(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5966329号
(P5966329)

(45)発行日　平成28年8月10日(2016.8.10)　(24)登録日　平成28年7月15日(2016.7.15)

(51)Int.Cl.		F I		
G02F 1/1337	(2006.01)	G02F	1/1337	530
C08G 77/38	(2006.01)	G02F	1/1337	525
C08F 2/44	(2006.01)	C08G	77/38	
C08F 283/12	(2006.01)	C08F	2/44	C
		C08F	283/12	

請求項の数 6　(全 84 頁)

(21)出願番号　特願2011-251150(P2011-251150)
(22)出願日　平成23年11月16日(2011.11.16)
(65)公開番号　特開2013-80193(P2013-80193A)
(43)公開日　平成25年5月2日(2013.5.2)
審査請求日　平成26年7月3日(2014.7.3)
(31)優先権主張番号　特願2011-73830(P2011-73830)
(32)優先日　平成23年3月30日(2011.3.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2011-206658(P2011-206658)
(32)優先日　平成23年9月21日(2011.9.21)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

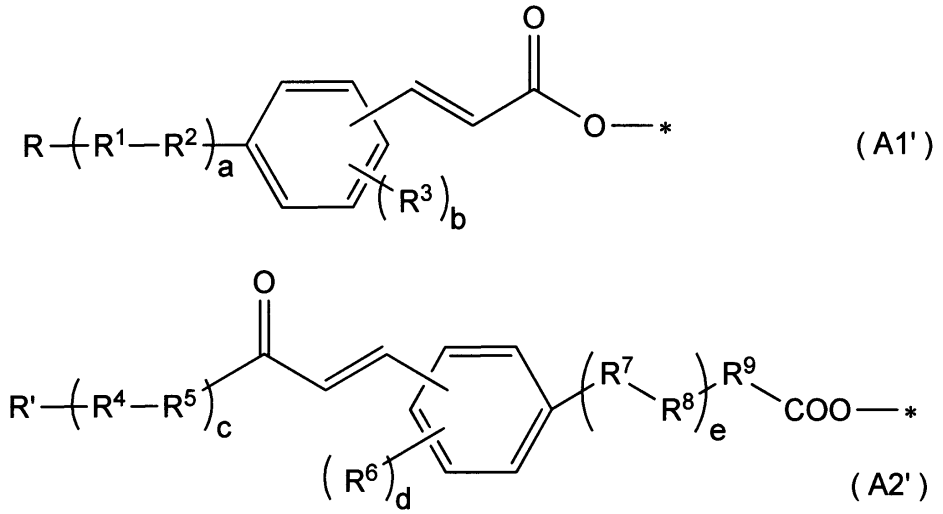
(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都港区東新橋一丁目９番２号
(74)代理人　100120329
弁理士　天野　一規
(74)代理人　100159581
弁理士　藤本　勝誠
(74)代理人　100159499
弁理士　池田　義典
(74)代理人　100158540
弁理士　小川　博生
(74)代理人　100150027
弁理士　加藤　早苗
(74)代理人　100106264
弁理士　石田　耕治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液晶表示素子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一対の基板のそれぞれの一方の面に液晶配向膜を形成する工程、
上記一対の基板のそれぞれの液晶配向膜が対向するように対向配置する工程、
上記基板間に重合可能なモノマーを含有する液晶組成物を注入する工程、及び
上記モノマーを重合させる工程
を備え、
上記液晶配向膜を、［Ａ］光配向性基を有するポリオルガノシロキサンを含有する液晶配向剤により形成し、
［Ａ］光配向性基を有するポリオルガノシロキサンが、下記式（Ａ１’）で表される基及び下記式（Ａ２’）で表される基からなる群より選択される少なくとも１種の基を有するＰＳＡ方式かつ横電界方式の液晶表示素子の製造方法。

【化１】



（A1'）

（A2'）

（式（Ａ１’）中、Ｒは水素原子、炭素数１～３のアルキル基、フッ素原子又はシアノ基である。Ｒ[1]はフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。但し、上記フェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部はフッ素原子又はシアノ基で置換されてもよい。Ｒ[2]は単結合、メチレン基、炭素数２若しくは３のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、－ＣＨ＝ＣＨ－又は－ＮＨ－である。ａは０～３の整数である。但し、ａが２又は３である場合、複数のＲ[1]及びＲ[2]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｒ[3]はフッ素原子又はシアノ基である。ｂは０～４の整数である。但し、ｂが２以上である場合、複数のＲ[3]は同一でも異なっていてもよい。「＊」は結合手である。

式（Ａ２’）中、Ｒ’は水素原子、炭素数１～３のアルキル基、フッ素原子又はシアノ基である。Ｒ[4]はフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。但し、上記フェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部はフッ素原子又はシアノ基で置換されてもよい。Ｒ[5]は単結合、メチレン基、炭素数２若しくは３のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、－ＯＣＯ－又は－ＮＨ－である。ｃは１～３の整数である。但し、ｃが２又は３である場合、複数のＲ[4]及びＲ[5]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｒ[6]はフッ素原子又はシアノ基である。ｄは０～４の整数である。但し、ｄが２以上である場合、複数のＲ[6]は同一でも異なっていてもよい。Ｒ[7]は酸素原子、－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－である。Ｒ[8]は２価の芳香族基、２価の脂環式基、２価の複素環式基又は２価の縮合環式基である。ｅは０～３の整数である。但し、ｅが２以上である場合、複数のＲ[7]及びＲ[8]は同一でも異なっていてもよい。Ｒ[9]は単結合、＊＊－ＯＣＯ－（ＣＨ$_2$）$_f$－又は＊＊－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_g$－である。「＊＊」はＲ[8]と結合する部位を示す。ｆ及びｇはそれぞれ独立して１～１０の整数である。「＊」は結合手である。）

【請求項２】

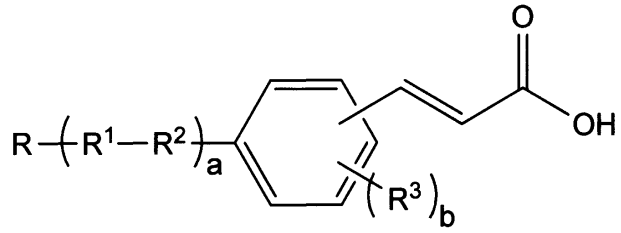
［Ａ］光配向性基を有するポリオルガノシロキサンが、

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、

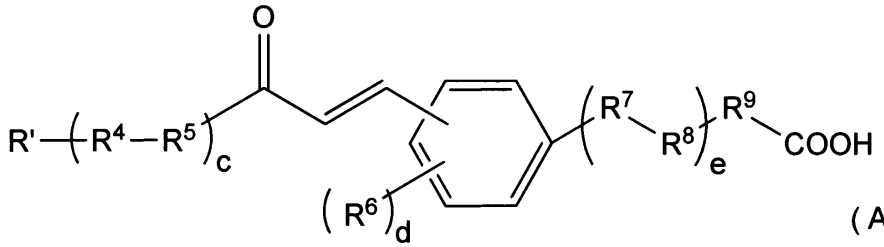
下記式（Ａ１）で表される化合物及び下記式（Ａ２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物

との反応生成物である請求項１に記載の液晶表示素子の製造方法。

【化２】



（A1）



（A2）

（式（Ａ１）中、Ｒ、Ｒ^{1}～Ｒ^{3}、ａ及びｂは上記式（Ａ１’）と同義である。
式（Ａ２）中、Ｒ’、Ｒ^{4}～Ｒ^{9}及びｃ～ｅは上記式（Ａ２’）と同義である。）

【請求項３】

［Ｄ］光配向性基を有しないポリアミック酸及び光配向性基を有しないポリイミドからなる群より選択される少なくとも１種の重合体
をさらに含有する請求項１又は請求項２に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項４】

上記モノマーを重合させる工程において、電圧を印加しない請求項１、請求項２又は請求項３に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項５】

上記モノマーを重合させる工程において、電圧を印加する請求項１、請求項２又は請求項３に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項６】

上記モノマーを重合させる工程において、偏光紫外線を照射する請求項１から請求項５のいずれか１項に記載の液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【０００２】

ＭＶＡ（Ｍｕｌｔｉ－ｄｏｍａｉｎ Ｖｅｒｔｉｃａｌ Ａｌｉｇｎｍｅｎｔ）モードの液晶表示素子が広く用いられているが、その応答遅れを改善する方法として、重合可能なモノマーを含む液晶材料を基板間に注入し、モノマーを重合させて、液晶分子の倒れる方向を記憶させた重合体層を配向膜上に形成する技術（Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｕｓｔａｉｎｅｄ Ａｌｉｇｎｍｅｎｔ：ＰＳＡ）が知られている（特開２００３－３０７７２０号公報及び特開２００８－０７６９５０号公報参照）。また、ＰＳＡ技術の、ＴＮ（Ｔｗｉｓｔｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）モード、ＩＰＳ（Ｉｎ Ｐｌａｎｅ Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）モードへの適用も試みられている（国際公開第２０１０／１１６５５１号パンフレット参照）。

【０００３】

一方、ますます高精細化の傾向にある液晶表示素子においては、画素の高密度化に伴って基板表面に不可避的に生じる凹凸のために、均一なラビング処理が困難となりつつある。そこで、基板表面に形成した感光性有機薄膜に偏光又は非偏光の放射線を照射すること

によって液晶配向能を付与する光配向法が開発されている（特開２０１０－２１７８６８号公報参照）。

【０００４】

上記液晶表示素子は、液晶テレビといった高品位モニターに適用されているが、従来の液晶表示素子においては、長時間連続駆動すると、液晶配向膜が熱及び光に長時間曝されることによって劣化し、表示品位が低下することが知られている。上記ＰＳＡ技術を適用した従来の液晶表示素子においても、長時間の連続駆動後、特に長時間光に曝された場合における液晶配向性能及び電気特性の維持について全く考慮されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２００３－３０７７２０号公報

【特許文献２】特開２００８－０７６９５０号公報

【特許文献３】国際公開第２０１０／１１６５５１号パンフレット

【特許文献４】特開２０１０－２１７８６８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、ＰＳＡ方式の液晶表示素子において、液晶配向性に優れ、長時間の連続駆動後、特に長時間光に曝された場合における電気特性の劣化を抑制することができる液晶配向剤を提供することを課題とする。特にＩＰＳモード、ＦＦＳ（Ｆｒｉｎｇｅ　Ｆｉｅｌｄ　Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）モードといった横電界方式の液晶表示素子において上記課題を達成できるような液晶配向剤、それを用いて形成される液晶配向膜及び液晶表示素子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

上記課題を解決するためになされた発明は、

ＰＳＡ方式の液晶表示素子における液晶配向膜形成用の液晶配向剤であって、

［Ａ］光配向性基を有するポリオルガノシロキサン（以下、「［Ａ］ポリオルガノシロキサン」ともいう）

［Ｂ］主鎖に光配向性基を有する重合体（以下、「［Ｂ］重合体」ともいう）、並びに

［Ｃ］分解型光配向性を有するポリアミック酸及び／又はポリイミド（以下、「［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミド」ともいう）

からなる群より選択される少なくとも１種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤である。

【０００８】

当該液晶配向剤は、上記特定の重合体を含有することで、ＰＳＡ方式の液晶表示素子において、液晶配向性に優れると共に、長時間の連続駆動による電気特性の劣化を抑制することができる。

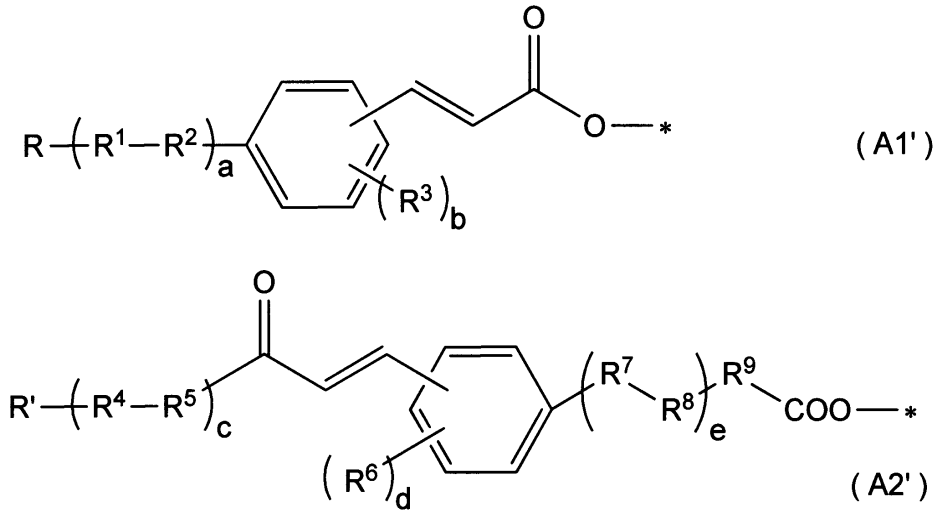
【０００９】

上記液晶表示素子は横電界方式であることが好ましい。当該液晶配向剤は、横電界方式の液晶表示素子に用いると、上記発明の効果をより顕著に奏することができる。

【００１０】

［Ａ］光配向性基を有するポリオルガノシロキサンは、下記式（Ａ１’）で表される基及び下記式（Ａ２’）で表される基からなる群より選択される少なくとも１種の基を有することが好ましい。

【化１】



（A1'）

（A2'）

（式（Ａ１’）中、Ｒは水素原子、炭素数１～３のアルキル基、フッ素原子又はシアノ基である。Ｒ[1]はフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。但し、上記フェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部はフッ素原子又はシアノ基で置換されてもよい。Ｒ[2]は単結合、メチレン基、炭素数２若しくは３のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、－ＣＨ＝ＣＨ－又は－ＮＨ－である。ａは０～３の整数である。但し、ａが２又は３である場合、複数のＲ[1]及びＲ[2]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｒ[3]はフッ素原子又はシアノ基である。ｂは０～４の整数である。但し、ｂが２以上の場合、複数のＲ[3]は同一でも異なっていてもよい。＊は結合手である。

式（Ａ２’）中、Ｒ’は水素原子、炭素数１～３のアルキル基、フッ素原子又はシアノ基である。Ｒ[4]はフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。但し、上記フェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部はフッ素原子又はシアノ基で置換されてもよい。Ｒ[5]は単結合、メチレン基、炭素数２若しくは３のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、－ＯＣＯ－又は－ＮＨ－である。ｃは１～３の整数である。但し、ｃが２又は３である場合、複数のＲ[4]及びＲ[5]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｒ[6]はフッ素原子又はシアノ基である。ｄは０～４の整数である。但し、ｄが２以上の場合、複数のＲ[6]は同一でも異なっていてもよい。Ｒ[7]は酸素原子、－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－である。Ｒ[8]は２価の芳香族基、２価の脂環式基、２価の複素環式基又は２価の縮合環式基である。ｅは０～３の整数である。但し、ｅが２以上の場合、複数のＲ[7]及びＲ[8]は同一でも異なっていてもよい。Ｒ[9]は単結合、＊＊－ＯＣＯ－（ＣＨ$_2$）$_f$－又は＊＊－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_g$－である。「＊＊」はＲ[8]と結合する部位を示す。ｆ及びｇはそれぞれ独立して１～１０の整数である。＊は結合手である。）

【００１１】

当該液晶配向剤は、上記特定の基を有する重合体を含有することで、ＰＳＡ方式の液晶表示素子において、液晶配向性に優れると共に、長時間の連続駆動による電気特性の劣化をより抑制することができる。

【００１２】

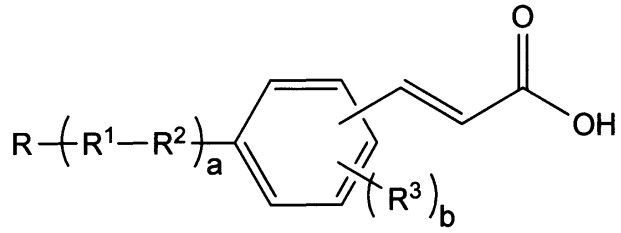
［Ａ］光配向性基を有するポリオルガノシロキサンは、

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、

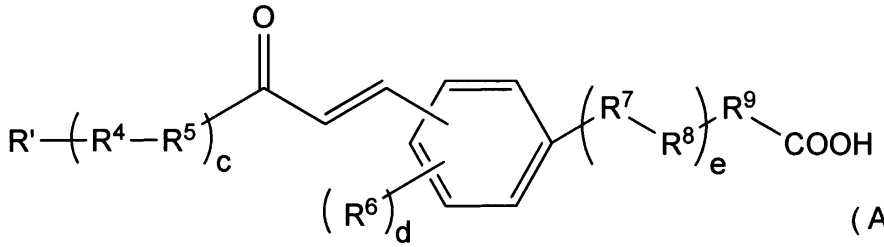
下記式（Ａ１）で表される化合物及び下記式（Ａ２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物

との反応生成物であることが好ましい。

【化２】



(A1)



(A2)

（式（Ａ１）中、Ｒ、Ｒ^{1}～Ｒ^{3}、ａ及びｂは上記式（Ａ１’）と同義である。
式（Ａ２）中、Ｒ’、Ｒ^{4}～Ｒ^{9}及びｃ～ｅは上記式（Ａ２’）と同義である。）

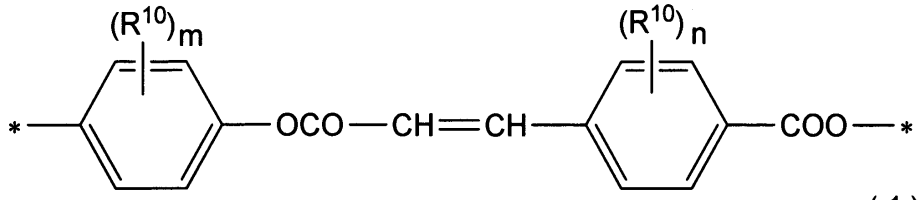
【００１３】

［Ａ］ポリオルガノシロキサンが、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、上記式（Ａ１）で表される化合物及び上記式（Ａ２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物との反応生成物であることで、当該液晶配向剤は、ＰＳＡ方式の液晶表示素子において、液晶配向性に優れると共に、長時間の連続駆動による電気特性の劣化をさらに抑制することができる。

【００１４】

［Ｂ］主鎖に光配向性基を有する重合体は、下記式（１）で表される構造を有することが好ましい。

【化３】



(1)

（式（１）中、Ｒ^{10}はそれぞれ独立して炭素数１～４のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子又はシアノ基である。ｍ及びｎはそれぞれ独立して０～４の整数である。但し、ｍ及びｎがそれぞれ２以上である場合、複数のＲ^{10}は同一でも異なっていてもよい。「＊」は結合手である。）

【００１５】

［Ｂ］重合体が、上記特定の構造を有することで、当該液晶配向剤は、ＰＳＡ方式の液晶表示素子において、液晶配向性により優れると共に、長時間の連続駆動による電気特性の劣化をさらに抑制することができる。

【００１６】

［Ｃ］分解型光配向性を有するポリアミック酸及び／又はポリイミドは、ビシクロ［２．２．２］オクテン骨格又はシクロブタン骨格を有することが好ましい。［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミドが、上記特定の骨格を有することで、当該液晶配向剤は、液晶配向性にさらに優れると共に、長時間の連続駆動による電気特性の劣化をさらに抑制することができる。

【００１７】

当該液晶配向剤は、［Ｄ］光配向性基を有しないポリアミック酸及び光配向性基を有し

ないポリイミドからなる群より選択される少なくとも１種の重合体（以下、「［Ｄ］重合体」ともいう）
をさらに含有することが好ましい。
【００１８】
当該液晶配向剤が、［Ｄ］重合体をさらに含有することで、長時間の連続駆動による電気特性の劣化をより効果的に抑制することができる。
【００１９】
本発明の液晶配向膜は、当該液晶配向剤により形成される。当該液晶配向膜は、当該液晶配向剤により形成されるため、液晶配向性に優れると共に、長時間の連続駆動による電気特性の劣化を起こし難い。
【００２０】
本発明の液晶表示素子は、
対向配置される一対の基板と、
上記両基板間に配設される液晶層と、
上記両基板のうちの少なくとも一の基板の内面側に上記液晶層と接触するように配設される液晶配向膜とを備え、
上記液晶層が、
重合可能なモノマーを含有する液晶組成物を上記両基板間に注入し、上記モノマーを重合させる工程により形成される液晶表示素子であって、
上記液晶配向膜が、
［Ａ］光配向性基を有するポリオルガノシロキサン
［Ｂ］主鎖に光配向性基を有する重合体、並びに
［Ｃ］分解型光配向性を有するポリアミック酸及び／又はポリイミド
からなる群より選択される少なくとも１種の重合体を含有する液晶配向剤から形成されることを特徴とする。
【００２１】
当該液晶表示素子は、当該液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜を備えるＰＳＡ方式の液晶表示素子であるため、液晶配向性に優れると共に、長時間の連続駆動による電気特性の劣化を起こし難い。
【００２２】
上記モノマーを重合させる工程において、電圧を印加しないことが好ましい。
【００２３】
上記モノマーを重合させる工程において、電圧を印加してもよい。
【００２４】
上記モノマーを重合させる工程において、偏光紫外線を照射することが好ましい。当該液晶表示素子は、偏光紫外線を照射して上記モノマーを重合させることにより、液晶配向性を向上させることができる。
【００２５】
上記液晶層を形成する液晶のプレチルト角は１０°以下であることが好ましい。電界方式の液晶パネルにおいてプレチルト角を小さくすると、コントラストが良好となる。
【００２６】
当該液晶表示素子は、横電界方式であることが好ましい。当該液晶配向剤から形成される液晶配向膜は、ＩＰＳモード、ＦＦＳモード等の横電界方式の液晶表示素子に適用した場合に、特に長時間の連続駆動による電気特性の劣化を起こし難い。そのため、当該液晶配向剤から形成される液晶配向膜を備える当該液晶表示素子は、横電界方式に好適に用いられる。
【発明の効果】
【００２７】
本発明の液晶配向剤は、ＰＳＡ方式の液晶表示素子、特に横電界方式（ＩＰＳモード、ＦＦＳモード）の液晶表示素子に適用した場合に、液晶配向性に優れ、長時間の連続駆動

後、特に長時間光に曝された場合における電気特性の劣化を起こし難い液晶配向膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２８】

【図１】実施例及び比較例にて使用した、櫛歯状の導電膜を有する基板における導電膜の電極パターンを示す説明図である。

【図２】実施例及び比較例で製造したＦＦＳモードの液晶表示素子の構造を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００２９】

＜液晶配向剤＞

本発明の液晶配向剤は、ＰＳＡ方式の液晶表示素子における液晶配向膜形成用の液晶配向剤であって、［Ａ］ポリオルガノシロキサン［Ｂ］重合体、及び［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミドからなる群より選択される少なくとも１種の重合体を含有する。また、当該液晶配向剤は、上記成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の成分を含有することができる。以下、各成分について詳述する。

【００３０】

＜［Ａ］ポリオルガノシロキサン＞

［Ａ］ポリオルガノシロキサンとしては、光配向性基を有するポリオルガノシロキサンであれば特に限定されず、公知のものを用いることができるが、上記式（Ａ１’）で表される基及び（Ａ２’）で表される基からなる群より選択される少なくとも１種の基を有することが好ましい。

【００３１】

上記式（Ａ１’）中、Ｒは水素原子、炭素数１～３のアルキル基、フッ素原子又はシアノ基である。R^{1}はフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。但し、上記フェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部はフッ素原子又はシアノ基で置換されてもよい。R^{2}は単結合、メチレン基、炭素数２若しくは３のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、－ＣＨ＝ＣＨ－又は－ＮＨ－である。ａは０～３の整数である。但し、ａが２又は３である場合、複数のR^{1}及びR^{2}はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。R^{3}はフッ素原子又はシアノ基である。ｂは０～４の整数である。但し、ｂが２以上の場合、複数のR^{3}は同一でも異なっていてもよい。「＊」は結合手である。

式（Ａ２’）中、Ｒ’は水素原子、炭素数１～３のアルキル基、フッ素原子又はシアノ基である。R^{4}はフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。但し、上記フェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部はフッ素原子又はシアノ基で置換されてもよい。R^{5}は単結合、メチレン基、炭素数２若しくは３のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、－ＯＣＯ－又は－ＮＨ－である。ｃは１～３の整数である。但し、ｃが２又は３である場合、複数のR^{4}及びR^{5}はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。R^{6}はフッ素原子又はシアノ基である。ｄは０～４の整数である。但し、ｄが２以上の場合、複数のR^{6}は同一でも異なっていてもよい。R^{7}は酸素原子、－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－である。R^{8}は２価の芳香族基、２価の脂環式基、２価の複素環式基又は２価の縮合環式基である。ｅは０～３の整数である。但し、ｅが２以上の場合、複数のR^{7}及びR^{8}は同一でも異なっていてもよい。R^{9}は単結合、＊＊－ＯＣＯ－$(CH_2)_f$－又は＊＊－Ｏ－$(CH_2)_g$－である。「＊＊」はR^{8}と結合する部位を示す。ｆ及びｇはそれぞれ独立して１～１０の整数である。「＊」は結合手である。

【００３２】

上記式（Ａ１’）におけるＲ及び上記式（Ａ２’）におけるＲ’の炭素数１～３のアルキル基としては、それぞれ、メチル基、エチル基又はｎ－プロピル基が好ましい。

【００３３】

上記式（Ａ１’）におけるR^{1}及び上記式（Ａ２’）におけるR^{4}のフェニレン基及びシクロヘキシレン基は、それぞれ、１，４－フェニレン基又は１，４－シクロヘキシレン

基であることが好ましい。

【００３４】

上記式（Ａ１’）におけるR^2としては、単結合、酸素原子又は－ＣＨ＝ＣＨ－であることが好ましい。

【００３５】

上記式（Ａ２’）におけるR^8の２価の芳香族基としては、例えば１，４－フェニレン基又は４，４’－ビフェニレン基等が挙げられる。２価の脂環式基としては、例えば１，４－シクロヘキシレン基、４，４’－ビシクロヘキシレン基等が挙げられる。２価の複素環式基としては、例えばフラン－２，５－ジイル基、チオフェン－２，５－ジイル基、２，２’－ビチオフェン－５，５’－ジイル基等が挙げられる。２価の縮合環式基としては、例えばアントラキノン－２，６－ジイル基、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、ナフタレン－２，６－ジイル基、ナフタレン－２，７－ジイル基、アントラセン－９，１０－ジイル基、カルバゾール－３，６－ジイル基、ジベンゾチオフェン－２，８－ジイル基等が挙げられる。

【００３６】

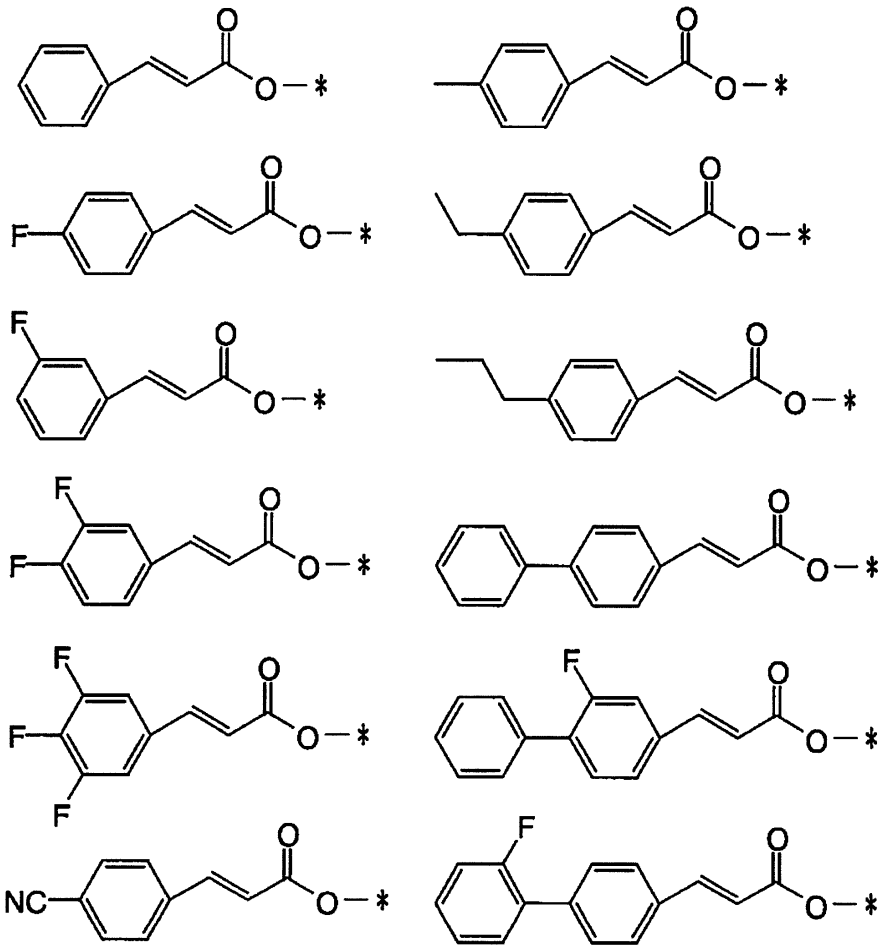
上記式（Ａ２’）におけるｅは０であることが好ましい。

【００３７】

本発明の液晶配向剤に含有される［Ａ］ポリオルガノシロキサンが有する基の具体例としては、上記式（Ａ１’）で表される基として、例えば下記式で表される基等が挙げられる。

