

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-98619

(P2009-98619A)

(43) 公開日 平成21年5月7日(2009.5.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 520	2H090
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363	2H149
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H191
CO8F 2/44 (2006.01)	CO8F 2/44 C	4J011
CO8F 265/06 (2006.01)	CO8F 265/06	4J026

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2008-161280 (P2008-161280)
 (22) 出願日 平成20年6月20日 (2008. 6. 20)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-255231 (P2007-255231)
 (32) 優先日 平成19年9月28日 (2007. 9. 28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 保田 貴康
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 松海 法隆
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 森嶋 慎一
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

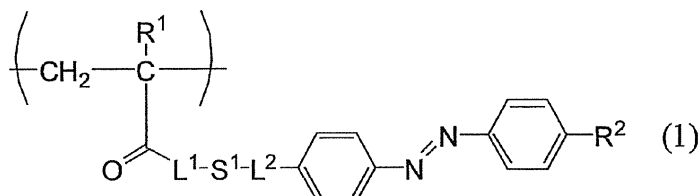
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光配向膜用組成物、位相差膜用組成物、光配向膜、位相差膜、それを用いた液晶セル及び液晶表示装置、ならびに光配向膜又は位相差膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光に対する耐久性の高い光配向膜及び位相差膜を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種の一般式(1)で表される高分子化合物と、少なくとも1種の重合性化合物とを含むことを特徴とする光配向膜用組成物、及び少なくとも1種の一般式(1)で表される高分子化合物と、少なくとも1種の所定の重合性化合物とを含む位相差膜用組成物である。R¹は、水素原子又はメチル基であり；L¹は、-O-、-NR³-、又はS-であり；S¹は、単結合、-O-、-S-、-C(=O)-、-SO₂-、-NH-、-CH₂-、-CH=CH-及びC=C-ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し；L²は、単結合、-O-、-NR⁴-、-S-、-OCO₂-、-CO₂-又は-OCO-であり；R²は水素原子、又は所定の置換基である。



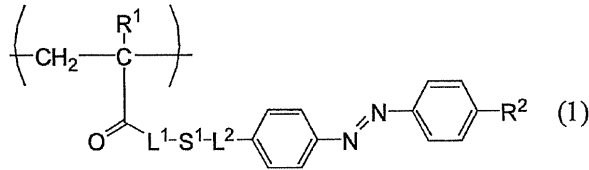
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

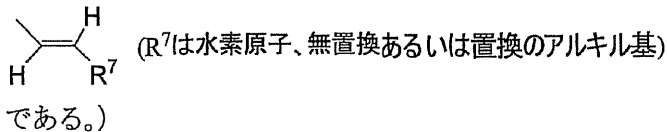
少なくとも 1 種の下記一般式 (I) で表される高分子化合物と、少なくとも 1 種の重合性化合物とを含むことを特徴とする光配向膜用組成物。

【化 1】



(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり； L^1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ (R^3 は、水素原子又はメチル基)、又は $\text{S}-$ であり； S^1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 及び $\text{C}-\text{C}-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよく； L^2 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ (R^4 は水素原子もしくはメチル基)、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OCO}_2-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 又は $-\text{OCO}-$ であり； R^2 は水素原子、無置換もしくは置換のアルキレン基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、無置換もしくは置換のアルコキシ基、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^5$ (R^5 は、無置換もしくは置換のアルキル基)、 $-\text{R}^6$ (R^6 水素原子、あるいは無置換もしくは置換のアルキル基)、又は

【化 2】



【請求項 2】

前記重合性化合物が、重合性基を 2 つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の光配向膜用組成物。

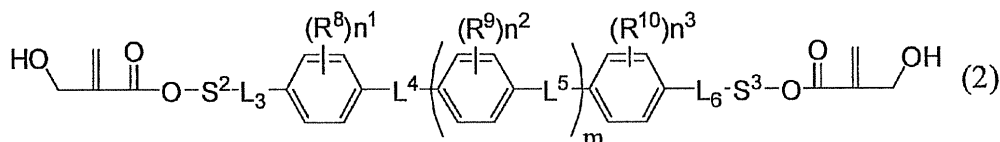
【請求項 3】

前記重合性化合物を 2 種以上含有し、少なくとも 1 種が重合性基を 1 つ有する化合物であり、少なくとも 1 種が重合性基を 2 つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光配向膜用組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 種の重合性化合物が、下記式 (2)、(3) 又は (4) で表される重合性化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光配向膜用組成物：

【化 3】



(一般式 (2) 中、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ独立に、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ であり； $n^1 \sim n^3$ は、それぞれ独立に 0 ~ 4 であり、 n^1 個の R^8 、 n^2 個の R^9 、及び n^3 個の R^{10} は、それぞれ異なっていてもよく； S^2 及び S^3 は、それぞれ独立に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 及び $\text{C}-\text{C}-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていて

10

20

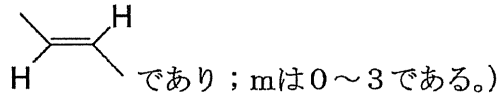
30

40

50

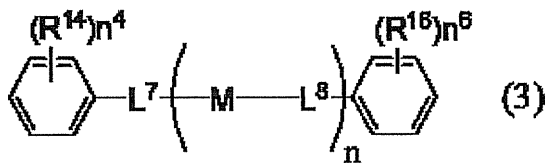
もよく； L^3 及び L^6 はそれぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{11}-$ (R^{11} は水素原子もしくはメチル基)、 $-CO_2-$ 、 $-OCO_2-$ 、又は $-OCO-$ であり； L^4 及び L^5 は、それぞれ独立に単結合、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{12}-$ (R^{12} は水素原子もしくはメチル基)、 $-NR^{13}CO-$ (R^{13} は水素原子もしくはメチル基)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-$ 又は

【化4】



10

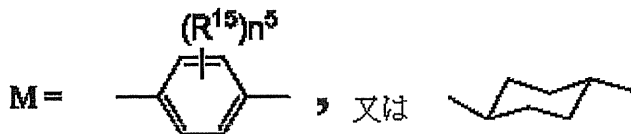
【化5】



(一般式(3)中、 R^{14} 及び R^{16} はそれぞれ独立に、 $Q-L^9-S^4-L^{10}-$ で表され、 Q は、水素原子又は重合性基であり、 L^9 及び L^{10} はそれぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{17}-$ (R^{17} は水素原子もしくはメチル基)、 $-CO_2-$ 、 $-OCO_2-$ 、又は $-OCO-$ であり； S^4 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $C-C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよく； n^4 及び n^6 は、それぞれ独立に0～5であり、 n^4 と n^6 の和は、1～10であり、 n^4 個の R^{14} は及び、 n^6 個の R^{16} はそれぞれことなってもよいが、少なくとも1つは、 Q が重合性基であり； M は以下の基

20

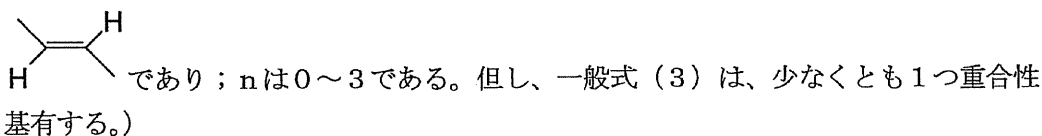
【化6】



30

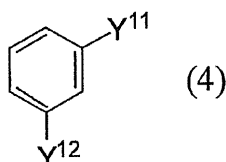
を表し； R^{15} は、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、又は OCH_3 であり； n^5 は、0～4であり、 n^5 個の R^{15} は、それぞれ異なってもよく； L^7 及び L^8 は、それぞれ独立に単結合、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{17}-$ (R^{17} は水素原子もしくはメチル基)、 $-NR^{18}CO-$ (R^{18} は水素原子もしくはメチル基)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-$ 、又は

【化7】



40

【化8】

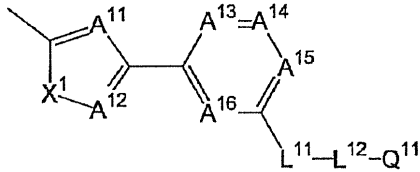


50

(一般式(4)中、 Y^{11} 及び Y^{12} はそれぞれ、下記一般式(4-A)、下記一般式(4-B)又は下記一般式(4-C)を表し、但し、一般式(4)は、少なくとも1つの重合性基を有する；

【化9】

一般式(4-A)



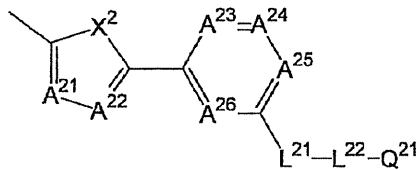
10

(一般式(4-A)中、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 及び A^{16} は、それぞれ、メチン又は窒素原子を表し、 X^1 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、 L^{11} は、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $C-C-$ を表し、 L^{12} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $C-C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよい。 Q^{11} は、重合性基又は水素原子ある。)

【化10】

20

一般式(4-B)

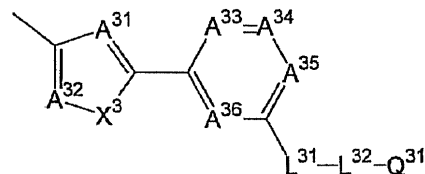


(一般式(4-B)中、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 、 A^{24} 、 A^{25} 及び A^{26} は、それぞれ、メチン又は窒素原子を表し、 X^2 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、 L^{21} は、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $C-C-$ を表し、 L^{22} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $C-C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよい。 Q^{21} は、重合性基又は水素原子である。)

30

【化11】

一般式(4-C)



40

(一般式(4-C)中、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} 及び A^{36} は、それぞれ、メチン又は窒素原子を表し、 X^3 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、 L^{31} は、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $C-C-$ を表し、 L^{32} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $C-C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよい。 Q^{31} は、重合性基又は水

50

素原子である。)

【請求項 5】

重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光配向膜用組成物。

【請求項 6】

請求項 1 中に記載の一般式 (1) で表される高分子化合物の少なくとも 1 種と、請求項 4 中に記載の一般式 (2)、(3) 又は (4) で表される重合性化合物の少なくとも 1 種とを含むことを特徴とする位相差膜用組成物。

【請求項 7】

重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 6 に記載の位相差膜用組成物。

10

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物からなる光配向膜。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物を光照射してなる光配向膜。

【請求項 10】

請求項 6 又は 7 に記載の組成物からなる位相差膜。

【請求項 11】

請求項 6 又は 7 に記載の組成物を光照射してなる位相差膜。

【請求項 12】

一对の基板間に液晶組成物を挟持する液晶セルであって、前記一对の基板の少なくとも一方の内面に、請求項 8 又は 9 に記載の光配向膜を有することを特徴とする液晶セル。

20

【請求項 13】

請求項 12 に記載の液晶セルを有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 14】

I P S 又は T N モード液晶表示装置であることを特徴とする請求項 13 に記載の液晶表示装置。

【請求項 15】

請求項 10 又は 11 に記載の位相差膜を有する液晶表示装置。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物を表面に塗布する塗布工程と、その後該組成物の塗膜に、偏光又は斜め方向からの非偏光を照射する光照射工程とを含むことを特徴とする光配向膜の製造方法。

30

【請求項 17】

請求項 6 又は 7 に記載の組成物を表面に塗布する塗布工程と、その後該組成物の塗膜に、偏光又は斜め方向からの非偏光を照射する光照射工程とを含むことを特徴とする位相差膜の製造方法。

【請求項 18】

前記光照射工程の後に、前記組成物を加熱する加熱工程を含むことを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記加熱工程において、50 ~ 240 の加熱を行うことを特徴とする請求項 18 に記載の方法。

40

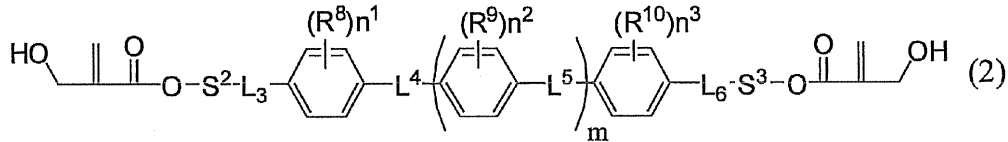
【請求項 20】

前記光照射工程の後に、膜面の法線方向から非偏光を照射する第 2 の光照射工程を含むことを特徴とする請求項 16 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

