラカルボン酸誘導体」は、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステル及びテトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物を含む意味である。

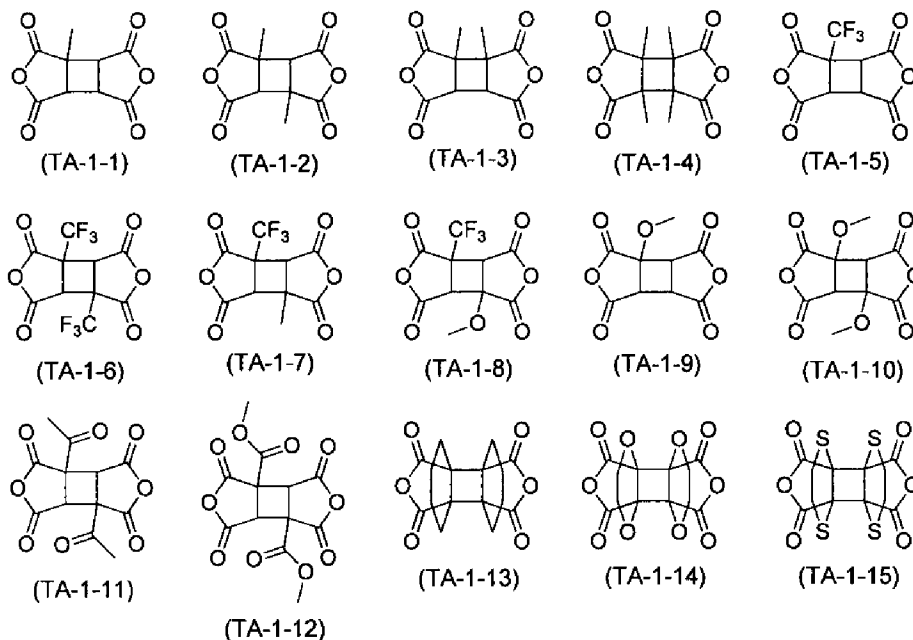
[0028] （ポリアミック酸）

重合体（P）がポリアミック酸である場合、当該ポリアミック酸（以下、「ポリアミック酸（P）」ともいう。）は、例えば、環部分に少なくとも１個の置換基を有するシクロブタン環構造を有するテトラカルボン酸二無水物（以下、「特定酸二無水物」ともいう。）を含むテトラカルボン酸二無水物と、上記式（４）で表される２価の有機基を有するジアミン化合物（以下、「特定ジアミン」ともいう。）を含むジアミン化合物と、を反応させることにより得ることができる。

[0029] （特定酸二無水物）

特定酸二無水物としては、上記式（３）で表される部分構造を有するテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。特定酸二無水物の具体例としては、例えば下記式（TA－１－１）～式（TA－１－１５）のそれぞれで表される化合物等が挙げられる。

[化7]



[0030] 特定酸二無水物としては、これらのうち、上記式（TA-1-1）～式（TA-1-12）のそれぞれで表される化合物が好ましく、上記式（TA-1-1）～式（TA-1-7）のそれぞれで表される化合物がより好ましく、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（上記式（TA-1-2）で表される化合物）が特に好ましい。なお、特定酸二無水物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0031] ポリアミック酸（P）の合成に際しては、テトラカルボン酸二無水物として、特定酸二無水物とともに、特定酸二無水物以外のその他のテトラカルボン酸二無水物を使用してもよい。その他のテトラカルボン酸二無水物は、環部分に少なくとも1個の置換基を有するシクロブタン環構造を有さないものであればよく、特に限定されない。その他のテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、脂肪族テトラカルボン酸二無水物として、例えばエチレンジアミン四酢酸二無水物などを；

[0032] 脂環式テトラカルボン酸二無水物として、例えば1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペン

チル酢酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-8-メチル-3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3, 5, 6-トリカルボキシ-2-カルボキシメチルノルボルナン-2:3, 5:6-二無水物、2, 4, 6, 8-テトラカルボキシビシクロ[3.3.0]オクタン-2:4, 6:8-二無水物、シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物、シクロペンタントトラカルボン酸二無水物などを；芳香族テトラカルボン酸二無水物として、例えばピロメリット酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 3-プロピレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などを；それぞれ挙げることができるほか、特開2010-97188号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。

[0033] その他のテトラカルボン酸二無水物としては、長時間駆動した後にも微小輝点がより少ない液晶素子を得られる点で、これらのうち、エチレンジアミン四酢酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタントトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ピロメリット酸二無水物及び3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種を共重合成分として好ましく用いることができる。なお、重合体(P)の合成に際し、その他のテトラカルボン酸二無水物としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

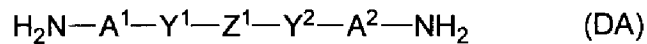
[0034] ポリアミック酸(P)の合成に際し、特定酸二無水物の使用割合は、本開

示の効果を十分に得る観点から、合成に使用するテトラカルボン酸二無水物の合計量に対して、30モル%以上とすることが好ましい。より好ましくは50モル%以上であり、さらに好ましくは80モル%以上である。

[0035] (特定ジアミン)

特定ジアミンとしては、下記式(DA)で表される化合物が挙げられる。

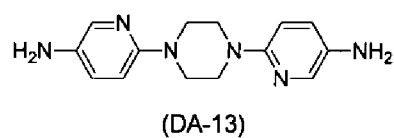
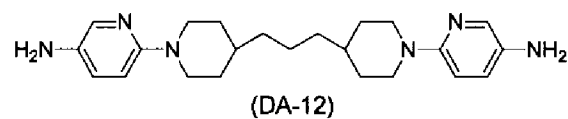
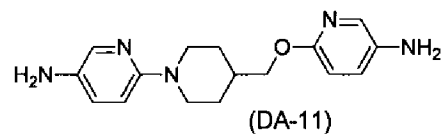
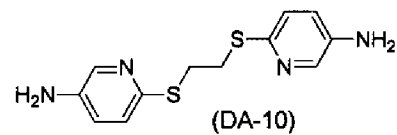
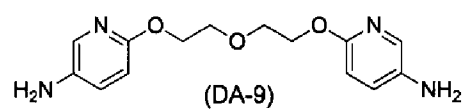
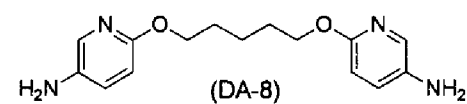
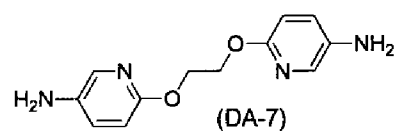
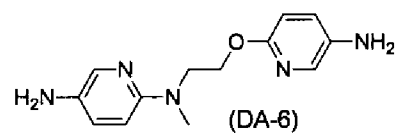
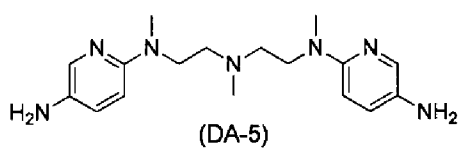
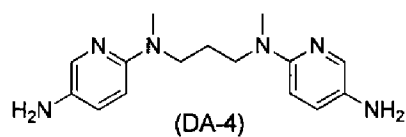
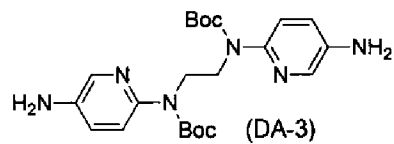
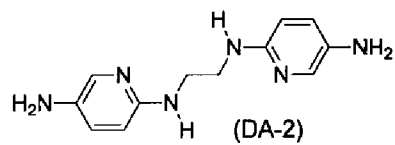
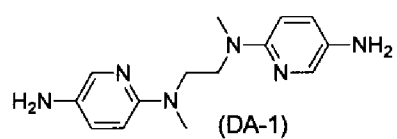
[化8]



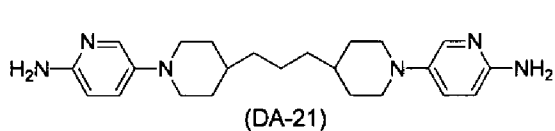
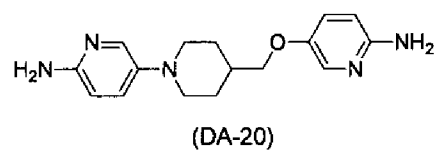
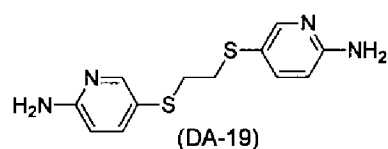
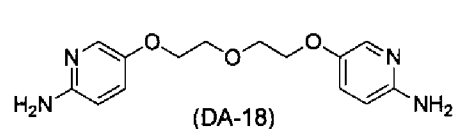
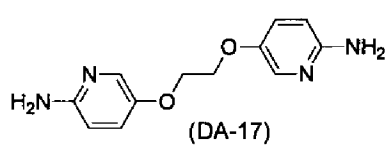
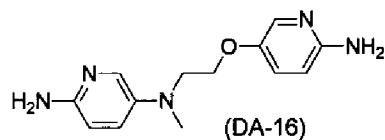
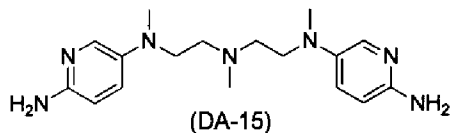
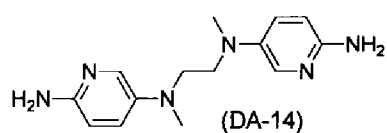
(式(DA)中、 A^1 、 A^2 、 Y^1 、 Y^2 及び Z^1 は、上記式(4)と同義である。)

[0036] 上記式(DA)中の A^1 、 A^2 、 Y^1 、 Y^2 及び Z^1 の説明は、上記式(4)の説明がそれぞれ適用される。特定ジアミンの具体例としては、例えば下記式(DA-1)～式(DA-45)のそれぞれで表される化合物等が挙げられる。なお、式中、「Boc」は、tert-ブトキシカルボニル基を表す(以下同じ)。

