

(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/208574 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *C09K 19/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068379
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 21 日(21.06.2016)
- (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 2015-127683 2015 年 6 月 25 日(25.06.2015) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野 善之(ONO Yoshiyuki); 〒3628577 埼
玉県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1
D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 延藤
浩一(ENDO Kouichi); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊
奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株式会社
埼玉工場内 Saitama (JP). 山本 美花
(YAMAMOTO Mika); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊
奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株式会社
埼玉工場内 Saitama (JP). 初阪 一輝(HATSUSAKA
Kazuaki); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小
室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株式会社 埼玉工場
内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C
株式会社内 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: POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND OPTICAL ISOMER

(54) 発明の名称: 重合性液晶組成物及び光学異方体

(57) Abstract: The present invention provides an optical isomer including: a polymer obtained by polymerizing a polymerizable li-
quid crystal composition; and a polymethyl methacrylate resin substrate or polycarbonate resin substrate, wherein the polymerizable
liquid crystal composition has at least one polymerizable functional group and contains 85 mass% or more of one or two or more li-
quid crystal compounds satisfying $0.22 < S < 0.6$, where S is a molecular structure parameter represented by $S = LR / (LR + LM)$. The
present invention also provides a polymerizable liquid crystal composition to be used in the optical isomer. Thus, the present inven-
tion provides: an optical isomer which exhibits excellent orientation, has less haze and excellent transparency, and retains adhesive-
ness when the optical isomer is used on the polymethyl methacrylate resin substrate or polycarbonate resin substrate; and a polymer-
izable liquid crystal composition for the optical isomer.

(57) 要約: 本発明は、重合性液晶組成物を重合することにより得られる重合体、及びポリメチルメタクリ
レート樹脂基板又はポリカーボネート樹脂基板を含む光学異方体であり、前記重合性液晶組成物が、少な
くとも 1 つ以上の重合性官能基を有し、かつ $S = LR / (LR + LM)$ で表される分子構造パラメータ S
において、 $0.22 < S < 0.6$ を満たす 1 種又は 2 種以上の液晶化合物を 85 質量%以上含有する光学
異方体を提供し、併せて当該光学異方体に用いられる重合性液晶組成物を提供する。本発明は、ポリメ
チルメタクリレート樹脂基板またはポリカーボネート樹脂基板上を用いた場合に、優れた配向性を示し、
ヘイズが少なく透明性に優れ、また接着性を保持する光学異方体、そのための重合性液晶組成物を提供す
るものである。

WO 2016/208574 A1

明 細 書

発明の名称： 重合性液晶組成物及び光学異方体

技術分野

[0001] 本発明は、重合性基を有する化合物を含有する重合性液晶組成物及び当該重合性液晶組成物を用いた光学異方体に関する。

背景技術

[0002] 重合性液晶組成物は光学異方体の構成部材として有用であり、光学異方体は例えば光学補償シート（位相差フィルム）、パターンリターダ、レンチキュラーレンズ等として、種々の液晶ディスプレイに応用されている。位相差フィルムは、重合性液晶組成物を基板に塗布して、配向膜等により重合性液晶組成物を配向させた状態で活性エネルギー線を照射して重合性液晶組成物を硬化することにより得られる。位相差フィルムは、配向状態によりAプレート、ネガティブCプレート、ポジティブCプレート、ハイブリッド等各種の形態があり、いずれも重合性液晶組成物によって作製することが可能である。

一方、位相差フィルムを製造する場合、基板としてTACまたはポリシクロオレフィンなどが使われてきたが、コストの観点からポリメチルメタクリレート樹脂やポリカーボネート樹脂など他の材料への変更が望まれている。

[0003] しかしながら、ポリメチルメタクリレート樹脂やポリカーボネート樹脂など耐溶媒性や機械的特性に比較的劣る樹脂を用いた基板上に重合性液晶組成物の硬化膜を形成した場合、溶媒によって基板が溶け、溶け出た成分が重合性液晶層に侵入することで硬化膜の透明性が低下したり、また逆に重合性液晶が基板中に侵入することで基板の透明性が低下するなど、重合性液晶層を硬化して得られた位相差膜にダメージが生じたり、また配向方向を部分的に変化させて得られるパターン化した位相差膜（FPR）の場合、配向状態の異なるパターン領域間に配向乱れが生じるといった問題があった。

この問題を解決するために、重合性液晶組成物、あるいは重合性液晶組成物

の製造方法に関する改良がなされてきた。例えば、重合性液晶組成物に関しては、特定の構造からなる重合性液晶組成物に非液晶性重合性化合物を加えた組成物を構成し、溶媒を添加することなく、基材上に塗布する方法（特許文献1 参照）が用いられている。しかしながら、この場合においても、確かに溶媒による樹脂基板の溶解は生じ得ないものの、重合性液晶組成物が樹脂基板を僅かに溶解したり、樹脂基板中の低分子量成分が重合性液晶層に溶解したりといった現象が生じ、重合性液晶層の配向性を低下させる懸念があり、また重合性液晶層または樹脂基板の透明性を低下させる懸念があった。

[0004] また配向膜を用いて重合性液晶を配向させる場合においても、重合性液晶の種類または重合性液晶を溶解した溶媒によっては配向膜に重合性液晶が侵入して樹脂基板に到達し同様な現象を引き起こす懸念があった。

一方、実用的な位相差膜を得る上では、基板と重合性液晶層との間の接着性を十分大きくする必要がある。その方法として重合性官能基としてアクリレート基を用いた重合性液晶をアクリル基板上に適用し、位相差膜を形成する例が示されている（特許文献2）。この例では接着性は良好なものの、重合性液晶と樹脂基板との相溶性が高くなりすぎ、上記のような両成分の溶解や侵入といった現象が生じやすくなり透明性や位相差の精度などに問題が残っていた。

以上のように、位相差フィルムの特性を悪化させることなく、ポリメチルメタクリレート樹脂基板やポリカーボネート樹脂基板上に重合性液晶組成物からなる光学異方体を設ける方法が望まれていた。

[0005] 特許文献1：特開2014-28916号公報

特許文献2：特開2009-162870号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、ポリメチルメタクリレート樹脂基板またはポリカーボネート樹脂基板上に形成した重合性液晶からなる光学異方体層が、優れた配向性を示し、ヘイズが少なく透明性に優れ、また接着性を保

持する光学異方体を与えることであり、また光学異方体がF P Rの場合には優れたパターン解像度を有する光学異方体を与えることである。またそのための重合性液晶組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、ポリメチルメタクリレート樹脂基板またはポリカーボネート樹脂基板から溶出した成分が重合性液晶層へ侵入しにくく、また重合性液晶がポリカーボネート樹脂基板またはポリカーボネート樹脂基板に侵入しにくいような、ポリメチルメタクリレート樹脂またはポリカーボネート樹脂との親和性の低い重合性液晶組成物をポリメチルメタクリレート樹脂基板またはポリカーボネート樹脂基板と用いることで上記課題を解決した。

[0008] 即ち、本発明は、重合性液晶組成物を重合することにより得られる重合体、及びポリメチルメタクリレート樹脂基板又はポリカーボネート樹脂基板を含む光学異方体であり、前記重合性液晶組成物が、少なくとも1つ以上の重合性官能基を有し、かつ

$$S = L R / (L R + L M)$$

(L Mは、液晶化合物のメソゲン基の一端部の環構造端部から他端部の環構造端部までの原子数を表す。但し、水素原子および環構造のラテラル方向に付加した置換基の原子数は含まない。L Rは、液晶化合物の分子端部から最も近いメソゲン基端部に結合する原子までの原子数を表し、該分子端部から最も近いメソゲン基端部に結合する原子までの部分が複数ある場合はその全ての和とし、メソゲン基の置換基も含める。但し、水素原子の原子数は含まない。)

で表される分子構造パラメータSにおいて、 $0.22 < S < 0.6$ を満たす1種又は2種以上の液晶化合物を85質量%以上含有する光学異方体を提供し、併せて当該光学異方体に用いられる重合性液晶組成物を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の重合性液晶組成物を使用することで、基板との接着性に優れ、且つ、配向性と透明性に優れる光学異方体を得ることができる。また、パター

ン解像度に優れるFPRを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0010] (重合性液晶化合物)

本発明で用いる重合性液晶組成物中に含有する重合性液晶化合物については、ポリメチルメタクリレート樹脂又はポリカーボネート樹脂との親和性の低い化合物が好ましく、重合性液晶化合物の構造に次のような特徴を有する化合物が好ましい。

重合性液晶化合物はメソゲン部分と、重合基を含むその他の部分に分けられる。本発明におけるメソゲンとは、液晶性を示す分子の構造中で、液晶性の誘因となる剛直性等の高い部分構造を指す。そのような例として芳香族または脂肪族の環構造が直接または連結基によって結合した構造が挙げられ、棒状あるいはディスク状の液晶分子を形成する。ここで液晶性を示すとは、当該分子単独で液晶相を示すだけでなく、当該分子単独では液晶性を示さず、他の液晶性分子と混在した状態で液晶相を示す場合も含むものとする。

[0011] 重合性液晶化合物と、基板を構成するポリメチルメタクリレート樹脂又はポリカーボネート樹脂との親和性を検討した結果、重合性液晶分子全体に対してメソゲン部分が特定の大きさを有する化合物の親和性が低く、本発明の目的に合致することを見出した。この関係を明確にするため、重合性液晶分子の構造パラメータ(S)を以下のように定義する。

$$S = L R / (L R + L M)$$

ここで、液晶化合物のメソゲン基の一端部の環構造端部から他端の環構造端部までの原子数をメソゲンの長さ(LM)とする。尚、LMには水素原子、および環構造に付加した置換基の原子数は含まないものとする。メソゲン以外の部分の長さ(LR)は、液晶化合物の分子端部から最も近いメソゲン基端部に結合する原子までの原子数とし、メソゲン以外の部分が複数ある場合はその全ての和とし、メソゲン基の置換基も含める。但し、LRにも水素原子を含まないとする。

[0012] パラメータSが小さい場合、即ちメソゲンの長さが相対的に長い場合には、

基板を構成する分子との親和性は構造類似性の観点からは低下し混合しにくくなると考えられるが、基板中に存在する未反応モノマーの分子構造は剛直な構造であると推定されむしろ親和性が高くなる場合があるものと考えられる。

上記パラメータ S が $0.22 < S < 0.6$ を満たす重合性液晶化合物はポリメチルメタクリレート樹脂またはポリカーボネート樹脂の未反応モノマーまたはオリゴマーとの溶解性が低く、溶媒蒸発後重合性液晶とモノマーまたはオリゴマーとが混合しにくく、位相差の変動が抑制される。更に上記 S は、 $0.25 < S < 0.57$ が好ましく、 $0.28 < S < 0.55$ がより好ましい。

[0013] また構造パラメータ (S) 以外の好ましい条件としては、重合性液晶分子の重合性基をポリメチルメタクリレート樹脂の未反応のモノマーまたはオリゴマーの末端反応部位と異なる構造の重合性基にすれば親和性を低下させることができるので更に好ましい。例えばアクリル基、エポキシ基、オキセタン基にすることが好ましい。これらの重合性基を有する成分を含むことにより、溶媒蒸発後の重合性液晶化合物と樹脂のモノマーまたはオリゴマーとを混合し難くして位相差の変動を抑制することができる。

同様に、ポリカーボネートの重合時に含まれる不純物としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名: ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン等のビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド等、あるいは、これらのヒドロキシベンゼン核に塩素、臭素等のハロゲン原子を有するハロゲン置換ジヒドロキシ化合物等の未反応のジヒドロキシモノマーやオリゴマーが挙げられ、構造パラメータ (S) による限定に加えて重合性液晶化合物に含まれる極性基の数を少なくして極性を低下させることが更に好ましい。

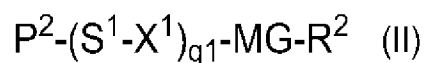
[0014] また重合性液晶化合物の分子量が大きいと樹脂のモノマーまたはオリゴマーとの混和性が低下するので好ましい。なかでも、270以上が好ましく、300以上が更に好ましく、400以上が特に好ましい。分子量の高い成分を含むことにより、溶媒蒸発後の重合性液晶とモノマーまたはオリゴマーとが混合しにくくなり、重合性液晶分子を重合してなる光学異方体の位相差の変動を抑制することができる。

本発明の重合性液晶組成物における前記構造パラメータ（S）の条件を満たす重合性液晶化合物の含有量は、85質量%以上であるが、90質量%以上が好ましく、92質量%以上がより好ましい。

[0015] 本発明の重合性液晶組成物における重合性液晶化合物は、前述の重合性液晶分子の構造パラメータ（S）の条件を満たすものであるが、この条件を満たすものであれば棒状重合性液晶化合物、円盤状重合性液晶化合物、又はバナナ型重合性液晶化合物等種々の液晶化合物を用いることができるが、棒状重合性液晶化合物が特に好ましい。

上記棒状重合性液晶化合物のなかでも、以下の一般式（I）で表される化合物が好ましい。

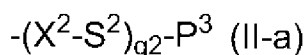
[0016] [化1]



[0017] 式中、 P^2 は重合性官能基を表し、 S^1 は炭素原子数1～18のアルキレン基を表し（該アルキレン基中の水素原子は、1つ以上のハロゲン原子、CN基、又は重合性官能基を有する炭素原子数1～8のアルキル基により置換されていても良く、この基中に存在する1つの CH_2 基又は隣接していない2つ以上の CH_2 基はそれぞれ相互に独立して、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCO-O-$ により置き換えられていても良い。）、 X^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-C$

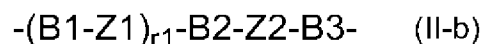
$\text{OO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}$
 $-$ 、 $-\text{COO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2$
 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}$
 $\text{F}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は単結合を表し（ただし、 P^2-S^1 、及び S^1-X
 1 は、 $-\text{O}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 及び $-\text{O}-\text{S}-$ 基を含まない。
 ））、 q^1 は0又は1を表し、MGはメソゲン基を表し、 R^2 は、水素原子、ハ
 ロゲン原子、シアノ基、又は炭素原子数1から12の直鎖又は分岐アルキ
 ル基を表し、該アルキル基は直鎖状であっても分岐していてもよく、該アルキ
 ル基は1個の $-\text{CH}_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-\text{CH}_2-$ が各々独立
 して $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、
 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}$
 $\text{H}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、
 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$
 によって置換されても良く、あるいは R^2 は、一般式（II-a）

[0018] [化2]



[0019] （式中、 P^3 は重合性官能基を表し、 S^2 は、 S^1 で定義されたものと同じのも
 のを表し、 X^2 は、 X^1 で定義されたものと同じのものを表し（ただし、 P^3-
 S^2 、及び S^2-X^2 は、 $-\text{O}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 及び $-\text{O}-\text{S}$
 $-$ 基を含まない。））、 q^2 は0又は1を表す。）を表し、
 上記MGで表されるメソゲン基は、一般式（II-b）

[0020] [化3]

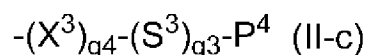


[0021] （式中、B1、B2及びB3はそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、
 1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロ
 ピラン-2,5-ジイル基、1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル基、テト

ラヒドロチオピラン-2, 5-ジイル基、1, 4-ビスクロ(2, 2, 2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、ピリジン-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基、ピラジン-2, 5-ジイル基、チオフェン-2, 5-ジイル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレ

[0022] -2, 6-ジイル基、2, 6-ナフチレン基、フェナントレン-2, 7-ジイル基、9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル基、1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10a-オクタヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル基、1, 4-ナフチレン基、ベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ジチオフェン-2, 6-ジイル基、ベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ジセレノフェン-2, 6-ジイル基、[1]ベンゾチエノ[3, 2-b]チオフェン-2, 7-ジイル基、[1]ベンゾセレノフェノ[3, 2-b]セレノフェン-2, 7-ジイル基、又はフルオレン-2, 7-ジイル基を表し、置換基として1個以上のF、Cl、CF₃、OCF₃、CN基、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基、炭素原子数1~8のアルカノイル基、炭素原子数1~8のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1~8のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数2~8のアルケニルオキシ基、炭素原子数2~8のアルケノイル基、炭素原子数2~8のアルケノイルオキシ基、及び/又は一般式(II-c)

[0023] [化4]



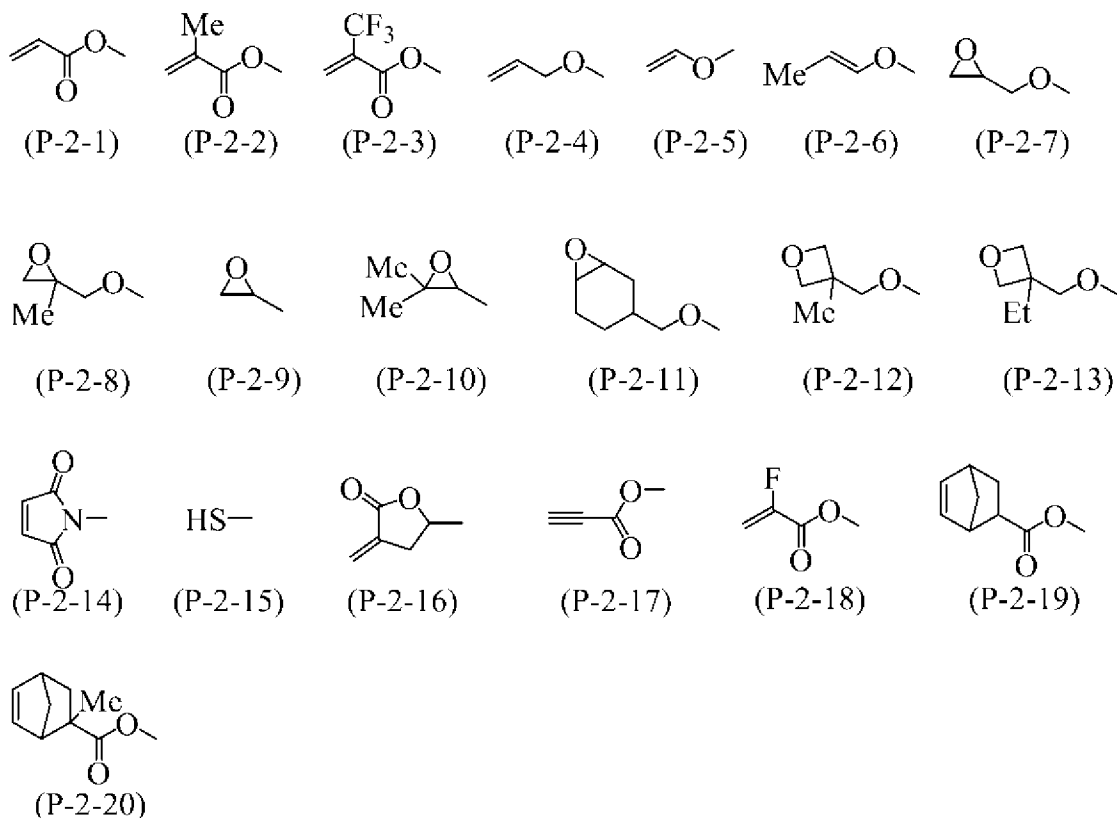
[0024] (式中、P⁴は反応性官能基を表し、

S³は、S¹で定義されたものと同一のものを表し、X³は、-O-、-COO-、-OCO-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH₂CH₂OCO-、-COOCH₂CH₂-、-OCOCH₂CH₂-、又は単結合を表し、q³は0又は1を表し、q⁴は0又は1を表す。(ただし、P⁴-S³、及びS³-X³は、-O-O-、-O-NH-、-S-S-及び-O-S-基を含まない。))を有していても良く、Z¹及びZ²はそれぞれ独立して、-COO-、-OCO-

、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{C}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、ハロゲン原子を有してもよい炭素原子数2～10のアルキル基又は単結合を表し、 r_1 は0、1、2又は3を表し、 B_1 、及び Z_1 が複数存在する場合は、それぞれ、同一であっても、異なっても良い。)で表される。

[0025] P^2 、 P^3 及び P^4 は、それぞれ独立して、下記の式(P-2-1)から式(P-2-20)で表される重合性基から選ばれる置換基を表すのが好ましい。

[0026] [化5]

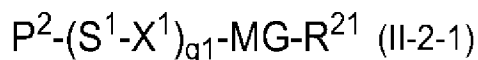


[0027] これらの重合性官能基のうち、重合性を高める観点から、式(P-2-1)、(P-2-2)、(P-2-7)、(P-2-12)、(P-2-13)が好ましく、式(P-2-1)、(P-2-2)がより好ましい。

[0028] (単官能重合性液晶化合物)

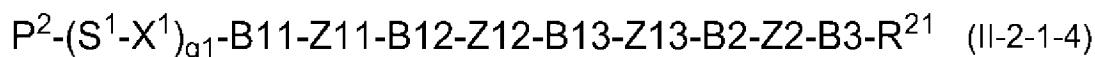
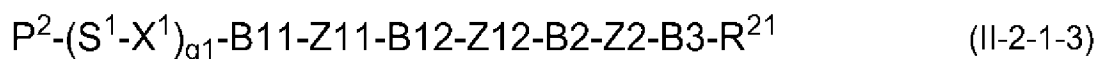
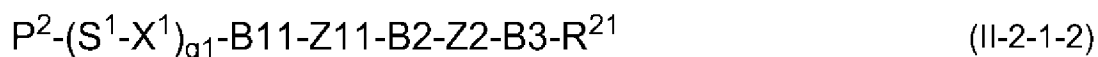
前記一般式 (I I) で表される化合物のうち、分子内に 1 個の重合性官能基を有する単官能重合性液晶化合物として、下記一般式 (I I-2-1) で表される化合物が好ましい。

[0029] [化6]



式中、 P^2 、 S^1 、 X^1 、 $q1$ 及び、MG は、それぞれ、上記一般式 (I I) の定義と同じものを表し、 R^{21} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、1 個の $-CH_2-$ 又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ が各々独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 又は $-C\equiv C-$ によって置換されても良い、炭素原子数 1 から 12 の直鎖又は分岐アルキル基、炭素原子数 1 から 12 の直鎖又は分岐アルケニル基を表し、該アルキル基、アルケニル基の有する 1 個又は 2 個以上の水素原子は、ハロゲン原子、シアノ基によって置換されても良く、複数置換されている場合それぞれ同一であっても、異なっても良い。一般式 (I I-2-1) の例として、下記一般式 (I I-2-1-1) ~ (I I-2-1-4) で表される化合物を挙げることができるが、下記の一般式に限定されるわけではない。

[0030] [化7]



[0031] 式中、 P^2 、 S^1 、 X^1 、及び、 $q1$ は、それぞれ、上記一般式 (I I) の定

義と同じものを表し、

B 1 1、B 1 2、B 1 3、B 2、B 3は、上記一般式 (I I - b) のB 1 ~ B 3の定義と同じものを表し、それぞれ、同一であっても、異なっても良く、

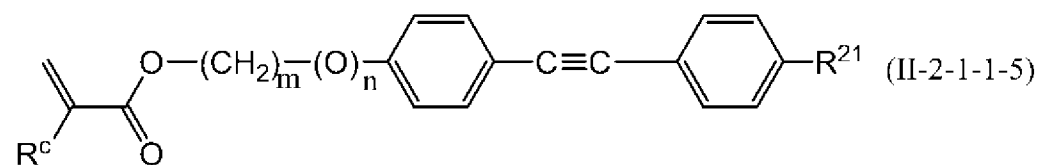
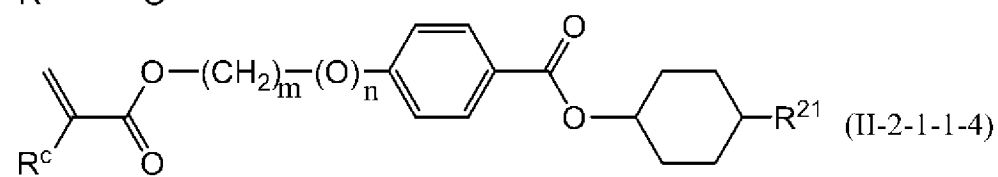
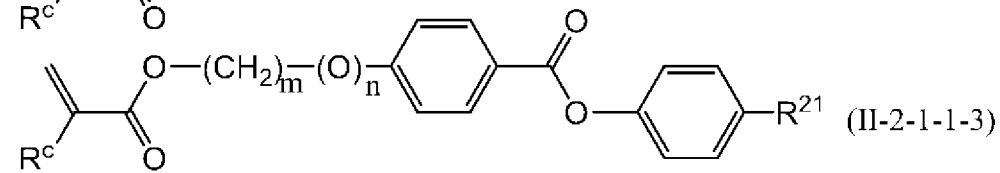
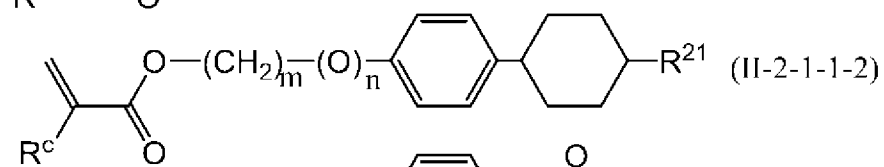
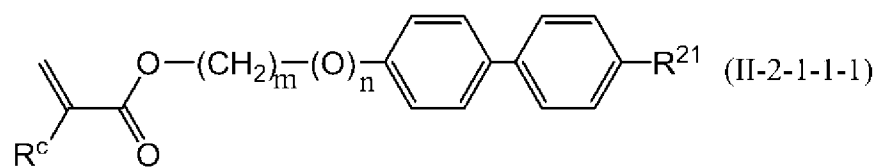
Z 1 1、Z 1 2、Z 1 3、Z 2は、上記一般式 (I I - b) のZ 1 ~ Z 3の定義と同じものを表し、それぞれ、同一であっても、異なっても良く、

R²¹は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、1個の-CH₂-又は隣接していない2個以上の-CH₂-が各々独立して-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-S-、-S-CO-、-O-CO-O-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NH-、-N(CH₃)-、-CH=CH-COO-、-CH=CH-OCO-、-COO-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-CH=CH-、-CF=CF-又は-C≡C-によって置換されても良い、炭素原子数1から12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素原子数1から12の直鎖又は分岐アルケニル基を表し、該アルキル基、アルケニル基の有する1個又は2個以上の水素原子は、ハロゲン原子、シアノ基によって置換されても良く、複数置換されている場合それぞれ同一であっても、異なっても良い。

[0032] 上記一般式 (I I - 2 - 1 - 1) ~ (I I - 2 - 1 - 4) で表される化合物としては、以下の式 (I I - 2 - 1 - 1 - 1) ~ 式 (I I - 2 - 1 - 1 - 2 6) で表される化合物を例示されるが、これらに限定される訳ではない。

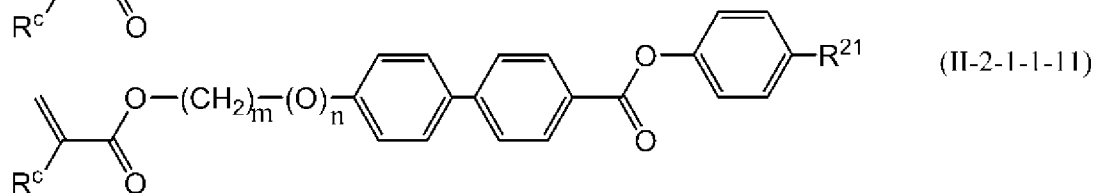
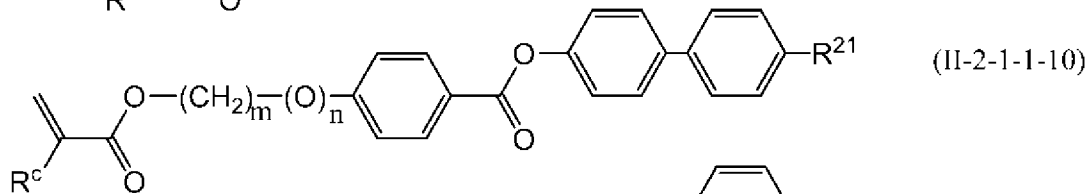
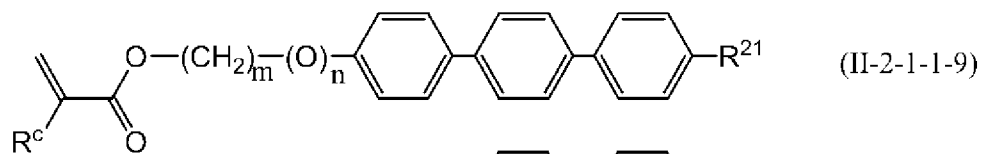
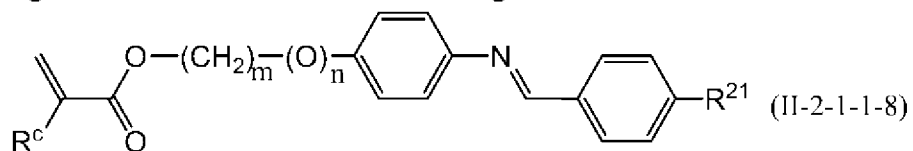
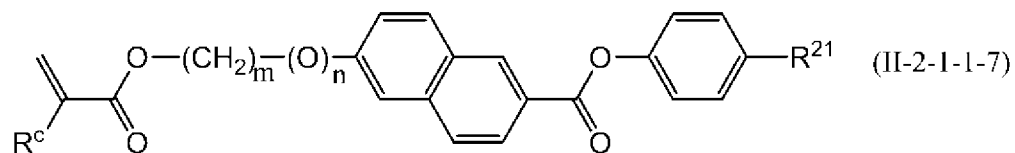
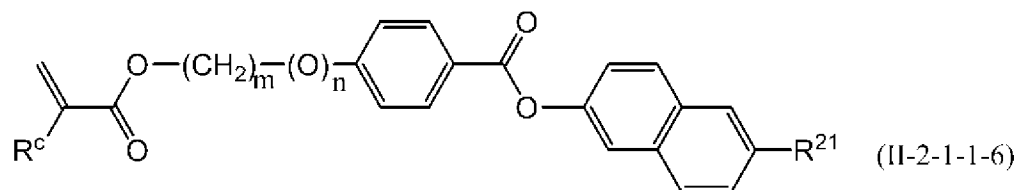
[0033]

