

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170940 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/JP2017/013415
- (22) 国際出願日: 2017年3月30日(30.03.2017)
- (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 2016-072566 2016年3月31日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中原 翔一郎(NAKAHARA Shoichiro); 17998 京畿道平澤市彭城邑秋八産団路127 N C K株式会社内 Gyeonggi-do (KR). 李 柱永(LEE Ju Young); 17998 京畿道平澤市彭城邑秋八産団路127 N C K株式会社内 Gyeonggi-do (KR). 見山 幸広(MIYAMA Yukihiko); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 堀隆夫(HORI Takao); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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), ユーロアジア (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))

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子

(57) Abstract: A liquid crystal alignment agent which can suppress poor coating of the alignment film occurring due to the effects of C/H or the wiring structure, and non-uniformity in display of a liquid crystal element, and which can reduce viscosity while maintaining a resin component and molecular weight is provided; also provided are a liquid crystal alignment film, and liquid crystal display element. This liquid crystal alignment agent contains at least one type of polymer selected from the group consisting of polyimide precursors and polyimides, which are the imidized products thereof, and a solvent containing a solvent A, a solvent B and a solvent C described below. Solvent A: selected from the group consisting of N-methyl-2-pyrrolidone, N-ethyl-2-pyrrolidone, γ -butyrolactone, and dimethyl-imidazolidinone Solvent B: dipropylene glycol dimethyl ether Solvent C: selected from the group consisting of diethylene glycol diethyl ether and diacetone alcohol

(57) 要約: 配線構造やC/Hの影響で生じる配向膜の塗布不良や、液晶表示素子の表示における不均一性抑制でき、かつ、樹脂成分及び分子量を維持しながら粘度を低くできる液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子を提供する。ポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体と、下記の溶媒A、溶媒B、及び溶媒Cを含有する溶媒と、を含有する液晶配向剤。溶媒A: N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン及びジメチルイミダゾリジノンからなる群から選ばれる。溶媒B: ジプロピレングリコールジメチルエーテル溶媒C: ジエチレングリコールジエチルエーテル及びジアセトンアルコールからなる群から選ばれる。

WO 2017/170940 A1

明 細 書

発明の名称：液晶配向剤、液晶配向膜、及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット成膜法に適し、かつ、塗布した際の寸法安定性の高い液晶配向剤、及び該液晶配向剤から得られる液晶配向膜に関する。

背景技術

[0002] 液晶配向膜としては、ポリアミック酸（ポリアミド酸とも言われる。）などのポリイミド前駆体や可溶性ポリイミドの溶液を主成分とする液晶配向剤を塗布し焼成した、いわゆるポリイミド系の液晶配向膜が広く使用されている。

かかる液晶配向膜の成膜法としては、一般に、スピンコート、ディップコート、フレキシソ印刷などが知られている。なかでも、これまでフレキシソ印刷による塗布法が多く使用されている。しかし、フレキシソ印刷では液晶パネルの品種違いにより様々な樹脂版が必要となること、製造工程ではその版交換が煩雑であるということ、成膜工程を安定させるためにダミー基板への成膜をしなければならないこと、版の製作が液晶表示パネルの製造コスト上昇の一因になるなどの問題がある。

[0003] そのため、印刷版を用いない液晶配向膜の成膜法として、インクジェット法が注目されている。インクジェット法は、基板に微細な液滴を滴下し、液の濡れ広がりにより成膜する方法である。印刷版を用いないだけでなく、自由に印刷のパターンを設定できるため、液晶表示素子の製造工程が簡素化できる。また、フレキシソ印刷で必要であったダミー基板への成膜が不要となることで塗布液の無駄が少ないという利点がある。インクジェット法により、液晶パネルのコストダウン、生産効率の向上が期待される。

[0004] インクジェット法により形成される液晶配向膜は、塗布面内部の膜厚ムラが小さく、かつ塗布周辺部の成膜精度が高いことが要求される。一般的にインクジェット法により成膜した液晶配向膜は、塗布面内での膜厚の均一性と

、塗布周辺部の成膜精度がトレードオフの関係にある。すなわち、通常、面内均一性の高い材料は、塗布周辺部の寸法安定性が低く、設定した寸法から、膜がはみ出してしまう。一方、塗布周辺部が直線となる材料は、塗布面内均一性が低くなってしまう。

[0005] 上記塗布周辺部の成膜精度を高めるため、特殊の構造物によって配向膜を所定の範囲に閉じ込める方法が提案されている（特許文献1～3参照）。しかし、これらの方法は特殊の構造物の使用が必要になるという難点を有する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本特開2004-361623号公報

特許文献2：日本特開2008-145461号公報

特許文献3：日本特開2010-281925号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、液晶表示素子の高精細化に伴い、多層配線のTF設計が主流になりつつある。TF設計では、下層の配線と上層の配線とを接続するため、基板上にコンタクトホール（C/Hとも称する）が形成される。これに伴い、配線構造やC/Hの影響で、液晶配向剤塗布時において、液の広がり性が阻害されやすくなる。その結果、C/H周辺やその他の部分にドット状のムラや筋状のムラのような、配向膜の厚みの不均一が生じ、液晶表示素子の表示が不均一となることがある。

[0008] また、インクジェット法で用いられる液晶配向剤は、インクジェットノズルからの配向剤吐出を安定に行う為に、低粘度であることが求められ、それに応じて液晶配向剤中の樹脂成分比率を少なく設定することがある。一方、樹脂成分比率を下げることにより、塗膜周辺部の形状安定性及び膜厚均一性の低悪化、目的の膜厚を得るための塗布時間が長期化するという問題が生

じやすい。このため、樹脂成分比率を維持しながら粘度を低下させることが望まれる。一方、樹脂成分の分子量を低下させることにより粘度を低下させることは可能であるが、樹脂成分の分子量の低下は配向膜の物理的特性や耐久性を損なう危険性を伴うため、樹脂成分の分子量を維持しながら粘度を低下させることが望まれている。

[0009] 本発明は、上記課題に鑑み、配線構造やC／Hの影響で生じる液晶配向膜の成膜不良や、液晶表示素子の表示が不均一となる不良を抑制することができ、かつ、樹脂成分比率及び樹脂成分の分子量を維持しながら液晶配向剤の粘度を低くできる液晶配向剤、それを用いた液晶配向膜、及び液晶表示素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は上記課題の解決の為鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

本発明の要旨は、ポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体と、下記の溶媒A、溶媒B、及び溶媒Cを含有する溶媒と、を含有することを特徴とする液晶配向剤にある。

溶媒A：N－メチル－2－ピロリドン、N－エチル－2－ピロリドン、γ－ブチロラクトン及びジメチルイミダゾリジノンからなる群から選ばれる少なくとも1種。

溶媒B：ジプロピレングリコールジメチルエーテル

溶媒C：ジエチレングリコールジエチルエーテル及びジアセトンアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、配線構造やC／Hの影響で生じる液晶配向膜の成膜不良や、液晶表示素子の表示が不均一となる不良を抑制することができ、かつ、樹脂成分比率及び樹脂成分の分子量を維持しながら液晶配向剤を低粘度にできるため、インクジェット法による成膜に好適であるポリイミド系の液晶配

向剤、それを用いた液晶配向膜、及び液晶表示素子が得られる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の液晶配向剤は、ポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体（特定重合体ともいう。）と、下記する、溶媒A、溶媒B、及び溶媒Cを含有する溶媒（特定溶媒ともいう。）と、を含有する。

[0013] <特定溶媒>

本発明の液晶配向剤に含有される溶媒は、溶媒A、溶媒B、及び溶媒Cを含有し、かかる組み合わせた溶媒の含有により本発明の液晶配向剤は、配線構造やC/Hの影響で生じる配向膜の成膜不良を抑制でき、かつ液晶表示素子の表示が不均一となる不良を抑制でき、更には、樹脂成分の含有比率及び樹脂成分の分子量を維持しながら液晶配向剤の粘度を低くすることができる。

[0014] <溶媒A>

溶媒Aは、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N-エチル-2-ピロリドン（NEP）、 γ -ブチロラクトン（GBL）、及び1,3-ジメチルイミダゾリジノン（DMI）からなる群から選ばれる少なくとも1種の溶媒である。こ溶媒Aは、液晶配向剤中の重合体を溶解させるものである。

なかでも、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、又は γ -ブチロラクトンが好ましく、より好ましくはN-メチル-2-ピロリドン又は γ -ブチロラクトンである。

溶媒Aの含有量は、液晶配向剤の全質量に対し、20～80質量%が好ましく、30～80質量%がより好ましく、50～80質量%が特に好しい。

[0015] <溶媒B>

溶媒Bは、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（DME）である。溶媒Bは、液晶配向剤の塗布均一性の向上と低粘度化に寄与する溶媒である。

溶媒Bは、液晶配向剤の全質量に対し、1～30質量%が好ましく、5～

30質量%がより好ましく、10～30質量%が特に好ましい。

[0016] <溶媒C>

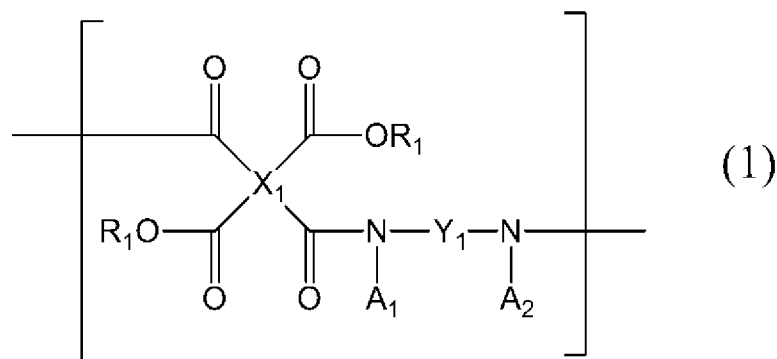
溶媒Cは、ジエチレングリコールジエチルエーテル（DGE）及びジアセトンアルコール（DAA）からなる群から選ばれる少なくとも1種である。溶媒Cは、本発明の液晶配向剤の低粘度化に寄与する溶媒である。

溶媒Cは、本発明の液晶配向剤の全質量に対し、5～30質量%が好ましく、10～30質量%がより好ましく、10～20質量%が特に好ましい。

[0017] <特定重合体>

本発明の液晶配向剤に含有される特定重合体であるポリイミド前駆体は、下記の式（1）で表わされる構造を有することが好ましい。

[化1]



[0018] 上記式（1）中、 X_1 は、テトラカルボン酸誘導体由来の4価の有機基である。 Y_1 はジアミン由来の2価の有機基である。 R_1 は、水素原子又は炭素原子数1～5のアルキレンである。加熱時のイミド化反応の進行のしやすさの点から、 R_1 は水素原子、メチル基、又はエチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

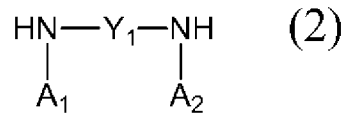
A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、水素原子、又は炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、又は炭素数2～5のアルキニル基である。液晶配向性の点から、 A_1 及び A_2 は水素原子、又はメチル基が好ましい。

