

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-76045

(P2017-76045A)

(43) 公開日 平成29年4月20日(2017.4.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/1337 (2006.01)	G02F 1/1337 520	2H290
C08F 220/30 (2006.01)	C08F 220/30	4J100
C08F 220/36 (2006.01)	C08F 220/36	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2015-203279 (P2015-203279)	(71) 出願人	000003986
(22) 出願日	平成27年10月14日 (2015.10.14)		日産化学工業株式会社
			東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
		(72) 発明者	根本 隆之
			千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
		(72) 発明者	川野 勇太
			千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
		(72) 発明者	永井 健太郎
			千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
		Fターム(参考)	2H290 AA72 BD01 BF24 BF34 BF42 DA01 DA03

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 高効率で配向制御能が付与され、電圧保持率のバックライトエージング耐性に優れた横電界駆動型液晶表示素子の提供。

【解決手段】 (A) 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であって、ヒドロキシアルキル基が少なくとも1つ結合した窒素原子を有する側鎖を更に有する側鎖型高分子、及び(B) 有機溶媒を含有する重合体組成物、当該組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；[II][I]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び[III][II]で得られた塗膜を加熱する工程；を有することによって配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する基板の製造方法により、上記課題を解決する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

〔 I 〕 (A) 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であって、ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖を更に有する側鎖型高分子、及び

(B) 有機溶媒
を含有する組成物。

【請求項 2】

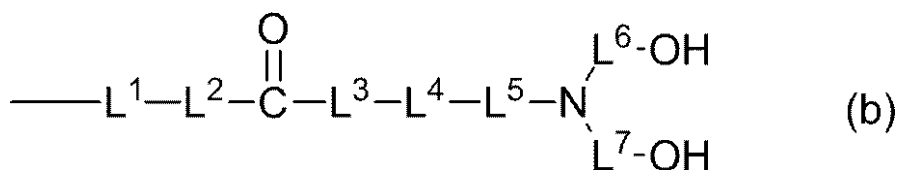
(A) 成分が、光架橋、光異性化、または光フリース転移を起こす感光性側鎖を有する請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

(A) 成分のヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖が下記式 (b) で表されるものである請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【化 1】



20

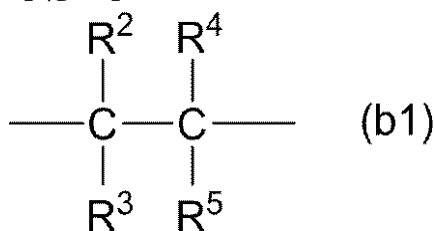
(式中、 L^1 は単結合、炭素数 1 ~ 10 のアルキレンまたは $\text{N}-\text{X}^1$ を表し、 X^1 は水素原子またはアルキル基を表し、 L^2 は単結合または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンを表し、 L^3 は単結合、 NH または $\text{N}-\text{アルキル}$ を表し、 L^4 は単結合または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンを表し、 L^5 は単結合又はカルボニルを表し、 L^3 が NH または $\text{N}-\text{アルキル}$ である場合は、 L^4 と L^5 とは同時に単結合を表すことはなく、 L^6 および L^7 は、それぞれ独立に炭素数 2 ~ 20 の直鎖又は分岐のアルキレンを表し、当該アルキレンはハロゲン及びヒドロキシ基から選ばれる同一または異なる 1 以上の置換基で置換されていてもよい。)

【請求項 4】

L^6 および L^7 のうち少なくとも 1 つが下記式 (b 1) で表される請求項 3 に記載の組成物。

30

【化 2】



(式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、または、ヒドロキシ基で置換された炭化水素基のいずれかを表す。)

40

【請求項 5】

式 (b) における L^6 および L^7 がともにエチレンを表す請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

(A) 成分が、ピリジル基、アミド基及びウレタン基から選ばれる基を有する側鎖 (b - 2) をさらに有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

(A) 成分が、下記式 (1) ~ (6)

(式中、 A 、 B 、 D はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-$

50

$\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

Sは、炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Tは、単結合または炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{COOR}_0$ （式中、 R_0 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す）、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

10

Y_2 は、2価のベンゼン環、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の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群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、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

Rは、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を表すか、又は Y_1 と同じ定義を表す；

Xは、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表し、Xの数が2となるときは、X同士は同一でも異なってもよい；

20

CoUは、クマリン-6-イル基またはクマリン-7-イル基を表し、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、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

q_3 は0または1である；

P及びQは、各々独立に、2価のベンゼン環、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の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、Xが $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ である場合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ が結合する側のP又はQは芳香環であり、Pの数が2以上となるときは、P同士は同一でも異なってもよく、Qの数が2以上となるときは、Q同士は同一でも異なってもよい；

30

l_1 は0または1である；

l_2 は0～2の整数である；

l_1 と l_2 がともに0であるときは、Tが単結合であるときはAも単結合を表す；

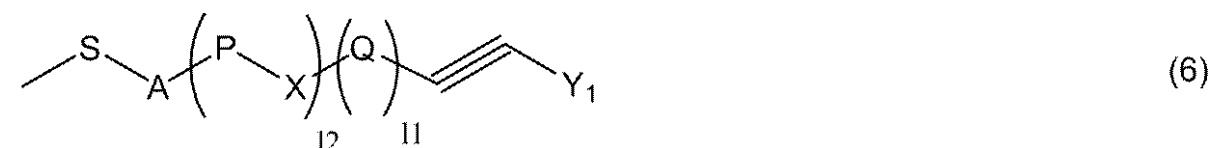
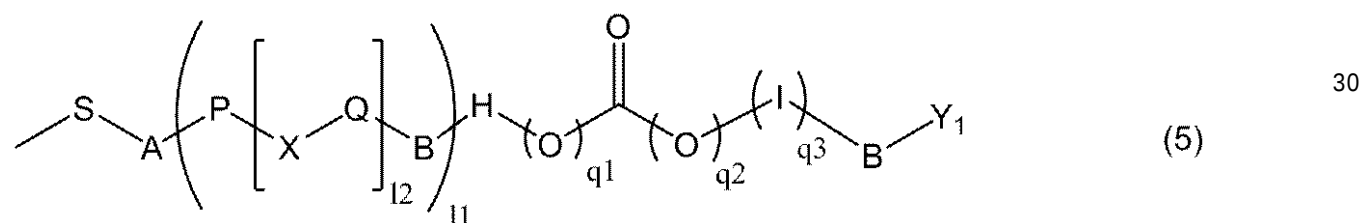
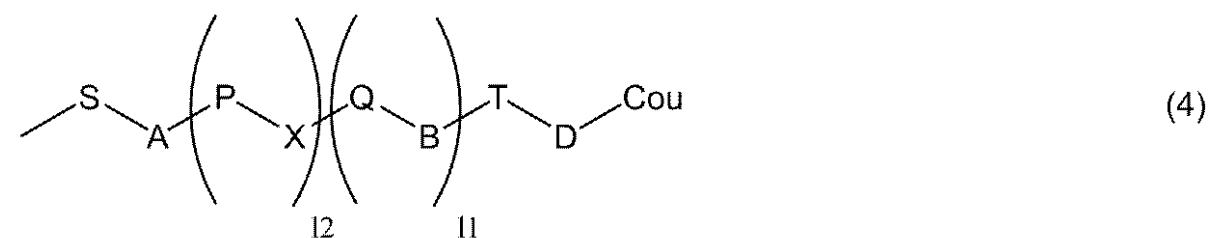
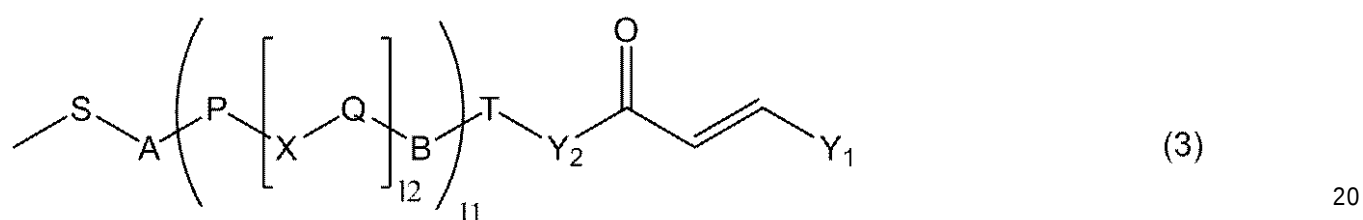
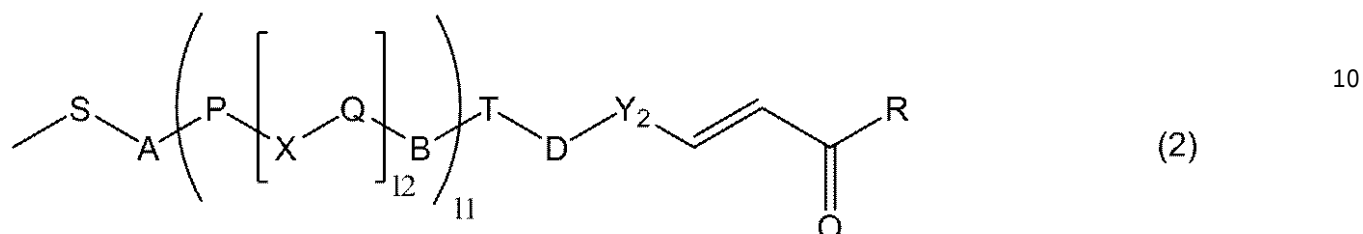
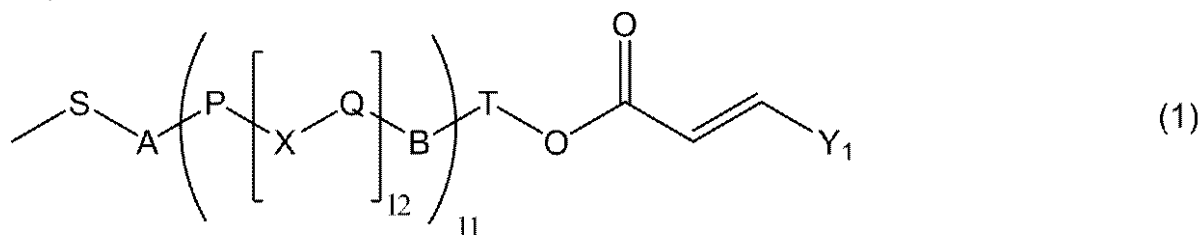
l_1 が1であるときは、Tが単結合であるときはBも単結合を表す；

H及びIは、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、およびそれらの組み合わせから選ばれる基である。）

40

からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有する請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物。

【化 3】



【請求項 8】

(A) 成分が、下記式(21)～(31)

(式中、A 及び B は上記と同じ定義を有する；

Y_3 は、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5～8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群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、ハロゲン基、炭素数 1～5 のアルキル基、又は炭素数 1～5 のアルキルオキシ基で置換されても良い；

R_3 は、水素原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数 5～8 の脂環式炭化水素、炭素数 1～12 のアルキル基、又は炭素数 1～12

10

20

30

40

50

のアルコキシ基を表す；

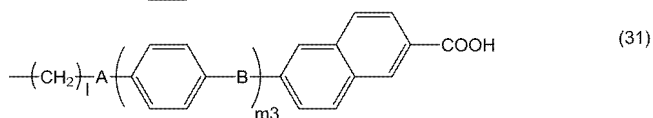
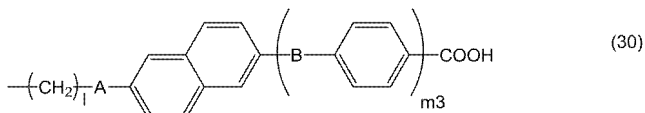
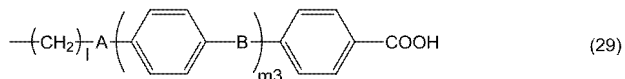
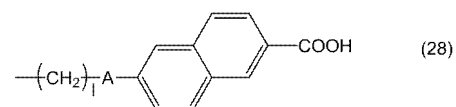
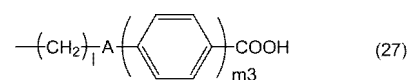
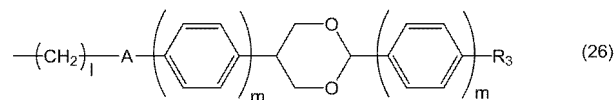
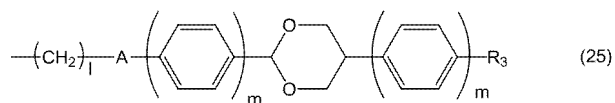
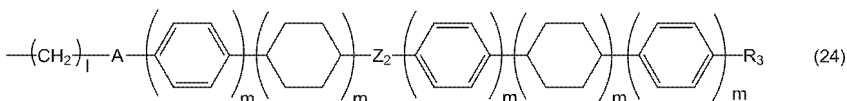
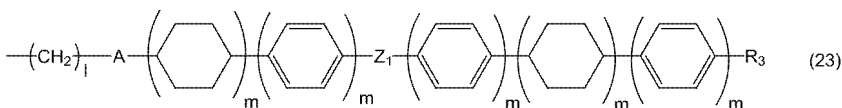
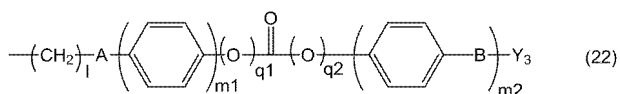
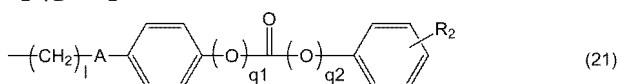
q 1 と q 2 は、一方が 1 で他方が 0 である；

l は 1 ～ 12 の整数を表し、m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (23) ～ (24) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (25) ～ (26) において、全ての m の合計は 1 以上であり、m 1、m 2 および m 3 は、それぞれ独立に 1 ～ 3 の整数を表す；

R₂ は、水素原子、-NO₂、-CN、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5 ～ 8 の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

Z₁、Z₂ は単結合、-CO-、-CH₂O-、-CH=N-、-CF₂- を表す）
 からなる群から選ばれるいずれか 1 種の液晶性側鎖を有する請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【化 4】



【請求項 9】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

【 I I 】 【 I 】で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

【 I I I 】 【 I I 】で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する基板の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 記載の方法により製造された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板。

【請求項 11】

10

請求項 10 記載の基板を有する横電界駆動型液晶表示素子。

【請求項 12】

請求項 10 記載の基板（第 1 の基板）を準備する工程；

【 I ' 】 第 2 の基板上に

（ A ）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であって、ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖を更に有する側鎖型高分子、及び

（ B ）有機溶媒

を含有する重合体組成物を、塗布して塗膜を形成する工程；

【 I I ' 】 【 I ' 】で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

20

【 I I I ' 】 【 I I ' 】で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する第 2 の基板を得る工程；及び

【 I V 】 液晶を介して前記第 1 及び第 2 の基板の液晶配向膜が相対するように、前記第 1 及び第 2 の基板を対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得る、該液晶表示素子の製造方法。

【請求項 13】

請求項 12 記載の方法により製造された横電界駆動型液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、横電界駆動型液晶表示素子の製造において用いられる液晶配向剤、この液晶配向剤から得られる液晶配向膜及び、この液晶配向膜を利用した液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、焼き付き特性に優れる液晶表示素子を製造するための新規な組成物に関する。

【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など、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对の基板により液晶層を挟持して構成される。そして、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。

40

【0003】

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。そして、液晶配向膜には、液晶を、例えば、基板に対して平行な方向など、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。

50

【 0 0 0 4 】

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やポリアミドや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。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、ポリイミドなど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。

【 0 0 0 6 】

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。

【 0 0 0 7 】

光配向法には様々な方法があるが、直線偏光また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。

【 0 0 0 8 】

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。この方法では、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）。

【 0 0 0 9 】

また、他の光配向法としては、光架橋型や光異性化型の光配向法も知られている。光架橋型の光配向法では、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）。光異性化型の光配向法では、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）。

【 0 0 1 0 】

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では、ラビングを不要とし、発塵や静電気の発生の懸念が無い。そして、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。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 特許第 3 8 9 3 6 5 9 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 非特許文献 1 】 M . S h a d t e t a l . , J p n . J . A p p l P h y s . 3 1 , 2 1 5 5 (1 9 9 2)

