

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5071644号
(P5071644)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006.01)

G O 2 F 1/1337 5 3 0

C O 8 G 77/20 (2006.01)

C O 8 G 77/20

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2007-200650 (P2007-200650)
 (22) 出願日 平成19年8月1日(2007.8.1)
 (65) 公開番号 特開2009-36966 (P2009-36966A)
 (43) 公開日 平成21年2月19日(2009.2.19)
 審査請求日 平成22年3月3日(2010.3.3)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100080609
 弁理士 大島 正孝
 (74) 代理人 100122404
 弁理士 勝又 秀夫
 (74) 代理人 100109287
 弁理士 白石 泰三
 (72) 発明者 秋池 利之
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J
 S R株式会社内
 審査官 右田 昌士

最終頁に続く

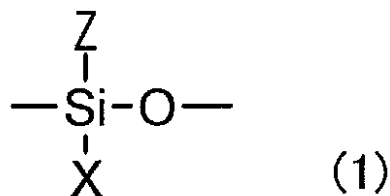
(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン、液晶配向膜および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

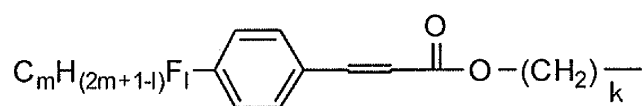
下記式(1)

【化 1】

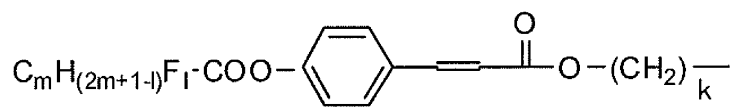


ここで、Zは波長200～400nmの光により架橋反応もしくは異性化反応を生じる感光基であって下記式(6-1)、(6-3)～(6-10)および(6-12)～(6-14)のそれぞれで表される構造のいずれかであり、Xは水酸基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシル基、あるいは他の繰り返し単位のXと一緒にあって-O-を介して架橋を形成していてもよい、で表わされる繰り返し単位を有し且つ重量平均分子量が1,000～100,000の範囲にあることを特徴とするポリオルガノシロキサン。

【化 6】

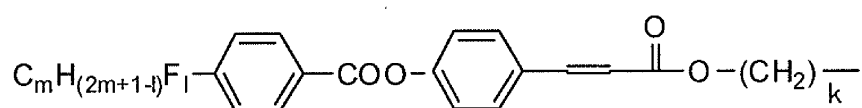


(6-1)



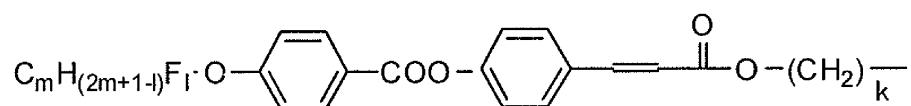
(6-3)

10

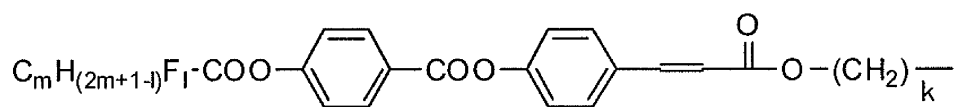


(6-4)

20

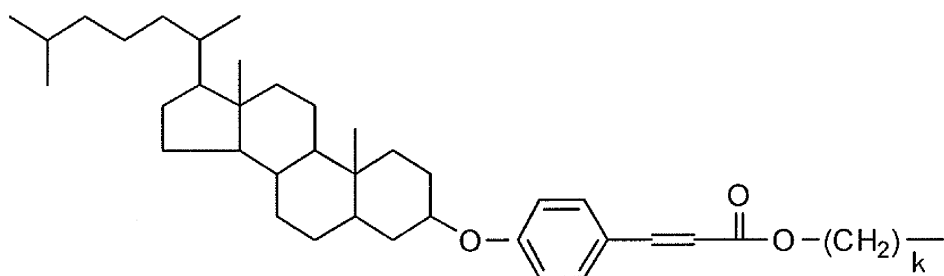


(6-5)



(6-6)

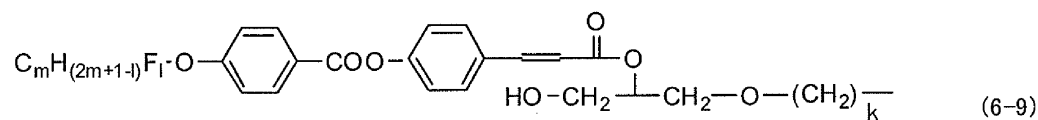
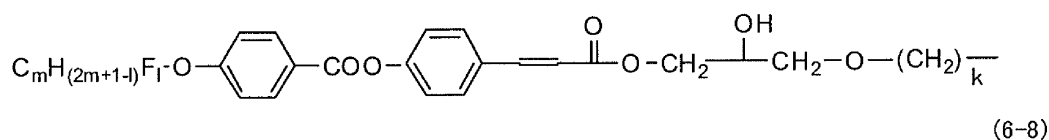
30



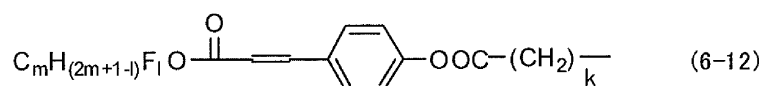
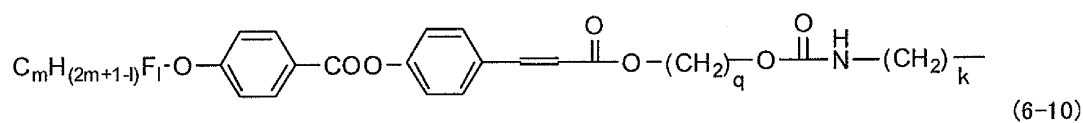
(6-7)

40

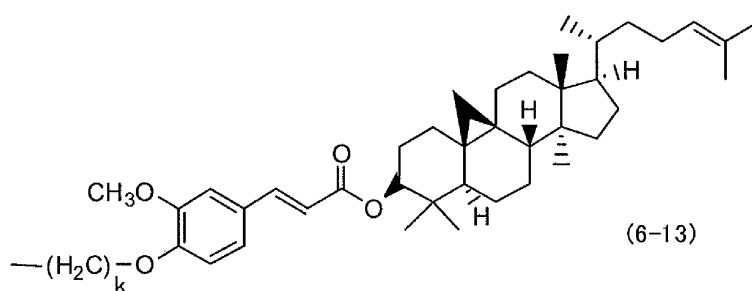
【化 7】



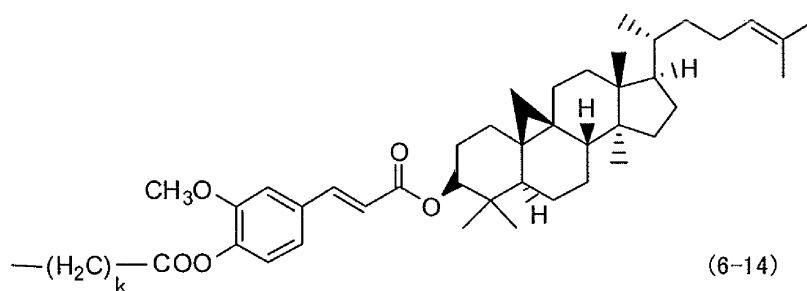
10



20



30



40

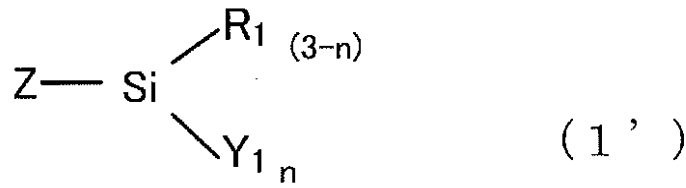
ここで、 m は 1 ~ 20 の整数、 l は $2m + 1$ 以下の整数、 k は 1 ~ 10 の整数、 q は 2 ~ 10 の整数である。

