

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/188366 A1

(51) 国際特許分類:

G02F 1/1337 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01)
C08F 12/12 (2006.01) C08F 34/00 (2006.01)
C08F 18/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/016692

(22) 国際出願日: 2017年4月27日(27.04.2017)

(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 2016-091793 2016年4月28日(28.04.2016) JP

(71) 出願人: 日産化学工業株式会社
(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/
JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町
3丁目7番地1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤枝 司(FUJIEDA, Tsukasa); 〒2740052
千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工
業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 森
内 正人(MORIUCHI, Masato); 〒2740052 千葉
県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株
式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 吉澤 敬夫, 外(YOSHIZAWA, Takao
et al.); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一
丁目7番1号 有楽町電気ビルディング北
館8階810区 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

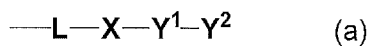
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子及び新規モノマー



(57) Abstract: Provided are a novel polymer composition for obtaining a liq-
uid crystal alignment film, a liquid crystal alignment film which uses the same,
and a novel monomer. The present invention provides a polymer composition
containing (A) a photosensitive-side-chain-type polymer exhibiting liquid crys-
tal properties in a predetermined temperature range, and (B) an organic sol-
vent, wherein the polymer composition is characterized in that a resin as com-
ponent (A) contains a side chain represented by formula (a). (In formula (a): L
is a C1-16 straight-chain or branched-chain alkylene; X represents CH₂-CH₂,
CH=CH, or C ≡ C; Y₁ each independently represents a phenylene group or
the like; Y₂ represents —COOH, —CR³=CR⁴-COOH, —CR⁵=CR⁶-CO-O-Y³,
or —O-CO-CR⁵=CR⁶-Y³; R³, R⁴, R⁵, and R⁶ each independently represents a
hydrogen atom or a methyl group, and Y³ represents a phenyl group or the like.)

(57) 要約：本発明は、液晶配向膜を与える新規な重合体組成物と、それを用いる液晶配向膜及び新規なモノマーを提供する。本発明は、(A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子及び(B) 有機溶媒を含有する重合体組成物において、(A) 成分である樹脂が、下記式(a) (式(a) 中、L は炭素数 1 から 16 の直鎖又は分岐鎖のアルキレンである。X は $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ 、 $\text{CH}=\text{CH}$ または $\text{C}\equiv\text{C}$ を表す。Y¹ は、各々独立に、フェニレン等を表す。Y² は —COOH 、 $\text{—CR}^3=\text{CR}^4\text{—COOH}$ 、 $\text{—CR}^5=\text{CR}^6\text{—CO—O—Y}^3$ または $\text{—O—CO—CR}^5=\text{CR}^6\text{—Y}^3$ を表す。R³、R⁴、R⁵ 及び R⁶ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。Y³ は、フェニル基等を表す。) で表される側鎖を含有することを特徴とする重合体組成物を提供する。

明 細 書

発明の名称：

液晶配向剤、液晶配向膜、液晶表示素子及び新規モノマー

技術分野

[0001] 本発明は、特定の構造単位を有する新規な重合体、それを含有する組成物（液晶配向剤）と、それを用いる横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜、および当該配向膜を有する基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして知られ、近年では大型のテレビ用途に用いられるなど、目覚ましい発展を遂げている。液晶表示素子は、例えば、電極を備えた透明な一対の基板により液晶層を挟持して構成される。そして、液晶表示素子では、液晶が基板間で所望の配向状態となるように有機材料からなる有機膜が液晶配向膜として使用されている。

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

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

安定した液晶の配向状態を実現できるため、従来の液晶表示素子の製造プロセスにおいて利用されてきた。そして、液晶配向膜に用いられる有機膜としては、耐熱性等の信頼性や電気的特性に優れたポリイミド系の有機膜が主に選択されてきた。

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

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

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

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

[0009] また、他の光配向法としては、光架橋型や光異性化型の光配向法も知られている。光架橋型の光配向法では、例えば、ポリビニルシンナメートを用い、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な2つの側鎖の二重結合部分で二量化反応（架橋反応）を生じさせる。そして、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる（例えば、非特許文献1を参照）。光異性化型の光配向法では、アゾベンゼンを側鎖に有する側鎖型高分子を用いた場合、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な側鎖のアゾベンゼン部で異性化反応を生じさせ、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる（例えば、非特許文献2を参照）。

[0010] 以上の例のように、光配向法による液晶配向膜の配向処理方法では、ラビ

ングを不要とし、発塵や静電気の発生の懸念が無い。そして、表面に凹凸のある液晶表示素子の基板に対しても配向処理を施すことができ、工業的な生産プロセスに好適な液晶配向膜の配向処理の方法となる。

[0011] また、光配向性ポリマーとして、所定の温度範囲で液晶性を発現する光反応性ポリマーを用いた液晶配向剤も提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特許第3893659号公報

特許文献2：国際特許出願公開WO2014/054785号パンフレット

非特許文献

[0013] 非特許文献1：M. Shadt et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155 (1992).

非特許文献2：K. Ichimura et al., Chem. Rev. 100, 1847 (2000).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] しかし、光配向性ポリマーとして、所定の温度範囲で液晶性を発現する光反応性ポリマーを用いた場合、ポリマーの構造によっては溶解性が低下し、実用的でない場合がある。従って、多種多様な構造を導入しつつ、溶解性の高いポリマーが求められている。

[0015] 本発明者らは、光配向性ポリマーに特定の構造単位を導入することで、ポリマーの溶解性を向上させうることを見出した。すなわち、本発明は、ポリマーの溶解性を向上させうる特定の構造単位を導入した光反応性ポリマーと、それを含有する液晶配向剤を提供することを目的とする。また、当該特定の構造単位を導入するための新規なモノマーをも提供する。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記課題を達成するべく鋭意検討を行った結果、以下の発明を見出した。

[0017] <1> (A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子

、及び

(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物において、(A) 成分である樹脂が、下記式 (a) で表される側鎖を含有することを特徴とする重合体組成物。特に横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜製造用重合体組成物。

式 (a) 中、L は炭素数 1 から 16 の直鎖又は分岐鎖のアルキレンである。

X は CH_2-CH_2 、 $\text{CH}=\text{CH}$ または $\text{C}\equiv\text{C}$ を表す。

Y^1 は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基（アルキル基は、各々独立に、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である）、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシル基、アルデヒド基及びニトロ基から選ばれる置換基で置換されてもよい下記式 Y^1-1 から Y^1-6 を表す（** は X との結合位置を表し、*** は Y^2 との結合位置を表す）。

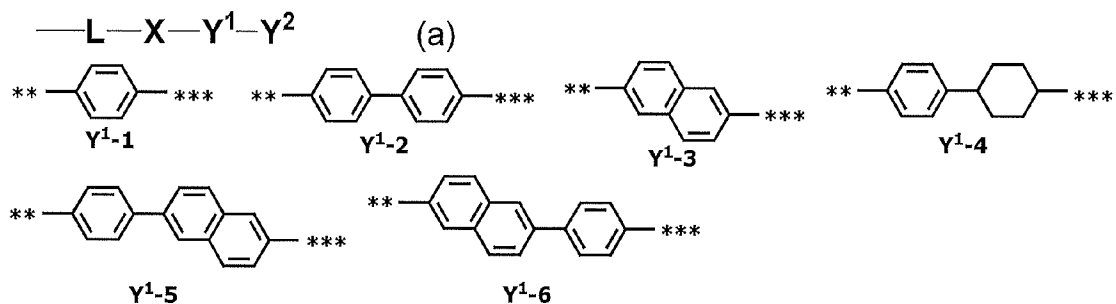
Y^2 は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CR}^3=\text{CR}^4-\text{COOH}$ 、 $-\text{CR}^5=\text{CR}^6-\text{CO}-\text{O}-\text{Y}^3$ または $-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^5=\text{CR}^6-\text{Y}^3$ を表す。

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

Y^3 は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基（アルキル基は、各々独立に、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である）、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシル基、アルデヒド基、及びニトロ基から選ばれる置換基で置換されてもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、炭素数 5 ～ 8 の脂環式炭化水素、フェニル-シクロヘキシル基又はシクロヘキシル-フェニル基を表す。

[0018] [化1]

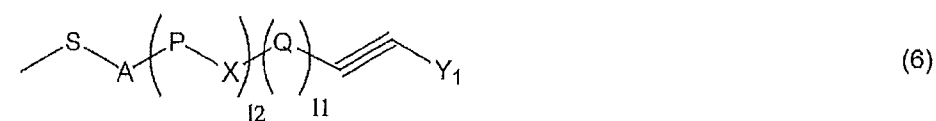
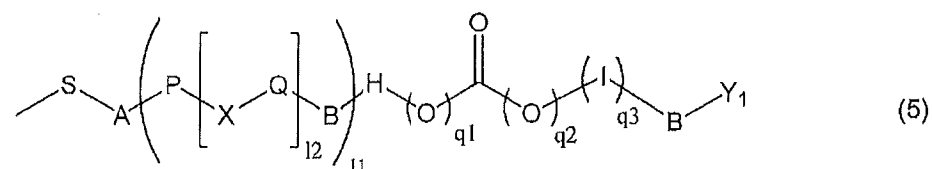
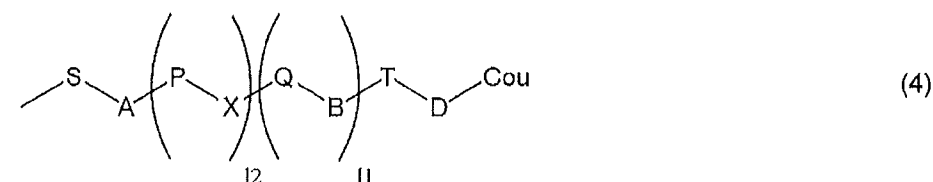
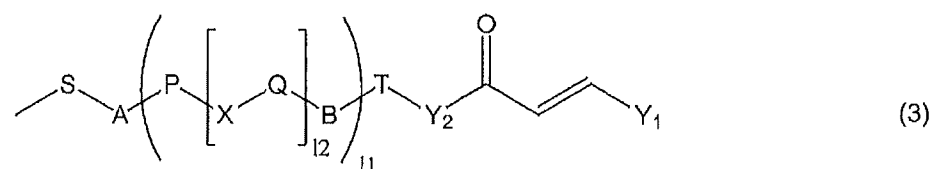
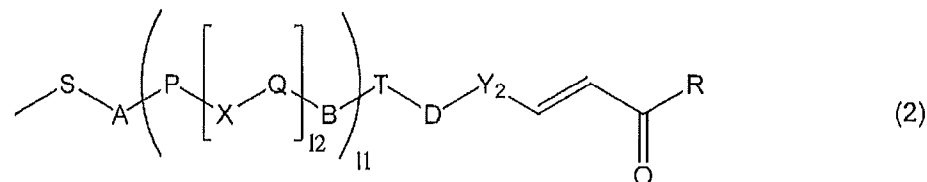
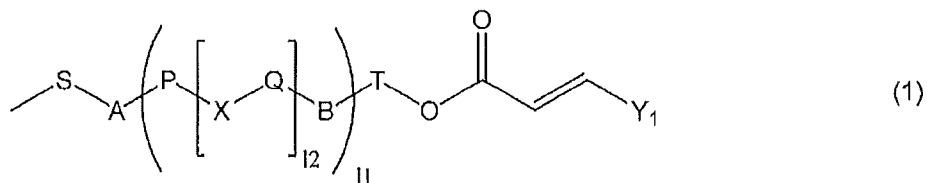


[0019] <2> 上記<1>において、(A)成分が、光架橋、光異性化、または光フリース転移を起こす感光性側鎖を有するのがよい。

<3> 上記<1>または<2>において、(A)成分が、下記式(1)～(6)からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有するのがよい。

[0020]

[化2]



[0021] 式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

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

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

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それ

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

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

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

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

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

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

q_3 は0または1である；

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

士は同一でも異なってもよく、Qの数が2以上となるときは、Q同士は同一でも異なってもよい；

l 1は0または1である；

l 2は0～2の整数である；

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

l 1が1であるときは、Tが単結合であるときはBも単結合を表す；

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

[0022] <4> 上記<1>～<3>のいずれかにおいて、(A)成分が、下記式(21)～(31)からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖を有するのがよい。

式中、A及びBは上記と同じ定義を有する；

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

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

q 1とq 2は、一方が1で他方が0である；

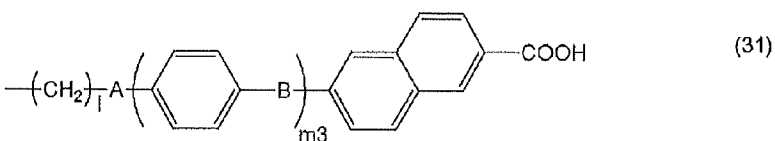
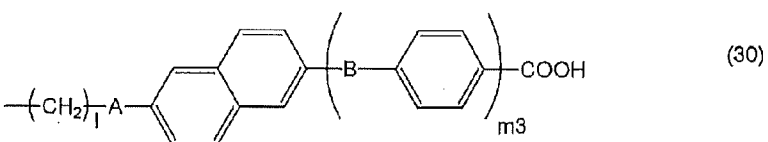
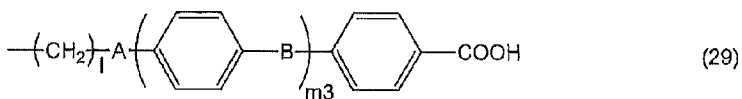
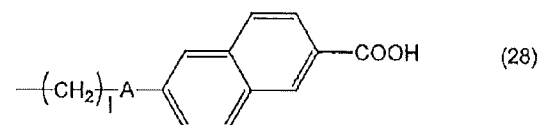
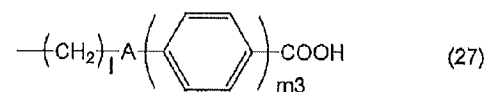
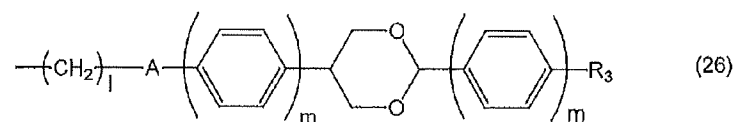
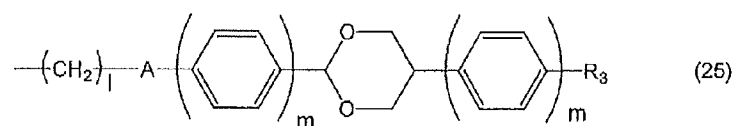
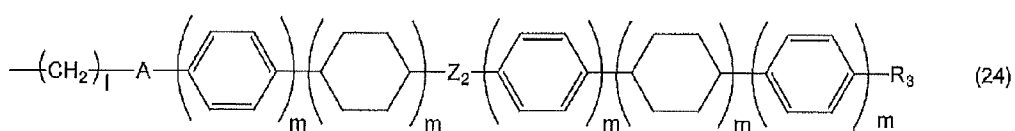
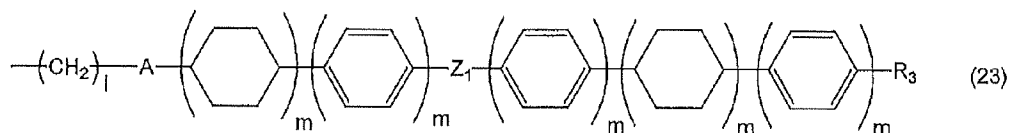
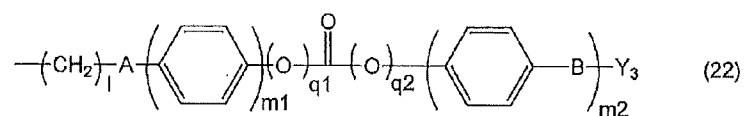
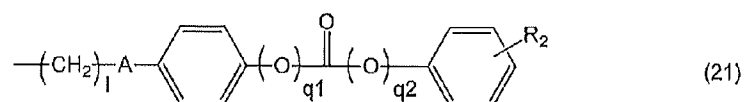
lは1～12の整数を表し、mは0から2の整数を表し、但し、式(23)～(24)において、全てのmの合計は2以上であり、式(25)～(26)において、全てのmの合計は1以上であり、m 1、m 2およびm 3は、それぞれ独立に1～3の整数を表す；

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

Z_1 、 Z_2 は単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ を表す。

[0023]

[化3]



[0024] <5> [1] 上記<1>~<4>のいずれかの組成物を、横電界駆動

用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[11] [1] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[111] [11] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する基板の製造方法。

<6> 上記<5>の方法により製造された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板。

<7> 上記<6>の基板を有する横電界駆動型液晶表示素子。

[0025] <8> 上記<6>の基板（第1の基板）を準備する工程；

[1'] 第2の基板上に上記<1>～<17>のいずれかの重合体組成物を、塗布して塗膜を形成する工程；

[11'] [1'] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[111'] [11'] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、該液晶配向膜を有する第2の基板を得る工程；及び

[1V] 液晶を介して第1及び第2の基板の液晶配向膜が相対するように、第1及び第2の基板を対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得る、該液晶表示素子の製造方法。

<9> 上記<8>により製造された横電界駆動型液晶表示素子。

[0026] <10> 下記式（am1）で表される化合物。

式（am1）中、PLは重合可能な基であり、下記式PL-1～PL-5からなる群から選ばれる重合性基を表す。式PL-1～PL-5中、R¹及びR²、R³は、水素原子、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、又はハロゲンで置換された炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す（*は、Lとの結合位置を表す）。

Lは炭素数1から16の直鎖又は分岐鎖のアルキレンである。

Xは CH_2-CH_2 、 $\text{CH}=\text{CH}$ または $\text{C}\equiv\text{C}$ を表す。

Y^1 は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基（アルキル基は、各々独立に、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である）、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシル基、アルデヒド基及びニトロ基から選ばれる置換基で置換されてもよい下記式 Y^1-1 から Y^1-6 を表す（**はXとの結合位置を表し、***は Y^2 との結合位置を表す。）。

Y^2 は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CR}^3=\text{CR}^4-\text{COOH}$ 、 $-\text{CR}^5=\text{CR}^6-\text{CO}-\text{O}-\text{Y}^3$ または $-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^5=\text{CR}^6-\text{Y}^3$ を表す。

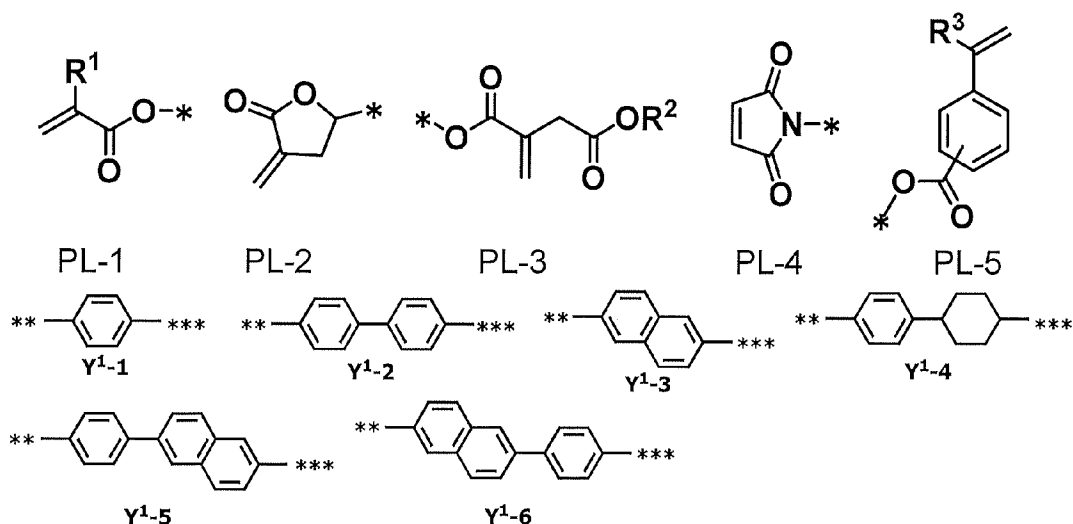
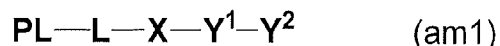
R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