【 非特許文献 2 】 K . I c h i m u r a e t a l . , C h e m . R e v . 1 0 0 , 1 8 4 7 (2 0 0 0)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

10

20

30

40

50

以上のように、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するため、大きな利点を備える。そして、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。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量が必要となることがあり、安定な液晶の配向が実現できない場合がある。

【 0 0 1 4 】

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 5 0 0 W の高圧水銀灯からの紫外光を 6 0 分間照射する必要があるなど、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懸念があった。特に横電界駆動型の液晶表示素子では液晶分子を面内でスイッチングするため、液晶駆動後の液晶の配向ズレが発生しやすく、A C 駆動に起因する表示焼き付きが大きな課題とされている。

10

【 0 0 1 5 】

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、液晶配向膜への高い配向制御能の付与を高効率に行うことができる液晶配向膜や液晶配向剤が求められている。

20

【 0 0 1 6 】

本発明は、液晶表示素子の製造において用いられる液晶配向剤、この液晶配向剤から得られる液晶配向膜及び、この液晶配向膜を利用した液晶表示素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

本発明者らは、上記課題を達成するべく鋭意検討を行った結果、以下の発明を見出した。

30

< 1 > [I] (A) 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であって、ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖を更に有する側鎖型高分子及び (B) 有機溶媒を含有する重合体組成物。

【 0 0 1 8 】

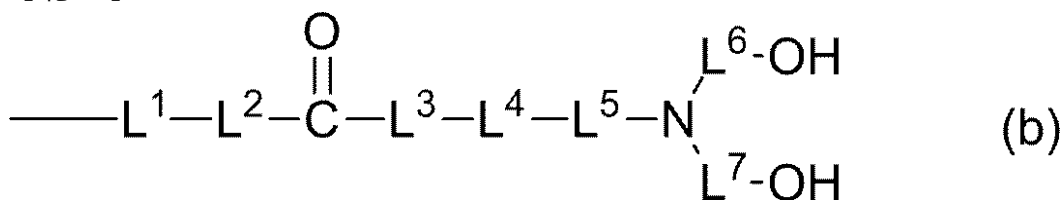
< 2 > 上記 < 1 > において、(A) 成分が、光架橋、光異性化、または光フリース転移を起こす感光性側鎖を有するのがよい。

< 3 > 上記 < 1 > 又は < 2 > において、(A) 成分のヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖が下記式 (b) で表されるものであるのがよい。

【 0 0 1 9 】

【化 1】

40



【 0 0 2 0 】

(式中、 L^1 は単結合、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレンまたは $\text{N}-\text{X}^1$ を表し、 X^1 は水素原子またはアルキル基を表し、 L^2 は単結合または炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレンを表し、 L^3 は単結合、NH または $\text{N}-\text{アルキル}$ を表し、 L^4 は単結合または炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレンを表し、 L^5 は単結合又はカルボニルを表し、 L^3 が NH または $\text{N}-\text{アルキル}$ で

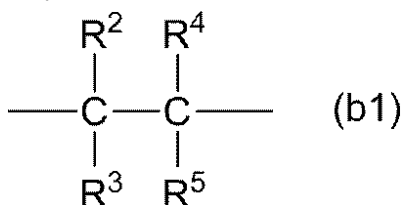
50

ある場合は、 L^4 と L^5 とは同時に単結合を表すことはなく、 L^6 および L^7 は、それぞれ独立に炭素数 2 ~ 20 の直鎖又は分岐のアルキレンを表し、当該アルキレンはハロゲン及びヒドロキシ基から選ばれる同一または異なる 1 以上の置換基で置換されていてよい。

< 4 > 上記 < 3 > において、 L^6 および L^7 のうち少なくとも 1 つが下記式 (b1) で表されるのがよい。

【0021】

【化2】



10

【0022】

式中、 $R^2 \sim R^5$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、または、ヒドロキシ基で置換された炭化水素基のいずれかを表す。

< 5 > 上記 < 3 > において、式 (b) における L^6 および L^7 がともにエチレンを表すのがよい。

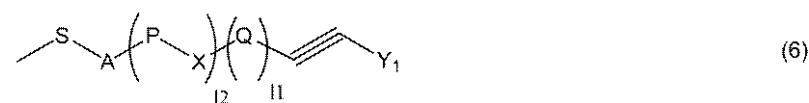
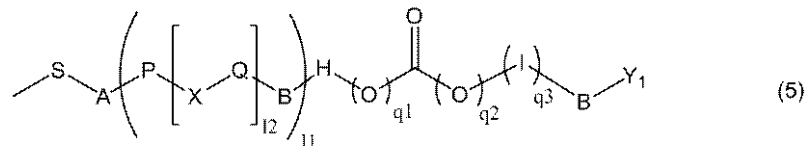
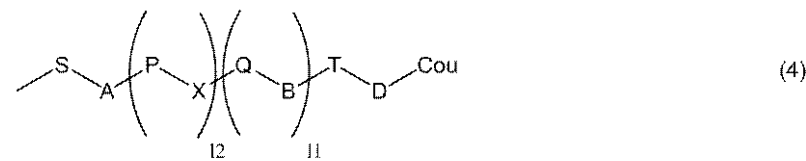
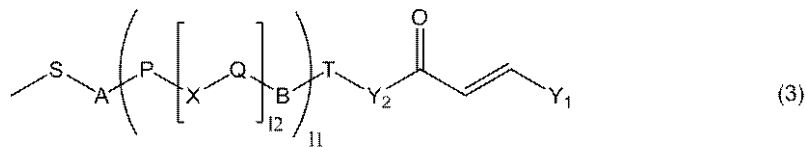
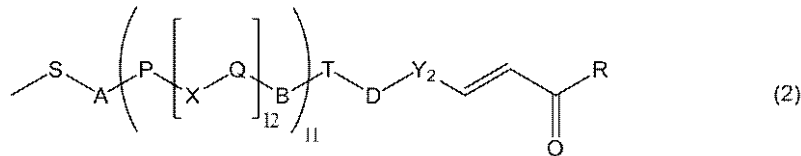
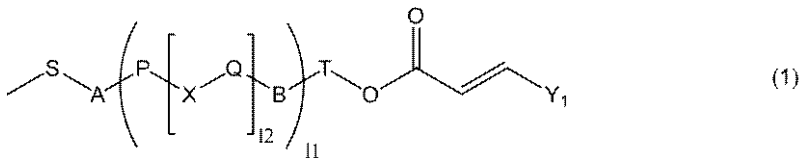
< 6 > 上記 < 1 > ~ < 5 > のいずれかにおいて、(A) 成分が、シリジル基、アミド基及びウレタン基から選ばれる基を有する側鎖 (b-2) をさらに有するのがよい。

20

< 7 > 上記 < 1 > ~ < 6 > のいずれかにおいて、(A) 成分が、下記式 (1) ~ (6) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の感光性側鎖を有するのがよい。

【0023】

【化 3】



10

20

【0024】

30

式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

Sは、炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Tは、単結合または炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{COOR}_0$ （式中、 R_0 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す）、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

40

Y_2 は、2価のベンゼン環、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の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群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、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

Rは、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を表すか、又は Y_1 と同じ定義を表

50

す；

X は、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表し、X の数が 2 となるときは、X 同士は同一でも異なってもよい；

Cou は、クマリン - 6 - イル基またはクマリン - 7 - イル基を表し、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、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

q 1 と q 2 は、一方が 1 で他方が 0 である；

q 3 は 0 または 1 である；

P 及び Q は、各々独立に、2 価のベンゼン環、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 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、X が $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ である場合、 $-CH=CH-$ が結合する側の P 又は Q は芳香環であり、P の数が 2 以上となるときは、P 同士は同一でも異なってもよく、Q の数が 2 以上となるときは、Q 同士は同一でも異なってもよい；

l 1 は 0 または 1 である；

l 2 は 0 ~ 2 の整数である；

l 1 と l 2 がともに 0 であるときは、T が単結合であるときは A も単結合を表す；

l 1 が 1 であるときは、T が単結合であるときは B も単結合を表す；

H 及び I は、各々独立に、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、およびそれらの組み合わせから選ばれる基である。

【0025】

< 8 > 上記 < 1 > ~ < 7 > のいずれかにおいて、(A) 成分が、下記式 (21) ~ (31) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の液晶性側鎖を有するのがよい。

式中、A 及び B は上記と同じ定義を有する；

Y₃ は、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群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 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

R₃ は、水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す；

q 1 と q 2 は、一方が 1 で他方が 0 である；

l は 1 ~ 12 の整数を表し、m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (23) ~ (24) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (25) ~ (26) において、全ての m の合計は 1 以上であり、m₁、m₂ および m₃ は、それぞれ独立に 1 ~ 3 の整数を表す；

R₂ は、水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

Z₁、Z₂ は単結合、 $-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CF_2-$ を表す。

【0026】

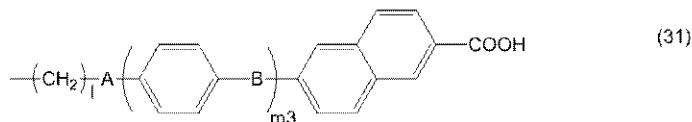
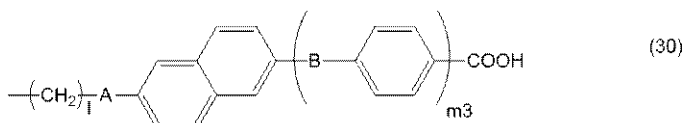
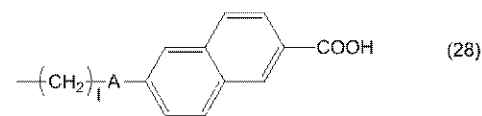
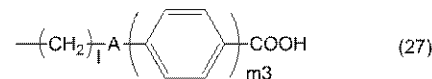
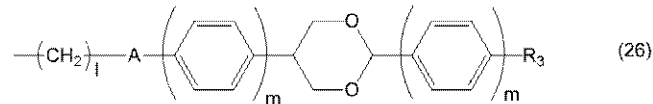
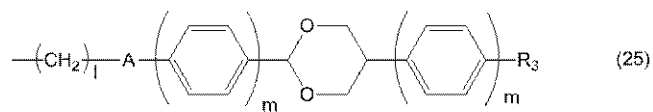
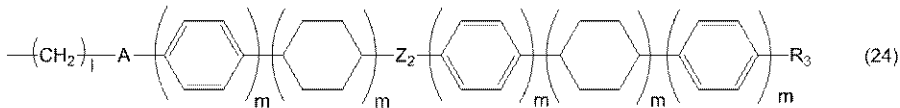
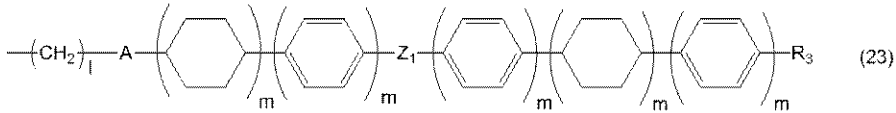
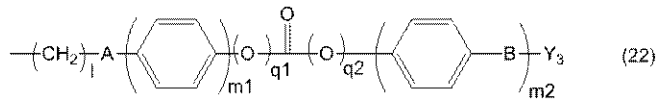
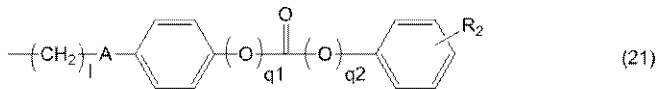
10

20

30

40

【化 4】



【 0 0 2 7 】

< 9 > 上記 < 1 > ~ < 8 > のいずれかに記載の組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[I I] [I] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[I I I] [I I] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する基板の製造方法。

< 1 0 > 上記 < 9 > 記載の製造方法より製造された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板。

< 1 1 > 上記 < 1 0 > の基板を有する横電界駆動型液晶表示素子。

【 0 0 2 8 】

< 1 2 > 上記 < 1 0 > の基板（第 1 の基板）を準備する工程；

10

20

30

40

50

[I '] 第 2 の基板上に

(A) 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であって、ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖を更に有する側鎖形高分子、及び

(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物を、塗布して塗膜を形成する工程；

[I I '] [I '] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[I I I '] [I I '] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、該液晶配向膜を有する第 2 の基板を得る工程；及び

[I V] 液晶を介して第 1 及び第 2 の基板の液晶配向膜が相対するように、第 1 及び第 2 の基板を対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得る、該液晶表示素子の製造方法。

【 0 0 2 9 】

< 1 3 > 上記 < 1 2 > により製造された横電界駆動型液晶表示素子。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 0 】

本発明により、高効率で配向制御能が付与され、焼き付き特性に優れた、横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板及び該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子を提供することができる。

本発明は、長期に亘る熱ストレスによっても熱劣化が少ない液晶配向膜及び高温環境下においても安定して高い表示品位を示す液晶表示素子製造方法の提供が可能であり、特に横電界駆動型液晶表示素子に適している。

本発明の方法によって製造された横電界駆動型液晶表示素子は、高効率に配向制御能が付与されているため長時間連続駆動しても表示特性が損なわれることがない。

また、本発明において、ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖を側鎖型高分子に含有させることにより、高温環境下において長期に亘って電圧保持率の低下することがない液晶配向膜を形成することが出来る。加えて焼成温度によって電圧保持率の変化が少ない液晶配向膜を形成することが出来る。すなわち長期に亘る熱ストレスによっても熱劣化が少ない液晶配向膜及び高温環境下においても安定して高い表示品位を示す液晶表示素子を提供することが可能である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 1 】

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。

本発明の重合体組成物は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子（以下、単に側鎖型高分子とも呼ぶ）を有しており、前記重合体組成物を用いて得られる塗膜は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を有する膜である。この塗膜にはラビング処理を行うことなく、偏光照射によって配向処理を行う。そして、偏光照射の後、その側鎖型高分子膜を加熱する工程を経て、配向制御能が付与された塗膜（以下、液晶配向膜とも称する）となる。このとき、偏光照射によって発現した僅かな異方性がドライビングフォースとなり、液晶性の側鎖型高分子自体が自己組織化により効率的に再配向する。その結果、液晶配向膜として高効率な配向処理が実現し、高い配向制御能が付与された液晶配向膜を得ることができる。

【 0 0 3 2 】

また、本発明における重合体組成物では、(A) 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であって、ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖を更に有する側鎖型高分子を使用する。これにより、長期に亘る高温環境下においても熱劣化が少なく高い電圧保持率を示す。加えて焼成温度によって電圧保持率の変化が少ない液晶配向膜を形成することが出来る。特に、ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖として特定のものを使用することでその効果は増

10

20

30

40

50

大した。

【 0 0 3 3 】

以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

< 液晶配向膜を有する基板の製造方法 > 及び < 液晶表示素子の製造方法 >

本発明の液晶配向膜を有する基板の製造方法は、

[I] (A) 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であって、ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖を更に有する側鎖型高分子、及び

(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[I I] [I] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[I I I] [I I] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有する。

上記工程により、配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得ることができ、該液晶配向膜を有する基板を得ることができる。

【 0 0 3 4 】

また、上記得られた基板（第 1 の基板）の他に、第 2 の基板を準備することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

第 2 の基板は、横電界駆動用の導電膜を有する基板に代わって、横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いる以外、上記工程 [I] ~ [I I I] （横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いるため、便宜上、本願において、工程 [I '] ~ [I I I '] と略記する場合がある）を用いることにより、配向制御能が付与された液晶配向膜を有する第 2 の基板を得ることができる。

【 0 0 3 5 】

横電界駆動型液晶表示素子の製造方法は、

[I V] 上記で得られた第 1 及び第 2 の基板を、液晶を介して第 1 及び第 2 の基板の液晶配向膜が相対するように、対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有する。これにより横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

【 0 0 3 6 】

以下、本発明の製造方法の有する [I] ~ [I I I] 、および [I V] の各工程について説明する。

< 工程 [I] >

工程 [I] では、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に、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であって、ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖を更に有する側鎖型高分子、及び有機溶媒を含有する重合体組成物を塗布して塗膜を形成する。

【 0 0 3 7 】

< 基板 >

基板については、特に限定はされないが、製造される液晶表示素子が透過型である場合、透明性の高い基板が用いられることが好ましい。その場合、特に限定はされず、ガラス基板、または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を用いることができる。

