

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年8月30日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/115157 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01) C08G 77/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054296
- (22) 国際出願日: 2012年2月22日(22.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-038413 2011年2月24日(24.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平賀 浩二(HIRAGA, Koji) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 元山 賢一(MOTOYAMA, Kenichi) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 松本 欣也(MATSUMOTO, Kinya) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町1-7番地 S I A神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: ケイ素系液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

(57) Abstract: Provided is a liquid crystal alignment agent capable of forming a liquid crystal alignment film that can improve the speed of response following UV irradiation without causing a deterioration in vertically aligning force even in a liquid crystal display element of a type that improves the speed of response following UV irradiation by using liquid crystals to which a polymerizable compound is not added and by being treated in the same way as a PSA type device, a liquid crystal alignment film obtained from the liquid crystal alignment agent, and a liquid crystal display element having the liquid crystal alignment film. The liquid crystal alignment agent contains a polysiloxane (A) and a polysiloxane (B). Polysiloxane (A): A polysiloxane obtained by polycondensing an alkoxysilane containing an alkoxysilane represented by formula (1) and an alkoxysilane represented by formula (2). $R^1Si(OR^2)_3$; (1) (R^1 denotes a hydrocarbon group having 8 to 30 carbon atoms and optionally substituted with a fluorine atom, and R^2 denotes an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms.) $R^3Si(OR^4)_3$; (2) (R^3 denotes an alkyl group substituted with an acrylic group, a methacrylic group or an aryl group, and R^4 denotes an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms.) Polysiloxane (B): A polysiloxane obtained by polycondensing an alkoxysilane that contains 70% to 100% of an alkoxysilane represented by formula (3). $Si(OR^5)_4$; (3) (R^5 denotes an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms.)

(57) 要約: 重合性化合物を添加しない液晶を用いてPSA方式と同様に処理しUV照射後の応答速度を向上させる方式の液晶表示素子においても、垂直配向力を低下させることなく、UV照射後の応答速度を向上させ得る液晶配向膜を形成可能な液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び該液晶配向膜を有する液晶表示素子を提供する。下記のポリシロキサン(A)及びポリシロキサン(B)を含有する液晶配向剤。ポリシロキサン(A): 式(1)で表されるアルコキシシラン及び式(2)で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサン。 $R^1Si(OR^2)_3$ 。(1) (R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数8~30の炭化水素基であり、 R^2 は炭素数1~5のアルキル基を表す。) $R^3Si(OR^4)_3$ 。(2) (R^3 は、アクリル基、メタクリル基若しくはアリール基で置換されたアルキル基であり、 R^4 は炭素数1~5のアルキル基を表す。) ポリシロキサン(B): 式(3)で表されるアルコキシシランを70%~100%含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサン。 $Si(OR^5)_4$ 。(3) (R^5 は、炭素数1~5のアルキル基を表す。)

WO 2012/115157 A1

明 細 書

発明の名称：ケイ素系液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子 技術分野

[0001] 本発明は、アルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンを含有する液晶配向剤、及び前記液晶配向剤から得られる液晶配向膜、並びにその液晶配向膜を有する液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示素子の表示方式の中でも、垂直（V A）方式の液晶表示素子は、大画面の液晶テレビや高精細なモバイル用途（デジタルカメラや携帯電話の表示部）などに広く利用されている。

V A方式には、液晶の倒れる方向を制御するための突起をT F T板やカラーフィルタ基板に形成するM V A方式（Multi Vertical Alignment）や、基板のI T O電極にスリットを形成し電界によって液晶の倒れる方向を制御するP V A（Patterned Vertical Alignment）方式が知られている。

[0003] 別の配向方式として、P S A（Polymer sustained Alignment）方式がある。V A方式の中でも、P S A方式は近年注目されている技術である。この方式は、液晶中に光重合性化合物を添加し、液晶パネル作製後に、電界を印加し液晶が倒れた状態でU Vを液晶パネルに照射する。その結果、重合性化合物が光重合することで液晶の配向方向が固定化され、プレチルトが生じ、応答速度が向上する。液晶パネルを構成する片側の電極にスリットを作製し、対向側の電極パターンにはM V Aのような突起やP V Aのようなスリットを設けていない構造でも動作可能であり、製造の簡略化や優れたパネル透過率が得られることを特徴としている。（特許文献1 参照）

[0004] 従来から用いられているポリイミド等の有機系の液晶配向膜材料と共に、無機系の液晶配向膜材料も知られている。例えば、塗布型の無機系配向膜の材料として、テトラアルコキシシランと、トリアルコキシシランと、アルコール及び有機酸との反応生成物を含有する配向剤組成物が提案され、液晶表示

素子の電極基板上で垂直配向性、耐熱性及び均一性に優れる液晶配向膜を形成することが報告されている。（特許文献2参照）

- [0005] また、テトラアルコキシシラン、特定のトリアルコキシシラン及び水との反応生成物と特定のグリコールエーテル系溶媒を含有する液晶配向剤組成物が提案され、表示不良を防止し、長時間駆動後も残像特性の良好な、液晶を配向させる能力を低下させることなく、且つ光及び熱に対する電圧保持率の低下が少ない液晶配向膜を形成することが報告されている。（特許文献3参照）

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：日本特開2004-302061号公報
特許文献2：日本特開平09-281502号公報
特許文献3：日本特開2005-250244号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] P S A方式の液晶表示素子においては、液晶に添加する重合性化合物の溶解性が低く、添加量を増やすと低温時に析出するといった問題がある。他方で、重合性化合物の添加量を減らすと良好な配向状態が得られなくなる。また、液晶中に残留する未反応の重合性化合物は液晶中の不純物（コンタミ）となるため液晶表示素子の信頼性を低下させるといった問題がある。この問題に対し、配向膜中に重合反応をする側鎖を導入することで、重合性化合物を添加していない液晶を使用した場合においても、P S A方式と同等な特性を得ることができる。

- [0008] 垂直配向をするV Aモードにおいては、垂直配向をさせるための強い垂直配向力が必要であるが、重合性化合物を用いないこの方式では、垂直配向力を向上させるとU V照射後の応答速度は遅くなり、U V照射後の応答速度を向上させると、垂直配向力が低下する。垂直配向力とU V照射後の応答速度

