

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年9月18日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/142168 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08K 5/06* (2006.01)
C07C 43/215 (2006.01) *C08K 5/10* (2006.01)
C07C 69/736 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08F 12/34 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C08F 20/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056488
- (22) 国際出願日: 2014年3月12日(12.03.2014)
- (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 2013-049557 2013年3月12日(12.03.2013) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森内 正人(MORIUCHI, Masato); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 芦澤 亮一(ASHIZAWA, Ryoichi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 橋本 淳(HASHIMOTO, Jun); 〒2740052 千葉県船橋市鈴

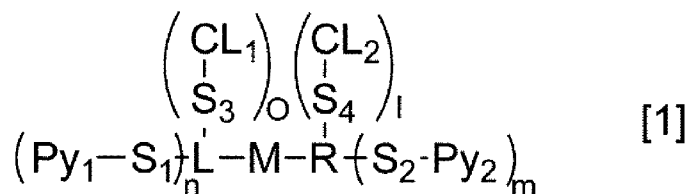
身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 後藤 耕平(GOTO, Kohhei); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地S I A神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNING AGENT CONTAINING CROSSLINKABLE COMPOUND HAVING PHOTOREACTIVE GROUP

(54) 発明の名称: 光反応性基を有する架橋性化合物を含有する液晶配向剤



(57) Abstract: Provided is a liquid crystal aligning agent which exhibits excellent storage stability during refrigerated storage by using a crosslinkable compound that comprises a photoreactive group and has high solubility in liquid crystal aligning agents. This liquid crystal aligning agent is capable of improving the response speed of a liquid crystal display element which comprises a liquid crystal alignment film that is formed from this liquid crystal aligning agent. A liquid crystal aligning agent which contains a crosslinkable compound represented by formula [1] wherein two or more polymerizable groups (Py₁, Py₂) and ten or less crosslinkable groups (CL₁, CL₂) are bonded to a parent nucleus that is composed of a divalent or higher-valent organic group. (In formula [1], L-M-R represents a parent nucleus; each of L and R represents a carbon ring or heterocyclic ring having 4-12 carbon atoms; M represents a single bond or the like; each of S₁, S₂, S₃ and S₄ represents a single bond or the like; each of l, o, n and m represents an integer of 1 or more; n + m is 10 or less; and l + o is 10 or less.)

(57) 要約: 光反応性基を有し、かつ液晶配向剤への溶解性が高い架橋性化合物を用いることで、冷凍保存時の保存安定性に優れ、また、得られる液晶配向膜を有する液晶表示素子の応答速度を向上させることができる液晶配向剤を提供する。2価以上の有機基からなる母核に、2個以上の重合性基(Py₁、Py₂)と10個以下の架橋基(CL₁、CL₂)とが結合している式[1]で表わされる架橋性化合物を含有する液晶配向剤。(L-M-Rは母核であり、L、Rは、炭素数4~12の炭素環又は複素環であり、Mは単結合等であり、S₁、S₂、S₃、S₄は、単結合等であり、l、o、n、mは、1以上の整数であり、n+mは10以下、l+oは10以下である。)



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

光反応性基を有する架橋性化合物を含有する液晶配向剤

技術分野

[0001] 本発明は、紫外線（UV）照射によって光重合を起こす構造（光反応性基）が導入された架橋性化合物を含有する液晶配向剤、これを用いて得られた液晶配向膜、及び液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示素子の表示方式の中でも、垂直配向型（VA方式）の液晶表示素子は、大画面の液晶テレビや高精細なモバイル用途（デジタルカメラや携帯電話の表示部）などに広く使用されている。VA方式には、液晶の倒れる方向を制御するための突起をTFT基板やカラーフィルタ基板に形成するMVA方式（Multi Vertical Alignment）や、基板のITO電極にスリットを形成し電界によって液晶の倒れる方向を制御するPVA（Patterned Vertical Alignment）方式が知られている。別の配向方式として、PSA（Polymer Sustained Alignment）方式がある。

[0003] VA方式の中でも、PSA方式は近年注目されている技術である。この方式は、液晶組成物中に光重合性化合物を添加し、液晶パネルの作製後に、電界を印加し液晶が倒れた状態で紫外線を液晶パネルに照射することで、液晶の応答速度を速くする技術である（特許文献1参照）。光重合性化合物を含んだ液晶組成物とポリイミド等からなる液晶配向膜とを用いて作製した液晶セルに、電圧を印加しながら紫外線を照射すると、光重合反応が起こり、液晶分子の傾いていた方向が記憶されたポリマー構造物が液晶配向膜上に形成される。その結果、液晶の配向方向が固定化され、プレチルトが生じるので、突起やスリットのみで液晶分子の傾き方向を制御する方法と比べて良好な応答速度を有する液晶表示素子を得る事ができる。

[0004] このPSA方式は、液晶パネルを構成する片側の電極にスリットを作製し

、対向側の電極パターンにはMVAのような突起やPVAのようなスリットを設けていない構造でも動作可能であり、製造の簡略化や優れたパネル透過率が得られる特徴を有している（特許文献2参照）。

[0005] しかし、PSA方式の液晶表示素子においては、液晶に添加する光重合性化合物の溶解性が低く、添加量を増やすと低温時に析出するといった問題がある。他方で、光重合性化合物の添加量を減らすと良好な配向状態、応答速度が得られなくなる。また、液晶中に残留する未反応の光重合性化合物は液晶中の不純物となるため液晶表示素子の信頼性を低下させるといった問題もある。

[0006] PSA方式における、光重合性化合物の添加量に起因する問題点等を解消するために、光重合を起こす光反応性基を液晶配向膜に導入するSS-VA (Surface stabilized-Vertical Alignment) 方式が開発されている。しかし、光重合性化合物の液晶配向剤に対する溶解性が低い点が問題となっている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本特開2003-307720号公報

特許文献2：日本特開2004-302061号公報

特許文献3：WO2010/074269号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 液晶配向剤を室温で長時間保存すると、重合体成分が不溶化して析出したり、ゲル化を起こして使用不可能な状態になってしまうため、冷凍保存する必要性が生じる。本発明は、垂直配向膜に用いられる、冷凍保存時の保存安定性に優れた液晶配向剤を提供することを目的とする。さらに本発明は、当該液晶配向剤を用いて作製され、良好な応答速度を示す液晶表示素子を提供することを目的とする。

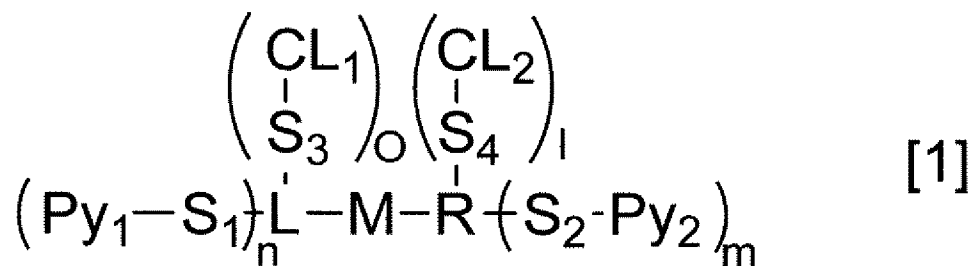
課題を解決するための手段

[0009] 光重合性化合物は分子量が小さいと焼成時に昇華してしまうが、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める為に用いられる架橋剤は、液晶配向膜と反応するので、分子量が小さくても液晶配向膜中に残存することが確認されている。そこで本発明者らは、UV照射によって光重合を起こす構造（光反応性基）を架橋剤に導入することで、効率よく液晶配向膜中に光反応性基を導入することができるのではと考えて鋭意研究を進めた。その結果、2価以上の有機基からなる母核に2個以上の光重合性基と10個以下の架橋基とが結合してなる新規な架橋性化合物が、液晶配向剤への溶解性が高く、該架橋性化合物を含有する液晶配向剤が、冷凍保存時の保存安定性に優れていることを発見した。さらに、当該架橋性化合物が添加された液晶配向剤を用いることにより、良好な応答速度を示す液晶表示素子が得られることを発見し、本発明に至った。

[0010] 本発明はかかる知見に基づくもので、以下の要旨を有する。

1. 2価以上の有機基からなる母核に、2個以上の重合性基（Py）と10個以下の架橋基（CL）とが結合している下記式〔1〕で表わされる架橋性化合物を含有することを特徴とする液晶配向剤。

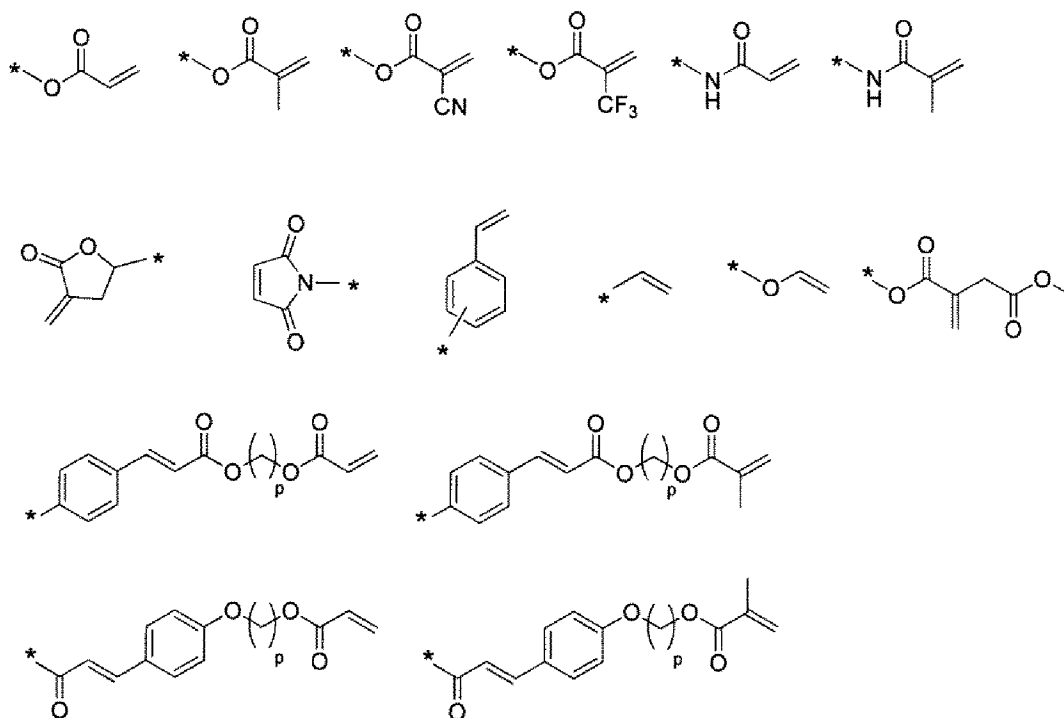
[化1]



（L-M-Rは架橋性化合物の母核であり、L及びRは、それぞれ独立して、炭素数4～12の炭素環又は複素環であり、この炭素環又は複素環の1つ以上の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。Mは単結合、炭素数1～10のアルキレン基、-O-、-NHCO-、-CONH-、-COO

一、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又はこれらの組合せであり、 S_1 、 S_2 、 S_3 及び S_4 は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基であり、このアルキレン基の1つ以上の水素原子は、フッ素原子もしくは有機基で置換えされていてもよく、 S_1 、 S_2 、 S_3 及び S_4 の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 及び $-\text{CO}-$ からなる群より選ばれる基が互いに隣り合わない場合、これらの基に置換されてもよい。 Py_1 及び Py_2 はそれぞれ独立して、下記のいずれかの構造を有する重合性基であり、 n 及び m は、それぞれ独立して1以上の整数であり、 $n+m$ は10以下である。

[化2]



(式中、 p は1～10、好ましくは1～6の整数である)

CL_1 、 CL_2 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、シクロカーボネート基、又はブロック剤でマスクしたイソシアネート基であり、 l 、 o は、それぞれ独立して1以上の整数であり、 $l+o$ は10以下である。)

[0011] 2. 前記式[1]における L 、 R が、それぞれ独立に、ベンゼン環、シクロ

ヘキシル環、ビフェニル環、又はナフタレン環である 1 に記載の液晶配向剤。

3. 前記架橋性化合物が、後記する式 (CL-1)、式 (CL-2) 又は式 (CL-3) である 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

4. ポリアミック酸及びポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体を、液晶配向能を与える重合体成分として含有する上記 1～3 に記載の液晶配向剤。

5. 架橋性化合物の含有量が、重合体成分 100 質量%に対して、1～30 質量%である上記 4 に記載の液晶配向剤。

6. ポリシロキサンを、液晶配向能を与える重合体成分として含有する上記 1～3 に記載の液晶配向剤。

7. 架橋性化合物の含有量が、ポリシロキサンが有するケイ素原子の SiO_2 換算値で、重合体成分 100 質量%に対して、1～30 質量%である上記 6 に記載の液晶配向剤。

8. 有機溶媒をさらに含有する上記 1～7 のいずれかに記載の液晶配向剤。

[0012] 9. 上記 1～8 のいずれかに記載の液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥、焼成して得られる液晶配向膜。

10. 上記 9 に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

11. 上記 1～8 のいずれかに記載の液晶配向剤が塗布され、焼成された 2 枚の基板で液晶が挟持された液晶セルに、電圧を印加した状態で紫外線を照射した液晶表示素子。

12. 上記 1～8 のいずれかに記載の液晶配向剤を塗布し、焼成した 2 枚の基板で液晶を挟持し、電圧を印加した状態で紫外線を照射する液晶表示素子の製造方法。

13. 後記する CL-1、CL-2 又は CL-3 の光反応性基含有架橋性化合物。

発明の効果

[0013] 本発明の液晶配向剤は、冷凍保存しても析出を起こさないもので、冷凍での

長期保存が可能である。また、本発明の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜は、UV照射後に応答速度を向上させることが可能な液晶表示素子に有用であり、高品位で信頼性に優れた液晶表示素子を提供することが出来る。

[0014] 本発明の液晶配向剤による場合、何故に上記のような効果が達成されるかについては、必ずしも明確ではないが、ほぼ次のように推定される。

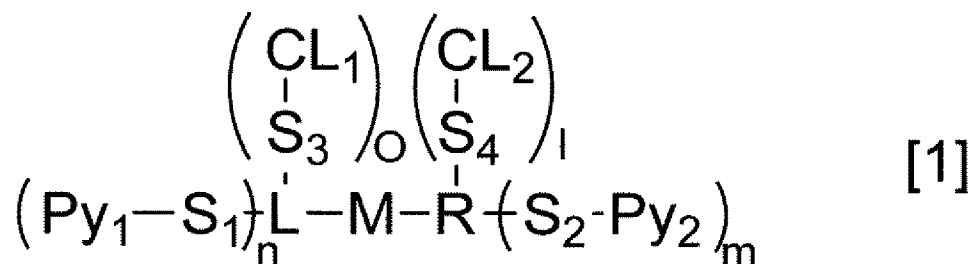
本発明で添加される化合物は、母核部分にあたる式[1]のL-M-Rに光反応性基(Py)と架橋性基(CL)が複数結合しているため、化合物同士のパッキングが阻害されており、結晶化しにくい構造になっている。このため、冷凍保存しても析出を起こさないものと推測される。また、本発明で添加される化合物は架橋性基(CL)を有しているため、焼成時に重合体と反応する。このため、昇華しにくく、効率よく液晶配向膜中に光反応性基を組み込むことができるため、UV照射後に応答速度を向上させることが可能となっていると推測される。

発明を実施するための形態

[0015] (光反応性基を有する架橋性化合物)

本発明の光反応性基を有する架橋性化合物は、2価以上の有機基からなる母核に、2個以上の重合性基(Py)と10個以下の架橋基(CL)とが結合してなる構造を有する化合物であり、下記の式[1]で表わされる。

[化3]



[0016] 式[1]中の各記号の表す意味は上記したとおりである。

なかでも、L、Rは、2～4価 好ましくは、4価を有する、炭素数が4

～12、好ましくは5～12の炭素環又は複素環が好ましい。炭素環としては、合成の容易性の観点から、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ビフェニル環、又はナフタレン環が好ましい。複素環として、イミダゾール環、フラン環、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、又はインドール環が好ましい。

Mは、なかでも、炭素数1～5のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、又は $-CO-$ が好ましい。特に、Mは、炭素数1～3のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CO-$ が好ましい。

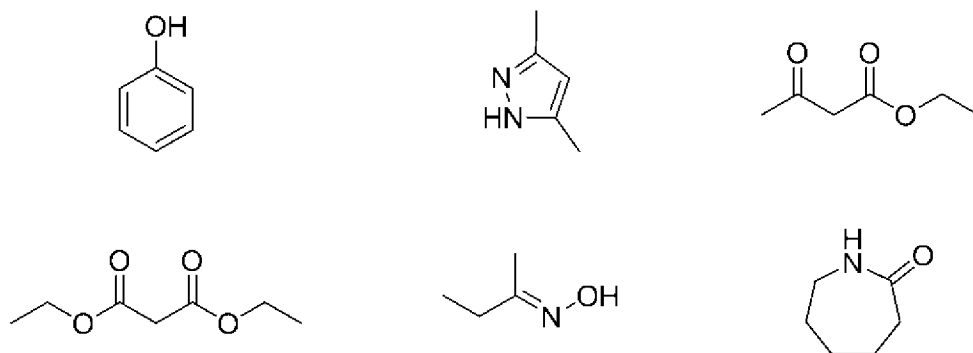
S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 は、なかでも、単結合、又は素数1～8のアルキレン基が好ましい。特に、 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 は、単結合、又は素数1～6のアルキレン基が好ましい。

[0017] また、 P_{y1} 、 P_{y2} は、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン基、又はシンナモイル基と(メタ)アクリロイル基もしくは(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する基、マレイミド基、スチリル基、又はイタコニル基が好ましい。なかでも、 P_{y1} 、 P_{y2} は、(メタ)アクリロイルオキシ基、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン基、シンナモイル基と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する基、又はスチリル基が好ましい。

[0018] 更に、 CL_1 、 CL_2 は、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、オキセタン基、シクロカーボネート基、又はブロック剤でマスクしたブロック型イソシアネートが好ましい。また、 l 、 o は、好ましくは1～4の整数、 $l+o$ は好ましくは6以下である。

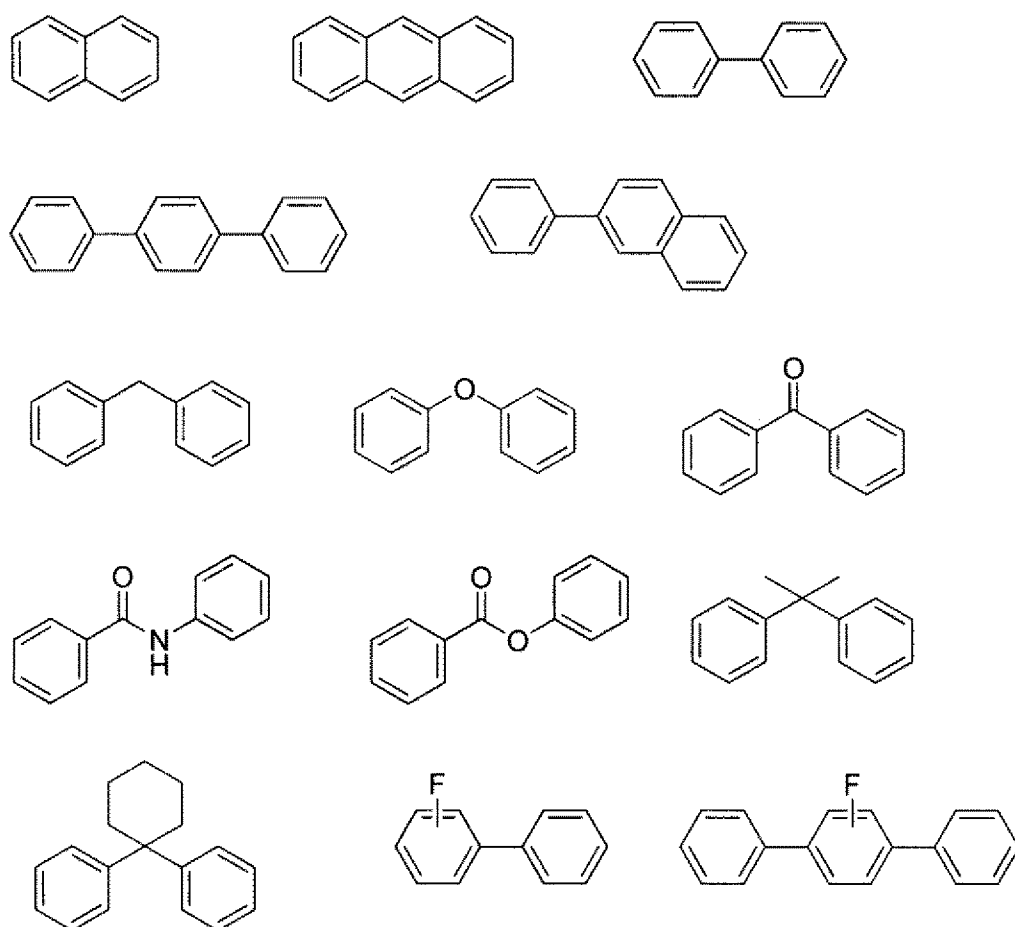
上記のブロック型イソシアネートのブロック剤としては、特に、下記の構造を有するものが好適に用いられる。

