

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-514449

(P2013-514449A)

(43) 公表日 平成25年4月25日 (2013.4.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 293/00</b> (2006.01)	C08F 293/00	2H149
<b>C08G 73/10</b> (2006.01)	C08G 73/10	2H290
<b>G02F 1/1337</b> (2006.01)	G02F 1/1337 525	4J026
<b>G02B 5/30</b> (2006.01)	G02B 5/30	4J043

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2012-544803 (P2012-544803)	(71) 出願人	512156796 チュンホン・リ
(86) (22) 出願日	平成22年12月15日 (2010.12.15)		アメリカ合衆国ペンシルバニア州19425, チェスター・スプリングス, スチュアート・ドライブ 1313
(85) 翻訳文提出日	平成24年8月1日 (2012.8.1)	(71) 出願人	512156800
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/060618		ウェイン・ギボンズ
(87) 国際公開番号	W02011/084546		アメリカ合衆国デラウェア州19701, ベア, ヨセミテ・ドライブ 15
(87) 国際公開日	平成23年7月14日 (2011.7.14)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	12/638, 983	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成21年12月15日 (2009.12.15)	(74) 代理人	100096013 弁理士 富田 博行
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向層のためのハイブリッドポリマー材料

## (57) 【要約】

本発明は、液晶媒体の配向を誘発するための配向層のために有効な新規なハイブリッドポリマーを提供する。本発明のハイブリッドポリマーは、(a) ポリイミド、ポリ(アミド酸)、及びこれらのエステル種類の範囲内の1種類又は複数のオリゴマー及び1種類又は複数のポリマーからなる群から選択され、少なくとも1つの開始剤生成基を含む少なくとも1つの成分；及び(b) 1種類又は複数の付加モノマー及び1種類又は複数の付加ポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの成分；から製造され、2つの成分が共有結合してコポリマーを形成している。本発明は更に、新規なハイブリッドポリマー配向層を含む全ての液晶ディスプレイ製品又はモード、液晶デバイス、及び液晶光学フィルムのような液晶素子を示す。

【選択図】 図1

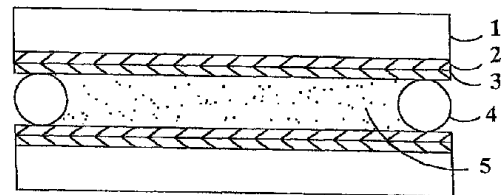


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) ポリイミド、ポリ(アミド酸)、及びこれらのエステルの種類の種類内の 1 種類又は複数のオリゴマー及び 1 種類又は複数のポリマーからなる群から選択され、少なくとも 1 つの開始剤生成基を含む少なくとも 1 つの成分；及び

(b) 1 種類又は複数の付加モノマー及び 1 種類又は複数の付加ポリマーからなる群から選択される少なくとも 1 つの成分；

から製造され、成分(a)の少なくとも 1 つの開始剤生成基によって少なくとも 1 つの成分(b)との連鎖重合が開始されてコポリマーが形成されているハイブリッドポリマー。

## 【請求項 2】

成分(a)の少なくとも 1 つの成分が少なくとも 1 つの付加重合基を含む、請求項 1 に記載のハイブリッドポリマー。

## 【請求項 3】

少なくとも 1 つの開始剤生成基の連鎖重合の開始が熱によって誘発される、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のハイブリッドポリマー。

## 【請求項 4】

少なくとも 1 つの開始剤生成基の連鎖重合の開始が、紫外光、可視光、又は赤外光によって誘発される、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のハイブリッドポリマー。

## 【請求項 5】

少なくとも 1 つの開始剤生成基の連鎖重合の開始が、電子線、イオンビーム、ガンマ線、又は他の高エネルギー放射線によって誘発される、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のハイブリッドポリマー。

## 【請求項 6】

少なくとも 1 つの開始剤生成基の連鎖重合の開始がプラズマによって誘発される、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のハイブリッドポリマー。

## 【請求項 7】

成分(b)の少なくとも 1 つの成分が、光に曝露した後に共有結合を形成することができる 1 以上の光反応性基を含む、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のハイブリッドポリマー。

## 【請求項 8】

少なくとも 1 つの成分(b)が、 $C_4 \sim C_{24}$  アルキル鎖、 $C_4 \sim C_{20}$  フルオロアルキル鎖、 $C_4 \sim C_{20}$  部分フッ素化アルキル鎖、及びステロイド基からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のハイブリッドポリマー。

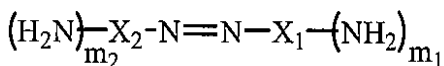
## 【請求項 9】

成分(a)が、アゾ化合物又は有機ペルオキシドから形成される開始剤生成基を含む、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のハイブリッドポリマー。

## 【請求項 10】

アゾ化合物が、

## 【化 1】



(式中、 $X_1$ 、 $X_2$  は、場合によってはフッ素、塩素、シアノ、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシによって置換されている一価又は多価有機基であり； $m_1$ 、 $m_2$  は、0、1、及び 2 の間の整数であり、 $m_1 + m_2 \geq 1$  である)

の構造を有する、請求項 9 に記載のハイブリッドポリマー。

## 【請求項 11】

アゾ化合物が、

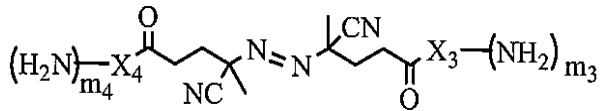
10

20

30

40

## 【化 2】



(式中、 $X_3$ 、 $X_4$ は、場合によってはフッ素、塩素、シアノ、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシによって置換されている一価又は多価有機基であり； $m_3$ 、 $m_4$ は、0、1、及び2の間の整数であり、 $m_3 + m_4 = 1$ である)

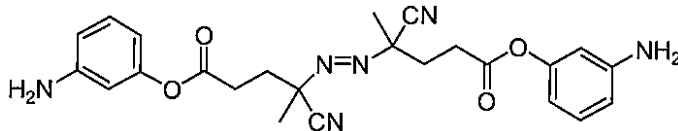
の構造を有する、請求項10に記載のハイブリッドポリマー。

## 【請求項12】

アゾ化合物が、

10

## 【化 3】



の構造を有する、請求項11に記載のハイブリッドポリマー。

## 【請求項13】

請求項1～3のいずれかに記載の少なくとも1種類の分岐ハイブリッドポリマーから形成される配向層。

## 【請求項14】

請求項1～3のいずれかに記載の少なくとも1種類の分岐ハイブリッドポリマーから形成される光配向層。

20

## 【請求項15】

請求項1～3のいずれかに記載の少なくとも1種類の分岐ハイブリッドポリマーから形成される垂直配向層。

## 【請求項16】

請求項12に記載の少なくとも1つの配向層を含む液晶ディスプレイ。

## 【請求項17】

請求項13に記載の少なくとも1つの光配向層を含む液晶ディスプレイ。

## 【請求項18】

請求項14に記載の少なくとも1つの垂直配向層を含む液晶ディスプレイ。

30

## 【請求項19】

請求項12に記載の少なくとも1つの配向層を含む液晶デバイス。

## 【請求項20】

請求項13に記載の少なくとも1つの光配向層を含む液晶デバイス。

## 【請求項21】

請求項14に記載の少なくとも1つの垂直配向層を含む液晶デバイス。

## 【請求項22】

請求項12に記載の少なくとも1つの配向層から形成される液晶光学フィルム。

## 【請求項23】

請求項13に記載の少なくとも1つの光配向層から形成される液晶光学フィルム。

40

## 【請求項24】

請求項14に記載の少なくとも1つの垂直配向層から形成される液晶光学フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本出願は、2002年5月31日出願の米国出願10/160,819の一部継続出願である2005年5月31日発行の米国特許6,900,271の一部継続出願である2005年7月19日発行の米国特許6,919,404の一部継続出願である2005年7月18日出願の米国公開US2006-0051524の一部継続出願である。

50

## 【 0 0 0 2 】

本発明は、液晶を配向させるための材料、並びに、液晶ディスプレイ（LCD）、液晶デバイス、及び液晶光学フィルムのような液晶光学素子に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 3 】

現在の液晶ディスプレイ（LCD）には、ねじれネマチックモード、即ちネマチック液晶分子の配向方向が上部及び下部基板の対の間で90°ねじれている構造を有する製品、複屈折効果を利用する超ねじれネマチックモードを利用する、即ちネマチック液晶分子の配向方向が180°から300°ねじれている構造を有する利用する製品、ネマチック液晶分子の配向方向が上部及び下部基板の対の間で平行である光学補償ベンド（OCB）モードを利用する製品、液晶配向を制御する両方の電極が1つの基板上に存在し、基板の面内の液晶配向の方向が電場を印加することによって変化するインプレインスイッチングモード、及び強誘電性液晶材料又は反強誘電性液晶材料を利用する製品が含まれる。更に、垂直配向モード、即ち液晶が主として基板に対して垂直に配向されており（ホメオトロピック配向）、電場を印加することによって液晶が配向層の面の中に再配向するLCD製品が存在する。

10

## 【 0 0 0 4 】

多くのLCDは、ディスプレイの視野角を広げるために1以上の液晶光学フィルムを含む。これらの光学フィルムは、広視野角フィルム、位相補償フィルム、又は位相差フィルムと呼ばれ、反応性液晶メソゲンをまず基板上に配向し、次に重合して光学フィルムを形成する。

20

## 【 0 0 0 5 】

これらの液晶光学素子のそれぞれに共通しているのは、ポリマー配向層で被覆されている基板の上か又は基板の対の間に配置されている液晶層である。ポリマー配向層は、電場の不存在下における液晶媒体の配向の方向を制御する。通常は、液晶媒体の配向の方向は、ポリマー層を布又は他の繊維状材料によってラビングする機械的ラビングプロセスにおいて確立される。ラビングされた表面と接触する液晶媒体は、通常は機械的ラビングの方法に平行に配向する。垂直配向モードに関しては、より良好な電気光学性能のために液晶を基板に対して僅かに直角から外れて配向させることが望ましい。垂直配向モードに関しては、機械的ラビング、基板の突起、又は電極の表面形状を用いて、直角から僅かに外れるこの配向を与える。或いは、米国特許5,032,009及び4,974,941：「液晶媒体を配向及び再配向させる方法」に開示されているように、配向層を偏光に曝露して液晶媒体を配向させることができる。この非接触配向法は、上述した全てのLCD製品又はモード及び液晶光学フィルムのような全ての液晶素子に好適である。

30

## 【 0 0 0 6 】

偏光を用いて液晶媒体を配向させる方法は、配向層上のダスト及び静電荷蓄積を減少させる潜在力を有する非接触配向法であってよい。光配向法の他の有利性としては、配向方向の高い分解能制御及び配向の高い質が挙げられる。

## 【 0 0 0 7 】

液晶ディスプレイのための配向層の要件としては、光配向のための低いエネルギー閾値、機械的ラビング配向のための良好な機械特性、可視光に対する透明性（無色）、良好な誘電特性及び電圧保持率、長期間の熱及び光学安定性、並びに多くの用途においては制御された均一プレチルト角及び均一ホメオトロピック配向が挙げられる。

40

## 【 0 0 0 8 】

配向層の形成において用いるポリマーはまた、適度に広いプロセッシングウィンドウを有していなければならない。商業的な液晶ディスプレイにおいて配向層として用いるポリマーは、一般にそれらの良好な熱及び電気特性のためにポリイミドベースの系である。

## 【 0 0 0 9 】

光配向層の形成においてポリイミドを用いることの1つの欠点は、米国特許5,958,292において開示されているように、それらが一般に、高い質の光配向を誘発させる

50

ためには高線量の偏光 ( $5 \sim 30 \text{ J/cm}^2$ ) が必要であることである。高線量の偏光が必要であることに関する欠点としては、曝露系中での基板の滞留時間が増加することによる組立ラインにおける低い処理量、最新のディスプレイシステムにおいて必要なトランジスタ及びカラーフィルターに対する潜在的な損傷、及びデバイスの長期間安定性及び性能を損なう可能性がある配向層それ自体の光分解が挙げられる。

#### 【0010】

低線量の偏光 ( $0.05 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ ) を用いて満足な質の配向を与えるポリイミド以外の光反応性ポリマー (例えばポリメタクリレート及びポリシロキサン) が、米国特許 6,224,788:「液晶配向剤及びそれを用いる液晶配向膜の製造方法」、及び米国特許 5,824,377:「液晶デバイスの配向のための感光性材料及びその液晶デバイス」に記載されている。偏光を照射すると、これらの材料は光架橋を起こして光配向層を生成する。これらのポリマーの有利性としては、より効率的な光架橋反応を導くより高いポリマー骨格の移動性、及びポリマーに関するより小さい繰り返し単位による光反応性基のより高い密度が挙げられる。光反応性基の高い密度及び高い移動性により、良好な配向のためにより低線量の偏光しか必要ない。しかしながら、光学密度閾値における有利性を与える列記した物理的特徴は、デバイスの電气的性能及び光学的安定性を低下させる可能性がある。例えば薄膜トランジスタである TN ディスプレイにおいては、これによって不適当な電圧保持率 (VHR、供給されている電場を切った後のディスプレイにおける電圧降下の測定値) が引き起こされる可能性がある。

#### 【0011】

光配向層のための材料の複数の所望の特性を含ませる (例えば VHR を向上させる) アプローチが、WO-99/49360:「液晶配向層」、及び WO-01/72871-A1:「液晶配向層を製造するためのポリマーブレンド」に記載されている。高い VHR を有する材料 (通常はポリイミド) とブレンドすることによって非ポリイミドの不適当な VHR を向上させる方法として、光反応性ポリマー (通常は非ポリイミド) 及びポリイミドを含む複数のポリマー化合物をブレンドすることが提案されている。このブレンドは、限定された混和性の欠点を有し、したがって配向のために利用できる光反応性材料の量が限定される。

#### 【0012】

従来の液晶配向層のためのポリイミド中に複数の所望の特性を含ませるアプローチが、米国特許 5,773,559:「ポリイミドブロックコポリマー及び液晶配向層形成剤」に記載されている。このプロセスにおいては、従来のポリイミド合成によって得るのが困難な複数の特性を与える、ポリイミドタイプのブロックが異なるポリイミドタイプのブロックと共重合しているポリイミドブロックコポリマーが記載されている。

#### 【0013】

関連するか又は同様のタイプのモノマー又はポリマーの共重合は当該技術において周知である。縮合タイプのモノマー又はポリマーと付加タイプのモノマー又はポリマーとの間、特にポリイミドタイプのポリマーと付加タイプのポリマーとの間のように、異なるタイプか又は関連しないモノマー又はポリマーを重合してコポリマーを形成することはあまり知られていない。電子又は光学部品において用いるためのテトラエチレングリコールジアクリレートのような架橋剤と組合せた反応性二重結合を含むポリイミドの硬化性組成物が、例えば米国特許 4,778,859 に記載されている。これらの材料は硬化条件中において架橋マトリクスを形成するが、形成されるマトリクスの構造は知られておらず、制御することができない。Hendrickら (Advances in Polymer Science, vol.141, 1999, p.1-43、及びこの中の参考文献) においては、発泡ポリイミドを製造するための ABA トリブロック及びグラフトコポリマーの合成が記載されている。ABA トリブロックコポリマーの場合には、ポリ (スチレン)、ポリ (メチルメタクリレート)、及びポリ (プロピレンオキシド) のアミン末端オリゴマーによってポリイミドブロックを末端停止させる。グラフトコポリマーの場合には、ジアミンによってオリゴマーを末端停止させる。これらの材料は特に、熱安定性ポリイミドブロックと熱的に不安定なオリゴマーブロックとの間にミ

10

20

30

40

50

クロ相分離を起こすように設計されている。加熱すると、熱的に不安定なオリゴマーブロックが分解し、構造体中にナノメートルサイズの細孔が残留する。米国特許 4, 539, 342: 「アミノ末端ブタジエンアクリロニトリル反応物質から製造されるポリイミドフォーム」においては、成分の 1 つがアミン末端ブタジエン - アクリロニトリルコポリマーであるポリイミドフォームが記載されている。記載されている材料は、セグメント化ブロックコポリマーとして当該技術において公知であり、軟質で弾性のフォームを与え、高い蒸気遮断性を与える。同様に、米国特許 4, 157, 430: 「アミン末端ポリマー及びブロックコポリマーの形成」においては、熱硬化性硬質フォームとしてブロックコポリマーを形成するためのアミン末端ブタジエンポリマーの合成が記載されている。この著者らは、ポリイミドとコポリマーの概念を記載しているが、教示していない。しかしながら、上述の論文及び特許に共通の特徴であるマイクロ相分離及びポリイミドフォーム特性は、液晶配向層のための材料において用いられる望ましい特性ではない。

10

20

30

40

50

#### 【0014】

光配向層のための材料及び方法の更なる開発において、本発明者らは、本明細書において記載する付加ポリマー並びにポリイミド及びポリアミド酸のような縮合ポリマーからの単位を含む新規なコポリマーを発明した。これらの配向層用の新規な材料は、これまでに記載されている光配向層の欠点を除去又は減少するために発明された。本発明者らは、この新しい種類のポリマーをハイブリッドポリマーと呼ぶ。更に、本発明者らは、このハイブリッドポリマーは、機械的ラビング、基板の突起、又は電極の表面形状を用いて液晶を均質又はホメオトロピック配向のいずれかに配向する LCD 用の配向材料として好適であることを見出した。これらの用途に関しては、ハイブリッドポリマーが光反応性であることは必要ではない。これらのハイブリッドポリマーは、ポリイミド、ポリ(アミド酸)、及びこれらのエステル種類の範囲内のオリゴマー及びポリマーからなる群から選択される少なくとも 1 つの成分、並びに付加モノマー及び付加ポリマーからなる群から選択される少なくとも 1 つの成分から製造され、2 つの成分が共有結合してコポリマーを形成している。この新規な種類の新しいハイブリッドポリマーは、ポリイミドの良好な熱及び電気特性のような複数の所望の特性を、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、及びポリスチレンのような付加ポリマーの高い密度及び高い移動性の有利性と組み合わせる。このように、他の材料及び方法によっては得ることが困難な複数の所望の特性を達成することができる。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0015】