の向上はトレードオフ（二律背反）の関係にある。

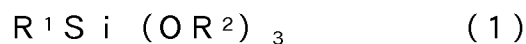
[0009] 本発明の課題は、重合性化合物を添加しない液晶を用いて、P S A方式と同様に処理し、U V照射後の応答速度を向上させる方式の液晶表示素子においても、垂直配向力を低下させることなく、U V照射後の応答速度を向上させることが可能な液晶配向膜を形成することが可能な液晶配向剤、及び該液晶配向剤から得られる液晶配向膜を有する液晶表示素子を提供することである。

課題を解決するための手段

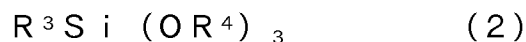
[0010] 本発明は、以下を要旨とする。

〔1〕下記のポリシロキサン（A）及びポリシロキサン（B）を含有する液晶配向剤。

ポリシロキサン（A）：式（1）で表されるアルコキシシラン及び式（2）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサン。

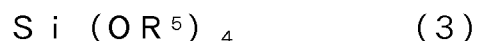


（R¹はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数8～30の炭化水素基であり、R²は炭素数1～5のアルキル基を表す。）



（R³は、アクリル基、メタクリル基若しくはアリール基で置換された炭素数1～30のアルキル基であり、R⁴は炭素数1～5のアルキル基を表す。）

ポリシロキサン（B）：式（3）で表されるアルコキシシランを70%～100%含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサン。

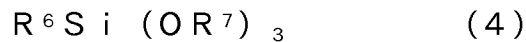


（R⁵は炭素数1～5のアルキル基を表す。）

[0011] 〔2〕ポリシロキサン（B）が、さらに式（2）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンである、上記〔1〕に記載の液晶配向剤。

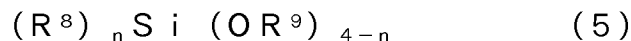
〔3〕ポリシロキサン（B）が、さらに式（4）で表されるアルコキシシラ

ンを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンである、上記〔１〕に記載の液晶配向剤。



(R^6 は、炭素数１～５のアルキル基であり、 R^7 は炭素数１～５のアルキル基を表す。)

〔４〕ポリシロキサン（Ａ）及びポリシロキサン（Ｂ）から選ばれる少なくとも一種のポリシロキサンが、さらに、下記式（５）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンである、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の液晶配向剤。



(R^8 は、水素原子、又はヘテロ原子、ハロゲン原子、アミノ基、グリシドキシ基、メルカプト基、イソシアネート基若しくはウレイド基で置換されていてもよい、炭素数１～１２の炭化水素基であり、 R^9 は炭素数１～５のアルキル基であり、 n は０～３の整数を表す。)

[0012] 〔５〕前記式（１）で表されるアルコキシシランが、ポリシロキサン（Ａ）に用いられる全アルコキシシラン中、１モル％～２０モル％含まれ、かつ前記式（２）で表されるアルコキシシランが、ポリシロキサン（Ａ）に用いられる全アルコキシシラン中、１０モル％～８０モル％含まれる上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の液晶配向剤。

〔６〕上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥し、焼成して得られる液晶配向膜。

〔７〕上記〔６〕に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

〔８〕上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布し、焼成された２枚の基板で液晶が挟持された液晶セルに、電圧を印加した状態でＵＶを照射して得られる液晶表示素子。

〔９〕上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布し、焼成した２枚の基板で液晶を挟持し、電圧を印加した状態でＵＶを照射する液晶表示素子の製造方法。

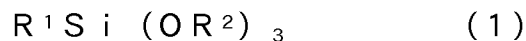
発明の効果

[0013] 本発明によれば、重合性化合物を添加しない液晶を用い、P S A方式と同様にUVを照射することで、垂直配向力を低下させることなく、UV照射後の応答速度を向上することが可能な液晶配向膜を形成することが可能な液晶配向剤、及び該液晶配向剤から得られる液晶配向膜を有する液晶表示素子を得ることができる。

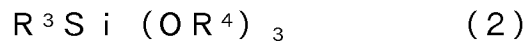
発明を実施するための形態

[0014] <ポリシロキサン (A)>

ポリシロキサン (A) は、式 (1) で表されるアルコキシシラン及び式 (2) で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンである。



式 (1) 中、 R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 8 ～ 30 の炭化水素基であり、 R^2 は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を表す。



式 (2) 中、 R^3 は、アクリル基、メタクリル基若しくはアリール基で置換されたアルキル基であり、 R^4 は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を表す。

[0015] 式 (1) で表されるアルコキシシランの R^1 (以下、特定有機基ともいう。) は、フッ素で置換されていてもよい炭素数が 8 ～ 30、好ましくは 8 ～ 22 の炭化水素基であって、液晶を垂直に配向させる効果を有するものであれば特に限定されない。

特定有機基の例としては、アルキル基、フルオロアルキル基、アルケニル基、フェネチル基、スチリルアルキル基、ナフチル基、フルオロフェニルアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、 R^1 がアルキル基、又はフルオロアルキル基であるアルコキシシランは比較的安価で市販品として入手が容易であるため好ましい。上記フルオロアルキル基において、フッ素原子の数は、1 以上であり、全部の水素がフッ素原子で置換されていてもよい。

特に、 R^1 がアルキル基であるアルコキシシランが好ましい。本発明に用い

るポリシロキサン（A）は、これらの特定有機基を複数種有していてもよい。

式（1）で表されるアルコキシシランの R^2 は、炭素数1～5、好ましくは1～3のアルキル基である。より好ましくは、 R^2 がメチル基又はエチル基である。

[0016] このような式（1）で表されるアルコキシシランの具体例を挙げるが、これに限定されるものではない。

例えば、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、ヘプタデシルトリメトキシシラン、ヘプタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、ノナデシルトリメトキシシラン、ノナデシルトリエトキシシラン、ウンデシルトリエトキシシラン、ウンデシルトリメトキシシラン、21-ドコセニルトリエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン、イソオクチルトリエトキシシラン、フェネチルトリエトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、m-スチリルエチルトリメトキシシラン、p-スチリルエチルトリメトキシシラン、（1-ナフチル）トリエトキシシラン、（1-ナフチル）トリメトキシシラン等が挙げられる。なかでも、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、ヘプタデシルトリメトキシシラン、ヘプタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、ノナデシルトリメトキシシラン、ノナデシルトリエトキシシラン、ウンデシルトリエトキシシラン、