[0019] 特定重合体であるポリイミド前駆体を製造する原料である各成分について説明する。

<ジアミン>

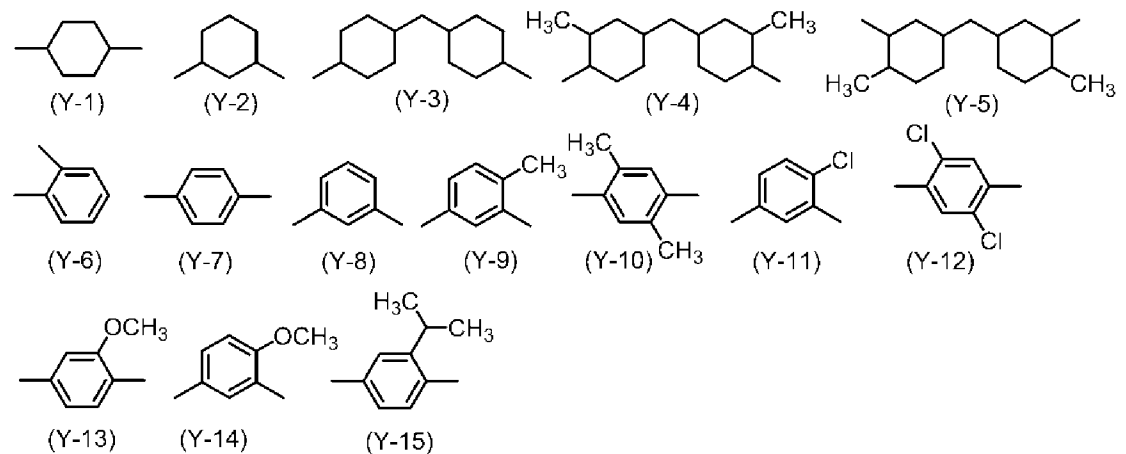
ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミン成分は特に限定されないが、上記式(1)で表されるポリイミド前駆体の原料であるジアミンは、下記式(2)で表わされる。

[化2]

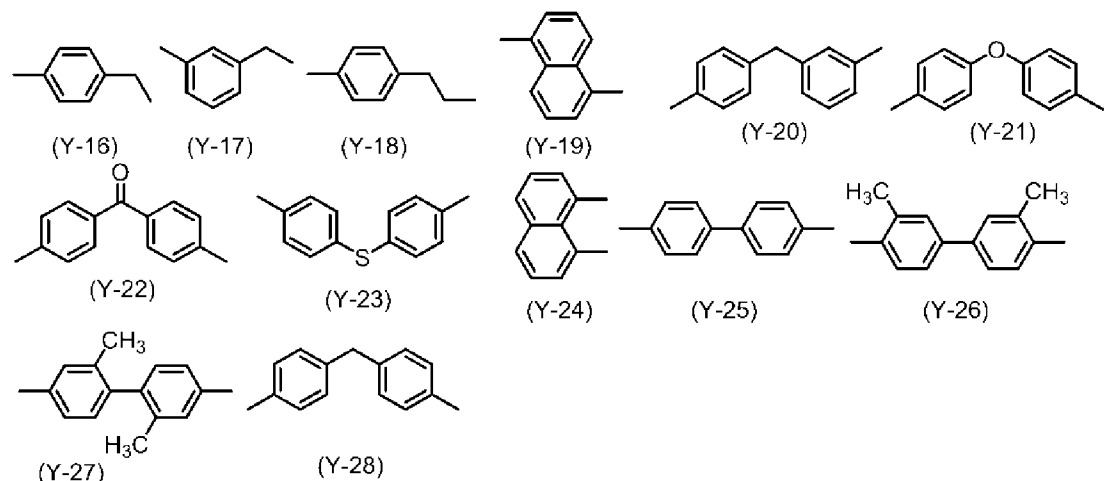


[0020] 上記式(2)中、 A_1 及び A_2 は、それぞれ、好ましい例も含めて、上記式(1)における A_1 及び A_2 と同じ定義である。 Y_1 の構造を例示すると、以下の(Y-1)～(Y-170)が挙げられる。

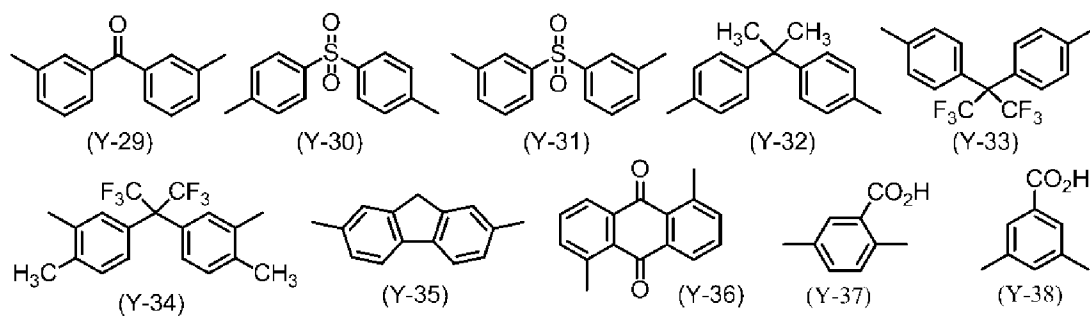
[化3]



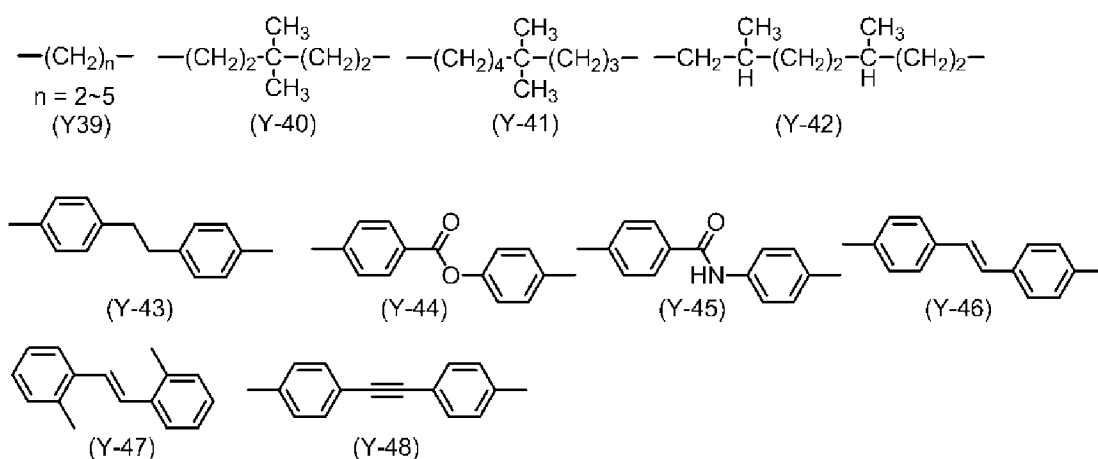
[0021] [化4]



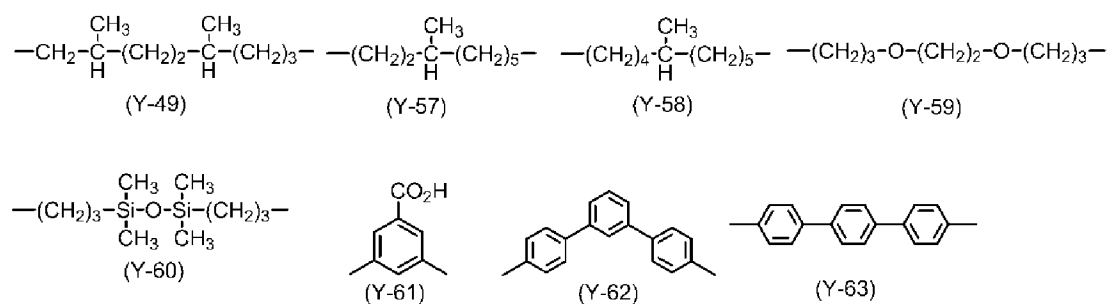
[0022] [化5]



[0023] [化6]

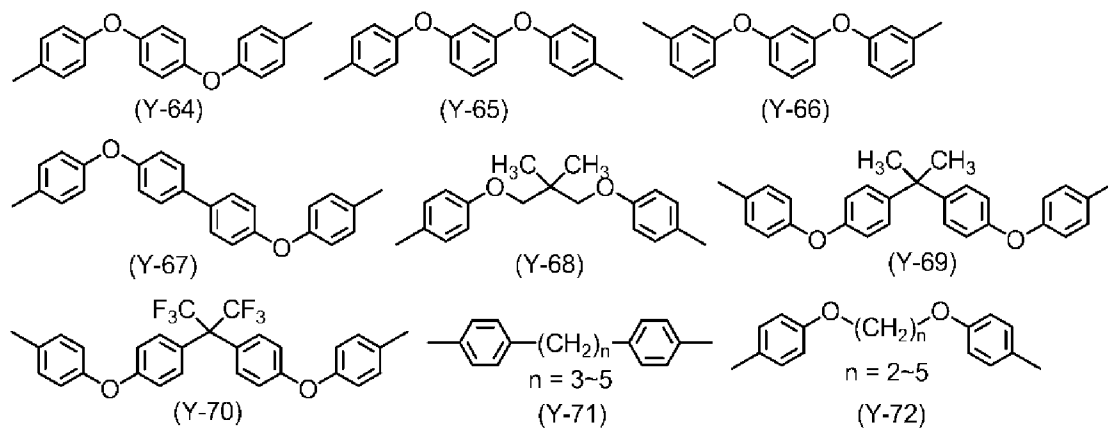


[0024] [化7]

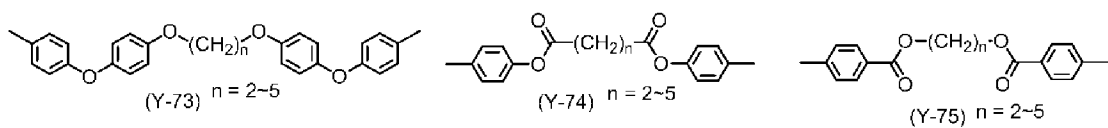


[0025]

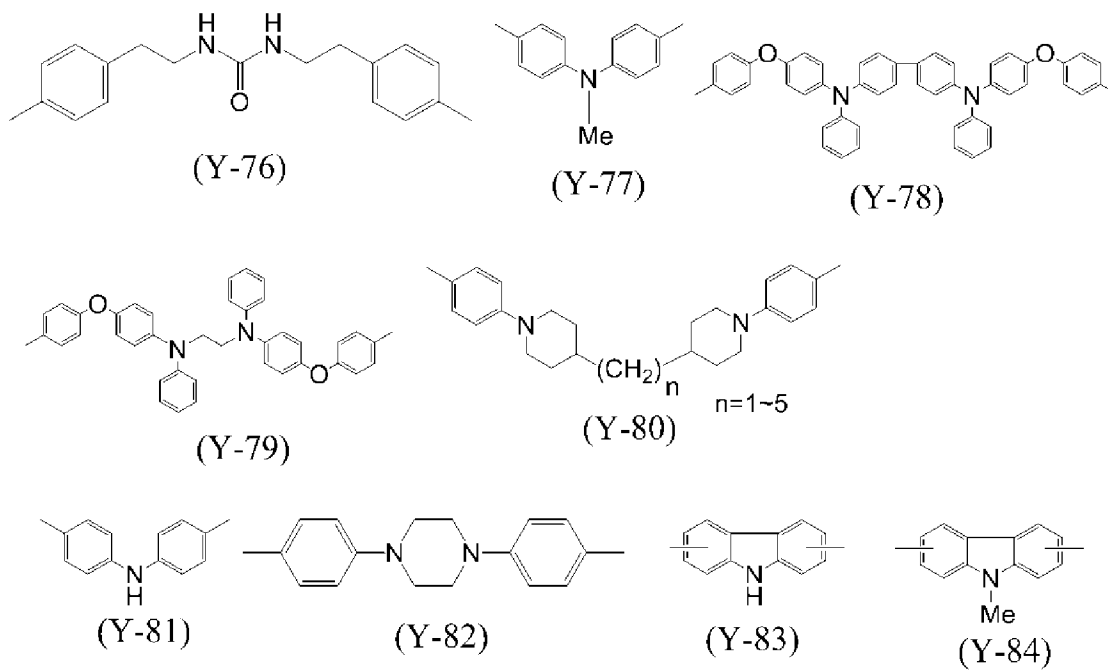
[化8]



