

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-140465

(P2007-140465A)

(43) 公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 520	2H049
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363	2H090
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H091
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 C	4J002
CO8K 5/23 (2006.01)	CO8K 5/23	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 28 頁)		

(21) 出願番号	特願2006-170000 (P2006-170000)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成18年6月20日 (2006.6.20)		大日本インキ化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2005-302915 (P2005-302915)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(32) 優先日	平成17年10月18日 (2005.10.18)	(74) 代理人	100124970
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	桑名 康弘
			千葉県佐倉市坂戸631番地 大日本イン
			キ化学工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	河村 丞治
			千葉県佐倉市坂戸631番地 大日本イン
			キ化学工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	西山 伊佐
			千葉県佐倉市坂戸631番地 大日本イン
			キ化学工業株式会社総合研究所内
		Fターム(参考)	2H049 BA06 BA42 BC05 BC22
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光配向膜用組成物、光配向膜の製造方法、及びこれを用いた光学異方体、光学素子、その製造方法

(57) 【要約】

【課題】 液晶セル等のシール部材に使用する接着部材、あるいは、接着部材等に使用する有機溶剤等に侵されることがない光配向膜、及びそれを使用した光学異方体を提供する。

【解決手段】 二色性化合物及びエポキシ化合物を含有する光配向膜用組成物、前記光配向膜用組成物を使用した光配向膜上に、重合性液晶組成物を塗布し、配向させた状態で重合させて得た光学異方体、及び光学素子、並びに、前記光配向膜用組成物を基板上に塗布し、該塗膜に異方性を有する光を照射した後、エポキシ化合物を硬化させる光配向膜の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二色性化合物、及び、エポキシ化合物を含有することを特徴とする光配向膜用組成物。

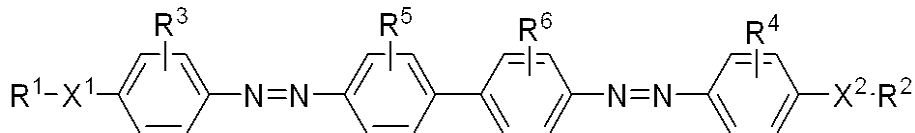
【請求項 2】

前記二色性化合物がアゾ化合物である、請求項 1 に記載の光配向膜用組成物。

【請求項 3】

前記二色性化合物が一般式 (1) で表されるアゾ化合物である、請求項 1 に記載の光配向膜用組成物。

【化 1】



10

・・・ (1)

(式中、 R^1 、 R^2 は、各々独立して、ヒドロキシ基、又は (メタ) アクリロイル基、(メタ) アクリロイルオキシ基、(メタ) アクリルアミド基、ビニル基、ビニルオキシ基、及びマレイミド基からなる群から選ばれる重合性官能基を表す。

X^1 は、 R^1 がヒドロキシ基の場合、単結合を表し、 R^1 が重合性官能基の場合、 $-(A^1-B^1)_m-$ で表される連結基を表し、

20

X^2 は、 R^2 がヒドロキシ基の場合、単結合を表し、 R^2 が重合性官能基の場合、 $-(A^2-B^2)_n-$ で表される連結基を表す。ここで、 A^1 及び A^2 は各々独立して単結合、又は二価の炭化水素基を表し、 B^1 及び B^2 は各々独立して単結合、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-NH-$ を表す。 m 及び n は各々独立して 0～4 の整数を表す。但し、 m 又は n が 2 以上のとき、複数ある A^1 、 B^1 、 A^2 及び B^2 は同じであっても異なっても良い。但し、二つの B^1 又は B^2 の間に挟まれた A^1 又は A^2 は、単結合ではないものとする。 R^3 および R^4 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化メトキシ基、シアノ基又は水酸基、 $-OR^7$ (但し、 R^7 は、炭素原子数 2～6 のアルキル基、炭素原子数 3～6 のシクロアルキル基、または炭素原子数 1～6 の低級アルコキシ基で置換された炭素原子数 1～6 のアルキル基を表す) を表す。但し、カルボキシ基はアルカリ金属と塩を形成していても良い。

30

R^5 および R^6 は各々独立して、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、アミノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、又はヒドロキシ基を表す。但し、カルボキシ基、スルホ基はアルカリ金属と塩を形成していても良い。)

【請求項 4】

前記エポキシ化合物が、分子内に少なくとも 2 つ以上の反応性エポキシ基を有する請求項 1 に記載の光配向膜用組成物。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の光配向膜用組成物を基板上に塗布した後、該塗膜に異方性を有する光を照射する光配向膜の製造方法において、光を照射した後、エポキシ化合物を硬化させることを特徴とする光配向膜の製造方法。

40

【請求項 6】

請求項 1 に記載の光配向膜用組成物を使用した光配向膜上に、重合性液晶組成物を塗布し、配向させた状態で重合させて得た光学異方体。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の光配向膜用組成物を基板上に塗布する工程 1 と、

該塗膜に異方性を有する光を照射する工程 2 と、

重合性液晶組成物を塗布し配向させた状態で重合させる工程 3 をこの順に行う、請求項 6 に記載の光学異方体の製造方法であって、

50

前記工程 1 の後から前記工程 3 の後までの間に、エポキシ化合物を硬化させる工程を有することを特徴とする光学異方体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の光学異方体を使用することを特徴とする光学素子。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の光配向膜用組成物を基板上に塗布する工程 1 と、
該塗膜に異方性を有する光を照射する工程 2 と、
重合性液晶組成物を塗布し配向させた状態で重合させて光学異方体を得る工程 3 と、
前記光学異方体を設置した光学素子を得る工程 4 とをこの順に行う、請求項 8 に記載の光学素子の製造方法であって、
前記工程 1 の後から前記工程 4 の間に、エポキシ化合物を硬化させる工程を有することを特徴とする光学素子の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示素子や光学異方体の液晶配向膜として有用な、光配向膜用組成物に関し、更に該光配向膜用組成物からなる光配向膜を使用した光学異方体に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置においては、液晶の分子配列の状態を電場等の作用によって変化させて、これに伴う光学特性の変化を表示に利用している。多くの場合、液晶は二枚の基板の間隙に注入して使用するが、この液晶分子を特定の方向に配列させるために、基板の内側に液晶配向膜を配置する。

30

また最近では、液晶セルと偏光板との間に使用する光学異方体の一種である光学補償シート（位相差板）として、重合性液晶材料を配向させた状態で硬化させて得た光学異方体の需要が伸びており、これにも液晶配向膜が使用される。

【0003】

従来、液晶配向膜としては、ポリイミド等の高分子の膜を一方向に布等で摩擦したラビング膜が使用される。しかしながら、ラビング法では機械的に擦ることによる高分子膜表面の微細な傷が、液晶配向欠陥の原因となったり、ラビング時の押し付け圧の不均一性などにより、配向ムラが生じたりすることで、液晶素子の精細度が低下するという問題がある。

40

また、光学補償シート（位相差板）は、広波長帯域化や視野角安定性を高精度化させる目的で使用する場合も多く、その場合は、例えば 1/4 波長板と 1/2 波長板との積層体、あるいは、A-Plate と C-Plate との積層体を使用される。しかし、該積層体を製造する方法、即ち液晶配向膜層を作成後、重合性液晶層を硬化させる工程を繰り返す場合、重合性液晶層をラビングで作成したのでは、装置が非常に大がかりとなり、連続的に作成することができない。従って、液晶配向膜、及び液晶層の全ての積層工程を連続的に行うことができるような、液晶配向膜を得る方法が求められている。

【0004】

このような問題を解決するために、近年ラビングを行わない液晶配向膜作製技術が注目されている。とりわけ、基板上に設けた塗膜に何らかの異方性を有する光を照射すること

50

で液晶の配向を得る光配向法は、量産性に優れ、大型の基板にも対応できることから実用化が期待されている。

このような光配向膜となり得るものとしてはアゾベンゼン誘導体のように光異性化反応をする二色性化合物、シンナメート、クマリン、カルコン等の光二量化反応を生じる部位を有する化合物やポリイミドなど異方的な光分解を生じる化合物がある（非特許文献1）。この中で、今最も配向性のよい光配向材料はアゾベンゼン誘導体のように光異性化反応をする二色性化合物であり、数々の研究がなされている。（なおここでいう感度とは、十分な配向規制力が得られるのに必要な照射エネルギーが小さいことを意味する。）