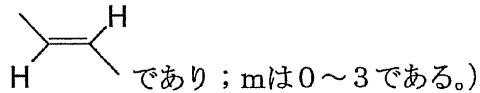
一般式 (2) で表される液晶化合物。

【化 1 2】



(一般式(2)中、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ独立に、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ であり； $n^1 \sim n^3$ は、それぞれ独立に0～4であり、 n^1 個の R^8 、 n^2 個の R^9 、及び n^3 個の R^{10} は、それぞれ異なってもよく； S^2 及び S^3 は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=C$ 及び $C=C$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよく； L^3 及び L^6 はそれぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{11}-$ (R^{11} は水素原子もしくはメチル基)、 $-CO_2-$ 、 $-OCO_2-$ 、又は $-OCO-$ であり； L^4 及び L^5 は、それぞれ独立に単結合、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{12}-$ (R^{12} は水素原子もしくはメチル基)、 $-NR^{13}CO-$ (R^{13} は水素原子もしくはメチル基)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-$ 又は

【化 1 3】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液晶用光配向膜、位相差膜、その製造に有用な組成物及び製造方法に関する。また、本発明は、該光配向膜を有する液晶セル及び該液晶セルまたは該位相差膜を有する液晶表示装置にも関する。

【背景技術】

【0002】

液晶を配向させる方法として、支持体表面を化学的あるいは物理的に処理する方法が知られている。その中で、支持体表面に平行、かつ、一方向に均一に配向した液晶のホモジニアス配向を得るために、ポリイミドなどの高分子樹脂膜を配向膜として支持体表面に被覆し、これを一方向に布などで擦るラビング処理する方法が知られ液晶表示装置用配向膜等の形成に用いられている。しかしながら、本方法はラビング処理に伴う静電気や塵の発生による歩留まりの低下、定量的な配向制御の困難性が問題とされている。

【0003】

ラビング処理に伴う前記の諸問題を解決する方法として、光による配向処理が注目されている。この方法として、アゾベンゼン誘導体のように光異性化反応を利用する配向制御法が知られている（特許文献1）。これは、支持体表面に光の作用で異性化反応を起こす化合物層を配向膜として設け、光を照射させることにより配向制御を行うものである。

【0004】

一方、液晶表示装置として、種々のモードの液晶表示装置が提案されている。中でもVA (Vertically Aligned) モードは、広視野角モードとして全方位にわたり広いコントラスト視野角特性を有するようになり、テレビ用途として既に家庭に普及しており、さらには近年30インチを超える大サイズディスプレイも登場してきた。VAモード液晶表示装置では、黒表示時の斜め方向に生じる光漏れ及びカラーシフトを軽減するため、種々の特性の光学異方性膜等が光学補償に利用されている。

例えば、垂直モード液晶表示装置の色視野角特性の改善に寄与する光学補償シートとして、所定の光学特性を満足する位相差板が提案され、その材料として変性ポリカーボネー

10

20

30

40

50

トが用いられている（特許文献2）。

【0005】

また、R、G、Bの3色に対して独立に補償する方式も提案されている（特許文献3～8）。その一例は、液晶セル内に位相差層を形成し、カラーフィルタなどとともに、該位相差層をパターンングすることにより実現される。しかしながら、液晶セル内に形成される位相差層をパターンングするためには、例えば、セル内に、配向膜層を形成し、該配向層をラビング処理し、ラビング処理面に重合性液晶組成物を塗布、配向、及び固定化して位相差層を形成した後、該位相差層のパターンングのために、さらにレジスト層を形成し、エッチング処理し、レジスト層を剥離除去するなど、煩雑な操作が必要である。そのため、光学的に均一な位相差特性を有するパターンングされた位相差層を、液晶セル内に形成することは困難である。また、レジストをパターン処理する際に熱やフォトリソレジスト溶媒に曝されるため、位相差層の位相差がエッチングの前後で変化してしまう場合があり、問題があった。

10

【0006】

一方、位相差フィルムの材料として、光照射と加熱による分子運動と、それに基づく分子配向により複屈折を誘起する材料であって、ナフチルアクリロイルまたはその誘導体、もしくはビフェニルアクリロイルまたはその誘導体を含むことを特徴とする複屈折誘起材料が提案されている（特許文献9及び特許文献10）。

【特許文献1】特許第2990270号公報

【特許文献2】特開2004-37837号公報

【特許文献3】GB2394718

【特許文献4】特開2004-240102号公報

【特許文献5】特開2005-4124号公報

【特許文献6】特開2005-24919号公報

【特許文献7】特開2005-24920号公報

【特許文献8】特開2006-78647号公報

【特許文献9】特開2004-258426号公報

【特許文献10】特開2006-308878号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、従来の光配向膜は、光等に対する耐久性が低いといった問題があった。

本発明は、光等に対する耐久性に優れた光配向膜、ならびにその製造に有用な光配向膜用組成物及び製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は前記光配向膜を有する液晶セル及び液晶表示装置を提供することを課題とする。

【0008】

また、本発明者らが検討した結果、上記特許文献9及び10で提案されている材料では、光学補償に必要な所望の位相差が得られない場合があり、更にまた、液晶セルの作製工程中に施される加熱処理、溶媒処理等の種々の処理によって、位相差が変化してしまうという問題があることがわかった。

40

本発明は、液晶表示装置の光学補償等に有用な、新規な位相差膜、及びその製造方法、及びその作製に有用な組成物を提供することを課題とする。

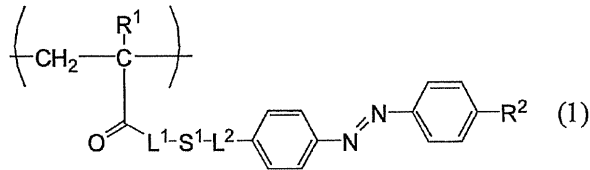
【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

[1] 少なくとも1種の下記一般式(1)で表される高分子化合物と、少なくとも1種の重合性化合物とを含むことを特徴とする光配向膜用組成物。

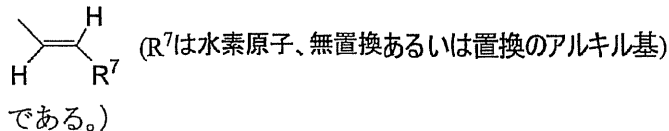
【化 1】



(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり； L^1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ (R^3 は、水素原子又はメチル基)、又は $\text{S}-$ であり； S^1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 及び $\text{C}-\text{C}-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよく； L^2 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ (R^4 は水素原子もしくはメチル基)、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OCO}_2-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 又は $-\text{OCO}-$ であり； R^2 は水素原子、無置換もしくは置換のアルキレン基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、無置換もしくは置換のアルコキシ基、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^5$ (R^5 は、無置換もしくは置換のアルキル基)、 $-\text{R}^6$ (R^6 水素原子、あるいは無置換もしくは置換のアルキル基)、又は

10

【化 2】



20

【0010】

[2] 前記重合性化合物が、重合性基を2つ以上有する化合物であることを特徴とする[1]の光配向膜用組成物。

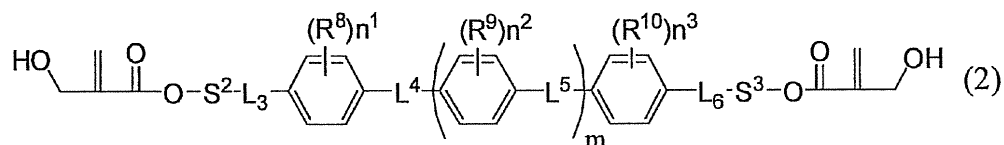
[3] 前記重合性化合物を2種以上含有し、少なくとも1種が重合性基を1つ有する化合物であり、少なくとも1種が重合性基を2つ以上有する化合物であることを特徴とする[1]又は[2]の光配向膜用組成物。

30

【0011】

[4] 前記少なくとも1種の重合性化合物が、下記式(2)、(3)又は(4)で表される重合性化合物であることを特徴とする光配向膜用組成物：

【化 3】



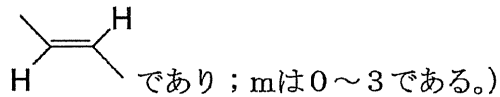
(一般式(2)中、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ独立に、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ であり； $n^1 \sim n^3$ は、それぞれ独立に0~4であり、 n^1 個の R^8 、 n^2 個の R^9 、及び n^3 個の R^{10} は、それぞれ異なってもよく； S^2 及び S^3 は、それぞれ独立に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 及び $\text{C}-\text{C}-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよく； L^3 及び L^6 はそれぞれ独立に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{11}-$ (R^{11} は水素原子もしくはメチル基)、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{OCO}_2-$ 、又は $-\text{OCO}-$ であり； L^4 及び L^5 は、それぞれ独立に単結合、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^{12}-$ (R^{12} は水素原子もしくはメチル基)、 $-\text{NR}^{13}\text{CO}-$ (R^{13} は水素原子もしくはメチル基)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{R}^6-$ 又は

40

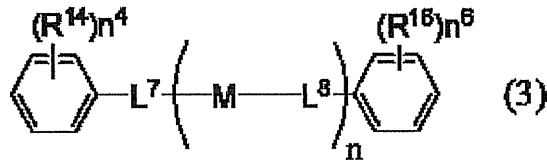
【0012】

50

【化 4】



【化 5】



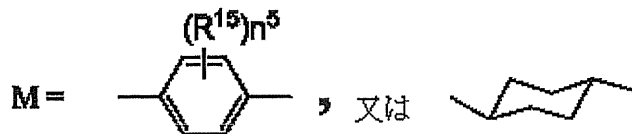
10

(一般式(3)中、 R^{14} 及び R^{16} はそれぞれ独立に、 $Q-L^9-S^4-L^{10}$ で表され、 Q は、水素原子又は重合性基であり、 L^9 及び L^{10} はそれぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{17}-$ (R^{17} は水素原子もしくはメチル基)、 $-CO_2-$ 、 $-OCO_2-$ 、又は $-OCO-$ であり； S^4 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $C-C$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよく； n^4 及び n^6 は、それぞれ独立に0～5であり、 n^4 と n^6 の和は、1～10であり、 n^4 個の R^{14} は及び、 n^6 個の R^{16} はそれぞれことな

20

【0013】

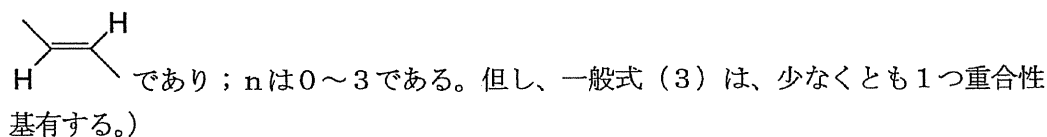
【化 6】



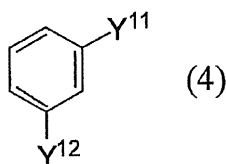
を表し； R^{15} は、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、又は OCH_3 であり； n^5 は、0～4であり、 n^5 個の R^{15} は、それぞれ異なってもよく； L^7 及び L^8 は、それぞれ独立に単結合、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{17}-$ (R^{17} は水素原子もしくはメチル基)、 $-NR^{18}CO-$ (R^{18} は水素原子もしくはメチル基)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-$ 、又は

30

【化 7】



【化 8】



40

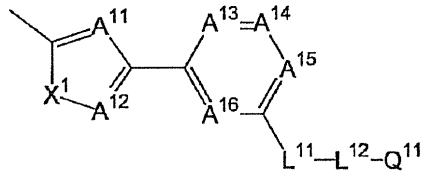
(一般式(4)中、 Y^{11} 及び Y^{12} はそれぞれ、下記一般式(4-A)、下記一般式(4-B)又は下記一般式(4-C)を表し、但し、一般式(4)は、少なくとも1つの重合性基を有する；

【0014】

50

【化 9】

一般式 (4-A)



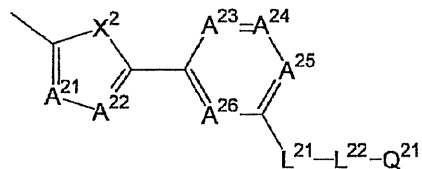
(一般式(4-A)中、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 及び A^{16} は、それぞれ、メチン又は窒素原子を表し、 X^1 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、 L^{11} は -O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-S-、-NH-、-SO₂-、-CH₂-、-CH=CH- 又は C=C- を表し、 L^{12} は、-O-、-S-、-C(=O)-、-SO₂-、-NH-、-CH₂-、-CH=CH- 及び C=C- ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよい。 Q^{11} は、重合性基又は水素原子ある。)

10

【0015】

【化 10】

一般式 (4-B)



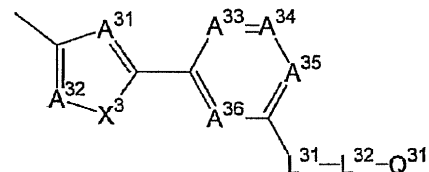
(一般式(4-B)中、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 、 A^{24} 、 A^{25} 及び A^{26} は、それぞれ、メチン又は窒素原子を表し、 X^2 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、 L^{21} は -O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-S-、-NH-、-SO₂-、-CH₂-、-CH=CH- 又は C=C- を表し、 L^{22} は、-O-、-S-、-C(=O)-、-SO₂-、-NH-、-CH₂-、-CH=CH- 及び C=C- ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよい。 Q^{21} は、重合性基又は水素原子である。)

