

(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
2020年8月6日(06.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/158795 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08G 73/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/003160

(22) 国際出願日: 2020年1月29日(29.01.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-015700 2019年1月31日(31.01.2019) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山極 大輝 (YAMAGIWA, Hiroki);
〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 栗原 浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤及びそれを用いた液晶配向膜及び液晶表示素子



(57) **Abstract:** A liquid crystal aligning agent which contains at least one of a polyamic acid that has a structure of formula (1) and a polyimide. In the formula, R₁ represents a trialkylsilyl group.

(57) 要約: 下記式(1)の構造を有するポリアミック酸及びポリイミドの少なくとも1種を含有する液晶配向剤。式中R₁は、トリアルキルシリル基を表す。



WO 2020/158795 A1

明 細 書

発明の名称：

液晶配向剤及びそれを用いた液晶配向膜及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示素子の製造において用いられる液晶配向剤、この液晶配向剤から得られる液晶配向膜及びこの液晶配向膜を使用した液晶表示素子に関するものである。

背景技術

[0002] 液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして知られている。

[0003] 液晶表示素子は、電極を備えた透明な一对の基板により液晶層を挟持して構成される。基板の液晶と接する面には、通常、液晶の配列状態を制御するための液晶配向膜が設けられている。液晶配向膜としては、主に、ポリアミク酸（ポリアミド酸とも言う。）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基板等に塗布し焼成したポリイミド系の液晶配向膜が用いられている。

液晶表示素子の高精細化に伴い、液晶表示素子のコントラスト低下の抑制や残像減少の提言等の要求から、液晶配向膜には、優れた液晶配向性や安定したプレチルト角発現能に加え、高い電圧保持率、交流駆動により発生する残像抑制、直流電圧を印加した際の残留電荷が少ない、等の特性が重要となっている。

ポリイミド系の液晶配向膜としては、そのような要求に応える為に、ポリアミク酸やポリイミドの末端を種々の構造により修飾する技術が提案されてきている。例えば、液晶配向性の向上、高いプレチルト角、小さい残像消去時間、及び高い信頼性を達成する為、モノ酸無水物、モノアミン化合物、及びモノイソシアネート化合物と反応させることにより、末端を修飾したイミド化重合体が提案されている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-296525号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし近年、急速にシェアを拡大してきた携帯電話やタブレット型端末向けの高精細液晶表示素子においては、更なる特性の向上が求められている。とりわけ、高い信頼性を低コストで達成することが求められている。

高い信頼性を得るには、可溶性ポリイミドを用いた液晶配向剤を用いることが一般的であるが、可溶性ポリイミドの製造は、ポリアミック酸を変質させて得る必要があり、ポリアミック酸の製造と比較してコストが高くなる。しかし、ポリアミック酸を用いた液晶配向膜は、可溶性ポリイミドを用いたものより、膜の信頼性に欠ける点がある。

[0006] 本発明の主目的は、ポリアミック酸を用いても、可溶性ポリイミドと同等以上の信頼性、具体的には、高い電圧保持率特性を有する液晶配向剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は以下に示す通りである。

1. 下記式(1)の構造を有するポリアミック酸及びポリイミドから選ばれる少なくとも1種を含有する液晶配向剤。

[0008] [化1]



[0009] 式中R₁は、トリアルキルシリル基を表す。

発明の効果

[0010] 本発明の液晶配向剤を用いることで、ポリアミック酸エステルや可溶性ポ

リイミドのような複雑な製造工程を用いることなく、ポリアミック酸を用いても、可溶性ポリイミドと同等以上の信頼性、具体的には、高い電圧保持率特性を有する、液晶配向剤を得ることができる。なお、可溶性ポリイミドに本発明を適用しても、同様の効果を得られる。

発明を実施するための形態

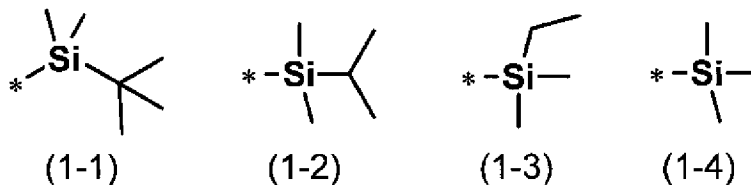
[0011] 本発明の液晶配向剤は、下記式（１）の構造を有するポリアミック酸及びそのイミド化物であるポリイミドの少なくとも１種を含有する。

[0012] [化2]



[0013] 式中 R_1 は、トリアルキルシリル基を表す。具体例としては、下記式（１－１）～（１－４）の構造が挙げられる。＊は結合手を表す。より好ましくは、ｔ－ブチルシリル基である。

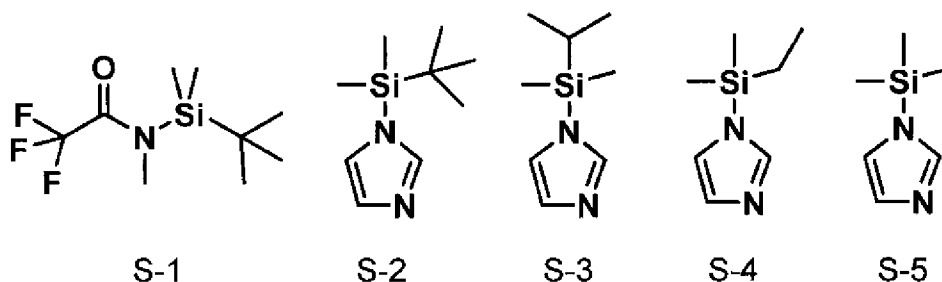
[化3]



[0014] このような構造をポリイミド中に導入するには、ポリイミド前駆体の重合中及び重合後に、シリル化剤を用いる手法が用いられる。本発明で用いるシリル化剤は、トリアルキルシリル基を導入出来るものであれば、市販のシリル化剤を使用することが可能であるが、その中でも、下記式（Ｓ－１）～（Ｓ－５）から選ばれる化合物を用いることが好ましい。より好ましくは、（Ｓ－１）、（Ｓ－２）である。

[0015]

[化4]



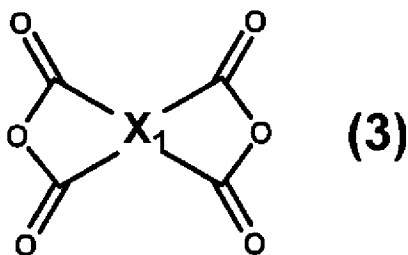
[0016] <テトラカルボン酸誘導体>

本発明の液晶配向剤に含有されるポリイミドは、テトラカルボン酸誘導体と、ジアミンとの反応から得られるポリイミド前駆体をイミド化することにより得られる。以下に、用いられる材料の具体例及び製造方法を詳述する。

[0017] 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化合物、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。

[0018] 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。

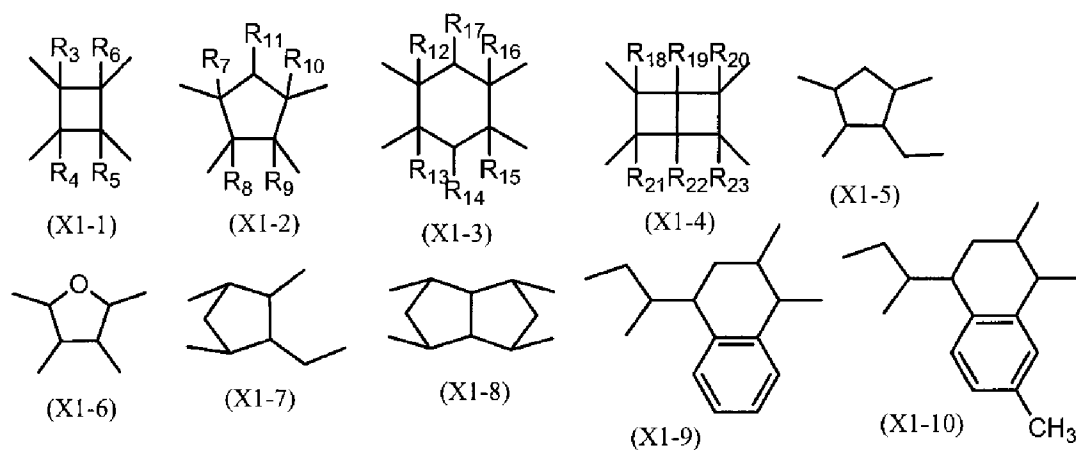
[0019] [化5]



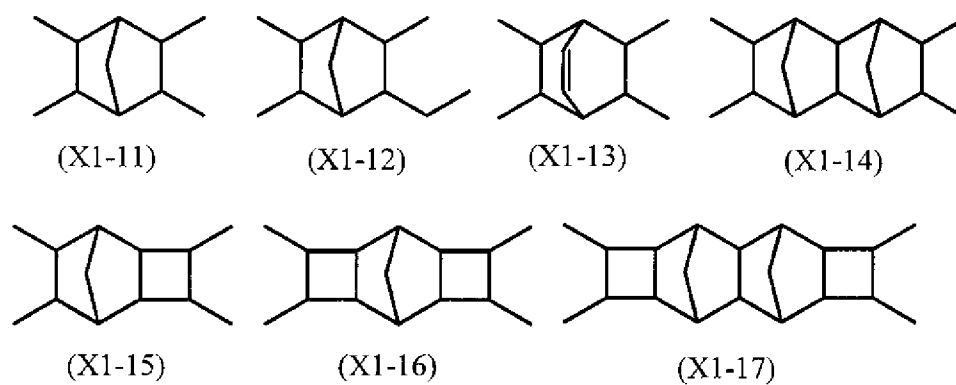
[0020] 式（3）中、 X_1 の構造は4価の有機基であれば特に限定されない。好ましい具体例としては、下記式（X1-1）～（X1-44）が挙げられる。液晶配向性の観点から、 X_1 は（X1-1）～（X1-3）、（X1-5）、（X1-7）～（X1-10）、（X1-18）、（X1-24）、（X1-27）～（X1-43）が好ましい。

[0021]

