

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5716883号
(P5716883)

(45) 発行日 平成27年5月13日 (2015. 5. 13)

(24) 登録日 平成27年3月27日 (2015. 3. 27)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006.01)

G O 2 F 1/1337 5 2 5

C O 8 G 73/10 (2006.01)

G O 2 F 1/1337 5 3 0

C O 8 G 73/10

請求項の数 5 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2010-95645 (P2010-95645)
 (22) 出願日 平成22年4月19日 (2010. 4. 19)
 (65) 公開番号 特開2011-18025 (P2011-18025A)
 (43) 公開日 平成23年1月27日 (2011. 1. 27)
 審査請求日 平成25年2月6日 (2013. 2. 6)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-138521 (P2009-138521)
 (32) 優先日 平成21年6月9日 (2009. 6. 9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100080609
 弁理士 大島 正孝
 (74) 代理人 100109287
 弁理士 白石 泰三
 (72) 発明者 林 英治
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S
 R株式会社内
 (72) 発明者 米倉 勇
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S
 R株式会社内

最終頁に続く

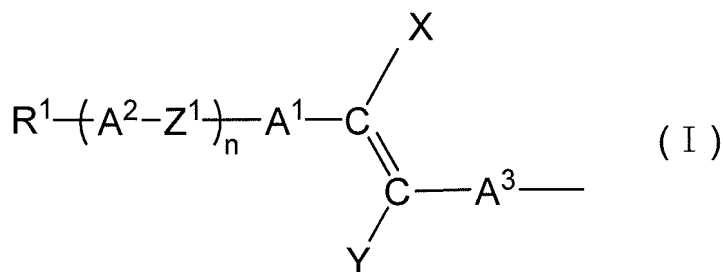
(54) 【発明の名称】 液晶表示素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明画素電極を有する基板の該透明画素電極上に下記式 (I)

【化 1】



(式 (I) 中、

A¹ および A³ は、これらのうちの一方がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基および炭素数 1 ~ 12 のアルコキシル基 (これらアルキル基およびアルコキシル基は、それぞれ、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。) よりなる群から選択される 1 種以上によって置換されていてもよいフェニレン基であるか、あるいはピリジン - 2 , 5 - ジイル基、ピリミジン - 2 , 5 - ジイル基、2 , 5 - チオフェンジイ

ル基、2, 5 - フラニレン基またはCH基が窒素原子によって置換されていてもよい1, 4 - ナフチレン基もしくは2, 6 - ナフチレンであり、

もう一方がハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される1種以上によって置換されていてもよいフェニレン基であるか、あるいはピリジン - 2, 5 - ジイル基、ピリミジン - 2, 5 - ジイル基、2, 5 - チオフェンジイル基、2, 5 - フラニレン基、CH基が窒素によって置換されていてもよい1, 4 - ナフチレン基もしくは2, 6 - ナフチレン基または $^* - \text{COO} -$ 、 $^* - \text{CONH} -$ もしくは $^* - \text{CO} - \text{E} -$ （ただし以上において、「 * 」を付した結合手が $-\text{CH}=\text{CH}-$ と結合し、Eはハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される1種以上によって置換されていてもよい1, 4 - フェニレン基であるか、あるいはピリジン - 2, 5 - ジイル基、ピリミジン - 2, 5 - ジイル基、2, 5 - チオフェンジイル基、2, 5 - フラニレン基またはCH基が窒素によって置換されていてもよい1, 4 - ナフチレン基もしくは2, 6 - ナフチレン基である。）であり；

10

A^2 はハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される1種以上によって置換されていてもよい1, 4 - フェニレン基であるか、あるいはピリジン - 2, 5 - ジイル基、ピリミジン - 2, 5 - ジイル基、2, 5 - チオフェンジイル基、2, 5 - フラニレン基、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基、トランス - 1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル基または1, 4 - ピペリジル基であり；

Z^1 は単結合、 $^* - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 、 $^* - \text{COO} -$ 、 $^* - \text{OCO} -$ 、 $^* - \text{OCH}_2 -$ 、 $^* - \text{CH}_2\text{O} -$ 、 $^* - \text{C}\equiv\text{C} -$ 、 $^* - (\text{CH}_2)_4 -$ 、 $^* - \text{O}(\text{CH}_2)_3 -$ もしくは $^* - (\text{CH}_2)_3\text{O} -$ またはトランス形態の $^* - \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH} -$ 、 $^* - \text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O} -$ 、 $^* - (\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH} -$ もしくは $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2 -$ （ただし以上において、「 * 」を付した結合手が A^2 と結合する。）であり；

20

R^1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基もしくはNC S基または炭素数1 ~ 12のアルキル基、ただしこのアルキル基はフッ素によって置換されていてもよく、1個もしくは2個の隣接しない $-\text{CH}_2 -$ 基が酸素原子、 $-\text{COO} -$ 、 $-\text{OCO} -$ もしくは $-\text{CO} -$ によって置換されていてもよく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 基が $-\text{CH}=\text{CH} -$ によって置換されていてもよい、であり；

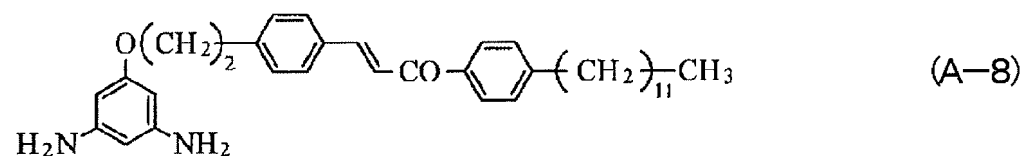
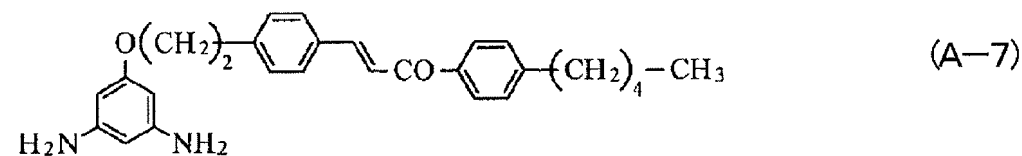
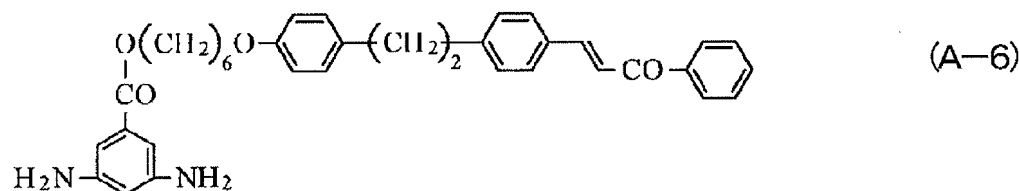
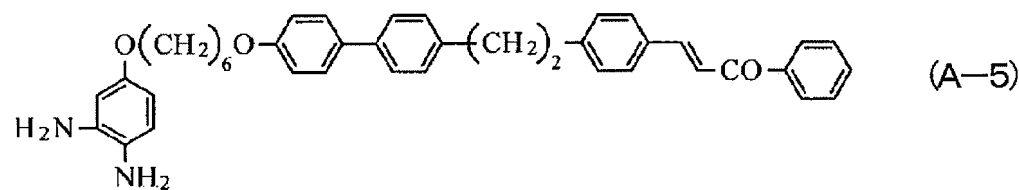
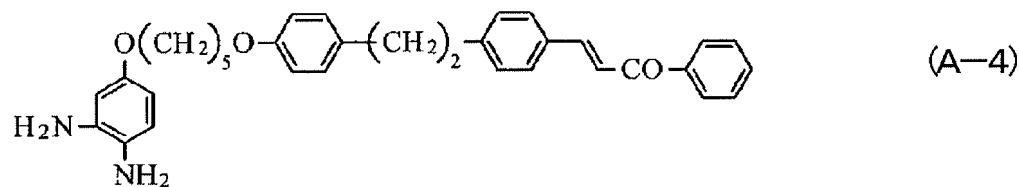
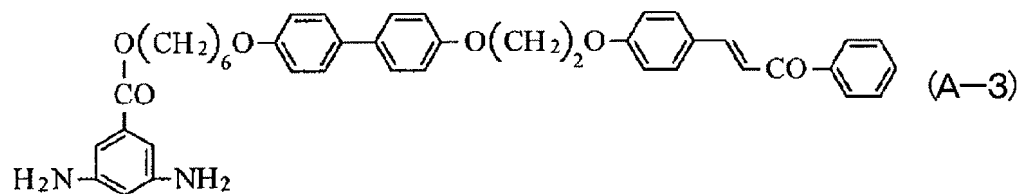
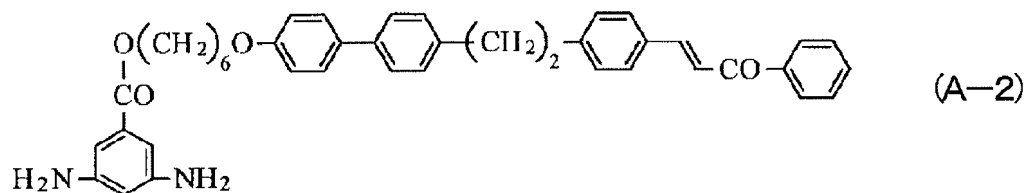
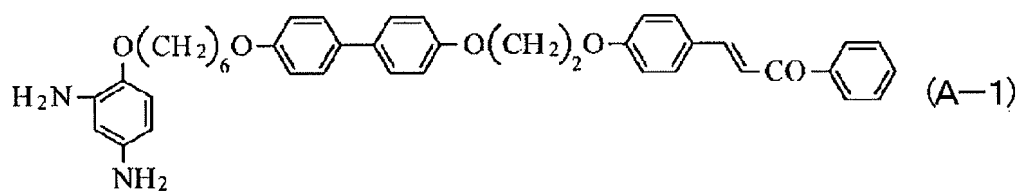
XおよびYは、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または炭素数1 ~ 12のアルキル基、ただしこのアルキル基はフッ素原子によって置換されていてもよく、1個もしくは2個の隣接しない $-\text{CH}_2 -$ 基が酸素原子、 $-\text{COO} -$ 、 $-\text{OCO} -$ もしくは $-\text{CO} -$ によって置換されていてもよい、であり；nは0 ~ 4の整数であり、

30

ただし、nが0であるとき R^1 が水素原子であることはない。）

で表される構造を有する高分子、ただしこの高分子が1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物と下記式(A - 1) ~ (A - 8)

【化 16】



のそれぞれで表される化合物を含むジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸なら
びに

下記式 (E-1)、(E-3)

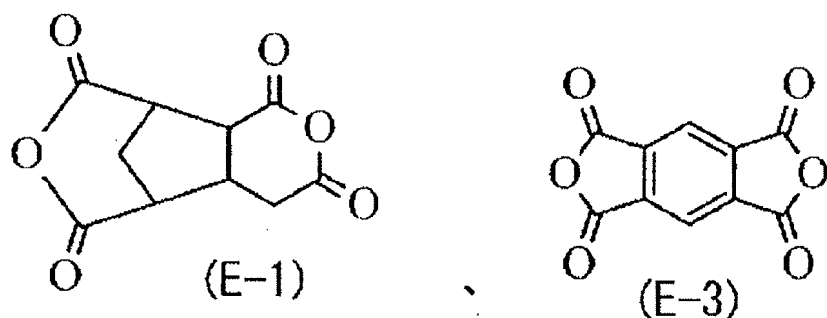
10

20

30

40

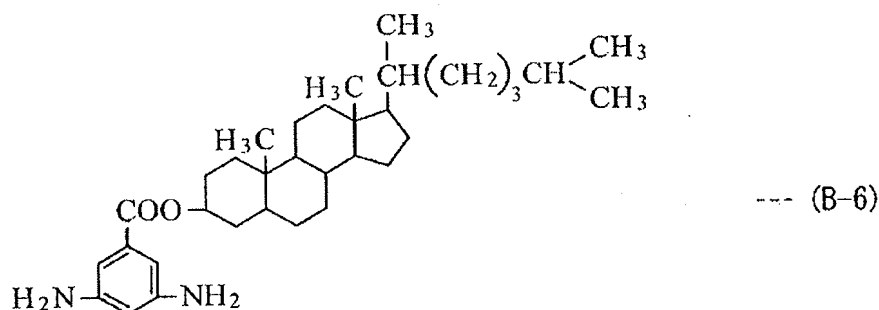
【化 18】



10

のいずれかで表わされるテトラカルボン酸二無水物と下記式 (B - 6)

【化 19】



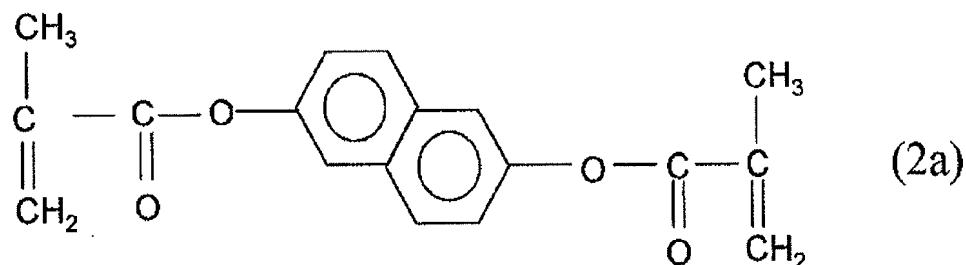
20

および上記式 (A - 7) のそれぞれで表わされるジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸

である場合を除く、

からなる膜を形成した 2 枚の基板のそれぞれの膜間に誘電異方性が負のネマチック液晶、ただしこのネマチック液晶を下記式 (2 a)

【化 17】



40

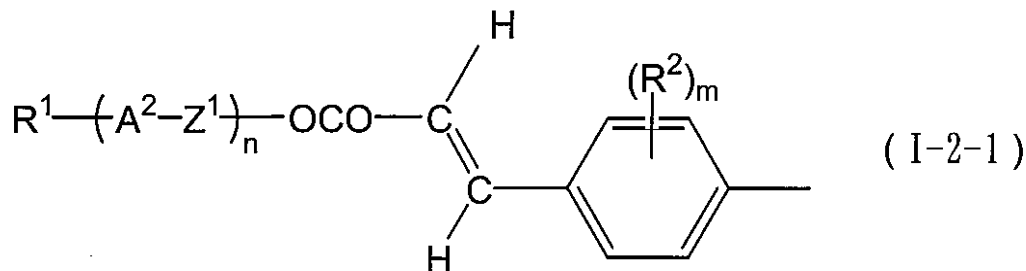
で表される化合物と併用する場合を除く、

を挟持し、前記 2 枚の基板の各透明画素電極間に電圧を印加して液晶を配向させた状態で光を照射する工程を経ることを特徴とする、液晶表示素子の製造方法。

【請求項 2】

上記式 (I) で表される構造が、下記式 (I - 2 - 1)

【化 2】



(式(I-2-1)中、 R^1 、 A^2 、 Z^1 および n は、それぞれ、上記式(I)におけるのと同義であり、 R^2 はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のアルコキシ基(これらアルキル基およびアルコキシ基は、それぞれ、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。)であり、 m は0～4の整数である。)

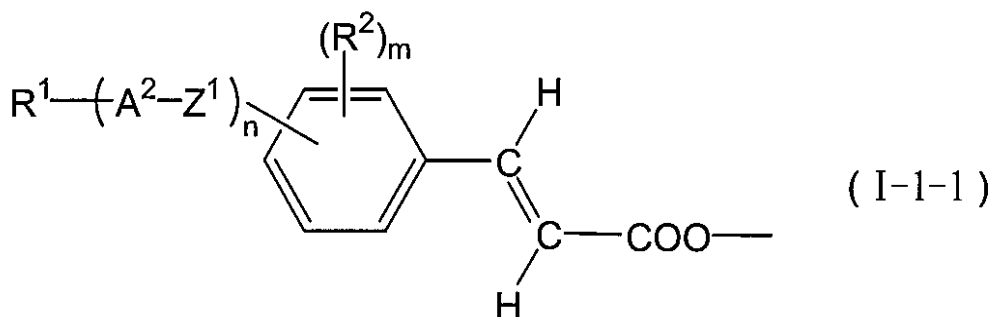
10

で表される構造である、請求項1に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項3】

上記式(I)で表される構造が、下記式(I-1-1)

【化 3】



20

(式(I-1-1)中、 R^1 、 A^2 、 Z^1 および n は、それぞれ、上記式(I)におけるのと同義であり、 R^2 はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のアルコキシ基(これらアルキル基およびアルコキシ基は、それぞれ、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。)であり、 m は0～4の整数である。)

30

で表される基である、請求項1に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項4】

前記高分子が、

上記式(I)で表される構造を有する(メタ)アクリル酸誘導体、スチレン誘導体、ビニルエーテル、ビニルエステルもしくは不飽和カルボン酸誘導体の(共)重合体；

上記式(I)で表される構造を有するポリオルガノシロキサン；

上記式(I)で表される構造を有するポリアミク酸およびそのイミド化重合体

よりなる群から選択される少なくとも一種である、請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶表示素子の製造方法。

40

【請求項5】

前記光が波長280～350nmの輝線を含む無偏光の紫外光である、請求項1～4のいずれか一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、液晶表示素子の製造方法に関する。さらに詳しくは、特に液晶配向性と電気特性に優れるMVA方式の液晶表示素子を製造するために好適な、液晶表示素子の製造方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

現在、液晶表示素子としては、透明導電膜が設けられている基板表面に液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その2枚を対向配置してその間隙内に正の誘電異方性を有するネマチック液晶の層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に90°捻れるようにした、いわゆるTN型(Twisted Nematic)液晶セルを有するTN型液晶表示素子が知られている(特許文献1)。また、TN型液晶表示素子に比して高いコントラスト比を実現できるSTN(Super Twisted Nematic)型液晶表示素子(特許文献2)、視角依存性が少ないと共に映像画面の高速応答性に優れた光学補償ベンド(OCB)型液晶表示素子(特許文献3)、負の誘電異方性を有するネマチック液晶を用いるVA(Vertical Alignment)型液晶表示素子(特許文献4)、液晶分子を基板に水平な面内で配向規制することにより視角依存性の少ない画面を実現したIPS(In-Plane Switching)型液晶表示素子(特許文献5)などが知られている。