【請求項 2】

下記式 (1') で表わされるシラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を加水分解、縮合することを特徴とする請求項 1 に記載のポリオルガノシロキサン

。

【化 16】



ここで、Zの定義は上記式(1)に同じであり、 R_1 は炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 Y_1 は炭素数1～20のアルコキシル基または塩素原子であり、nは2または3である。

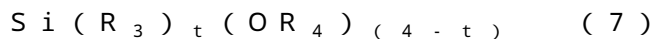
10

【請求項3】

加水分解、縮合の触媒が有機酸である請求項2に記載のポリオルガノシロキサン製造方法。

【請求項4】

下記式(7)で表わされるシラン化合物の共存下で、上記加水分解、縮合を行う請求項2または3に記載のポリオルガノシロキサンの製造方法。



ここで、 R_3 は炭素数1～40の、脂環族基を含んでもよいアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 R_4 は炭素数1～20のアルキル基であり、tは0、1、2または3である。

20

【請求項5】

請求項1に記載のポリオルガノシロキサンで形成された膜に偏光あるいは非偏光の放射線を照射して得られる液晶配向膜。

【請求項6】

請求項5に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【請求項7】

ネガ型液晶を用いる請求項6に記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なポリオルガノシロキサン、液晶配向膜及び液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、ラビング処理を行わずに、偏光または非偏光の放射線の照射によって液晶配向能を付与することが可能な、液晶配向膜の形成に用いられるポリオルガノシロキサン、このような液晶配向膜及びこのような液晶配向膜を有する液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、液晶配向膜を有する透明電極付き基板でサンドイッチ構造にし、必要に応じて液晶分子の長軸が基板間で0～360度連続的に捻れるようにしてなる、TN(Twisted Nematic)型、STN(Super Twisted Nematic)型、IPS(In Plane Switching)型などの液晶セルを有する液晶表示素子が知られている(特許文献1および2参照)。

40

このような液晶セルにおいては、液晶を基板面に対し所定の方向に配向させるため、基板表面に液晶配向膜を設ける必要がある。この液晶配向膜は、通常、基板表面に形成された有機膜表面をレーヨンなどの布材で一方向にこする方法(ラビング法)により形成されている。しかし、液晶配向膜の形成をラビング処理により行くと、工程内でほこりが発生したり、静電気が発生したりしやすいために、配向膜表面にほこりが付着して表示不良発生の原因となるという問題があった。特にTFT(Thin Film Transis

50

t o r) 素子を有する基板の場合には、発生した静電気によって T F T 素子の回路破壊が起こり、歩留まり低下の原因となるという問題もあった。さらに、今後ますます高精細化される液晶表示素子においては、画素の高密度化に伴い基板表面に凹凸が生じるために、均一にラビング処理を行うことが課題となる。

液晶セルにおける液晶を配向させる別の手段として、基板表面に形成したポリビニルシンナメート、ポリイミド、アゾベンゼン誘導体などからなる感光性薄膜に偏光または非偏光の放射線を照射することにより、液晶配向能を付与する光配向法が知られている。この方法によれば、静電気やほこりを発生することなく、均一な液晶配向を実現することができる（特許文献 3 ～ 13 参照）。

【 0 0 0 3 】

ところで、T N (T w i s t e d N e m a t i c) 型、S T N (S u p e r T w i s t e d N e m a t i c) 型などの液晶セルにおいては、液晶配向膜は、液晶分子を基板面に対して所定の角度で傾斜配向させるプレチルト角特性を有する必要がある。光配向法により液晶配向膜を形成する場合においては、プレチルト角は、通常、照射する放射線の基板面への入射方向を基板法線から傾斜させることにより付与される。

また、上記とは別の液晶表示素子の動作モードとして、負の誘電異方性を有する液晶分子を基板に垂直に配向させる垂直（ホメオトロピック）配向モードも知られている。この動作モードでは、基板間に電圧を印加して液晶分子が基板に平行な方向に向かって傾く際に、液晶分子が基板法線方向から基板面内の一方向に向かって傾くようにする必要がある。このための手段として、例えば、基板表面に突起を設ける方法、透明電極にストライプを設ける方法、ラビング配向膜を用いることにより液晶分子を基板法線方向から基板面内の一方向に向けてわずかに傾けておく（プレチルトさせる）方法などが提案されている。

【 0 0 0 4 】

前記光配向法は、垂直配向モードの液晶セルにおいて液晶分子の傾き方向を制御する方法としても有用であることが知られている。即ち、光配向法により配向規制力及びプレチルト角を付与した垂直配向膜を用いることにより、電圧印加時の液晶分子の傾き方向を均一に制御できることが知られている（特許文献 11 ～ 12 および 14 ～ 16 参照）。

このように、前記光配向法により製造した液晶配向膜は、各種の液晶表示素子に有効に適用されうるものである。しかしながら、従来の光配向膜には、大きなプレチルト角を得るのに必要な放射線照射量が多いという問題があった。例えば、アゾベンゼン誘導体を含む光配向膜においては、十分なプレチルト角を得るために、その光軸が基板法線から傾斜された放射線を、 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以上照射しなければならないことが報告されている（特許文献 13 ～ 14 及び非特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】特開昭 56 - 91277 号公報

【特許文献 2】特開平 1 - 120528 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 287453 号公報

【特許文献 4】特開平 10 - 251646 号公報

【特許文献 5】特開平 11 - 2815 号公報

【特許文献 6】特開平 11 - 152475 号公報

【特許文献 7】特開 2000 - 144136 号公報

【特許文献 8】特開 2000 - 319510 号公報

【特許文献 9】特開 2000 - 281724 号公報

【特許文献 10】特開平 9 - 297313 号公報

【特許文献 11】特開 2003 - 307736 号公報

【特許文献 12】特開 2004 - 163646 号公報

【特許文献 13】特開 2002 - 250924 号公報

【特許文献 14】特開 2004 - 83810 号公報

【特許文献 15】特開平 9 - 211468 号公報

【特許文献 16】特開 2003 - 114437 号公報

【非特許文献 1】J . o f t h e S I D 11 / 3 , 2003 p . 579

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明の目的は、塗布性、電気特性に優れ、ラビング処理を行わずに、偏光または非偏光の放射線照射によって液晶配向能を付与することが可能な液晶配向膜の形成に用いられる、ポリオルガノシロキサンおよびその製造方法を提供することにある。

【０００６】

本発明の他の目的は、上記ポリオルガノシロキサンからなる液晶配向膜を提供することにある。

【０００７】

本発明のさらに他の目的は、液晶表示素子を提供することにある。

【０００８】

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるだろう。

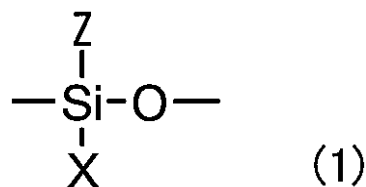
【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明の上記目的および利点は、第１に、下記式（１）