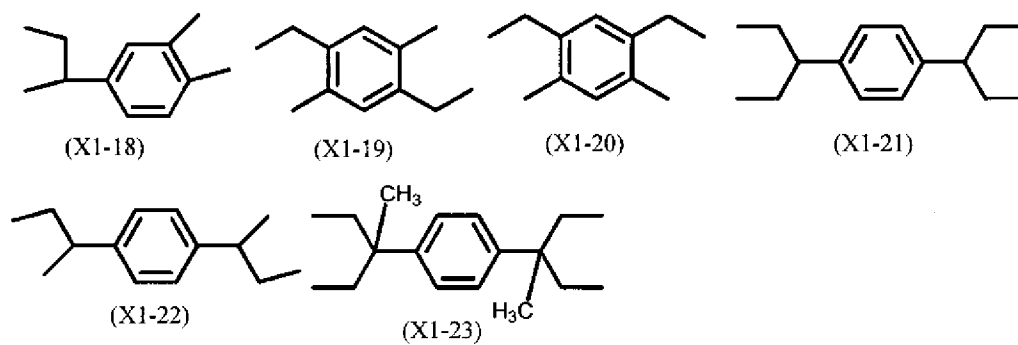
[化6]



[0022] [化7]

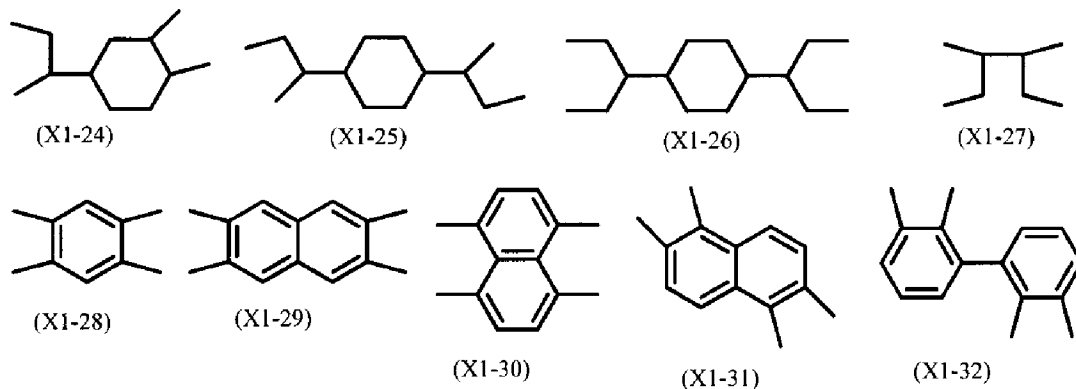


[0023] [化8]

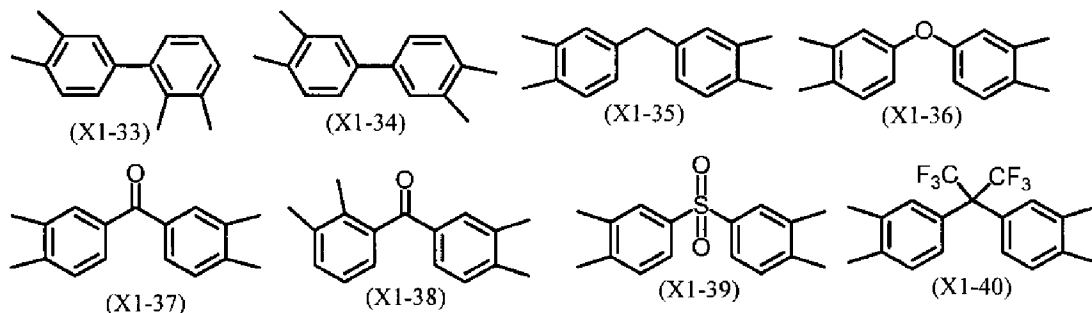


[0024]

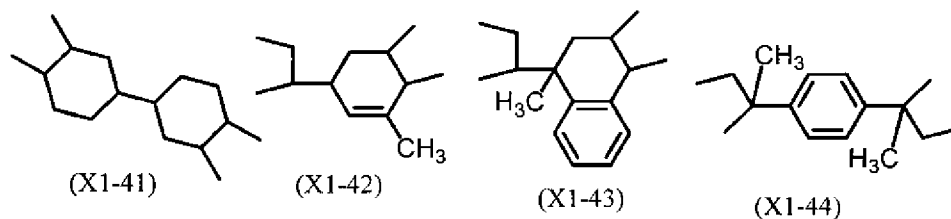
[化9]



[0025] [化10]



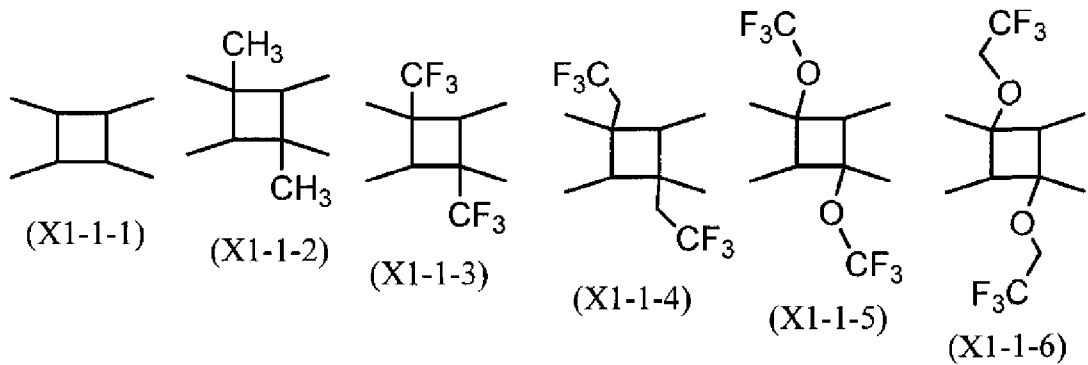
[0026] [化11]



[0027] 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。

[0028] 式(X1-1)の具体例としては、下記式(X1-1-1)～(X1-1-6)が挙げられる。液晶配向性の点から、(X1-1-1)が特に好ましい。

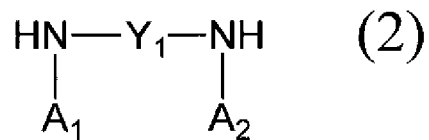
[0029] [化12]



[0030] <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は、下記式(2)で表される。

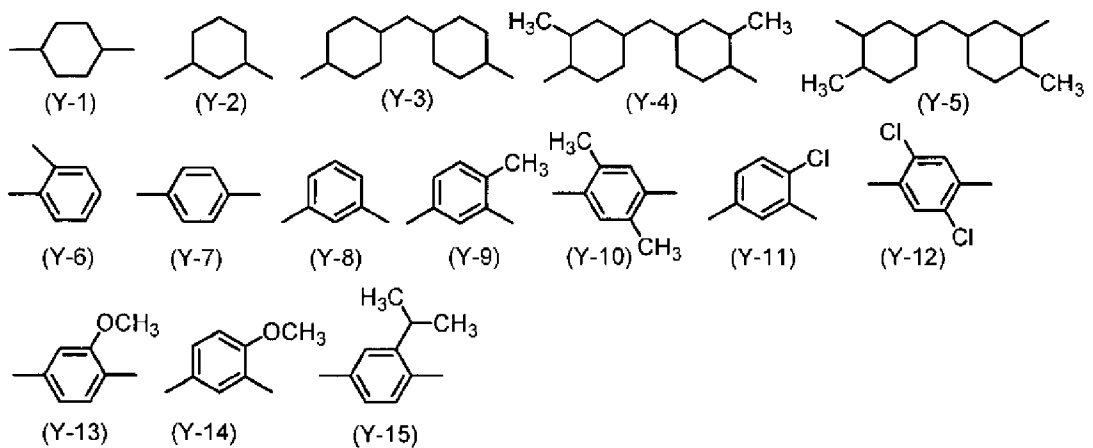
[0031] [化13]



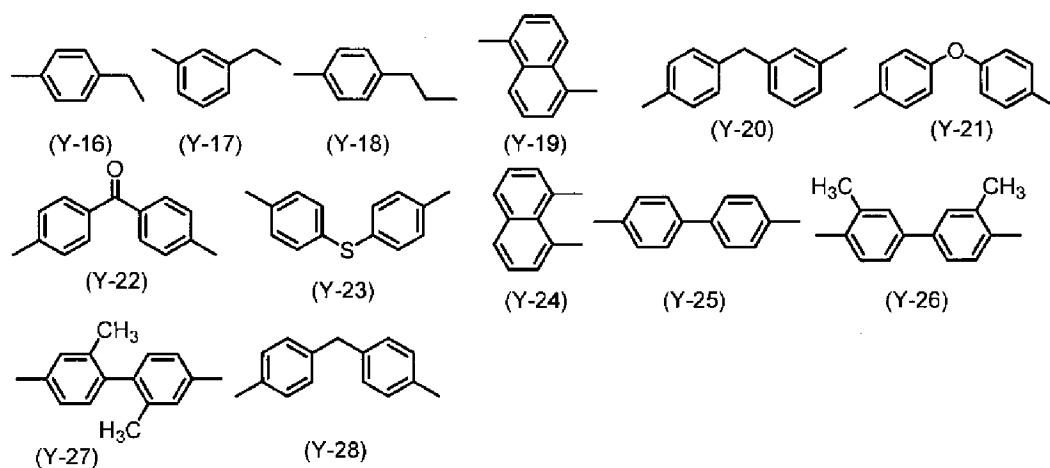
[0032] 上記式(2)中、 A_1 及び A_2 はそれぞれ独立して、水素原子、又は炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、又は炭素数2～5のアルキニル基である。

[0033] Y_1 の構造は特に限定されない。好ましい構造としては以下の(Y-1)～(Y-17)が挙げられる。

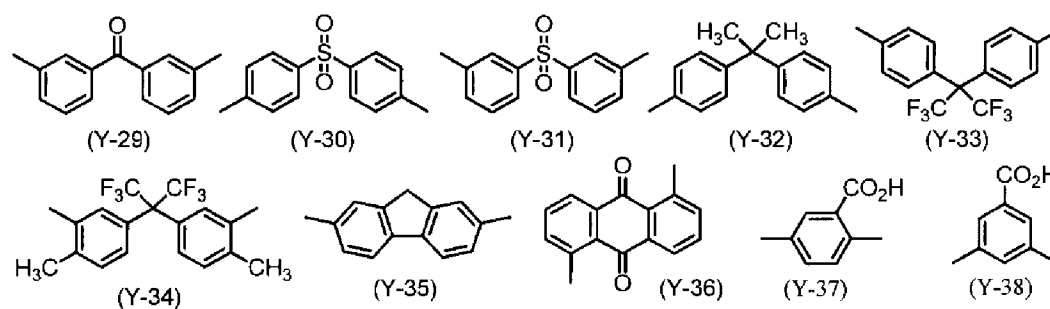
[0034] [化14]



