

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4416054号
(P4416054)

(45) 発行日 平成22年2月17日 (2010. 2. 17)

(24) 登録日 平成21年12月4日 (2009. 12. 4)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006. 01)
C O 8 G 77/38 (2006. 01)G O 2 F 1/1337 5 3 0
C O 8 G 77/38

請求項の数 8 (全 66 頁)

(21) 出願番号	特願2009-529089 (P2009-529089)	(73) 特許権者	000004178
(86) (22) 出願日	平成20年8月20日 (2008. 8. 20)		J S R株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/065229		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02009/025386	(74) 代理人	100080609
(87) 国際公開日	平成21年2月26日 (2009. 2. 26)		弁理士 大島 正孝
審査請求日	平成21年9月17日 (2009. 9. 17)	(74) 代理人	100122404
(31) 優先権主張番号	特願2007-215144 (P2007-215144)		弁理士 勝又 秀夫
(32) 優先日	平成19年8月21日 (2007. 8. 21)	(74) 代理人	100109287
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 白石 泰三
(31) 優先権主張番号	特願2007-294227 (P2007-294227)	(72) 発明者	秋池 利之
(32) 優先日	平成19年11月13日 (2007. 11. 13)		東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		R株式会社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	熊谷 勉
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内

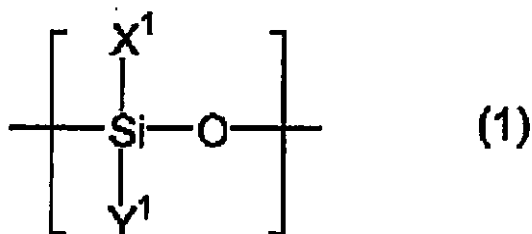
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜の形成方法および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1)



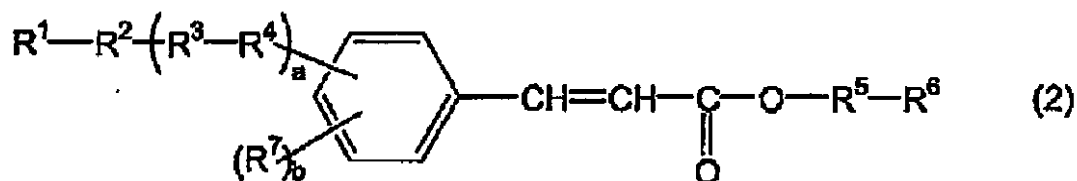
(式 (1) 中、 X^1 はエポキシ基を有する 1 価の有機基であり、 Y^1 は水酸基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基である。)

で表される繰り返し単位を有するポリオルガノシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種と、

カルボキシル基、水酸基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NHR}$ (ただし、 R は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である。)、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ および $-\text{SO}_2\text{Cl}$ よりなる群から選択される少なくとも 1 種の基を有する桂皮酸誘導体とを反応させて得られる感放射線性ポリオルガノシロキサンを含有することを特徴とする、液晶配向剤。

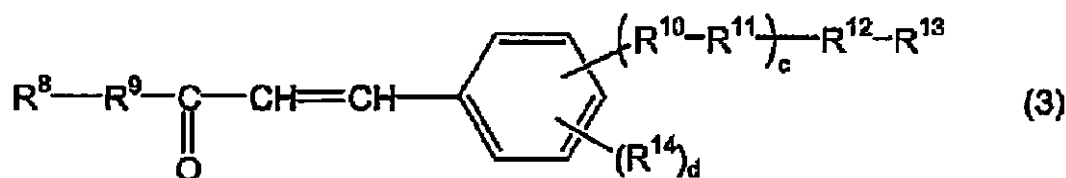
【請求項 2】

桂皮酸誘導体が、下記式 (2)



(式 (2) 中、 R^1 は炭素数 1 ～ 40 のアルキル基または脂環式基を含む炭素数 3 ～ 40 の 1 価の有機基であり、ただし前記アルキル基の水素原子の一部または全部はフッ素原子で置換されていてもよく、 R^2 は単結合、酸素原子、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ または $-\text{O}(\text{C}(\text{O})\text{O})-$ であり、 R^3 は 2 価の芳香族基、2 価の脂環式基、2 価の複素環式基または 2 価の縮合環式基であり、 R^4 は単結合、酸素原子、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ または $-\text{O}(\text{C}(\text{O})\text{O})-$ であり、 R^5 は単結合、メチレン基、炭素数 2 ～ 10 のアルキレン基または 2 価の芳香族基であり、 R^5 が単結合のときは R^6 は水素原子であり、 R^5 がメチレン基、アルキレン基または 2 価の芳香族基のときは R^6 はカルボキシル基、水酸基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ または $-\text{SO}_2\text{Cl}$ であり、ただし前記 R は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、 R^7 はフッ素原子またはシアノ基であり、 a は 0 ～ 3 の整数であり、 b は 0 ～ 4 の整数である。)

で表される化合物または下記式 (3)

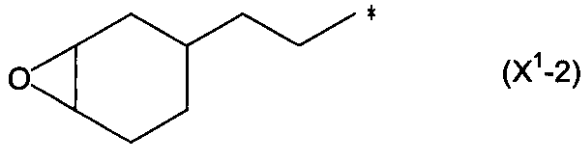
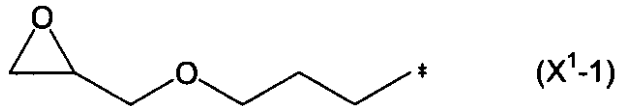


(式 (3) 中、 R^8 は炭素数 1 ～ 40 のアルキル基または脂環式基を含む炭素数 3 ～ 40 の 1 価の有機基であり、ただし前記アルキル基の水素原子の一部または全部はフッ素原子で置換されていてもよく、 R^9 は酸素原子または 2 価の芳香族基であり、 R^{10} は酸素原子、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ または $-\text{O}(\text{C}(\text{O})\text{O})-$ であり、 R^{11} は 2 価の芳香族基、2 価の複素環式基または 2 価の縮合環式基であり、 R^{12} は単結合、 $-\text{O}(\text{C}(\text{O})\text{O})-(\text{CH}_2)_e-$ または $-\text{O}-(\text{CH}_2)_g-$ であり、ただし e および g はそれぞれ 1 ～ 10 の整数であり、 R^{13} はカルボキシル基、水酸基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ または $-\text{SO}_2\text{Cl}$ であり、ただし前記 R は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、 R^{14} はフッ素原子またはシアノ基であり、 c は 0 ～ 3 の整数であり、 d は 0 ～ 4 の整数である。)

で表される化合物である、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【請求項 3】

上記式 (1) における基 X^1 が下記式 (X^1-1) または (X^1-2)



10

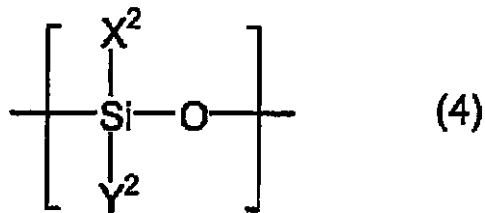
(上記式中、「*」は結合手であることを示す。)
で表される基である、請求項 1 または 2 に記載の液晶配向剤。

【請求項 4】

さらに、ポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも 1 種の重合体を含む、請求項 1 または 2 に記載の液晶配向剤。

【請求項 5】

さらに、下記式 (4)



20

(式 (4) 中、X² は水酸基、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、Y² は水酸基または炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基である。)

で表されるポリオルガノシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 または 2 に記載の液晶配向剤。

30

【請求項 6】

基板上に、請求項 1 または 2 に記載の液晶配向剤を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に放射線を照射することを特徴とする、液晶配向膜の形成方法。

【請求項 7】

請求項 1 または 2 に記載の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備することを特徴とする、液晶表示素子。

【請求項 8】

上記式 (1) で表される繰り返し単位を有するポリオルガノシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種と、カルボキシル基、水酸基、-SH、-NCO、-NHR (ただし、R は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である。)、-CH=CH₂ および -SO₂Cl よりなる群から選択される少なくとも 1 種の基を有する桂皮酸誘導体とを反応させて得られることを特徴とする、感放射線性ポリオルガノシロキサン。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜の形成方法および液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、液晶配向膜を有する透明電極付き

50

基板でサンドイッチ構造にし、必要に応じて液晶分子の長軸が基板間で $0 \sim 360^\circ$ 連続的に捻れるようにしてなる、TN (Twisted Nematic) 型、STN (Super Twisted Nematic) 型、IPS (In Plane Switching) 型等の液晶セルを有する液晶表示素子が知られている（特開昭56-91277号公報および特開平1-120528号公報参照）。

このような液晶セルにおいては、液晶分子を基板面に対し所定の方向に配向させるため、基板表面に液晶配向膜を設ける必要がある。この液晶配向膜は、通常、基板表面に形成された有機膜表面をレーヨン等の布材で一方向にこする方法（ラビング法）により形成されている。しかし、液晶配向膜の形成をラビング処理により行くと、工程内ではこりや静電気が発生し易いため、配向膜表面にほこりが付着して表示不良発生の原因となるという問題があった。特にTFT (Thin Film Transistor) 素子を有する基板の場合には、発生した静電気によってTFT素子の回路破壊が起こり、歩留まり低下の原因となるという問題もあった。さらに、今後ますます高精細化される液晶表示素子においては、画素の高密度化に伴い基板表面に凹凸が生じるために、均一にラビング処理を行うことが困難となりつつある。

液晶セルにおける液晶を配向させる別の手段として、基板表面に形成したポリビニルシロキサン、ポリイミド、アゾベンゼン誘導体等の感光性薄膜に偏光または非偏光の放射線を照射することにより、液晶配向能を付与する光配向法が知られている。この方法によれば、静電気やほこりを発生することなく、均一な液晶配向を実現することができる（特開平6-287453号公報、特開平10-251646号公報、特開平11-2815号公報、特開平11-152475号公報、特開2000-144136号公報、特開2000-319510号公報、特開2000-281724号公報、特開平9-297313号公報、特開2003-307736号公報、特開2004-163646号公報および特開2002-250924号公報参照）。

ところで、TN (Twisted Nematic) 型、STN (Super Twisted Nematic) 型等の液晶セルにおいては、液晶配向膜は、液晶分子を基板面に対して所定の角度で傾斜配向させる、プレチルト角特性を有する必要がある。光配向法により液晶配向膜を形成する場合においては、プレチルト角は、通常、照射する放射線の基板面への入射方向を基板法線から傾斜させることにより付与される。

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

前記光配向法は、垂直配向モードの液晶セルにおいて液晶分子の傾き方向を制御する方法としても有用であることが知られている。すなわち、光配向法により配向規制能およびプレチルト角発現性を付与した垂直配向膜を用いることにより、電圧印加時の液晶分子の傾き方向を均一に制御できることが知られている（特開2003-307736号公報、特開2004-163646号公報、特開2004-83810号公報、特開平9-211468号公報および特開2003-114437号公報参照）。

このように、光配向法により製造した液晶配向膜は、各種の液晶表示素子に有効に適用されうるものである。しかしながら、従来の光配向膜には、大きなプレチルト角を得るのに必要な放射線照射量が多いという問題があった。例えば、アゾベンゼン誘導体を含有する薄膜に光配向法によって液晶配向能を付与する場合、十分なプレチルト角を得るためにはその光軸が基板法線から傾斜された放射線を $10,000 \text{ J/m}^2$ 以上照射しなければならないことが報告されている（特開2002-250924号公報、特開2004-83810号公報およびJ. of the SID 11/3, 2003, p579参照）。

10

20

30

40

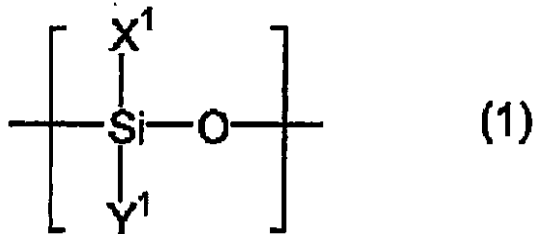
50

【発明の開示】

【0003】

本発明の目的は、ラビング処理を行わずに偏光または非偏光の放射線照射によって、少ない露光量でも良好な液晶配向能を有する液晶配向膜を与える液晶配向剤、前記液晶配向膜の形成方法および表示特性、信頼性等の諸性能に優れた液晶表示素子を提供することにある。

本発明によれば本発明の上記目的は、第1に、
下記式(1)



10

(式(1)中、 X^1 はエポキシ基を有する1価の有機基であり、 Y^1 は水酸基、炭素数1～10のアルコキシル基、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である。)

で表される繰り返し単位を有するポリオルガノシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも1種と、

20

カルボキシル基、水酸基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NHR}$ （ただし、 R は水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。）、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ および $-\text{SO}_2\text{Cl}$ よりなる群から選択される少なくとも1種の基を有する桂皮酸誘導体とを反応させて得られる感放射線性ポリオルガノシロキサンを含有する液晶配向剤によって達成される。

本発明の上記目的は、第2に、
基板上に、上記の液晶配向剤を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に放射線を照射する液晶配向膜の形成方法によって達成される。

本発明の上記目的は、第3に、
上記の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備する液晶表示素子によって達成される。

30

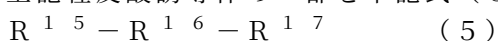
本発明の上記目的は、第4に、
上記式(1)で表される繰り返し単位を有するポリオルガノシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも1種と、
カルボキシル基、水酸基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NHR}$ （ただし、 R は水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。）、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ および $-\text{SO}_2\text{Cl}$ よりなる群から選択される少なくとも1種の基を有する桂皮酸誘導体とを反応させて得られる感放射線性ポリオルガノシロキサンによって達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0004】

40

本発明の液晶配向剤は、上記式(1)で表される繰り返し単位を有するポリオルガノシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも1種（以下、「エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン」という。）と、
カルボキシル基、水酸基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NHR}$ （ただし、 R は水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。）、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ および $-\text{SO}_2\text{Cl}$ よりなる群から選択される少なくとも1種の基を有する桂皮酸誘導体とを反応させて得られる感放射線性ポリオルガノシロキサンを含有する。本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で上記桂皮酸誘導体の一部を下記式(5)



(式(5)中、 R^{15} は炭素数4～20のアルキル基もしくはアルコキシル基または脂環

50

式基を含む炭素数 3～40 の 1 価の有機基であり、ただし前記アルキル基またはアルコキシル基の水素原子の一部または全部はフッ素原子で置換されていてもよく、 R^{16} は単結合またはフェニレン基であり、ただし R^{15} がアルコキシル基であるとき R^{16} はフェニレン基であり、 R^{17} はカルボキシル基、水酸基、 $-SH$ 、 $-NCO$ 、 $-NHR$ （ただし、 R は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基である。）、 $-CH=CH_2$ および $-SO_2Cl$ よりなる群から選択される少なくとも 1 種の基である。）

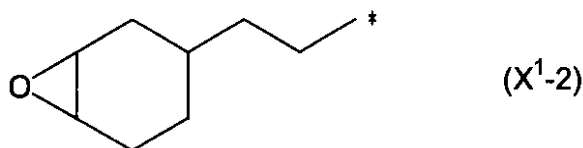
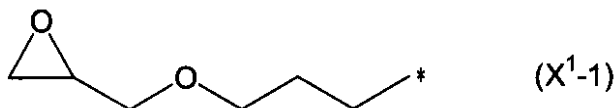
で表される化合物で置き換えて使用してもよい。

<感放射線性ポリオルガノシロキサン>

[エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン]

上記式 (1) における X^1 としては、下記式 (X^1-1) または (X^1-2)

10



20

(上記式中、「*」は結合手であることを示す。)

で表される基が好ましい。

Y^1 の炭素数 1～10 のアルコキシル基としては、例えばメトキシル基、エトキシル基等；炭素数 1～20 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ラウリル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -エイコシル基等；炭素数 6～20 のアリアル基としては、例えばフェニル基等を、それぞれ挙げる事ができる。

30

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

このようなエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、好ましくはエポキシ基を有するシラン化合物、あるいはエポキシ基を有するシラン化合物と他のシラン化合物の混合物を、好ましくは適当な有機溶媒、水および触媒の存在下において加水分解または加水分解・縮合することにより合成することができる。

上記エポキシ基を有するシラン化合物としては、例えば 3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルジメチルエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等を挙げる事ができる。

40

上記他のシラン化合物としては、例えばテトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトラ- i -プロポキシシラン、テトラ- n -ブトキシシラン、テトラ- sec -ブトキシシラン、トリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ- n -プロポキシシラン、トリ- i -プロポキシシラン、トリ- n -ブトキシシラン、トリ- sec -ブトキシシラン、フルオロト

50

リクロロシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロ
 トリー n -プロポキシシラン、フルオロトリ- i -プロポキシシラン、フルオロトリ- n -
 ブトキシシラン、フルオロトリ- sec -ブトキシシラン、メチルトリクロロシラン、
 メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー n -プロポキシシ
 ラン、メチルトリー- i -プロポキシシラン、メチルトリー n -ブトキシシラン、メチルト
 リ- sec -ブトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリクロロシラン、
 2-(トリフルオロメチル)エチルトリメトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エ
 チルトリエトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリー n -プロポキシシラ
 ン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリー- i -プロポキシシラン、2-(トリフルオ
 ロメチル)エチルトリー n -ブトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリー
 sec -ブトキシシラン、2-(パーフルオロ- n -ヘキシル)エチルトリクロロシラン
 、2-(パーフルオロ- n -ヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(パーフルオロ
 - n -ヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(パーフルオロ- n -ヘキシル)エチ
 ルトリー n -プロポキシシラン、2-(パーフルオロ- n -ヘキシル)エチルトリー- i -
 プロポキシシラン、2-(パーフルオロ- n -ヘキシル)エチルトリー n -ブトキシシラ
 ン、2-(パーフルオロ- n -ヘキシル)エチルトリー- sec -ブトキシシラン、2-(
 パーフルオロ- n -オクチル)エチルトリクロロシラン、2-(パーフルオロ- n -オク
 チル)エチルトリメトキシシラン、2-(パーフルオロ- n -オクチル)エチルトリエト
 キシシラン、2-(パーフルオロ- n -オクチル)エチルトリー n -プロポキシシラン、
 2-(パーフルオロ- n -オクチル)エチルトリー- i -プロポキシシラン、2-(パーフ
 ルオロ- n -オクチル)エチルトリー n -ブトキシシラン、2-(パーフルオロ- n -オ
 クチル)エチルトリー- sec -ブトキシシラン、ヒドロキシメチルトリクロロシラン、ヒ
 ドロキシメチルトリメトキシシラン、ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、ヒドロキシ
 メチルトリー n -プロポキシシラン、ヒドロキシメチルトリー- i -プロポキシシラン、ヒ
 ドロキシメチルトリー n -ブトキシシラン、ヒドロキシメチルトリー- sec -ブトキシシ
 ラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-(メタ)アクリロキシ
 プロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 3-(メタ)アクリロキシプロピルトリー n -プロポキシシラン、3-(メタ)アクリロ
 キシプロピルトリー- i -プロポキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリー n -
 ブトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリー- sec -ブトキシシラン、
 3-メルカプトプロピルトリクロロシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
 、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリー n -プロ
 ポキシシラン、3-メルカプトプロピルトリー- i -プロポキシシラン、3-メルカプトプ
 ロピルトリー n -ブトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリー- sec -ブトキシシラ
 ン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、ビニ
 ルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルト
 リ- n -プロポキシシラン、ビニルトリー- i -プロポキシシラン、ビニルトリー n -ブト
 キシシラン、ビニルトリー- sec -ブトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルト
 リメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリー n -プロポキシシラン、ア
 リルトリー- i -プロポキシシラン、アリルトリー n -ブトキシシラン、アリルトリー- sec
 -ブトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニ
 ルトリエトキシシラン、フェニルトリー n -プロポキシシラン、フェニルトリー- i -プロ
 ポキシシラン、フェニルトリー n -ブトキシシラン、フェニルトリー- sec -ブトキシシ
 ラン、メチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチ
 ルジ- n -プロポキシシラン、メチルジ- i -プロポキシシラン、メチルジ- n -ブトキシ
 シラン、メチルジ- sec -ブトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメ
 トキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ- n -プロポキシシラン、ジメチ
 ルジ- i -プロポキシシラン、ジメチルジ- n -ブトキシシラン、ジメチルジ- sec -
 ブトキシシラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ- n -オクチル)エチル〕ジクロロシ
 ラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ- n -オクチル)エチル〕ジメトキシシラン、(