【００１０】

【化１】

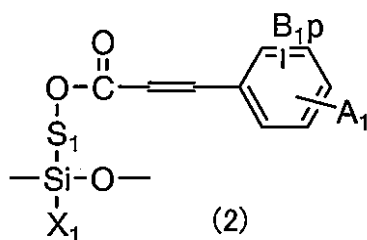


【００１１】

ここで、Zは波長200～400nmの光により架橋反応もしくは異性化反応を生じる感光基であって下記式（２）または（３）で表される繰り返し単位のうちの後述の式（６－１）、（６－３）～（６－１０）および（６－１２）～（６－１４）のそれぞれで表される構造のいずれかであり、Xは水酸基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、あるいは他の繰り返し単位のXと一緒にあって－O－を介して架橋を形成していてもよい、で表わされる繰り返し単位を有し且つ重量平均分子量が1,000～100,000の範囲にあることを特徴とするポリオルガノシロキサン（以下、本発明のポリオルガノシロキサンという）により達成される。

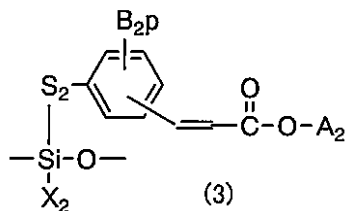
【００１３】

【化２】



【００１４】

【化 3】



【 0 0 1 5 】

10

ここで、 A_1 、 A_2 は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 40 のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基あるいは脂環族基を含む 1 価の有機基であり、 B_1 、 B_2 は、同一でも異なってもよく、フッ素原子またはシアノ基であり、 p は 0 ~ 4 の整数であり、 S_1 、 S_2 は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を有する 2 価の有機基であり、 X_1 、 X_2 は、同一でも異なってもよく、水酸基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、あるいは他の繰り返し単位の X と一緒になって - O - を介して架橋を形成していてもよい。

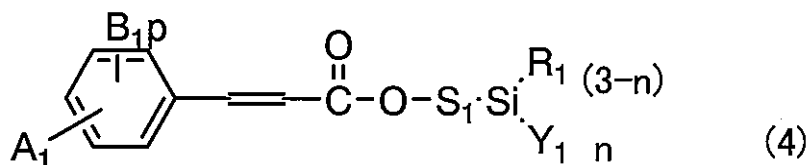
【 0 0 1 6 】

20

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 2 に、下記式 (4) および (5) のそれぞれで表わされるシラン化合物のうちの下記式 (1') で表わされるシラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を加水分解、縮合して本発明のポリオルガノシロキサンを製造する方法が提供される。

【 0 0 1 7 】

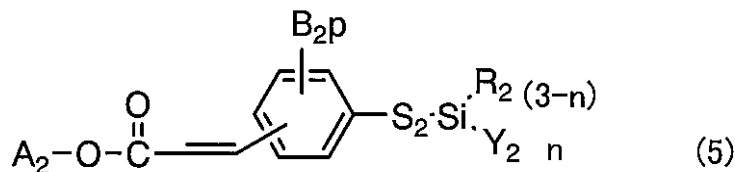
【化 4】



30

【 0 0 1 8 】

【化 5】

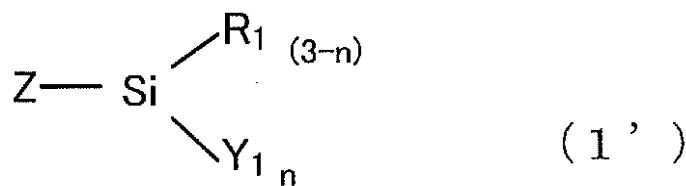


40

【 0 0 1 9 】

ここで、 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 、 S_1 、 S_2 および p の定義は上記式 (2)、(3) に同じであり、 R_1 、 R_2 は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、 Y_1 、 Y_2 は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基または塩素原子であり、 n は 2 または 3 である。

【化 16】



ここで、Zの定義は上記式(1)に同じであり、 R_1 は炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 Y_1 は炭素数1～20のアルコキシ基または塩素原子であり、 n は2または3である。

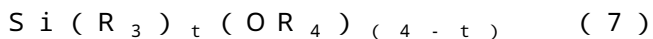
10

【0020】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、加水分解、縮合の触媒が有機酸であるポリオルガノシロキサンの製造方法により好ましく達成される。

【0021】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第4に、下記式(7)のシラン化合物の共存下で加水分解、縮合を行う製造方法により好ましく達成される。



20

ここで、 R_3 は炭素数1～40の、脂環族基を含んでいてもよいアルキル基または6～20のアリール基であり、 R_4 は炭素数1～20のアルキル基であり、 t は0、1、2または3である。

【0022】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第5に、上記ポリオルガノシロキサンで形成された膜に偏光あるいは非偏光の放射線を照射して得られる液晶配向膜により達成される。

【0023】

30

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第6に、上記液晶配向膜を有する液晶表示素子により達成される。

【0024】

本発明によれば、上記液晶表示素子はネガ型液晶を用いることが好ましい。

【発明の効果】

【0025】

本発明の光配向剤を用いると、従来の光配向法による場合に比べて、少ない放射線照射量で液晶配向膜を得ることができる。それゆえ、この液晶配向膜を液晶表示素子に適用した場合、液晶表示素子を従来より安価に製造できる。したがって、これらの液晶表示素子は種々の装置に有効に適用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、計数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、または液晶テレビなどの装置に好適に用いられる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0027】

本発明のポリオルガノシロキサンは前記式(1)で表わされる繰り返し単位を有し且つ重量平均分子量が1,000～100,000である。

式(1)中、Zは波長200～400nmの光により架橋反応もしくは異性化反応を生

50

じる感光基である。Xは水酸基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシル基、あるいは他の繰返し単位のXと一緒にあって-O-を介して架橋を形成していてもよい。

好ましいXは水酸基、メトキシ基、エトキシ基あるいは他の繰返し単位のXと一緒にあって-O-を介して架橋を形成している基である。

上記式(1)で表わされる繰返し単位としては上記式(2)で表わされる繰返し単位あるいは上記式(3)で表わされる繰返し単位が好ましいものとして例示される。

【0028】

上記式(2)および上記式(3)中、 A_1 、 A_2 は、同一でも異なってもよく、炭素数1～40のフッ素原子に置換されていてもよいアルキル基あるいは脂環族基を含む1価の有機基である。 B_1 、 B_2 は、同一でも異なってもよく、フッ素原子またはシアノ基である。 p は0～4の整数である。 S_1 、 S_2 は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20のアルキレン基を有する2価の有機基である。 X_1 、 X_2 は、同一でも異なってもよく、水酸基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシル基、あるいは他の繰返し単位のXと一緒にあって-O-を介して架橋を形成していてもよい。

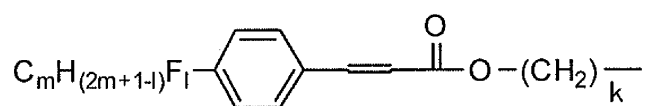
上記式(2)および(3)における硅素原子の上側に位置する基の具体例としては、例えば式(6-1)、(6-3)～(6-10)および(6-12)～(6-14)のそれぞれで表わされる構造を挙げることができる。

【0029】

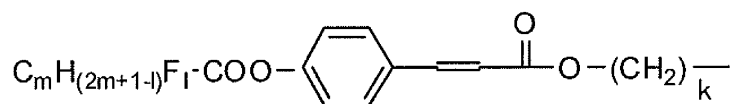
10

20

【化 6】

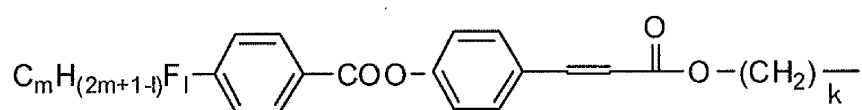


(6-1)



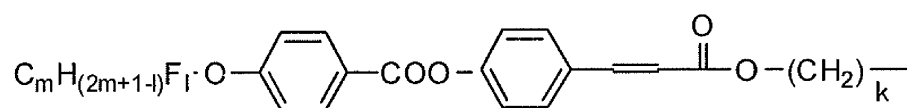
(6-3)

