

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5678824号
(P5678824)

(45) 発行日 平成27年3月4日 (2015.3.4)

(24) 登録日 平成27年1月16日 (2015.1.16)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006.01)

G O 2 F 1/1337 5 2 O

G O 2 F 1/13363 (2006.01)

G O 2 F 1/13363

C O 8 G 59/70 (2006.01)

C O 8 G 59/70

G O 2 B 5/30 (2006.01)

G O 2 B 5/30

請求項の数 17 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2011-152367 (P2011-152367)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成23年7月8日 (2011.7.8)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2012-155308 (P2012-155308A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成24年8月16日 (2012.8.16)	(74) 代理人	100120329
審査請求日	平成26年2月5日 (2014.2.5)		弁理士 天野 一規
(31) 優先権主張番号	特願2011-859 (P2011-859)	(74) 代理人	100159581
(32) 優先日	平成23年1月5日 (2011.1.5)		弁理士 藤本 勝誠
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100155527
			弁理士 奥谷 優
		(74) 代理人	100159499
			弁理士 池田 義典
		(74) 代理人	100158540
			弁理士 小川 博生
		(74) 代理人	100150027
			弁理士 加藤 早苗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜、位相差フィルムの製造方法、位相差フィルム及び液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

[A] 同一又は異なる分子中にエポキシ基及び水素供与体を有する成分、並びに

[B] 金属キレート化合物

を含有する液晶配向剤。

【請求項 2】

[A] 成分が、

(a 1) エポキシ基を有する重合体、及び

(a 2) 水素供与体を有する硬化促進剤

を含む請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【請求項 3】

上記水素供与体が、シラノール基である請求項 1 又は請求項 2 に記載の液晶配向剤。

【請求項 4】

(a 1) 重合体が、シラノール基をさらに有する請求項 2 又は請求項 3 に記載の液晶配向剤。

【請求項 5】

上記エポキシ基が、脂環式エポキシ基である請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

【請求項 6】

[A] 成分が、光配向性基をさらに有する請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載

の液晶配向剤。

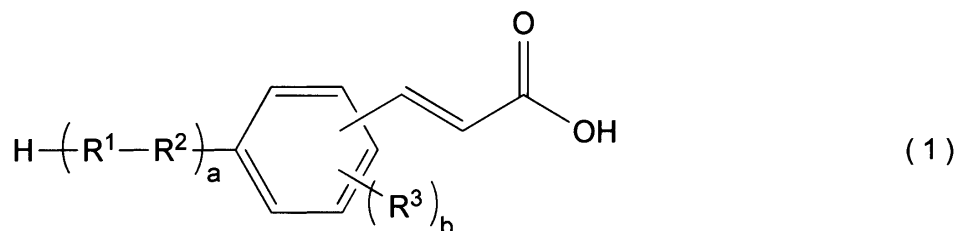
【請求項 7】

上記光配向性基が、桂皮酸構造を有する基である請求項 6 に記載の液晶配向剤。

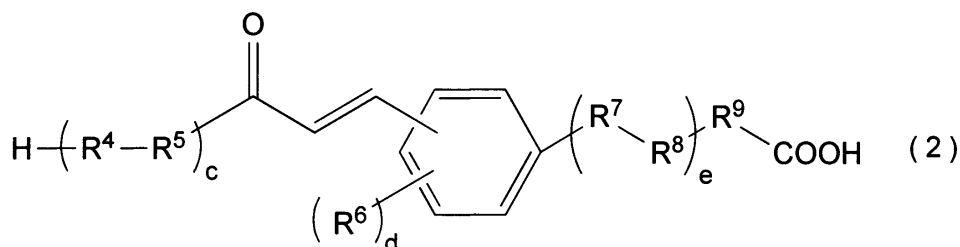
【請求項 8】

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 7 に記載の液晶配向剤。

【化 1】



10



20

(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。上記フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基及び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、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ である。

30

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。

40

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。

50

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。

R^9 は、単結合、 $-O-C-O-(CH_2)_f-*$ 又は $-O-(CH_2)_g-*$ である。但し、* がカルボキシル基と結合する。

f 及び g は、それぞれ 1 ~ 10 の整数である。)

【請求項 9】

〔C〕β - ジケトン類、β - ケト酸エステル類及び塩基性化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の硬化抑制剤

をさらに含有する請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

【請求項 10】

10

請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤により形成される液晶配向膜。

【請求項 11】

液晶配向能の方向が異なる領域を含む請求項 10 に記載の液晶配向膜。

【請求項 12】

請求項 10 又は請求項 11 に記載の液晶配向膜を備える位相差フィルム。

【請求項 13】

3D 映像用の液晶表示素子に用いられる請求項 12 に記載の位相差フィルム。

【請求項 14】

(1) 請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤を基板上に塗布し、塗膜を形成する工程、

(2) 上記塗膜に放射線を照射し、位相差フィルム用液晶配向膜を形成する工程、及び

(3) 上記位相差フィルム用液晶配向膜に重合性液晶を塗布し、硬化させる工程を有する位相差フィルムの製造方法。

【請求項 15】

上記工程 (2) が、

(2-1) 塗膜の一部又は全部に第一の放射線を照射する工程、及び

(2-2) 塗膜の一部に第一の放射線とは異なる入射方向又は偏光方向を有する第二の放射線を照射する工程

を有する請求項 14 に記載の位相差フィルムの製造方法。

30

【請求項 16】

上記工程 (2-2) が、

(2-2') 塗膜の少なくとも第一の放射線が照射されなかった部分に、上記第二の放射線を照射する工程

である請求項 15 に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 17】

請求項 10 又は請求項 11 に記載の液晶配向膜を備える液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜、位相差フィルムの製造方法、位相差フィルム及び液晶表示素子に関する。

【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 (特開昭 56-91277 号公報及び特開平 1-120528 号公報参照)。この液晶表示素子には様々な光

50

学材料が用いられており、例えば位相差フィルムは、表示画像の着色を解消する目的や、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する目的等で用いられる（特開平４－２２９８２８号公報及び特開平４－２５８９２３号公報参照）。

【０００３】

位相差フィルムを効率よく製造する生産方法としては、長尺状の基材フィルム上に連続して位相差フィルムを製造するロール・ツー・ロール方式が知られている（特開２０００－８６７８６号公報参照）。特開２０００－８６７８６号公報に記載のロール・ツー・ロール方式では、基材フィルム上に液晶配向膜を形成し、形成した液晶配向膜上に液晶性化合物を塗布して配向させた後、光照射により液晶性化合物を硬化させることで位相差フィルムを製造している。液晶配向膜は位相差フィルムの生産性や品質等を左右する重要な材料であるところ、ロール・ツー・ロール方式では製造時に位相差フィルムの巻き取り工程が含まれるため、液晶配向膜には基材フィルムとの密着性及び比較的高い膜硬度が必要とされる。また、基材フィルムの変形等の影響を避けるため、液晶配向膜形成時に必要な熱処理温度は可能な限り低温で行うことが望ましい。さらに、製造時のコストと生産性を考慮すると、熱処理はより短時間であることが望ましい。

10

【０００４】

そこで、位相差フィルム用液晶配向剤としては、例えばエポキシ系材料を選択し、硬化剤としてアミン化合物を添加することで、低温であっても架橋反応を進行させる方策が考えられる。しかし、一般的なアミン化合物の添加ではエポキシ基との経時的な反応を招来し、保存安定性が低下する不都合がある。

20

【０００５】

このような状況に鑑み、保存安定性に優れる液晶配向剤、当該液晶配向剤を用いて製造され、低温、短時間の熱処理であっても基材フィルムとの密着性、膜硬度及び液晶配向性に優れる液晶配向膜の開発が望まれている。

【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

30

【特許文献３】特開平４－２２９８２８号公報

【特許文献４】特開平４－２５８９２３号公報

【特許文献５】特開２０００－８６７８６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、その目的は保存安定性に優れる液晶配向剤、当該液晶配向剤を用いて製造され、低温、短時間の熱処理であっても基材フィルムとの密着性、膜硬度及び液晶配向性に優れる液晶配向膜、この液晶配向膜を備える位相差フィルム、位相差フィルムの製造方法並びに液晶表示素子を提供することである。

40

【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、

〔Ａ〕同一又は異なる分子中にエポキシ基及び水素供与体を有する成分（以下、「〔Ａ〕成分」とも称する）、並びに

〔Ｂ〕金属キレート化合物
を含有する液晶配向剤である。

【０００９】

当該液晶配向剤が、同一又は異なる分子中に、エポキシ基及び水素供与体を有する〔Ａ

50

成分を含有することで、当該液晶配向剤から形成される液晶配向膜は、密着性、膜硬度及び液晶配向性に優れる。また、当該液晶配向剤に含有される〔B〕金属キレート化合物は触媒として作用し、架橋反応を促進し、低温、短時間の熱処理であっても上記効果を奏する液晶配向膜を製造することができる。

【0010】

〔A〕成分は、

(a1) エポキシ基を有する重合体(以下、「(a1)重合体」とも称する)、及び
(a2) 水素供与体を有する硬化促進剤(以下、「(a2)硬化促進剤」とも称する)
を含むことが好ましい。〔A〕成分の一態様としてエポキシ基を有する(a1)重合体、
及び水素供与体を有する(a2)硬化促進剤を含むことで本発明の効果がより向上する。

10

【0011】

上記水素供与体は、シラノール基であることが好ましい。水素供与体をシラノール基とすることでエポキシ基に対する触媒活性をより適切なものとすることができる。

【0012】

〔A〕成分において(a1)重合体は、シラノール基をさらに有することが好ましい。
〔A〕成分の一態様として、(a1)重合体がエポキシ基及びシラノール基を有する重こと
で本発明の効果がより向上する。

【0013】

上記エポキシ基は、脂環式エポキシ基であることが好ましい。上記エポキシ基を、脂環式エポキシ基とすることで、より架橋反応を促進し、当該液晶配向剤の硬化を促進することが
できる。

20

【0014】

〔A〕成分は、光配向性基をさらに有することが好ましい。〔A〕成分が、光配向性基をさらに有することで当該液晶配向剤は、高感度の光配向性を有し、例えばラビング処理によらなくとも液晶配向能の付与が可能となる。

【0015】

上記光配向性基は、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、光配向性基の導入が容易となり、かつ当該液晶配向剤はより高い光配向性能を有する。

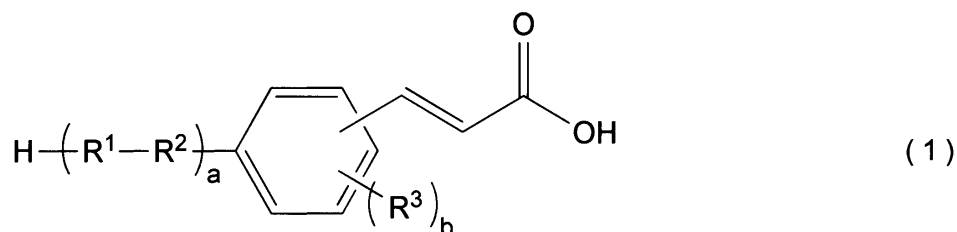
【0016】

上記桂皮酸構造を有する基は、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種が好ましい。

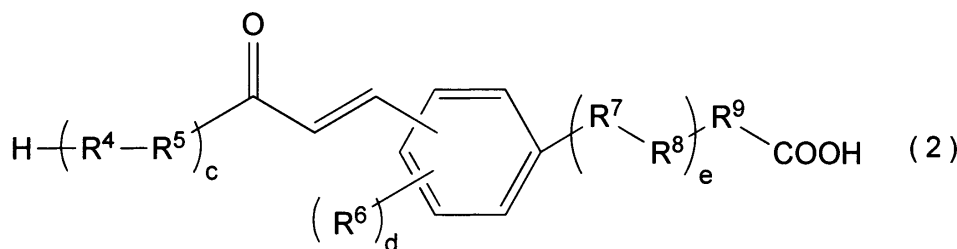
30

【0017】

【化1】



40



(式(1)中、

50

R^1 は、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。上記フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基及び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。

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。

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。

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。

R^9 は、単結合、 $-OCO-(CH_2)_f-*$ 又は $-O(CH_2)_g-*$ である。但し、* がカルボキシル基と結合する。

f 及び g は、それぞれ 1 ~ 10 の整数である。)

【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で、光配向性能を特に向上できる。

【0019】

当該液晶配向剤は、

[C] β -ジケトン類、 β -ケト酸エステル類及び塩基性化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の硬化抑制剤 (以下、「[C] 硬化抑制剤」とも称する)

をさらに含有することが好ましい。当該液晶配向剤が、[C] 硬化抑制剤をさらに含有することで、当該液晶配向剤は保存安定性に優れる。

【0020】

本発明には、当該液晶配向剤により形成される液晶配向膜、液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜、これらの液晶配向膜を備える位相差フィルム及び 3D 映像用の液晶表示素子に用いられる位相差フィルムも好適に含まれる。当該液晶配向剤から製造される当該液晶配向膜は、低温の熱処理であっても密着性、膜硬度及び液晶配向性に優れ、特にロール・ツー・ロール方式等の生産性に優れた製造方法を用いた位相差フィルムの製造に好適である。

【0021】

本発明の位相差フィルムの製造方法は、

(1) 当該液晶配向剤を基板上に塗布し、塗膜を形成する工程、

10

20

30

40

50

(2) 上記塗膜に放射線を照射し、位相差フィルム用液晶配向膜を形成する工程、及び
(3) 上記位相差フィルム用液晶配向膜に重合性液晶を塗布し、硬化させる工程
を有する。

【0022】

当該製造方法によると、密着性、膜硬度及び液晶配向性に優れる液晶配向膜が得られる。また、当該配向膜を用いることで位相差フィルムを低コスト、かつ高い生産性で製造することが可能となる。

【0023】

当該液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜を備える位相差フィルムの製造方法は、

10

上記工程(2)が、

(2-1) 塗膜の一部又は全部に第一の放射線を照射する工程、及び

(2-2) 塗膜の一部に第一の放射線とは異なる入射方向又は偏光方向を有する第二の放射線を照射する工程
を有する。

【0024】

また、当該液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜を備える位相差フィルムの他の製造方法としては、

上記工程(2-2)が、

(2-2') 塗膜の少なくとも第一の放射線が照射されなかった部分に、上記第二の放射線を照射する工程
である製造方法である。

20

【0025】

これらの液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜を備える位相差フィルムの製造方法から製造される位相差フィルムは3D映像用途等に好適に用いることができる。

【0026】

本発明には、当該液晶配向剤から製造される液晶配向膜を備える液晶表示素子が含まれる。当該液晶表示素子は液晶配向性に優れる。

【発明の効果】

【0027】

30

本発明によれば、保存安定性に優れる液晶配向剤、当該液晶配向剤を用いて製造され、低温、短時間の熱処理であっても基材フィルムとの密着性、膜硬度及び液晶配向性に優れる液晶配向膜、この液晶配向膜を備える位相差フィルム、位相差フィルムの製造方法並びに液晶表示素子を提供することができる。従って、当該液晶配向剤はロール・ツー・ロール方式等の生産性に優れた工程においても好適に使用できる。また、液晶配向性に優れる液晶表示素子を提供することができ、当該液晶表示素子はTN、STN、IPS、FFS、VA(VA-MVA方式、VA-PVA方式等を含む)等の駆動モードにおいても好適に適用できる。

【発明を実施するための形態】

【0028】

40

<液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、[A]成分及び[B]金属キレート化合物を含有する。また、当該液晶配向剤は[C]硬化抑制剤を含有することが好ましく、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、各成分について詳述する。

