

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

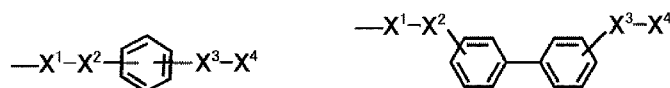
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125876 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08F 220/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058287
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-083369 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 芦澤 亮一 (ASHIZAWA, Ryoichi) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 北 浩 (KITA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 近藤 光正 (KONDO, Mitsumasa) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 平賀 浩二 (HIRAGA, Koji) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNING AGENT, LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(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) Abstract: Disclosed is a liquid crystal aligning agent which is capable of providing a liquid crystal alignment film that has excellent response speed and is capable of providing good alignment state. The liquid crystal aligning agent has a photoreactive group and at least one side chain represented by formula. In the formulae, X¹ represents an alkylene group having 1-20 carbon atoms; X² and X³ each independently represents a bonding group that is selected from the group consisting of a single bond, ethers and esters; and X⁴ represents an alkyl group having 1-20 carbon atoms.

(57) 要約: 応答速度に優れ、良好な配向状態が得られる液晶配向膜を形成可能な液晶配向剤を提供する。液晶配向剤は、光反応性基と、下記式で表される少なくとも一方の側鎖とを有する。但し、X¹は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキレン基であり、X² 及び X³ はそれぞれ独立に単結合、エーテル及びエステルよりなる群より選ばれる結合基であり、X⁴ は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基である。



WO 2011/125876 A1

明 細 書

発明の名称：液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、応答速度に優れ、良好な配向状態を得られる液晶配向膜を形成可能な液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、垂直配向（VA：Vertical Alignment）方式の液晶表示素子は、大画面の液晶テレビや高精細のモバイル（デジタルカメラや携帯電話の表示部）などで広く利用されている。VA方式の液晶表示素子としては、液晶の倒れる方向を制御するための突起をTFT（Thin Film Transistor）基板やカラーフィルタ基板に形成するMVA方式（Multi Vertical Alignment）、基板のITO（Indium Tin Oxide）電極にスリットを形成し電界によって液晶の倒れる方向を制御するPVA（Patterned Vertical Alignment）方式などが知られている。

[0003] また、VA方式の液晶表示素子としては、PSA（Polymer Sustained Alignment）方式も知られている。この方式は、VA方式の中で近年注目されている技術である。PSA方式では、表面に液晶配向層（垂直配向層）が設けられた一対の基板を液晶配向層が内側を向くようにして対向させ、基板間に光重合性化合物が添加された液晶を注入して液晶パネルを作製する。次いで、電界を印加し液晶が倒れた状態で紫外線（UV：Ultraviolet）などを照射すると、重合性化合物が重合して液晶の配向方向が所望の方向に固定される。これにより、液晶にプレチルトが生じて応答速度が向上する。また、液晶パネルを構成する片側の電極にスリットを作製し、対向側の電極パターンにはMVAのような突起やPVAのようなスリットを設けていない構造でも動作可能であり、液晶パネル製造の簡略化や優れたパネル透過率が得られることなども特徴としている。（例

えば、特許文献 1 参照。)

- [0004] V A 方式においては、基板上の液晶配向層として垂直配向膜が用いられる。この垂直配向膜は、ポリイミド（あるいはその前駆体であるポリアミック酸）などをベースとしており、液晶層の垂直配向を実現するため、ポリイミド中に長鎖のアルキル基やフッ素含有基のような疎水構造又は垂直配向を実現する構造を導入することが知られている（例えば、特許文献 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開 2 0 0 4 - 3 0 2 0 6 1 号公報
特許文献2：特開平 0 6 - 0 0 3 6 7 8 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] P S A 方式の液晶表示素子では、ポリイミドなどを用いた垂直配向膜とともに、光重合性化合物の添加された液晶が使用される。しかしながら、この重合性化合物の溶解性は一般に低く、添加量を増やすと低温時に液晶層から析出するといった問題がある。一方、重合性化合物の添加量を減らすと良好な配向状態が得られなくなる。また、液晶中に残留する未反応の重合性化合物は、液晶中で不純物（コンタミ）となって、液晶表示素子の信頼性を低下させるといった問題もある。
- [0007] 本発明は、こうした点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、液晶中に重合性化合物を添加しない液晶表示素子においても、応答速度に優れ、良好な配向状態が得られる液晶配向膜を形成可能な液晶配向剤、この液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び、この液晶配向膜を有する液晶表示素子を提供することにある。

本発明の他の目的及び利点は、以下の記載から明らかにされる。

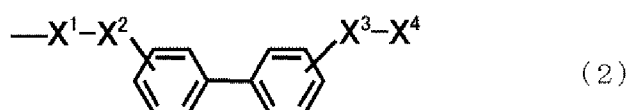
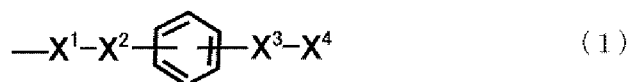
課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、上記の目的を達成するものであり、以下の要旨を有するもので

ある。

1. 式（１）で表される側鎖及び式（２）で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも一種の側鎖と、光反応性基と、を有する重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

[0009] [化1]



（式（１）及び式（２）中、 X^1 は炭素原子数１～２０のアルキレン基であり、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、単結合、エーテル及びエステルからなる群から選ばれる結合基であり、 X^4 は炭素原子数１～２０のアルキル基である。）

[0010] 2. 前記光反応性基が、下式（３）で表される基である上記１に記載の液晶配向剤。

[0011] [化2]



（式（３）中、 X^6 は、炭素原子数１～２０のアルキレン基であり、 X^6 は、非置換であるか、又はシアノ、ハロゲンにより置換されていてもよい。 X^7 は、単結合、 ---O--- 、 ---COO--- 、 $\text{---NR}^1\text{CO---}$ 、 $\text{---NR}^1\text{---}$ 、又は $\text{---NR}^1\text{CONR}^1\text{---}$ の結合基であり、 R^1 は、水素原子又は原子数１～４のアルキル基である。 X^8 は、シンナモイル基若しくはその誘導体、カルコン基、クマリン基、マレイミド基、又はアントラセン基である。

3. 前記重合体を形成する全モノマーに対して、前記式（１）で表される側鎖及び式（２）で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも一種の側鎖を１０～４０モル％、光反応性基を３０～８０モル％含有する上記１又は

2に記載の液晶配向剤。

[0012] 4. 前記重合体は、付加重合によって生成された重合体である上記1～3のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

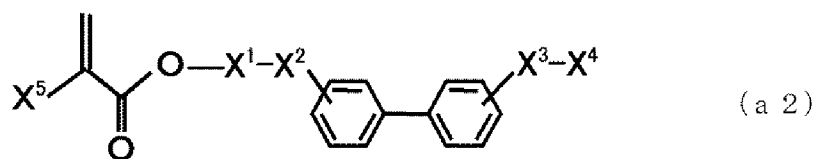
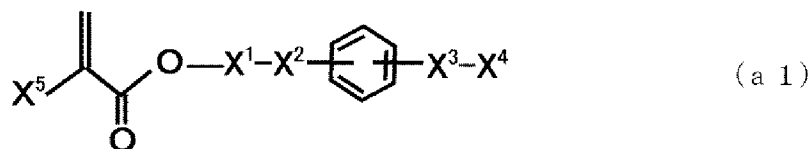
5. 前記重合体は、不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイミド、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン及びビニル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を重合させて得られる重合体である上記1～4のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

6. 式(1)で表される側鎖及び式(2)で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも一種の側鎖を有するモノマーと、光反応性基を有するモノマーと、を重合して得られる共重合体を含むことを特徴とする液晶配向剤。

7. 前記共重合体を形成する全モノマーに対して、前記式(1)で表される側鎖及び式(2)で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも一種の側鎖を有するモノマーを10～40モル%、前記光反応性基を含むモノマーを30～80モル%含有する上記6に記載の液晶配向剤。

[0013] 8. 前記式(1)で表される側鎖及び式(2)で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも一種の側鎖を有するモノマーが、下式(a1)で表される化合物及び式(a2)で表される化合物からなる群から選ばれるモノマーである上記6又は7に記載の液晶配向剤。

[0014] [化3]



(式(a1)及び式(a2)中、X¹は炭素原子数1～20のアルキレン基で

あり、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に単結合、エーテル及びエステルよりなる群から選ばれる結合基であり、 X^4 は炭素原子数1～20のアルキル基であり、 X^5 は水素又は CH_3 である。)

[0015] 9. 前記光反応性基が、シンナモイル基若しくはその誘導体基、又はアントラセン基である1～8のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

10. 前記重合体を2～10質量%含有する上記1～9のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

11. 上記1～10のいずれか1項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

12. 上記11に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

13. 上記11に記載の液晶配向膜が形成された2枚の基板で液晶を挟持した液晶セルに光照射して製造された液晶表示素子。

発明の効果

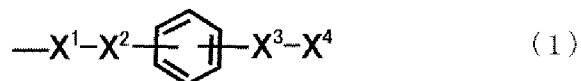
[0016] 本発明によれば、液晶中に重合性化合物を添加しない液晶表示素子においても、応答速度に優れ、良好な配向状態が得られる液晶配向膜を形成可能な液晶配向剤、この液晶配向剤から得られる液晶配向膜、及び、この液晶配向膜を有する液晶表示素子が提供される。

発明を実施するための形態

[0017] <液晶配向剤>

本発明の液晶配向剤は、式(1)で表される側鎖及び式(2)で表される側鎖の少なくとも一方と、光反応性基とを有する重合体を含む。

[0018] [化4]

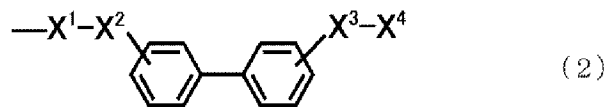


[0019] 式(1)中、 X^1 は、炭素原子数1～20、好ましくは4～10のアルキレン基である。また、 X^1 は、非置換であるか、又は、シアノ若しくはハロゲンによって一置換されているか若しくは多置換されているアルキレン基である。 X^1 は直鎖状のアルキレン基であることがより好ましい。

X^2 と X^3 は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、又は $COO-$ である。

X^4 は、水素原子又は炭素原子数1～20、好ましくは4～12のアルキル基である。また、 X^4 は、非置換であるか、又は、シアノ若しくはハロゲンによって一置換されているか若しくは多置換されているアルキル基である。 X^4 は、直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

[0020] [化5]



式(2)中、 X^1 は、炭素原子数1～20、好ましくは4～10のアルキレン基である。また、 X^1 は、非置換であるか、又は、シアノ若しくはハロゲンによって一置換されているか若しくは多置換されているアルキレン基である。 X^1 は直鎖状のアルキレン基であることがより好ましい。