30

【0016】

【化 11】

一般式 (4-C)



(一般式(4-C)中、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} 及び A^{36} は、それぞれ、メチン又は窒素原子を表し、 X^3 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、 L^{31} は -O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-S-、-NH-、-SO₂-、-CH₂-、-CH=CH- 又は C=C- を表し、 L^{32} は、-O-、-S-、-C(=O)-、-SO₂-、-NH-、-CH₂-、-CH=CH- 及び C=C- ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよい。 Q^{31} は、重合性基又は水素原子である。)

40

50

【 0 0 1 7 】

[5] 重合開始剤を含有することを特徴とする [1] ~ [4] のいずれかの光配向膜用組成物。

[6] [1] 中の一般式 (1) で表される高分子化合物の少なくとも 1 種と、 [4] 中の一般式 (2)、(3) 又は式 (4) で表される重合性化合物の少なくとも 1 種とを含むことを特徴とする位相差膜用組成物。

[7] 重合開始剤を含有することを特徴とする [6] の位相差膜用組成物。

[8] [1] ~ [5] のいずれかの組成物からなる光配向膜。

[9] [1] ~ [5] のいずれかの組成物を光照射してなる光配向膜。

[1 0] [6] 又は [7] の組成物からなる位相差膜。

[1 1] [6] 又は [7] の組成物を光照射してなる位相差膜。

[1 2] 一对の基板間に液晶組成物を挟持する液晶セルであって、前記一对の基板の少なくとも一方の内面に、 [8] 又は [9] の光配向膜を有することを特徴とする液晶セル。

[1 3] [1 2] の液晶セルを有することを特徴とする液晶表示装置。

[1 4] IPS 又は TN モード液晶表示装置であることを特徴とする [1 3] の液晶表示装置。

[1 5] [1 0] 又は [1 1] の位相差膜を有する液晶表示装置。

[1 6] [1] ~ [5] のいずれかの組成物を表面に塗布する塗布工程と、その後該組成物の塗膜に、偏光又は斜め方向からの非偏光を照射する光照射工程とを含むことを特徴とする光配向膜の製造方法。

[1 7] [6] 又は [7] の組成物を表面に塗布する塗布工程と、その後該組成物の塗膜に、偏光又は斜め方向からの非偏光を照射する光照射工程とを含むことを特徴とする位相差膜の製造方法。

[1 8] 前記光照射工程の後に、前記組成物を加熱する加熱工程を含むことを特徴とする [1 6] 又は [1 7] の方法。

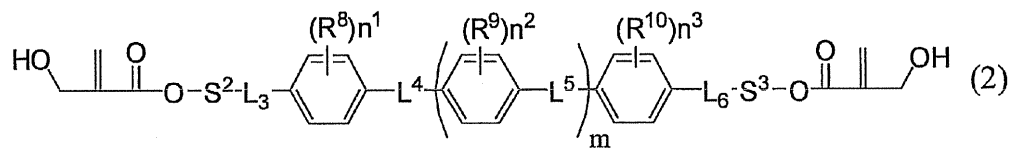
[1 9] 前記加熱工程において、50 ~ 240 の加熱を行うことを特徴とする [1 8] の方法。

[2 0] 前記光照射工程の後に、膜面の法線方向から非偏光を照射する第 2 の光照射工程を含むことを特徴とする [1 6] ~ [1 9] のいずれかの方法。

【 0 0 1 8 】

[2 1] 一般式 (2) で表される液晶化合物。

【 化 1 2 】



(一般式 (2) 中、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ独立に、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ であり； $n^1 \sim n^3$ は、それぞれ独立に 0 ~ 4 であり、 n^1 個の R^8 、 n^2 個の R^9 、及び n^3 個の R^{10} は、それぞれ異なってもよく； S^2 及び S^3 は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=C$ 、 $-CH=C$ 、及び $C=C$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよく； L^3 及び L^6 はそれぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{11}-$ (R^{11} は水素原子もしくはメチル基)、 $-CO_2-$ 、 $-OCO_2-$ 、又は $-OCO-$ であり； L^4 及び L^5 は、それぞれ独立に単結合、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{12}-$ (R^{12} は水素原子もしくはメチル基)、 $-NR^{13}CO-$ (R^{13} は水素原子もしくはメチル基)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-$ 又は

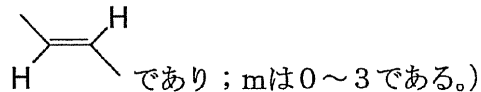
10

20

30

40

【化 1 3】



【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、光等に対する耐久性、即ち、光安定性、の高い光配向膜、ならびにその製造に有用な光配向膜用組成物及び製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、前記光配向膜を有する液晶セル及び液晶表示装置を提供することができる。

10

さらに、また、本発明によれば、熱や光に対する安定性の高い位相差膜、ならびにその製造に有用な位相差膜用組成物及び製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、前記位相差膜を有する液晶表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

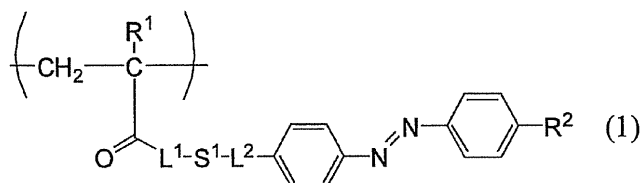
〔光配向膜用組成物〕

20

本発明は、少なくとも1種の一般式(I)で表される高分子化合物と、少なくとも1種の重合性化合物とを含むことを特徴とする光配向膜用組成物に関する。

【0021】

【化 1 4】



30

【0022】

一般式(1)において、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。

L^1 は、 $-O-$ 、 $-NR^3-$ (R^3 は、水素原子もしくはメチル基)、又は $-S-$ であり、 $-O-$ 、 $-NR^3-$ (R^3 は、水素原子又はメチル基)が好ましく、 $-O-$ がさらに好ましい。

【0023】

S^1 は、それぞれ独立に $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $C-C$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、 $-CH_2-$ を0～16個含みかつ炭素数は0～20であり、 $-C(=O)-$ を0～11個含みかつ炭素数0～15であることが好ましく、 $-CH_2-$ を0～8個含みかつ炭素数0～10であることがさらに好ましい。より好ましくは、 S^1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、及び $-CH_2-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれ、かつ、炭素数0～10である。また、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～6のアシル基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数2～6のアシルオキシ基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数2～6のアルキルで置換されたカルバモイル基及び炭素数2～6のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。

40

50

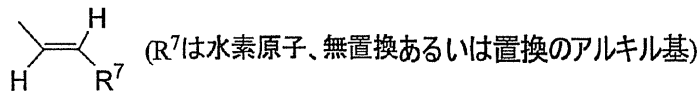
特に好ましくは、 S^1 は、単結合、又は2～6個の $-CH_2-$ からなる無置換のメチレン基である。

【0024】

L^2 は、単結合、 $-O-$ 、 $-NR^4-$ (R^4 は水素原子もしくはメチル基)、 $-S-$ 、 $-OCO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、又は $-OCO-$ であり；単結合、 $-O-$ 、 $-OCO_2-$ 、又は $-CO_2-$ であることが好ましく；単結合、又は $-O-$ であることがさらに好ましい。 R^2 は水素原子、無置換もしくは置換のアルキレン基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、無置換もしくは置換のアルコキシ基、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 、 $-CO_2R^5$ (R^5 無置換もしくは置換のアルキル基)、 $-R^6$ (R^6 水素原子、又は無置換あるいは置換のアルキル基)、又は

10

【化15】



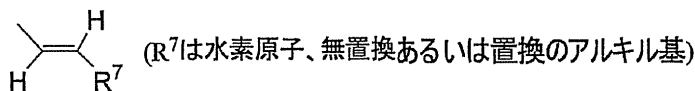
を表す。

【0025】

R^2 は、水素原子、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、置換のアルコキシ基、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 、 $-CO_2R^5$ (R^5 は無置換もしくは置換のアルキル基)、 $-R^6$ (R^6 は水素原子、又は無置換もしくは置換のアルキル基)、又は

20

【化16】



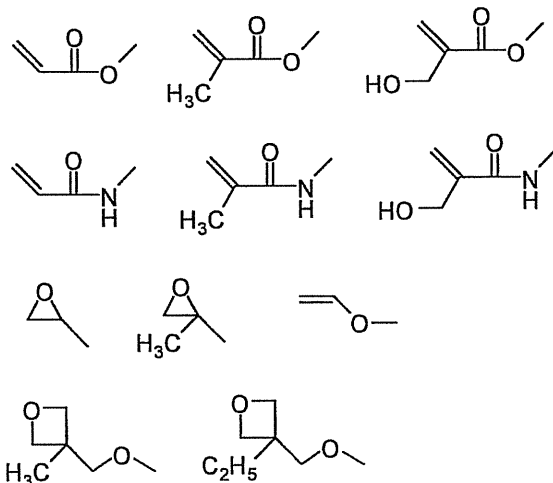
【0026】

であることが好ましく： $-CN$ 、 $-F$ 、又は置換のアルコキシ基であることがさらに好ましい。 R^2 で表される無置換もしくは置換のアルキレン基、 R^2 で表される無置換もしくは置換のアルコキシ基、 R^5 、 R^6 、及び R^7 で表される無置換もしくは置換のアルキル基の炭素数は、1～20個であるのが好ましく、1～15個がより好ましく1～8個がさらに好ましい。 R^2 で表される置換のアルキレン基、 R^2 で表される置換のアルコキシ基、 R^5 、 R^6 、及び R^7 で表される置換のアルキル基の置換基としては、 S^1 の置換基として例示した置換基、及び重合性基を挙げることができる。前記重合性基の例として、

30

【0027】

【化17】



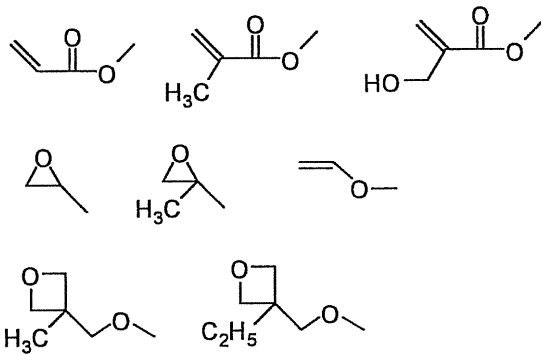
40

【0028】

50

を挙げることができ、

【化 18】

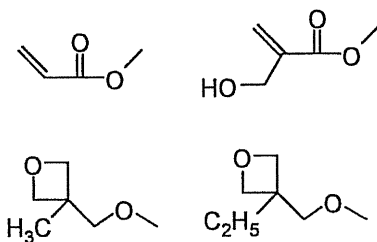


10

【0029】

が好ましく、

【化 19】



20

【0030】

であることがさらに好ましい。

【0031】

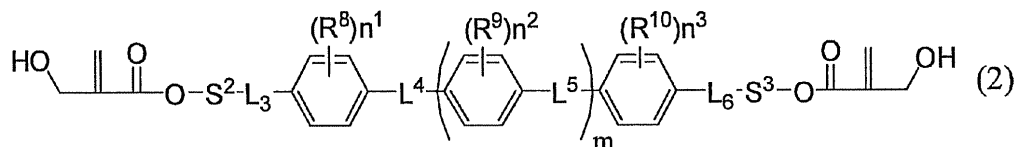
本発明の光配向膜用組成物は、少なくとも一種の重合性化合物を含有する。該重合性化合物は2種以上の重合性基を有する重合性化合物（以下、「多官能モノマー」という）であっても、一つの重合性基のみを含む重合性化合物（以下、「単官能モノマー」という）であってもよいが、耐久性の向上の観点では、多官能性モノマーを用いるのが好ましい。また、多官能モノマーと単官能モノマーとを併用するのも好ましい。

30

前記重合性化合物は、下記一般式(2)、(3)又は(4)で表される化合物から少なくとも1種以上選択されるのが好ましい。2種以上であるとさらに好ましい。2種以上を選ぶ際、例えば2種選ぶ場合には、一般式(2)から2種、あるいは(3)から2種、あるいは(4)から2種のように同一の一般式から2種選んでもよいし、(2)から1種及び(3)から1種のように別の一般式から選んだものを組み合わせることも可能である。

【0032】

【化 20】



40

【0033】

前記一般式(2)において、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ独立に、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、又は $-OCH_3$ であり； $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、又は $-OCH_3$ であることが好ましく； $-F$ 、 $-CH_3$ 、又は $-OCH_3$ であることがさらに好ましい。

$n^1 \sim n^3$ は、それぞれ独立に0~4であり、0~2であることが好ましく、0~1であることがさらに好ましい。 n^1 個の R^8 、 n^2 個の R^9 、及び n^3 個の R^{10} は、それぞれ異なってもよい。