10

【0003】

これらのうち、VA型液晶表示素子においては、基板上に線状突起、スリット構造など配向制御用構造物を設けることにより、電圧印加時の液晶配向方向を画素内で複数の方位に制御し、これにより広い視野角を実現したMVA(Multi-domain Vertical Alignment)方式の液晶表示素子が知られている(特許文献6)。このMVA方式の液晶表示素子は、視野角特性に優れるとの長所を有してはいるものの、白輝度が低く表示が暗いという短所をも有している。この短所の主たる原因は、配向規制用構造物上の領域が液晶配向の分割境界となり、当該領域が光学的に暗く視認されるため、画素全体の光の透過率が低くなることにあると考えられている。これを改善するためには、配向規制用構造物の間隔を十分広くすればよいのであるが、そうすると配向規制用構造物の数が相対的に少なくなるため配向が安定するまでに要する時間が長くなり、応答速度が遅くなることとなる。従って、この方策による改善には限界がある。

20

高輝度で高速応答が可能なMVA方式の液晶表示素子を実現するべく、ポリマーを用いて液晶分子のプレチルト角および電圧印加時の傾斜方向を規定する方法が提案されている(特許文献6)。特許文献6に記載された方法は、光または熱により重合するモノマーと液晶とを混合した液晶組成物を2枚の基板間に封止し、基板間に電圧を印加して液晶分子が傾斜して配向が定まった状態で液晶層に光または熱を加え、これによりモノマーを重合してポリマーとし、このポリマーによって液晶分子の配向方向およびプレチルト角を固定する技術である。しかしながら、特許文献6の技術によると、未反応の重合性モノマーが液晶中に残留し、または重合性モノマーの一部が光または熱によって分解し、その重合性モノマーおよび/またはその分解物が液晶中に拡散することによって電圧保持率が低下するとの副作用が生じる場合があり、改善が望まれている。

30

近年、特許文献6の技術の有する欠点の一部を改善しうる方法が提案された(特許文献38)。この技術は、架橋性部位を有する液晶配向膜間に液晶分子を挟持し、これに電場を印加して液晶分子を配向させた状態で紫外光を照射して架橋性部位を架橋することにより、液晶分子の配向方向およびプレチルト角を固定する技術である。この技術によると、確かに重合性モノマーの残存に起因する問題は解消されるが、架橋に要する紫外線照射量が大きいほか、ON/OFFの際の液晶分子の応答速度が遅いとの問題があり、要求性能が苛酷な今日の液晶表示素子の分野においては実用に供しうるものではない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平4-153622号公報

【特許文献2】特開昭60-107020号公報

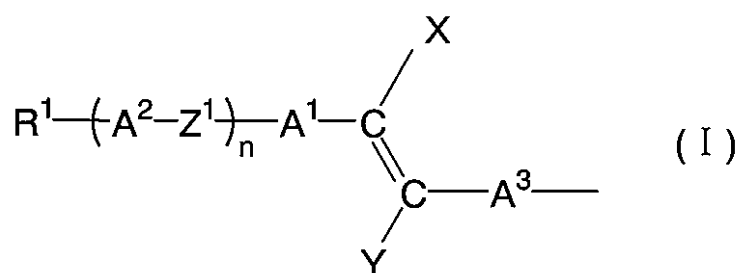
【特許文献3】特開2009-48211号公報

【特許文献4】特開平11-258605号公報

50

- 【特許文献 5】特開昭 56 - 91277 号公報
- 【特許文献 6】特開 2002 - 23199 号公報
- 【特許文献 7】特開平 6 - 287453 号公報
- 【特許文献 8】特表 2003 - 520878 号公報
- 【特許文献 9】特開 2007 - 286641 号公報
- 【特許文献 10】特開昭 57 - 114532 号公報
- 【特許文献 11】特開平 2 - 4725 号公報
- 【特許文献 12】特開平 4 - 224885 号公報
- 【特許文献 13】特開平 8 - 40953 号公報
- 【特許文献 14】特開平 8 - 104869 号公報 10
- 【特許文献 15】特開平 10 - 168076 号公報
- 【特許文献 16】特開平 10 - 168453 号公報
- 【特許文献 17】特開平 10 - 236989 号公報
- 【特許文献 18】特開平 10 - 236990 号公報
- 【特許文献 19】特開平 10 - 236992 号公報
- 【特許文献 20】特開平 10 - 236993 号公報
- 【特許文献 21】特開平 10 - 236994 号公報
- 【特許文献 22】特開平 10 - 237000 号公報
- 【特許文献 23】特開平 10 - 237004 号公報
- 【特許文献 24】特開平 10 - 237024 号公報 20
- 【特許文献 25】特開平 10 - 237035 号公報
- 【特許文献 26】特開平 10 - 237075 号公報
- 【特許文献 27】特開平 10 - 237076 号公報
- 【特許文献 28】特開平 10 - 237448 号公報
- 【特許文献 29】特開平 10 - 287874 号公報
- 【特許文献 30】特開平 10 - 287875 号公報
- 【特許文献 31】特開平 10 - 291945 号公報
- 【特許文献 32】特開平 11 - 029581 号公報
- 【特許文献 33】特開平 11 - 080049 号公報
- 【特許文献 34】特開 2000 - 256307 公報 30
- 【特許文献 35】特開 2001 - 019965 公報
- 【特許文献 36】特開 2001 - 072626 公報
- 【特許文献 37】特開 2001 - 192657 公報
- 【特許文献 38】米国特許出願公開第 2009 / 0325453 号明細書
- 【非特許文献】
- 【0005】
- 【非特許文献 1】T. J. Scheffer et al., J. Appl. Phys. vol. 19, p. 2013 (1980)
- 【発明の概要】
- 【発明が解決しようとする課題】 40
- 【0006】
- 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高輝度で高速応答が可能でありながら電気特性に優れる液晶表示素子、特に MVA 方式の液晶表示素子、の製造方法を提供することにある。
- 【課題を解決するための手段】
- 【0007】
- 本発明によると、本発明の上記目的および利点は、透明画素電極を有する基板の該透明画素電極上に下記式 (I)
- 【0008】

【化 1】



10

【0009】

(式(I)中、

A¹およびA³は、これらのうち的一方がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基および炭素数1～12のアルコキシ基(これらアルキル基およびアルコキシ基は、それぞれ、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。)よりなる群から選択される1種以上によって置換されていてもよいフェニレン基であるか、あるいはピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、2,5-チオフェンジイル基、2,5-フラニレン基またはCH基が窒素原子によって置換されていてもよい1,4-ナフチレン基もしくは2,6-ナフチレンであり、

もう一方がハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される1種以上によって置換されていてもよいフェニレン基であるか、あるいはピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、2,5-チオフェンジイル基、2,5-フラニレン基、CH基が窒素によって置換されていてもよい1,4-ナフチレン基もしくは2,6-ナフチレン基または*-COO-、*-CONH-もしくは*-CO-E-(ただし以上において、「*」を付した結合手が-CH=CH-と結合し、Eはハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される1種以上によって置換されていてもよい1,4-フェニレン基であるか、あるいはピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、2,5-チオフェンジイル基、2,5-フラニレン基またはCH基が窒素によって置換されていてもよい1,4-ナフチレン基もしくは2,6-ナフチレン基である。)であり；

20

30

A²は、ハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される1種以上によって置換されていてもよい1,4-フェニレン基であるか、あるいはピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、2,5-チオフェンジイル基、2,5-フラニレン基、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランス-1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基または1,4-ピペリジル基であり；

【0010】

Z¹は、単結合、*-CH₂CH₂-, *-COO-, *-OCO-, *-OCH₂-, *-CH₂O-, *-C≡C-, *-(CH₂)₄-, *-O(CH₂)₃-もしくは*-(CH₂)₃O-またはトランス形態の*-OCH₂CH=CH-, *-CH=CHCH₂O-, *-(CH₂)₂CH=CH-もしくは-CH=CH(CH₂)₂-(ただし以上において、「*」を付した結合手がA²と結合する。)であり；

40

R¹は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基もしくはNC S基または炭素数1～12のアルキル基、ただしこのアルキル基はフッ素によって置換されていてもよく、1個もしくは2個の隣接しない-CH₂-基が酸素原子、-COO-, -OCO-もしくは-CO-によって置換されていてもよく、-CH₂CH₂-基が-CH=CH-によって置換されていてもよい、であり；

XおよびYは、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または炭素数1～12のアルキル基、ただしこのアルキル基はフッ素原子によって置換されていてもよく、1個もしくは2個の隣接しない-CH₂-基が酸素原子、-COO-, -OCO-もしくは-CO-によって置換されていてもよい、であり；

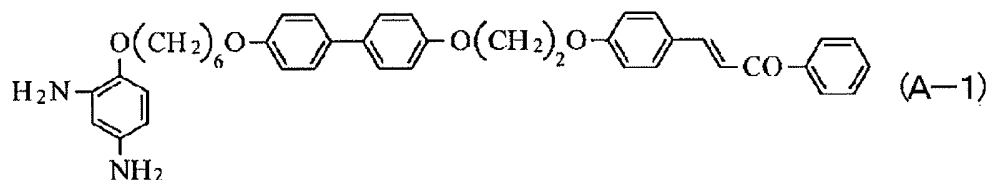
50

n は 0 ~ 4 の整数であり、

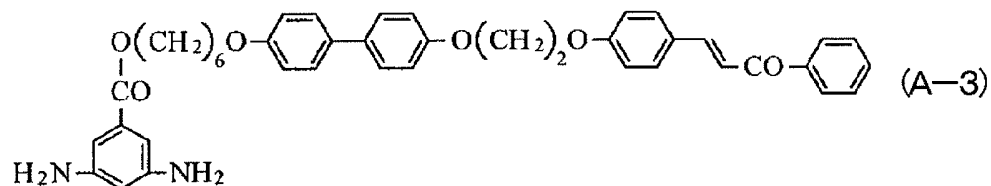
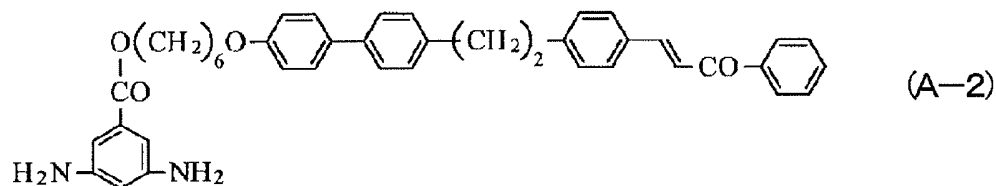
ただし、n が 0 であるとき R¹ が水素原子であることはない)

で表される構造を有する高分子、ただしこの高分子が 1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物と下記式 (A - 1) ~ (A - 8)

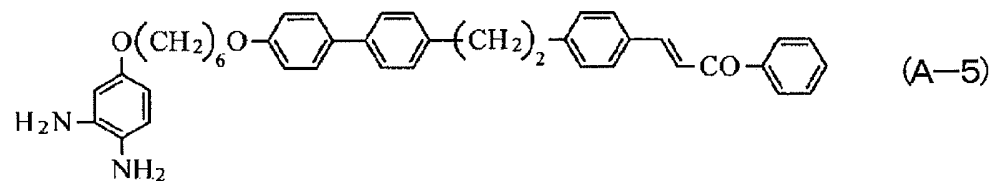
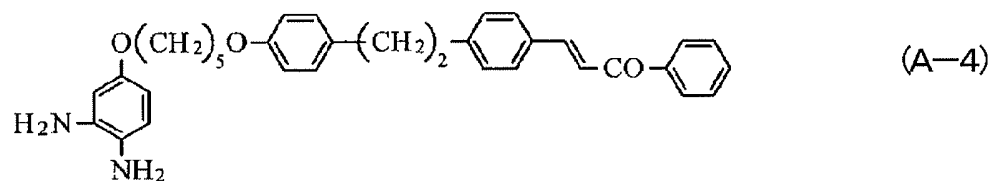
【化 1 6】



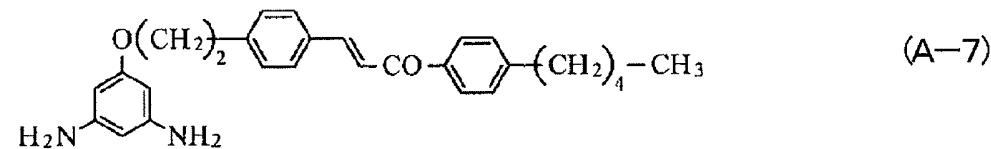
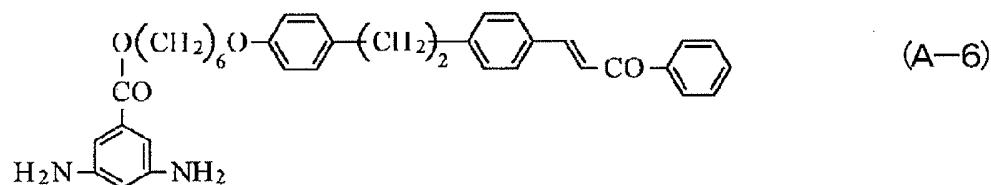
10



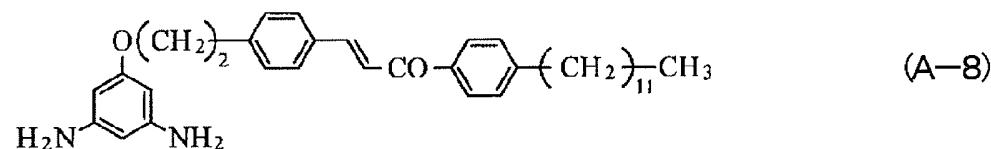
20



30



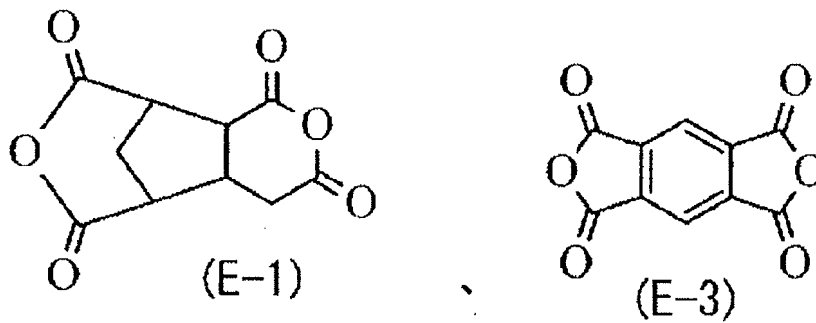
40



のそれぞれで表される化合物を含むジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸ならびに

下記式 (E - 1) 、 (E - 3)

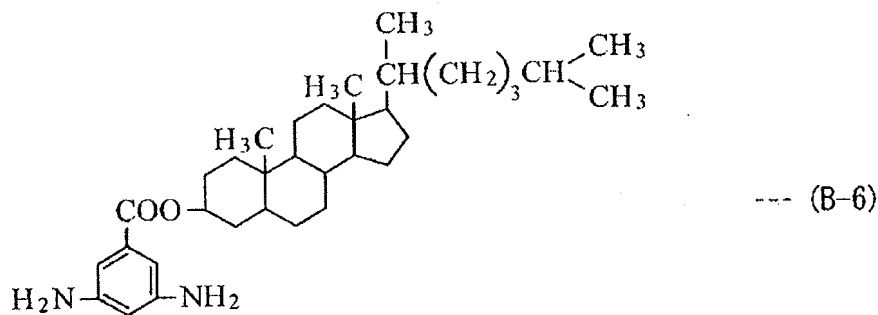
【化 18】



10

のいずれかで表わされるテトラカルボン酸二無水物と下記式 (B - 6)

【化 19】



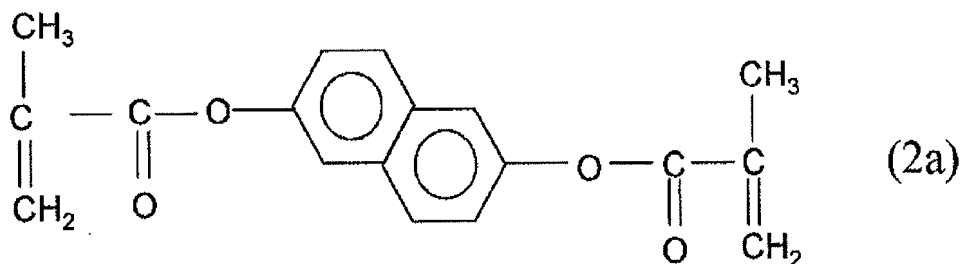
20

および上記式 (A - 7) のそれぞれで表わされるジアミンとを反応させて得られるポリアミク酸である場合を除く、

からなる膜を形成した 2 枚の基板のそれぞれの膜間に誘電異方性が負のネマチック液晶、ただしこのネマチック液晶を下記式 (2a)

30

【化 17】



40

で表される化合物と併用する場合を除く、

を挟持し、前記 2 枚の基板の各透明画素電極間に電圧を印加して液晶を配向させた状態で光を照射する工程を経る、液晶表示素子の製造方法によって達成される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高輝度で高速応答が可能でありながら電気特性に優れる液晶表示素子の製造方法が提供される。本発明の方法により製造された液晶表示素子は、特に MVA 方式の液晶表示素子として好適に使用することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1(a)は基板面を法線方向に見た画素2の構造を示す該略図であり、図1(b)は図1(a)のA-A線における部分断面図である。