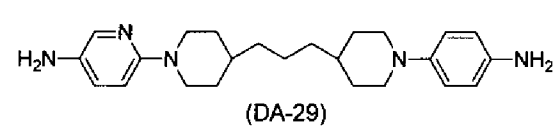
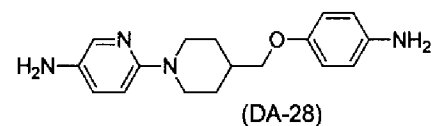
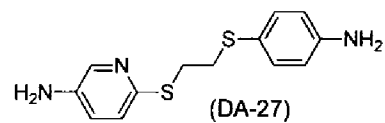
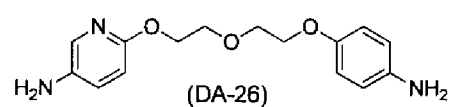
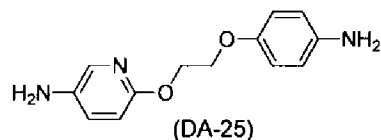
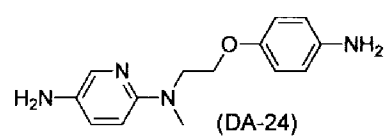
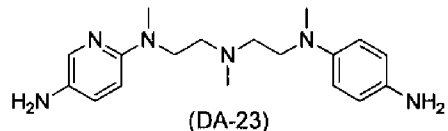
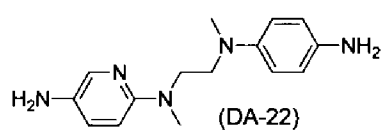
[化9]



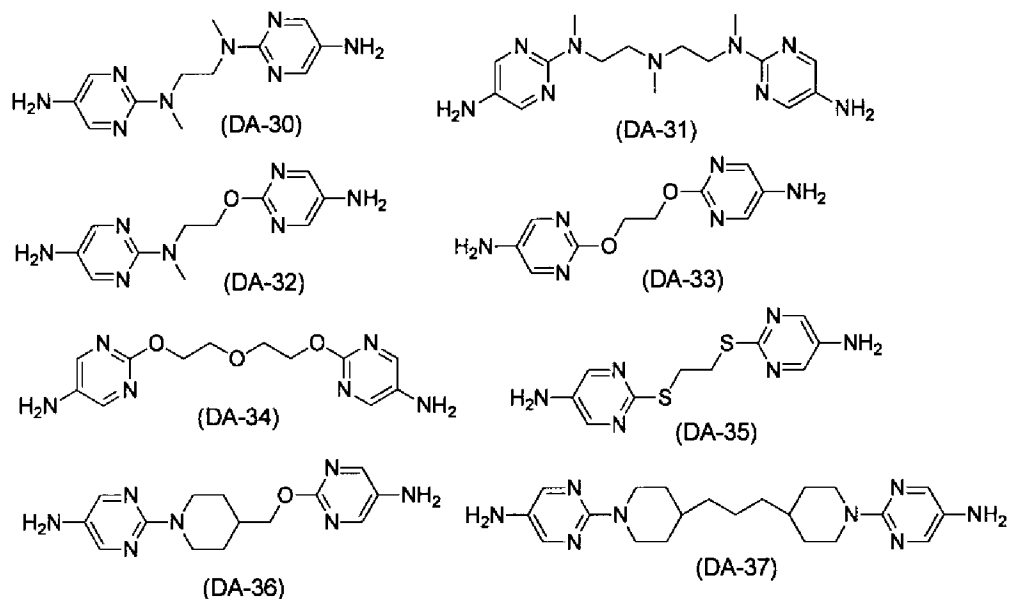
[化10]



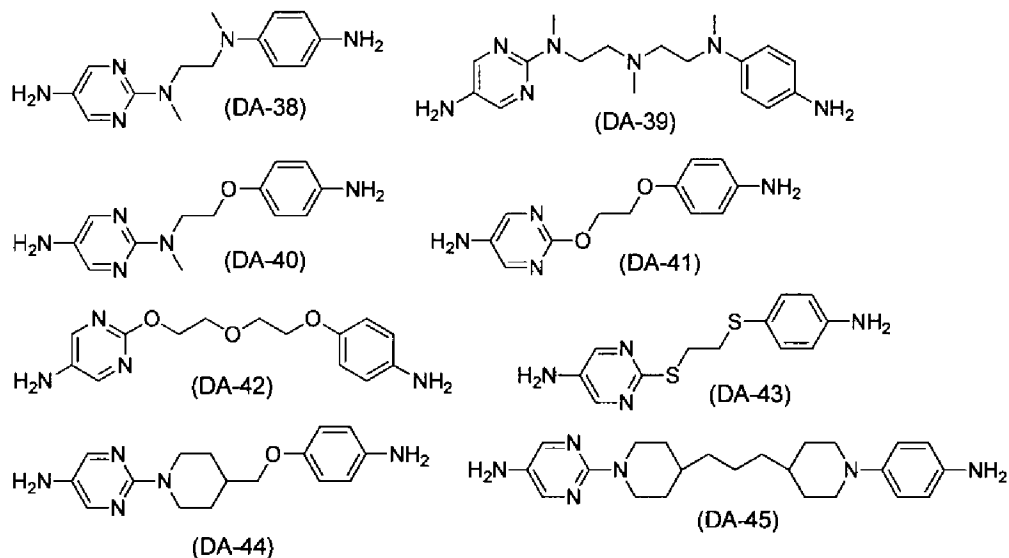
[化11]



[化12]



[化13]



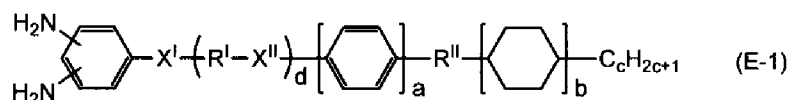
[0037] 特定ジアミンとしては、これらのうち、上記式（DA-1）～式（DA-13）及び式（DA-30）～式（DA-37）のそれぞれで表される化合物が好ましく、上記式（DA-1）～式（DA-12）のそれぞれで表される化合物が特に好ましい。なお、特定ジアミンは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0038] ポリアミック酸（P）の合成に際しては、ジアミン化合物として特定ジアミンのみを用いてもよいが、特定ジアミンと共に、特定ジアミン以外のその

他のジアミンを使用してもよい。その他のジアミンとしては、上記式（４）で表される基を有さなければ特に限定されず、例えば脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミン及びジアミノオルガノシロキサン等が挙げられる。これらの具体例としては、脂肪族ジアミンとして、例えばメタキシリレンジアミン、エチレンジアミン、１，３－プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等を；脂環式ジアミンとして、例えばｐ－シクロヘキサレンジアミン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）等を；

[0039] 芳香族ジアミンとして、例えばドデカノキシジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシジアミノベンゼン、オクタデカノキシジアミノベンゼン、コレスタニルオキシジアミノベンゼン、コレステリルオキシジアミノベンゼン、ジアミノ安息香酸コレスタニル、ジアミノ安息香酸コレステリル、ジアミノ安息香酸ラノスタニル、３，６－ビス（４－アミノベンゾイルオキシ）コレスタン、３，６－ビス（４－アミノフェノキシ）コレスタン、１，１－ビス（４－（（アミノフェニル）メチル）フェニル）－４－ブチルシクロヘキサン、２，５－ジアミノ－Ｎ，Ｎ－ジアリルアニリン、下記式（Ｅ－１）

[化14]



（式（Ｅ－１）中、 X^{I} 及び X^{II} は、それぞれ独立に、単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－又は－ＯＣＯ－であり、 R^{I} は炭素数１～３のアルカンジイル基であり、 R^{II} は単結合又は炭素数１～３のアルカンジイル基であり、 a は０又は１であり、 b は０～２の整数であり、 c は１～２０の整数であり、 d は０又は１である。ただし、 a 及び b が同時に０になることはない。）

で表される化合物等の側鎖型ジアミン：

パラフェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－エチレンジアニリン、４，４’－ジアミノジフェニルアミン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４－アミノフェニル－４’－アミノベンゾ

エート、4, 4'-ジアミノアゾベンゼン、3, 5'-ジアミノ安息香酸、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)エタン、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、N, N'-ジ(4-アミノフェニル)-N, N'-ジメチルエチレンジアミン、ビス[2-(4-アミノフェニル)エチル]ヘキサジ酸、ビス(4-アミノフェニル)アミン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)メチルアミン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)-ピペラジン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-ベンジジン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-(フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4-(4-アミノフェノキシカルボニル)-1-(4-アミノフェニル)ピペリジン、4, 4'-[4, 4'-プロパン-1, 3-ジイルビス(ピペリジン-1, 4-ジイル)]ジアニリン、4-(4-メチル-1-ピペラジニル)アニリン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-N, N'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、1, 4-フェニレンビス(4-アミノベンゾエート)等の非側鎖型ジアミンを；

ジアミノオルガノシロキサンとして、例えば、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を；それぞれ挙げることができるほか、特開2010-97188号公報に記載のジアミン化合物を用いることができる。

[0040] ポリアミック酸(P)の合成に使用するその他のジアミンとしては、長時間の駆動後にも微小輝点の生成が少ない液晶素子が得られる点で、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)エタン、O, O'-ジ(4-アミノフェニル)-エチレングリコール、4-(4-メチル-1-ピペラジニル)アニリン及びN, N'-ジ(4-アミノフェニル)-N, N'-ジメチルエチレンジアミンよりなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましく、液晶

配向性及びAC残像特性が良好な液晶素子が得られる点で、パラフェニレンジアミン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)-ピペラジン、及び2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニルよりなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。なお、ポリアミック酸(P)の合成に際し、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使用できる。

[0041] 特定ジアミンの使用割合は、本開示の効果を十分に得る観点から、ポリアミック酸(P)の合成に際して使用するジアミン化合物の合計量に対して、20モル%以上とすることが好ましい。より好ましくは40モル%以上であり、さらに好ましくは60モル%以上である。

[0042] (ポリアミック酸の合成)

ポリアミック酸(P)は、上記の如きテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを、必要に応じて分子量調整剤(例えば、酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物等)とともに反応させることによって得ることができる。ポリアミック酸(P)の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との使用割合は、ジアミン化合物のアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましい。

[0043] ポリアミック酸(P)の合成反応は、好ましくは有機溶媒中において行われる。このときの反応温度は-20℃~150℃が好ましく、反応時間は0.1~24時間が好ましい。反応に使用する有機溶媒としては、例えば非プロトン性極性溶媒、フェノール系溶媒、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、炭化水素等が挙げられる。特に好ましい有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド、m-クレゾール、キシレノール及びハロゲン化フェノールよりなる群から選択される1種以上を溶媒として使用するか、あるいはこれらの1種以上と、他の有機溶媒(例

例えばブチルセロソルブ、ジエチレングリコールジエチルエーテル等)との混合物である。有機溶媒の使用量は、テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の合計量が、反応溶液の全量に対して、0.1～50質量%になる量とすることが好ましい。ポリアミック酸(P)を溶解してなる反応溶液は、そのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸(P)を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。

[0044] (ポリアミック酸エステル)

