

(19) 日本国特許庁 (JP)

再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02014/017497

発行日 平成28年7月11日 (2016. 7. 11)

(43) 国際公開日 平成26年1月30日 (2014. 1. 30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/137 (2006.01)	G02F 1/137 525	2H290
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44 C	4F073
C08F 290/14 (2006.01)	C08F 290/14	4J011
C08J 7/00 (2006.01)	C08J 7/00 304	4J026
C08G 77/20 (2006.01)	C08J 7/00 CFJ	4J127
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁) 最終頁に続く		

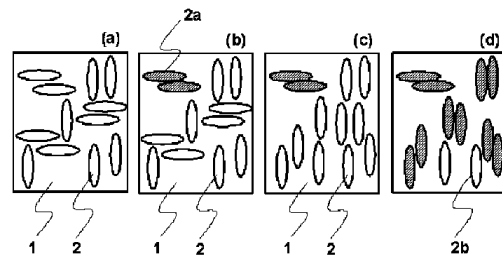
出願番号	特願2014-526945 (P2014-526945)	(71) 出願人	000003986
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/069939		日産化学工業株式会社
(22) 国際出願日	平成25年7月23日 (2013. 7. 23)		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(31) 優先権主張番号	特願2012-163989 (P2012-163989)	(71) 出願人	513099603
(32) 優先日	平成24年7月24日 (2012. 7. 24)		公立大学法人兵庫県立大学
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		兵庫県神戸市西区学園西町8-2-1
		(74) 代理人	100090918
			弁理士 泉名 謙治
		(74) 代理人	100082887
			弁理士 小川 利春
		(72) 発明者	後藤 耕平
			千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 液晶配向膜の製造方法、液晶配向膜、液晶表示素子、重合体及び液晶配向剤

(57) 【要約】

光を用いた高効率な液晶配向膜の製造法、液晶配向膜及び液晶表示素子の提供。

ポリシロキサンと、液晶性であり且つ感光性である基及びラジカル重合性基を有するモノマーとを重合させて重合体を得て、液晶配向剤を調製する。この液晶配向剤から側鎖型高分子膜1を得た後、偏光紫外線を照射して配向処理を行い、次いで、加熱して、側鎖型高分子膜1の側鎖2を再配向させる。次いで、さらに高い温度で加熱をして、再配向状態を固定化し、液晶配向膜を作製する。再配向のための加熱温度は、例えば、200 以下等、側鎖型高分子膜1が液晶性を発現する温度範囲の下限より10 高い温度から、その上限より10 低い温度までとする。得られた液晶配向膜を用い、液晶表示素子を製造する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子膜を形成する工程 [I]、

前記側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程 [I I]、

紫外線の照射された前記側鎖型高分子膜を、該側鎖型高分子膜が液晶性を発現する範囲内の温度で加熱する工程 [I I I]、及び

加熱された前記側鎖型高分子膜を、工程 [I I I] の加熱温度以上の温度でさらに加熱する工程 [I V]、

を有することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

10

【請求項 2】

工程 [I I I] の加熱温度は、前記側鎖型高分子膜が液晶性を発現する温度範囲の下限より 10 高い温度から、その液晶温度範囲の上限より 10 低い温度までの範囲内である、請求項 1 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 3】

工程 [I I I] の加熱温度は、200 以下の温度である、請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 4】

工程 [I I I] の加熱温度は、前記側鎖型高分子膜の側鎖が再配向する温度である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の液晶配向膜の製造方法。

20

【請求項 5】

工程 [I I I] の加熱温度は、前記側鎖型高分子膜の側鎖が再配向する温度であり、工程 [I V] の加熱温度は、工程 [I I I] による再配向を固定化させる温度である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 6】

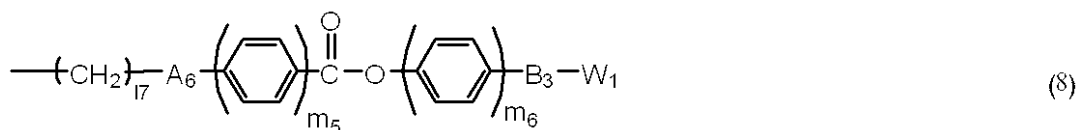
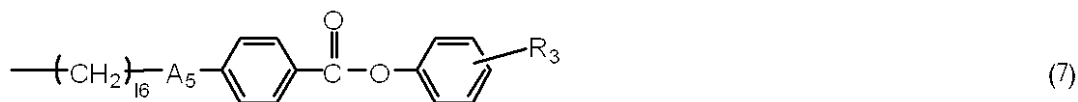
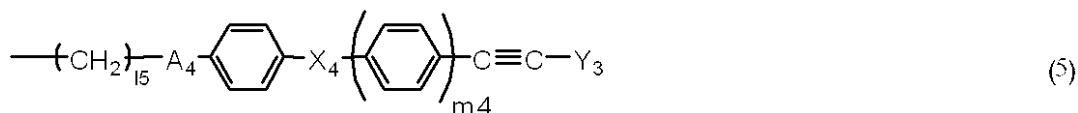
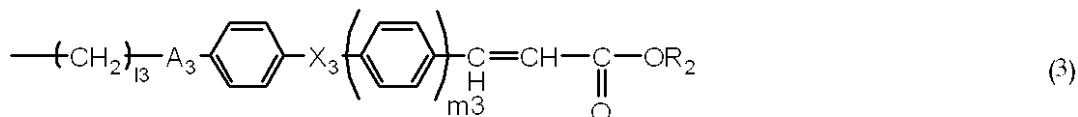
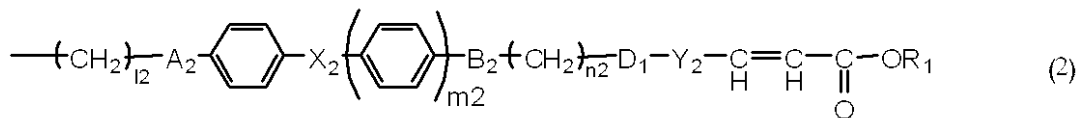
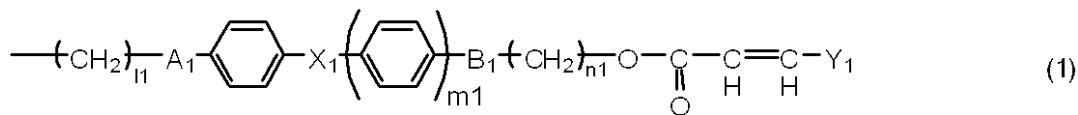
前記液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子膜中に含有される感光性基が、アゾベンゼン、スチルベン、桂皮酸、桂皮酸エステル、カルコン、クマリン、トラン及びフェニルベンゾエートよりなる群から選択される少なくとも 1 種から誘導される基である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 7】

前記側鎖型高分子膜は、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル、アクリレート、メタクリレート、マレイミド、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン及びシロキサンよりなる群から選択される少なくとも 1 種から構成された主鎖と、下記の式 (1) ~ 式 (5)、式 (7)、及び式 (8) よりなる群から選択される少なくとも 1 種の側鎖とを有する構造を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の液晶配向膜の製造方法。

30

【化 1】



(式(1)中、 A_1 、及び B_1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。 Y_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5~8の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 X_1 は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4 を表す。 l_1 は1~12の整数を表し、 m_1 は1~3の整数を表し、 n_1 は1~12の整数を表す。

式(2)中、 A_2 、 B_2 、及び D_1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。 Y_2 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5~8の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 X_2 は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4 を表す。 R_1 は水素原子、又は炭素数1~6のアルキル基を表す。 l_2 は1~12の整数を表し、 m_2 は1~3の整数を表し、 n_2 は1~12の整数を表す。

式(3)中、 A_3 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。 X_3 は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4 を表す。 R_2 は水素原子、又は炭素数1~6のアルキル基を表す。 l_3 は1~12の整数を表し、 m_3 は1~3の整数を表す。

式(4)中、 l_4 は1~12の整数を表す。

10

20

30

40

50

式(5)中、 A_4 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-CO-$ を表す。 X_4 は $-COO-$ を表す。 Y_3 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 l_5 は1~12の整数を表し、 m_4 は1~3の整数を表す。

式(7)中、 A_5 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-CO-$ を表す。 R_3 は水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルキルオキシ基、又はその組み合わせからなる基を表す。 l_6 は1~12の整数を表す。式(7)中のベンゼン環に結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。

10

式(8)中、 A_6 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-CO-$ を表す。 B_3 は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、又は C_6H_4- を表す。 W_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5~8の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 l_7 は1~12の整数を表し、 m_5 、及び m_6 は、それぞれ独立に、1~3の整数を表す。)

20

【請求項8】

前記側鎖型高分子膜は、ラジカル重合性基を有するポリシロキサン(a)と、液晶性であり、且つ感光性である基及びラジカル重合性基を有するモノマー(b)とを、ラジカル重合させてなる重合体を含む、請求項1~7のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項9】

前記モノマー(b)の液晶性であり且つ感光性である基は、アゾベンゼン、スチルベン、桂皮酸、桂皮酸エステル、カルコン、クマリン、トラン及びフェニルベンゾエートよりなる群から選択される少なくとも1種から誘導される基である、請求項8に記載の液晶配向膜の製造方法。

30

【請求項10】

請求項1~9のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法により製造された液晶配向膜。

【請求項11】

請求項10に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

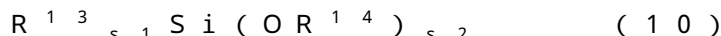
【請求項12】

ラジカル重合性基を有するポリシロキサン(a)と、液晶性であり且つ感光性である基及びラジカル重合性基を有するモノマー(b)とをラジカル重合させてなる重合体。

40

【請求項13】

前記ポリシロキサン(a)は、下記式(10)のアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンである、請求項12に記載の重合体。



(式(10)中、 R^{13} は、アクリル基、メタクリル基、スチリル基、又はアリール基で置換されたアルキル基である。 R^{14} は水素、又は炭素数1~5のアルキル基を表す。 S_1 は、1又は2であり、 S_2 は、2又は3である。)

【請求項14】

前記モノマー(b)の液晶性であり且つ感光性である基が、アゾベンゼン、スチルベン、桂皮酸、桂皮酸エステル、カルコン、クマリン、トラン及びフェニルベンゾエートよりなる群から選択される少なくとも1種から誘導される基である、請求項12又は13に

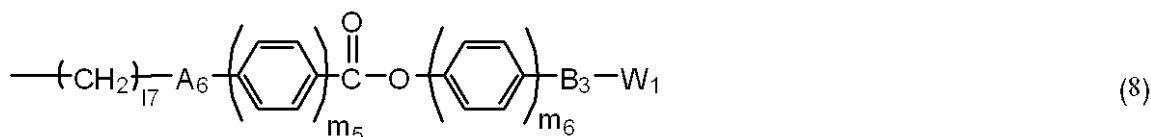
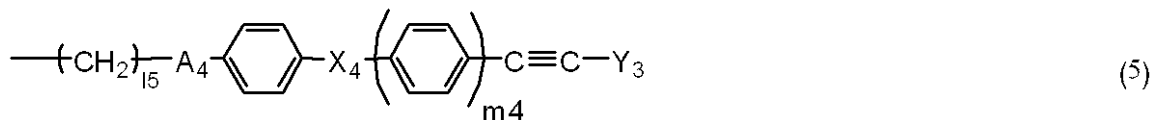
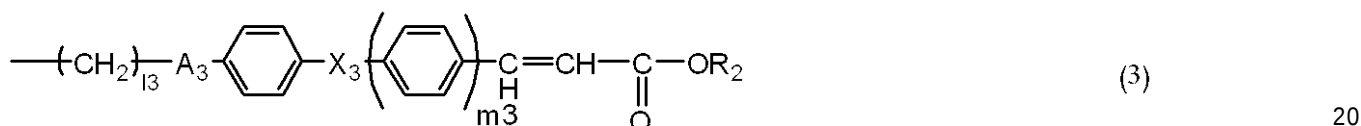
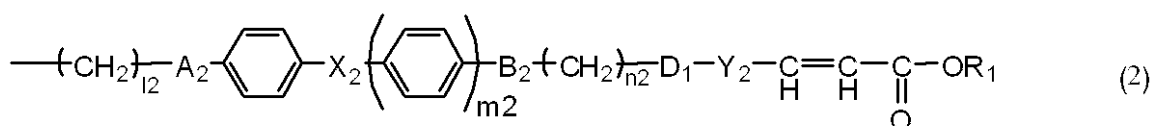
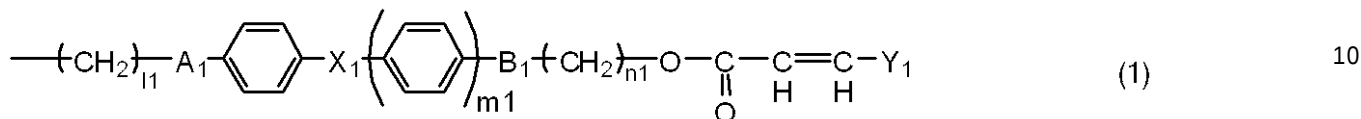
50