Y^3 は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基（アルキル基は、各々独立に、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である）、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシル基、アルデヒド基、及びニトロ基から選ばれる置換基で置換されてもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、炭素数5～8の脂環式炭化水素、フェニル-シクロヘキシル基又はシクロヘキシル-フェニル基を表す。

[0027]

[化4]



発明の効果

[0028] 本発明により、特定の構造単位を有するポリマーを得ることができ、得られたポリマーは従来のポリマーよりも溶解性が向上する。これにより、液晶表示素子に求められる各種特性を実現するために、構造単位を導入する際に、ポリマーの溶解性の低下を気にすることなく導入することができるようになる。その結果、高効率で配向制御能が付与され、焼き付き特性に優れた、横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板及び該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明者は、鋭意研究を行った結果、以下の知見を得て本発明を完成するに至った。

本発明の重合体組成物は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子（以下、単に側鎖型高分子とも呼ぶ）を有しており、前記重合体組成物を用いて得られる塗膜は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を有する膜である。この塗膜にはラビング処理を行うこと無く、偏光照射によって配向処理を行う。そして、偏光照射の後、その側鎖型高分子膜を加熱する工程を経て、配向制御能が付与された塗膜（以下、液晶配向膜とも称する）となる。こ

のとき、偏光照射によって発現した僅かな異方性がドライビングフォースとなり、液晶性の側鎖型高分子自体が自己組織化により効率的に再配向する。その結果、液晶配向膜として高効率な配向処理が実現し、高い配向制御能が付与された液晶配向膜を得ることができる。

[0030] また、本発明における重合体組成物では、(A)成分である側鎖型高分子が、上記式(a)で表される側鎖を含有する。これにより、重合体組成物の有機溶媒への溶解性は良好となる。この現象は、上記式(a)で表されるポリマーは、連結基が異なる類似構造ポリマーに比べて、連結基の効果によりポリマー間の相互作用が弱くなり、所望の効果を飛躍的に高めていると考えた。なおこれらは本発明のメカニズムに関する発明者の見解を含むものであり、本発明を拘束するものではない。

[0031] また、本発明における重合体組成物では、(A)成分である側鎖型高分子と(B)成分である有機溶媒に加えて、(C)成分として、テトラカルボン酸誘導体とジアミン化合物とを重合反応させて製造されるポリアミック酸、または、ポリアミック酸をイミド化することにより製造されるポリイミド、ジイソシアネート化合物とジアミン化合物とを重合反応させて製造されるポリウレア、ジイソシアネート化合物とテトラカルボン酸誘導体と、ジアミン化合物とを重合反応させ製造されるポリウレアポリアミック酸、ポリウレアポリアミック酸をイミド化することにより製造されるポリウレアポリイミドを含有させることもできる。

以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

[0032] <重合体組成物>

横電界駆動用の導電膜を有する基板上、特に導電膜上に、重合体組成物を塗布する。

本発明の製造方法に用いられる、該重合体組成物は、

(A)所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、(B)有機溶媒を含有する重合体組成物において、(A)成分である樹脂が、下記式(a)で表される側鎖を含有することを特徴とする。

[0033] << (A) 側鎖型高分子 >>

(A) 成分は、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子である。

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

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

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

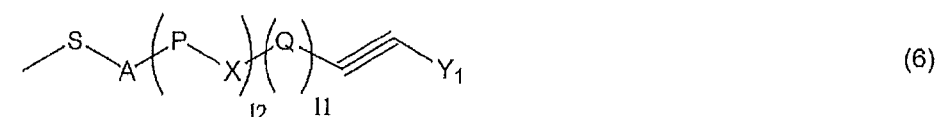
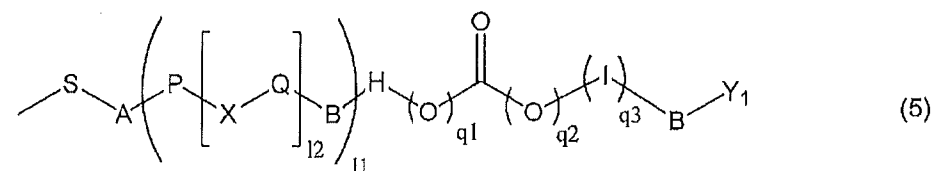
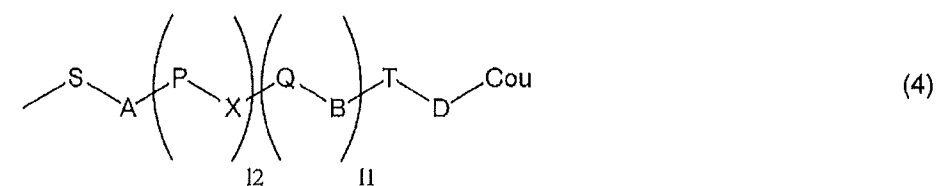
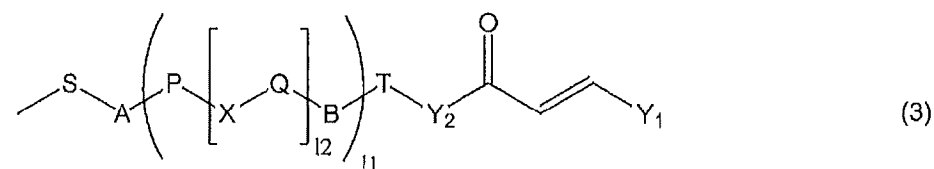
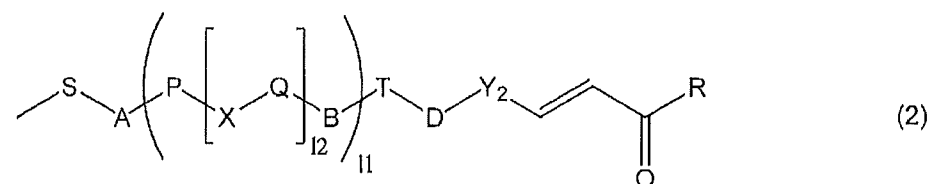
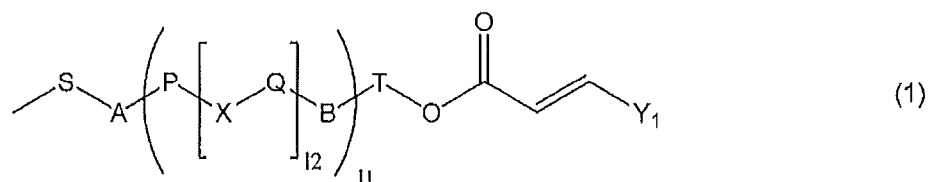
[0034] (A) 側鎖型高分子は、主鎖に感光性を有する側鎖が結合しており、光に感応して架橋反応、異性化反応、または光フリース転位を起こすことができる。感光性を有する側鎖の構造は特に限定されないが、光に感応して架橋反応、または光フリース転位を起こす構造が望ましく、架橋反応を起こすものがより望ましい。この場合、熱などの外部ストレスに曝されたとしても、実現された配向制御能を長期間安定に保持することができる。液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の構造は、そうした特性を満足するものであれば特に限定されないが、側鎖構造に剛直なメソゲン成分を有することが好ましい。この場合、該側鎖型高分子を液晶配向膜とした際に、安定な液晶配向を得ることができる。

[0035] 該高分子の構造は、例えば、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖が、ビフェニル基、ターフェニル基、フェニルシクロヘキシル基、フェニルベンゾエート基、アゾベンゼン基などのメソゲン成分と、先端部に結合された、光に感応して架橋反応や異性化反応をする感光性基とを有する構造や、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖がメソゲン成分ともなり、かつ光フリース転位反応をするフェニルベンゾエート基を有する構造とすることができる。

[0036] 液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の構造のより具体的な例としては、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -

メチレンーγーブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された主鎖と、下記式(1)から(6)の少なくとも1種からなる側鎖を有する構造であることが好ましい。

[0037] [化5]



[0038] 式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---CONH--- 、 ---NH---CO--- 、 ---CH=CH---COO--- 、又は $\text{---O---CO---CH=CH---}$ を表す；

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

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

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-COOR_0$ （式中、 R_0 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す）、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

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

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

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

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

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

q_3 は0または1である；

P及びQは、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル

環、フラン環、ピロール環、炭素数 5～8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、X が $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ である場合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ が結合する側の P 又は Q は芳香環であり、P の数が 2 以上となるときは、P 同士は同一でも異なってもよく、Q の数が 2 以上となるときは、Q 同士は同一でも異なってもよい；

l 1 は 0 または 1 である；

l 2 は 0～2 の整数である；

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

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

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

[0039] 側鎖は、下記式 (7)～(10) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、B、D、Y₁、X、Y₂、及び R は、上記と同じ定義を有する；

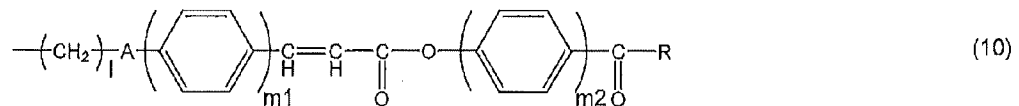
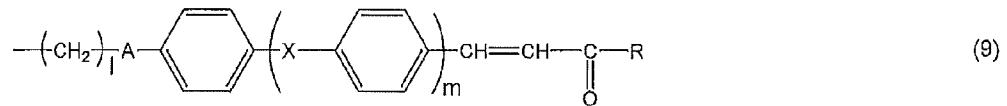
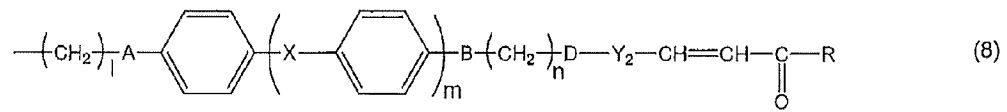
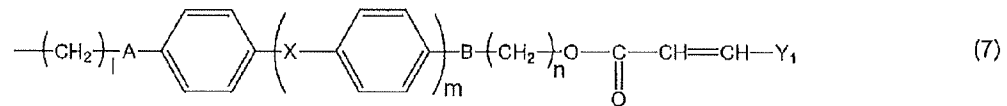
l は 1～12 の整数を表す；

m は、0～2 の整数を表し、m₁、m₂ は 1～3 の整数を表す；

n は 0～12 の整数（ただし n=0 のとき B は単結合である）を表す。

[0040]

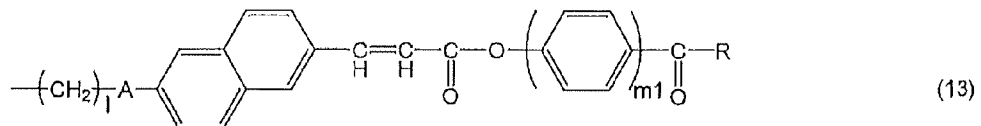
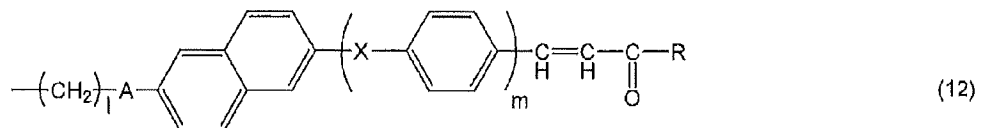
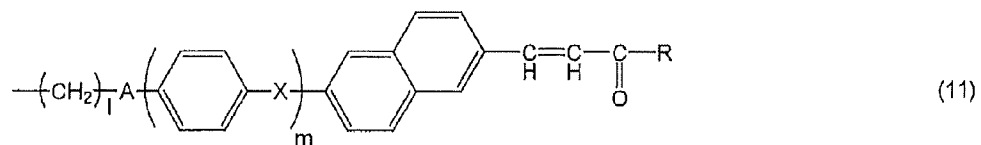
[化6]



[0041] 側鎖は、下記式(11)～(13)からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、X、l、m、m1及びRは、上記と同じ定義を有する。

[0042] [化7]

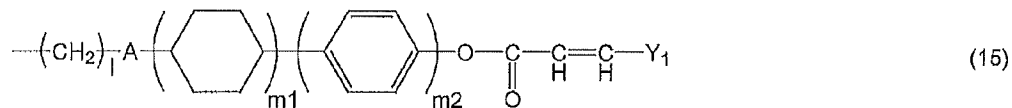
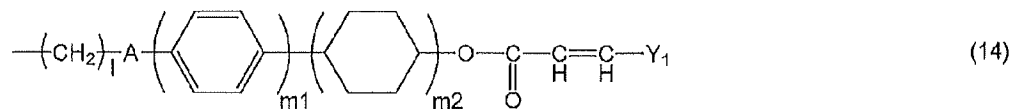


[0043] 側鎖は、下記式(14)又は(15)で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、Y₁、l、m1及びm2は上記と同じ定義を有する。

[0044]

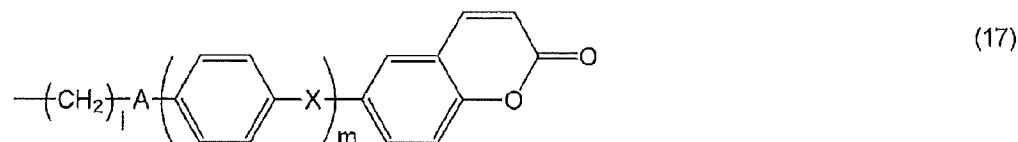
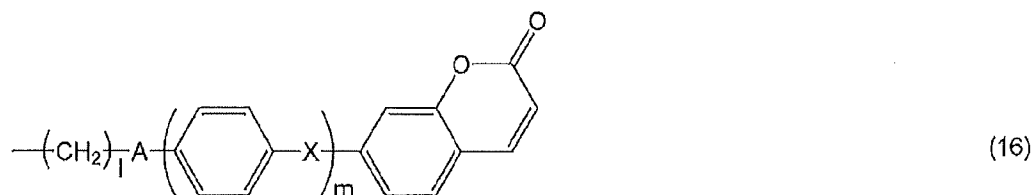
[化8]



[0045] 側鎖は、下記式（１６）又は（１７）で表される感光性側鎖であるの
い。

式中、 A 、 X 、 l 及び m は、上記と同じ定義を有する。

[0046] [化9]

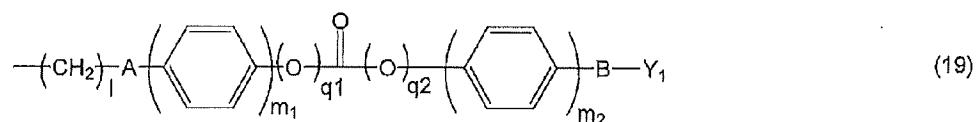
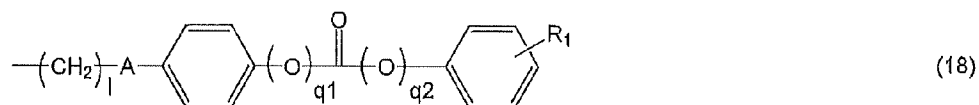


[0047] また、側鎖は、下記式（１８）又は（１９）で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、 A 、 B 、 Y_1 、 q_1 、 q_2 、 m_1 、及び m_2 は、上記と同じ定義を有する。

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

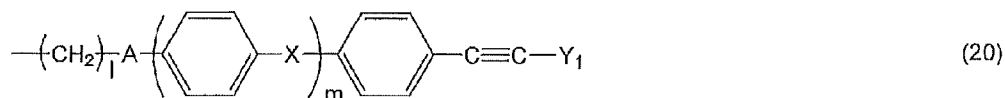
[0048] [化10]



[0049] 側鎖は、下記式（20）で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、Y₁、X、l 及びmは上記と同じ定義を有する。

[0050] [化11]



[0051] また、（A）側鎖型高分子は、下記式（a）で表される側鎖を含有する。

式（a）中、Lは炭素数1から16の直鎖又は分岐鎖のアルキレンである。

XはCH₂—CH₂、CH=CHまたはC≡Cを表す。

Y¹は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基（アルキル基は、各々独立に、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である）、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシル基、アルデヒド基及びニトロ基から選ばれる置換基で置換されてもよい下記式Y¹—1からY¹—6を表す（**はXとの結合位置を表し、***はY²との結合位置を表す。）。

[0052] Y²は—COOH、—CR³=CR⁴—COOH、—CR⁵=CR⁶—CO—O—Y³または—O—CO—CR⁵=CR⁶—Y³を表す。

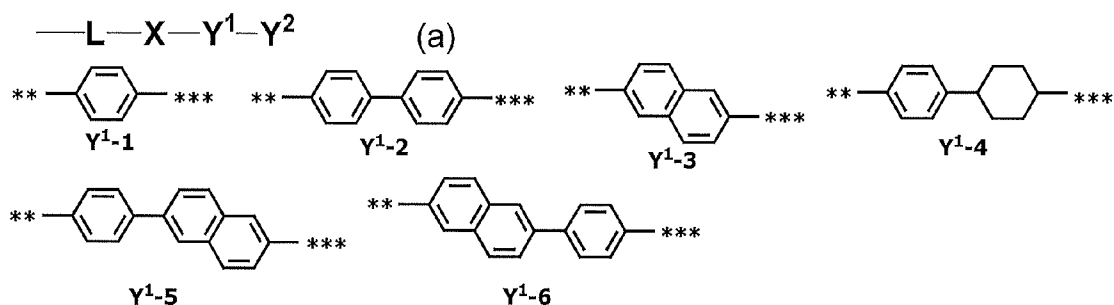
R³及びR⁴は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

Y³は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基（アルキル基は、各々独立に、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である）、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシル基、アルデヒド基、及びニトロ基から選ばれる置換基で置換されてもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、炭素数5～8の脂環式炭化水素

、フェニル-シクロヘキシル基又はシクロヘキシル-フェニル基を表す。

[0053] [化12]



[0054] また、(A) 側鎖型高分子は、下記式(21)～(31)からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖を有するのがよい。

式中、A、B、q₁及びq₂は上記と同じ定義を有する；

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

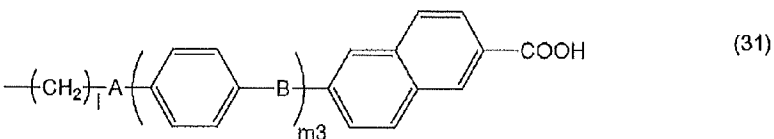
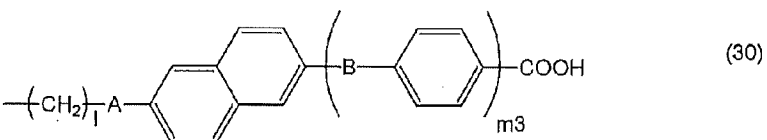
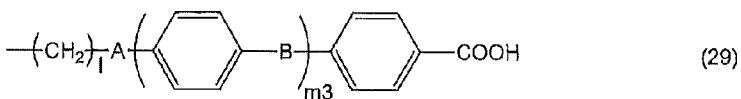
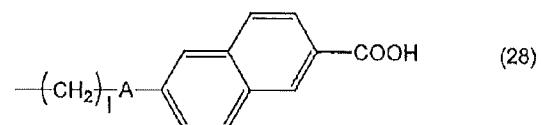
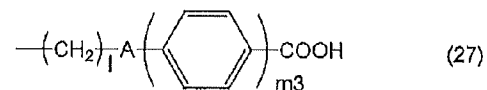
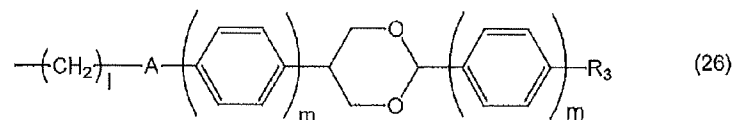
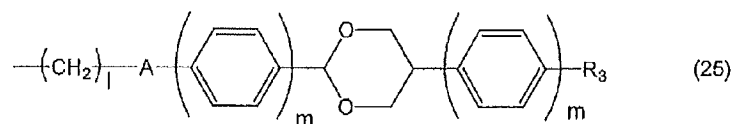
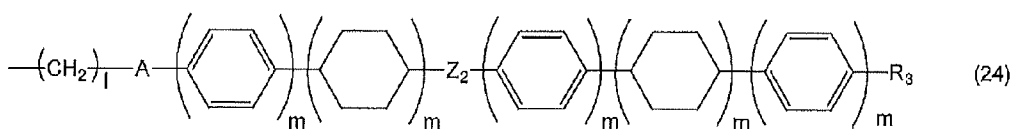
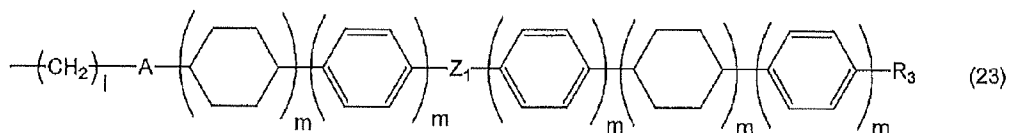
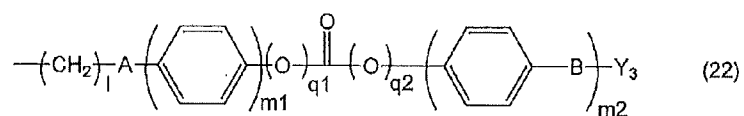
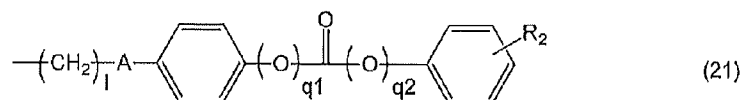
R₃は、水素原子、—NO₂、—CN、—CH=C(CN)₂、—CH=CH—CN、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す；

lは1～12の整数を表し、mは0から2の整数を表し、但し、式(23)～(24)において、全てのmの合計は2以上であり、式(25)～(26)において、全てのmの合計は1以上であり、m₁、m₂およびm₃は、それぞれ独立に1～3の整数を表す；