【0029】

<[A]成分>

[A]成分としては、同一又は異なる分子中にエポキシ基及び水素供与体を有していれば特に限定されない。

【0030】

このような[A]成分の態様としては、

50

[A] 成分が、水素供与体を有する (a 1) 重合体を含む態様 ;
 [A] 成分が、(a 1) 重合体及び (a 2) 硬化促進剤を含む態様 ; 並びに
 [A] 成分が、水素供与体を有する (a 1) 重合体及び (a 2) 硬化促進剤を含む態様
 が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

上記「水素供与体を有する (a 1) 重合体」の水素供与体としては、例えばフェノール基、シラノール基、チオール基、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基等が挙げられる。これらのうち、フェノール基、シラノール基、カルボン酸基が好ましく、フェノール基、シラノール基がより好ましく、シラノール基が特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

以下、(a 1) 重合体、水素供与体を有する (a 1) 重合体、及び (a 2) 硬化促進剤について詳述する。

【 0 0 3 3 】

[(a 1) 重合体]

(a 1) 重合体としては、エポキシ基を有する限り特に限定されない。上記エポキシ基としては、脂環式エポキシ基が好ましい。上記エポキシ基を、脂環式エポキシ基とすることで、より架橋反応を促進し当該液晶配向剤の硬化を促進することができる。また、後述する光配向性基を導入し得る構造であることが好ましく、光配向性基を導入し得る構造としては、エポキシ基に加え、例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、エステル基、アミド基等を有する構造が挙げられる。このような (a 1) 重合体の合成は、特に限定されず従来公知の方法を組み合わせる行うことができる。

【 0 0 3 4 】

[水素供与体を有する (a 1) 重合体]

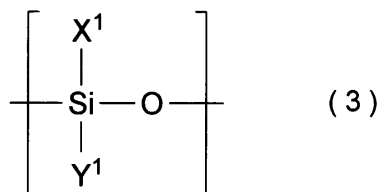
(a 1) 重合体としては、エポキシ基と共に水素供与体を有することが好ましく、水素供与体としてはシラノール基を有することがより好ましい。

【 0 0 3 5 】

かかるシラノール基を有する (a 1) 重合体としては、下記式 (3) で表される構造単位を含むポリシロキサン (以下、「エポキシ基含有ポリシロキサン」とも称する)、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 種が特に好ましい。

【 0 0 3 6 】

【 化 2 】



【 0 0 3 7 】

上記式 (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。但し、エポキシ基含有ポリシロキサンがシラノール基をさらに有する場合、エポキシ基含有ポリシロキサンは上記 Y^1 が水酸基である構造単位を少なくとも含む。

【 0 0 3 8 】

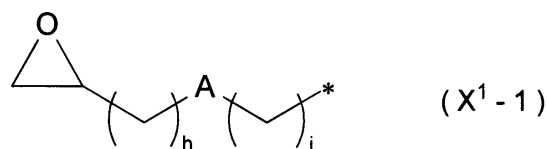
なお、エポキシ基含有ポリシロキサンの加水分解縮合物は、そのポリシロキサン同士の加水分解縮合物だけでなく、上記式 (3) で表される構造単位の加水分解縮合によりポリシロキサンが生成される過程において、主鎖の枝分かれや架橋等が生じて得られるポリシロキサンが上記式 (3) で表される構造単位を有する場合の加水分解縮合物をも含む概念である。

【 0 0 3 9 】

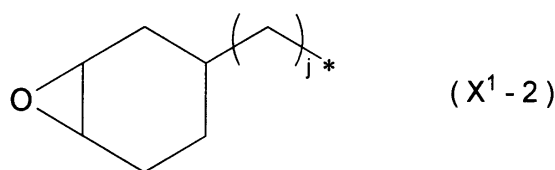
上記式 (3) における X^1 はエポキシ基を有する 1 価の有機基であれば特に限定されず、例えばグリシジル基、グリシジロキシ基、エポキシシクロヘキシル基を含む基等が挙げられる。 X^1 としては下記式 ($X^1 - 1$) 又は ($X^1 - 2$) で表される基が好ましい。

【 0 0 4 0 】

【 化 3 】



10



【 0 0 4 1 】

上記式 ($X^1 - 1$) 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。上記式 ($X^1 - 2$) 中、j は、1 ~ 6 の整数である。式 ($X^1 - 1$) 及び ($X^1 - 2$) 中、* はそれぞれ式 (3) 中のケイ素原子と結合する。

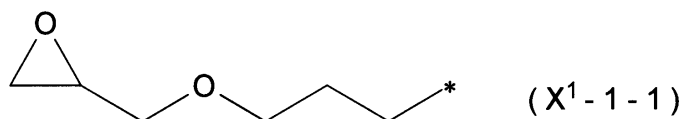
20

【 0 0 4 2 】

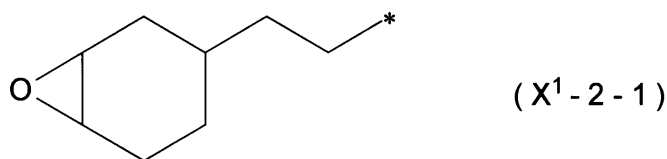
上記式 ($X^1 - 1$) 又は ($X^1 - 2$) で表されるエポキシ基のうち、下記式 ($X^1 - 1 - 1$) 又は ($X^1 - 2 - 1$) で表される基がより好ましい。

【 0 0 4 3 】

【 化 4 】



30



【 0 0 4 4 】

上記式 ($X^1 - 1 - 1$) 又は式 ($X^1 - 2 - 1$) 中、* はそれぞれ式 (3) 中のケイ素原子と結合する。

40

【 0 0 4 5 】

上記 Y^1 が表す炭素数 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は、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。

50

【 0 0 4 6 】

このようなエポキシ基含有ポリシロキサンは、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及び水等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。

【 0 0 4 7 】

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。

【 0 0 4 8 】

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 - s e c - 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 - s e c - 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 - s e c - 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 - s e c - 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 - s e c - 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 - s e c - 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 - s e c - 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 - s e c - 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 - s e c - 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、

10

20

30

40

50

3 - メルカプト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 - n - プロボキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリ - i - プロボキシシラン、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 - s e c - 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 - プロボキシシラン、ビニルトリ - i - プロボキシシラン、ビニルトリ - n - ブトキシシラン、ビニルトリ - s e c - 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 - プロボキシシラン、アリルトリ - i - プロボキシシラン、アリルトリ - n - ブトキシシラン、アリルトリ - s e c - 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、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ - n - プロボキシシラン、フェニルトリ - i - プロボキシシラン、フェニルトリ - n - ブトキシシラン、フェニルトリ - s e c - 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 - n - プロボキシシラン、メチルジ - i - プロボキシシラン、メチルジ - n - ブトキシシラン、メチルジ - s e c - 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 - n - プロボキシシラン、ジメチルジ - i - プロボキシシラン、ジメチルジ - n - ブトキシシラン、ジメチルジ - s e c - 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 - n - プロボキシシラン、(メチル)〔2 - (パーフルオロ - n - オクチル)エチル〕ジ - i - プロボキシシラン、(メチル)〔2 - (パーフルオロ - n - オクチル)エチル〕ジ - 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 - s e c - 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 - n - プロボキシシラン、(メチル)(3 - メルカプトプロピル)ジ - i - プロボキシシラン、(メチル)(3 - メルカプトプロピル)ジ - n - ブトキシシラン、(メチル)(3 - メルカプトプロピル)ジ - s e c - 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 - n - プロボキシシラン、(メチル)(ビニル)ジ - i - プロボキシシラン、(メチル)(ビニル)ジ - n - ブトキシシラン、(メチル)(ビニル)ジ - s e c - 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 - n - プロボキシシラン、ジビニルジ - i - プロボキシシラン、ジビニルジ - n - ブトキシシラン、ジビニルジ - s e c - 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 - n - プロボキシシラン、ジフェニルジ - i - プロボキシシラン、ジフェニルジ - n - ブトキシシラン、ジフェニルジ - s e c - 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 - プロボキシトリメチルシラン、i - プロボキシトリメチルシラン、n - ブトキシトリメチルシラン、s e c - ブトキシトリメチルシラン、t - 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。

【0049】

市販品としては、例えば

K C - 89、K C - 89 S、X - 21 - 3153、X - 21 - 5841、X - 21 - 5

10

20

30

40

50

8 4 2、X - 2 1 - 5 8 4 3、X - 2 1 - 5 8 4 4、X - 2 1 - 5 8 4 5、X - 2 1 - 5 8 4 6、X - 2 1 - 5 8 4 7、X - 2 1 - 5 8 4 8、X - 2 2 - 1 6 0 A S、X - 2 2 - 1 7 0 B、X - 2 2 - 1 7 0 B X、X - 2 2 - 1 7 0 D、X - 2 2 - 1 7 0 D X、X - 2 2 - 1 7 6 B、X - 2 2 - 1 7 6 D、X - 2 2 - 1 7 6 D X、X - 2 2 - 1 7 6 F、X - 4 0 - 2 3 0 8、X - 4 0 - 2 6 5 1、X - 4 0 - 2 6 5 5 A、X - 4 0 - 2 6 7 1、X - 4 0 - 2 6 7 2、X - 4 0 - 9 2 2 0、X - 4 0 - 9 2 2 5、X - 4 0 - 9 2 2 7、X - 4 0 - 9 2 4 6、X - 4 0 - 9 2 4 7、X - 4 0 - 9 2 5 0、X - 4 0 - 9 3 2 3、X - 4 1 - 1 0 5 3、X - 4 1 - 1 0 5 6、X - 4 1 - 1 8 0 5、X - 4 1 - 1 8 1 0、K F 6 0 0 1、K F 6 0 0 2、K F 6 0 0 3、K R 2 1 2、K R - 2 1 3、K R - 2 1 7、K R 2 2 0 L、K R 2 4 2 A、K R 2 7 1、K R 2 8 2、K R 3 0 0、K R 3 1 1、K R 4 0 1 N、K R 5 0 0、K R 5 1 0、K R 5 2 0 6、K R 5 2 3 0、K R 5 2 3 5、K R 9 2 1 8、K R 9 7 0 6（以上、信越化学工業製）；

グラスレジン（昭和電工製）；

S H 8 0 4、S H 8 0 5、S H 8 0 6 A、S H 8 4 0、S R 2 4 0 0、S R 2 4 0 2、S R 2 4 0 5、S R 2 4 0 6、S R 2 4 1 0、S R 2 4 1 1、S R 2 4 1 6、S R 2 4 2 0（以上、東レ・ダウコーニング製）；

F Z 3 7 1 1、F Z 3 7 2 2（以上、日本ユニカー製）；

D M S - S 1 2、D M S - S 1 5、D M S - S 2 1、D M S - S 2 7、D M S - S 3 1、D M S - S 3 2、D M S - S 3 3、D M S - S 3 5、D M S - S 3 8、D M S - S 4 2、D M S - S 4 5、D M S - S 5 1、D M S - 2 2 7、P S D - 0 3 3 2、P D S - 1 6 1 5、P D S - 9 9 3 1、X M S - 5 0 2 5（以上、チッソ製）；

メチルシリケート M S 5 1、メチルシリケート M S 5 6（以上、三菱化学製）；

エチルシリケート 2 8、エチルシリケート 4 0、エチルシリケート 4 8（以上、コルコート製）；

G R 1 0 0、G R 6 5 0、G R 9 0 8、G R 9 5 0（以上、昭和電工製）等の部分縮合物が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

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。

【 0 0 5 1 】

エポキシ基含有ポリシロキサンを用いる場合、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べく、そのエポキシ当量としては 1 0 0 g / モル ~ 1 0 , 0 0 0 g / モルが好ましく、1 5 0 g / モル ~ 1 , 0 0 0 g / モルがより好ましい。従って、エポキシ基含有ポリシロキサンを合成するにあたっては、得られるポリ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。

【 0 0 5 2 】

他のシラン化合物を用いる場合、エポキシ基含有ポリ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 % ~ 5 0 質量 % 用いることが好ましく、5 質量 % ~ 3 0 質量 % 用いることがより好ましい。

【 0 0 5 3 】

エポキシ基含有ポリシロキサンの合成に使用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

10

20

30

40

50

れる。

【 0 0 5 4 】

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。

10

【 0 0 5 5 】

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～100質量部が好ましく、50質量部～100質量部がより好ましい。また、エポキシ基含有ポリ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。

20

【 0 0 5 6 】

エポキシ基含有ポリ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。

【 0 0 5 7 】

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、混合液を撹拌してもよいし、還流下に置いてもよい。

30

【 0 0 5 8 】

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含有ポリシロキサンを得ることができる。

【 0 0 5 9 】

エポキシ基及びシラノール基を有する重合体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（Mw）としては、500～1000が好ましく、1000～10000がより好ましく、1000～5000が特に好ましい。

40

なお、本明細書におけるMw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：東ソー製、TSKGelGRCXLII

溶媒：テトラヒドロフラン

温度：40℃

圧力：6.8MPa

【 0 0 6 0 】

エポキシ基及びシラノール基を有する重合体の固形分中に含まれるエポキシ基に対する

50

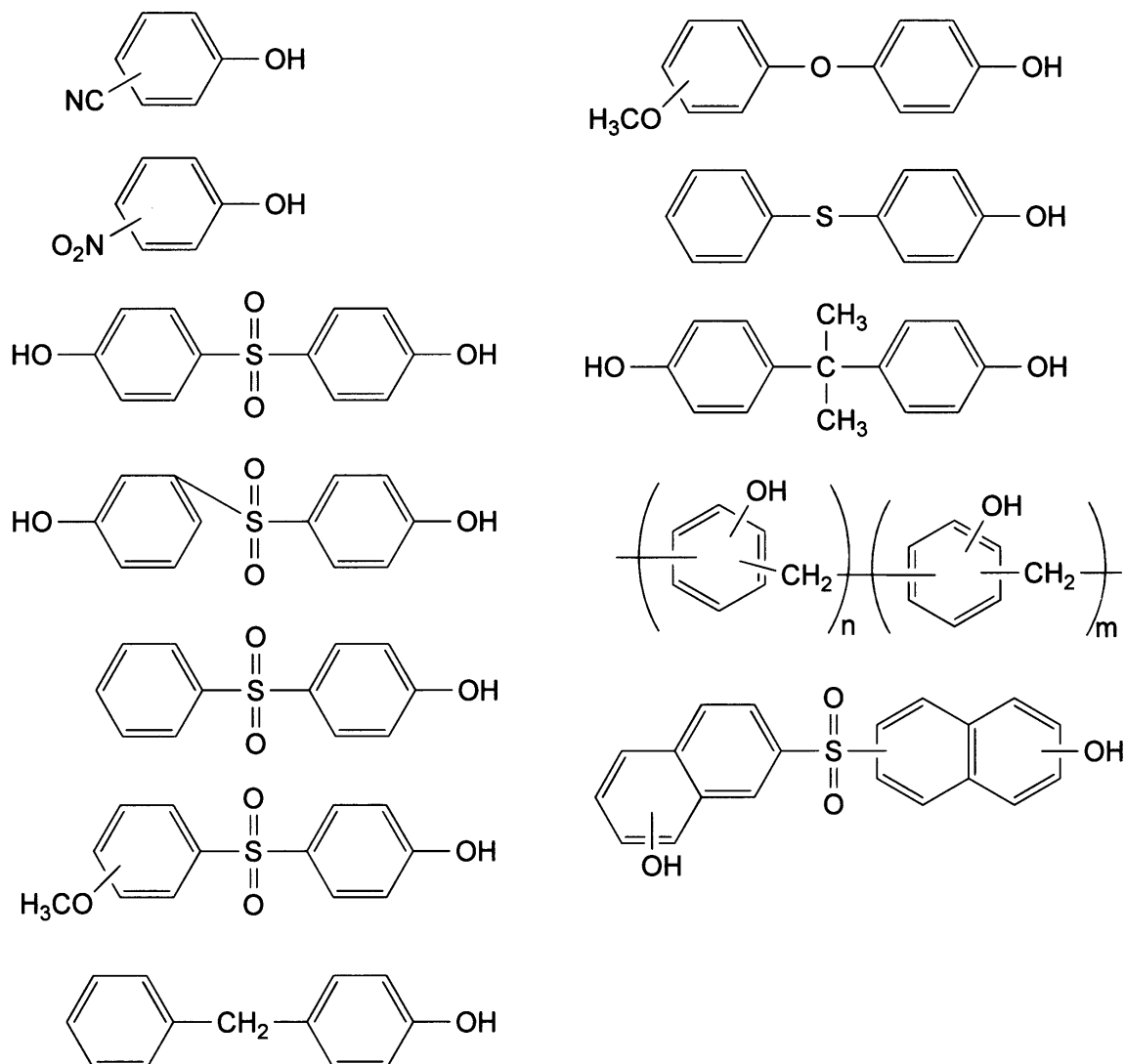
【 0 0 6 1 】

(a2) 硬化促進剤としては、水素供与体を有する硬化促進剤であって〔A〕成分中のエポキシ基に対して触媒活性を発現させるものであれば特に限定されない。(a2) 硬化促進剤としては、例えばフェノール基、シラノール基、チオール基、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基等を有す化合物、カルボン酸酸無水物等が挙げられる。これらのうちフェノール基、シラノール基、カルボン酸基を有する化合物、カルボン酸無水物が好ましく、フェノール基、シラノール基を有する化合物がより好ましく、シラノール基を有する化合物（以下、「(a2) シラノール基含有硬化促進剤」とも称する）が特に好ましい。

