

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/004433

発行日 令和2年5月21日(2020.5.21)

(43) 国際公開日 平成31年1月3日(2019.1.3)

| (51) Int.Cl.                 | F I             | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-----------------|-------------|
| <b>GO2F 1/1337 (2006.01)</b> | GO2F 1/1337 525 | 2H290       |
| <b>CO8F 2/00 (2006.01)</b>   | CO8F 2/00 C     | 4J011       |
| <b>CO8F 290/06 (2006.01)</b> | CO8F 290/06     | 4J127       |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁)

|   |  |
|---|--|
| 出願番号 特願2019-527061 (P2019-527061)         | (71) 出願人 000003986<br>日産化学株式会社<br>東京都中央区日本橋二丁目5番1号                           |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP2018/024824             |  |
| (22) 国際出願日 平成30年6月29日 (2018.6.29)         |  |
| (31) 優先権主張番号 特願2017-129218 (P2017-129218) | (74) 代理人 110001508<br>特許業務法人 津国  |
| (32) 優先日 平成29年6月30日 (2017.6.30)           |  |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関<br>日本国 (JP)            | (72) 発明者 野田 尚宏<br>千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内                          |
| (31) 優先権主張番号 特願2018-115594 (P2018-115594) | (72) 発明者 森内 正人<br>千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内                          |
| (32) 優先日 平成30年6月18日 (2018.6.18)           |  |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関<br>日本国 (JP)            | Fターム(参考) 2H290 AA73 BA42 BD01 BF12 BF38<br>DA01 DA03<br>4J011 CA02 CC07 CC10 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゼロ面アンカリング膜の製造方法及び液晶表示素子

## (57) 【要約】

ゼロ面アンカリング膜の工業的な製造方法、および、それを用いる良好な液晶表示素子及び液晶表示素子の製造方法を提供する。

液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を、ラジカル発生膜に接触させた状態で、前記ラジカル重合性化合物を重合反応させるのに十分なエネルギーを与えるステップを含む、ゼロ面アンカリング膜の製造方法。および、液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を、ラジカル発生膜を有する第一基板とラジカル発生膜を有さない第二基板との間に有するセルを用意するステップ、及び前記セルに、前記ラジカル重合性化合物を重合反応させるのに十分なエネルギーを与えるステップを含む機能膜の作成方法とする。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を、ラジカル発生膜に接触させた状態で、前記ラジカル重合性化合物を重合反応させるのに十分なエネルギーを与えるステップを含む、ゼロ面アンカリング膜の製造方法。

## 【請求項 2】

前記第一基板の有するラジカル発生膜が一軸配向処理されたラジカル発生膜である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

エネルギーを与えるステップを無電界で行う、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

10

## 【請求項 4】

前記ラジカル発生膜が、ラジカル重合を誘発する有機基が固定化されて成る膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記ラジカル発生膜が、ラジカルを発生する基を有する化合物と重合体との組成物を塗布、硬化して膜を形成することにより膜中に固定化させて得られることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記ラジカル発生膜が、ラジカル重合を誘発する有機基を含有する重合体から成ることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

20

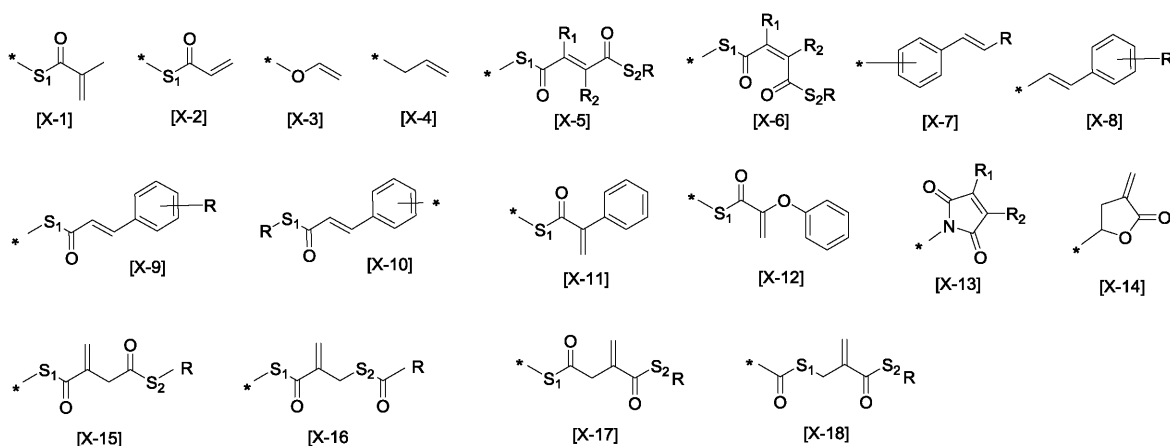
## 【請求項 7】

前記ラジカル重合を誘発する有機基を含有する重合体が、ラジカル重合を誘発する有機基を含有するジアミンを含むジアミン成分を用いて得られるポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリウレアおよびポリアミドから選ばれる少なくとも一種の重合体であることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

## 【請求項 8】

前記ラジカル重合を誘発する有機基が下記構造 [ X - 1 ] ~ [ X - 1 8 ]、[ W ]、[ Y ]、[ Z ] で表される有機基である請求項 4、6 及び 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【化 2 9】

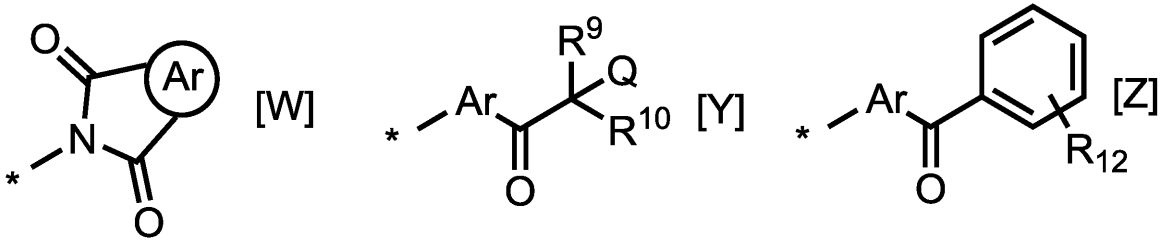


30

40

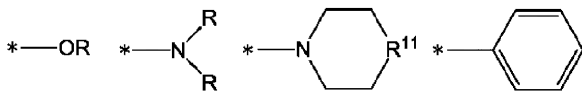
(式 [ X - 1 ] ~ [ X - 1 8 ] 中、\* は化合物分子の重合性反応基以外の部分との結合部位を示し、 $S^1$ 、 $S^2$  はそれぞれ独立して - O -、- NR -、- S - を表し、R は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す)

## 【化 3 0】



(式 [ W ]、[ Y ]、[ Z ] 中、\* は化合物分子の重合性反応基以外の部分との結合部位を示し、Ar は有機基及び / 又はハロゲン原子を置換基として有しても良いフェニレン、ナフチレン、及びビフェニレンからなる群より選ばれる芳香族炭化水素基を示し、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、 $R^9$  と  $R^{10}$  がアルキル基の場合、末端で互いに結合し環構造を形成していても良い。Q は下記の構造を表す。

## 【化 3 1】



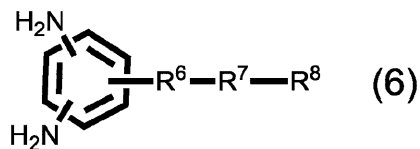
(式中、 $R^{11}$  は - CH<sub>2</sub> -、- NR -、- O -、又は - S - を表し、R は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、\* は化合物分子の Q 以外の部分との結合部位を示す。)

$R^{12}$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表す。)

## 【請求項 9】

前記ラジカル重合を誘発する有機基を含有するジアミンが下記一般式 ( 6 ) 又は下記一般式 ( 7 ) で表される構造を有するジアミンであることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

## 【化 3 2】



(式 ( 6 ) 中、 $R^6$  は単結合、- CH<sub>2</sub> -、- O -、- COO -、- OCO -、- NHCO -、- CONH -、- NH -、- CH<sub>2</sub>O -、- N(CH<sub>3</sub>) -、- CON(CH<sub>3</sub>) -、又は - N(CH<sub>3</sub>)CO - を表し、

$R^7$  は単結合、又は非置換もしく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、当該アルキレン基の任意の - CH<sub>2</sub> - 又は - CF<sub>2</sub> - の 1 以上は、それぞれ独立に - CH = CH -、二価の炭素環、および二価の複素環から選ばれる基で置き換えられていてもよく、さらに、次に挙げるいずれかの基、すなわち、- O -、- COO -、- OCO -、- NHCO -、- CONH -、又は - NH - が互いに隣り合わないことを条件に、これらの基で置き換えられていてもよい；

$R^8$  は、下記式：

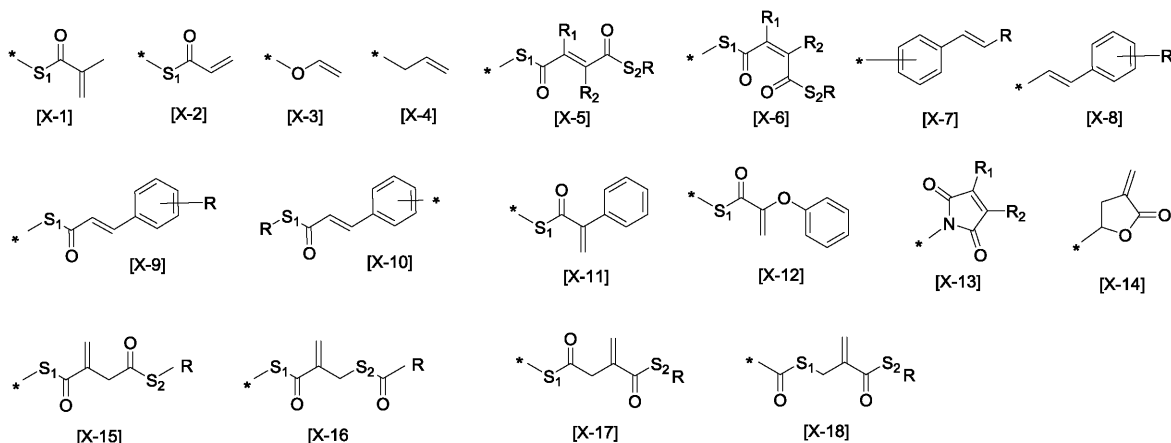
10

20

30

40

## 【化 3 3】



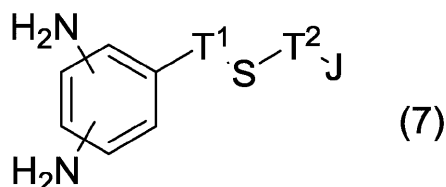
10

から選択されるラジカル重合反応性基を表す。

(式 [ X - 1 ] ~ [ X - 1 8 ] 中、\* は化合物分子のラジカル重合反応性基以外の部分との結合部位を示し、 $S^1$ 、 $S^2$  はそれぞれ独立して - O -、- NR -、- S - を表し、R は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す))

20

## 【化 3 4】



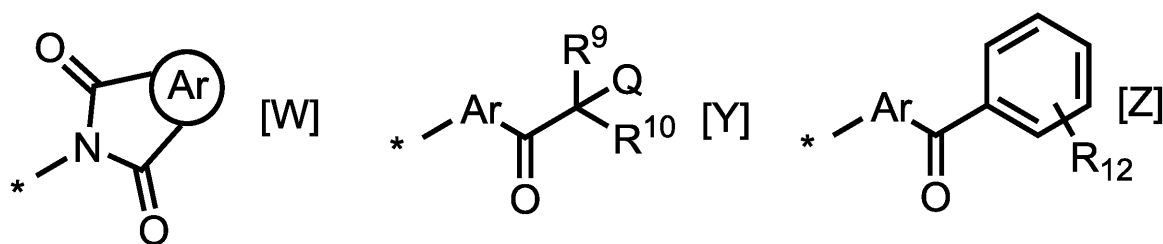
(式 (7) 中、 $T^1$  及び  $T^2$  は、それぞれ独立に、単結合、- O -、- S -、- COO -、- OCO -、- NHCO -、- CONH -、- NH -、- CH<sub>2</sub>O -、- N(CH<sub>3</sub>) -、- CON(CH<sub>3</sub>) -、又は - N(CH<sub>3</sub>)CO - であり、

30

S は単結合、又は非置換もしく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、当該アルキレン基の任意の - CH<sub>2</sub> - 又は - CF<sub>2</sub> - の 1 以上は、それぞれ独立に - CH = CH -、二価の炭素環、および二価の複素環から選ばれる基で置き換えられていてもよく、さらに、次に挙げるいずれかの基、すなわち、- O -、- COO -、- OCO -、- NHCO -、- CONH -、又は - NH - が互いに隣り合わないことを条件に、これらの基で置き換えられていてもよく、

J は下記式で表される有機基であり、

## 【化 3 5】



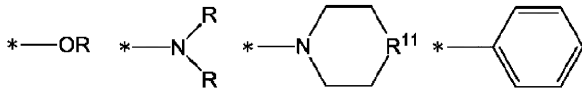
40

(式 [ W ]、[ Y ]、[ Z ] 中、\* は  $T^2$  との結合箇所を表し、Ar は有機基及び / 又はハロゲン原子を置換基として有しても良いフェニレン、ナフチレン、及びピフェニレンからなる群より選ばれる芳香族炭化水素基を示し、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ独立に、炭

50

素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、Q は下記の構造を表す。

【化 3 6】



(式中、R<sup>1 1</sup> は -CH<sub>2</sub>-、-NR-、-O-、又は -S- を表し、R は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、\* は化合物分子の Q 以外の部分との結合部位を示す。)

R<sup>1 2</sup> は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表す。))

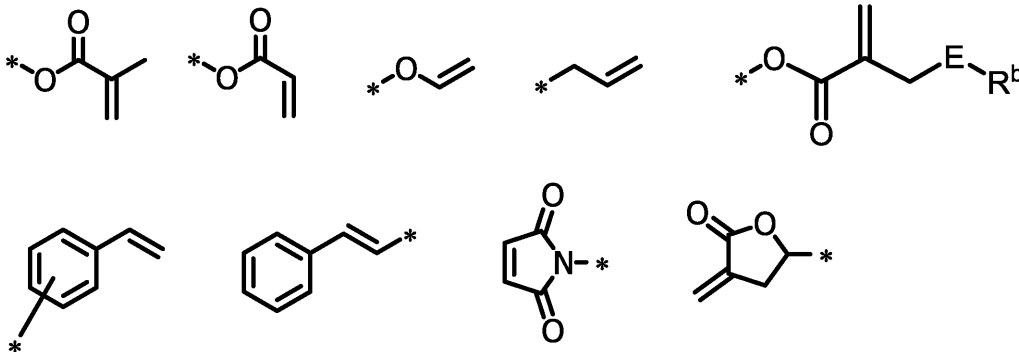
【請求項 10】

前記ラジカル重合性化合物のうち少なくとも一種が、液晶と相溶性を有する、一分子中に一個の重合性反応基を有する化合物である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記ラジカル重合性化合物の重合性反応基が以下の構造から選ばれる、請求項 10 に記載の方法。

【化 3 7】



(式中、\* は化合物分子の重合性反応基以外の部分との結合部位を示す。R<sup>b</sup> は炭素数 2 ~ 8 の直鎖アルキル基を表し、E は単結合、-O-、-NR<sup>c</sup>-、-S-、エステル結合及びアミド結合から選ばれる結合基を表す。R<sup>c</sup> は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

【請求項 12】

前記液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物において、前記ラジカル重合性化合物を重合させて得られるポリマーの T<sub>g</sub> が 100 以下のものになるラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

ラジカル発生膜を有する第一基板と、ラジカル発生膜を有していてもよい第二基板とを用意するステップ、

第一基板上のラジカル発生膜が第二基板に対向するようにセルを作成するステップ、および、

第一基板と第二基板との間に、液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を充填するステップを含み、