R₂は、水素原子、—NO₂、—CN、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

Z₁、Z₂は単結合、—CO—、—CH₂O—、—CH=N—、—CF₂—を表す。

[0055] [化13]



[0056] <<感光性の側鎖型高分子の製法>>

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

[0057] [光反応性側鎖モノマー]

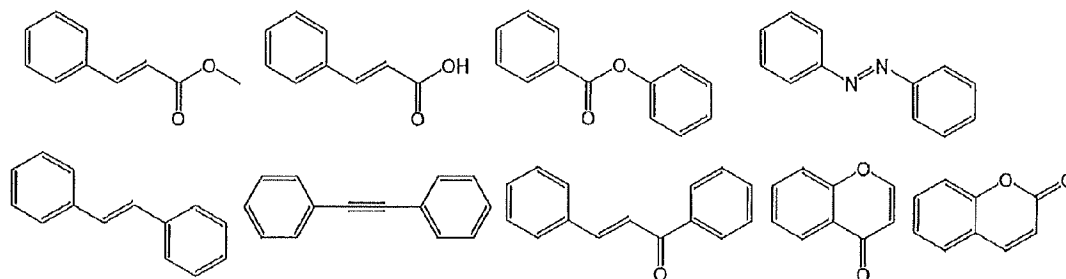
光反応性側鎖モノマーとは、高分子を形成した場合に、高分子の側鎖部位に感光性側鎖を有する高分子を形成することができるモノマーのことである。

。

側鎖の有する光反応性基としては下記の構造およびその誘導体が好ましい。

。

[0058] [化14]



[0059] 光反応性側鎖モノマーのより具体的な例としては、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式(1)～(6)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、好ましくは、例えば、上記式(7)～(10)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式(11)～(13)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式(14)又は(15)で表される感光性側鎖、上記式(16)又は(17)で表される感光性側鎖、上記式(18)又は(19)で表される感光性側鎖、上記式(20)で表される感光性側鎖を有する構造であることが好ましい。

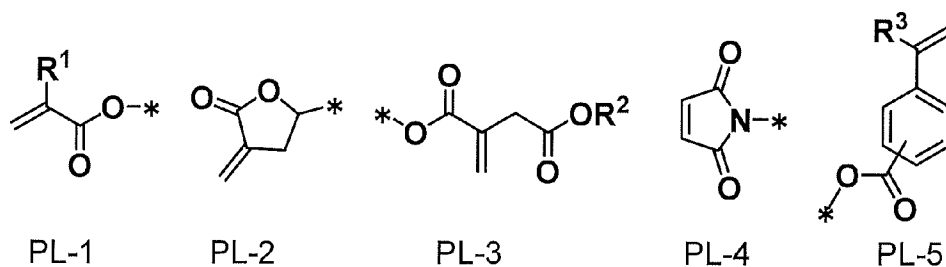
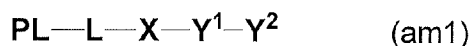
[0060] [式(a)で表される構造単位を有するモノマー]

式(a)で表される構造単位を有するモノマーとしては、下記式(am1

) で表される化合物が挙げられる。

式 (am1) 中、PL は重合可能な基であり、下記式 PL-1 ~ PL-5 からなる群から選ばれる重合性基を表す。式 PL-1 ~ PL-5 中、R¹ 及び R²、R³ は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、又はハロゲンで置換された炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す (* は、L との結合位置を表す)。

[0061] [化15]

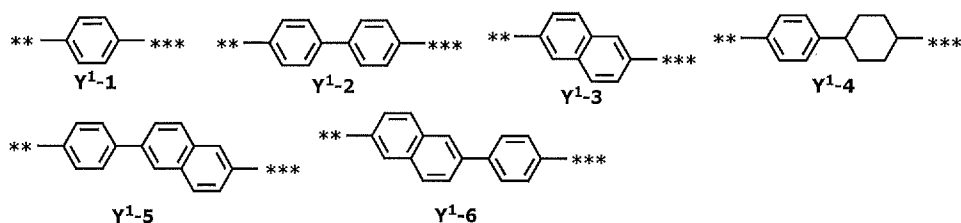


[0062] L は炭素数 1 から 16 の直鎖又は分岐鎖のアルキレンである。

X は CH_2-CH_2 、 $\text{CH}=\text{CH}$ または $\text{C}\equiv\text{C}$ を表す。

Y¹ は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基 (アルキル基は、各々独立に、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である)、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシル基、アルデヒド基及びニトロ基から選ばれる置換基で置換されてもよい下記式 Y¹-1 から Y¹-6 を表す (** は X との結合位置を表し、*** は Y² との結合位置を表す)。

[0063] [化16]



[0064] Y² は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CR}^3=\text{CR}^4-\text{COOH}$ 、 $-\text{CR}^5=\text{CR}^6-\text{CO}-\text{O}$

—Y³または—O—CO—CR⁵=CR⁶—Y³を表す。

R³及びR⁴は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

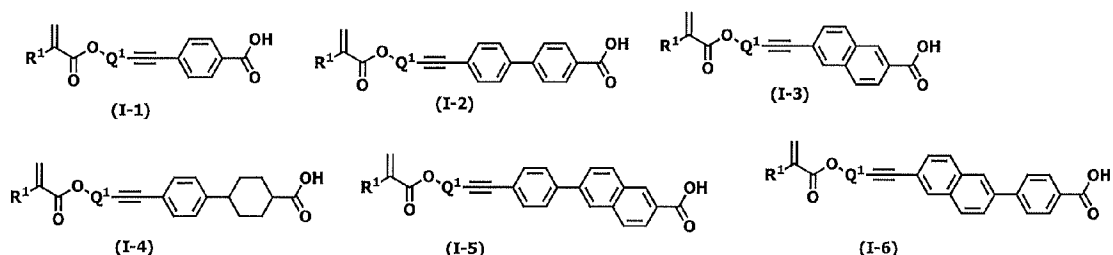
Y³は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基（アルキル基は、各々独立に、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である）、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシ基、アルデヒド基、及びニトロ基から選ばれる置換基で置換されてもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、炭素数5～8の脂環式炭化水素、フェニル-シクロヘキシル基又はシクロヘキシル-フェニル基を表す。

[0065] <<モノマー a m 1 の製造方法>>

[三重結合を有する末端カルボン酸モノマーの製造]

三重結合を有する末端カルボン酸型モノマー（a m 1）の具体例としては、下記式（I-1）から（I-6）が挙げられる。

[0066] [化17]

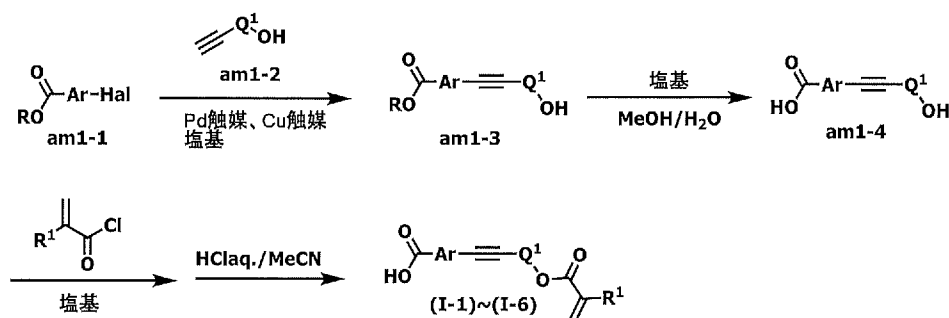


[0067] 式中、Q¹は炭素数1から16の直鎖のアルキレン基である。R¹は水素もしくはメチル基を表す。

[0068] これらモノマーは、次のようにして製造される。すなわち、適当なハロゲン化アリール誘導体 a m 1-1 と、末端に三重結合を有するアルコール a m 1-2 とを、金属錯体、配位子、及び塩基の共存下に、菌頭反応などのカップリング反応を行うことにより、a m 1-3 が製造される。次に、得られた a m 1-3 のエステル基を加水分解して、a m 1-4 を製造する。最後に、a m 1-4 を、塩化アクリルまたは塩化メタクリルと反応させ、酸加水分解

することにより、三重結合を有するモノマー（I-1）から（I-6）を製造することができる。

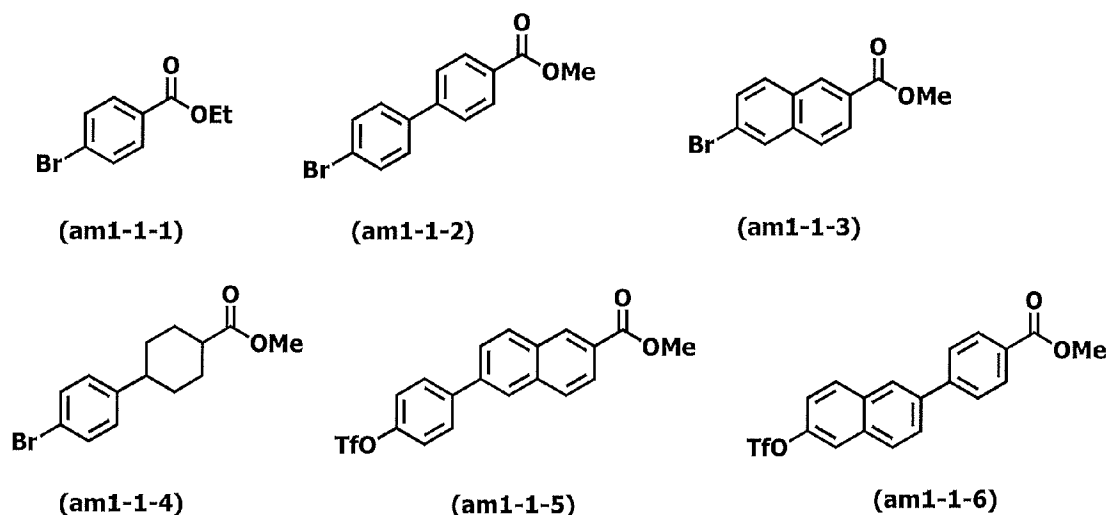
[0069] [化18]



[0070] 式中、Q¹は炭素数1から16の直鎖のアルキレン基である。R¹は水素もしくはメチル基を表す。Arは式(am1)の(Y¹-1)~(Y¹-6)を表す。Halは、脱離能力のある置換基であり、例えば、F、Cl、Br、Iのハロゲン；p-トルエンスルホン酸エステル基（-OSO₂C₆H₄-p-CH₃）、メタンスルホン酸エステル基（-OSO₂CH₃）、トリフルオロメタンスルホン酸エステル基（-OSO₂CF₃）などのスルホン酸エステル基などが用いられる。なかでも、反応性の点から、Br、I、又はトリフルオロメタンスルホン酸エステル基が好ましい。Rはアルキレン基であり、メチル基やエチル基が好ましい。

[0071] 化合物am1-1の具体的な構造としては、(am1-1-1)~(am1-1-6)が挙げられる。

[0072] [化19]

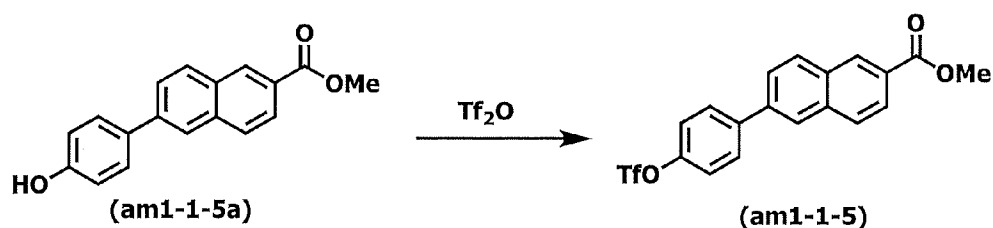


[0073] (am1-1-1) ~ (am1-1-3) は、試薬会社から購入することができる。

(am1-1-4) は、特許文献 (WO 2010071335) を参考にすることで合成できる。

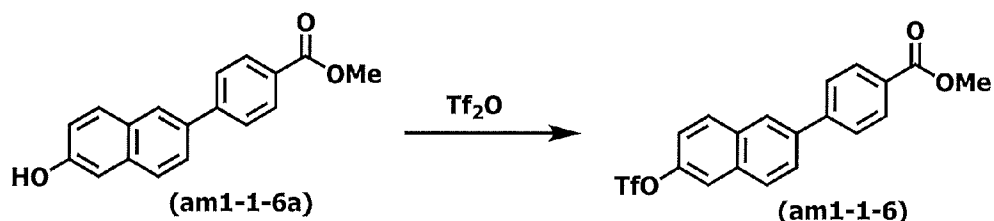
(am1-1-5) は、文献 (Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 18(15), 4339-4343; 2008) から合成することができる (am1-1-5a) とトリフルオロメタンスルホン酸無水物を反応させることにより得ることができる。

[0074] [化20]



[0075] (am1-1-6) は、特許文献 (PCT Int. Appl., 2014113485) から合成することができる (am1-1-6a) とトリフルオロメタンスルホン酸無水物を反応させることにより得ることができる。

[0076] [化21]



[0077] am1-1 と am1-2 との反応においては、適当な金属錯体と配位子を用いて金属錯体触媒を形成し、使用する。通常、金属錯体としては、パラジウム錯体やニッケル錯体を使用され、反応によっては、銅触媒を助触媒として共存させることが好ましい。

金属錯体触媒としては、種々の構造のものを用いることができるが、いわゆる低原子価のパラジウム錯体又はニッケル錯体を用いることが好ましく、特に3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子とするゼロ価金属錯体触媒

が好ましい。また、反応系中で容易にゼロ価金属錯体触媒に変換される適当な前駆体を用いることもできる。さらに、反応系中で、3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子として含まない金属錯体と、配位子である3級ホスフィンや3級ホスファイトとを混合し、3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子とする低原子価金属錯体触媒を生成させることもできる。

[0078] 配位子である3級ホスフィン又は3級ホスファイトとしては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1,4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等が挙げられる。これらの配位子の2種以上を混合して含む金属錯体触媒も好適に用いられる。

[0079] 金属錯体触媒として、3級ホスフィンや3級ホスファイトを含まないパラジウム錯体と、3級ホスフィン又は3級ホスファイトを含む金属錯体とを組み合わせ用いることも好ましい。この場合、上記配位子をさらに組み合わせてもよい。3級ホスフィンや3級ホスファイトを含まないパラジウム錯体としては、ビス（ベンジリデンアセトン）パラジウム、トリス（ベンジリデンアセトン）ジパラジウム、ビス（アセトニトリル）ジクロロパラジウム、ビス（ベンゾニトリル）ジクロロパラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウム-活性炭等が挙げられる。また、3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子として含むパラジウム錯体としては、（エチレン）ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム等が挙げられる。

これらパラジウム錯体の使用量は、いわゆる触媒量で良く、好ましくは、化合物 a m 1 - 1 に対して20モル%以下であり、特に好ましくは10モル%以下である。同時に助触媒として使用される銅触媒は1価のものが好ましく

、例えば、塩化銅（Ⅰ）、臭化銅（Ⅰ）、ヨウ化銅（Ⅰ）、酢酸銅（Ⅰ）などが挙げられる。

[0080] 塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、燐酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウムなどの無機塩基；メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、キノリン、コリジン、ピロリジン、ペペリジン、モルフォリン、N-メチルモルフォリンなどのアミン；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウムなどが使用できる。

[0081] 反応溶媒としては、当該反応条件下において安定であって、不活性で、反応を妨げないものであればいずれも使用できる。反応溶媒として、水、アルコール類、アミン類、非プロトン性極性有機溶媒（DMF（ジメチルホルムアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、DMAc（ジメチルアセトアミド）、NMP（N-メチルピロリドン）など）、エーテル類（Et₂O、i-Pr₂O、TBME、CPME、THF、ジオキサンなど）、脂肪族炭化水素類（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなど）、ハロゲン系炭化水素類（クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなど）、低級脂肪酸エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチルなど）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルなど）などが使用できる。これらの溶媒は、反応の起こり易さなどを考慮して適宜選択することができ、1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。また場合によっては、上記溶媒は、適当な脱水剤や乾燥剤を用いて水を含有しない溶媒として用いることもできる。

[0082] 反応温度は、好ましくは、 -100°C 以上から使用する反応溶媒の沸点の温度までの温度範囲を選ぶことができるが、より好ましくは、 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $20\sim 150^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は、 $0.1\sim 1000$ 時間、より好ましくは $0.5\sim 100$ 時間である。

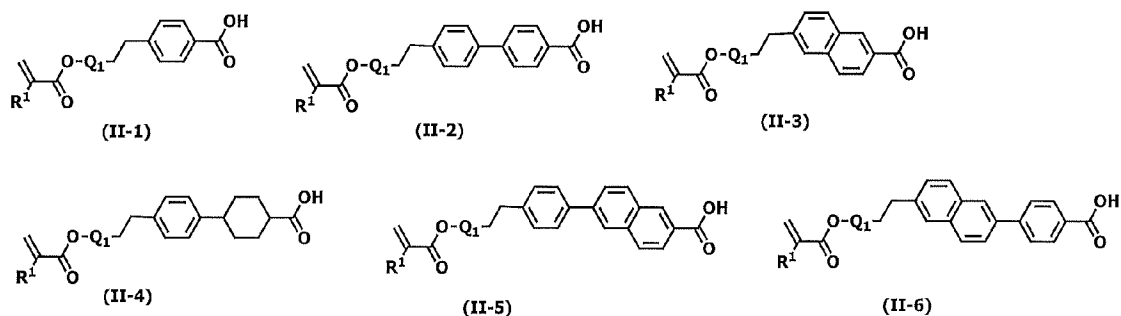
上記反応により得られた化合物 a m 1 - 3 は、蒸留、再結晶、又はシリカゲルなどのカラムクロマトグラフィーなどで精製するのが好ましい。なお、再結晶はできるだけ低温で行うのが好ましい。

[0083] 次に、得られたエステル (a m 1 - 3) を公知の方法で加水分解してカルボン酸 (a m 1 - 4) に変換する。続いて、トリエチルアミンなどの塩基存在下、塩化アクリル又は塩化メタクリルと反応させた後、アセトニトリルと塩酸混合溶液中で加水分解する事により (I - 1) から (I - 6) を得ることができる。

[0084] [単結合を有する末端カルボン酸型モノマーの製造]