X^2 と X^3 は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、又は $COO-$ である。

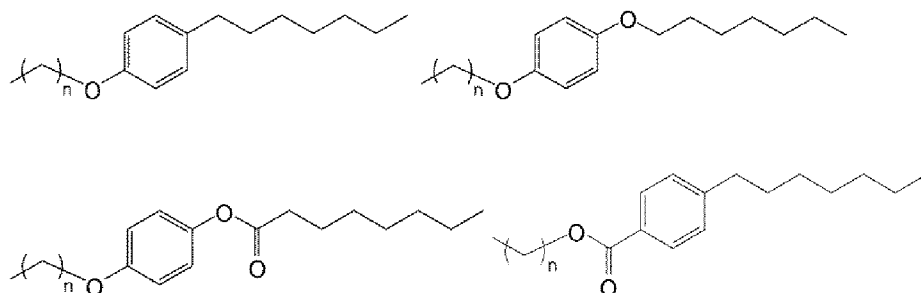
X^2 と X^3 は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、又は $COO-$ である。

X^4 は、水素原子又は炭素原子数1～20、好ましくは4～12のアルキル基である。また、 X^4 は、非置換であるか、又は、シアノ若しくはハロゲンによって一置換されているか若しくは多置換されているアルキル基である。 X^4 は、直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

[0021] 式(1)で表される側鎖の好ましい例は、以下に示される。なお、本明細書において、化学式における炭素原子、及び水素原子は、下記のように、通常、当業者においてなされるように簡略化して示される場合がある。

[0022]

[化6]



[0023] 式(2)で表される側鎖の好ましい例は、上記した式(1)の側鎖の好ましい例において、フェニレン基をビフェニレン基で置換したものである。

本発明において、光反応性基は、光によって架橋反応を起こすものであれば特に制限はされない。その好ましい光反応性基は、式(3)で表される。

[0024] [化7]



[0025] 式(3)中、 X^6 は、炭素原子数1~20、好ましくは4~10のアルキレン基である。また、 X^6 は、非置換であるか、又は、シアノ若しくはハロゲンによって一置換されているか若しくは多置換されているアルキレン基である。 X^6 は、直鎖状のアルキレン基であることが好ましい。

X^7 は、単結合又はOー、 ---COO--- 、 $\text{---NR}^1\text{CO---}$ 、 $\text{---NR}^1\text{---}$ 、 $\text{---NR}^1\text{CONR}^1\text{---}$ などの結合基である。但し、結合基中の R^1 は、水素原子、又は炭素原子数1~4のアルキル基である。

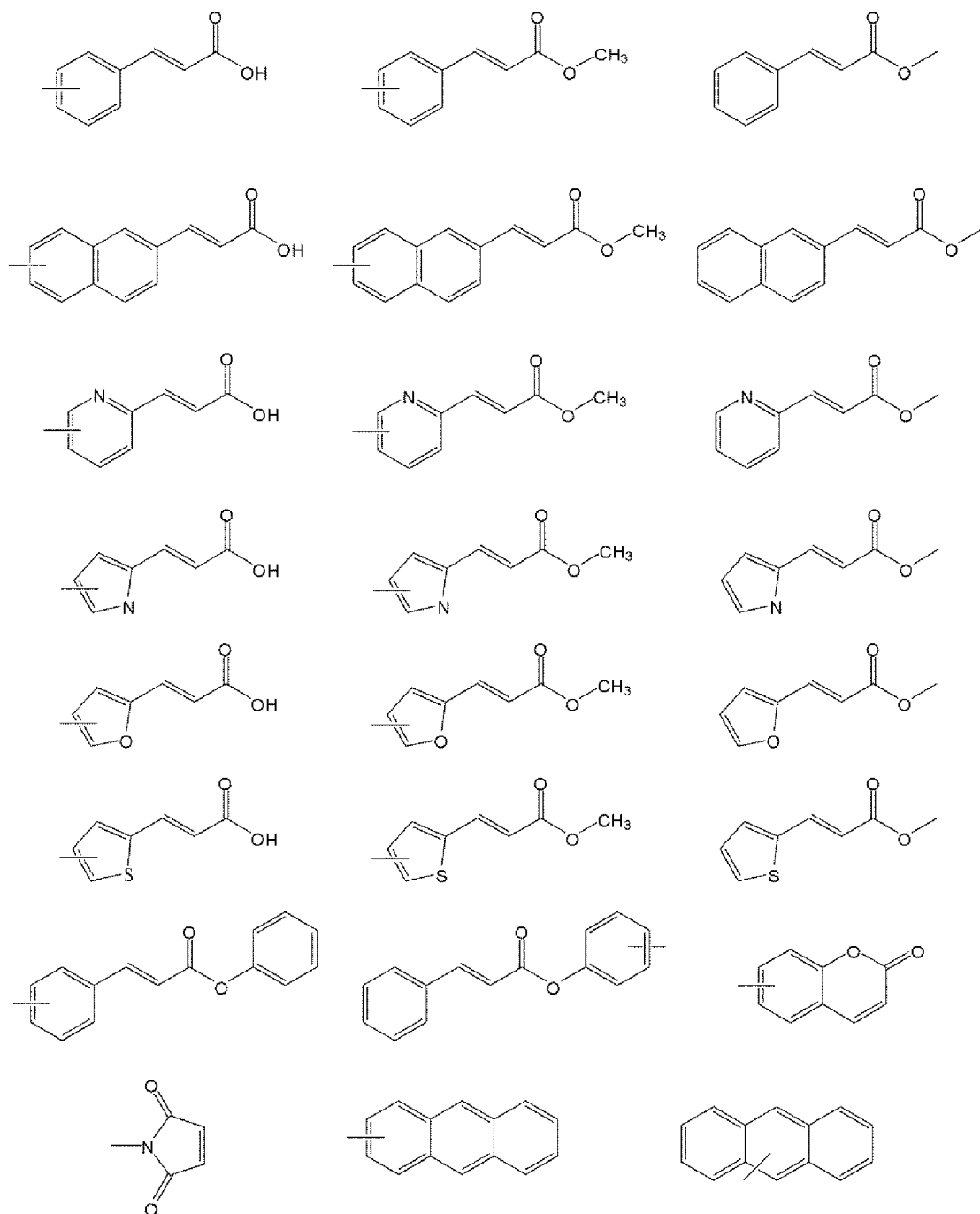
X^8 は、光架橋性の光反応基である。

光反応性基としては、例えば、シンナモイル基若しくはその誘導体、カルコン基、クマリン基、マレイミド基、アントラセン基などが挙げられる。なかでも、シンナモイル基若しくはその誘導体基、又はアントラセン基が好ましい。

[0026] 光反応性基の具体的な例としては、以下に示すような構造が挙げられる。

[0027]

[化8]



[0028] 本発明の液晶配向剤に含まれる重合体は、式（１）及び式（２）のうちの少なくとも一方と、式（３）とを側鎖に含む構造の重合体であれば特に限定されないが、好ましくは、主鎖と、この主鎖に結合する側鎖とを有する。かかる重合体は、例えば、重合反応という点からは、付加重合によって生成さ

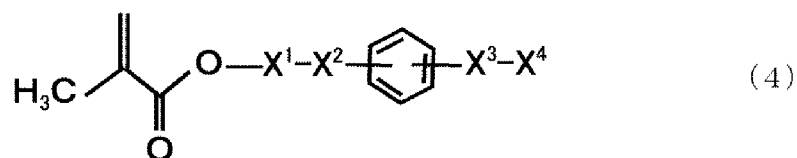
れる重合体が好ましい。

また、かかる重合体は、そのモノマー種という点からは、アクリル酸若しくはメタクリル酸などの不飽和カルボン酸、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、及びビニル化合物などのモノマーが挙げられる。なかでも、電気特性の面から、アクリル酸若しくはメタクリル酸などの不飽和カルボン酸、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などのアクリル系重合体若しくは共重合体が好ましい。

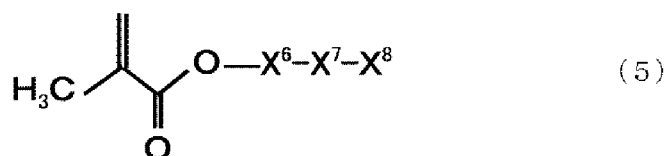
[0029] アクリル系共重合体は、好ましくは、式（１）で表される構造を有する式（４）のモノマーと、式（３）で表される構造を含む式（５）のモノマーとを共重合することによって得られる。また、式（２）で表される構造を有する式（６）のモノマーと、式（５）のモノマーとを共重合することでも得られる。さらに、式（４）のモノマー及び式（６）のモノマーと、式（５）のモノマーとを共重合することでも得られる。

すなわち、アクリル系共重合体は、式（４）のモノマー及び式（６）のモノマーからなる群から選ばれる少なくとも１種と、式（５）のモノマーとを共重合することによって得られる。

[0030] [化9]

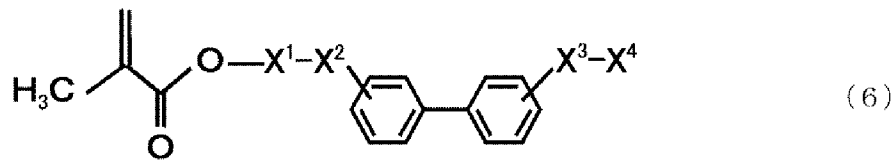


[0031] [化10]



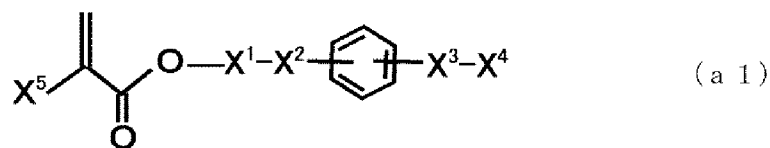
[0032]

[化11]

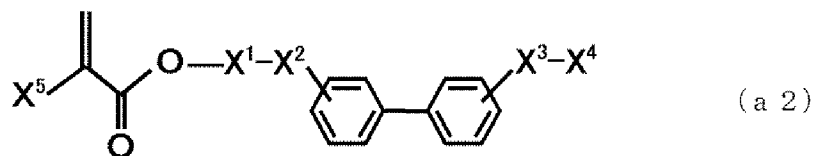


[0033] 以下では、本発明の液晶配向剤が含有するアクリル系共重合体についてさらに説明する。かかるアクリル系共重合体は、式（a 1）に示すモノマー a 1 及び式（a 2）に示すモノマー a 2 の少なくとも一方を用い、式（a 3）に示すモノマー a 3 との共重合により得られる。