【0005】

二色性化合物とは、分子の発色団による光吸収スペクトルが直線偏光の偏波面の方向によって異なる性質（以下、二色性と称す）を示す化合物をいい、アゾベンゼン骨格、アントラキノン骨格、キノフタロン骨格、ペリレン骨格を有する化合物が挙げられる。光配向膜材料としては、アゾベンゼン骨格等を有する低分子化合物（例えば、特許文献1、非特許文献2）、アゾベンゼン骨格等を有する低分子化合物に重合性基を導入した重合性化合物（例えば、特許文献2）、アゾベンゼン骨格やアントラキノン骨格をペンダントさせた高分子化合物（例えば、特許文献3）、低分子の二色性化合物にポリマーを添加した組成物等等（例えば、特許文献4）が知られている。

【0006】

しかし該化合物を使用した光配向膜はいずれも、液晶セルに組み立てる段階で使用するシール剤等の接着部材で侵されることがあった。あるいは、該光配向膜上に重合性液晶組成物を塗布する場合、重合性液晶組成物の組成によっては光配向膜の配向性が乱れ、均一な光学異方体を得られないこともあった。また、液晶配向膜層を作成後、重合性液晶層を硬化させる工程を塗布法で繰り返す際、希釈剤として使用する溶剤等によって、既に作成後の液晶配向膜層や重合性液晶層が侵されることがあった。

【0007】

【非特許文献1】液晶、第3巻、第4号、262(1999)

【非特許文献2】Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2000 (352), p27, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2001(360), p81, Liquid Crystals, 2002(29), p1321

【特許文献1】特開平5-232473号公報

【特許文献2】特開2002-250924号公報

【特許文献3】特開平7-247319号公報

【特許文献4】特開平11-133431号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

発明が解決しようとする課題は、液晶セル等のシール部材に使用する接着部材、あるいは、接着部材等に使用する有機溶剤等に侵されることがない光配向膜、及びそれを使用した光学異方体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

接着剤等に侵される最も大きな原因は、接着剤等に使用している原料、例えば硬化性化合物（エポキシ系接着剤であればエポキシ化合物、アクリル系接着剤であればアクリレート等）や、希釈目的で使用する有機溶剤等に光配向膜が侵されることがある。

本発明者らは、二色性化合物にエポキシ化合物を添加し、硬化させた光配向膜が、接着剤として最も汎用に使われているエポキシ系接着剤にも侵されない光配向膜であることを見だし、該光配向膜を使用することで、接着剤等の部材に侵されることがない液晶セルを得ることができ、また、該光配向膜を使用することで、塗布法により異なる異方性を有する複数の光学異方体を重ね合わせた積層体を作成する際にも、希釈溶剤等に侵されることがなく、配向の乱れのない光学異方体を得ることができることを見だし、上記課題を解決した。

10

20

30

40

50

【0010】

即ち、本発明は、二色性化合物、及び、エポキシ化合物を含有する光配向膜用組成物を提供する。

【0011】

また、本発明は、前記記載の光配向膜用組成物を基板上に塗布した後、該塗膜に異方性を有する光を照射する光配向膜の製造方法において、光を照射した後、エポキシ化合物を硬化させる光配向膜の製造方法を提供する。

【0012】

また、本発明は、前記記載の光配向膜用組成物を使用した光配向膜上に、重合性液晶組成物を塗布し、配向させた状態で重合させて得る光学異方体を提供する。

10

【0013】

また、本発明は、前記記載の光配向膜用組成物を基板上に塗布する工程1と、該塗膜に異方性を有する光を照射する工程2と、重合性液晶組成物を塗布し配向させた状態で重合させる工程3をこの順に行う、前記記載の光学異方体の製造方法であって、前記工程1の後から前記工程3の後までの間に、エポキシ化合物を硬化させる工程を有する光学異方体の製造方法を提供する。

【0014】

また、本発明は、前記記載の光学異方体を使用する光学素子を提供する。

【0015】

20

また、本発明は、前記記載の光配向膜用組成物を基板上に塗布する工程1と、該塗膜に異方性を有する光を照射する工程2と、重合性液晶組成物を塗布し配向させた状態で重合させる光学異方体を得る工程3と、前記光学異方体を設置した光学素子を得る工程4とをこの順に行う、前記記載の光学素子の製造方法であって、前記工程1の後から前記工程4の間に、エポキシ化合物を硬化させる工程を有する光学素子の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の光配向膜用組成物を使用することで、接着部材、あるいは、接着部材等に使用する有機溶剤に侵されることがない光配向膜、及び光学異方体を得ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

(光配向膜用組成物)

(二色性化合物)

本発明で用いる二色性化合物としては、1分子中に少なくとも1個の光異性化反応により液晶配向機能を発現する光配向性基(以下、光配向性基と略す)を有する化合物が好ましい。特に分子の発色団による光吸収スペクトルが直線偏光の偏波面の方向によって異なる性質(以下、二色性と称す)を示すアゾベンゼン骨格、アントラキノン骨格、キノフタロン骨格、ペリレン骨格を有する化合物が好ましく、アゾベンゼン骨格、又はアントラキノン骨格を有する化合物は、偏光照射により良好な光配向性を示す点で特に好ましく、アゾベンゼン骨格を有する化合物(以下、アゾ化合物と略す)が光に対する感度が最も高いので最も好ましい。

40

【0018】

本発明で使用するアゾ化合物としては公知のものを使用することができる。例えば、ダイレクトイエロー1、ダイレクトイエロー12、ダイレクトイエロー26、ダイレクトイエロー28、ディスパースイエロー7、ディスパースイエロー9、アシッドイエロー9、アシッドイエロー36、アシッドオレンジ8、モルダントイエロー1、モルダントイエロー10、モルダントイエロー12、等が挙げられる。

【0019】

50

また、本発明で使用するアゾ化合物は、重合性基を有していてもよい。重合性基を有するアゾ化合物は、例えば、ヒドロキシ基を有するアゾ化合物に、公知の方法により、重合性基を有するカルボン酸、重合性基を有するカルボン酸クロライド、重合性基を有するカルボン酸無水物、などを反応させることによって、容易に合成することができる。また、ヒドロキシ基を有するアゾ化合物は、公知の方法によって容易に合成することができる。

【0020】

(重合性基)

重合性基としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、ビニルオキシ基、マレイミド基、アジド基、クロロメチル基、エポキシ基、などが挙げられ、重合性基を有する誘導体としてケイ皮酸誘導体、チミン誘導体等が挙げられる。これらの中でも、光重合や熱重合が比較的容易なことから、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、マレイミド基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、ビニルオキシ基が好ましく、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、マレイミド基、又は(メタ)アクリルアミド基がより好ましい。また、これらの重合性基は、アルキレン基及び／又はフェニレン基の如き連結基を介して、アゾベンゼン誘導体と結合していてもよく、該連結基は、エステル結合、エーテル結合、イミド結合又はアミド結合を有していてもよい。

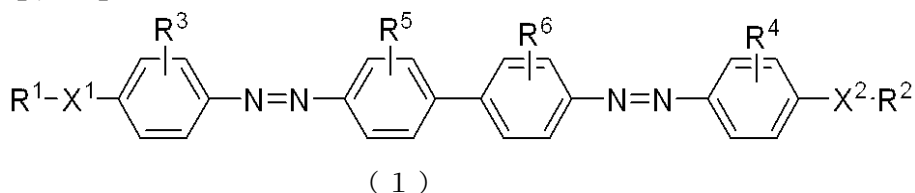
光配向性基を有する化合物が重合性基を有する場合は、光配向後、冷却工程を経て、配向性を上昇させた後、その配向状態を重合性基を用いて重合を行い配向を固定化することが好ましい。

【0021】

本発明で使用するアゾ化合物の中でも、一般式(1)で表される化合物は、水あるいは極性有機溶媒に高い溶解性を示し、かつガラス等に対して良好な親和性を示す。該化合物を水あるいは極性有機溶媒に溶解してなる光配向膜用組成物を、ガラス等の基板に塗布した後、水あるいは極性有機溶媒を除去するだけで、基板上に一様で、かつ安定な光配向膜用塗膜を形成することができる。

【0022】

【化1】



【0023】

一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、各々独立して、ヒドロキシ基、又は(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、ビニルオキシ基、及びマレイミド基からなる群から選ばれる重合性官能基を表す。 R^1 および R^2 が重合性官能基であると、光や熱に対する安定性の点で好ましい。重合性基の中では、特に(メタ)アクリロイルオキシ基が好ましい。また、マレイミド基は、重合開始剤が不要となるので、より好ましい。

【0024】

X^1 は R^1 がヒドロキシ基の場合、単結合を表し、 R^1 が重合性官能基の場合、 $-(A^1-B^1)_m-$ で表される連結基を表し、 X^2 は、 R^2 がヒドロキシ基の場合、単結合を表し、 R^2 が重合性官能基の場合、 $-(A^2-B^2)_n-$ で表される連結基を表す。ここで、 A^1 及び A^2 は各々独立して単結合、又は二価の炭化水素基を表す。二価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き炭素数1~18の直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリエチレン基、2-メチルトリエチレン基、1-メチルテトラエチレン基、2-メチルテトラエチレン基、1-メチルペンタメ

チレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基の如き炭素数1～18の分枝状アルキレン基；p-フェニレン基の如きフェニレン基；2-メトキシ-1, 4-フェニレン基、3-メトキシ-1, 4-フェニレン基、2-エトキシ-1, 4-フェニレン基、3-エトキシ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリメトキシ-1, 4-フェニレン基の如き炭素数1～18の直鎖状又は分枝上アルコキシ基を有するフェニレン基；2, 6-ナフタレンジイル基の如きアリーレン基が挙げられる。B¹及びB²は各々独立して単結合、-O-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-O-、又は-O-CO-NH-を表す。m及びnは各々独立して0～4の整数を表す。但し、m又はnが2以上のとき、複数あるA¹、B¹、A²及びB²は同じであっても異なっても良い。但し、二つのB¹又はB²の間に挟まれたA¹又はA²は、単結合ではないものとする。R⁷、R⁸が(メタ)アクリロイルオキシ基である場合、連結基X³、X⁴としてアルキレンオキシフェニレン基が-CO-O-結合している形態が、高い配向規制力を得るために、これらの中で特に好ましい。

10

【0025】

R³ および R⁴ は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化メトキシ基、シアノ基、ニトロ基、-OR⁷（ただしR⁷は、炭素原子数1～6の低級アルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基又は炭素原子数1～6の低級アルコキシ基で置換された炭素原子数1～6の低級アルキル基を表す）、炭素原子数1～4のヒドロキシアルキル基、又は-CONR⁸R⁹（R⁸及びR⁹は、各々独立して水素原子又は炭素原子数1～6の低級アルキル基を表す）、またはメトキシカルボニル基を表す。但し、カルボキシル基はアルカリ金属と塩を形成していてもよい。

20

ハロゲン原子としては、フッ素原子や塩素原子が挙げられる。ハロゲン化メチル基としては、トリクロロメチル基やトリフルオロメチル基が挙げられる。ハロゲン化メトキシ基としては、クロロメトキシ基やトリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

R⁷の炭素原子数1～6の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、1-メチルエチル基等が挙げられる。R⁷で表される炭素原子数1～6の低級アルコキシ基で置換された炭素原子数1～6の低級アルキル基としては、メトキシメチル基、1-エトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

炭素原子数1～4のヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基等が挙げられる。

30

R⁸、及び、R⁹で表される炭素原子数1～6のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、1-メチルエチル基等が挙げられる。

これらの中でも、ハロゲン原子、カルボキシル基、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化メトキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシメチル基、カルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、シアノ基が好ましく、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、またはトリフルオロメチル基は良好な配向性が得られる点で特に好ましい。

【0026】

また、R³及びR⁴は、4, 4'-ビス(フェニルアゾ)ビフェニル骨格の両端のフェニレン基のメタ位に置換していると、優れた光配向膜が得られ、特に好ましい。

40

【0027】

R⁵およびR⁶は各々独立して、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、アミノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、又はヒドロキシ基、を表す。但し、カルボキシル基、スルホ基は、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属と塩を形成していてもよい。これらの中でも、基板表面に均一に光配向膜を形成するためにはガラスやITOなどの透明電極に親和性が高い官能基が好ましく、カルボキシル基又はその塩、スルホ基又はその塩、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基が特に好ましい。また、R⁵およびR⁶は、4, 4'-ビス(フェニルアゾ)ビ

50

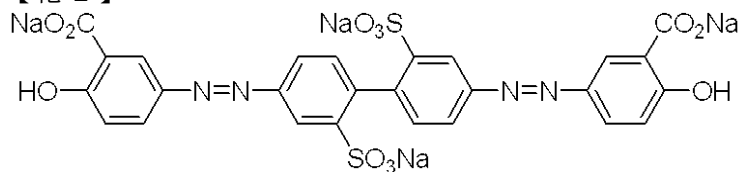
フェニル骨格の 2、2' 位に置換していると、優れた光配向性が得られ、特に好ましい。

【0028】

一般式(1)で表されるアゾ化合物は、例えば、特開平5-232473号公報に記載の化合物が上げられる。中でも、下記構造のアゾ化合物が好ましい。

【0029】

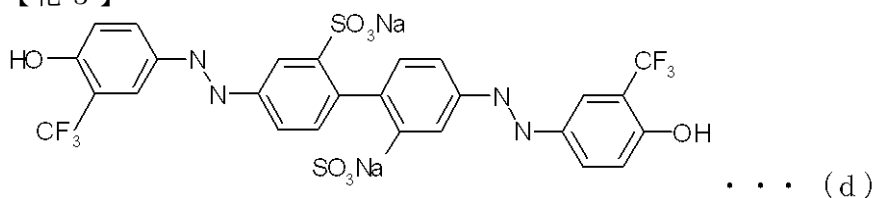
【化2】



10

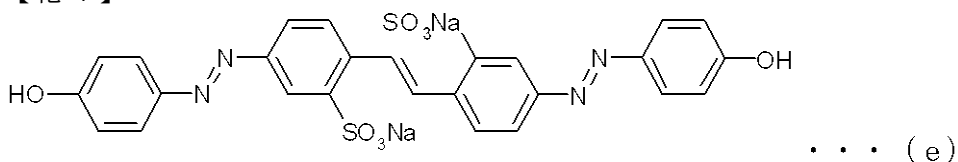
【0030】

【化3】



【0031】

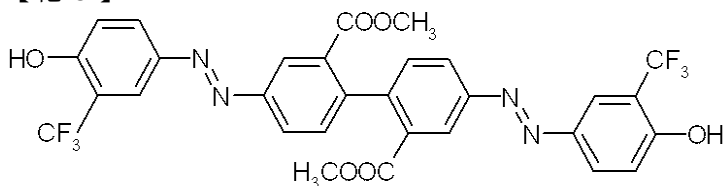
【化4】



20

【0032】

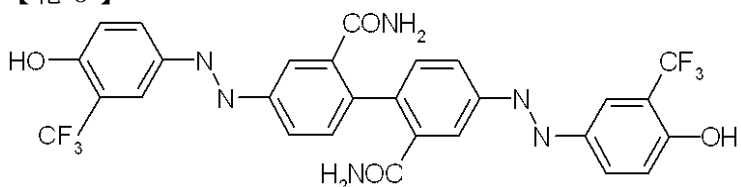
【化5】



30

【0033】

【化6】



40

【0034】

本発明で使用する光配向性基を有する化合物は、各々単独で使用することもできるし、2種類以上混合して使用することもできる。

【0035】

(エポキシ化合物)

本発明で使用するエポキシ化合物は、具体的には少なくとも2つ以上の反応性エポキシ基を有している化合物が好ましい。具体的には、例えば、エチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、

50

グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールまたは水添ビスフェノールA、等の脂肪族ポリオール、ジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシフェニルエーテル、ジヒドロキシベンゾフェノン、クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノールホルムアルデヒド、ナフトールフェニルアルデヒド樹脂、メチレンビスアニリン、ジヒドロキシナフタレン、ナフトールダイマー、テトラメチルビスフェノール、レゾルシン、ヒドロキノン、カテコール等の芳香族ポリオールのポリグリシジルエーテル化合物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリテトラエチレングリコール、等のポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル化合物、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのポリグリシジルエーテル化合物、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、プロパントリカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸もしくはトリメリット酸、等の脂肪族ないしは芳香族ポリカルボン酸のポリグリシジルエーテル化合物、ブタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン、ドデカジエン、シクロオクタジエン、 α -ピネンもしくはビニルシクロヘキセン、等の炭化水素系ジエンのビスエポキシド化合物、ビス（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペートもしくは3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、等の脂環族ポリエポキシ化合物などが挙げられる。これらのエポキシ化合物は1種類で用いてもよく、2種類以上混合して用いてもよい。また、これらのエポキシ化合物は、分子量、その他の物性にも特に制限はないが、配合が容易であることから、通常分子量100～3000程度のものを使用する。

10

【0036】

20

前記二色性化合物とエポキシ化合物との配合比は特に限定はないが、二色性化合物の添加量があまりに少なすぎると十分な配向規制力が得られない可能性があり、エポキシ化合物の添加量があまりに少なすぎると溶剤に対する耐性が十分得られない可能性があるので、通常は二色性化合物：エポキシ化合物が95：5～10：90となるようにするのが好ましく、90：10～20：80となるように配合するのが好ましい。