[化4]



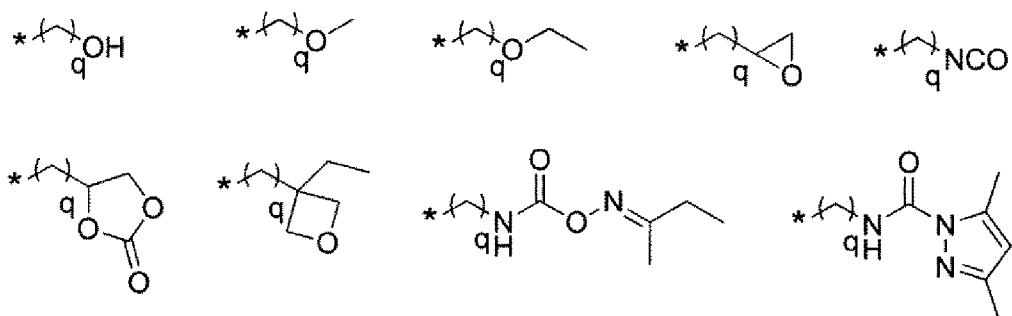
[0019] 式[1]中のL-M-Rの具体的な構造としては、下記の構造が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[化5]



[0020] 式[1]中の $-S_3-CL_1$ 、 $-S_4-CL_2$ の具体的な構造としては、以下のような構造が挙げられるがこれに限定されるものではない。

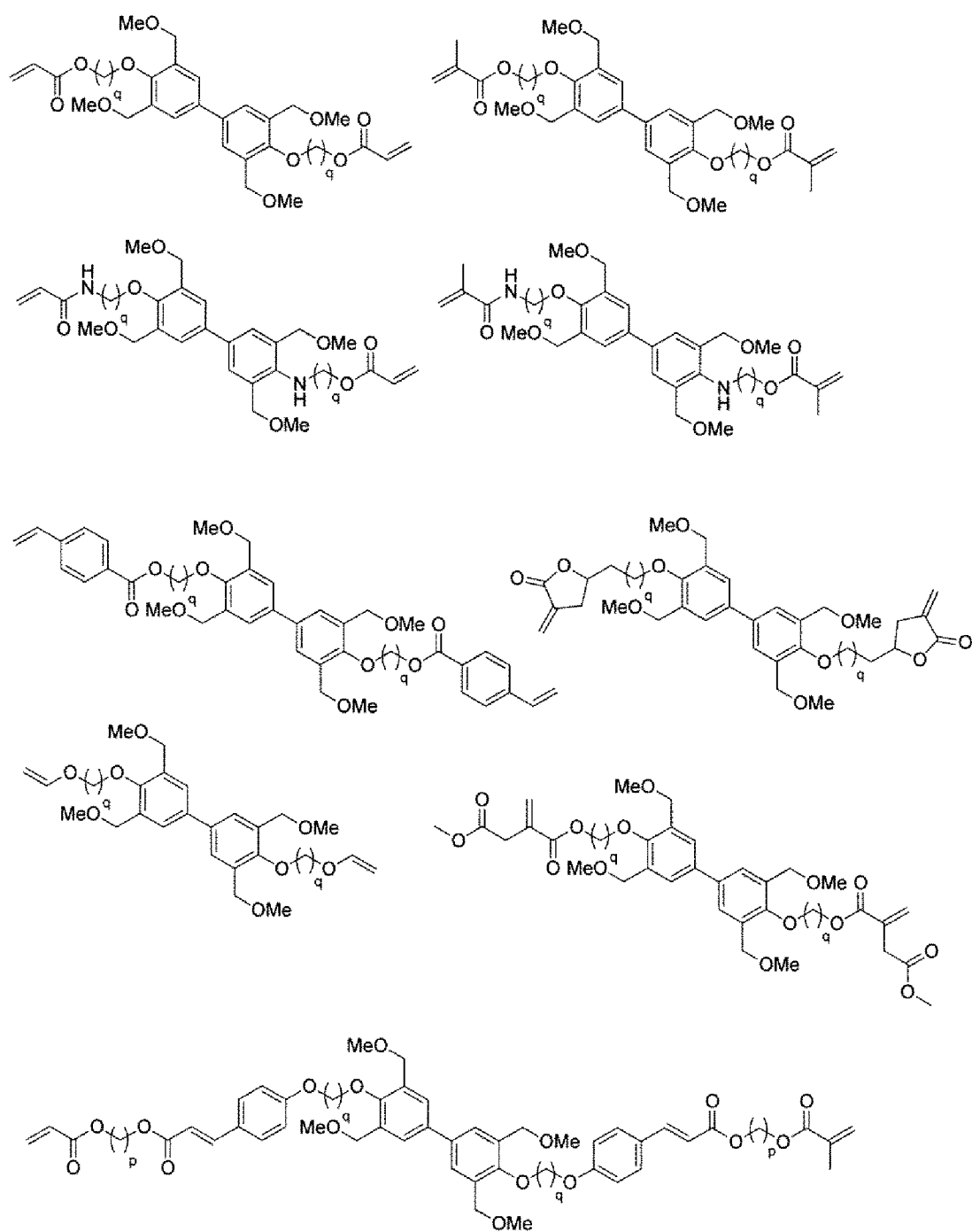
[化6]



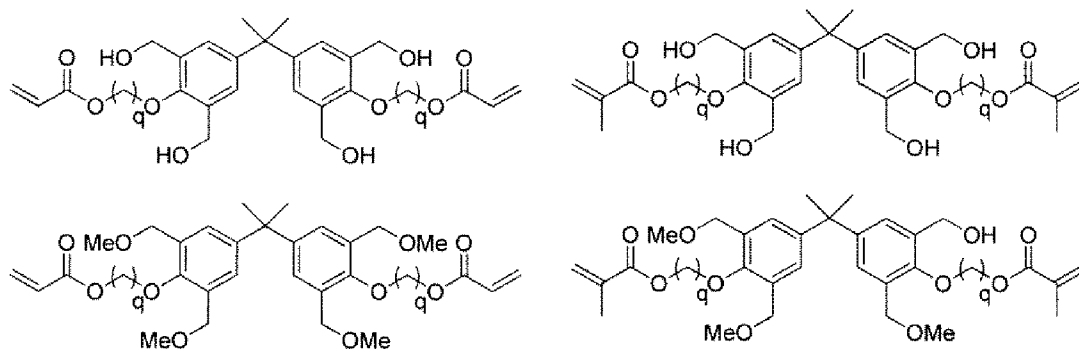
(式中、 q は1～10、好ましくは1～6の整数である)

[0021] 式[1]の具体的な構造としては、以下のような構造が挙げられるがこれに限定されるものではない。

[化7]



[化8]



[0022] 式[1]の架橋性化合物は、既知の製造方法で得られ、例えば、3, 3', 5, 5'-テトラキス(メトキシメチル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジオールと、6-クロロ-1-ヘキサノールを炭酸カリウム及びヨウ化カリウム存在下で反応させて前駆体を合成し、得られた前駆体とメタクロイルクロリドをトリエチルアミン存在下で反応させ架橋性化合物を得る方法；*trans*-*p*-クマル酸メチルと6-クロロ-1-ヘキサノールを炭酸カリウム及びヨウ化カリウム存在下で反応させて前駆体-1を合成し、前駆体-1とメタンスルホニルクロリドをトリエチルアミン存在下で反応させて前駆体-2を合成し、前駆体-2と3, 3', 5, 5'-テトラキス(メトキシメチル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジオールを炭酸カリウム存在下で反応させて前駆体-3を合成し、4-ジメチルアミノピリジン存在下、前駆体-3とメタクリル酸2-ヒドロキシエチルを1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩を用いて縮合させることで架橋性化合物を得る方法、などが挙げられる。しかし、本発明における光反応性基含有架橋性化合物の製造方法はこれらに限定されるものではない。

本発明の液晶配向剤における、前記式[1]で表される架橋性化合物の含有量は、重合体成分100質量%に対して、1～30質量%が好ましく、より好ましくは、3～15質量%である。

[0023] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、液晶配向膜を形成するための塗布液であり、UV

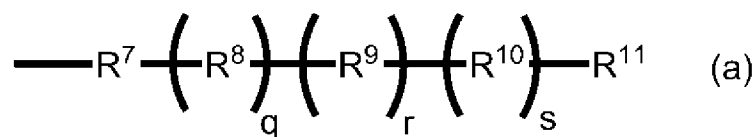
照射によって光重合を起こす構造が導入された前記式[1]で表される架橋性化合物（以下、光反応性基含有架橋性化合物ともいう）を含有し、さらに液晶配向能を有する液晶配向膜を形成する重合体として、ポリアミック酸及びポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体、又はポリシロキサンを含有する。

[0024] <液晶配向膜を形成する重合体>

本発明の液晶配向剤が含有する液晶配向能を有する液晶配向膜を形成する重合体は、基板上に形成された液晶配向膜上の液晶を配向させることができるものであれば特に限定されず、例えば、基板上に形成された液晶配向膜上の液晶を基板に対して垂直に配向させることができる重合体が挙げられる。このような、基板上に形成された液晶配向膜上の液晶を基板に対して垂直に配向させることができる重合体としては、液晶を垂直に配向させる側鎖を有する重合体が好ましく、液晶を垂直に配向させる側鎖を有するポリイミド前駆体や該ポリイミド前駆体をイミド化させて得られるポリイミドが挙げられる。

[0025] 液晶を垂直に配向させる側鎖は、液晶を基板に対して垂直に配向させることができる構造であれば限定されないが、例えば、長鎖のアルキル基、長鎖アルキル基の途中に環構造や枝分かれ構造を有する基、ステロイド基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子に置き換えた基などが挙げられる。液晶を垂直に配向させる側鎖は、ポリアミック酸又はポリイミド等の重合体の主鎖に直接結合していてもよく、また、適当な結合基を介して結合していてもよい。液晶を垂直に配向させる側鎖としては、例えば下記式（a）で表されるものが挙げられる。

[0026] [化9]



（q、r及びsはそれぞれ独立に0又は1の整数を表し、R⁷は炭素数2～6

のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は炭素数1～3のアルキレン基—エーテル基を表し、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立にフェニレン基又はシクロアルキレン基を表し、 R^{11} は水素原子、炭素数2～24のアルキル基又はフッ素含有アルキル基、1価の芳香環、1価の脂肪族環、1価の複素環、又はそれらからなる1価の大環状置換体を表す。）

なお、上記式（a）中の R^7 は、合成の容易性の観点からは、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素数1～3のアルキレン基—エーテル基が好ましい。

[0027] また、式（a）中の R^8 、 R^9 及び R^{10} は、合成の容易性及び液晶を垂直に配向させる能力の観点から、下記表1に示す q 、 r 、 s 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} の組み合わせが好ましい。

[0028] [表1]

q	r	s	R^8	R^9	R^{10}
1	1	1	フェニレン	フェニレン	シクロヘキシレン
1	1	1	フェニレン	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン
1	1	1	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン
1	1	0	フェニレン	フェニレン	—
1	1	0	フェニレン	シクロヘキシレン	—
1	1	1	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン
1	1	0	シクロヘキシレン	シクロヘキシレン	—

[0029] そして、 q 、 r 、 s の少なくとも一つが1である場合、式（a）中の R^{11} は、好ましくは水素原子または炭素数2～14のアルキル基若しくはフッ素含有アルキル基であり、より好ましくは水素原子又は炭素数2～12のアルキル基若しくはフッ素含有アルキル基である。また、 q 、 r 、 s がともに0である場合、 R^{11} は、好ましくは炭素数12～22のアルキル基又はフッ素含有アルキル基、1価の芳香環、1価の脂肪族環、1価の複素環、それらからなる1価の大環状置換体であり、より好ましくは炭素数12～20のアルキル基又はフッ素含有アルキル基である。

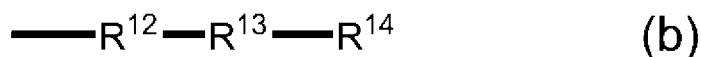
[0030] 液晶を垂直に配向させる側鎖の存在量は、液晶配向膜が液晶を垂直に配向

させることができる範囲であれば特に限定されない。但し、前記液晶配向膜を具備する液晶表示素子において、電圧保持率や残留DC電圧の蓄積など、素子の表示特性を損なわない範囲内で、液晶を垂直に配向させる側鎖の存在量は可能な限り少ない方が好ましい。

[0031] なお、液晶を垂直に配向させる側鎖を有する重合体が液晶を垂直に配向させる能力は、液晶を垂直に配向させる側鎖の構造によって異なるが、一般的に、液晶を垂直に配向させる側鎖の量が多くなると液晶を垂直に配向させる能力は上がり、少なくなると下がる。また、環状構造を有すると、環状構造を有さない場合と比較して、液晶を垂直に配向させる能力が高い傾向がある。

[0032] また、液晶を垂直に配向させる液晶配向膜を形成する重合体は、光反応性の側鎖を有することが好ましい。光反応性の側鎖を有すると、応答速度をより向上させることができる。光反応性の側鎖とは、紫外線の照射によって反応し、共有結合を形成し得る官能基（以下、光反応性基とも言う）を有する側鎖であり、この能力を有していればその構造は限定されない。光反応性の側鎖としては、例えば光反応性基としてビニル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、アリル基、スチリル基、シンナモイル基、カルコニル基、クマリン基、マレイミド基、イタコニル基、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン基などを有する側鎖などが挙げられる。光反応性の側鎖は、ポリアミック酸又はポリイミド等の重合体の主鎖に直接結合していてもよく、また、適当な結合基を介して結合していてもよい。光反応性の側鎖としては、例えば下記式（b）で表されるものが挙げられる。

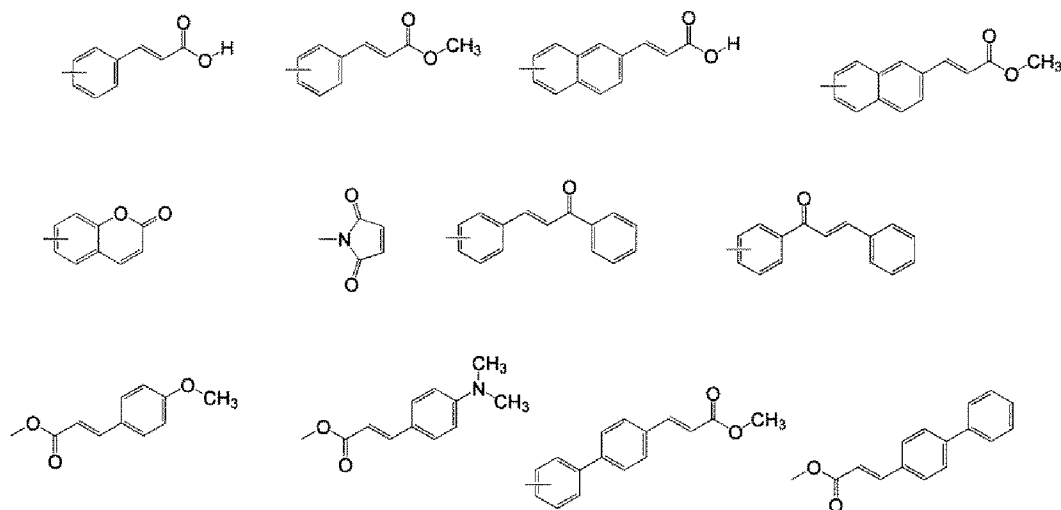
[0033] [化10]



(R¹²は、単結合又は-CH₂-, -O-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, -NH-, -CH₂O-, -N(CH₃)-, -CON(CH₃)-, -N(CH₃)CO-, のいずれかを表し、R¹³は単結合、又は、非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数1~20のア

ルキレン基を表し、アルキレン基の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で任意に置き換えられていてもよく、次に挙げるいずれかの基が互いに隣り合わない場合において、これらの基に置き換えられていてもよい； $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、2価の炭素環、2価の複素環。 R^{14} はビニル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、アリル基、スチリル基、イタコニル基、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン基、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 、又は下記式で表される構造を表す。)

[0034] [化11]

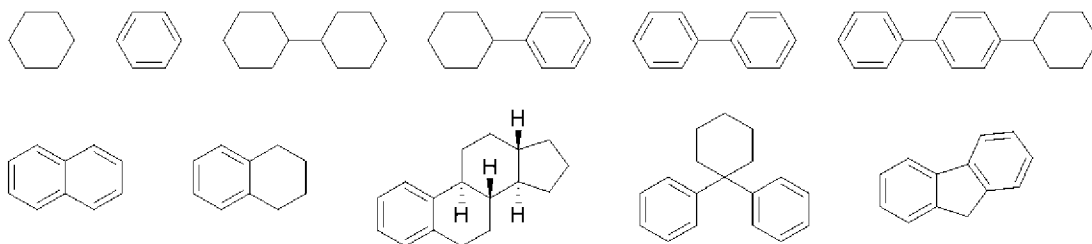


[0035] なお、上記式 (b) 中の R^{12} は、通常の有機合成的手法で形成させることができるが、合成の容易性の観点から、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{CH}_2\text{O}-$ が好ましい。

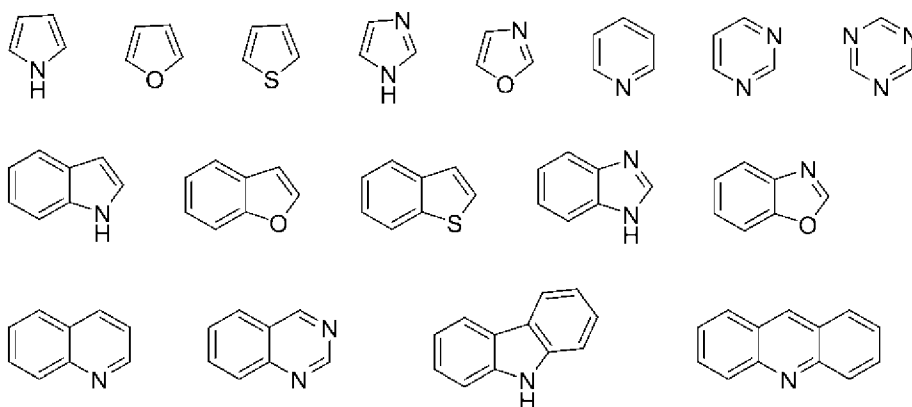
[0036] また、 R^{13} の任意の $-\text{CH}_2-$ を置き換える 2 価の炭素環や 2 価の複素環の炭素環や複素環としては、具体的には以下のような構造が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0037]

[化12]

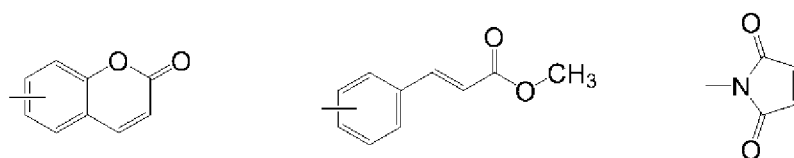


[0038] [化13]