又はウンデシルトリメトキシシランが好ましい。

[0017] 上述した特定有機基を有する式(1)で表されるアルコキシシランは、ポリシロキサン(A)を得るために用いる全アルコキシシラン中において、良好な液晶配向性を得るため、1モル%以上が好ましい。より好ましくは1.5モル%以上である。更に好ましくは2モル%以上である。また、形成される液晶配向膜の十分な硬化特性を得るためには、30モル%以下が好ましい。より好ましくは25モル%以下である。

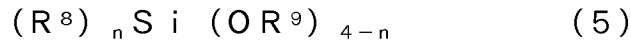
式(2)で表されるアルコキシシランの R^3 (以下、第二の特定有機基ともいう)は、アクリル基、メタクリル基、及びアリール基からなる群から選ばれる少なくとも一つで置換されたアルキル基である。置換されている水素原子は1つ以上であり、好ましくは1つである。アルキル基の炭素数は1~30が好ましく、より好ましくは1~20である。更に好ましくは1~10である。アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよいが、直鎖状がより好ましい。

式(2)で表されるアルコキシシランの R^4 は、炭素数1~5のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~3であり、特に好ましくは炭素数1~2である。

[0018] 式(2)で表されるアルコキシシランの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシエチルトリエトキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、スチリルエチルトリエトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランである。

[0019] ポリシロキサン(A)の製造には、式(1)及び式(2)で表されるアルコキシシラン以外に、基板との密着性、液晶分子との親和性改善等を目的と

して、本発明の効果を損なわない限りにおいて、下記式（５）で表されるアルコキシシランを一種又は複数種使用することもできる。式（５）で表されるアルコキシシランは、ポリシロキサンに種々の特性を付与させることが可能であるため、必要特性に応じて一種又は複数種を選択して用いることができる。



式（５）中、 R^8 は、水素原子、又はヘテロ原子、ハロゲン原子、アミノ基、グリシドキシ基、メルカプト基、イソシアネート基若しくはウレイド基で置換されていてもよい、炭素数１～１０の炭化水素基である。

R^9 は炭素数１～５、好ましくは１～３のアルキル基である。

n は０～３、好ましくは０～２の整数である。

[0020] 式（５）で表されるアルコキシシランの R^8 は、水素原子又は炭素数が１～１０の炭化水素基（以下、第三の特定有機基ともいう）である。

第三の特定有機基の例としては、脂肪族炭化水素基；脂肪族環、芳香族環及びヘテロ環のような環構造の炭化水素基；不飽和結合を有する炭化水素基；酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子等を含んでいてもよく、分岐構造を有していてもよい、炭素数が１～６の炭化水素基である。第三の特定有機基はハロゲン原子、アミノ基、グリシドキシ基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基などで置換されていてもよい。

[0021] 以下に、式（５）で表されるアルコキシシランの具体例を挙げるが、これに限定されるものではない。３－（２－アミノエチルアミノプロピル）トリメトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノプロピル）トリエトキシシラン、２－アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、２－（２－アミノエチルチオエチル）トリエトキシシラン、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、ビニルトリエトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、ブロモ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メトキシシラン、

ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、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、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン及び γ -ウレイドプロピルトリプロポキシシラン等が挙げられる。

[0022] 式(5)で表されるアルコキシシランにおいて、 n が0であるアルコキシシランは、テトラアルコキシシランである。テトラアルコキシシランは、式(1)～(4)で表されるアルコキシシランと縮合し易いので、本発明のポリシロキサン(A)を得るために好ましい。

このような式(5)において、 n が0であるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、又はテトラブトキシシランがより好ましく、特に、テトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランが好ましい。

本発明では、式(1)で表されるアルコキシシランが、ポリシロキサン(A)の製造に使用される全アルコキシシラン中、好ましくは1モル%～20モル%、特に好ましくは2モル%～20モル%含まれ、かつ式(2)で表されるアルコキシシランが、ポリシロキサン(A)の製造に使用される全アルコキシシラン中、10モル%～80モル%、特に好ましくは30モル%～80モル%含まれるのが好ましい。

[0023] <ポリシロキサン(B)>

ポリシロキサン(B)は、式(3)で表されるアルコキシシランを70重量%～100重量%含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンである。



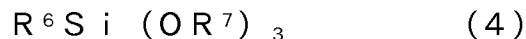
式(3)中、 R^5 は炭素数1～5のアルキル基を表し、炭素数1又は2が好ましい。

このような式（３）で表されるアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン又はテトラブトキシシランがより好ましく、特に、テトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランが好ましい。

[0024] ポリシロキサン（Ｂ）は、式（３）で表されるアルコキシシランの他に、さらに式（２）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンであっても良い。

ポリシロキサン（Ｂ）に含まれる式（２）で表されるアルコキシシランとしては、上記ポリシロキサン（Ａ）の製造において用いたアルコキシシランが使用できる。具体例についても、上記と同様である。

[0025] ポリシロキサン（Ｂ）は、式（３）で表されるアルコキシシランの他に、さらに式（４）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンであっても良い。



式（４）中、 R^6 は、炭素数１～５のアルキル基であり、 R^7 は炭素数１～５のアルキル基を表す。

式（４）で表されるアルコキシシランの R^6 は、炭素数１～５のアルキル基である。アルキル基の炭素数は１～４が好ましく、より好ましくは１～３である。

式（４）で表されるアルコキシシランの R^7 は、炭素数１～５のアルキル基であり、好ましくは炭素数が１～３であり、特に好ましくは炭素数１～２である。

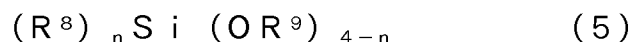
[0026] 式（４）で表されるアルコキシシランの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。例えば、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルトリメトキシシラン、ジメチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシランである。

特に、式（３）で表されるアルコキシシランの他に、さらに式（４）で表

されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサン（B）を含有する液晶配向剤は、垂直配向力が高く、特に望ましい。

[0027] 重合性化合物を添加していない液晶を用いて、電圧を印加しながらUV照射することにより液晶表示素子の応答速度を向上するためには、第二の特定有機基を有する式（2）で表されるアルコキシシランは、ポリシロキサン（B）を得るために用いる全アルコキシシラン中において、10モル%以上が好ましい。より好ましくは20モル%以上である。更に好ましくは30モル%以上である。また、形成される液晶配向膜を十分に硬化させるためには、75モル%以下が好ましい。

[0028] ポリシロキサン（B）の製造には、式（2）、式（3）、及び式（4）で表されるアルコキシシラン以外に、基板との密着性、液晶分子との親和性改善等を目的として、本発明の効果を損なわない限りにおいて、下記式（5）で表されるアルコキシシランを一種又は複数種使用することも出来る。式（5）で表されるアルコキシシランは、ポリシロキサンに種々の特性を付与させることが可能であるため、必要特性に応じて一種又は複数種を選択して用いることができる。