【0034】

50

前記式中、 S^2 及び S^3 は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $C-C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよい。 $-CH_2-$ を1~16個含みかつ炭素数が1~20の二価基であるのが好ましく； $-CH_2-$ を1~11個含みかつ炭素数1~15の二価基であることがより好ましく； $-CH_2-$ を1~8個含みかつ炭素数1~10の二価基であることがさらに好ましい。より好ましくは、 S^2 及び S^3 は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、及び CH_2- ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれ、かつ、炭素数1~10の二価基である。また、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。該置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数2~6のアシル基、炭素数1~6のアルキルチオ基、炭素数2~6のアシルオキシ基、炭素数2~6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数2~6のアルキルで置換されたカルバモイル基及び炭素数2~6のアシルアミノ基が含まれ、より好ましい例には、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のアルキル基が含まれる。

特に好ましくは、 S^2 及び S^3 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、及び CH_2- の組み合わせからなる群より選ばれ、無置換の $-CH_2-$ を1~8個含み、且つ $-O-$ を0~3個含む二価基である。

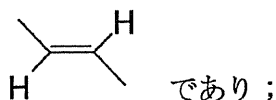
【0035】

前記式中、 L^3 及び L^6 はそれぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{11}-$ (R^{11} は水素原子もしくはメチル基)、 $-CO_2-$ 、 $-OCO_2-$ 、又は $-OCO-$ であり； $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO_2-$ 、又は $-OCO-$ であることが好ましく； $-O-$ 、又は $-CO_2-$ であることが特に好ましい。

【0036】

前記式中、 L^4 及び L^5 は、それぞれ独立に単結合、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{12}-$ (R^{12} は水素原子もしくはメチル基)、 $-NR^{13}CO-$ (R^{13} は水素原子あるいはメチル基)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-$ 又は

【化21】



【0037】

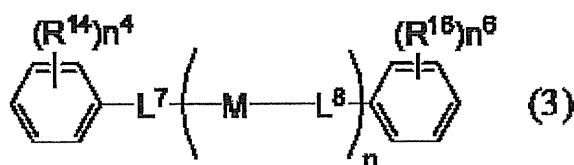
単結合、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{12}-$ (R^{12} は水素原子もしくはメチル基)、 $-NR^{13}CO-$ (R^{13} は水素原子もしくはメチル基)、又は $-$ であることが好ましく；単結合、 $-CO_2-$ 、又は $-OCO-$ であることがさらに好ましい。

【0038】

前記式中、 m は0~3であり、0~2であることが好ましい。

【0039】

【化22】



【0040】

一般式(3)中、 R^{14} 及び R^{16} はそれぞれ独立に、 $Q-L^9-S^4-L^{10}-$ で表され、 Q は、水素原子又は重合性基である。一般式(3)において、 R^{14} 及び R^{16} はそれぞれ独立

10

20

30

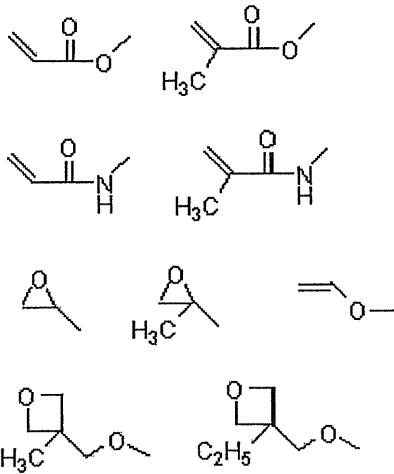
40

50

に、 $Q - L^9 - S^4 - L^{10} -$ で表され、 Q は、水素原子あるいは重合性基であり、重合性基としては、

【0041】

【化23】

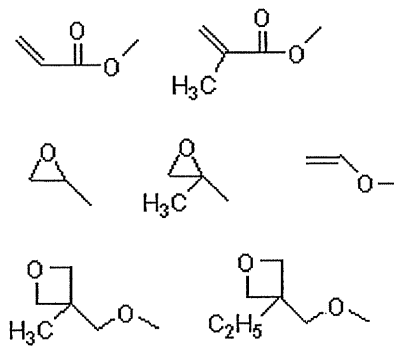


10

【0042】

が好ましく、

【化24】



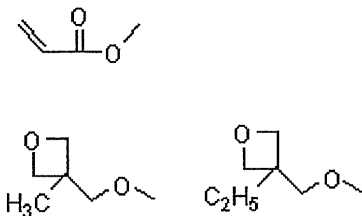
20

30

【0043】

がより好ましく、

【化25】



40

【0044】

であることがさらに好ましい。

【0045】

前記式中、 L^9 及び L^{10} はそれぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{17}-$ (R^{17} は水素原子もしくはメチル基)、 $-CO_2-$ 、 $-OCO_2-$ 、又は $-OCO-$ であり；単結合、 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO_2-$ 、又は $-OCO-$ であることが好ましく；単結合、 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、又は $-OCO-$ であることがさらに好ましい。

【0046】

50

前記式中、 S^4 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $C-C$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。 S^4 は、 $-CH_2-$ を1~16個含み、且つ炭素数1~20の二価基であるのが好ましく； $-CH_2-$ を1~11個含み、且つ炭素数1~15の二価基であるのがより好ましく； $-CH_2-$ を1~12個含み、且つ炭素数1~15の二価基であることがさらに好ましい。より好ましくは、 S^4 は、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、及び CH_2- ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれ、且つ炭素数1~12の二価基である。また、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数2~6のアシル基、炭素数1~6のアルキルチオ基、炭素数2~6のアシルオキシ基、炭素数2~6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数2~6のアルキルで置換されたカルバモイル基及び炭素数2~6のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のアルキル基がより好ましい。

特に好ましくは、 S^4 は、 $-O-$ 、及び CH_2- の組み合わせからなる群より選ばれ、無置換の $-CH_2-$ を1~12個含み、且つ $-O-$ を0~4個含む二価基である。

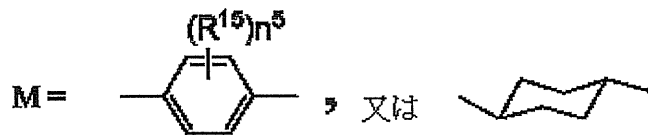
【0047】

前記式中、 n^4 及び n^6 は、それぞれ独立に0~5であり、0~4が好ましく、0~3がさらに好ましい。また、 n^4 と n^6 の和は、1~10であり、1~4であることが好ましく、1~3であることがさらに好ましい。 n^4 個の R^{14} 及び、 n^6 個の R^{16} はそれぞれ独立にこなっているとしても良いが、 n^4 個の R^{14} は及び、 n^6 個の R^{16} のうち少なくとも1つは、 Q が重合性基である。

【0048】

前記式中、 M は以下の基

【化26】



【0049】

を表す。

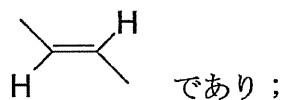
R^{15} は、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、又は OCH_3 であり； $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、又は OCH_3 であることが好ましく； $-F$ 、 CH_3 、又は OCH_3 であることがさらに好ましい。

n^5 は、0~4であり、0~3であることが好ましく、0~2であることがさらに好ましい。 n^5 個の R^{15} は、それぞれ異なってもよい。

【0050】

前記式中、 L^7 及び L^8 は、それぞれ独立に単結合、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{17}-$ (R^{17} は水素原子もしくはメチル基)、 $-NR^{18}CO-$ (R^{18} は水素原子もしくはメチル基)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-$ - 又は

【化27】



【0051】

単結合、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-$ - 又は

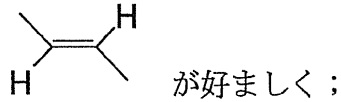
10

20

30

40

【化 2 8】



【0052】

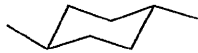
単結合、 $-CO_2-$ 、又は $-OCO-$ がさらに好ましい。

また、前記式中、 R^{14} 、 R^{16} あるは、 L^7 又は L^8 に対して、パラ位に位置することが好ましい。

【0053】

また、Mが、

【化 2 9】



【0054】

の場合、Mの両端の連結基は、

【化 3 0】



【0055】

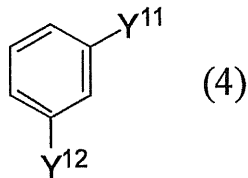
となる構造が好ましい。

【0056】

前記式(3)中、nは0~3であり、0~2が好ましい。

【0057】

【化 3 1】



【0058】

一般式(4)において、 Y^{11} 及び Y^{12} は、それぞれ、下記一般式(4-A)、下記一般式(4-B)又は下記一般式(4-C)を表し、一般式(4)は少なくとも1つ重合性基を有する。

一般式(4)中、ベンゼン環上の水素原子は置換基で置き換わっていてもよい。この場合の置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、ハロゲン原子及びシアノ基が挙げられる。これらの置換基の中では、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基がより好ましく、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数2~12アルコキシカルボニル基、炭素数2~12アシルオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基がさらに好ましい。上記ベンゼン環は、無置換である方がさらに好ましい。

【0059】

10

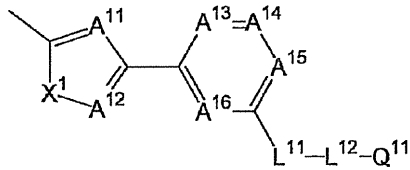
20

30

40

【化32】

一般式(4-A)



【0060】

一般式(4-A)中、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 及び A^{16} は、それぞれ、メチン又は窒素原子を表し、 X^1 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、 L^{11} は、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $C-C-$ を表し、 L^{12} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $C-C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよい。 Q^{11} は、重合性基又は水素原子を表す。

【0061】

A^{11} 及び A^{12} は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、両方が窒素原子であることがより好ましい。

A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 及び A^{16} は、これらのうち少なくとも3つがメチンであることが好ましく、すべてメチンであることがより好ましく、メチンは無置換であることがさらに好ましい。

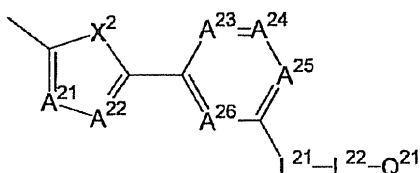
A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 又は A^{16} がメチンの場合の置換基の例には、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~16のアルキル基、炭素数2~16のアルケニル基、炭素数2~16のアルキニル基、炭素数1~16のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素数1~16のアルコキシ基、炭素数2~16のアシル基、炭素数1~16のアルキルチオ基、炭素数2~16のアシルオキシ基、炭素数2~16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数2~16のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素数2~16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のハロゲン原子で置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素数が1~3のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

X^1 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、酸素原子が好ましい。

【0062】

【化33】

一般式(4-B)



【0063】

一般式(4-B)中、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 、 A^{24} 、 A^{25} 及び A^{26} は、それぞれ、メチン又は窒素原子を表し、 X^2 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、 L^{21} は、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $C-C-$ を表し、 L^{22} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $C-C-$ ならびにこれら

の組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよい。Q²¹は、重合性基又は水素原子を表す。

【0064】

A²¹及びA²²は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、両方が窒素原子であることがより好ましい。A²³、A²⁴、A²⁵及びA²⁶は、これらのうち少なくとも3つがメチンであることが好ましく、すべてメチンであることがより好ましく、メチンは無置換であることがさらに好ましい。

A²¹、A²²、A²³、A²⁴、A²⁵又はA²⁶がメチンの場合の置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～16のアルキル基、炭素数2～16のアルケニル基、炭素数2～16のアルキニル基、炭素数1～16のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素数1～16のアルコキシ基、炭素数2～16のアシル基、炭素数1～16のアルキルチオ基、炭素数2～16のアシルオキシ基、炭素数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数2～16のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素数2～16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のハロゲン原子で置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素数が1～3のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。X²は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、酸素原子が好ましい。

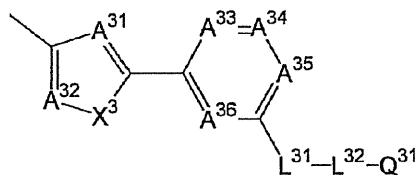
10

20

【0065】

【化34】

一般式(4-C)



【0066】

一般式(4-C)中、A³¹、A³²、A³³、A³⁴、A³⁵及びA³⁶は、それぞれ、メチン又は窒素原子を表し、X³は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、L³¹は、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-S-、-NH-、-SO₂-、-CH₂-、-CH=CH-又はC=C-を表し、L³²は、-O-、-S-、-C(=O)-、-SO₂-、-NH-、-CH₂-、-CH=CH-及びC=C-ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わっていてもよい。Q³¹は、重合性基又は水素原子を表す。

