

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年8月6日 (06.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/096598 A1

- (51) 国際特許分類:  
G02F 1/1337 (2006.01) C08G 77/38 (2006.01)  
C08G 59/32 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)  
C08G 59/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/051920
- (22) 国際出願日: 2009年1月29日 (29.01.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2008-019346 2008年1月30日 (30.01.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 角谷 憲一 (SUMIYA, Kenichi) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 秋池 利之 (AKIKE, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 熊谷 勉 (KUMAGAI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 林 英治 (HAYASHI, Eiji) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号BN御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 補正書

(54) Title: A LIQUID CRYSTAL ORIENTATING AGENT, A LIQUID CRYSTAL ORIENTATING FILM AND A LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜および液晶表示素子

(57) Abstract: Disclosed is a liquid crystal orientating agent which contains a liquid crystal orientating polyorganosiloxane obtained by reacting a specified reactive polyorganosiloxane typified by the hydrolysis condensate of 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane and a reactive compound which includes a specified compound typified by stearic acid. The liquid crystal orientating agent of this invention can form liquid crystal orientating films which have excellent liquid crystal orientating properties, a high level of heat resistance and light resistance, exhibit little reduction of voltage retention even in high temperature environments and when irradiated with light of high intensity, and excellent residual image characteristics, and it also has excellent storage stability.

(57) 要約: 本発明は、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の加水分解縮合物に代表される特定の反応性ポリオルガノシロキサンと、ステアリン酸に代表される特定の化合物を含む反応性化合物とを反応させて得られる液晶配向性ポリオルガノシロキサンを含有する液晶配向剤に関する。本発明の液晶配向剤は、液晶配向性に優れ、耐熱性および耐光性が高く、特に高温環境下、高強度の光照射によっても電圧保持率の低下が少なく、残像特性に優れた液晶配向膜を形成することができるとともに、保存安定性に優れる。

WO 2009/096598 A1

## 明 細 書

## 液晶配向剤、液晶配向膜および液晶表示素子

## 5 技術分野

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜および液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、液晶配向性が良好であり、且つ強度の光照射下や高温下といった過酷な環境下における使用もしくは保存または長時間の駆動後でも電圧保持率などの電気特性を損なうことなく、液晶配向状態が良好に保持され、残像現象が生じにくい液晶配向膜を形成することができ、しかも保存安定性に優れる液晶配向剤およびそれから形成された液晶配向膜、該液晶配向膜を具備する液晶表示素子に関する。

## 背景技術

15 現在、液晶表示素子としては、透明導電膜が設けられている基板表面に有機樹脂などからなる液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その2枚を対向配置してその間隙に正の誘電率異方性を有するネマチック型液晶の層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向

20 って連続的に90° 捩れるようにした、いわゆるTN型 (Twisted Nematic) 液晶セルを有するTN型液晶表示素子が知られている。また、TN型液晶表示素子に比して高いコントラスト比を実現できるSTN (Super Twisted Nematic) 型液晶表示素子や視野角依存性の少ないIPS (In-Plane Switching) 型液晶表示素子、負の誘電率異方性を有するネマチック型液晶を用いるVA (Vertical Alignment)

25 nt) 型液晶表示素子が開発されている。

こうした各種液晶表示素子の動作原理は透過型と反射型に大別される。透過型液晶表示素子は、素子駆動時における素子背面からのバックライト用光源の透過光の強度変化を利用して表示を行なうものである。反射型液晶表示素子は、バツ

クライト用光源は使用せず素子駆動時における太陽光など外部からの光の反射光の強度変化を利用して表示を行なうものであり、透過型に比べ消費電力が少ないため屋外での使用には特に有利と考えられている。

透過型液晶表示素子では、これに備えられた液晶配向膜は、バックライト光源からの光に長時間さらされることになる。特にビジネス用途に加えて近年ホームシアターとしての需要が高まっている液晶プロジェクター用途においては、メタルハライドランプなどの非常に照射強度の高い光源を用いている。また、強度の強い光照射に伴い、駆動時には液晶表示素子自体の温度が上昇することが考えられる。

10 一方、反射型液晶表示素子では、屋外で使用される可能性が大きく、この場合には強い紫外光を含む太陽光が光源となる。また反射型ではその原理上、素子内を光が通過する距離が透過型に比べて長い。

さらに、透過型液晶表示素子、反射型液晶表示素子とも、例えば自家用自動車内への設置などが普及する傾向にあり、液晶表示素子の使用態様として従来考えられていた態様に比べ、高い温度下における使用および設置環境が現実化してきた。

ところで、液晶表示素子の製造工程において、プロセス短縮および歩留まり向上の観点から用いられ始めているのが液晶滴下方式、すなわちODF (One Drop Fill) 方式である。ODF方式は、予め熱硬化性のシール剤を用いて組み立てられた空の液晶セルに液晶を注入していく従来法と異なり、液晶配向膜を塗布した片側基板の必要箇所

20 に紫外光硬化性のシール剤を塗布した後、液晶を必要箇所に滴下し、他方の基板を貼り合わせた後に、全面に紫外光を照射してシール剤を硬化させて液晶セルを製造するものである。この際照射される紫外光は通常1平方センチメートルあたり数ジュール以上と強いものである。すなわち

25 液晶表示素子製造工程において、液晶配向膜は液晶とともにこの強い紫外光にさらされることになる。

このように液晶表示素子においては、その高機能化、多用途化、製造工程の改良などに伴って、高強度の光照射、高温環境、長時間駆動など、従来では考えら

れなかったほどの苛酷な環境にさらされることとなり、且つかかる環境下においても液晶配向性、電圧保持率などの電気特性、あるいは表示特性が従来より一層優れたものが求められることになり、さらに液晶表示素子にさらなる長寿命化が求められてきている。

- 5 液晶表示素子を構成する液晶配向膜の材料としては、従来よりポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミドおよびポリエステルなどの有機樹脂が知られている。特にポリイミドは有機樹脂の中では耐熱性、液晶との親和性、機械強度などに優れた物性を示すため、多くの液晶表示素子に使用されてきた（特開平9-197411号公報、特開2003-149648号公報および特開2003-107486号公報参照）。
- 10

しかしながら近年の液晶表示素子においては、上述したような製造環境、使用環境の過酷化に伴う新たな要求が強くなり、従来は許容されていた有機樹脂が達成できる程度の耐熱性、耐光性では未だ不十分であることとなった。

- そこで、耐熱性、耐光性に優れる液晶配向膜の検討が行なわれている。例えば
- 15 特開平9-281502号公報には4個のアルコキシル基を有する珪素化合物と3個のアルコキシル基を有する珪素化合物とから得られたポリシロキサン溶液から形成された垂直配向型の液晶配向膜が開示されており、垂直配向性、耐熱性および均一性に優れる、塗布液としての安定性も優れていると説明されている。

- しかし、特開平9-281502号公報の技術による液晶配向膜は、現在の製
- 20 造環境、使用環境の過酷化に伴う要求性能は満足しておらず、また塗布液の保存安定性が不足しているため、工業的に使用するうえでの利便性に問題がある。

極めて過酷な現在の製造環境、使用環境において十分な耐熱性、耐光性を有する液晶配向膜を与えることができ、しかも保存安定性に優れる液晶配向剤は未だ知られていない。

25

#### 発明の開示

本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、液晶配向性に優れ、耐熱性および耐光性が高く、特に高温環境下、高強度の光照射に

よっても電圧保持率の低下が少なく、残像特性に優れる液晶配向膜を形成することができ、しかも保存安定性に優れる液晶配向剤を与えることにある。

本発明の他の目的は、本発明の液晶配向剤を用いて上記の如き優れた諸特性を備える液晶配向膜を提供することにある。

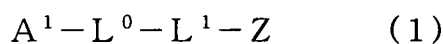
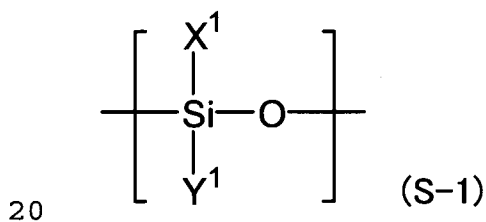
- 5 本発明のさらに他の目的は、耐熱性、耐光性に優れる液晶表示素子を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第一に、

- 10 下記式 (S-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種である反応性ポリオルガノシロキサン（ただし、この反応性ポリオルガノシロキサンにおける基 $X^1$ の含有割合は0.0001~0.02モル/gであり、この反応性ポリオルガノシロキサンにつきゲルパーミエーションクロマトグラフィー  
15 ーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は200~100,000である。）と

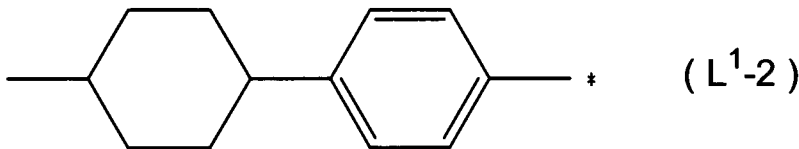
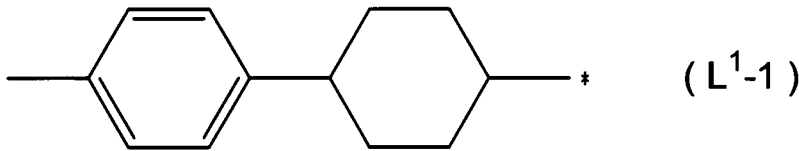
少なくとも下記式 (1) で表される化合物を含む反応性化合物とを反応させて得られる液晶配向性ポリオルガノシロキサンを含有する液晶配向剤によって達成される。



(式 (S-1) 中の $Y^1$ は水酸基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~10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、

- 式 (1) 中の $A^1$ は炭素数1~20のアルキル基であるか、炭素数1~20のアルキル基もしくはアルコキシル基で置換されていてもよい炭素数5~10のシク  
25

- ロアルキル基であるか、またはステロイド骨格を有する炭素数17～51の炭化水素基であり、 $L^0$ は単結合、 $*-O-$ 、 $*-COO-$ または $*-OCO-$ （ただし、「\*」を付した結合手が $A^1$ と結合する。）であり、 $L^1$ は単結合、フェニレン基、ビフェニレン基、シクロヘキシレン基、ビスシクロヘキシレン基または下記式 ( $L^1-1$ ) もしくは ( $L^1-2$ )



- (式 ( $L^1-1$ ) および ( $L^1-2$ ) において、「\*」を付した結合手がそれぞれ  
10 Zと結合する。)

で表される基であり、ただし、 $L^1$ が単結合であるときには $L^0$ は単結合であり、式 ( $S-1$ ) 中の $X^1$ および式 (1) 中のZは、それぞれ、互いに反応して結合基を形成しうる1価の有機基である。)

- さらに、本発明の上記目的および利点は、第二に、  
15 上記の液晶配向剤から形成された液晶配向膜によって達成され、  
第三に、  
上記の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。

発明を実施するための形態

- 20 以下、本発明について詳細に説明する。

#### <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、上記式 ( $S-1$ ) 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一種（以下、「反応性ポリオルガノシロキサン」という。）と、少なくとも上記式（1）で表される化合物（以下、「化合物（1）」という。）を含む反応性化合物とを反応させて得られる液晶配向性ポリオルガノシロキサンを含有する。

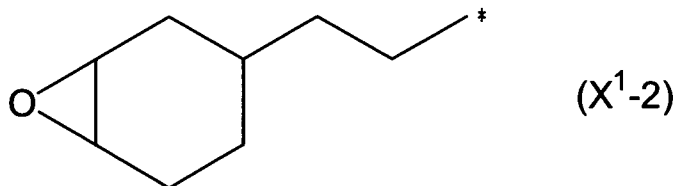
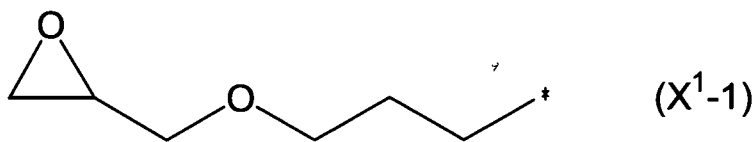
5

#### <反応性ポリオルガノシロキサン>

本発明に用いられる反応性ポリオルガノシロキサンは、上記式（S-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一種である。

- 10 上記の反応性ポリオルガノシロキサンにおける $X^1$ としては、例えばエポキシ基を有する1価の基、ビニル基を有する1価の基、（メタ）アクリロイルオキシ基を有する1価の基、メルカプト基を有する1価の基、水素原子などを挙げる  
15 ことができる。上記の「エポキシ基」はオキシラニル基（1, 2-エポキシ構造を有する。）およびオキセタニル基（1, 3-エポキシ構造を有する。）を含む概念である。

上記の反応性ポリオルガノシロキサンにおける $X^1$ は、エポキシ基を有する1価の基であることが好ましく、特に下記式（ $X^1-1$ ）または（ $X^1-2$ ）



（式中、「\*」は結合手であることを示す。）

- 20 で表される基であることが好ましい。

$Y^1$ の炭素数1~10のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エト

キシル基などを；

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、  
5 *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*-エイコシル基などを；

炭素数6～20のアリール基としては、例えばフェニル基などを、それぞれ挙げることができる。

- 10 反応性ポリオルガノシロキサンにおける基X<sup>1</sup>の含有割合は、0.0001～0.02モル/gであるが、この値は好ましくは0.0001～0.01モル/gであり、より好ましくは0.001～0.0075モル/gである。なお、基X<sup>1</sup>がエポキシ基を有する基である場合、この基X<sup>1</sup>の含有割合の逆数は反応性ポリオルガノシロキサンのエポキシ当量と一致する。

- 15 また、反応性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であり、好ましくは1,000～30,000であり、より好ましくは1,000～10,000である。

- 20 このような好ましい反応性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との混合物を、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、  
25 3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルジメチルエトキシシラン、2-(3,4-エ

ポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

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-  
5 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、フルオロトリクロロシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラ  
10 ン、フルオロトリ-i-プロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、2-(トリフルオロメチル) エチルトリク  
15 ロロシシラン、2-(トリフルオロメチル) エチルトリメトキシシラン、2-(トリフルオロメチル) エチルトリエトキシシラン、2-(トリフルオロメチル) エチルトリ-n-プロポキシシラン、2-(トリフルオロメチル) エチルトリ-i-プロポキシシラン、2-(トリフルオロメチル) エチルトリ-n-ブトキシシラン、2-(トリフルオロメチル) エチルトリ-sec-ブトキシシラン、  
20 2-(パーフルオロ-n-ヘキシル) エチルトリクロロシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル) エチルトリメトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル) エチルトリエトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル) エチルトリ-n-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル) エチルトリ-i-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル) エチルトリ-n-ブトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル) エチルトリ-sec-  
25 -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-*n*-プロポキシシラン、2- (パーフルオロ-*n*-オクチル) エチルトリ-*i*-プロポキシシラン、2- (パーフルオロ-*n*-オクチル) エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、2- (パーフルオロ-*n*-オクチル) エチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、ヒドロキシメチルトリクロロシラン、ヒ
- 5 ドロキシメチルトリメトキシシラン、ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-*n*-プロポキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-*i*-プロポキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-*n*-ブトキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、3- (メタ) アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3- (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3- (メタ)
- 10 アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3- (メタ) アクリロキシプロピルトリ-*n*-プロポキシシラン、3- (メタ) アクリロキシプロピルトリ-*i*-プロポキシシラン、3- (メタ) アクリロキシプロピルトリ-*n*-ブトキシシラン、3- (メタ) アクリロキシプロピルトリ-*sec*-ブトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリクロロシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
- 15 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリ-*n*-プロポキシシラン、3-メルカプトプロピルトリ-*i*-プロポキシシラン、3-メルカプトプロピルトリ-*n*-ブトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリ-*sec*-ブトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラ
- 20 ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-*n*-プロポキシシラン、ビニルトリ-*i*-プロポキシシラン、ビニルトリ-*n*-ブトキシシラン、ビニルトリ-*sec*-ブトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリ-*n*-プロポキシシラン、アリルトリ-*i*-プロポキシシラン、アリルトリ-*n*-ブトキシシラン、アリルトリ-*sec*-
- 25 -ブトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-*n*-プロポキシシラン、フェニルトリ-*i*-プロポキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキシシラン、フェニルトリ-*sec*-ブトキシシラン、メチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、