重合体(P)がポリアミック酸エステルである場合、当該ポリアミック酸エステルは、上記式(1)で表される部分構造において、 R^5 及び R^6 の少なくとも一方が炭素数1～6の1価の有機基である構造単位を有する。当該ポリアミック酸エステルは、例えば、[I]上記で得られたポリアミック酸(P)とエステル化剤(例えばメタノールやエタノール、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール等)とを反応させる方法、[II]上記式(3)で表される部分構造を有するテトラカルボン酸ジエステルを含むテトラカルボン酸ジエステルと、特定ジアミンを含むジアミン化合物とを、好ましくは有機溶媒中、適当な脱水触媒(例えば4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムハライド、カルボニルイミダゾール、リン系縮合剤等)の存在下で反応させる方法、[III]上記式(3)で表される部分構造を有するテトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物を含むテトラカルボン酸ジエステルジハロゲン化物と、特定ジアミンを含むジアミン化合物とを、好ましくは有機溶媒中、適当な塩基(例えばピリジン、トリエチルアミン等の3級アミンや、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属類)の存在下で反応させる方法、等によって得ることができる。

[0045] 上記[II]で使用するテトラカルボン酸ジエステルは、特定酸二無水物やその他のテトラカルボン酸二無水物をアルコール類などで開環することにより得ることができる。上記[III]で使用するテトラカルボン酸ジエステルジ

ハロゲン化物は、上記の如くして得たテトラカルボン酸ジエステルを、塩化チオニル等の適当な塩素化剤と反応させることにより得ることができる。

ポリアミック酸エステルは、アミック酸エステル構造のみを有していてもよく、アミック酸構造とアミック酸エステル構造とが併存する部分エステル化物であってもよい。なお、上記反応によりポリアミック酸エステルを溶液として得た場合、該溶液は、そのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸エステルを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。

[0046] (ポリイミド)

重合体(P)がポリイミドである場合、当該ポリイミド(以下、「ポリイミド(P)」ともいう。)は、上記式(2)で表される部分構造を有する。ポリイミド(P)は、例えば上記の如くして合成されたポリアミック酸(P)を脱水閉環してイミド化することにより得ることができる。ポリイミド(P)は、その前駆体であるポリアミック酸(P)が有していたアミック酸構造のすべてを脱水閉環した完全イミド化物であってもよく、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸構造とイミド環構造とが併存する部分イミド化物であってもよい。ポリイミド(P)は、そのイミド化率が40～100%であることが好ましく、60～90%であることがより好ましい。このイミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。ここで、イミド環の一部がイソイミド環であってもよい。

[0047] ポリアミック酸(P)の脱水閉環は、ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われることが好ましい。脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸のアミック酸構造の1モルに対して0.01～20モルとすることが好ましい。脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン等の3級アミンを用いることが

できる。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤 1 モルに対して 0.01～10 モルとすることが好ましい。使用する有機溶媒としては、ポリアミク酸 (P) の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。脱水閉環反応の反応温度は、好ましくは 0～180℃であり、反応時間は、好ましくは 1.0～120 時間である。こうして得られたポリイミド (P) を含有する反応溶液は、そのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミド (P) を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。

[0048] 重合体 (P) の溶液粘度は、濃度 10 質量%の溶液としたときに 10～800 mPa・s の溶液粘度を持つものであることが好ましく、15～500 mPa・s の溶液粘度を持つものであることがより好ましい。なお、溶液粘度 (mPa・s) は、重合体 (P) の良溶媒 (例えば γ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン等) を用いて調製した濃度 10 質量%の重合体溶液につき、E 型回転粘度計を用いて 25℃において測定した値である。

重合体 (P) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 1,000～500,000 であり、より好ましくは 5,000～100,000 である。 M_w と、GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) との比で表される分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは 1.5 以下であり、より好ましくは 1.0 以下である。なお、液晶配向剤に含有させる重合体 (P) は 1 種のみでもよく、又は 2 種以上を組み合わせてもよい。

[0049] ≪その他の成分≫

本開示の液晶配向剤は、重合体 (P) 以外のその他の成分を含有してもよい。当該その他の成分としては、例えば、上記式 (1) で表される部分構造及び上記式 (2) で表される部分構造のいずれも有さない重合体 (以下、「その他の重合体」ともいう。)、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物、官能性シラン化合物、酸化防止剤、金属キレート化合物、硬化促進剤、界面活性剤、充填剤、分散剤、光増感剤、酸発生剤、塩基発生剤、ラジカル発生剤などが挙げられる。これらの配合割合は、本開示の効果

を損なわない範囲で、各化合物に応じて適宜選択することができる。

[0050] 液晶配向剤は、その他の重合体を含有することで、液晶素子を長時間駆動した後も微小輝点の生成を抑制できる点で好ましい。その他の重合体の主骨格は特に限定されないが、例えば、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル、ポリオルガノシロキサン、ポリエステル、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ（スチレンーフェニルマレイミド）誘導体、ポリ（メタ）アクリレートなどを主骨格とする重合体が挙げられる。その他の重合体は、これらのうち、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル及びポリイミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種であることが、微小輝点の生成を好適に抑制できる点で好ましい。

その他の重合体を液晶配向剤に配合する場合、その配合割合は、液晶配向剤中の全重合体量に対して、1～90質量%が好ましく、10～80質量%がより好ましく、20～70質量%が更に好ましい。

[0051] <溶剤>

本開示の液晶配向剤は、重合体（P）及び必要に応じて使用されるその他の成分が、好ましくは適当な溶媒中に分散又は溶解してなる液状の組成物として調製される。

使用する有機溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1,2-ジメチル-2-イミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールーn-プロピルエーテル、エチレングリコールーi-プロピルエーテル、エチレングリコールー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エ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、ジイソブチルケトン、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等を挙げることができる。これらは、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0052] 液晶配向剤における固形分濃度（液晶配向剤の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％の範囲である。すなわち、液晶配向剤は、後述するように基板表面に塗布され、好ましくは加熱されることにより、液晶配向膜である塗膜又は液晶配向膜となる塗膜が形成される。このとき、固形分濃度が１質量％未満である場合には、塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜が得にくくなる。一方、固形分濃度が１０質量％を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜が得にくく、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布性が低下する傾向にある。

[0053] 液晶配向剤中の重合体（Ｐ）の含有割合は、液晶配向剤中の固形成分（溶媒以外の成分）の合計１００質量部に対して、好ましくは１０質量部以上、より好ましくは２０質量部以上、さらに好ましくは３０質量部以上である。

[0054] 《液晶配向膜及び液晶素子》

本開示の液晶配向膜は、上記のように調製された液晶配向剤により形成される。特に、本開示の液晶配向膜は、上記液晶配向剤を用いて塗膜を形成し、該塗膜に光照射処理を施して液晶配向能を付与する光配向工程を含む方法により製造することが好ましい。

また、本開示の液晶素子は、上記で説明した液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜を具備する。液晶素子における液晶の動作モードは特に限定されず、例えばＴＮ（Twisted Nematic）型、ＳＴＮ（Super Twisted Nematic）型、ＶＡ（Vertical Alignment）型（ＶＡ－ＭＶＡ型、ＶＡ－ＰＶＡ型な

どを含む。)、IPS (In-Plane Switching) 型、FFS (fringe field switching) 型、OCB (Optically Compensated Bend) 型など種々のモードに適用することができる。液晶素子は、例えば以下の工程1～工程3を含む方法により製造することができる。工程1は、所望の動作モードによって使用基板が異なる。工程2及び工程3は各動作モード共通である。

[0055] (工程1：塗膜の形成)

先ず、基板上に液晶配向剤を塗布し、好ましくは塗布面を加熱することにより基板上に塗膜を形成する。基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリ（脂環式オレフィン）などのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。基板の一方の面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ (SnO_2) からなるNES膜（米国PPG社登録商標）、酸化インジウム－酸化スズ (In_2O_3 － SnO_2) からなるITO膜などを用いることができる。TN型、STN型又はVA型の液晶素子を製造する場合には、パターニングされた透明導電膜が設けられている基板二枚を用いる。一方、IPS型又はFFS型の液晶素子を製造する場合には、櫛歯型にパターニングされた透明導電膜又は金属膜からなる電極が設けられている基板と、電極が設けられていない対向基板とを用いる。金属膜としては、例えばクロムなどの金属からなる膜を使用することができる。基板への液晶配向剤の塗布は、電極形成面上に、好ましくはオフセット印刷法、フレキソ印刷法、スピンコート法、ロールコーター法又はインクジェット法により行う。

[0056] 液晶配向剤を塗布した後、塗布した液晶配向剤の液垂れ防止などの目的で、好ましくは予備加熱（プレバーク）が実施される。プレバーク温度は、好ましくは30～200℃であり、プレバーク時間は、好ましくは0.25～10分である。その後、溶剤を完全に除去し、必要に応じて、重合体に存在するアミック酸構造を熱イミド化することを目的として焼成（ポストバーク）工程が実施される。このときの焼成温度（ポストバーク温度）は、好まし

くは80～300℃であり、ポストバーク時間は、好ましくは5～200分である。このようにして形成される膜の膜厚は、好ましくは0.001～1 μm である。基板上に液晶配向剤を塗布した後、有機溶媒を除去することによって、液晶配向膜、又は液晶配向膜となる塗膜が形成される。

[0057] (工程2：配向処理)

TN型、STN型、IPS型又はFFS型の液晶素子を製造する場合、上記工程1で形成した塗膜に液晶配向能を付与する処理（配向処理）を実施する。これにより、液晶分子の配向能が塗膜に付与されて液晶配向膜となる。配向処理としては、重合体（P）は光感度が高く、少ない露光量でも塗膜に異方性を発現させることができる点で、基板上に形成した塗膜に光照射を行って塗膜に液晶配向能を付与する光配向処理を好ましく用いることができる。一方、垂直配向型の液晶素子を製造する場合には、上記工程1で形成した塗膜をそのまま液晶配向膜として使用することができるが、該塗膜に対し配向処理を施してもよい。

[0058] 光配向処理における光照射は、ポストバーク工程後の塗膜に対して照射する方法、プレバーク工程後であってポストバーク工程前の塗膜に対して照射する方法、プレバーク工程及びポストバーク工程の少なくともいずれかにおいて塗膜の加熱中に塗膜に対して照射する方法、等により行うことができる。光配向処理において、塗膜に照射する放射線としては、例えば150～800 nmの波長の光を含む紫外線及び可視光線を用いることができる。好ましくは、200～400 nmの波長の光を含む紫外線である。放射線が偏光である場合、直線偏光であっても部分偏光であってもよい。また、用いる放射線が直線偏光又は部分偏光である場合には、照射は基板面に垂直の方向から行ってもよく、斜め方向から行ってもよく、又はこれらを組み合わせて行ってもよい。非偏光の放射線を照射する場合には、照射の方向は斜め方向とする。

[0059] 使用する光源としては、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

キシマレーザーなどを使用することができる。放射線の照射量は、好ましくは400～20,000 J/m²であり、より好ましくは1,000～5,000 J/m²である。塗膜に対する光照射は、反応性を高めるために塗膜を加熱しながら行ってもよい。

