

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5915533号
(P5915533)

(45) 発行日 平成28年5月11日 (2016. 5. 11)

(24) 登録日 平成28年4月15日 (2016. 4. 15)

(51) Int. Cl.	F I
GO2F 1/1363 (2006.01)	GO2F 1/1363
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 530
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30
CO8G 77/38 (2006.01)	CO8G 77/38

請求項の数 11 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2012-539639 (P2012-539639)	(73) 特許権者	000004178
(86) (22) 出願日	平成23年9月7日 (2011. 9. 7)		J S R株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/070412		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02012/053290	(74) 代理人	100120329
(87) 国際公開日	平成24年4月26日 (2012. 4. 26)		弁理士 天野 一規
審査請求日	平成26年2月5日 (2014. 2. 5)	(72) 発明者	徳久 博昭
(31) 優先権主張番号	特願2010-233942 (P2010-233942)		東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
(32) 優先日	平成22年10月18日 (2010. 10. 18)		株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	西川 通則
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
			株式会社内
		審査官	磯野 光司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶セル、液晶表示素子、液晶セルの製造方法及び位相差膜用光配向剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向配置される一対の基板を備え、位相差膜を上記両基板間にのみ備える液晶セルであって、

この位相差膜が、配向方向の異なる複数の領域を有し、

上記位相差膜が、

光配向剤により形成される配向層と、

この配向層に積層され、重合性液晶組成物により形成される光学的位相差発現層とを有し、

上記配向層が、光学的位相差発現層に対する液晶配向能を有し、

上記光学的位相差発現層が、配向層の液晶配向能により形成される上記複数の領域を有しており、

上記光配向剤が

〔A〕光配向性基を有するポリオルガノシロキサン

を含有することを特徴とする液晶セル。

【請求項 2】

上記両基板間に配設される液晶層と、

上記両基板のうちの一の基板の内面側に配設されるカラーフィルターと、

上記液晶層の両面に配設される一対の配向膜と

を備え、

上記位相差膜が、上記カラーフィルターの内面側に配設される請求項 1 に記載の液晶セル。

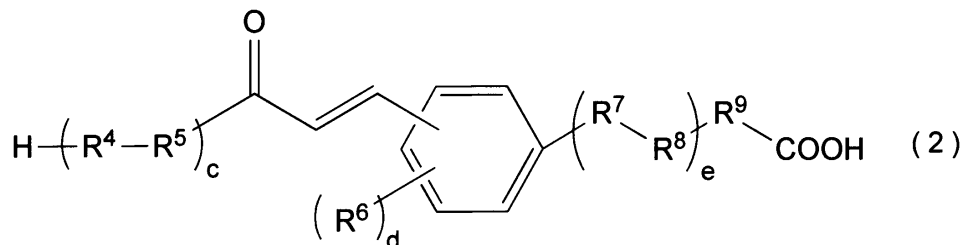
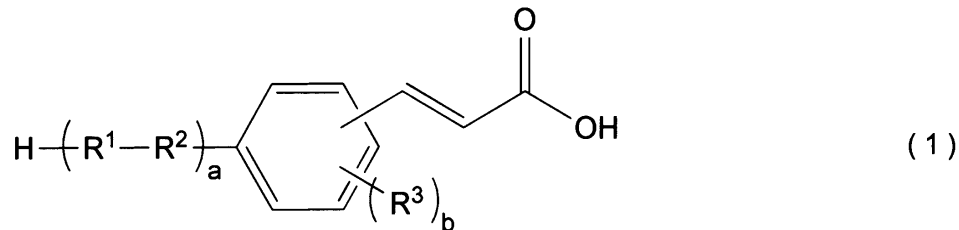
【請求項 3】

上記光配向性基が、桂皮酸構造を有する基である請求項 1 又は請求項 2 に記載の液晶セル。

【請求項 4】

上記桂皮酸構造を有する基が、下記式 (1) で表される化合物に由来する基及び式 (2) で表される化合物に由来する基からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 3 に記載の液晶セル。

【化 1】



(式 (1) 中、 R^1 はフェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。このフェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部は、炭素数 1～10 のアルキル基、フッ素原子を有してもよい炭素数 1～10 のアルコキシ基、フッ素原子又はシアノ基で置換されていてもよい。 R^2 は単結合、炭素数 1～3 のアルカンジイル基、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ である。 a は 0～3 の整数である。但し、 a が 2 以上の場合、複数の R^1 及び R^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^3 はフッ素原子又はシアノ基である。 b は 0～4 の整数である。但し、 b が 2 以上の場合、複数の R^3 は同一であっても異なってもよい。

式 (2) 中、 R^4 はフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。このフェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部は、炭素数 1～10 の鎖状若しくは環状のアルキル基、炭素数 1～10 の鎖状若しくは環状のアルコキシ基、フッ素原子又はシアノ基で置換されていてもよい。 R^5 は単結合、炭素数 1～3 のアルカンジイル基、酸素原子、硫黄原子又は $-\text{NH}-$ である。 c は 1～3 の整数である。但し、 c が 2 以上の場合、複数の R^4 及び R^5 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^6 はフッ素原子又はシアノ基である。 d は 0～4 の整数である。但し、 d が 2 以上の場合、複数の R^6 は同一であっても異なってもよい。 R^7 は酸素原子、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ である。 R^8 は 2 個の芳香族基、2 個の脂環式基、2 個の複素環式基又は 2 個の縮合環式基である。 R^9 は単結合、 $-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2)_f-\ast$ 又は $-\text{O}(\text{CH}_2)_g-\ast$ である。 $\ast$ はカルボキシル基と結合する部位を示す。 f 及び g はそれぞれ 1～10 の整数である。 e は 0～3 の整数である。但し、 e が 2 以上の場合、複数の R^7 及び R^8 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

【請求項 5】

上記光配向剤が

[B] 光硬化触媒をさらに含有する請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の液晶セ

ル。

【請求項 6】

3 D 表示素子用である請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の液晶セル。

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の液晶セルを備える液晶表示素子。

【請求項 8】

対向配置される一対の基板を備え、位相差膜を上記両基板間にのみ備える液晶セルの製造方法であって、

(1) 上記一対の基板のうちの表面側基板の内面側にカラーフィルターを形成する工程

、

(2) 上記カラーフィルターの内面側に光配向剤を塗布し、配向層を形成する工程、

(3) フォトマスクを用いた複数回の光配向処理により、上記配向層を分割配向させる工程、

(4) 分割配向した上記配向層の内面側の少なくとも一部に重合性液晶組成物を塗布し、光学的位相差発現層を形成する工程、及び

(5) 上記光学的位相差発現層を硬化させる工程を有し、

上記光配向剤が

〔A〕光配向性基を有するポリオルガノシロキサンを含有する液晶セルの製造方法。

20

【請求項 9】

上記工程 (3) が、

(3-1) 上記配向層の一部又は全部に第 1 の放射線を照射する工程、及び

(3-2) 上記配向層の一部に第 1 の放射線とは入射方向又は偏光方向が異なる第 2 の放射線を照射する工程を有する請求項 8 に記載の液晶セルの製造方法。

【請求項 10】

(6) 上記光学的位相差発現層の内面側に偏光板を積層する工程をさらに有する請求項 8 又は請求項 9 に記載の液晶セルの製造方法。

【請求項 11】

(7) 上記偏光板の内面側に透明導電性材料を蒸着する工程をさらに有する請求項 10 に記載の液晶セルの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶セル、液晶表示素子、液晶セルの製造方法及び位相差膜用光配向剤に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ (LCD) はテレビや各種モニタ等に広く利用されている。LCD の表示素子としては、例えば STN (Super Twisted Nematic) 型、TN (Twisted Nematic) 型、IPS (In Plane Switching) 型、VA (Vertically Aligned) 型、PSA (Polymer sustained alignment) 型等が知られている (特許文献 1 及び 2 参照)。

40

【0003】

近年 3 D 映像を表現する技術開発が盛んとなり、家庭においても 3 D 映像が視聴可能な液晶ディスプレイの普及が進みつつある。3 D 映像の表示方式として、例えば右目用画像と左目用画像とで偏光状態の異なった画像を形成し、これをそれぞれの偏光状態の映像のみを見ることが出来るように配置した偏光板を供える偏光眼鏡を用いて視聴する方式が紹

50

介されている（特許文献3参照）。この方式で得られる立体画像はフリッカーがなく、観察者は軽量安価な偏光眼鏡を装着することで立体画像を観察できる。

【0004】

上記の右目用画像と左目用画像とで偏光状態の異なった画像を形成する従来技術としては、投影表示では2台の偏光プロジェクターを用いスクリーン上で両者の画像を重ね合わせて立体画像を形成し、また直視表示では2台の表示装置の画像をハーフミラー又は偏光ミラーで合成するか、基板面に配置する偏光フィルムの偏光透過軸を画素毎に異ならせて配置することで形成する。しかし、偏光軸の異なる画像2枚を常に同時に映すためには、2台の表示装置や映写装置が必要となり家庭用としては不向きである。一方、1台の表示装置で右目用画像と左目用画像で偏光状態の異なった画像を形成する従来技術としては、偏光軸が隣接する画素間で互いに直交するモザイク状の偏光層を1台の表示装置の前面に密着させ、観察者が偏光眼鏡を装着することにより立体画像を観察できる方式が知られている。しかし、これらの方式においては、画面を見る角度によって表示色及びコントラスト比が変化するという不都合がある。

10

【0005】

このような状況に鑑み、見る角度によって表示色及びコントラスト比が変化するという視野角依存性を解消できるような液晶表示素子の開発が強く望まれている。なお、視野角依存性の不都合は、3D映像以外の表示装置においても指摘され、改善が求められている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭56-91277号公報

【特許文献2】特開平1-120528号公報

【特許文献3】特許第3461680号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、見る角度によって表示色及びコントラスト比が変化するという視野角依存性を解消し、広角で映像を視聴することができるような液晶表示装置を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するためになされた発明は、位相差膜を内部に備える液晶セルであって、この位相差膜が、配向方向の異なる複数の領域を有していることを特徴とする。液晶表示装置に本発明の液晶セルを用いると、従来のものに比べ視野角が拡大し、より広角で映像を視聴することができる。当該液晶セルは位相差膜をセル内部に備えているため、ガラス等でできた基板の厚みに起因する視差が生じにくくなり、その結果視野角の拡大が実現できると考えられる。なお、「内部」とは、液晶セルが備える一対の基板間を意味する。

【0009】

さらに、本発明の液晶セルは、上記位相差膜が、光配向剤により形成される配向層と、この配向層に積層され重合性液晶組成物により形成される光学的位相差発現層とを有し、上記配向層が、光学的位相差発現層に対する液晶配向能を有し、上記光学的位相差発現層が、配向層の液晶配向能により形成される上記複数の領域を有していることが好ましい。

40

【0010】

本発明の液晶セルが上記構成であることにより、それを含む液晶表示装置は、従来のものに比べて視野角がより拡大し、さらに広角で映像を視聴することができる。当該液晶セルは位相差膜を内部に備えるインセル型液晶セルであるため、ガラス等でできた基板の厚みに起因する視差が生じないことに加え、上記位相差膜が光配向剤により形成される配向層を有しているため、精密に制御された微細な配向パターンを複数有する位相差膜の形成

50

が可能となる。これらの結果、当該液晶セルを含む液晶表示装置は視野角をさらに拡大することができ、広角で映像を視聴することが可能となる。

【0011】

本発明の液晶セルは、

対向配置される一対の基板と、

上記両基板間に配設される液晶層と、

上記両基板のうちの一の基板の内面側に配設されるカラーフィルターと、

上記液晶層の両面に配設される一対の配向膜と

を備える液晶セルであって、

上記カラーフィルターの内面側に位相差膜が配設されるものであることが好ましい。

10

【0012】

本発明の液晶セルが上記構造を有することで、これを備える液晶表示装置は、従来のものと比較して視認角度がより拡大し、よりいっそう広角で映像を視聴することができる。

【0013】

上記配向層の液晶配向能が、フォトリソを用いた複数回の光配向処理により付与されることが好ましい。光配向処理をフォトリソを用いて複数回行うことより、さらに精密に制御された微細な配向パターンを有する位相差膜を形成することが可能となる。その結果、得られる液晶セルを備える液晶表示装置の視野角がさらに拡大する。

【0014】

上記光配向剤が

20

「[A] 光配向性基を有するポリオルガノシロキサン（以下、「[A] 光配向性ポリオルガノシロキサン」ともいう。）

を含有することが好ましい。

【0015】

当該液晶セルは、[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンを含有する光配向剤により形成される塗膜を構成の一部に含有する位相差膜を有する。[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンは光配向性基を有するため、[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンを含有する光配向剤は、高感度の光配向性により配向に必要な光照射量を低減することができる。また、当該液晶配向剤は、放射線照射中及び照射後の加熱工程が不要なため効率よく位相差膜を製造できる。また、主鎖としてポリオルガノシロキサンを採用しているため、当該液晶配向剤から形成される位相差膜は、優れた化学的安定性・熱的安定性を有する。

30

【0016】

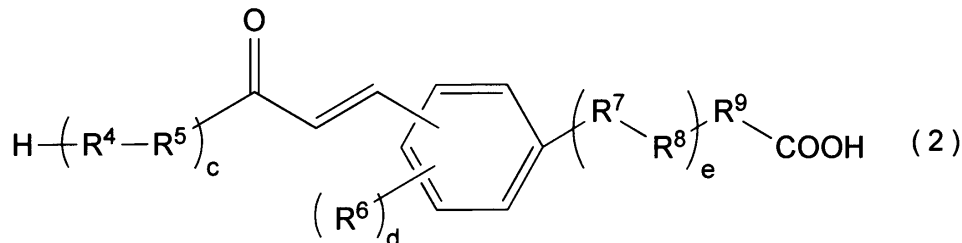
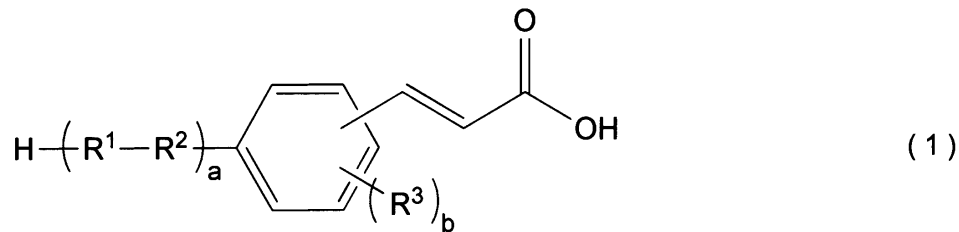
上記光配向性基が、桂皮酸構造を有する基であることが好ましい。光配向性基として桂皮酸又はその誘導体を基本骨格とする桂皮酸構造を有する基を用いることで、導入が容易となり、かつそのような光配向剤から形成される位相差膜は、より高い光配向性能を有する。その結果、当該液晶セルにおける位相差膜の配向均一性をさらに高くすることができ、当該液晶セルを備える液晶表示装置の視野角がより広くなり、視野角依存性が低減される。

【0017】

上記桂皮酸構造を有する基が、下記式（1）で表される化合物に由来する基及び式（2）で表される化合物に由来する基からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

40

【化 1】



(式(1)中、 R^1 はフェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。このフェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部は、炭素数1～10のアルキル基、フッ素原子を有してもよい炭素数1～10のアルコキシ基、フッ素原子又はシアノ基で置換されていてもよい。 R^2 は単結合、炭素数1～3のアルカンジイル基、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ である。 a は0～3の整数である。但し、 a が2以上の場合、複数の R^1 及び R^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^3 はフッ素原子又はシアノ基である。 b は0～4の整数である。但し、 b が2以上の場合、複数の R^3 は同一であっても異なってもよい。

式(2)中、 R^4 はフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。このフェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部は、炭素数1～10の鎖状若しくは環状のアルキル基、炭素数1～10の鎖状若しくは環状のアルコキシ基、フッ素原子又はシアノ基で置換されていてもよい。 R^5 は単結合、炭素数1～3のアルカンジイル基、酸素原子、硫黄原子又は $-\text{NH}-$ である。 c は1～3の整数である。但し、 c が2以上の場合、複数の R^4 及び R^5 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^6 はフッ素原子又はシアノ基である。 d は0～4の整数である。但し、 d が2以上の場合、複数の R^6 は同一であっても異なってもよい。 R^7 は酸素原子、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ である。 R^8 は2価の芳香族基、2価の脂環式基、2価の複素環式基又は2価の縮合環式基である。 R^9 は単結合、 $-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_f-*$ 又は $-\text{O}(\text{CH}_2)_g-*$ である。 $*$ はカルボキシル基と結合する部位を示す。 f 及び g はそれぞれ1～10の整数である。 e は0～3の整数である。但し、 e が2以上の場合、複数の R^7 及び R^8 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

【0018】

上記桂皮酸構造を有する基として上記の特定桂皮酸誘導体に由来する基を用いることにより、光配向剤の光配向性能がさらに向上する。それにより、形成される位相差膜は、より少量の放射線で光配向が可能であるため、マイクロメーターオーダーでの微細なパターンニングが可能となる。このような位相差膜を備える液晶セルを液晶表示装置に用いると、視野角をより広げることが可能となる。

【0019】

上記光配向剤が[B]光硬化触媒をさらに含有することが好ましい。

【0020】

上記光配向剤は[A]光配向性ポリオルガノシロキサンに加えて[B]光硬化触媒を含有することにより、液晶配向膜の感光波長をも含むような放射線照射によって塗膜の硬化を行うことが可能である。従来の光配向が可能な液晶配向剤は感光性材料を含むことから

、液晶配向剤から形成される塗膜の液晶配向性が損なわれることを防止するため、液晶配向能を付与する際の放射線照射工程を経る前に、感光波長を含む放射線に塗膜が曝されないようにするのが通常である。しかし、当該製造方法によると、塗膜に放射線を照射して液晶配向能を付与する工程の前に、感光性波長を含む放射線照射によって塗膜硬化工程を行っても、得られる位相差膜の液晶配向性が損なわれることを抑制できる。