10

20

30

40

50

メチル) [2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル] ジエメトキシシラン、(メチル)
) [2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル] ジー n-プロポキシシラン、(メチル)
) [2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル] ジー i-プロポキシシラン、(メチル)
) [2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル] ジー n-ブトキシシラン、(メチル)
 [2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル] ジー s e c-ブトキシシラン、(メチル)
) (3-メルカプトプロピル) ジクロロシラン、(メチル) (3-メルカプトプロピル)
 ジメトキシシラン、(メチル) (3-メルカプトプロピル) ジエトキシシラン、(メチル)
) (3-メルカプトプロピル) ジー n-プロポキシシラン、(メチル) (3-メルカプト
 プロピル) ジー i-プロポキシシラン、(メチル) (3-メルカプトプロピル) ジー n-
 ブトキシシラン、(メチル) (3-メルカプトプロピル) ジー s e c-ブトキシシラン、
 (メチル) (ビニル) ジクロロシラン、(メチル) (ビニル) ジメトキシシラン、(メチ
 ル) (ビニル) ジエトキシシラン、(メチル) (ビニル) ジー n-プロポキシシラン、(
 メチル) (ビニル) ジー i-プロポキシシラン、(メチル) (ビニル) ジー n-ブトキシ
 シラン、(メチル) (ビニル) ジー s e c-ブトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、
 ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジー n-プロポキシシ
 ラン、ジビニルジー i-プロポキシシラン、ジビニルジー n-ブトキシシラン、ジビニル
 ジー s e c-ブトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジメトキシシラン
 、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジー n-プロポキシシラン、ジフェニルジー
 i-プロポキシシラン、ジフェニルジー n-ブトキシシラン、ジフェニルジー s e c-ブ
 トキシシラン、クロロジメチルシラン、メトキシジメチルシラン、エトキシジメチルシラ
 ン、クロロトリメチルシラン、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、n-プロポキシトリメチルシラン、
 i-プロポキシトリメチルシラン、n-ブトキシトリメチルシラン、s e c-ブトキシト
 リメチルシラン、t-ブトキシトリメチルシラン、(クロロ) (ビニル) ジメチルシラン
 、(メトキシ) (ビニル) ジメチルシラン、(エトキシ) (ビニル) ジメチルシラン、(
 クロロ) (メチル) ジフェニルシラン、(メトキシ) (メチル) ジフェニルシラン、(エ
 トキシ) (メチル) ジフェニルシラン等のケイ素原子を1個有するシラン化合物のほか、
 商品名で、例えば KC-89、KC-89S、X-21-3153、X-21-5841
 、X-21-5842、X-21-5843、X-21-5844、X-21-5845
 、X-21-5846、X-21-5847、X-21-5848、X-22-160A
 S、X-22-170B、X-22-170BX、X-22-170D、X-22-17
 0DX、X-22-176B、X-22-176D、X-22-176DX、X-22-
 176F、X-40-2308、X-40-2651、X-40-2655A、X-40
 -2671、X-40-2672、X-40-9220、X-40-9225、X-40
 -9227、X-40-9246、X-40-9247、X-40-9250、X-40
 -9323、X-41-1053、X-41-1056、X-41-1805、X-41
 -1810、KF6001、KF6002、KF6003、KR212、KR-213、
 KR-217、KR220L、KR242A、KR271、KR282、KR300、K
 R311、KR401N、KR500、KR510、KR5206、KR5230、KR
 5235、KR9218、KR9706 (以上、信越化学工業(株)製) ; グラスレジン
 (昭和電工(株)製) ; SH804、SH805、SH806A、SH840、SR24
 00、SR2402、SR2405、SR2406、SR2410、SR2411、SR
 2416、SR2420 (以上、東レ・ダウコーニング(株)製) ; FZ3711、FZ
 3722 (以上、日本ユニカー(株)製) ; DMS-S12、DMS-S15、DMS-
 S21、DMS-S27、DMS-S31、DMS-S32、DMS-S33、DMS-
 S35、DMS-S38、DMS-S42、DMS-S45、DMS-S51、DMS-
 227、PSD-0332、PDS-1615、PDS-9931、XMS-5025 (以
 上、チッソ(株)製) ; メチルシリケートMS51、メチルシリケートMS56 (以上
 、三菱化学(株)製) ; エチルシリケート28、エチルシリケート40、エチルシリケート
 48 (以上、コルコート(株)製) ; GR100、GR650、GR908、GR95

10

20

30

40

50

0（以上、昭和電工（株）製）等の部分縮合物を挙げることができる。

これらの他のシラン化合物のうち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシランまたはジメチルジエトキシシランが好ましい。

本発明に用いられるエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、そのエポキシ当量が100～10,000g/モルであることが好ましく、150～1,000g/モルであることがより好ましい。したがって、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを合成するにあたっては、エポキシ基を有するシラン化合物と他のシラン化合物との使用割合を、得られるポリオルガノシロキサンエポキシ当量が上記の範囲になるように調製して設定することが好ましい。

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、アルコール等を挙げることができる。

上記炭化水素としては、例えばトルエン、キシレン等；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、シクロヘキサノン等；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、乳酸エチル等；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、ジオキサン等；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-プロピルエーテル等を、それぞれ挙げることができる。これらのうち非水溶性のものが好ましい。

これらの有機溶媒は、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。

有機溶媒の使用量は、全シラン化合物100重量部に対して、好ましくは10～10,000重量部、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製造する際の水の使用量は、全シラン化合物に対して、好ましくは0.5～100倍モル、より好ましくは1～30倍モルである。

上記触媒としては例えば酸、アルカリ金属化合物、有機塩基、チタン化合物、ジルコニウム化合物等を用いることができる。

上記アルカリ金属化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド等を挙げることができる。

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、トリー-n-プロピルアミン、トリー-n-ブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビス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級の有機アミン等を、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、トリー-n-プロピルアミン、トリー-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。

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを製造する際の触媒としては、アルカリ金

10

20

30

40

50

属化合物または有機塩基が好ましい。アルカリ金属化合物または有機塩基を触媒として用いることにより、エポキシ基の開環等の副反応を生じることなく、高い加水分解・縮合速度で目的とするポリオルガノシロキサンを得ることができるため、生産安定性に優れることとなり好ましい。また、触媒としてアルカリ金属化合物または有機塩基を用いて合成されたエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと桂皮酸誘導体との反応物を含有する本発明の液晶配向剤は、保存安定性が極めて優れるため好都合である。その理由は、Chemical Reviews、95巻、p1409（1995年）に指摘されているように、加水分解、縮合反応において触媒としてアルカリ金属化合物または有機塩基を用いると、ランダム構造、はしご型構造またはかご型構造が形成され、シラノール基の含有割合が少ないポリオルガノシロキサンが得られるためではないかと推察される。シラノール基の含有割合が少ないため、シラノール基同士の縮合反応が抑えられ、さらに本発明の液晶配向剤が後述の他の重合体を含有するものである場合にはシラノール基と他の重合体との縮合反応が抑えられるため、保存安定性に優れる結果になるものと推察される。

10

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、温度等の反応条件等により異なり、適宜に設定されるべきであるが、例えば全シラン化合物に対して好ましくは0.01～3倍モルであり、より好ましくは0.05～1倍モルである。

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを製造する際の加水分解または加水分解・縮合反応は、エポキシ基を有するシラン化合物と必要に応じて他のシラン化合物とを有機溶媒に溶解し、この溶液を有機塩基および水と混合して、例えば油浴等により加熱することにより実施することが好ましい。

20

加水分解・縮合反応時には、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時間加熱するのが望ましい。加熱中は、混合液を攪拌してもよいし、還流下に置いてもよい。

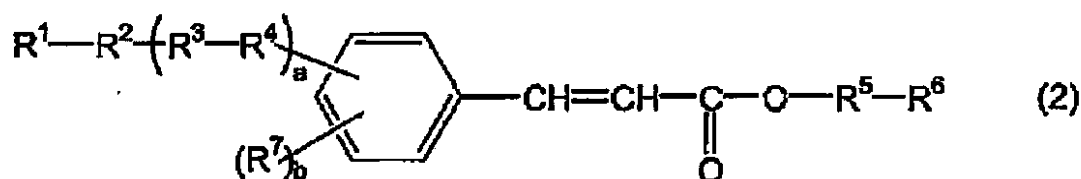
反応終了後、反応液から分取した有機溶媒層を水で洗浄することが好ましい。この洗浄に際しては、少量の塩を含む水、例えば0.2重量％程度の硝酸アンモニウム水溶液等で洗浄することにより、洗浄操作が容易になる点で好ましい。洗浄は洗浄後の水層が中性になるまで行い、その後有機溶媒層を、必要に応じて無水硫酸カルシウム、モレキュラーシーブス等の乾燥剤で乾燥した後、溶媒を除去することにより、目的とするエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを得ることができる。

30

本発明においては、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンとして市販されているものを用いてもよい。このような市販品としては、例えばDMS-E01、DMS-E12、DMS-E21、EMS-32（以上、チッソ（株）製）等を挙げることができる。

〔桂皮酸誘導体〕

上記カルボキシル基、水酸基、-SH、-NCO、-NHR（ただし、Rは水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。）、-CH=CH₂および-SO₂Clよりなる群から選択される少なくとも1種の基を有する桂皮酸誘導体は、下記式（2）



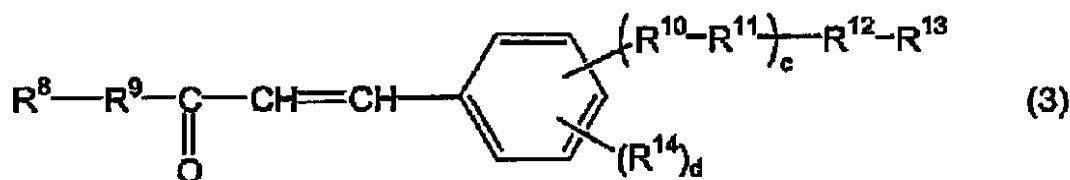
40

（式（2）中、R¹は炭素数1～40のアルキル基または脂環式基を含む炭素数3～40の1価の有機基であり、ただし前記アルキル基の水素原子の一部または全部はフッ素原子で置換されていてもよく、R²は単結合、酸素原子、-COO-または-OCO-であり、R³は2価の芳香族基、2価の脂環式基、2価の複素環式基または2価の縮合環式基であり、R⁴は単結合、酸素原子、-COO-または-OCO-であり、R⁵は単結合、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基または2価の芳香族基であり、R⁵が単結合の

50

ときは R^6 は水素原子であり、 R^5 がメチレン基、アルキレン基または2価の芳香族基のときは R^6 はカルボキシル基、水酸基、 $-SH$ 、 $-NCO$ 、 $-NHR$ 、 $-CH=CH_2$ または $-SO_2Cl$ であり、ただし前記 R は水素原子または炭素数1～6のアルキル基であり、 R^7 はフッ素原子またはシアノ基であり、 a は0～3の整数であり、 b は0～4の整数である。)

で表される化合物または下記式(3)



(式(3)中、 R^8 は炭素数1～40のアルキル基または脂環式基を含む炭素数3～40の1価の有機基であり、ただし前記アルキル基の水素原子の一部または全部はフッ素原子で置換されていてもよく、 R^9 は酸素原子または2価の芳香族基であり、 R^{10} は酸素原子、 $-COO-$ または $-OCO-$ であり、 R^{11} は2価の芳香族基、2価の複素環式基または2価の縮合環式基であり、 R^{12} は単結合、 $-OCO-(CH_2)_e-$ または $-O-(CH_2)_g-$ であり、ただし e および g はそれぞれ1～10の整数であり、 R^{13} はカルボキシル基、水酸基、 $-SH$ 、 $-NCO$ 、 $-NHR$ 、 $-CH=CH_2$ または $-SO_2Cl$ であり、ただし前記 R は水素原子または炭素数1～6のアルキル基であり、 R^{14} はフッ素原子またはシアノ基であり、 c は0～3の整数であり、 d は0～4の整数である。)で表される化合物であることが好ましい。

20

上記式(2)における R^1 の炭素数1～40のアルキル基としては、例えば炭素数1～20のアルキル基、ただしこのアルキル基の水素原子の一部または全部はフッ素原子により置換されていてもよい、であることが好ましい。かかるアルキル基の例としては、例えば n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ラウリル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -エイコシル基、4,4,4-トリフロロブチル基、4,4,5,5,5-ペンタフルオロペンチル基、4,4,5,5,6,6,6-ヘプタフルオロヘキシル基、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロペンチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、2-(パーフルオロブチル)エチル基、2-(パーフルオロオクチル)エチル基、2-(パーフルオロデシル)エチル基等を挙げることができる。 R^1 の脂環式基を含む炭素数3～40の1価の有機基としては、例えばコレステニル基、コレスタニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

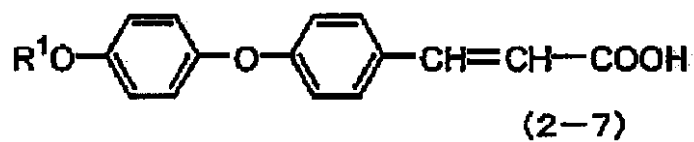
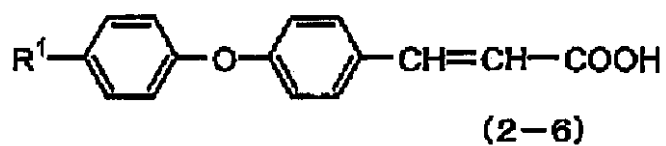
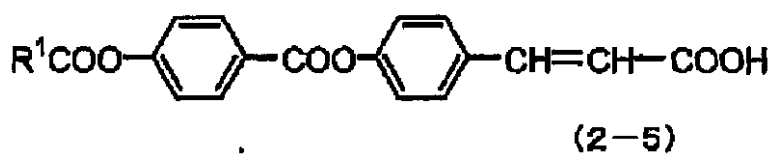
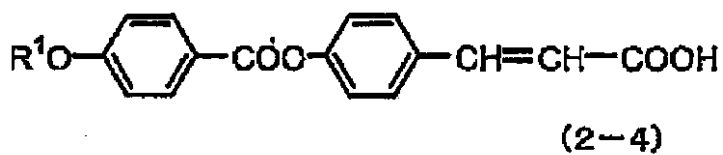
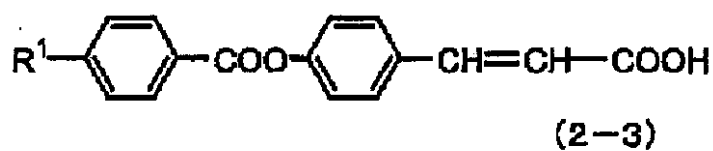
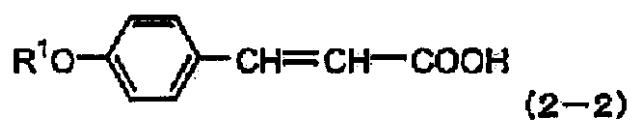
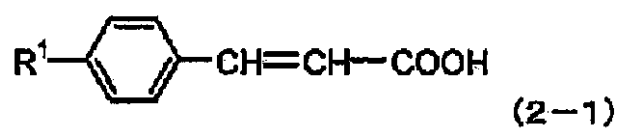
30

R^3 および R^5 の2価の芳香族基としては、例えば1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-フェニレン基等を； R^3 の2価の複素環式基としては、例えば1,4-ピリジレン基、2,5-ピリジレン基、1,4-フラニレン基等を； R^3 の2価の縮合環式基としては、例えばナフチレン基等を、それぞれ挙げることができる。

40

R^3 の2価の脂環式基としては、例えば1,4-シクロヘキシレン基などを挙げることができる。

上記式(2)で表される化合物の例としては、例えば下記式(2-1)～(2-30)

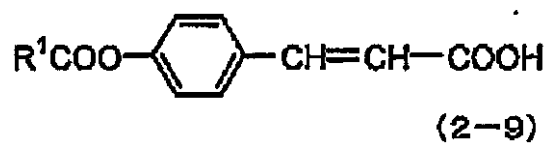
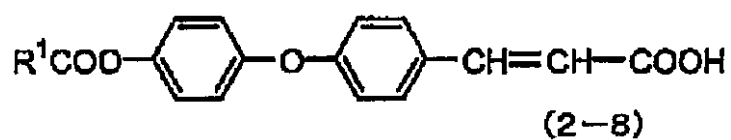


10

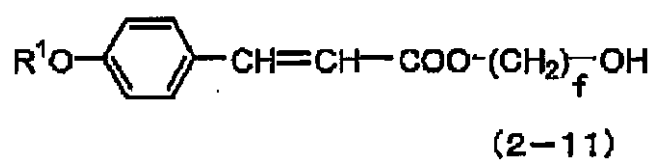
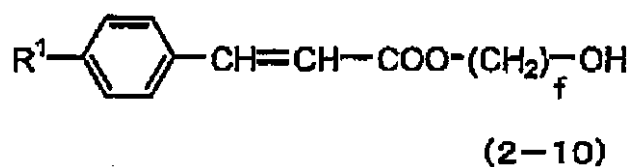
20

30

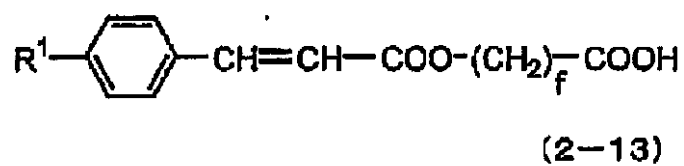
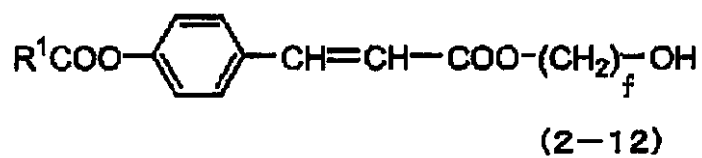
40