[化8]



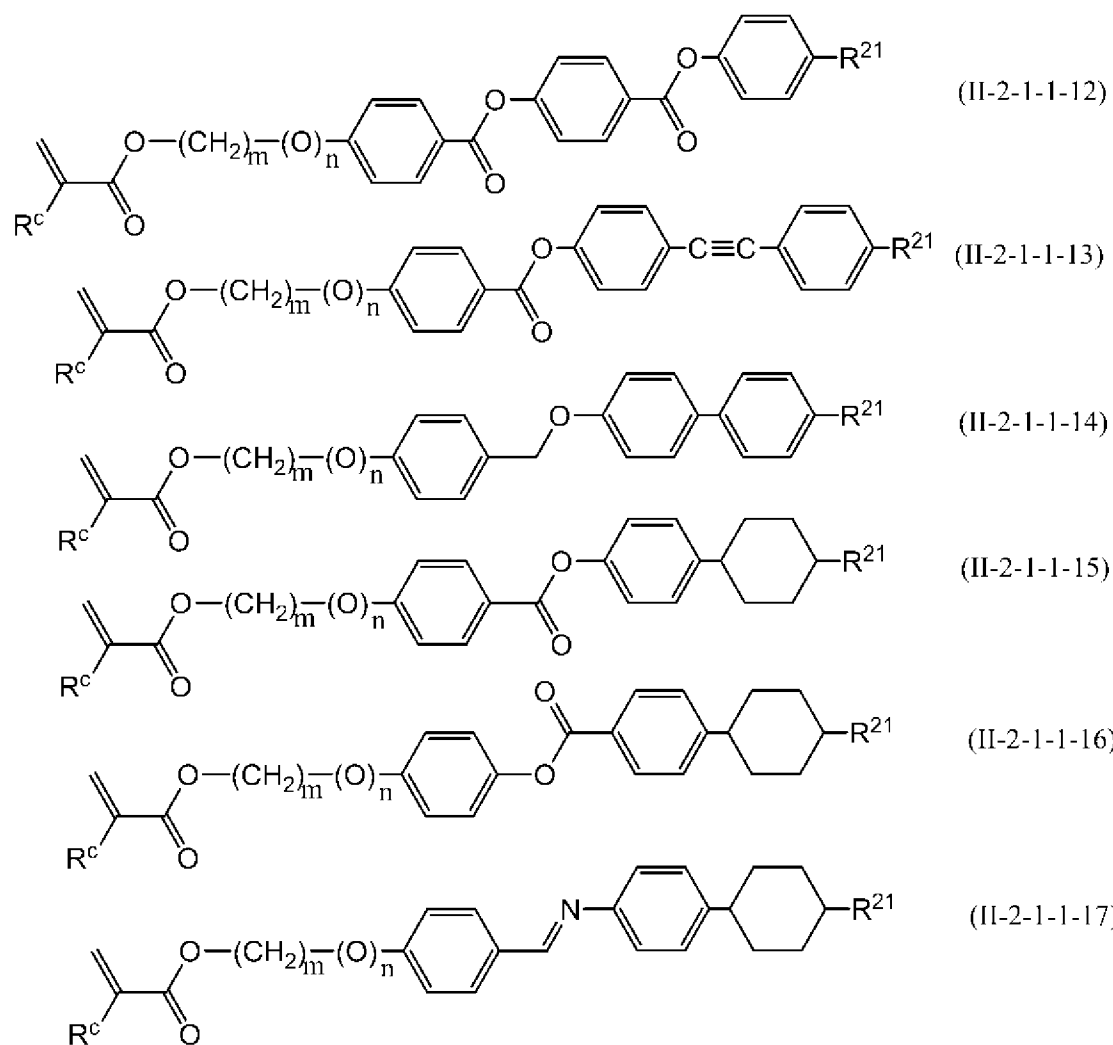
[0034]

[化9]



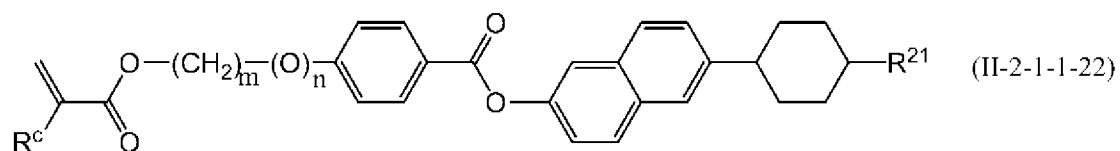
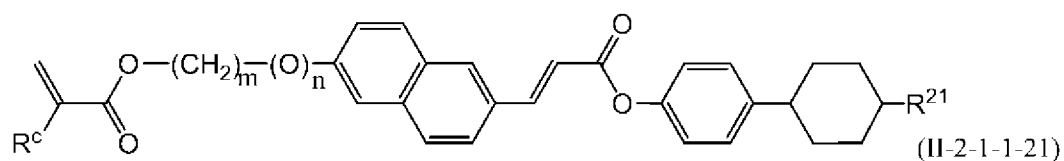
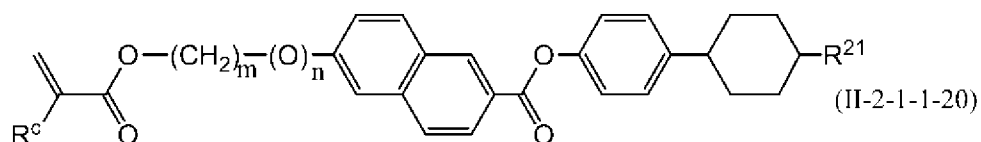
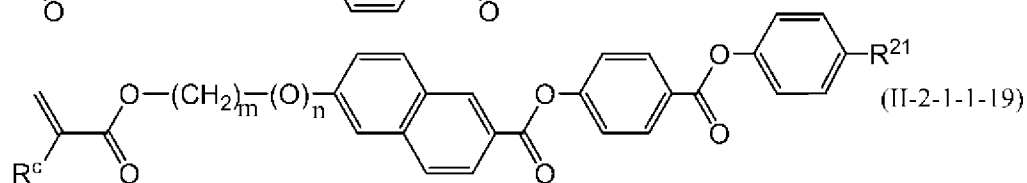
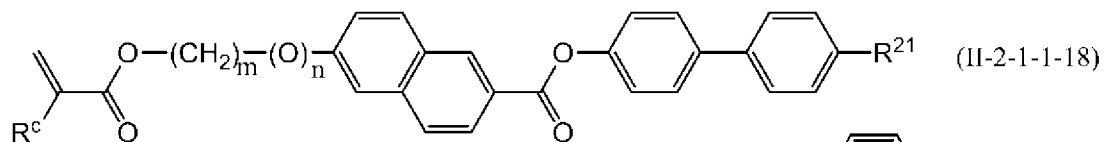
[0035]

[化10]

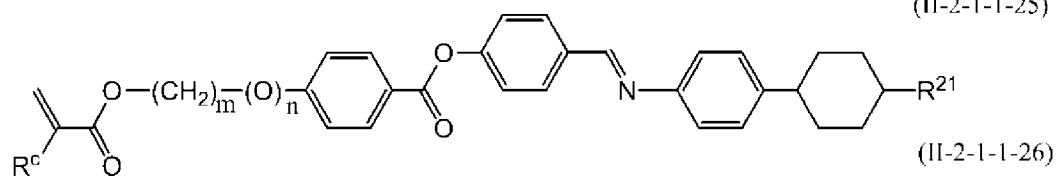
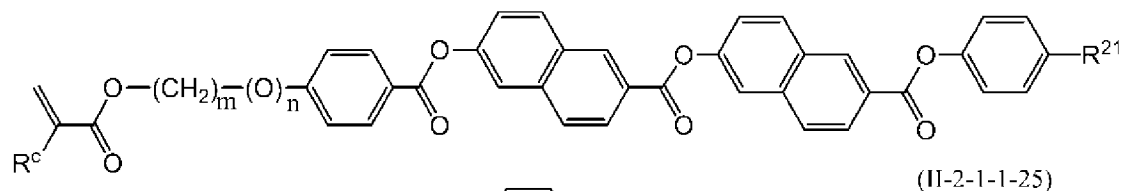
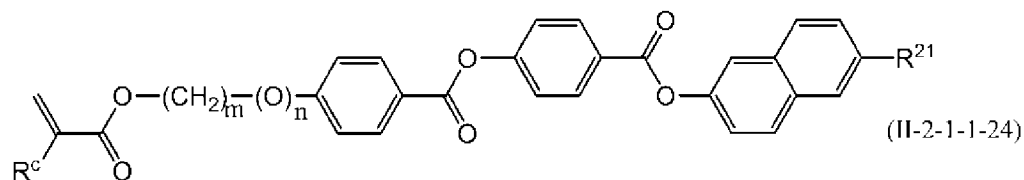
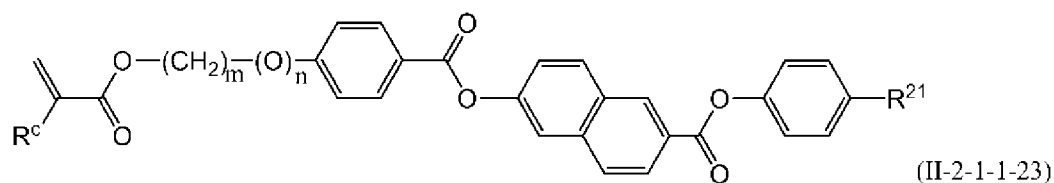


[0036]

[化11]



[0037] [化12]

[0038] 式中、R^cは水素原子又はメチル基を表し、mは0～18の整数を表し、n

は0又は1を表し、 R^{21} は、上記一般式 (I I - 2 - 1 - 1) ~ (I I - 2 - 1 - 4) の定義と同じものを表すが、 R^{21} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、1個の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、によって置換されても良い、炭素原子数1から6の直鎖アルキル基又は炭素原子数1から6の直鎖アルケニル基を表すことが好ましく、

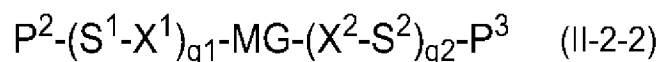
上記環状基は、置換基として1個以上のF、Cl、 CF_3 、 OCF_3 、CN基、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基、炭素原子数1~8のアルカノイル基、炭素原子数1~8のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1~8のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数2~8のアルケニルオキシ基、炭素原子数2~8のアルケノイル基、炭素原子数2~8のアルケノイルオキシ基を有していても良い。

[0039] 分子内に1個の重合性官能基を有する単官能重合性液晶化合物の合計含有量は、用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、0~90質量%含有することが好ましく、0~85質量%含有することがより好ましく、0~80質量%含有することが特に好ましい。光学異方体の配向性を重視する場合には下限値を5質量%以上にすることが好ましく、10質量%以上にすることがより好ましく、塗膜の硬さを重視する場合には上限値を80質量%以下とすることが好ましく、70質量%以下とすることがより好ましい。

[0040] (2官能重合性液晶化合物)

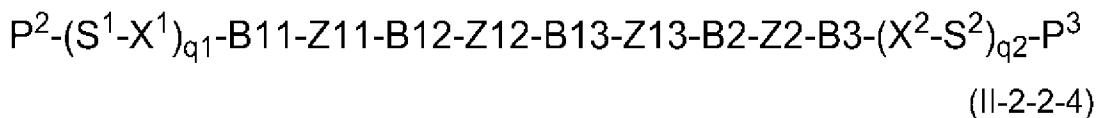
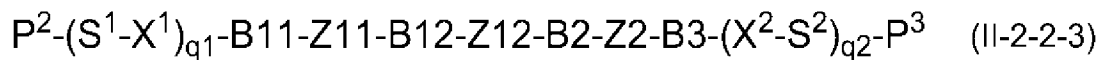
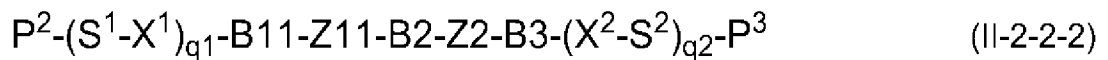
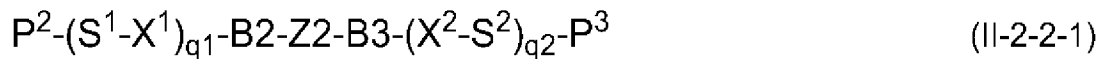
前記一般式 (I I) で表される化合物のうち、分子内に2個の重合性官能基を有する2官能重合性液晶化合物として、下記一般式 (I I - 2 - 2) で表される化合物が好ましい。

[0041] [化13]



式中、 P^2 、 S^1 、 X^1 、 $q1$ 、MG、 X^2 、 S^2 、 $q2$ 、 P^3 は、それぞれ、上記一般式 (I I) の定義と同じものを表す。一般式 (I I - 2 - 2) の例として、下記一般式 (I I - 2 - 2 - 1) ~ (I I - 2 - 2 - 4) で表される化合物を挙げることができるが、下記の一般式に限定されるわけではない。

[0042] [化14]



[0043] 式中、 P^2 、 S^1 、 X^1 、 $q1$ 、 MG 、 X^2 、 S^2 、 $q2$ 、 P^3 は、それぞれ、上記一般式(ⅠⅠ)の定義と同じものを表し、

$B11$ 、 $B12$ 、 $B13$ 、 $B2$ 、 $B3$ は、上記一般式(ⅠⅠ-b)の $B1 \sim B3$ の定義と同じものを表し、それぞれ、同一であっても、異なっても良く、

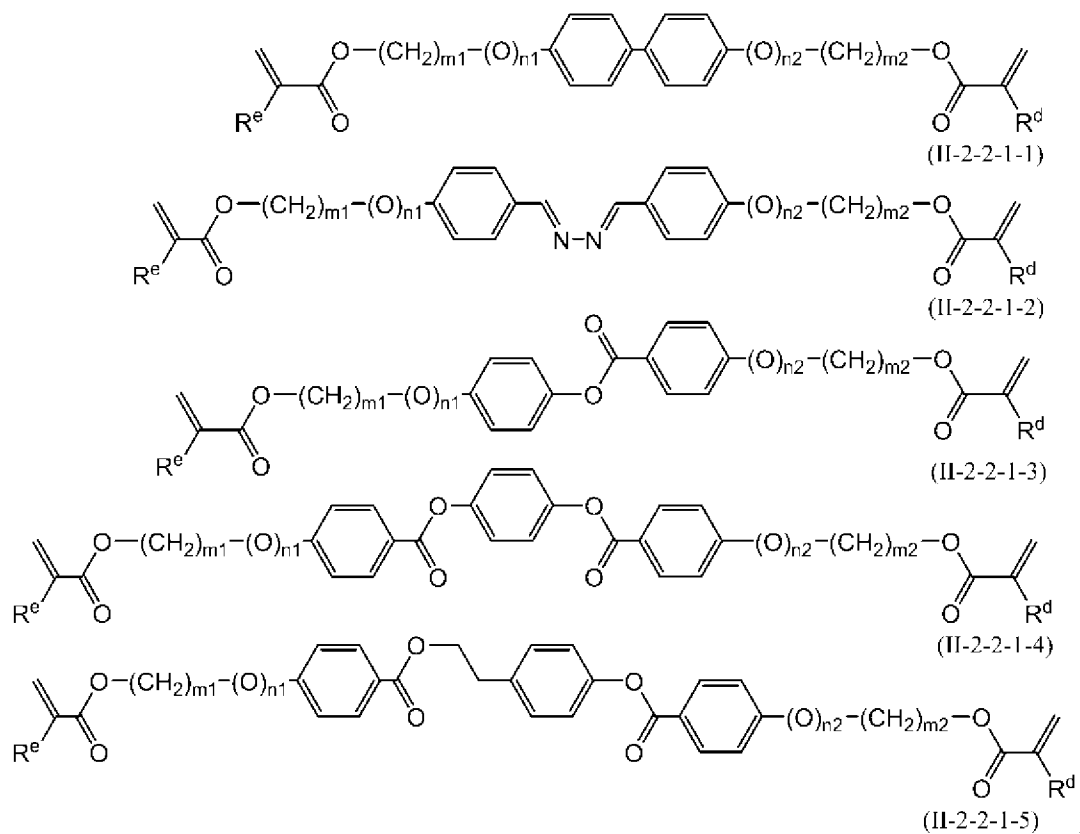
$Z11$ 、 $Z12$ 、 $Z13$ 、 $Z2$ は、上記一般式(ⅠⅠ-b)の $Z1 \sim Z3$ の定義と同じものを表し、それぞれ、同一であっても、異なっても良い。

上記一般式(ⅠⅠ-2-2-1)～(ⅠⅠ-2-2-4)で表される化合物のうち、一般式(ⅠⅠ-2-2-2)～(ⅠⅠ-2-2-4)で表される、化合物中に3つ以上の環構造を有する化合物を用いると、得られる光学異方体の配向性が良好で、かつ硬化性も良好であるため好ましく、化合物中に3つの環構造を有する一般式(ⅠⅠ-2-2-2)で表される化合物を用いることが特に好ましい。

上記一般式(ⅠⅠ-2-2-1)～(ⅠⅠ-2-2-4)で表される化合物としては、以下の式(ⅠⅠ-2-2-1-1)～式(ⅠⅠ-2-2-1-22)で表される化合物を例示されるが、これらに限定される訳ではない。

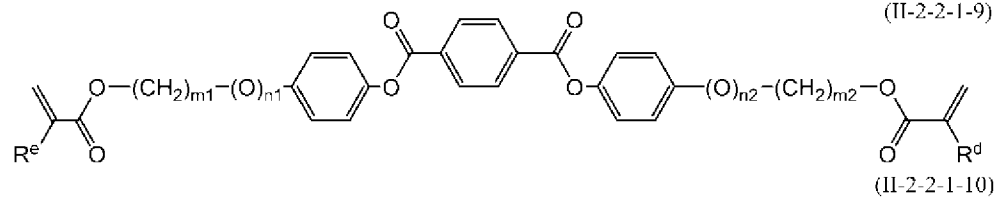
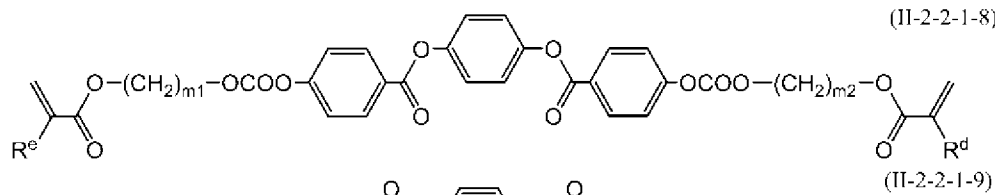
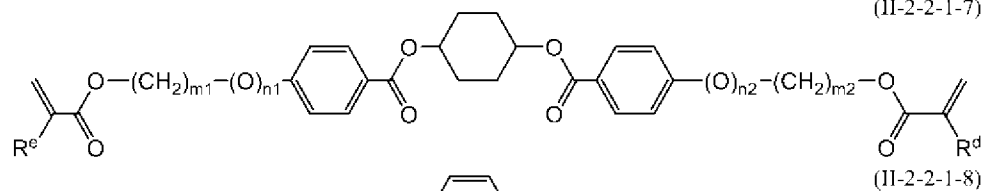
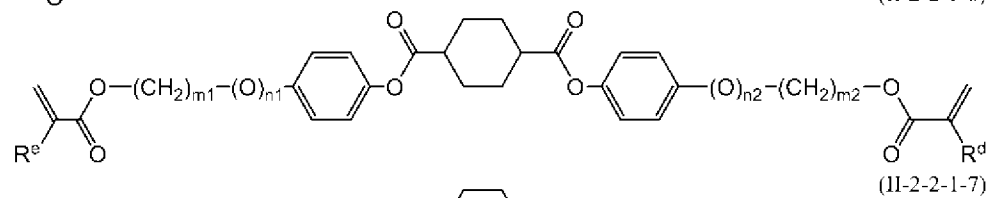
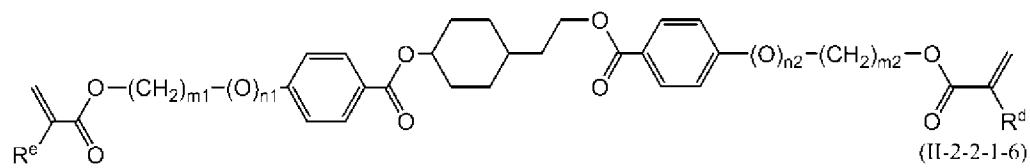
[0044]

[化15]



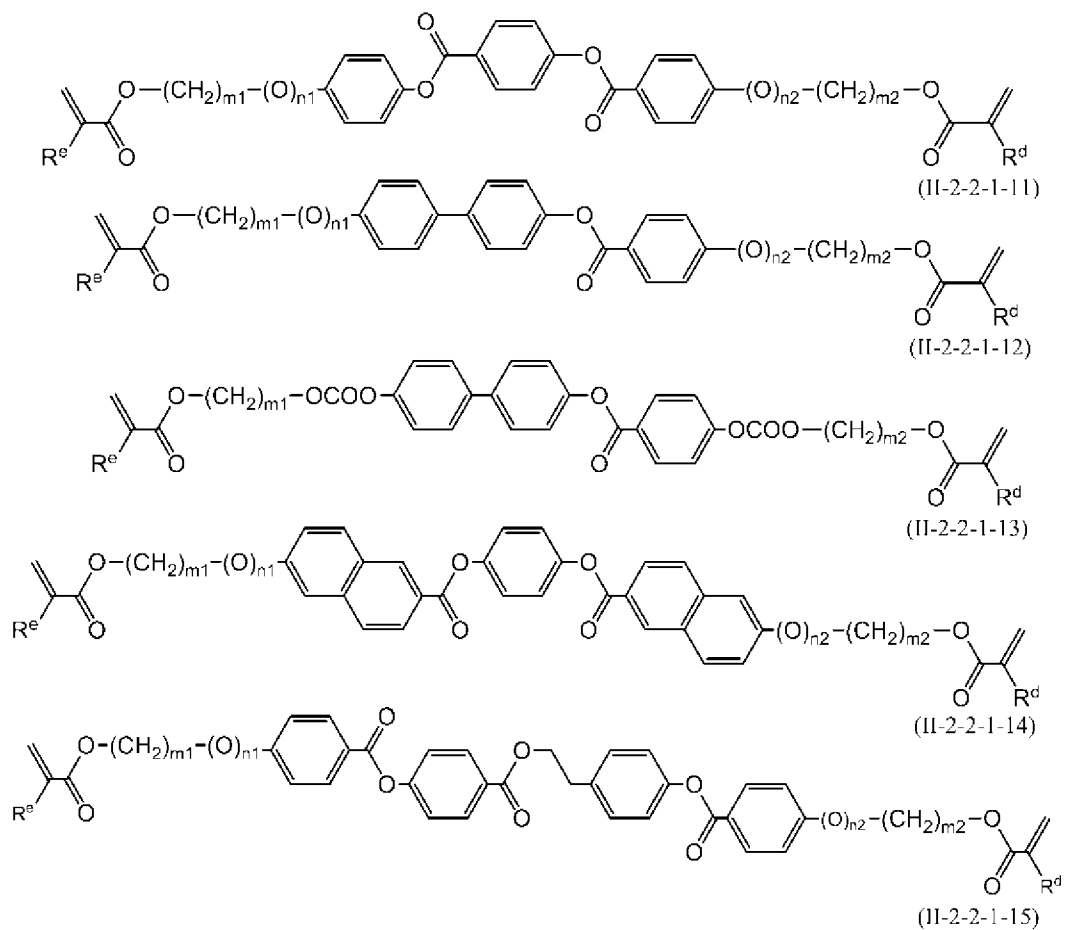
[0045]

[化16]



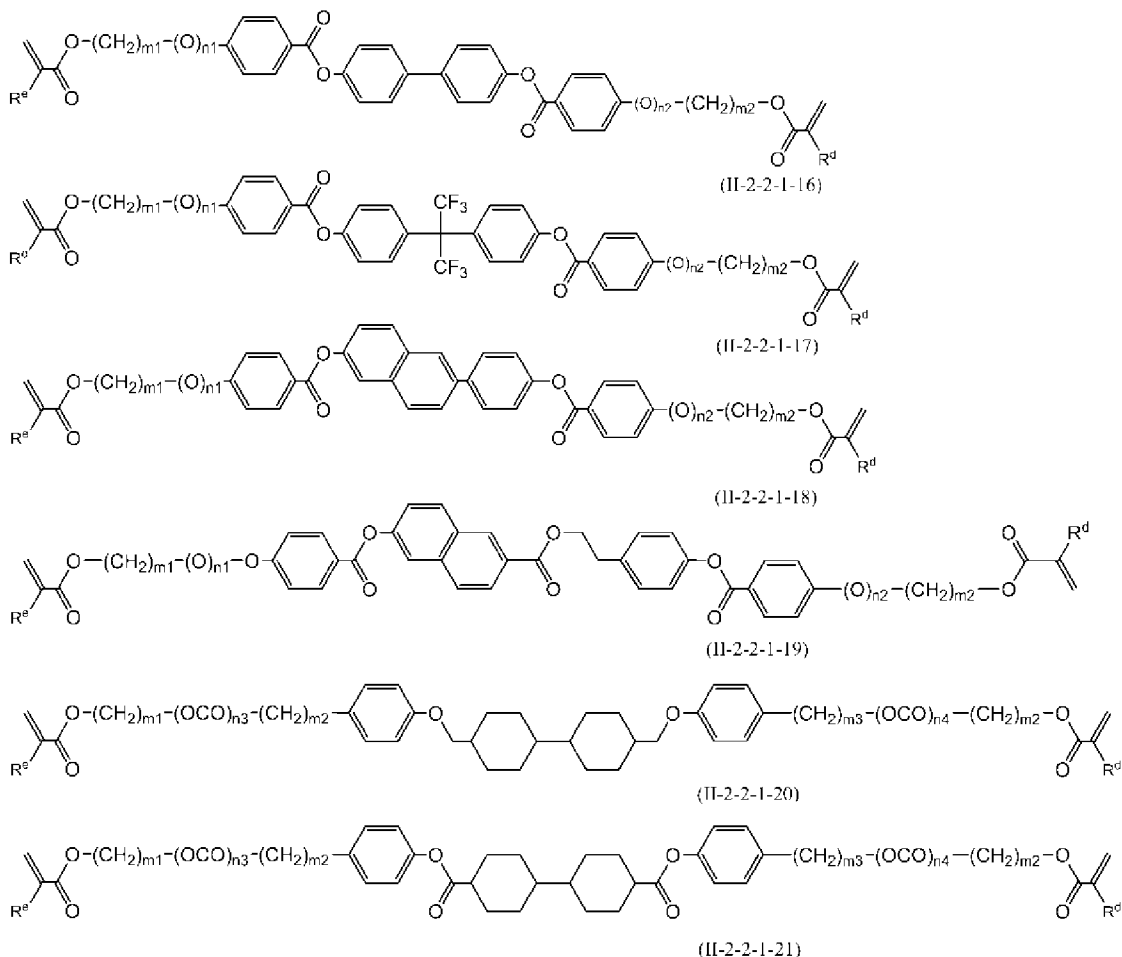
[0046]

[化17]

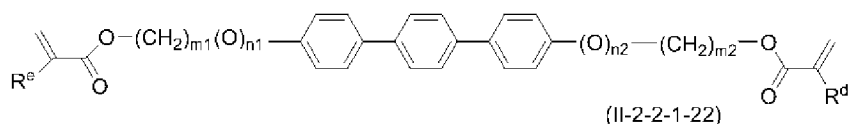


[0047]

[化18]



[0048] [化19]



[0049] 式中、 R^d 及び R^e は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、上記環状基は、置換基として1個以上のF、Cl、 CF_3 、 OCF_3 、CN基、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数1～8のアルカノイル基、炭素原子数1～8のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1～8のアルコシカルボニル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基、炭素原子数2～8のアルケノイル基、炭素原子数2～8のアルケノイルオキシ基を有していても良い。 m_1 、 m_2 はそれぞれ独立して0～18の整数を表し、 n_1 、 n_2 、 n_3 、

n_4 はそれぞれ独立して 0 又は 1 を表す。

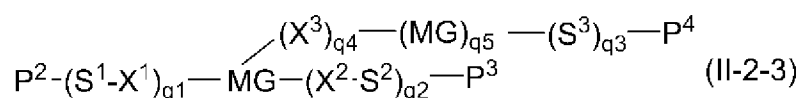
[0050] 2つの重合性官能基を有する液晶化合物は、1種又は2種以上用いることができるが、1種～6種が好ましく、2種～6種がより好ましい。

分子内に2個の重合性官能基を有する2官能重合性液晶化合物の合計含有量は、用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、10～100質量%含有することが好ましく、15～85質量%含有することがより好ましく20～80質量%含有することが特に好ましい。塗膜の硬さを重視する場合には下限値を30質量%以上にすることが好ましく、50質量%以上にすることがより好ましく、光学異方体の配向性を重視する場合には上限値を85質量%以下とすることが好ましく、80質量%以下とすることがより好ましい。

[0051] (多官能重合性液晶化合物)

3つ以上の重合性官能基を有する多官能重合性液晶化合物としては、3つの重合性官能基を有する化合物を用いることが好ましい。前記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物のうち、分子内に3個の重合性官能基を有する多官能重合性液晶化合物として、下記一般式(ⅠⅠ-2-3)で表される化合物が好ましい。