式（5）中、 R^8 及び R^9 の構造及び好ましい範囲、式（5）で表されるアルコキシシランの具体例は、前記した通りである。

<ポリシロキサンの製造方法>

[0029] 本発明に用いるポリシロキサンを得る方法は特に限定されない。本発明のポリシロキサン（A）においては、上記した式（1）及び式（2）を必須成分とするアルコキシシランを、ポリシロキサン（B）においては、上記した式（3）を必須成分とするアルコキシシランを、有機溶媒中で重縮合させて得られる。通常、ポリシロキサンは、このようなアルコキシシランを重縮合して、有機溶媒に均一に溶解した溶液として得られる。

[0030] アルコキシシランを重縮合する方法として、例えば、アルコキシシランを

アルコール又はグリコールなどの溶媒中で加水分解・縮合する方法が挙げられる。その際、加水分解・縮合反応は、部分加水分解及び完全加水分解のいずれであってもよい。完全加水分解の場合は、理論上、アルコキシシラン中の全アルコキシ基の0.5倍モルの水を加えればよいが、通常は0.5倍モルより過剰量の水を加えるのが好ましい。

本発明においては、上記反応に用いる水の量は、所望により適宜選択することができるが、通常、アルコキシシラン中の全アルコキシ基の0.5倍モル～2.5倍モルであるのが好ましく、1倍モル～2倍モルがより好ましい。

[0031] また、通常、加水分解・縮合反応を促進する目的で、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、蟻酸、蔞酸、マレイン酸、フマル酸などの酸；アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン、トリエチルアミンなどのアルカリ；塩酸、硫酸、硝酸などの金属塩；などの触媒が用いられる。加えて、アルコキシシランが溶解した溶液を加熱することで、更に、加水分解・縮合反応を促進させることも一般的である。その際、加熱温度及び加熱時間は所望により適宜選択できる。例えば、50℃で24時間加熱・攪拌したり、還流下で1時間加熱・攪拌するなどの方法が挙げられる。

[0032] また、別法として、例えば、アルコキシシラン、溶媒及び蔞酸の混合物を加熱して重縮合する方法が挙げられる。具体的には、あらかじめアルコールに蔞酸を加えて蔞酸のアルコール溶液とした後、該溶液を加熱した状態で、アルコキシシランを混合する方法である。その際、用いる蔞酸の量は、アルコキシシランが有する全アルコキシ基の1モルに対して0.2モル～2モルとすることが好ましく、0.5モル～1.5モルがより好ましい。この方法における加熱は、液温50℃～180℃で行うことができる。好ましくは、液の蒸発、揮散などが起こらないように、還流下で数十分～十数時間加熱する方法である。

[0033] ポリシロキサンを得る際に、アルコキシシランを複数種用いる場合は、アルコキシシランをあらかじめ混合し、混合物として用いてもよく、複数種の

アルコキシシランを順次混合して用いてもよい。

アルコキシシランを重縮合する際に用いられる溶媒（以下、重合溶媒ともいう）は、アルコキシシランを溶解するものであれば特に限定されない。また、アルコキシシランが溶解しない場合でも、アルコキシシランの重縮合反応の進行とともに溶解するものであればよい。一般的には、アルコキシシランの重縮合反応によりアルコールが生成するため、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類、又はアルコール類と相溶性の良好な有機溶媒が用いられ、特に好ましくはグリコール類が用いられる。

[0034] このような重合溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等のグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、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ジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、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ジメチル

ルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のグリコールエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホトリアミド、m-クレゾール；等が挙げられる。本発明においては、上記の重合溶媒を複数種混合して用いてもよい。

[0035] 上記の方法で得られたポリシロキサンの重合溶液（以下、重合溶液ともいう。）は、原料として仕込んだ全アルコキシシランのケイ素原子を SiO_2 に換算した濃度（以下、 SiO_2 換算濃度と称す。）として、好ましくは20重量%以下、さらには5重量%～15重量%とすることがより好ましい。この濃度範囲において任意の濃度を選択することにより、ゲルの生成を抑え、均質な溶液を得ることができる。

[0036] <ポリシロキサンの溶液>

本発明においては、上記の方法で得られた重合溶液をそのままポリシロキサンの溶液としてもよい。また、必要に応じて、上記の方法で得られた溶液を、濃縮したり、溶媒を加えて希釈したり又は他の溶媒に置換して、ポリシロキサンの溶液としてもよい。

その際、用いる溶媒（以下、添加溶媒ともいう。）は、重合溶媒と同じでもよいし、別の溶媒でもよい。この添加溶媒は、ポリシロキサンが均一に溶解している限りにおいて特に限定されず、一種でも複数種でも任意に選択して用いることができる。

[0037] このような添加溶媒の具体例としては、上記した重合溶媒の例として挙げた溶媒のほかに、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類が挙げられる。

これらの溶媒は、液晶配向剤の粘度の調整、又はスピンコート、フレキシ印刷、インクジェット等で液晶配向剤を基板上に塗布する際の塗布性を向上

できる。

[0038] <その他の成分>

本発明においては、本発明の効果を損なわない限りにおいて、ポリシロキサン以外のその他の成分、例えば、無機微粒子、メタロキサンオリゴマー、メタロキサンポリマー、レベリング剤、更に界面活性剤等の成分がポリシロキサンの溶液中に含まれていてもよい。

無機微粒子としては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、チタニア微粒子、フッ化マグネシウム微粒子等の微粒子が好ましく、特にコロイド溶液の状態であるものが好ましい。このコロイド溶液は、無機微粒子を分散媒に分散したものでもよいし、市販品のコロイド溶液であってもよい。本発明においては、無機微粒子を含有させることにより、形成される硬化被膜の表面形状及びその他の機能を付与することが可能となる。無機微粒子としては、その平均粒子径が $0.001\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.001\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ である。無機微粒子の平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ を超える場合には、調製される塗布液を用いて形成される硬化被膜の透明性が低下する場合がある。

[0039] 無機微粒子の分散媒としては、水及び有機溶剤を挙げることができる。コロイド溶液としては、被膜形成用塗布液の安定性の観点から、 pH 又は pK_a が $1\sim 10$ に調整されていることが好ましい。より好ましくは $2\sim 7$ である。