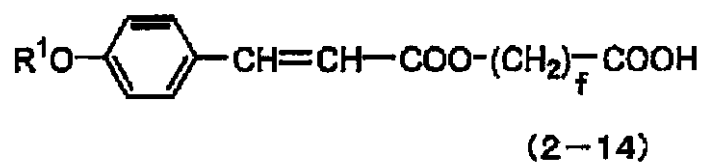
10

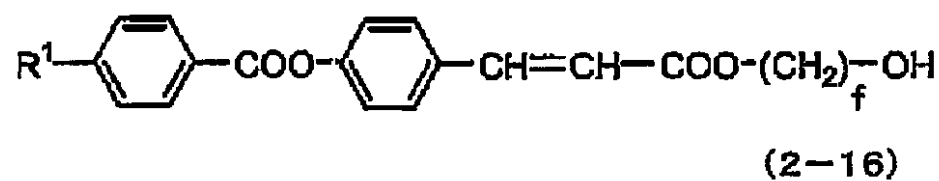
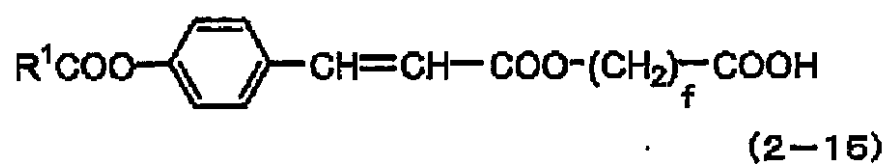


20

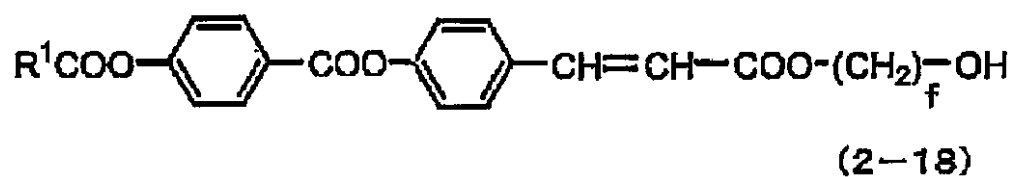
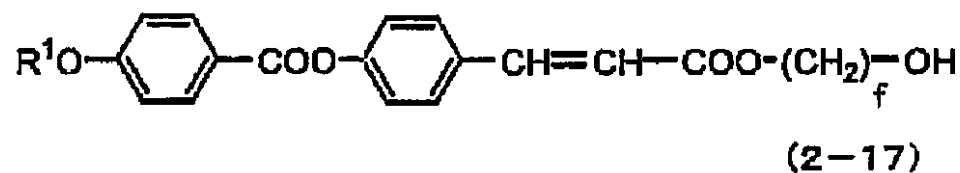


30

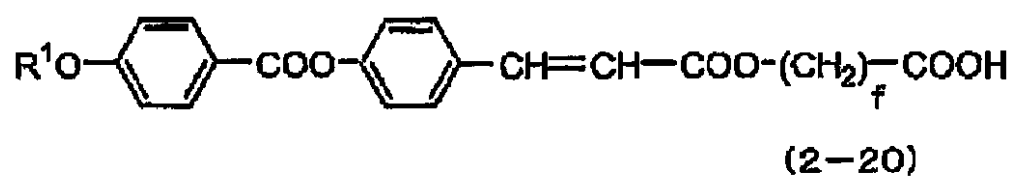
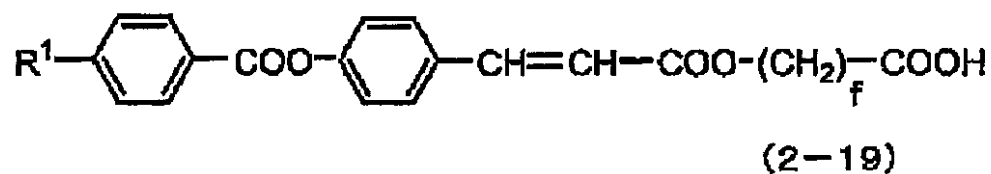




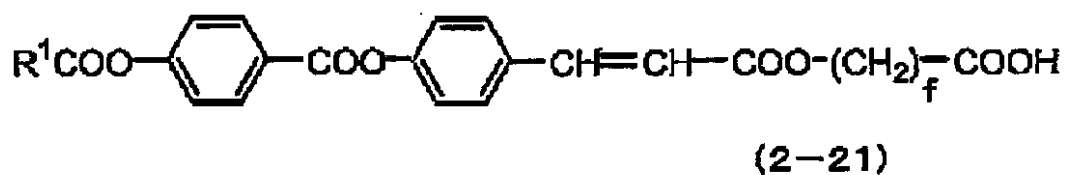
10

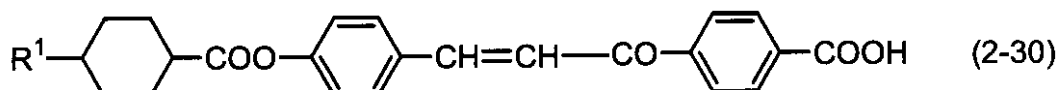
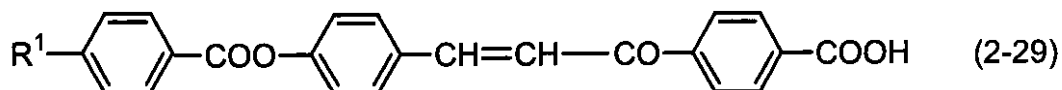
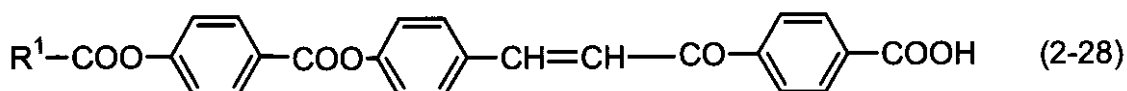
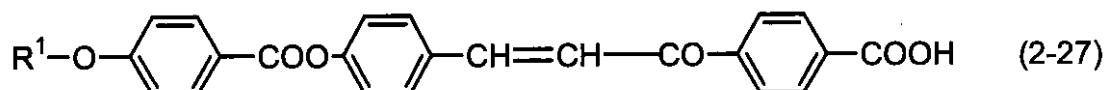
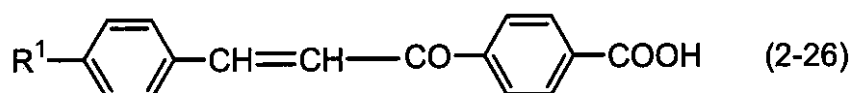
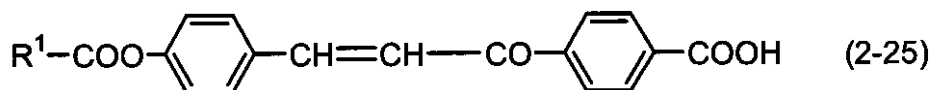
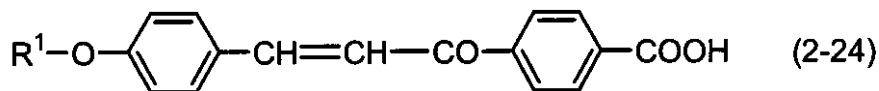
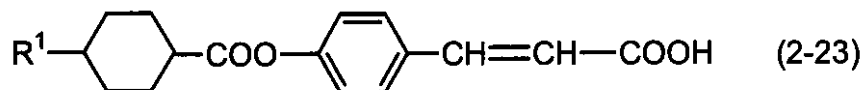
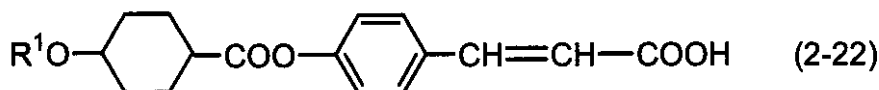


20



30





(式中、 R^1 は上記式 (2) におけるのと同じ意味であり、 f は 1 ~ 10 の整数である。)

のそれぞれで表される化合物を挙げるができる。

上記式 (3) における R^8 の炭素数 1 ~ 40 のアルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ただしこのアルキル基の水素原子の一部または全部はフッ素原子により置換されていてもよい、であることが好ましい。かかるアルキル基の例としては、例えば上記式 (2) における R^1 のアルキル基として例示したものを挙げるができる。 R^8 の脂環式基を含む炭素数 3 ~ 40 の 1 価の有機基としては、例えばコレステニル基、コレスタニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

R^9 および R^{11} の 2 価の芳香族基、複素環式基または縮合環式基としては、例えば上記式 (2) における R^3 および R^5 の 2 価の芳香族基、複素環式基または縮合環式基としてそれぞれ例示したものを挙げることができる。

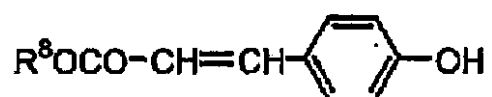
上記式 (3) で表される化合物の例としては、例えば下記式 (3-1) ~ (3-11)

10

20

30

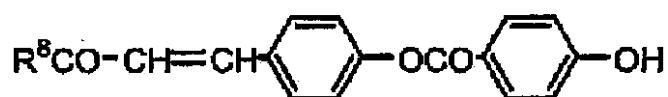
40



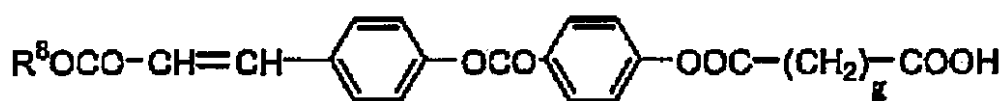
(3-1)



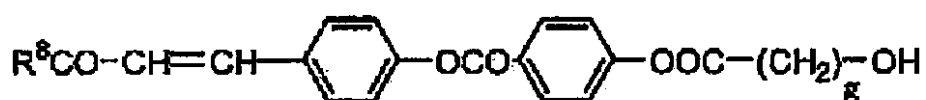
(3-2)



(3-3)



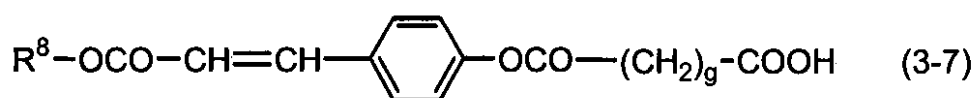
(3-4)



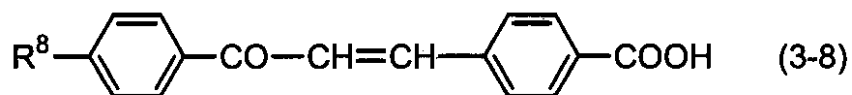
(3-5)



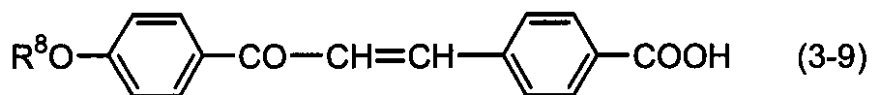
(3-6)



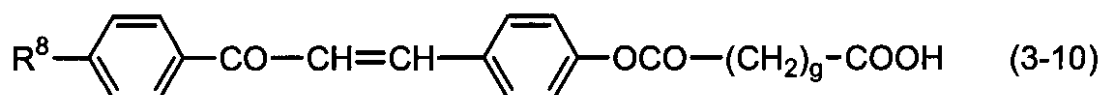
(3-7)



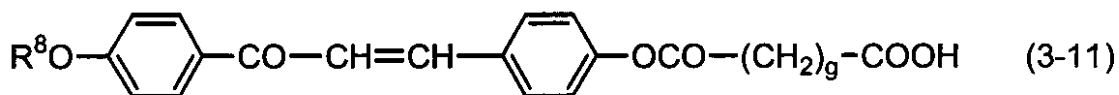
(3-8)



(3-9)



(3-10)



(3-11)

(式中、 R^8 は上記式 (3) におけるのと同じ意味であり、 g は 1 ～ 10 の整数である。)

のそれぞれで表される化合物を挙げることができる。

[感放射線性ポリオルガノシロキサンの合成]

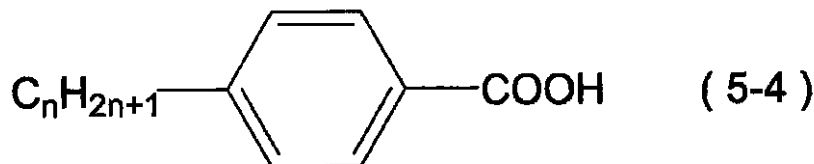
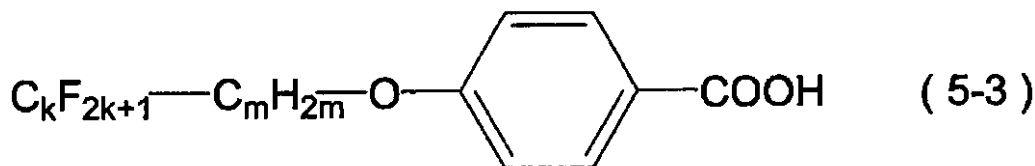
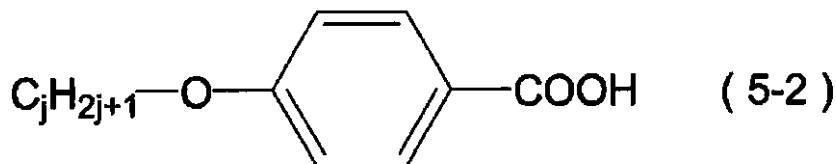
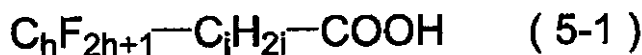
本発明で使用される感放射線性ポリオルガノシロキサンは、上記の如きエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと桂皮酸誘導体とを、好ましくは触媒の存在下に反応させることにより合成することができる。

ここで桂皮酸誘導体は、ポリオルガノシロキサンの有するエポキシ基 1 モルに対して好ましくは 0.001 ～ 1.5 モル、より好ましくは 0.01 ～ 1 モル、さらに好ましくは 0.05 ～ 0.9 モル使用される。

本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で上記桂皮酸誘導体の一部を上記式 (5) で表される化合物で置き換えて使用してもよい。この場合、感放射線性ポリオルガノシロキサンの合成は、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、桂皮酸誘導体および上記式 (5) で表される化合物の混合物とを反応させることにより行われる。

上記式 (5) における R^{15} としては炭素数 8 ～ 20 のアルキル基もしくはアルコキシル基または炭素数 4 ～ 21 のフルオロアルキル基もしくはフルオロアルコキシル基であることが好ましく、 R^{16} としては単結合、1,4-シクロヘキシレン基または 1,4-フェニレン基であることが好ましく、 R^{17} としてはカルボキシル基であることが好ましい。

上記式 (5) で表される化合物の好ましい例として、例えば下記式 (5-1) ～ (5-4)



(上記式中、 h は 1 ～ 3 の整数であり、 i は 3 ～ 18 の整数であり、 j は 5 ～ 20 の整数であり、 k は 1 ～ 3 の整数であり、 m は 0 ～ 18 の整数であり、 n は 1 ～ 18 の整数である。)

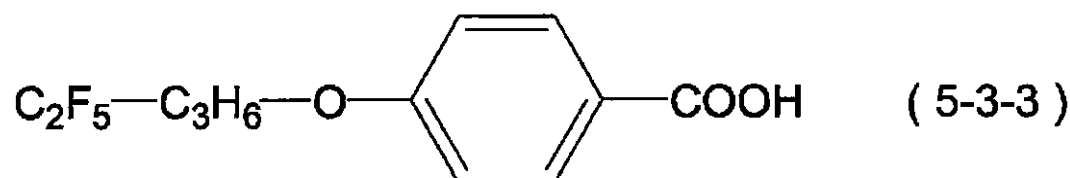
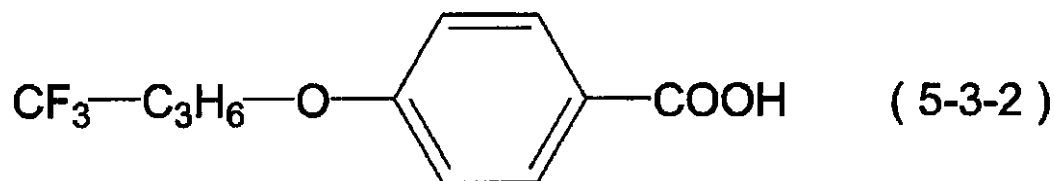
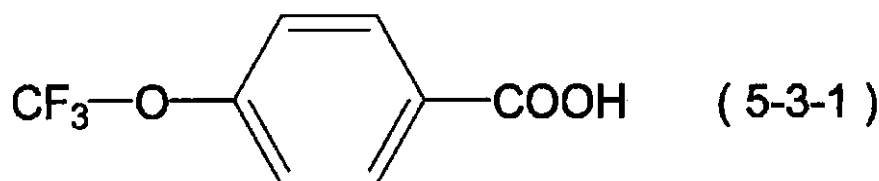
のいずれかで表される化合物を挙げることができ、そのうち、下記式 (5-3-1) ～ (5-3-3)

10

20

30

40



10

のいずれかで表される化合物が好ましい。

上記式(5)で表される化合物は、上記桂皮酸誘導体とともにエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと反応し、得られる液晶配向膜にプレチルト角発現性を付与する部位となる化合物である。本明細書においては上記式(5)で表される化合物を、以下、「他のプレチルト角発現性化合物」という。

20

本発明において、上記桂皮酸誘導体とともに他のプレチルト角発現性化合物を使用する場合、桂皮酸誘導体および他のプレチルト角発現性化合物の合計の使用割合は、ポリオルガノシロキサンの有するエポキシ基1モルに対して好ましくは0.001~1.5モル、より好ましくは0.01~1モル、さらに好ましくは0.05~0.9モルである。この場合、他のプレチルト角発現性化合物は、桂皮酸誘導体との合計に対して好ましくは50モル%以下、より好ましくは25モル%以下の範囲で使用される。他のプレチルト角発現性化合物の使用割合が50モル%を超えると、液晶表示素子をONにしたときに異常ドメインが発生する不具合を生じる場合がある。

30

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、トリーn-プロピルアミン、トリー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級の有機アミン等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、トリーn-プロピルアミン、トリー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。

40

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

2-メチルイミダゾール、2-n-ヘプチルイミダゾール、2-n-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-n-ウンデシルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-

50

2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジ(ヒドロキシメチル)イミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-フェニル-4, 5-ジ[(2'-シアノエトキシ)メチル]イミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-n-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、1-(2-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテート、2, 4-ジアミノ-6-〔2'-メチルイミダゾリル-(1')〕エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-n-ウンデシルイミダゾリル)エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-〔2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')〕エチル-s-トリアジン、2-メチルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、2, 4-ジアミノ-6-〔2'-メチルイミダゾリル-(1')〕エチル-s-トリアジンのイソシアヌル酸付加物の如きイミダゾール化合物；ジフェニルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、亜リン酸トリフェニルの如き有機リン化合物；

10

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

20

1, 8-ジアザビスクロ〔5. 4. 0〕ウンデセン-7やその有機酸塩の如きジアザビスクロアルケン；

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

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

30

三フッ化ホウ素、ホウ酸トリフェニルの如きホウ素化合物；

塩化亜鉛、塩化第二錫の如き金属ハロゲン化合物；

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

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

ルイス酸塩、ブレンステッド酸塩等の高温解離型の熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤等の潜在性硬化促進剤等を挙げることができる。

これらのうち、好ましくはテトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライドの如き4級アンモニウム塩である。

40

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重量部の量で使用される。

反応温度は、好ましくは0~200℃、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、より好ましくは0.5~20時間である。

感放射線性ポリオルガノシロキサンの合成反応は、必要に応じて有機溶剤の存在下に行うことができる。かかる有機溶媒としては、例えば炭化水素化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、アミド化合物、アルコール化合物等を挙げることができる

