

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6601605号  
(P6601605)

(45) 発行日 令和1年11月6日(2019.11.6)

(24) 登録日 令和1年10月18日(2019.10.18)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO8L 33/08 (2006.01)	CO8L 33/08	
CO8F 20/10 (2006.01)	CO8F 20/10	
CO8L 77/06 (2006.01)	CO8L 77/06	
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337	520

請求項の数 8 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2014-245973 (P2014-245973)	(73) 特許権者	000003986 日産化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(22) 出願日	平成26年12月4日(2014.12.4)	(72) 発明者	別府 功一朗 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
(65) 公開番号	特開2016-108417 (P2016-108417A)	(72) 発明者	名木 達哉 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
(43) 公開日	平成28年6月20日(2016.6.20)	(72) 発明者	飯沼 洋介 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
審査請求日	平成29年11月14日(2017.11.14)	審査官	佐久 敬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

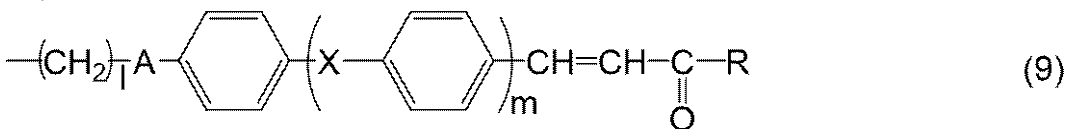
(A) (メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -ブチロラクトン、スチレン及びビニルからなる群から選択される少なくとも1種から構成された主鎖に下記式(9)で表される感光性を有する側鎖が結合しており、光に感応して架橋反応、異性化反応、または光フリース転位を起こすことができるとともに、100 ~ 300 の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、

(B) 多価エポキシ化合物と、ジアミン化合物とを重合反応させることにより製造されるポリアミン、及び

(C) 有機溶媒

を含有することを特徴とする重合体組成物。

【化1】



(式中、Aは単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

Xは、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、

- CH = CH - CO - O -、又は - O - CO - CH = CH - を表し、X の数が 2 となるときは、X 同士は同一でも異なってもよい；

l は 1 ~ 12 の整数を表す；

m は、0 ~ 2 の整数を表す；

R は、ヒドロキシ基を表す。）

【請求項 2】

ジアミン化合物が、2級アミノ基を 2 個有する化合物である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

多価エポキシ化合物が、ジエポキシ化合物である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

(A) 成分が、下記式 (21) ~ (31)

(式中、A 及び B はそれぞれ独立に、単結合、- O -、- CH<sub>2</sub> -、- COO -、- OCO -、- CONH -、- NH - CO -、- CH = CH - CO - O -、又は - O - CO - CH = CH - を表す；

Y<sub>3</sub> は、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に - NO<sub>2</sub>、- CN、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

R<sub>3</sub> は、水素原子、- NO<sub>2</sub>、- CN、- CH = C (CN)<sub>2</sub>、- CH = CH - CN、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す；

q<sub>1</sub> と q<sub>2</sub> は、一方が 1 で他方が 0 である；

l は 1 ~ 12 の整数を表し、m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (23) ~ (24) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (25) ~ (26) において、全ての m の合計は 1 以上であり、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub> および m<sub>3</sub> は、それぞれ独立に 1 ~ 3 の整数を表す；

R<sub>2</sub> は、水素原子、- NO<sub>2</sub>、- CN、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

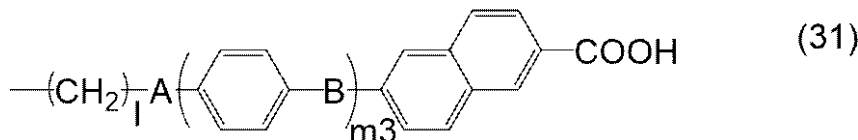
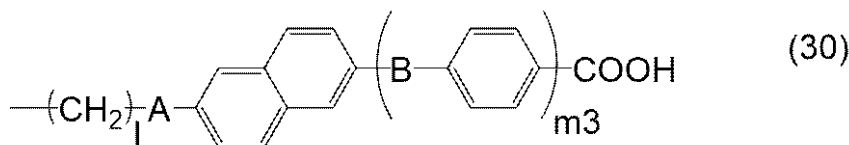
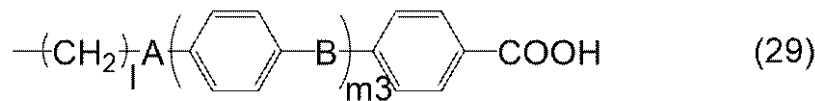
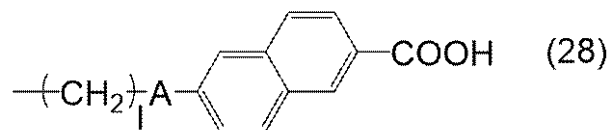
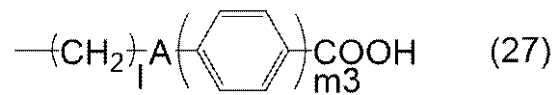
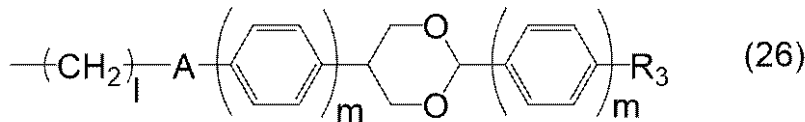
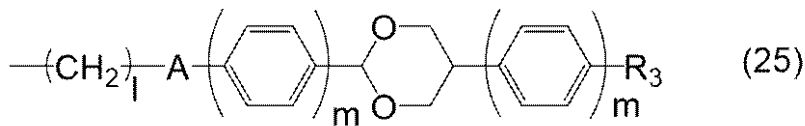
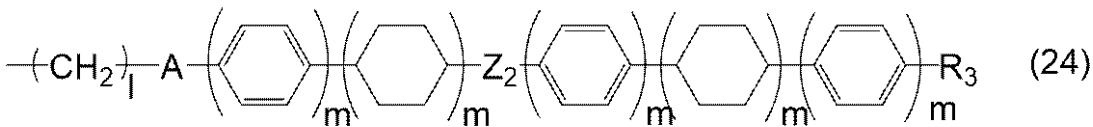
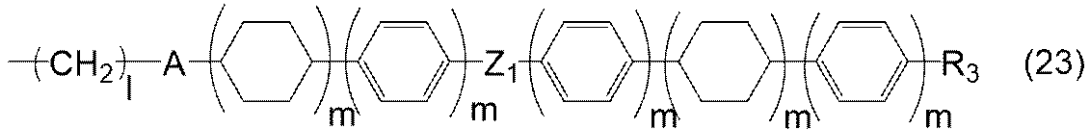
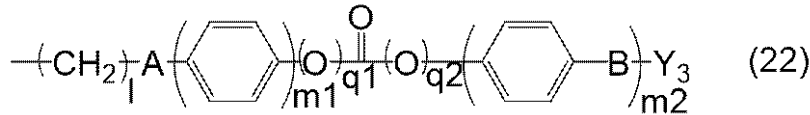
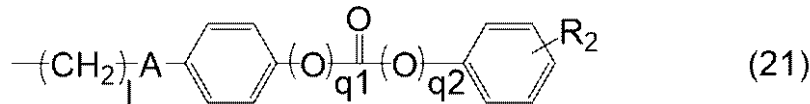
Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub> は単結合、- CO -、- CH<sub>2</sub>O -、- CH = N -、- CF<sub>2</sub> - を表す) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の液晶性側鎖を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

20

30

## 【化 8】



## 【請求項 5】

【I】 請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

【II】 【I】で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

【III】 【II】で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を

得る、前記液晶配向膜を有する基板の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて得られる横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板。

【請求項 7】

請求項 6 記載の基板を有する横電界駆動型液晶表示素子。

【請求項 8】

請求項 6 記載の基板（第 1 の基板）を準備する工程；

【I'】 第 2 の基板上に請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の重合体組成物を、塗布して塗膜を形成する工程；

【II'】 【I'】で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

【III'】 【II'】で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する第 2 の基板を得る工程；及び

【IV】 液晶を介して前記第 1 及び第 2 の基板の液晶配向膜が相対するように、前記第 1 及び第 2 の基板を対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得る、該液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な重合体組成物と、それを用いる横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜、および当該配向膜を有する基板の製造方法に関する。さらに詳しくは、焼き付き特性に優れた液晶表示素子を製造するための新規な方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして知られ、近年では大型のテレビ用途に用いられるなど、目覚ましい発展を遂げている。液晶表示素子は、例えば、電極を備えた透明な一対の基板により液晶層を挟持して構成される。そして、液晶表示素子では、液晶が基板間で所望の配向状態となるように有機材料からなる有機膜が液晶配向膜として使用されている。

【0003】

すなわち、液晶配向膜は、液晶表示素子の構成部材であって、液晶を挟持する基板の液晶と接する面に形成され、その基板間で液晶を一定の方向に配向させるという役割を担っている。そして、液晶配向膜には、液晶を、例えば、基板に対して平行な方向など、一定の方向に配向させるという役割に加え、液晶のプレチルト角を制御するという役割を求められることがある。こうした液晶配向膜における、液晶の配向を制御する能力（以下、配向制御能と言う。）は、液晶配向膜を構成する有機膜に対して配向処理を行うことによって与えられる。

【0004】

配向制御能を付与するための液晶配向膜の配向処理方法としては、従来からラビング法が知られている。ラビング法とは、基板上のポリビニルアルコールやポリアミドやポリイミド等の有機膜に対し、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向に擦り（ラビングし）、擦った方向（ラビング方向）に液晶を配向させる方法である。このラビング法は簡便に比較的安定した液晶の配向状態を実現できるため、従来の液晶表示素子の製造プロセスにおいて利用されてきた。そして、液晶配向膜に用いられる有機膜としては、耐熱性等の信頼性や電気的特性に優れたポリイミド系の有機膜が主に選択されてきた。

【0005】

しかしながら、ポリイミドなどからなる液晶配向膜の表面を擦るラビング法は、発塵や静電気の発生が問題となることがあった。また、近年の液晶表示素子の高精細化や、対応する基板の上の電極や液晶駆動用のスイッチング能動素子による凹凸のため、液晶配向膜の表

10

20

30

40

50

面を布で均一に擦ることができず、均一な液晶の配向を実現できないことがあった。

【0006】

そこで、ラビングを行わない液晶配向膜の別の配向処理方法として、光配向法が盛んに検討されている。

【0007】

光配向法には様々な方法があるが、直線偏光またはコリメートした光によって液晶配向膜を構成する有機膜内に異方性を形成し、その異方性に従って液晶を配向させる。

【0008】

主な光配向法としては、分解型の光配向法が知られている。この方法では、例えば、ポリイミド膜に偏光紫外線を照射し、分子構造の紫外線吸収の偏光方向依存性を利用して異方的な分解を生じさせる。そして、分解せずに残されたポリイミドにより液晶を配向させるようにする（例えば、特許文献1を参照）。

10

【0009】

また、他の光配向法としては、光架橋型や光異性化型の光配向法も知られている。光架橋型の光配向法では、例えば、ポリビニルシナメートを用い、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な2つの側鎖の二重結合部分で二量化反応（架橋反応）を生じさせる。そして、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる（例えば、非特許文献1を参照）。光異性化型の光配向法では、アゾベンゼンを側鎖に有する側鎖型高分子を用いた場合、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な側鎖のアゾベンゼン部で異性化反応を生じさせ、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる（例えば、非特許文献2を参照）。

20

【0010】

以上の例のように、光配向法による液晶配向膜の配向処理方法では、ラビングを不要とし、発塵や静電気の発生の懸念が無い。そして、表面に凹凸のある液晶表示素子の基板に対しても配向処理を施すことができ、工業的な生産プロセスに好適な液晶配向膜の配向処理の方法となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特許第3893659号公報

【非特許文献】

30

【0012】

【非特許文献1】M. Shadt et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155 (1992).