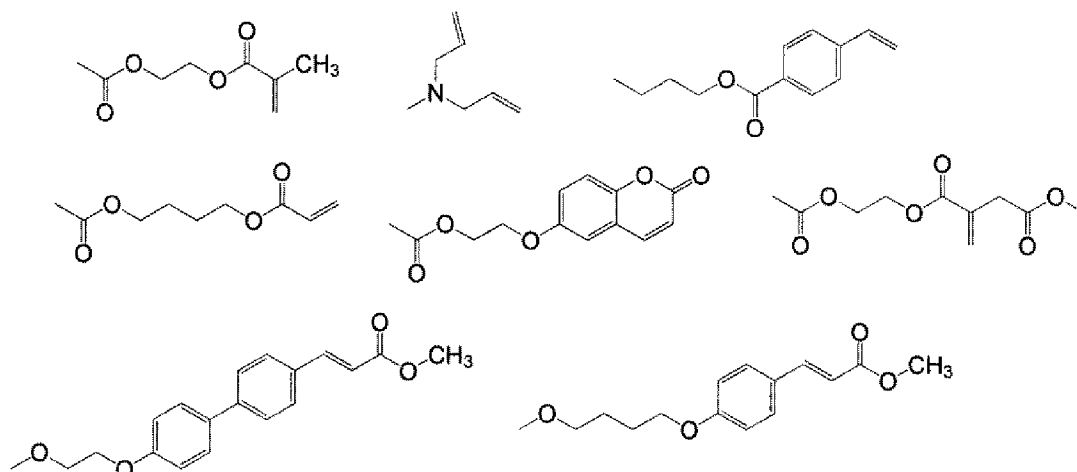
[0039] R^{14} は、光反応性の観点から、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、アリル基、スチリル基、イタコニル基、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン基、 $-N(CH_2-CH=CH_2)_2$ 又は下記式で表される構造であることが好ましい。

[0040] [化14]



[0041] また、上記式 (b) は、より好ましくは下記の構造である。

[化15]



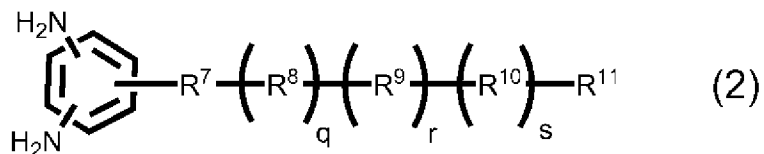
[0042] 光反応性の側鎖の存在量は、紫外線の照射によって反応し共有結合を形成することにより液晶の応答速度を速めることができる範囲であることが好ましい。晶の応答速度をより速めるためには、他の特性に影響が出ない範囲で、可能な限り多い方が好ましい。

[0043] このような液晶を垂直に配向させる液晶配向膜を形成する重合体を製造する方法は特に限定されない。例えば、液晶を垂直に配向させる側鎖を有するポリアミック酸を製造する場合は、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分との反応によってポリアミック酸を得る方法において、液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミン又は液晶を垂直に配向させる側鎖を有するテトラカルボン酸二無水物を共重合させる方法が簡便である。また、液晶を垂直に配向させる液晶配向膜を形成する重合体に光反応性の側鎖を含有させる場合は、光反応性の側鎖を有するジアミン又は光反応性の側鎖を有するテトラカルボン酸二無水物を共重合させればよい。

[0044] 液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンとしては、前記した式（a）で表される側鎖を有するジアミンが挙げられる。具体的には例えば下記式（2）、（3）、（4）、（5）で表されるジアミンを挙げることが出来るが、これに限定されるものではない。

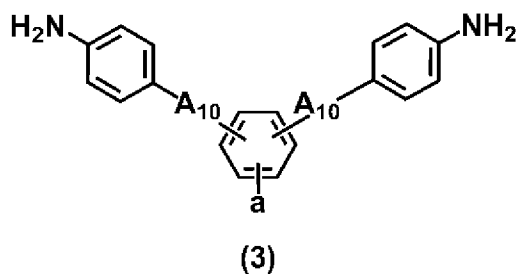
[0045]

[化16]

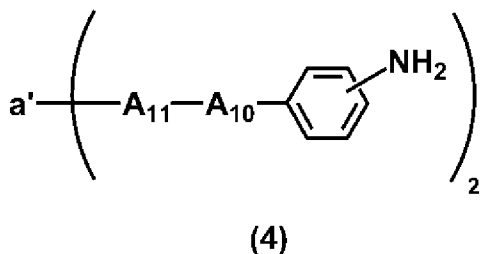


(q 、 r 、 s 、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{11}$ の定義は、上記式 (a) におけるのと同じである。
)

[0046] [化17]

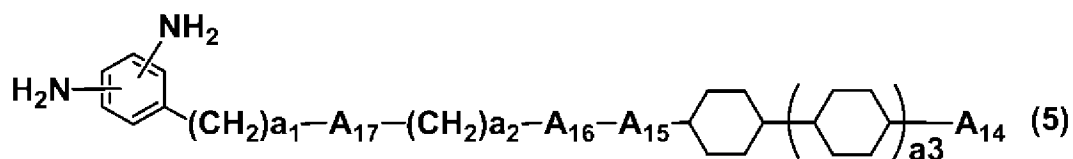


[化18]



(A_{10} は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は $-\text{NH}-$ を表し、 A_{11} は単結合又はフェニレン基を表し、 a は上記式 (a) で表される液晶を垂直に配向させる側鎖と同一の構造を表し、 a' は上記式 (a) で表される液晶を垂直に配向させる側鎖と同一の構造から水素等の元素が一つ取れた構造である2価の基を表す。)

[0047] [化19]



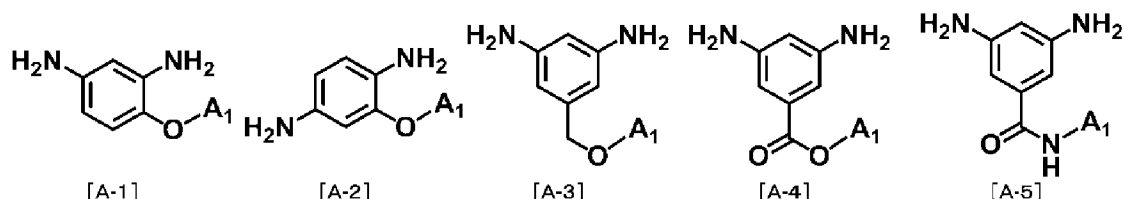
(A_{14} は、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数3~20のアルキル基であり、 A_{15} は、1,4-シクロヘキシレン基、又は1,4-フェニレン

基であり、 A_{16} は、酸素原子、又は $-\text{COO}-*$ （ただし、「*」を付した結合手が A_3 と結合する）であり、 A_{17} は酸素原子、又は $-\text{COO}-*$ （ただし、「*」を付した結合手が $(\text{CH}_2)_{a_2}$ と結合する。）である。また、 a_1 は0又は1の整数であり、 a_2 は2～10の整数であり、 a_3 は0又は1の整数である。）

[0048] 式（2）における二つのアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）の結合位置は限定されない。具体的には、側鎖の結合基に対して、ベンゼン環上の2，3の位置、2，4の位置、2，5の位置、2，6の位置、3，4の位置、3，5の位置が挙げられる。なかでも、ポリアミック酸を合成する際の反応性の観点から、2，4の位置、2，5の位置、又は3，5の位置が好ましい。ジアミンを合成する際の容易性も加味すると、2，4の位置、又は3，5の位置がより好ましい。

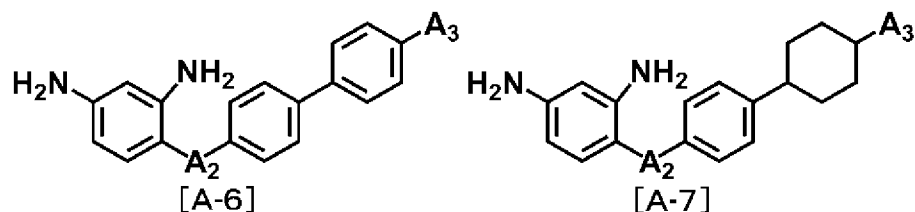
[0049] 式（2）の具体的な構造としては、下記の式[A-1]～式[A-24]で示されるジアミンを例示することができるが、これに限定されるものではない。

[0050] [化20]



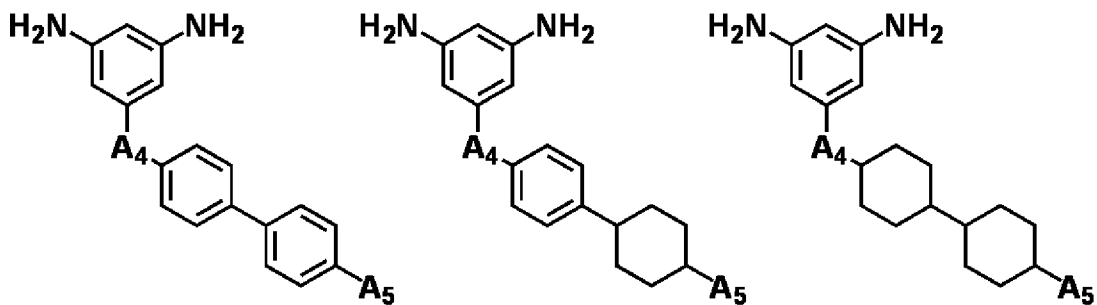
（ A_1 は、炭素数2～24のアルキル基又はフッ素含有アルキル基である。）

[0051] [化21]



（ A_2 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ を示し、 A_3 は炭素数1～22のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシ基である。）

[0052] [化22]



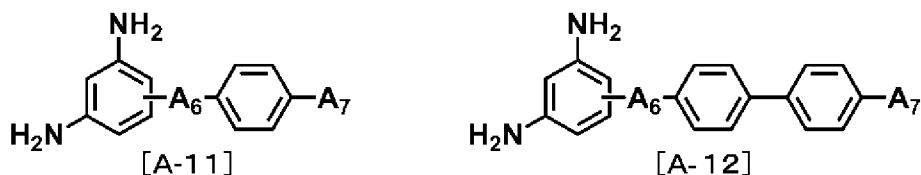
[A-8]

[A-9]

[A-10]

(A_4 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2-$ を示し、 A_5 は炭素数1～22のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシ基である。)

[0053] [化23]

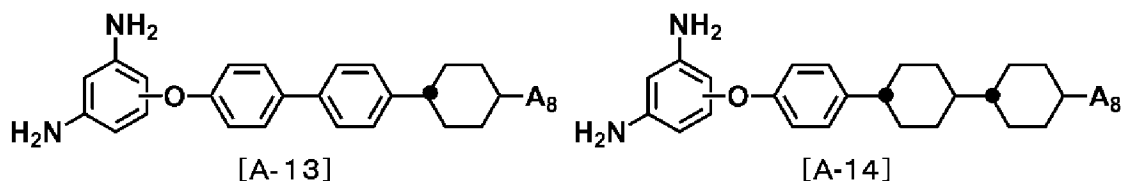


[A-11]

[A-12]

(A_6 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は $-\text{NH}-$ を示し、 A_7 はフッ素原子、シアノ基、トリフルオロメタン基、ニトロ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基、又は水酸基である。)

[0054] [化24]



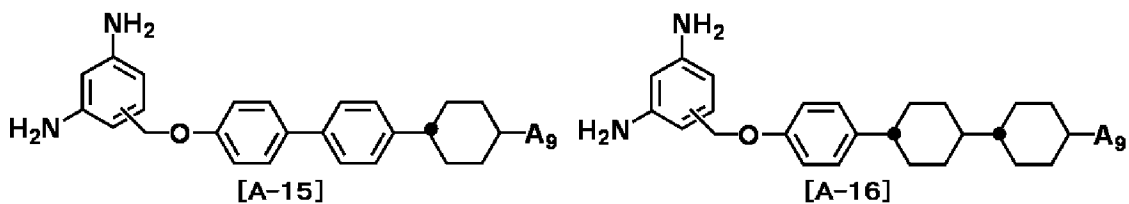
[A-13]

[A-14]

(A_8 は、炭素数3～12のアルキル基であり、1,4-シクロヘキシレンのシーストランス異性は、それぞれトランス異性体である。)

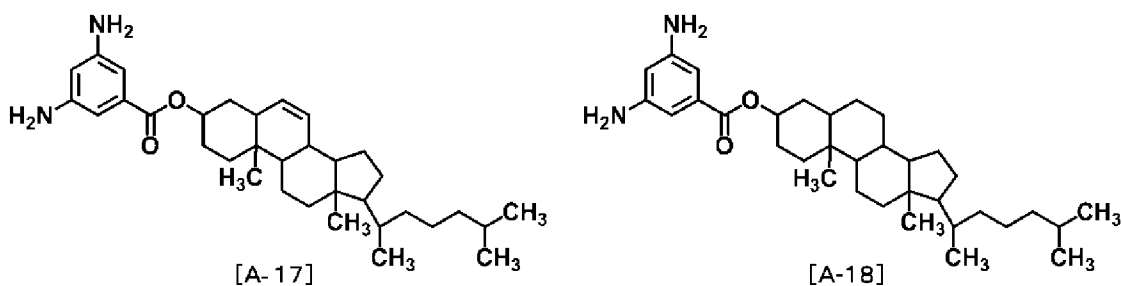
[0055]

[化25]

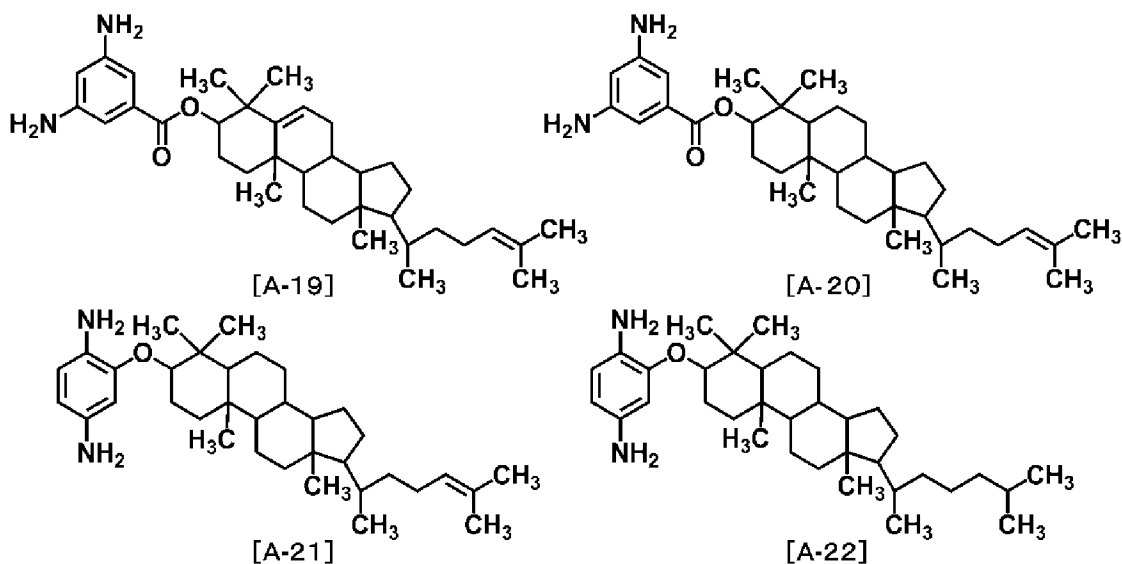


(A₉は、炭素数3～12のアルキル基であり、1,4-シクロヘキシレンのシストランス異性は、それぞれトランス異性体である。)

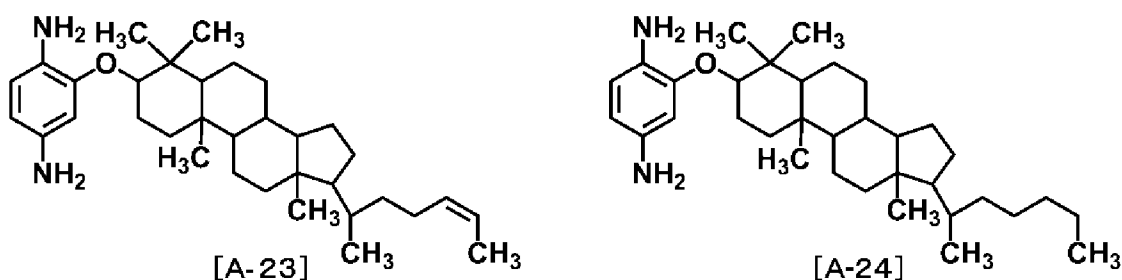
[0056] [化26]



[0057] [化27]

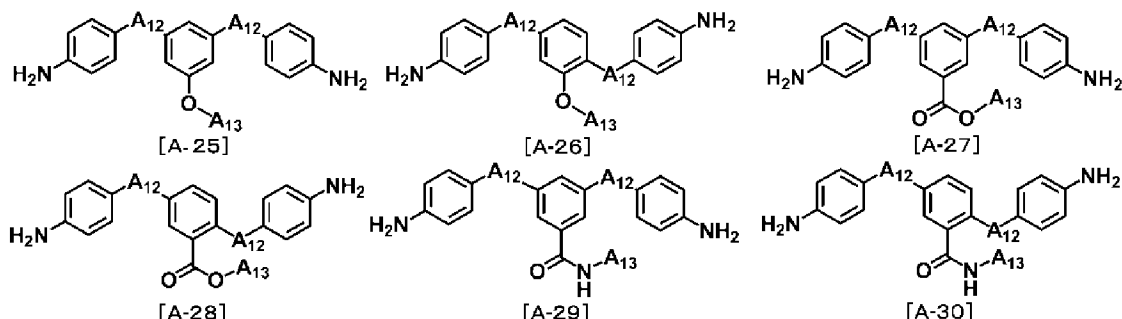


[0058] [化28]



[0059] 式(3)で表されるジアミンの具体例としては、下記の式[A-25]～式[A-30]で示されるジアミンを挙げることが出来るが、これに限るものではない。

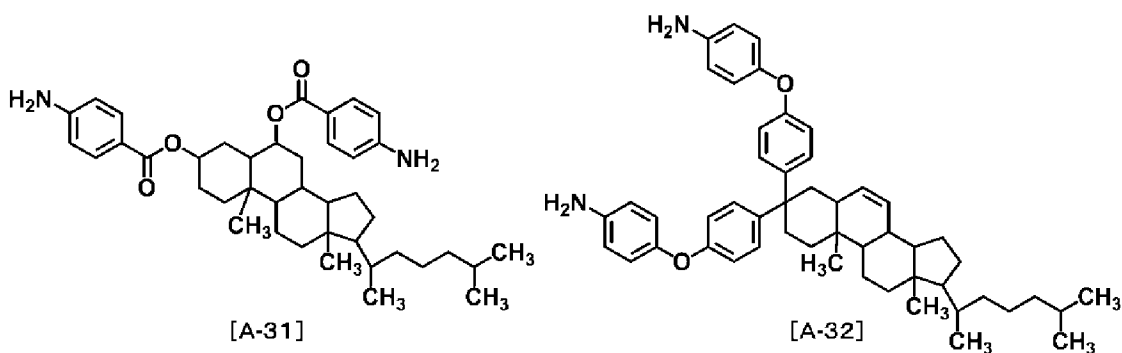
[0060] [化29]



(A_{12} は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は $-\text{NH}-$ を示し、 A_{13} は炭素数1～22のアルキル基又はフッ素含有アルキル基を示す。)

[0061] 式(4)で表されるジアミンの具体例としては、下記の式[A-31]～式[A-32]で示されるジアミンを挙げることが出来るが、これに限るものではない。

[0062] [化30]



[0063] この中でも、液晶を垂直に配向させる能力、液晶の応答速度の観点から、[A-1]、[A-2]、[A-3]、[A-4]、[A-5]、[A-25]、[A-26]、[A-27]、[A-28]、[A-29]又は[A-30]のジアミンが好ましい。

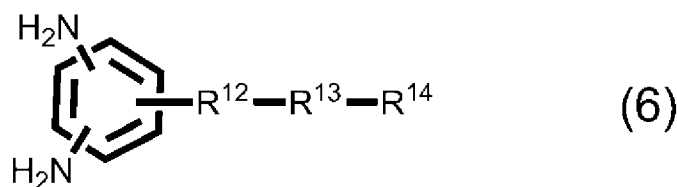
[0064] 上記のジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上を混合

して使用することもできる。

[0065] このような液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンは、ポリアミック酸の合成に用いるジアミン成分の5～50モル%となる量を用いることが好ましく、より好ましくは、0～40モル%であり、特に好ましくは15～30モル%である。この範囲の量を用いると、応答速度の向上や液晶の配向固定化能力の点で特に優れる。

[0066] 光反応性の側鎖を有するジアミンとしては、例えば、上記式（b）で表される側鎖を有するジアミンを挙げることができる。より具体的には例えば下記の一般式（6）で表されるジアミンを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0067] [化31]