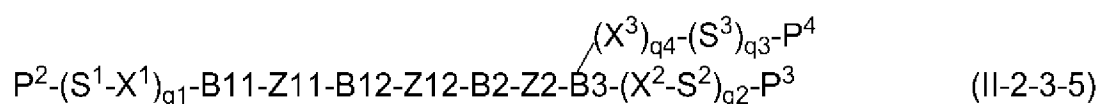
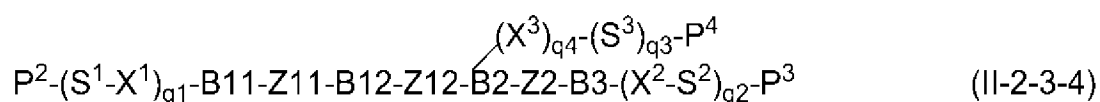
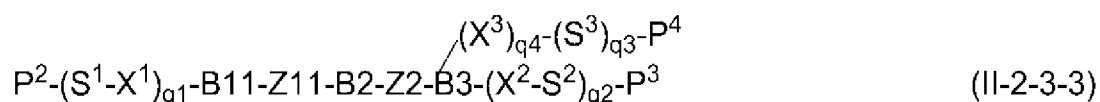
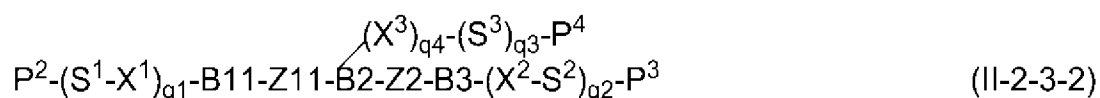
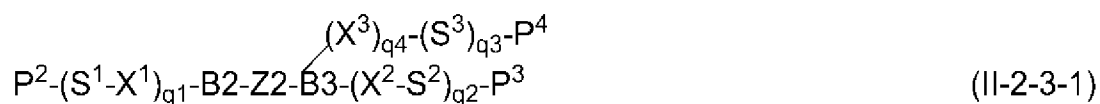
[0052] [化20]



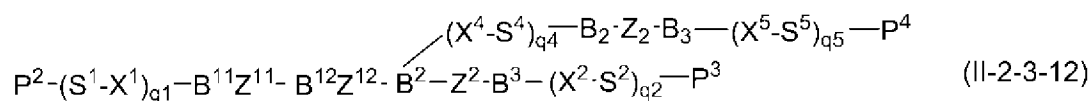
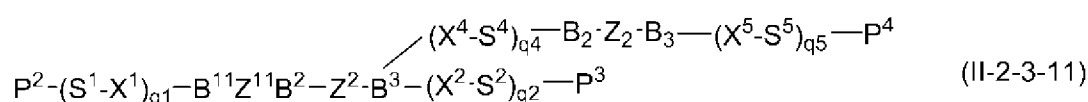
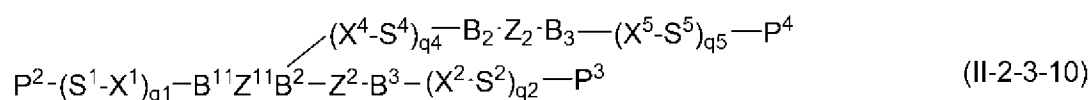
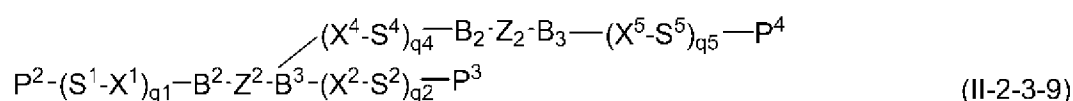
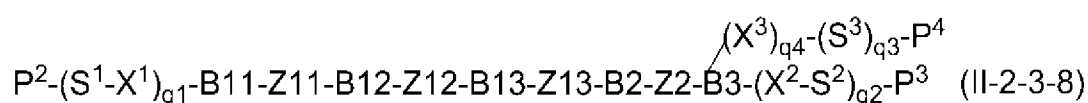
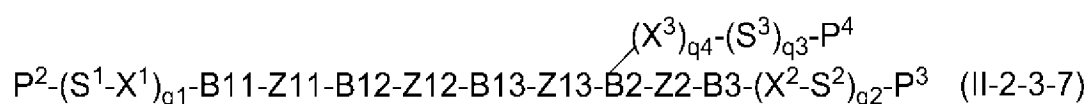
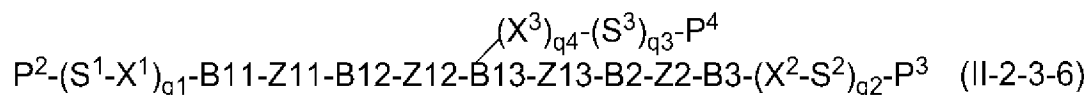
[0053] 式中、 P^2 、 S^1 、 X^1 、 q_1 、MG、 X^2 、 S^2 、 q_2 、 P^3 、 X^3 、 q_3 、 S^3 、 q_4 、 P^4 、 q_5 は、それぞれ、上記一般式(ⅠⅠ)の定義と同じものを表す。一般式(ⅠⅠ-2-3)の例として、下記一般式(ⅠⅠ-2-3-1)～(ⅠⅠ-2-3-16)で表される化合物を挙げることができるが、下記の一般式に限定されるわけではない。

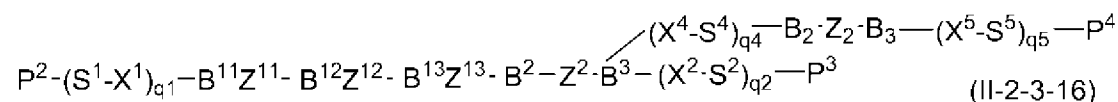
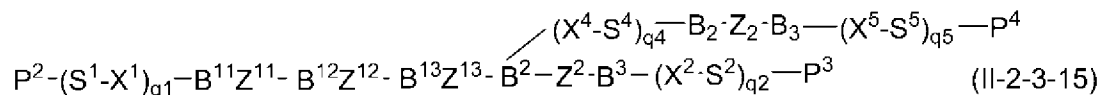
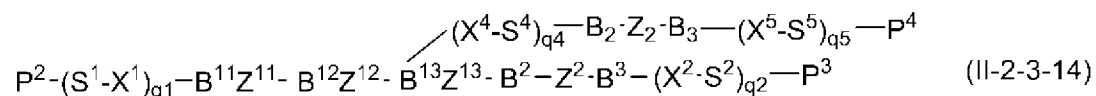
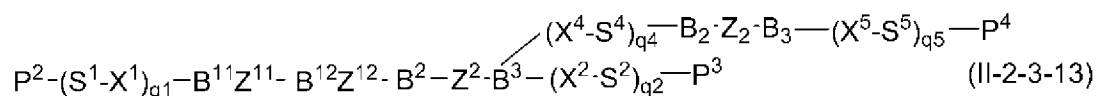
[0054]

[化21]



[0055] [化22]





[0056] 式中、 P^2 、 S^1 、 X^1 、 q_1 、 MG 、 X^2 、 S^2 、 q_2 、 P^3 、 X^3 、 q_3 、 S^3 、 P^4 、 X^4 、 S^4 、 q_4 、 X^5 、 S^5 、 q_5 は、それぞれ、上記一般式（Ⅰ）の定義と同じものを表し、

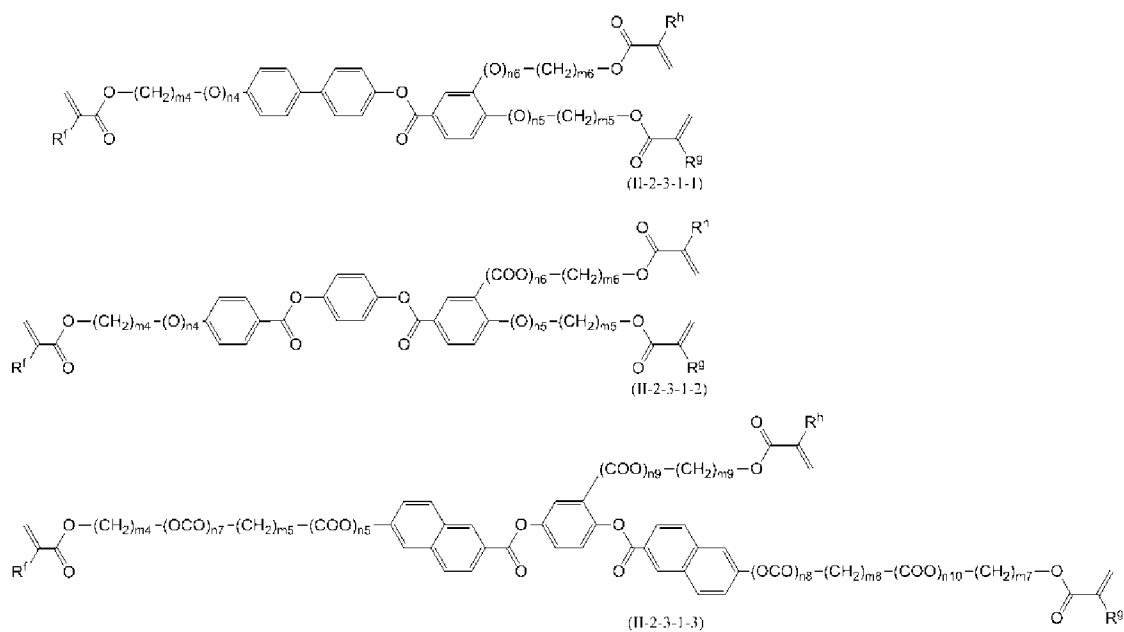
B^{11} 、 B^{12} 、 B^{13} 、 B^2 、 B^3 は、上記一般式（Ⅰ-Ⅱ-b）の $B^1 \sim B^3$ の定義と同じものを表し、それぞれ、同一であっても、異なっても良く、

Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 、 Z^2 は、上記一般式（Ⅰ-Ⅱ-b）の $Z^1 \sim Z^3$ の定義と同じものを表し、それぞれ、同一であっても、異なっても良い。

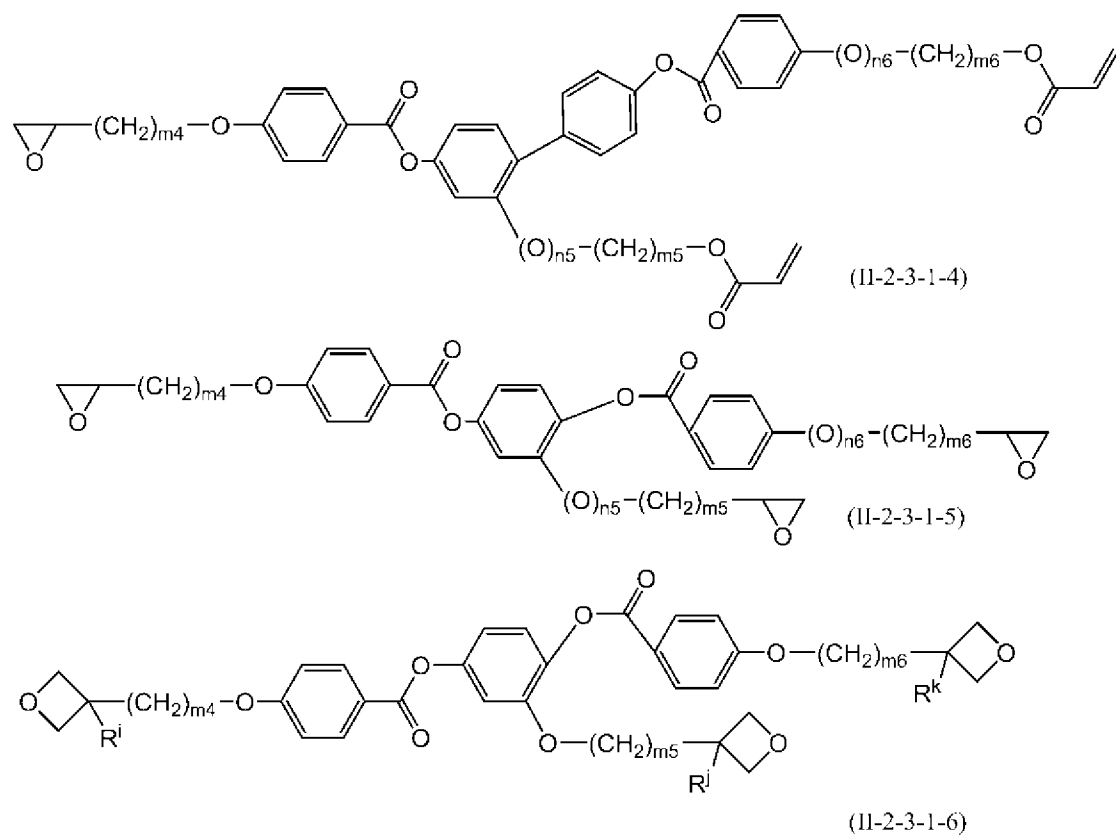
上記一般式（Ⅰ-Ⅱ-2-3-1）～（Ⅰ-Ⅱ-2-3-16）で表される化合物としては、以下の式（Ⅰ-Ⅱ-2-3-1-1）～式（Ⅰ-Ⅱ-2-3-1-7）で表される化合物を例示されるが、これらに限定される訳ではない。

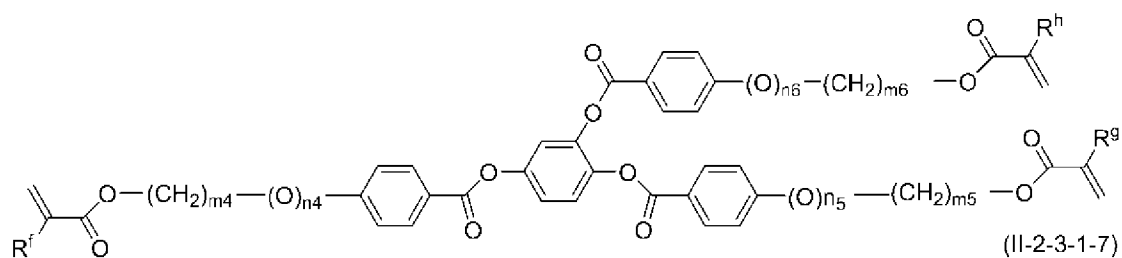
[0057]

[化23]



[0058] [化24]





[0059] 式中、 R^f 、 R^g 及び R^h は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 R^i 、 R^j 及び R^k はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、シアノ基を表し、これらの基が炭素数1～6のアルキル基、あるいは炭素数1～6のアルコキシ基の場合、全部が未置換であるか、あるいは1つまたは2つ以上のハロゲン原子により置換されていてもよく、上記環状基は、置換基として1個以上のF、Cl、 CF_3 、 OCF_3 、CN基、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数1～8のアルカノイル基、炭素原子数1～8のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1～8のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基、炭素原子数2～8のアルケノイル基、炭素原子数2～8のアルケノイルオキシ基を有していても良い。

$m_4 \sim m_9$ はそれぞれ独立して0～18の整数を表し、 $n_4 \sim n_9$ はそれぞれ独立して0又は1を表す。

[0060] 3個以上の重合性官能基を有する多官能重合性液晶化合物は、1種又は2種以上用いることができる。

分子内に3個以上の重合性官能基を有する多官能重合性液晶化合物の合計含有量は、用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、0～80質量%含有することが好ましく、0～60質量%含有することがより好ましく、0～40質量%含有することが特に好ましい。光学異方体の剛直性を重視する場合には、下限値を10質量%以上にすることが好ましく、20質量%以上にすることがより好ましく、30質量%以上にすることが特に好ましく、一方、低硬化収縮性を重視する場合には上限値を50質量%以下とすることが好ましく、35質量%以下とすることがより好ましく、20質量%以下とすること

が特に好ましい。

[0061] (重合性液晶組成物)

本発明の重合性液晶組成物には、上記重合性液晶分子の構造パラメータ (S) の条件を満たす重合性液晶化合物を複数種混合して用いることが好ましい。上記少なくとも 1 種以上の単官能重合性液晶化合物と、少なくとも 1 種以上の 2 官能重合性液晶化合物及び／又は多官能重合性液晶化合物を併用して用いると得られる光学異方体の硬化性が向上し、かつ基材との密着性も良好となるため好ましく、少なくとも 1 種以上の単官能重合性液晶化合物と、少なくとも 1 種以上の 2 官能重合性液晶化合物を併用することがより好ましい。中でも、本発明の重合性液晶組成物を用いて光学異方体とした時に、より硬化性を向上させたい場合、2 官能重合性液晶化合物として、化合物中に 3 つ以上の環構造を有する上記 (11-2-2-2) ~ (11-2-2-4) から選択される化合物を用いて重合性液晶化合物の混合物とすることが好ましく、化合物中に 3 つの環構造を有する上記 (11-2-1-2) で表される化合物及び、上記 (11-2-2-2) で表される化合物を併用した混合物とすることが特に好ましい。

上記単官能重合性液晶化合物と 2 官能重合性液晶化合物との合計量は、用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、70 質量%~100 質量%とすることが好ましく、80 質量%~100 質量%とすることが特に好ましい。

[0062] (溶剤)

本発明に用いられる重合性液晶組成物は溶剤を含有してもよい。溶剤は、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン (MIBK)、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート (PGMEA)、トルエンがポリメチルメタクリレート樹脂またはポリカーボネート樹脂に対する親和性が適度であり好ましく、またこれらの混合溶媒およびこれらを含む他の溶媒との混合溶媒が好ましい。

これらは、単独で使用することもできるし、2 種類以上混合して使用することもできる。ただし、最適な溶剤は基材の溶解性が溶剤によって異なるため

、基材との関係で好適な溶剤は異なる。

ポリメチルメタクリレート樹脂に対する溶解性が高い溶媒はポリメチルメタクリレート樹脂中の低分子量成分など重合性液晶と混和しやすい成分を抽出しやすく好ましくない。好ましくない溶媒としては、酢酸、アセトン、ベンゼン、クロロベンゼン、クロロフォルム、シクロヘキサノン、シクロヘキシルアセテート、ジオキサン、エチルアセテート、MEK、メチレンクロライドなどがあげられる。

[0063] 同様にポリカーボネート樹脂に対する溶解性が高い溶媒は樹脂中の低分子量成分など重合性液晶と混和しやすい成分を抽出しやすく好ましくない。好ましくない溶媒としてはジオキサン、アセトン、ベンゼン、メチレンクロライド、クロロフォルム等が挙げられる。

但し、これらの基板樹脂に対する溶解性が高い溶媒であっても、これに他の溶媒を混合し、ポリメチルメタクリレート樹脂またはポリカーボネート樹脂に対する溶解性を抑制した混合溶媒にすれば使用可能である。

溶剤の比率は、本発明に用いられる重合性液晶組成物が通常塗布により行われることから、塗布した状態を著しく損なわない限りは特に制限はないが、重合性液晶組成物の固形分と溶剤の比率が0.1 : 99.9 ~ 80 : 20が好ましく、塗布性を考慮すると、1 : 99 ~ 50 : 50がさらに好ましい。

[0064] (樹脂基板)

本発明で使用するポリメチルメタクリレート樹脂基板またはポリカーボネート樹脂基板は、光学異方体に通常使用する基板であって、光学異方体製造時における加熱に耐えうる耐熱性を有する有機材料である必要がある。

本発明でポリメチルメタクリレート樹脂とは、メタクリル酸メチルのホモポリマー (PMMA) であってもよいし、メタクリル酸メチルとメタクリル酸メチル以外の重合性化合物とのコポリマーであってもよいし、上記ホモポリマーと他のポリマーとの混合材料であってもよいし、上記コポリマーと他のポリマーとの混合材料であってもよい。メタクリル酸メチル構成単位は少なくとも50質量%含まれ、65 ~ 100質量%含まれることが好ましく、75 ~

99.5質量%含まれることがより好ましく、80～98.5質量%含まれることが更に好ましい。これらの好適な範囲でメタクリル酸メチルを含む樹脂材料を使用することにより、本実施形態のポリマー溶液を構成する溶媒による化学的な浸食を防止することができる。

本発明におけるポリメチルメタクリレート樹脂としては、ポリメチルメチルメタクリレート、ポリエチルメチルメタクリレート、ポリプロピルメチルメタクリレート、ポリブチルメチルメタクリレート、ポリイソブチルメチルメタクリレート、ポリヘキシルメチルメタクリレート、ポリオクチルメチルメタクリレート、ポリ-2-エチルヘキシルメチルメタクリレート、ポリデシルメチルメタクリレート、ポリラウリルメチルメタクリレートなどのポリアルキルメチルメタクリレート、ポリ-2-ヒドロキシエチルメチルメタクリレート、ポリ-2-ヒドロキシブチルメチルメタクリレートなどのポリヒドロキシアルキルメチルメタクリレート、ポリジメチルアミノエチルメチルメタクリレート、ポリジエチルアミノエチルメチルメタクリレートなどのポリアミノメチルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメチルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメチルメチルメタクリレート、ポリボルニルメチルメタクリレートなどのポリアリサイクリックメチルメタクリレート、ポリフェニルメチルメタクリレート、ポリベンジルメチルメタクリレートなどの芳香族ポリメチルメタクリレートなどが含まれる。

本発明のポリメチルメタクリレート樹脂は他の樹脂との共重合体を形成してもよい。前記ポリメチルメタクリレート樹脂におけるメタクリル酸メチル以外の重合性化合物として、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、スチレン、スチレン誘導体等が挙げられる。

一般にポリカーボネート樹脂はジヒドロキシ化合物とホスゲン等のカルボニ

ルハライド化合物とから合成される。ジヒドロキシ成分としては、通常芳香族ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、ビスフェノール類でも脂肪族ジオール類でも良い。ビスフェノール類としては、例えば4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 3'-ビフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2, 2'-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、4, 4'-スルホニルジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド、2, 2'-ジフェニル-4, 4'-スルホニルジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'

'ー ジフェニルジフェニルスルホキシド、4, 4'ー ジヒドロキシ-3, 3'
 'ー ジフェニルジフェニルスルフィド、1, 3ービス {2ー (4ーヒドロキシ
 シフェニル) プロピル} ベンゼン、1, 4ービス {2ー (4ーヒドロキシフ
 ェニル) プロピル} ベンゼン、1, 4ービス (4ーヒドロキシフェニル) シ
 クロヘキサン、1, 3ービス (4ーヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、
 4, 8ービス (4ーヒドロキシフェニル) トリシクロ [5. 2. 1. 0 2,
 6] デカン、4, 4'ー (1, 3ーアダマンタンジイル) ジフェノール、1
 , 3ービス (4ーヒドロキシフェニル)ー5, 7ージメチルアダマンタンが
 あげられ、脂肪族ジオール類としては、例えば2, 2ービスー (4ーヒドロ
 キシシクロヘキシル)ープロパン、1, 14ーテトラデカンジオール、オク
 タエチレングリコール、1, 16ーヘキサデカンジオール、4, 4'ービス
 (2ーヒドロキシエトキシ) ビフェニル、ビス { (2ーヒドロキシエトキシ)
 } フェニル} メタン、1, 1ービス { (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル
 } エタン、1, 1ービス { (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル}ー1ーフ
 ェニルエタン、2, 2ービス { (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル} プロ
 パン、2, 2ービス { (2ーヒドロキシエトキシ)ー3ーメチルフェニル}
 プロパン、1, 1ービス { (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル}ー3, 3
 , 5ートリメチルシクロヘキサン、2, 2ービス {4ー (2ーヒドロキシエ
 トキシ)ー3, 3'ービフェニル} プロパン、2, 2ービス { (2ーヒドロ
 キシエトキシ)ー3ーイソプロピルフェニル} プロパン、2, 2ービス {3
 ーtertブチルー4ー (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル} プロパン、2,
 2ービス { (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル} ブタン、2, 2ービス {
 (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル}ー4ーメチルペンタン、2, 2ービ
 ス { (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル} オクタン、1, 1ービス { (2
 ーヒドロキシエトキシ) フェニル} デカン、2, 2ービス {3ーブromoー4
 ー (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル} プロパン、2, 2ービス {3, 5
 ージメチルー4ー (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル} プロパン、2, 2
 ービス {3ーシクロヘキシルー4ー (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル}

プロパン、1, 1-ビス {3-シクロヘキシル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル} シクロヘキサン、ビス {(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル} ジフェニルメタン、9, 9-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル} フルオレン、9, 9-ビス {4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル} フルオレン、1, 1-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル} シクロヘキサン、1, 1-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル} シクロペンタン、4, 4'-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス (2-ヒドロキシエトキシ)-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、1, 3-ビス [2-{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル} プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス [2-{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル} プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル} シクロヘキサン、1, 3-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル} シクロヘキサン、4, 8-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル} トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン、1, 3-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル} -5, 7-ジメチルアダマンタン、3, 9-ビス (2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール (イソソルビド)、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-D-マンニトール (イソマンニド)、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-L-イジトール (イソイディッド) 等が挙げられる。これらは単独または二種以上組み合わせて用いてもよい。

本発明のポリカーボネート樹脂としては、分岐化剤を上記のジヒドロキシ化合物と併用して分岐化ポリカーボネート樹脂としてもよい。かかる分岐ポリカーボネート樹脂に使用される三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリリス (4-ヒドロキシジフェニル) ヘプテン-2, 2, 4, 6-トリメチル-2, 4, 6-トリリス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、1, 3, 5-トリリス (4-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 1, 1-トリリス (4-

ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 6-ビス (2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -4-メチルフェノール、4- {4- [1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン} - α , α -ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2, 4-ジヒドロキシフェニル) ケトン、1, 4-ビス (4, 4-ジヒドロキシトリフェニルメチル) ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エタンが好ましく、特に1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタンが好ましい。

本発明で用いられる樹脂基板は位相差を有するものであってもよく、その応用目的に応じて樹脂基板の位相差と、基板上の配向膜および重合性液晶組成物の重合体の位相差とから最適な位相差とすればよい。特性の安定性を保持する観点からは、樹脂基板の位相差は0～500 nmが好ましく、0～250 nmが更に好ましい。

また本発明で用いられる樹脂基板の厚さは、その応用目的に応じて決めることが可能である。位相差や透明性の観点から最適な厚さにしてもよく、工程上の取り扱いやすさや使用時の耐熱性や力学特性から最適な厚さにしてもよい。樹脂基板の厚さは、10～400 μ mが好ましく、10～200 μ mが更に好ましい。

[0065] (重合開始剤)

本発明の重合性液晶組成物を重合させるには、一般には紫外線等の光照射あるいは加熱により行う。光照射によって行う場合に使用する光重合開始剤としては公知慣用のものが使用でき、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (メルク社製「ダロキュア1173」)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバ・スペシャルティ・ケ

ミカルズ社製「イルガキュア184」)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク社製「ダロキュア1116」)、2-メチル-1-[(メチルチオ)フェニル]-2-モリホリノプロパン-1(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア907」)。ベンジルメチルケタール(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア651」)。2,4-ジエチルチオキサントン(日本化薬社製「カヤキュアDET X」)とp-ジメチルアミノ安息香酸エチル(日本化薬社製「カヤキュアEPA」)との混合物、イソプロピルチオキサントン(ワードプレキンソップ社製「カンタキュアー1TX」)とp-ジメチルアミノ安息香酸エチルとの混合物、アシルフォスフィンオキシド(BASF社製「ルシリンTPO」)、などが挙げられる。光重合開始剤の使用量は重合性液晶化合物に対して10質量%以下が好ましく、0.5~5質量%が特に好ましい。

[0066] また、熱重合の際に使用する熱重合開始剤としては公知慣用のものが使用でき、例えば、メチルアセトアセタイトパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネイト、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、メチルエチルケトンパーオキシド、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、p-ペンタハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネイト、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾニトリル化合物、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオン-アミジン)ジハイドロクロライド等のアゾアミジン化合物、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}等のアゾアミド化合物、2,2'-アゾビス(2,4,4-ト

リメチルペンタン)等のアルキルアゾ化合物等を使用することができる。熱重合開始剤の使用量は重合性液晶化合物に対して10質量%以下が好ましく、0.5～5質量%が特に好ましい。

[0067] (その他成分)

本発明の重合性液晶組成物は、重合性基を有していない液晶化合物を必要に応じて添加してもよい。しかし、添加量が多すぎると、得られた光学異方体から液晶化合物が溶出して積層部材を汚染する恐れがあり、加えて光学異方体の耐熱性が下がるおそれがあるので、添加する場合は、重合性液晶化合物全量に対して30質量%以下とすることが好ましく、15質量%以下がさらに好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

本発明で使用する重合性液晶組成物は、重合性基を有するが重合性液晶化合物ではない化合物を添加することもできる。このような化合物としては、通常、この技術分野で重合性モノマーあるいは重合性オリゴマーとして認識されるものであれば特に制限なく使用することができる。添加する場合は、本発明の重合性液晶組成物に対して、10質量%以下であることが好ましく、3質量%以下が更に好ましい。

[0068] 本発明で使用する重合性液晶組成物は、光学活性を有する化合物、すなわちキラル化合物を添加してもよい。該キラル化合物は、それ自体が液晶相を示す必要は無く、また、重合性基を有していても、有していなくても良い。また、キラル化合物の螺旋の向きは、重合体の使用用途によって適宜選択することができる。

具体的には、例えば、キラル基としてコレステリル基を有するペラルゴン酸コレステロール、ステアリン酸コレステロール、キラル基として2-メチルブチル基を有するビーディーエイチ社製の「CB-15」、「C-15」、メルク社製の「S-1082」、チッソ社製の「CM-19」、「CM-20」、「CM」、キラル基として1-メチルヘプチル基を有するメルク社製の「S-811」、チッソ社製の「CM-21」、「CM-22」などを挙げることができる。また、重合性基を有するキラル化合物を用いることも

できる。

[0069] キラル化合物を添加する場合は、本発明の重合性液晶組成物の重合体の用途によるが、得られる重合体の厚み（ d ）を重合体中での螺旋ピッチ（ P ）で除した値（ d/P ）が0.1～100の範囲となる量を添加することが好ましく、0.1～20の範囲となる量がさらに好ましい。