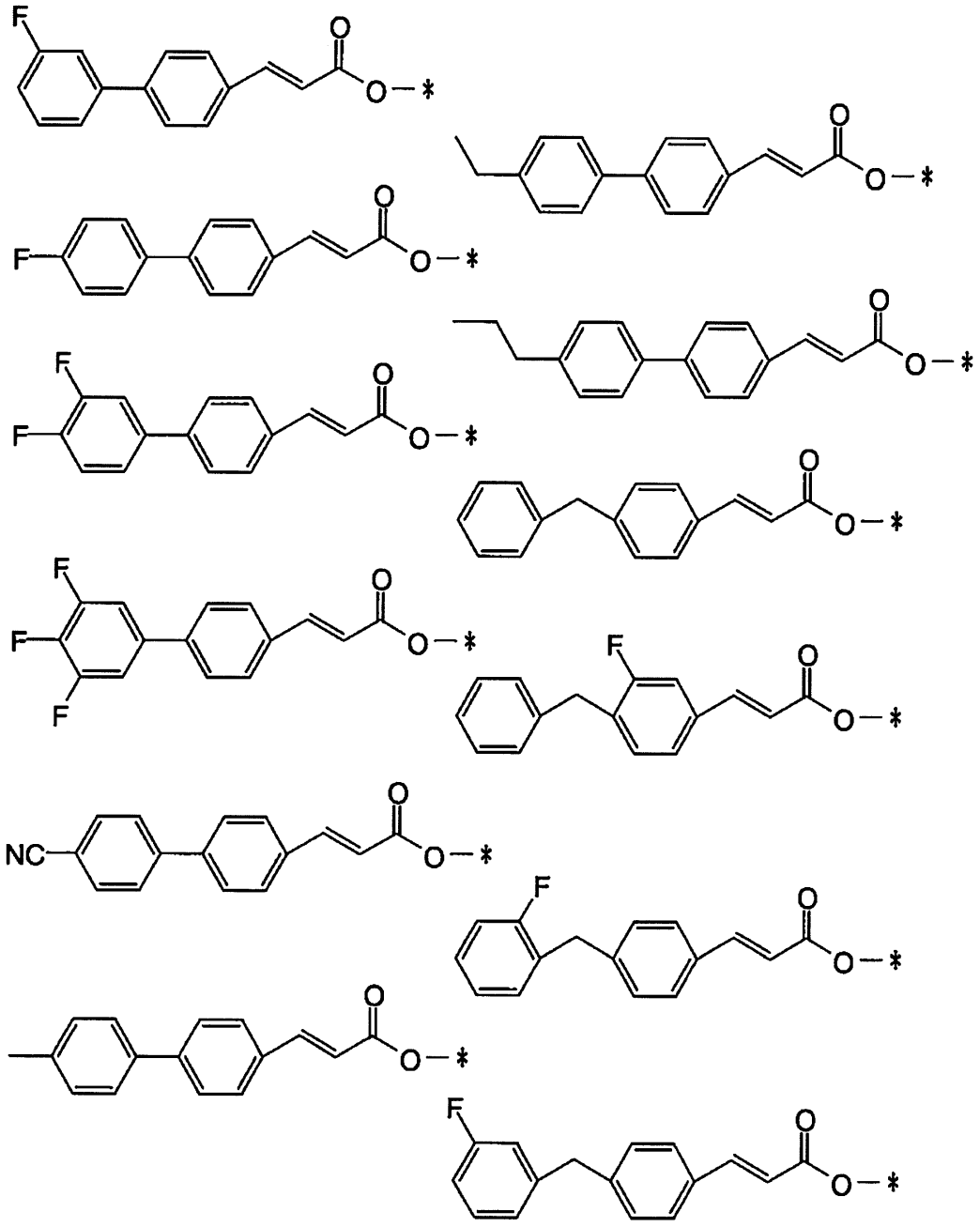
【００３８】

【化４】



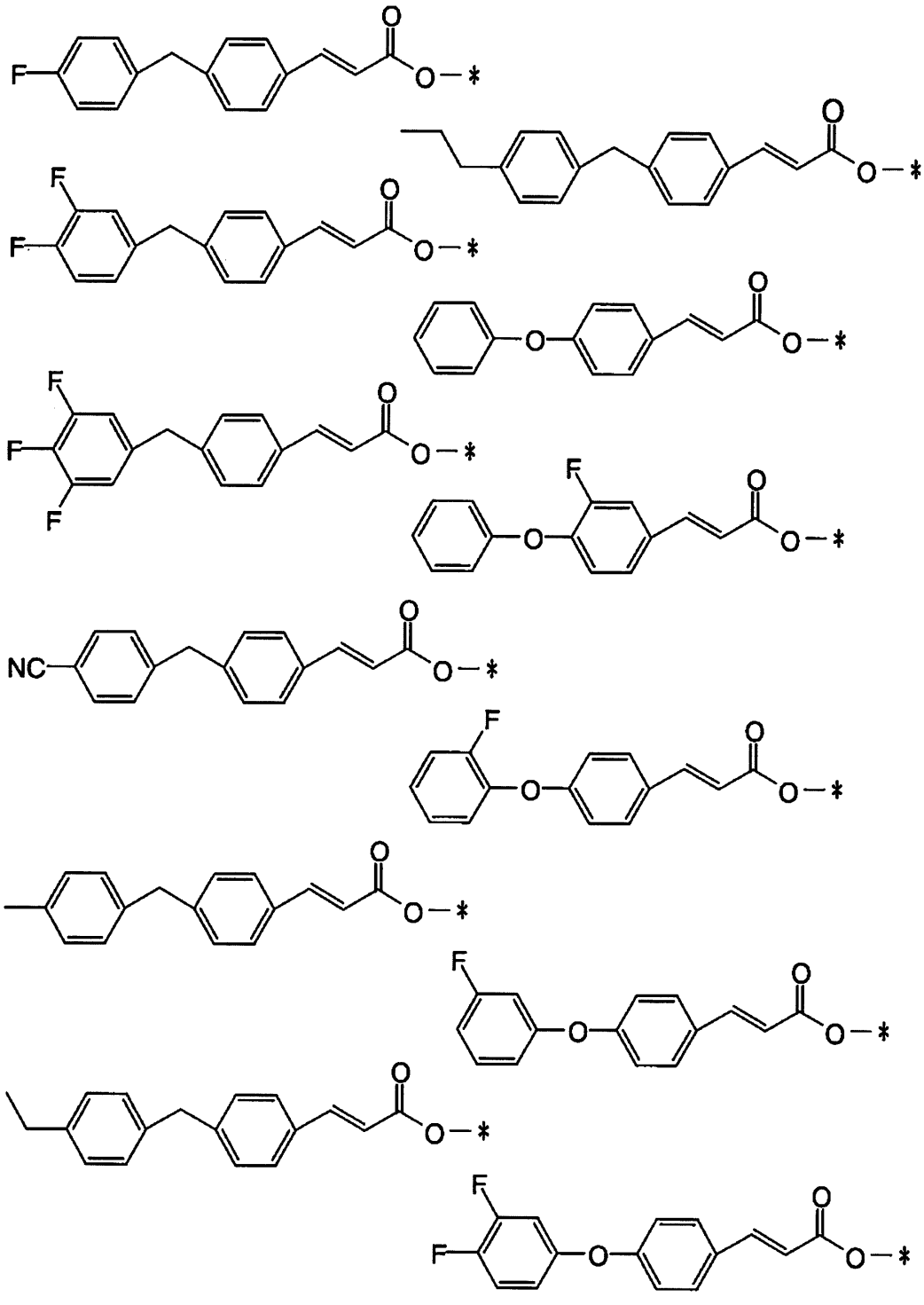
【００３９】

【化５】



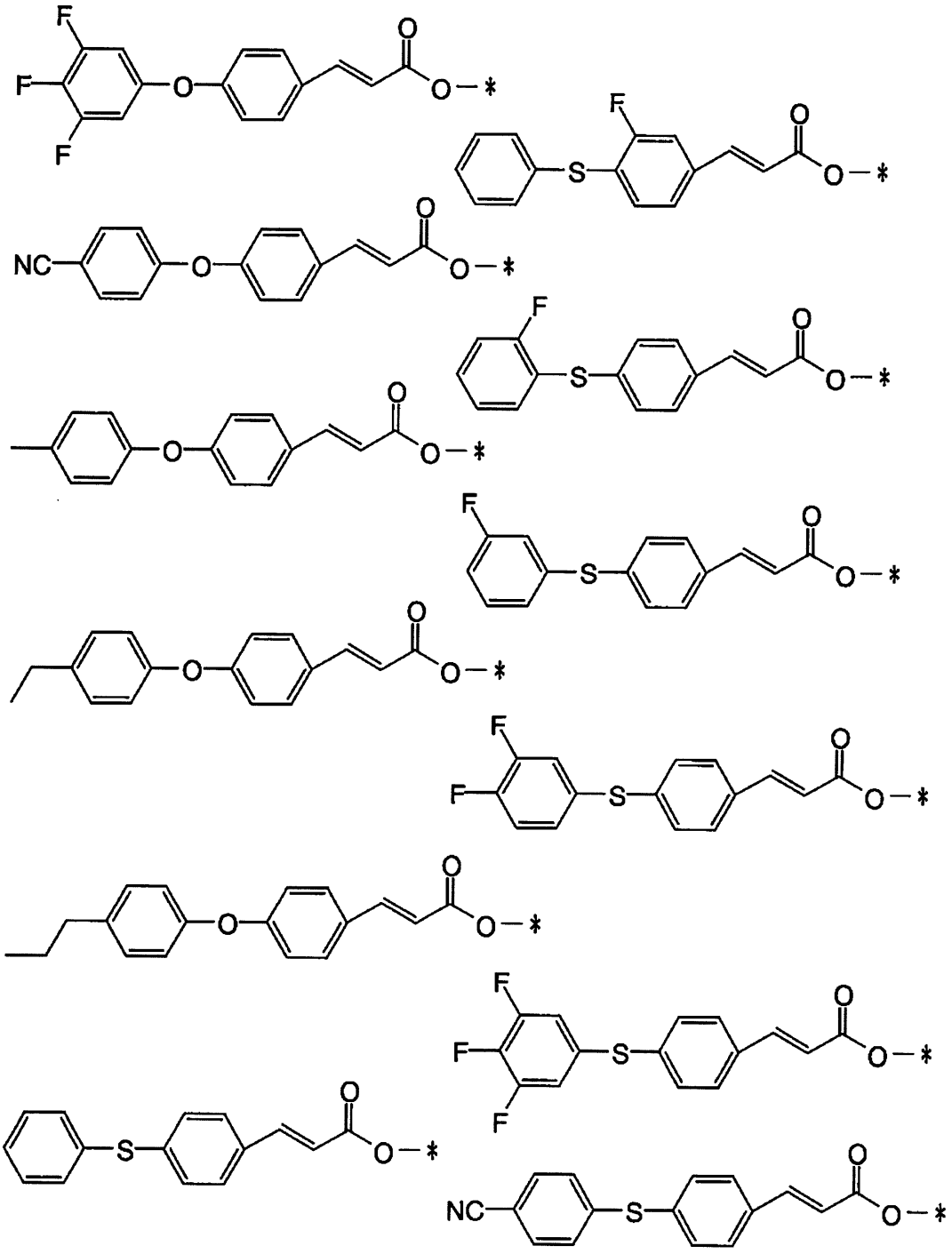
【００４０】

【化６】



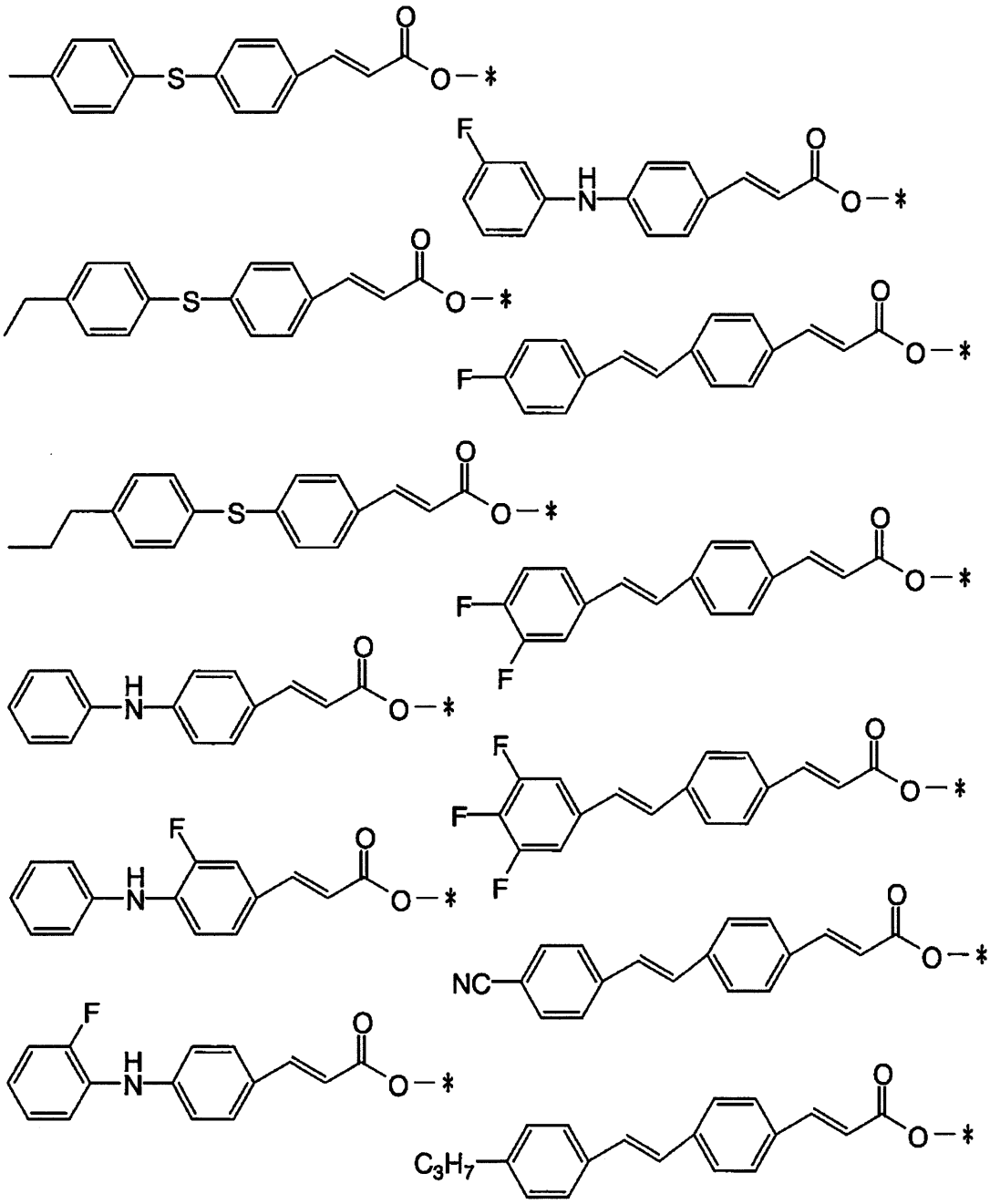
【００４１】

【化７】



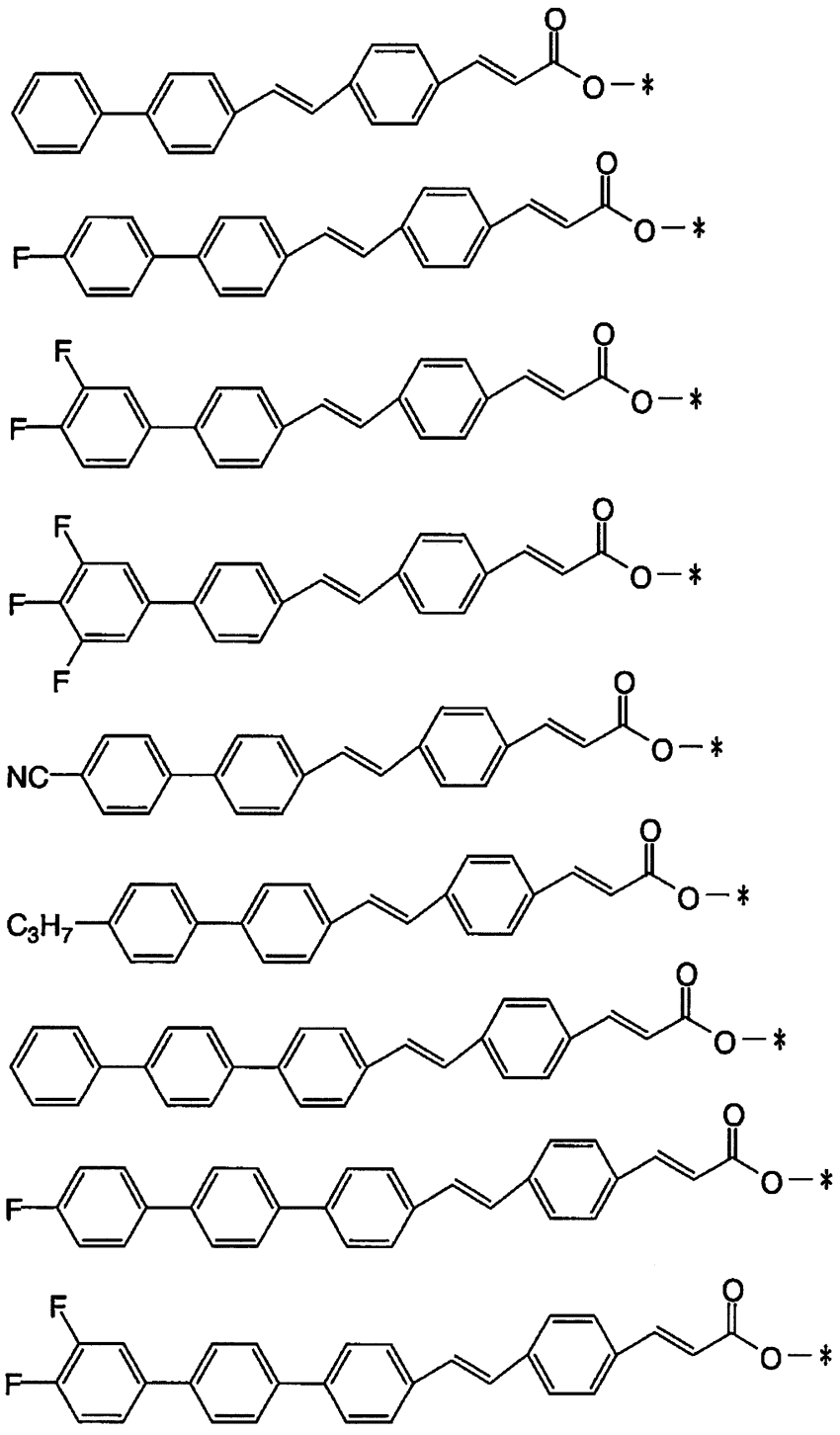
【００４２】

【化８】



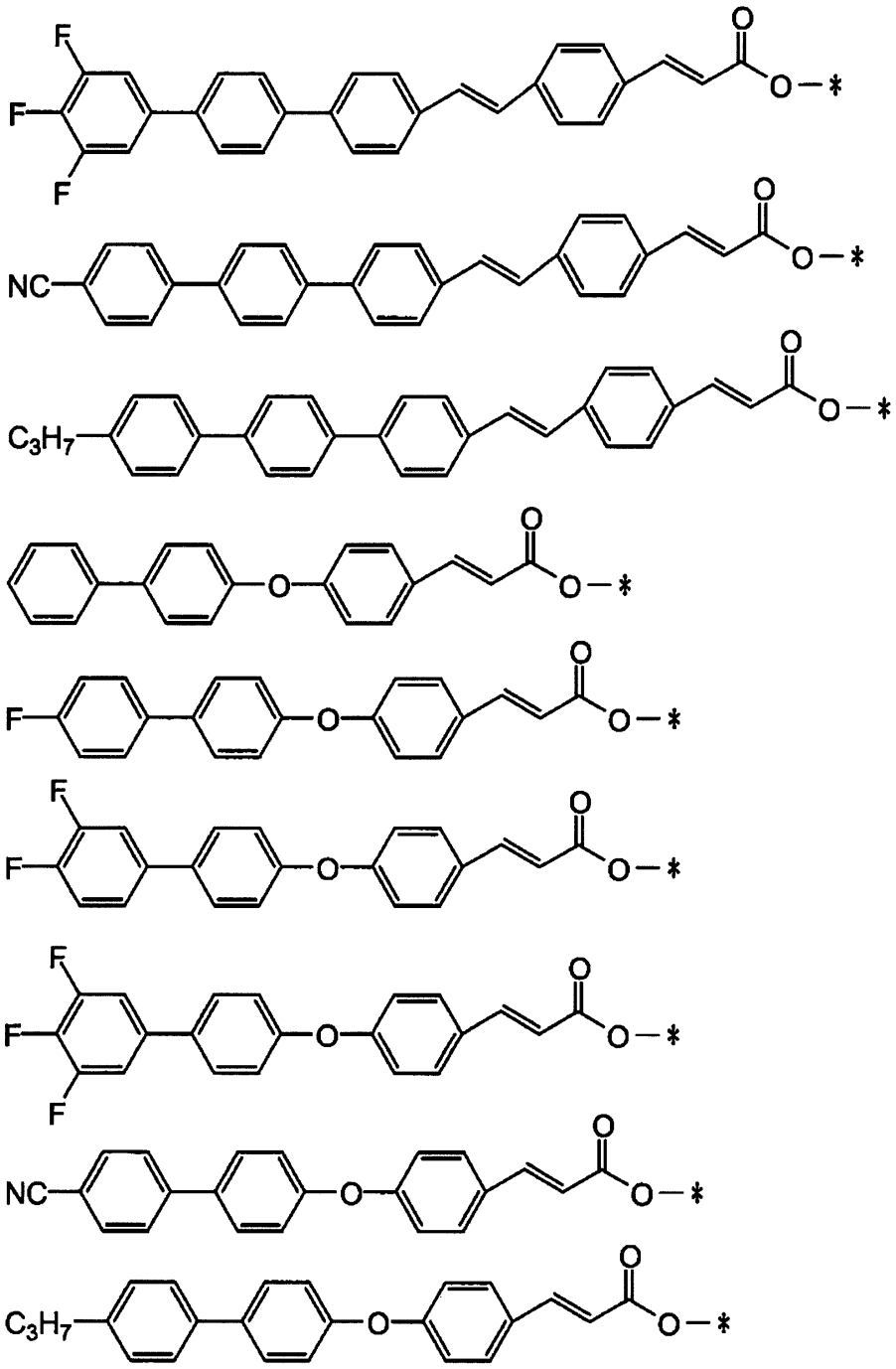
【００４３】

【化９】



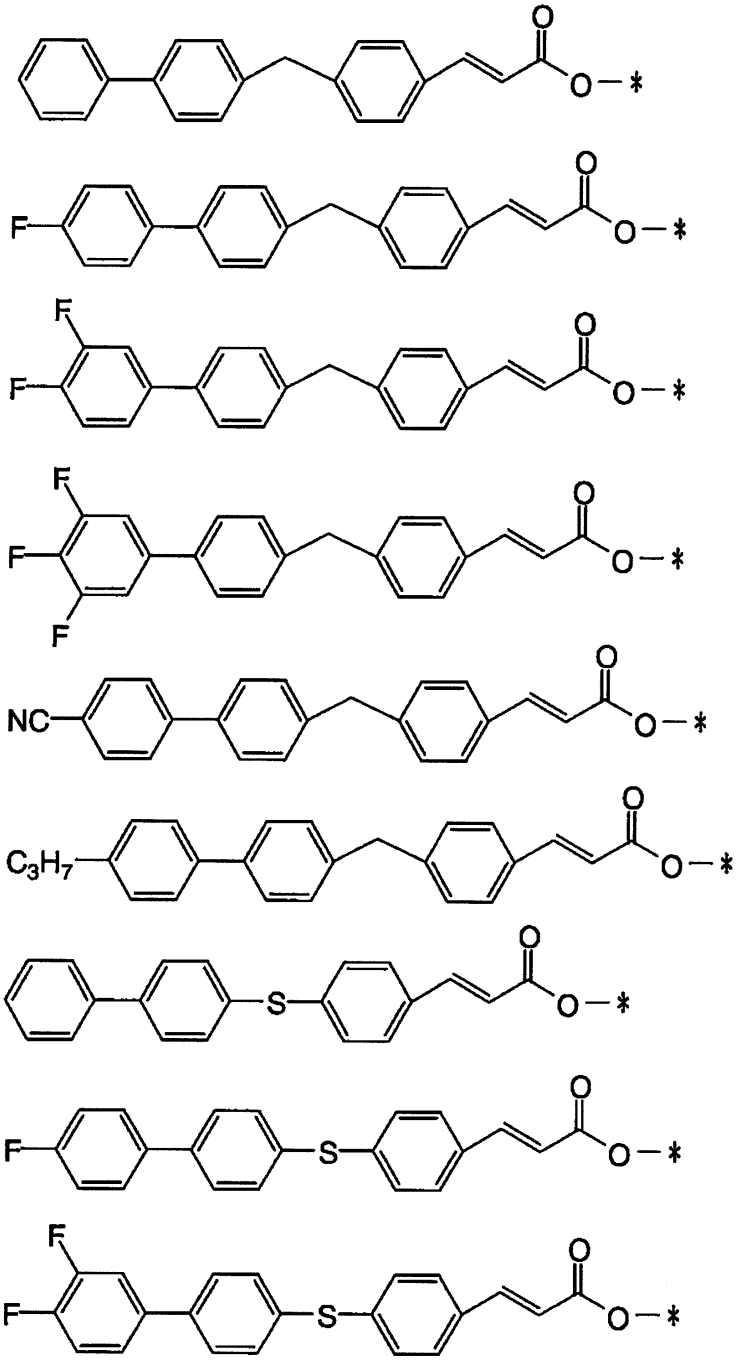
【００４４】

【化１０】



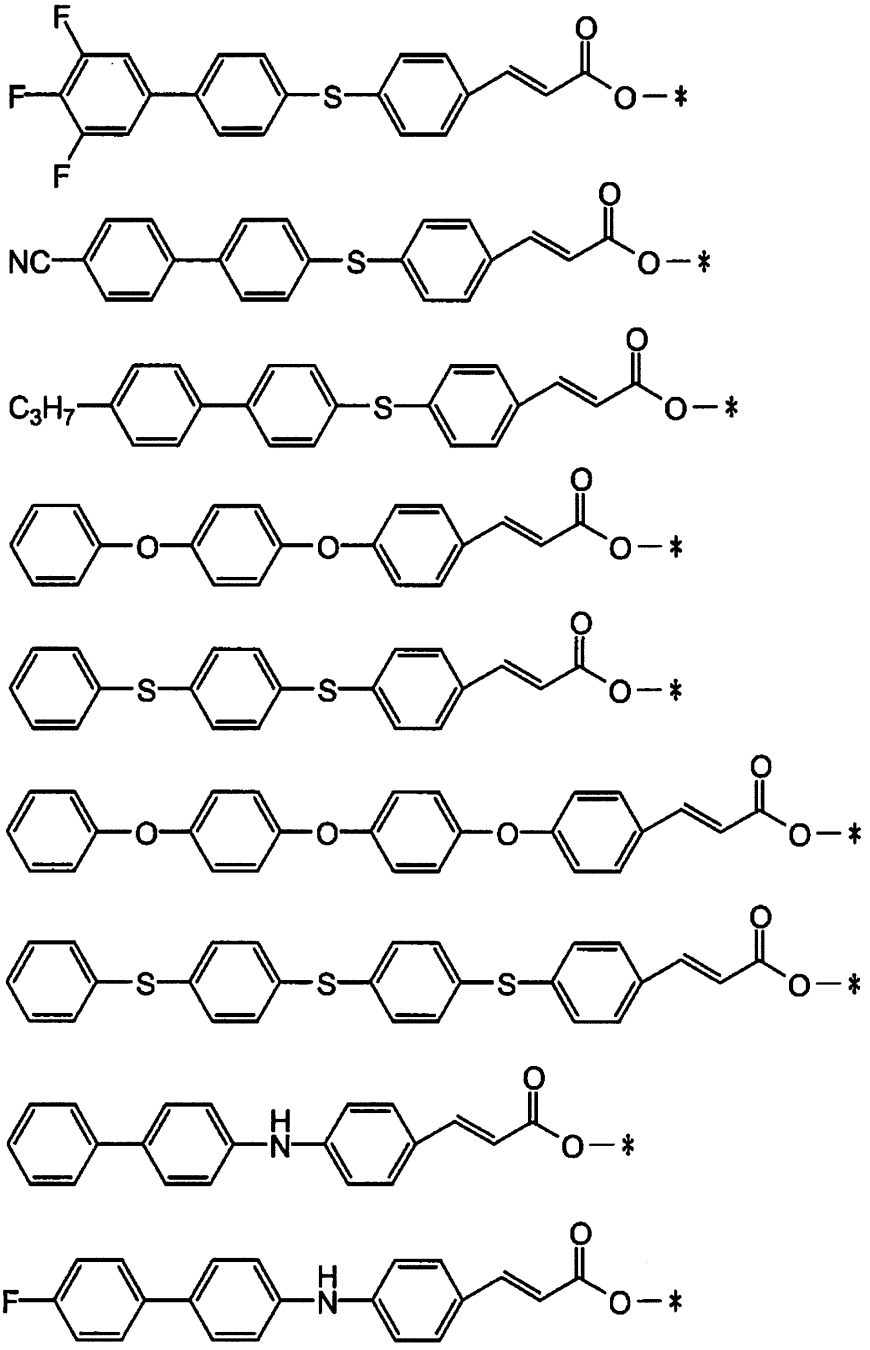
【００４５】

【化１１】



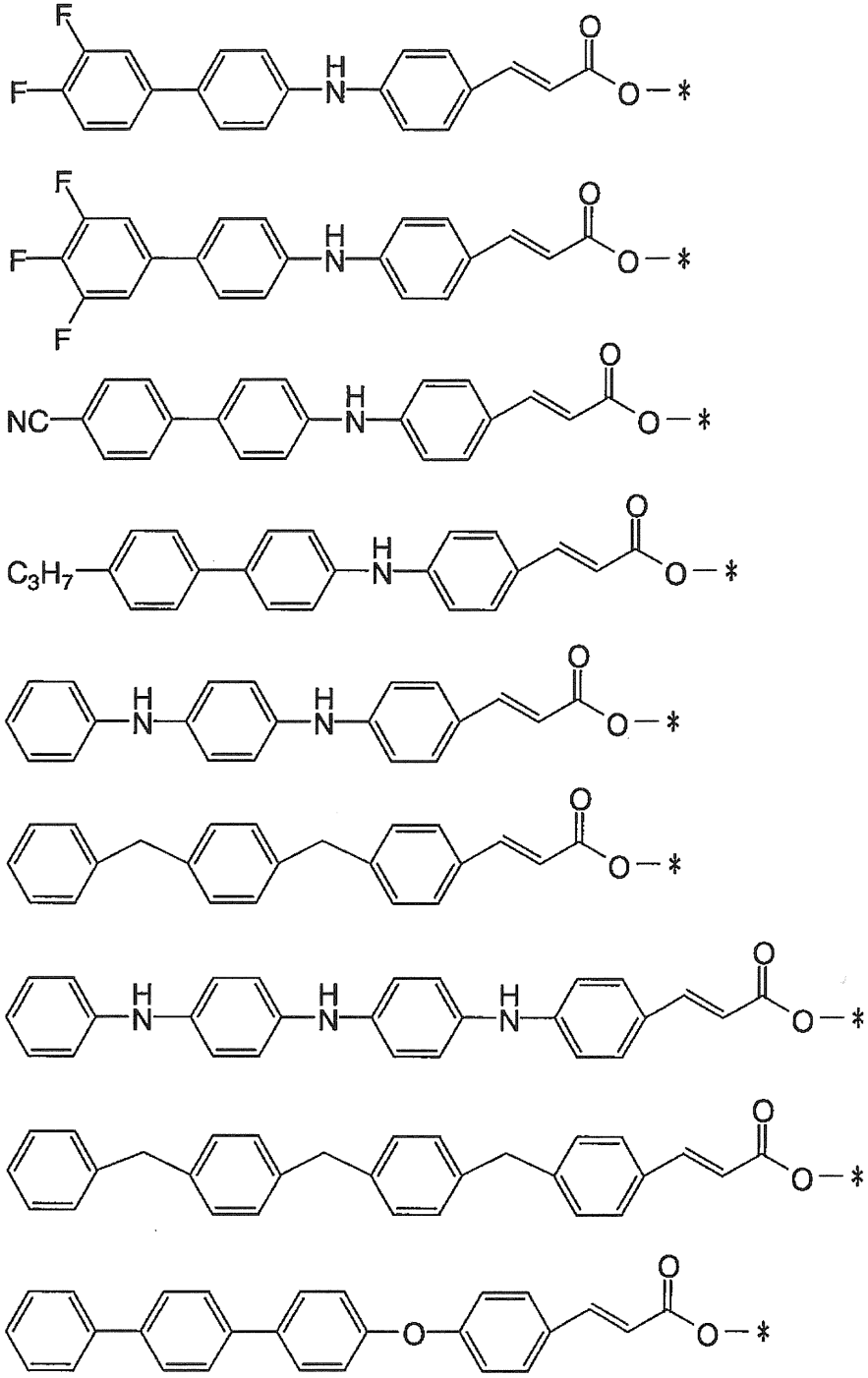
【００４６】

【化１２】



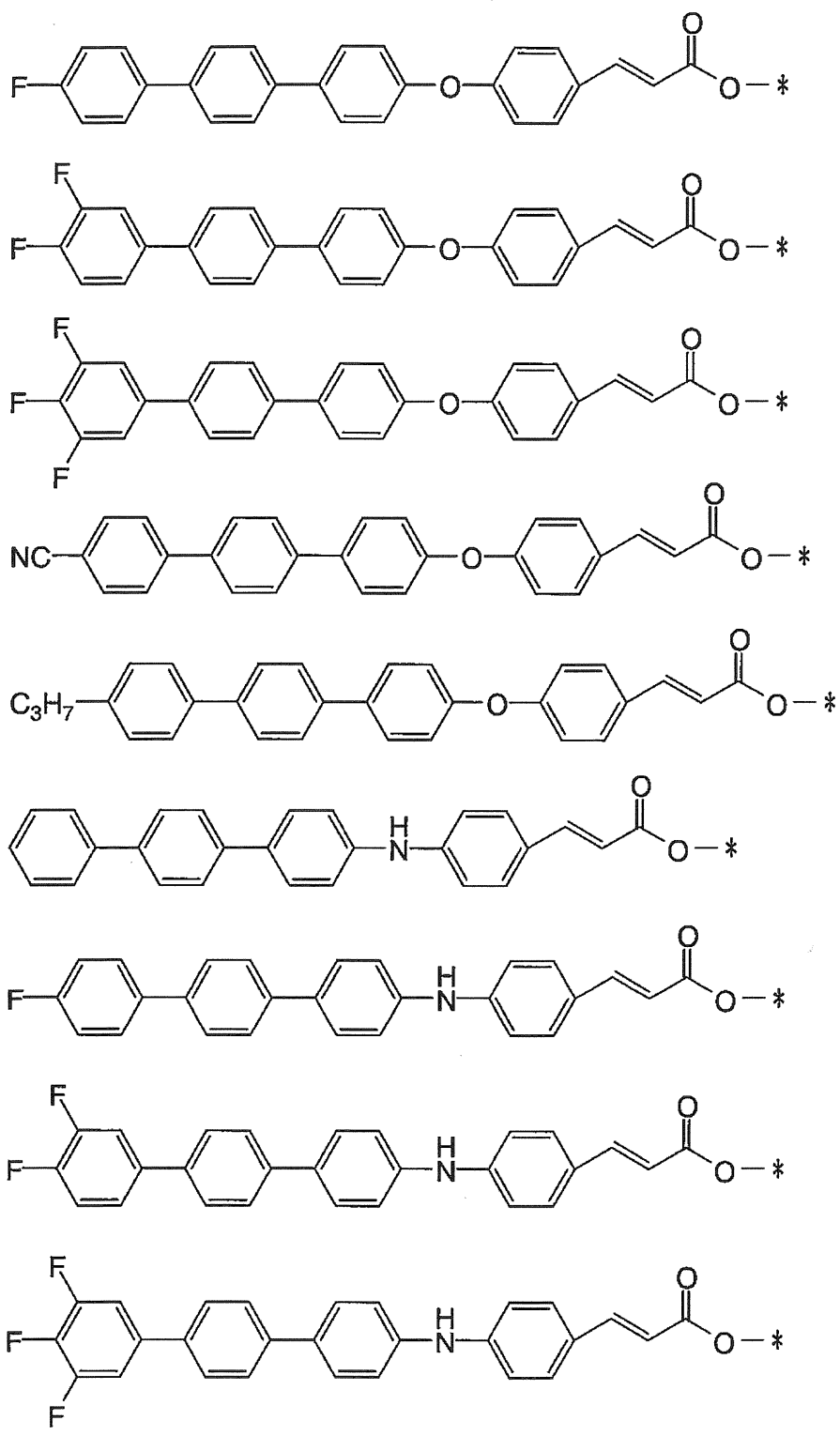
【００４７】

【化１３】



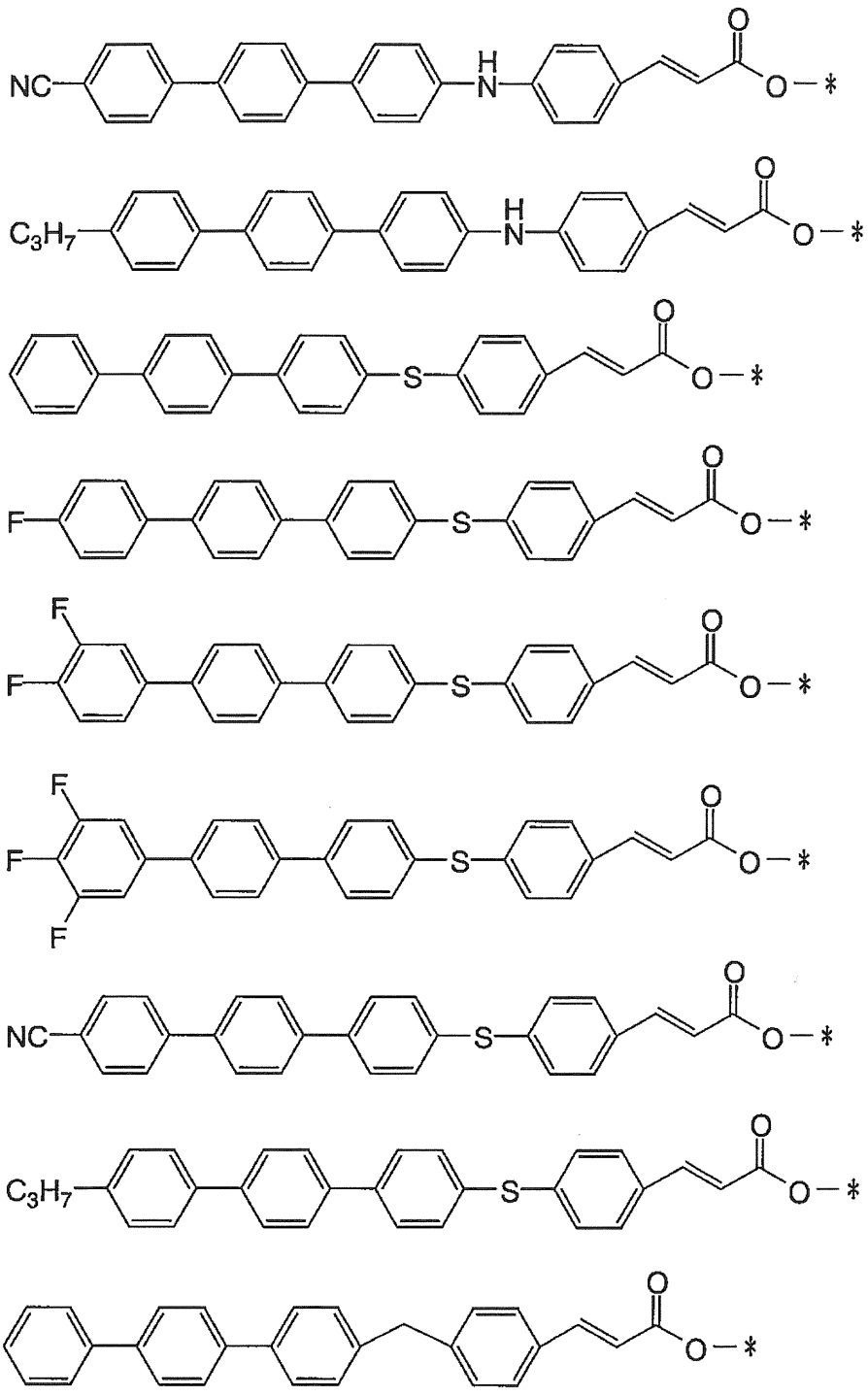
【００４８】

【化１４】



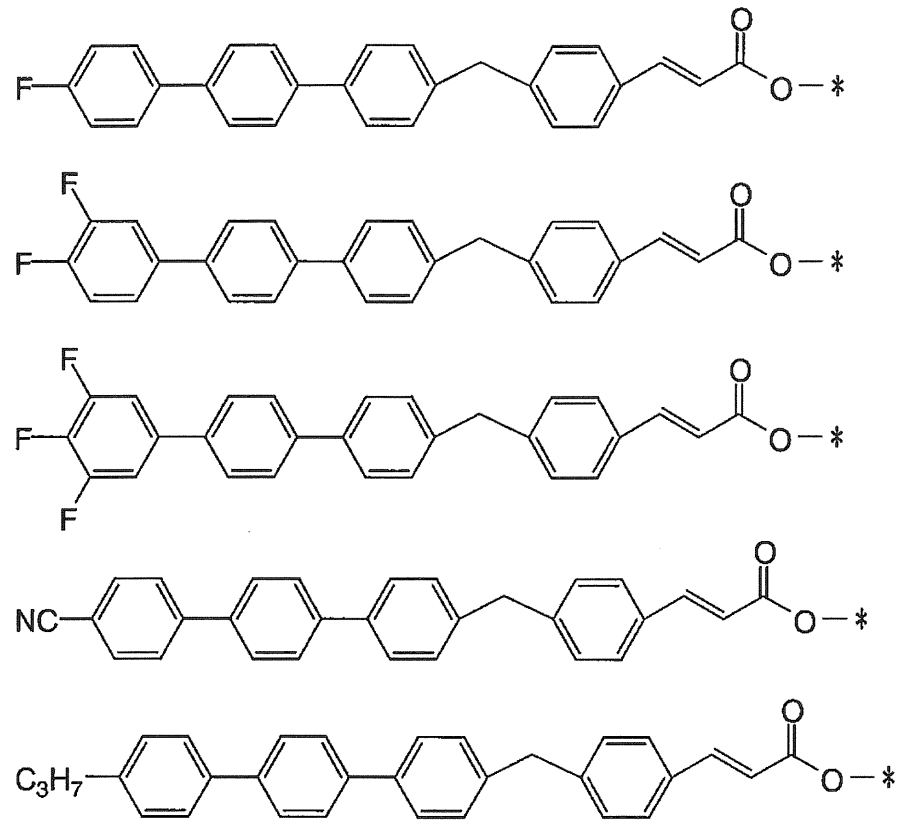
【００４９】

【化１５】



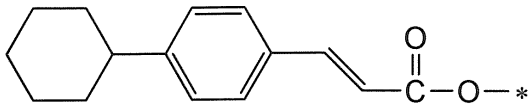
【００５０】

【化１６】



【００５１】

【化１７】



【００５２】

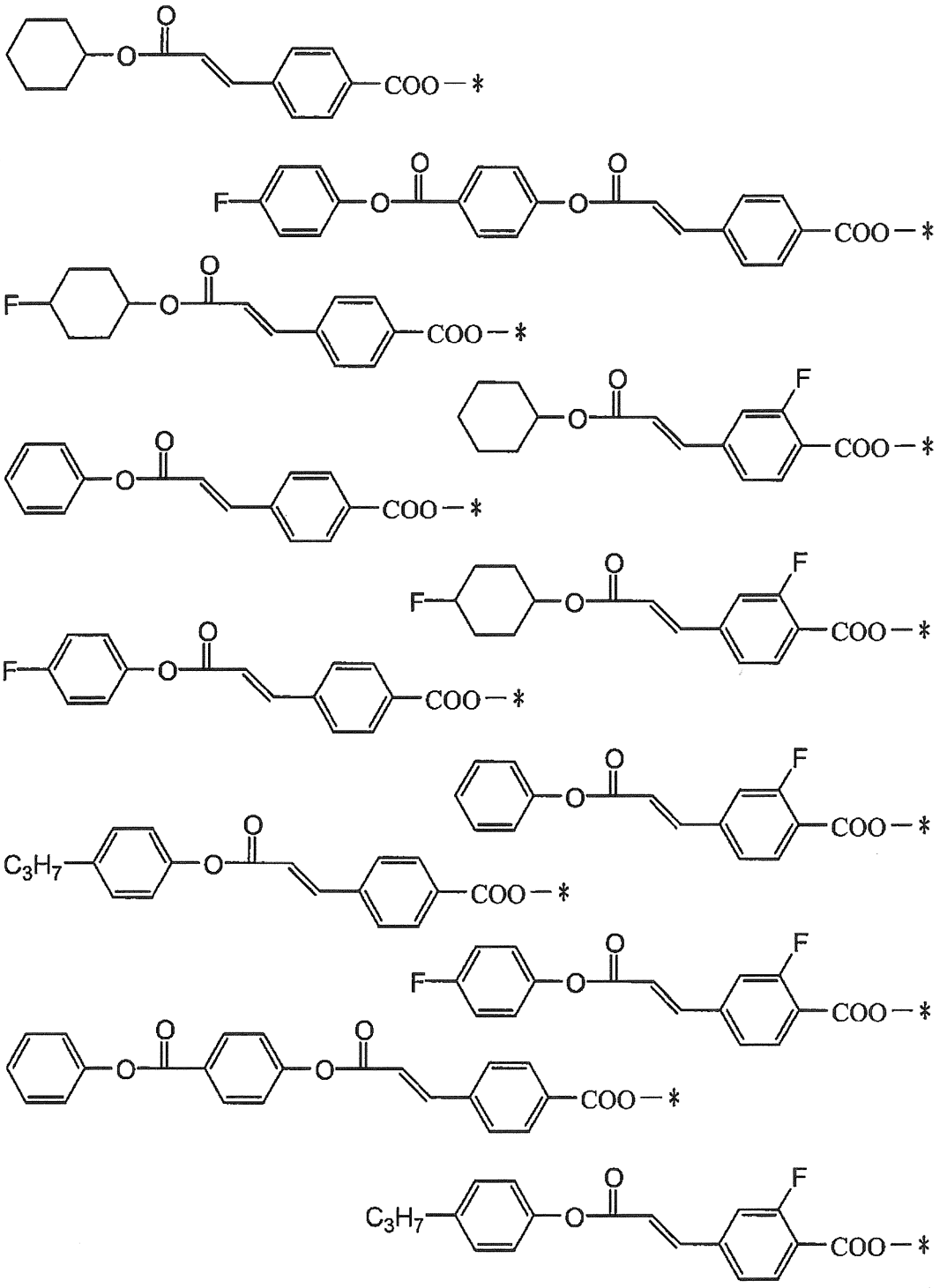
但し、上記式において、「＊」は結合手であることを示す。

【００５３】

上記式（Ａ２’）で表される基としては、例えば下記式で表される基等が挙げられる。

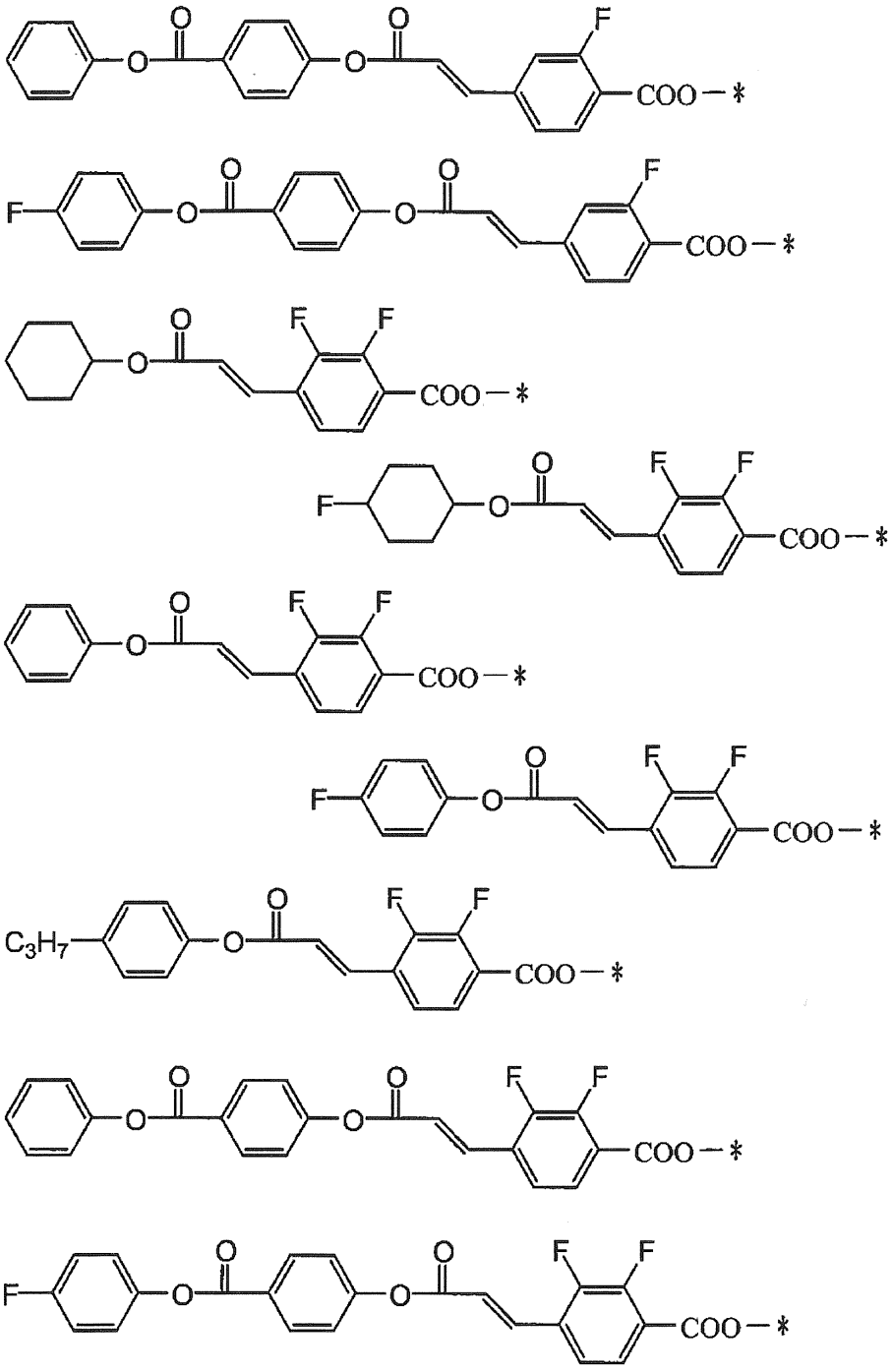
【００５４】

【化１８】



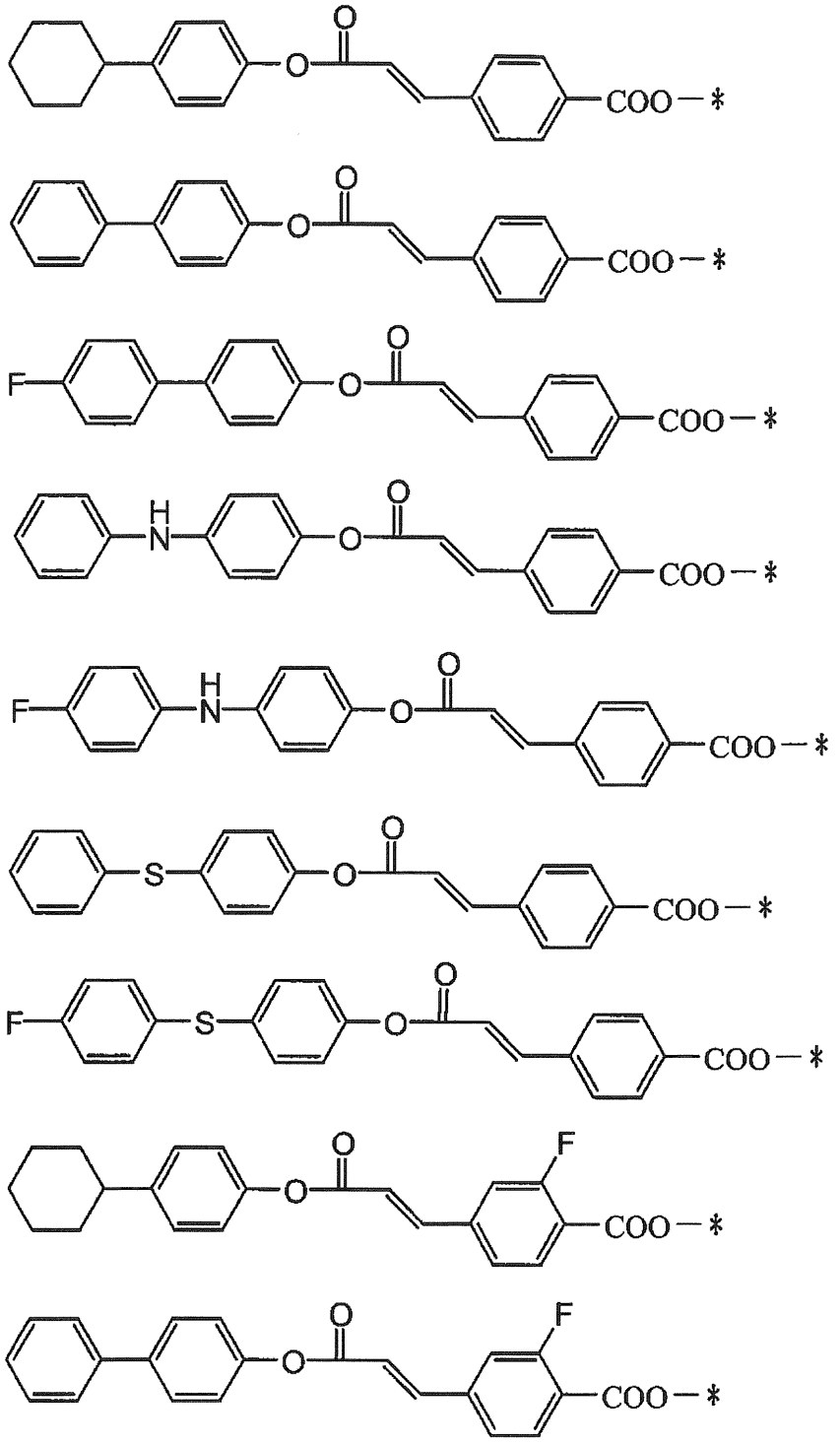
【００５５】

【化１９】



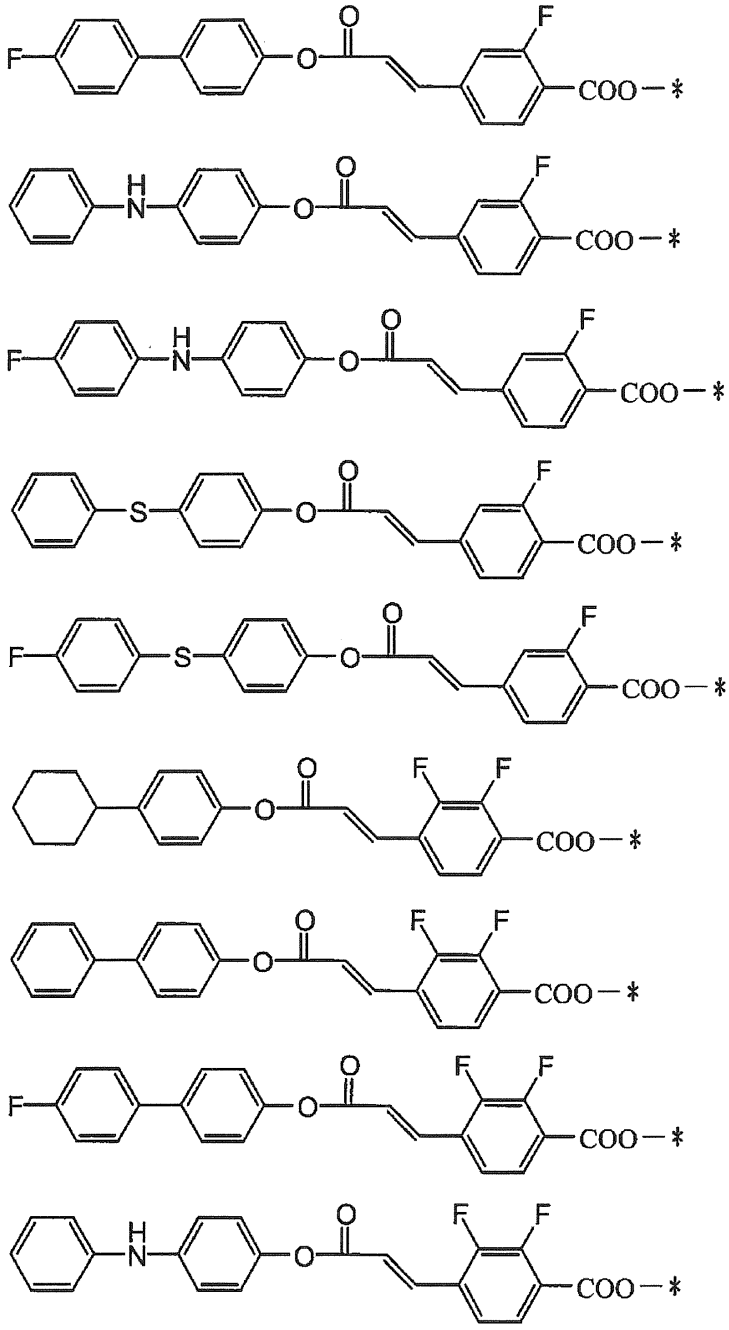
【００５６】

【化２０】



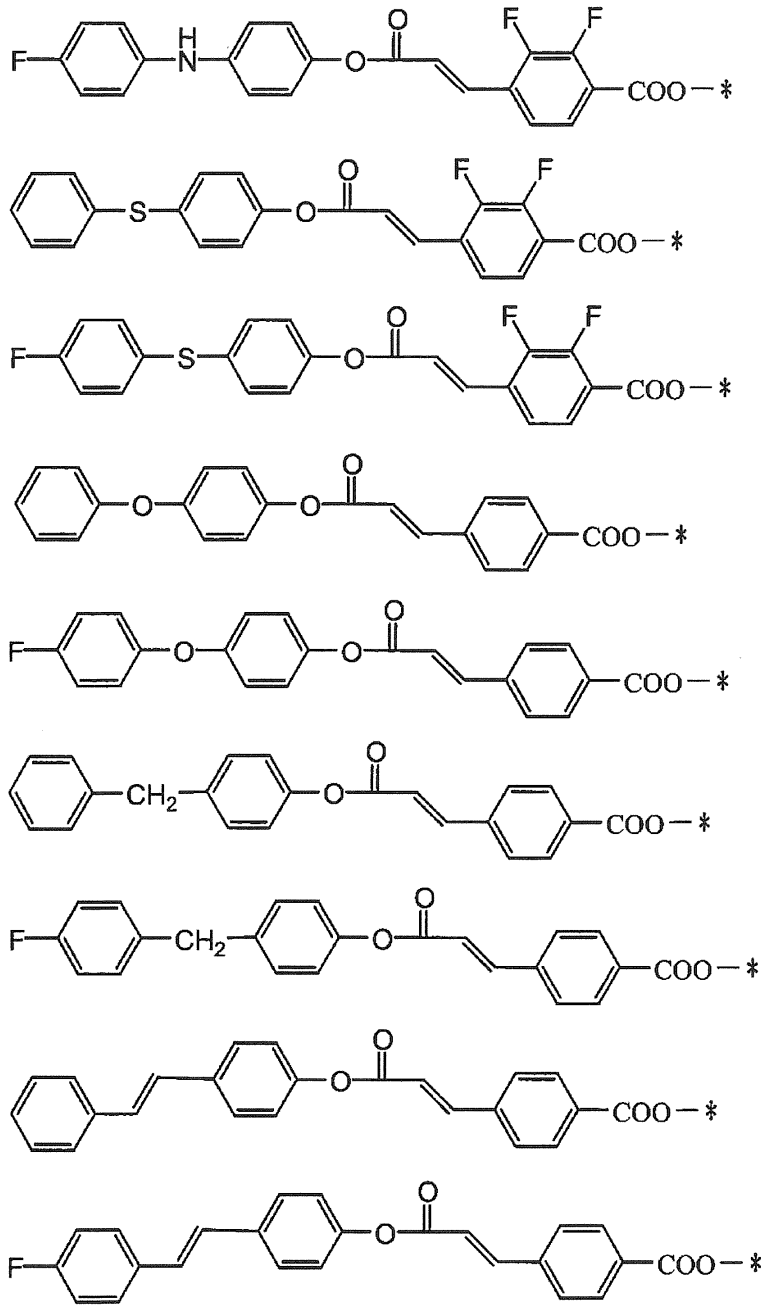
【００５７】

【化２１】



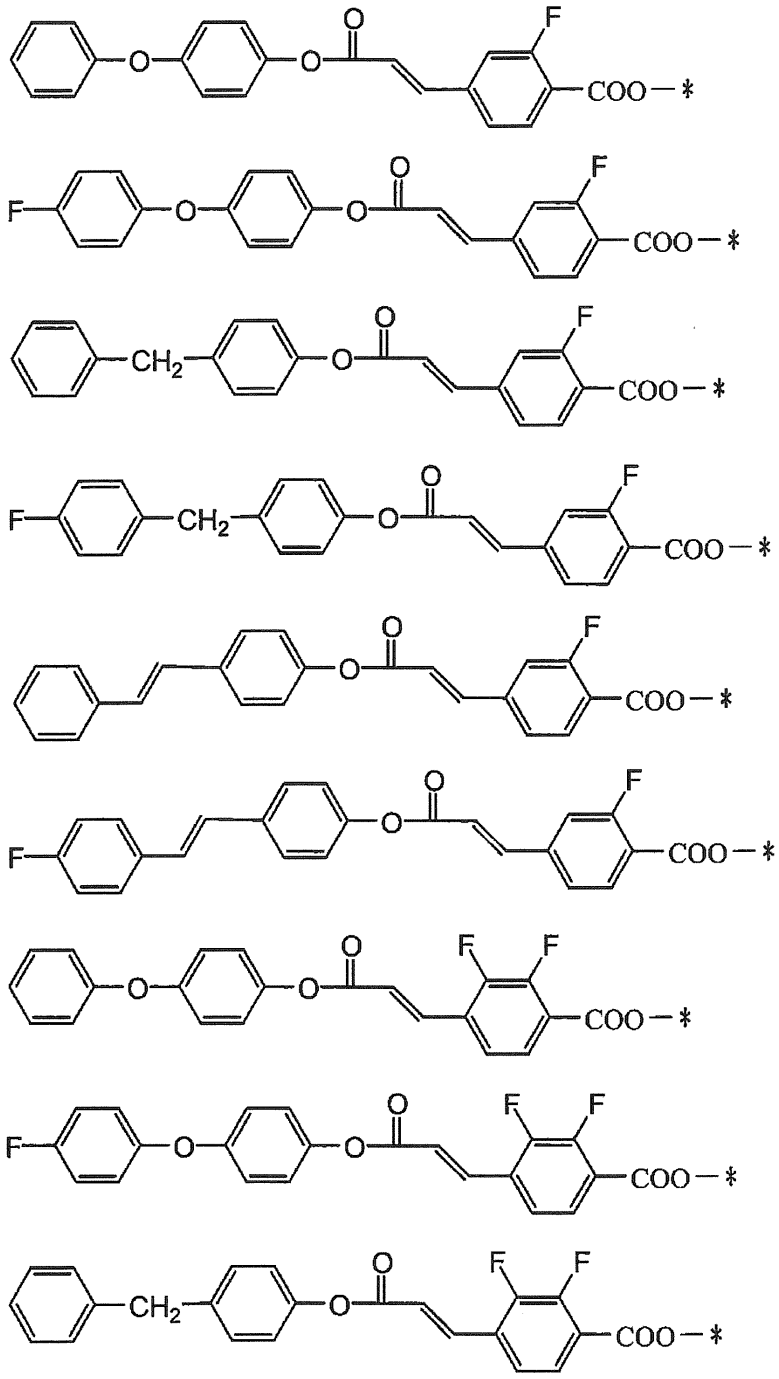
【００５８】

【化２２】



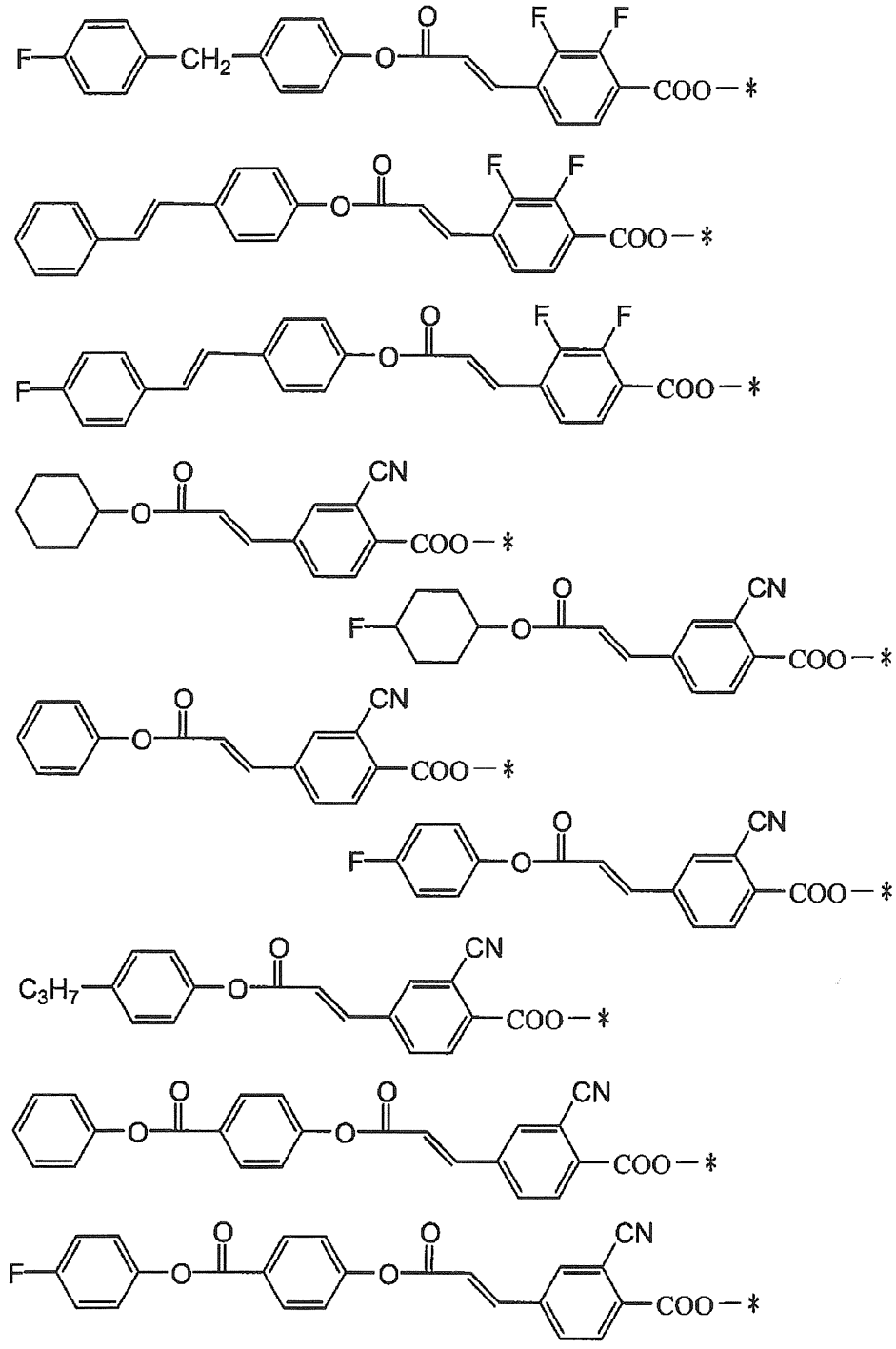
【００５９】

【化２３】



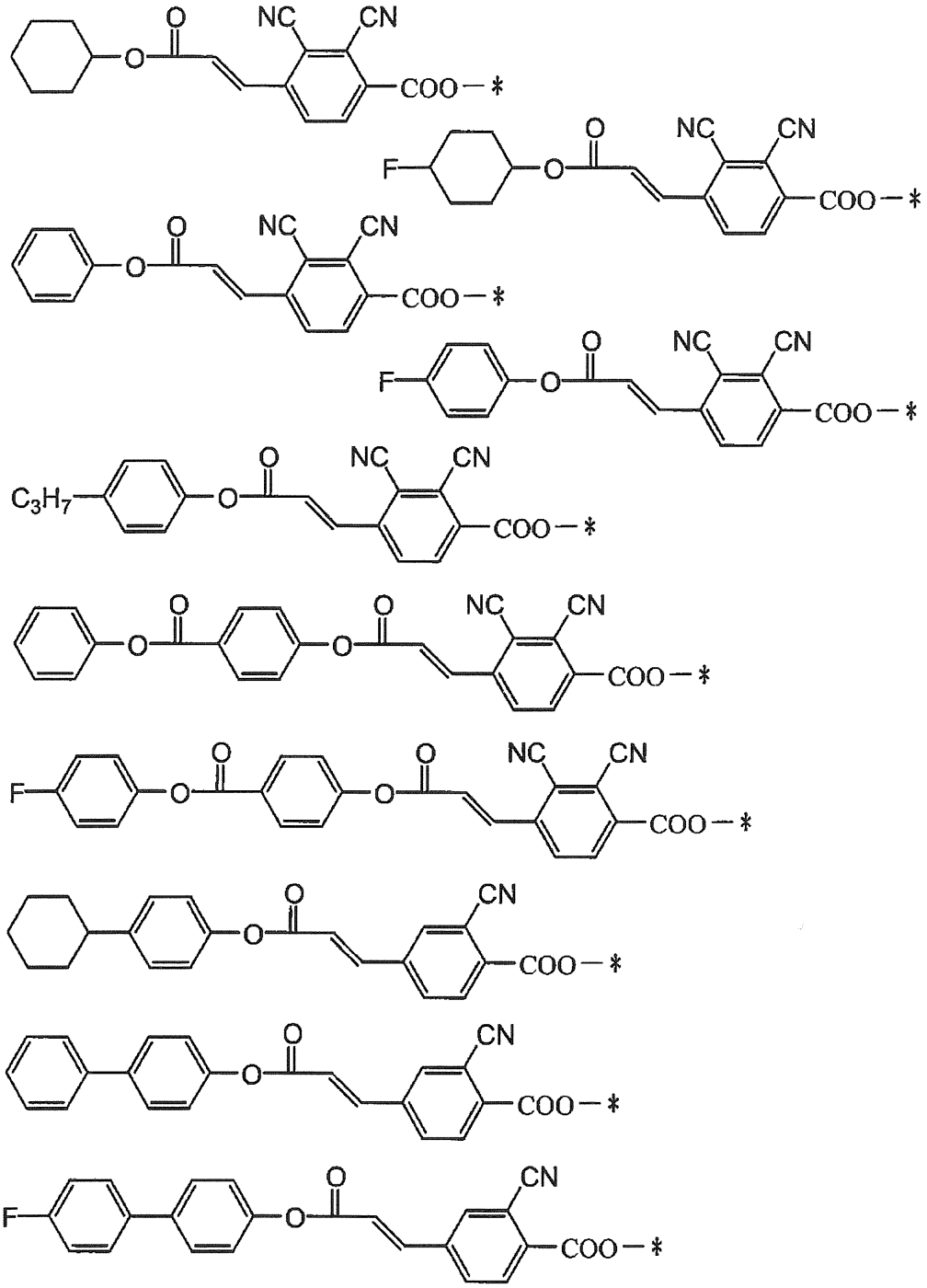
【００６０】

【化２４】



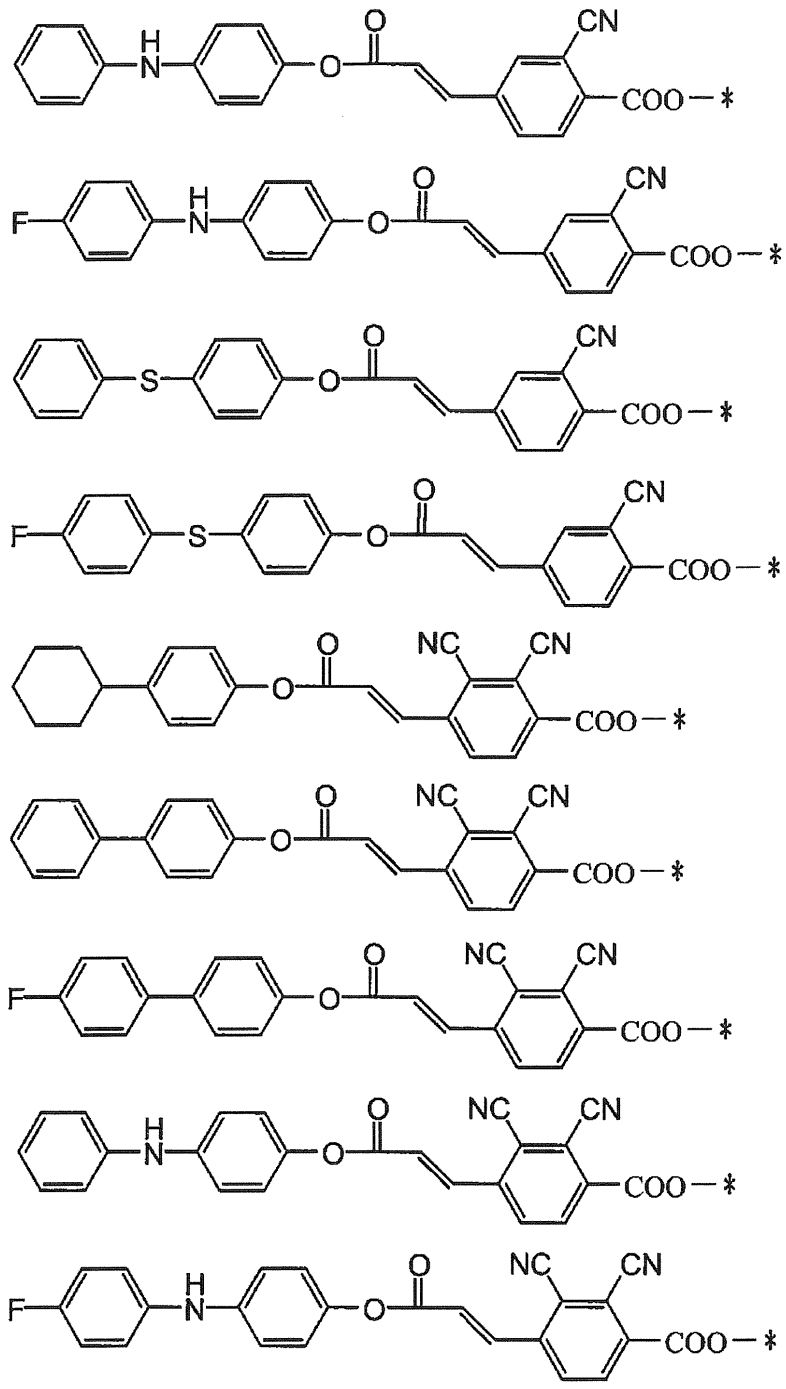
【００６１】

【化２５】



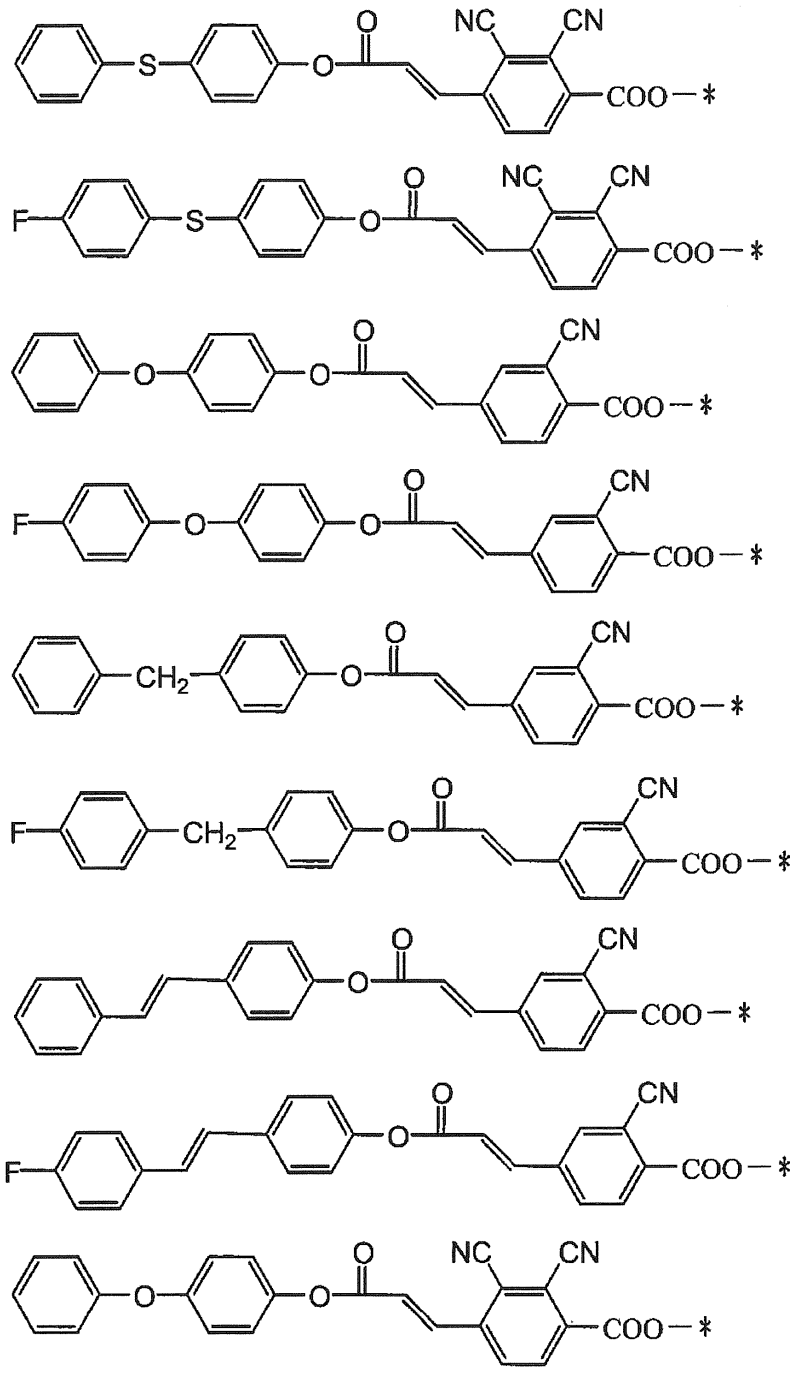
【００６２】

【化２６】



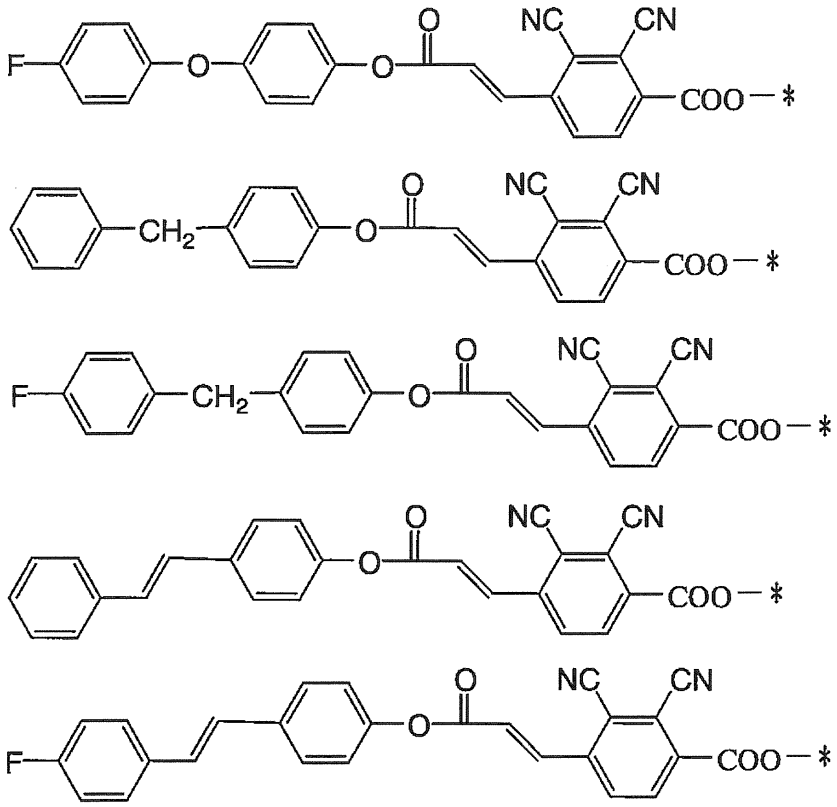
【００６３】

【化２７】



【００６４】

【化２８】



【００６５】
但し、上記式において、「＊」は結合手であることを示す。
【００６６】
本発明の液晶配向剤に含有される［Ａ］ポリオルガノシロキサンにおける上記式（Ａ１’）で表される基及び上記式（Ａ２’）で表される基の含有割合の合計は、０．２ミリモル／ｇ－ポリマー以上６ミリモル／ｇ－ポリマー以下であることが好ましく、０．３ミリモル／ｇ－ポリマー以上５ミリモル／ｇ－ポリマー以下であることがより好ましい。
【００６７】
本発明の液晶配向剤に含有される［Ａ］ポリオルガノシロキサンは、上記式（Ａ１’）で表される基及び上記式（Ａ２’）で表される基の他に、さらにエポキシ基を有することが好ましい。この場合、［Ａ］ポリオルガノシロキサンのエポキシ当量は、１５０ｇ／モル以上が好ましく、２００ｇ／モル以上１０，０００ｇ／モル以下がより好ましく、２００ｇ／モル以上２，０００ｇ／モル以下がさらに好ましい。このような割合のエポキシ当量の［Ａ］ポリオルガノシロキサンを用いることにより、本発明の液晶配向剤は、保存安定性を損なうことなく、液晶配向性により優れ、残像特性に優れる液晶配向膜を形成しうることとなり好ましい。
【００６８】
本発明の液晶配向剤に含有される［Ａ］ポリオルガノシロキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、１，０００以上２００，０００以下が好ましく、２，０００以上１００，０００以下がより好ましく、３，０００以上３０，０００以下がさらに好ましい。
【００６９】
＜［Ａ］ポリオルガノシロキサンの合成＞
本発明の液晶配向剤に含有される［Ａ］ポリオルガノシロキサンの合成方法としては、上述のような重合体を合成できる方法である限り、どのような方法でもよい。
【００７０】
本発明の液晶配向剤に含有される［Ａ］ポリオルガノシロキサンの合成方法としては、

例えば上記式（Ａ１’）で表される基及び上記式（Ａ２’）で表される基からなる群より選択される少なくとも１種の基を有する加水分解性シラン化合物、又は上記加水分解性シラン化合物とその他の加水分解性シラン化合物との混合物を加水分解及び縮合する方法；
エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、上記式（Ａ１）で表される化合物及び上記式（Ａ２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物とを反応させる方法等が挙げられる。

【００７１】

上記式（Ａ１）中、Ｒ、Ｒ^{1}～Ｒ^{3}、ａ及びｂは上記式（Ａ１’）と同義である。式（Ａ２）中、Ｒ’、Ｒ^{4}～Ｒ^{9}及びｃ～ｅは上記式（Ａ２’）と同義である。

【００７２】

これらの合成方法のうち、原料化合物の合成の容易性、反応の容易性等の観点から、後者の方法によることが好ましい。以下、本発明の液晶配向剤に含有される［Ａ］ポリオルガノシロキサンを合成するための好ましい方法である、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、上記式（Ａ１）で表される化合物及び上記式（Ａ２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物との反応方法について説明する。

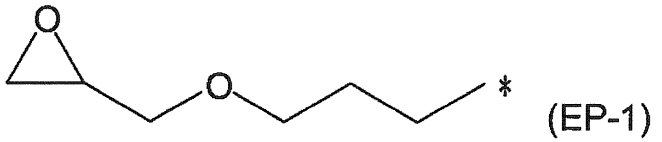
【００７３】

［エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン］

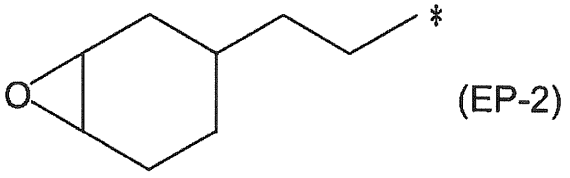
エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンにおけるエポキシ基は、酸化エチレン骨格又は１，２－エポキシシクロアルカン骨格が、直接に、又は途中が酸素原子によって中断されていてもよいアルキレンを介して、ケイ素原子に結合している基（エポキシ基を有する基）に含まれるものとしてポリオルガノシロキサン中に存在することが好ましい。このようなエポキシ基を有する基としては、例えば下記式（ＥＰ－１）、（ＥＰ－２）で表される基等が挙げられる。

【００７４】

【化２９】



(EP-1)



(EP-2)

【００７５】

上記式（ＥＰ－１）及び（ＥＰ－２）中、「＊」は結合手であることを示す。

【００７６】

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンのエポキシ当量は、１００ｇ／モル以上１０，０００ｇ／モル以下が好ましく、１５０ｇ／モル以上１，０００ｇ／モル以下がより好ましい。

【００７７】

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、５００以上１００，０００以下であることが好ましく、１，０００以上１０，０００以下であることがより好ましく、１，０００以上５，０００以下であることがさらに好ましい。

【００７８】

このような、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、例えばエポキシ基を有するシラン化合物、又はエポキシ基を有するシラン化合物と他のシラン化合物の混合物を、

好ましくは適当な有機溶媒、水及び触媒の存在下において加水分解及び縮合することにより合成することができる。

【００７９】

上記エポキシ基を有するシラン化合物としては、例えば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、３－グリシジロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシジロキシプロピルジメチルメトキシシラン、３－グリシジロキシプロピルジメチルエトキシシラン、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等が挙げられる。

【００８０】