【0037】

本発明で使用する光配向膜用組成物は、必要に応じて、エポキシ硬化剤、あるいは、エポキシ硬化促進剤を使用することができる。エポキシ硬化剤としては、公知慣用の加熱硬化型のエポキシ硬化剤が挙げられ、特に限定されないが、例えば、アミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などの硬化剤を使用することができる。使用する硬化剤の種類により、硬化温度を適宜選択することができる。光配向膜を得る場合は、室温硬化可能な硬化剤を選択すれば、別段加熱工程を設ける必要はない。また、光学異方体や光学素子を得る場合、該製造工程中に加熱工程を有する場合、例えば重合性液晶層を重合させる工程として加熱工程を有する場合は、その熱を利用することでエポキシ化合物を硬化させることができる。その場合硬化剤は、該加熱工程にかかる温度を考慮して選択することができる。

30

硬化剤の例として、アミン系化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、ペンタエチレンヘキサミンなどの脂肪族ポリアミン類、メタキシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミンなどの芳香族ポリアミン類や、1，3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミンなどの脂環族ポリアミン類等、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂などが挙げられる。また、酸無水物系化合物としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。また、フェノール系化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラールキル樹脂、ナフトールアラールキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール-

40

50

フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトールークレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂やこれらの変性物などが挙げられる。これらのアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物等の硬化剤は単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

【0038】

エポキシ硬化促進剤としては、公知慣用の加熱硬化型の各種硬化触媒が挙げられ、例えば2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのトリアルキルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビスクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7(以下DBUと略称する)などのアミン化合物、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンなどの有機ホスフィン化合物、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイトなどの有機ホスファイト化合物などが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上の混合物として使用することができる。

10

【0039】

(溶剤)

本発明で使用する光配向膜用組成物は、塗布性を良好にする目的で、通常溶媒を使用する。溶媒に使用する溶剤としては、特に限定はないが、前記化合物が良好な溶解性を示す溶媒が使用する。例えば、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール等のジオール系溶剤、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール等のエーテル系溶剤、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、γ-ブチロラクトン、クロロベンゼン、ジメチルスルホキシド、等が挙げられる。これらは、単独で使用することもできるし、2種類以上混合して使用することもできる。また、本発明の効果を損なわない範囲で、公知慣用の添加剤を添加してもよい。

20

通常、固形分比が0.2質量%以上となるように調製する。中でも0.5~10質量%となるように調製することが好ましい。

30

【0040】

(添加剤)

本発明で使用する光配向膜用組成物を均一に塗布し、膜厚の均一な光配向膜を得るために、汎用の添加剤を使用することもできる。例えば、レベリング剤、チキソ剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、抗酸化剤、表面処理剤、等の添加剤を液晶の配向能を著しく低下させない程度添加することができる。

【0041】

(光配向膜、光配向膜を有する光学異方体あるいは光学素子の製造方法)

本発明の光配向膜用組成物を使用して光配向膜を得るには、該光配向膜用組成物を基板上に塗布乾燥した後に、紫外線、あるいは、可視光線等の異方性を有する光を照射し、光配向性を有する化合物を配向させる。その後、エポキシ化合物を硬化させることで、光配向膜を得ることができる。これにより、液晶表示セル等のシール部材に使用している原料、例えば硬化性化合物(エポキシ系接着剤であればエポキシ化合物、アクリル系接着剤であればアクリレート等)や、希釈目的で使用する有機溶剤等に侵されなくなるので、表示部分の配向が均一な液晶表示セルを得ることができる。

40

【0042】

また本発明の光配向膜用組成物を使用して光学異方体を得るには、前記記載の光配向膜上に重合性液晶を塗布し、配向させた状態で重合させる。通常は、前記記載の光配向膜用組成物を基板上に塗布する工程1と、該塗膜に異方性を有する光を照射する工程2と、重合性液晶組成物を塗布し配向させた状態で重合させる工程3をこの順に行う。エポキシ化

50

合物を硬化させる工程は、前記工程 1 の後から前記工程 3 の後までの間に入れればよく、エポキシ化合物の硬化を加熱で行う場合は、該塗膜に異方性を有する光を照射する工程 2 と重合性液晶組成物を塗布する工程との間に入れる方法が光配向膜の配向規制力を保持しつつ、エポキシ化合物の硬化により光配向膜の耐溶剤性が向上する理由から好ましい。

場合によっては、光学異方体を数層にわたり積層することもできる。その場合は前記工程を複数繰り返せばよく、光学異方体の積層体を形成することができる。

あるいは、本発明の光配向膜用組成物を使用して光学素子を得るには、前記記載の光配向膜用組成物を基板上に塗布する工程 1 と、該塗膜に異方性を有する光を照射する工程 2 と、重合性液晶組成物を塗布し配向させた状態で重合させる光学異方体を得る工程 3 と、前記光学異方体を設置した光学素子を得る工程 4 とをこの順に行う。エポキシ化合物を硬化させる工程は、前記工程 1 の後から前記工程 4 の間にいれればよく、エポキシ化合物の硬化を加熱で行う場合は、該塗膜に異方性を有する光を照射する工程 2 と重合性液晶組成物を塗布する工程との間に入れる方法が光配向膜の配向規制力を保持しつつ、エポキシ化合物の硬化により光配向膜の耐溶剤性が向上する理由から好ましい。

10

20

【0043】

(塗布、基板)

本発明で使用する基板は、液晶表示素子や光学異方体に通常使用する基板であって、光配向膜用組成物溶液の塗布後の乾燥時、あるいは液晶素子製造時における加熱に耐えうる耐熱性を有する材料であれば、特に制限はない。そのような基板としては、ガラス基板、セラミックス基板や高分子材料基板、等が挙げられる。高分子材料基板としては、セルロース誘導体、ポリシクロオレフィン誘導体、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアリレート、ナイロン、ポリスチレン等を使用することができる。

塗布法としては、スピンコーティング法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット法、ダイコーティング法、ディッピング等、公知慣用の方法を行うことができる。通常は、有機溶剤で希釈した溶液を塗布するので、塗布後は乾燥させ、光配向膜用塗膜を得る。

【0044】

(光異性化工程)

前記方法により得た光配向膜用塗膜に、異方性を有する光を照射して液晶配向機能を付与（以下、光異性化工程と略す）して、光異性化した光配向膜用塗膜を作成する。光異性化工程で使用する、異方性を有する光としては、直線偏光や楕円偏光等の偏光、もしくは基板面に対して斜めの方向から非偏光があげられる。偏光は直線偏光、楕円偏光のいずれでも良いが、効率よく光配向を行うためには、消光比の高い直線偏光を使用することが好ましい。

30

【0045】

また、光照射装置において偏光を得るためには偏光フィルタ等を使用する必要があるが、膜面に照射される光強度が減少するといった欠点があるが、膜面に対して斜め方向から非偏光を照射する方法では、照射装置に偏光フィルタ等を必要とせず、大きな照射強度が得られ、光配向のための照射時間を短縮することができるという利点がある。このとき、非偏光の入射角は基板法線に対して $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ の範囲が好ましく、照射面における照射エネルギーの均一性、得られるプレチルト角、配向効率等を考慮すると、 $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$ の範囲が更に好ましく、 45° が最も好ましい。

40

照射する光は、使用する化合物の光配向性基が吸収を有する波長領域の光であれば良い。例えば光配向性基がアゾベンゼン構造を有する場合は、アゾベンゼンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による強い吸収がある、波長 $350 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲の紫外線が特に好ましい。

【0046】

照射光の光源としては、キセノンランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、KrF、ArF等の紫外光レーザー等が挙げられる。特に光配向性基がアゾベンゼン構造を有する場合は、 365 nm の紫外線の発光強度が特に大きい超高圧水

50

銀ランプを有効に使用することができる。

前記光源からの光を偏光フィルタやグラントムソン、グランテラー等の偏光プリズムを通すことで紫外線の直線偏光を得ることができる。

また、偏光、非偏光のいずれを使用する場合でも、照射する光は、ほぼ平行光であることが特に好ましい。

【0047】

また、偏光を照射する際に、フォトリソを使用すれば、光配向膜にパターン状に2以上の異なった方向に液晶配向能を生じさせることができる。具体的には、本発明の光配向膜用組成物を塗布乾燥した後に、基板にフォトリソを被せて全面に偏光もしくは非偏光を照射し、パターン状に露光部分に液晶配向能を与える。必要に応じてこれを複数回繰り返すことで、複数方向に液晶配向能を生じさせることができる。 10

【0048】

さらに場合によっては、前記光異性化工程の後に光配向膜を冷却することもできる。冷却方法としては、光異性化した光配向膜用塗膜が冷却されればよく、例えば、コールドプレート、チャンバー、低温恒温器等、公知慣用の冷却装置で基板ごと冷却を行う。