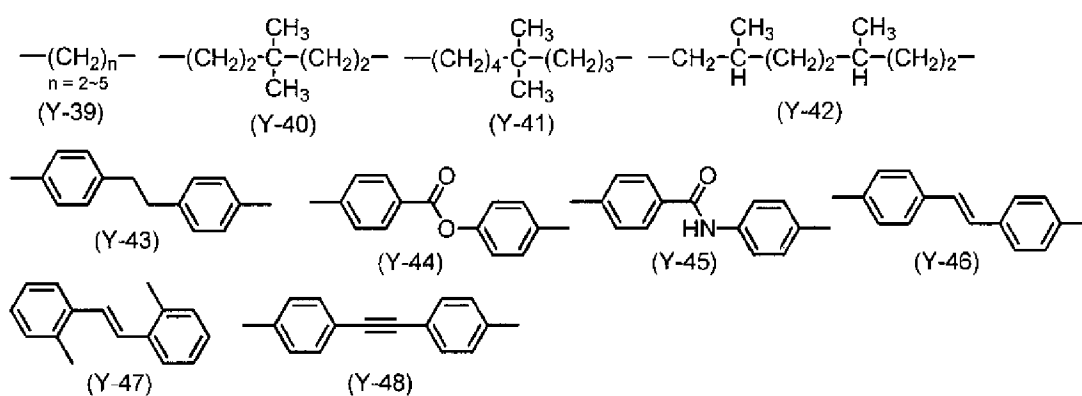
[0035] [化15]



[0036] [化16]

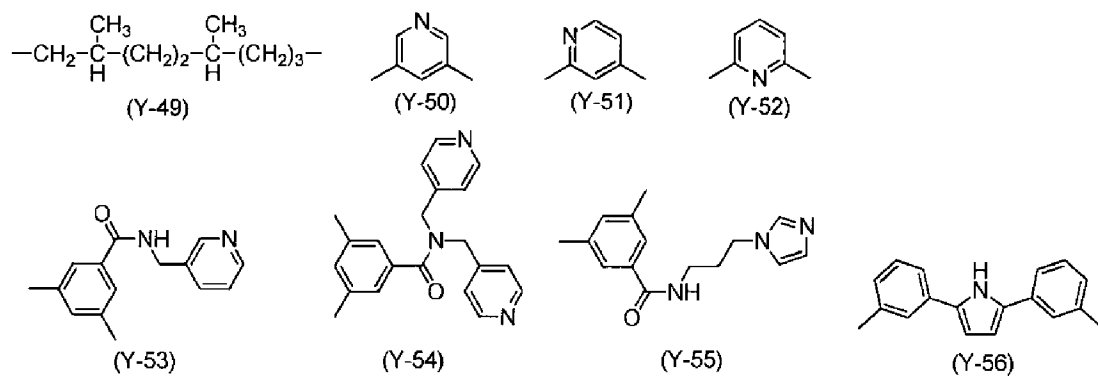


[0037] [化17]

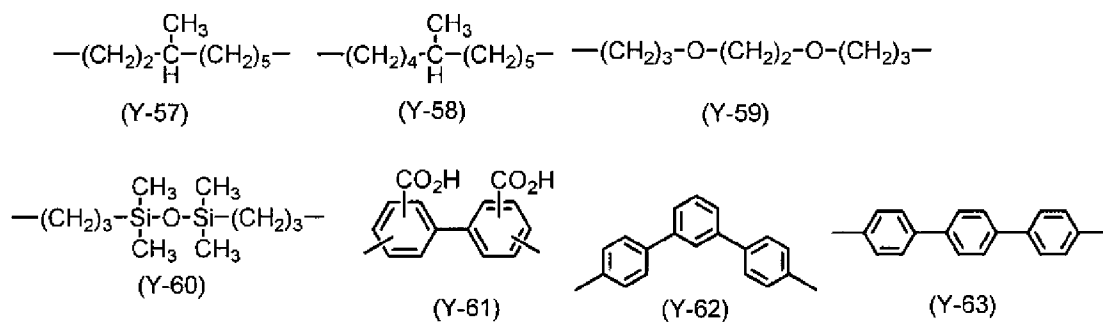


[0038]

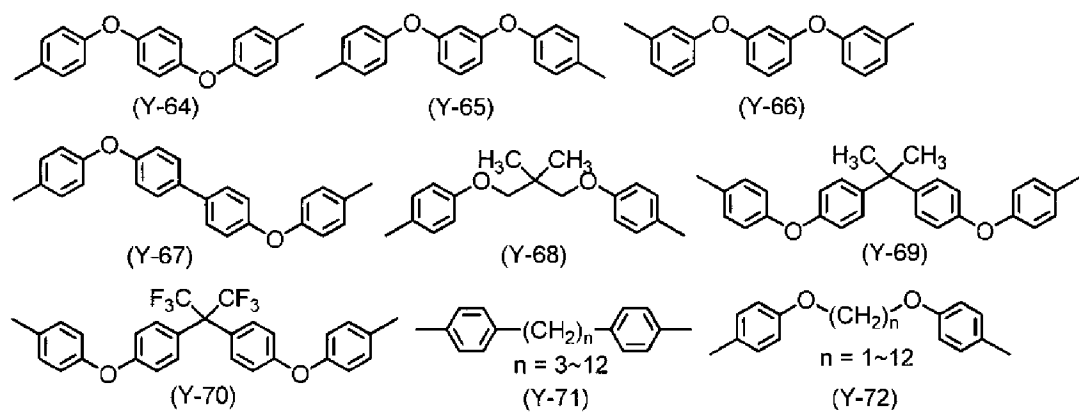
[化18]



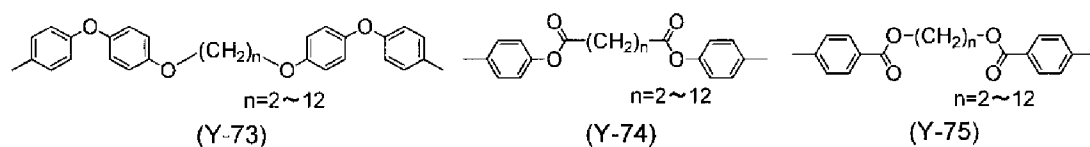
[0039] [化19]



[0040] [化20]

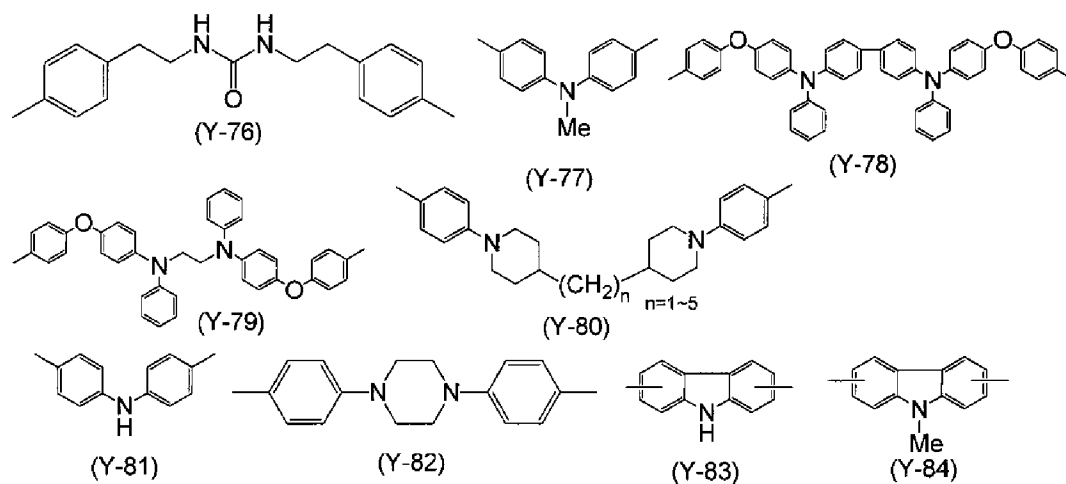


[0041] [化21]

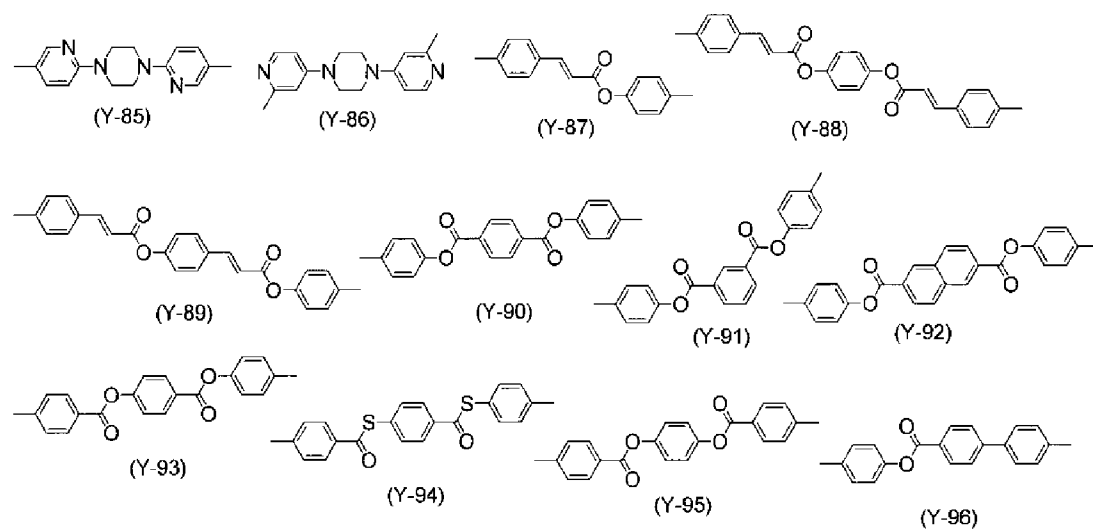


[0042]

