

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/018501 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/02 (2006.01) C09K 19/38 (2006.01)
C08F 20/30 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072279
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 29 日(29.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-151105 2015 年 7 月 30 日(30.07.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 名木 達哉(NAGI, Tatsuya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 吉澤 敬夫, 外(YOSHIZAWA, Takao et al.); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 7 番 1 号 有楽町電気ビルディング北館 8 階 8 1 0 区 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

(57) Abstract: The present invention relates to a polymer composition which contains (A) a photosensitive side-chain polymer that exhibits liquid crystallinity in a predetermined temperature range and has a repeating unit comprising a vertically aligning group, and (B) an organic solvent. The present invention provides: a liquid crystal alignment film which has excellent tilt angle characteristics, while being provided with alignment controllability with high efficiency; a polymer composition which enables the achievement of this liquid crystal alignment film; a twisted nematic liquid crystal display element; and a vertical field switching mode liquid crystal display element.

(57) 要約: 本発明は、(A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、であって、垂直配向性基を有する繰返し単位を有する側鎖型高分子、及び (B) 有機溶媒を含有する重合体組成物に関する。本発明によれば、高効率で配向制御能が付与され、チルト角特性に優れた液晶配向膜、それを与える重合体組成物およびツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子が提供される。

WO 2017/018501 A1

明 細 書

発明の名称：液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、新規な重合体組成物と、それを用いる液晶配向膜、および当該配向膜を有する基板の製造方法に関する。さらには、チルト角特性に優れる液晶表示素子を製造するための新規な方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして知られ、近年では大型のテレビ用途に用いられるなど、目覚ましい発展を遂げている。液晶表示素子は、例えば、電極を備えた透明な一對の基板により液晶層を挟持して構成される。そして、液晶表示素子では、液晶が基板間で所望の配向状態となるように有機材料からなる有機膜が液晶配向膜として使用されている。

[0003] すなわち、液晶配向膜は、液晶表示素子の構成部材であって、液晶を挟持する基板の液晶と接する面に形成され、その基板間で液晶を一定の方向に配向させるという役割を担っている。そして、液晶配向膜には、液晶を、例えば、基板に対して平行な方向など、一定の方向に配向させるという役割に加え、液晶のプレチルト角を制御するという役割を求められることがある。こうした液晶配向膜における、液晶の配向を制御する能力（以下、配向制御能と言う。）は、液晶配向膜を構成する有機膜に対して配向処理を行うことによって与えられる。

[0004] 配向制御能を付与するための液晶配向膜の配向処理方法としては、従来からラビング法が知られている。ラビング法とは、基板上のポリビニルアルコールやポリアミドやポリイミド等の有機膜に対し、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向に擦り（ラビングし）、擦った方向（ラビング方向）に液晶を配向させる方法である。このラビング法は簡便に比較的安定した液晶の配向状態を実現できるため、従来の液晶表示素子の製造プロ

セスにおいて利用されてきた。そして、液晶配向膜に用いられる有機膜としては、耐熱性等の信頼性や電気的特性に優れたポリイミド系の有機膜が主に選択されてきた。

[0005] しかしながら、ポリイミドなどからなる液晶配向膜の表面を擦るラビング法は、発塵や静電気の発生が問題となることがあった。また、近年の液晶表示素子の高精細化や、対応する基板上の電極や液晶駆動用のスイッチング能動素子による凹凸のため、液晶配向膜の表面を布で均一に擦ることができず、均一な液晶の配向を実現できないことがあった。

[0006] そこで、ラビングを行わない液晶配向膜の別の配向処理方法として、光配向法が盛んに検討されている。

[0007] 光配向法には様々な方法があるが、直線偏光またはコリメートした光によって液晶配向膜を構成する有機膜内に異方性を形成し、その異方性に従って液晶を配向させる。

[0008] 主な光配向法としては、分解型の光配向法が知られている。例えば、ポリイミド膜に偏光紫外線を照射し、分子構造の紫外線吸収の偏光方向依存性を利用して異方的な分解を生じさせる。そして、分解せずに残されたポリイミドにより液晶を配向させるようにする（例えば、特許文献1を参照のこと。）。

[0009] 一方、液晶配向膜は液晶に対し、ある一定の傾斜角（プレチルト角）を付与する役割も担っており、プレチルト角の付与が液晶配向膜の開発において重要な課題となって来ている（特許文献2～5参照）。

[0010] また、光架橋型による光配向法も知られている。例えば、ポリビニルシナメートを用い、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な2つの側鎖の二重結合部分で二量化反応（架橋反応）を生じさせる。更に、斜め方向に偏光紫外線を照射することでプレチルト角が発現する（例えば、非特許文献1を参照のこと。）。また、光配向法によりプレチルト角を付与するために、特定の重合体を用いて、斜方から光照射をするものが知られている（特許文献6、非特許文献2）。

[0011] 以上の例のように、光配向法による液晶配向膜の配向処理方法では、ラビングを不要とし、発塵や静電気の発生の懸念が無い。そして、表面に凹凸のある液晶表示素子の基板に対しても配向処理を施すことができ、工業的な生産プロセスに好適な液晶配向膜の配向処理の方法となる。加えて、光配向法は液晶の配向方向を紫外線によって制御できることから、画素のなかに配向方向の異なる領域を複数形成（配向分割）し、視野角依存性を補償することが可能であり液晶表示素子の表示品位の向上に役立つ。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特許第3893659号公報

特許文献2：日本特開平02-223916号

特許文献3：日本特開平04-281427号公報

特許文献4：日本特開平05-043687号公報

特許文献5：日本特開平10-333153号公報

特許文献6：日本特開2000-212310号

非特許文献

[0013] 非特許文献1：S. Kobayashi et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.8, No.2, pp25-262(1995).

非特許文献2：M. Shadt et al., Nature. Vol381, 212 (1996).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 以上のように、光配向法は、液晶表示素子の配向処理方法として従来から工業的に利用されてきたラビング法と比べてラビング工程そのものを不要とし、そのため大きな利点を備える。そして、ラビングによって配向制御能がほぼ一定となるラビング法に比べ、光配向法では、偏光した光の照射量を変化させて配向制御能を制御することができる。しかしながら、光配向法では、ラビング法による場合と同程度の配向制御能を実現しようとする場合、大

量の偏光した光の照射量が必要となるなど、安定な液晶の配向が実現できない場合がある。

[0015] 例えば、上記した特許文献 1 に記載の分解型の光配向法では、ポリイミド膜に出力 500W の高圧水銀灯からの紫外光を 60 分間照射する必要があるなど、長時間かつ大量の紫外線照射が必要となる。また、二量化型や光異性化型の光配向法の場合においても、数 J (ジュール) ~ 数十 J 程度の多くの量の紫外線照射が必要となる場合がある。さらに、光架橋型や光異性化型の光配向法の場合、液晶の配向の熱安定性や光安定性に劣るため、液晶表示素子とした場合に、配向不良や表示焼き付きが発生するといった問題があった。

[0016] また、特許文献 6 の方法では、特定の重合体の溶解性が低いために、クロロホルム溶媒等のハロゲン化溶媒を用いており、実用場面に用いるにはなお課題がある。

[0017] したがって、光配向法では、配向処理の高効率化や安定な液晶配向の実現が求められており、液晶配向膜への高い配向制御能の付与を高効率に行うことができる液晶配向膜や液晶配向剤が求められている。

[0018] 本発明は、高効率で配向制御能が付与され、チルト角特性に優れた、液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板及び該基板を有するツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子を提供することを目的とする。

また、本発明の目的は、上記目的に加えて、向上したチルト角特性を有するツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子及び該素子のための液晶配向膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

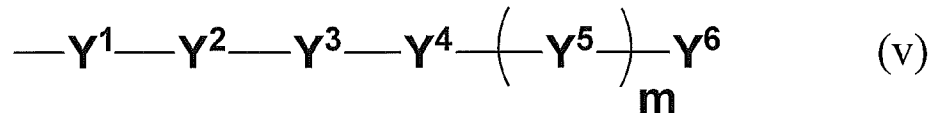
[0019] 本発明者らは、上記課題を達成するべく鋭意検討を行った結果、以下の発明を見出した。

< 1 > (A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子であって、垂直配向性基を含む繰り返し単位を有する側鎖型高分子、及び
(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物。

[0020] <2> 上記<1>において、垂直配向性基が下記式（v）で表されるものであるのがよい。

[0021] [化1]



[0022] [式（v）中、Y¹は、単結合、または—O—、—CH₂O—、—COO—、—OCO—、—NHCO—、—NH—CO—O—および—NH—CO—NH—から選ばれる結合基を表し、

Y²は、単結合、炭素数1～15のアルキレン基または—CH₂—CH(OH)—CH₂—基を表すか、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる2価の環状基を表し、環状基上の任意の水素原子がZで置換されていてもよく、

Y³は、単結合または炭素数1～15のアルキレン基を表し、

Y⁴は、単結合、ベンゼン環、シクロヘキサン環もしくは複素環から選ばれる2価の環状基、または炭素数17～30のステロイド骨格を有する2価の有機基を表し、環状基上の任意の水素原子がZで置換されていてもよく、

Y⁵は、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる2価の環状基を表し、これらの環状基上の任意の水素原子がZで置換されていてもよく、

mは0～4の整数を表し、mが2以上の場合、Y⁵は互いに同一でも異なってもよく、

Y⁶は、水素原子、炭素数1～17のアルキル基、炭素数1～17のフッ化アルキル基、炭素数1～17のアルコキシ基または炭素数1～17のフッ化アルコキシ基を表し、

Zは、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフッ化アルキル基、炭素数1～3のフッ化アルコキシ基またはフッ

素原子を表し、

ここで、アルキレン基、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基およびフッ化アルコキシ基は、結合基同士が隣り合わない限り、その中に1～3の上記結合基を有していてもよく、 $Y^2 \sim Y^6$ において、アルキレン基、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 基、2価の環状基、ステロイド骨格を有する2価の有機基、アルキル基およびフッ化アルキル基は、それらに隣接する基と上記結合基を介して結合していてもよく、

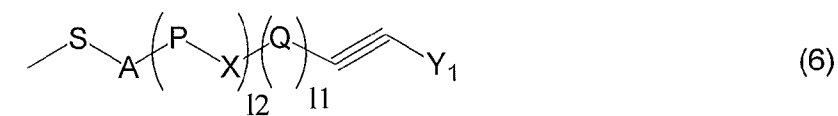
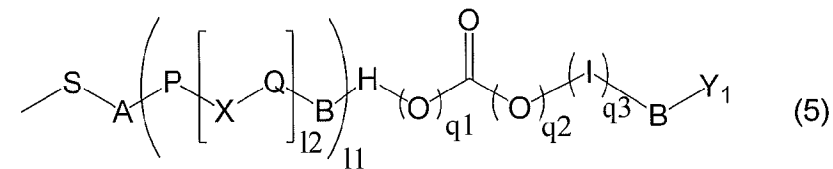
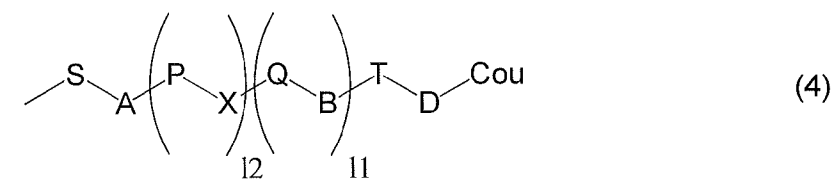
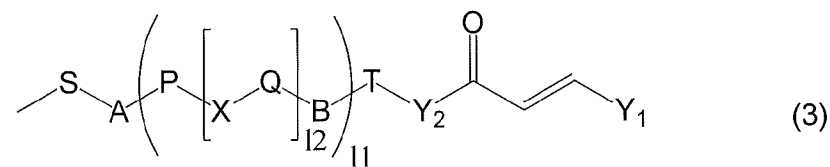
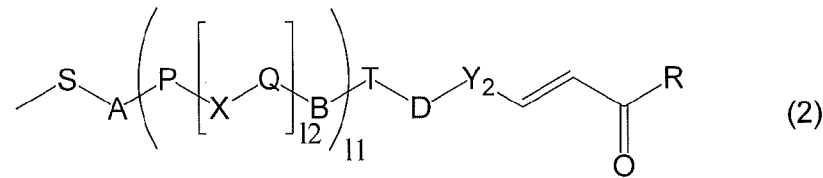
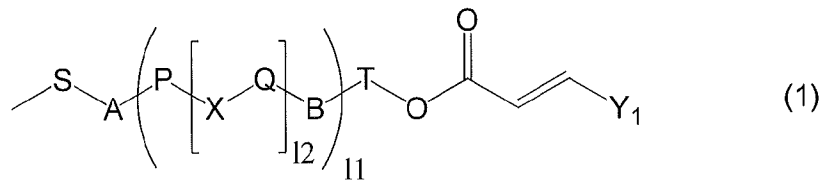
但し、 $Y^2 \sim Y^6$ が表す置換基の総炭素数は、1～30である]。

<3> 上記<1>または<2>において、(A)成分が、光架橋、光異性化、または光フリース転移を起こす感光性側鎖を有するのがよい。

[0023] <4> 上記<1>～<3>のいずれかにおいて、(A)成分が、下記式(1)～(6)からなる群から選ばれる1種または複数の感光性側鎖を有するのがよい。

[0024]

[化2]



[0025] [式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

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

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

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロ

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

Y_2 は、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

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

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

Cou は、クマリン-6-イル基またはクマリン-7-イル基を表し、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

q_3 は0または1である；

P 及び Q は、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、 X が $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ である場合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ が

結合する側のP又はQは芳香環である；

l 1は0または1である；

l 2は0～2の整数である；

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

l 1が1であるときは、Tが単結合であるときはBも単結合を表す；

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

[0026] <5> 上記<1>～<4>のいずれかにおいて、(A)成分が、下記式(21)～(33)からなる群から選ばれる1種または複数の液晶性側鎖を有するのがよい。

[式中、A、B、q 1及びq 2は上記と同じ定義を有する；

Y₃は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に-NO₂、-CN、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

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

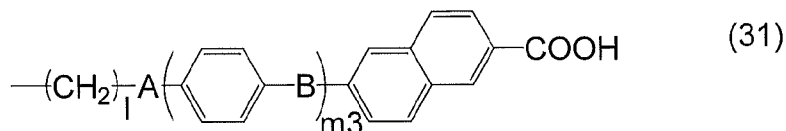
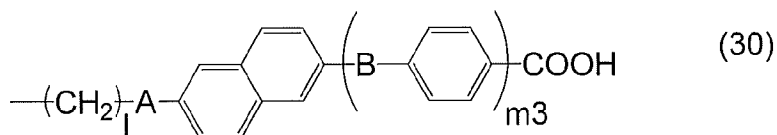
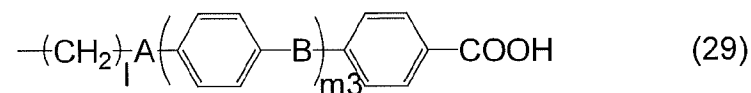
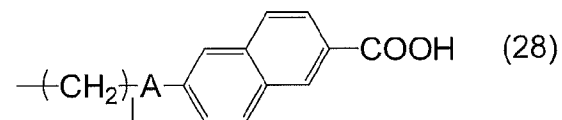
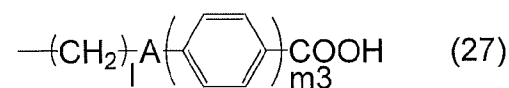
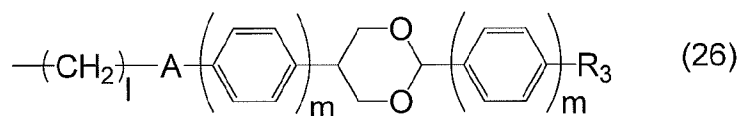
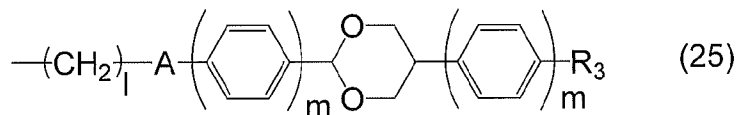
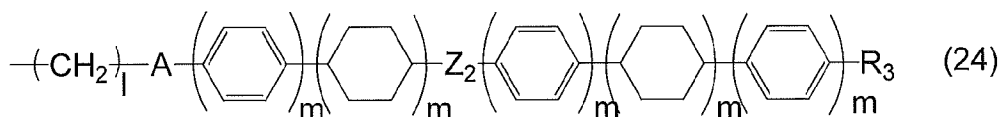
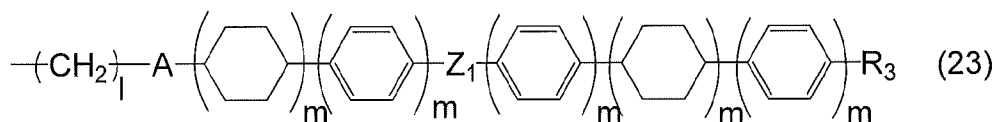
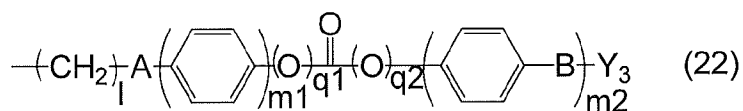
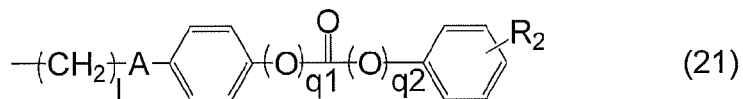
lは1～12の整数を表し、mは0から2の整数を表し、但し、式(25)～(26)において、全てのmの合計は2以上であり、式(27)～(28)、(32)～(33)において、全てのmの合計は1以上であり、m₁、m₂およびm₃は、それぞれ独立に1～3の整数を表す；

R₂は、水素原子、-NO₂、-CN、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8

の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

Z_1 、 Z_2 は単結合、 $-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CF_2-$ を表す]。

[0027] [化3]



[0028] <6> [1] 上記<1>～<5>のいずれに記載の重合体組成物を、
液晶駆動用の電極を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[11] [1] で得られた塗膜に偏光した紫外線を斜め方向から照射する工程；及び

[111] [11] で得られた塗膜を加熱する工程；
を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する基板の製造方法。

<7> 上記<6>記載の製造方法により製造された液晶配向膜を有する基板。

<8> 上記<7>の基板を有するツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子。

[0029] <9> 上記<7>の基板（第1の基板）を準備する工程；

[1'] 第2の基板上に、上記<1>～<5>のいずれに記載の重合体組成物を、塗布して塗膜を形成する工程；

[11'] [1'] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；
及び

[111'] [11'] で得られた塗膜を加熱する工程；
を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、該液晶配向膜を有する第2の基板を得る工程；及び

[1V] 液晶を介して第1及び第2の基板の液晶配向膜が相対するように、露光方向が互いに直交するように第1及び第2の基板を対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有することにより、ツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子を得る、該液晶表示素子の製造方法。

<10> 上記<9>により製造されたツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子。

<11> 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子であ

って、垂直配向性基を含む繰り返し単位を有する、側鎖型高分子。

発明の効果

[0030] 本発明により、高効率で配向制御能が付与され、チルト角特性に優れた液晶配向膜を有する基板及び該基板を有するツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子を提供することができる。