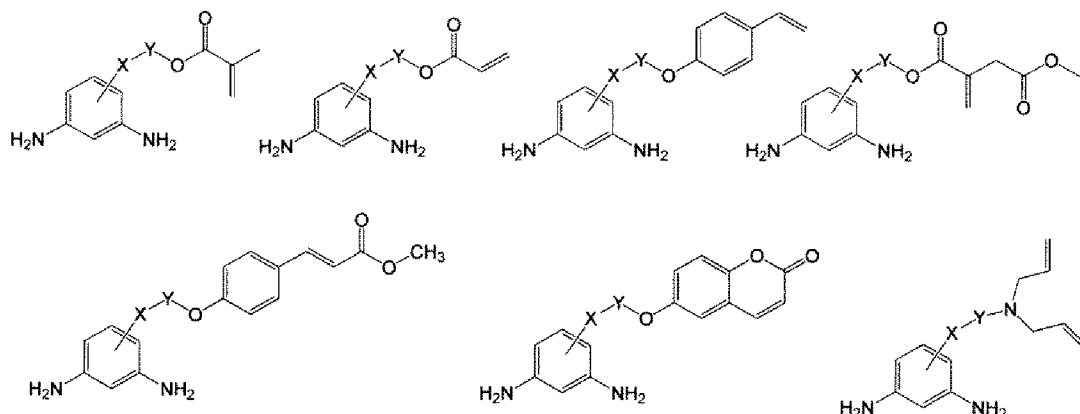
（式（6）中の R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の定義は、上記式（b）と同じである。）

[0068] 式（6）における二つのアミノ基（ $-NH_2$ ）の結合位置は限定されない。具体的には、側鎖の結合基に対して、ベンゼン環上の2，3の位置、2，4の位置、2，5の位置、2，6の位置、3，4の位置、3，5の位置が挙げられる。なかでも、ポリアミック酸を合成する際の反応性の観点から、2，4の位置、2，5の位置、又は3，5の位置が好ましい。ジアミンを合成する際の容易性も加味すると、2，4の位置、又は3，5の位置がより好ましい。

[0069] 光反応性基を有するジアミンとしては、具体的には以下のような化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0070]

[化32]



(式中、Xは単結合、又は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 及び $-NH-$ からなる群より選ばれる結合基を表わす。Yは単結合、又は、非置換またはフッ素原子によって置換されている炭素数1～20のアルキレン基を表す。)

[0071] 上記光反応性基を有するジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性、液晶表示素子とした際の液晶の応答速度などに応じて、1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

[0072] また、このような光反応性基を有するジアミンは、ポリアミック酸の合成に用いるジアミン成分の10～70モル%となる量を用いることが好ましく、より好ましくは20～60モル%、特に好ましくは30～50モル%である。

[0073] なお、ポリアミック酸は、本発明の効果を損わない限りにおいて、上記液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンや、光反応性基を有するジアミン以外の、その他のジアミンをジアミン成分として併用することができる。また、液晶を垂直に配向させる必要がない場合には、液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンの導入量を減らせば良いし、液晶を水平に配向させたい場合は、液晶を垂直に配向させる側鎖を有するジアミンを用いなければ良い。

[0074] その他のジアミンは、具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノベンジルアルコール、2, 4-ジアミノベンジルアルコール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-トリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジアミノビフェニル、2, 3'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、2, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-スルホニルジアニリン、3, 3'-スルホニルジアニリン、ビス(4-アミノフェニル)シラン、ビス(3-アミノフェニル)シラン、ジメチル-ビス(4-アミノフェニル)シラン、ジメチル-ビス(3-アミノフェニル)シラン、4, 4'-チオジアニリン、3, 3'-チオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2'-ジアミノジフェニルアミン、2, 3'-ジアミノジフェニルアミン、N-メチル(4, 4'-ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(3, 3'-ジアミノジフェニル)アミン、N-メチル(3, 4'-ジアミノジフェニル)

アミン、N-メチル (2, 2' -ジアミノジフェニル) アミン、N-メチル (2, 3' -ジアミノジフェニル) アミン、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、3, 4' -ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ジアミノナフタレン、2, 2' -ジアミノベンゾフェノン、2, 3' -ジアミノベンゾフェノン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 6-ジアミノナフタレン、1, 7-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 8-ジアミノナフタレン、1, 2-ビス (4-アミノフェニル) エタン、1, 2-ビス (3-アミノフェニル) エタン、1, 3-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェニル) プロパン、1, 4-ビス (4-アミノフェニル) ブタン、1, 4-ビス (3-アミノフェニル) ブタン、ビス (3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル) メタン、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, 4-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノベンジル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' - [1, 4-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、4, 4' - [1, 3-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 4' - [1, 4-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 4' - [1, 3-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 3' - [1, 4-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、3, 3' - [1, 3-フェニレンビス (メチレン)] ジアニリン、1, 4-フェニレンビス [(4-アミノフェニル) メタノン]、1, 4-フェニレンビス [(3-アミノフェニル) メタノン]、1, 3-フェニレンビス [(4-アミノフェニル) メタノン]、1, 3-フェニレンビス [(3-アミノフェニル) メタノン]、1, 4-フェニレンビス (4-アミノベンゾエート)、1, 4-フェニレンビス (3-アミノベンゾエート)、1, 3-フェニレンビス (4-アミノベンゾエート)、1, 3-フェニレンビス (3-アミノベンゾエート)、ビス (4

ーアミノフェニル) テレフタレート、ビス (3-アミノフェニル) テレフタレート、ビス (4-アミノフェニル) イソフタレート、ビス (3-アミノフェニル) イソフタレート、N, N' - (1, 4-フェニレン) ビス (4-アミノベンズアミド)、N, N' - (1, 3-フェニレン) ビス (4-アミノベンズアミド)、N, N' - (1, 4-フェニレン) ビス (3-アミノベンズアミド)、N, N' - (1, 3-フェニレン) ビス (3-アミノベンズアミド)、N, N' - ビス (4-アミノフェニル) テレフタルアミド、N, N' - ビス (3-アミノフェニル) テレフタルアミド、N, N' - ビス (4-アミノフェニル) イソフタルアミド、N, N' - ビス (3-アミノフェニル) イソフタルアミド、9, 10-ビス (4-アミノフェニル) アントラセン、4, 4' - ビス (4-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、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 (3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス (3-アミノ-4-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2' - ビス (3-アミノフェニル) プロパン、2, 2' - ビス (3-アミノ-4-メチルフェニル) プロパン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノ安息香酸、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) プロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) プロパン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ブタン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ブタン、1, 5-ビス (4-アミノフェノキシ) ペンタン、1, 5-ビス (3-アミノフェノキシ) ペンタン、1, 6-ビス (4-アミノフェノキシ) ヘキサン、1, 6-ビス (3-アミノフェノキシ) ヘキサン、1, 7-ビス (4-アミノフェノキシ) ヘプタン、1, 7-ビス (3-アミノフェノキシ) ヘプタン、1, 8-ビス (4-アミノフェノキシ) オクタン、1, 8-ビス (3-アミノフェノキシ) オクタン、1, 9-ビス (4-アミノフェノキシ) ノナン、1, 9-ビス (3-アミノフェノキシ)

ノナン、1, 10-ビス(4-アミノフェノキシ)デカン、1, 10-ビス(3-アミノフェノキシ)デカン、1, 11-ビス(4-アミノフェノキシ)ウンデカン、1, 11-ビス(3-アミノフェノキシ)ウンデカン、1, 12-ビス(4-アミノフェノキシ)ドデカン、1, 12-ビス(3-アミノフェノキシ)ドデカンなどの芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタンなどの脂環式ジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミンが挙げられる。

[0075] 上記その他のジアミンは、液晶配向膜とした際の液晶配向性、プレチルト角、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

[0076] ポリアミック酸の合成で上記のジアミン成分と反応させるテトラカルボン酸二無水物成分は特に限定されない。具体的には、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジンテトラカルボン酸、2, 6-ビス(3,

4-ジカルボキシフェニル)ピリジン、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、オキシジフタルテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、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、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロヘプタンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、ビスクロ[3. 3. 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸、ビスクロ[4. 3. 0]ノナン-2, 4, 7, 9-テトラカルボン酸、ビスクロ[4. 4. 0]デカン-2, 4, 7, 9-テトラカルボン酸、ビスクロ[4. 4. 0]デカン-2, 4, 8, 10-テトラカルボン酸、トリシクロ[6. 3. 0. 0^{2, 6}]ウンデカン-3, 5, 9, 11-テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドリナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、テトラシクロ[6. 2. 1. 1. 0^{2, 7}]ドデカ-4, 5, 9, 10-テトラカルボン酸、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2:3, 5:6ジカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸等が挙げられる。勿論、テトラカルボン酸二無水物も、液晶配向膜にした際の液晶配向性、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上併用してもよい。

- [0077] 上記に示したポリアミック酸の原料の中で、水酸基又はカルボキシル基を有する原料を使用すると、ポリアミック酸又はポリイミドと後記する架橋性化合物との反応効率を高めることができる。このような原料の具体例としては、2, 5-ジアミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノベンジルアルコール、2, 4-ジアミノベンジルアルコール、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノ安息香酸などが挙げられる。
- [0078] ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分との反応により、ポリアミック酸を得るにあたっては、公知の合成手法を用いることができる。一般的には、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを有機溶媒中で反応させる方法である。ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分との反応は、有機溶媒中で比較的容易に進行し、かつ副生成物が発生しない点で有利である。
- [0079] ポリアミック酸を製造する際に用いる有機溶媒としては、生成したポリアミック酸が溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を挙げるならば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、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、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、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-tert-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、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、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アセテート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、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグリム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどである。

[0080] これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、ポリアミク酸を溶解させない溶媒であっても、生成したポリアミク酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミク酸を加水分解させる原因となるので、有機溶媒はなるべく脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

[0081] ポリアミク酸を製造する際の、テトラカルボン酸若しくはその誘導体とジアミンとを有機溶媒中で反応させる方法としては、以下のような方法が挙

げられる。

(A)ジアミンを有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸若しくはその誘導体をそのまま、又は有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、

(B)テトラカルボン酸若しくはその誘導体を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミンを添加する方法、

(C)テトラカルボン酸若しくはその誘導体とジアミンとを交互に添加する方法。

これらは、いずれの方法であってもよい。また、テトラカルボン酸若しくはその誘導体、又はジアミンが複数種の化合物からなる場合は、あらかじめ混合した状態で反応させてもよく、個別に順次反応させてもよく、さらに個別に反応させた低分子量体を混合反応させ高分子量体としてもよい。

[0082] ポリアミック酸を製造する際の温度は -20°C ～ 150°C の範囲で任意の温度を選択することができるが、好ましくは -5°C ～ 100°C である。また、反応は任意の濃度で行うことができる。しかし、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、好ましくは1～50質量%、より好ましくは5～30質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加しても構わない。

ポリアミック酸の製造において、テトラカルボン酸又はその誘導体のモル数に対する、ジアミン成分のモル数の比は0.8～1.2であることが好ましく、0.9～1.1であることがより好ましい。通常、重縮合反応同様、このモル比が1.0に近いほど生成するポリアミック酸の分子量は大きくなる。

[0083] ポリアミック酸をイミド化させる方法としては、加熱による熱イミド化、触媒を使用する触媒イミド化が一般的であるが、比較的低温でイミド化反応が進行する触媒イミド化の方が、得られるポリイミドの分子量低下が起こりにくく好ましい。

[0084] 触媒イミド化は、ポリアミック酸を有機溶媒中において、塩基性触媒と酸無水物の存在下で攪拌することにより行うことができる。このときの反応温度は $-20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 180^{\circ}\text{C}$ である。反応温度が高い方がイミド化は早く進行するが、高すぎるとポリイミドの分子量が低下する場合がある。塩基性触媒の量はアミド酸基の $0.5 \sim 30$ モル倍、好ましくは $2 \sim 20$ モル倍であり、酸無水物の量はアミド酸基の $1 \sim 50$ モル倍、好ましくは $3 \sim 30$ モル倍である。塩基性触媒や酸無水物の量が少ないと反応が十分に進行せず、また多すぎると反応終了後に完全に除去することが困難となる。

塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミンなどを挙げることができ、なかでも、ピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などを挙げることができ、なかでも、無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。

[0085] 触媒イミド化の際の有機溶媒としては、ポリアミック酸が溶解するものであれば限定されない。その具体例を挙げるならば、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトンなどである。触媒イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

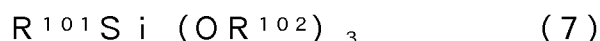
[0086] 生成したポリイミドは、上記反応溶液を貧溶媒に投入して生成した沈殿を回収することで得られる。その際、用いる貧溶媒は特に限定されないが、例えば、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン、水などを挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させたポリイミドは、濾過した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱乾燥して粉末

とすることができる。そのポリイミド粉末を、更に有機溶媒に溶解して、再沈殿する操作を2～10回繰り返すと、ポリイミドを精製することもできる。一度の沈殿回収操作では不純物が除ききれないときは、この精製工程を行うことが好ましい。

[0087] 本発明に用いるポリイミドの分子量は特に制限されないが、取り扱いのしやすさと、膜形成した際の特性の安定性の観点から重量平均分子量で2,000～200,000が好ましく、より好ましくは4,000～50,000である。分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）により求めたものである。

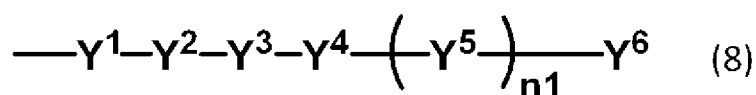
[0088] <ポリシロキサン>

本発明の液晶配向剤に含有されるポリシロキサンとしては、下記式（7）で表されるアルコキシシラン、及び、下記式（9）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を反応させて得られるポリシロキサン（A）を用いることができる。



（ R^{101} は下記式（8）の構造を表し、 R^{102} は炭素数1～5のアルキル基を表す。）

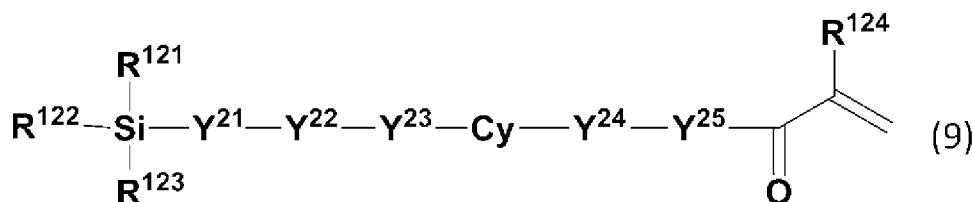
[0089] [化33]



（式（8）中、 Y^1 は単結合、 $-(CH_2)_a-$ （ a は1～15の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ である。 Y^2 は単結合、二重結合を含有する炭素数3～8の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基、又は、 $-(CR^{117}R^{118})_b-$ （ b は1～15の整数である。 R^{117} 、 R^{118} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。）である。 Y^3 は単結合、 $-(CH_2)_c-$ （ c は1～15の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ である。 Y^4 は単結合、ベンゼン環、シクロヘキシル環、及び、複素環からなる群より選ばれる2価の環状基、又

は、ステロイド骨格を有する炭素数 17～51 の 2 価の有機基であり、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシ基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。Y⁵ はベンゼン環、シクロヘキシル環及び複素環からなる群より選ばれる 2 価の環状基であって、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシ基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1～3 のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。n₁ は 0～4 の整数である。Y⁶ は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 1～18 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1～18 のアルコキシ基又は炭素数 1～18 のフッ素含有アルコキシ基を表す。)

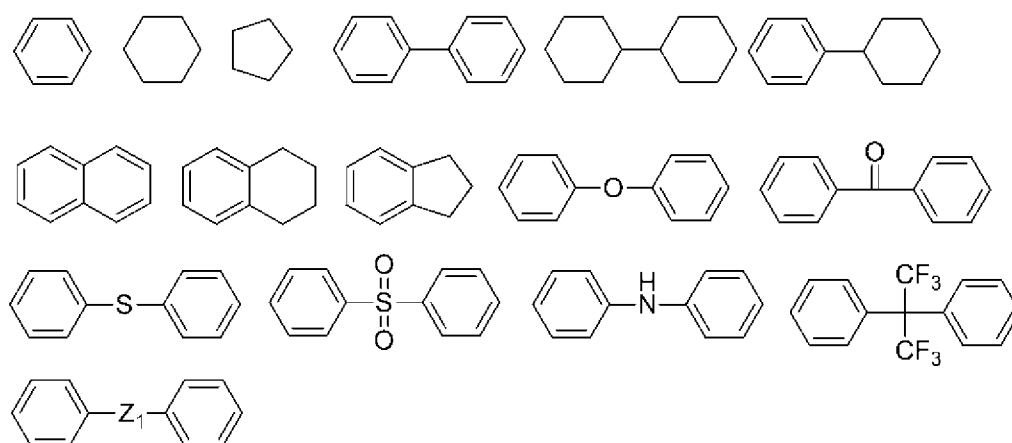
[0090] [化34]



(R¹²¹、R¹²²、R¹²³は、それぞれ独立に、-OCH₃、-OC₂H₅、-OCH(CH₃)₂、-OC(CH₃)₃、-CH₃、-Ph (フェニル基)、-Cl、-OCOCH₃、-OH、-H、又は、それらの組合せからなる置換基を表す。R¹²⁴は水素原子、又は、メチル基を表す。Y²¹は単結合、又は、二重結合を含有していてもよい炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基を表す。Y²²は単結合、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-、-N(CH₃)-、-NPh-、-NHCO-、-N(CH₃)CO-、-NPhCO-、-NH₂SO₂-、-N(CH₃)SO₂-、-NPhSO₂-、-S-、-SO₂-、-NHCONH-、-N(CH₃)CONH-、-NPhCONH-、-NHCOO-、及び、-OCONH-からなる群より選ばれる結合基を表す。Y²³は単結合、又は、炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基を表す。Y²⁴は単結合、又は、炭素数 1～8 の直鎖状

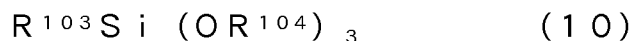
若しくは分岐状の炭化水素基を表す。 Y^{25} は単結合、 $-O-$ 、又は、 $-NZ_2$ を表し、 Z_2 は水素原子、炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基、芳香族環基、又は、脂肪族環基を表す。 C_y は下記から選ばれ任意の置換位置で結合形成される2価の環状基を表し、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、シアノ基、フッ素原子、及び、塩素原子からなる群より選ばれるもので置換されていてもよい。）

[0091] [化35]



(Z_1 は芳香族環基、又は、脂肪族環基を含有していてもよい炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐状の2価の炭化水素基を表す。)

[0092] 上記アルコキシシラン成分は、さらに下記式(10)で表されるアルコキシシランを含有することができる。



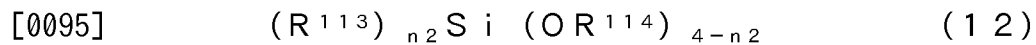
(R^{103} は、水素原子が、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、又はスチリル基で置換された炭素数1～30のアルキル基であり、 R^{104} は炭素数1～5のアルキル基を表す。)

[0093] 本発明の液晶配向剤においては、ポリシロキサン(A)に加えて、下記式(11)で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を反応させて得られるポリシロキサン(B)を含有することができる。



(R^{115} は炭素数1～5のアルキル基を表す。)

[0094] また、ポリシロキサン（A）及びポリシロキサン（B）の少なくとも一つが、さらに、下記式（12）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を反応させて得られるポリシロキサンであってもよい。



（式（12）中、 R^{113} は、水素原子、又は、水素原子がヘテロ原子、ハロゲン原子、アミノ基、グリシドキシ基、メルカプト基、イソシアネート基若しくはウレイド基で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基であり、 R^{114} は炭素数1～5のアルキル基であり、 $n2$ は0～3の整数を表す。）

[0096] 式（8）中、 Y^1 は単結合、 $-(CH_2)_a-$ （ a は1～15の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ である。なかでも、単結合、 $-(CH_2)_a-$ （ a は1～15の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ を選択することが、側鎖構造の合成を容易にする観点から好ましい。そして、単結合、 $-(CH_2)_a-$ （ a は1～10の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ を選択することがより好ましい。

[0097] 式（8）中、 Y^2 は液晶表示素子の応答速度をより顕著に改善させる観点からは、 $-(CH_2)_b-$ （ b は1～10の整数である）が好ましい。

[0098] 式（8）中、 Y^3 は単結合、 $-(CH_2)_c-$ （ c は1～10の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を選択することが、側鎖構造の合成を容易にする観点から好ましい。