【非特許文献2】K. Ichimura et al., Chem. Rev. 100, 1847 (2000).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

以上のように、光配向法は、液晶表示素子の配向処理方法として従来から工業的に利用されてきたラビング法と比べてラビング工程そのものを不要とするため、大きな利点を備える。そして、ラビングによって配向制御能がほぼ一定となるラビング法に比べ、光配向法では、偏光した光の照射量を変化させて配向制御能を制御することができる。しかしながら、光配向法では、ラビング法による場合と同程度の配向制御能を実現しようとする場合、大量の偏光した光の照射量が必要となることがあり、安定な液晶の配向が実現できない場合がある。

40

【0014】

例えば、上記した特許文献1に記載の分解型の光配向法では、ポリイミド膜に出力500Wの高圧水銀灯からの紫外光を60分間照射する必要があるなど、長時間かつ大量の紫外線照射が必要となる。また、二量化型や光異性化型の光配向法の場合においても、数J（ジュール）～数十J程度の多くの量の紫外線照射が必要となる場合がある。さらに、光架橋型や光異性化型の光配向法の場合、液晶の配向の熱安定性や光安定性に劣るため、液晶表示素子とした場合に、配向不良や表示焼き付きが発生するといった懸念があった。特

50

に横電界駆動型の液晶表示素子では液晶分子を面内でスイッチングするため、液晶駆動後の液晶の配向ズレが発生しやすく、AC駆動に起因する表示焼き付きが大きな課題とされている。

【0015】

したがって、光配向法では、配向処理の高効率化や安定な液晶配向の実現が求められており、液晶配向膜への高い配向制御能の付与を高効率に行うことができる液晶配向膜や液晶配向剤が求められている。

【0016】

本発明は、高効率で配向制御能が付与され、焼き付き特性に優れた、横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を与える新規な重合体組成物と、それを用いる横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜、および当該配向膜を有する基板及び該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子を提供することを目的とする。本発明はさらに、低温焼成によっても、向上した電圧保持率を有する液晶配向膜およびそれを有する基板の製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは、上記課題を達成するべく鋭意検討を行った結果、以下の発明を見出した。

< 1 > [ I ] ( A ) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、  
( B ) 多価エポキシ化合物と、ジアミン化合物とを重合反応させることにより製造されるポリアミン、  
及び

( C ) 有機溶媒  
を含有することを特徴とする重合体組成物、特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜製造用重合体組成物。

【0018】

< 2 > 上記< 1 >において、ジアミン化合物が、2級アミノ基を2個有する化合物であるのが好ましい。

< 3 > 上記< 1 >において、多価エポキシ化合物が、ジエポキシ化合物であるのがよい。

< 4 > 上記< 1 >または< 2 >において、( A )成分が、光架橋、光異性化、または光フリース転移を起こす感光性側鎖を有するのがよい。

【0019】

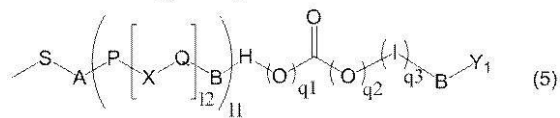
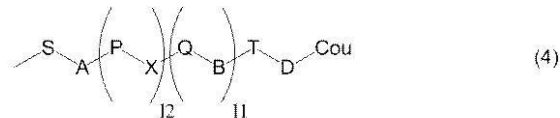
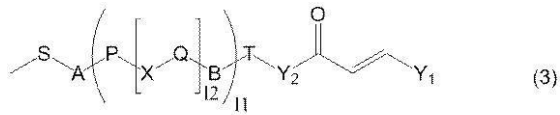
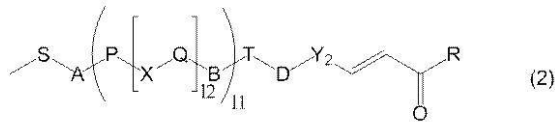
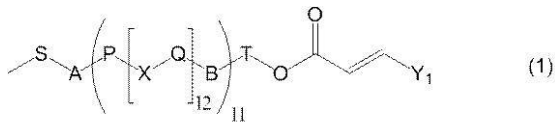
< 5 > 上記< 1 > ~ < 4 >のいずれかにおいて、( A )成分が、下記式( 1 ) ~ ( 6 )からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有するのがよい。

10

20

30

## 【化 1】



10

20

式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

Sは、炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Tは、単結合または炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

30

$\text{Y}_1$ は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{COOR}_0$ （式中、 $\text{R}_0$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す）、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

$\text{Y}_2$ は、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

40

Rは、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を表すか、又は $\text{Y}_1$ と同じ定義を表す；

Xは、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表し、Xの数が2となるときは、X同士は同一でも異なってもよい；

Couは、クマリン-6-イル基またはクマリン-7-イル基を表し、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で

50

置換されても良い；

q 1 と q 2 は、一方が 1 で他方が 0 である；

q 3 は 0 または 1 である；

P 及び Q は、各々独立に、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、X が -CH=CH-CO-O-、-O-CO-CH=CH- である場合、-CH=CH- が結合する側の P 又は Q は芳香環であり、P の数が 2 以上となるときは、P 同士は同一でも異なってもよく、Q の数が 2 以上となるときは、Q 同士は同一でも異なってもよい；

l 1 は 0 または 1 である；

l 2 は 0 ~ 2 の整数である；

l 1 と l 2 がともに 0 であるときは、T が単結合であるときは A も単結合を表す；

l 1 が 1 であるときは、T が単結合であるときは B も単結合を表す；

H 及び I は、各々独立に、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、およびそれらの組み合わせから選ばれる基である。

### 【0020】

< 6 > 上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかにおいて、(A) 成分が、下記式 (7) ~ (10) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の感光性側鎖を有するのがよい。

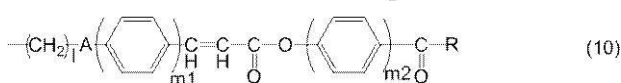
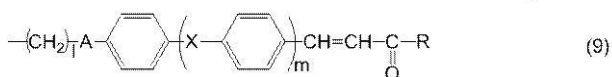
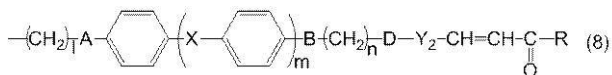
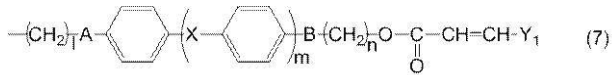
式中、A、B、D、Y<sub>1</sub>、X、Y<sub>2</sub>、及び R は、上記と同じ定義を有する；

l は 1 ~ 12 の整数を表す；

m は、0 ~ 2 の整数を表し、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub> は 1 ~ 3 の整数を表す；

n は 0 ~ 12 の整数 (ただし n = 0 のとき B は単結合である) を表す。

### 【化 2】

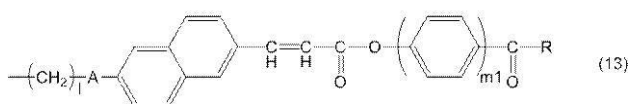
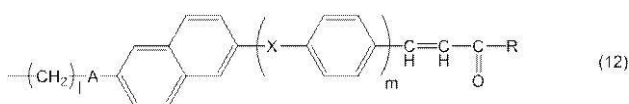
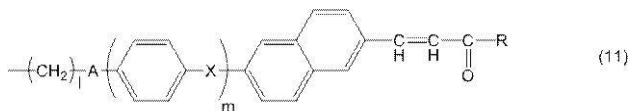


### 【0021】

< 7 > 上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかにおいて、(A) 成分が、下記式 (11) ~ (13) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、X、l、m、m<sub>1</sub> 及び R は、上記と同じ定義を有する。

### 【化 3】



10

20

30

40

50

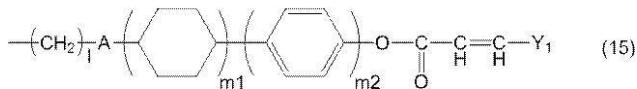
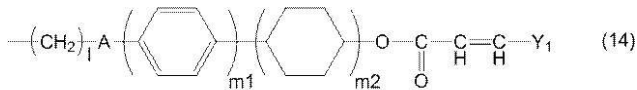


## 【 0 0 2 2 】

< 8 > 上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかにおいて、( A ) 成分が、下記式 ( 1 4 ) 又は ( 1 5 ) で表される感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、Y<sub>1</sub>、l、m<sub>1</sub> 及び m<sub>2</sub> は上記と同じ定義を有する。

## 【化 4】



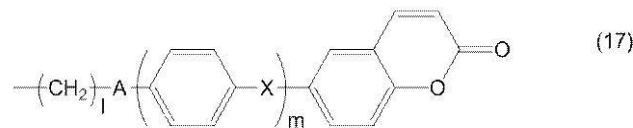
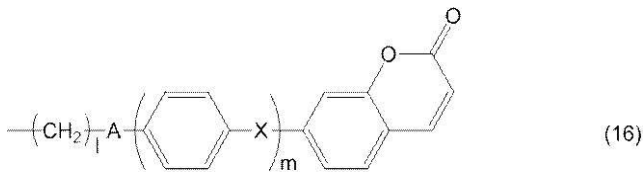
10

## 【 0 0 2 3 】

< 9 > 上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかにおいて、( A ) 成分が、下記式 ( 1 6 ) 又は ( 1 7 ) で表される感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、X、l 及び m は、上記と同じ定義を有する。

## 【化 5】



20

30

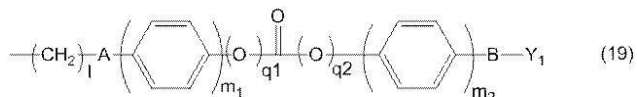
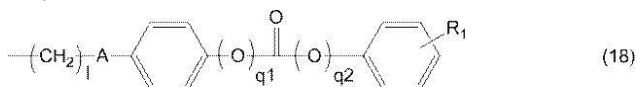
## 【 0 0 2 4 】

< 1 0 > 上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかにおいて、( A ) 成分が、下記式 ( 1 8 ) 又は ( 1 9 ) で表される感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、B、Y<sub>1</sub>、q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>、m<sub>1</sub>、及び m<sub>2</sub> は、上記と同じ定義を有する。

R<sub>1</sub> は、水素原子、-NO<sub>2</sub>、-CN、-CH=C(CN)<sub>2</sub>、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基を表す。

## 【化 6】



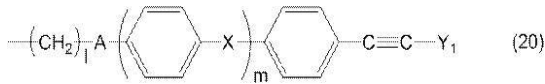
40

## 【 0 0 2 5 】

< 1 1 > 上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかにおいて、( A ) 成分が、下記式 ( 2 0 ) で表される感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、Y<sub>1</sub>、X、l 及び m は上記と同じ定義を有する。

## 【化 7】



## 【 0 0 2 6 】

< 1 2 > 上記 < 1 > ~ < 1 1 > のいずれかにおいて、( A ) 成分が、下記式 ( 2 1 ) ~ ( 3 1 ) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の液晶性側鎖を有するのがよい。

式中、A 及び B は上記と同じ定義を有する；

Y<sub>3</sub> は、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に -NO<sub>2</sub>、-CN、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

R<sub>3</sub> は、水素原子、-NO<sub>2</sub>、-CN、-CH=C(CN)<sub>2</sub>、-CH=CH-CN、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す；