単結合を有する末端カルボン酸型モノマー (a m 1) の具体例としては、下記式 (II - 1) から (II - 6) が挙げられる。

[0085] [化22]

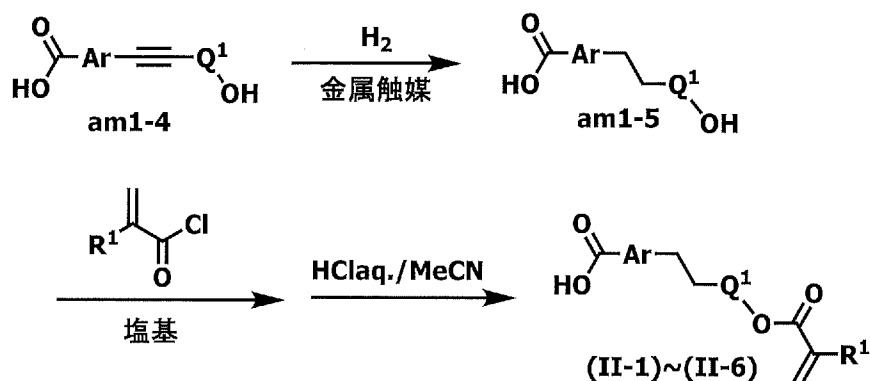


[0086] 式中、 Q^1 は炭素数1から16の直鎖のアルキレン基である。 R^1 は水素もしくはメチル基を表す。)

式 (a m 1) 中、 X が $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ である化合物 a m 1 を製造する際には、化合物 a m 1 - 4 を還元してから、塩化アクリル又は塩化メタクリルと反応させた後に酸加水分解すればよい。

[0087]

[化23]



[0088] 式中、 Q^1 は炭素数1から16の直鎖のアルキレン基である。 R^1 は水素もしくはメチル基を表す。 Ar は式(am1)の $(Y^1-1) \sim (Y^1-6)$ を表す。

[0089] 化合物am1-4の還元の方法としては、触媒として、パラジウム-活性炭や白金-活性炭などを利用する水素添加反応、 Fe 、 Sn 、 Zn やこれらの塩とプロトンの共存下で行う還元反応、蟻酸を水素源とする還元反応、ヒドラジンを水素源とする反応などがある。また、これらの反応を組み合わせることもできる。

上記に例示の還元反応のうち、基質である化合物am1-4の構造と還元反応の反応性を考慮すると、水素添加反応の使用が好ましい。

使用する触媒としては、市販品として入手できる活性炭担持金属、例えば、パラジウム-活性炭、白金-活性炭、ロジウム-活性炭などがある。また、水酸化パラジウム、酸化白金、ラネーニッケルなど必ずしも活性炭担持型の金属触媒でなくてもよい。一般的に広く使用されているパラジウム-活性炭の使用でも良好な結果が得られる。

[0090] 反応溶媒としては、反応条件下において安定であり、不活性で、目的とする反応を妨げない溶媒であればいずれも使用できる。例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセテート、 N -メチルピロリドンなどの非プロトン性極性有機溶媒；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、THF、TBME、CPME、ジオキサンなどのエーテル；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、ト

ルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなどのハロゲン系炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチルなどの低級脂肪酸エステル；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル；メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコールが使用できる。

これらの溶媒は、反応の起こり易さなどを考慮して適宜選択することができる。1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。また場合によっては、上記溶媒は、適当な脱水剤や乾燥剤を用いて水を含有しない溶媒として用いることもできる。

[0091] 上記の還元反応をより効果的に進行させるため、活性炭の共存下で反応を実施することもできる。この場合に使用する活性炭の量は特に限定されないが、化合物 a m 1-4 に対して 1~20 重量%、より好ましくは 1~10 重量%である。

さらに、反応をより効果的に進行させるため、加圧下で反応を実施することもできる。この場合、ベンゼン核の還元を避けるため、好ましくは 20 気圧 (kgf) 程度の加圧範囲、より好ましくは 10 気圧までの範囲で反応を実施する。

反応温度は、好ましくは、-100℃以上から使用する反応溶媒の沸点の温度までの温度範囲を選ぶことができるが、より好ましくは、-50~150℃、特に好ましくは 0~80℃である。反応時間は、0.1~1000 時間、より好ましくは 1~200 時間である。

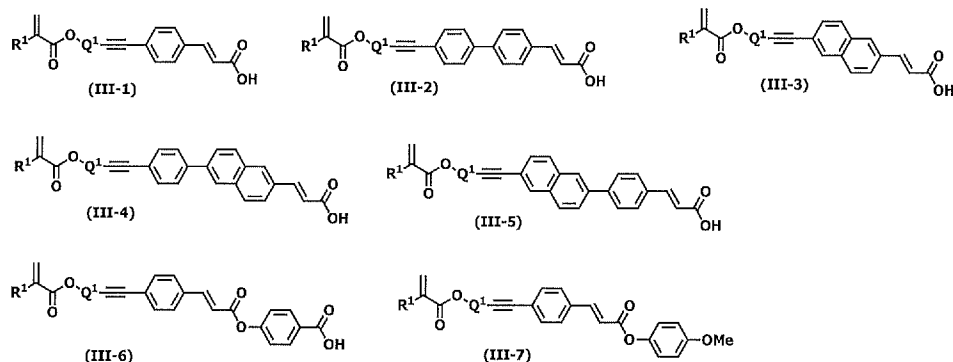
上記還元反応により得られた化合物 a m 1-5 は、蒸留、再結晶、又はシリカゲルなどのカラムクロマトグラフィーなどで精製するのが好ましい。

[0092] 得られた化合物 a m 1-5 を、塩化アクリル又は塩化メタクリルと反応させた後、アセトニトリルと塩酸混合溶液中で加水分解する事で、X が $-CH_2-CH_2-$ である化合物 (11-1) から (11-6) を製造することができる。

[0093] [三重結合を有する桂皮酸・桂皮酸エステル型モノマーの製造]

三重結合を有する桂皮酸・桂皮酸エステル型モノマー（a m 1）の具体例としては、下記式（Ⅲ-1）から（Ⅲ-7）が挙げられる。

[0094] [化24]



[0095] 式中、 Q^1 は炭素数1から16の直鎖のアルキレン基である。 R^1 は水素もしくはメチル基を表す。

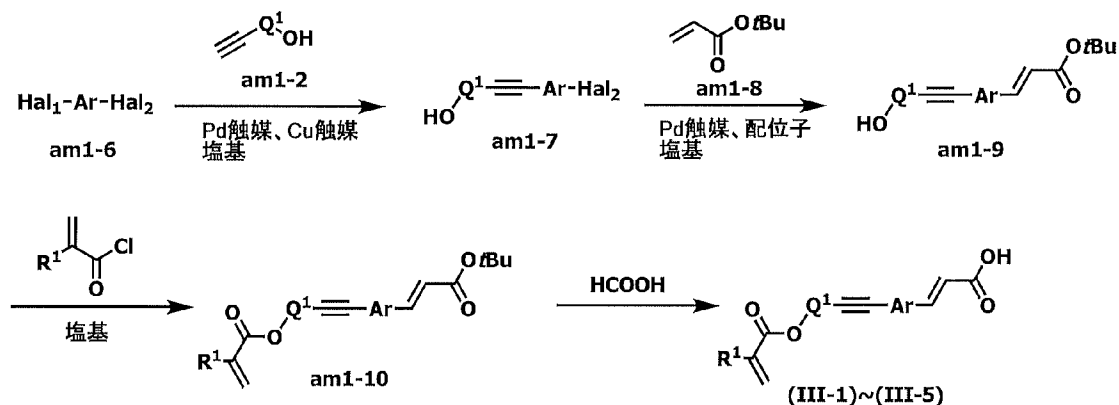
[0096] これらモノマーは、次のようにして製造される。すなわち、適当なハロゲン化アリール誘導体 a m 1-6 と、末端に三重結合を有するアルコール a m 1-2 とを、金属錯体、配位子、及び塩基の共存下に、菌頭反応などのカップリング反応を行うことにより、a m 1-7 が製造される。

次に、得られた a m 1-7 とアクリル酸 tert-ブチル（a m 1-8）を、金属錯体、配位子、及び塩基の共存下に、H e c k 反応などのカップリング反応を行うことにより、a m 1-9 が製造される。

最後に、得られた a m 1-9 を、塩化アクリルまたは塩化メタクリルと反応させ、酸加水分解することにより、三重結合を有するモノマー（Ⅲ-1）から（Ⅲ-5）を製造することができる。

[0097]

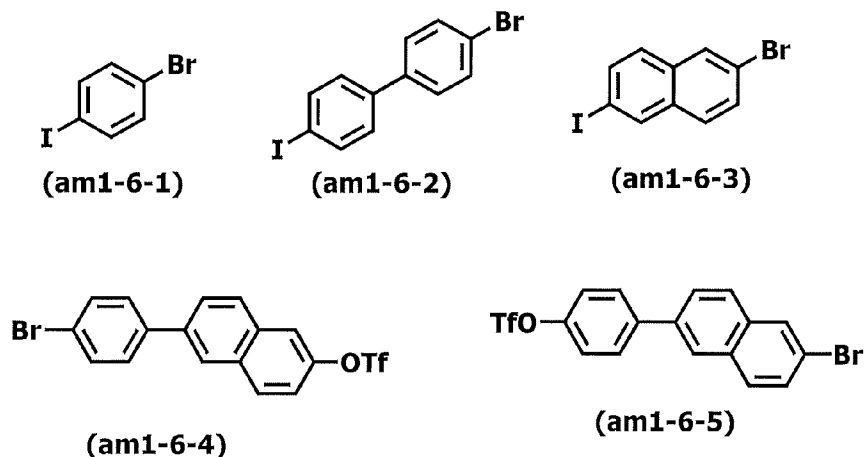
[化25]



[0098] 式中、 Q^1 は炭素数1から16の直鎖のアルキレン基である。 R^1 は水素もしくはメチル基を表す。 Ar は式(am1)の $(Y^1-1) \sim (Y^1-6)$ を表す。 Hal_1 及び Hal_2 は、脱離能力のある置換基であり、例えば、 F 、 Cl 、 Br 、 I のハロゲン； p -トルエンスルホン酸エステル基($-OSO_2C_6H_4-p-CH_3$)、メタンスルホン酸エステル基($-OSO_2CH_3$)、トリフルオロメタンスルホン酸エステル基($-OSO_2CF_3$)などのスルホン酸エステル基などが用いられる。なかでも、反応性の点から、 Br 、 I 、又はトリフルオロメタンスルホン酸エステル基が好ましい。

[0099] 化合物am1-6の具体的構造としては、(am1-6-1)~(am1-6-5)が挙げられる。

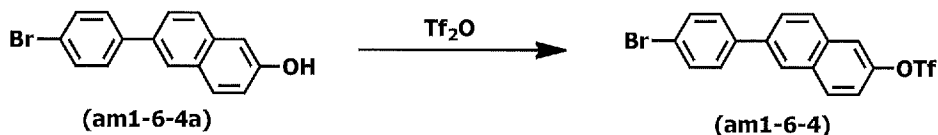
[0100] [化26]



[0101] (am1-6-1)~(am1-6-3)は、試薬会社から購入することができる。

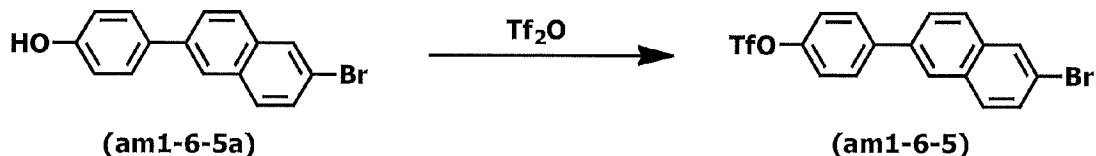
(am1-6-4)は、特許文献(特開2015-078153)から合成することができる(am1-6-4a)とトリフルオロメタンスルホン酸無水物を反応させることにより得ることができる。

[0102] [化27]



[0103] (am1-6-5)は、特許文献(特開2015-078153)から合成することができる(am1-6-5a)とトリフルオロメタンスルホン酸無水物を反応させることにより得ることができる。

[0104] [化28]



[0105] am1-7は、am1-6を原料として、am1-3合成法と同じ方法で製造することができる。

[0106] am1-7とアクリル酸 tert-ブチル(am1-8)との反応においては、適当な金属錯体と配位子を用いて金属錯体触媒を形成し、使用する。通常、金属錯体としては、パラジウム錯体やニッケル錯体を使用される。

金属錯体触媒としては、種々の構造のものを用いることができるが、いわゆる低原子価のパラジウム錯体又はニッケル錯体を用いることが好ましく、特に3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子とするゼロ価金属錯体触媒が好ましい。また、反応系中で容易にゼロ価金属錯体触媒に変換される適当な前駆体を用いることもできる。さらに、反応系中で、3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子として含まない金属錯体と、配位子である3級ホスフィンや3級ホスファイトとを混合し、3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子とする低原子価金属錯体触媒を生成させることもできる。

[0107] 配位子である3級ホスフィン又は3級ホスファイトとしては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、ジフェニルメチルホスフ

イン、フェニルジメチルホスフィン、1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1,4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等が挙げられる。これらの配位子の2種以上を混合して含む金属錯体触媒も好適に用いられる。

[0108] 金属錯体触媒として、3級ホスフィンや3級ホスファイトを含まないパラジウム錯体と、3級ホスフィン又は3級ホスファイトを含む金属錯体とを組み合わせることも好ましい。この場合、上記配位子をさらに組み合わせてもよい。3級ホスフィンや3級ホスファイトを含まないパラジウム錯体としては、ビス（ベンジリデンアセトン）パラジウム、トリス（ベンジリデンアセトン）ジパラジウム、ビス（アセトニトリル）ジクロロパラジウム、ビス（ベンゾニトリル）ジクロロパラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウム-活性炭等が挙げられる。また、3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子として含むパラジウム錯体としては、（エチレン）ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム等が挙げられる。

これらパラジウム錯体の使用量は、いわゆる触媒量で良く、好ましくは、化合物a m 1-1に対して20モル%以下であり、特に好ましくは10モル%以下である。

[0109] 塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、燐酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウムなどの無機塩基；メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルア

ミン、ピリジン、イミダゾール、キノリン、コリジン、ピロリジン、ピペリジン、モルフォリン、N-メチルモルフォリンなどのアミン；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウムなどが使用できる。

[0110] 反応溶媒としては、当該反応条件下において安定であって、不活性で、反応を妨げないものであればいずれも使用できる。反応溶媒として、水、アルコール類、アミン類、非プロトン性極性有機溶媒（DMF（ジメチルホルムアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、DMAc（ジメチルアセトアミド）、NMP（N-メチルピロリドン）など）、エーテル類（Et₂O、i-Pr₂O、TBME、CPME、THF、ジオキサンなど）、脂肪族炭化水素類（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなど）、ハロゲン系炭化水素類（クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなど）、低級脂肪酸エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチルなど）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルなど）などが使用できる。これらの溶媒は、反応の起こり易さなどを考慮して適宜選択することができ、1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。また場合によっては、上記溶媒は、適当な脱水剤や乾燥剤を用いて水を含有しない溶媒として用いることもできる。

[0111] 反応温度は、好ましくは、-100℃以上から使用する反応溶媒の沸点の温度までの温度範囲を選ぶことができるが、より好ましくは、-50～200℃、特に好ましくは20～150℃である。反応時間は、0.1～1000時間、より好ましくは0.5～100時間である。

上記反応により得られた化合物am1-9は、蒸留、再結晶、又はシリカゲルなどのカラムクロマトグラフィーなどで精製するのが好ましい。なお、再結晶はできるだけ低温で行うのが好ましい。

[0112] 次に、得られたam1-9をトリエチルアミンなどの塩基存在下、塩化アクリル又は塩化メタクリルと反応させた後、ギ酸により酸加水分解する事に

より (111-1) から (111-5) を得ることができる。

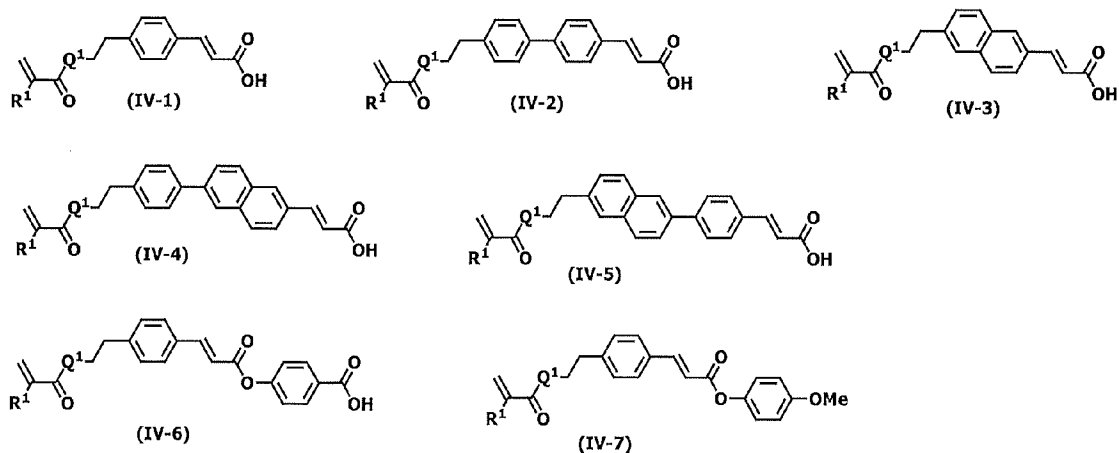
[0113] なお、得られた末端が $-\text{CH}=\text{CHCOOH}$ である化合物 (111-1) と 4-ヒドロキシ安息香酸 *tert*-ブチルエステルを縮合剤等によりエステル化した後、末端のエステル基を蟻酸により加水分解することにより、末端が $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ である化合物 (111-6) を製造することができる。

[0114] 得られた末端が $-\text{CH}=\text{CHCOOH}$ である化合物 (111-1) と 4-メトキシフェノールを縮合剤等によりエステル化することで、末端が $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OMe}$ である化合物 (111-7) を製造することができる。

[0115] [単結合を有する桂皮酸・桂皮酸エステル型モノマーの製造]

単結合を有する桂皮酸・桂皮酸エステル型モノマー (am1) の具体例としては、下記式 (IV-1) から (IV-7) が挙げられる。

[0116] [化29]



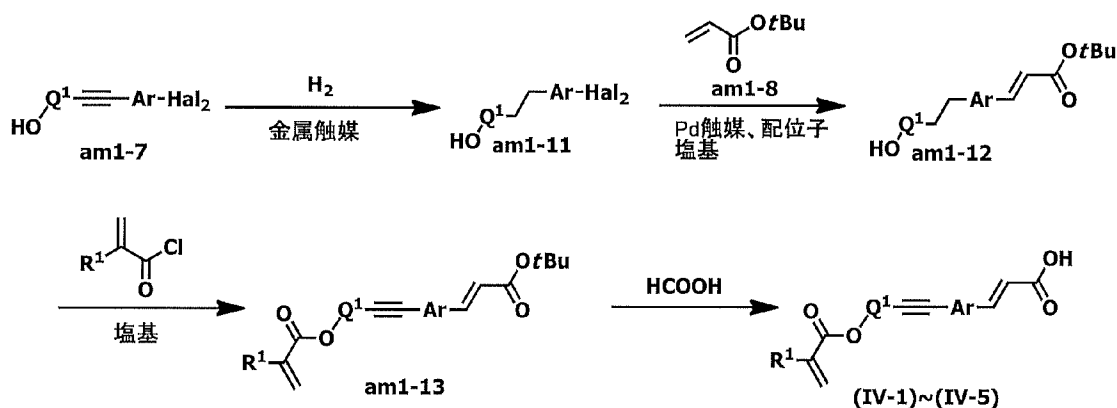
[0117] 式中、 Q^1 は炭素数 1 から 16 の直鎖のアルキレン基である。 R^1 は水素もしくはメチル基を表す。