【図2】図2は図1(a)のB-B線における部分断面図である。

【図3】実施例にて製造した液晶セルにおける透明導電膜のパターンを示す説明図である。

【図4】実施例にて製造した液晶セルにおける透明導電膜のパターンを示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0013】

本発明の液晶表示素子の製造方法は、上記式(I)で表される構造を有する高分子からなる膜を形成した2枚の基板のそれぞれの膜間に誘電異方性が負のネマチック液晶を挟持し、前記2枚の基板の各透明画素電極間に電圧を印加して液晶を配向させた状態で光を照射する工程を経ることを特徴とする。

上記式(I)で表される構造は、光または熱により異性化または二量化する構造であることが好ましい。

上記式(I)における A^1 および A^3 は、これらのうちの一方がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基および炭素数1～12のアルコキシ基(これらアルキル基およびアルコキシ基は、それぞれ、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。)よりなる群から選択される1種以上によって置換されていてもよいフェニレン基であるか、あるいはピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、2,5-チオフェンジイル基、2,5-フラニレン基、1,4-ナフチレン基または2,6-ナフチレンであり、

20

もう一方がハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される1種以上によって置換されていてもよいフェニレン基であるか、あるいは $^*-COO-$ または $^*-CO-E-$ (ただし以上において、「 * 」を付した結合手が $-CH=CH-$ と結合し、Eはハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される1種以上によって置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。)であることが好ましい。

【0014】

30

上記式(I)における Z^1 としては、単結合、 $^*-CH_2CH_2-$ 、 $^*-COO-$ 、 $^*-OCH_2-$ 、 $^*-(CH_2)_4-$ 、 $^*-O(CH_2)_3-$ または $^*-(CH_2)_3O-$ (ただし以上において、「 * 」を付した結合手が A^2 と結合する。)であることが;

R^1 としては、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基または炭素数1～12のアルキル基、ただしこのアルキル基はフッ素によって置換されていてもよく、1個もしくは2個の隣接しない $-CH_2-$ 基が酸素原子、 $-COO-$ もしくは $-OCO-$ によって置換されていてもよく、 $-CH_2CH_2-$ 基が $-CH=CH-$ によって置換されていてもよい、であるか、あるいはステロイド骨格を有する基であることが;

Xが水素原子または炭素数1～6のアルキル基、ただしこのアルキル基はフッ素原子によって置換されていてもよい、であり;

40

Yが水素原子、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、ただしこのアルキル基はフッ素によって置換されていてもよい、であるか、あるいは $-COO-$ アルキル、ただしこのアルキル基の炭素数は1～3である、であることが、それぞれ好ましい。

【0015】

上記式(I)で表される構造としてさらに好ましくは、上記式(I)において、 A^1 がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基および炭素数1～12のアルコキシ基(これらアルキル基およびアルコキシ基は、それぞれ、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。)よりなる群から選択される1種以上によって置換されていてもよいフェニレン基であるか、あるいはピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、2,5-チオフェンジイル基、2,5-フラニレン基、1,

50

4 - ナフチレン基または 2 , 6 - ナフチレンであり ;

A³ がハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される 1 種以上によって置換されていてもよいフェニレン基であるか、あるいは * - C O O - または * - C O - E - (ただし以上において、「*」を付した結合手が - C H = C H - と結合し、E はハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される 1 種以上によって置換されていてもよい 1 , 4 - フェニレン基である。) である

構造 (以下、「構造 (I - 1) 」という。) であるか、あるいは上記式 (I) において、A¹ がハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される 1 種以上によって置換されていてもよい 1 , 4 - フェニレン基であるか、あるいは * - C O O - または * - C O - E - (ただし以上において、「*」を付した結合手が - C H = C H - と結合し、E はハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選択される 1 種以上によって置換されていてもよい 1 , 4 - フェニレン基である。) であり ;

A³ が炭素数 1 ~ 12 のアルキル基および炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基 (これらアルキル基およびアルコキシ基は、それぞれ、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。) よりなる群から選択される 1 種以上によって置換されている 1 , 4 - フェニレン基であるか、あるいはピリジン - 2 , 5 - ジイル基、ピリミジン - 2 , 5 - ジイル基、2 , 5 - チオフェンジイル基、2 , 5 - フラニレン基、1 , 4 - ナフチレン基または 2 , 6 - ナフチレンである

構造 (以下、「構造 (I - 2) 」という。) である。

上記式 (I) における A¹ および A³ のうちの少なくとも一方がフェニレン基 (置換されている場合を含む。) である場合、該フェニレン基は 1 , 2 - フェニレン基、1 , 3 - フェニレン基または 1 , 4 - フェニレン基であることができ、これらのうち、1 , 4 - フェニレン基が好ましい。

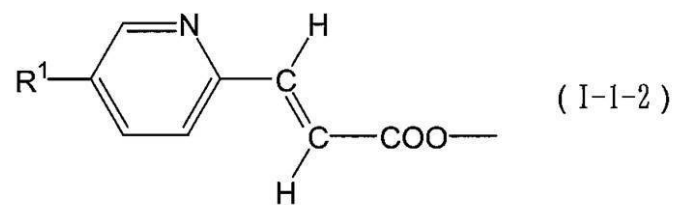
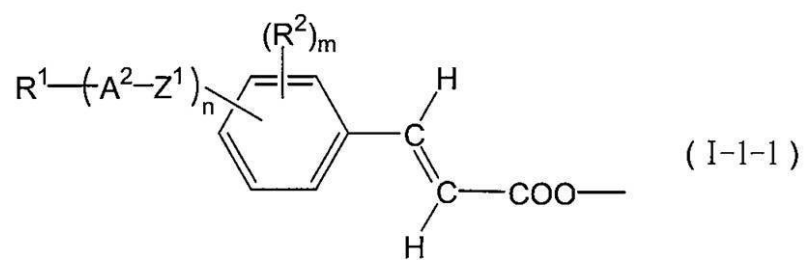
___上記構造 (I - 1) の例としては、例えば下記式 (I - 1 - 1) ~ (I - 1 - 10)

【 0 0 1 6 】

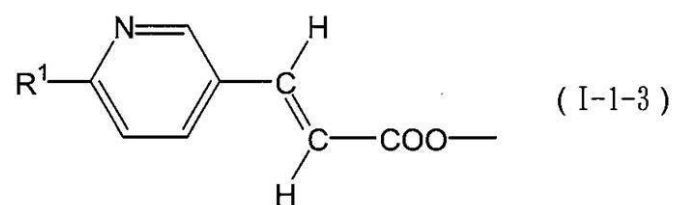
10

20

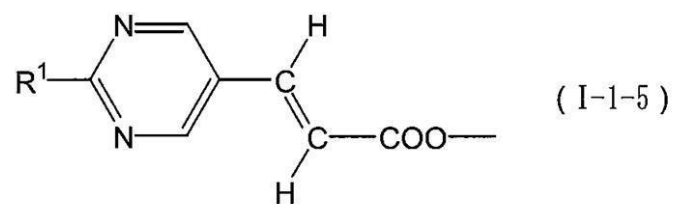
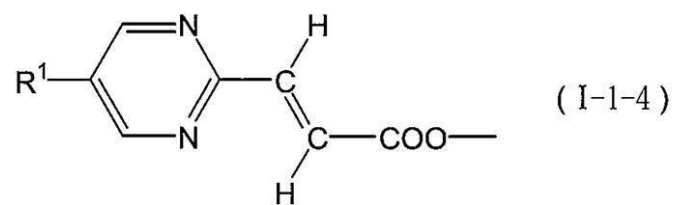
【化 2】



10



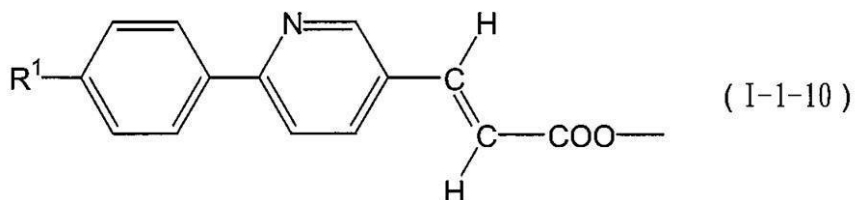
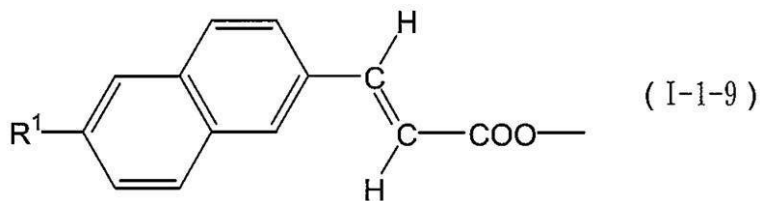
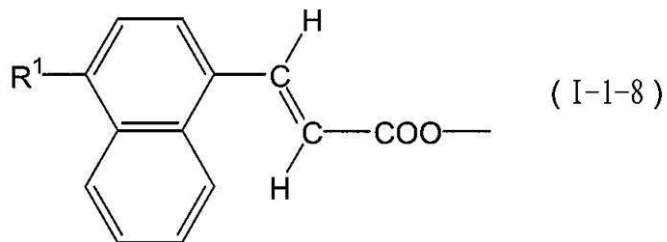
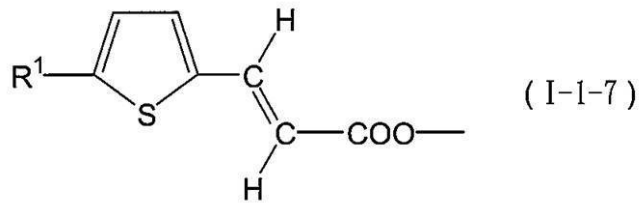
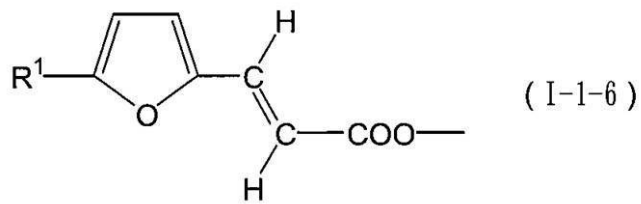
20



30

【 0 0 1 7 】

【化 3】



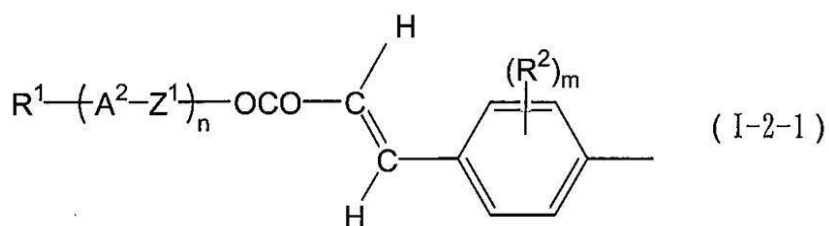
【 0 0 1 8 】

(上記式中、 R^1 、 A^2 、 Z^1 および n は、それぞれ、上記式 (I) におけるのと同義であり、 R^2 はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基または炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基 (これらアルキル基およびアルコキシ基は、それぞれ、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。) であり、 m は 0 ~ 4 の整数である。) のそれぞれで表される構造などを挙げることができ、

上記構造 (I - 2) の例としては、例えば下記式 (I - 2 - 1)

【 0 0 1 9 】

【化 4】



10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

(式(I - 2 - 1) 中、 R^1 、 A^2 、 Z^1 および n は、それぞれ、上記式(I) におけるのと同義であり、 R^2 はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基または炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基(これらアルキル基およびアルコキシ基は、それぞれ、ハロゲン原子によって置換されている) であり、 m は 0 ~ 4 の整数である。)

で表される構造などを挙げることができる。

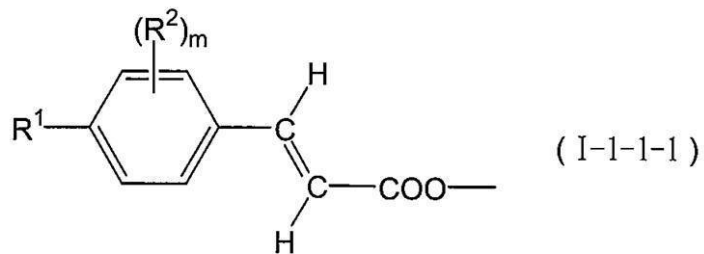
上記式(I - 1 - 1) におけるベンゼン環上の基 $R^1 - (A^2 - Z^1)_n -$ は、 $-CH=CH-COO-$ に対して 2 位、3 位または 4 位にあることができ、特に 4 位にあることが好ましい。

10

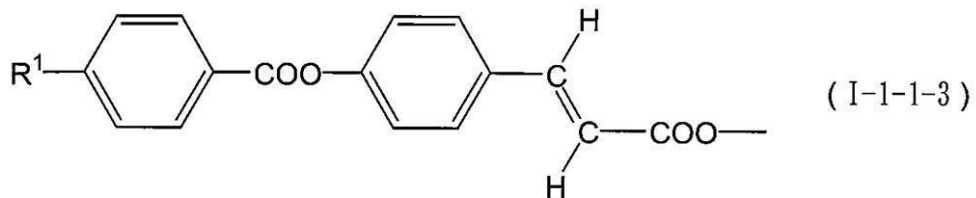
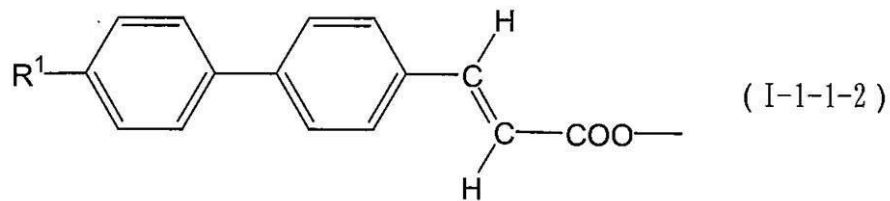
上記式(I) で表される構造としてさらに好ましくは上記式(I - 1 - 1) および上記式(I - 2 - 1) のそれぞれで表される構造であり、特に下記式(I - 1 - 1 - 1) ~ (I - 1 - 1 - 3) および(I - 2 - 1 - 1) ~ (I - 2 - 1 - 4)

【 0 0 2 1 】

【 化 5 】



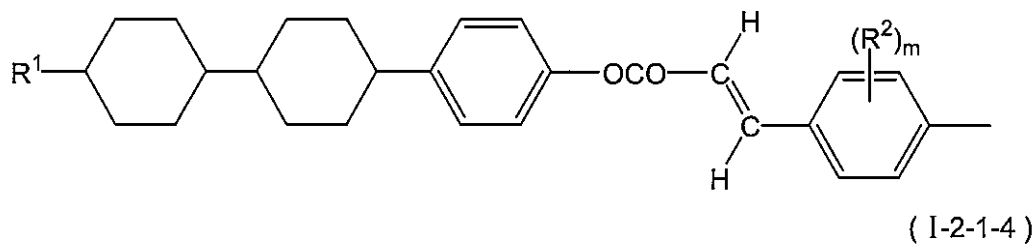
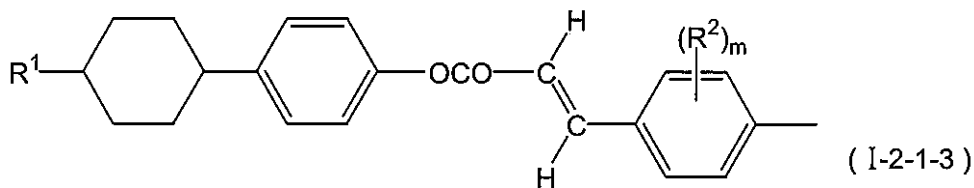
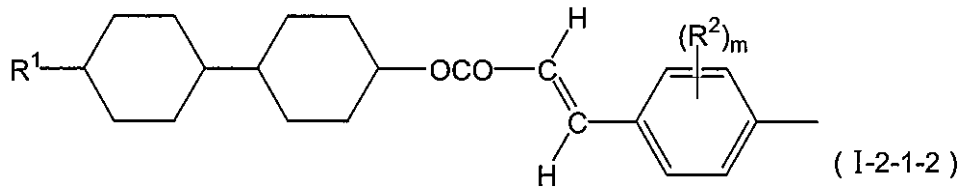
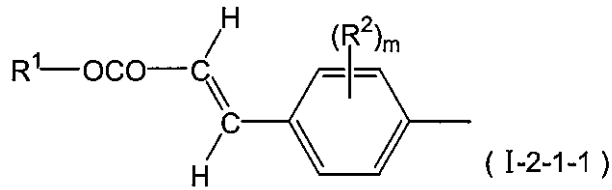
20



30

【 0 0 2 2 】

【化 9】



【 0 0 2 3 】

(上記式中、 R^1 、 R^2 および m は、それぞれ、上記式 (I - 1 - 1) または (I - 2 - 1) におけるのと同義である。)

のそれぞれで表される構造が好ましい。

このような上記式 (I) で表される構造を有する高分子膜として好ましくは、上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体、スチレン誘導体、ビニルエーテル、ビニルエステルもしくは不飽和カルボン酸誘導体の (共) 重合体；上記式 (I) で表される構造を有するポリオルガノシロキサン；ならびに上記式 (I) で表される構造を有するポリアミック酸およびそのイミド化重合体よりなる群から選択される少なくとも一種からなるものである。

上記式 (I) で表される構造を有するポリオルガノシロキサンは、例えば上記式 (I) で表される構造および加水分解・縮合可能な基を有するシロキサンの加水分解・ (共) 縮合物、または

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、上記式 (I) で表される構造を有するカルボン酸との反応生成物であることができるが、このうちの後者であることが好ましい。

上記式 (I) で表される構造を有するポリアミック酸およびそのイミド化重合体は、例えば

上記式 (I) で表される構造を有するテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸およびそのイミド化重合体、または