【0021】

本発明の液晶セルは3D表示素子用として好適に用いられる。当該液晶セルは、当該光配向剤を用いて形成される位相差膜をインセルに備えているため、3D表示素子に用いた場合に、高いコントラストを実現することができる。さらに、当該光配向剤を用いて形成される位相差膜は放射線感度に優れるため、フォトリソを介した微細なパターンニングが可能である。そのため、得られる位相差膜は、精密に制御された液晶配向パターンを有することが可能となり、当該液晶セルを3D表示素子に用いると、視野角が拡大し、広角で3D映像を視聴することができる。

10

【0022】

当該液晶表示素子は、上記液晶セルを好適に含む。上記液晶セルを含む当該液晶表示素子は視野角がより拡大し、広角で映像を視聴することができ、特に3D用液晶表示素子として好適に用いられる。

【0023】

本発明は、

- (1) 表面側基板の内面側にカラーフィルターを形成する工程、
 - (2) 上記カラーフィルターの内面側に光配向剤を塗布し、配向層を形成する工程、
 - (3) フォトリソを用いた複数回の光配向処理により、上記配向層を分割配向させる工程、
 - (4) 分割配向した上記配向層の内面側の少なくとも一部に重合性液晶組成物を塗布し、光学的位相差発現層を形成する工程、及び
 - (5) 上記光学的位相差発現層を硬化させる工程
- を有する液晶セルの製造方法も含む。当該製造方法を用いると、配向層が液晶配向の方向が異なる領域を複数含むため、3D映像用に好適な液晶セルを製造することができる。

20

【0024】

上記工程(3)は、

- (3-1) 上記配向層の一部又は全部に第1の放射線を照射する工程、及び
 - (3-2) 上記配向層の一部に第1の放射線とは入射方向又は偏光方向が異なる第2の放射線を照射する工程、
- であることが好ましい。当該製造方法を用いると、配向層が液晶配向の方向が異なる領域を含むため、3D映像用に好適な液晶セルを製造することができる。

30

【0025】

本発明の液晶セルの製造方法は、(6) 上記光学的位相差発現層の内面側に偏光板を積層する工程をさらに有することが好ましい。

【0026】

本発明の液晶セルの製造方法は、(7) 上記偏光板の内面側に透明導電性材料を蒸着する工程をさらに有することが好ましい。

40

【0027】

さらに本発明は、インセル型位相差膜の配向層形成用の光配向剤を含む。当該光配向剤を用いて形成される位相差膜は、放射線による光配向が可能であるため、微細なパターンニングが可能となる。このような位相差膜を備える液晶セルを液晶表示装置に用いると、視野角をより広くすることが可能となる。

【0028】

上記インセル型位相差膜が
対向配置される一対の基板と、
上記両基板間に配設される液晶層と、

50

上記両基板のうちの一の基板の内面側に配設されるカラーフィルターと、
上記液晶層の両面に配設される一対の配向膜と
を備える液晶セルにおける

上記カラーフィルターの内面側に配設されることが好ましい。

【0029】

また、本発明の光配向剤は、[A] 光配向性基を有するポリオルガノシロキサンを含有することが好ましい。

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、見る角度によって表示色及びコントラスト比が変化する視野角依存性が低減され、広角で画像を視聴することができるような液晶表示装置に用いられる液晶セル及び液晶表示素子、液晶セルの製造方法及び位相差膜形成用光配向剤を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の実施形態に係る液晶セルの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明の実施形態について図面を参照しつつ詳述する。

【0033】

20

<液晶セル>

図1の液晶セル1は、対向配置される一対の基板11、12と、上記両基板11、12のうち表面側基板11の内面側に配設されるカラーフィルター14と、上記両基板11、12間に配設される液晶層13と、液晶層13の両面に配設される一対の配向膜15、16と、この表面側配向膜15の表面側及び裏面側配向膜16の裏面側に積層される一対の透明電極21、22と、この表面側透明電極21の表面側及び裏面側基板12の裏面側に積層される一対の偏光板20、23と、カラーフィルター14及び表面側偏光板20間に積層される位相差膜19とを備えている。

【0034】

つまり、当該液晶セル1は、表面側基板11、カラーフィルター14、位相差膜19、表面側偏光板20、表面側透明電極21、表面側配向膜15、液晶層13、裏面側配向膜16、裏面側透明電極22、裏面側基板12及び裏面側偏光板23が、表面側から裏面側にこの順に積層されている。

30

【0035】

当該液晶セル1の位相差膜19は、光配向剤により形成される配向層17と、この配向層に積層され、重合性液晶組成物により形成される光学的位相差発現層18とを有している。この配向層17は、光学的位相差発現層18が有する液晶を配向させ、光学的位相差発現層18は配向方向の異なる複数の領域を有している。ここで、図1の液晶セルにおいて、中央に位置する液晶層13側を相対的に内面側とし、液晶層から離れる側を必要に応じて外面側と呼ぶ。

40

【0036】

なお、本発明の液晶セルは、位相差膜19が両基板11、12間に配設されていれば上記実施形態に限定されるものではなく、その他の層構造にも適用可能である。例えば、液晶駆動モードに応じて層の省略、他の層の追加等が可能である。

【0037】

当該液晶セル1は、上述のようにインセルに位相差膜19を設置することにより、高いコントラストを実現することができる。さらに、当該液晶セル1に用いられる位相差膜19は光配向剤から形成されるため、液晶配向方向が異なる領域を複数含むような微細なパターンの分割配向が可能である。それにより、当該液晶セル1は、視野角が拡大し、広角で映像を視聴することができるようになり、ひいては3D液晶表示装置に好適に使用され

50

る。

【0038】

一对の基板11、12は、横長な矩形状をなし、かつ透明性を有する板状体からなる。基板11、12の素材としては、例えばフロートガラス、ソーダガラス等のガラス、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等のプラスチック等が挙げられる。両基板11、12は、所定の間隔を開けて互いに対向するよう配設されている。なお、表面側基板11がカラーフィルター基板と称され、裏面側基板12がアレイ基板と称される。

【0039】

液晶層13は、両基板間に配設され、電界印加に伴って光学特性が変化する液晶分子を含む。この液晶層13の具体的な構造としては、例えばカイラルネマチック液晶(コレステリック液晶)をゼラチンバインダー中に分散させたPNLC(Polymer Network Liquid Crystal)構造が好適に採用され、この構造以外に例えばコレステリック液晶をリブにより電極間距離を固定したセルに配置する構造、カプセル液晶化する構造等でもよい。また、液晶もコレステリック液晶に限ることなく、スメクチックA液晶、ネマチック液晶、ディスコティック液晶等が利用できる。なお、液晶層13の膜厚は、一般的には1~50μmとされている。

【0040】

液晶層13を構成する液晶材料としては、シアノビフェニル系、フェニルシクロヘキシル系、フェニルベンゾエート系、シクロヘキシルベンゾエート系、アゾメチン系、アゾベンゼン系、ピリミジン系、ジオキサン系、シクロヘキシルシクロヘキサン系、スチルベン系、トラン系等の公知の液晶組成物が利用できる。液晶材料には2色性色素等の色素、微粒子等の添加剤を加えてもよく、高分子マトリクス中に分散したもの、高分子ゲル化したもの、又はマイクロカプセル化したものでもよい。また、液晶は高分子、中分子、及び低分子のいずれでもよく、またこれらの混合物でもよい。

【0041】

カラーフィルター14は、液晶表示装置をカラー化するための構成要素であり、R(赤)、G(緑)及びB(青)の顔料分散レジストによる3色の着色層が交互に並ぶよう配置されており、これらの着色層の周囲には不要な光の漏れを防ぐためのブラックマトリクスが施されている。かかるカラーフィルター14は、バックライトからの光をRGB混合し、液晶セルによって3色の光量をバランス調整して色を付ける加法混合方式が広く用いられている。

【0042】

一对の配向膜15、16は、その間に隣接して形成される液晶層13の配向方向を規制し、配向性を高める機能を有する。後述する位相差膜における配向層と同様のものを配向膜として使用することができる。

【0043】

一对の偏光板20、23は、特定の方向に振動する偏光を透過させ、それと直交する方向に振動する偏光の透過を抑制するものであり、通常両者は光の偏光方向が直交するように配設されている。裏面側の偏光板23は特定の偏光のみを透過させ、その透過光は液晶層13において、液晶の持つ屈折率異方性に応じて偏光状態を変化させて透過する。液晶層13を透過した出射光のうち特定方向の偏光成分の光だけが表示光として出射される。電界印加時と非印加時において液晶分子の配向方向が変化することによって表示光が変化する。

【0044】

一对の透明電極層21、22は、透明導電性材料からなり、一般的にはITOが用いられる。裏面側透明電極22には、画素毎にTFEが配置され、各TFEには複数のゲート配線及びソース配線が接続されている。両電極は、その間に配設される液晶層13に電界を印加し、液晶分子の光学特性を変化させる。

10

20

30

40

50

【0045】

本発明において重要な構成要素である位相差膜19について、以下に詳述する。

【0046】

<位相差膜>

位相差膜19は、液晶配向膜としての配向層17と、重合性液晶組成物の硬化膜としての光学的位相差発現層18からなる。配向層17は光配向剤から形成されているため、放射線を照射されることで液晶配向能を獲得し、光学的位相差発現層18の重合性液晶分子を所定の方向に配向させることができる。この方法によると、従来のラビング法に比べて、任意方向に、かつ精密に液晶配向方向を制御することができ、液晶配向方向が異なる領域を複数含むような微細なパターンの分割配向が可能となる。それにより、当該液晶セルを備える液晶表示装置においては視野角が拡大し、広角で映像を視聴することができるようになる。特に3D映像用として好適に用いられる。

10

【0047】

[位相差膜形成用光配向剤]

当該位相差膜は、上述のように配向層としての液晶配向膜と、光学的位相差発現層としての重合性液晶組成物を硬化して得られる膜からなる。配向層である液晶配向膜は光配向剤（以下、「液晶配向剤」ともいう。）により形成されるため、偏光又は不偏光の放射線を照射することにより、液晶配向能を獲得することができる。

【0048】

当該位相差膜形成用光配向剤は、当該液晶セルが有する位相差膜を形成するために好適に用いられ、[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンを含有するものであることが好ましい。[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンを含有することで、高感度の光配向性により配向に必要な光照射量の低減ができる。また、放射線照射中及び照射後の加熱工程が不要なため効率よく位相差膜を製造できる。さらに、本発明に用いられる光配向剤から得られる位相差膜は、液晶配向性及び熱安定性に優れる。また、本発明に用いられる光配向剤は、好適成分として[B] 光硬化触媒をさらに含有することが好ましい。必要に応じて[C] 他の重合体、[D] エステル構造含有化合物を含有することもできる。さらに本発明の効果を損なわない限り、その他の任意成分を含有してもよい。以下、[A] 光配向性ポリオルガノシロキサン、[B] 光硬化触媒、[C] 他の重合体、[D] エステル構造含有化合物及びその他の任意成分について詳述する。

20

30

【0049】

([A] 光配向性ポリオルガノシロキサン)

[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンは、主鎖としてのポリオルガノシロキサン、その加水分解物及びその加水分解物の縮合物からなる群より選択される少なくとも1種に由来する部分に、光配向性基が導入されている。光配向性基により、光配向の感度が良好となり、低光照射量を実現でき、また位相差膜の液晶配向性に優れる。また、主鎖としてポリオルガノシロキサンを採用しているので、このような液晶配向剤から形成される位相差膜は、優れた化学的安定性・熱的安定性を有する。

【0050】

光配向性基としては、光配向性を示す種々の化合物由来の基を採用でき、例えばアゾベンゼン又はその誘導体を基本骨格として含有するアゾベンゼン含有基、桂皮酸又はその誘導体を基本骨格として含有する桂皮酸構造を有する基、カルコン又はその誘導体を基本骨格として含有するカルコン含有基、ベンゾフェノン又はその誘導体を基本骨格として含有するベンゾフェノン含有基、クマリン又はその誘導体を基本骨格として有するクマリン含有基、ポリイミド又はその誘導体を基本骨格として含有するポリイミド含有構造等が挙げられる。これらの光配向性基のうち、高い配向能と導入の容易性を考慮すると、桂皮酸又はその誘導体を基本骨格として含有する桂皮酸構造を有する基が好ましい。

40

【0051】

桂皮酸構造を有する基の構造は、桂皮酸又はその誘導体を基本骨格として含有していれば特に限定されないが、上記式(1)で表される特定桂皮酸誘導体に由来する基及び式(

50

2) で表される特定桂皮酸誘導体に由来する基からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。なお、上記式中、 R^1 はフェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。このフェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部は、炭素数1～10のアルキル基、フッ素原子を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、フッ素原子又はシアノ基で置換されていてもよい。 R^2 は単結合、炭素数1～3のアルカンジイル基、酸素原子、硫黄原子、 $-CH=CH-$ 、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ である。 a は0～3の整数である。但し、 a が2以上の場合、複数の R^1 及び R^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^3 はフッ素原子又はシアノ基である。 b は0～4の整数である。但し、 b が2以上の場合、複数の R^3 は同一であっても異なってもよい。

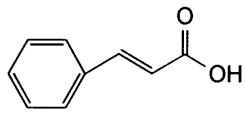
10

【0052】

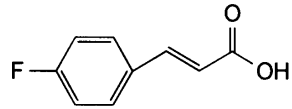
上記式(1)で表される化合物としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

【0053】

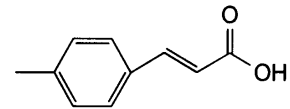
【化 2】



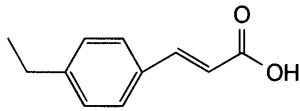
(1-1)



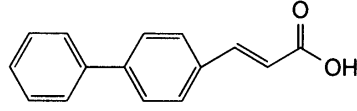
(1-2)



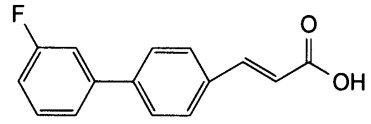
(1-3)



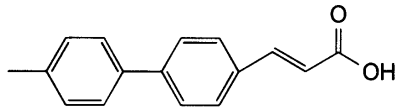
(1-4)



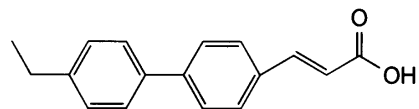
(1-5)



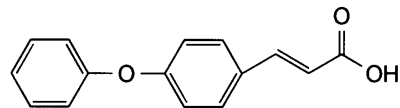
(1-6)



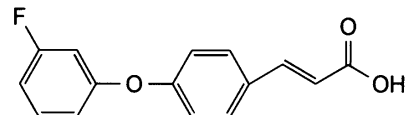
(1-7)



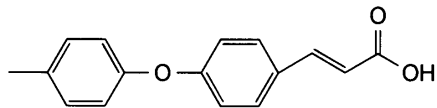
(1-8)



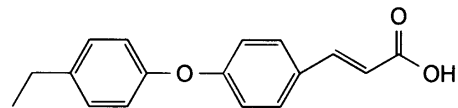
(1-9)



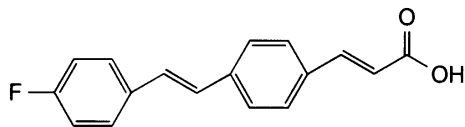
(1-10)



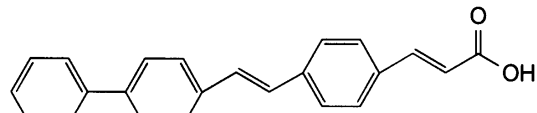
(1-11)



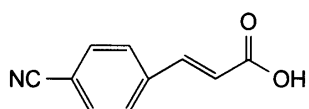
(1-12)



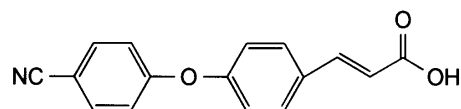
(1-13)



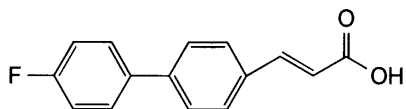
(1-14)



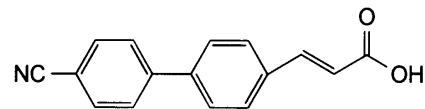
(1-15)



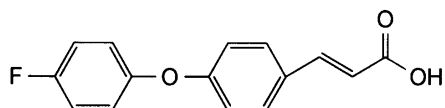
(1-16)



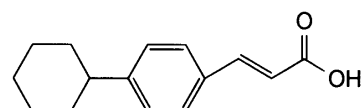
(1-17)



(1-18)



(1-19)



(1-20)

【0054】

これらのうち R^1 としては、無置換のフェニレン基又はフッ素原子若しくは炭素数1～3のアルキル基で置換されたフェニレン基が好ましい。 R^2 は単結合、酸素原子又は $-CH_2=CH_2-$ が好ましい。 b は0～1が好ましい。 a が1～3のときは b が0であるこ

10

20

30

40

50

とが特に好ましい。

【0055】

上記式(2)中、 R^4 はフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。このフェニレン基又はシクロヘキシレン基の水素原子の一部又は全部は、炭素数1～10の鎖状若しくは環状のアルキル基、炭素数1～10の鎖状若しくは環状のアルコキシ基、フッ素原子又はシアノ基で置換されていてもよい。 R^5 は単結合、炭素数1～3のアルカンジイル基、酸素原子、硫黄原子又は $-NH-$ である。 c は1～3の整数である。但し、 c が2以上の場合、複数の R^4 及び R^5 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^6 はフッ素原子又はシアノ基である。 d は0～4の整数である。但し、 d が2以上の場合、複数の R^6 は同一であっても異なってもよい。 R^7 は酸素原子、 $-COO-*$ 又は $-OCO-*$ である。但し、 $*$ を付した結合手が R^8 と結合する。 R^8 は2価の芳香族基、2価の脂環式基、2価の複素環式基又は2価の縮合環式基である。 R^9 は単結合、 $-OCO-(CH_2)_f-*$ 又は $-O(CH_2)_g-*$ である。 $*$ はカルボキシ基と結合する部位を示す。 f 及び g はそれぞれ1～10の整数である。 e は0～3の整数である。但し、 e が2以上の場合、複数の R^7 及び R^8 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