[0118] X が $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ である化合物 am1 を製造する際には、上記化合物 am1-7 を還元することで am1-11 が製造される。

得られた am1-11 を am1-8 と *Heck* 反応することで am-1-12 を製造する。続いて、塩化アクリル又は塩化メタクリルと反応させた後

にギ酸により加水分解すればよい化合物（ⅠⅤ－１）から（ⅠⅤ－５）を製造する事ができる。

[0119] [化30]



[0120] 式中、Q¹は炭素数１から１６の直鎖のアルキレン基である。R¹は水素もしくはメチル基を表す。Arは式（am1）の（Y¹－１）～（Y¹－６）を表す。

[0121] am1－１１は、am1－５の合成法と同じ方法で製造することができる。

am1－１２は、am1－９の合成法と同じ方法で製造することができる。

[0122] 得られたam1－１２をトリエチルアミンなどの塩基存在下、塩化アクリル又は塩化メタクリルと反応させた後、ギ酸により酸加水分解する事により（ⅠⅤ－１）から（ⅠⅤ－５）を得ることができる。

[0123] なお、得られた末端が－CH＝CHCOOHである化合物（ⅠⅤ－１）と４－ヒドロキシ安息香酸tert－ブチルエステルを縮合剤等によりエステル化した後、末端のエステル基を蟻酸により加水分解することにより、末端が－CH＝CH－COO－C₆H₄－COOHである化合物（ⅠⅤ－６）を製造することができる。

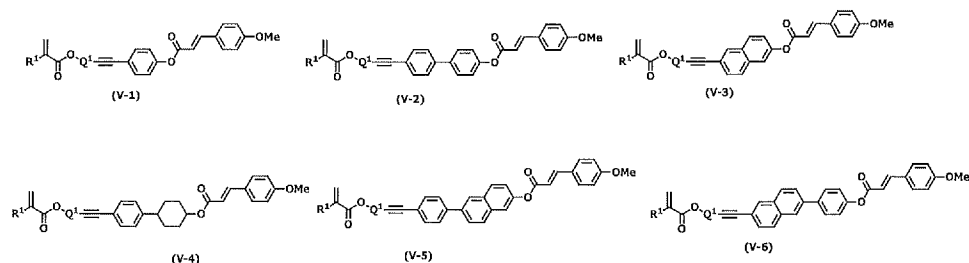
[0124] 得られた末端が－CH＝CHCOOHである化合物（ⅠⅤ－１）と４－メトキシフェノールを縮合剤等によりエステル化することで、末端が－CH＝CH－COO－C₆H₄－OMeである化合物（ⅠⅤ－７）を製造することがで

きる。

[0125] [三重結合を有する非カルボン酸型モノマーの製造]

三重結合を有する非カルボン酸型モノマー（a m 1）の具体例としては、下記式（V-1）から（V-6）が挙げられる。

[0126] [化31]



[0127] 式中、Q¹は炭素数1から16の直鎖のアルキレン基である。R¹は水素もしくはメチル基を表す。

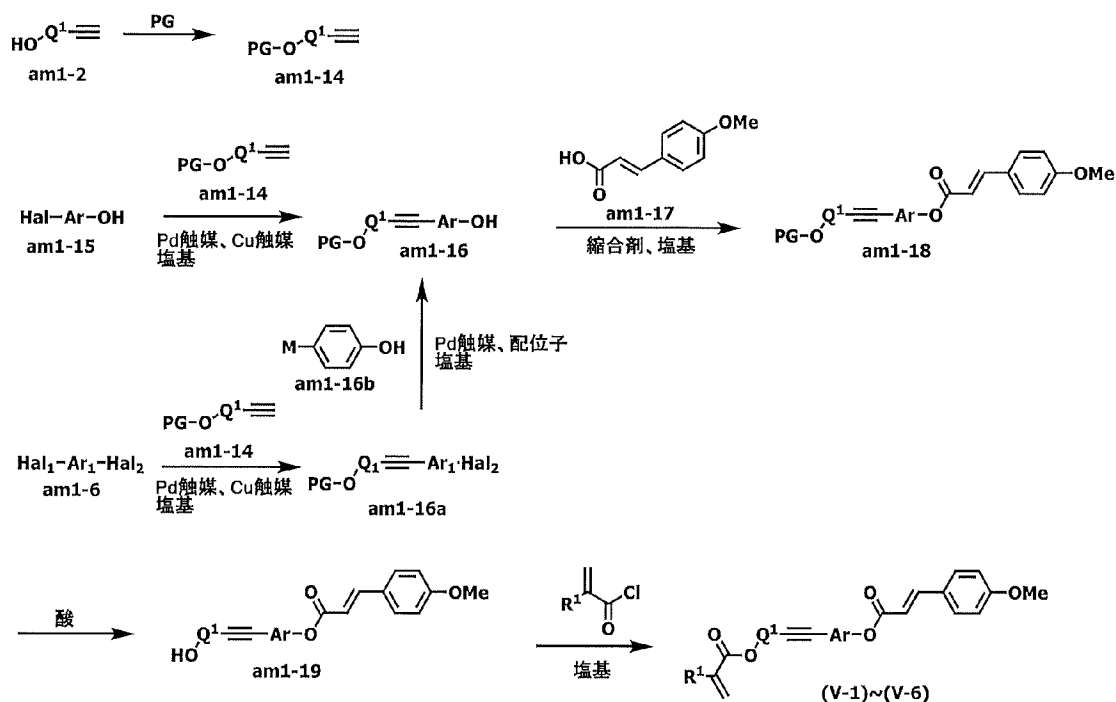
[0128] これらモノマーは、次のようにして製造される。すなわち、適当なハロゲン化アリール誘導体 a m 1-15 と、末端に三重結合を有するアルコール保護体 a m 1-14 とを、金属錯体、配位子、及び塩基の共存下に、菌頭反応などのカップリング反応を行うことにより、a m 1-16 が製造される。また、菌頭反応と鈴木-宮浦反応を組み合わせることでも a m 1-16 を製造することができる。

次に、縮合剤及び塩基存在下、得られた a m 1-16 と桂皮酸誘導体（a m 1-17）を反応させることにより a m 1-18 を製造する。

[0129] 最後に、a m 1-18 の保護基を脱保護し、塩基性存在下、塩化アクリルまたは塩化メタクリルと反応させることで三重結合を有するモノマー（V-1）から（V-6）を製造することができる。

[0130]

[化32]



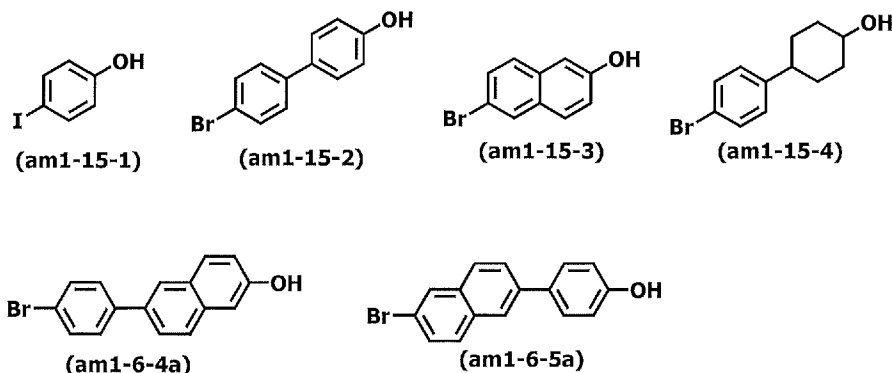
[0131] 式中、 Q^1 は炭素数1から16の直鎖のアルキレン基である。 R^1 は水素もしくはメチル基を表す。 Ar は式(am1)の $(Y^1-1) \sim (Y^1-6)$ を表す。 Ar_1 は、芳香族環を有する二価の有機基を表す。 Hal 、 Hal_1 及び Hal_2 は、脱離能力のある置換基であり、例えば、 F 、 Cl 、 Br 、 I のハロゲン； p -トルエンスルホン酸エステル基($-OSO_2C_6H_4-p-C_6H_3$)、メタンスルホン酸エステル基($-OSO_2CH_3$)、トリフルオロメタンスルホン酸エステル基($-OSO_2CF_3$)などのスルホン酸エステル基などが用いられる。なかでも、反応性の点から、 Br 、 I 、又はトリフルオロメタンスルホン酸エステル基が好ましい。 M は $B(OH)_2$ または4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イルを表す。 PG は保護基を表す。

[0132] $am1-14$ は、 $am1-2$ の末端アルコールを適当な保護基(PG)により保護することにより得られる。保護基(PG)の種類としては、例えば、GREENE'S PROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS ((Fourth Edition), PETER G. M. WUTS, THEODORA W. GREENE共著、A John Wiley & Sons, Inc., Publication)に挙げられている保護基が好ましい。特に、3,4-ジヒド

ロー２Ｈ－ピランを用いた保護が好ましい。

[0133] am1-15はの具体例として、(am1-15-1)～(am1-15-4)、(am1-6-4a)、(am1-6-5a)が挙げられる。

[0134] [化33]

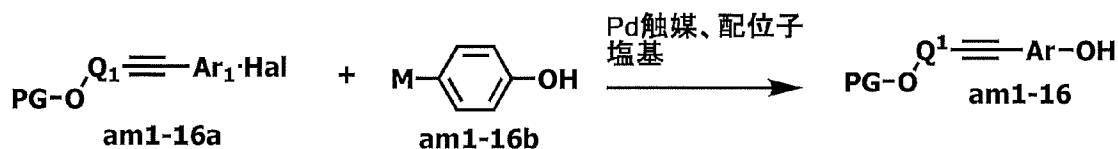


[0135] (am1-15-1)～(am1-15-4)は、試薬会社から購入することができる。

am1-16は、am1-15を原料として、am1-3合成法と同じ方法により製造することができる。

am1-16は、am1-6とam1-14を、am1-3合成法と同じ手法でam1-16aを得た後に、有機金属試薬(am1-16b)、金属触媒を用いる鈴木－宮浦反応させることにより得ることができる。

[0136] [化34]



[0137] 式中、Ar₁は、芳香族環を有する二価の有機基を表す。Halは、脱離能力のある置換基であり、例えば、F、Cl、Br、Iのハロゲン；p-トルエンスルホン酸エステル基(−OSO₂C₆H₄−p−CH₃)、メタンスルホン酸エステル基(−OSO₂CH₃)、トリフルオロメタンスルホン酸エステル基(−OSO₂CF₃)などのスルホン酸エステル基などが用いられる。なかでも、反応性の点から、Br、I、又はトリフルオロメタンスルホン酸エステル基が好ましい。MはB(OH)₂または4,4,5,5-テトラメチ

ルー 1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イルを表す。PGは保護基を表す。

[0138] 上記カップリング反応（鈴木-宮浦反応）は、適当な金属錯体と配位子を触媒として使用する。場合によっては、配位子なしでも反応が進行する。通常、パラジウム錯体やニッケル錯体を使用される。触媒としては、種々の構造のものをを用いることができるが、いわゆる低原子価のパラジウム錯体又はニッケル錯体を用いることが好ましく、特に3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子とするゼロ価錯体が好ましい。また、反応系中で容易にゼロ価錯体に変換される適当な前駆体を用いることもできる。さらに、反応系中で、3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子として含まない錯体と、3級ホスフィンや3級ホスファイトとを混合し、3級ホスフィンや3級ホスファイトを配位子とする低原子価錯体を発生させることもできる。配位子である3級ホスフィン又は3級ホスファイトとしては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1,4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等が挙げられ、これらの配位子の2種以上を混合して含む錯体も好適に用いられる。触媒として、3級ホスフィンや3級ホスファイトを含まないパラジウム錯体及び3級ホスフィンや3級ホスファイトを含む錯体と、前記した配位子と、を組み合わせ用いることも好ましい態様である。上記配位子に組み合わせ用いられる、3級ホスフィンや3級ホスファイトを含まない錯体としては、ビス（ベンジリデンアセトン）パラジウム、トリス（ベンジリデンアセトン）ジパラジウム、ビス（アセトニトリル）ジクロロパラジウム、ビス（ベンゾニトリル）ジクロロパラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、塩化パラジウム-アセトニトリル錯体、パラジウム-活性炭、塩化ニッケル、ヨウ化ニッケル等が挙げられ、また3級ホスフィンや3級ホスファイトを既に配位子

として含む錯体としては、ジメチルビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジメチルビス（ジフェニルメチルホスフィン）パラジウム、（エチレン）ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム、[1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン]ニッケル(II)ジクロリド、[1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン]ニッケル(II)ジクロリド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらパラジウム錯体及びニッケル錯体の使用量は、いわゆる触媒量で良く、一般的には、基質に対して20モル%以下で十分であり、通常10モル%以下である。

[0139] 塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウムなどの無機塩基やメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、キノリン、コリジンなどのアミン類の他、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウムなども使用できる。

[0140] 溶媒としては、当該反応条件下において安定であって、不活性で反応を妨げないもの。水、アルコール類、アミン類、非プロトン性極性有機溶媒（DMF, DMSO, DMAc, NMPなど）、エーテル類（Et₂O, i-Pr₂O, TBME, CPME, テトラヒドロフラン, ジオキサンなど）、脂肪族炭化水素類（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなど）、ハロゲン系炭化水素類（クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなど）、低級脂肪酸エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピ

オン酸メチル等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等)が使用できる。これらの溶媒は、反応の起こり易さなどを考慮して適宜選択することができ、この場合、上記溶媒は1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。

[0141] 反応温度は、特に限定されないが、通常、 $-90\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $20\sim 120^{\circ}\text{C}$ である。

反応時間は、通常、0.05～100時間、好ましくは0.5～40時間、より好ましくは0.5～24時間である。

上記のようにして得られたa m 1-16は、反応後にスラリー洗浄、再結晶、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどで精製することにより高純度化することができる。

[0142] a m 1-16と4-メトキシ桂皮酸(a m 1-17)の反応においては、適当な縮合剤と塩基を使用する。縮合剤としては、例えば、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-N'-エチルカルボジイミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-N'-エチルカルボジイミドメチオジド、N-tert-ブチル-N'-エチルカルボジイミド、N-シクロヘキシル-N'-(2-モルホリノエチル)カルボジイミド、メト-ポートルエンスルホナート、N, N'-ジ-tert-ブチルカルボジイミド、N, N'-ジ-ポートリルカルボジイミド並びにその他のカルボジイミドが挙げられる。また、カルボジイミドの他、トリアジン系縮合剤、酸塩化物、酸無水物並びにその他の縮合剤が挙げられる。塩基としては、例えば、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン又は芳香族アミン並びに当該アミン塩が利用可能であり、収率の観点から第三級アミン又は芳香族アミン並びに当該アミン塩がより好ましい。具体的には、トリメチルアミン、N, N-ジメチルエチルアミン、N, N-ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルプロピルアミン、N, N-ジメチルブチルアミン、N, N-

ジメチルペンチルアミン、N，N－ジエチルプロピルアミン、N，N－ジプロピルエチルアミン、N，N－ジプロピルメチルアミン、N，N－ジエチルペンチルアミン、N－エチル－N－メチルペンチルアミン、トリブチルアミン、N，N－ジブチルメチルアミン、N，N－ジブチルエチルアミン、N，N－ジブチルプロピルアミン、N－エチル－N－メチルプロピルアミン、N，N－ジプロピルメチルアミン、N，N－ジプロピルエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、N－メチルジイソプロピルアミン、N－エチルジイソプロピルアミン、N－プロピルジイソプロピルアミン、N－ブチルジイソプロピルアミン、ピリジン、N－メチルピリジン、2－クロロピリジン、2－ブromoピリジン、ピペリジン、ピリミジン、キノリン、アクリジン、N，N－ジメチル－4－アミノピリジン、ピコリン、ビピリジン、2，6－ルチジン、クロロクロム酸ピリジニウム、ピリジニウムパラトールエンシルホナート並びにその他の第三級アミン又は芳香族アミン並びに当該アミン塩が挙げられる。特に、N，N－ジメチル－4－アミノピリジンが好ましい。

[0143] 反応溶媒としては、当該反応条件下において安定であって、不活性で、反応を妨げないものであればいずれも使用できる。例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセテート、N－メチルピロリドンなどの非プロトン性極性有機溶媒；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、THF、TBME、CPME、ジオキサンなどのエーテル；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなどのハロゲン系炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチルなどの低級脂肪酸エステル；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルなどを使用できる。

これらの溶媒は、反応の起こり易さなどを考慮して適宜選択することができる。また場合によ

ては、上記溶媒は、適当な脱水剤や乾燥剤を用いて水を含有しない溶媒として用いることもできる。

[0144] 反応温度は、好ましくは、 -100°C 以上から使用する反応溶媒の沸点の温度までの温度範囲を選ぶことができるが、より好ましくは、 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $20\sim 150^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は、 $0.1\sim 1000$ 時間、より好ましくは $0.5\sim 100$ 時間である。

上記反応により得られた化合物 a m 1 - 1 8 は、蒸留、再結晶、又はシリカゲルなどのカラムクロマトグラフィーなどで精製するのが好ましい。

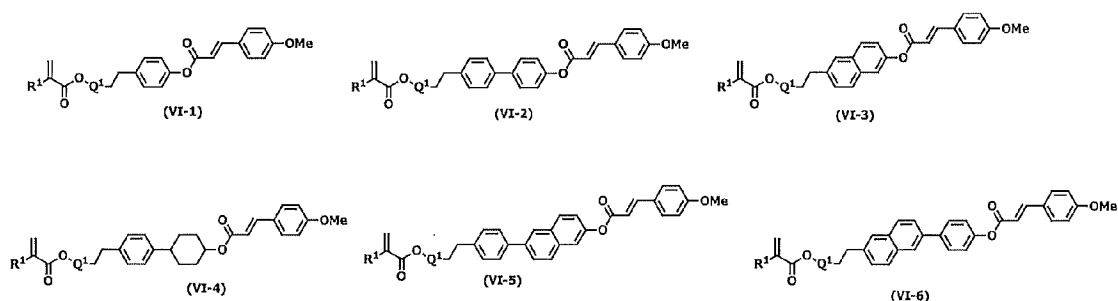
[0145] a m 1 - 1 8 の保護基の脱保護条件としては、GREENE' S PROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS ((Fourth Edition), PETER G. M. WUTS, THEODORA W. GREENE 共著、A John Wiley & Sons, Inc., Publication) に挙げられている反応条件が好ましい。特に、エタノール中、触媒量のピリジニウム p-トルエンスルホナートで脱保護する手法が好ましい。

[0146] トリエチルアミンなどの塩基存在下、塩化アクリルまたは塩化メタクリルと反応させることで (V-1) から (V-6) を得ることができる。

[0147] [単結合を有する非カルボン酸型モノマーの製造]

単結合を有する非カルボン酸型モノマー (a m 1) の具体例としては、下記式 (VI-1) から (VI-6) が挙げられる。

[0148] [化35]

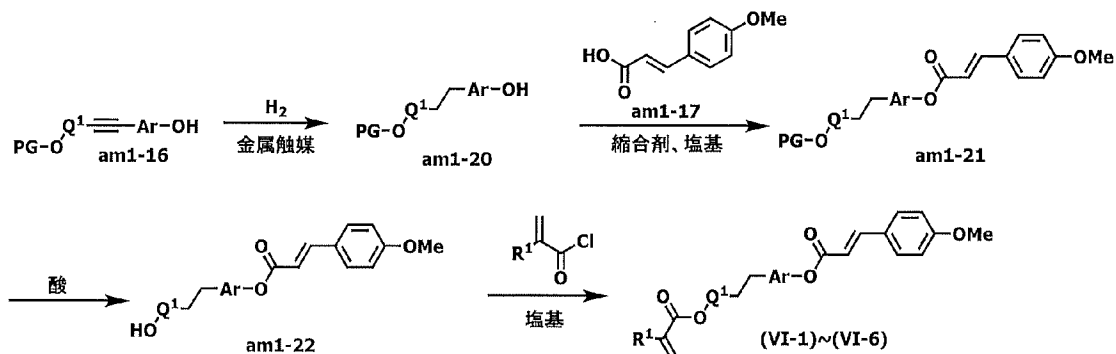


[0149] 式中、 Q^1 は炭素数1から16の直鎖のアルキレン基である。 R^1 は水素もしくはメチル基を表す。

[0150] Xが $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ である化合物 a m 1 を製造する際には、上記化合物 a m 1 - 1 6 を還元することで a m 1 - 2 0 を製造した後、縮合剤を用いて