30

【0067】

A³¹及びA³²は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、両方が窒素原子であることがより好ましい。A³³、A³⁴、A³⁵及びA³⁶は、これらのうち少なくとも3つがメチンであることが好ましく、すべてメチンであることがより好ましい。A³¹、A³²、A³³、A³⁴、A³⁵又はA³⁶がメチンの場合、メチンは置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～16のアルキル基、炭素数2～16のアルケニル基、炭素数2～16のアルキニル基、炭素数1～16のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素数1～16のアルコキシ基、炭素数2～16のアシル基、炭素数1～16のアルキルチオ基、炭素数2～16のアシルオキシ基、炭素数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数2～16のアルキル置換カルバモイル基及び炭素数2～16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭

40

50

素数 1 ~ 6 のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン原子で置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。X³は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、酸素原子が好ましい。

【0068】

一般式(4-A)中のL¹¹、一般式(4-B)中のL²¹、一般式(4-C)中のL³¹は、好ましくは、それぞれ、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-CH₂-、-CH=CH-、-C-C-であり、より好ましくは、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-CH₂-である。上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わってもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 6 のアシル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルチオ基、炭素数 2 ~ 6 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 6 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキルで置換されたカルバモイル基及び炭素数 2 ~ 6 のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がより好ましい。

10

【0069】

一般式(4-A)中のL¹²、一般式(4-B)中のL²²、一般式(4-C)中のL³²は、-O-、-C(=O)-、-CH₂-、-CH=CH-及びC-C-ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれることが好ましい。また、L¹²、L²²、L³²は、それぞれ、炭素数 1 ~ 20 であることが好ましく、炭素数 2 ~ 14 であることがより好ましく、-CH₂-を 1 ~ 14 個含みかつ炭素数 2 ~ 14 であることがさらに好ましく、-CH₂-を 2 ~ 12 個含みかつ炭素数 2 ~ 14 であることがよりさらに好ましい。特に好ましくは、L¹²、L²²、L³²は、それぞれ、-O-、-S-、-C(=O)-、-SO₂-、-NH-、-CH₂-、-CH=CH-及びC-C-ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれ、かつ、炭素数 1 ~ 20 である。また、-NH-、-CH₂-、-CH=CH-の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 6 のアシル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルチオ基、炭素数 2 ~ 6 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 6 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキルで置換されたカルバモイル基及び炭素数 2 ~ 6 のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がより好ましい。

20

30

【0070】

一般式(4-A)中のQ¹¹、一般式(4-B)中のQ²¹、一般式(4-C)中のQ³¹は、それぞれ、重合性基あるいは水素原子であり、重合性基の場合、前記一般式(3)記載のQと同義であり、好ましい範囲も同一である。

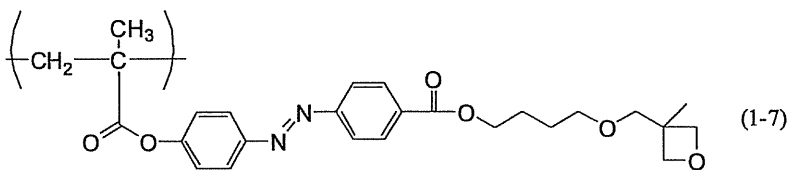
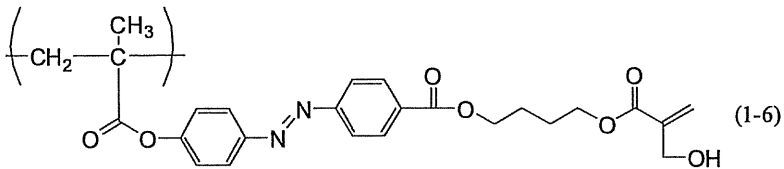
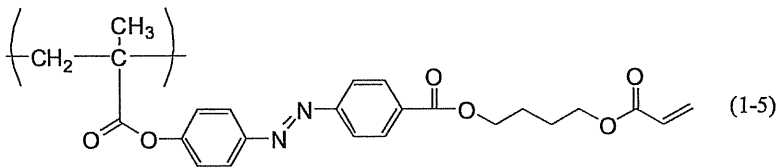
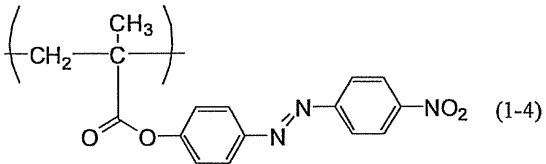
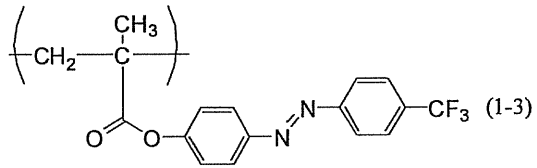
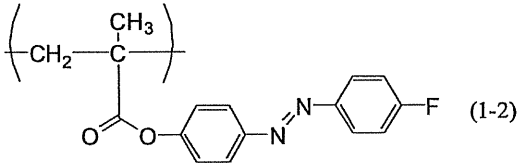
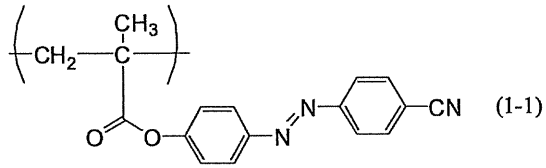
【0071】

以下に一般式(1)で表される高分子化合物の例を示すが、これらに限定されるものではない。

40

【0072】

【化 3 5】



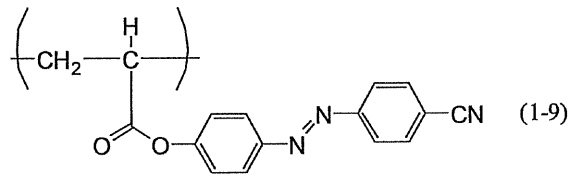
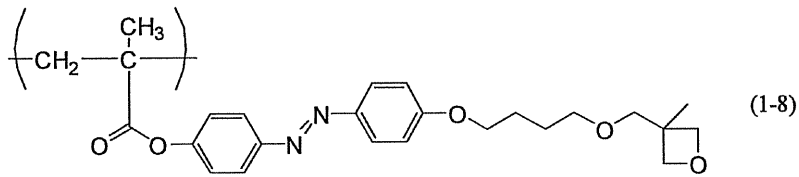
【 0 0 7 3 】

10

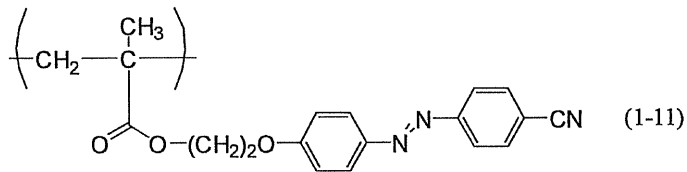
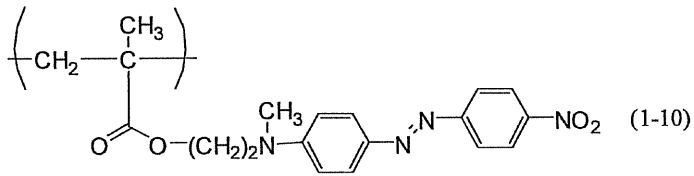
20

30

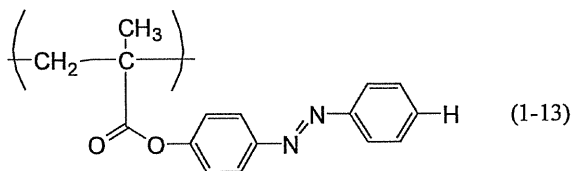
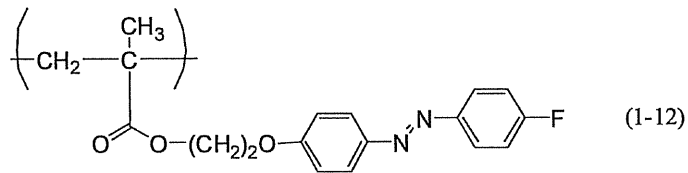
【化 3 6】



10



20



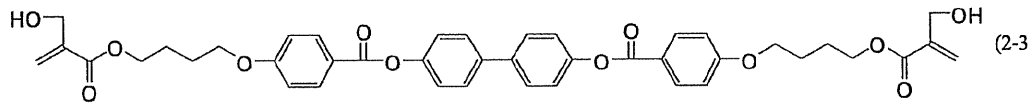
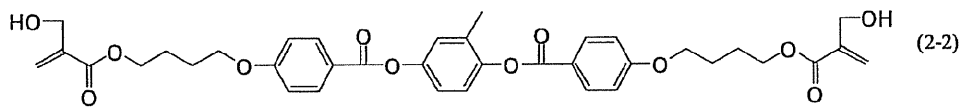
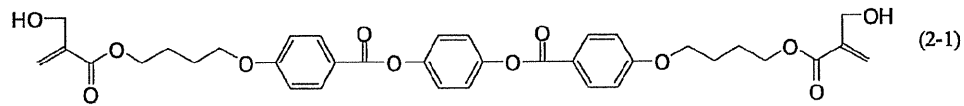
30

【 0 0 7 4 】

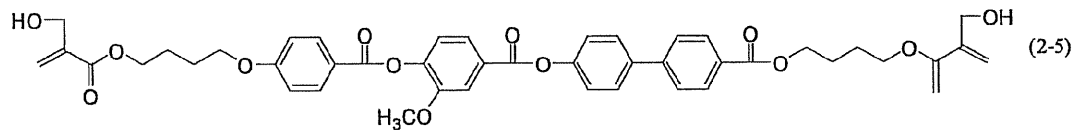
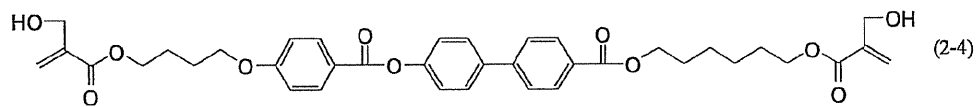
以下に一般式(2)で表される化合物の例を示すが、以下に限定されるものではない。

【 0 0 7 5 】

【化 3 7】



10



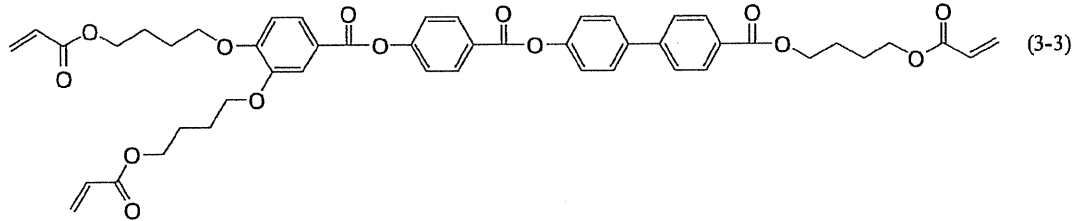
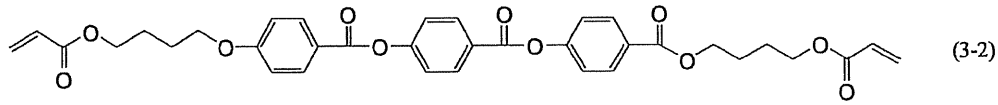
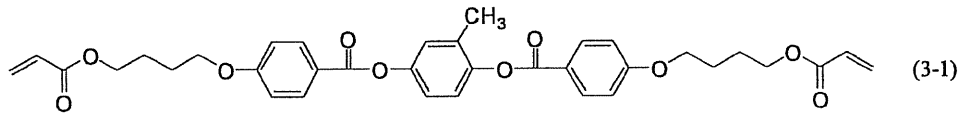
20

【 0 0 7 6】

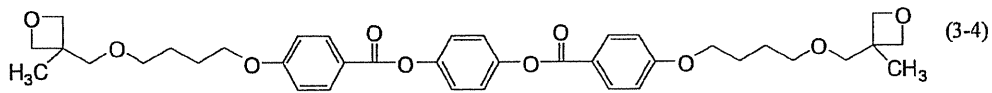
以下に一般式(3)で表される化合物の例を示すが、以下に限定されるものではない。

【 0 0 7 7】

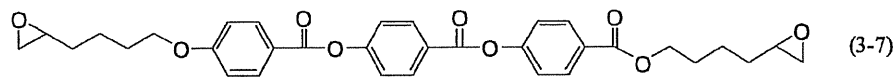
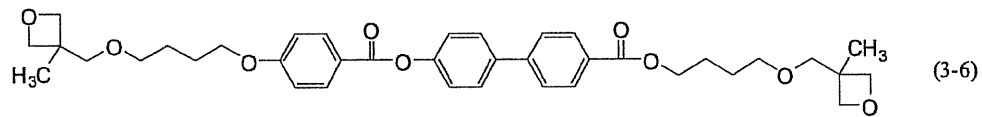
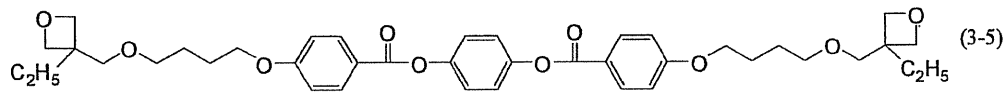
【化 3 8】