また、反射型の液晶表示素子への適用を考慮し、シリコンウェハなどの不透明な基板も使用できる。

【 0 0 3 8 】

< 横電界駆動用の導電膜 >

基板は、横電界駆動用の導電膜を有する。

該導電膜として、液晶表示素子が透過型である場合、ITO (Indium Tin Oxide : 酸化インジウムスズ)、IZO (Indium Zinc Oxide : 酸

10

20

30

40

50

化インジウム亜鉛)などを挙げることができるが、これらに限定されない。

また、反射型の液晶表示素子の場合、導電膜として、アルミなどの光を反射する材料などを挙げることができるがこれらに限定されない。

基板に導電膜を形成する方法は、従来公知の手法を用いることができる。

【0039】

<重合体組成物>

横電界駆動用の導電膜を有する基板上、特に導電膜上に、重合体組成物を塗布する。

本発明の製造方法に用いられる、該重合体組成物は、(A)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であって、ヒドロキシアルキル基が少なくとも1つ結合した窒素原子を有する側鎖を更に有する側鎖型高分子；及び(B)有機溶媒；を含有する。

10

【0040】

<<(A)側鎖型高分子>>

(A)成分は、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である。

(A)側鎖型高分子は、250nm~400nmの波長範囲の光で反応し、かつ100~300の温度範囲で液晶性を示すのがよい。

(A)側鎖型高分子は、250nm~400nmの波長範囲の光に反応する感光性側鎖を有することが好ましい。

(A)側鎖型高分子は、100~300の温度範囲で液晶性を示すためメソゲン基を有することが好ましい。

【0041】

20

(A)側鎖型高分子は、主鎖に感光性を有する側鎖が結合しており、光に感応して架橋反応、異性化反応、または光フリース転位を起こすことができる。感光性を有する側鎖の構造は特に限定されないが、光に感応して架橋反応、または光フリース転位を起こす構造が望ましく、架橋反応を起こすものがより望ましい。この場合、熱など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。液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の構造は、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、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、該側鎖型高分子を液晶配向膜とした際に、安定な液晶配向を得ることができる。

【0042】

該高分子の構造は、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、アゾベンゼン基などのメソゲン成分と、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、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構造とすることができる。

30

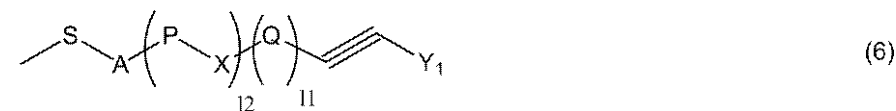
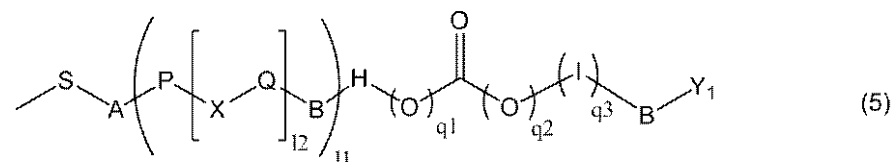
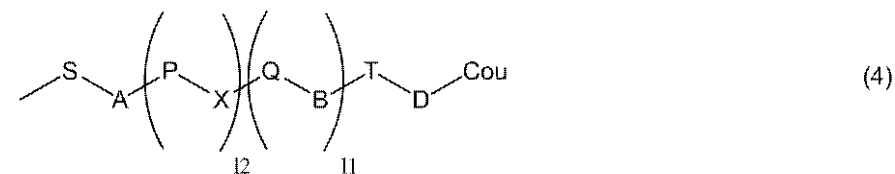
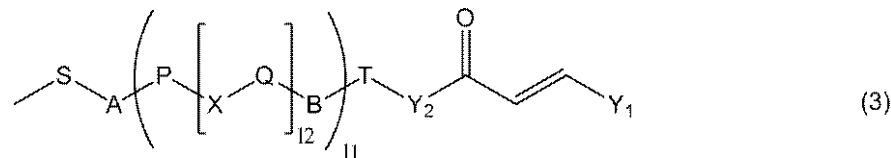
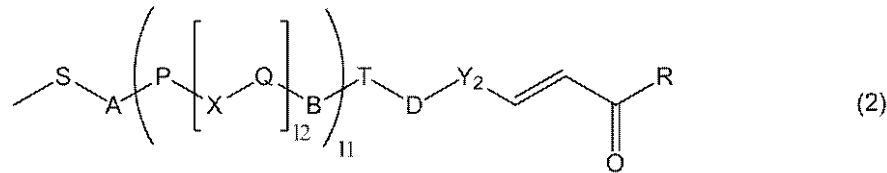
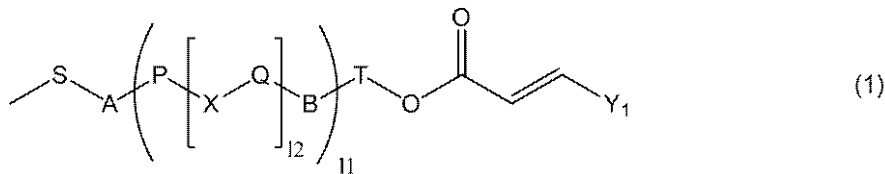
【0043】

液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の構造のより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンから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)から(6)の少なくとも1種からなる側鎖を有する構造であることが好ましい。

40

【0044】

【化 5】



【 0 0 4 5 】

式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

Sは、炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Tは、単結合または炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{COOR}_0$ （式中、 R_0 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す）、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

Y_2 は、2価のベンゼン環、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の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群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、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5

10

20

30

40

50

のアルキルオキシ基で置換されても良い；

R は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基を表すか、又は Y_1 と同じ定義を表す；

X は、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表し、X の数が 2 となるときは、X 同士は同一でも異なってもよい；

Cou は、クマリン - 6 - イル基またはクマリン - 7 - イル基を表し、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、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 5 のアルキルオキシ基で置換されても良い；

10

q 1 と q 2 は、一方が 1 で他方が 0 である；

q 3 は 0 または 1 である；

P 及び Q は、各々独立に、2 価のベンゼン環、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 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、X が $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ である場合、 $-CH=CH-$ が結合する側の P 又は Q は芳香環であり、P の数が 2 以上となるときは、P 同士は同一でも異なってもよく、Q の数が 2 以上となるときは、Q 同士は同一でも異なってもよい；

l 1 は 0 または 1 である；

l 2 は 0 ～ 2 の整数である；

20

l 1 と l 2 がともに 0 であるときは、T が単結合であるときは A も単結合を表す；

l 1 が 1 であるときは、T が単結合であるときは B も単結合を表す；

H 及び I は、各々独立に、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、およびそれらの組み合わせから選ばれる基である。

【0046】

側鎖は、下記式 (7) ～ (10) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、B、D、 Y_1 、X、 Y_2 、及び R は、上記と同じ定義を有する；

l は 1 ～ 12 の整数を表す；

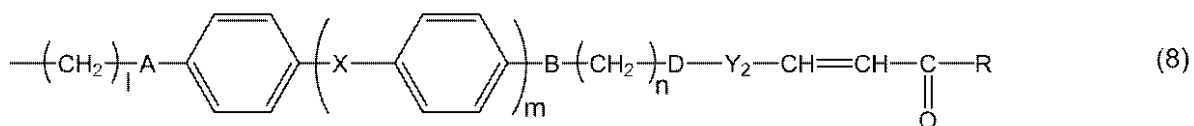
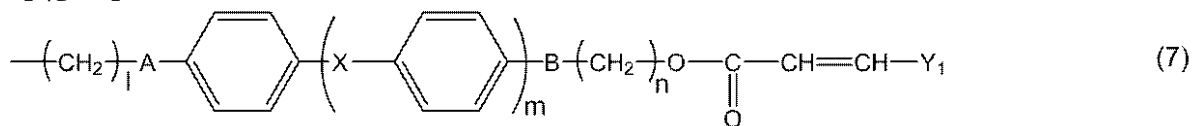
m は、0 ～ 2 の整数を表し、m 1、m 2 は 1 ～ 3 の整数を表す；

30

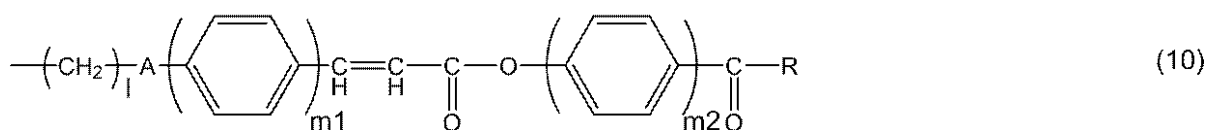
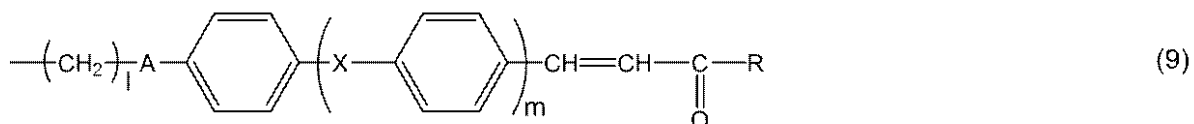
n は 0 ～ 12 の整数（ただし $n = 0$ のとき B は単結合である）を表す。

【0047】

【化 6】



40



50

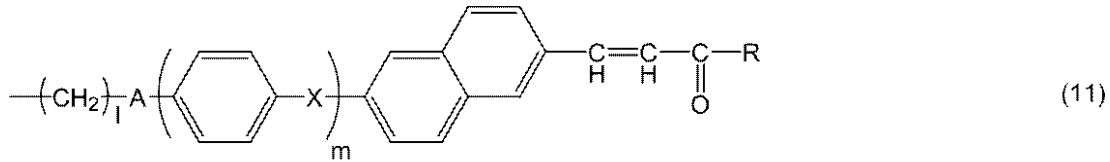
【 0 0 4 8 】

側鎖は、下記式 (1 1) ~ (1 3) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の感光性側鎖であるのがよい。

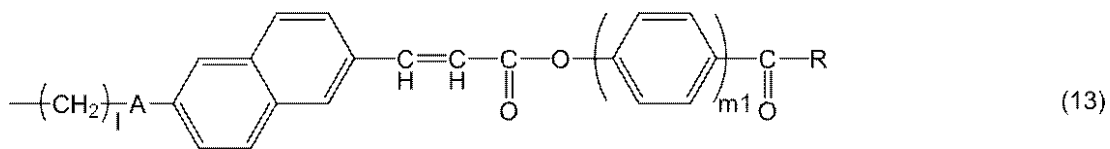
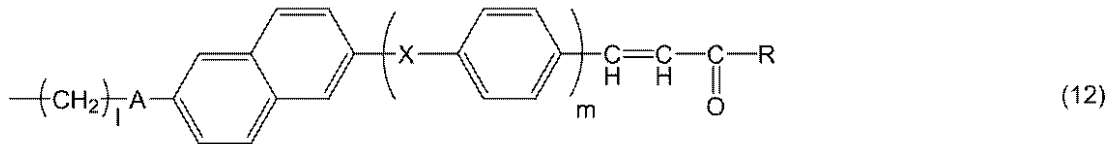
式中、A、X、l、m、m1 及び R は、上記と同じ定義を有する。

【 0 0 4 9 】

【 化 7 】



10



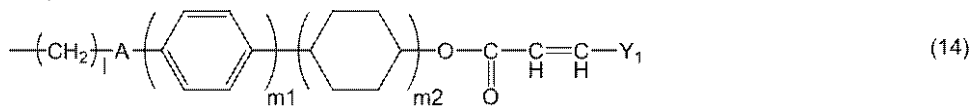
20

【 0 0 5 0 】

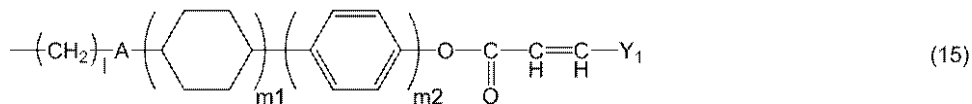
側鎖は、下記式 (1 4) 又は (1 5) で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、Y₁、l、m1 及び m2 は上記と同じ定義を有する。

【 化 8 】



30



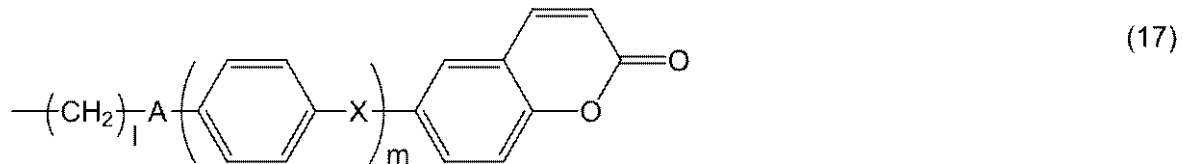
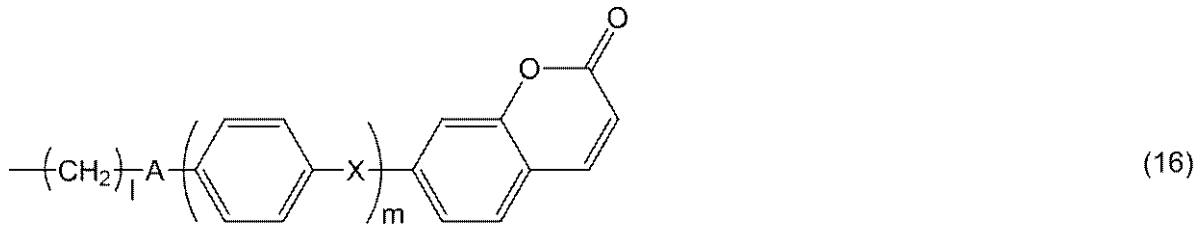
【 0 0 5 1 】

側鎖は、下記式 (1 6) 又は (1 7) で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、X、l 及び m は、上記と同じ定義を有する。

【 0 0 5 2 】

【化 9】



【 0 0 5 3 】

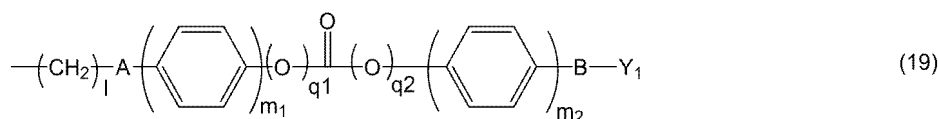
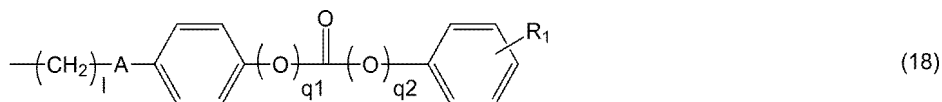
また、側鎖は、下記式(18)又は(19)で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、 A 、 B 、 Y_1 、 q_1 、 q_2 、 m_1 、及び m_2 は、上記と同じ定義を有する。

R₁ は、水素原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基を表す。

【 0 0 5 4 】

【化 1 0】



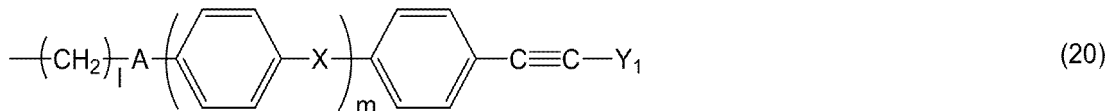
【 0 0 5 5 】

側鎖は、下記式(20)で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、 A 、 Y_1 、 X 、 1 及び m は上記と同じ定義を有する。

【 0 0 5 6 】

【化 1 1】



【 0 0 5 7 】

また、(A)側鎖型高分子は、下記式(21)~(31)からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖を有するのがよい。

式中、 A 、 B 、 q_1 及び q_2 は上記と同じ定義を有する；

Y₃は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群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、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