本発明の方法によって製造されたツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子は、高効率に配向制御能が付与されているため長時間連続駆動しても表示特性が損なわれることがない。

発明を実施するための形態

[0031] 本発明者は、鋭意研究を行った結果、以下の知見を得て本発明を完成するに至った。

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

[0032] 以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

＜液晶配向膜を有する基板の製造方法＞及び＜液晶表示素子の製造方法＞

本発明の液晶配向膜を有する基板の製造方法は、

[1] (A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子であって、垂直配向性基を含む繰り返し単位を有する側鎖型高分子、及び

(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物を、液晶駆動用の電極を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

〔ⅠⅠ〕 〔Ⅰ〕で得られた塗膜に偏光した紫外線を斜め方向から照射する工程；及び

〔ⅠⅠⅠ〕 〔ⅠⅠ〕で得られた塗膜を加熱する工程；
を有する。

上記工程により、配向制御能が付与された液晶配向膜を得ることができ、該液晶配向膜を有する基板を得ることができる。

[0033] ツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子の製造方法は、

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

を有する。これによりツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子を得ることができる。

[0034] 以下、本発明の製造方法の有する〔Ⅰ〕～〔ⅠⅠⅠ〕、および〔ⅠⅤ〕の各工程について説明する。

<工程〔Ⅰ〕>

工程〔Ⅰ〕では、液晶駆動用の電極を有する基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子であって、垂直配向性基を有する側鎖をさらに有する側鎖型高分子、及び有機溶媒を含有する重合体組成物を塗布して塗膜を形成する。

[0035] <基板>

基板については、特に限定はされないが、製造される液晶表示素子が透過型である場合、透明性の高い基板が用いられることが好ましい。その場合、特に限定はされず、ガラス基板、またはアクリル基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることができる。

[0036] 液晶駆動のための電極としてはITO (Indium Tin Oxide: 酸化インジウ

ムスズ)、IZO (Indium Zinc Oxide : 酸化インジウム亜鉛) などが好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみになればシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

基板に電極を形成する方法は、従来公知の手法を用いることができる。

[0037] <重合体組成物>

上記基板の電極が形成された側に、重合体組成物を塗布する。

本発明の製造方法には、以下の通りの本発明による重合組成物を用いる。すなわち、本発明による重合体組成物は、前記したように、(A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子であって、垂直配向性基を含む繰り返し単位を有する側鎖型高分子、及び (B) 有機溶媒を含有する。

[0038] << (A) 側鎖型高分子 >>

(A) 成分は、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子であって、垂直配向性基を含む側鎖をさらに有する。

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

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

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

[0039] (A) 側鎖型高分子は、主鎖に感光性を有する側鎖が結合しており、光に感応して架橋反応、異性化反応、または光フリース転位を起こすことができる。感光性を有する側鎖の構造は特に限定されないが、光に感応して架橋反応、または光フリース転位を起こす構造が望ましく、架橋反応を起こすものがより望ましい。この場合、熱などの外部ストレスに曝されたとしても、実現された配向制御能を長期間安定に保持することができる。液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜の構造は、そうした特性を満足するものであれば特に限定されないが、側鎖構造に剛直なメソゲン成分を有することが好ま

しい。この場合、該側鎖型高分子を液晶配向膜とした際に、安定な液晶配向を得ることができる。

[0040] (A) 側鎖型高分子は、垂直配向性基を含む繰り返し単位を有していることにより、所望のチルト角を発現する液晶配向膜を与える。これは、液晶配向膜として用いたときに、側鎖型高分子が垂直配向性基に寄り添うことで異方性が発現し、チルト角が得られると考えられる。

[0041] 該高分子の構造は、例えば、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖が、ビフェニル基、ターフェニル基、フェニルシクロヘキシル基、フェニルベンゾエート基、アゾベンゼン基などのメソゲン成分と、先端部に結合された、光に感応して架橋反応や異性化反応をする感光性基とを有する構造や、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖がメソゲン成分ともなり、かつ光フリース転位反応をするフェニルベンゾエート基を有する構造とすることができる。

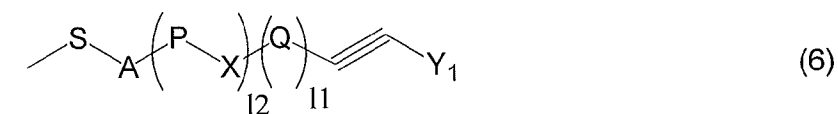
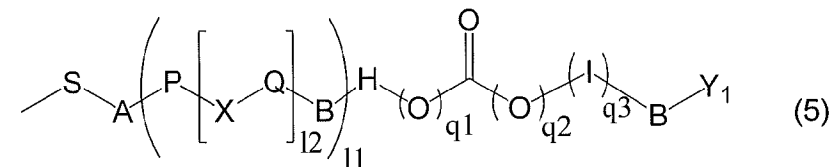
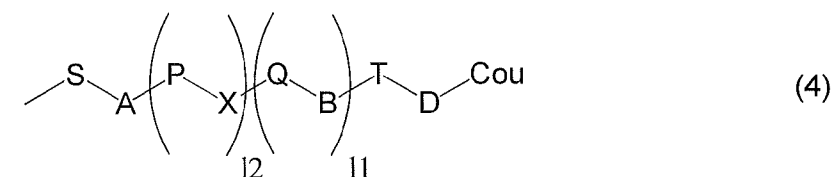
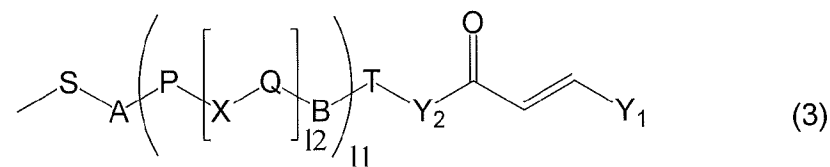
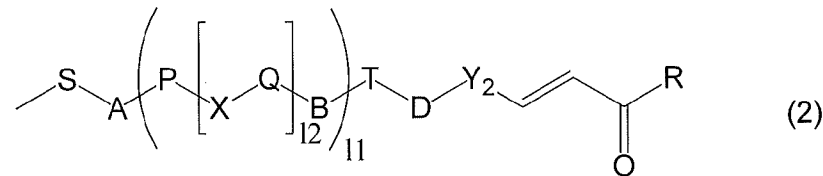
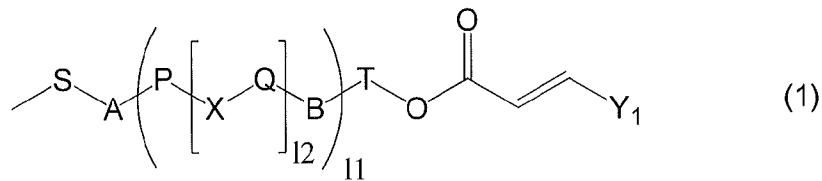
[0042] 液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の構造のより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された主鎖と、垂直配向性基と、感光性側鎖を有する構造であることが好ましい。

[0043] (感光性側鎖)

ここで、感光性側鎖は、下記式(1)から(6)の少なくとも1種からなる側鎖であるのがよい。

[0044]

[化4]



[0045] 式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

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

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

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロ

ール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-COOR_0$ （式中、 R_0 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す）、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

Y_2 は、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

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

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

Couは、クマリン-6-イル基またはクマリン-7-イル基を表し、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

q_3 は0または1である；

P及びQは、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、Xが $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ である場合、 $-CH=CH-$ が

結合する側のP又はQは芳香環である；

l 1は0または1である；

l 2は0～2の整数である；

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

l 1が1であるときは、Tが単結合であるときはBも単結合を表す；

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

[0046] また、側鎖は、下記式(7)～(10)からなる群から選ばれる1種または複数の感光性側鎖であるのがよい。

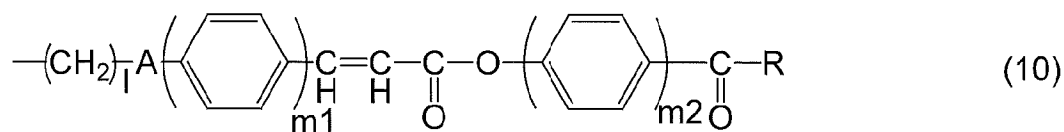
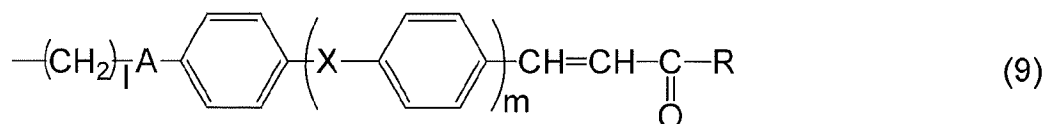
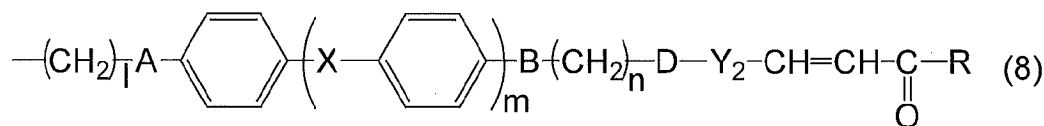
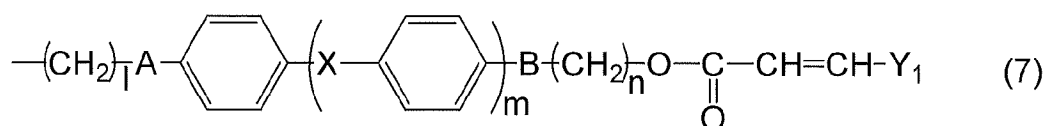
式中、A、B、D、Y₁、X、Y₂、及びRは、上記と同じ定義を有する；

lは1～12の整数を表す；

mは、0～2の整数を表し、m₁、m₂は1～3の整数を表す；

nは0～12の整数（ただしn=0のときBは単結合である）を表す。

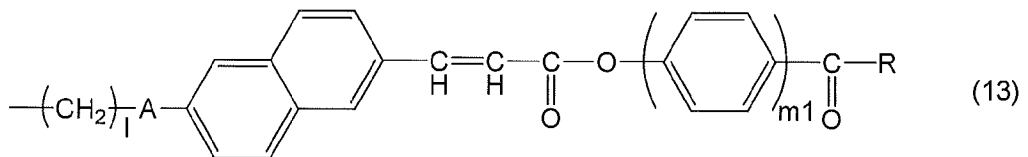
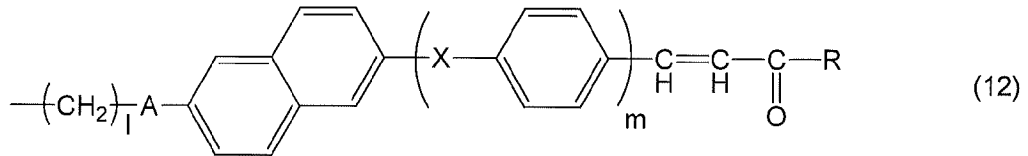
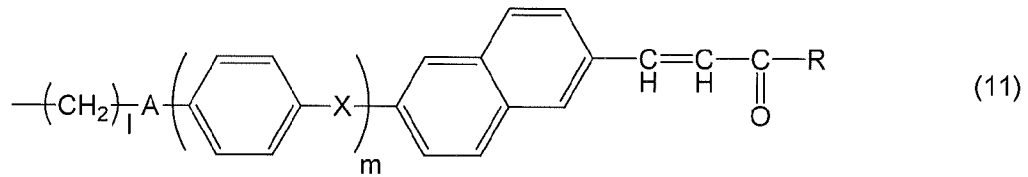
[0047] [化5]



[0048] 側鎖は、下記式(11)～(13)からなる群から選ばれる1種または複数の感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、X、l、m及びRは、上記と同じ定義を有する。

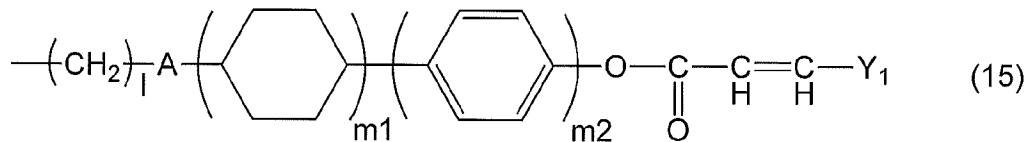
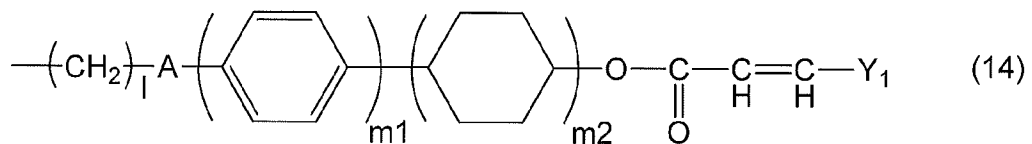
[0049] [化6]



[0050] 側鎖は、下記式(14)又は(15)で表される感光性側鎖であるの
 よい。

式中、A、Y₁、X、l、m₁及びm₂は上記と同じ定義を有する。

[0051] [化7]

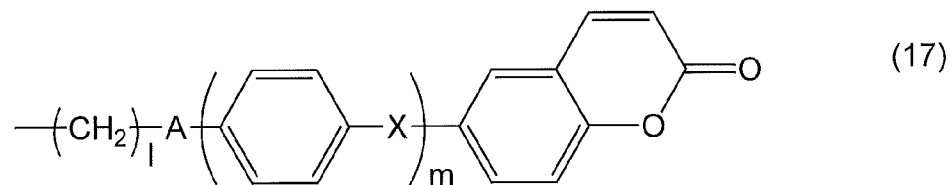
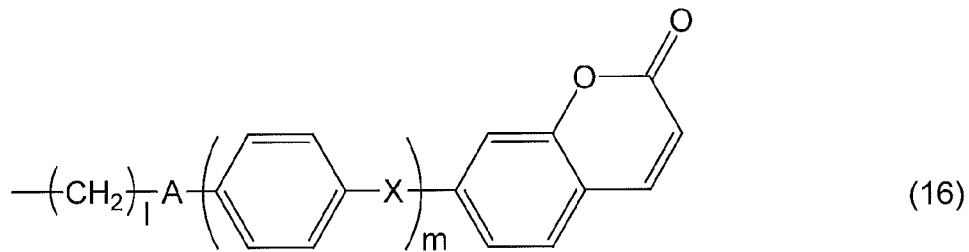


[0052] 側鎖は、下記式(16)又は(17)で表される感光性側鎖であるの
 よい。

式中、A、X、l及びmは、上記と同じ定義を有する。

[0053]

[化8]

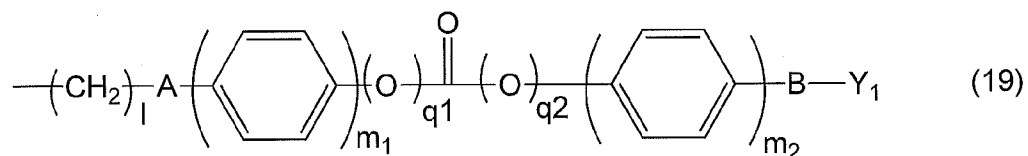
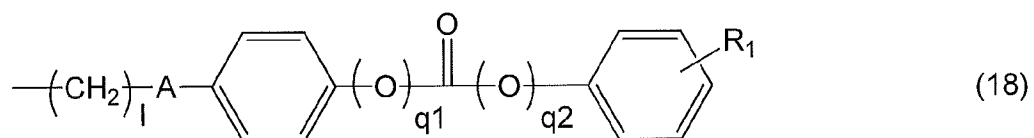


[0054] また、側鎖は、下記式（18）又は（19）で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、B、Y₁、q₁、q₂、m₁、及びm₂は、上記と同じ定義を有する。

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

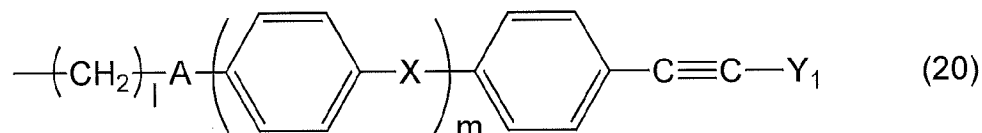
[0055] [化9]



[0056] 側鎖は、下記式（20）で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、Y₁、X、l及びmは上記と同じ定義を有する。

[0057] [化10]



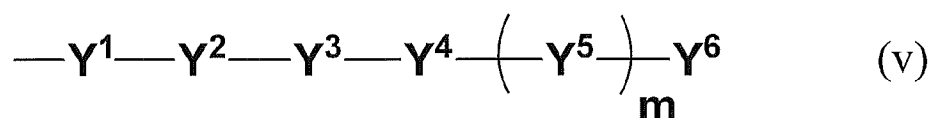
[0058] 光配向性側鎖は、溶媒への溶解性の観点から単結合でつながるベンゼン環の数とナフタレン環の数の合計は3つ以内が好ましく、末端はCOOHかCONH₂が好ましい。

また、斜め方向からの偏光紫外線の照射による異方性が付与しやすいという点で、本願記載のプロセスにおいて、偏光紫外線の照射方向に対して平行方向に異方性を発現する基であることが好ましい。

[0059] (垂直配向性基)

また、垂直配向性基としては、特に限定されるものではないが、炭素数が1～17の炭化水素基を含む基が好ましく、具体的には式(v)で表される基が好適である。

[0060] [化11]



[0061] 式(v)中、Y¹は、単結合、または---O---、---CH₂O---、---COO---、---OCO---、---NHCO---、---NH---CO---O---および---NH---CO---NH---から選ばれる結合基を表し、Y²は、単結合、炭素数1～15のアルキレン基または---CH₂---CH(OH)---CH₂---基を表すか、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる2価の環状基を表し、環状基上の任意の水素原子がZで置換されていてもよく、Y³は、単結合または炭素数1～15のアルキレン基を表し、Y⁴は、単結合、ベンゼン環、シクロヘキサン環もしくは複素環から選ばれる2価の環状基、または炭素数17～30のステロ

イド骨格を有する2価の有機基を表し、環状基上の任意の水素原子がZで置換されていてもよく、Y⁵は、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる2価の環状基を表し、これらの環状基上の任意の水素原子がZで置換されていてもよく、mは0～4の整数を表し、mが2以上の場合、Y⁵は互いに同一でも異なってもよく、Y⁶は、水素原子、炭素数1～17のアルキル基、炭素数1～17のフッ化アルキル基、炭素数1～17のアルコキシ基または炭素数1～17のフッ化アルコキシ基を表し、Zは、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフッ化アルキル基、炭素数1～3のフッ化アルコキシ基またはフッ素原子を表し、アルキレン基、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基およびフッ化アルコキシ基は、結合基同士が隣り合わない限り、その中に1～3の上記結合基を有していてもよく、Y²～Y⁶において、アルキレン基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 基、2価の環状基、ステロイド骨格を有する2価の有機基、アルキル基およびフッ化アルキル基は、それらに隣接する基と上記結合基を介して結合していてもよい。但し、Y²～Y⁶が表す置換基の総炭素数は、1～30である。

[0062] 上記炭素数1～15のアルキレン基は、後述する炭素数1～17のアルキル基のうち炭素数1～15のアルキル基から水素原子を1つ除去した2価の基が挙げられ、その具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン基等が挙げられる。