【特許文献 1】米国特許 5, 032, 009

【特許文献 2】米国特許 4, 974, 941

【特許文献 3】米国特許 5, 958, 292

【特許文献 4】米国特許 6, 224, 788

【特許文献 5】米国特許 5, 824, 377

【特許文献 6】WO - 99 / 49360

【特許文献 7】WO - 01 / 72871 - A1

【特許文献 8】米国特許 5, 773, 559

【特許文献 9】米国特許 4, 778, 859

【特許文献 10】米国特許 4, 539, 342

【特許文献 11】米国特許 4, 157, 430

#### 【非特許文献】

#### 【0016】

【非特許文献 1】Advances in Polymer Science, vol.141, 1999, p.1-43、及びこの中の参考文献

#### 【発明の概要】

#### 【0017】

本発明は、特に垂直配向LCDなどの全てのLCD製品及びモードのような液晶光学素子のための液晶配向層、並びに、位相補償、特に光配向層のための光学フィルムとして有用で、複数の所望の特性を与えるハイブリッドポリマーの組成物を示す。本発明のハイブリッドポリマーは、(a)ポリイミド、ポリ(アミド酸)、及びこれらのエステルの種類範囲内の1種類又は複数のオリゴマー及び1種類又は複数のポリマーからなる群から選択され、少なくとも1つの開始剤生成基を含む少なくとも1つの成分；及び(b)1種類又は複数の付加モノマー及び1種類又は複数の付加ポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの成分；から製造され；成分(a)の少なくとも1つの開始剤生成基によって少なくとも1つの成分(b)との連鎖重合が開始されてコポリマーが形成されている。

【0018】

本発明の第1の態様は、(a)ポリイミド、ポリ(アミド酸)、及びこれらのエステル種類の範囲内の1種類又は複数のオリゴマー及び1種類又は複数のポリマーからなる群から選択され、少なくとも1つの開始剤生成基を含む少なくとも1つの成分；及び(b)1種類又は複数の付加モノマー及び1種類又は複数の付加ポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの成分；から製造され；成分(a)の少なくとも1つの開始剤生成基によって少なくとも1つの成分(b)との連鎖重合が開始されてコポリマーが形成されているハイブリッドポリマーである。

【0019】

本発明の第2の態様は、(a)ポリイミド、ポリ(アミド酸)、及びこれらのエステル種類の範囲内の1種類又は複数のオリゴマー及び1種類又は複数のポリマーからなる群から選択され、少なくとも1つの開始剤生成基及び少なくとも1つの付加重合基を含む少なくとも1つの成分；及び(b)1種類又は複数の付加モノマー及び1種類又は複数の付加ポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの成分；から製造され；成分(a)の少なくとも1つの開始剤生成基によって少なくとも1つの成分(b)との連鎖重合が開始されてコポリマーが形成されているハイブリッドポリマーである。

【0020】

本発明の第3の態様は、(a)ポリイミド、ポリ(アミド酸)、及びこれらのエステル種類の範囲内の1種類又は複数のオリゴマー及び1種類又は複数のポリマーからなる群から選択され、少なくとも1つの開始剤生成基及び場合によっては少なくとも1つの付加重合基を含む少なくとも1つの成分；及び(b)1種類又は複数の付加モノマー及び1種類又は複数の付加ポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの成分；から製造され；成分(a)の少なくとも1つの開始剤生成基によって少なくとも1つの成分(b)との連鎖重合が開始されてコポリマーが形成されており；少なくとも1つの開始剤生成基の連鎖重合の開始が、熱によって、光(紫外光、可視光、又は赤外光)、電子線、イオンビーム、ガンマ線、又はプラズマによって誘発されるハイブリッドポリマーである。

【0021】

本発明の第4の態様は、(a)ポリイミド、ポリ(アミド酸)、及びこれらのエステル種類の範囲内の1種類又は複数のオリゴマー及び1種類又は複数のポリマーからなる群から選択され、少なくとも1つの開始剤生成基及び場合によっては少なくとも1つの付加重合基を含む少なくとも1つの成分；及び(b)1種類又は複数の付加モノマー及び1種類又は複数の付加ポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの成分；から製造され；少なくとも1つの成分(a)及び/又は少なくとも1つの成分(b)が、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキル鎖、 $C_4 \sim C_{20}$ フルオロアルキル鎖、 $C_4 \sim C_{20}$ 部分フッ素化アルキル鎖、及びステロイド基からなる群から選択される少なくとも1つを含み、一方で、成分(a)の少なくとも1つの開始剤生成基によって少なくとも1つの成分(b)との連鎖重合が開始されてコポリマーが形成されているハイブリッドポリマーである。

【0022】

本発明の第5の態様は、(a)ポリイミド、ポリ(アミド酸)、及びこれらのエステル種類の範囲内の1種類又は複数のオリゴマー及び1種類又は複数のポリマーからなる群から選択され、少なくとも1つの開始剤生成基及び場合によっては少なくとも1つの付加

10

20

30

40

50

重合基を含む少なくとも1つの成分；及び（b）1種類又は複数の付加モノマー及び1種類又は複数の付加ポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの成分；から製造され；少なくとも1つの成分（b）が、光に曝露した後に共有結合を形成することができる1以上の光反応性基を含み、一方で、成分（a）の少なくとも1つの開始剤生成基によって少なくとも1つの成分（b）との連鎖重合が開始されてコポリマーが形成されているハイブリッドポリマーである。

【0023】

本発明の第6の態様は、（a）ポリイミド、ポリ（アミド酸）、及びこれらのエステルの種類の範囲内の1種類又は複数のオリゴマー及び1種類又は複数のポリマーからなる群から選択され、少なくとも1つの開始剤生成基及び少なくとも1つの付加重合基を含む少なくとも1つの成分；及び（b）1種類又は複数の付加モノマー及び1種類又は複数の付加ポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの成分；から製造され；少なくとも1つの成分（b）が、3-アリアルアクリル酸エステル（桂皮酸エステル）及び誘導体、カルコン類及び誘導体、クマリン及び誘導体、並びにフェニルブテノン類及び誘導体からなる群から選択される少なくとも1つを含み；一方で、成分（a）の少なくとも1つの開始剤生成基によって少なくとも1つの成分（b）との連鎖重合が開始されてコポリマーが形成されているハイブリッドポリマーである。

10

【0024】

本発明は、更に、ハイブリッドポリマーから製造される配向層、並びに、配向層を含ませた液晶ディスプレイ、配向層を含ませた液晶デバイス、及び配向層によって配向された重合液晶又は反応性メソゲンの光学フィルムを具現化する。

20

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、液晶ディスプレイ素子の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本明細書において用いる「配向層」という用語は、外部場の不存在下における液晶の配向を制御し、しばしば基板の表面に接着している材料の層である。本明細書において記載する「基板」という用語は、配向層であるか又は配向層がそれに接着している任意の材料を意味する。「通常の配向層」とは、本明細書においては、光学的手段以外の処理によって液晶層のみを配向させる配向層を指す。例えば、機械的にラビングしたポリイミド、気化二酸化ケイ素、ラングミュア・プロジェット膜は全て液晶を配向させることが示されている。「垂直配向層」とは、本明細書においては、液晶を基板に対してほぼ垂直に配向させる通常の配向層又は光配向層を指す。

30

【0027】

「光配向層」とは、本明細書においては、光に曝露した後に液晶の配向を誘発させる配向層を指す。光配向層は、等方性の媒体であってよく、或いは光配向の前にある程度の異方性を有してよい。通常の配向層の組成は光配向層と同じであってよく、逆も同様である。通常の配向層と光配向層との間の相違は、液晶の配向を引き起こすためにどのようなプロセスが用いられるかという点にある。本発明の光配向層は、光に曝露する前又は曝露した後に、機械的ラビングのような通常的手段によって処理することができる。光配向層は、150nm～約2000nmの間の吸収帯を有する吸光特性を示す。本発明のために最も好ましい光配向層は、およそ150～400nm、特におよそ250～400nmの最大吸光度を有する。

40

【0028】

「付加モノマー」とは、本明細書においては、付加ポリマー又はコポリマーの製造において用いる単一反応性の基を有するモノマー単位として定義される。「付加ポリマー又はコポリマー」とは、逐次ポリマーとは異なる連鎖成長ポリマーを意味する（例えば、"Principles of Polymerization", 2版, George Odian, John Wiley and Sons, New York (1981)における議論を参照）。

50



## 【 0 0 2 9 】

本発明の「官能化付加モノマー」とは、本明細書においては、少なくとも1つの官能基を含む付加ポリマー又はコポリマーの製造において用いる付加モノマーとして定義される。これらの官能基としては、アミン、ジアミン、無水物、二無水物、イソシアネート、及び酸塩化物を挙げることができるが、これらに限定されない。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の「官能化付加ポリマー」とは、本明細書においては、1以上の官能基を含む付加オリゴマー又はポリマーを指す。これらの官能基としては、アミン、ジアミン、無水物、二無水物、イソシアネート、メタクリレート、アクリレート、メタクリルアミド、アクリルアミド、オレフィン、ビニル類、スチレン類、マレイミド類、ノルボルネン類、及び酸塩化物を挙げることができるが、これらに限定されない。本発明の「予備官能化付加ポリマー」とは、本明細書においては、変性して官能化付加ポリマーを与えることができる少なくとも1つの基を含む付加オリゴマー又はポリマーとして定義される。「官能化」とは、モノマー、オリゴマー、又はポリマー上の基を具体的な作用機構に限定することを意味するものではない。むしろ、この用語は、モノマー、オリゴマー、又はポリマー上の基がどのようにそれらの機能を果たすかを当業者に示唆することを意味するものである。本発明は、所望のハイブリッドポリマーを合成するための具体的な作用機構に限定されるものではない。

## 【 0 0 3 1 】

「付加重合基」又は「複数の付加重合基」は、1種類又は複数の付加モノマー及び/又は1種類又は複数の付加ポリマーと付加重合を起こすことができる1種類又は複数のオリゴマー及び/又は1種類又は複数のポリマーに共有結合している1種類以上の反応性基である。通常の付加重合基としてはビニル基を挙げることができるが、これに限定されない。「付加重合」とは、逐次重合とは異なる連鎖移動又は連鎖成長重合を意味する（例えば、  
"Principles of Polymerization", 2版, George Odian, John Wiley and Sons, New York (1981)における議論を参照）。

## 【 0 0 3 2 】

「開始剤生成基」又は「複数の開始剤生成基」は、連鎖切断を起こして、連鎖重合を開始することができる遊離基、カチオン、及びアニオンなどの反応性中心を有する開始剤種を生成することができる1種類以上の基である。通常の開始剤生成基としては、アゾ化合物及び有機ペルオキシドを挙げることができるが、これらに限定されない。

## 【 0 0 3 3 】

本発明の「分岐コポリマー」とは、本明細書においては、骨格が1以上の分岐点を含むコポリマーとみなされる。

本発明の「ハイブリッドポリマー」とは、本明細書においては、(a)ポリイミド、ポリ(アミド酸)、及びこれらのエステル種類の範囲内の1種類又は複数のオリゴマー及び/又は1種類又は複数のポリマーからなる群から選択され、少なくとも1つの開始剤生成基を含む少なくとも1つの成分；及び(b)1種類又は複数の付加モノマー及び1種類又は複数の付加ポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの成分から製造され；成分(a)の少なくとも1つの開始剤生成基によって少なくとも1つの成分(b)との連鎖重合が開始されてコポリマーが形成されているポリマーを指す。

## 【 0 0 3 4 】

配向層として特に有用なポリマーはポリイミドである。ポリイミドはそれらの優れた熱的及び電氣的安定性で知られており、これらの特性は液晶ディスプレイのための光配向層において有用である。ポリイミドの製造は、"Polyimides", D. Wilson, H.D. Stenzenberger, 及びP.M. Hergenrother編, Chapman and Hall, New York (1990)に記載されている。通常は、ポリイミドは、極性溶媒中において1当量のジアミンと1当量の二無水物を縮合させてポリ(アミド酸)プレポリマー中間体を与えることによって製造される。コポリマーポリイミドは、1種類以上のジアミンと1種類以上の二無水物を縮合させてコポリ(ア

ミド酸)を与えることによって製造される材料である。

【0035】

ポリイミドへの別の中間体はポリ(アミド酸エステル)であり、これはポリ(アミド酸)とアルコールとのエステル化によって製造することができる。ポリ(アミド酸エステル)は熱イミド化を起こしてポリイミドを形成する。

【0036】

而して、ポリ(アミド酸)及びポリ(アミド酸エステル)は、本発明において用いるポリイミドへ非常に密に関係する前駆体であると考えられる。したがって、ポリ(アミド酸)及びポリ(アミド酸エステル)は本発明のために有用であると考えられる。更に、ポリ(アミド酸)又はポリ(アミド酸エステル)の化学的又は熱的イミド化から誘導される予めイミド化したポリイミドもまた、本発明のために有用であると考えられる。本発明の新規なポリマーは、5～95%、又はより好ましくは25～75%の、ポリイミド、ポリ(アミド酸)、及びこれらのエステルの種類の範囲内のポリマーを含むハイブリッドポリマーである。

【0037】

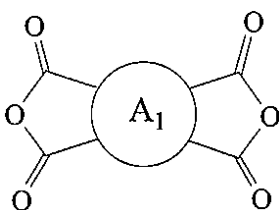
広範囲の二無水物が、本発明の新規なハイブリッドポリマーの製造において有用である可能性がある。テトラカルボン酸二無水物成分の具体例としては、芳香族二無水物、例えば3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,2',3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルスルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、2,3,4,5-ピリジンテトラカルボン酸二無水物；脂環式テトラカルボン酸二無水物、例えば1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、及び二無水物5-2,5-ジオキソテトラヒドロール)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物；並びにこれらの酸及び酸塩化物誘導体が挙げられる。好ましい二無水物は、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物及び1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物である。最も好ましい二無水物は1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物である。

【0038】

二無水物は、次の一般的な構造：

【0039】

【化1】



【0040】

(式中、 $A_1$ は環式又は非環式基である)を有する。

本発明のハイブリッドポリマーの製造において用いることができる一無水物の例としては、無水マレイン酸、無水ジメチルマレイン酸、無水シトラコン酸、シス - 5 - ノルボルネン - e n d o - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、シス - 5 - ノルボルネン - e x o - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、メチル - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、e n d o - ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、1 - メチル - 5 - シクロヘキセン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、シス - 1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、シス - 4 - メチル - 1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、及び e x o - 3 , 6 - エポキシ - 1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物が挙げられる。

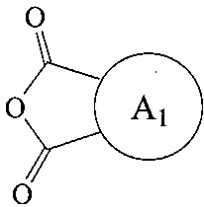
【 0 0 4 1 】

10

一無水物は次の一般的な構造：

【 0 0 4 2 】

【 化 2 】



【 0 0 4 3 】

20

( 式中、A<sub>1</sub> は環式又は非環式基である )  
を有する。

芳香族ジアミン、例えば 2 , 5 - ジアミノベンゾニトリル、2 - (トリフルオロメチル) - 1 , 4 - ベンゼンジアミン、p - フェレンジアミン、2 - クロロ - 1 , 4 - ベンゼンジアミン、2 - フルオロ - 1 , 4 - ベンゼンジアミン、m - フェレンジアミン、2 , 5 - ジアミノトルエン、2 , 6 - ジアミノトルエン、4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、3 , 3 ' - ジメトキシ - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2 , 2 - ジアミノジフェニルプロパン、ビス ( 3 , 5 - ジエチル - 4 - アミノフェニル ) メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノナフタレン、1 , 4 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、4 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン、3 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン、1 , 4 - ビス ( 4 - アミノフェニル ) ベンゼン、9 , 10 - ビス ( 4 - アミノフェニル ) アントラセン、1 , 3 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、4 , 4 ' - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ジフェニルスルホン、2 , 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン、2 , 2 - ビス ( 4 - アミノフェニル ) ヘキサフルオロプロパン、2 , 4 , 6 - トリメチル - 1 , 3 - フェレンジアミン、及び 2 , 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ヘキサフルオロプロパン；脂環式ジアミン、例えばビス ( 4 - アミノシクロヘキシル ) メタン；及び脂肪族ジアミン、例えばテトラメチレンジアミン、及びヘキサメチレンジアミンなどの種々のジアミンが、本発明の新規なハイブリッドポリマーの製造において有用である可能性がある。更に、ビス ( 3 - アミノプロピル ) テトラメチルジシロキサンのようなジアミノシロキサンを用いることができる。かかるジアミンは、単独か又はそれらの 2 種類以上の混合物として組み合わせて用いることができる。ハイブリッドポリマーを製造するために好ましいジアミンは、ビス ( 4 - アミノシクロヘキシル ) メタン、4 , 4 ' - メチレンビス ( 2 - メチルシクロヘキシルアミン )、N , N - ジプロピル - ベンゼン - 1 , 2 , 4 - トリアミン、2 - ( N , N - ジアリルアミノ ) - 1 , 4 - ベンゼンジアミン、1 - ( N , N - ジアリルアミノ ) - 2 , 4 - ベンゼンジアミン、1 - [ 4 - ビニルフェノキシ ] - 2 , 5 - ベンゼンジアミン、1 - [ 4 - ビニルフェノキシ ] - 2 , 4 - ベンゼンジアミン、N<sub>2</sub> , N<sub>2</sub> - ジアリル - ビフェニル - 2 , 4 , 4 ' - トリアミン、及び 2 , 4 , 6 - トリメチル - 1 , 3 - フェレンジアミンである。