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

[0070] （配向層）

（配向処理）

また、上記基材には、本発明の重合性液晶組成物を塗布乾燥した際に重合性液晶組成物が配向するように、通常配向処理が施されている、あるいは配向膜が設けられていても良い。配向処理としては、延伸処理、ラビング処理、偏光紫外可視光照射処理、イオンビーム処理等が挙げられる。配向膜を用いる場合、配向膜は公知慣用のものが用いられる。そのような配向膜としては、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルホン、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂、アクリル樹脂、クマリン化合物、カルコン化合物、シンナメート化合物、フルギド化合物、アントラキノン化合物、アゾ化合物、アリールエテン化合物等の化合物が挙げられる。ラビングにより配向処理する化合物は、配向処理、もしくは配向処理の後に加熱工程を入れることで材料の結晶化が促進されるものが好ましい。ラビング以外の配向処理を行う化合物の中では光配向材料を用いることが好ましい。

ラビング型の配向膜としては、以下に例示されるようなポリアミック酸およびそのイミド化重合体から選ばれる少なくとも一種のポリイミドが好適に

用いられる。

[0071] <ポリアミック酸>

本発明の液晶配向剤を構成するポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させることにより得られる。

[テトラカルボン酸二無水物]

テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、ピロメリット酸二無水物を挙げるができる。

[0072] [ジアミン化合物]

上記ポリアミック酸の合成に用いられるジアミン化合物としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、などの芳香族ジアミン；

1, 1'-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘ

キサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ
[6. 2. 1. 0^{2, 7}] -ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレン
ビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；

2, 3-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノ
ピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、5, 6-ジアミノ-2, 3-ジシ
アノピラジン、5, 6-ジアミノ-2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2,
4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、1, 4-ビ
ス(3-アミノプロピル)ピペラジン、2, 4-ジアミノ-6-イソプロポ
キシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メトキシ-1, 3,
5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリア
ジン、2, 4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、などの、分子内に
2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン
；

などを挙げることができる。これらのジアミン化合物は、単独でまたは2種
以上組み合わせて用いることができる。

[0073] [ポリアミック酸の合成反応]

ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン
化合物の使用割合は、ジアミン化合物に含まれるアミノ基1当量に対して、
テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0. 2～2当量となる割合が好ま
しく、さらに好ましくは0. 3～1. 2当量となる割合である。

[0074] <イミド化重合体>

本発明の液晶配向剤に用いられるイミド化重合体は、上記ポリアミック酸を
脱水閉環することにより合成することができる。ここで言うイミド化重合体
には、上記ポリアミック酸を部分的にイミド化した部分イミド重合体および
100%イミド化した重合体が含まれ、以下、これらを総称して『イミド化
重合体』と記載する。ポリアミック酸の脱水閉環は、(i)ポリアミック酸
を加熱する方法により、または(ii)ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し
、この溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方

法により行われる。

上記 (i) のポリアミック酸を加熱する方法における反応温度は、好ましくは 50～200℃であり、より好ましくは 60～170℃である。反応温度が 50℃未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が 200℃を超えると得られるイミド化重合体の分子量が低下することがある。

[0075] 一方、上記 (ii) のポリアミック酸の溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の繰り返し単位 1 モルに対して 0.01～20 モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの 3 級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤 1 モルに対して 0.01～10 モルとするのが好ましい。なお、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、好ましくは 0～180℃、より好ましくは 10～150℃である。また、このようにして得られる反応溶液に対し、ポリアミック酸の精製方法と同様の操作を行うことにより、イミド化重合体を精製することができる。

[0076] (光配向層)

本発明に係る配向層は光配向層であることが好ましい。光配向層は、光配向膜から構成され、当該光配向層の平均厚みは、10～1000 nm であることが好ましく、20～500 nm であることがより好ましく、50～300 nm であることがさらに好ましい。

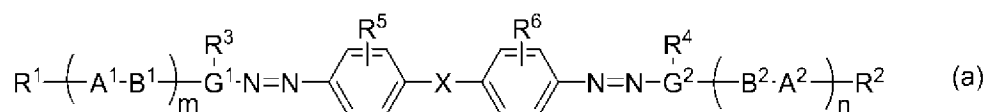
[0077] (光応答性分子)

本発明に係る光配向層は、光配向性成分から構成されることが好ましく、さらに紫外線吸収剤を含むことがより好ましい。また、当該光配向成分は、光応答性分子を 1 種以上含むものであればよい。当該光応答性分子は、光に

応答して異性化し偏光軸に対して略垂直または平行に配向する光応答性異性化型分子、光に応答して二量化により架橋構造を形成する光応答性二量化型分子、および光に応答して高分子鎖が切断する光応答性分解型高分子からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、光応答性異性化型分子が感度、配向規制力の点から特に好ましい。

[0078] 本発明に係る光応答性異性化型分子としては二色性色素が好ましく、具体的な構造は一般式(a)で表されるアゾ化合物、またはこの重合体が特に好ましい。

[0079] [化25]



[0080] 一般式(a)中、 R^1 及び R^2 は各々独立してヒドロキシ基、又は(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミノ基、ビニル基、ビニルオキシ基及びマレイミド基からなる群から選ばれる重合性官能基を表し、式中、 A^1 及び A^2 は各々独立して単結合又はアルコキシ基によって置換されていてもよい二価の炭化水素基を表し、 B^1 及び B^2 は各々独立して単結合、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NH-CO-O-$ 又は $-O-CO-NH-$ を表すが、 R^1 及び R^2 の結合において、 $-O-O-$ 結合を形成することはなく、 m 及び n は各々独立して0~4の整数を表し(但し、 m 又は n が2以上のとき、複数ある A^1 、 B^1 、 A^2 及び B^2 は同じであっても異なっても良く、二つの B^1 又は B^2 の間に挟まれた A^1 又は A^2 はアルコキシ基によって置換されていてもよい二価の炭化水素基を表す。)、 $R^3 \sim R^6$ は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アリルオキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基若しくはそのアルカリ金属塩、アルコキシカルボニル基、ハロゲン化メトキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基若しくはそのアルカリ金属塩、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、 $-OR^7$ (ただし R^7 は、炭素原子数

1～6の低級アルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基又は炭素原子数1～6の低級アルコキシ基で置換された炭素原子数1～6の低級アルキル基を表す)、炭素原子数1～4のヒドロキシアルキル基又は $-CONR^8R^9$ (R^8 及び R^9 は、各々独立して水素原子又は炭素原子数1～6の低級アルキル基を表す)、又は(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミノ基、ビニル基、ビニルオキシ基及びマレイミド基からなる群から選ばれる重合性官能基を表し、Xは、単結合、 $-CH=CH-$ 、 $-NR^{10}-$ (但し、 R^{10} は、水素原子又は炭素数20以下の炭化水素基を表す)、 $-NH-CO-NH-$ 、 $-S-$ 、又は $-CH_2-$ を表し、 G^1 及び G^2 は各々独立して1, 4-フェニレン基の如きフェニレン基; 2, 6-ナフタレンジイル基の如きアリーレン基を表し、フェニレン基またはアリーレン基中に存在する1個または2個以上の水素原子はそれぞれ独立にヒドロキシ基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、スルホ基、スルホ基のアルカリ金属塩、炭素原子1～7個のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、により置換されてもよい。

[0081] 一般式(a)において、 R^1 または R^2 の少なくとも一つが重合性官能基であると光や熱に対する安定性が増大し好ましい。重合性官能基の中では、特に(メタ)アクリロイルオキシ基が好ましい。又、マレイミド基は、重合開始剤が不要となるので好ましい。 R^1 がヒドロキシ基の場合、mは0であることが好ましく、 R^1 が重合性官能基の場合、mは1～3の整数を表すことが好ましく、1又は2がより好ましい。 R^2 がヒドロキシ基の場合、nは0であることが好ましく、 R^2 が重合性官能基の場合nは1～3の整数を表すことが好ましく、1又は2がより好ましい。

[0082] A^1 及び A^2 は各々独立して単結合、又はアルコキシ基によって置換されていてもよい二価の炭化水素基を表すが、二価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き炭素数

1～18の直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリエチレン基、2-メチルトリエチレン基、1-メチルテトラエチレン基、2-メチルテトラエチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基の如き炭素数1～18の分枝状アルキレン基；p-フェニレン基の如きフェニレン基；2，6-ナフタレンジイル基の如きアリーレン基が挙げられ、アルコキシ基によって置換されている二価の炭化水素基としては、前述の素数1～18の直鎖状アルキレン基又は分枝状アルキレン基の炭素原子の一つが酸素原子に置換した置換基、2-メトキシ-1，4-フェニレン基、3-メトキシ-1，4-フェニレン基、2-エトキシ-1，4-フェニレン基、3-エトキシ-1，4-フェニレン基、2，3，5-トリメトキシ-1，4-フェニレン基の如き炭素数1～18の直鎖状又は分枝上アルコキシ基を有するフェニレン基が好ましい。

[0083] B¹及びB²は各々独立して単結合、-O-、-CO-O-又は-O-CO-が好ましい。

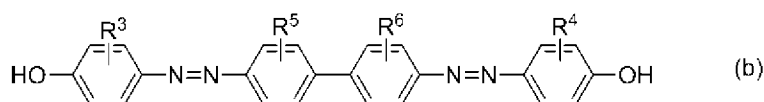
R³～R⁶においてハロゲン原子としては、フッ素原子や塩素原子が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリクロロメチル基やトリフルオロメチル基が挙げられる。ハロゲン化メトキシ基としては、クロロメトキシ基やトリフルオロメトキシ基等が挙げられる。アルコキシ基としては、アルキル基部分が、炭素原子数1～6の低級アルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基又は炭素原子数1～6の低級アルコキシ基で置換された炭素原子数1～6の低級アルキル基が挙げられる。また、炭素原子数1～6の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、1-メチルエチル基等が挙げられる。炭素原子数1～6の低級アルコキシ基で置換された炭素原子数1～6の低級アルキル基としては、メトキシメチル基、1-エトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。ヒドロキシアルキル基としては、炭素原子数1～4のヒドロキシアルキル基が挙げられ、具体的にはヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒ

ドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基等が挙げられる。カルバモイル基としては、アルキル基部分が炭素原子数1～6のものが挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、1-メチルエチル基等が挙げられる。これらの中でも、ハロゲン原子、カルボキシ基、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化メトキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシメチル基、カルバモイル基、ジメチルカルバモイル基又はシアノ基が好ましく、カルボキシ基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基は良好な配向性が得られる点で特に好ましい。

[0084] 又、 R^3 及び R^4 は、4, 4'-ビス(フェニルアゾ)ビフェニル骨格の両端のフェニレン基のメタ位に置換していると、優れた光配向膜が得られ、 R^5 及び R^6 は、4, 4'-ビス(フェニルアゾ)ビフェニル骨格の2, 2'位に置換していると、優れた光配向性が得られ、特に好ましい。

[0085] 本発明に係る一般式(a)で表されるアゾ化合物は、中でも、以下の一般式(b)が好ましい。

[0086] [化26]



[0087] 一般式(b)において、 $R^3 \sim R^6$ は一般式(a)の $R^3 \sim R^6$ と同じ意味を表す。

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

R^7 の炭素原子数1～6の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、1-メチルエチル基等が挙げられる。 R^7 で表される炭素原子数1～6の低級アルコキシ基で置換された炭素原子数1～6の低級アルキル基としては、メトキシメチル基、1-エ

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

R^8 及び R^9 で表される炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、1-メチルエチル基等が挙げられる。

[0088] これらの中でも、ハロゲン原子、カルボキシル基、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化メトキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシメチル基、カルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、シアノ基が好ましく、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基は良好な配向性が得られる点で特に好ましい。

また、 R^3 及び R^4 は、4, 4'-ビス（フェニルアゾ）ビフェニル骨格の両端のフェニレン基の、アゾ基からみてメタ位に置換していると、優れた光配向性が得られ、特に好ましい。

R^5 及び R^6 は各々独立して、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基又はヒドロキシ基を表す。但し、カルボキシル基、スルホ基は、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属と塩を形成していても良い。

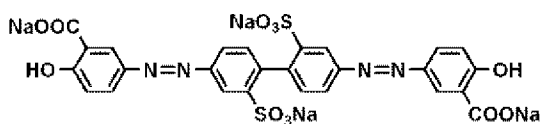
これら R^5 及び R^6 は、4, 4'-ビス（フェニルアゾ）ビフェニル骨格の 2, 2' 位に置換していると、優れた光配向性が得られ、特に好ましい。

[0089] 一般式（b）における R^5 及び R^6 は、光配向性能やその他の特性に最も影響を与える部位であると推定され、 R^5 及び R^6 に導入しうる置換基の種類や組合せにより、様々な特性が得られる。前記 R^5 及び R^6 がカルボキシル基又はその塩、スルホ基又はその塩であると、ガラスやITOなどの透明電極に対して親和性が高く、基板表面に均一に光配向膜を形成することができるため好ましい。前記一般式（b）で表される化合物は、単体でも、一般式（b）

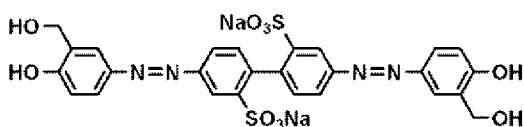
) で表される化合物の範囲内の $R^3 \sim R^6$ が各々異なる化合物を複数混合して使用してもよい。

[0090] 前記一般式 (a) や (b) で表される化合物の例としては、例えば下記構造の化合物が挙げられる。このうち重合体の重量平均分子量は、塗工しやすい溶液の粘度とし、塗工後の乾燥皮膜の耐熱性を保ち、配向規制力を大きくする観点から、5000～1000000が好ましく、10000～500000が特に好ましい。

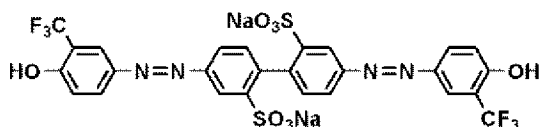
[0091] [化27]



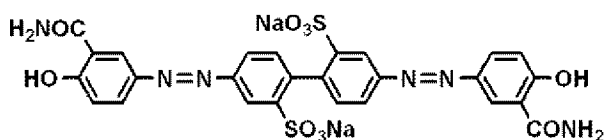
[0092] [化28]



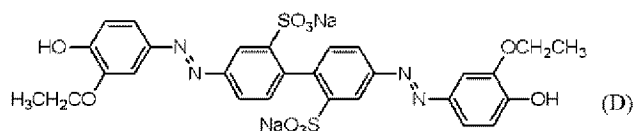
[0093] [化29]



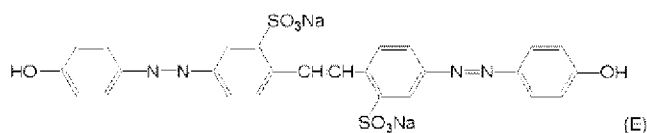
[0094] [化30]



[0095] [化31]

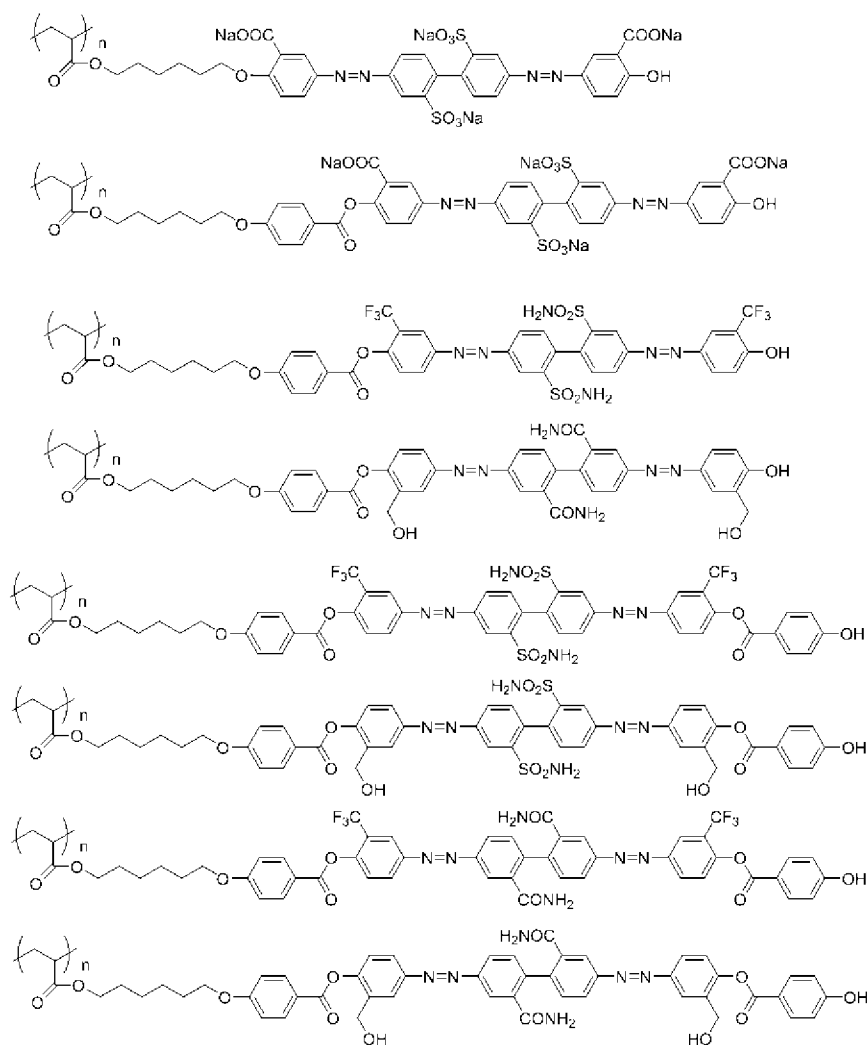


[0096] [化32]



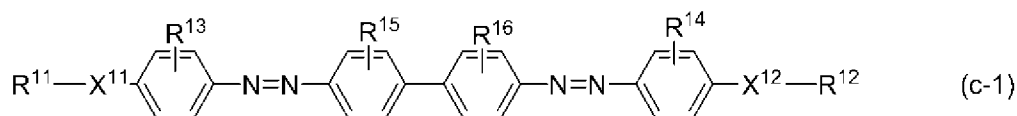
[0097]

[化33]



[0098] 本発明に係る一般式（a）で表されるアゾ化合物は、中でも、以下の一般式（c-1）が好ましい。

[0099] [化34]



[0100] 一般式（c-1）中、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立して、ヒドロキシ、又は（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、ビニルオキシ基及びマレイミド基からなる群から選ばれる重合性官能基を表す。 X^{11} は、 R^{11} がヒドロキシ基の場合、単結合を表し、 R^{11} が重合性官能基の場合、 $-(A^1-B^1)_m-$ で表される連結基を表し、 X^{12}

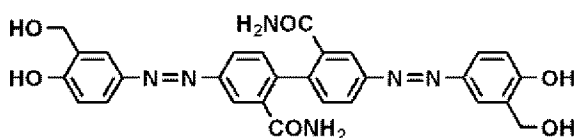
は、 R^{12} がヒドロキシ基の場合、単結合を表し、 R^{12} が重合性官能基の場合、 $-(A^2-B^2)_n-$ で表される連結基を表す。ここで、 A^1 は R^{11} に結合するものとし、 A^2 は R^{12} に結合するものとする。 A^1 及び A^2 は各々独立して単結合又は二価の炭化水素基を表し、 B^1 及び B^2 は各々独立して単結合、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NH-CO-O-$ 又は $-O-CO-NH-$ を表す。 m 及び n は各々独立して0～4の整数を表す。但し、 m 又は n が2以上のとき、複数ある A^1 、 B^1 、 A^2 及び B^2 は同じであっても異なっても良い。但し、二つの B^1 又は B^2 の間に挟まれた A^1 又は A^2 は、単結合ではないものとする。

[0101] R^{13} 及び R^{14} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化メトキシ基、シアノ基、ニトロ基、 $-OR^{17}$ （ただし R^{17} は、炭素原子数1～6の低級アルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基又は炭素原子数1～6の低級アルコキシ基で置換された炭素原子数1～6の低級アルキル基を表す）、炭素原子数1～4のヒドロキシアルキル基又は $-CONR^{18}R^{19}$ （ R^{18} 及び R^{19} は、各々独立して水素原子又は炭素原子数1～6の低級アルキル基を表す）又はメトキシカルボニル基を表す。但し、カルボキシル基はアルカリ金属と塩を形成していてもよい。 R^{15} 及び R^{16} は各々独立して、カルバモイル基又はスルファモイル基を表す。

[0102] 一般式(c-1)の化合物のうち、 R^{11} 及び R^{12} がヒドロキシ基であり、 R^{13} 及び R^{14} が炭素原子数1～4のヒドロキシアルキル基である化合物が好ましく、 R^{11} 及び R^{12} がヒドロキシ基であり、 R^{13} 及び R^{14} がヒドロキシメチル基である化合物が特に好ましい。

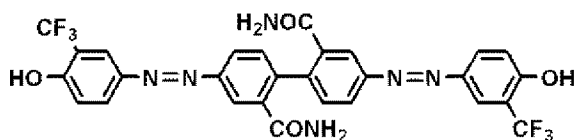
[0103] 一般式(c-1)で表される化合物の例としては、例えば下記構造の化合物が挙げられる。

[0104] [化35]

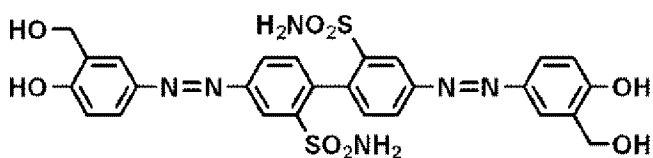


[0105]

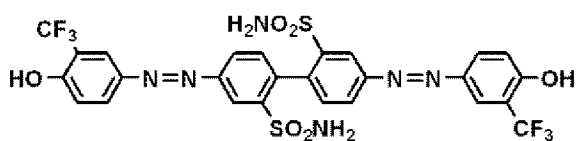
[化36]



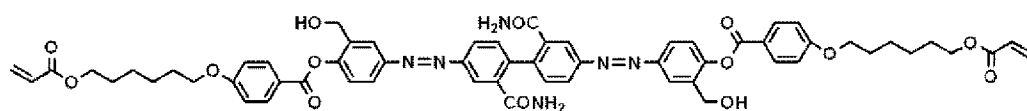
[0106] [化37]



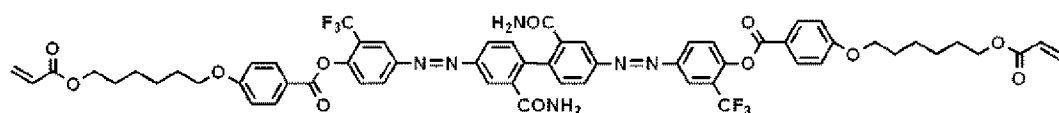
[0107] [化38]



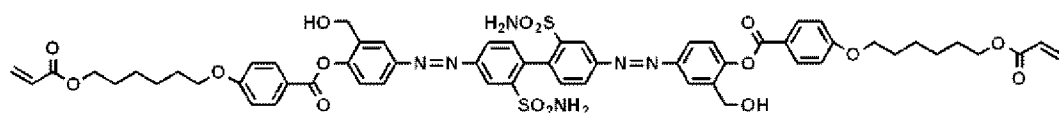
[0108] [化39]



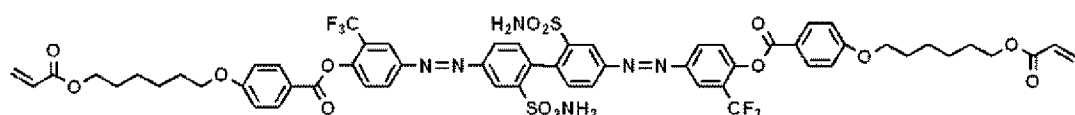
[0109] [化40]



[0110] [化41]

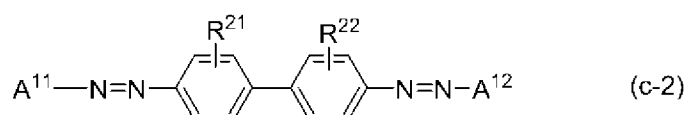


[0111] [化42]



[0112] 本発明に係る一般式 (a) で表されるアゾ化合物は、中でも、以下の一般式 (c-2) がより好ましい。

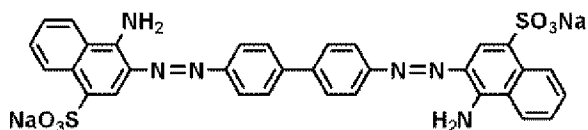
[0113] [化43]



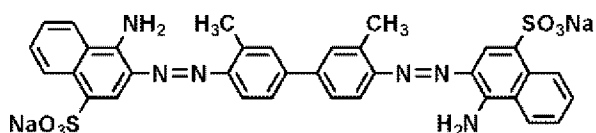
[0114] 一般式 (c-2) 中、 R^{21} 及び R^{22} は各々独立して、水素原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基あるいは炭素原子数 1～6 のアルコキシ基を表し、 A^{11} 及び A^{12} は各々独立して、置換基としてアミノ基及びスルホ基を有するナフタレン環、又は置換基としてアミノ基及びスルホ基を有するベンゼン環を表す。但しスルホ基はアルカリ金属と塩を形成していても良い。一般式 (c-2) で表される化合物としては、 R^{21} 及び R^{22} が各々独立して、水素原子、メチル基、あるいはメトキシ基であるものが好ましい。

[0115] 一般式 (c-2) で表される化合物の例としては、例えば下記構造の化合物が挙げられる。

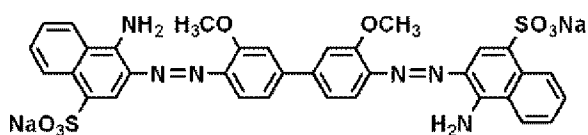
[0116] [化44]



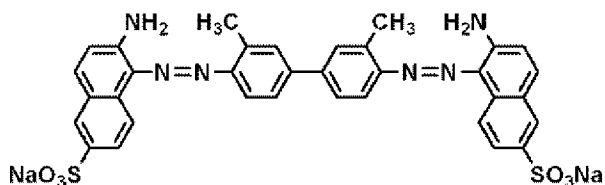
[0117] [化45]



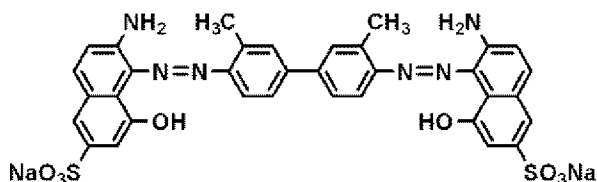
[0118] [化46]



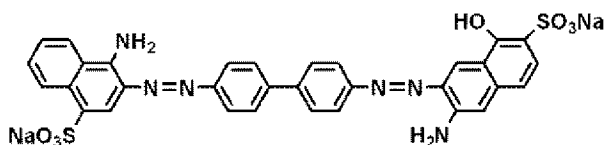
[0119] [化47]



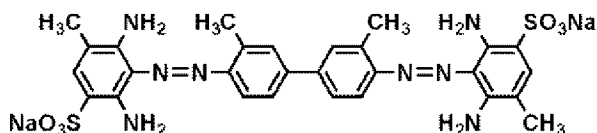
[0120] [化48]



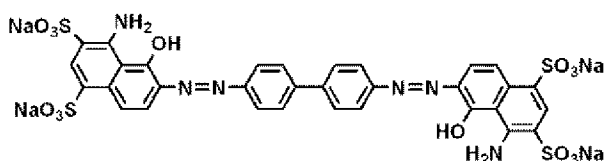
[0121] [化49]



[0122] [化50]



[0123] [化51]



[0124] 一般式（a）で表される化合物は、水あるいは極性有機溶媒に高い溶解性を示し、かつガラス等に対して良好な親和性を示す。該化合物を水あるいは極性有機溶媒に溶解してなる溶液を、基材に塗布した後、水あるいは極性有機溶媒を除去するだけで、基材上に一様で、かつ安定な塗膜を形成することができる。

また、一般式（a）で表される化合物は、単独で使用することもできるし、2種類以上の化合物を混合して使用することもできる。

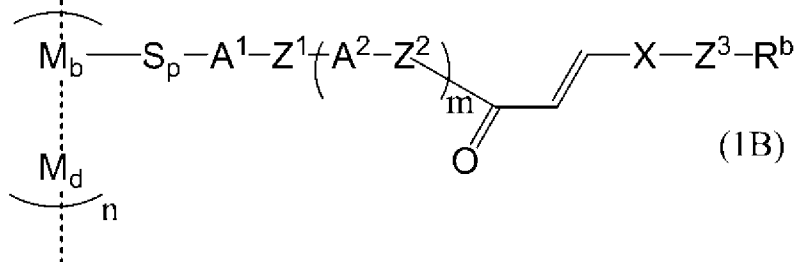
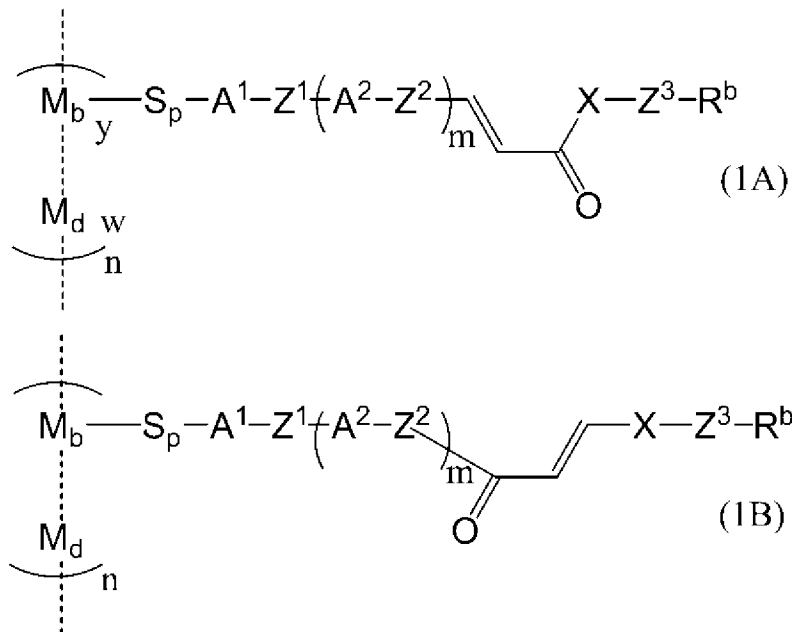
前記一般式（b）で表される化合物と、一般式（c-1）で表される化合物、一般式（c-2）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物（c）と併用して使用することで、感度を維持しつつ、耐熱性に優れた光配向膜を得ることができる。