メチルジエトキシシラン、メチルジ-*n*-プロポキシシラン、メチルジ-*i*-プロ  
 ポキシシラン、メチルジ-*n*-ブトキシシラン、メチルジ-*sec*-ブトキシ  
 シラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエト  
 キシシラン、ジメチルジ-*n*-プロポキシシラン、ジメチルジ-*i*-プロポキシ  
 5 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、  
 (メチル)〔2-(パーフルオロ-*n*-オクチル)エチル〕ジエトキシシラン、  
 (メチル)〔2-(パーフルオロ-*n*-オクチル)エチル〕ジ-*n*-プロポキシ  
 10 シラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ-*n*-オクチル)エチル〕ジ-*i*-プロ  
 ポキシシラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ-*n*-オクチル)エチル〕ジ-*n*-  
 ブトキシシラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ-*n*-オクチル)エチル〕ジ-  
 -*sec*-ブトキシシラン、(メチル)(3-メルカプトプロピル)ジクロロシラ  
 ン、(メチル)(3-メルカプトプロピル)ジメトキシシラン、(メチル)(3-メ  
 15 ルカプトプロピル)ジエトキシシラン、(メチル)(3-メルカプトプロピル)ジ-  
 -*n*-プロポキシシラン、(メチル)(3-メルカプトプロピル)ジ-*i*-プロポ  
 キシシラン、(メチル)(3-メルカプトプロピル)ジ-*n*-ブトキシシラン、  
 (メチル)(3-メルカプトプロピル)ジ-*sec*-ブトキシシラン、(メチル)  
 (ビニル)ジクロロシラン、(メチル)(ビニル)ジメトキシシラン、(メチル)  
 20 (ビニル)ジエトキシシラン、(メチル)(ビニル)ジ-*n*-プロポキシシラン、  
 (メチル)(ビニル)ジ-*i*-プロポキシシラン、(メチル)(ビニル)ジ-*n*-  
 ブトキシシラン、(メチル)(ビニル)ジ-*sec*-ブトキシシラン、ジビニルジ  
 クロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニ  
 ルジ-*n*-プロポキシシラン、ジビニルジ-*i*-プロポキシシラン、ジビニルジ-  
 25 -*n*-ブトキシシラン、ジビニルジ-*sec*-ブトキシシラン、ジフェニルジク  
 ロロシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフ  
 エニルジ-*n*-プロポキシシラン、ジフェニルジ-*i*-プロポキシシラン、ジフ  
 エニルジ-*n*-ブトキシシラン、ジフェニルジ-*sec*-ブトキシシラン、クロ

- ロジメチルシラン、メトキシジメチルシラン、エトキシジメチルシラン、クロロトリメチルシラン、ブロモトリメチルシラン、ヨードトリメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、n-プロポキシトリメチルシラン、i-プロポキシトリメチルシラン、n-ブトキシトリメチルシラン、sec-ブトキシトリメチルシラン、t-ブトキシトリメチルシラン、(クロロ) (ビニル) ジメチルシラン、(メトキシ) (ビニル) ジメチルシラン、(エトキシ) (ビニル) ジメチルシラン、(クロロ) (メチル) ジフェニルシラン、(メトキシ) (メチル) ジフェニルシラン、(エトキシ) (メチル) ジフェニルシランなどのケイ素原子を1個有するシラン化合物のほか、
- 10 商品名で、例えばKC-89、KC-89S、X-21-3153、X-21-5841、X-21-5842、X-21-5843、X-21-5844、X-21-5845、X-21-5846、X-21-5847、X-21-5848、X-22-160AS、X-22-170B、X-22-170BX、X-22-170D、X-22-170DX、X-22-176B、X-22-176D、X-22-176DX、X-22-176F、X-40-2308、X-40-2651、X-40-2655A、X-40-2671、X-40-2672、X-40-9220、X-40-9225、X-40-9227、X-40-9246、X-40-9247、X-40-9250、X-40-9323、X-41-1053、X-41-1056、X-41-1805、X-41-1810、KF6001、KF6002、KF6003、KR212、KR-213、KR-217、KR220L、KR242A、KR271、KR282、KR300、KR311、KR401N、KR500、KR510、KR5206、KR5230、KR5235、KR9218、KR9706 (以上、信越化学工業 (株) 製) ; グラスレジン (昭和電工 (株) 製) ; SH804、SH805、SH806A、SH840、SR2400、SR2402、SR2405、SR2406、SR2410、SR2411、SR2416、SR2420 (以上、東レ・ダウコーニング (株) 製) ; FZ3711、FZ3722 (以上、日本ユニカー (株) 製) ; DMS-S12、DMS-S15、DMS-S21、DMS
- 15
- 20
- 25

5 -S 2 7、DMS-S 3 1、DMS-S 3 2、DMS-S 3 3、DMS-S 3 5、  
DMS-S 3 8、DMS-S 4 2、DMS-S 4 5、DMS-S 5 1、DMS-  
2 2 7、PSD-0 3 3 2、PDS-1 6 1 5、PDS-9 9 3 1、XMS-5  
0 2 5 (以上、チッソ (株) 製) ; メチルシリケートMS 5 1、メチルシリケ  
5 トMS 5 6 (以上、三菱化学 (株) 製) ; エチルシリケート2 8、エチルシリケ  
ート4 0、エチルシリケート4 8 (以上、コルコート (株) 製) ; GR 1 0 0、  
GR 6 5 0、GR 9 0 8、GR 9 5 0 (以上、昭和電工 (株) 製) などの部分縮  
合物を挙げることができる。

10 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  
15 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。

20 本発明に用いられる反応性ポリオルガノシロキサンは、好ましくは上記の如き  
エポキシ当量を有するポリオルガノシロキサンである。かかる好ましい反応性ポ  
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整して設定するべきである。

25 反応性ポリオルガノシロキサンを合成するにあたって使用することのできる有  
機溶媒としては、例えば炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、アルコールな  
どを挙げることができる。

上記炭化水素としては、例えばトルエン、キシレンなどを;

上記ケトンとしては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メ

チル $n$ -アミルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノンなどを；

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

- 5 上記エーテルとしては、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを；

- 上記アルコールとしては、例えば1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ- $n$ -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ- $n$ -プロピルエーテルなどを、それぞれ挙げるができる。これらのうち非水溶性のものが好ましい。
- 10

これらの有機溶媒は、単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。

- 15 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。

反応性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。

20

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

- 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などを挙げるができる。
- 25

上記有機塩基としては、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、ピロールの如き1~2級有機アミン；  
トリエチルアミン、トリ- $n$ -プロピルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、ピリ

ジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセンの如き3級の有機アミン；

テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの如き4級の有機アミンなどを、それぞれ挙げるができる。これらの有機塩基のうち、トリエチルアミン、トリー  
5 ープロピルアミン、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。

反応性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、エポキシ基の開環など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反応性ポリオルガノシロキサンと反応性化合物との反応生成物を含有する液晶配向剤は、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、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、Chemical Reviews、95巻、p1409（1995年）に指摘されている如く、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。すなわちかかるポリオルガノ  
15 シロキサンは、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。

触媒としては、特に有機塩基が好ましい。有機塩基の使用量は、有機塩基の種類、温度などの反応条件などにより異なり、適宜に設定されるべきであるが、例えば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。

反応性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、例えば油浴などにより加熱することにより実施することが好ましい。

- 5 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。

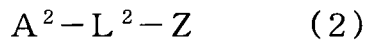
反応終了後、反応液から分取した有機溶媒層を水で洗浄することが好ましい。

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

- 本発明においては、反応性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、エポキシ基を有するものとして、例えばDMS-E01、DMS-E12、DMS-E21、EMS-32（以上、  
20 チッソ（株）製）などを挙げるができる。

#### <反応性化合物>

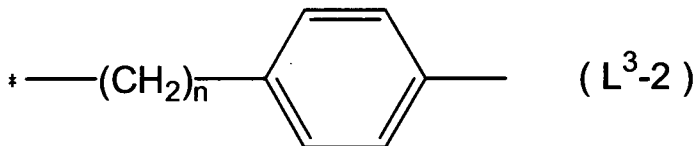
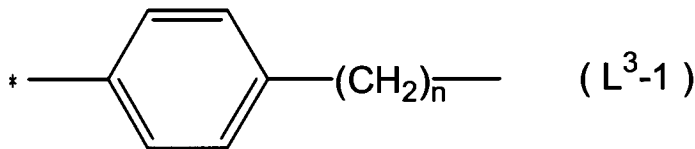
- 本発明に用いられる反応性化合物は、少なくとも化合物（1）を含むものである。反応性化合物としては、化合物（1）のみを使用してもよく、または化合物  
25 （1）と他の化合物との混合物を使用してもよい。ここで使用することのできる他の化合物としては、例えば下記式（2）で表される化合物（以下、「化合物（2）」という。）、下記式（3）で表される化合物（以下、「化合物（3）」という。）などを挙げるができる。



(式(2)中の $A^2$ はエテニル基、1-メチルエテニル基またはエチニル基であり、 $L^2$ は単結合、メチレン基、炭素数2~20のアルキレン基、 $*-COO-$   
5  $(CH_2)_n-$ (ただし、 $n$ は1~20の整数であり、「\*」を付した結合手が $A^2$ と結合する。)またはフェニレン基であり

式(3)中の $A^3$ は水酸基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のパーフルオロアルキル基、炭素数1~20のパーフルオロアルコキシル基またはフッ化フェニル基であり、

10  $A^3$ が水酸基、メルカプト基、シアノ基またはニトロ基であるとき $L^3$ はメチレン基、炭素数2~20のアルキレン基、フェニレン基または下記式  
( $L^3-1$ ) もしくは ( $L^3-2$ )



(式( $L^3-1$ )および( $L^3-2$ )中、 $n$ は、それぞれ、1~20の整数であり、  
15 「\*」を付した結合手が、それぞれ、 $A^3$ と結合する。)

で表される基であり、

$A^3$ が炭素数1~20のパーフルオロアルキル基であるとき $L^3$ は単結合またはフェニレン基であり、この場合における $L^3$ のフェニレン基は炭素数1~20のパーフルオロアルキル基で置換されていてもよく、

20  $A^3$ が炭素数1~20のパーフルオロアルコキシル基であるとき $L^3$ はフェニレン基であり、

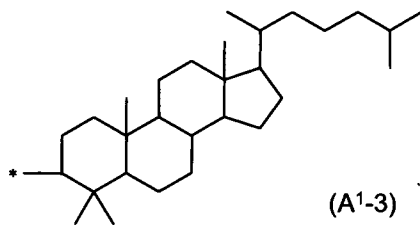
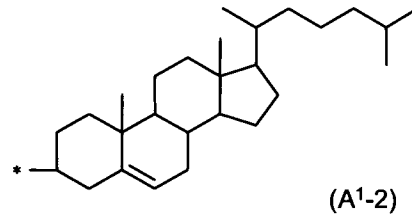
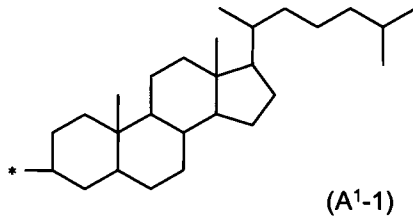
$A^3$ がフッ化フェニル基であるとき $L^3$ は単結合であり、この場合における $A^3$ のフッ化フェニル基は炭素数1~10のアルキル基で置換されていてもよく、

式(2)および式(3)中のZは、それぞれ、上記式(1)におけるのと同義である。

[化合物(1)]

- 5 本発明に用いられる化合物(1)は、上記式(1)で表される化合物である。
- 上記式(1)におけるA<sup>1</sup>の炭素数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、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、3-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、4-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、5-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、1-メチルヘキシル基、4,4-ジメチルペンチル基、3,4-ジメチルペンチル基、2,4-ジメチルペンチル基、1,4-ジメチルペンチル基、3,3-ジメチルペンチル基、2,3-ジメチルペンチル基、1,3-ジメチルペンチル基、2,2-ジメチルペンチル基、1,2-ジメチルペンチル基、1,1-ジメチルペンチル基、2,3,3-トリメチルブチル基、1,3,3-トリメチルブチル基、1,2,3-トリメチルブチル基、n-オクチル基、6-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノナニル基、シクロノナニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-ヘプタデシル基などを；
- 15
- 20
- 25 炭素数1~20のアルキル基またはアルコキシル基に置換されていてもよい炭素数5~10のシクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノナニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基などを；

ステロイド骨格を有する炭素数 17 ~ 51 の炭化水素基としては、例えば下記式 (A<sup>1</sup>-1) ~ (A<sup>1</sup>-3)



のそれぞれで表される基などを、それぞれ挙げる事ができる。

- 5 これらのうち、好ましいA<sup>1</sup>は、L<sup>1</sup>の種類により異なる。L<sup>1</sup>が単結合である場合の好ましいA<sup>1</sup>としては、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、4,4-ジメチルペンチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノナニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基およびn-ヘプタデシル基ならびに上記式 (A<sup>1</sup>-1)、(A<sup>1</sup>-2) および (A<sup>1</sup>-3) のそれぞれで表される基を挙げる事ができ、特に好ましいものとしてn-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基およびn-ヘプタデシル基ならびに上記式 (A<sup>1</sup>-1) および (A<sup>1</sup>-3) のそれぞれで表される基を挙げる事ができる。
- 10 一方、L<sup>1</sup>がフェニレン基、ピフェニレン基、シクロヘキシレン基もしくはシクロヘキシレン基または上記式 (L<sup>1</sup>-1) もしくは (L<sup>1</sup>-2) で表される基である場合の好ましいA<sup>1</sup>としては、メチル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、シ
- 15
- 20

クロヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、n-  
ヘプチル基、4,4-ジメチルペンチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシ  
ル基、n-ノナニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基およ  
びn-ヘプタデシル基ならびに上記式(A<sup>1</sup>-1)、(A<sup>1</sup>-2)および(A<sup>1</sup>-  
5 3)のそれぞれで表される基を挙げることができ、特に好ましいものとしてメチ  
ル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n  
-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基およ  
びn-ヘプタデシル基ならびに上記式(A<sup>1</sup>-1)および(A<sup>1</sup>-3)のそれぞ  
れで表される基を挙げることができる。

- 10 本発明において、上記式(1)におけるA<sup>1</sup>の種類を適当に選択することによ  
り、各種の液晶表示素子に適する液晶配向剤を得ることができる。例えばA<sup>1</sup>を  
炭素数1~8のアルキル基または炭素数5~8のシクロアルキル基とすることによ  
り、TN型またはSTN型の液晶表示素子に好適な液晶配向剤を得ることがで  
きる。また、A<sup>1</sup>を炭素数6~20のアルキル基もしくは炭素数6~10のシク  
15 ロアルキル基とするか、あるいはステロイド骨格を有する炭素数17~51の炭  
化水素基とすることにより、VA型液晶表示素子に好適な液晶配向剤を得ること  
ができる。