テトラカルボン酸二無水物と上記式 (I) で表される構造を有するジアミンを含むジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸およびそのイミド化重合体であることができるが、このうちの後者であることが好ましい。

これらのうち、上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体の (共) 重合体、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと上記式 (I) で表される構造を有するカルボン酸との反応生成物ならびにテトラカルボン酸二無水物と上記式 (I) で表される構造を有するジアミンを含むジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸およびそのイミド化重合体よりなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。

上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体の (共) 重合体は、上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体または上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体と他のモノマーとの混合物を重合することにより得ることができる。

【0024】

上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体としては、例えばメタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - シアノ - 4' - ビフェニル] アクリレート、メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 - シアノフェニル] アクリレート、メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - クロロフェニル] アクリレート、メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - メトキシフェニル] アクリレート、メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 - ニトロフェニル] アクリレート、3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - [4 - シアノフェニル] アクリルアミド、1 - [1 - ((E) - 3 - (4 - メトキシ - フェニル) - アクリロイル) - ピペリジン - 4 - イロキシカルボニル] - 1 - メチル - エチレン、メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - ビフェニルアクリレートなどを挙げることができるほか、特許文献 7 (特開平 6 - 2 8 7 4 5 3 号公報) に記載された化合物などを好適に使用することができる。

【0025】

上記他のモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α - クロルアクリル酸、けい皮酸の如き不飽和モノカルボン酸；

マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸の如き不飽和ジカルボン酸および不飽和カルボン酸無水物；

3 価以上の不飽和多価カルボン酸および 3 価以上の不飽和多価カルボン酸無水物；

こはく酸モノ (2 - アクリロイロキシエチル)、こはく酸モノ (2 - メタクリロイロキシエチル)、フタル酸モノ (2 - アクリロイロキシエチル)、フタル酸モノ (2 - メタクリロイロキシエチル) の如き非重合性ジカルボン酸のモノ (2 - アクリロイロキシエチル) エステルおよび非重合性ジカルボン酸のモノ (2 - アクリロイロキシエチル) エステル；
 ω - カルボキシ - ポリカプロラクトンモノアクリレート、 ω - カルボキシ - ポリカプロラクトンモノメタクリレートの如きカルボキシル基を有する不飽和単量体；

スチレン、 α - メチルスチレン、o - ビニルトルエン、m - ビニルトルエン、p - ビニルトルエン、p - クロルスチレン、o - メトキシスチレン、m - メトキシスチレン、p - メトキシスチレン、p - ビニルベンジルメチルエーテル、p - ビニルベンジルグリシジルエーテルの如き芳香族ビニル化合物；

インデン、1 - メチルインデンの如きインデンおよびその誘導体；

メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n - プロピルアクリレート、n - プロピルメタクリレート、i - プロピルアクリレート、i - プロピルメタクリレート、n - ブチルアクリレート、n - ブチルメタクリレート、i - ブチルアクリレート、i - ブチルメタクリレート、sec - ブチルアクリレート、sec - ブチルメタクリレート、t - ブチルアクリレート、t - ブチルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、グリセロールモノアクリレート、グリセロールモノメタクリレートの如き不飽和カルボン

10

20

30

40

50

酸エステル；

【 0 0 2 6 】

2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシブチルメタクリレート、3 - ヒドロキシブチルアクリレート、3 - ヒドロキシブチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート、(メタ)アクリル酸5 - ヒドロキシペンチルエステル、(メタ)アクリル酸6 - ヒドロキシヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸7 - ヒドロキシヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸8 - ヒドロキシオクチルエステル、(メタ)アクリル酸9 - ヒドロキシノニルエステル、(メタ)アクリル酸10 - ヒドロキシデシルエステル、(メタ)アクリル酸11 - ヒドロキシウンデシルエステル、(メタ)アクリル酸12 - ヒドロキシドデシルエステル、(メタ)アクリル酸2 - (6 - ヒドロキシエチルヘキサノイルオキシ)エチルエステル、(メタ)アクリル酸3 - (6 - ヒドロキシエチルヘキサノイルオキシ)プロピルエステル、(メタ)アクリル酸4 - (6 - ヒドロキシエチルヘキサノイルオキシ)ブチルエステル、(メタ)アクリル酸5 - (6 - ヒドロキシエチルヘキサノイルオキシ)ペンチルエステル、(メタ)アクリル酸6 - (6 - ヒドロキシエチルヘキサノイルオキシ)ヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸2 - (3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチル - プロポキシカルボニルオキシ) - エチルエステル、(メタ)アクリル酸3 - (3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチル - プロポキシカルボニルオキシ) - プロピルエステル、(メタ)アクリル酸4 - (3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチル - プロポキシカルボニルオキシ) - ブチルエステル、(メタ)アクリル酸5 - (3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチル - プロポキシカルボニルオキシ) - ペンチルエステル、(メタ)アクリル酸6 - (3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチル - プロポキシカルボニルオキシ) - ヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸4 - ヒドロキシ - シクロヘキシルメチルエステル、アクリル酸4 - ヒドロキシメチル - シクロヘキシルエチルエステル、(メタ)アクリル酸4 - ヒドロキシエチル - シクロヘキシルエチルエステル、(メタ)アクリル酸3 - ヒドロキシ - ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2 - イルエステル、(メタ)アクリル酸3 - ヒドロキシメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3 - ヒドロキシエチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2 - イルエチルエステル、(メタ)アクリル酸8 - ヒドロキシ - ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2 - イルエステル、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシ - オクタヒドロ - 4, 7 - メタノ - インデン - 5 - イルエステル、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシメチル - オクタヒドロ - 4, 7 - メタノ - インデン - 5 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシエチル - オクタヒドロ - 4, 7 - メタノ - インデン - 5 - イルエチルエステル、(メタ)アクリル酸3 - ヒドロキシ - アダマンタン - 1 - イルエステル、(メタ)アクリル酸3 - ヒドロキシメチル - アダマンタン - 1 - イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3 - ヒドロキシエチル - アダマンタン - 1 - イルエチルエステルの如き不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル；

【 0 0 2 7 】

2 - アミノエチルアクリレート、2 - アミノエチルメタクリレート、2 - ジメチルアミノエチルアクリレート、2 - ジメチルアミノエチルメタクリレート、2 - アミノプロピルアクリレート、2 - アミノプロピルメタクリレート、2 - ジメチルアミノプロピルアクリレート、2 - ジメチルアミノプロピルメタクリレート、3 - アミノプロピルアクリレート、3 - アミノプロピルメタクリレート、3 - ジメチルアミノプロピルアクリレート、3 - ジメチルアミノプロピルメタクリレートの如き不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル；(メタ)アクリル酸グリシジル、 α - エチルアクリル酸グリシジル、 α - n - プロピルアクリル酸グリシジル、 α - n - ブチルアクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 - 3, 4 - エポキシブチル、(メタ)アクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘプチル、 α - エチルアクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘプチル、(メタ)アクリル酸 - β - メチルグリシジル、(メ

10

20

30

40

50

タ) アクリル酸 - β - エチルグリシジル、(メタ) アクリル酸 - β - プロピルグリシジル、 α - エチルアクリル酸 - β - メチルグリシジル、(メタ) アクリル酸 - 3 - メチル - 3, 4 - エポキシブチル、(メタ) アクリル酸 - 3 - エチル - 3, 4 - エポキシブチル、(メタ) アクリル酸 - 4 - メチル - 4, 5 - エポキシペンチル、(メタ) アクリル酸 - 5 - メチル - 5, 6 - エポキシヘキシル、(メタ) アクリル酸 - β - メチルグリシジル、(メタ) アクリル酸 - 3 - メチル - 3, 4 - エポキシブチルの如き不飽和カルボン酸グリシジルエステル；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニルの如きカルボン酸ビニルエステル；

【 0 0 2 8 】

ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルグリシジリエーテル、メタクリルグリシジリエーテル、o - ビニルベンジルグリシジリエーテル、m - ビニルベンジルグリシジリエーテル、p - ビニルベンジルグリシジリエーテルの如き不飽和エーテル；

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α - クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデンの如きシアン化ビニル化合物；

アクリルアミド、メタクリルアミド、 α - クロロアクリルアミド、N - 2 - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - 2 - ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミドの如き不飽和アミド；

N - シクロヘキシルマレイミド、N - フェニルマレイミド、N - o - ヒドロキシフェニルマレイミド、N - m - ヒドロキシフェニルマレイミド、N - p - ヒドロキシフェニルマレイミド、N - o - メチルフェニルマレイミド、N - m - メチルフェニルマレイミド、N - p - メチルフェニルマレイミド、N - o - メトキシフェニルマレイミド、N - m - メトキシフェニルマレイミド、N - p - メトキシフェニルマレイミドの如き N - 置換マレイミド；

1, 3 - ブタジエン、イソプレン、クロロプレンの如き脂肪族共役ジエンなどを挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体の (共) 重合体の合成は、公知のラジカル重合法に準じて行うことができ、例えば上記の如き上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体または上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体と他のモノマーとの混合物を、好ましくは適当な溶媒中で、適当の重合開始剤の存在下に反応させることにより、得ることができる。

ここで使用することのできる溶媒としては、例えばジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどを挙げることができる。溶媒の使用割合は、使用するモノマーの合計 100 重量部に対して、好ましくは 150 ~ 300 重量部である。

ここで使用することのできる重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル (当業者間で、一般に「AIBN」と略称される。)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) などのラジカル重合開始剤を挙げることができる。重合開始剤の使用割合は、使用するモノマーの合計 100 重量部に対して、好ましくは 0.5 ~ 10 重量部である。

重合温度は 70 ~ 100 とすることが好ましく、重合時間は 3 ~ 10 時間とすることが好ましい。上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体の (共) 重合体につき、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の重量平均分子量は、好ましくは 1,000 ~ 1,000,000 であり、より好ましくは 5,000 ~ 100,000 である。

【 0 0 3 0 】

上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体の (共) 重合体としては、上記式 (I) で表される構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体の単独重合体が好ましく、特にポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - シアノ - 4' - ビフ

10

20

30

40

50

エニル〕アクリレート)、ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-〔3-シアノフェニル〕アクリレート)、ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-〔4-クロロフェニル〕アクリレート)、ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-〔4-メトキシフェニル〕アクリレート)、ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-〔3-ニトロフェニル〕アクリレート)、ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル(E)-3-〔4-シアノフェニル〕アクリルアミド)、ポリ〔1-〔1-〔(E)-3-(4-メトキシフェニル)-アクリロイル〕-ピペリジン-4-イルオキシカルボニル〕-1-メチル-エチレン〕およびポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-ピフェニルアクリレート)よりなる群から選択される少なくとも一種を使用することが好ましい。

10

【0031】

上記式(I)で表される構造を有するポリオルガノシロキサンは、好ましくはエポキシ基と加水分解性基とを有するシラン化合物を含むシラン化合物を、好ましくは有機溶媒、水および触媒の存在下に加水分解縮合してエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを先ず合成し、次いで該ポリオルガノシロキサンを、上記式(I)で表される構造を有するカルボン酸と反応させることにより合成することができる。

上記エポキシ基と加水分解性基と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などを挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上を用いることができる。

20

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ために用いられるシラン化合物は、上記の如きエポキシ基と加水分解性基とを有するシラン化合物のみからなるものであってもよく、あるいは上記シラン化合物のほかに、他のシラン化合物を含むものであってもよい。

ここで使用することのできる他のシラン化合物としては、例えば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、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、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、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、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、プ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、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、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、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などを挙げる事ができ、これらのうちから選択される1種以上を用いることができる。

30

40

【0032】

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ために用いられるシラン化合物は、上記の如きエポキシ基と加水分解性基とを有するシラン化合物を、全シラン化合物に対して50モル%以上含有するものであることが好ましく、60~100モル%含有するものであることがより好ましい。

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、ケトン、エステル、エーテル、アルコールなどを挙げる事ができる。

50

上記炭化水素としては、例えばトルエン、キシレンなどを；
上記ケトンとしては、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、シクロヘキサノンなどを；
上記エステルとしては、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、乳酸エチルなどを；
上記エーテルとしては、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、ジオキサンなどを；
上記アルコールとしては、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 - プロピルエーテルなどを、それぞれ挙げることができる。これらのうちから選択される1種以上を用いることができる。これらのうち、非水性のものを選択して用いることが好ましい。

10

【0033】

有機溶媒の使用量は、全シラン化合物の100重量部に対して、好ましくは10～100、000重量部であり、より好ましくは50～1,000重量部である。
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際の水の使用量は、シラン化合物の合計1モルに対して、好ましくは0.5～100モルであり、より好ましくは1～30モルである。

20

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などを用いることができ、これらのうち、アルカリ金属化合物または有機塩基を用いることが好ましい。触媒としてアルカリ金属化合物または有機塩基を用いることにより、三次元構造の形成が促進され、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。このため、後述のカルボン酸との反応時および該反応の生成物を含有する液晶配向剤とした後においてもシラノール基同士の縮合反応が抑えられるため、保存安定性に優れる液晶配向剤を得ることができる点で好ましい。

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などを挙げることができる。

30

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、ピロールの如き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の如き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の如き4級の有機アミンなどを、それぞれ挙げることができる。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の如き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の如き4級の有機アミンが好ましい。

触媒としては、特に有機塩基が好ましい。有機塩基の使用量は、有機塩基の種類、温度などの反応条件などにより異なり、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モルに対して好ましくは0.01～3モルであり、より好ましくは0.05～1モルである。

40

【0034】

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縮合反応は、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および水と混合して、例えば油浴など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。

加水分解縮合反応の際には、加熱温度を好ましくは130以下、より好ましくは40～100として、好ましくは0.5～12時間、より好ましくは1～8時間加熱するこ

50

とが望ましい。加熱中は、混合液を攪拌してもよいし、攪拌しなくてもよく、あるいは混合液を還流下に置いてよい。

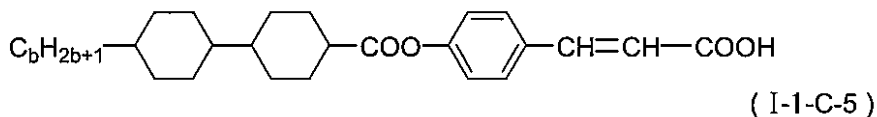
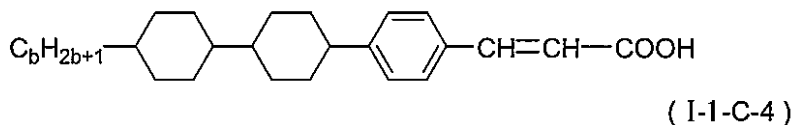
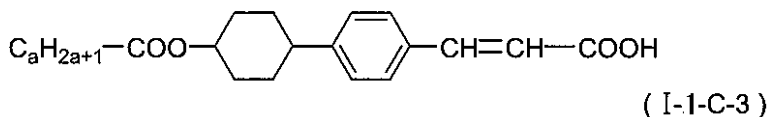
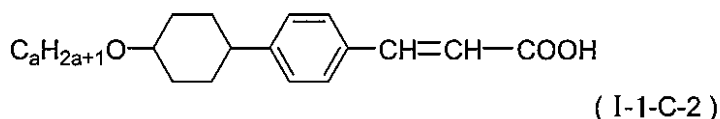
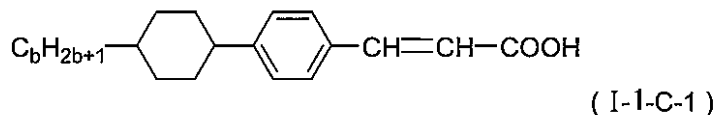
反応終了後、反応混合物から分離した有機溶媒層を水で洗浄することが好ましい。この洗浄に際しては、少量の塩を含む水、例えば0.2重量%程度の硝酸アンモニウム水溶液などで洗浄することにより、洗浄操作が容易になる点で好ましい。洗浄は洗浄後の水層が中性になるまで行い、その後有機溶媒層を、必要に応じて無水硫酸カルシウム、モレキュラーシーブスなどの適当な乾燥剤で乾燥した後、溶媒を除去することにより、目的とするエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを得ることができる。

このようにして得られたエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを、次いで好ましくは触媒および有機溶媒の存在下に、上記式(I)で表される構造を有するカルボン酸と反応させることにより、上記式(I)で表される構造を有するポリオルガノシロキサンを得ることができる。

上記式(I)で表される構造を有するカルボン酸としては、上記式(I-1-1)で表される構造を有するものとして例えば下記式(I-1-C-1)~(I-1-C-5)

【0035】

【化10】



【0036】

(上記式において、aは1~12の整数であり、bは0~12の整数である。)

のそれぞれで表される化合物を；

上記式(I-2-1)で表される構造を有するものとして例えば下記式(I-2-C-1)~(I-2-C-5)