R₃ は、水素原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 12

のアルコキシ基を表す；

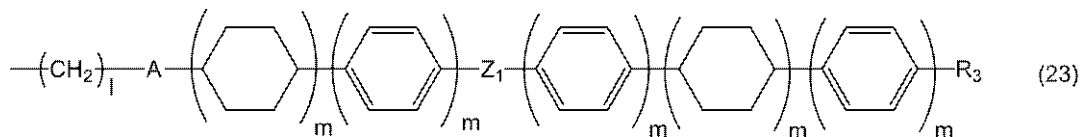
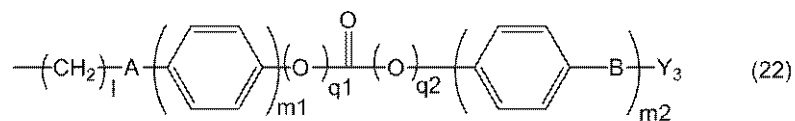
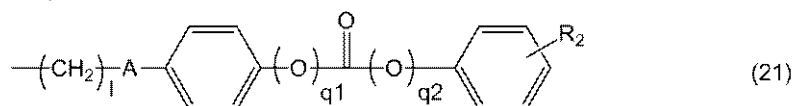
1 は 1 ~ 12 の整数を表し、m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (23) ~ (24) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (25) ~ (26) において、全ての m の合計は 1 以上であり、m₁、m₂ および m₃ は、それぞれ独立に 1 ~ 3 の整数を表す；

R₂ は、水素原子、-NO₂、-CN、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

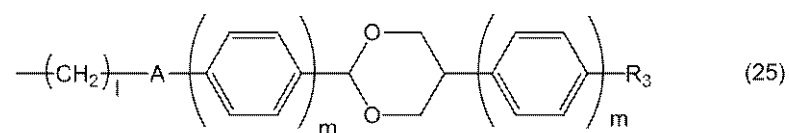
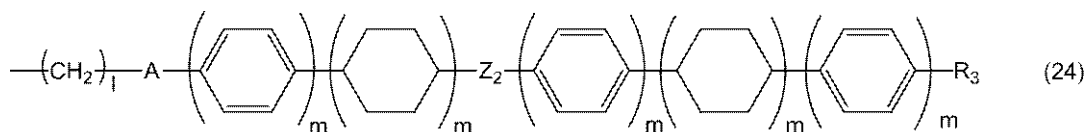
Z₁、Z₂ は単結合、-CO-、-CH₂O-、-CH=N-、-CF₂- を表す。

【0058】

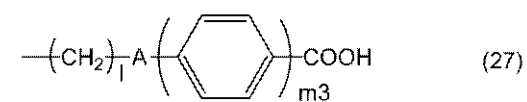
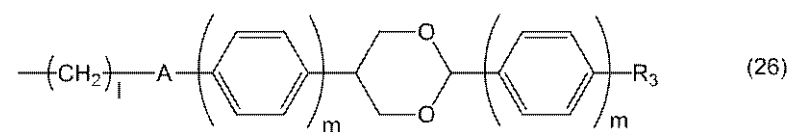
【化 1 2】



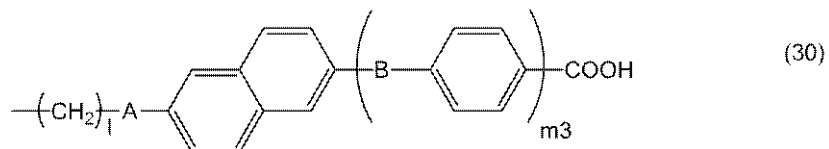
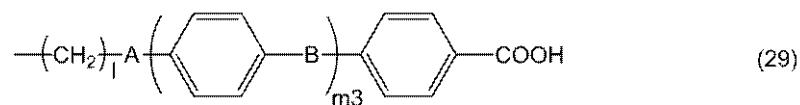
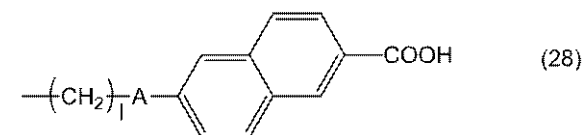
10



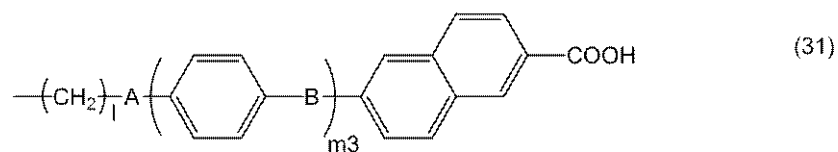
20



30



40



【 0 0 5 9 】

[光反応性側鎖モノマー]

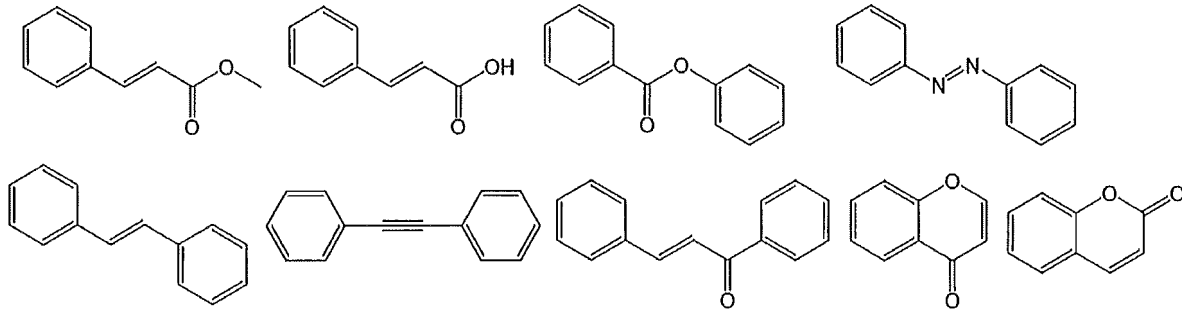
50

光反応性側鎖モノマーとは、高分子を形成した場合に、高分子の側鎖部位に感光性側鎖を有する高分子を形成することができるモノマーのことである。

側鎖の有する光反応性基としては下記の構造およびその誘導体が好ましい。

【 0 0 6 0 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 6 1 】

光反応性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンから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)~(6)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、好ましくは、例えば、上記式(7)~(10)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式(11)~(13)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式(14)又は(15)で表される感光性側鎖、上記式(16)又は(17)で表される感光性側鎖、上記式(18)又は(19)で表される感光性側鎖、上記式(20)で表される感光性側鎖を有する構造であることが好ましい。

20

【 0 0 6 2 】

[液晶性側鎖モノマー]

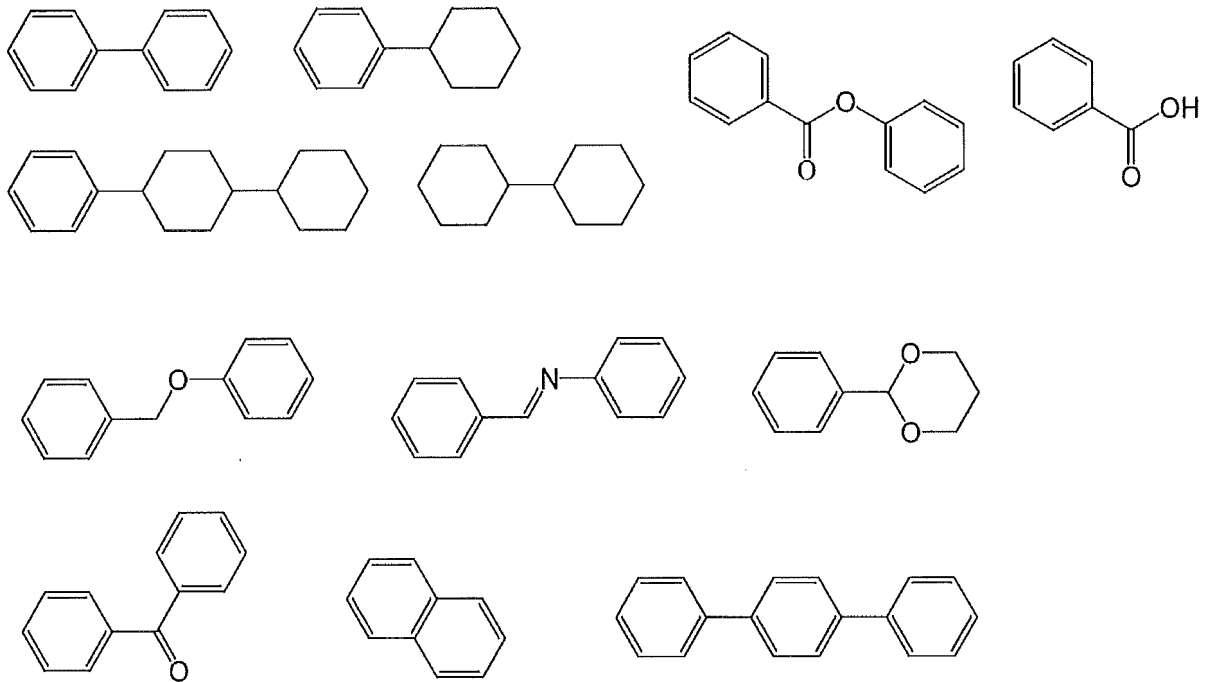
液晶性側鎖モノマーとは、該モノマー由来の高分子が液晶性を発現し、該高分子が側鎖部位にメソゲン基を形成することができるモノマーのことである。

30

側鎖の有するメソゲン基として、ビフェニルやフェニルベンゾエートなどの単独でメソゲン構造となる基であっても、安息香酸などのように側鎖同士が水素結合することでメソゲン構造となる基であってもよい。側鎖の有するメソゲン基としては下記の構造が好ましい。

【 0 0 6 3 】

【化 1 4】



10

20

液晶性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンから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(21)~(31)の少なくとも1種からなる側鎖を有する構造であることが好ましい。

【0064】

本発明の(A)成分である側鎖型高分子における光反応性側鎖の含有量は、液晶配向性といった点から、10モル%~100モル%が好ましく、15モル%~95モル%がより好ましく、20モル%~80モル%が更に好ましい。

30

【0065】

本発明の(A)成分である側鎖型高分子における液晶性側鎖の含有量は、液晶配向性といった点から、0~90モル%が好ましく、5モル%~85モル%以下がより好ましく、20モル%~80モル%以下が更に好ましい。

【0066】

<ヒドロキシアルキル基が少なくとも1つ結合した窒素原子を有する側鎖>

本発明に用いられる(A)成分である側鎖型高分子は、ヒドロキシアルキル基が少なくとも1つ結合した窒素原子を有する側鎖を更に有する側鎖型高分子を更に有する。

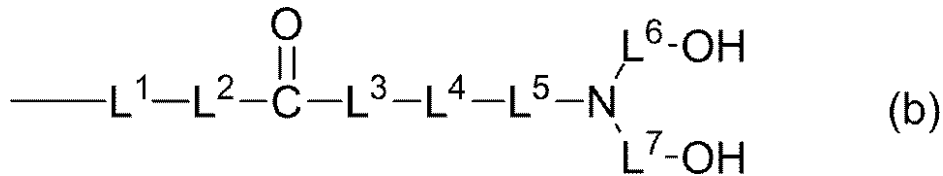
該側鎖は、本発明に用いられる重合体組成物が液晶配向膜を形成した際、次の効果i)~iii)のいずれか1種、又は2種、または全ての効果を奏するものであれば、特に限定されない。i)液晶配向膜の膜密度を向上させる、ii)液晶配向膜の下部から染み出してくる不純物の抑制する、又はiii)液晶中に抽出された不純物を液晶配向膜にて吸着することで向上した電圧保持率を奏する。

前記側鎖は、その側鎖中にヒドロキシアルキル基が少なくとも1つ結合した窒素原子を有していれば、その他の構造は特に限定されないが、入手性等の観点から、下記式(b)で表される側鎖が好ましい例の一つである。

40

【0067】

【化 1 5】



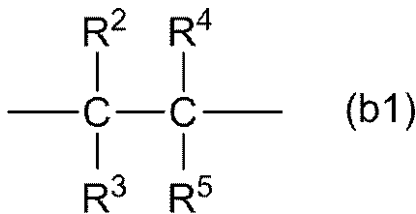
【0068】

式中、 L^1 は単結合、炭素数 1 ~ 10 のアルキレンまたは $\text{N}-\text{X}^1$ を表し、 X^1 は水素原子またはアルキル基を表し、 L^2 は単結合または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンを表し、 L^3 は単結合、 NH または N -アルキルを表し、 L^4 は単結合または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンを表し、 L^5 は単結合又はカルボニルを表し、 L^3 が NH または N -アルキルである場合は、 L^4 と L^5 とは同時に単結合を表すことはなく、 L^6 および L^7 は、それぞれ独立に炭素数 2 ~ 20 の直鎖又は分岐のアルキレンを表し、当該アルキレンはハロゲン及びヒドロキシ基から選ばれる同一または異なる 1 以上の置換基で置換されていてもよい。式 (b) 中、 L^6 および L^7 としては、下記式 (b1) で表される構造であることが反応性の観点から好ましく、エチレンであることがさらに好ましい。

10

【0069】

【化 1 6】



20

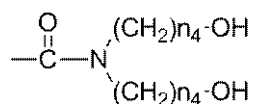
【0070】

式 (b1) 中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、または、ヒドロキシ基で置換された炭化水素基のいずれかを表す。

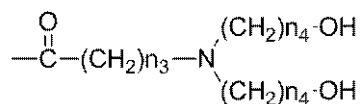
【0071】

上記側鎖としては、b3 - 1 乃至 b3 - 8 から選ばれる構造を有する側鎖が好ましい。

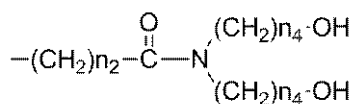
【化 1 7】



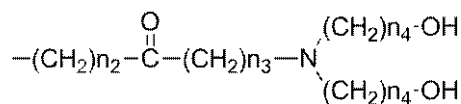
b3-1



b3-2

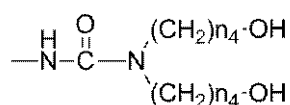


b3-3

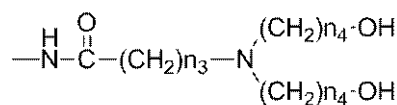


b3-4

10

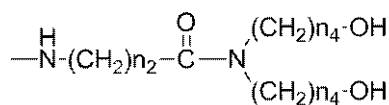


b3-5

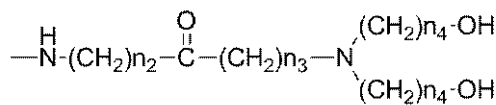


b3-6

20



b3-7



b3-8

【0072】

式中、 n_2 は 1 乃至 20 の整数を表し、2 乃至 10 が好ましく、2 乃至 7 が特に好ましい。 n_3 は 1 乃至 20 の整数を表し、2 乃至 10 が好ましく、2 乃至 7 が特に好ましい。 n_4 は 2 乃至 20 の整数を表し、2 乃至 10 が好ましく、2 が特に好ましい。

30

【0073】

(A) 成分である側鎖型高分子は、ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖を更に含有させるには、当該側鎖を有するモノマーを共重合させればよい。そのようなモノマーの合成法は特に限定されないが、末端に特定の置換基、例えば -COOH 等を有する公知のモノマーを原料にして製造することができる。そのようなモノマーとしては、本願記載の (A) 成分の製造に用いる光反応性基を有するモノマー、液晶性基を有するモノマー等が挙げられる。

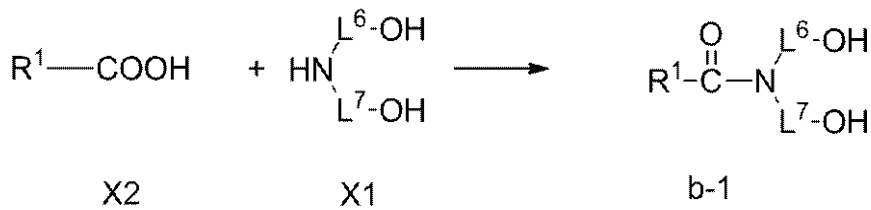
【0074】

下記式 (b-1) で表される化合物については、下記式 (X2) で表されるカルボン酸と、下記式 (X1) で表されるジアルコールアミン化合物とを反応させることにより製造することができる。

40

【0075】

【化 18】
scheme1:



【0076】

一般式 X 2 で表される化合物と式 X 1 で表されるジアルコールアミン化合物とを、必要ならば該反応に対して不活性な溶媒を用い、必要ならば塩基の存在下、縮合剤を用いて反応させることにより、式 b - 1 で表される化合物を得ることができる。