[0026] [化9]

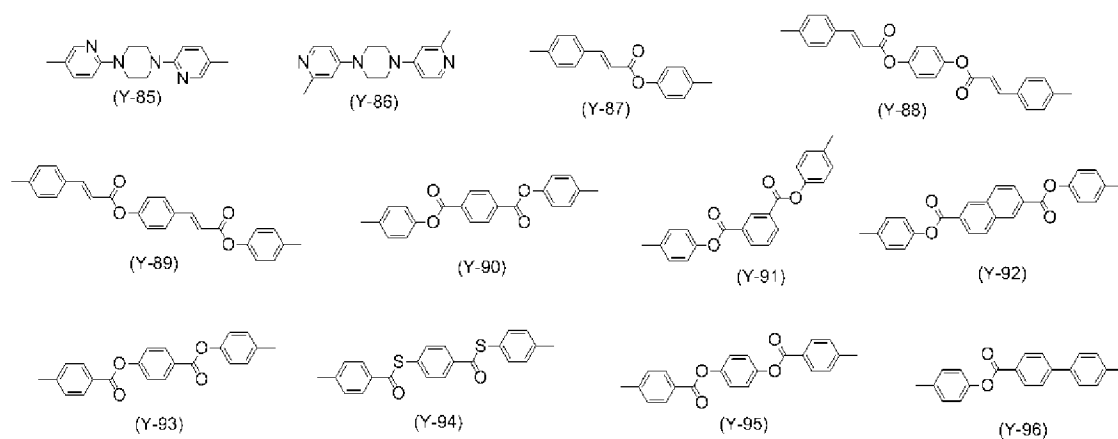


[0027] [化10]

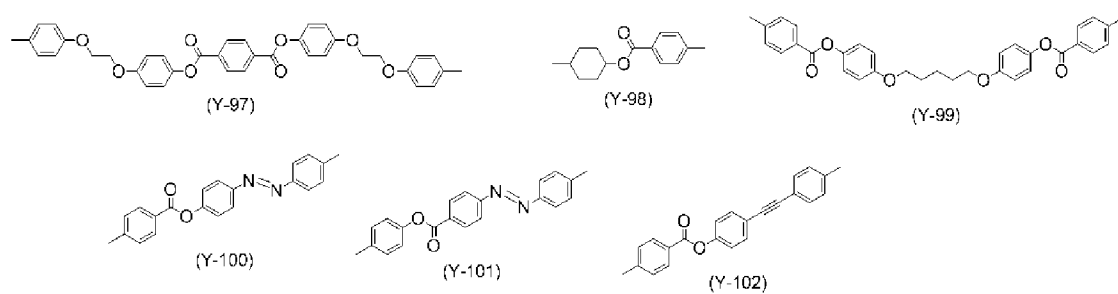


[0028]

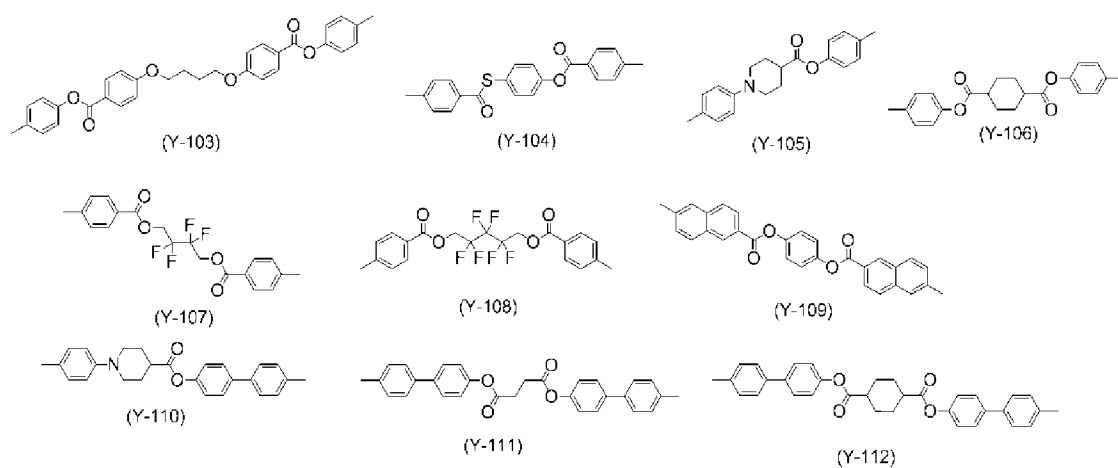
[化11]



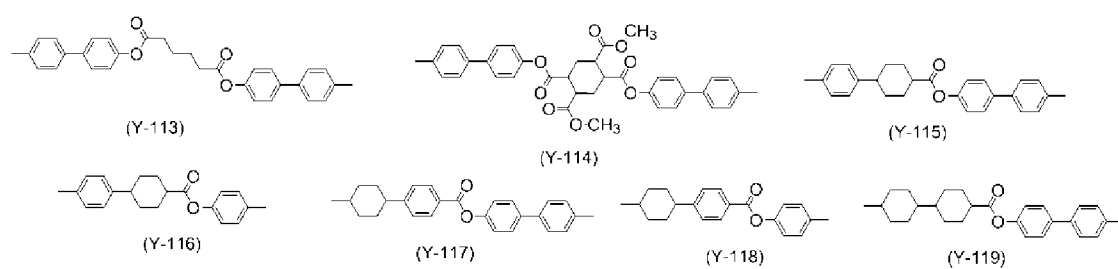
[0029] [化12]



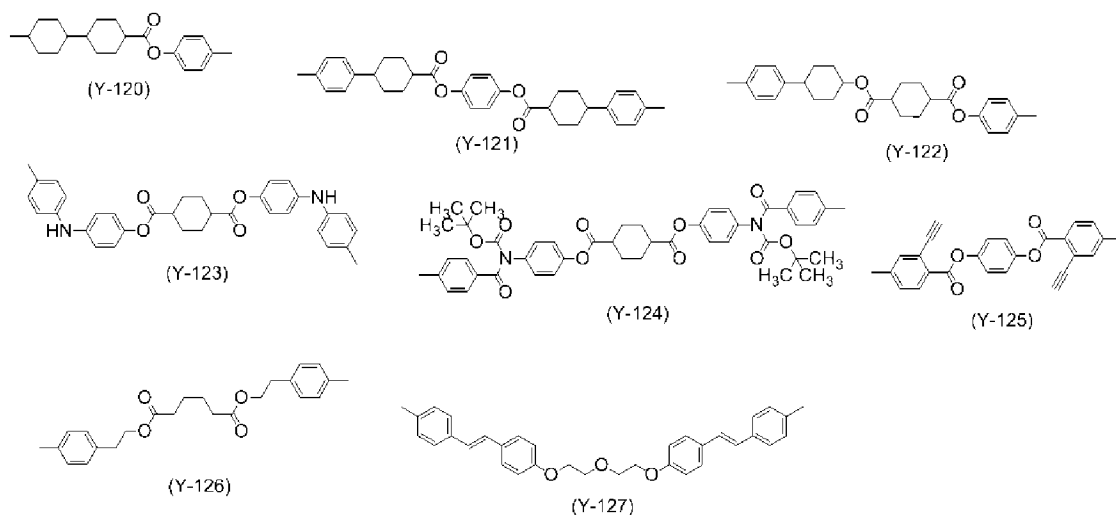
[0030] [化13]



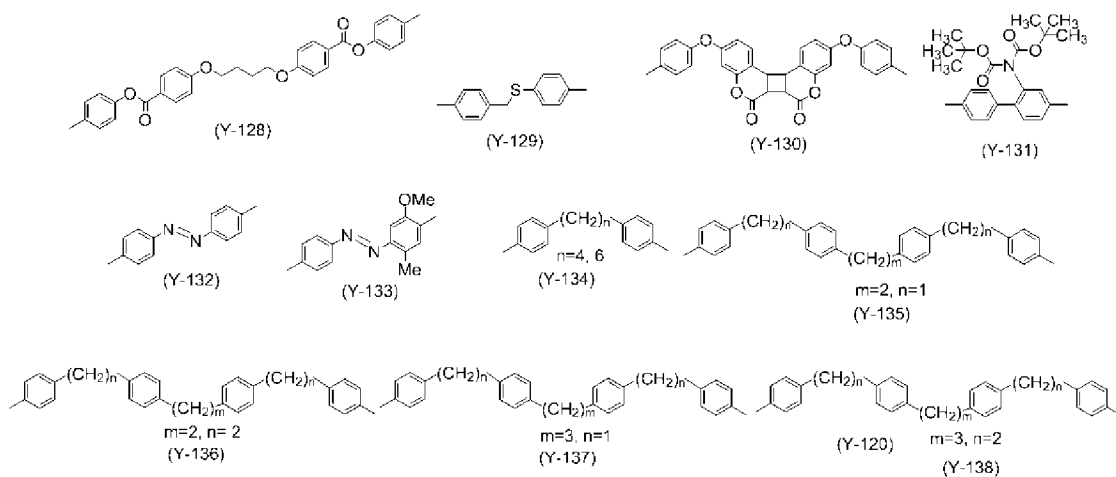
[0031] [化14]



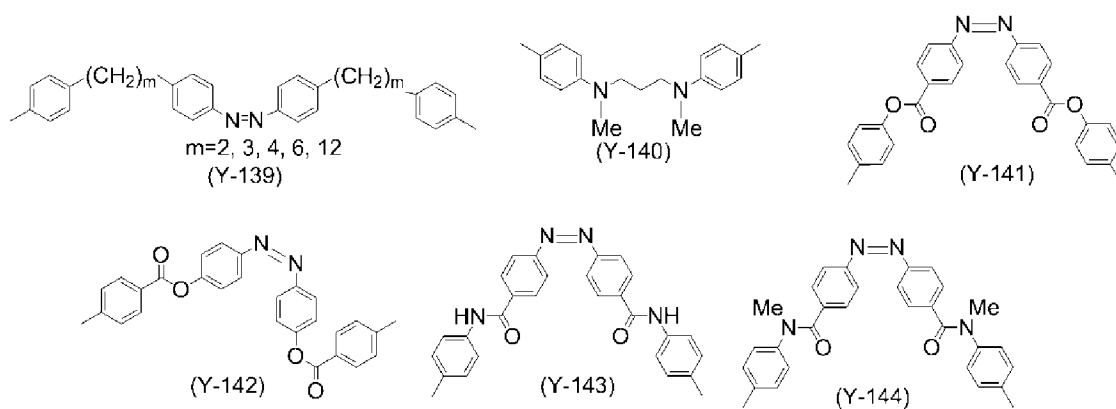
[0032] [化15]



[0033] [化16]