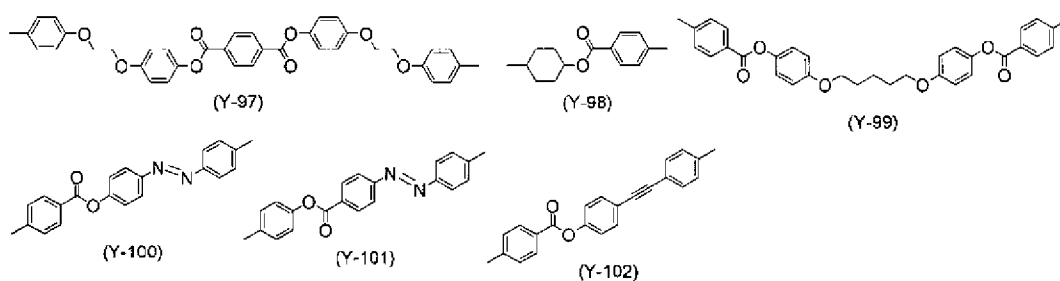
[化22]



[0043] [化23]

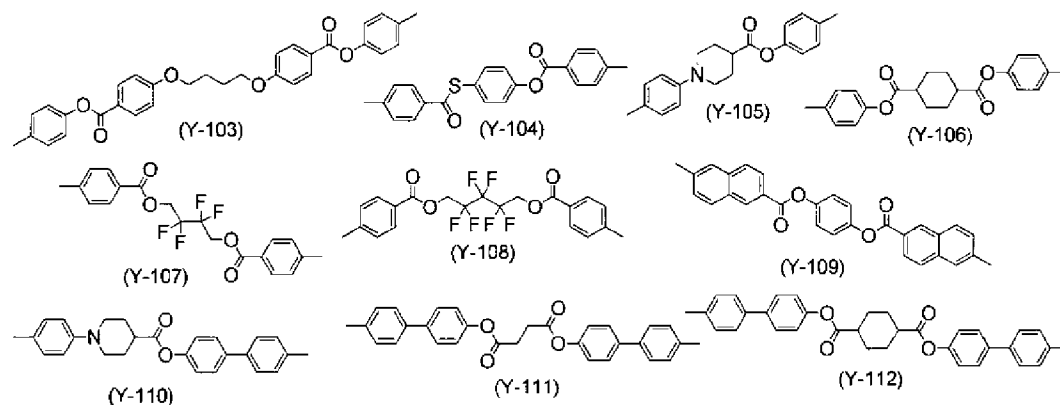


[0044] [化24]

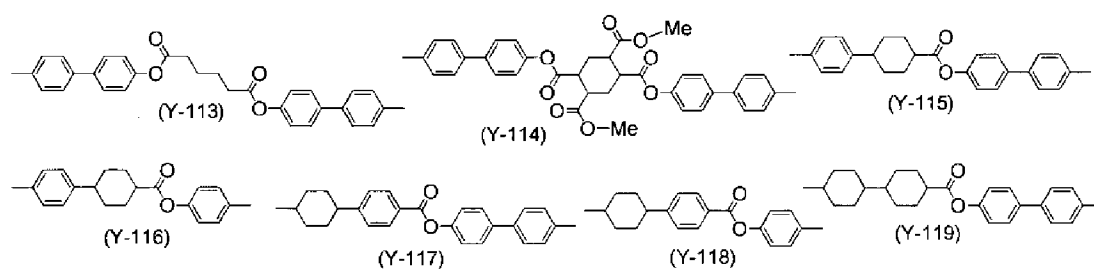


[0045]

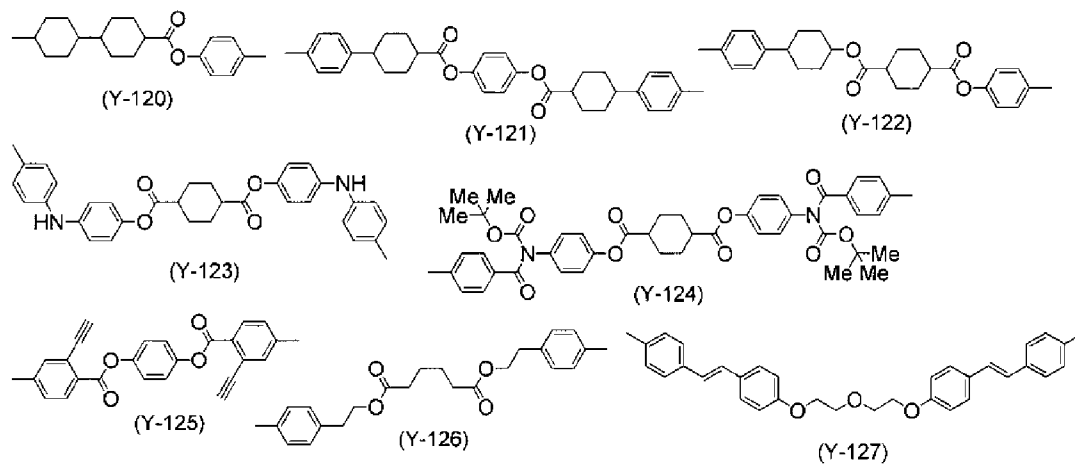
[化25]



[0046] [化26]

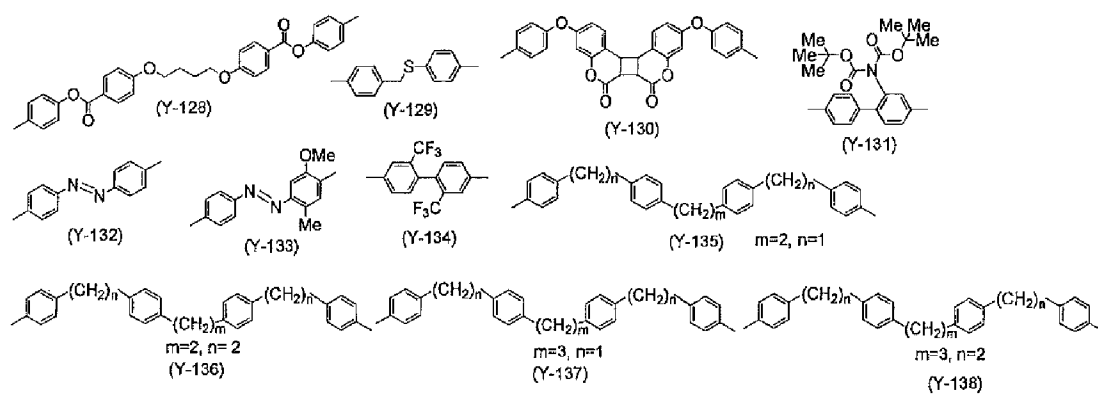


[0047] [化27]

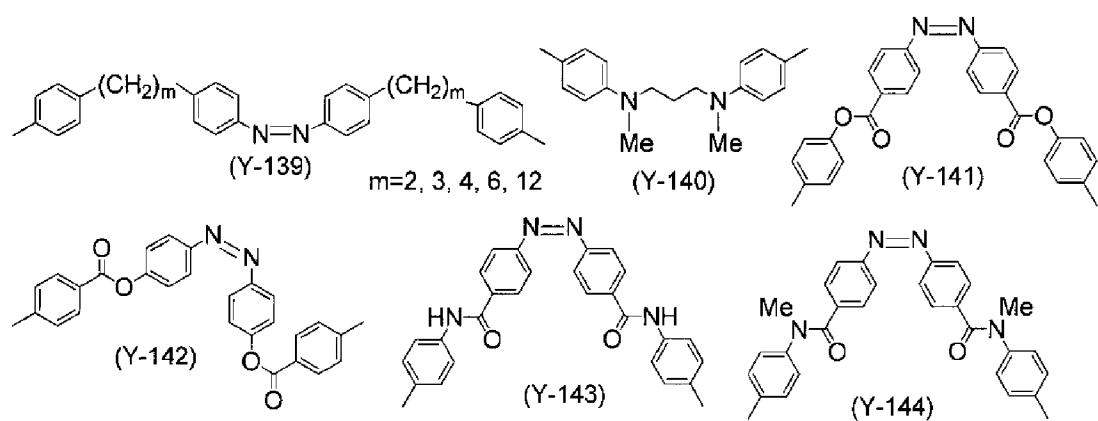


[0048]

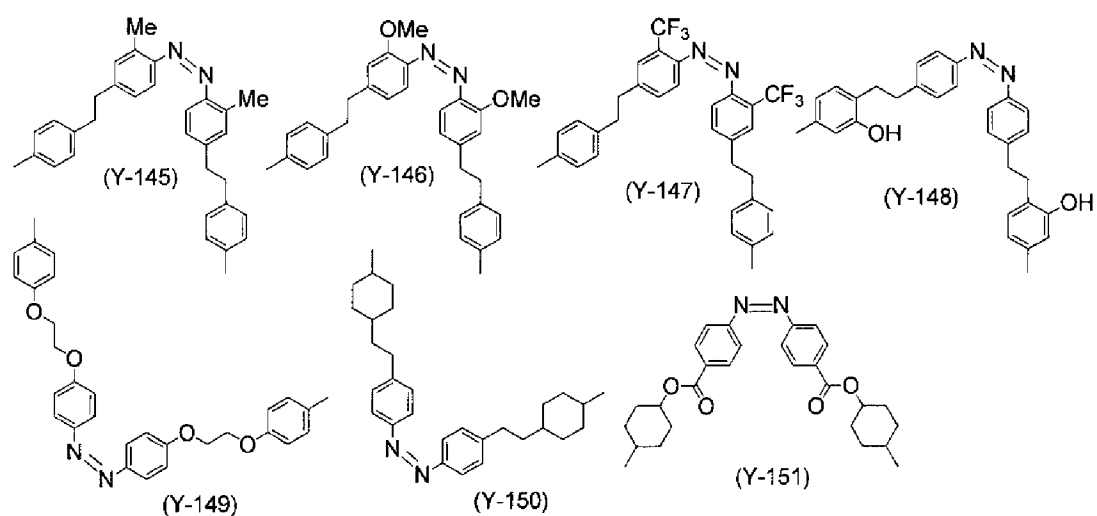
[化28]



[0049] [化29]