[0040] コロイド溶液の分散媒に用いる有機溶剤としては、メタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 N -メチルピロリドン等のアミド類；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類；テトラヒドロフラン、 $1,4$

ージオキサン等のエーテル類；を挙げることができる。これらの中で、アルコール類又はケトン類が好ましい。これら有機溶剤は、単独で又は2種以上を混合して分散媒として使用することができる。

[0041] メタロキサンオリゴマー、及びメタロキサンポリマーとしては、ケイ素、チタン、アルミニウム、タンタル、アンチモン、ビスマス、錫、インジウム、亜鉛等の単独又は複合酸化物前駆体を用いられる。メタロキサンオリゴマー、及びメタロキサンポリマーとしては、市販品であっても、金属アルコキシド、硝酸塩、塩酸塩、カルボン酸塩等のモノマーから、加水分解等の常法により得られたものであってもよい。

[0042] 市販品のメタロキサンオリゴマー、及びメタロキサンポリマーの具体例としては、コルコート社製の、メチルシリケート51、メチルシリケート53A、エチルシリケート40、エチルシリケート48、EMS-485、SS-101等のシロキサンオリゴマー又はシロキサンポリマー、関東化学社製のチタニウム-n-ブトキシドテトラマー等のチタノキサンオリゴマーが挙げられる。これらは単独又は2種以上混合して使用してもよい。

また、レベリング剤及び界面活性剤等は、公知のものを用いることができ、特に市販品は入手が容易なので好ましい。

また、ポリシロキサンに、上記したその他の成分を混合する方法は、ポリシロキサンと同時であっても、後であってもよく、特に限定されない。

[0043] [液晶配向剤]

本発明の液晶配向剤は、上述したポリシロキサン、必要に応じてその他の成分を含有する溶液である。その際、溶媒としては、上述したポリシロキサンの重合溶媒および添加溶媒からなる群から選ばれる溶媒が用いられる。

液晶配向剤における全ポリシロキサンの含有量は、 SiO_2 換算濃度が好ましくは0.5重量%～15重量%、より好ましくは1重量%～6重量%である。このような SiO_2 換算濃度の範囲であれば、一回の塗布で所望の膜厚を得やすく、十分な溶液のポットライフ（可使用時間）が得られ易い。

[0044] 本発明の液晶配向剤は、全ポリシロキサンとして、ポリシロキサン（A）

とポリシロキサン（Ｂ）とを、重量比として、１０対９０～５０対５０、好ましくは２０対８０～４０対６０で含有する。

また、本発明の液晶配向剤中における全ポリシロキサンと、必要に応じて加えられるその他の成分との重量比は、９９対１～５０対５０、好ましくは９８対２～７０対３０である。

本発明の液晶配向剤を調製する方法は特に限定されない。本発明に用いるポリシロキサン、必要に応じて加えられるその他の成分が均一に混合した状態であればよい。通常、ポリシロキサンは、溶媒中で重縮合されるので、ポリシロキサンの溶液をそのまま用いるか、ポリシロキサンの溶液に必要なに応じてその他の成分を添加することが簡便である。更に、ポリシロキサンの重合溶液をそのまま用いる方法が最も簡便である。

また、液晶配向剤中におけるポリシロキサンの含有量を調整する際には、上述したアルコキシシランの重合溶媒及びポリシロキサンの添加溶媒からなる群から選ばれる溶媒を用いることができる。

[0045] [液晶配向膜]

本発明の液晶配向膜は、本発明の液晶配向剤を用いて得られる。例えば、本発明の液晶配向剤を、基板に塗布した後、乾燥・焼成を行うことで得られる硬化膜を、そのまま液晶配向膜として用いることもできる。また、この硬化膜は、ラビングしたり、偏光又は特定の波長の光等を照射したり、イオンビーム等の処理をしたり、液晶充填後の液晶表示素子に電圧を印加した状態でＵＶを照射することも可能である。

[0046] 液晶配向剤を塗布する基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されないが、基板上に液晶を駆動するための透明電極が形成された基板が好ましい。

具体例を挙げると、ガラス板、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレート、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリサルホン、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、トリメチルペンテン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、（メタ）アクリロニトリル、トリアセ

チルセルロース、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロースなどのプラスチック板などに透明電極が形成された基板を挙げることができる。

液晶配向剤の塗布方法としては、スピンコート法、印刷法、インクジェット法、スプレー法、ロールコート法などが挙げられるが、生産性の面から工業的には転写印刷法が広く用いられており、本発明でも好適に用いられる。

[0047] 液晶配向剤を塗布した後の乾燥の工程は、必ずしも必要とされないが、塗布後から焼成までの時間が基板ごとに一定していない場合、又は塗布後ただちに焼成されない場合には、乾燥工程を含める方が好ましい。この乾燥は、基板の搬送等により塗膜形状が変形しない程度に溶媒が除去されていればよく、その乾燥手段については特に限定されない。例えば、温度40℃～150℃、好ましくは60℃～100℃のホットプレート上で、0.5分～30分、好ましくは1分～5分乾燥させる方法が挙げられる。

[0048] 上記の方法で液晶配向剤を塗布して形成される塗膜は、焼成して硬化膜とすることができる。その際、焼成温度は、100℃～350℃の任意の温度で行うことができるが、好ましくは140℃～300℃であり、より好ましくは150℃～230℃、更に好ましくは160℃～220℃である。焼成時間は5分～240分の任意の時間で焼成を行うことができる。好ましくは10分～90分であり、より好ましくは20分～80分である。加熱は、通常公知の方法、例えば、ホットプレート、熱風循環オーブン、IR（赤外線）オーブン、ベルト炉などを用いることができる。

[0049] 液晶配向膜中のポリシロキサンは、焼成工程において、重縮合が進行する。しかし、本発明においては、本発明の効果を損なわない限り、完全に重縮合させる必要はない。但し、液晶セル製造行程で必要とされる、シール剤硬化などの熱処理温度より、10℃以上高い温度で焼成することが好ましい。

この硬化膜の厚みは必要に応じて選択することができるが、好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上であり、液晶表示素子の信頼性が得られ易いので好適である。また、硬化膜の厚みが好ましくは300nm以下

、より好ましくは 150 nm 以下であり、液晶表示素子の消費電力が極端に大きくならないので好適である。

[0050] <液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、上記の方法により、基板に液晶配向膜を形成した後、公知の方法で液晶セルを作製して得ることができる。