【 0 0 6 2 】

【 0 0 6 3 】

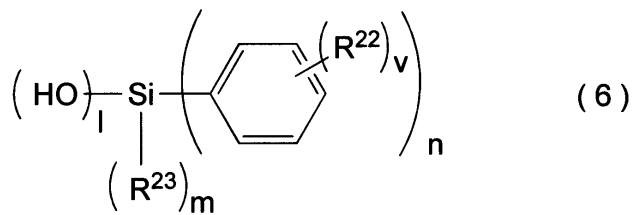
【化 5】



【 0 0 6 4 】

(a 2) シラノール基含有硬化促進剤としては、例えばトリメチルシラノール、トリエチルシラノール、 1 , 1 , 3 , 3 - テトラフェニル - 1 , 3 - ジシロキサンジオール、 1 , 4 - ビス (ヒドロキシジメチルシリル) ベンゼン、下記式 (6) で表される化合物等のシラノール化合物が挙げられる。

【化 6】



【 0 0 6 6 】

上記式(6)中、 $R^{2,2}$ は、水素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン原子、 NO_2 又はCNである。また、 $R^{2,2}$ は、 $-COOR^{2,4}$ 、 $SO_2OR^{2,4}$ としてフェニル基と結合していてもよい。 $R^{2,4}$ は、炭素数1~4のアルキル基である。 $R^{2,3}$ は、炭素数1~4のアルキル基、脂環式基である。 l 及び n は、それぞれ独立して1~3の整数である。 m は、0~2の整数である。但し、 $l+n+m$ は4の条件を満たす。 v は、0~5の整数である。但し、 $R^{2,2}$ が複数の場合、複数の $R^{2,2}$ は同一であっても異なってもよい。

【 0 0 6 7 】

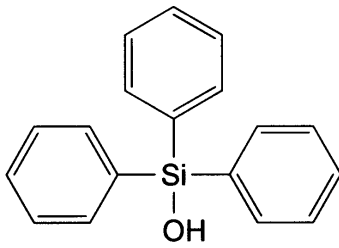
上記 $R^{2,2} \sim R^{2,4}$ で表される炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

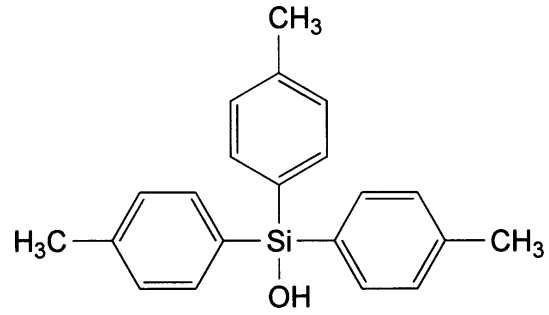
(a2) シラノール基含有硬化促進剤としては、上記式(6)で表される化合物が好ましく、nが2又は3であってR^{2 2}が水素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基、フッ素原子又はCNである化合物(例えば下記式(6-1)~(6-8)で表される化合物)がより好ましく、nが3であってR^{2 2}が水素原子又はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基である化合物(例えば下記式(6-1)~(6-4)で表される化合物)が特に好ましく、下記式(6-1)及び(6-2)で表される化合物が最も好ましい。

【 0 0 6 9 】

【化 7】

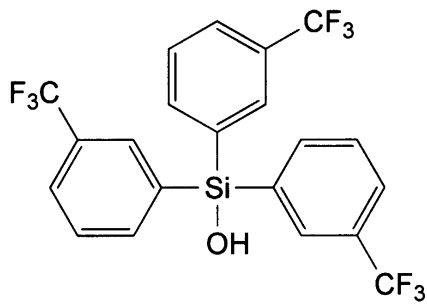


(6-1)

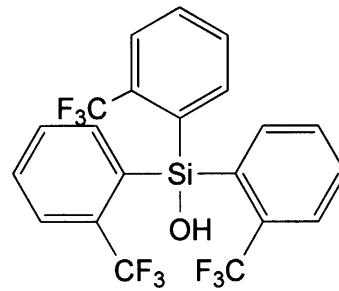


(6-2)

10

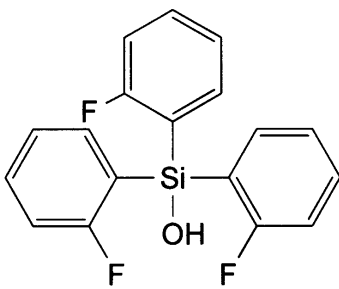


(6-3)

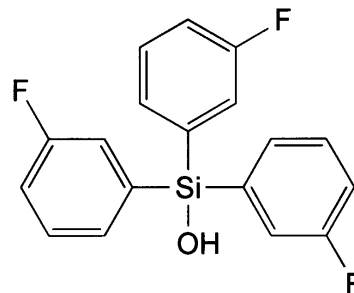


(6-4)

20

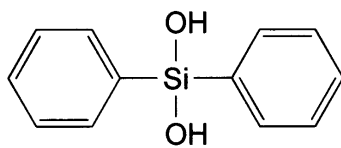


(6-5)

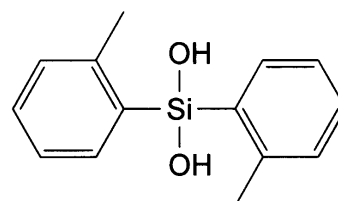


(6-6)

30



(6-7)



(6-8)

【0070】

40

また、(a2) シラノール基含有硬化促進剤としては、例えばメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルイソプロポキシシラン、トリメチルイソブトキシシラン、トリメチル-1-メチルプロポキシシラン、トリメチルブトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、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、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、エチルトリメトキシシラ

50

ン、メチルジエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、トリメチルフェノキシシラン、トリメチル - 3 - ヒドロキシフェノキシシラン、メチル - 2 - ヒドロキシフェノキシトリシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、トリメチルシクロヘキシロキシシラン、アリ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、ヘキシロキシトリメチルシラン、プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ジメチルフェニルエトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、オクチロキシトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルビニルエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、テトラフェノキシシラン、1, 2 - ビス(トリメチルシロキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(トリメチルシロキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(トリメチルシロキシ)ベンゼン、1, 3 - ジメトキシテトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジエトキシテトラメチルジシロキサン等の加水分解縮合物等が挙げられる。

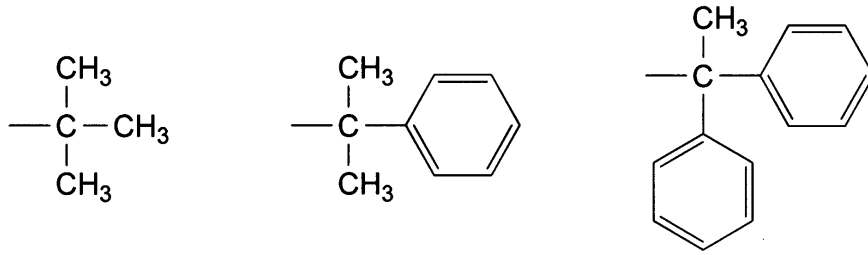
10

【0071】

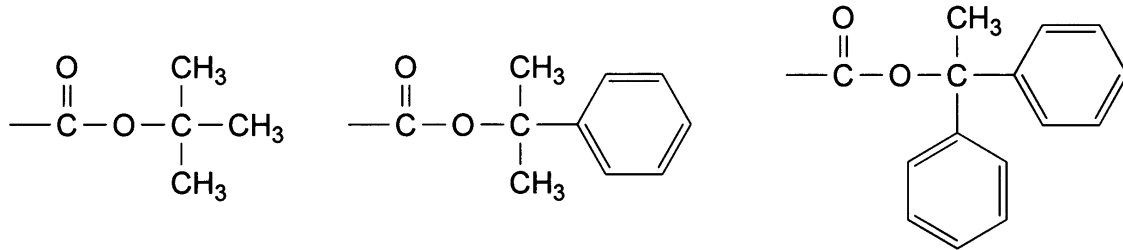
なお、上記フェノール基を有する化合物及び(a2)シラノール基含有硬化促進剤について、フェノール基又はシラノール基を、例えば下記式で表される保護基で保護することができる。保護することにより触媒活性を保ったまま、室温での保存安定性を向上させることができる。

【0072】

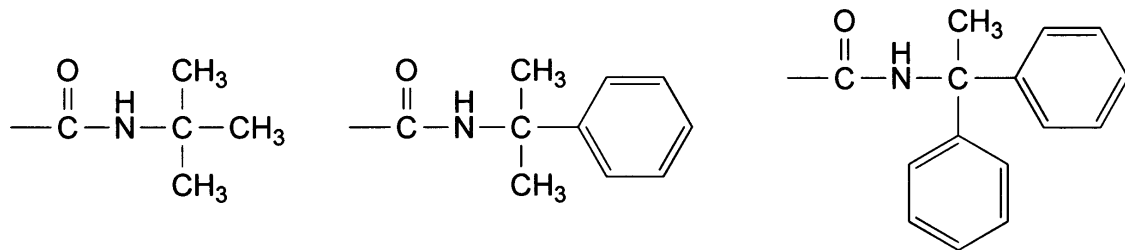
【化 8】



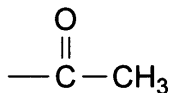
10



20



30



【 0 0 7 3 】

[A] 成分が、(a 2) 硬化促進剤を含む場合、[A] 成分中のエポキシ基に対する水素供与体のモル比としては、0 . 0 1 以上が好ましく、0 . 0 3 以上がより好ましく、0 . 0 5 以上が特に好ましい。(a 2) 硬化促進剤の使用割合としては、エポキシ基に対する水素供与体のモル比が上記特定範囲となるように調製することが好ましく、具体的には、(a 1) 重合体 1 0 0 質量部に対して、0 . 5 質量部 ~ 7 0 質量部用いることが好ましく、1 質量部 ~ 5 0 質量部用いることがより好ましく、2 質量部 ~ 4 0 質量部用いることが特に好ましい。

40

【 0 0 7 4 】

[光配向性基]

[A] 成分は、光配向性基をさらに有することが好ましい。[A] 成分が、光配向性基をさらに有することで当該液晶配向剤は、高感度の光配向性を有し、例えばラビング処理によらなくとも液晶配向能の付与が可能となる。

【 0 0 7 5 】

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

50

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。

【0076】

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(以下、「特定桂皮酸誘導体」とも称する)が好ましい。

10

【0077】

式(1)中、 R^1 は、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基又はシクロヘキシレン基である。上記フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基及び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。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。 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。 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。 R^9 は、単結合、 $-OCO-(CH_2)_f-*$ 又は $-O(CH_2)_g-*$ である。但し、 $*$ がカルボキシル基と結合する。 f 及び g は、それぞれ1~10の整数である。

20

30

【0078】

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 が複数の場合、 b は0であることが好ましい。

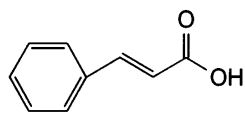
【0079】

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。

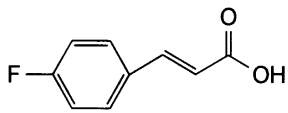
40

【0080】

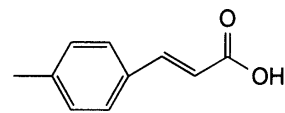
【化 9】



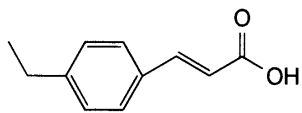
(1-1)



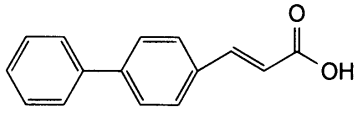
(1-2)



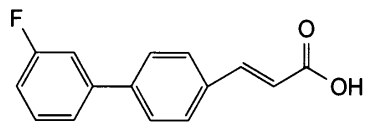
(1-3)



(1-4)

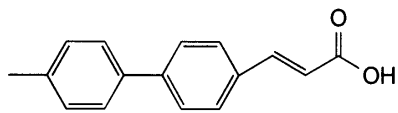


(1-5)

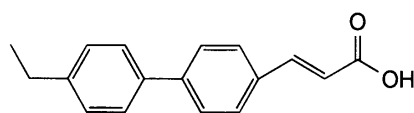


(1-6)

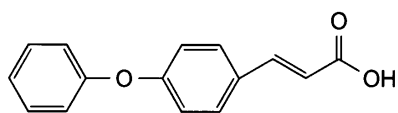
10



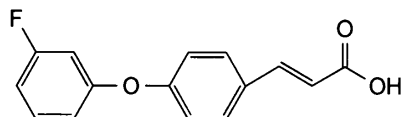
(1-7)



(1-8)

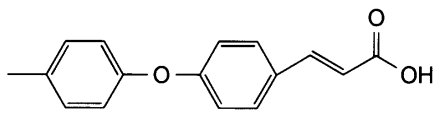


(1-9)

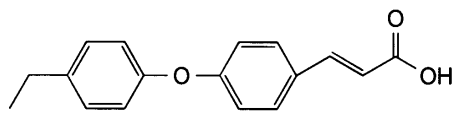


(1-10)

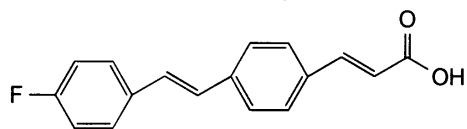
20



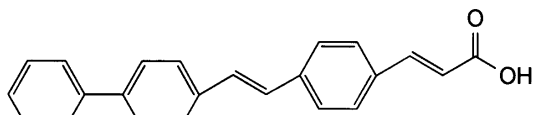
(1-11)



(1-12)

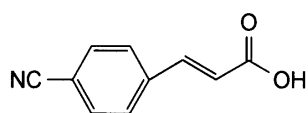


(1-13)

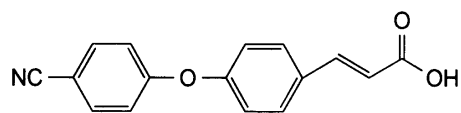


(1-14)