記載の重合体。

【請求項 15】

前記モノマー (b) は、アクリレート、メタクリレート、マレイミド及び α - メチレン - γ - ブチロラクトンよりなる群から選択される少なくとも 1 種から構成された重合性基と、下記式 (1) ~ 式 (5)、式 (7)、及び式 (8) よりなる群から選択される少なくとも 1 種の側鎖とを有するモノマーである、請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の重合体。

【化 2】



(式 (1) 中、 A_1 、及び B_1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。 Y_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数 5 ~ 8 の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 X_1 は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4- を表す。 l_1 は 1 ~ 12 の整数を表し、 m_1 は 1 ~ 3 の整数を表し、 n_1 は 1 ~ 12 の整数を表す。 40

式 (2) 中、 A_2 、 B_2 、及び D_1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。 Y_2 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数 5 ~ 8 の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞ 50

れ独立に、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 X_2 は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4- を表す。 R_1 は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 12 は1～12の整数を表し、 $m2$ は1～3の整数を表し、 $n2$ は1～12の整数を表す。

式(3)中、 A_3 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。 X_3 は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4- を表す。 R_2 は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 13 は1～12の整数を表し、 $m3$ は1～3の整数を表す。

式(4)中、 14 は1～12の整数を表す。

式(5)中、 A_4 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。 X_4 は $-\text{COO}-$ を表す。 Y_3 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 15 は1～12の整数を表し、 $m4$ は1～3の整数を表す。

式(7)中、 A_5 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。 R_3 は水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、又はその組み合わせからなる基を表す。 16 は1～12の整数を表す。式(7)中のベンゼン環に結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。

式(8)中、 A_6 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。 B_3 は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4- を表す。 W_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 17 は1～12の整数を表し、 m_5 、及び m_6 は、それぞれ独立に、1～3の整数を表す。)

【請求項16】

前記モノマー(b)の使用量が、ポリシロキサン(a)を得る際のアルコキシシラン1モルに対して、0.5～50モルである、請求項12～15のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項17】

請求項12～16のいずれか1項に記載の重合体を含有する液晶配向剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光を用いた高効率な液晶配向膜の製造方法に好適な重合体及び液晶配向剤、並びに液晶配向膜及び液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして知られ、近年では大型のテレビ用途に用いられる等、目覚ましい発展を遂げている。

液晶表示素子は、例えば、電極を備えた透明な一対の基板により液晶層を挟持して構成される。このような液晶表示素子では、液晶が基板間で所望の配向状態となるように、有機材料からなる有機膜が液晶配向膜として使用されている。

【0003】

10

20

30

40

50

すなわち、液晶配向膜は、液晶表示素子の構成部材であって、液晶を挟持する基板の液晶と接する面に形成され、その基板間で液晶を一定の方向に配向させるという役割を担っている。

また、液晶配向膜には、例えば、液晶を基板に対して平行な方向等、一定の方向に配向させるという役割に加え、液晶のプレチルト角を制御するという役割を求められることがある。こうした液晶配向膜における、液晶の配向を制御する能力（以下、配向制御能と言う。）は、液晶配向膜を構成する有機膜に対して配向処理を行うことによって与えられる。

【0004】

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

10

【0005】

しかしながら、ポリイミド等からなる液晶配向膜の表面を擦るラビング法は、発塵や静電気の発生が問題となることがあった。また、近年の液晶表示素子の高精細化や、対応する基板上の電極や液晶駆動用のスイッチング能動素子による凹凸のため、液晶配向膜の表面を布で均一に擦ることができず、均一な液晶の配向を実現できないことがあった。

20

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

【0006】

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

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

30

【0007】

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

【0008】

また、近年、光配向法では、光照射処理とともに加熱工程を組み合わせ、液晶配向膜の配向制御能を向上させる技術も検討されている（例えば、特許文献2～4を参照）。

40

【0009】

以上の例のように、光配向法による液晶配向膜の配向処理方法は、光架橋反応や光異性化反応等の光による反応を利用する。したがって、液晶配向膜の形成に用いられる材料には、それを可能とする光反応性が求められる。例えば、上述した非特許文献1では、液晶配向膜の材料にポリビニルシンナメートが用いられている。

【0010】

一方で、液晶配向膜には、上述したように、優れた信頼性等が求められる。そのため、従来のラビング処理による液晶配向膜には、上述したように、耐熱性等の信頼性や電気的特性に優れたポリイミド系の有機膜が用いられてきた。したがって、光配向法による液晶

50

配向膜においても、光反応性と信頼性の両立が求められる。

最近、高分子材料の分野では、例えば、アクリル重合体とシロキサン重合体を、別々にポリマー化して混合したアクリル-シロキサンハイブリッド材料等の高い信頼性の高分子材料を得る技術が知られている（例えば、特許文献5～9を参照）。

しかしながら、光反応への適用が必須とされる光配向法による液晶配向膜の分野では、そうした高信頼性のハイブリッド材料等の導入は進んでいない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】日本第3893659号明細書

10

【特許文献2】日本特開2007-304215号公報

【特許文献3】日本特開2007-232934号公報

【特許文献4】日本特開2008-276149号公報

【特許文献5】日本特開平7-243173号公報

【特許文献6】日本特開平9-208642号公報

【特許文献7】日本特開平4-261454号公報

【特許文献8】日本特開2003-313233号公報

【特許文献9】日本特開平1-168971号公報

【非特許文献】

【0012】

20

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

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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記のように、光配向法は、液晶表示素子の配向処理方法として従来から工業的に利用されてきたラビング法と比べて、ラビング工程そのものを不要とし、そのため大きな利点を備える。例えば、表面に凹凸のある液晶表示素子の基板に対しても配向処理を施すことができ、工業的な生産プロセスに好適な液晶配向膜の配向処理の方法となる。また、ラビングによって配向制御能がほぼ一定となるラビング法に比べ、光配向法では、偏光した光の照射量を変化させて配向制御能を制御することができる。

30

【0014】

しかしながら、光配向法では、ラビング法による場合と同程度の配向制御能を実現しようとする場合、大量の偏光した光の照射が必要となって低効率である他、安定な液晶の配向が実現できない場合があった。

【0015】

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

40

【0016】

上述したように、光照射処理とともに加熱工程を組み合わせ、液晶配向膜の配向制御能を向上させる技術も検討されているが、材料の耐熱性に問題があったり、耐熱性が十分な場合は、溶媒溶解性が極端に悪いなどの問題がある。

また、光反応性と信頼性の両立についても、未だ、十分とされる光配向法用の材料の開発はなされていない。

50

【 0 0 1 7 】

したがって、光配向法では、配向処理の高効率化や安定な液晶配向の実現が求められており、液晶配向膜に優れた配向制御能を高効率に付与できる、液晶配向膜の製造方法の開発が求められている。そして、その液晶配向膜の製造方法は、高信頼の重合体を用いて実現されることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明は、光を用いた高効率な液晶配向膜の製造方法、及び液晶配向膜の提供と、得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子を提供することを目的とする。

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、光を用いた高効率な液晶配向膜の製造方法に好適なる重合体と、その重合体を含む液晶配向剤を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 0 】

すなわち、本発明は、以下の要旨を有するもので有る。

(1) 基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子膜を形成する工程 [I]、

前記側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程 [I I]、

紫外線の照射された前記側鎖型高分子膜を、該側鎖型高分子膜が液晶性を発現する範囲内の温度で加熱する工程 [I I I]、及び

加熱された前記側鎖高分子膜を、工程 [I I I] の加熱温度以上の温度でさらに加熱する工程 [I V]、

20

を有することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【 0 0 2 1 】

(2) 工程 [I I I] の加熱温度は、前記側鎖型高分子膜が液晶性を発現する温度範囲の下限より 1 0 高い温度から、その液晶温度範囲の上限より 1 0 低い温度までの範囲内である、上記 (1) に記載の液晶配向膜の製造方法。

(3) 工程 [I I I] の加熱温度は、 2 0 0 以下の温度である、上記 (1) 又は (2) に記載の液晶配向膜の製造方法。

【 0 0 2 2 】

(4) 工程 [I I I] の加熱温度は、前記側鎖型高分子膜の側鎖が再配向する温度である、上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

30

(5) 工程 [I I I] の加熱温度は、前記側鎖型高分子膜の側鎖が再配向する温度であり、工程 [I V] の加熱温度は、工程 [I I I] による再配向を固定化させる温度である、上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

【 0 0 2 3 】

(6) 前記液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子膜中に含有される感光性基が、アゾベンゼン、スチルベン、桂皮酸、桂皮酸エステル、カルコン、クマリン、トラン及びフェニルベンゾエートよりなる群から選択される少なくとも 1 種から誘導される基である、上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

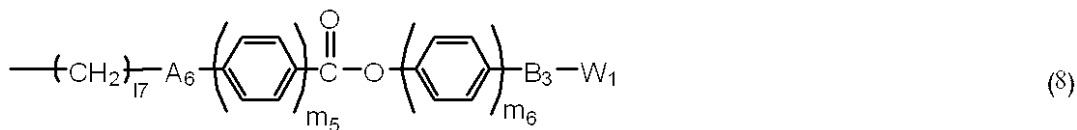
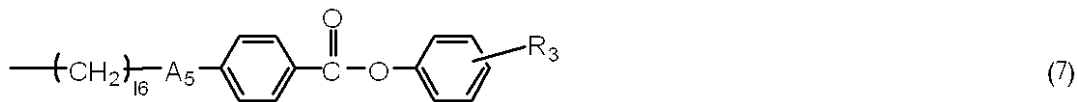
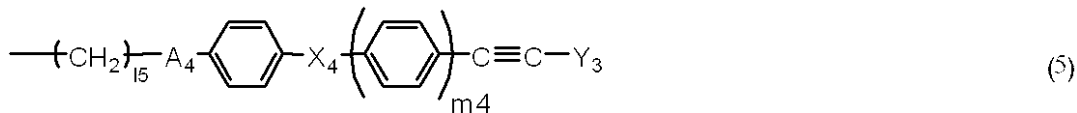
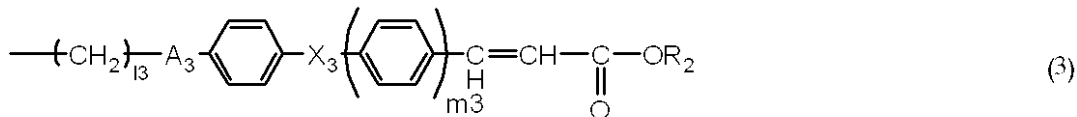
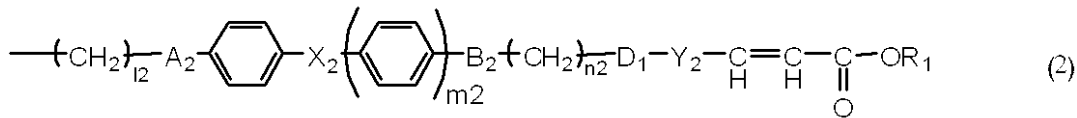
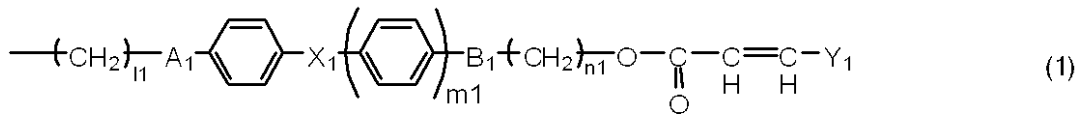
【 0 0 2 4 】

(7) 前記側鎖型高分子膜は、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル、アクリレート、メタクリレート、マレイミド、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン及びシロキサンよりなる群から選択される少なくとも 1 種から構成された主鎖と、下記式 (1) ~ 式 (5)、式 (7)、及び式 (8) よりなる群から選択される少なくとも 1 種の側鎖とを有する構造を含有する、上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

40

【 0 0 2 5 】

【化 1】



【0026】

(式(1)中、 A_1 、及び B_1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-CO-$ を表す。 Y_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 X_1 は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、又は C_6H_4- を表す。 l_1 は1～12の整数を表し、 m_1 は1～3の整数を表し、 n_1 は1～12の整数を表す。

【0027】

式(2)中、 A_2 、 B_2 、及び D_1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-CO-$ を表す。 Y_2 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 X_2 は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、又は C_6H_4- を表す。 R_1 は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 l_2 は1～12の整数を表し、 m_2 は1～3の整数を表し、 n_2 は1～12の整数を表す。

【0028】

式(3)中、 A_3 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-CO-$ を表す。 X_3 は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、

10

20

30

40

50

、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、又は C_6H_4- を表す。 R_2 は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 l_3 は1～12の整数を表し、 m_3 は1～3の整数を表す。

式(4)中、 l_4 は1～12の整数を表す。

【0029】

式(5)中、 A_4 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-CO-$ を表す。 X_4 は $-COO-$ を表す。 Y_3 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 l_5 は1～12の整数を表し、 m_4 は1～3の整数を表す。

10

【0030】

式(7)中、 A_5 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-CO-$ を表す。 R_3 は水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、又はその組み合わせからなる基を表す。 l_6 は1～12の整数を表す。式(7)中のベンゼン環に結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。

【0031】

式(8)中、 A_6 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-CO-$ を表す。 B_3 は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、又は C_6H_4- を表す。 W_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。 l_7 は1～12の整数を表し、 m_5 、及び m_6 は、それぞれ独立に、1～3の整数を表す。