30

40

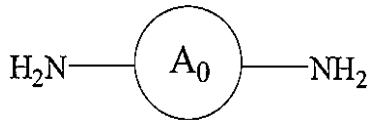
50

【 0 0 4 4 】

ジアミンは、次の一般的構造：

【 0 0 4 5 】

【 化 3 】



【 0 0 4 6 】

(式中、 $\text{A}_0$  は環式又は非環式基である)

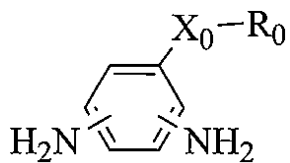
10

を有する。

ハイブリッドポリマーの製造において用いることができる好ましいジアミンは、構造：

【 0 0 4 7 】

【 化 4 】



【 0 0 4 8 】

20

を有する。

ここで、 $\text{R}_0$  は、少なくとも1つの  $\text{C}=\text{C}$  二重結合を含む40個未満の炭素原子を有する環式又は非環式基であり； $\text{X}_0$  は、共有単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}-$ （ここで、 $\text{R}$  は、水素、 $\text{R}_0$ 、及び炭素原子数40未満のアルキルから選択される）から選択される。

【 0 0 4 9 】

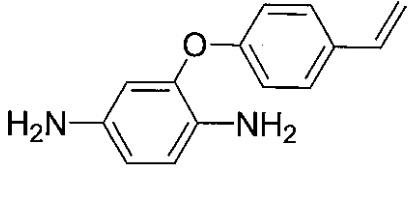
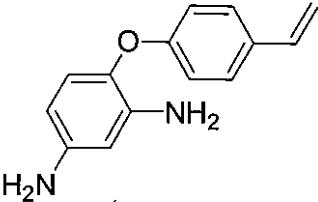
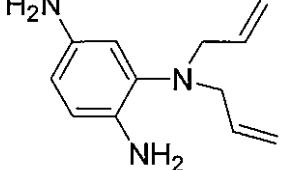
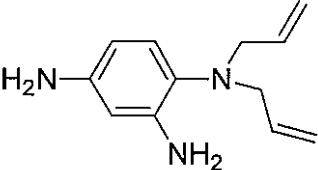
ハイブリッドポリマーの製造において用いることができる最も好ましいジアミンを表1に示す。

【 0 0 5 0 】

【 表 1 】

30

表 1

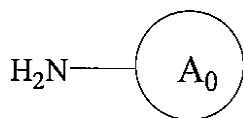
40

【 0 0 5 1 】

モノアミンは、次の一般的構造：

【 0 0 5 2 】

【化 5】



【0053】

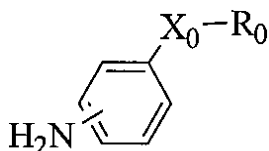
(式中、 $A_0$  は環式又は非環式基である)  
を有する。

ハイブリッドポリマーの製造において用いることができる好ましいモノアミンは、構造

10

【0054】

【化 6】



【0055】

を有する。

ここで、 $R_0$  は、少なくとも 1 つの  $C=C$  二重結合を含む 40 個未満の炭素原子を有する環式又は非環式基であり； $X_0$  は、共有単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ （ここで、 $R$  は、水素、 $R_0$ 、及び炭素原子数 40 未満のアルキルから選択される）から選択される。ハイブリッドポリマーの製造において用いることができるより好ましいモノアミンとしては、3-ビニルアニリン、4-ビニルアニリン、及びアリルアミンが挙げられる。最も好ましいモノアミンは 4-ビニルアニリンである。

20

【0056】

種々の開始剤を、開始剤生成基として 1 種類又は複数のオリゴマー及び / 又は 1 種類又は複数のポリマー中に共有結合で含ませることができる。これらの 1 種類又は複数のオリゴマー及び / 又は 1 種類又は複数のポリマーによって、温和な条件下においてラジカル種を生成させ、連鎖重合反応を開始させることができる。代表例は、アゾ化合物 ( $R'-N=N-R''$ ) 及び有機ペルオキシド ( $R'-O-O-R''$ )（ここで、 $R'$  及び  $R''$  は、アゾ ( $-N=N-$ ) 又はペルオキシド ( $-O-O-$ ) 官能基と適合性の任意の有機基を表す）である。

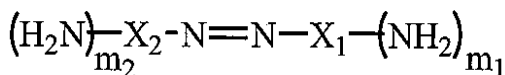
30

【0057】

開始剤生成基として 1 種類又は複数のオリゴマー及び / 又は 1 種類又は複数のポリマー中に共有結合で含ませることができる好ましい開始剤は、構造：

【0058】

【化 7】



【0059】

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$  は、場合によってはフッ素、塩素、シアノ、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシによって置換されている一価又は多価有機基であり； $m_1$ 、 $m_2$  は、0、1、及び 2 の間の整数であり、 $m_1 + m_2 \geq 1$  である)  
を有する。

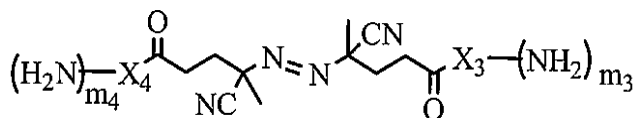
40

【0060】

開始剤生成基として 1 種類又は複数のオリゴマー及び / 又は 1 種類又は複数のポリマー中に共有結合で含ませることができるより好ましい開始剤は、構造：

【0061】

## 【化 8】



## 【 0 0 6 2】

(式中、 $X_3$ 、 $X_4$  は、場合によってはフッ素、塩素、シアノ、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシによって置換されている一価又は多価有機基であり； $m_3$ 、 $m_4$  は、0、1、及び2の間の整数であり、 $m_3 + m_4 = 1$ である)

を有する。

10

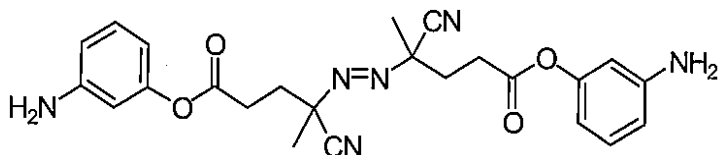
## 【 0 0 6 3】

開始剤が1種類又は複数のオリゴマー及び/又は1種類又は複数のポリマー中に含ませるために必要な官能基を含まない場合、所謂1種類又は複数の予備官能化開始剤の場合には、これらを誘導体化して実施における官能基の要求を満足させることができる。例えば、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)は、種々の二無水物と反応させるアミノ含有開始剤として都合よく誘導体化することができる。当業者であれば、適当な誘導体化によって、必要な開始剤生成基を与えるために1種類又は複数のオリゴマー及び/又は1種類又は複数のポリマー中に含ませることができる数多くのアゾ及びペルオキシド化合物が存在することを認識するであろう。最も好ましいアミノ含有開始剤は、以下の構造：

## 【 0 0 6 4】

20

## 【化 9】



## 【 0 0 6 5】

を有する。

本発明の新規なポリマーは、5～95%、又はより好ましくは25～75%の、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリノルボルネン、ポリオレフィン、及びポリアクリルアミドなど(しかしながらこれらに限定されない)の付加ポリマーの種類の範囲内のポリマーを含むハイブリッドポリマーである。ハイブリッドポリマーの付加ポリマー部分によって、低い照射レベルにおいて安定なプレチルト及び/又は良好な光配向のような所望の特性をポリイミド部分に与えることができる。

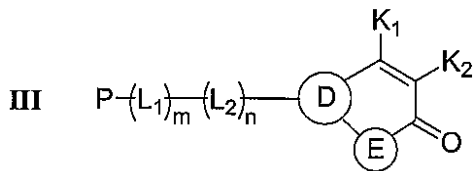
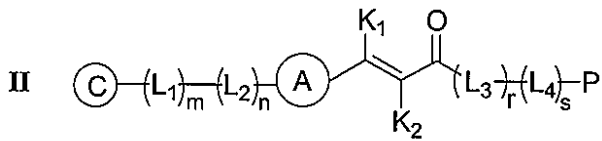
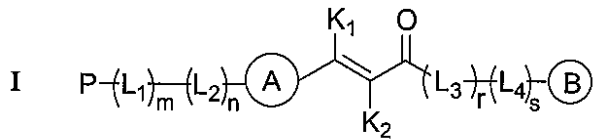
30

## 【 0 0 6 6】

広範囲の付加モノマー及び付加ポリマーが、本発明の新規なハイブリッドポリマーの製造において有用である可能性がある。液晶ディスプレイの向上した光配向の質をもたらす好ましい付加モノマー及び付加ポリマーは、I、II、及びIII：

## 【 0 0 6 7】

【化 1 0】



10

【 0 0 6 8】

( 式 中、

【 0 0 6 9】

【化 1 1】



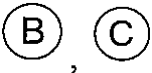
20

【 0 0 7 0】

は、フェニレン、置換フェニレン、及びビフェニル、ナフタレン、及びそれらの置換誘導体から誘導される二価の基からなる群から選択される少なくとも1つを含む炭素原子数40未満の芳香族基であり；

【 0 0 7 1】

【化 1 2】



【 0 0 7 2】

は、それぞれ独立して、 $-T_4$ 、 $-OT_4$ 、及び $-NT_4T_5$ から選択され；

30

【 0 0 7 3】

【化 1 3】



【 0 0 7 4】

は、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、及びそれらの置換誘導体から誘導される炭素原子数40未満の三価芳香族基であり；

【 0 0 7 5】

【化 1 4】



40

【 0 0 7 6】

は、 $-O-$ 及び $-NT_5-$ から選択され；

Pは、アクリロイル、メタクリロイル、2-クロロアクリロイル、ビニル、及び置換ビニルからなる群から選択される少なくとも1つを含む付加ポリマーのモノマー単位を示し；

$L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、及び $L_4$ は $-G_1(T_3)_wG_2-$ であり；

$G_1$ 及び $G_2$ は、それぞれ独立して、共有単結合、 $-O-$ 、 $-NT_1-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-NT_1C(O)-$ 、 $-NT_1C(O)O-$ 、及び $-NT_1C(O)NT_2-$ から選択され；

50

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_4$ 、及び $T_5$ は、それぞれ独立して、水素、或いはそれぞれ炭素原子数25未満のアルキル、アルケニル、アリール、フルオロアルキル、及び部分フッ素化アルキル、並びにこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む一価の基であり；

$T_3$ は、それぞれ炭素原子数25未満のアルキル、アルケニル、アリール、フルオロアルキル、及び部分フッ素化アルキル、並びにこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つを含む二価の基であり；そして

$w$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $r$ 、 $s$ は、それぞれ独立して0～10の整数である）  
からなる群から選択される少なくとも1つの式を有するものである。

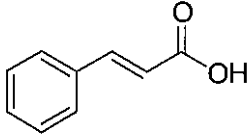
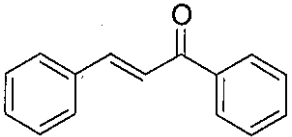
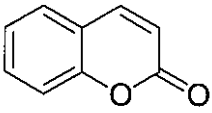
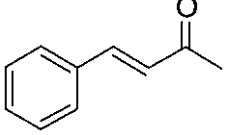
【0077】

液晶ディスプレイの向上した光配向の質をもたらすより好ましい付加モノマー及び付加ポリマーは、光に曝露した後に、例えば光架橋又は二量体化によって共有結合を形成することができる1以上の光反応性基を含むものである。光反応性基は、表2に示すような、3-アリールアクリル酸エステル（桂皮酸エステル）及び誘導体、カルコン類及び誘導体、クマリン及び誘導体、並びにフェニルブテノン類及び誘導体からなる群から選択される少なくとも1つを含む。本発明のために有用な好ましい付加モノマーの例は、次の刊行物：米国特許6,335,409-B1（桂皮酸エステル）、米国特許6,224,788（カルコン類）、及びJacksonら、Chem. Mater. (2001), 13, p.694-703（クマリン類）；において更に記載されている。

【0078】

【表2】

表 2

桂皮酸エステル	
カルコン	
クマリン	
フェニルブテノン	

【0079】

最も好ましい付加モノマーを表3に示す。光、好ましくは偏光を照射すると、これらのモノマーから製造されるハイブリッドポリマーは、光架橋又は二量体化を起こして、光配向層を生成させることができる。幾つかの場合においては、未架橋及び架橋部位によって、光配向層と接触する液晶分子内にプレチルトを形成することができる。

【0080】

10

20

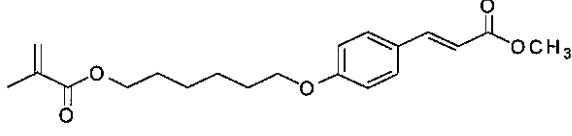
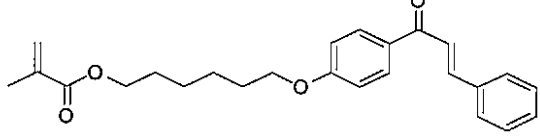
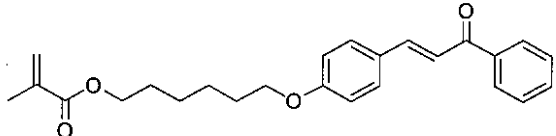
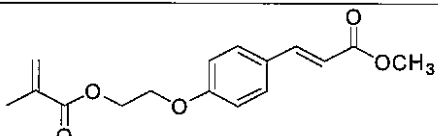
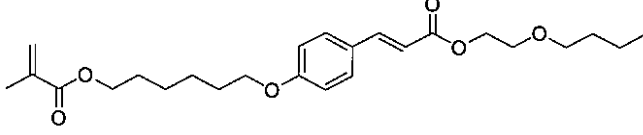
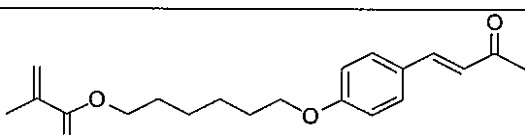
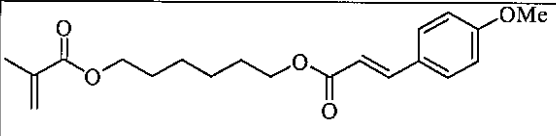
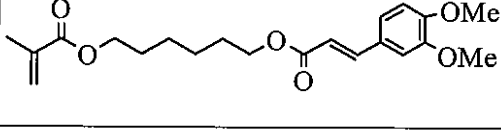
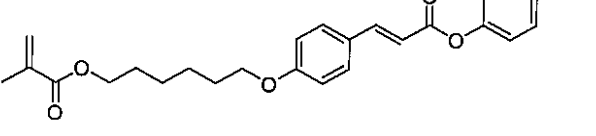
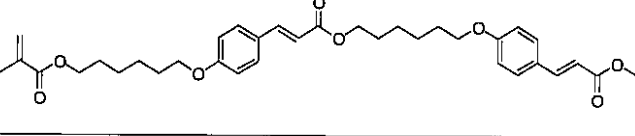
30

40



【表 3】

表 3

	
	10
	
	
	20
	
	30
	
	
	40

## 【0081】

ディスプレイなどの殆どの液晶デバイスは、例えば選択されたポリマー配向層を機械的にラビングすることによって制御された限定されたプレチルト角を有する。かかる層と接触する液晶分子はラビングの方法に沿って配向するが、基板に対して厳密に平行ではない。多くのLCDモードに関しては、液晶分子は基板から僅かに、例えば約 $0.5 \sim 15^\circ$ 傾斜する。垂直配向モードに関しては、傾斜は $90^\circ$ 、又はほぼ $90^\circ$ 、例えば約 $80 \sim$

89.9°である。殆どのディスプレイ用途において最適の性能のためには、液晶の限定された均一のプレチルト角が望ましい。液晶ディスプレイのための配向層にプレチルトを加える幾つかのアプローチが研究されている。1つのアプローチは、米国特許5,858,274に記載されているような、配向層を形成するポリイミド内に長いアルキル鎖を含む側基を導入することである。米国特許5,731,405に記載されている第2のアプローチは、 $C_4 \sim C_{20}$ のフッ素化又は部分フッ素化アルキル鎖を含む側基を有するポリイミドを用いて形成される光配向層である。米国特許5,276,132に記載されている第3のアプローチは、ステロイド側基を含むポリアミド酸及びポリイミドである。限定された角度のプレチルト又はチルトを有する配向層を生成する本発明の好ましい付加モノマー又は官能化付加ポリマーは、 $C_4 \sim C_{24}$ アルキル鎖（分岐又は線状） $C_4 \sim C_{20}$ フルオロアルキル鎖、 $C_4 \sim C_{20}$ 部分フッ素化アルキル鎖、及びステロイド基からなる群から選択される少なくとも1つを含む。また、限定された角度のプレチルト又はチルトを有する配向層又は光配向層を生成する本発明の幾つかの他の好ましい付加モノマー、官能化付加モノマー、又は付加ポリマーも、 $C_4 \sim C_{24}$ アルキル鎖、 $C_4 \sim C_{20}$ フルオロアルキル鎖、 $C_4 \sim C_{20}$ 部分フッ素化アルキル鎖、及びステロイド基からなる群から選択される少なくとも1つを含む。