桂皮酸誘導体と縮合反応、脱保護反応、塩化アクリル又は塩化メタクリルと反応させることで(VI-1)から(VI-6)を製造することができる。

[0151] [化36]



[0152] 式中、Q¹は炭素数1から16の直鎖のアルキレン基である。R¹は水素もしくはメチル基を表す。Arは式(am1)の(Y¹-1)～(Y¹-6)を表す。

[0153] am1-20は、am1-5合成法と同じ製造方法で製造することができる。

am1-21は、am1-18合成法と同じ製造方法で製造することができる。

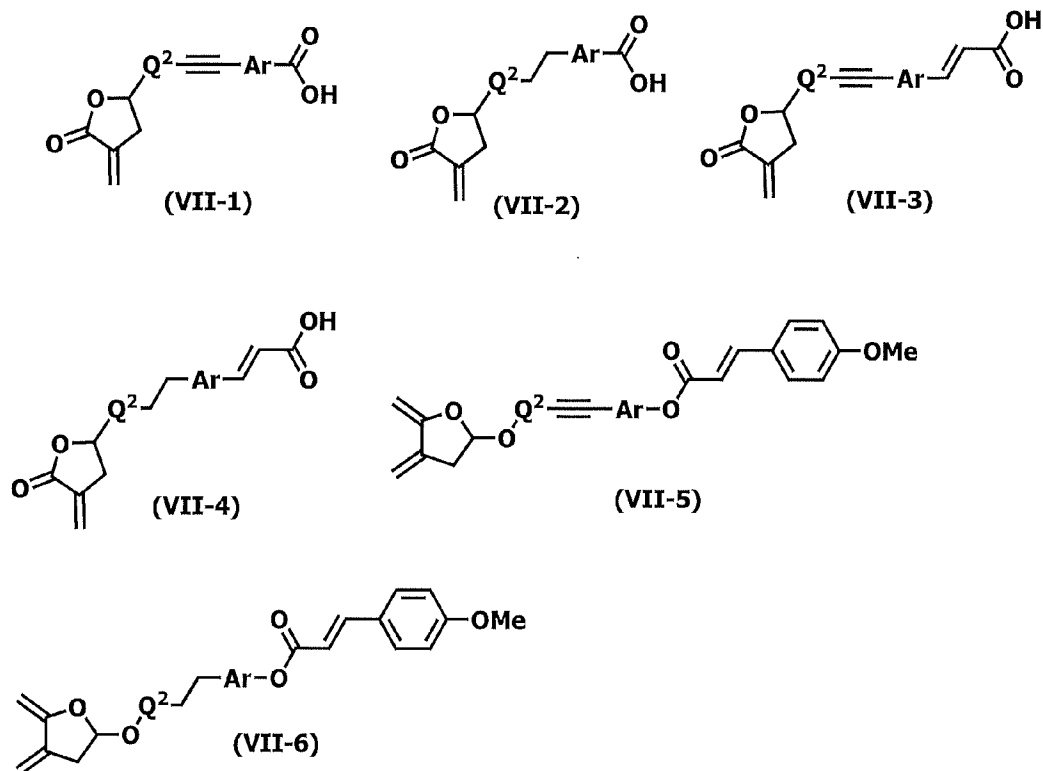
am1-22は、am1-19合成法と同じ製造方法で製造することができる。

am1-22をトリエチルアミンなどの塩基存在下、塩化アクリルまたは塩化メタクリルと反応させることで(VI-1)から(VI-6)を得ることができる。

[0154] [α-メチレン-γ-ブチロラクトン型モノマーの製造]

α-メチレン-γ-ブチロラクトン型モノマー(am1)の具体例としては、下記式(VII-1)から(VII-6)が挙げられる。式中、Q¹は炭素数1から16の直鎖のアルキレンである。式中、Q²は炭素数1から4の直鎖のアルキレン基である。Rはメチル基、エチル基を表す。Rとしては水素原子又はC1-4アルキル基が挙げられる。Arは式(am1)の(Y¹-1)～(Y¹-6)を表す。

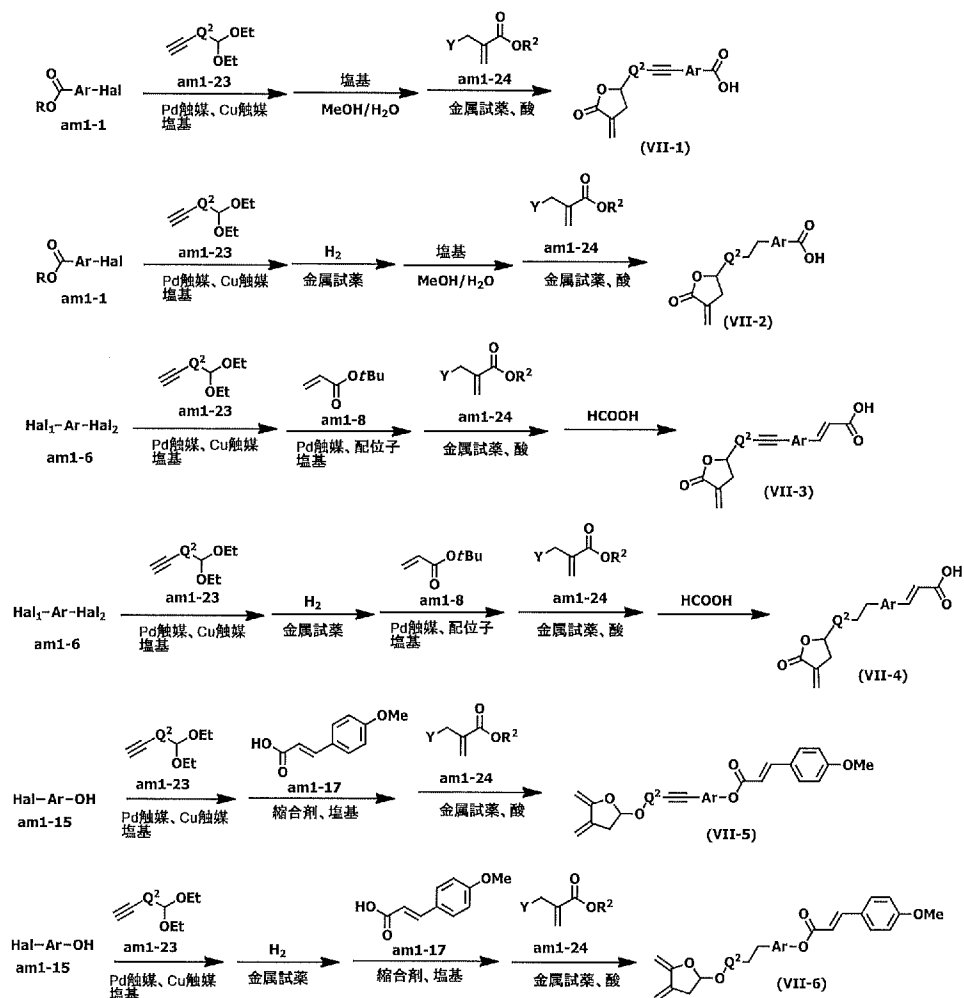
[0155] [化37]



[0156] α -メチレン- γ -ブチロラクトン化合物 (PL-2) は有機合成化学における手法を組み合わせることによって合成することができ、その合成法は特に限定されない。am1-2やam1-14の代わりに、アルハロゲン化アルキル (am1-23) をam1-1やam1-6、am1-15に菌頭反応で導入した後、下記式に示すような既知の合成手法を用いてアセタール、ケタール誘導体に変換した後、金属試薬、アクリル酸誘導体 (am1-24) を酸性条件下で反応させることにより (VII-1)、(VII-2)、(VII-3)、(VII-4)、(VII-5)、(VII-6) を合成することができる (参考文献: 例えばP.Talaga, M.Schaeffer, C.Benezra and J.L.Stampf, Synthesis, 530(1990))。また、(VII-3) と (VII-4) は α -メチレン- γ -ブチロラクトン化合物に誘導した後、ギ酸により酸加水分解することで合成することができる。

[0157]

[化38]



[0158] 式中、 Q^2 は炭素数1から4の直鎖のアルキレン基である。Rはメチル基、エチル基を表す。Rとしては水素原子又はC1-4アルキル基が挙げられる。Arは式(am1)の(Y¹-1)~(Y¹-6)を表す。Hal、Hal₁、Hal₂は脱離能力のある置換基であり、例えば、F、Cl、Br、Iのハロゲン；p-トルエンスルホン酸エステル基(−OSO₂C₆H₄−p-CH₃)、メタンスルホン酸エステル基(−OSO₂CH₃)、トリフルオロメタンスルホン酸エステル基(−OSO₂CF₃)などのスルホン酸エステル基などが用いられる。なかでも、反応性の点から、Br、I、又はトリフルオロメタンスルホン酸エステル基が好ましい。YはClまたはBrである。

[0159] 上記 α -メチレン- γ -ブチロラクトン化合物合成で表されるアクリル酸誘導体(am1-24)としては、2-(クロロメチル)アクリル酸、2-(クロ

ロメチル)アクリル酸メチル、2-(クロロメチル)アクリル酸エチル、2-(ブromoメチル)アクリル酸、2-(ブromoメチル)アクリル酸メチル、2-(ブromoメチル)アクリル酸エチルなどを使用することができる。

[0160] 金属試薬としては、錫粉末、無水塩化錫、塩化錫二水和物、塩化錫五水和物などの錫系化合物、インジウム粉末、亜鉛粉末などが使用できる。

[0161] 酸としては、塩酸、硫酸、リン酸、塩化アンモニウムなどの無機酸水溶液、Amberlyst 15などの酸性樹脂、p-トルエンスルホン酸、酢酸、蟻酸などの有機酸が使用できる。

[0162] 溶媒としては、当該反応条件下において安定であって、不活性で反応を妨げないもの。水、アルコール類、非プロトン性極性有機溶媒(DMF, DMSO, DMAc, NMPなど)、エーテル類(Et₂O, i-Pr₂O, TBME, CPME, テトラヒドロフラン, ジオキサンなど)、脂肪族炭化水素類(ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなど)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなど)、ハロゲン系炭化水素類(クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなど)、低級脂肪酸エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等)が使用できる。これらの溶媒は、反応の起こり易さなどを考慮して適宜選択することができ、この場合、上記溶媒は1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。好ましくは、テトラヒドロフラン、水である。

[0163] 反応温度は、特に限定されないが、通常、-90~200℃、好ましくは20~100℃である。

反応時間は、通常、0.05~200時間、好ましくは0.5~60時間である。

[0164] 上記のようにして得られた α -メチレン- γ -ブチロラクトン化合物は、反応後にスラリー洗浄、再結晶、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどで精製することにより高純度化することができる。

[0165] 洗浄に用いる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサン、ヘプタン又はトルエンなどの炭化水素類、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン又はクロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン又は1, 4-ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチルなどのエステル類、アセトン又はメチルエチルケトンなどのケトン類、アセトニトリル又はプロピオニトリル等のニトリル類、メタノール又はエタノール、2-プロパノール等のアルコール類、及び、これらの混合物が挙げられ、好ましくは、メタノール又はエタノール、2-プロパノール等のアルコール類である。

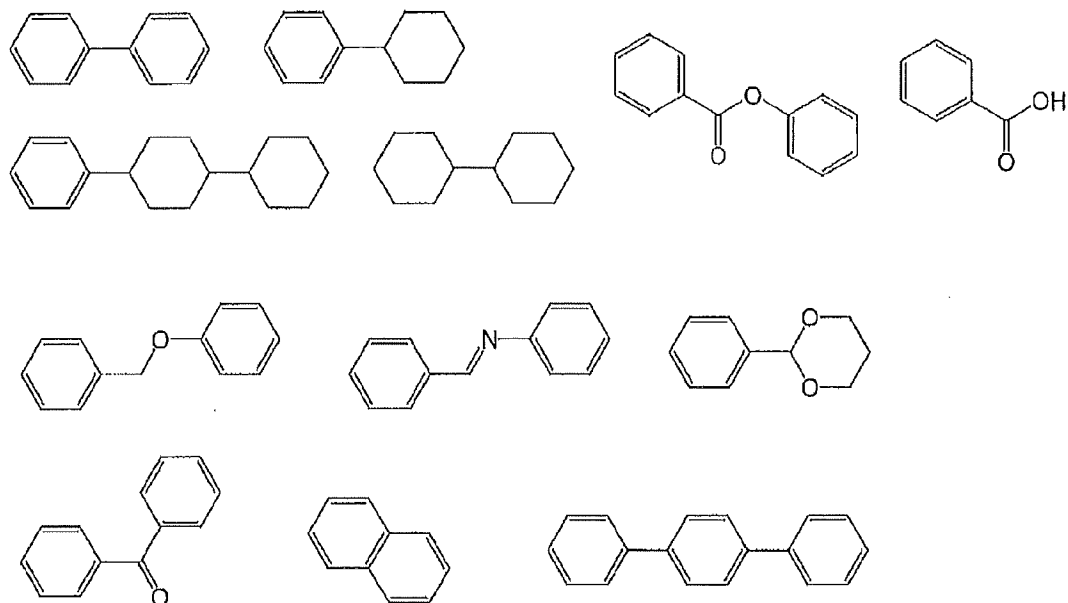
[0166] 再結晶に用いる溶媒としては、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン化合物が加熱時に溶解し冷却時に析出すれば特に限定されないが、例えば、ヘキサン、ヘプタン又はトルエンなどの炭化水素類、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン又はクロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン又は1, 4-ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチルなどのエステル類、アセトン又はメチルエチルケトンなどのケトン類、アセトニトリル又はプロピオニトリル等のニトリル類、メタノール又はエタノール、2-プロパノール等のアルコール類及び、これらの混合物が挙げられ、好ましくは、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、メタノール又はエタノール、2-プロパノール等のアルコール類、ヘキサンもしくはこれらの混合物である。

[0167] [液晶性側鎖モノマー]

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

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

[0168] [化39]



[0169] 液晶性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式(21)～(31)の少なくとも1種からなる側鎖を有する構造であることが好ましい。

[0170] (A) 側鎖型高分子は、上述した液晶性を発現する光反応性側鎖モノマーの重合反応により得ることができる。また、液晶性を発現しない光反応性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーとの共重合や、液晶性を発現する光反応性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーとの共重合によって得ることができる。さらに、液晶性の発現能を損なわない範囲でその他のモノマーと共重合することができる。

[0171] その他のモノマーとしては、例えば工業的に入手できるラジカル重合反応可能なモノマーが挙げられる。

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

る。

[0172] 不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

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

[0173] メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート等が挙げられる。グリシジル（メタ）アクリレート、（3-メチル-3-オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、および（3-エチル-3-オキセタニル）メチル（メタ）アクリレートなどの環状エーテル

基を有する（メタ）アクリレート化合物も用いることができる。

[0174] ビニル化合物としては、例えば、ビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、及び、プロピルビニルエーテル等が挙げられる。

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

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

[0175] 本発明の側鎖型高分子における上記式（a）で表される側鎖の含有量は、5モル%100モル%が好ましく、10モル%～90モル%がより好ましく、15モル%～85モル%が更に好ましい。

本発明の側鎖型高分子における光反応性側鎖の含有量は、液晶配向性といった点から、10モル%～90モル%が好ましく、15モル%～85モル%がより好ましく、20モル%～80モル%が更に好ましい。

本発明の側鎖型高分子における液晶性側鎖の含有量は、液晶配向性といった点から、5モル%～95モル%が好ましく、10モル%～90モル%がより好ましく、15モル%～85モル%が更に好ましい。

本発明の側鎖型高分子は、上記式（a）で表される側鎖、光反応性側鎖及び液晶性側鎖以外のその他側鎖を含有していてもよい。その含有量は、上記式（a）で表される側鎖、光反応性側鎖及び液晶性側鎖の含有量の合計が100モル%に満たない場合に、その残りの部分である。

[0176] 本実施の形態の側鎖型高分子の製造方法については、特に限定されるものではなく、工業的に扱われている汎用な方法が利用できる。具体的には、液晶性側鎖モノマーや光反応性側鎖モノマーのビニル基を利用したカチオン重合やラジカル重合、アニオン重合により製造することができる。これらの中では反応制御のしやすさなどの観点からラジカル重合が特に好ましい。

ラジカル重合の重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤や、可逆的付加

ー開裂型連鎖移動（R A F T）重合試薬等の公知の化合物を使用することができる。

[0177] ラジカル熱重合開始剤は、分解温度以上に加熱することにより、ラジカルを発生させる化合物である。このようなラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキサイド類（メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等）、ジアシルパーオキサイド類（アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等）、ハイドロパーオキサイド類（過酸化水素、t e r t -ブチルハイドパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等）、ジアルキルパーオキサイド類（ジ-t e r t -ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド等）、パーオキシケタール類（ジブチルパーオキシシクロヘキサン等）、アルキルパーエステル類（パーオキシネオデカン酸-t e r t -ブチルエステル、パーオキシピバリン酸-t e r t -ブチルエステル、パーオキシ2-エチルシクロヘキサン酸-t e r t -アミルエステル等）、過硫酸塩類（過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（アゾビスイソブチロニトリル、および2, 2'-ジ（2-ヒドロキシエチル）アゾビスイソブチロニトリル等）が挙げられる。このようなラジカル熱重合開始剤は、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0178] ラジカル光重合開始剤は、ラジカル重合を光照射によって開始する化合物であれば特に限定されない。このようなラジカル光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、イソプロピルキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2

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

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

[0179] ラジカル重合法は、特に制限されるものでなく、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、沈殿重合法、塊状重合法、溶液重合法等を用いることができる。

[0180] 液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の重合反応に用いる有機溶媒としては、生成した高分子が溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

[0181] N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン

、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグリム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド

、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド等が挙げられる。

[0182] これら有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、生成する高分子を溶解させない溶媒であっても、生成した高分子が析出しない範囲で、上述の有機溶媒に混合して使用してもよい。

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

[0183] ラジカル重合の際の重合温度は30℃～150℃の任意の温度を選択することができるが、好ましくは50℃～100℃の範囲である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、モノマー濃度が、好ましくは1質量%～50質量%、より好ましくは5質量%～30質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することができる。

[0184] 上述のラジカル重合反応においては、ラジカル重合開始剤の比率がモノマーに対して多いと得られる高分子の分子量が小さくなり、少ないと得られる高分子の分子量が大きくなるので、ラジカル開始剤の比率は重合させるモノマーに対して0.1モル%～10モル%であることが好ましい。また重合時には各種モノマー成分や溶媒、開始剤などを追加することもできる。

[0185] [重合体の回収]

上述の反応により得られた、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の反応溶液から、生成した高分子を回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して、それら重合体を沈殿させれば良い。沈殿に用いる貧溶媒としては、メタノール、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、水等を挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体は、濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈

殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2回～10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素等が挙げられ、これらの中から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

[0186] 本発明の(A)側鎖型高分子の分子量は、得られる塗膜の強度、塗膜形成時の作業性、および塗膜の均一性を考慮した場合、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量が、2000～2000000が好ましく、より好ましくは、5000～150000である。あるいは、前記重量平均分子量は、2000～1000000がであることも好ましく、より好ましくは、5000～200000である。

本発明の(A)成分である側鎖型高分子において、式(a)で表される側鎖の含有量は、5～95モル%が好ましく、10～90モル%がより好ましく、20～80モル%が更に好ましい。

[0187] <<(B)有機溶媒>>

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

N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグリム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコー

ルモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

[0188] 本発明に用いられる重合体組成物は、上記（A）、（B）及び（C）成分以外の成分を含有してもよい。その例としては、重合体組成物を塗布した際の、膜厚均一性や表面平滑性を向上させる溶媒や化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物等を挙げることができるが、これに限定されない。