液晶セル作製の一例を挙げると、液晶配向膜が形成された1対の基板を、スペーサーを挟んで、シール剤で固定し、液晶を注入して封止する方法が一般的である。その際、用いるスペーサーの大きさは $1\text{ }\mu\text{ m}\sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ であるが、好ましくは $2\text{ }\mu\text{ m}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0051] 液晶を注入する方法は特に制限されず、作製した液晶セル内を減圧にした後、液晶を注入する真空法、液晶を滴下した後に封止を行う滴下法などを挙げることができる。

液晶が導入された液晶セルの、両側基板の電極間に電圧を印加した状態でUV照射することにより、配向膜中のアクリル基、メタクリル基等がその場で重合し架橋されることで、液晶ディスプレイの応答速度が速くなる。ここで、印加する電圧は $5\text{ V p-p}\sim 50\text{ V p-p}$ であるが、好ましくは、 $5\text{ V p-p}\sim 30\text{ V p-p}$ である。照射するUV照射量は、 $1\text{ J (ジュール)}\sim 60\text{ J}$ であるが、好ましくは、 40 J 以下である。UV照射量が少ないほうが、液晶ディスプレイを構成する部材の破壊からなる信頼性低下を抑制でき、かつUV照射時間を減らせることで製造上のタクト（稼働量）が上がるので好適である。

[0052] 液晶表示素子に用いる基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されないが、通常は、基板上に液晶を駆動するための透明電極が形成された基板である。具体例は「液晶配向膜」で記載した基板と同様である。標準的なPVAやMVAといった電極パターンや突起パターンを有する基板でも使用できる。

液晶表示素子に用いる基板としては、PSA方式の液晶ディスプレイと同様に、片側基板に $1\text{ }\mu\text{ m}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ のライン／スリット電極パターンを形成

し、対向基板にはスリットパターンや突起パターンを形成していない構造においても動作可能であり、この構造の液晶ディスプレイによって、製造時のプロセスを簡略化でき、高い透過率を得ることができる。

[0053] また、T F T型の液晶表示素子のような高機能液晶表示素子においては、液晶駆動のための電極と基板の間にトランジスタ素子が、基板上に形成されたものが用いられる。

透過型の液晶表示素子の場合は、上記のような基板を用いることが一般的であるが、反射型の液晶表示素子では、片側の基板のみに光を反射するアルミニウムのような材料を用いることも可能であり、シリコンウエハー等の不透明な基板も用いることが可能である。

実施例

[0054] 以下本発明の実施例によりさらに具体的に説明するが、これらに限定して解釈されるものではない。

本実施例で用いた化合物における略語は以下のとおりである。

T E O S : テトラエトキシシラン

C 1 8 : オクタデシルトリエトキシシラン

A C P S : 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン

M P M S : 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

M T E S : メチルトリエトキシシラン

H G : 2-メチルー2, 4-ペンタンジオール (別名: ヘキシレングリコール)

B C S : 2-ブトキシエタノール

U P S : 3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン

[0055] <合成例1>

温度計、還流管を備え付けた200 mLの四つ口反応フラスコ中で、H Gの20.6 g、B C Sの6.9 g、T E O Sの18.3 g、C 1 8の4.2 g、及びA C P Sの23.4 gを混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予め混合しておいたH Gの10.3 g、B C S

の3.4 g、水の10.8 g及び触媒として稀酸の1.4 gの溶液を、室温下で30分かけて滴下し、さらに室温で30分間攪拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して30分間還流させた後、予め混合しておいたUPS含有量92質量%のメタノール溶液0.6 g、HGの0.3 g及びBCSの0.1 gの混合液を加えた。更に30分間還流させてから放冷して、SiO₂換算濃度が12重量%のポリシロキサン溶液を得た。

[0056] 得られたポリシロキサン溶液10.0 gと、BCSの20.0 gを混合し、SiO₂換算濃度が4重量%の液晶配向剤中間体（S1）を得た。

また、温度計、還流管を備え付けた200 mLの四つ口反応フラスコ中で、HGの23.6 g、BCSの7.9 g、及びTEOSの41.2 gを混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予め混合しておいたHGの11.8 g、BCSの3.9 g、水の10.8 g及び触媒として稀酸の0.2 gの溶液を、室温下で30分かけて滴下し、さらに室温で30分間攪拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して30分間還流させた後、予め混合しておいたUPS含有量92質量%のメタノール溶液0.6 g、HGの0.3 g及びBCSの0.1 gの混合液を加えた。更に30分間還流させてから放冷して、SiO₂換算濃度が12重量%のポリシロキサン溶液を得た。

得られたポリシロキサン溶液10.0 gと、BCSの20.0 gを混合し、SiO₂換算濃度が4重量%の液晶配向剤中間体（U1）を得た。得られた液晶配向剤中間体（S1）と液晶配向剤中間体（U1）を、3：7の比率（重量比、以下同様である。）で混合し、SiO₂換算濃度が4重量%の液晶配向剤〔K1〕を得た。

[0057] <合成例2>

温度計、還流管を備え付けた200 mLの四つ口反応フラスコ中で、HGの19.9 g、BCSの6.6 g、TEOSの18.3 g、C18の4.2 g、及びMPMSの24.8 gを混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予め混合しておいたHGの10.0 g、BCS

の3.3 g、水の10.8 g及び触媒として稀酸の1.4 gの溶液を、室温下で30分かけて滴下し、さらに室温で30分間攪拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して30分間還流させた後、予め混合しておいたUPS含有量92質量%のメタノール溶液0.6 g、HGの0.3 g及びBCSの0.1 gの混合液を加えた。更に30分間還流させてから放冷して、SiO₂換算濃度が12重量%のポリシロキサン溶液を得た。

得られたポリシロキサン溶液10.0 gと、BCSの20.0 gを混合し、SiO₂換算濃度が4重量%の液晶配向剤中間体(S2)を得た。得られた液晶配向剤中間体(S2)と合成例1で得られた液晶配向剤中間体(U1)を、3:7の比率で混合し、SiO₂換算濃度が4重量%の液晶配向剤[K2]を得た。

[0058] <合成例3>

温度計、還流管を備え付けた200 mLの四つ口反応フラスコ中で、HGの23.3 g、BCSの7.8 g、TEOSの39.2 g、及びMPMSの2.5 gを混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予め混合しておいたHGの11.7 g、BCSの3.9 g、水の10.8 g及び触媒として稀酸の0.4 gの溶液を、室温下で30分かけて滴下し、さらに室温で30分間攪拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して30分間還流させた後、予め混合しておいたUPS含有量92質量%のメタノール溶液0.6 g、HGの0.3 g及びBCSの0.1 gの混合液を加えた。更に30分間還流させてから放冷して、SiO₂換算濃度が12重量%のポリシロキサン溶液を得た。