10

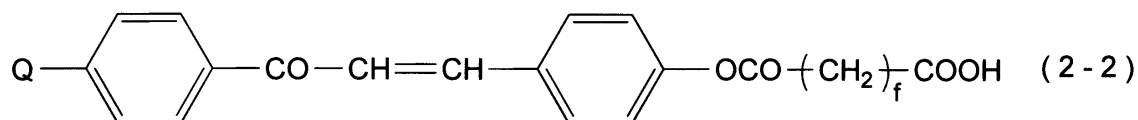
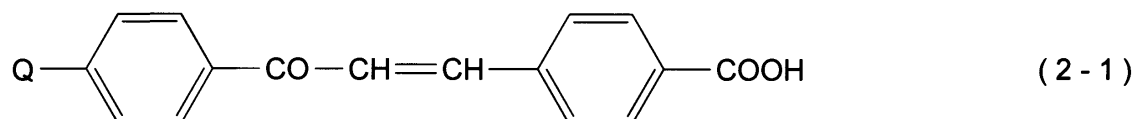
【0056】

上記式(2)で表される化合物としては、例えば下記式(2-1)～(2-2)で表される化合物が挙げられる。

【0057】

【化3】

20



(式中、 Q は炭素数1～10の鎖状又は環状のアルキル基、炭素数1～10の鎖状又は環状のアルコキシ基、フッ素原子又はシアノ基である。 f は、式(2)と同義である。)

30

【0058】

特定桂皮酸誘導体の合成手順は特に限定されず、従来公知の方法を組み合わせることができる。代表的な合成手順としては、例えば、(i)塩基性条件下、ハロゲン原子で置換されたベンゼン環骨格を有する化合物と、アクリル酸とを遷移金属触媒存在下で反応させて特定桂皮酸誘導体を得る方法、(ii)塩基性条件下、ベンゼン環の水素原子がハロゲン原子で置換された桂皮酸と、ハロゲン原子で置換されたベンゼン環骨格を有する化合物とを遷移金属触媒存在下で反応させて特定桂皮酸誘導体とする方法等が挙げられる。

【0059】

[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンに主鎖として含まれるポリオルガノシロキサン、その加水分解物及びその加水分解物の縮合物からなる群より選択される少なくとも1種に由来する部分としては、それ自体に上記光配向性基を導入し得る構造に由来した部分を有する限り特に限定されない。[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンは、このようなポリオルガノシロキサン、その加水分解物、その加水分解物の縮合物からなる群より選択される少なくとも1種に由来する部分と、上記光配向性を示す化合物に由来する基とを有する。

40

【0060】

上記光配向性基を導入し得る構造としては、例えば水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、メルカプト基、エステル基、アミド基等が挙げられる。この中でも、導入及び調製の容易性を考慮すると、エポキシ基が好ましい。

【0061】

50

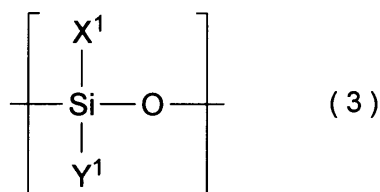
〔A〕光配向性ポリオルガノシロキサンは、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン、その加水分解物及びその加水分解物の縮合物からなる群より選択される少なくとも１種（以下、「エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン」と称することがある）と、上記式（１）及び／又は（２）で表される化合物との反応生成物であることが好ましい。当該液晶配向剤において、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと特定桂皮酸誘導体との間の反応性を利用することにより、主鎖としてのポリオルガノシロキサンに光配向性を有する特定桂皮酸誘導体由来する基を容易に導入することができる。

【００６２】

上記エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、ポリオルガノシロキサンに側鎖としてエポキシ基が導入されていれば特に限定されない。上記エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンとしては、下記式（３）で表される構造単位を有するポリオルガノシロキサン、その加水分解物及びその加水分解物の縮合物からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

【００６３】

【化４】



（式（３）中、 X^1 はエポキシ基を有する１価の有機基である。 Y^1 は水酸基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である。）

【００６４】

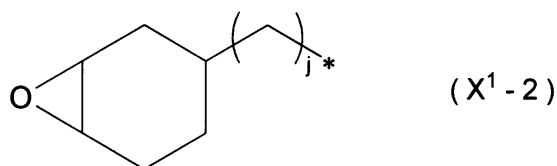
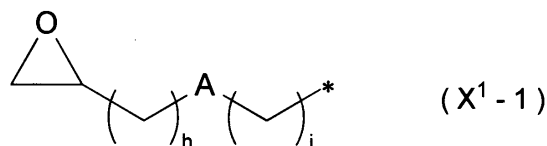
なお、上記式（３）で表される構造単位を有するポリオルガノシロキサンの加水分解縮合物は、そのポリオルガノシロキサン同士の加水分解縮合物だけでなく、上記式（３）で表される構造単位の加水分解縮合によりポリオルガノシロキサンが生成される過程において、主鎖の枝分かれや架橋等が生じて得られるポリオルガノシロキサンが上記式（３）で表される構造単位を有する場合の加水分解縮合物をも含む概念である。

【００６５】

上記式（３）における X^1 は、エポキシ基を有する１価の有機基であれば特に限定されず、例えばグリシジル基、グリシジルオキシ基、エポキシシクロヘキシル基を含む基等が挙げられる。 X^1 としては、下記式（ $\text{X}^1 - 1$ ）又は（ $\text{X}^1 - 2$ ）で表されることが好ましい。

【００６６】

【化５】



（式（ $\text{X}^1 - 1$ ）中、 A は酸素原子又は単結合である。 h は１～３の整数である。 i は０～６の整数である。但し、 i が０の場合、 A は単結合である。）

式 ($X^1 - 2$) 中、 j は 1 ～ 6 の整数である。

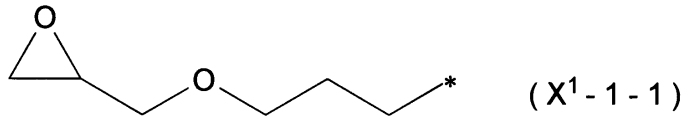
式 ($X^1 - 1$) 及び ($X^1 - 2$) 中、* はそれぞれ結合手であることを示す。）

【0067】

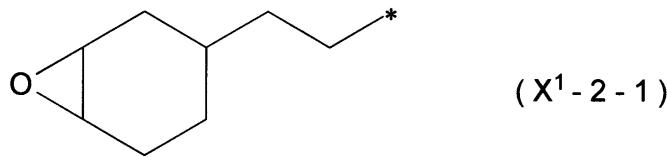
さらに上記式 ($X^1 - 1$) 又は ($X^1 - 2$) で表されるエポキシ基のうち、下記式 ($X^1 - 1 - 1$) 又は ($X^1 - 2 - 1$) で表される基が好ましい。

【0068】

【化6】



10



(式 ($X^1 - 1 - 1$) 又は式 ($X^1 - 2 - 1$) 中、* は結合手であることを示す。)

20

【0069】

上記式 (3) 中の Y^1 において、

炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等；

炭素数 1 ～ 20 のアルキル基として、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -エイコシル基等；

炭素数 6 ～ 20 のアリール基としては、例えばフェニル基等が挙げられる。

【0070】

30

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) としては、500 ～ 100,000 が好ましく、1,000 ～ 10,000 がより好ましく、1,000 ～ 5,000 が特に好ましい。

なお、本明細書における M_w は、下記仕様の GPC により測定したポリスチレン換算値である。

カラム：東ソー社製、TSK gel GRCXLII

溶媒：テトラヒドロフラン

温度：40℃

圧力：6.8 MPa

40

【0071】

このようなエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、好ましくはエポキシ基を有するシラン化合物、又はエポキシ基を有するシラン化合物と他のシラン化合物の混合物を、好ましくは適当な有機溶媒、水及び触媒の存在下において加水分解又は加水分解・縮合することにより合成できる。

【0072】

上記エポキシ基を有するシラン化合物としては、例えば 3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピル

50

ジメチルエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0073】

上記他のシラン化合物としては、例えばテトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、トリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-i-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリクロロシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-i-プロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリクロロシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリメトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリエトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-n-プロポキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-i-プロポキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-n-ブトキシシラン、2-(トリフルオロメチル)エチルトリ-sec-ブトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリクロロシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-n-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-i-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-n-ブトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エチルトリ-sec-ブトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリクロロシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリメトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリエトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリ-n-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリ-i-プロポキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリ-n-ブトキシシラン、2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチルトリ-sec-ブトキシシラン、ヒドロキシメチルトリクロロシラン、ヒドロキシメチルトリメトキシシラン、ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-n-プロポキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-i-プロポキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-n-ブトキシシラン、ヒドロキシメチルトリ-sec-ブトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリ-n-プロポキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリ-i-プロポキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリ-n-ブトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリ-sec-ブトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリクロロシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリ-n-プロポキシシラン、3-メルカプトプロピルトリ-i-プロポキシシラン、3-メルカプトプロピルトリ-n-ブトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリ-sec-ブトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-i-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリ-n-プロポキシシラン、アリルトリ-i-プロポキシシラン、アリルトリ-n-ブトキシシラン、アリルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニル

10

20

30

40

50

トリエトキシシラン、フェニルトリー n-プロポキシシラン、フェニルトリー i-プロポキシシラン、フェニルトリー n-ブトキシシラン、フェニルトリー sec-ブトキシシラン、メチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジー n-プロポキシシラン、メチルジー i-プロポキシシラン、メチルジー n-ブトキシシラン、メチルジー sec-ブトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジー n-プロポキシシラン、ジメチルジー i-プロポキシシラン、ジメチルジー n-ブトキシシラン、ジメチルジー sec-ブトキシシラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル〕ジクロロシラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル〕ジメトキシシラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル〕ジエトキシシラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル〕ジー n-プロポキシシラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル〕ジー i-プロポキシシラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル〕ジー n-ブトキシシラン、(メチル)〔2-(パーフルオロ-n-オクチル)エチル〕ジー sec-ブトキシシラン、(メチル)〔3-メルカプトプロピル〕ジクロロシラン、(メチル)〔3-メルカプトプロピル〕ジメトキシシラン、(メチル)〔3-メルカプトプロピル〕ジエトキシシラン、(メチル)〔3-メルカプトプロピル〕ジー n-プロポキシシラン、(メチル)〔3-メルカプトプロピル〕ジー i-プロポキシシラン、(メチル)〔3-メルカプトプロピル〕ジー n-ブトキシシラン、(メチル)〔3-メルカプトプロピル〕ジー sec-ブトキシシラン、(メチル)(ビニル)ジクロロシラン、(メチル)(ビニル)ジメトキシシラン、(メチル)(ビニル)ジエトキシシラン、(メチル)(ビニル)ジー n-プロポキシシラン、(メチル)(ビニル)ジー i-プロポキシシラン、(メチル)(ビニル)ジー n-ブトキシシラン、(メチル)(ビニル)ジー sec-ブトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジー n-プロポキシシラン、ジビニルジー i-プロポキシシラン、ジビニルジー n-ブトキシシラン、ジビニルジー sec-ブトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジー n-プロポキシシラン、ジフェニルジー i-プロポキシシラン、ジフェニルジー n-ブトキシシラン、ジフェニルジー sec-ブトキシシラン、クロロジメチルシラン、メトキシジメチルシラン、エトキシジメチルシラン、クロロトリメチルシラン、プロモトリメチルシラン、ヨードトリメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、n-プロポキシトリメチルシラン、i-プロポキシトリメチルシラン、n-ブトキシトリメチルシラン、sec-ブトキシトリメチルシラン、tert-ブトキシトリメチルシラン、(クロロ)(ビニル)ジメチルシラン、(メトキシ)(ビニル)ジメチルシラン、(エトキシ)(ビニル)ジメチルシラン、(クロロ)(メチル)ジフェニルシラン、(メトキシ)(メチル)ジフェニルシラン、(エトキシ)(メチル)ジフェニルシラン等のケイ素原子を1個有するシラン化合物等が挙げられる。

【0074】

商品名では、例えば

KC-89、KC-89S、X-21-3153、X-21-5841、X-21-5842、X-21-5843、X-21-5844、X-21-5845、X-21-5846、X-21-5847、X-21-5848、X-22-160AS、X-22-170B、X-22-170BX、X-22-170D、X-22-170DX、X-22-176B、X-22-176D、X-22-176DX、X-22-176F、X-40-2308、X-40-2651、X-40-2655A、X-40-2671、X-40-2672、X-40-9220、X-40-9225、X-40-9227、X-40-9246、X-40-9247、X-40-9250、X-40-9323、X-41-1053、X-41-1056、X-41-1805、X-41-1810、KF6001、KF6002、KF6003、KR212、KR-213、KR-217、KR220L、KR242A、KR271、KR282、KR300、KR311、KR

10

20

30

40

50

401N、KR500、KR510、KR5206、KR5230、KR5235、KR9218、KR9706（以上、信越化学工業社）；

グラスレジン（昭和電工社）；

SH804、SH805、SH806A、SH840、SR2400、SR2402、SR2405、SR2406、SR2410、SR2411、SR2416、SR2420（以上、東レ・ダウコーニング社）；

FZ3711、FZ3722（以上、日本ユニカー社）；

DMS-S12、DMS-S15、DMS-S21、DMS-S27、DMS-S31、DMS-S32、DMS-S33、DMS-S35、DMS-S38、DMS-S42、DMS-S45、DMS-S51、DMS-227、PSD-0332、PDS-1615、PDS-9931、XMS-5025（以上、チッソ社）；

メチルシリケートMS51、メチルシリケートMS56（以上、三菱化学社）；

エチルシリケート28、エチルシリケート40、エチルシリケート48（以上、コルコート社）；

GR100、GR650、GR908、GR950（以上、昭和電工社）等の部分縮合物が挙げられる。

【0075】

これらの他のシラン化合物のうち、得られる液晶配向膜の配向性及び化学的安定性の観点から、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン又はジメチルジエトキシシランが好ましい。

【0076】

本発明に用いられるエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、光配向性を有する側鎖を十分な量で導入しつつ、エポキシ基の導入量が過剰となることによる意図しない副反応等を抑制するためにそのエポキシ当量としては100g／mol～10,000g／molが好ましく、150g／mol～1,000g／molがより好ましい。従って、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを合成するにあたっては、エポキシ基を有するシラン化合物と他のシラン化合物との使用割合を、得られるポリオルガノシロキサンのエポキシ当量が上記の範囲となるように調製することが好ましい。

【0077】

具体的には、このような他のシラン化合物は、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと他のシラン化合物との合計に対して0質量％～50質量％用いることが好ましく、5質量％～30質量％用いることがより好ましい。

【0078】

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを合成するにあたって使用することのできる有機溶媒としては、例えば炭化水素化合物、ケトン化合物、エステル化合物、エーテル化合物、アルコール化合物等が挙げられる。

【0079】

上記炭化水素化合物としては、例えば

トルエン、キシレン等；

上記ケトンとしては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-アミルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等；

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

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

上記アルコールとしては、例えば1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等が挙げられる。これらのうち非水溶性のものが好ましい。これらの有機溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用できる。

【0080】

10

有機溶媒の使用量としては、全シラン化合物100質量部に対して、10質量部～10,000質量部が好ましく、50質量部～1,000質量部がより好ましい。また、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを製造する際の水の使用量としては、全シラン化合物に対して、0.5倍モル～100倍モルが好ましく、1倍モル～30倍モルがより好ましい。

【0081】

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

【0082】

上記アルカリ金属化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド等が挙げられる。

20

【0083】

上記有機塩基としては、例えば

エチルアミン、ジエチルアミン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、ピロール等の1～2級有機アミン；

トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセン等の3級の有機アミン；

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の4級の有機アンモニウム塩等が挙げられる。これらの有機塩基のうち、反応が穏やかに進行する点を考慮して、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の3級の有機アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の4級の有機アンモニウム塩が好ましい。

30

【0084】

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを製造する際の触媒としては、アルカリ金属化合物又は有機塩基が好ましい。アルカリ金属化合物又は有機塩基を触媒として用いることにより、エポキシ基の開環等の副反応を生じることなく、高い加水分解・縮合速度で目的とするポリオルガノシロキサンを得ることができることになり、生産安定性に優れることとなって好ましい。また、触媒としてアルカリ金属化合物又は有機塩基を用いて合成されたエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと特定桂皮酸誘導体との反応生成物を含有する当該有機半導体配向用組成物は、保存安定性が極めて優れるため好都合である。

40

【0085】

その理由は、Chemical Reviews、95巻、p1409（1995年）に指摘されているように、加水分解、縮合反応において触媒としてアルカリ金属化合物又は有機塩基を用いると、ランダム構造、はしご型構造又はかご型構造が形成され、シラノール基の含有割合が少ないポリオルガノシロキサンが得られるためではないかと推察される。シラノール基の含有割合が少ないため、シラノール基同士の縮合反応が抑えられ、さらに、当該有機半導体配向用組成物が後述の他の重合体を含有するものである場合には、シラノール基と他の重合体との縮合反応が抑えられるため、保存安定性に優れる結果になるものと推察される。

50

【0086】

触媒としては、特に有機塩基が好ましい。有機塩基の使用量は、有機塩基の種類、温度等の反応条件等により異なり、適宜に設定することができる。有機塩基の具体的な使用量としては、例えば全シラン化合物に対して、好ましくは0.01倍モル～3倍モルであり、より好ましくは0.05倍モル～1倍モルである。