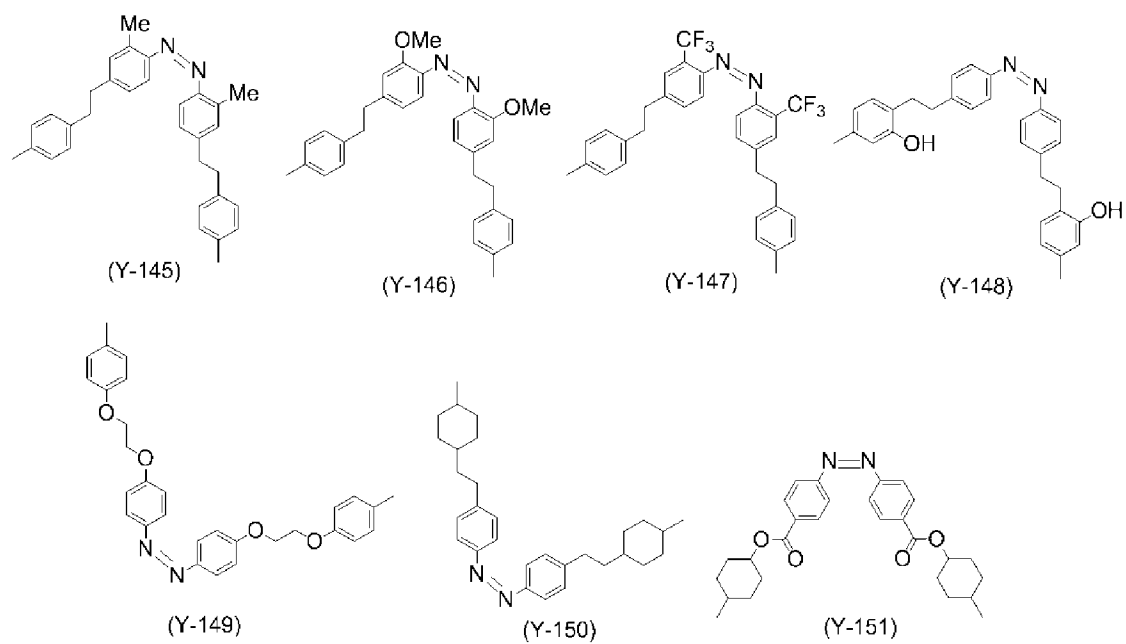


[0034] [化17]

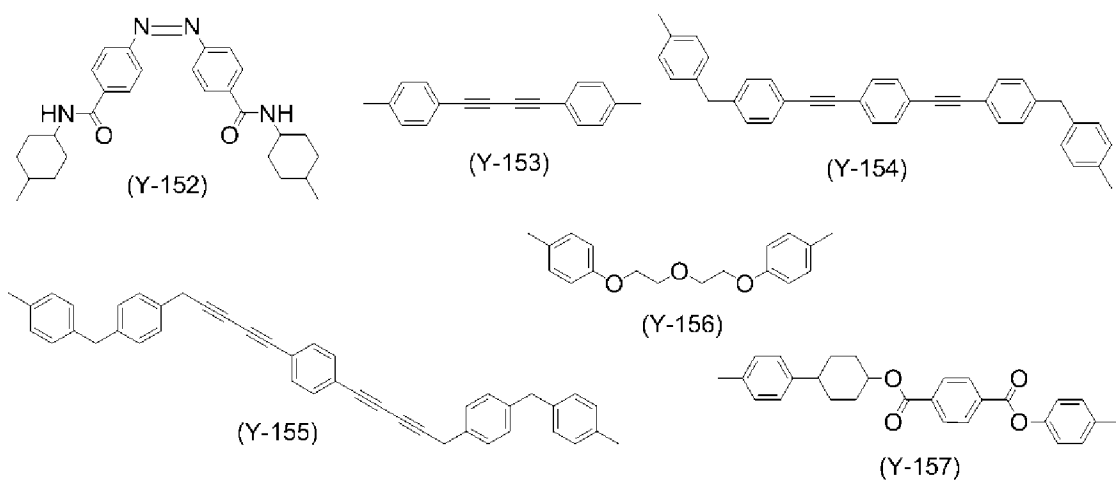


[0035]

[化18]

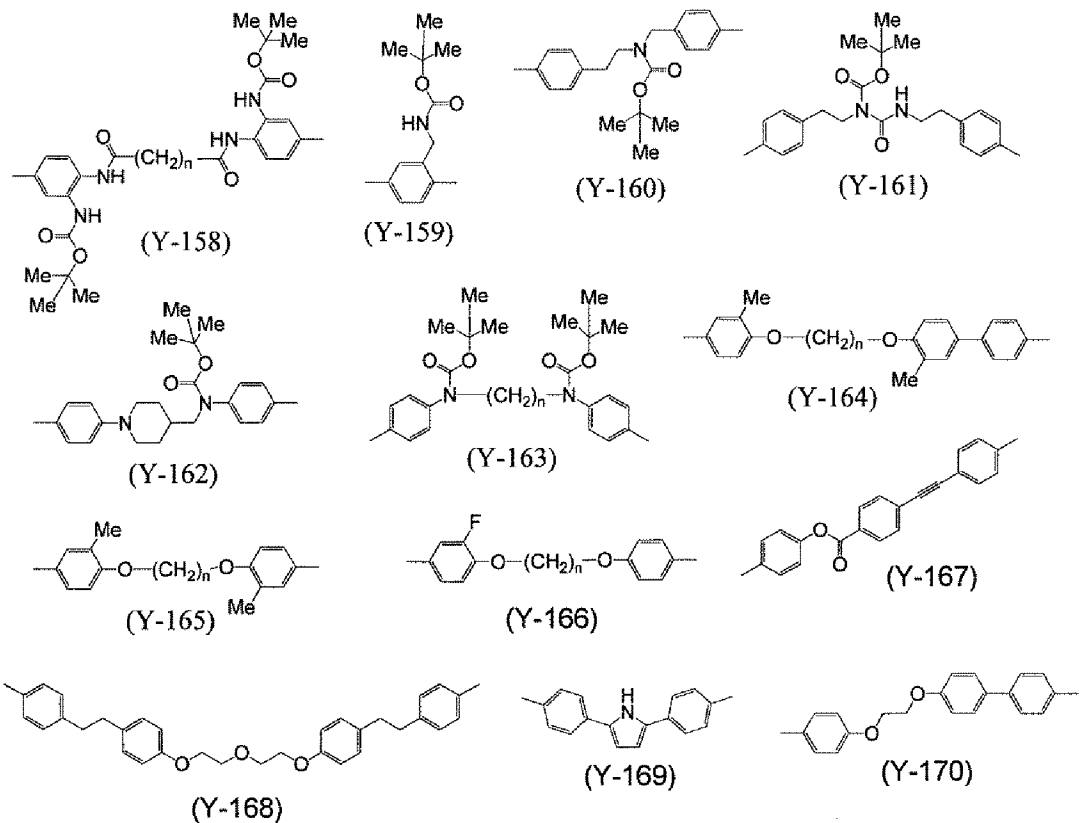


[0036] [化19]



[0037]

[化20]



上記式中、Meは、メチル基を表し、nは、1～6の整数を表す。

[0038] なかでも、Y₁としては、(Y-7)、(Y-8)、(Y-16)、(Y-17)、(Y-18)、(Y-20)、(Y-21)、(Y-22)、(Y-28)、(Y-35)、(Y-38)、(Y-43)、(Y-48)、(Y-64)、(Y-66)、(Y-71)、(Y-72)、(Y-76)、(Y-77)、(Y-80)、(Y-81)、(Y-82)、(Y-83)、(Y-156)、(Y-159)、(Y-160)、(Y-161)、(Y-162)、(Y-168)、(Y-169)、又は(Y-170)が好ましい。特に、(Y-7)、(Y-8)、(Y-16)、(Y-17)、(Y-18)、(Y-21)、(Y-22)、(Y-28)、(Y-38)、(Y-64)、(Y-66)、(Y-72)、(Y-76)、(Y-81)、(Y-156)、(Y-159)、(Y-160)、(Y-161)、(Y-162)、(Y-168)、(Y-169)、又は(Y-170)が好ましい。

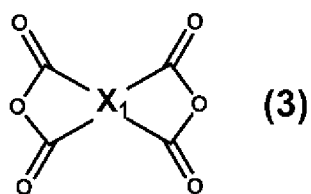
。

[0039] <テトラカルボン酸誘導体>

ポリイミド前駆体の製造に用いられるテトラカルボン酸誘導体は特に限定されないが、上記式(1)で表されるポリイミド前駆体の原料であるテトラカルボン酸誘導体成分としては、テトラカルボン酸二無水物だけでなく、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、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。

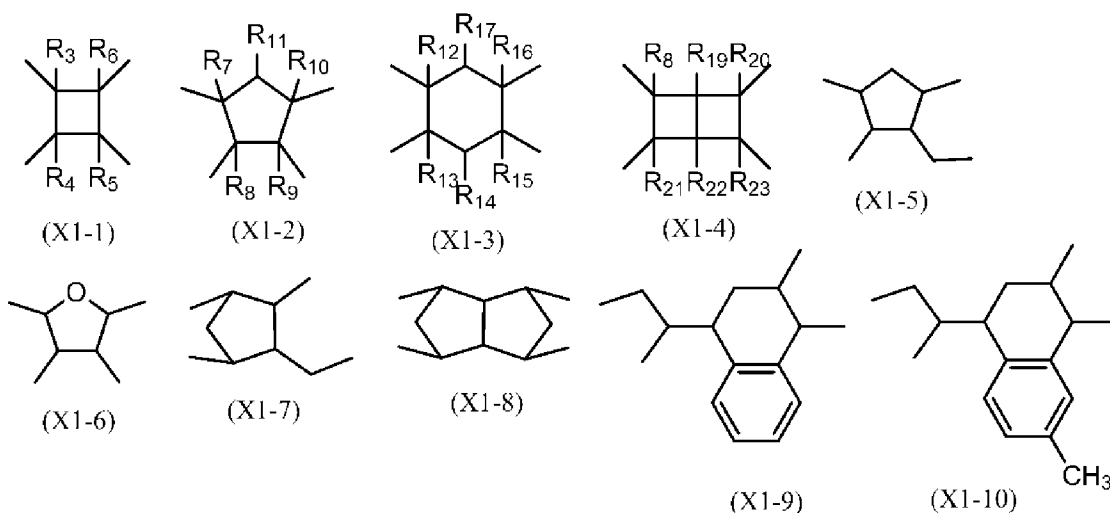
テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体としては、なかでも、下記式(3)で表されるものが好ましい。

[0040] [化21]



式(3)中、 X_1 は、脂環式構造を有する4価の有機基であり、その構造は特に限定されない。その具体例としては、下記式(X1-1)～(X1-4)が挙げられる。

[0041] [化22]