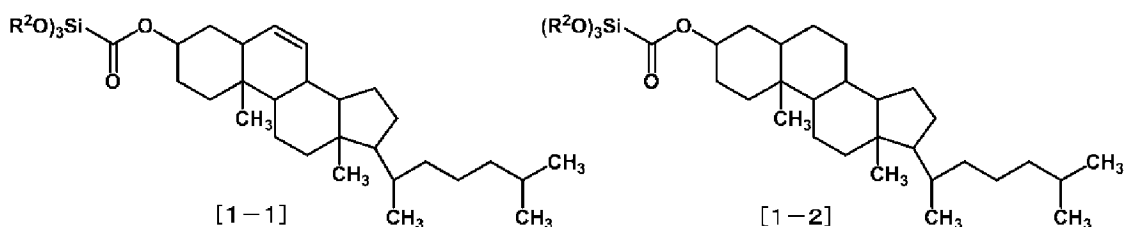
[0099] 式（8）中、 Y^4 はベンゼン環、シクロヘキサン環又はステロイド骨格を有する炭素数17～51の有機基が好ましい。式（8）中、 Y^5 の $n1$ は、好ましくは0～2の整数である。式（8）中、 Y^6 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～10のフッ素含有アルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基又は炭素数1～10のフッ素含有アルコキシ基であることが好ましい。炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基であることがより好ましい。炭素数1～9のアルキル基又は炭素数1～9のアルコキシ基であることがさらに好ましい。

[0100] 式（7）で表されるアルコキシシランの R^{102} は、好ましくは1～3のアル

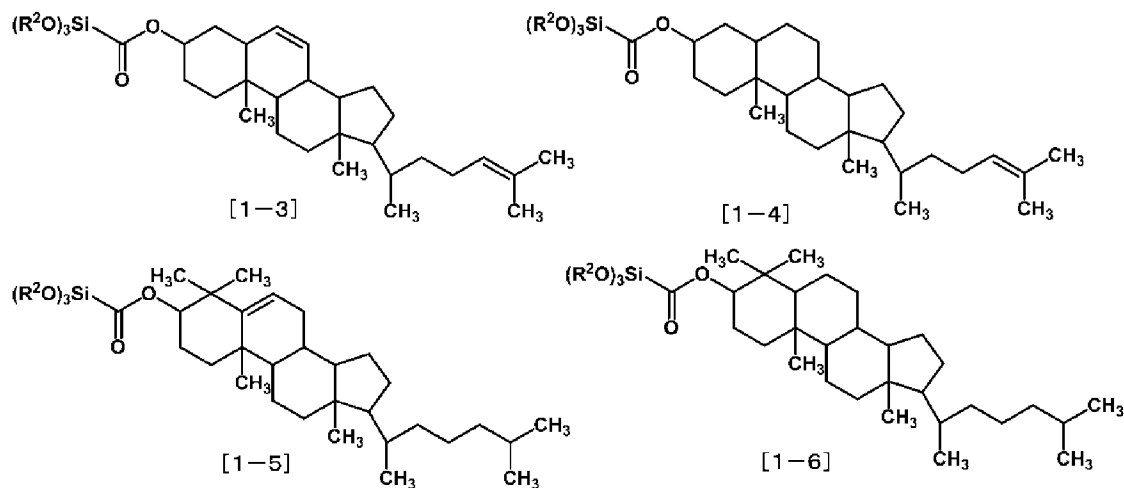
キル基である。より好ましくは、 R^{102} がメチル基又はエチル基である。

[0101] 以下に式(7)で表されるアルコキシシランの具体例として式[1-1]～[1-31]を挙げるが、式(7)で表されるアルコキシシランはこれに限定されるものではない。なお、下記式[1-1]～[1-31]における R^2 は、式(7)における R^{102} と同じである。

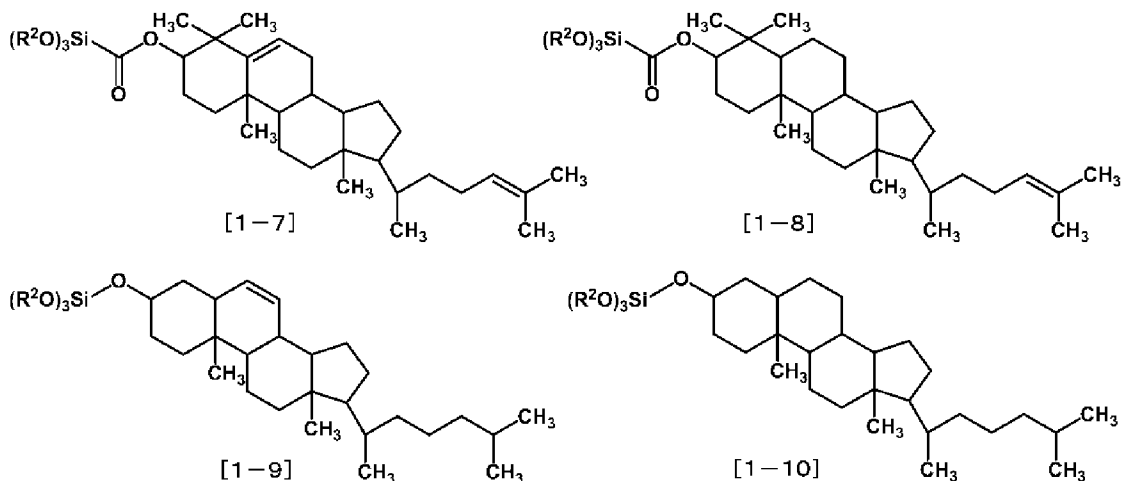
[0102] [化36]



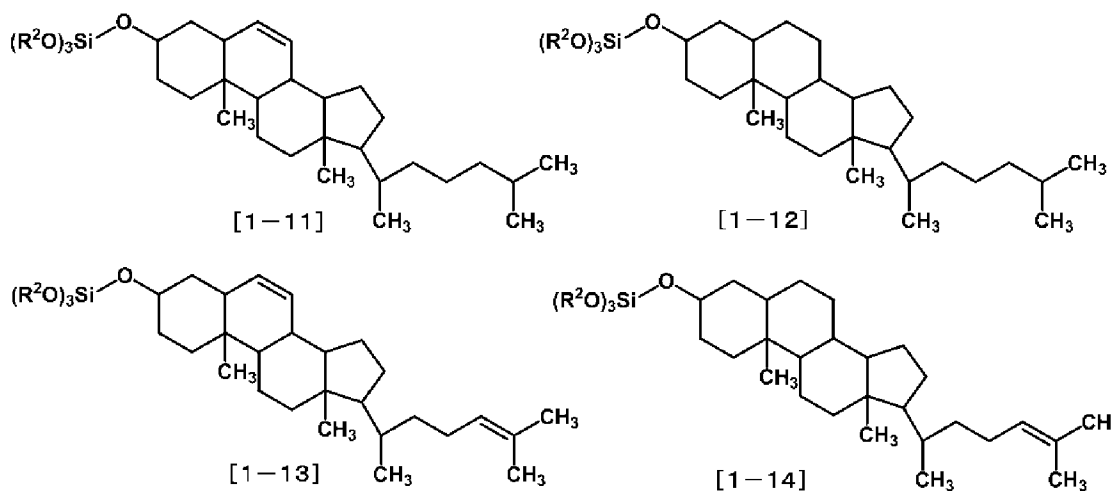
[0103] [化37]



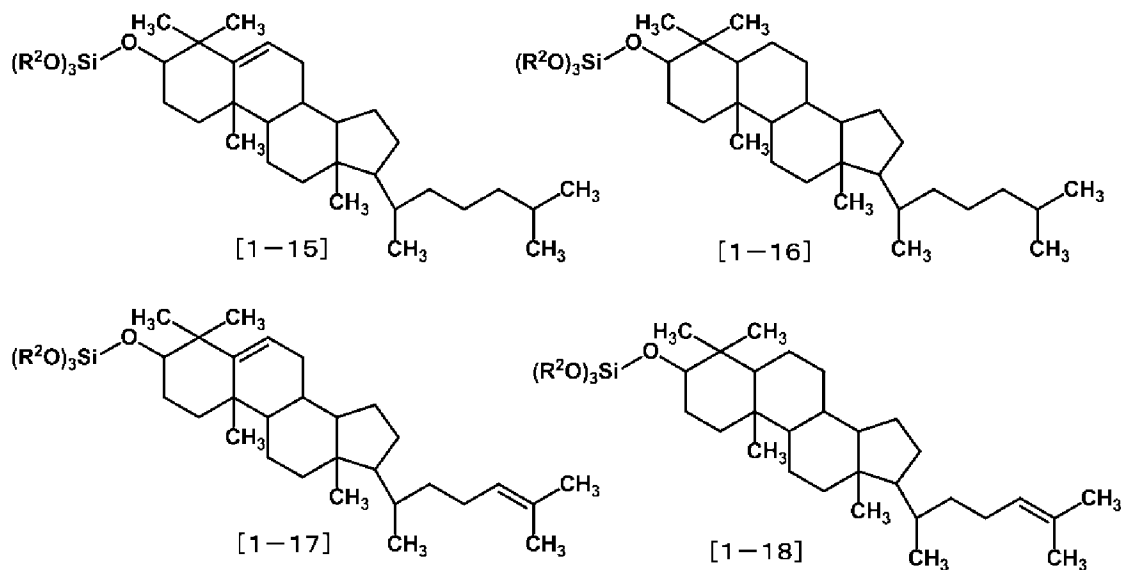
[0104] [化38]



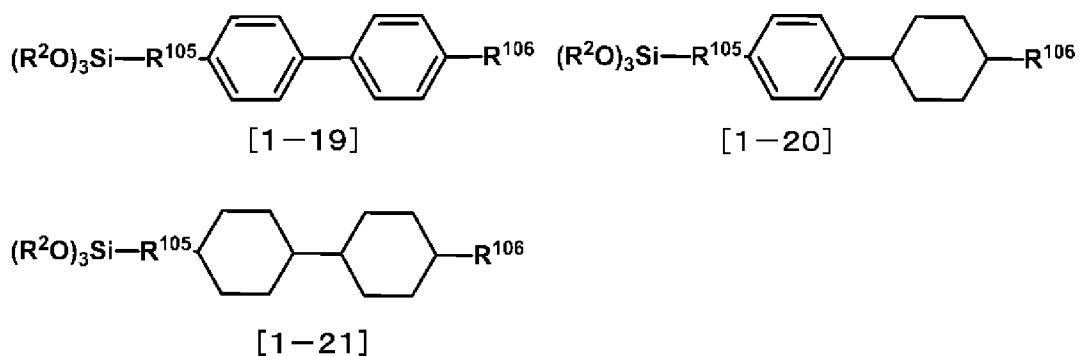
[0105] [化39]



[0106] [化40]



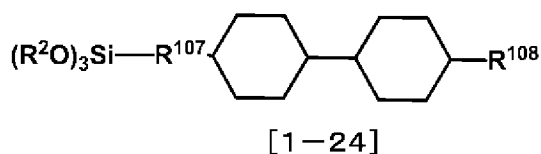
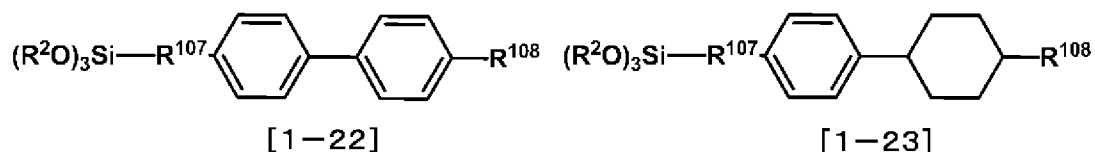
[0107] [化41]



(R^{105} は $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 又は $-CH_2OCO-$ を示し、 R^{106} は炭素数1~22のアルキル基、アルコキシ基、フ

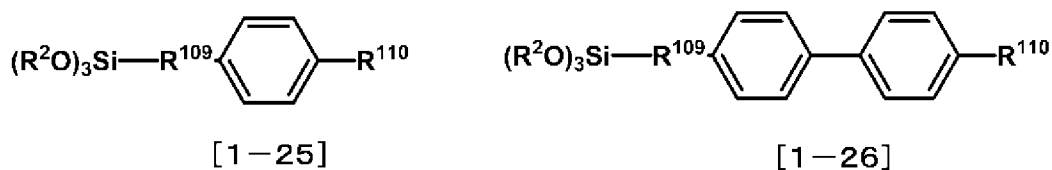
ッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシ基を示す。1, 4-シクロヘキシレンのシス-トランス異性は、トランス異性体である。)

[0108] [化42]



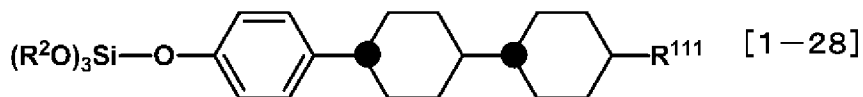
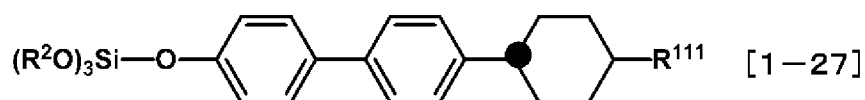
(R^{107} は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-(CH_2)_nO-$ (n は1~5の整数)、 $-OCH_2-$ 又は CH_2- を示し、 R^{108} は炭素数1~22のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシ基を示す。1, 4-シクロヘキシレンのシス-トランス異性は、トランス異性体である。)

[0109] [化43]



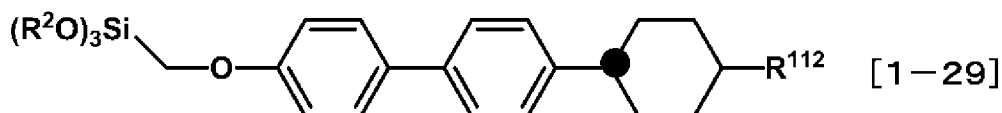
(R^{109} は $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2-$ 又は $-O-$ を示し、 R^{110} はフッ素原子、シアノ基、トリフルオロメタン基、ニトロ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基又は水酸基を示す。)

[0110] [化44]



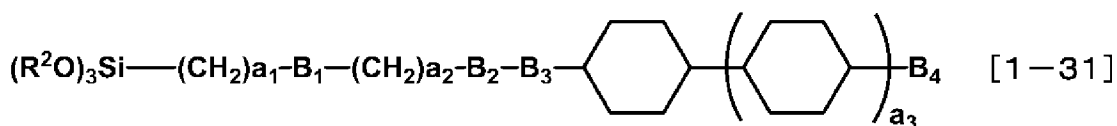
(式 [1-27] 及び式 [1-28] 中、 R^{111} は炭素数 3～12 のアルキル基であり、1,4-シクロヘキシレンのシス・トランス異性は、それぞれトランス異性体である。)

[0111] [化45]



(式 [1-29] 及び式 [1-30] 中、 R^{112} は、炭素数 3～12 のアルキル基であり、1,4-シクロヘキシレンのシス・トランス異性は、トランス異性体である。)

[0112] [化46]



(B_4 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 3～20 のアルキル基であり、 B_3 は 1,4-シクロヘキシレン基又は 1,4-フェニレン基であり、1,4-シクロヘキシレンのシス・トランス異性は、トランス異性体である。 B_2 は酸素原子又は $-COO-*$ (但し、「*」を付した結合手が B_3 と結合する。) であり、 B_1 は酸素原子又は $-COO-*$ (但し、「*」を付した結合手が $(CH_2)_{a_2}$ と結合する。) である。また、 a_1 は 0 又は 1 の整数であり、 a_2 は 2～10 の整数であり、 a_3 は 0 又は 1 の整数である。)

[0113] 式 (7) で表されるアルコキシシランは、シロキサンポリマー (ポリシロキサン) とした際の溶媒への溶解性、液晶配向膜とした場合における液晶の配向性、プレチルト角特性、電圧保持率、蓄積電荷などの特性に応じて、1 種類または 2 種類以上を混合して使用することもできる。また、炭素数 10～18 の長鎖アルキル基を含有するアルコキシシランとの併用も可能である

- 。
- [0114] このような式（７）で表されるアルコキシシランは、例えば、日本特開昭 61-286393号公報に記載されるような公知の方法で製造することが可能である。
- [0115] 式（７）で表されるアルコキシシランの割合は、ポリシロキサン（Ａ）を得るために用いられる全アルコキシシラン、すなわち、アルコキシシラン成分中において、良好な液晶配向性を得るため、１モル％以上が好ましく、１．５モル％以上がより好ましく、２モル％以上がさらに好ましい。また、形成される液晶配向膜の十分な硬化特性を得るためには、３０モル％以下が好ましく、２５モル％以下がより好ましく、２０モル％以下がさらに好ましい。
- 。
- [0116] 式（９）で表されるアルコキシシランの R^{121} 、 R^{122} 、 R^{123} は、好ましくは、それぞれ $-OCH_3$ 又は $-OC_2H_5$ である。
- [0117] 式（９）で表されるアルコキシシランの Y^{21} は、好ましくは、単結合、又は炭素数３～５の直鎖状炭化水素基である。式（９）で表されるアルコキシシランの Y^{22} は、好ましくは、単結合である。 Y^{23} は、好ましくは、単結合である。 Y^{24} は、好ましくは、単結合又は炭素数１～３の直鎖状の炭化水素基である。 Y^{25} は、好ましくは、単結合、 $-O-$ 、又は、 $-NH-$ である。
- 。
- [0118] C_y は、好ましくは、ベンゼン環又はビフェニル環である。なお、「任意の置換位置で結合形成される２価の環状基」とは、下記の環状基の２本の結合手の位置が任意でよいということを意味する。
- [0119] 式（７）で表されるアルコキシシラン、式（９）で表されるアルコキシシランは、それぞれ１種類でも、２種類以上でもよい。
- [0120] このような式（７）で表されるアルコキシシラン、及び式（９）で表されるアルコキシシランを反応させて得られ、特定の側鎖と光反応性基を導入したポリシロキサン（Ａ）を用いた液晶配向剤について説明する。この液晶配向剤が、なぜ応答速度特性と良好な垂直配向性（垂直配向力）を両立出来、

どちらの特性についても顕著に良好であるのかについては定かではない。しかし、式（７）で表されるアルコキシシランに由来し垂直配向性（チルト）を発現し、且つ液晶骨格と類似した構造を有する側鎖、及び、式（９）で表されるアルコキシシランに由来し環状基及び（メタ）アクリロイル基を有する側鎖を有するポリシロキサン（Ａ）を用いることで、通常はトレードオフの関係にある応答速度と垂直配向性を両立しているものと推察される。

[0121] また、本発明の液晶配向剤が含有するポリシロキサンは、高価なポリイミド系と比較して安価なため、本発明の液晶配向剤は安価に製造することができ汎用性が高い。

[0122] 各アルコキシシランの配合割合は特に限定されないが、式（１）で表されるアルコキシシランは、ポリシロキサン（Ａ）を得るために用いられる原料の全アルコキシシラン、すなわち、アルコキシシラン成分中、好ましくは２～２０モル％、特に好ましくは３～１５モル％である。また、式（３）で表されるアルコキシシランは、ポリシロキサン（Ａ）を得るために用いられるアルコキシシラン成分中、好ましくは５～３０モル％である。

[0123] また、ポリシロキサン（Ａ）の製造には、式（７）で表されるアルコキシシラン及び式（９）で表されるアルコキシシラン以外に、上記式（１０）で表されるアルコキシシランも原料とすることができる。すなわち、ポリシロキサン（Ａ）を得るために用いられるアルコキシシラン成分として、上記式（１０）で表されるアルコキシシランも用いることができる。

[0124] 式（１０）で表されるアルコキシシランの R^{103} は、水素原子が、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、又はスチリル基で置換されたアルキル基である。置換されている水素原子は１つ以上であり、好ましくは１つである。アルキル基の炭素数は１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０がさらに好ましい。

[0125] 式（１０）で表されるアルコキシシランの R^{104} は、好ましくは炭素数１～３のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数１～２のアルキル基である。

[0126] 式（１０）で表されるアルコキシシランの具体例としては、例えば、３－

メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシエチルトリエトキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、スチリルエチルトリエトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0127] 式(10)で表されるアルコキシシランの割合は、ポリシロキサン(A)を得るために用いられるアルコキシシラン成分中、好ましくは5~80モル%、特に好ましくは10~70モル%である。また、式(10)で表されるアルコキシシランも、1種類でも2種類以上でもよい。