【0087】

エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを製造する際の加水分解又は加水分解・縮合反応は、エポキシ基を有するシラン化合物と必要に応じて他のシラン化合物とを有機溶媒に溶解し、この溶液を有機塩基及び水と混合して、例えば油浴等により加熱することにより実施することが好ましい。

10

【0088】

加水分解・縮合反応時には、油浴の加熱温度を好ましくは130℃以下、より好ましくは40℃～100℃として、好ましくは0.5時間～12時間、より好ましくは1時間～8時間加熱するのが望ましい。加熱中は、混合液を攪拌してもよいし、還流下に置いてもよい。

【0089】

反応終了後、反応液から分取した有機溶媒層を水で洗浄することが好ましい。この洗浄に際しては、洗浄操作が容易になる点で、少量の塩を含む水、例えば0.2質量%程度の硝酸アンモニウム水溶液等で洗浄することが好ましい。洗浄は洗浄後の水層が中性になるまで行い、その後有機溶媒層を、必要に応じて無水硫酸カルシウム、モレキュラーシーブス等の乾燥剤で乾燥した後、溶媒を除去することにより、目的とするエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを得ることができる。

20

【0090】

本発明においては、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンとして市販されているものを用いてもよい。このような市販品としては、例えばDMS-E01、DMS-E12、DMS-E21、EMS-32（以上、チッソ社）等が挙げられる。

【0091】

〔A〕光配向性ポリオルガノシロキサンは、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン自体が加水分解されて生じる加水分解物に由来する部分や、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン同士が加水分解縮合した加水分解縮合物に由来する部分を含んでいてもよい。上記部分の構成材料であるこれらの加水分解物や加水分解縮合物もエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの加水分解ないし縮合条件と同様に調製することができる。

30

【0092】

（〔A〕光配向性ポリオルガノシロキサンの合成）

本発明で使用される〔A〕光配向性ポリオルガノシロキサンは、例えば上記のエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと特定桂皮酸誘導体とを、好ましくは触媒の存在下に反応させることにより合成できる。

【0093】

ここで特定桂皮酸誘導体の使用量としては、ポリオルガノシロキサンの有するエポキシ基1モルに対して0.001モル～10モルが好ましく、0.01モル～5モルがより好ましく、0.05モル～2モルが特に好ましい。

40

【0094】

上記触媒としては、有機塩基、又はエポキシ化合物と酸無水物との反応を促進するいわゆる硬化促進剤として公知の化合物を用いることができる。上記有機塩基としては、例えば上述したものと同様のものが挙げられる。

【0095】

上記硬化促進剤としては、例えば

ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、シクロヘキシルジメチルアミン、トリエタノールアミン等の3級アミン；

2-メチルイミダゾール、2-n-ヘプチルイミダゾール、2-n-ウンデシルイミダ

50

ゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-n-ウンデシルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジ(ヒドロキシメチル)イミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-フェニル-4, 5-ジ[(2'-シアノエトキシ)メチル]イミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-n-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、1-(2-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテート、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-n-ウンデシルイミダゾリル)エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジン、2-メチルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、及び2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジンのイソシアヌル酸付加物等のイミダゾール化合物；

10

ジフェニルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、亜リン酸トリフェニル等の有機リン化合物；

20

ベンジルトリフェニルフォスフォニウムクロライド、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムブロマイド、メチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、n-ブチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、テトラフェニルフォスフォニウムブロマイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムヨウダイド、エチルトリフェニルフォスフォニウムアセテート、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムO, O-ジエチルフォスフロジチオネート、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムベンゾトリアゾレート、テトラフェニルフォスフォニウムテトラフェニルボレート、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムテトラフルオロボレート、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムテトラフェニルボレート等の4級フォスフォニウム塩；

1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7やその有機酸塩等のジアザビシクロアルケン；

30

オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトン錯体等の有機金属化合物；

テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩；

三フッ化ホウ素、ホウ酸トリフェニル等のホウ素化合物；

塩化亜鉛、塩化第二錫等の金属ハロゲン化合物；

ジシアングアミドやアミンとエポキシ樹脂との付加物等のアミン付加型促進剤等の高融点分散型潜在性硬化促進剤；

40

上記イミダゾール化合物、有機リン化合物や4級フォスフォニウム塩等の硬化促進剤の表面をポリマーで被覆したマイクロカプセル型潜在性硬化促進剤；

アミン塩型潜在性硬化促進剤；

ルイス酸塩、ブレンステッド酸塩等の高温解離型の熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤等の潜在性硬化促進剤等が挙げられる。

【0096】

これらの触媒の中でも、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩が好ましい。

【0097】

50

触媒の使用量としては、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン 100 質量部に対して 100 質量部以下が好ましく、0.01 質量部～100 質量部がより好ましく、0.1 質量部～20 質量部が特に好ましい。

【0098】

反応温度としては、0℃～200℃が好ましく、50℃～150℃がより好ましい。反応時間としては、0.1 時間～50 時間が好ましく、0.5 時間～20 時間がより好ましい。

【0099】

[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンは、必要に応じて有機溶媒の存在下に合成できる。かかる有機溶媒としては、例えば炭化水素化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、アミド化合物、アルコール化合物等が挙げられる。これらのうち、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物が、原料及び生成物の溶解性並びに生成物の精製のし易さの観点から好ましい。溶媒は、固形分濃度（反応溶液中の溶媒以外の成分の質量が溶液の全質量に占める割合）が、好ましくは 0.1 質量%以上 70 質量%以下、より好ましくは 5 質量%以上 50 質量%以下となる量で使用される。

【0100】

このようにして得られた [A] 光配向性ポリオルガノシロキサンの Mw としては、特に限定されないが、1,000～20,000 が好ましく、3,000～15,000 がより好ましい。このような分子量範囲とすることで、液晶配向膜の良好な配向性及び安定性を確保できる。

【0101】

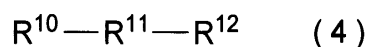
[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンは、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンに、特定桂皮酸誘導体のカルボキシル基のエポキシへの開環付加により特定桂皮酸誘導体に由来する構造を導入している。この製造方法は簡便であり、しかも特定桂皮酸誘導体に由来する構造の導入率を高くすることができる点で極めて好適な方法である。

【0102】

本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で上記特定桂皮酸誘導体の一部を下記式（4）で表される化合物で置き換えて使用してもよい。この場合、[A] 光配向性ポリオルガノシロキサン化合物の合成は、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、特定桂皮酸誘導体及び下記式（4）で表される化合物の混合物とを反応させることにより行われる。

【0103】

【化 7】



【0104】

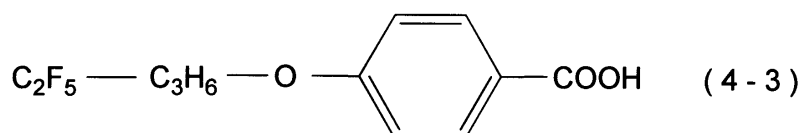
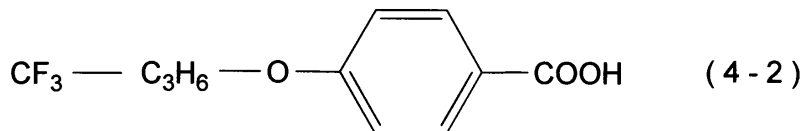
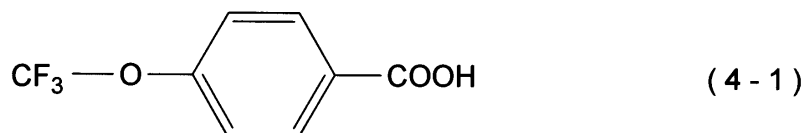
上記式（4）における R^{10} としては、炭素数 8～20 のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は炭素数 4～21 のフルオロアルキル基若しくはフルオロアルコキシ基であることが好ましい。 R^{11} としては、単結合、1,4-シクロヘキシレン基又は 1,4-フェニレン基であることが好ましい。 R^{12} としてはカルボキシル基であることが好ましい。

【0105】

上記式（4）で表される化合物としては、例えば下記式（4-1）～式（4-3）で表される化合物が挙げられる。

【0106】

【化 8】



【0107】

上記式(4)で表される化合物は、[A]光配向性ポリオルガノシロキサン活性部位を失活させて当該液晶配向剤の安定性向上に寄与し得る。本発明において、特定桂皮酸誘導体とともに上記式(4)で表される化合物を使用する場合、特定桂皮酸誘導体及び上記式(4)で表される化合物の合計の使用割合としては、ポリオルガノシロキサンの有するエポキシ基1モルに対して0.001モル～1.5モルが好ましく、0.01モル～1モルがより好ましく、0.05モル～0.9モルが特に好ましい。この場合、上記式(4)で表される化合物の使用量としては、特定桂皮酸誘導体との合計に対して50モル%以下が好ましく、25モル%以下がより好ましい。上記式(4)で表される化合物の使用割合が50モル%を超えると、液晶配向膜における配向性が低下する不具合を生じるおそれがある。

【0108】

([B]光硬化触媒)

当該液晶配向剤は[A]光配向性ポリオルガノシロキサンが有する架橋性官能基の架橋反応をより強固にする目的で[B]光硬化触媒を含有することが好ましい。当該光配向剤が[B]光硬化触媒を含有することで、上述のように液晶配向膜の感光波長をも含むような放射線照射によって塗膜の硬化を行うことが可能であり、結果として塗膜形成工程における熱処理は低温かつ短時間で足り、液晶配向膜を低コストかつ高い生産性で製造することが可能となる。

【0109】

[B]光硬化触媒は[A]光配向性ポリオルガノシロキサンが有する架橋性官能基として反応できるものなら特に限定されず、公知のものを使用することができる。[B]光硬化触媒の吸収波長については任意の吸収波長を持つ化合物を選択できるが、150nm～800nmの波長の光を含む紫外線及び可視光線領域に吸収波長を持つことが好ましく、300nm～400nmの波長の光を含む紫外線領域に吸収波長を持つことがより好ましい。

【0110】

これらの[B]光硬化触媒のうち、架橋性官能基にビニル基や(メタ)アクリル基等を含む場合はラジカル重合タイプの[B]光硬化触媒が好ましく、架橋性官能基にエポキシ基、脂環式エポキシ基、ビニルエーテル、オキセタン環構造等を含む場合はカチオン重合タイプの[B]光硬化触媒が好ましい。これらの[B]光硬化触媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0111】

上記ラジカル重合タイプの[B]光硬化触媒としては例えば

10

20

30

40

50

ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン；

ベンゾイン等のアシロイン；

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル；

チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；

アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、4-（ α , α' -ジメトキシアセトキシ）ベンゾフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル-2-モルフォリノ-1-（4-メチルチオフェニル）-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類；

アントラキノン、1, 4-ナフトキノン等のキノン；フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等のハロゲン化合物；

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド；

ジ-*t*-ブチルパーオキシド等の過氧化物等が挙げられる。

【0112】

ラジカル重合タイプの〔B〕光硬化触媒の市販品としては、例えばIRGACURE-124、同-149、同-184、同-369、同-500、同-651、同-819、同-907、同-1000、同-1700、同-1800、同-1850、同-2959、Darocur-1116、同-1173、同-1664、同-2959、同-4043（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社）、KAYACURE-DETX、同-MBP、同-DMBI、同-EPA、同-OA（以上、日本化薬社）、LUCIRIN TPO（BASF社）、VICURE-10、同-55（以上、STAUFFER社）、TRIGONALP1（AKZO社）、SANDORAY 1000（SANDOZ社）、DEAP（APJOHN社）、QUANTACURE-PDO、同-ITX、同-EPD（以上、WARD BLEKINSOP社）等が挙げられる。

【0113】

ラジカル重合タイプの〔B〕光硬化触媒の使用割合としては、〔A〕光配向性ポリオルガノシロキサン100質量部に対して、0.5質量部～30質量部が好ましく、1質量部～20質量部がより好ましい。

【0114】

上記カチオン重合タイプの〔B〕光硬化触媒としては、ジフェニルヨードニウム塩等のヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩等のスルホニウム塩、*o*-ニトロベンジルスルホネート等のスルホン酸エステル等が挙げられる。これらのうち、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。アニオン種としてホウ素化合物、6フッ化リン等を含む化合物がより好ましい。なお、アニオン種として6フッ化アンチモンを含む化合物は硬化性に優れており、低温での硬化性にも優れる可能性があるが、6フッ化アンチモンは劇物であり製品への使用には安全上の不都合がある。上記のヨードニウム塩やスルホニウム塩は、単独でも2種類以上の混合物であってもよい。

【0115】

具体的なカチオン重合タイプの〔B〕光硬化触媒としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー*n*-オクタンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロー*n*-ブタンスルホネート、ビス（4

10

20

30

40

50

ーｔ-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオローｎ-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオローｎ-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオローｎ-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオローｎ-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオローｎ-オクタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオローｎ-ブタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオローｎ-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオローｎ-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオローｎ-オクタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオローｎ-ブタンスルホニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、パーフルオローｎ-オクタンスルホニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオローｎ-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオローｎ-オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

【0116】

カチオン重合タイプの[B]光硬化触媒の市販品としては、IRGACURE 250 (チバガイギー社)、WPI-113、WPAG-145、WPAG-170、WPAG-199、WPAG-281、WPAG-336、WPAG-367 (以上、和光純薬工業社)、アデカオプトマーSP-150、SP-170、SP-300 (以上、ADEKA社)、CPI-100P、CPI-100A、CPI-200K、CPI-210S (以上、サンアプロ社)等が挙げられる。

【0117】

カチオン重合タイプの[B]光硬化触媒の使用割合としては、[A]光配向性ポリオルガノシロキサン100質量部に対して、0.01質量部～30質量部が好ましく、0.5質量部～20質量部がより好ましい。

【0118】

ラジカル重合タイプの[B]光硬化触媒を用いる場合は、ラジカル反応性モノマーを併用することができる。ラジカル反応性基としては、ラジカルにより重合反応が起こるものであれば特に限定されないが、反応性の点から重合性不飽和結合を有する基が好ましい。重合性不飽和結合を有する基としてはビニル基、(メタ)アクリル基が好ましく、特に(メタ)アクリル基が好ましい。反応性の点から2個以上の不飽和結合を有するモノマーが好ましい。

【0119】

本用途に用いることができるラジカル反応性モノマーとしては、2官能以上の(メタ)アクリレートが挙げられ、

2官能の(メタ)アクリレートとしては、例えばエチレングリコールアクリレート、エチレングリコールメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 9-

ノナンジオールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジメタクリレート等が挙げられる。

【0120】

2官能の(メタ)アクリレートの市販品としては、例えばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200(以上、東亜合成社)、KAYARAD HDDA、KAYARAD HX-220、同R-604、UX-2201、UX-2301、UX-3204、UX-3301、UX-4101、UX-6101、UX-7101、UX-8101、MU-2100、MU-4001(以上、日本化薬社)、ビスコート260、同312、同335HP(以上、大阪有機化学工業社)等が挙げられる。

10

【0121】

3官能以上の(メタ)アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、トリ(2-アクリロイロキシエチル)フォスフェート、トリ(2-メタクリロイロキシエチル)フォスフェートや、9官能以上の(メタ)アクリレートとして、直鎖アルキレン基および脂環式構造を有し、かつ2個以上のイソシアネート基を有する化合物と、分子内に1個以上の水酸基を有し、かつ3個、4個あるいは5個のアクリロイロキシ基及び/又はメタクリロイロキシ基を有する化合物とを反応させて得られるウレタンアクリレート系化合物等が挙げられる。

20

【0122】

3官能以上の(メタ)アクリレートの市販品としては、例えばアロニックスM-309、同-400、同-402、同-405、同-450、同-1310、同-1600、同-1960、同-7100、同-8030、同-8060、同-8100、同-8530、同-8560、同-9050、アロニックスTO-1450(以上、東亜合成社)、KAYARAD TMPTA、同DPHA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120、同MAX-3510(以上、日本化薬社)、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400(以上、大阪有機化学工業社)や、ウレタンアクリレート系化合物として、ニューフロンティア R-1150(第一工業製薬社)、KAYARAD DPHA-40H(日本化薬社)等が挙げられる。

30

【0123】

ラジカル反応性モノマーの使用割合としては、[A]光配向性ポリオルガノシロキサン100質量部に対して、5質量部~120質量部が好ましく、10質量部~80質量部がより好ましい。

【0124】

カチオン重合タイプの[B]光硬化触媒を用いる場合は、カチオン反応性成分を併用することができ、上記エポキシ基含有ポリマーを用いてもよく、エポキシ反応性モノマーを添加してもよい。エポキシ反応性モノマーとしては、2個以上のエポキシ基を有するモノマーが好ましく、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリ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、ジ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、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等が挙げられる。

40

50

【0125】

2個以上のエポキシ基を有する化合物の市販品としては、例えばエポライト40E、同100E、同200E、同70P、同200P、同400P、同1500NP、同80MF、同100MF、同1600、同3002、同4000（以上、共栄社化学社）等が挙げられる。

【0126】

エポキシ反応性モノマーの使用割合としては、[A]光配向性ポリオルガノシロキサン100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、1質量部～30質量部がより好ましい。

【0127】

なお、当該液晶配向剤は上述した[B]光硬化触媒以外の硬化剤、硬化触媒等を適宜含有してもよい。

【0128】

（[C]他の重合体）

当該光配向剤は、好適成分として[C]他の重合体を含有できる。[C]他の重合体としては、ポリアミック酸、ポリイミド、エチレン性不飽和化合物重合体、光配向性基を有さないポリオルガノシロキサンからなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。これら[C]他の重合体を含有する場合、当該光配向剤から形成される位相差膜における配向層（以下、「位相差膜用液晶配向膜」ともいう。）においては、その表層付近にポリオルガノシロキサンが偏在することが明らかとなっている。この為、他の重合体の含有量を増やすことにより当該光配向剤中におけるポリオルガノシロキサンの含有量を減らしても、ポリオルガノシロキサンは位相差膜用液晶配向膜表面に偏在するので、十分な液晶配向性が得られる。従って、本発明では製造コストの高いポリオルガノシロキサンの当該光配向剤中における含有量を減らすことが可能となり、結果として当該光配向剤の製造コストを低下できる。