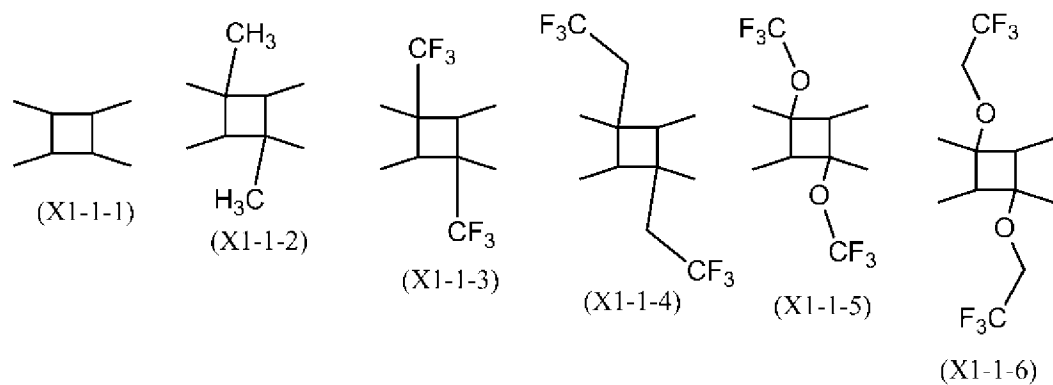


[0042] 式(X1-1)～(X1-4)において、 $R_3 \sim R_{23}$ は、それぞれ独立して

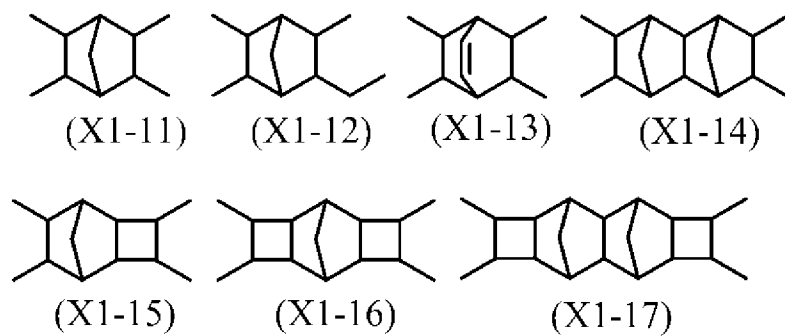
、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 6 のアルキニル基、フッ素原子を含有する炭素数 1 ～ 6 の 1 価の有機基、又はフェニル基である。液晶配向性の点から、 $R_3 \sim R_{23}$ は、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、又はエチル基が好ましく、水素原子、又はメチル基が好ましい。

なお、式 (X 1 - 1) の具体例としては、下記式 (X 1 - 1 - 1) ～ (X 1 - 1 - 6) が挙げられる。液晶配向性及び光反応の感度の点から、(X 1 - 1 - 1) が特に好ましい。

[0043] [化23]

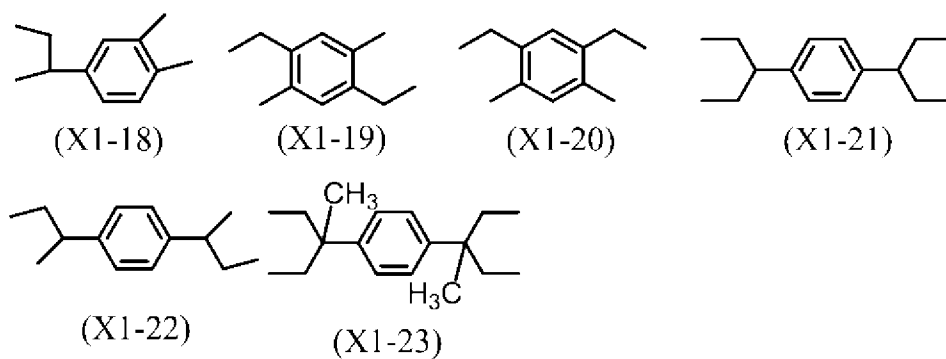


[0044] [化24]

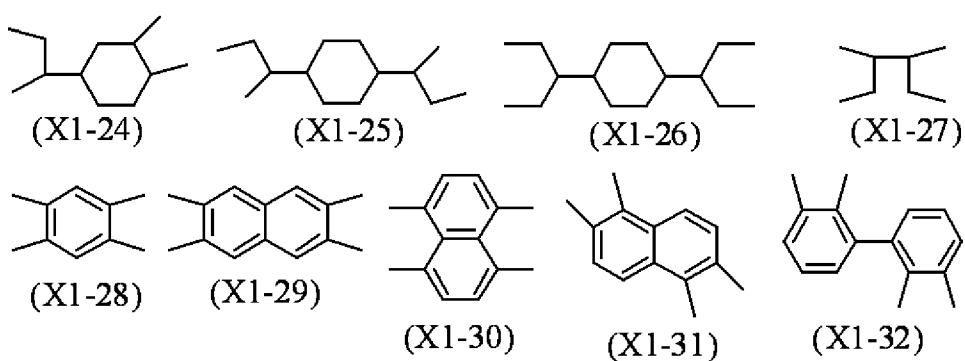


[0045]

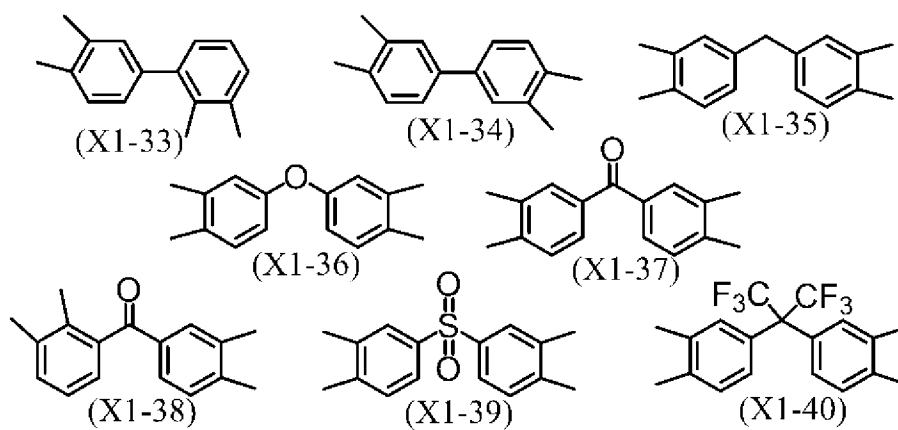
[化25]



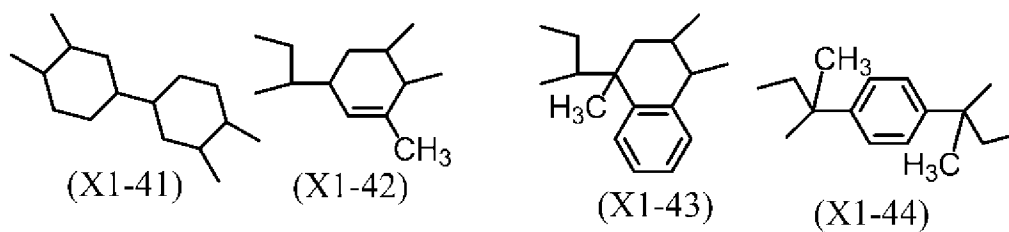
[0046] [化26]



[0047] [化27]



[化28]



[0048] 本発明のポリイミド前駆体又はポリイミドの原料であるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体としては、全テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体 1 モルに対して、上記式 (3) で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体を 60～100 モル%含むことが好ましい。良好な液晶配向性を有する液晶配向膜が得られるため、80～100 モル%がより好ましく、90～100 モル%がさらに好ましい。

[0049] <ポリイミド前駆体>

<ポリアミック酸エステルの製造方法>

本発明に用いられるポリイミド前駆体の一つであるポリアミック酸エステルは、以下に示す (1)、(2) 又は (3) の方法で製造できる。

(1) ポリアミック酸から製造する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミック酸をエステル化することによって合成できる。具体的には、ポリアミック酸とエステル化剤を有機溶剤の存在下で -20℃～150℃、好ましくは 0℃～50℃において、30分～24時間、好ましくは 1～4 時間反応させることによって合成できる。

[0050] エステル化剤としては、精製によって容易に除去できるものが好ましく、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N, N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N, N-ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、N, N-ジメチルホルムアミドジネオペンチルブチルアセタール、N, N-ジメチルホルムアミドジ-*t*-ブチルアセタール、1-メチル-3-*p*-トリルトリアゼン、1-エチル-3-*p*-トリルトリアゼン、1-プロピル-3-*p*-トリルトリアゼン、4-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリドなどが挙げられる。エステル化剤の使用量は、ポリアミック酸の繰り返し単位 1 モルに対し 2～6 モル当量が好ましい。

上記の反応に用いる溶媒は、ポリマーの溶解性から N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、又は γ -ブチロラクトンが好まし

く、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。反応液中のポリマーの濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を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。

[0051] (2) テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとの反応により製造する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンから製造できる。具体的には、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンとを塩基と有機溶剤の存在下で -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 50°C において、30分～24時間、好ましくは1～4時間反応させることによって合成することができる。

前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジンなどが使用できるが、反応が穏和に進行するためにピリジンが好ましい。塩基の使用量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体を得やすいという観点から、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドに対し、2～4倍モルが好ましい。

[0052] 上記の反応に用いる溶媒は、モノマー及びポリマーの溶解性からN-メチル-2-ピロリドン、又はγ-ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。反応液中のポリマー濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を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。また、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドの加水分解を防ぐため、ポリアミック酸エステルの合成に用いる溶媒はできるだけ脱水されていることが好ましく、窒素雰囲気中で、外気の混入を防ぐのが好ましい。

[0053] (3) テトラカルボン酸ジエステルとジアミンとの反応により製造する場合

ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを重縮合することにより製造できる。具体的には、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンを縮合剤、塩基、及び有機溶剤の存在下で 0°C ～ 150°C 、好ま

しくは0℃～100℃において、30分～24時間、好ましくは3～15時間反応させることによって製造できる。

[0054] 前記縮合剤には、トリフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、N, N'-カルボニルジイミダゾール、ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジニルメチルモルホリニウム、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウム テトラフルオロボラート、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート、(2, 3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニルなどが使用できる。縮合剤の添加量は、テトラカルボン酸ジエステルに対して2～3倍モルが好ましい。

[0055] 前記塩基には、ピリジン、トリエチルアミンなどの3級アミンが使用できる。塩基の使用量は、除去が容易な量で、かつ高分子量体を得やすいという観点から、ジアミン成分に対して2～4倍モルが好ましい。

また、上記反応において、ルイス酸を添加剤として加えることで反応が効率的に進行する。ルイス酸としては、塩化リチウム、臭化リチウムなどのハロゲン化リチウムが好ましい。ルイス酸の添加量はジアミン成分に対して0～1.0倍モルが好ましい。

[0056] 上記3つのポリアミック酸エステルの製造方法の中でも、高分子量のポリアミック酸エステルが得られるため、上記(1)又は上記(2)の製造法が特に好ましい。

上記のようにして得られるポリアミック酸エステルの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリアミック酸エステルの粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

[0057] <ポリアミック酸の製造方法>

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製造ができる。具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒の存在下、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ で、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、又は γ -ブチロラクトンが好ましく、これらは1種又は2種以上を混合して用いてもよい。ポリマーの濃度は、ポリマーの析出が起こりにくく、かつ高分子量体を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。

[0058] 上記のようにして得られたポリアミック酸は、反応溶液をよく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、ポリマーを析出させて回収することができる。また、析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥することで精製されたポリアミック酸の粉末を得ることができる。貧溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、ヘキサン、ブチルセロソルブ、アセトン、トルエン等が挙げられる。

[0059] <ポリイミドの製造方法>

本発明に用いられるポリイミドは、前記ポリアミック酸エステル又はポリアミック酸をイミド化することにより製造できる。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、前記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、イミド化の課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攪拌することにより行うことができる。有

機溶媒としては前述した重合反応時に用いる溶媒を使用できる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもトリエチルアミンは反応を進行させるのに十分な塩基性を有するので好ましい。

[0060] イミド化反応を行うときの温度は、 -20°C ～ 140°C 、好ましくは 0°C ～ 100°C 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、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前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攪拌することにより行うことができる。有機溶媒としては前述した重合反応時に用いる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°C ～ 140°C 、好ましくは 0°C ～ 100°C 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。