上記式(1)におけるL<sup>1</sup>のフェニレン基としては1,4-フェニレン基が、  
ビフェニレン基としては4,4'-ビフェニレン基が、シクロヘキシレン基とし  
ては1,4-シクロヘキシレン基が、ビスシクロヘキシレン基としては4,4'-  
20 ビシクロヘキシレン基が、それぞれ好ましい。

上記式(1)におけるZとしては、カルボキシル基が好ましい。

#### [化合物(2)]

- 25 本発明に任意的に用いることのできる化合物(2)は、上記式(2)で表され  
る化合物である。反応性化合物として化合物(1)と化合物(2)との混合物を  
使用して得られる液晶配向性ポリオルガノシロキサンを含有する液晶配向剤は、  
耐光性により優れる液晶配向膜を形成することができる点で好ましい。

上記式(2)における $L^2$ のフェニレン基としては1, 4-フェニレン基が好ましい。

上記式(2)における $A^2$ と $L^2$ との好ましい組み合わせとしては、 $A^2-L^2$ で表される基の好ましい例として、例えばエテニル基、アクリロキシメチル基、  
5 アクリロキシエチル基、アクリロキシプロピル基、アクリロキシブチル基、アクリロキシペンチル基、アクリロキシヘキシル基、アクリロキシヘプチル基、アクリロキシオクチル基、アクリロキシノニル基、アクリロキシデシル基、アクリロキシウンデシル基、アクリロキシドデシル基、アクリロキシオクタデシル基、1-メチルエテニル基、メタクリロキシメチル基、メタクリロキシエチル基、メタ  
10 クリロキシプロピル基、メタクリロキシブチル基、メタクリロキシペンチル基、メタクリロキシヘキシル基、メタクリロキシヘプチル基、メタクリロキシオクチル基、メタクリロキシノニル基、メタクリロキシデシル基、メタクリロキシウンデシル基、メタクリロキシドデシル基、メタクリロキシオクタデシル基、エチニル基、2-プロピニル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基、5-ヘキシニル  
15 基、6-ヘプチニル基、7-オクチニル基、11-ドデシニル基、17-オクタデシニル基、スチリル基、4-エチニルフェニル基などを挙げる事ができ、より好ましい例としてエテニル基、アクリロキシプロピル基、アクリロキシヘキシル基、1-メチルエテニル基、メタクリロキシプロピル基、メタクリロキシヘキシル基、エチニル基、2-プロピニル基、3-ブチニル基、スチリル基および  
20 4-エチルニルフェニル基を挙げる事ができ、特に好ましい例としてエテニル基、アクリロキシプロピル基、1-メチルエテニル基、メタクリロキシプロピル基、スチリル基および4-エチニルフェニル基を挙げる事ができる。

上記式(2)におけるZは、上記式(1)におけるZと同じ基であることが好  
25 ましい。

#### [化合物(3)]

本発明に任意的に用いることのできる化合物(3)は、上記式(3)で表され

る化合物である。反応性化合物として化合物(1)と化合物(3)との混合物を使用して得られる液晶配向性ポリオルガノシロキサンを含有する液晶配向剤は、残像特性により優れる液晶配向膜を形成することができる点で好ましい。

上記式(3)における $L^3$ のフェニレン基としては1,4-フェニレン基が好ましい。上記式( $L^3-1$ )および( $L^3-2$ )における $n$ は、それぞれ、1~5  
6の整数であることが好ましく、特に1であることが好ましい。

上記式(3)における $A^3$ と $L^3$ との好ましい組み合わせとしては、 $A^3-L^3$ で表される基の好ましい例として、例えばヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、5-ヒドロキシペンチル基、4-ヒドロキシペンチル基、3-ヒドロキシペンチル基、6-ヒドロキシヘキシル基、5-ヒドロキシヘキシル基、4-ヒドロキシヘキシル基、7-ヒドロキシヘプチル基、8-ヒドロキシオクチル基、10-ヒドロキシデシル基、11-ヒドロキシウンデシル基、12-ヒドロキシドデシル基、18-ヒドロキシオクタデシル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-(ヒドロキシメチル)フェニル基、4-ヒドロキシベンジル基、メルカプトメチル基、2-メルカプトエチル基、3-メルカプトプロピル基、4-メルカプトブチル基、5-メルカプトペンチル基、6-メルカプトヘキシル基、8-メルカプトオクチル基、10-メルカプトデシル基、11-メルカプトウンデシル基、12-メルカプトドデシル基、18-メルカプトオクタデシル基、4-メルカプトフェニル基、4-メルカプトベンジル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロオクタデシル基、4-フルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3,5-ビストリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメトキ

- シフェニル基、3-フルオロ-4-オクチルオキシフェニル基、  
シアノ基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-  
シアノブチル基、5-シアノペンチル基、6-シアノヘキシル基、7-シアノヘ  
5 プチル基、8-シアノオクチル基、10-シアノデシル基、11-シアノウンデ  
シル基、12-シアノドデシル基、18-シアノオクタデシル基、4-シアノフ  
フェニル基、4-シアノベンジル基、  
ニトロ基、ニトロメチル基、2-ニトロエチル基、3-ニトロプロピル基、4-  
ニトロブチル基、35-ニトロペンチル基、6-ニトロヘキシル基、7-ニトロ  
10 ヘプチル基、8-ニトロオクチル基、10-ニトロデシル基、11-ニトロウン  
デシル基、12-ニトロドデシル基、18-ニトロオクタデシル基、4-ニトロ  
フェニル基、3,5-ジニトロフェニル基、2,4-ジニトロフェニル基、4-  
ニトロベンジル基などを挙げることができ、  
より好ましい例としてヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒド  
ロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、5-ヒドロキシペンチル基、6-  
15 ヒドロキシヘキシル基、7-ヒドロキシヘプチル基、8-ヒドロキシオクチル基、  
10-ヒドロキシデシル基、11-ヒドロキシウンデシル基、12-ヒドロキシ  
ドデシル基、18-ヒドロキシオクタデシル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-  
ヒドロキシベンジル基、  
メルカプトメチル基、2-メルカプトエチル基、3-メルカプトプロピル基、4-  
20 -メルカプトブチル基、5-メルカプトペンチル基、6-メルカプトヘキシル基、  
8-メルカプトオクチル基、10-メルカプトデシル基、11-メルカプトウン  
デシル基、12-メルカプトドデシル基、18-メルカプトオクタデシル基、4-  
メルカプトフェニル基、4-メルカプトベンジル基、  
トリフルオロメチル基4-フルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、  
25 3,4-ジフルオロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基4-トリ  
フルオロメチルフェニル基4-トリフルオロメトキシフェニル基、3-フルオロ  
-4-オクチルオキシフェニル基、  
シアノ基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-

- シアノブチル基、5-シアノペンチル基、6-シアノヘキシル基、7-シアノヘ  
 プチル基、8-シアノオクチル基、10-シアノデシル基、11-シアノウンデ  
 シル基、12-シアノドデシル基、18-シアノオクタデシル基、4-シアノフ  
 ェニル基、4-シアノベンジル基、
- 5 ニトロ基、ニトロメチル基、2-ニトロエチル基、3-ニトロプロピル基、4-  
 ニトロブチル基、3, 5-ニトロペンチル基、6-ニトロヘキシル基、7-ニト  
 ロヘプチル基、8-ニトロオクチル基、10-ニトロデシル基、11-ニト  
 ロウンデシル基、12-ニトロドデシル基、18-ニトロオクタデシル基、4-ニト  
 ロフェニル基、3, 5-ジニトロフェニル基、2, 4-ジニトロフェニル基およ  
 10 び4-ニトロベンジル基を挙げることができ、
- 特に好ましい例として4-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシベンジル基、  
 4-メルカプトフェニル基、4-メルカプトベンジル基、トリフルオロメチル基、  
 4-フルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロ  
 フェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェ  
 15 ニル基、4-トリフルオロメトキシフェニル基、3-フルオロ-4-オクチルオキ  
 シフェニル基、シアノ基、4-シアノフェニル基、4-シアノベンジル基、ニト  
 ロ基、4-ニトロフェニル基、3, 5-ジニトロフェニル基、2, 4-ジニトロ  
 フェニル基および4-ニトロベンジル基を挙げることができる。

上記式(3)におけるZは、上記式(1)におけるZと同じ基であることが好  
 20 ましい。

#### <液晶配向性ポリオルガノシロキサン>

本発明で使用される液晶配向性ポリオルガノシロキサンは、上記の如き反応性  
 ポリオルガノシロキサンと反応性化合物とを、好ましくは触媒の存在下に反応さ  
 25 せることにより合成することができる。ここで使用される反応性ポリオルガノシ  
 ロキサンと反応性化合物との特に好ましい組み合わせは、上記式(S-1)にお  
 けるX<sup>1</sup>がエポキシ基を有する基である反応性ポリオルガノシロキサンと、上記  
 式(1)～(3)におけるZがカルボキシル基である反応性化合物との組み合わ

せである。

反応性化合物の使用割合は、反応性ポリオルガノシロキサンの有する基 $X^1$ の1モルに対して、好ましくは0.001~1.5モルであり、より好ましくは0.01~1モルであり、さらに好ましくは0.05~0.9モルである。

- 5 反応性化合物として、化合物(1)のみを使用する場合、化合物(1)は上記範囲の使用割合で使用されることが好ましい。

反応性化合物として、化合物(1)と化合物(2)との混合物を使用する場合には、化合物(1)と化合物(2)との合計の使用割合が上記の範囲であって、化合物(1)と化合物(2)との合計に対する化合物(2)の割合として75モ  
10 ル%以下となるようにすることが好ましい。この値は、より好ましくは3~70モル%であり、さらに好ましくは15~50モル%であり、特に20~45モル%であることが好ましい。

反応性化合物として、化合物(1)と化合物(3)との混合物を使用する場合には、化合物(1)と化合物(3)との合計の使用割合が上記の範囲であって、  
15 化合物(1)と化合物(3)との合計に対する化合物(3)の割合として75モル%以下となるようにすることが好ましい。この値は、より好ましくは3~70モル%であり、さらに好ましくは15~50モル%であり、特に20~45モル%であることが好ましい。

上記触媒としては、有機塩基を使用することができるほか、上記式(S-1)  
20 における $X^1$ エポキシ基を有する基である場合にはエポキシ化合物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  
25 ジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセンの如き3級の有機アミン；

テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの如き4級の有機アミンなどを挙げる  
ことができる。これらの有機塩基のうち、トリエチルアミン、トリー-n-プロピル

アミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンの如き3級の有機アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの如き4級の有機アミンが好ましい。

- 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  
 5 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  
 10 ミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾ  
 ール、1-(2-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノ  
 エチル)-2-*n*-ウンデシルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-  
 フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイ  
 ミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、  
 15 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  
 20 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  
 25 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；

- 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  
 5 オニウムブロマイド、テトラフェニルフォスフォニウムブロマイド、エチルトリ  
 フェニルフォスフォニウムヨード、エチルトリフェニルフォスフォニウムア  
 セテート、テトラ-*n*-ブチルフォスフォニウム-*o*，*o*-ジエチルフォスフォ  
 ロジチオネート、テトラ-*n*-ブチルフォスフォニウムベンゾトリアゾレート、  
 テトラ-*n*-ブチルフォスフォニウムテトラフルオロボレート、テトラ-*n*-ブ  
 10 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；

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；

- 15 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プロマ  
 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；

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；

- 20 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などのアミン付加型促進剤  
 など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などの硬化  
 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；

- 25 アミン塩型潜在性硬化剤促進剤；

ルイス酸塩、ブレンステッド酸塩などの高温解離型の熱カチオン重合型潜在性硬  
 化促進剤などの潜在性硬化促進剤など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*

ー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。

触媒は、反応性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.

5 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。

10 液晶配向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、アルコール化合物などを挙げる  
15 ことができる。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く、特に好ましい溶媒の具体例として2-ブタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトンおよび酢酸ブチルを挙げる  
20 ことができる。溶媒は、固形分濃度（反応溶液中の溶媒以外の成分の合計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。

20

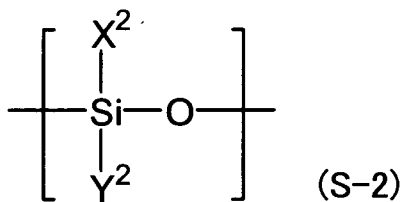
#### <他の成分>

本発明の液晶配向剤は、上記の如き液晶配向性ポリオルガノシロキサンを必須の成分として含有する。

25 本発明の液晶配向剤は、上記の如き液晶配向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、例えば液晶配向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。）、感熱性架橋剤、官能性シラン化合物、界面活性剤などを挙げる  
30 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一種の重合体、下記式 (S-2)



(式 (S-2) 中、X<sup>2</sup>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<sup>2</sup>は水酸基または炭素数 1~10 のアルコキシル基である。)

で表される繰り返し単位を有するポリシロキサン、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一種 (以下、「他のポリシロキサン」という。)、ポリアミック酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン誘導体、ポリ (スチレン-フェニルマレイミド) 誘導体、ポリ (メタ) アクリレートなどを挙げることができる。

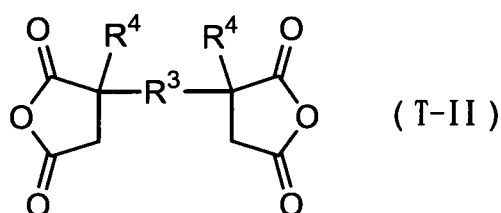
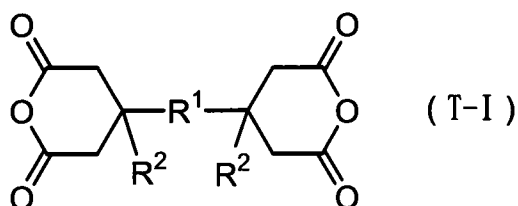
[ポリアミック酸]

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

ポリアミッ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, 2-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, 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, 3-ジクロロ-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-テトラメチル-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、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水  
 物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 3,  
 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシ  
 5 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-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]  
 10 -フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-  
 エチル-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、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒド  
 ロ-7-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、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-  
 15 ヘキサヒドロ-7-エチル-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、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、1, 3,  
 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-5-(テトラヒドロ-2, 5  
 20 -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, 8-ジメチル-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、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[2. 2. 2]  
 25 -オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、3-オキサ  
 ビシクロ[3. 2. 1]オクタン-2, 4-ジオン-6-スピロ-3'- (テト  
 ラヒドロフラン-2', 5'-ジオン)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-  
 3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水

物、3, 5, 6-トリカルボキシ-2-カルボキシノルボルナン-2:3, 5:6-二無水物、4, 9-ジオキサトリシクロ [5. 3. 1. 0<sup>2, 6</sup>] ウンデカン-3, 5, 8, 10-テトラオン、下記式 (T-I) および (T-II)