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法を用いる液晶セルの製造方法。

【請求項 14】

前記第二基板がラジカル発生膜を有さない第二基板である請求項 13 に記載の液晶セル

10

20

30

40

50

の製造方法。

【請求項 15】

前記第二基板が、一軸配向性を有する液晶配向膜がコーティングされた基板であることを特徴とする請求項 14 に記載の液晶セルの製造方法。

【請求項 16】

前記一軸配向性を有する液晶配向膜が水平配向用の液晶配向膜であることを特徴とする請求項 15 に記載の液晶セルの製造方法。

【請求項 17】

前記ラジカル発生膜を有する第一基板が櫛歯電極を有する基板である請求項 13 ~ 16 のいずれか一項に記載の液晶セルの製造方法。

10

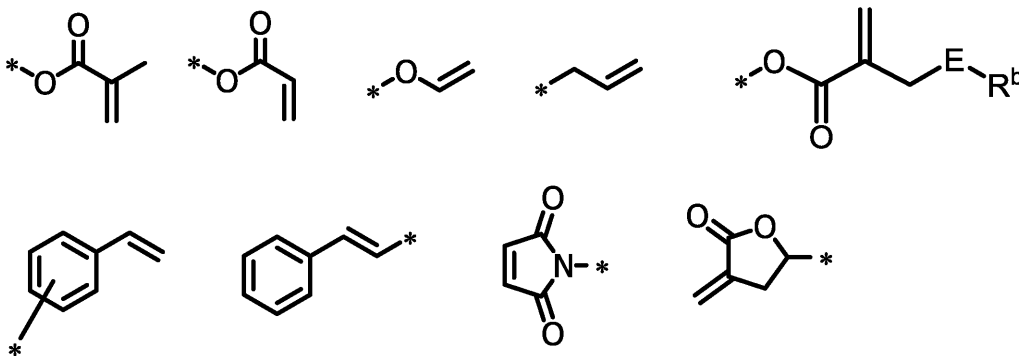
【請求項 18】

液晶及びラジカル重合性化合物を含有し、

前記ラジカル重合性化合物のうち少なくとも一種が、液晶と相溶性を有する、一分子中に一個の重合性反応基を有する化合物であり、

重合性反応基が以下の構造から選ばれる、液晶組成物。

【化 38】



20

(式中、\*は化合物分子の重合性反応基以外の部分との結合部位を示す。R<sup>b</sup>は炭素数2~8の直鎖アルキル基を表し、Eは単結合、-O-、-NR<sup>c</sup>-、-S-、エステル結合及びアミド結合から選ばれる結合基を表す。R<sup>c</sup>は水素原子、炭素数1~4のアルキル基を示す。)

30

【請求項 19】

請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法を用いて得られたゼロ面アンカリング状態を作り出す膜を用いる液晶表示素子の製造方法。

【請求項 20】

請求項 19 に記載の方法を用いて得られた液晶表示素子。

【請求項 21】

第一基板又は第二基板が電極を有する、請求項 20 に記載の液晶表示素子。

【請求項 22】

低電圧駆動横電界液晶表示素子である、請求項 20 又は 21 に記載の液晶表示素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安価かつ複雑な工程を含まない手法にて、ゼロ面アンカリング膜を製造することが可能なポリマー安定化技術を応用した製造方法、及び、当該製造方法を用いる、更なる低電圧駆動を実現するための液晶表示素子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

近年、携帯電話、コンピュータ及びテレビのディスプレイなどには液晶表示素子が広く用いられている。液晶表示素子は薄型、軽量、低消費電力などの特性を有しており、今後はVRや超高精細のディスプレイ等、更なるコンテンツへの応用が期待されている。液

50

晶ディスプレイの表示方式には、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、VA (Vertical Alignment) など様々な表示モードが提案されているが、すべてのモードには液晶を所望の配向状態に誘導する膜 (液晶配向膜) が使用されている。

【0003】

特にタブレットPCやスマートフォン、スマートTV等のタッチパネルを具備した製品には、タッチしても表示が乱れにくいIPSモードが好まれており、近年ではコントラスト向上や視野角特性の向上の点でFFS (Frindge Field Switching) を用いた液晶表示素子や、光配向を用いた非接触技術を用いた技術が用いられるようになってきた。

10

【0004】

しかしながら、FFSはIPSに比べ基板の製造コストが大きく、Vcomシフトと呼ばれるFFSモード特有の表示不良が発生する課題がある。また光配向に関しては、ラビング法に比べ、製造できる素子の大きさを大きくできる点や表示特性を大きく向上できるというメリットがあるが、光配向の原理上の課題 (分解型であれば分解物由来の表示不良、異性化型であれば配向力不足による焼き付き等) が挙げられる。それらの課題を解決するために液晶表示素子メーカーや液晶配向膜メーカーは種々工夫を行っているのが現状である。

【0005】

一方で、近年ゼロ面アンカリングというものを利用したIPSモードが提案されており、この手法を用いることで従来のIPSモードに比べてコントラスト向上や大幅な低電圧駆動が可能になるという報告がされている (特許文献1参照)。

20

【0006】

具体的には、片側の基板には強いアンカリングエネルギーを有する液晶配向膜を用い、一方の横電界を発生させる方の電極を具備した基板側には一切液晶の配向規制力を有さなくなるような処理を施し、それらを用いてIPSモードの液晶表示素子を作る方法である。

【0007】

近年では、濃厚ポリマーブラシ等を用いてゼロ面状態を作り出し、ゼロ面アンカリングIPSモードの技術提案がなされている (参考文献2)。この技術によりコントラスト比の大幅な向上や駆動電圧の大幅な低下を実現している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特許第4053530号公報

【特許文献2】特開2013-231757号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

一方でこの技術には原理的に発生する課題があり、第1はポリマーブラシを基板上に安定的に発生させるためには非常に繊細な条件で行う必要があり、量産を考えると現実的ではないことが挙げられる。第2は、配向膜は焼き付き抑制などの重要な働きを担っているが、ポリマーブラシ等を用いる場合は必要となる電気物性などの制御が困難であることが挙げられる。第3は駆動原理上電圧Offにした際の応答速度が非常に遅くなることが挙げられる。配向規制力をゼロにすることで液晶にかかる駆動時の抵抗を無くすことで閾値電圧の大幅な低下と、駆動時の配向不良領域が減少することによる輝度向上が期待されるが、液晶の戻りに関しては、液晶の戻り際の動力は液晶の弾性力に依存するため、配向膜があるときに比べて大きく速度が低下することが考えられる。

40

このような技術的課題を解決できればパネルメーカーとしても大きなコストメリットとなり、バッテリーの消費抑制や画質の向上等にもメリットとなることが考えられる。

50

本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、ゼロ面アンカリング膜を製造することが可能なポリマー安定化技術を応用した製造方法、及び、常温において、簡便且つ安価な方法で非接触配向と低駆動電圧化と off 時の応答速度も速くすることが同時に実現できる、横電界液晶表示素子およびその製造方法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】

【0010】

本発明者らは、上記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、上記の課題を解決出来ることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

【0011】

すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] 液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を、ラジカル発生膜に接触させた状態で、前記ラジカル重合性化合物を重合反応させるのに十分なエネルギーを与えるステップを含む、ゼロ面アンカリング膜の製造方法。

[2] 前記第一基板の有するラジカル発生膜が一軸配向処理されたラジカル発生膜である [1] に記載の方法。

[3] エネルギーを与えるステップを無電界で行う、[1] 又は [2] に記載の方法。

[4] 前記ラジカル発生膜が、ラジカル重合を誘発する有機基が固定化されて成る膜であることを特徴とする [1] ~ [3] のいずれか一項に記載の方法。

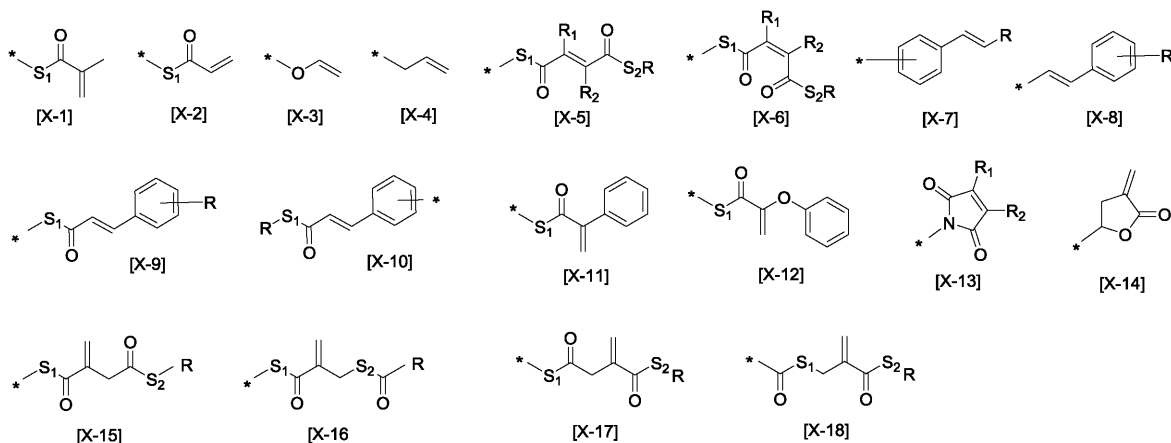
[5] 前記ラジカル発生膜が、ラジカルを発生する基を有する化合物と重合体との組成物を塗布、硬化して膜を形成することにより膜中に固定化させて得られることを特徴とする [1] ~ [3] のいずれか一項に記載の方法。

[6] 前記ラジカル発生膜が、ラジカル重合を誘発する有機基を含有する重合体から成ることを特徴とする [1] ~ [3] のいずれか一項に記載の方法。

[7] 前記ラジカル重合を誘発する有機基を含有する重合体が、ラジカル重合を誘発する有機基を含有するジアミンを含むジアミン成分を用いて得られるポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリウレアおよびポリアミドから選ばれる少なくとも一種の重合体であることを特徴とする [6] 記載の方法。

[8] 前記ラジカル重合を誘発する有機基が下記構造 [X-1] ~ [X-18]、[W]、[Y]、[Z] で表される有機基である [4]、[6] 及び [7] のいずれか一項に記載の方法。

【化1】



(式 [X-1] ~ [X-18] 中、\* は化合物分子の重合性反応基以外の部分との結合部位を示し、 $S^1$ 、 $S^2$  はそれぞれ独立して -O-、-NR-、-S- を表し、R は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す)

10

20

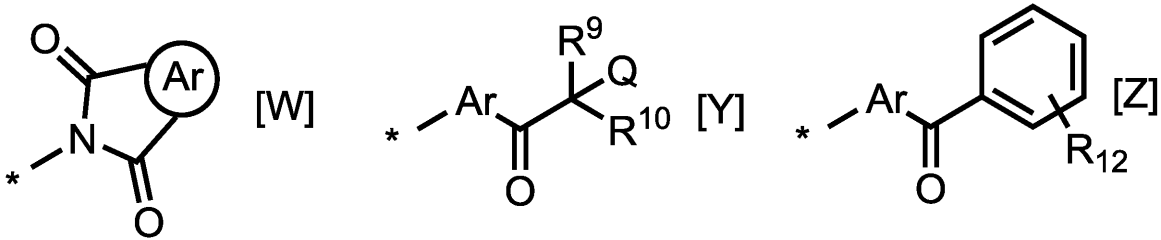
30

40

50

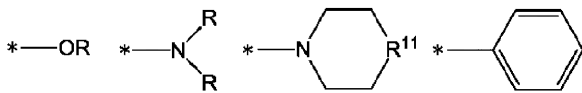


## 【化 2】



(式 [W]、[Y]、[Z] 中、\* は化合物分子の重合性反応基以外の部分との結合部位を示し、Ar は有機基及び / 又はハロゲン原子を置換基として有しても良いフェニレン、ナフチレン、及びビフェニレンからなる群より選ばれる芳香族炭化水素基を示し、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、 $R^9$  と  $R^{10}$  がアルキル基の場合、末端で互いに結合し環構造を形成していても良い。Q は下記の構造を表す。

## 【化 3】

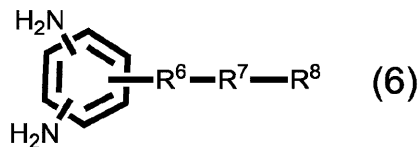


(式中、 $R^{11}$  は -CH<sub>2</sub>-、-NR-、-O-、又は -S- を表し、R は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、\* は化合物分子の Q 以外の部分との結合部位を示す。)

$R^{12}$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表す。)

[9] 前記ラジカル重合を誘発する有機基を含有するジアミンが下記一般式 (6) 又は下記一般式 (7) で表される構造を有するジアミンであることを特徴とする [7] 記載の方法。

## 【化 4】



(式 (6) 中、 $R^6$  は単結合、-CH<sub>2</sub>-、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCOO-、-CONH-、-NH-、-CH<sub>2</sub>O-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-CON(CH<sub>3</sub>)-、又は -N(CH<sub>3</sub>)CO- を表し、

$R^7$  は単結合、又は非置換もしく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、当該アルキレン基の任意の -CH<sub>2</sub>- 又は -CF<sub>2</sub>- の 1 以上は、それぞれ独立に -CH=CH-、二価の炭素環、および二価の複素環から選ばれる基で置き換えられていてもよく、さらに、次に挙げるいずれかの基、すなわち、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、又は -NH- が互いに隣り合わないことを条件に、これらの基で置き換えられていてもよい；

$R^8$  は、下記式：

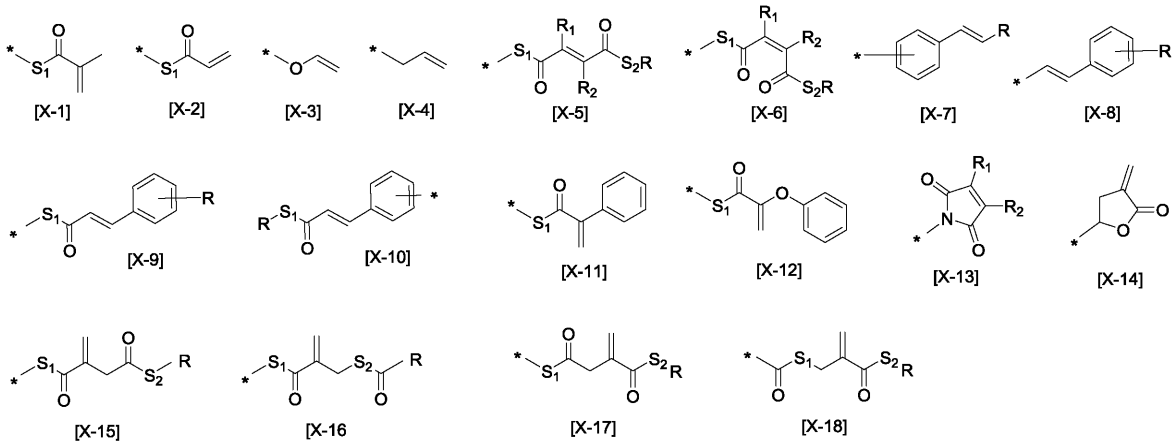
10

20

30

40

## 【化 5】



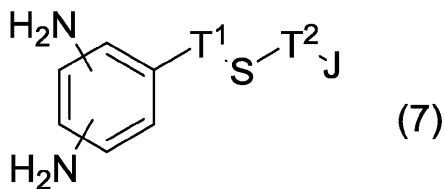
10

から選択されるラジカル重合反応性基を表す。

(式 [ X - 1 ] ~ [ X - 1 8 ] 中、\* は化合物分子のラジカル重合反応性基以外の部分との結合部位を示し、 $S^1$ 、 $S^2$  はそれぞれ独立して - O -、- NR -、- S - を表し、R は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す))

20

## 【化 6】



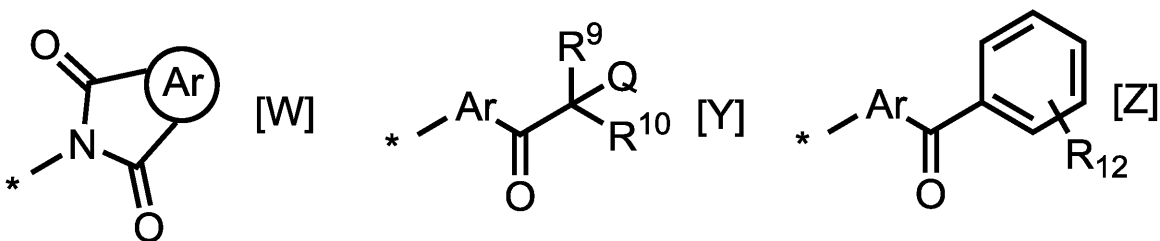
(式 (7) 中、 $T^1$  及び  $T^2$  は、それぞれ独立に、単結合、- O -、- S -、- COO -、- OCO -、- NHCO -、- CONH -、- NH -、- CH<sub>2</sub>O -、- N(CH<sub>3</sub>) -、- CON(CH<sub>3</sub>) -、又は - N(CH<sub>3</sub>)CO - であり、