[0125] 本発明に係る光応答性二量化型分子の具体的な構造は、以下の一般式（1A）、（1B）および以下の一般式（2）からなる群から選択される少なくとも1種で表される光応答性二量化型高分子が好ましい。また、前記光応答性二量化型分子は、一般式（4）および／または一般式（5）で示される化合物を重合してなる光応答性二量化型高分子であることが好ましい。

[0126] 本発明に係る光応答性二量化型分子は、下記の一般式（1A）または（1

B) :

[0127] [化52]



[0128] (上記一般式(1)中、 S_p は、単結合、 $-(CH_2)_u-$ (式中、 u は1～20を表す。)、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ および $-C\equiv C-$ からなる群から選択される少なくとも1種の二価の連結基であり、これらの置換基において非隣接の CH_2 基の一つ以上は独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-Si(CH_3)_2O-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-NR-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は $-O-CO-O-$ (式中、 R は独立して水素又は炭素原子数1から5のアルキル基を表す。)で置換することができ、

A^1 、 A^2 はそれぞれ独立して、

(a) トランス-1, 4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-, -NH-又は-S-に置き換えられてもよい)、

(b) 1, 4-フェニレン基（この基中に存在する1個又は2個以上の-CH=は-N=に置き換えられてもよい）、及び

(c) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ(2, 2, 2)オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)又は基(c)はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、メチル基又はメトキシ基によって置換されていても良く、

Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_u$ (式中、 u は1~20を表す。)、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 又は $-C\equiv C-$ を表すが、これらの置換基において非隣接の CH_2 基の一つ以上は独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-NR-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は $-O-CO-O-$ (式中、 R は独立して水素又は炭素原子数1から5のアルキル基を表す。)で置換することができ、

X は、 $-O-$ 、単結合、 $-NR-$ またはフェニレン基であり、

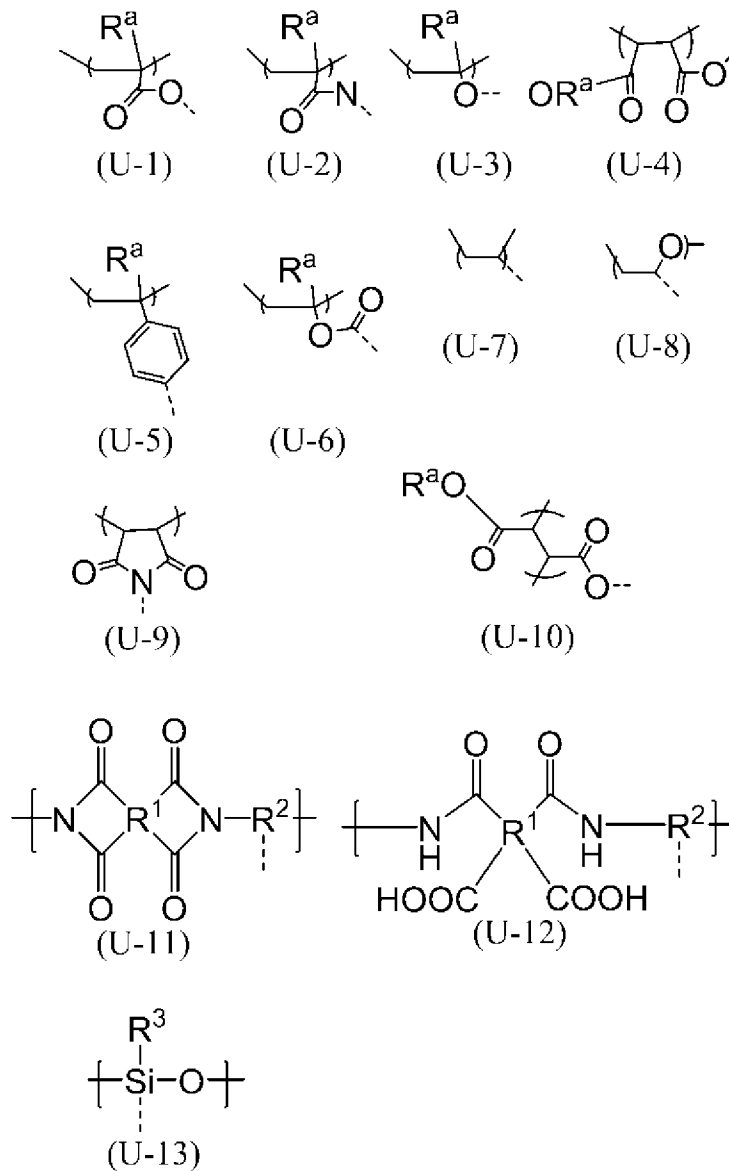
R^b は、重合性基、アルコキシ基、シアノ基または炭素原子数1~12個のフッ化アルキル基であり、

m は、0、1、または2であり、

M_b 及び M_d はそれぞれ独立して同一であっても異なっても良く、以下の一般式(U-1)~(U-13)のいずれか1種のモノマー単位を表し、

[0129]

[化53]



[0130] (上記一般式 (U-1) ~ (U-10) 中、破線は S_p への結合を表し、 R^a は独立して水素原子、炭素原子数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子を表し、それぞれの構造中の任意の水素原子はフッ素原子、塩素原子、メチル基、フェニル基、メトキシ基によって置換されていてもよく、上記一般式 (U-11) ~ (U-13) 中、破線は S_p への結合を表し、 R^1 は 4 価の環構造、 R^2 は 3 価の有機基、 R^3 は水素原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 15 個のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 15 個のアルコキシ基を表す。)

y 及び w は、コポリマーのモル分率を表し、 $0 < y \leq 1$ かつ、 $0 \leq w < 1$

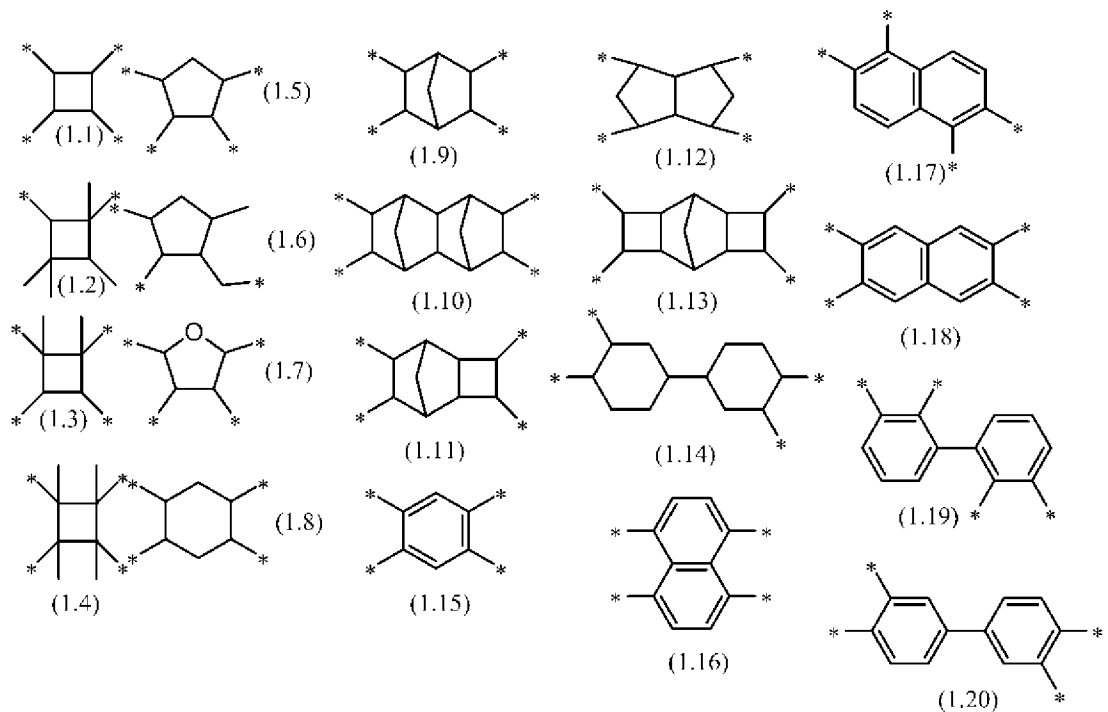
であり、 n は4～100、000を表し、 M_b 及び M_d のモノマー単位は各々独立して1種類でも2種類以上の異なる単位からなっても良い。）

で表される光応答性二量化型高分子、その加水分解物または加水分解物の縮合物であることが好ましい。

[0131] また、上記本発明に係る一般式(1)で表される光応答性分子の好ましい形態として、 Z^2 が単結合である光応答性二量化型高分子が好ましい。なお、前記3価の有機基は、ベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルエタン、ジフェニルメタン、ジフェニルアミンから選ばれる骨格が好ましい。

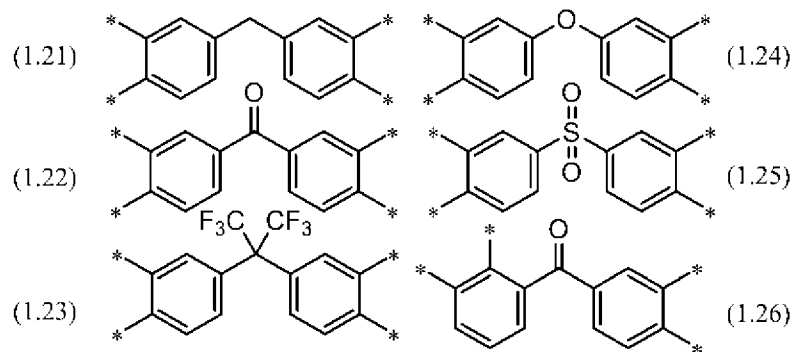
[0132] また、4価の環構造としては例えば以下の式(1.1)～(1.26)が挙げられる。

[0133] [化54]



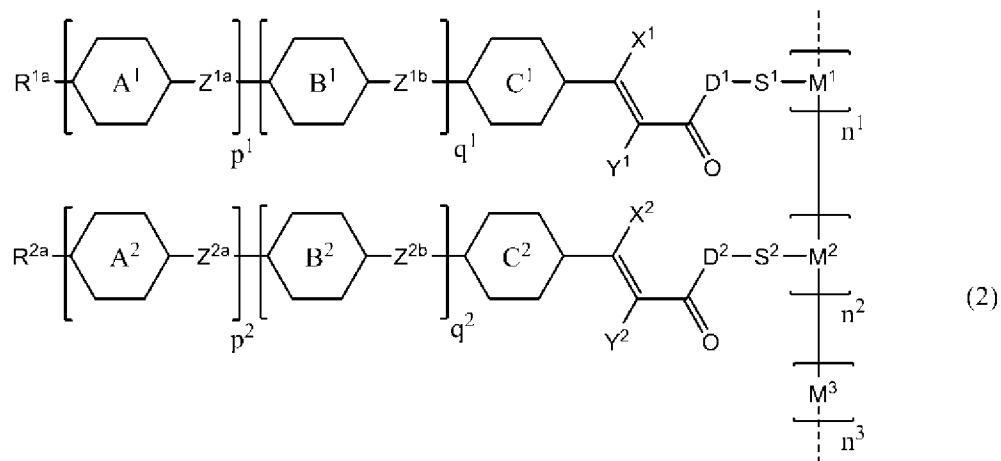
[0134]

[化55]



[0135] 本発明に係る光応答性二量化型分子は、下記の一般式（2）：

[0136] [化56]



[0137] （上記一般式（2）中、 M^1 および M^2 はそれぞれ互いに独立して、アクリレート、ポリメチルメタクリレート、2-クロロアクリレート、2-フェニルアクリレート、低級アルキル基でN-置換されていてもよいアクリルアミド、メタクリルアミド、2-クロロアクリルアミド、2-フェニルアクリルアミド、ビニルエーテル、ビニルエステル、スチレン誘導体およびシロキサン類からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位であり、

M^3 は、アクリレート、ポリメチルメタクリレート、2-クロロアクリレート、2-フェニルアクリレート、低級アルキルでN-置換されていてもよいアクリルアミド、メタクリルアミド、2-クロロアクリルアミド、2-フェニルアクリルアミド、ビニルエーテル、ビニルエステル、アクリル酸またはメタクリル酸の直鎖状もしくは分岐状アルキルエステル、アクリル酸もし

くはメタクリル酸のアリルエステル、アルキルビニルエーテルもしくはエーテル、フェノキシニアルキルアクリレートもしくはフェノキシアルキルポリメチルメタクリレートもしくはヒドロキシアルキルアクリレートもしくはヒドロキシアルキルポリメチルメタクリレート、フェニルアルキルアクリレートもしくはフェニルアルキルポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、4-メチルスチレンおよびシロキサン類からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位であり、

A^1 、 B^1 、 C^1 、 A^2 、 B^2 および C^2 はそれぞれ互いに独立して、

(a) トランス-1, 4-シクロヘキシレン基（この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-、-NH-又は-S-に置き換えられてもよい）、

(b) 1, 4-フェニレン基（この基中に存在する1個又は2個以上の-CH=は-N=に置き換えられてもよい）、及び

(c) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ(2, 2, 2)オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)又は基(c)はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、メチル基又はメトキシ基によって置換されていても良く、

S^1 および S^2 はそれぞれ互いに独立して、フッ素原子、塩素原子もしくはシアノ基で1以上置換された直鎖状もしくは分岐状アルキレン基($-(CH_2)_r-$)または $-(CH_2)_r-L-(CH_2)_s-$ (式中、Lは、単結合または-O-、-COO-、-OOC-、-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-NR¹-、-NR¹-COO-、-OCO-NR¹-、-NR¹-CO-NR¹-、-CH=CH-または-C≡C-を意味し、その際にR¹は水素原子または低級アルキル基を意味し、rおよびsは、 $r+s \leq 24$ という条件のもとで

1～20の整数であり、)であり、

D^1 、 D^2 はそれぞれ互いに独立して、 $-O-$ 、 $-NR^2-$ 、または下記の式
(d)～(f)：

(d) トランス-1, 4-シクロヘキシレン基（この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は $-O-$ 、 $-NH-$ 又は $-S-$ に置き換えられてもよい）、

(e) 1, 4-フェニレン基（この基中に存在する1個又は2個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられてもよい）、及び

(f) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ(2, 2, 2)オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を含み、上記の基(d)、基(e)又は基(f)はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、メチル基又はメトキシ基によって置換されていても良い、を意味し、その際に R^2 は水素原子または低級アルキル基であり、

X^1 、 X^2 、 Y^1 および Y^2 はそれぞれ互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、場合によってはフッ素原子で置換されそして CH_2 基または複数の非隣接 CH_2 基が場合によっては $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ および/または $-CH=CH-$ で交換されていてもよい炭素原子数1～12のアルキル基を意味し、

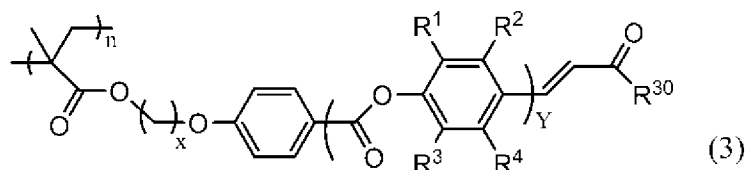
Z^{1a} 、 Z^{1b} 、 Z^{2a} および Z^{2b} はそれぞれ互いに独立して、単結合、 $-(CH_2)_t-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-OC-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-NR^4-$ 、 $-NR^4-CO-$ 、 $-(CH_2)_u-O-$ 、 $-O-(CH_2)_u-$ 、 $-(CH_2)_u-NR^4-$ または $-NR^4-(CH_2)_u-$ であり、その際に R^4 は水素原子または低級アルキル基を意味し； t は1～4の整数を意味し； u は1～3の整数であり、

p^1 、 p^2 、 q^1 および q^2 はそれぞれ互いに独立して、0または1であり、
 R^{1a} および R^{2a} はそれぞれ互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、または炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基、アルキル-COO-、アルキル-CO-NR³またはアルキル-COO基を意味し、その際にR³は水素原子または低級アルキル基を意味し、前記アルキル基または前記アルコキシ基の1以上の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、シアノ基またはニトロ基で置換されてもよく、前記アルキル基または前記アルコキシ基のCH₂基または複数の非隣接CH₂基が-O-、-CH=CH-または-C≡C-に置換されてもよく、
 n^1 、 n^2 および n^3 は $0 < n^1 \leq 1$ 、 $0 \leq n^2 < 1$ および $0 \leq n^3 \leq 0.5$ のコモノマーのモル分率である)

で表される光応答性二量化型高分子であることが好ましい。

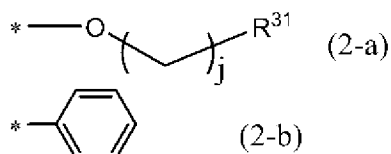
[0138] 本発明に係る一般式（１）で表される光応答性二量化型分子は、以下の一般式（３）：

[0139] [化57]



[0140] (上記一般式(3)中、Xは6～12であり、Yは0～2であり、R¹～R⁴はそれぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5個のアルコキシ基であり、R³⁰は、式(2-a)または式(2-b)：

[0141] [化58]



[0142] であり、式(2-a)中の R^{31} は重合性基、炭素原子数1～10個のアルコキシ基、シアノ基または炭素原子数1～12個のフッ化アルキル基であり、 j は0以上6以下の整数である。)で示される光応答性二量化型高分子であ

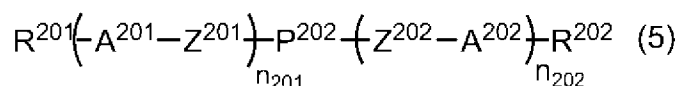
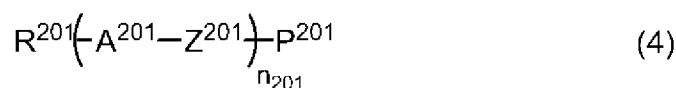
ることがより好ましい。

なお、本発明に係るアルキル基およびアルコキシ基はいずれも直鎖状、環状または分岐状が好ましく、いずれも直鎖状または分岐状がより好ましい。さらに、本発明に係る「アルキル基」の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、3-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。なお、本明細書中において、アルキル基の例は共通であり、各々のアルキル基の炭素原子数の数によって適宜上記例示から選択される。

本発明に係る「アルコキシ基」の例は、前記アルキル基に酸素原子が直接結合した基であることが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基）、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、オクチルオキシ基がより好ましい。なお、本明細書中において、アルコキシ基の例は共通であり、各々のアルコキシ基の炭素原子数の数によって適宜上記例示から選択される。

[0143] 本発明に係る光応答性二量化型分子は、以下の一般式（4）および／または一般式（5）で示される化合物を重合してなる光応答性二量化型高分子であることが好ましい。

[0144] [化59]



[0145] （式中、 R^{201} 及び R^{202} は各々独立に炭素原子数 1～30 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、水素原子又はフッ素原子を含む重合性官能基を表し、該アルキル基の 1 つ又は 2 つ以上の $-CH_2-$ 基は酸素原子又は硫黄原子が相互に直接結合しないものとして $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-CO-$

—、—CO—S—、—O—SO₂—、—SO₂—O—、—CH=CH—、—C≡C—、シクロプロピレン基又は—Si(CH₃)₂—で置き換えられてもよく、さらにアルキル基の1つ又はそれ以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子あるいはCN基で置き換えられていてもよく、重合性基をもっているとしてもよく、前記アルキル基が縮合又はスピロ環式系を含むものでもよく、前記アルキル基が1つ又は2つ以上のヘテロ原子を含むことができる1つ又は2つ以上の芳香族又は脂肪族の環を含むものでもよく、またこれらの環はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲンで任意に置換されていてもよく、

Z²⁰¹及びZ²⁰²は各々独立に—O—、—S—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—O—CO—O—、—CO—N(R^a)—、—N(R^a)—CO—、—OCH₂—、—CH₂O—、—SCH₂—、—CH₂S—、—CF₂O—、—OCF₂—、—CF₂S—、—SCF₂—、—CH₂CH₂—、—CF₂CH₂—、—CH₂CF₂—、—CF₂CF₂—、—CH=CH—、—CF=CH—、—CH=CF—、—CF=CF—、—C≡C—、—CH=CH—CO—O—、—O—CO—CH=CH—又は単結合を表し、—CO—N(R^a)—又は—N(R^a)—CO—におけるR^aは水素原子又は炭素原子数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、

A²⁰¹及びA²⁰²は各々独立にフェニレン基、シクロヘキシレン基、ジオキサランジイル基、シクロヘキセニレン基、ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジンジイル基、ナフタレンジイル基、デカヒドロナフタレンジイル基、テトラヒドロナフタレンジイル基、又はインダンジイル基から選択される環式基を表し、前記フェニレン基、ナフタレンジイル基、テトラヒドロナフタレンジイル基、又はインダンジイル基は環内の1つ又は2つ以上の—CH=基が窒素原子で置き換えられてもよく、前記シクロヘキシレン基、ジオキサランジイル基、シクロヘキセニレン基、ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジンジイル基、デカヒドロナフタレンジイル基、テトラヒドロナフタレンジイル基、又はインダンジイル基は環内の1つ又は2つの隣接していない—CH₂—基が、—O—及び／又は—S—で置き換えられても

よく、前記環式基の1つ又はそれ以上の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、CN基、NO₂基、あるいは、1つ又は2つ以上の水素原子がフッ素原子又は塩素原子で置き換えられてもよい、炭素原子数1～7の有するアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基又はアルコキシカルボニル基で置き換えられていてもよく、

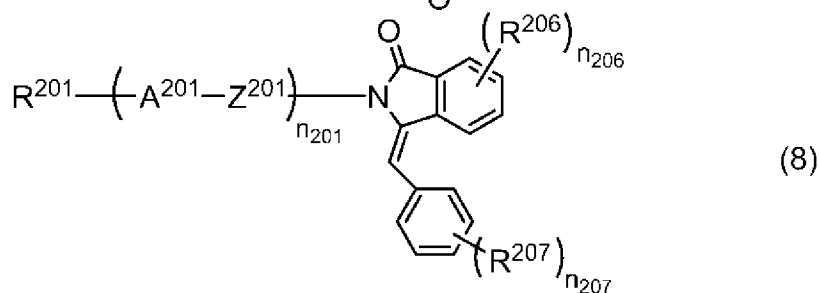
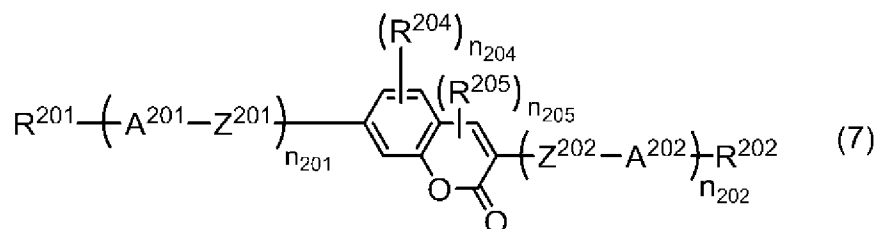
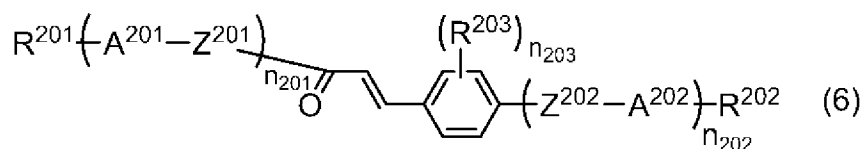
n_{201} 及び n_{202} は各々独立に1～3の整数を表し、

P^{201} 及び P^{202} は各々独立に、シンナモイル、クマリン、ベンジリデンフタルジイミド、カルコン、アゾベンゼン、スチルベン等の光配向性基を表し、 P^{201} は1価基、 P^{202} は2価基である。

[0146] また、本発明において、一般式(4)または一般式(5)で表される化合物において、少なくとも一方の端部が重合性官能基を備えることが好ましく、すなわち、一般式(5)においては R^{201} または R^{202} の少なくともいずれか一方が重合性官能基であることが好ましい。

より好ましい化合物として、シンナモイル基を有する一般式(6)、クマリン基を有する一般式(7)、ベンジリデンフタルジイミド基を有する一般式(8)の化合物が挙げられる。

[0147] [化60]



[0148] 一般式 (6)、(7)、及び (8) 中、 R^{201} 、 R^{202} 、 A^{201} 、 A^{202} 、 Z^{201} 、 Z^{202} 、 n_{201} 及び n_{202} の定義は式 (4) 及び (5) におけるのと同じであり、

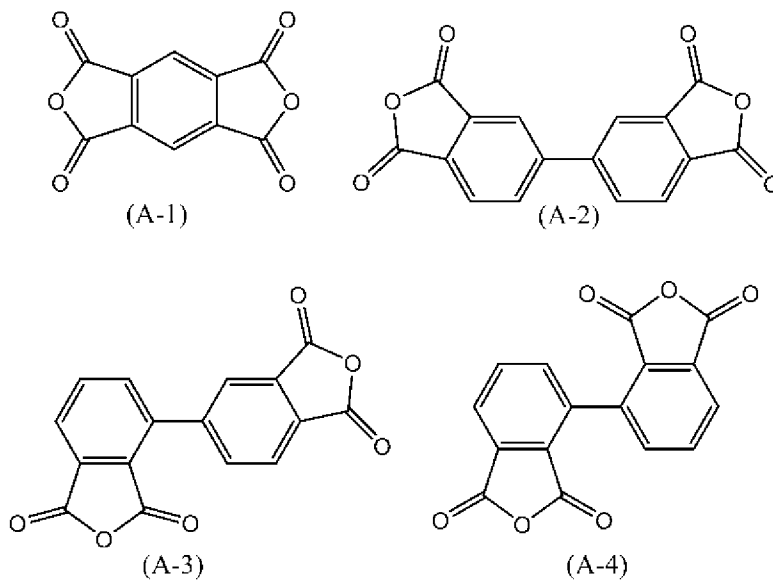
R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 及び R^{207} は各々独立にハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、メチル基、メトキシ基、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、アミノ基、又はヒドロキシ基を表し、

n^{203} は 0～4 の整数を表し、 n^{204} は 0～3 の整数を表し、 n^{205} は 0～1 の整数を表し、 n^{206} は 0～4 の整数を表し、 n^{207} は 0～5 の整数を表す。

[0149] 本発明において、光に応答して高分子鎖が切断する光応答性分解型高分子としては、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との縮合により製造することが好ましい。

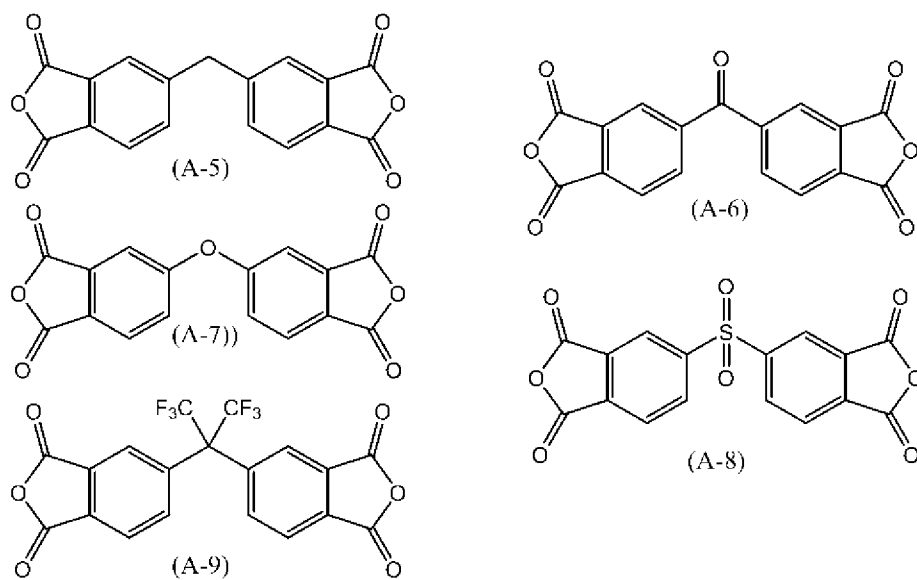
前記テトラカルボン酸二無水物としては、以下の式 (A-1)～式 (A-4) :

[0150] [化61]

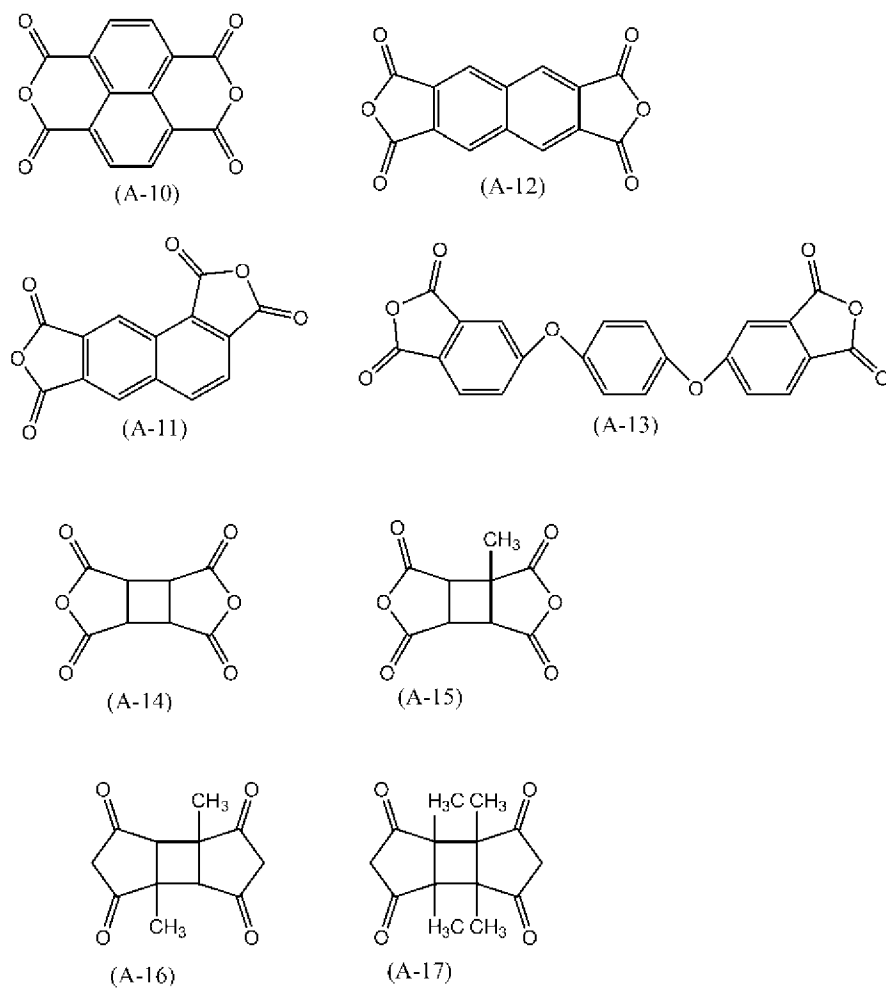


[0151]