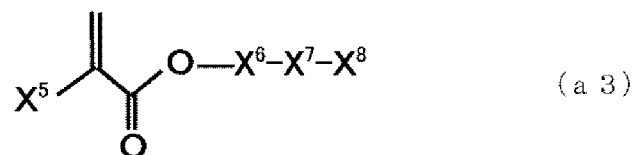
[0034] [化12]



[0035] [化13]



[0036] [化14]

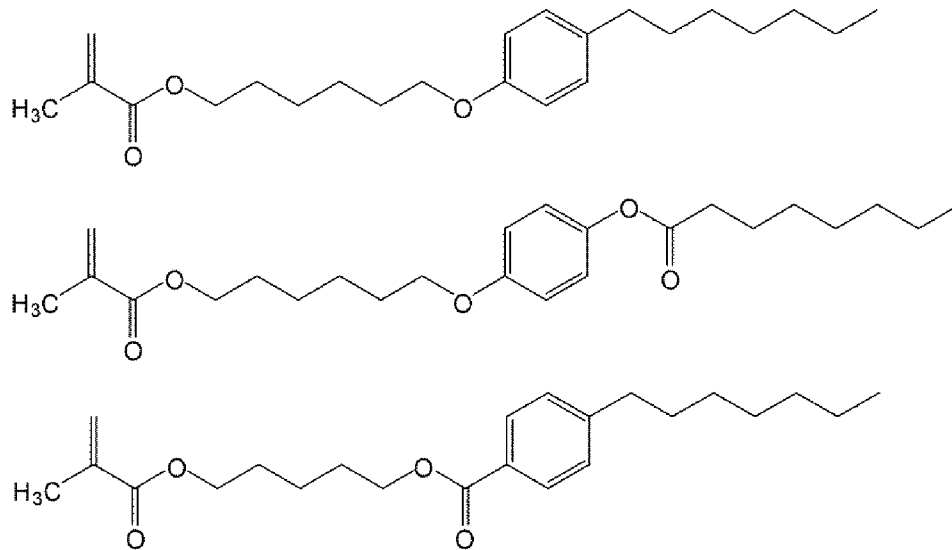


式（a 1）、式（a 2）及び式（a 3）において、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ と $\text{X}^5 \sim \text{X}^8$ は上記した定義に従うものである。また、 X^5 は、水素又は CH_3 である。

[0037] モノマー a 1 の好ましい具体例を以下に示す。尚、モノマー a 2 の好ましい例は、以下に示すモノマー a 1 の好ましい例においてフェニレン基をビフェニレン基で置換したものである。

[0038]

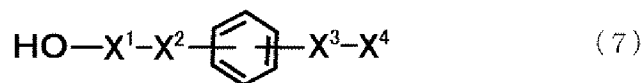
[化15]



[0039] 次に、モノマー a 1 の合成について説明する。

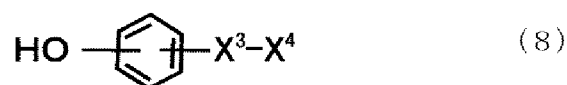
式 (a 1) で示されるモノマー a 1 に対応するアクリレート化合物は、商業的に入手可能である。あるいは、アクリル酸クロリド又はメタクリル酸クロリドと、式 (1) にヒドロキシ基を持つ式 (7) に示す化合物とをアルカリ存在下で反応させることでも得られる。

[0040] [化16]



[0041] 式 (7) に示す化合物は、商業的に入手可能である。あるいは、式 (8) の化合物と式 (9) の化合物とを、K I、K₂CO₃などのアルカリ存在下で反応させることでも得られる。

[0042] [化17]

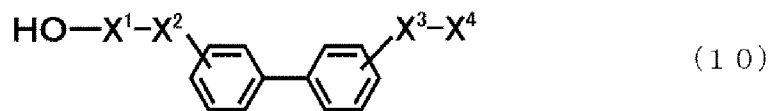


[0043] [化18]



[0044] モノマー a 2 に対応するアクリレート化合物は、商業的に入手可能である。あるいは、アクリル酸クロリド又はメタクリル酸クロリドと、式 (2) にヒドロキシ基を持つ式 (10) に示す化合物とを、アルカリ存在下で反応させることでも得られる。式 (10) の化合物は、ビスフェノールを出発物質として、公知の方法で容易に合成することが出来る。

[0045] [化19]



[0046] 本発明の液晶配向剤が含有するアクリル系共重合体（以下、共重合体（A）という。）は、モノマー a 1 及びモノマー a 2 のうちの少なくとも一方と、光反応性基を側鎖に有するモノマー a 3 とを含む共重合体であり、さらにはその他のモノマーを共重合したポリマーである。このポリマーの分子量は特に制限されないが、取り扱いのし易さと、膜形成した際の特性の安定性の点から、ポリエチレン換算の重量平均分子量で 1,000～200,000 が好ましく、より好ましくは 4,000～50,000 である。なお、重量平均分子量は、GPC (Gel Permeation Chromatography) により求めた値である。

[0047] 本発明において、共重合体（A）を得るためのモノマー種として、上記したモノマー以外のモノマー（以下、その他のモノマーという。）を 1 種以上併用することができる。その他のモノマーは、モノマー a 1、モノマー a 2 及びモノマー a 3 と共重合できるものであればよく、共重合体（A）の特性を損ねない限り、特に限定されるものではない。

[0048] 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などが挙げられる。

上記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。

[0049] 上記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、8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレートなどが挙げられる。

[0050] 上記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、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレートなどが挙げられる。

[0051] 上記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、プロピルビニルエーテルなどが挙げられる。

上記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、ブロモスチレン等が挙げられる。

上記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、N-シクロヘキシルマレイミドなどが挙げられる。

[0052] 本発明に用いる共重合体（A）を得る方法は特に限定されないが、例えば、式（4）のモノマー及び式（6）のモノマーのうちの少なくとも一方と、式（5）のモノマーと、所望によりその他のモノマーと、所望により重合開始剤などを、溶媒中において50℃～110℃の温度下で重合反応させることにより得られる。その際に用いられる溶媒は、共重合体（A）を構成するモノマー及び共重合体（A）を溶解するものであれば特に限定されない。

[0053] 溶媒の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。

[0054] 共重合体（A）において、モノマーa1の占める比率と、モノマーa2の占める比率の合計は、ポリマーを得るために用いるモノマー種の合計量のうち、好ましくは1質量%～70質量%、より好ましくは10%～50%であ

る。また、共重合体（A）中におけるモノマー a 3 の占める比率は、ポリマーを得るために用いるモノマー種の合計量のうち、好ましくは 1 質量%～70 質量%、より好ましくは 10%～50% である。

上記のようにして得られた共重合体（A）の溶液を、メタノール、エタノール、水などを攪拌下に投入して再沈殿させ、生成した沈殿物を濾過・洗浄した後、常圧又は減圧下で、常温あるいは加熱乾燥することで、共重合体（A）を粉体として得ることができる。かかる操作により、共重合体（A）と共存する重合開始剤や未反応モノマーを除去することができ、その結果、純度の高い共重合体（A）の粉体を得られる。単一の操作で十分に精製できない場合は、得られた粉体を溶媒に再溶解し、上記の操作を繰り返し行えばよい。

[0055] 本発明の液晶配向剤は、上記共重合体（A）を有機溶媒中に溶解させた溶液であるが、必要に応じてその他の成分（以下成分（C）という。）を含有することができる。かかる他の成分（C）は 1 種類でもよく、複数種類を併用してもよい。混合方法としては、例えば、共重合体（A）を有機溶媒に溶解させた溶液に、成分（C）を混合してもよく、成分（C）を有機溶媒に溶解させた溶液に、共重合体（A）を混合してもよい。また、共重合体（A）と成分（C）とを同時に有機溶媒に溶解させてもよい。

[0056] 本発明の液晶配向剤を得るために用いる有機溶媒は、共重合体（A）を溶解させる溶媒であれば特に限定されない。かかる溶媒としては、例えば、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、1，3-ジメチルイミダゾリジノン、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、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、ジグリム、4-ヒドロキシ-4-

メチルー 2-ペンタノンなどが挙げられる。これらの溶媒は 2 種類以上を混合して用いてもよい。

[0057] 上記溶媒に共重合体 (A) を溶解させる場合には、その溶解を促進する目的で加熱してもよい。その際、温度が高すぎるとポリマーの分子量が増加する場合があるので、温度 30℃～100℃が好ましく、より好ましくは 40℃～60℃である。本発明の液晶配向剤中の共重合体 (A) の含有量 (濃度) は特に限定されないが、1～20 質量%が好ましく、より好ましくは 3～15 質量%であり、特に好ましくは 3～10 質量%である。

[0058] 本発明の液晶配向剤中に含有させる他の成分 (C) としては、液晶配向剤を塗布した際の膜厚均一性や表面平滑性を向上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などが挙げられる。その他の成分 (C) は、共重合体 (A) を他の所望する化合物と混合する途中に添加してもよいし、これらの混合溶液に後から添加してもよい。

[0059] 膜厚均一性や表面平滑性を向上させる溶媒の具体例としては、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート、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 *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-メチルー

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-メチルー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、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、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、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などの低表面張力を有する溶媒などがある。

[0060] これらの溶媒は、1種類で用いてもよく、複数種類を混合して用いてもよい。上記のような溶媒を用いる場合は、液晶配向剤に含まれる溶媒全体の5～80質量%であることが好ましく、より好ましくは20～60質量%である。

[0061] その他の成分(C)の一つである、膜厚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、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

より具体的には、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（以上、トーケムプロダクツ社製））、メガファックF171、F173

、R-30（以上、大日本インキ社製）、フロラードFC430、FC431（以上、住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（以上、旭硝子社製）などが挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、液晶配向剤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。

[0062] 別のその他の成分（C）である、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やエポキシ基含有化合物が挙げられる。

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、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコ

ールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサンジオール、N, N, N', N', -テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, N', N', -テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。

[0063] これらの化合物を添加する場合は、液晶配向剤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。0.1質量部未満であると密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。

[0064] 本発明の液晶配向剤には、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、共重合体(A)以外のポリマー成分や、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化合物(誘電体や導電物質など)、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の架橋性化合物を添加してもよい。

本発明の液晶配向剤における固形分の濃度は、目的とする液晶配向膜の膜厚によって適宜変更することができるが、欠陥のない塗膜を形成させ、且つ、液晶配向膜として適切な膜厚を得ることができるという理由から1質量%～20質量%とすることが好ましく、より好ましくは2質量%～10質量%である。但し、ここで言うところの固形分とは、液晶配向剤から溶媒を除いた質量を意味する。