[0060] 液晶配向膜の製造に際し、光照射処理が施された塗膜を、水、水溶性有機溶媒、又は水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に接触させる接触工程をさらに含んでいてもよい。こうした接触工程を行うことにより、光配向処理によって生成した分解物を膜中から除去することができ、得られる液晶素子において微小輝点の発生を抑制できる点で好適である。ここで、水溶性有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、ブチルセロソルブ、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンが挙げられる。接触工程で用いる溶媒は、これらのうち、好ましくは水、イソプロパノール及びこれらの混合物である。

[0061] 塗膜と溶媒との接触方法としては、例えば噴霧（スプレー）処理、シャワー処理、浸漬処理、液盛り処理等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。塗膜と溶媒との接触時間は特に限定されないが、例えば5秒～15分である。塗膜と溶剤とを接触させる際の温度は、例えば10～30℃である。

[0062] 液晶配向膜の製造に際しては、光照射処理が施された塗膜を、上記の接触工程の前及び接触工程の後の少なくとも一方において、120℃以上280℃以下の温度範囲内で加熱する加熱工程をさらに行ってもよい。こうした加熱工程を行うことにより、液晶配向性がさらに改善され、AC残像がより低減された液晶素子が得られる点で好ましい。

加熱工程での加熱温度は、加熱による分子鎖の再配向を促進させることができる点で、140℃以上とすることが好ましく、150℃～250℃とすることがより好ましい。加熱時間は、好ましくは5分～200分、より好ましくは10分～60分である。

[0063] (工程3：液晶セルの構築)

上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、対向配置した2枚の基板間に液晶を配置することにより液晶セルを製造する。液晶セルを製造するには、例えば、(1)液晶配向膜が対向するように間隙(スペーサー)を介して2枚の基板を対向配置し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填した後、注入孔を封止する方法、(2)液晶配向膜を形成した一方の基板上の所定の場所にシール剤を塗布し、さらに液晶配向膜面上の所定の数箇所に液晶を滴下した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせるとともに液晶を基板の全面に押し広げる方法(ODF方式)等が挙げられる。製造した液晶セルにつき、さらに、用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、液晶充填時の流動配向を除去することが望ましい。

[0064] 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。スペーサーとしては、フォトスペーサー、ビーズスペーサー等を用いることができる。液晶としては、ネマチック液晶及びスメクチック液晶を挙げることができ、その中でもネマチック液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などを用いることができる。また、これらの液晶に、例えばコレステリック液晶、カイラル剤、強誘電性液晶などを添加して使用してもよい。

[0065] 続いて、必要に応じて液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせる。偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と称される偏光フィルムを酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板又はH膜そのものからなる偏光板が挙げられる。これにより液晶素子が得られる。

[0066] なお、重合体（P）を含有する液晶配向剤によれば、AC残像特性及び長期耐熱性に優れた液晶素子が得られる理由は定かではないが、以下のようなことが考えられる。重合体（P）は、ジアミンに由来する構造単位中に、重合結合基（アミノ基）と電子供与性基（ Y^1 又は Y^2 ）とが結合した窒素含有複素環を有している。こうした重合体（P）を含有する塗膜に光照射した場合、電子供与性基によるジアミン骨格から置換シクロブタン環への光誘起電子移動（電子移動増感反応）、及び窒素含有複素環による励起状態の共鳴安定化（熱失活抑制）によってシクロブタン環のレトロ[2+2]反応による光分解が促進されると推測される。これにより、得られる液晶素子の液晶の配向秩序度を向上させることができ、その結果、AC残像の低減を図ることができたと推測される。また、重合体（P）が有する窒素含有複素環により光分解物の水溶性が高くなり、接触工程を行った場合には同工程により光分解物が除去されやすいこと、及び、 X^2 が有する脂肪族構造により光分解物の結晶性が低くなったことにより、高温条件で長時間駆動した後にも微小輝点の発生が少ない液晶素子が得られたと推測される。

[0067] 本開示の液晶素子は種々の用途に有効に適用することができ、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の各種表示装置や、調光フィルム等に用いることができる。また、本開示の液晶配向剤を用いて形成された液晶素子は位相差フィルムに適用することもできる。

実施例

[0068] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0069] 以下の例で使用した主な化合物の構造と略号は以下の通りである。

（特定酸二無水物）

TA-1；（1R，2R，3S，4S）-1，3-ジメチルシクロブタン-

1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物

(その他のテトラカルボン酸二無水物)

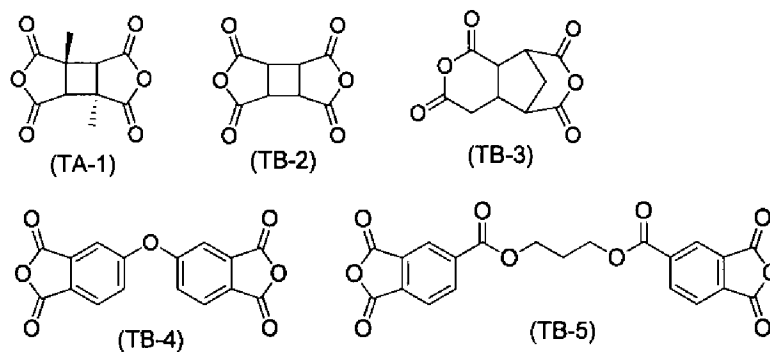
TB-2 ; 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

TB-3 ; 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物

TB-4 ; 4, 4'-オキシジフタル酸無水物

TB-5 ; 1, 3-プロピレングリコールビス (アンヒドロトリメリテート)

[化15]



[0070] (特定ジアミン)

DA-1 ; N, N'-ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -N, N'-ジメチルエチレンジアミン

DA-2 ; N, N'-ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -エチレンジアミン

DA-3 ; N, N'-ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -N, N'-ジ (tert-ブトキシカルボニル) エチレンジアミン

DA-4 ; N, N'-ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -N, N'-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン

DA-5 ; N, N', N'-ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -N, N', N'-トリメチルジエレントリアミン

DA-6 ; N, O-ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -N-メチルエタノールアミン

DA-7 ; O, O'-ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -エチレングリコール

DA-8 ; O, O' -ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -1, 5-プロパンジオール

DA-9 ; O, O' -ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -ジエチレングリコール

DA-10 ; S, S' -ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -1, 2-エタンジチオール

DA-11 ; N, O-ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -4-ピペリジンメタノール

DA-12 ; N, N' -ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -1, 3-ジ-4-ピペリジルプロパン

DA-13 ; N, N' -ジ (5-アミノ-2-ピリジル) -ピペラジン

[0071] (その他のジアミン)