【0129】

[ポリアミック酸]

ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させることにより得られる。

【0130】

テトラカルボン酸二無水物としては、例えば脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0131】

脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0132】

脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、例えば1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、3-オキサビシクロ[3. 2. 1]オクタン-2, 4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2', 5'-ジオン)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3, 5, 6-トリカルボキシ-2-カルボキシメチルノルボルナン-2: 3, 5: 6-二無水物、2, 4, 6, 8-テトラカルボキシビシクロ[3. 3. 0]オクタン-2: 4, 6: 8-二無水物、4, 9-ジオキサトリシクロ[5. 3. 1. 0^{2, 6}]ウンデカン-3, 5, 8, 10-テトラオン等が挙げられる。

【0133】

芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物等が挙げられるほか特願2010-97188号に記載のテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0134】

これらのテトラカルボン酸二無水物のうち、脂環式テトラカルボン酸二無水物が好ましく、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物又は1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物がより好ましく、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物が特に好ましい。

【0135】

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物又は1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物の使用量としては、全テトラカルボン酸二無水物に対して、10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物又は1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物のみからなることが、特に好ましい。

10

【0136】

ジアミン化合物としては、例えば脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、ジアミノオルガノシロキサン、芳香族ジアミン等が挙げられる。これらジアミン化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

【0137】

脂肪族ジアミンとしては、例えばメタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

20

【0138】

脂環式ジアミンとしては、例えば1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0139】

ジアミノオルガノシロキサンとしては、例えば1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサン等が挙げられるほか、特願2009-97188号に記載のジアミンが挙げられる。

30

【0140】

芳香族ジアミンとしては、例えばp-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、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、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、3, 6-ジアミノアクリジン、3, 6-ジアミノカルバゾール、N-メチル-3, 6-ジアミノカルバゾール、N-エチル-3, 6-ジアミノカルバゾール、N-フェニル-3, 6-ジアミノカルバゾール、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-ベンジジン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-N, N'-ジメチルベンジジン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)-ビペラジン、3, 5-ジアミノ安息香酸、ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、テトラデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ドデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、テ

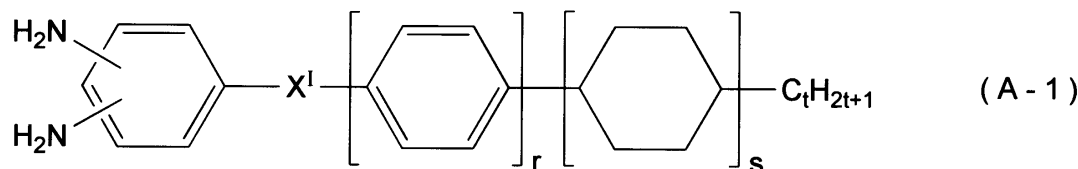
40

50

トラデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、ペンタデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、オクタデカノキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ-3, 5-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-3, 5-ジアミノベンゼン、コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、コレステニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸コレスタニル、3, 5-ジアミノ安息香酸コレステニル、3, 5-ジアミノ安息香酸ラノスタニル、3, 6-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)コレスタン、3, 6-ビス(4-アミノフェノキシ)コレスタン、4-(4'-トリフルオロメトキシベンゾイロキシ)シクロヘキシル-3, 5-ジアミノベンゾエート、4-(4'-トリフルオロメチルベンゾイロキシ)シクロヘキシル-3, 5-ジアミノベンゾエート、1, 1-ビス(4-((アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-((アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-((アミノフェノキシ)メチル)フェニル)-4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-((アミノフェニル)メチル)フェニル)-4-(4-ヘプチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、2, 4-ジアミノ-N, N-ジアリルアニリン、4-アミノベンジルアミン、3-アミノベンジルアミン及び下記式(A-1)で表されるジアミン化合物等が挙げられる。

【0141】

【化9】



(式(A-1)中、 X^I は炭素数1~3のアルキル基、 $*-O-$ 、 $*-COO-$ 又は $*-OCO-$ である。但し、 $*$ はジアミノフェニル基と結合する部位を示す。 r は0又は1である。 s は0~2の整数である。 t は1~20の整数である。)

【0142】

ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割合としては、ジアミン化合物に含まれるアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2当量~2当量が好ましく、0.3当量~1.2当量がより好ましい。

【0143】

合成反応は、有機溶媒中において行うことが好ましい。反応温度としては、 -20°C ~ 150°C が好ましく、 0°C ~ 100°C がより好ましい。反応時間としては、0.5時間~24時間が好ましく、2時間~12時間がより好ましい。

【0144】

有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えばN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド等の非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノール等のフェノール系溶媒が挙げられる。

【0145】

有機溶媒の使用量(a)としては、テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の総量(b)と有機溶媒の使用量(a)の合計(a+b)に対して、0.1質量%~50質量%が好ましく、5質量%~30質量%がより好ましい。

【0146】

反応後に得られるポリアミック酸溶液は、そのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離した上で液晶配向剤の調製に供してもよく、

単離したポリアミック酸を精製した上で液晶配向剤の調製に供してもよい。ポリアミック酸の単離方法としては、例えば反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで得られる析出物を減圧下乾燥する方法、反応溶液をエバポレーターで減圧留去する方法等が挙げられる。ポリアミック酸の精製方法としては、単離したポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解し、貧溶媒で析出させる方法、エバポレーターで有機溶媒等を減圧留去する工程を1回若しくは複数回行う方法が挙げられる。

【0147】

[ポリイミド]

ポリイミドは、上記ポリアミック酸の有するアミック酸構造を脱水閉環してイミド化することにより製造できる。ポリイミドは、その前駆体であるポリアミック酸が有しているアミック酸構造の全てを脱水閉環した完全イミド化物であってもよく、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸構造とイミド環構造とが併存している部分イミド化物であってもよい。

10

【0148】

ポリイミドの合成方法としては、例えば(i)ポリアミック酸を加熱する方法(以下、「方法(i)」と称することがある)、(ii)ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加し、必要に応じて加熱する方法(以下、「方法(ii)」と称することがある)等のポリアミック酸の脱水閉環反応による方法が挙げられる。

【0149】

方法(i)における反応温度としては、50℃～200℃が好ましく、60℃～170℃がより好ましい。反応温度が50℃未満では、脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が200℃を超えると得られるポリイミドの分子量が低下することがある。反応時間としては、0.5時間～48時間が好ましく、2時間～20時間がより好ましい。

20

【0150】

方法(i)において得られるポリイミドはそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミドを単離した上で液晶配向剤の調製に供してもよく又は単離したポリイミドを精製した上で又は得られるポリイミドを精製した上で液晶配向剤の調製に供してもよい。

【0151】

方法(ii)における脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物が挙げられる。

30

【0152】

脱水剤の使用量としては、所望のイミド化率により適宜選択されるが、ポリアミック酸のアミック酸構造1モルに対して0.01モル～20モルが好ましい。

【0153】

方法(ii)における脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン等が挙げられる。

【0154】

脱水閉環触媒の使用量としては、含有する脱水剤1モルに対して0.01モル～10モルが好ましい。なお、イミド化率は上記脱水剤及び脱水閉環剤の含有量が多いほど高くできる。

40

【0155】

方法(ii)に用いられる有機溶媒としては、例えばポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒と同様の有機溶媒等が挙げられる。

【0156】

方法(ii)における反応温度としては、0℃～180℃が好ましく、10℃～150℃がより好ましい。反応時間としては、0.5時間～20時間が好ましく、1時間～8時間がより好ましい。反応条件を上記範囲とすることで、脱水閉環反応が十分に進行し、また、得られるポリイミドの分子量を適切なものとできる。

【0157】

50

方法 (i i) においてはポリイミドを含有する反応溶液が得られる。この反応溶液をそのまま液晶配向剤の調製に供してもよく、反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除いたうえで液晶配向剤の調製に供してもよく、ポリイミドを単離した上で液晶配向剤の調製に供してもよく又は単離したポリイミドを精製した上で液晶配向剤の調製に供してもよい。反応溶液から脱水剤及び脱水閉環触媒を除く方法としては、例えば溶媒置換の方法等が挙げられる。ポリイミドの単離方法及び精製方法としては、例えばポリアミック酸の単離方法及び精製方法として例示したものと同様の方法等が挙げられる。

【0158】

[エチレン性不飽和化合物重合体]

[C] 他の重合体としてのエチレン性不飽和化合物重合体は、公知のエチレン性不飽和化合物を公知の方法で重合させることにより得られる。例えば、(a) エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物 (以下、「(a) 不飽和化合物」と称することがある) と (b1) エチレン性不飽和カルボン酸及び／又は重合性不飽和多価カルボン酸無水物 (以下、「(b1) 不飽和化合物」と称することがある) と (a) 不飽和化合物及び (b1) 不飽和化合物以外の重合性不飽和化合物 (以下、「(b2) 不飽和化合物」と称することがある) との共重合体 (以下、「(A1) 共重合体」と称することがある) とを重合することで得られる。

【0159】

(a) 不飽和化合物としては、例えば (メタ) アクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸3,4-エポキシブチル、 α -エチルアクリル酸3,4-エポキシブチル、(メタ) アクリル酸6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸6,7-エポキシヘプチル等が挙げられる。

【0160】

(b1) 不飽和化合物としては、例えば

(メタ) アクリル酸、クロトン酸、 α -エチルアクリル酸、 α -n-プロピルアクリル酸、 α -n-ブチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類；

無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、シス-1,2,3,4-テトラヒドロフタル酸無水物等の不飽和多価カルボン酸無水物類等が挙げられる。

【0161】

(b2) 不飽和化合物としては、例えば

(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等の(メタ) アクリル酸ヒドロキシアシルエステル類；

(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸n-プロピル、(メタ) アクリル酸i-プロピル、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸i-ブチル、(メタ) アクリル酸sec-ブチル、(メタ) アクリル酸t-ブチル等の(メタ) アクリル酸アシルエステル類；

(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル (以下、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルを「ジシクロペンタニル」という。)、(メタ) アクリル酸2-ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ) アクリル酸イソボロニル等の(メタ) アクリル酸脂環式エステル類；

(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ベンジル等の(メタ) アクリル酸アリールエステル類；

マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等の不飽和ジカルボン酸ジエステル類；

N-フェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシン

10

20

30

40

50

イミジル-3-マレイミドプロピオネート、N-(9-アクリジル)マレイミド等の不飽和ジカルボニルイミド誘導体；

(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のシアン化ビニル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド化合物；

スチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物；

インデン、1-メチルインデン等のインデン誘導体類；

1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等の共役ジエン系化合物の他、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル等が挙げられる。

10

【0162】

(A1)共重合体において、(a)不飽和化合物に由来する構造単位の含有率としては、全構造単位に対して、10質量%~70質量%が好ましく、20質量%~60質量%がより好ましく、(b1)不飽和化合物に由来する構造単位の合計含有率としては、全構造単位に対して、5質量%~40質量%が好ましく、10質量%~30質量%がより好ましく、(b2)不飽和化合物に由来する構造単位の含有率としては、全構造単位に対して、10質量%~70質量%が好ましく、20質量%~50質量%がより好ましい。

【0163】

(A1)共重合体は、各不飽和化合物を、適当な溶媒及び重合開始剤の存在下、例えばラジカル重合によって合成することができる。有機溶媒としては、例えばポリアミク酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒と同様の有機溶媒等が挙げられる。

20

【0164】

重合開始剤としては、例えば

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；

ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシピバレート、1,1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物；

過酸化水素；

30

これらの過酸化物と還元剤とからなるレドックス型開始剤等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0165】

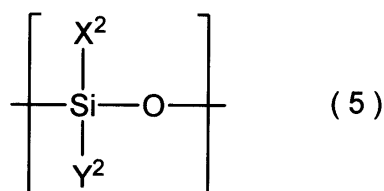
[光配向性基を有さないポリオルガノシロキサン]

当該液晶配向剤は、[A]光配向性ポリオルガノシロキサン以外にも[C]他の重合体としての光配向性基を有さないポリオルガノシロキサンをさらに含有していてもよい。光配向性基を有さないポリオルガノシロキサンとしては、下記式(5)で表される構造単位を有するポリオルガノシロキサン、その加水分解物及び加水分解物の縮合物よりなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。なお、当該液晶配向剤が光配向性基を有さないポリオルガノシロキサンを含む場合、光配向性基を有さないポリオルガノシロキサンの大部分は、[A]光配向性ポリオルガノシロキサンとは独立して存在していればその一部は

40

【0166】

【化10】



50

【0167】

上記式(5)中、 X^2 は水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基である。 Y^2 は水酸基又は炭素数1～10のアルコキシ基である。

【0168】

炭素数1～20のアルキル基としては、例えば直鎖状又は分岐状の、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。

10

【0169】

炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基等が挙げられる。

【0170】

炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0171】

光配向性基を有さないポリオルガノシロキサンは、例えばアルコキシシラン化合物及びハロゲン化シラン化合物からなる群より選択される少なくとも1種のシラン化合物(以下、「原料シラン化合物」と称することがある)を、好ましくは適当な有機溶媒中で、水及び触媒の存在下において加水分解又は加水分解・縮合することにより合成できる。

20

【0172】

原料シラン化合物としては、例えば

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*so-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テトラクロロシラン等；

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、メチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-プロポキシシラン、エチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、エチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン等；

30

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン等；

トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルクロロシラン等が挙げられる。

【0173】

これらのうち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン又はトリメチルエトキシシランが好ましい。

40

【0174】

光配向性基を有さないポリオルガノシロキサンを合成する際に、任意的に使用できる有機溶媒としては、例えば、アルコール化合物、ケトン化合物、アミド化合物、エステル化合物又はその他の非プロトン性化合物が挙げられる。これらは単独で又は2種以上組合せて使用できる。

【0175】

光配向性基を有さないポリオルガノシロキサンの合成に際して使用する水の量としては、原料シラン化合物の有するアルコキシ基及びハロゲン原子の合計1モルに対して、0.

50

0.1モル～100モルが好ましく、0.1モル～30モルがより好ましく、1モル～1.5モルが特に好ましい。

【0176】

光配向性基を有さないポリオルガノシロキサンの合成に際して使用できる触媒としては、例えば金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アンモニア等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上組合せて使用できる。

【0177】

触媒の使用量としては、原料シラン化合物100質量部に対して0.001質量部～10質量部が好ましく、0.001質量部～1質量部がより好ましい。

10

【0178】

光配向性基を有さないポリオルガノシロキサンの合成に際して添加される水は、原料であるシラン化合物中又はシラン化合物を有機溶媒に溶解した溶液中に、断続的又は連続的に添加できる。触媒は、原料であるシラン化合物中又はシラン化合物を有機溶媒に溶解した溶液中に予め添加しておいてもよく、添加される水中に溶解又は分散させておいてもよい。

【0179】

光配向性基を有さないポリオルガノシロキサンの合成の際の反応温度としては、0℃～100℃が好ましく、15℃～80℃がより好ましい。反応時間としては、0.5時間～24時間が好ましく、1時間～8時間がより好ましい。

20

【0180】

当該液晶配向剤が、[C]他の重合体を含有する場合、[C]他の重合体の含有割合としては、[C]他の重合体の種類により異なるが、[A]光配向性ポリオルガノシロキサン100質量部に対して10,000質量部以下が好ましい。

【0181】

([D]エステル構造含有化合物)

当該液晶配向剤は[D]エステル構造含有化合物を含むことにより、耐熱性等に優れる位相差膜用液晶配向膜を形成し得る。

【0182】

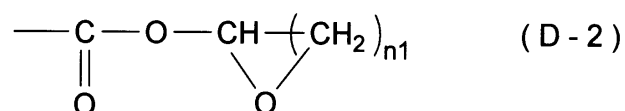
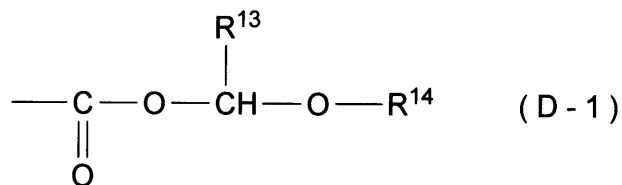
[D]エステル構造含有化合物は、分子内にカルボン酸のアセタールエステル構造、カルボン酸のケタールエステル構造、カルボン酸の1-アルキルシクロアルキルエステル構造及びカルボン酸のト-ブチルエステル構造からなる群より選択される少なくとも1種の構造を2個以上有する化合物である。[D]エステル構造含有化合物は、これらの構造のうちの同じ種類の構造を2個以上有する化合物であってもよく、これらの構造のうちの異なる種類の構造を合わせて2個以上有する化合物であってもよい。上記カルボン酸のアセタールエステル構造を含む基としては、下記式(D-1)及び式(D-2)で表される基が挙げられる。

30

【0183】

【化11】

40



(式(D-1)中、R¹³及びR¹⁴はそれぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基

50

、炭素数 3～10 の脂環式基、炭素数 6～10 のアリール基又は炭素数 7～10 のアラルキル基である。

式 (D-2) 中、 n_1 は 2～10 の整数である。)

【0184】

上記式 (D-1) 中、 R^{13} で表される炭素数 1～20 のアルキル基としてはメチル基が好ましい。炭素数 3～10 の脂環式基としてはシクロヘキシル基が好ましい。炭素数 6～10 のアリール基としてはフェニル基が好ましい。炭素数 7～10 のアラルキル基としてはベンジル基が好ましい。 R^{14} で表される炭素数 1～20 のアルキル基としては炭素数 1～6 のアルキル基が好ましい。炭素数 3～10 の脂環式基としては炭素数 6～10 の脂環式基が好ましい。炭素数 6～10 のアリール基としてはフェニル基が好ましい。炭素数 7～10 のアラルキル基としてはベンジル基又は 2-フェニルエチル基が好ましい。式 (D-2) 中、 n_1 としては、3 又は 4 が好ましい。