[0065] <液晶配向膜>

本発明の液晶配向膜は、上記した本発明の液晶配向剤を用いて得ることが

できる。この場合、例えば、本発明の液晶配向剤を、適当な基板に塗布した後、乾燥・焼成を行うことで得られる硬化膜を、そのまま液晶配向膜として用いることができる。また、この硬化膜をラビングしたり、偏光又は特定の波長の光やイオンビームなどを照射したりした後に、液晶配向膜として使用することも可能である。さらに、P S A方式用配向膜として使用する場合には、液晶充填後の液晶表示素子に電圧を印加した状態でUVを照射すること（以下、P S A処理と称する。）も可能である。本発明の液晶配向膜は、特に、P S A方式用配向膜として好適である。

[0066] 本発明の液晶配向剤を塗布する基板は、透明性の高い基板であれば特に限定されない。例えば、ガラス基板又はアクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板などを用いることができる。特に、液晶駆動のためのITO (Indium Tin Oxide) 電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では、片側の基板のみにならばシリコンウェハなどの不透明な基板でも使用でき、この場合の電極にはアルミなどの光を反射する材料を使用できる。

液晶配向剤の塗布方法は特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット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、ロールコータ法、スリットコータ法、スピンコータ法などがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

[0067] 液晶配向剤を基板上に塗布した後は、ホットプレートなどの加熱手段により50℃～300℃、好ましくは80℃～250℃で溶媒を蒸発させて、塗膜を形成することができる。焼成後の塗膜の厚みは、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5nm～300nm、より好ましくは10nm～100nmである。

[0068] <液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、本発明の液晶配向剤を用いて液晶配向膜付きの

基板を得た後、これを使用して公知の方法で液晶セルを作製し、液晶表示素子としたものである。

液晶セル作製の例としては、液晶配向膜の形成された 1 対の基板を用意し、片方の基板の液晶配向膜上にスペーサーを散布し、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、又は、スペーサー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などが挙げられる。このときのスペーサーの厚みは、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。

[0069] 従来の P S A 方式の液晶表示素子では、使用される液晶として、光重合性化合物を少量（典型的には 0.2 質量%～1 質量%）添加した液晶を用いる。この液晶が挟持された液晶セルにおいて、基板間に電圧を印加した状態で U V 照射をすると、重合性化合物が架橋により重合する。このとき、基板面に対して略垂直に配向していた液晶分子にチルト角が付与されるので、それまで畝状構造体周辺のみを与えられていた液晶分子のチルト角を画素全体に付与でき、応答が遅い原因であった畝状構造体からの伝播過程がなくなって応答特性を改善できる。

[0070] 一方、本発明における P S A 方式の液晶表示素子では、光重合性化合物を含有しない液晶を用いることが可能である。かかる液晶を挟持した液晶セルの基板間に電圧を印加した状態で U V 照射をすると、上述した本発明の液晶配向膜が有する光反応性基が架橋により重合する。これにより、液晶分子にチルト角が付与されるので、上記従来の液晶表示素子と同様に、応答が遅い原因であった畝状構造体からの伝播過程がなくなって応答特性を改善できる。

[0071] 本発明の液晶表示素子では、光重合性化合物を含有しない液晶を用いることでさらに次の効果が得られる。すなわち、液晶に重合性化合物を溶解させる場合には、添加量を増やすことにより低温時に液晶層から析出するという問題があるが、本発明によればかかる問題を解消できる。

また、液晶中に残留する未反応の重合性化合物が液晶中で不純物（コンタミ）となって、液晶表示素子の信頼性を低下させるといった問題も解消できる。

本発明において、液晶セルの基板間に印加する電圧は、 $5\text{ V}_{\text{p-p}} \sim 30\text{ V}_{\text{p-p}}$ であるが、好ましくは $5\text{ V}_{\text{p-p}} \sim 20\text{ V}_{\text{p-p}}$ である。照射するUV照射量は、好ましくは、 $1\text{ J} \sim 60\text{ J}$ 、より好ましくは $10\text{ J} \sim 40\text{ J}$ である。UV照射量が少ない方が、液晶表示素子を構成する部材の破壊からなる信頼性低下を抑制できる。また、UV照射時間を減らせることで製造上のタクトが上がる点からも好適である。

[0072] 本発明の液晶表示素子に用いる基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されないが、通常は、基板上に液晶を駆動するための透明電極が形成された基板が挙げられる。具体例は、液晶配向膜について説明した際の基板と同様である。特に、PSA方式の液晶セルに使用できる基板には、標準的なPVAやMVAといった電極パターンや突起パターンも使用できるが、片側基板に $1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ のライン／スリット電極パターンを形成し、対向基板にはスリットパターンや突起パターンを形成していない構造も使用可能である。後者であれば、製造時のプロセスを簡略化でき、高い透過率を得るという利点を得られる。また、TFT型の素子のような高機能素子においては、液晶駆動のための電極と基板の間にトランジスタの如き素子が形成されたものが用いられる。

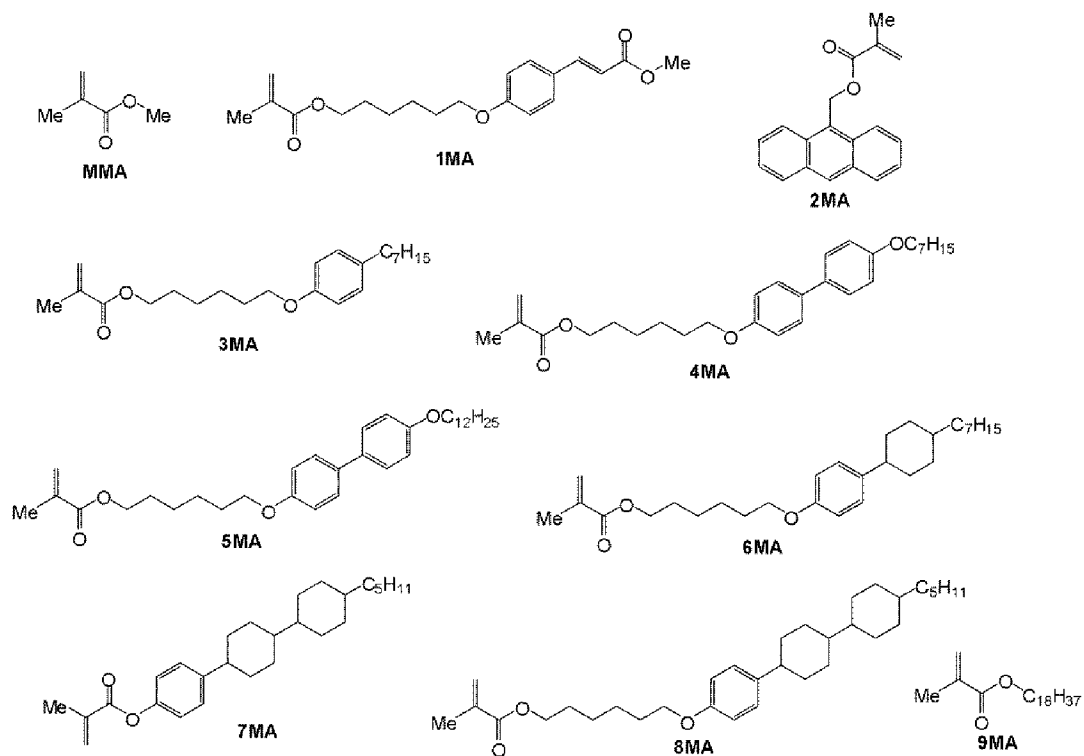
実施例

[0073] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例で用いた化合物の構造、化合物の略号、及び溶媒の略号は以下の通りである。

<化合物の構造>

[0074]

[化20]



[0075] <化合物の略号>

MMA : メチルメタクリレート

3MA : アントラセン-9-イルメチル-メタクリレート

9MA : オクタデシルメタクリレート

<溶媒の略号>

NMP : N-メチルピロリドン

BC : ブチルセロソルブ

 γ -BL : ガンマブチラクトン

AIBN : アゾビスイソブチロニトリル

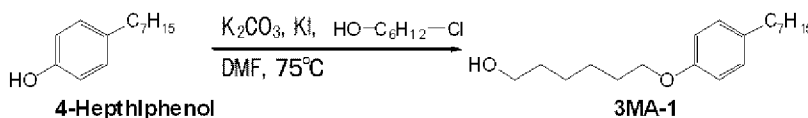
[0076] 1. 液晶配向剤に含有される重合体の合成

<3MAの合成>

a. 3MA-1の合成

[0077]

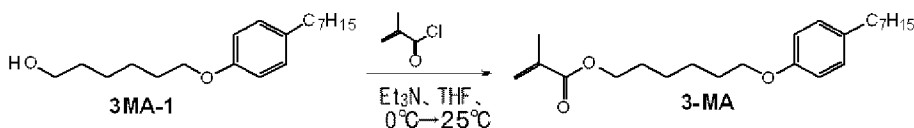
[化21]



1 L (リットル) の四つ口フラスコに4-ヘプチルフェノール (100.22 g)、炭酸カリウム (122.15 g) ヨウ化カリウム (4.43 g)、N、N-ジメチルホルムアミド (420.06 g) を入れ、容器内を窒素置換した後、攪拌しながら70-80℃に加熱した。その後、その混合液に、N、N-ジメチルホルムアミド (120.04 g) で6-クロロ-1-ヘキサノール (85.35 g) を溶解した溶液を1時間かけて滴下し、75-85℃にて24時間攪拌した。その後、この反応液を20-30℃まで冷却し、析出物をろ過により除去し、酢酸エチル (200 g) でろ取物を洗浄した。その後、得られたろ液を溶媒留去し、残渣に酢酸エチル (1400 g) を加えた後、さらに不溶物をろ過により除去した。得られたろ液に10%水酸化ナトリウム水溶液 (500.8 g) を加えて分液を行い、水層を除去した後、さらに蒸留水 (1300 g) を加えて有機層を水洗した。その後水層を除去した後、飽和食塩水 (800 g) を加えて有機層を洗浄し、水層を除去した後、有機層を硫酸マグネシウム (55 g) にて乾燥を行った。その後、硫酸マグネシウムをろ過により除去し、得られたろ液から溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン=1/6→1/2) にて精製し、溶媒を留去することでオイル状の3MA-1を126.01 g 得た。

[0078] b. 3-MAの合成

[0079] [化22]



窒素気流下中、1 L の四つ口フラスコに、3MA-1 (54.54 g)、テトラヒドロフラン (490.00 g)、トリエチルアミン (28.44 g)