DB-1 ; N, N' -ジ (4-アミノフェニル) -N, N' -ジメチルエチレンジアミン

DB-2 ; O, O' -ジ (4-アミノフェニル) -エチレングリコール

DB-3 ; S, S' -ジ (4-アミノフェニル) -1, 2-エタンジチオール

DB-4 ; N, N' -ジ (4-アミノフェニル) -ピペラジン

DB-5 ; パラフェニレンジアミン

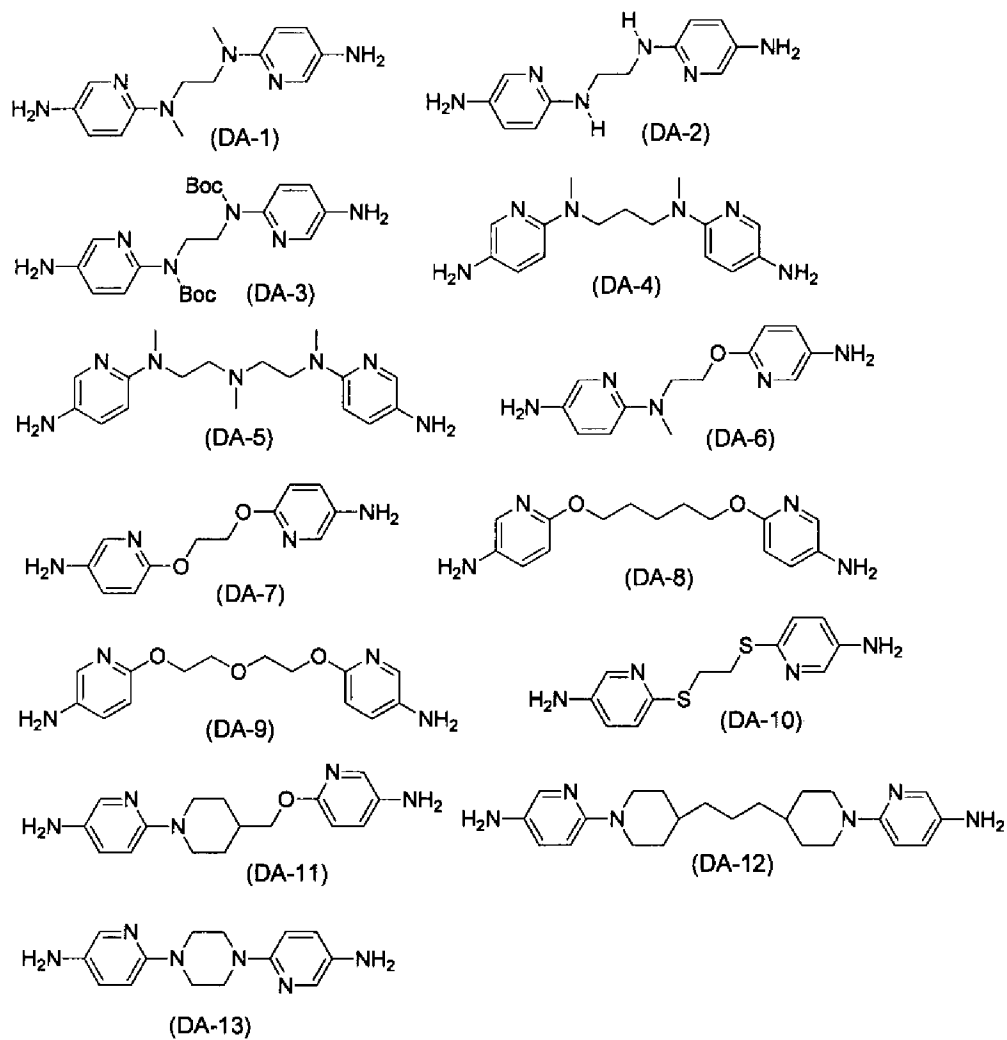
DB-6 ; 2, 2' -ジメチル-4, 4' -ジアミノビフェニル

DB-7 ; 4-(4-メチル-1-ピペラジニル) アニリン

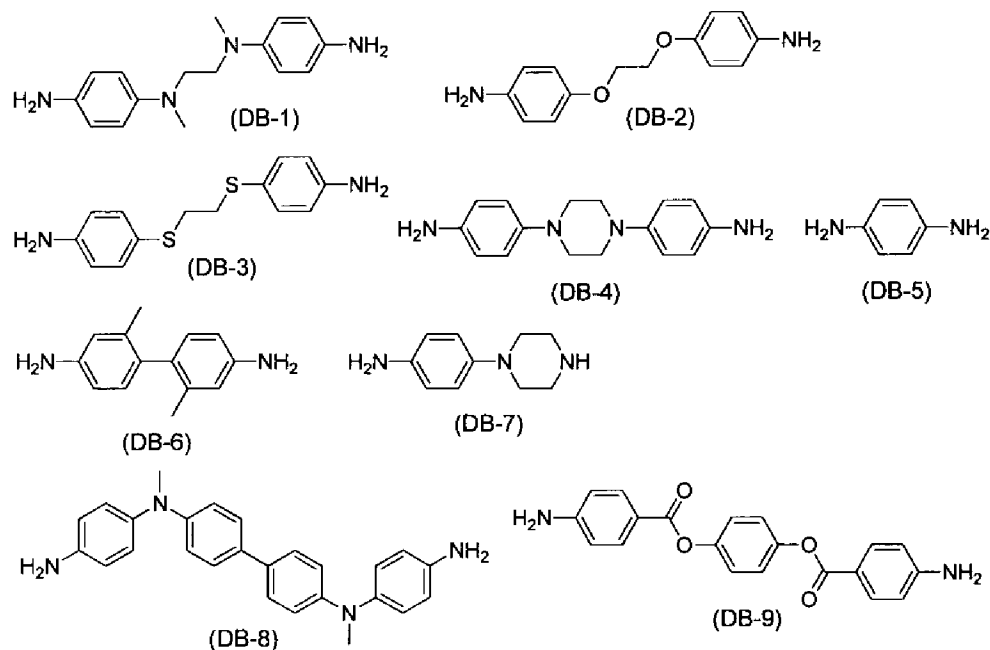
DB-8 ; N, N' -ビス (4-アミノフェニル) -N, N' -ジメチルビフェニル-4, 4' -ジアミン

DB-9 ; 1, 4-フェニレン ビス (4-アミノベンゾエート)

[化16]



[化17]



[0072] (溶剤)

NMP ; N-メチル-2-ピロリドン

γ BL ; γ -ブチロラクトン

BC ; ブチルセロソルブ

[0073] <化合物の合成>

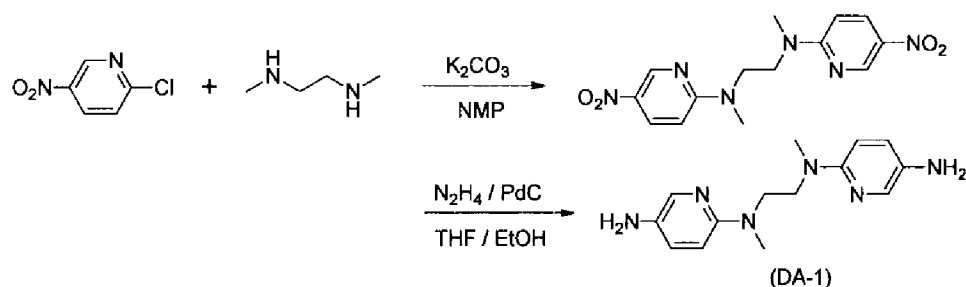
[合成例1]

還流管及び窒素導入管を備えた3つ口フラスコに、炭酸カリウム (34.55 g, 0.25 mol) を入れて窒素置換し、N, N'-ジメチルエチレンジアミン (8.82 g, 0.10 mol)、NMP (200 mL) を入れた。反応溶液を窒素下で攪拌しながら、2-フルオロ-5-ニトロピリジン (28.42 g, 0.20 mol) を20分程かけてゆっくり滴下した。滴下終了時には反応熱により50℃程度まで昇温しており、また、反応に伴って黄褐色沈殿が析出して懸濁状態となった。反応溶液をさらに100℃で7時間攪拌して反応を完結させた。冷却後、反応溶液を水200 mLに注いで攪拌し、生成物を凝固させた。この水凝固分散液に酢酸エチル80 mLを加えて室温で1時間攪拌した。得られた分散液をろ過し、水及び酢酸エチルに

よりそれぞれかけ洗いた。得られた析出物を 60℃で 8 時間真空乾燥することで、黄褐色粉末のニトロ体中間生成物 (31.57 g, 収率 95%) を得た。

続いて、還流管及び窒素導入管を備えた 3 口フラスコに、パラジウムカーボンを 2.4 g 入れ、窒素置換した。そこへ窒素バブリングにより脱気したテトラヒドロフラン 120 mL、エタノール 30 mL を入れ、ニトロ体中間生成物 (9.97 g, 0.03 mol) を添加後、攪拌して懸濁溶液とした。反応溶液へヒドラジーン水和物 8.9 mL を室温でゆっくりと滴下した。滴下後、60℃まで徐々に昇温し、4 時間攪拌した。反応溶液にテトラヒドロフラン 100 mL を加えて希釈し、セライト濾過した後に、濃縮して粘ちょう体を得た。得られた粘ちょう体を水により再結晶して真空乾燥することにより、桃色粉末のジアミン (DA-1) (6.86 g, 収率 84%) を得た。図 1 に、ジアミン (DA-1) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) の測定結果を示す。

[化18]



[0074] [合成例 2]

N, N'-ジメチルエチレンジアミンをエチレンジアミンに変更した以外は合成例 1 と同様にしてジアミン (DA-2) を得た。

[合成例 3]

還流管及び窒素導入管を備えた 3 口フラスコに、合成例 2 で得られたニトロ体中間生成物 (3.04 g, 0.010 mol)、N, N'-ジメチル-4-アミノピリジン (0.24 g, 0.002 mol) を入れて窒素置換し、テトラヒドロフラン (60 mL) を入れた。反応溶液を 50℃に加熱し、

二炭酸ジ-tert-ブチル (5.24 g, 0.024 mol) とテトラヒドロフラン (5 mL) の混合溶液を滴下し、24 時間反応させた。反応溶液を減圧濃縮した後、得られた析出物をトルエンにより再結晶して真空乾燥することにより、黄色固体の Boc 保護ニトロ体中間生成物 (4.04 g, 収率 80%) を得た。

得られた Boc 保護ニトロ体中間生成物を合成例 1 と同様にして還元反応を行い、桃色粉末のジアミン (DA-3) を得た。

[0075] [合成例 4]

N, N'-ジメチルエチレンジアミンを N, N'-ジメチル-1, 3-プロパンジアミンに変更した以外は合成例 1 と同様にしてジアミン (DA-4) を得た。

[合成例 5]

N, N'-ジメチルエチレンジアミンを N, N', N'-トリメチルジエチレントリアミンに変更した以外は合成例 1 と同様にしてジアミン (DA-5) を得た。

[合成例 6]

N, N'-ジメチルエチレンジアミンを N-メチルエタノールアミンに変更した以外は合成例 1 と同様にしてジアミン (DA-6) を得た。

[合成例 7]

N, N'-ジメチルエチレンジアミンをエチレングリコールに変更した以外は合成例 1 と同様にしてジアミン (DA-7) を得た。

[合成例 8]

N, N'-ジメチルエチレンジアミンを 1, 5-プロパンジオールに変更した以外は合成例 1 と同様にしてジアミン (DA-8) を得た。

[0076] [合成例 9]

N, N'-ジメチルエチレンジアミンをジエチレングリコールに変更した以外は合成例 1 と同様にしてジアミン (DA-9) を得た。

[合成例 10]

N, N' -ジメチルエチレンジアミンを1, 2-エタンジチオールに変更した以外は合成例1と同様にしてジアミン (DA-10) を得た。

[合成例11]

N, N' -ジメチルエチレンジアミンを4-ピペリジンメタノールに変更した以外は合成例1と同様にしてジアミン (DA-11) を得た。

[合成例12]

N, N' -ジメチルエチレンジアミンを1, 3-ジ-4-ピペリジルプロパンに変更した以外は合成例1と同様にしてジアミン (DA-12) を得た。

[合成例13]

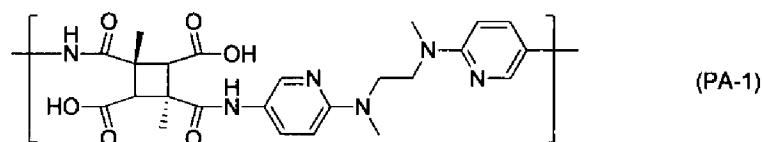
N, N' -ジメチルエチレンジアミンをピペラジンに変更した以外は合成例1と同様にしてジアミン (DA-13) を得た。

[0077] <重合体の合成>

[合成例14]

ジアミン (DA-1) をNMPに溶解し、0.95当量のテトラカルボン酸二無水物 (TA-1) を加え、室温で6時間反応を行い、下記式 (PA-1) で表される構造単位を有するポリアミック酸 (PA-1) の15質量%溶液を得た。

[化19]



[0078] [合成例15～36]

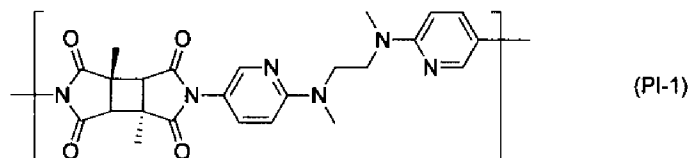
テトラカルボン酸二無水物とジアミンの種類とモル比をそれぞれ下記表1に記載の通りに変更した以外は合成例14と同様にしてポリアミック酸 (PA-2～PA-23) をそれぞれ得た。

[0079] [合成例37]

合成例14で得られたポリアミック酸 (PA-1) の15質量%溶液をN

MPにより10質量%に希釈し、ポリアミック酸(PA-1)のアミド基に対して0.8当量の1-メチルピペリジン及び無水酢酸を加え、60℃で3時間加熱攪拌した。得られた溶液に対して、減圧濃縮とNMPによる希釈を繰り返して、下記式(PI-1)で表される構造単位を有するポリイミド(PI-1)の15質量%溶液を得た。ポリイミド(PI-1)の¹H-NMRスペクトル(DMSO-d₆, 400MHz)を測定し、芳香族プロトン(δ 6.0~9.0 ppm)と主鎖アミドプロトン(δ 9.8~10.3 ppm)、アセチル末端アミドプロトン(δ 9.6~9.8 ppm)の積分比よりイミド化率を計算したところ、イミド化率は80%であった。

[化20]



[0080] [合成例38~39]

ポリアミック酸(PA-1)をポリアミック酸(PA-19)又はポリアミック酸(PA-20)に変更した以外は合成例37と同様にしてポリイミド(PI-2)、(PI-3)をそれぞれ得た。