10

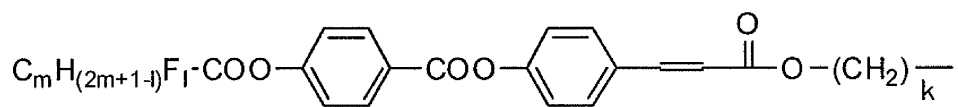


(6-4)

20

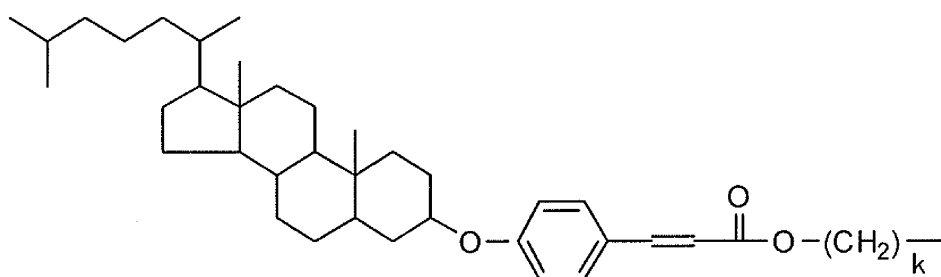


(6-5)



(6-6)

30

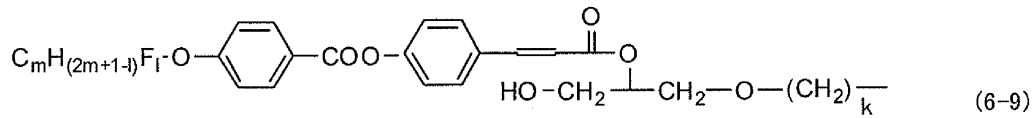
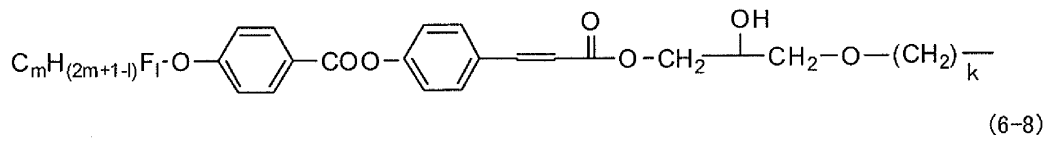


(6-7)

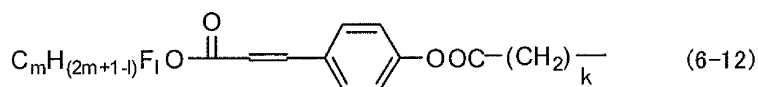
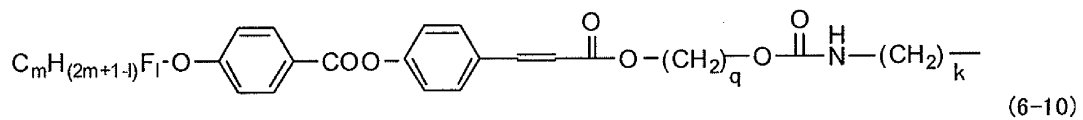
【 0 0 3 0 】

40

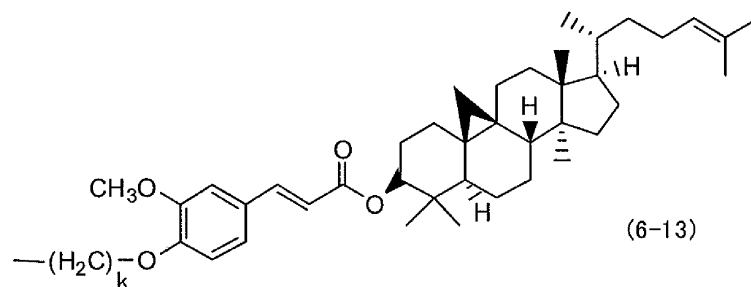
【化 7】



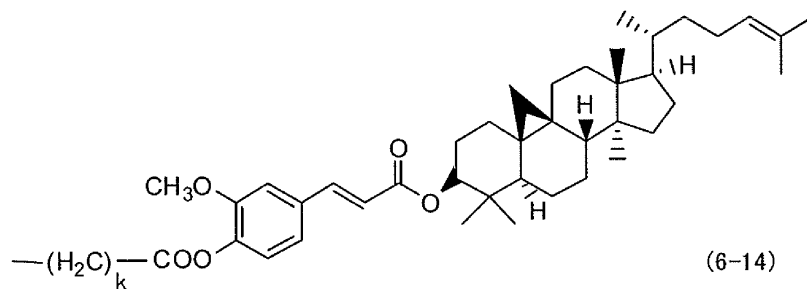
10



20



30



40

【 0 0 3 1 】

これらの式中、 m は1～20の整数、 l は $2m+1$ 以下の整数、 k は1～10の整数、 q は2～10の整数であり、 m は3～18、 l は3～9、 k は2～6、 q は2～6が好ましい。特に好ましくは m は4～10、 l は3～7、 k は2～4、 q は2～4である。

本発明のポリオルガノシロキサンは、例えば前記式(4)あるいは式(5)のシラン化合物のうちの上記式(1')で表わされるシラン化合物を加水分解縮合して得ることができ

50

る。

【 0 0 3 2 】

式 (4)、(5) 中、 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 、 S_1 、 S_2 および p の定義は上記式 (2)、(3) におけると同じである。 Y_1 、 Y_2 としては、例えば塩素原子およびメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 t -ブトキシの如きアルコキシ基等を挙げることができる。これらのうち、好ましくは塩素原子、メトキシ基、エトキシ基である。

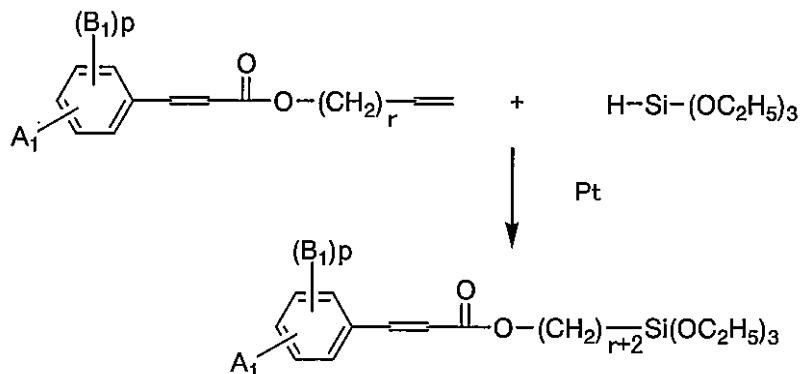
R_1 、 R_2 としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ノニル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -エイコシル基の如きアルキル基および、フェニル基の如きアリール基等を挙げることができる。これらのうち、好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基である。

また、式 (4)、(5) 中の n は、好ましくは 3 である。

式 (4) の化合物は、例えば下記スキーム 1 ~ 3 のような公知の方法で得ることができるがこれらの方法に限られるものではない。ただし、スキーム 1 ~ 3 における r は $k - 2$ である。式 (5) の化合物も同様の方法で得ることができる。