【0037】

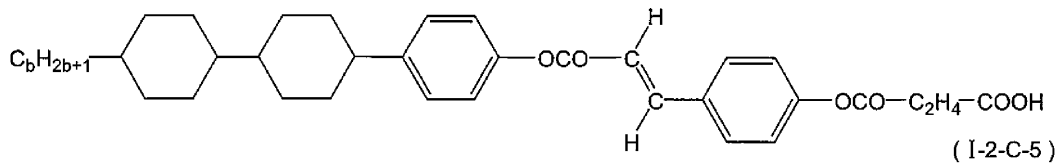
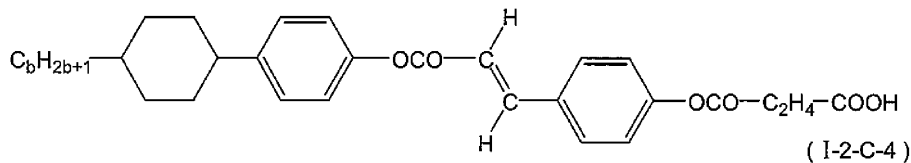
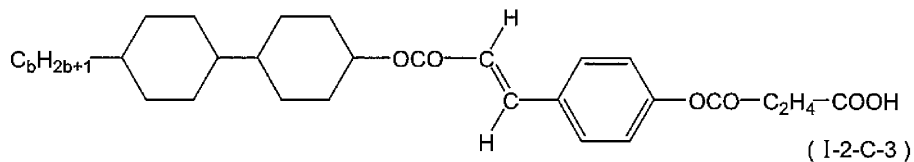
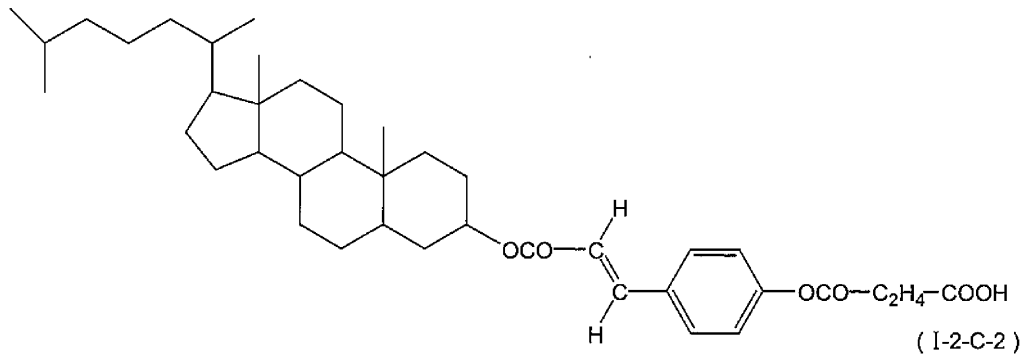
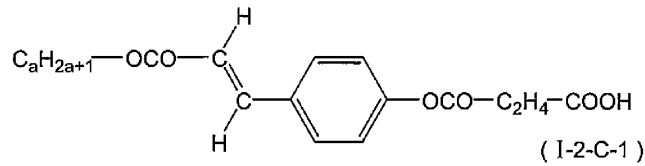
10

20

30

40

【化 1 1】



【 0 0 3 8 】

(上記式において、a は 1 ～ 12 の整数であり、b は 0 ～ 12 の整数である。)
 のそれぞれで表される化合物を、それぞれ挙げることができる。

上記式 (I) で表される構造を有するカルボン酸の使用割合としては、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基 1 モルに対して、0.1 ～ 0.8 モルとすることが好ましく、0.2 ～ 0.7 モルとすることがより好ましい。

上記触媒としては、有機塩基、また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。

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、ピロールの如き 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の如き 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の如き 4 級の有機アミンなどを挙げることができる。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の如き 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の如き 4 級の有機アミンが好ましい。

【 0 0 3 9 】

上記硬化促進剤としては、例えば 3 級アミン、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、ジアザピシクロアルケン、有機金属化合物、4級アンモニウム塩、ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物などを挙げることができるほか、潜在性硬化促進剤として知られているものを使用することができる。

触媒は、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン100重量部に対して好ましくは100重量部以下、より好ましくは0.01~100重量部、さらに好ましくは0.1~20重量部の割合で使用される。

上記有機溶媒としては、例えば炭化水素、エーテル、エステル、ケトン、アミド、アルコールなどを挙げることができる。これらのうち、エーテル、エステルまたはケトンが、原料および生成物の溶解性なら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重量が溶液の全重量に占める割合）が、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは5~50重量%となる割合で使用される。

反応温度は、好ましくは0~200であり、より好ましくは50~150である。反応時間は、好ましくは0.1~50時間であり、より好ましくは0.5~20時間である。

【0040】

上記式(I)で表される構造を有するポリアミク酸およびそのイミド化重合体として好ましいもの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を挙げることができ、その具体例としては、脂肪族テトラカルボン酸二無水物ないし脂環式テトラカルボン酸二無水物として、例えば1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレンマレイン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペン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、3,5,6-トリカルボキシノルボルニル酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ピシクロ〔2.2.2〕オクタ-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピシクロ〔2.2.2〕オクタ-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、1,8-ジメチルピシクロ〔2.2.2〕オクタ-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物などを

芳香族テトラカルボン酸二無水物として、例えばピロメリト酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス(トリメリト酸)二無水物、4,4'-(1,4-フェニレン)ビス(フタル酸)二無水物、4,4'-(1,3-フェニレン)ビス(フタル酸)二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、4,4'-オキシジ(1,4-フェニレン)ビス(フタル酸)二無水物、4,4'-メチレンジ(1,4-フェニレン)ビス(フタル酸)二無水物などを、それぞれ挙げることができる。

【0041】

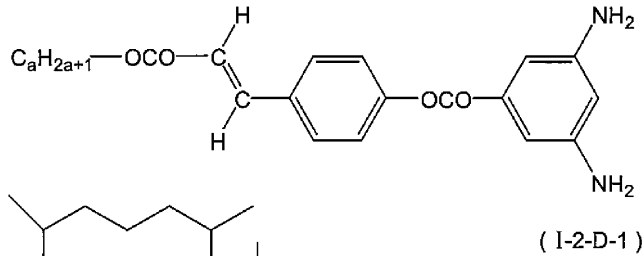
上記式(I)で表される構造を有するジアミンとしては、上記式(I-1-1)で表される構造を有するものとして例えば3,5-ジアミノ安息香酸 6-[3-(3-メトキシ-4-ブチルオキシフェニル)アクリロイルオキシ]ヘキシルエステル、2-(2,4

- ジアミノフェニル) エチル (2 E) 3 - { 4 - [(4 - (4 , 4 , 4 , - トリフルオロ
ブトキシ) ベンゾイル) オキシ] フェニル} アクリレートなどを;

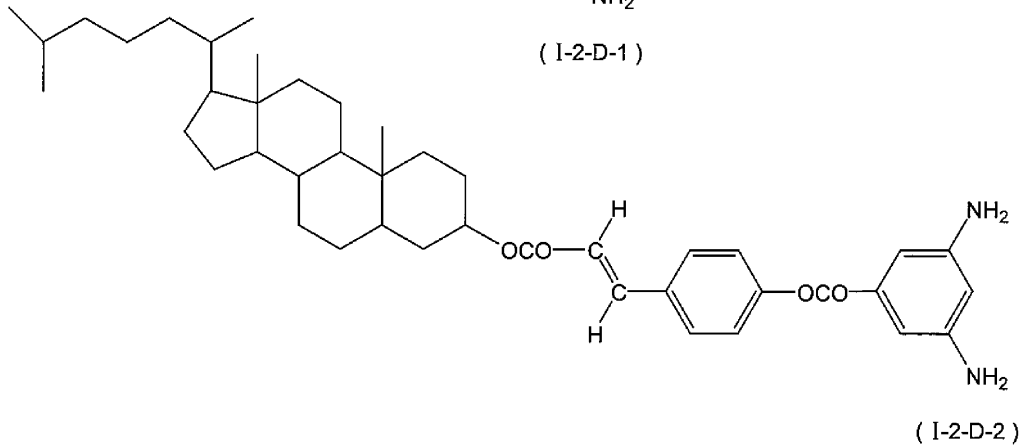
上記式 (I - 2 - 1) で表される構造を有するものとして例えば下記式 (I - 2 - D - 1)
(I - 2 - D - 5)

【 0 0 4 2 】

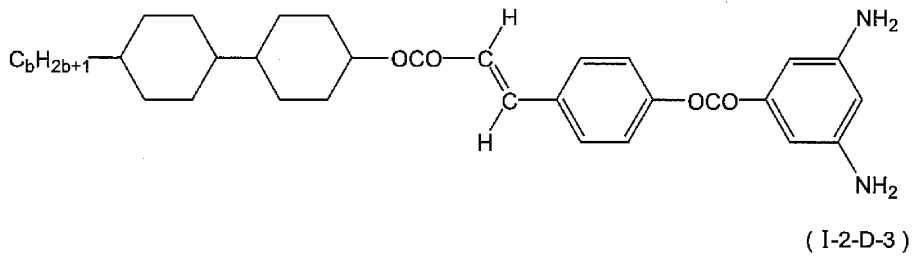
【 化 1 2 】



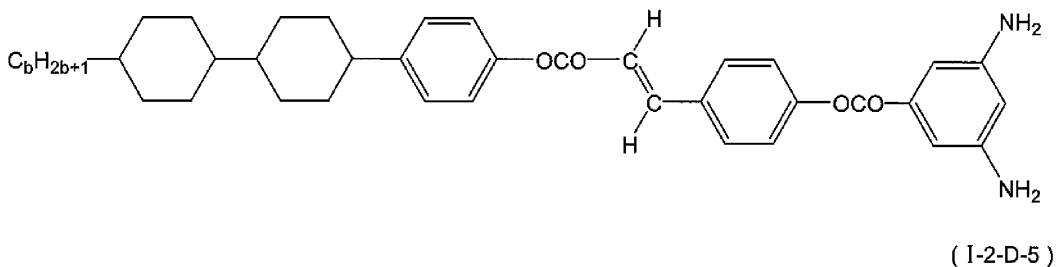
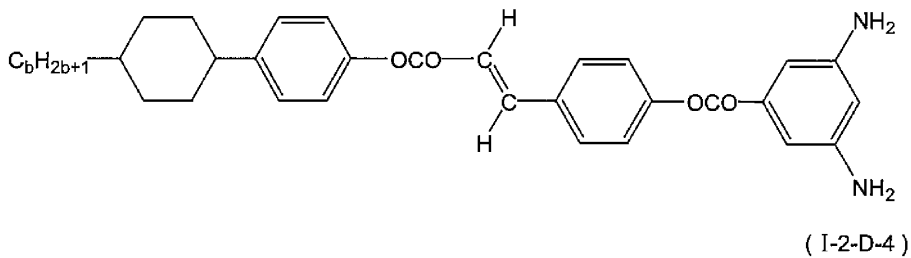
10



20



30



40

【 0 0 4 3 】

(上記式において、 a は 1 ~ 1 2 の整数であり、 b は 0 ~ 1 2 の整数である。)
のそれぞれで表される化合物などを、それぞれ挙げることができ、これらのうちから選択
される少なくとも一種を使用することができる。

上記ポリアミック酸およびそのイミド化重合体を合成するために用いられるジアミンと
しては、上記式 (I) で表される構造を有するジアミンのみを用いてもよく、あるいは上

50

記式 (I) で表される構造を有するジアミンと他のジアミンとを併用してもよい。

【0044】

ここで使用することのできる他のジアミンとしては、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミンを挙げることができ、その具体例としては、脂肪族ジアミンないし脂環式ジアミンとして、例えばエチレンジアミン、1, 3 - プロピレンジアミン、1, 4 - ブチレンジアミン、1, 5 - ペンチレンジアミン、1, 6 - ヘキシレンジアミン、1, 7 - ヘプチレンジアミン、1, 8 - オクチレンジアミン、1, 9 - ノニレンジアミン、1, 10 - デシレンジアミン、1, 11 - ウンデシレンジアミン、1, 12 - ドデシレンジアミン、 α , α' - ジアミノ - m - キシレン、 α , α' - ジアミノ - p - キシレン、(5 - アミノ - 2, 2, 4 - トリメチルシクロペンチル)メチルアミン、1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 3 - ビス(メチルアミノ)シクロヘキサン、4, 9 - ジオキサドデカン - 1, 12 - ジアミンなどを;

【0045】

芳香族ジアミンとして、例えば3, 5 - ジアミノ安息香酸メチルエステル、3, 5 - ジアミノ安息香酸ヘキシルエステル、3, 5 - ジアミノ安息香酸ドデシルエステル、3, 5 - ジアミノ安息香酸イソプロピルエステル、4, 4' - メチレンジアニリン、4, 4' - エチレンジアニリン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラメチルベンジジン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、1, 5 - ジアミノナフタレン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジメチルピベンジル、ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 7 - ジアミノフルオレン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、4, 4' - メチレンビス(2 - クロロアニリン)、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2', 5, 5' - テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、2, 2' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジメトキシビフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、4, 4' - (1, 4 - フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4' - (1, 3 - フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2 - ビス〔3 - (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〔3 - アミノ - 4 - メチルフェニル〕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、2, 2' - ビス〔4 - (4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4' - ビス〔(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチル)フェノキシ〕 - 2, 3, 5, 6, 2', 3', 5', 6' - オクタフルオロビフェニルなどを、それぞれ挙げることができる。

上記式 (I) で表される構造を有するジアミンと他のジアミンとを併用する場合、上記式 (I) で表される構造を有するジアミンを、全ジアミンに対して、10モル%以上使用することが好ましく、20モル%以上使用することがより好ましい。

【0046】

上記ポリアミック酸およびそのイミド化重合体は、公知の方法に準じて合成することができる。例えば上記ポリアミック酸は、上記の如きテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの混合物を、好ましくは適当な溶媒中、好ましくは40 ~ 100において、好ましくは1 ~ 6時間反応させることにより、得ることができ、かくして得られたポリアミック酸を脱水閉環してイミド化することにより、上記イミド化重合体を得ることができる。イミド化重合体を合成するための脱水閉環反応は、例えば加熱(好ましくは60 ~ 250において好ましくは2 ~ 6時間)により、または適当な脱水剤(例えば無水酢酸、プロピオン酸無水物、無水フタル酸、トリフルオロ酢酸無水物など)および脱水触媒(例えばトリ

メチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、N, N - ジメチルアニリン、ルチジン、コリジンなど)の存在下に好ましくは90 ~ 120 において好ましくは2 ~ 4時間反応させることによって、容易に行うことができる。

以上のようにして得られるポリアミック酸およびポリイミドは、それぞれ濃度10重量%の溶液としたときに、20 ~ 800 mPa・sの溶液粘度を持つものであることが好ましく、30 ~ 500 mPa・sの溶液粘度を持つものであることがより好ましい。このポリアミック酸およびポリイミドの溶液粘度(mPa・s)は、それぞれ当該重合体の良溶媒(例えばγ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドンなど)を用いて調製した濃度10重量%の重合体溶液につき、E型回転粘度計を用いて25 において測定した値である。

10

【0047】

本発明の液晶表示素子の製造方法においては、先ず基板上に、上記の如くして得られた上記式(I)で表される構造を有する高分子からなる膜を形成する。

ここで使用される基板としては、例えば特許文献9(特開2007-286641号公報)に記載されているストライプパターン電極構造に代表される如きの液晶駆動時に傾斜する液晶の方位角方向を規制しうる画素電極構造を有する基板を挙げることができる。

好ましい液晶表示素子の構成を図1および図2に示した。図1(a)は基板面を法線方向に見た画素2の構造を示す該略図であり、図1(b)は図1(a)のA-A線における部分断面図であり、図2は図1(a)のB-B線における部分断面図である。図1(a)の液晶表示素子の画素電極は、ガラス基板20を含むアレイ基板上にn-チャンネルTFT 16、ドレインバスライン6、ゲートバスライン4ならびに接続電極12および14と複数のストライプ状電極8とからなる。ガラス基板30を含む対向基板には、カラーフィルタ層28および共通電極26が形成されている。基板材料としては、例えば板厚0.7 mm程度のガラス基板を挙げることができる。複数のストライプ状電極8は、それぞれ、画素中央部から4方位(右上、右下、左上、左下)に延伸するように形成されている。ストライプ状電極8の電極幅Lとしては、例えば3 μm、スペース10の幅Sとしては例えば3 μmとすることができる。

20

かかる基板上に高分子からなる膜を形成するには、例えば上記式(I)で表される構造を有する高分子を適当な溶媒に溶解した溶液状の組成物(液晶配向剤)とし、これを基板上に塗布した後に溶媒を除去する方法によることができる。

30

【0048】

ここで使用される液晶配向剤には、上記式(I)で表される構造を有する高分子および溶媒のほか、目的の物性を損なわない範囲内で、他の重合体、官能性シラン化合物、エポキシ化合物などが含有されていてもよい。

上記他の重合体は、上記式(I)で表される構造を有さない重合体であり、例えば上記式(I)で表される構造を有さないポリアミック酸およびそのイミド化重合体、ポリアミック酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、ポリオルガノシロキサン、セルロース誘導体、ポリアセタール誘導体、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)アクリレート誘導体などを挙げることができ、これらのうちから選択される一種以上を適宜に選択して用いることができる。

40

本発明における他の重合体としては、ポリアミック酸およびそのイミド化重合体ならびにポリオルガノシロキサンよりなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

上記式(I)で表される構造を有さないポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物と上記他のジアミンとを反応させることにより得ることができる。このポリアミック酸を脱水閉環することにより、上記式(I)で表される構造を有さないイミド化重合体を得ることができる。特定構造を有さないポリオルガノシロキサンは、上記の如きエポキシ基と加水分解性基とを有するシラン化合物および他のシラン化合物よりなる群から選択される少なくとも1種を加水分解縮合することにより、得ることができる。これらの合成が上記の例に準じて行いうることについては、当業者には自明であろう。

50

他の重合体の好ましい使用割合は、上記式（Ⅰ）で表される構造を有する高分子の種類によって異なる。

上記式（Ⅰ）で表される構造を有する高分子が上記式（Ⅰ）で表される構造を有する（メタ）アクリル酸誘導体、スチレン誘導体、ビニルエーテル、ビニルエステルもしくは不飽和カルボン酸誘導体の（共）重合体である場合における他の重合体の使用割合は、上記式（Ⅰ）で表される構造を有する高分子と他の重合体との合計に対して、30重量%以下であることが好ましく、15重量%以下であることがより好ましい。

上記式（Ⅰ）で表される構造を有する高分子が上記式（Ⅰ）で表される構造を有するポリオルガノシロキサンである場合における他の重合体の使用割合は、上記式（Ⅰ）で表される構造を有する高分子と他の重合体との合計に対して、95重量%以下であることが好ましく、90重量%以下であることがより好ましく、特に75重量%以下であることが好ましい。この場合、他の重合体としては、上記式（Ⅰ）で表される構造を有さないポリアミク酸およびそのイミド化重合体よりなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