10

#### 【0082】

機械的ラビング又は光配向を垂直配向層と共に用いて、僅かに垂直から外れているプレチルトを誘発させることができる。しかしながら、機械的ラビング又は光配向方法は垂直配向層のために必ずしも必要ではなく、その代わりに、僅かに垂直から外れているプレチルトを誘発させるために配向層と共に基板突起又は電極表面形状を用いる。垂直配向層は、電圧を印加した際に光学特性の所望の変化が得られるように、垂直配向液晶、例えばMLC-6608 (EM Industries, Hawthorne, NY) と共に用いる。垂直配向層を生成する本発明の好ましい付加モノマーは、 $C_4 \sim C_{24}$ アルキル鎖、 $C_4 \sim C_{20}$ フルオロアルキル鎖、 $C_4 \sim C_{20}$ 部分フッ素化アルキル鎖、及びステロイド基からなる群から選択される少なくとも1つを含む。表4に、均一な角度のプレチルトを誘発する配向層のために有用な本発明のハイブリッドポリマーの製造において用いることができる最も好まし付加モノマーの例を示す。当業者であれば、本発明に有用なこれら及び他の特性を与えることができる多種多様な付加モノマー及び付加ポリマーが存在することを認識するであろう。

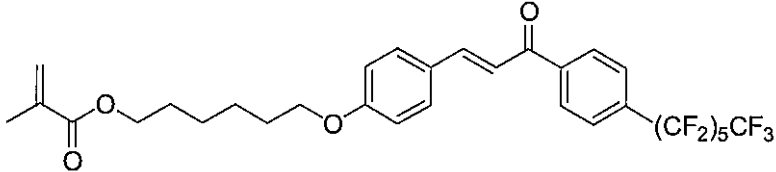
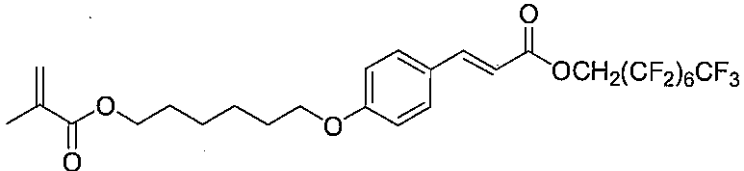
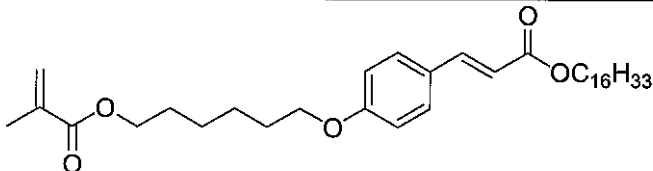
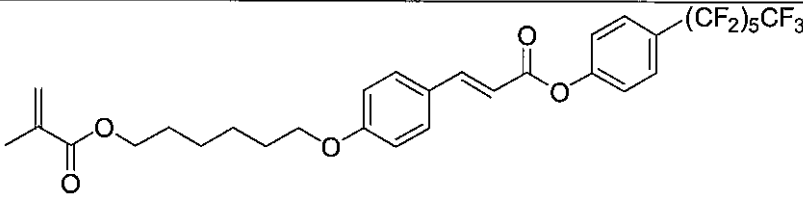
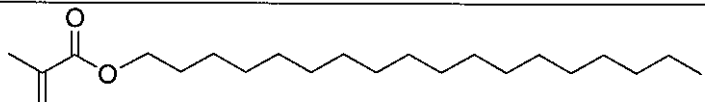
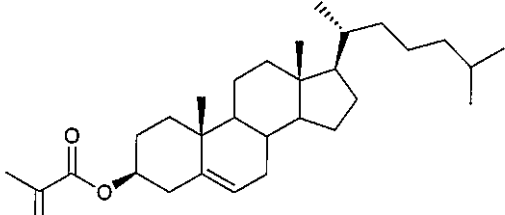
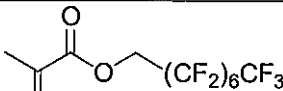
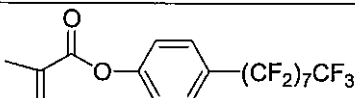
20

#### 【0083】

30

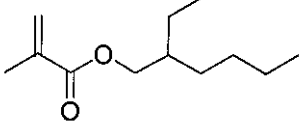
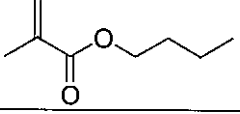
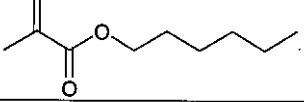
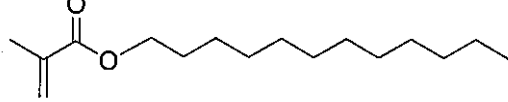
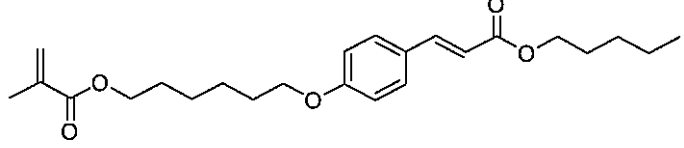
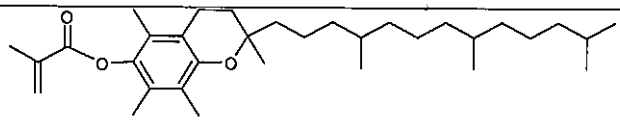
【表 4 - 1】

表 4

	
	10
	
	20
	
	30
	
	40

【 0 0 8 4 】

【表 4 - 2】

10

20

## 【0085】

本発明の新規なポリマーは、ここに記載する以下の一般的なアプローチによって製造することができる。これらの方法はハイブリッドポリマーを製造するための種々のアプローチを例示することを意図するものであり、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

## 【0086】

ハイブリッドポリマーは、所望の重量比のポリアミド酸（PAA）及び付加モノマーから製造する。殆どの伝統的なグラフトアプローチとは異なり、このプロセスにおいてはラジカル開始剤をPAA骨格中に含ませる。グラフト反応はPAA骨格から生起し、ハイブリッドポリマーに関する収率は良好であり、これにより、この方法はこのタイプのハイブリッドポリマーの大量生産のために実行可能なプロセスである。

30

## 【0087】

一般式1によって示されるPAAは、ジアミン/モノアミン又は二無水物モノマーのいずれかの側基内に付加重合基を含ませて製造する。本発明の好ましいPAAは、アリル基及び誘導体、ビニル基及び誘導体、スチレン類及び誘導体、マレイミド類又は無水マレイン酸類及び誘導体、並びにノルボルネン類及び誘導体を含む側基を有するジアミン/モノアミン又は二無水物のいずれかから製造する。本発明の最も好ましいPAAは、表1に示す1種類以上のジアミンを用いて製造する。本発明の好ましい新規なPAAは、1～100モル%の側基内に付加重合基を含ませたモノマーを含み、最も好ましくは1～50モル%である。

40

## 【0088】

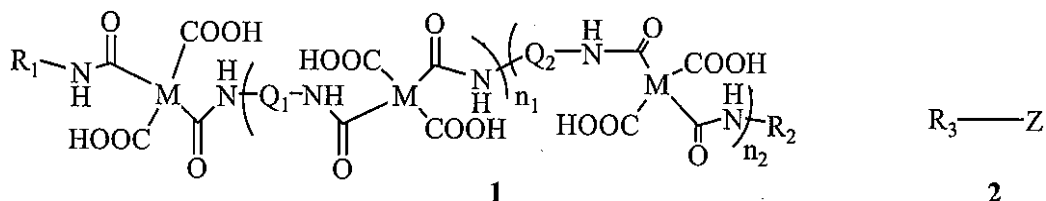
PAAは、次に付加モノマー2と共に重合してハイブリッドポリマーを与える。本発明の付加モノマー上の好ましい単一反応性基としては、独立して、メタクリレート及び誘導体、アクリレート及び誘導体、メタクリルアミド及び誘導体、アクリルアミド及び誘導体、アリル基及び誘導体、ビニル基及び誘導体、スチレン類及び誘導体、マレイミド類又は無水マレイン酸類及び誘導体、並びにノルボルネン類及び誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。本発明の付加モノマー上の最も好ましい単一反応性基としては、メタク

50

リレート及び誘導体、並びにアクリレート及び誘導体が挙げられる。

【0089】

【化15】



【0090】

10

ここで、Mは場合によっては重合基を含んでもよい四価有機基であり；

Q<sub>1</sub>は、場合によってはフッ素、塩素、シアノ、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、又はジアリルアミノによって置換されている二価有機基であり；  
Q<sub>2</sub>は、ラジカル生成基を含む二価有機基であり；n<sub>1</sub>/n<sub>2</sub>は少なくとも10：1であり、n<sub>1</sub>は10～5000であり；

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ二価又は一価有機基であり、それぞれは場合によっては付加重合基を含んでもよく；

R<sub>3</sub>は、独立してメタクリレート及び誘導体、アクリレート及び誘導体、メタクリルアミド及び誘導体、アクリルアミド及び誘導体、アリル基及び誘導体、ビニル基及び誘導体、スチレン類および誘導体、マレイミド類又は無水マレイン酸類及び誘導体、並びにノルボルネン類及び誘導体からなる群から選択される付加重合基であり；Zは一価有機基である。

20

【0091】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、M、Q、及びZは、それぞれ独立して、単一の化学構造、又は複数の異なる化学構造の集合を表すことができる。

当業者であれば、PAAの配合、及びPAAと付加モノマー2との間の重合の条件を制御してハイブリッドポリマーの完全な架橋を回避することによって、可溶性ポリマーを得ることができ、液晶配向のための均一な薄膜を製造することができることを認識するであろう。付加モノマー単位及びPAAを結合させて、本発明のために有用であると判明した有利性を有するコポリマーを形成する。

30

【0092】

特定の重量比のPAA及び付加モノマーから製造されるハイブリッドポリマーはアミド酸官能基を含む可能性があり、これは無水酢酸及びピリジンの存在下において更にイミド化することができる。或いは、PAAと付加モノマーとの間の重合は、*in-situ*のイミド化のために無水酢酸及びピリジンの存在下で行うことができる。*in-situ*イミド化条件下で製造されるハイブリッドポリマーは、ポリイミド骨格を含む。

【0093】

配向層を製造するために、ハイブリッドポリマー溶液を所望の基板上に被覆する。基板の例は、ガラス、石英、ポリマーフィルム、例えばオレフィンポリマー（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ノルボルネンポリマー、シクロオレフィンポリマー）、ポリエステルポリマー（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリアリーレンスルフィドポリマー（例えばポリフェニレンスルフィド）、ポリビニルアルコールポリマー、ポリカーボネートポリマー、ポリアリーレートポリマー、セルロースエステルポリマー、ポリエーテルスルホンポリマー、ポリスルホンポリマー、ポリアリルスルホンポリマー、ポリビニルポリマー、トリアセチルセルロース及びコポリマーの組合せである。通常は、試験目的のために、基板はパターン化されたインジウム・スズ酸化物透明電極を有する。被覆は、通常は1～30重量%の固形分を有して達成される。ブラシ塗布、噴霧、スピンコーティング、メニスカス被覆、グラビア被覆、浸漬、又はフレキソ印刷などの任意の通常の方法を用いて基板を被覆することができる。実施例において示す基板を被覆するために好ましい方法は、スピニング及び印刷である。しかしながら、本発明

40

50

の配向材料は、印刷又はスピニングプロセスにおける使用に限定されない。

【0094】

被覆した基板は、そのまま（「未硬化」又は「未乾燥」）で用いることができ、或いは処理前に加熱することができる。加熱を行う場合には、基板を、オープン内において、空气中、又は不活性雰囲気下、例えば窒素又はアルゴン下で、通常は300を超えず、好ましくは180以下の昇温温度において、およそ0.25～12時間、好ましくは約2時間以下加熱する。加熱プロセスによって溶媒キャリアが除去され、このプロセスを用いてポリマーを更に硬化させることができる。例えば、1つの成分がポリ（アミド酸）ポリマーであるハイブリッドポリマーにおいては、膜を熱硬化させてポリ（アミド酸）部分をポリイミドにイミド化することができる。

10

【0095】

ポリマーの濃度及び溶媒の選択は、配向の質、プレチルト、及び電圧保持率（VHR）に影響を与える可能性がある。これらの選択は、膜厚、及びどのようにして膜が基板上に形成されるかに影響を与え、これにより配向の質、プレチルト、及びVHRの差がもたらされる可能性がある。

【0096】

光配向層を光に曝露して、液晶の配向を誘発させることができる。偏光が最も好ましい。「偏光」とは、直線状、楕円状、及び/又は部分状に偏光されていて、光が直交軸（短軸と呼ばれる）よりも1つの軸（主軸と呼ばれる）に沿ってより大きく偏光されている光を意味する。本発明においては、光は、およそ150～2000nm、好ましくはおよそ150～1600nm、より好ましくはおよそ150～800nmの1以上の波長を有する。最も好ましくは、光は、およそ150～400nm、特におよそ300～400nmの1以上の波長を有する。好ましい光源は、レーザー、例えばアルゴン、ヘリウムネオン、又はヘリウムカドミウムである。1つの好ましい光源は、偏光子と組み合わせた水銀アーク重水素及び石英タングステンハロゲンランプ、キセノンランプ、マイクロ波励起ランプ、及びブラックライトである。非偏光源から偏光を生成させるのに有用な偏光子は、誘電体スタック、吸収偏光子、ワイヤグリッド、回折格子、及びブリュースター反射に基づく反射偏光子から製造される干渉偏光子である。より低い出力のレーザーを用いるか又は小さい配向領域を配向させる場合には、光線の焦点を光配向層上に合わせる必要がある可能性がある。

20

30

【0097】

「曝露」とは、光を光配向層全体又はその一部に当てることを意味する。光線は定常光又は回転光であってよい。曝露は、一工程か、一気に、走査モードで、又は他の方法によって行うことができる。曝露時間は、用いる材料等に伴って広範囲に変化し、1ミリ秒未満乃至1時間超の範囲であってよい。曝露は、光配向層を液晶媒体と接触させる前又は後に行うことができる。曝露は、パターンを有する少なくとも1つのマスクを通して送られる光によって、又はパターンで走査されている光線を用いて行うことができる。曝露は、コヒーレント光ビーム形成パターンの干渉を用いて行うことができる。

【0098】

曝露はまた、入射角、偏光状態、エネルギー密度、及び波長のようなそれぞれの工程の条件を変化させる2以上の曝露工程から構成することができる。曝露はまた、基板の寸法よりも非常に小さい領域乃至基板全体の寸法に匹敵する寸法に局在化することもできる。

40

【0099】

曝露エネルギーの要件は、曝露前及び曝露中の光配向層の配合及び処理に伴って変動する。曝露エネルギーの好ましい範囲はおよそ0.001～100J/cm<sup>2</sup>であり、曝露エネルギーの最も好ましい範囲はおよそ0.001～5J/cm<sup>2</sup>である。より低い曝露エネルギーは、光配向層及び液晶ディスプレイ素子の大規模製造において最も有用である。より低い曝露エネルギーはまた、基板上の他の材料に対する損傷の危険性を最小にする。

【0100】

50

曝露した基板から組み立てられる液晶セルの配向の質及び電気特性は、曝露中、及び／又は曝露の後であるがセルの組立及び／又は充填の前に基板を加熱することによって向上させることができる。この基板の更なる加熱はプロセスの要件ではないが、有益な結果を与えることができる。

#### 【0101】

液晶媒体の配向層への適用は、セルを毛细管充填すること、配向層上に液晶媒体をキャストすること、配向層上に予め成形した液晶フィルムを積層すること、又は他の方法によって行うことができる。好ましい方法は、セルの毛细管充填、注入充填、及び配向層上への液晶媒体のキャストである。配向層は予め光に曝露することができ、或いはそれらは液晶媒体と接触させた後に曝露することができる。

10

#### 【0102】

光配向層に関しては、発生する光化学反応のタイプ及び液晶の分子構造によって液晶媒体の配向方向が決定される。液晶媒体の配向は、しばしば、被覆された基板の曝露中の光配向層の面内の偏光の主要偏光に対して示される。液晶媒体は、液晶分子がそれぞれ被覆された基板の面内の光の主要偏光に対して主として平行又は垂直に配向していることが見られる場合に「平行」又は「垂直」に配向すると言う。幾つかの材料に関しては、非偏光に曝露することによって、光の伝搬の主要方向に沿った異方性が導かれる。幾つかの場合においては、これは液晶媒体の配向を導くのに十分である。他の種類の配向は、液晶分子が主として基板に対して垂直に配向するホメオトロピック又は垂直型である。幾つかの光化学メカニズムが多くハイブリッドポリマーにおいて可能であり、主要なものは、膜形成及び曝露条件（例えば膜を曝露の前に曝露する温度及び雰囲気、曝露を行う温度及び雰囲気、及び曝露エネルギー密度）によって決定することができる。ハイブリッドポリマーは、どの光化学メカニズムが支配的であるか、及び液晶分子構造によって、平行、直交、又は垂直配向を示すことができる。

20

#### 【0103】

ハイブリッドポリマーは、光配向層における使用に限定されない。ハイブリッドポリマーは、機械的にラビングして通常の配向層として用いることができる。本発明の幾つかのハイブリッドポリマーは、機械的又は光学的配向技術を適用することなしに垂直配向を示すことができる。したがって、本発明のハイブリッドポリマーは、液晶デバイスに関するいずれの1つのタイプ又は種類の配向の使用にも限定されない。

30

#### 【0104】

セルは、2つの被覆基板を用いて液晶媒体のサンドイッチされた層を与えることによって製造することができる。セル内の配向層の少なくとも1つは本発明のハイブリッドポリマーを含むと見込まれる。本発明のハイブリッドポリマーを含む配向層は、通常のラビングされた配向層、垂直配向層、又は光配向層であってよい。基板の対に両方とも光配向層を含ませることができ、或いは通常の配向層（例えば機械的ラビング又は垂直配向）を同じか又は異なるポリマーを含む第2の配向層として用いることができ、或いは機械的ラビング又は垂直配向セルの場合と同様に、通常の配向層を両方の配向層のために用いることができる。