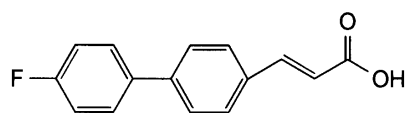
30



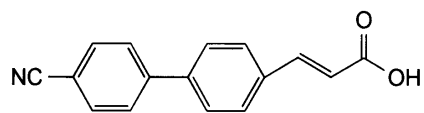
(1-15)



(1-16)

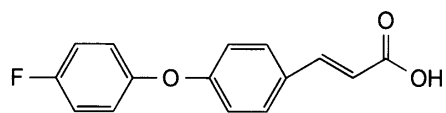


(1-17)

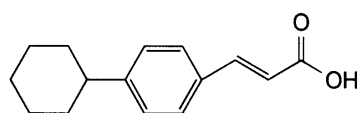


(1-18)

40



(1-19)



(1-20)

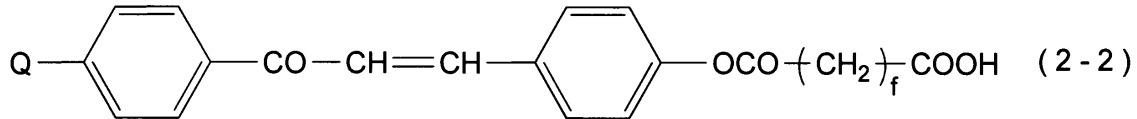
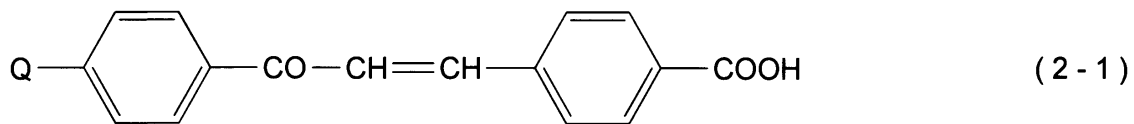
【0081】

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)で表される化合物等が挙げられる。

【0082】

50

【化 10】



10

【0083】

上記式中、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)中のeと同義である。

【0084】

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で行うことができる。代表的な合成手順としては、例えば

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；

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。

20

【0085】

<光配向性基を有する[A]成分の合成方法>

光配向性基を有する[A]成分は、例えば上記のエポキシ基及びシラノール基を有する重合体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。

【0086】

ここで特定桂皮酸誘導体の使用量としては、ポリ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。

30

【0087】

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。

【0088】

上記触媒としては、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-

40

50

(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；

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；

10

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

20

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；

ジシアンジ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触媒；

30

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触媒；

アミン塩型潜在性触媒；

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触媒等の潜在性触媒等が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

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。

【 0 0 9 0 】

40

触媒の使用量としては、エポキシ基及び水素供与体を有する重合体 1 0 0 質量部に対して 1 0 0 質量部以下が好ましく、0 . 0 1 質量部 ~ 1 0 0 質量部がより好ましく、0 . 1 質量部 ~ 2 0 質量部が特に好ましい。

【 0 0 9 1 】

反応温度としては、0 ~ 2 0 0 が好ましく、5 0 ~ 1 5 0 がより好ましい。反応時間としては、0 . 1 時間 ~ 5 0 時間が好ましく、0 . 5 時間 ~ 2 0 時間がより好ましい。

【 0 0 9 2 】

光配向性基を有する [A] 成分は、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

50

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。

【0093】

この合成方法は簡便であり、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。

【0094】

このようにして得られる光配向性基を有する [A] 成分の Mw としては、特に限定されないが、1,000 ~ 20,000 が好ましく、2,000 ~ 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。

10

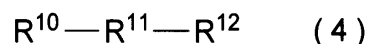
【0095】

また、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、光配向性基を有する [A] 成分の合成は、例えばエポキシ基及び水素供与体を有する重合体、並びに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を反応させることにより行われる。

【0096】

【化11】

20



【0097】

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-フェニレン基が好ましい。 R^{12} としては、カルボキシル基が好ましい。

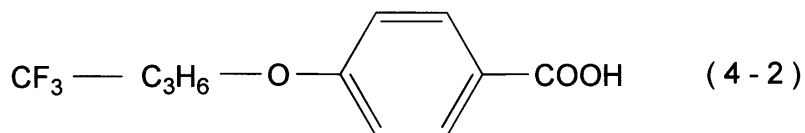
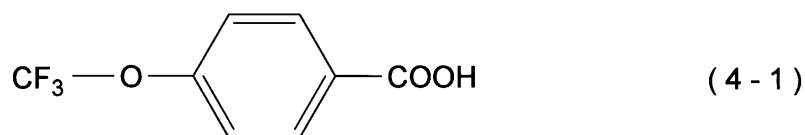
【0098】

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

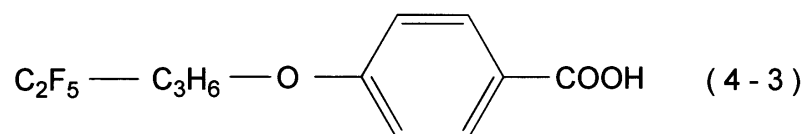
30

【0099】

【化12】



40



【0100】

上記式 (4) で表される化合物は、[A] 成分の活性部位を失活させて当該液晶配向剤

50

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。

【0101】

< [B] 金属キレート化合物 >

10

当該液晶配向剤は[B]金属キレート化合物を含有することから、[B]金属キレート化合物は触媒として作用し、架橋反応を促進し、低温、短時間の熱処理であっても上記効果を奏する液晶配向膜を製造することができる。[B]金属キレート化合物としては、例えばジルコニウム化合物、チタニウム化合物、アルミニウム化合物等が挙げられる。

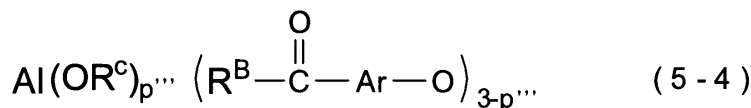
【0102】

上記ジルコニウム化合物、チタニウム化合物及びアルミニウム化合物の構造としては、例えばそれぞれ下記式(5-1)～(5-4)等で表される。

【0103】

【化13】

20



【0104】

30

上記式(5-1)～(5-3)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基又はアルコキシ基である。 R^{15} 、 R^{18} 及び R^{21} は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～16のアルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基又はアルコキシ基である。 R^{A} は、水素原子又はメチル基である。 p 及び p' は、それぞれ独立して0～3の整数である。 p'' は、0～2の整数である。但し、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{21}$ が、それぞれ複数ある場合、複数の $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{21}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

上記式(5-4)中、 R^{B} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基又はアルコキシ基である。 Ar は、アリール基である。但し、 R^{B} 及び Ar が、それぞれ複数ある場合、複数の R^{B} 及び Ar はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^c は、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基又はアルコキシ基である。 p''' は、0～2の整数である。但し、 R^c が複数ある場合、複数の R^c は同一であっても異なってもよい。

40

【0105】

上記炭素数1～6のアルキル基としては、例えばエチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等が挙げられる。上記炭素数1～16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、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基等が挙げられる。上記アリール基としては、例えばフェニル基等が挙げられる。上記シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基等

50

が挙げられる。上記アリール基としては、ベンジル基等が挙げられる。

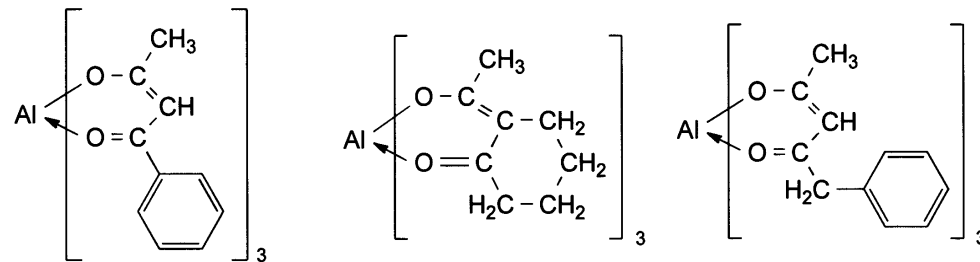
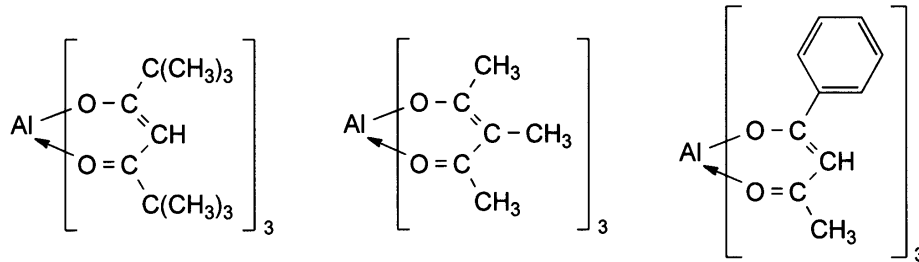
【 0 1 0 6 】

具体的なアルミニウム化合物としては、例えばジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート - ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、下記式で表される化合物等が挙げられる。

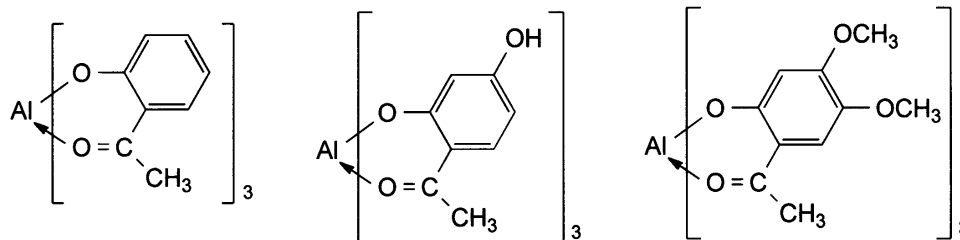
【 0 1 0 7 】

【 化 1 4 】

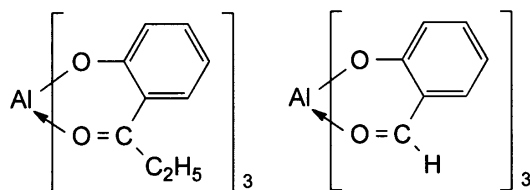
10



20



30



【 0 1 0 8 】

40

具体的なジルコニウム化合物としては、例えばトリ - n - ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジ - n - ブトキシビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、n - ブトキシトリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(n - プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム等が挙げられる。

【 0 1 0 9 】

具体的なチタニウム化合物としては、例えばジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトン)チタニウム等のチタニウム化合物等が挙げられる。

【 0 1 1 0 】

50

これらの〔B〕金属キレート化合物のうち、アルミニウム化合物が好ましく、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムがより好ましい。

【0111】

これらの〔B〕金属キレート化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。また、〔B〕金属キレート化合物としては、これらの金属キレート化合物の部分加水分解物を使用することもできる。当該液晶配向剤における〔B〕金属キレート化合物の配合割合としては、〔A〕成分100質量部に対し、0.1質量部～30質量部が好ましく、0.5質量部～15質量部がより好ましい。〔B〕金属キレート化合物の配合割合を上記特定範囲とすることで、架橋反応を促進し、低温、短時間の熱処理であっても液晶配向膜の製造が可能となり、かつ保存安定性を良好に保持することができる。

10

【0112】

<〔C〕硬化抑制剤>

当該液晶配向剤は、好適な成分として〔C〕β-ジケトン類、β-ケト酸エステル類及び塩基性化合物からなる群より選択される少なくとも1種の硬化抑制剤をさらに含有することができる。当該液晶配向剤が、〔C〕硬化抑制剤をさらに含有することで、当該液晶配向剤は保存安定性に優れる。

【0113】

β-ジケトン類及びβ-ケト酸エステル類としては、例えばアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルアセトン、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、ベンゾイルアセトアセテート、エチルベンゾイルアセテート、メチルベンゾイルアセテート等が挙げられる。

20

【0114】

塩基性化合物としては、例えば炭酸カルシウム、アルミナ等のフィラー、アミン変性物等が挙げられる。

【0115】

これらの〔C〕硬化抑制剤のうち、β-ジケトン類及びβ-ケト酸エステル類が好ましく、アセチルアセトン、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテートがより好ましい。なお、これらの〔C〕硬化抑制剤は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。当該液晶配向剤が、〔C〕硬化抑制剤を配合する場合における〔C〕硬化抑制剤の配合割合としては、〔A〕成分100質量部に対し、0.5質量部以上が好ましく、1質量部～500質量部がより好ましく、2.5質量部～100質量部が特に好ましい。〔C〕硬化抑制剤の配合割合を上記特定範囲とすることで、当該液晶配向剤の保存安定性を良好に保持することができる。

30

【0116】

<その他の任意成分>

当該液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリアミック酸、ポリイミド及びエポキシ基を有さない重合体からなる群より選択される少なくとも1種の重合体（以下、「〔D〕他の重合体」とも称する）、〔E〕架橋剤、硬化剤、硬化促進剤、界面活性剤、光増感性剤等を含有できる。以下、その他の各任意成分について詳述する。

40

【0117】

〔〔D〕他の重合体〕

〔D〕他の重合体としては、ポリアミック酸、ポリイミド及びエポキシ基を有さない重合体からなる群より選択される少なくとも1種の重合体が挙げられる。

【0118】

（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。

【0119】

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

50

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。

【 0 1 2 0 】

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。

【 0 1 2 1 】

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。

【 0 1 2 2 】

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。

【 0 1 2 3 】

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。

【 0 1 2 4 】

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。

【 0 1 2 5 】

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使用できる。

【 0 1 2 6 】

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。

【 0 1 2 7 】

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。

【 0 1 2 8 】

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。

【 0 1 2 9 】

10

20

30

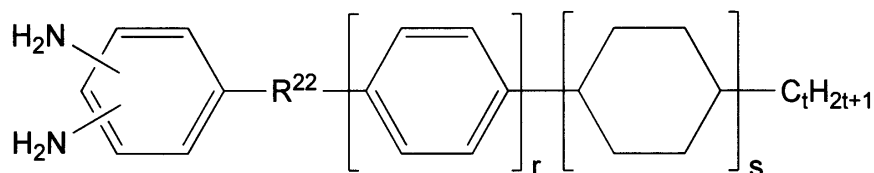
40

50

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) - ピペラジン、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で表されるジアミン化合物等が挙げられる。

【0130】

【化15】



【0131】

上記式中、 R^{22} は、炭素数 1 ~ 3 の 2 価のアルキル基、* - O - 、* - C O O - 又は * - O C O - である。但し、* がジアミノフェニル基と結合する。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。

【0132】

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。

【0133】

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 ~ 150 が好ましく、0 ~ 100 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。

【0134】

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。

10

【0135】

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。

【0136】

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。

20

【0137】

(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。

30

【0138】

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。

【0139】

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。

40

【0140】

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。

【0141】

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

50

フルオロ酢酸等の酸無水物が挙げられる。

【0142】

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。

【0143】

方法(i i)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。

【0144】

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。

10

【0145】

方法(i i)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。

【0146】

方法(i i)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。

【0147】

20

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。

【0148】

(エポキシ基を有さない重合体)

エポキシ基を有さない重合体としては、構造中にエポキシ基を有さない重合体であれば特に限定されない。このようなエポキシ基を有さない重合体は、従来公知の方法を組み合わせで行うことができる。

30

【0149】

当該液晶配向剤が、[D]他の重合体を含有する場合、[D]他の重合体の含有割合としては、[D]他の重合体の種類により異なるが、[A]成分100質量部に対して10,000質量部以下が好ましい。

【0150】

[E]架橋剤]

当該液晶配向剤は[A]成分の架橋反応をより強固にする目的で[E]架橋剤を含有することができる。当該液晶配向剤に[E]架橋剤を含有させることで、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。

40

【0151】

[E]架橋剤としては、特に限定されず公知のものを使用することができるが、エポキシ基含有多官能モノマー、エポキシ基含有多官能オリゴマー、又はエポキシ基含有多官能ポリマーが好ましい。[E]架橋剤としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添