10

【0185】

上記式 (D-1) で表される基としては、例えば 1-メトキシエトキシカルボニル基、1-エトキシエトキシカルボニル基、1-n-プロポキシエトキシカルボニル基、1-n-ブトキシエトキシカルボニル基、1-i-ブトキシエトキシカルボニル基、1-sec-ブトキシエトキシカルボニル基、1-t-ブトキシエトキシカルボニル基、1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、1-ノルボルニルオキシエトキシカルボニル基、1-フェノキシエトキシカルボニル基、(シクロヘキシル)(メトキシ)メトキシカルボニル基、(シクロヘキシル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシカルボニル基、(シクロヘキシル)(フェノキシ)メトキシカルボニル基、(シクロヘキシル)(ベンジルオキシ)メトキシカルボニル基、(フェニル)(メトキシ)メトキシカルボニル基、(フェニル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシカルボニル基、(フェニル)(フェノキシ)メトキシカルボニル基、(フェニル)(ベンジルオキシ)メトキシカルボニル基、(ベンジル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシカルボニル基、(ベンジル)(フェノキシ)メトキシカルボニル基、(ベンジル)(ベンジルオキシ)メトキシカルボニル基等が挙げられる。

20

【0186】

上記式 (D-2) で表される基としては、例えば 2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基等が挙げられる。

30

【0187】

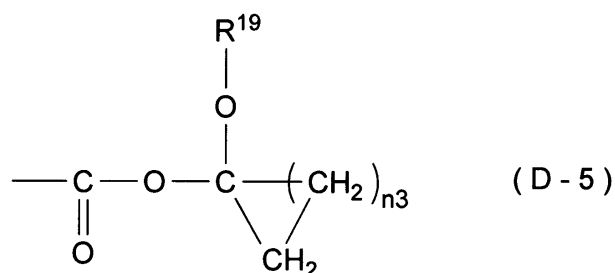
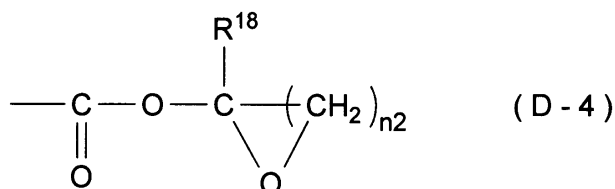
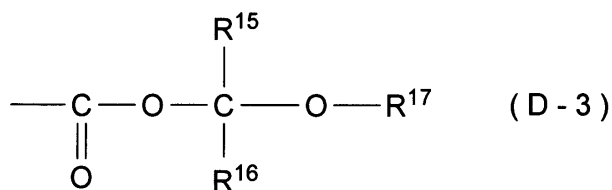
これらのうち、1-エトキシエトキシカルボニル基、1-n-プロポキシエトキシカルボニル基、1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基が好ましい。

【0188】

上記カルボン酸のケタールエステル構造を含む基としては、例えば下記式 (D-3)～(D-5) で表される基が挙げられる。

【0189】

【化 1 2】



(式 (D-3) 中、 R^{15} は炭素数 1～12 のアルキル基である。 R^{16} 及び R^{17} はそれぞれ独立して、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 3～20 の脂環式基、炭素数 6～20 のアリール基又は炭素数 7～20 のアラルキル基である。

式 (D-4) 中、 R^{18} は炭素数 1～12 のアルキル基である。 n_2 は 2～8 の整数である。

式 (D-5) 中、 R^{19} は炭素数 1～12 のアルキル基である。 n_3 は 2～8 の整数である。)

【0190】

上記式 (D-3) 中、 R^{15} で表される炭素数 1～12 のアルキル基としてはメチル基が好ましい。 R^{16} で表される炭素数 1～12 のアルキル基としてはメチル基が好ましい。炭素数 3～20 の脂環式基としてはシクロヘキシル基が好ましい。炭素数 6～20 のアリール基としてはフェニル基が好ましい。炭素数 7～20 のアラルキル基としてはベンジル基が好ましい。 R^{17} で表される炭素数 7～20 のアルキル基としては炭素数 1～6 のアルキル基が好ましい。炭素数 3～20 の脂環式基としては炭素数 6～10 の脂環式基が好ましい。炭素数 6～20 のアリール基としてはフェニル基が好ましい。炭素数 7～20 のアラルキル基としてはベンジル基又は 2-フェニルエチル基が好ましい。式 (D-4) 中、 R^{18} で表される炭素数 1～12 のアルキル基としてはメチル基が好ましい。 n_2 としては 3 又は 4 が好ましい。式 (D-5) 中、 R^{19} で表される炭素数 1～12 のアルキル基としてはメチル基が好ましい。 n_3 としては 3 又は 4 が好ましい。

【0191】

上記式 (D-3) で表される基としては、例えば、1-メチル-1-メトキシエトキシカルボニル基、1-メチル-1-n-プロポキシエトキシカルボニル基、1-メチル-1-n-ブトキシエトキシカルボニル基、1-メチル-1-i-ブトキシエトキシカルボニル基、1-メチル-1-sec-ブトキシエトキシカルボニル基、1-メチル-1-t-ブトキシエトキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、1-メチル-1-ノルボルニルオキシエトキシカルボニル基、1-メチル-1-フェノキシエトキシカルボニル基、1-メチル-1-ベンジルオキシエトキシカルボニル基、1-メチル-1-フェネチルオキシエトキシカルボニル基、1-シクロヘキシル-1-メトキシエトキシカルボニル基、1-シクロヘキシル-1-シクロヘキシルオキシエト

キシカルボニル基、1-シクロヘキシル-1-フェノキシエトキシカルボニル基、1-フェニル-1-メトキシエトキシカルボニル基、1-フェニル-1-エトキシエトキシカルボニル基、1-フェニル-1-フェノキシエトキシカルボニル基、1-フェニル-1-ベンジルオキシエトキシカルボニル基、1-ベンジル-1-メトキシエトキシカルボニル基、1-ベンジル-1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、1-ベンジル-1-フェノキシエトキシカルボニル基、1-ベンジル-1-ベンジルオキシエトキシカルボニル基等が挙げられる。

【0192】

上記式(D-4)で表される基としては、例えば2-(2-メチルテトラヒドロフラン)オキシカルボニル基、2-(2-メチルテトラヒドロピラニル)オキシカルボニル基等が挙げられる。

10

【0193】

上記式(D-5)で表される基としては、例えば1-メトキシシクロペンチルオキシカルボニル基、1-メトキシシクロヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0194】

これらのうち、1-メチル-1-メトキシエトキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基が好ましい。

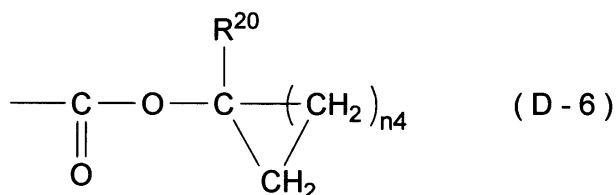
【0195】

上記カルボン酸の1-アルキルシクロアルキルエステル構造を含む基としては、例えば下記式(D-6)で表される基等が挙げられる。

20

【0196】

【化13】



(式(D-6)中、 R^{20} は炭素数1~12のアルキル基である。 $n4$ は1~8の整数である。)

30

【0197】

上記式(D-6)における R^{20} で表される炭素数1~12のアルキル基としては炭素数1~10のアルキル基が好ましい。

【0198】

上記式(D-6)で表される基としては、例えば1-メチルシクロプロポキシカルボニル基、1-メチルシクロブトキシカルボニル基、1-メチルシクロペントキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシロキシカルボニル基、1-メチルシクロデシロキシカルボニル基、1-エチルシクロブトキシカルボニル基、1-エチルシクロペントキシカルボニル基、1-エチルシクロヘキシロキシカルボニル基、1-エチルシクロデシロキシカルボニル基、1-(イソ)プロピルシクロプロポキシカルボニル基、1-(イソ)プロピルシクロブトキシカルボニル基、1-(イソ)プロピルシクロデシロキシカルボニル基、1-(イソ)ブチルシクロブトキシカルボニル基、1-(イソ)ブチルシクロペントキシカルボニル基、1-(イソ)ブチルシクロヘキシロキシカルボニル基、1-(イソ)ブチルシクロデシロキシカルボニル基、1-(イソ)ペンチルシクロヘブチロキシカルボニル基、1-(イソ)ペンチルシクロオクチロキシカルボニル基、1-(イソ)ヘキシルシクロプロポキシカルボニル基、1-(イソ)ヘキシルシクロブトキシカルボニル基、1-(イソ)ヘキシルシクロペントキシカルボニル基、1-(イソ)ヘキシルシクロヘキシロキシカルボニル基、1-(イソ)ヘキシルシクロデシロキシカルボニル基、

40

50

1－（イソ）オクチルシクロプロポキシカルボニル基、1－（イソ）オクチルシクロブトキシカルボニル基、1－（イソ）オクチルシクロペントキシカルボニル基、1－（イソ）オクチルシクロヘキシロキシカルボニル基、1－（イソ）オクチルシクロヘプチロキシカルボニル基、1－（イソ）オクチルシクロオクチロキシカルボニル基、1－（イソ）オクチルシクロデシロキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0199】

上記カルボン酸のｔ－ブチルエステル構造を含む基とは、ｔ－ブトキシカルボニル基である。

【0200】

本発明における〔D〕エステル構造含有化合物としては、下記式（D）で表される化合物が好ましい。

10

【0201】



（式（D）中、Tは上記式（D－1）～（D－6）のいずれかで表される基若しくはｔ－ブトキシカルボニル基であり、nが2であってRが単結合であるか、又はnが2～10の整数であってRが炭素数3～10の複素環化合物から水素を除去して得られるn価の基若しくは炭素数1～18のn価の炭化水素基である。）

【0202】

nは、2又は3が好ましい。

【0203】

20

上記式（D）におけるRとしては、nが2である場合、単結合、炭素数1～12のアルカンジイル基、1，2－フェニレン基、1，3－フェニレン基、1，4－フェニレン基、2，6－ナフタレニル基、5－ナトリウムスルホ－1，3－フェニレン基、5－テトラブチルホスホニウムスルホ－1，3－フェニレン基等が挙げられる。

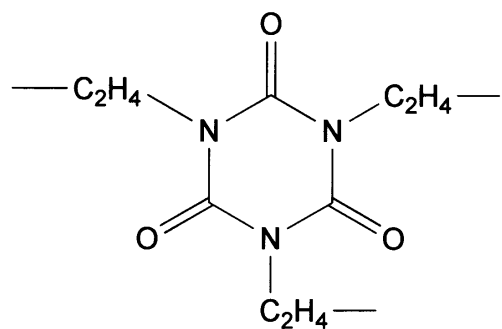
【0204】

nが3である場合、上記Rとしては下記式で表される基、ベンゼン－1，3，5－トリイル基等が挙げられる。

【0205】

【化14】

30



【0206】

40

上記アルカンジイル基としては、直鎖状が好ましい。

【0207】

上記式（D）で表される〔D〕エステル構造含有化合物は、有機化学の定法により、又は有機化学の定法を適宜に組み合わせることにより合成できる。

【0208】

例えば上記式（D）におけるTが上記式（D－1）で表される基である化合物（但し、 R^{13} がフェニル基である場合を除く）は、好ましくはリン酸触媒の存在下で化合物 $R-(COOH)_n$ （但し、R及びnは、それぞれ上記式（D）と同義である）及び化合物 $R^{14}-O-CH=R^{13'}$ （但し、 R^{14} は上記式（D－1）と同義である。 $R^{13'}$ は上記式（D－1）における R^{13} の一位炭素から水素原子を除去して得られる基である）

50

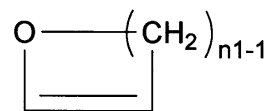
を付加することにより合成できる。

【0209】

上記式(D)におけるTが上記式(D-2)で表される基である化合物は好ましくはp-トルエンスルホン酸触媒の存在下で化合物 $R-(COOH)_n$ (但し、R及びnは上記式(D)と同義である)及び下記式で表される化合物を付加することにより合成できる。

【0210】

【化15】



10

(式中、n1は上記式(D-2)と同義である。)

【0211】

当該液晶配向剤中の[D]エステル構造含有化合物の含有量としては、要求される耐熱性等を考慮して決めれば特に限定されないが、[A]光配向性ポリオルガノシロキサン100質量部に対して[D]エステル構造含有化合物0.1質量部～50質量部が好ましく、1質量部～20質量部がより好ましく、2質量部～10質量部が特に好ましい。

【0212】

(その他の任意成分)

当該液晶配向剤は、上記等の感放射線性高分子のほかに、本発明の効果を損なわない範囲で硬化剤、硬化触媒、硬化促進剤、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物(以下、「エポキシ化合物」と称することがある)、官能性シラン化合物、界面活性剤、光増感剤等を含有できる。以下、これらのその他の任意成分について詳述する。

20

【0213】

〈硬化剤、硬化触媒及び硬化促進剤〉

硬化剤及び硬化触媒は、[A]光配向性ポリオルガノシロキサンの架橋反応をより強固にする目的で当該液晶配向剤に含有できる。また、上記硬化促進剤は、硬化剤の司る硬化反応を促進する目的で当該液晶配向剤に含有できる。

【0214】

硬化剤としては、エポキシ基を有する硬化性化合物又はエポキシ基を有する化合物を含有する硬化性組成物の硬化用として一般に用いられている硬化剤を用いることができ、例えば多価アミン、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸等が挙げられる。

30

【0215】

多価カルボン酸無水物としては、例えばシクロヘキサントリカルボン酸の無水物及びその他の多価カルボン酸無水物等が挙げられる。シクロヘキサントリカルボン酸無水物としては、例えばシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸-3, 5-無水物、シクロヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸-2, 3-酸無水物等が挙げられる。

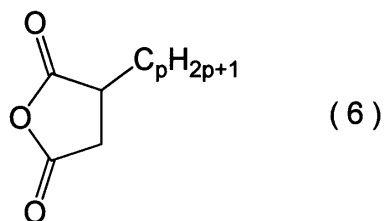
40

【0216】

その他の多価カルボン酸無水物としては、例えば4-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水こはく酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、下記式(6)で表される化合物、及びポリアミク酸の合成に一般に用いられるテトラカルボン酸二無水物のほか、 α -テルピネン、アロオシメン等の共役二重結合を有する脂環式化合物と無水マレイン酸とのディールス・アルダー反応生成物及びこれらの水素添加物等が挙げられる。

【0217】

【化 1 6】



(式 (6) 中、 p は 1 ～ 20 の整数である。)

【0 2 1 8】

10

硬化剤の使用割合としては、[A] 光配向性ポリオルガノシロキサン 100 質量部に対して、100 質量部以下が好ましく、50 質量部以下がより好ましい。当該液晶配向剤が硬化触媒を含有する場合、その含有割合としては、上記の [A] 光配向性ポリオルガノシロキサンと任意的に使用される [C] 他の重合体の合計 100 質量部に対して、100 質量部以下が好ましく、50 質量部以下がより好ましい。

【0 2 1 9】

硬化触媒としては、例えばジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アルミニウムアルコレート、アルミニウムキレート等が挙げられる。(但し、[B] 光硬化触媒を除く。) 市販品としては、AMERICURE (BF₄) (ACC 社のジアゾニウム塩)、ULTRASET (BF₄, PF₆) (旭電化工業社のジアゾニウム塩)、UVE シリーズ (GE 社のヨードニウム塩)、Photo initiator 2074 ((C₆F₆)₄B) (ローヌ・プーラン社のヨードニウム塩)、CYRACURE UVI-6974、CYRACURE UVI-6990 (以上、UCC 社のスルホニウム塩)、UVI-508、UVI-509 (以上、GE 社のスルホニウム塩)、OPTOMER SP-150、OPTOMER SP-170 (旭電化工業社のスルホニウム塩)、サンエイド SI-60L、サンエイド SI-80L、サンエイド SI-100L、サンエイド SI-110L (以上、三新化学工業社のスルホニウム塩)、IRUGACURE 261 (チバガイギー社のメタロセン化合物)、アルミキレート A (W) (川研ファインケミカル社) 等が挙げられる。これらの硬化触媒は、単独でも 2 種類以上の混合物であってもよい。

20

30

【0 2 2 0】

硬化触媒の使用割合としては、[A] 光配向性ポリオルガノシロキサン 100 質量部に対して、20 質量部以下が好ましく、10 質量部以下がより好ましい。当該液晶配向剤が硬化触媒を含有する場合、その含有割合としては、上記の [A] 光配向性ポリオルガノシロキサンと任意的に使用される [C] 他の重合体の合計 100 質量部に対して、30 質量部以下が好ましく、20 質量部以下がより好ましい。

【0 2 2 1】

これらの硬化触媒のうち、スルホニウム塩、アルミニウムキレートが好ましく、スルホニウム塩のうち、アニオン種として 6 フッ化アンチモン、6 フッ化リン等を含む化合物がより好ましい。これらのスルホニウム塩としては、例えばメチルフェニルジメチルスルホニウムのヘキサフルオロアンチモン塩、エチルフェニルジメチルスルホニウムのヘキサフルオロアンチモン塩、メチルフェニルジメチルスルホニウムのヘキサフルオロホスフェート塩等が挙げられる。これらのスルホニウム塩は、単独でも 2 種類以上の混合物であってもよい。これらのスルホニウム塩の市販品としては、サンエイド SI-60L、サンエイド SI-80L、サンエイド SI-100L (以上、三新化学工業社)、UVI-6990、UVI-6992、UVI-6974 (以上、ユニオンカーバイド社)、アデカオプトマー SP-150、アデカオプトマー SP-170、アデカオプトン CP-66、アデカオプトン CP-77 (以上、旭電化工業社)、IRGACURE 261 (チバガイギー社) 等が挙げられる。