上記他のシラン化合物としては、例えばテトラクロロシラン、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－プロポキシシラン、テトラ－ｎ－ブトキシラン、テトラ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、トリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ－ｎ－プロポキシシラン、トリ－ｉ－プロポキシシラン、トリ－ｎ－ブトキシシラン、トリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、フルオロトリクロロシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ－ｎ－プロポキシシラン、フルオロトリ－ｉ－プロポキシシラン、フルオロトリ－ｎ－ブトキシシラン、フルオロトリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、メチルトリクロロシラン、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－ｉ－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、２－（トリフルオロメチル）エチルトリクロロシシラン、２－（トリフルオロメチル）エチルトリメトキシシラン、２－（トリフルオロメチル）エチルトリエトキシシラン、２－（トリフルオロメチル）エチルトリ－ｎ－プロポキシシラン、２－（トリフルオロメチル）エチルトリ－ｉ－プロポキシシラン、２－（トリフルオロメチル）エチルトリ－ｎ－ブトキシシラン、２－（トリフルオロメチル）エチルトリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－ヘキシル）エチルトリクロロシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－ヘキシル）エチルトリメトキシシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－ヘキシル）エチルトリエトキシシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－ヘキシル）エチルトリ－ｎ－プロポキシシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－ヘキシル）エチルトリ－ｉ－プロポキシシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－ヘキシル）エチルトリ－ｎ－ブトキシシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－ヘキシル）エチルトリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチルトリクロロシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチルトリメトキシシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチルトリエトキシシラン、

【００８１】

２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチルトリ－ｎ－プロポキシシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチルトリ－ｉ－プロポキシシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチルトリ－ｎ－ブトキシシラン、２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチルトリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、ヒドロキシメチルトリクロロシラン、ヒドロキシメチルトリメトキシシラン、ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、ヒドロキシメチルトリ－ｎ－プロポキシシラン、ヒドロキシメチルトリ－ｉ－プロポキシシラン、ヒドロキシメチルトリ－ｎ－ブトキシシラン、ヒドロキシメチルトリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリクロロシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリ－ｎ－プロポキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリ－ｉ－プロポキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリ－ｎ－ブトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリクロロシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリ－ｎ－プロポキシシラ

ン、３－メルカプトプロピルトリ－ｉ－プロポキシシラン、３－メルカプトプロピルトリ－ｎ－ブトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ－ｎ－プロポキシシラン、ビニルトリ－ｉ－プロポキシシラン、ビニルトリ－ｎ－ブトキシシラン、ビニルトリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリ－ｎ－プロポキシシラン、アリルトリ－ｉ－プロポキシシラン、アリルトリ－ｎ－ブトキシシラン、アリルトリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、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、フェニルトリ－ｎ－プロポキシシラン、フェニルトリ－ｉ－プロポキシシラン、フェニルトリ－ｎ－ブトキシシラン、フェニルトリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、メチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジ－ｎ－プロポキシシラン、メチルジ－ｉ－プロポキシシラン、メチルジ－ｎ－ブトキシシラン、メチルジ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ－ｎ－プロポキシシラン、ジメチルジ－ｉ－プロポキシシラン、ジメチルジ－ｎ－ブトキシシラン、ジメチルジ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、

【００８２】

（メチル）〔２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチル〕ジクロロシラン、（メチル）〔２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチル〕ジメトキシシラン、（メチル）〔２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチル〕ジエメトキシシラン、（メチル）〔２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチル〕ジ－ｎ－プロポキシシラン、（メチル）〔２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチル〕ジ－ｉ－プロポキシシラン、（メチル）〔２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチル〕ジ－ｎ－ブトキシシラン、（メチル）〔２－（パーフルオロ－ｎ－オクチル）エチル〕ジ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、（メチル）（３－メルカプトプロピル）ジクロロシラン、（メチル）（３－メルカプトプロピル）ジメトキシシラン、（メチル）（３－メルカプトプロピル）ジエトキシシラン、（メチル）（３－メルカプトプロピル）ジ－ｎ－プロポキシシラン、（メチル）（３－メルカプトプロピル）ジ－ｉ－プロポキシシラン、（メチル）（３－メルカプトプロピル）ジ－ｎ－ブトキシシラン、（メチル）（３－メルカプトプロピル）ジ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、（メチル）（ビニル）ジクロロシラン、（メチル）（ビニル）ジメトキシシラン、（メチル）（ビニル）ジエトキシシラン、（メチル）（ビニル）ジ－ｎ－プロポキシシラン、（メチル）（ビニル）ジ－ｉ－プロポキシシラン、（メチル）（ビニル）ジ－ｎ－ブトキシシラン、（メチル）（ビニル）ジ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ－ｎ－プロポキシシラン、ジビニルジ－ｉ－プロポキシシラン、ジビニルジ－ｎ－ブトキシシラン、ジビニルジ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ－ｎ－プロポキシシラン、ジフェニルジ－ｉ－プロポキシシラン、ジフェニルジ－ｎ－ブトキシシラン、ジフェニルジ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、クロロジメチルシラン、メトキシジメチルシラン、エトキシジメチルシラン、クロロトリメチルシラン、ブロモトリメチルシラン、ヨードトリメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、ｎ－プロポキシトリメチルシラン、ｉ－プロポキシトリメチルシラン、ｎ－ブトキシトリメチルシラン、ｓｅｃ－ブトキシトリメチルシラン、ｔ－ブトキシトリメチルシラン、（クロロ）（ビニル）ジメチルシラン、（メトキシ）（ビニル）ジメチルシラン、（エトキシ）（ビニル）ジメチルシラン、（クロロ）（メチル）ジフェニルシラン、（メトキシ）（メチル）ジフェニルシラン、（エトキシ）（メチル）ジフェニルシラン等のケイ素原子を１個有するシラン化合物等が挙げられる。

【００８３】

また、商品名で、例えばＫＣ－８９、ＫＣ－８９Ｓ、Ｘ－２１－３１５３、Ｘ－２１－５８４１、Ｘ－２１－５８４２、Ｘ－２１－５８４３、Ｘ－２１－５８４４、Ｘ－２１－

５８４５、Ｘ－２１－５８４６、Ｘ－２１－５８４７、Ｘ－２１－５８４８、Ｘ－２２－１６０ＡＳ、Ｘ－２２－１７０Ｂ、Ｘ－２２－１７０ＢＸ、Ｘ－２２－１７０Ｄ、Ｘ－２２－１７０ＤＸ、Ｘ－２２－１７６Ｂ、Ｘ－２２－１７６Ｄ、Ｘ－２２－１７６ＤＸ、Ｘ－２２－１７６Ｆ、Ｘ－４０－２３０８、Ｘ－４０－２６５１、Ｘ－４０－２６５５Ａ、Ｘ－４０－２６７１、Ｘ－４０－２６７２、Ｘ－４０－９２２０、Ｘ－４０－９２２５、Ｘ－４０－９２２７、Ｘ－４０－９２４６、Ｘ－４０－９２４７、Ｘ－４０－９２５０、Ｘ－４０－９３２３、Ｘ－４１－１０５３、Ｘ－４１－１０５６、Ｘ－４１－１８０５、Ｘ－４１－１８１０、ＫＦ６００１、ＫＦ６００２、ＫＦ６００３、ＫＲ２１２、ＫＲ－２１３、ＫＲ－２１７、ＫＲ２２０Ｌ、ＫＲ２４２Ａ、ＫＲ２７１、ＫＲ２８２、ＫＲ３００、ＫＲ３１１、ＫＲ４０１Ｎ、ＫＲ５００、ＫＲ５１０、ＫＲ５２０６、ＫＲ５２３０、ＫＲ５２３５、ＫＲ９２１８、ＫＲ９７０６（以上、信越化学工業社製）；グラスレジン（昭和電工社製）；ＳＨ８０４、ＳＨ８０５、ＳＨ８０６Ａ、ＳＨ８４０、ＳＲ２４００、ＳＲ２４０２、ＳＲ２４０５、ＳＲ２４０６、ＳＲ２４１０、ＳＲ２４１１、ＳＲ２４１６、ＳＲ２４２０（以上、東レ・ダウコーニング社製）；ＦＺ３７１１、ＦＺ３７２２（以上、日本ユニカー社製）；ＤＭＳ－Ｓ１２、ＤＭＳ－Ｓ１５、ＤＭＳ－Ｓ２１、ＤＭＳ－Ｓ２７、ＤＭＳ－Ｓ３１、ＤＭＳ－Ｓ３２、ＤＭＳ－Ｓ３３、ＤＭＳ－Ｓ３５、ＤＭＳ－Ｓ３８、ＤＭＳ－Ｓ４２、ＤＭＳ－Ｓ４５、ＤＭＳ－Ｓ５１、ＤＭＳ－２２７、ＰＳＤ－０３３２、ＰＤＳ－１６１５、ＰＤＳ－９９３１、ＸＭＳ－５０２５（以上、チッソ社製）；メチルシリケートＭＳ５１、メチルシリケートＭＳ５６（以上、三菱化学社製）；エチルシリケート２８、エチルシリケート４０、エチルシリケート４８（以上、コルコート社製）；ＧＲ１００、ＧＲ６５０、ＧＲ９０８、ＧＲ９５０（以上、昭和電工社製）等の部分縮合物が挙げられる。エポキシ基を有するシラン化合物及び他のシラン化合物は、それぞれ１種単独で用いてもよいし、２種以上を使用してもよい。