50

ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサ-メタ-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサ-カルボキシレート、 ϵ -カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサ-カルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサ-カルボキシレート、 β -メチル- δ -バレロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサ-カルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサ-),エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサ-カルボキシレート)、エポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1,4-ブタンジオ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、ネオペンチルグリコール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、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノール又はアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類；エポキシ化大豆油；エポキシステアリン酸ブチル；エポキシステアリン酸オクチル；エポキシ化アマニ油；エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

【0152】

これらの[E]架橋剤のうち、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、 ϵ -カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサ-カルボキシレート、 β -メチル- δ -バレロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサ-カルボキシレート、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Fジ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、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオ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、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチ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が好ましく、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート等1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有する化合物がより好ましい。

【0153】

市販品としては、例えばUVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216(以上、ユニオンカーバイド製)、セロキサイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、エポリードGT-300、エポリードGT-301、エポリードGT-302、エポリードGT-400、エポリード401、エポリード403(以上、ダイセル化学工業製)、KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、

10

20

30

40

50

KRM-2200、KRM-2720、KRM-2750（以上、旭電化工業製）、CER-4221、CER-4221-E、CER-4221-H（以上、ダリアントリコケミカル製）、Rapi-cure DVE-3、CHVE、PEPC（以上、ISP製）エピコート828、エピコート812、エピコート1031、エピコート872、エピコートCT508（以上、ジャパンエポキシレジン製）、XDO（東亜合成製）、VECOMER 2010、同2020、同4010、同4020（以上、アライドシグナル製）等が挙げられる。

【0154】

〔E〕架橋剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。さらに上記エポキシ基含有多官能ポリマーとしては、例えば上述の（a1）重合体等を使用することができる。

10

【0155】

当該液晶配向剤が、〔E〕架橋剤を配合する場合における〔E〕架橋剤の配合割合としては、〔A〕成分100質量部に対して、0.5質量部以上が好ましく、1質量部～30質量部が好ましく、2質量部～20質量部がより好ましい。

【0156】

〔硬化剤及び硬化促進剤〕

硬化剤は、〔A〕成分の架橋反応をより強固にする目的で含有できる。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。

【0157】

20

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、多価カルボン酸エステル等が挙げられる。

【0158】

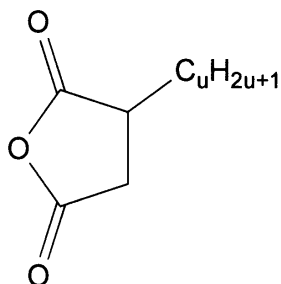
多価カルボン酸無水物としては、例えばシクロヘキサントリカルボン酸の無水物及びその他の多価カルボン酸無水物等が挙げられる。シクロヘキサントリカルボン酸無水物としては、例えばシクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1,3,5-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1,2,3-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1,3,4-トリカルボン酸-3,4-無水物、シクロヘキサン-1,3,5-トリカルボン酸-3,5-無水物、シクロヘキサン-1,2,3-トリカルボン酸-2,3-酸無水物等が挙げられる。その他の多価カルボン酸無水物としては、例えば4-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物、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、下記式で表される化合物、及びポリアミッ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。

30

【0159】

【化16】

40



【0160】

上記式中、 u は、1～20の整数である。

50

【 0 1 6 1 】

多価カルボン酸としては、例えば 1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4 - メチルフタル酸、4, 4 - ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4 - ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノン - 4, 4 - ジカルボン酸、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 3, 5 - トリス (4 - カルボキシフェニル) ベンゼン等が挙げられる。

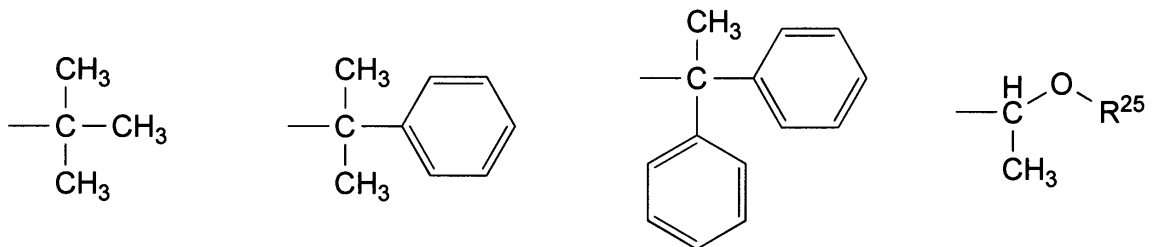
【 0 1 6 2 】

10

なお、上記多価カルボン酸について、カルボキシル基を、例えば下記式で表される保護基で保護することができる。保護することにより室温での保存安定性を向上させつつ、[A] 成分の架橋反応を強固にすることができる。

【 0 1 6 3 】

【 化 1 7 】



20

【 0 1 6 4 】

上記式中、 R^{25} は、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である。

【 0 1 6 5 】

硬化剤の使用割合としては、[A] 重合体 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 1 6 6 】

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；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；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；ジシアンジアミド、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；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、プ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が挙げられる。

30

【 0 1 6 7 】

硬化促進剤の使用割合としては、[A] 重合体 100 質量部に対して、20 質量部以下が好ましい。

40

【 0 1 6 8 】

[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。

【 0 1 6 9 】

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。

【 0 1 7 0 】

50

〔光増感性剤〕

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）、 $-CH=CH_2$ 及び SO_2Cl 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。上記エポキシ基含有ポリシロキサンと、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光配向性基を有する〔A〕成分は合成され、特定桂皮酸誘導体に由来する感光性構造（桂皮酸構造）と光増感性剤に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。

10

【0171】

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、ニトロアリアル構造、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、ニトロアリア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ア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。

20

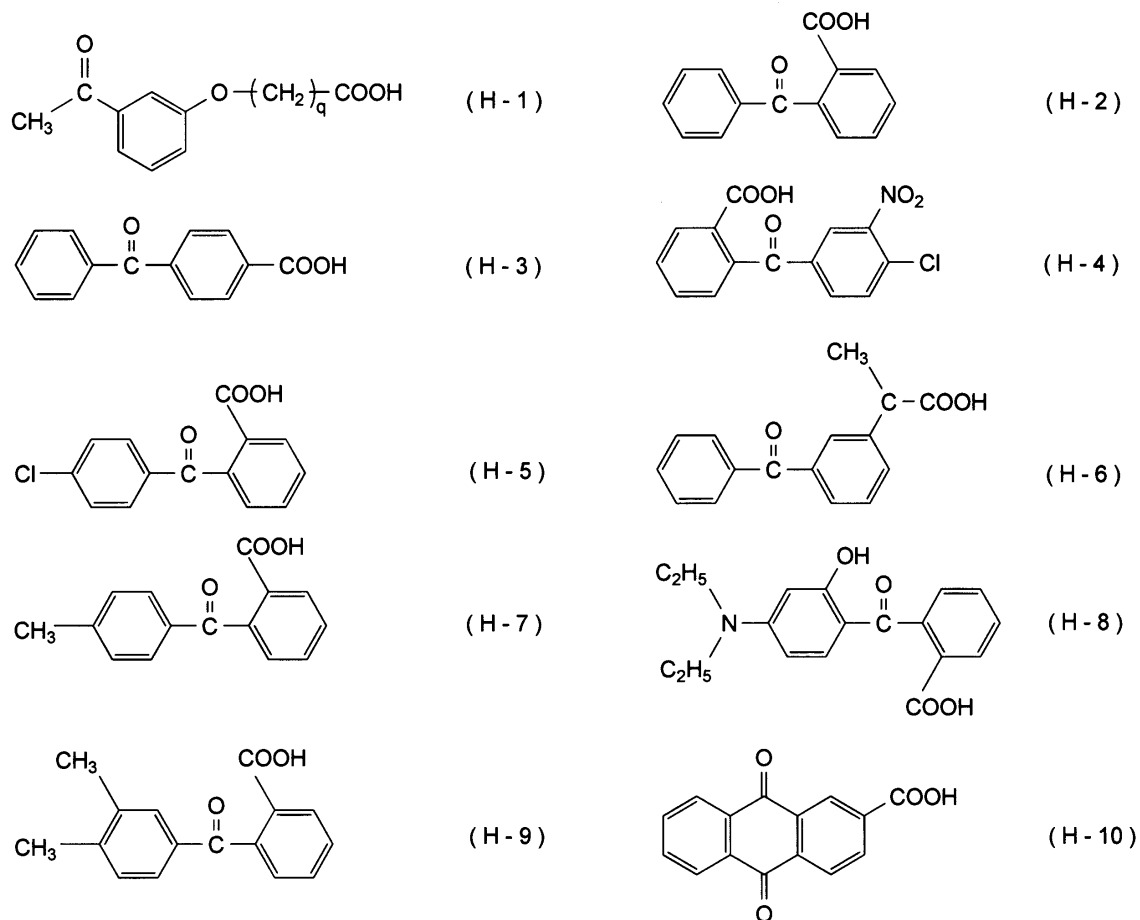
30

【0172】

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、下記式（H-1）～（H-10）で表される化合物が挙げられる。

【0173】

【化 18】



10

20

【0174】

上記式 (H-1) ~ (H-10) 中、q は、1 ~ 6 の整数である。

【0175】

光配向性基を有する [A] 成分は、上記のエポキシ基含有ポリ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することができる。

30

【0176】

この場合、特定桂皮酸誘導体の使用量としては、エポキシ基含有ポリシロ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、エポキシ基含有ポリ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。

【0177】

< 液晶配向剤の調製方法 >

当該液晶配向剤は、[A] 成分及び [B] 金属キレート化合物を必須成分として含有し、必要に応じて任意成分を含有することができ、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。

40

【0178】

有機溶媒としては、[A] 成分、[B] 金属キレート化合物及び任意成分を溶解し、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 [D] 他の重合体の種類により異なる。

【0179】

当該液晶配向剤が [A] 成分、[B] 金属キレート化合物及び [D] 他の重合体を含有

50

する場合における好ましい有機溶媒としては、ポリアミッ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。

【0180】

低温硬化が可能な当該液晶配向剤の調製に用いられる溶媒としては、低沸点の溶媒が好ましく、さらに当該配向剤を塗布する基材に影響が少ないものが好ましい。例えばシクロヘキサン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、メチルプロキシトール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*tert*-ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルセロソルブ、2,3-ペンタンジオン、1,2-ジメトキシエタン、1,1-ジエトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等が挙げられる。また、溶解性や塗布性を向上させる目的で、低沸点の溶媒と高沸点の溶剤を低温硬化を妨げない配分で組み合わせて使用することもできる。

【0181】

当該液晶配向剤の固形分濃度、即ち当該液晶配向剤中の溶媒以外の全成分の質量が当該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0.2質量%~10質量%である。固形分濃度が0.2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、また当該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、基板に当該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。

【0182】

<液晶配向膜、位相差フィルム及び位相差フィルムの製造方法>

本発明には、当該液晶配向剤により形成される液晶配向膜、液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜、これらの液晶配向膜を備える位相差フィルム及び3D映像用の液晶表示素子に用いられる位相差フィルムも好適に含まれる。当該液晶配向剤から製造される当該液晶配向膜は、低温の熱処理であっても密着性、膜硬度及び液晶配向性に優れ、特にロール・ツー・ロール方式等の生産性に優れた製造方法を用いた位相差フィルムの製造に好適である。

【0183】

当該位相差フィルムの製造方法は、

(1) 当該液晶配向剤を基板上に塗布し、塗膜を形成する工程(以下、「工程(1)」とも称する)、

(2) 上記塗膜に放射線を照射し、位相差フィルム用液晶配向膜を形成する工程(以下、「工程(2)」とも称する)、及び

(3) 上記位相差フィルム用液晶配向膜に重合性液晶を塗布し、硬化させる工程(以下、「工程(3)」とも称する)

を有する。

【0184】

当該製造方法によると、密着性、膜硬度及び液晶配向性に優れる位相差フィルム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。以下、各工程を詳述する。

【0185】

〔工程（１）〕

本工程では、当該液晶配向剤を基板上に塗布して塗膜を形成する。塗布方法としては、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、バーコーター法、エクストルーションダイ法、ダイレクトグラビアコーター法、チャンバードクターコーター法、オフセットグラビアコーター法、一本ロールキスコーター法、小径のグラビアロールを使ったりバースキスコーター法、３本リバースロールコーター法、４本リバースロールコーター法、スロットダイ法、エアードクターコーター法、正回転ロールコーター法、ブレードコーター法、ナイフコーター法、含浸コーター法、ＭＢコーター法、ＭＢリバースコーター法等の適宜の塗布方法が挙げられる。次に、塗布面を熱処理することにより塗膜を形成する。熱処理の温度としては、４０～１２０が好ましく、９０～１１０がより好ましい。熱処理の時間としては０．１分～１５分が好ましく、１分～１０分がより好ましい。塗膜の膜厚としては、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。

10

【０１８６】

上記基材の材料としては、例えば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基材を含む透明基板等が挙げられる。特にＴＡＣはＬＣＤで重要な機能を負担する偏光フィルムの保護層として一般的に使用されている。位相差フィルムは多くの場合、偏光フィルムと組み合わせて使用される。位相差フィルムは、偏光フィルムの偏光軸に対して所望の光学特性を発揮できる角度に精密に制御して貼り合わせる必要がある。従って、ＴＡＣフィルム上に光配向法により任意の方向に液晶を配向させることが可能な液晶配向膜を形成し、希望の光学特性を発揮できるように重合性液晶を塗布・硬化して形成した位相差フィルムを作製出来れば、従来の偏光フィルムと位相差フィルムの貼り合わせ工程を省くことができ、生産性向上に寄与する。さらにＬＣＤ材料の小型・軽量化にも寄与し、フレキシブルディスプレイ等への適用も可能である。しかしながら、ＴＡＣフィルムは耐溶媒性に劣るという特徴があり、配向膜形成のために使用できる溶媒は限られ、ＮＭＰといった溶解性の高い溶媒は使用できない。加えて、ＴＡＣフィルムは耐熱性が低く、配向膜の形成のために高温で処理することが出来ないという特徴がある。

20

【０１８７】

さらに当該液晶配向剤は、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、位相差フィルムを含む光学フィルム上に塗布して、後述する工程（２）を経て、液晶配向膜として用いることができる。また当該液晶配向剤を用いて製造した位相差フィルム上に、重ねて当該液晶配向剤を塗布して、同様の工程を経て液晶配向膜として用いることもできる。

30

【０１８８】

当該液晶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。

【０１８９】

〔工程（２）〕

本工程では、上記塗膜に放射線を照射して位相差フィルム用液晶配向膜を形成する。放射線としては、例えば１５０ｎｍ～８００ｎｍの波長の光を含む紫外線、可視光線等が挙げられる。これらのうち３００ｎｍ～４００ｎｍの波長の光を含む紫外線が好ましい。放射線は偏光であっても非偏光であってもよい。偏光の場合は直線偏光であっても部分偏光であってもよい。なお、本明細書における「非偏光」とは一部偏光した光であったとしても、実質的に非偏光であれば「非偏光」に含まれるものとする。

40

【０１９０】

放射線の照射は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。非偏光の放射線を照射する場合には、照射の

50

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。

【0191】

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。上記の直線偏光又は部分偏光した紫外線は、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。

【0192】

放射線の照射量としては、 $1 \text{ J/m}^2 \sim 10,000 \text{ J/m}^2$ 未満が好ましく、 $10 \text{ J/m}^2 \sim 3,000 \text{ J/m}^2$ がより好ましく、 $20 \text{ J/m}^2 \sim 1,000 \text{ J/m}^2$ が特に好ましい。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製造コストの削減に資する。