50

。これらのうち、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物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%となる量で使用される。

本発明の感放射線性ポリオルガノシロキサンはエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンにエポキシの開環付加により桂皮酸誘導体に由来する構造を導入している。この製造方法は簡便であり、しかも桂皮酸誘導体に由来する構造の導入率を高くすることができる点で極めて好適な方法である。

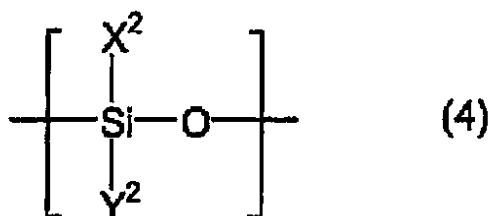
<その他の成分>

本発明の液晶配向剤は、上記の如き感放射線性ポリオルガノシロキサンを含有する。

本発明の液晶配向剤は、上記の如き感放射線性ポリオルガノシロキサンのほかに、本発明の効果を損なわない限り、さらに他の成分を含有していてもよい。このような他の成分としては、例えば感放射線性ポリオルガノシロキサン以外の重合体（以下、「他の重合体」という。）、硬化剤、硬化触媒、硬化促進剤、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物（以下、「エポキシ化合物」という。）、官能性シラン化合物、界面活性剤等を挙げることができる。

[他の重合体]

上記他の重合体は、本発明の液晶配向剤の溶液特性および得られる液晶配向膜の電気特性をより改善するために使用することができる。かかる他の重合体としては、例えばポリアミク酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも1種の重合体、下記式（4）



（式（4）中、 X^2 は水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシル基または炭素数6～20のアリール基であり、 Y^2 は水酸基または炭素数1～10のアルコキシル基である。）

で表されるポリオルガノシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも1種（以下、「他のポリオルガノシロキサン」という。）、ポリアミク酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ（スチレンーフェニルマレイミド）誘導体、ポリ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[ポリアミク酸]

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

ポリアミク酸の合成に用いることのできるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-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、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-（テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル）-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-（テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル）-8-メチル-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、5-（2, 5-ジオキソテトラヒドロフラニル）-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、ビスクロ [

10

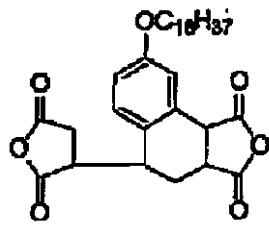
20

30

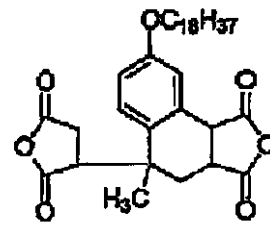
40

50

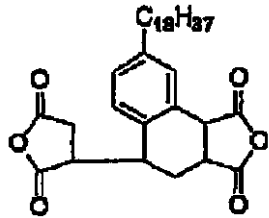
2. 2. 2] -オクトー7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、下記式 (T-1) ~ (T-14)



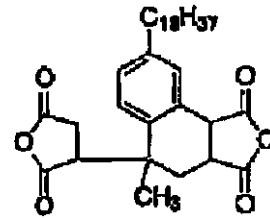
(T-1)



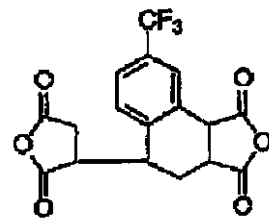
(T-8)



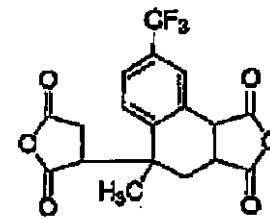
(T-2)



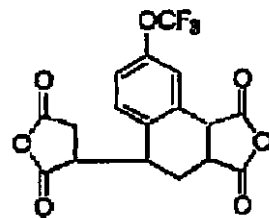
(T-9)



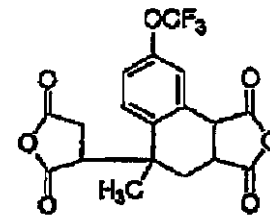
(T-3)



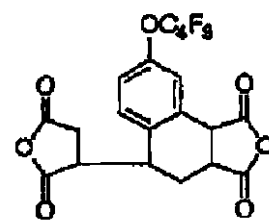
(T-10)



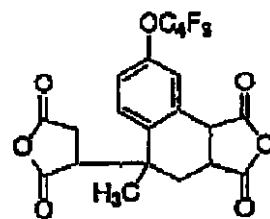
(T-4)



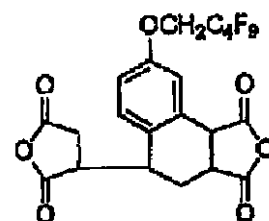
(T-11)



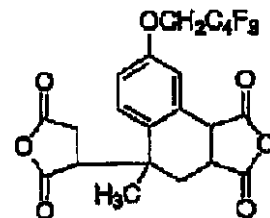
(T-5)



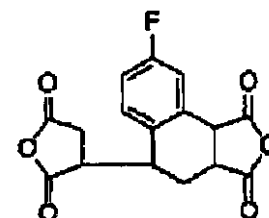
(T-12)



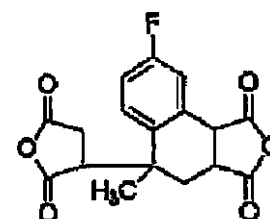
(T-6)



(T-13)



(T-7)

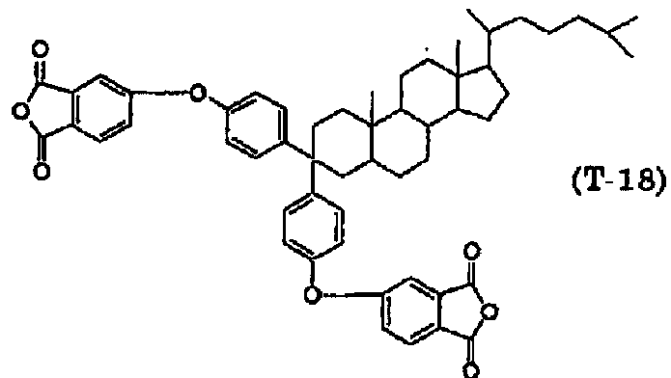
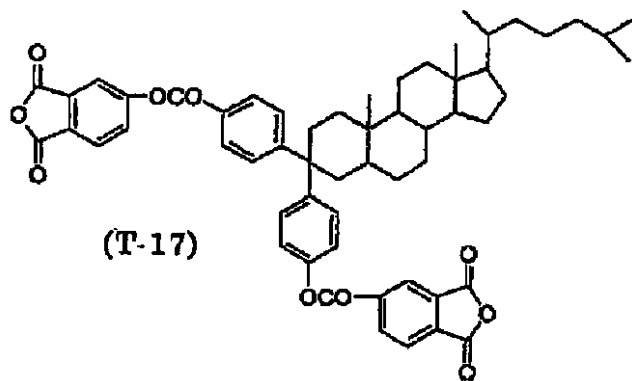
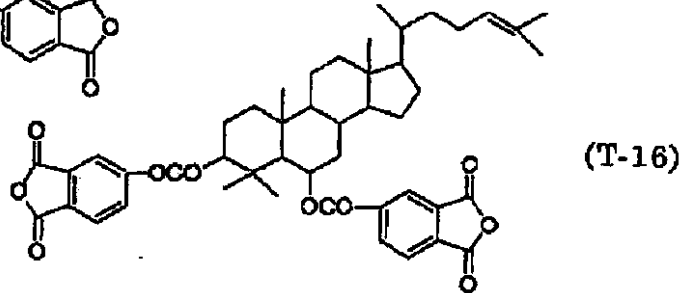
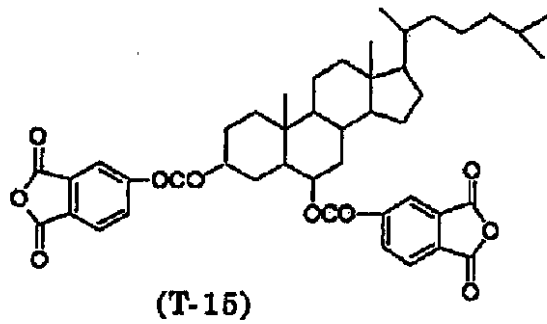


(T-14)

のそれぞれで表されるテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン

酸二無水物；

ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビ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'-ビフェニルエーテル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'-パーフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物、下記式(T-15)～(T-18)



のそれぞれで表されるテトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。

これらのうち好ましいものとして、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-8-メチル-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビ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'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物または上記式(T-1)、(T-2)および(T-15)~(T-18)のそれぞれで表されるテトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

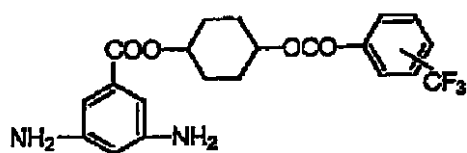
これらテトラカルボン酸二無水物は単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

ポリアミック酸の合成に用いることのできるジアミンとしては、例えば p-フェニレン
 ジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-
 ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジア
 ミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'
 '-ジアミノベンズアニリド、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、5-アミノ-1-(
 4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-
 アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、3, 4'-ジアミノジフェニルエ
 ーテル、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、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[4-(4-アミノフェノキシ)フェ
 ニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロ
 プロパン、2, 2-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、9, 9-ビス(4-アミノフェニ
 ル)-10-ヒドロアントラセン、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)、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'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、
 4, 4'-(m-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-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]-オクタフルオロビフェニル、
 6-(4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ(2, 4-ジアミノベンゼン)、6-(4'
 -フルオロ-4-カルコニルオキシ)ヘキシルオキシ(2, 4-ジアミノベンゼン)、
 8-(4-カルコニルオキシ)オクチルオキシ(2, 4-ジアミノベンゼン)、8-(4'
 -フルオロ-4-カルコニルオキシ)オクチルオキシ(2, 4-ジアミノベンゼン)、
 1-ドデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-テトラデシルオキシ-2, 4-ジ
 アミノベンゼン、1-ペンタデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-ヘキサデシ
 ルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-オクタデシルオキシ-2, 4-ジアミノベン
 ゼン、1-コレステリルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレスタニルオキシ-
 2, 4-ジアミノベンゼン、ドデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、テトラデ
 シルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、ペンタデシルオキシ(3, 5-ジアミノベ
 ンゾイル)、ヘキサデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、オクタデシルオキシ
 (3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレステリルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)
 、コレスタニルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、(2, 4-ジアミノフェノキシ)
 パルミテート、(2, 4-ジアミノフェノキシ)ステアリレート、(2, 4-ジアミノ
 フェノキシ)-4-トリフルオロメチルベンゾエート、下記式(D-1)~(D-5)

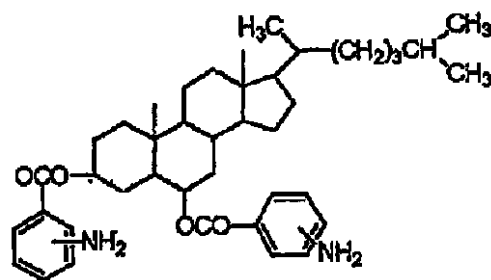
10

20

30

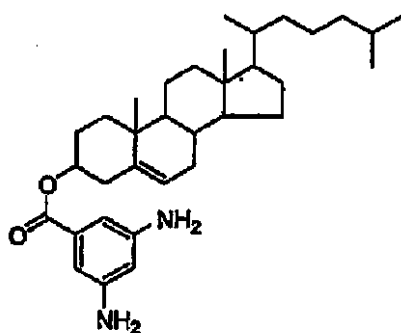


(D-1)

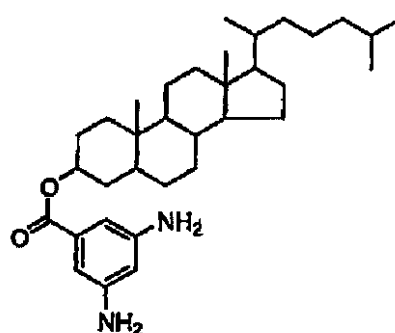


(D-2)

10

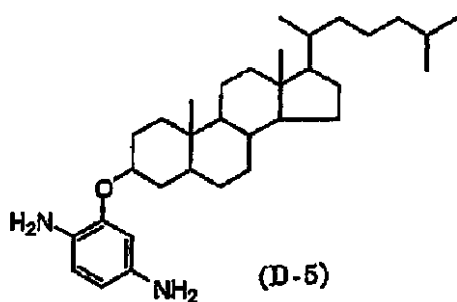


(D-3)



(D-4)

20



(D-5)

30

のそれぞれで表されるジアミン化合物等の芳香族ジアミン；

ジアミノテトラフェニルチオフェン等のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；

メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4'-ジアミノシクロヘキサン、イソホロレンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2, 7}] -ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族または脂環式ジアミン；

ジアミノヘキサメチルジシロキサン等のジアミノオルガノシロキサン等を挙げることができる。

40

これらのうち好ましいものとして、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(p-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]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、

50

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]-オクタフルオロビフェニル、1-ヘキサデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-オクタデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレステリルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ヘキサデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、オクタデシルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレステリルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレスタニルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)または上記式(D-1)~(D-5)で表されるジアミンを挙げることができる。

これらジアミンは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割合は、ジアミン化合物に含まれるアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.3~1.2当量となる割合である。

ポリアミック酸の合成反応は、好ましくは有機溶媒中において、好ましくは-20~150℃、より好ましくは0~100℃の温度条件下において、好ましくは0.5~24時間、より好ましくは2~10時間行われる。ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド等の非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノール等のフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量(a)は、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量(b)が反応溶液の全量(a+b)に対して好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは5~30重量%となるような量である。

以上のようにして、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。この反応溶液はそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、または単離したポリアミック酸を精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。ポリアミック酸の単離は、上記反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧下乾燥する方法、あるいは、反応溶液をエバポレーターで減圧留去する方法により行うことができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解し、次いで貧溶媒で析出させる方法、あるいは、エバポレーターで減圧留去する工程を1回または数回行う方法により、ポリアミック酸を精製することができる。

[ポリイミド]

上記ポリイミドは、上記の如くして得られたポリアミック酸の有するアミック酸構造を脱水閉環することにより製造することができる。このとき、アミック酸構造の全部を脱水閉環して完全にイミド化してもよく、あるいはアミック酸構造のうちの一部のみを脱水閉環してアミック酸構造とイミド構造とが併存する部分イミド化物としてもよい。

ポリアミック酸の脱水閉環は、(i)ポリアミック酸を加熱する方法により、または(ii)ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。

上記(i)のポリアミック酸を加熱する方法における反応温度は、好ましくは50~200℃であり、より好ましくは60~170℃である。反応温度が50℃未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が200℃を超えると得られるイミド化重合体の分子量が低下する場合がある。ポリアミック酸を加熱する方法における反応時間は、好ましくは0.5~48時間であり、より好ましくは2~20時間である。

一方、上記(ii)のポリアミック酸の溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸構造単位の1モルに対して0.01~20モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、

例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン等の3級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.01～10モルとするのが好ましい。脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。脱水閉環反応の反応温度は好ましくは0～180℃、より好ましくは10～150℃であり、反応時間は好ましくは0.5～20時間であり、より好ましくは1～8時間である。

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

[他のポリオルガノシロキサン]

本発明における他のポリオルガノシロキサンは、上記式(4)で表されるポリオルガノシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも1種である。かかる他のポリオルガノシロキサンは、例えばアルコキシシラン化合物およびハロゲン化シラン化合物よりなる群から選択される少なくとも1種のシラン化合物(以下、「原料シラン化合物」ともいう。)を、好ましくは適当な有機溶媒中で、水および触媒の存在下において加水分解または加水分解・縮合することにより合成することができる。ここで使用できる原料シラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*so-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テトラクロロシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、メチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-プロポキシシラン、エチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、エチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルクロロシラン等を挙げることができる。これらのうちテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシランまたはトリメチルエトキシシランが好ましい。

他のポリオルガノシロキサンを合成する際に、任意的に使用することのできる有機溶媒としては、例えばアルコール化合物、ケトン化合物、アミド化合物もしくはエステル化合物またはその他の非プロトン性化合物を挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上組合せて使用できる。

上記アルコール化合物としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウ

10

20

30

40

50

ンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等のモノアルコール化合物；

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

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール化合物の部分エーテル等を、それぞれ挙げることができる。これらのアルコール化合物は、1種であるいは2種以上を組合せて使用してもよい。

上記ケトン化合物としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンション等のモノケトン化合物；

アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオン等のβ-ジケトン化合物等を、それぞれ挙げることができる。これらのケトン化合物は、1種であるいは2種以上を組合せて使用してもよい。

上記アミド化合物としては、例えばホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピペリジン、N-アセチルピロリジン等を挙げることができる。これらアミド化合物は、1種であるいは2種以上を組合せて使用してもよい。

上記エステル化合物としては、例えばジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢

酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等を挙げることができる。これらエステル化合物は、1種であるいは2種以上を組合せて使用してもよい。

上記その他の非プロトン性化合物としては、例えばアセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N, N, N', N'-テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルモルホロン、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-メチル-Δ³-ピロリン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N, N-ジメチルピペラジン、N-メチルイミダゾール、N-メチル-4-ピペリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルテトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノン等を挙げることができる。

これら溶媒のうち、多価アルコール化合物、多価アルコール化合物の部分エーテルまたはエステル化合物が特に好ましい。

他のポリオルガノシロキサンの合成に際して使用する水の量としては、原料シラン化合物の有するアルコキシ基およびハロゲン原子の総量の1モルに対して、好ましくは0.01~100モルであり、より好ましくは0.1~30モルであり、さらに1~1.5モルであることが好ましい。

他のポリオルガノシロキサンの合成に際して使用できる触媒としては、例えば金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、アンモニア、アルカリ金属化合物等を挙げることができる。

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

10

20

30

40

50

タン、モノー n -ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、テトラキス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）チタン、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）チタン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）チタン等のチタンキレート化合物；

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

トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物等を挙げることができる。

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

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

上記有機塩基としては、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリ

ジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。

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、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。

これら触媒は、1種をあるいは2種以上を一緒に使用してもよい。

これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸または無機酸が好ましく、より好ましくはチタンキレート化合物または有機酸である。

触媒の使用量は、原料シラン化合物100重量部に対して好ましくは0.001~10重量部であり、より好ましくは0.001~1重量部である。

他のポリオルガノシロキサン合成の際に添加される水は、原料であるシラン化合物中またはシラン化合物を有機溶媒に溶解した溶液中に、断続的または連続的に添加することができる。

触媒は、原料であるシラン化合物中またはシラン化合物を有機溶媒に溶解した溶液中に予め添加しておいてもよく、あるいは添加される水中に溶解または分散させておいてもよい。

他のポリオルガノシロキサン合成の際の反応温度としては、好ましくは0~100℃であり、より好ましくは15~80℃である。反応時間は好ましくは0.5~24時間であり、より好ましくは1~8時間である。

[他の重合体の使用割合]

本発明の液晶配向剤が、前述の感放射線性ポリオルガノシロキサンとともに他の重合体を含有するものである場合、他の重合体の含有量としては、感放射線性ポリオルガノシロキサン100重量部に対して10,000重量部以下であることが好ましい。他の重合体のより好ましい含有量は、他の重合体の種類により異なる。