を入れ、0℃にて攪拌し、均一溶液とした。その0℃の溶液にメタクリル酸クロライド（29.48 g）を0℃にて40分かけて滴下した。滴下後、0℃にて1時間攪拌し、20–30℃にて17時間攪拌した。その後、反応液の溶媒を留去し、残渣を酢酸エチル（382 g）で溶解した後、水（382 g）を入れ、分液を行った。その後、有機層を飽和食塩水（380 g）にて洗浄し、得られた有機層に硫酸マグネシウム（20.02 g）を入れて乾燥させた。その後、硫酸マグネシウムをろ過により除去し、得られたろ液から溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／12→1／5）にて精製し、溶媒を留去することでオイル状の3MAを35.94 g得た。

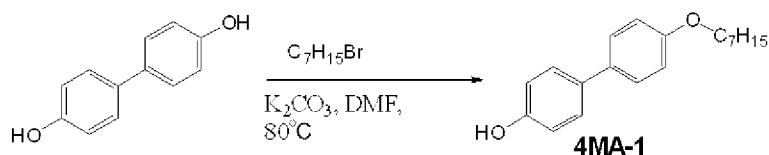
得られたオイル状化合物は、¹H NMR分析結果により、3MAであることを確認した。

¹H NMR (CDCl₃, δ ppm) : 0.87 (m, 3H)、1.23–1.32 (m, 8H)、1.43–1.60 (m, 6H)、1.68–1.82 (m, 4H)、1.94 (t, 3H)、2.53 (t, 2H)、3.93 (t, 2H)、4.15 (t, 2H)、5.55 (m, 1H)、6.10 (m, 1H)、6.80 (dd, 2H)、7.07 (dd, 2H)

[0080] <4MAの合成>

a. 4MA-1の合成

[0081] [化23]

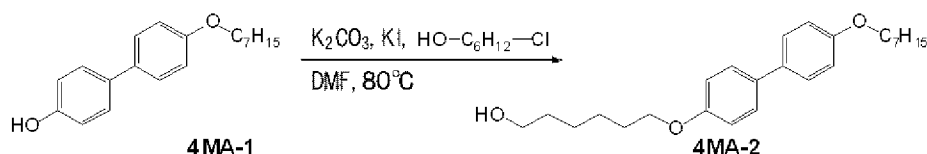


1L の四つ口フラスコに4、4′-ビフェノール（100.27 g）、炭酸カリウム（55.63 g）、N、N-ジメチルホルムアミド（221.25 g）を入れ、容器内を窒素置換した後、攪拌しながら75℃に加熱した。その後、その混合液に、N、N-ジメチルホルムアミド（39.84 g）で1-ブロモヘプタン（80.17 g）を溶解した溶液を2時間かけて滴下し、75

℃にて17時間攪拌した。その後、この反応液を20–30℃まで冷却し、析出物をろ過により除去し、N、N–ジメチルホルムアミド（630.39g）でろ取物を洗浄した後、得られたろ液を溶媒留去し、残渣に10%塩酸水溶液（500mL）を加えた後、40℃にて30分攪拌した。その後析出物をろ過により取り出した後、得られたろ取物を600mLの水で洗浄した。その後、得られたろ取物にメタノール（600mL）を加え40℃にて30分攪拌後、2℃まで冷却し、析出物をろ過した。さらにろ取物を冷却したメタノール（600mL）で洗浄し、ろ取物を取り出した。さらにそのろ取物にメタノール（600mL）を加え、30分間加熱還流を行った後、40℃まで冷却した。そのスラリー溶液をろ過し、得られたろ取物を冷却したメタノール（600mL）で洗浄した後、得られたろ取物を取り出し乾燥することで、58.87gの4MA–1を得た。

[0082] b. 4MA–2の合成

[0083] [化24]

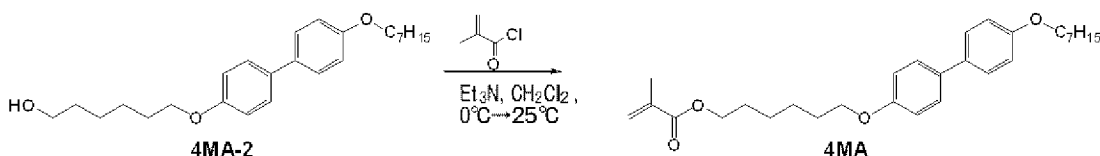


1L四つ口フラスコに4MA–1（58.77g）、炭酸カリウム（48.39g）、ヨウ化カリウム（1.7g）、N、N–ジメチルホルムアミド（176.6g）を仕込み、85℃で15分加熱攪拌した。その後、その混合液に、N、N–ジメチルホルムアミド（176g）で6–クロロ–1–ヘキサノール（33.88g）を溶解した溶液を2時間かけて滴下し、85℃にて30時間攪拌した。その後、反応液中に純水（353g）を加えた後、この液を純水（706g）中に空け、1時間攪拌した後、析出物をろ過し、純水（200g）で2回洗浄してろ取物を得た（123.26g）。その後、このろ取物にN、N–ジメチルホルムアミド（381.4g）を加え、95℃にて25分間加熱攪拌した後、熱時濾過を行い、N、N–ジメチルホルムアミド（95.4g）でこのろ取物を洗浄した。得られたろ液を25℃にて2時間30分攪拌した

。その後、析出した結晶をろ過し、N、N-ジメチルホルムアミド（95.4 g）で2回洗浄した。さらにこのろ取物にメタノール（381.4 g）を加えて30分間スラリー攪拌した後、さらにろ過を行い、メタノール（95.4 g）で2回洗浄し、白色結晶を得た。この得られた白色結晶を真空ポンプを用いて50℃で乾燥し、71.65 gの4MA-2を得た。

[0084] c. 4MAの合成

[0085] [化25]



2L四つ口フラスコに4MA-2（61.55 g）、脱水ジクロロメタン（547.8 g）、トリエチルアミン（240.1 g）を仕込み、0℃にて攪拌した。その0℃の溶液にメタクリル酸クロライド（25.1 g）を0℃にて40分かけて滴下した。滴下後、0℃にて1時間攪拌し、20-30℃にて2時間攪拌した。その後、析出物をろ過し、ジクロロメタン（100 mL）にて2回洗浄した後、ろ液の溶媒を残渣が217 gになるまで留去した。その残渣をシリカゲル（72.4 g）でろ過、ジクロロエタン（217 g）で3回洗浄し、ろ液の溶媒を留去後、30℃で真空乾燥することで77.54 gの薄い肌色の結晶を得た。この結晶をカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／1，2-ジクロロエタン＝2／1→4／6）で精製し、溶媒を留去することで白色結晶として47.82 gの4MAを得た。

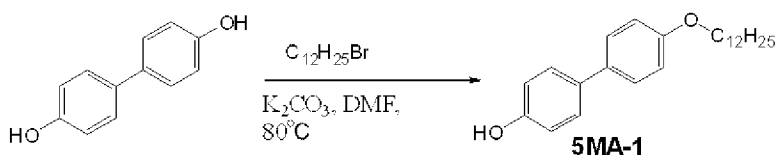
得られた白色結晶は、¹H NMR分析結果により、4MAであることを確認した。

¹H NMR (CDCl₃, δ ppm) : δ 0.90 (t, 3H)、1.29-1.38 (m, 6H)、1.45-1.58 (m, 6H)、1.70-1.84 (m, 6H)、1.95 (s, 3H)、3.98 (m, 4H)、4.16 (t, 2H)、5.55 (s, 1H)、6.10 (m, 1H)、6.94 (dd, 4H)、7.45 (d, 4H)

[0086] <5MAの合成>

a. 5MA-1の合成

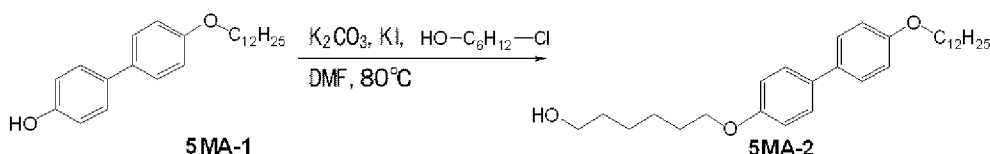
[0087] [化26]



100 mL の四つ口フラスコに4、4'-ビフェノール (8.10 g)、炭酸カリウム (4.51 g)、N、N-ジメチルホルムアミド (34.5 g) を入れ、容器内を窒素置換した後、攪拌しながら75℃に加熱した。その後、その混合液に、N、N-ジメチルホルムアミド (6.0 g) で1-ブロモデカン (9.1 g) を溶解した溶液を2時間かけて滴下し、75℃にて17時間攪拌した。その後、この反応液を20-30℃まで冷却し、析出物をろ過により除去し、N、N-ジメチルホルムアミド (71.2 g) でろ取物を洗浄した後、得られたろ液を溶媒留去し、残渣に10%塩酸水溶液 (41 mL) を加え、40℃にて30分攪拌した。その後析出物をろ過により取り出した後、得られたろ取物を94 mLの水で洗浄した。その後、得られたろ取物にメタノール (98 mL) を加え40℃にて30分攪拌後、25℃まで冷却し、析出物をろ過した。さらにろ取物を冷却したメタノール (69 mL) で洗浄し、ろ取物を取り出した。さらにそのろ取物にメタノール (69 mL) を加え、1時間加熱還流を行った後、20℃まで冷却した。そのスラリー溶液をろ過し、得られたろ取物を冷却したメタノール (49 mL) で洗浄した後、得られたろ取物を取り出し乾燥することで、6.04 gの5MA-1を得た。

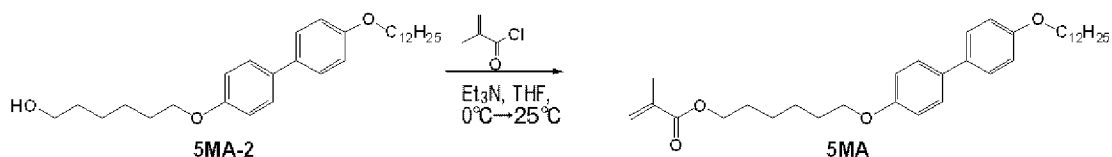
[0088] b. 5MA-2の合成

[0089] [1427]



4MA-2の合成と同様の操作を行い、5MA-2を得た。

[0090] [化28]