10



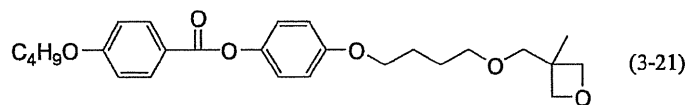
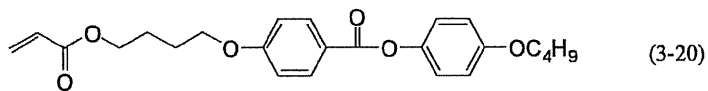
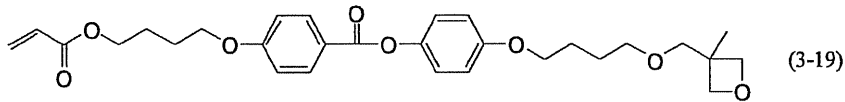
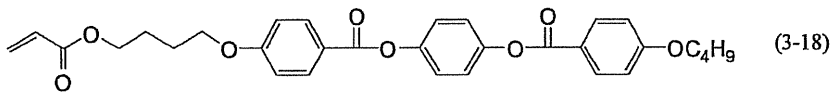
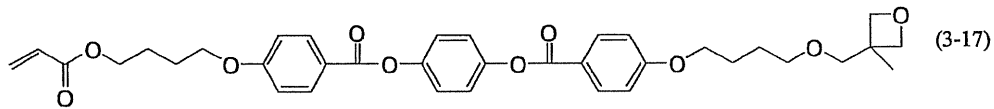
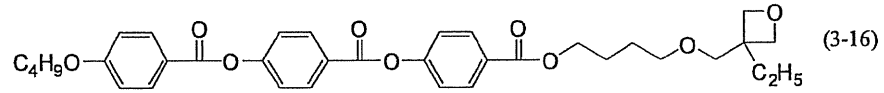
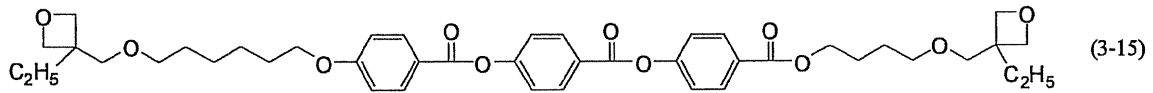
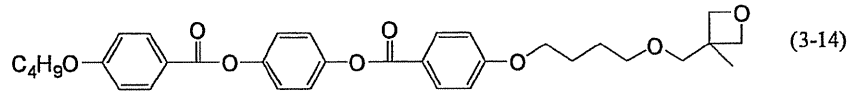
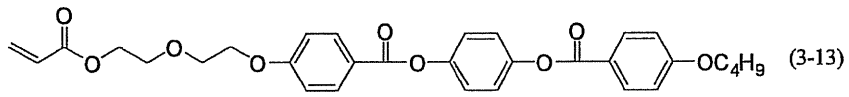
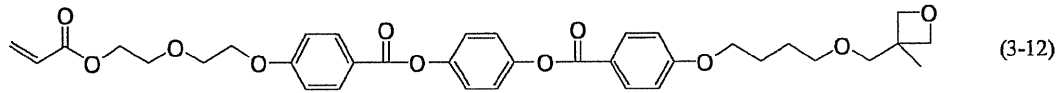
20



30

【 0 0 7 8】

【化 3 9】



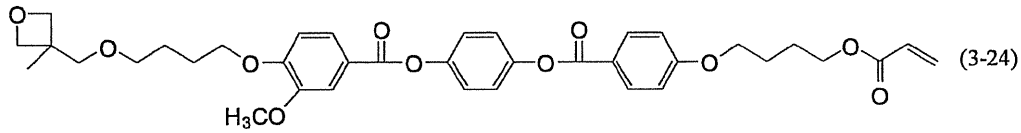
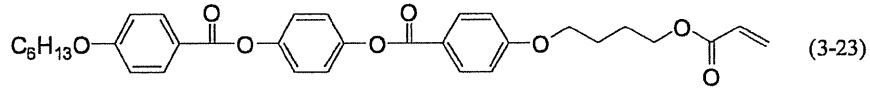
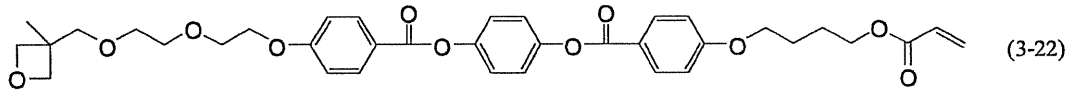
【 0 0 7 9 】

10

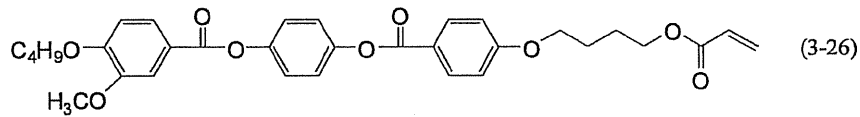
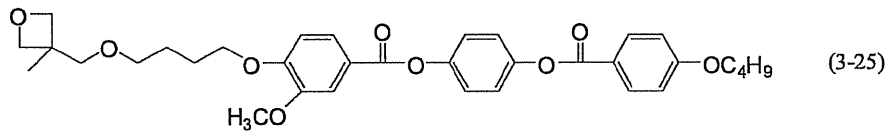
20

30

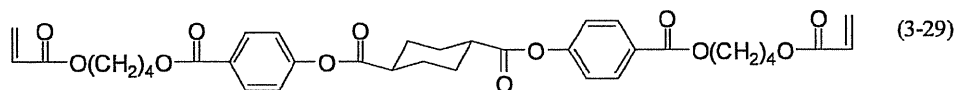
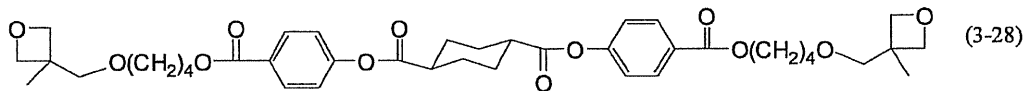
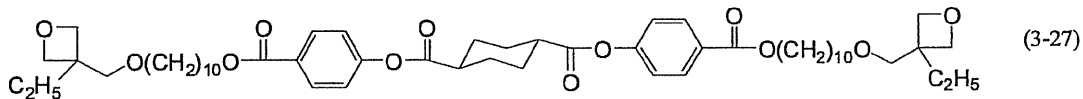
【化40】



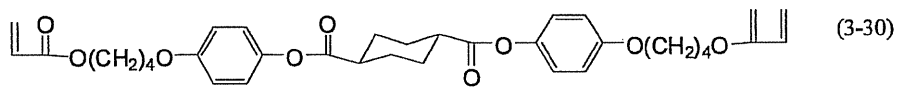
10



20



30



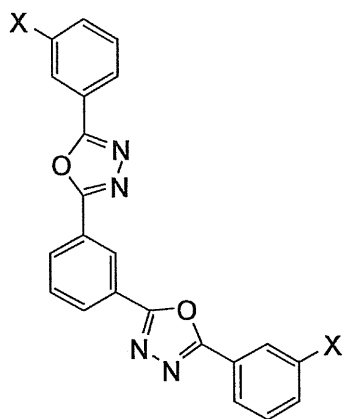
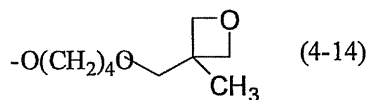
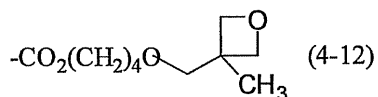
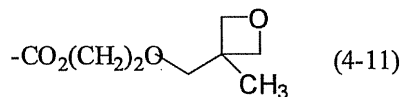
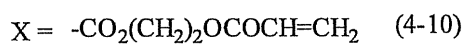
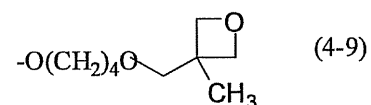
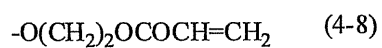
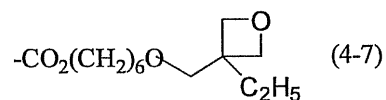
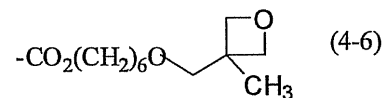
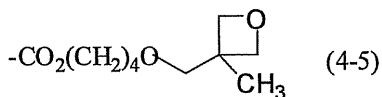
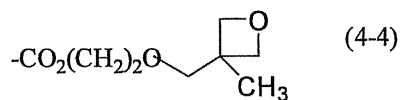
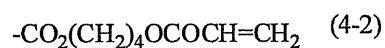
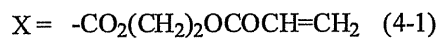
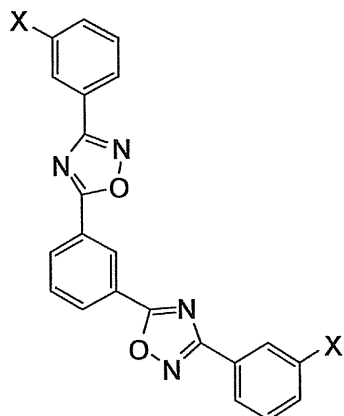
【0080】

以下に一般式(4)で表される化合物の例を示すが、これらの限定されるものではない。

【0081】

40

【化 4 1】



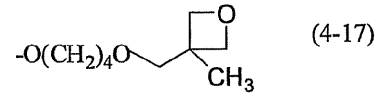
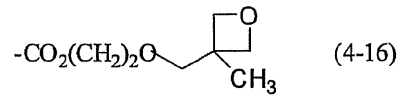
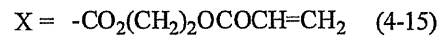
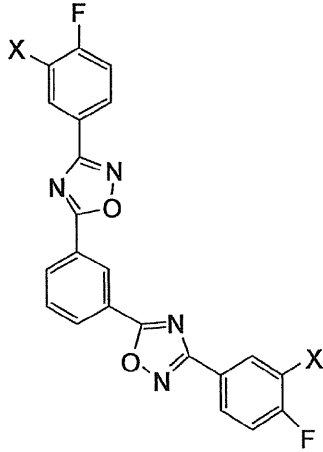
10

20

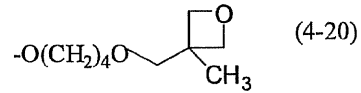
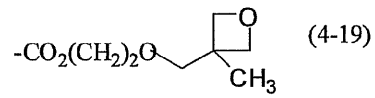
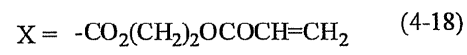
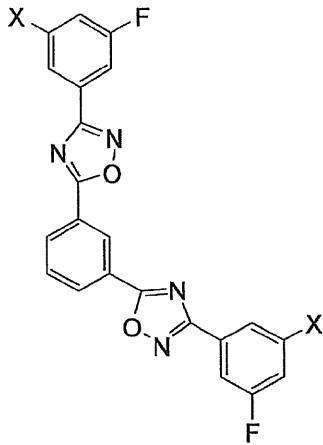
30

【 0 0 8 2 】

【化 4 2】



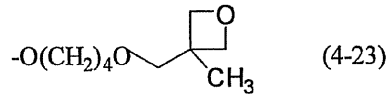
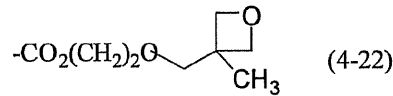
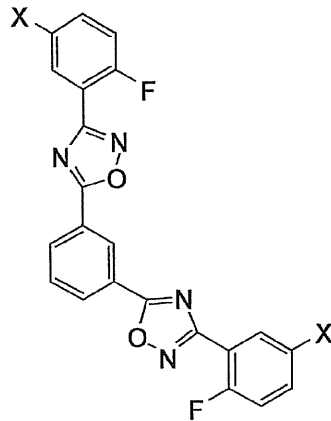
10



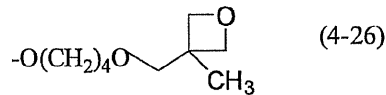
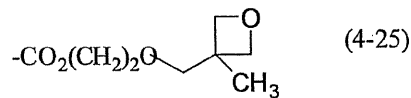
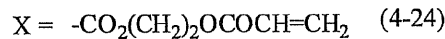
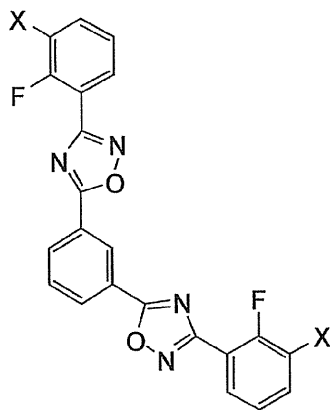
20