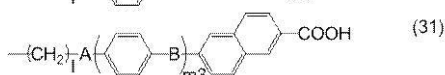
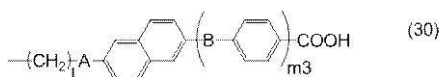
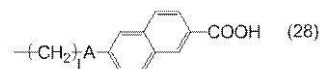
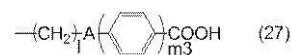
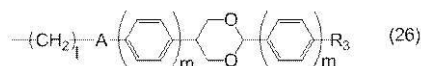
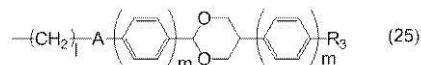
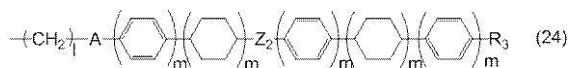
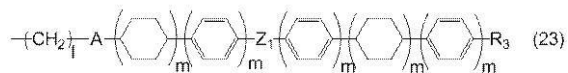
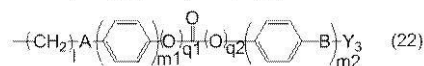
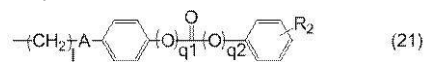
q<sub>1</sub> と q<sub>2</sub> は、一方が 1 で他方が 0 である；

l は 1 ~ 12 の整数を表し、m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 ( 2 3 ) ~ ( 2 4 ) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 ( 2 5 ) ~ ( 2 6 ) において、全ての m の合計は 1 以上であり、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub> および m<sub>3</sub> は、それぞれ独立に 1 ~ 3 の整数を表す；

R<sub>2</sub> は、水素原子、-NO<sub>2</sub>、-CN、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub> は単結合、-CO-、-CH<sub>2</sub>O-、-CH=N-、-CF<sub>2</sub>- を表す。

## 【化 8】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 7 】

< 1 3 > [ I ] 上記< 1 > ~ < 1 2 >のいずれかの組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[ I I ] [ I ]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[ I I I ] [ I I ]で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する基板の製造方法。

## 【 0 0 2 8 】

< 1 4 > 上記< 1 3 >の方法により製造された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板。 10

< 1 5 > 上記< 1 4 >の基板を有する横電界駆動型液晶表示素子。

## 【 0 0 2 9 】

< 1 6 > 上記< 1 4 >の基板（第1の基板）を準備する工程；

[ I ' ] 第2の基板上に上記< 1 > ~ < 1 2 >のいずれかの重合体組成物を、塗布して塗膜を形成する工程；

[ I I ' ] [ I ' ]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[ I I I ' ] [ I I ' ]で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、該液晶配向膜を有する第2の基板を得る工程；及び 20

[ I V ] 液晶を介して第1及び第2の基板の液晶配向膜が相対するように、第1及び第2の基板を対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得る、該液晶表示素子の製造方法。

## 【 0 0 3 0 】

< 1 7 > 上記< 1 6 >により製造された横電界駆動型液晶表示素子。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 3 1 】

本発明により、高効率で配向制御能が付与され、焼き付き特性に優れた、横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板及び該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子を提供することができる。 30

本発明の方法によって製造された横電界駆動型液晶表示素子は、高効率に配向制御能が付与されているため長時間連続駆動しても表示特性が損なわれることがない。

また、本発明において、( B )成分である多価エポキシ化合物と、ジアミン化合物とを重合反応させることにより製造されるポリアミンを重合体組成物に含有させることにより、低温焼成によっても優れた電圧保持率を有する横電界駆動型液晶素子及び該素子のための液晶配向膜を提供することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 3 2 】

【 図 1 】本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖に架橋性の有機基を用い、導入された異方性が小さい場合の図である。 40

【 図 2 】本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖に架橋性の有機基を用い、導入された異方性が大きい場合の図である。

【 図 3 】本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖にフリース転移又は異性化を起こす有機基を用い、導入された異方性が小さい場合の図である。

【 図 4 】本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖にフリース転移又は異性化を起こす有機基を用い、導入された異方性が大きい場合の図である。 50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0033】

本発明者は、鋭意研究を行った結果、以下の知見を得て本発明を完成するに至った。

本発明の製造方法において用いられる重合体組成物は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子（以下、単に側鎖型高分子とも呼ぶ）を有しており、前記重合体組成物を用いて得られる塗膜は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を有する膜である。この塗膜にはラビング処理を行うこと無く、偏光照射によって配向処理を行う。そして、偏光照射の後、その側鎖型高分子膜を加熱する工程を経て、配向制御能が付与された塗膜（以下、液晶配向膜とも称する）となる。このとき、偏光照射によって発現した僅かな異方性がドライビングフォースとなり、液晶性の側鎖型高分子自体が自己組織化により効率的に再配向する。その結果、液晶配向膜として高効率な配向処理が実現し、高い配向制御能が付与された液晶配向膜を得ることができる。

10

## 【0034】

また、本発明における重合体組成物では、（A）成分である側鎖型高分子と（C）成分である有機溶媒に加えて、（B）成分として多価エポキシ化合物と、ジアミン化合物とを重合反応させることにより製造されるポリアミンを使用する。これにより、低温焼成によっても液晶配向膜の電圧保持率が大幅に向上したことは、予想外のことであった。本発明者らは、これらの現象は、（B）成分を加えることによるものとの点に加えて、（A）成分と（B）成分とが相互作用を発揮して、所望の効果を飛躍的に高めていると考えた（なおこれらは本発明のメカニズムに関する発明者の見解を含むものであり、本発明を拘束するものではない）。

20

## 【0035】

## &lt;重合体組成物&gt;

本発明の重合体組成物は、（A）所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子；（B）多価エポキシ化合物と、ジアミン化合物とを重合反応させることにより製造されるポリアミン；及び（C）有機溶媒；を含有する。

## 【0036】

## &lt;&lt;（A）側鎖型高分子&gt;&gt;

（A）成分は、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子である。

30

（A）側鎖型高分子は、250nm～400nmの波長範囲の光で反応し、かつ100～300の温度範囲で液晶性を示すのがよい。

（A）側鎖型高分子は、250nm～400nmの波長範囲の光に反応する感光性側鎖を有することが好ましい。

（A）側鎖型高分子は、100～300の温度範囲で液晶性を示すためメソゲン基を有することが好ましい。

## 【0037】

（A）側鎖型高分子は、主鎖に感光性を有する側鎖が結合しており、光に感応して架橋反応、異性化反応、または光フリース転位を起こすことができる。感光性を有する側鎖の構造は特に限定されないが、光に感応して架橋反応、または光フリース転位を起こす構造が望ましく、架橋反応を起こすものがより望ましい。この場合、熱などの外部ストレスに曝されたとしても、実現された配向制御能を長期間安定に保持することができる。液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の構造は、そうした特性を満足するものであれば特に限定されないが、側鎖構造に剛直なメソゲン成分を有することが好ましい。この場合、該側鎖型高分子を液晶配向膜とした際に、安定な液晶配向を得ることができる。

40

## 【0038】

該高分子の構造は、例えば、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖が、ビフェニル基、ターフェニル基、フェニルシクロヘキシル基、フェニルベンゾエート基、アゾベンゼン基などのメソゲン成分と、先端部に結合された、光に感応して架橋反応や異性化反応をする感光性基とを有する構造や、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖がメソゲ

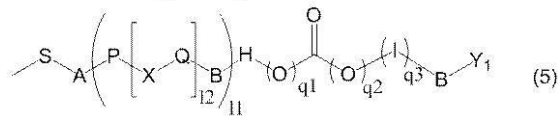
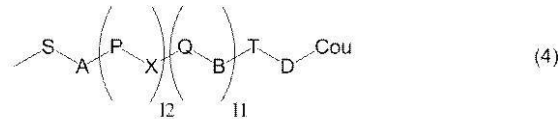
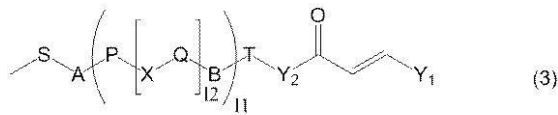
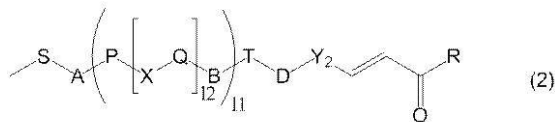
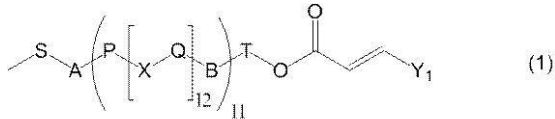
50

ン成分ともなり、かつ光フリース転位反応をするフェニルベンゾエート基を有する構造とすることができる。

【0039】

液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の構造のより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、-メチレン-ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された主鎖と、下記式(1)から(6)の少なくとも1種からなる側鎖を有する構造であることが好ましい。

【化17】



10

20

30

式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、又は-O-CO-CH=CH-を表す；

Sは、炭素数1~12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Tは、単結合または炭素数1~12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Y<sub>1</sub>は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5~8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2~6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に-COOR<sub>0</sub>(式中、R<sub>0</sub>は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す)、-NO<sub>2</sub>、-CN、-CH=C(CN)<sub>2</sub>、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

40

Y<sub>2</sub>は、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5~8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に-NO<sub>2</sub>、-CN、-CH=C(CN)<sub>2</sub>、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

Rは、ヒドロキシ基、炭素数1~6のアルコキシ基を表すか、又はY<sub>1</sub>と同じ定義を表

50

す；

Xは、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表し、Xの数が2となるときは、X同士は同一でも異なっていてもよい；

Couは、クマリン-6-イル基またはクマリン-7-イル基を表し、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

q1とq2は、一方が1で他方が0である；

q3は0または1である；

P及びQは、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5~8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、Xが $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ である場合、 $-CH=CH-$ が結合する側のP又はQは芳香環であり、Pの数が2以上となるときは、P同士は同一でも異なっていてもよく、Qの数が2以上となるときは、Q同士は同一でも異なっていてもよい；

l1は0または1である；

l2は0~2の整数である；

l1とl2がともに0であるときは、Tが単結合であるときはAも単結合を表す；

l1が1であるときは、Tが単結合であるときはBも単結合を表す；

H及びIは、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、およびそれらの組み合わせから選ばれる基である。

#### 【0040】

側鎖は、下記式(7)~(10)からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖であるのがよい。

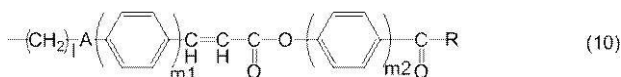
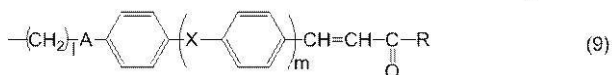
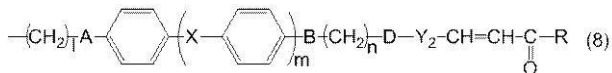
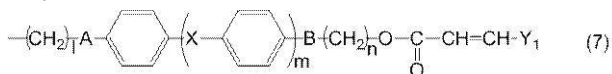
式中、A、B、D、 $Y_1$ 、X、 $Y_2$ 、及びRは、上記と同じ定義を有する；

lは1~12の整数を表す；

mは、0~2の整数を表し、m1、m2は1~3の整数を表す；

nは0~12の整数(ただしn=0のときBは単結合である)を表す。

#### 【化18】



#### 【0041】

側鎖は、下記式(11)~(13)からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、X、l、m、m1及びRは、上記と同じ定義を有する。

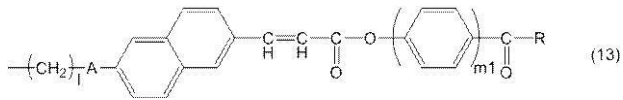
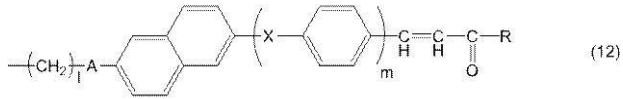
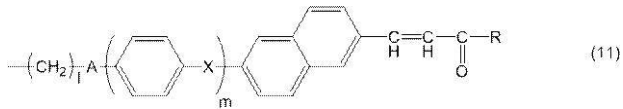
10

20

30

40

## 【化 1 9】



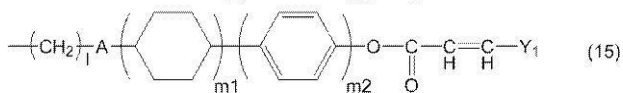
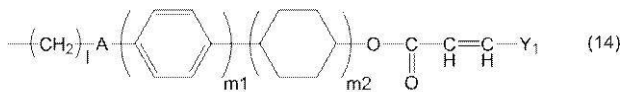
10