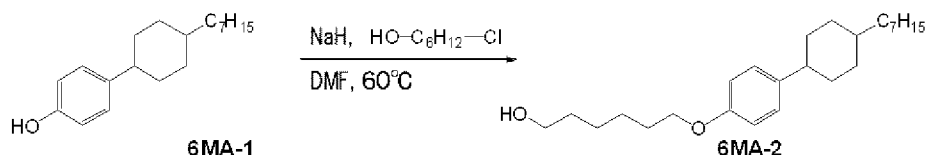
[0091] 窒素気流下中、1 L の四つ口フラスコに、5MA-2 (5.0 g)、テトラヒドロフラン (50 g)、トリエチルアミン (1.83 g) を入れ、0℃にて攪拌した。その0℃の溶液にメタクリル酸クロライド (2.09 g) を0℃にて2時間かけて滴下した。滴下後、0℃にて1時間攪拌し、20-30℃にて17時間、60℃にて3時間攪拌した。その後、析出物をろ過し、得られたろ取物に水 (17.5 g)、テトラヒドロフラン (7 g) を加え2時間室温にて攪拌した。その後、析出物をろ過により取り出し、得られた結晶を乾燥し、5MAを3.9 g 得た。得られた白色結晶は、¹H NMR分析結果により、5MAであることを確認した。

¹H NMR (CDCl₃, δ ppm) : 0.88 (t, 3H)、1.26-1.40 (m, 16H)、1.43-1.57 (m, 6H)、1.68-1.85 (m, 6H)、1.94 (t, 3H)、3.96-4.01 (m, 4H)、4.16 (t, 2H)、5.55 (t, 1H)、6.10 (t, 1H)、6.94 (dd, 4H)、7.45 (d, 4H)

[0092] <6MAの合成>

a. 6MA-2の合成

[0093] [化29]

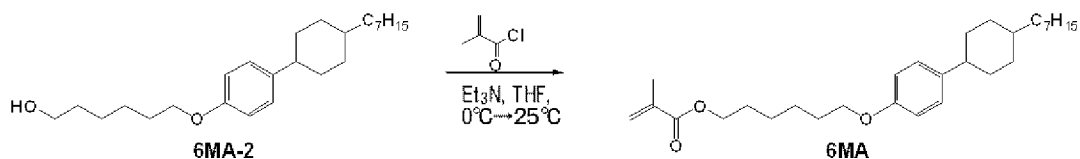


窒素気流下、500 mL四つ口フラスコに55%の水素化ナトリウム (4.13 g)、N、N-ジメチルホルムアミド (200 mL) を仕込み、60℃に加熱した後、6MA-1 (20 g) を20分かけて加え、さらに60℃にて1時間15分攪拌した。ヨウ化ナトリウム (1.09 g)、6-クロロ-1-ヘ

キサノール（12.94 g）を加えた後、60℃にて3時間30分攪拌した。その後、さらに水素化ナトリウム（0.83 g）、6-クロロ-1-ヘキサノール（2.6 g）を添加し、60℃にて20時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、反応液に5%塩酸水溶液（500 mL）、酢酸エチル（500 mL）を加え、攪拌、分液し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、得られたろ液から溶媒を留去した。その後、残渣にアセトニトリル（100 mL）を加えて加熱還流させた後、0℃まで冷却し、析出物をろ取した。得られたろ取物を乾燥することで6MA-2を23.43 g得た。

[0094] b. 6MAの合成

[0095] [化30]



3MAの合成と同様の操作を行い、6MA-2から6MAを得た。

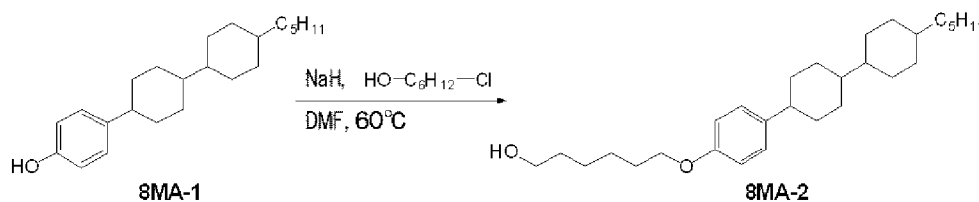
得られた白色結晶は、¹H NMR分析結果により、6MAであることを確認した。

¹H NMR (CDCl₃, δ ppm): 0.89 (t, 3H)、1.00–1.08 (m, 2H)、1.22–1.56 (m, 19H)、1.66–1.87 (m, 8H)、1.94 (s, 3H)、2.40 (t, 1H)、3.93 (t, 2H)、4.15 (t, 2H)、5.55 (s, 1H)、6.09 (s, 1H)、6.81 (d, 2H)、7.10 (d, 2H)

[0096] <8MAの合成>

a. 8MA-2の合成

[0097] [化31]

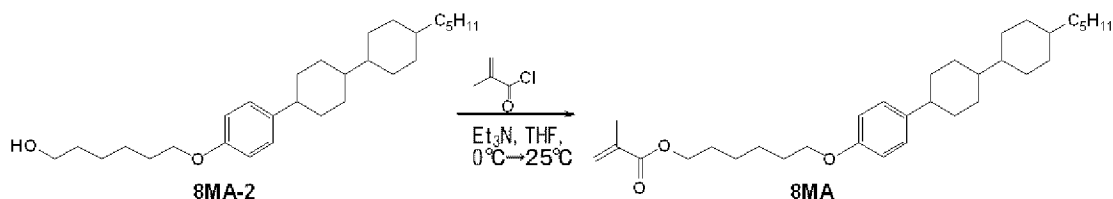


窒素気流下、1L四つ口フラスコに55%の水素化ナトリウム（3.6 g）

、N、N-ジメチルホルムアミド（300 mL）を仕込み、60℃に加熱した後、8MA-1（20 g）をN、N-ジメチルホルムアミド（200 mL）に溶解させた溶液を30分かけて60℃にて滴下し、さらに60℃にて2時間攪拌した。その後、6-クロロ-1-ヘキサノール（10.82 g）を加えた後、60℃にて5時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、反応液に水（3500 g）を加え、室温にて攪拌した後、ろ過し、ろ取物を水（500 g）で2回洗浄し、結晶を取り出した。得られた結晶をクロロホルム（1500 g）に溶解させ、5%塩酸水溶液（1000 g）を加え、分液後、有機層を水（1000 g）で3回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥させた。硫酸マグネシウムをろ過後、得られたろ液の溶媒を留去し、残渣にアセトン（400 g）を加え、2時間加熱還流を行った。その後熱時ろ過を行い、得られたろ液を0℃に冷却して結晶を析出させた。その結晶をろ過し、冷却したアセトン（26 g）にて洗浄した後、乾燥を行い、21.71 gの8MA-2を得た。

[0098] b. 8MAの合成

[0099] [化32]



窒素気流下中、1 L の四つ口フラスコに、8MA-2（34.34 g）、テトラヒドロフラン（400 mL）、トリエチルアミン（19 mL）を入れ、0℃にて攪拌した。その0℃の溶液にメタクリル酸クロライド（3.9 mL）を0℃にて添加し、1時間攪拌した。その後本操作を2回繰り返し、総量としてメタクリル酸クロライドを11.7 mL添加した。その後室温にて17時間攪拌した。その後反応液に水（500 mL）、ヘキサン（500 mL）を加え分液した後、有機層を取り出し、溶媒を留去した。得られた残渣にヘキサン（6000 mL）、アセトニトリル（2000 mL）、水（1000 mL）を加え、分液した後、有機層を取り出し、溶媒を留去した。得られた残渣にヘキ

サン（１０５ｇ）、メタノール（９４４ｇ）を加え、加熱還流後、０℃まで冷却し、結晶を析出させた。得られた結晶をろ過し、メタノール（７００ｇ）で洗浄した後、結晶を取り出し、乾燥させて２６．４６ｇの８ＭＡを得た。

得られた白色結晶は、¹H NMR分析結果により、８ＭＡであることを確認した。

¹H NMR (CDCl₃, δ ppm): 0.86–1.55 (m, 26H)、1.68–1.91 (m, 12H)、1.94 (s, 3H)、2.38 (t, 1H)、3.93 (t, 2H)、4.15 (t, 2H)、5.55 (s, 1H)、6.09 (s, 1H)、6.81 (d, 2H)、7.10 (d, 2H)

[0100] ２．液晶配向剤の調製

表１には、以下に記載する本実施例の液晶配向剤（Ａ１～Ａ１４）について、その組成をまとめて示す。

[0101] [表１]

液晶 配向剤	含有する重合体の組成 (mol%)									
	MMA	光反応性基成分		液晶を垂直に配向させる側鎖成分						
		1MA	2MA	3MA	4MA	5MA	6MA	7MA	8MA	9MA
A1	30	40	—	30	—	—	—	—	—	—
A2	30	—	40	30	—	—	—	—	—	—
A3	70	—	—	30	—	—	—	—	—	—
A4	50	40	—	—	10	—	—	—	—	—
A5	10	80	—	—	—	10	—	—	—	—
A6	10	80	—	—	—	—	10	—	—	—
A7	10	75	—	—	—	—	15	—	—	—
A8	10	70	—	—	—	—	20	—	—	—
A9	10	85	—	—	—	—	—	5	—	—
A10	10	80	—	—	—	—	—	10	—	—
A11	10	85	—	—	—	—	—	—	5	—
A12	10	80	—	—	—	—	—	—	10	—
A13	10	70	—	—	—	—	—	—	—	20
A14	10	60	—	—	—	—	—	—	—	30

[0102] <実施例１>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた５０ｍＬナスフラスコに、MMA 0.132 g (1.2×10^{-3} mol)、1MA 0.554 g (1.6×10^{-3} mol)、3MA 0.433 g (1.2×10^{-3} mol)

）、NMP 10.367 gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイヤフラムポンプを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて20時間反応させて後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

得られたポリメタクリレート溶液に、BC 2.88 gを混合し、3時間攪拌して、ポリマー固形分8重量%、NMPが72重量%、BCが20重量%の液晶配向剤（A1）を得た。

ポリマーの数平均分子量は13,000、重量平均分子量は39,000であった。

[0103] <実施例2>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50mLナスフラスコに、MMA 0.132 g ($1.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、2MA 0.442 g ($1.6 \times 10^{-3} \text{mol}$)、3MA 0.433 g ($1.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP 9.36 gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイヤフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて20時間反応後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

[0104] 得られたポリメタクリレート溶液に、BC 2.60 gを混合し、3時間攪拌して、ポリマー固形分8重量%、NMPが72重量%、BCが20重量%の液晶配向剤（A2）を得た。

ポリマーの数平均分子量は3,000、重量平均分子量は4,000であった。

[0105] <比較例 1>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた 50 mL ナスフラスコに、MMA 0.463 g ($4.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、3MA 0.649 g ($1.8 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP 10.446 g を加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2 分間減圧し窒素にて復圧を 4 回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.049 g ($0.3 \times 10^{-3} \text{mol}$) を添加し、攪拌溶解後、再び 2 分間減圧し窒素にて復圧を 4 回繰り返して脱気処理を行った。その後、60°C のオイルバスにて 20 時間反応後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