【 0 0 3 3 】

【 化 8 】



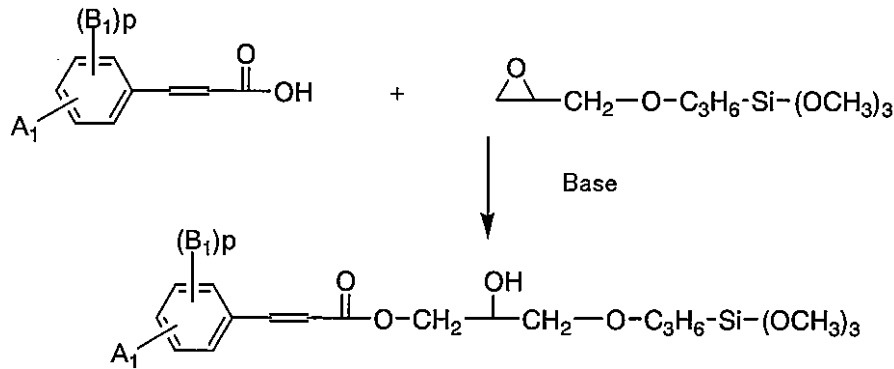
スキーム1

【 0 0 3 4 】

スキーム 1：アルケンを有する式 (4) の化合物の前駆体とトリエトキシシランを極少量の白金触媒存在下で加熱、撹拌（ヒドロシリル化反応）、精製することで式 (4) の化合物を得ることができる。

【 0 0 3 5 】

【化 9】



10

スキーム2

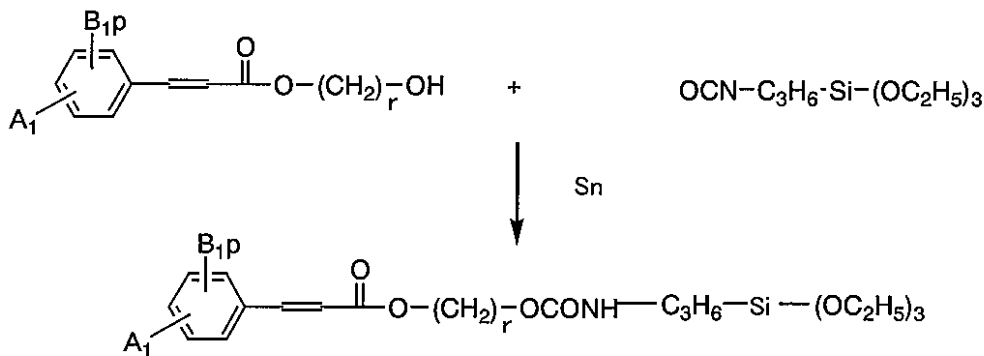
【 0 0 3 6 】

スキーム 2：カルボン酸を有する式（4）の化合物の前駆体と 3 - グリシジロキシプロピルトリメトキシシランを、例えば、トリエチルアミンなどの塩基触媒存在下で加熱、撹拌することで式（4）の化合物を得ることができる。

【 0 0 3 7 】

【化 1 0】

20



30

スキーム3

【 0 0 3 8 】

スキーム 3：水酸基を有する式（4）の化合物とトリエトキシシラニルプロピル - イソシアネートを、例えば、ジブチル錫ジラウレートなどの錫触媒存在下で加熱、撹拌することで式（4）の化合物を得ることができる。

【 0 0 3 9 】

ポリオルガノシロキサンの加水分解、縮合方法

本発明のポリオルガノシロキサンは、前記式（4）あるいは式（5）で表わされるシラン化合物のうちの上記式（1'）で表わされるシラン化合物を加水分解、縮合させて得ることができる。このとき前記式（7）で表わされるシラン化合物を共存させて共加水分解縮合させることが好ましい。

40

式（7）中、 R_3 は炭素数 1 ~ 40 の、脂環式基を含んでもよいアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、 R_4 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 t は 0、1、2 または 3 である。

【 0 0 4 0 】

式（7）で表わされるシラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - *n* - プロポキシシラン、テトラ - *i* s o - プロポキシシラン、テ

50

トラ - *n* - ブトキシラン、テトラ - *sec* - ブトキシシラン、テトラ - *tert* - ブトキシシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - *n* - プロポキシシラン、メチルトリ - *iso* - プロポキシシラン、メチルトリ - *n* - ブトキシシラン、メチルトリ - *sec* - ブトキシシラン、メチルトリ - *tert* - ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ - *n* - プロポキシシラン、エチルトリ - *iso* - プロポキシシラン、エチルトリ - *n* - ブトキシシラン、エチルトリ - *sec* - ブトキシシラン、エチルトリ - *tert* - ブトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシランなどが挙げられる。これらのうちテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシランが好ましい。

10

式(4)あるいは式(5)のシラン化合物1モルに対し、式(7)のシラン化合物は0~100モル使用することができる。1~100モルであることが好ましい。2~20モルであることがさらに好ましい。

【0041】

加水分解、縮合体は、シラン化合物および水を反応させ、加水分解・部分縮合させることにより得ることができる。シラン化合物を加水分解、部分縮合させるために、シロキサン結合(式(4)の - Y_1 、式(5)の - Y_2 および式(7)の OR_4 の合計)1モル当たり、好ましくは1.0~1.5モルの水が用いられる。水の量が1.0モル以上であれば、シロキサン結合が未反応のまま残る可能性が低下し、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、液晶配向剤の保存安定性が低下する恐れが少なくなるので、好ましい。水は、本発明のシラン化合物を溶解させた有機溶剤中に断続的あるいは連続的に添加される。この際反応触媒を用いることができる。その場合、触媒を有機溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、好ましくは0~100、より好ましくは15~80である。

20

上記有機溶剤としては、好ましくは、アルコール溶剤、ケトン溶剤、アミド溶剤、エステル溶剤または非プロトン溶剤が用いられる。これらは単独でまたは2種以上組合せて使用できる。

30

【0042】

ここで、アルコール溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n* - プロパノール、*i* - プロパノール、*n* - ブタノール、*i* - ブタノール、*sec* - ブタノール、*t* - ブタノール、*n* - ペンタノール、*i* - ペンタノール、2 - メチルブタノール、*sec* - ペンタノール、*t* - ペンタノール、3 - メトキシブタノール、*n* - ヘキサノール、2 - メチルペンタノール、*sec* - ヘキサノール、2 - エチルブタノール、*sec* - ヘプタノール、ヘプタノール - 3、*n* - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、*sec* - オクタノール、*n* - ノニルアルコール、2, 6 - ジメチルヘプタノール - 4、*n* - デカノール、*sec* - ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec* - テトラデシルアルコール、*sec* - ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール溶剤；

40

エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、ペンタンジオール - 2, 4, 2 - メチルペンタンジオール - 2, 4, ヘキサジオール - 2, 5, ヘプタンジオール - 2, 4, 2 - エチルヘキサジオール - 1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール溶剤；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、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ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレ

50

ングリコールモノ - 2 - エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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モノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル溶剤などを挙げることができる。

これらのアルコール溶剤は、1種あるいは2種以上を組合せて使用してもよい。

【0043】

ケトン溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル - n - プロピルケトン、メチル - n - ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル - i - ブチルケトン、メチル - n - ペンチルケトン、エチル - n - ブチルケトン、メチル - n - ヘキシルケトン、ジ - i - ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2 - ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4 - ヘキサンジオン、2, 4 - ヘプタンジオン、3, 5 - ヘプタンジオン、2, 4 - オクタンジオン、3, 5 - オクタンジオン、2, 4 - ノナンジオン、3, 5 - ノナンジオン、5 - メチル - 2, 4 - ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ヘプタンジオンなどの - ジケトン剤などが挙げられる。

これらのケトン溶剤は、1種あるいは2種以上を組合せて使用してもよい。

【0044】

アミド溶剤としては、例えば、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - エチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - エチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N - メチルプロピオンアミド、N - メチルピロリドン、N - ホルミルモルホリン、N - ホルミルピペリジン、N - ホルミルピロリジン、N - アセチルモルホリン、N - アセチルピペリジン、N - アセチルピロリジンなどが挙げられる。