## 【 0 0 4 2】

側鎖は、下記式 ( 1 4 ) 又は ( 1 5 ) で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、Y<sub>1</sub>、l、m<sub>1</sub>及びm<sub>2</sub>は上記と同じ定義を有する。

## 【化 2 0】



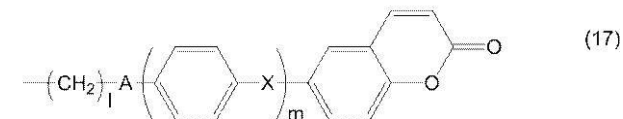
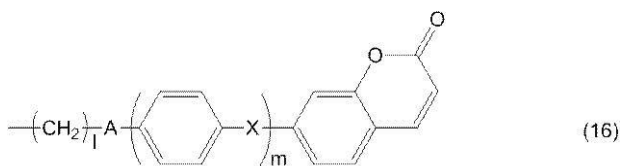
20

## 【 0 0 4 3】

側鎖は、下記式 ( 1 6 ) 又は ( 1 7 ) で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、X、l及びmは、上記と同じ定義を有する。

## 【化 2 1】



30

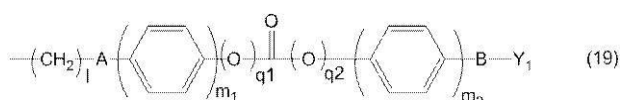
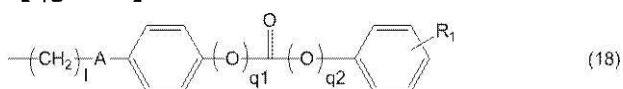
## 【 0 0 4 4】

また、側鎖は、下記式 ( 1 8 ) 又は ( 1 9 ) で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、B、Y<sub>1</sub>、q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>、m<sub>1</sub>、及びm<sub>2</sub>は、上記と同じ定義を有する。

R<sub>1</sub>は、水素原子、-NO<sub>2</sub>、-CN、-CH=C(CN)<sub>2</sub>、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルキルオキシ基を表す。

## 【化 2 2】



40

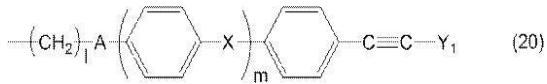
50

## 【0045】

側鎖は、下記式(20)で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、Y<sub>1</sub>、X、l及びmは上記と同じ定義を有する。

## 【化23】



10

## 【0046】

また、(A)側鎖型高分子は、下記式(21)~(31)からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖を有するのがよい。

式中、A、B、q<sub>1</sub>及びq<sub>2</sub>は上記と同じ定義を有する；

Y<sub>3</sub>は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5~8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に-NO<sub>2</sub>、-CN、ハロゲン基、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

R<sub>3</sub>は、水素原子、-NO<sub>2</sub>、-CN、-CH=C(CN)<sub>2</sub>、-CH=CH-CN、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数5~8の脂環式炭化水素、炭素数1~12のアルキル基、又は炭素数1~12のアルコキシ基を表す；

20

lは1~12の整数を表し、mは0から2の整数を表し、但し、式(23)~(24)において、全てのmの合計は2以上であり、式(25)~(26)において、全てのmの合計は1以上であり、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>およびm<sub>3</sub>は、それぞれ独立に1~3の整数を表す；

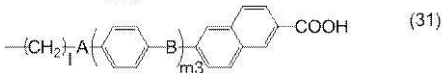
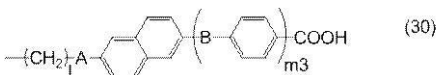
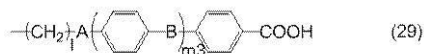
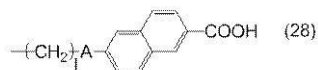
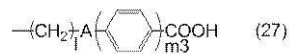
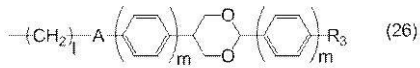
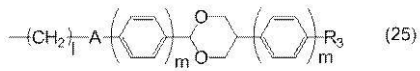
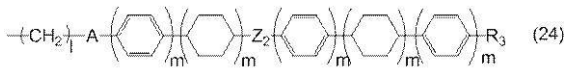
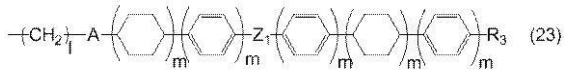
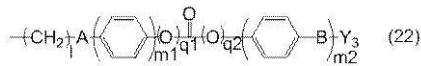
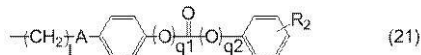
R<sub>2</sub>は、水素原子、-NO<sub>2</sub>、-CN、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5~8の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>は単結合、-CO-、-CH<sub>2</sub>O-、-CH=N-、-CF<sub>2</sub>-を表す。

30



## 【化 2 4】



10

20

## 【 0 0 4 7 】

<< 感光性の側鎖型高分子の製法 >>

上記の液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子は、上記の感光性側鎖を有する光反応性側鎖モノマーおよび液晶性側鎖モノマーを重合することによって得ることができる。

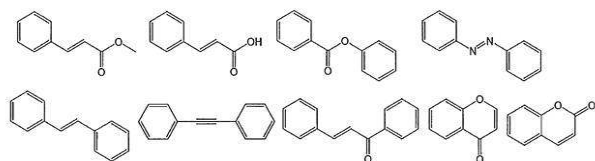
## 【 0 0 4 8 】

[ 光反応性側鎖モノマー ]

光反応性側鎖モノマーとは、高分子を形成した場合に、高分子の側鎖部位に感光性側鎖を有する高分子を形成することができるモノマーのことである。

側鎖の有する光反応性基としては下記の構造およびその誘導体が好ましい。

## 【化 2 5】



40

## 【 0 0 4 9 】

光反応性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、-メチレン-ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式(1)~(6)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、好ましくは、例えば、上記式(7)~(10)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式(11)~(13)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式(14)又は(15)で表される感光性側鎖、上記式(16)又は(17

50



ルアクリレート、2 - プロピル - 2 - アダマンチルアクリレート、8 - メチル - 8 - トリシクロデシルアクリレート、及び、8 - エチル - 8 - トリシクロデシルアクリレート等が挙げられる。

【0055】

メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、tert - ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2 - メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2 - エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3 - メトキシブチルメタクリレート、2 - メチル - 2 - アダマンチルメタクリレート、2 - プロピル - 2 - アダマンチルメタクリレート、8 - メチル - 8 - トリシクロデシルメタクリレート、及び、8 - エチル - 8 - トリシクロデシルメタクリレート等が挙げられる。グリシジル(メタ)アクリレート、(3 - メチル - 3 - オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、および(3 - エチル - 3 - オキセタニル)メチル(メタ)アクリレートなどの環状エーテル基を有する(メタ)アクリレート化合物も用いることができる。

10

【0056】

ビニル化合物としては、例えば、ビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、及び、プロピルビニルエーテル等が挙げられる。

20

スチレン化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ブromoスチレン等が挙げられる。

マレイミド化合物としては、例えば、マレイミド、N - メチルマレイミド、N - フェニルマレイミド、及びN - シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

【0057】

本実施の形態の側鎖型高分子の製造方法については、特に限定されるものではなく、工業的に扱われている汎用な方法が利用できる。具体的には、液晶性側鎖モノマーや光反応性側鎖モノマーのビニル基を利用したカチオン重合やラジカル重合、アニオン重合により製造することができる。これらの中では反応制御のしやすさなどの観点からラジカル重合が特に好ましい。

30

【0058】

ラジカル重合の重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤や、可逆的付加 - 開裂型連鎖移動(RAFT)重合試薬等の公知の化合物を使用することができる。

【0059】

ラジカル熱重合開始剤は、分解温度以上に加熱することにより、ラジカルを発生させる化合物である。このようなラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキシド類(メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等)、ジアシルパーオキシド類(アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等)、ヒドロパーオキシド類(過酸化水素、tert - ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等)、ジアルキルパーオキシド類(ジ - tert - ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド等)、パーオキシケタール類(ジブチルパーオキシシクロヘキサン等)、アルキルパーエステル類(パーオキシネオデカン酸 - tert - ブチルエステル、パーオキシピバリン酸 - tert - ブチルエステル、パーオキシ2 - エチルシクロヘキサン酸 - tert - アミルエステル等)、過硫酸塩類(過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等)、アゾ系化合物(アゾビスイソブチロニトリル、および2, 2 - ジ(2 - ヒドロキシエチル)アゾビスイソブチロニトリル等)が挙げられる。このようなラジカル熱重合開始剤は、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。

40

50

## 【 0 0 6 0 】

ラジカル光重合開始剤は、ラジカル重合を光照射によって開始する化合物であれば特に限定されない。このようなラジカル光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、イソプロピルキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、カンファーキノン、ベンズアントロン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4, 4'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 4, 4'-トリ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-(4'-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3', 4'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2', 4'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2'-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-ペンチルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2-(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、3-(2-メチル-2-ジメチルアミノプロピオニル)カルバゾール、3, 6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-n-ドデシルカルバゾール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ビス(5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジ(メトキシカルボニル)-4, 4'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 4'-ジ(メトキシカルボニル)-4, 3'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4, 4'-ジ(メトキシカルボニル)-3, 3'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2-(3-メチル-3H-ベンズチアゾール-2-イリデン)-1-ナフタレン-2-イル-エタノン、又は2-(3-メチル-1, 3-ベンズチアゾール-2(3H)-イリデン)-1-(2-ベンゾイル)エタノン等を挙げることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、2つ以上を混合して使用することもできる。

## 【 0 0 6 1 】

ラジカル重合法は、特に制限されるものでなく、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、沈殿重合法、塊状重合法、溶液重合法等を用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 2 】

液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の重合反応に用いる有機溶媒としては、生成した高分子が溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

## 【 0 0 6 3 】

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、  
 - 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 - t e r t - 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  
 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、3 - メ  
 トキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド、3 - エトキシ - N, N - ジメチルプロパンア  
 ミド、3 - ブトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド等が挙げられる。

## 【 0 0 6 4 】

これら有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、生成する高分子を溶解させない溶媒であっても、生成した高分子が析出しない範囲で、上述の有機溶媒に混合して使用してもよい。

また、ラジカル重合において有機溶媒中の酸素は重合反応を阻害する原因となるので、有機溶媒は可能な程度に脱気されたものを用いることが好ましい。

## 【 0 0 6 5 】

ラジカル重合の際の重合温度は30 ~ 150 の任意の温度を選択することができるが、好ましくは50 ~ 100 の範囲である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、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、モノマー濃度が、好ましくは1質量% ~ 50質量%、より好ましくは5質量% ~ 30質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することができる。

## 【 0 0 6 6 】

上述のラジカル重合反応においては、ラジカル重合開始剤の比率がモノマーに対して多いと得られる高分子の分子量が小さくなり、少ないと得られる高分子の分子量が大きくなるので、ラジカル開始剤の比率は重合させるモノマーに対して0.1モル% ~ 10モル%

であることが好ましい。また重合時には各種モノマー成分や溶媒、開始剤などを追加することもできる。

【0067】

[重合体の回収]

上述の反応により得られた、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の反応溶液から、生成した高分子を回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して、それら重合体を沈殿させれば良い。沈殿に用いる貧溶媒としては、メタノール、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、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、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、水等を挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体は、濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2回～10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素等が挙げられ、これらの中から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

10

【0068】

本発明の(A)側鎖型高分子の分子量は、得られる塗膜の強度、塗膜形成時の作業性、および塗膜の均一性を考慮した場合、GPC(Gel Permeation Chromatography)法で測定した重量平均分子量が、2000～1000000が好ましく、より好ましくは、5000～100000である。

20

【0069】

[重合体組成物の調製]