40

【0 2 2 2】

50

硬化促進剤としては、例えば

イミダゾール化合物；

4級リン化合物；

4級アミン化合物；

1, 8-ジアザビスクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7 やその有機酸塩の如きジアザビスクロアルケン；

オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトン錯体の如き有機金属化合物；

三フッ化ホウ素、ホウ酸トリフェニルの如きホウ素化合物；塩化亜鉛、塩化第二錫の如き金属ハロゲン化合物；

ジシアンジアミド、アミンとエポキシ樹脂との付加物の如きアミン付加型促進剤等の高融点分散型潜在性硬化促進剤；

4級フォスフォニウム塩等の表面をポリマーで被覆したマイクロカプセル型潜在性硬化促進剤；

アミン塩型潜在性硬化促進剤；

ルイス酸塩、ブレンステッド酸塩の如き高温解離型の熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤等が挙げられる。

【0223】

硬化促進剤の使用割合としては、[A] 光配向性ポリオルガノシロキサン100質量部に対して、20質量部以下が好ましい。当該液晶配向剤が硬化促進剤を含有する場合、その含有割合としては、上記の[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンと任意的に使用される[C] 他の重合体の合計100質量部に対して、30質量部以下が好ましい。

【0224】

〈エポキシ化合物〉

エポキシ化合物は、形成される液晶配向膜の基板表面に対する接着性をより向上する目的で当該液晶配向剤に含有できる。

【0225】

エポキシ化合物としては、例えば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-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサンジオール、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、N, N-ジグリシジル-ベンジルアミン、N, N-ジグリシジル-アミノメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

【0226】

エポキシ化合物の含有割合としては、[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンと任意に含有される[C] 他の重合体との合計100質量部に対して、40質量部以下が好ましく、0.1質量部~30質量部がより好ましい。なお、当該液晶配向剤がエポキシ化合物を含有する場合、架橋反応を効率良く起こす目的で、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等の塩基触媒を併用してもよい。

【0227】

〈官能性シラン化合物〉

上記官能性シラン化合物は、形成される液晶配向膜の基板表面に対する接着性を向上する目的で使用できる。

【0228】

官能性シラン化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノ

10

20

30

40

50

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、3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、テトラカルボン酸二無水物とアミノ基を有するシラン化合物との反応物等のほか、特開昭63-291922号公報に記載されている、テトラカルボン酸二無水物とアミノ基を有するシラン化合物との反応物等が挙げられる。

10

【0229】

官能性シラン化合物の含有割合としては、[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンと任意に含有される[C] 他の重合体との合計100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましい。

20

【0230】

〈界面活性剤〉

界面活性剤としては、例えばノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、ポリアルキレンオキシド界面活性剤、含フッ素界面活性剤等が挙げられる。

【0231】

界面活性剤の使用割合としては、当該液晶配向剤の全体100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、1質量部以下がより好ましい。

【0232】

〈光増感剤〉

当該液晶配向剤に含有され得る光増感性剤は、カルボキシル基、水酸基、-SH、-NCO、-NHR（但し、Rは水素原子又は炭素数1~6のアルキル基である）、-CH=CH₂及びSO₂Clからなる群より選択される少なくとも1種の基並びに光増感性構造を有する化合物である。上記エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンと、特定桂皮酸誘導体及び光増感性剤の混合物とを反応させることにより、当該液晶配向剤に含有される[A] 光配向性ポリオルガノシロキサンは、特定桂皮酸誘導体由来する感光性構造（桂皮酸構造）と光増感性剤由来する光増感性構造とを併有することとなる。この光増感性構造は、光の照射により励起し、この励起エネルギーを重合体内で近接する感光性構造に与える機能を有する。この励起状態は一重項であってもよく、三重項であってもよいが、長寿命や効率的なエネルギー移動に鑑み、三重項であることが好ましい。上記光増感性構造が吸収する光は、波長150nm~600nmの範囲の紫外線又は可視光線であることが好ましい。波長が上記下限より短い光は、通常の光学系で取り扱うことができないため、光配向法に好適に用いることができない。一方、上記上限より波長の長い光は、エネルギーが小さく、上記光増感性構造の励起状態を誘起し難い。

40

【0233】

かかる光増感性構造としては、例えばアセトフェノン構造、ベンゾフェノン構造、アントラキノン構造、ビフェニル構造、カルバゾール構造、ニトロアリール構造、フルオレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、アクリジン構造、インドール構造等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの光増感性構

50

造は、それぞれ、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アントラキノン、ビフェニル、カルバゾール、ニトロベンゼンもしくはジニトロベンゼン、ナフタレン、フルオレン、アントラセン、アクリジン又はインドールから、1～4個の水素原子を除去して得られる基からなる構造をいう。ここで、アセトフェノン構造、カルバゾール構造及びインドール構造のそれぞれは、アセトフェノン、カルバゾール又はインドールのベンゼン環が有する水素原子のうちの1～4個を除去して得られる基からなる構造であることが好ましい。これらの光増感性構造のうち、アセトフェノン構造、ベンゾフェノン構造、アントラキノン構造、ビフェニル構造、カルバゾール構造、ニトロアリール構造及びナフタレン構造からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、アセトフェノン構造、ベンゾフェノン構造及びニトロアリール構造からなる群より選択される少なくとも1種であることが特に好ましい。

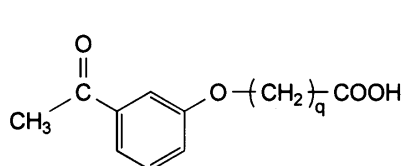
10

【0234】

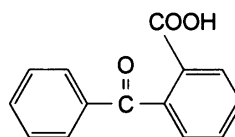
光増感性剤としては、カルボキシル基及び光増感性構造を有する化合物であることが好ましく、さらに好ましい化合物として、例えば下記式(H-1)～(H-10)で表される化合物等が挙げられる。

【0235】

【化17】

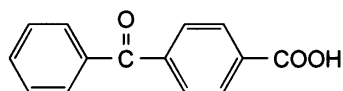


(H-1)

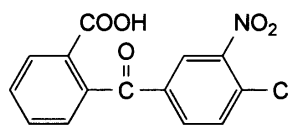


(H-2)

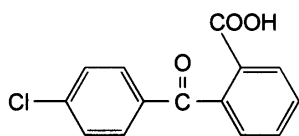
20



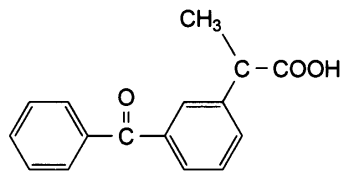
(H-3)



(H-4)

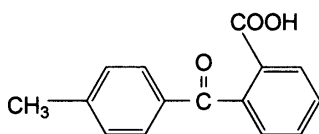


(H-5)

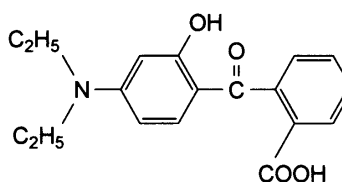


(H-6)

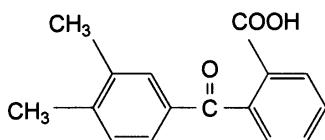
30



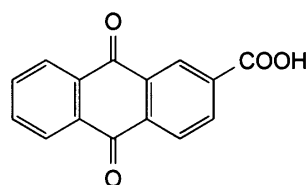
(H-7)



(H-8)



(H-9)



(H-10)

40

(式中、qは1～6の整数である。)

【0236】

本発明で使用される光配向性ポリオルガノシロキサン化合物は、上記のエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン及び特定桂皮酸誘導体に加え、光増感性剤を合わせて、好ましくは触媒の存在下において、好ましくは有機溶媒中で反応させることにより合成してもよい。

【0237】

この場合、特定桂皮酸誘導体の使用量としては、エポキシ基を有するポリオルガノシロ

50

キサンのケイ素原子1モルに対して、0.001モル～10モルが好ましく、0.01モル～5モルがより好ましく、0.05モル～2モルが特に好ましい。光増感性剤の使用量としては、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンのケイ素原子1モルに対して、0.0001モル～0.5モルが好ましく、0.0005モル～0.2モルがより好ましく、0.001モル～0.1モルが特に好ましい。

【0238】

[位相差膜形成用光配向剤の調製]

本発明の位相差膜形成用光配向剤は、上述の通り、必須成分である[A]光配向性ポリオルガノシロキサン、好適成分である[B]光硬化触媒、及び必要に応じて加えられる[C]その他の重合体、その他の任意成分等を含むものであるが、好ましくは各成分が有機溶媒に溶解された溶液状の組成物として調製される。

10

【0239】

有機溶媒としては、[A]光配向性ポリオルガノシロキサン及び任意に使用される他の成分を溶解し、これらと反応しないものが好ましい。当該液晶配向剤に好ましく使用できる有機溶媒としては、任意に含有される他の重合体の種類により異なる。

【0240】

当該液晶配向剤が[A]光配向性ポリオルガノシロキサンと、[C]他の重合体を含むものである場合における好ましい有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

20

【0241】

当該液晶配向剤の調製に用いられる好ましい溶媒は、他の重合体の使用の有無及びその種類に従い、上記した有機溶媒の1種又は2種以上を組み合わせ得られる。このような溶媒は、下記の好ましい固形分濃度において液晶配向剤に含有される各成分が析出せず、且つ液晶配向剤の表面張力が25mN/m～40mN/mの範囲となるものである。

【0242】

当該液晶配向剤の固形分濃度、すなわち当該液晶配向剤中の溶媒以外の全成分の質量が液晶配向剤の全質量に占める割合は、粘性、揮発性等を考慮して選択されるが、好ましくは1質量%～10質量%である。固形分濃度が1質量%未満では、当該液晶配向剤から形成される液晶配向膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜が得られない場合がある。一方、固形分濃度が10質量%を超えると、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得られない場合があり、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が不足する場合がある。好ましい固形分濃度の範囲は、基板に液晶配向剤を塗布する際に採用する方法によって異なる。例えばスピンナー法による場合の固形分濃度の範囲としては、1.5質量%～4.5質量%が好ましい。印刷法による場合、固形分濃度を3質量%～9質量%の範囲とし、それによって溶液粘度を12mPa・s～50mPa・sの範囲とすることが好ましい。インクジェット法による場合、固形分濃度を1質量%～5質量%の範囲とし、それによって溶液粘度を3mPa・s～15mPa・sの範囲とすることが好ましい。

30

【0243】

当該液晶配向剤を調製する際の温度としては、0℃～200℃が好ましく、0℃～40℃がより好ましい。

40

【0244】

[位相差膜の形成方法]

当該光配向剤を用いて形成される位相差膜は、例えば以下のようにして製造できる。

本発明に用いられる位相差膜の形成方法は、

(1) 基板上に当該位相差膜用光配向剤を塗布する工程、

(2) 上記塗膜に放射線を照射し液晶配向能を付与し、配向層としての位相差膜用液晶配向膜を形成する工程、

(3) 上記位相差膜用液晶配向膜の少なくとも一部に重合性液晶組成物を塗布する工程、及び

50

(4) 重合性液晶組成物を塗布した光学的位相差発現層を硬化させる工程を有する。

【0245】

各工程について以下に詳述する。

【0246】

[工程(1)]

当該光配向剤を、例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法、インクジェット法等の適宜の塗布方法により基板に塗布する。次に、該塗布面を予備加熱(プレベーク)し、次いでポストベークすることにより塗膜を形成する。プレベーク条件としては、例えば40℃～120℃において0.1分～5分である。ポストベーク条件としては、100℃～300℃が好ましく、110℃～250℃がより好ましく、1分～200分が好ましく、5分～100分がより好ましい。ポストベーク後の塗膜の膜厚は、好ましくは0.001μm～1μmであり、より好ましくは0.005μm～0.5μmである。ここで上記基板としては、当該液晶セルに用いられる基板として例示したものと同様のものを用いることができる。

10

【0247】

さらに当該光配向剤は、例えばカラーフィルターといったLCD構成部材上や偏光板、位相差膜を含む光学フィルム上に塗布して、後述する放射線照射工程を経て、液晶配向膜として用いることができる。また当該光配向剤を用いて製造した位相差膜上に、重ねて当該光配向剤を塗布して、同様の工程を経て位相差膜の配向層として用いることもできる。

20

【0248】

当該光配向剤の塗布に際しては、基板と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板上に予め官能性シラン化合物、チタネート等を塗布しておいてもよい。

【0249】

[工程(2)]

次いで、上記塗膜に直線偏光若しくは部分偏光された放射線又は無偏光の放射線を照射することにより、液晶配向能を付与する。放射線としては、例えば150nm～800nmの波長の光を含む紫外線及び可視光線を用いることができるが、300nm～400nmの波長の光を含む紫外線が好ましい。用いる放射線が直線偏光又は部分偏光している場合には、照射は基板面に垂直の方向から行っても、プレチルト角を付与するために斜め方向から行ってもよく、また、これらを組み合わせて行ってもよい。無偏光の放射線を照射する場合には、照射の方向は斜め方向である必要がある。なお、本明細書における「プレチルト角」とは、基板面と平行な方向からの液晶分子の傾きの角度をいう。

30

【0250】

当該液晶セルは、3D映像用途等での液晶配向方向が異なる領域を2種以上含む位相差膜を備える。また、当該光配向剤は3D映像用途等での液晶配向方向が異なる領域を2種以上含む位相差膜の形成用として好適に用いられる。当該液晶配向剤を用いて形成される3D映像用途での液晶配向方向が異なる領域を有する位相差膜は、例えば以下のようにして製造できる。

【0251】

40

上記工程(2)が、

(2-1) 上記配向層の一部又は全部に第1の放射線を照射する工程及び

(2-2) 上記配向層の一部に第1放射線とは入射方向又は偏光方向が異なる第2の放射線を照射する工程を有する。

【0252】

また、他の製造方法としては、

上記工程(2)が、

(2-1') 上記配向層に第1方向の放射線を照射し、第1方向の液晶配向能を付与する工程及び

50

(2-2') 上記配向層の少なくとも放射線が照射されなかった部分に、第1方向とは異なる第2方向の放射線を照射し、第2方向の液晶配向能を付与する工程を有する。

【0253】

ここで「方向」とは、放射線の入射方向又は偏光方向を意味する。工程(2-2)及び(2-2')における第二方向としては、工程(2-1)又は(2-1')にて、放射線照射によって液晶配向能を付与した第一方向と異なっていれば特に限定されないが、回転した偏光方向が $70^{\circ} \sim 110^{\circ}$ が好ましく、 $85^{\circ} \sim 95^{\circ}$ がより好ましく、 90° が最も好ましい。異なる方向に照射する手段としては、フォトマスクを介して放射線を照射する方法が好ましく、このフォトマスクを用いた複数回の光配向処理により、配向層は好適に分割配向される。また、フォトマスクとしては、透過部と遮光部が交互に並ぶように短冊状にパターンニングしたものが好ましい。

10

【0254】

使用する光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザー水銀-キセノンランプ(Hg-Xeランプ)等が挙げられる。上記の好ましい波長領域の紫外線は、上記光源を、例えばフィルター、回折格子等と併用する手段等により得られる。

【0255】

放射線の照射量としては、 1 J/m^2 以上 $10,000\text{ J/m}^2$ 未満が好ましく、 $10\text{ J/m}^2 \sim 3,000\text{ J/m}^2$ がより好ましい。なお、従来知られている液晶配向剤から形成される塗膜に光配向法により液晶配向能を付与する場合、 $10,000\text{ J/m}^2$ 以上の放射線照射量が必要であるところ、当該液晶配向剤を用いると、光配向法の際の放射線照射量が $3,000\text{ J/m}^2$ 以下、さらに $1,000\text{ J/m}^2$ 以下であっても良好な液晶配向能を付与でき液晶表示素子の製造コストの削減に資する。

20

【0256】

[工程(3)]

形成した上記配向層の少なくとも一部に重合性液晶組成物を塗布する。重合性液晶組成物を塗布する方法としては、例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法、インクジェット法等の適宜の塗布方法が挙げられる。上記重合性液晶組成物としては、加熱又は放射線照射によって重合できる化合物であれば特に限定は無い。例えば、UVキュアラブル液晶とその応用(液晶 第3巻 第1号 1999年 第34頁～第42頁参照)に記載されているようなネマティック液晶化合物でも良く、複数の化合物との混合物でも良い。また公知の光重合開始剤又は熱重合開始剤を含んでいても良い。これらの重合性液晶化合物やその混合物は適切な溶媒に溶解して使用できる。さらに、カイラル剤等を加えることで基板に垂直方向でねじれたツイストネマティック配向をする液晶や、コレステリック液晶を用いても良く、ディスコティック液晶を用いても良い。

30

【0257】

重合性液晶組成物の膜厚は所望の光学特性が得られる膜厚を選択する。例えば、波長 540 nm の可視光における $1/2$ 波長板を製造する場合は、形成した位相差膜の位相差が $240\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ となるような膜厚を選択し、例えば $1/4$ 波長板であれば位相差が $120\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ となるような膜厚を選択する。目的の位相差が得られる膜厚は用いる重合性液晶組成物の光学特性により異なる。例えば、メルク社の重合性液晶(RMS03-013C)を使用した場合、 $1/4$ 波長板を製造する為の膜厚としては $0.6\text{ }\mu\text{m} \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で選択される。

40

【0258】

[工程(4)]

次いで加熱及び／又は非偏向の放射線照射等により重合性液晶組成物に含まれる溶媒を乾燥させ、重合性液晶組成物を硬化させる。なお、この重合工程は空気下で行ってもよく、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよく、用いる重合性液晶組成物の重合性基や開始剤によって適した条件を選択できる。このようにして得られたフィルムは、意図した配

50

向状態で重合性液晶組成物を固定化でき、位相差膜として用いることができる。

【0259】

重合性液晶組成物を加熱する場合の温度としては、良好な配向が得られる温度を選択する。例えば、メルク社製重合性液晶、RMS03-013Cを使用した場合には40℃～80℃の範囲で選択される。