10

【0077】

反応基質の量は、式 X 2 で表される化合物のカルボキシル基 1 基に対して 0 . 98 ~ 1 . 05 当量の式 X 1 で表されるジアルコールアミン化合物を用いることができる。

【0078】

縮合剤は、通常のアミド合成に使用されるものであれば特に制限はないが、例えば向山試薬 (2-クロロ-N-メチルピリジニウム アイオダイド)、DCC (1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド)、WSC (1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド 塩酸塩)、CDI (カルボニルジイミダゾール)、ジメチルプロピニルスルホニウム プロマイド、プロパルギルトリフェニルホスホニウム プロマイド、DEPC (シアノ磷酸ジエチル) 等を、式 X 2 で表される化合物のカルボキシル基 1 基に対して 1 ~ 1 . 5 当量用いることができる。

20

【0079】

溶媒を用いる場合、用いられる溶媒としては反応の進行を阻害しないものであれば特に制限はないが、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、プロピオン酸エチル等のエステル類、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-2-ピロリドン等のアミド類、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン等のアミン類、ピリジン、ピコリン等のピリジン類、アセトニトリル及びジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、これらのうちの 2 種類以上を混合して用いてもよい。

30

【0080】

塩基の添加は必ずしも必要ではないが、塩基を用いる場合、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属重炭酸塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、イミダゾール、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン等の有機塩基等を式 X 2 で表される化合物のカルボキシル基 1 基に対して 1 ~ 4 当量用いることができる。

40

【0081】

反応温度は - 60 から反応混合物の還流温度までの任意の温度を設定することができ、反応時間は、反応基質の濃度、反応温度によって変化するが、通常 5 分から 100 時間の範囲で任意に設定できる。

【0082】

一般的には、例えば式 X 2 で表される化合物のカルボキシル基 1 基に対して 1 ~ 20 当

50

量の式 X 1 で表される化合物及び 1 ~ 4 当量のWSC (1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド 塩酸塩)、CDI (カルボニルジイミダゾール) 等の縮合剤を用い、必要ならば 1 ~ 4 当量の炭酸カリウム、トリエチルアミン、ピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン等の塩基存在下にて、無溶媒か又はジクロロメタン、クロロホルム、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の溶媒を用い、0 からこれらの溶媒の還流温度の範囲で、10分から24時間反応を行なうのが好ましい。

【0083】

また、式 X 2 で表される化合物から文献記載の公知の方法、例えば、塩化チオニル、五塩化リン又はオキサリルクロライド等のクロル化剤と反応させる方法、塩化ピバロイル又はクロルギ酸イソブチル等の有機酸ハロゲン化物と、必要ならば上記に記載された塩基の存在下反応させたあとに、化合物 X 1 と反応させることにより、式 b - 1 で表される化合物を合成することもできる。

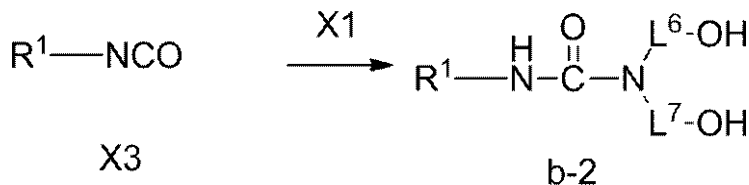
【0084】

下記式 b - 2 で表される化合物については、下記式 X 3 で表されるイソシアネート基を有するモノマーと、上記化合物 X 1 とを反応させることにより製造することができる。

【0085】

【化19】

scheme2:



【0086】

イソシアネート基を有するモノマー X 3 とジアルコールアミン X 1 との反応において、ジアルコールアミン X 1 の使用量は、イソシアネート基を有するモノマー X 3 に含まれるイソシアネート基 1 基に対し、0.98乃至1.2当量倍を反応させればよい。より好ましくは、1.0乃至1.02当量倍である。

【0087】

反応溶媒としては、反応に不活性なものであれば特に限定はないが、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類；四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；酢酸エチル、プロピオン酸エチル等のカルボン酸エステル類；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-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素非プロトン性極性溶媒；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄非プロトン性極性溶媒；ピリジン、ピコリン等のピリジン類等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、これらのうちの2種類以上を混合して用いてもよい。好ましくはトルエン、アセトニトリル、酢酸エチルであり、さらに好ましくはトルエン、酢酸エチルである。

【0088】

溶媒の使用量（反応濃度）は特に限定されないが、溶媒を用いずに反応を実施してもよく、また溶媒を使用する場合にはイソシアネート化合物基を有するモノマー X 3 に対し、0.1乃至100質量倍の溶媒を用いてもよい。好ましくは0.5乃至30質量倍であり、さらに好ましくは1乃至10質量倍である。

【0089】

反応温度は特に限定されないが、例えば - 90乃至150、好ましくは - 30乃至100で、さらに好ましくは0乃至80である。

【 0 0 9 0 】

反応時間は、通常 0 . 0 5 乃至 2 0 0 時間、好ましくは 0 . 5 乃至 1 0 0 時間である。

【 0 0 9 1 】

反応時間を短縮させるために触媒を添加してもよく、その例としては、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズビス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）、ジブチルスズビス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）、ジブチルスズジアセテート等の有機スズ化合物；トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N , N - ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、テトラメチルプタングジアミン、N - メチルモルホリン、1 , 4 - ジアザビシクロ - 2 . 2 . 2 - オクタン、1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセン、1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノネン - 5 等のアミン類；p - トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、フルオロ硫酸等の有機スルホン酸；硫酸、リン酸、過塩素酸等の無機酸；テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のチタン化合物；ビスマストリス（2 - エチルヘキサノエート）等のビスマス系化合物；四級アンモニウム塩等が挙げられる。これら触媒は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上組み合わせて用いてもよい。また、これら触媒は液体であるか、又は、反応溶媒に溶解するものが好ましい。

10

【 0 0 9 2 】

触媒を添加する場合、イソシアネート基を有するモノマー X 3 の総使用量（質量）に対し、0 . 0 0 5 乃至 1 0 0 w t % の量で触媒を使用してもよく、好ましくは 0 . 0 5 乃至 1 0 w t % 、さらに好ましくは 0 . 1 乃至 5 w t % である。触媒として有機スズ化合物、チタン化合物、ビスマス系化合物を使用するのであれば、好ましくは同 0 . 0 0 5 乃至 0 . 1 w t % である。

20

【 0 0 9 3 】

反応は、常圧又は加圧下で行うことができ、また回分式でも連続式でもよい。

【 0 0 9 4 】

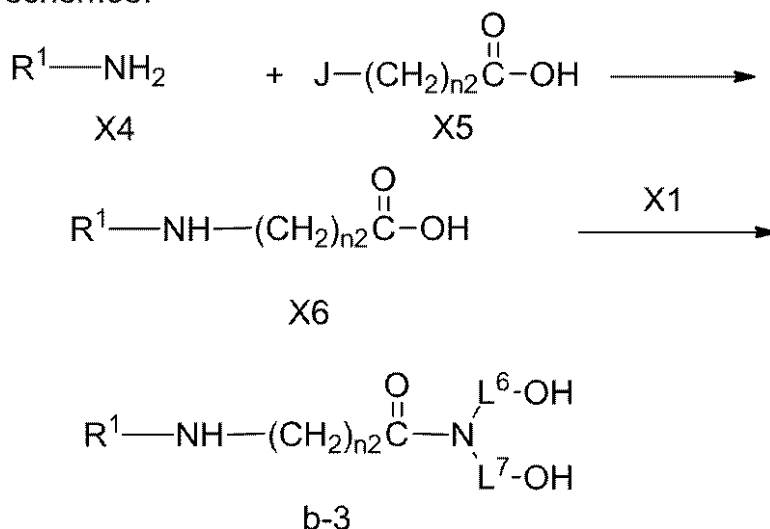
下記式 b - 3 で表される化合物については、下記式 X 4 で表されるアミノ基を有するモノマーと、下記式 X 5 で表されるカルボン酸とを反応させて、下記式 X 6 で表されるカルボン酸に変換した後、上記式 X 1 で表されるジアルコールアミン化合物とを反応させることにより製造することができる。

30

【 0 0 9 5 】

【 化 2 0 】

scheme3:



40

【 0 0 9 6 】

モノマー X 4 と化合物 X 5 との反応において、反応基質の量は、化合物 X 4 のアミノ基 1 当量に対して 0 . 9 8 ~ 1 . 0 5 等量の化合物 X 5 を用いることができる。

50

【0097】

溶媒を用いる場合、用いられる溶媒としては反応の進行を阻害しないものであれば特に制限はないが、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、プロピオン酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン等のアミン類、ピリジン、ピコリン等のピリジン類、メタノール、エタノール、エチレングリコール等のアルコール類、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及び水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、これらのうちの2種類以上を混合して用いてもよい。

10

【0098】

塩基を用いる場合、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシド、カリウムターシャリーブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド類、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラザン、ナトリウムアミド等のアルカリ金属アミド類、ターシャリーブチルリチウム等の有機金属化合物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、イミダゾール1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン等の有機塩基等を、式X4で表される化合物のアミノ基1基に対して1~4当量用いることができる。

20

【0099】

反応温度は-60 から反応混合物の還流温度までの任意の温度を設定することができ、反応時間は、反応基質の濃度、反応温度によって変化するが、通常5分から100時間の範囲で任意に設定できる。

【0100】

一般的には、例えばモノマーX4と、化合物X4のアミノ基1当量に対して0.98~1.05等量の化合物X5とを用い、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アセトニトリルやN,N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒中、必要ならば塩基として水素化ナトリウム、カリウムターシャリーブトキシド、水酸化カリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミンやピリジン等を化合物X4のアミノ基1当量に対して1~3当量用いて、0~90の温度範囲で、10分から24時間反応を行なうのが好ましい。

30

【0101】

化合物X6と化合物X1との反応条件、基質の等量等は、上記化合物X2と化合物X1との反応条件に準じる。

【0102】

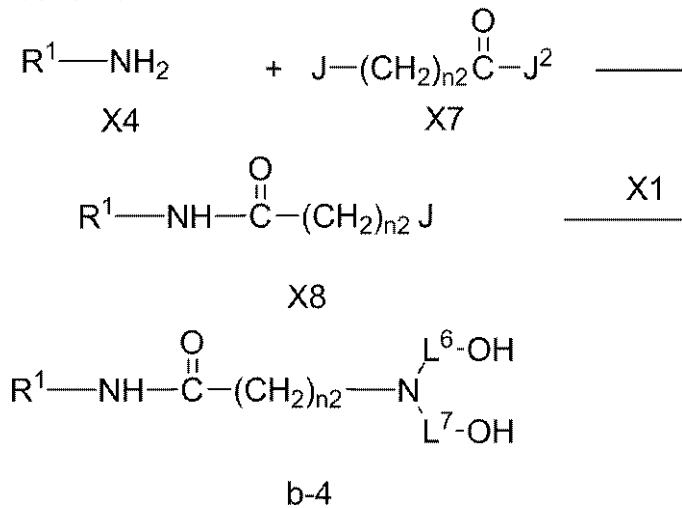
下記式b-4で表される化合物については、下記式X4で表されるアミノ基を有するモノマーと、下記式X7で表される酸ハライドとを反応させて、下記式X8で表されるポリアミドを得た後、上記式X1で表されるジアルコールアミン化合物とを反応させることにより製造することができる。

40

【0103】

【化 2 1】

scheme4:



10

20

【 0 1 0 4】

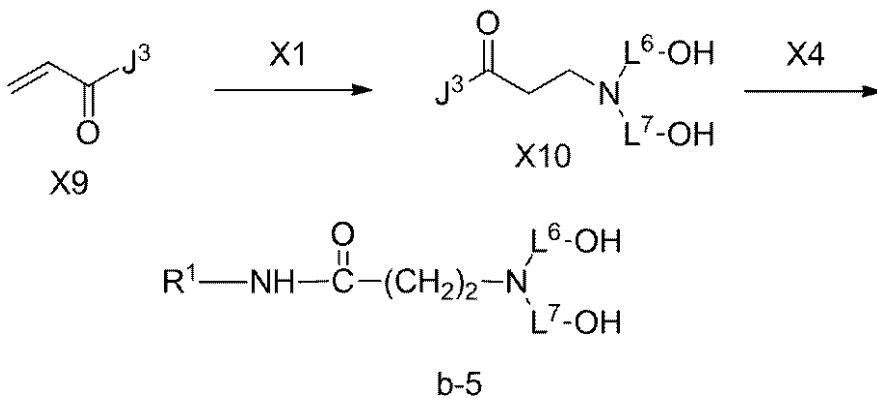
化合物 X 7 は、上記化合物 X 5 を、公知の方法、例えば、塩化チオニル、五塩化リン又はオキザリルクロライド等のクロル化剤と反応させる方法、塩化ピバロイル又はクロルギ酸イソブチル等の有機酸ハロゲン化物と、必要ならば上記に記載された塩基の存在下反応させることで得られる。X 7 と X 6 との反応における反応条件、基質の等量等は、上記化合物 X 2 と化合物 X 1 との反応条件に準じる。

【 0 1 0 5】

下記式 b - 5 で表される化合物については、下記式 X 9 で表されるアクリル酸誘導体と、上記化合物 X 1 とを反応させて、下記式 X 1 0 で表される化合物に変換した後、上記式 X 4 で表されるアミノ基を有するモノマーとを反応させることにより製造することができる。

【化 2 2】

scheme5:



30

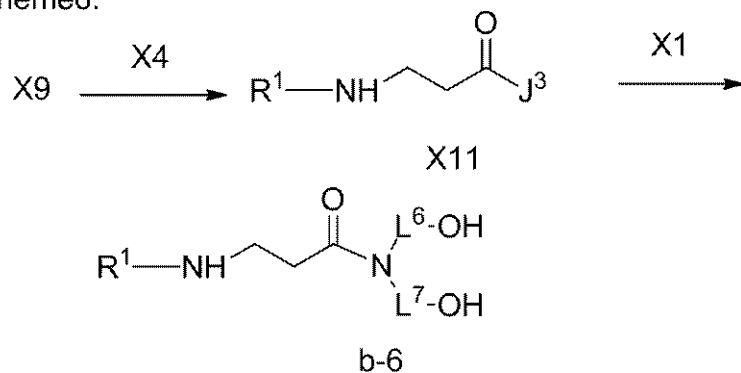
40

【 0 1 0 6】

下記式 b - 6 で表される化合物については、上記式 X 9 で表されるアクリル酸誘導体と、上記式 X 4 で表されるアミノ基を有するモノマーとを反応させて、下記式 X 1 1 で表される化合物に変換した後、上記化合物 X 1 と反応させることにより製造することができる。

【化 2 3】

scheme6:



10

【0107】

あとは、上記反応条件を応用することで、多様な種類のモノマーを合成することができる。

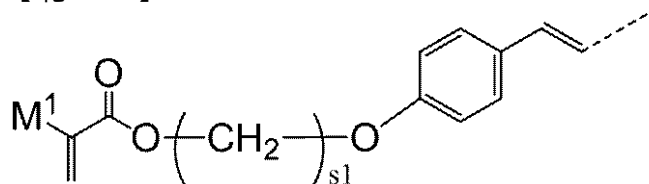
なお、上記式 X 1 乃至 X 8 及び b - 1 乃至 b - 4 中、L⁶ および L⁷ は前記と同じ意味を表し、R¹ は原料となるモノマー由来の構造を表し、J は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C₁ ~ C₄ アルキルカルボニルオキシ基（例えば、ピバロイルオキシ基）、C₁ ~ C₄ アルキルスルホネート基（例えば、メタンスルホニルオキシ基）、C₁ ~ C₄ ハロアルキルスルホネート基（例えば、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基）、アリールスルホネート基（例えば、ベンゼンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基）又はアゾリル基（例えば、イミダゾール-1-イル基）のような良好な脱離基を表し、J² は C 1 等を表し、J³ はメトキシ基やエトキシ基等のアルコキシ基を表す。