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。

[0063] 上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく攪拌させながら貧溶媒に注入することで、重合体を析出させることができる。析出を数回行い、貧溶媒で洗浄後、常温あるいは加熱乾燥して精製されたポリアミック酸エステルの粉末を得ることができる。

前記貧溶媒は、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] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、特定重合体を含む重合体が、特定溶媒を含む有機溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。本発明に記載のポリイミド前駆体及びポリイミドの分子量は、重量平均分子量で2,000～500,000が好ましく、より好ましくは5,000～300,000であり、さらに好ましくは、10,000～100,000である。また、数平均分子量は、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、さらに好ましくは、5,000～50,000である。

本発明に用いられる液晶配向剤の重合体の濃度は、形成させようとする塗膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、均一で欠陥のない塗膜を形成させるという点から1重量%以上が好ましく、溶液の保存安定性の点からは10重量%以下が好ましい。

[0065] <その他の溶媒>

本発明の液晶配向剤における溶媒は、上記特定溶媒を構成する溶媒A、B、C以外の溶媒（以下、他の溶媒ともいう。）を含有できる。他の溶媒としては、ポリイミド前駆体及びポリイミドを溶解する溶媒（良溶媒ともいう）や、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）を含有させても良い。下記に、その他の溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。

良溶媒としては、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、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3－メトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド又は4－ヒドロキシ－4－メチル－2－ペンタノンなどを挙げることができる。

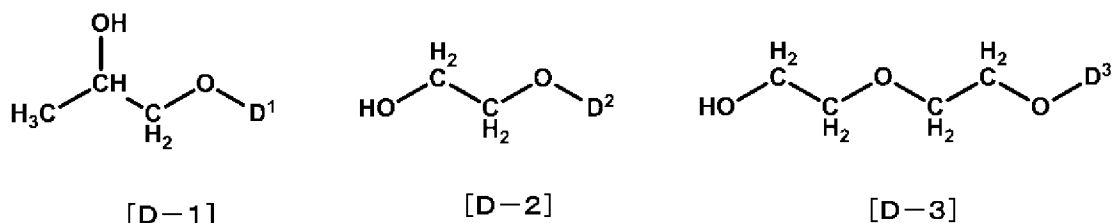
[0066] 貧溶媒の具体例としては、エタノール、イソプロピルアルコール、1－ブタノール、2－ブタノール、イソブチルアルコール、tert－ブチルアルコール、1－ペンタノール、2－ペンタノール、3－ペンタノール、2－メチル－1－ブタノール、イソペンチルアルコール、tert－ペンチルアルコール、3－メチル－2－ブタノール、ネオペンチルアルコール、1－ヘキサノール、2－メチル－1－ペンタノール、2－メチル－2－ペンタノール、2－エチル－1－ブタノール、1－ヘプタノール、2－ヘプタノール、3－ヘプタノール、1－オクタノール、2－オクタノール、2－エチル－1－ヘキサノール、シクロヘキサノール、1－メチルシクロヘキサノール、2－メチルシクロヘキサノール、3－メチルシクロヘキサノール、1，2－エタンジオール、1，2－プロパンジオール、1，3－プロパンジオール、1，2－ブタンジオール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、2，3－ブタンジオール、1，5－ペンタンジオール、2－メチル－2，4－ペンタンジオール、2－エチル－1，3－ヘキサンジオール、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、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、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、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、2-(メトキシメトキシ)エタノール、ブチルセロソルブ、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、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、フルフリルアルコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-(ブトキシエトキシ)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、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、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、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、プロピレングリコールジアセタート、ジイソペンチルエーテル、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アセタート、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、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、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、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、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル

、乳酸 *n*-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル、ジイソブチルケトン、エチルカルビトール等が挙げられる。

[0067] また、貧溶媒としては、液晶配向剤に含まれるポリイミド前駆体及びポリイミドの溶媒への溶解性が高い場合は、下記の [D-1] ～式 [D-3] で示される溶媒が好ましい。

[化29]



式 [D-1] 中、D¹は炭素数 1～3 のアルキル基を示し、式 [D-2] 中、D²は炭素数 1～3 のアルキル基を示し、式 [D-3] 中、D³は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。

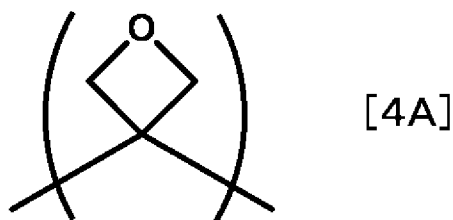
[0068] 本発明の液晶配向剤は、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基又はシクロカーボネート基を有する架橋性化合物、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有する架橋性化合物、又は重合性不飽和結合を有する架橋性化合物を含んでいてもよい。これら置換基や重合性不飽和結合は、架橋性化合物中に 2 個以上有する必要がある。

[0069] エポキシ基又はイソシアネート基を有する架橋性化合物としては、例えば、ビスフェノールアセトングリシジルエーテル、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルアミノジフェニレン、テトラグリシジルー *m*-キシレンジアミン、テトラグリシジルー 1, 3-ビス (アミノエチル) シクロヘキサン、テトラフェニルグリシジルエーテルエタン、トリフェニルグリシジルエーテルエタン、ビスフェノールヘキサフルオロアセトジグリシジルエーテル、1, 3-ビス (1- (2, 3-エポキシプロポキシ) -1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロメチル) ベンゼン、4, 4-ビス

(2, 3-エポキシプロポキシ) オクタフルオロビフェニル、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、2-(4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル)-2-(4-(1, 1-ビス(4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル)エチル)フェニル)プロパン又は1, 3-ビス(4-(1-(4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル)-1-(4-(1-(4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチル)フェノキシ)-2-プロパノールなどが挙げられる。

[0070] オキセタン基を有する架橋性化合物は、下記式 [4 A] で示されるオキセタン基を少なくとも2個有する化合物である。

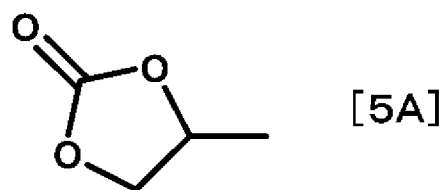
[化30]



具体的には、国際公開公報WO 2011/132751号(2011. 10. 27公開)の58～59頁に掲載される式 [4 a] ～式 [4 k] で示される架橋性化合物が挙げられる。

[0071] シクロカーボネート基を有する架橋性化合物としては、下記式 [5 A] で示されるシクロカーボネート基を少なくとも2個有する架橋性化合物である。

[化31]



具体的には、国際公開公報WO 2012/014898号(2012. 2. 2公開)の76～82頁に掲載される式 [5-1] ～式 [5-42] で示

される架橋性化合物が挙げられる。

[0072] ヒドロキシル基及びアルコキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を有する架橋性化合物としては、例えば、ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するアミノ樹脂、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリルホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミドホルムアルデヒド樹脂又はエチレン尿素ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。具体的には、アミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基又はその両方で置換されたメラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体、又はグリコールウリルを用いることができる。このメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体は、2量体又は3量体であってもよい。これらはトリアジン環1個当たり、メチロール基又はアルコキシメチル基を平均3～6個有するものが好ましい。

[0073] 上記のメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体の例としては、市販品のトリアジン環1個当たりメトキシメチル基が平均3.7個置換されているMX-750、トリアジン環1個当たりメトキシメチル基が平均5.8個置換されているMW-30（以上、三和ケミカル社製）やサイメル300、301、303、350、370、771、325、327、703、712などのメトキシメチル化メラミン、サイメル235、236、238、212、253、254などのメトキシメチル化ブトキシメチル化メラミン、サイメル506、508などのブトキシメチル化メラミン、サイメル1141のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン、サイメル1123などのメトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1123-10などのメトキシメチル化ブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1128などのブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1125-80などのカルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン（以上、三井サイアナムド社製）が挙げられる。

[0074] また、グリコールウリルの例として、サイメル1170などのブトキシメ

チル化グリコールウリル、サイメル 1 1 7 2 などのメチロール化グリコールウリル、パウダーリンク 1 1 7 4 などのメトキシメチロール化グリコールウリル等が挙げられる。

ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するベンゼン又はフェノール性化合物としては、例えば、1, 3, 5-トリス（メトキシメチル）ベンゼン、1, 2, 4-トリス（イソプロポキシメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（sec-ブトキシメチル）ベンゼン又は2, 6-ジヒドロキシメチル-p-tert-ブチルフェノールが挙げられる。

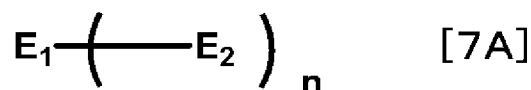
より具体的には、国際公開公報WO 2011/132751号（2011.10.27公開）の62～66頁に掲載される、式[6-1]～式[6-48]の架橋性化合物が挙げられる。

[0075] 重合性不飽和結合を有する架橋性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン又はグリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレートなどの重合性不飽和基を分子内に3個有する架橋性化合物、更に、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイドビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイドビスフェノール型ジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリ

レート又はヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの重合性不飽和基を分子内に 2 個有する架橋性化合物、加えて、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルリン酸エステル又は N-メチロール（メタ）アクリルアミド等の重合性不飽和基を分子内に 1 個有する架橋性化合物等が挙げられる。

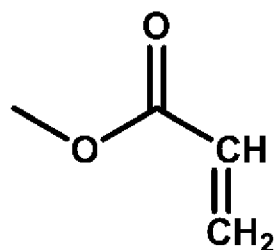
[0076] 更に、下記式 [7A] で示される化合物を用いることもできる。

[化32]

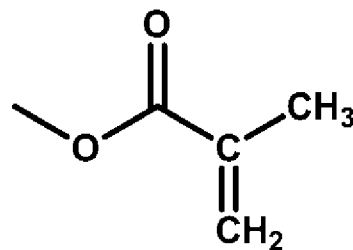


式 [7A] 中、 E_1 はシクロヘキサン環、ビスシクロヘキサン環、ベンゼン環、ビフェニル環、ターフェニル環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環及びフェナントレン環からなる群から選ばれる基を示す。 E_2 は下記式 [7a] 又は式 [7b] から選ばれる基を示し、 n は 1~4 の整数を示す。

[化33]



[7a]



[7b]

本発明の液晶配向剤に用いる架橋性化合物は、1 種類でも、2 種類以上組み合わせてもよい。

[0077] 本発明の液晶配向剤における架橋性化合物の含有量は、全ての重合体成分

100質量部に対して、0.1～150質量部が好ましい。なかでも、架橋反応が進行し目的の効果を発現させるためには、0.1～100質量部が好ましく、より好ましいのは、1～50質量部である。

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膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物を含有することができる。

液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

[0078] 具体的には、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（以上、トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、F173、R-30（以上、大日本インキ社製）、フロラードFC430、FC431（以上、住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（以上、旭硝子社製）などが挙げられる。

界面活性剤の使用量は、液晶配向剤に含有される全ての重合体成分100質量部に対して、好ましくは0.01～2質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

[0079] 更に、液晶配向剤には、液晶配向膜中の電荷移動を促進して素子の電荷抜けを促進させる化合物として、国際公開公報WO2011/132751号（2011.10.27公開）の69～73頁に掲載される、式[M1]～式[M156]で示される窒素含有複素環アミンを添加することもできる。このアミンは、液晶配向剤に直接添加しても構わないが、濃度0.1～10質量%、好ましくは1～7質量%の溶液にしてから添加することが好ましい。この溶媒は、特定重合体を溶解させるならば特に限定されない。