【００８４】

他のシラン化合物としては、上記のうち、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、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリ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、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン及びジメチルジエトキシシランよりなる群から選択される１種以上を使用することが好ましい。

【００８５】

本発明におけるエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを合成するにあたっては、エポキシ基を有するシラン化合物と他のシラン化合物との使用割合を、得られるポリオルガノシロキサンのエポキシ当量が上記の好ましい範囲になるように調製して設定することが好ましい。

【００８６】

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを合成するにあたって使用することのできる有機溶媒としては、例えば炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒等が挙げられる。

【００８７】

上記炭化水素系溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等が挙げられる。

【００８８】

上記ケトン系溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルｎ－アミルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【００８９】

上記エステル系溶媒としては、例えば酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルアセテート、

乳酸エチル等が挙げられる。

【００９０】

上記エーテル系溶媒としては、例えば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、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

【００９１】

上記アルコール系溶媒としては、例えば１－ヘキサノール、４－メチル－２－ペンタノール、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－ｎ－プロピルエーテル、エチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル、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－ｎ－プロピルエーテル等が挙げられる。これらのうち非水溶性の溶媒が好ましい。

【００９２】

これらの有機溶媒は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、シラン化合物の合計１００質量部に対して、１０質量部以上１０，０００質量部以下が好ましく、５０質量部以上１，０００質量部以下がより好ましい。なお、ここで、シラン化合物の合計とは、エポキシ基を有するシラン化合物と任意的に用いられる他のシラン化合物との合計をいう。

【００９３】

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを合成する際の水の使用量は、シラン化合物の合計１モルに対して、０．５モル以上１００モル以下が好ましく、１モル以上３０モル以下がより好ましい。

【００９４】

上記触媒としては、例えば酸、アルカリ金属化合物、有機塩基、チタン化合物、ジルコニウム化合物等が挙げられる。これらのうち、アルカリ金属化合物又は有機塩基が好ましい。アルカリ金属化合物又は有機塩基を触媒として用いることにより、エポキシ基の開環等の副反応を生じることなく、高い加水分解及び縮合速度で目的とするポリオルガノシロキサンを得ることができるため、生産安定性に優れることとなり好ましい。また、触媒としてアルカリ金属化合物又は有機塩基を用いて合成されたエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと桂皮酸誘導体との反応物を含有する本発明の液晶配向剤は、保存安定性が極めて優れるため好都合である。その理由は、非特許文献１（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｒｅｖｉｅｗｓ，　９５，　ｐ１４０９（１９９５））に指摘されているように、加水分解、縮合反応において触媒としてアルカリ金属化合物又は有機塩基を用いると、ランダム構造、はしご型構造又はかご型構造が形成され、シラノール基の含有割合が少ないポリオルガノシロキサンが得られるためではないかと推察される。シラノール基の含有割合が少ないのでシラノール基同士の縮合反応が抑えられ、さらに本発明の液晶配向剤が後述の他の重合体を含有するものである場合にはシラノール基と他の重合体との縮合反応が抑えられるため、保存安定性に優れる結果になるものと推察される。なかでも、有機塩基がより好ましい。有機塩基の使用量は、有機塩基の種類、温度等の反応条件等により異なり、適宜に設定されるべきであるが、例えばシラン化合物の合計１モルに対して０．０１モル以上３モル以下が好ましく、０．０５モル以上１モル以下がより好ましい。

【００９５】

上記アルカリ金属化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド等が挙げられる。

【００９６】

上記有機塩基としては、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、ピロール等の１～２級有機アミン；トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、ピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセン等の３級の有機アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の４級の有機アミン等が挙げられる。これらの有機塩基のうち、トリエチルアミン、トリ－

ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、ピリジン、４－ジメチルアミノピリジン等の３級の有機アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の４級の有機アミンが好ましい。

【００９７】

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを合成する際の加水分解及び縮合反応は、エポキシ基を有するシラン化合物と必要に応じて他のシラン化合物とを有機溶媒に溶解し、この溶液を有機塩基及び水と混合して、例えば油浴等の適当な加熱装置を用いて加熱することによって実施することが好ましい。

【００９８】

上記加水分解及び縮合反応の際の加熱温度としては、１３０℃以下が好ましく、４０℃以上１００℃以下がより好ましい。加熱時間としては、０．５時間～１２時間が好ましく、１時間～８時間がより好ましい。なお、加熱中は、混合液を撹拌してもよいし、撹拌しなくてもよく、あるいは混合液を還流下に置いてもよい。

【００９９】

反応終了後、反応混合物から分離した有機溶媒層を水で洗浄することが好ましい。この洗浄に際しては、少量の塩を含む水、例えば０．２質量％程度の硝酸アンモニウム水溶液等で洗浄することにより、洗浄操作が容易になる点で好ましい。洗浄は洗浄後の水層が中性になるまで行い、その後有機溶媒層を、必要に応じて無水硫酸カルシウム、モレキュラーシーブス等の適当な乾燥剤で乾燥した後、溶媒を除去することにより、目的とするエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを得ることができる。

【０１００】

本発明においては、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンとして市販されているものを用いてもよい。このような市販品としては、例えばＤＭＳ－Ｅ０１，ＤＭＳ－Ｅ１２、ＤＭＳ－Ｅ２１，ＥＭＳ－３２（以上、チッソ社製）等が挙げられる。

【０１０１】

［上記式（Ａ１）で表される化合物及び上記式（Ａ２）で表される化合物］

上記式（Ａ１）及び（Ａ２）のそれぞれで表される化合物の具体例としては、上記式（Ａ１’）及び（Ａ２’）のそれぞれで表される基として上記に例示した基の結合手に水素原子を結合してなるカルボン酸を挙げることができる。

【０１０２】

［［Ａ］ポリオルガノシロキサンの合成方法］

［Ａ］ポリオルガノシロキサンは、上記エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、上記式（Ａ１）で表される化合物及び上記式（Ａ２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物とを、好ましくは触媒及び有機溶媒の存在下に反応させることにより、容易に得ることができる。

【０１０３】

上記反応における上記式（Ａ１）で表される化合物及び上記式（Ａ２）で表される化合物の使用量としては、その合計が、ポリオルガノシロキサンの有するエポキシ基１モルに対して、０．００１モル～１０モルが好ましく、０．０１モル～５モルがより好ましく、０．０５モル～２モルがさらに好ましく、０．０５モル～０．８モルが特に好ましい。

【０１０４】

上記触媒としては、有機塩基、又はエポキシ化合物と酸無水物との反応を促進するいわゆる硬化促進剤として公知の化合物を用いることができる。

【０１０５】

上記有機塩基については、上記エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの合成の際に使用する有機塩基についての説明を適用することができる。

【０１０６】

上記硬化促進剤としては、例えばベンジルジメチルアミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、シクロヘキシルジメチルアミン、トリエタノールアミンの如き３級アミン；２－メチルイミダゾール、２－ｎ－ヘプチルイミダゾール、２－ｎ－

ウンデシルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－メチルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－ｎ－ウンデシルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－フェニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジ（ヒドロキシメチル）イミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－フェニル－４，５－ジ〔（２’－シアノエトキシ）メチル〕イミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－ｎ－ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、１－（２－シアノエチル）－２－フェニルイミダゾリウムトリメリテート、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチルイミダゾリウムトリメリテート、２，４－ジアミノ－６－〔２’－メチルイミダゾリル－（１’）〕エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－（２’－ｎ－ウンデシルイミダゾリル）エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－〔２’－エチル－４’－メチルイミダゾリル－（１’）〕エチル－ｓ－トリアジン、２－メチルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、２－フェニルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、２，４－ジアミノ－６－〔２’－メチルイミダゾリル－（１’）〕エチル－ｓ－トリアジンのイソシアヌル酸付加物等のイミダゾール化合物；

ジフェニルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、亜リン酸トリフェニル等の有機リン化合物；

【０１０７】

ベンジルトリフェニルフォスフォニウムクロライド、テトラ－ｎ－ブチルフォスフォニウムブロマイド、メチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、ｎ－ブチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、テトラフェニルフォスフォニウムブロマイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムヨーダイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムアセテート、テトラ－ｎ－ブチルフォスフォニウム、ｏ，ｏ－ジエチルフォスフォロジチオネート、テトラ－ｎ－ブチルフォスフォニウムベンゾトリアゾレート、テトラ－ｎ－ブチルフォスフォニウムテトラフルオロボレート、テトラ－ｎ－ブチルフォスフォニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルフォスフォニウムテトラフェニルボレート等の４級フォスフォニウム塩；

１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７、その有機酸塩等のジアザビシクロアルケン；

オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトン錯体等の有機金属化合物；

テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムクロライド等の４級アンモニウム塩；

三フッ化ホウ素、ホウ酸トリフェニル等のホウ素化合物；

塩化亜鉛、塩化第二錫等の金属ハロゲン化合物；

ジシアンジアミド、アミン等とエポキシ樹脂との付加物等のアミン付加型促進剤等の高融点分散型潜在性硬化促進剤；

上記イミダゾール化合物、有機リン化合物、４級フォスフォニウム塩等の硬化促進剤の表面をポリマーで被覆したマイクロカプセル型潜在性硬化促進剤；

アミン塩型潜在性硬化促進剤；

ルイス酸塩、ブレンステッド酸塩等の高温解離型の熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤等の潜在性硬化促進剤等が挙げられる。

【０１０８】

これらのうちテトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムクロライド等の４級アンモニウム塩が好ましい。

【０１０９】
上記触媒の使用量としては、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン１００質量部に対して１００質量部以下が好ましく、０．０１質量部以上１００質量部以下がより好ましく、０．１質量部以上２０質量部以下がさらに好ましい。
【０１１０】
エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、上記式（Ａ１）で表される化合物及び上記式（Ａ２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物との反応は、必要に応じて有機溶剤の存在下に行うことができる。上記有機溶媒としては、例えば炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、アルコール系溶媒等を挙げることができる。これらのうち、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が、原料及び生成物の溶解性並びに生成物の精製のし易さの観点から好ましい。溶媒は固形分濃度（反応溶液中の溶媒以外の成分の質量が溶液の全質量に占める割合）が、０．１質量％以上となる割合で使用することが好ましく、５質量％～５０質量％の割合で使用することがより好ましい。
【０１１１】
上記反応における温度としては、０～２００℃が好ましく、５０～１５０℃がより好ましい。反応時間としては、０．１～５０時間が好ましく、０．５～２０時間がより好ましい。
【０１１２】
この［Ａ］ポリオルガノシロキサンの合成方法は、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの有するエポキシの開環付加によって上記式（Ａ１’）及び（Ａ２’）のそれぞれで表される基よりなる群から選択される少なくとも１種の基を導入する方法である。この合成方法は簡便であり、しかも上記式（Ａ１’）及び（Ａ２’）のそれぞれで表される基よりなる群から選択される少なくとも１種の基の導入率を高くすることができる点で極めて好適な方法である。
【０１１３】
＜［Ｂ］重合体＞
［Ｂ］重合体としては、主鎖に光配向性基を有する重合体である限り公知のものを用いることができるが、上記式（１）で表される構造（以下、「構造（１）」ともいう）を有する重合体（以下、「特定重合体」ともいう）であることが好ましい。以下に、特定重合体について説明する。
【０１１４】
＜特定重合体＞
上記式（１）中、R^{10}はそれぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子又はシアノ基である。ａはそれぞれ独立して、０～４の整数である。「＊」は結合手である。
【０１１５】
上記式（１）におけるR^{10}としては、炭素数１～４のアルキル基又はハロゲン原子であることが好ましく、メチル基又はフッ素原子であることがより好ましい。ａは、０～２であることが好ましく、０又は１であることがより好ましい。
【０１１６】
本発明における特定重合体は、上記構造（１）のほかに、メチレン基又は炭素数２～１２のアルキレン基を含む構造（以下、「構造（２）」ともいう）をさらに有することが好ましい。但し、このアルキレン基は、アルキレン基の末端以外に位置するメチレン基及び（ジ）アルキルメチレン基のうちの１つ以上が、酸素原子、エステル結合、炭素数５～１０の２価の脂環式基、炭素数６～２４のアリーレン基、ジアルキルシリレン基又はケイ素原子数２～１０のジアルキルシロキシレン基によって置換されていてもよい。特定重合体がこのような構造をさらに有することによって、かかる特定重合体を含有する液晶配向剤から形成される液晶配向膜に適当な柔軟性が付与され、その結果、良好な液晶配向性を示すこととなる。上記構造（２）としては、炭素数２～１２のアルキレン基からなる構造が

好ましい。

【０１１７】

上記炭素数５～１０の２価の脂環式基としては、例えば１，４－シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【０１１８】

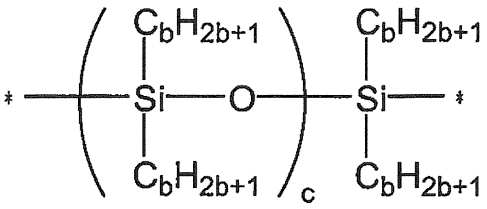
上記炭素数６～２４のアリーレン基としては、例えば１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基等が挙げられる。

【０１１９】

上記ケイ素原子数２～１０のジアルキルシロキシレン基としては、例えば下記式で表される基等が挙げられる。

【０１２０】

【化３０】



【０１２１】

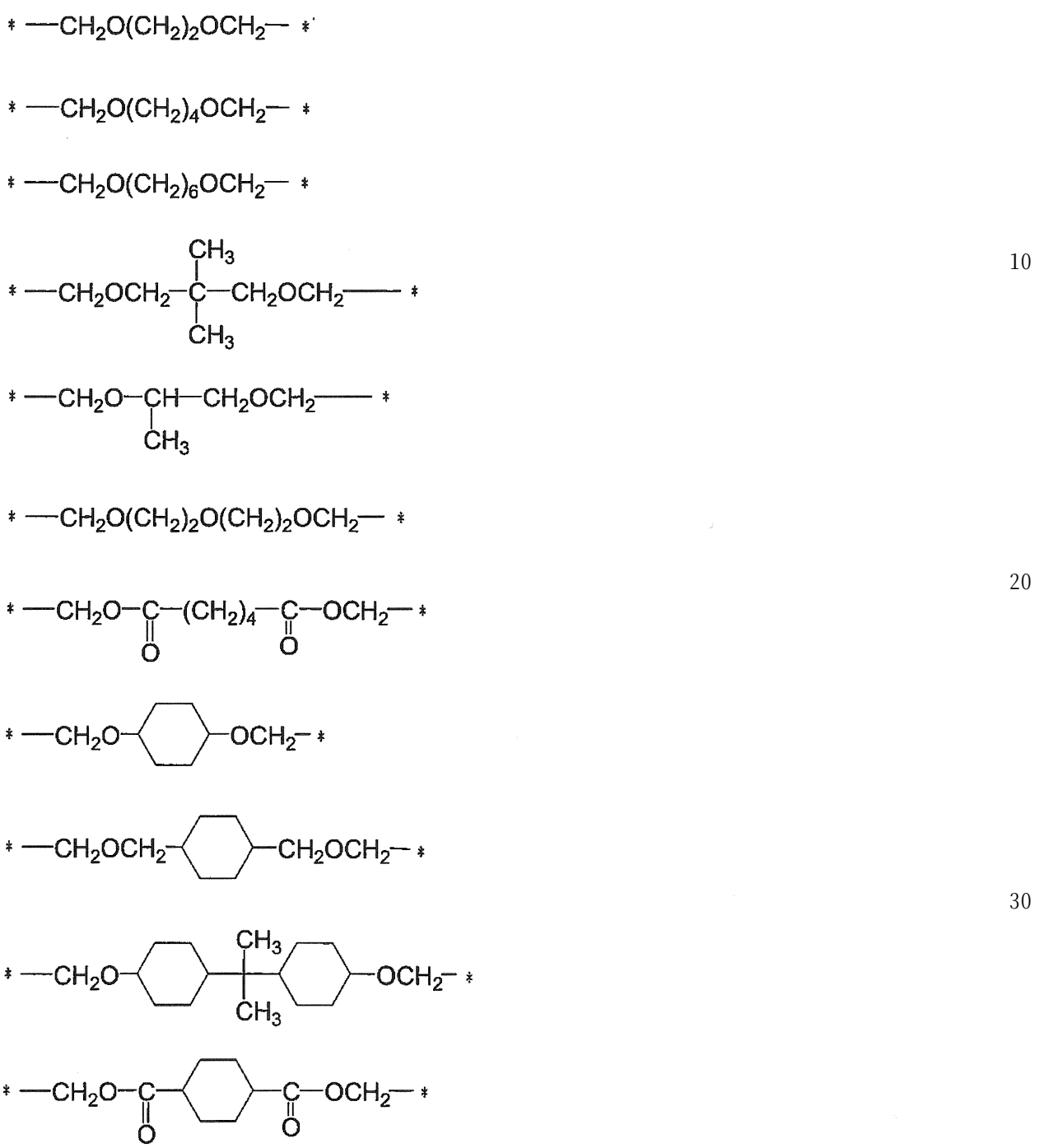
上記式中、ｂは、それぞれ独立して、１～８の整数である。ｃは、１～９の整数である。「＊」は結合手であることを示す。

【０１２２】

上記構造（２）としては、例えば１，２－エチレン基、１，４－ブチレン基、１，６－ヘキシレン基、１，８－オクチレン基、１，１０－デシレン基、１，１２－ドデシレン基及び下記式で表される基からなる構造等が挙げられる。

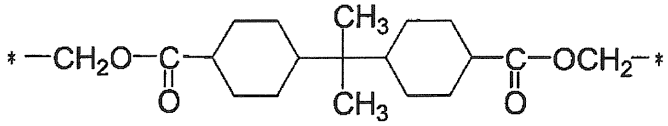
【０１２３】

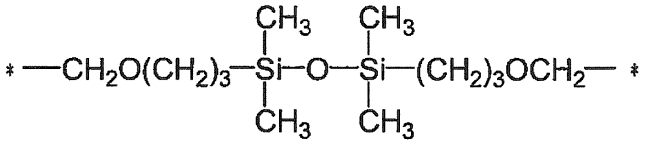
【化３１】

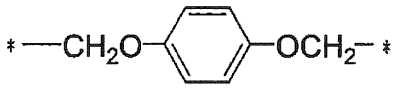


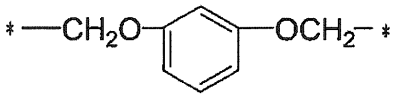
【０１２４】

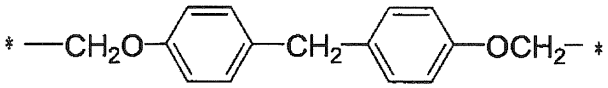
【化３２】

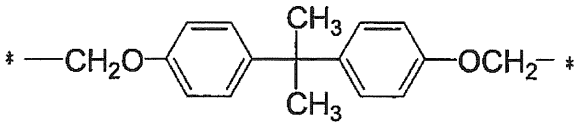


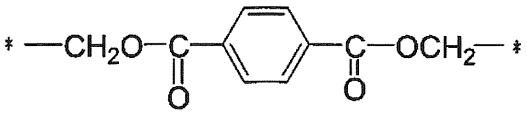


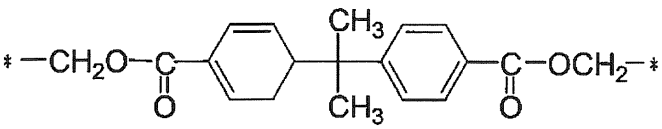












【０１２５】

上記式中、「＊」は結合手であることを示す。

【０１２６】

特定重合体における上記構造（１）の含有割合は、５×１０$^{-4}$モル／ｇ～４×１０$^{-3}$モル／ｇであることが好ましく、１×１０$^{-3}$モル／ｇ～３．５×１０$^{-3}$モル／ｇであることがより好ましく、１．５×１０$^{-3}$モル／ｇ～３×１０$^{-3}$モル／ｇであることがさらに好ましい。

【０１２７】

特定重合体における上記構造（２）の含有割合は、６×１０$^{-3}$モル／ｇ以下であることが好ましく、１×１０$^{-3}$モル／ｇ～６×１０$^{-3}$モル／ｇであることがより好ましく、１．５×１０$^{-3}$モル／ｇ～４×１０$^{-3}$モル／ｇであることがさらに好ましい。

【０１２８】

特定重合体における構造（１）及び（２）は、それぞれ、重合体の主鎖、側鎖及び末端から選択される１つ以上の場所に位置することができるが、重合体の主鎖に位置すること

が、形成される液晶配向膜のプレチルト角を小さくすることができる点で好ましい。

【０１２９】

本発明における特定重合体の主骨格としては、例えばポリオルガノシロキサン、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、ポリシロキサン、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ（スチレン－フェニルマレイミド）誘導体、ポリ（メタ）アクリレート、多官能カルボン酸と多官能エポキシ化合物との反応物等が挙げられる。これらのうち、多官能カルボン酸と多官能エポキシ化合物との反応物であることが好ましい。

【０１３０】

本発明における特定重合体としての多官能カルボン酸と多官能エポキシ化合物との反応物は、上記構造（１）を有するものである限りどのような方法によって製造されたものであってもよいが、ジエポキシ化合物を含む多官能エポキシ化合物と、構造（１）を有するジカルボン酸を含む多官能カルボン酸との反応生成物であることが、製造方法の簡便性及び特定重合体の単離・精製が容易であるとの観点から好ましい。以下、本発明における好ましい特定重合体の製造方法について詳説する。

【０１３１】

＜特定重合体の合成方法＞

［多官能エポキシ化合物］

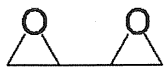
本発明における好ましい特定重合体を製造するために使用される多官能エポキシ化合物は、ジエポキシ化合物を含む。このジエポキシ化合物とは、２つのエポキシ基を有する化合物であり、この２つのエポキシ基が結合されてなる化合物であってもよく、２つのエポキシ基のほかに上記構造（２）をさらに有する化合物であってもよい。ジエポキシ化合物は、２つのエポキシ基のほかに上記構造（２）をさらに有する化合物を用いることにより、得られる特定重合体が構造（１）に加えて構造（２）をも有するものとなり好ましい。

【０１３２】

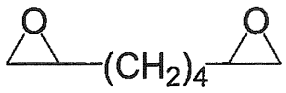
かかるジエポキシ化合物としては、例えば２つのエポキシ基が結合されてなる化合物として下記式（ＤＥ－１）で表される化合物等が挙げられる。また、２つのエポキシ基のほかに上記構造（２）を有する化合物としては、例えば下記式（ＤＥ－２）～（ＤＥ－１１）のそれぞれで表される化合物等が、挙げられる。なお、ジエポキシ化合物は、１種のみを単独で使用してもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

【０１３３】

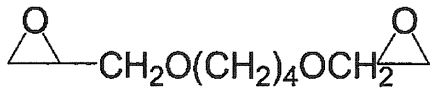
【化３３】



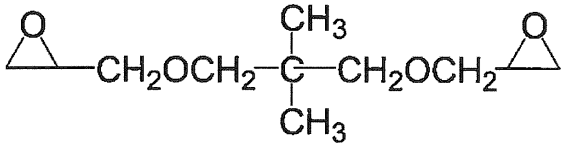
(DE-1)



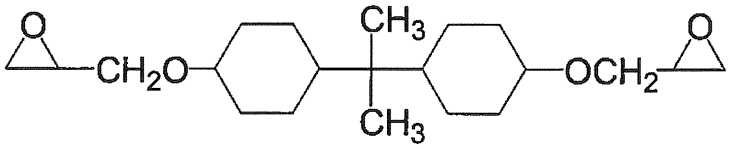
(DE-2)



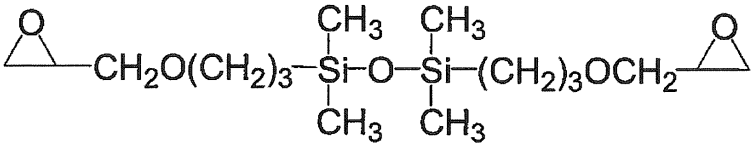
(DE-3)



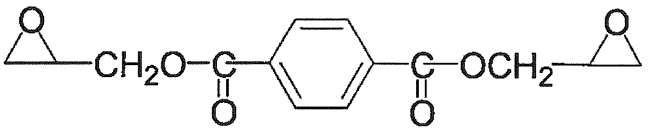
(DE-4)



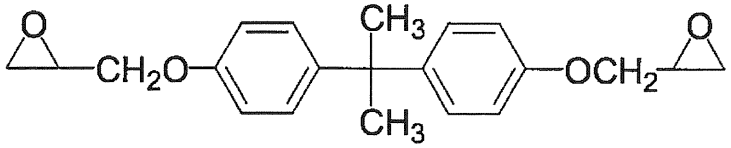
(DE-5)



(DE-6)



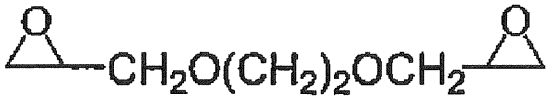
(DE-7)



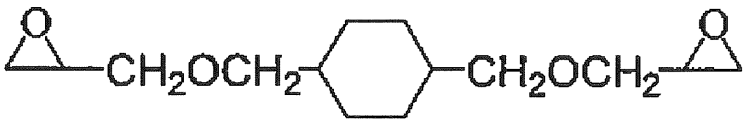
(DE-8)

【０１３４】

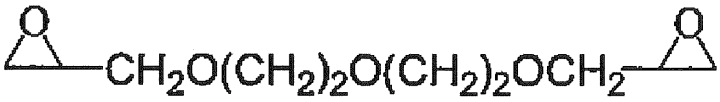
【化３４】



（DE-9）



（DE-10）



（DE-11）

【０１３５】

本発明における多官能エポキシ化合物としては、上記ジエポキシ化合物と共に、その他の多官能エポキシ化合物を使用することができる。ここで使用することのできるその他の多官能エポキシ化合物は、好ましくは３つ以上のエポキシ基を有する化合物であり、より好ましくは３つ又は４つのエポキシ基を有する化合物であり、例えばトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、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’－ジアミノジフェニルメタン等を好ましいものとして挙げることができる。なお、上記多官能エポキシ化合物としては、これらのうちから選択される１種以上を使用することができる。

【０１３６】

多官能エポキシ化合物におけるジエポキシ化合物の使用割合は、多官能エポキシ化合物の合計１モルに対して、０．５モルを超えることが好ましく、０．５モルを超え０．９９９モル以下がより好ましく、０．８モルを超え０．９９８モル以下がさらに好ましく、０．９モルを超え０．９９５モル以下であることが特に好ましい。このような使用割合とすることにより、本発明の効果を損ねることなく、形成される液晶配向膜の電気特性の耐光耐熱性をより向上することができる。

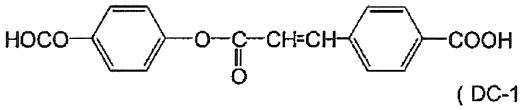
【０１３７】

［多官能カルボン酸］

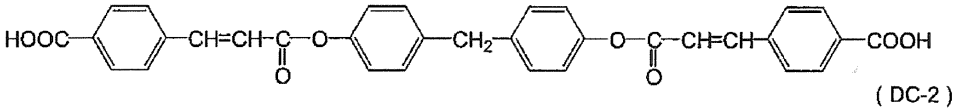
本発明における好ましい特定重合体を製造するために使用される多官能カルボン酸は、上記構造（１）の少なくとも１つ以上と２つのカルボキシル基とを有する化合物（以下、「ジカルボン酸」ともいう）を含むものである。このようなジカルボン酸としては、例えば下記式（ＤＣ－１）～（ＤＣ－４）で表される化合物等が挙げられる。なお、ジカルボン酸は、１種のみを単独で使用してもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

【０１３８】

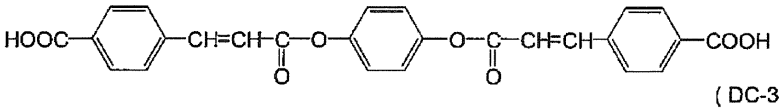
【化３５】



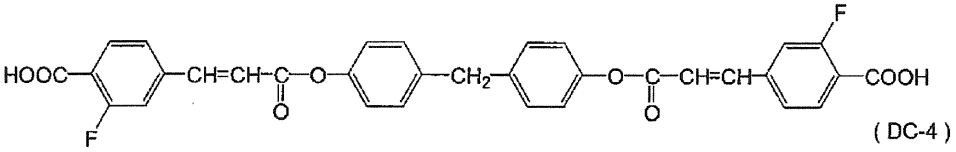
(DC-1)



(DC-2)



(DC-3)



(DC-4)

【０１３９】

本発明における多官能カルボン酸としては、上記ジカルボン酸と共に、その他の多官能カルボン酸を使用することができる。ここで使用することのできるその他の多官能カルボン酸は、上記構造（１）を有さない多官能カルボン酸であり、好ましくは３つ以上のカルボキシル基を有する化合物であり、より好ましくは３つ又は４つのカルボキシル基を有する化合物である。

【０１４０】

このようなその他の多官能カルボン酸としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、１，３，５－トリス（４－カルボキシフェニル）ベンゼン、１，２，４－シクロヘキサントリカルボン酸、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸等を好ましいものとして挙げることができる。なお、その他の多官能カルボン酸は、これらのうちから選択される１種以上を使用することができる。

【０１４１】

多官能カルボン酸におけるジカルボン酸の使用割合は、多官能エポキシ化合物の合計１モルに対して、０．５モルを超えることが好ましく、０．５モルを超え０．９９９モル以下がより好ましく、０．８モルを超え０．９９８モル以下がさらに好ましく、０．９モルを超え０．９９５モル以下が特に好ましい。このような使用割合とすることにより、本発明の効果を損ねることなく、電気特性の耐光耐熱性をより向上することができる。

【０１４２】

［特定重合体の製造方法］

本発明における好ましい特定重合体は、上記多官能エポキシ化合物と多官能カルボン酸とを、好ましくは適当な有機溶媒中で反応させることにより得ることができる。

【０１４３】

特定重合体の製造の際の多官能エポキシ化合物と多官能カルボン酸との使用割合は、多官能エポキシ化合物１モルに対する多官能カルボン酸の使用量として、０．８モル以上１．２モル以下とすることが好ましく、０．９以上１．１モル以下とすることがより好ましい。

【０１４４】

多官能エポキシ化合物と多官能カルボン酸との反応に際して使用できる有機溶媒としては、例えば脂肪族炭化水素、フェノール性溶媒、エーテル、エステル、ケトン、非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらのうち、フェノール性溶媒又は非プロトン性極性溶媒を使用することが、原料及び生成物の溶解性などの観点から好ましい。

【０１４５】

上記好ましい有機溶媒としては、例えばｍ－クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノール等のフェノール性溶媒；Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【０１４６】

有機溶媒は、固形分濃度（反応溶液中の有機溶媒以外の成分の質量が溶液の全質量に占める割合）が、５質量％以上となる割合で使用されることが好ましく、１０質量％以上５０質量％以下となる割合で使用されることがより好ましい。

【０１４７】

多官能エポキシ化合物と多官能カルボン酸との反応は、必要に応じて触媒の存在下に行うことができる。かかる触媒としては、有機塩基のほか、エポキシ化合物と酸無水物との反応を促進するいわゆる硬化促進剤として公知の化合物を用いることができる。

上記有機塩基としては、［Ａ］ポリオルガノシロキサンの合成に用いられる有機塩基と同様の化合物が挙げられる。

【０１４８】

上記触媒の使用割合は、多官能エポキシ化合物及び多官能カルボン酸の合計１００質量部に対して、３０質量部以下とすることが好ましい。

【０１４９】

多官能エポキシ化合物と多官能カルボン酸との反応の温度としては、２５℃以上２００℃以下が好ましく、４０℃以上１８０℃以下がより好ましい。また、反応時間としては、１０分以上４８時間以下が好ましく、１時間以上２４時間以下がより好ましい。

【０１５０】

本発明における特定重合体の末端は、カルボキシル基であってもよく、エポキシ基であってもよく、あるいは加水分解などによって開環したエポキシ基であってもよい。本発明において特定重合体は、特に末端を修飾しなくてもそのまま配向剤の調製に供することができる。しかし、本発明の特定重合体の製造時又は製造後に例えば安息香酸等のモノカルボン酸又はベンジルグリシジルエーテル等のモノエポキシ化合物を添加して反応させることにより、末端を修飾した特定重合体とした上で配向剤の調製に供してもよい。

【０１５１】

＜［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミド＞

当該液晶配向剤は、［Ｃ］分解型光配向性を有するポリアミック酸及び／又はポリイミドを含有する。ここで、分解型光配向性とは、偏光又は非偏光の紫外光を照射した際に、ポリマー主鎖又は側鎖が有する一部の構造において光開裂反応が生じ、それに伴い液晶配向機能を発現する性質を言う。

【０１５２】

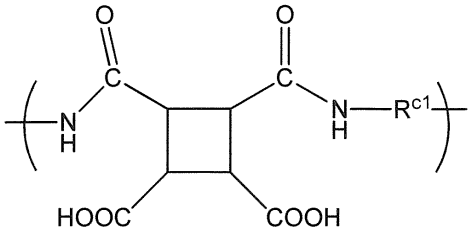
上記光開裂反応が起こる条件としては、例えば照射する偏光又は非偏光の紫外光の波長が２００ｎｍ以上３００ｎｍ以下であり、その照射量が２，０００Ｊ／ｍ^{2}以上であること等が挙げられる。なお、光開裂反応がより起こり易い条件としては、上記波長が２２０ｎｍ以上２８０ｎｍ以下であることが好ましく、２５４ｎｍが特に好ましい。上記照射量としては、４，０００Ｊ／ｍ^{2}以上が好ましく、６，０００Ｊ／ｍ^{2}以上がより好ましく、８，０００Ｊ／ｍ^{2}以上がさらに好ましい。

【０１５３】

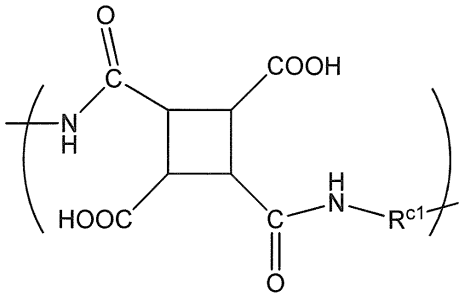
［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミドとしては公知のものを用いることができるが、上記ポリアミック酸が、下記式（ｃ－１）～下記式（ｃ－４）で表される構造単位のいずれかを有し、また、上記ポリイミドが下記式（ｃ－５）又は下記式（ｃ－６）で表される構造単位を有することが好ましい。

【０１５４】

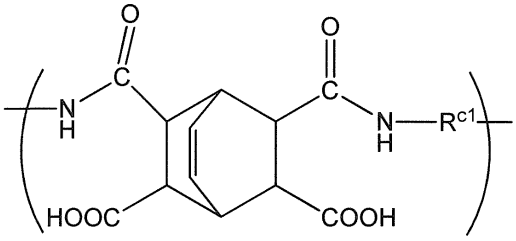
【化３６】



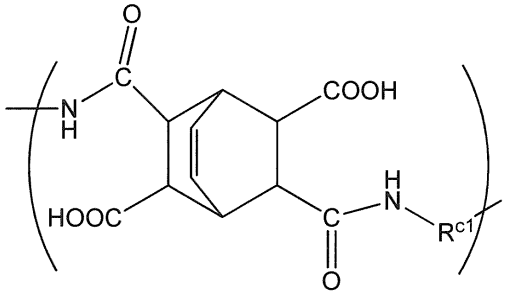
(c-1)



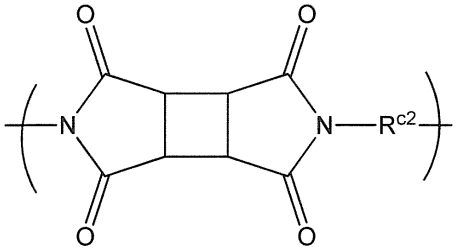
(c-2)



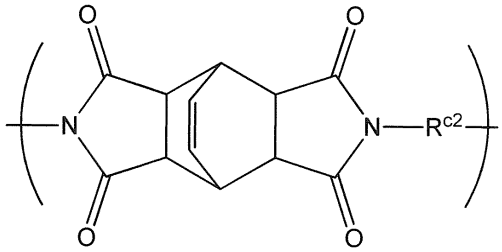
(c-3)



(c-4)



(c-5)



(c-6)

【０１５５】

上記式（ｃ－１）～（ｃ－６）中、Ｒ^{c1}及びＲ^{c2}は、それぞれ独立して２価の有機基である。

【０１５６】

［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミドにおけるポリアミック酸としては、ビシクロ［２．２．２］オクテン骨格又はシクロブタン骨格を有する重合体であることが好ましい。上記ポリアミック酸は、例えばビシクロ［２．２．２］オクテン骨格又はシクロブタン骨格を有するテトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物を有機溶媒中で反応することにより合成できる。

【０１５７】

ビシクロ［２．２．２］オクテン骨格を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えばビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、７－メチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、７－エチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、７－ｎ－プロピル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、７－ｎ－ブチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、７－ｓｅｃ－ブチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－メチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－メチル－７－メチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－メチル－７－エチル－ビ

シクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－メチル－７－ｎ－プロピル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－メチル－７－ｎ－ブチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－メチル－７－ｓｅｃ－ブチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらのうち、ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－メチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、７－メチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－メチル－７－メチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物が好ましく、ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、７－メチル－ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物がより好ましく、ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物がさらに好ましい。

【０１５８】

シクロブタン骨格を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらのうち、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

【０１５９】

上記ポリアミック酸におけるビシクロ［２．２．２］オクテン骨格又はシクロブタン骨格を有するテトラカルボン酸二無水物とジアミンに由来するアミック酸構造単位の含有割合は、全重合体の全構造単位に対して、１０モル％以上が好ましく、３０モル％以上がより好ましく、５０モル％以上がさらに好ましい。

【０１６０】

［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミドにおけるポリアミック酸を合成する際に用いられる他のテトラカルボン酸二無水物、ジアミン化合物、及びポリアミック酸の合成方法については、後述する他の重合体として示したポリアミック酸と同様にして得ることができる。

【０１６１】

［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミドにおけるポリイミドは、上記ポリアミック酸の有するアミック酸構造を脱水閉環することにより合成することができ、後述する他の重合体として示したポリイミドと同様にして得ることができる。

【０１６２】

＜その他の成分＞

当該液晶配向剤が含有してもよいその他の成分としては、例えば［Ａ］～［Ｃ］以外の重合体（以下、「他の重合体」ともいう）、硬化剤、硬化触媒、硬化促進剤、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物（ただし、［Ａ］ポリオルガノシロキサンに該当するものを除く。以下、「エポキシ化合物」ともいう。）、官能性シラン化合物（ただし、［Ａ］ポリオルガノシロキサンに該当するものを除く。）、界面活性剤等が挙げられる。以下各成分について詳述する。

【０１６３】

［他の重合体］

上記他の重合体は、本発明の液晶配向剤の溶液特性及び得られる液晶配向膜の電気特性をより改善するために使用することができる。かかる他の重合体としては、［Ｄ］光配向性基を有しないポリアミック酸及び光配向性基を有しないポリイミドからなる群より選択される少なくとも１種の重合体、上記［Ａ］ポリオルガノシロキサン以外のポリオルガノシロキサン（以下、「他のポリオルガノシロキサン」ともいう）が好適に用いられる。また、これ以外に、ポリアミック酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ（スチレン－フェニルマレイミド）誘導

体、ポリ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。以下、［Ｄ］重合体及び他のポリオルガノシロキサン及びについて説明する。

【０１６４】

［［Ｄ］重合体］

［Ｄ］重合体は、光配向性基を有しないポリアミック酸及び光配向性基を有しないポリイミドからなる群より選択される少なくとも１種の重合体である。

【０１６５】

（ポリアミック酸）

上記ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得ることができる。

【０１６６】

上記ポリアミック酸を合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【０１６７】

上記脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【０１６８】

上記脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、例えば１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－８－メチル－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）－ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、３－オキサビシクロ［３．２．１］オクタン－２，４－ジオン－６－スピロ－３’－（テトラヒドロフラン－２’，５’－ジオン）、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロ－３－フラニル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、３，５，６－トリカルボキシ－２－カルボキシメチルノルボルナン－２：３，５：６－二無水物、２，４，６，８－テトラカルボキシビシクロ［３．３．０］オクタン－２：３，５：６－二無水物、４，９－ジオキサトリシクロ［５．３．１．$０^{2,6}$］ウンデカン－３，５，８，１０－テトラオン等が挙げられる。