20

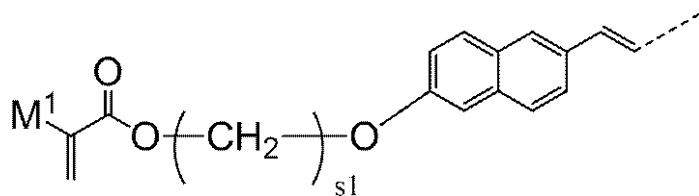
【0108】

R¹ 部分の構造としては、光反応性モノマー由来の構造として、例えば下記の M 1 - 1 乃至 M 1 - 7 から選ばれる構造が好ましい。

【化 2 4】

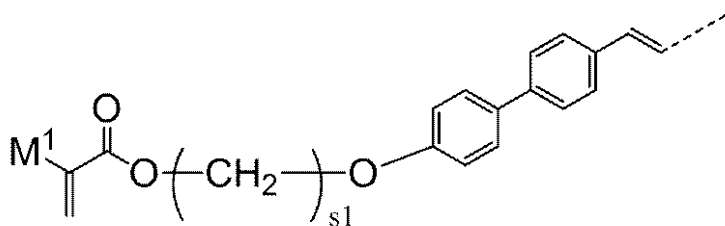


M1-1

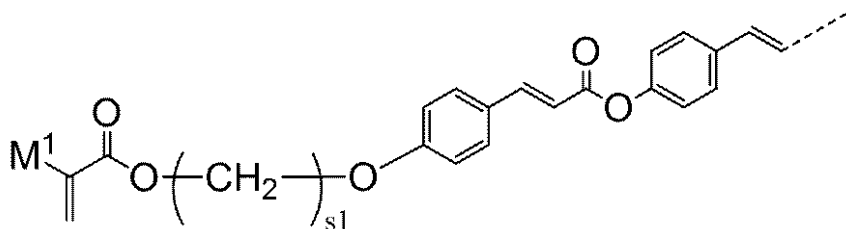


M1-2

10

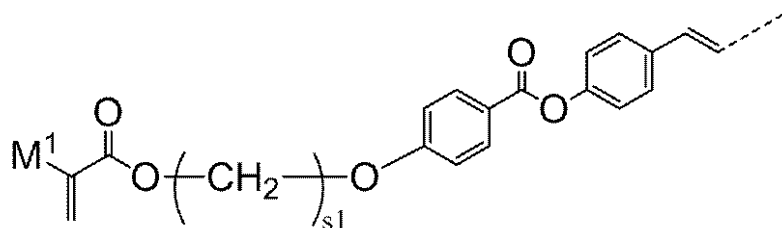


M1-3



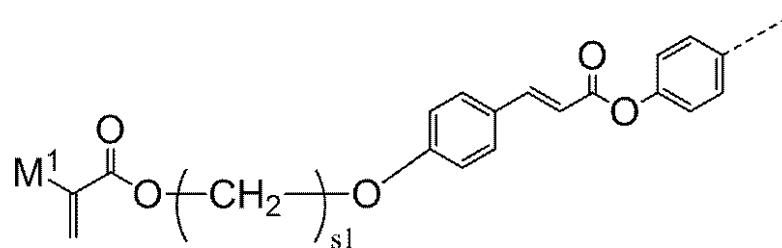
M1-4

20



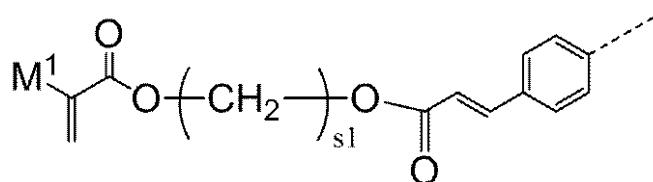
M1-5

30



M1-6

40



M1-7

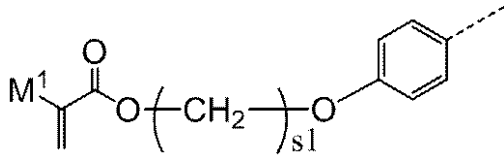
(式中、 M^1 は水素原子又はメチル基であり、 s_1 はメチレン基の数を表し、2 乃至 9 の自然数であり、破線は結合手である。)

50

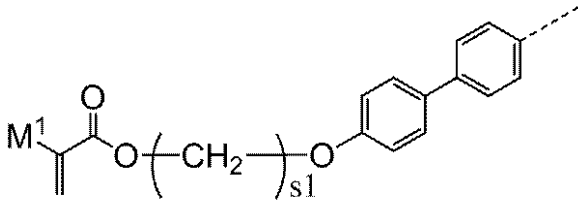
【 0 1 0 9 】

R¹ 部分の構造としては、液晶性モノマー由来の構造として、例えば下記の M 2 - 1 乃至 M 2 - 4 から選ばれる構造が好ましい。

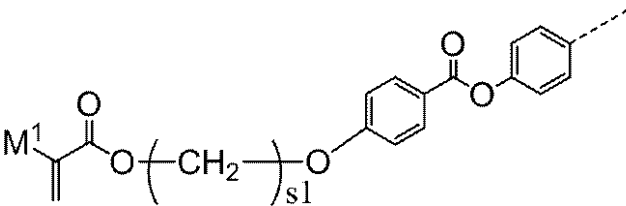
【 化 2 5 】



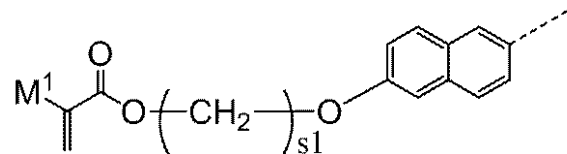
M2-1



M2-2



M2-3



M2-4

(式中、M¹ は水素原子又はメチル基であり、s₁ はメチレン基の数を表し、2 乃至 9 の自然数であり、破線は結合手である。)

【 0 1 1 0 】

ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖は、多すぎると十分な液晶配向規制力が発現されないことや溶解性の観点から悪影響を与えたり、少なすぎると本発明の効果が得られない。そのため、ヒドロキシアルキル基が少なくとも 1 つ結合した窒素原子を有する側鎖の含有量は、(A) 成分の重合体に対して、0 . 1 ~ 2 0 モル % が好ましく、1 ~ 1 0 モル % がより好ましい。

【 0 1 1 1 】

< 特定共重合単位 >

本発明における (A) 成分である重合体は、さらなる特性の向上を目的として、特定の共重合体を含むことができる。当該特定共重合単位としては、下記の式 (0) で表される側鎖および下記の側鎖 (b - 2) が挙げられる。

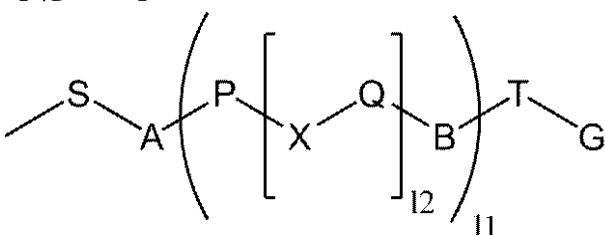
【 0 1 1 2 】

[式 (0) で表される側鎖]

式 (0) で表される側鎖は、下記のとおりである。

【 0 1 1 3 】

【 化 2 6 】



(0)

10

20

30

40

50

【0114】

式中、A、Bはそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表す；

Sは、炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Tは、単結合または炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Xは、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表し、Xの数が2となるときは、X同士は同一でも異なってもよい；

10

P及びQは、各々独立に、2価のベンゼン環、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の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、Xが $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ である場合、 $-CH=CH-$ が結合する側のP又はQは芳香環である；

l1は0または1である；

l2は0～2の整数である；

l1とl2がともに0であるときは、Tが単結合であるときはAも単結合を表す；

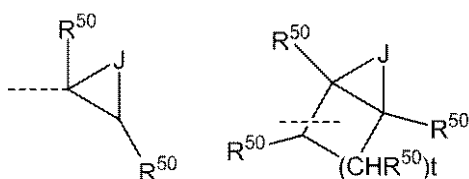
l1が1であるときは、Tが単結合であるときはBも単結合を表す；

Gは、下記式(G-1)、(G-2)、(G-3)及び(G-4)

20

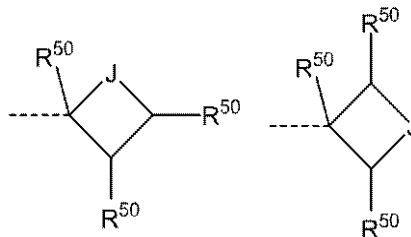
【0115】

【化27】



(G-1)

(G-2)



(G-3)

(G-4)

30

【0116】

(式中、破線は結合手を表し、 R^{50} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、フェニル基から選ばれる基を表し、 R^{50} が複数ある場合は互いに同一でも異なってもよく、tは1～7の整数であり、JはO、S、NHまたは NR^{51} を表し、 R^{51} は炭素数1～3のアルキル基およびフェニル基から選ばれる基を表す)から選ばれる基である。

【0117】

当該式(0)で表される側鎖を有するモノマーのより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンから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(0)で表される側鎖を有する構造であることが好ましい。

40

【0118】

そのようなモノマーのうち、エポキシ基を有するモノマーとして、具体的には、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどの化合物を挙げることができ、中でも、グリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、3-エテニル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,7-オクタジエンモノエポキシサイド、等が挙げられる。

【0119】

50

チランを有するモノマーとしては、具体的には、例えば、上記エポキシ基を有するモノマーのエポキシ構造がチランに置き換わったもの等が挙げられる。

【0120】

アジリジンを有するモノマーとしては、具体的には、例えば、上記エポキシ基を有するモノマーのエポキシ構造がアジリジンまたは1-メチルアジリジンに置き換わったもの等が挙げられる。

【0121】

オキセタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキセタン基を有する(メタ)アクリル酸エステルなどを挙げることができる。このようなモノマーの中では、3-(メタクリロイルオキシメチル)オキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)オキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)-3-エチル-オキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-3-エチル-オキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)-2-トリフロロメチルオキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-2-トリフロロメチルオキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)-2-フェニル-オキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-2-フェニル-オキセタン、2-(メタクリロイルオキシメチル)オキセタン、2-(アクリロイルオキシメチル)オキセタン、2-(メタクリロイルオキシメチル)-4-トリフロロメチルオキセタン、2-(アクリロイルオキシメチル)-4-トリフロロメチルオキセタンが好ましく、3-(メタクリロイルオキシメチル)-3-エチル-オキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-3-エチル-オキセタン等が挙げられる。

10

20

【0122】

チエタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキセタン基を有するモノマーのオキセタン基がチエタン基に置き換わったモノマーが好ましい。

【0123】

アゼタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキセタン基を有するモノマーのオキセタン基がアゼタン基に置き換わったモノマーが好ましい。

【0124】

上記の中でも、入手性等の点からエポキシ基を有するモノマーとオキセタン基を有するモノマーが好ましく、エポキシ基を有するモノマーがより好ましい。中でも、入手性の点から、グリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

30

【0125】

[側鎖(b-2)]

側鎖(b-2)は、ピリジル基、アミド基及びウレタン基から選ばれる基を有する側鎖である。かかる側鎖(b-2)を含有することにより、液晶配向膜としたときに、イオン性不純物の溶出を低減するとともに、前記の式(0)で表される基の架橋反応を促進するためか、より耐久性の高い液晶配向膜を得ることができる。側鎖(b-2)を有する重合体を製造するには、側鎖(b-2)を有するモノマーを共重合させればよい。

【0126】

かかる側鎖(b-2)を有するモノマーとしては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンから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、ピリジル基、アミド基及びウレタン基を有する側鎖を有する構造であることが好ましい。アミド基及びウレタン基のNHは置換されていてもいなくても良い。置換されていても良い場合の置換基としては、アルキル基、アミノ基の保護基、ベンジル基等が挙げられる。

40

【0127】

そのようなモノマーのうち、ピリジル基を有するモノマーとして、具体的には、例えば、2-(2-ピリジルカルボニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(3-ピリジルカルボニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-ピリジルカルボニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

50

【 0 1 2 8 】

アミド基またはウレタン基を有するモノマーとしては、具体的には、例えば、2 - (4 - メチルピペリジン - 1 - イルカルボニルアミノ) エチル (メタ) アクリレート、4 - (6 - メタクリロイルオキシヘキシルオキシ) 安息香酸 N - (ターシャリーブチルオキシカルボニル) ピペリジン - 4 - イルエステル、4 - (6 - メタクリロイルオキシヘキシルオキシ) 安息香酸 2 - (ターシャリーブチルオキシカルボニルアミノ) エチルエステル等が挙げられる。

【 0 1 2 9 】

< < 高分子の製法 > >

上記の (A) 成分の液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子は、上記の感光性側鎖を有する光反応性側鎖モノマーおよび液晶性側鎖モノマーを重合することによって得ることができる。

10

【 0 1 3 0 】

(A) 側鎖型高分子は、上述した液晶性を発現する光反応性側鎖モノマーと、ヒドロキシアルキル基が少なくとも1つ結合した窒素原子を有するモノマーとの共重合反応により得ることができる。また、液晶性を発現しない光反応性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーとの共重合や、液晶性を発現する光反応性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーとの共重合によって得ることができる。さらに、上記側鎖 (0) を与えるモノマーや、側鎖 (b - 2) を与えるモノマーと共重合させることもできる。

20

【 0 1 3 1 】

また、(A) 成分は、特性を損なわない範囲でその他のモノマーと共重合することができる。

【 0 1 3 2 】

その他のモノマーとしては、例えば工業的に入手できるラジカル重合反応可能なモノマーが挙げられる。

その他のモノマーの具体例としては、不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、マレイミド化合物、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物及びビニル化合物等が挙げられる。

【 0 1 3 3 】

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

30

アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルアクリレート、tert - ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2 - メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3 - メトキシブチルアクリレート、2 - メチル - 2 - アダマンチルアクリレート、2 - プロピル - 2 - アダマンチルアクリレート、8 - メチル - 8 - トリシクロデシルアクリレート、及び、8 - エチル - 8 - トリシクロデシルアクリレート等が挙げられる。

40

【 0 1 3 4 】

メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、tert - ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2 - メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2 - エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3 - メトキシブチルメタクリレート、2 - メチル - 2 - アダマンチルメタクリレート、2 - プロピル - 2 - アダマン

50

チルメタクリレート、8 - メチル - 8 - トリシクロデシルメタクリレート、及び、8 - エチル - 8 - トリシクロデシルメタクリレート等が挙げられる。グリシジル(メタ)アクリレート、(3 - メチル - 3 - オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、および(3 - エチル - 3 - オキセタニル)メチル(メタ)アクリレートなどの環状エーテル基を有する(メタ)アクリレート化合物も用いることができる。

【0135】

ビニル化合物としては、例えば、ビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、及び、プロピルビニルエーテル等が挙げられる。

スチレン化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等が挙げられる。

マレイミド化合物としては、例えば、マレイミド、N - メチルマレイミド、N - フェニルマレイミド、及びN - シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

【0136】

本実施の形態の側鎖型高分子の製造方法については、特に限定されるものではなく、工業的に扱われている汎用な方法が利用できる。具体的には、液晶性側鎖モノマーや光反応性側鎖モノマーのビニル基を利用したカチオン重合やラジカル重合、アニオン重合により製造することができる。これらの中では反応制御のしやすさなどの観点からラジカル重合が特に好ましい。

【0137】

ラジカル重合の重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤や、可逆的付加 - 開裂型連鎖移動(RAFT)重合試薬等の公知の化合物を使用することができる。

【0138】

ラジカル熱重合開始剤は、分解温度以上に加熱することにより、ラジカルを発生させる化合物である。このようなラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキサイド類(メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等)、ジアシルパーオキサイド類(アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等)、ハイドロパーオキサイド類(過酸化水素、tert - ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等)、ジアルキルパーオキサイド類(ジ - tert - ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド等)、パーオキシケタール類(ジブチルパーオキシシクロヘキサン等)、アルキルパーエステル類(パーオキシネオデカン酸 - tert - ブチルエステル、パーオキシピバリン酸 - tert - ブチルエステル、パーオキシ2 - エチルシクロヘキサン酸 - tert - アミルエステル等)、過硫酸塩類(過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等)、アゾ系化合物(アゾビスイソブチロニトリル、および2, 2' - ジ(2 - ヒドロキシエチル)アゾビスイソブチロニトリル等)が挙げられる。このようなラジカル熱重合開始剤は、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。