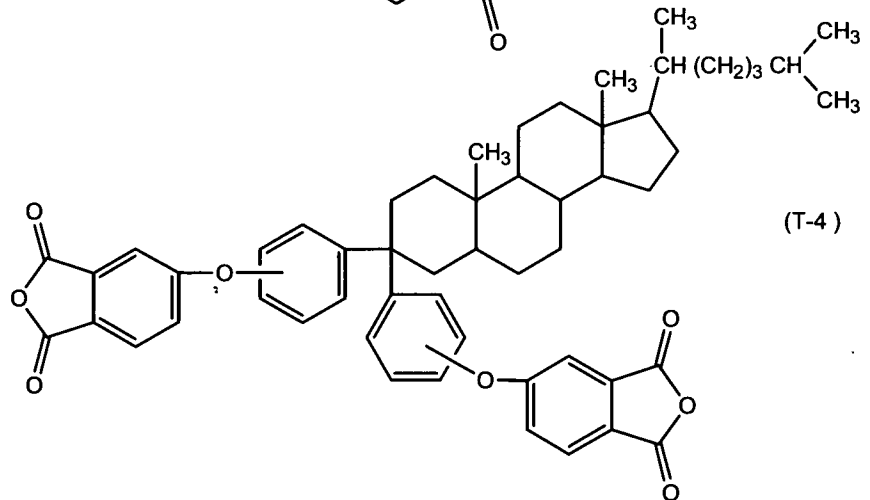
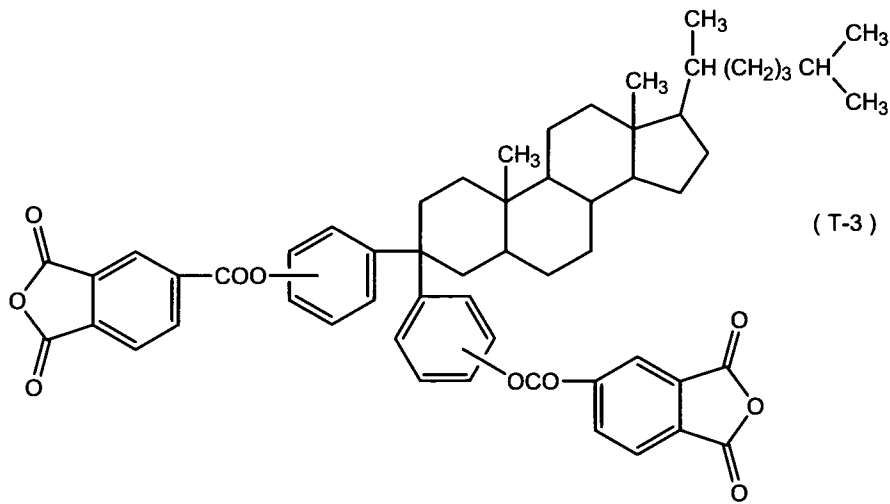
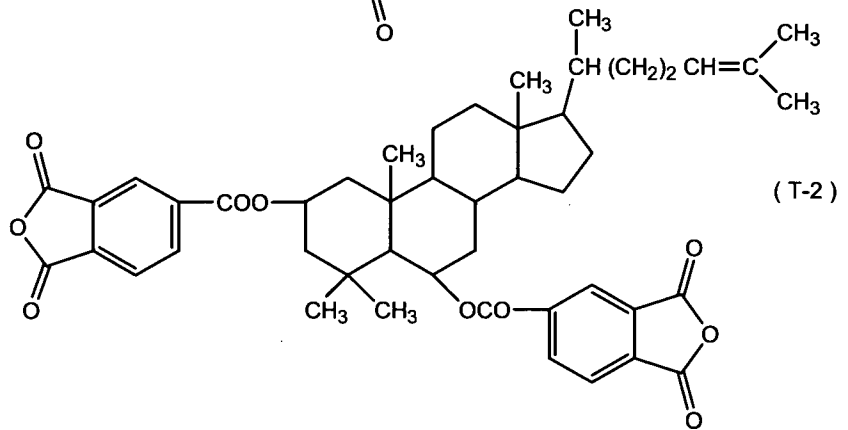
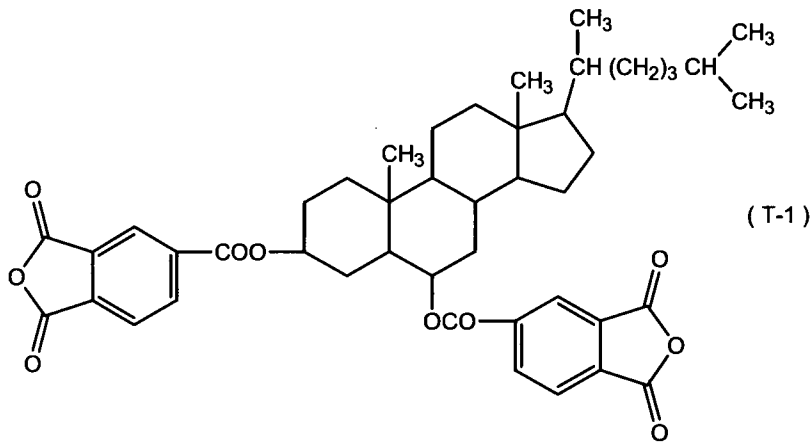


- 5 (式 (T-I) および (T-II) 中、R<sup>1</sup> および R<sup>3</sup> は、それぞれ、芳香環を有する2価の有機基であり、R<sup>2</sup> および R<sup>4</sup> は、それぞれ、水素原子またはアルキル基であり、複数存在する R<sup>2</sup> および R<sup>4</sup> はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

のそれぞれで表される化合物などの脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；

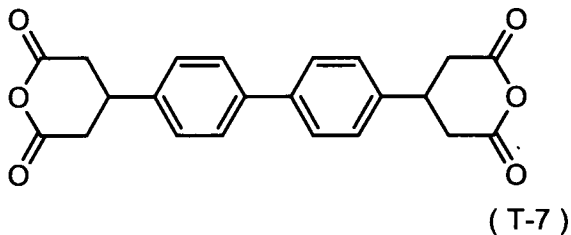
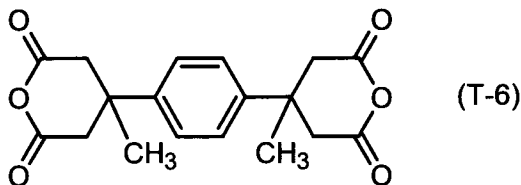
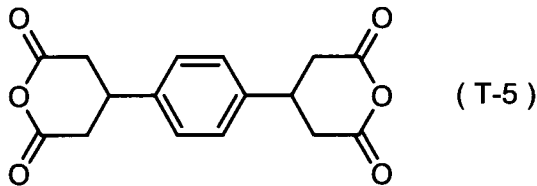
- 10 ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) 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ジフタル酸二無水
- 15
- 20

- 物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -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、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 4-ブタンジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 6-ヘキサジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 8-オクタジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-ビス(アンヒドロトリメリテート)、下記式(T-1) ~ (T-4)



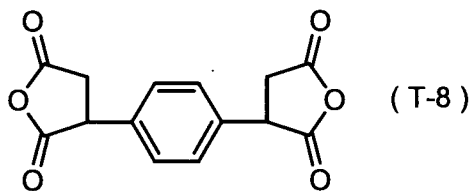
のそれぞれで表される化合物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げる  
ことができる。これらは一種単独でまたは二種以上組み合わせて用いられる。

上記式 (T-I) で表される化合物の具体例としては、例えば下記式 (T-  
5) ~ (T-7)



5

のそれぞれで表される化合物などを挙げる  
ことができ、上記式 (T-II) で表  
される化合物の具体例としては、例えば下記式 (T-8)



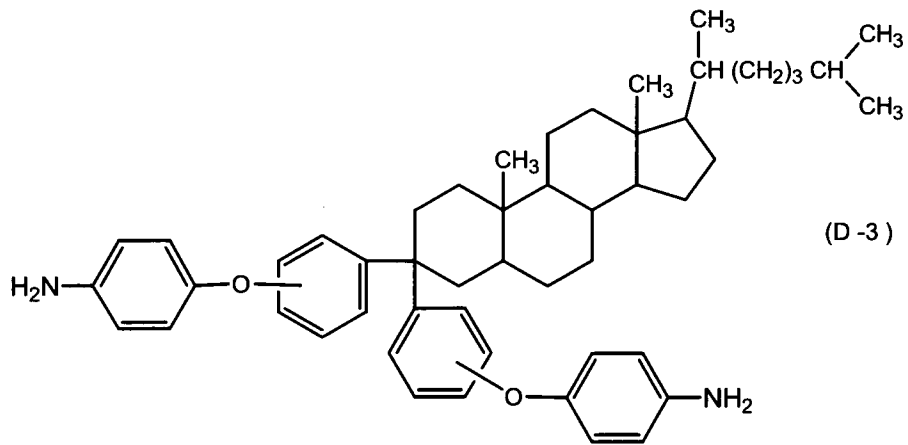
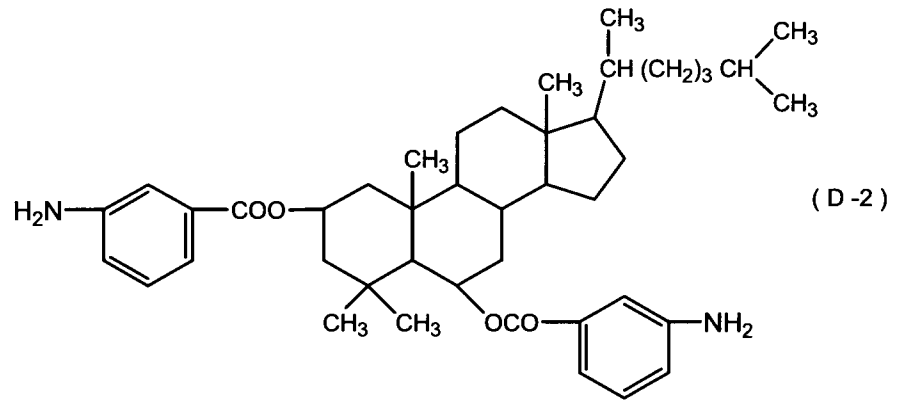
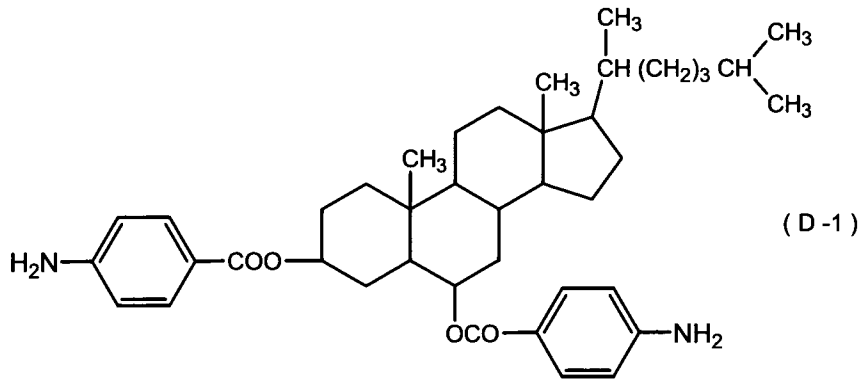
で表される化合物などを挙げる  
ことができる。

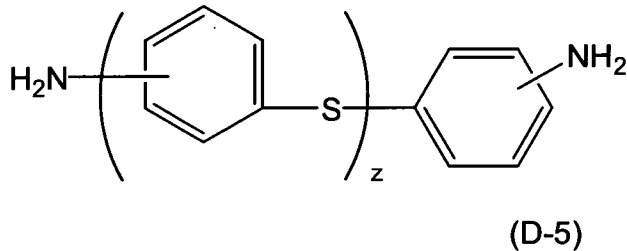
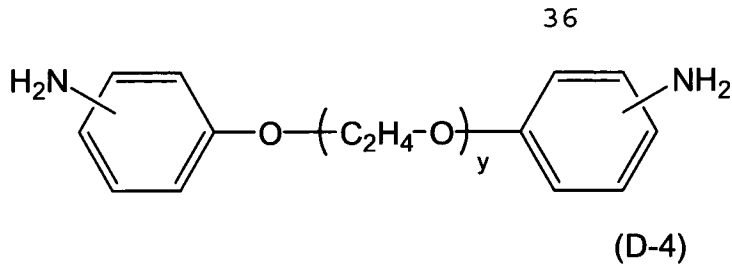
- 10 本発明の液晶配向剤に任意的に含有されるポリアミック酸を合成するために用  
いられるテトラカルボン酸二無水物としては、2, 3, 5-トリカルボキシシク  
ロペンチル酢酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物であることが好ましい。

- 15 上記ポリアミック酸の合成に用いられ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、2, 2'-ジメチル-4,  
 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニ  
 5 ル、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3,  
 3'-ジトリフルオロメチル-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、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-  
 10 ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、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  
 15 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-ジメチル-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,  
 20 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、1, 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  
 25 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、下記式 (D-1) ~ (D-5)

35



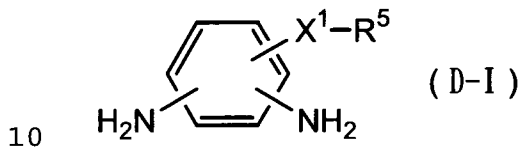


(式 (D-4) 中の  $y$  は 2 ~ 12 の整数であり、式 (D-5) 中の  $z$  は 1 ~ 5 の整数である。)

のそれぞれで表される化合物などの芳香族ジアミン；

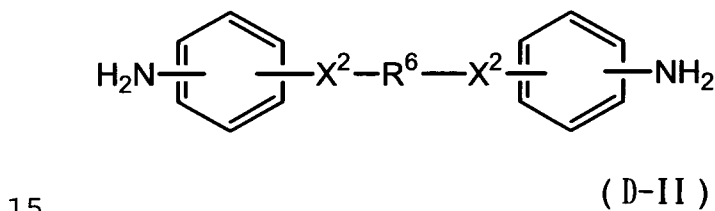
- 5 1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、ト
- 10 リシクロ [6. 2. 1. 0<sup>2, 7</sup>] -ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンなどの脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン；
- 2, 3-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリ
- 15 ジン、2, 4-ジアミノピリミジン、5, 6-ジアミノ-2, 3-ジシアノピラジン、5, 6-ジアミノ-2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2, 4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、1, 4-ビス (3-アミノプロピル) ピペラジン、2, 4-ジアミノ-6-イソプロポキシ-1, 3, 5-ト
- 20 -リアジン、2, 4-ジアミノ-6-メトキシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、4, 6

ージアミノー2ービニルー s ー トリアジン、2, 4ージアミノー5ーフェニルチ  
 アゾール、2, 6ージアミノプリン、5, 6ージアミノー1, 3ージメチルウラ  
 シル、3, 5ージアミノー1, 2, 4ートリアゾール、6, 9ージアミノー2ー  
 エトキシアクリジンラクテート、3, 8ージアミノー6ーフェニルフェナントリ  
 5 ジン、1, 4ージアミノピペラジン、3, 6ージアミノアクリジン、ビス(4ー  
 アミノフェニル)フェニルアミン、3, 6ージアミノカルバゾール、Nーメチル  
 ー3, 6ージアミノカルバゾール、Nーエチルー3, 6ージアミノカルバゾール、  
 Nーフェニルー3, 6ージアミノカルバゾール、N, N'ージ(4ーアミノフェ  
 ニル)ーベンジジンおよび下記式(D-I)



(式(D-I)中、R<sup>5</sup>はピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンよりなる群から選ばれる窒素原子を含む環構造を有する1価の有機基であり、X<sup>1</sup>は2価の有機基である。)

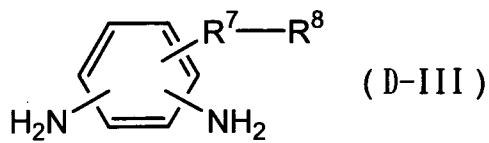
で表される化合物、下記式(D-II)