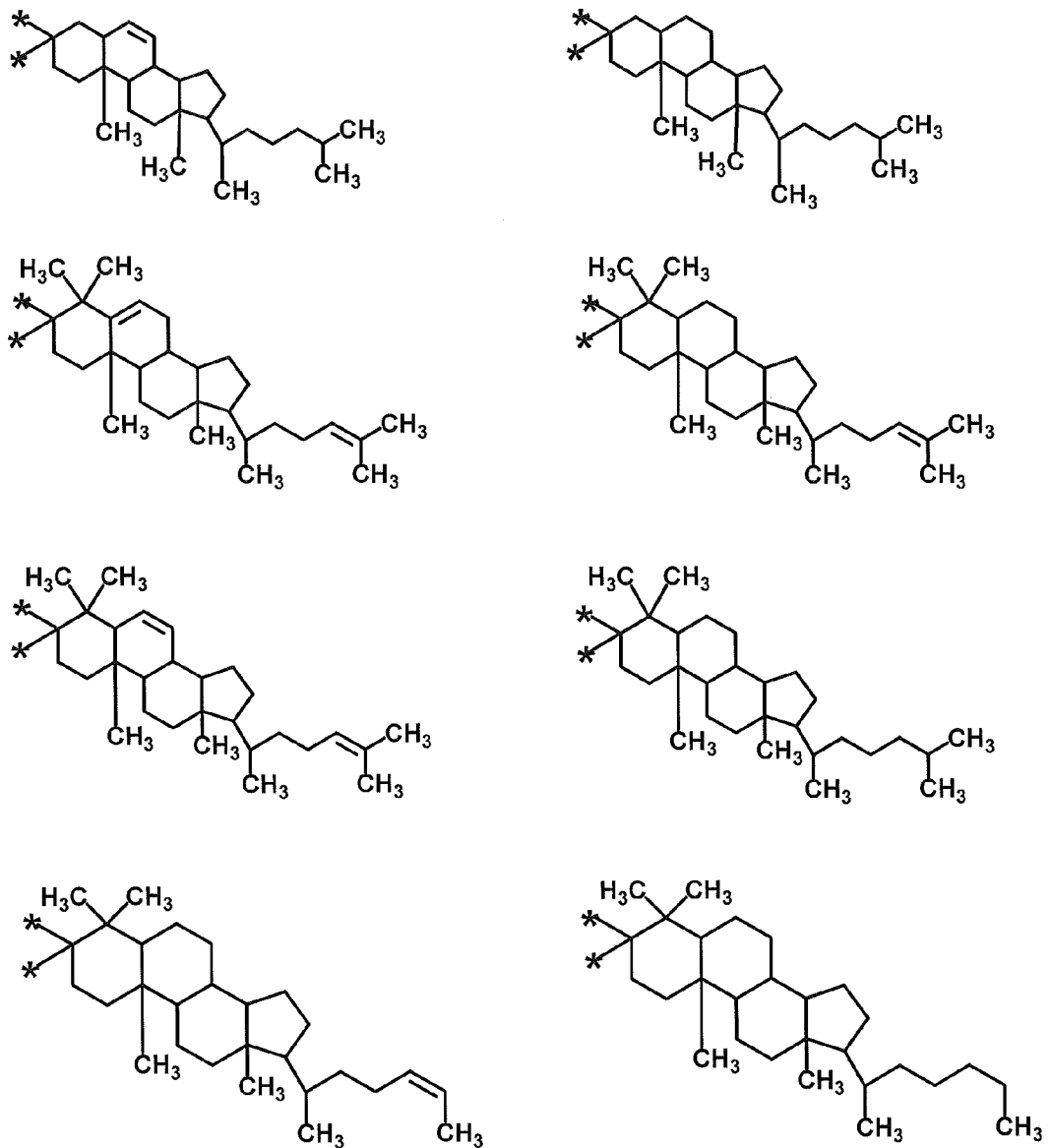
[0063] 複素環の具体例としては、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、ピラゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、プリン環、チアジアゾール環、ピリダジン環、ピラゾリン環、トリアジン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、シンノリン環、フェナントロリン環、インドール環、キノキサリン環、ベンゾチアゾール環、フェノチアジン環、オキサジアゾール環、アクリジン環等が挙げられ、これらの中

でも、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラズリン環、カルバゾール環、ピリダジン環、ピラズリン環、トリアジン環、ピラズリジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環が好ましい。

[0064] 炭素数 17 ~ 30 のステロイド骨格を有する 2 価の有機基の具体例としては、コレステリル、アンドロステリル、 β -コレステリル、エピアンドロステリル、エリゴステリル、エストリル、 11α -ヒドロキシメチルステリル、 11α -プロゲステリル、ラノステリル、メラトラニル、メチルテストステリル、ノレチステリル、プレグネノニル、 β -シトステリル、スチグマステリル、テストステリル、および酢酸コレステロールエステル等から選ばれる構造から水素原子を 2 個取り去った構造を有する 2 価の有機基であり、より具体的には、下記に示される 2 価の有機基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0065]

[化12]



[0066] (式中、*は結合位置を表す。)

[0067] 炭素数1～17のアルキル基としては、上記炭素数1～6で例示したアルキル基に加え、*n*-ヘプチル、1-メチル-*n*-ヘキシル、2-メチル-*n*-ヘキシル、3-メチル-*n*-ヘキシル、1,1-ジメチル-*n*-ペンチル、1,2-ジメチル-*n*-ペンチル、1,3-ジメチル-*n*-ペンチル、2,2-ジメチル-*n*-ペンチル、2,3-ジメチル-*n*-ペンチル、3,3-

ージメチルー n ーペンチル、1ーエチルー n ーペンチル、2ーエチルー n ーペンチル、3ーエチルー n ーペンチル、1ーメチルー1ーエチルー n ーブチル、1ーメチルー2ーエチルー n ーブチル、1ーエチルー2ーメチルー n ーブチル、2ーメチルー2ーエチルー n ーブチル、2ーエチルー3ーメチルー n ーブチル、 n ーオクチル、1ーメチルー n ーヘプチル、2ーメチルー n ーヘプチル、3ーメチルー n ーヘプチル、1, 1ージメチルー n ーヘキシル、1, 2ージメチルー n ーヘキシル、1, 3ージメチルー n ーヘキシル、2, 2ージメチルー n ーヘキシル、2, 3ージメチルー n ーヘキシル、3, 3ージメチルー n ーヘキシル、1ーエチルー n ーヘキシル、2ーエチルー n ーヘキシル、3ーエチルー n ーヘキシル、1ーメチルー1ーエチルー n ーペンチル、1ーメチルー2ーエチルー n ーペンチル、1ーメチルー3ーエチルー n ーペンチル、2ーメチルー2ーエチルー n ーペンチル、2ーメチルー3ーエチルー n ーペンチル、3ーメチルー3ーエチルー n ーペンチル、 n ーノニル、 n ーデシル、 n ーウンデシル、 n ードデシル、 n ートリデシル、 n ーテトラデシル、 n ーペンタデシル、 n ーヘキサデシル、 n ーヘプタデシル等が挙げられる。

- [0068] 炭素数1～17のフッ化アルキル基としては、上記炭素数1～17のアルキル基における少なくとも1つの水素原子をフッ素原子で置換した基が挙げられ、その具体例としては、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 2ートリフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3ーペンタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3ーテトラフルオロプロピル、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(トリフルオロメチル)エチル、ノナフルオロブチル、4, 4, 4ートリフルオロブチル、ウンデカフルオロペンチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5ーノナフルオロペンチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5ーオクタフルオロペンチル、トリデカフルオロヘキシル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6ーウンデカフルオロヘキシル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6ーデカフルオロヘキシル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6,

6, 6-ノナフルオロヘキシル等が挙げられる。

[0069] 炭素数1～17のフッ化アルコキシ基の具体例としては、上記炭素数1～17のフッ化アルキル基に酸素原子(—O—)が結合した基が挙げられ、その具体例としては、フルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、ペンタフルオロエトキシ、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ、ヘプタフルオロプロポキシ、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エトキシ、ノナフルオロブトキシ、4, 4, 4-トリフルオロブトキシ、ウンデカフルオロペンチルオキシ、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチルオキシ、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルオキシ、トリデカフルオロヘキシルオキシ、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルオキシ、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘキシルオキシ、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

[0070] なお、上記Zにおける、炭素数1～3のアルキル基としては、上記炭素数1～6で例示した基のうち炭素数1～3のものが挙げられ、炭素数1～3のアルコキシ基としては、上記炭素数1～6のアルコキシ基で例示した基のうち炭素数1～3のものが挙げられ、炭素数1～3のフッ化アルキル基としては、上記炭素数1～17のフッ化アルキル基で例示した基のうち炭素数1～3のものが挙げられ、炭素数1～3のフッ化アルコキシ基としては、上記炭素数1～17のフッ化アルコキシ基で例示した基のうち、炭素数1～3のものが挙げられる。

[0071] これらの中でも、合成の容易さ等の点から、Y¹は単結合が好ましく、Y²はベンゼン環またはシクロヘキサン環が好ましく、Y³は炭素数1～15のアルキレン基が好ましく、炭素数1～9のアルキレン基がより好ましく、Y⁴はベンゼン環、シクロヘキサン環または炭素数17～30のステロイド骨格を有する2価の有機基が好ましく、Y⁵はベンゼン環またはシクロヘキサン環が

好ましく、 Y^6 は炭素数1～17のアルキル基、炭素数1～10のフッ化アルキル基、炭素数1～17のアルコキシ基または炭素数1～10のフッ化アルコキシ基が好ましく、炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のアルコキシ基がより好ましく、炭素数1～9のアルキル基または炭素数1～9のアルコキシ基がより一層好ましい。

ただし、 Y^4 がステロイド骨格を有する2価の有機基である場合は、 Y^6 は水素原子が好ましい。

また、原料の入手性や合成の容易さ等の点から、 m は0～3が好ましく、0～2がより好ましく、0または1がより一層好ましい。

[0072] なお、上記アルキレン基、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基およびフッ化アルコキシ基は、結合基同士が隣り合わない限り、その中に1～3の上述した結合基を有していてもよく、 $Y^2 \sim Y^6$ において、アルキレン基、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 基、2価の環状基、ステロイド骨格を有する2価の有機基、アルキル基およびフッ化アルキル基は、それらに隣接する基と上述した結合基を介して結合していてもよい。

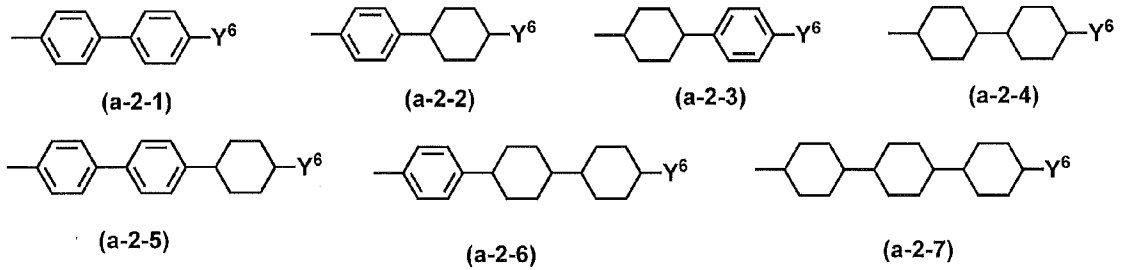
[0073] また、 $Y^2 \sim Y^6$ がそれぞれ表す置換基の総炭素数は1～30であるが、1～20が好ましい。末端にアルキル基を有する場合は、末端のアルキル基は炭素数1～17のアルキル基であることが好ましい。

[0074] また、上記垂直配向性基(a-1)以外にも、例えば、上記 $Y^1 \sim Y^4$ が、単結合であり、 m が、2または3であり、 Y^5 が、ベンゼン環またはシクロヘキサン環であり、 Y^6 が、炭素数1～17のアルキル基である垂直配向性基(a-2)も好適に用いることができる。

このような垂直配向性基(a-2)の具体例としては、下記(a-2-1)～(a-2-7)で示される基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0075]

[化13]

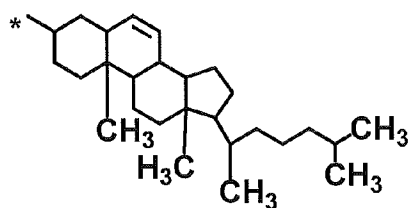
[0076] (式中、 Y^6 は上記と同じ。)

[0077] さらに、上記垂直配向性基 (a-1) および (a-2) に加え、例えば、上記 $Y^1 \sim Y^3$ が単結合であり、 Y^4 が炭素数 17 ~ 30 のステロイド骨格を有する 2 価の有機基であり、 m が 0 であり、 Y^6 が水素原子である垂直配向性基 (a-3) も好適に用いることができる。

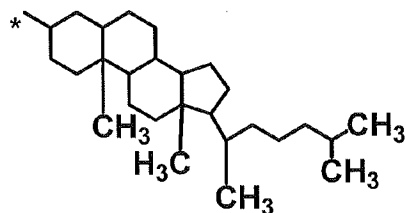
このような垂直配向性基 (a-3) としては、例えば、下記 (a-3-1) ~ (a-3-8) で示される基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0078]

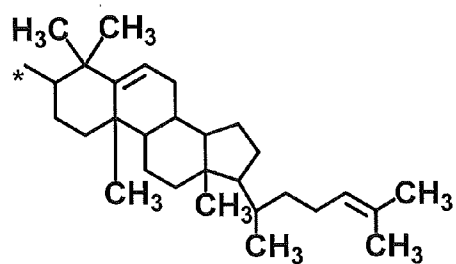
[化14]



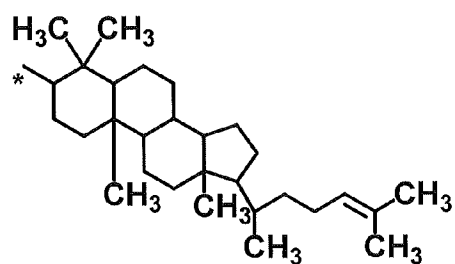
(a-3-1)



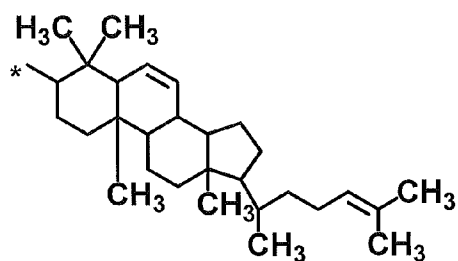
(a-3-2)



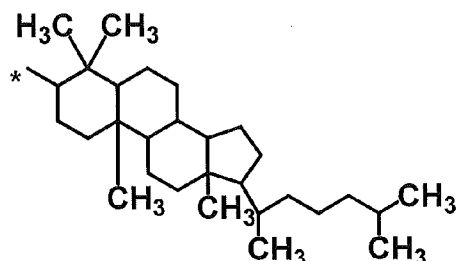
(a-3-3)



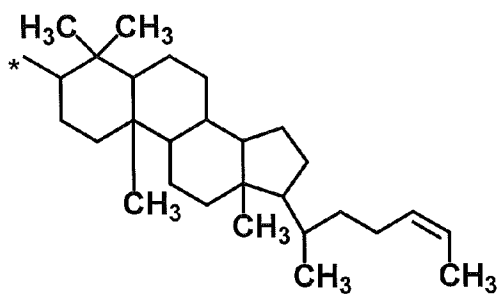
(a-3-4)



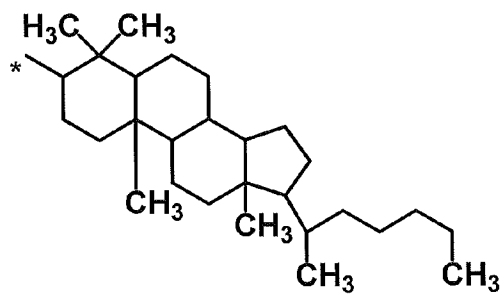
(a-3-5)



(a-3-6)



(a-3-7)



(a-3-8)

[0079] (式中、*は結合位置を表す。)

[0080] 以上で説明した垂直配向性基は、これを有する(メタ)アクリル系モノマ

一、ビニル系モノマー、スチレン系モノマー、マレイミド系モノマー等の不飽和二重結合を有するモノマーを用いてポリマー中に導入することができるが、この場合も、上記垂直配向性基を有する（メタ）アクリル系モノマーを用いてポリマー中に導入することが好ましい。

[0081] (液晶性側鎖)

また、(A) 側鎖型高分子は、下記式 (21) ~ (33) からなる群から選ばれる1種または複数の液晶性側鎖を有するのがよい。

式中、A、B、 q_1 及び q_2 は上記と同じ定義を有する；

Y_3 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5~8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

R_3 は、水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数5~8の脂環式炭化水素、炭素数1~12のアルキル基、又は炭素数1~12のアルコキシ基を表す；

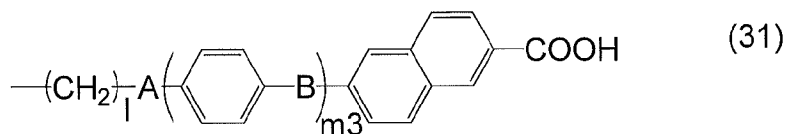
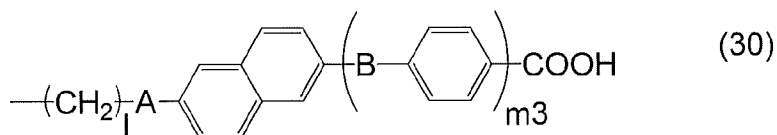
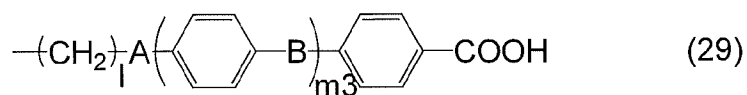
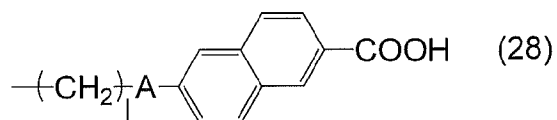
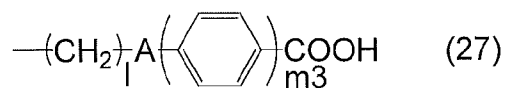
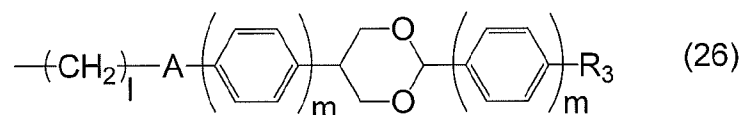
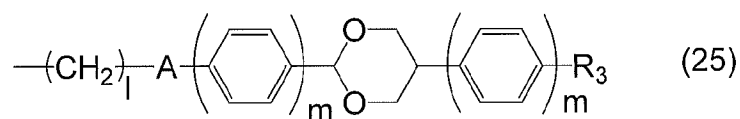
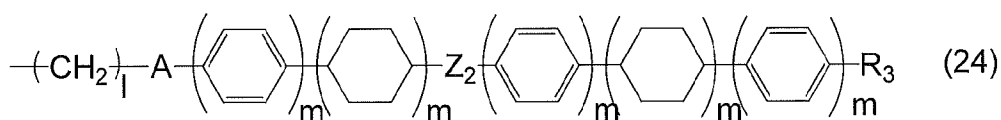
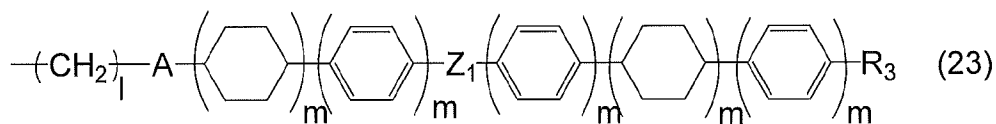
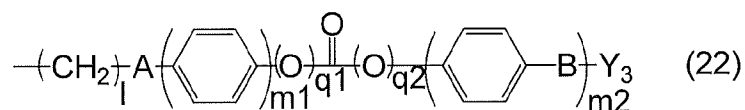
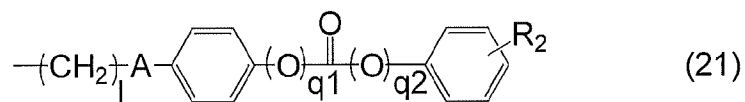
l は1~12の整数を表し、 m は0から2の整数を表し、但し、式 (25) ~ (26) において、全ての m の合計は2以上であり、式 (27) ~ (28)、(32) ~ (33) において、全ての m の合計は1以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に1~3の整数を表す；