本発明の液晶配向剤が、感放射線性ポリオルガノシロキサンならびにポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも1種の重合体を含有するものである場合における両者のより好ましい使用割合は、感放射線性ポリオルガノシロキサン100重量部に対するポリアミック酸およびポリイミドの合計量100~5,000重量部であり、さらに200~2,000重量部であることが好ましい。

一方、本発明の液晶配向剤が、感放射線性ポリオルガノシロキサンおよび他のポリオルガノシロキサンを含有するものである場合における両者のより好ましい使用割合は、感放射線性ポリオルガノシロキサン100重量部に対する他のポリオルガノシロキサンの量として100~2,000重量部である。

本発明の液晶配向剤が、感放射線性ポリオルガノシロキサンとともに他の重合体を含有するものである場合、他の重合体の種類としては、ポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも1種の重合体、または他のポリオルガノシロキサンであることが好ましい。

[硬化剤および硬化触媒]

上記硬化剤および硬化触媒は感放射線性ポリオルガノシロキサンの架橋反応をより強固にする目的で本発明の液晶配向剤に含有されることができ、上記硬化促進剤は硬化剤の司る硬化反応を促進する目的で本発明の液晶配向剤に含有されることができる。

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

上記多価カルボン酸無水物としては、例えばシクロヘキサントリカルボン酸の無水物およびその他の多価カルボン酸無水物を挙げることができる。

シクロヘキサントリカルボン酸無水物の具体例としては、例えばシクロヘキサン-1,3,4-トリカルボン酸-3,4-無水物、シクロヘキサン-1,3,5-トリカルボン酸-3,5-無水物、シクロヘキサン-1,2,3-トリカルボン酸-2,3-酸無水物

10

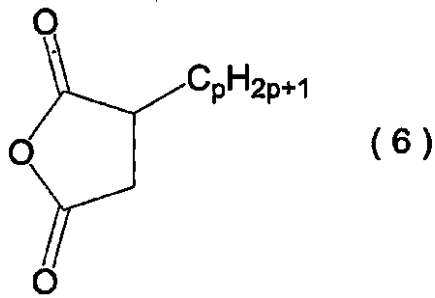
20

30

40

50

等を挙げることができ、その他の多価カルボン酸無水物としては、例えば4-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水こはく酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、下記式(6)



10

(式(6)中、pは1～20の整数である。)

で表される化合物およびポリアミック酸の合成に一般に用いられるテトラカルボン酸二無水物のほか、 α -テルピネン、アロオシメン等の共役二重結合を有する脂環式化合物と無水マレイン酸とのディールス・アルダー反応生成物およびこれらの水素添加物等を挙げることができる。

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

20

上記硬化促進剤としては、例えばイミダゾール化合物；

4級リン化合物；

4級アミン化合物；

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

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

三フッ化ホウ素、ホウ酸トリフェニルの如きホウ素化合物；塩化亜鉛、塩化第二錫の如き金属ハロゲン化合物；

30

ジシアングリアミド、アミンとエポキシ樹脂との付加物の如きアミン付加型促進剤等の高融点分散型潜在性硬化促進剤；

4級フォスフォニウム塩等の表面をポリマーで被覆したマイクロカプセル型潜在性硬化促進剤；

アミン塩型潜在性硬化促進剤；

ルイス酸塩、ブレンステッド酸塩の如き高温解離型の熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤、等を挙げることができる。

[エポキシ化合物]

上記エポキシ化合物は、形成される液晶配向膜の基板表面に対する接着性を向上させる観点から本発明の液晶配向剤に含有されることができる。

40

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-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサジオール、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N-ジグリシジル-ベンジルアミン、N, N-ジグリシジル-アミノメチルシクロヘキサン等を好ましいもの

50

として挙げることができる。

本発明の液晶配向剤がエポキシ化合物を含有する場合、その含有割合としては、上記の感放射線性ポリオルガノシロキサンと任意的に使用される他の重合体との合計100重量部に対して、好ましくは40重量部以下、より好ましくは0.1～30重量部である。

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

[官能性シラン化合物]

上記官能性シラン化合物は、得られる液晶配向膜の基板との接着性を向上する目的で使用する事ができる。官能性シラン化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができ、さらに特開昭63-291922号公報に記載されている、テトラカルボン酸二無水物とアミノ基を有するシラン化合物との反応物等を挙げることができる。

本発明の液晶配向剤が官能性シラン化合物を含有する場合、その含有割合としては、上記の感放射線性ポリオルガノシロキサンと任意的に使用される他の重合体との合計100重量部に対して、好ましくは50重量部以下であり、より好ましくは20重量部以下である。

[界面活性剤]

上記界面活性剤としては、例えばノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、ポリアルキレンオキシド界面活性剤、含フッ素界面活性剤等を挙げることができる。

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

<液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、上述の通り、感放射線性ポリオルガノシロキサンを必須成分として含有し、そのほかに必要に応じて他の成分を含有するものであるが、好ましくは各成分が有機溶媒に溶解された溶液状の組成物として調製される。

本発明の液晶配向剤を調製するために使用することのできる有機溶媒としては、感放射線性ポリオルガノシロキサンおよび任意的に使用される他の成分を溶解し、これらと反応しないものが好ましい。

本発明の液晶配向剤に好ましく使用することのできる有機溶媒は、任意的に添加される他の重合体の種類により異なる。

本発明の液晶配向剤が感放射線性ポリオルガノシロキサンならびにポリアミック酸およびポリイミドよりなる群から選択される少なくとも1種の重合体を含有するものである場合における好ましい有機溶剤としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして上

記に例示した有機溶媒を挙げることができる。このとき、本発明のポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した貧溶媒を併用してもよい。これら有機溶媒は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

一方、本発明の液晶配向剤が、重合体として感放射線性ポリオルガノシロキサンのみを含有するものである場合、または感放射線性ポリオルガノシロキサンおよび他のポリオルガノシロキサンを含有するものである場合における好ましい有機溶剤としては、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sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸n-ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸オクチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル等が挙げられる。この中で好ましくは、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル等を挙げることができる。

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

本発明の液晶配向剤の固形分濃度、すなわち液晶配向剤中の溶媒以外の全成分の重量が液晶配向剤の全重量に占める割合は、粘性、揮発性等を考慮して選択されるが、好ましくは1～10重量%の範囲である。本発明の液晶配向剤は、基板表面に塗布され、液晶配向膜となる塗膜を形成するが、固形分濃度が1重量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得難い場合がある。一方、固形分濃度が10重量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が不足する場合がある。特に好ましい固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する際に採用する方法によって異なる。例えばスピンナー法による場合には1.5～4.5重量%の範囲が特に好ましい。印刷法による場合には、固形分濃度を3～9重量%の範囲とし、それによって溶液粘度を12～50mPa・sの範囲とするのが特に好ましい。インクジェット法による場合には、固形分濃度を1～5重量%の範囲とし、それによって溶液粘度を3～15mPa・sの範囲とするのが特に好ましい。

本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは、0℃～200℃、より好ましくは10℃～60℃である。

<液晶配向膜の形成方法>

本発明の液晶配向剤は、光配向法により液晶配向膜を形成するために好適に使用することができる。

液晶配向膜を形成する方法としては、例えば基板上に本発明の液晶配向膜の塗膜を形成し、次いで該塗膜に光配向法により液晶配向能を付与する方法を挙げることができる。

まず、パターン状の透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、本発明の液晶配向剤を、例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法、インクジェット法等の適宜の塗布方法により塗布する。そして、該塗布面を、予備加熱（プレバーク）し、次いで焼成（ポストバーク）することにより塗膜を形成する。プレバーク条件は、例えば40～120

℃において0.1～5分であり、ポストベーク条件は、好ましくは120～300℃、より好ましくは150～250℃において、好ましくは5～200分、より好ましくは10～100分である。ポストベーク後の塗膜の膜厚は、好ましくは0.001～1μmであり、より好ましくは0.005～0.5μmである。

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

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

液晶配向剤の塗布に際しては、基板または透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、予め官能性シラン化合物、チタネート等を塗布しておいてもよい。

次いで、前記塗膜に直線偏光もしくは部分偏光された放射線または無偏光の放射線を照射することにより、液晶配向能を付与する。ここで、放射線としては、例えば150nm～800nmの波長の光を含む紫外線および可視光線を用いることができるが、300nm～400nmの波長の光を含む紫外線が好ましい。用いる放射線が直線偏光または部分偏光している場合には、照射は基板面に垂直の方向から行っても、プレチルト角を付与するために斜め方向から行ってもよく、また、これらを組み合わせて行ってもよい。無偏光の放射線を照射する場合には、照射の方向は斜め方向である必要がある。

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

放射線の照射量としては、好ましくは 1 J/m^2 以上10,000 J/m^2 未満であり、より好ましくは10～3,000 J/m^2 である。なお、従来知られている液晶配向剤から形成された塗膜に光配向法により液晶配向能を付与する場合、10,000 J/m^2 以上の放射線照射量が必要であった。しかし本発明の液晶配向剤を用いると、光配向法の際の放射線照射量が3,000 J/m^2 以下、さらに1,000 J/m^2 以下であっても良好な液晶配向能を付与することができ、液晶表示素子の製造コストの削減に資する。

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

<液晶表示素子の製造方法>

本発明の液晶配向剤を用いて形成される液晶表示素子は、例えば以下のようにして製造することができる。

上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、この2枚の基板間に液晶を配置することにより、液晶セルを製造する。液晶セルを製造するには、例えば以下の2つの方法が挙げられる。

第一の方法は、従来から知られている方法である。まず、それぞれの液晶配向膜が対向するように間隙（セルギャップ）を介して2枚の基板を対向配置し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填した後、注入孔を封止することにより、液晶セルを製造することができる。

第二の方法は、ODF（One Drop Fill）方式と呼ばれる手法である。液晶配向膜を形成した2枚の基板のうちの一方の基板上の所定の場所に例えば紫外光硬化性のシール材を塗布し、さらに液晶配向膜面上に液晶を滴下した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせ、次いで基板の全面に紫外光を照射してシール剤を硬化することにより、液晶セルを製造することができる。

いずれの方法による場合でも、次いで、液晶セルを、用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、注入時の流動配向を除去することが望まし

10

20

30

40

50

い。

そして、液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせることにより、本発明の液晶表示素子を得ることができる。ここで、液晶配向膜が水平配向性である場合、液晶配向膜が形成された2枚の基板における、照射した直線偏光放射線の偏光方向のなす角度およびそれぞれの基板と偏光板との角度を調整することにより、TN型またはSTN型液晶セルを有する液晶表示素子を得ることができる。一方、液晶配向膜が垂直配向性である場合には、液晶配向膜が形成された2枚の基板における配向容易軸の方向が平行となるようにセルを構成し、これに、偏光板を、その偏光方向が配向容易軸と45°の角度をなすように貼り合わせることで、垂直配向型液晶セルを有する液晶表示素子とすることができる。

前記シール剤としては、例えばスペーサーとしての酸化アルミニウム球および硬化剤を含有するエポキシ樹脂等を用いることができる。

前記液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶等を用いることができる。TN型液晶セルまたはSTN型液晶セルの場合、ネマティック型液晶を形成する正の誘電異方性を有するものが好ましく、例えばビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶等が用いられる。また前記液晶に、例えばコレステリクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネート等のコレステリック液晶；商品名C-15、CB-15（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤；p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメート等の強誘電性液晶等を、さらに添加して使用することもできる。一方、垂直配向型液晶セルの場合には、ネマティック型液晶を形成する負の誘電異方性を有するものが好ましく、例えばジシアノベンゼン系液晶、ピリダジン系液晶、シッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶等が用いられる。

液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板等を挙げることができる。

かくして製造された本発明の液晶表示素子は、表示特性、信頼性等の諸性能に優れたものである。

【実施例】

【0005】

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、TSKGelGRCXLII

溶剤：テトラヒドロフラン

温度：40℃

圧力：68kgf/cm²

エポキシ当量は、JIS C2105の“塩酸-メチルエチルケトン法”に準じて測定した。

重合体溶液の溶液粘度は、E型粘度計を用いて25℃において測定した値である。

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

<エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン合成>

合成例1

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（ECETS）100.0g、メチルイソブチルケトン500gおよびトリエチルアミン10.0gを仕込み、室温で混合した。次いで、脱イオン水100gを滴下漏斗より30分かけて滴下した後、還流下で混合しつ

つ、80℃で6時間反応させた。反応終了後、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のち、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を粘調な透明液体として得た。

このエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンについて、 $^1\text{H-NMR}$ 分析を行なったところ、化学シフト(δ) = 3.2 ppm付近にエポキシ基に基づくピークが理論強度どおりに得られ、反応中にエポキシ基の副反応が起こっていないことが確認された。

このエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの粘度、Mwおよびエポキシ当量を表1に示した。

合成例 2～3

10

仕込み原料を表1に示すとおりとした以外は、合成例1と同様にしてエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンをそれぞれ粘調な透明液体として得た。

これらのエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンのMwおよびエポキシ当量を表1に示した。

なお、表1において、原料シラン化合物の略称は、それぞれ以下の意味である。

E C E T S : 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

M T M S : メチルトリメトキシシラン

P T M S : フェニルトリメトキシシラン

【表 1】

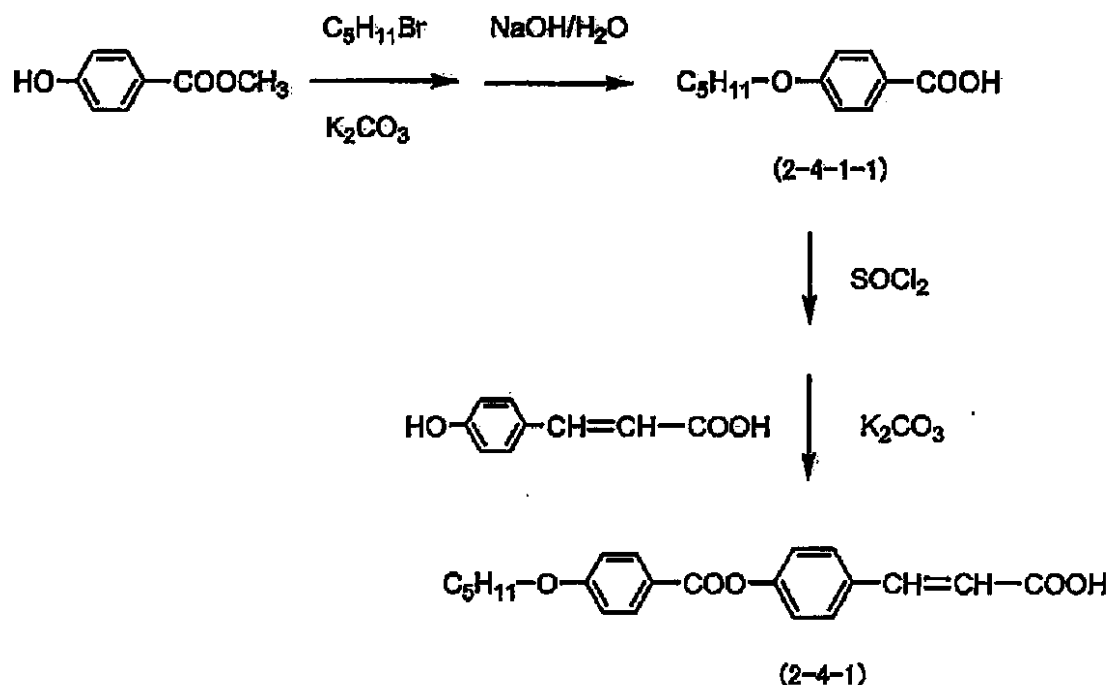
表 1

	原料シラン化合物 (g)			Mw	エポキシ当量 (g/モル)
	ECETS	MTMS	PTMS		
合成例 1	100	0	0	2,200	186
合成例 2	80	20	0	2,500	210
合成例 3	80	0	20	2,000	228

< 桂皮酸誘導体の合成 >

合成例 4

下記スキーム 1



10

20

スキーム1

にしたがって、桂皮酸誘導体（2-4-1）を合成した。

1 Lのナス型フラスコに4-ヒドロキシ安息香酸メチル91.3 g、炭酸カリウム182.4 gおよびN-メチル-2-ピロリドン320 mLを仕込み、室温で1時間攪拌を行った後、1-ブロモペンタン99.7 gを加え100℃で5時間攪拌した。反応終了後、水で再沈殿を行った。次に、この沈殿に水酸化ナトリウム48 gおよび水400 mLを加えて3時間還流して加水分解反応を行った。反応終了後、塩酸で中和し、生じた沈殿をエタノールで再結晶することにより化合物（2-4-1-1）の白色結晶を102 g得た。

この化合物（2-4-1-1）のうちの10.41 gを反応容器中にとり、これに塩化チオニル100 mLおよびN,N-ジメチルホルムアミド77 μLを加えて80℃で1時間攪拌した。次に、減圧下で塩化チオニルを留去し、塩化メチレンを加えて炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、テトラヒドロフランを加えて溶液とした。

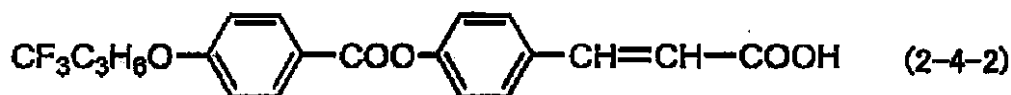
30

次に、上記とは別の500 mL三口フラスコに4-ヒドロキシ桂皮酸7.39 g、炭酸カリウム13.82 g、テトラブチルアンモニウム0.48 g、テトラヒドロフラン50 mLおよび水100 mLを仕込んだ。この水溶液を氷冷し、上記テトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下し、さらに2時間攪拌を行った。反応終了後、塩酸を加えて中和し、酢酸エチルで抽出した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、エタノールで再結晶することにより、桂皮酸誘導体（2-4-1）の白色結晶を9.0 g得た。

40

合成例5

上記合成例4において、1-ブロモペンタンの代わりに1-ヨード-4,4,4-トリフロロブタンの110.9 gを用いたほかは合成例4と同様にして実施し、下記式（2-4-2）



で表される桂皮酸誘導体の白色結晶を9.2 g得た。

50

<感放射線性ポリオルガノシロキサン合成>

実施例 1

200 mL の三口フラスコに、上記合成例 1 で得たエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン 5.0 g、メチルイソブチルケトン 46.4 g、上記合成例 4 で得た式 (2-4-1) で表される桂皮酸誘導体 4.76 g および UCAT 18X (商品名。サンアプロ (株) 製の 4 級アミン塩である。) 0.10 g を仕込み、80℃ で 12 時間攪拌した。反応終了後、メタノールで再沈殿を行い、沈殿物を酢酸エチルに溶解して溶液を得、該溶液を 3 回水洗した後、溶剤を留去することにより、感放射線性ポリオルガノシロキサン S-1 を白色粉末として 2.8 g 得た。感放射線性ポリオルガノシロキサン S-1 の重量平均分子量 Mw は 10,100 であった。

10

実施例 2

上記実施例 1 において、UCAT 18X の代わりにトリイソプロピルアミン 0.10 g を用い、攪拌時間を 24 時間としたほかは実施例 1 と同様に実施して、感放射線性ポリオルガノシロキサン S-2 の白色粉末を 3.0 g 得た。感放射線性ポリオルガノシロキサン S-2 の重量平均分子量 Mw は 15,200 であった。