40

#### 【0105】

液晶光学素子と共に用いるための液晶材料としては、ネマチック液晶材料、強誘電性液晶材料、垂直配向液晶（負誘電性液晶）、インプレインスイッチング等が挙げられる。本明細書において記載する発明のために有用な液晶としては、正誘電性液晶、例えば4-シアノ-4'-アルキルピフェニル、4-シアノ-4'-アルキルオキシピフェニル、4-アルキル-(4'-シアノフェニル)シクロヘキサン、4-アルキル(4'-シアノピフェニル)シクロヘキサン、4-シアノフェニル-4'-アルキルベンゾエート、4-シアノピフェニル-4'-アルキルオキシベンゾエート、4-アルキルオキシフェニル-4'-シアノベンゾエート、2-アルキルフェニル-4'-アルキルベンゾエート、1-(4'-アルキルフェニル)-4-シアノピリミジン、1-(4'-アルキルオキシフェニル)-4-シアノピリミジン、及び1-(4-シアノフェニル)-4-アルキルピリミジンが

50

挙げられる。他の有用な液晶は、商業的な材料：ZLI-5079、ZLI-5080、ZLI-5081、ZLI-5092、ZLI-4792、ZLI-1828、MLC-2016、MLC-2019、MLC-6252、及びMLC-6043などのEM Industries (Hawthorne, NY) から入手できる新しい過フッ素化液晶である。本発明を実施するための他の有用なネマチック材料としては、DLSシリーズ：22111、22112、22121、22122、23070、23170、23080、23180、42111、42112、42122、43001、43002、43003、63001、63002、63003、63004、及び63005などのDainippon Ink and Chemicals, Inc. (日本国東京) から入手できる商業的な液晶が挙げられる。幾つかの有用なインプレインスイッチング液晶としては、MLC-2041及びMLC-2042が挙げられ、垂直配向液晶に関してはMLC-6608がある。全てEM Industries (Hawthorne, NY) から入手できる。

【0106】

10

また、重合性液晶モノマー又は反応性メソゲンも本発明において有用である。反応性液晶メソゲンとしては、ネマチック液晶、ディスコチック液晶、スメクチック液晶、及びコレステリック液晶が挙げられる。米国特許5,846,452(参照として本明細書中に包含する)に開示されているものが好ましい。本発明は上記に規定の液晶の使用に限定されない。当業者であれば、本発明は、多くの多様な液晶構造及び複数の液晶の混合物を含む配合物を用いて価値のあるものになることを認識するであろう。

【0107】

曝露された光配向層によって、入射光線の偏光の主軸に対して且つ光配向層の面に沿って一定の角度の液晶媒体の配向が誘発される。当業者であれば、このプロセスにより、光曝露の条件を制御することによって、液晶媒体の配向を任意の所望の方向において及び光配向層の面から外れて制御することが可能であることを認識するであろう。

20

【0108】

本発明の液晶ディスプレイ素子の一例は、本発明の少なくとも1つのハイブリッドポリマー配向層を有する電極基板、電圧印加手段、及び液晶材料から構成される。図1は、基板1上にITO(インジウム-スズ酸化物)又は酸化スズの透明電極2、及びその上に形成されている光配向層3を含む代表的な液晶ディスプレイ素子を示す。光配向層を、異方性吸光分子の吸収帯内の1つ又は複数の波長の偏光に曝露する。封止樹脂4と同時にスペーサーを光配向層3の対の間に配置する。セルの毛細管充填によって液晶5を施し、セルを封止して液晶ディスプレイ素子を構成する。基板1には、絶縁フィルム、カラーフィルター、カラーフィルター保護層、積層偏光フィルム等のような保護フィルムを含ませることができる。これらの被覆及びフィルムは全て基板1の部分と考えられる。更に、薄膜トランジスタ、非線形抵抗素子等のような能動素子を基板1上に形成することもできる。これらの電極、下層、保護層等は液晶ディスプレイ素子に関する通常の構成要素であり、本発明のディスプレイ素子において使用可能である。かくして形成される電極基板を用いて液晶ディスプレイセルを製造し、液晶材料をセルの空間内に充填して、電圧印加手段と組み合わせて液晶ディスプレイ素子を製造する。

30

【0109】

本発明の配向層は、液晶ディスプレイモードと適合させることができる。本発明の液晶ディスプレイ素子には、ねじれネマチック、超ねじれネマチック、光学補償ベンド、インプレインスイッチング、垂直配向、アクティブマトリクス、コレステリック、ポリマー分散、強誘電性、反強誘電性、及びマルチドメイン液晶ディスプレイなどの種々のディスプレイ構造を含ませることができる。本明細書において示すディスプレイモードは主としてねじれネマチック及び垂直配向であるが、本発明の配向層はねじれネマチック液晶又は垂直配向液晶における使用に限定されない。更に、本明細書において示す配向層の大部分は光配向層である。しかしながら、本発明の配向層は光配向層に限定されない。

40

【0110】

本発明の配向層は、より幅広い視野角、より良好なコントラスト、及びより良好な色表示におけるLCDの光学的性能を向上させるために、位相補償フィルム又は位相差フィルムのような光学フィルムを形成するための反応性メソゲンの配向において有用である。反応性メソゲンを配向層上に被覆し、配向させる。配向させたメソゲンの重合及び/又は架

50



橋は、紫外光又は電子線のような放射線によって行う。硬化させたポリマー液晶光学フィルムを、より良好な光学的性能のためにLCD内に含ませる。

【0111】

反応性メソゲンを用いて製造されるパターン化光学フィルムは、パターン化配向層を用いて形成することができる。例は、米国特許5,073,294(参照として本明細書中に包含する)に開示されているものである。当業者であれば、本発明は多くの多様な光学フィルム構造及びパターンを用いて価値のあるものになることを認識するであろう。パターン化光学フィルムは、立体ディスプレイ及び偽造防止ラベルのためのような多くの用途を有する。

【0112】

本発明の配向層は、液晶ディスプレイ以外の多くの他の液晶デバイスにおいて有用である。これらとしては、電子-光学光変調器、全光学的光変調器、消去可能なリードライト光学データ保存媒体；回折光学部品、例えば回折格子、ビームスプリッター、レンズ(例えばフレネルレンズ)、パッシブイメージングシステム、フーリエプロセッサ、光ディスク、及び放射線コリメーター；メガネ、カメラ、暗視ゴーグル、ロボットの視覚、及び三次元画像鑑賞装置などの、屈折光学素子と回折光学素子を組み合わせることによって形成されるバイナリ光学装置；並びにヘッドアップディスプレイ及び光学スキャナーのようなホログラフ装置；が挙げられる。

【0113】

電圧保持率(VHR)は液晶ディスプレイに関する重要な電気的パラメーターである。VHRは、最新のピクセル間の時間(フレーム時間)中に電圧を保持するLCDの能力の指標である。液晶、配向層、及びセル形状のタイプは全てVHRの測定値に影響を与える可能性がある。下記の実施例においては、パターン化インジウム-スズ酸化物(ITO)透明電極を有するソーダ石灰基板を含む液晶試験セルを示す。電極の重なりは試験セルを組み立てた後に約1cm<sup>2</sup>であった。試験セルを組み立てた後(しかしながら、充填前)に、超音波ハンダゴテを用いて約2~3インチのリード線をパターン化ITO電極に接続した。セルを充填し、アニールした後に、試験用クリップを用いてリードをVHR測定システム(Elsicon VHR-100電圧保持率測定システム、Newark, Delaware)に接続した。実施例に関するVHRを、20ミリ秒のフレーム時間、1ボルトの印加信号に関して、室温及び75において測定した。

【実施例】

【0114】

以下の実施例は本発明を例示することを意図するものであり、限定することは意図しない。

実施例1~7は、本発明のハイブリッドポリマーにおいて用いるための新規な付加モノマーの合成を示す。

【0115】

実施例1:

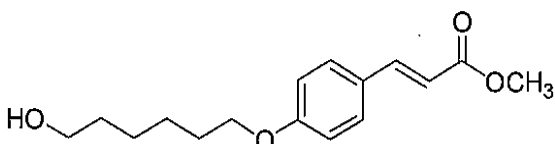
次の実施例は、本発明のハイブリッドポリマーの製造において用いるための新規な付加モノマー1の合成を示す。

【0116】

3-[4-(6-ヒドロキシ-ヘキシルオキシ)-フェニル]-アクリル酸メチルエステル:

【0117】

【化16】



【0118】

10

20

30

40

50

メチル 4 - ヒドロキシシンナメート ( 40 g、225 ミリモル ) を、1 - メチル - 2 - ピロリジノン ( NMP、300 mL ) 中に溶解した。6 - クロロヘキサノール ( 269 ミリモル、36.8 g )、無水  $K_2CO_3$  ( 37.2 g、269 ミリモル )、及び触媒量の KI を加えた。パッチを 90 において 32 時間撹拌した。冷却した溶液に水を加え、これを次に酢酸エチル ( EtOAc、 $3 \times 200$  mL ) で抽出した。有機物質を合わせて、10% KOH (  $2 \times 100$  mL )、塩水溶液で洗浄し、次に  $MgSO_4$  上で乾燥した。次に、濃縮した生成物を EtOAc / ヘキサンの 1 : 1 混合物から再結晶して、45 g ( 収率 72% ) の灰白色の固体を与えた。

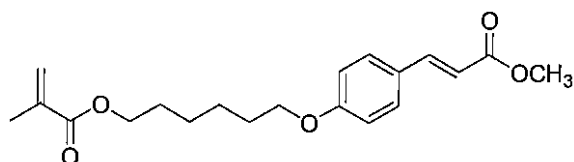
【0119】

2 - メチル - アクリル酸 6 - [ 4 - ( 2 - メトキシカルボニル - ビニル ) - フェノキシ ] - ヘキシルエステル、付加モノマー 1 :

10

【0120】

【化17】



【0121】

150 mL の  $CH_2Cl_2$  中の 3 - [ 4 - ( 6 - ヒドロキシ - ヘキシルオキシ ) - フェニル ] - アクリル酸メチルエステル ( 20 g、72 ミリモル )、トリエチルアミン (  $Et_3N$ 、11.7 g、116 ミリモル )、及び 2,6 - ジ ( tert - ブチル - 4 - メチルフェノール ( BHT ) ) の 4 粒の結晶の氷冷した溶液に、5 mL の  $CH_2Cl_2$  中の 11.3 g ( 108 ミリモル ) の塩化メタクリロイルを滴加した。混合物を 2 時間反応させ、この時点で  $CH_2Cl_2$  を減圧下で除去した。混合物を水 ( 100 mL ) と EtOAc (  $3 \times 100$  mL ) の間で分配した。有機層を合わせて、それぞれ 100 mL の 1 M - HCl、水、5% -  $NaHCO_3$ 、及び塩水で洗浄し、次に  $MgSO_4$  上で乾燥し、濃縮した。エタノールからの再結晶によって、18 g ( 収率 72% ) の白色の固体 ( 付加モノマー 1 ) を与えた。

20

【0122】

30

実施例 2 :

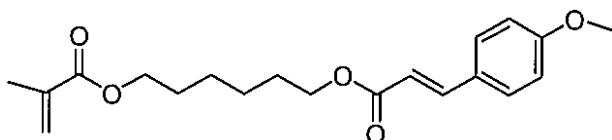
次の実施例は、本発明のハイブリッドポリマーの製造において用いるための新規な付加モノマー 2 の合成を示す。

【0123】

2 - メチル - アクリル酸 6 - [ 3 - ( 4 - メトキシ - フェニル ) - アクリロイルオキシ ] - ヘキシルエステル、付加モノマー 2 :

【0124】

【化18】



40

【0125】

1 L の丸底 ( RB ) フラスコに、 $K_2CO_3$  ( 77.5 g、0.561 モル )、スターラーバー、触媒量の KI ( 0.93 g、5.61 ミリモル )、及び N,N - ジメチルホルムアミド ( DMF、500 mL ) を充填し、次に 4 - メトキシ桂皮酸 ( 100 g、0.561 モル ) を加えた。6 - クロロ - 1 - ヘキサノール ( 84.34 g、0.617 モル ) を加えながら、得られた懸濁液を雰囲気温度において撹拌した。次に、フラスコに  $H_2O$  凝縮器を取り付け、反応混合物を 90 において  $N_2$  下で 36 時間加温した。

【0126】

50

次に、混合物を  $H_2O$  (1000 mL) 中に注ぎ入れ、 $EtOAc$  (2 × 500 mL) で抽出した。有機層を 5%  $KOH$  溶液 (300 mL)、 $H_2O$  (300 mL)、塩水 (2 × 100 mL) で洗浄し、 $MgSO_4$  (100 g) 上で乾燥した。プフナーフィルター漏斗を用いて固体を濾別し、更なる  $EtOAc$  (200 mL) ですすいだ。濾液を合わせてロータリーエバポレーターによって濃縮し、残渣を真空中 40 において 24 時間更に乾燥して、明黄色の油状物 [3 - (4 - メトキシ - フェニル) - アクリル酸 6 - ヒドロキシ - ヘキシルエステル] (125 ~ 140 g、収率 80 ~ 90%) を得た。1 L の RB フラスコ内で油状物 (100 g、0.36 モル) をテトラヒドロフラン (THF、400 mL) 及び  $Et_3N$  (60 mL、0.432 モル) と混合した。重合抑制剤として BHT (酸化防止剤) の数粒の結晶を導入した後、溶液を  $N_2$  下、氷浴中で撹拌した。新しく蒸留した塩化メタクリロイル (37.1 mL、0.38 モル) を滴加漏斗によって滴加した。白色の懸濁液を、雰囲気温度において  $N_2$  雰囲気下で 2 時間撹拌し、その後、 $H_2O$  (300 mL) 中に注ぎ入れ、ヘキサン (200 mL) で抽出した。水性層を  $EtOAc$  / ヘキサン (1 : 4、200 mL) で 1 回抽出した。抽出物を合わせて、ロータリーエバポレーターによって黄色の油状物 (約 140 g) に濃縮した。油状物を  $EtOAc$  / ヘキサン (1 : 9、500 mL) と混合し、 $H_2O$  (100 mL)、5%  $KOH$  (100 mL)、1 M -  $HCl$  (100 mL)、塩水 (2 × 100 mL) で洗浄し、次に  $MgSO_4$  (30 g) 上で乾燥した。プフナーフィルター漏斗内で、 $SiO_2$  プラグ (300 g) を用いて固体を濾別し、更なる  $EtOAc$  / ヘキサン (1 : 9、1500 mL) ですすいで生成物を溶出した。濾液を合わせてロータリーエバポレーターによって濃縮し、残渣を真空中で 16 時間更に乾燥して、明黄色の油状物 / 固体 (110 ~ 120 g) を得た。これをヘキサン中の 5%  $EtOAc$  から再結晶することによって更に精製して、付加モノマー 2 の白色の結晶を与えることができる。

10

20

【0127】

実施例 3 :

次の実施例は、本発明のハイブリッドポリマーの製造において用いるための新規な付加モノマー 3 の合成を示す。

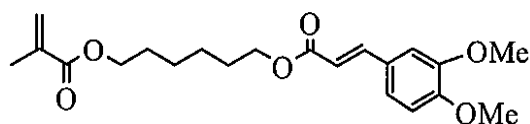
【0128】

2 - メチル - アクリル酸 6 - [3 - (3, 4 - ジメトキシ - フェニル) - アクリロイルオキシ] - ヘキシルエステル、付加モノマー 3 :

30

【0129】

【化 19】



【0130】

1 L の RB フラスコに、 $K_2CO_3$  (18.243 g、0.1321 モル)、スターラーバー、触媒量の KI (0.60 g、3.60 ミリモル)、及び DMF (300 mL) を充填し、次に 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 (25.0 g、0.1201 モル) を加えた。6 - クロロ - 1 - ヘキサノール (18.03 g、0.1321 モル) を加えながら、得られた懸濁液を雰囲気温度において撹拌した。次に、フラスコに  $H_2O$  凝縮器を取り付け、反応混合物を 90 において  $N_2$  下で 24 時間加温した。反応混合物は、固体の塊状物から出発してゆっくりと明黄色のスラリーになった。

40

【0131】

次に、混合物を  $H_2O$  (400 mL) 中に注ぎ入れ、 $EtOAc$  (3 × 100 mL) で抽出した。抽出物を合わせて、 $Na_2SO_4$  (30 g) 上で乾燥した。プフナーフィルター漏斗を用いて固体を濾別し、更なる  $EtOAc$  (200 mL) ですすいだ。濾液を合わせてロータリーエバポレーターによって濃縮し、残渣を真空中で 24 時間更に乾燥して、明黄色の固体 [3 - (3, 4 - ジメトキシ - フェニル) - アクリル酸 6 - ヒドロキシ - ヘ

50

キシルエステル] (40.56 g)を得た。

【0132】

固体(40.56 g、0.1201モル：理論値)を、1 LのRBフラスコ内でTHF (150 mL)及びEt<sub>3</sub>N (20.1 mL、0.144モル)と混合した。重合抑制剤としてBHT(全化学名)の数粒の結晶を導入した後、溶液をN<sub>2</sub>下、氷浴中で撹拌した。新しく蒸留した塩化メタクリロイル(12.32 mL、0.1201モル)を滴加漏斗によって滴加した。白色の懸濁液を、雰囲気温度においてN<sub>2</sub>雰囲気下で2時間撹拌し、その後、H<sub>2</sub>O (300 mL)中に注ぎ入れ、EtOAc/ヘキサン(1:1、3×150 mL)で抽出した。抽出物を合わせて、ロータリーエバポレーターによって黄色の油状物に濃縮し、これをフラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、100 g、EtOAc/ヘキサン=1:4)によって精製した。所望の生成物を含むフラクションを合わせて、明黄色の油状物(47.2 g)に濃縮した。この油状物にEtOAc/ヘキサン(1:9、70 mL)を加えて僅かに曇った溶液を与えた。フラスコをキャップし、次に再結晶のために冷蔵庫内に配置した。固体を濾過し、EtOAc/ヘキサン(1:9、約200 mL)ですすぎ、乾燥して、付加モノマー3の白色の固体(30.955 g、収率=2工程で68%)として生成物を与えた。