これらアミド溶剤は、1種あるいは2種以上を組合せて使用してもよい。

【0045】

エステル溶剤としては、例えば、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 - ブチロラクトン、 - バレロラクトン、酢酸 n - プロピル、酢酸 i - プロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、酢酸 s e c - ブチル、酢酸 n - ペンチル、酢酸 s e c - ペンチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸 2 - エチルブチル、酢酸 2 - エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 n - ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n - ブチル、プロピオン酸 i - アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ - n - ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n - ブチル、乳酸 n - アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。

これらエステル溶剤は、1種あるいは2種以上を組合せて使用してもよい。

【0046】

非プロトン溶剤としては、例えば、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N, N,

N', N' - テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N - メチルモルホロン、N - メチルピロール、N - エチルピロール、N - メチル - 3 - ピロリン、N - メチルピペリジン、N - エチルピペリジン、N, N - ジメチルピペラジン、N - メチルイミダゾール、N - メチル - 4 - ピペリドン、N - メチル - 2 - ピペリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、1, 3 - ジメチルテトラヒドロ - 2 (1H) - プリミジノンなどを挙げることができる。これらの中では、多価アルコール溶剤、多価アルコール部分エーテル溶剤、エステル溶剤が特に好ましい。

また、本発明のシラン化合物の加水分解、部分縮合反応においては、好ましくは触媒が用いられる。かかる触媒としては、以下の金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。

【0047】

金属キレート化合物としては、例えばトリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ - n - プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ - i - プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ - n - ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ - sec - ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ - t - ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ - n - プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ - i - プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ - n - ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ - sec - ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ - t - ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ - n - プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ - i - プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ - n - ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ - sec - ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ - t - ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、

トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ - n - プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ - i - プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ - n - ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ - sec - ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ - t - ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ - n - プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ - i - プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ - n - ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ - sec - ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ - t - ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ - n - プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ - i - プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ - n - ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ - sec - ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ - t - ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタン等のチタンキレート化合物；

トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ - n - プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ - i - プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ - n - ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ - sec - ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ - t - ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ - n - プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ - i - プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ - n - ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ - sec - ブトキシ・ビス(

10

20

30

40

50

アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ - t - ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ - n - プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ - i - プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ - n - ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ - s e c - ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ - t - ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、

トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ - n - プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ - i - プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ - n - ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ - s e c - ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ - t - ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ - n - プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ - i - プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ - n - ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ - s e c - ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ - t - ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ - n - プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ - i - プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ - n - ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ - s e c - ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ - t - ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物；

トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物

などを挙げることができる。

【 0 0 4 8 】

有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2 - エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p - アミノ安息香酸、p - トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。

無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

有機塩基としては、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。

無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

これら触媒の内、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくはタンキレート化合物、有機酸を挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を一緒に使用してもよい。

10

20

30

40

50

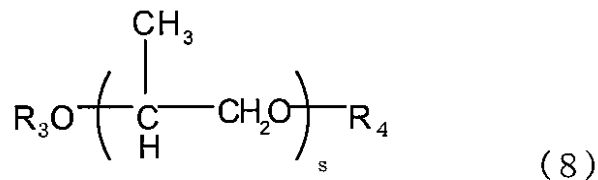
上記触媒の使用量は、化合物(4)、化合物(5)および化合物(7)の組合せ(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対して、好ましくは、0.001~10重量部、より好ましくは0.001~1重量部の範囲である。

本発明の液晶配向剤は、好ましくは上記加水分解、縮合物を有機溶剤に溶解または分散してなる。

有機溶剤としては、下記式(8)、(9)および(10)のそれぞれで示される有機溶剤が用いられる。

【0051】

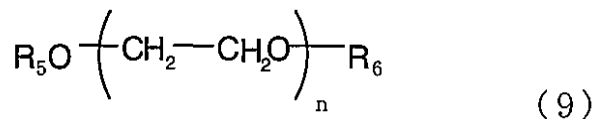
【化11】



10

【0052】

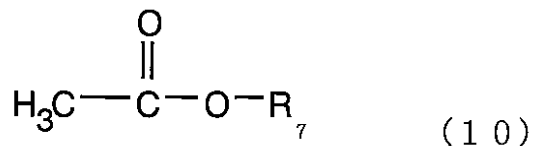
【化12】



20

【0053】

【化13】



30

【0054】

式(8)中、 R_3 は水素、メチル基、エチル基またはアセチル基であり、 R_4 は炭素数1~4のアルキル基であり、 s は1~3の整数である。式(9)中、 R_5 は水素、メチル基、エチル基またはアセチル基であり、 R_6 は炭素数1~4のアルキル基であり、 n は1~3の整数である。また、式(10)中、 R_7 は炭素数2~5のアルキル基である。

【0055】

式(8)で示される有機溶剤の具体例としては、

1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。この中で好ましくは、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルを挙げることができる。

40

【0056】

式(9)で示される有機溶剤の具体例としては、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルセロソルブ)、エチレングリコールモノアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシ

50

ルエーテル、ジエチレングリコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、メチルカルピトール、エチルカルピトール、プロピルカルピトール、ブチルカルピトール などが挙げられる。この中で好ましくは、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールモノアミルエーテルを挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

式 (1 0) で示される有機溶剤の具体例としては、

酢酸 *n* - プロピル、酢酸 *i* - プロピル、酢酸 *n* - ブチル、酢酸 *i* - ブチル、酢酸 *sec* - ブチル、酢酸 *n* - ペンチル、酢酸 *sec* - ペンチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2 - エチルブチル、酢酸 2 - エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸 *n* - ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸オクチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル などが挙げられる。この中で好ましくは、酢酸 *n* - プロピル、酢酸 *i* - プロピル、酢酸 *n* - ブチル、酢酸 *i* - ブチル、酢酸 *sec* - ブチル、酢酸 *n* - ペンチル、酢酸 *sec* - ペンチルを挙げることができる。

【 0 0 5 8 】

本発明で得られた液晶配向剤には、界面活性剤などの成分を添加してもよい。界面活性剤としては、例えばノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。さらには、シリコーン界面活性剤、ポリアルキレンオキシド界面活性剤、含フッ素界面活性剤等を挙げることができる。

【 0 0 5 9 】

また、本発明の液晶配向剤には、基板表面に対する接着性を向上させる観点から、官能性シラン含有化合物またはエポキシ基含有化合物が含有されていてもよい。かかる官能性シラン含有化合物としては、例えば 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、2 - アミノプロピルトリメトキシシラン、2 - アミノプロピルトリエトキシシラン、*N* - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、*N* - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、*N* - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、*N* - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、*N* - トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、*N* - トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10 - トリメトキシシリル - 1 , 4 , 7 - トリアザデカン、10 - トリエトキシシリル - 1 , 4 , 7 - トリアザデカン、9 - トリメトキシシリル - 3 , 6 - ジアザノニルアセテート、9 - トリエトキシシリル - 3 , 6 - ジアザノニルアセテート、*N* - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、*N* - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、*N* - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、*N* - フェニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、*N* - ビス (オキシエチレン) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、*N* - ビス (オキシエチレン) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。また、エポキシ基含有化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1 , 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2 , 2 - ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1 , 3 , 5 , 6 - テトラグリシジル - 2 , 4 - ヘキサンジオール、*N* , *N* , *N* ' , *N* ' - テトラグリシジル - *m* - キシレンジアミン、1 , 3 - ビス (*N* , *N* - ジグリシジルアミノメチル) シクロヘキサン、*N* , *N* , *N* ' , *N* ' - テトラグリシジル - 4 , 4 ' - ジアミ