実施例 3

上記実施例 1 において、UCAT 18X の代わりにテトラブチルアンモニウムブロミド 0.10 g を用い、攪拌時間を 8 時間としたほかは、実施例 1 と同様に実施して、感放射線性ポリオルガノシロキサン S-3 の白色粉末を 2.7 g 得た。感放射線性ポリオルガノシロキサン S-3 の重量平均分子量 Mw は 9,500 であった。

20

実施例 4

上記実施例 3 において、式 (2-4-1) で表される桂皮酸誘導体の代わりに上記合成例 5 で得た式 (2-4-2) で表される桂皮酸誘導体 5.30 g を用いたほかは実施例 3 と同様にして実施し、感放射線性ポリオルガノシロキサン S-4 の白色粉末を 2.7 g 得た。感放射線性ポリオルガノシロキサン S-4 の重量平均分子量 Mw は 9,900 であった。

実施例 5

実施例 4 において、式 (2-4-2) で表される桂皮酸誘導体の使用量を 9.54 g とし、攪拌時間を 24 時間としたほかは実施例 4 と同様に実施して、感放射線性ポリオルガノシロキサン S-5 の白色粉末を 7.6 g 得た。感放射線性ポリオルガノシロキサン S-5 の重量平均分子量 Mw は 9,900 であった。

30

<ポリアミック酸の合成>

合成例 6

シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.61 g (0.1 モル) と 4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル 21.23 g (0.1 モル) とを N-メチル-2-ピロリドン 367.6 g に溶解し、室温で 6 時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃ で 15 時間乾燥することにより、ポリアミック酸 PA-1 を 35 g 得た。

合成例 7

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 22.4 g (0.1 モル) とシクロヘキサジカルボン酸二無水物 14.23 g (0.1 モル) とを N-メチル-2-ピロリドン 329.3 g に溶解し、60℃ で 6 時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下 40℃ で 15 時間乾燥することにより、ポリアミック酸 PA-2 を 32 g 得た。

40

<ポリイミドの合成>

合成例 8

上記合成例 7 で得た PA-2 を 17.5 g とり、これに N-メチル-2-ピロリドン 232.5 g、ピリジン 3.8 g および無水酢酸 4.9 g を添加し、120℃ において 4 時間反応させてイミド化を行った。次いで、反応混合液を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下で 15 時間乾燥することにより、ポリイミドを得た。

50

より、ポリイミド P I - 1 を 15 g 得た。

＜他のポリオルガノシロキサン合成＞

合成例 9

冷却管を備えた 200 mL の三口フラスコにテトラエトキシシラン 20.8 g および 1-エトキシ-2-プロパノール 28.2 g を加え、60℃ に加熱し攪拌した。ここに、容量 20 mL の別のフラスコに調製した、無水マレイン酸 0.26 g を水 10.8 g に溶解した無水マレイン酸水溶液を加え、60℃ でさらに 4 時間加熱、攪拌した。得られた反応溶液から溶剤を留去し、次いで 1-エトキシ-2-プロパノールを加えて、再度、濃縮することにより、ポリオルガノシロキサン P S - 1 を 10 重量% 含有する重合体溶液を得た。P S - 1 の重量平均分子量 M_w を測定したところ、5,100 であった。

10

＜液晶配向剤の調製＞

実施例 6

上記実施例 1 で得た感放射線性ポリオルガノシロキサン S - 1 の 100 重量部と、他の重合体として上記合成例 6 で得たポリアミック酸 P A - 1 の 1,000 重量部とを合わせ、これに N-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、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)、固形分濃度が 3.0 重量% の溶液とした。

この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A - 1 を調製した。

この液晶配向剤 A - 1 を -15℃ で 6 か月間保管した。保管の前および後に 25℃ において E 型粘度計により粘度を測定した。溶液粘度の保管前後の変化率が 10% 未満のものを保存安定性「良」、10% 以上のものを保存安定性「不良」として評価したところ、液晶配向剤 A - 1 の保存安定性は「良」であった。

20

実施例 7 ~ 16

感放射線性ポリオルガノシロキサンの種類ならびに他の重合体の種類および量を表 2 に記載の通りとしたほかは実施例 6 と同様にして、液晶配向剤 A - 2 ~ A - 11 を、それぞれ調製した。

これら液晶配向剤につき、実施例 6 と同様にしてそれぞれ保存安定性を評価した。評価結果を表 2 に示した。

実施例 17

30

他の重合体として、上記合成例 9 で得た他のポリオルガノシロキサン P S - 1 を含有する溶液の P S - 1 固形分 2,000 重量部に相当する量を取り、これに上記実施例 5 で得た感放射線性ポリオルガノシロキサン S - 5 の 100 重量部を加え、さらに 1-エトキシ-2-プロパノールを加えて固形分濃度 4.0 重量% の溶液とした。

この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A - 12 を調製した。

この液晶配向剤につき、実施例 6 と同様にして保存安定性を評価した。評価結果を表 2 に示した。

【表 2】

表 2

	液晶配向剤 (名称)	感放射線性 ポリオルガノ シロキサン (名称)	他の重合体		保存安定性
			種類	量 (重量部)	
実施例 6	A-1	S-1	PA-1	1,000	良
実施例 7	A-2	S-1	PA-1	500	良
実施例 8	A-3	S-1	PA-2	500	良
実施例 9	A-4	S-1	PI-1	500	良
実施例 10	A-5	S-2	PA-2	500	良
実施例 11	A-6	S-3	PA-2	500	良
実施例 12	A-7	S-4	PA-1	2,000	良
実施例 13	A-8	S-4	PA-1	1,000	良
実施例 14	A-9	S-4	PA-1	500	良
実施例 15	A-10	S-4	PA-2	500	良
実施例 16	A-11	S-5	PA-2	500	良
実施例 17	A-12	S-5	PS-1	500	良

実施例 18

<液晶配向膜の形成および液晶表示素子の製造>

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 6 で調製した液晶配向剤 S-1 をスピンナーを用いて塗布し、80℃のホットプレートで1分間プレベークを行った後、庫内を窒素置換したオーブン中で200℃で1時間加熱して膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いでこの塗膜表面に、Hg-Xeランプおよびグランテーラープリズムを用いて313nmの輝線を含む偏光紫外線1,000J/m²を、基板法線から40°傾いた方向から照射して液晶配向膜とした。同じ操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を1対(2枚)作成した。

上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、1対の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、ネガ型液晶(メルク社製、MLC-6608)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを150℃で加熱してから室温まで徐冷した。次に基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と45°の角度をなすように貼り合わせることで液晶表示素子を製造した。

この液晶表示素子につき、以下の方法により評価した。評価結果は表3に示した。

<液晶表示素子の評価方法>

(1) 液晶配向性の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、5Vの電圧をON・OFF(印加・解除)したと

きの明暗の変化における異常ドメインの有無を光学顕微鏡により観察し、異常ドメインのない場合を「良」とした。

(2) プレチルト角の評価

上記で製造した液晶表示素子につき、T. J. Scheffer et. al. J. Appl. Phys. vol. 19, p 2013 (1980)に記載の方法に準拠し、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法によりプレチルト角を測定した。

(3) 電圧保持率の評価

上記で製造した液晶表示素子に、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。測定装置は(株)東陽テクニカ製VHR-1を使用した。

10

(4) 焼き付きの評価

上記で製造した液晶表示素子に、直流5 Vを重畳した30 Hz、3 Vの矩形波を60℃の環境温度で2時間印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残留した電圧をフリッカー消去法により残留DC電圧を求めた。

実施例19～33

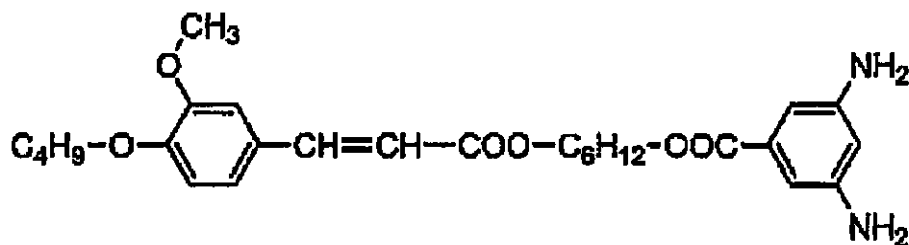
使用した液晶配向剤の種類および液晶配向膜の形成の際の偏光紫外線の照射量を表3に記載の通りとしたほかは実施例18と同様にして液晶配向膜を形成し、液晶表示素子を製造して評価した。結果を表3に示した。

比較例1

<ポリアミック酸の合成>

20

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物22.4 g (0.1モル)と特表2003-520878号公報に従って合成した下記式(d-1)



(d-1)

30

で表される化合物48.46 g (0.1モル)とをN-メチル-2-ピロリドン283.4 gに溶解し、室温で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥することにより、ポリアミック酸を67 g得た。

<液晶配向剤の調製>

上記で合成したポリアミック酸を1-メチル-2-ピロリドン/ブチルセロソルブ(重量比=50/50)混合溶媒に溶解し、固形分濃度3.0重量%の溶液とした。この溶液を孔径1 μmのフィルターで濾過することにより、液晶配向剤R-1を調製した。

<液晶配向膜の形成ならびに液晶表示素子の製造および評価>

40

上記で調製した液晶配向剤R-1を使用したほかは実施例18と同様にして液晶配向膜を形成し、液晶表示素子を製造して評価した。結果は表3に示した。

【表 3】

表 3

	液晶配向剤 (名称)	紫外線 照射量 (J/m ²)	配向性	プレチルト角	電圧 保持率 (%)	焼き付き (残留DC電圧) (mV)
実施例 18	A-1	1,000	良	89°	98	5
実施例 19	A-2	1,000	良	89°	98	5
実施例 20	A-3	200	良	89°	98	7
実施例 21	A-3	1,000	良	89°	98	6
実施例 22	A-3	3,000	良	89°	98	6
実施例 23	A-4	1,000	良	89°	98	8
実施例 24	A-5	1,000	良	89°	98	6
実施例 25	A-6	1,000	良	89°	98	6
実施例 26	A-7	1,000	良	89°	99	6
実施例 27	A-8	1,000	良	89°	99	5
実施例 28	A-9	200	良	89°	99	6
実施例 29	A-9	1,000	良	89°	99	5
実施例 30	A-9	3,000	良	89°	99	5
実施例 31	A-10	1,000	良	89°	99	5
実施例 32	A-11	1,000	良	89°	99	5
実施例 33	A-12	200	良	89°	99	7
比較例 1	R-1	3,000	良	89°	97	150

<感放射線性ポリオルガノシロキサンの合成>

実施例 3 4

200mLの三口フラスコに、上記合成例1で得たエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン5.0g、メチルイソブチルケトン46.4g、桂皮酸誘導体として上記合成例5で得た式(2-4-2)で表される桂皮酸誘導体3.18gおよびテトラブチルアンモニウムブロミド0.10gを仕込み、80℃で8時間攪拌した。反応終了後、メタノールで再沈殿を行い、沈殿物を酢酸エチルに溶解して溶液を得、該溶液を3回水洗した後、溶剤を留去することにより、感放射線性ポリオルガノシロキサンS-6を白色粉末として得た。感放射線性ポリオルガノシロキサンS-6の重量平均分子量Mwは11,500であった。

実施例 3 5～4 5

実施例34において、式(2-4-2)で表される桂皮酸誘導体の量ならびに他のプレチルト角発現性化合物の種類および量を表4に記載の通りとしたほかは実施例34と同様に実施して、感放射線性ポリオルガノシロキサンS-7～S-17をそれぞれ得た。これら感放射線性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量Mwを表4に示した。

なお、表 4 において、他のプレチルト角発現性化合物の略称「(5-3-1)」、「(5-3-2)」および「(5-3-3)」は、それぞれ上記式(5-3-1)、(5-3-2)または(5-3-3)で表される化合物を意味する。

【表 4】

	感放射線性 ポリオルガノ シロキサン (名称)	桂皮酸誘導体 (2-4-2) 量(g)	他のプレチルト角発現性化合物		Mw
			種	量(g)	
実施例 34	S-6	3.18	α和キシ安息香酸	1.35	11,500
実施例 35	S-7	5.30	α和キシ安息香酸	1.35	12,000
実施例 36	S-8	3.18	(5-3-1)	1.11	11,800
実施例 37	S-9	5.30	(5-3-1)	1.11	12,300
実施例 38	S-10	3.18	(5-3-2)	1.33	12,500
実施例 39	S-11	5.30	(5-3-2)	1.33	13,000
実施例 40	S-12	3.18	(5-3-3)	1.6	12,600
実施例 41	S-13	5.30	(5-3-3)	1.6	13,000
実施例 42	S-14	3.18	ドデカン酸	1.08	11,000
実施例 43	S-15	5.30	ドデカン酸	1.08	11,200
実施例 44	S-16	3.18	ステアリン酸	1.53	12,100
実施例 45	S-17	5.30	ステアリン酸	1.53	12,400

表 4

< ポリアミック酸の合成 >

合成例 10

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 98 g (0.50 モル) およびピロメリット酸二無水物 109 g (0.50 モル) ならびにジアミンとして 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 198 g (1.0 モル) を N-メチル-2-ピロリドン 2, 290 g に溶解し、40℃で 3 時間反応させた後、N-メチル-2-ピロリドン 1, 350 g を追加することにより、ポリアミック酸 PA-3 を 1

0重量%含有する重合体溶液を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は135 mPa・sであった。

合成例 1 1

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モル) およびジアミン化合物として4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル200 g (1.0モル) をN-メチル-2-ピロリドン2, 246 gに溶解し、40℃で4時間反応させた後、N-メチル-2-ピロリドン1, 321 gを追加することにより、ポリアミック酸PA-4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220 mPa・sであった。

合成例 1 2

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モル) およびジアミン化合物として2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル212 g (1.0モル) をN-メチル-2-ピロリドン3, 670 gに溶解し、40℃で3時間反応させることにより、ポリアミック酸(PA-5)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。

合成例 1 3

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224 g (1.0モル) およびジアミン化合物として4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル200 g (1.0モル) をN-メチル-2-ピロリドン2, 404 gに溶解し、40℃で4時間反応させることにより、ポリアミック酸PA-6を含有する溶液を得た。このポリアミック酸溶液を少量とり、N-メチル-2-ピロリドンを加えて濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は190 mPa・sであった。

<ポリイミドの合成>

合成例 1 4

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112 g (0.50モル) および1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン157 g (0.50モル) ならびにジアミン化合物としてp-フェニレンジアミン95 g (0.88モル)、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル32 g (0.10モル)、3, 6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタン6.4 g (0.010モル) およびオクタデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン4.0 g (0.015モル) をN-メチル-2-ピロリドン960 gに溶解し、60℃で9時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は58 mPa・sであった。

得られたポリアミック酸溶液に、N-メチル-2-ピロリドン2, 740 g、ピリジン396 gおよび無水酢酸409 gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶剤置換(本操作にて脱水閉環反応に使用したピリジン、無水酢酸を系外に除去した。)することにより、イミド化率約95%のポリイミドPI-2を15重量%含有する溶液を得た。このポリイミド溶液の溶液粘度は33 mPa・sであった。

合成例 1 5

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112 g (0.50モル) および1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン157 g (0.50モル)、ジアミン化合物としてp-フェニレンジアミン96 g (0.89モル)、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン25 g (0.10モル) および3, 6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタン13 g (0.020モル)、モノアミンとしてN-オクタデシルアミン8.1 g (0.030

モル)をN-メチル-2-ピロリドン960gに溶解し、60℃で6時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は60mPa・sであった。

得られたポリアミック酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン2,700gを追加し、ピリジン396gおよび無水酢酸409gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶剤置換(本操作にて脱水閉環反応に使用したピリジン、無水酢酸を系外に除去した。)することにより、イミド化率約95%のポリイミドPI-3を15重量%含有する溶液を得た。このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて希釈して濃度6.0重量%の溶液として測定した溶液濃度は18mPa・sであった。

10

合成例16

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224g(1.0モル)ならびにジアミン化合物としてp-フェニレンジアミン107g(0.99モル)および3,6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタン6.43g(0.010モル)をN-メチル-2-ピロリドン3,039gに溶解し、60℃で6時間反応させることにより溶液粘度約260mPa・sのポリアミック酸溶液を得た。

得られたポリアミック酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン2,700gを追加し、ピリジン396gおよび無水酢酸306gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶剤置換(本操作にて脱水閉環反応に使用したピリジン、無水酢酸を系外に除去した。)することにより、イミド化率約89%のポリイミドPI-4を9.0重量%含有する溶液を得た。このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて希釈して濃度5.0重量%の溶液として測定した溶液濃度は74mPa・sであった。

20

合成例17

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112g(0.50モル)および1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン157g(0.50モル)ならびにジアミン化合物としてp-フェニレンジアミン89g(0.82モル)、2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル32g(0.10モル)、1-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)-4-(4-トリフルオロメチルベンゾイルオキシ)-シクロヘキサン25g(0.059モル)およびオクタデカノキシ-2,5-ジアミノベンゼン4.0g(0.011モル)をN-メチル-2-ピロリドン2,175gに溶解し、60℃で6時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は110mPa・sであった。

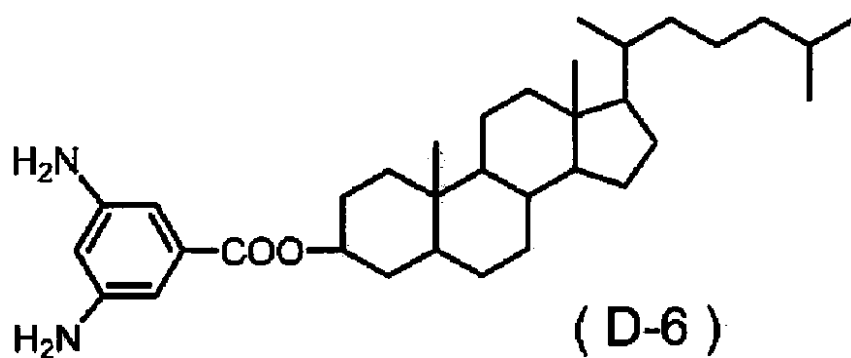
30

得られたポリアミック酸溶液のうちの1500gをとり、これにN-メチル-2-ピロリドン3,000gを追加し、ピリジン221gおよび無水酢酸228gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶剤置換(本操作にて脱水閉環反応に使用したピリジン、無水酢酸を系外に除去した。)することにより、イミド化率約92%のポリイミドPI-5を10重量%含有する溶液を得た。このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて希釈して濃度4.5重量%の溶液として測定した溶液濃度は26mPa・sであった。

40

合成例18

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19.9g(0.089モル)ならびにジアミン化合物としてp-フェニレンジアミン6.8g(0.063モル)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン3.6g(0.018モル)および下記式(D-6)



10

で表される化合物 4. 7 g (0. 009 モル) を、N-メチル-2-ピロリドン 140 g に溶解し、60℃で4時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて固形分濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 115 mPa・s であった。

得られたポリアミック酸溶液に N-メチル-2-ピロリドン 325 g を追加し、ピリジン 14 g および無水酢酸 18 g を添加して 110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たな N-メチル-2-ピロリドンで溶剤置換（本操作にて脱水閉環反応に使用したピリジン、無水酢酸を系外に除去した。）することにより、イミド化率約 77% のポリイミド PI-6 を 15. 4 重量%含有する溶液を得た。このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて希釈して濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液濃度は 84 mPa・s であった。