10

上記式（Ⅰ）で表される構造を有する高分子が上記式（Ⅰ）で表される構造を有するポリアミク酸およびそのイミド化重合体よりなる群から選択される少なくとも一種である場合における他の重合体の使用割合は、上記式（Ⅰ）で表される構造を有する高分子と他の重合体との合計に対して、50重量%以下であることが好ましく、20重量%以下であることがより好ましく、特に他の重合体を使用しないことが好ましい。

【0049】

20

上記官能性シラン化合物およびエポキシ化合物は、それぞれ高分子膜の基板表面に対する接着性をより向上する目的で使用するができる。このような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などを挙げることができる。かかるエポキシ化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブ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、3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

30

40

これら官能性シラン化合物およびエポキシ化合物の配合割合としては、それぞれ、上記式（Ⅰ）で表される構造を有する高分子および他の重合体の合計100重量部に対して

50

、好ましくは40重量部以下であり、より好ましくは0.1～30重量部である。

【0050】

ここで使用される溶媒としては、高分子が上記式(Ⅰ)で表される構造を有する(メタ)アクリル酸誘導体の(共)重合体である場合には、例えばアルコール、エーテル、グリコールエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート、芳香族炭化水素、ケトン、エステルなどを挙げることができる。これらの具体例としては、アルコールとして、例えばメタノール、エタノール、ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニル-1-プロパノールなど；

エーテルとして、例えばテトラヒドロフランなど；

グリコールエーテルとして、例えば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など；

エチレングリコールアルキルエーテルアセテートとして、例えば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、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなど；

ジエチレングリコールとして、例えばジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなど；

【0051】

ジプロピレングリコールとして、例えばジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルメチルエーテルなど；

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとして、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなど；

プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネートとして、例えばプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなど；

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとして、例えばプロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなど；

芳香族炭化水素として、例えばトルエン、キシレンなど；

ケトンとして、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなど；

【0052】

エステルとして、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、酢酸3-メトキシブチル、2-メトキシプロピオン酸メ

10

20

30

40

50

チル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸プロピル、2 - メトキシプロピオン酸ブチル、2 - エトキシプロピオン酸メチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - エトキシプロピオン酸プロピル、2 - エトキシプロピオン酸ブチル、2 - ブトキシプロピオン酸メチル、2 - ブトキシプロピオン酸エチル、2 - ブトキシプロピオン酸プロピル、2 - ブトキシプロピオン酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸プロピル、3 - エトキシプロピオン酸ブチル、3 - プロポキシプロピオン酸メチル、3 - プロポキシプロピオン酸エチル、3 - プロポキシプロピオン酸プロピル、3 - プロポキシプロピオン酸ブチル、3 - ブトキシプロピオン酸メチル、3 - ブトキシプロピオン酸エチル、3 - ブトキシプロピオン酸プロピル、3 - ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステルをそれぞれ挙げるができる。

10

【 0 0 5 3 】

これらのうち、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテルまたはプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが好ましく、就中、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートまたは酢酸 3 - メトキシブチルが特に好ましい。

20

上記溶媒は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 5 4 】

高分子が、上記式 (I) で表される構造を有するポリオルガノシロキサンであって、他の重合体を含有しないか、あるいは他の重合体が上記式 (I) で表される構造を有さないポリオルガノシロキサンである場合、上記有機溶媒としては、例えば 1 - エトキシ - 2 - プロパノール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、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 s e c - ブチル、酢酸 n - ペンチル、酢酸 s e c - ペンチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、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、N - メチル - 2 - ピロリドン、 γ - ブチロラクトン、エチレングリコール - n - ブチルエーテル (ブチルセロソルブ) などを挙げるができる。

30

40

【 0 0 5 5 】

高分子が上記式 (I) で表される構造を有するポリアミック酸およびそのイミド化重合体よりなる群から選択される少なくとも一種である場合、または高分子が上記式 (I) で表される構造を有するポリオルガノシロキサンであって他の重合体が上記式 (I) で表される構造を有さないポリアミック酸およびそのイミド化重合体よりなる群から選択される少なくとも一種である場合には、上記有機溶媒としては、例えば N - メチル - 2 - ピロリドン、 γ - ブチロラクトン、 γ - ブチロラクタム、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネ - ト

50

、エチルエトキシプロピオネ - ト、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール - n - プロピルエーテル、エチレングリコール - i - プロピルエーテル、エチレングリコール - n - ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3 - ブトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド、3 - メトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド、3 - ヘキシルオキシ - N , N - ジメチルプロパンアミドなどを挙げることができる。これらのうち、3 - ブトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド、3 - メトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド、3 - ヘキシルオキシ - N , N - ジメチルプロパンアミドが良好な印刷性を示すことから特に好ましい。

10

上記液晶配向剤中の固形分濃度（液晶配向剤の溶媒以外の成分の合計重量が液晶配向剤の全重量に占める割合）としては、1 ~ 15 重量%とすることが好ましく、1 ~ 10 重量%とすることがより好ましい。

【0056】

基板上に液晶配向剤を塗布するには、例えばスピナー法、オフセット印刷法、ディッピング法、滴下法、インクジェット印刷法などの適宜の塗布方法によることができる。その後、加熱して溶媒を除去することにより、基板上に高分子からなる膜を形成することができる。

20

ここで行われる加熱は、例えば50 ~ 120 において例えば0.1 ~ 5 分行われるプレバークと、例えば80 ~ 300 、好ましくは120 ~ 250 において例えば5 ~ 200 分、好ましくは10 ~ 100 分行われるポストバークからなることが好ましい。ポストバークは、好ましくは循環式クリーンオープン、IRオープンまたはホットプレートを用いて行われる。前記プレバークで液晶配向剤中の溶媒の大部分を除去した後、ポストバークによって溶媒が完全に除去されることになる。

ここで形成される塗膜の膜厚は、好ましくは0.001 ~ 1 μm であり、より好ましくは0.005 ~ 0.5 μm である。

かくして高分子からなる膜が形成された基板を2枚準備し、次いでこれら2枚の基板が有するそれぞれの膜間に誘電異方性が負のネマチック液晶を挟持する。

30

ここで使用できる誘電異方性が負のネマチック液晶の例としては、例えば特許文献10 ~ 37などに記載された液晶を挙げることができる。

2枚の基板が有する高分子からなる膜間に誘電異方性が負のネマチック液晶を挟持するには、例えば真空注入方式、液晶滴下方式（両基板を貼り合わせる前に液晶を基板上に滴下し、その後、もう一方の基板を貼り合わせる方法をいう。）などの方法によることができる。

高分子からなる膜の間隙、すなわち、液晶層の厚さとしては、好ましくは2 ~ 6 μm であり、より好ましくは3 ~ 5 μm である。

【0057】

次いで、前記2枚の基板の各透明画素電極間に電圧を印加して液晶を配向させた状態で光を照射することにより、液晶セルとすることができる。

40

ここで印加する電圧は、用いる液晶の誘電率異方性値によっても異なるが、例えば10 ~ 50 Vである。ここで印加する電圧は、直流電圧であっても交流電圧であってもよい。

照射する光としては、高圧水銀ランプまたはメタルハライドランプを光源とする無偏光の紫外光であることが好ましく、その波長は280 ~ 350 nmの範囲の輝線を含む紫外光であることがより好ましい。露光量としては、好ましくは、波長313 nmにおける照射量が1,000 J / m^2 以上100,000 J / m^2 未満であり、より好ましくは1,000 ~ 50,000 J / m^2 である。特許文献38（米国特許出願公開第2009/0325453号明細書）に記載された方法においては、100,000 J / m^2 程度の光を照射することが必要であるが、本発明の方法においては、光照射量を50,000 J /

50

m^2 以下、さらに $10,000 \text{ J/m}^2$ 以下とした場合であっても所望の液晶表示素子を得ることができ、液晶表示素子の製造コストの削減に資するほか、強い光の照射に起因する電気特性の低下、長期信頼性の低下を回避することができる。

光照射の際の温度としては、液晶の等方化温度未満の温度で照射することが好ましく、例えば $20 \sim 60$ であり、好ましくは $25 \sim 50$ である。

このようにして製造された液晶セルの両面に偏光板を配置することにより、本発明の液晶表示素子を得ることができる。本発明の液晶表示素子には、偏光板の他に、波長板、光散乱フィルム、駆動回路などがさらに実装されてもよい。

上記のようにして製造された本発明の液晶表示素子は、液晶配向性および電気特性に優れるものであり、各種の装置、例えば液晶テレビなどに代表される動画表示装置など、に好適に用いることができる。

10

【実施例】

【0058】

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。

以下の実施例において重量平均分子量は、以下の条件における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、TSK gel GRCXLII

溶剤：テトラヒドロフラン

温度： 40

20

圧力： 68 kgf/cm^2

エポキシ当量は、JIS C 2105の“塩酸-メチルエチルケトン法”に準じて測定した。

【0059】

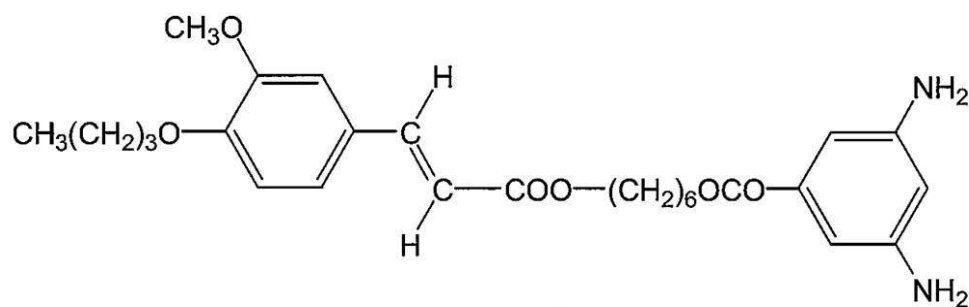
<上記式（I）で表される構造を有するジアミンの合成>

下記の合成例で使用した3,5-ジアミノ安息香酸 6-〔3-（3-メトキシ-4-ブチルオキシフェニル）アクリロイルオキシ〕ヘキシルエステル（下記式

【0060】

【化6】

30



【0061】

40

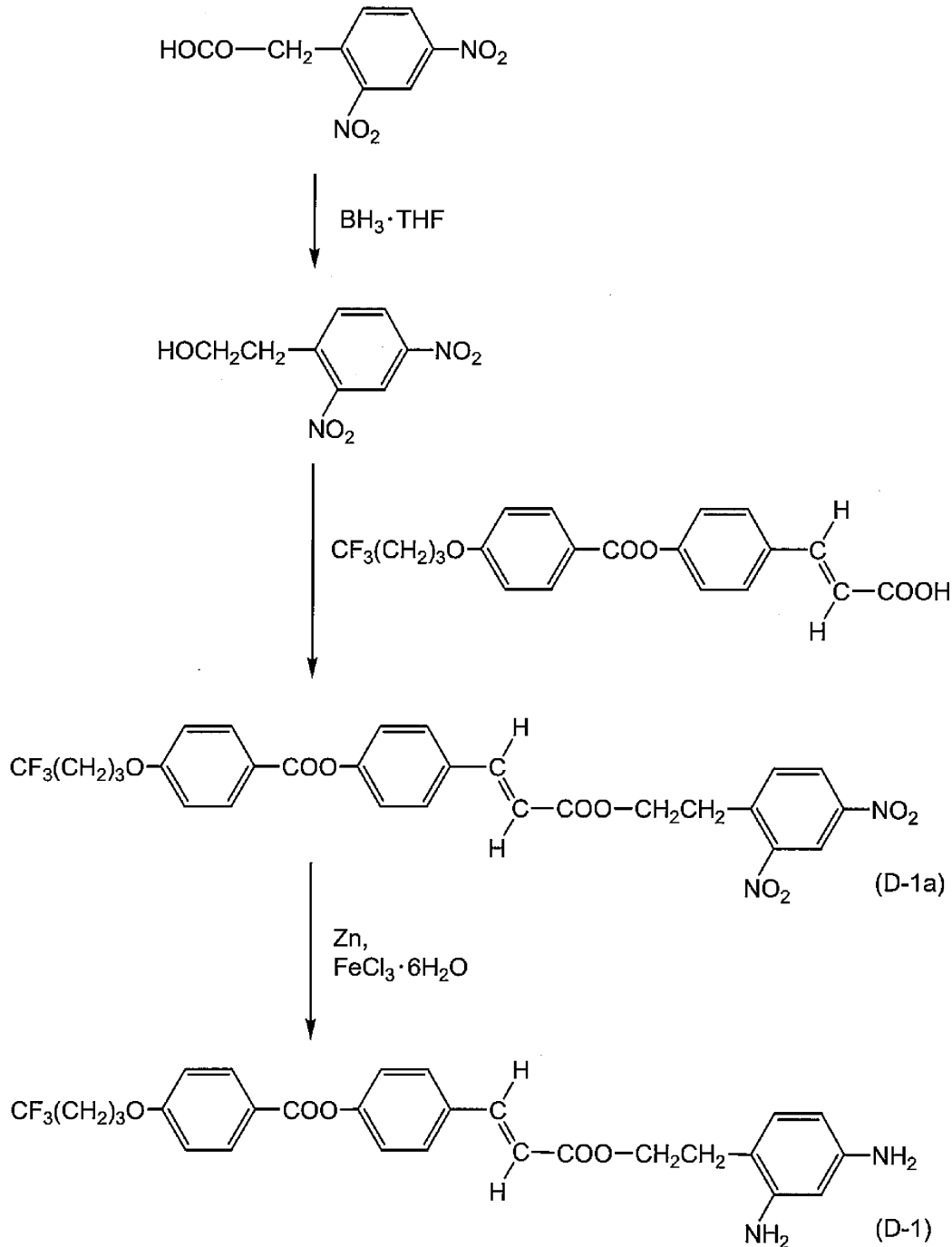
で表される化合物）は、特許文献8（特表2003-520878号公報）に記載の方法に従って合成した。

合成例1

下記スキーム1

【0062】

【化 7】



スキーム 1

【0063】

に従って、化合物 (D-1) を合成した。

2,4-ジニトロフェニル酢酸 22.6 g (100 mmol) をテトラヒドロフラン 150 mL に溶解し、ここに 1.0 mol/L のボラン THF (テトラヒドロフラン) 錯体を含む THF 溶液 300 mL (ボラン THF 錯体の量に換算して 300 mmol に相当する。) を 2 時間かけて滴下して加えた。続いて 25 °C において 3 時間攪拌した後、水 200 mL をゆっくりと加えた。得られた溶液に酢酸エチルを加えて抽出し、有機層を水で洗浄して硫酸ナトリウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターにより濃縮・乾固して粗生成物を得た。得られた粗生成物につき、展開溶剤としてトルエン：酢酸エチル = 1 : 1 (体積比) の混合溶剤を用いて 400 g のシリカゲルを充填したカラムにより精製し

、さらに酢酸エチルとヘキサンの混合溶液から再結晶することにより、2 - (2 , 4 - ジニトロフェニル) エタノール 20 . 7 g を得た (収率 98 %) 。

上記で得た 2 - (2 , 4 - ジニトロフェニル) エタノールの 2 . 5 g (11 . 8 mmol)、(2E) 3 - { 4 - [(4 - (4 , 4 , 4 , - トリフルオロプロトキシ) ベンゾイル) オキシ] フェニル } アクリル酸 4 . 65 g (11 . 8 mmol) および 4 - ジメチルアミノピリジン 144 mg (1 . 2 mmol) をジクロロメタン 30 mL に溶解し、0 に冷却した。この温度においてここに、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N' - エチルカルボジイミドの塩化水素酸塩 2 . 48 g (13 . 0 mmol) を加え、さらに 0 で 1 時間攪拌した。その後、反応混合物を室温まで昇温し、室温において 22 時間攪拌下に反応を行なった。得られた反応溶液にジクロロメタンおよび水を加えて抽出洗浄し、有機層をさらに水で洗浄して硫酸ナトリウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで濃縮・乾固して粗生成物を得た。得られた粗生成物につき、展開溶剤としてトルエン：酢酸エチル = 95 : 5 (体積比) の混合溶剤を用いて 200 g のシリカゲルを充填したカラムにより精製し、さらに酢酸エチルとヘキサンの混合溶液から再結晶することにより、化合物 (D - 1a) (2 - (2 , 4 - ジニトロフェニル) エチル (2E) 3 - { 4 - [(4 - (4 , 4 , 4 , - トリフルオロプロトキシ) ベンゾイル) オキシ] フェニル } アクリレート) 4 . 93 g を得た (収率 71 %) 。

【 0064 】

上記で得た化合物 (D - 1a) 4 . 93 g (8 . 38 mmol) を N , N - ジメチルホルムアミド 50 mL および水 6 mL からなる混合溶液に溶解した。ここに塩化第二鉄 6 水和物 13 . 9 g (51 . 4 mmol) および亜鉛粉末 5 . 6 g (85 . 7 mmol) を 60 分間かけて分割して投入し、において 2 時間反応を行った。反応混合物に酢酸エチルおよび水を加えて抽出洗浄した後、ろ過して不要物を除去した後、有機層を分取した。この有機層を水で洗浄して硫酸ナトリウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで濃縮・乾固して組成物を得た。得られた粗生成物につき、展開溶剤としてトルエン：酢酸エチル = 1 : 3 (体積比) の混合溶剤を用いて 200 g のシリカゲルを充填したカラムにより精製し、さらに酢酸エチルとヘキサンの混合溶液から再結晶することにより、化合物 (D - 1) (2 - (2 , 4 - ジアミノフェニル) エチル (2E) 3 - { 4 - [(4 - (4 , 4 , 4 , - トリフルオロプロトキシ) ベンゾイル) オキシ] フェニル } アクリレート) 3 . 01 g を得た。