10

20

30

40

50

ノジフェニルメタンなどを好ましいものとして挙げることができる。

【0060】

本発明の液晶配向剤中の反応生成物であるポリオルガノシロキサンと溶剤の比率は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、液晶配向剤中のポリオルガノシロキサンの割合(固形分濃度)は、ポリオルガノシロキサンに含まれる珪素原子を SiO_2 に換算した SiO_2 濃度で、好ましくは0.01~70重量%であり、より好ましくは0.05~60重量%、さらに好ましくは1~30重量%である。本発明の液晶配向剤は、後述するように、好ましくは、例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法などにより基板表面に塗布され、次いでこれを加熱乾燥することにより、液晶配向膜となる塗膜として形成されるが、固形分濃度が0.01重量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得ることができない場合があり、固形分濃度が70重量%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を得難く、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣るものとなる場合がある。

10

【0061】

液晶配向膜

本発明の液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成する方法としては、例えば次の方法が挙げられる。まず、透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、本発明の液晶配向剤を、例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法、インクジェット法等により塗布し、例えば40~300の温度で加熱して塗膜を形成させる。このときポリオルガノシロキサン同士で架橋反応が起きる。架橋を十分起こすため150~250で10分~3時間処理を行うことが好ましい。加熱は空気中でも窒素中で行うこともできる。塗膜の膜厚は、固形分として、好ましくは0.001~1 μm 、より好ましくは0.005~0.5 μm である。

20

前記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスの如きガラス、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、ポリカーボネートの如きプラスチックフィルムからなる透明基板を用いることができる。

前記透明導電膜としては、例えば SnO_2 からなるNESAM膜、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ からなるITO膜等を用いることができる。これらの透明導電膜のパターニングには、フォトリソグラフィ法、予めマスクを用いる方法等が用いられる。

液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネート等を塗布することもできる。

30

【0062】

次いで、前記塗膜に直線偏光ないしは部分偏光された放射線、または、無偏光の放射線を照射し、場合によってはさらに150~250の温度で加熱処理を行い、液晶配向能を付与する。放射線としては、200~400nmの波長を有する紫外線および可視光線を用いることができる。用いた放射線が直線偏光ないしは部分偏光している場合には、照射は基板面に垂直の方向から行っても、プレチルト角を付与するために斜め方向から行ってもよく、また、これらを組み合わせて行ってもよい。無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である必要がある。

40

前記光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザー等が使用できる。また、前記の好ましい波長領域の紫外線は、フィルター、回折格子等を前記光源と併用する手段等により得ることができる。

なお、本発明における「プレチルト角」とは、基板面と平行な方向からの液晶分子の傾きの角度を表す。

【0063】

液晶表示素子

本発明の液晶配向剤を用いて形成される液晶表示素子は、次のようにして製造される。前記液晶配向膜が形成された基板を準備し、その2枚を液晶配向膜を照射した偏光放射線

50

の偏光方向が所定の角度となるように対向させ、基板の間の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。次いで、液晶セルを、用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで冷却して、注入時の流動配向を除去することが望ましい。

【0064】

そして、その両面に偏光板の偏光方向がそれぞれ基板の液晶配向膜の配向容易軸と所定の角度を成すように偏光板を張り合わせるることにより、液晶表示素子とする。液晶配向膜が水平配向性である場合、液晶配向膜が形成された2枚の基板における、照射した直線偏光放射線の偏光方向の成す角度および、それぞれの基板と偏光板との角度を調整することにより、TN型またはSTN型液晶セルを有する液晶表示素子を任意に得ることができる。一方、液晶配向膜が垂直配向性である場合には、液晶配向膜が形成された2枚の基板における配向容易軸の方向が平行となるようにセルを構成し、これに、偏光板を、その偏光方向が配向容易軸と45度の角度をなすように張り合わせて、垂直配向型液晶セルを有する液晶表示素子とすることができる。

10

【0065】

前記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂等を用いることができる。

前記液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを用いることができる。また、垂直配向型液晶セルの場合、ネマティック型液晶を形成させる負の誘電異方性を有するものが好ましく、例えば、ジシアノベンゼン系液晶、ピリダジン系液晶、シッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ピフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶等が用いられる。

20

液晶セルの外側に使用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膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板等を挙げることができる。

【実施例】

【0066】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0067】

30

合成例1

攪拌機、窒素導入管および温度計を備えた300mL三口フラスコに下記式(6-5-1-1)で表わされる化合物11.8g、炭酸カリウム8.29g、ヨウ化カリウム1.00g、4-ブチル-1-ブテン4.46gおよび1-メチル-2-ピロリドン120mLを加え窒素下、90℃で3時間攪拌を行った。反応終了後、トルエンと水を加えて抽出、硫酸マグネシウムによる乾燥、濃縮した後、メタノールで再結晶することで下記式(6-5-1-2)で表わされる化合物を9g得た。

【0068】

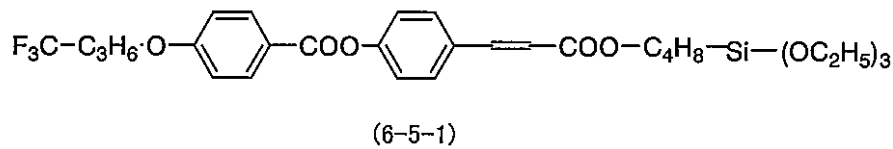
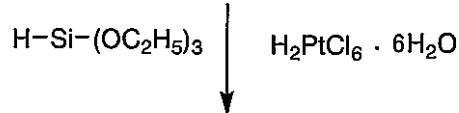
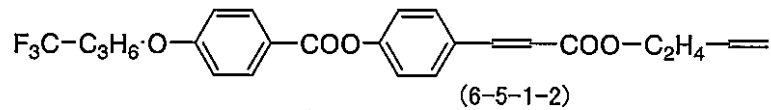
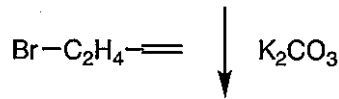
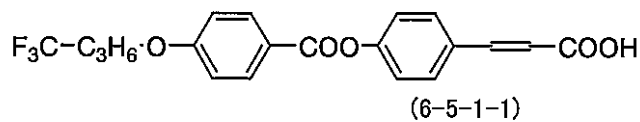
合成例2

還流管および窒素導入管を備えた100mLの三口フラスコに下記式(6-5-1-2)で表わされる化合物8.0g、トリエトキシシラン5.88gおよび0.2M塩化白金酸6水和物、イソプロパノール溶液を40μL加え、脱気を行った後、窒素下で10時間還流させた。次に、反応液をシリカゲルのショートカラムに通し、濃縮を行った後、十分に乾燥させ白色、粘調の液体を得た。さらに、この粘調液をシリカカラムで精製を行い下記式(6-5-1)で表わされる化合物を3.5g得た。