【0193】

[工程(3)]

本工程では、上記位相差フィルム用液晶配向膜に重合性液晶を塗布して硬化させる。重合性液晶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。

【0194】

上記重合性液晶としては、加熱及び/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。

【0195】

次いで、加熱及び/又は放射線照射等により重合性液晶に含まれる溶媒を乾燥させ、重合性液晶を硬化させる。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、意図した配向状態で重合性液晶を固定化でき、位相差フィルムとして用いることができる。

【0196】

重合性液晶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、メルク製重合性液晶、RMS03-013Cを使用した場合には $40 \sim 80$ の範囲で選択される。

【0197】

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、 $1,000 \text{ J/m}^2 \sim 100,000 \text{ J/m}^2$ 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。

【0198】

重合性液晶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、形成した位相差フィルムの位相差が $240 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ 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の光学特性により異なる。例えば、メルク製の重合性液晶 (RMS03-013C) を使用した場合、 $1/4$ 波長板を製造するための膜厚としては $0.6 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲で選択される。

10

20

30

40

50

【0199】

<液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜を備える位相差フィルムの製造方法>
当該液晶配向剤を用いて、液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜を備える位相差フィルムを製造することもできる。かかる位相差フィルムは、3D映像用途等に好適に用いることができる。

【0200】

当該液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜を備える位相差フィルムの製造方法としては、

上記工程(2)が、

(2-1)塗膜の一部又は全部に第一の放射線を照射する工程、及び

(2-2)塗膜の一部に第一の放射線とは異なる入射方向又は偏光方向を有する第二の放射線を照射する工程、又は

(2-1')塗膜の一部に第一の放射線を照射する工程、及び

(2-2')塗膜の全部に第一の放射線とは異なる入射方向又は偏光方向を有する第二の放射線を照射する工程を有する。

好ましくは、上記(2-1)及び(2-2)の工程を有する製造方法である。

【0201】

また、当該液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜を備える位相差フィルムの他の製造方法としては、

上記工程(2-2)が、(2-2')塗膜の少なくとも第一の放射線が照射されなかった部分に、上記第二の放射線を照射する工程である製造方法が好ましい。

【0202】

工程(2-2)及び(2-2')における第二の入射方向又は偏光方向としては、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の入射方向又は偏光方向と異なっていれば特に限定されないが、70°~110°が好ましく、85°~95°がより好ましく、90°が最も好ましい。異なる入射方向に照射する手段としては、マスクを介して放射線を照射する方法が挙げられる。また、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。

【0203】

<液晶表示素子>

本発明には、当該液晶配向剤から形成される液晶配向膜を備える液晶表示素子が含まれる。本発明の液晶表示素子は液晶配向性に優れる。

【0204】

本発明の液晶表示素子は、その駆動方式に特に制限はなく、TN、STN、IPS、FFS、VA(VA-MVA方式、VA-PVA方式等を含む)等公知の各種方式に本技術を適用することが可能であり、上記液晶配向剤から形成された上記液晶配向膜を具備する。一般的に、液晶表示素子は表面に透明電極及び液晶配向膜がこの順に積層された一对の基板を備え、この一对の基板が内側に対向配設されており、この一对の基板間に液晶が充填され、周辺部がシール剤でシールされている。

【0205】

<液晶表示素子の製造方法>

当該液晶表示素子は、例えば以下のようにして製造することができる。基板上に当該液晶配向剤を塗布し、次いで塗布面を加熱することにより基板上に液晶配向膜を形成する。基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラス等のガラス；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、ポリカーボネート、脂環式ポリオレフィン等のプラスチックからなる透明基板を用いることができる。上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚準備し、この2枚の基板間に液晶を配置することにより、液晶セルを製造する。液晶セルを製造するには、例えば以下の2つの方法が挙げられる。

【0206】

第一の方法は、それぞれの液晶配向膜が対向するように間隙（セルギャップ）を介して2枚の基板を対向配置し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填した後、注入孔を封止することにより、液晶セルを製造することができる。

【0207】

第二の方法は、ODF（One Drop Fill）方式と呼ばれる手法である。液晶配向膜を形成した2枚の基板のうちの一方の基板上の所定の場所に例えば紫外光硬化性のシール材を塗布し、さらに液晶配向膜面上に液晶を滴下した後、液晶配向膜が対向するように他方の基板を貼り合わせ、次いで基板の全面に紫外光を照射してシール剤を硬化することにより、液晶セルを製造することができる。

10

【0208】

いずれの方法による場合でも、次いで液晶セルを用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、注入時の流動配向を除去することが望ましい。そして、液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせるにより、当該液晶表示素子を得ることができる。

【0209】

上記シール剤としては、例えばスペーサーとしての酸化アルミニウム球及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂等を用いることができる。

【0210】

20

上記液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶等を用いることができる。TN型液晶セル又はSTN型液晶セルの場合、ネマティック型液晶を形成する正の誘電異方性を有するものが好ましい。このような液晶としては、例えばビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶等が用いられる。また上記液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネート等のコレステリック液晶；商品名C-15、CB-15（メルク製）として販売されているようなカイラル剤；p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメート等の強誘電性液晶等をさらに添加して使用することもできる。

30

【0211】

一方、垂直配向型液晶セルの場合には、ネマティック型液晶を形成する負の誘電異方性を有するものが好ましい。このような液晶としては、例えばジシアノベンゼン系液晶、ピリダジン系液晶、シッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶等が用いられる。

【0212】

液晶セルの外側に使用される偏光板としては、特に限定されないが、ポリビニルアルコールフィルムを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、又はH膜そのものからなる偏光板等が挙げられる。

【実施例】

40

【0213】

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制限されるものではない。

【0214】

< [A] 成分の合成 >

[(a1) 重合体の合成]

[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 (ECETS) 100.0 g、メチルイソブチルケトン (MIBK) 500 g 及びトリエチルアミン 10.0 g を仕込み、室温で混

50

合した。次いで、脱イオン水 100 g 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後、減圧下で溶媒及び水を留去することによりエポキシ基及びシラノール基を有する重合体 (a1-1) を粘稠な透明液体として得た。

【0215】

この (a1-1) について、¹H-NMR 分析を行なったところ、化学シフト (δ) = 3.2 ppm 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 (a1-1) の Mw は 2,200 であり、エポキシ当量は 186 g/mol であった。なお、(a1-1) に含まれるシラノール基の量は、²⁹Si-NMR 分析を行って算出した。68 ppm 付近のシラノール基を持たない成分 (T3 成分) 由来のピークと、58 ppm 付近のシラノール基を持つ成分 (T2 成分) 由来のピークの積分強度比から T3 成分と T2 成分の比は 100 : 8.2 となった。T3 成分はエポキシを 1 個もち、T2 成分はエポキシ 1 個とシラノール 1 個を有するとして計算した結果、エポキシ基に対するシラノール基のモル比は 0.076 であった。

10

【0216】

[合成例 2]

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 7 質量部、α-メチルスチレンダイマー 3 質量部及びジエチレングリコールメチルエチルエーテル (EDM) 220 質量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸エポキシシクロヘキシルメチル 40 質量部、メタクリル酸 20 質量部及びメタクリル酸テトラヒドロフルフリル 20 質量部及びメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 20 質量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに攪拌を始めた。溶液温度を 70℃に上昇させ、この温度を 5 時間保持し重合体 (a1-2) を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は 32.0 質量% であった。(a1-2) の Mw は 8,200 であった。

20

【0217】

[合成例 3]

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 7 重量部、α-メチルスチレンダイマー 3 重量部及び EDM 220 質量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸エポキシシクロヘキシルメチル 100 重量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに加熱攪拌し、溶液を 70℃に上昇させ、この温度を 5 時間保持し重合体 (a1-3) を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液をヘキサン中に滴下し再沈殿した。ろ過により回収した後乾燥し、白色粉末のエポキシ基を有するポリメタクリレート共重合体を得た。(a1-3) の Mw は 8,000 であった。

30

【0218】

< 特定桂皮酸誘導体の合成 >

[合成例 4]

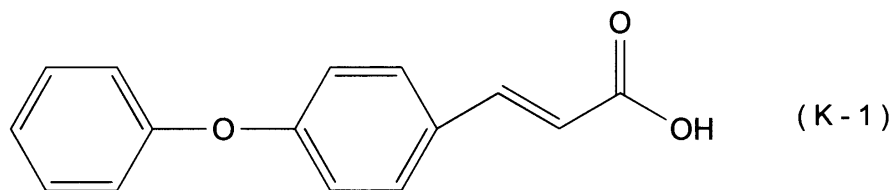
特定桂皮酸誘導体の合成反応は全て不活性雰囲気中で行った。

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 7 g を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) で表される特定桂皮酸誘導体 (K-1) を 8.4 g 得た。

40

【0219】

【化 19】



【0220】

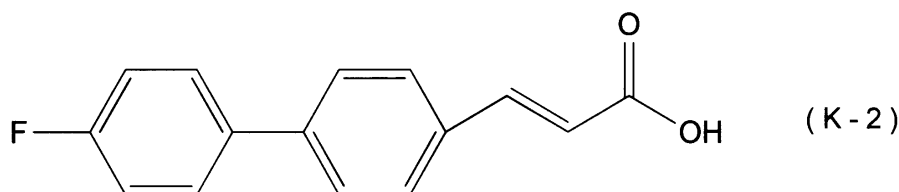
[合成例5]

冷却管を備えた300mLの三口フラスコに4-フルオロフェニルボロン酸6.5g、4-プロモ桂皮酸10g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム2.7g、炭酸ナトリウム4g、テトラヒドロフラン80mL、純水39mLを混合した。引き続き反応溶液を80℃で8時間加熱撹拌し、反応終了をTLCで確認した。反応溶液を室温まで冷却後、1N-塩酸水溶液200mLに注ぎ、析出固体をろ別した。得られた固体を酢酸エチルに溶解させ、1N-塩酸水溶液100mL、純水100mL、飽和食塩水100mLの順で分液洗浄した。次に有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体を真空乾燥し、下記式(K-2)で表される特定桂皮酸誘導体(K-2)を9g得た。

10

【0221】

【化20】



20

【0222】

[合成例6]

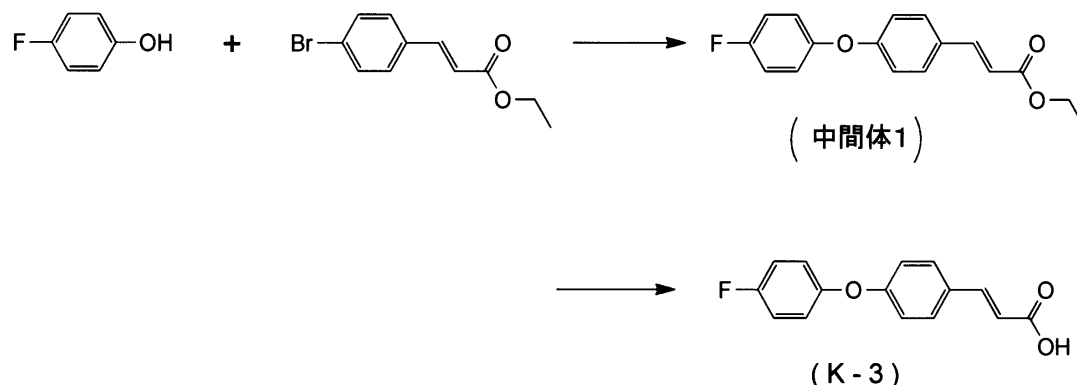
下記スキームに従い特定桂皮酸誘導体(K-3)を合成した。冷却管を備えた1,000mLの三口フラスコに窒素雰囲気中で4-フルオロフェノール11.2g、エチル(2E)-3-(4-プロモフェニル)-2-プロペン酸25.5g、りん酸三カリウム42.5g、酢酸パラジウム0.45g、2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ビフェニル0.90g、トルエン300mLを混合し、100℃で24時間加熱撹拌した。反応溶液を室温まで冷却し析出物をろ過により除去した後、酢酸エチル300mLと混合した。1M水酸化ナトリウム水溶液200mL、蒸留水200mLで4回分液洗浄した。有機層を濃縮した後、得られた固体をエタノールで再結晶することにより、下記中間体(1)を27.5g得た。冷却管を備えた300mLの三口フラスコに中間体(1)27.5gと水酸化リチウム一水和物12.1g、メタノール100mL、蒸留水50mLを混合し、還流状態で2時間加熱撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、希塩酸300mLと混合し酸性にした後、酢酸エチル300mLで抽出した。有機層を蒸留水100mLで4回分液洗浄した後、濃縮した。得られた固体をエタノールで再結晶することにより、特定桂皮酸誘導体(K-3)を20.33gを得た。

30

40

【0223】

【化 2 1】



10

【 0 2 2 4 】

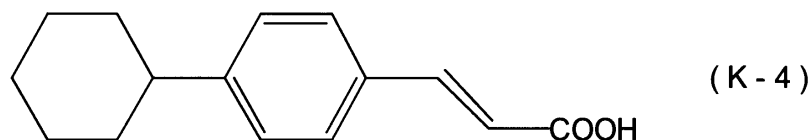
[合成例 7]

冷却管を備えた 500 mL の三口フラスコに 1 - ブロモ - 4 - シクロヘキシルベンゼン 19.2 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 - 4) で表される特定桂皮酸誘導体 (K - 4) を 10.2 g 得た。

20

【 0 2 2 5 】

【化 2 2】



30

【 0 2 2 6 】

[合成例 8]

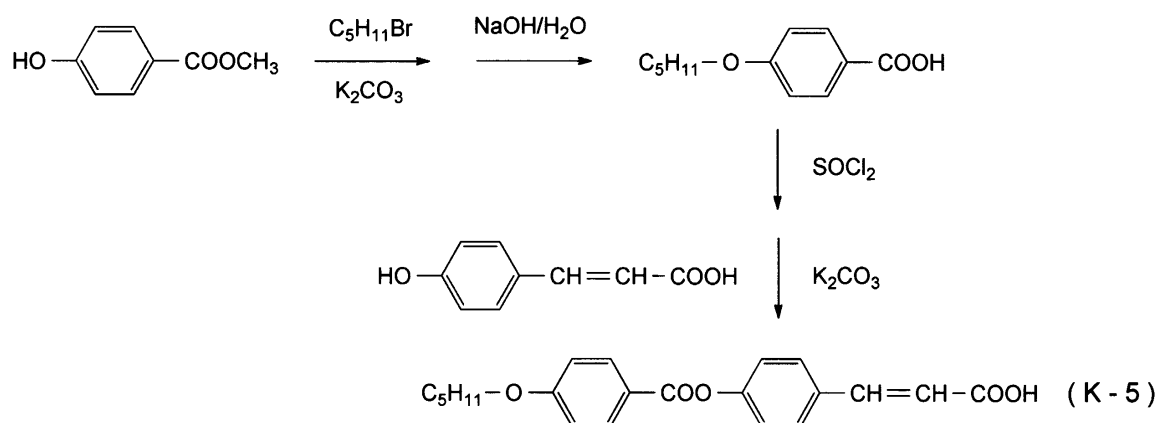
下記スキームに従い、特定桂皮酸誘導体 (K - 5) を合成した。1 L のナス型フラスコに 4 - ヒドロキシ安息香酸メチル 91.3 g、炭酸カリウム 182.4 g 及び N - メチル - 2 - ピロリドン 320 mL を仕込み、室温で 1 時間攪拌を行った後、1 - ブロモペンタン 99.7 g を加え 100 ℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、水を加えて反応生成物を沈殿させた後、ろ取した。次に、この沈殿に水酸化ナトリウム 48 g 及び水 400 mL を加えて 3 時間還流して加水分解反応を行った。反応終了後、塩酸で中和し、生じた沈殿をエタノールで再結晶することにより化合物 (K - 5) の白色結晶を 102 g 得た。この化合物 (K - 5) 10.41 g を反応容器にとり、これに塩化チオニル 100 mL 及び N , N - ジメチルホルムアミド 77 µL を加えて 80 ℃ で 1 時間攪拌した。次に、減圧下で塩化チオニルを留去し、塩化メチレンを加えて炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、テトラヒドロフランを加えて溶液とした。次に、上記とは別の 500 mL 三口フラスコに 4 - ヒドロキシ桂皮酸 7.39 g、炭酸カリウム 13.82 g、テトラブチルアンモニウム 0.48 g、テトラヒドロフラン 50 mL 及び水 100 mL を仕込んだ。この水溶液を氷冷し、上記テトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下し、さらに 2 時間攪拌を行った。反応終了後、塩酸を加えて中和し、酢酸エチルで抽出した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮を行った後、エタノールで再結晶することにより、特定桂皮酸誘導体 (K - 5) の白色結晶を 9.0 g 得た。