得られたポリメタクリレート溶液に、BC 2.90 g を混合し、3 時間攪拌してポリマー固形分 8 重量%、NMP が 72 重量%、BC が 20 重量%の液晶配向剤 (A3) を得た。

ポリマーの数平均分子量は 6,000、重量平均分子量は 12,000 であった。

[0106] <実施例 3>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた 50 mL ナスフラスコに、MMA 0.22 g ($2.0 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1MA 0.554 g ($1.6 \times 10^{-3} \text{mol}$)、4MA 0.181 g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP 8.896 g を加え、攪拌してメタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2 分間減圧し窒素にて復圧を 4 回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$) を添加し、攪拌溶解後、再び 2 分間減圧し窒素にて復圧を 4 回繰り返して脱気処理を行った。その後、60°C のオイルバスにて 20 時間反応後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

得られたポリメタクリレート溶液に、BC 2.47 g を混合し、3 時間攪拌してポリマー固形分 8 重量%、NMP が 72 重量%、BC が 20 重量%の

液晶配向剤（A4）を得た。

ポリマーの数平均分子量16,000は、重量平均分子量は59,000であった。

[0107] <実施例4>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50mLナスフラスコに、MMA0.044g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1MA1.109g ($3.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、5MA0.209g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP12.551gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN0.033g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて20時間反応後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

得られたポリメタクリレート溶液に、BC3.4875gを混合し、3時間攪拌してポリマー固形分8重量%、NMPが72重量%、BCが20重量%の液晶配向剤（A5）を得た。

ポリマーの数平均分子量33,000は、重量平均分子量は114,000であった。

[0108] <比較例2>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50mLナスフラスコに、MMA0.044g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1MA1.109g ($3.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、6MA0.177g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP12.263gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN0.033g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて2

0時間反応後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

得られたポリメタクリレート溶液に、BC 3.4075 gを混合し、3時間攪拌してポリマー固形分8重量%、NMPが72重量%、BCが20重量%の液晶配向剤（A6）を得た。

ポリマーの数平均分子量14,000は、重量平均分子量は33,000であった。

[0109] <比較例3>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50mLナスフラスコに、MMA 0.044 g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1MA 1.039 g ($3.0 \times 10^{-3} \text{mol}$)、6MA 0.266 g ($0.6 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP 12.436 gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60°Cのオイルバスにて20時間反応後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

得られたポリメタクリレート溶液に、BC 3.455 gを混合し、3時間攪拌してポリマー固形分8重量%、NMPが72重量%、BCが20重量%の液晶配向剤（A7）を得た。

ポリマーの数平均分子量15,000は、重量平均分子量は32,000であった。

[0110] <比較例4>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50mLナスフラスコに、MMA 0.044 g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1MA 0.970 g ($2.8 \times 10^{-3} \text{mol}$)、6MA 0.354 g ($0.8 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP 12.609 gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液

を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$) を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて重合反応を行ったところ、反応中に重合液が白濁し溶解物が析出してしまった。

[0111] <比較例5>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50mLナスフラスコに、MMA 0.044 g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1MA 1.178 g ($3.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、7MA 0.079 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP 12.003 gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$) を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて20時間反応後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

得られたポリメタクリレート溶液に、BC 3.335 gを混合し、3時間攪拌してポリマー固形分8重量%、NMPが72重量%、BCが20重量%の液晶配向剤(A9)を得た。

ポリマーの数平均分子量は26,000、重量平均分子量は81,000であった。

[0112] <比較例6>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50mLナスフラスコに、MMA 0.132 g ($1.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、3MA 0.442 g ($1.6 \times 10^{-3} \text{mol}$)、2MA 0.433 g ($1.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP 9.36 gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を

4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$) を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて重合反応を行ったところ、反応中に重合液が白濁し溶解物が析出してしまった。

[0113] <比較例 7>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50 mLナスフラスコに、MMA 0.044 g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1MA 1.178 g ($3.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、8MA 0.099 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP 12.187 gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$) を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて20時間反応後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

得られたポリメタクリレート溶液に、BC 3.385 gを混合し、3時間攪拌してポリマー固形分8重量%、NMPが72重量%、BCが20重量%の液晶配向剤 (A11) を得た。

ポリマーの数平均分子量は14,000、重量平均分子量は34,000であった。

[0114] <比較例 8>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50 mLナスフラスコに、MMA 0.044 g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1MA 1.109 g ($3.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、8MA 0.199 g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP 12.457 gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$) を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復

圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて重合反応を行ったところ、反応中に重合液が白濁し溶解物が析出してしまった。

[0115] <比較例9>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50mLナスフラスコに、MMA 0.044 g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1MA 0.97 g ($2.8 \times 10^{-3} \text{mol}$)、9MA 0.271 g ($0.8 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP 11.859 gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて20時間反応後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

得られたポリメタクリレート溶液に、BC 3.295 gを混合し、3時間攪拌してポリマー固形分8重量%、NMPが72重量%、BCが20重量%の液晶配向剤(A13)を得た。

ポリマーの数平均分子量は24,000、重量平均分子量は58,000であった。

[0116] <比較例10>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50mLナスフラスコに、MMA 0.044 g ($0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1MA 0.831 g ($2.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、9MA 0.406 g ($1.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、NMP 11.831 gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g ($0.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返して脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて重

合反応を行ったところ、反応中に重合液が白濁し溶解物が析出してしまった。
。

[0117] 3. 液晶セルの製造及び液晶配向剤の特性評価

上記で得られた、白濁して溶解物が析出すること無く調製された液晶配向剤（A 1、A 2、A 3、A 4、A 5、A 6、A 7、A 9、A 11及びA 13）を用いて、以下のようにしてP S A方式の液晶セルを製造した。、それらの製造と特性評価について説明する。

それぞれの液晶配向剤を、画素サイズが $100\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ でライン／スペースがそれぞれ $5\mu\text{m}$ のITO電極パターンが形成されているITO電極基板のITO面にスピコートし、 80°C のホットプレートで90秒間乾燥した後、 160°C の熱風循環式オーブンで60分間焼成を行い、膜厚 100nm の液晶配向膜を形成した。

[0118] 一方、それぞれの液晶配向剤を、電極パターンが形成されていないITO面にスピコートし、 80°C のホットプレートで90秒間乾燥した後、 160°C の熱風循環式オーブンで60分間焼成を行い、膜厚 100nm の液晶配向膜を形成した。

上記の2枚の基板について、一方の基板の液晶配向膜上に厚み $6\mu\text{m}$ のビーズスペーサを散布した後、その上からシール剤を印刷した。次いで、もう一方の基板の液晶配向膜面を内側にして、先の基板と貼り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに液晶MLC-6608（メルク社製商品名）を減圧注入法によって注入し、各液晶セルを作製した。

[0119] 得られた各液晶セルについて、液晶の応答速度を後述する方法により測定した。その後、液晶セルに 20V p-p の電圧を印加した状態で、液晶セルの外側から 313nm のバンドパスフィルターを通過したUVを 313nm 換算で $20\text{J}/\text{cm}^2$ 照射した後、再び応答速度を測定し、UV照射前後での応答速度を比較した。それらの結果を表2に示した。

なお、液晶配向剤A 6、A 7、A 8、A 10及びA 12を使用した液晶セルは、垂直配向性を示さず、応答速度特性を評価することはできなかった。

[0120] 応答速度特性の評価は、次のようにして行った。

電圧を印加していない液晶セルに、電圧 ± 4 V、周波数 1 k H z の短形波を印加した際の、液晶パネルの輝度の時間変化をオシロスコープに取り込んだ。電圧を印加していないときの輝度を 0 % とし、 ± 4 V の電圧を印加して飽和したときの輝度を 1 0 0 % として、輝度が 1 0 % ~ 9 0 % まで変化するのに必要な時間（立ち上がり時間）を応答速度とした。

評価対象とする液晶セルは、液晶が垂直配向性を示した液晶配向剤 A 1、A 2、A 3、A 4 及び A 5 を使用した液晶セルである。結果を表 2 に示す。

[0121] [表2]

	試料	溶解性	垂直配向性	熱処理による配向不良	応答速度（ミリ秒）	
					UV 照射前	UV 照射後
実施例 1	A1	○	○	×	8 2 8	3 0
実施例 2	A2	○	○	×	4 4 4	2 7
比較例 1	A3	○	○	×	7 6 7	8 1 6
実施例 3	A4	○	○	○	6 6 3	2 3
実施例 4	A5	○	○	○	8 0 3	3 0
比較例 2	A6	○	×	—	—	—
比較例 3	A7	○	×	—	—	—
(比較合成例 4)	A8	×	—	—	—	—
比較例 4	A9	○	×	—	—	—
(比較合成例 6)	A10	×	—	—	—	—
比較例 6	A11	○	×	—	—	—
(比較合成例 8)	A12	×	—	—	—	—
比較例 8	A13	○	×	—	—	—
(比較合成例 1 0)	A14	×	—	—	—	—

[0122] 表 2 から分かるように、実施例 1 ~ 4 の液晶配向剤 A 1、A 2、A 4 及び A 5 を使用した液晶セルでは、UV 照射後（P S A 処理後）の液晶の応答速度が顕著に向上した。一方、比較例である液晶配向剤 A 3 を使用した液晶セルは、UV 照射前後で応答速度の変化（向上）は見られなかった。液晶配向剤 A 3 では、配向剤中に含まれる重合体が光反応性モノマーを含んで合成されていない。したがって、液晶配向剤 A 3 を用いて形成された液晶配向膜は光反応性基を有しておらず、液晶セルに UV を照射しても他の実施例のように架橋反応を起こすことがないため、液晶の応答速度の向上が実現できな

ったものと解される。

[0123] 尚、液晶が垂直配向性を示した液晶配向剤 A 1、A 2、A 3、A 4 及び A 5 を使用した液晶セルについて、熱処理を施したところ、表 2 に示すように、液晶配向剤 A 4 及び A 5 を使用した実施例 3 及び 4 の液晶セルでは、液晶の配向不良が発生することはなかった。したがって、これらの液晶セルでは、液晶配向の安定性が高いことが分かった。液晶配向剤 A 4 及び A 5 の含有する重合体は、上述した式 (a 2) に示すモノマー a 2 の一例となる、4 MA 又は 5 MA を用いて合成されたものである。よって、これらのモノマーから合成された重合体は、液晶配向膜に適用された場合に液晶配向の安定性向上に有効であることが分かった。