20

【0032】

(8)前記側鎖型高分子膜は、ラジカル重合性基を有するポリシロキサン(a)と、液晶性であり、且つ感光性である基及びラジカル重合性基を有するモノマー(b)とを、ラジカル重合させてなる重合体を含む、上記(1)～(7)のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

30

【0033】

(9)前記モノマー(b)の液晶性であり且つ感光性である基は、アゾベンゼン、スチルベン、桂皮酸、桂皮酸エステル、カルコン、クマリン、トラン及びフェニルベンゾエートよりなる群から選択される少なくとも1種から誘導される基である、上記(8)に記載の液晶配向膜の製造方法。

【0034】

(10)上記(1)～(9)のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法により製造された液晶配向膜。

40

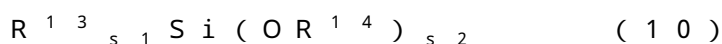
(11)上記(10)に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【0035】

(12)ラジカル重合性基を有するポリシロキサン(a)と、液晶性であり且つ感光性である基及びラジカル重合性基を有するモノマー(b)とをラジカル重合させてなる重合体。

【0036】

(13)前記ポリシロキサン(a)は、下記式(10)のアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンである、請求項12に記載の重合体。



50

(式(10)中、 R^{13} は、アクリル基、メタクリル基、スチリル基、又はアリール基で置換されたアルキル基である。 R^{14} は水素、又は炭素数1～5のアルキル基を表す。 $S1$ は、1又は2であり、 $S2$ は、2又は3である。)

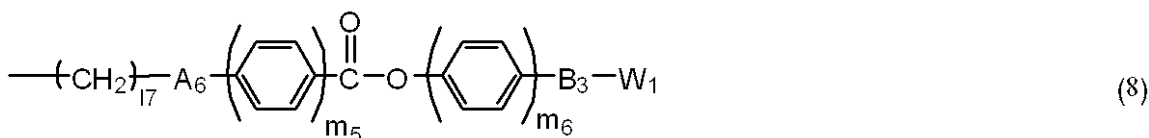
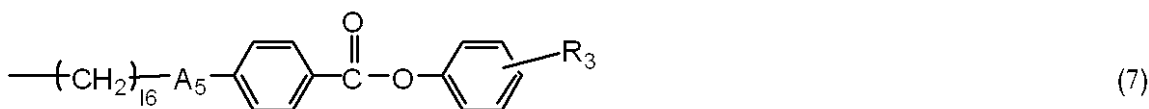
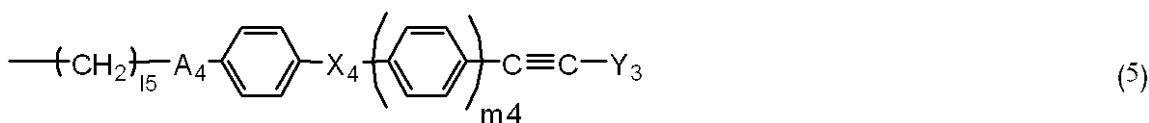
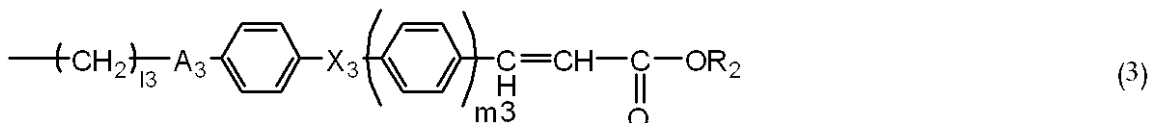
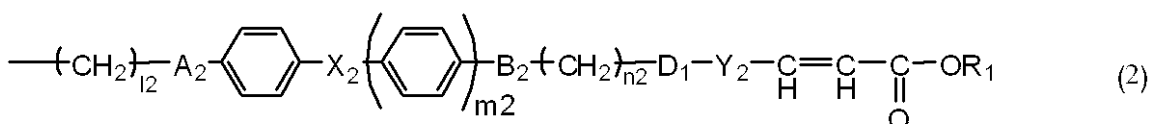
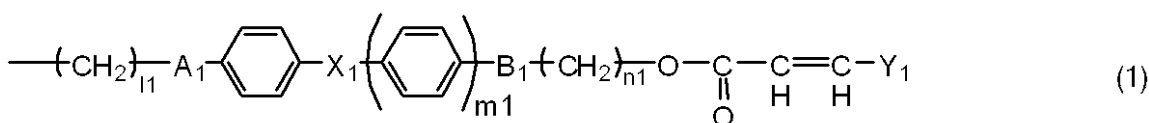
(14)前記モノマー(b)の液晶性であり且つ感光性である基が、アゾベンゼン、スチルベン、桂皮酸、桂皮酸エステル、カルコン、クマリン、トラン及びフェニルベンゾエートよりなる群から選択される少なくとも1種から誘導される基である、上記(12)又は(13)に記載の重合体。

【0037】

(15)前記モノマー(b)は、炭化水素、アクリレート、メタクリレート、マレイミド及び α -メチレン- γ -ブチロラクトンよりなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、下記式(1)～式(5)、式(7)、及び式(8)よりなる群から選択される少なくとも1種の側鎖とを有するモノマーである、上記(12)～(14)のいずれか1項に記載の重合体。

【0038】

【化2】



【0039】

(式(1)中、 A_1 、及び B_1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。 Y_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、ア

10

20

30

40

50

ルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。X₁は単結合、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、又はC₆H₄-を表す。l₁は1～12の整数を表し、m₁は1～3の整数を表し、n₁は1～12の整数を表す。

【0040】

式(2)中、A₂、B₂、及びD₁は、それぞれ独立に、単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、又は-NH-CO-を表す。Y₂はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。X₂は単結合、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、又はC₆H₄-を表す。R₁は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。l₂は1～12の整数を表し、m₂は1～3の整数を表し、n₂は1～12の整数を表す。

10

【0041】

式(3)中、A₃は単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、又は-NH-CO-を表す。X₃は単結合、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、又はC₆H₄-を表す。R₂は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。l₃は1～12の整数を表し、m₃は1～3の整数を表す。

式(4)中、l₄は1～12の整数を表す。

【0042】

式(5)中、A₄は単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、又は-NH-CO-を表す。X₄は-COO-を表す。Y₃はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。l₅は1～12の整数を表し、m₄は1～3の整数を表す。

20

【0043】

式(7)中、A₅は単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、又は-NH-CO-を表す。R₃は水素原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、又はその組み合わせからなる基を表す。l₆は1～12の整数を表す。式(7)中のベンゼン環に結合する水素原子は、それぞれ独立に、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。

30

【0044】

式(8)中、A₆は単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、又は-NH-CO-を表す。B₃は単結合、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、又はC₆H₄-を表す。W₁はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、又はそれらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。l₇は1～12の整数を表し、m₅、及びm₆は、それぞれ独立に、1～3の整数を表す。

40

【0045】

(16)前記モノマー(b)の使用量が、ポリシロキサン(a)を得る際のアロキシシラン1モルに対して、0.5～50モルである、上記(12)～(15)のいずれか1項に記載の重合体。

(17)上記(12)～(16)のいずれかに記載の重合体を含む液晶配向剤。

【0046】

なお、本発明の側鎖型高分子膜は、液晶性や光反応性を失わない範囲で、光反応性を持

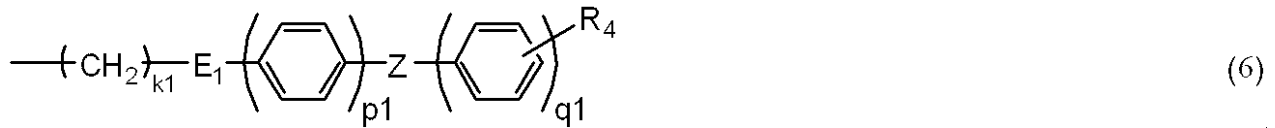
50

たない側鎖構造と併用し、含有する構造としても良い。

光反応性を持たない側鎖構造の例を挙げると、下記式(6)のような構造が挙げられる。

【0047】

【化3】



【0048】

上記式(6)中、 E_1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。

Zは単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4- を表す。

k_1 は1~12の整数を表し、 p_1 、及び q_1 は、それぞれ独立して、0~3の整数を表す。

R_4 は水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1~6のアルキルオキシ基、カルボキシ基、又は、その組み合わせからなる基を表す。

【発明の効果】

【0049】

本発明によれば、高効率な配向処理を可能とする液晶配向膜の製造方法により、光を用いた高効率な配向処理を実現して液晶配向膜が得られ、該液晶配向膜を備えた液晶表示素子が得られる。

さらに、本発明によれば、上記のような液晶配向膜に好適に用いることができる重合体、及び該重合体を含有する液晶配向剤が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明の第1形態の液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する図であり、(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を示す図であり、(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を示す図であり、(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を示す図であり、(d)は加熱後に第2の加熱処理を行って配向を固定化した側鎖型高分子膜の状態を示す図である。

【0051】

【図2】本発明の第1形態の液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する図であり、(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を示す図であり、(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を示す図であり、(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を示す図であり、(d)は加熱後に第2の加熱処理を行って配向を固定化した側鎖型高分子膜の状態を示す図である。

【0052】

【図3】本発明の第2形態の液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する図であり、(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を示す図であり、(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を示す図であり、(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を示す図である。

【0053】

【図4】本発明の第2形態の液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する図であり、(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を示す図であり、(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を示す図であり、(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を示す図である。

【0054】

【図5】実施例4で得られた液晶配向膜の、照射された紫外線の偏光電界ベクトルに対し

て平行と垂直の紫外線吸収スペクトルである。

【図6】実施例6で得られた液晶配向膜の、照射された紫外線の偏光電界ベクトルに対して平行と垂直の紫外線吸収スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0055】

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

本発明の液晶配向膜の製造方法は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜を用い、ラビング処理を行うこと無く、偏光照射によって配向処理を行う方法を利用する。

液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜は、ラジカル重合性基を有するポリシロキサン(a)と、液晶性であり且つ感光性である基とラジカル重合性基とを有するモノマー(b)とをラジカル重合させてなる重合体を含んで形成される。

10

【0056】

偏光照射の後で、上記側鎖型高分子膜を加熱する工程を設けて液晶配向膜を製造する。このとき、加熱工程を温度の異なる第1の加熱工程と第2の加熱工程との2段階とする。さらに、偏光の照射量と偏光照射後の第1の加熱工程での加熱温度を最適化することにより、液晶配向膜において高効率な配向処理を実現する。その後、第2の加熱工程で、液晶配向膜において形成された配向状態を固定化する。その結果、本発明では、液晶配向膜において、高い効率で、かつ良好な配向制御能の付与を実現することができる。

以下、本発明について詳しく説明する。

【0057】

20

<側鎖型高分子(重合体)及び側鎖型高分子膜>

本発明の液晶配向膜の製造方法において用いる、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜は、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、すなわち、重合体の膜である。そして、重合体の主鎖に結合する側鎖は感光性を有し、光に感応して架橋反応、異性化反応、又は光フリース転位を起こすことができる。

【0058】

主鎖に結合する感光性を有する基は特に限定されないが、光に感応して架橋反応、又は光フリース転位を起こす構造が望ましい。この場合、熱等の外部ストレスに曝されたとしても、実現された配向制御能を長期間安定に保持することができる。

【0059】

30

本発明の液晶配向膜の製造方法において用いる、所定の温度範囲で、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜の構造は、そうした特性を満足するものであれば特に限定されないが、その側鎖型高分子の側鎖構造に剛直なメソゲン成分を有することが好ましい。この場合、その側鎖型高分子を液晶配向膜に用いた際に、安定な液晶配向を得ることができる。

そのような側鎖型高分子の構造としては、例えば、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖が、ビフェニル基、ターフェニル基、フェニルシクロヘキシル基、フェニルベンゾエート基、アゾベンゼン基等のメソゲン成分と、先端部に結合された、光に感応して架橋反応や異性化反応をする感光性基とを有する構造や、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖がメソゲン成分ともなり、且つ光フリース転位反応をするフェニルベンゾエート基を有する構造とすることができる。

40

【0060】

尚、以下では、本発明の液晶配向膜の製造方法において用いられる、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜について、適宜、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜と称することや、単に、本発明の側鎖型高分子膜と称することがある。

【0061】

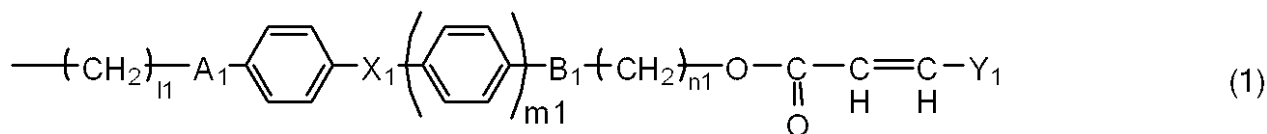
本発明の液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜の具体例としては、アクリレート、メタクリレート、マレイミド、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、シロキサン、イタコネート、フマレート、マレエート、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン、ポリアミク酸、ポリイミド、ポリウレア、ポリアミド、ポリエーテル、及びポリアミク