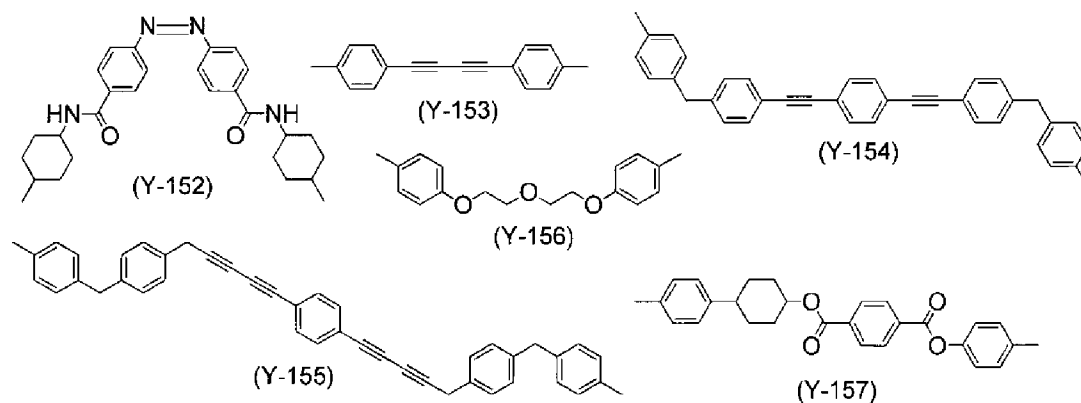


[0050] [化30]

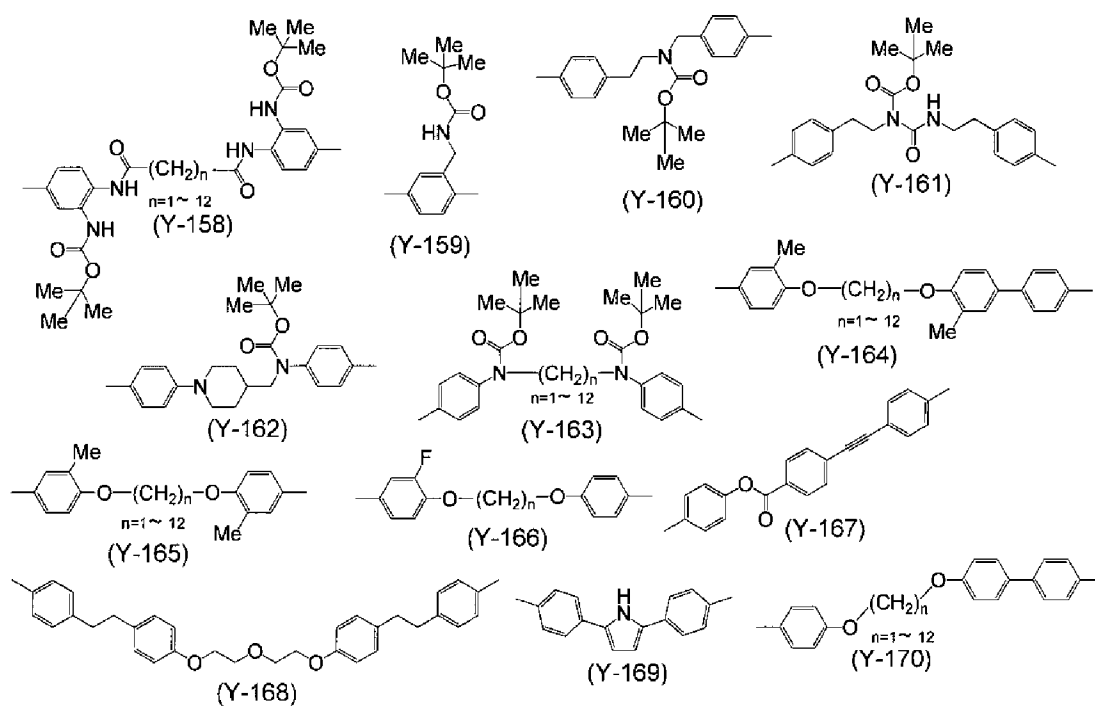


[0051]

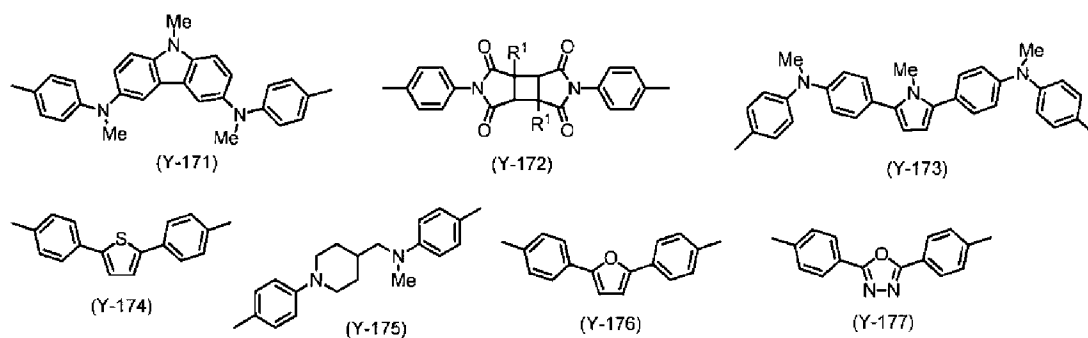
[化31]



[0052] [化32]



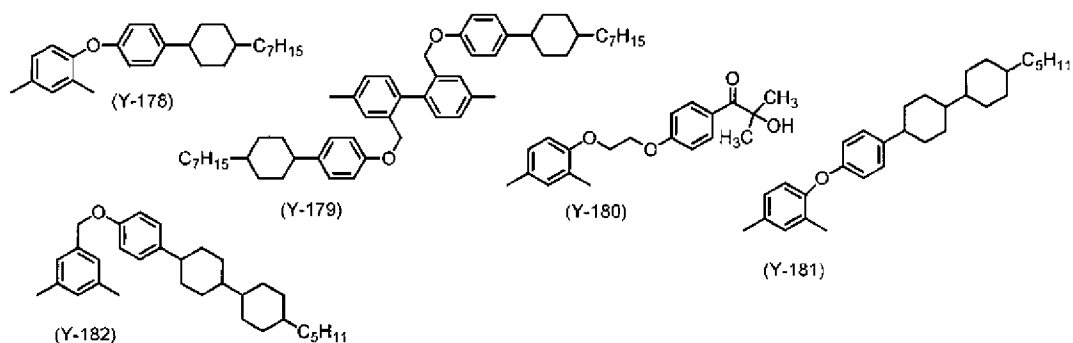
[0053] [化33]



[0054] 上記式中、Meは、メチル基を表し、R¹は水素原子または炭素数1～5の

炭化水素基を表す。

[0055] [化34]



[0056] なかでも、 Y_1 の構造としては、(Y-7)、(Y-8)、(Y-16)、(Y-17)、(Y-18)、(Y-20)、(Y-21)、(Y-22)、(Y-27)、(Y-28)、(Y-29)、(Y-35)、(Y-37)、(Y-38)、(Y-43)、(Y-48)、(Y-53)～(Y-56)、(Y-61)、(Y-64)～(Y-66)、(Y-69)、(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)、(Y-170)、(Y-171)、(Y-173)、(Y-175)、(Y-178)～(Y-182)が好ましく、特に、(Y-7)、(Y-8)、(Y-16)、(Y-17)、(Y-18)、(Y-21)、(Y-22)、(Y-27)、(Y-28)、(Y-29)、(Y-37)、(Y-38)、(Y-53)～(Y-56)、(Y-61)、(Y-64)～(Y-66)、(Y-69)、(Y-72)、(Y-76)、(Y-81)、(Y-156)、(Y-159)、(Y-160)、(Y-161)、(Y-162)、(Y-168)、(Y-169)、(Y-170)、(Y-171)、(Y-173)、(Y-175)、(Y-178)～(Y-182)が好ましい。

[0057] <ポリイミド前駆体ーポリアミック酸の製造>

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、以下の方

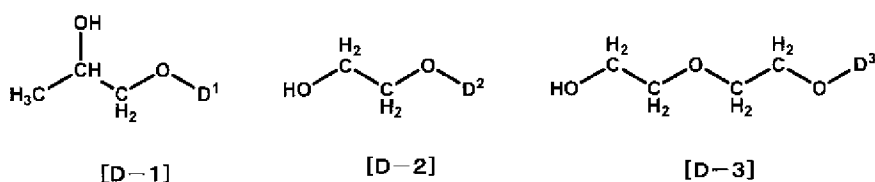
法により製造することができる。

[0058] 具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、溶媒の存在下で、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ において、30分～24時間、好ましくは1～12時間反応させることによって合成できる。

[0059] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、溶媒中で行う。その際に用いる溶媒としては、生成したポリイミド前駆体が溶解するものであれば特に限定されない。下記に、反応に用いる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。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、又は1,3-ジメチルイミダゾリジノンが挙げられる。

[0060] また、ポリイミド前駆体の溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン又は下記の式[D-1]～式[D-3]で示される溶媒を用いることができる。

[0061] [化35]



[0062] 式[D-1]中、 D^1 は炭素数1～3のアルキル基を示し、式[D-2]中、 D^2 は炭素数1～3のアルキル基を示し、式[D-3]中、 D^3 は炭素数1～4のアルキル基を示す。

[0063] これら溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、ポリイミド前駆体を溶解させない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、前記溶媒に混合して使用してもよい。また、溶媒中の水分は、重合反応を阻害し、さらには生成したポリイミド前駆体を加水分解させる原因となるので、溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

[0064] 反応系中におけるポリアミック酸ポリマーの濃度は、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点から、1～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

ポリイミド前駆体の重合中及び重合後に、シリル化剤を導入する場合、その導入量は、ポリイミド前駆体中のカルボン酸量に対し、25～100モル%が好ましく、特に75～100%であることが好ましい。シリル化剤導入後は、5℃～60℃、好ましくは40℃～80℃で、1～30時間、好ましくは6～24時間攪拌することで、シリル化されたポリイミド前駆体を得られる。

なお、反応中は、ポリアミック酸内のジアミン部分の酸化を防ぐために系内を窒素置換することが好ましく、また、系内の温度を変えないために、還流装置を設置することが好ましい。

[0065] 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、下記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。

[0066] <ポリイミド>

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

[0067] また、シリル化されていないポリアミック酸を、後述する方法でイミド化し、単離したイミド化重合体を溶媒に溶かし、液晶配向剤を製造する際にシリル化剤を導入することによっても製造することが出来る。