[0189] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒）の具体例としては、次のものが挙げられる。

例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチル

ルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、1-ヘキサノール、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル等の低表面張力を有する溶媒等が挙げられる。

[0190] これらの貧溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。上述のような溶媒を用いる場合は、重合体組成物に含まれる溶媒全体の溶解性を著しく低下させることが無いように、溶媒全体の5質量%~80質量%であることが好ましく、より好ましくは20質量%~60質量%である。

[0191] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活

性剤、シリコン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

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

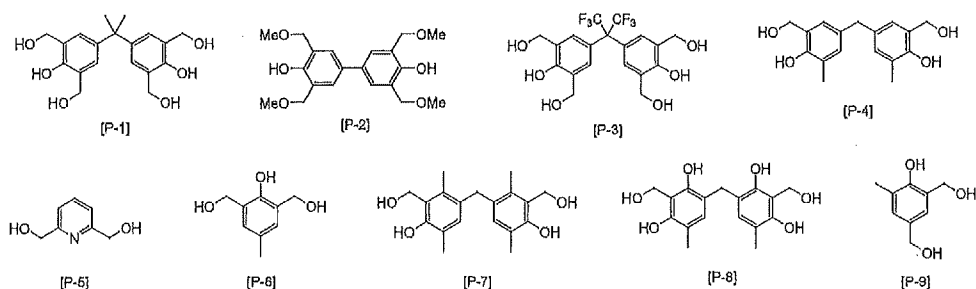
[0192] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、次に示す官能性シラン含有化合物などが挙げられる。

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

トキシシラン、N-ビス（オキシエチレン）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス（オキシエチレン）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0193] さらに、基板と液晶配向膜の密着性の向上に加え、液晶表示素子を構成した時のバックライトによる電気特性の低下等を防ぐ目的で、以下のようなフェノプラスチック系やエポキシ基含有化合物の添加剤を、重合体組成物中に含有させても良い。具体的なフェノプラスチック系添加剤を以下に示すが、この構造に限定されない。

[0194] [化40]



[0195] 具体的なエポキシ基含有化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス（N,N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが例示される。

[0196] 基板との密着性を向上させる化合物を使用する場合、その使用量は、重合体組成物に含有される樹脂成分の100質量部に対して0.1質量部～30質量部であることが好ましく、より好ましくは1質量部～20質量部である。

。使用量が0.1質量部未満であると密着性向上の効果は期待できず、30質量部よりも多くなると液晶の配向性が悪くなる場合がある。

[0197] 添加剤として、光増感剤を用いることもできる。無色増感剤および三重項増感剤が好ましい。

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

ン、アセトフェノンケタール（２，２－ジメトキシフェニルエタノン）、ナフタレン、アントラセン（２－ナフタレンメタノール、２－ナフタレンカルボン酸、９－アントラセンメタノール、および９－アントラセンカルボン酸）、ベンゾピラン、アゾインドリジン、メチルクマリン等がある。

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

[0198] 重合体組成物には、上述したものの他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的で、誘電体や導電物質、さらには、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的で、架橋性化合物を添加してもよい。

[0199] [重合体組成物の調製]

本発明に用いられる重合体組成物は、液晶配向膜の形成に好適となるように塗布液として調製されることが好ましい。すなわち、本発明に用いられる重合体組成物は、上述の（Ａ）成分及び上述の膜厚均一性や表面平滑性を向上させる溶媒や化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物等が有機溶媒に溶解した溶液として調製されることが好ましい。ここで、（Ａ）成分の含有量は、１質量％～２０質量％が好ましく、より好ましくは３質量％～１５質量％、特に好ましくは３質量％～１０質量％である。

[0200] 本実施形態の重合体組成物において、（Ａ）成分以外に、液晶発現能および感光性能を損なわない範囲で他の重合体が混合されていてもよい。その際、樹脂成分中における他の重合体の含有量は、０．５質量％～８０質量％、好ましくは１質量％～５０質量％である。

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

[0201] <液晶配向膜を有する基板の製造方法>及び<液晶表示素子の製造方法>

本発明の液晶配向膜を有する基板の製造方法は、

[1] (A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び

(B) 有機溶媒

を含有することを特徴とする重合体組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[1 1] [1] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[1 1 1] [1 1] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有する。

上記工程により、配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得ることができ、該液晶配向膜を有する基板を得ることができる。

[0202] 本発明の第2の態様において、本発明の液晶配向膜を有する基板の製造方法は、

[1] (A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び

(B) 有機溶媒

を含有することを特徴とする重合体組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[1 1] [1] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[1 1 1] [1 1] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有する。

上記工程により、配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得ることができ、該液晶配向膜を有する基板を得ることができる。

[0203] また、上記得られた基板（第1の基板）の他に、第2の基板を準備することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

第2の基板は、横電界駆動用の導電膜を有する基板に代わって、横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いる以外、上記工程 [1] ～ [1 1 1] （

横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いるため、便宜上、本願において、工程〔Ⅰ'〕～〔ⅠⅠⅠ'〕と略記する場合がある）を用いることにより、配向制御能が付与された液晶配向膜を有する第2の基板を得ることができる。

[0204] 横電界駆動型液晶表示素子の製造方法は、

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

を有する。これにより横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

[0205] 以下、本発明の製造方法の有する〔Ⅰ〕～〔ⅠⅠⅠ〕、および〔ⅠⅤ〕の各工程について説明する。

<工程〔Ⅰ〕>

工程〔Ⅰ〕では、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び有機溶媒を含有する重合体組成物を塗布して塗膜を形成する。

[0206] <基板>

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

また、反射型の液晶表示素子への適用を考慮し、シリコンウェハなどの不透明な基板も使用できる。

[0207] <横電界駆動用の導電膜>

基板は、横電界駆動用の導電膜を有する。

該導電膜として、液晶表示素子が透過型である場合、ITO (Indium Tin Oxide : 酸化インジウムスズ)、IZO (Indium Zinc Oxide : 酸化インジウム亜鉛)などを挙げることができるが、これらに限定されない。

また、反射型の液晶表示素子の場合、導電膜として、アルミなどの光を反

射する材料などを挙げることができるがこれらに限定されない。

基板に導電膜を形成する方法は、従来公知の手法を用いることができる。

[0208] 上述した重合体組成物を横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布する方法は特に限定されない。

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

[0209] 横電界駆動用の導電膜を有する基板上に重合体組成物を塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープンまたはIR（赤外線）型オープンなどの加熱手段により50～200℃、好ましくは50～150℃で溶媒を蒸発させて塗膜を得ることができる。このときの乾燥温度は、側鎖型高分子の液晶相発現温度よりも低いことが好ましい。

塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは5 nm～300 nm、より好ましくは10 nm～150 nmである。

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

[0210] <工程[II]>

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

。

[0211] 偏光した紫外線の照射量は、使用する塗膜に依存する。照射量は、該塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA の最大値（以下、 ΔA_{max} とも称する）を実現する偏光紫外線の量の1%～70%の範囲内とすることが好ましく、1%～50%の範囲内とすることがより好ましい。

[0212] <工程 [111]>

工程 [111] では、工程 [11] で偏光した紫外線の照射された塗膜を加熱する。加熱により、塗膜に配向制御能を付与することができる。

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

[0213] 加熱温度は、側鎖型高分子が液晶性を発現する温度（以下、液晶性発現温度という）の温度範囲内であることが好ましい。塗膜のような薄膜表面の場合、塗膜表面の液晶性発現温度は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子をバルクで観察した場合の液晶性発現温度よりも低いことが予想される。このため、加熱温度は、塗膜表面の液晶性発現温度の温度範囲内であることがより好ましい。すなわち、偏光紫外線照射後の加熱温度の温度範囲は、使用する側鎖型高分子の液晶性発現温度の温度範囲の下限より10℃低い温度を下限とし、その液晶温度範囲の上限より10℃低い温度を上限とする範囲の温度であることが好ましい。加熱温度が、上記温度範囲よりも低いと、塗膜における熱による異方性の増幅効果が不十分となる傾向があり、また加熱温度が、上記温度範囲よりも高すぎると、塗膜の状態が等方性の液体状態（等方相）に近くなる傾向があり、この場合、自己組織化によって一方向に再配向することが困難になることがある。

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

T i s o) 以下の温度をいう。

[0214] 以上の工程を有することにより、本発明の製造方法では、高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。そして、高効率に液晶配向膜付基板を製造することができる。

[0215] <工程 [I V] >

[I V] 工程は、[I I I] で得られた、横電界駆動用の導電膜上に液晶配向膜を有する基板（第 1 の基板）と、同様に上記 [I '] ~ [I I I '] で得られた、導電膜を有しない液晶配向膜付基板（第 2 の基板）とを、液晶を介して、双方の液晶配向膜が相対するように対向配置して、公知の方法で液晶セルを作製し、横電界駆動型液晶表示素子を作製する工程である。なお、工程 [I '] ~ [I I I '] は、工程 [I] において、横電界駆動用の導電膜を有する基板の代わりに、該横電界駆動用導電膜を有しない基板を用いた以外、工程 [I] ~ [I I I] と同様に行うことができる。工程 [I] ~ [I I I] と工程 [I '] ~ [I I I '] との相違点は、上述した導電膜の有無だけであるため、工程 [I '] ~ [I I I '] の説明を省略する。

[0216] 液晶セル又は液晶表示素子の作製の一例を挙げるならば、上述の第 1 及び第 2 の基板を用意し、片方の基板の液晶配向膜上にスペーサを散布し、液晶配向膜面が内側になるようにして、もう片方の基板を貼り合わせ、液晶を減圧注入して封止する方法、または、スペーサを散布した液晶配向膜面に液晶を滴下した後に、基板を貼り合わせて封止を行う方法、等を例示することができる。このとき、片側の基板には横電界駆動用の櫛歯のような構造の電極を有する基板を用いることが好ましい。このときのスペーサの径は、好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ である。このスペーサ径が、液晶層を挟持する一对の基板間距離、すなわち、液晶層の厚みを決めることになる。

[0217] 本発明の塗膜付基板の製造方法は、重合体組成物を基板上に塗布し塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射する。次いで、加熱を行うことにより側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現し、液晶の配向制御能を備え

た液晶配向膜付基板を製造する。

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

[0218] したがって、本発明の方法に用いる塗膜は、塗膜への偏光した紫外線の照射と加熱処理を順次行うことにより、高効率に異方性が導入され、配向制御能に優れた液晶配向膜とすることができる。

[0219] そして、本発明の方法に用いる塗膜では、塗膜への偏光した紫外線の照射量と、加熱処理における加熱温度を最適化する。それにより高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。

[0220] 本発明に用いられる塗膜への高効率な異方性の導入に最適な偏光紫外線の照射量は、その塗膜において感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する量を最適にする偏光紫外線の照射量に対応する。本発明に用いられる塗膜に対して偏光した紫外線を照射した結果、光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する側鎖の感光性基が少ないと、十分な光反応量とならない。その場合、その後に加熱しても十分な自己組織化は進行しない。一方、本発明に用いられる塗膜で、光架橋性基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、架橋反応する側鎖の感光性基が過剰となると側鎖間での架橋反応が進行しすぎることになる。その場合、得られる膜は剛直になって、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。また、本発明に用いられる塗膜で、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、光フリース転位反応する側鎖の感光性基が過剰となると、塗膜の液晶性が低下しすぎることになる。その場合、得られる膜の液晶性も低下し、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。さらに、光フリース転位基を有する構造

に対して偏光した紫外線を照射する場合、紫外線の照射量が多すぎると、側鎖型高分子が光分解し、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。

[0221] したがって、本発明に用いられる塗膜において、偏光紫外線の照射によって側鎖の感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する最適な量は、その側鎖型高分子膜の有する感光性基の0.1モル%～40モル%にすることが好ましく、0.1モル%～20モル%にすることがより好ましい。光反応する側鎖の感光性基の量をこのような範囲にすることにより、その後の加熱処理での自己組織化が効率良く進み、膜中での高効率な異方性の形成が可能となる。

[0222] 本発明の方法に用いる塗膜では、偏光した紫外線の照射量の最適化により、側鎖型高分子膜の側鎖における、感光性基の光架橋反応や光異性化反応、または光フリース転位反応の量を最適化する。そして、その後の加熱処理と併せて、高効率な、本発明に用いられる塗膜への異方性の導入を実現する。その場合、好適な偏光紫外線の量については、本発明に用いられる塗膜の紫外吸収の評価に基づいて行うことが可能である。

[0223] すなわち、本発明に用いられる塗膜について、偏光紫外線照射後の、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸収と、垂直な方向の紫外線吸収とをそれぞれ測定する。紫外吸収の測定結果から、その塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA を評価する。そして、本発明に用いられる塗膜において実現される ΔA の最大値(ΔA_{max})とそれを実現する偏光紫外線の照射量を求める。本発明の製造方法では、この ΔA_{max} を実現する偏光紫外線照射量を基準として、液晶配向膜の製造において照射する、好ましい量の偏光した紫外線量を決めることができる。

[0224] 本発明の製造方法では、本発明に用いられる塗膜への偏光した紫外線の照射量を、 ΔA_{max} を実現する偏光紫外線の量の1%～70%の範囲内とすることが好ましく、1%～50%の範囲内とすることがより好ましい。本発

明に用いられる塗膜において、 ΔA_{max} を実現する偏光紫外線の量の1%～50%の範囲内の偏光紫外線の照射量は、その側鎖型高分子膜の有する感光性基全体の0.1モル%～20モル%を光架橋反応させる偏光紫外線の量に相当する。

[0225] 以上より、本発明の製造方法では、塗膜への高効率な異方性の導入を実現するため、その側鎖型高分子の液晶温度範囲を基準として、上述したような好適な加熱温度を定めるのがよい。したがって、例えば、本発明に用いられる側鎖型高分子の液晶温度範囲が100℃～200℃である場合、偏光紫外線照射後の加熱の温度を90℃～190℃とすることが望ましい。こうすることにより、本発明に用いられる塗膜において、より大きな異方性が付与されることになる。

[0226] こうすることにより、本発明によって提供される液晶表示素子は光や熱などの外部ストレスに対して高い信頼性を示すことになる。

[0227] 以上のようにして、本発明の方法によって製造された横電界駆動型液晶表示素子用基板又は該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子は、信頼性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用できる。

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

実施例

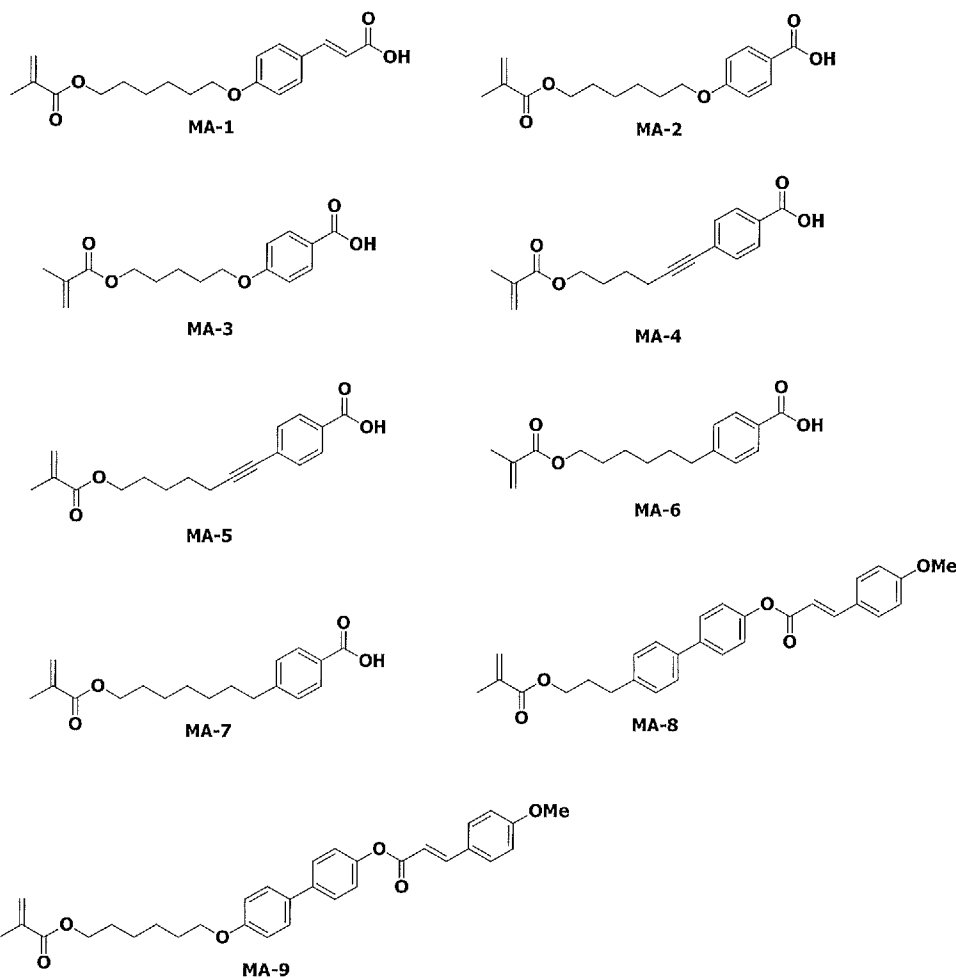
[0228] 以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例において使用した（メタ）アクリレート化合物の構造を以下に示す。

<重合性化合物>

[0229]

[化41]



[0230] MA-1は特許文献（WO 2011-084546）に記載の合成法にて合成した。

MA-2は特許文献（特開平9-118717）に記載の合成法にて合成した。

MA-3はMA-2と同様の合成法にて合成した。

MA-4からMA-8は文献等未公開の新規化合物であり、以下に合成法を詳述する。

MA-9は特許文献（特開2006-308878）に記載の合成法にて合成した。

[0231] 下記合成例1～5に記載の生成物は¹H-NMR分析により同定した（分析条件は下記の通り）。

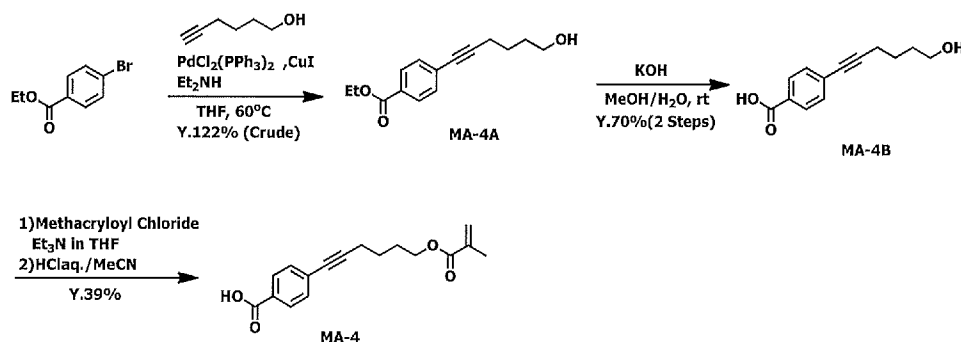
装置：Varian NMR System 400 NB (400 MHz)

測定溶媒：CDCl₃、DMSO-d₆

基準物質：テトラメチルシラン (TMS) (δ 0.0 ppm for ¹H)

<合成例1 MA-4の合成>

[0232] [化42]



[0233] <MA-4Aの合成>

テトラヒドロフラン (393.5 g) 中、4-ブromo安息香酸エチル (78.7 g、344 mmol) とジエチルアミン (125.8 g)、5-ヘキシン-1-オール (43.8 g)、ヨウ化銅 (2.6 g) を仕込み、窒素雰囲気とした後にビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド (4.8 g) を加えて60℃で7時間反応させた。反応終了後、活性炭(銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製) 3.9 g を加えて室温条件下で1時間攪拌後に、ろ過により活性炭を除去した。続いて、減圧濃縮によりテトラヒドロフランを除去し、酢酸エチルで希釈後に純水で3回洗浄した。得られた有機相に活性炭(銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製) 3.9 g を加えて室温条件下で1時間攪拌し、ろ過、減圧濃縮することでMA-4A 103 g を得た(粗収率：122%、性状：褐色オイル状化合物)。