10

【0133】

実施例4：

次の実施例は、本発明のハイブリッドポリマーの製造において用いるための新規な付加モノマー4の合成を示す。

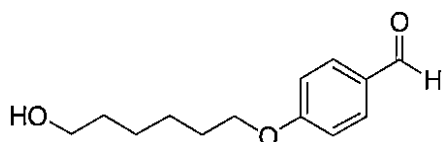
20

【0134】

4-(6-ヒドロキシ-ヘキシルオキシ)-ベンズアルデヒド：

【0135】

【化20】



【0136】

4-ヒドロキシベンズアルデヒド(15 g、122ミリモル)を150 mLのNMP中に溶解した。6-クロロヘキサノール(20.16 g、146ミリモル)、無水K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(20.36 g、146ミリモル)、及び触媒量のKIを加えた。バッチを90において24時間撹拌した。冷却した溶液に水を加え、次にEtOAc(3×100 mL)で抽出した。抽出物を合わせて、5% KOH(2×100 mL)、塩水溶液で洗浄し、次にMgSO<sub>4</sub>上で乾燥した。次に、濃縮した生成物をEtOAc/ヘキサンの1:1混合物から再結晶して、14 gの灰白色の固体を得た。

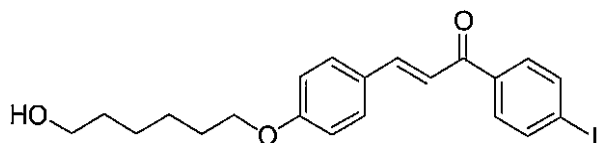
30

【0137】

3-[4-(6-ヒドロキシ-ヘキシルオキシ)-フェニル]-1-(4-ヨード-フェニル)-プロペノン：

【0138】

【化21】



【0139】

4-ヨードアセトフェノン(2.46 g、10ミリモル)を20 mLのトルエン中に溶解した。4-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)ベンズアルデヒド(10ミリモル、2.22 g)、KOH(15ミリモル、4 mLの水中0.84 g)、及びAliquat 336(0.2 g)を加え、混合物を1時間激しく撹拌した。形成された沈殿物を濾過し、水及びトル

40

50

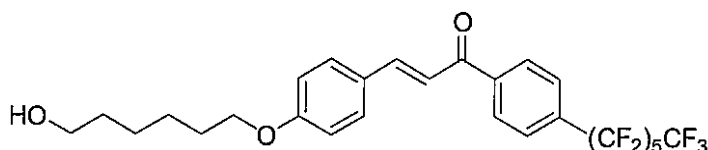
エンで洗浄し、真空下で乾燥して 1.9 g の生成物を得た。

【0140】

3 - [ 4 - ( 6 - ヒドロキシ - ヘキシルオキシ ) - フェニル ] - 1 - ( 4 - トリデカフルオロヘキシル - フェニル ) - プロペノン :

【0141】

【化22】



10

【0142】

無水 DMSO ( 10 mL ) 中の 3 - [ 4 - ( 6 - ヒドロキシ - ヘキシルオキシ ) - フェニル ] - 1 - ( 4 - ヨード - フェニル ) - プロペノン ( 1.9 g、4.22 ミリモル ) の溶液に、銅粉末 ( 0.67 g、10.55 ミリモル )、ヨウ化ペルフルオロヘキシル ( 2.35 g、5.28 ミリモル )、及び触媒量のヨウ素を加えた。反応混合物を 105 に 24 時間加熱し、冷却し、100 mL の水及び 50 mL の EtOAc と混合し、濾過して不溶の銅塩を除去した。濾液中の有機層と水性層を分離し、水性層を EtOAc ( 50 mL ) で抽出した。有機層を合わせて水及び塩水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub> 上で乾燥し、濃縮した。ヘキサン中 25 % EtOAc からの再結晶によって 1.6 g の生成物を与えた。

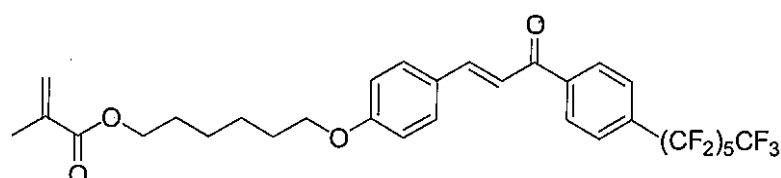
20

【0143】

2 - メチル - アクリル酸 6 - { 4 - [ 3 - オキソ - 3 - ( 4 - トリデカフルオロヘキシル - フェニル ) - プロペニル ] - フェノキシ } - ヘキシルエステル、付加モノマー 4 :

【0144】

【化23】



30

【0145】

20 mL のジクロロメタン中の 3 - [ 4 - ( 6 - ヒドロキシ - ヘキシルオキシ ) - フェニル ] - 1 - ( 4 - トリデカフルオロヘキシル - フェニル ) - プロペノン ( 2.3 g、3.58 ミリモル )、トリエチルアミン ( 0.58 g、5.73 ミリモル )、及び 4 粒の BHT 結晶の氷冷した溶液に、ジクロロメタン ( 5 mL ) 中の塩化メタクリロイル ( 0.56 g、5.73 ミリモル ) を滴加した。混合物を 1 時間反応させ、その時点で溶媒を減圧下で除去した。混合物を、水 ( 50 mL ) と酢酸エチル ( 50 mL ) の間で分配し、次に水性層をそれぞれ 50 mL の酢酸エチルで 2 回以上抽出した。有機層を合わせて、それぞれ 50 mL の 1 M - HCl、水、5 % 炭酸水素ナトリウム、及び塩水で洗浄し、次に硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮した。

40

【0146】

酢酸エチルからの再結晶によって 1.2 g の生成物を与えた。

実施例 5 :

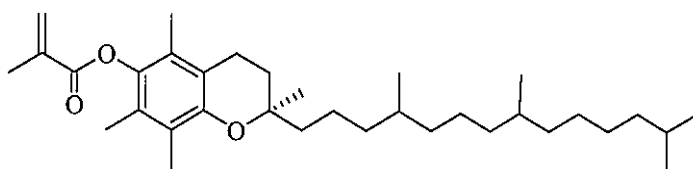
次の実施例は、本発明のハイブリッドポリマーの製造において用いるための新規な付加モノマー 5 の合成を示す。

【0147】

ビタミン E 2 - メチル - アクリレート、付加モノマー 5 :

【0148】

## 【化 2 4】



## 【 0 1 4 9】

250 mL の R B フラスコに、ビタミン E ( 6 . 5 1 g 、 1 5 . 1 1 ミリモル ) 、数粒の B H T ( 酸化防止剤 ) の結晶、及びスターラーバーを充填した。ラバーストップパーを用いてフラスコを密閉し、N<sub>2</sub> で 1 0 分間フラッシュし、その後、N<sub>2</sub> 下で T H F ( 1 0 0 mL ) を導入した。得られた明黄色の溶液を激しく攪拌し、E t<sub>3</sub> N ( 3 . 1 6 mL 、 2 2 . 6 7 ミリモル ) をシリンジによって 1 滴ずつ導入した。塩化メタクリロイル ( 2 . 2 0 mL 、 2 2 . 6 7 ミリモル、新しく蒸留 ) を室温に加温し ( 約 3 0 分間 ) 、次に激しく攪拌しながらシリンジによって明黄色の溶液に加えた。添加の後、フラスコ内で形成された少量の白い霧がゆっくりと消失した。得られた明黄色の溶液をアルミ箔で被包し、室温において N<sub>2</sub> 下で 1 6 時間攪拌した。

10

## 【 0 1 5 0】

大部分の T H F 溶液をロータリーエバポレーターによって除去し、得られたスラリーをヘキサン ( 1 0 0 mL ) と混合した。混合物を H<sub>2</sub>O ( 1 0 0 mL ) と共に分別漏斗中に注ぎ入れた。1 分間激しく振盪した後、混合物を 2 つの層に分離させた。水性層を廃棄し、上層を、2 0 % K O H 溶液 ( 2 x 5 0 mL ) 、H<sub>2</sub>O ( 2 x 5 0 mL ) 、塩水 ( 1 0 0 mL ) で洗浄し、最終塩水洗浄液の pH は 7 であった。有機層をエルレンマイヤーフラスコ ( 5 0 0 mL ) に移し、激しく渦流させた後、無水 M g S O<sub>4</sub> ( 3 0 g ) を用いて 2 0 分間乾燥した。次に、混合物をフリットフィルターで濾過し、固体を 2 . 5 % - E t O A c / ヘキサン溶液で更にすすいで、全体積を約 5 0 0 mL にした。濾液を R B フラスコ ( 1 0 0 0 mL ) に移し、2 8 ~ 3 0 の間の浴温度を用いてロータリーエバポレーター上で濃縮して、多少の浮遊固体を有する濃厚な明黄色の油状物を与えた。

20

## 【 0 1 5 1】

残渣をヘキサン ( 約 5 0 mL ) と混合し、S i O<sub>2</sub> プラグ ( S i O<sub>2</sub> 、 2 0 0 g ) 上に装填した。まず、プラグをヘキサン ( 約 6 0 0 mL ) で溶出した。約 4 0 0 mL の溶出液を回収した後、2 . 5 % の E t O A c / ヘキサンを用いて、溶出液を約 2 5 0 mL のフラクション中に回収した。T L C 分析によって示されるように所望の生成物を含むフラクションを合わせて ( 約 8 0 0 mL ) 、光を排除して真空中で濃縮して、付加モノマー 5 を淡黄色の油状物 ( 6 . 9 2 g 、 9 4 % ) として与えた。

30

## 【 0 1 5 2】

実施例 6 :

次の実施例は、本発明のハイブリッドポリマーの製造において用いるための新規な付加モノマー 6 の合成を示す。

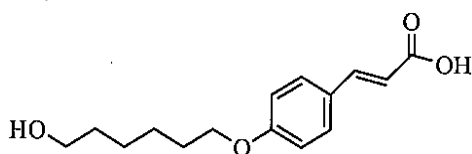
## 【 0 1 5 3】

3 - [ 4 - ( 6 - ヒドロキシ - ヘキシルオキシ ) - フェニル ] - アクリル酸

40

## 【 0 1 5 4】

## 【化 2 5】



## 【 0 1 5 5】

1 L の丸底フラスコに、3 - [ 4 - ( 6 - ヒドロキシ - ヘキシルオキシ ) - フェニル ] - アクリル酸メチルエステル ( 2 7 . 8 2 g 、 1 0 0 ミリモル ) 及び M e O H ( 2 5 0 mL )

50

L) 及び  $H_2O$  (80 mL) を加えて、黄色の溶液にした。KOH ペレット (8.42 g、150 ミリモル) を少しずつ加えた。フラスコに水凝縮器を取り付けた後、得られた溶液を  $N_2$  下において 50 の油浴中に配置した。24 時間後、HPLC 分析によって 95% より大きい転化率が示された。溶液をロータリーエバポレーターによって濃縮して大部分の有機溶媒を除去した。残りの溶液を氷冷  $H_2O$  (400 mL) で希釈し、氷浴中で冷却した。激しく攪拌し、濃 HCl 溶液 (約 12 mL) を滴加して、白色のスラリー (pH 3) を得た。ブフナー漏斗を用いてスラリーを濾過し、固体を更なる  $H_2O$  (約 500 mL) ですすぎ、次に再結晶皿に移した。空気中で一晚乾燥した後、固体を琥珀色のビンに移し、ドライアイスボックス内で 1 時間冷却し、次に 16 時間凍結乾燥させた。ヒドロキシ酸を秤量すると 24.9 g (収率 94%) であった。

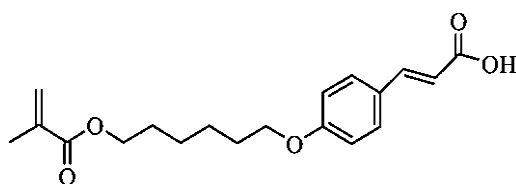
10

【0156】

2 - メチル - アクリル酸 6 - [4 - (2 - ヒドロキシカルボニル - ビニル) - フェノキシ] - ヘキシルエステル :

【0157】

【化26】



20

【0158】

2 L の丸底フラスコに、粉末の 3 - [4 - (6 - ヒドロキシ - ヘキシルオキシ) - フェニル] - アクリル酸 (63.10 g、239 ミリモル)、 $Me_3$  (73.3 mL、526 ミリモル)、及び  $CH_2Cl_2$  (500 mL) を加えた。得られたスラリーを室温において 1 時間攪拌して微細懸濁液を得た。次に、 $N_2$  下においてフラスコを氷浴中に配置した。激しく攪拌した状態で、新しく蒸留した塩化メタクリロイル (47.43 mL、490 ミリモル) を滴加した。反応混合物は僅かに黄色の懸濁液に変化した。30 分後、HPLC によってヒドロキシ酸の完全な消費が示された。

【0159】

25 ~ 30 の浴温を用いて溶媒をロータリーエバポレーターによって除去した。固体残渣を EtOAc (750 mL) と混合し、 $H_2O$  (450 mL) と共に 2 L の分別漏斗中に注ぎ入れた。フラスコを更に  $H_2O$  (100 mL) ですすいだ。混合物を激しく振盪し、約 10 分後、水性層を排水し、乳白色の有機層を 2 L のエルレンマイヤーフラスコに移した。水性層を更に EtOAc (250 mL) で抽出した。抽出物を合わせて、1 N - HCl (150 mL) で洗浄した。この段階において、塩水 (75 mL) を加えてエマルジョンを破壊した。有機層を塩水 (2 x 100 mL) で更に洗浄し、次に 2 L の丸底フラスコに移した。溶媒をロータリーエバポレーターによって除去して、若干の固形分を有する明黄色の油状物を得た。

30

【0160】

この上記の材料 (約 100 g) を、 $CH_3CN$  (400 mL) 及び 1 N - HCl (200 mL) と混合した。得られた混合物を 50 の油浴中に配置した。フラスコに、 $H_2O$  凝縮器を更に取り付けて、混合物を  $N_2$  下で激しく攪拌した。3 時間後、フラスコを油浴から取り出し、空気中で攪拌して室温に冷却した。室温において 2 時間後、白色の懸濁液をブフナー漏斗によって濾過した。固体を  $H_2O$  (800 mL) ですすぎ、空気中で一晚乾燥し、次に琥珀色のビンに移し、ドライアイスボックス内で 3 時間冷却し、次に 24 ~ 28 時間凍結乾燥した。白色の固体の 2 - メチル - アクリル酸 6 - [4 - (2 - ヒドロキシカルボニル - ビニル) - フェノキシ] - ヘキシルエステルを秤量すると 56.58 g (収率 71%) であった。

40

【0161】

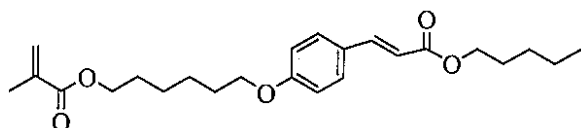
2 - メチル - アクリル酸 6 - [4 - (2 - ペントキシカルボニル - ビニル) - フェノキシ]

50

シ] - ヘキシルエステル、付加モノマー 6 :

【0162】

【化27】



【0163】

250 mL の丸底フラスコに、2 - メチル - アクリル酸 6 - [ 4 - ( 2 - ヒドロキシカルボニル - ビニル ) - フェノキシ ] - ヘキシルエステル ( 4 . 98 g、15 . 0 ミリモル )、1 - ペンタノール ( 1 . 785 mL、16 . 5 ミリモル )、及び固体として 4 - ジメチルアミノピリジン ( DMA P、92 mg、0 . 75 ミリモル )、並びにスターラーバーを加えた。フラスコを  $N_2$  でパージし、次に  $CH_2Cl_2$  ( 35 mL ) を加えた。懸濁液を室温において 20 分間攪拌して白色のスラリーを与えた。フラスコを氷浴中で冷却し、 $N, N'$  - ジシクロヘキシルカルボジイミド ( DCC、3 . 25 g、15 . 75 ミリモル ) を導入した。混合物は速やかに明黄色の溶液になり、これを次に氷浴から取り出し、室温において攪拌した。20 時間後、得られた白色のスラリーを迅速精製の  $SiO_2$  カラム ( 約 100 g ) 上に装填した。ヘキサン中 10 % の EtOAc を用いて生成物を溶出した。所望の生成物を有するフラクションを合わせ、濃縮し、次に真空中で明澄な油状物に乾燥して、これを次に冷却することによって白色の固体 ( 付加モノマー 6 ) に変化させた ( 5 . 45 g、90 % )。

10

20

【0164】

実施例 7 :

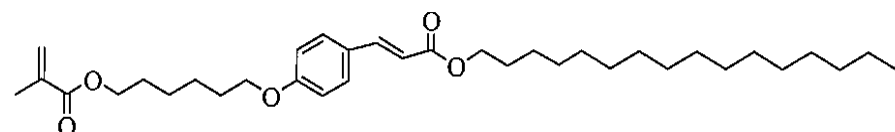
次の実施例は、本発明のハイブリッドポリマーの製造において用いるための新規な付加モノマー 7 の合成を示す。

【0165】

2 - メチル - アクリル酸 6 - [ 4 - ( 2 - ヘキサデシルオキシカルボニル - ビニル ) - フェノキシ ] - ヘキシルエステル、付加モノマー 7 :