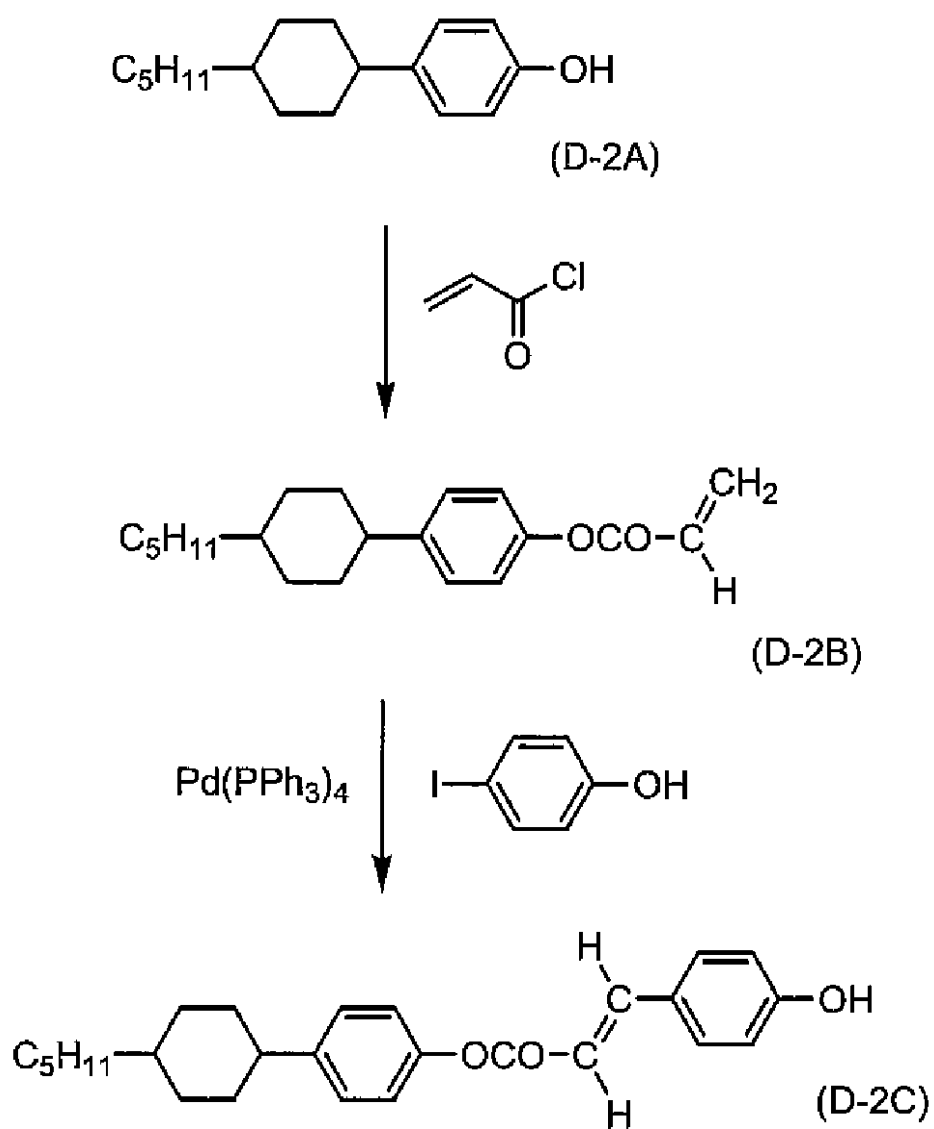
【 0065 】

合成例 2

下記スキーム 2 (1) および (2)

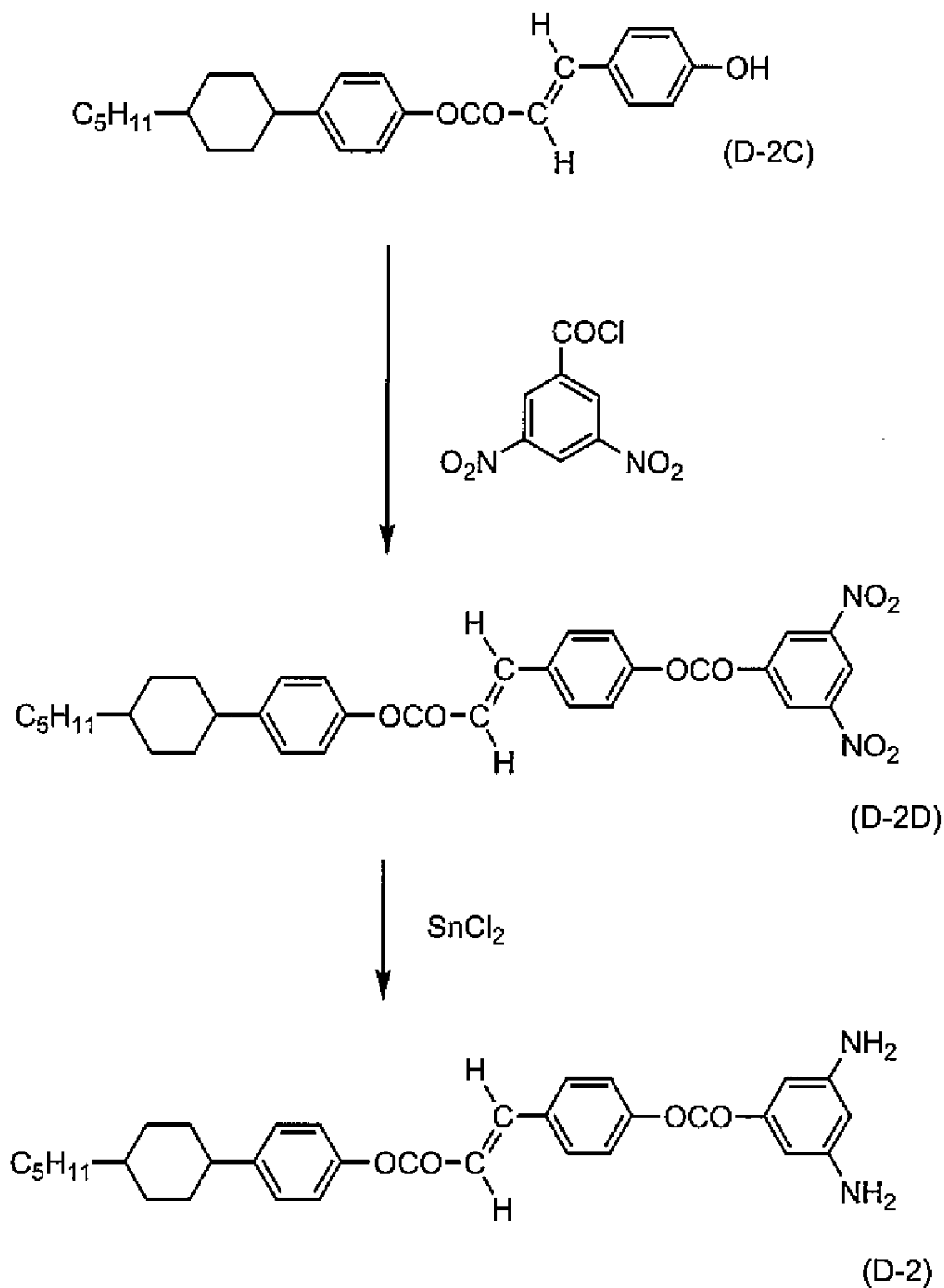
【 0066 】

【化 1 3】

スキーム 2 (1)

【 0 0 6 7 】

【化 1 4】



スキーム 2 (2)

に従って化合物 (D - 2) を合成した。

温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた 1 L の三口フラスコに、化合物 (D - 2 A) 49 g、炭酸カリウム 33 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 6.4 g、水 20

0 mL およびテトラヒドロフラン 100 mL を仕込んで 5 以下に氷冷した。これを撹拌しつつ、テトラヒドロフラン 60 mL および塩化アクリロイル 19 g からなる溶液を滴下ロートから 30 分以上かけて滴下し、さらに 1 時間撹拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを加えて得た有機層につき、希塩酸で 1 回および水で 3 回順次に洗浄を行い、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に溶媒を除去することにより、化合物 (D - 2 B) の固体を 60 g 得た。

この化合物 (D - 2 B) 60 g を、温度計、窒素導入管および冷却管を備えた 3 L の三口フラスコに仕込み、さらに 4 - ヨードフェノール 44 g、N, N - ジメチルホルムアミド 2 L、トリエチルアミン 28 mL およびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 4.6 g を加え、90 で 2 時間撹拌した。室温に冷却後、ろ過を行い、ろ液に酢酸エチルを加えて得た有機層につき、希塩酸で 1 回および水で 3 回順次に洗浄を行った後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を除去して化合物 (D - 2 C) の粗生成物を得た。この粗生成物につき、エタノールおよびテトラヒドロフランからなる混合溶剤から再結晶を行うことにより、化合物 (D - 2 C) の白色結晶を 55 g 得た。

10

この化合物 (D - 2 C) 55 g を、温度計、窒素導入管および滴下ロートを備えた 1 L の三口フラスコに仕込み、さらに炭酸カリウム 23 g、テトラブチルアンモニウムプロミド 4.5 g、テトラヒドロフラン 100 mL および水 200 mL を加えて 5 以下に氷冷した。これを撹拌しつつ、3, 5 - 塩化ジニトロベンゾイル 32 g およびテトラヒドロフランからなる溶液 150 mL を滴下ロートから 30 分以上かけて滴下し、さらに 1 時間以上撹拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを加えて得た有機層を希塩酸で 1 回および水で 3 回順次に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下にて溶媒を除去して化合物 (D - 2 D) の粗生成物を得た。この粗生成物につき、エタノールおよびテトラヒドロフランからなる混合溶剤から再結晶を行うことにより、化合物 (D - 2 D) の淡黄色結晶を 65 g 得た。

20

この化合物 (D - 2 D) 65 g を、還流管および窒素導入管を備えた 2 L のナスフラスコに仕込み、さらに塩化不飽和二水和物を 250 g および酢酸エチル 1 L を加えて 4 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物をフッ化カリウム水溶液で 2 回および水で 3 回順次に洗浄した後、減圧下で溶媒を除去して粗生成物を得た。この粗生成物につき、エタノールおよびテトラヒドロフランからなる混合溶剤から再結晶することにより、化合物 (D - 2) の白色結晶を 23 g 得た。

30

【0068】

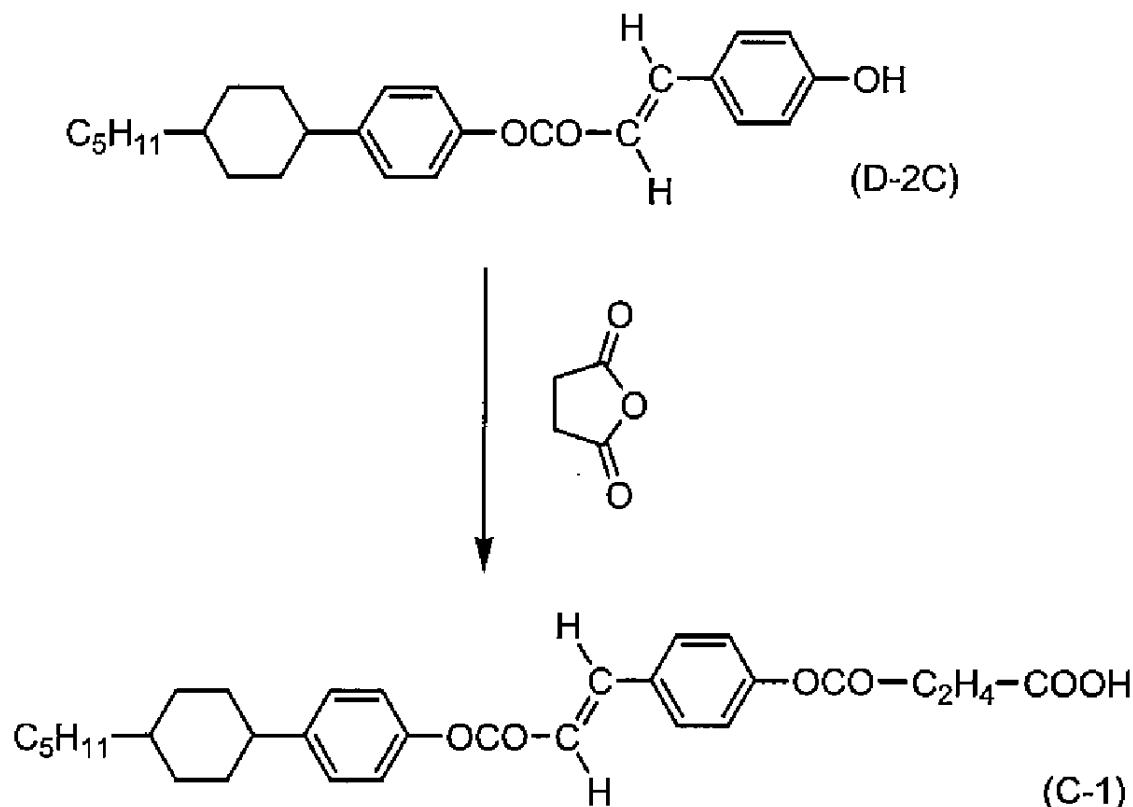
< 上記式 (I) で表される構造を有するカルボン酸の合成 >

合成例 3

下記スキーム 3

【0069】

【化 15】



スキーム 3

【0070】

に従って化合物 (C - 1) を合成した。

還流管および窒素導入管を備えた 100 mL の三口フラスコに、上記合成例 2 におけるスキーム 2 (1) と同様にして得た化合物 (D - 2C) 7.8 g、無水こはく酸 4.0 g、N, N - ジメチルアミノピリジン 0.30 g、酢酸エチル 40 mL およびトリエチルアミン 3.4 mL を仕込み、8 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物を希塩酸で 1 回および水で 3 回順次に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を除去して粗生成物を得た。この粗生成物につき、酢酸エチルから再結晶することにより、化合物 (C - 1) の白色結晶を 7.9 g 得た。

【0071】

< エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン の合成 >

合成例 4

攪拌機、温度計、滴下漏斗およ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 100.0 g、メチルイソブチルケトン 500 g およびトリエチルアミン 10.0 g を仕込み、室温で混合した。次いで、脱イオン水 100 g を滴下漏斗より 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、反応混合物から有機層を取り出し、0.2 重量% 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、減圧下で溶媒およ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 EPS - 1 を粘調な透明液体として得た。

このポリオルガノシロキサン EPS - 1 について、¹H - NMR 分析を行なったところ、化学シフト (δ) = 3.2 ppm 付近にオキシラニル基に基づくピークが理論強度どお

10

20

30

40

50

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。

このポリオルガノシロキサンE P S - 1の重量平均分子量M wは2,200であり、エポキシ当量は186 g / モルであった。

【0072】

<上記式(I)で表される構造を有する高分子の合成>

合成例5

3,5-ジアミノ安息香酸 6-[3-(3-メトキシ-4-ブチルオキシフェニル)アクリロイルオキシ]ヘキシルエステル0.500 g (1.032 mmol)をテトラヒドロフラン3.1 mLに溶解し、ここに1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物182.1 mg (0.9285 mmol)を加え、0において2時間撹拌した。次いで1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物をさらに20.2 mg (0.1030 mmol)を加え、室温(23)において22時間反応を行った。得られた反応混合物をテトラヒドロフラン3.5 mLを加え、その全量をジエチルエーテル200 mL中に投入して生成した沈殿を回収した。得られた沈殿物をテトラヒドロフラン10 mLに再溶解して水600 mLで再沈殿させ、減圧下、室温において24時間乾燥することにより、上記式(I)で表される構造を有するポリアミック酸(ポリマーA)0.61 gを粉末として得た。

10

合成例6

3,5-ジアミノ安息香酸 6-[3-(3-メトキシ-4-ブチルオキシフェニル)アクリロイルオキシ]ヘキシルエステルの代わりに上記合成例1で得た化合物(D-1)0.545 g (1.032 mmol)を使用したほかは、上記合成例2と同様にして、上記式(I)で表される構造を有するポリアミック酸(ポリマーB)0.63 gを粉末として得た。

20

【0073】

合成例7

還流管を備えた200 mLの三口フラスコに、上記合成例4で得たエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンE P S - 1を10 g、上記合成例3で得た(C-1)13 g、メチルイソブチルケトン92 gおよびテトラブチルアンモニウムプロミド1.0 gを仕込み、80で12時間反応を行った。反応終了後、反応混合物を大量のメタノール中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得た溶液につき、水で3回洗浄した後、減圧下で溶媒を除去することにより、上記式(I)で表される構造を有するポリオルガノシロキサン(ポリマーC)を得た。

30

合成例8

テトラカルボン酸二無水物として2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物30 gおよびジアミンとして上記合成例2で得た化合物(D-2)70 gをN-メチル-2-ピロリドン400 gに溶解し、60で6時間反応を行うことにより、上記式(I)で表される構造を有するポリアミック酸(ポリマーD)を20重量%含有する溶液を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は1,700 mPa・sであった。

<他の重合体の合成>

合成例9

テトラカルボン酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物196 g (1.0 mol)およびジアミンとして2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル212 g (1.0 mol)をN-メチル-2-ピロリドン3,670 gに溶解し、40で3時間反応を行うことにより、他の重合体であるポリアミック酸(ポリマーr)を10重量%含有する溶液を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は170 mPa・sであった。

40

【0074】

<液晶配向剤の調製ならびに液晶表示素子の製造および評価>

実施例1

[液晶配向剤の調製]

50

上記合成例 5 で合成したポリマー A を N - メチル - 2 - ピロリドンおよびブチルセロソルブに溶解し、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 (重量比)、固形分濃度 3 . 0 重量 % の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m 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。

< 液晶表示素子の評価 (1) >

[液晶表示素子の製造]