[0080] 本発明の液晶配向剤には、上記の貧溶媒、架橋性化合物、樹脂被膜又は液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物及び電荷抜けを促進させる化合物の他に、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、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。

[0081] <液晶配向膜・液晶表示素子>

本発明の液晶配向膜は、上記の液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥、焼成して得られる膜である。本発明の液晶配向剤を塗布する基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、窒化珪素基板、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板等を用いることもできる。その際、液晶を駆動させるためのITO電極などが形成された基板を用いると、プロセスの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では、片側の基板のみにならばシリコンウエハーなどの不透明な物でも使用でき、この場合の電極にはアルミニウムなどの光を反射する材料も使用できる。

[0082] 液晶配向剤の塗布方法は、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷又はインクジェット法などで行う方法が一般的であり、その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピナー法又はスプレー法などが知られている。

なかでも、本発明の液晶配向剤は、上記したように、重合体の含有成分比率や重合体の分子量を高く維持しながら液晶配向剤の低粘度にできるため、インクジェット法による塗布、成膜法が好適に使用できる。

[0083] 液晶配向剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブン又はIR（赤外線）型オーブンなどの加熱手段により、溶媒を蒸発させて液晶配向膜とすることができる。液晶配向剤を塗布した後の乾燥、焼成工程は、任意の温度と時間を選択することができる。通常は、含有される溶媒を十分に除去するために50～120℃で1～10分焼成し、その後、150～300℃で5～120分焼成する条件が挙げられる。焼成後の液晶配向膜の厚みは、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、5～300nmが好ましく、10～200nmがより好ましい。

本発明の液晶配向剤は、基板上に塗布、焼成した後、ラビング処理や光配向処理などで配向処理し、また、垂直配向用途などでは配向処理無しで、液

晶配向膜として使用できる。ラビング処理や光配向処理などの配向処理では、既知の方法や装置が使用できる。

[0084] 液晶セルの作製方法の一例として、パッシブマトリクス構造の液晶表示素子を例にとり説明する。なお、画像表示を構成する各画素部分に T F T (Thin Film Transistor) などのスイッチング素子が設けられたアクティブマトリクス構造の液晶表示素子であってもよい。

具体的には、透明なガラス製の基板を準備し、一方の基板の上にコモン電極を、他方の基板の上にセグメント電極を設ける。これらの電極は、例えば I T O 電極とすることができ、所望の画像表示ができるようパターンニングされている。次いで、各基板の上に、コモン電極とセグメント電極を被覆するようにして絶縁膜を設ける。絶縁膜は、例えば、ゾルーゲル法によって形成された $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ の膜とすることができる。

[0085] 次に、各基板の上に液晶配向膜を形成し、一方の基板に他方の基板を互いの液晶配向膜面が対向するようにして重ね合わせ、周辺をシール剤で接着する。シール剤には、基板間隙を制御するために、通常、スペーサーを混入しておき、また、シール剤を設けない面内部分にも、基板間隙制御用のスペーサーを散布しておくことが好ましい。シール剤の一部には、外部から液晶を充填可能な開口部を設けておく。次いで、シール剤に設けた開口部を通じて、2枚の基板とシール剤で包囲された空間内に液晶材料を注入し、その後、この開口部を接着剤で封止する。注入には、真空注入法を用いてもよいし、大気中で毛細管現象を利用した方法を用いてもよい。液晶材料は、ポジ型液晶材料やネガ型液晶材料のいずれでもよいが、好ましいのは、ネガ型液晶材料である。次に、偏光板の設置を行う。具体的には、2枚の基板の液晶層とは反対側の面に一對の偏光板を貼り付ける。

実施例

[0086] 次に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明する。しかし、本発明はこれらに例示に限定して解釈されるものではない。下記で用いる略語の意味及び測定方法は、以下のとおりである。

DA-1 : 1, 5-ビス (4-アミノフェノキシ) ペンタン

DA-2 : 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

DA-3 : 4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、

CA-1 : ピロメリット酸二無水物

CA-2 : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

CA-3 : 3, 4-ジカルボキシー-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物

NMP : N-メチル-2-ピロリドン、 GBL : γ -ブチラクトン

DME : ジプロピレングリコールジメチルエーテル

DPM : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

DAA : ダイアセトンアルコール

DEDG : ジエチレングリコールジエチルエーテル

NEP : N-エチル-2-ピロリドン

[0087] <粘度の測定>

ポリアミック酸や液晶配向剤などの粘度は、E型粘度計（東機産業社製）で温度25℃において測定した。

<固形分濃度の測定法>

ポリアミック酸溶液などの溶液中の固形分濃度をそくていした。溶液1.0gをアルミニウム製カップに測りとり、200℃で2時間の条件で加熱処理した後、カップに残存している固体量を計測し、溶液の固形分濃度を測定した。

[0088] [ポリアミック酸A1の製造]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの2000mlフラスコにDA-1を171.8g入れ、NMP1676gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-1を113.8g加え、さらに固形分濃度が12重量%になるようにNMPを加え、窒素雰囲気下、50℃に加熱しながら20時間攪拌し、ポリアミック酸（A1）の溶液（粘度：90mPa・s、固形分濃度：11.2重量%）を得た。

[0089] [ポリアミック酸溶液 a 1 の製造]

ポリアミック酸 (A 1) 溶液 535.7 g に対して、NMP を 264.3 g、及び DME 200.0 g 加え、固形分濃度が 6.0 重量%のポリアミック酸溶液 (a 1) を得た。

[ポリアミック酸 a 2 の製造]

ポリアミック酸 (A 1) 溶液 535.7 g に対して、NMP を 264.3 g、及び DAA 200.0 g 加え、固形分濃度が 6.0 重量%のポリアミック酸溶液 (a 2) 溶液を得た。

[ポリアミック酸溶液 a 3 の製造]

ポリアミック酸 (A 1) 溶液 535.7 g に対して、NMP を 264.3 g、及び DPM 200.0 g 加え、固形分の濃度が 6.0 重量%のポリアミック酸溶液 (a 3) を得た。

[0090] [ポリアミック酸 A 2 の製造]

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの 2000 ml フラスコに DA-1 を 100.8 g 及び DA-5 を 34.9 g 入れ、NMP 1337 g を加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら CA-1 を 92.2 g 加え、さらに固形分濃度が 12 重量%になるように NMP を加え、窒素雰囲気下、50 度で加熱しながら 20 時間攪拌し、ポリアミック酸 (A 2) の溶液 (粘度: 520 mPa·s) を得た。

[0091] [ポリアミック酸 B 1 の製造]

攪拌装置付き及び窒素導入管付きの 2000 ml 四つ口フラスコに DA-3 を 87.7 g 入れ、NMP と GBL が各 50 重量%の比率でブレンドされた溶媒 (以下溶媒 1) 1052.5 g を加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながら CA-2 を 70.1 g と溶媒 1 を 382.7 g 加えて、窒素雰囲気下、水冷下で 3 時間攪拌した。

その後、DA-2 を 21.8 g と溶媒 1 を 191.3 g 加えて攪拌した。DA-2 が溶解した後、CA-3 を 33.0 g と溶媒 1 を 287.0 g 加えて、再び窒素雰囲気下、水冷下で 3 時間攪拌することで、固形分濃度が 9.8 重

量%のポリアミック酸（B1）の溶液（粘度：65 mPa・s）を得た。

[0092] [ポリアミック酸B2の製造]

攪拌装置付きおよび窒素導入管付きの2000ml四つ口フラスコにDA-3を95.6g及びDA-4を18.2g入れ、NMPを967g加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を54.8gとNMPを276g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で3時間攪拌した。その後、CA-4を75.0gと、固形分濃度が15重量%となるようにNMPを加えて、窒素雰囲気下、50度で加熱しながら、12時間攪拌した。このポリアミック酸（B2）溶液（粘度：302 mPa・s）であった。

[0093] [ポリアミック酸B3の製造]

攪拌装置付きおよび窒素導管付きの2000ml四つ口フラスコにDA-3を87.7g入れ、NMPとNEPが各50重量%の比率でブレンドされた溶媒（以下溶媒1）1052.5gを加え、窒素を送りながら攪拌し溶解させた。このジアミン溶液を水冷下で攪拌しながらCA-2を70.1gと溶媒1を382.7g加えて、窒素雰囲気下、水冷下で3時間攪拌した。その後、DA-2を21.8gと溶媒1を191.3g加えて攪拌した。DA-2が溶解した後、CA-3を33.0gと溶媒1を287.0g加えて、再び窒素雰囲気下、水冷下で3時間攪拌することで、固形分濃度が9.8重量%のポリアミック酸（B3）の溶液（粘度：65 mPa・s）を得た。

[0094] [実施例1]

ポリアミック酸（B1）溶液153.4gを測りとり、その溶液へ、NMPを1.3g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが1.3重量%入ったGBL溶液を38.5g、GBLを95.9g、DME53.5g及びDAA50.0gを加え、室温で1時間攪拌した。次いで、上記ポリアミック酸溶液（a1）を107.5g加えて、さらに1時間攪拌することにより、重量%の比率で、固形分：NMP：GBL：DME：DAA=4.3：30：40.7：15：10の溶液（C1）からなる液晶配向剤を500

、 0 g 得た。

[0095] [実施例 2]

ポリアミック酸 (B 1) 溶液 153.4 g に対して、NMP を 1.3 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが 1.3 重量% 入った GBL 溶液を 38.5 g、GBL を 95.9 g、DME 53.5 g 及び DEDG 50.0 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。次いで、上記ポリアミック酸溶液 (a 1) を 107.5 g 加えて、さらに 1 時間攪拌することにより、重量% の比率で、固形分 : NMP : GBL : DME : DEDG = 4.3 : 30 : 40.7 : 15 : 10 の溶液 (C 2) からなる液晶配向剤を 500.0 g 得た。

[0096] [実施例 3]

12 重量% のポリアミック酸 (A 2) 溶液 33.3 g と、15 重量% のポリアミック酸 (B 2) 溶液 106.6 g との混合溶液を 30 分攪拌した後、これに対して、NMP を 11.1 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが 1.0 重量% 入った NMP 溶液 20.0 g、GBL を 204.0 g、DME を 75.0 g 及び DAA を 50.0 g 加え、室温で 3 時間攪拌することで、A 2 と B 2 のポリマー固形分比が 2 : 8 であり、重量% の比率で、固形分 : NMP : GBL : DME : DAA = 4.2 : 30 : 40.8 : 15 : 10 の溶液 (C 7) からなる液晶配向剤を 500.0 g 得た。

[0097] [実施例 4]

12 重量% のポリアミック酸 (A 2) 溶液 33.3 g と、15 重量% のポリアミック酸 (B 2) 溶液 106.6 g との混合溶液を 30 分攪拌した後、これに対して、NMP を 11.1 g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが 1.0 重量% 入った NMP 溶液 20.0 g、GBL を 204.0 g、DME を 75.0 g 及び DEDG を 50.0 g 加え、室温で 3 時間攪拌することで、A 2 と B 2 のポリマー固形分比が 2 : 8 であり、重量% の比率で、固形分 : NMP : GBL : DME : DEDG = 4.2 : 30 : 40.8 : 15 : 10 の溶液 (C 8) からなる液晶配向剤を 500.0 g 得た。

[0098] [実施例 5]