50

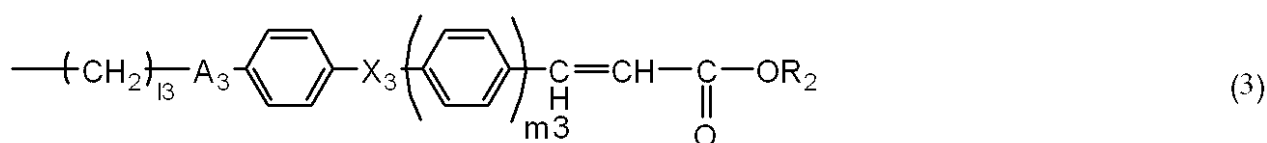
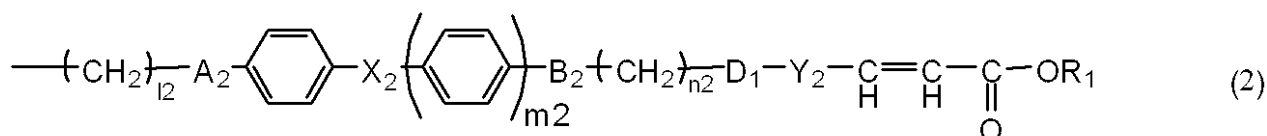
酸エステルよりなる群から選択される少なくとも 1 種から構成された主鎖と、下記の式 (1) ~ 式 (5)、式 (7)、及び式 (8) よりなる群から選択される少なくとも 1 種の側鎖とを有する構造を有することが好ましい。

【 0 0 6 2 】

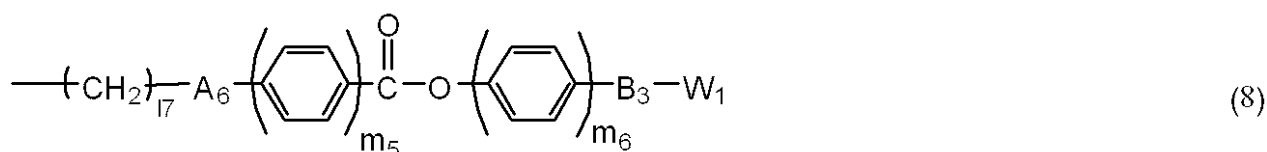
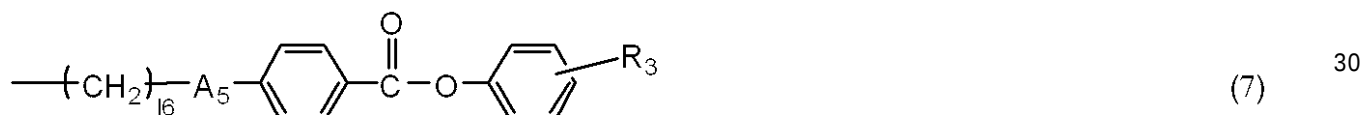
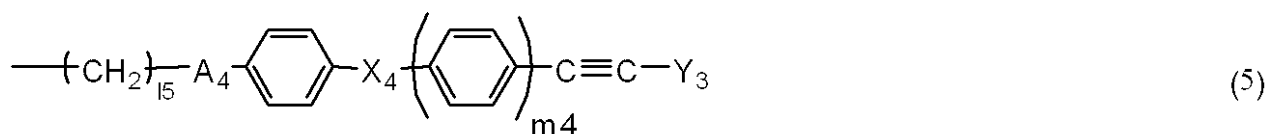
【 化 4 】



10



20



【 0 0 6 3 】

上記式 (1) 中、 A_1 、及び B_1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-NH-CO-$ を表す。

40

Y_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数 5 ~ 8 の環状炭化水素、又は、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。

X_1 は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、又は C_6H_4- を表す。

l_1 は 1 ~ 12 の整数を表し、 m_1 は 1 ~ 3 の整数を表し、 n_1 は 1 ~ 12 の整数を表す。

【 0 0 6 4 】

上記式 (2) 中、 A_2 、 B_2 、及び D_1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH$

50

$_2$ -、-COO-、-OCO-、-CONH-、又は-NH-CO-を表す。

Y_2 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数 5 ~ 8 の環状炭化水素、又は、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。

X_2 は単結合、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、又はC₆H₄-を表す。

R_1 は水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

l_2 は 1 ~ 12 の整数を表し、 m_2 は 1 ~ 3 の整数を表し、 n_2 は 1 ~ 12 の整数を表す。

10

【0065】

上記式(3)中、 A_3 は単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、又は-NH-CO-を表す。

X_3 は単結合、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、又はC₆H₄-を表し、 R_2 は水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

l_3 は 1 ~ 12 の整数を表し、 m_3 は 1 ~ 3 の整数を表す。

上記式(4)中、 l_4 は 1 ~ 12 の整数を表す。

【0066】

上記式(5)中、 A_4 は単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、又は-NH-CO-を表す。

20

X_4 は -COO- を表す。

Y_3 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、又は、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、-NO₂、-CN、-CH=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。

l_5 は 1 ~ 12 の整数を表し、 m_4 は 1 ~ 3 の整数を表す。

【0067】

上記式(7)中、 A_5 は単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、又は-NH-CO-を表す。

R_3 は水素原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルオキシ基、又は、その組み合わせからなる基を表す。

30

l_6 は 1 ~ 12 の整数を表す。

式(7)中のベンゼン環に結合する水素原子は、それぞれ独立に、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。

【0068】

上記式(8)中、 A_6 は単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、又は-NH-CO-を表す。

B_3 は単結合、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、又はC₆H₄-を表す。

40

W_1 はベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数 5 ~ 8 の環状炭化水素、又は、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子は、それぞれ独立に、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い。

l_7 は 1 ~ 12 の整数を表し、 m_5 、及び m_6 は、それぞれ独立に、1 ~ 3 の整数を表す。

【0069】

上記式(1)~式(5)、式(7)、及び式(8)で表される側鎖は、ビフェニル、ターフェニル、フェニルシクロヘキシル、フェニルベンゾエート、アゾベンゼン等の基をメ

50

ソゲン成分として有する構造を備える。そして、その先端部には、光に感応して二量化反応を起こし、架橋反応をする感光性基を有するか、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖がメソゲン成分ともなり、かつ光フリース転位反応をするフェニルベンゾエート基を有するか、少なくともいずれか一方の基を有する。

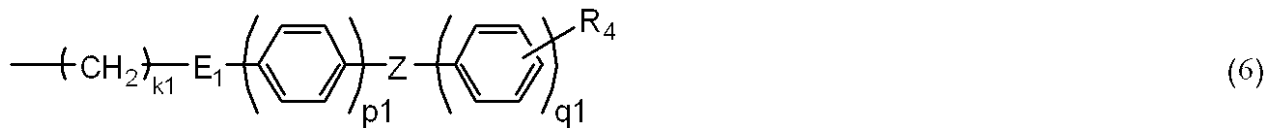
【 0 0 7 0 】

本発明の液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜は、上述した主鎖とともに、上記式(1)～式(5)、式(7)、及び式(8)よりなる群から選択される少なくとも1種の側鎖に加え、液晶性や光反応性を失わない範囲で、光反応性を持たない側鎖構造と併用し、含有する構造としても良い。

光反応性を持たない側鎖構造の例を挙げると、下記式(6)のような構造が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

【化5】



【 0 0 7 2 】

上記式(6)中、 E_1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ を表す。

Z は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、又は C_6H_4- を表す。

k_1 は1～12の整数を表し、 p_1 、及び q_1 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。

R_4 は水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、カルボキシル基、又は、その組み合わせからなる基を表す。

【 0 0 7 3 】

<ポリシロキサン(a)>

本発明の液晶配向膜の製造方法において使用する、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜の形成に用いられる、ラジカル重合性基を有するポリシロキサン(a)について説明する。

【 0 0 7 4 】

側鎖型高分子膜の材料として用いられるポリシロキサン(a)は、下記式(10)で表されるアルコキシシランを含有するアルコキシシランを重縮合して得られるポリシロキサンである。



【 0 0 7 5 】

上記式(10)中、 R^{13} は、アクリル基、メタクリル基、スチリル基、又はアリール基で置換されたアルキル基である。

R^{14} は水素、又は炭素数1～5のアルキル基を表す。

s_1 は、1又は2であり、 s_2 は、2又は3である。

上記式(10)で表されるアルコキシシランの R^{13} (以下、第二の特定有機基ともいう)は、アクリル基、メタクリル基、スチリル基、及びアリール基よりなる群から選択される少なくとも一つで置換されたアルキル基である。置換されている水素原子は1つ以上であり、好ましくは1つである。

アルキル基の炭素数は1～30が好ましく、より好ましくは1～20である。更に好ましくは1～10である。アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよいが、直鎖状がより好ましい。

【 0 0 7 6 】

上記式(10)で表されるアルコキシシランの R^{14} は、炭素数1~5のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~3であり、特に好ましくは炭素数1~2である。

【0077】

上記式(10)で表されるアルコキシシランの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

上記式(10)で表されるアルコキシシランとしては、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシエチルトリエトキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、スチリルエチルトリエトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランである。

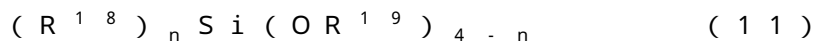
10

【0078】

ポリシロキサン(a)の製造には、上記式(10)で表されるアルコキシシラン以外に、基板との密着性、液晶分子との親和性等の改善を目的として、本発明の効果を損なわない限りにおいて、下記式(11)で表されるアルコキシシランを一種又は複数種使用することもできる。下記式(11)で表されるアルコキシシランは、ポリシロキサンに種々の特性を付与させることが可能であるため、必要な特性に応じて、一種又は複数種を選択して用いることができる。

【0079】

20



【0080】

上記式(11)中、 R^{18} は、水素原子、又はヘテロ原子、ハロゲン原子、アミノ基、グリシドキシ基、メルカプト基、イソシアネート基若しくはウレイド基で置換されていてもよい、炭素数1~10の炭化水素基である。

【0081】

上記式(11)中、 R^{19} は炭素数1~5、好ましくは炭素数1~3のアルキル基である。

上記式(11)中、nは0~3、好ましくは0~2の整数である。

【0082】

30

上記式(11)で表されるアルコキシシランの R^{18} は、水素原子又は炭素数が1~10の炭化水素基(以下、第三の特定有機基ともいう)である。

【0083】

第三の特定有機基の例としては、脂肪族炭化水素基；脂肪族環、芳香族環及びヘテロ環のような環構造の炭化水素基；不飽和結合を有する炭化水素基；及び酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子等を含んでいてもよく、分岐構造を有していてもよい、炭素数が1~6の炭化水素基である。加えて、この第三の特定有機基はハロゲン原子、アミノ基、グリシドキシ基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基等で置換されていてもよい。

【0084】

40

以下に、上記式(11)で表されるアルコキシシランの具体例を挙げるが、これに限定されるものではない。3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、2-(2-アミノエチルチオエチル)トリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、プロモプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチ

50

ルジエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン及び γ -ウレイドプロピルトリプロボキシシラン等が挙げられる。

【0085】

上記式(11)で表されるアルコキシシランにおいて、 n が0であるアルコキシシランは、テトラアルコキシシランである。テトラアルコキシシランは、式(10)で表されるアルコキシシランと縮合しやすいので、本発明で用いられるポリシロキサン(a)を得るために好ましい。

【0086】

式(11)において、 n が0であるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロボキシシラン、又はテトラブトキシシランがより好ましく、特に、テトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランが好ましい。

【0087】

本発明では、式(10)で表されるアルコキシシランが、ポリシロキサン(a)の製造に使用される全アルコキシシラン中、1~30モル%、特に好ましくは5~20モル%含まれるのが好ましい。

【0088】

<モノマー(b)>

本発明の液晶配向膜の製造方法において使用する、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜の形成の用いられるモノマー(b)は、液晶性であり且つ感光性である基とラジカル重合性基とを有する。

【0089】

モノマー(b)の液晶性であり且つ感光性である基は、アゾベンゼン、スチルベン、桂皮酸、桂皮酸エステル、カルコン、クマリン、トラン及びフェニルベンゾエートよりなる群から選択される少なくとも1種から誘導される基である。

例えば、モノマー(b)は、炭化水素、アクリレート、メタクリレート、マレイミド及び α -メチレン- γ -ブチロラクトンよりなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式(1)~式(5)、式(7)及び式(8)よりなる群から選択される少なくとも1種の側鎖とを有するモノマーであることが好ましい。

【0090】

モノマー(b)は、上述したポリシロキサン(a)とともに用いられて重合体を形成することができ、本発明の側鎖型高分子膜の形成の用いることができる。

【0091】

<側鎖型高分子の製造>

本発明の側鎖型高分子膜における側鎖型高分子は、上述したポリシロキサン(a)と、液晶性であり且つ感光性である基とラジカル重合性基とを有するモノマー(b)とをラジカル重合させることにより得られる重合体を含む。

重合体は、例えば、ポリシロキサン(a)と、液晶性であり且つ感光性である基とラジカル重合性基とを有するモノマー(b)と、重合開始剤等とを共存させた溶剤中において、50~110の温度下で重合反応することにより得られる。

モノマー(b)の使用量は、ポリシロキサン(a)を得る際のアルコキシシラン1モルに対して、0.5~50モルが好ましく、1~10モルがさらに好ましい。

【0092】

重合体を得る際、用いられる溶剤は、ポリシロキサン(a)及び液晶性であり且つ感光性である基とラジカル重合性基とを有するモノマー(b)、必要に応じて添加される重合開始剤等を溶解するものであれば特に限定されない。