【０１６９】

上記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物等が挙げられる。

【０１７０】

さらに、上記テトラカルボン酸二無水物に加えて、特願２００９－１５７５５６号公報、特開２００９－１６９２２４公報及び特開２００８－２０８９９号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。

【０１７１】

上記ポリアミック酸を合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、これらのうち、脂環式テトラカルボン酸二無水物を含むものであることが好ましく、さらに、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物及び１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも１種を含むものであることがより好ましく、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物を含むものであることがさらに好ましい。

【０１７２】

上記ポリアミック酸を合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物及び１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも１種を、全テトラカルボン酸二無水物に対して、１０モル％以上含むものであることが好ましく、２０モル％

以上含むものであることがより好ましく、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物及び１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも１種のみからなるものであることがさらに好ましい。

【０１７３】

ポリアミック酸を合成するために用いられるジアミンとしては、例えば脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミン、ジアミノオルガノシロキサン等が挙げられる。

【０１７４】

上記脂肪族ジアミンとしては、例えば１，１－メタキシリレンジアミン、１，３－プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

【０１７５】

上記脂環式ジアミンとして、例えば１，４－ジアミノシクロヘキサン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。

【０１７６】

上記芳香族ジアミンとしては、例えばｐ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、１，５－ジアミノナフタレン、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、２，７－ジアミノフルオレン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－（ｐ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、４，４’－（ｍ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、２，６－ジアミノピリジン、３，４－ジアミノピリジン、２，４－ジアミノピリミジン、３，６－ジアミノアクリジン、３，６－ジアミノカルバゾール、Ｎ－メチル－３，６－ジアミノカルバゾール、Ｎ－エチル－３，６－ジアミノカルバゾール、Ｎ－フェニル－３，６－ジアミノカルバゾール、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）－ベンジジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジメチルベンジジン、１，４－ビス－（４－アミノフェニル）－ピペラジン、３，５－ジアミノ安息香酸、ドデカノキシ－２，４－ジアミノベンゼン、テトラデカノキシ－２，４－ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ－２，４－ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ－２，４－ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ－２，４－ジアミノベンゼン、ドデカノキシ－２，５－ジアミノベンゼン、テトラデカノキシ－２，５－ジアミノベンゼン、

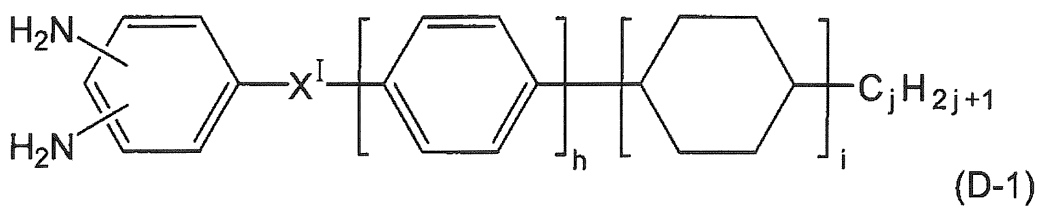
【０１７７】

ペンタデカノキシ－２，５－ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ－２，５－ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ－２，５－ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ－３，５－ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ－３，５－ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ－２，４－ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ－２，４－ジアミノベンゼン、３，５－ジアミノ安息香酸コレスタニル、３，５－ジアミノ安息香酸コレステニル、３，５－ジアミノ安息香酸ラノスタニル、３，６－ビス（４－アミノベンゾイルオキシ）コレスタン、３，６－ビス（４－アミノフェノキシ）コレスタン、４－（４’－トリフルオロメトキシベンゾイロキシ）シクロヘキシル－３，５－ジアミノベンゾエート、４－（４’－トリフルオロメチルベンゾイロキシ）シクロヘキシル－３，５－ジアミノベンゾエート、１，１－ビス（４－（（アミノフェニル）メチル）フェニル）－４－ブチルシクロヘキサン、１，１－ビス（４－（（アミノフェニル）メチル）フェニル）－４－ヘプチルシクロヘキサン、１，１－ビス（４－（（アミノフェノキシ）メチル）フェニル）－４－ヘプチルシクロヘキサン、１，１－ビス（４－（（アミノフェニル）メチル）フェニル）－４－（４－ヘプチルシクロヘキシル）シクロヘキサン、下記式（Ｄ－１）で表される化合物等

が挙げられる。

【０１７８】

【化３７】



(D-1)

【０１７９】

上記式（Ｄ－１）中、X^{I}は炭素数１～３のアルキル基、＊－Ｏ－、＊－ＣＯＯ－又は＊－ＯＣＯ－である。但し、「＊」はジアミノフェニル基と結合する部位を示す。ｈは０又は１である。ｉは０～２の整数である。ｊは１～２０の整数である。

【０１８０】

上記式（Ｄ－１）におけるX^{I}は炭素数１～３のアルキル基、＊－Ｏ－又は＊－ＣＯＯ－であることが好ましい。

【０１８１】

上記式（Ｄ－１）における基C_jH_{2j+1}－としては、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－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－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－エイコシル基等が挙げられる。

【０１８２】

ジアミノフェニル基における２つのアミノ基は、他の基に対して２，４－位又は３，５－位にあることが好ましい。

【０１８３】

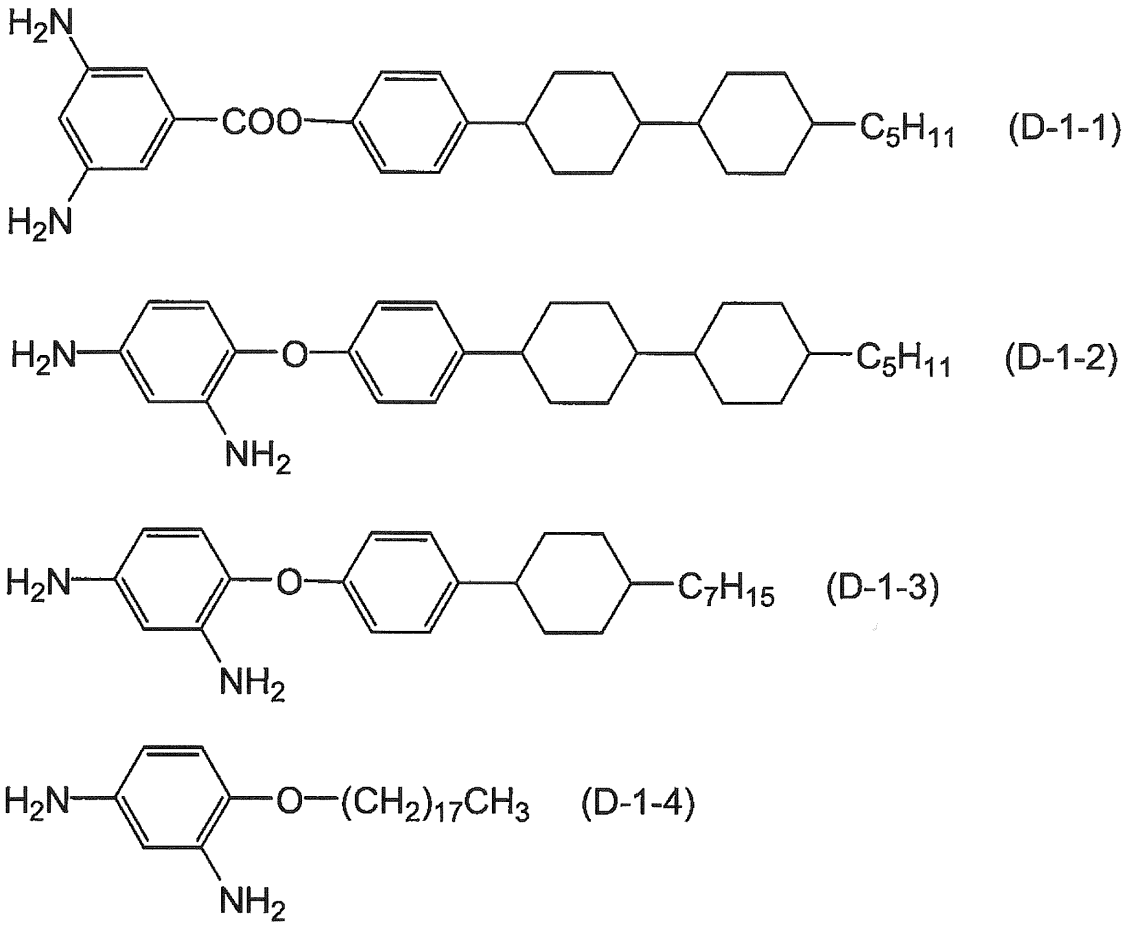
上記式（Ｄ－１）において、ｈ及びｉは同時には０にならないことが好ましい。

【０１８４】

上記式（Ｄ－１）で表される化合物の具体例としては、例えば下記式（Ｄ－１－１）～（Ｄ－１－４）で表される化合物等が挙げられる。

【０１８５】

【化３８】



【０１８６】

上記ジアミノオルガノシロキサンとしては、例えば１，３－ビス（３－アミノプロピル）－テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

【０１８７】

ポリアミック酸を合成するために用いられるジアミンとしては、上記以外に、特願２００９－１５７５５６号公報、特開２００９－１６９２２４公報及び特開２００８－２０８９９号公報に記載のジアミンを用いることもできる。

【０１８８】

なお、これらのジアミンは単独で又は２種以上を組み合わせて使用できる。

【０１８９】

ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミンの使用割合は、ジアミン化合物に含まれるアミノ基１当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が０．２～２当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは０．３～１．２当量となる割合である。

【０１９０】

ポリアミック酸の合成反応は、好ましくは有機溶媒中において、好ましくは－２０℃～１５０℃、より好ましくは０℃～１００℃の温度条件下において、好ましくは０．５時間～２４時間、より好ましくは２時間～１０時間行われる。

【０１９１】

ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えばＮ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド等の非プロトン系極性溶媒；

ｍ－クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノール等のフェノール系溶媒等を挙げることができる。

【０１９２】

有機溶媒の使用量（ａ）は、テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の総量（ｂ）が反応溶液の全量（ａ＋ｂ）に対して好ましくは０．１質量％～５０質量％、より好ましくは５質量％～３０質量％となるような量である。

【０１９３】

以上のようにして、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。この反応溶液はそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、又は単離したポリアミック酸を精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。

【０１９４】

ポリアミック酸を脱水閉環してポリイミドとする場合には、上記反応溶液をそのまま脱水閉環反応に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで脱水閉環反応に供してもよく、又は単離したポリアミック酸を精製したうえで脱水閉環反応に供してもよい。ポリアミック酸の単離は、上記反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧下乾燥する方法、あるいは、反応溶液中の有機溶媒をエバポレーターで減圧留去する方法等により行うことができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解し、次いで貧溶媒で析出させる方法、あるいは、エバポレーターで減圧留去する工程を１回又は数回行う方法等により、ポリアミック酸を精製することができる。

【０１９５】

（ポリイミド）

上記ポリイミドは、上記の如くして得られたポリアミック酸の有するアミック酸構造を脱水閉環することにより合成することができる。このとき、アミック酸構造の全部を脱水閉環して完全にイミド化してもよく、あるいはアミック酸構造のうちの一部のみを脱水閉環してアミック酸構造とイミド構造とが併存する部分イミド化物としてもよい。ポリアミック酸の脱水閉環は、（ｉ）ポリアミック酸を加熱する方法により、又は（ｉｉ）ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行うことができる。

【０１９６】

上記（ｉ）のポリアミック酸を加熱する方法における反応温度は、好ましくは５０℃～２００℃であり、より好ましくは６０℃～１７０℃である。反応温度が５０℃未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が２００℃を超えると得られるポリイミドの分子量が低下する場合がある。ポリアミック酸を加熱する方法における反応時間は、好ましくは０．５時間～４８時間であり、より好ましくは２時間～２０時間である。

【０１９７】

一方、上記（ｉｉ）のポリアミック酸の溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸構造単位の１モルに対して０．０１モル～２０モルとすることが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン等の３級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤１モルに対して０．０１モル～１０モルとすることが好ましい。脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。脱水閉環反応の反応温度は好ましくは０℃～１８０℃、より好ましくは１０℃～１５０℃であり、反応時間は好ましくは０．５時間～２０時間であり、より好ましくは１時間～８時間である。

【０１９８】

上記方法（ｉ）において得られるポリイミドは、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、あるいは得られるポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供しても

よい。一方、上記方法（ｉｉ）においてはポリイミドを含有する反応溶液が得られる。この反応溶液は、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除いたうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミドを単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、又は単離したポリイミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除くには、例えば溶媒置換等の方法を適用することができる。ポリイミドの単離、精製は、ポリアミック酸の単離、精製方法として上記したのと同様の操作を行うことにより行うことができる。

【０１９９】

（他のポリオルガノシロキサン）

本発明における他のポリオルガノシロキサンは、上記の［Ａ］ポリオルガノシロキサン以外のポリオルガノシロキサンである。かかる他のポリオルガノシロキサンは、例えばアルコキシシラン化合物及びハロゲン化シラン化合物よりなる群から選択される少なくとも１種のシラン化合物（以下、「原料シラン化合物」ともいう）を、好ましくは適当な有機溶媒中で、水及び触媒の存在下において加水分解及び縮合することにより合成することができる。

【０２００】

ここで使用される原料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－ｉｓｏ－プロポキシシラン、テトラ－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、テトラクロロシラン；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、メチルトリクロロシラン、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、エチルトリクロロシラン、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、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルクロロシラン等が挙げられる。これらのうちの１種以上を使用することが好ましく、特に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及びトリメチルエトキシシランよりなる群から選択される少なくとも１種を使用することが好ましい。本発明における他のポリオルガノシロキサンは、上記の如き原料シラン化合物を使用する他は、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの合成方法として上記したところと同様にして合成することができる。

【０２０１】

他のポリオルガノシロキサンにつき、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、１，０００～１００，０００であることが好ましく、５，０００～５０，０００であることがより好ましい。

【０２０２】

なお、［Ａ］ポリシロキサン又は［Ｂ］重合体を含有する当該液晶配向剤においては、［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミドの光開裂反応が起こらない条件で使用する場合には、実質的に分解型光配向性による発明の効果が得られないため、［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミドを他の重合体として含有してもよい。

【０２０３】

（他の重合体の使用割合）

本発明の液晶配向剤が、上述の［Ａ］～［Ｃ］のうちの少なくとも１種と共に他の重合体を含有するものである場合、他の重合体の使用割合としては、［Ａ］～［Ｃ］の合計１

００質量部に対して１０，０００質量部以下であることが好ましい。他の重合体のより好ましい使用割合は、他の重合体の種類により異なる。また、本発明の液晶配向剤が、［Ａ］～［Ｃ］のうちの少なくとも１種、並びに［Ｄ］重合体を含有するものである場合における両者のより好ましい使用割合は、［Ａ］～［Ｃ］の合計１００質量部に対して［Ｄ］重合体の合計量が１０～５，０００質量部であり、１００～２，０００質量部であることが好ましい。さらに、本発明の液晶配向剤が、［Ａ］～［Ｃ］のうちの少なくとも１種、及び他のポリオルガノシロキサンを含有するものである場合における両者のより好ましい使用割合は、［Ａ］～［Ｃ］の合計１００質量部に対して他のポリオルガノシロキサンの量が５～２，０００質量部である。

【０２０４】

［硬化剤及び硬化触媒］

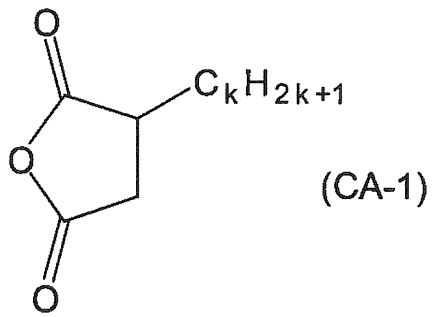
上記硬化剤としては、エポキシ基を有する硬化性化合物又はエポキシ基を有する化合物を含有する硬化性組成物の硬化に一般に用いられている硬化剤を用いることができ、例えば多価アミン、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸を例示することができる。

【０２０５】

上記多価カルボン酸無水物としては、例えばシクロヘキサントリカルボン酸の無水物、その他の多価カルボン酸無水物等を挙げることができる。シクロヘキサントリカルボン酸無水物としては、例えばシクロヘキサン－１，３，４－トリカルボン酸－３，４－無水物、シクロヘキサン－１，３，５－トリカルボン酸－３，５－無水物、シクロヘキサン－１，２，３－トリカルボン酸－２，３－酸無水物等が挙げられる。その他の多価カルボン酸無水物としては、例えば４－メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水こはく酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、下記式（ＣＡ－１）で表される化合物及びポリアミック酸の合成に一般に用いられるテトラカルボン酸二無水物、α－テルピネン、アロオシメン等の共役二重結合を有する脂環式化合物と無水マレイン酸とのディールス・アルダー反応生成物、これらの水素添加物等を挙げることができる。

【０２０６】

【化３９】



【０２０７】

上記式（ＣＡ－１）中、ｋは１～２０の整数である。

【０２０８】

上記硬化触媒としては、例えば６フッ化アンチモン化合物、６フッ化リン化合物、アルミニウムトリスアセチルアセトナート等が挙げられる。これらの触媒は加熱によりエポキシ基のカチオン重合を触媒することができる。

【０２０９】

上記硬化促進剤としては、例えばイミダゾール化合物；

４級リン化合物；

４級アミン化合物；

１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７やその有機酸塩等のジアザビシクロアルケン；

オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトン錯体等の有機金属化合

物；
三フッ化ホウ素、ホウ酸トリフェニル等のホウ素化合物；
塩化亜鉛、塩化第二錫等の金属ハロゲン化合物；
ジシアンジアミド、アミンとエポキシ樹脂との付加物等のアミン付加型促進剤等の高融点分散型潜在性硬化促進剤；
４級フォスフォニウム塩等の表面をポリマーで被覆したマイクロカプセル型潜在性硬化促進剤；
アミン塩型潜在性硬化促進剤；
ルイス酸塩、ブレンステッド酸塩等の高温解離型の熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤等が挙げられる。

【０２１０】
［エポキシ化合物］
上記エポキシ化合物は、形成される液晶配向膜の基板表面に対する接着性を向上させる観点から本発明の液晶配向剤に含有させることができる。かかるエポキシ化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、２，２－ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，３，５，６－テトラグリシジル－２，４－ヘキサンジオール、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｍ－キシレンジアミン、１，３－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、Ｎ，Ｎ，－ジグリシジル－ベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジル－アミノメチルシクロヘキサンが好ましい。

【０２１１】
本発明の液晶配向剤がエポキシ化合物を含有する場合、その含有割合としては、上記の［Ａ］～［Ｃ］と任意的に使用される他の重合体との合計１００質量部に対して、好ましくは４０質量部以下であり、より好ましくは０．１～３０質量部である。

【０２１２】
なお、本発明の液晶配向剤がエポキシ化合物を含有する場合、その架橋反応を効率良く起こす目的で、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール等の塩基触媒を併用してもよい。

【０２１３】
［官能性シラン化合物］
上記官能性シラン化合物は、得られる液晶配向膜の基板との接着性を向上する目的で使用することができる。官能性シラン化合物としては、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、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等が挙げられる。さらに特開昭６３－２９１９２２号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物とアミノ基を有するシラン化合物との反応物等を使用することができる。

【０２１４】

本発明の液晶配向剤が官能性シラン化合物を含有する場合、その含有割合としては、上記の［Ａ］～［Ｃ］と任意的に使用される他の重合体との合計１００質量部に対して、好ましくは５０質量部以下であり、より好ましくは２０質量部以下である。

【０２１５】

［界面活性剤］

上記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、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。本発明の液晶配向剤が界面活性剤を含有する場合、その含有割合としては、液晶配向剤の全体１００質量部に対して、好ましくは１０質量部以下であり、より好ましくは１質量部以下である。

【０２１６】

本発明のＰＳＡ方式の液晶表示素子における液晶配向膜形成用の液晶配向剤は、

［Ａ］光配向性基を有するポリオルガノシロキサン

［Ｂ］主鎖に光配向性基を有する重合体、並びに

［Ｃ］分解型光配向性を有するポリアミック酸及び／又はポリイミド、

からなる群より選択される少なくとも１種の重合体を含有するものであるが、［Ａ］ポリオルガノシロキサン及び［Ｂ］重合体からなる群より選択される少なくとも１種の重合体を含有することが好ましく、［Ａ］ポリオルガノシロキサンを含有することがより好ましい。

【０２１７】

本発明の液晶配向剤は、さらに、［Ｄ］重合体を含有することが好ましく、その使用割合は［Ａ］～［Ｃ］の重合体の固形分の合計を１００質量部とした場合、１０質量部～５，０００質量部であり、１００質量部～２，０００質量部であることが好ましい。

【０２１８】

［溶媒］

当該液晶配向剤は、好ましくは各成分が有機溶媒に溶解された溶液状の組成物として調製される。本発明の液晶配向剤を調製するために使用することのできる有機溶媒としては、液晶配向剤に含有される［Ａ］～［Ｃ］の重合体及び任意的に使用される他の成分を溶解し、これらと反応しないものが好ましい。

【０２１９】

本発明の液晶配向剤に好ましく使用することのできる有機溶媒は、任意的に添加される他の重合体の種類により異なる。本発明の液晶配向剤が［Ａ］ポリオルガノシロキサン、及び［Ｄ］重合体を含有するものである場合、用いられる有機溶剤としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして上記に例示した有機溶媒と同様の溶媒を挙げることができる。このとき、本発明のポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した貧溶媒を併用してもよい。これら有機溶媒は、単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。

【０２２０】

一方、本発明の液晶配向剤が、重合体として［Ａ］ポリオルガノシロキサンのみを含有するものである場合、又は［Ａ］ポリオルガノシロキサン及び他のポリオルガノシロキサンを含有するが、［Ｄ］重合体を含有しないものである場合における好ましい有機溶剤としては、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、プロピレンブ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、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、メチルカルビトール、エチルカルビトール、プロピルカルビトール、ブチルカルビトール、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、酢酸イソアミル等が挙げられる。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－ペンチル等が挙げられる。

【０２２１】

本発明の液晶配向剤の調製に用いられる好ましい溶媒は、他の重合体の使用の有無及びその種類に従い、上記した有機溶媒の１種又は２種以上を組み合わせて得られるものであって、下記の好ましい固形分濃度において液晶配向剤に含有される各成分が析出せず、かつ液晶配向剤の表面張力が２５～４０ｍＮ／ｍの範囲となるものである。

【０２２２】

本発明の液晶配向剤の固形分濃度、すなわち液晶配向剤中の溶媒以外の全成分の質量が液晶配向剤の全質量に占める割合は、粘性、揮発性等を考慮して選択されるが、好ましくは１～１０質量％の範囲である。本発明の液晶配向剤は、基板表面に塗布され、液晶配向膜となる塗膜を形成するが、固形分濃度が１質量％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難い場合がある。一方、固形分濃度が１０質量％を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が不足する場合がある。特に好ましい固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する際に採用する方法によって異なる。例えばスピンナー法による場合には１．５～４．５質量％の範囲が特に好ましい。印刷法による場合には、固形分濃度を３～９質量％の範囲とし、それによって溶液粘度を１２ｍＰａ・ｓ～５０ｍＰａ・ｓの範囲とするのが特に好ましい。インクジェット法による場合には、固形分濃度を１～５質量％の範囲とし、それによって溶液粘度を３ｍＰａ・ｓ～１５ｍＰａ・ｓの範囲とすることが特に好ましい。本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは、０℃～２００℃であり、より好ましくは０℃～４０℃である。

【０２２３】

＜液晶配向膜＞

本発明の液晶配向膜は、ＰＳＡ方式の液晶表示素子における液晶配向膜であり、例えば当該液晶配向剤を用いて光配向法により形成される。本発明の液晶配向膜は、特にＩＰＳモード、ＦＦＳモードといった横電界方式の液晶表示素子に適用したときに、本発明の効果が最大限に発揮されることとなり好ましい。

【０２２４】

当該液晶配向膜を形成するには、基板上に、当該液晶配向剤を塗布して塗膜を形成し、形成された塗膜に放射線を照射する工程を経る方法によることができる。

【０２２５】

ここで、本発明の液晶配向剤を、横電界方式の液晶セルを有する液晶表示素子に適用する場合には、片面に透明導電膜又は金属膜が櫛歯状にパターニングされた電極を有する基板と、電極が設けられていない対向基板とを一対とし、櫛歯状電極の形成面と、対向基板の片面とに、それぞれ本発明の液晶配向剤を塗布して塗膜を形成する。

【０２２６】

上記の基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラス等のガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等のプラスチックからなる透明基板等を用いることができる。

【０２２７】
上記透明導電膜としては、例えばIn_2O_3－SnO_2からなるＩＴＯ膜、SnO_2からなるＮＥＳＡ（登録商標）膜等を用いることができる。
【０２２８】
上記金属膜としては、例えばクロム等の金属からなる膜を使用することができる。透明導電膜及び金属膜のパターニングには、例えばパターンなし透明導電膜を形成した後にフォト・エッチング法、スパッタ法等によりパターンを形成する方法、透明導電膜を形成する際に所望のパターンを有するマスクを用いる方法等によることができる。
【０２２９】
ＦＦＳモードの場合は、本発明の液晶表示素子における一対の基板のうちの１枚の液晶層側の面にはコモン電極、絶縁層、信号電極及び液晶配向膜がこの順で形成されている。上記コモン電極としては、例えば酸化スズ（SnO_2）からなるＮＥＳＡ膜（米国ＰＰＧ社登録商標）、酸化インジウム－酸化スズ（In_2O_3－SnO_2）からなるＩＴＯ膜等を用いることができる。このコモン電極の形状としては、基板の一面に形成されたパターンを有さない、いわゆる「ベタ膜」であることができ、あるいは任意のパターンを有するパターン状電極であってもよい。コモン電極の厚さとしては、１０ｎｍ～２００ｎｍとすることが好ましく、２０ｎｍ～１００ｎｍとすることがより好ましい。コモン電極は、基板上に公知の方法、例えばスパッタ法などによって形成することができる。
【０２３０】
上記絶縁層としては、例えば窒化ケイ素などからなるものであることができる。絶縁層の厚さとしては、１００ｎｍ～１，０００ｎｍとすることが好ましく、１５０ｎｍ～７５０ｎｍとすることがより好ましい。絶縁層は、コモン電極上に公知の方法、例えば化学気相蒸着法などによって形成することができる。
【０２３１】
上記信号電極は、上記のコモン電極と同様の材料からなることができる。信号電極は、例えば複数の櫛歯を有する櫛状電極であることができる。この櫛状電極の櫛歯のそれぞれは、例えば直線状、「くの字」状などの形状を有することができる。
【０２３２】
基板上への液晶配向剤の塗布に際して基板、導電膜又は電極と、塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板及び電極上に、予め官能性シラン化合物、チタネート等を塗布しておいてもよい。基板上への液晶配向剤の塗布は、好ましくはオフセット印刷法、スピンコート法、ロールコーター法、インクジェット印刷法等の適宜の塗布方法により行うことができ、次いで、塗布面を予備加熱（プレベーク）し、次いで焼成（ポストベーク）することにより塗膜を形成する。プレベーク条件は、例えば４０℃～１２０℃において０．１分～５分であり、ポストベーク条件は、好ましくは１２０℃～３００℃、より好ましくは１５０℃～２５０℃において、好ましくは５分～２００分、より好ましくは１０分～１００分である。ポストベーク後の塗膜の膜厚は、好ましくは０．００１μｍ～１μｍであり、より好ましくは０．００５μｍ～０．５μｍである。
【０２３３】
このようにして形成された塗膜に、直線偏光もしくは部分偏光された放射線又は無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。ここで、放射線としては、例えば１５０ｎｍ～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、２００ｎｍ～４００ｎｍの波長の光を含む紫外線が好ましい。用いる放射線が直線偏光又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、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。
【０２３４】
使用する光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザー等を使用することができる。上記の好ましい波長領域の紫外線は、上記光源を、例えばフィルター

、回折格子等と併用する手段等により得ることができる。
【０２３５】
［Ａ］ポリオルガノシロキサンを含有する液晶配向剤の場合、露光には３００～４００ｎｍの放射線を用いることが好ましい。上記放射線の照射量としては１Ｊ／ｍ^{2}以上１０，０００Ｊ／ｍ^{2}以下であり、１０Ｊ／ｍ^{2}以上４，０００Ｊ／ｍ^{2}以下が好ましい。［Ｂ］重合体を含有する液晶配向剤の場合、露光には３００～４００ｎｍの放射線を用いることが好ましい。上記放射線の照射量としては、１Ｊ／ｍ^{2}以上２０，０００Ｊ／ｍ^{2}以下が好ましく、１０Ｊ／ｍ^{2}以上１０，０００Ｊ／ｍ^{2}以下がより好ましい。［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミドを含有する液晶配向剤の場合、露光には２００～３００ｎｍの放射線を用いることが好ましい。上記放射線の照射量としては１Ｊ／ｍ^{2}以上２０，０００Ｊ／ｍ^{2}以下が好ましく、１０Ｊ／ｍ^{2}以上１０，０００Ｊ／ｍ^{2}以下がより好ましい。
【０２３６】
＜液晶表示素子＞
本発明の液晶表示素子は、対向配置される一対の基板と、
上記両基板間に配設される液晶層と、
上記両基板のうちの少なくとも一の基板の内面側に上記液晶層と接触するように配設される液晶配向膜と
を備え、
上記液晶層が、
重合可能なモノマーを含有する液晶組成物を上記両基板間に注入し、上記モノマーを重合させる工程により形成される液晶表示素子であって、
上記液晶配向膜が、
［Ａ］光配向性基を有するポリオルガノシロキサン
［Ｂ］主鎖に光配向性基を有する重合体、並びに
［Ｃ］分解型光配向性を有するポリアミック酸及び／又はポリイミド
からなる群より選択される少なくとも１種の重合体を含有する液晶配向剤から形成されることを特徴とする。
【０２３７】
当該液晶表示素子は、例えば以下のようにして製造することができる。先ず、上記のようにして液晶配向膜が形成された一対の基板を準備し、この一対の基板間に重合性液晶組成物が狭持された構成の液晶セルを製造する。本発明の重合性液晶組成物は液晶と重合性化合物の混合物からなり、例えば特開２００９－１０２６３９号公報に記載の液晶混合物を例示する事ができる。液晶はポジ型液晶又はネガ型液晶からなる。このポジ型液晶又はネガ型液晶としては、棒状のポジ型液晶が好ましい。重合性化合物としては通常ＰＳＡ方式の液晶表示素子に使用される公知のものを使用することができる。
【０２３８】
液晶層の厚さ（信号電極と対向基板との距離）としては、３～１０μｍとすることが好ましい。
【０２３９】
液晶セルを製造する方法としては、例えば以下の２つの方法等が挙げられる。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し、２枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に重合性液晶組成物を注入充填した後、注入孔を封止することにより、液晶セルを製造することができる。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材を塗布し、さらに液晶配向膜面上に重合性液晶組成物を滴下した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせ、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ことにより、液晶セルを製造することができる。いずれの方法による

場合でも、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。

【０２４０】

次に、電圧を印加せずに、あるいは電圧を印加した状態で上記重合性液晶組成物を硬化（重合）させる工程を要する。横電界方式の液晶表示素子を製造する場合には、電圧を印加せずに重合性液晶組成物を硬化させることが好ましい。

【０２４１】

上記重合性液晶組成物の硬化方法としては、紫外線等を用いた光硬化や、熱付与による熱硬化を挙げることができる。光硬化の場合、非偏光を用いても偏光を用いてもよいが、非偏光を用いた場合には低照射で十分な硬化が起こるという特徴があり、偏光を用いた場合には得られる液晶表示素子の液晶配向性を向上させることができるという特徴がある。なお、光硬化の場合の照射量としては特に限定されないが、例えば非偏光の紫外線照射量として１，０００ｍＪ／ｃｍ^2～５，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が、偏光の紫外線照射量として５０００ｍＪ／ｃｍ^2～１０Ｊ／ｃｍ^{2}が好ましい。また、電圧を印加した状態で硬化させる場合、重合の際の印加電圧は特に限定されないが、０．１Ｖ～２０Ｖであり、２Ｖ～５Ｖであることが好ましい。

【０２４２】

上記液晶層を形成する液晶のプレチルト角は１０°以下であることが好ましく、５°以下であることがより好ましい。ここで、プレチルト角とは、基板に対する液晶分子の傾斜角をいう。電界方式の液晶パネルにおいては、プレチルト角を小さくする程、コントラストが良好となる。

【０２４３】

そして、液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせることにより、本発明の液晶表示素子を得ることができる。ここで、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なす角度及びそれぞれの基板と偏光板との角度を適当に調整することにより、所望の液晶表示素子を得ることができる。

【０２４４】

上記シール剤としては、例えばスペーサーとしての酸化アルミニウム球及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂等を用いることができる。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、又はＨ膜そのものからなる偏光板等を挙げることができる。

【０２４５】

上述のように製造された本発明の液晶表示素子は、表示特性、電気特性等の諸性能に優れるものである。

【実施例】

【０２４６】

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。

【０２４７】

以下の合成例における重量平均分子量は、それぞれ下記の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算値である。