30

S は単結合、又は非置換もしく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、当該アルキレン基の任意の - CH<sub>2</sub> - 又は - CF<sub>2</sub> - の 1 以上は、それぞれ独立に - CH = CH -、二価の炭素環、および二価の複素環から選ばれる基で置き換えられていてもよく、さらに、次に挙げるいずれかの基、すなわち、- O -、- COO -、- OCO -、- NHCO -、- CONH -、又は - NH - が互いに隣り合わないことを条件に、これらの基で置き換えられていてもよく、

J は下記式で表される有機基であり、

## 【化 7】



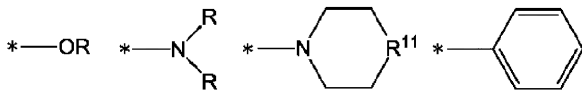
40

(式 [ W ]、[ Y ]、[ Z ] 中、\* は  $T^2$  との結合箇所を表し、Ar は有機基及び / 又はハロゲン原子を置換基として有しても良いフェニレン、ナフチレン、及びピフェニレンからなる群より選ばれる芳香族炭化水素基を示し、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ独立に、炭

50

素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、Q は下記の構造を表す。

【化 8】



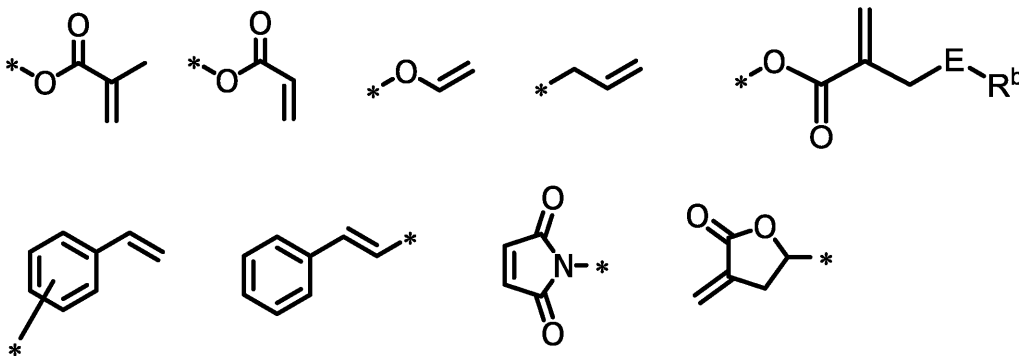
(式中、R<sup>1 1</sup> は -CH<sub>2</sub>-、-NR-、-O-、又は -S- を表し、R は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、\* は化合物分子の Q 以外の部分との結合部位を示す。)

R<sup>1 2</sup> は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表す。)

[ 10 ] 前記ラジカル重合性化合物のうち少なくとも一種が、液晶と相溶性を有する、一分子中に一個の重合性反応基を有する化合物である、[ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 11 ] 前記ラジカル重合性化合物の重合性反応基が以下の構造から選ばれる、[ 10 ] に記載の方法。

【化 9】



(式中、\* は化合物分子の重合性反応基以外の部分との結合部位を示す。R<sup>b</sup> は炭素数 2 ~ 8 の直鎖アルキル基を表し、E は単結合、-O-、-NR<sup>c</sup>-、-S-、エステル結合及びアミド結合から選ばれる結合基を表す。R<sup>c</sup> は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

[ 12 ] 前記液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物において、前記ラジカル重合性化合物を重合させて得られるポリマーの T<sub>g</sub> が 100 以下のものになるラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を用いることを特徴とする [ 1 ] ~ [ 11 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 13 ] ラジカル発生膜を有する第一基板と、ラジカル発生膜を有していてもよい第二基板とを用意するステップ、

第一基板上のラジカル発生膜が第二基板に対向するようにセルを作成するステップ、および、

第一基板と第二基板との間に、液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を充填するステップを含み、

[ 1 ] ~ [ 12 ] のいずれか一項に記載の方法を用いる液晶セルの製造方法。

[ 14 ] 前記第二基板がラジカル発生膜を有さない第二基板である [ 13 ] に記載の液晶セルの製造方法。

[ 15 ] 前記第二基板が、一軸配向性を有する液晶配向膜がコーティングされた基板であることを特徴とする [ 14 ] に記載の液晶セルの製造方法。

[ 16 ] 前記一軸配向性を有する液晶配向膜が水平配向用の液晶配向膜であることを特徴とする [ 15 ] に記載の液晶セルの製造方法。

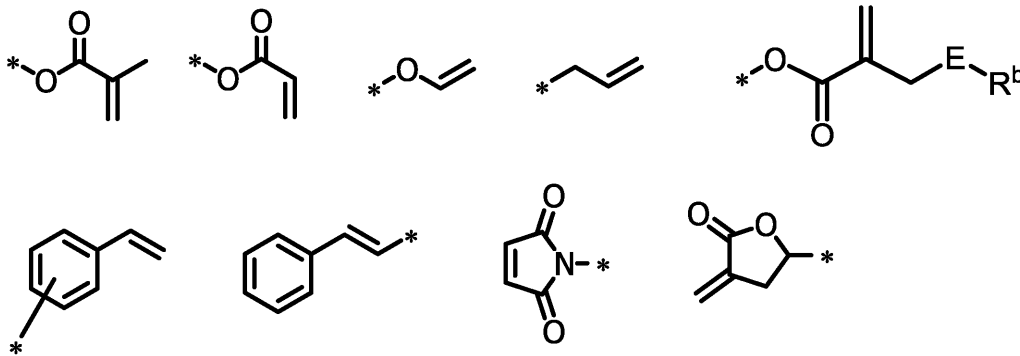
[ 1 7 ] 前記ラジカル発生膜を有する第一基板が櫛歯電極を有する基板である [ 1 3 ] ~ [ 1 6 ] のいずれか一項に記載の液晶セルの製造方法。

[ 1 8 ] 液晶及びラジカル重合性化合物を含有し、

前記ラジカル重合性化合物のうち少なくとも一種が、液晶と相溶性を有する、一分子中に一個の重合性反応基を有する化合物であり、

重合性反応基が以下の構造から選ばれる、液晶組成物。

【化 1 0】



10

(式中、\*は化合物分子の重合性反応基以外の部分との結合部位を示す。R<sup>b</sup>は炭素数2~8の直鎖アルキル基を表し、Eは単結合、-O-、-NR<sup>c</sup>-、-S-、エステル結合及びアミド結合から選ばれる結合基を表す。R<sup>c</sup>は水素原子、炭素数1~4のアルキル基を示す。)

20

[ 1 9 ] [ 1 ] ~ [ 1 7 ] のいずれか一項に記載の方法を用いて得られたゼロ面アンカリング状態を作り出す膜を用いる液晶表示素子の製造方法。

[ 2 0 ] [ 1 9 ] 記載の方法を用いて得られた液晶表示素子。

[ 2 1 ] 第一基板又は第二基板が電極を有する、[ 2 0 ] に記載の液晶表示素子。

[ 2 2 ] 低電圧駆動横電界液晶表示素子である、[ 2 0 ] 又は [ 2 1 ] に記載の液晶表示素子。

【発明の効果】

【0012】

30

本発明によれば、ゼロ面アンカリング膜を工業的に、歩留まりよく作り出すことができる。本発明の方法を用いて、安価な原料や既存の製造法で特許文献1、2記載のゼロ面アンカリングIPSモード液晶表示素子に類似した液晶表示素子を簡便に製造することができる。また、本発明の製造方法で得られた液晶表示素子は、従来技術よりもOff時の液晶の応答速度が速く、且つ低駆動電圧、輝点なし、Vcomシフトが発生しにくいといった優れた特性を有する液晶表示素子を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

40

本発明は、ラジカル発生膜に特定の重合性化合物を含有する液晶を接触させた状態でUVまたは熱により重合性化合物を重合させることを特徴とするゼロ面アンカリング膜の製造方法である。より具体的には、液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を、ラジカル発生膜を有する第一基板とラジカル発生膜を有していてもよい第二基板との間に有するセルを用意するステップ、及び前記セルに、前記ラジカル重合性化合物を重合反応させるのに十分なエネルギーを与えるステップを含む、ゼロ面アンカリング膜の製造方法である。好ましくは、ラジカル発生膜を有する第一基板と、ラジカル発生膜を有さない第二基板とを用意するステップ、ラジカル発生膜が第二基板に対向するようにセルを作成するステップ、および、第一基板と第二基板との間に、液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を充填するステップを含む液晶セルの製造方法である。例えば、第二基板がラジカル発生膜を有しないととも、一軸配向処理された液晶配向膜を有する基盤であり、第一基板が櫛歯電極を有する基板である、低電圧駆動IPS液晶表示素子の作成

50

方法である。

【 0 0 1 4 】

本発明において「ゼロ面アンカリング膜」とは、面内方向における液晶分子の配向規制力が全く無いが、あったとしても液晶同士の分子間力よりも弱く、この膜のみでは液晶分子をいずれの方向にも一軸配向させない膜をいう。また、このゼロ面アンカリング膜は、固体膜に限定されず固体表面を覆う液体膜も含まれる。通常、液晶表示素子には液晶分子の配向を規制する膜、すなわち液晶配向膜を対で用いて液晶を配向させるが、このゼロ面アンカリング膜と液晶配向膜を対で用いた場合も液晶を配向させることが出来る。これは、液晶配向膜の配向規制力が液晶分子同士の分子間力によって液晶層の厚み方向にも伝達し、結果としてゼロ面アンカリング膜に近接する液晶分子も配向するからである。よって

10

【 0 0 1 5 】

[ ラジカル発生膜形成組成物 ]

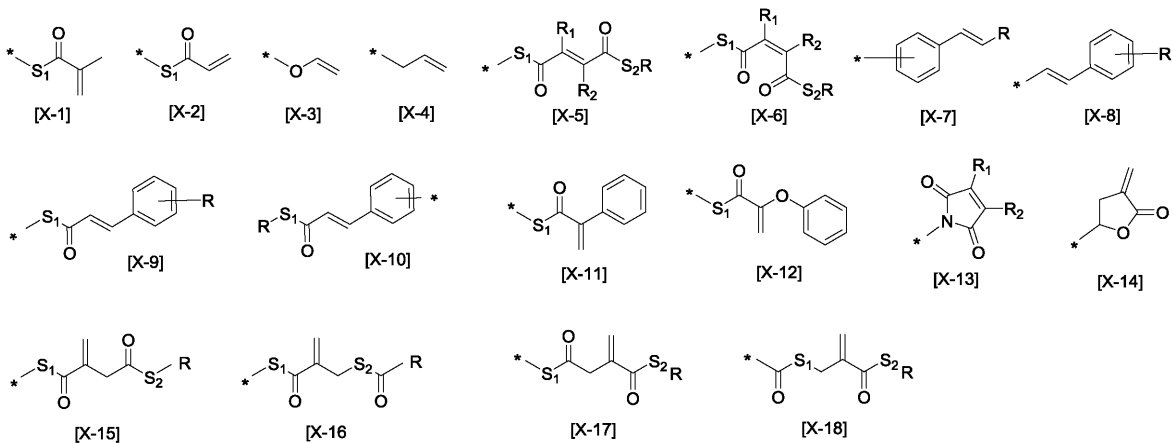
本発明に用いるラジカル発生膜を形成するためのラジカル発生膜形成組成物は、成分として、重合体を含有し、ラジカルを発生しうる基を含有する。その際、当該組成物は、ラジカルを発生しうる基が結合した重合体を含有するものであってもよいし、ラジカルを発生しうる基を有する化合物と、ベース樹脂となる重合体との組成物であってもよい。このような組成物を塗布、硬化して膜を形成することにより、ラジカルを発生しうる基が膜中

20

【 0 0 1 6 】

そのような、ラジカル重合を誘発する有機基としては下記構造で表される [ X - 1 ] ~ [ X - 1 8 ]、[ W ]、[ Y ]、[ Z ] で表される有機基が挙げられる。

【 化 1 1 】

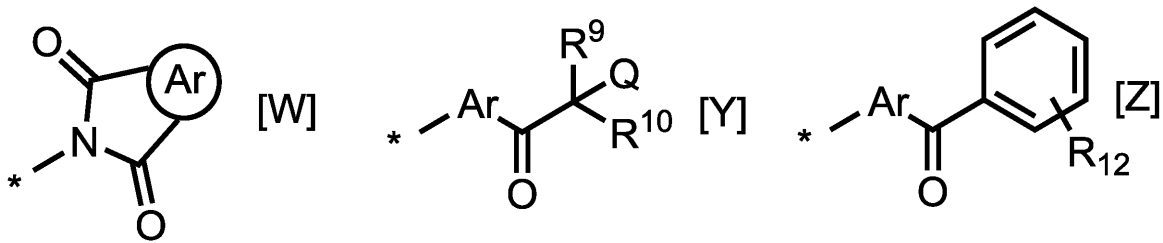


30

( 式 [ X - 1 ] ~ [ X - 1 8 ] 中、\* は化合物分子の重合性反応基以外の部分との結合部位を示し、 $S^1$ 、 $S^2$  はそれぞれ独立して - O -、- NR -、- S - を表し、R は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す )

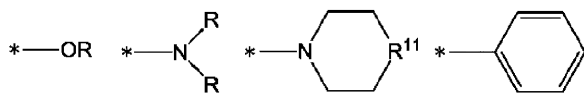
40

## 【化 1 2】



(式 [ W ]、[ Y ]、[ Z ] 中、\* は化合物分子の重合性反応基以外の部分との結合部位を示し、Ar は有機基及び / 又はハロゲン原子を置換基として有しても良いフェニレン、ナフチレン、及びビフェニレンからなる群より選ばれる芳香族炭化水素基を示し、R<sup>9</sup> 及び R<sup>10</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、R<sup>9</sup> と R<sup>10</sup> がアルキル基の場合、末端で互いに結合し環構造を形成していても良い。Q は下記の構造を表す。

## 【化 1 3】



(式中、R<sup>11</sup> は - CH<sub>2</sub> -、- NR -、- O -、又は - S - を表し、R は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、\* は化合物分子の Q 以外の部分との結合部位を示す。)

R<sup>12</sup> は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表す。)

## 【0017】

重合体としては、例えばポリイミド前駆体、及びポリイミド、ポリウレア、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリメタクリレートなどからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合体が好ましい。

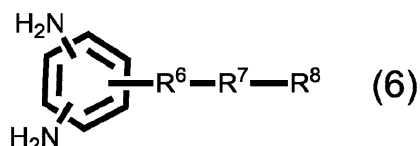
## 【0018】

本発明に用いるラジカル発生膜を得るために、前記ラジカル重合を誘発する有機基を有する重合体を用いる場合、ラジカルを発生しうる基を有する重合体を得るには、モノマー成分として、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基から選択される少なくとも一種を含む光反応性の側鎖を有するモノマーや、紫外線照射により分解し、ラジカルを発生する部位を側鎖に有するモノマーを用いて製造することが好ましい。一方で、ラジカルを発生するモノマーはそれ自体が自発的に重合をしてしまうなどの問題点が考えられ、不安定化合物となってしまうため、合成のしやすさの点ではラジカル発生部位を有するジアミンから誘導される重合体が好ましく、より好ましくはポリアミック酸やポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリウレア、ポリアミドなどが好ましい。

## 【0019】

そのようなラジカル発生部位含有ジアミンは、具体的には、例えば、ラジカルを発生し重合可能な側鎖を有するジアミンであり、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。

## 【化 1 4】



10

20

30

40

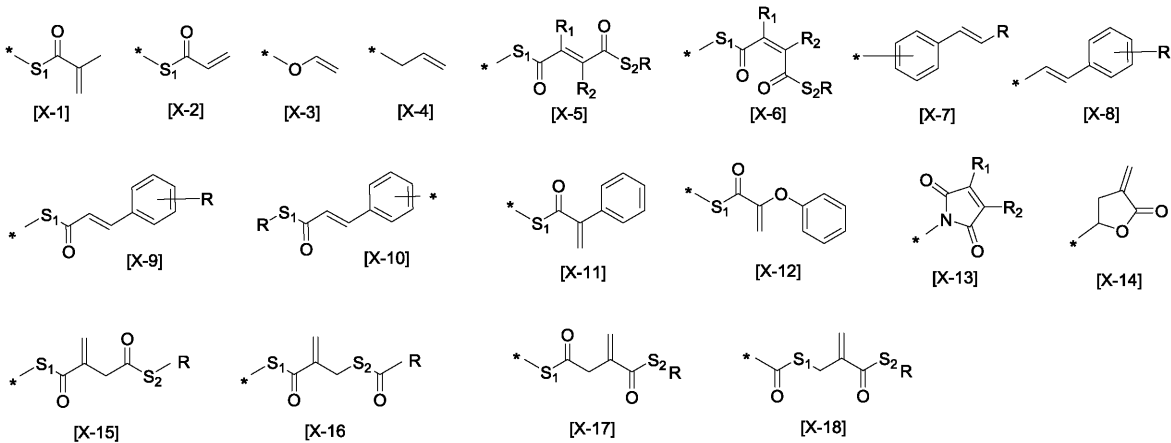
50

(式(6)中、 $R^6$ は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、又は $-N(CH_3)CO-$ を表し、