[0128] また、ポリシロキサン(A)の製造には、式(7)で表されるアルコキシシラン及び式(9)で表されるアルコキシシラン以外に、基板との密着性、液晶分子との親和性改善等を目的として、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上記式(12)で表されるアルコキシシランも原料とすることができる。すなわち、ポリシロキサン(A)を得るために用いられるアルコキシシラン成分として、上記式(12)で表されるアルコキシシランも用いることができる。式(12)で表されるアルコキシシランは、ポリシロキサンに種々の特性を付与させることが可能であるため、必要特性に応じて一種又は複数種を選択して用いることができる。また式(12)で表されるアルコキシシランの割合は、ポリシロキサン(A)を得るために用いられるアルコキシシラン成分中、好ましくは1~20モル%である。

[0129] 式(12)で表されるアルコキシシランの R^{113} は、好ましくは、アミノ基、グリシド基、ウレイド基である。 R^{114} は、好ましくは1~3のアルキル基であり、 n_2 は0~3、好ましくは0~2の整数を表す。)

[0130] このような式(12)で表されるアルコキシシランの具体例としては、例えば、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-

(2-アミノエチルアミノプロピル) トリエトキシシラン、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、2-(2-アミノエチルチオエチル) トリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、ブロモプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン及び γ -ウレイドプロピルトリプロポキシシランが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0131] 式(12)で表されるアルコキシシランにおいて、 n_2 が0であるアルコキシシランは、テトラアルコキシシランである。テトラアルコキシシランは、式(7)、(9)や(10)で表されるアルコキシシランと重縮合反応をし易いので、本発明の液晶配向剤が含有するポリシロキサン(A)を得るために好ましい。

[0132] このような式(12)において n_2 が0であるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン又はテトラブトキシシランがより好ましく、特に、テトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランが好ましい。

[0133] n_2 が1~3である式(12)で表されるアルコキシシランの割合は、ポリシロキサン(A)を得るために用いられるアルコキシシラン成分中、好ましくは1~20モル%、特に好ましくは1~10モル%である。また、 n_2 が0である式(12)で表されるアルコキシシランの割合は、ポリシロキサン(A)を得るために用いられるアルコキシシラン成分中、好ましくは1~

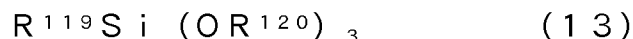
50モル%、特に好ましくは5～40モル%である。そして、式(12)で表されるアルコキシシランも、1種類でも2種類以上でもよい。

[0134] <その他のポリシロキサン>

また、本発明の液晶配向剤は、ポリシロキサン(A)と共に、その他のポリシロキサンを含有していてもよい。その他のポリシロキサンとしては、上記式(11)で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を反応させて得られるポリシロキサンであるポリシロキサン(B)が挙げられる。ポリシロキサン(B)の原料であるポリシロキサン成分は、式(11)で表されるポリシロキサンを、20～100モル%含有することが好ましく、50～100%含有していることがさらに好ましい。

[0135] 式(11)で表されるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン又はテトラブトキシシランが好ましく、特に、テトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランが好ましい。

[0136] また、ポリシロキサン(B)は、式(11)で表されるアルコキシシランの他に、さらに下記式(13)で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を反応させて得られるポリシロキサンであってもよい。式(13)で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を反応して得られるポリシロキサン(B)を含有する液晶配向剤は、特に垂直配向力が高く、望ましい。



[0137] 式(13)中、 R^{119} は、炭素数1～5のアルキル基である。アルキル基の炭素数は1～4が好ましく、より好ましくは1～3である。

[0138] 式(13)中、 R^{120} は、炭素数1～5のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数1～2のアルキル基である。

[0139] 式(13)で表されるアルコキシシランの具体例としては、例えば、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルトリメトキシ

シラン、ジメチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシランが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0140] また、ポリシロキサン（B）は、式（11）で表されるアルコキシシランの他に、さらに上記式（10）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を反応させて得られるポリシロキサンであってもよい。

[0141] 重合性化合物を添加していない液晶を用いて、電圧を印加しながらUV（紫外線）を照射することにより液晶表示素子の応答速度をより向上するためには、式（10）で表されるアルコキシシランの割合は、ポリシロキサン（B）を得るために用いられるアルコキシシラン成分中、10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。また、形成される液晶配向膜を十分に硬化させるためには、75モル%以下が好ましく、65モル%以下がより好ましい。

[0142] ポリシロキサン（B）は、基板との密着性、液晶分子との親和性改善等の種々の特性を付与させることを目的として、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上記式（12）で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を反応させて得られるポリシロキサンであってもよい。

[0143] 式（12）で表されるアルコキシシランの割合は、ポリシロキサン（A）を得るために用いられるアルコキシシラン成分中、好ましくは1～20モル%、特に好ましくは1～10モル%である。

[0144] ポリシロキサン（B）の原料である式（11）で表されるアルコキシシラン、式（12）で表されるアルコキシシラン、式（13）で表されるアルコキシシランや、式（10）で表されるアルコキシシランは、それぞれ1種類でも、2種類以上でもよい。

[0145] ポリシロキサン（A）と、ポリシロキサン（B）等のその他のポリシロキサンとを含有する液晶配向剤のポリシロキサンの配合割合は特に限定されないが、液晶配向剤が含有する全ポリシロキサン量に対して、ポリシロキサン（A）が10質量%以上であることが好ましい。例えば、質量比で、ポリシ

ロキサン（A）：ポリシロキサン（B）＝10：90～50：50であることが好ましい。

[0146] ＜ポリシロキサンの製造方法＞

本発明に用いるポリシロキサンを得る方法は特に限定されず、アルコキシシラン成分を反応させればよい。例えば、ポリシロキサン（A）においては、上記した式（7）で表されるアルコキシシラン及び式（10）で表されるアルコキシシランを必須成分とするアルコキシシラン成分を、有機溶媒中で反応（例えば重縮合反応）させて得られる。通常、ポリシロキサンは、このようなアルコキシシラン成分を重縮合して、有機溶媒に均一に溶解した溶液として得られる。

[0147] ポリシロキサンを得るためにアルコキシシランを重縮合する方法として、例えば、アルコキシシランをアルコール又はグリコールなどの溶媒中で加水分解・縮合する方法が挙げられる。その際、加水分解・縮合反応は、部分加水分解及び完全加水分解のいずれであってもよい。完全加水分解の場合は、理論上、アルコキシシラン中の全アルコキシ基の0.5倍モルの水を加えればよいが、通常は0.5倍モルより過剰量の水を加えるのが好ましい。

[0148] 本発明においては、上記反応に用いる水の量は、所望により適宜選択することができるが、通常、アルコキシシラン中の全アルコキシ基の0.5～2.5倍モルであるのが好ましい。

[0149] また、通常、加水分解・縮合反応を促進する目的で、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、蟻酸、蔞酸、マレイン酸、フマル酸などの酸、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン、トリエチルアミンなどのアルカリ、塩酸、硫酸、硝酸などの金属塩などの触媒が用いられる。加えて、アルコキシシランが溶解した溶液を加熱することで、更に、加水分解・縮合反応を促進させることも一般的である。その際、加熱温度及び加熱時間は所望により適宜選択できる。例えば、50℃で24時間加熱・攪拌したり、還流下で1時間加熱・攪拌するなどの方法が挙げられる。

[0150] また、別法として、例えば、アルコキシシラン、溶媒及び蔞酸の混合物を

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

[0151] 本発明においては、ポリシロキサンを得る際に、アルコキシシランを複数種用いているが、アルコキシシランをあらかじめ混合した混合物として混合してもよいし、複数種のアルコキシシランを順次混合してもよい。すなわち、アルコキシシラン成分を反応させる順序には限定はなく、例えば、アルコキシシラン成分を一度に反応させてもよく、また、一部のアルコキシシランを反応させた後に、他のアルコキシシランを添加して反応させてもよい。具体的には、例えば、式(7)で表されるアルコキシシランと式(9)で表されるアルコキシシランと式(10)で表されるアルコキシシランとを混合して重縮合反応させてもよく、式(7)で表されるアルコキシシランと式(10)で表されるアルコキシシランとを重縮合反応させた後に、式(9)で表されるアルコキシシランを添加して反応させるようにしてもよい。

[0152] アルコキシシランを重縮合する際に用いられる溶媒(以下、重合溶媒ともいう)は、アルコキシシランを溶解するものであれば特に限定されない。また、アルコキシシランが溶解しない場合でも、アルコキシシランの重縮合反応の進行とともに溶解するものであればよい。一般的には、アルコキシシランの重縮合反応によりアルコールが生成するため、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類、又はアルコール類と相溶性の良好な有機溶媒が用いられる。

[0153] このような重合溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレング

リコール、ヘキシレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のグリコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホトリアミド、m-クレゾール等が挙げられる。

本発明においては、上記の重合溶媒を複数種混合して用いてもよい。

[0154] 上記の方法で得られたポリシロキサン重合溶液（以下、重合溶液ともいう。）は、原料として仕込んだ全アルコキシシランのケイ素原子を SiO_2 に換算した濃度（以下、 SiO_2 換算濃度と称す。）を好ましくは20質量%以下、さらには5～15質量%とすることがより好ましい。この濃度範囲にお

いて任意の濃度を選択することにより、ゲルの生成を抑え、均質な溶液を得ることができる。

[0155] 本発明においては、上記の方法で得られたポリシロキサン重合溶液をそのまま重合体成分として用いてもよく、必要に応じて、上記の方法で得られた溶液を、濃縮したり、溶媒を加えて希釈したり又は他の溶媒に置換して、重合体成分として用いてもよい。

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

[0156] かかる添加溶媒の具体例としては、上記の重合溶媒の例として挙げた溶媒のほかに、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの溶媒は、液晶配向剤の粘度の調整、又はスピンコート、フレキシソ印刷、インクジェット等で液晶配向剤を基板上に塗布する際の塗布性を向上できる。

本発明の液晶配向剤は、通常、液晶配向膜を作製する際に、基板上に10～1000nmの均一な薄膜を形成する必要があることから、光反応性基含有架橋性化合物と重合体成分に加えて、これらの成分を溶解させる有機溶媒を含有する塗布液であることが好ましい。本発明の液晶配向剤が上記有機溶媒を含有する場合は、塗布により均一な薄膜を形成するという観点から、有機溶媒の含有量は、液晶配向剤中、90～99質量%が好ましく、92～97質量%がより好ましい。これらの含有量は、目的とする液晶配向膜の膜厚によって適宜変更することができる。

[0157] また、有機溶媒中には、塗膜の均一性を向上させる目的で、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ペンチルエーテル、エチレングリコールモノ

ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、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、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、ジアセトンアルコール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステルなど、低表面張力を有する溶媒を含有することが好ましい。

[0158] 本発明の液晶配向剤は、光反応性基含有架橋性化合物、重合体成分、及び上記有機溶媒の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、添加剤成分が含有されていてもよい。添加剤成分としては、液晶配向膜と基板との密着性を向上させるための化合物、塗膜の平坦化性を高めるための界面活性剤などが挙げられる。

[0159] 塗膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、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、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

ートリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス（オキシエチレン）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス（オキシエチレン）-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどの官能性シラン含有化合物が挙げられる。これら官能性シラン含有化合物の含有量は、液晶の配向性を低下させないという観点から、重合体成分100質量%に対して0.1～30質量%が好ましく、より好ましくは1～20質量%である。

[0160] 塗膜の平坦化性を高めるための界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。より具体的には、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（以上、トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、F173、R-30（以上、大日本インキ社製）、フロラードFC430、FC431（以上、住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（以上、旭硝子社製）などが挙げられる。これらの界面活性剤の含有量は、重合体成分100質量%に対して、好ましくは0.01～2質量%、より好ましくは0.01～1質量%である。

[0161] <液晶配向膜>

本発明の液晶配向剤は、基板上に塗布、焼成した後、ラビング処理や光照射などで配向処理をして、又は垂直配向用途などでは配向処理無しでも液晶配向膜として用いることができる。この際、用いる基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板；アクリル基板やポリカーボネ

ート基板などのプラスチック基板；などを用いることができる。さらに、液晶駆動のためのITOやIZO電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の観点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極は金属アルミニウム等の光を反射する材料も使用できる。

[0162] 液晶配向剤の塗布方法は特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェットなどで行う方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ、ロールコーター、スリットコーター、スピナーなどがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

液晶配向剤を塗布した後の焼成は、100～350℃の任意の温度で行うことができるが、好ましくは120～300℃であり、さらに好ましくは150～250℃である。この焼成はホットプレート、熱風循環炉、赤外線炉などで行うことができる。

[0163] 焼成後の塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは5～300nm、より好ましくは10～150nm、さらに好ましくは50～100nmである。液晶を水平配向や傾斜配向させる場合は、焼成後の塗膜をラビング又は偏光紫外線照射等で処理する。

[0164] <液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、対向するように配置された2枚の基板と、基板間に設けられた液晶層と、基板と液晶層との間に設けられ本発明の液晶配向剤により形成された上記液晶配向膜とを有する液晶セルを具備する液晶表示素子である。具体的には、本発明の液晶配向剤を2枚の基板上に塗布して焼成することにより液晶配向膜を形成し、この液晶配向膜が対向するように2枚の基板を配置し、この2枚の基板の間に液晶で構成された液晶層を挟持し、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射することで作製される液晶セルを具備する液晶表示素子である。

[0165] このように本発明の液晶配向剤により形成された液晶配向膜を用い、液晶

配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射して、焼成時にポリイミド前駆体やポリイミド、ポリシロキサンと反応した本発明の架橋性化合物の光重合性基、すなわち、式〔1〕中、 $P y_1$ 及び $P y_2$ で表される架橋性化合物由来の光重合性基を反応させることにより、効率的に液晶の配向が固定化され、応答速度が顕著に優れた液晶表示素子となる。

[0166] 本発明の液晶表示素子に用いる基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されないが、通常は、基板上に液晶を駆動するための透明電極が形成された基板である。具体例としては、上記液晶配向膜で記載した基板と同様のものを挙げることができる。従来の電極パターンや突起パターンが設けられた基板を用いてもよいが、本発明の液晶表示素子においては、液晶配向膜を形成する液晶配向剤として上記本発明の液晶配向剤を用いているため、片側基板に1から10 μ mのライン／スリット電極パターンを形成し、対向基板にはスリットパターンや突起パターンを形成していない構造においても動作可能であり、この構造の液晶表示素子によって、製造時のプロセスを簡略化でき、高い透過率を得ることができる。

[0167] また、TFT型の素子のような高機能素子においては、液晶駆動のための電極と基板の間にトランジスタの如き素子が形成されたものが用いられる。

[0168] 本発明の液晶表示素子の液晶層を構成する液晶材料は特に限定されず、従来の垂直配向方式で使用される液晶材料、例えばメルク社製のMLC-6608、MLC-6609などのネガ型の液晶や、MLC-2041などを用いることができる。

[0169] この液晶層を2枚の基板の間に挟持させる方法としては、公知の方法を挙げることができる。例えば、液晶配向膜が形成された1対の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜上にビーズ等のスペーサーを散布し、液晶配向膜が形成された側の面が内側になるようにしてもう一方の基板を貼り合わせ、液晶を減圧注入して封止する方法が挙げられる。また、液晶配向膜が形成された1対の基板を用意し、一方の基板の液晶配向膜上にビーズ等のスペーサーを散布した後に液晶を滴下し、その後液晶配向膜が形成された側の面が内側

になるようにしてもう一方の基板を貼り合わせて封止を行う方法でも液晶セルを作製することができる。このときのスペーサーの厚みは、好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0170] 液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射することにより液晶セルを作製する工程は、例えば基板上に設置されている電極間に電圧をかけることで液晶配向膜及び液晶層に電界を印加し、この電界を保持したまま紫外線を照射する方法が挙げられる。ここで、電極間にかける電圧としては、例えば $5 \sim 80 \text{V p-p}$ 、好ましくは $5 \sim 60 \text{V p-p}$ である。紫外線の照射量は、例えば $1 \sim 60 \text{J/cm}^2$ 、好ましくは 40J/cm^2 以下であり、紫外線照射量が少ない方が、液晶表示素子を構成する部材の破壊により生じる信頼性低下を抑制でき、かつ紫外線照射時間を減らせることで製造効率が上がるので好適である。

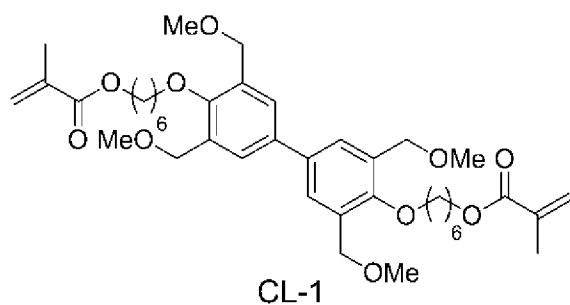
[0171] このように、液晶配向膜及び液晶層に電圧を印加しながら紫外線を照射すると、焼成時にポリイミド前駆体やポリイミド、ポリシロキサンと反応した本発明の架橋性化合物の光重合性基、すなわち、式[1]中、 Py_1 及び Py_2 で表される架橋性化合物由来の光重合性基の反応が進行し、結果生じた架橋部位によって液晶分子が傾く方向が記憶されることで、得られる液晶表示素子の応答速度を速くすることができる。

[0172] また、上記液晶配向剤は、PSA型液晶ディスプレイやSC-PVA型液晶ディスプレイ等の垂直配向方式の液晶表示素子のための液晶配向剤として有用なだけでなく、ラビング処理や光配向処理によって作製される液晶配向膜の用途でも好適に使用できる。

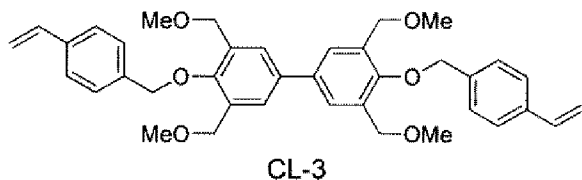
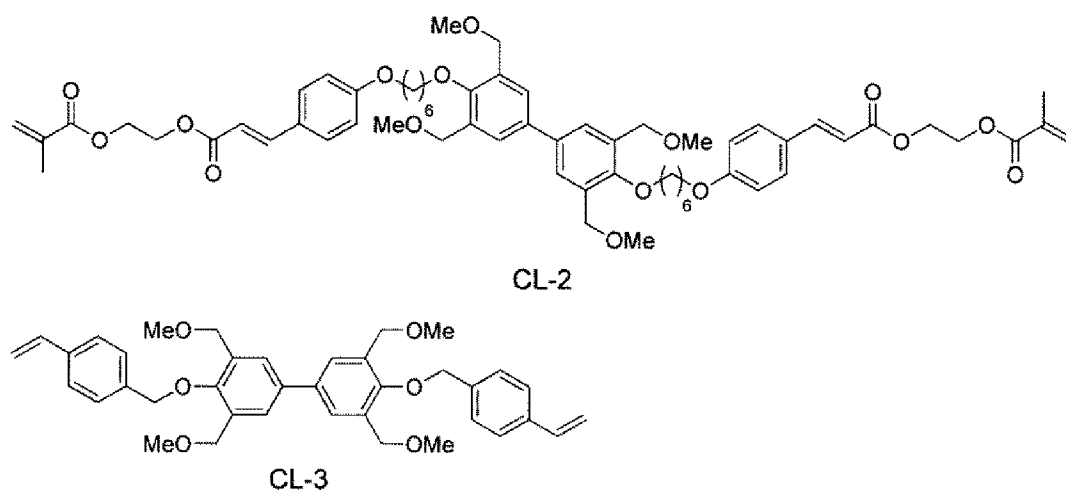
実施例

[0173] 以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明の解釈はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例における略号は以下の通りである。

[化47]

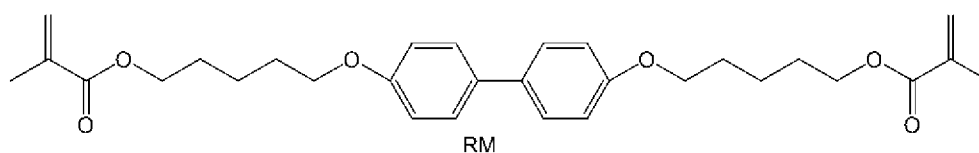


[0174] [化48]



[0175] RM: 5, 5-(ビフェニル-4, 4'-ジイルビス(オキシ))ビス(ペンタン-5, 1-ジイル)ビス(2-メタクリレート)