[0081]

[表1]

	重合体 種類	テトラカルボン酸二無水物			ジアミン化合物		
		種類	モル比	種類	モル比	種類	モル比
合成例14	(PA-1)	(TA-1)	100	—	—	(DA-1)	100
合成例15	(PA-2)	(TA-1)	100	—	—	(DA-2)	100
合成例16	(PA-3)	(TA-1)	100	—	—	(DA-3)	100
合成例17	(PA-4)	(TA-1)	100	—	—	(DA-4)	100
合成例18	(PA-5)	(TA-1)	100	—	—	(DA-5)	100
合成例19	(PA-6)	(TA-1)	100	—	—	(DA-6)	100
合成例20	(PA-7)	(TA-1)	100	—	—	(DA-7)	100
合成例21	(PA-8)	(TA-1)	100	—	—	(DA-8)	100
合成例22	(PA-9)	(TA-1)	100	—	—	(DA-9)	100
合成例23	(PA-10)	(TA-1)	100	—	—	(DA-10)	100
合成例24	(PA-11)	(TA-1)	100	—	—	(DA-11)	100
合成例25	(PA-12)	(TA-1)	100	—	—	(DA-12)	100
合成例26	(PA-13)	(TA-1)	100	—	—	(DA-13)	100
合成例27	(PA-14)	(TA-1)	100	—	—	(DB-1)	100
合成例28	(PA-15)	(TA-1)	100	—	—	(DB-2)	100
合成例29	(PA-16)	(TA-1)	100	—	—	(DB-3)	100
合成例30	(PA-17)	(TA-1)	100	—	—	(DB-4)	100
合成例31	(PA-18)	(TA-1)	100	—	—	(DB-5)	100
合成例32	(PA-19)	(TA-1)	100	—	—	(DA-1)	60
合成例33	(PA-20)	(TA-1)	100	—	—	(DA-1)	60
合成例34	(PA-21)	(TA-1)	80	(TB-2)	20	(DA-1)	100
合成例35	(PA-22)	(TB-2)	100	—	—	(DA-1)	100
合成例36	(PA-23)	(TB-3)	100	—	—	(DA-13)	100
合成例37	(PI-1)	(TA-1)	100	—	—	(DA-1)	100
合成例38	(PI-2)	(TA-1)	100	—	—	(DA-1)	60
合成例39	(PI-3)	(TA-1)	100	—	—	(DA-1)	60

[0082] [実施例1：光配向F F S型液晶表示素子]

(1) 液晶配向剤の調製

合成例14で得たポリアミック酸(PA-1)の溶液を用いて、NMP及びBCにより希釈して、固形分濃度が4.0質量%、溶剤組成比がNMP：BC=80：20(質量比)となる溶液を得た。この溶液を孔径0.2 μ mのフィルターで濾過することにより液晶配向剤(R-1)を調製した。

[0083] (2) 光配向法による液晶配向膜の形成

平板電極、絶縁層及び櫛歯状電極がこの順で片面に積層されたガラス基板

と、電極が設けられていない対向ガラス基板とのそれぞれの面上に、上記（１）で調製した液晶配向剤（Ｒ－１）をスピナーを用いて塗布し、８０℃のホットプレートで１分間の加熱後、庫内を窒素置換した２３０℃のオーブンで３０分間乾燥を行い、平均膜厚０．１μｍの塗膜を形成した。この塗膜表面に、Hg-Xeランプを用いて、直線偏光された２５４nmの輝線を含む紫外線１，０００J/m²を基板法線方向から照射して光配向処理を行った。光配向処理が施された塗膜を、水：イソプロパノール＝５０：５０（体積比）の混合溶液中に１０分浸漬して洗浄を行った後、２３０℃のクリーンオーブンで３０分加熱して熱処理を行い、液晶配向膜を形成した。

[0084] （３）液晶表示素子の製造

上記（２）で作製した液晶配向膜を有する一对の基板について、液晶配向膜を形成した面の縁に液晶注入口を残して直径５．５μｍの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、光照射時の偏光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように基板を重ね合わせて圧着し、１５０℃で１時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、一对の基板間に液晶注入口よりネマチック液晶（メルク社製、MLC-7028）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを１２０℃で加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に偏光板を貼り合わせてFFS型液晶表示素子を製造した。

[0085] （４）光反応性の評価

石英基板上に、上記（１）で調製した液晶配向剤（Ｒ－１）をスピナーを用いて塗布し、８０℃のホットプレートで１分間の加熱後、庫内を窒素置換した２３０℃のオーブンで３０分間乾燥を行い、平均膜厚０．１μｍの塗膜を形成した。この塗膜表面に、Hg-Xeランプを用いて、直線偏光された２５４nmの輝線を含む紫外線１，０００J/m²を基板法線方向から照射した。光分解によって生じる置換マレイミド化合物に由来する吸収から光反応性を評価した。具体的には、２２０～２５０nmの領域での極大吸収波長

における光照射後の塗膜の吸光度を測定し、該波長における光照射前の塗膜の吸光度に対する増加率を計算した。吸光度の増加率が20%以上であった場合を「優良」、吸光度の増加率が10%以上20%未満であった場合を「良好」、吸光度の増加率が10%未満であった場合を「不良」とした。その結果、この実施例では「優良」の評価であった。

[0086] (5) 液晶配向性の評価

上記(3)で製造した液晶表示素子につき、5Vの電圧をON・OFF（印加・解除）したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を顕微鏡によって倍率50倍で観察した。評価は、異常ドメインが観察されなかった場合を「良好」とし、異常ドメインが観察された場合を「不良」とした。その結果、この実施例では「良好」の評価であった。

[0087] (6) AC残像特性の評価

基板の外側両面に偏光板を貼り合わせなかった点以外は上記(3)と同様の操作を行い、FFS型液晶セルを作製した。このFFS型液晶セルにつき、交流電圧10Vで30時間駆動した後に、光源と光量検出器の間に偏光子と検光子を配置した装置を使用して、下記数式(2)で表される最小相対透過率(%)を測定した。

$$\text{最小相対透過率 (\%)} = (\beta - B0) / (B100 - B0) \times 100 \dots (2)$$

(数式(2)中、B0は、ブランクでクロスニコル下の光の透過量である。B100は、ブランクでパラニコル下の光の透過量である。 β は、クロスニコル下で偏光子と検光子の間に液晶セルを挟み最小となる光透過量である。)

暗状態の黒レベルは液晶セルの最小相対透過率で表され、FFS型液晶セルでは暗状態での黒レベルが小さいほどコントラストが優れる。最小相対透過率が0.2%未満のものを「優良」、0.2%以上0.5%未満のものを「良好」、0.5%以上1.0%未満のものを「可」、1.0%以上のものを「不良」とした。その結果、この実施例では「優良」の評価であった。

[0088] (7) 長期耐熱性（微小輝点不良）の評価

基板の外側両面に偏光板を貼り合わせなかった点以外は上記（3）と同様の操作を行い、液晶セルを製造した。得られた液晶セルを100℃の恒温槽に21日間保管した後、液晶セル中の微小輝点の有無を顕微鏡にて観察することにより、微小輝点の評価を行った。光配向処理のための光照射によって生成した分解物が膜中に残ったままの場合、液晶表示素子を高温環境下に長時間曝すことによって分解物が膜表面にブリードアウトし、液晶中で徐々に結晶化し、微小輝点として観察されることが分かっている。なお、観察領域は $680\mu\text{m} \times 680\mu\text{m}$ 、顕微鏡倍率は100倍にて行った。評価は、微小輝点が観察されなかった場合を「優良」とし、微小輝点の数が1点以上5点以下であった場合を「良好」とし、微小輝点の数が6点以上10点以下であった場合を「可」とし、微小輝点が11点以上であった場合を「不良」とした。その結果、この実施例では「良好」の評価であった。

[0089] [実施例2～16、比較例1～6]

上記実施例1において、液晶配向剤に含有させる重合体を下記表2に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にして、液晶配向剤を調製して液晶配向膜を形成するとともに、FFS型の液晶表示素子及び液晶セルを製造して各種評価を行った。評価結果は下記表2に示した。

[0090] [実施例17]

上記実施例1において、「(1) 液晶配向剤の調製」及び「(2) 光配向法による液晶配向膜の形成」を下記(1a)及び(2a)の通りに変更した以外は実施例1と同様にして、FFS型の液晶表示素子及び液晶セルを製造して各種評価を行った。評価結果は下記表2に示した。

[0091] (1a) 液晶配向剤の調製

重合体として合成例37で得たポリイミド(P1-1)の溶液を用いて、NMP及びBCにより希釈して、固形分濃度が4.0質量%、溶剤組成比がNMP:BC=80:20(質量比)となる溶液を得た。この溶液を孔径0.2 μm のフィルターで濾過することにより液晶配向剤(R-17)を調製

した。

[0092] (2 a) 光配向法による液晶配向膜の形成

平板電極、絶縁層及び櫛歯状電極がこの順で片面に積層されたガラス基板と、電極が設けられていない対向ガラス基板とのそれぞれの面上に、上記(1)で調製した液晶配向剤(R-17)を膜厚が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ になるようにスピナーを用いて塗布し、 80°C のホットプレートで1分乾燥して塗膜を形成した。この塗膜表面に、Hg-Xeランプを用いて、直線偏光された 254 nm の輝線を含む紫外線 $1,000\text{ J}/\text{m}^2$ を基板法線方向から照射して光配向処理を行った。上記光配向処理が施された塗膜を、庫内を窒素置換した 230°C のオーブンで30分加熱して熱処理を行った後、水：イソプロパノール=50：50（体積比）の混合溶液中に10分浸漬して洗浄を行い、 100°C のクリーンオーブンで乾燥して液晶配向膜を形成した。

[0093] [実施例18～22]

上記実施例17において、液晶配向剤に含有させる重合体を下記表2に示す通りに変更した以外は実施例17と同様にして、液晶配向剤を調製して液晶配向膜を形成するとともに、FFS型の液晶表示素子及び液晶セルを製造して各種評価を行った。評価結果は下記表2に示した。なお、実施例20～22では、2種類の重合体（重合体1及び重合体2）を重合体1：重合体2=40：60（固形分換算質量比）の配合比率で液晶配向剤に含有させた。

[0094]

[表2]