$R^7$ は単結合、又は非置換もしく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、当該アルキレン基の任意の $-CH_2-$ 又は $-CF_2-$ の1以上は、それぞれ独立に $-CH=CH-$ 、二価の炭素環、および二価の複素環から選ばれる基で置き換えられていてもよく、さらに、次に挙げるいずれかの基、すなわち、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-$ が互いに隣り合わないことを条件に、これらの基で置き換えられていてもよい；

$R^8$ は、下記式：

【化15】



10

20

30

40

から選択されるラジカル重合反応性基を表す。

(式[X-1]~[X-18]中、\*は化合物分子のラジカル重合反応性基以外の部分との結合部位を示し、 $S^1$ 、 $S^2$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-S-$ を表し、 $R$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基を表す)

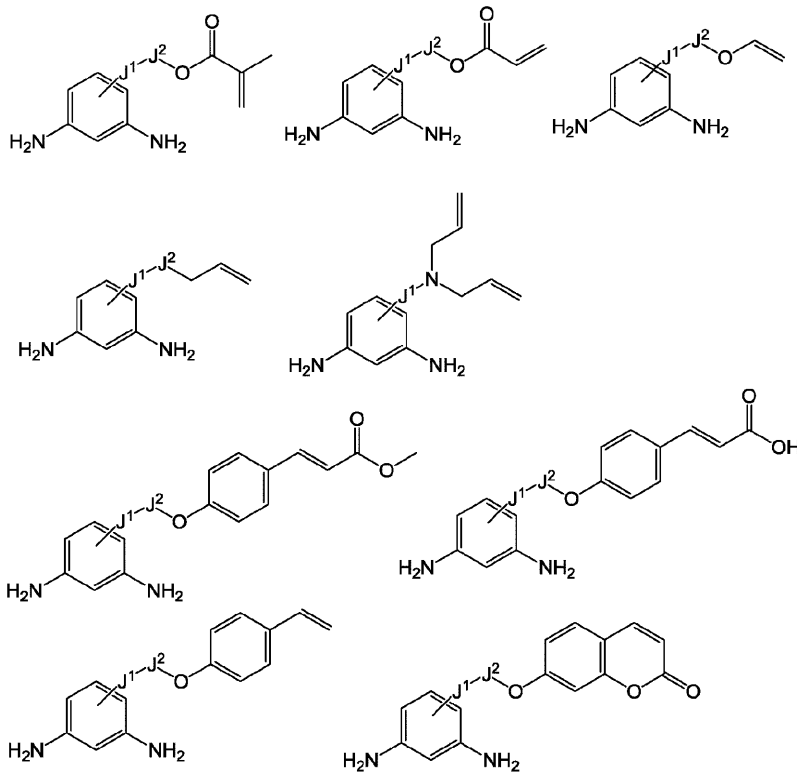
【0020】

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。

【0021】

メタクリル基、アクリル基、ビニル基、アリル基、クマリン基、スチリル基及びシンナモイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む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、これらに限定されるものではない。

## 【化 1 6】



10

20

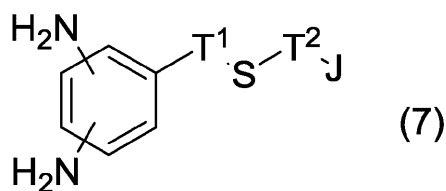
(式中、 $J^1$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、又は $-NH-$ より選ばれる結合基であり、 $J^2$  は単結合、又は非置換もしくはフッ素原子によって置換されている炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を表す。)

## 【0022】

紫外線照射により分解し、ラジカルが発生する部位を側鎖として有するジアミンは、下記的一般式(7)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。

30

## 【化 1 7】



(式(7)中、 $T^1$  及び  $T^2$  は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、又は $-N(CH_3)CO-$ であり、

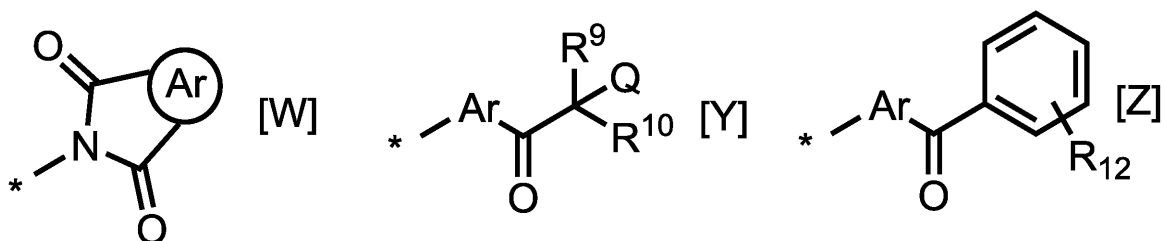
40

$S$  は単結合、又は非置換もしく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、当該アルキレン基の任意の $-CH_2-$ 又は $-CF_2-$ の 1 以上は、それぞれ独立に $-CH=CH-$ 、二価の炭素環、および二価の複素環から選ばれる基で置き換えられていてもよく、さらに、次に挙げるいずれかの基、すなわち、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-$ が互いに隣り合わないことを条件に、これらの基で置き換えられていてもよく、

$J$  は下記式で表される有機基であり、



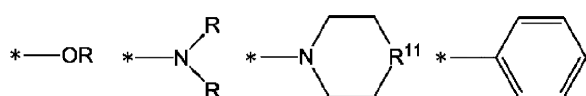
## 【化 1 8】



(式 [W]、[Y]、[Z] 中、\* は T<sup>2</sup> との結合箇所を表し、Ar は有機基及び / 又はハロゲン原子を置換基として有しても良いフェニレン、ナフチレン、及びビフェニレンからなる群より選ばれる芳香族炭化水素基を示し、R<sup>9</sup> 及び R<sup>10</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、Q は下記の構造を表す。

10

## 【化 1 9】



(式中、R<sup>11</sup> は -CH<sub>2</sub>-、-NR-、-O-、又は -S- を表し、R は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、\* は化合物分子の Q 以外の部分との結合部位を示す。)

20

R<sup>12</sup> は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表す。)

## 【0023】

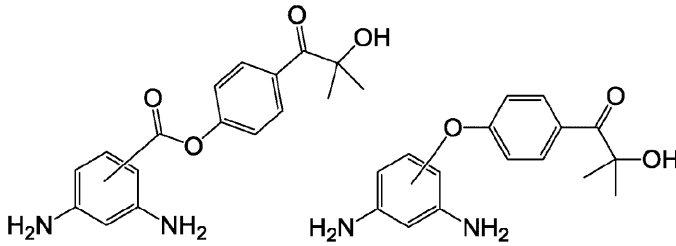
上記式 (7) における二つのアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) の結合位置は限定されない。具体的には、側鎖の結合基に対して、ベンゼン環上の 2, 3 の位置、2, 4 の位置、2, 5 の位置、2, 6 の位置、3, 4 の位置、3, 5 の位置が挙げられる。なかでも、ポリアミック酸を合成する際の反応性の観点から、2, 4 の位置、2, 5 の位置、又は 3, 5 の位置が好ましい。ジアミンを合成する際の容易性も加味すると、2, 4 の位置、又は 3, 5 の位置がより好ましい。

30

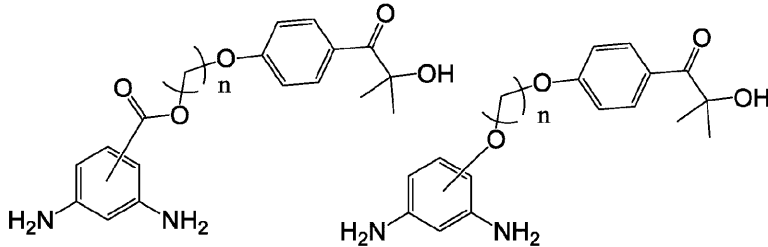
## 【0024】

特に合成の容易さ、汎用性の高さ、特性などの点を鑑みて、下記式で表される構造が最も好ましいが、これらに限定されない。

## 【化 2 0】



10



20

(式中、 $n$ は2～8の整数である。)

## 【0025】

上記のジアミンは、ラジカル発生膜とした際の液晶配向性、重合反応における感度、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することもできる。

## 【0026】

このようなラジカル重合が発生する部位を有するジアミンは、ラジカル発生膜形成組成物に含有させる重合体の合成に用いるジアミン成分全体の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10～40モル%であり、特に好ましくは15～30モル%である。

## 【0027】

30

なお、本発明のラジカル発生膜に用いる重合体をジアミンから得る場合、本発明の効果を損わない限りにおいて、上記ラジカルが発生する部位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。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'-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'-スルホンルジアニリン、3,3'-スルホンルジアニリン、ビス(4-アミノフェニル)シラン、ビス(3-

40

50

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 - 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、 トランス - 1 , 4 - ビス ( 4 - アミノフェニル ) シクロヘキサン、 3 , 5 - ジアミノ安息香酸、 2 , 5 - ジアミノ安息香酸、 ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) メタン、 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 , 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；1, 3 - ビス[2 - (p - アミノフェニル)エチル]ウレア、1, 3 - ビス[2 - (p - アミノフェニル)エチル] - 1 - ターシャリーブチルオキシカルボニルウレア等のウレア構造を有するジアミン；N - p - アミノフェニル - 4 - p - アミノフェニル(ターシャリーブチルオキシカルボニル)アミノメチルペリジン等の含窒素不飽和複素環構造を有するジアミン；N - ターシャリーブトキシカルボニル - N - (2 - (4 - アミノフェニル)エチル) - N - (4 - アミノベンジル)アミン等のN - B o c基を有するジアミン等が挙げられる。

10

20

## 【0028】

上記その他のジアミンは、ラジカル発生膜とした際の液晶配向性、重合反応における感度、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することもできる。

## 【0029】

重合体がポリアミック酸である場合の合成で、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 - ナフタレントトラカルボン酸、1, 2, 5, 6 - ナフタレントトラカルボン酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレントトラカルボン酸、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 - ピリジントトラカルボン酸、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 - ペリレントトラカルボン酸、1, 3 - ジフェニル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタントトラカルボン酸、オキシジフタルテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロブタントトラカルボン酸、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 - シクロブタントトラカルボン酸、1, 2 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタントトラカルボン酸、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタントトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロヘプタントトラカルボン酸、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、ビスシクロ[3, 3, 0]オクタン - 2, 4, 6, 8 - テトラカルボン酸、ビスシクロ[4, 3, 0]ノナン - 2,

30

40

50

4, 7, 9 - テトラカルボン酸、ビシクロ [ 4, 4, 0 ] デカン - 2, 4, 7, 9 - テトラカルボン酸、ビシクロ [ 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、ビシクロ [ 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のテトラカルボン酸の二無水物が挙げられる。

10

## 【 0 0 3 0 】

勿論、テトラカルボン酸二無水物も、ラジカル発生膜とした際の液晶配向性、重合反応における感度、電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類又は2種類以上併用してもよい。

## 【 0 0 3 1 】

重合体がポリアミド酸エステルである場合の合成で、上記のジアミン成分と反応させるテトラカルボン酸ジアルキルエステルの構造は特に限定されないが、その具体例を以下に挙げる。

脂肪族テトラカルボン酸ジエステルの具体的な例としては1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、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ジアルキルエステル、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 4, 5 - テトラヒドロフランテトラカルボン酸ジアルキルエステル、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、3, 4 - ジカルボキシ - 1 - シクロヘキシルコハク酸ジアルキルエステル、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ジアルキルエステル、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、ビシクロ [ 3, 3, 0 ] オクタン - 2, 4, 6, 8 - テトラカルボン酸ジアルキルエステル、3, 3', 4, 4' - ジシクロヘキシルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸ジアルキルエステル、シス - 3, 7 - ジブチルシクロオクタ - 1, 5 - ジエン - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸ジアルキルエステル、トリシクロ [ 4.2.1.0 < 2, 5 > ] ノナン - 3, 4, 7, 8 - テトラカルボン酸 - 3, 4 : 7, 8 - ジアルキルエステル、ヘキサシクロ [ 6.6.0.1 < 2, 7 > . 0 < 3, 6 > . 1 < 9, 14 > . 0 < 10, 13 > ] ヘキサデカン - 4, 5, 11, 12 - テトラカルボン酸 - 4, 5 : 11, 12 - ジアルキルエステル、4 - ( 2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラン - 3 - イル ) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 1, 2 - ジカルボンジアルキルエステルなどが挙げられる。

20

30

## 【 0 0 3 2 】

芳香族テトラカルボン酸ジアルキルエステルとしては、ピロメリット酸ジアルキルエステル、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 3', 4 - ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステル、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) エーテルジアルキルエステル、ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) スルホンジアルキルエステル、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸ジアルキルエステル、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸ジアルキルエステルなどが挙げられる。

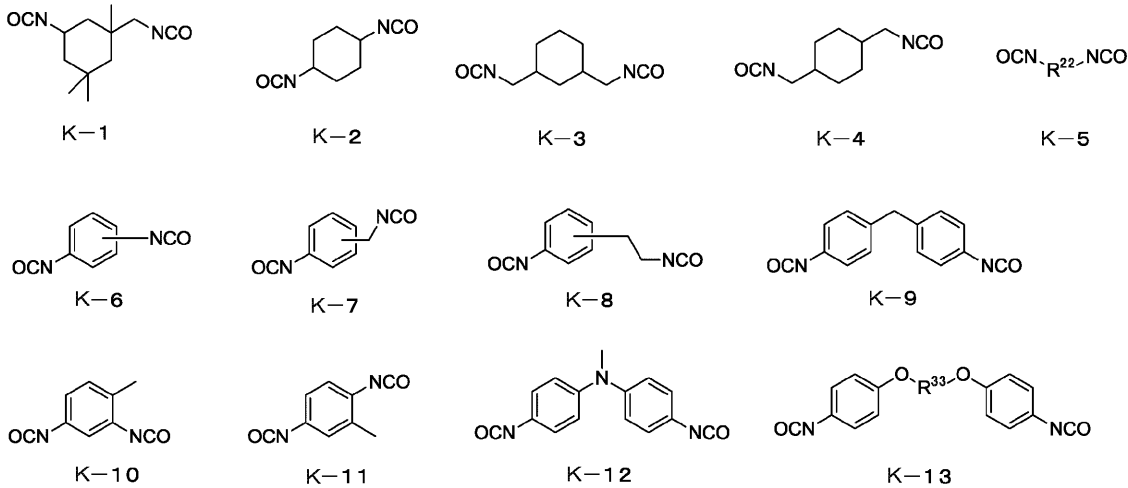
40

## 【 0 0 3 3 】

50

重合体がポリウレアである場合の合成で、上記のジアミン成分と反応させるジイソシアネートに関しては、特に限定はせず、入手性等に応じて使用することができる。ジイソシアネートの具体的構造を以下に示す。

【化 2 1】



10

式中  $R^{22}$ 、 $R^{23}$  は炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素を表す。

【0034】

K - 1 ~ K - 5 に示す脂肪族ジイソシアネートは、反応性は劣るが溶媒溶解性を向上させるメリットがあり、K - 6 ~ K - 7 の示すような芳香族ジイソシアネートは反応性に富み耐熱性を向上させる効果があるが、溶媒溶解性を低下させる欠点が挙げられる。汎用性や特性面において特に好ましくは K - 1、K - 7、K - 8、K - 9、K - 10 が好ましく、電気特性の加点では K - 12、液晶配向性の観点では K - 13 が特に好ましい。ジイソシアネートは 1 種以上を併用して使用することもでき、得たい特性に応じて種々適用するのが好ましい。

20

また、一部のジイソシアネートを上記で説明したテトラカルボン酸二無水物に置き換えることもでき、ポリアミック酸とポリウレアの共重合体のような形で使用しても良く、化学イミド化によってポリイミドとポリウレアの共重合体のような形で使用しても良い。