本発明に用いられる重合体組成物は、液晶配向膜の形成に好適となるように塗布液として調製されることが好ましい。すなわち、本発明に用いられる重合体組成物は、樹脂被膜を形成するための樹脂成分が有機溶媒に溶解した溶液として調製されることが好ましい。ここで、その樹脂成分とは、既に説明した液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を含む樹脂成分である。その際、樹脂成分の含有量は、1質量%～20質量%が好ましく、より好ましくは3質量%～15質量%、特に好ましくは3質量%～10質量%である。

【0070】

本実施形態の重合体組成物において、前述の樹脂成分は、全てが上述した液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子であってもよいが、液晶発現能および感光性能を損なわない範囲でそれら以外の他の重合体が混合されていてもよい。その際、樹脂成分中における他の重合体の含有量は、0.5質量%～80質量%、好ましくは1質量%～50質量%である。

30

そのような他の重合体は、例えば、ポリ(メタ)アクリレートやポリアミック酸やポリイミド等からなり、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子ではない重合体等が挙げられる。

【0071】

<<(B)成分>>

本発明に用いられる重合体組成物は、(B)成分として、多価エポキシ化合物と、ジアミン化合物とを重合反応させることにより製造されるポリアミンを有する。

40

【0072】

<<<多価エポキシ化合物>>>

(B)成分の原料である多価エポキシ化合物として、例えば、芳香族多価エポキシ化合物、脂肪族多価エポキシ化合物などが挙げられる。好ましい多価エポキシ化合物は、・・・である。

【0073】

多価エポキシ化合物の例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジ - メチルグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、テトラヒドロキシフェニルメタンテトラグリシジルエーテル、4,4'-ビフェノールジグリ

50

シジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、1,5-ナフタレンジグリシジルエーテル、1,6-ナフタレンジグリシジルエーテル、2,7-ナフタレンジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、プロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、クロル化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、ノボラックジグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジグリシジルエーテル、1,5-ペンタンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジグリシジルエーテル、1,7-ヘプタンジグリシジルエーテル、1,8-オクタンジグリシジルエーテル、1,9-ノナンジグリシジルエーテル、1,10-デカンジグリシジルエーテル、ソルビトールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、スピログリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルおよびエポキシウレタン樹脂等のグリシジルエーテル型化合物；

10

p-グリシジルエーテル安息香酸グリシジルエステル等のグリシジルエーテルエステル型化合物；

20

フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステルおよびフタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル型化合物；

ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等のグリシジルアミン型化合物；

ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシサイド、ジシクロペンタジエンジオキシサイド、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、リモネンジオキシサイド等の脂環族エポキシ化合物；

30

1,2,7,8-ジエポキシオクタン等の線状短鎖脂肪族エポキシ化合物；

エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の線状長鎖脂肪族エポキシ化合物；

ポリアミドエピクロルヒドリン等のエピクロルヒドリン化合物；

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、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂およびフェノールアラルキル樹脂のエポキシ化合物等のエポキシ樹脂；等が挙げられる。

40

#### 【0074】

多価エポキシ化合物としては、好ましくは、1,5-ナフタレンジグリシジルエーテル等の芳香族ジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル等の芳香族ジグリシジルエステル等が重合反応性、電圧保持率の観点から好ましく、さらに、イソホロンジイソシアネートが、入手性、重合反応性、電圧保持率の観点からより好ましい。また、これら多価エポキシ化合物は、1種単独でも2種以上を併用して用いても良い。

#### 【0075】

<<<ジアミン成分>>>

50

(B)成分の原料であるジアミン成分としては、例えば、以下の脂環式ジアミン、芳香族ジアミン、複素環式ジアミン、脂肪族ジアミンやウレア結合含有ジアミンが挙げられる。

【0076】

脂環式ジアミンの例としては、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、1,3-ビス(4-ピペリジル)プロパン、ビス(4-ピペリジル)等が挙げられる。

【0077】

芳香族ジアミンの例としては、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、3,5-ジアミノトルエン、1,4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、2,5-ジアミノ-p-キシレン、1,3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、1,4-ジアミノ-2,5-ジクロロベンゼン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビベンジル、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、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、2,2'-ジアミノスチルベン、4,4'-ジアミノスチルベン、4,4'-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、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'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,3-ビス(3-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-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,5-ビス(4-アミノフェノキシ)安息香酸、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビベンジル、2,2-ビス[(4-アミノフェノキシ)メチル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、'-ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフロロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフロロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,4-ジアミノジフェニルアミン、1,8-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノアントラキノン、1,3-ジアミノピレン、1,6-ジアミノピレン、1,8-ジアミノピレン、2,7-ジアミノフルオレン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ベンジジン、2,2'-ジメチルベンジジン、1,2-ビス(4-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、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ブタン、1,5-ビス(4-アミノフェニル)ペンタン、1,6-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサン、1,7-ビス(4-アミノフェニル)ヘプタン、1,8-ビス(4-アミノフェニル)オクタン、1,9-ビス(4-アミノフェニル)ノナン、1,10-ビス(4-アミノフェニル)デカン、1,2-ビス(4-アミノフェノキシ)エタン、1,3-ビス(4-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、1,5-ビス(4-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、1,7-ビス(4-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、1,9-ビス(4-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、ジ(4-アミノフェニル)プロパン-1,3-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ブタン-1,4-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ペンタン-1,5-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ヘキサン-1,6-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ヘプタン-1,7-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)オクタン-1,8-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)ノナン-1,9-ジオエート、ジ(4-アミノフェニル)デカン

10

20

30

40

50

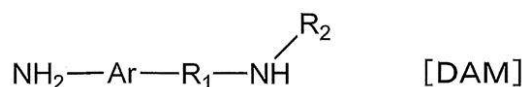


- 1, 10 - ジオエート、1, 3 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ〕プロパン、1, 4 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ〕ブタン、1, 5 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ〕ペンタン、1, 6 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ〕ヘキサン、1, 7 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ〕ヘプタン、1, 8 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ〕オクタン、1, 9 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ〕ノナン、1, 10 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ〕デカン等が挙げられる。

## 【0078】

芳香族 - 脂肪族ジアミンの例としては、下記式〔DAM〕で表されるジアミン等が挙げられる。

## 【化30】



(式中、Arはベンゼン環またはナフタレン環を表し、R<sub>1</sub>は炭素原子数が1～5のアルキレン基であり、およびR<sub>2</sub>は水素原子またはメチル基である。)

## 【0079】

芳香族 - 脂肪族ジアミンの具体例としては、3 - アミノベンジルアミン、4 - アミノベンジルアミン、3 - アミノ - N - メチルベンジルアミン、4 - アミノ - N - メチルベンジルアミン、3 - アミノフェネチルアミン、4 - アミノフェネチルアミン、3 - アミノ - N - メチルフェネチルアミン、4 - アミノ - N - メチルフェネチルアミン、3 - (3 - アミノプロピル)アニリン、4 - (3 - アミノプロピル)アニリン、3 - (3 - メチルアミノプロピル)アニリン、4 - (3 - メチルアミノプロピル)アニリン、3 - (4 - アミノブチル)アニリン、4 - (4 - アミノブチル)アニリン、3 - (4 - メチルアミノブチル)アニリン、4 - (4 - メチルアミノブチル)アニリン、3 - (5 - アミノペンチル)アニリン、4 - (5 - アミノペンチル)アニリン、3 - (5 - メチルアミノペンチル)アニリン、4 - (5 - メチルアミノペンチル)アニリン、2 - (6 - アミノナフチル)メチルアミン、3 - (6 - アミノナフチル)メチルアミン、2 - (6 - アミノナフチル)エチルアミン、3 - (6 - アミノナフチル)エチルアミン等が挙げられる。

## 【0080】

複素環式ジアミンの例としては、2, 6 - ジアミノピリジン、2, 4 - ジアミノピリジン、2, 4 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 7 - ジアミノジベンゾフラン、3, 6 - ジアミノカルバゾール、2, 4 - ジアミノ - 6 - イソプロピル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 5 - ビス(4 - アミノフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール等が挙げられる。

## 【0081】

脂肪族ジアミンの例としては、1, 2 - ジアミノエタン、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, 3 - ジアミノ - 2, 2 - ジメチルプロパン、1, 6 - ジアミノ - 2, 5 - ジメチルヘキサン、1, 7 - ジアミノ - 2, 5 - ジメチルヘプタン、1, 7 - ジアミノ - 4, 4 - ジメチルヘプタン、1, 7 - ジアミノ - 3 - メチルヘプタン、1, 9 - ジアミノ - 5 - メチルノナン、1, 12 - ジアミノドデカン、1, 18 - ジアミノオクタデカン、1, 2 - ビス(3 - アミノプロポキシ)エタン等が挙げられる。

## 【0082】

ウレア結合含有ジアミンの例としては、N, N' - ビス(4 - アミノフェネチル)ウレア等が挙げられる。

## 【0083】

10

20

30

40

50

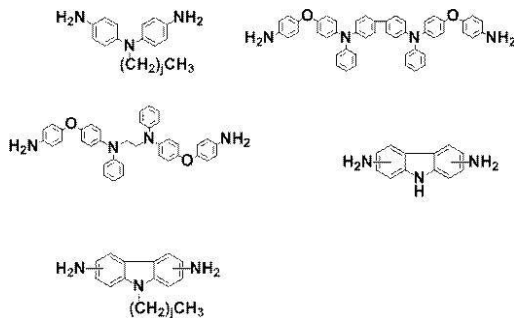
さらに、(B)成分において、ジイソシアネート成分と重合反応させるジアミン成分として、本発明の効果を損なわない範囲で、垂直配向用側鎖を有するジアミンを含んでもよい。

【0084】

また、(B)成分におけるジアミン成分は、以下のジアミンを含有しても良い。

【0085】

【化31】



10

(式中、m、nはそれぞれ1から11の整数であり、m+nは2から12の整数であり、hは1~3の整数であり、jは0から3の整数である。)

20

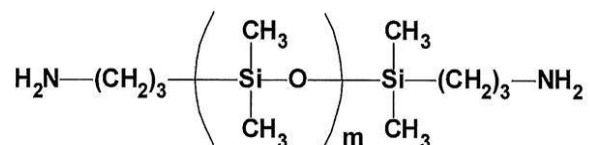
【0086】

これらのジアミンを導入することにより、本発明の液晶配向剤から形成される液晶配向膜を使用する液晶表示素子の電圧保持率(VHRとも言う。)をより向上させるのに有利である。これらのジアミンは、そうした液晶表示素子の蓄積電荷低減効果に優れる観点から、好ましい

【0087】

加えて、(B)成分におけるジアミン成分として、下記の式で示されるようなジアミノシロキサン等も挙げることができる。

【化32】



30

(式中、mは、1から10の整数である。)

【0088】

これら(B)成分におけるジアミン成分は、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、それぞれ1種類または2種類以上併用することができる。その際の混在する割合は限定されない。

40

【0089】

それぞれの原料のジアミン成分と、多価エポキシ化合物との重合反応により、上記(B)成分の重合体であるポリアミン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、多価エポキシ化合物とを有機溶媒中で反応させる方法である。かかる反応は、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。

【0090】

ジアミン成分と、多価エポキシ化合物との反応に用いる有機溶媒としては、生成したポリアミンが溶解するものであれば特に限定されない。

50

その具体例を以下に挙げる。

【0091】

ここで使用可能な有機溶媒としては、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、 $\gamma$ -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、ジグライム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドなどが挙げられる。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、ポリアミンを溶解させない溶媒であっても、生成したポリアミン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。

【0092】

また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害する原因となるので、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。

【0093】

ジアミン成分と、多価エポキシ化合物とを有機溶媒中で反応させる際には、ジアミン成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、多価エポキシ化合物をそのまま、または有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆に多価エポキシ化合物を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミン成分を添加する方法、多価エポキシ化合物とジアミン成分とを交互に添加する方法などが挙げられ、これらのいずれの方法を用いても良い。また、多価エポキシ化合物またはジアミン成分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良く、個別に順次反応させても良く、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良い。

【0094】

その際の重合温度は-20 から150 の任意の温度を選択することができるが、好ましくは-5 から100 の範囲である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、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