[0068] 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。

- [0069] 化学的イミド化は、イミド化させたいポリアミック酸を、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。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。
- [0070] イミド化反応を行うときの温度は、 $-20 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は $1 \sim 100$ 時間、好ましくは $1 \sim 5$ 時間で行うことができる。
- [0071] 塩基性触媒の量は、アミック酸基の $0.5 \sim 30$ モル倍、好ましくは $2 \sim 20$ モル倍であり、酸無水物の量は、アミック酸基の $1 \sim 50$ モル倍、好ましくは $3 \sim 30$ モル倍である。得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間等を調節することで制御することができる。
- [0072] 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。
- [0073] 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、溶媒中において塩基性触媒の存在下で、攪拌することにより行うことができる。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が挙げられる。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持つので好ましい。
- [0074] イミド化反応を行うときの温度は、 $-20 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 1$

00℃であり、反応時間は1～100時間、好ましくは1～5時間で行うことができる。

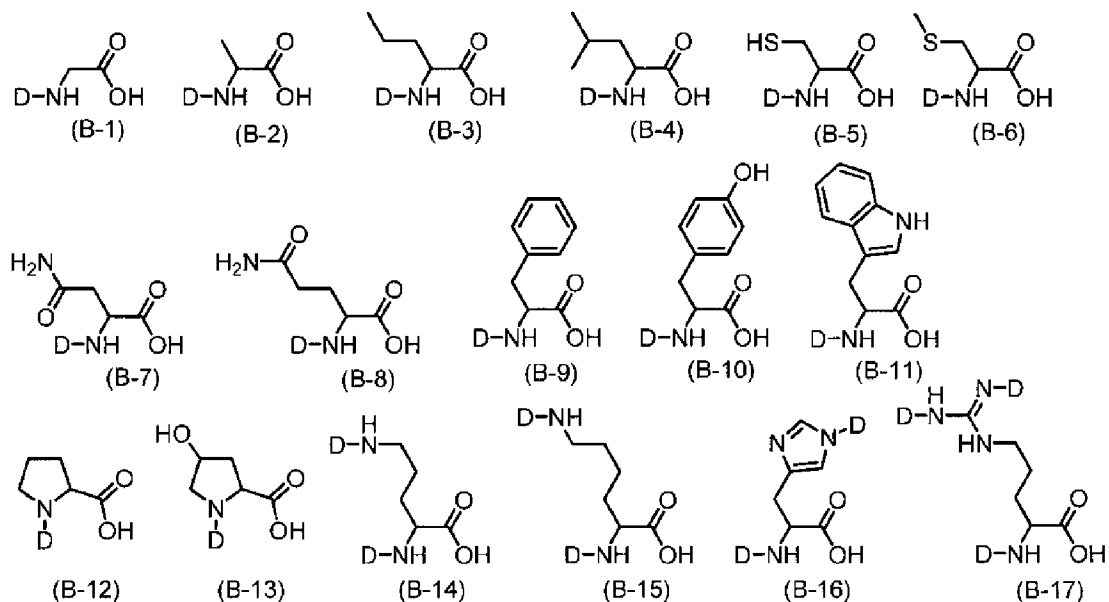
[0075] 塩基性触媒の量は、アミック酸エステル基の0.5～30モル倍、好ましくは2～20モル倍である。

[0076] 得られる重合体のイミド化率は、触媒量、温度、反応時間等を調節することで制御することができる。

[0077] 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、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。

[0078] なお、ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルのイミド化反応では、イミド化促進剤を使用することができる。以下にイミド化促進剤の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0079] [化36]



[0080] 上記式 (B-1) から (B-17) における D は、それぞれ独立して、tert-ブトキシカルボニル基又は9-フルオレニルメトキシカルボニル基である。式 (B-14) ～ (B-17) に存在する複数の D は、互いに同一であっても異なってもよい。加熱による脱保護後の塩基性が高くなるほど、ポリアミック酸エステル及びポリアミック酸のイミド化促進効果がさらに高

まる。よって、熱イミド化促進効果をより高めるという点から（B-14）～（B-17）が好ましく、中でも（B-17）が特に好ましい。

[0081] ポリアミック酸又はポリアミック酸エステル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、溶媒で再溶解して、本発明の液晶配向剤とすることが好ましい。

上記のようにして得られるポリイミドの溶液は、よく攪拌させながら下記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。

[0082] 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。

[0083] 得られたポリイミド粉末を溶媒で再溶解する際、溶媒（良溶媒ともいう）は、特定構造重合体が均一に溶解するものであれば特に限定されない。例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルー2-ピロリドン、N-エチルー2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジメチルーイミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は4-ヒドロキシ-4-メチルー2-ペンタノンなどを挙げるができる。

[0084] なかでも、N-メチルー2-ピロリドン、N-エチルー2-ピロリドン、又はγ-ブチロラクトンを用いることが好ましい。

[0085] 再溶解時の温度は、5℃～80℃が好ましく、より好ましくは20℃～50℃である。再溶解の攪拌時間は、30分～50時間が好ましく、より好ましくは3時間～12時間である。

[0086] シリル化されていないポリイミド粉末を再溶解する場合、再溶解時の攪拌中にシリル化剤を導入することで、シリル化されたポリイミド溶液を得ることが出来る。シリル化剤導入後は、5℃～60℃、好ましくは40℃～80℃

で、1～30時間、好ましくは6～24時間攪拌することで、シリル化されたポリイミド溶液が得られる。

[0087] <液晶配向剤>

本発明に用いられる液晶配向剤は、前記した式(1)の構造を有するポリアミック酸及びポリイミドから選ばれる少なくとも1種が、溶媒中に溶解された溶液の形態を有する。

[0088] 特定構造重合体の分子量は、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。

[0089] 本発明の液晶配向剤中の重合体の濃度は、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は、1質量%以上であることが好ましく、溶液の保存安定性の点からは、10質量%以下とすることが好ましい。特に好ましくは3～6.5質量%である。

[0090] 本発明の液晶配向剤に含有される溶媒(良溶媒ともいう)は、特定構造重合体が均一に溶解するものであれば特に限定されない。

[0091] 例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は4-ヒドロキシー-4-メチル-2-ペンタノンなどを挙げることができる。

[0092] 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-ブチロラクトンを用いることが好ましい。

[0093] さらに、本発明の重合体の溶媒への溶解性が高い場合は、前記式[D-1]～式[D-3]で示される溶媒を用いることが好ましい。

[0094] 本発明の液晶配向剤における良溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の20～99質量%であることが好ましい。なかでも、20～90質量%が好ましい。より好ましいのは、30～80質量%である。

[0095] 本発明の液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない限り、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）を用いることができる。下記に、貧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。

[0096] 例えば、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ジエチルエーテル、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、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、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、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、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、前記式[D-1]～式[D-3]で示される溶媒などを挙げることができる。

[0097] なかでも1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1,2-エタンジオール

ル、1, 2-プロパンジオール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル又はジプロピレングリコールジメチルエーテルを用いることが好ましい。

[0098] 貧溶媒は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の1～80質量%であることが好ましく、10～80質量%がさらに好ましく、20～70質量%がより好ましい。

[0099] 本発明の液晶配向剤には、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、本発明に記載の重合体以外の重合体、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的の誘電体若しくは導電物質、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる目的のシランカップリング剤、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物、さらには塗膜を焼成する際にポリイミド前駆体の加熱によるイミド化を効率よく進行させる目的のイミド化促進剤等を添加しても良い。

[0100] <液晶配向膜>

<液晶表示素子>

本発明の液晶配向膜は、水平配向型若しくは垂直配向型の液晶配向膜に用いることができるが、中でもVA方式又はPSAモード等の垂直配向型の液晶表示素子に好適な液晶配向膜である。本発明の液晶配向膜の形成方法としては、まず上記液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥し、焼成して塗膜を得る。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、ポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることができる。さらに、液晶駆動のためのITO電極等が形成された基板を用いることが、プロセスの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では、片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極は、アルミニウム等の光を反射する材料も使用できる。

[0101] 本発明の液晶配向剤の塗布方法としては、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられる。本発明の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℃、好ましくは60～100℃で、1～10分間、好ましくは2～5分間乾燥させ、その後、150～300℃、好ましくは200～240℃で、5～120分間、好ましくは10～30分間焼成する。焼成後の塗膜の厚みは、特に限定されないが、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、5～300nm、好ましくは10～200nmである。

[0102] 上記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。配向処理する方法としては、ラビング法、光配向処理法などが挙げられる。

[0103] ラビング処理は、既存のラビング装置を利用することができる。この際のラビング布の材質としては、コットン、ナイロン、レーヨンなどが挙げられる。ラビング処理の条件としては一般に、回転速度300～2000rpm、送り速度5～100mm/s、押し込み量0.1～1.0mmという条件が用いられる。その後、純水やアルコールなどを用いて超音波洗浄により、ラビングで生じた残渣が除去される。

[0104] 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150～800nm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。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。

[0105] 次に、本発明の液晶表示素子は、以下の工程（１）、工程（２）と工程（４）の組合せ、又は工程（３）と工程（４）の組合せのいずれかの方法により製造することができる。

[0106] （１）VA型液晶表示素子の場合

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。具体的には以下の2つの方法が挙げられる。第一の方法は、従来から知られている方法である。先ず、それぞれの液晶配向膜が対向するように間隙（セルギャップ）を介して2枚の基板を対向配置する。次いで、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組成物を注入充填して膜面に接触した後、注入孔を封止する。