得られたポリシロキサン溶液10.0 gと、BCSの20.0 gを混合し、SiO₂換算濃度が4重量%の液晶配向剤中間体(U2)を得た。合成例1で得られた液晶配向剤中間体(S1)と得られた液晶配向剤中間体(U2)を、3:7の比率で混合し、SiO₂換算濃度が4重量%の液晶配向剤[K3]を得た。

[0059] <合成例4>

合成例 2 で得られた液晶配向剤中間体 (S 2) と合成例 3 で得られた液晶配向剤中間体 (U 2) を、3 : 7 の比率で混合し、 SiO_2 換算濃度が 4 重量 % の液晶配向剤 [K 4] を得た。

[0060] <合成例 5>

温度計、還流管を備え付けた 200 mL の四つ口反応フラスコ中で、HG の 23.8 g、BCS の 7.9 g、TEOS の 37.1 g、及び MTES の 3.6 g を混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予め混合しておいた HG の 11.9 g、BCS の 4.0 g、水の 10.8 g 及び触媒として稀酸の 0.4 g の溶液を、室温下で 30 分かけて滴下し、さらに室温で 30 分間攪拌した。その後オイルバスを用いて加熱して 30 分間還流させた後、予め混合しておいた UPS 含有量 92 質量 % のメタノール溶液 0.6 g、HG の 0.3 g 及び BCS の 0.1 g の混合液を加えた。更に 30 分間還流させてから放冷して、 SiO_2 換算濃度が 12 重量 % のポリシロキサン溶液を得た。

得られたポリシロキサン溶液 10.0 g と、BCS の 20.0 g を混合し、 SiO_2 換算濃度が 4 重量 % の液晶配向剤中間体 (U 3) を得た。合成例 1 で得られた液晶配向剤中間体 (S 1) と得られた液晶配向剤中間体 (U 3) を、3 : 7 の比率で混合し、 SiO_2 換算濃度が 4 重量 % の液晶配向剤 [K 5] を得た。

[0061] <合成例 6>

合成例 2 で得られた液晶配向剤中間体 (S 2) と合成例 5 で得られた液晶配向剤中間体 (U 3) を、3 : 7 の比率で混合し、 SiO_2 換算濃度が 4 重量 % の液晶配向剤 [K 6] を得た。

[0062] <比較合成例 1>

温度計、還流管を備え付けた 200 mL の四つ口反応フラスコ中で、HG の 22.6 g、BCS の 7.5 g、TEOS の 39.6 g を混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予め混合しておいた HG の 11.3 g、BCS の 3.8 g、水の 10.8 g 及び触媒として稀酸

の0.2 gの溶液を、室温下で30分かけて滴下し、さらに室温で30分間攪拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して1時間還流させてから放冷して、SiO₂換算濃度が12重量%のポリシロキサン溶液を得た。

得られたポリシロキサン溶液10.0 gと、BCSの20.0 gを混合し、SiO₂換算濃度が4重量%の液晶配向剤[L1]を得た。

[0063] <比較合成例2>

合成例1で得られた液晶配向剤中間体(S1)と同様にして、液晶配向剤[L2]を得た。

<比較合成例3>

合成例2で得られた液晶配向剤中間体(S2)と同様にして、液晶配向剤[L3]を得た。

[0064] <実施例1>

合成例1で得られた液晶配向処理剤[K1]を、画素サイズが100ミクロン×300ミクロンで、ライン/スペースがそれぞれ5ミクロンのITO電極パターンが形成されているITO電極基板のITO面にスピコートした。80℃のホットプレートで2分間乾燥した後、200℃又は220℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100 nmの液晶配向膜を形成した。合成例1で得られた液晶配向処理剤[K1]を、電極パターンが形成されていないITO面にスピコートし、80℃のホットプレートで2分間乾燥した後、上記基板同様に200℃又は220℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100 nmの液晶配向膜を形成した。これらの2枚の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜面上に6 μmのビーズスパーを散布した後、その上からシール剤を印刷した。他方の基板を液晶配向膜面を内側にし、張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。液晶MLC-6608（メルク社製商品名）を、空セルに減圧注入法によって注入し、液晶セルを作製した。

得られた液晶セルの応答速度特性を、後述する方法により測定した。その後、この液晶セルに20 V p-pの電圧を印加した状態で、この液晶セルの

外側からUV（波長；365nmバンドパスフィルター使用）を20J照射した。その後、再び応答速度特性を測定し、UV照射前後での応答速度を比較した。その結果を表1に示した。

また、セルの垂直配向性についても、後述する方法により測定し評価した。その結果についてもあわせて表1に示した。

[0065] <実施例2>

液晶配向処理剤[K1]を合成例2で得られた液晶配向処理剤[K2]に変更した以外は、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、応答速度を測定した。その結果を表1に示した。

<実施例3>

液晶配向処理剤[K1]を合成例3で得られた液晶配向処理剤[K3]に変更した以外は、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、応答速度を測定した。その結果を表1に示した。

[0066] <実施例4>

液晶配向処理剤[K1]を合成例4で得られた液晶配向処理剤[K4]に変更した以外は、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、応答速度を測定した。その結果を表1に示した。

<実施例5>

液晶配向処理剤[K1]を合成例5で得られた液晶配向処理剤[K5]に変更した以外は、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、応答速度を測定した。その結果を表1に示した。

<実施例6>

液晶配向処理剤[K1]を合成例6で得られた液晶配向処理剤[K6]に変更した以外は、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、応答速度を測定した。その結果を表1に示した。

[0067] <比較例1>

液晶配向処理剤[K1]を比較合成例1で得られた液晶配向処理剤[L1]に変更した以外は、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、応答速度を

測定した。その結果を表 1 に示した。

<比較例 2>

液晶配向処理剤 [K 1] を比較合成例 2 で得られた液晶配向処理剤 [L 2] に変更した以外は、実施例 1 と同様にして液晶セルを作製し、応答速度を測定した。その結果を表 1 に示した。

<比較例 3>

液晶配向処理剤 [K 1] を比較合成例 2 で得られた液晶配向処理剤 [L 3] に変更した以外は、実施例 1 と同様にして液晶セルを作製し、応答速度を測定した。その結果を表 1 に示した。

[0068] [応答速度特性]