10

20

30

40

50

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、多価エポキシ化合物とジアミン成分の反応溶液中での合計濃度が、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、有機溶媒を追加することができる。

【0095】

ポリアミンの重合反応においては、多価エポキシ化合物の合計モル数と、ジアミン成分の合計モル数の比は0.8～1.2であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1.0に近いほど生成するポリアミンの分子量は大きくなる。

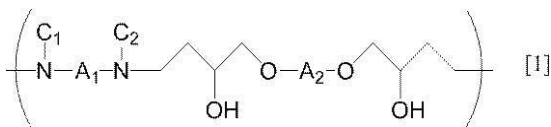
【0096】

反応溶液から、生成したポリアミンを回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して沈殿させれば良い。沈殿に用いる貧溶媒としてはメタノール、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重合体は濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2～10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素などが挙げられ、これらの内から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

【0097】

このようなポリアミンは、例えば、下記式[1]で示される繰り返し単位を有する重合体である。

【化33】



(式[1]中、A<sub>1</sub>は2価の有機基であり、A<sub>2</sub>は2価の有機基であり、C<sub>1</sub>及びC<sub>2</sub>は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。)

【0098】

上記式[1]において、A<sub>1</sub>は原料であるジアミン成分に由来する基である。また、A<sub>2</sub>は原料である多価エポキシ化合物に由来する基である。

【0099】

上記式[1]において、A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>がそれぞれ1種類であり同一の繰り返し単位を有する重合体でもよく、また、A<sub>1</sub>やA<sub>2</sub>が複数種であり異なる構造の繰り返し単位を有する重合体でもよい。

【0100】

本発明の好ましい態様によれば、A<sub>1</sub>としては上記で挙げた好ましいジアミン成分に由来する基が好ましい。また、A<sub>2</sub>としては上記で挙げた好ましい多価エポキシ化合物に由来する基が好ましい。

【0101】

(B)成分のポリアミンの分子量は、得られる液晶配向膜の強度及び、液晶配向膜形成時の作業性、液晶配向膜の均一性を考慮すると、GPC(Gel Permeation Chromatography)法で測定した重量平均分子量で5,000～1,000,000とするのが好ましく、より好ましくは、10,000～150,000である。

【0102】

本発明の好ましい態様によれば、本発明による重合組成物において、前記した(A)成分と(B)成分の配合比(質量基準)は、全体((A)成分と(B)成分の合計)を1に

10

20

30

40

50

した場合、(A)成分が0.01~0.99であり、より好ましくは0.6~0.97であり、さらに好ましくは0.8~0.95である。

【0103】

<<(C)有機溶媒>>

本発明に用いられる重合体組成物に用いる有機溶媒は、樹脂成分を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

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-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルニルケトン、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、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、ジグライム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、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等が挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

【0104】

本発明に用いられる重合体組成物は、上記(A)、(B)及び(C)成分以外の成分を含有してもよい。その例としては、重合体組成物を塗布した際の、膜厚均一性や表面平滑性を向上させる溶媒や化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物等を挙げることができるが、これに限定されない。

【0105】

膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる溶媒(貧溶媒)の具体例としては、次のものが挙げられる。

例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、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、エチルカルビトールアセテート、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、1-ヘキサノール、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、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、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、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、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等の低表面張力を有する溶媒等が挙げられる。

10

## 【0106】

これらの貧溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。上述のような溶媒を用いる場合は、重合体組成物に含まれる溶媒全体の溶解性を著しく低下させることが無いように、溶媒全体の5質量%~80質量%であることが好ましく、より好ましくは20質量%~60質量%である。

## 【0107】

膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

より具体的には、例えば、エフトップ(登録商標)301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ社製)、メガファック(登録商標)F171、F173、R-30(DIC社製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム社製)、アサヒガード(登録商標)AG710(旭硝子社製)、サーフロン(登録商標)S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGCセイミケミカル社製)等が挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、重合体組成物に含有される樹脂成分の100質量部に対して、好ましくは0.01質量部~2質量部、より好ましくは0.01質量部~1質量部である。

20

## 【0108】

液晶配向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、次に示す官能性シラン含有化合物などが挙げられる。

30

例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

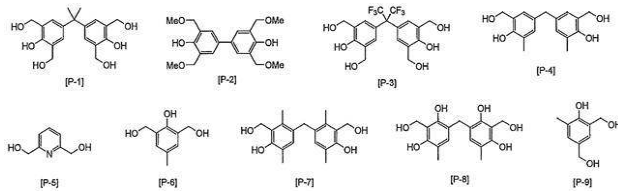
40

## 【0109】

さらに、基板と液晶配向膜の密着性の向上に加え、液晶表示素子を構成した時のバックライトによる電気特性の低下等を防ぐ目的で、以下のようなフェノプラスト系やエポキシ基含有化合物の添加剤を、重合体組成物中に含有させても良い。具体的なフェノプラスト系添加剤を以下に示すが、この構造に限定されない。

50

## 【化 3 4】



## 【 0 1 1 0 】

具体的なエポキシ基含有化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、  
 ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエー  
 テル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジ  
 グリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジ  
 オールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブromoネオ  
 ペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4  
 -ヘキサジオール、N,N,N',N',-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン  
 、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',  
 N',-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが例示される。

10

## 【 0 1 1 1 】

基板との密着性を向上させる化合物を使用する場合、その使用量は、重合体組成物に含  
 有される樹脂成分の100質量部に対して0.1質量部~30質量部であることが好まし  
 く、より好ましくは1質量部~20質量部である。使用量が0.1質量部未満であると密  
 着性向上の効果は期待できず、30質量部よりも多くなると液晶の配向性が悪くなる場合  
 がある。

20

## 【 0 1 1 2 】

添加剤として、光増感剤を用いることもできる。無色増感剤および三重項増感剤が好ま  
 しい。

## 【 0 1 1 3 】

光増感剤としては、芳香族ニトロ化合物、クマリン(7-ジエチルアミノ-4-メチル  
 クマリン、7-ヒドロキシ4-メチルクマリン)、ケトクマリン、カルボニルビスクマリ  
 ン、芳香族2-ヒドロキシケトン、およびアミノ置換された、芳香族2-ヒドロキシケト  
 ン(2-ヒドロキシベンゾフェノン、モノ-もしくはジ-p-(ジメチルアミノ)-2-  
 ヒドロキシベンゾフェノン)、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサ  
 ントン、ベンズアントロン、チアゾリン(2-ベンゾイルメチレン-3-メチル-  
 -ナフトチアゾリン、2-(  
 -ナフトイルメチレン)-3-メチルベンゾチアゾリン、2-  
 (  
 -ナフトイルメチレン)-3-メチルベンゾチアゾリン、2-(4-ピフェノイルメ  
 チレン)-3-メチルベンゾチアゾリン、2-(  
 -ナフトイルメチレン)-3-メチル  
 -  
 -ナフトチアゾリン、2-(4-ピフェノイルメチレン)-3-メチル-  
 -ナフト  
 チアゾリン、2-(p-フルオロベンゾイルメチレン)-3-メチル-  
 -ナフトチアゾ  
 リン)、オキサゾリン(2-ベンゾイルメチレン-3-メチル-  
 -ナフトオキサゾリン  
 、2-(  
 -ナフトイルメチレン)-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-(  
 -ナフト  
 イルメチレン)-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-(4-ピフェノイルメチレン)-  
 3-メチルベンゾオキサゾリン、2-(  
 -ナフトイルメチレン)-3-メチル-  
 -ナ  
 フトオキサゾリン、2-(4-ピフェノイルメチレン)-3-メチル-  
 -ナフトオキサ  
 ザゾリン、2-(p-フルオロベンゾイルメチレン)-3-メチル-  
 -ナフトオキサゾ  
 リン)、ベンゾチアゾール、ニトロアニリン(m-もしくはp-ニトロアニリン、2,4,  
 6-トリニトロアニリン)またはニトロアセナフテン(5-ニトロアセナフテン)、(2  
 -[(m-ヒドロキシ-p-メトキシ)スチリル]ベンゾチアゾール、ベンゾインアルキ  
 ルエーテル、N-アルキル化フタロン、アセトフェノンケタール(2,2-ジメトキシフ  
 ェニルエタノン)、ナフタレン、アントラセン(2-ナフタレンメタノール、2-ナフタ

30

40

50

レンカルボン酸、9-アントラセンメタノール、および9-アントラセンカルボン酸)、ベンゾピラン、アゾインドリジン、メロクマリン等がある。

好ましくは、芳香族2-ヒドロキシケトン(ベンゾフェノン)、クマリン、ケトクマリオン、カルボニルビスクマリン、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、およびアセトフェノンケタールである。

【0114】

重合体組成物には、上述したものの他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的で、誘電体や導電物質、さらには、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的で、架橋性化合物を添加してもよい。

10

【0115】

<液晶配向膜を有する基板の製造方法>及び<液晶表示素子の製造方法>  
本発明の液晶配向膜を有する基板の製造方法は、

[I] (A)所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、

(B)多価エポキシ化合物と、ジアミン化合物とを重合反応させることにより製造されるポリアミン、及び

(C)有機溶媒

を含有することを特徴とする重合体組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[II] [I]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

20

[III] [II]で得られた塗膜を加熱する工程；

を有する。

上記工程により、配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得ることができ、該液晶配向膜を有する基板を得ることができる。

【0116】

また、上記得られた基板(第1の基板)の他に、第2の基板を準備することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

第2の基板は、横電界駆動用の導電膜を有する基板に代わって、横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いる以外、上記工程[I]~[III](横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いるため、便宜上、本願において、工程[I']~[III']と略記する場合がある)を用いることにより、配向制御能が付与された液晶配向膜を有する第2の基板を得ることができる。

30

【0117】

横電界駆動型液晶表示素子の製造方法は、

[IV] 上記で得られた第1及び第2の基板を、液晶を介して第1及び第2の基板の液晶配向膜が相対するように、対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有する。これにより横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

【0118】

以下、本発明の製造方法の有する[I]~[III]、および[IV]の各工程について説明する。

40

<工程[I]>

工程[I]では、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、ポリウレア、及び有機溶媒を含有する重合体組成物を塗布して塗膜を形成する。

【0119】

<基板>

基板については、特に限定はされないが、製造される液晶表示素子が透過型である場合、透明性の高い基板が用いられることが好ましい。その場合、特に限定はされず、ガラス基板、またはアクリル基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることができる。

50



また、反射型の液晶表示素子への適用を考慮し、シリコンウェハなどの不透明な基板も使用できる。

【0120】

<横電界駆動用の導電膜>

基板は、横電界駆動用の導電膜を有する。

該導電膜として、液晶表示素子が透過型である場合、ITO (Indium Tin Oxide: 酸化インジウムスズ)、IZO (Indium Zinc Oxide: 酸化インジウム亜鉛)などを挙げることができるが、これらに限定されない。

また、反射型の液晶表示素子の場合、導電膜として、アルミなどの光を反射する材料などを挙げることができるがこれらに限定されない。

基板に導電膜を形成する方法は、従来公知の手法を用いることができる。

【0121】

上述した重合体組成物を横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布する方法は特に限定されない。

塗布方法は、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷またはインクジェット法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、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピナ法(回転塗布法)またはスプレー法などがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

【0122】

横電界駆動用の導電膜を有する基板上に重合体組成物を塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープンまたはIR(赤外線)型オープンなどの加熱手段により50~200、好ましくは50~150で溶媒を蒸発させて塗膜を得ることができる。このときの乾燥温度は、側鎖型高分子の液晶相発現温度よりも低いことが好ましい。

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5nm~300nm、より好ましくは10nm~150nmである。