【0166】

【化28】



30

【0167】

250 mL の丸底フラスコに、2 - メチル - アクリル酸 6 - [ 4 - ( 2 - ヒドロキシカルボニル - ビニル ) - フェノキシ ] - ヘキシルエステル ( 4 . 98 g、15 . 0 ミリモル )、1 - ヘキサデカノール ( 4 . 00 g、16 . 5 ミリモル )、及び固体として DMA P ( 92 mg、0 . 75 ミリモル )、並びにスターラーバーを加えた。フラスコを  $N_2$  でパージし、次に  $CH_2Cl_2$  ( 35 mL ) を加えた。懸濁液を室温において 20 分間攪拌して、白色のスラリーを与えた。フラスコを氷浴中で冷却し、DCC ( 3 . 25 g、15 . 75 ミリモル ) を導入した。混合物は速やかに明黄色の溶液になり、これを次に氷浴から取り出し、室温において攪拌した。20 時間後、得られた白色のスラリーを迅速精製の  $SiO_2$  カラム ( 約 100 g ) 上に装填した。ヘキサン中 10 % EtOAc を用いて生成物を溶出した。所望の生成物を有するフラクションを合わせて、濃縮し、次に真空中で付加モノマー 7 の白色の固体 ( 7 . 17 g、86 % ) に乾燥した。

40

【0168】

実施例 8 :

次の実施例は、予備官能化開始剤 1 である 4 - [ 3 - ( 3 - tert - ブトキシカルボニルアミノフェノキシカルボニル ) - 1 - シアノ - 1 - メチル - プロピルアゾ ] - 4 - シ

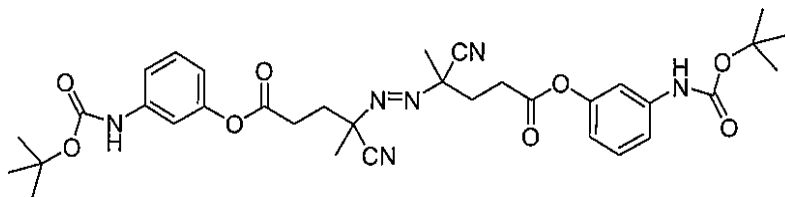
50



アノ - 4 - メチル - 酪酸 3 - t e r t - ブトキシカルボニルアミノ - フェニルエステルの合成を示す。

【 0 1 6 9 】

【 化 2 9 】



10

【 0 1 7 0 】

固体の 4 , 4 ' - アゾビス ( 4 - シアノ吉草酸 ) ( 2 . 5 1 2 g 、 8 . 9 6 ミリモル ) 、 N - B o c - 3 - アミノフェノール ( 3 . 7 4 6 g 、 1 7 . 9 2 ミリモル ) 、 及び 4 - ジメチルアミノピリジン ( 0 . 2 1 9 g 、 1 . 7 9 2 ミリモル ) を、 N <sub>2</sub> 下において丸底フラスコに導入し、次に C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> ( 8 0 m L ) を導入した。混合物を雰囲気温度において 1 時間攪拌して白色のスラリーを与え、これを次に氷浴中で冷却した後、D C C ( 4 . 0 6 7 g 、 1 9 . 7 1 ミリモル ) を加えた。次に、フラスコをアルミ箔で覆って光を排除した。3 時間後、白色の沈殿物をブフナーフィルター漏斗によって濾別した。固体を更なる C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> ( 4 0 m L ) ですすいだ。濾液を約 4 0 m L に濃縮した。濃縮した濾液をシリカゲルカラム ( S i O <sub>2</sub> 、 8 0 g ) 上に装填し、C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> 、次に C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> 中の 5 % C H <sub>3</sub> C N で溶出した。所望の生成物 ( 予備官能化開始剤 1 ) を含むフラクションを合わせて、白色の固体 ( 4 . 9 0 7 g 、 収率 8 2 % ) に濃縮して、これを使用前に 4 において貯蔵した。

20

【 0 1 7 1 】

次の実施例 9 、 1 0 、 1 3 、 1 4 、 及び 1 8 は、本発明の種々の態様を形成する方法及びプロセスを示すために含ませた机上実施例である。

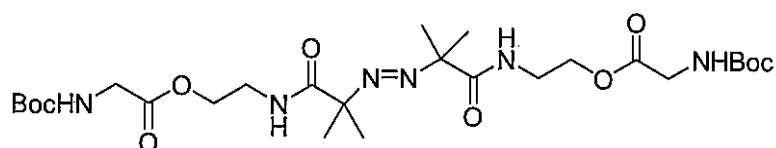
実施例 9 :

次の実施例は、予備官能化開始剤 2 である N - ( t e r t - ブトキシカルボニル ) グリシン N - ( t e r t - ブトキシカルボニル ) グリシルオキシエチレンアミノカルボニル ] イソプロピルアゾ ] - イソブチルアミドエチルエステルの合成をシミュレートし、示す。

30

【 0 1 7 2 】

【 化 3 0 】



【 0 1 7 3 】

2 , 2 ' - アゾビス [ N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) イソブチルアミド ] ( VA-086、Wako Pure Chemical Industries, Ltd. ) ( 3 . 6 0 g 、 1 2 . 5 0 ミリモル ) 、 N - ( t e r t - ブトキシカルボニル ) グリシン ( 4 . 8 1 8 g 、 2 7 . 5 0 ミリモル ) 、 及び 4 - ジメチルアミノピリジン ( 0 . 3 3 6 g 、 2 . 7 5 ミリモル ) を、 N <sub>2</sub> 下において丸底フラスコに導入し、次に無水 T H F ( 1 2 0 m L ) を導入する。混合物を雰囲気温度において 1 時間攪拌して白色のスラリーを得て、これを次に氷浴中で冷却し、その後、D C C ( 5 . 6 7 4 g 、 2 7 . 5 0 ミリモル ) を加える。室温において 2 4 時間後、ブフナーフィルター漏斗を用いて白色の沈殿物を濾別する。固体を更なる T H F ( 6 0 m L ) で洗浄する。濾液を合わせて約 1 0 m L に濃縮し、その後、C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> ( 2 0 m L ) 中の 3 % M e O H で希釈し、シリカゲルカラム ( S i O <sub>2</sub> 、 1 2 0 g ) 上に装填し、C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> 中の 5 % M e O H によって溶出する。所望の生成物 ( 予備官能化開始剤 2 ) を含むフラクションを合わせて、白色の固体に濃縮し、これを使用前に 4 において貯蔵した。

40

【 0 1 7 4 】

50

## 実施例 10 :

次の実施例は、ポリアミド酸：PAA 1 の合成をシミュレートし、示す。予備官能化開始剤 1 である 4 - [ 3 - ( 3 - t e r t - ブトキシカルボニルアミノ - フェノキシカルボニル ) - 1 - シアノ - 1 - メチル - プロピルアゾ ] - 4 - シアノ - 4 - メチル - 酪酸 3 - t e r t - ブトキシカルボキシアミノ - フェニルエステル ( 0 . 3 3 1 g 、 0 . 5 0 ミリモル ) を 2 口丸底フラスコに導入し、光を排除して、氷浴中において  $N_2$  下で  $CH_2Cl_2$  ( 2 mL ) と混合する。次に、フラスコにトリフルオロ酢酸の予め混合した溶液 ( TFA ) /  $CH_2Cl_2$  ( 1 mL / 1 mL ) を滴加する。得られる溶液を氷浴中で 4 時間攪拌し、その後、大部分の溶媒を  $N_2$  流によって除去する。真空度が約 1 0 0 m T o r r 以下に達するまで、残渣を真空中で更に乾燥する。残渣を、 $N_2$  下においてビス ( 4 - アミノシクロヘキシル ) メタン ( 0 . 7 3 5 g 、 3 . 5 0 ミリモル ) と混合する。無水 1 - メチル - 2 - ピロリジノン ( NMP 、 8 . 3 8 mL ) を混合物に導入して固体を溶解する。溶液を氷浴中で 5 分間冷却した後、 $N_2$  下において 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 ( 1 . 1 8 7 8 g 、 4 . 0 4 ミリモル ) を加えて明琥珀色の溶液を与え、これを雰囲気温度において 1 8 時間攪拌する。得られる粘稠の溶液は、付加モノマーによるラジカル重合のために用いる前に DMF ( 約 3 4 g ) で 5 % 溶液に希釈する。

10

【 0 1 7 5 】

## 実施例 11 :

次の実施例はポリアミド酸：PAA 2 の合成を示す。

予備官能化開始剤 1 である 4 - [ 3 - ( 3 - t e r t - ブトキシカルボニルアミノ - フェノキシカルボニル ) - 1 - シアノ - 1 - メチル - プロピルアゾ ] - 4 - シアノ - 4 - メチル酪酸 3 - t e r t - ブトキシカルボニルアミノ - フェニルエステル ( 0 . 3 3 1 9 g 、 0 . 5 0 0 1 ミリモル ) を 2 口丸底フラスコに導入し、光を排除して、氷浴中において  $N_2$  下で  $CH_2Cl_2$  ( 2 mL ) と混合した。次に、フラスコに TFA /  $CH_2Cl_2$  ( 1 mL / 1 mL ) の予め混合した溶液を滴加した。得られた溶液を氷浴中で 4 時間攪拌し、その後、大部分の溶媒を  $N_2$  流によって除去した。真空度が約 1 0 0 m T o r r に達するまで、残渣を真空中で更に乾燥した。残渣を、 $N_2$  下において、4 - ビニルアニリン ( 0 . 0 7 1 5 g 、 0 . 6 0 ミリモル ) 、 4 , 4 ' - メチレンジアニリン ( 1 . 0 3 0 2 g 、 5 . 2 0 ミリモル ) と混合した。無水 1 - メチル - 2 - ピロリジノン ( NMP 、 1 1 . 4 0 mL ) を混合物に導入して、明黄色の溶液を得た。溶液を氷浴中で 5 分間冷却した後、二無水物である 5 - ( 2 , 5 - ジオキソテトラヒドロール ) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボン酸無水物 ( Epiclon B-4400、Chriskev, Inc. ) ( 1 . 6 0 0 9 g 、 6 . 0 5 1 ミリモル ) を  $N_2$  下で加えて明琥珀色の溶液を得て、浴を雰囲気温度にゆっくりと加温しながらこれを 1 8 時間攪拌した。得られた PAA 2 の粘稠な溶液を DMF ( 4 3 . 9 1 g ) で PAA 2 の 5 % 溶液に希釈し、Ar 下において冷凍庫内に貯蔵した。

20

30

【 0 1 7 6 】

## 実施例 12 :

次の実施例はポリアミド酸 ( PAA 3 ) の合成を示す。

予備官能化開始剤 1 である 4 - [ 3 - ( 3 - t e r t - ブトキシカルボニルアミノ - フェノキシカルボニル ) - 1 - シアノ - 1 - メチル - プロピルアゾ ] - 4 - シアノ - 4 - メチル - 酪酸 3 - t e r t - ブトキシカルボニルアミノ - フェニルエステル ( 0 . 6 6 2 7 g 、 1 . 0 0 ミリモル ) を 2 口丸底フラスコに導入し、 $N_2$  下において、光を排除して、氷浴中で  $CH_2Cl_2$  ( 4 mL ) と混合した。次に、フラスコに TFA /  $CH_2Cl_2$  ( 2 mL / 2 mL ) の予め混合した溶液を滴加した。得られた溶液を氷浴中で 4 時間攪拌し、その後、大部分の溶媒を  $N_2$  流によって除去した。真空度が約 1 0 0 m T o r r に達するまで、残渣を真空中で更に乾燥した。残渣を  $N_2$  下において 1 - ( N , N - ジアリルアミノ ) - 2 , 4 - ジアミノベンゼン ( 1 . 4 2 3 0 g 、 7 . 0 0 ミリモル ) と混合した。無水 1 - メチル - 2 - ピロリジノン ( NMP 、 1 3 . 5 0 mL ) を混合物に導入して、明黄色の溶液を得た。溶液を氷浴中で 5 分間冷却した後、1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテ

40

50

トラカルボン酸二無水物 ( 1 . 5 8 4 6 g 、 8 . 0 8 ミリモル ) を  $N_2$  下で加えて明琥珀色の溶液を得て、浴をゆっくりと雰囲気温度に加温しながらこれを 1 8 時間撹拌した。得られた粘稠の溶液を、付加モノマーを用いるラジカル重合のために用いる前に、DMF ( 約 5 2 g ) によって 5 % 溶液 ( 最終溶液の全重量 : 6 9 . 4 0 2 g ) に希釈した。

#### 【 0 1 7 7 】

##### 実施例 1 3 :

次の実施例はポリアミド酸 ( P A A 4 ) の合成をシミュレートし、示す。

予備官能化開始剤 2 である N - ( t e r t - ブトキシカルボニル ) グリシン N - ( t e r t - ブトキシカルボニル ) グリシルオキシエチレンアミノカルボニル - イソプロピルアゾ ] - イソブチルアミドエチルエステル ( 0 . 3 0 1 4 g 、 0 . 5 0 ミリモル ) を 2 口丸底フラスコに導入し、 $N_2$  下において、光を排除して、氷浴中で  $CH_2Cl_2$  ( 2 mL ) と混合する。次に、フラスコに T F A /  $CH_2Cl_2$  ( 1 mL / 1 mL ) の予め混合した溶液を滴加する。得られる溶液を氷浴中で 4 時間撹拌し、その後、大部分の溶媒を  $N_2$  流によって除去する。真空度が約 1 0 0 m T o r r に達するまで、残渣を真空中で更に乾燥する。残渣を  $N_2$  下において 1 - ( N , N - ジアリルアミノ ) - 2 , 4 - ジアミノベンゼン ( 0 . 7 1 1 5 g 、 3 . 5 0 ミリモル ) と混合する。無水 1 - メチル - 2 - ピロリジノン ( N M P 、 6 . 6 3 mL ) を混合物に導入して明黄色の溶液を得る。溶液を氷浴中で 5 分間冷却した後、1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 ( 0 . 7 9 2 3 g 、 4 . 0 4 ミリモル ) を  $N_2$  下で加えて明琥珀色の溶液を得て、浴をゆっくりと雰囲気温度に加温しながらこれを 1 8 時間撹拌する。得られる粘稠の溶液を、付加モノマーを用いるラジカル重合のために用いる前に、DMF ( 約 2 6 g ) によって 5 % 溶液に希釈する。

#### 【 0 1 7 8 】

##### 実施例 1 4 :

次の実施例はハイブリッドポリマー 1 の製造をシミュレートし、示す。

##### ハイブリッドポリマー 1 :

まず、付加モノマーであるビタミン E 2 - メチル - アクリレート ( 約 0 . 0 3 5 g ) を、琥珀色のビンの中で DMF 中に溶解して 5 % の貯蔵溶液 ( 約 0 . 7 0 g ) を得る。固体モノマーである 2 - メチル - アクリル酸 6 - [ 4 - ( 2 - メトキシカルボニル - ビニル ) - フェノキシ ] - ヘキシルエステル ( 1 . 2 0 0 g ) を重合フラスコに導入し、次にビタミン E 2 - メチル - アクリレート貯蔵溶液 ( DMF 中 5 % 、 0 . 6 1 6 g ) 、 P A A 1 溶液 ( DMF / N M P 中 5 % 、 1 5 . 3 8 4 g ) 、及び DMF ( 2 . 8 0 g ) を加える。得られる溶液を 3 回の連続凍結脱気サイクルによって脱気し、真空下で密封し、次に 6 0 °C において 2 4 時間撹拌する。

#### 【 0 1 7 9 】

粗反応混合物を雰囲気温度に冷却する。粘稠の溶液を、激しく撹拌した状態で、E t O A c / ヘキサン ( 3 : 2 ( v / v ) 、エルレンマイヤーフラスコ内 1 6 4 mL ) 中にピペットで滴加する。反応フラスコを DMF ( 0 . 5 mL ) で更にすすぎ液を沈殿させる。エルレンマイヤーフラスコ内で得られる混合物を雰囲気温度において 5 分間撹拌し、その後、明澄な上澄み液をデカンテーションする。残りの懸濁液を、E t O A c / ヘキサン / D M F ( 5 4 / 3 6 / 1 0 ( v / v / v ) 、 2 x 5 0 mL ) 及び E t O A c / ヘキサン ( 3 : 2 ( v / v ) 、 2 x 5 0 mL ) の混合溶媒で更にすすぐ。最終懸濁液をブフナーフィルター漏斗で濾過する。固体を更なる E t O A c / ヘキサン ( 3 : 2 ( v / v ) 、 3 x 3 0 mL ) ですすぎ、琥珀色のビンに移し、真空度が 5 5 m T o r r 以下に達するまで真空中で乾燥する。得られる明琥珀色の溶液をハイブリッドポリマー 1 と表す。固体の一部 ( 0 . 5 0 g ) をシクロヘキサノン ( 6 . 6 4 2 9 g ) と混合して 1 8 時間揺動させた後に、7 % 貯蔵液が得られる。貯蔵液を、スピンコート及び / 又は印刷用途のために所望の濃度に、シクロヘキサノン及びエタノールで更に希釈する。

#### 【 0 1 8 0 】

##### 実施例 1 5 :

10

20

30

40

50

次の実施例はハイブリッドポリマー 2 の製造を示す。

ハイブリッドポリマー 2 :

付加モノマーであるドデシル 2 - メチル - アクリレート (約 0.035 g) を、琥珀色のビンの中で DMF 中に溶解して 5 % の貯蔵溶液 (約 0.70 g) を得た。固体モノマーである 2 - メチル - アクリル酸 6 - [ 3 - ( 4 - メトキシ - フェニル ) - アクリロイルオキシ ] - ヘキシルエステル ( 1.200 g ) を重合フラスコに導入し、次にドデシル 2 - メチル - アクリレート貯蔵溶液 ( DMF 中 5 %、0.616 g )、PAA2 溶液 ( DMF / NMP 中 5 %、15.384 g )、及び DMF ( 2.80 g ) を加えた。得られた溶液を 3 回の連続凍結脱気サイクルによって脱気し、真空下で密封し、次に 60 において 24 時間撹拌した。