電圧を印加していない液晶セルに、電圧 ± 4 V、周波数 1 kHz の矩形波を印加した際の、液晶パネルの輝度の時間変化をオシロスコープにて取り込んだ。電圧を印加していない時の輝度を 0 %、 ± 4 V の電圧を印加し、飽和した輝度の値を 100 % として、輝度が 10 % ~ 90 % まで変化する時間を立ち上がりの応答速度とした。

[0069] [垂直配向性]

垂直配向性の評価については、クロスニコルに配置した 2 枚の偏光板の間にセルを配置し観察し、黒表示を示しているかどうかで判定した。焼成温度を上げてても垂直配向性を示すものほど、垂直配向性が高いとした。

[0070] [表 1]

	UV照射前の 応答速度 (ms)	UV照射後の 応答速度 (ms)	垂直配向性	
			200℃焼成	220℃焼成
実施例 1	>700	39	○	○
実施例 2	>700	25	○	○
実施例 3	>700	37	○	○
実施例 4	>700	28	○	○
実施例 5	>700	43	○	◎
実施例 6	>700	29	○	◎
比較例 1	>700	>700	○	○
比較例 2	>700	41	○	×
比較例 3	>700	26	○	×

×：垂直配向を示さない

○：200℃又は220℃30分の焼成において垂直配向を示す

◎：220℃、60分の焼成においても垂直配向を示す

[0071] 表1からわかるように、実施例の液晶セルでは、220℃焼成時においても垂直配向を示し、かつUV照射後に応答速度が向上した。特に、実施例5と実施例6の液晶セルは、220℃焼成の時間を60分に延ばした時においても、垂直配向を示した。一方、比較例1では、220℃焼成では垂直配向を示すが、UV照射後で、応答速度は向上しなかった。比較例2、3では、UV照射後で、応答速度は向上したが、220℃焼成の場合では、垂直配向を示さなかった。

産業上の利用可能性

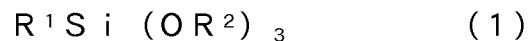
[0072] 本発明の液晶配向剤を用いて作製した液晶表示素子は、PSA方式の配向方式において、重合性化合物を添加しない液晶を使用した場合においても、PSA方式と同等な特性を得ることが可能な液晶表示素子を提供することができ、PSA方式のTFT液晶表示素子、TN液晶表示素子、VA液晶表示素子等として使用可能である。

[0073] なお、2011年2月24日に出願された日本特許出願2011-038413号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

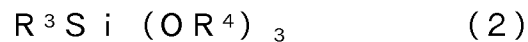
請求の範囲

[請求項1] 下記のポリシロキサン（A）及びポリシロキサン（B）を含有することを特徴とする液晶配向剤。

ポリシロキサン（A）：式（1）で表されるアルコキシシラン及び式（2）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサン。



（ R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数8～30の炭化水素基であり、 R^2 は炭素数1～5のアルキル基を表す。）



（ R^3 は、アクリル基、メタクリル基若しくはアリール基で置換された炭素数1～30のアルキル基であり、 R^4 は炭素数1～5のアルキル基を表す。）

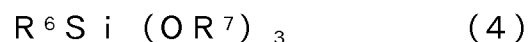
ポリシロキサン（B）：式（3）で表されるアルコキシシランを70%～100%含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサン。



（ R^5 は、炭素数1～5のアルキル基を表す。）

[請求項2] ポリシロキサン（B）が、さらに式（2）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンである、請求項1に記載の液晶配向剤。

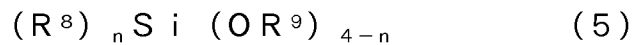
[請求項3] ポリシロキサン（B）が、さらに式（4）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンである、請求項1に記載の液晶配向剤。



（ R^6 は、炭素数1～5のアルキル基であり、 R^7 は炭素数1～5のアルキル基を表す。）

[請求項4] ポリシロキサン（A）及びポリシロキサン（B）から選ばれる少な

くとも一種のポリシロキサンが、さらに、下記式（５）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンである、請求項１～３のいずれかに記載の液晶配向剤。



（ R^8 は、水素原子、又はヘテロ原子、ハロゲン原子、アミノ基、グリシドキシ基、メルカプト基、イソシアネート基若しくはウレイド基で置換されていてもよい、炭素数１～１２の炭化水素基であり、 R^9 は炭素数１～５のアルキル基であり、 n は０～３の整数を表す。）

[請求項５] 前記式（１）で表されるアルコキシシランが、ポリシロキサン（Ａ）に用いられる全アルコキシシラン中、１モル％～２０モル％含まれ、かつ前記式（２）で表されるアルコキシシランが、ポリシロキサン（Ａ）に用いられる全アルコキシシラン中、１０モル％～８０モル％含まれる請求項１～３のいずれかに記載の液晶配向剤。

[請求項６] 請求項１～５のいずれかに記載の液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥し、焼成して得られる液晶配向膜。

[請求項７] 請求項６に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

[請求項８] 請求項１～５のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布し、焼成された２枚の基板で液晶が挟持された液晶セルに、電圧を印加した状態でＵＶを照射して得られる液晶表示素子。

[請求項９] 請求項１～５のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布し、焼成した２枚の基板で液晶を挟持し、電圧を印加した状態でＵＶを照射する液晶表示素子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08G77/04(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, C08G77/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337, C08G77/04, C08G77/20, C08G77/22

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/126108 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), paragraphs [0045] to [0058] & TW 201107375 A	1-9
A	WO 2009/148099 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), paragraphs [0067], [0073], [0080], [0082], [0087], [0088], [0098], [0102], [0103], [0110], [0119] & CN 102084288 A & KR 10-2011-0018927 A & TW 201012853 A	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 May, 2012 (02.05.12)

Date of mailing of the international search report

22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/1337 (2006.01)i, C08G77/04 (2006.01)i, C08G77/20 (2006.01)i, C08G77/22 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/1337, C08G77/04, C08G77/20, C08G77/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/126108 A1 (日産化学工業株式会社) 2010.11.04, 段落【0045】 - 【0058】 & TW 201107375 A	1-9
A	WO 2009/148099 A1 (日産化学工業株式会社) 2009.12.10, 段落【0067】、【0073】、【0080】、【0082】、【0087】、 【0088】、【0098】、【0102】、【0103】、【0110】、 【0119】 & CN 102084288 A & KR 10-2011-0018927 A & TW 201012853 A	1-9

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯野 光司

2 L

3 4 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 3