尚、[I]工程の後、続く[II]工程の前に塗膜の形成された基板を室温にまで冷却する工程を設けることも可能である。

【0123】

<工程[II]>

工程[II]では、工程[I]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する。塗膜の膜面に偏光した紫外線を照射する場合、基板に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。使用する紫外線としては、波長100nm~400nmの範囲の紫外線を使用することができる。好ましくは、使用する塗膜の種類によりフィルター等を介して最適な波長を選択する。そして、例えば、選択的に光架橋反応を誘起できるように、波長290nm~400nmの範囲の紫外線を選択して使用することができる。紫外線としては、例えば、高圧水銀灯から放射される光を用いることができる。

【0124】

偏光した紫外線の照射量は、使用する塗膜に依存する。照射量は、該塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差であるAの最大値(以下、 $A_{max}$ とも称する)を実現する偏光紫外線の量の1%~70%の範囲内とすることが好ましく、1%~50%の範囲内とすることがより好ましい。

【0125】

<工程[III]>

工程[III]では、工程[II]で偏光した紫外線の照射された塗膜を加熱する。加熱により、塗膜に配向制御能を付与することができる。

加熱は、ホットプレート、熱循環型オープンまたはIR(赤外線)型オープンなどの加熱手段を用いることができる。加熱温度は、使用する塗膜の液晶性を発現させる温度を考慮して決めることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 6 】

加熱温度は、側鎖型高分子が液晶性を発現する温度（以下、液晶性発現温度という）の温度範囲内であることが好ましい。塗膜のような薄膜表面の場合、塗膜表面の液晶性発現温度は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子をバルクで観察した場合の液晶性発現温度よりも低いことが予想される。このため、加熱温度は、塗膜表面の液晶性発現温度の温度範囲内であることがより好ましい。すなわち、偏光紫外線照射後の加熱温度の温度範囲は、使用する側鎖型高分子の液晶性発現温度の温度範囲の下限より10 低い温度を下限とし、その液晶温度範囲の上限より10 低い温度を上限とする範囲の温度であることが好ましい。加熱温度が、上記温度範囲よりも低いと、塗膜における熱による異方性の増幅効果が不十分となる傾向があり、また加熱温度が、上記温度範囲よりも高すぎると、塗膜の状態が等方性の液体状態（等方相）に近くなる傾向があり、この場合、自己組織化によって一方向に再配向することが困難になることがある。

10

なお、液晶性発現温度は、側鎖型高分子または塗膜表面が固体相から液晶相に相転移がおきるガラス転移温度（ $T_g$ ）以上であって、液晶相からアイソトロピック相（等方相）に相転移を起こすアイソトロピック相転移温度（ $T_{iso}$ ）以下の温度をいう。

## 【 0 1 2 7 】

以上の工程を有することにより、本発明の製造方法では、高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。そして、高効率に液晶配向膜付基板を製造することができる。

## 【 0 1 2 8 】

< 工程 [ I V ] >

[ I V ] 工程は、[ I I I ] で得られた、横電界駆動用の導電膜上に液晶配向膜を有する基板（第1の基板）と、同様に上記 [ I ' ] ~ [ I I I ' ] で得られた、導電膜を有しない液晶配向膜付基板（第2の基板）とを、液晶を介して、双方の液晶配向膜が相対するように対向配置して、公知の方法で液晶セルを作製し、横電界駆動型液晶表示素子を作製する工程である。なお、工程 [ I ' ] ~ [ I I I ' ] は、工程 [ I ] において、横電界駆動用の導電膜を有する基板の代わりに、該横電界駆動用導電膜を有しない基板を用いた以外、工程 [ I ] ~ [ I I I ] と同様に行うことができる。工程 [ I ] ~ [ I I I ] と工程 [ I ' ] ~ [ I I I ' ] との相違点は、上述した導電膜の有無だけであるため、工程 [ I ' ] ~ [ I I I ' ] の説明を省略する。

20

30

## 【 0 1 2 9 】

液晶セル又は液晶表示素子の作製の一例を挙げるならば、上述の第1及び第2の基板を用意し、片方の基板の液晶配向膜上にスペーサを散布し、液晶配向膜面が内側になるようにして、もう片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、または、スペーサを散布した液晶配向膜面に液晶を滴下した後に、基板を貼り合わせて封止を行う方法、等を例示することができる。このとき、片側の基板には横電界駆動用の櫛歯のような構造の電極を有する基板を用いることが好ましい。このときのスペーサの径は、好ましくは  $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  である。このスペーサ径が、液晶層を挟持する一対の基板間距離、すなわち、液晶層の厚みを決めることになる。

## 【 0 1 3 0 】

本発明の塗膜付基板の製造方法は、重合体組成物を基板上に塗布し塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射する。次いで、加熱を行うことにより側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現し、液晶の配向制御能を備えた液晶配向膜付基板を製造する。

40

本発明に用いる塗膜では、側鎖の光反応と液晶性に基づく自己組織化によって誘起される分子再配向の原理を利用して、塗膜への高効率な異方性の導入を実現する。本発明の製造方法では、側鎖型高分子に光反応性基として光架橋性基を有する構造の場合、側鎖型高分子を用いて基板上に塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射し、次いで、加熱を行った後、液晶表示素子を作成する。

## 【 0 1 3 1 】

以下、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた実施の形態を

50

第1の形態、光反応性基として光フリース転位基又は異性化を起こす基を有する構造の側鎖型高分子を用いた実施の形態を第2の形態と称して説明する。

【0132】

図1は、本発明における第1の形態において、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図1(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図1(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図1(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が小さい場合、すなわち、本発明の第1の形態において、[II]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~15%の範囲内である場合の模式図である。

10

【0133】

図2は、本発明における第1の形態において、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図2(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図2(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図2(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が大きい場合、すなわち、本発明の第1の形態において、[II]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の15%~70%の範囲内である場合の模式図である。

20

【0134】

図3は、本発明における第2の形態において、光反応性基として光異性化性基か、上述の式(18)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図3(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図3(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図3(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が小さい場合、すなわち、本発明の第2の形態において、[II]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合の模式図である。

【0135】

図4は、本発明における第2の形態において、光反応性基として上述の式(19)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図4(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図4(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図4(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が大きい場合、すなわち、本発明の第2の形態において、[II]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合の模式図である。

30

【0136】

本発明における第1の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、[II]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~15%の範囲内である場合は、先ず、基板上に塗膜1を形成する。図1(a)に示すように、基板上に形成された塗膜1では、側鎖2がランダムに配列する構造を有する。塗膜1の側鎖2のランダム配列に従い、側鎖2のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その塗膜1は等方性である。

40

【0137】

本発明における第1の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、[II]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の15%~70%の範囲内である場合は、先ず、基板上に塗膜3を形成する。図2(a)に示すように、基板上に形成された塗膜3では、側鎖4がランダムに配列する構造を有する。塗膜3の側鎖4のランダム配列に従い

50

、側鎖 4 のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その塗膜 2 は等方性である。

【 0 1 3 8 】

本発明における第 2 の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、光異性化性基か、上述の式 ( 1 8 ) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いた場合において、[ I I ] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 7 0 % の範囲内である場合は、先ず、基板上に塗膜 5 を形成する。図 3 ( a ) に示すように、基板上に形成された塗膜 5 では、側鎖 6 がランダムに配列する構造を有する。塗膜 5 の側鎖 6 のランダム配列に従い、側鎖 6 のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その側鎖型高分子膜 5 は等方性である。

10

【 0 1 3 9 】

本発明における第 2 の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、上述の式 ( 1 9 ) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いた場合において、[ I I ] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 7 0 % の範囲内である場合は、先ず、基板上に塗膜 7 を形成する。図 4 ( a ) に示すように、基板上に形成された塗膜 7 では、側鎖 8 がランダムに配列する構造を有する。塗膜 7 の側鎖 8 のランダム配列に従い、側鎖 8 のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その塗膜 7 は等方性である。

【 0 1 4 0 】

本実施の第 1 の形態で、[ I I ] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 1 5 % の範囲内である場合において、この等方性の塗膜 1 に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図 1 ( b ) に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖 2 のうちの感光性基を有する側鎖 2 a の感光性基が優先的に二量化反応などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖 2 a の密度が照射紫外線の偏光方向で僅かに高くなり、結果として塗膜 1 に非常に小さな異方性が付与される。

20

【 0 1 4 1 】

本実施の第 1 の形態で、[ I I ] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 5 % ~ 7 0 % の範囲内である場合において、この等方性の塗膜 3 に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図 2 ( b ) に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖 4 のうちの感光性基を有する側鎖 4 a の感光性基が優先的に二量化反応などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖 4 a の密度が照射紫外線の偏光方向で高くなり、結果として塗膜 3 に小さな異方性が付与される。

30

【 0 1 4 2 】

本実施の第 2 の形態で、光異性化性基か、上述の式 ( 1 8 ) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いて、[ I I ] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 7 0 % の範囲内である場合において、この等方性の塗膜 5 に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図 3 ( b ) に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖 6 のうちの感光性基を有する側鎖 6 a の感光性基が優先的に光フリース転位などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖 6 a の密度が照射紫外線の偏光方向で僅かに高くなり、結果として塗膜 5 に非常に小さな異方性が付与される。

40

【 0 1 4 3 】

本実施の第 2 の形態で、上述の式 ( 1 9 ) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた塗膜を用いて、[ I I ] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 7 0 % の範囲内である場合において、この等方性の塗膜 7 に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図 4 ( b ) に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖 8 のうちの感光性基を有する側鎖 8 a の感光性基が優先的に光フリース転位などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖 8 a の密度が照射紫外線の偏光方向で高くなり、結果として塗膜 7 に小さな異方性が付与される。

【 0 1 4 4 】

50

次いで、本実施の第1の形態で、[ I I ]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~15%の範囲内である場合において、偏光照射後の塗膜1を加熱し、液晶状態にする。すると図1(c)に示すように、塗膜1では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた架橋反応の量が異なっている。この場合、照射紫外線の偏光方向と平行方向に生じた架橋反応の量が非常に小さいため、この架橋反応部位は可塑剤としての働きをする。そのため、照射紫外線の偏光方向と垂直方向の液晶性が平行方向の液晶性より高くなり、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖2が再配向する。その結果、光架橋反応で誘起された塗膜1の非常に小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜1においてより大きな異方性が付与されることになる。

10

**【0145】**

同様に、本実施の第1の形態で、[ I I ]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の15%~70%の範囲内である場合において、偏光照射後の塗膜3を加熱し、液晶状態にする。すると図2(c)に示すように、側鎖型高分子膜3では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた架橋反応の量が異なっている。そのため、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖4が再配向する。その結果、光架橋反応で誘起された塗膜3の小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜3においてより大きな異方性が付与されることになる。

**【0146】**

同様に、本実施の第2の形態で、光異性化性基か、上述の式(18)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた塗膜を用いて、[ I I ]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合において、偏光照射後の塗膜5を加熱し、液晶状態にする。すると図3(c)に示すように、塗膜5では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた光フリース転位反応の量が異なっている。この場合、照射紫外線の偏光方向と垂直方向に生じた光フリース転位体の液晶配向力が反応前の側鎖の液晶配向力より強いため、照射紫外線の偏光方向と垂直な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖6が再配向する。その結果、光フリース転位反応で誘起された塗膜5の非常に小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜5においてより大きな異方性が付与されることになる。

20

**【0147】**

同様に、本実施の第2の形態で、上述の式(19)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた塗膜を用いて、[ I I ]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合において、偏光照射後の塗膜7を加熱し、液晶状態にする。すると図4(c)に示すように、側鎖型高分子膜7では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた光フリース転位反応の量が異なっている。光フリース転位体8(a)のアンカリング力は転位前の側鎖8より強いため、ある一定量以上の光フリース転位体が生じると、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖8が再配向する。その結果、光フリース転位反応で誘起された塗膜7の小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜7においてより大きな異方性が付与されることになる。

30

40

**【0148】**

したがって、本発明の方法に用いる塗膜は、塗膜への偏光した紫外線の照射と加熱処理を順次行うことにより、高効率に異方性が導入され、配向制御能に優れた液晶配向膜とすることができる。

**【0149】**

そして、本発明の方法に用いる塗膜では、塗膜への偏光した紫外線の照射量と、加熱処理における加熱温度を最適化する。それにより高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。