【0093】

溶剤の具体例としては、例えば、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテ-

10

20

30

40

50

ト、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2 - ブタノン、3 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - ペンタノン、2 - ヘプタノン、 γ - ブチロラクトン、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン等が挙げられる。

10

【0094】

上述した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 (AIBN)、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 - ブチルペルオキシビバレート、1, 1' - ビス - (t - ブチルペルオキシ)シクロヘキサンの有機過酸化物及び過酸化水素が挙げられる。中でも、例えば、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) が好ましい。

20

【0095】

重合開始剤の含有量は、上述したモノマー (b) の1モルに対して、3 ~ 50モル%が好ましく、5 ~ 30モル%がさらに好ましい。

【0096】

< 液晶配向膜の製造方法 >

次に、本発明の液晶配向膜の製造方法について説明する。

【0097】

本発明の液晶配向膜の製造方法は、上述した側鎖型高分子を用いて基板上に塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射する。次いで、第1回目の加熱を行うことにより側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現し、さらに第2回目の加熱によって固定化して、優れた液晶の配向制御能を備えた液晶配向膜を製造する。

30

【0098】

より詳細には、上述した側鎖型高分子膜の側鎖型高分子における光反応と液晶性に基づく自己組織化によって誘起される分子再配向の原理を利用して、側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現する。

さらに、本発明の液晶配向膜の製造方法で、側鎖型高分子の光反応性基として光架橋性基を有する構造の場合、その側鎖型高分子を用いて基板上に塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射して第1の配向処理を行い、次いで、側鎖型高分子膜が液晶性を発現する範囲内の温度で、第1回目の加熱 (第1の加熱処理とも言う。) を行って、第2の配向処理となる再配向処理を行う。

40

【0099】

そして、上記再配向処理を行った後、上述した第1回目の加熱の温度以上の温度で、さらに第2回目の加熱 (第2の加熱処理とも言う。) を行い、含有するポリシロキサン構造部分を縮合させる。そして、第2の加熱処理は、光照射と第1の加熱処理によって側鎖型高分子膜中に導入された異方性の固定化を行うことにより、高効率な液晶配向膜の製造を可能とする。併せて、ポリシロキサン構造に基づく高信頼性の液晶配向膜を提供することができる。

【0100】

本発明の液晶配向膜の製造方法は、より具体的には、

[I]; 基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子膜を形成する工程、

50

[I I] ; 工程 [I] で得られた側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程、
[I I I] 工程 [I I] で偏光した紫外線の照射された側鎖型高分子膜を加熱する工程、及び

[I V] ; 工程 [I I I] で加熱された側鎖型高分子膜を、工程 [I I I] と異なる温度でさらに加熱する工程、
を有して構成される。

【 0 1 0 1 】

以下、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた本発明を第 1 形態と称し、光反応性基として光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた本発明を第 2 形態と称し、図 1 (a) ~ (d)、図 2 (a) ~ (d)、図 3 (a) ~ (c)、及び、図 4 (a) ~ (c) を参照しながら、さらに説明する。

10

【 0 1 0 2 】

図 1 (a) ~ (d) に示す、本発明の第 1 形態の液晶配向膜の製造方法における、側鎖型高分子膜への異方性の導入処理で、工程 [I I] の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 ~ 15 % の範囲内である場合は、まず、基板上に本発明の側鎖型高分子膜 1 を形成する。図 1 (a) に示すように、基板上に形成された側鎖型高分子膜 1 では、側鎖 2 がランダムに配列する構造を有する。側鎖型高分子膜 1 の側鎖 2 のランダム配列に従い、側鎖 2 のメソゲン成分及び感光性基もランダムに配向しており、その側鎖型高分子膜 1 は等方性である。

尚、 ΔA とは、本発明の側鎖型高分子膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である。

20

【 0 1 0 3 】

図 2 (a) ~ (d) に示す、本発明の第 1 形態の液晶配向膜の製造方法における、側鎖型高分子膜への異方性の導入処理で、工程 [I I] の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 15 ~ 70 % の範囲内である場合は、まず、基板上に本発明の側鎖型高分子膜 3 を形成する。図 2 (a) に示すように、基板上に形成された側鎖型高分子膜 3 では、側鎖 4 がランダムに配列する構造を有する。側鎖型高分子膜 3 の側鎖 4 のランダム配列に従い、側鎖 4 のメソゲン成分及び感光性基もランダムに配向しており、その側鎖型高分子膜 2 は等方性である。

30

【 0 1 0 4 】

図 3 (a) ~ (c) に示す、本発明の第 2 形態の液晶配向膜の製造方法における、側鎖型高分子膜への異方性の導入処理で、上述の式 (7) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いた場合において、工程 [I I] の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 ~ 70 % の範囲内である場合は、まず、基板上に側鎖型高分子膜 5 を形成する。図 3 (a) に示すように、基板上に形成された側鎖型高分子膜 5 では、側鎖 6 がランダムに配列する構造を有する。側鎖型高分子膜 5 の側鎖 6 のランダム配列に従い、側鎖 6 のメソゲン成分及び感光性基もランダムに配向しており、その側鎖型高分子膜 5 は等方性である。

【 0 1 0 5 】

図 4 (a) ~ (c) に示す、本発明の第 2 形態の液晶配向膜の製造方法における、側鎖型高分子膜への異方性の導入処理で、上述の式 (8) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いた場合において、工程 [I I] の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 ~ 70 % の範囲内である場合は、まず、基板上に側鎖型高分子膜 7 を形成する。図 4 (a) に示すように、基板上に形成された本実施の形態の側鎖型高分子膜 7 では、側鎖 8 がランダムに配列する構造を有する。側鎖型高分子膜 7 の側鎖 8 のランダム配列に従い、側鎖 8 のメソゲン成分及び感光性基もランダムに配向しており、その側鎖型高分子膜 7 は等方性である。

40

【 0 1 0 6 】

図 1 (a) ~ (d) に示す、本発明の第 1 形態で、工程 [I I] の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 ~ 15 % の範囲内である場合において、この等方性の側

50

鎖型高分子膜 1 に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図 1 (b) に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖 2 のうちの、感光性基を有する側鎖 2 a の感光性基が、優先的に二量化反応等の光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖 2 a の密度が照射紫外線の偏光方向で僅かに高くなり、結果として側鎖型高分子膜 1 に非常に小さな異方性が付与される。

【 0 1 0 7 】

図 2 (a) ~ (d) に示す、本発明の第 1 形態で、工程 [I I] の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 15 ~ 70 % の範囲内である場合において、この等方性の側鎖型高分子膜 3 に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図 2 (b) に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖 4 のうちの、感光性基を有する側鎖 4 a の感光性基が、優先的に二量化反応等の光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖 4 a の密度が照射紫外線の偏光方向で高くなり、結果として側鎖型高分子膜 3 に小さな異方性が付与される。

10

【 0 1 0 8 】

図 3 (a) ~ (c) に示す、本発明の第 2 形態で、上述の式 (7) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いて、工程 [I I] の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 ~ 70 % の範囲内である場合において、この等方性の側鎖型高分子膜 5 に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図 3 (b) に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖 6 のうちの、感光性基を有する側鎖 6 a の感光性基が、優先的に光フリース転位等の光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖 6 a の密度が照射紫外線の偏光方向で僅かに高くなり、結果として側鎖型高分子膜 5 に非常に小さな異方性が付与される。

20

【 0 1 0 9 】

図 4 (a) ~ (c) に示す、本発明の第 2 形態で、上述の式 (8) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いて、工程 [I I] の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 ~ 70 % の範囲内である場合において、この等方性の側鎖型高分子膜 7 に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図 4 (b) に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖 8 のうちの、感光性基を有する側鎖 8 a の感光性基が、優先的に光フリース転位等の光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖 8 a の密度が照射紫外線の偏光方向で高くなり、結果として側鎖型高分子膜 7 に小さな異方性が付与される。

30

【 0 1 1 0 】

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

40

【 0 1 1 1 】

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

50

より大きな異方性が付与されることになる。

【 0 1 1 2 】

同様に、図 3 (a) ~ (c) に示す、本発明の第 2 形態で、上述の式 (7) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いて、工程 [I I] の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 ~ 7 0 % の範囲内である場合において、偏光照射後の側鎖型高分子膜 5 を加熱し、液晶状態にする。すると、図 3 (c) に示すように、側鎖型高分子膜 5 では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた光フリース転位反応の量が異なっている。この場合、照射紫外線の偏光方向と垂直方向に生じた光フリース転位体の液晶配向力が、反応前の側鎖の液晶配向力より強いため、照射紫外線の偏光方向と垂直な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖 6 が再配向する。その結果、光フリース転位反応で誘起された側鎖型高分子膜 5 の非常に小さな異方性は、熱によって増幅され、側鎖型高分子膜 5 において、より大きな異方性が付与されることになる。

10

【 0 1 1 3 】

同様に、図 4 (a) ~ (c) に示す、本発明の第 2 形態で、上述の式 (8) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いて、工程 [I I] の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1 ~ 7 0 % の範囲内である場合において、偏光照射後の側鎖型高分子膜 7 を加熱し、液晶状態にする。すると、図 4 (c) に示すように、側鎖型高分子膜 7 では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた光フリース転位反応の量が異なっている。光フリース転位体 8 (a) のアンカリング力は転位前の側鎖 8 より強いため、ある一定量以上の光フリース転位体が生じると、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖 8 が再配向する。その結果、光フリース転位反応で誘起された側鎖型高分子膜 7 の小さな異方性は、熱によって増幅され、側鎖型高分子膜 7 において、より大きな異方性が付与されることになる。

20

【 0 1 1 4 】

さらに、本発明の第 1 形態において、その側鎖型高分子は、上述したポリシロキサン (a) に由来するポリシロキサン構造を有している。そのため、本発明の側鎖型高分子膜は、図 1 (c) や図 2 (c) に示されるような、メソゲンの自己組織化により、異方性が誘起された後、そのポリシロキサン構造に起因する熱反応 (架橋反応) が生じる温度で、第 2 の加熱処理を行うことで、その異方性を固定化することができる。すなわち、本発明の側鎖型高分子膜は、図 1 (d) や図 2 (d) に示すように、第 2 の加熱処理により、側鎖 2 b や側鎖 4 b の配向方向に誘起された、大きな異方性を固定化することができる。第 2 の加熱処理の温度は、シロキサンの熱反応が生じる温度とすることが好ましく、例えば、2 0 0 以上の温度とすることができる。

30

【 0 1 1 5 】

さらに、本発明の第 2 形態においても、その側鎖型高分子は、上述したポリシロキサン (a) に由来するポリシロキサン構造を有している。そのため、本発明の側鎖型高分子膜は、図 3 (c) や図 4 (c) に示されるような、メソゲンの自己組織化により、異方性が誘起された後、そのポリシロキサン構造に起因する熱反応 (架橋反応) が生じる温度で、第 2 の加熱処理を行うことで、その異方性を固定化することができる。すなわち、本発明の側鎖型高分子膜は、図示されないが、上述の第 1 形態と同様に、第 2 の加熱処理により、誘起された大きな異方性を固定化することができる。第 2 の加熱処理の温度は、上述の第 1 形態と同様に、シロキサンの熱反応が生じる温度とすることが好ましく、例えば、2 0 0 以上の温度とすることができる。

40

【 0 1 1 6 】

したがって、本発明の液晶配向膜の製造方法では、側鎖型高分子膜への偏光した紫外線の照射と再配向のための第 1 の加熱処理、さらに、固定化のための第 2 の加熱処理とを順次行うことにより、高効率に異方性の導入された液晶配向膜を得ることができる。

【 0 1 1 7 】

50

また、本発明の液晶配向膜の製造方法では、側鎖型高分子膜への偏光した紫外線の照射量と、第1の加熱処理及び第2の加熱処理における加熱温度をそれぞれの目的に対応させて最適化する。それにより高効率な、側鎖型高分子膜への異方性の導入を実現することができる。

【0118】

本発明の側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入に最適な偏光紫外線の照射量は、その側鎖型高分子膜において、感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する量を最適にする偏光紫外線の照射量に対応する。

【0119】

本発明の側鎖型高分子膜に対して偏光した紫外線を照射した結果、光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する側鎖の感光性基が少ないと、十分な光反応量とならない。その場合、その後に加熱しても、十分な自己組織化は進行しない。

一方、本発明の側鎖型高分子膜で、光架橋性基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、架橋反応する側鎖の感光性基が過剰となると、側鎖での架橋反応が進行しすぎることになる。その場合、得られる膜は剛直になって、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。

【0120】

また、本発明の側鎖型高分子膜で、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、光フリース転位反応する側鎖の感光性基が過剰となると、側鎖型高分子膜の液晶性が低下しすぎることになる。その場合、得られる膜の液晶性も低下し、その後の過熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。

さらに、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射する場合、紫外線の照射量が多すぎると、本発明の側鎖型高分子が光分解し、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。

【0121】

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

【0122】

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

【0123】

すなわち、本発明の側鎖型高分子膜について、偏光紫外線照射後の、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸収と、垂直な方向の紫外線吸収とをそれぞれ測定する。紫外線吸収の測定結果から、側鎖型高分子膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を評価する。そして、本発明の側鎖型高分子膜において実現される ΔA の最大値(ΔA_{max})と、それを実現する偏光紫外線の照射量を求める。