【0260】

放射線を照射する場合の放射線としては、例えば非偏向の紫外線等が挙げられる。放射線の照射量としては、 $1,000\text{ J/m}^2 \sim 100,000\text{ J/m}^2$ 未満が好ましく、 $10,000\text{ J/m}^2 \sim 50,000\text{ J/m}^2$ がより好ましい。

【0261】

＜液晶セルの製造方法＞

当該液晶セルは、例えば以下のようにして製造できる。当該液晶セルの製造方法は、

(1) 表面側基板の内面側にカラーフィルターを形成する工程、

(2) 上記カラーフィルターの内面側に光配向剤を塗布し、配向層を形成する工程、

(3) フォトマスクを用いた複数回の光配向処理により、上記配向層を分割配向させる工程、

(4) 分割配向した上記配向層の内面側の少なくとも一部に重合性液晶組成物を塗布し、光学的位相差発現層を形成する工程、及び

(5) 上記光学的位相差発現層を硬化させる工程を有する。

【0262】

[工程(1)]

カラーフィルターの形成方法としては、特に限定されないが、例えば顔料分散法が用いられる。まず、ガラス等でできた基板の上に、不要な光の漏れを防ぐためにブラックマトリックス(Black Matrix: BM)を形成した後、例えばR(レッド)の着色材をスピンコーター等で塗布しR着色層を形成する。その後、スピンコーター等を用いてフォトレジストをR着色層上に塗布し、プレバークする。続いて、フォトマスクを介してフォトレジストを露光した後、現像・ポストバークを行う。その後、エッチングを行い、フォトレジストにて保護されていないR着色層を除去し、最後に残ったフォトレジストを除去する。以上の工程により、Rカラーフィルターが形成される。その後、Bカラーフィルター、Gカラーフィルターを形成するために、上記と同様の工程を繰り返す。このような顔料分散法以外にも、印刷法、電着法等の他の方法を用いても構わない。

【0263】

[工程(2)及び(3)]

上記カラーフィルターの内面側、すなわち液晶層側に、位相差膜を構成する配向層である位相差膜用液晶配向膜を形成する。形成した配向層に光配向法により液晶配向能を付与する。配向層の形成方法及び液晶配向能を付与する方法は、位相差膜用液晶配向膜及びその形成方法における方法と同様の方法を用いることができる。但し、放射線を照射する際には、フォトマスクを用いて、複数回の光配向処理をすることで、所望のパターンで分割配向させる方法が用いられる。フォトマスクとしては、透過部と遮光部が交互に並ぶような短冊状にパターンニングしたものが好ましい。

また、放射線の照射方法としては配向層の一部又は全部に第1の放射線を照射し、第1の放射線とは入射方向又は偏光方向が異なる第2の放射線を上記配向層の一部に照射する方法が好適に用いられる。ここで、異なる偏光方向としては、回転した偏光方向が70°～110°が好ましく、85°～95°がより好ましい。

【0264】

[工程(4)及び(5)]

分割配向した上記配向層の内面側の少なくとも一部に重合性液晶組成物を塗布し、得られた塗膜を硬化させる本工程については、位相差膜及びその製造方法における方法と同様の方法を用いることができる。

【0265】

上記の工程に加え、(6) 上記光学的位相差発現層の内面側に偏光板を積層する工程をさらに有することが好ましい。さらに(7) 上記偏光板の内面側に透明導電性材料を蒸着する工程をさらに有することが好ましく、透明導電性材料を蒸着する方法としては、特に限定されるものではないが、例えばスパッタリング法が好適に用いられる。以上の工程により、本発明の特徴である位相差膜をインセルに有する上部基板が形成される。

【0266】

さらにアレイ基板の製造工程としては、ガラス基板の液晶層側に薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor; TFT) のゲート電極をスパッタリング法・フォトリソ法により所望の形状に形成する工程、その後、ゲート電極の絶縁性を高めるゲート絶縁膜等をプラズマCVD法・フォトリソ法により所望の形状に形成する工程、さらに、画素電極をスパッタリング法・フォトリソ法により所望の形状に形成する工程、続いて、ソース電極・ドレイン電極をスパッタリング法・フォトリソ法により所望の形状に形成する工程を有する。このような製造工程を経て、TFTから加えられる電圧で、液晶層液晶性分子の配向を変化させるアレイ基板としての下部基板が完成する。なお、上記の製造工程は、一例であって、これに限定されるものではない。

【0267】

上述の工程により製造された上部基板(カラーフィルター基板)と下部基板(アレイ基板)とをシール材により貼り合わせ、貼り合わせ基板を形成する。そして、この貼り合わせ基板を切断(分断)することで、液晶表示セルを複数製造する多面取りを行い、これらの隙間に液晶を注入し、液晶注入口を紫外線硬化樹脂等で封止することで、液晶表示セルが完成する。

【0268】

<液晶表示素子>

本発明における液晶表示素子としては、上述した当該液晶セルにさらに偏光板、駆動回路、バックライト等を取り付けたものが挙げられる。当該液晶表示素子は、上記液晶セルを備えているため、視野角が拡大し、見る角度によって表示色及びコントラスト比が変化するとといった視野角依存性が低減され、広角で映像を視聴することができる。特に3D用の液晶表示素子として好適に用いることができる。

【実施例】

【0269】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において用いた原料化合物及び重合体の必要量は、下記の合成例に示す合成スケールでの原料化合物及び重合体の合成を必要に応じて繰り返すことにより確保した。

【0270】

<エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン合成>

[合成例1]

攪拌機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた反応容器に、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(ECTS)100.0g、メチルイソブチルケトン500g及びトリエチルアミン10.0gを仕込み、室温で混合した。次いで、脱イオン水100gを滴下漏斗より30分かけて滴下した後、還流下で混合しつつ、80℃で6時間反応させた。反応終了後、有機層を取り出し、0.2質量%硝酸アンモニウム水溶液により洗浄後の水が中性になるまで洗浄したのち、減圧下で溶媒及び水を留去することにより、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを粘稠な透明液体として得た。

【0271】

このエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンについて、 $^1\text{H-NMR}$ 分析を行なったところ、化学シフト(δ)=3.2ppm付近にエポキシ基に基づくピークが理論強度どおりに得られ、反応中にエポキシ基の副反応が起こっていないことが確認された。得ら

れたエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンは2, 200であり、エポキシ当量は186 g / モルであった。

【0272】

< 特定桂皮酸誘導体の合成 >

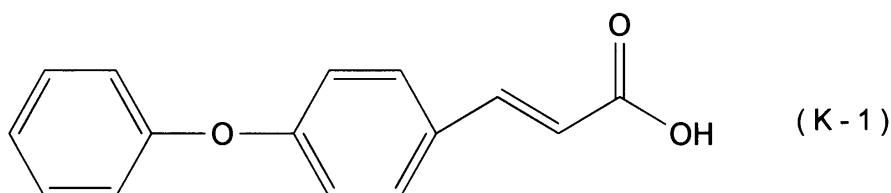
特定桂皮酸誘導体の合成反応は全て不活性雰囲気中で行った。

[合成例2]

冷却管を備えた500 mLの三口フラスコに4-ブロモジフェニルエーテル20 g、酢酸パラジウム0.18 g、トリス(2-トリル)ホスフィン0.98 g、トリエチルアミン32.4 g、ジメチルアセトアミド135 mLを混合した。次にシリンジでアクリル酸を7 g 混合溶液に加え攪拌した。この混合溶液を更に120℃で3時間加熱攪拌した。TLC(薄層クロマトグラフィー)で反応の終了を確認した後、反応溶液を室温まで冷却した。沈殿物をろ別した後、ろ液を1 N塩酸水溶液300 mLに注ぎ、沈殿物を回収した。これらの沈殿物を酢酸エチルとヘキサンの1:1(質量比)溶液で再結晶することにより下記式(K-1)で表される化合物(特定桂皮酸誘導体(K-1))を8.4 g得た。

【0273】

【化18】



【0274】

< [A] 光配向性ポリオルガノシロキサンの合成 >

[合成例3]

100 mLの三口フラスコに、合成例1で得たエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン9.3 g、メチルイソブチルケトン26 g、合成例2で得た特定桂皮酸誘導体(K-1)3 g及び4級アミン塩(サンアプロ社、UCAT 18X)0.10 gを仕込み、80℃で12時間攪拌した。反応終了後、メタノールで再沈殿を行い、沈殿物を酢酸エチルに溶解して溶液を得、この溶液を3回水洗した後、溶媒を留去することにより、[A] 光配向性ポリオルガノシロキサン(S-1)を白色粉末として6.3 g得た。光配向性ポリオルガノシロキサン化合物(S-1)の重量平均分子量Mwは3,500であった。

【0275】

< [C] 他の重合体の合成 >

[合成例4]

シクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.61 g(0.1モル)と4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル21.23 g(0.1モル)とをNMP367.6 gに溶解し、室温で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノール中に注ぎ、反応生成物を沈澱させた。沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥することにより、ポリアミック酸(PA-1)を35 g得た。

【0276】

< 位相差膜用液晶配向剤の調製 >

[合成例5]

[C] 他の重合体として合成例4で得たポリアミック酸(PA-1)を含有する溶液を、これに含有されるポリアミック酸(PA-1)に換算して1,000質量部に相当する量を取り、ここに合成例3で得た[A] 光配向性ポリオルガノシロキサン(S-1)100質量部を加え、さらにNMP及びエチレングリコールモノブチルエーテル(EGMB)を混合し、溶媒組成がNMP:EGMB=50:50(質量比)、固形分濃度が4.0質量%の溶液とした。この溶液を孔径1 μmのフィルターで濾過することにより、位相差膜

用液晶配向剤（A-1）を調製した。

【0277】

〔実施例1〕位相差膜をインセルに有する液晶セルの製造

＜位相差膜用液晶配向膜（配向層）の形成＞

ガラス基板上に配設されたカラーフィルターの一面に、合成例5で調製した位相差膜用液晶配向剤（A-1）をインクジェットを用いて塗布し、80℃のホットプレートで1分間プレバークを行った後、庫内を窒素置換したオープン中で200℃で1時間ポストバークして膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いで、この塗膜表面にHg-Xeランプ及びグラントーラープリズムを用いて313nmの輝線を含む偏光紫外線300J/m²を、基板法線から垂直に照射した。次に最初の偏光紫外線から90°回転した偏光方向で、透過部と遮光部が交互に並ぶように短冊状にパターンニングしたマスクを通して2回目の偏光紫外線（Hg-Xeランプ及びグラントーラープリズムを用いて得られる313nmの輝線を含む偏光紫外線300J/m²）を照射し位相差膜用液晶配向膜を形成した。

10

【0278】

＜液晶配向方向が異なる領域を含む位相差膜の製造＞

上記位相差膜用液晶配向膜が形成された面に、重合性液晶（メルク社、RMS03-013C）を含む組成物を孔径0.2μmのフィルターで濾過した後、インクジェットを用いて塗布し、60℃のホットプレートで1分間バークを行った後、Hg-Xeランプを用いて365nmの輝線を含む非偏光の紫外線30,000J/m²を重合性液晶塗布面に照射して液晶配向方向が異なる領域を含む位相差膜を製造した。

20

【0279】

＜液晶セルの製造＞

次に上記位相差膜の内面側に偏光板を貼り付けた。さらに上記偏光板の内面側に透明導電性材料をスパッタリング法により蒸着し、その上に液晶配硬膜を配設し、インセル型位相差膜を有する上部基板とした。また別のガラス基板の内面側にTFTのゲート電極をスパッタリング法及びフォトリソ法により配設し、絶縁膜、画素電極、ソース電極、ドレイン電極、液晶配硬膜を取り付け、下部基板とした。上部基板と下部基板とをシール材により貼り合わせ、貼り合わせ基板を作成した。貼り合わせ基板間に液晶を注入し、液晶注入口を紫外線硬化樹脂等で封止し、インセル型位相差膜を有する液晶表示セルを完成させた。この液晶セルにさらに偏光板、駆動回路、バックライトを取り付け、実施例の液晶表示素子を製造した。

30

【0280】

〔比較例1〕位相差膜をアウトセルに有する液晶セルの製造

＜位相差膜用液晶配向膜（配向層）の製造＞

カラーフィルターを備えるガラス基板の外面側に、実施例1と同様の方法にて位相差膜用液晶配向膜（配向層）を形成した。

【0281】

＜液晶配向方向が異なる領域を含む位相差膜の製造＞

カラーフィルターを備えるガラス基板の外面側に偏光板を貼付け、さらにその外面側の上記位相差膜用液晶配向膜（配向層）の表面に実施例1と同様の方法で位相差膜を形成した。

40

【0282】

＜液晶セルの製造＞

次に上記カラーフィルターの内面側に透明導電性材料をスパッタリング法により蒸着し、その上に液晶配向膜を貼り付けた。下部基板の作成、貼り合わせ基板の作成、液晶の注入等実施例と同じ方法により行いアウトセル型位相差膜を有する液晶セルを完成させた。この液晶セルに実施例と同様にさらに偏光板、駆動回路、バックライトを取り付け、比較例の液晶表示素子を製造した。

【0283】

〔視野角の評価方法〕

50

実施例 1 及び比較例 1 に示すそれぞれの 3 D 液晶表示装置のディスプレイの真正面の位置を視野角 0 ° とした。ディスプレイ面に対する法線方向からの傾き角が 3 0 °、4 5 °、6 0 ° の各地点で立体画像を視聴した。カラーシフトと視差のズレが起こることなく立体画像が鮮明に視認できた場合を「良好」とし、カラーシフトと視差のズレが起こり立体画像が不鮮明であった場合を「不良」とした。

【 0 2 8 4 】

【表 1】

	視野角		
	30°	45°	60°
実施例 1	良好	良好	良好
比較例 1	良好	不良	不良

10

【 0 2 8 5 】

表 1 に示すように、3 0 ° では比較例 1、実施例 1 とも「良好」であったが、4 5 °、6 0 ° では比較例においてはカラーシフト及び視差のズレが起こり「不良」であった。実施例 1 においては、4 5 °、6 0 ° 共に立体画像を鮮明に視認することができ「良好」の

20

評価結果となった。インセル型位相差膜を有する液晶表示素子では、従来からのアウトセル型と比較して視野角が拡大し、広角で映像を視聴できることが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 8 6 】

当該液晶セルは、特定構造の位相差膜をインセルに有することで、液晶表示装置に用いた場合に、ガラスによる視差がなくなり、視野角が拡大するため、広角で映像を視聴することができるようになる。特に 3 D 映像に好適に用いることができる。

【符号の説明】

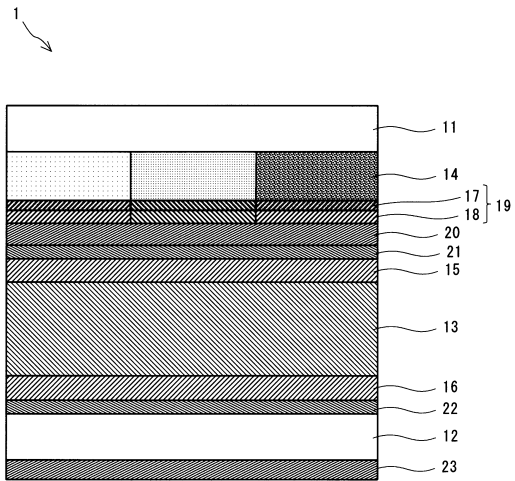
【 0 2 8 7 】

- 1 液晶セル
- 1 1 基板
- 1 2 基板
- 1 3 液晶層
- 1 4 カラーフィルター
- 1 5 配向膜
- 1 6 配向膜
- 1 7 配向層
- 1 8 光学的位相差発現層
- 1 9 位相差膜
- 2 0 偏光板
- 2 1 透明電極
- 2 2 透明電極
- 2 3 偏光板

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特表2007-506130 (JP, A)
特開平09-127554 (JP, A)
特開2008-175857 (JP, A)
国際公開第2009/051273 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/13363
G02F 1/1337

专利名称(译)	液晶单元，液晶显示装置，液晶单元的制造方法，相位差膜用光取向剂		
公开(公告)号	JP5915533B2	公开(公告)日	2016-05-11
申请号	JP2012539639	申请日	2011-09-07
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
[标]发明人	德久博昭 西川通則		
发明人	德久 博昭 西川 通則		
IPC分类号	G02F1/13363 G02F1/1337 G02B5/30 C08G77/38		
CPC分类号	G02F1/133711 G02F1/133788 G02F2413/09		
FI分类号	G02F1/13363 G02F1/1337.530 G02B5/30 C08G77/38		
优先权	2010233942 2010-10-18 JP		
其他公开文献	JPWO2012053290A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是消除视角依赖性，使得显示颜色和对比度根据视角而变化，以及能够以广角观看3D图像的液晶单元，液晶显示元件及其制造方法并且在其制备方法中使用的光取向剂。本发明是内部设置有延迟膜的液晶单元，并且延迟膜具有多个具有不同取向方向的区域。延迟膜具有由光取向剂形成的取向层，和层叠在取向层上并由可聚合液晶组合物形成的光学延迟表达层，并且取向层是光学层。提供相对于特定延迟表达层的液晶取向能力，并且光学延迟表达层具有由取向层的液晶取向能力形成的多个区域。

(21) 出願番号	特願2012-539639 (P2012-539639)	(73) 特許権者	000004178
(86) (22) 出願日	平成23年9月7日 (2011.9.7)		J S R株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/070412		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02012/053290	(74) 代理人	100120329
(87) 国際公開日	平成24年4月26日 (2012.4.26)		弁理士 天野 一規
審査請求日	平成26年2月5日 (2014.2.5)	(72) 発明者	徳久 博昭
(31) 優先権主張番号	特願2010-233942 (P2010-233942)		東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
(32) 優先日	平成22年10月18日 (2010.10.18)		株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	西川 通則
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
			株式会社内
		審査官	磯野 光司

最終頁に続く