【 0 0 8 3 】

【化 4 3】



10



20

【0084】

本発明の光配向膜用組成物における、一般式(1)で表される高分子化合物と、重合性化合物(好ましくは一般式(2)一般式(3)又は一般式(4)で表される化合物)との割合は、80質量部:20質量部~5質量部:95質量部が好ましく、60質量部:40質量部~5質量部:95質量部がさらに好ましい。また、重合性化合物(好ましくは一般式(2)一般式(3)又は一般式(4)で表される化合物)は、液晶性化合物であることが好ましい。また、該光配向膜用組成物は、一般式(1)で表される高分子化合物と重合性基を1つ有する化合物を少なくとも1種と重合性基を2つ以上有する化合物を少なくとも1種含有することが好ましく、重合性基を1つ有する化合物と重合性基を2つ以上有する化合物の割合は、10質量部:90質量部~80質量部:20質量部が好ましく、20質量部:80質量部~70質量部:30質量部がさらに好ましい。

30

【0085】

高分子とは一般に分子量が10000以上のものを指し、分子量が1000以上10000未満の化合物は準高分子として扱われる。また、その重合度が2~20ぐらいのものをオリゴマーとよび、高分子とは区別されている(岩波理化学辞典、第3版増補版、玉虫文一ら編集、449頁、岩波書店、1982)。しかしながら、本発明において高分子とは、準高分子を含み、分子量が1000以上で、かつ重合度が20以上のものを指すこととする。

40

【0086】

[位相差膜用組成物]

本発明は、また、少なくとも1種の前記一般式(1)で表される高分子化合物と、少なくとも1種の前記一般式(2)、(3)又は式(4)で表される重合性化合物とを含むことを特徴とする位相差膜用組成物に関する。

【0087】

前記一般式(1)、(2)、(3)、(4)に関する記述、ならびに好ましい範囲につ

50

いては、上述の光配向膜用組成物と同様である。

【0088】

[光配向膜]

本発明は、前記光配向膜用組成物からなる光配向膜にも関する。前記組成物は、光照射を施されることによって、液晶分子に対する配向制御能が発現する。本発明の光配向膜の製造方法の一例は、前記光配向膜用組成物を、基板上に塗布した後、塗膜を光照射して、配向制御能を発現させ、配向膜とする方法である。前記方法では、前記光配向膜用組成物を溶媒に溶解し、塗布液として調製する。使用する溶媒は、本発明の光配向膜用組成物を溶解できるものならば特に限定はないが、上記の方法で塗布するためには比較的室温での蒸気圧が低く、高沸点の溶媒が扱いやすい。例えば、1,1,2-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、ブトキシエタノール、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコール、ポリエチ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、2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、フェノキシエタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどがあげられる。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

10

塗布方法としては、例えばスピンコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング又は、フレキソ印刷、インクジェットなどの印刷法など種々の方法が挙げられる。

【0089】

次に、塗膜に、直線偏光又は斜め方向の非偏光を照射して、配向制御能を発現させる。照射する光は、350nmから450nmの近紫外線が特に好ましい。光源としては例えば、キセノンランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどが挙げられる。このような光源から得た紫外光や可視光は干渉フィルタや色フィルタなどを用いて、照射する波長範囲を制限してもよい。また、これらの光源からの光に、偏光フィルタや偏光プリズムを用いることで直線偏光が得られる。照射エネルギーは、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であり、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。照度は $10 \sim 1000\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $20 \sim 500\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $20 \sim 300\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。

20

なお、斜め方向とは、塗膜面法線方向に対して極角 ($0 < \theta < 90^\circ$) 傾けた方向をいい、 θ は限定されないが、一般的には、 θ は $20 \sim 80^\circ$ であるのが好ましい。

30

【0090】

前記光照射の後に、加熱を施すと、加熱重合が進行し、光、熱等に対してより高い耐久性の光配向膜が得られるので好ましい。加熱温度は、重合が進行するのに十分であれば特に制限されないが、一般的には、 $50 \sim 240^\circ\text{C}$ 程度であり、 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度が好ましく、 $80 \sim 190^\circ\text{C}$ 程度であることがさらに好ましい。加熱重合を行う場合は、組成物中に開始剤を添加しても添加しなくてもよい。

【0091】

また前記光照射後、上記加熱工程の代わりに又は上記加熱工程と前後して、非偏光を照射して、光前記組成物中に含有される重合性化合物の重合を進行させ、硬化させるのが、光、熱等に対する耐久性がより高くなるので好ましい。非偏光照射により重合を進行させる場合は、光配向膜用組成物中に重合開始剤を含有させておくことが好ましい。重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤やカチオン重合開始剤があり、それぞれ、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。組成物中に含まれる重合性成分の重合性基に応じて選択することができる。

40

ラジカル重合における熱重合開始剤の例には、アゾビスイソブチロニトリルなどが挙げられる。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物(米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル(米国特許2448828号明細書記載)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許2722512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ

50

せ（米国特許 3 5 4 9 3 6 7 号明細書記載）、アクリジン及びフェナジン化合物（特開昭 6 0 - 1 0 5 6 6 7 号公報、米国特許 4 2 3 9 8 5 0 号明細書記載）及びオキサジアゾール化合物（米国特許 4 2 1 2 9 7 0 号明細書記載）等が挙げられる。

また、カチオン重合における熱重合開始剤の例には、ベンジルスルホニウム塩系化合物などが挙げられる。光重合開始剤の例には、有機スルフォニウム塩系、ヨードニウム塩系、フォスフォニウム塩系等を例示することができる。これら化合物の対イオンとしては、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 等が挙げられる。

前記重合開始剤の添加量は、前記組成物中、0.1～10質量%であるのが好ましく、0.1～8質量%であることがより好ましく、0.1～7質量%であることがさらに好ましい。

10

【0092】

重合を進行させるための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $10\text{ mJ/cm}^2 \sim 10\text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $50\text{ mJ/cm}^2 \sim 5\text{ J/cm}^2$ であることがさらに好ましい。照度は $10 \sim 1000\text{ mW/cm}^2$ であることが好ましく、 $20 \sim 500\text{ mW/cm}^2$ であることがより好ましく、 $25 \sim 350\text{ mW/cm}^2$ であることがさらに好ましい。照射波長としては $250 \sim 450\text{ nm}$ にピークを有することが好ましく、 $300 \sim 410\text{ nm}$ にピークを有することがさらに好ましい。重合反応を促進するため、窒素雰囲気下又は加熱条件下で光照射を実施してもよい。

【0093】

形成される光配向膜の膜厚は、 $10 \sim 500\text{ nm}$ 程度が好ましく、 $10 \sim 300\text{ nm}$ 程度がより好ましく、 $10 \sim 100\text{ nm}$ 程度がさらに好ましい。

20

【0094】

[位相差膜]

本発明は、前記位相差膜用組成物からなる位相差膜にも関する。前記組成物は、偏光照射を施されることによって配向し、複屈折が発現する。本発明の位相差膜の製造方法については、上述した光配向膜と同様であり、光照射の後に加熱工程を設ける事、また、加熱工程の代わりに又は上記加熱工程と前後して非偏光を照射することも、耐久性を付与する点で同様に好ましい。

【0095】

また、本発明の位相差膜は、偏光照射により配向方向が規定されるため、配向膜が無くても基板上に形成可能であり、例えばパターニングなどの技術を利用せずに微細な位相差膜を作製できる。

30

【0096】

形成される位相差膜の膜厚は用途などに依じて異なるが、一般的には、 $0.1 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0097】

[液晶セル及び液晶表示装置]

本発明は、一对の基板間に液晶組成物を挟持する液晶セルであって、前記一对の基板の少なくとも一方の内面に、本発明の光配向膜を有する液晶セル；及び該液晶セルを有する液晶表示装置に関する。本発明の光配向膜は、液晶分子を水平配向させる水平配向膜として有用なので、IPSモード液晶表示装置の態様に適する。

40

【0098】

また、本発明は、本発明の位相差膜を有する液晶表示素子にも関する。本発明の液晶表示素子の一例は、一对の基板と、その間に液晶層を有する液晶表示素子であって、本発明の組成物からなる位相差膜を、前記一对の基板の少なくとも一方の内面に有する液晶表示素子である。勿論、基板の外側に、前記光学異方性膜を有する液晶表示素子も、本発明の範囲に含まれる。

【0099】

前記基板の材料は、有機材料及び無機材料のいずれも用いることができる。より具体的には、ガラス、シリコンなどの無機材料；及びポリエチレンテレフタレート、ポリカーボ

50

ネット、トリアセチルセルロースなどの有機材料が挙げられる。これらの基板には、ITO、Cr、Alなどの電極層が設けられていてもよい。さらに、カラーフィルタ層なども形成されていてもよい。

【実施例】

【0100】

以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

(実施例1～9及び比較例1：光配向膜の作製及び液晶の配向性評価)

下記表1中に記載の組成の光配向膜用組成物の、1,1,2-トリクロロエタン溶液を調製し、各サンプルをスピンコート法(3500rpm、20秒)によりガラス基板上に塗布した後、365nmの偏光紫外線を膜面法線方向から100mJ/cm²照射した。

続いて、実施例1の組成物に対しては、140度のホットプレートの上で、5分の加熱を行い、空気下、70度で140mJ/cm²の高圧水銀灯により10秒間非偏光照射を行い、実施例1の光配向膜を作製した。

また、実施例2～9及び比較例1の組成物に対しては、それぞれ、偏光照射した上記膜を窒素下で100度のホットプレートの上で、10分の加熱を行い、実施例2～9及び比較例1の光配向膜を作製した。

次に、実施例1～9及び比較例1で作製した光配向膜の表面に、表2中に記載の組成の液晶組成物のイソプロピルアルコール溶液を、スピンコート法(2000rpm、20秒)により塗布した後、80度で10秒間加熱し、室温にもどして液晶の配向性を観察した。目視での結果は、実施例1～5、実施例7～9及び比較例1は、いずれも液晶の配向は、良好であり、実施例6はやや配向性が劣っていた。なお、例示化合物(1-1)は、特許第2990270号公報に記載の化合物である。

【0101】

【表1】

実施例1	例示化合物(1-1):0.85質量部、例示化合物(3-15):0.69質量部、例示化合物(3-21):0.38質量部、 重合開始剤トリアルシルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート50%プロピレンカーボネート溶液(アルドリッチ社製):0.08質量部、1,1,2-トリクロロエタン:98質量部
実施例2	例示化合物(1-1):1.14質量部、例示化合物(3-1):0.762質量部、 重合開始剤2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile):0.0952質量部、1,1,2-トリクロロエタン:98質量部
実施例3	例示化合物(1-1):1.14質量部、例示化合物(3-2):0.762質量部、 重合開始剤2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile):0.0952質量部、1,1,2-トリクロロエタン:98質量部
実施例4	例示化合物(1-1):1.14質量部、例示化合物(3-3):0.762質量部、 重合開始剤2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile):0.0952質量部、1,1,2-トリクロロエタン:98質量部
実施例5	例示化合物(1-1):1.14質量部、例示化合物(4-1):0.762質量部、 重合開始剤2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile):0.0952質量部、1,1,2-トリクロロエタン:98質量部
実施例6	例示化合物(1-1):1.14質量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート:0.762質量部、 重合開始剤2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile):0.0952質量部、1,1,2-トリクロロエタン:98質量部
比較例1	例示化合物(1-1):2質量部、1,1,2-トリクロロエタン:98質量部

実施例7	例示化合物(1-4):1.14質量部、例示化合物(3-1):0.762質量部、 重合開始剤2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile):0.0952質量部、 1,1,2-トリクロロエタン:98質量部
実施例8	例示化合物(1-4):1.14質量部、例示化合物(3-2):0.762質量部、 重合開始剤2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile):0.0952質量部、 1,1,2-トリクロロエタン:98質量部
実施例9	例示化合物(1-4):1.14質量部、例示化合物(3-3):0.762質量部、 重合開始剤2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile):0.0952質量部、 1,1,2-トリクロロエタン:98質量部