R_2 は、水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5~8の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

Z_1 、 Z_2 は単結合、 $-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CF_2-$ を表す。

[0082]

[化15]



[0083] <<感光性の側鎖型高分子の製法>>

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

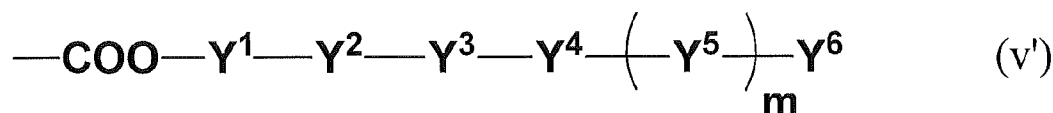
[0084] [垂直配向性基を有するモノマー]

具体的なモノマーとしては、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、アルキルビニルエーテル、2-アルキルスチレン、3-アルキルスチレン、4-アルキルスチレン、N-アルキルマレイミドで、当該アルキル基が炭素数1~20のものが挙げられる。

これらのモノマーは、公知の方法により製造することができ、また市販品として入手可能なものもある。

なお、上記式(v)で表される垂直配向性基を含む(メタ)アクリル系モノマーを用いてポリマー中に垂直配向性基を導入する場合、その垂直配向性側鎖は下記式(v')で示される。

[0085] [化16]



[0086] (式中、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵、Y⁶、及びmは、上記の式(v)における定義と同じ。)

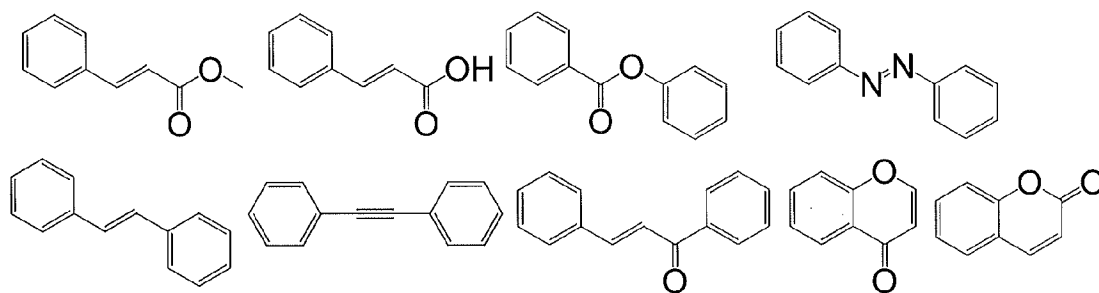
[0087] [光反応性側鎖モノマー]

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

[0088] 側鎖の有する光反応性基としては下記の構造およびその誘導体が好ましい。

[0089]

[化17]

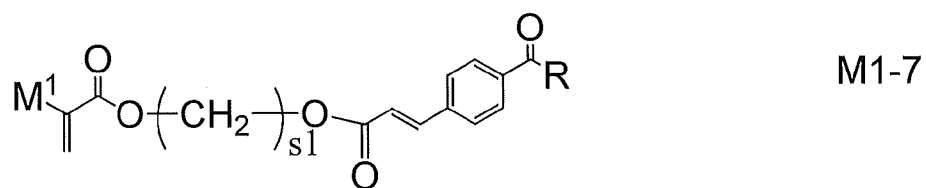
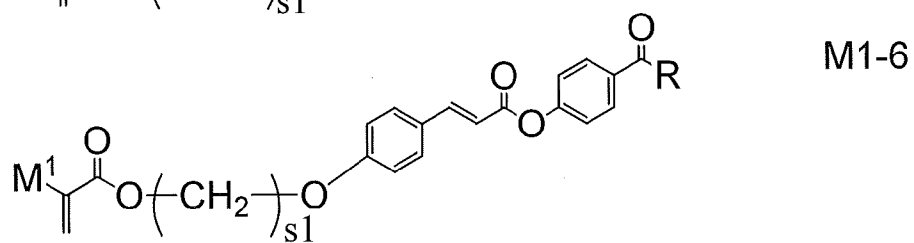
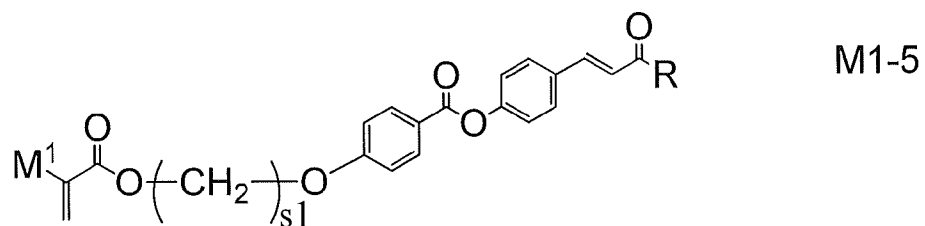
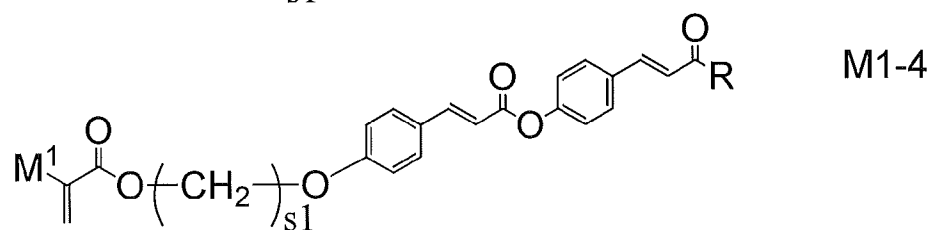
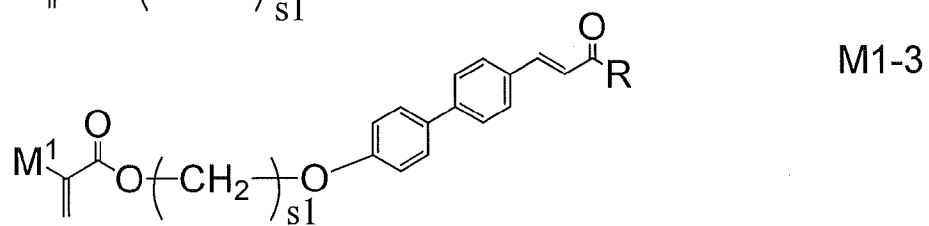
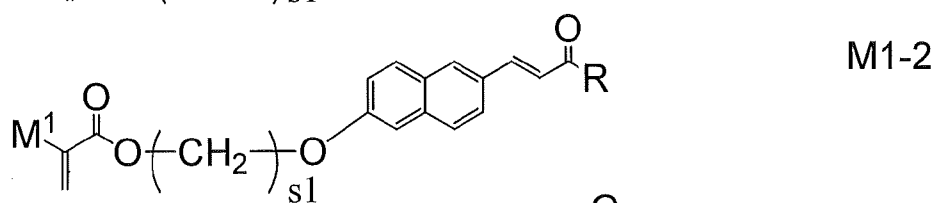
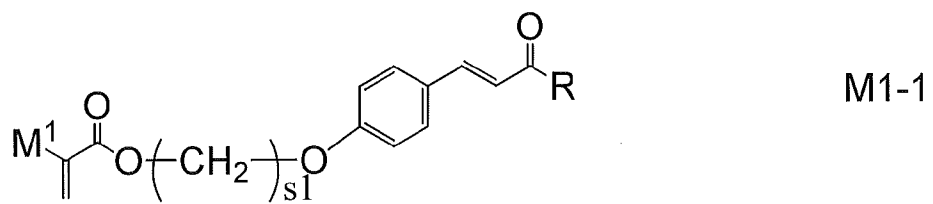


[0090] 光反応性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式（1）～（6）の少なくとも1種からなる感光性側鎖、好ましくは、例えば、上記式（7）～（10）の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式（11）～（13）の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式（14）又は（15）で表される感光性側鎖、上記式（16）又は（17）で表される感光性側鎖、上記式（18）又は（19）で表される感光性側鎖、上記式（20）で表される感光性側鎖を有する構造であることが好ましい。

[0091] このような光反応性側鎖モノマーとしては、例えば、下記式M1-1～M1-7およびM1-17～M1-20から選ばれるモノマーが挙げられる。

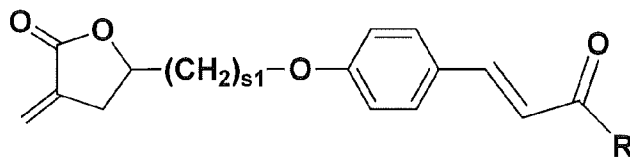
[0092]

[化18]

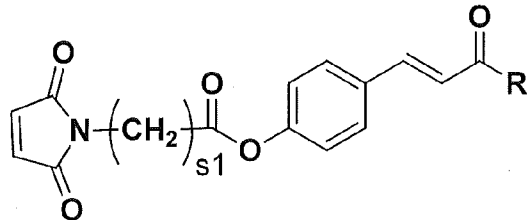


[0093]

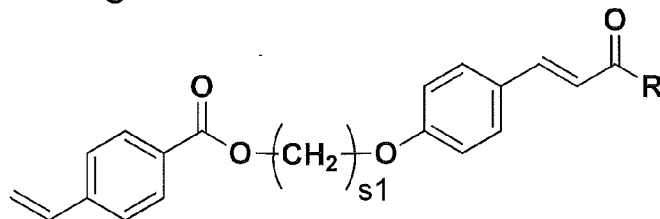
[化19]



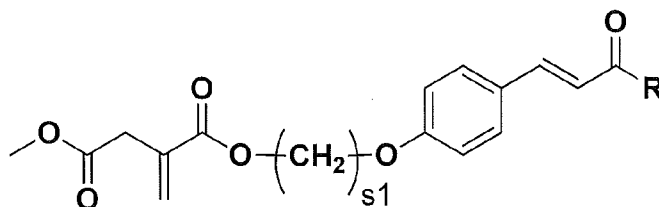
M1-17



M1-18



M1-19



M1-20

[0094] (式中、RはOHまたはNH₂であり、M1は水素原子又はメチル基であり、s1はメチレン基の数を表し、2乃至9の自然数である。)

[0095] 上記光配向性基を有するモノマーとしては、例えば、4-(6-メタクリルオキシヘキシル-1-オキシ)けい皮酸、4-(6-アクリルオキシヘキシル-1-オキシ)けい皮酸、4-(3-メタクリルオキシプロピル-1-オキシ)けい皮酸、4-(4-(6-メタクリルオキシヘキシル-1-オキシ)ベンゾイルオキシ)けい皮酸等の、式(1)におけるRがOHであるもの、並びに、4-(6-メタクリルオキシヘキシル-1-オキシ)シンナムアミド、4-(6-アクリルオキシヘキシル-1-オキシ)シンナムアミド

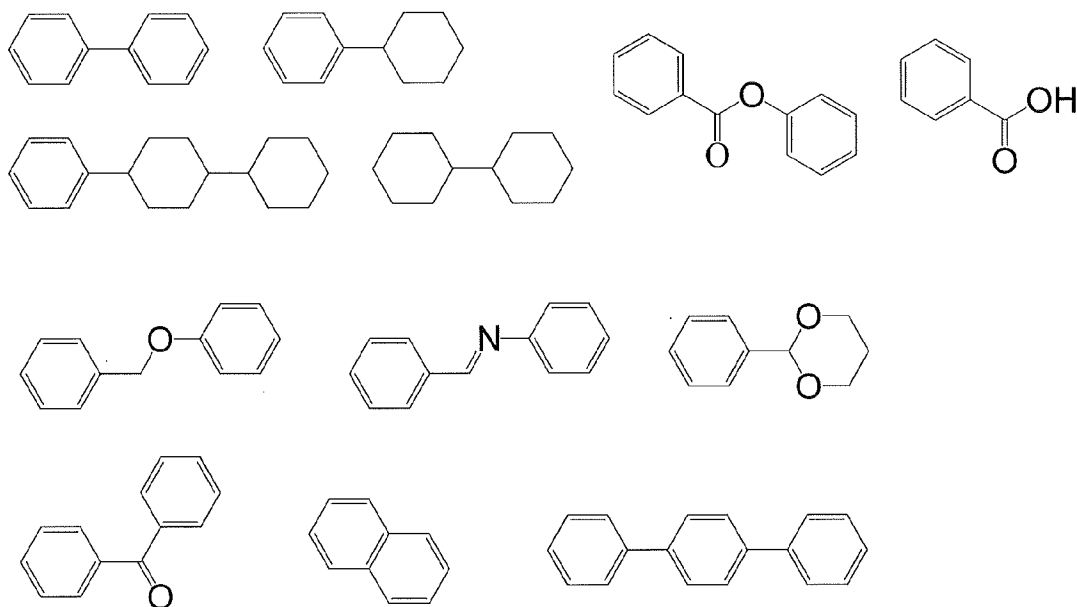
、4-(3-メタクリルオキシプロピル-1-オキシ)シンナムアミド等の
、式(1)におけるRがNH₂であるものなどが挙げられる。

[0096] [液晶性側鎖モノマー]

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

[0097] 側鎖の有するメソゲン基として、ビフェニルやフェニルベンゾエートなどの単独でメソゲン構造となる基であっても、安息香酸などのように側鎖同士が水素結合することでメソゲン構造となる基であってもよい。側鎖の有するメソゲン基としては下記の構造が好ましい。

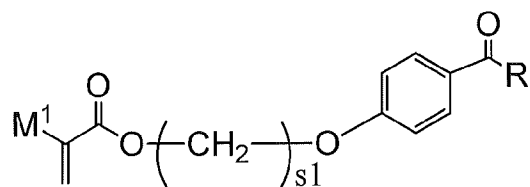
[0098] [化20]



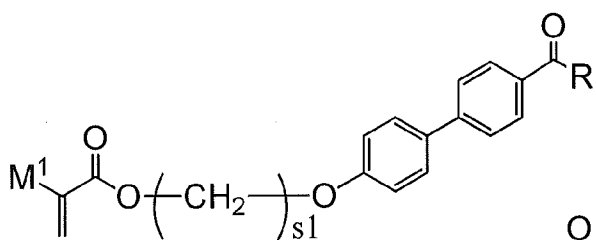
[0099] 液晶性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式(21)～(31)の少なくとも1種からなる側鎖を有する構造であることが好ましい。

[0100] このような液晶性モノマーのうち、カルボキシル基を有するモノマーとしては、下記式M2-0～M2-9からなる群から選ばれる式で表されるモノマーを用いることもできる。

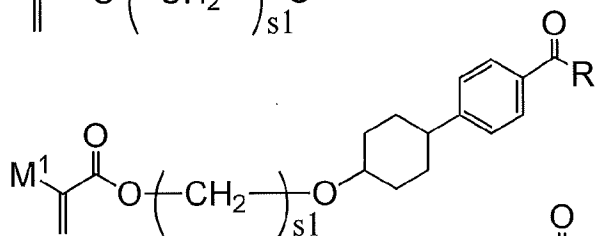
[0101] [化21]



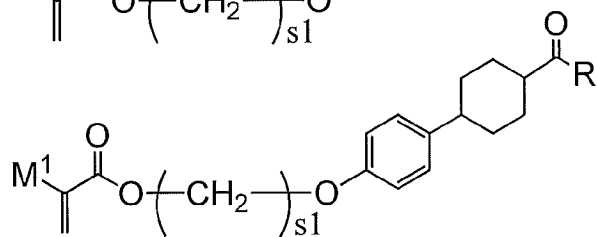
M2-0



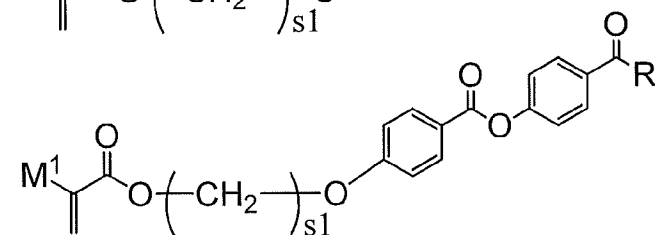
M2-1



M2-2



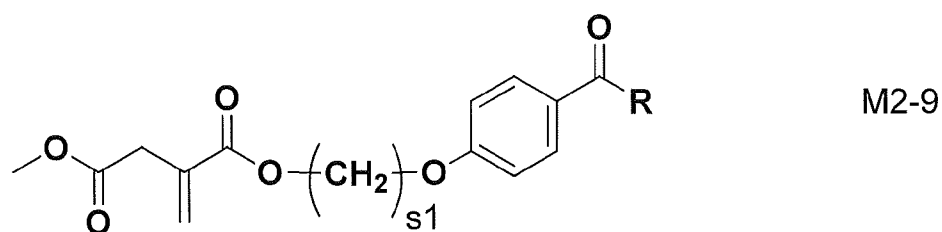
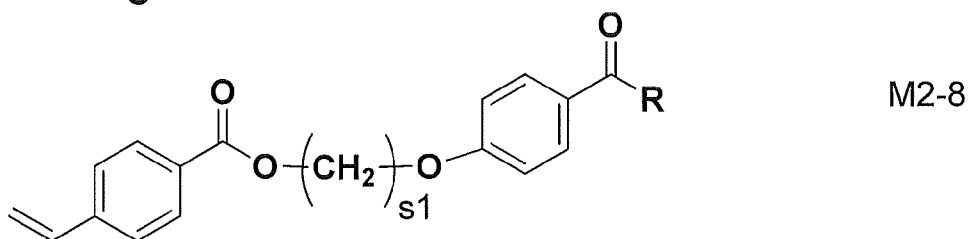
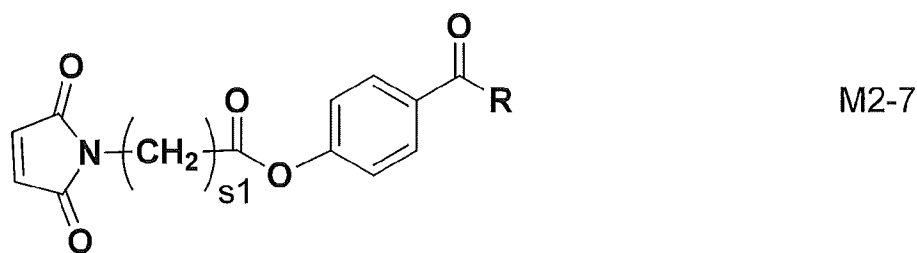
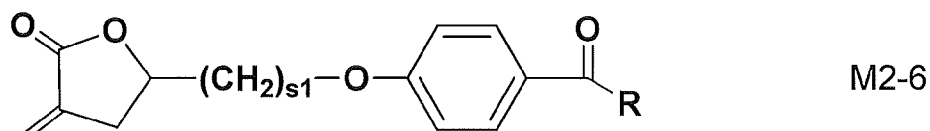
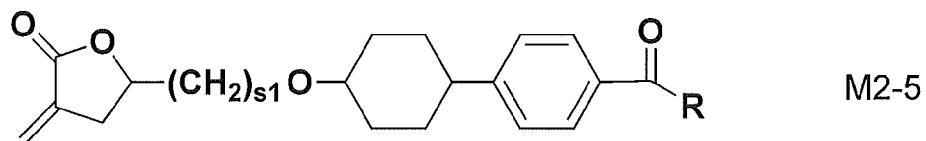
M2-3