30

【0035】

重合体がポリアミドである場合の合成で、反応させるジカルボン酸の構造は特に限定されないが、あえて具体例を以下に挙げれば以下のとおりである。脂肪族ジカルボン酸の具体例として、マロン酸、蔞酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ムコン酸、2 - メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2 - ジメチルグルタル酸、3, 3 - ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸およびスベリン酸等のジカルボン酸を挙げることができる。

【0036】

脂環式系のジカルボン酸としては、1, 1 - シクロプロパンジカルボン酸、1, 2 - シクロプロパンジカルボン酸、1, 1 - シクロブタンジカルボン酸、1, 2 - シクロブタンジカルボン酸、1, 3 - シクロブタンジカルボン酸、3, 4 - ジフェニル - 1, 2 - シクロブタンジカルボン酸、2, 4 - ジフェニル - 1, 3 - シクロブタンジカルボン酸、1 - シクロブテン - 1, 2 - ジカルボン酸、1 - シクロブテン - 3, 4 - ジカルボン酸、1, 1 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 2 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 1 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4 - (2 - ノルボルネン)ジカルボン酸、ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸、ピシクロ[2.2.2]オクタン - 1, 4 - ジカルボン酸、ピシクロ[2.2.2]オクタン - 2, 3 - ジカルボン酸、2, 5 - ジオキソ - 1, 4 - ピシクロ[2.2.2]オクタンジカルボン酸、1, 3 - アダマンタンジカルボン酸、4, 8 - ジオキソ - 1,

40

50

3 - アダマンタンジカルボン酸、2, 6 - スピロ[3.3]ヘプタンジカルボン酸、1, 3 - アダマンタン二酢酸、カンファ-酸等を挙げることができる。

【0037】

芳香族ジカルボン酸としては、o - フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5 - メチルイソフタル酸、5 - tert - ブチルイソフタル酸、5 - アミノイソフタル酸、5 - ヒドロキシイソフタル酸、2, 5 - ジメチルテレフタル酸、テトラメチルテレフタル酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、2, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、1, 4 - アントラセンジカルボン酸、1, 4 - アントラキノンジカルボン酸、2, 5 - ビフェニルジカルボン酸、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、1, 5 - ビフェニレンジカルボン酸、4, 4'' - タ-フェニルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルエタンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルプロパンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルヘキサフルオロプロパンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4' - ビベンジルジカルボン酸、4, 4' - スチルベンジカルボン酸、4, 4' - トランジカルボン酸、4, 4' - カルボニルニ安息香酸、4, 4' - スルホニルニ安息香酸、4, 4' - ジチオニ安息香酸、p - フェニレン二酢酸、3, 3' - p - フェニレンジプロピオン酸、4 - カルボキシ桂皮酸、p - フェニレンジアクリル酸、3, 3' - [4, 4' - (メチレンジ - p - フェニレン)]ジプロピオン酸、4, 4' - [4, 4' - (オキシジ - p - フェニレン)]ジプロピオン酸、4, 4' - [4, 4' - (オキシジ - p - フェニレン)]二酪酸、(イソプロピリデンジ - p - フェニレンジオキシ)二酪酸、ビス(p - カルボキシフェニル)ジメチルシラン等のジカルボン酸を挙げることができる。

10

20

【0038】

複素環を含むジカルボン酸としては、1, 5 - (9 - オキソフルオレン)ジカルボン酸、3, 4 - フランジカルボン酸、4, 5 - チアゾールジカルボン酸、2 - フェニル - 4, 5 - チアゾールジカルボン酸、1, 2, 5 - チアジアゾール - 3, 4 - ジカルボン酸、1, 2, 5 - オキサジアゾール - 3, 4 - ジカルボン酸、2, 3 - ピリジンジカルボン酸、2, 4 - ピリジンジカルボン酸、2, 5 - ピリジンジカルボン酸、2, 6 - ピリジンジカルボン酸、3, 4 - ピリジンジカルボン酸、3, 5 - ピリジンジカルボン酸等を挙げることができる。

30

【0039】

上記の各種ジカルボン酸は酸ジハライドあるいは無水の構造のものであってもよい。これらのジカルボン酸類は、特に直線的な構造のポリアミドを与えることが可能なジカルボン酸類であることが液晶分子の配向性を保つ上から好ましい。これらの中でも、テレフタル酸、イソテレフタル酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルエタンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルプロパンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルヘキサフルオロプロパンジカルボン酸、2, 2 - ビス(フェニル)プロパンジカルボン酸、4, 4 - タ-フェニルジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 5 - ピリジンジカルボン酸またはこれらの酸ジハライド等が好ましく用いられる。これらの化合物には異性体が存在するものもあるが、それらを含む混合物であってもよい。また、2種以上の化合物を併用してもよい。なお、本発明に使用するジカルボン酸類は、上記の例示化合物に限定されるものではない。

40

【0040】

原料であるジアミン(「ジアミン成分」とも記載する)と原料であるテトラカルボン酸二無水物(「テトラカルボン酸二無水物成分」とも記載する)、テトラカルボン酸ジエステル、ジイソシアネート及びジカルボン酸から選ばれる成分との反応により、ポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、ポリウレア、ポリアミド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、テトラカルボン酸ジエステル、ジイソシアネート及びジカルボン酸から選ばれる一種以上の成分とを、有機溶媒中で反応させる方法である。

50

## 【 0 0 4 1 】

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。

## 【 0 0 4 2 】

上記反応に用いる有機溶媒としては、生成した重合体が溶解するものであれば特に限定されない。さらに、重合体が溶解しない有機溶媒であっても、生成した重合体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。なお、有機溶媒中の水分は、重合反応を阻害し、さらには生成した重合体を加水分解させる原因となるので、有機溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

有機溶媒としては、例えば、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, N - ジエチルホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン、2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド、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、 $\gamma$  - 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、ブ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モノブチルエーテル、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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、2 - エチル - 1 - ヘキサノール等が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。

## 【 0 0 4 4 】

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し、テトラカルボン酸二無水物成分をそのまま、又は有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸二無水物成分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、テトラカルボン酸二無水物成分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よい。また、ジアミン成分又はテトラカルボン

10

20

30

40

50



酸二無水物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。

**【0045】**

ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを反応させる際の温度は、任意の温度を選択することができ、例えば、 $-20 \sim 100$ 、好ましくは $-5 \sim 80$ の範囲である。また、反応は任意の濃度で行うことができ、例えば、反応液に対してジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分との合計量が $1 \sim 50$ 質量%、好ましくは $5 \sim 30$ 質量%である。

**【0046】**

上記の重合反応における、ジアミン成分の合計モル数に対するテトラカルボン酸二無水物成分の合計モル数の比率は、得ようとするポリアミック酸の分子量に応じて任意の値を選択することができる。通常、重縮合反応と同様に、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。好ましい範囲としては、 $0.8 \sim 1.2$ である。

**【0047】**

本発明に用いられる重合体を合成する方法は、上記の手法に限定されず、ポリアミック酸を合成する場合は、一般的なポリアミック酸の合成方法と同様に、上記のテトラカルボン酸二無水物に代えて、対応する構造のテトラカルボン酸又はテトラカルボン酸ジハライドなどのテトラカルボン酸誘導体を用い、公知の方法で反応させることでも対応するポリアミック酸を得ることができる。また、ポリウレアを合成する場合は、ジアミンとジイソシアネートとを反応させればよい。ポリアミック酸エステルまたはポリアミドを製造する際には、ジアミンと、テトラカルボン酸ジエステル及びジカルボン酸から選ばれる成分を、公知の縮合剤の存在下で、又は、公知の方法で酸ハライドに誘導したのちに、ジアミンと反応させればよい。

**【0048】**

上記したポリアミック酸をイミド化させてポリイミドとする方法としては、ポリアミック酸の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する触媒イミド化が挙げられる。なお、ポリアミック酸からポリイミドへのイミド化率は、電圧保持率を高くできることから、 $30\%$ 以上であることが好ましく、 $30 \sim 99\%$ であることがより好ましい。一方、白化特性の、すなわち、ワニス中での重合体の析出を抑制する観点から、 $70\%$ 以下が好ましい。両方の特性を加味すると、 $40 \sim 80\%$ がより好ましい。

**【0049】**

ポリアミック酸を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は、通常 $100 \sim 400$ 、好ましくは $120 \sim 250$ であり、イミド化反応により生成する水を系外に除きながら行うことが好ましい。

**【0050】**

ポリアミック酸の触媒イミド化は、ポリアミック酸の溶液に、塩基性触媒と酸無水物とを添加し、通常 $-20 \sim 250$ 、好ましくは $0 \sim 180$ で攪拌することにより行うことができる。塩基性触媒の量は、アミド酸基の通常 $0.5 \sim 30$ モル倍、好ましくは $2 \sim 20$ モル倍であり、酸無水物の量は、アミド酸基の通常 $1 \sim 50$ 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、中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。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るが、中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。触媒イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間などを調節することにより制御することができる。

**【0051】**

重合体の反応溶液から、生成した重合体を回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入

10

20

30

40

50

して沈殿させればよい。沈殿生成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ポリマーは、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。

#### 【0052】

また、前記ラジカル発生膜が、ラジカル重合を誘発する有機基を含有する重合体から成る場合、本発明に用いるラジカル発生膜形成組成物は、ラジカル重合を誘発する有機基を含有する重合体以外の他の重合体を含有していてもよい。その際、重合体全成分中における、他の重合体の含有量は5～95質量%が好ましく、より好ましくは30～70質量%である。

#### 【0053】

ラジカル発生膜形成組成物が有する重合体の分子量は、ラジカル発生膜を塗布して得られるラジカル発生膜の強度、塗膜形成時の作業性、塗膜の均一性等を考慮した場合、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量で、5,000～1,000,000が好ましく、より好ましくは、10,000～150,000である。

#### 【0054】

本発明に用いるラジカル発生膜を、ラジカルを発生する基を有する化合物と重合体との組成物を塗布、硬化して膜を形成することにより膜中に固定化させて得る場合の重合体としては、上記の製造方法に準じて製造されるポリイミド前駆体、及びポリイミド、ポリウレア、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリメタクリレートなどからなる群から選ばれる重合体であって、ラジカル重合が発生する部位を有するジアミンが、ラジカル発生膜形成組成物に含有させる重合体の合成に用いるジアミン成分全体の0モル%であるジアミン成分を用いて得られる少なくとも1種の重合体を用いてもよい。その際に添加するラジカルを発生する基を有する化合物としては、以下のものが挙げられる。

#### 【0055】

熱でラジカルを発生する化合物としては、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)、ハイドロパーオキシド類 (過酸化水素、tert-ブチルハイドパーオキシド、クメンハイ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。

#### 【0056】

光でラジカルを発生する化合物としては、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

10

20

30

40

50

、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、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'-メトキシステリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3',4'-ジメトキシステリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2',4'-ジメトキシステリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2'-メトキシステリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-ペンチルオキシステリル)-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-ジメチルアミノステリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノステリル)ベンズチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリル)、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-ジプロモフェニル)-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-ベンゾチアゾール-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-ベンゾチアゾール-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。

#### 【0057】

なお、前記ラジカル発生膜が、ラジカル重合を誘発する有機基を含有する重合体から成る場合であっても、エネルギーを与えた際にラジカル重合を促進する目的で、上記のラジカルを発生する基を有する化合物を含有させてもよい。

#### 【0058】

ラジカル発生膜形成組成物は、重合体成分、必要に応じてラジカル発生剤その他の含有成分を溶解又は分散する有機溶媒を含有することができる。そのような有機溶媒に特に限

10

20

30

40

50

定はなく、例えば、上記のポリアミック酸の合成で例示したような有機溶媒を挙げることができる。中でも、N - メチル - 2 - ピロリドン、 $\gamma$  - ブチロラクトン、N - エチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド等は、溶解性の観点から好ましい。特に、N - メチル - 2 - ピロリドン又はN - エチル - 2 - ピロリドンが好ましいが、2種類以上の混合溶媒を用いてもよい。

【0059】

また、塗膜の均一性や平滑性を向上させる溶媒を、ラジカル発生膜形成組成物の含有成分の溶解性が高い有機溶媒に混合して使用すると好ましい。

【0060】

塗膜の均一性や平滑性を向上させる溶媒としては、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、ブ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モノブチルエーテル、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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、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、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、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、2 - エチル - 1 - ヘキサノールなどが挙げられる。これらの溶媒は複数種類を混合してもよい。これらの溶媒を用いる場合は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の5 ~ 80質量%であることが好ましく、より好ましくは20 ~ 60質量%である。

【0061】

ラジカル発生膜形成組成物には、上記以外の成分を含有させてもよい。その例としては、ラジカル発生膜形成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化合物、ラジカル発生膜形成組成物と基板との密着性を向上させる化合物、ラジカル発生膜形成組成物の膜強度をさらに向上させる化合物などが挙げられる。

【0062】

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

10

20

30

40

50

ーン系界面活性剤、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（トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、F173、R-30（大日本インキ社製）、フロラードFC430、FC431（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（旭硝子社製）などが挙げられる。これらの界面活性剤を使用する場合、その使用割合は、ラジカル発生膜形成組成物に含有される重合体の総量100質量部に対して、好ましくは0.01～2質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

#### 【0063】

ラジカル発生膜形成組成物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、官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物などが挙げられる。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、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-ジプロモ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、3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

#### 【0064】

また、ラジカル発生膜の膜強度をさらに上げるためには、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン、テトラ(メトキシメチル)ビスフェノール等のフェノール化合物を添加してもよい。これらの化合物を使用する場合は、ラジカル発生膜形成組成物に含有される重合体の総量100質量部に対して0.1～30質量部であることが好ましく、より好ましくは1～20質量部である。

#### 【0065】

さらに、ラジカル発生膜形成組成物には、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、ラジカル発生膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的の誘電体や導電物質を添加してもよい。

#### 【0066】

##### [ラジカル発生膜]

本発明のラジカル発生膜は、上記ラジカル発生膜形成組成物を用いて得られる。例えば、本発明に用いるラジカル発生膜形成組成物を、基板に塗布した後、乾燥・焼成を行うこ

10

20

30

40

50

とで得られる硬化膜を、そのままラジカル発生膜として用いることもできる。また、この硬化膜をラビングしたり、偏光又は特定の波長の光等を照射したり、イオンビーム等の処理をしたり、P S A用配向膜として液晶充填後の液晶表示素子にUVを照射することも可能である。

#### 【0067】

ラジカル発生膜形成組成物を塗布する基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されないが、基板上に液晶を駆動するための透明電極が形成された基板が好ましい。

具体例を挙げると、ガラス板、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリサルホン、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、トリメチルペンテン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、(メタ)アクリロニトリル、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロースなどのプラスチック板などに透明電極が形成された基板を挙げることができる。

#### 【0068】

I P S方式の液晶表示素子に使用できる基板には、標準的なI P S櫛歯電極やP S Aフィッシュボーン電極といった電極パターンやM V Aのような突起パターンでも使用できる。

また、T F T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。

透過型の液晶表示素子を意図している場合は、上記の如き基板を用いることが一般的であるが、反射型の液晶表示素子を意図している場合は、片側の基板のみならばシリコンウエハー等の不透明な基板も用いることが可能である。その際、基板に形成された電極には、光を反射するアルミニウムの如き材料を用いることもできる。

#### 【0069】

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

#### 【0070】

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

#### 【0071】

上記の方法でラジカル発生膜形成組成物を塗布して形成される塗膜は、焼成して硬化膜とすることができる。その際、焼成温度は、通常100 ~ 350の任意の温度で行うことができるが、好ましくは140 ~ 300であり、より好ましくは150 ~ 230、更に好ましくは160 ~ 220である。焼成時間は通常5分 ~ 240分の任意の時間で焼成を行うことができる。好ましくは10 ~ 90分であり、より好ましくは20 ~ 90分である。加熱は、通常公知の方法、例えば、ホットプレート、熱風循環オーブン、I Rオーブン、ベルト炉などを用いることができる。

#### 【0072】

この硬化膜の厚みは必要に応じて選択することができるが、好ましくは5 nm以上、より好ましくは10 nm以上の場合、液晶表示素子の信頼性が得られ易いので好適である。また、硬化膜の厚みが好ましくは300 nm以下、より好ましくは150 nm以下の場合、液晶表示素子の消費電力が極端に大きくなるので好適である。