ストライプ状パターン付き I T O 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、上記実施例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プン中で 200 で 1 時間加熱して膜厚 0 . 1 μ m の高分子からなる膜 (液晶配向膜) を形成した。同じ操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を一对 (2 枚) 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 . 5 μ m の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、一对の基板の液晶配向膜面が対向するように両基板を配置して圧着し、150 で 1 時間かけて接着剤を熱硬化した。次いで、液晶注入口より両基板の間に、ネガ型液晶 (メルク社製、品名「MLC - 6608」) を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを 150 で加熱してから室温まで徐冷し、次いでこれに、電圧 DC 32 V を印加しながら、高圧水銀ランプを用いて無偏光紫外線を照射して液晶セルとし、さらに基板の外側両面に、2 枚の偏光板を、それらの偏光方向が互いに直交するように貼り合わせることににより、液晶表示素子を製造した。

この液晶表示素子につき、以下のようにして評価を行った。評価結果は表 1 に示した。

【 0075 】

(1) 液晶配向性の評価

上記で製造した液晶表示素子に、5 V 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目視により観察した。

電圧 OFF 時にセルから光漏れが観察されず、且つ電圧印加時にセル駆動領域が白表示、それ以外の領域から光漏れがない場合を液晶配向性「良」とし、電圧 OFF 時にセルから光漏れが観察されるかまたは電圧 ON 時にセル駆動領域以外の領域から光漏れが観察された場合を液晶配向性「不良」として評価した。

(2) 電圧保持率の評価

上記で製造した液晶表示素子に、60 において 5 V の電圧を 60 マイクロ秒の印加時間、167 ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から 167 ミリ秒後の電圧保持率を測定した。電圧保持率の測定装置は (株) 東陽テクニカ製、型式「VHR - 1」を使用した。

電圧保持率が 98 % 以上の場合を電圧保持率「良」、以下の場合を「不良」として評価した。

【 0076 】

< 液晶表示素子の評価 (2) >

上記で調製した液晶配向剤を用いて、透明電極のパターン (2 種類) および紫外線照射量 (3 水準) を変更して、計 6 個の液晶表示素子を製造し、下記のように評価した。

[パターンなし透明電極を有する液晶セルの製造]

上記で調製した液晶配向剤を、液晶配向膜印刷機 (日本写真印刷 (株) 製) を用いて I T O 膜からなる透明電極を有するガラス基板の透明電極面上に塗布し、80 のホットプレート上で 1 分間加熱 (プレベーク) して溶媒を除去した後、150 のホットプレート上で 10 分間加熱 (ポストベーク) して、平均膜厚 600 の塗膜を形成した。

この塗膜に対し、レーヨン布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロール回転数 400 r p m、ステージ移動速度 3 c m / 秒、毛足押しこみ長さ 0 . 1 m m でラビング処理を行った。その後、超純水中で 1 分間超音波洗浄を行ない、次いで 100 クリーンオープン中で 10 分間乾燥することにより、液晶配向膜を有する基板を得た。この操作を繰り返し、液晶配向膜を有する基板を一对 (2 枚) 得た。

なお上記ラビング処理は、液晶の倒れ込みを制御し、配向分割を簡易な方法で行う目的で行った弱いラビング処理である。

次に、上記一対の基板のうちの1枚につき、液晶配向膜を有する面の外縁に直径5.5 μm の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤を塗布した後、一対の基板を液晶配向膜面が相対するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマチック型液晶（メルク社製、MLC-6608）を充填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止することにより、液晶セルを製造した。

上記の操作を繰り返し行い、パターンなし透明電極を有する液晶セルを3個製造した。そのうちの1個はそのまま後述のプレチルト角の評価に供した。残りの2個の液晶セルについては、それぞれ下記の方法により導電膜間に電圧を印加した状態で光照射した後にプレチルト角の評価に供した。

10

上記で得た液晶セルのうちの2個について、それぞれ電極間に周波数60 Hzの交流10 Vを印加し、液晶が駆動している状態で、光源にメタルハライドランプを使用した紫外線照射装置を用いて、紫外線を10,000 J/m^2 または100,000 J/m^2 の照射量にて照射した。なおこの照射量は、波長365 nm基準で計測される光量計を用いて計測した値である。

【0077】

- プレチルト角の評価 -

上記で製造した各液晶セルについて、それぞれ非特許文献1 (T. J. Scheffer et al., J. Appl. Phys. vol. 19, p. 2013 (1980)) に記載の方法に準拠してHe-Neレーザー光を用いる結晶回転法により測定した液晶分子の基板面からの傾き角の値をプレチルト角とした。

20

光未照射の液晶セル、照射量10,000 J/m^2 の液晶セルおよび照射量100,000 J/m^2 の液晶セルのそれぞれのプレチルト角を表1に示した。

[パターニングされた透明電極を有する液晶セルの製造]

上記で調製した液晶配向剤を、図3に示したようなスリット状にパターニングされ、複数の領域に区画されたITO電極をそれぞれ有するガラス基板2枚の各電極面上に液晶配向膜印刷機（日本写真印刷（株）製）を用いて塗布し、80 のホットプレート上で1分間加熱（ブレイク）して溶媒を除去した後、150 のホットプレート上で10分間加熱（ポストブレイク）して、平均膜厚600 の塗膜を形成した。この塗膜につき、超純水中で1分間超音波洗浄を行なった後、100 クリーンオープン中で10分間乾燥することにより、液晶配向膜を有する基板を得た。この操作を繰り返し、液晶配向膜を有する基板を一対（2枚）得た。

30

次いで、上記一対の基板のうちの1枚の基板につき、液晶配向膜を有する面の外縁に直径5.5 μm の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤を塗布した後、一対の基板を液晶配向膜面が相対するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化した。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマチック型液晶（メルク社製、MLC-6608）を充填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止することにより、液晶セルを製造した。

上記の操作を繰り返し行い、パターニングされた透明電極を有する液晶セルを3個製造した。そのうちの1個はそのまま後述の応答速度の評価に供した。残りの2個の液晶セルについては、上記パターンなし透明電極を有する液晶セルの製造におけるのと同様の方法により、導電膜間に電圧を印加した状態で10,000 J/m^2 または100,000 J/m^2 の照射量にて光照射した後に応答速度の評価に供した。

40

【0078】

- 応答速度の評価 -

上記で製造した各液晶セルをクロスニコルに配置した一対の偏光板に挟み込んだうえで、まず電圧を印加せずに可視光ランプを照射して液晶セルを透過した光の輝度をフォトマルチメーターにて測定し、この値を相対透過率0%とした。次に液晶セルの電極間に交流60 Vを5秒間印加したときの透過率を上記と同様にして測定し、この値を相対透過率1

50

00%とした。

このとき各液晶セルに対して交流60Vを印加したときに、相対透過率が10%から90%に移行するまでの時間を測定し、この時間を応答速度と定義して評価した。

光未照射の液晶セル、照射量10,000J/m²の液晶セルおよび照射量100,000J/m²の液晶セルのそれぞれの応答速度を表1に示した。

【0079】

実施例2および4

液晶配向剤の調製においてポリマーAの代わりに上記合成例6で合成したポリマーBおよび上記合成例8で合成したポリマーDをそれぞれを用いたほかは、上記実施例1と同様にして液晶配向剤を調製し、これを用いて各種の液晶表示素子を製造して評価した。評価結果は表1に示した。

10

実施例3

上記合成例9で得たポリマーrを含有する溶液を、ポリマーrに換算して90重量部に相当する量を取り、これに上記合成例7で合成したポリマーCの10重量部を加え、さらにN-メチル-2-ピロリドンおよ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（重量比）、固形分濃度3.0重量%の溶液とした。この溶液を孔径1μm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。

上記で調製した液晶配向剤を用いて各種の液晶表示素子を製造して評価した。評価結果は表1に示した。

20

実施例5

上記実施例3において、ポリマーrおよびポリマーCの使用量をそれぞれ表1に記載のとおりとしたほかは実施例3と同様にして液晶配向剤を調製した。

この液晶配向剤を用いて各種の液晶表示素子を製造して評価した。評価結果は表1に示した。

【0080】

比較例1

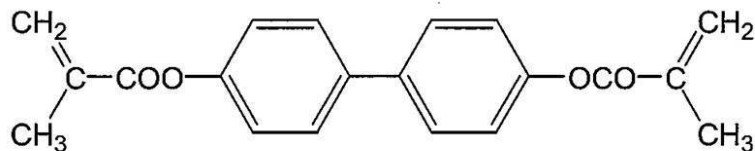
本比較例は、特許文献6（特開2002-23199号公報）に準拠した比較例である。

液晶表示素子の製造において、液晶配向剤としてJSR(株)製の市販品、品名（JALS-684）を用い、さらに、一対の基板間に挟持される液晶として、メルク製の液晶「MLC6608」に下記式

30

【0081】

【化8】



40

【0082】

で表される化合物を0.3重量%混合したものをを用いたほかは、上記実施例1におけると同様にして各種の液晶表示素子を製造し、評価した。評価結果は表1に示した。

【0083】

【 表 1 】

液 晶 配 向 剤				評 価 結 果									
上記式（１）で表される構造を有する高分子				他の重合体		評価（１）		評価（２）					
						液晶配向性	電圧保持率	パターンなし電極を有する液晶セル		パターンニングされた電極を有する液晶セル			
種類		量（重量部）	種類	量（重量部）	プレチルト角（°）		紫外線照射量（J/m ² ）		紫外線照射量（J/m ² ）		応答速度（msec）		
				0									10,000
実施例 1	ポリマーA	100	—	0	良	良	89.7	89.2	88.8	53	48	35	
実施例 2	ポリマーB	100	—	0	良	良	89.7	89.1	88.9	54	48	36	
実施例 3	ポリマーC	10	ポリマー	90	良	良	89.8	88.5	88.1	54	44	31	
実施例 4	ポリマーD	100	—	0	良	良	89.7	88.5	88.1	54	44	31	
実施例 5	ポリマーD	60	ポリマー	40	良	良	89.8	88.6	88.2	53	45	32	
比較例 1	JALS-684				良	不良	89.8	89.4	88.3	54	50	33	

表 1 の結果から、本発明の方法においては、紫外線照射量を $100,000 \text{ J/m}^2$ とすると得られるプレチルト角の程度が過剰となり、 $10,000 \text{ J/m}^2$ またはそれ以下の照射量において適正なプレチルト角となることが分かる。また、照射量が少ない場合であっても十分に速い応答速度が得られており、さらに電圧保持率にも優れている。

さらに、上記実施例 1 ～ 5 において使用した各重合体組成物を用い、ガラス基板の有する ITO 電極のパターンを変更したほかは実施例 1 と同様にして各種液晶セルを製造して評価した。いずれの重合体組成物を用いた場合も、図 1 に示したパターンおよび図 4 に示したパターンの双方において、実施例 1 ～ 5 とそれぞれ同様の効果が得られた。

【符号の説明】

【 0 0 8 5 】

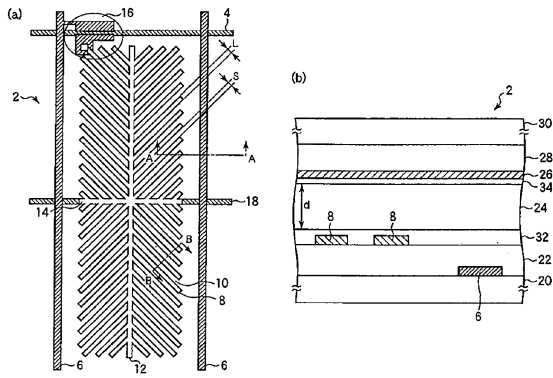
- 2 : 画素
- 4 : ゲートバスライン
- 6 : ドレインバスライン
- 8 : ストライプ状電極
- 10 : スペース
- 12 および 14 : 接続電極
- 16 : TFT
- 18 : 蓄積容量バスライン
- 20 : アレイ基板側ガラス基板
- 22 : 絶縁膜
- 24 : 液晶層
- 24a : 液晶分子
- 26 : コモン電極
- 28 カラーフィルタ層
- 30 : 対向基板側ガラス基板
- 32 および 34 : 配向膜
- d : セルギャップ
- 100 : ITO 電極
- 200 : スリット部
- 300 : 遮光膜

10

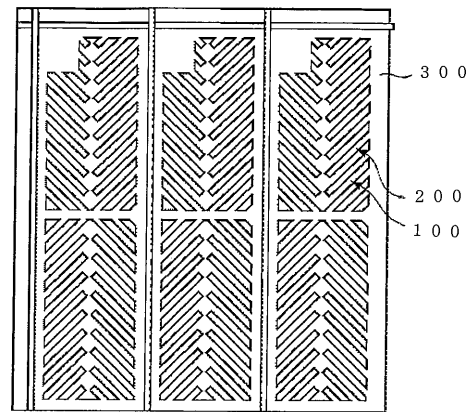
20

30

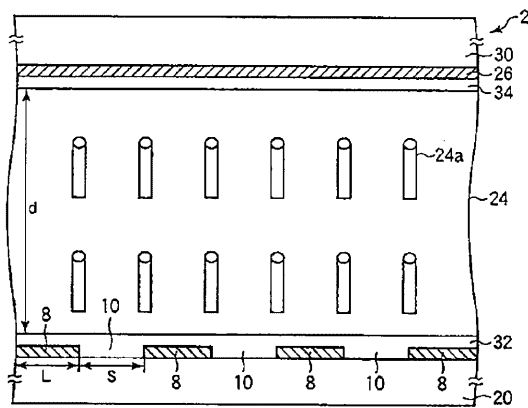
【図 1】



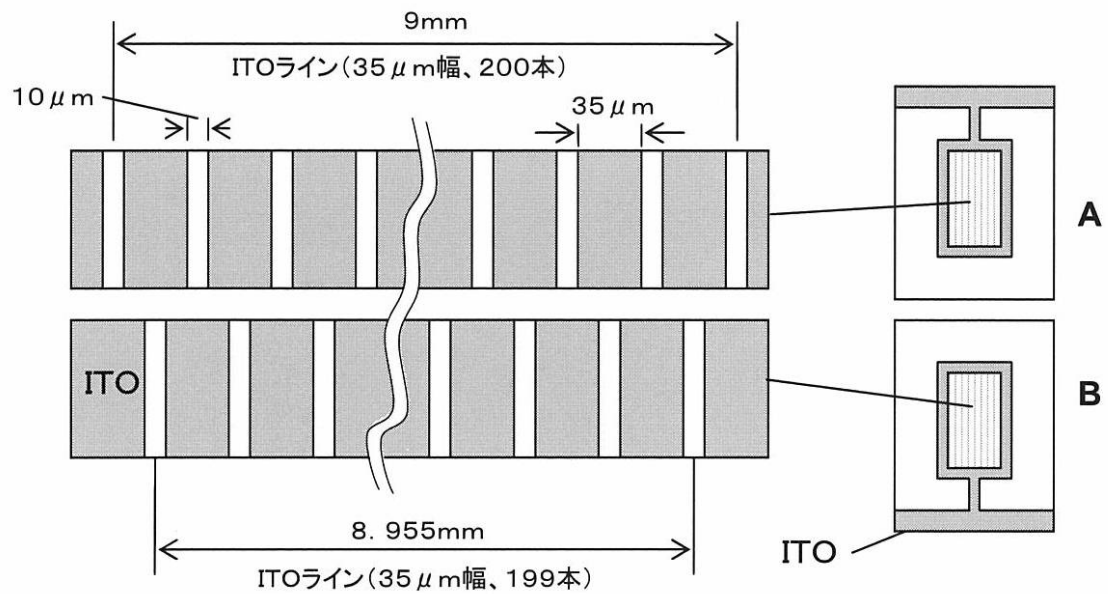
【図 4】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 秋池 利之
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 吉澤 純司
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 磯野 光司

- (56)参考文献 特開2011-095696(JP, A)
米国特許出願公開第2009/0325453(US, A1)
国際公開第2010/061490(WO, A1)

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

专利名称(译)	液晶显示元件的制造方法		
公开(公告)号	JP5716883B2	公开(公告)日	2015-05-13
申请号	JP2010095645	申请日	2010-04-19
[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	林英治 米倉勇 秋池利之 吉澤純司		
发明人	林 英治 米倉 勇 秋池 利之 吉澤 純司		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
FI分类号	G02F1/1337.525 G02F1/1337.530 C08G73/10		
F-TERM分类号	2H090/HB08Y 2H090/HB12Y 2H090/HC13 2H090/LA09 2H090/MA01 2H090/MA07 2H090/MA11 2H090/MA15 2H090/MB12 2H290/AA34 2H290/BB02 2H290/BB46 2H290/BB49 2H290/BC01 2H290/BD02 2H290/BF13 2H290/BF54 2H290/DA01 2H290/DA03 4J043/PA02 4J043/PA19 4J043/QB31 4J043/RA05 4J043/SA06 4J043/SB01 4J043/TA14 4J043/TA21 4J043/TB01 4J043/UA022 4J043/UA131 4J043/UB011 4J043/UB161 4J043/VA051 4J043/XA13 4J043/ZA09 4J043/ZB23		
代理人(译)	大岛正孝 白石泰三		
优先权	2009138521 2009-06-09 JP		
其他公开文献	JP2011018025A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种液晶显示元件的制造方法，该方法能够具有高亮度和高速响应，但电特性优异。制造液晶显示元件的方法包括以下步骤：(I-1-2) (在式(I-1-2)，氢原子，卤素原子，氰基，硝基或NCS基或碳原子数1~12的烷基，条件是该烷基可以被氟，1取代两个或多个非相邻的-CH₂-基团可以被氧原子，-COO-，-OCO-或-CO-和-CH₂取代CH₂-组可以用--CH.dbd.CH-代替。具有负介电各向异性的向列型液晶夹在两个基板的膜之间，在该基板上形成具有特定结构的聚合物膜，如通式所示的结构所示在每个透明像素电极之间施加电压以在液晶取向的情况下照射光。系统技术领域