[化49]

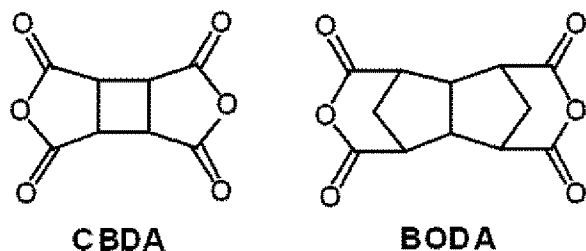


[0176] BODA: ビシクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物

CBD A : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

TCA：2，3，5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物

[化50]



[0177] PCH : 1, 3-ジアミノ-3-[4-(4-ヘプチルシクロヘキシル)フェノキシ]ベンゼン

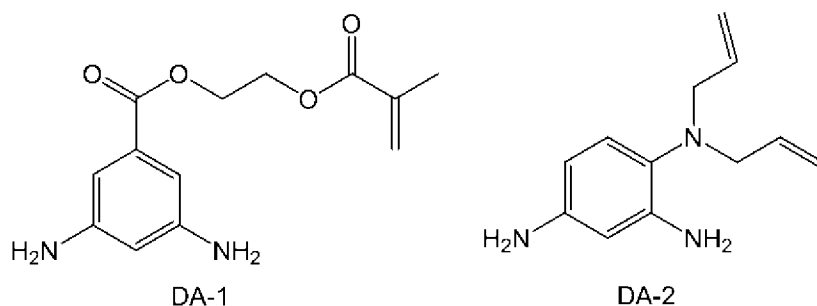
DA-COI : 3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル

DBA : 3, 5-ジアミノ安息香酸

DA-1 : 2-(メタクリロイロキシ)エチル 3, 5-ジアミノベンゾエート

DA-2 : N¹, N¹-ジアリールベンゼン-1, 2, 4-トリアミン

[化51]



[0178] 3-AMP : 3-ピコリルアミン

(NMP : N-メチル-2-ピロリドン

BCS : ブチルセロソルブ

DMF : N, N-ジメチルホルムアミド

THF : テトラヒドロフラン

TEOS : テトラエトキシシラン

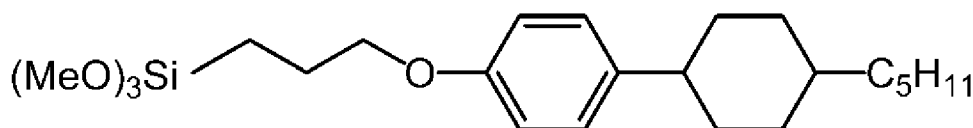
MPMS : 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

VTMS : トリメトキシビニルシラン

UPS : 3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン

SMA :

[化52]

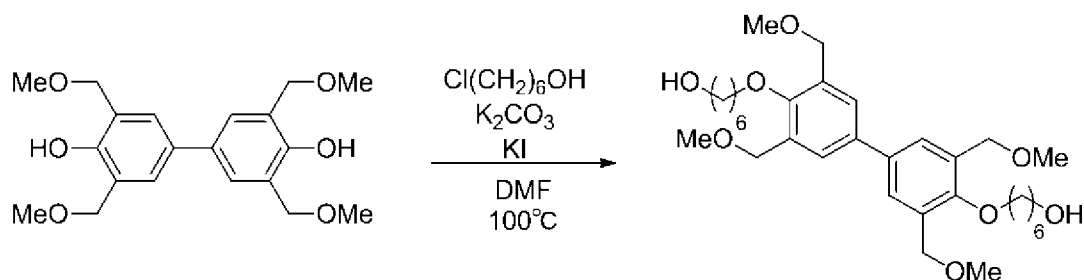


HG : 2-メチル-2,4-ペンタンジオール

[0179] (合成例1) CL-1の合成

(ステップ1) CL-1の前駆体であるCL-1-1の合成

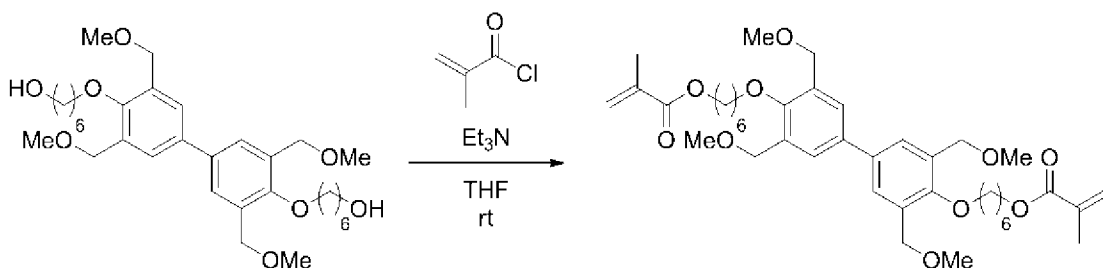
[化53]



500 mL 四口フラスコに、3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオールを10.9 g、DMFを200 mL、6-クロロ-1-ヘキサノールを12.3 g、炭酸カリウムを24.9 g、ヨウ化カリウムを2.5 g 加えて、100℃に加熱しながら攪拌した。反応終了後、1 Lの水に反応系を注ぎ、1N-塩酸(HCl)水溶液で中和を行い、沈殿物を濾過した。この濾過物を乾燥させ、CL-1-1(黄色固体)を16.9 g 得た(収率99%)。

[0180] (ステップ2) 前駆体からのCL-1の合成

[化54]



300 mL 四口フラスコに、CL-1-1 を 16.9 g、トリエチルアミンを 7.30 g、THF を 160 mL 加えた。系内を 0℃ に冷却し、メタクリロイルクロリドを 7.30 g 加え、室温 (rt: 25℃) で攪拌した。反応終了後、500 mL の水に反応系を注ぎ、酢酸エチルを用いて抽出を行った。抽出した有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて脱水乾燥し、無水硫酸マグネシウムを濾過した。得られた濾液をロータリーエバポレーターを用いて溶媒留去し、CL-1 (黄色粘体) を 14.1 g 得た (収率 67%)。

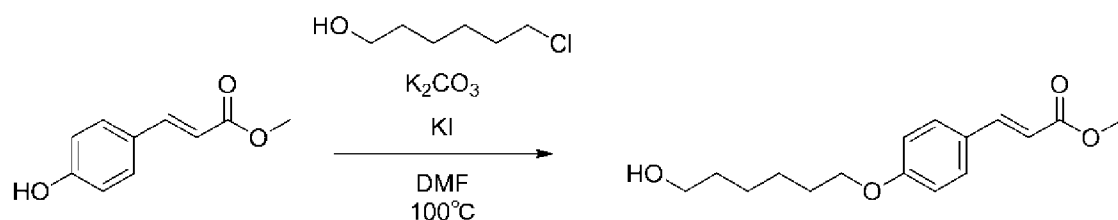
[0181] 目的物の ^1H -NMR で測定した結果を以下に示す。この結果から、得られた固体が、目的の CL-1 であることを確認した。

^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ 7.55 (s, 4H), 6.03 (s, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.48 (s, 8H), 4.11-4.14 (t, 4H), 3.81-3.84 (t, 4H), 3.35 (s, 12H), 1.88 (s, 6H), 1.74-1.76 (m, 4H), 1.66-1.70 (m, 4H), 1.43-1.52 (m, 8H)

[0182] (合成例 2) CL-2 の合成

(ステップ 1) CL-2 の前駆体である CL-2-1 の合成

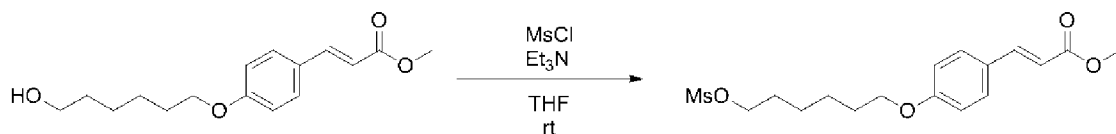
[化55]



500 mL 三口フラスコに、trans-p-クマル酸メチルを 17.8 g、DMF を 250 mL、6-クロロ-1-ヘキサノールを 20.5 g、炭酸カリウムを 41.5 g、ヨウ化カリウムを 1.7 g 加えて、100℃ で攪拌した。反応終了後、1.2 L の水に反応系を注ぎ、1N-塩酸 (HCl) 水溶液で中和を行い、沈殿物を濾過した。この濾過物を 300 mL の酢酸エチルに溶解し、飽和食塩水を用いて抽出をおこない、有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて脱水乾燥、濾過した後に、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒留去を行い、25.6 g の目的物 CL-2-1 (白色固体) を得た (収率 92%)。

[0183] (ステップ2) CL-2の前駆体であるCL-2-2の合成

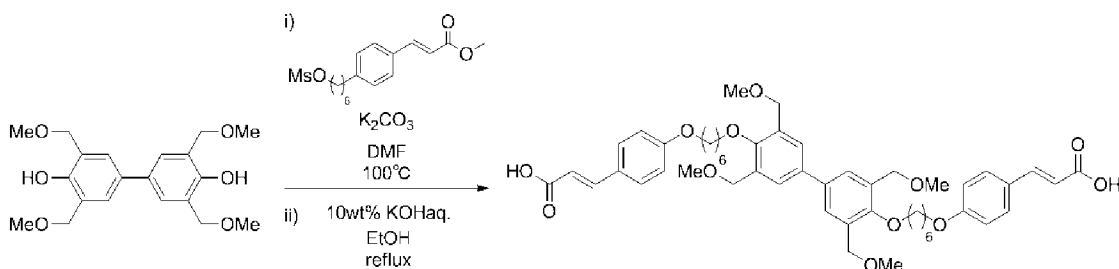
[化56]



500 mL三口フラスコに、CL-2-1を25.6 g、THFを200 mL、トリエチルアミンを11.2 g加えて、系内を0℃にし、メタンスルホニルクロリドを12.6 g加えて、室温（rt：25℃）で攪拌した。反応終了後、1 Lの水に反応系を注ぎ、500 mLの酢酸エチルを加え、飽和食塩水を用いて抽出を行った。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて脱水乾燥、濾過した後に、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒留去を行い、31.8 gの目的物CL-2-2（白色固体）を得た（収率97%）。

[0184] (ステップ3) CL-2の前駆体であるCL-2-3の合成

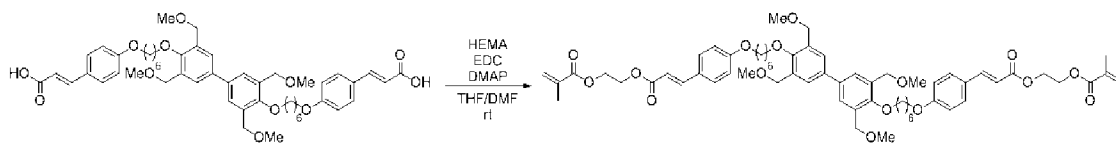
[化57]



500 mL四口フラスコに、3,3',5,5'-テトラキス(メトキシメチル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオールを10.9 g、DMFを200 mL、CL-2-2を21.4 g、炭酸カリウムを24.9 g加えて、100℃に加熱しながら攪拌した。反応終了後、1 Lの水に反応系を注ぎ、1N-塩酸（HCl）水溶液で中和を行い、沈殿物を濾過した。この濾過物をメタノールで洗浄し、乾燥させた。得られた濾過物にエタノールを150 mL、10質量% KOH水溶液を25 mL加え、80℃に加熱しながら攪拌した。反応終了後、500 mLの水に反応系を注ぎ、1N-塩酸（HCl）水溶液で中和を行い、沈殿物を濾過した。この濾過物をメタノールで洗浄し、乾燥させ、24.0 gの目的物CL-2-3（白色固体）を得た（収率96%）。

[0185] (ステップ4) CL-2の合成

[化58]

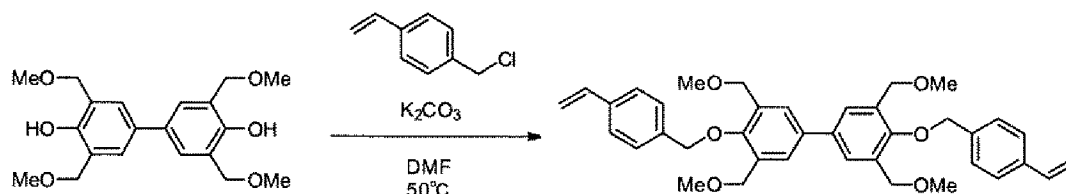


[0186] 1 L四口フラスコに、CL-2-3を24.0g、DMFを400mL、THFを200mL、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを10.9g、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩を16.1g、4-ジメチルアミノピリジンを0.68g加えて、室温で攪拌した。反応終了後、600mLの酢酸エチルに反応系を注ぎ、飽和食塩水を用いて抽出を行った。抽出した有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて脱水乾燥し、無水硫酸マグネシウムを濾過した。得られた濾液をロータリーエバポレーターを用いて溶媒留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝1：1体積比）にて単離し、13.5gの目的物CL-2（白色固体）を得た（収率45%）。目的物の¹H-NMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、得られた固体が、目的のCL-2であることを確認した。

¹H NMR (400 MHz, [D₆]-DMSO): δ 7.67–7.69 (d, 4H), 7.60 (s, 2H), 7.54 (s, 4H), 6.96–6.99 (d, 4H), 6.49–6.53 (d, 2H), 6.04 (s, 2H), 5.70 (s, 2H), 4.49 (s, 8H), 4.36–4.39 (d, 8H), 4.03–4.07 (t, 4H), 3.82–3.85 (t, 4H), 3.35 (s, 12H), 1.88 (s, 6H), 1.77–1.78 (m, 8H), 1.53–1.54 (m, 8H)

[0187] (合成例3) CL-3の合成

[化59]



[0188] 100mL四口フラスコに、3, 3', 5, 5', -テトラキス（メトキ

シメチル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジオールを 4.0 g、N、N - ジメチルホルムアミドを 24 g、クロロメチルスチレンを 3.7 g、炭酸カリウムを 4.6 g 加えて、50℃に加熱しながら4時間攪拌した。反応終了後、反応液中の無機塩を減圧吸引濾過し、ろ液を酢酸エチル 24 gで希釈した。次に、このろ液を純水 24 gで3回洗浄した後、硫酸ナトリウムを加えて脱水乾燥し、硫酸ナトリウムを濾過した。続いて、これを減圧濃縮により溶媒留去した後、テトラヒドロフランを18 g、ヘキサンを20 g加えて、氷冷しながら1時間攪拌した。これにより析出した結晶を減圧吸引濾過した後、減圧乾燥し、4.3 gの目的物CL-3（淡黄色固体）を得た（収率65%）。

目的物の¹H-NMRを測定した結果を以下に示す。この結果から、得られた固体が、目的のCL-3である事を確認した。

¹H-NMR (400 MHz, [D6]-DMSO) : δ 7.62 (s, 4H), 7.54 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.48 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 6.77 (dd, J = 17.6, 11.0 Hz, 2H), 5.87 (d, J = 17.6 Hz, 2H), 5.29 (d, J = 11.0 Hz, 2H), 4.91 (s, 4H), 4.53 (s, 8H), 3.54 (s, 12H)

[0189] <ポリイミドの分子量測定>

実施例におけるポリイミドの分子量は、センシユー科学社製の常温ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）装置（SSC-7200）とShodex社製カラム（KD-803、KD-805）を用い、以下のようにして測定した。

カラム温度：50℃

溶離液：DMF（添加剤として、臭化リチウム・水和物（LiBr・H₂O）が30mmol/L、リン酸・無水結晶（オーリン酸）が30mmol/L、THFが10mL/L）

流速：1.0mL/分

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサイド（分子量：約9000, 000、150, 000、100, 000、

30,000)、及び、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール (分子量: 約12,000、4,000、1,000)。

[0190] <イミド化率の測定>

実施例におけるポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。ポリイミド粉末20mgをNMRサンプル管 (草野科学社製、NMRサンプリングチューブスタンダード $\phi 5$) に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO- d_6 、0.05%TMS混合品) 1.0mLを添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液を日本電子データム社製NMR測定器 (JNW-ECA500) にて500MHzのプロトンNMRを測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5~10.0ppm付近に現れるアミック酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。

$$\text{イミド化率 (\%)} = (1 - \alpha \cdot x / y) \times 100$$

上記式において、 x はアミック酸のNH基由来のプロトンピーク積算値、 y は基準プロトンのピーク積算値、 α はポリアミック酸 (イミド化率が0%) の場合におけるアミック酸のNH基のプロトン1個に対する基準プロトンの個数割合である。

[0191] <実施例1>

BODA (6.26g、25.0mmol)、DBA (3.04g、20.0mmol)、DA-1 (3.96g、15.0mmol)、PCH (5.71g、15.0mmol) をNMP (71.3g) 中で混合し、80℃で5時間反応させたのち、CBDA (4.80g、24.5mmol) とNMP (23.8g) を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液 (117g) にNMPを加え7質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (15.1g)、及びピリジン (7.8g) を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール (1500mL) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノ

ールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（A）を得た。このポリイミドのイミド化率は50%であり、数平均分子量は21,000、重量平均分子量は48,000であった。

得られたポリイミド粉末（A）（6.0g）にNMP（29.3g）を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液に1質量%の3-AMP溶液（6.0g）、NMP（18.7g）、及びBCS（40.0g）を加え、室温にて10時間攪拌することにより液晶配向剤（A1）を得た。

また、液晶配向剤（A1）10.0gに架橋剤CL-1を60mg（重合体成分に対して10質量%）添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ液晶配向剤（A2）を調製した。

[0192] <実施例2>

実施例1と同様にして液晶配向剤（A1）を得た後、液晶配向剤（A1）10.0gに架橋剤CL-2を60mg（固形分に対して10質量%）添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（A3）を調製した。

<比較例1>

実施例1と同様にして液晶配向剤（A1）を得た後、液晶配向剤（A1）10.0gに重合性化合物RMを60mg（重合体成分に対して10質量%）添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（A4）を調製した。

[0193] <実施例3>

BODA（6.26g、25.0mmol）、DBA（1.52g、10.0mmol）、DA-2（5.08g、25.0mmol）、PCH（5.71g、15.0mmol）をNMP（70.1g）中で混合し、80℃で5時間反応させたのち、CBDA（4.80g、24.5mmol）とNMP（23.4g）を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液（115g）にNMPを加え7質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（15.1g）、及びピリジン（7.8g）を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール（

1500 mL) に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末(B)を得た。このポリイミドのイミド化率は51%であり、数平均分子量は16,000、重量平均分子量は33,000であった。

得られたポリイミド粉末(B)(6.0g)にNMP(29.3g)を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液に1質量%の3-AMP溶液(6.0g)、NMP(18.7g)、及びBCS(40.0g)を加え、室温にて10時間攪拌することにより液晶配向剤(B1)を得た。

また、液晶配向剤(B1)10.0gに架橋剤CL-1を60mg(重合体成分に対し10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(B2)を調製した。

[0194] <実施例4>

TCA(5.60g、25.0mmol)、DBA(3.04g、20.0mmol)、DA-1(5.29g、20.0mmol)、DA-CoI(5.23g、10.0mmol)をNMP(71.9g)中で混合し、80℃で5時間反応させたのち、CBDA(4.80g、24.5mmol)とNMP(24.0g)を加え、40℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液(118g)にNMPを加え7質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(15.1g)、及びピリジン(7.8g)を加え、50℃で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(1500mL)に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末(C)を得た。このポリイミドのイミド化率は50%であり、数平均分子量は26,000、重量平均分子量は42,000であった。

得られたポリイミド粉末(C)(6.0g)にNMP(24.0g)を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にNMP(40.0g)、及びBCS(30.0g)を加え、室温にて5時間攪拌することにより液晶配向剤(C1)を得た。

また、液晶配向剤（C1）10.0gに架橋剤CL-1を60mg（重合体成分に対し10質量%）添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（C2）を調製した。

[0195] <実施例5>

温度計、還流管を備え付けた200mLの四口反応フラスコ中でHGを21.2g、BCS7.1g、TEOS24.6g、SMA4.1g、MPMS14.9g、VTMS1.5g混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予めHG10.6g、BCS3.5g、水10.8g及び触媒として珽酸1.1gを混合した溶液を、室温下で30分かけて滴下し、さらに室温で30分間攪拌した。その後オイルバスを用いて加熱して30分間還流させた後、予めUPS含有量92質量%のメタノール溶液0.6g、0.3gのHG及び0.1gのBCSの混合液を加えた。更に30分間還流させてから放冷してSiO₂換算濃度が12重量%のポリシロキサン溶液を得た。