(式(D-II)中、R<sup>6</sup>はピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンよりなる群から選ばれる窒素原子を含む環構造を有する2価の有機基であり、X<sup>2</sup>は、それぞれ、2価の有機基を示し、複数存在するX<sup>2</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

20 で表される化合物などの、分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン；

下記式(D-III)

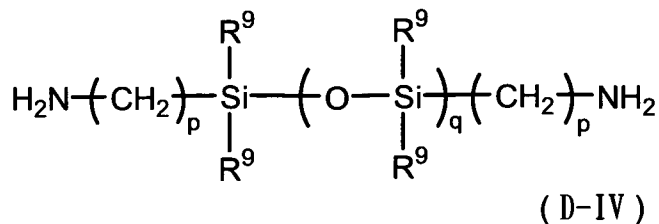


(式 (D-III) 中、 $R^7$ は、 $-O-*$ 、 $-COO-*$ 、 $-OCO-*$ 、 $-NHCO-*$ 、 $-CONH-*$ および $-CO-*$  (ただし、「\*」を付した結合手が $R^8$ と結合する。) よりなる群から選ばれる2価の有機基であり、 $R^8$ は炭素数6

5 ~30のアルキル基であるか、あるいはステロイド骨格、トリフルオロメチルフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基またはフッ化フェニル基を有する1価の有機基である。)

で表される化合物などのモノ置換フェニレンジアミン；

下記式 (D-IV)



10

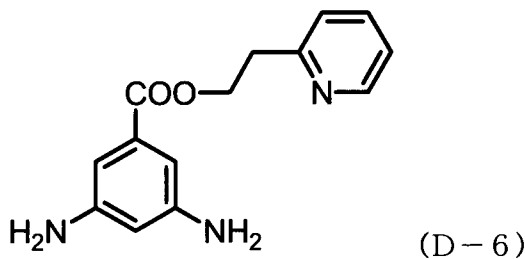
(式 (D-IV) 中、 $R^9$ は、それぞれ、炭素数1~12の炭化水素基であり、複数存在する $R^9$ はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、 $p$ は、それぞれ、1~3の整数であり、 $q$ は1~20の整数である。)

で表される化合物などのジアミノオルガノシロキサンなどを挙げることができる。

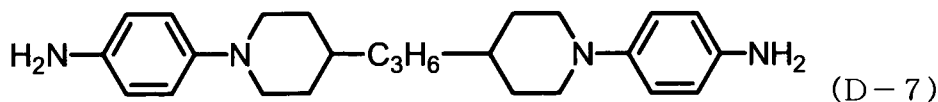
15 上記芳香族ジアミン、分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミンおよびモノ置換フェニレンジアミンの有するベンゼン環は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基 (好ましくはメチル基) で置換されていてもよい。これらのジアミンは、単独でまたは二種以上組み合わせて用いることができる。

20 本発明の液晶配向剤に任意的に含有されるポリアミック酸を合成するために用いられるジアミンとしては、 $p$ -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,5-ジアミノナフタレン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジ

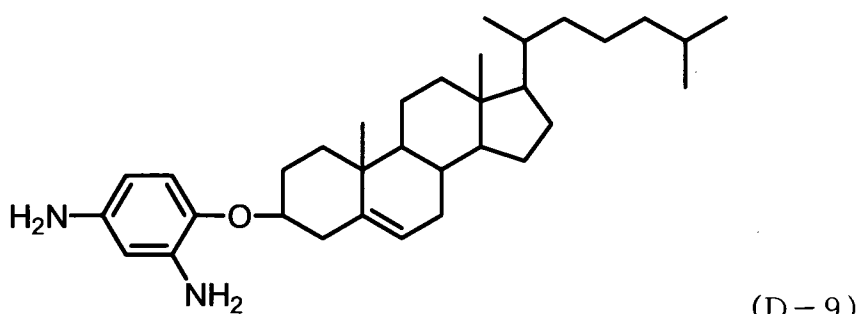
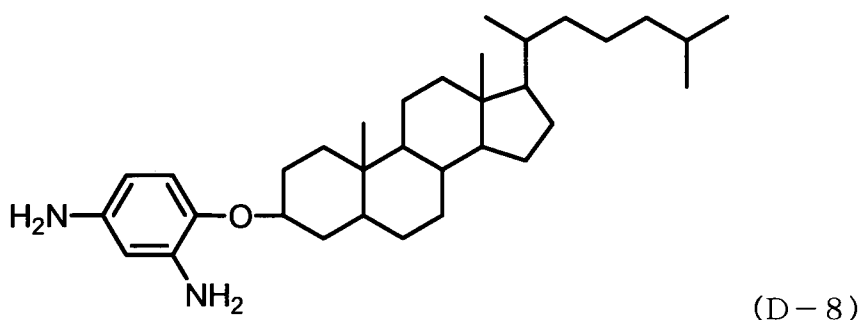
- トリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 7-ジアミノフルオ  
 レン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス [4-(4-アミ  
 ノフェノキシ) フェニル] プロパン、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フル  
 5 ロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロ  
 パン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン) ビスアニリン、4, 4'-(m-  
 フェニレンジイソプロピリデン) ビスアニリン、1, 4-ビス (4-アミノフェ  
 ノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、1,  
 4-シクロヘキサンジアミン、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミ  
 10 ン)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、上記式 (D-1) ~ (D  
 -5) のそれぞれで表される化合物、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジア  
 ミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、3, 6-ジアミノアクリジン、3,  
 6-ジアミノカルバゾール、N-メチル-3, 6-ジアミノカルバゾール、N-  
 エチル-3, 6-ジアミノカルバゾール、N-フェニル-3, 6-ジアミノカル  
 15 バゾール、N, N'-ジ (4-アミノフェニル) -ベンジジン、上記式 (D-  
 I) で表される化合物のうちの下記式 (D-6)



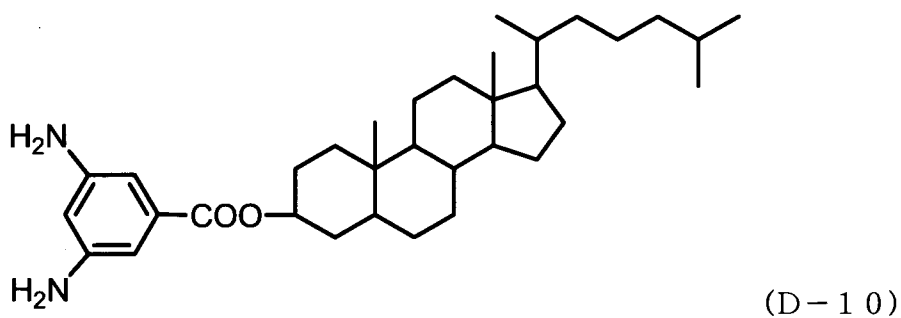
- 20 で表される化合物、上記式 (D-I I) で表される化合物のうちの下記式 (D-  
 7)



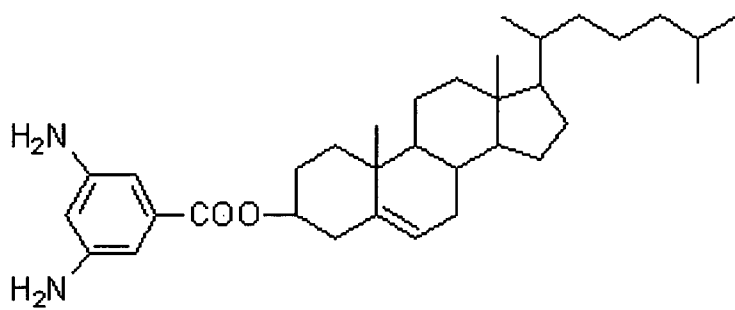
で表される化合物、上記式 (D-I I I) で表される化合物のうちのドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ドデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、下記式 (D-8) ~ (D-16)



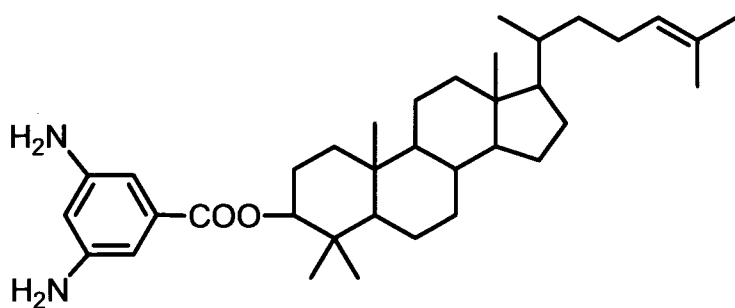
10



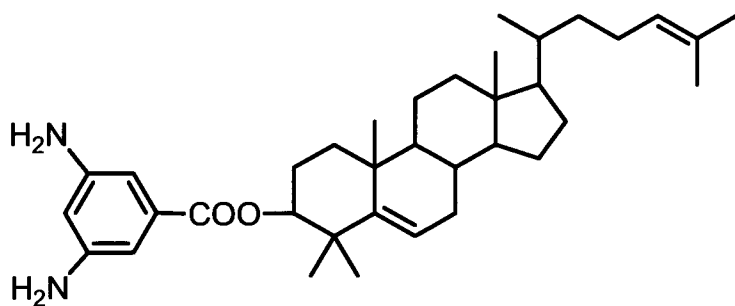
41



(D-11)

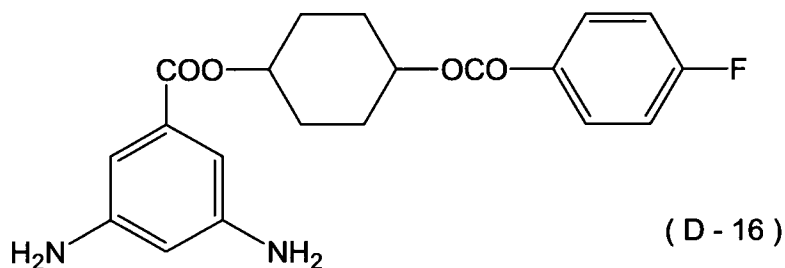
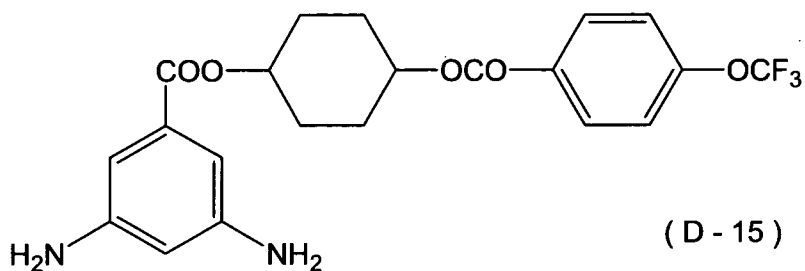
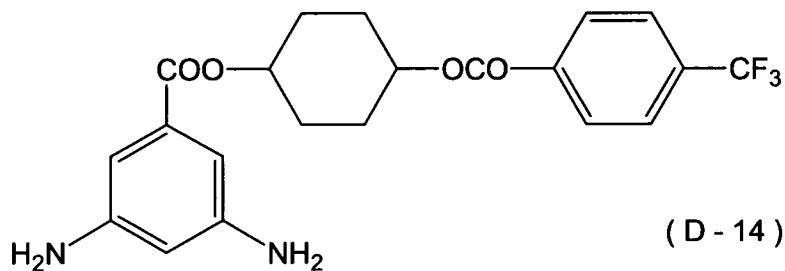


(D-12)



(D-13)

42



のそれぞれで表される化合物および上記式 (D - I V) で表される化合物のうち  
 の 1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) - テトラメチルジシロキサンよりなる群  
 5 から選択される少なくとも一種 (以下、「特定ジアミン」という。) を含むジアミン  
 が好ましい。

ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミンの  
 使用割合は、ジアミン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  
 10 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 °C、より好ましくは 0 ~ 100 °C 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、 $\gamma$ -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など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など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。なお、有機溶媒と次に述べる貧溶媒と併用する場合には、上記「有機溶媒の使用量（a）」は、有機溶媒と貧溶媒との合計の使用量を意味するものとして理解されるべきである。

前記有機溶媒には、ポリアミック酸の貧溶媒であるとして一般に信じられているアルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、炭化水素などを、生成するポリアミック酸が析出しない範囲で併用することができる。かかる貧溶媒の具体例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、乳酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、

テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテルなどを挙げるこ  
5 とができる。

ポリアミック酸の製造に際して有機溶媒中に上記の如き貧溶媒を併用する場合、その使用割合は生成するポリアミック酸が析出しない範囲において適宜に設定することができるが、好ましくは全溶媒のうちの50重量%以下である。

10 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  
15 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。

20 [ポリイミド]

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

25 ポリアミック酸の脱水閉環反応は、(i) ポリアミック酸を加熱する方法、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うことができる。

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ポリアミドの分子量が低下することがある。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25~20時間である。

一方、上記(i i)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など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、トリエチルアミンなどの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。

上記方法(i)において得られるポリアミドは、これをそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、あるいは得られるポリアミドを精製したうえで液晶配向剤の調製に供してもよい。一方、上記方法(i i)においてはポリア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、ポリア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ア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、例えば溶媒置換などの方法を適用することができる。ポリアミドの単離、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。

## [他のポリシロキサン]

上記式 (S-2) で表される繰り返し単位を有するポリシロキサン、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一種 (他のポリシロキサン) としては、上記式 (S-2) において  $X^2$  が炭素数 1~20 のアルキル基または炭素数 6~20 のアリアル基であるポリオルガノシロキサンであることが好ましい。

他のポリシロキサンは、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 であり、好ましくは 1,000~50,000 である。

かかる他のポリシロキサンは、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一種のシラン化合物 (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-iso-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、メチルトリー-n-プロポキシシラン、メチルトリー-iso-プロポキシシラン、メチルトリー-n-ブトキシシラン、メチルトリー-sec-ブトキシシラン、メチルトリー-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、エチルトリー-n-プロポキシシラン、エチルトリー-iso-プロポキシシラン、エチルトリー-n-ブトキシシラン、エチルトリー-sec-ブトキシシラン、エチルトリー-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などを挙げるができる。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、

5 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ができる。これらは

10 単独でまたは二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、

15 *n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-

20 ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール化合物；

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

25 サンジオール-2,5、ヘプタンジオール-2,4、2-エチルヘキササンジオール-1,3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール化合物；

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  
 5 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  
 10 ルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコー  
 ル化合物の部分エーテルなどを、それぞれ挙げる事ができる。これらのアルコー  
 ル化合物は、一種であるいは二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、メチルー  
 n-プロピルケトン、メチルーn-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチルーi  
 15 -ブチルケトン、メチルーn-ペンチルケトン、エチルーn-ブチルケトン、メ  
 チルーn-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シク  
 ロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジ  
 オン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのモノケトン化  
 合物；

20 アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5  
 -ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4  
 -ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチルー2, 4-ヘキサンジオン、  
 2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5,  
 5-ヘキサフルオロー2, 4-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン化合物などを、  
 25 それぞれ挙げる事ができる。これらのケトン化合物は、一種であるいは二種以  
 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などを挙げることができる。これらアミド化合物は、一種であるいは二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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -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、フタル酸ジエチルなどを挙げることができる。これらエステル化合物は、一種であるいは二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- $\Delta$ 3-ピロリン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N,N-ジメチルピペラジン、N-メチルイミダゾール、N-メチル-4-ピペリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチルテトラヒドロ-2