[化62]

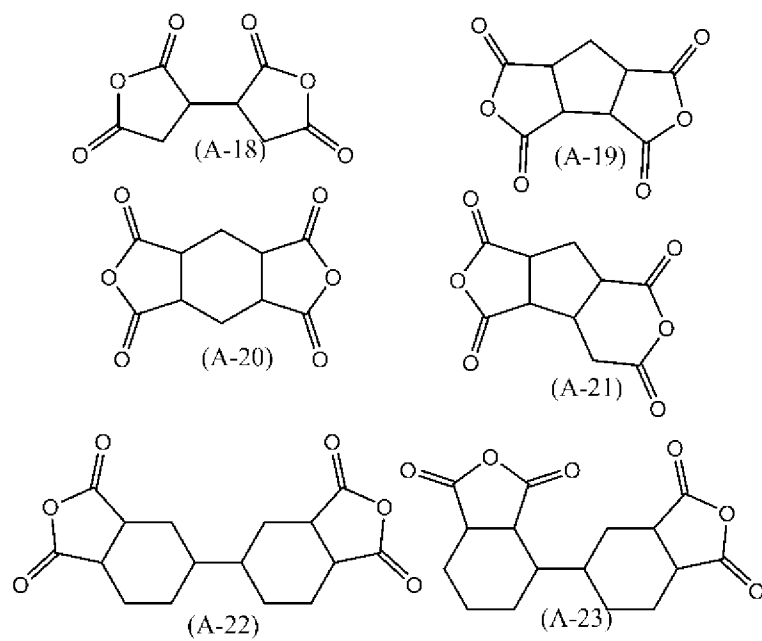


[0152] [化63]

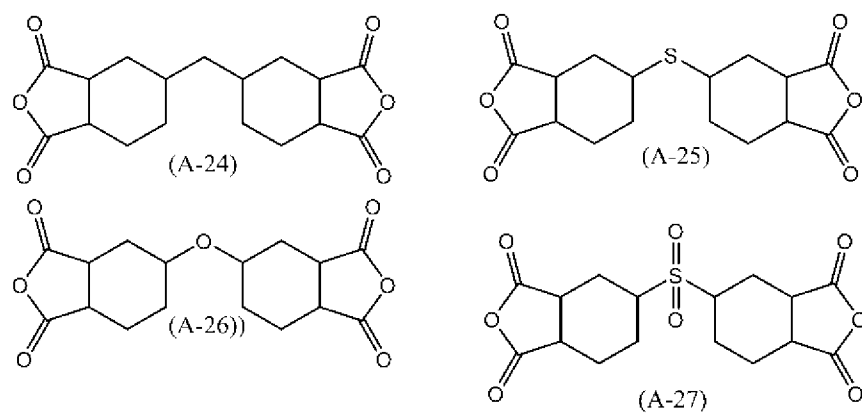


[0153]

[化64]

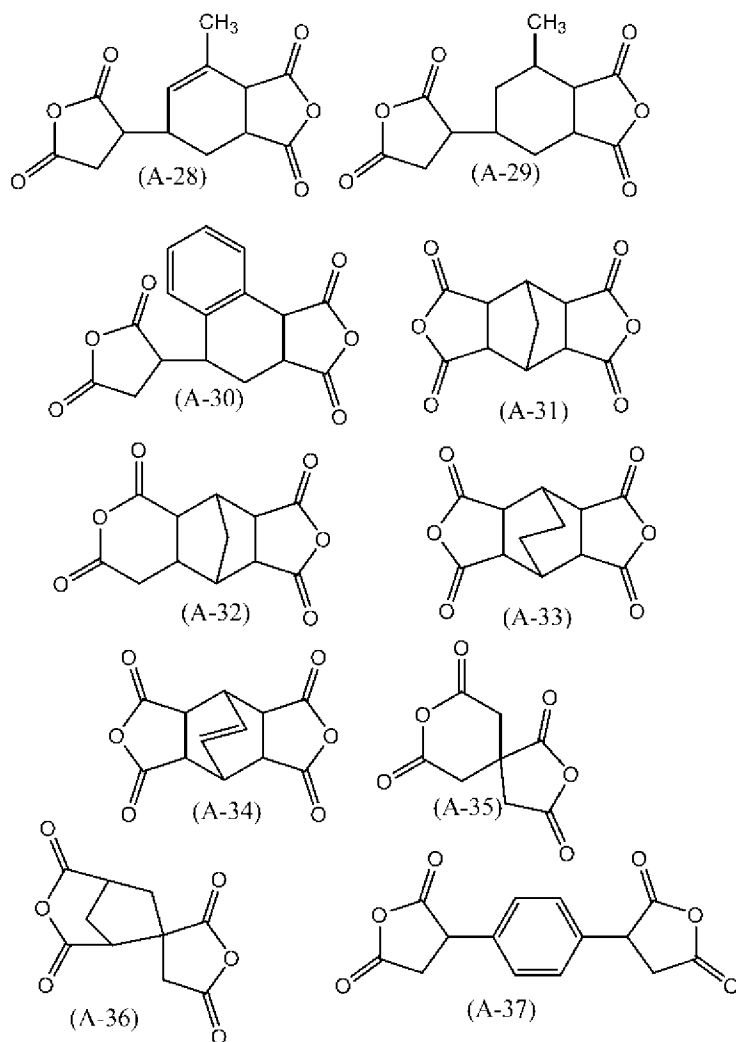


[0154] [化65]



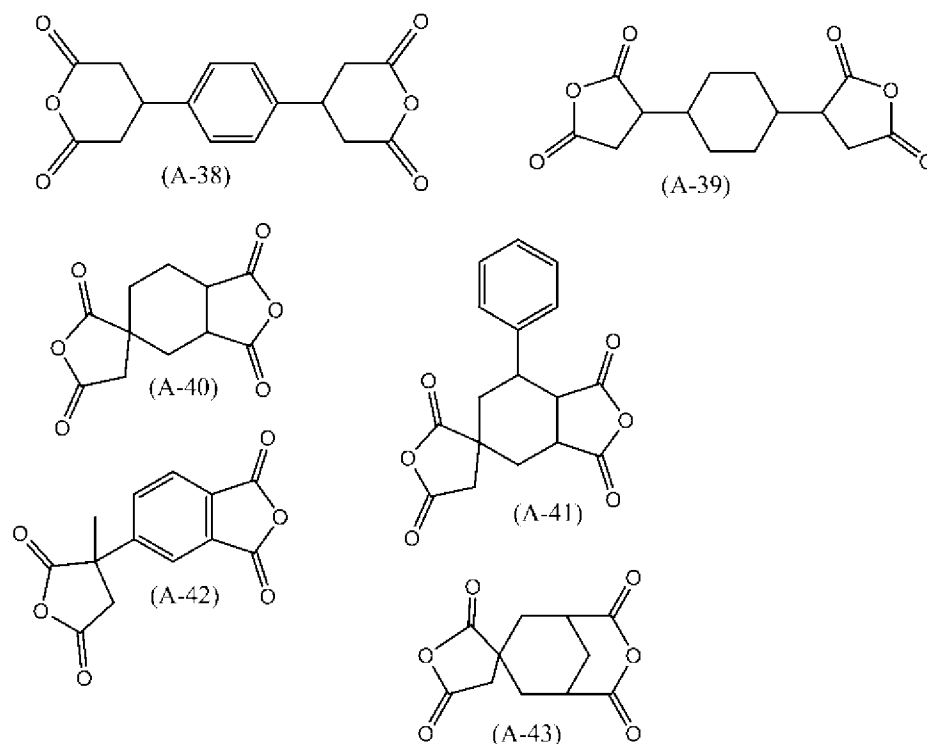
[0155]

[化66]



[0156]

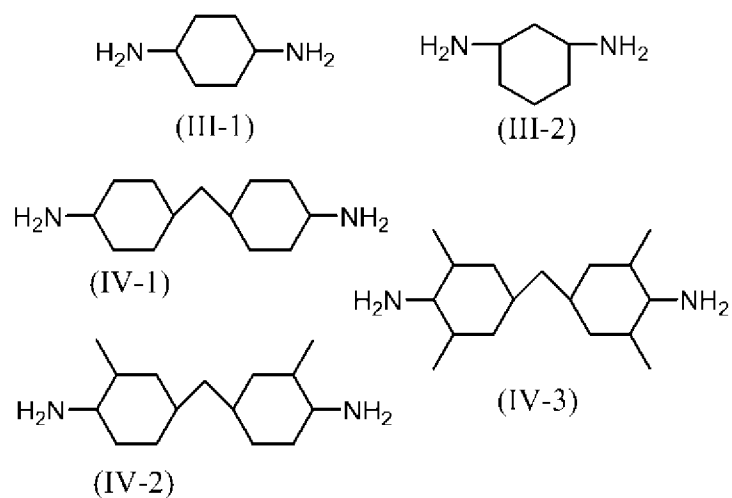
[化67]



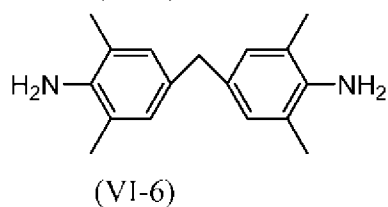
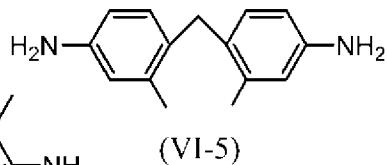
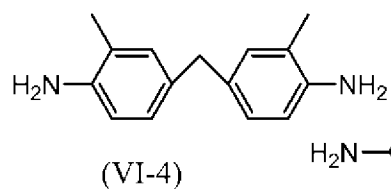
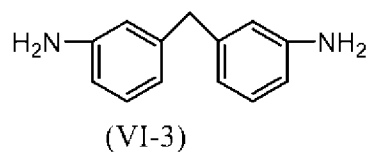
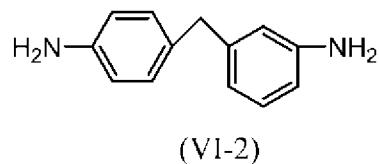
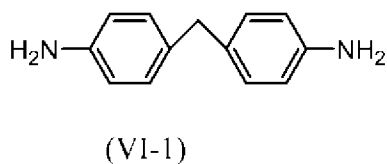
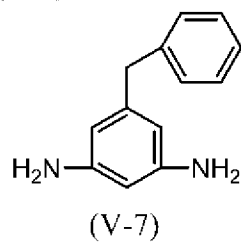
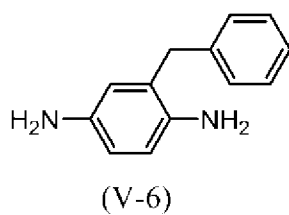
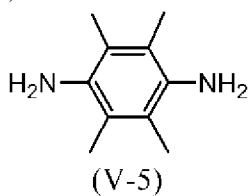
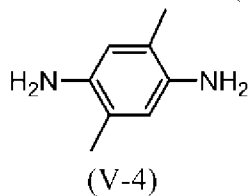
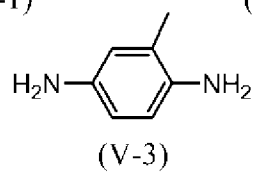
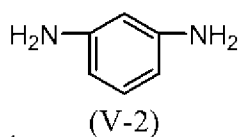
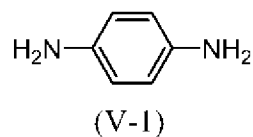
[0157] が挙げられる。以上のような化合物の中でも、式 (A-14)、式 (A-15)、式 (A-16)、式 (A-17)、式 (A-20)、式 (A-21)、式 (A-28)、式 (A-29)、式 (A-30)、または式 (A-31) が好ましく、式 (A-14)、式 (A-21) が特に好ましい。

[0158] 前記ジアミン化合物としては、以下の式 (III-1) ~ (V-17) が挙げられる。

[0159] [化68]

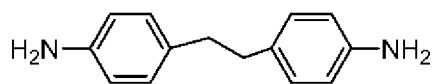


[0160] [化69]

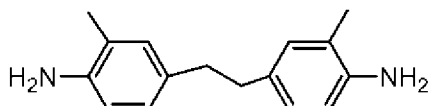


[0161]

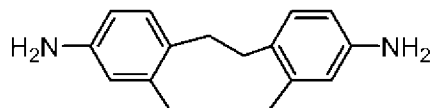
[化70]



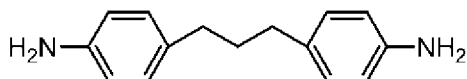
(VI-7)



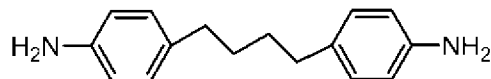
(VI-8)



(VI-9)

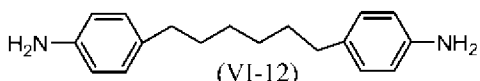


(VI-10)

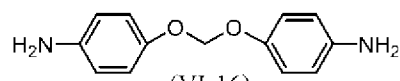


(VI-11)

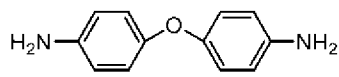
[0162] [化71]



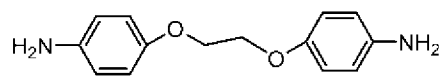
(VI-12)



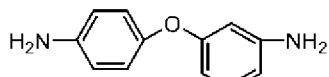
(VI-16)



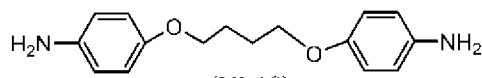
(VI-13)



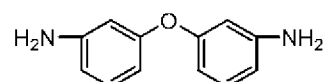
(VI-17)



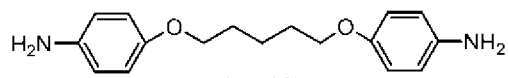
(VI-14)



(VI-18)

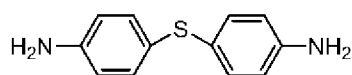


(VI-15)

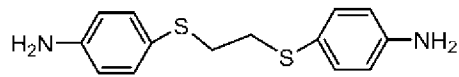


(VI-19)

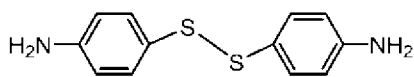
[0163] [化72]



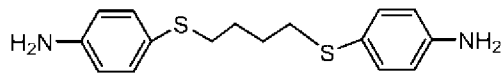
(VI-20)



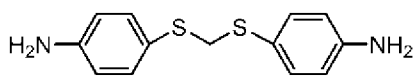
(VI-23)



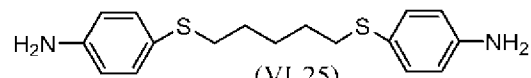
(VI-21)



(VI-24)



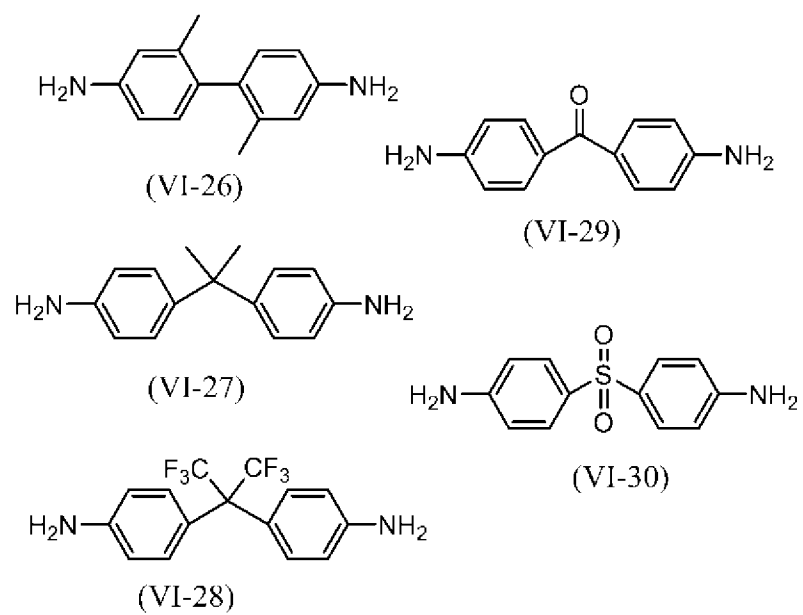
(VI-22)



(VI-25)

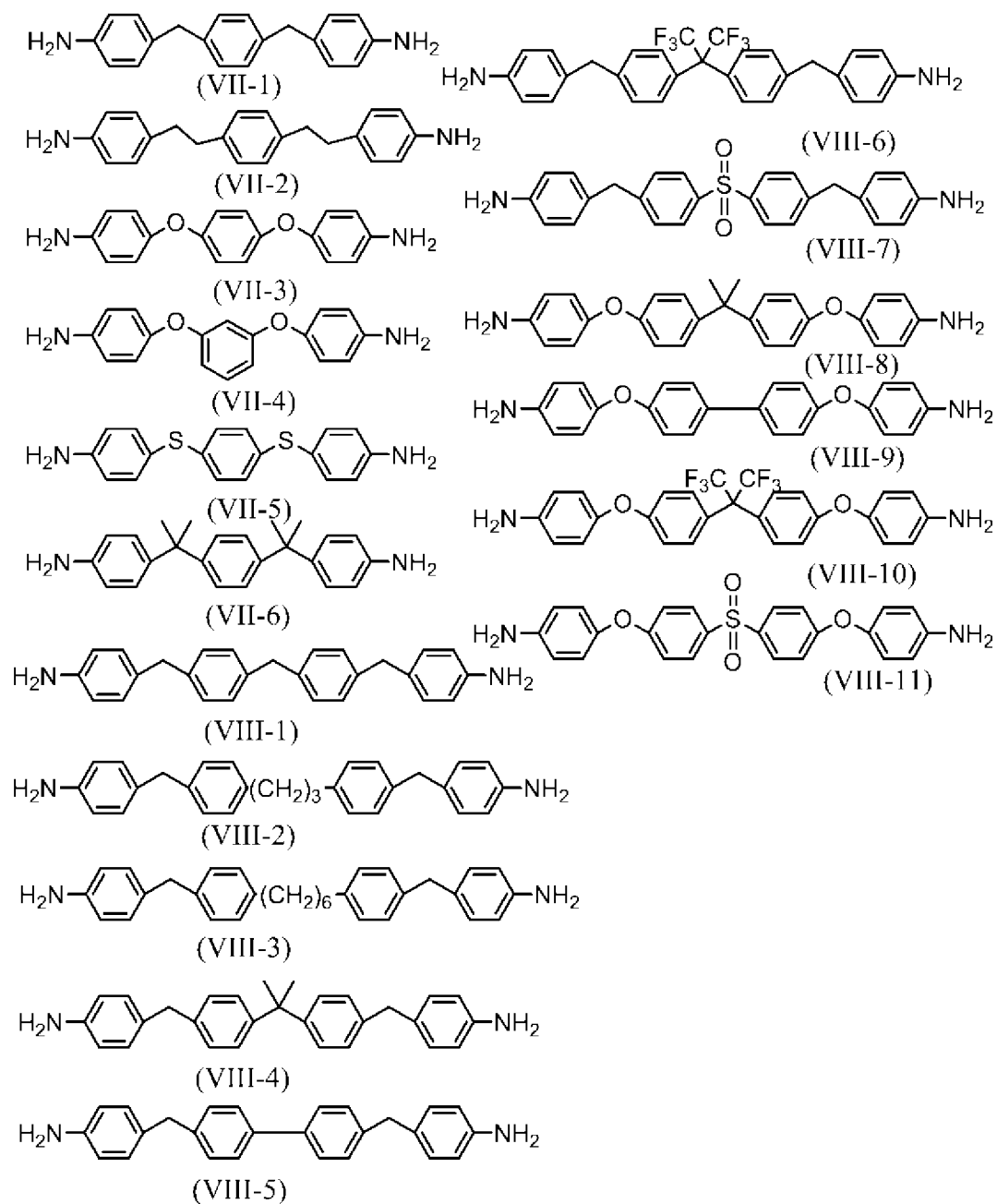
[0164]

[化73]

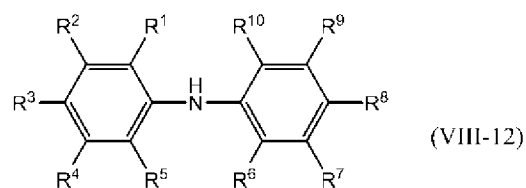


[0165]

[化74]



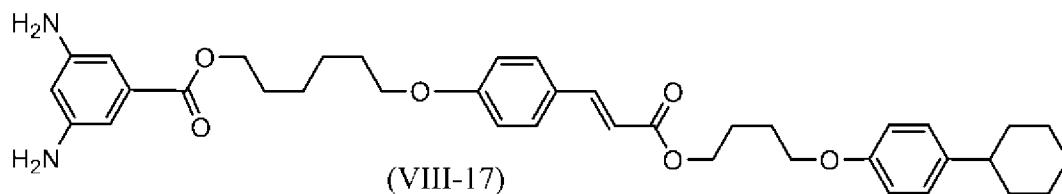
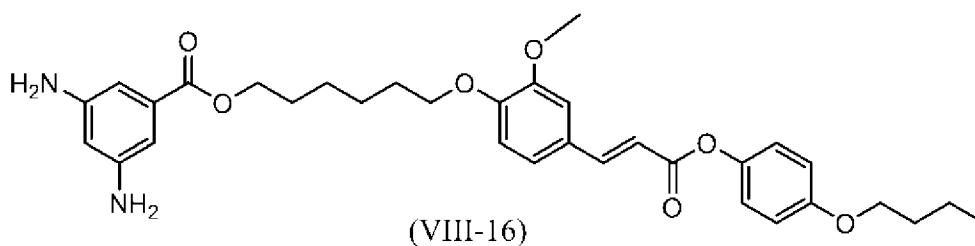
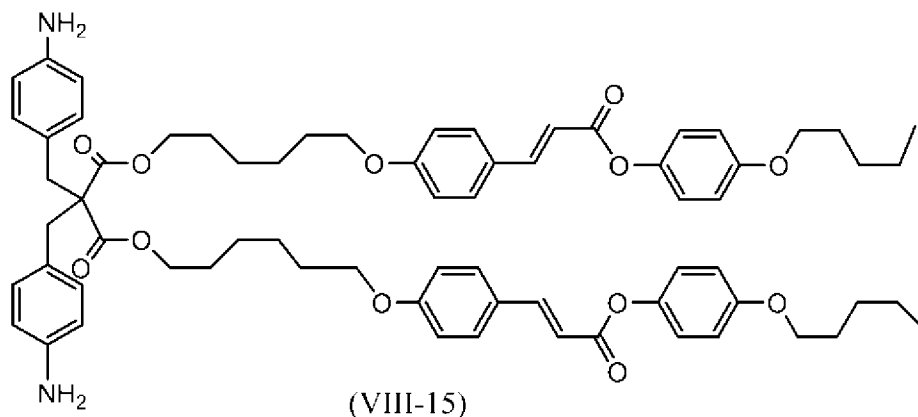
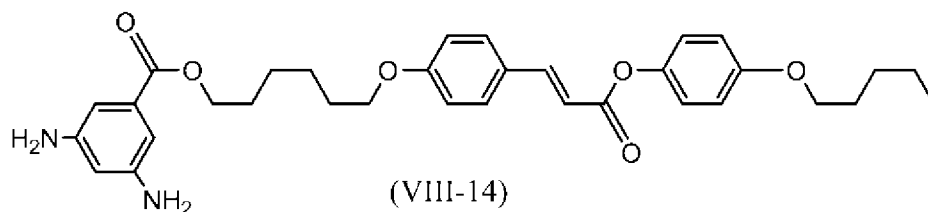
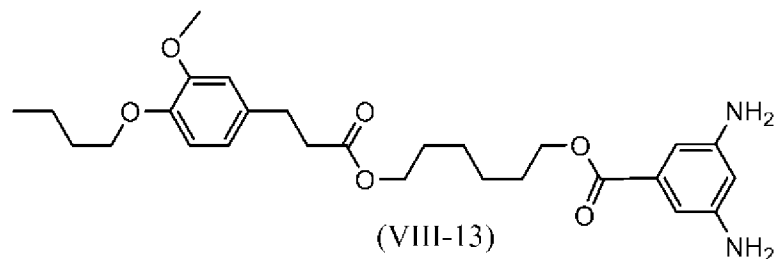
[0166] [化75]



[0167] (上記式 (VIII-12) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち二つは一級アミノ基、残りは水素原子または一級アミノ基以外の一価の有機基であり、それぞれ同一で

あっても異なっても良い。)

[0168] [化76]



で挙げられる化合物を用いることが好ましい。

[0169] また、上記式 (VIII-14) ~ (VIII-17) の桂皮酸骨格を備えたジアミン化合物に関しては、光に応答して二量化することも可能であるため、光応答性二量化型高分子としても好ましく使用することができる。

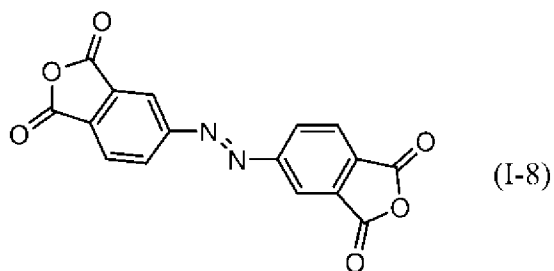
本発明に係る光応答性分解型高分子の重量平均分子量は、3000～30000であることが好ましく、5000～100000であることがより好ましく、10000～50000であることがさらに好ましく、10000～30000であることが特に好ましい。

前記光応答性分解型高分子において、分子鎖を切断する際に使用される光は、200～400nmであることが好ましく、200～280nmであることがより好ましく、240～280nmであることがさらに好ましい。

[0170] その他の光応答性異性化型分子としては、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との合成により製造されるものであって、かつ前記テトラカルボン酸二無水化合物とジアミンとの少なくとも一方にジアゾ結合を備えている高分子が好ましい。

ジアゾ結合を備えているテトラカルボン酸二無水物としては、以下の式（1-8）で表される化合物が挙げられる。

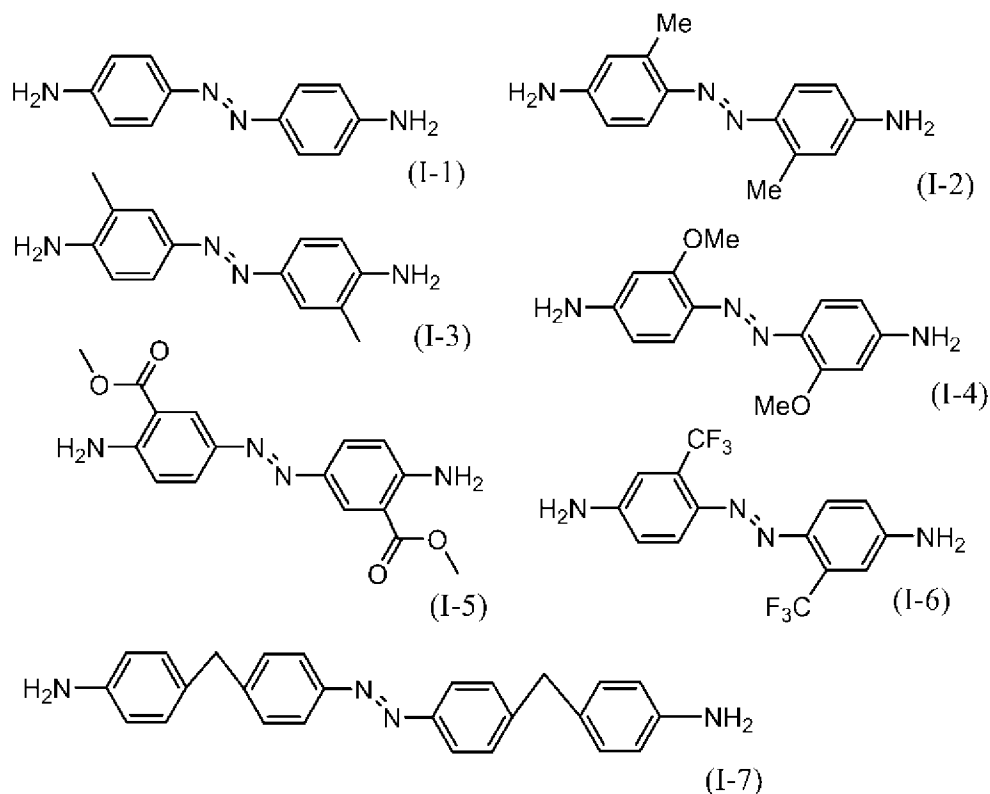
[0171] [化77]



また、ジアゾ結合を備えているジアミン化合物としては、以下の式（1-1）～（1-7）：

[0172]

[化78]