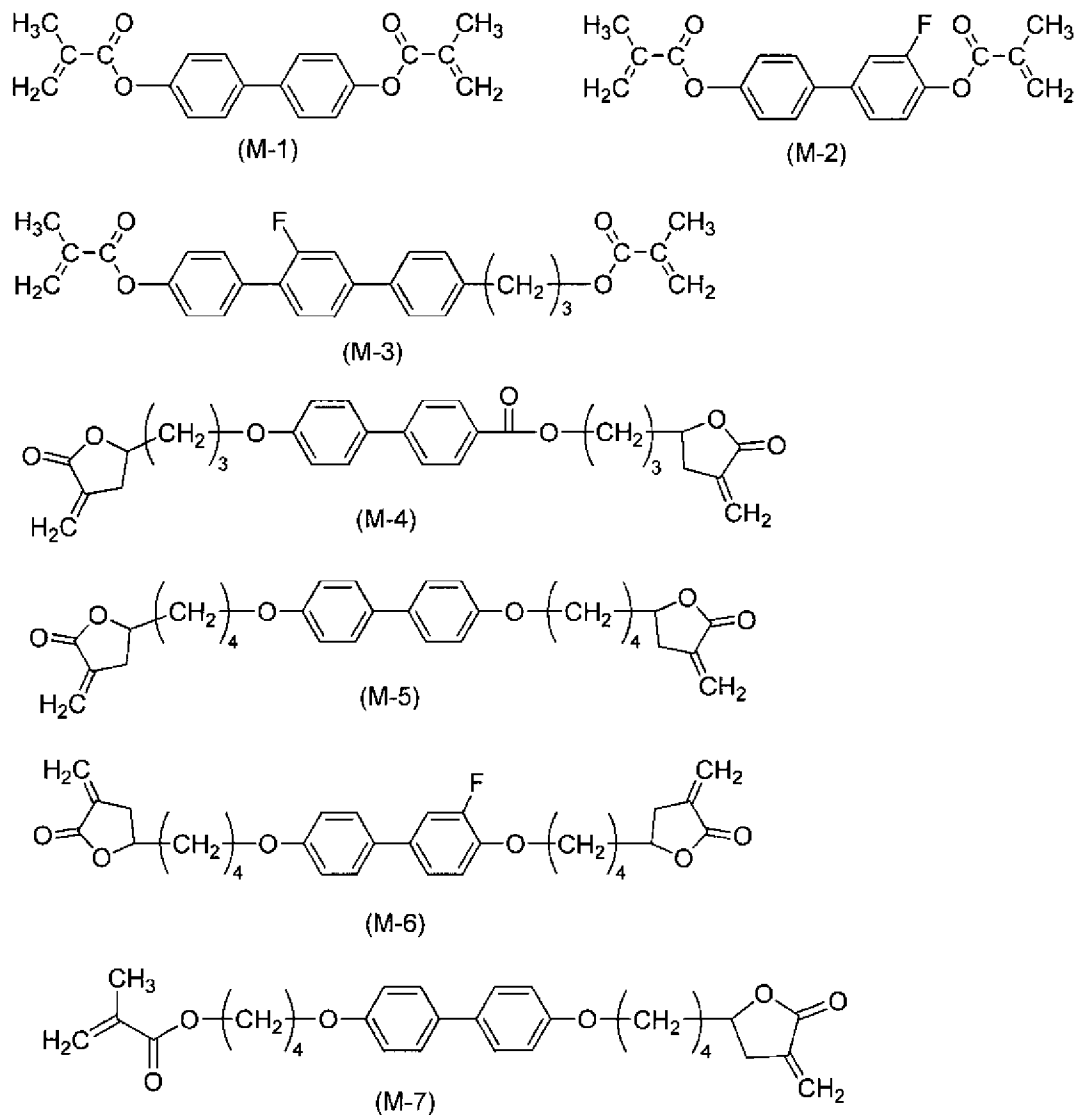
また、第二の方法は、ODF（One Drop Fill）方式と呼ばれる手法である。液晶配向膜を形成した2枚の基板のうちの一方の基板上の所定の場所に、例えば紫外光硬化性のシール剤を塗布し、更に液晶配向膜面上の所定の数箇所に液晶組成物を滴下する。その後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせて液晶組成物を基板の全面に押し広げて膜面に接触させる。次いで、基板の全面に紫外光を照射してシール剤を硬化する。いずれの方法による場合でも、更に、用いた液晶組成物が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、液晶充填時の流動配向を除去することが望ましい。

[0107] （2）PSA型液晶表示素子を製造する場合

重合性化合物を含有する液晶組成物を注入又は滴下する点以外は上記（1）と同様にする。重合性化合物としては、例えば下記式（M-1）～（M-7）で表されるような重合性化合物を挙げることができる。

[0108]

[化37]



[0109] (3) 重合性基を有する化合物を含む液晶配向剤を用いて基板上に塗膜を形成した場合

上記(1)と同様にした後、後述する紫外線を照射する工程を経て液晶表示素子を製造する方法を採用してもよい。この方法によれば、前記PSA型液晶表示素子を製造する場合と同様に、少ない光照射量で応答速度に優れた液晶表示素子を得ることができる。重合性基を有する化合物は、前記式(M-1)～(M-7)で表されるようなアクリレート基やメタクリレート基などの重合性不飽和基を分子内に1個以上有する化合物であってもよく、その含有量は、全ての重合体成分100質量部に対して0.1～30質量部であ

ることが好ましく、より好ましくは1～20質量部である。また、前記重合性基は重合体組成物に用いる重合体が有していてもよく、このような重合体としては、例えば光重合性基を末端に有するジアミンを含むジアミン成分を反応に用いて得られる重合体が挙げられる。

[0110] (4) 紫外線を照射する工程

上記(2)又は(3)で得られた一对の基板の有する導電膜間に電圧を印加した状態で液晶セルに光照射する。ここで印加する電圧は、例えば5～50Vの直流又は交流とすることができる。また、照射する光としては、例えば150～800nm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が、300～400nmの波長の光を含む紫外線が好ましい。照射光の光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマレーザーなどを使用することができる。光の照射量としては、好ましくは1,000～200,000J/m²であり、より好ましくは1,000～100,000J/m²である。

[0111] そして、液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせるにより液晶表示素子を得ることができる。液晶セルの外表面に貼り合わされる偏光板としては、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を挙げることができる。

[0112] 本発明の液晶表示素子は、種々の装置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に用いることができる。

実施例

[0113] 以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に限定して解釈されるものではない。以下に、用いた化

化合物の略号を示す。

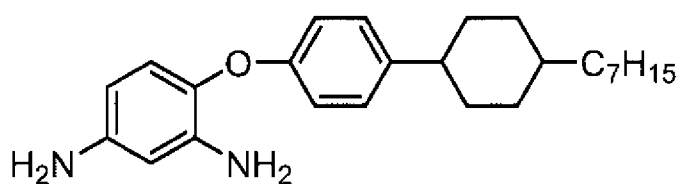
(特定ジアミン)

DBA : 3, 5-ジアミノ安息香酸

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

DA-1 : 式 [DA-1] で表される化合物 (特定側鎖構造を有するジアミン)

[0114] [化38]



DA-1

[0115] (テトラカルボン酸成分)

PMDA : ピロメリット酸無水物

下記 [D 1] ~ [D 2] で表される化合物

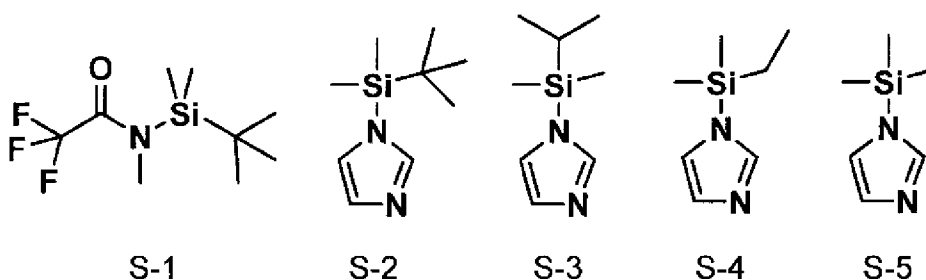
D 1 : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

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

(シリル化剤成分)

下記式 [S-1] ~ [S-5] で表される化合物 (シリル化剤)

[0116] [化39]



[0117] (溶媒)

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BCS：エチレングリコールモノブチルエーテル

[0118] <ポリイミドの分子量測定>

合成例におけるポリイミドの分子量は、(株)センシュエ科学社製 常温ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 装置 (SSC-7200)、Shodex社製カラム (KD-803、KD-805) を用い以下のようにして測定した。

カラム温度：50℃

溶離液：N, N'-ジメチルホルムアミド (添加剤として、臭化リチウム-水和物 (LiBr · H₂O) が30mmol/L、リン酸・無水結晶 (オーリン酸) が30mmol/L、テトラヒドロフラン (THF) が10ml/L)

流速：1.0ml/分

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサイド (分子量 約9000,000、150,000、100,000、30,000)、および、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール (分子量 約12,000、4,000、1,000)。

[0119] <イミド化率の測定>

合成例におけるポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。ポリイミド粉末20mgをNMRサンプル管 (草野科学製 NMRサンプリングチューブスタンダード φ5) に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-d₆、0.05%TMS混合品) 0.53mlを添加し、完全に溶解させた。

[0120] この溶液を日本電子データム (株) 製NMR測定器 (JNW-ECA500) にて500MHzのプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5~10.0ppm付近に現れるアミック酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い、以下の計算式によっ

て求めた。

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

[0121] <ポリイミド系重合体の合成>

<合成例 1>

攪拌装置及び窒素導入管付きの100ml 4つ口フラスコに、DBAを2.74g (18.0mmol)、3AMPDAを3.27g (13.5mmol)、DA-1を5.14g (13.5mmol)を量り取り、固形分濃度が20%になるようにNMPで希釈した。30分間の室温攪拌の後にD2を2.25g (8.99mmol)を加え、再度NMPにて固形分濃度20%になるように希釈し、60℃で1時間加熱攪拌を行った。得られた反応液を17℃以下まで冷却した後、PMDAを1.96g (8.99mmol)加え、NMP20%で希釈後に室温で5時間攪拌した。最後にD1を5.11g (26.1mmol) NMPで固形分濃度20%となるように希釈し、40℃で6時間加熱攪拌した。得られた重合液を室温まで冷却することで、ポリアミド酸重合液(PAA-1)を得た。

[0122] <合成例 2>

PAA-1 (50.0g)にNMP (103.85g)を加え、6.5質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (6.67g)、ピリジン (2.58g)を加え、70℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (570.9g)中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥し、合成例1のポリイミド粉末 (SPI-1)を得た。このポリイミドのイミド化率は72%であり、数平均分子量は11,800、重量平均分子量は41,800であった。

[0123] <合成例 3>

PAA-1 (10.0g)にS-1を1.75g加えた後、50℃で12時間加熱攪拌を行うことにより、ポリアミック酸シリルエステル重合液を得た。(PASE-1)

[0124] <合成例 4-7>

合成例3においてS-1の代わりにS-2～S-5を下記表中の量を加えた以外は、全て合成例3と同じ処理により、ポリアミック酸シリルエステル重合液を得た。(PASE-2～PASE-5)