12重量%のポリアミック酸（A2）溶液33.3gと、15重量%のポリアミック酸（B2）溶液106.6gとの混合溶液を30分攪拌した後、これに対して、NMPを5.1g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが1.0重量%入ったNMP溶液20.0g、AD-1が10重量%入ったNMP溶液を6.0g、GBLを204.0g、DMEを75.0g及びDAAを50.0g加え、室温で3時間攪拌することで、A2とB2のポリマー固形分比が2：8であり、ポリマー固形分に対してAD-1が3.0重量%含まれた、重量%の比率で、総固形分：NMP：GBL：DME：DAA=4.2：30：40.8：15：10（重量%）の溶液（C9）からなる液晶配向剤を500.0g得た。

[0099] [実施例 6]

ポリアミック酸（B3）溶液153.4gを測りとり、その溶液へ、NMPを1.3g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが1.3重量%入ったNEP溶液を38.5g、NEPを95.9g、DME53.5g及びDAA50.0gを加え、室温で1時間攪拌した。その後、a1を107.5g加えて、さらに1時間攪拌することで、重量%の比率で、固形分：NMP：NEP：DME：DAA=4.3：30：40.7：15：10の溶液（C10）からなる液晶配向剤を500.0g得た。

[0100] [比較例 1]

ポリアミック酸（B1）溶液153.4gを測りとり、その溶液へ、NMPを1.3g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが1.3重量%入ったGBL溶液を38.5g、GBLを145.9g及びDME53.5gを加え、室温で1時間攪拌した。次いで、上記ポリアミック酸溶液（a1）を107.5g加えて、さらに1時間攪拌することにより、重量%の比率で、固形分：NMP：GBL：DME=4.3：30：50.7：15の溶液（C3）からなる液晶配向剤を500.0g得た。

[0101] [比較例 2]

ポリアミック酸（B1）溶液153.4gを測りとり、その溶液へ、NMPを1.3g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが1.3重量%入ったGBL溶液を38.5g、GBLを95.9g、DME53.5g及びDPM50.0gを加え、室温で1時間攪拌した。次いで、上記ポリアミック酸溶液（a1）を107.5g加えて、さらに1時間攪拌することにより、重量%の比率で、固形分：NMP：GBL：DME：DPM=4.3：30：40.7：15：10を有するの溶液（C4）からなる液晶配向剤を500.0g得た。

[0102] [比較例3]

ポリアミック酸（B1）溶液153.4gを測りとり、その溶液へ、NMPを1.3g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが1.3重量%入ったGBL溶液を38.5g、GBLを20.9g、DAA83.5g及びDEDG95.0gを加え、室温で1時間攪拌した。次いで、上記ポリアミック酸溶液（a2）を107.5g加えて、さらに1時間攪拌することにより、重量%の比率で、固形分：NMP：GBL：DAA：DEDG=4.3：30：25.7：21：19を有する溶液（C5）からなる液晶配向剤を500.0g得た。

[0103] [比較例4]

ポリアミック酸（B1）溶液153.4gを測りとり、その溶液へ、NMPを1.3g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが1.3重量%入ったGBL溶液を38.5g、GBLを145.9g及びDAA53.5gを加え、室温で1時間攪拌した。その後、a2を107.5g加えて、さらに1時間攪拌することにより、重量%の比率で、固形分：NMP：GBL：DAA=4.3：30：50.7：15を有する溶液（C6）からなる液晶配向剤を500.0g得た。

[0104] [比較例5]

ポリアミック酸（B1）溶液153.4gを測りとり、その溶液へ、NMPを1.3g、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが1.3重量

%入ったGBL溶液を38.5g、GBLを95.9g、DPM53.5g及びDAA50.0gを加え、室温で1時間攪拌した。その後、a3を107.5g加えて、さらに1時間攪拌することで、重量%の比率で、固形分：NMP：GBL：DPM：DAA=4.3：30：40.7：15：10（重量%）の溶液（C11）からなる液晶配向剤を500.0g得た。

[0105] 上記の実施例1～6及び比較例1～5の液晶配向剤については、孔径1 μ mのフィルターで濾過した後、その粘度を測定し、表2に示した。粘度が低い場合は、より良好な液晶配向剤であると言える。また、以下の塗布評価も実施した。

[0106] [インクジェット法による塗布性評価]

上記で調製した実施例1、2及び比較例1～4について、インクジェット塗布装置（石井表記社製）を用いて、TF T基板上に塗布した。塗布条件は、ノズル間ピッチ127 μ m、塗布速度250mm/sec、ディスペンス量70 μ L、塗布面積36 $\times$ 36mmで行った。塗膜は、110 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で1分仮乾燥を行った後、230 $^{\circ}$ C15分の条件で、IRオーブンで焼成した際に、厚みが120nmとなる条件で塗布した。

[0107] [塗膜の評価方法]

塗布された基板を110 $^{\circ}$ Cで仮乾燥した塗膜について、コンタクトホールや配線の影響で発生するドットやスジ状のムラの程度を比較して、4段階で評価した。全面に顕著なムラが確認できるものをLv4、部分的にムラが確認できるものをLv3、ムラが目視では見えないものをLv2、光学顕微鏡でもムラが全く見えないものをLv1とした。

また、クロムが表面に蒸着されたガラス基板にも塗布を行い、塗膜端部の色調変化（膜厚ムラ）がある部分の幅を、ノギスで測長し、Haloサイズとして評価した。なお、Haloサイズは値が小さいほど良好な塗膜である。

[0108] これらの結果を表1、2に示す。

[表1]

区分	組成と重量比 (%)	AD-1 有無	溶液の組成と重量比(%)								
			溶液	固形分	NMP	GBL	NEP	DME	DEDG	DPM	DAA
実施例 1	A1:B1=3:7	X	C1	4.3	30	40.7	-	15	-	-	10
実施例 2	A1:B1=3:7	X	C2	4.3	30	40.7	-	15	10	-	-
実施例 3	A2:B2=2:8	X	C7	4.2	30	40.8	-	15	-	-	10
実施例 4	A2:B2=2:8	X	C8	4.2	30	40.8	-	15	10	-	-
実施例 5	A2:B2=2:8	○	C9	4.2	30	40.8	-	15	-	-	10
実施例 6	A1:B3=3:7	X	C10	4.3	30	-	40.7	15	-	-	10
比較例 1	A1:B1=3:7	X	C3	4.3	30	50.7	-	15	-	-	-
比較例 2	A1:B1=3:7	X	C4	4.3	30	40.7	-	15	-	10	-
比較例 3	A1:B1=3:7	X	C5	4.3	30	25.7	-	-	19	-	21
比較例 4	A1:B1=3:7	X	C6	4.3	30	50.7	-	-	-	-	15
比較例 5	A1:B1=3:7	X	C11	4.3	30	40.7	-	-	-	15	10

[0109] [表2]

区分	ムラ評価	Halo サイズ (mm)	粘度 (mPa・s)
実施例 1	Lv 2	2.4	10
実施例 2	Lv 2	2.4	10
実施例 3	Lv 1	2.3	10
実施例 4	Lv 1	2.4	10
実施例 5	Lv 1	2.3	10
実施例 6	Lv 1	2.2	10
比較例 1	Lv 2	2.7	10
比較例 2	Lv 4	2.9	10
比較例 3	Lv 4	2.1	12
比較例 4	Lv 4	1.9	12
比較例 5	Lv 4	2.0	13

[0110] 本発明の明細書の開示として、2016年3月31日に出願された日本特許出願2016-072566号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、取り入れるものである。

請求の範囲

【請求項1】 ポリイミド前駆体及びそのイミド化物であるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体と、下記の溶媒A、溶媒B、及び溶媒Cを含有する溶媒と、を含有することを特徴とする液晶配向剤。

溶媒A：N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン及びジメチルイミダゾリジノンからなる群から選ばれる少なくとも1種。

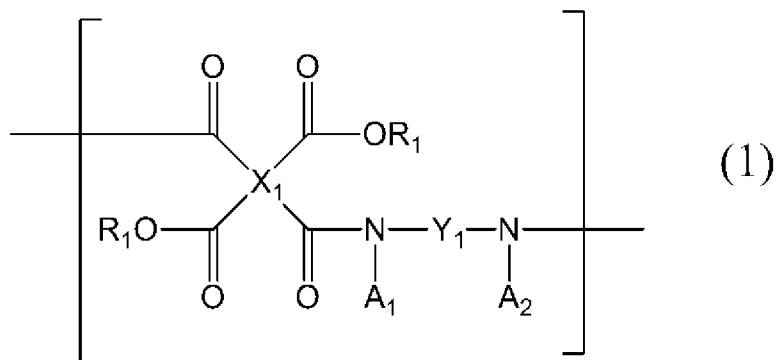
溶媒B：ジプロピレングリコールジメチルエーテル

溶媒C：ジエチレングリコールジエチルエーテル及びジアセトンアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種。

【請求項2】 溶媒Aが、N-メチル-2-ピロリドン又は γ -ブチロラクトンである請求項1に記載の液晶配向剤。

【請求項3】 ポリイミド前駆体が、下記の式(1)で表わされる構造を有する請求項1又は2に記載の液晶配向剤。

【化1】



(X_1 は、テトラカルボン酸誘導体由来の4価の有機基である。 Y_1 はジアミン由来の2価の有機基である。 R_1 は、水素原子又は炭素原子数1～5のアルキレンである。 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のアルキニル基である。)

【請求項4】 溶媒Aが、液晶配向剤の全質量に対して、20～80質量%含有さ

れる請求項 1 ～ 3 のいずれかに 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項5] 溶媒 B が、液晶配向剤の全質量に対して、1 ～ 30 質量%含有される請求項 1 ～ 4 のいずれかに 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項6] 溶媒 C が、液晶配向剤の全質量に対して、1 ～ 30 質量%含有される請求項 1 ～ 5 のいずれかに 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項7] 液晶配向剤の全質量%に対して、溶媒 A の合計が、50 ～ 80 質量%であり、溶媒 B が10 ～ 30 質量%であり、溶媒 C が1 ～ 20 質量%含有される請求項 1 ～ 6 のいずれかに 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項8] 溶媒 B 及び溶媒 C の合計が、液晶配向剤の全質量に対して、10 ～ 60 質量%含有され、かつ溶媒 B が、溶媒 C よりも多く含有される請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項9] 溶媒 B が、溶媒 C よりも1 ～ 20 質量%多く含有される請求項 8 に記載の液晶配向剤。

[請求項10] インクジェット法による成膜用である請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項11] 請求項 1 ～ 10 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12] 請求項 11 に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

G02F1/1337, C08G73/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/125595 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), entire text; all drawings & CN 104136542 A & KR 10-2014-0129217 A	1-12
A	JP 2011-180577 A (JSR Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text; all drawings & CN 102147546 A & KR 10-2011-0092217 A	1-12
A	JP 9-5753 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 January 1997 (10.01.1997), entire text (Family: none)	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

"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
06 June 2017 (06.06.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/125595 A1（日産化学工業株式会社）2013.08.29, 全文、全図 & CN 104136542 A & KR 10-2014-0129217 A	1-12
A	JP 2011-180577 A（J S R株式会社）2011.09.15, 全文、全図 & CN 102147546 A & KR 10-2011-0092217 A	1-12
A	JP 9-5753 A（住友ベークライト株式会社）1997.01.10, 全文（ファミリーなし）	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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

06.06.2017

国際調査報告の発送日

13.06.2017

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）

磯崎 忠昭

2 L

5709

電話番号 03-3581-1101 内線 3295