#### 【0073】

以上のようにしてラジカル発生膜を有する第一基板を得ることができるが、当該ラジカル発生膜に一軸配向処理を施すことができる。一軸配向処理を行う方法としては、光配向

10

20

30

40

50

法、斜方蒸着法、ラビング、磁場による一軸配向処理等が挙げられる。

【0074】

一方向にラビング処理することによる配向処理を行う場合には、例えば、ラビング布が巻きつけられたラビングローラーを回転させながら、ラビング布と膜とが接触するように基板を移動させる。櫛歯電極が形成されている本発明の第一基板の場合、液晶の電気的物性によって方向が選択されるが、正の誘電異方性を有する液晶を用いる場合においてはラビング方向は櫛歯電極の延びている方向とほぼ同一の方向とすることが好ましい。

【0075】

本発明の第二基板は、ラジカル発生膜を有さないほかは、上記第一基板と同様である。従来から知られている液晶配向膜を有する基板とすることが好ましい。

10

【0076】

<液晶セル>

本発明の液晶セルは、上記の方法により、基板にラジカル発生膜を形成した後、当該ラジカル発生膜を有する基板（第一基板）と、公知の液晶配向膜を有する基板（第二基板）とを、ラジカル発生膜と液晶配向膜とが向かい合うように配置し、スペーサーを挟んで、シール剤で固定し、液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を注入して封止することにより得られる。その際、用いるスペーサーの大きさは通常1～30 $\mu$ mであるが、好ましくは2～10 $\mu$ mである。また、第一基板のラビング方向と、第二基板のラビング方向とを平行にすることにより、IPSモードやFFSモードに使用することができ、ラビング方向が直交するように配置すれば、ツイストネマチックモードに使用することができる。

20

液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を注入する方法は特に制限されず、作製した液晶セル内を減圧にした後、液晶と重合性化合物を含む混合物を注入する真空法、液晶と重合性化合物とを含む混合物を滴下した後封止を行う滴下法などを挙げることができる。

【0077】

<液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物>

本発明の液晶表示素子の作成において、液晶とともに用いる重合性化合物は、ラジカル重合性化合物であれば特に限定されないが、例えば、一分子中に一個又は二個以上の重合性反応基を有する化合物である。好ましくは一分子中に一個の重合性反応基を有する化合物である（以下、「一官能の重合性基を有する化合物」、「単官能の重合性基を有する化合物」等と称する場合がある）。重合性反応基は、好ましくはラジカル重合性反応基であり、例えばビニル結合である。

30

【0078】

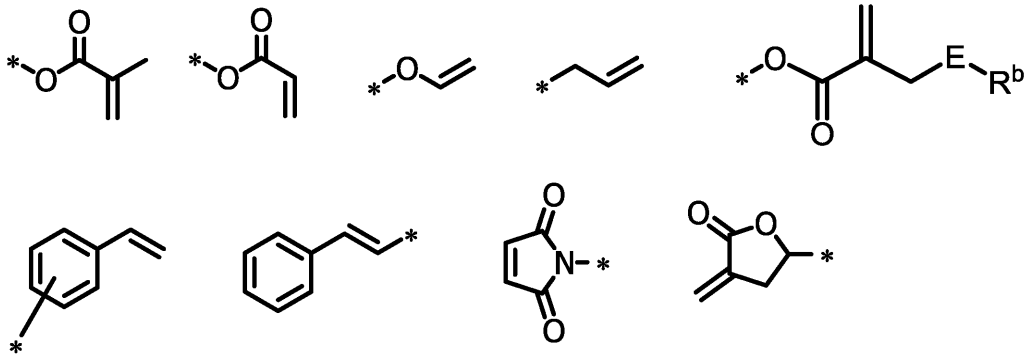
前記ラジカル重合性化合物のうち少なくとも一種は、液晶と相溶性を有する、一分子中に一個の重合性反応基を有する化合物、すなわち、単官能のラジカル重合性基を有する化合物であることが好ましい。

【0079】

そして、前記ラジカル重合性化合物の重合性基としては以下の構造から選ばれる重合性基が好ましい。

40

## 【化 2 2】



10

(式中、\*は化合物分子の重合性反応基以外の部分との結合部位を示す。R<sup>b</sup>は炭素数2～8の直鎖アルキル基を表し、Eは単結合、-O-、-NR<sup>c</sup>-、-S-、エステル結合及びアミド結合から選ばれる結合基を表す。R<sup>c</sup>は水素原子、炭素数1～4のアルキル基を示す。)

## 【0080】

また、前記液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物において、前記ラジカル重合性化合物を重合させて得られるポリマーのT<sub>g</sub>が100以下のもになるラジカル重合性化合物を含有することが好ましい。

20

## 【0081】

単官能のラジカル重合性基を有する化合物は、有機ラジカルの存在下でラジカル重合を行うことが可能な反応基を有するものであり、例えば、t-ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、n-オクチルメタクリレートなどのメタクリレート系モノマー；t-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、ベンジルアクリレート、ラウリルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどのアクリレート系モノマー；スチレン、スチレン誘導体（例えば、o-、m-、p-メトキシスチレン、o-、m-、p-t-ブトキシスチレン、o-、m-、p-クロロメチルスチレンなど）、ビニルエステル類（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸ビニルなど）、ビニルケトン類（例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなど）、N-ビニル化合物（例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドールなど）、(メタ)アクリル酸誘導体（例えば、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、メタクリルアミドなど）、ハロゲン化ビニル類（例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラクロロエチレン、ヘキサクロロブレン、フッ化ビニルなど）などのビニルモノマーが挙げられるが、これらに限定はしない。これらの各種ラジカル重合性モノマーは、単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。また、これらは、液晶と相溶性を有することが好ましい。

30

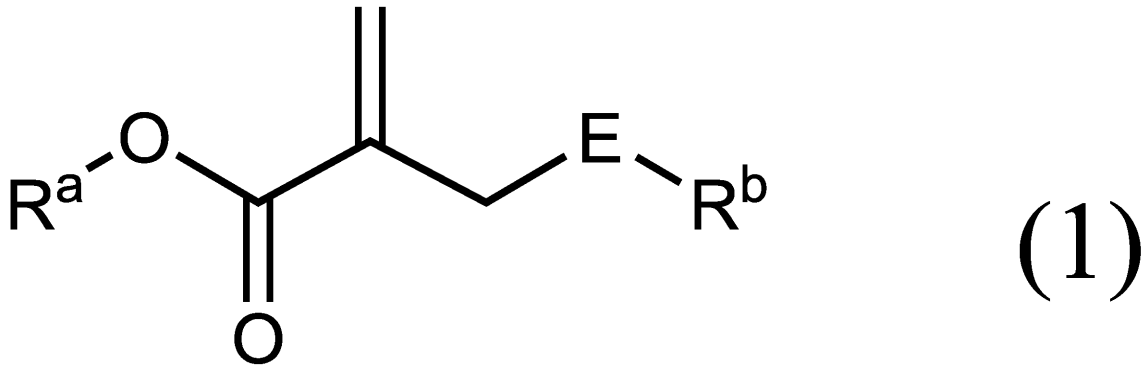
## 【0082】

また、前記ラジカル重合性化合物としては、下記式(1)で表される化合物も好ましい。

40



【化23】



10

式(1)中、 $R^a$ および $R^b$ はそれぞれ独立に炭素数2~8の直鎖アルキル基を表し、Eは単結合、 $-O-$ 、 $-NR^c-$ 、 $-S-$ 、エステル結合、アミド結合から選ばれる結合基を表す。文中 $R^c$ は水素原子、炭素数1~4のアルキル基を示す。

【0083】

前記ラジカル重合性化合物のうち少なくとも一種は、液晶と相溶性を有する、一分子中に一個の重合性反応基を有する化合物、すなわち、単官能のラジカル重合性基を有する化合物であることが好ましい。

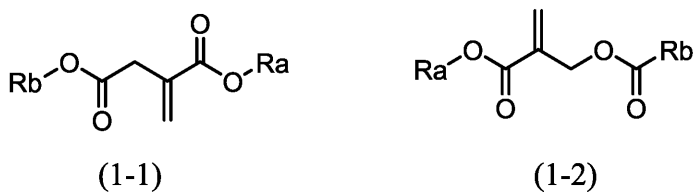
【0084】

そして、前記式(1)で表されるラジカル重合性化合物としては式中Eがエステル結合( $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ であらわされる結合)のものが合成のしやすさや液晶への相溶性、重合反応性の観点で好ましく、具体的には以下のような構造を有する化合物が好ましいが、特に限定はしない。

20

【0085】

【化24】



30

【0086】

式(1-1)及び(1-2)中、 $R^a$ および $R^b$ はそれぞれ独立に炭素数2~8の直鎖アルキル基を表す。

【0087】

液晶組成物中のラジカル重合性化合物の含有量は、液晶とラジカル重合性化合物との合計質量に対して、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

【0088】

前記ラジカル重合性化合物を重合させて得られるポリマーは、その $T_g$ を100以下とすることが好ましい。

40

【0089】

なお、液晶とは一般に固体と液体の両方の性質を示す状態にある物質をいい、代表的な液晶相としてネマティック液晶とスメクティック液晶があるが、本発明において使用できる液晶は特に限定されない。一例を挙げれば4-ペンチル-4'-シアノビフェニルである。

【0090】

次に、この液晶とラジカル重合性化合物とを含む混合物(液晶組成物)が導入された液晶セルに当該ラジカル重合性化合物を重合反応させるのに十分なエネルギーを与える。こ

50

れは、例えば、熱を加えるか、UV照射することにより実施することができ、当該ラジカル重合性化合物がその場で重合されることで、所望の特性が発現する。中でもUVの使用は配向性のパターニングが可能となり、更に短時間で重合反応させられる点で、UV照射が好ましい。なお、ツイストネマチックモードに使用する際は、上記液晶組成物に加えて、必要に応じてカイラルドーパントを液晶セルに導入すればよい。

【0091】

またUV照射の際、加熱を行ってもよい。UV照射を行う際の加熱温度は、導入された液晶が液晶性を発現する温度範囲が好ましく、通常40以上であり、液晶の等方相に変わる温度未満での加熱が好ましい。

【0092】

ここで、UV照射する場合におけるUV照射波長は、反応する重合性化合物の反応量子収率の最も良い波長を選択することが好ましく、UVの照射量は、通常0.01~30Jであるが、好ましくは、10J以下であり、UV照射量が少ないほうが、液晶ディスプレイを構成する部材の破壊からなる信頼性低下を抑制でき、かつUV照射時間を減らせることで製造上のタクトが向上するので好適である。

【0093】

また、UV照射ではなく、加熱のみで重合させる場合の加熱は、重合性化合物の反応する温度であって、液晶の分解温度未満となる温度範囲で行うことが好ましい。具体的には、例えば、100以上150以下である。

【0094】

ラジカル重合性化合物を重合反応させるのに十分なエネルギーを与えるとき、電圧を印加しない、無電界状態であることが好ましい。

【0095】

<液晶表示素子>

このようにして得られた液晶セルを用いて液晶表示素子を作製することができる。例えば、この液晶セルに必要な応じて反射電極、透明電極、/4板、偏光膜、カラーフィルター層等を常法に従って設けることにより反射型液晶表示素子とすることができる。また、この液晶セルに必要な応じてバックライト、偏光板、/4板、透明電極、偏光膜、カラーフィルター層等を常法に従って設けることにより透過型液晶表示素子とすることができる。

【実施例】

【0096】

本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。ポリマーの重合および膜形成組成物の調製で使用した化合物の略号、及び特性評価の方法は以下のとおりである。

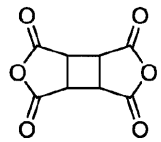
【0097】

10

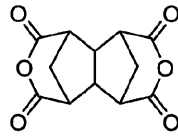
20

30

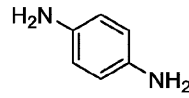
## 【化 2 5】



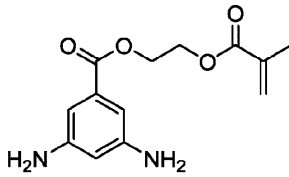
TC-1



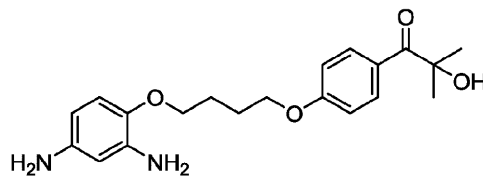
TC-2



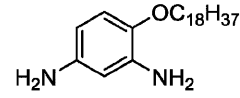
DA-1



DA-2

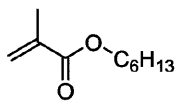


DA-3

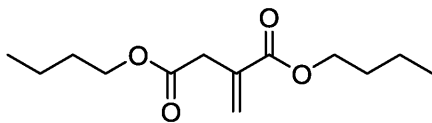


DA-4

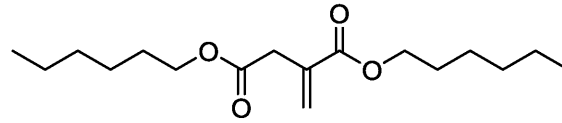
10



HMA

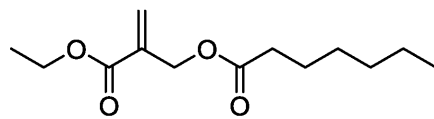


IDBu

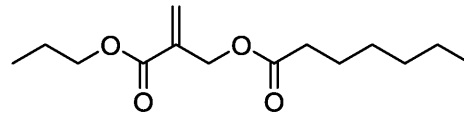


IDHex

20



C2C6



C4C6

30

## 【 0 0 9 8】

NMP : N - メチル - 2 - ピロリドン、

GBL : ブチルラクトン、

BCS : ブチルセロソルブ

## 【 0 0 9 9】

< 粘度測定 >

ポリアミド酸溶液について、E型粘度計TVE-22H(東機産業社製)を用い、サンプル量1.1mL、コーンロータTE-1(1°34'、R24)にて25の粘度を測定した。

## 【 0 1 0 0】

< イミド化率の測定 >

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 5)に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d6、0.05質量%TMS(テトラメチルシラン)混合品)0.53mlを添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液の500MHzのプロトンNMRを、測定装置(日本電子データム社製、JNW-ECA500)にて測定した。

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付近に現れるアミド基のNH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。

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

40

50

式中、 $x$  はアミド基のNH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、 $z$  はポリアミド酸（イミド化率が0%）の場合におけるアミド基のNHプロトン1個に対する基準プロトンの個数割合である。

【0101】

<ポリマーの重合およびラジカル発生膜形成組成物の調製>

合成例1

TC-1、TC-2(50)/DA-1(50)、DA-2(50) ポリイミドの重合  
窒素導入管、空冷管、メカニカルスターラーを備えた100mlの4口フラスコに、DA-1を1.62g(15.00mmol)、DA-2を3.96g(15.00mmol)測り取り、NMP48.2gを加え窒素雰囲気下で攪拌し、完全に溶解させた。溶解を確認した後、TC-2を3.75g(15.00mmol)加え、窒素雰囲気下60で3時間反応させ。再び室温に戻し、TC-1を2.71g(13.80mmol)を加え、窒素雰囲気下40で12時間反応させた。重合粘度を確認し、重合粘度が1000mPa・sになるように更にTC-1を添加し、ポリアミック酸濃度が20質量%の重合液を得た。

マグネティックスターラーを備えた200mlの三角フラスコに、上記で得られたポリアミック酸溶液60gを測り取り、NMPを111.4g加え、7質量%の溶液を調整し、攪拌しながら無水酢酸を9.10g(88.52mmol)、ピリジンを3.76g(47.53mmol)加え、室温で30分攪拌後、55で3時間攪拌し反応させた。反応終了後、溶液を室温に戻し、500mlのメタノール中に攪拌しながらこの反応溶液を注ぎ、固体を析出させた。個体をろ過により回収し、更に300mlのメタノール中に固体を投入し30分間攪拌洗浄を計2回行い、固体をろ過により回収し、風乾を行った後、真空オープン60にて乾燥を行うことで数平均分子量は11300、重量平均分子量は32900、イミド化率が53%のポリイミド(PI-1)を得た。

【0102】

合成例2

TC-1、TC-2(50)/DA-1(50)、DA-3(50) ポリイミドの重合  
窒素導入管、空冷管、メカニカルスターラーを備えた100mlの4口フラスコに、DA-1を1.62g(15.00mmol)、DA-3を4.96g(15.00mmol)測り取り、NMP51.90gを加え窒素雰囲気下で攪拌し、完全に溶解させた。溶解を確認した後、TC-2を3.75g(15.00mmol)加え、窒素雰囲気下60で3時間反応させ。再び室温に戻し、TC-1を2.64g(13.5mmol)加え、窒素雰囲気下40で12時間反応させた。重合粘度を確認し、重合粘度が1000mPa・sになるように更にTC-1を添加し、ポリアミック酸濃度が20質量%の重合液を得た。