20

合成例 19

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 20. 9 g (0. 093 モル) ならびにジアミン化合物として p-フェニレンジアミン 9. 2 g (0. 085 モル) および上記式 (D-6) で表される化合物 4. 9 g (0. 009 モル) を、N-メチル-2-ピロリドン 140 g に溶解し、60℃で4時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 126 mPa・s であった。

30

得られたポリアミック酸溶液に N-メチル-2-ピロリドン 325 g を追加し、ピリジン 7. 4 g および無水酢酸 9. 5 g を添加して 110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たな N-メチル-2-ピロリドンで溶剤置換（本操作にて脱水閉環反応に使用したピリジン、無水酢酸を系外に除去した。）することにより、イミド化率約 54% のポリイミド PI-7 を 16. 1 重量%含有する溶液を得た。このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて希釈して濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液濃度は 75 mPa・s であった。

合成例 20

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 18. 8 g (0. 084 モル) ならびにジアミン化合物として p-フェニレンジアミン 7. 4 g (0. 068 モル) および上記式 (D-6) で表される化合物 8. 9 g (0. 017 モル) を、N-メチル-2-ピロリドン 140 g に溶解し、60℃で4時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて濃度 10 重量%の溶液として測定した溶液粘度は 126 mPa・s であった。

40

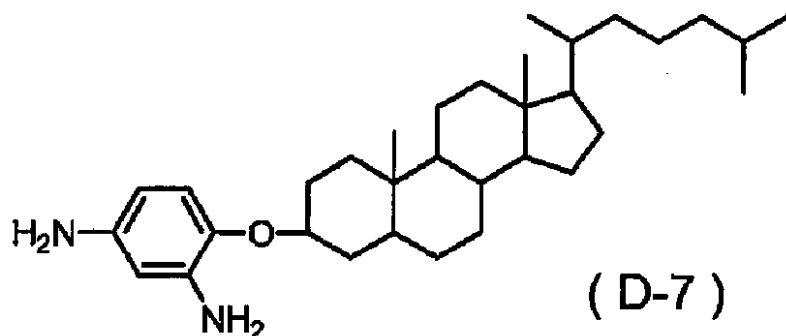
得られたポリアミック酸溶液に N-メチル-2-ピロリドン 325 g を追加し、ピリジン 6. 6 g および無水酢酸 8. 5 g を添加して 110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たな N-メチル-2-ピロリドンで溶剤置換（本操作にて脱水閉環反応に使用したピリジン、無水酢酸を系外に除去した。）することにより、イミド化率約 55% のポリイミド PI-8 を 15. 9 重量%含有する溶液を得た。このポリ

50

イミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて希釈して濃度10重量%の溶液として測定した溶液濃度は75 mPa・sであった。

合成例 2 1

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19.1 g (0.085モル)ならびにジアミン化合物としてp-フェニレンジアミン7.4 g (0.069モル)および下記式(D-7)



で表される化合物8.5 g (0.017モル)を、N-メチル-2-ピロリドン140 gに溶解し、60℃で4時間反応させた。得られたポリアミク酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は206 mPa・sであった。

得られたポリアミク酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン325 gを追加し、ピリジン6.7 gおよび無水酢酸8.7 gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶剤置換(本操作にて脱水閉環反応に使用したピリジン、無水酢酸を系外に除去した。)することにより、イミド化率約52%のポリイミドPI-9を15.8重量%含有する溶液を得た。このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて希釈して濃度10重量%の溶液として測定した溶液濃度は105 mPa・sであった。

合成例 2 2

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17.3 g (0.077モル)ならびにジアミン化合物としてp-フェニレンジアミン5.9 g (0.054モル)、上記式(D-6)で表される化合物4.1 g (0.008モル)および上記式(D-7)で表される化合物7.7 g (0.016モル)をN-メチル-2-ピロリドン140 gに溶解し、60℃で4時間反応させた。得られたポリアミク酸溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて濃度10重量%の溶液として測定した溶液粘度は117 mPa・sであった。

得られたポリアミク酸溶液にN-メチル-2-ピロリドン325 gを追加し、ピリジン6.1 gおよび無水酢酸7.9 gを添加して110℃で4時間脱水閉環反応を行った。脱水閉環反応後、系内の溶剤を新たなN-メチル-2-ピロリドンで溶剤置換(本操作にて脱水閉環反応に使用したピリジン、無水酢酸を系外に除去した。)することにより、イミド化率約55%のポリイミドPI-10を15.4重量%含有する溶液を得た。このポリイミド溶液を少量分取し、N-メチル-2-ピロリドンを加えて希釈して濃度10重量%の溶液として測定した溶液濃度は109 mPa・sであった。

<液晶配向剤の調製>

実施例 4 6

他の重合体として上記合成例10で得たポリアミク酸PA-3を含有する溶液をPA-3に換算して1,000重量部に相当する量だけとり、これに上記実施例4で得た感放射線性ポリオルガノシロキサン100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)、固形分濃度が3.0重量%の溶液とした。

この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-13 を調製した。

この液晶配向剤につき、実施例 6 と同様にして保存安定性を評価した。評価結果を表 5 に示した。

実施例 47～58、71～75

感放射線性ポリオルガノシロキサンの種類ならびに他の重合体の溶液の種類および量を表 5 に記載の通りとしたほかは実施例 46 と同様にして、液晶配向剤 A-14～A-25 および A-38～42 を、それぞれ調製した。

これら液晶配向剤につき、実施例 6 と同様にしてそれぞれ保存安定性を評価した。評価結果を表 5 に示した。

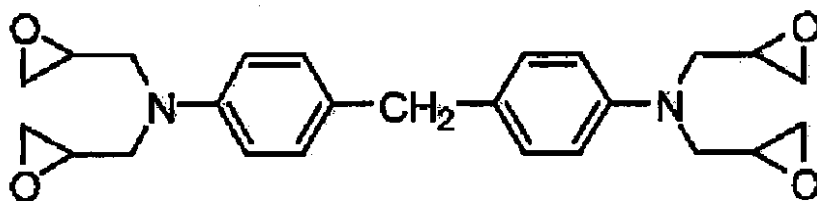
実施例 59～70

感放射線性ポリオルガノシロキサンの種類を表 5 に記載の通りとしたほかは実施例 6 と同様にして、液晶配向剤 A-26～A-37 を、それぞれ調製した。

これら液晶配向剤につき、実施例 6 と同様にしてそれぞれ保存安定性を評価した。評価結果を表 5 に示した。

実施例 76

上記実施例 4 で得た感放射線性ポリオルガノシロキサン S-4 の 100 重量部と、他の重合体として上記合成例 6 で得たポリアミック酸 PA-1 の 1,000 重量部とを合わせ、これにエポキシ化合物として下記式 (E-1)



(E-1)

で表される化合物 50 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)、固形分濃度が 3.0 重量% の溶液とした。

この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-43 を調製した。

この液晶配向剤につき、実施例 6 と同様にして保存安定性を評価した。評価結果を表 6 に示した。

実施例 77～79、92～95

感放射線性ポリオルガノシロキサンの種類ならびにエポキシ化合物の種類および量を表 6 に記載の通りとしたほかは実施例 76 と同様にして、液晶配向剤 A-44～A-46 および A-59～A-62 をそれぞれ調製した。

これら液晶配向剤につき、実施例 6 と同様にしてそれぞれ保存安定性を評価した。評価結果を表 6 に示した。

実施例 80

他の重合体として上記合成例 18 で得たポリイミド PI-6 を含有する溶液を PI-6 に換算して 1,000 重量部に相当する量だけとり、これに上記実施例 4 で得た感放射線性ポリオルガノシロキサン 100 重量部およびエポキシ化合物として上記式 (E-1) で表される化合物 50 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)、固形分濃度が 3.0 重量% の溶液とした。

この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-47 を調製

した。

この液晶配向剤につき、実施例 6 と同様にして保存安定性を評価した。評価結果を表 6 に示した。

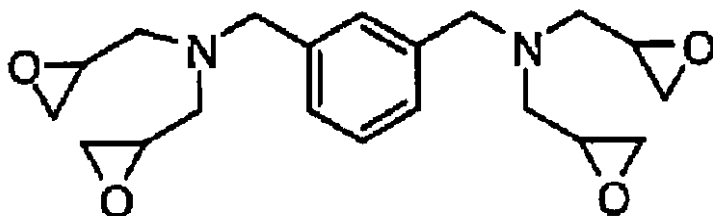
実施例 81～91、96～107

他の重合体を含有する溶液およびエポキシ化合物の種類および量を表 6 に記載の通りとしたほかは実施例 80 と同様にして、液晶配向剤 A-48～A-58 および A-63～A-74 を、それぞれ調製した。

これら液晶配向剤につき、実施例 6 と同様にしてそれぞれ保存安定性を評価した。評価結果を表 6 に示した。

なお、表 6 において、エポキシ化合物 E-1 は上記式 (E-1) で表される化合物を意味し、E-2 は下記式 (E-2)

10



(E-2)

20

で表される化合物を意味する。

【表 5】

表 5

	液晶配向剤 (名称)	感放射線性 ポリオルガノ シロキサン (名称)	他の重合体		保存安定性
			種類	量 (重量部)	
実施例 46	A-13	S-4	PA-3	1,000	良
実施例 47	A-14	S-4	PA-4	1,000	良
実施例 48	A-15	S-4	PA-5	1,000	良
実施例 49	A-16	S-4	PA-6	1,000	良
実施例 50	A-17	S-4	PI-2	1,000	良
実施例 51	A-18	S-4	PI-3	1,000	良
実施例 52	A-19	S-4	PI-4	1,000	良
実施例 53	A-20	S-4	PI-5	1,000	良
実施例 54	A-21	S-4	PI-6	1,000	良
実施例 55	A-22	S-4	PI-7	1,000	良
実施例 56	A-23	S-4	PI-8	1,000	良
実施例 57	A-24	S-4	PI-9	1,000	良
実施例 58	A-25	S-4	PI-10	1,000	良
実施例 59	A-26	S-6	PA-1	1,000	良
実施例 60	A-27	S-7	PA-1	1,000	良
実施例 61	A-28	S-8	PA-1	1,000	良
実施例 62	A-29	S-9	PA-1	1,000	良
実施例 63	A-30	S-10	PA-1	1,000	良
実施例 64	A-31	S-11	PA-1	1,000	良
実施例 65	A-32	S-12	PA-1	1,000	良
実施例 66	A-33	S-13	PA-1	1,000	良
実施例 67	A-34	S-14	PA-1	1,000	良
実施例 68	A-35	S-15	PA-1	1,000	良
実施例 69	A-36	S-16	PA-1	1,000	良
実施例 70	A-37	S-17	PA-1	1,000	良
実施例 71	A-38	S-17	PI-6	1,000	良
実施例 72	A-39	S-17	PI-7	1,000	良
実施例 73	A-40	S-17	PI-8	1,000	良
実施例 74	A-41	S-17	PI-9	1,000	良
実施例 75	A-42	S-17	PI-10	1,000	良

10

20

30

40

【表 6】

表 6

	液晶配向剤 (名称)	感放射線性 ポリオルガノ シロキサン (名称)	他の重合体		エポキシ化合物		保存安定性
			種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	
実施例 76	A-43	S-4	PA-1	1,000	E-1	50	良
実施例 77	A-44	S-4	PA-1	1,000	E-1	200	良
実施例 78	A-45	S-4	PA-1	1,000	E-2	50	良
実施例 79	A-46	S-4	PA-1	1,000	E-2	200	良
実施例 80	A-47	S-4	PI-6	1,000	E-1	50	良
実施例 81	A-48	S-4	PI-6	1,000	E-1	200	良
実施例 82	A-49	S-4	PI-6	1,000	E-2	50	良
実施例 83	A-50	S-4	PI-6	1,000	E-2	200	良
実施例 84	A-51	S-4	PI-7	1,000	E-1	50	良
実施例 85	A-52	S-4	PI-7	1,000	E-1	200	良
実施例 86	A-53	S-4	PI-7	1,000	E-2	50	良
実施例 87	A-54	S-4	PI-7	1,000	E-2	200	良
実施例 88	A-55	S-4	PI-8	1,000	E-1	50	良
実施例 89	A-56	S-4	PI-8	1,000	E-1	200	良
実施例 90	A-57	S-4	PI-8	1,000	E-2	50	良
実施例 91	A-58	S-4	PI-8	1,000	E-2	200	良
実施例 92	A-59	S-17	PA-1	1,000	E-1	50	良
実施例 93	A-60	S-17	PA-1	1,000	E-1	200	良
実施例 94	A-61	S-17	PA-1	1,000	E-2	50	良
実施例 95	A-62	S-17	PA-1	1,000	E-2	200	良
実施例 96	A-63	S-17	PI-6	1,000	E-1	50	良
実施例 97	A-64	S-17	PI-6	1,000	E-1	200	良
実施例 98	A-65	S-17	PI-6	1,000	E-2	50	良
実施例 99	A-66	S-17	PI-6	1,000	E-2	200	良
実施例 100	A-67	S-17	PI-7	1,000	E-1	50	良
実施例 101	A-68	S-17	PI-7	1,000	E-1	200	良
実施例 102	A-69	S-17	PI-7	1,000	E-2	50	良
実施例 103	A-70	S-17	PI-7	1,000	E-2	200	良
実施例 104	A-71	S-17	PI-8	1,000	E-1	50	良
実施例 105	A-72	S-17	PI-8	1,000	E-1	200	良
実施例 106	A-73	S-17	PI-8	1,000	E-2	50	良
実施例 107	A-74	S-17	PI-8	1,000	E-2	200	良

<液晶配向膜の形成ならびに液晶表示素子の製造および評価>

実施例 108～169

使用した液晶配向剤の種類を表 7 に記載の通りとしたほかは実施例 18 と同様にして液晶配向膜を形成し、液晶表示素子を製造して評価した。結果を表 7 または表 8 に示した。

【表 7】

表 7

	液晶配向剤 (名称)	紫外線 照射量 (J/m ²)	配向性	プレチルト 角(°)	電圧 保持率 (%)	焼き付き (mV)
実施例 108	A-13	1,000	良	89	98	6
実施例 109	A-14	1,000	良	89	98	6
実施例 110	A-15	1,000	良	89	98	6
実施例 111	A-16	1,000	良	89	98	6
実施例 112	A-17	1,000	良	89	99	6
実施例 113	A-18	1,000	良	89	99	6
実施例 114	A-19	1,000	良	89	99	6
実施例 115	A-20	1,000	良	89	99	6
実施例 116	A-21	1,000	良	89	99	5
実施例 117	A-22	1,000	良	89	99	5
実施例 118	A-23	1,000	良	89	99	5
実施例 119	A-24	1,000	良	89	99	5
実施例 120	A-25	1,000	良	89	99	5
実施例 121	A-26	1,000	良	89	98	6
実施例 122	A-27	1,000	良	89	98	6
実施例 123	A-28	1,000	良	89	98	6
実施例 124	A-29	1,000	良	89	98	6
実施例 125	A-30	1,000	良	89	99	5
実施例 126	A-31	1,000	良	89	99	5
実施例 127	A-32	1,000	良	89	99	5
実施例 128	A-33	1,000	良	89	99	5
実施例 129	A-34	1,000	良	89	99	5
実施例 130	A-35	1,000	良	89	99	5
実施例 131	A-36	1,000	良	89	99	5
実施例 132	A-37	1,000	良	89	99	5
実施例 133	A-38	1,000	良	89	99	5
実施例 134	A-39	1,000	良	89	99	5
実施例 135	A-40	1,000	良	89	99	5
実施例 136	A-41	1,000	良	89	99	5
実施例 137	A-42	1,000	良	89	99	5

10

20

30

40

【表 8】

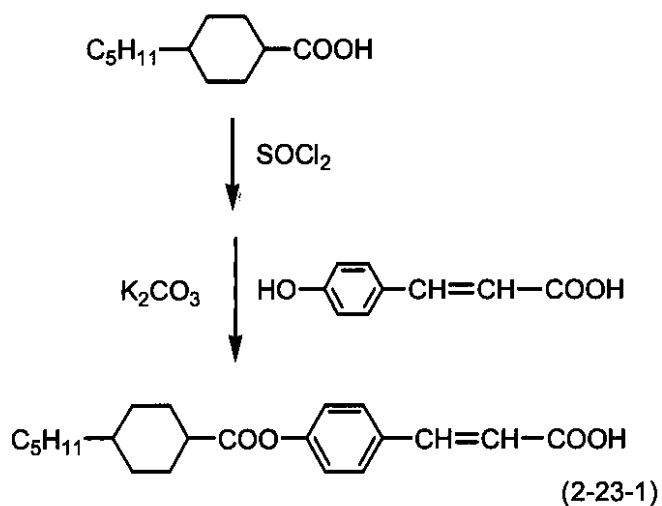
表 8

	液晶配向剤 (名称)	紫外線 照射量 (J/m ²)	配向性	プレチルト 角(°)	電圧 保持率 (%)	焼き付き (mV)
実施例 138	A-43	1,000	良	89	99	6
実施例 139	A-44	1,000	良	89	99	6
実施例 140	A-45	1,000	良	89	99	6
実施例 141	A-46	1,000	良	89	99	6
実施例 142	A-47	1,000	良	89	99	6
実施例 143	A-48	1,000	良	89	99	6
実施例 144	A-49	1,000	良	89	99	6
実施例 145	A-50	1,000	良	89	99	6
実施例 146	A-51	1,000	良	89	99	6
実施例 147	A-52	1,000	良	89	99	6
実施例 148	A-53	1,000	良	89	99	6
実施例 149	A-54	1,000	良	89	99	6
実施例 150	A-55	1,000	良	89	99	6
実施例 151	A-56	1,000	良	89	99	6
実施例 152	A-57	1,000	良	89	99	6
実施例 153	A-58	1,000	良	89	99	6
実施例 154	A-59	1,000	良	89	99	6
実施例 155	A-60	1,000	良	89	99	6
実施例 156	A-61	1,000	良	89	99	6
実施例 157	A-62	1,000	良	89	99	6
実施例 158	A-63	1,000	良	89	99	6
実施例 159	A-64	1,000	良	89	99	6
実施例 160	A-65	1,000	良	89	99	6
実施例 161	A-66	1,000	良	89	99	6
実施例 162	A-67	1,000	良	89	99	6
実施例 163	A-68	1,000	良	89	99	6
実施例 164	A-69	1,000	良	89	99	6
実施例 165	A-70	1,000	良	89	99	6
実施例 166	A-71	1,000	良	89	99	6
実施例 167	A-72	1,000	良	89	99	6
実施例 168	A-73	1,000	良	89	99	6
実施例 169	A-74	1,000	良	89	99	6

< 桂皮酸誘導体の合成 >

合成例 23

下記スキーム



10

スキーム 2

に従って、化合物（２－２３－１）を合成した。

４－ペンチルートランスシクロヘキシルカルボン酸 9.91 g を反応容器にとり、これに塩化チオニル 100 mL および N, N-ジメチルホルムアミド 77 μL を加えて 80 °C で 1 時間攪拌した。次に、減圧下で塩化チオニルを留去し、塩化メチレンを加えて炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、テトラヒドロフランを加えて溶液とした。