本発明の液晶配向膜の製造方法では、この ΔA_{max} を実現する偏光紫外線照射量を基準として、液晶配向膜の製造において照射する、好ましい量の偏光した紫外線量を定めることができる。

【0124】

本発明の液晶配向膜の製造方法では、側鎖型高分子膜への偏光した紫外線の照射量を、 ΔA_{max} を実現する偏光紫外線の量の1～70%の範囲内とすることが好ましく、1～

10

20

30

40

50

50%の範囲内とすることがより好ましい。

本発明の側鎖型高分子膜において、 ΔA_{max} を実現する偏光紫外線の量の1～50%の範囲内の偏光紫外線の照射量は、その側鎖型高分子膜の有する感光性基全体の0.1～20モル%を光架橋反応させる偏光紫外線の量に相当する。

【0125】

次に、本発明の液晶配向膜の製造方法では、側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射した後、その側鎖型高分子膜の加熱（第1の加熱処理）を行う。

本発明の側鎖型高分子膜は、所定の温度範囲で液晶性を発現し得る高分子膜である。

偏光紫外線照射後の第1の加熱処理は、この側鎖型高分子膜の液晶性を発現させる温度を基準にして決めることができる。すなわち、偏光紫外線照射後の第1の加熱処理の加熱温度は、本発明の側鎖型高分子膜が液晶性を発現する範囲内の温度とする。そして、偏光紫外線照射後の加熱温度は、本発明の側鎖型高分子膜が液晶性を発現する温度範囲（以下、液晶温度範囲と言う。）の下限より10 高い温度からその液晶温度範囲の上限より10 低い温度までの範囲の温度であることが好ましい。

【0126】

本発明の側鎖型高分子膜は、偏光した紫外線の照射後に、加熱され、液晶状態となって、偏光方向と平行、若しくは垂直な方向に自己組織化して再配向する。その結果、光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応で誘起された、側鎖型高分子膜の小さな異方性は、熱によって増幅されることになる。しかし、側鎖型高分子膜が加熱により液晶状態を呈している場合でも、加熱温度が低いと、液晶状態の側鎖型高分子膜の粘度は高く、自己組織化による再配向が生じにくくなってしまふ。例えば、加熱温度が本発明の側鎖型高分子膜の液晶温度範囲の下限から10 高い温度までの範囲である場合、側鎖型高分子膜における熱による異方性の増幅効果は得られるものの、それを十分なものとすることができない。

【0127】

また、本発明の側鎖型高分子膜が加熱により液晶状態を呈しているとしても、加熱温度が高いと、側鎖型高分子膜の状態が等方性の液体状態に近くなり、自己組織化によって一方向に再配向することが困難になってしまう。例えば、加熱温度が本発明の側鎖型高分子膜の液晶温度範囲の上限から10 低い温度より高い温度である場合、側鎖型高分子膜における熱による異方性の増幅効果を得られるものの、それを十分なものとすることができない。

【0128】

さらに、第1の加熱処理の加熱温度が、本発明の側鎖型高分子膜の液晶温度範囲の上限から10 低い温度より高い温度であっても、例えば、200 以上等、シロキサン部分の反応温度以上となる場合、再配向前にシロキサン部分の熱反応が進行してしまうことがある。その場合、側鎖型高分子膜は自己組織化によって一方向に再配向することが困難になってしまう。例えば、加熱温度が200 を超える温度である場合、側鎖型高分子膜における熱による異方性の増幅効果を十分なものとすることができない。

【0129】

以上より、本発明の液晶配向膜の製造方法では、側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現するため、側鎖型高分子膜の液晶温度範囲及びシロキサン部分の反応温度範囲を基準として好適な加熱温度を定める。上述したように、偏光紫外線照射後の加熱の温度を、その側鎖型高分子膜の液晶温度範囲の下限より10 高い温度を下限とし、200 以下であって、液晶温度範囲の上限より10 低い温度を上限とする範囲内の温度とする。したがって、例えば、本発明の側鎖型高分子膜の液晶温度範囲が100 ～200 であり、シロキサン部分が200 より高温で反応する場合、偏光紫外線照射後の加熱の温度を110～190 とすることが望ましい。こうすることにより、側鎖型高分子膜において、より大きな異方性が付与されることになる。

【0130】

次に、本発明の液晶配向膜の製造方法の各工程について、より具体的に説明する。

【 0 1 3 1 】

本発明の液晶配向膜の製造方法は、上述したように、以下の〔 1 〕～〔 I V 〕の工程を以下の順で有する。これにより、高い効率で異方性の導入された液晶配向膜を製造できる。

〔 I 〕；基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子膜を形成する工程、

〔 I I 〕；工程〔 I 〕で得られた側鎖型高分子膜に偏光した紫外線を照射する工程、

〔 I I I 〕；工程〔 I I 〕で偏光した紫外線の照射された側鎖型高分子膜を加熱する工程、及び

〔 I V 〕；工程〔 I I I 〕で加熱された側鎖型高分子膜を、工程〔 I I I 〕の加熱温度以上の温度でさらに加熱する工程。

10

【 0 1 3 2 】

以下、本発明の液晶配向膜の製造方法の有する〔 I 〕～〔 I V 〕の各工程について説明する。

【 0 1 3 3 】

工程〔 I 〕では、基板上に本発明の側鎖型高分子膜を形成する。

基板については、特に限定はされないが、例えば、ガラス基板の他、アクリル基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板等の透明基板を用いることができる。得られた液晶配向膜の適用を考慮し、液晶表示素子の製造のプロセスの簡素化の観点から、液晶駆動のためのITO (Indium Tin Oxide：酸化インジウムスズ) 電極等が形成された基板を用いるも可能である。また、反射型の液晶表示素子への適用を考慮し、シリコンウェハ等の不透明な基板も使用でき、この場合の電極としてアルミニウム等の光を反射する材料を使用したものも使用できる。

20

【 0 1 3 4 】

本発明の側鎖型高分子膜が所望の溶剤に溶解された溶液状である場合、基板上の膜形成は、その溶液状の側鎖型高分子膜を塗布することにより行う。

塗布方法は特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット法等で行う方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコート法、スリットコート法、スピナ法（回転塗布法）、スプレー法等があり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

30

【 0 1 3 5 】

基板上に溶液状の本発明の側鎖型高分子膜を塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープン、IR（赤外線）型オープン等の加熱手段により20～180、好ましくは40～150で溶媒を蒸発させて、側鎖型高分子膜を得ることができる。

側鎖型高分子膜の厚みは、厚すぎると液晶配向膜を適用する液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは5～300nm、より好ましくは10～100nmである。

【 0 1 3 6 】

尚、工程〔 I 〕の後、続く工程〔 I I 〕の前に、側鎖型高分子膜の形成された基板を室温にまで冷却する工程を設けることも可能である。

40

【 0 1 3 7 】

工程〔 I I 〕では、工程〔 I 〕で得られた側鎖型高分子膜に、偏光した紫外線を照射して第1の配向処理を行う。側鎖型高分子膜の膜面に偏光した紫外線を照射する場合、基板に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。

使用する紫外線としては、波長100～400nmの範囲の紫外線を使用することがきる。好ましくは、使用する側鎖型高分子膜の種類によりフィルター等を介して最適な波長を選択する。例えば、選択的に光架橋反応を誘起できるように、波長290～400nmの範囲の紫外線を選択して使用することがきる。紫外線としては、例えば、高圧水銀灯から放射される光を用いることができる。

【 0 1 3 8 】

50

偏光した紫外線の照射量については、上述したように、使用する本発明の側鎖型高分子膜の ΔA_{max} を実現する偏光紫外線の量の 1 ~ 70 % の範囲内とすることが好ましく、1 ~ 50 % の範囲内とすることがより好ましい。

【0139】

工程 [I I I] では、第 1 の加熱処理として、工程 [I I] で偏光した紫外線の照射された側鎖型高分子膜を加熱する。加熱処理は、ホットプレート、熱循環型オープン、I R (赤外線) 型オープン等の加熱手段を用いる。

加熱の温度については、上述したように、本発明の側鎖型高分子膜の液晶性を発現させる温度を考慮して決めることができる。すなわち、本工程の加熱温度は、前記側鎖型高分子膜で再配向が生じる温度である。

10

【0140】

工程 [I I] での偏光紫外線照射後の本工程の加熱温度は、本発明の側鎖型高分子膜が液晶性を発現する液晶温度範囲の下限より 10 高い温度を下限とし、200 以下であって、液晶温度範囲の上限より 10 低い温度を上限とする範囲の温度であることが好ましい。本発明の側鎖型高分子膜が液晶性を示すことができ、さらに、熱反応を生じさせない温度範囲として、60 以上 180 以下とすることが好ましい。

【0141】

工程 [I V] では、第 2 の加熱処理として、工程 [I I I] で加熱された側鎖型高分子膜を、さらに、工程 [I I I] の加熱温度と異なる温度で加熱する。工程 [I I I] は、本発明の側鎖型高分子膜を液晶状態にする温度であって、そのシロキサン部分の熱反応を生じさせない範囲内の温度が選択されて加熱処理 (第 1 の加熱処理) がなされている。したがって、本工程では、工程 [I I I] の加熱温度より高い加熱温度が選択されて、加熱処理 (第 2 の加熱処理) がなされる。本工程の加熱温度は、工程 [I I I] による側鎖型高分子膜の再配向を固定化させる温度である。

20

【0142】

加熱処理は、工程 [I I I] と同様に、ホットプレート、熱循環型オープン、I R (赤外線) 型オープン等の加熱手段を用いることができる。

加熱温度については、上述したように、本発明の側鎖型高分子膜にけるシロキサン部分の反応温度を考慮して決めることができる。例えば、本工程の加熱温度は、200 以上とすることが好ましい。また、側鎖型高分子膜の熱劣化の懸念の少ない 300 以下の温度、特に、250 以下の温度とすることが好ましい。

30

【0143】

以上の工程を有することにより、本発明の液晶配向膜の製造方法では、高効率な、側鎖型高分子膜への異方性の導入を実現できる。

さらに、高効率に高信頼性の本発明の液晶配向膜を製造することができる。

【実施例】

【0144】

以下、本発明について、実施例を挙げてより詳細に説明する。尚、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

以下の合成例、実施例及び比較例で使用する化合物及び有機溶媒の略号並びに構造を次に示す。

40

【0145】

(シランモノマー)

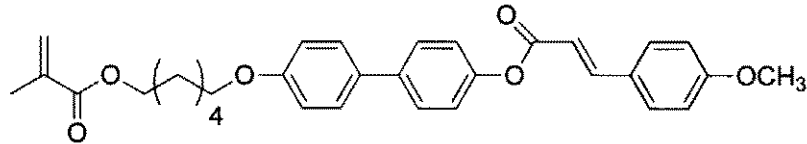
T E O S : テトラエトキシシラン

A C P S : 3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン

(メタクリレートモノマー)

【0146】

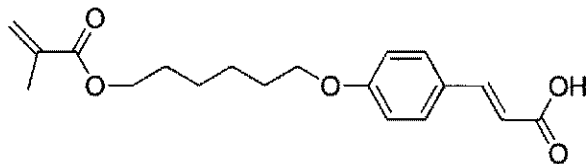
【化 6】



M 6 C B

【 0 1 4 7 】

【化 7】



M 6 C A

【 0 1 4 8 】

(有機溶媒)

NMP : N - メチル - 2 - ピロリドン

BCS : ブチルセロソルブ

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

(重合開始剤)

AIBN : アゾビスイソブチロニトリル

【 0 1 4 9 】

< 分子量測定 >

アクリル共重合体の数平均分子量及び重量平均分子量は、日本分光社製のGPC装置 (Shodex (登録商標) カラムKF803L及びKF804L) を用い、溶出溶媒のテトラヒドロフランを流量 1 mL (ミリリットル) / 分で、カラム中に (カラム温度 40) 流して溶離させるという条件で測定した。尚、下記の数平均分子量 (以下、Mn と称す。) 及び重量平均分子量 (以下、Mw と称す。) は、ポリスチレン換算値にて表した。

【 0 1 5 0 】

< ポリシロキサンの合成 >

< 合成例 1 >

ポリシロキサン (A) : 還流管を備えつけた 4 つ口反応フラスコに、PGME (15 . 6 g)、TEOS (18 . 8 g)、及びACPS (2 . 3 g) を投入し、室温にて 10 分攪拌した。次いで、この溶液に、PGME (7 . 8 g)、稀酸 (0 . 1 g)、及び H₂O (5 . 4 g) の混合物を滴下した。滴下後、3 時間加熱還流し、その後、室温まで放冷した。冷却後、PGME (50 g) にて希釈し、ポリシロキサン (A) 溶液を調製した。

【 0 1 5 1 】

[残存アルコキシシランモノマー測定法]

調製されたポリシロキサン (A) の溶液中の残存アルコキシシランモノマーを、ガスクロマトグラフィー (以下、GC と称す。) で測定した。

GC 測定は、島津製作所社製の Shimadzu GC - 14 B を用い、下記の条件で測定した。

【 0 1 5 2 】

カラム : キャピラリーカラム CBP1 - W25 - 100 (長さ 25 mm、直径 0 . 53 mm、肉厚 1 μm)