マグネティックスターラーを備えた200mlの三角フラスコに、上記で得られたポリアミック酸溶液60gを測り取り、NMPを111.4g加え加え、7質量%の溶液を調整し、攪拌しながら無水酢酸を8.38g(81.4mmol)、ピリジンを3.62g(45.8mmol)加え、室温で30分攪拌後、55で3時間攪拌し反応させた。反応終了後、溶液を室温に戻し、500mlのメタノール中に攪拌しながらこの反応溶液を注ぎ、固体を析出させた。個体をろ過により回収し、更に300mlのメタノール中に固体を投入し30分間攪拌洗浄を計2回行い、固体をろ過により回収し、風乾を行った後、真空オープン60にて乾燥を行うことで数平均分子量Mnは13100、重量平均分子量Mwは34000、イミド化率が55%のポリイミド(PI-2)を得た。

【0103】

合成例3

TC-1、TC-2(50)/DA-1(50)、DA-4(50) ポリイミドの重合  
窒素導入管、空冷管、メカニカルスターラーを備えた100mlの4口フラスコに、DA-1を1.62g(15.00mmol)、DA-4を5.65g(15.00mmol)測り取り、NMP55.4gを加え窒素雰囲気下で攪拌し、完全に溶解させた。溶解

を確認した後、TC-2を3.75g(15.00mmol)加え、窒素雰囲気下60で3時間反応させ。再び室温に戻し、TC-1を2.82g(14.40mmol)加え、窒素雰囲気下40で12時間反応させた。重合粘度を確認し、重合粘度が1000mPa・sになるように更にTC-1を添加し、ポリアミック酸濃度が20質量%の重合液を得た。

マグネティックスターラーを備えた200mlの三角フラスコに、上記で得られたポリアミック酸溶液60gを測り取り、NMPを111.4g加え、7質量%の溶液を調整し、攪拌しながら無水酢酸を8.36g(81.2mmol)、ピリジンを3.65g(46.1mmol)加え、室温で30分攪拌後、55で3時間攪拌し反応させた。反応終了後、溶液を室温に戻し、500mlのメタノール中に攪拌しながらこの反応溶液を注ぎ、固体を析出させた。個体をろ過により回収し、更に300mlのメタノール中に固体を投入し30分間攪拌洗浄を計2回行い、固体をろ過により回収し、風乾を行った後、真空オーブン60にて乾燥を行うことで数平均分子量Mnは12900、重量平均分子量Mwは31000、イミド化率が51%のポリイミド(PI-3)を得た。

#### 【0104】

ラジカル発生膜形成組成物：AL1の調製

マグネティックスターラーを備えた50ml三角フラスコに、合成例1で得られたポリイミド粉末(PI-1)を2.0g測り取り、NMPを18.0g加え、50で攪拌し、完全に溶解させた。更にNMPを6.7g、BCSを6.7g加え、更に3時間攪拌することで本発明に係るラジカル発生膜形成組成物：AL1(固形分：6.0質量%、NMP：66質量%、BCS：30質量%)を得た。

#### 【0105】

ラジカル発生膜形成組成物：AL2の調製

マグネティックスターラーを備えた50ml三角フラスコに、合成例2で得られたポリイミド粉末(PI-2)を2.0g測り取り、NMPを18.0g加え、50で攪拌し、完全に溶解させた。更にNMPを6.7g、BCSを6.7g加え、更に3時間攪拌することで本発明に係るラジカル発生膜形成組成物：AL2(固形分：6.0質量%、NMP：66質量%、BCS：30質量%)を得た。

#### 【0106】

非ラジカル発生膜形成組成物：AL3の調製

マグネティックスターラーを備えた50ml三角フラスコに、合成例3で得られたポリイミド粉末(PI-3)を2.0g測り取り、NMPを18.0g加え、50で攪拌し、完全に溶解させた。更にNMPを6.7g、BCSを6.7g加え、更に3時間攪拌することで比較対象とする非ラジカル発生膜形成組成物：AL3(固形分：6.0質量%、NMP：66質量%、BCS：30質量%)を得た。

#### 【0107】

#### 【表1】

表1 ポリイミドの組成

|      | テトラカルボン酸二無水物<br>mol% |      | ジアミン<br>mol% |      |      |      | イミド化率<br>% |
|------|----------------------|------|--------------|------|------|------|------------|
|      | TC-1                 | TC-2 | DA-1         | DA-2 | DA-3 | DA-4 |            |
| PI-1 | 50                   | 50   | 50           | 50   | -    | -    | 53         |
| PI-2 | 50                   | 50   | 50           | -    | 50   | -    | 55         |
| PI-3 | 50                   | 50   | 50           | -    | -    | 50   | 51         |

#### 【0108】

10

20

30

40

## 【表 2】

表 2 膜形成組成物の組成

|       | P I | NMP<br>質量% | B C S<br>質量% | 固形分<br>質量% |
|-------|-----|------------|--------------|------------|
| A L 1 | 1   | 6 4        | 3 0          | 6          |
| A L 2 | 2   | 6 4        | 3 0          | 6          |
| A L 3 | 3   | 6 4        | 3 0          | 6          |

## 【 0 1 0 9 】

< 液晶表示素子の作製 >

上記で得た A L 1 ~ A L 3 及び水平配向用の液晶配向剤である S E - 6 4 1 4 (日産化学工業株式会社製) を用い、表 3 に示す構成で液晶表示素子を作製した。

10

## 【 0 1 1 0 】

## 【表 3】

表 3 セルの構成

|         | 裏面ITO<br>(第二基板) | IPS基板<br>(第一基板) | IPS基板(第一基板)の<br>ラビング処理 | UV処理 |
|---------|-----------------|-----------------|------------------------|------|
| Cell-1  | SE-6414         | AL1             | 無し                     | 無し   |
| Cell-2  | SE-6414         | AL2             | 無し                     | 無し   |
| Cell-3  | SE-6414         | AL3             | 無し                     | 無し   |
| Cell-4  | SE-6414         | SE-6414         | 無し                     | 無し   |
| Cell-5  | SE-6414         | 膜無し             | 無し                     | 無し   |
| Cell-6  | SE-6414         | AL1             | 有り                     | 無し   |
| Cell-7  | SE-6414         | AL2             | 有り                     | 無し   |
| Cell-8  | SE-6414         | AL3             | 有り                     | 無し   |
| Cell-9  | SE-6414         | SE-6414         | 有り                     | 無し   |
| Cell-10 | SE-6414         | 膜無し             | 有り                     | 無し   |
| Cell-11 | SE-6414         | AL1             | 無し                     | 有り   |
| Cell-12 | SE-6414         | AL2             | 無し                     | 有り   |
| Cell-13 | SE-6414         | AL3             | 無し                     | 有り   |
| Cell-14 | SE-6414         | SE-6414         | 無し                     | 有り   |
| Cell-15 | SE-6414         | 膜無し             | 無し                     | 有り   |
| Cell-16 | SE-6414         | AL1             | 有り                     | 有り   |
| Cell-17 | SE-6414         | AL2             | 有り                     | 有り   |
| Cell-18 | SE-6414         | AL3             | 有り                     | 有り   |
| Cell-19 | SE-6414         | SE-6414         | 有り                     | 有り   |
| Cell-20 | SE-6414         | 膜無し             | 有り                     | 有り   |
| Cell-21 | AL-1            | AL-1            | 有り                     | 無し   |
| Cell-22 | AL-1            | AL-1            | 有り                     | 有り   |
| Cell-23 | AL-2            | AL-2            | 有り                     | 無し   |
| Cell-24 | AL-2            | AL-2            | 有り                     | 有り   |

20

30

40

## 【 0 1 1 1 】

(第一基板)

第一基板(以後IPS基板ともいう)は、30mm×35mmの大きさで、厚さが0.7mmの無アルカリガラス基板である。基板には電極幅が10μm、電極と電極の間隔が10μmの櫛歯型パターンを備えたITO(Indium-Tin-Oxide)電極が形成され、画素を形成している。各画素のサイズは、縦10mmで横約5mmである。

A L 1 ~ A L 3 又は S E - 6 4 1 4 は、1.0μmのフィルターで濾過した後、上記IPS基板の電極形成面にスピンコート法にて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間乾燥させた。次いで、A L 1 ~ A L 3 は150℃で20分間、S E - 6 4 1 4 は220℃

50

で20分焼成し、焼成して、それぞれ膜厚100nmの塗膜とした。

ラビング処理「有り」では、ラビング方向が櫛歯電極と平行になるようにラビングした。ラビングは吉川化工製のレーヨン布：YA-20Rを用い、ロール径120mm、回転数300rpm、移動速度50mm/sec、押し込み量0.4mmの条件にて行った。ただし、SE-6414を塗布した膜のみ上記の回転数を1000rpmにした。ラビング処理後は、純水中にて1分間超音波照射を行い、80℃で10分間乾燥した。

#### 【0112】

(第二基板)

第二基板(裏面ITO基板ともいう)は、30mm×35mmの大きさで、厚さが0.7mmの無アルカリガラス基板であり、裏面(セルの外側を向く面)にITO膜が成膜されている。また、表面(セルの内側を向く面)には高さ4μmの柱状のスペーサーが形成されている。

10

AL1、AL2又はSE-6414は、1.0μmのフィルターで濾過した後、上記IPS基板の電極形成面にスピコート法にて塗布し、80℃のホットプレート上で1分間乾燥させた。次いで、AL1、AL2は150℃で20分間、SE-6414は220℃で20分焼成し、焼成して、それぞれ膜厚100nmの塗膜とした後、ラビング処理を行った。ラビング処理は、吉川化工製のレーヨン布：YA-20Rを用い、ロール径120mm、回転数1000rpm、移動速度50mm/sec、押し込み量0.4mmの条件にてラビングを行った。ただし、AL1またはAL2を塗布した膜は上記の回転数を300rpmにした。ラビング処理後は、純水中にて1分間超音波照射を行い、80℃で10分間乾燥した。

20

#### 【0113】

(液晶セルの作製)

上記液晶配向膜付きの2種類の基板(第一基板及び第二基板)を用い、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが約4μmの空セルを作製した。この際、第一基板がラビング処理していない場合は、第一基板の櫛歯電極の向きと第二基板のラビング方向が平行になるように組み合わせ、第一基板をラビング処理した場合は、第一基板と第二基板のラビング方向が逆平行になるように組み合わせた。

この空セルに、液晶(メルク社製MLC-3019にHMAを10wt%添加したもの)を常温で真空注入した後、注入口を封止して液晶セルとした。得られた液晶セルは、IPSモード液晶表示素子を構成する。その後、得られた液晶セルを120℃で20分加熱処理を行った。

30

UV処理ありでは、高圧水銀ランプを用い波長313nmのバンドパスフィルター介して露光量が1000mJとなるよう液晶セルに紫外線を照射した。

#### 【0114】

<液晶配向性の評価>

クロスニコルにセットした偏光板を用いて液晶セルの配向性を確認した。欠陥無く配向しているものは、軽微な配向欠陥のあるものは、配向していないものは×とした。

#### 【0115】

<V-Tカーブの測定と駆動閾値電圧、輝度最大電圧評価>

40

光軸が合うように白色LEDバックライトと輝度計をセットし、その間に、輝度が最も小さくなるように偏光板を取り付けた液晶セル(液晶表示素子)をセットし、1V間隔で8Vまで電圧を印加し、電圧における輝度を測定することでV-Tカーブの測定を行った。得られたV-Tカーブから駆動閾値電圧と輝度が最大になる電圧の値を見積もった。

#### 【0116】

<液晶表示の応答速度の評価>

上記V-Tカーブの測定で使用した装置を用い、輝度計をオシロスコープに接続し、最大輝度になる電圧を印加した際の応答速度(Ton)および電圧を0にした際の応答速度(Toff)を測定した。

#### 【0117】

50

【表 4】

表 4 結果

|         | 配向性 | 駆動閾値電圧<br>V | 輝度最大電圧<br>V | 応答速度<br>Ton ms | 応答速度<br>Toff ms |
|---------|-----|-------------|-------------|----------------|-----------------|
| Cell-1  | ×   | - ※1        | -           | -              | -               |
| Cell-2  | ×   | -           | -           | -              | -               |
| Cell-3  | ×   | -           | -           | -              | -               |
| Cell-4  | ×   | -           | -           | -              | -               |
| Cell-5  | ×   | -           | -           | -              | -               |
| Cell-6  | △   | 2.4         | 5.8         | 35             | 28              |
| Cell-7  | ○   | 2.4         | 5.8         | 33             | 30              |
| Cell-8  | ○   | 2.3         | 5.7         | 36             | 27              |
| Cell-9  | ○   | 2.6         | 5.9         | 34             | 25              |
| Cell-10 | ×   | -           | -           | -              | -               |
| Cell-11 | ○   | 0.9         | 2.9         | 45             | 243             |
| Cell-12 | ○   | 1.0         | 2.8         | 46             | 261             |
| Cell-13 | ×   | -           | -           | -              | -               |
| Cell-14 | ×   | -           | -           | -              | -               |
| Cell-15 | ×   | -           | -           | -              | -               |
| Cell-16 | ○   | 1.3         | 3.2         | 38             | 48              |
| Cell-17 | ○   | 1.2         | 3.1         | 34             | 52              |
| Cell-18 | ○   | 2.4         | 5.7         | 36             | 30              |
| Cell-19 | ○   | 2.5         | 5.9         | 30             | 27              |
| Cell-20 | ×   | -           | -           | -              | -               |
| Cell-21 | ○   | 2.6         | 5.8         | 35             | 28              |
| Cell-22 | ×   | -           | -           | -              | -               |
| Cell-23 | ○   | 2.7         | 5.9         | 32             | 30              |
| Cell-24 | ×   | -           | -           | -              | -               |

※1 配向性が×のものは光学応答の測定は行っていない。

## 【0118】

裏面ITO基板（第二基板）側にラビング処理した水平配向膜を使用したCell-1～Cell-20の比較において、IPS基板（第一基板）側にラジカル発生膜を使用し且つUV処理したCell-11、Cell-12、Cell-16及びCell-17は、液晶の配向性が良好であり且つ駆動閾値電圧や輝度最大電圧が低下していることが確認された。また、ラジカル発生膜をラビング処理していないCell-11及びCell-12ではToffの値が増大しているのに対して、ラジカル発生膜をラビング処理したCell-16及びCell-17ではこのToff値の増大が大きく改善していることが確認された。

## 【0119】

上記に加え補足的な実験として、AL1を裏面ITO基板（第二基板）とIPS基板（第一基板）両方に用い且つ第一基板、第二基板ともにラビング処理していない液晶セルを作成した。この液晶セルは、UV照射前において液晶の注入時の流動方向に沿った配向欠陥および輝点（流動配向）が観察されたが、UV照射後には流動配向が完全に消失し、液晶由来のドメイン（シュリーレン）が確認された。このことからラジカル発生膜と重合性化合物が入った液晶を併用した場合、UVを照射することで該ラジカル発生膜は液晶配向規制力を失い、該ラジカル発生膜上にゼロ面アンカリング膜が形成されることが示唆された。

## 【0120】

また、液晶セルCell-21～Cell-24の比較においては、UV照射していないCell-21及びCell-23はラビング方向への一軸配向性を示したが、UV照

10

20

30

40

50



射を行った Cell - 22 及び Cell - 24 は無配向状態に変わり液晶のドメイン（シユリーレン）が発生した。このことからラジカル発生膜をラビングした場合であっても、UVを照射することで該ラジカル発生膜上にゼロ面アンカリング膜が形成されることが示唆された。

#### 【0121】

ただし、Cell - 22 及び Cell - 24 をクロスニコル下で回転させながら観察すると、僅かながらも明暗の変化が生じたことから、このゼロ面アンカリング膜は配向規制力が全くない状態ではないが、その規制力は液晶同士の分子間力よりも弱く、この規制力のみでは液晶分子をいずれの方向にも一軸配向させていないことが示唆される。このことから、Cell - 16 及び Cell - 17 において Toff の値が大きく改善したのは、上記の弱い規制力が作用したことが要因と考えられる。