	液晶配向剂		液晶配向膜		液晶セル	
	重合体1	重合体2	光反応性	液晶配向性	AC残像特性	長期耐熱性 (微小輝点不良)
実施例1	(PA-1)	—	優良	良好	優良	良好
実施例2	(PA-2)	—	優良	良好	優良	良好
実施例3	(PA-3)	—	優良	良好	優良	良好
実施例4	(PA-4)	—	優良	良好	良好	優良
実施例5	(PA-5)	—	優良	良好	良好	良好
実施例6	(PA-6)	—	優良	良好	優良	良好
実施例7	(PA-7)	—	良好	良好	良好	良好
実施例8	(PA-8)	—	良好	良好	良好	良好
実施例9	(PA-9)	—	良好	良好	良好	良好
実施例10	(PA-10)	—	優良	良好	良好	良好
実施例11	(PA-11)	—	優良	良好	良好	優良
実施例12	(PA-12)	—	優良	良好	良好	良好
実施例13	(PA-13)	—	優良	良好	優良	可
実施例14	(PA-19)	—	優良	良好	優良	優良
実施例15	(PA-20)	—	優良	良好	優良	優良
実施例16	(PA-21)	—	優良	良好	優良	優良
実施例17	(PI-1)	—	優良	良好	優良	良好
実施例18	(PI-2)	—	優良	良好	優良	優良
実施例19	(PI-3)	—	優良	良好	優良	優良
実施例20	(PI-1)	(PA-23)	—	良好	優良	優良
実施例21	(PI-2)	(PA-23)	—	良好	優良	優良
実施例22	(PI-3)	(PA-23)	—	良好	優良	優良
比較例1	(PA-14)	—	良好	良好	良好	不良
比較例2	(PA-15)	—	不良	良好	可	不良
比較例3	(PA-16)	—	良好	良好	可	不良
比較例4	(PA-17)	—	良好	良好	良好	不良
比較例5	(PA-18)	—	不良	不良	不良	—
比較例6	(PA-22)	—	不良	不良	不良	—

[0095] 液晶配向膜の光反応性は、実施例1～6及び10～19ではいずれも「優良」であった。これらの実施例の液晶配向剤は、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とジアミンによる重合体含有しており、ジアミンは、重合結合基が結合したピリジン環を有し、該ピリジン環は、重合結合基に対してパラ位がアルキルアミノ基等の強い電子供与性基が結合している。光に対する高感度化のメカニズムは定かではないが、電子供与性基によるジアミン骨格から置換シクロブタン環への光誘起電子移動（電子移動増感反応）、及びピリジン環による励起状態の共鳴安定化（熱失活抑制）により、置換シクロブタン環のレトロ[2+2]反応による光分解が促進されたと推測される。また、ピリジン環に結合する電子供与性

基が酸素原子である実施例 7～9 では、液晶配向膜の光反応性はいずれも「良好」であった。液晶セルの液晶配向性は、実施例 1～22 のいずれも「良好」であった。また、液晶セルの AC 残像特性は、実施例 1～22 ではいずれも「優良」又は「良好」であった。これらは、液晶配向膜の光反応性が改善されたことに起因するものと考えられる。

[0096] 液晶セルの長期耐熱性（微小輝点不良の抑制）は、実施例 1～12 及び 14～22 ではいずれも「優良」又は「良好」であった。これらの液晶配向剤は、ピリジン環及びスペーサー構造を有するジアミンに由来する構造単位を有する重合体を含有している。こうした重合体を含む場合、ピリジン環により光分解物の水溶性が高くなり、洗浄工程で光分解物が除去されやすく、かつスペーサー構造により光分解物の結晶性が低くなり、微小輝点の生成が抑制されたと推測される。また、実施例 13 では、長期耐熱性の評価は「可」であり、スペーサー構造を有するジアミンを用いた実施例よりは劣るものの、微小輝点は比較的少なかった。

また、実施例 14～16 及び 18～22 では、酸二無水物若しくはジアミンの共重合成分を有する重合体を含有するか、又は複数種の重合体を含有している。これらの実施例では、光分解物が多様な化学構造を含み、光分解物の結晶化を阻害し、微小輝点の生成が抑制されたと推測される。さらに、実施例 20～22 では、光分解する重合体（重合体 1）の含有比率が小さく、発生する光分解物の量が少ないため、微小輝点の生成が抑制されたと推測される。

[0097] 一方、置換シクロブタン環に由来する部分構造及び特定ジアミンに由来する部分構造の少なくともいずれかを有さない重合体を用いた比較例 1～6 では、液晶セルの AC 残像特性及び長期耐熱性の少なくともいずれかが「不良」であった。これらのうち、特定ジアミンに由来する部分構造を有さない重合体を用いた比較例 1～4 では、光分解物の水溶性が低く、洗浄工程で光分解物が除去されにくいことに起因して膜中に残留する光分解物が多くなり、微小輝点が生じやすかったものと推測される。なお、比較例 5 及び 6 では

、液晶配向膜の液晶配向性が「不良」であったため、長期耐熱性を評価できなかった。

[0098] [合成例 40～44]

テトラカルボン酸二無水物とジアミンの種類とモル比をそれぞれ下記表 3 に記載の通りに変更した以外は合成例 14 と同様にしてポリアミック酸 (PA-24～PA-28) をそれぞれ得た。

[合成例 45～47]

ポリアミック酸 (PA-1) をポリアミック酸 (PA-24～PA-26) に変更した以外は合成例 37 と同様にしてポリイミド (PI-4～PI-6) をそれぞれ得た。

[0099]

[表3]

	重合体	テトラカルボン酸 二無水物		ジアミン化合物							
		種類	モル比	種類	モル比	種類	モル比	種類	モル比	種類	モル比
合成例40	(PA-24)	(TA-1)	100	(DA-1)	70	(DB-6)	30	—	—	—	—
合成例41	(PA-25)	(TA-1)	100	(DA-1)	60	(DB-5)	20	(DB-6)	20	—	—
合成例42	(PA-26)	(TA-1)	100	(DA-1)	50	(DB-5)	20	(DB-6)	20	(DB-7)	10
合成例43	(PA-27)	(TB-4)	100	(DA-13)	70	(DB-8)	30	—	—	—	—
合成例44	(PA-28)	(TB-5)	100	(DB-9)	100	—	—	—	—	—	—
合成例45	(PI-4)	(TA-1)	100	(DA-1)	70	(DB-6)	30	—	—	—	—
合成例46	(PI-5)	(TA-1)	100	(DA-1)	60	(DB-5)	20	(DB-6)	20	—	—
合成例47	(PI-6)	(TA-1)	100	(DA-1)	50	(DB-5)	20	(DB-6)	20	(DB-7)	10

[0100] [実施例23～25、29]

上記実施例1において、液晶配向剤に含有させる重合体を下記表4に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にして、液晶配向剤を調製して液晶配向膜を形成するとともに、FFS型の液晶表示素子及び液晶セルを製造して各種評価を行った。評価結果は下記表4に示した。なお、実施例29では、

2種類の重合体（重合体1及び重合体2）を重合体1：重合体2＝40：60（固形分換算質量比）の配合比率で液晶配向剤に含有させた。

[0101] [実施例26～28、30～31及び比較例7]

上記実施例17において、液晶配向剤に含有させる重合体を下記表4に示す通りに変更した以外は実施例17と同様にして、液晶配向剤を調製して液晶配向膜を形成するとともに、FFS型の液晶表示素子及び液晶セルを製造して各種評価を行った。評価結果は下記表4に示した。なお、液晶配向剤に2種類の重合体を含有する場合の配合比率は、実施例30では、重合体1：重合体2＝40：60（固形分換算質量比）、実施例31では、重合体1：重合体2＝80：20（固形分換算質量比）とした。

[0102] [表4]

	液晶配向剤		液晶配向膜	液晶セル		
	重合体1	重合体2	光反応性	液晶配向性	AC残像特性	長期耐熱性 (微小輝点不良)
実施例23	(PA-24)	—	優良	良好	優良	優良
実施例24	(PA-25)	—	優良	良好	優良	優良
実施例25	(PA-26)	—	優良	良好	優良	優良
実施例26	(PI-4)	—	優良	良好	優良	優良
実施例27	(PI-5)	—	優良	良好	優良	優良
実施例28	(PI-6)	—	優良	良好	優良	優良
実施例29	(PA-24)	(PA-27)	—	良好	可	優良
実施例30	(PI-4)	(PA-27)	—	良好	優良	優良
実施例31	(PI-4)	(PA-28)	—	良好	優良	優良
比較例7	(PA-28)	—	不良	不良	不良	—

[0103] 実施例23～28では、液晶配向膜及び液晶セルの評価結果はいずれも「良好」又は「優良」であり、実施例29～31では、液晶セルの評価結果はいずれも「可」、「良好」又は「優良」であった。

また、実施例30では、重合体（P）としてポリイミドの代わりにポリアミック酸を用いた実施例29と比較して、液晶配向性及びAC残像特性が良好な結果であった。これは、実施例30では、液晶配向膜の上層に重合体（PI-4）がより偏在しやすく、液晶セルにおいてより優れた液晶配向性及びAC残像特性が得られたと考えられる。

また、実施例31では、液晶配向膜の上層には重合体2（その他の重合体）が偏在しやすいと考えられるが、液晶セルにおいて良好な液晶配向性を発

現した。実施例 3 1 において液晶配向膜上層の配向秩序が増大したメカニズムは定かではないが、光配向処理によって、液晶配向膜下層に偏在する重合体 1 が光反応して異方性が生じ、続く熱処理によって、液晶配向膜の下層から上層へと異方性が伝搬することにより配向転写されたことによると推測される。配向転写を促進させるためには、熱処理の過程で重合体 2 がサーモトロピック液晶性又はリオトロピック液晶性を発現できることが望ましい。また、実施例 3 1 では、光分解物は液晶配向膜下層に偏在することによって、微小輝点が生成しにくかったものと推測される。

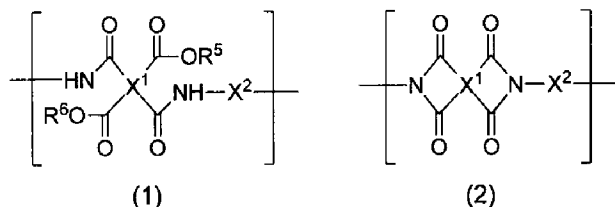
一方、置換シクロブタン環に由来する部分構造及び特定ジアミンに由来する部分構造を有さない重合体を用いた比較例 7 では、液晶配向膜の光反応性が「不良」であり、液晶セルの液晶配向性及び A C 残像特性が「不良」であった。なお、比較例 7 では、芳香族エステル構造を有する重合体を用いており、光フリース転位反応による光配向処理が可能であるが、本製造条件では紫外線照射量が不足し、塗膜に対して液晶配向能を十分に付与できなかったことが考えられる。

[0104] 本開示は、実施形態に準拠して記述されたが、本開示は上記実施形態や構造に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。

請求の範囲

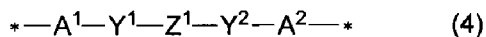
[請求項1] 下記式（１）で表される部分構造及び下記式（２）で表される部分構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有する重合体（P）を含有する、液晶配向剤。