【0102】

10

20

30

40

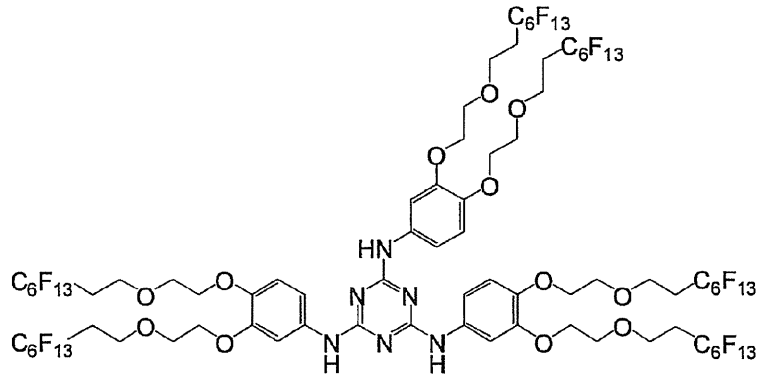
50

【表 2】

表2	MLC-16000-100(メルク社製液晶化合物):34.9質量部、 空気界面制御剤(A):0.0349質量部、 イソプロピルアルコール:65質量部
----	--

【0103】

【化44】



空気界面制御剤(A)

【0104】

(実施例 10 ~ 18 及び比較例 2 : 光配向膜の作製及び液晶の配向性評価)

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 の光配向膜に、それぞれ膜面法線方向から $30 \text{ J} / \text{cm}^2$ の非偏光紫外線を照射し、実施例 10 ~ 18 及び比較例 2 の光配向膜を作製した。次に、実施例 10 ~ 18 及び比較例 2 で作製した光配向膜に、上記表 2 中に記載の組成の液晶組成物のイソプロピルアルコール溶液をスピコート法 (2000 rpm 、20 秒) により塗布した後、 80°C で 10 秒間加熱し、室温にもどして液晶の配向性を観察した。実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 と実施例 10 ~ 18 及び比較例 2 の液晶の配向性の比較から、耐光性 (光耐久性) の比較を行った結果、実施例 10 ~ 18 の光配向膜は、比較例 2 に示した従来の光配向膜に比べて耐光性が向上していることが分かった。

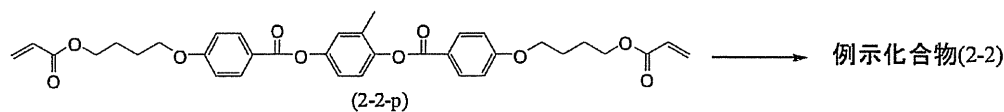
【0105】

(実施例 19)

一般式 (2) で表される液晶化合物の実施例として、例示化合物 (2-2) の合成方法を以下に示す。

【0106】

【化45】



【0107】

例示化合物 (2-2) の中間体 (2-2-p) は、WO 93 / 22397 に記載されている化合物と同様に合成を行った。

パラホルムアルデヒド (3.25 mmol) の水溶液 1.2 ml に、氷冷下、1,4-ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン (1.95 mmol) を添加、15 分攪拌後、(2-2-p) (0.811 mmol) のジメチルアセトアミド溶液 4.5 ml を加え、 40°C で 7 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを加え、有機層を希塩酸で 2 回洗浄し、その後、水で 1 回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し残渣をカラムクロマトグラフィー (溶出液: ヘキサン / 酢酸エチル = 2 / 3 ~ 1 / 2) にて精製し例示化合物 (2-2) を得た (収率 27.3%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz , CDCl_3): 1.8 - 2.0 (m, 8H), 2.2 - 2.3 (s, 3H), 4.0 - 4.4 (m, 12H), 5.8 - 5.9 (s, 2H), 6.

10

20

30

40

50

2 - 6 . 3 (s , 2 H) , 6 . 8 - 7 . 2 (m , 7 H) , 8 . 1 - 8 . 2 (m , 4 H) 。

例示化合物 (2 - 2) の相転移温度は、109 でアイソトロピックとなり、その後降温させ、105 でネマチック相に転移した。

【0108】

合成した化合物 (2 - 2) を、例示化合物 (3 - 1) に代えた以外は、実施例 2 と同様に塗布液を調製し、同様に配向膜を作製し、さらに、上記実施例 7 等と同様に光照射したところ、該光配向膜は、上記実施例と同様に良好な光耐久性を示した。

【0109】

(実施例 20 ~ 26 及び比較例 3 : 位相差膜の作製)

下記表中に記載の組成の位相差膜用組成物のテトラヒドロフラン溶液を調製し、各サンプルをスピコート法 (2000 rpm、20 秒) によりガラス基板上に塗布した後、365 nm の偏光紫外線を膜面法線方向から 100 mJ / cm² 照射した。続いて、180 のホットプレートの上で、5 分の加熱を行い、空気下、70 で 140 mJ / cm² の高圧水銀灯により 10 秒間非偏光照射を行い、実施例 20 ~ 26 の位相差膜を作製した。

また、特開 2006 - 308878 号公報に記載の実施例 2 と同様に塗布液を調製し、該塗布液をスピコート法 (1000 rpm、30 秒) によりガラス基板上に塗布した後、405 nm の偏光紫外線を膜面法線方向から 1530 mJ / cm² 照射した。続いて、190 のホットプレートの上で、10 分間加熱し、比較例 3 の位相差膜を作製した。

【0110】

10

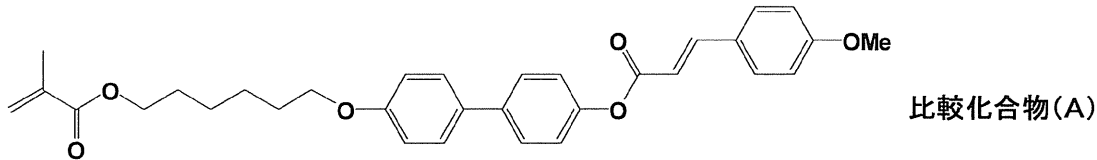
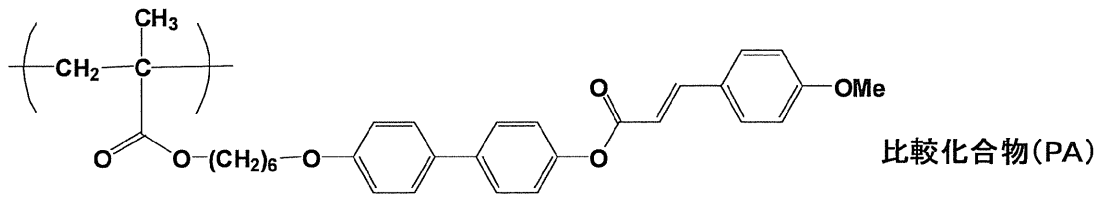
20

【表 3】

	組成物	
実施例 2 0	例示化合物 (1-1) : 11.4 質量部、例示化合物 (3-1) : 7.62 質量部、 重合開始剤 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile) : 0.952 質量部、 テトラヒドロフラン : 80.03 質量部	
実施例 2 1	例示化合物 (1-1) : 11.4 質量部、例示化合物 (3-3) : 7.62 質量部、 重合開始剤 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile) : 0.952 質量部、 テトラヒドロフラン : 80.03 質量部	10
実施例 2 2	例示化合物 (1-1) : 11.5 質量部、例示化合物 (3-4) : 7.67 質量部、 重合開始剤トリアリルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート 50%プロ ピレンカーボネート溶液 (アルドリッチ社製) : 0.8 質量部、 テトラヒドロフラン : 80.03 質量部	
実施例 2 3	例示化合物 (1-1) : 11.5 質量部、例示化合物 (3-15) : 7.67 質量部、 重合開始剤トリアリルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート 50%プロ ピレンカーボネート溶液 (アルドリッチ社製) : 0.8 質量部、 テトラヒドロフラン : 80.03 質量部	20
実施例 2 4	例示化合物 (1-1) : 11.4 質量部、例示化合物 (4-2) : 7.62 質量部、 重合開始剤 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile) : 0.952 質量部、 テトラヒドロフラン : 80.03 質量部	
実施例 2 5	例示化合物 (1-3) : 11.4 質量部、例示化合物 (3-1) : 7.62 質量部、 重合開始剤 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile) : 0.952 質量部、 テトラヒドロフラン : 80.03 質量部	
実施例 2 6	例示化合物 (1-3) : 11.4 質量部、例示化合物 (3-3) : 7.62 質量部、 重合開始剤 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile) : 0.952 質量部、 テトラヒドロフラン : 80.03 質量部	30
比較例 3 (特開 2006- 308878 号公 報に記載の方法)	比較化合物 (PA) : 19.5 質量部、比較化合物 (A) : 0.5 質量部、 シクロヘキサノン : 80 質量部	

【 0 1 1 1 】

【化 4 6】



10

【0112】

(実施例 20 ~ 26 及び比較例 3 : 位相差膜の評価)

得られた位相差膜に対して、自動複屈折計 (KOBRA-21ADH 王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長 550 nm の面内位相差 R_e を測定した。

得られた光学異方性膜付きガラス基板を、膜面法線方向から 30 J/cm^2 の非偏光紫外線を照射した後にそれぞれ波長 550 nm の面内位相差 R_e を測定した。結果を下記表に示す。

20

【0113】

【表 4】

	製造直後 (非偏光照射前) の R_e [nm] (@550 nm)	非偏光 30 J/cm^2 照射後の R_e [nm] (@550 nm)
実施例 20	161	160
実施例 21	105	105
実施例 22	88	87
実施例 23	93	91
実施例 24	99	98
実施例 25	125	123
実施例 26	108	107
比較例 3	112	82

30

【0114】

上記表に示す結果から、本発明の位相差膜は高い光安定性 (光耐久性) を有していることが理解できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H090 HB13Y HC08 HC19 HD15 KA05 KA07 MA02 MA04 MB14
2H149 AA04 AA07 AB01 AB11 AB13 DA02 DA12 DB26 DB27 FA01Y
FA58Y
2H191 FA30X FA30Y FA30Z FB02 FB22 FC13 FC32 FC33 FD12 GA08
HA06 HA15 LA03 LA04
4J011 AA05 PA69 PB40 PC02
4J026 AA45 BA28 DB02

专利名称(译)	用于光取向膜的组合物，用于延迟膜的组合物，光取向膜，延迟膜，液晶单元和使用其的液晶显示装置，以及光取向膜或延迟膜的制造方法		
公开(公告)号	JP2009098619A	公开(公告)日	2009-05-07
申请号	JP2008161280	申请日	2008-06-20
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	保田貴康 松海法隆 森嵩慎一		
发明人	保田 貴康 松海 法隆 森嵩 慎一		
IPC分类号	G02F1/1337 G02F1/13363 G02B5/30 C08F2/44 C08F265/06		
CPC分类号	C08F20/34 C08F220/305 C08F220/365 C09K19/2007 C09K19/3068 C09K19/348 C09K19/3852 C09K19/54 C09K2019/0448 C09K2019/0481 C09K2219/03 G02F1/133788 G02F2001/133633 G02F2001/133726		
FI分类号	G02F1/1337.520 G02F1/13363 G02B5/30 C08F2/44.C C08F265/06		
F-TERM分类号	2H090/HB13Y 2H090/HC08 2H090/HC19 2H090/HD15 2H090/KA05 2H090/KA07 2H090/MA02 2H090/MA04 2H090/MB14 2H149/AA04 2H149/AA07 2H149/AB01 2H149/AB11 2H149/AB13 2H149/DA02 2H149/DA12 2H149/DB26 2H149/DB27 2H149/FA01Y 2H149/FA58Y 2H191/FA30X 2H191/FA30Y 2H191/FA30Z 2H191/FB02 2H191/FB22 2H191/FC13 2H191/FC32 2H191/FC33 2H191/FD12 2H191/GA08 2H191/HA06 2H191/HA15 2H191/LA03 2H191/LA04 4J011/AA05 4J011/PA69 4J011/PB40 4J011/PC02 4J026/AA45 4J026/BA28 4J026/DB02 2H290/AA15 2H290/AA73 2H290/BA30 2H290/BD01 2H290/BD04 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/BF26 2H290/BF34 2H290/BF42 2H290/CA03 2H290/DA01 2H290/DA03 2H291/FA30X 2H291/FA30Y 2H291/FA30Z 2H291/FB02 2H291/FB22 2H291/FC13 2H291/FC32 2H291/FC33 2H291/FD12 2H291/GA08 2H291/HA06 2H291/HA15 2H291/LA03 2H291/LA04		
优先权	2007255231 2007-09-28 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高耐久性的光取向膜和相位差膜。溶解：用于光取向膜的组合物包含至少一种由通式(1)表示的聚合物化合物和至少一种可聚合化合物，并且用于该延迟膜的组合物包含至少一种由通式(1)表示的聚合物化合物和至少一种预定的可聚合化合物，其中R¹ SP 2是氢原子或甲基；L¹是-O-，-NR³-或-S-；S¹表示单键或选自的二价连接基团由-O-，-S-，-C(=O)-，-SO₂-，-NH-，-CH₂-，-CH组成的组=CH-和-C≡C-及其组合；L²是单键，-O-，-NR⁴-，-S-，-OCO₂-，-CO₂-或-OCO-；R²是氢原子或预定的取代基。Z