カラム温度 : 開始温度 50 から 15 / 分で昇温して到達温度 290 (保持時間 3 分) とした。

サンプル注入量 : 1 μL、インジェクション温度 : 240、検出器温度 : 290、

10

20

30

40

50

キャリアーガス：窒素（流量 30 mL / 分）、検出方法：FID 法。

【0153】

測定の結果、ポリシロキサン（A）溶液中にアルコキシシランモノマーは検出されなかった。

【0154】

<ポリシロキサン - ポリメタクリレートハイブリッドの合成と液晶配向処理剤の調製>

<合成例 2>

合成例 1 で得たポリシロキサン（A）1.0 g と、M6CB2 g（3.9 mmol）と、重合開始剤として AIBN 0.08 g（0.47 mmol）とを 20 mL の NMP に加え、室温で固体が全て溶解するまで攪拌し、反応系内を窒素で置換した後、徐々に反応温度を上げ、50 で 15 h（時間）攪拌することで反応させた。反応終了後、反応溶液を 500 mL のジエチルエーテルに注ぎポリマーを分離し、AIBN を取り除いた後、沈殿物を濾過分別し、ポリシロキサン - ポリメタクリレートハイブリッド（P6CBS）粉末（B）を得た。

【0155】

この P6CBS 粉末（B）を偏光顕微鏡下で昇温しながら観察したところ、60～300 以上までの温度範囲で液晶性を呈した。その後、引き続き P6CBS を 300 で加熱し続けると、シロキサンの縮合反応が進行し、P6CBS は熱硬化物となり、液晶性は徐々に失われた。このポリシロキサン - ポリメタクリレートハイブリッド（P6CBS）の相転移挙動を表 1 にまとめた。

【0156】

<合成例 3>

合成例 1 で得たポリシロキサン（A）2.5 g と、M6CA2 g（6.0 mmol）と、重合開始剤として AIBN 0.13 g（0.79 mmol）とを 22 mL の NMP に加え、室温で固体が全て溶解するまで攪拌し、反応系内を窒素で置換した後、徐々に反応温度を上げ、50 で 15 h 攪拌することで反応させた。反応終了後、反応溶液を 500 mL のジエチルエーテルに注ぎポリマーを分離し、AIBN 取り除いた後、沈殿物を濾過分別し、ポリシロキサン - ポリメタクリレートハイブリッド（P6CAS）粉末（C）を得た。

【0157】

この P6CAS 粉末（C）を偏光顕微鏡下で昇温しながら観察したところ、80～190 で液晶性を呈した。その後、引き続き P6CAS を 200 以上まで加熱すると、シロキサンの縮合反応が進行し、P6CAS は熱硬化物となり、液晶性は失われた。このポリシロキサン - ポリメタクリレートハイブリッド（P6CAS）の相転移挙動を表 1 にまとめた。

【0158】

【表 1】

	液晶温度範囲（℃）	ポリマー硬化温度
合成例 2（P6CBS）	60～300℃	300℃以上
合成例 3（P6CAS）	80～190℃	190℃以上

【0159】

<実施例 1>

合成例 2 で得られたポリシロキサン - ポリメタクリレートハイブリッド（P6CBS）（粉末（B））に NMP 及び BCS を加えて 4 質量％に希釈し、液晶配向処理剤（I）を得た。この液晶配向処理剤に濁りや析出等の異常は見られず、樹脂成分は均一に溶解していることが確認された。この液晶配向処理剤を GPC で測定することにより、P6CBS の分子量を測定したところ、Mn は 35000 であった。

【0160】

[ハイブリッドポリマー中のシロキサン含有量の測定法]

ポリシロキサン - ポリメタクリレートハイブリッド（粉末（Ｂ））中のシロキサン含有量をGPCから算出した。シロキサン含有量はラジカル重合後のGPCチャートのメタクリレートモノマーのピークとポリシロキサン - ポリメタクリレートハイブリッドのピーク比を比較することで算出した。

算出されたP6CBS中のシロキサン - メタクリレート比は、重量比で1 : 5であった。

【0161】

<実施例2>

合成例3で得られたポリシロキサン - ポリメタクリレートハイブリッド（P6CAS）（粉末（Ｃ））にNMP及びBCSを加えて4質量％に希釈し、液晶配向処理剤（II）を得た。この液晶配向処理剤に濁りや析出等の異常は見られず、樹脂成分は均一に溶解していることが確認された。この液晶配向処理剤をGPCで測定することにより、P6CASの分子量を測定したところ、Mnは48000であった。またGPCから算出されたP6CASのシロキサン - メタクリレート比は、重量比で2 : 3.5であった。

10

【0162】

<液晶配向膜の製造>

<実施例3>

実施例1で得られたポリシロキサン - ポリメタクリレートハイブリッド（P6CBS）を含有する液晶配向処理剤（I）を用い、石英基板（縦10×横10×厚さ1（mm））上にスピンコートし、80のホットプレート上で5分間乾燥させた後、膜厚50nmの塗膜を形成し、配向処理前の液晶配向膜付き基板を得た。

20

【0163】

<実施例4>

実施例3で得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、基板上的液晶配向膜面に対して一定の方向から、偏光板を介して偏光された紫外線を照射した。偏光された紫外線の強度は、波長365nmで14mWとし、紫外線照射量は600mJとした。その後、この紫外線照射された基板を150で5分加熱し、塗膜のP6CBSを液晶状態とすることで塗膜（高分子膜）に再配向処理を施し、配向処理された液晶配向膜付き基板を得た。得られた液晶高膜付き基板は、後述するように、紫外線吸収スペクトル（図5）の測定に用いた。

30

【0164】

<実施例5>

実施例3で得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、基板上的液晶配向膜面に対して一定の方向から、偏光板を介して偏光された紫外線を照射した。偏光された紫外線の強度は、波長365nmで14mWとし、紫外線照射量は600mJとした。その後、この紫外線照射された基板を150で5分加熱し、塗膜のP6CBSを液晶状態とすることで塗膜に再配向処理を施した。続いて、再配向処理を施した基板を200まで加熱し、その温度で15分間焼成することでシロキサンを縮合反応させ、配向を固定した。こうして、配向処理された液晶配向膜付き基板を得た。

40

【0165】

<実施例6>

実施例3で得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、基板上的液晶配向膜面に対して一定の方向から、偏光板を介して偏光された紫外線を照射した。偏光された紫外線の強度は、波長365nmで14mWとし、紫外線照射量は800mJとした。その後、この紫外線照射された基板を150で5分加熱し、塗膜のP6CBSを液晶状態とすることで塗膜に再配向処理を施し、配向処理された液晶配向膜付き基板を得た。

得られた液晶高膜付き基板は、後述するように、紫外線吸収スペクトル（図6）の測定に用いた。

【0166】

<実施例7>

50

実施例 3 で得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、基板上の液晶配向膜面に対して一定の方向から、偏光板を介して偏光された紫外線を照射した。偏光された紫外線の強度は、波長 365 nm で 14 mW とし、紫外線照射量は 800 mJ とした。その後、この紫外線照射された基板を 150℃ で 5 分加熱し、塗膜の P6CBS を液晶状態とすることで塗膜に再配向処理を施した。続いて、再配向処理を施した基板を 200℃ まで加熱し、その温度で 15 分間焼成することでシロキサンを縮合反応させ、配向を固定した。こうして、配向処理された液晶配向膜付き基板を得た。

【0167】

< 液晶配向膜の評価 >

< 実施例 8 >

実施例 4 で得られた配向処理された液晶配向膜付き基板を用い、液晶配向膜の紫外線吸収スペクトルを測定した。

【0168】

図 5 は、実施例 4 で得られた液晶配向膜の、照射された紫外線の偏光電界ベクトルに対して平行と垂直の紫外線吸収スペクトルである。

【0169】

図 5 では、実施例 4 で得られた液晶配向膜の紫外線吸収スペクトル（図中、「加熱後平行」及び「加熱後垂直」として示される。）を示し、比較対象として、偏光紫外線照射のみがなされた（実施例 4 の加熱処理前）液晶配向膜の紫外線吸収スペクトル（図中、「偏光照射後平行」及び「偏光照射後垂直」として示される。）を示す。

【0170】

図 5 に示すように、実施例 4 の液晶配向膜の紫外線吸収スペクトルと、偏光紫外線照射のみがなされた（実施例 4 の加熱処理前）基板の紫外線吸収スペクトルとを比較すると、実施例 4 の紫外線吸収スペクトルは、照射された偏光紫外線の偏光電界に対して平行方向と垂直方向の紫外線吸収スペクトルの差が、偏光紫外線照射のみがなされた（実施例 4 の加熱処理前）基板の、照射された偏光紫外線の偏光電界に対して平行方向と垂直方向の紫外線吸収スペクトルの差よりも大きくなっており、実施例 4 で得られた液晶配向膜は偏光紫外線照射後の加熱により、再配向処理がなされたことが分かる。

【0171】

図 6 は、実施例 6 で得られた液晶配向膜の、照射された紫外線の偏光電界ベクトルに対して平行と垂直の紫外線吸収スペクトルである。

【0172】

図 6 においても、実施例 6 で得られた液晶配向膜の紫外線吸収スペクトル（図中、「加熱後平行」及び「加熱後垂直」として示される。）を示し、比較対象として、偏光紫外線照射のみがなされた（実施例 6 の加熱処理前）液晶配向膜の紫外線吸収スペクトル（図中、「偏光照射後平行」及び「偏光照射後垂直」として示される。）を示す。

【0173】

図 6 に示すように、実施例 6 で得られた液晶配向膜でも、実施例 4 で得られた液晶配向膜と同様に、偏光紫外線照射後の加熱により、照射された偏光紫外線の偏光電界に対して平行の紫外線吸収と垂直方向の紫外線吸収の差が、偏光紫外線照射のみがなされた（実施例 4 の加熱処理前）基板の、照射された偏光紫外線の偏光電界に対して平行方向と垂直方向の紫外線吸収スペクトルの差よりも大きくなっており、実施例 6 で得られた液晶配向膜は偏光紫外線照射後の加熱により、再配向処理がなされたことが分かる。

【0174】

< 液晶セルの製造 >

< 実施例 9 >

実施例 1 で得られた液晶配向処理剤（I）を用いて液晶配向膜を作製し、その液晶配向膜を用いた液晶セルを製造した。液晶セルは、液晶配向膜の特性に対応して、平行配向の液晶セルとした。得られた液晶セルを一对の偏光板で挟持することにより液晶表示素子を構成することができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 5 】

液晶セルの製造方法としては、液晶配向処理剤（Ⅰ）をITO電極付きガラス基板にスピンコートし、80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、膜厚50nmの塗膜として液晶配向膜を形成し、配向処理前の液晶配向膜付き基板を得た。基板上に形成された液晶配向膜は、いずれも膜厚の均一性に優れ、液晶配向処理剤（Ⅰ）は優れた塗布性を示すことがわかった。

【 0 1 7 6 】

得られた配向処理前の液晶配向膜付き基板を用い、基板上的液晶配向膜面に対して一定の方向から、偏光板を介して偏光された紫外線を照射した。偏光された紫外線の強度は、波長365nmで14mWとし、紫外線照射量は600mJとした。その後、この紫外線照射された基板を150℃で5分加熱し、塗膜のP6CBSを液晶状態とすることで塗膜に再配向処理を施した。続いて、再配向処理を施した基板を250℃で加熱し、その温度で15分間焼成することでシロキサンを縮合反応させ、配向を固定した。こうして、配向処理された液晶配向膜付き基板を得た。

10

【 0 1 7 7 】

この液晶配向膜付き基板を2枚用意し、一方の液晶配向膜面上に14μmのスペーサを設置した後、この上からシール剤を塗布した。次いで、他方の基板と液晶配向膜面が向き合うようにして貼り合わせた後、シール剤を硬化して空セルを作製した。この空セルに毛细管現象を利用し、液晶の等方相温度以上である105℃で、ネマティック液晶（メルク社製ZLI-4792）を注入して、液晶セルを得た。

20

【 0 1 7 8 】

< 実施例 1 0 >

偏光された紫外線の照射量を800mJとしたこと以外、上述の実施例9と同様の方法に従い液晶セルを製造した。

【 0 1 7 9 】

< 液晶表示素子の評価 >

< 実施例 1 1 >

実施例9、及び実施例10で得られた液晶セルを用い、偏光顕微鏡を用いた液晶の配向状態の評価を行った。すなわち、偏光顕微鏡を用いて液晶セルを一对の偏光板で挟持し、液晶表示素子を構成して評価を行った。いずれの液晶セルにおいても、配向欠陥はなく、液晶の良好な配向状態が観察された。評価結果は、表2にまとめた。

30

【 0 1 8 0 】

【 表 2 】

	液晶の配向状態
実施例 9	良好
実施例 1 0	良好

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 8 1 】

本発明においては、光を用いた高効率な液晶配向膜の製造に好適な重合体及び液晶配向剤が提供され、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜及び液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして利用が可能である。

40

なお、2012年7月24日に出願された日本特許出願2012-163989号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