5 (1H)-ピリミジノンなどを挙げるができる。

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。

他のポリシロキサンの合成に際して使用する水の使用割合としては、原料シラン化合物の有するアルコキシル基およびハロゲン原子の総量の1モルに対して、

10 好ましくは1.0~1.5モルである。このような割合で水を使用することにより、原料シラン化合物の有する加水分解性基が未反応のまま残る可能性が低下し、液晶配向剤の保存安定性がより高くなり、且つ塗膜の均一性が損なわれるおそれがないため、好ましい。

他のポリ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など

15 を挙げるができる。

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、トリー-n-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリー-i-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリー-n-

20 ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリー-sec-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリー-t-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス（アセチルアセト

25 ナート）チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナ-

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

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

n-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポ  
 キシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス  
 (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (アセチ  
 ルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナー  
 5 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-*t*-ブトキシ・  
 10 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*-  
 15 ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキ  
 シ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチル  
 アセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス (エチルアセトア  
 セテート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテ  
 ート) ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコ  
 20 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-*t*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキ  
 シ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・  
 トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリ  
 ス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス (エ  
 25 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-*t*-ブトキシ・トリス (エチルアセ  
 トアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニ  
 ウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコ

ニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；

- 5 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）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物などを挙げることができる。

上記有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、  
10 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、酒石酸などを挙げることができる。

- 15 上記無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸など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、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシ  
20 クロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイドなど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、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

これら触媒は、一種をあるいは二種以上を一緒に使用してもよい。

- 25 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。

他のポリシロキサンの合成に際して添加される水は、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。

5 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。

他のポリシロキサンの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0.5～48時間であり、より好ましくは1～24時間である。

10

#### [他の重合体の含有割合]

本発明の液晶配向剤が、前述の液晶配向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100,000重量部以下である  
15 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、液晶配向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一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、液晶配向性ポリ  
20 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として100～50,000重量部であり、さらに好ましくは200～20,000重量部である。

一方、本発明の液晶配向剤が、液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよび他のポリ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  
25 は、本発明の液晶配向性ポリシロキサン100重量部に対する他のポリシロキサンの量として100～10,000重量部であり、さらに好ましくは100～2,000重量部である。

本発明の液晶配向剤が、液晶配向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一種の重合体、または他のポリシロキサンであることが好ましい。

5 [感熱性架橋剤]

上記感熱性架橋剤は、プレチルト角の安定化および塗膜強度の向上のために使用することができる。かかる感熱性架橋剤としては、例えば多官能エポキシ化合物が有効であり、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルジアミン系エポキシ樹脂、  
10 複素環式エポキシ樹脂、エポキシ基を有するアクリル樹脂などを使用することができる。これらの市販品としては、例えばエポライト400E、同3002（以上、共栄社化学（株）製）、エピコート828、同152、エポキシノボラック180S（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）などを挙げる  
15 感熱性架橋剤として多官能エポキシ化合物を使用する場合、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などの塩基触媒を併用してもよい。

[官能性シラン化合物]

20 上記官能性シラン化合物は、得られる液晶配向膜の基板との接着性を向上する目的で使用することができる。官能性シラン化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-  
25 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  
5 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  
10 シジロキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシ  
ル)エチルトリメトキシシランなどを挙げることができ、さらに特開昭63-2  
91922号公報に記載されている如き、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などを挙げるができる。

#### 15 [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などを挙げるができる。

#### 20 <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、上述の通り、液晶配向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、  
25 液晶配向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反応に用いられるものとして例示した溶媒を挙げることができる。ここで、ポリアミック酸の合成反応の際に併用することができるものとして例示した貧溶媒も適宜選択して併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、プロピレンブチ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、酢酸イソアミルなどが挙げられる。この中で好ましくは、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチルなど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、上記有機溶媒の1種であるか、またはこれらのうちの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20～50 mN/mの範囲となるものである。

- 5 本発明の液晶配向剤の固形分濃度（液晶配向剤中の溶媒以外の成分の合計重量が液晶配向剤の全重量に占める割合）は、粘性、揮発性などを考慮して選択される。好ましい固形分濃度は1～10重量%の範囲である。すなわち、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が形成されるが、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く、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同様に良好な液晶配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣るものとなる。
- 10

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用いる方法によって異なる。例えば、スピ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、それにより、溶液粘度を12～50 mPa・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、それにより、溶液粘度を3～15 mPa・sの範囲とするのが特に好ましい。

15

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20℃～60℃である。

20

#### <液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、上記の如き本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備する。

- 25 本発明の液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

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、スピナー法、印刷法、インクジェット法などの適宜の塗布方法により塗布する。その後、好ましくは予備加熱（プレ

ベーク) および焼成 (ポストベーク) 工程を行う。プレベーク温度は、好ましくは30~200℃であり、より好ましくは40~150℃であり、特に好ましくは40~100℃である。プレベーク時間は、好ましくは0.5~10分であり、より好ましくは0.5~5分である。ポストベークの温度は、好ましくは80~300℃であり、より好ましくは120~250℃である。ポストベーク時間は好ましくは5~180分であり、より好ましくは10~120分である。このようにして形成される塗膜の膜厚は、プレベークおよびポストベーク後の厚さとして、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。

10 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、ポリ(脂環式オレフィン)、ポリ(脂環式オレフィン)の水素添加物の如き樹脂からなる透明基板などを用いることができる。

前記透明導電膜としては、 $\text{SnO}_2$ からなるNE SA膜、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ からなるITO膜などを用いることができる。これらのパターン状の透明導電膜を形成するには、パターンなしの透明導電膜を形成した後フォト・エッチング法によりパターンを形成する方法、透明導電膜を形成する際に所望のパターンを有するマスクを用いてパターン状透明導電膜を直接形成する方法などが用いられる。

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

本発明の液晶配向剤から形成される液晶配向膜を水平配向型の液晶表示素子に用いる場合には、次いで形成された塗膜面に対し、例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を行う。このラビング処理により、塗膜に液晶分子の配向能が付与されて液晶配向膜となる。さらに、本発明の液晶配向剤により形成された液晶配向膜に対し、例えば特開平6-222366号公報や特開平6-281937号公報に示されているような液晶配向膜の一部に紫外線を照射することによってプレチルト角を

変化させる処理、または特開平5-107544号公報に示されているような液晶配向膜表面の一部にレジスト膜を形成したうえで先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去し、液晶配向膜が領域ごとに異なる液晶配向能を持つようにする処理を行うことによって、得られる水平配向型

5 液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。

一方、液晶配向膜を垂直配向型の液晶表示素子に適用する場合には、このラビング処理は行わなくてもよい。

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、

10 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。

15

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

20 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。本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜は耐光性に極めて優れるため、ODF方式における紫外線照射によっても性能が減殺されない利点を有する。

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

25 除去することが望ましい。

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により、本発明の液晶表示素子を得ることができる。

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などを用いることができる。

前記液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを用いることができる。TN型液晶セルまたはSTN型液晶セルを有する液晶表示素子を製造する場合、ネマティック型液晶のうち正の誘電異方性を有するもの  
5 (ポジ型の液晶)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、キュバン系液晶などが用いられる。これら液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶；商  
10 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などの強誘電性液晶などを、さらに添加して使用してもよい。

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のうち負の誘電異方性を有するもの(ネガ型の液晶)が好ましく、例えばジシアノベンゼン系液晶、  
15 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などが用いられる。

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などを挙げることが  
20 できる。

かくして製造された本発明の液晶表示素子は、耐熱性、耐光性に優れ、高温環境下、高強度の光照射によっても電圧保持率の低下が少なく、液晶配向性が劣化することがない。

## 25 実施例

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。

重量平均分子量Mwは、以下の条件におけるゲルパーミエーションクロマトグ

ラフィーにより測定したポリスチレン換算値である。

カラム：東ソー（株）製、TSK-GEL

溶剤：テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

5 圧力：80 kgf/cm<sup>2</sup>

エポキシ当量は、JIS C 2105に記載の塩酸-メチルエチルケトン法により測定した。

#### <反応性ポリオルガノシロキサンの合成>

##### 10 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）100.0 g、メチルイソブチルケトン500 gおよびトリエチルアミン10.0 gを仕込み、室温で混合した。次いで、脱イオン水100 gを滴下漏斗より30分かけて滴下した後、還流下で攪拌しつつ、80℃で6時間反応を行った。反応終了後、有機層を取り出し、0.2重量%硝酸アンモニウム水溶液により洗浄後の水が中性になるまで洗浄した後、減圧下で溶媒および水を留去することにより、反応性ポリオルガノシロキサンEPS-1を粘調な透明液体として得た。

この反応性ポリオルガノシロキサンについて、<sup>1</sup>H-NMR分析を行なったところ、化学シフト（ $\delta$ ）=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。

この反応性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量Mwおよびエポキシ当量を第1表に示した。

25 この合成例1の操作を上記と同様のスケールで繰り返すことにより、以下の実施例および比較例で使用するEPS-1の必要量を確保した。

##### 合成例 2～3

仕込み原料の合計重量を100gに維持したまま仕込み原料の種類および使用割合（モル%）を第1表に示したとおりとした以外は、合成例1と同様にして反応性ポリオルガノシロキサンEPS-2および-3をそれぞれ粘調な透明液体として得た。

- 5 これらの反応性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量Mwおよびエポキシ当量を第1表に示した。

なお、第1表において、原料シラン化合物の略称は、それぞれ以下の意味である。

ECETS：2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシ

10 シラン

MTMS：メチルトリメトキシシラン

PTMS：フェニルトリメトキシシラン

第1表

	反応性ポリオル ガノシロキサン 名称	原料シラン化合物 (モル%)			Mw	エポキシ当量 (g/モル)
		ECETS	MTMS	PTMS		
合成例 1	EPS-1	100	0	0	3,500	180
合成例 2	EPS-2	50	50	0	4,200	240
合成例 3	EPS-3	50	0	50	3,800	301

### <液晶配向性ポリオルガノシロキサンの合成>

#### 実施例 1

200 mLの三口フラスコに、反応性ポリシロキサンとして上記合成例 1 で合成したEPS-1の10.0 g、溶媒としてメチルイソブチルケトン30.28 g、反応性化合物として化合物(1)であるステアリン酸3.82 gおよび触媒としてUCAT 18X (商品名、サンアプロ(株)製の、エポキシ化合物の硬化促進剤である。)0.10 gを仕込み、100℃で48時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応混合物に酢酸エチルを加えて得た溶液を3回水洗し、有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した後、溶剤を留去することにより、液晶配向性ポリオルガノシロキサンAPS-1を8.1 g得た。APS-1の重量平均分子量は10,100であった。

#### 実施例 2～13 および比較例 1～4

上記実施例 1 において、反応性ポリシロキサンおよび反応性化合物の種類および量を、それぞれ第2表に記載のとおりとしたほかは実施例 1 と同様にして、液晶配向性ポリオルガノシロキサンAPS-2～APS-13 およびRPS-1～RPS-4をそれぞれ合成した。

これら液晶配向性ポリオルガノシロキサンの収量および重量平均分子量Mwを第2表にあわせて示した。

なお、第2表において、化合物(1)、化合物(2)および化合物(3)の略称は、それぞれ以下の意味である。

#### [化合物(1)]

SA : ステアリン酸

DOBA : 4-ドデシルオキシ安息香酸

MOBA : 4-メトキシ安息香酸

DBPC : 4-(4'-ドデシルビフェニル)カルボン酸

PBPC : 4-(4'-プロピルビフェニル)カルボン酸

#### [化合物(2)]

AA : アクリル酸

MAA : メタクリル酸

[化合物 (3)]

FMBA : 4-トリフルオロメチル安息香酸

5 HBBA : 4-(ヒドロキシメチル)安息香酸

第2表

	液晶配向性 ポリイタリノリイ 名称	反応性 ポリイタリノリイ		反応性化合物						収量 (g)	Mw	
		種類	量 (g)	化合物 (1)		化合物 (2)		化合物 (3)				
				種類	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)			
実施例 1	APS-1	EPS-1	10.00	SA	3.82	-	0	-	-	0	8.1	10,100
実施例 2	APS-2	EPS-2	11.82	SA	3.82	-	0	-	-	0	8.2	15,200
実施例 3	APS-3	EPS-3	14.92	SA	3.82	-	0	-	-	0	10.2	9,500
実施例 4	APS-4	EPS-1	10.00	DOBA	3.98	-	0	-	-	0	9.0	9,900
実施例 5	APS-5	EPS-2	11.82	DOBA	3.98	-	0	-	-	0	8.6	9,900
実施例 6	APS-6	EPS-3	14.92	DOBA	3.98	-	0	-	-	0	8.8	9,400
実施例 7	APS-7	EPS-1	10.00	MOBA	4.23	-	0	-	-	0	12.2	9,000
実施例 8	APS-8	EPS-1	10.00	DBPC	10.18	-	0	-	-	0	18.9	12,400
実施例 9	APS-9	EPS-1	10.00	PBPC	6.68	-	0	-	-	0	15.2	11,000
実施例 10	APS-10	EPS-1	10.00	DOBA	8.51	AA	0.80	-	-	0	17.6	10,700
実施例 11	APS-11	EPS-1	10.00	MOBA	4.23	MAA	0.96	-	-	0	14.0	9,300
実施例 12	APS-12	EPS-1	10.00	DOBA	8.51	-	0	FMBA	2.11	19.1	10,900	
実施例 13	APS-13	EPS-1	10.00	MOBA	4.23	-	0	HBBA	1.69	14.6	9,900	
比較例 1	RPS-1	EPS-1	10.00	-	0	AA	0.80	-	-	0	9.0	4,000
比較例 2	RPS-2	EPS-1	10.00	-	0	MAA	0.96	-	-	0	9.2	4,200
比較例 3	RPS-3	EPS-1	10.00	-	0	-	0	FMBA	2.11	10.6	4,500	
比較例 4	RPS-4	EPS-1	10.00	-	0	-	0	HBBA	1.69	10.1	4,500	

<他の重合体の合成>

[ポリアミック酸の合成]

合成例4

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) および4,  
5 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルピフェニル 21.23 g (0.1モル) を  
N-メチル-2-ピロリドン 367.6 g に溶解し、室温で6時間反応を行った。  
次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、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35g得た。

10

合成例5

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) およびシクロヘキサビス(メチルアミン) 14.23 g (0.1モル)  
をN-メチル-2-ピロリドン 329.3 g に溶解し、60℃で6時間反応を行  
15 った。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、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32g得た。

合成例6

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) およびパラフェニレンジアミン 10.8 g (0.1モル) をN-メチル-  
2-ピロリドン 298.8 g に溶解し、60℃で6時間反応を行うことにより、  
ポリアミック酸PA-3を含有する溶液 332.0 g を得た。

25 <ポリイミドの合成>

合成例7

上記合成例5で得たポリアミック酸PA-2の17.5gをN-メチル-2-  
ピロリドン 232.5gに溶解した溶液にピリジン 3.8gおよび無水酢酸 4.

9 gを添加し、120℃で4時間脱水閉環反応を行なった。次いで、反応混合液を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。沈澱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PI-1を15 g得た。

5

#### 合成例8

上記合成例6と同様にしてポリアミック酸を含有する溶液を得た。ここに、ピリジン39.5 gおよび無水酢酸30.6 gを添加し、120℃にて4時間脱水閉環反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて反応混合物を濃縮することにより、ポリイミドPI-2を含有する溶液166.0 gを得た。

10

#### <他のポリシロキサンの合成>

#### 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を仕込み、60℃に加熱し攪拌した。ここに、別の容量20 mL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時間攪拌して反応を行った。得られた反応溶液から溶剤を留去し、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、他のポリシロキサンPS-1を10重量%含有する溶液を得た。他のポリシロキサンPS-1の重量平均分子量を測定したところ、5,100であった。

15

20

#### <液晶配向剤の調製および保存安定性の評価>

#### 実施例14

上記実施例1で合成した液晶配向性ポリオルガノシロキサンAPS-1の100重量部および他の重合体として上記合成例4で合成したポリアミック酸PA-1の1,000重量部を、N-メチル-2-ピロリドンおよびブチルセロソルブからなる混合溶媒（組成比=50:50（重量比））に溶解し、固形分濃度3.