で表される化合物が挙げられる。

[0173] したがって、本発明に係る光応答性異性化型高分子の好ましい形態としては、ジアゾ結合を備えているジアミン化合物として式(1-1)～(1-7)を選択する場合は、テトラカルボン酸二無水物として式(1-8)および式(A-1)～(A-43)で表される化合物であることが好ましい。一方、本発明に係る光応答性異性化型高分子の好ましい形態としては、ジアゾ結合を備えているテトラカルボン酸二無水物として式(1-8)を選択する場合は、ジアミン化合物として式(1-1)～(1-7)および式(11-1)～(V11-11)で表される化合物であることが好ましい。

前記光応答性異性化型高分子において、光に応答して異性化し偏光軸に対して略垂直に配向する際に使用される光は、200～500nmであることが好ましく、300～500nmであることがより好ましく、300～400nmであることがさらに好ましい。

[0174] 本発明に係る光応答性異性化型高分子の重量平均分子量は、10000～

800000であることが好ましく、100000～400000であることがより好ましく、50000～400000であることがさらに好ましく、50000～300000であることが特に好ましい。

当該重量平均分子量（Mw）は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー，Gel Permeation Chromatography）測定の結果得られたものである。

[0175] 本発明に係る光配向層は、光応答性液晶配向剤から形成されることが好ましい。当該光応答性液晶配向剤は、溶媒成分および光配向性成分を含み、黄色度（YIS）が $0.001 < YIS < 500$ であることが好ましく、 $0.005 < YIS < 300$ であることがより好ましく、 $0.008 < YIS < 150$ であることがさらに好ましい。そのため、本発明に係る光応答性液晶配向剤は溶液であることが好ましい。

これにより、配向膜の配向規制力を大きな状態とすることができ、液晶表示素子の精細度を高め、境界領域近傍の液晶配向の乱れを低減し、または液晶分子の配向状態を高度に均質とし、表示の品質を高めることができるからである。

[0176] また、ここで、光応答性液晶配向剤の黄色度（YIS）を $0.001 < YIS < 500$ とすること、または液晶表示素子として、光配向層の黄色度（YI）を特定範囲（例えば、光配向層が形成された基板の黄色度を $0.001 < YI < 100$ ）とすることは、光応答性液晶配向剤に含まれる光に応答して液晶に対する配向規制力を誘起する光配向性分子の π 電子の共役長を長くすることを意味し、分子全体の剛直性または液晶分子の持つメソゲン構造と類似した構造となるため、光配向性分子すなわち光応答性液晶配向剤と液晶分子との親和性を増し、液晶分子に対する配向規制力を大きくすることができる。これにより、液晶表示素子においては液晶の配向欠陥を減少させ、液晶性化合物の厚み方向の配向の均質性を高めることができる。いずれも配向規制力を大きくすることによって液晶の配向乱れを低減し高精細な液晶表示素子とすることができる。

尚、光応答性配向材料溶液の黄色度（Y I S）は次の測定法によって算出される。光応答性配向材料を0.2または3.5重量%溶液となるよう溶媒に溶解する。前記溶液は、NMP／2－ブトキシエタノール＝1／1を用いる。光応答性配向材料の溶解性が悪く均一な溶液が得がたい場合は最少量の溶解性の高い溶媒を加えてもよい。該溶液を光路長1mm、または10mmの透明セルに入れ、分光光度計（JASCO社製 V－560）を用い、J I S 7373（旧 J I S K7105）に従って黄色度を算出した。得られた測定値が濃度および光路長に比例するとし、光応答性配向材料溶液濃度が0.2重量%、光路長が1mmのセルを用いて測定した場合に換算して黄色度Y I Sとした。

[0177] 本発明に係る溶媒成分は、光応答性分子を溶解させるものであれば特に制限されることは無く、使用する光応答性分子の性質によって適宜選択できるものであり、例えば、光応答性分子を溶解させる溶媒としては、水、 γ －ブチロラクトン等のラクトン系；シクロペンタノン、シクロヘキサノン、MEK、MIBK等のケトン系；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等のエステル系、NMP（N－メチル－2－ピロリドン）、が挙げられる。また、基板への塗布性を高める目的である溶媒として、2－メトキシエタノール、2－ブトキシエタノール（ブチルセロソルブ）、カルビトール（ジエチレングリコールモノエチルエーテル）等のアルコールエーテル系；トルエン等のトルエン系を必要により溶媒に加えても良い。

[0178] 本発明に係る光応答性液晶配向剤における光応答性分子の濃度は、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～10質量%であることがより好ましく、0.5～10質量%がさらに好ましく、0.5～7質量%がさらに好ましい。

光応答性分子が0.1～10質量%の範囲であると、溶解のし易さ、溶液の濾過のし易さ、溶液の安定性、乾燥後の塗膜の表面均質性の観点で好ましい。

[0179] 本発明に係る光応答性液晶配向剤をスクリーン印刷により基板へ塗布する

場合は、前記光応答性液晶剤の粘度が $20 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ になるように調整することが好ましい。インクジェット法により基板へ成膜する場合は、良好な液滴を形成しさらにノズルヘッドの目詰まりを防止する目的で、溶液の粘度が $3 \sim 15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ になるように調整することが好ましく、表面張力は $20 \sim 50 \text{ N/m}$ になるように調整することが好ましく、溶媒の沸点は $150 \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。

また、本発明に係る光応答性液晶配向剤は、必要によりさらに 320 nm 以下、好ましくは 280 nm 以下、更に好ましくは 250 nm 以下の紫外線を吸収する紫外線吸収剤を含むことが好ましい。

[0180] 本発明に係る光応答性配向剤に紫外線吸収剤を含むと、イエローインデックスの高い材料である光応答性分子は配向のための光吸収帯が可視光領域に偏っているため、配向処理に用いる紫外線処理工程に影響を及ぼすことなく液晶素子を紫外線から保護することができる。

本発明に係る紫外線吸収剤としては、有機系紫外線吸収剤であっても無機系紫外線吸収剤であっても特に制限されることは無いが、配向膜の膜厚や透明性の観点から有機系紫外線吸収剤が好ましい。当該紫外線吸収剤としては、ベンゾエート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、環状イミノエステル系、ヒンダードアミン系およびそれらの組み合わせが挙げられる。

[0181] 本発明において規定する吸光度のより短波長の紫外線を吸収するものであれば特に限定されない。これらの中でもベンゾエート系がより好ましい。

前記ベンゾエート系、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、アクリロニトリル系紫外線吸収剤としては例えば3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベ

ンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノールなどが挙げられる。環状イミノエステル系紫外線吸収剤としては例えば2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス(4H-3, 1-ベンズオキサジノン-4-オン)、2-メチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-ブチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-フェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オンなどが挙げられる。しかし特にこれらに限定されるものではない。

[0182] これらの紫外線吸収剤は、単独で使用しても、2種以上の紫外線吸収剤を併用して使用しても良い。複数種類組み合わせると、別々の波長の紫外線を同時に吸収させることができるので、より紫外線吸収効果を改善することができる。

本発明に係る紫外線吸収剤は、光応答性液晶配向剤中、0～5.0質量%含まれていることが好ましく、0.01～1.0質量%含まれていることがより好ましく、0.1～1.0質量%含まれていることがさらに好ましい。

紫外線吸収剤が光応答性液晶配向剤中、0.01～5.0質量%含まれていると、光配向膜にした場合、紫外線から効率的に液晶表示素子を保護することができる。

[0183] 本発明に係る光応答性液晶配向剤は、上述した光応答性分子を含む溶液であることが好ましい。当該光応答性分子は、光異性化型としてアゾ系誘導体、光分解型としてポリイミド系誘導体および2量化型として桂皮酸誘導体からなる群から選択される少なくとも一種の重合体および前記有機溶媒を含有することがより好ましい。

本発明の光応答性液晶配向剤を、好ましくはオフセット印刷法、スピンコート法、ロールコーター法又はインクジェット印刷法によりそれぞれ塗布する。ここに、基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリ（脂環式オレフィン）などのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。（第一の）基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ（ SnO_2 ）からなるNE SA膜、酸化インジウム－酸化スズ（ $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ ）からなるITO膜などを用いてもよい。さらに、パターンニングされた透明導電膜を得るには、例えばパターンなし透明導電膜を形成した後フォト・エッチングによりパターンを形成する方法や、透明導電膜を形成する際に所望のパターンを有するマスクを用いる方法などに採用することができる。前記光応答性液晶配向剤の塗布に際しては、基板表面及び透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板表面を官能性シラン化合物、官能性チタン化合物などの公知の方法で予め表面処理をしてもよい。

[0184] 前記光応答性液晶配向剤を塗布した後、必要によりプレベークを行ってもよく、その場合のプレベーク温度は、好ましくは $30\sim 200^\circ\text{C}$ である。また、当該プレベーク時間は、好ましくは $0.25\sim 10$ 分である。その後、溶剤を完全に除去し、必要に応じて未反応成分などを除去することを目的として焼成工程を行うことが好ましい。このときの焼成温度は、好ましくは $80\sim 300^\circ\text{C}$ である。焼成時間は、好ましくは $5\sim 200$ 分である。このようにして、形成される膜の膜厚は、好ましくは $0.001\sim 1\mu\text{m}$ である。

また、本発明の光応答性液晶配向剤に含有される重合体が、ポリアミック酸又はイミド環構造とアミック酸構造とを有するイミド化重合体である場合には、塗膜形成後に更に加熱することによって脱水閉環反応を進行させ、よりイミド化された塗膜としてもよい。

[0185] 本発明に係る液晶表示素子の製造方法は、前記基板上に形成された光応答性分子（必要により紫外線吸収剤）を含む塗膜に光照射することが好ましい

(工程(2))。また、当該工程(2)は、後述の工程(3)の後行ってもよい。当該塗膜に対して照射する光としては、150~800nmの波長の光を含む紫外線または可視光線を用いることができ、200~400nmの波長の光を含む紫外線が好ましい。また、使用する光応答性分子の種類により適宜当該波長を調整する。具体的には、分解型光配向膜用光応答性分子の場合は254nm、二量化型光配向膜用光応答性分子の場合は313nm、異性化型光配向膜用光応答性分子の場合は365nmを使用する。

前記照射光の光源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザーなどを使用することができる。なお、上記好ましい波長領域の紫外線は、光源を、例えばフィルター、回折格子などと併用する手段などにより得ることができる。光の照射量としては、好ましくは100J/m²以上100,000J/m²以下である。

[0186] (重合性液晶組成物の重合工程)

本発明の重合性液晶組成物の重合操作については、重合性液晶組成物中の溶剤を加熱等で除去した後、一般に紫外線等の光照射あるいは加熱によって行われる。重合を光照射で行う場合は、具体的には390nm以下の紫外光を照射することが好ましく、250~370nmの波長の光を照射することが最も好ましい。但し、390nm以下の紫外光により光配向膜及び重合性液晶組成物が分解などを引き起こす場合は、390nm以上の紫外光で重合処理を行ったほうが好ましい場合もある。

この光は、既に得られた光配向性基の配向を乱さないために、拡散光で、かつ偏光していない光であることが好ましい。

[0187] 一方、加熱による重合は、重合性液晶組成物が液晶相を示す温度又はそれより低温で行うことが好ましく、特に加熱によりラジカルを放出する熱重合開始剤を使用する場合にはその開裂温度が上記の温度域内にあるものを使用することが好ましい。また該熱重合開始剤と光重合開始剤とを併用する場合には上記の温度域の制限と共に光配向膜と重合性液晶膜の両層の重合速度が

大きく異なることの無い様に重合温度と各々の開始剤を選択することが好ましい。加熱温度は、重合性液晶組成物の液晶相から等方相への転移温度にもよるが、熱による不均質な重合が誘起されてしまう温度よりも低い温度で行うことが好ましい。ただし、有機材料からなる基材のガラス転移点を越えると基材の熱変形が著しくなるので、室温～基材のガラス転移点が好ましい。また例えば、重合性基が（メタ）アクリロイル基である場合は、90℃よりも低い温度で行うことが好ましい。

得られた光学異方体の耐溶剤特性や耐熱性の安定化のために、光学異方体を加熱処理することもできる。この場合、前期重合性液晶膜のガラス転移点以上で加熱することが好ましい。通常は、有機材料からなる基材のガラス転移点を越えない範囲での加熱が好ましい。

[0188] 本発明の光学異方体を、例えば、偏光フィルムや配向膜の原料、又は印刷インキ及び塗料、保護膜等の用途に利用する場合には、本発明で使用する重合性液晶組成物にはその目的に応じて、金属、金属錯体、染料、顔料、蛍光材料、燐光材料、界面活性剤、レベリング剤、チキソ剤、ゲル化剤、多糖類、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、抗酸化剤、イオン交換樹脂、酸化チタン等の金属酸化物、などを添加してもよい。

本発明における光学異方体には、光学補償シート、位相差フィルム、パターンリターダ、レンチキュラーレンズ等を指す。このうち光学補償シートまたは位相差フィルムは、配向状態によりAプレート、ネガティブCプレート、ポジティブCプレート、Oプレート、ハイブリッド等各種の形態がある。また目的によってこれらの光学異方体は一層だけで実現することも可能であるが、目的によって多層とすることも可能である。応用範囲を広げる意味では多層化することが好ましい場合がある。例えば、1/4波長板と1/2波長板と偏光板からなる円偏光板においては、本特許の樹脂基板上に重合性液晶組成物の重合体によって1/4波長板と1/2波長板を各々作製し積層し、円偏光板とすること等が挙げられる。

[0189] 本発明の光学異方体は、基板から剥離して単体で光学異方体として使用す

ることも、基板から剥離せずにそのまま光学異方体として使用することもできる。特に、他の部材を汚染し難いので、被積層基板として使用したり、他の基板に貼り合わせて使用したりするときに有用である。場合によっては、光学異方体を数層にわたり積層することもできる。その場合は前記工程を複数繰り返せばよく、光学異方体の積層体を形成することができる。

実施例

[0190] 以下に本発明を合成例、実施例、及び、比較例によって説明するが、もとより本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

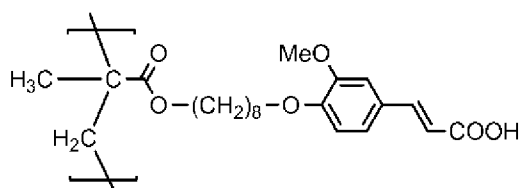
[0191] (光応答性液晶配向材料溶液の調製例 1)

光応答性液晶配向材料塗液として 3, 3' - [(2, 2' - ジスルホ - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジイル) ビス (アゾ)] ビス [6 - ヒドロキシ安息香酸] 四ナトリウム (慣用名 C. I. モルダントイエロー 26) を 1 重量部と、2 - ブトキシエタノール 42 重量部、カルビトール (ジエチレングリコールモノエチルエーテル) 42 重量部、水 15 重量部との混合物を室温で 10 分間攪拌し、0.45 μm のメンブランフィルターでろ過して均一溶液 (光応答性液晶配向材料溶液 1) を調製した。

[0192] (光応答性液晶配向材料溶液の調製例 2)

光応答性液晶配向材料塗液として下記構造の桂皮酸系光配向性ポリマーを 3.5 重量部と 2 - メトキシエタノール 68 重量部、イソプロピルアルコール 28.5 重量部との混合物を室温で 10 分間攪拌し、0.45 μm のメンブランフィルターでろ過して均一溶液 (光応答性液晶配向材料溶液 2) を調整した。

[0193] [化 79]



[0194] (重合性液晶組成物の調整)

以下に示す化合物、式(A-1)～式(A-8)、式(B-1)～式(B-13)、式(C-1)に対し、有機溶媒であるシクロペンタノン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、トルエン、重合禁止剤メチルヒドロキノン(MEHQ)、重合開始剤イルガキュア907(Irg. 907、BASF社製)、ルシリンTPO(TPO、BASF社製)を用いて重合性液晶組成物を調製した。

[0195] (重合性液晶組成物(1)の調製)

表1に示す通り、式(A-3)で表される化合物11.95質量部、式(A-4)で表される化合物11.95質量部、式(B-1)で表される化合物1.55質量部、式(B-6)で表される化合物3.88質量部、式(B-7)で表される化合物3.88質量部、の合計値31.05質量部に対して、重合開始剤(Irg. 907)1.75質量部、重合禁止剤(MEHQ)0.04質量部、有機溶媒であるMIBK49重量部、PGMEA16重量部を用い、攪拌プロペラを有する攪拌装置を使用して、攪拌速度が500rpm、溶液温度が60℃の条件下で1時間攪拌後、0.2μmのメンブランフィルターで濾過して重合性液晶組成物(1)を得た。

[0196] (重合性液晶組成物(2)～(23)の調製)

本発明の重合性液晶組成物(1)の調製と同様に、式(A-1)～式(A-8)、式(B-1)～式(B-13)、式(C-1)、重合開始剤、重合禁止剤から選ばれる各化合物をそれぞれ表1～3に示す割合に変更した以外は重合性液晶組成物(1)の調製と同一条件で、それぞれ、重合性液晶組成物(2)～(16)、比較用重合性液晶組成物(17)～(23)を得た。

[0197]

[表1]

重合性 液晶組 成物	S	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
A-1	0.41		9.71	0.97	14.94	12.18	7.92	
A-2	0.48		9.71	0.97		12.18	7.92	
A-3	0.44	11.95		1.93	14.94			11.18
A-4	0.47	11.95	15.47	4.85			2.91	8.78
A-5	0.51						5.33	
A-6	0.43		3.87	0.97				
A-7	0.34				14.94			
A-8	0.58							
B-1	0.54	1.55				3.96	4.99	
B-2	0.48							
B-3	0.50				24.9			
B-4	0.42							
B-5	0.40							
B-6	0.31	3.88						
B-7	0.37	3.88			19.92			4.12
B-8	0.28				9.96			2.53
B-9	0.33							2.53
B-10	0.48							
B-11	0.21							
B-12	0.61							
B-13	0.63							
C-1	0.24							2.4
D-1	0.45							
MEHQ		0.04	0.04	0.01	0.1	0.03	0.03	0.03
Irg.907		1.75	1.2	0.3		0.9	0.9	0.9
TPO					0.3	0.75		
シクロヘキサ ン							15.5	67.53
MIBK		49				49	24.5	
PGMEA		16	60	90		21	30	
トルエン								

[0198]

[表2]

重合性液 晶組成物	S	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
A-1	0.41	3.99						12.18
A-2	0.48	9.99						12.18
A-3	0.44		10	9	6	6		
A-4	0.47					7	5	
A-5	0.51		3		7		4	
A-6	0.43							
A-7	0.34							
A-8	0.58							3.96
B-1	0.54					8	6	
B-2	0.48		8	6	7			
B-3	0.50					4		
B-4	0.42			12	11			
B-5	0.40	5.98						
B-6	0.31					4	6	
B-7	0.37							
B-8	0.28							
B-9	0.33							
B-10	0.48		8				6	
B-11	0.21							
B-12	0.61							
B-13	0.63							
C-1	0.24							
D-1	0.45							
MEHQ		0.02						0.03
Irg.907			2	2	2	2	2	0.9
TPO		0.02						0.75
シクロペンタ ノン				34			34	
MIBK								49
PGMEA		80	69		67	69		21
トルエン				37			37	

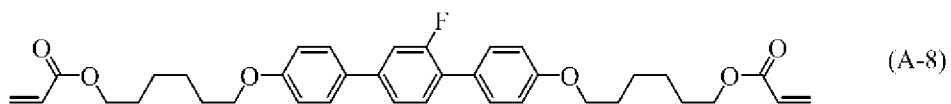
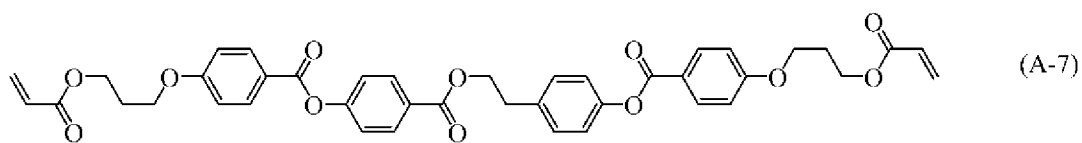
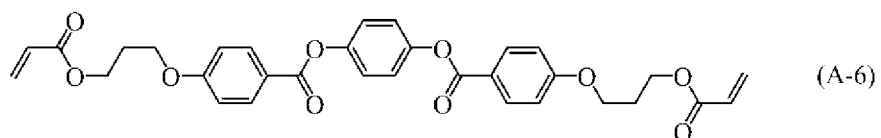
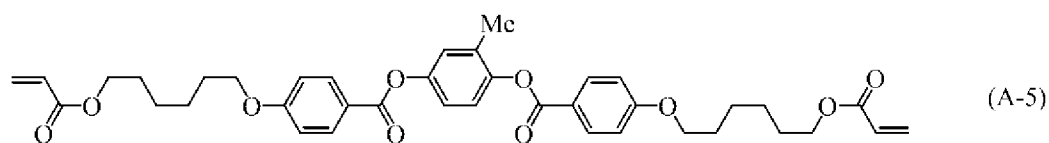
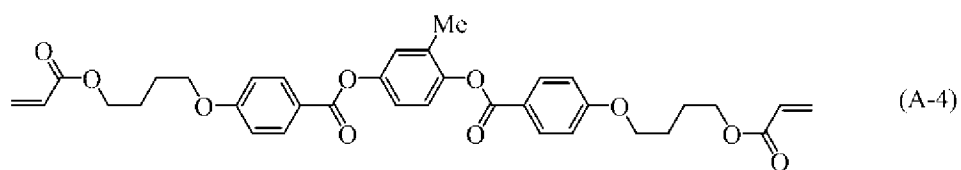
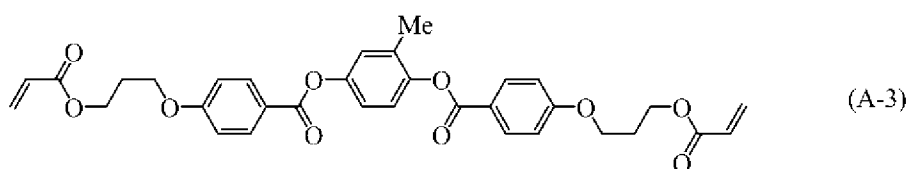
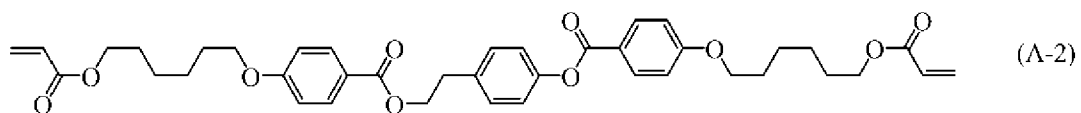
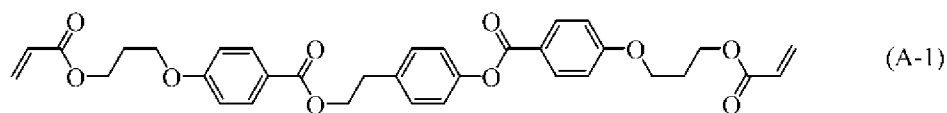
[0199]

[表3]

重合性液 晶組成物	S	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
A-1	0.41			7.92			
A-2	0.48			7.92			
A-3	0.44	6	34				9.46
A-4	0.47	5.95		2.91			9.46
A-5	0.51			5.33			
A-6	0.43						
A-7	0.34						
A-8	0.58	11.95	38				
B-1	0.54	1.55		0			1.55
B-2	0.48						
B-3	0.50						
B-4	0.42						
B-5	0.40						
B-6	0.31	3.88					3.88
B-7	0.37	3.88					3.88
B-8	0.28						
B-9	0.33						
B-10	0.48		28				
B-11	0.21						
B-12	0.61			4.99			
B-13	0.63						
C-1	0.24						
D-1	0.45						4.98
MEHQ		0.03		0.03			0.04
Irg.907		0.9	2	0.9			1.75
TPO							
シクロペンタ ン				15.5			
MIBK		49		24.5			49
PGMEA		16		30			16
トルエン				7.92			

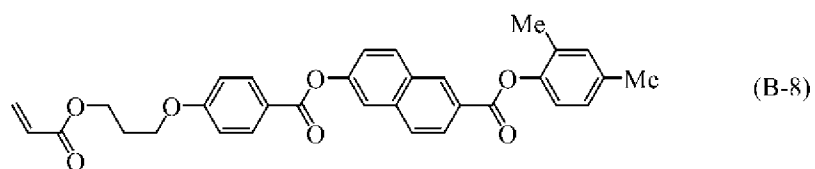
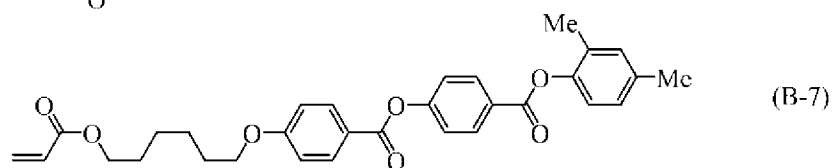
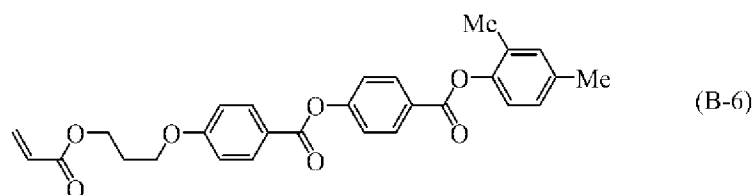
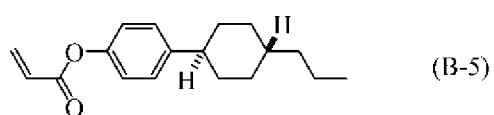
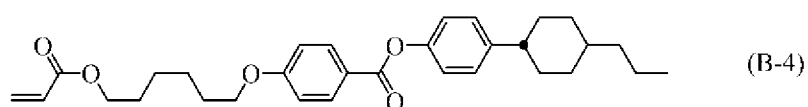
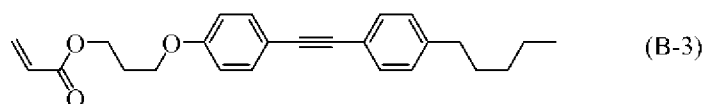
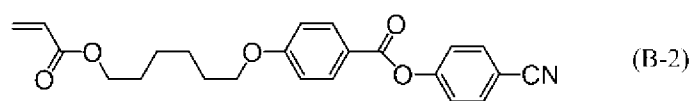
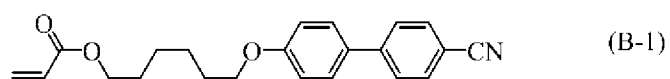
[0200]

[化80]



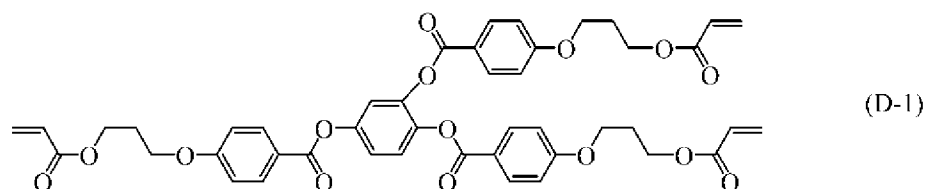
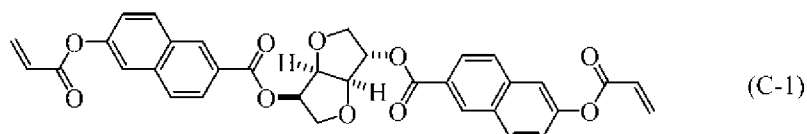
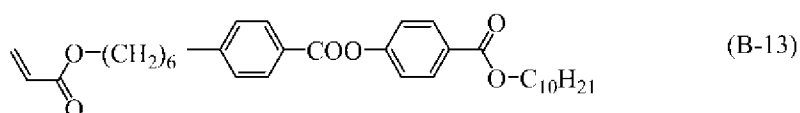
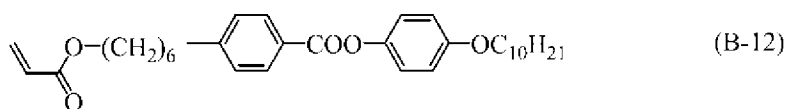
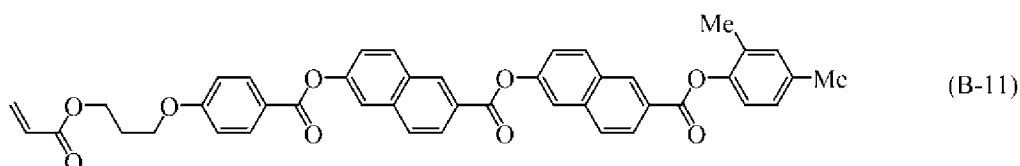
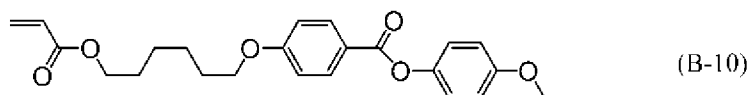
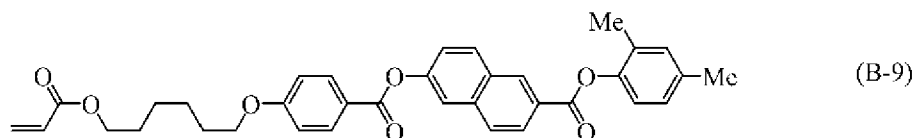
[0201]

[化81]



[0202]

[化82]



[0203] (光学異方体の評価)

下記の実施例に記載した方法により得た光学異方体について、以下の方法により特性を評価した。

[0204] (透明性試験)

日本電色工業株式会社製の濁度計NDH2000を用いて3点測定し曇り度(ヘーズ)の平均値を評価した。

- ◎ : 0.1 未満
○ : 0.1 以上 0.2 未満
△ : 0.2 以上 0.5 未満
× : 0.5 以上

[0205] (配向性外観試験)