得られたポリシロキサン溶液10.0g及びBCS20.0gを混合し、SiO₂換算濃度が4重量%の液晶配向剤（D1）を得た。

また、液晶配向剤（D1）10.0gに架橋剤CL-1を40mg（SiO₂換算の重合体成分に対して10質量%）添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（D2）を調製した。

[0196] <実施例6>

温度計、還流管を備え付けた200mLの四口反応フラスコ中でHGを19.8g、BCS6.6g、TEOS14.2g、SMA8.2g、MPMS22.4g、VTMS3.0g混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予めHG9.9g、BCS3.3g、水10.8g及び触媒として珽酸1.4gを混合した溶液を、室温下で30分かけて滴下し、さらに室温で30分間攪拌した。その後オイルバスを用いて加熱して30分間還流させた後、予めUPS含有量92質量%のメタノール溶液0.6g、0.3gのHG及び0.1gのBCSの混合液を加えた。更に30分

間還流させてから放冷して SiO_2 換算濃度が12重量%のポリシロキサン溶液を得た。

得られたポリシロキサン溶液10.0g及びBCS20.0gを混合し、 SiO_2 換算濃度が4重量%の液晶配向剤(S1)を得た。

温度計、還流管を備え付けた200mLの四口反応フラスコ中でHGを23.5g、BCS7.8g、TEOS41.3gを混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予めHG11.8g、BCS3.9g、水10.8g及び触媒として珽酸0.4gを混合した溶液を、室温で30分かけて滴下し、さらに室温で30分間攪拌した。その後オイルバスを用いて加熱して30分間還流させた後、予めUPS含有量92質量%のメタノール溶液0.6g、HG0.3g及びBCS0.1gの混合液を加えた。更に30分間還流させてから放冷して SiO_2 換算濃度が12重量%のポリシロキサン溶液を得た。

得られたポリシロキサン溶液10.0g及びBCS20.0gを混合し、 SiO_2 換算濃度が4重量%の液晶配向剤中間体(U1)を得た。

液晶配向剤中間体(S1)と液晶配向剤中間体(U1)を、2:8の比率で混合し、 SiO_2 換算濃度が4重量%の液晶配向剤(E1)を得た。

また、液晶配向剤(E1)10.0gに架橋剤CL-1を40mg(SiO_2 換算の重合体成分に対して10質量%)添加し、室温で3時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤(E2)を調製した。

[0197] <比較例2>

実施例6と同様にして液晶配向剤(E1)を得た後、液晶配向剤(E1)10.0gに重合性化合物RMを40mg(SiO_2 換算の重合体成分に対して10質量%)添加し、室温で10時間攪拌したが溶解しなかった。

[0198] <保存安定性の試験>

合成例で得られた液晶配向剤を-20℃の冷凍庫で1週間保存したのちに液晶配向剤中に析出物が無いか試験した。目視で析出物が確認できるものを保存安定性悪い、目視で確認できないものを保存安定性良好とした。各液晶配

向剤の保存安定性試験の結果を表 1 に示す。

[0199] <液晶セルの作製>

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 2 で得られた各液晶配向剤を用いて下記に示すような手順で液晶セルの作製を行った。

液晶配向剤を、画素サイズが $100\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ でライン／スペースがそれぞれ $5\mu\text{m}$ の ITO 電極パターンが形成されている ITO 電極基板の ITO 面にスピコートし、 80°C のホットプレートで 90 秒間乾燥した後、 200°C の熱風循環式オーブンで 30 分間焼成を行い、膜厚 100nm の液晶配向膜が形成された基板を作製した。

また、当該基板作製に用いた液晶配向剤を、電極パターンが形成されていない ITO 面にスピコートし、 80°C のホットプレートで 90 秒乾燥させた後、 200°C の熱風循環式オーブンで 30 分間焼成を行い、膜厚 100nm の液晶配向膜が形成された基板を作製した。

[0200] 上記の 2 枚の基板について一方の基板の液晶配向膜上に、直径が $6\mu\text{m}$ のビーズスペーサーを散布した後、その上からシール剤（協立化学社製 XN-1500T）を印刷した。次いで、もう一方の基板の液晶配向膜が形成された側の面を内側にして、先の基板と貼り合せた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルにネガ型の液晶（メルク社製 MLC-6608）を減圧注入法によって注入し、 120°C で液晶の再配向処理を 1 時間行ない、液晶セルを作製した。

得られた液晶セルの応答速度を、下記方法により測定した。その後、この液晶セルに $20\text{V}_{\text{p-p}}$ の電圧を印加した状態で、この液晶セルの外側から 365nm のバンドパスフィルターを通した UV を $20\text{J}/\text{cm}^2$ 照射した。その後、再び応答速度を測定し、UV 照射前後での応答速度を比較した。結果を表 1 に示す。

[0201] <応答速度の測定>

まず、バックライト、クロスニコルの状態にしたい一組の偏光版、光量検出器の順で構成される測定装置において、一組の偏光版の間に上記で作製し

た液晶セルを配置した。このときライン／スペースが形成されているITO電極のパターンがクロスニコルに対して45°の角度になるようにした。そして、上記の液晶セルに電圧±4V、周波数1kHzの矩形波を印加し、光量検出器によって観測される輝度が飽和するまでの変化をオシロスコープにて取り込み、電圧を印加していない時の輝度を0%、±4Vの電圧を印加し、飽和した輝度の値を100%として、輝度が10%から90%まで変化するのにかかる時間を応答速度とした。

[0202] <液晶配向剤の保存安定性及び、UV照射後における液晶セルの応答速度の評価>

[表2]

	液晶配向剤	添加剤 (10質量%)	保存安定性	応答速度 (msec)	
				UV照射前	UV照射後
実施例1	A2	CL-1	良好	683	25
実施例2	A3	CL-2	良好	712	31
比較例1	A4	RM	析出物有り	730	34
実施例3	B2	CL-1	良好	680	37
実施例4	C2	CL-1	良好	642	44
実施例5	D2	CL-1	良好	712	35
実施例6	E2	CL-1	良好	685	28
比較例2	E1	RM	RM不溶	—	—

[0203] 「表2」に示されるように、実施例1～6のUV照射後の応答速度は、PSA方式などで用いられるRMを用いた比較例1の応答速度と同程度の値が出ることを確認された。重合性化合物であるRMを液晶配向剤に添加して作製した液晶セルは、液晶にRMを添加するPSA方式の液晶セルと同程度の応答速度が出ることを確認されている。このため、本発明の化合物を液晶配向剤に添加して作製した液晶セルは、PSA方式の液晶セルと同程度の応答速度が出ていることが確認された。

また、通常、環構造の母核を持つ重合性化合物は溶解性に乏しく、冷凍保存時に析出したり、配向剤の種類によっては溶解しないのに対し、本発明の架橋剤は、架橋部位が環構造同士の相互作用を抑制するため溶解性が高く、冷凍保存しても析出が起こらないため保存安定性に優れていることが確認さ

れた。

産業上の利用可能性

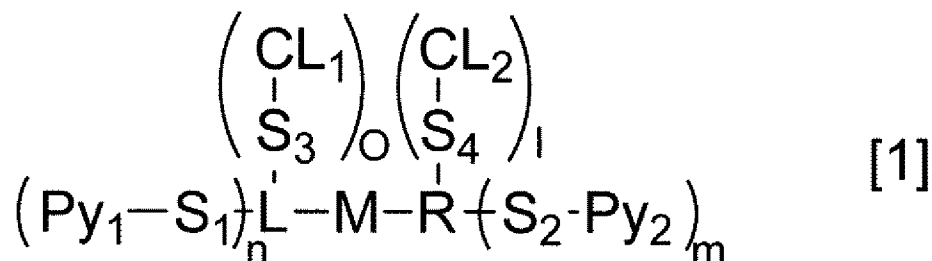
[0204] 本発明の液晶配向剤を用いて作製した液晶表示素子は、プレチルト角の安定性に優れた液晶表示デバイスとすることができ、垂直配向型（V A方式）の液晶表示素子、T N液晶素子、S T N液晶素子、T F T液晶素子などに有用である。

なお、2013年3月12日に出願された日本特許出願2013-049557号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

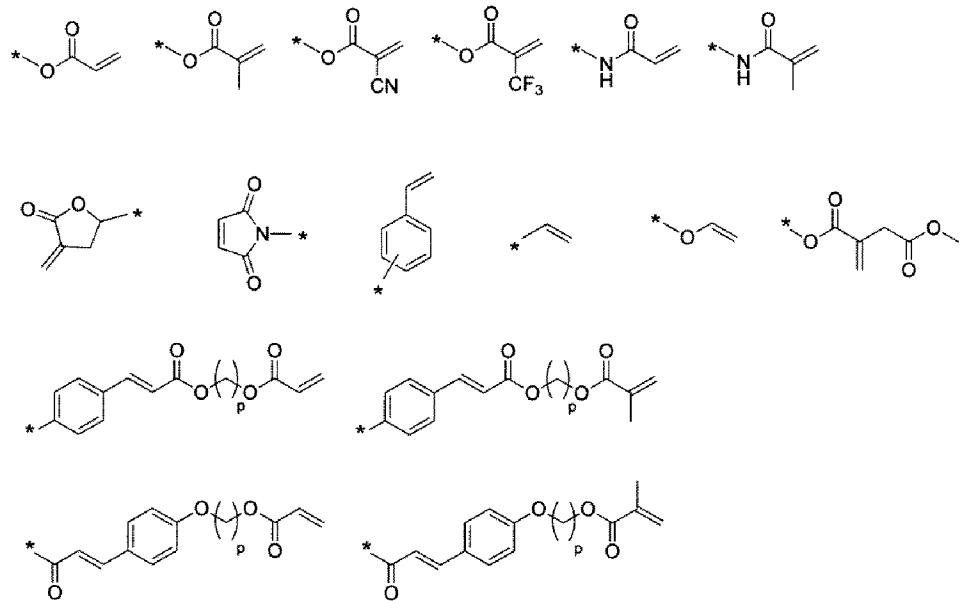
[請求項1] 2価以上の有機基からなる母核に、2個以上の重合性基（Py）と10個以下の架橋基（CL）とが結合している下記式〔1〕で表わされる架橋性化合物を含有することを特徴とする液晶配向剤。

[化1]



（L-M-Rは架橋性化合物の母核であり、L及びRは、それぞれ独立して、炭素数4～12の炭素環又は複素環であり、この炭素環又は複素環の1つ以上の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。Mは単結合、炭素数1～10のアルキレン基、-O-、-NHCO-、-CONH-、-COO-、-OCO-、-NH-、-CO-、又はこれらの組合せであり、S₁、S₂、S₃及びS₄は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基であり、このアルキレン基の1つ以上の水素原子は、フッ素原子もしくは有機基で置換えられていてもよく、S₁、S₂、S₃及びS₄の-CH₂-は、-O-、-NHCO-、-CONH-、-COO-、-OCO-、-NH-及び-CO-からなる群より選ばれる基が互いに隣り合わない場合、これらの基に置換されてもよい。Py₁及びPy₂はそれぞれ独立して、下記のいずれかの構造を有する重合性基であり、n及びmは、それぞれ独立して1以上の整数であり、n+mは10以下である。

[化2]



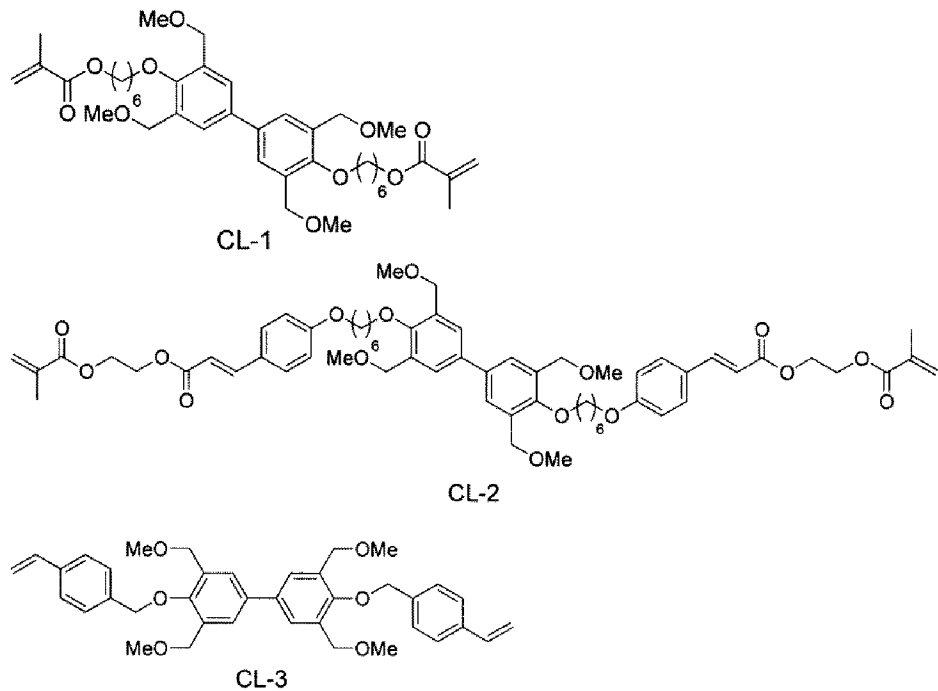
(式中、 p は 1 ～ 10 の整数である)

CL_1 、 CL_2 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、シクロカーボネート基、又はブロック剤でマスクしたイソシアネート基であり、 l 、 o は、それぞれ独立して 1 以上の整数であり、 $l + o$ は 10 以下である。)

[請求項2] 前記式 [1] における L 、 R が、それぞれ独立に、2 ～ 4 価を有する、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ビフェニル環、又はナフタレン環である請求項 1 に記載の液晶配向剤。

[請求項3] 前記架橋性化合物が、下記の ($CL-1$)、($CL-2$) 又は ($CL-3$) である請求項 1 に記載の液晶配向剤。

[化3]



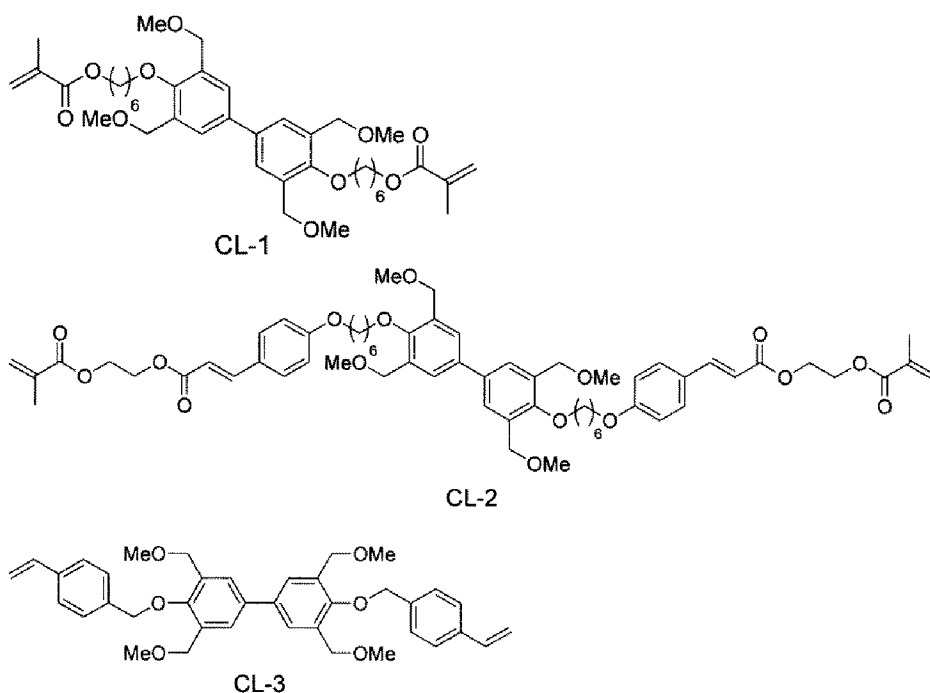
- [請求項4] ポリアミック酸及びポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体を、液晶配向能を与える重合体成分として含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶配向剤。
- [請求項5] 架橋性化合物の含有量が、重合体成分100質量%に対して、1～30質量%である請求項4に記載の液晶配向剤。
- [請求項6] ポリシロキサンを、液晶配向能を与える重合体成分として含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶配向剤。
- [請求項7] 架橋性化合物の含有量が、ポリシロキサンが有するケイ素原子のSiO₂換算値で、重合体成分100質量%に対して、1～30質量%である請求項6に記載の液晶配向剤。
- [請求項8] さらに、有機溶媒を含有する請求項1～7のいずれか一項に記載の液晶配向剤。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥、焼成して得られる液晶配向膜。
- [請求項10] 請求項9に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

[請求項11] 請求項1～8のいずれか一項に記載の液晶配向剤が塗布され、焼成された2枚の基板で液晶が挟持された液晶セルに、電圧を印加した状態で紫外線を照射した液晶表示素子。

[請求項12] 請求項1～8のいずれか一項に記載の液晶配向剤を塗布し、焼成した2枚の基板で液晶を挟持し、電圧を印加した状態で紫外線を照射する液晶表示素子の製造方法。

[請求項13] 下記のCL-1、CL-2又はCL-3の光反応性基含有架橋性化合物。

[化4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C07C43/215(2006.01)i, C07C69/736(2006.01)i,
C08F12/34(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/10
(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, C08L83/04(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, C07C43/215, C07C69/736, C08F12/34, C08F20/30, C08K5/06,
C08K5/10, C08L79/08, C08L83/04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-107536 A (Sony Corp.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims 1 to 11; paragraphs [0023] to [0037] (Family: none)	1-12
A	DE 10222509 A1 (Merck Patent GmbH), 20 March 2003 (20.03.2003), specification, page 13 (formula C) (Family: none)	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"I"

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

"X"

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

"Y"

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

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May, 2014 (30.05.14)

Date of mailing of the international search report

10 June, 2014 (10.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056488

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:
(See 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.:
1-12

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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/JP2014/056488

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

The technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claim 13 is "a crosslinkable compound represented by formula [1]".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in DE 10222509 A (particularly, specification, page 13 (formula C)).

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Accordingly, claims are classified into two inventions each of which has a special technical feature indicated below.

(Invention 1) claims 1-12

"A liquid crystal aligning agent which is characterized by containing a crosslinkable compound which is represented by formula [1], and wherein two or more polymerizable groups (Py) and ten or less crosslinkable groups (CL) are bonded to a parent nucleus that is composed of a divalent or higher-valent organic group."

(Invention 2) claim 13

"A photoreactive group-containing crosslinkable compound represented by formula CL-1, CL-2 or CL-3."

The invention of claim 13 is not relevant to an invention which involves all of the matters to define the invention in claim 1 and which has a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, the invention of claim 13 is not relevant to an invention on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on the invention of claim 13 together with the inventions of claims 1-12, and consequently, it is impossible to classify the invention of claim 13 into Invention 1.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C07C43/215(2006.01)i, C07C69/736(2006.01)i, C08F12/34(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/1337, C07C43/215, C07C69/736, C08F12/34, C08F20/30, C08K5/06, C08K5/10, C08L79/08, C08L83/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-107536 A（ソニー株式会社）2010.05.13, 請求項1-11、段落【0023】-【0037】 （ファミリーなし）	1-12
A	DE 10222509 A1（Merck Patent GmbH）2003.03.20, 明細書第13頁（式C） （ファミリーなし）	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

3 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号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

2 L

3 4 1 1

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

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（P C T 17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P C T 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。
（特別ページ参照）

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 - 1 2

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。

請求項 1 に係る発明と、請求項 1 3 に係る発明は、「式 [1] で表わされる架橋性化合物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 DE 10222509 A (特に、明細書第 1 3 頁の式 C 参照) の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する 2 の発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1 - 1 2

「2 個以上の有機基からなる母核に、2 個以上の重合性基 (P y) と 1 0 個以下の架橋基 (C L) とが結合している式 [1] で表わされる架橋性化合物を含有することを特徴とする液晶配向剤。」

(発明 2) 請求項 1 3

「C L - 1、C L - 2 又は C L - 3 の光反応性基含有架橋性化合物。」

請求項 1 3 に係る発明は、請求項 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項 1 3 に係る発明は、発明 1 に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項 1 - 1 2 に係る発明とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項 1 3 に係る発明を発明 1 に区分することはできない。