[0125] [表1]

合成例	ポリアミック酸重合液	シリル化剤	ポリアミック酸シリルエステル
合成例4	PAA-1	S-2 1.75 g	PASE-2
合成例5	PAA-1	S-3 1.61 g	PASE-3
合成例6	PAA-1	S-4 1.48 g	PASE-4
合成例7	PAA-1	S-5 1.34 g	PASE-5

[0126] <実施例1>

合成例3で得たポリアミック酸シリルエステル重合液(PASE-1)(6.0g)にNMP(14.0g)とBCS(8.0g)を加え、25℃にて5時間攪拌させた。これにより、実施例1の液晶配向剤[1]を得た。この液晶配向剤に濁りや析出などの異常は見られず、樹脂成分は均一に溶解していることが確認された。

[0127] <実施例2-5>

合成例4-7で得たポリアミック酸シリルエステル重合液(PASE-2～PASE-5)(6.0g)にNMP(14.0g)とBCS(8.0g)を加え、25℃にて5時間攪拌させた。これにより、実施例2-5の液晶配向剤[2-5]を得た。この液晶配向剤に濁りや析出などの異常は見られず、樹脂成分は均一に溶解していることが確認された。

[0128] <比較例1>

合成例1で得たポリアミック酸重合液(PAA-1)(6.0g)にNMP(14.0g)とBCS(8.0g)を加え、25℃にて5時間攪拌させた。これにより、比較例1の液晶配向剤を得た。この液晶配向剤に濁りや析出などの異常は見られず、樹脂成分は均一に溶解していることが確認された。

[0129] <液晶セルの作製>

上記で得た液晶配向剤を、それぞれ、純水及びIPA(イソプロピルアル

コール)で洗浄したITO付き無アルカリガラス基板(縦30mm、横40mm、厚み0.7mm)のITO面にスピコートし、70℃で90秒間ホットプレートにて焼成した後、230℃の赤外線加熱炉で20分間焼成を行い、膜厚100nmのポリイミド塗布基板を作製した。

[0130] 上記方法でポリイミド塗布基板を二枚作製し、一方の基板の液晶配向膜面上に4μmのビーズスペーサーを散布した後、その上から熱硬化性シール剤(協立化学社製 XN-1500T)を印刷した。次いで、もう一方の基板の液晶配向膜が形成された側の面を内側にして、先の基板と貼り合せた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルにPSA用重合性化合物含有液晶MLC-3023(メルク社製商品名)を減圧注入法によって注入し、液晶セルを作製した。この液晶セルの電圧保持率を測定した。

[0131] 次に、この液晶セルに15VのDC電圧を印加した状態で、この液晶セルの外側から325nmカットフィルターを通したUVを7J/cm²照射(1次PSA処理とも称する)した。なお、UVの照度は、ORC社製UV-MO3Aを用いて測定した。

[0132] その後、液晶セル中に残存している未反応の重合性化合物を失活させる目的で、電圧を印加していない状態で東芝ライテック社製UV-FL照射装置を用いてUV(UVランプ:FLR40SUUV32/A-1)を30分間照射(2次PSA処理と称する)した。その後、電圧保持率の測定を行った。

[0133] <電圧保持率の評価>

上記で作製した液晶セルを用い、60℃の熱風循環オーブン中で1Vの電圧を60μs間印加した後、16.67msec後と1667msec後の電圧をそれぞれ測定し、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した。電圧保持率の測定には、東陽テクニカ社製のVHR-1を使用した。

[0134]

[表2]

実施例	重合液	電圧保持率	
		1v,16.67msec	1v,1667msecHz
実施例 3	P A S E - 1	97.4	90.7
実施例 4	P A S E - 2	97.2	90.2
実施例 5	P A S E - 3	96.7	89.7
実施例 6	P A S E - 4	96.8	89.5
実施例 7	P A S E - 5	95.6	89.4
比較例1	P A A - 1	88.7	88.7

[0135] 表中に示すように、シリル化剤によりシリルエステル化させた P A S E は比較例に対して良好な電圧保持率を示し、特に T e r t - B u t y l 基を有する P A S E - 1、P A S E - 2 の電圧保持率が良好であった。

[0136] <溶解性の評価>

上記で得た実施例 3 - 7 および比較例 1 の液晶配向剤 1 g 攪拌している中にそれぞれ B C S を滴下し、白濁する重量から、下記式で溶解性を算出した。

評価結果を、下表に示す。

溶解度 = (液晶配向剤中の B C S 量 + 滴下 B C S 量) / (液晶配向剤量 + 滴下 B C S 量)

[0137] [表3]

実施例	重合例	溶解度
実施例 3	P A S E - 1	0.680
実施例 4	P A S E - 2	0.143
実施例 5	P A S E - 3	0.065
実施例 6	P A S E - 4	0.060
実施例 7	P A S E - 5	0.075
比較例1	P A A - 1	0.126

産業上の利用可能性

[0138] 本発明の液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、ポリアミック酸を用いているにもかかわらず、可溶性ポリイミドと同等以上の信頼性、具体的には、高い電圧保持率特性を有する。そのため、高い表示品位が求められる広範な

液晶表示素子における利用が可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）の構造を有するポリアミック酸及びポリイミドの少なくとも１種を含有する液晶配向剤。

[化1]



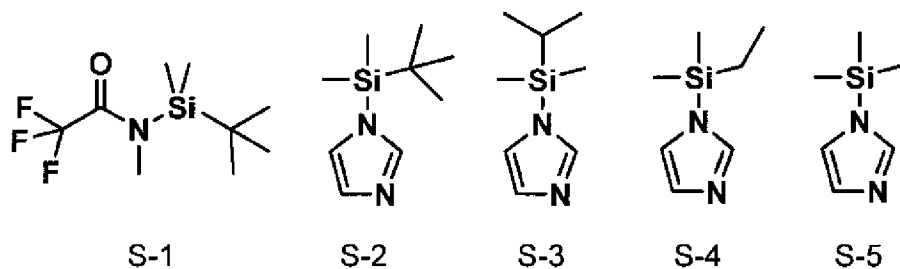
式中 R_1 は、トリアルキルシリル基を表す。

[請求項2] 上記式（１）の R_1 が、ｔ－ブチルシリル基である、請求項１に記載の液晶配向剤。

[請求項3] 前記ポリアミック酸が、ポリアミック酸とシリル化剤との反応物である、請求項１または請求項２に記載の液晶配向剤。

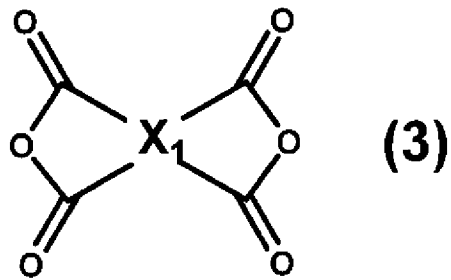
[請求項4] 前記シリル化剤が、下記（Ｓ－１）～（Ｓ－５）から選ばれる少なくとも１種である、請求項３に記載の液晶配向剤。

[化2]



[請求項5] 前記ポリアミック酸及びポリイミドが、テトラカルボン酸誘導体とジアミンとの反応から得られるものであって、前記テトラカルボン酸誘導体が、下記式（３）で表されるテトラカルボン酸二無水物であることを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載の液晶配向剤。

[化3]



(X_1 は4価の有機基を表す。)

[請求項6] 請求項1から請求項5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7] 請求項6に記載の液晶配向膜を具備する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/003160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G02F1/1337 (2006.01) i, C08G73/06 (2006.01) i
FI: G02F1/1337 525, C08G73/06

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, C08G73/06

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

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.
X	JP 2002-20754 A (JSR CORP.) 23 January 2002, paragraphs [0007]-[0087]	1-7
X A	JP 2009-75569 A (HITACHI DISPLAYS, LTD.) 09 April 2009, paragraphs [0022]-[0123], fig. 1-8, paragraphs [0022]-[0123], fig. 1-8	1, 3, 5-7 2, 4
X A	JP 4-194822 A (FUJII PHOTO FILM CO., LTD.) 14 July 1992, page 3, lower right column, line 11 to page 11, lower left column, line 16, fig. 1, page 3, lower right column, line 11 to page 11, lower left column, line 16, fig. 1	1, 3, 5-7 2, 4
A	JP 4-313756 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 05 November 1992, entire text	1-7

☐ 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
16.03.2020

Date of mailing of the international search report
31.03.2020

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/003160

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2002-20754 A	23.01.2002	(Family: none)	
JP 2009-75569 A	09.04.2009	US 2009/0053430 A1 paragraph [0033]- [0148], fig. 1-8 CN 101373296 A	
JP 4-194822 A	14.07.1992	(Family: none)	
JP 4-313756 A	05.11.1992	EP 512692 A1 entire text KR 10-1992-0020264 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02F 1/1337(2006.01)i; C08G 73/06(2006.01)i FI: G02F1/1337 525; C08G73/06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G02F1/1337; C08G73/06 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2002-20754 A (ジェイエスアール株式会社) 23.01.2002 (2002-01-23) 段落 [0007] - [0087]	1-7
X	JP 2009-75569 A (株式会社 日立ディスプレイズ) 09.04.2009 (2009-04-09) 段落 [0022] - [0123]、[図1] - [図8]	1, 3, 5-7
A	段落 [0022] - [0123]、[図1] - [図8]	2, 4
X	JP 4-194822 A (富士写真フイルム株式会社) 14.07.1992 (1992-07-14) 第3頁右下欄第11行-第11頁左下欄第16行、第1図	1, 3, 5-7
A	第3頁右下欄第11行-第11頁左下欄第16行、第1図	2, 4
A	JP 4-313756 A (信越化学工業株式会社) 05.11.1992 (1992-11-05) 全文	1-7
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.03.2020		国際調査報告の発送日 31.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 磯崎 忠昭 2L 5709 電話番号 03-3581-1101 内線 3295

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/003160

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2002-20754	A	23.01.2002	(ファミリーなし)	
JP	2009-75569	A	09.04.2009	US 2009/0053430 A1	
				段落 [0 0 3 3] - [0 1	
				4 8]、図 1 - 図 8	
				CN 101373296 A	
JP	4-194822	A	14.07.1992	(ファミリーなし)	
JP	4-313756	A	05.11.1992	EP 512692 A1	
				全文	
				KR 10-1992-0020264 A	