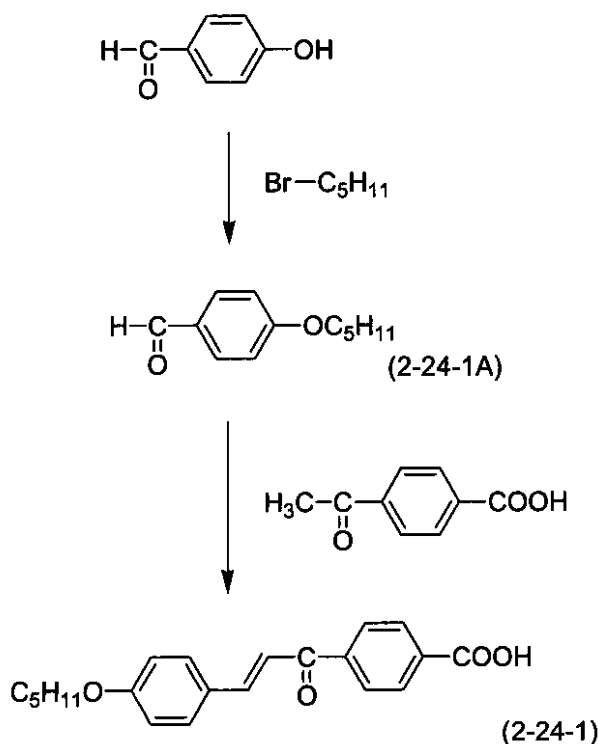
20

次に、上記とは別の 500 mL 三口フラスコに 4-ヒドロキシ桂皮酸 7.39 g、炭酸カリウム 13.82 g、テトラブチルアンモニウム 0.48 g、テトラヒドロフラン 50 mL および水 100 mL を仕込んだ。この水溶液を氷冷し、上記の 4-ペンチルートランスシクロヘキシルカルボン酸と塩化チオニルとの反応物を含有するテトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下し、さらに 2 時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に塩酸を加えて中和し、酢酸エチルで抽出した後、抽出液を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、エタノールで再結晶することにより、化合物（２－２３－１）の白色結晶を 13 g 得た。

30

合成例 24

下記スキーム 3



10

20

スキーム 3

に従って、化合物（２－２４－１）を合成した。

１ Ｌの三口フラスコに４－ヒドロキシベンズアルデヒド ２４．４ ｇ、炭酸カリウム ２７．６ ｇ、ヨウ化カリウム １．０ ｇおよびアセトン ５００ ｍＬを仕込み、室温で ３０ 分間攪拌を行った後、１－ブロモペンタン ３０．２ ｇを加え、窒素雰囲気下で ５ 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応溶液を水に投入し、生成物を沈殿させた。生じた沈殿をろ取し、これをアセトンで再結晶することにより、化合物（２－２４－１ Ａ）、すなわち ４－ペンチルオキシベンズアルデヒドの白色結晶 ３３ ｇを得た。

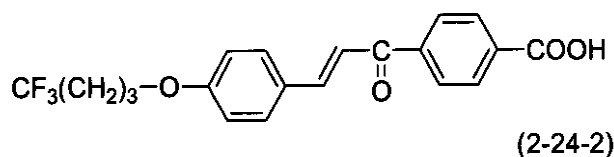
30

５００ ｍＬの三口フラスコに、得られた４－ペンチルオキシベンズアルデヒドのうち １９．２ ｇ、４－アセチル安息香酸 １６．４ ｇ、水酸化ナトリウム ８．０ ｇおよびエタノール １５０ ｍＬをとり、６ 時間還流下に反応を行った。反応終了後、加熱をやめて室温まで放冷した後、２００ ｍＬの水を追加して均一になるまで攪拌した。この溶液を １ Ｌのビーカーにとり、攪拌しつつ、ｐ Ｈが ７ 以下になるまで濃塩酸を滴下した。これにより生じた沈殿をろ取し、エタノールで再結晶することにより、化合物（２－２４－１）、すなわち ４－ペンチルオキシ－４’－カルボキシカルコンの白色結晶 ２９ ｇを得た。

合成例 ２ ５

上記合成例 ２ ４において、１－ブロモペンタンの代わりに１－ヨード－４，４，４－トリフロロブタン ４７．６ ｇを用いたほかは上記合成例 ２ ４と同様にして実施することにより、下記式

40

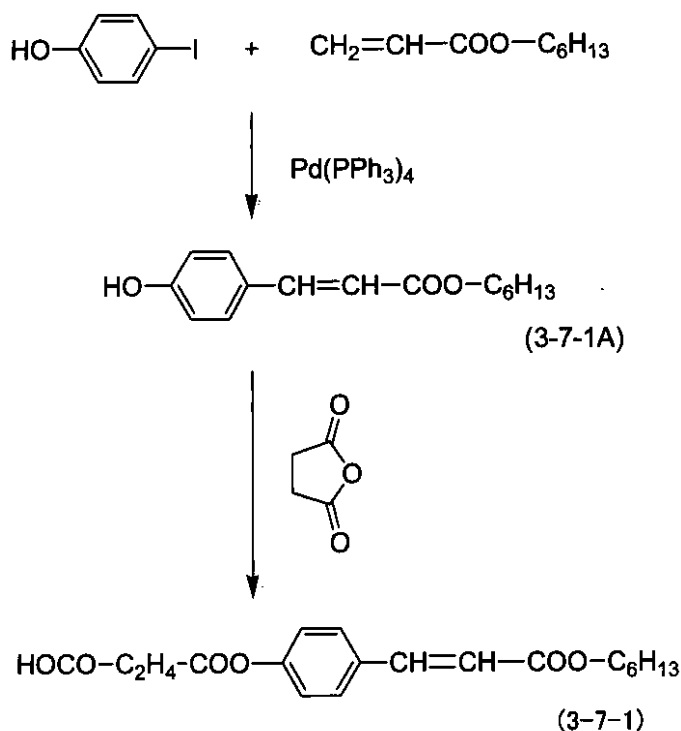


で表される化合物（２－２４－２）の白色結晶 ３０ ｇを得た。

合成例 ２ ６

下記スキーム ４

50



10

20

スキーム 4

に従って、化合物（3-7-1）を合成した。

温度計、窒素導入管を備えた2 L三口フラスコに4-ヨードフェノール22 g、ヘキシルアクリレート16 g、トリエチルアミン14 mL、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム2.3 gおよびN,N-ジメチルホルムアミド1 Lを仕込み、系内を十分に乾燥した。続いて上記混合物を90℃に加熱し、窒素気流下で2時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、希塩酸を加えて酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、続いて濃縮を行い、さらにエタノールで再結晶することにより、化合物（3-7-1A）を12 g得た。

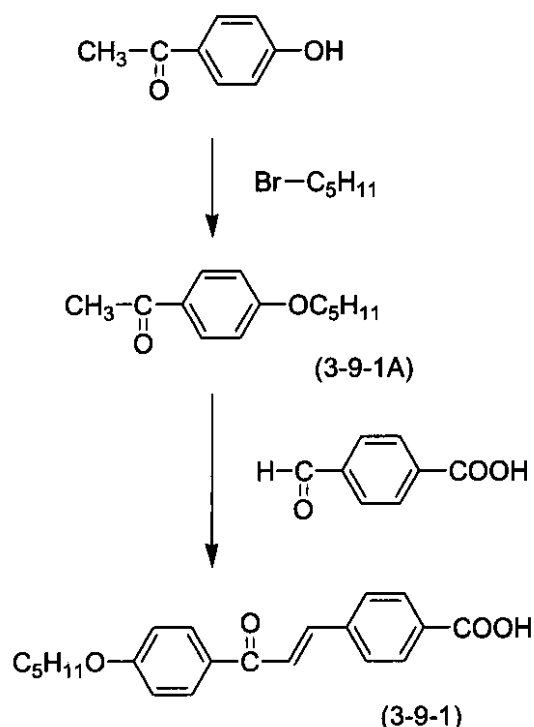
30

次に、温度計、窒素導入管、還流管を備えた200 mLの三口フラスコに上記の化合物（3-7-1A）12 g、無水こはく酸5.5 g、4-ジメチルアミノピリジン0.6 gを仕込み、十分に系内を乾燥した。次に、この混合物にトリエチルアミン5.6 gおよびテトラヒドロフラン100 mLを加え、5時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に希塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した後、エタノールで再結晶することにより、化合物（3-7-1）を8.7 g得た。

合成例 27

下記スキーム 5

40



10

20

スキーム 5

に従って、化合物（３－９－１）を合成した。

１ Ｌの三口フラスコに４－ヒドロキシアセトフェノン ２ ７． ２ ｇ、炭酸カリウム ２ ７． ６ ｇ、ヨウ化カリウム １． ０ ｇおよびアセトン ５ ０ ０ ｍ Ｌを仕込み、室温で ３ ０ 分間撹拌を行った後、１－ブロモペンタン ３ ０． ２ ｇを加え、窒素雰囲気下で ５ 時間還流下に反応を行った。反応終了後、反応溶液を水に投入し、生成物を沈殿させた。生じた沈殿をろ取り、アセトンで再結晶することにより、化合物（３－９－１ Ａ）、すなわち４－ペンチルオキシアセトフェノン、の白色結晶 ３ ５ ｇを得た。

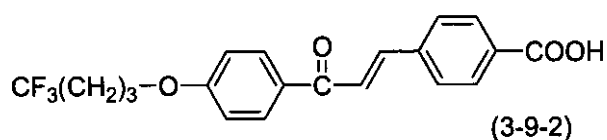
５ ０ ０ ｍ Ｌの三口フラスコに、上記で得られた４－ペンチルオキシアセトフェノンのうちの ２ ０． ６ ｇ、４－ホルミル安息香酸 １ ５． ０ ｇ、水酸化ナトリウム ８． ０ ｇおよびエタノール １ ５ ０ ｍ Ｌを仕込み、６ 時間還流下に反応を行った。反応後終了後、加熱をやめて室温まで放冷した後、２ ０ ０ ｍ Ｌの水を追加し、均一になるまで撹拌した。この溶液を １ Ｌのビーカーにとり、撹拌しつつ、ｐ Ｈが ７ 以下になるまで濃塩酸を滴下した。これにより生じた沈殿をろ取り、エタノールで再結晶することにより、化合物（３－９－１）、すなわち４－カルボキシ－４’－ペンチルオキシカルコンの白色結晶 ２ ５ ｇを得た。

30

合成例 2 8

上記合成例 2 7 において、１－ブロモペンタンの代わりに１－ヨード－４， ４， ４－トリフロロブタン ４ ７． ６ ｇを用いたほかは合成例 2 7 と同様にして実施することにより、下記式

40



で表される化合物（３－９－２）の白色結晶 ２ ８ ｇを得た。

<感放射線性ポリオルガノシロキサン合成>

実施例 1 7 0

２ ０ ０ ｍ Ｌの三口フラスコに、上記合成例 1 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 の ５． ０ ｇ、メチルイソブチルケトン ４ ６． ４ ｇ、上記合成例 2 3 で

50

得た化合物（2-23-1）を、EPS-1の有するケイ素原子に対して50モル％に相当する量、他のプレチルト角発現性化合物としてn-オクチロキシ安息香酸1.35gおよびテトラブチルアンモニウムブロミド0.10gを仕込み、80℃で8時間攪拌下に反応を実施した。反応終了後、メタノールで再沈殿を行い、沈殿物を酢酸エチルに溶解して溶液を得、該溶液を3回水洗した後、溶剤を留去することにより、感放射線性ポリオルガノシロキサンS-18を白色粉末として得た。感放射線性ポリオルガノシロキサンS-CE-18の重量平均分子量M_wは9,400であった。

実施例171～174

上記実施例170において、使用した桂皮酸誘導体の種類を表9に記載のとおりとしたほかは実施例170と同様にして実施し、感放射線性ポリオルガノシロキサンS-19～22をそれぞれ得た。

10

これらの感放射線性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量M_wを、表9に合わせて示した。

【表 9】

表 9

	感放射線性 ポリオルガノシロキサン 種類	桂皮酸誘導体 種類	感放射線性ポリオルガノシロキサン	
			名称	Mw
実施例 170	EPS-1	2-23-1	S-18	9,400
実施例 171	EPS-1	3-9-1	S-19	12,000
実施例 172	EPS-1	3-9-2	S-20	12,300
実施例 173	EPS-1	2-24-1	S-21	12,000
実施例 174	EPS-1	2-24-2	S-22	12,200

<液晶配向剤の調製>

実施例 175

上記実施例 CE-4 で得た感放射線性ポリオルガノシロキサン S-18 の 100 重量部と、他の重合体として上記合成例 19 で得たポリイミド PI-7 を含有する溶液の PI-7 に換算して 1,000 重量部に相当する量とを合わせ、これにエポキシ化合物として上記式 (E-1) で表される化合物 50 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)、固形分濃度が 3.0 重量% の溶液とした。この溶液を孔径

10

20

30

40

50

1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤A-75を調製した。

この液晶配向剤につき、上記実施例6と同様にして保存安定性を評価した。評価結果は表10に示した。

実施例176～179

上記実施例175において、使用した感放射線性ポリオルガノシロキサンの種類を表10に記載のとおりとしたほかは実施例175と同様にして、液晶配向剤A-76～79をそれぞれ調製した。

これらの液晶配向剤につき、上記実施例6と同様にしてそれぞれ保存安定性を評価した。評価結果は表10に示した。

【表10】

10

表10

	液晶配向剤 名称	感放射線性 ポリオルガノシロキサン 種類	保存安定性
実施例175	A-75	S-18	良
実施例176	A-76	S-19	良
実施例177	A-77	S-20	良
実施例178	A-78	S-21	良
実施例179	A-79	S-22	良

20

<液晶表示素子の製造および評価>

[垂直配向型液晶表示素子の製造および評価]

実施例180～182

30

上記実施例18において、使用した液晶配向剤の種類および紫外線の照射量をそれぞれ表11に記載のとおりとしたほかは実施例18と同様にして、液晶表示素子を製造して評価した。結果は表11に示した。

[TN配向型液晶表示素子の製造および評価]

実施例183

上記実施例177で調製した液晶配向剤A-76を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピナーを用いて塗布し、180℃にて1時間加熱することにより、膜厚0.1 μm の塗膜を形成した。この塗膜の表面に、Hg-Xeランプおよびグラントーラープリズムを用いて、313nmの輝線を含む偏光紫外線3,000 J/m²を基板法線から40°傾いた方向から照射することにより、液晶配向能を付与して液晶配向膜を形成した。

40

上記と同じ操作を繰り返し、液晶配向膜を透明導電膜面上に有するガラス基板を1対(2枚)作製した。

この1対の基板のそれぞれ液晶配向膜を形成した面の周囲部に、直径5.5 μm の酸化アルミニウム球を含有する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、偏光紫外線照射方向が直交となるように基板を重ね合わせて圧着し、150℃で1時間加熱して接着剤を熱硬化した。次いで、基板の間に液晶注入口よりポジ型のネマティック型液晶(メルク社製、MLC-6221、カイラル剤入り)を注入して充填した後、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10分加熱してから室温まで徐冷した。次に、基板の外側両面に、偏光板を、

50

その偏光方向が互いに直交し、かつ、液晶配向膜の偏光方向と平行となるように貼り合わせるにより、TN配向型液晶表示素子を製造した。

この液晶表示素子の液晶配向性、電圧保持率、焼き付きおよび耐光性につき、実施例18と同様にして評価した。評価結果を表11に示した。

実施例184

上記実施例183において、使用した液晶配向剤の種類を表11に記載のとおりとしたほかは実施例183と同様にして、TN配向型液晶表示素子を製造して評価した。結果は表11に示した。

【表 1 1】

表 1 1

	液晶配向剤 名称	紫外線照射量 (J/m ²)	配向 モード	液晶 配向性	プリチルト角 (°)	電圧 保持率 (%)	焼き付き (mV)	耐光性
実施例 180	A-75	1,000	垂直	良	89	98	5	良
実施例 181	A-78	3,000	垂直	良	89	97	13	良
実施例 182	A-79	3,000	垂直	良	89	97	14	良
実施例 183	A-76	3,000	TN	良	—	97	15	良
実施例 184	A-77	3,000	TN	良	—	97	16	良

テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物 109 g (0.50 モル当量) および 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 98 g (0.50 モル当量) ならびにジアミンとして 4, 4-ジアミノジフェニルエーテル 200 g (1.0 モル当量) を N-メチル-2-ピロリドン 2, 290 g に溶解し、40℃で 3 時間反応させた後、N-メチル-2-ピロリドン 1, 350 g を追加することにより、ポリアミック酸 (PA-7) を 10 重量% 含有する溶液約 3, 590 g を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度は 210 mPa・s であった。

<感放射線性ポリオルガノシロキサンの合成>

実施例 185

還流管を備えた 200 mL の三口フラスコに、上記合成例 1 で得たエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン EPS-1 を 5.0 g、実施例 23 で得た化合物 (2-23-1) を上記ポリオルガノシロキサンのエポキシ基に対して 50 モル% に相当する量およびテトラブチルアンモニウムブロミドを 0.5 g を仕込み、固形分濃度が 20 重量% になるようにメチルイソブチルケトンを加え、3 時間還流下に反応を行なった。反応終了後、メタノールを加えて沈殿を生成させ、この沈殿物を酢酸エチルに溶解して得た溶液を 3 回水洗した後、溶剤を留去することにより、感放射線性ポリオルガノシロキサン S-23 を白色粉末として得た。感放射線性ポリオルガノシロキサン S-23 の重量平均分子量 Mw は 29, 900 であった。

<液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

実施例 186

上記実施例 185 で得た感放射線性ポリオルガノシロキサン S-23 の 100 重量部と、他の重合体として上記合成例 29 で得たポリアミック酸 PA-7 を含有する溶液の PA-7 に換算して 2, 000 重量部に相当する量とを合わせ、これに N-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブを加え、溶媒組成が 1-メチル-2-ピロリドン：ブチルセロソルブ = 50 : 50 (重量比)、固形分濃度が 3.0 重量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 A-80 を調製した。

この液晶配向剤 A-80 につき、上記実施例 6 と同様にして保存安定性を評価したところ、液晶配向剤 A-80 の保存安定性は「良」であった。

<液晶表示素子の製造および評価>

実施例 187

上記実施例 18 において、上記合成例で調製した液晶配向剤 A-80 を使用したほかは実施例 18 と同様にして、垂直配向型液晶表示素子を製造した。

この液晶表示素子につき、実施例 18 と同様の方法により、液晶配向性、プレチルト角、電圧保持率および焼き付きの評価を行ったところ、液晶配向性は「良」、プレチルト角は 89°、電圧保持率は 98% および焼き付き (残留 DC 電圧) は 6 mV であった。

発明の効果

本発明の液晶配向剤は、光配向法を適用しうる液晶配向剤として従来知られている液晶配向剤と比較して、少ない放射線照射量で優れた液晶配向性および電気特性を有する液晶配向膜を形成することができる。それゆえ、この液晶配向膜を液晶表示素子に適用した場合、液晶表示素子を従来より安価に製造でき、しかも表示特性、信頼性等の諸性能に優れたものとなる。したがって、これらの液晶表示素子は種々の装置に有効に適用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、計数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビ等の装置に好適に用いることができる。

フロントページの続き

審査官 磯野 光司

(56)参考文献 特開平09-278890 (JP, A)

特表2006-519414 (JP, A)

特開平11-181127 (JP, A)

Jia LIU et al., Novel Photoalignment Materials for Liquid Crystals Based on Modified Polydimethylsiloxane, Japanese Journal of Applied Physics, 日本, 2000年 3月, vol.39, No.3 A, pp.1221-1224

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1337

C08G 77/38

CAplus(STN)