カラム：東ソー（株）製、ＴＳＫｇｅｌＧＲＣＸＬＩＩ
溶剤：テトラヒドロフラン
温度：４０℃
圧力：６８ｋｇｆ／ｃｍ^2

なお、以下の合成例においては、原料化合物及び重合体の合成を下記の合成スケールで必要に応じて繰り返すことにより、以降の実施例における必要量を確保した。

【０２４８】

＜［Ａ］ポリオルガノシロキサンの合成＞

（エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの合成例）
［合成例１］
撹拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた反応容器に、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１００．０ｇ、メチルイソブチルケトン５００ｇ及びトリエチルアミン１０．０ｇを仕込み、室温で混合した。次いで、脱イオン水１００ｇを滴下漏斗から３０分かけて滴下した後、還流下で混合しつつ、８０℃で６時間反応を行った。反応終了後、有機層を取り出し、これを０．２質量％硝酸アンモニウム水溶液により洗浄後の水が中性になるまで洗浄した後、減圧下で溶媒及び水を留去することにより、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン（ＥＳ－１）を粘調な透明液体として得た。

このエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンについて、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析を行なったところ、化学シフト（δ）＝３．２ｐｐｍ付近にエポキシ基に基づくピークが理論強度どおりに得られ、反応中にエポキシ基の副反応が起こっていないことが確認された。このエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン（ＥＳ－１）の粘度、Ｍｗ及びエポキシ当量を表１に示した。

【０２４９】
［合成例２～３］
仕込み原料を表１に示すとおりとした以外は、合成例１と同様にしてエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン（ＥＳ－２）及び（ＥＳ－３）を、それぞれ粘調な透明液体として得た。これらのエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンのＭｗ及びエポキシ当量を表１に示した。なお、表１において、原料シラン化合物の略称は、それぞれ以下の意味である。

ＥＣＥＴＳ：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
ＭＴＭＳ：メチルトリメトキシシラン
ＰＴＭＳ：フェニルトリメトキシシラン

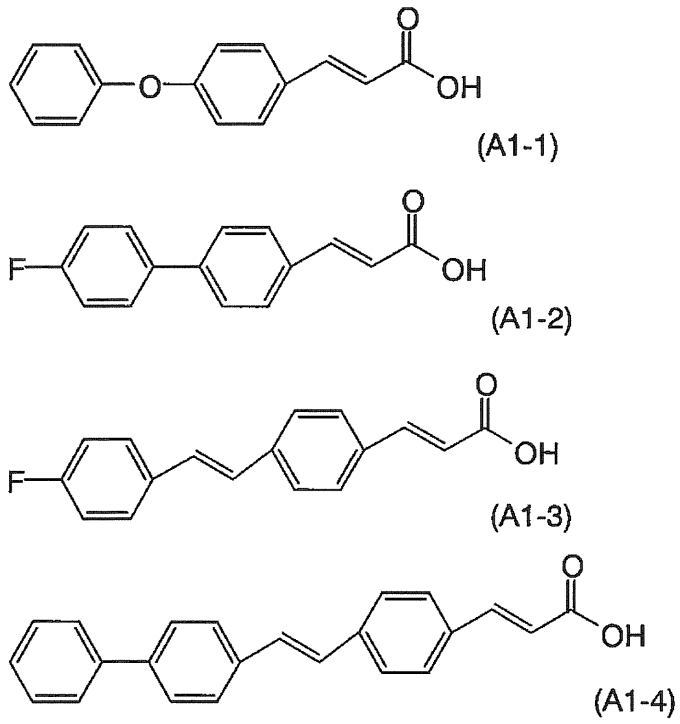
【０２５０】
【表１】

	エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン	原料シラン化合物(g)			Mw	エポキシ当量(g/モル)
		ECETS	MTMS	PTMS		
合成例1	ES−1	100	0	0	2,200	186
合成例2	ES−2	80	20	0	2,500	210
合成例3	ES−3	80	0	20	2,000	228

【０２５１】
（上記式（Ａ１）で表される化合物の合成例）
下記合成例４～７のようにして下記式（Ａ１－１）～（Ａ１－４）のそれぞれで表される化合物（以下、それぞれ「化合物（Ａ１－１）」、「化合物（Ａ１－２）」、「化合物（Ａ１－３）」及び「化合物（Ａ１－４）」という。）を合成した。

【０２５２】

【化４０】



【０２５３】

［合成例４］

冷却管を備えた５００ｍＬの三口フラスコに、４－ブロモジフェニルエーテル２０ｇ、酢酸パラジウム０．１８ｇ、トリス（２－トリル）ホスフィン０．９８ｇ、トリエチルアミン３２．４ｇ及びジメチルアセトアミド１３５ｍＬを仕込んで混合し、溶液とした。次にアクリル酸７ｇをシリンジを用いて上記溶液に加えて撹拌した後、１２０℃で３時間、撹拌下に反応を行った。薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）により反応の終了を確認した後、反応溶液を室温まで冷却した。不溶物をろ別した後、ろ液を１Ｎ塩酸３００ｍＬ中に注ぎ、析出物を回収した。この析出物を酢酸エチル及びヘキサンからなる混合溶媒（酢酸エチル：ヘキサン＝１：１（容積比））から再結晶することにより、化合物（Ａ１－１）を８．４ｇ得た。

【０２５４】

［合成例５］

冷却管を備えた３００ｍＬの三口フラスコに、４－フルオロフェニルボロン酸６．５ｇ、４－ブロモけい皮酸１０ｇ、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム２．７ｇ、炭酸ナトリウム４ｇ、テトラヒドロフラン８０ｍＬ及び純水３９ｍＬを仕込んで混合した後、８０℃において８時間撹拌下に反応を行った。反応の終了をＴＬＣにより確認した後、反応混合物を室温まで冷却した。冷却後の反応混合物を１Ｎ塩酸２００ｍＬ中に注ぎ、析出物を回収した。得られた析出物を酢酸エチルに溶解した溶液を、１Ｎ塩酸１００ｍＬ、純水１００ｍＬ及び飽和食塩水１００ｍＬにより順次に洗浄した、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた固体を真空乾燥することにより、化合物（Ａ１－２）を９ｇ得た。

【０２５５】

［合成例６］

冷却管を備えた２００ｍＬの三口フラスコに、４－フルオロスチレン３．６ｇ、４－ブロモけい皮酸６ｇ、酢酸パラジウム０．０５９ｇ、トリス（２－トリル）ホスフィン０．３２ｇ、トリエチルアミン１１ｇ及びジメチルアセトアミド５０ｍＬを仕込んで混合し、溶液とした。この溶液につき、１２０℃で３時間撹拌して反応を行った。ＴＬＣにより反応の終了を確認した後、反応混合物を室温まで冷却し、不溶物をろ別した後、ろ液を１Ｎ塩酸３００ｍＬに注ぎ、析出物を回収した。この析出物を酢酸エチルから再結晶すること

により、化合物（Ａ１－３）を４．１ｇ得た。

【０２５６】

［合成例７］

冷却管を備えた２００ｍＬの三口フラスコに，４－ビニルビフェニル９．５ｇ、４－ブロモけい皮酸１０ｇ、酢酸パラジウム０．０９９ｇ、トリス（２－トリル）ホスフィン０．５４ｇ、トリエチルアミン１８ｇ及びジメチルアセトアミド８０ｍＬを仕込んで混合し、溶液とした。この溶液を１２０℃で３時間撹拌して反応を行った。ＴＬＣにより反応の終了を確認した後、反応混合物を室温まで冷却し、不溶物をろ別した後、ろ液を１Ｎ塩酸５００ｍＬ中に注ぎ、析出物を回収した。この析出物をジメチルアセトアミド及びエタノールからなる混合溶媒（ジメチルアセトアミド：エタノール＝１：１（容積比））から再結晶することにより、化合物（Ａ１－４）を１１ｇ得た。

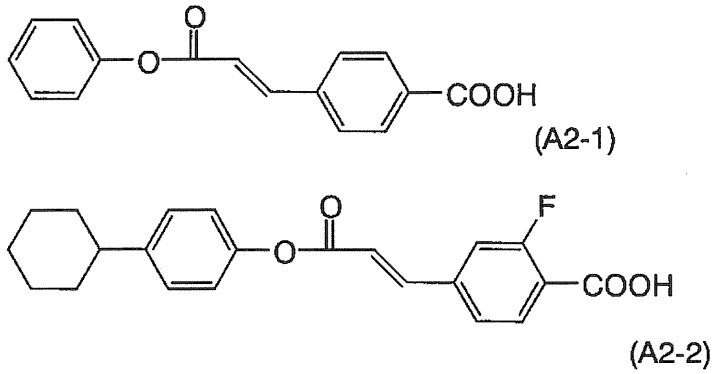
【０２５７】

（上記式（Ａ２）で表される化合物の合成例）

下記合成例８及び９のようにして下記式（Ａ２－１）及び（Ａ２－２）のそれぞれで表される化合物（以下、それぞれ「化合物（Ａ２－１）」及び「化合物（Ａ２－２）」という。）を合成した。

【０２５８】

【化４１】



【０２５９】

［合成例８］

冷却管を備えた２００ｍＬの三口フラスコに、フェニルアクリレート１０ｇ、４－ブロモ安息香酸１１．３ｇ、酢酸パラジウム０．１３ｇ、トリス（２－トリル）ホスフィン０．６８ｇ、トリエチルアミン２３ｇ及びジメチルアセトアミド１００ｍＬを仕込んで混合し、溶液とした。この溶液につき、１２０℃において３時間撹拌下に反応を行った。ＴＬＣで反応の終了を確認した後、反応混合物を室温まで冷却し、不溶物をろ別した後、ろ液を１Ｎ塩酸５００ｍＬ中に注ぎ、沈殿物を回収した。この沈殿物を酢酸エチルから再結晶することにより、化合物（Ａ２－１）を９．３ｇ得た。

【０２６０】

［合成例９］

滴下漏斗を備えた２００ｍＬの三口フラスコに、４－シクロヘキシルフェノール１０ｇ、トリエチルアミン６．３ｇ及び脱水テトラヒドロフラン８０ｍＬを仕込んで混合した。これを氷浴で冷却し、滴下漏斗からアクリロイルクロリド５．７ｇ及び脱水テトラヒドロフラン４０ｍＬからなる溶液を滴下した。滴下終了後、更に氷浴下で１時間撹拌した後、室温に戻して更に２時間撹拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物を濾過し、生成した塩を除去した。ろ液に酢酸エチルを加えて得た有機層を水洗した後、減圧下に溶媒を除去し、乾固して、中間体であるアクリル酸４－シクロヘキシルフェニルを１２．３ｇ得た。次いで、冷却管を備えた１００ｍＬの三口フラスコに、上記で得たアクリル酸４－シクロヘキシルフェニルのうちの６ｇ、２－フルオロ－４－ブロモ安息香酸５．７ｇ、酢酸パラジウム０．０６ｇ、トリス（２－トリル）ホスフィン０．３２ｇ、トリエチルアミン

１１ｇ及びジメチルアセトアミド５０ｍＬを仕込んで混合し、溶液とした。この溶液につき、１２０℃において３時間撹拌下に反応を行った、ＴＬＣにより反応の終了を確認した後、反応混合物を室温まで冷却し、不溶物をろ別した後、ろ液を１Ｎ塩酸３００ｍＬ中に注ぎ、生成した沈殿物を回収した。この沈殿物を酢酸エチルから再結晶することにより、化合物（Ａ２－２）を３．４ｇ得た。

【０２６１】

（［Ａ］ポリオルガノシロキサンの合成例）

［合成例１０］

１００ｍＬの三口フラスコに、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン（ＥＳ－１）９．３ｇ、メチルイソブチルケトン２６ｇ、化合物（Ａ１－１）３ｇ及びＵＣＡＴ　１８Ｘ（商品名。サンアプロ（株）製の４級アミン塩である。）０．１０ｇを仕込み、８０℃で１２時間撹拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物をメタノールに投入して生成した沈殿物を回収し、これを酢酸エチルに溶解して溶液とし、該溶液を３回水洗した後、溶剤を留去することにより、［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－１）を白色粉末として６．３ｇ得た。この［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－１）の重量平均分子量Ｍｗは３，５００であった。

【０２６２】

［合成例１１］

化合物（Ａ１－１）の代わりに化合物（Ａ１－２）３ｇを用いた以外は、上記合成例１０と同様にして、［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－２）の白色粉末を７．０ｇ得た。この［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－２）の重量平均分子量Ｍｗは４，９００であった。

【０２６３】

［合成例１２］

化合物（Ａ１－１）の代わりに化合物（Ａ１－３）４ｇを用いた以外は上記合成例１０と同様にして、［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－３）の白色粉末を１０ｇ得た。この［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－３）の重量平均分子量Ｍｗは５，０００であった。

【０２６４】

［合成例１３］

化合物（Ａ１－１）の代わりに化合物（Ａ１－４）４ｇを用いた以外は上記合成例１０と同様にして、［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－４）の白色粉末を１０ｇ得た。この［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－４）の重量平均分子量Ｍｗは４，２００であった。

【０２６５】

［合成例１４］

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン（ＥＳ－１）の代わりにエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン（ＥＳ－２）１０．５ｇを、化合物（Ａ１－１）の代わりに化合物（Ａ２－１）３．３５ｇを、それぞれ用いた以外は上記合成例１０と同様にして、［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－５）の白色粉末を７．０ｇ得た。この［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－５）の重量平均分子量Ｍｗは５，５００であった。

【０２６６】

［合成例１５］

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン（ＥＳ－１）の代わりにエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン（ＥＳ－３）１１．４ｇを、化合物（Ａ１－１）の代わりに化合物（Ａ２－２）４．６ｇを、それぞれ用いた以外は上記合成例１０と同様にして、［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－６）の白色粉末を９．６ｇ得た。この［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－６）の重量平均分子量Ｍｗは７，４００であった。

【０２６７】

＜［Ｂ］重合体の合成＞

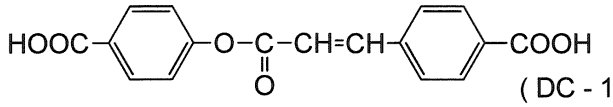
（ジカルボン酸化合物）

下記式（ＤＣ－１）～（ＤＣ－５）で表されるジカルボン酸化合物（以下、「化合物（

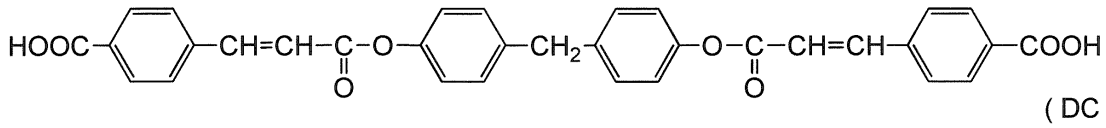
ＤＣ－１）～（ＤＣ－５）」ともいう）を用いた。以下に、化合物（ＤＣ－１）～（ＤＣ－４）の合成方法を示す。

【０２６８】

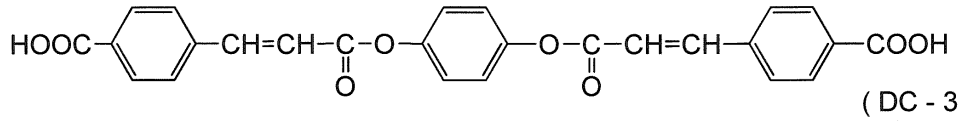
【化４２】



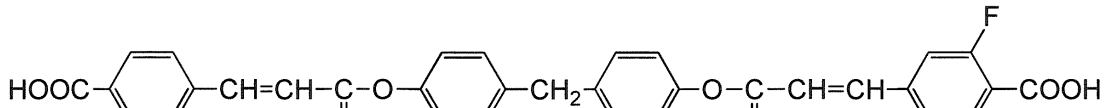
(DC - 1)



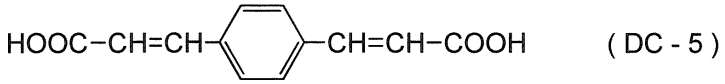
(DC - 2)



(DC - 3)



(DC - 4)



(DC - 5)

【０２６９】

［合成例１６］

４－ヒドロキシ安息香酸１３．８ｇ（１００ｍｍｏｌ）、水酸化ナトリウム８ｇ（２００ｍｍｏｌ）及び純水４００ｍＬを、滴下ロートを備えた１Ｌ三口フラスコに仕込み、氷浴で冷却した。ここにアクリル酸クロリド１０．８６ｇ（１２０ｍｍｏｌ）を含有するメチレンクロリド溶液１２０ｍＬ溶液を、滴下ロートから１．５時間かけて滴下した。滴下終了後、氷浴下で２時間撹拌した後、反応混合物の温度を室温に戻してさらに３時間撹拌して反応を行った。次いで反応混合物を再び氷浴した後、反応混合物の液性が酸性となるまで１規定の塩酸を滴下した。析出した固体を、吸引ロートを用いて回収し、エタノールから再結晶することにより、４－アクリロイロキシ安息香酸１６ｇを得た。

次に、不活性雰囲気下で、上記で得た４－アクリロイロキシ安息香酸５ｇ、４－ブロモ安息香酸５．３ｇ、酢酸パラジウム６０ｍｇ、トリス（ｏ－トリル）ホスフィン０．３２ｇ、トリエチルアミン１１ｇ及びジメチルアセトアミド４０ｍＬを２００ｍＬフラスコ中で混合し、１４０℃において６時間撹拌下に反応を行った。反応混合物の温度を室温に戻した後、１規定塩酸２００ｍＬを加えた。析出した固体をろ取し、エタノールから再結晶を行うことにより、化合物（ＤＣ－１）６ｇを得た。

【０２７０】

［合成例１７］

滴下ロートを備えた２００ｍＬ三口フラスコに４－ヒドロキシジフェニルメタン１０ｇ、トリエチルアミン１１ｇ及びテトラヒドロフラン６０ｍＬを仕込んで溶液とした。この溶液を氷冷した後、ここにアクリル酸クロリド１０ｇを含有するテトラヒドロフラン溶液５０ｍＬを、滴下ロートから滴下した。滴下終了後、氷浴下でさらに３時間撹拌下に反応を行った後、反応混合物を酢酸エチル及び水からなる混合溶媒で分液洗浄した。有機層を回収し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、有機溶媒を留去することより、ビス（４－アクリロイロキシフェニル）メタン１５ｇを得た。

次に、不活性雰囲気下、上記で得たビス（４－アクリロイロキシフェニル）メタンの８

ｇ、４－ブロモ安息香酸１０．５ｇ、酢酸パラジウム１２０ｍｇ、トリス（ｏ－トリル）ホスフィン０．６３ｇ、トリエチルアミン２１ｇ及びジメチルアセトアミド９０ｍＬを３００ｍＬフラスコ中で混合し、１４０℃において６時間撹拌下に反応を行った。反応混合物の温度を室温に戻し、１規定塩酸５００ｍＬを加えた。析出した固体をろ取し、エタノールから再結晶を行うことにより、化合物（ＤＣ－２）を４ｇ得た。

【０２７１】

［合成例１８］

滴下ロートを備えた３００ｍＬ三口フラスコに、ヒドロキノン１０ｇ、トリエチルアミン２０ｇ及びテトラヒドロフラン１００ｍＬを仕込んで溶液とした。この溶液を氷冷し、ここにアクリル酸クロリド１９ｇを含有するテトラヒドロフラン溶液９０ｍＬを滴下した。氷浴下でさらに３時間撹拌下に反応を行った後、得られた反応混合物を酢酸エチル及び水からなる混合溶媒で分液洗浄した。有機層を回収し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、有機溶媒を留去することにより、１，４－ジアクリロイロキシベンゼン１６ｇを得た。

次に、不活性雰囲気下、上記で得た１，４－ジアクリロイロキシベンゼンの８ｇ、４－ブロモ安息香酸１５ｇ、酢酸パラジウム１６５ｍｇ、トリス（ｏ－トリル）ホスフィン０．９ｇ、トリエチルアミン３０ｇ及びジメチルアセトアミド１３０ｍＬを５００ｍＬフラスコ中で混合し、１４０℃において６時間撹拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物の温度を室温に戻した後に１規定塩酸７００ｍＬを加えた。析出した固体をろ取し、エタノールから再結晶を行うことにより、化合物（ＤＣ－３）８ｇを得た。

【０２７２】

［合成例１９］

４－ブロモ安息香酸の代わりに２－フルオロ－４－ブロモ安息香酸１１．４ｇを使用した以外は合成例１７と同様にして、化合物（ＤＣ－４）３．５ｇを得た。

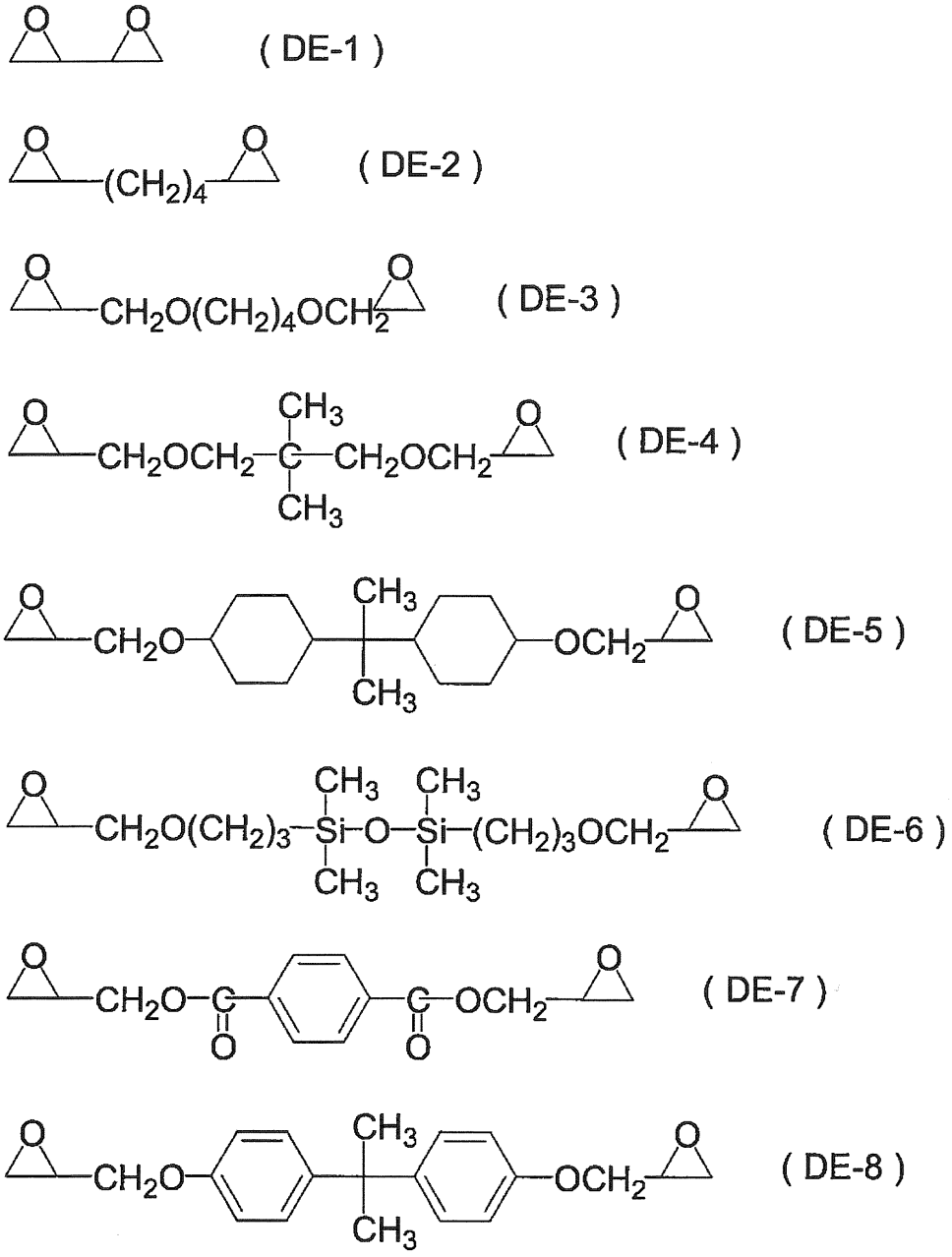
【０２７３】

（ジエポキシ化合物）

下記式で表されるジエポキシ化合物を用いた。

【０２７４】

【化４３】



【０２７５】

（［Ｂ］重合体の合成）

［合成例２０］

５０ｍＬフラスコ中に、ジカルボン酸として上記化合物（ＤＣ－１）３ｇ（０．０１モル）、ジエポキシ化合物として上記式（ＤＥ－１）で表される化合物０．８３ｇ（０．０１モル）及び溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン１０ｇを仕込み、これを１４０℃において６時間攪拌して反応を行うことにより、特定重合体である重合体（ＳＰ－１）を含有する溶液を得た。この溶液に含有される重合体（ＳＰ－１）の重量平均分子量（Ｍｗ）は４，２００であった。

【０２７６】

［合成例２１～３８］

ジカルボン酸及びジエポキシ化合物として、それぞれ表２に記載のものを各０．０１モルずつ使用した以外は合成例２０と同様にして、［Ｂ］重合体（ＳＰ－２）～（ＳＰ－１８）及び（ｒｐ－１）をそれぞれ含有する溶液を得た。なお、合成例２８においては、ジエポキシ化合物として２種類の化合物を５０モル％ずつ混合して使用した。各溶液に含有

される重合体の分子量を表２に合わせて示した。

【０２７７】

【表２】

	[B]成分	ジカルボン酸		ジエポキシ化合物		Mw
		種類	モル	種類	モル	
合成例20	SP-1	DC-1	0.01	DE-1	0.01	4,200
合成例21	SP-2	DC-1	0.01	DE-2	0.01	11,000
合成例22	SP-3	DC-1	0.01	DE-3	0.01	12,000
合成例23	SP-4	DC-1	0.01	DE-4	0.01	12,500
合成例24	SP-5	DC-1	0.01	DE-5	0.01	7,700
合成例25	SP-6	DC-1	0.01	DE-6	0.01	9,600
合成例26	SP-7	DC-1	0.01	DE-7	0.01	13,000
合成例27	SP-8	DC-1	0.01	DE-8	0.01	12,800
合成例28	SP-9	DC-1	0.01	DE-3	0.005	7,800
				DE-6	0.005	
合成例29	SP-10	DC-2	0.01	DE-3	0.01	3,800
合成例30	SP-11	DC-2	0.01	DE-5	0.01	3,300
合成例31	SP-12	DC-2	0.01	DE-6	0.01	4,100
合成例32	SP-13	DC-3	0.01	DE-3	0.01	6,600
合成例33	SP-14	DC-3	0.01	DE-5	0.01	5,100
合成例34	SP-15	DC-3	0.01	DE-6	0.01	4,500
合成例35	SP-16	DC-4	0.01	DE-3	0.01	4,400
合成例36	SP-17	DC-4	0.01	DE-5	0.01	3,700
合成例37	SP-18	DC-4	0.01	DE-6	0.01	4,000
合成例38	rp−1	DC-5	0.01	DE-3	0.01	8,700

【０２７８】

＜［Ｃ］成分の合成＞

（ポリアミック酸の合成例）

［合成例３９］

シクロブタンテトラカルボン酸二無水物１９．６１ｇ（０．１モル）と４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル２１．２３ｇ（０．１モル）とをＮ－メチル－２－ピロリドン３６７．６ｇに溶解し、室温で６時間反応を行った。反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下４０℃で１５時間乾燥することにより、ポリアミック酸（ＰＡ－１）を３５ｇ得た。なお、偏光又は非偏光の紫外光を照射した際に、ポリマー主鎖又は側鎖が有する一部の構造において光開裂反応が生じ得る構造を有するポリアミック酸であっても、光開裂反応が起こらない条件で［Ａ］ポリシロキサン又は［Ｂ］重合体と共に用いる場合には、他の重合体として分類される。

【０２７９】

［合成例４０］

２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物２２．４ｇ（０．１モル）とシクロヘキサンビス（メチルアミン）１４．２３ｇ（０．１モル）とをＮ－メチル－２－ピロリドン３２９．３ｇに溶解し、６０℃で６時間反応を行った。反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下４０℃で１５時間乾燥することにより、［Ｄ］成分としてのポリアミック酸（ＰＡ－２）を３２ｇ得た。

【０２８０】

［合成例４１］

ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物０．１モル（２４．８２ｇ）と２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン０．１モル（４１．０５ｇ）をＮ－メチル－２－ピロリドン３７３．２６ｇに溶解し、室温で６時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールと混合し、反応生成物を沈殿させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下４０℃で１５時間乾燥させてポリアミック酸（Ｘ－１）を６５ｇ（収率９８．７％）得た。

【０２８１】

［合成例４２］

ジアミン化合物をｐ－フェニレンジアミンとした以外は合成例４１と同様にしてポリアミック酸重合体（Ｘ－２）を得た。

【０２８２】

［合成例４３］

ジアミン化合物を４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとした以外は合成例４１と同様にしてポリアミック酸重合体（Ｘ－３）を得た。

【０２８３】

［合成例４４］

１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物０．１モル（１９．６１ｇ）と、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン０．１モル（４１．０５ｇ）をＮ－メチル－２－ピロリドン３４３．７４ｇに溶解し、室温で６時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールと混合し、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下４０℃で１５時間乾燥して、ポリアミック酸（Ｙ－１）を６０ｇ（収率９８．９％）得た。

【０２８４】

［合成例４５］

ジアミン化合物をｐ－フェニレンジアミンとした以外は合成例４４と同様にしてポリアミック酸重合体（Ｙ－２）を得た。

【０２８５】

［合成例４６］

ジアミン化合物を４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとした以外は合成例４４と同様にしてポリアミック酸重合体（Ｙ－３）を得た。

【０２８６】

［合成例４７］

１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物０．０８モル（１５．７１ｇ）、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物０．０２モル（４．４８ｇ）と４，４’－ジアミノジフェニルエーテル０．１モル（２０．０２ｇ）をＮ－メチル－２－ピロリドン２２７ｇに溶解し、室温で４時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールと混合し、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下４０℃で１５時間乾燥して、ポリアミック酸（Ｙ－４）を３６ｇ得た。

【０２８７】

［合成例４８］

１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物０．０５モル（９．８１ｇ）、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物０．０５モル（１１．２１ｇ）と４，４’－ジアミノジフェニルエーテル０．１モル（２０．０２ｇ）をＮ－メチル－２－ピロリドン２３２ｇに溶解し、室温で４時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールと混合し、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下４０℃で１５時間乾燥して、ポリアミック酸（Ｙ－５）を３７ｇ得た。

【０２８８】

［合成例４９］

１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物０．０３モル（５．８８ｇ）、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物０．０７モル（１５．６９ｇ

）と４，４’－ジアミノジフェニルエーテル０．１モル（２０．０２ｇ）をＮ－メチル－２－ピロリドン２３６ｇに溶解し、室温で４時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールと混合し、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下４０℃で１５時間乾燥して、ポリアミック酸（Ｙ－６）を３６ｇ得た。

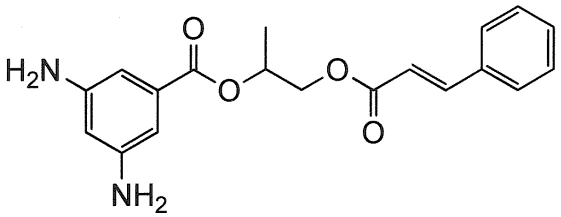
【０２８９】

［合成例５０］

２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物２３．８１ｇ（０．１０６モル）と下記式で表される側鎖シンナメート構造を有するジアミン３６．１９ｇ（０．１０６モル）とをＮ－メチル－２－ピロリドン１５０ｇに溶解し、４０℃で１２時間反応を行った。反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下４０℃で１５時間乾燥することにより、ポリアミック酸（ｒｐａ－１）を５１ｇ得た。

【０２９０】

【化４４】



【０２９１】

（ポリイミドの合成例＞

［合成例５１］

上記ポリアミック酸ＰＡ－２のうちの１７．５ｇをとり、これをＮ－メチル－２－ピロリドン２３２．５ｇに溶解し、さらにピリジン３．８ｇ及び無水酢酸４．９ｇを添加して１２０℃において４時間脱水閉環反応を行った。反応終了後、反応混合液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。この沈殿物を回収し、メタノールで洗浄した後、減圧下で１５時間乾燥することにより、ポリイミド（ＰＩ－１）を１５ｇ得た。

【０２９２】

＜液晶配向剤の調製及び横電界方式液晶表示素子（光配向ＩＰＳ）の製造＞

（［Ａ］ポリオルガノシロキサンを含有する液晶配向剤の調製、及びそれを用いた横電界方式液晶表示素子（光配向ＩＰＳ）の製造）

［実施例１］

［Ａ］ポリオルガノシロキサン（Ｓ－１）の１００質量部と、ポリアミック酸（ＰＡ－１）の１，０００質量部とを合わせ、これにＮ－メチル－２－ピロリドン及びブチルセロソルブを加えて、溶媒組成がＮ－メチル－２－ピロリドン：ブチルセロソルブ＝５０：５０（質量比）、固形分濃度が３．０質量％の溶液とした。この溶液を孔径０．２μｍのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤を調製した。なお、ポリアミック酸（ＰＡ－１）に対して３１３ｎｍの輝線を含む偏光紫外線を３００Ｊ／ｍ^{2}で照射する条件においては、光開裂反応は起こらないため、このような条件を用いる本実施例において（ＰＡ－１）は、他の重合体に分類される。