M2-4

[0102]

[化22]



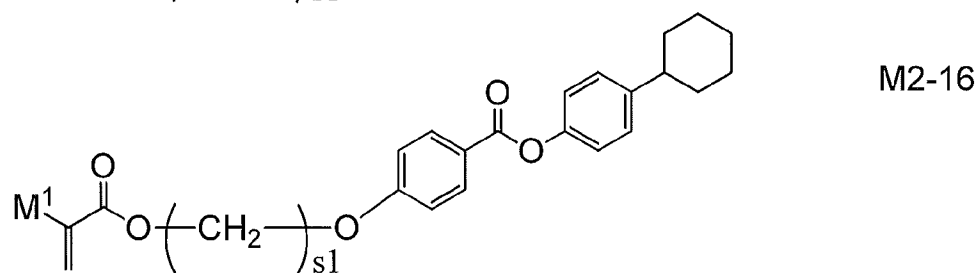
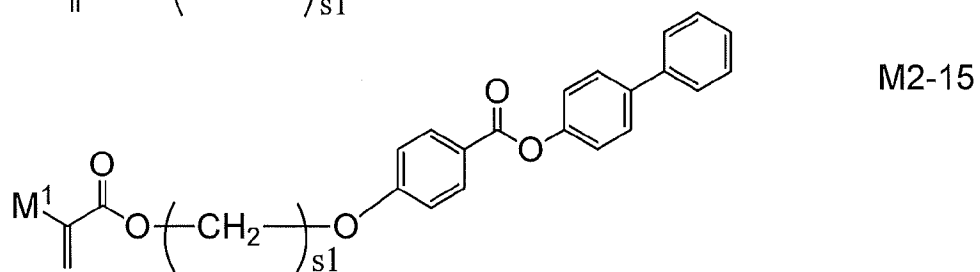
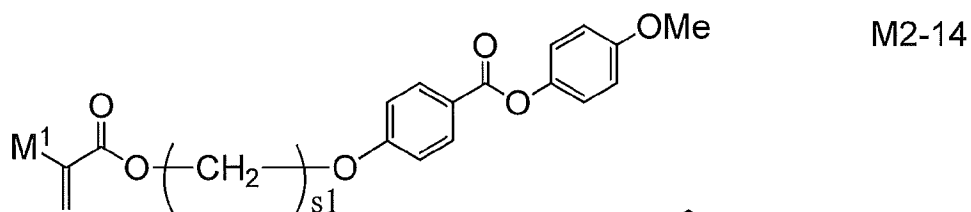
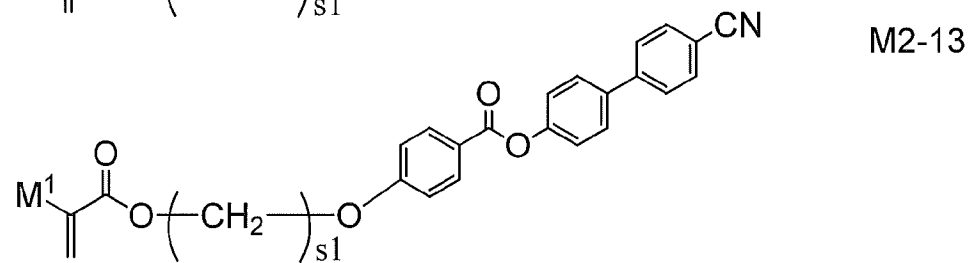
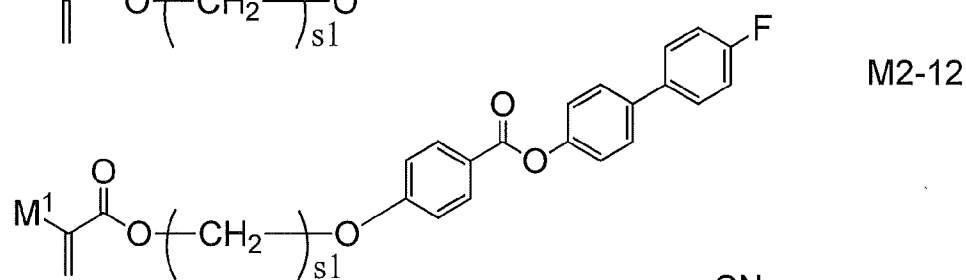
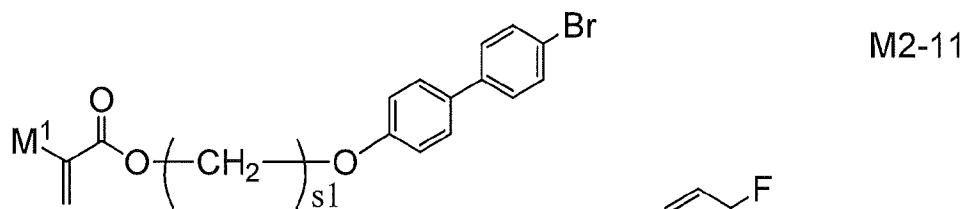
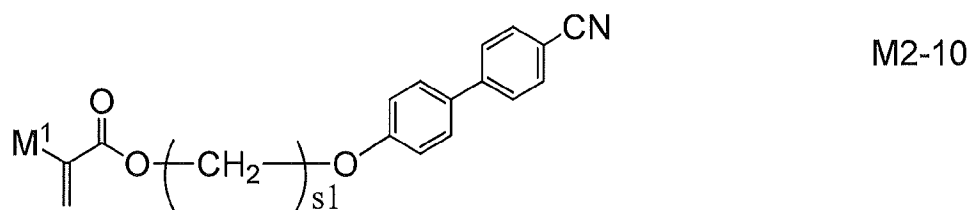
[0103] (式中、RはOHまたはNH₂であり、M1は水素原子又はメチル基であり、s1はメチレン基の数を表し、2乃至9の自然数である。)

[0104] また、当該その他モノマーの一例である液晶性を発現する置換基を有するモノマーとして、下記式M2-10～M2-16からなる群から選ばれる式

で表されるモノマーを用いることもできる。

[0105]

[化23]

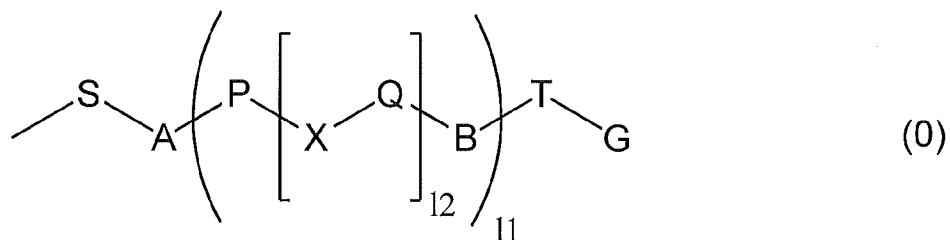


[0106] (式中、M 1 は水素原子又はメチル基であり、s 1 はメチレン基の数を表し、2 乃至9 の自然数である。)

[0107] [式 (O) で表される側鎖を有するモノマー]

本発明の (A) 側鎖型高分子は、得られる液晶配向膜の電圧保持率 (V H R) 等の信頼性をより高めるために、下記式 (O)

[0108] [化24]



[0109] 式中、A、Bはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

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

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

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

P及びQは、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、Xが $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ である場合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ が結合する側のP又はQは芳香環である；

11は0または1である；

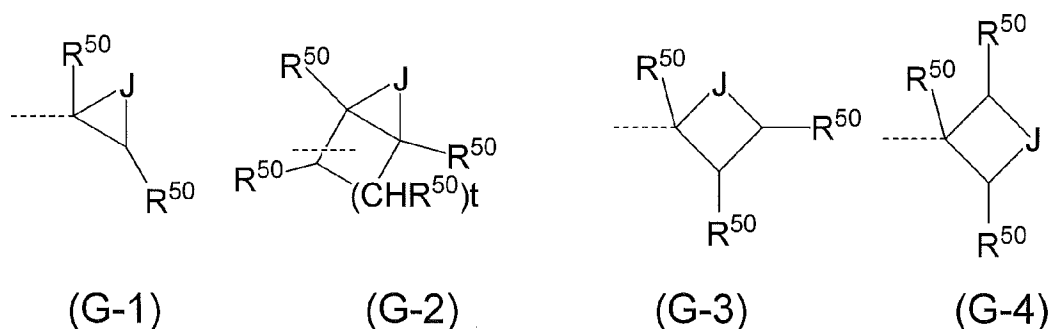
l 2 は 0 ～ 2 の整数である；

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

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

G は、下記式 (G-1)、(G-2)、(G-3) 及び (G-4)

[0110] [化25]



[0111] (式中、破線は結合手を表し、 R^{50} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、フェニル基から選ばれる基を表し、 R^{50} が複数ある場合は互いに同一でも異なってもよく、t は 1 ～ 7 の整数であり、J は O、S、NH または NR^{51} を表し、 R^{51} は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基およびフェニル基から選ばれる基を表す) から選ばれる基である；

で表される側鎖を有するモノマーを共重合させてもよい。

[0112] 前記式 (0) で表される側鎖を有するモノマーのより具体的な例としては、炭化水素、(メタ) アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも 1 種から構成された重合性基と、上記式 (0) で表される側鎖を有する構造であることが好ましい。

[0113] そのようなモノマーのうち、エポキシ基を有するモノマーとして、具体的には、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどの

化合物を挙げることができ、中でも、グリシジル（メタ）アクリレート、（3，4－エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、3－エチニル－7－オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、1，2－エポキシ－5－ヘキセン、1，7－オクタジエンモノエポキサイド、等が挙げられる。

[0114] チイランを有するモノマーとしては、具体的には、例えば、上記エポキシ基を有するモノマーのエポキシ構造がチイランに置き換わったもの等が挙げられる。

[0115] アジリジンを有するモノマーとしては、具体的には、例えば、上記エポキシ基を有するモノマーのエポキシ構造がアジリジンまたは1－メチルアジリジンに置き換わったもの等が挙げられる。

[0116] オキセタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキセタン基を有する（メタ）アクリル酸エステルなどを挙げることができる。このようなモノマーの中では、3－（メタクリロイルオキシメチル）オキセタン、3－（アクリロイルオキシメチル）オキセタン、3－（メタクリロイルオキシメチル）－3－エチルーオキセタン、3－（アクリロイルオキシメチル）－3－エチルーオキセタン、3－（メタクリロイルオキシメチル）－2－トリフロロメチルオキセタン、3－（アクリロイルオキシメチル）－2－トリフロロメチルオキセタン、3－（メタクリロイルオキシメチル）－2－フェニルーオキセタン、3－（アクリロイルオキシメチル）－2－フェニルーオキセタン、2－（メタクリロイルオキシメチル）オキセタン、2－（アクリロイルオキシメチル）オキセタン、2－（メタクリロイルオキシメチル）－4－トリフロロメチルオキセタン、2－（アクリロイルオキシメチル）－4－トリフロロメチルオキセタンが好ましく、3－（メタクリロイルオキシメチル）－3－エチルーオキセタン、3－（アクリロイルオキシメチル）－3－エチルーオキセタン等が挙げられる。

[0117] チエタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキセタン基を有するモノマーのオキセタン基がチエタン基に置き換わったモノマーが好ましい。

[0118] アゼタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキセタン基を有するモ

ノマーのオキセタン基がアゼタン基に置き換わったモノマーが好ましい。

[0119] 上記の中でも、入手性等の点からエポキシ基を有するモノマーとオキセタン基を有するモノマーが好ましく、エポキシ基を有するモノマーがより好ましい。中でも、入手性の点から、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましい。

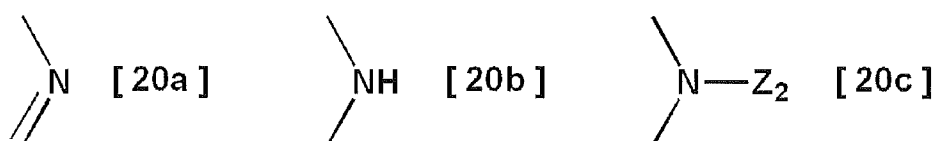
[0120] [側鎖（a）を有するモノマー]

本願の（A）成分である重合体は、より耐久性の高い液晶配向膜を得るために、窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基から選ばれる基を有する側鎖（a）をさらに有していてもよい。側鎖（a）を有する重合体を製造するには、側鎖（a）を有するモノマーを共重合させればよい。

[0121] かかる側鎖（a）を有するモノマーとしては、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基を有する側鎖を有する構造であることが好ましい。アミド基及びウレタン基のNHは置換されていてもいなくても良い。置換されていても良い場合の置換基としては、アルキル基、アミノ基の保護基、ベンジル基等が挙げられる。

[0122] 窒素含有芳香族複素環は、下記の式〔20a〕、式〔20b〕及び式〔20c〕（式中、 Z_2 は炭素数1～5の直鎖または分岐アルキル基である）からなる群から選ばれる構造を少なくとも1個、好ましくは1個～4個含有する芳香族環式炭化水素であるのがよい。

[0123] [化26]



[0124] 具体的には、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール

環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、ピラゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、プリン環、チアジアゾール環、ピリダジン環、ピラゾリン環、トリアジン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、チノリン環、フェナントロリン環、インドール環、キノキサリン環、ベンゾチアゾール環、フェノチアジン環、オキサジアゾール環、アクリジン環などを挙げることができる。さらに、これら窒素含有芳香族複素環の炭素原子には、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい。

[0125] これらのうち、例えば、ピリジン環が好ましい。

[0126] そのようなモノマーのうち、窒素含有芳香族複素環基を有するモノマーとして、具体的には、例えば、2-（2-ピリジルカルボニルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（3-ピリジルカルボニルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（4-ピリジルカルボニルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、等が挙げられる。

[0127] アミド基またはウレタン基を有するモノマーとしては、具体的には、例えば、2-（4-メチルピペリジン-1-イルカルボニルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、4-（6-メタクリロイルオキシヘキシルオキシ）安息香酸 N-（ターシャリーブチルオキシカルボニル）ピペリジン-4-イルエステル、4-（6-メタクリロイルオキシヘキシルオキシ）安息香酸 2-（ターシャリーブチルオキシカルボニルアミノ）エチルエステル等が挙げられる。

[0128] （A）側鎖型高分子は、上述した液晶性を発現する光反応性側鎖モノマー、垂直配向性基を有するモノマーの共重合反応により得ることができる。また、液晶性を発現しない光反応性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーと、垂直配向性基を有するモノマーとの共重合や、液晶性を発現する光反応性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーと、垂直配向性基を有するモノマーとの共重合によって得ることができる。さらに、液晶性の発現能を損なわない範囲でその他のモノマーと共重合することができる。なお、ここで言うその他モノ

マーは、前記の垂直配向性基を有するモノマーと重複しても構わない。

[0129] その他のモノマーとしては、例えば工業的に入手できるラジカル重合反応可能なモノマーが挙げられる。

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

[0130] 不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

[0131] アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレート等が挙げられる。

[0132] メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3-メト

キシブチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート等が挙げられる。

[0133] ビニル化合物としては、例えば、ビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、及び、プロピルビニルエーテル等が挙げられる。

[0134] スチレン化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン等が挙げられる。

[0135] マレイミド化合物としては、例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、及びN-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

[0136] 本発明の側鎖型高分子における垂直配向性基の含有量は、液晶配向性への影響といった点から、0.1モル%～50モル%が好ましく、0.5モル%～40モル%がより好ましく、1モル%～35モル%が更に好ましい。

[0137] 本発明の側鎖型高分子における光反応性側鎖の含有量は、液晶配向性といった点から、20モル%～99.9モル%が好ましく、30モル%～95モル%がより好ましく、40モル%～90モル%が更に好ましい。

[0138] 本発明の側鎖型高分子における液晶性側鎖の含有量は、液晶配向性といった点から、80モル%以下が好ましく、10モル%～70モル%がより好ましく、20モル%～60モル%が更に好ましい。

[0139] 本発明の側鎖型高分子は、垂直配向能を有する側鎖、光反応性側鎖及び液晶性側鎖以外のその他側鎖を含有していてもよい。その含有量は、垂直配向能を有する側鎖、光反応性側鎖及び液晶性側鎖の含有量の合計が100%に満たない場合に、その残りの部分である。

[0140] 本実施の形態の側鎖型高分子の製造方法については、特に限定されるものではなく、工業的に扱われている汎用な方法が利用できる。具体的には、液晶性側鎖モノマーや光反応性側鎖モノマーのビニル基を利用したカチオン重

合やラジカル重合、アニオン重合により製造することができる。これらの中では反応制御のしやすさなどの観点からラジカル重合が特に好ましい。

[0141] ラジカル重合の重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤や、可逆的付加-開裂型連鎖移動 (RAFT) 重合試薬等の公知の化合物を使用することができる。

[0142] ラジカル熱重合開始剤は、分解温度以上に加熱することにより、ラジカルを発生させる化合物である。このようなラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキサイド類 (メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等)、ジアシルパーオキサイド類 (アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等)、ハイドロパーオキサイド類 (過酸化水素、tert-ブチルハイドパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等)、ジアルキルパーオキサイド類 (ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド等)、パーオキシケタール類 (ジブチルパーオキシシクロヘキサン等)、アルキルパーエステル類 (パーオキシネオデカン酸-tert-ブチルエステル、パーオキシピバリン酸-tert-ブチルエステル、パーオキシ2-エチルシクロヘキサン酸-tert-アミルエステル等)、過硫酸塩類 (過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等)、アゾ系化合物 (アゾビスイソブチロニトリル、および2, 2'-ジ (2-ヒドロキシエチル) アゾビスイソブチロニトリル等) が挙げられる。このようなラジカル熱重合開始剤は、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0143] ラジカル光重合開始剤は、ラジカル重合を光照射によって開始する化合物であれば特に限定されない。このようなラジカル光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、イソプロピルキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メ

チル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、カンファーキノン、ベンズアントロン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4,4'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,4,4'-トリ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-(4'-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3',4'-ジメトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2',4'-ジメトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2'-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-ペンチルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N,N-ジ(エトキシカルボニルメチル)]-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2-(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール

ール、2, 2' ビス (2, 4-ジブロモフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラフェニル-1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリクロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラフェニル-1, 2' -ビイミダゾール、3 - (2-メチル-2-ジメチルアミノプロピオニル) カルバゾール、3, 6-ビス (2-メチル-2-モルホリノプロピオニル) -9-n-ドデシルカルバゾール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル ケトン、ビス (5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス (2, 6-ジフルオロ-3 - (1H-ピロール-1-イル) -フェニル) チタニウム、3, 3', 4, 4' -テトラ (t-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラ (t-ヘキシルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' -ジ (メトキシカルボニル) -4, 4' -ジ (t-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 4' -ジ (メトキシカルボニル) -4, 3' -ジ (t-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、4, 4' -ジ (メトキシカルボニル) -3, 3' -ジ (t-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、2 - (3-メチル-3H-ベンゾチアゾール-2-イリデン) -1-ナフタレン-2-イル-エタノン、又は2 - (3-メチル-1, 3-ベンゾチアゾール-2 (3H) -イリデン) -1 - (2-ベンゾイル) エタノン等を挙げることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、2つ以上を混合して使用することもできる。

[0144] ラジカル重合法は、特に制限されるものでなく、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、沈殿重合法、塊状重合法、溶液重合法等を用いることができる。

[0145] 液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の重合反応に用いる有機溶媒としては、生成した高分子が溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

[0146] N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラ

クタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メト

キシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグライム、4-ヒドロキシー-4-メチル-2-ペンタノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド等が挙げられる。

[0147] これら有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、生成する高分子を溶解させない溶媒であっても、生成した高分子が析出しない範囲で、上述の有機溶媒に混合して使用してもよい。

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

[0148] ラジカル重合の際の重合温度は30℃～150℃の任意の温度を選択することができるが、好ましくは50℃～100℃の範囲である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、モノマー濃度が、好ましくは1質量%～50質量%、より好ましくは5質量%～30質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することができる。

[0149] 上述のラジカル重合反応においては、ラジカル重合開始剤の比率がモノマーに対して多いと得られる高分子の分子量が小さくなり、少ないと得られる高分子の分子量が大きくなるので、ラジカル開始剤の比率は重合させるモノマーに対して0.1モル%～10モル%であることが好ましい。また重合時には各種モノマー成分や溶媒、開始剤などを追加することもできる。

[0150] [重合体の回収]

上述の反応により得られた、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の反応溶液から、生成した高分子を回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して、それら重合体を沈殿させれば良い。沈殿に用いる貧溶媒としては、メタノール、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、

ベンゼン、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、水等を挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体は、濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2回～10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素等が挙げられ、これらの中から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

[0151] 本発明の(A)側鎖型高分子の分子量は、得られる塗膜の強度、塗膜形成時の作業性、および塗膜の均一性を考慮した場合、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量が、2000～1000000が好ましく、より好ましくは、5000～500000である。

[0152] [重合体組成物の調製]

本発明に用いられる重合体組成物は、液晶配向膜の形成に好適となるように塗布液として調製されることが好ましい。すなわち、本発明に用いられる重合体組成物は、樹脂被膜を形成するための樹脂成分が有機溶媒に溶解した溶液として調製されることが好ましい。ここで、その樹脂成分とは、既に説明した液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を含む樹脂成分である。その際、樹脂成分の含有量は、1質量%～20質量%が好ましく、より好ましくは3質量%～15質量%、特に好ましくは3質量%～10質量%である。

[0153] 本実施形態の重合体組成物において、前述の樹脂成分は、全てが上述した液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子であってもよいが、液晶発現能および感光性能を損なわない範囲でそれら以外の他の重合体が混合されていてもよい。その際、樹脂成分中における他の重合体の含有量は、0.5質量%～80質量%、好ましくは1質量%～50質量%である。

そのような他の重合体は、例えば、ポリ(メタ)アクリレートやポリアミク酸やポリイミド等からなり、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子ではない重合体等が挙げられる。

[0154] << (B) 有機溶媒 >>

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

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

[0155] 本発明に用いられる重合体組成物は、上記 (A) 及び (B) 成分以外の成分を含有してもよい。その例としては、重合体組成物を塗布した際の、膜厚均一性や表面平滑性を向上させる溶媒や化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物、(C) アミン化合物等を挙げることができるが、こ

れに限定されない。

[0156] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒）の具体例としては、次のものが挙げられる。

例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、1-ヘキサノール、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシブ

ロピオン酸ブチル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル等の低表面張力を有する溶媒等が挙げられる。

[0157] これらの貧溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。上述のような溶媒を用いる場合は、重合体組成物に含まれる溶媒全体の溶解性を著しく低下させることが無いように、溶媒全体の5質量%~80質量%であることが好ましく、より好ましくは20質量%~60質量%である。

[0158] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

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

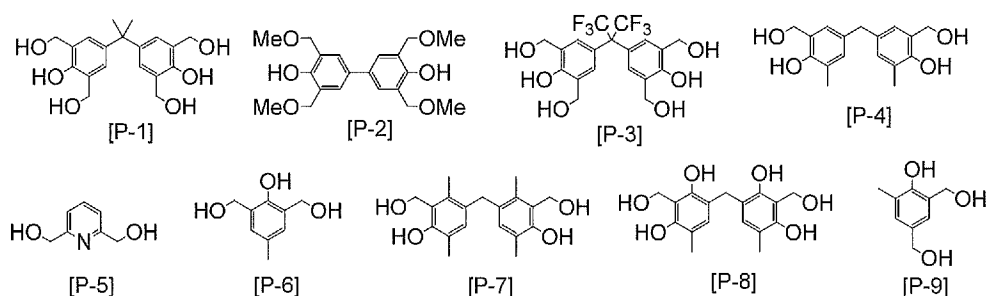
[0159] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、次に示す官能性シラン含有化合物などが挙げられる。

例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルト

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

[0160] さらに、基板と液晶配向膜の密着性の向上に加え、液晶表示素子を構成した時のバックライトによる電気特性の低下等を防ぐ目的で、以下のようなフェノプラスチック系やエポキシ基含有化合物の添加剤を、重合体組成物中に含有させても良い。具体的なフェノプラスチック系添加剤を以下に示すが、この構造に限定されない。

[0161] [化27]



[0162] 具体的なエポキシ基含有化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2-ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサンジオール、N, N, N', N', -テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, N', N', -テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどが例示される。

[0163] 基板との密着性を向上させる化合物を使用する場合、その使用量は、重合体組成物に含有される樹脂成分の100質量部に対して0.1質量部～30質量部であることが好ましく、より好ましくは1質量部～20質量部である。使用量が0.1質量部未満であると密着性向上の効果は期待できず、30質量部よりも多くなると液晶の配向性が悪くなる場合がある。

[0164] <<(C) アミン化合物>>

本発明に用いられる重合体組成物は、(C)成分として特定のアミン化合物、具体的には分子内に1級アミノ基を1個と窒素含有芳香族複素環とを有し、かつ前記1級アミノ基が脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合しているアミン化合物を有することができる。そのような化合物は、WO2008/013285号公報に(B)成分として記載されているものである。かかるアミン化合物を含有することにより、液晶配向膜としたときに、イオン性不純物の溶出を低減することができる。

特定のアミン化合物は、本発明に用いられる重合体組成物が液晶配向膜を形成した際、次の効果i)及び／又はii)を奏するものであれば、特に限定されない。i)液晶配向膜界面において液晶中のイオン性不純物を吸着す

るか、及び／又は i i) 向上した電圧保持率を奏する。

特定のアミン化合物の量は、上記効果を奏するのであれば、特に限定されないが、本発明に用いられる重合体組成物 100 質量部中、0.01～10 質量部、好ましくは 0.1～5 質量部であるのがよい。

[0165] 本発明の重合体組成物には、添加剤として、光増感剤を用いることもできる。無色増感剤および三重項増感剤が好ましい。

光増感剤としては、芳香族ニトロ化合物、クマリン（7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ヒドロキシ4-メチルクマリン）、ケトクマリン、カルボニルビスクマリン、芳香族2-ヒドロキシケトン、およびアミノ置換された、芳香族2-ヒドロキシケトン（2-ヒドロキシベンゾフェノン、モノ-もしくはジ-p-（ジメチルアミノ）-2-ヒドロキシベンゾフェノン）、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、ベンズアントロン、チアゾリン（2-ベンゾイルメチレン-3-メチル-β-ナフトチアゾリン、2-（β-ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（α-ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（β-ナフトイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトチアゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトチアゾリン、2-（p-フルオロベンゾイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトチアゾリン）、オキサゾリン（2-ベンゾイルメチレン-3-メチル-β-ナフトオキサゾリン、2-（β-ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（α-ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（β-ナフトイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトオキサゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトオキサゾリン、2-（p-フルオロベンゾイルメチレン）-3-メチル-β-ナフトオキサゾリン）、ベンゾチアゾール、ニトロアニリン（m-もしくはp-ニトロアニリン、2, 4, 6-トリニトロアニリン）またはニトロアセナフテン（5-ニ

トロアセナフテン)、(2-[(m-ヒドロキシ-p-メトキシ) スチリル] ベンゾチアゾール、ベンゾインアルキルエーテル、N-アルキル化フタロン、アセトフェノンケタール(2, 2-ジメトキシフェニルエタノン)、ナフタレン、アントラセン(2-ナフタレンメタノール、2-ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンメタノール、および9-アントラセンカルボン酸)、ベンゾピラン、アゾインドリジン、メロクマリン等がある。

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

[0166] 重合体組成物には、上述したものの他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的で、誘電体や導電物質、さらには、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的で、架橋性化合物を添加してもよい。

[0167] 上述した重合体組成物を液晶駆動用の電極を有する基板上に塗布する方法は特に限定されない。

塗布方法は、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷またはインクジェット法などで行う方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピナ法(回転塗布法)またはスプレー法などがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

[0168] 液晶駆動用の電極を有する基板上に重合体組成物を塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブンまたはIR(赤外線)型オーブンなどの加熱手段により50~230℃、好ましくは50~220℃で0.4分間~60分間、好ましくは0.5分間~10分間溶媒を蒸発させて塗膜を得ることができる。このときの乾燥温度は、側鎖型高分子の液晶相発現温度よりも低いことが好ましい。

塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは5

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

尚、[I] 工程の後、続く [II] 工程の前に塗膜の形成された基板を室温にまで冷却する工程を設けることも可能である。

[0169] <工程 [II]>

工程 [II] では、工程 [I] で得られた塗膜に、偏光した紫外線を斜め方向から照射する。塗膜の膜面に偏光した紫外線を照射する場合、基板に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。使用する紫外線としては、波長 $100 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の範囲の紫外線を使用することができる。好ましくは、使用する塗膜の種類によりフィルター等を介して最適な波長を選択する。そして、例えば、選択的に光架橋反応を誘起できるように、波長 $290 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の範囲の紫外線を選択して使用することができる。紫外線としては、例えば、高圧水銀灯から放射される光を用いることができる。

[0170] 偏光した紫外線の照射量は、使用する塗膜に依存する。照射量は、該塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA の最大値（以下、 ΔA_{max} とも称する）を実現する偏光紫外線の量の $1\% \sim 70\%$ の範囲内とすることが好ましく、 $1\% \sim 50\%$ の範囲内とすることがより好ましい。

[0171] 偏光した紫外線の照射方向は、通常、基板に対して 1° から 89° であるが、好ましくは $10^\circ \sim 80^\circ$ 、特に好ましくは $20^\circ \sim 70^\circ$ である。この角度が小さすぎる場合はプレチルト角が小さくなるという問題があり、大きすぎる場合はプレチルト角が高くなるという問題がある。

[0172] 照射方向を上記の角度に調節する方法としては、基板自体を傾ける方法と、光線を傾ける方法があるが、光線自体を傾けるのが液晶表示素子の生産スループットの観点からより好ましい。

[0173] <工程 [III]>

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

加熱は、ホットプレート、熱循環型オープンまたはIR（赤外線）型オープンなどの加熱手段を用いることができる。加熱温度は、使用する塗膜の液晶性を発現させる温度を考慮して決めることができる。

[0174] 加熱温度は、側鎖型高分子が液晶性を発現する温度（以下、液晶発現温度という）の温度範囲内であることが好ましい。塗膜のような薄膜表面の場合、塗膜表面の液晶発現温度は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子をバルクで観察した場合の液晶発現温度よりも低いことが予想される。このため、加熱温度は、塗膜表面の液晶発現温度の温度範囲内であることがより好ましい。すなわち、偏光紫外線照射後の加熱温度の温度範囲は、使用する側鎖型高分子の液晶発現温度の温度範囲の下限より10℃低い温度を下限とし、その液晶温度範囲の上限より10℃低い温度を上限とする範囲の温度であることが好ましい。加熱温度が、上記温度範囲よりも低いと、塗膜における熱による異方性の増幅効果が不十分となる傾向があり、また加熱温度が、上記温度範囲よりも高すぎると、塗膜の状態が等方性の液体状態（等方相）に近くなる傾向があり、この場合、自己組織化によって一方向に再配向することが困難になることがある。

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

[0175] 加熱後に形成される塗膜の厚みは、工程[Ⅰ]で記した同じ理由から、好ましくは5nm～300nm、より好ましくは50nm～150nmであるのがよい。

[0176] 以上の工程を有することにより、本発明の製造方法では、高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。そして、高効率に液晶配向膜付基板を製造することができる。

[0177] <工程[Ⅳ]>

[Ⅳ]工程は、基板の液晶配向膜が形成された側が対向するように配置

された2枚の「111」で得られた基板と、基板間に設けられた液晶層と、基板と液晶層との間に設けられ本発明の液晶配向剤により形成された上記液晶配向膜とを有する液晶セルを具備する液晶表示素子である。このような本発明の液晶表示素子としては、ツイストネマティック（TN: Twisted Nematic）方式、垂直配向（VA: Vertical Alignment）方式や、水平配向（IPS: In-Plane Switching）方式、OCB配向（OCB: Optically Compensated Bend）等、種々のものが挙げられる。

[0178] 液晶セル又は液晶表示素子の作製の一例を挙げるならば、上述の第1及び第2の基板を用意し、片方の基板の液晶配向膜上にスペーサを散布し、液晶配向膜面が内側になるようにして、紫外線露光方向が互いに直交するようにもう片方の基板を貼り合わせ、液晶を減圧注入して封止する方法、または、スペーサを散布した液晶配向膜面に液晶を滴下した後に、基板を貼り合わせて封止を行う方法、等を例示することができる。このときのスペーサの径は、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である。このスペーサ径が、液晶層を挟持する一对の基板間距離、すなわち、液晶層の厚みを決めることになる。

[0179] 得られた液晶表示素子は、さらに配向安定性のためにアニール処理をすることが好ましい。加熱温度は液晶の相転移温度である、好ましくは $10\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $50\sim 140^{\circ}\text{C}$ であるのがよい。

[0180] 本発明の塗膜付基板の製造方法は、重合体組成物を基板上に塗布し塗膜を形成した後、偏光した紫外線を斜め方向から照射する。次いで、加熱を行うことにより側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現し、液晶の配向制御能を備えた液晶配向膜付基板を製造する。

本発明に用いる塗膜では、側鎖の光反応と液晶性に基づく自己組織化によって誘起される分子再配向の原理を利用して、塗膜への高効率な異方性の導入を実現する。本発明の製造方法では、側鎖型高分子に光反応性基として光架橋性基を有する構造の場合、側鎖型高分子を用いて基板上に塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射し、次いで、加熱を行った後、液晶表示素子を

作成する。

[0181] したがって、本発明の方法に用いる塗膜は、塗膜への偏光した紫外線の照射と加熱処理を順次行うことにより、高効率に異方性が導入され、配向制御能に優れた液晶配向膜とすることができる。

[0182] そして、本発明の方法に用いる塗膜では、塗膜への偏光した紫外線の照射量と照射方向、加熱処理における加熱温度を最適化する。それにより高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。

[0183] 本発明に用いられる塗膜への高効率な異方性の導入に最適な偏光紫外線の照射量は、その塗膜において感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する量を最適にする偏光紫外線の照射量に対応する。本発明に用いられる塗膜に対して偏光した紫外線を照射した結果、光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する側鎖の感光性基が少ないと、十分な光反応量とならない。その場合、その後に加熱しても十分な自己組織化は進行しない。一方、本発明に用いられる塗膜で、光架橋性基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、架橋反応する側鎖の感光性基が過剰となると側鎖間での架橋反応が進行しすぎることになる。その場合、得られる膜は剛直になって、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。また、本発明に用いられる塗膜で、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、光フリース転位反応する側鎖の感光性基が過剰となると、塗膜の液晶性が低下しすぎることになる。その場合、得られる膜の液晶性も低下し、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。さらに、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射する場合、紫外線の照射量が多すぎると、側鎖型高分子が光分解し、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。

[0184] したがって、本発明に用いられる塗膜において、偏光紫外線の照射によって側鎖の感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する最適な量は、その側鎖型高分子膜の有する感光性基の0.1モル%～

40モル%にすることが好ましく、0.1モル%～20モル%にすることがより好ましい。光反応する側鎖の感光性基の量をこのような範囲にすることにより、その後の加熱処理での自己組織化が効率良く進み、膜中での高効率な異方性の形成が可能となる。

[0185] 本発明の方法に用いる塗膜では、偏光した紫外線の照射量の最適化により、側鎖型高分子膜の側鎖における、感光性基の光架橋反応や光異性化反応、または光フリース転位反応の量を最適化する。そして、その後の加熱処理と併せて、高効率な、本発明に用いられる塗膜への異方性の導入を実現する。その場合、好適な偏光紫外線の量については、本発明に用いられる塗膜の紫外吸収の評価に基づいて行うことが可能である。

[0186] すなわち、本発明に用いられる塗膜について、偏光紫外線照射後の、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸収と、垂直な方向の紫外線吸収とをそれぞれ測定する。紫外吸収の測定結果から、その塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を評価する。そして、本発明に用いられる塗膜において実現される ΔA の最大値(ΔA_{max})とそれを実現する偏光紫外線の照射量を求める。本発明の製造方法では、この ΔA_{max} を実現する偏光紫外線照射量を基準として、液晶配向膜の製造において照射する、好ましい量の偏光した紫外線量を定めることができる。

[0187] 本発明の製造方法では、本発明に用いられる塗膜への偏光した紫外線の照射量を、 ΔA_{max} を実現する偏光紫外線の量の1%～70%の範囲内とすることが好ましく、1%～50%の範囲内とすることがより好ましい。本発明に用いられる塗膜において、 ΔA_{max} を実現する偏光紫外線の量の1%～50%の範囲内の偏光紫外線の照射量は、その側鎖型高分子膜の有する感光性基全体の0.1モル%～20モル%を光架橋反応させる偏光紫外線の量に相当する。

[0188] 以上より、本発明の製造方法では、塗膜への高効率な異方性の導入を実現するため、その側鎖型高分子の液晶温度範囲を基準として、上述したような

好適な加熱温度を定めるのがよい。したがって、例えば、本発明に用いられる側鎖型高分子の液晶温度範囲が $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ である場合、偏光紫外線照射後の加熱の温度を $90^{\circ}\text{C}\sim 190^{\circ}\text{C}$ とすることが望ましい。こうすることにより、本発明に用いられる塗膜において、より大きな異方性が付与されることになる。

[0189] こうすることにより、本発明によって提供される液晶表示素子は光や熱などの外部ストレスに対して高い信頼性を示すことになる。

[0190] 以上のようにして、本発明の方法によって製造されたツイストネマチック型液晶表示素子用基板又は該基板を有する縦電界駆動型液晶表示素子は、信頼性や配向安定性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用できる。