40

【0069】

【化 1 4】



スキーム4

10

20

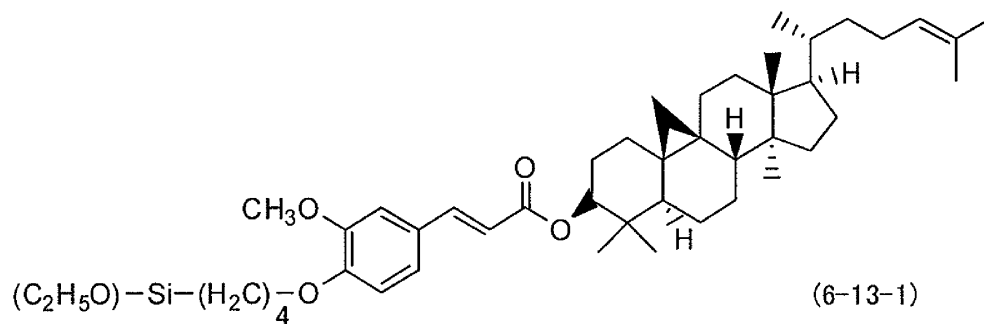
【 0 0 7 0 】

合成例 3、4

上記 (6 - 5 - 1) で表わされる化合物を製造するスキーム 4 と同様の方法 で および下記式 (6 - 1 3 - 1) で表わされる化合物を得た。

【 0 0 7 1 】

【化 1 5】



30

40

【 0 0 7 2 】

[重量平均分子量]

GPCにより、ポリスチレン換算で算出した。

【 0 0 7 3 】

[プレチルト角]

T. J. Scheffer et. al. J. Appl. Phys. vol. 1 50

9, p. 2013 (1980)に記載の方法に準拠し、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法により測定した。

【0074】

[液晶の配向性]

液晶表示素子に電圧をオン・オフ（印加・解除）したときの異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合を「良好」と判定した。

【0075】

[電圧保持率]

液晶表示素子に5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は（株）東陽テクニカ製VHR-1を使用した。電圧保持率が90%以上の場合を「良好」、それ以外の場合を「不良」と判断した。

【0076】

[印刷性評価]

片面全面にITO膜が形成された127mm(D)×127mm(W)×1.1mm(H)のガラス基板を用意し、このガラス基板に液晶配向膜塗布用印刷機（日本写真印刷（株）製 オングストローマー S-40L）を用いて上記実験で得られた液晶配向剤を孔径0.2μmのマイクロフィルターで濾過した後、透明電極面に塗布した。80℃に設定したホットプレート密着式予備乾燥機で乾燥し、200℃で60分間焼成してITO膜付きガラス基板上に液晶配向膜を形成した。得られた配向膜のムラを目視にて評価し、ムラのないものを「良好」、ムラが見られるものを「不良」とした。

【0077】

実施例 1

冷却管を備えた200mLの三口フラスコに上記式（6-5-1）で表わされる化合物を3.1g（5mmol）、テトラエトキシシラン12.7g（TEOSと略、60mmol）、1-エトキシ-2-プロパノール37.4gを加え、60℃に加熱し攪拌した。ここに、容量20mLのフラスコに調製した、無水マレイン酸0.165g、水6.95gの無水マレイン酸水溶液を加え、60℃でさらに4時間加熱、攪拌した。得られた重合溶液から溶剤を留去し、重量を30.2gとし、原料ポリマー溶液を得た。さらに酢酸ブチルを加えることで固形分濃度4重量%の配向剤塗布液S-1を得た。GPCにより重量平均分子量を測定したところ2,200であった。

【0078】

実施例 2 ~ 3

実施例 1と同様の方法で表 1 に示した組成で加水分解縮合を行い配向剤塗布液を合成した。

【0079】

【表 1】

	シラン化合物	TEOS	分子量	配向剤塗布液
実施例 1	(6-5-1) 5mmol	60mmol	2200	S-1
実施例 2	(6-13-1) 5mmol	60mmol	1900	S-3
実施例 3	(6-5-1) 5mmol	45mmol	2100	S-4

【0080】

実施例 4

上記配向剤塗布液 S-1 を ITO 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に

、膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ になるようにスピナーを用いて塗布し、窒素に置換したオーブン中で 200°C で1時間乾燥させて薄膜を形成した。

次に、この薄膜表面に、Hg-Xeランプ及びグラントーラープリズムを用いて、 313nm の輝線を含む偏光紫外線 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ を、基板法線から 40° 傾いた方向から照射した。次に、紫外線照射処理を行った一対の基板について、液晶配向膜を形成した面に直径 $5.5\mu\text{m}$ 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、紫外線の光軸の基板面への射影方向が反平行となるように基板を重ね合わせて圧着し、 150°C で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネガ型液晶（メルク社製MLC-6608）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 150°C 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、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と 45° の角度をなすように貼り合わせて液晶表示素子を作製したところ、いずれも良好な垂直配向性を示していた。電圧 5V を印加すると、印加した電圧の ON-OFF に応答して液晶表示素子の明暗の変化が観察された。上記セルを評価したところプレチルト角は 89.3° 、液晶配向性および電圧保持率はいずれも「良好」であった。また、上記配向剤塗布液 S-1 の印刷性を評価したところ「良好」であった。

10

【0081】

実施例 5 ~ 6

20

実施例 4 と同様の方法で配向剤塗布液 S-3 ~ S-4 について評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0082】

【表 2】

	配向剤塗布液	プレチルト角($^\circ$)	液晶配向性	電圧保持率	印刷性
実施例 <u>4</u>	S-1	89.3	良好	良好	良好
実施例 <u>5</u>	S-3	89.5	良好	良好	良好
実施例 <u>6</u>	S-4	89.3	良好	良好	良好

30

【0083】

これらのことから本発明のポリオルガノシロキサンは塗布性、感度、液晶配向性、電気特性に優れ、液晶表示素子に極めて有用に使用できることがわかる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第02/046841(WO,A1)

特表2006-519414(JP,A)

特開平09-278890(JP,A)

特開2001-138434(JP,A)

特開平10-324690(JP,A)

特開平10-130282(JP,A)

特開平11-109361(JP,A)

特開平10-078584(JP,A)

特開2004-143446(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

G02F 1/1337

C08G 77/00 - 77/62

专利名称(译)	聚有机硅氧烷，液晶取向膜和液晶显示元件		
公开(公告)号	JP5071644B2	公开(公告)日	2012-11-14
申请号	JP2007200650	申请日	2007-08-01
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
[标]发明人	秋池利之		
发明人	秋池 利之		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G77/20		
CPC分类号	C08G77/20 C08G77/22 G02F1/133711 G02F1/133788 G02F2001/133742 G02F2001/133765		
FI分类号	G02F1/1337.530 C08G77/20		
F-TERM分类号	2H090/HA11 2H090/HB12Y 2H090/HC05 2H090/HD14 2H090/KA05 2H090/KA07 2H090/KA08 2H090/LA09 2H090/MA01 2H090/MA02 2H090/MB12 2H290/AA15 2H290/AA18 2H290/AA35 2H290/BD01 2H290/BF23 2H290/BF24 2H290/BF64 2H290/DA01 2H290/DA03 4J246 4J246/AA03 4J246/AB15 4J246/BA120 4J246/BA26X 4J246/BB022 4J246/CA340 4J246/CA440 4J246/CA560 4J246/CA640 4J246/CB05 4J246/CB06 4J246/FA131 4J246/FA441 4J246/FA72 4J246/FB081 4J246/GA01 4J246/GB04 4J246/GC21 4J246/GD08 4J246/HA48		
代理人(译)	大岛正孝 胜俣秀夫 白石泰三		
其他公开文献	JP2009036966A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种涂布性优异的聚有机硅氧烷，用于形成液晶取向膜，该液晶取向膜能够通过非极化或非极化辐射照射而不进行摩擦处理而赋予液晶取向能力。溶液：由下式（1）表示的化合物 这里，Z是通过波长为200-400nm的光引起交联反应或异构化反应的光敏基团，X是羟基，具有1-20个碳原子的烷基，具有6-20个碳原子的芳基，具有1至20个碳原子的烷氧基，或与其他重复单元的X一起，可以通过-O-形成桥，并且重均分子量为1,000至100,000。【选择图】无