【0139】

ラジカル光重合開始剤は、ラジカル重合を光照射によって開始する化合物であれば特に限定されない。このようなラジカル光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、イソプロピルキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - エチルアントラキノン、アセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 4' - イソプロピルプロピオフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、カンファーキノン、ベンズアントロン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタノン - 1、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチ

10

20

30

40

50

ルアミノ安息香酸イソアミル、4, 4' - ジ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 4, 4' - トリ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2 - (4' - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3', 4' - ジメトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (2', 4' - ジメトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (2' - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4' - ペンチルオキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [p - N, N - ジ (エトキシカルボニルメチル)] - 2, 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、1, 3 - ビス (トリクロロメチル) - 5 - (2' - クロロフェニル) - s - トリアジン、1, 3 - ビス (トリクロロメチル) - 5 - (4' - メトキシフェニル) - s - トリアジン、2 - (p - ジメチルアミノスチリル) ベンズオキサゾール、2 - (p - ジメチルアミノスチリル) ベンズチアゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール、3, 3' - カルボニルビス (7 - ジエチルアミノクマリン)、2 - (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス (4 - エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジブプロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、3 - (2 - メチル - 2 - ジメチルアミノプロピオニル) カルバゾール、3, 6 - ビス (2 - メチル - 2 - モルホリノプロピオニル) - 9 - n - ドデシルカルバゾール、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ビス (5 - 2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス (2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1 H - ピロール - 1 - イル) - フェニル) チタニウム、3, 3', 4, 4' - テトラ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ (t - ヘキシルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' - ジ (メトキシカルボニル) - 4, 4' - ジ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 4' - ジ (メトキシカルボニル) - 4, 3' - ジ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、4, 4' - ジ (メトキシカルボニル) - 3, 3' - ジ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、2 - (3 - メチル - 3 H - ベンゾチアゾール - 2 - イリデン) - 1 - ナフタレン - 2 - イル - エタノン、又は 2 - (3 - メチル - 1, 3 - ベンゾチアゾール - 2 (3 H) - イリデン) - 1 - (2 - ベンゾイル) エタノン等を挙げることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、2 つ以上を混合して使用することもできる。

【0140】

ラジカル重合法は、特に制限されるものでなく、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、沈殿重合法、塊状重合法、溶液重合法等を用いることができる。

【0141】

液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の重合反応に用いる有機溶媒としては、生成した高分子が溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

【0142】

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 - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン、N - メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ - ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノ

10

20

30

40

50

イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグライム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド等が挙げられる。

10

20

【0143】

これら有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、生成する高分子を溶解させない溶媒であっても、生成した高分子が析出しない範囲で、上述の有機溶媒に混合して使用してもよい。

また、ラジカル重合において有機溶媒中の酸素は重合反応を阻害する原因となるので、有機溶媒は可能な程度に脱気されたものを用いることが好ましい。

【0144】

ラジカル重合の際の重合温度は30～150の任意の温度を選択することができるが、好ましくは50～100の範囲である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、モノマー濃度が、好ましくは1質量%～50質量%、より好ましくは5質量%～30質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することができる。

30

【0145】

上述のラジカル重合反応においては、ラジカル重合開始剤の比率がモノマーに対して多いと得られる高分子の分子量が小さくなり、少ないと得られる高分子の分子量が大きくなるので、ラジカル開始剤の比率は重合させるモノマーに対して0.1モル%～10モル%であることが好ましい。また重合時には各種モノマー成分や溶媒、開始剤などを追加することもできる。

40

【0146】

[重合体の回収]

上述の反応により得られた、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の反応溶液から、生成した高分子を回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して、それら重合体を沈殿させれば良い。沈殿に用いる貧溶媒としては、メタノール、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、水等を挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体は、濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2回～10回繰り返すと、重合体中の

50

不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素等が挙げられ、これらの中から選ばれる３種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

【０１４７】

本発明の（Ａ）側鎖型高分子の分子量は、得られる塗膜の強度、塗膜形成時の作業性、および塗膜の均一性を考慮した場合、GPC（Gel Permeation Chromatography）法で測定した重量平均分子量が、２０００～１００００００が好ましく、より好ましくは、５０００～１０００００である。

【０１４８】

本発明の（Ａ）成分である側鎖型高分子が、さらに式（０）で表される側鎖を含有する場合の含有量は、信頼性の向上、液晶配向性への影響といった点から、２０モル％以下が好ましく、１０モル％以下がより好ましく、５モル％以下が更に好ましい。

10

【０１４９】

本発明の（Ａ）成分である側鎖型高分子が、さらに側鎖（ｂ－２）を含有する場合の含有量は、信頼性の向上、液晶配向性への影響といった点から、８０モル％以下が好ましく、６０モル％以下がより好ましく、４０モル％以下が更に好ましい。

【０１５０】

本発明の（Ａ）成分である側鎖型高分子は、光反応性側鎖、ヒドロキシアルキル基が少なくとも１つ結合した窒素原子を有する側鎖、液晶性側鎖、上記式（０）で表される側鎖、上記側鎖（ｂ－２）以外のその他側鎖を含有していてもよい。その含有量は、（Ａ）成分の光反応性側鎖、液晶性側鎖、上記式（０）で表される側鎖、上記側鎖（ｂ－２）の含有量の合計が１００％に満たない場合に、その残りの部分である。

20

【０１５１】

なお、これらの側鎖の割合は、側鎖型高分子を製造する際に、それぞれの側鎖を与えるモノマーのモル分率を調整することにより、制御することができる。

【０１５２】

<<（Ｂ）有機溶媒>>

本発明に用いられる重合体組成物に用いる有機溶媒は、樹脂成分を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

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－２－ピロリドン、N－メチルカプロラクタム、２－ピロリドン、N－エチルピロリドン、N－ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、３－メトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド、３－エトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド、３－ブトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド、１，３－ジメチル－イミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグライム、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール－tert－ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

30

40

【０１５３】

本発明に用いられる重合体組成物は、上記（Ａ）及び（Ｂ）成分以外の成分を含有してもよい。その例としては、重合体組成物を塗布した際の、膜厚均一性や表面平滑性を向上

50

させる溶媒や化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物等を挙げることができるが、これに限定されない。

【0154】

膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒）の具体例としては、次のものが挙げられる。

例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール - t e r t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、1 - ヘキサノール、n - ヘキサン、n - ペンタン、n - オクタン、ジエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n - ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸メチルエチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸、3 - メトキシプロピオン酸、3 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、1 - ブトキシ - 2 - プロパノール、1 - フェノキシ - 2 - プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール - 1 - モノメチルエーテル - 2 - アセテート、プロピレングリコール - 1 - モノエチルエーテル - 2 - アセテート、ジプロピレングリコール、2 - (2 - エトキシプロポキシ) プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n - プロピルエステル、乳酸n - ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル等の低表面張力を有する溶媒等が挙げられる。

【0155】

これらの貧溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。上述のような溶媒を用いる場合は、重合体組成物に含まれる溶媒全体の溶解性を著しく低下させることが無いように、溶媒全体の5質量% ~ 80質量%であることが好ましく、より好ましくは20質量% ~ 60質量%である。

【0156】

膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

より具体的には、例えば、エフトップ（登録商標）301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファック（登録商標）F171、F173、R-30（DIC社製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガード（登録商標）AG710（旭硝子社製）、サーフロン（登録商標）S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（AGCセイミケミカル社製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、重合体組成物に含有される樹脂成分の100質量部に対して、好ましくは0.01質量部 ~ 2質量部、より好ましくは0.01質量部 ~ 1質量部である。

【 0 1 5 7 】

液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、次に示す官能性シラン含有化合物などが挙げられる。

例えば、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、2 - アミノプロピルトリメトキシシラン、2 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N - トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10 - トリメトキシシリル - 1, 4, 7 - トリアザデカン、10 - トリエトキシシリル - 1, 4, 7 - トリアザデカン、9 - トリメトキシシリル - 3, 6 - ジアザノニルアセテート、9 - トリエトキシシリル - 3, 6 - ジアザノニルアセテート、N - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - ビス (オキシエチレン) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ビス (オキシエチレン) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

10

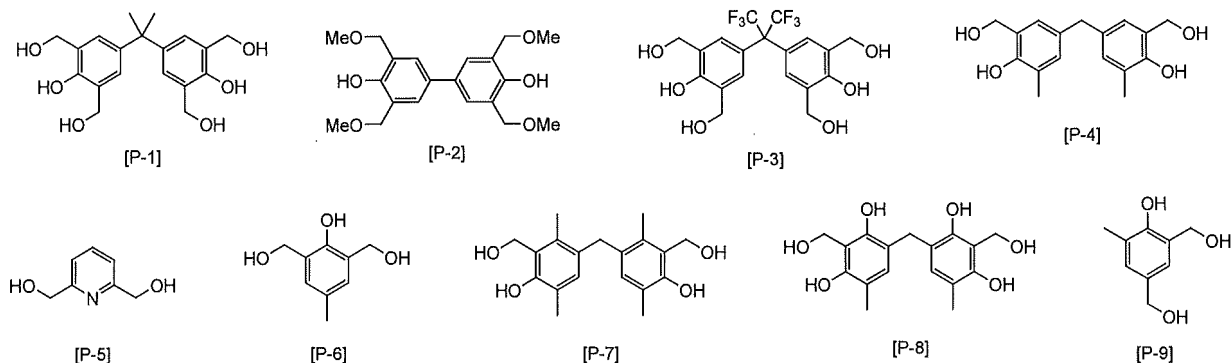
【 0 1 5 8 】

さらに、基板と液晶配向膜の密着性の向上に加え、液晶表示素子を構成した時のバックライトによる電気特性の低下等を防ぐ目的で、以下のようなフェノプラスト系やエポキシ基含有化合物の添加剤を、重合体組成物中に含有させても良い。具体的なフェノプラスト系添加剤を以下に示すが、この構造に限定されない。

20

【 0 1 5 9 】

【 化 2 8 】



30

具体的なエポキシ基含有化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2 - ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6 - テトラグリシジル - 2, 4 - ヘキサンジオール、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシレンジアミン、1, 3 - ビス (N, N - ジグリシジルアミノメチル) シクロヘキサン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタンなどが例示される。

40

【 0 1 6 0 】

基板との密着性を向上させる化合物を使用する場合、その使用量は、重合体組成物に含有される樹脂成分の100質量部に対して0.1質量部～30質量部であることが好ましく、より好ましくは1質量部～20質量部である。使用量が0.1質量部未満であると密

50

着性向上の効果は期待できず、30質量部よりも多くなると液晶の配向性が悪くなる場合がある。

【0161】

添加剤として、光増感剤を用いることもできる。無色増感剤および三重項増感剤が好ましい。

光増感剤としては、芳香族ニトロ化合物、クマリン（7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ヒドロキシ4-メチルクマリン）、ケトクマリン、カルボニルビスクマリン、芳香族2-ヒドロキシケトン、およびアミノ置換された、芳香族2-ヒドロキシケトン（2-ヒドロキシベンゾフェノン、モノ-もしくはジ-p-（ジメチルアミノ）-2-ヒドロキシベンゾフェノン）、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、ベンズアントロン、チアゾリン（2-ベンゾイルメチレン-3-メチル-β-ナフトチアゾリン、2-（β-ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（α-ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（4-ピフェノイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（β-ナフトイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトチアゾリン、2-（4-ピフェノイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトチアゾリン、2-（p-フルオロベンゾイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトチアゾリン）、オキサゾリン（2-ベンゾイルメチレン-3-メチル-β-ナフトオキサゾリン、2-（β-ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（α-ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（4-ピフェノイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（β-ナフトイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトオキサゾリン、2-（4-ピフェノイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトオキサゾリン、2-（p-フルオロベンゾイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトオキサゾリン）、ベンゾチアゾール、ニトロアニリン（m-もしくはp-ニトロアニリン、2,4,6-トリニトロアニリン）またはニトロアセナフテン（5-ニトロアセナフテン）、（2-〔（m-ヒドロキシ-p-メトキシ）スチリル〕ベンゾチアゾール、ベンゾインアルキルエーテル、N-アルキル化フタロン、アセトフェノンケタール（2,2-ジメトキシフェニルエタノン）、ナフタレン、アントラセン（2-ナフタレンメタノール、2-ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンメタノール、および9-アントラセンカルボン酸）、ベンゾピラン、アゾインドリジン、メロクマリン等がある。

好ましくは、芳香族2-ヒドロキシケトン（ベンゾフェノン）、クマリン、ケトクマリン、カルボニルビスクマリン、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、およびアセトフェノンケタールである。

【0162】

重合体組成物には、上述したものの他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的で、誘電体や導電物質、さらには、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的で、架橋性化合物を添加してもよい。

【0163】

上述した重合体組成物を横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布する方法は特に限定されない。

塗布方法は、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷またはインクジェット法など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、スピンナ法（回転塗布法）またはスプレー法などがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

【0164】

横電界駆動用の導電膜を有する基板上に重合体組成物を塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープンまたはIR（赤外線）型オープンなどの加熱手段により50～200、好ましくは50～150で溶媒を蒸発させて塗膜を得ることができる。このときの乾燥温度は、側鎖型高分子の液晶相発現温度よりも低いことが好ましい。

塗膜の厚みは、厚すぎると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

10

20

30

40

50

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 $5\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ 、より好ましくは $10\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ である。

尚、[I] 工程の後、続く [I I] 工程の前に塗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。

【 0 1 6 5 】

< 工程 [I I] >

工程 [I I] では、工程 [I] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する。塗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 $100\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の範囲の紫外線を使用することができる。好ましくは、使用する塗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。そして、例えば、選択的に光架橋反応を誘起できるように、波長 $290\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の範囲の紫外線を選択して使用することができる。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。

10

【 0 1 6 6 】

偏光した紫外線の照射量は、使用する塗膜に依存する。照射量は、該塗膜における、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 の最大値（以下、 ΔA_{max} とも称する）を実現する偏光紫外線の量の $1\% \sim 70\%$ の範囲内とすることが好ましく、 $1\% \sim 50\%$ の範囲内とすることがより好ましい。

20

【 0 1 6 7 】

< 工程 [I I I] >

工程 [I I I] では、工程 [I I] で偏光した紫外線の照射された塗膜を加熱する。加熱により、塗膜に配向制御能を付与することができる。

加熱は、ホットプレート、熱循環型オープンまたは I R（赤外線）型オープンなどの加熱手段を用いることができる。加熱温度は、使用する塗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。

【 0 1 6 8 】

加熱温度は、側鎖型高分子が液晶性を発現する温度（以下、液晶性発現温度という）の温度範囲内であることが好ましい。塗膜のような薄膜表面の場合、塗膜表面の液晶性発現温度は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子をバルクで観察した場合の液晶性発現温度よりも低いことが予想される。このため、加熱温度は、塗膜表面の液晶性発現温度の温度範囲内であることがより好ましい。すなわち、偏光紫外線照射後の加熱温度の温度範囲は、使用する側鎖型高分子の液晶性発現温度の温度範囲の下限より 10°C 低い温度を下限とし、その液晶温度範囲の上限より 10°C 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。加熱温度が、上記温度範囲よりも低いと、塗膜における熱による異方性の増幅効果が不十分となる傾向があり、また加熱温度が、上記温度範囲よりも高すぎると、塗膜の状態が等方性の液体状態（等方相）に近くなる傾向があり、この場合、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ることがある。

30

なお、液晶性発現温度は、側鎖型高分子または塗膜表面が固体相から液晶相に相転移がおきるガラス転移温度（ T_g ）以上であって、液晶相からアイソトロピック相（等方相）に相転移を起こすアイソトロピック相転移温度（ T_{iso} ）以下の温度をいう。

40

【 0 1 6 9 】

以上の工程を有することにより、本発明の製造方法では、高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。そして、高効率に液晶配向膜付基板を製造することができる。

【 0 1 7 0 】

< 工程 [I V] >

[I V] 工程は、[I I I] で得られた、横電界駆動用の導電膜上に液晶配向膜を有する基板（第 1 の基板）と、同様に上記 [I '] ~ [I I I '] で得られた、導電膜を有しない液晶配向膜付基板（第 2 の基板）とを、液晶を介して、双方の液晶配向膜が相対する