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

実施例

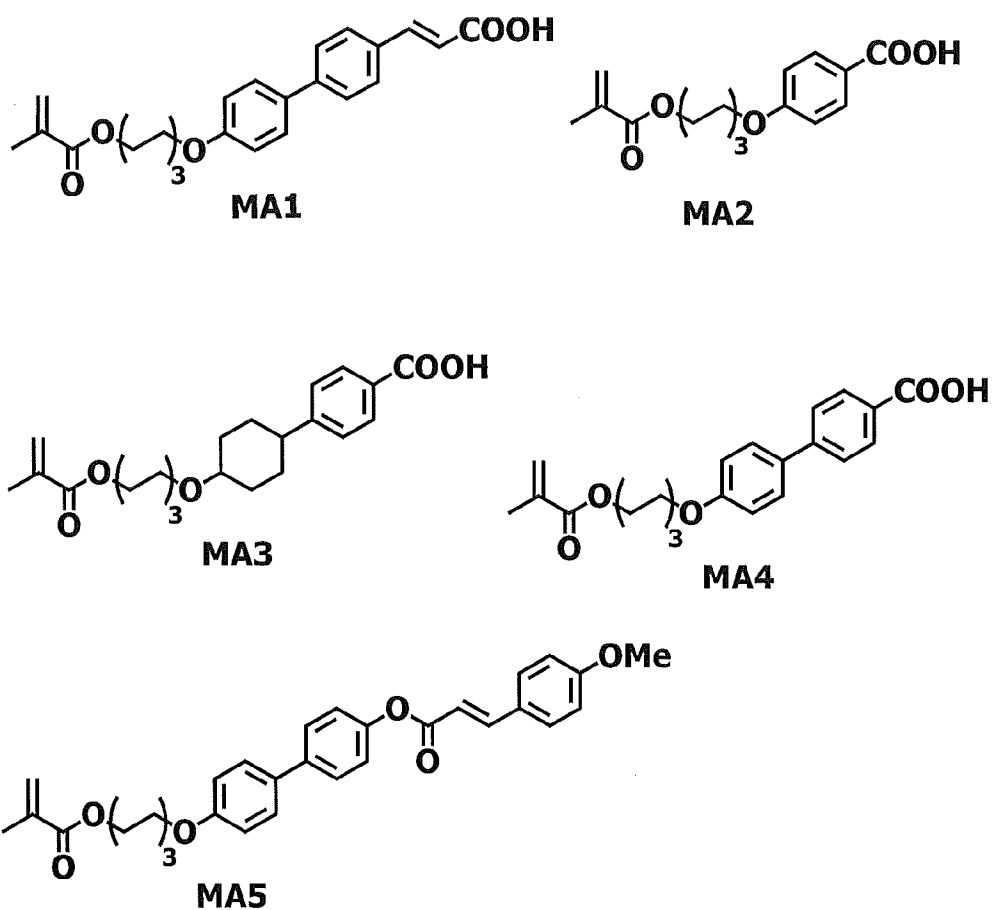
[0191] 実施例で使用する略号は以下のとおりである。

[0192] <メタクリルモノマー>

(光反応性側鎖モノマー／液晶性側鎖モノマー)

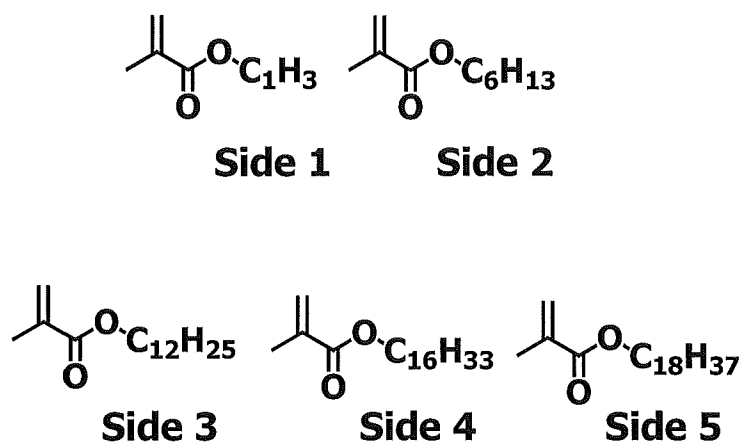
[0193]

[化28]

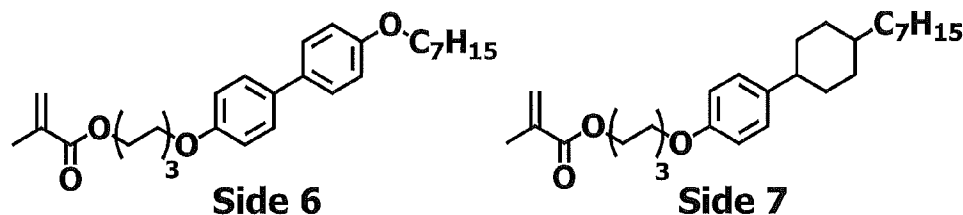


[0194] (垂直配向性基を有するモノマー (チルト付与成分))

[0195] [化29]

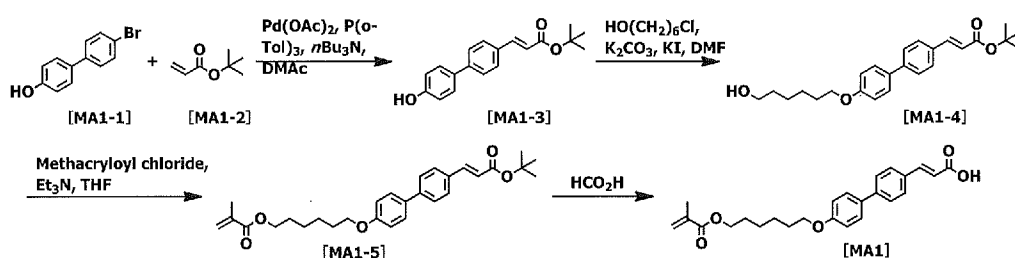


[0196] [化30]



[0197] <MA 1 の合成>

[0198] [化31]



[0199] 3 L 四つ口フラスコに、4-ブromo-4'-ヒドロキシビフェニル [MA 1-1] (150 g、0.60 mol)、アクリル酸 tert-ブチル [MA 1-2] (162 g、1.3 mol)、酢酸パラジウム (2.7 g、12 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン (7.3 g、24 mmol)、トリブチルアミン (334 g、1.8 mol)、N,N-ジメチルアセトアミド (750 g) を加え、100℃で加熱撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、1 M 塩酸水溶液 1.8 L に注いだ。そこに、酢酸エチル (1 L) を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を 10% 塩酸水溶液 1 L で 2 回、飽和食塩水 1 L で 3 回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、オイル状化合物として、化合物 [MA 1-3] を 174 g 得た (収率 98%)。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 9.68(1H, s), 7.72(2H, d), 7.63(2H, d), 7.59-7.55(9H, m), 6.87-6.85(2H, m), 1.44(9H, s).

[0200] メカニカルスターラー、攪拌羽を備え付けた 2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA 1-3] (174 g、0.59 mol)、6-クロロ-1-ヘキサノール (96.7 g、0.71 mol)、炭酸カリウム (163 g、1.2 mol)、ヨウ化カリウム (9.8 g、59 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド (1600 g) を加え、80℃で加熱攪拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、蒸留水 2 L に反応溶液を注いだ。析出した固体をろ別後、メタノール/蒸留水 (1:1) 溶液に注ぎ、再度ろ別した。得られた固体を減圧乾燥することで、化合物 [MA 1-4] を 221 g 得た (収率 95%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.61(1H, d), 7.56-7.52(6H, m), 6.98-6.95(2H, m), 6.38(1H, d), 4.02(2H, t), 3.67(2H, t), 1.84-1.44(17H, m).

[0201] 3 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA 1-4] (221 g、0.56 mol)、トリエチルアミン (67.7 g、0.67 mol)、テトラヒドロフラン (1800 g) を加え、反応溶液を冷却した。そこへ、メタクリル酸クロリド (70.0 g、0.67 mmol) のテトラヒドロフラン (200 g) 溶液を内温が 10℃を超えないように注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を 23℃にしさらに反応を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 6 L に注ぎ、酢酸エチル 2 L を加え、分液操作にて水層を除去した。その後、5%水酸化カリウム水溶液、1 M 塩酸水溶液、飽和食塩水で順次有機層を洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去し粗物を得た。得られた粗物を 2-プロパノール 100 g で洗浄し、ろ過、乾燥することで、化合物 [MA 1-5] を 127 g 得た (収率 49%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 7.73(2H, d), 7.70-7.63(4H, m), 7.58(1H, d), 7.02-7.00(2H, m), 6.53(1H, d), 6.03-6.02(1H, m), 5.67-5.66(1H, m), 4.11(2H, t), 4.00(2H, t), 1.88-1.87(3H, m), 1.79-1.25(17H, m).

[0202] 1 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA 1-5] (81 g、0.17 mol)、ギ酸 (400 g) を加え、40℃で加熱攪拌を行った。HPL

Cにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 3 L に注ぎろ過した。得られた固体をメタノール 200 g で洗浄し、固体を乾燥させることで化合物 [MA 1] を 56 g 得た (収率 79%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.81(1H, d), 7.60(4H, s), 7.55(2H, d), 6.97(2H, d), 6.47(2H, d), 6.11–6.10(1H, m), 5.56–5.52(1H, m), 4.17(2H, t), 4.00(2H, t), 1.95–1.94(2H, m), 1.85–1.82(3H, m), 1.75–1.71(2H, m), 1.55–1.48(4H, m).

[0203] MA 2 は特許文献 (特開平 9 – 1 1 8 7 1 7) に記載の合成法にて合成した。

MA 3 は 4 – フェニルシクロヘキサノンを原料にして公知の方法で合成した。

MA 4 は市販購入可能である M 6 B C (みどり化学株式会社製) を用いた。

[0204] Side 1、2、3、5 は東京化成工業株式会社より購入し用いた。

Side 4 は和光純薬工業株式会社より購入し用いた。

Side 6、7 は特許文献 (WO 2 0 1 1 – 1 2 5 8 7 6) に記載の合成法にて合成した。

[0205] また、樹脂の分子量測定条件は、以下の通りである。

装置: センシュー科学社製 常温ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 装置 (SSC – 7 2 0 0)、

カラム: Shodex 社製カラム (KD – 8 0 3、KD – 8 0 5)、

カラム温度: 50℃、

溶離液: N, N' – ジメチルホルムアミド (添加剤として、臭化リチウム水和物 ($\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$) が 30 mmol/L、リン酸・無水結晶 (ホーリン酸) が 30 mmol/L、テトラヒドロフラン (THF) が 10 ml/L)、

流速: 1.0 ml/分、

検量線作成用標準サンプル: 東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオ

キサイド（分子量約9000、000、150、000、100、000、30、000）、および、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール（分子量 約12、000、4、000、1、000）。

[0206] <有機溶媒>

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BCS：ブチルセロソルブ

[0207] <重合開始剤>

AIBN：2，2'-アゾビスイソブチロニトリル

[0208] <メタクリレートポリマー合成例1>

MA1（20.4 g、50.0 mmol）、MA2（15.3 g、50.0 mmol）、Side1（3.0 g、30.0 mmol）をNMP（277.0 g）中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを（0.82 g、5.0 mmol）を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール（5000 ml）に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末P1を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は25000、重量平均分子量は300000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末（A1）（6.0 g）にNMP（114.0 g）を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS（30.0 g）を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B1を得た。

[0209] <メタクリレートポリマー合成例2>

MA1（20.4 g、50.0 mmol）、MA2（15.3 g、50.0 mmol）、Side2（1.7 g、10.0 mmol）をNMP（267.9 g）中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを（0.82 g、5.0 mmol）を加え再び脱気し窒素置換を

行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール（5000 ml）に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は27000、重量平均分子量は310000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末（A2）（6.0 g）にNMP（114.0 g）を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS（30.0 g）を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B2を得た

[0210] <メタクリレートポリマー合成例3>

MA1（20.4 g、50.0 mmol）、MA2（15.3 g、50.0 mmol）、Side2（3.4 g、20.0 mmol）をNMP（279.8 g）中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを（0.82 g、5.0 mmol）を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール（5000 ml）に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は40900、重量平均分子量は325000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末（A3）（6.0 g）にNMP（114.0 g）を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS（30.0 g）を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B3を得た

[0211] <メタクリレートポリマー合成例4>

MA1（20.4 g、50.0 mmol）、MA2（15.3 g、50.0 mmol）、Side3（2.5 g、10.0 mmol）をNMP（27

3. 8 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを(0.82 g、5.0 mmol)を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール(5000 ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は35000、重量平均分子量は290000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末(A4)(6.0 g)にNMP(114.0 g)を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS(30.0 g)を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B4を得た

[0212] <メタクリレートポリマー合成例5>

MA1(20.4 g、50.0 mmol)、MA2(15.3 g、50.0 mmol)、Side3(7.6 g、30.0 mmol)をNMP(309.4 g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを(0.82 g、5.0 mmol)を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール(5000 ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は36000、重量平均分子量は300000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末(A5)(6.0 g)にNMP(114.0 g)を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS(30.0 g)を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B5を得た。

[0213] <メタクリレートポリマー合成例6>

MA1(20.4 g、50.0 mmol)、MA2(15.3 g、50.

0 mmol)、Side 4 (3.1 g、10.0 mmol) を NMP (277.7 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBN を (0.82 g、5.0 mmol) を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後 60℃ で 24 時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール (5000 ml) に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃ のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は 35000、重量平均分子量は 275000 であった。

得られたメタクリルポリマー粉末 (A6) (6.0 g) に NMP (114.0 g) を加え、室温にて 5 時間攪拌して溶解させた。この溶液に BCS (30.0 g) を加え、室温で 5 時間攪拌することにより液晶配向剤 B6 得た。

[0214] <メタクリレートポリマー合成例 7>

MA1 (20.4 g、50.0 mmol)、MA2 (15.3 g、50.0 mmol)、Side 6 (4.5 g、10.0 mmol) を NMP (277.7 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBN を (0.82 g、5.0 mmol) を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後 60℃ で 24 時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール (5000 ml) に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃ のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は 35000、重量平均分子量は 275000 であった。

得られたメタクリルポリマー粉末 (A7) (6.0 g) に NMP (114.0 g) を加え、室温にて 5 時間攪拌して溶解させた。この溶液に BCS (30.0 g) を加え、室温で 5 時間攪拌することにより液晶配向剤 B7 得た。

[0215] <メタクリレートポリマー合成例8>

MA1 (20.4 g、50.0 mmol)、MA2 (15.3 g、50.0 mmol)、Side 6 (13.6 g、30.0 mmol) をNMP (351.0 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを (0.82 g、5.0 mmol) を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール (5000 ml) に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は26000、重量平均分子量は275000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末 (A8) (6.0 g) にNMP (114.0 g) を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS (30.0 g) を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B8得た。

[0216] <メタクリレートポリマー合成例9>

MA1 (20.4 g、50.0 mmol)、MA2 (15.3 g、50.0 mmol)、Side 7 (4.4 g、10.0 mmol) をNMP (286.9 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを (0.82 g、5.0 mmol) を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール (5000 ml) に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は25000、重量平均分子量は350000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末 (A9) (6.0 g) にNMP (114.0 g) を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS (

30.0 g)を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B9得た。

[0217] <メタクリレートポリマー合成例10>

MA1 (20.4 g、50.0 mmol)、MA2 (15.3 g、50.0 mmol)、Side7 (13.3 g、30.0 mmol)をNMP (348.9 g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを(0.82 g、5.0 mmol)を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール(5000 ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は25000、重量平均分子量は350000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末(A10)(6.0 g)にNMP(114.0 g)を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS(30.0 g)を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B10得た。

[0218] <メタクリレートポリマー合成例11>

MA1 (20.4 g、50.0 mmol)、MA3 (19.4 g、50.0 mmol)、Side3 (2.5 g、10.0 mmol)をNMP (302.5 g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを(0.82 g、5.0 mmol)を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール(5000 ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は27000、重量平均分子量は300000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末（A 1 1）（6. 0 g）にNMP（1 1 4. 0 g）を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS（3 0. 0 g）を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B 1 1 得た。

[0219] <メタクリレートポリマー合成例 1 2>

MA 1（2 0. 4 g、5 0. 0 mmol）、MA 2（7. 7 g、2 5. 0 mmol）、MA 4（9. 6 g、2 5. 0 mmol）、Side 3（2. 5 g、1 0. 0 mmol）をNMP（3 0 2. 5 g）中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを（0. 8 2 g、5. 0 mmol）を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後6 0℃で2 4時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール（5 0 0 0 ml）に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、4 0℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は2 7 0 0 0、重量平均分子量は3 0 0 0 0 0であった。

得られたメタクリルポリマー粉末（A 1 2）（6. 0 g）にNMP（1 1 4. 0 g）を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS（3 0. 0 g）を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B 1 2 得た。

[0220] <メタクリレートポリマー合成例 1 3>

MA 1（2 0. 4 g、5 0. 0 mmol）、MA 3（9. 6 g、2 5. 0 mmol）、MA 4（9. 6 g、2 5. 0 mmol）、Side 3（2. 5 g、1 0. 0 mmol）をNMP（3 0 2. 5 g）中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを（0. 8 2 g、5. 0 mmol）を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後6 0℃で2 4時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール（5 0 0 0 ml）に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、4 0℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマ

一粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は26000、重量平均分子量は290000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末(A13)(6.0g)にNMP(114.0g)を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS(30.0g)を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B13を得た。

[0221] <メタクリレートポリマー合成例14>

MA1(20.4g、50.0mmol)、MA2(15.3g、50.0mmol)をNMP(302.5g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを(0.82g、5.0mmol)を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール(5000ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は18000、重量平均分子量は100000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末(A14)(6.0g)にNMP(114.0g)を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS(30.0g)を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B14を得た。

[0222] <メタクリレートポリマー合成例15>

MA1(20.4g、50.0mmol)、MA2(15.3g、50.0mmol)、Side5(3.5g、10.0mmol)をNMP(302.5g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBNを(0.82g、5.0mmol)を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール(5000ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40℃のオーブン中

で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は21000、重量平均分子量は110000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末（A15）（6.0g）にNMP（114.0g）を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS（30.0g）を加え、室温で5時間攪拌することにより液晶配向剤B15を得た。

[0223] <実施例1>

[液晶セルの作製]

メタクリレートポリマー合成例1で得られた液晶配向剤B1を用いて下記に示すような手順でツイストネマティック液晶セルの作製を行った。

実施例1で得られた液晶配向剤B1を、ITO電極パターンが形成されているITO電極基板のITO面にスピコートし、70℃のホットプレートで90秒間乾燥した後、基板に対し水平方向から40°傾けた313nmの偏光紫外線を50mJ/cm²照射し、200℃のホットプレートで20分間加熱を行い、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。上記の2枚の基板について一方の基板の液晶配向膜上に6μmのビーズスペーサーを散布した後、その上からシール剤（溶剤型熱硬化タイプのエポキシ樹脂）を印刷した。次いで、配向方向が直行するように2枚の基板と貼り合せた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに液晶MLC-2003（C080）（メルク社製商品名）を減圧注入法によって注入し、ツイストネマティック液晶セルを作製した。作製した液晶セルは、その後、120℃の熱風循環式オーブンに1時間入れ、液晶の再配向処理を行った。

[0224] <実施例2>

上記の液晶配向膜をB2にした以外、実施例1と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0225] <実施例3>