10

【 0181 】

粗反応混合物を雰囲気温度に冷却した。粘稠の溶液を、激しく撹拌した状態 (撹拌速度 4) で、EtOAc / ヘキサン ( 3 : 2 ( v / v )、エルレンマイヤーフラスコ内 164 mL ) 中にピペットで滴加した。反応フラスコを DMF ( 0.5 mL ) で更にすすぎ液を沈殿させた。エルレンマイヤーフラスコ内で得られた混合物を雰囲気温度において 30 分間撹拌し、その後、明澄な上澄み液を注意深くデカンテーションした。残りの懸濁液を、EtOAc / ヘキサン / DMF ( 54 / 36 / 10 ( v / v / v )、2 × 50 mL ) 及び EtOAc / ヘキサン ( 3 : 2 ( v / v )、2 × 50 mL ) の混合溶媒ですすいだ。最終懸濁液をブフナーフィルター漏斗で濾過した。固体を更なる EtOAc / ヘキサン ( 3 : 2 ( v / v )、3 × 30 mL ) ですすぎ、琥珀色のビンに移し、真空度が 55 mTorr 以下に達するまで真空中で乾燥して、明琥珀色の固体 (約 1.80 g) (ハイブリッドポリマー 2) を与えた。固体の一部 ( 0.50 g ) をシクロヘキサノン ( 6.6429 g ) と混合して 18 時間揺動させた後に、7 % 貯蔵溶液が得られた。貯蔵溶液を、スピンコート及び / 又は印刷用途のために所望の濃度に、シクロヘキサノン及びエタノールで更に希釈した。

20

【 0182 】

実施例 16 :

次の実施例はハイブリッドポリマー 3 の製造を示す。

ハイブリッドポリマー 3 :

付加モノマーであるドデシル 2 - メチル - アクリレート (約 0.25 g) を、琥珀色のビンの中で DMF 中に溶解して 5 % の貯蔵溶液 (約 5.00 g) を得た。固体モノマーである 2 - メチル - アクリル酸 6 - [ 4 - ( 2 - メトキシカルボニル - ビニル ) - フェノキシ ] - ヘキシルエステル ( 3.4440 g ) を重合フラスコに導入し、次にドデシル 2 - メチル - アクリレート溶液 ( DMF 中 5 %、4.92 g )、及び PAA3 溶液 ( DMF / NMP 中 5 %、46.200 g ) を加えた。更なる DMF ( 5.436 g ) を重合フラスコに導入して、反応溶液を 60.00 g の全重量にした。得られた溶液を、無水酢酸 ( Ac<sub>2</sub>O、2.1968 g ) 及びピリジン ( 3.403 g ) で更に処理し、その後、3 回の連続凍結脱気サイクルによって脱気し、真空下で密封し、次に 60 において 24 時間撹拌した。

30

【 0183 】

粘稠の反応溶液を雰囲気温度に冷却し、激しく撹拌した状態で、EtOAc / ヘキサン ( 3 : 2 ( v / v )、500 mL ) 中で液滴状に沈殿させて、僅かに曇った懸濁液を得た。反応フラスコを更なる DMF ( 1.0 mL ) ですすぎ、すすぎ液を曇った混合物に加えた。30 分間撹拌した後、ヘキサン ( 200 mL ) を溶液に滴加して、生成物を綿毛状の固体として沈殿させた。混合物を雰囲気温度で 10 分間撹拌した。5 分間の静置の後、上澄み液をデカンテーションした。残渣を [ ( EtOAc / ヘキサン / DMF ) / ( 108 mL / 144 mL / 28 mL ) ( v / v / v )、2 × 280 mL ]、及び EtOAc / ヘキサン ( 3 : 4 ( v / v )、2 × 200 mL ) で洗浄し、ブフナーフィルター漏斗で濾過した。固体を EtOAc / ヘキサン ( 3 : 4、300 mL ) で更にすすぎ、風袋重量を測定した琥珀色のビン ( 40 mL ) に移し、真空中 (最終真空度 < 100 mTorr) で乾

40

50

燥して、明琥珀色の固体（5.3083 g、収率88.5%）（ハイブリッドポリマー3）を与えた。固体の一部を - ブチロラクトンと混合して室温において少なくとも18時間揺動させた後に、7%貯蔵溶液が得られた。貯蔵溶液を、スピンコート用途のために所望の濃度に、 - ブチロラクトンで更に希釈した。

#### 【0184】

実施例17：

次の実施例はハイブリッドポリマー4の製造を示す。

ハイブリッドポリマー4：

付加モノマーであるビタミンE 2-メチル-アクリレート（2.4054 g）を、琥珀色のビンの中でDMF中に溶解して5%の貯蔵溶液を得た。モノマーである2-メチル-アクリル酸6-[4-(2-メトキシカルボニル-ビニル)-フェノキシ]-ヘキシルエステル（15.81 g）及びオクタデシル2-メチル-アクリレート（3.00 g）を重合フラスコに導入し、次にビタミンE 2-メチル-アクリレート溶液（DMF中5%、46.80 g）、及びPAA3溶液（DMF/NMP中5%、177.0 g）を加えた。更なるDMF（57.39 g）を重合フラスコに導入して、反応溶液を300.00 gの全重量にした。得られた溶液を、Ac<sub>2</sub>O（8.45 g）及びピリジン（13.19 g）で更に処理し、その後、3回の連続凍結脱気サイクルによって脱気し、真空下で密封し、次に60 において24時間撹拌した。

#### 【0185】

粘稠の溶液を雰囲気温度に冷却し、激しく撹拌した状態で、EtOAc/ヘキサン（1：2（v/v）、2.5 L）中で液滴状に沈殿させて、僅かに曇った懸濁液を得た。反応フラスコを更なるDMF（8 mL）ですすぎ、すすぎ液を曇った混合物に加えた。次に、ヘキサン（850 mL）を溶液に滴加して、生成物を明琥珀色の固体として沈殿させた。混合物を雰囲気温度で15分間撹拌した。5分間の静置の後、上澄み液をデカンテーションした。固体を、EtOAc/ヘキサン（1：3、3×300 mL）ですすぎ、プフナーフィルター漏斗で濾過した。固体をEtOAc/ヘキサン（1：4、200 mL）で更にする、風袋重量を測定した琥珀色のビンに移し、真空中（最終真空度<100 mTorr）で乾燥して、明琥珀色の固体（24.92 g、収率83%）（ハイブリッドポリマー4）を与えた。固体の一部（0.8908 g）を - ブチロラクトン（11.8361 g）と混合して室温において少なくとも18時間揺動させた後に、7%貯蔵溶液を得た。貯蔵溶液を、スピンコート用途のために所望の濃度に、 - ブチロラクトンで更に希釈した。

#### 【0186】

実施例18：

次の実施例はハイブリッドポリマー5の製造をシミュレートし、示す。

ハイブリッドポリマー5：

モノマーである2-メチルアクリル酸6-[3-(4-メトキシフェニル)アクリロイルオキシ]ヘキシルエステル（1.562 g）を重合フラスコに導入し、次にPAA4溶液（DMF/NMP中5%、8.76 g）を加える。更なるDMF（9.678 g）を重合フラスコに導入して、反応溶液を20.00 gの全重量にする。得られる溶液をAc<sub>2</sub>O（0.42 g）及びピリジン（0.653 g）で更に処理して、その後、3回の連続凍結脱気サイクルによって脱気し、真空下で密封し、次に80 において24時間撹拌する。

#### 【0187】

粘稠の溶液を雰囲気温度に冷却し、激しく撹拌した状態で、EtOAc/ヘキサン（1：2（v/v）、167 mL）中に液滴状に沈殿させて、僅かに曇った溶液を与える。反応フラスコを更なるDMF（0.5 mL）ですすぎ、すすぎ液を曇った混合物に加える。次に、溶液にヘキサン（55 mL）を滴加して、生成物を白色の固体として沈殿させる。混合物を雰囲気温度において15分間撹拌する。5分間の静置の後、上澄み液をデカンテーションする。固体をEtOAc/ヘキサン（1：3、3×50 mL）ですすぎ、プフナ

ーフィルター漏斗で濾過する。固体をEtOAc/ヘキサン(1:4、50mL)で更にすすぎ、次に風袋重量を測定した琥珀色のビンに移し、真空中(最終真空度<100mTorr)で乾燥して明琥珀色の固体(ハイブリッドポリマー5)を与える。固体の一部(0.8246g)を-ブチロラクトン(10.9554g)と混合して室温において少なくとも18時間揺動させた後に、7%貯蔵溶液を得る。貯蔵溶液を、スピンコート用途のために所望の濃度に、-ブチロラクトンで更に希釈する。

#### 【0188】

実施例19:

ハイブリッドポリマー2を用いる配向層の製造:

シクロヘキサノン/エタノール(シクロヘキサノン:エタノール=4.2:1)中の1.8重量%のハイブリッドポリマー2のスピンコート用の溶液を調製した。透明インジウムスズ酸化物(ITO)被覆を有する2枚の0.9インチ×1.2インチ×厚さ1mmのソーダ石灰ガラス基板(DCI, Inc. Lenexa, KS 66219)に、シクロヘキサノン/エタノール中の1.8重量%のハイブリッドポリマー2をスピンコートした。ハイブリッドポリマー溶液を0.45ミクロンのテフロンフィルター膜を通して基板の表面上に濾過することによってスピンコートを行った。基板を2500rpmで1分間回転させて均一な薄膜を形成した。被覆した基板を100~110℃で15分間硬化させた。

10

#### 【0189】

次に、基板を、OptoAlignモデルE3-UV-600-Aランプ照射ユニット(Elsicon, Inc, Newark, DE)内で偏光紫外(UV)光に曝露した。

20

曝露の後、光学的に生起させた配向方向の平行配向で基板を組み立てた。この場合には、配向方向は偏光方向に平行であると仮定した。セル厚さは約3.4ミクロンであった。次に、セルに、アクティブマトリクス液晶ディスプレイに好適なネマチック液晶を毛細管充填した。予想通りに、液晶は、偏光子の間を見ると逆平行ネマチック配向で配向していることが観察された。液晶セルを液晶の等方点より高い温度でアニール(120℃で30分間)すると、配向の均一性が向上することが観察された。

#### 【0190】

新規なハイブリッドポリマー2を用いて製造したアニールした逆平行セルに関して、PAS-301測定システム(Elsicon, Inc., Newark, DE)を用いてプレチルトを測定し、VHR-100測定システム(Elsicon, Inc., Newark, DE)を用いてVHRを測定した。

30

#### 【0191】

基板から得られたセルを0.61J/cm<sup>2</sup>で照射すると、良好な配向の質、-0.7°のプレチルト、及び60°において0.96のVHRを示した。

実施例20:

ハイブリッドポリマー3を用いる配向層の製造:

-ブチロラクトン(BL)中の4.5重量%のハイブリッドポリマー3のスピンコート用の溶液を調製した。透明インジウムスズ酸化物(ITO)被覆を有する2枚の0.9インチ×1.2インチ×厚さ1mmのソーダ石灰ガラス基板(DCI, Inc. Lenexa, KS 66219)に、BL中の4.5重量%のハイブリッドポリマー3をスピンコートした。ハイブリッドポリマー溶液を0.45ミクロンのテフロンフィルター膜を通して基板の表面上に濾過することによってスピンコートを行った。基板を2500rpmで1分間回転させて均一な薄膜を形成した。被覆した基板を80℃で10分間硬化させた。

40

#### 【0192】

次に、基板を、OptoAlignモデルE3-UV-600-Aランプ照射ユニット(Elsicon, Inc, Newark, DE)内で偏光紫外(UV)光に曝露した。

曝露の後、基板を180℃において1時間加熱した。光学的に生起させた配向方向の平行配向で基板を組み立てた。この場合には、配向方向は偏光方向に平行であると仮定した。セル厚さは約4ミクロンであった。次に、セルに、アクティブマトリクス液晶ディスプレイに好適なネマチック液晶を毛細管充填した。予想通りに、液晶は、偏光子の間を見ると逆平行配向で配向していることが観察された。液晶セルを液晶の等方点より高い温度で

50

アニール（120 で30分間）すると、配向の均一性が向上することが観察された。

【0193】

新規なハイブリッドポリマー3を用いて製造したアニールした逆平行セルに関して、PAS-301測定システム（Elsicon, Inc., Newark, DE）を用いてプレチルトを測定し、VHR-100測定システム（Elsicon, Inc., Newark, DE）を用いてVHRを測定した。

【0194】

基板から得られたセルを0.61 J/cm<sup>2</sup>で照射すると、良好な配向の質、-1.0°のプレチルト、及び60において0.98のVHRを示した。

実施例21：

ハイブリッドポリマー4を用いる配向層の製造：

10

- ブチロラクトン（BL）中の2.5重量%のハイブリッドポリマー4のスピンコート用の溶液を調製した。透明インジウムスズ酸化物（ITO）被覆を有する2枚の0.9インチ×1.2インチ×厚さ1mmのソーダ石灰ガラス基板（DCI, Inc. Lenexa, KS 66219）に、BL中の2.5重量%のハイブリッドポリマー4をスピンコートした。ハイブリッドポリマー溶液を0.45ミクロンのテフロンフィルター膜を通して基板の表面上に濾過することによってスピンコートを行った。基板を2500 rpmで1分間回転させて均一な薄膜を形成した。

【0195】

被覆した基板を80 で15分間硬化させた。次に、基板を、OptoAlignモデルE3-UV-600-Aランプ照射ユニット（Elsicon, Inc, Newark, DE）内で偏光紫外（UV）光に曝露した。

20

【0196】

曝露の後、基板を180において1時間加熱した。次に、光学的に生起させた配向方向の平行配向で基板を組み立てた。この場合には、配向方向は偏光方向に平行であると仮定した。セル厚さは約4ミクロンであった。次に、セルに、アクティブマトリクス液晶ディスプレイに好適なネマチック液晶を毛細管充填した。予想通りに、液晶は、偏光子の間を見ると垂直配向（VA）で配向していることが観察された。液晶セルを液晶の等方点より高い温度でアニール（120 で30分間）すると、配向の均一性が向上することが観察された。

【0197】

30

新規なハイブリッドポリマー4を用いて製造したアニールしたVAセルに関して、PAS-301測定システム（Elsicon, Inc., Newark, DE）を用いてプレチルトを測定し、VHR-100測定システム（Elsicon, Inc., Newark, DE）を用いてVHRを測定した。

【0198】

基板から得られたセルを0.61 J/cm<sup>2</sup>で照射すると、良好な配向の質、-89.3°のプレチルト、及び60において0.96のVHRを示した。

【図 1】

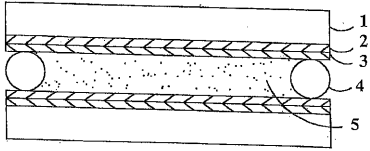


FIG. 1



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 10/60618

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - C08F 2/46 (2011.01) USPC - 522/1 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC- C08F 2/46 (2011.01); USPC- 522/1 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC- 522/5, 62, 104, 183; 526/266, 268, 316, 318, 318.1, 329.7; Patents and NPL Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PubWest (US Pat, Pub, EPO, JPO: classification, keyword), GoogleScholar; search terms: polyamic acid, polyimide, hybrid, polymer, copolymer, polymerize, addition, polyaddition, monomer, liquid crystal, initiator, azo, thermal, temperature, plasma		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ---	US 2006/0051524 A1 (GIBBONS et al.) 09 March 2006 (09.03.2006), para [0015]-[0020], [0027], [0030], [0066], [0090], [0092], [0110], [0170]	1-5, 7-12, 16, 19, 22
Y	US 4,999,215 A (AKAGI et al.) 12 March 1991 (12.03.1991), col 2-4	6
X, P	US 2010/0305230 A1 (LI et al.) 02 December 2010 (02.12.2010), para [0014]-[0020]	1-12, 16, 19, 22
Y, P	US 2010/0160561 A1 (COCA et al.) 24 June 2010 (24.06.2010), para [0037]	1-12, 16, 19, 22
Y, P	US 2010/0069520 A1 (KIM et al.) 18 March 2010 (18.03.2010), para [0024]-[0052]	1-12, 16, 19, 22
Y	KIM et al. "Synthesis of New Aromatic Polyimides with Various Side Chains Containing A Biphenyl Mesogen Unit and Their Abilities to Control Liquid-Crystal Alignments on the Rubbed Surface." Journal of Polymer Science, Part A [online], 01 August 1999 (01.08.1999) [Retrieved on 2011-01-31], Vol. 37, Iss. 15, pp. 2909-2921, Retrieved from the Internet: <URL: http://onlinelibrary.wiley.com>	1-12, 16, 19, 22
Y	US 5,186,985 A (ESTES et al.) 16 February 1993 (16.02.1993), col 8-10	1-12, 16, 19, 22
Y	US 3,912,366 A (SPROKEL) 14 October 1975 (14.10.1975), col 3	1-12, 16, 19, 22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 February 2011 (04.02.2011)		Date of mailing of the international search report <b>07 MAR 2011</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 10/60618

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

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

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☒ Claims Nos.: 13-15, 17-18, 20-21, 23-24  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

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

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

１．テフロン

(74)代理人 100092967

弁理士 星野 修

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(72)発明者 チュンホン・リ

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 4 2 5 , チェスター・スプリングス , スチュアート・ドライブ 1 3 1 3

(72)発明者 ウェイン・ギボンス

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 1 , ベア , ヨセミテ・ドライブ 1 5

F ターム(参考) 2H149 AA02 AB05 DA02 DA12 DB22 FA01Y FA15Y

2H290 AA33 BA30 BD01 BF24 CA03 DA01 DA03

4J026 HA19 HA32 HA46 HB11 HB23 HB32 HE01 HE02

4J043 PA11 YB08 YB19 YB44 YB47 YB48 YB50 ZB23