- A : 目視で欠陥が全くなく、偏光顕微鏡観察でも欠陥が全くない。
B : 目視では欠陥は全くないが、偏光顕微鏡観察では無配向部分が存在している。
C : 目視では欠陥はないが、偏光顕微鏡観察で全体的に無配向部分が存在している。
D : 目視では一部欠陥が生じており、偏光顕微鏡観察でも全体的に無配向部分が存在している。
E : 目視で光配向膜全体にむらが生じている。

[0206] (接着性試験)

得られた光学異方体（位相差膜及びパターンリターダ）の基材／光配向層／重合性液晶層の接着力を評価するため、得られた光学異方体 1 cm 四方にカッターで碁盤目状に切り目を入れ、2 mm 角の碁盤目にした。次に碁盤目の部分にセロハンテープを貼って、垂直方向に引き上げ、残った碁盤目の数を数えた。以上の操作を 5 回繰り返し、平均値を求めた。

[0207] (パターン解像性試験)

パターンリターダのパターン解像性を評価するため、パターンリターダのコントラストを評価した。パターンリターダは配向方向の異なる領域を複数含み、重合性液晶の配向不良が多かったり、隣り合う領域の境界領域での配向不良が大きかったりするとコントラストが低下することから、コントラストの高いものはパターン解像性が高いと評価される。

白色光源、偏光子（入射側偏光板）、検光子（出射側偏光板）、検出器を備えた光学測定装置（OMS-D14RD、中央精機株式会社製）の、偏光子－検光子間に、被測定素子（以下の実施例に記載された、位相差膜、パタ

ーンリターダ、レンチキュラーランズ)を配置し、偏光子と検光子を回転させながら、検出器にて透過光の光量を検出し、コントラストを、次式にて(コントラスト) = (パラレルニコル輝度) / (クロスニコル輝度) 測定を行った。

[0208] (実施例1)

光応答性液晶配向材料溶液1を、基板である厚さ125 μm のポリメチルメタクリレート(PMMA)フィルム(三菱レイヨン社製、アクリプレンHBA002P)上に、表面をコロナ処理した後スピコーターで塗布し、70℃で10分間乾燥した。このときの乾燥膜厚は90nmであった。形成された塗膜を目視で観察したところ、平滑な膜が形成されていることが確認された。

次に、超高圧水銀ランプ、波長カットフィルター、バンドパスフィルター及び偏光フィルターを備えた偏光照射装置を用いて、紫外光(波長365nm)の直線偏光(照度:20mW/cm²)を、基板に対して垂直方向から10秒照射し、光配向膜を得た。照射量は200mJ/cm²であった。この時、偏光の方向が90°異なる紫外光がストライプ状に、また隣り合わせになるようにフォトマスクを用いて照射し、合計2回照射した。

[0209] 上記のようにして得られた光配向層の形成されたPMMA基板上に、上記の重合性液晶組成物(1)をスピコート法で塗布し、70℃で2分乾燥後、高圧水銀ランプを用いて、40mW/cm²の強度で25秒間紫外線光照射し、配向方向が90°異なるストライプ状で、1/4波長板として機能する位相差を有するパターンリターダを得た。該パターンリターダは、欠陥がなく配向性も良好であった。特に配向方向の異なるパターン間の境界領域の配向乱れが少なく、高精細なパターンリターダとなった。得られたパターンリターダの特性を、透明性試験、配向性外観試験、接着性試験、パターン解像性試験によって評価した。その結果を表4に示す。

[0210] (実施例2)

光応答性液晶配向材料溶液1を基板である厚さ125 μm のPMMAフィ

ルム上に、表面をコロナ処理した後スピンコーターで塗布し、70℃で10分間乾燥した。このときの乾燥膜厚は90nmであった。形成された塗膜を目視で観察したところ、平滑な膜が形成されていることが確認された。

次に、超高圧水銀ランプ、波長カットフィルター、バンドパスフィルター、及び、偏光フィルターを備えた偏光照射装置を用いて、紫外光（波長365nm）の直線偏光（照度：20mW/cm²）を、基材に対して垂直方向から10秒照射し、光配向膜を得た。照射量は200mJ/cm²であった。

得られた光配向膜上にスピンコーターで重合性液晶組成物（2）を塗布し、70℃で2分乾燥後、窒素雰囲気下で紫外線を1J/cm²照射することにより均一なAプレートとして機能する位相差膜（2）を得た。リタデーションは270nmであった。得られた位相差膜（2）の特性を、透明性試験、配向性外観試験、接着性試験によって評価した。その結果を表4に示す。

[0211]（実施例3）

重合性液晶組成物（1）の代わりに重合性液晶組成物（3）を用い、光応答性液晶配向材料溶液1の代わりに光応答性液晶配向材料溶液2を用い、他の条件を実施例1と同様にしてパターンリターダ（3）を得た。その特性を、透明性試験、配向性外観試験、接着性試験によって評価した。その結果を表4に示す。

[0212]（実施例4）

光応答性配向材料溶液1を基板である厚さ125μmのPMMAフィルム上に、表面をコロナ処理した後スピンコーターで塗布し、70℃で10分間乾燥した。このときの乾燥膜厚は90nmであった。形成された塗膜を目視で観察したところ、平滑な膜が形成されていることが確認された。

次に、超高圧水銀ランプ、波長カットフィルター、バンドパスフィルター、及び、偏光フィルターを備えた偏光照射装置を用いて、紫外光（波長365nm）の直線偏光（照度：20mW/cm²）を、基材に対して垂直方向から10秒照射し、光配向膜を得た。照射量は200mJ/cm²であった。同様にレンチキュラーレンズ用の透明樹脂金型にも光配向層を形成した。

上記のようにして得られた光配向層の形成されたPMMA基板上に重合性液晶組成物（４）を55℃に温めた状態のままスピンコート法で塗布した。得られた塗布膜の上に配向処理が施された透明樹脂金型を圧着し、室温まで冷却した。その際、配向処理した基材の配向方向と金型の配向方向が並行になるように配置した。その後、高圧水銀ランプを用いて、40mW/cm²の強度で25秒間紫外線光照射し、レンチキュラーレンズ（４）を得た。レンチキュラーレンズ（４）は、欠陥がなく配向性も良好であった。その特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0213]（実施例５）

基板である厚さ125μmのPMMAフィルム上に、スピンコーターで重合性液晶組成物（５）を塗布し、70℃で2分乾燥後、窒素雰囲気下で紫外線を1J/cm²照射することにより均一なポジティブCプレート型の位相差膜（５）を得た。その特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0214]（実施例６）

重合性液晶組成物（２）の代わりに重合性液晶組成物（６）を用い、配向膜としてシランカップリング系材料（JNC製：DMOAP）をスピンコート法で塗布し、70℃で1時間焼成して用い、他の条件を実施例２と同様にしてポジティブCプレート型の位相差膜（６）を得た。その特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0215]（実施例７）

重合性液晶組成物（２）の代わりに重合性液晶組成物（７）を用い、他の条件を実施例２と同様にしてネガティブCプレート型の位相差膜（７）を得た。その特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0216]（実施例８）

重合性液晶組成物（２）の代わりに重合性液晶組成物（８）を用い、他の条件を実施例２と同様にして、PMMA基板側で重合性液晶組成物のダイレクタが基板面に略平行であり空気界面側で界面に略垂直となるようなハイブ

リッド型の位相差膜（８）を得た。その特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0217] （実施例９）

重合性液晶組成物（１）の代わりに重合性液晶組成物（９）を用い、他の条件を実施例１と同様にしてパターンリターダ（９）を得た。その特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0218] （実施例１０）

重合性液晶組成物（１）の代わりに各々重合性液晶組成物（１０）を用い、光応答性液晶配向材料溶液１の代わりに光応答性液晶配向材料溶液２を用い、他の条件を実施例１と同様にしてパターンリターダ（１０）を得た。その特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0219] （実施例１１）

重合性液晶組成物（２）の代わりに重合性液晶組成物（１１）を用い、他の条件を実施例２と同様にしてＡプレート型の位相差膜（１１）を得た。その特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0220] （実施例１２）

重合性液晶組成物（２）の代わりに重合性液晶組成物（１２）を用い、光応答性液晶配向材料溶液１の代わりに光応答性液晶配向材料溶液２を用い、他の条件を実施例２と同様にしてＡプレート型の位相差膜（１２）を得た。その特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0221] （実施例１３）

重合性液晶組成物（２）の代わりに、各々重合性液晶組成物（１３）を用い、他の条件を実施例２と同様にしてＡプレート型の位相差膜（１３）を得た。その特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0222] （実施例１４）

重合性液晶組成物（５）の代わりに重合性液晶組成物（１４）を用い、他の条件を実施例５と同様にしてポジティブＣプレート型の位相差膜（１４）を得た。その特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0223] (実施例 1 5)

重合性液晶組成物 (1) の代わりに重合性液晶組成物 (1 5) を用い、他の条件を実施例 1 と同様にしてパターンリターダ (1 5) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0224] (実施例 1 6)

重合性液晶組成物 (4) の代わりに重合性液晶組成物 (1 6) を用い、他の条件を実施例 4 と同様にしてレンチキュラーレンズ (1 6) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0225] (実施例 1 7)

重合性液晶組成物 (6) の代わりに重合性液晶組成物 (1 7) を用い、他の条件を実施例 6 と同様にしてポジティブ C プレート型の位相差膜 (1 7) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0226] (実施例 1 8)

重合性液晶組成物 (6) の代わりに重合性液晶組成物 (1 8) を用い、他の条件を実施例 6 と同様にしてポジティブ C プレート型の位相差膜 (1 8) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0227] (実施例 1 9)

重合性液晶組成物 (6) の代わりに重合性液晶組成物 (1 9) を用い、他の条件を実施例 6 と同様にしてポジティブ C プレート型の位相差膜 (1 8) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0228] (実施例 2 0)

重合性液晶組成物 (1) の代わりに重合性液晶組成物 (2 0) を用い、光応答性液晶配向材料溶液 1 の代わりに光応答性液晶配向材料溶液 2 を用い、他の条件を実施例 1 と同様にしてパターンリターダ (2 0) を得た。その特性を、透明性試験、配向性外観試験、接着性試験によって評価した。その結果を表 4 に示す。

[0229] (比較例 1)

重合性液晶組成物 (1) の代わりに重合性液晶組成物 (2 1) を用い、他

の条件を実施例 1 と同様にしてパターンリターダ (C 1) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0230] (比較例 2)

重合性液晶組成物 (4) の代わりに重合性液晶組成物 (2 2) を用い、他の条件を実施例 4 と同様にしてレンチキュラーレンズ (C 2) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0231] (比較例 3)

重合性液晶組成物 (6) の代わりに重合性液晶組成物 (2 3) を用い、他の条件を実施例 6 と同様にしてポジティブ C プレート型の位相差膜 (C 3) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0232] (比較例 4)

重合性液晶組成物 (7) の代わりに重合性液晶組成物 (2 4) を用い、他の条件を実施例 7 と同様にしてネガティブ C プレート型の位相差膜 (C 4) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0233] (比較例 5)

重合性液晶組成物 (9) の代わりに重合性液晶組成物 (2 5) を用い、他の条件を実施例 9 と同様にしてパターンリターダ (C 5) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0234] (比較例 6)

重合性液晶組成物 (1 0) の代わりに重合性液晶組成物 (2 6) を用い、他の条件を実施例 1 0 と同様にしてパターンリターダ (C 6) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0235] (比較例 7)

重合性液晶組成物 (1 1) の代わりに重合性液晶組成物 (2 7) を用い、他の条件を実施例 1 1 と同様にして A プレート型の位相差膜 (C 7) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 に示す。

[0236] (実施例 2 1)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 1 0 0 μ m のポリカーボネー

ト（PC）フィルム（旭硝子社製、カーボグラスC110C）を用い、他の条件を実施例1と同様にしてパターンリターダ（21）を得た。該パターンリターダは、欠陥がなく配向性も良好であった。特に配向方向の異なるパターン間の境界領域の配向乱れが少なく、高精細なパターンリターダとなった。得られたパターンリターダの特性を実施例1と同様に評価した。その結果を表5に示す。

[0237]（実施例22）

基板としてPMMAフィルムの代わりに厚さ100 μ mのポリカーボネート（PC）フィルム（旭硝子社製、カーボグラスC110C）を用い、他の条件を実施例2と同様にして位相差膜（22）を得た。リタレーションは270nmであった。得られたパターンリターダの特性を実施例1と同様に評価した。その結果を表5に示す。

[0238]（実施例23）

基板としてPMMAフィルムの代わりに厚さ100 μ mのポリカーボネート（PC）フィルム（旭硝子社製、カーボグラスC110C）を用い、他の条件を実施例3と同様にしてパターンリターダ（23）を得た。その特性を実施例1と同様に評価した。その結果を表5に示す。

[0239]（実施例24）

基板としてPMMAフィルムの代わりに厚さ100 μ mのポリカーボネート（PC）フィルム（旭硝子社製、カーボグラスC110C）を用い、他の条件を実施例4と同様にしてレンチキュラーレンズ（24）を得た。レンチキュラーレンズ（20）は、欠陥がなく配向性も良好であった。その特性を実施例1と同様に評価した。その結果を表5に示す。

[0240]（実施例25）

基板としてPMMAフィルムの代わりに厚さ100 μ mのポリカーボネート（PC）フィルム（旭硝子社製、カーボグラスC110C）を用い、他の条件を実施例5と同様にしてポジティブCプレート型の位相差膜（25）を得た。その特性を実施例1と同様に評価した。その結果を表5に示す。

[0241] (実施例 26)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ $100\ \mu\text{m}$ のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を実施例 6 と同様にしてポジティブ C プレート型の位相差膜 (26) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0242] (実施例 27)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ $100\ \mu\text{m}$ のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を実施例 7 と同様にしてネガティブ C プレート型の位相差膜 (27) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0243] (実施例 28)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ $100\ \mu\text{m}$ のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を実施例 8 と同様にして PC 基板側で重合性液晶組成物のダイレクタが基板面に略平行であり空気界面側で界面に略垂直となるようなハイブリッド型の位相差膜 (28) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0244] (実施例 29)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ $100\ \mu\text{m}$ のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を実施例 9 と同様にしてパターンリターダ (29) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0245] (実施例 30)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ $100\ \mu\text{m}$ のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を実施例 10 と同様にしてパターンリターダ (30) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0246] (実施例 31)

基板としてPMMAフィルムの代わりに厚さ100 μ mのポリカーボネート(PC)フィルム(旭硝子社製、カーボグラスC110C)を用い、他の条件を実施例11と同様にしてAプレート型の位相差膜(31)を得た。その特性を実施例1と同様に評価した。その結果を表5に示す。

[0247] (実施例32)

基板としてPMMAフィルムの代わりに厚さ100 μ mのポリカーボネート(PC)フィルム(旭硝子社製、カーボグラスC110C)を用い、他の条件を実施例12と同様にしてAプレート型の位相差膜(32)を得た。その特性を実施例1と同様に評価した。その結果を表5に示す。

[0248] (実施例33)

基板としてPMMAフィルムの代わりに厚さ100 μ mのポリカーボネート(PC)フィルム(旭硝子社製、カーボグラスC110C)を用い、他の条件を実施例13と同様にして位相差膜(33)を得た。その特性を実施例1と同様に評価した。その結果を表5に示す。

[0249] (実施例34)

基板としてPMMAフィルムの代わりに厚さ100 μ mのポリカーボネート(PC)フィルム(旭硝子社製、カーボグラスC110C)を用い、他の条件を実施例14と同様にしてポジティブCプレート型の位相差膜(34)を得た。その特性を実施例1と同様に評価した。その結果を表5に示す。

[0250] (実施例35)

基板としてPMMAフィルムの代わりに厚さ100 μ mのポリカーボネート(PC)フィルム(旭硝子社製、カーボグラスC110C)を用い、他の条件を実施例15と同様にしてポジティブCプレート型の相差膜(35)を得た。その特性を実施例1と同様に評価した。その結果を表5に示す。

[0251] (実施例36)

基板としてPMMAフィルムの代わりに厚さ100 μ mのポリカーボネート(PC)フィルム(旭硝子社製、カーボグラスC110C)を用い、他の条件を実施例16と同様にしてレンチキュラーレンズ(36)を得た。その

特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0252] (実施例 3 7)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 100 μm のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を実施例 1 7 と同様にしてポジティブ C プレート型の位相差膜 (3 7) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0253] (実施例 3 8)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 100 μm のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を実施例 1 8 と同様にしてポジティブ C プレート型の位相差膜 (3 8) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0254] (実施例 3 9)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 100 μm のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を実施例 1 9 と同様にしてポジティブ C プレート型の位相差膜 (3 9) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0255] (実施例 4 0)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 100 μm のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を実施例 2 0 と同様にしてパターンリターダ (4 0) を得た。該パターンリターダは、欠陥がなく配向性も良好であった。特に配向方向の異なるパターン間の境界領域の配向乱れが少なく、高精細なパターンリターダとなった。得られたパターンリターダの特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0256] (比較例 8)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 100 μm のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を比較例 1 と同様にしてパターンリターダ (C 8) を得た。その特性を

実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0257] (比較例 9)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 100 μm のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を比較例 2 と同様にしてレンチキュラーレンズ (C9) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0258] (比較例 10)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 100 μm のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を比較例 3 と同様にしてポジティブ C プレート型の位相差膜 (C10) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0259] (比較例 11)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 100 μm のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を比較例 4 と同様にしてネガティブ C プレート型の位相差膜 (C11) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0260] (比較例 12)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 100 μm のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を比較例 5 と同様にしてパターンリターダ (C12) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0261] (比較例 13)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 100 μm のポリカーボネート (PC) フィルム (旭硝子社製、カーボグラス C110C) を用い、他の条件を比較例 6 と同様にしてパターンリターダ (C13) を得た。その特性を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 5 に示す。

[0262] (比較例 14)

基板として PMMA フィルムの代わりに厚さ 100 μm のポリカーボネー

ト（PC）フィルム（旭硝子社製、カーボグラスC110C）を用い、他の条件を比較例7と同様にして位相差膜（C14）を得た。その特性を実施例1と同様に評価した。その結果を表5に示す。

[0263] [表4]

	透明性 試験	配向性外 観試験	接着性試 験	コントラス ト
実施例 1	○	A	24	127
実施例 2	◎	C	23	
実施例 3	◎	C	22	104
実施例 4	○	A	24	
実施例 5	○	C	18	
実施例 6	○	B	20	
実施例 7	◎	A	25	
実施例 8	△	A	19	
実施例 9	○	A	20	123
実施例 10	○	A	25	125
実施例 11	○	A	24	
実施例 12	○	A	24	
実施例 13	○	A	25	
実施例 14	○	C	19	
実施例 15	○	B	19	115
実施例 16	○	B	18	
実施例 17	○	B	20	
実施例 18	△	B	19	
実施例 19	△	C	18	
実施例 20	○	A	21	123
比較例 1	×	D	14	65
比較例 2	×	D	20	
比較例 3	△	E	18	
比較例 4	△	D	21	
比較例 5	×	D	10	63
比較例 6	×	D	20	52
比較例 7	△	D	8	

[0264]

[表5]

	透明性 試験	配向性外 観試験	接着性試 験	コントラス ト
実施例 2 1	○	A	25	122
実施例 2 2	○	C	25	
実施例 2 3	○	C	23	103
実施例 2 4	○	A	25	
実施例 2 5	○	C	23	
実施例 2 6	○	B	21	
実施例 2 7	○	A	25	
実施例 2 8	△	A	22	
実施例 2 9	○	A	22	119
実施例 3 0	○	A	25	120
実施例 3 1	△	A	25	
実施例 3 2	△	A	25	
実施例 3 3	△	A	25	
実施例 3 4	○	C	21	
実施例 3 5	○	B	20	113
実施例 3 6	○	B	19	
実施例 3 7	○	B	21	
実施例 3 8	△	B	20	
実施例 3 9	△	C	19	
実施例 4 0	○	A	23	122
比較例 8	×	D	15	61
比較例 9	×	D	22	
比較例 1 0	×	E	18	
比較例 1 1	×	D	22	
比較例 1 2	×	D	10	58
比較例 1 3	×	D	20	49
比較例 1 4	×	D	8	

[0265] 表 4 および表 5 の実施例と比較例を対比すると、透明性、配向性、接着性、コントラストのどの評価項目においても実施例の方が優れており、PMMA 基板及びPC 基板のいずれにおいても本発明で提案した構造パラメータ S に基づく組成物設計が有効であることを示している。

請求の範囲

[請求項1] 重合性液晶組成物を重合することにより得られる重合体、及びポリメチルメタクリレート樹脂基板又はポリカーボネート樹脂基板を含む光学異方体であり、前記重合性液晶組成物が少なくとも1つ以上の重合性官能基を有し、かつ

$$S = LR / (LR + LM)$$

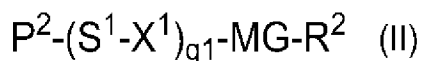
(LMは、液晶化合物のメソゲン基の一端部の環構造端部から他端部の環構造端部までの原子数を表す。但し、水素原子および環構造のラテラル方向に付加した置換基の原子数は含まない。LRは、液晶化合物の分子端部から最も近いメソゲン基端部に結合する原子までの原子数を表し、該分子端部から最も近いメソゲン基端部に結合する原子までの部分が複数ある場合はその全ての和とし、メソゲン基の置換基も含める。但し、水素原子の原子数は含まない。)

で表される分子構造パラメータSにおいて、 $0.22 < S < 0.6$ を満たす1種又は2種以上の液晶化合物を85質量%以上含有する光学異方体。

[請求項2] 前記液晶化合物が棒状液晶化合物である請求項1記載の光学異方体。

[請求項3] 前記液晶化合物が一般式 (I)

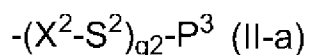
[化1]



(式中、 P^2 は重合性官能基を表し、 S^1 は炭素原子数1～18のアルキレン基を表し(該アルキレン基中の水素原子は、1つ以上のハロゲン原子、CN基、又は重合性官能基を有する炭素原子数1～8のアルキル基により置換されていても良く、この基中に存在する1つの CH_2 基又は隣接していない2つ以上の CH_2 基はそれぞれ相互に独立して、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCO-O-$ により置き換えられていても良い。)、 X^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、

$-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO-S}-$ 、
 $-\text{S-CO}-$ 、 $-\text{O-CO-O}-$ 、 $-\text{CO-NH}-$ 、 $-\text{NH-CO}-$ 、
 $-\text{SCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2$
 $\text{S}-$ 、 $-\text{SCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH-COO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH-OC}$
 $\text{O}-$ 、 $-\text{COO-CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO-CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{COO}$
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCO-CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}$
 $-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO-CH}_2-$ 、 $-\text{OCO-CH}$
 $_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-$
 $\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又
 は単結合を表し（ただし、 P^2-S^1 、及び S^1-X^1 は、 $-\text{O-O}-$ 、
 $-\text{O-NH}-$ 、 $-\text{S-S}-$ 及び $-\text{O-S}-$ 基を含まない。）、 q^1
 は0又は1を表し、MGはメソゲン基を表し、 R^2 は、水素原子、ハ
 ロゲン原子、シアノ基、又は炭素原子数1から12の直鎖又は分岐アル
 キル基を表し、該アルキル基は直鎖状であっても分岐していてもよ
 く、該アルキル基は1個の $-\text{CH}_2-$ 又は隣接していない2個以上の
 $-\text{CH}_2-$ が各々独立して $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、
 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO-S}-$ 、 $-\text{S-CO}-$ 、 $-\text{O-CO-O}-$ 、 $-\text{C}$
 $\text{O-NH}-$ 、 $-\text{NH-CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH-COO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{C}$
 $\text{H-OCO}-$ 、 $-\text{COO-CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO-CH}=\text{CH}-$ 、
 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ によって置換されて
 も良く、あるいは R^2 は、一般式（II-a）

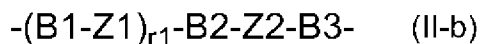
[化2]



（式中、 P^3 は重合性官能基を表し、 S^2 は、 S^1 で定義されたものと
 同一のものを表し、 X^2 は、 X^1 で定義されたものと同一のものを表
 し（ただし、 P^3-S^2 、及び S^2-X^2 は、 $-\text{O-O}-$ 、 $-\text{O-NH}$
 $-$ 、 $-\text{S-S}-$ 及び $-\text{O-S}-$ 基を含まない。）、 q^2 は0又は1を
 表す。）を表し、

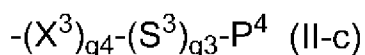
上記MGで表されるメソゲン基は、一般式 (I I - b)

[化3]



(式中、B 1、B 2 及びB 3はそれぞれ独立的に、1, 4-フェニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル基、1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル基、テトラヒドロチオピラン-2, 5-ジイル基、1, 4-ビスクロ(2, 2, 2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、ピリジン-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基、ピラジン-2, 5-ジイル基、チオフェン-2, 5-ジイル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、2, 6-ナフチレン基、フェナントレン-2, 7-ジイル基、9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル基、1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10a-オクタヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル基、1, 4-ナフチレン基、ベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ジチオフェン-2, 6-ジイル基、ベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ジセレノフェン-2, 6-ジイル基、[1]ベンゾチエノ[3, 2-b]チオフェン-2, 7-ジイル基、[1]ベンゾセレノフェノ[3, 2-b]セレノフェン-2, 7-ジイル基、又はフルオレン-2, 7-ジイル基を表し、置換基として1個以上のF、Cl、CF₃、OCF₃、CN基、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数1～8のアルカノイル基、炭素原子数1～8のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1～8のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基、炭素原子数2～8のアルケノイル基、炭素原子数2～8のアルケノイルオキシ基、及び／又は一般式 (I I - c)

[化4]



(式中、 P^4 は反応性官能基を表し、 S^3 は、 S^1 で定義されたものと同一のものを表し、 X^3 は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CH_2-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 、又は単結合を表し、 q^3 は0又は1を表し、 q^4 は0又は1を表す。(ただし、 P^4-S^3 、及び S^3-X^3 は、 $-O-O-$ 、 $-O-NH-$ 、 $-S-S-$ 及び $-O-S-$ 基を含まない。))を有していても良く、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CH_2-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 、 $-C=N-$ 、 $-N=C-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、ハロゲン原子を有してもよい炭素原子数2～10のアルキル基又は単結合を表し、 r^1 は0、1、2又は3を表し、 B^1 、及び Z^1 が複数存在する場合は、それぞれ、同一であっても、異なっても良い。)で表される化合物である請求項1又は2記載の光学異方体。

[請求項4] 前記液晶化合物が円盤状液晶化合物である請求項1記載の光学異方体。

[請求項5] 少なくとも1つ以上の重合円盤状液晶化合物がベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体又はシクロヘキサン誘導体を分子の中心の母核とし、直鎖のアルキル基、直鎖のアルコキシ基又は置換ベンゾイルオキシ基がその側鎖として放射状に置換した構造であることを特徴とする請求項4記載の光学異方体。

[請求項6] 請求項1から5に記載の光学異方体に用いられる重合性液晶組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, C09K19/38(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)

G02B5/30, C09K19/38

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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-162870 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 July 2009 (23.07.2009), claims; paragraphs [0019], [0110] to [0115] (Family: none)	1-3, 6 4, 5
Y	JP 2001-356214 A (Konica Corp.), 26 December 2001 (26.12.2001), claims; paragraphs [0094], [0097] (Family: none)	4, 5
Y	JP 8-146221 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 June 1996 (07.06.1996), claims; paragraphs [0030] to [0061] (Family: none)	4, 5

☒ 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
21 July 2016 (21.07.16)

Date of mailing of the international search report
02 August 2016 (02.08.16)

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/JP2016/068379

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-70264 A (National Chiao Tung University), 04 March 2004 (04.03.2004), claims; paragraphs [0012] to [0070] & US 2004/0201797 A1 claims; paragraphs [0023] to [0074]	1-6
Y	JP 2014-123091 A (JSR Corp.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims; paragraphs [0076], [0094] to [0103] & CN 103834415 A & KR 10-2014-0064615 A	1-6
Y	JP 2014-199332 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 October 2014 (23.10.2014), claims; paragraphs [0008], [0068] to [0085] (Family: none)	1-6
A	JP 2015-52679 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 March 2015 (19.03.2015), claims; paragraphs [0008] to [0026] (Family: none)	1-6
A	JP 2008-40309 A (Fujifilm Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; paragraphs [0043] to [0082], [0180] to [0225] & KR 10-2008-0002654 A & TW 200811548 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C09K19/38(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. G02B5/30, C09K19/38

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-162870 A（大日本印刷株式会社）2009.07.23 [特許請求の範囲]、[0019]、[0110]-[0115] （ファミリー無し）	1-3, 6 4, 5
Y	JP 2001-356214 A（コニカ株式会社）2001.12.26 [特許請求の範囲]、[0094]、[0097] （ファミリー無し）	4, 5

☒ 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

21.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

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）

廣田 健介

20

3807

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 8-146221 A (富士写真フイルム株式会社) 1996. 06. 07 [特許請求の範囲]、[0030]-[0061] (ファミリー無し)	4, 5
Y	JP 2004-70264 A (國立交通大學) 2004. 03. 04 [特許請求の範囲]、[0012]-[0070] & US 2004/0201797 A1 (Claims、[0023]-[0074])	1-6
Y	JP 2014-123091 A (J S R株式会社) 2014. 07. 03 [特許請求の範囲]、[0076]、[0094]-[0103] & CN 103834415 A & KR 10-2014-0064615 A	1-6
Y	JP 2014-199332 A (大日本印刷株式会社) 2014. 10. 23 [特許請求の範囲]、[0008]、[0068]-[0085] (ファミリー無し)	1-6
A	JP 2015-52679 A (大日本印刷株式会社) 2015. 03. 19 [特許請求の範囲]、[0008]-[0026] (ファミリー無し)	1-6
A	JP 2008-40309 A (富士フイルム株式会社) 2008. 02. 21 [特許請求の範囲]、[0043]-[0082]、[0180]-[0225] & KR 10-2008-0002654 A & TW 200811548 A	1-6