【０２９３】

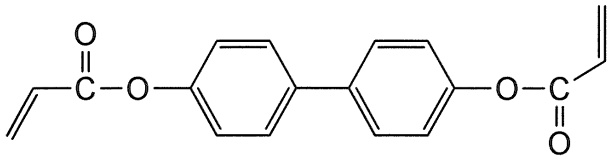
櫛歯状にパターニングされたクロムからなる２系統の金属電極を片面に有するガラス基板と電極が設けられていない対向ガラス基板とを一対とし、ガラス基板の電極を有する面と対向ガラス基板の一面とに、それぞれ上記で調製した液晶配向剤をスピンナーを用いて塗布し、８０℃のホットプレートで１分間プレベークを行った後、庫内を窒素置換したオーブン中で２００℃で１時間加熱（ポストベーク）して膜厚０．１μｍの塗膜を形成した。上記ガラス基板上の電極パターン構成を示す概略図を図１に示した。この横電界方式液晶表示素子の有する２系統の導電膜パターン（金属電極）を、以下、それぞれ電極１０１

及び電極１０２という。次いでこれら塗膜表面に、それぞれＨｇ－Ｘｅランプ及びグランテーラープリズムを用いて３１３ｎｍの輝線を含む偏光紫外線３００Ｊ／ｍ^{2}を、基板法線方向から照射して液晶配向膜を有する一対の基板を得た。上記基板のうちの１枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径５．５μｍの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、１対の基板の液晶配向膜面を対向させ、偏光紫外線を照射した際の各基板の向きが逆になるように重ね合わせて圧着し、１５０℃で１時間かけて接着剤を熱硬化した。

次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、メルク社製液晶、ＭＬＣ－７０２８に下記式で示す重合性液晶を０．３ｗｔ％添加した液晶混合物を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。その後、液晶注入時の流動配向を除くために、これを１５０℃で加熱してから室温まで徐冷し、更に液晶セルの外側からＵＶ光照射（照射量：２，０００ｍＪ／ｃｍ^2（λ＝３６５ｎｍ））を実施した。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、液晶配向膜の偏光紫外線の光軸の基板面への射影方向と直交するように貼り合わせることにより液晶表示素子を製造した。この液晶表示素子を下記に示す液晶配向性、焼き付き特性及びコントラストの評価に用いた。

【０２９４】

【化４５】



【０２９５】

上記で調製した液晶配向剤を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０．１μｍになるようにスピンナーを用いて塗布し、８０℃のホットプレートで１分間プレベークを行った後、庫内を窒素置換したオーブン中で２００℃で１時間加熱（ポストベーク）して膜厚０．１μｍの塗膜を形成した。この薄膜表面に、それぞれＨｇ－Ｘｅランプ及びグランテーラープリズムを用いて３１３ｎｍの輝線を含む偏光紫外線３００Ｊ／ｍ^{2}を、基板法線方向から照射して液晶配向膜を有する一対の基板を得た。次に、上記光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５．５μｍの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、光照射方向が平行となるように基板を重ね合わせて圧着し、１５０℃で１時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、メルク社製液晶、ＭＬＣ－７０２８に上記式で示す重合性液晶を０．３ｗｔ％添加した液晶混合物を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。その後、液晶注入時の流動配向を除くために、これを１５０℃で１０分間加熱してから室温まで徐冷し、更に液晶セルの外側からＵＶ光照射（照射量：２，０００ｍＪ／ｃｍ^2（λ＝３６５ｎｍ））を実施した。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、液晶配向膜の偏光紫外線の光軸の基板面への射影方向と直交するように貼り合わせることにより液晶表示素子を製造した。この液晶表示素子を下記に示す耐光性評価に用いた。

【０２９６】

［実施例２～１２及び比較例１～４］

実施例１において、［Ａ］ポリオルガノシロキサン及び他の重合体としてそれぞれ表３に記載の種類及び量の重合体を使用した以外は上記実施例１と同様にして液晶配向剤を調製した以外は上記実施例１と同様にして液晶表示素子を製造した。

【０２９７】

［実施例１３］

液晶表示素子の製造の際に、液晶混合物に対して液晶セルの外側からＵＶ光照射（照射量：２，０００ｍＪ／ｃｍ^2（λ＝３６５ｎｍ））をする替わりに、偏光ＵＶ光照射（１０Ｊ／ｃｍ^2（λ＝３６５ｎｍ））をした以外は実施例１と同様にして液晶表示素子を製

造した。
【０２９８】
＜液晶表示素子の評価方法＞
上記で製造した各液晶表示素子につき、以下の方法により評価した。評価結果は表３に示した。なお、後述する各液晶表示素子についても、同様に以下の方法により評価を行った。評価結果はそれぞれ表４～８に示した。
【０２９９】
［液晶配向性の評価］
上記で製造した液晶表示素子につき、５Ｖの電圧をＯＮ・ＯＦＦ（印加・解除）したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を光学顕微鏡により観察し、異常ドメインが全く観察されなかった場合を液晶配向性「優（Ａ$^{+}$）」、異常ドメインがほぼ観察されなかった場合を液晶配向性「良（Ａ）」、異常ドメインが複数箇所観察された場合を液晶配向性「不良（Ｂ）」として評価した。
【０３００】
［焼き付き特性の評価］
上記で製造した横電界方式液晶表示素子を２５℃、１気圧の環境下におき、電極１０２には電圧をかけずに、電極１０１に交流電圧３．５Ｖと直流電圧５Ｖの合成電圧を２時間印加した。その直後、電極１０１及び電極１０２の双方に交流４Ｖの電圧を印加した。両電極に交流４Ｖの電圧を印加し始めた時点から電極１０１及び電極１０２の光透過性の差が目視で確認できなくなるまでの時間を測定した。この時間が２０秒未満であった時の焼きつき特性を「秀（Ａ）」、２０秒以上６０秒未満であった時の焼き付き特性を「優（Ｂ）」、６０秒以上１００秒未満であった時の焼き付き特性を「良（Ｃ）」、１００秒以上１５０秒未満であった時の焼き付き特性を「可（Ｄ）」、そして１５０秒を超えた場合の焼き付き特性を「不良（Ｅ）」として評価した。
【０３０１】
［耐光性評価］
上記で製造した各液晶表示素子を、カーボンアークを光源とするウェザーメーターで３０００時間照射後のＶＨＲを上記同様にして測定し（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。測定装置は（株）東陽テクニカ製ＶＨＲ－１を使用）、照射前の測定値と比べてＶＨＲ変化量が２％以内のものを「良好（Ａ）」、２～５％以上のものを「可（Ｂ）」、５％を超えるものを「不可（Ｃ）」として信頼性を判定した。
【０３０２】
［コントラスト評価］
作製した液晶セルにおける配向不良に基づく光漏れの度合いを下記の様に評価することで、黒レベルを評価し、コントラスト評価の代替評価とした。まず、クロスニコル条件の偏光顕微鏡にて観察し、最も暗視野となる様に液晶セルを配置し、その像を写真撮影した。得られたデータを０．２ｍｍ角×２５画素に区分けし、各画素の輝度を画像処理ソフトを用いて２５５階調に数値化した。各画素（２５画素）の階調差が１０以下となる場合をコントラストが「優（Ａ）」、１０～２０の場合を「良（Ｂ）」、２０～３０の場合を「可（Ｃ）」、階調差が３０より大きい場合を「不良（Ｄ）」と評価した。
【０３０３】

【表３】

	[A]ポリシロキサン		他の重合体		重合性液晶の添加量（液晶に対する重量比：wt.%）	液晶配向性	焼き付き特性	耐光性評価		コントラスト
	種類	質量部	種類	質量部				信頼性	ΔVHR（%）	
実施例1	S－1	100	PA－1	1,000	0.3	A	B	A	1.5	B
実施例2	S－2	100	PA－1	1,000	0.3	A	C	A	1.5	B
実施例3	S－3	100	PA－1	1,000	0.3	A	C	A	1.5	B
実施例4	S－4	100	PA－1	1,000	0.3	A	C	A	1.5	B
実施例5	S－2	100	PA－2	1,000	0.3	A	C	A	1.5	B
実施例6	S－2	100	PI－1	1,000	0.3	A	C	A	1.0	B
実施例7	S－2	100	PA－1	1,000	0.1	A	D	A	1.5	B
実施例8	S－2	100	PA－1	1,000	0.4	A	B	A	1.5	B
実施例9	S－5	100	PA－1	1,000	0.3	A	C	A	1.5	B
実施例10	S－6	100	PA－1	1,000	0.3	A	C	A	1.5	B
実施例11	S－5	100	PA－1	2,000	0.2	A	C	A	2.0	B
実施例12	S－6	100	PA－1	500	0.3	A	C	A	1.0	B
実施例13	S－1	100	PA－1	1,000	0.3	A^+	C	A	1.0	B
比較例1	S－1	100	PA－1	1,000	0	A	E	A	1.5	B
比較例2	S－6	100	PA－1	1,000	0	A	E	A	1.5	B
比較例3	－	－	rpa-1	1,000	0.3	A	D	C	7.5	C
比較例4	－	－	rpa-1	200	0.3	A	D	C	5.5	C
			PA－1	800						

【０３０４】

表３に示されるように、［Ａ］ポリオルガノシロキサンを含有する当該液晶配向剤を用いて形成した当該液晶配向膜を備えるＩＰＳモードの液晶表示素子においては、液晶配向性を十分満足し、焼き付き特性、耐光性、コントラストに優れることがわかった。また、液晶混合物に偏光ＵＶを照射した実施例１３においては、液晶配向性がさらに向上することがわかった。従って、当該液晶表示素子は、液晶配向性を満足すると共に、長時間の連続駆動による電気特性の劣化を起こし難い。

【０３０５】

（［Ｂ］重合体を含有する液晶配向剤の調製及びそれを用いた横電界方式液晶表示素子（光配向ＩＰＳ）の製造）

［実施例１４］

特定重合体として上記（ＳＰ－１）１００質量部にＮ－メチル－２－ピロリドン及びブチルセロソルブを加えて、溶媒組成がＮ－メチル－２－ピロリドン：ブチルセロソルブ＝５０：５０（質量比）、固形分濃度が３．０質量％の溶液とした。この溶液を孔径０．２μｍのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤を調製した。上記液晶配向剤を用いて、塗膜表面にそれぞれＨｇ－Ｘｅランプ及びグランテーラープリズムを用いて３１３ｎｍの輝線を含む偏光紫外線１０，０００Ｊ／$ｍ^2$を、基板法線方向から照射した以外は上記実施例１と同様にして液晶表示素子を製造して評価した。評価結果は表４にそれぞれ示した。

【０３０６】

［実施例１５～３１、３８～３９及び比較例５～６］

上記実施例１４において、重合体としてそれぞれ表４に記載の種類及び量の重合体を使用した以外は実施例１４と同様にして液晶配向剤を調製し、液晶表示素子を製造して評価した。評価結果は表４に示した。なお、比較例５においては特定重合体の代わりに他の重合体を用いた。

【０３０７】

［実施例３２］

本実施例においては、特定重合体と他の重合体とを混合して使用した。上記ポリアミッ

ク酸（ＰＡ－１）を含有する溶液を、これに含有されるポリアミック酸（ＰＡ－１）に換算して８０質量部に相当する量だけとり、ここに上記特定重合体（ＳＰ－１０）２０質量部を加え、さらにＮ－メチル－２－ピロリドン及びブチルセロソルブを加えて、溶媒組成がＮ－メチル－２－ピロリドン：ブチルセロソルブ＝５０：５０（質量比）、固形分濃度が３．０質量％の溶液とした。この溶液を孔径０．２μｍのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤を調製した。さらに、この液晶配向剤を用いて液晶表示素子を製造して評価した。評価結果は表４に示した。

【０３０８】

［実施例３３～３７］

特定重合体及び他の重合体として、それぞれ表４に記載の種類及び量の重合体を使用したほかは実施例３２と同様にして液晶配向剤を調製し、液晶表示素子を製造して評価した。なお、他の重合体は、いずれも表４に記載の種類の重合体を含有する溶液として液晶配向剤の調製に供した。他の重合体について表４に記載した量は、使用した重合体溶液に含有される他の重合体の量である。実施例３４及び３７では他の重合体をそれぞれ２種類ずつ用いた。

【０３０９】

【表４】

	[B]重合体		他の重合体		重合性液晶の添加量（液晶に対する重量比：wt.%）	液晶配向性	焼き付き特性	耐光性評価		コントラスト
	種類	質量部	種類	質量部				信頼性	ΔVHR（%）	
実施例14	SP－1	100	－	－	0.3	A	B	A	1.5	B
実施例15	SP－2	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例16	SP－3	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例17	SP－4	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例18	SP－5	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例19	SP－6	100	－	－	0.3	A	B	A	1.5	B
実施例20	SP－7	100	－	－	0.3	A	C	A	1.5	B
実施例21	SP－8	100	－	－	0.3	A	C	A	1.5	B
実施例22	SP－9	100	－	－	0.3	A	B	A	1.5	B
実施例23	SP－10	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例24	SP－11	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例25	SP－12	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例26	SP－13	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例27	SP－14	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例28	SP－15	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例29	SP－16	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例30	SP－17	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例31	SP－18	100	－	－	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例32	SP－10	20	PA－1	80	0.3	A	A	A	2.0	B
実施例33	SP－10	40	PI－1	60	0.3	A	A	A	1.0	B
実施例34	SP－10	30	PA－1 PI－1	35 35	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例35	SP－16	20	PA－1	80	0.3	A	A	A	2.0	B
実施例36	SP－16	40	PI－1	60	0.3	A	A	A	1.0	B
実施例37	SP－16	30	PA－1 PI－1	35 35	0.3	A	A	A	1.5	B
実施例38	SP－7	100	－	－	0.1	A	D	A	1.5	B
実施例39	SP－7	100	－	－	0.5	A	B	A	1.5	B
比較例5	－	－	rp－1	100	0	A	E	A	2.0	D
比較例6	SP－1	100	－	－	0	A	E	A	1.5	B

【０３１０】
表４に示されるように、［Ｂ］重合体を含有する当該液晶配向剤を用いて形成した当該液晶配向膜を備えるＩＰＳモードの液晶表示素子においては、液晶配向性を十分満足し、焼き付き特性、耐光性、コントラストに優れることがわかった。従って、当該液晶表示素子は、液晶配向性を満足すると共に、長時間の連続駆動による電気特性の劣化を起こし難い。
【０３１１】
（［Ｃ］成分を含有する液晶配向剤の調製及びそれを用いた横電界方式液晶表示素子（光配向ＩＰＳ）の製造）
［実施例４０］
重合体として上記（Ｘ－１）１００質量部にＮ－メチル－２－ピロリドン及びブチルセロソルブを加えて、溶媒組成がＮ－メチル－２－ピロリドン：ブチルセロソルブ＝５０：５０（質量比）、固形分濃度が３．０質量％の溶液とした。この溶液を孔径０．２μｍのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤を調製した。
上記液晶配向剤を用いて、塗膜表面にそれぞれＨｇ－Ｘｅランプ及びグランテーラープリズムを用いて２５４ｎｍの輝線を含む偏光紫外線１０，０００Ｊ／ｍ^{2}を、基板法線方向から照射した以外は上記実施例１と同様にして液晶表示素子を製造して評価した。評価結果は表５にそれぞれ示した。
【０３１２】
［実施例４１～４８］
重合体としてそれぞれ表５に記載の種類及び量の重合体を使用したほかは実施例４０と同様にして液晶配向剤を調製し、液晶表示素子を製造して評価した。評価結果は表５に示した。
【０３１３】
【表５】

	［C］成分		重合性液晶の添加量（液晶に対する重量比：wt.%）	液晶配向性	焼き付き特性	耐光性評価		コントラスト
	種類	質量部				信頼性	ΔVHR（%）	
実施例40	X－1	100	0.3	A	A	A	1.5	A
実施例41	X－2	100	0.3	A	B	A	1.5	A
実施例42	X－3	100	0.3	A	A	A	1.5	A
実施例43	Y－1	100	0.3	A	B	B	3.5	A
実施例44	Y－2	100	0.3	A	C	B	2.5	A
実施例45	Y－3	100	0.3	A	B	B	3.0	A
実施例46	Y－4	100	0.3	A	B	B	2.8	A
実施例47	Y－5	100	0.3	A	C	A	2.0	B
実施例48	Y－6	100	0.3	A	D	A	1.5	C

【０３１４】
表５に示されるように、［Ｃ］ポリアミック酸及び／又はポリイミドを含有する当該液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を備える当該液晶表示素子をＩＰＳモードで用いた場合、液晶配向性を十分満足し、焼き付き特性、耐光性、コントラストに優れることがわかった。従って、当該液晶表示素子は、液晶配向性を十分満足すると共に、長時間の連続駆動による電気特性の劣化を起こし難い。
【０３１５】
＜横電界方式液晶表示素子（光配向ＦＦＳ）の製造＞
［実施例４９］
以下に示すように、本発明の光配向ＦＦＳ液晶表示素子を製造してその動作確認を行っ

た。図２に、実施例及び比較例で製造した光配向ＦＦＳ液晶表示素子の構造を説明するための断面図を示した。この光配向ＦＦＳ液晶表示素子は、コモン電極２０５、絶縁層２０６、信号電極２０４及び液晶配向膜２０２ｂがこの順で形成されたガラス基板２０１ｂと、液晶配向膜２０２ａのみが形成された対向ガラス基板２０１ａと、に液晶層２０３が挟持されてなる。この光配向ＦＦＳ液晶表示素子の信号電極２０４は、直線状の櫛歯を有する櫛状電極である。コモン電極２０５はパターンを有さない「ベタ膜」である。この液光配向ＦＦＳ晶表示素子は、ガラス基板２０１ａ及び２０１ｂの外側両面に、それぞれ偏光板（図示せず）が配置されており、図２における下側のガラス基板２０１ｂの下方にバックライト（図示せず）を配置して、これと組み合わせて使用される。

【０３１６】

（液晶配向膜の形成）

コモン電極、絶縁層及び信号電極がこの順で形成された基板の電極等形成面、並びにこれらが形成されていない対向基板の片面に、それぞれ、スピンナーを用いて実施例１で調製して用いた液晶配向剤を塗布して塗膜を形成し、該塗膜を８０℃において１分間プレベークし、次いで２００℃において１時間ポストベークを行うことにより、平均膜厚０．１μｍの液晶配向膜を形成した。次いでこれら塗膜表面に、それぞれＨｇ－Ｘｅランプ及びグランテーラープリズムを用いて３１３ｎｍの輝線を含む偏光紫外線３００Ｊ／ｍ^{2}を、基板法線方向から照射して液晶配向膜を有する一対の基板を得た。

【０３１７】

（液晶表示素子の製造）

上記のようにしてそれぞれ液晶配向膜が形成された一対の基板を、液晶配向膜面が相対するように厚さ１０μｍのスペーサーを介して対向配置した後、液晶注入口を残して側面をシールした。液晶注入口から、メルク社製液晶、ＭＬＣ－７０２８に実施例１で示した重合性液晶を０．３ｗｔ％添加した液晶混合物を充填した後、液晶注入口を封止した。その後、液晶注入時の流動配向を除くために、これを１２０℃で１０分間加熱してから室温まで徐冷し、更に液晶セルの外側からＵＶ光照射（照射量：２，０００ｍＪ／ｃｍ^2（λ＝３６５ｎｍ））を実施した。次いで、両基板の外側面にそれぞれ偏光板を貼付することにより、ＦＦＳモードの液晶表示素子を製造した。ここで、２枚の偏光板は、その偏光方向が互いに直交し、且つ信号電極の有する櫛歯の方向と平行又は垂直となるように貼付した。この液晶表示素子を下記に示す液晶配向性、焼き付き特性及びコントラストの評価に用いた。

【０３１８】

［実施例５０～６０及び比較例７～１０］

表６に記載の種類及び量の成分を含有する液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成した以外は、上記実施例４８と同様にして、ＦＦＳ液晶表示素子を作成し、評価を行った。結果を表６に合わせて示す。

【０３１９】

［実施例６１］

液晶表示素子の製造の際に、液晶混合物に対して液晶セルの外側からＵＶ光照射（照射量：２，０００ｍＪ／ｃｍ^2（λ＝３６５ｎｍ））をする替わりに、偏光ＵＶ光照射（１０Ｊ／ｃｍ^2（λ＝３６５ｎｍ））をした以外は実施例４９と同様にして液晶表示素子を製造し、評価を行った。結果を表６に合わせて示す。

【０３２０】

［実施例６２～８７及び比較例１１～１２］

液晶配向膜の形成の際に、表７に記載の種類及び量の成分を含有する液晶配向剤を用いたこと、３１３ｎｍの輝線を含む偏光紫外線３００Ｊ／ｍ^{2}を照射する代わりに、３１３ｎｍの輝線を含む偏光紫外線１０，０００Ｊ／ｍ^{2}を照射したこと以外は、上記実施例４９と同様の方法を用いてＦＦＳ液晶表示素子を作成し、評価を行った。結果を表７に合わせて示す。

【０３２１】

［実施例８８～９６］

液晶配向膜の形成の際に、表８に記載の種類及び量の成分を含有する液晶配向剤を用いたこと、３１３ｎｍの輝線を含む偏光紫外線３００Ｊ／ｍ^{2}を照射する代わりに、２５４ｎｍの輝線を含む偏光紫外線１０，０００Ｊ／ｍ^{2}を照射したこと以外は、上記実施例４９と同様の方法を用いてＦＦＳ液晶表示素子を作成し、評価を行った。結果を表８に合わせて示す。

【０３２２】

【表６】

	[A]ポリオルガノシロキサン		他の重合体		重合性液晶の添加量（液晶に対する重量比：wt.%）	液晶配向性	焼き付き特性	コントラスト
	種類	質量部	種類	質量部				
実施例49	S－1	100	PA－1	1,000	0.3	A	B	B
実施例50	S－2	100	PA－1	1,000	0.3	A	C	B
実施例51	S－3	100	PA－1	1,000	0.3	A	C	B
実施例52	S－4	100	PA－1	1,000	0.3	A	C	B
実施例53	S－2	100	PA－2	1,000	0.3	A	C	B
実施例54	S－2	100	PI－1	1,000	0.3	A	C	B
実施例55	S－2	100	PA－1	1,000	0.1	A	D	B
実施例56	S－2	100	PA－1	1,000	0.4	A	B	B
実施例57	S－5	100	PA－1	1,000	0.3	A	C	B
実施例58	S－6	100	PA－1	1,000	0.3	A	C	B
実施例59	S－5	100	PA－1	2,000	0.2	A	C	B
実施例60	S－6	100	PA－1	500	0.3	A	C	B
実施例61	S－1	100	PA－1	1,000	0.3	A$^+$	B	B
比較例7	S－1	100	PA－1	1,000	0	A	E	B
比較例8	S－6	100	PA－1	1,000	0	A	E	B
比較例9	－	－	rpa-1	1,000	0.3	A	D	C
比較例10	－	－	rpa-1	200	0.3	A	D	C
			PA－1	800				

【０３２３】

【表７】

	[B]重合体		他の重合体		重合性液晶の添加量（液晶に対する重量比：wt.%）	液晶配向性	焼き付き特性	コントラスト
	種類	質量部	種類	質量部				
実施例62	SP－1	100	－	－	0.3	A	B	B
実施例63	SP－2	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例64	SP－3	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例65	SP－4	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例66	SP－5	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例67	SP－6		－	－	0.3	A	B	B
実施例68	SP－7	100	－	－	0.3	A	C	B
実施例69	SP－8	100	－	－	0.3	A	C	B
実施例70	SP－9	100	－	－	0.3	A	B	B
実施例71	SP－10	100	－	－	0.3	A	C	B
実施例72	SP－11	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例73	SP－12	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例74	SP－13	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例75	SP－14	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例76	SP－15	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例77	SP－16	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例78	SP－17	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例79	SP－18	100	－	－	0.3	A	A	B
実施例80	SP－10	20	PA－1	80	0.3	A	A	B
実施例81	SP－10	40	PI－1	60	0.3	A	A	B
実施例82	SP－10	30	PA－1 PI－1	35 35	0.3	A	A	B
実施例83	SP－16	20	PA－1	80	0.3	A	A	B
実施例84	SP－16	40	PI－1	60	0.3	A	A	B
実施例85	SP－16	30	PA－1 PI－1	35 35	0.3	A	A	B
実施例86	SP－7	100	－	－	0.1	A	D	B
実施例87	SP－7	100	－	－	0.5	A	B	B
比較例11	－	0	rp-1	100	0	A	E	B
比較例12	SP－1	100	－	－	0	A	E	B

【０３２４】

【表８】

	[C]成分		重合性液晶の添加量（液晶に対する重量比：wt.%）	液晶配向性	焼き付き特性	コントラスト
	種類	質量部				
実施例88	X－1	100	0.3	A	A	A
実施例89	X－2	100	0.3	A	B	A
実施例90	X－3	100	0.3	A	A	A
実施例91	Y－1	100	0.3	A	B	A
実施例92	Y－2	100	0.3	A	C	A
実施例93	Y－3	100	0.3	A	B	A
実施例94	Y－4	100	0.3	A	B	A
実施例95	Y－5	100	0.3	A	C	B
実施例96	Y－6	100	0.3	A	D	C

【０３２５】

表６～８に示す通り、当該液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を備える液晶表示素子をＦＦＳモードの横電界方式に用いた場合、液晶配向性を十分満足し、焼き付き特性及びコントラストに優れることがわかった。また、液晶混合物に偏光ＵＶを照射した実施例６１においては、液晶配向性がさらに向上することがわかった。従って、当該液晶表示素子は、ＦＦＳモードにおいても、液晶配向性を満足し、長時間の連続駆動による電気特性の劣化を起こし難い。

【産業上の利用可能性】

【０３２６】

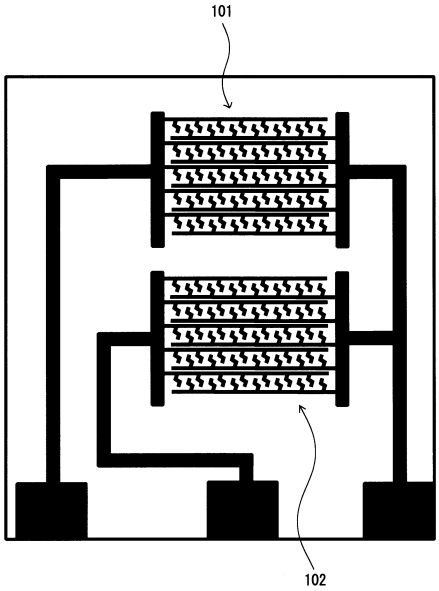
本発明の液晶配向剤は、ＰＳＡ方式の液晶表示素子、特に横電界方式（ＩＰＳモード、ＦＦＳモード）の液晶表示素子に適用した場合に、長時間の連続駆動後、特に長時間光に曝された場合における液晶配向性能及び電気特性の維持に優れた液晶配向膜を形成することができる。

【符号の説明】

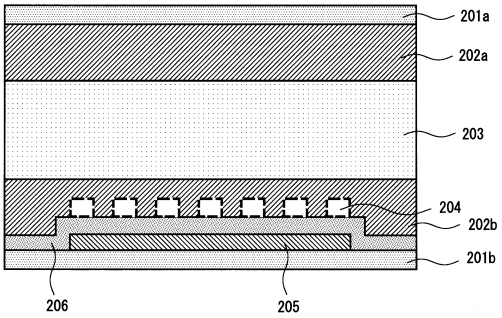
【０３２７】

１０１．　電極Ａ
１０２．　電極Ｂ
２０１ａ．ガラス基板
２０１ｂ．ガラス基板
２０２ａ．液晶配向膜
２０２ｂ．液晶配向膜
２０３．　液晶層
２０４．　信号電極（ＩＴＯ）
２０５．　コモン電極（ＩＴＯ）
２０６．　絶縁層（窒化ケイ素）

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(74)代理人 100133651
弁理士 森田 慶子
(74)代理人 100176876
弁理士 各務 幸樹
(72)発明者 宮本 佳和
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 永尾 隆
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 村主 拓弥
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 徳久 博昭
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 西川 通則
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 鈴木 敬一
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 阿部 翼
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内

審査官 廣田 かおり

(56)参考文献 特開２０１０－２１７８６８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１０／１２６１０８（WO，Ａ１）
国際公開第２０１０／１１６５５１（WO，Ａ１）
特開平１１－２４９１０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１７９２８６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０２Ｆ １／１３３７
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）

专利名称(译)	液晶显示元件的制造方法		
公开(公告)号	JP5966329B2	公开(公告)日	2016-08-10
申请号	JP2011251150	申请日	2011-11-16
[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	宮本佳和 永尾隆 村主拓弥 徳久博昭 西川通則 鈴木敬一 阿部翼		
发明人	宮本 佳和 永尾 隆 村主 拓弥 徳久 博昭 西川 通則 鈴木 敬一 阿部 翼		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G77/38 C08F2/44 C08F283/12		
CPC分类号	C08G77/04 C08L79/08 C08L83/04 C09K19/56 G02F1/133723		
FI分类号	G02F1/1337.530 G02F1/1337.525 C08G77/38 C08F2/44.C C08F283/12		
F-TERM分类号	2H090/HA16 2H090/HB08Y 2H090/HB12Y 2H090/HC05 2H090/HC08 2H090/KA07 2H090/MA02 2H090/MA11 2H090/MA15 2H090/MB12 2H290/AA73 2H290/BA12 2H290/BD01 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/BF52 2H290/DA01 2H290/DA03 4J011/AA05 4J011/CA08 4J011/CC09 4J011/PA97 4J011/PA99 4J011/PB40 4J011/PC02 4J011/PC08 4J011/PC13 4J011/XA02 4J026/AB34 4J026/AB44 4J026/BA36 4J026/BB01 4J026/DB06 4J026/DB32 4J026/FA05 4J026/GA06 4J246 4J246/AA03 4J246/BA110 4J246/BA120 4J246/BB022 4J246/CA240 4J246/CA27X 4J246/CA420 4J246/CA53M 4J246/CA56M 4J246/CA670 4J246/CB06 4J246/FA011 4J246/FA081 4J246/FA131 4J246/FA431 4J246/FB211 4J246/FE07 4J246/GA01 4J246/GB32 4J246/GC22 4J246/GC51 4J246/GD08 4J246/HA48		
代理人(译)	池田义 小川Hiroshisei 加藤早苗 石田浩二 加加美幸喜		
优先权	2011073830 2011-03-30 JP 2011206658 2011-09-21 JP		
其他公开文献	JP2013080193A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种能够形成液晶取向膜的液晶取向剂，该液晶取向膜具有优异的液晶取向性能和电特性的维持性，特别是长时间连续驱动后长时间曝光时的特性。 PSA液晶显示元件，以及提供能够解决上述问题的液晶取向剂，特别是在IPS模式和FFS模式等横向电场系统的液晶显示元件中，以及液晶取向膜本发明提供一种液晶取向剂，用于在PSA液晶显示元件中形成液晶取向膜，该液晶取向剂包含至少一种选自[以下]的聚合物： A]具有光取向基的聚有机硅氧烷，[B]在主链具有光取向基的聚合物和[C] a具有分解型光取向性的聚酰胺酸和/或聚酰亚胺。

（式（Ａ１’）中、Ｒは水素原子、炭素数１～３のアルキル基、フッ素原子又はシアノ基である。Ｒ^{1}はフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。但し、上記フェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部はフッ素原子又はシアノ基で置換されてもよい。Ｒ^{2}は単結合、メチレン基、炭素数２若しくは３のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、－ＣＨ＝ＣＨ－又は－ＮＨ－である。ａは０～３の整数である。但し、ａが２又は３である場合、複数のＲ^{1}及びＲ^{2}はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｒ^{3}はフッ素原子又はシアノ基である。ｂは０～４の整数である。但し、ｂが２以上である場合、複数のＲ^{3}は同一でも異なっていてもよい。「＊」は結合手である。

式（Ａ２’）中、Ｒ’は水素原子、炭素数１～３のアルキル基、フッ素原子又はシアノ基である。Ｒ^{4}はフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。但し、上記フェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部はフッ素原子又はシアノ基で置換されてもよい。Ｒ^{5}は単結合、メチレン基、炭素数２若しくは３のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、－ＯＣＯ－又は－ＮＨ－である。ｃは１～３の整数である。但し、ｃが２又は３である場合、複数のＲ^{4}及びＲ^{5}はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｒ^{6}はフッ素原子又はシアノ基である。ｄは０～４の整数である。但し、ｄが２以上である場合、複数のＲ^{6}は同一でも異なっていてもよい。Ｒ^{7}は酸素原子、－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－である。Ｒ^{8}は２価の芳香族基、２価の脂環式基、２価の複素環式基又は２価の縮合環式基である。ｅは０～３の整数である。但し、ｅが２以上である場合、複数のＲ^{7}及びＲ^{8}は同一でも異なっていてもよい。Ｒ^{9}は単結合、＊－ＯＣＯ－（ＣＨ$_{2}$）$_{f}$－又は＊－Ｏ－（ＣＨ$_{2}$）$_{g}$－である。「＊」はＲ^{8}と結合する部位を示す。ｆ及びｇはそれぞれ独立して１～１０の整数である。「＊」は結合手である。）

【請求項２】