25

0重量%の溶液とした。この溶液を孔径1  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤S-1を調製した。

この液晶配向剤S-1につき、以下の方法および判定基準により保存安定性を3段階評価したところ、液晶配向剤S-1の保存安定性は「◎（極めて良好）」

5 であった。

[保存安定性の評価方法]

ガラス基板上に、スピコート法により回転数を変量として液晶配向剤S-1を塗布し、80℃のホットプレート上で1分間加熱して溶媒を除去した後の塗膜  
10 の膜厚が500 Åとなる回転数を調べた。

次いで、液晶配向剤S-1の一部をとり、これを-15℃にて5週間保存した。保存後の液晶配向剤を目視で観察し、不溶物の析出が観察された場合には保存安定性「×」（不良）と判定した。

5週間保存後に不溶物が観察されなかった場合には、さらにガラス基板上に、  
15 保存前に膜厚が500 Åとなった回転数のスピコート法により保存後の液晶配向剤S-1を塗布し、上記と同様にして溶媒を除去して塗膜を形成した。この塗膜の膜厚を測定し、500 Åからのズレを調べた。このズレが10~15%であった場合を保存安定性「○」（良好）と判定し、10%未満であった場合を保存安定性「◎」（極めて良好）と判定した。

20 なお、上記塗膜の膜厚の測定は、KLA-Tencor社製の蝕針式段差膜厚計を用いて行なった。

実施例15~27、30~37および46~49ならびに比較例9~12

液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよび他の重合体の種類を第3表に記載の  
25 通りとしたほかは実施例14と同様にして、液晶配向剤S-2~S-14、S-17~S-24およびS-33~36ならびにR-5~R-8をそれぞれ調製し、上記実施例14と同様にしてそれぞれの保存安定性を評価した。評価結果は第3表に示した。

## 実施例 28

他の重合体として上記実施例 6 で合成したポリアミック酸 PA-3 を含有する溶液のポリアミック酸 PA-3 に換算して 1,000 重量部に相当する量を取り、  
5 これに上記実施例 7 で合成した液晶配向性ポリオルガノシロキサン APS-7 の 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 N-メチル-2-ピロリドン：ブチルセロソルブの組成比が 50：50 (重量比)、固形分濃度 3.0 重量%の溶液とした。この溶液を孔径 1  $\mu$ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 S-15 を調製し、上記実施例 10 4 と同様にして保存安定性を評価した。評価結果は第 3 表に示した。

## 実施例 29、38 および 39

液晶配向性ポリオルガノシロキサンおよび他の重合体を含有する溶液の種類を第 3 表に記載の通りとしたほかは実施例 28 と同様にして実施して液晶配向剤 S-16、S-25 および S-26 をそれぞれ調製し、上記実施例 14 と同様にしてそれぞれの保存安定性を評価した。評価結果は第 3 表に示した。

なお、上記において、他の重合体の量は、それぞれ使用した重合体溶液に含有される重合体に換算した値である。

## 20 実施例 40

上記合成例 9 で合成した他のポリシロキサン PS-1 を含有する溶液の PS-1 に換算して 500 重量部に相当する量を取り、これに上記実施例 5 で合成した液晶配向性ポリオルガノシロキサン APS-5 を 100 重量部加え、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  $\mu$ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 S-27 を調製した。

この液晶配向剤 S-27 の保存安定性を、上記実施例 14 と同様にして評価した。評価結果は第 3 表に示した。

## 実施例 4 1 ~ 4 5

液晶配向性ポリオルガノシロキサンの種類を第 3 表に記載の通りとしたほかは実施例 4 0 と同様にして実施して液晶配向剤 S - 2 8 ~ S - 3 2 をそれぞれ調製し、上記実施例 1 4 と同様にしてそれぞれの保存安定性を評価した。評価結果は第 3 表に示した。

## 比較例 5

他の重合体である上記合成例 4 で合成したポリアミック酸 P A - 1 を N - メチル - 2 - ピロリドンおよびブチルセロソルブからなる混合溶媒（組成比 = 5 0 : 5 0（重量比））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  $\mu$ m 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。

この液晶配向剤 R - 1 の保存安定性を、上記実施例 1 4 と同様にして評価した。評価結果は第 3 表に示した。

15

## 比較例 6 および 7

他の重合体の種類を第 3 表に記載の通りとしたほかは比較例 5 と同様にして実施して液晶配向剤 R - 2 および R - 3 をそれぞれ調製し、上記実施例 1 4 と同様にしてそれぞれの保存安定性を評価した。評価結果は第 3 表に示した。

20

## 比較例 8

上記合成例 9 で合成した他のポリシロキサン P S - 1 を含有する溶液に 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  $\mu$ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 R - 4 を調製した。

25

この液晶配向剤 R - 4 の保存安定性を、上記実施例 1 4 と同様にして評価した。評価結果は第 3 表に示した。

## 比較例 13

還流管を備え付けた四つ口フラスコにエタノール26.4gを仕込み、これに攪拌下シュウ酸10.0gをゆっくりと添加することにより、シュウ酸のエタノール溶液を調製した。

- 5 次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下この溶液中にテトラエトキシシラン10.9gおよびオクタデシルトリエトキシシラン2.45gの混合物を滴下した。滴下終了後、還流下に加熱を5時間続けた後冷却し、ブチルセロソルブ37.5gを加えることにより、ポリシロキサンPS-2を含有する溶液を調製した。この溶液中のポリシロキサンPS-2の濃度は、SiO<sub>2</sub>に換算した
- 10 ケイ素含量として4重量%であった。この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過することにより、比較用液晶配向剤R-9を調製した。

この液晶配向剤R-9の保存安定性を、実施例14と同様にして評価した。評価結果は第3表に示した。

第3表

	配向剤 名称	液晶配向性 ポリカルバジロキサンの 種類	他の重合体 種類	保存 安定性
実施例 14	S-1	APS-1	PA-1	◎
実施例 15	S-2	APS-2	PA-1	◎
実施例 16	S-3	APS-3	PA-1	◎
実施例 17	S-4	APS-4	PA-1	◎
実施例 18	S-5	APS-5	PA-1	◎
実施例 19	S-6	APS-6	PA-1	◎
実施例 20	S-7	APS-7	PA-1	◎
実施例 21	S-8	APS-1	PA-2	◎
実施例 22	S-9	APS-2	PA-2	◎
実施例 23	S-10	APS-3	PA-2	◎
実施例 24	S-11	APS-4	PA-2	◎
実施例 25	S-12	APS-5	PA-2	◎
実施例 26	S-13	APS-6	PA-2	◎
実施例 27	S-14	APS-8	PA-2	◎
実施例 28	S-15	APS-7	PA-3	◎
実施例 29	S-16	APS-8	PA-3	◎
実施例 30	S-17	APS-1	PI-1	◎
実施例 31	S-18	APS-2	PI-1	◎
実施例 32	S-19	APS-3	PI-1	◎
実施例 33	S-20	APS-4	PI-1	◎
実施例 34	S-21	APS-5	PI-1	◎
実施例 35	S-22	APS-6	PI-1	◎
実施例 36	S-23	APS-7	PI-1	◎
実施例 37	S-24	APS-9	PI-1	◎

第3表 (つづき)

	配向剤 名称	液晶配向性 ポリイタリウム 種類	他の重合体 種類	保存 安定性
実施例 38	S-25	APS-7	PI-2	◎
実施例 39	S-26	APS-9	PI-2	◎
実施例 40	S-27	APS-1	PS-1	○
実施例 41	S-28	APS-2	PS-1	○
実施例 42	S-29	APS-3	PS-1	○
実施例 43	S-30	APS-4	PS-1	○
実施例 44	S-31	APS-5	PS-1	○
実施例 45	S-32	APS-6	PS-1	○
実施例 46	S-33	APS-10	PA-1	◎
実施例 47	S-34	APS-11	PI-1	◎
実施例 48	S-35	APS-12	PA-2	◎
実施例 49	S-36	APS-13	PA-1	◎
比較例 5	R-1	-	PA-1	◎
比較例 6	R-2	-	PA-2	◎
比較例 7	R-3	-	PI-1	◎
比較例 8	R-4	-	PS-1	×
比較例 9	R-5	RPS-1	PA-1	◎
比較例 10	R-6	RPS-2	PI-1	◎
比較例 11	R-7	RPS-3	PA-2	◎
比較例 12	R-8	RPS-4	PA-1	◎
比較例 13	R-9	-	-	×

<垂直配向型液晶表示素子の製造と評価>

実施例50

[垂直配向型液晶表示素子の製造]

上記実施例14で調製した液晶配向剤S-1を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上にスピナーを用いて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間プレバークを行った後、窒素に置換したオープン中で200℃で1時間ポストバークすることにより、膜厚0.1μmの塗膜（液晶配向膜）を形成した。この操作を繰り返し、液晶配向膜を有する基板を一对（2枚）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、一对の基板の液晶配向膜面を、そのラビング方向が逆平行となるように対向させて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、液晶注入口より基板の間隙に、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、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分間加熱した後に室温まで徐冷した。

さらに基板の外側両面に、偏光板を、その偏光方向が液晶配向膜のラビング方向と45°の角度をなし且つ2枚の偏光板の偏光方向が互いに直交するように貼り合わせることで、垂直配向型液晶表示素子を製造した。

20 [液晶配向性の評価]

上記で製造した液晶表示素子に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目視により観察した。

電圧OFF時にセルから光漏れが観察されず、且つ電圧印加時にセル駆動領域が白表示、それ以外の領域から光漏れがない場合を液晶配向性「○」（良好）とし、電圧OFF時にセルから光漏れが観察されるかまたは電圧ON時にセル駆動領域以外の領域から光漏れが観察された場合を液晶配向性「△」（不良）として評価した。また、液晶が配向しなかった場合を「×」（問題外）とした。本実施例で製造した液晶表示素子の液晶配向性は「○」（良好）であった。

## [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ところ、電圧保持率は99%であった。なお、電圧保持率の測定装置としては（株）東陽テクニカ製「VHR-1」を使用した。

## [イオン密度の評価]

上記で製造した液晶表示素子に、10 V、0.01 Hzの三角波を印加し、得られた電流-電圧波形の0~1 Vの範囲に観察されたピークの面積からイオン密度を算出したところ、イオン密度は10 pCであった。

## [耐熱性の評価]

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、100℃のオープン内で1,000時間静置してから上記と同様にして電圧保持率を測定したところ、この電圧保持率は85%であった。

## [耐光性の評価]

上記と同様にして製造した液晶表示素子を40ワット型白色蛍光灯下5 cmの距離に配置し、1,000時間光を照射してから上記と同様にして電圧保持率を測定したところ、この電圧保持率は85%であった。

## [残像特性の評価]

上記と同様にして製造した液晶表示素子につき、100℃の環境温度において直流17 Vの電圧を20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（残留DC電圧）を、フリッカー消去法により求めたところ、残留DC電圧は100 mVであった。

## 実施例 51～85 および比較例 14～22

上記実施例 50 において、液晶配向剤としてそれぞれ第 4 表に摘示したものを  
使用したほかはそれぞれ実施例 50 と同様にして垂直配向型液晶表示素子を製造  
して評価した。結果を第 4 表に示した。

- 5 なお、比較例 14～16 については、得られた液晶表示素子に液晶配向性がな  
かったため、その余の評価は行わなかった。

第4表

	液晶 配向剤	液 晶 表 示 素 子					残像特性
		液晶 配向性	電圧 保持率 (%)	イオン 密度 (pC)	耐熱性 (%)	耐光性 (%)	残留DC 電圧 (mV)
実施例 50	S-1	○	99	10	85	85	100
実施例 51	S-2	○	99	10	80	85	100
実施例 52	S-3	○	99	10	90	85	100
実施例 53	S-4	○	99	10	85	85	100
実施例 54	S-5	○	99	10	80	85	100
実施例 55	S-6	○	99	10	90	85	100
実施例 56	S-7	○	99	10	85	85	100
実施例 57	S-8	○	99	10	85	85	100
実施例 58	S-9	○	99	10	80	85	100
実施例 59	S-10	○	99	10	90	85	100
実施例 60	S-11	○	99	10	85	85	100
実施例 61	S-12	○	99	10	80	85	100
実施例 62	S-13	○	99	10	90	85	100
実施例 63	S-14	○	99	10	85	85	100
実施例 64	S-15	○	99	10	85	85	100
実施例 65	S-16	○	99	10	85	85	100
実施例 66	S-17	○	99	10	85	85	150
実施例 67	S-18	○	99	10	80	85	150
実施例 68	S-19	○	99	10	90	85	150
実施例 69	S-20	○	99	10	85	85	150
実施例 70	S-21	○	99	10	80	85	150
実施例 71	S-22	○	99	10	90	85	150
実施例 72	S-23	○	99	10	85	85	150
実施例 73	S-24	○	99	10	85	85	150

第4表 (つづき)

	液晶 配向剤	液晶表示素子					残像特性	
		液晶 配向性	電圧 保持率 (%)	イオン 密度 (pC)	耐熱性 (%)	耐光性 (%)	残留DC 電圧 (mV)	
実施例 74	S-25	○	99	10	85	85	150	
実施例 75	S-26	○	99	10	85	85	150	
実施例 76	S-27	○	99	10	85	85	120	
実施例 77	S-28	○	99	10	80	85	120	
実施例 78	S-29	○	99	10	90	85	120	
実施例 79	S-30	○	99	10	85	85	120	
実施例 80	S-31	○	99	10	80	85	120	
実施例 81	S-32	○	99	10	90	85	120	
実施例 82	S-33	○	99	10	85	90	100	
実施例 83	S-34	○	99	10	85	90	150	
実施例 84	S-35	○	99	30	85	85	80	
実施例 85	S-36	○	99	30	85	85	80	
比較例 14	R-1	×	—	—	—	—	—	
比較例 15	R-2	×	—	—	—	—	—	
比較例 16	R-3	×	—	—	—	—	—	
比較例 17	R-4	○	99	20	90	90	120	
比較例 18	R-5	△	99	10	85	90	100	
比較例 19	R-6	△	99	10	85	90	150	
比較例 20	R-7	△	99	30	85	85	80	
比較例 21	R-8	△	99	30	85	85	80	
比較例 22	R-9	○	99	20	80	90	120	

## 発明の効果

本発明の液晶配向剤は、保存安定性に極めて優れるものである。また、本発明の液晶配向剤を用いると、従来の配向膜に比べて優れた耐熱性および耐光性を示す液晶配向膜、特に高温環境下、高強度の光照射によっても電圧保持率特性および残像特性が低下することのない液晶配向膜を得ることができる。それゆえ、本

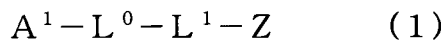
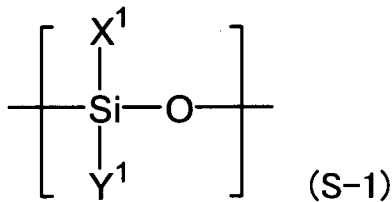
5 発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜は、種々の液晶表示素子の製造に好適に適用することができる。