[0124] 次に、本発明の液晶配向剤の安定性の評価を行った。評価に使用した液晶配向剤の調製と評価について、以下で説明する。

表 3 に、安定性評価のために合成された重合体を用いて調製された液晶配向剤 (B 1、B 2) の組成を示す。

[0125] [表3]

試料	含有する重合体の組成 (mol %)			
	MMA	1 MA	垂直配向性側鎖成分	
			3 MA	8 MA
B1	30	67	7	0
B2	30	67	0	7

[0126] <実施例 5>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた 50 mL ナスフラスコに、MMA 0.132 g (1.2×10^{-3} mol)、1 MA 0.873 g (2.52×10^{-3} mol)、2 MA 0.101 g (0.28×10^{-3} mol)、NMP 1.42 g、 γ -BL 8.83 g を加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2 分間減圧し窒素にて復圧を 4 回繰り返して脱気処理を行った。この後、A 1 B 0.033 g (0.2×10^{-3} mol) を添加し、攪拌溶解後、再び 2

分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返し脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて20時間反応後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

得られたポリメタクリレート溶液に、BC 2.85 gを混合し、3時間攪拌してポリマー固形分8重量%、NMPが10重量%、 γ -BLが62重量%、BCが20重量%の液晶配向剤（B1）を得た。

ポリマーの数平均分子量は13,000、重量平均分子量は39,000であった。

[0127] <比較例11>

窒素封入したバルーンを装着した三方コックを備え付けた50mLナスフラスコに、MMA 0.132 g (1.2×10^{-3} mol)、1MA 0.873 g (2.52×10^{-3} mol)、4MA 0.139 g (0.28×10^{-3} mol)、NMP 1.47 g、 γ -BL 9.12 gを加えて攪拌し、メタクリレートモノマー溶液を調製した。この溶液を、ダイアフラムを用いて、2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返し脱気処理を行った。この後、AIBN 0.033 g (0.2×10^{-3} mol)を添加し、攪拌溶解後、再び2分間減圧し窒素にて復圧を4回繰り返し脱気処理を行った。その後、60℃のオイルバスにて20時間反応後、冷却し、空気開放して反応を停止し、ポリメタクリレート溶液を得た。

得られたポリメタクリレート溶液に、BC 2.94 gを混合し、3時間攪拌してポリマー固形分8重量%、NMPが10重量%、 γ -BLが62重量%、BCが20重量%の液晶配向剤（B2）を得た。

ポリマーの数平均分子量は14,000、重量平均分子量は40,000であった。

[0128] <液晶配向剤の安定性の評価>

Cr基板に上記液晶配向剤（B1）又は（B2）を1滴滴下し、温度20℃、湿度50%のクリーンルーム内に放置し、ワニスの吸湿により溶解性が低下して固形分が凝集（白化）するまでの時間を測定した。それらの結果を

表 4 に示した。

[0129] [表4]

	液晶配向剤	白化時間
実施例 5	B1	5 時間以上
比較例 1 2	B2	7 分

表 4 から分かるように、比較例 1 2 では白化までの時間が 7 分間と短い
のに対し、上記液晶配向剤（B 1）5 では白化するまでの時間が 5 時間以上と
長く、ワニス（液晶配向剤）の安定性に優れていることがわかった。

産業上の利用可能性

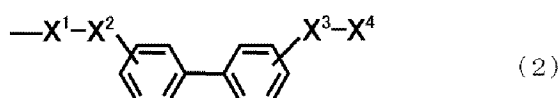
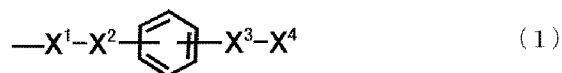
[0130] 本発明の液晶配向剤によれば、液晶に重合性化合物を加えなくても P S A
方式による液晶表示素子を提供することができる。したがって、P S A 方式
の T F T 液晶表示素子、T N 液晶表示素子、V A 液晶表示素子などに有用で
ある。また、溶解性に優れたモノマーを導入することで、ワニスの安定性に
優れた液晶配向剤が提供される。

なお、2010 年 3 月 31 日に出願された日本特許出願 2010-083
369 号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用
し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 式（１）で表される側鎖及び式（２）で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも一種の側鎖と、光反応性基と、を有する重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

[化1]



（式（１）、式（２）中、 X^1 は炭素原子数１～２０のアルキレン基であり、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、単結合、エーテル及びエステルからなる群から選ばれる結合基であり、 X^4 は炭素原子数１～２０のアルキル基である。）

[請求項2] 前記光反応性基が、下式（３）で表される基である請求項１に記載の液晶配向剤。

[化2]



（式（３）中、 X^6 は、炭素原子数１～２０のアルキレン基であり、 X^6 は、非置換であるか、又はシアノ、ハロゲンにより置換されていてもよい。 X^7 は、単結合、 —O— 、 —COO— 、 $\text{—NR}^1\text{CO—}$ 、 $\text{—NR}^1\text{—}$ 、又は $\text{—NR}^1\text{CONR}^1\text{—}$ の結合基であり、 R^1 は、水素原子又は原子数１～４のアルキル基である。 X^8 は、シンナモイル基若しくはその誘導体、カルコン基、クマリン基、マレイミド基、又はアントラセン基である。）

[請求項3] 前記重合体を形成する全モノマーに対して、前記式（１）で表される側鎖及び式（２）で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも

も一種の側鎖を 10～40 モル%、光反応性基を 30～80 モル%含有する請求項 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

[請求項4] 前記重合体は、付加重合によって生成された重合体である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

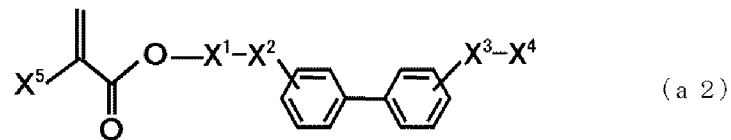
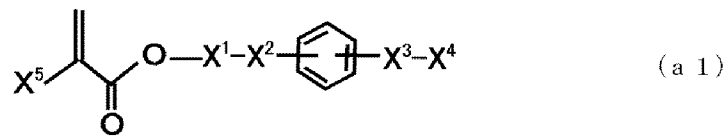
[請求項5] 前記重合体は、不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイミド、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン 及びビニル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を重合させて得られる重合体である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項6] 式 (1) で表される側鎖及び式 (2) で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも一種の側鎖を有するモノマーと、光反応性基を有するモノマーと、を重合して得られる共重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

[請求項7] 前記共重合体を形成する全モノマーに対して、前記式 (1) で表される側鎖及び式 (2) で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも一種の側鎖を有するモノマーを 10～40 モル%、前記光反応性基を含有するモノマーを 30～80 モル%含有する請求項 6 に記載の液晶配向剤。

[請求項8] 前記式 (1) で表される側鎖及び式 (2) で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも一種の側鎖を有するモノマーが、下式 (a 1) で表される化合物及び式 (a 2) で表される化合物からなる群から選ばれるモノマーである請求項 6 又は 7 に記載の液晶配向剤。

[化3]



(式 (a 1) 及び式 (a 2) 中、 X^1 は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキレン基であり、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に単結合、エーテル及びエステルよりなる群から選ばれる結合基であり、 X^4 は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基であり、 X^5 は水素又は CH_3 である。)

[請求項9] 前記光反応性基が、シンナモイル基若しくはその誘導体基、又はアントラセン基である請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項10] 前記重合体を 2 ～ 10 質量%含有する請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

[請求項11] 請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

[請求項12] 請求項 11 に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

[請求項13] 請求項 11 に記載の液晶配向膜が形成された 2 枚の基板で液晶を挟持した液晶セルに光照射して製造された液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01) i, C08F220/30(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337, C08F220/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-302061 A (Fujitsu Display Technologies Corp.), 28 October 2004 (28.10.2004), paragraphs [0035] to [0043], [0048] to [0051] & US 2004/0188653 A1 & KR 10-2004-0086603 A	1, 3-8, 10-13 2, 9
Y	JP 2002-155113 A (Tokyo University of Science), 28 May 2002 (28.05.2002), paragraphs [0019] to [0028] (Family: none)	2, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 May, 2011 (06.05.11)Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058287

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-513502 A (United Kingdom of Great Britain), 16 November 1999 (16.11.1999), page 4, line 1 to page 7, line 2 & US 5928561 A & GB 9519860 A0 & EP 852739 A & WO 1997/013176 A1	2, 9
A	JP 7-230086 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 August 1995 (29.08.1995), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2010-31281 A (Elsicon Inc.), 12 February 2010 (12.02.2010), entire text & US 2010/0103358 A & EP 1551898 A & WO 2003/102045 A1	1-13
A	JP 2001-66605 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 16 March 2001 (16.03.2001), entire text & US 6696114 B1 & TW 500747 B & KR 10-2000-0053526 A	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058287

Although the wording "monomer having at least one kind of side chain selected from a group of a side chain represented by formula (1) and a side chain represented by formula (2)" is made in claim 6, the afore-said wording is not present in the passages precedent to the wording in claim 6 which is an independent claim. Therefore, it is unclear what compound said "monomer having at least one kind of side chain selected from a group of a side chain represented by formula (1) and a side chain represented by formula (2)" set forth in claim 6 means.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08F220/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/1337, C08F220/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2004-302061 A（富士通ディスプレイテクノロジー株式会社） 2004. 10. 28, 【0035】 - 【0043】, 【0048】 - 【0051】 & US 2004/0188653 A1 & KR 10-2004-0086603 A	1, 3-8, 10-13 2, 9
Y	JP 2002-155113 A（学校法人東京理科大学）2002. 05. 28, 【0019】 - 【0028】（ファミリーなし）	2, 9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高 松 大

2 L

3 3 1 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-513502 A (イギリス国) 1999. 11. 16, 第 4 頁第 1 行目－第 7 頁第 2 行目 & US 5928561 A & GB 9519860 A0 & EP 852739 A & WO 1997/013176 A1	2, 9
A	JP 7-230086 A (住友化学工業株式会社) 1995. 08. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2010-31281 A (エルシコン・インコーポレーテッド) 2010. 02. 12, 全文 & US 2010/0103358 A & EP 1551898 A & WO 2003/102045 A1	1-13
A	JP 2001-66605 A (林テレンプ株式会社) 2001. 03. 16, 全文 & US 6696114 B1 & TW 500747 B & KR 10-2000-0053526 A	1-13

請求項6には、「式(1)で表される側鎖及び式(2)で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも一種の側鎖を有するモノマー」と記載されているが、独立請求項であるところの請求項6の当該記載以前に上記記載は存在しないため、請求項6に記載の「式(1)で表される側鎖及び式(2)で表される側鎖からなる群から選ばれる少なくとも一種の側鎖を有するモノマー」とはどのような化合物であるかが明確でない。