上記の液晶配向膜をB3にした以外、実施例1と同様にツイストネマティ

ック液晶セルを作製した。

[0226] <実施例 4>

上記の液晶配向膜を B 4 にした以外、実施例 1 と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0227] <実施例 5>

上記の液晶配向膜を B 5 にした以外、実施例 1 と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0228] <実施例 6>

上記の液晶配向膜を B 6 にした以外、実施例 1 と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0229] <実施例 7>

上記の液晶配向膜を B 7 にした以外、実施例 1 と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0230] <実施例 8>

上記の液晶配向膜を B 8 にした以外、実施例 1 と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0231] <実施例 9>

上記の液晶配向膜を B 9、焼成温度を 220℃にした以外、実施例 1 と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0232] <実施例 10>

上記の液晶配向膜を B 10 にした以外、実施例 1 と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0233] <実施例 11>

上記の液晶配向膜を B 11 にした以外、実施例 1 と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0234] <実施例 12>

上記の液晶配向膜を B 12 にした以外、実施例 1 と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0235] <実施例 1 3>

上記の液晶配向膜を B 1 3 にした以外、実施例 1 と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0236] <比較例 1、2>

上記の液晶配向膜を比較例 1 では B 1 4 にした以外、実施例 1 と同様に、比較例 2 では液晶配向膜を B 1 5 にした以外は実施例 1 と同様の手順でツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0237] (プレチルト角の測定)

ツイストネマティック液晶セルのプレチルト角 (°) は、Axo Metrix 社製の「Axo Scan」にて、ミューラマトリクス法を用いて測定した。結果は下記表 1 に示されるとおりであった。

[0238] [表1]

	液 晶 配 向 剤	メタクリルモノマー組成 (mmol)											焼 成 温 度 (℃)	プレチル ト角 (°)		
		光反応性成分		液晶性成分				チルト付与成分								
		MA1	MA2	MA3	MA4	Side1	Side2	Side3	Side4	Side5	Side6	Side7				
実施例 1	B 1	50	50			30							200	2		
実施例 2	B 2	50	50				10						200	3.9		
実施例 3	B 3	50	50				20						200	6.9		
実施例 4	B 4	50	50					10					200	5.2		
実施例 5	B 5	50	50					30					200	11.9		
実施例 6	B 6	50	50						10				200	6		
実施例 7	B 7	50	50								10		200	1.4		
実施例 8	B 8	50	50								30		200	1.8		
実施例 9	B 9	50	50									10	220	6.3		
実施例 10	B 10	50	50									30	200	15		
実施例 11	B 11	50		50				10					200	2.5		
実施例 12	B 12	50	25		25			10					200	4.4		
実施例 13	B 13	50		25	25			10					200	4.2		
比較例 1	B 14	50	50										220	1.1		
比較例 2	B 15	50	50							10			200	0		

[0239] 表 1 に示すように、実施例 1 ～ 13 の液晶配向膜を用いた場合はいずれも、ツイストネマティックモードに好適な液晶プレチルト角を得ることが可能であった。比較例 2 でチルト角が発現しない要因は、チルト付与成分のアルキル鎖が長いため熱による液晶配向膜の自己組織化を阻害されたためであると推考している。

[0240] <実施例 1 4>

実施例 4 と同様の手順でツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0241] <実施例 15>

実施例 9 と同様の手順でツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0242] <比較例 3>

液晶配向膜として日産化学株式会社製 SE-7492 を液晶配向剤 B16 として用い、80℃のホットプレート上で70秒間乾燥させた後、250℃のホットプレート上で10分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成した。この塗膜面をロール径120mmのラビング装置でレーヨン布を用いて、ロール回転数1000rpm、ロール進行速度50mm/sec、押し込み量0.3mmの条件でラビングし、液晶配向膜付き基板を得た。上記以外は実施例1と同様の手順でツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0243] <メタクリレートポリマー合成例 16>

MA5 (25.7g、50.0mmol) を NMP (233.1g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気し窒素置換を行なった後、AIBN を (0.16g、1.0mmol) を加え再び脱気し窒素置換を行なった。この後60℃で24時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をジエチルエーテル (5000ml) に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をジエチルエーテルで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末 P16 を得た。得られたメタクリレートポリマーの数平均分子量は25000、重量平均分子量は300000であった。

得られたメタクリルポリマー粉末 (A16) (6.0g) にクロロホルム (294.0g) を加え、室温にて5時間攪拌して溶解させることにより液晶配向剤 B17 を得た。

[0244] <比較例 4>

上記の液晶配向膜を B17、紫外線露光量を300mJ/cm²、焼成温度を220℃にした以外、実施例1と同様にツイストネマティック液晶セルを作製した。

[0245] <比較例 5>

上記のメタクリルポリマー粉末（A 1 6）（6. 0 g）にNMP（1 1 4 g）、BCS（3 0 g）を加え、室温にて1 2時間攪拌し溶解させることにより液晶配向剤B 1 8を調整した。その後比較例4と同様に液晶セルを作製し、オープンによる再配向処理を行った後、偏光板に挟んだ液晶セルを観察したところ配向欠陥が観察されプレチルト角を測定できず、液晶配向膜として用いることが出来なかった。

[0246] （配向安定性の評価）

ツイストネマティック液晶セルを1 9 2時間の間、6 0℃環境下でバックライトを照射

しながらAC 1 0 V p - pのストレスを印加し、ストレス前後のプレチルト角の測定を実施した。測定結果を下記の式に基づき計算し、評価した。

$$\Delta \text{Tilt} \text{ (}^\circ \text{)} = \text{初期プレチルト角} - \text{ストレス後プレチルト角}$$

[0247] 結果は下記表2に示されるとおりであった。

[0248] [表2]

	液晶配向剤	$\Delta \text{Tilt} \text{ [}^\circ \text{]}$ (初期 - ストレス後)
実施例 1 4	B 4	0. 2
実施例 1 5	B 9	0. 3
比較例 3	B 1 6	0. 6
比較例 4	B 1 7	0. 2
比較例 5	B 1 8	測定不可

[0249] 表2に示すように、実施例1 4～1 5の液晶配向膜を用いた場合はいずれも、比較例3

のラビング材料よりストレスによるプレチルト変化が小さく、配向安定性に優れた材料であることがわかる。上記要因は、液晶配向膜の自己組織化を利用し高効率で異方性を付与したためであると推考している。

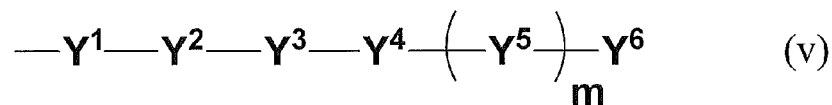
請求の範囲

[請求項1] (A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子であって、垂直配向性基を含む繰り返し単位を有する側鎖型高分子、及び

(B) 有機溶媒
を含有する重合体組成物。

[請求項2] 垂直配向性基が下記式 (v) で表されるものである、請求項 1 に記載の重合体組成物。

[化1]



[式 (v) 中、Y¹は、単結合、または ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---NHCO--- 、 ---NH---CO---O--- および $\text{---NH---CO---NH---}$ から選ばれる結合基を表し、

Y²は、単結合、炭素数 1 ~ 15 のアルキレン基または $\text{---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---}$ 基を表すか、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる 2 価の環状基を表し、環状基上の任意の水素原子が Z で置換されていてもよく、

Y³は、単結合または炭素数 1 ~ 15 のアルキレン基を表し、

Y⁴は、単結合、ベンゼン環、シクロヘキサン環もしくは複素環から選ばれる 2 価の環状基、または炭素数 17 ~ 30 のステロイド骨格を有する 2 価の有機基を表し、環状基上の任意の水素原子が Z で置換されていてもよく、

Y⁵は、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる 2 価の環状基を表し、これらの環状基上の任意の水素原子が Z で置換されていてもよく、

mは0～4の整数を表し、mが2以上の場合、Y⁵は互いに同一でも異なってもよく、

Y⁶は、水素原子、炭素数1～17のアルキル基、炭素数1～17のフッ化アルキル基、炭素数1～17のアルコキシ基または炭素数1～17のフッ化アルコキシ基を表し、

Zは、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフッ化アルキル基、炭素数1～3のフッ化アルコキシ基またはフッ素原子を表し、

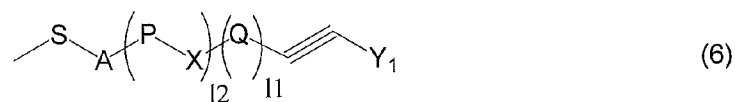
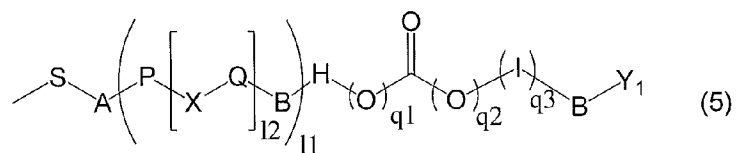
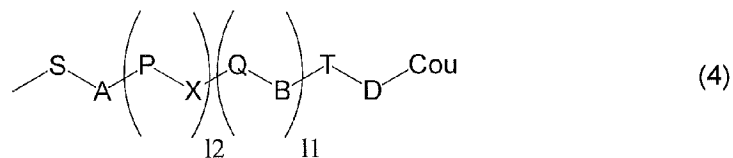
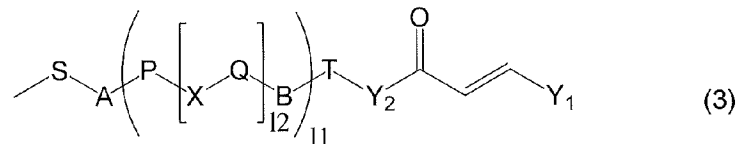
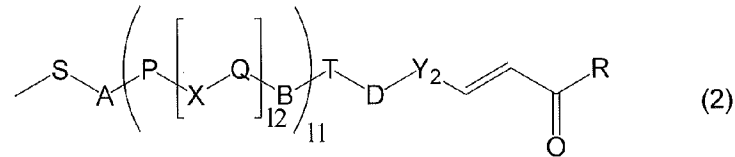
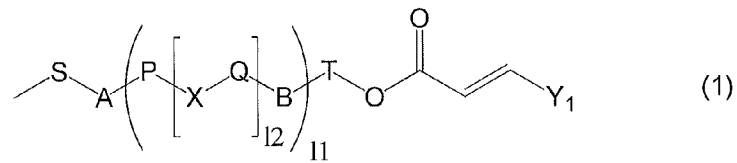
ここで、アルキレン基、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基およびフッ化アルコキシ基は、結合基同士が隣り合わない限り、その中に1～3の上記結合基を有していてもよく、Y²～Y⁶において、アルキレン基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 基、2価の環状基、ステロイド骨格を有する2価の有機基、アルキル基およびフッ化アルキル基は、それらに隣接する基と上記結合基を介して結合していてもよく、

但し、Y²～Y⁶が表す置換基の総炭素数は、1～30である】。

[請求項3] (A)成分が、光架橋、光異性化、または光フリース転移を起こす感光性側鎖を有する請求項1または2に記載の重合体組成物。

[請求項4] (A)成分が、下記式(1)～(6)からなる群から選ばれる1種または複数の感光性側鎖を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の重合体組成物。

[化2]



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

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

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

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の

環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-COOR_0$ （式中、 R_0 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す）、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

Y_2 は、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

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

Couは、クマリン-6-イル基またはクマリン-7-イル基を表し、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

q_3 は0または1である；

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

P及びQは、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、Xが $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ であ

る場合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ が結合する側のP又はQは芳香環である；

l 1は0または1である；

l 2は0～2の整数である；

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

l 1が1であるときは、Tが単結合であるときはBも単結合を表す；

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

[請求項5] (A)成分が、下記式(21)～(31) [式中、A及びBは上記と同じ定義を有する；

Y_3 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

R_3 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す；

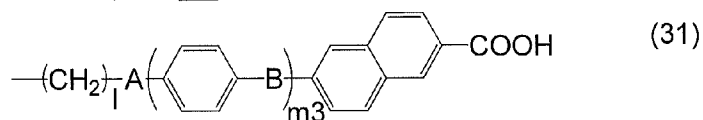
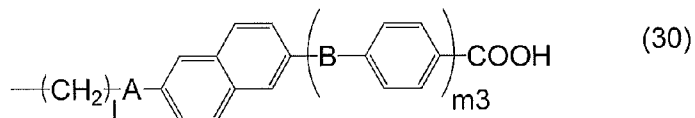
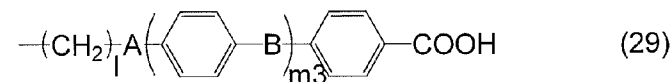
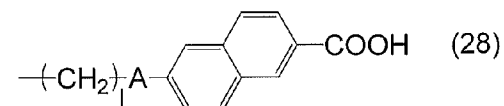
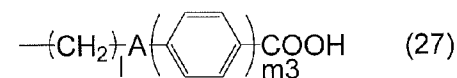
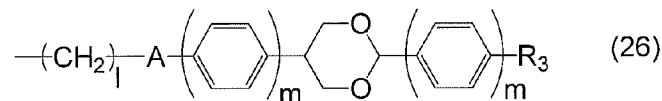
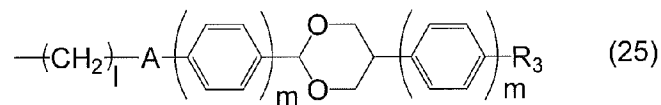
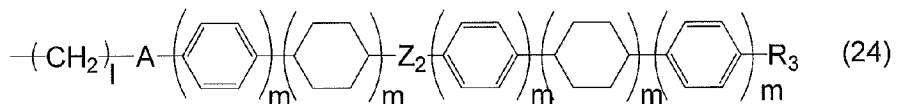
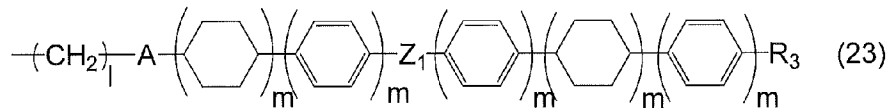
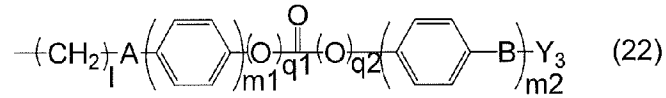
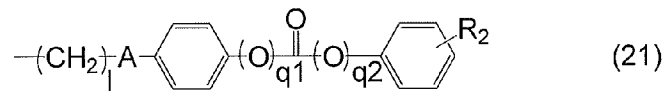
q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

lは1～12の整数を表し、mは0から2の整数を表し、但し、式(25)～(26)において、全てのmの合計は2以上であり、式(27)～(28)において、全てのmの合計は1以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に1～3の整数を表す；

R_2 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

Z_1 、 Z_2 は単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ を表す] からなる群から選ばれる1種または複数の液晶性側鎖を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の重合体組成物。

[化3]



[請求項6]

[I] 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の組成物を、液晶駆動用の電極を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[I I] [I] で得られた塗膜に偏光した紫外線を斜め方向から照射する工程；及び

[1 1 1] [1 1] で得られた塗膜を加熱する工程；
を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する基板の製造方法。

[請求項7] 請求項6記載の方法により製造された液晶配向膜を有する基板。

[請求項8] 請求項7記載の基板を有するツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子。

[請求項9] 請求項7記載の基板（第1の基板）を準備する工程；

[1 '] 第2の基板上に請求項1～5のいずれか1項に記載の重合体組成物を、塗布して塗膜を形成する工程；

[1 1 '] [1 '] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[1 1 1 '] [1 1 '] で得られた塗膜を加熱する工程；
を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する第2の基板を得る工程；及び

[1 V] 液晶を介して前記第1及び第2の基板の液晶配向膜が相対するように、液晶配向方向が互いに直交するように前記第1及び第2の基板を対向配置して液晶表示素子を得る工程；
を有することにより、ツイストネマチック型液晶表示素子を得る、該液晶表示素子の製造方法。

[請求項10] 請求項9記載の方法により製造されたツイストネマチック型液晶表示素子及び縦電界型液晶表示素子。

[請求項11] 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子であって、垂直配向性基を含む繰り返し単位を有する側鎖型高分子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/02(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F10/0-38/04, C09K19/38, G02F1/1337

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-2927 A (Nitto Denko Corp.), 08 January 2003 (08.01.2003), entire text (Family: none)	1-3, 5, 7, 8, 10, 11 4, 6, 9
A	WO 2015/012341 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 January 2015 (29.01.2015), & CN 105593751 A & TW 201522583 A & KR 10-2016-0035010 A	1-11
A	WO 2012/002511 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), & CN 103080152 A & KR 10-2013-0122931 A & TW 201219379 A & JP 2015-148827 A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September 2016 (08.09.16)

Date of mailing of the international search report
20 September 2016 (20.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072279

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/054785 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd., University of Hyogo), 10 April 2014 (10.04.2014), & KR 10-2015-0067217 A & CN 104903785 A & TW 201427936 A	1-11
A	JP 2002-348330 A (Nitto Denko Corp.), 04 December 2002 (04.12.2002), (Family: none)	1-11
A	JP 2002-90540 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 27 March 2002 (27.03.2002), (Family: none)	1-11
A	JP 2012-77228 A (National University Corporation Kumamoto University), 19 April 2012 (19.04.2012), (Family: none)	1-11
A	JP 2014-169435 A (JNC Corp., JNC Petrochemical Corp.), 18 September 2014 (18.09.2014), & KR 10-2015-0067217 A & CN 104903785 A & TW 201427936 A	1-11
A	JP 2004-530734 A (Rolic AG.), 07 October 2004 (07.10.2004), & US 2004/0138394 A1 & WO 2002/053609 A1 & EP 1219651 A1 & DE 60121226 D & DE 60121226 T & KR 10-0889974 B1 & TW 589329 B & AT 331742 T & CN 1501948 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/02(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F10/0-38/04, C09K19/38, G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-2927 A (日東電工株式会社) 2003.01.08, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7, 8, 10 , 11
A		4, 6, 9
A	WO 2015/012341 A1 (日産化学工業株式会社) 2015.01.29 & CN 105593751 A & TW 201522583 A & KR 10-2016-0035010 A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.09.2016

国際調査報告の発送日

20.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9 5 5 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/002511 A1 (日産化学工業株式会社) 2012.01.05 & CN 103080152 A & KR 10-2013-0122931 A & TW 201219379 A & JP 2015-148827 A	1-11
A	WO 2014/054785 A1 (日産化学工業株式会社, 公立大学法人兵庫県立 大学) 2014.04.10 & KR 10-2015-0067217 A & CN 104903785 A & TW 201427936 A	1-11
A	JP 2002-348330 A (日東電工株式会社) 2002.12.04 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-90540 A (林テレンプ株式会社) 2002.03.27 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2012-77228 A (国立大学法人熊本大学) 2012.04.19 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2014-169435 A (JNC株式会社, JNC石油化学株式会社) 2014.09.18 & KR 10-2015-0067217 A & CN 104903785 A & TW 201427936 A	1-11
A	JP 2004-530734 A (ロリク アーゲー) 2004.10.07 & US 2004/0138394 A1 & WO 2002/053609 A1 & EP 1219651 A1 & DE 60121226 D & DE 60121226 T & KR 10-0889974 B1 & TW 589329 B & AT 331742 T & CN 1501948 A	1-11