[化1]



（式（１）及び式（２）中、 X^1 は、シクロブタン環構造を有する４価の有機基であり、シクロブタン環の環部分に少なくとも１個の置換基を有する。 X^2 は、下記式（４）で表される２価の有機基である。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～６の１価の有機基である。）

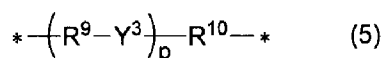
[化2]



（式（４）中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立して２価の芳香環基であり、環部分に置換基を有していてもよい。ただし、 A^1 及び A^2 の少なくとも一方は、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環及びピリダジン環よりなる群から選ばれる一種の窒素含有複素環の環部分から２個の水素原子を取り除いた２価の窒素含有複素環基であり、環部分に置換基を有していてもよい。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又は「 $-NR^7-$ 」（ R^7 は水素原子又は１価の有機基である。）である。 Z^1 は、脂肪族構造を有する炭素数１～１５の２価の有機基であり、 Y^1 及び Y^2 上の少なくとも一方の置換基と Z^1 とが結合して環構造を形成していてもよく、 Y^1 及び Y^2 上の置換基同士が結合して Z^1 と共に環構造を形成していてもよい。「*」は結合手を示す。）

[請求項2] 前記Z¹は、下記式(5)で表される2価の有機基である、請求項1に記載の液晶配向剤。

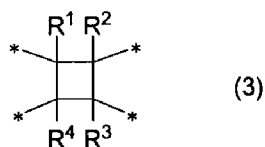
[化3]



(式(5)中、R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立してアルカンジイル基であり、R⁹及びR¹⁰の合計の炭素数が1～15である。ただし、上記式(4)中のY¹及びY²上の少なくとも一方の置換基とR⁹とが結合して環構造を形成していてもよく、Y¹及びY²上の少なくとも一方の置換基とR¹⁰とが結合して環構造を形成していてもよく、Y¹及びY²上の少なくとも一方の置換基とY³上の置換基とが結合してR⁹又はR¹⁰と共に環構造を形成していてもよい。Y³は、酸素原子、硫黄原子、又は「-NR⁸-」(R⁸は水素原子又は1価の有機基である。)である。pは0～4の整数である。pが2以上の場合、複数のR⁹、Y³は、互いに同じでも異なってもよい。)

[請求項3] 前記X¹は、下記式(3)で表される4価の有機基である、請求項1又は2に記載の液晶配向剤。

[化4]



(式(3)中、R¹～R³は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、又は「-COR²⁰」(R²⁰は、炭素数1～6のアルキル基、フッ素含有アルキル基、アルコキシ基又はフッ素含有アルコキシ基である。)である。R⁴は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素

数 1 ～ 6 のチオアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 6 のアルキニル基、又は「 $-C O R^{20}$ 」である。ただし、 $R^1 \sim R^4$ のうち隣接する基同士が結合して環構造を形成していてもよい。「 $*$ 」は結合手を示す。）

[請求項4] 前記 A^1 及び A^2 は共に、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環及びピリダジン環よりなる群から選ばれる一種の窒素含有複素環の環部分から 2 個の水素原子を取り除いた 2 価の窒素含有複素環基であり、

前記 Y^1 及び Y^2 は、前記 A^1 及び A^2 が有する窒素含有複素環に対して、当該窒素含有複素環の環内の窒素原子に隣接する炭素原子に結合している、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[請求項5] 前記 A^1 及び A^2 が有する窒素含有複素環はピリジン環であり、
前記 Y^1 及び Y^2 のピリジン環上の結合部位は、それぞれ、ピリジン環の窒素原子に対してオルト位であり、かつ前記 X^2 に結合する上記式 (1) 及び上記式 (2) 中の窒素原子に対してパラ位である、請求項 4 に記載の液晶配向剤。

[請求項6] 前記 Y^1 及び Y^2 の少なくとも一方が「 $-N R^7-$ 」である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜。

[請求項8] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の液晶配向剤を用いて塗膜を形成し、該塗膜に光照射処理を施して液晶配向能を付与する光配向工程を含む、液晶配向膜の製造方法。

[請求項9] 前記光照射処理が施された塗膜を、水、水溶性有機溶媒、又は水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に接触させる接触工程をさらに含む、請求項 8 に記載の液晶配向膜の製造方法。

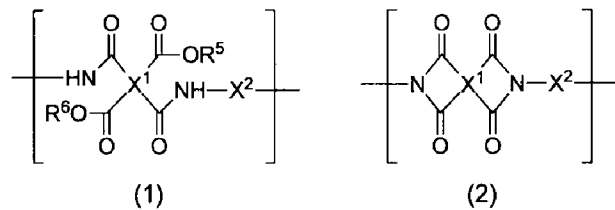
[請求項10] 前記光照射処理が施された塗膜を、前記接触工程の前及び前記接触工程の後の少なくとも一方で、 120°C 以上 280°C 以下の温度範囲内

で加熱する加熱工程をさらに含む、請求項 9 に記載の液晶配向膜の製造方法。

[請求項 11] 請求項 7 に記載の液晶配向膜を備える液晶素子。

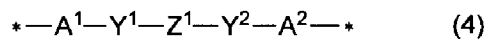
[請求項 12] 下記式 (1) で表される部分構造及び下記式 (2) で表される部分構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種を有する重合体。

[化 5]



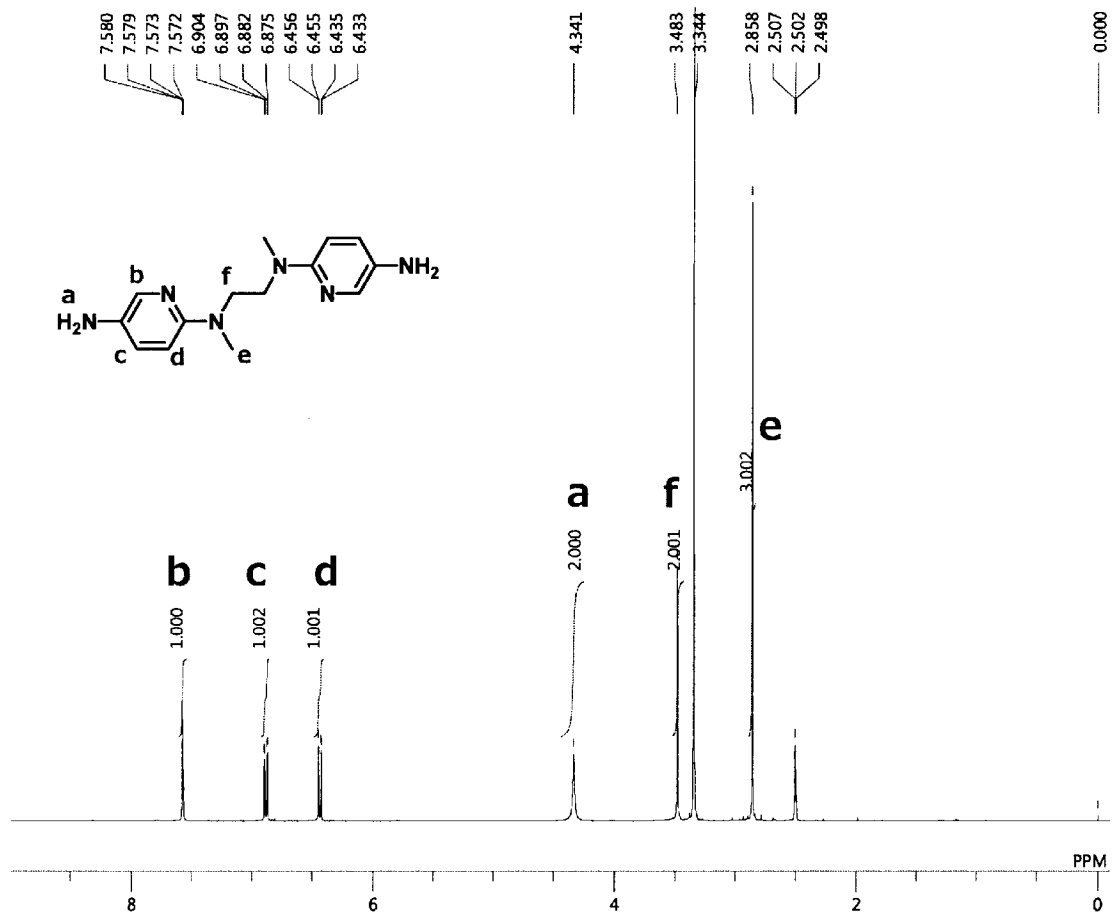
(式 (1) 及び式 (2) 中、 X^1 は、シクロブタン環構造を有する 4 価の有機基であり、シクロブタン環の環部分に少なくとも 1 個の置換基を有する。 X^2 は、下記式 (4) で表される 2 価の有機基である。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 6 の 1 価の有機基である。)

[化 6]



(式 (4) 中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立して 2 価の芳香環基であり、環部分に置換基を有していてもよい。ただし、 A^1 及び A^2 の少なくとも一方は、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環及びピリダジン環よりなる群から選ばれる一種の窒素含有複素環の環部分から 2 個の水素原子を取り除いた 2 価の窒素含有複素環基であり、環部分に置換基を有していてもよい。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又は「 $-N R^7 -$ 」(R^7 は水素原子又は 1 価の有機基である。) である。 Z^1 は、脂肪族構造を有する炭素数 1 ～ 15 の 2 価の有機基であり、 Y^1 及び Y^2 上の少なくとも一方の置換基と Z^1 とが結合して環構造を形成していてもよく、 Y^1 及び Y^2 上の置換基同士が結合して Z^1 と共に環構造を形成していてもよい。「*

」は結合手を示す。)

[] 1]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02F1/1337 (2006.01) i, C08G73/10 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-218149 A (JSR CORPORATION) 22 December 2016, paragraphs [0050], [0112]-[0117] (Family: none)	1-12
A	JP 2014-199446 A (JNC CORPORATION) 23 October 2014, paragraphs [0033], [0071], [0240]-[0248], [0268]-[0314], example 22 & CN 104046369 A & KR 10-2014-0113421 A & TW 201434974 A	1-12

☐

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
02 May 2018 (02.05.2018)

Date of mailing of the international search report
15 May 2018 (15.05.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-218149 A (JSR株式会社) 2016.12.22, 段落[0050], [0112]-[0117] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2014-199446 A (JNC株式会社) 2014.10.23, 段落[0033], [0071], [0240]-[0248], [0268]-[0314]の 実施例 22 & CN 104046369 A & KR 10-2014-0113421 A & TW 201434974 A	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.05.2018

国際調査報告の発送日

15.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩村 貴

2 L

6007

電話番号 03-3581-1101 内線 3295