**【0150】**

本発明に用いられる塗膜への高効率な異方性の導入に最適な偏光紫外線の照射量は、そ

50

の塗膜において感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する量を最適にする偏光紫外線の照射量に対応する。本発明に用いられる塗膜に対して偏光した紫外線を照射した結果、光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する側鎖の感光性基が少ないと、十分な光反応量とならない。その場合、その後に加熱しても十分な自己組織化は進行しない。一方、本発明に用いられる塗膜で、光架橋性基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、架橋反応する側鎖の感光性基が過剰となると側鎖間での架橋反応が進行しすぎることになる。その場合、得られる膜は剛直になって、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。また、本発明に用いられる塗膜で、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、光フリース転位反応する側鎖の感光性基が過剰となると、塗膜の液晶性が低下しすぎることになる。その場合、得られる膜の液晶性も低下し、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。さらに、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射する場合、紫外線の照射量が多すぎると、側鎖型高分子が光分解し、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。

10

## 【0151】

したがって、本発明に用いられる塗膜において、偏光紫外線の照射によって側鎖の感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する最適な量は、その側鎖型高分子膜の有する感光性基の0.1モル%~40モル%にすることが好ましく、0.1モル%~20モル%にすることがより好ましい。光反応する側鎖の感光性基の量をこのような範囲にすることにより、その後の加熱処理での自己組織化が効率良く進み、膜中で

20

## 【0152】

本発明の方法に用いる塗膜では、偏光した紫外線の照射量の最適化により、側鎖型高分子膜の側鎖における、感光性基の光架橋反応や光異性化反応、または光フリース転位反応の量を最適化する。そして、その後の加熱処理と併せて、高効率な、本発明に用いられる塗膜への異方性の導入を実現する。その場合、好適な偏光紫外線の量については、本発明に用いられる塗膜の紫外吸収の評価に基づいて行うことが可能である。

## 【0153】

すなわち、本発明に用いられる塗膜について、偏光紫外線照射後の、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸収と、垂直な方向の紫外線吸収とをそれぞれ測定する。紫外吸収の測定結果から、その塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である A を評価する。そして、本発明に用いられる塗膜において実現される A の最大値 (  $A_{max}$  ) とそれを実現する偏光紫外線の照射量を求める。本発明の製造方法では、この  $A_{max}$  を実現する偏光紫外線照射量を基準として、液晶配向膜の製造において照射する、好ましい量の偏光した紫外線量を定めることができる。

30

## 【0154】

本発明の製造方法では、本発明に用いられる塗膜への偏光した紫外線の照射量を、  $A_{max}$  を実現する偏光紫外線の量の1%~70%の範囲内とすることが好ましく、1%~50%の範囲内とすることがより好ましい。本発明に用いられる塗膜において、  $A_{max}$  を実現する偏光紫外線の量の1%~50%の範囲内の偏光紫外線の照射量は、その側鎖型高分子膜の有する感光性基全体の0.1モル%~20モル%を光架橋反応させる偏光紫外線の量に相当する。

40

## 【0155】

以上より、本発明の製造方法では、塗膜への高効率な異方性の導入を実現するため、その側鎖型高分子の液晶温度範囲を基準として、上述したような好適な加熱温度を定めるのがよい。したがって、例えば、本発明に用いられる側鎖型高分子の液晶温度範囲が100~200である場合、偏光紫外線照射後の加熱の温度を90~190とすることが望ましい。こうすることにより、本発明に用いられる塗膜において、より大きな異方性が付与されることになる。

50

## 【0156】

こうすることにより、本発明によって提供される液晶表示素子は光や熱などの外部ストレスに対して高い信頼性を示すことになる。

## 【0157】

以上のようにして、本発明の方法によって製造された横電界駆動型液晶表示素子用基板又は該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子は、信頼性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用できる。

## 【実施例】

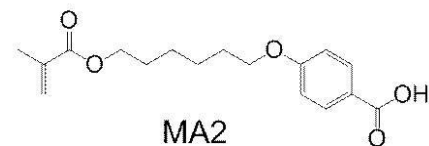
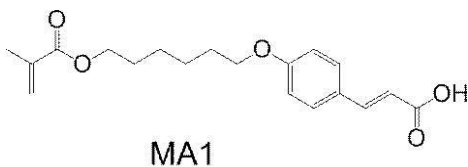
## 【0158】

以下、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は、該実施例に限定されるものではない。実施例で使用する略号は以下のとおりである。

## 【0159】

<メタクリルモノマー>

## 【化00】



## 【0160】

MA1は特許文献(WO2011-084546)に記載の合成法にて合成した。

MA2は特許文献(特開平9-118717)に記載の合成法にて合成した。

## 【0161】

<ジアミン成分>

ピペラジン

## 【0162】

<ジエポキシ成分>

1,6-NDGE: 1,6-ナフチルジグリシジルエーテル

DGT: ジグリシジルテレフタレート

## 【0163】

<有機溶媒>

THF: テトラヒドロフラン

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

BCS: ブチルセロソルブ

## 【0164】

<重合開始剤>

AI BN: 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

## 【0165】

<メタクリレートポリマー合成例1>

MA1(5.3g)、MA2(19.6g)をTHF(102.6g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行なった後、AI BNを(0.39g)を加え再び脱気を行なった。この後60で8時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール(600ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメ

10

20

30

40

50

タノールで洗浄し、40 のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末MP1を得た。

【0166】

< ポリアミン合成例1 >

ジアミン成分として、ピペラジン(0.75g)をNMP(7.12g)に溶解し、そこへ、ジエポキシ成分として1,6-NDGE(2.32g)を室温で添加、攪拌後、70 で18時間反応させた。反応溶液を冷却後、NMP(23.60g)を加えて希釈し、濃度10wt%のポリアミン溶液(PA-1)を得た。

【0167】

< ポリアミン合成例2 >

ジアミン成分として、ピペラジン(0.79g)をNMP(7.68g)に溶解し、そこへ、ジエポキシ成分としてDGT(2.50g)を室温で添加、攪拌後、70 で18時間反応させた。反応溶液を冷却後、NMP(25.12g)を加えて希釈し、濃度10wt%のポリアミン溶液(PA-2)を得た。

【0168】

(実施例1)

上記メタクリレートポリマー合成例1にて得られたメタクリレートポリマー粉末(MP1)0.5gにNMP(8.66g)を加え、30分攪拌させメタクリレートポリマー溶液を得る。そこにポリアミン溶液(PA-1)0.55gを加え室温で1時間攪拌した。さらにこの溶液にBCS(4.16g)を加え、室温で1時間攪拌し、固形分濃度が4wt%のポリマー溶液(A1)を得た。このポリマー溶液は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤となる。

【0169】

(実施例2、コントロール1)

表1に示す組成で、実施例1と同様の方法を用いて実施例2のポリマー溶液を得た。またコントロール1も同様の方法で調整した。

【表1】

		メタクリレート ポリマー	ポリアミン 溶液	NMP	BCS
実施例2	A2	MP1 0.5g	PA-2 0.55g	8.66g	4.16g
コントロール1	C1	MP1 0.55g	—	9.16g	4.16g

【0170】

[液晶セルの作製]

実施例1で得られた液晶配向剤(A1)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。基板は、30mm×40mmの大きさで、厚さが0.7mmのガラス基板であり、ITO膜をパターニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置されたものを用いた。画素電極は、中央部分が屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成された櫛歯状の形状を有する。各電極要素の短手方向の幅は10μmであり、電極要素間の間隔は20μmであった。各画素を形成する画素電極が、中央部分の屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成されているため、各画素の形状は長方形状ではなく、電極要素と同様に中央部分で屈曲する、太字のくの字に似た形状を備えていた。そして、各画素は、その中央の屈曲部分を境にして上下に分割され、屈曲部分の上側の第1領域と下側の第2領域を有した。各画素の第1領域と第2領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっていた。すなわち、後述する液晶配向膜の配向処理方向を基準とした場合、画素の第1領域では画素電極の電極要素が+15°の角度(時計回り)をなすように形成され、画素の第2領域では画素電極の電極要素が-15°の角度(時計回り)をなすように形成されていた。すなわち、各画素の第1領域と第2領域とでは、画素電極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作(インプレーン・スイッチング)の方向が互いに逆方向となるように構成されていた。

10

20

30

40

50



## 【 0 1 7 1 】

実施例 1 で得られた液晶配向剤 ( A 1 ) を、準備された上記電極付き基板にスピンコートした。次いで、70 のホットプレートで90 秒間乾燥し、膜厚 100 nm の液晶配向膜を形成した。次いで、塗膜面に偏光板を介して313 nm の紫外線を  $15 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  照射した後に140 のホットプレートで10 分間加熱することで液晶配向膜付き基板を得た。また、対向基板として電極が形成されていない高さ  $4 \mu\text{m}$  の柱状スペーサーを有するガラス基板にも、同様に塗膜を形成させ、配向処理を施した。一方の基板の液晶配向膜上にシール剤 ( 協立化学製 XN - 1500T ) を印刷した。次いで、もう一方の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が  $0^\circ$  になるようにして張り合わせた後、シール剤を熱硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶 MLC - 3019 (メルク株式会社製) を注入し、注入口を封止して、IPS ( In - P l a n e s S w i t c h i n g ) モード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを得た。

10

## 【 0 1 7 2 】

実施例 2 で得られた液晶配向剤 ( A 2 )、コントロールで得られた液晶配向剤 ( C 1 ) に関しても、A 1 と同様の方法を用いて液晶セルを作成した。

## 【 0 1 7 3 】

( 電圧保持率 ( V H R ) 評価 )

VHR の評価は、得られた液晶セルに、70 の温度下で 1 V の電圧を印加し、16.67 ms 後の電圧を測定し、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した。液晶セル作製後に測定した電圧保持率 ( V H R ) とした。

20

なお、電圧保持率の測定には、東陽テクニカ社製の電圧保持率測定装置 VHR - 1 を使用した。

## 【 0 1 7 4 】

結果は下記表 2 に示されるとおりであった。

## 【表 2】

		VHR
実施例1	A1	97
実施例2	A2	96.6
コントロール1	C1	91.1

## 【 0 1 7 5 】

表 2 に示されているように、本発明に従う実施例 1、2 は、コントロールに比べて、電圧保持率が高くなることが判明した。

30

## 【符号の説明】

## 【 0 1 7 6 】

図 1

1 側鎖型高分子膜

2、2 a 側鎖

図 2

3 側鎖型高分子膜

4、4 a 側鎖

40

図 3

5 側鎖型高分子膜

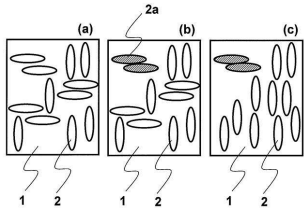
6、6 a 側鎖

図 4

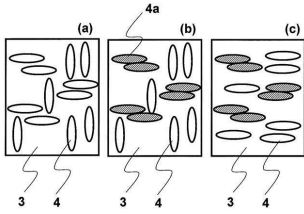
7 側鎖型高分子膜

8、8 a 側鎖

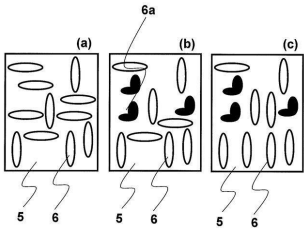
【 図 1 】



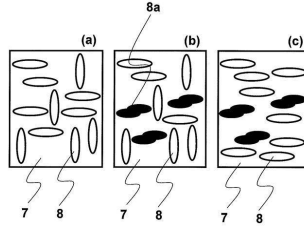
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2014/185411(WO, A1)  
国際公開第2014/185410(WO, A1)  
国際公開第2014/185412(WO, A1)  
特表2009-512903(JP, A)  
特開平10-338880(JP, A)  
特開2008-107814(JP, A)  
特開2010-097188(JP, A)  
特開2013-152422(JP, A)  
特開昭58-059220(JP, A)  
特開平04-272926(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L  
C08F