冷却条件としては、冷却温度が20℃で1分以上であるが、冷却温度が20℃よりも低い場合は、その限りではない。冷却温度としては、使用する溶剤の融点以上であればよいが、通常-40℃～20℃の範囲が好ましい。液晶配向機能が向上した、より安定な光配向膜を得るには10℃以下が好ましく、冷却時間としては5分以上が好ましい。さらに冷却時間を短縮させるには冷却温度は5℃以下が好ましい。 20

また、結露防止のため、冷却をする際に乾燥空気や窒素、アルゴン雰囲気下で行ってもよいし、乾燥空気や窒素等を基板に吹きかけながら冷却してもよい。

【0049】

(加熱工程)

次にエポキシ化合物を硬化させる。該硬化を熱によって行う場合は、前記光異性化工程後に行う。加熱方法は公知の方法でよく、通常は基板ごと加熱する。加熱温度は、使用するエポキシ化合物、硬化剤、硬化促進剤の反応速度にもよるが、通常は80～300度の範囲が好ましく、80～200度の範囲が特に好ましく、100～200度の範囲が更に好ましい。

加熱工程は、前述の通り、光異性化工程後であるならば、目的とする光配向膜や光学異方体、あるいは該光学素子を作成する工程のうち、どの工程に組み入れても構わない。 30

本発明の光配向膜を使用した光学異方体を得る場合は重合性液晶組成物を重合させる工程があるが、該重合方法として熱を利用すると、光配向膜中のエポキシ化合物も同時に硬化させることができる。また、本発明の光配向膜を使用した液晶セルを得る場合は、セル作成工程中の加熱工程を利用して光配向膜中のエポキシ化合物を硬化させることもできる。例えば、エポキシ系シール剤等を熱硬化させる際の熱を利用すると、一度に硬化させることができ効率的である。この方法は、シール剤と光配向膜界面とがより強固に接着するのでなお効果的である。

【0050】

本発明で使用する二色性化合物が重合性基を有する場合は、前記光異性化工程後、その配向状態を固定化することもできる。その際は、活性エネルギー線を照射するか、又は加熱することにより行う。活性エネルギー線としては、光配向操作で使用する光と異なる波長の光、即ち、光配向膜用組成物で使用する化合物の光配向性基が吸収しない波長領域の光が好ましく、具体的には、200～320nmの波長の非偏光な紫外光を照射することが好ましい。これにより、光配向操作で固定されている光配向膜用組成物の配向状態を乱さずに、重合させることができる。一方、重合工程を加熱によって行う場合は、前記加熱工程と兼ねて行うことができる。 40

【0051】

本発明の光配向膜は、エポキシ化合物を添加して硬化させているので、既存のシール剤の原材料として使用されるエポキシ化合物とのなじみもよく、また、粘度調製等の目的で 50

使用される、例えば、ソルベントナフタ、デカリン、トルエン、キシレン、p-シメン、 α -ピネン、p-メンタン、テレピン油等の炭化水素系溶剤、ジクロロペンタンのようなハロゲン化炭化水素系溶剤、n-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール系溶剤、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-（エトキシエトキシ）エタノール、2-（ブトキシエトキシ）エタノール、ジエチレングリコールジエチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、等のエーテルエステル系溶剤、エトキシプロピオン酸エチル、マロン酸ジメチルのようなエステル系溶剤、メチルイソブチルケトン、メシチルオキシド、ホロン、シクロヘキサノンのようなケトン系溶剤；ジエチルアセタール、ジアセトンアルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、等の溶剤に対しても耐性を示す。

10

【0052】

（重合性液晶組成物）

本発明で得られた光配向膜を使用して光学異方体を得る際に使用する重合性液晶組成物は、単独又は他の液晶化合物との組成物において液晶性を示す、重合性基を有する化合物を含む液晶組成物である。例えば、Handbook of Liquid Crystals (D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill 編集、Wiley-VCH 社発行、1998年)、季刊化学総説No. 22、液晶の化学（日本化学会編、1994年）、あるいは、特開平7-294735号公報、特開平8-3111号公報、特開平8-29618号公報、特開平11-80090号公報、特開平11-148079号公報、特開2000-178233号公報、特開2002-308831号公報、特開2002-145830号公報に記載されているような、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基等の構造が複数繋がったメソゲンと呼ばれる剛直な部位と、（メタ）アクリロイル基、ビニルオキシ基、エポキシ基といった重合性官能基とを有する棒状重合性液晶化合物、あるいは特開2004-2373号公報、特開2004-99446号公報に記載されているようなマレイミド基を有する棒状重合性液晶化合物、あるいは特開2004-149522号公報に記載されているようなアリルエーテル基を有する棒状重合性液晶化合物、あるいは、例えば、Handbook of Liquid Crystals (D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill 編集、Wiley-VCH 社発行、1998年)、季刊化学総説No. 22、液晶の化学（日本化学会編、1994年）や、特開平07-146409号公報に記載されているディスコティック重合性化合物があげられる。中でも、重合性基を有する棒状液晶化合物が、液晶温度範囲として室温前後の低温を含むものを作りやすく好ましい。

20

30

【0053】

（重合開始剤）

前記重合性液晶組成物を重合させるには、一般には紫外線等の光照射あるいは加熱により行う。光照射によって行う場合に使用する光重合開始剤としては公知慣用のものが使用でき、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（メルク社製「ダロキュア1173」）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア184」）、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（メルク社製「ダロキュア1116」）、2-メチル-1-[(メチルチオ)フェニル]-2-モリホリノプロパン-1-（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア907」）。ベンジルメチルケタール（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア651」）。2,4-ジエチルチオキサントン（日本化薬社製「カヤキュアDET X」）とp-ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬社製「カヤキュアEPA」）との混合物、イソプロピルチオキサントン（ワードプレキンソップ社製「カンタキュア-IT X」）とp-ジメチルアミノ安

40

50

息香酸エチルとの混合物、アシルフォスフィンオキシド（BASF社製「ルシリントポ」）、などが挙げられる。光重合開始剤の使用量は重合性液晶化合物に対して10質量%以下が好ましく、0.5～5質量%が特に好ましい。

【0054】

また、熱重合の際に使用する熱重合開始剤としては公知慣用のものが使用でき、例えば、メチルアセトアセテイトパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネイト、tert-ブチルパーオキシベンゾエイト、メチルエチルケトンパーオキシド、1,1-ビス（tert-ヘキシルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、p-ペンタハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ジ（3-メチル-3-メトキシブチル）パーオキシジカーボネイト、1,1-ビス（tert-ブチルパーオキシ）シクロヘキサノール等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾニトリル化合物、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-フェニルプロピオン-アミジン）ジハイドロクロライド等のアゾアミジン化合物、2,2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔1,1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド〕等のアゾアミド化合物、2,2'-アゾビス（2,4,4-トリメチルペンタン）等のアルキルアゾ化合物等を使用することができる。熱重合開始剤の使用量は重合性液晶化合物に対して10質量%以下が好ましく、0.5～5質量%が特に好ましい。

10

【0055】

（溶剤）

前記重合性液晶組成物に使用する溶剤としては、特に限定はないが、前記化合物が良好な溶解性を示す溶媒が使用する。例えば、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族系炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、アニソール等のエーテル系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、等のアミド系溶剤、γ-ブチロラクトン、クロロベンゼン等が挙げられる。これらは、単独で使用することもできるし、2種類以上混合して使用することもできる。また、添加剤を添加することもできる。

20

【0056】

（重合性液晶組成物の重合工程）

前記重合性液晶組成物の重合操作については、一般に紫外線等の光照射あるいは加熱によって行われる。重合を光照射で行う場合は、本発明の光配向膜用組成物からなる光配向膜の配向状態を乱さないようにするため、一般には、二色性化合物が有する光の吸収帯、例えば、アゾベンゼン骨格やアントラキノン骨格が持つ吸収帯以外の波長で行われることが好ましい。具体的には320nm以下の紫外光を照射することが好ましく、250～300nmの波長の光を照射することが最も好ましい。但し、320nm以下の紫外光により光配向膜及び重合性液晶組成物が分解などを引き起こす場合は、320nm以上の紫外光で重合処理を行ったほうが好ましい場合もある。

30

この光は、既に得られた光配向性基の配向を乱さないために、拡散光で、かつ偏光していない光であることが好ましい。そのために、通常は、二色性化合物が有する光の吸収帯とは異なる光吸収波長帯域を持つ光重合開始剤を使用するのが好ましい。一方、重合のための光を光配向操作と同じ方向から照射する場合は、光配向材料の配向状態を乱す恐れがないので、任意の波長を使用することができる。