本発明の液晶配向剤から形成された液晶配向膜を具備する本発明の液晶表示素子は、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、カーナビゲーションシステム、液晶テレビなどの装置

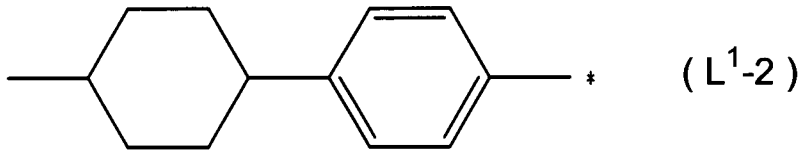
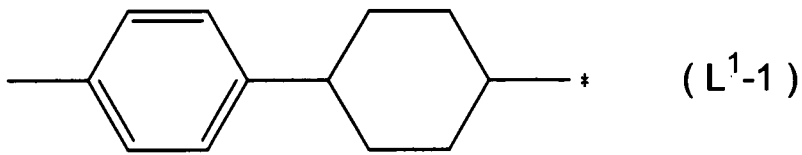
10 に好適に用いることができる。

## 請求の範囲

1. 下記式 (S-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種である反応性ポリオルガノシロキサン (ただし、この反応性ポリオルガノシロキサンにおける基 X<sup>1</sup> の含有割合は 0.0001~0.02 モル/g であり、この反応性ポリオルガノシロキサンにつきゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は 200~100,000 である。) と
- 5
- 10 少なくとも下記式 (1) で表される化合物を含む反応性化合物とを反応させて得られる液晶配向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。



- 15 (式 (S-1) 中の Y<sup>1</sup> は水酸基、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 1~10 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、式 (1) 中の A<sup>1</sup> は炭素数 1~20 のアルキル基であるか、炭素数 1~20 のアルキル基もしくはアルコキシル基で置換されていてもよい炭素数 5~10 のシクロアルキル基であるか、またはステロイド骨格を有する炭素数 17~51 の炭化水素基であり、L<sup>0</sup> は単結合、\*---O---、\*---COO---または\*---OCO--- (ただし、「\*」を付した結合手が A<sup>1</sup> と結合する。) であり、L<sup>1</sup> は単結合、フェニレン基、ビフェニレン基、シクロヘキシレン基、ビスシクロヘキシレン基または下記
- 20 式 (L<sup>1</sup>-1) もしくは (L<sup>1</sup>-2)。

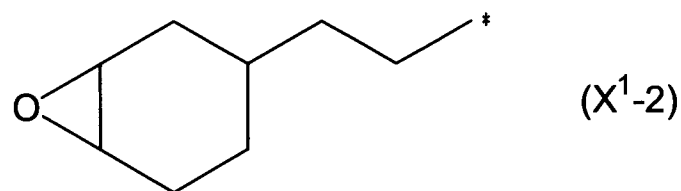
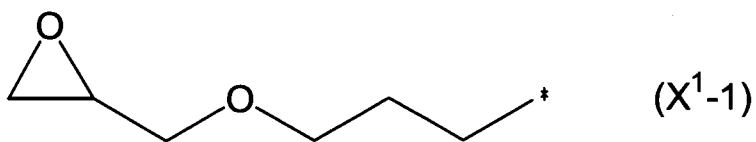


(式 (L<sup>1</sup>-1) および (L<sup>1</sup>-2) において、「\*」を付した結合手がそれぞれ Z と結合する。)

- 5 で表される基であり、ただし、L<sup>1</sup>が単結合であるときにはL<sup>0</sup>は単結合であり、式 (S-1) 中のX<sup>1</sup>および式 (1) 中のZは、それぞれ、互いに反応して結合基を形成しうる1価の有機基である。)

2. 上記式 (S-1) におけるX<sup>1</sup>がエポキシ基を有する基であり、上記式  
10 (1) におけるZがカルボキシル基である、請求項1に記載の液晶配向剤。

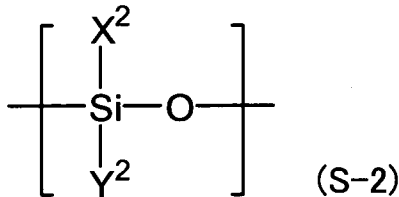
3. 上記式 (S-1) におけるX<sup>1</sup>が下記式 (X<sup>1</sup>-1) または (X<sup>1</sup>-2)



(式中、「\*」は結合手であることを示す。)

- 15 で表される基である、請求項2に記載の液晶配向剤。

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種の重合体を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶配向剤。
5. 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種の重合体が、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸および該ポリアミック酸を脱水閉環してなるポリイミドよりなる群から選択される少なくとも1種の重合体である、請求項4に記載の液晶配向剤。
- 10 6. 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種の重合体の含有割合が液晶配向性ポリオルガノシロキサン100重量部に対して100～50,000である、請求項5に記載の液晶配向剤。
- 15 7. さらに、下記式(S-2)

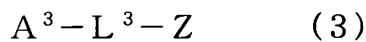
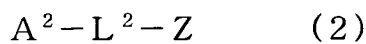


- (式(S-2)中、X<sup>2</sup>は水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシル基または炭素数6～20のアリール基であり、Y<sup>2</sup>は水酸基または炭素数1～10のアルコキシル基である。)
- 20 で表される繰り返し単位を有するポリシロキサン、その加水分解物および加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも1種(ただし、これをゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は500～100,000である。)を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

8. 上記式 (S-2) で表される繰り返し単位を有するポリシロキサン、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種の含有割合が液晶配向性ポリオルガノシロキサン100重量部に対して100~2,000である、請求項7に記載の液晶配向剤。

5

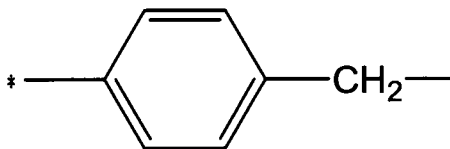
9. 上記反応性化合物が、さらに下記式 (2) または (3) で表される化合物を含むものである、請求項1~3のいずれか一項に記載の液晶配向剤。



10 (式 (2) 中の  $A^2$  はエテニル基、1-メチルエテニル基またはエチニル基であり、 $L^2$  は単結合、メチレン基、炭素数2~20のアルキレン基、 $*-COO-(CH_2)_n-$  (ただし、 $n$  は1~20の整数であり、「\*」を付した結合手が  $A^2$  と結合する。) またはフェニレン基であり

式 (3) 中の  $A^3$  は水酸基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のパーフルオロアルキル基、炭素数1~20のパーフルオロアルコキシル基またはフッ化フェニル基であり、

15  $A^3$  が水酸基、メルカプト基、シアノ基またはニトロ基であるとき  $L^3$  はメチレン基、炭素数2~20のアルキレン基、フェニレン基または下記式



20 (ただし、「\*」を付した結合手が  $A^3$  と結合する。) で表される基であり、

$A^3$  が炭素数1~20のパーフルオロアルキル基であるとき  $L^3$  は単結合またはフェニレン基であり、この場合における  $L^3$  のフェニレン基は炭素数1~20のパーフルオロアルキル基で置換されていてもよく、

25  $A^3$  が炭素数1~20のパーフルオロアルコキシル基であるとき  $L^3$  はフェニレン基であり、

$A^3$  がフッ化フェニル基であるとき  $L^3$  は単結合であり、この場合における  $A^3$  の

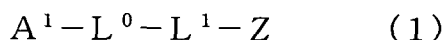
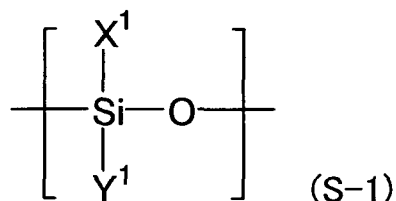
フッ化フェニル基は炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよく、式(2)および式(3)中のZは、それぞれ、上記式(1)におけるのと同義である。)

- 5 10. 請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶配向剤から形成された液晶配向膜。
  11. 請求項10に記載の液晶配向膜を具備する、液晶表示素子。
- 10 12. 液晶表示素子に使用される液晶がネガ型液晶である、請求項10に記載の液晶表示素子。

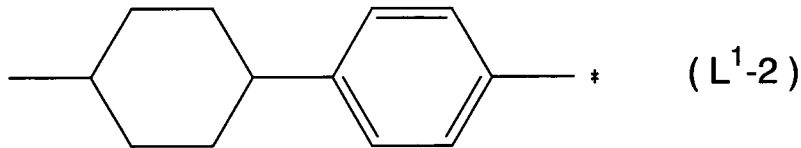
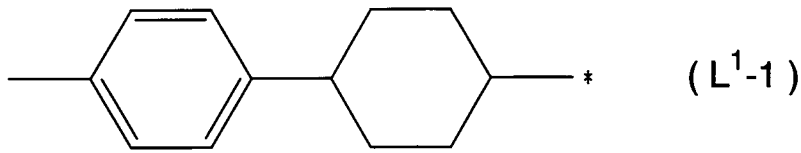
## 補正された請求の範囲

[2009年6月15日 (15.06.2009) 国際事務局受理]

1. (補正後) 下記式 (S-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種である反応性ポリオルガノシロキサン (ただし、この反応性ポリオルガノシロキサンにおける基X<sup>1</sup>の含有割合は0.0001~0.02モル/gであり、この反応性ポリオルガノシロキサンにつきゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は200~100,000である。) と
- 5
- 10 少なくとも下記式 (1) で表される化合物を含む反応性化合物とを反応させて得られる液晶配向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。



- 15 (式 (S-1) 中のY<sup>1</sup>は水酸基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~10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、式 (1) 中のA<sup>1</sup>は炭素数1~20のアルキル基であるか、炭素数1~20のアルキル基もしくはアルコキシル基で置換されていてもよい炭素数5~10のシクロアルキル基であるか、またはステロイド骨格を有する炭素数17~51の炭化
- 20 水素基であり、L<sup>0</sup>は単結合、\*-O-、\*-COO-または\*-OCO- (ただし、「\*」を付した結合手がA<sup>1</sup>と結合する。) であり、L<sup>1</sup>は単結合、フェニレン基、ビフェニレン基、シクロヘキシレン基、ビスシクロヘキシレン基または下記式 (L<sup>1</sup>-1) もしくは (L<sup>1</sup>-2)



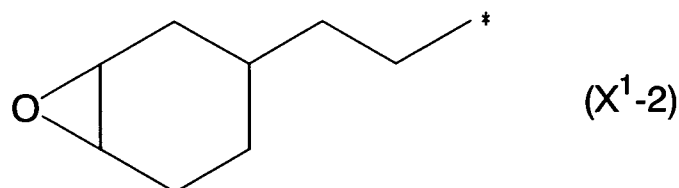
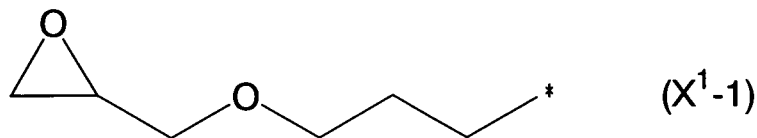
(式 (L<sup>1</sup>-1) および (L<sup>1</sup>-2) において、「\*」を付した結合手がそれぞれ Z と結合する。)

- 5 で表される基であり、ただし、L<sup>1</sup>が単結合であるときにはL<sup>0</sup>は単結合であり、式 (S-1) 中のX<sup>1</sup>および式 (1) 中のZは、それぞれ、互いに反応して結合基を形成しうる1価の有機基であり、ただしX<sup>1</sup>はエポキシ基を有する1価の基、ビニル基を有する1価の基、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する1価の基、メルカプト基を有する1価の基または水素原子である。)

10

2. 上記式 (S-1) におけるX<sup>1</sup>がエポキシ基を有する基であり、上記式 (1) におけるZがカルボキシル基である、請求項1に記載の液晶配向剤。

3. 上記式 (S-1) におけるX<sup>1</sup>が下記式 (X<sup>1</sup>-1) または (X<sup>1</sup>-2)



15

(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2に記載の液晶配向剤。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/051920

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G02F1/1337(2006.01)i, C08G59/32(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
G02F1/1337, C08G59/32, C08G59/40, C08G77/38, C08L79/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 58-33217 A (Hitachi, Ltd.), 26 February, 1983 (26.02.83), Description, page 3, upper right column, line 13 to page 4, lower right column, line 5 & US 4469409 A	1 2, 3
X A	JP 9-278890 A (LG Electronics Inc.), 28 October, 1997 (28.10.97), Par. Nos. [0009] to [0032]; Figs. 1, 4 to 6 & US 5824377 A & US 5998563 A & GB 2307240 A & DE 19637923 A & FR 2741353 A & KR 10-0179115 B1	1 2, 3

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
30 April, 2009 (30.04.09)

Date of mailing of the international search report  
19 May, 2009 (19.05.09)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/051920

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-276501 A (Seiko Epson Corp.), 12 October, 2006 (12.10.06), Par. Nos. [0031] to [0035], [0087] to [0091], [0099], [0100] & US 2006/0222785 A1 & EP 1708015 A2 & KR 10-2006-0105500 A & CN 1841166 A	2, 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2009/051920

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
- 2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
- 3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the inventions of claims [1-3], [4-6], [7, 8], [9] and [10-12] is the technical feature set forth in claim 1.

The invention of claim 1, however, is disclosed in document JP 58-33217 A (hereinafter referred to as "Document 1") and document JP 9-278890 A (hereinafter referred to as "Document 2").

Namely, the international search has revealed that the common technical feature (the invention of claim 1) is not novel since it is disclosed in Documents 1 and 2.

Consequently, the common technical feature is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, (continued to extra sheet)

- 1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
- 4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1 - 3

- Remark on Protest**
- the  The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/051920

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

second sentence, since it makes no contribution over the prior art.

There is therefore no technical feature common to all the inventions of claims [1-3], [4-6], [7, 8], [9] and [10-12], and thus no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be seen among those inventions. Consequently, it is obvious that the inventions of claims [1-3], [4-6], [7, 8], [9] and [10-12] do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G59/32(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337, C08G59/32, C08G59/40, C08G77/38, C08L79/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

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

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 58-33217 A (株式会社日立製作所) 1983.02.26, 明細書第3頁右上欄第13行-第4頁右下欄第5行 & US 4469409 A	1 2,3
X A	JP 9-278890 A (エルジー電子株式会社) 1997.10.28, 段落【0009】-【0032】、図1, 4-6 & US 5824377 A & US 5998563 A & GB 2307240 A & DE 19637923 A & FR 2741353 A & KR 10-0179115 B1	1 2,3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

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

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

国際調査を完了した日

30.04.2009

国際調査報告の発送日

19.05.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯野 光司

2L

3411

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-276501 A (セイコーエプソン株式会社) 2006. 10. 12, 段落【0031】 - 【0035】, 【0087】 - 【0091】, 【0099】, 【0100】 & US 2006/0222785 A1 & EP 1708015 A2 & KR 10-2006-0105500 A & CN 1841166 A	2, 3

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項[1-3][4-6][7, 8][9][10-12]に係るそれぞれの発明の共通の事項は、請求項1に記載される点である。

しかし、文献JP 58-33217 A（以下、「文献1」という。）、および、文献JP 9-278890 A（以下、「文献2」という。）には、本願請求項1に係る発明が開示されている。

すなわち、調査の結果、上記共通事項（請求項1に係る発明）は、文献1, 2に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。結果として、上記共通事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求項[1-3][4-6][7, 8][9][10-12]に係るそれぞれの発明に共通の事項はなく、PCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできないから、単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項1-3

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。