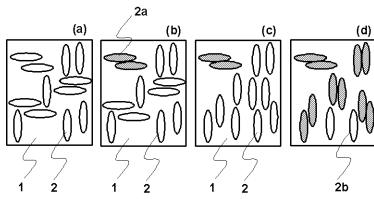
【 符号の説明 】

【 0 1 8 2 】

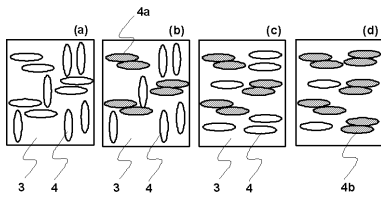
1、3、5、7 側鎖型高分子膜

2、2a、2b、4、4a、4b、6、6a、8、8a 側鎖

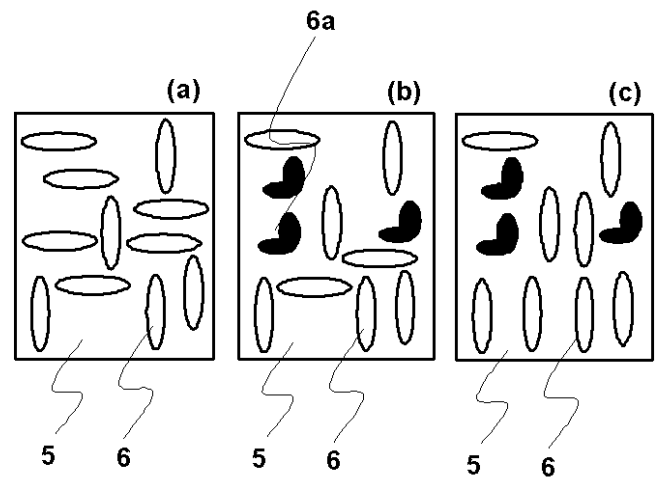
【 図 1 】



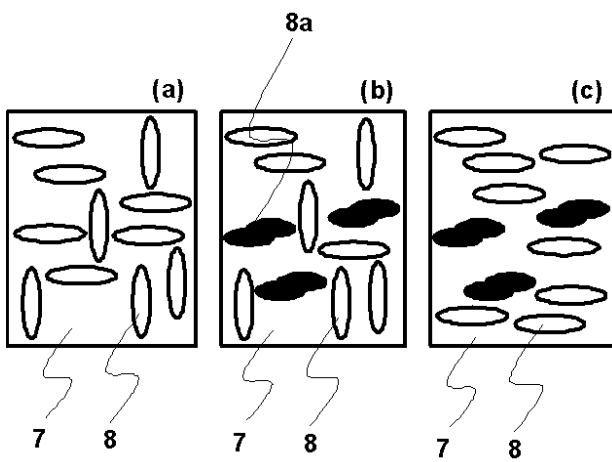
【 図 2 】



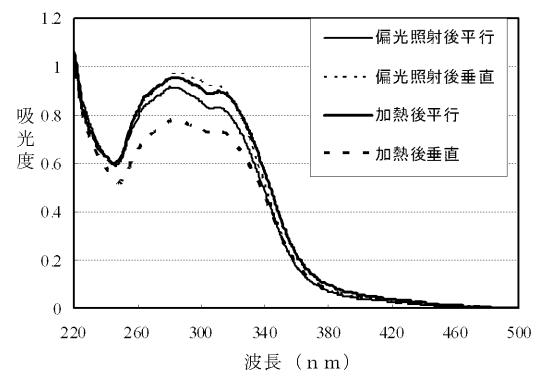
【 図 3 】



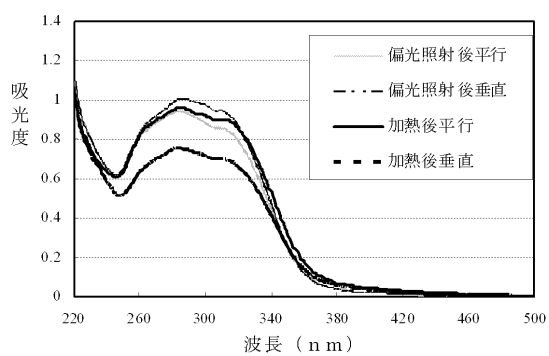
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 5 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/069939												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G02F1/1337(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G02F1/1337, C08F2/44, C08F290/14 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2009/069724 A1 (JSR Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims 1 to 3; description, page 50, line 9 to page 68, line 17 & JP 4544438 B & CN 101874225 A & KR 10-2010-0097099 A & TW 200932793 A</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-276149 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), entire text; all drawings (Family: none)</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012/014915 A1 (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0061] to [0091] & TW 201206964 A</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 2009/069724 A1 (JSR Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims 1 to 3; description, page 50, line 9 to page 68, line 17 & JP 4544438 B & CN 101874225 A & KR 10-2010-0097099 A & TW 200932793 A	1-11	A	JP 2008-276149 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-11	A	WO 2012/014915 A1 (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0061] to [0091] & TW 201206964 A	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	WO 2009/069724 A1 (JSR Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims 1 to 3; description, page 50, line 9 to page 68, line 17 & JP 4544438 B & CN 101874225 A & KR 10-2010-0097099 A & TW 200932793 A	1-11												
A	JP 2008-276149 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-11												
A	WO 2012/014915 A1 (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0061] to [0091] & TW 201206964 A	1-11												
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family										
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family													
Date of the actual completion of the international search 26 September, 2013 (26.09.13)		Date of mailing of the international search report 08 October, 2013 (08.10.13)												
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.												
Facsimile No.														

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2013/081066 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), claims 1 to 12; paragraphs [0067] to [0077] (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069939

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claims 1 - 11 and claims 12 - 17 do not have identical or corresponding special technical features.

Therefore, claims 1 - 17 are divided into two inventions having the following special technical features.

(Invention 1) Claims 1 - 11

"A method for manufacturing a liquid crystal alignment film, characterized by comprising processes [I] - [IV] as recited in claim 1."

(Invention 2) Claims 12 - 17

"A polymer as recited in claim 12."

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 9 9 3 9											
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i													
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G02F1/1337, C08F2/44, C08F290/14													
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 1 3 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 1 3 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 1 3 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年		
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年												
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年												
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年												
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年												
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2009/069724 A1（J S R株式会社）2009.06.04, 請求項1-3、明細書第50頁第9行-第68頁第17行 & JP 4544438 B & CN 101874225 A & KR 10-2010-0097099 A & TW 200932793 A</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-276149 A（林テレンブ株式会社）2008.11.13, 全文、全図 （ファミリーなし）</td> <td>1-11</td> </tr> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2009/069724 A1（J S R株式会社）2009.06.04, 請求項1-3、明細書第50頁第9行-第68頁第17行 & JP 4544438 B & CN 101874225 A & KR 10-2010-0097099 A & TW 200932793 A	1-11	A	JP 2008-276149 A（林テレンブ株式会社）2008.11.13, 全文、全図 （ファミリーなし）	1-11	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号											
A	WO 2009/069724 A1（J S R株式会社）2009.06.04, 請求項1-3、明細書第50頁第9行-第68頁第17行 & JP 4544438 B & CN 101874225 A & KR 10-2010-0097099 A & TW 200932793 A	1-11											
A	JP 2008-276149 A（林テレンブ株式会社）2008.11.13, 全文、全図 （ファミリーなし）	1-11											
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。													
* 引用文献のカテゴリー <table border="0"> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの												
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの												
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの												
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献												
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願													
国際調査を完了した日 2 6 . 0 9 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 0 8 . 1 0 . 2 0 1 3											
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		<table border="1"> <tr> <td>特許庁審査官（権限のある職員）</td> <td>2 L</td> <td>3 4 1 1</td> </tr> <tr> <td colspan="3">磯野 光司</td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101</td> <td>内線</td> <td>3 2 9 3</td> </tr> </table>		特許庁審査官（権限のある職員）	2 L	3 4 1 1	磯野 光司			電話番号 03-3581-1101	内線	3 2 9 3	
特許庁審査官（権限のある職員）	2 L	3 4 1 1											
磯野 光司													
電話番号 03-3581-1101	内線	3 2 9 3											

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 9 9 3 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/014915 A1 (大阪有機化学工業株式会社) 2012. 02. 02, 段落【0061】－【0091】 & TW 201206964 A	1-11
P, A	WO 2013/081066 A1 (日産化学工業株式会社) 2013. 06. 06, 請求項1－12、段落【0067】－【0077】 (ファミリーなし)	1-11

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 9 9 3 9

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

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

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

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

請求項1-11に係る発明と、請求項12-17とは、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しない。

よって、請求項1-17に係る発明は、各々下記の特別な技術的特徴を有する2つの発明に区分される。

（発明1）請求項1-11

「請求項1に記載の工程[I]-[IV]を有することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。」

（発明2）請求項12-17

「請求項12に記載の重合体。」

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項1-11

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 F 283/12	(2006.01)	C 0 8 J	7/00	3 0 1
		C 0 8 G	77/20	
		C 0 8 F	283/12	4 J 2 4 6

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 根木 隆之

千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

(72) 発明者 川月 喜弘

兵庫県姫路市書写 2 1 6 7 兵庫県立大学内

(72) 発明者 近藤 瑞穂

兵庫県姫路市書写 2 1 6 7 兵庫県立大学内

F ターム(参考) 2H290 AA03 BD04 BF24 BF34 BF42 DA01 DA03
 4F073 AA32 BA18 BA33 BB01 CA46 FA01 GA01
 4J011 AA05 AB02 HA04 HB02 PA99 PC02 PC08 QA19
 4J026 AB44 BA07 BA30 BB01 BB10 DA02 DA08 DB02 DB09 DB12
 DB31 EA04 FA04 FA08 GA02 GA06
 4J127 AA04 AA06 BB041 BB091 BB131 BB221 BC061 BC151 BD321 BD341
 BE591 BE59Y BF711 BF71Y BG171 BG17Y BG381 BG38Y CB151 CB221
 CC031 CC111 CC151 CC161 FA31
 4J246 AA03 AA19 AB15 BA26X BB020 BB022 BB02X CA650 CA659 CA65X
 FA071 FA131 FA461 GB04 GC24 GC26 HA48

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

专利名称(译)	制备液晶取向膜的方法，液晶取向膜，液晶显示元件，聚合物和液晶取向剂		
公开(公告)号	JPWO2014017497A1	公开(公告)日	2016-07-11
申请号	JP2014526945	申请日	2013-07-23
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社 公立大学法人兵庫県立大学		
[标]发明人	後藤耕平 根木隆之 川月喜弘 近藤瑞穂		
发明人	後藤 耕平 根木 隆之 川月 喜弘 近藤 瑞穂		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F2/44 C08F290/14 C08J7/00 C08G77/20 C08F283/12		
CPC分类号	C08F2/06 C08F283/124 C08F290/148 C09K19/542 G02F1/133711 G02F1/133788 G02F2001/133726 C08F220/40 C08F290/14		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08F2/44.C C08F290/14 C08J7/00.304 C08J7/00.CFJ C08J7/00.301 C08G77/20 C08F283/12		
F-TERM分类号	2H290/AA03 2H290/BD04 2H290/BF24 2H290/BF34 2H290/BF42 2H290/DA01 2H290/DA03 4F073 /AA32 4F073/BA18 4F073/BA33 4F073/BB01 4F073/CA46 4F073/FA01 4F073/GA01 4J011/AA05 4J011/AB02 4J011/HA04 4J011/HB02 4J011/PA99 4J011/PC02 4J011/PC08 4J011/QA19 4J026/AB44 4J026/BA07 4J026/BA30 4J026/BB01 4J026/BB10 4J026/DA02 4J026/DA08 4J026/DB02 4J026/DB09 4J026/DB12 4J026/DB31 4J026/EA04 4J026/FA04 4J026/FA08 4J026/GA02 4J026/GA06 4J127/AA04 4J127/AA06 4J127/BB041 4J127/BB091 4J127/BB131 4J127/BB221 4J127/BC061 4J127/BC151 4J127/BD321 4J127/BD341 4J127/BE591 4J127/BE59Y 4J127/BF711 4J127/BF71Y 4J127/BG171 4J127/BG17Y 4J127/BG381 4J127/BG38Y 4J127/CB151 4J127/CB221 4J127/CC031 4J127/CC111 4J127/CC151 4J127/CC161 4J127/FA31 4J246/AA03 4J246/AA19 4J246/AB15 4J246/BA26X 4J246 /BB020 4J246/BB022 4J246/BB02X 4J246/CA650 4J246/CA659 4J246/CA65X 4J246/FA071 4J246 /FA131 4J246/FA461 4J246/GB04 4J246/GC24 4J246/GC26 4J246/HA48		
优先权	2012163989 2012-07-24 JP		
其他公开文献	JP6268089B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种利用光生产液晶取向膜的高效方法，液晶取向膜和液晶显示装置。通过使聚硅氧烷与具有液晶和光敏基团以及可自由基聚合的基团的单体聚合以获得聚合物来制备液晶取向剂。从该液晶取向处理剂得到侧链型高分子膜1后，照射偏振紫外线进行取向处理后，进行加热，使侧链型高分子膜1的侧链2再取向。接下来，通过在更高的温度下加热以固定重新取向状态来制备液晶取向膜。用于重取向的加热温度例如为200℃以下，并且该温度比侧链型聚合物膜1表现出液晶性的温度范围的下限高10℃，并且比其上限低10℃。。使用所获得的液晶取向膜来制造液晶显示装置。