40

【0057】

一方、加熱による重合は、重合性液晶組成物が液晶相を示す温度又はそれより低温で行うことが好ましく、特に加熱によりラジカルを放出する熱重合開始剤を使用する場合にはその開裂温度が上記の温度域内にあるものを使用することが好ましい。また該熱重合開始剤と光重合開始剤とを併用する場合には上記の温度域の制限と共に光配向膜と重合性液晶膜の両層の重合速度が大きく異なることの無い様に重合温度と各々の開始剤を選択するこ

50

とが好ましい。加熱温度は、重合性液晶組成物の液晶相から等方相への転移温度にもよるが、熱による不均質な重合が誘起されてしまう温度よりも低い温度で行うことが好ましく、 $20^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $30^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましく、 $30^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。また例えば、重合性基が（メタ）アクリロイル基である場合は、 90°C よりも低い温度で行うことが好ましい。

また、重合性液晶組成物を加熱重合で行う場合は、光配向膜層に添加するエポキシ化合物及び硬化剤の組み合わせを、重合性液晶組成物の加熱温度とあわせておくと、一度に両層を硬化させることができ好ましい

【0058】

得られた光学異方体の耐溶剤特性や耐熱性の安定化のために、光学異方体を加熱処理することもできる。この場合、前期重合性液晶膜のガラス転移点以上で加熱することが好ましい。通常は、 $50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。

【実施例】

【0059】

以下に本発明を合成例、実施例、及び、比較例によって説明するが、もとより本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

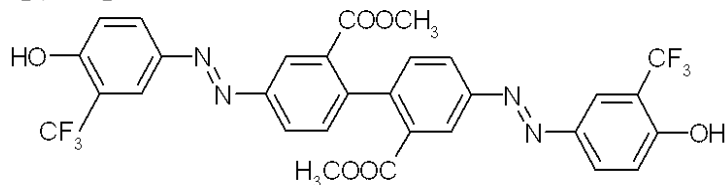
【0060】

（光配向膜用組成物（1）の調製）

式（a）で示される化合物（a）1部をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）49.5部に溶解させた後、レゾルシノールジグリシジルエーテル1部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.05部、2-ブトキシエタノール49.5部を加え、固形分比2.0%の溶液を作成した。得られた溶液を $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、光配向膜用組成物（1）を得た。

【0061】

【化7】



30

・・・（a）

【0062】

（光配向膜用組成物（2）～（7）の調製）

光配向膜用組成物（2）～（7）は表1に示すとおりである。

【0063】

【表 1】

光配向膜 用組成物	二色性 化合物	配合量 (部)	エポキシ 化合物	配合量 (部)	エポキシ 硬化剤	配合量 (部)
(1)	化合物(a)	1	ReGy	1	EMI	0.05
(2)	化合物(b)	1	ReGy	1	EMI	0.05
(3)	化合物(a)	1	エピ [®] クロン830	1	EMI	0.05
(4)	化合物(a)	1	エピ [®] クロン152	1	EMI	0.05
(5)	化合物(a)	1	ReGy	1	DMAP	0.05
(6)	化合物(a)	1				
(7)	化合物(b)	1				

10

ReGy：レゾルシノールジグリシジルエーテル

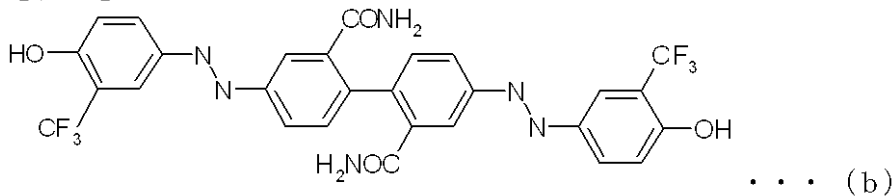
EMI：2-エチル-4-メチルイミダゾール

DMAP：N，N-ジメチルアミノピリジン

ここで、式（b）で示される化合物（b）は、以下のとおりである。

【0064】

【化 8】



20

30

【0065】

（液晶シール剤組成物（1）の調製）

エピクロン1055（大日本インキ化学工業（株）社製）40部、エピクロン850（大日本インキ化学工業（株）社製）20部、フェノライトTD-2090（大日本インキ化学工業（株）社製）20部、シランカップリング剤KBM-403（信越化学工業（株）社製）5部、アミキュアVDH（味の素ファインテクノ（株）社製）2部、N，N-ジメチルアミノピリジン1部を2-（2-メトキシエトキシ）エタノール20部に溶解させ、さらにレオロシール（トクヤマ（株）社製）10部を加えて、3本ロールミルで練錬することにより液晶シール剤組成物（1）を得た。

40

【0066】

（液晶シール剤組成物（2）の調製）

エピクロンN-665-EXP（大日本インキ化学工業（株）社製）50部、エピクロン830-LVP（大日本インキ化学工業（株）社製）15部、ラッカマイドTD-971（大日本インキ化学工業（株）社製）20部（キシレン25%、1-ブタノール25%含有）、シランカップリング剤、KBM-403（信越化学工業（株）社製）5部、アミキュアVDH（味の素ファインテクノ（株）社製）1部、レオシール（トクヤマ（株）社製）10部を3本ロールミルで練錬することにより液晶シール剤組成物（2）を得た。

【0067】

50

(液晶シール剤組成物(3)の調製)

エピクロンHP-7200L(大日本インキ化学工業(株)社製)45部、エピクロンN-740(大日本インキ化学工業(株)社製)15部、フェノライトKA-7052-L2(大日本インキ化学工業(株)社製)20部、シランカップリング剤KBM-4038信越化学工業(株)社製)5部、アミキュアVDH(味の素ファインテクノ(株)社製)2部、ジシアンジアジド2部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート20部に溶解させ、さらにレオシール(トクヤマ(株)社製)10部を加えて、3本ロールミルで練錬することにより液晶シール剤組成物(3)を得た。

【0068】

(光配向膜の評価)

10

(実施例1)

光配向膜用組成物(1)をスピンコーターでガラス基板上に塗布し、100℃で1分間乾燥した。得られた塗膜表面に、超高圧水銀ランプに波長カットフィルター、及び、偏光フィルターを介して、波長300~500nm付近の可視紫外光(照射強度:50mW/cm²)の直線偏光でかつ平行光を、ガラス基板に対して垂直方向から照射エネルギー3.0J/cm²で光照射を行った。得られた塗膜をホットプレートに置き、150℃で90分加熱することにより実施例1の光配向膜を得た。

次に得られた光配向膜付きガラス基板の光配向膜面の周囲に、直径5μmのシリカビーズを含んだ液晶シール剤組成物(1)をディスペンサーを用いてガラス基板の周辺に塗布し、80℃で30分間予備硬化した後、真空下でTFTE駆動用液晶組成物(商品名「11-3323」:大日本インキ化学工業(株)社製)をディスペンサーで適量塗布し、接着剤が塗布されていないガラス基板と配向面が上下で直交するように重ね合わせて圧着し、150℃90分で接着剤を硬化させることでTN液晶セルを得た。得られたTN液晶セルの上下に偏光板を置き、クロスニコル状態、及び、パラレルニコル状態でTN液晶セルを外観目視(以下参照)することにより液晶配向性の評価を行った。

20

【0069】

×:液晶材料は全く配向しない

△:液晶材料の配向は均一であるが、部分的に外観上のむらがある。シール剤付近の配向が乱れている。

○:液晶材料の配向は均一であるが、部分的に外観上のむらがある。

30

◎:液晶材料の配向が均一で欠陥が全く存在しない。

【0070】

また、液晶シール剤組成物(1)をそれぞれ液晶シール剤組成物(2)、液晶シール剤組成物(3)に代えて、上記方法にて液晶配向性の評価を行った。いずれの場合も評価は◎であり、本発明の光配向膜用組成物が優れていることがわかった。

【0071】

(実施例2~5、比較例1~2)

表に記載の光配向膜用組成物を使用した以外は実施例1と同様にしてTN液晶セルを作成し、評価を行った。得られた結果を表2に示す。

【0072】

40

【表 2】

	光配向膜 用組成物	液晶シール剤組成 物 (1)	液晶シール剤組成 物 (2)	液晶シール剤組成 物 (3)
	溶剤	2-(メキシエトキシ) エタノール	キシレン/1-ブタノール	プロピレングリコールモノメチ ルエーテルアセテート
実施例 1	(1)	◎	◎	◎
実施例 2	(2)	○	○	◎
実施例 3	(3)	○	○	○
実施例 4	(4)	◎	◎	◎
実施例 5	(5)	○	○	◎
比較例 1	(6)	×	×	×
比較例 2	(7)	△	△	△

10

20

【0073】

表 2 からわかるように、実施例 1～5 で得られた光配向膜が良好な液晶配向性を示した。比較例 1 で得られた光配向膜を用いた場合は、シール剤付近のみならず、全体的に液晶配向性がみだれてしまうことがわかった。また、比較例 2 で得られた光配向膜を用いた場合、シール剤付近の液晶配向性が液晶セル中心部と比較して大幅に劣ることが判った。