40

【 0 2 2 7 】

50

【化 2 3】



【0 2 2 8】

< 光配向性基を有する [A] 成分の合成 >

[合成例 9]

100 mL の三口フラスコに、(a 1) 重合体としての (a 1 - 1) 4 . 6 g、M I B K 3 1 g、特定桂皮酸誘導体としての (K - 1) 3 g 及び 4 級アミン塩 (サンアプロ製、U C A T 1 8 X) 0 . 1 0 g を仕込み、80 で 12 時間撹拌した。反応終了後、メタノールを加えて反応生成物を沈殿させた後、ろ取した。沈殿物を酢酸エチルに溶解して、この溶液を 3 回水洗した後、溶媒を留去することにより、光配向性基を有する [A] 成分 (A - 1) を白色粉末として 6 . 3 g 得た。(A - 1) の M w は 3 , 9 0 0 であった。

20

【0 2 2 9】

[合成例 1 0]

特定桂皮酸誘導体としての (K - 2) 3 g を用いたこと以外は合成例 9 と同様に操作して、光配向性基を有する [A] 成分 (A - 2) を白色粉末として 7 . 0 g 得た。(A - 2) の M w は 4 , 2 0 0 であった。

【0 2 3 0】

[合成例 1 1]

200 mL の三口フラスコに、(a 1) 重合体としての (a 1 - 1) 4 . 3 g、ジメチルアセトアミド 6 2 . 0 g、特定桂皮酸誘導体としての (K - 3) 3 g 及び 4 級アミン塩 (サンアプロ製、U C A T 1 8 X) 0 . 1 0 g を仕込み、110 で 9 時間撹拌した。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、光配向性基を有する [A] 成分 (A - 3) を白色粉末として 7 . 0 g 得た。(A - 3) の M w は 4 , 3 0 0 であった。

30

【0 2 3 1】

[合成例 1 2]

特定桂皮酸誘導体としての (K - 4) 3 . 1 g を用いたこと以外は合成例 9 と同様に操作して、光配向性基を有する [A] 成分 (A - 4) の白色粉末を 6 . 5 g 得た。(A - 4) の M w は 3 , 9 0 0 であった。

40

【0 2 3 2】

[合成例 1 3]

200 mL の三口フラスコに、(a 1) 重合体としての (a 1 - 1) 5 . 0 g、M I B K 4 6 . 4 g、特定桂皮酸誘導体としての (K - 5) 4 . 7 6 g 及び 4 級アミン塩 (U C A T 1 8 X、サンアプロ製) 0 . 1 0 g を仕込み、80 で 12 時間撹拌した。反応終了後、メタノールを加えて反応生成物を沈殿させた後、ろ取した。沈殿物を酢酸エチルに溶解して、この溶液を 3 回水洗した後、溶剤を留去することにより、光配向性基を有する [A] 成分 (A - 5) を白色粉末として 2 . 8 g 得た。(A - 5) の M w は 1 0 , 1 0 0 であった。

50

【 0 2 3 3 】

[合成例 1 4]

1 0 0 m L の三口フラスコに、(a 1) 重合体としての (a 1 - 3) 4 . 9 g、メチルイソブチルケトン 3 1 . 6 g、特定桂皮酸誘導体としての (K - 1) 3 g 及び 4 級アミン塩 (サンアプロ製、U C A T 1 8 X) 0 . 1 0 g を仕込み、8 0 で 1 2 時間撹拌した。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、光配向性基を有する [A] 成分 (A - 6) を白色粉末として 7 . 9 g 得た。(A - 6) の M w は 1 4 , 0 0 0 であった。

【 0 2 3 4 】

< 液晶配向剤の調製 >

[実施例 1]

(A - 1) 1 , 0 0 0 質量部に [B] 金属キレート化合物としてのアルミニウム化合物 (川研ファインケミカル製、アルミキレート A (W)) (B - 1) を 3 0 質量部加え、さらに M I B K 及びメチルエチルケトン (M E K) を混合し、溶媒組成が M I B K : M E K = 7 0 : 3 0 (質量比)、固形分濃度が 3 . 0 質量 % の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより液晶配向剤 (S - 1) を調製した。

【 0 2 3 5 】

[実施例 2]

(A - 1) 1 , 0 0 0 質量部に [B] 金属キレート化合物としての (B - 1) 3 0 質量部及び (a 2) シラノール基含有硬化促進剤としての上記式 (6 - 1) で表されるトリフェニルシラノール (a 2 - 1) を 4 0 0 質量部加え、さらに M I B K 及び M E K を混合し、溶媒組成が M I B K : M E K = 7 0 : 3 0 (質量比)、固形分濃度が 3 . 0 質量 % の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより液晶配向剤 (S - 2) を調製した。

【 0 2 3 6 】

[実施例 3]

(A - 1) 1 , 0 0 0 質量部に [B] 金属キレート化合物としての (B - 1) 3 0 質量部、(a 2) シラノール基含有硬化促進剤としての (a 2 - 1) 3 0 0 質量部及び [C] 硬化抑制剤としてのエチルアセトアセテート (C - 1) 5 0 0 質量部を加え、さらに M I B K 及び M E K を混合し、溶媒組成が M I B K : M E K = 8 0 : 2 0 (質量比)、固形分濃度が 3 . 0 質量 % の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 (S - 3) を調製した。

【 0 2 3 7 】

[実施例 4]

(a 1 - 2) を含有する溶液を、(a 1 - 2) に換算して 6 0 0 質量部に相当する量を取り、ここに (A - 1) 4 0 0 質量部、[B] 金属キレート化合物としての (B - 1) 2 0 質量部及び (a 2) シラノール基含有硬化促進剤としての (a 2 - 1) 1 0 0 質量部を加え、さらに M I B K 及び E D M を混合し、溶媒組成が M I B K : E D M = 7 0 : 3 0 (質量比)、固形分濃度が 3 . 0 質量 % の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 (S - 4) を調製した。

【 0 2 3 8 】

[実施例 5]

(A - 1) 1 , 0 0 0 質量部に [B] 金属キレート化合物としての (B - 1) 3 0 質量部、(a 2) シラノール基含有硬化促進剤としての (a 2 - 1) 2 0 0 質量部及び [E] 架橋剤としての多官能エポキシ化合物 (ダイセル化学工業製、セロキサイド 2 0 2 1 P) 5 0 質量部を加え、さらに M I B K 及び M E K を混合し、溶媒組成が M I B K : M E K = 9 0 : 1 0 (質量比)、固形分濃度が 3 . 0 質量 % の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 (S - 5) を調製した。

【 0 2 3 9 】

[実施例 6]

10

20

30

40

50

(A - 1) 500 質量部と (a 1) 重合体としての (a 1 - 1) 500 質量部、[B] 金属キレート化合物としての (B - 1) 40 質量部、(a 2) シラノール基含有硬化促進剤としての (a 2 - 1) 200 質量部及を加え、さらに MIBK 及び MEK を混合し、溶媒組成が MIBK : MEK = 70 : 30 (質量比)、固形分濃度が 3.0 質量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 (S - 6) を調製した。

【0240】

[実施例 7]

(A - 6) 1,000 質量部に [B] 金属キレート化合物としての (B - 1) 30 質量部及び (a 2) シラノール基含有硬化促進剤としてのトリフェニルシラノール (a 2 - 1) を 200 質量部加え、さらに MIBK 及び MEK を混合し、溶媒組成が MIBK : MEK = 70 : 30 (質量比)、固形分濃度が 3.0 質量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより液晶配向剤 (S - 7) を調製した。

10

【0241】

[実施例 8]

(A - 2) 1,000 質量部に [B] 金属キレート化合物としての (B - 1) 30 質量部及び (a 2) シラノール基含有硬化促進剤としてのトリフェニルシラノール (a 2 - 1) を 200 質量部加え、さらに 1,2 - ジエトキシエタンを混合し、固形分濃度が 3.0 質量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより液晶配向剤 (S - 8) を調製した。

20

【0242】

[実施例 9]

(A - 3) 1,000 質量部に [B] 金属キレート化合物としての (B - 1) 30 質量部及び (a 2) シラノール基含有硬化促進剤としてのトリフェニルシラノール (a 2 - 1) を 200 質量部加え、さらに酢酸ブチルを混合し、固形分濃度が 3.0 質量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより液晶配向剤 (S - 9) を調製した。

【0243】

[実施例 10]

(A - 4) 1,000 質量部に [B] 金属キレート化合物としての (B - 1) 30 質量部及び (a 2) シラノール基含有硬化促進剤としてのトリフェニルシラノール (a 2 - 1) を 200 質量部加え、さらに MIBK を混合し、固形分濃度が 3.0 質量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより液晶配向剤 (S - 10) を調製した。

30

【0244】

[実施例 11]

(a 1 - 1) に換算して 1,000 質量部に相当する量を取り、ここに [B] 金属キレート化合物としての (B - 1) を 30 質量部加え、さらに MIBK 及び MEK を混合し、溶媒組成が MIBK : MEK = 70 : 30 (質量比)、固形分濃度が 3.0 質量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 (S - 11) を調製した。

40

【0245】

[実施例 12]

(A - 5) 1,000 質量部に [B] 金属キレート化合物としての (B - 1) 30 質量部、さらに MIBK 及び MEK を混合し、溶媒組成が MIBK : MEK = 70 : 30 (質量比)、固形分濃度が 3.0 質量% の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 (S - 12) を調製した。

【0246】

[実施例 30]

(a 2) シラノール基含有硬化促進剤を上記式 (6 - 2) で表される化合物としたこと

50

以外は実施例 2 と同様に操作して、液晶配向剤 (S - 1 3) を調製した。

【 0 2 4 7 】

[実施例 3 1]

(a 2) シラノール基含有硬化促進剤を上記式 (6 - 3) で表される化合物としたこと
以外は実施例 2 と同様に操作して、液晶配向剤 (S - 1 4) を調製した。

【 0 2 4 8 】

[実施例 3 2]

(a 2) シラノール基含有硬化促進剤を上記式 (6 - 4) で表される化合物としたこと
以外は実施例 2 と同様に操作して、液晶配向剤 (S - 1 5) を調製した。

【 0 2 4 9 】

10

[実施例 3 3]

(a 2) シラノール基含有硬化促進剤を上記式 (6 - 5) で表される化合物としたこと
以外は実施例 2 と同様に操作して、液晶配向剤 (S - 1 6) を調製した。

【 0 2 5 0 】

[実施例 3 4]

(a 2) シラノール基含有硬化促進剤を上記式 (6 - 6) で表される化合物としたこと
以外は実施例 2 と同様に操作して、液晶配向剤 (S - 1 7) を調製した。

【 0 2 5 1 】

[比較例 1]

(A - 1) 1 , 0 0 0 質量部に (a 2) 硬化促進剤としての (a 2 - 1) を 2 0 0 質量
部加え、さらに M I B K 及び M E K を混合し、溶媒組成が M I B K : M E K = 7 0 : 3 0
(質量比)、固形分濃度が 3 . 0 質量 % の溶液とした。この溶液を孔径 1 μ m のフィルタ
ーで濾過することにより、液晶配向剤 (C S - 1) を調製した。

20

【 0 2 5 2 】

[比較例 2]

(A - 1) 1 , 0 0 0 質量部にスルホニウム塩 (三新化学工業製、サンエイド S I - 1
0 0) を 3 0 質量部加え、さらに M I B K 及び M E K を混合し、溶媒組成が M I B K : M
E K = 7 0 : 3 0 (質量比)、固形分濃度が 3 . 0 質量 % の溶液とした。この溶液を孔径
1 μ m のフィルターで濾過することにより、液晶配向剤 (C S - 2) を調製した。

【 0 2 5 3 】

30

< 評価 >

調製した液晶配向剤について下記評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 2 5 4 】

[保存安定性]

実施例 1 ~ 1 0、3 0 ~ 3 4 及び比較例 1 ~ 2 の各液晶配向剤を、その調製日から 0 日
目、3 日目、5 日目及び 1 4 日目まで 4 0 の条件でそれぞれ保管し、後述する実施例 1
3 と同様に操作して位相差フィルムを製造し、異常ドメインの有無を偏光顕微鏡により観
察した。異常ドメインが観察されなかった場合を良好 (「 A 」)、異常ドメインが観察さ
れた場合を不良 (「 B 」) と判断し、調製日からの各経過日数における異常ドメインの発
生の有無から保存安定性を評価した。但し、この保存安定性評価に供する位相差フィル
ムの製造において、下記実施例 1 3 に記載の工程 (1) におけるベーク条件を、実施例 1、
比較例 1 及び比較例 2 の液晶配向剤を使用して位相差フィルムを製造する場合については
1 2 0 のホットプレートで 1 0 分間とした。なお、表 1 中の「 - 」は、評価を行ってい
ないことを示す。

40

【 0 2 5 5 】

【表 1】

	液晶配向剤	保存安定性			
		0日目	3日目	5日目	14日目
実施例1	S-1	A	A	A	B
実施例2	S-2	A	A	A	B
実施例3	S-3	A	A	A	A
実施例4	S-4	A	A	A	B
実施例5	S-5	A	A	A	B
実施例6	S-6	A	A	A	B
実施例7	S-7	A	A	A	B
実施例8	S-8	A	A	A	B
実施例9	S-9	A	A	A	B
実施例10	S-10	A	A	A	B
実施例30	S-13	A	A	A	B
実施例31	S-14	A	A	A	B
実施例32	S-15	A	A	A	B
実施例33	S-16	A	A	A	B
実施例34	S-17	A	A	A	B
比較例1	CS-1	B	—	—	—
比較例2	CS-2	A	B	—	—

10

20

【0256】

< 位相差フィルムの製造 >

[実施例 13]

工程(1); TACフィルムの一面に、実施例1で調製した液晶配向剤(S-1)をスピナーを用いて塗布し、100のホットプレートで5分間バークして膜厚0.04μmの塗膜を形成した。

工程(2); 次いで、この塗膜表面にHg-Xeランプ及びグランテ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て位相差フィルム用液晶配向膜を形成した。

30

工程(3); 次いで、上記位相差フィルム用液晶配向膜に重合性液晶(メルク製、RMS03-013C)を孔径0.2μmのフィルターで濾過した後、スピナーを用いて塗布し、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15,000J/m²を重合性液晶塗布面に照射し、硬化させ位相差フィルムを製造した。

【0257】

[実施例 14 ~ 22、35 ~ 39 及び比較例 3 ~ 4]

液晶配向剤として、表2に記載の各液晶配向剤をそれぞれ使用したこと以外は実施例13と同様に操作して、位相差フィルムを製造した。

40

【0258】

< 評価 >

製造した位相差フィルムについて下記評価を行った。結果を表2に示す。なお、表2中の「-」は、評価を行っていないことを示す。

【0259】

[液晶配向性(i)]