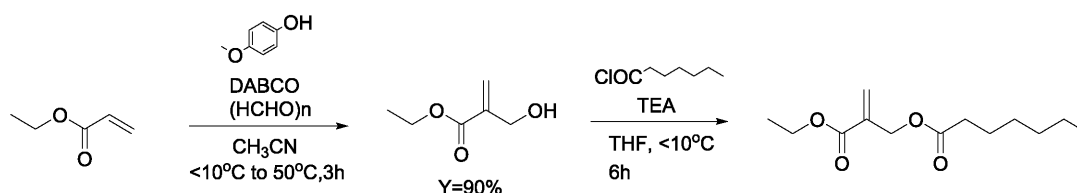
10

#### 【0122】

#### 重合性化合物合成例 1

#### 2 - (ヘプタノイルオキシメチル)アクリル酸 エチルエステルの合成

#### 【化26】



20

#### 第1工程：2 - ヒドロキシメチルアクリル酸エチルエステルの合成

窒素導入管を取り付けた 500 ml の四口フラスコに、4 - メトキシフェノール 10 mg、DABCO (1, 4 - ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン) 21.88 g (195.1 mmol) を計り取り、純水を 50 ml 加え、窒素雰囲気下で 10 以下で攪拌しながらパラホルムアルデヒド 11.52 g (390.1 mmol) を加え、1 時間攪拌した。スラリー状態から溶液状態に変化したのを確認し、アセトニトリルを 300 ml 加え、アクリル酸エチル 19.53 g (195.1 mmol) を滴下しながら加え、50 で 5 時間反応させた。反応終了後、分液ロートに反応溶液を移し、n - ヘキサン 50 ml を加えた。3 層に分かれたのを確認し、下の 2 層を回収し、この操作を 3 回行った。更に pH が 4 ~ 5 になるように塩酸を加え、酢酸エチルを用いて抽出を行った。抽出した溶液に無水硫酸マグネシウムを加え攪拌し乾燥させた後、濾過・濃縮を行い、無色透明のオイル状液体 22.9 g (175.6 mmol、収率 90%) を得た。構造は核磁気共鳴スペクトル (<sup>1</sup>H - NMR スペクトル) にて目的物であることを確認した。測定データを以下に示す。

30

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 6.81 (1H)、5.80 (1H)、4.31 (2H)、4.17 (1H)、1.98 (1H)、0.93 (3H)

#### 【0123】

#### 第2工程：2 - (ヘプタノイルオキシメチル)アクリル酸エチルエステルの合成

40

窒素導入管を取り付けた 500 ml の 4 口フラスコに、上記方法にて得られた 2 - ヒドロキシメチルアクリル酸を 19.9 g (152.9 mmol) 計り取り、THF 300 ml、トリエチルアミン 23.2 g (229.3 mmol) を加え、窒素雰囲気下 10 以下に保ちながらヘプタノイルクロリド 25.0 g (168.2 mmol) を滴下しながら加え、6 時間反応させた。反応終了後、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過にて除去し、反応溶液を濃縮させ、酢酸エチル 300 ml にて再溶解させ、10% 炭酸カリウム水溶液 100 ml にて 3 回洗浄し、純水 50 ml にて 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥させた後、濾過・濃縮を行い薄黄色の粘体を得た。更にフラッシュカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：酢酸エチル：n - ヘキサン = 20 : 80）にて精製し、溶媒除去・真空乾燥を行うことで無色透明のオイル状液体 32.2 g (133.0 mmol；収率

50

87%)を得た。構造は核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H}$ -NMRスペクトル)にて目的物であることを確認した。測定データを以下に示す。

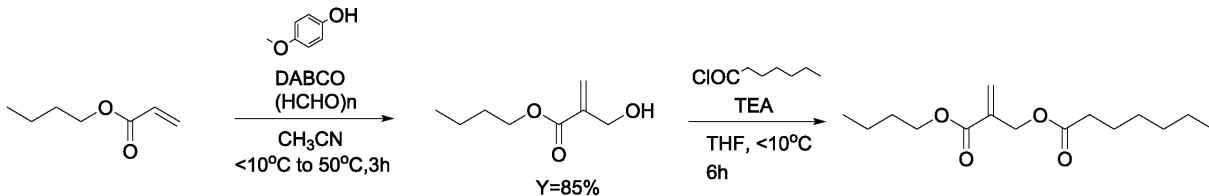
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 6.37 (1H)、5.80 (1H)、3.80 (2H)、4.23 - 4.21 (2H)、2.39 - 2.37 (2H)、1.64 - 1.58 (2H)、1.30 - 1.27 (9H)、0.86 (3H)

【0124】

重合性化合物合成例 2

2-(ヘプタノイルオキシメチル)アクリル酸 ブチルエステルの合成

【化27】



10

第1工程：2-ヒドロキシメチルアクリル酸ブチルエステルの合成

前記第1工程と同様の操作にて、エチルアクリレートを実験例1にて得られた2-ヒドロキシメチルアクリル酸ブチルエステルに変更し合成を行い、無色透明のオイル24.3gを得た(26.2g:収率85%)。構造は核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H}$ -NMRスペクトル)にて目的物であることを確認した。測定データを以下に示す。

20

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 6.81 (1H)、5.80 (1H)、4.31 (2H)、4.17 (1H)、1.98 (1H)、1.67 - 1.64 (2H)、1.42 - 1.38 (2H)、0.93 (3H)

【0125】

第2工程：2-(ヘプタノイルオキシメチル)アクリル酸 ブチルエステルの合成

前記第2工程の2-ヒドロキシメチルアクリル酸を上記方法にて得られた2-(ヘプタノイルオキシ)メチル)アクリル酸ブチルエステルに変えて、同様の操作にて合成を行い、無色透明のオイル状液体34.2g(126.7:収率82.8%)を得た。構造は核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H}$ -NMRスペクトル)にて目的物であることを確認した。測定データを以下に示す。

30

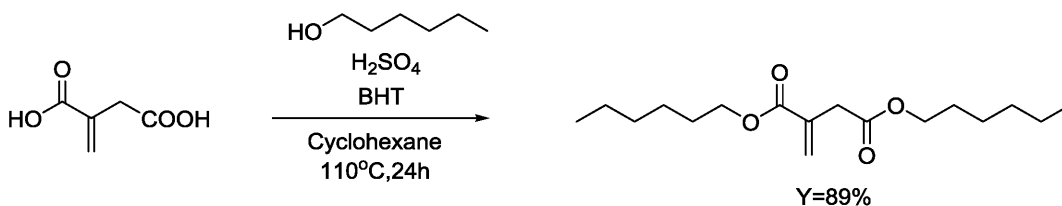
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 6.36 (1H)、5.81 (1H)、4.80 (2H)、4.19 - 4.16 (2H)、2.35 - 2.31 (2H)、1.64 - 1.58 (4H)、1.40 - 1.25 (8H)、0.96 - 0.83 (6H)

【0126】

重合性化合物合成例 3

イタコン酸ジヘキシルの合成

【化28】



40

Molecular Weight: 298.42

ディーンスターク管を取り付けた4口フラスコに、イタコン酸23.8g(182.9mmol)、1-ヘキサノール35.5g(347.5mmol)を計り取り、シクロヘキサノール500ml、濃硫酸0.9g(9.1mmol)、ジブチルヒドロキシトルエン(

50

BHT) 0.04 g (1.82 mmol) を加え、窒素雰囲気にし、110 °C にて24時間脱水縮合反応させた。反応終了後、反応溶液にn-ヘキサンを100 ml 加え、10%炭酸ナトリウム水溶液100 g で3回、純水100 ml にて3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。濾過・濃縮後真空乾燥させることで無色透明のオイル状液体48.6 g (162.8 mmol : 収率89%) を得た。構造は核磁気共鳴スペクトル (<sup>1</sup>H-NMR スペクトル) にて目的物であることを確認した。測定データを以下に示す。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 6.30 (1H)、5.65 (1H)、4.20-4.00 (4H)、3.32 (2H)、1.64-1.58 (4H)、1.40-1.25 (12H)、0.96-0.83 (6H)

【0127】

10

(液晶セルの作製)

前記(液晶セルの作成)に準じて空セルを作成した後、この空セルに、液晶組成物LC-1~LC-4(メルク社製MLC-3019に上記重合性化合物をそれぞれの最適用量にて添加したものを)、室温下で約300 Pa ほどの真空度にて真空注入を行ったものと、1 Pa ほどの真空度で1時間脱気を行った後真空注入したものを作成し、注入口を封止して液晶セルとした。得られた液晶セルは、IPSモード液晶表示素子を構成する。その後、得られた液晶セルを120 °C で10分加熱処理を行った。あとは、前記と同様に試験を行った。

【0128】

なお、液晶組成物LC-1~LC-4は、MLC-3019に、下記の表に記載の重合性化合物を、下記の導入量で添加したものである。

20

【表5】

| 液晶   | 重合性化合物 | 導入量    |
|------|--------|--------|
| LC-1 | IDBu   | 7 wt % |
| LC-2 | IDHex  | 7 wt % |
| LC-3 | C2C6   | 7 wt % |
| LC-4 | C4C6   | 7 wt % |

30

【0129】

<配向性の評価結果>

【表6】

| 実施例     | 使用液晶 | 注入時真空度 | 液晶配向性 |
|---------|------|--------|-------|
| Cell-25 | LC-1 | 300 Pa | ○     |
| Cell-26 | LC-2 | 300 Pa | ○     |
| Cell-27 | LC-3 | 300 Pa | ○     |
| Cell-28 | LC-4 | 300 Pa | ○     |
| Cell-29 | LC-1 | 1 Pa   | ○     |
| Cell-30 | LC-2 | 1 Pa   | ○     |
| Cell-31 | LC-3 | 1 Pa   | ○     |
| Cell-32 | LC-4 | 1 Pa   | ○     |

40

※ラジカル発生膜はラビングしていないものを使用。

【0130】

IDBuとIDHexを導入した液晶(LC-1、LC-2)およびC2C6とC4C

50

6を導入した液晶は比較的高い真空度で行った場合においても非常に良好な配向性を示した。

【0131】

<電気・光学特性の評価結果>

次に、前記でゼロアンカリング配向した液晶を用いたセルのうち、ラジカル発生膜をラビングしていないものとしたものの駆動閾値電圧、最大輝度時の電圧、応答速度をまとめたものを以下に示す。

【表7】

| 実施例     | 使用液晶 | ラビング | V <sub>t h</sub> /V <sub>m a x</sub> | T <sub>o n</sub> /T <sub>o f f</sub> |
|---------|------|------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|         |      |      | (V)                                  | (msec)                               |
| Cell-25 | LC-1 | なし   | 0.8 / 2.5                            | 59 / 98                              |
| Cell-26 | LC-2 | なし   | 0.8 / 2.6                            | 54 / 92                              |
| Cell-27 | LC-3 | なし   | 0.7 / 2.5                            | 58 / 120                             |
| Cell-28 | LC-4 | なし   | 0.7 / 2.5                            | 62 / 107                             |
| Cell-33 | LC-1 | あり   | 1.1 / 3.2                            | 22 / 21                              |
| Cell-34 | LC-2 | あり   | 1.0 / 3.1                            | 24 / 23                              |
| Cell-35 | LC-3 | あり   | 0.9 / 3.0                            | 23 / 27                              |
| Cell-36 | LC-4 | あり   | 0.9 / 3.1                            | 28 / 31                              |

10

※液晶注入時の真空度は300Paにて実施したセルを使用。

20

【0132】

重合性化合物を用いた場合ラビング処理の有無に関わらず駆動電圧の低下が確認され、ラビング処理を行うことで応答速度も向上する傾向が見られた。

よって、重合性化合物は高真空下でのゼロアンカリング化とラビングによる応答速度向上の効果が同時に得られることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0133】

本発明によれば、ゼロ面アンカリング膜を安価な原料から、工業的に、歩留まりよく作り出すことができる。また、本発明の方法で得られる液晶表示素子は、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として有用である。

30

## 【国際調査報告】

| <b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>   |   | International application No.<br>PCT/JP2018/024824   |
|--|---|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i   |   |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |   |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>Int.Cl. G02F1/1337, C08F2/00, C08J7/04  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |   |  |
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996   |  |
| Published unexamined utility model applications of Japan   | 1971-2018   |  |
| Registered utility model specifications of Japan   | 1996-2018   |  |
| Published registered utility model applications of Japan   | 1994-2018   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>CAplus/REGISTRY (STN)  |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| X<br>A   | WO 2016/072498 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 12 May 2016, paragraphs [0017]-[0236], fig. 1-2 & US 2017/0343840 A1:paragraphs [0023]-[0341], fig. 1-2 & EP 3217212 A1 & KR 10-2017-0072238 A & CN 107077024 A & TW 201631131 A | 18<br>1-17, 19-22  |
| A  | WO 2013/031371 A1 (JSR CORPORATION) 07 March 2013, entire text & US 2014/0173893 A1 & CN 103748506 A & KR 10-2014-0041828 A & TW 201319165 A  | 1-22   |
| A  | WO 2016/140288 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 09 September 2016, entire text & KR 10-2017-0125080 A & CN 107533259 A & TW 201704342 A  | 1-22   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.  |   |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |   | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search<br>17 August 2018 (17.08.2018)   |   | Date of mailing of the international search report<br>28 August 2018 (28.08.2018)  |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan   |   | Authorized officer<br><br>Telephone No.  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/024824

**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:

(Invention 1) A method for manufacturing a zero plane anchor ring membrane, the method including a step of imparting enough energy to polymerize a radical polymerizable compound in a state in which a liquid crystal composition containing a liquid crystal and the radical polymerizable compound is in contact with a radical generating film.

(Invention 2) A liquid crystal composition containing a liquid crystal and radical polymerizable compounds, wherein at least one of the radical polymerizable compounds is a compound having, in one molecule, one polymerizable reactive group that is compatible with the liquid crystal, and the polymerizable reactive group is selected from among the structures below.

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.:

**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.

|  |  |  |          |
|--|--|--|----------|
| 国際調査報告   |  | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 2 4 8 2 4                               |          |
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i                            |  |  |          |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. G02F1/1337, C08F2/00, C08J7/04  |  |  |          |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2018年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2018年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2018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)<br>CAplus/REGISTRY (STN)   |  |  |          |
| C. 関連すると認められる文献  |  |  |          |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号   |          |
| X<br>A   | WO 2016/072498 A1 (日産化学工業株式会社) 2016.05.12,<br>段落 [0017] - [0236]、[図1] - [図2]<br>& US 2017/0343840 A1: [0023]-[0341], Figs.1-2<br>& EP 3217212 A1 & KR 10-2017-0072238 A & CN 107077024 A<br>& TW 201631131 A | 18<br>1-17, 19-22  |          |
| A  | WO 2013/031371 A1 (JSR株式会社) 2013.03.07, 全文<br>& US 2014/0173893 A1 & CN 103748506 A & KR 10-2014-0041828 A<br>& TW 201319165 A   | 1-22   |          |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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   |  | の日の後に公表された文献   |          |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの   |  | 「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     |          |
| 「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  |  | 「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                     |          |
| 「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)  |  | 「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 |          |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献   |  | 「&」同一パテントファミリー文献   |          |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願  |  |  |          |
| 国際調査を完了した日<br>17.08.2018   |  | 国際調査報告の発送日<br>28.08.2018   |          |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>磯崎 忠昭  | 2 L 5709 |
|  |  | 電話番号 03-3581-1101 内線 3295  |          |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 2 4 8 2 4

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

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

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

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

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

(発明1) 液晶及びラジカル重合性化合物を含有する液晶組成物を、ラジカル発生膜に接触させた状態で、前記ラジカル重合性化合物を重合反応させるのに十分なエネルギーを与えるステップを含む、ゼロ面アンカリング膜の製造方法。

(発明2) 液晶及びラジカル重合性化合物を含有し、前記ラジカル重合性化合物のうち少なくとも一種が、液晶と相溶性を有する、一分子中に一個の重合性反応基を有する化合物であり、重合性反応基が以下の構造から選ばれる、液晶組成物。

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。

## 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。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2015年1月)



| 国際調査報告                |   | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 2 4 8 2 4 |
|-----------------------|---|--------------------------------------|
| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                                      |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                       |
| A                     | WO 2016/140288 A1 (日産化学工業株式会社) 2016.09.09, 全文<br>& KR 10-2017-0125080 A & CN 107533259 A & TW 201704342 A | 1-22                                 |

## フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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

Fターム(参考) 4J127 AA04 BA161 BB041 BB081 BB221 BC031 BD261 BF441 BF44Y BF44Z  
BF531 BF53Y BG041 BG04Y BG04Z BG051 BG05Y BG121 BG12Y BG161  
BG16Y BG171 BG17Y BG251 BG25Y BG25Z EA21 FA31

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。