【0074】

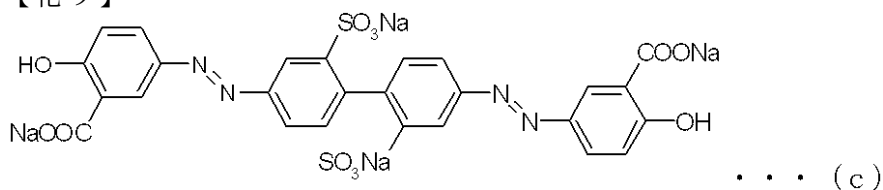
(光配向膜用組成物 (8) の調製)

式 (c) で示される化合物 1 部、エピオール TMP-100 (日本油脂 (株) 社製) 0.25 部、及び、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.01 部を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 49.3 部に溶解させた後、2-ブトキシエタノール (BC) 49.5 部を加え、固形分比 1.0 % の溶液を作成した。得られた溶液を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、光配向膜用組成物 (8) を得た。

【0075】

30

【化 9】



10

20

【0076】

(光配向膜用組成物(9)～(28))

光配向膜用組成物(8)と同様にして、光配向膜用組成物(9)～(28)を調製した。組成比は、光配向膜用組成物(8)を含め、表3に記載した。

【0077】

【表 3】

光配向膜 用組成物	二色性 化合物	配合量 (部)	エポキシ 化合物	配合量 (部)	エポキシ 硬化剤	配合量 (部)	溶剤 1 49.3部	溶剤 2 49.5部
(8)	化合物(c)	1	TMP-100	0.25	EMI	0.01	NMP	BC
(9)	化合物(c)	1	TMP-100	0.25	EMI	0.01	EG	BC
(10)	化合物(c)	1	EXA-4700	0.25	EMI	0.01	NMP	BC
(11)	化合物(c)	1	ReGy	0.125	SP-003	0.125	NMP	BC
(12)	化合物(d)	1	ReGy	0.125	SP-003	0.125	EG	BC
(13)	化合物(e)	1	ReGy	0.125	SP-003	0.125	NMP	BC
(14)	化合物(c)	1	ReGy	0.25	EMI	0.01	NMP	BC
(15)	化合物(c)	1	ReGy	0.125	WH-108S	0.125	NMP	BC
(16)	化合物(c)	1	DME-100	0.25	EMI	0.01	NMP	BC
(17)	化合物(c)	1	N-665	0.25	EMI	0.01	NMP	BC
(18)	化合物(c)	1	EXP-830	0.25	EMI	0.01	NMP	BC
(19)	化合物(c)	1	TMP-100	0.25	IS-1000	0.01	NMP	BC
(20)	化合物(c)	1	TMP-100	0.25	DMAP	0.01	NMP	BC
(21)	化合物(c)	1	TMP-100	1	EMI	0.05	NMP	BC
(22)	化合物(c)	1	726	0.5	D-570 /EMI	0.5 /0.05	NMP	BC
(23)	化合物(c)	1	726	0.6	2093Y /EMI	0.4 /0.04	NMP	BC
(24)	化合物(c)	1	726	0.7	Re /EMI	0.3 /0.03	NMP	BC
(25)	化合物(c)	1					NMP	BC
(26)	化合物(d)	1					NMP	BC
(27)	PVCi	1					NMP	BC
(28)	化合物(e)	1					NMP	BC

30

40

50

【0078】

EG：エチレングリコール

ReGy：レゾルシノールジグリシジルエーテル

DME-100：リカレジンDME-100（新日本理化（株）社製）

N-665：エピクロンN-665（大日本インキ化学工業（株）社製）

EXP-830：エピクロンEXP-830LV（大日本インキ化学工業（株）社製）

726：エピクロン726（大日本インキ化学工業（株）社製）

D-570：エピクロンD-570（大日本インキ化学工業（株）社製）

2093Y：フェノライト2093Y（大日本インキ化学工業（株）社製）

Re：レゾルシノール

EMI：2－エチル－4－メチルイミダゾール

SP-003：エポミンSP-003（日本触媒（株）社製）

WH-108S：ラッカマイドWH-108S（大日本インキ化学工業（株）社製）

DMAP：ジメチルアミノピリジン

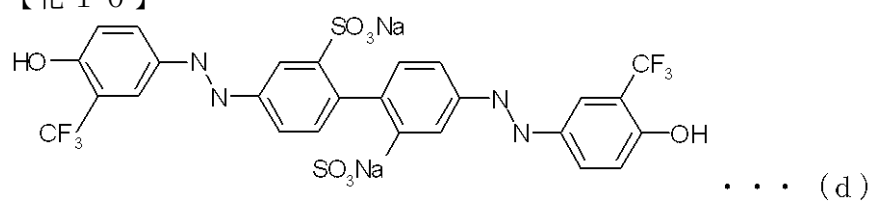
IS-1000：イミダゾールシランIS-1000（日鉱マテリアルズ（株）社製）

PVCi：ポリビニルシンナメート

化合物（d）、化合物（e）を下記に示す。

【0079】

【化 1 0】



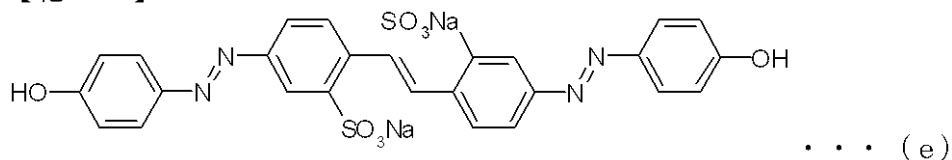
10

20

30

【 0 0 8 0 】

【化 1 1】



10

20

30

40

【0081】

(重合性液晶組成物 (LC-1) の調整)

式 (g) で示される化合物 11 部、式 (h) で示される化合物 9 部、式 (j) で示される化合物 16.5 部、式 (k) で示される化合物 11 部、式 (l) で示される化合物 2.5 部をキシレン 50 部に溶解させた後、イルガキュア 907 (チバスペシャリティケミカルズ (株) 社製) 1.2 部、式 (i) で示されるアクリル共重合体 0.3 部を加え、溶液を得た。得られた溶液を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、重合性液晶組成物 (LC-1) を得た。

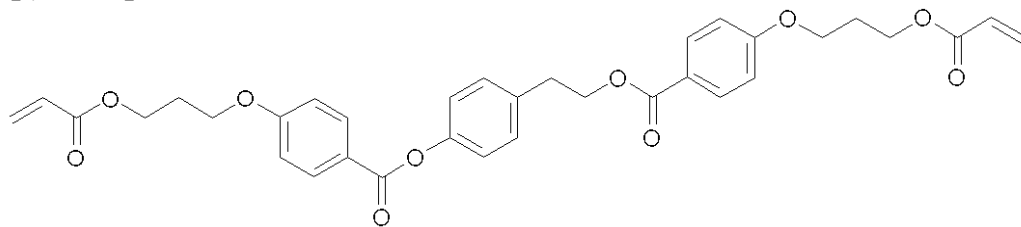
【0082】

(重合性液晶組成物 (LC-2) の調整)

式 (g) で示される化合物 15 部、式 (h) で示される化合物 15 部をキシレン 70 部に溶解させた後、イルガキュア 907 (チバスペシャリティケミカルズ (株) 社製) 1.2 部、式 (i) で示されるアクリル共重合体 0.3 部を加え、溶液を得た。得られた溶液を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、重合性液晶組成物 (LC-2) を得た。

【0083】

【化 1 2】

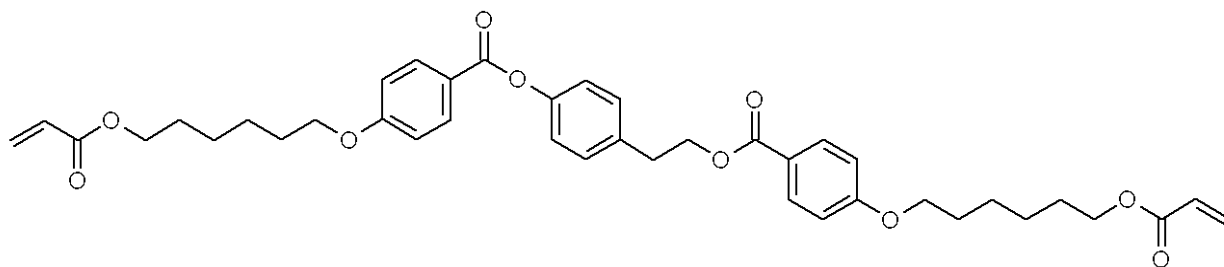


(g)