実施例13 ~ 22、35 ~ 39 及び比較例3 ~ 4で製造した位相差フィルムにつき、異常ドメインの有無を偏光顕微鏡により観察した。異常ドメインが観察されなかった場合を液晶配向性が良好(「A」)、異常ドメインが観察された場合を液晶配向性が不良(「B」)と判断した。

50

【 0 2 6 0 】

[液晶配向性 (i i)]

また、上記液晶配向性 (i) の評価が「 B 」となった位相差フィルム (実施例 1 3 、 比較例 3 及び 4) について、上記実施例 1 3 に記載の工程 (1) におけるベーク条件を 1 2 0 のホットプレートで 1 0 分間と変更した以外は、上記実施例 1 3 と同様に操作して位相差フィルムを製造し、液晶配向性 (i) の評価と同様に操作して評価をした。

【 0 2 6 1 】

[密着性 (i)]

実施例 1 3 ~ 2 2 、 3 5 ~ 3 9 及び比較例 3 ~ 4 の位相差フィルムを製造する際に形成した位相差フィルム用液晶配向膜にガイドのある等間隔スペーサーを用いて、カッターナイフで 1 mm 間隔に切り込みを入れて、 1 0 × 1 0 の格子パターンを形成した。続いて、格子パターンの上にセロハンテープを置き、しっかりと密着させた後、セロハンテープを引き剥がした。セロハンテープを引き剥がした後の塗膜のカット部分を観察した。塗膜がカットの線に沿って、又は交差する点において剥離が生じている格子の目の個数が、格子パターン全体の個数に対して、剥離が確認されなかった場合を優良 (「 A 」) 、 1 5 % 未満の場合を密着性が良好 (「 B 」) 、 1 5 % 以上の場合を密着性が不良 (「 C 」) と判断した。

10

【 0 2 6 2 】

[密着性 (i i)]

また、上記実施例 1 3 に記載の工程 (1) の位相差フィルム用液晶配向膜を製造する際のベーク条件を 1 2 0 のホットプレートで 1 0 分間ベークと変更した以外は上記実施例 1 3 と同様に操作して位相差フィルム用液晶配向膜を製造し、密着性 (i) の評価と同様に操作して評価を行った。

20

【 0 2 6 3 】

[膜硬度 (i)]

上記実施例 1 3 に記載の工程 (1) における T A C フィルムにかえてガラス基板を用いた以外は、実施例 1 3 と同様に操作して位相差フィルム用液晶配向膜を形成した。この位相差フィルム用液晶配向膜について、塗膜用鉛筆引っかき試験機で膜硬度を測定した。鉛筆硬度測定結果が 3 H 以上の場合を膜硬度が優良 (「 A 」) と判断し、 H 以上の場合を膜硬度が良好 (「 B 」) と判断し、 H 未満の場合を膜硬度が不良 (「 C 」) と判断した。

30

【 0 2 6 4 】

[膜硬度 (i i)]

また、上記実施例 1 3 に記載の工程 (1) の位相差フィルム用液晶配向膜を製造する際のベーク条件を 1 2 0 のホットプレートで 1 0 分間ベークと変更した以外は上記実施例 1 3 と同様に操作して位相差フィルム用液晶配向膜を製造し、膜硬度 (i) の評価と同様に操作して評価を行った。

【 0 2 6 5 】

【表 2】

	液晶配向剤	液晶配向性(i)	液晶配向性(ii)	密着性(i)	密着性(ii)	膜硬度(i)	膜硬度(ii)
実施例13	S-1	B	A	C	B	C	B
実施例14	S-2	A	—	B	A	B	A
実施例15	S-3	A	—	B	A	B	A
実施例16	S-4	A	—	B	A	B	A
実施例17	S-5	A	—	A	A	A	A
実施例18	S-6	A	—	A	A	A	A
実施例19	S-7	A	—	B	A	B	A
実施例20	S-8	A	—	B	A	B	A
実施例21	S-9	A	—	B	A	B	A
実施例22	S-10	A	—	B	A	B	A
実施例35	S-13	A	—	B	A	B	A
実施例36	S-14	A	—	B	A	B	A
実施例37	S-15	A	—	B	A	B	A
実施例38	S-16	A	—	B	A	B	A
実施例39	S-17	A	—	B	A	B	A
比較例3	CS-1	B	B	C	C	C	C
比較例4	CS-2	B	A	C	B	C	B

10

【0266】

20

表1及び2の結果から明らかなように、当該液晶配向剤は保存安定性に優れることがわかった。また、当該液晶配向剤から製造される液晶配向膜は、優れた液晶配向性、密着性及び膜硬度を有することがわかった。さらに、当該液晶配向剤を用いた場合、低温、短時間の熱処理であっても密着性、膜硬度及び液晶配向性に優れる液晶配向膜を製造できることがわかった。

【0267】

<液晶表示素子（IPSモード）の製造>

[実施例23]

クロムの金属電極が櫛歯状にパターニングされたガラス基板と、電極が設けられていない対向ガラス基板の一面とに、液晶配向剤（S-1）をスピナーを用いて塗布し、1400のホットプレートで10分間ベークして膜厚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て液晶配向膜とした。同様の操作を繰り返して、電極が形成された基板と電極の無い基板とを1対（2枚）作製した。上記基板のうち、1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、1対の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の隙間に、重合性液晶（メルク製、MLC-7028）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを120℃で加熱してから室温まで徐冷した。次に基板の外側両面に偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と一致または直交するように貼り合わせることで液晶表示素子を製造した。

30

40

【0268】

[実施例24]

クロムの金属電極が櫛歯状にパターニングされたガラス基板と、電極が設けられていない対向ガラス基板の一面とに液晶配向剤（S-11）をスピナーを用いて塗布し、1400のホットプレートで10分間ベークして膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いで、この塗膜についてレーヨン布を巻き付けたロールを有するラッピングマシンにより、ロール回転数500rpm、ステージ移動速度3cm/秒、毛足押しこみ長さ0.4mmでラ

50

ピング処理を行い、液晶配向能を付与した。その後、超純水中で1分間超音波洗浄を行ない、次いで100℃クリーンオープン中で10分間乾燥した。同様の操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を1対(2枚)作製した。上記基板のうち、1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、1対の基板の液晶配向膜面を対向させ、液晶配向膜面が相対するように重ね合わせて圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、液晶(メルク製、MLC-7028)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを120℃で加熱してから室温まで徐冷した。次に基板の外側両面に偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ液晶の配向方向と一致または直交するように貼り合わせる

10

【0269】

[実施例25]

液晶配向剤(S-1)を用いた以外は実施例24と同様に操作して、液晶表示素子を製造した。

【0270】

<液晶表示素子(VAモード)の製造>

[実施例26]

ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、液晶配向剤(S-12)をスピンナーを用いて塗布し、140℃のホットプレートで10分間ベークして膜厚0.1μmの塗膜を形成した。次いで、この塗膜表面にHg-Xeランプ及びグランテラープリズムを用いて313nmの輝線を含む偏光紫外線1,000J/m²を、基板法線から40°傾いた方向から照射して液晶配向膜とした。同様の操作を繰り返して、液晶配向膜を有する基板を1対(2枚)作製した。上記基板のうち、1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、1対の基板の液晶配向膜面を対向させ、各基板の紫外線の光軸の基板面への投影方向が逆平行となるように圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、ネガ型液晶(メルク製、MLC-6608)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを120℃で加熱してから室温まで徐冷した。次に基板の外側両面に偏光板を、その偏光方向が互いに直交し、かつ液晶配向膜の紫外線の光軸の基板面への射影方向と45°の角度をなすように貼り合わせる

20

30

【0271】

[実施例27]

ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面上に、液晶配向剤(S-12)をスピンナーを用いて塗布し、140℃のホットプレートで10分間ベークして膜厚0.1μmの塗膜を形成した。上記基板のうちの1枚の液晶配向膜を有する面の外周に直径5.5μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷により塗布した後、1対の基板の液晶配向膜面を対向させて圧着し、150℃で1時間かけて接着剤を熱硬化させた。次いで、液晶注入口より基板間の間隙に、ネガ型液晶(メルク製、MLC-6608)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くために、これを120℃で加熱してから室温まで徐冷した。次に基板の外側両面に偏光板を、その偏光方向が互いに直交するように貼り合わせる

40

【0272】

<評価>

製造した液晶表示素子について下記評価を行った。結果を表3に示す。

【0273】

[液晶配向性]

50

液晶表示素子に5Vの電圧をON/OFF（印加/解除）したときの明暗の変化における異常ドメインの有無を光学顕微鏡により観察し、異常ドメインが観察されない場合を良好（「A」）、異常ドメインが観察された場合を不良（「B」）と判断した。

【0274】

【表3】

	使用した 液晶配向剤	駆動方式	液晶配向性
実施例23	S-1	IPSモード	A
実施例24	S-11	IPSモード	A
実施例25	S-1	IPSモード	A
実施例26	S-12	VAモード	A
実施例27	S-12	VAモード	A

10

【0275】

表3の結果から明らかなように、当該液晶表示素子は、IPSモード及びVAモードのいずれの駆動モードにおいても優れた液晶配向性を有することがわかった。また、配向方法としては、光配向であっても、ラビング処理であっても同様に液晶配向性に優れることがわかった。

【0276】

20

<液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜を備える位相差フィルムの製造>

[実施例28]

上記実施例13に記載の工程(1)と同様に操作して基板上に塗膜を形成した後、最初の放射線を照射照射した偏光紫外線から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）を照射した。次に、位相差フィルム用液晶配向膜が形成された面に、重合性液晶（メルク製、RMS03-013C）を孔径0.2μmのフィルターで濾過した後、スピナーを用いて塗布し、60のホットプレートで1分間ベークを行った後、Hg-Xeランプを用いて365nmの輝線を含む非偏光の紫外線15,000J/m²を重合性液晶塗布面に照射して液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜を備える位相差フィルムを製造した。

30

【0277】

[実施例29]

上記実施例13に記載の工程(1)と同様に操作して、基板上に塗膜を形成した後、基板の半分を遮光した状態で、最初の偏光紫外線（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）を照射した。次に、最初の偏光紫外線から90°回転した偏光方向で最初に露光した露光部を遮光して、未露光部に偏光紫外線が照射されるようにして、2回目の偏光紫外線照射（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）を行った。次に、液晶配向膜が形成された面に、重合性液晶（メルク製、RMS03-013C）を孔径0.2μmのフィルターで濾過した後、スピナーを用いて塗布し、60のホットプレートで1分間ベークを行った後、Hg-Xeランプを用いて365nmの輝線を含む非偏光の紫外線15,000J/m²を重合性液晶塗布面に照射して液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜を備える位相差フィルムを製造した。

40

【0278】

<評価>

製造した液晶配向能の方向が異なる領域を含む液晶配向膜を備える位相差フィルムについて下記評価を行った。

【0279】

50

位相差フィルムをクロスニコル条件で配置した偏光板の間に配置し、観察側と逆方向からの透過光を用いて観察したところ、照射した偏光紫外線の偏光方向と平行又は直角となるように配置した場合には、パターンニングによらず全面が暗かった。一方、位相差フィルムをその平面において45°回転させると、位相差フィルムはパターンニングによらず全面明るくなり複屈折を有することを示した。

【0280】

位相差フィルムを上記同様に観察したところ照射した偏光紫外線の偏光方向と平行又は直角となるように配置した場合には、照射した偏光紫外線の偏光方向によらず全面が暗かった。一方、位相差フィルムをその平面において45°回転させると、位相差フィルムは照射した偏光紫外線の偏光方向によらず全面明るくなり複屈折を有することを示した。

10

【0281】

また、実施例13で得られた位相差フィルムと、上記実施例28又は実施例29で得られた液晶配向能の方向が異なる領域を含む位相差フィルムとを、それぞれに照射した偏光紫外線の偏光方向が平行又は直角となるように重ねて配置し、クロスニコル条件で観察した場合、明るくなるパターンと暗くなるパターンとが明瞭なエッジで外形を区画されて存在していることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0282】

本発明によれば、保存安定性に優れる液晶配向剤、当該液晶配向剤を用いて製造され、低温、短時間の熱処理であっても基材フィルムとの密着性、膜硬度及び液晶配向性に優れる液晶配向膜、この液晶配向膜を備える位相差フィルム、位相差フィルムの製造方法並びに液晶表示素子を提供することができる。従って、当該液晶配向剤はロール・ツー・ロール方式等の生産性に優れた工程においても好適に使用できる。また、液晶配向性に優れる液晶表示素子を提供ことができ、当該液晶表示素子はTN、STN、IPS、FFS、VA(VA-MVA方式、VA-PVA方式等を含む)等の駆動モードにおいても好適に適用できる。

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100106264
弁理士 石田 耕治
- (74)代理人 100133651
弁理士 森田 慶子
- (72)発明者 永尾 隆
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 秋池 利之
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 宮本 佳和
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 阿部 翼
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 村主 拓弥
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 鎌田 彩加
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 廣田 かおり

- (56)参考文献 特開2012-37868(JP,A)
特開平10-147713(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 2 F 1 / 1 3 3 7
G 0 2 F 1 / 1 3 3 6 3
G 0 2 B 5 / 3 0
C 0 8 G 5 9 / 7 0

专利名称(译)	液晶取向剂，液晶取向膜，相位差膜的制造方法，相位差膜和液晶显示元件		
公开(公告)号	JP5678824B2	公开(公告)日	2015-03-04
申请号	JP2011152367	申请日	2011-07-08
[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	永尾隆 秋池利之 宫本佳和 阿部翼 村主拓弥 鎌田彩加		
发明人	永尾 隆 秋池 利之 宫本 佳和 阿部 翼 村主 拓弥 鎌田 彩加		
IPC分类号	G02F1/1337 G02F1/13363 C08G59/70 G02B5/30		
CPC分类号	C08G59/70 C08K5/56 C08L63/00 C08L101/02 G02F1/1337		
FI分类号	G02F1/1337.520 G02F1/13363 C08G59/70 G02B5/30		
F-TERM分类号	2H090/HB13Y 2H090/HB14Y 2H090/HC05 2H090/MA01 2H090/MA02 2H149/AA02 2H149/AB26 2H149/DA02 2H149/DA12 2H149/DB06 2H149/DB15 2H149/FA02Z 2H149/FA24Y 2H149/FA51Y 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FB02 2H191/FC01 2H191/FC13 2H191/FC33 2H191/HA06 2H191/HA11 2H191/HA15 2H191/LA13 2H191/MA01 2H290/AA15 2H290/AA18 2H290/AA33 2H290/AA72 2H290/BA30 2H290/BD01 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/CB24 2H290/DA01 2H290/DA03 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FB02 2H291/FC01 2H291/FC13 2H291/FC33 2H291/HA06 2H291/HA11 2H291/HA15 2H291/LA13 2H291/MA01 4J036/AK17 4J036/GA15 4J036/GA16 4J036/GA17 4J036/JA15		
代理人(译)	池田义 小川Hiroshisei 加藤早苗 石田浩二		
优先权	2011000859 2011-01-05 JP		
其他公开文献	JP2012155308A		
外部链接	Espacenet		
摘要(译)			

(经修改) 要解决的问题：提供一种保存稳定性优异的液晶取向剂，即使在低温下进行短时间热处理，也能够得到与基材膜的密合性，膜硬度和液晶取向性优异的液晶取向剂，使用液晶取向剂制造包含液晶取向膜的相位差膜，制造相位差膜的方法和液晶显示元件。[A]在相同或不同分子中具有环氧基和氢供体的组分，和[B]包含金属螯合化合物的液晶取向剂。组分 (A) 优选含有 (a1) 具有环氧基的聚合物和 (a2) 具有氢供体的固化促进剂。【选择图】无