50

ように対向配置して、公知の方法で液晶セルを作製し、横電界駆動型液晶表示素子を作製する工程である。なお、工程[I '] ~ [I I I '] は、工程[I]において、横電界駆動用の導電膜を有する基板の代わりに、該横電界駆動用導電膜を有しない基板を用いた以外、工程[I] ~ [I I I]と同様に行うことができる。工程[I] ~ [I I I]と工程[I '] ~ [I I I ']との相違点は、上述した導電膜の有無だけであるため、工程[I '] ~ [I I I ']の説明を省略する。

【 0 1 7 1 】

液晶セル又は液晶表示素子の作製の一例を挙げるならば、上述の第 1 及び第 2 の基板を用意し、片方の基板の液晶配向膜上にスペーサを散布し、液晶配向膜面が内側になるようにして、もう片方の基板を貼り合わせ、液晶を減圧注入して封止する方法、または、スペーサを散布した液晶配向膜面に液晶を滴下した後に、基板を貼り合わせて封止を行う方法、等を例示することができる。このとき、片側の基板には横電界駆動用の櫛歯のような構造の電極を有する基板を用いることが好ましい。このときのスペーサの径は、好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ である。このスペーサ径が、液晶層を挟持する一对の基板間距離、すなわち、液晶層の厚みを決めることになる。

10

【 0 1 7 2 】

本発明の塗膜付基板の製造方法は、重合体組成物を基板上に塗布し塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射する。次いで、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、液晶の配向制御能を備えた液晶配向膜付基板を製造する。

本発明に用いる塗膜では、側鎖の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、塗膜への高効率な異方性の導入を実現する。本発明の製造方法では、側鎖型高分子に光反応性基として光架橋性基を有する構造の場合、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、次いで、加熱を行った後、液晶表示素子を作成する。

20

【 0 1 7 3 】

したがって、本発明の方法に用いる塗膜は、塗膜への偏光した紫外線の照射と加熱処理を順次行うことにより、高効率に異方性が導入され、配向制御能に優れた液晶配向膜とすることができる。

【 0 1 7 4 】

そして、本発明の方法に用いる塗膜では、塗膜への偏光した紫外線の照射量と、加熱処理における加熱温度を最適化する。それにより高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。

30

【 0 1 7 5 】

本発明に用いられる塗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、その塗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。本発明に用いられる塗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、本発明に用いられる塗膜で、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間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。また、本発明に用いられる塗膜で、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、塗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、その後の加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、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。

40

【 0 1 7 6 】

したがって、本発明に用いられる塗膜において、偏光紫外線の照射によって側鎖の感光

50

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モル%～40モル%にすることが好ましく、0.1モル%～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。

【0177】

本発明の方法に用いる塗膜では、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、また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、本発明に用いられる塗膜への異方性の導入を実現する。その場合、好適な偏光紫外線の量については、本発明

10

【0178】

すなわち、本発明に用いられる塗膜について、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。紫外吸収の測定結果から、その塗膜における、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、本発明に用いられる塗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を定めることができる。

20

【0179】

本発明の製造方法では、本発明に用いられる塗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%～50%の範囲内とすることがより好ましい。本発明に用いられる塗膜において、 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モル%～20モル%を光架橋反応させる偏光紫外線の量に相当する。

【0180】

以上より、本発明の製造方法では、塗膜への高効率な異方性の導入を実現するため、その側鎖型高分子の液晶温度範囲を基準として、上述したような好適な加熱温度を定めるのがよい。したがって、例えば、本発明に用いられる側鎖型高分子の液晶温度範囲が100～200である場合、偏光紫外線照射後の加熱の温度を90～190とすることが望ましい。こうすることにより、本発明に用いられる塗膜において、より大きな異方性が付与されることになる。

30

【0181】

こうすることにより、本発明によって提供される液晶表示素子は光や熱などの外部ストレスに対して高い信頼性を示すことになる。

【0182】

以上のようにして、本発明の方法によって製造された横電界駆動型液晶表示素子用基板又は該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子は、信頼性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用できる。

40

以下、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は、該実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0183】

実施例で使用するメタクリルモノマーM1、M2、架橋基を有するモノマーとしてGMA、HBAGE、C1並びにアミド基を有するモノマーとしてA1を以下に示す。

なお、M1、M2は、それぞれ、次のようにして合成した。即ち、M1は特許文献(WO2011-084546)に記載の合成法にて合成した。M2は特許文献(特開平9-118717)に記載の合成法にて合成した。

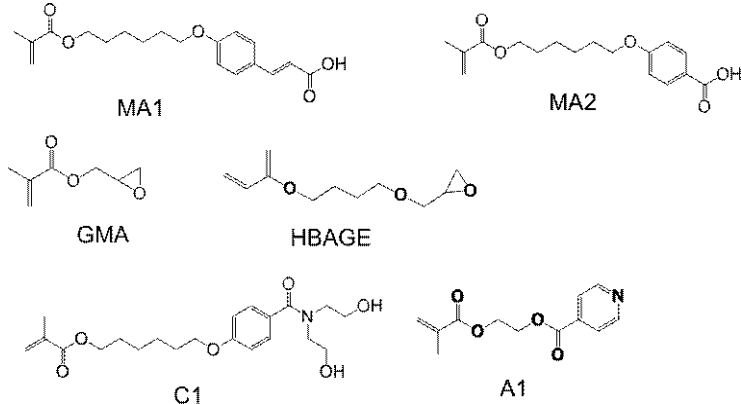
50

共重合するモノマー C 1 下記合成例 1 に記載の合成法にて合成した。

GMA (メタクリル酸グリシジル)、HBAGE (ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル) は、市販購入可能であるものを用いた。

【0184】

【化29】



10

「本発明のメタクリル化合物の合成」

本発明の特定メタクリル化合物の合成で採用した分析装置および分析条件は、下記の通りである。

20

(^1H -NMRの測定)

装置: Varian NMR System 400NB (400MHz) (Varian製)

測定溶媒: CDCl_3 (重水素化クロロホルム), $\text{DMSO}-d_6$ (重水素化ジメチルスルホキシド)

基準物質: TMS (テトラメチルシラン) (δ : 0.0 ppm, ^1H), CDCl_3 (δ : 77.0 ppm, ^{13}C)

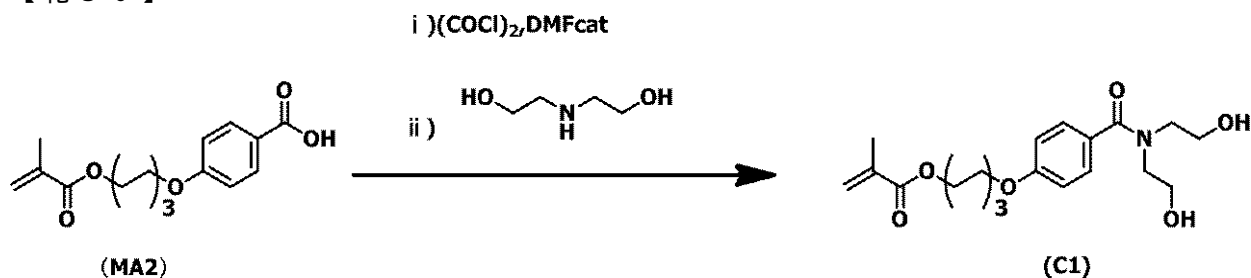
【0185】

<実施例1>

30

特定メタクリル化合物 (C 1) の合成

【化30】



40

カルボン酸誘導体 (MA2) (18.4 g, 60 mmol) の THF (テトラヒドロフラン) 溶液 (184 g) に、 $(\text{COCl})_2$ (オギザリルクロリド) (11.4 g, 90 mmol) と DMF (ジメチルホルムアミド) を 2 滴加え、室温で 2 時間反応させた。この溶液を濃縮し得られた個体を、THF (350 g) で溶解させた。この溶液に、ジエタノールアミン (12.6 g, 120 mmol) の THF 溶液 (126 g) に、1 時間かけて滴下し、18 時間反応させた。その後、酢酸エチル (500 g) を加え水 (300 g) で 3 回有機相を洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、濃縮することで粗物を得た。得られた粗物を酢酸エチルとヘキサンを用いてシリカゲルクロマトグラフィーを行い、無色オイルとして C 1 を得た。(収量: 14.0 g, 69%)。

50

【0186】

その他、本実施例で用いる試薬の略号を以下に示す。

(有機溶媒)

THF：テトラヒドロフラン

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BCS：ブチルセロソルブ

(重合開始剤)

AIBN：2,2'-アゾビスイソブチロニトリル。

【0187】

<ポリマー合成例1>

10

M1(3.98g)、M2(14.70g)、C1(0.35g)、A1(0.07g)をTHF(40.0g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN(0.24g)を加え再び脱気を行った。この後、60℃で6時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール(300ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末P1を得た。

【0188】

<ポリマー合成例2>

20

M1(3.98g)、M2(14.70g)、C1(0.11g)、A1(0.07g)をTHF(40.0g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN(0.24g)を加え再び脱気を行った。この後、60℃で6時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール(300ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末P2を得た。

【0189】

<ポリマー合成例3>

30

M1(3.98g)、M2(14.70g)、C1(0.59g)、A1(0.07g)をTHF(40.0g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN(0.24g)を加え再び脱気を行った。この後、60℃で6時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール(300ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末P3を得た。

【0190】

<実施例1>

ポリマー合成1にて得られたメタクリレートポリマー粉末P1(0.4g)にNMP(5.6g)を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。この溶液に、BCS(4.0g)を加え攪拌することにより、ポリマー溶液T1を得た。このポリマー溶液は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

【0191】

40

<実施例2>

ポリマー合成2にて得られたメタクリレートポリマー粉末P2(0.4g)にNMP(5.6g)を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。この溶液に、BCS(4.0g)を加え攪拌することにより、ポリマー溶液T2を得た。このポリマー溶液は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

【0192】

<実施例3>

ポリマー合成3にて得られたメタクリレートポリマー粉末P3(0.4g)にNMP(5.6g)を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。この溶液に、BCS(4.0g)を加え攪拌することにより、ポリマー溶液T3を得た。このポリマー溶液は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

50

【0193】

<コントロールポリマー合成例1>

M1 (3.98 g)、M2 (14.70 g)、GMA (0.26 g)、A1 (0.07 g)をTHF (40.0 g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN (0.24 g)を加え再び脱気を行った。この後、60℃で6時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール (300 ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末CP1を得た。

【0194】

<コントロールポリマー合成例2>

M1 (3.98 g)、M2 (14.70 g)、HBAGE (0.38 g)、A1 (0.07 g)をTHF (40.0 g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN (0.24 g)を加え再び脱気を行った。この後、60℃で6時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール (300 ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末CP1を得た。

【0195】

<コントロール1>

コントロールポリマー合成1にて得られたメタクリレートポリマー粉末CP1 (0.4 g)にNMP (5.6 g)を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。この溶液に、BCS (4.0 g)を加え攪拌することにより、ポリマー溶液CT1を得た。このポリマー溶液は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

【0196】

<コントロール2>

コントロールポリマー合成2にて得られたメタクリレートポリマー粉末CP2 (0.4 g)にNMP (5.6 g)を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。この溶液に、BCS (4.0 g)を加え攪拌することにより、ポリマー溶液CT2を得た。このポリマー溶液は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

【0197】

<液晶セルの作製>

実施例1で得られた液晶配向剤(T1)を0.45 μmのフィルターで濾過した後、透明電極付きガラス基板上にスピンコートし、70℃のホットプレート上で90秒間乾燥後、膜厚100 nmの液晶配向膜を形成した。次いで、塗膜面に偏光板を介して313 nmの紫外線を15 mJ/cm²照射した後に140℃のホットプレートで10分間加熱し、液晶配向膜付き基板を得た。このような液晶配向膜付き基板を2枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に6 μmのスペーサを設置した後、2枚の基板のラビング方向が平行になるようにして組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが4 μmの空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-3019 (メルク株式会社製)を注入し、注入口を封止して、液晶が平行配向した液晶セルを得た。

実施例2～3で得られた液晶配向剤T2～T3、コントロール1～2で得られた液晶配向剤CT1～CT2を用いて、同様に液晶セルを作成した。

【0198】

<VHR評価>

VHRの評価は、得られた液晶セルに、70℃の温度下で1 Vの電圧を60 μs間印加し、16.67 ms後の電圧を測定し、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した。液晶セル作成直後に測定したVHRをVHR1、VHR1測定後、バックライト上で1週間エージングを行った後測定したVHRをVHR2とし、その差をΔVHRとした。なお、電圧保持率の測定には、東陽テクニカ社製の電圧保持率測定装置VHR-1を使用した。

実施例1～3およびコントロール1～2の液晶配向剤のVHRの結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 9 9 】

【 表 1 】

	配向剤	VHR1	VHR2	Δ VHR
実施例 1	T1	98.00%	97.50%	0.50%
実施例 2	T2	97.80%	97.20%	0.60%
実施例 3	T3	98.30%	98.00%	0.30%
コントロール1	CT1	98.50%	96.30%	2.20%
コントロール2	CT2	98.60%	96.50%	2.10%

10

【 0 2 0 0 】

表 1 から、実施例 1 ～ 3 において、ジエタノールアミド基を有するモノマーを共重合することにより、他の架橋基を有するコントロール 1 ～ 2 と比較して、バックライトエージングによる VHR の低下が抑制されている。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AL08P AL08Q AL08R AL08S BA02P BA02Q BA02R BA03R BA15S BA16P
BA16Q BA35R BC43P BC43Q BC43R BC69S CA06 FA03 FA19 JA39

专利名称(译)	液晶配向剂、液晶配向膜及び液晶表示素子		
公开(公告)号	JP2017076045A	公开(公告)日	2017-04-20
申请号	JP2015203279	申请日	2015-10-14
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	根木隆之 川野勇太 永井健太郎		
发明人	根木 隆之 川野 勇太 永井 健太郎		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F220/30 C08F220/36		
FI分类号	G02F1/1337.520 C08F220/30 C08F220/36		
F-TERM分类号	2H290/AA72 2H290/BD01 2H290/BF24 2H290/BF34 2H290/BF42 2H290/DA01 2H290/DA03 4J100 /AL08P 4J100/AL08Q 4J100/AL08R 4J100/AL08S 4J100/BA02P 4J100/BA02Q 4J100/BA02R 4J100 /BA03R 4J100/BA15S 4J100/BA16P 4J100/BA16Q 4J100/BA35R 4J100/BC43P 4J100/BC43Q 4J100 /BC43R 4J100/BC69S 4J100/CA06 4J100/FA03 4J100/FA19 4J100/JA39		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

具有高效率的取向控制性能被施加，它提供的横向电场驱动具有优异的电压保持率的背光老化性的液晶显示装置。一（A），其在给定温度范围内开发液晶性，进一步包含侧链聚合物侧链具有至少一个氮原子的羟基键合的感光性侧链型聚合物，和在得到的[III] [I];含有有机溶剂（B）的聚合物组合物，所述组合物通过应用具有用于面内开关的导电性膜的基板上形成涂膜用偏振紫外线照射涂膜;并且，对[III] [II]中得到的涂膜进行加热，得到赋予取向控制能力的横向电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜的步骤，具有液晶取向膜的基板解决上述问题。发明背景

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 公 開 特 許 公 報 (A)	(11) 特許出願公開番号 特開2017-76045 (P2017-76045A)
		(43) 公開日 平成29年4月20日 (2017. 4. 20)
(51) Int. Cl. G02F 1/1337 (2006.01) C08F 220/30 (2006.01) C08F 220/36 (2006.01)	F I G02F 1/1337 C08F 220/30 C08F 220/36	テーマコード（参考） 2H290 4J100
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L （全 51 頁）		
(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2015-203279 (P2015-203279) 平成27年10月14日 (2015.10.14)	(71) 出願人 000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田郷町3丁目7番地1 (72) 発明者 根木 隆之 千葉県船橋市狩身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 (72) 発明者 川野 勇太 千葉県船橋市狩身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 (72) 発明者 永井 健太郎 千葉県船橋市狩身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Fターム(参考) 2H290 AA72 BD01 BF24 BF34 BF42 DA01 DA03
		最終頁に続く
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子		