【 0 0 8 4】

10

【化 1 3】

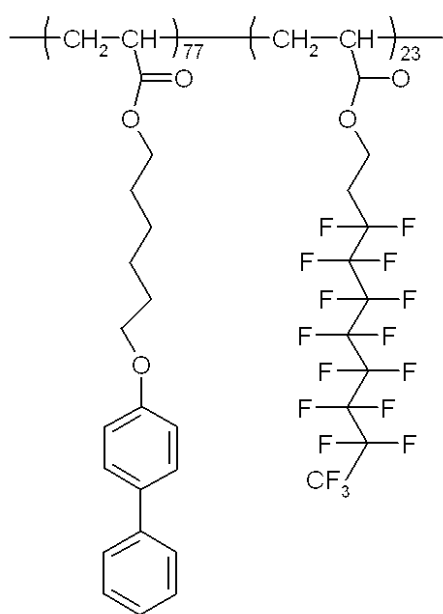


(h)

20

【 0 0 8 5】

【化 1 4】

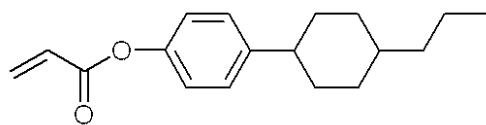


(i)

40

【 0 0 8 6】

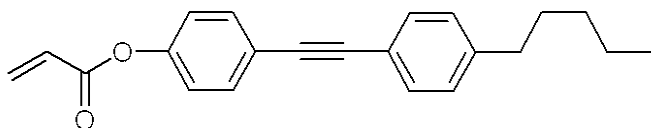
【化 1 5】



(j)

【 0 0 8 7】

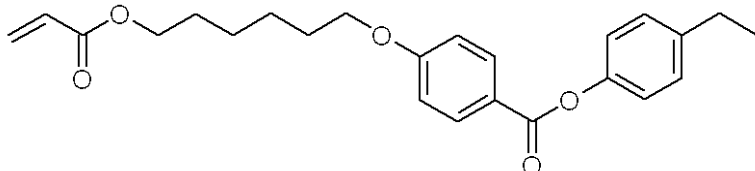
【化 1 6】



(k)

【0088】

【化 1 7】



(l)

【0089】

(光学異方体としての評価)

(実施例 6)

光配向膜用組成物 (8) をスピンコーターでガラス基板上に塗布し、80℃で1分間乾燥した。このときの乾燥膜厚は20nmであった。

次に超高圧水銀ランプに波長カットフィルター、バンドパスフィルター、及び、偏光フィルターを介して、波長365nm付近の可視紫外光 (照射強度: 10mW/cm²) の直線偏光でかつ平行光を、ガラス基板に対して垂直方向から照射し、光配向膜を得た。照射量は100mJ/cm²であった。

得られた光配向膜上にスピンコーターで重合性液晶組成物 (LC-1) を塗布し、80℃で1分乾燥後、窒素雰囲気下で紫外線を1J/cm²照射し、さらに200℃で10分加熱することにより均一な光学異方体を得た。リタデーションは270nmであった。得られた光学異方体の膜状態を観察した結果を、評価1に従い評価した。その結果を表4に示す。

【0090】

(評価 1)

A: 目視で光配向膜の変化が全くなく、偏光顕微鏡観察でも欠陥が全くない

B: 目視では光配向膜の変化が全くないが、偏光顕微鏡観察では無配向部分が存在している

C: 目視では光配向膜の変化はないが、偏光顕微鏡観察で全体的に無配向部分が存在している

D: 目視では光配向膜に一部むらが生じており、偏光顕微鏡観察でも全体的に無配向部分が存在している

E: 目視で光配向膜全体にむらが生じている

【0091】

次に、試験用溶剤としてNMP/2-ブトキシエタノール (BC) (評価2)、エチレングリコール (EG)/2-ブトキシエタノール (BC) (評価3) をスピンコーターで得られた光学異方体上に塗布し、80℃で1分間乾燥したときの膜状態を観察した結果を、評価2に従い評価した。その結果を表4に示す。

尚、ここで使用した試験用溶剤は、配向膜用組成物の希釈目的に汎用に使われる溶剤の組み合わせである。

【0092】

(評価 2)

A: 目視で膜の変化が全くなく、偏光顕微鏡観察でも欠陥が全くない

B: 目視では膜の変化が全くないが、偏光顕微鏡観察ではクラックが発生している

C: 目視では一部膜が剥がれているが、偏光顕微鏡観察でのクラック発生はBと同レベル

D：目視では膜の大半が剥がれている

E：目視で膜全体が剥がれている

【0093】

以下、同様にして、実施例7～31、比較例3～10を行った。その結果を表4に示す。使用した光配向膜用組成物及び重合性液晶組成物は表4に示した。尚、光配向膜配向時の照射エネルギーは、化合物(c)を使用した場合は $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、化合物(d)又は(e)を使用した場合は $2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、PVCiを使用した場合は $5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ とした。

【0094】

【表 4】

	光配向膜 用組成物	重合性液晶 組成物	評価 1	評価 2	評価 3
			キシレン	NMP/BC	EG/BC
実施例 6	(8)	(LC-1)	A	A	A
実施例 7	(9)	(LC-1)	A	A	A
実施例 8	(10)	(LC-1)	A	A	A
実施例 9	(11)	(LC-1)	A	A	A
実施例 10	(12)	(LC-1)	A	A	A
実施例 11	(13)	(LC-1)	A	A	A
実施例 12	(14)	(LC-1)	A	A	A
実施例 13	(15)	(LC-1)	A	A	A
実施例 14	(16)	(LC-1)	A	A	A
実施例 15	(17)	(LC-1)	A	A	A
実施例 16	(18)	(LC-1)	A	A	A
実施例 17	(19)	(LC-1)	A	A	A
実施例 18	(20)	(LC-1)	A	A	A
実施例 19	(21)	(LC-1)	A	A	A
実施例 20	(22)	(LC-1)	A	A	A
実施例 21	(23)	(LC-1)	A	A	A
実施例 22	(24)	(LC-1)	A	A	A
実施例 23	(8)	(LC-2)	A	A	A
実施例 24	(10)	(LC-2)	A	A	A
実施例 25	(11)	(LC-2)	A	A	A
実施例 26	(14)	(LC-2)	A	A	A
実施例 27	(17)	(LC-2)	A	A	A
実施例 28	(18)	(LC-2)	A	A	A
実施例 29	(19)	(LC-2)	A	A	A
実施例 30	(20)	(LC-2)	A	A	A
実施例 31	(21)	(LC-2)	A	A	A
比較例 3	(25)	(LC-1)	A	E	E
比較例 4	(26)	(LC-1)	D	E	E
比較例 5	(27)	(LC-1)	E	B	B
比較例 6	(28)	(LC-1)	C	B	B
比較例 7	(25)	(LC-2)	A	E	E
比較例 8	(26)	(LC-2)	E	E	E

10

20

30

40

【0095】

この結果、実施例 6～31 はいずれも溶剤に対して変化は見られなかった。これに対し

50

比較例 3～10 は、キシレン、あるいは、NMP、エチレングリコール、2-ブトキシエタノールといった溶剤によって無配向部分が発現したり膜がはがれたりといったことが生じた。

【0096】

(実施例 32) 積層させた光学異方体の実施例

前記実施例 6 で得られた光学異方体の表面をコロナ処理した後、光学異方体上に、更に、光配向膜用組成物 (8) をスピンコーターでガラス基板上に塗布し、80℃で1分間乾燥した。該光学異方体の光配向膜の配向方向に対して60°回転させた状態で、波長365nm付近の可視紫外光 (照射強度: 10mW/cm²) の直線偏光でかつ平行光を、ガラス基板に対して垂直方向から照射し、2層目の光配向膜を得た。照射量は100mJ/cm²であった。該光配向膜上にスピンコーターで重合性液晶組成物 (LC-1) を塗布し、80℃で1分乾燥後、窒素雰囲気下で紫外線を1J/cm²照射し、さらに200℃で10分加熱することにより2層の異なる異方性を有する光学異方積層体を得た。2層目のリタレーションは135nmであった。外観上でも偏光顕微鏡でも配向欠陥のない良好な光学異方体であった。

10

【0097】

本発明の光配向膜用組成物を使用して得られた光配向膜及び光学異方体は、耐溶剤性に優れたものであることが判る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H090 HB13Y HC05 HC19 HD11 KA04 MA02 MB14
2H091 FA11X FA11Z FB02 FC12 FC22 FC23 FD10 FD15 GA06 HA06
LA30
4J002 CD001 CD011 CD031 CD041 CD051 CD061 CD101 CD131 CD141 EQ016
EV256 FD206 GP00 GQ00