[0234] <MA-4Bの合成>

メタノール (151.2 g) 及び純水 (100.8 g) 中、上記で得られ

たMA-4A (50.4 g) を溶解させ、水酸化カリウム (17.2 g) を加えて室温条件下で2時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル及び3.0 M塩酸水溶液投入して水相側を酸性とした後、塩酸水溶液相を除去した。続いて、有機相を純水で2度洗浄後、有機相を活性炭（銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製）2.5 gを加えて室温条件下で1時間攪拌後に、ろ過により活性炭を除去し、減圧濃縮することで薄褐色結晶を得た。得られた結晶にイソプロピルアルコールを加え60℃とすることで均一溶液とした後、貧溶媒であるアセトニトリルを加えて再結晶を行い、ろ過、乾燥することでMA-4B 25.5 gを得た（2段階収率：70%、性状：薄灰色結晶）。

[0235] <MA-4の合成>

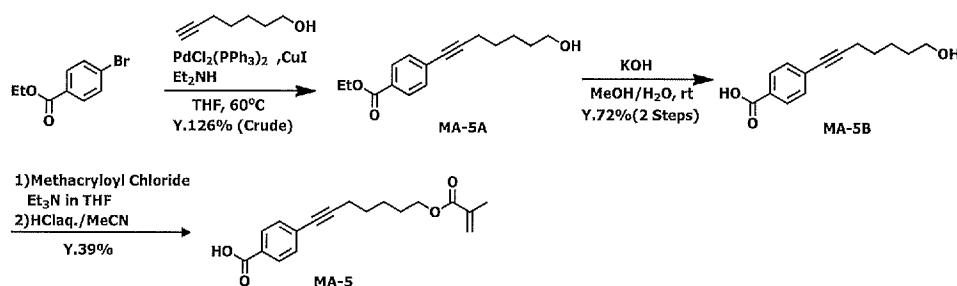
テトラヒドロフラン (146.4 g) 中、上記で得られたMA-4B (24.4 g、112 mmol) とトリエチルアミン (28.5 g) を仕込み、窒素雰囲気氷冷条件下にて塩化メタクリロイル (25.9 g) を滴下した。滴下終了後、室温条件下にて17時間反応させた。反応終了後、酢酸エチルにて反応溶液を希釈後、純水にて3回洗浄し、有機相を減圧濃縮することで黄色オイル状化合物を得た。続いて、オイル状化合物をアセトニトリル (78.3 g) 及び1.0 M塩酸水溶液 (48.8 g) で希釈し、50℃で2日間反応させた。反応終了後、酢酸エチルで反応液を希釈後、塩酸水溶液相を除去し、続いて純水で3回洗浄した。回収した有機相を活性炭（銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製）1.3 gを加えて室温条件下で1時間攪拌後に、ろ過、減圧濃縮することで褐色オイル状化合物を得た。続いて、アセトニトリルを加えて50℃に加熱することで均一溶液とし、氷冷することで結晶を析出させ、ろ過することで粗物を得た。続いて、得られた粗物をアセトニトリルとテトラヒドロフラン混合溶液でスラリー洗浄を実施し、ろ過、乾燥することでMA-4 12.4 gを得た（収率：39%、性状：白色結晶）

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in $\text{DMSO}-d_6$: 1.61–1.6

3 ppm (m, 2H), 1.64–1.78 ppm (m, 2H), 1.89 ppm (s, 3H), 2.51–2.54 ppm (m, 2H), 4.16 ppm (t, 2H), 5.67–5.69 ppm (m, 1H), 6.04–6.05 ppm (m, 1H), 7.48–7.51 ppm (m, 2H), 7.88–7.91 ppm (m, 2H), 13.1 ppm (s, 1H).

<合成例2 MA-5の合成>

[0236] [化43]



[0237] <MA-5Aの合成>

テトラヒドロフラン (343.5 g) 中、4-ブromo安息香酸エチル (68.7 g、300 mmol) とジエチルアミン (109.7 g)、6-ヘプチン-1-オール (43.7 g)、ヨウ化銅 (2.3 g) を仕込み、窒素雰囲気とした後にビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド (4.2 g) を加えて60℃で23時間反応させた。反応終了後、活性炭(銘柄: 特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製) 6.8 g を加えて室温条件下で1時間攪拌後に、ろ過により活性炭を除去した。続いて、減圧濃縮によりテトラヒドロフランを除去し、酢酸エチルで希釈後に純水で3回洗浄した。得られた有機相に活性炭(銘柄: 特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製) 6.8 g を加えて室温条件下で1時間攪拌し、ろ過、減圧濃縮することでMA-5A 98.3 g を得た(粗収率: 126%、性状: 褐色オイル状化合物)。

[0238] <MA-5Bの合成>

メタノール (98.6 g) 及び純水 (98.6 g) 中、上記で得られたM

A-5A (49.3 g) を溶解させ、水酸化カリウム (15.0 g) を加えて室温条件下で2時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル及び3.0M塩酸水溶液投入して水相側を酸性とした後、塩酸水溶液相を除去した。続いて、有機相を純水で2度洗浄後、有機相を活性炭（銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製）4.9 gを加えて室温条件下で1時間攪拌後に、ろ過により活性炭を除去し、減圧濃縮することで薄褐色結晶を得た。得られた結晶にイソプロピルアルコールを加え60℃とすることで均一溶液とした後、貧溶媒であるアセトニトリルを加えて再結晶を行い、ろ過、乾燥することでMA-5B 25.1 gを得た（2段階収率：72%、性状：薄黄色結晶）。

[0239] <MA-5の合成>

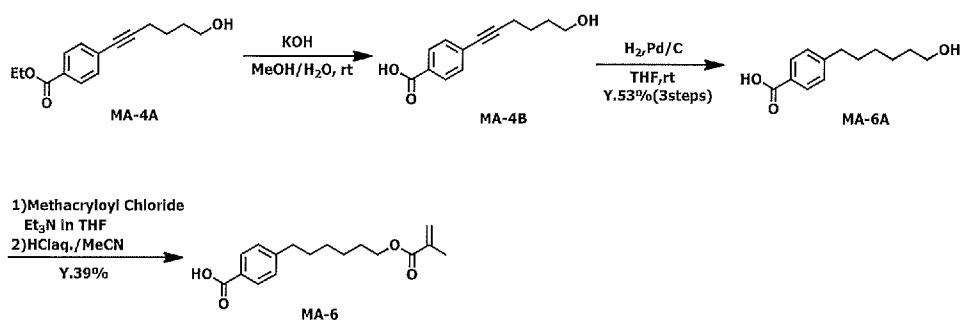
テトラヒドロフラン (125.2 g)、上記で得られたMA-5B (25.1 g、108 mmol) とトリエチルアミン (30.4 g) を仕込み、窒素雰囲気氷冷条件下にて塩化メタクリロイル (24.9 g) を滴下した。滴下終了後、室温条件下にて4時間反応させた。反応終了後、酢酸エチルにて反応溶液を希釈後、純水にて3回洗浄し、有機相を減圧濃縮することで黄色オイル状化合物を得た。続いて、オイル状化合物をアセトニトリル (76.0 g) 及び1.0M塩酸水溶液 (50.0 g) で希釈し、50℃で2日間反応させた。反応終了後、酢酸エチルで反応液を希釈後、塩酸水溶液相を除去し、続いて純水で3回洗浄した。回収した有機相を活性炭（銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製）1.3 gを加えて室温条件下で1時間攪拌後に、ろ過、減圧濃縮することで褐色オイル状化合物を得た。続いて、アセトニトリルを加えて50℃に加熱することで均一溶液とし、氷冷することで結晶を析出させ、ろ過することで粗物を得た。得られた粗物をアセトニトリルとテトラヒドロフラン混合溶液で再結晶を実施し、ろ過、乾燥することでMA-5 12.6 gを得た（収率：39%、性状：白色結晶）

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in DMSO- d_6 : 1.44–1.71 ppm (m, 6H), 1.87 ppm (s, 3H), 2.46–

2.52 ppm (m, 2H), 4.12 ppm (t, 2H), 5.65–5.66 ppm (m, 1H), 6.01–6.02 ppm (m, 1H), 7.46–7.50 ppm (m, 2H), 7.89–7.91 ppm (m, 2H), 13.1 ppm (s, 1H)

<合成例3 MA-6の合成>

[0240] [化44]



[0241] <MA-4Bの合成>

メタノール (94.2 g) と純水 (93.1 g) 中、MA-4A (47.1 g) を溶解させ、水酸化カリウム (17.6 g) を加えて室温条件下で2時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル及び3.0M塩酸水溶液を投入して水相側を酸性とした後、塩酸水溶液相を除去した。続いて、有機相を純水で3回洗浄後、有機相を活性炭 (銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製) 4.7 g を加えて室温条件下で1時間攪拌後に、ろ過により活性炭を除去し、減圧濃縮することで粗物を得た。続いて、得られた粗物を酢酸エチルに60℃加熱溶解させ、氷冷する事で結晶を析出させ、ろ過、乾燥することでMA-4B 24.9 gを得た。

[0242] <MA-6Aの合成>

テトラヒドロフラン (124.5 g)、上記で得られたMA-4B (24.9 g) と5%パラジウムカーボン粉末 (含水晶) STDタイプ (銘柄：エヌ・イーケムキャット社、2.5 g) を仕込み、0.5 MPa 水素圧条件にて17時間反応させた。反応終了後、ろ過、アセトニトリルによるスラリー洗浄を実施することで、MA-6A 20.7 gを得た (3段階収率：53%、性状：薄黄色結晶)。

[0243] <MA-6の合成>

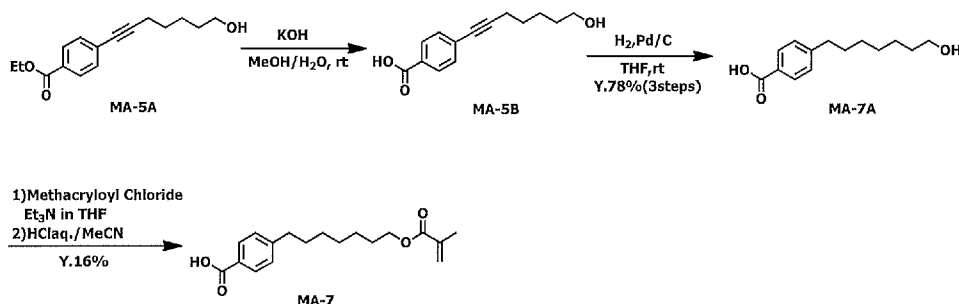
テトラヒドロフラン（124.2 g）中、MA-6A（20.7 g）とトリエチルアミン（23.6 g）、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン（0.53 g）を仕込み、窒素雰囲気氷冷条件下にて塩化メタクリロイル（22.4 g）滴下し、室温条件下にて2時間反応させた。反応終了後、酢酸エチルにて希釈後、1.0M塩酸水溶液にて1回洗浄し、有機相を減圧濃縮することで黄色オイル状化合物を得た。続いて、得られたオイル状化合物をアセトニトリル（60.0 g）と1.0M塩酸水溶液（40.0 g）で希釈し、50℃で4日間反応させた。反応終了後、酢酸エチルで希釈し、塩酸水溶液相を除去し、続いて有機相を純水で3回洗浄した。回収した有機相を活性炭（銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製）1.0 gを加えて室温条件下で1時間攪拌後に、ろ過、減圧濃縮することで褐色オイル状化合物を得た。続いて、アセトニトリルを加えて50℃加熱することで均一溶液とし、氷冷することで結晶を析出させ、ろ過することで粗物を得た。粗物をアセトニトリル及びテトラヒドロフランで再結晶することでMA-6 10.1 gを得た（収率：37%、性状：白色結晶）。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in DMSO- d_6 : 1.30–1.38 ppm (m, 4H), 1.57–1.87 ppm (m, 4H), 1.88 ppm (s, 3H), 2.64 ppm (t, 2H), 4.07 ppm (t, 2H), 5.65–5.67 ppm (m, 1H), 6.00–6.01 ppm (m, 1H), 7.30–7.32 ppm (m, 2H), 7.84–7.86 ppm (m, 2H), 12.8 ppm (s, 1H)

<合成例4 MA-7の合成>

[0244]

[化45]



[0245] <MA-7Aの合成>

メタノール（98.8g）と純水（100.6g）中、MA-5A（49.0g）を溶解させ、水酸化カリウム（14.8g）を加えて室温条件下で2時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル及び3.0M塩酸水溶液を投入して水相側を酸性とした後、塩酸水溶液相を除去した。続いて、有機相を純水で3回洗浄後、有機相を活性炭（銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製）4.9gを加えて室温条件下で1時間攪拌後に、ろ過により活性炭を除去し、減圧濃縮することでMA-5B粗物を得た。続いて、得られた粗物をテトラヒドロフラン（119.1g）に溶解させ、5%パラジウムカーボン粉末（含水晶）STDタイプ（銘柄：エヌ・イーケムキャット社、4.7g）を仕込み、0.5MPa水素圧条件にて19時間反応させた。反応終了後、ろ過、アセトニトリルによるスラリー洗浄を実施することで、MA-7A 27.7gを得た（3段階収率：78%、性状：薄黄色結晶）。

[0246] <MA-7の合成>

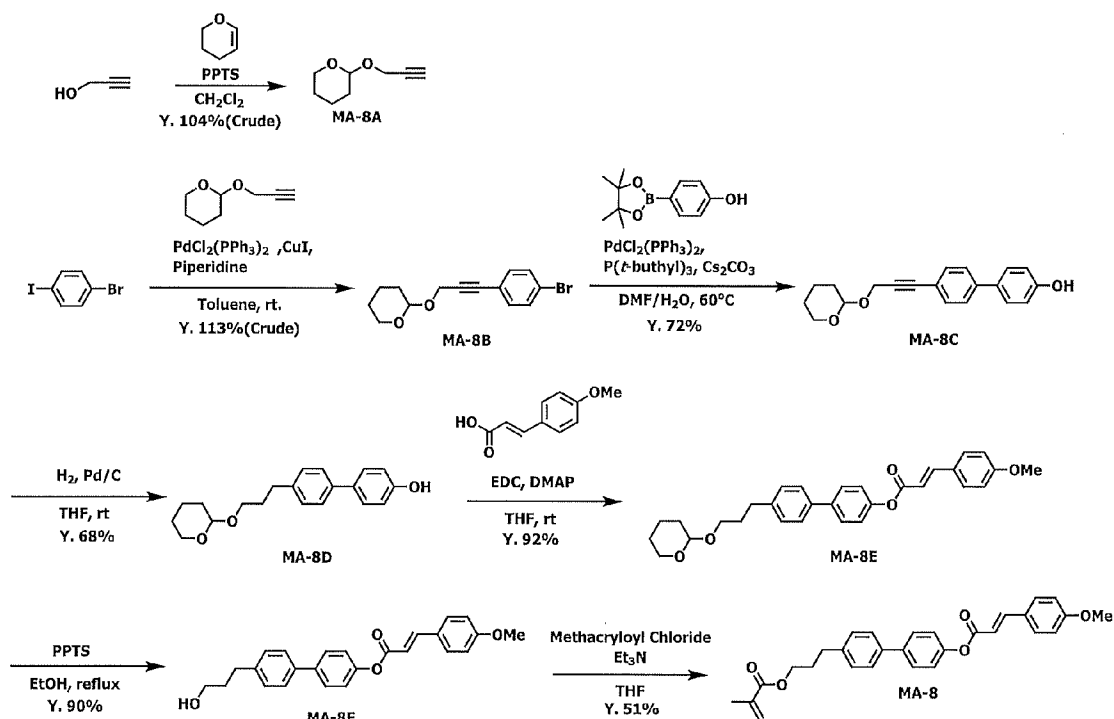
テトラヒドロフラン（166.7g）中、MA-7A（26.1g）とトリエチルアミン（30.3g）、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン（0.71g）を仕込み、窒素雰囲気氷冷条件下にて塩化メタクリロイル（28.3g）滴下し、室温条件下にて2時間反応させた。反応終了後、酢酸エチルにて希釈後、1.0M塩酸水溶液にて1回、純水で1回洗浄し、有機相を減圧濃縮することで黄色オイル状化合物を得た。続いて、得られたオイル状化合物をアセトニトリル（72.4g）と1.0M塩酸水溶液（52.0g）で希釈し、50℃で4日間反応させた。反応終了後、酢酸エチルで希釈

し、塩酸水溶液相を除去し、続いて有機相を純水で3回洗浄した。回収した有機相を活性炭（銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製）1.3 gを加えて室温条件下で1時間攪拌後に、ろ過、減圧濃縮することで褐色オイル状化合物を得た。続いて、アセトニトリルを加えて50℃加熱することで均一溶液とし、氷冷することで結晶を析出させ、ろ過することで粗物を得た。粗物をアセトニトリル及びテトラヒドロフランで再結晶することでMA-7 5.3 gを得た（収率：16%、性状：白色結晶）。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in $\text{DMSO}-d_6$: 1.27–1.31 ppm (m, 6H), 1.54–1.62 ppm (m, 4H), 1.88 ppm (s, 3H), 2.63 ppm (t, 2H), 4.08 ppm (t, 2H), 5.65–5.67 ppm (m, 1H), 6.00–6.01 ppm (m, 1H), 7.30–7.32 ppm (m, 2H), 7.84–7.87 ppm (m, 2H), 12.8 ppm (s, 1H)

<合成例5 MA-8の合成>

[0247] [化46]



[0248] <MA-8Aの合成>

塩化メチレン（802.0 g）中、プロパルギルアルコール（200.5 g）とp-トルエンスルホン酸ピリジニウム（44.9 g）を仕込み、窒素雰囲気氷冷条件にて、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン（361.7 g）を滴下した。滴下後、反応温度を室温として5時間反応させた。反応終了後、純水で3回有機相を洗浄し、硫酸マグネシウム脱水処理後、減圧濃縮する事で、MA-8Aの粗物522 gを得た（粗収率：104%、性状：薄黄色オイル状化合物）。

[0249] <MA-8Bの合成>

トルエン（500.0 g）中、1-ブロモ-4-ヨードベンゼン（100.0 g）とピペリジン（60.1 g）、ヨウ化銅（4.04 g）、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド（7.44 g）を仕込み、窒素雰囲気下で2分攪拌した。続いて、MA-8A（69.4 g）を30分かけて滴下した。滴下中、反応温度が急激に上昇したため、水冷して23℃ぐらいになるように滴下操作を実施した。滴下終了後、攪拌不良となったためトルエン（500.0 g）追加して1時間反応させた。反応終了後、有機相を純水で1回、1.0M塩酸水溶液で1回、再度純水で4回洗浄し、有機相を回収した。続いて、回収した有機相に活性炭（銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製）10.0 gを加えて1時間攪拌し、ろ過、減圧濃縮することでMA-8Bの粗物118.2 gを得た（粗収率：113%、性状：黒褐色オイル状化合物）。

[0250] <MA-8Cの合成>

N,N-ジメチルホルムアミド（300.5 g）及び純水（120.2 g）中、4-ヒドロキシフェニルボロン酸ピナコールエステル（60.1 g）とMA-8B（92.6 g）、炭酸セシウム（179.8 g）を仕込み、窒素雰囲気にてトリ-tert-ブチルホスフィン（3.70 g）とビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド（5.75 g）を加えて60℃で7時間反応させた。反応終了後、酢酸エチルで希釈し、1.0M

塩酸水溶液で1回、純水で3回洗浄した。回収した有機相に活性炭（銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製）6.0 gを加えて1時間攪拌し、ろ過、減圧濃縮すること粗物を得た。得られた粗物をシリカゲルカラム精製（ヘキサン：酢酸エチル＝6：1体積比）することで、MA-8C 60.2 gを得た（収率：72%、性状：薄オレンジ色結晶）。

[0251] <MA-8Dの合成>

テトラヒドロフラン（120.3 g）中、MA-8C（42.0 g）と5%パラジウムカーボン粉末（含水晶）STDタイプ（銘柄：エヌ・イーケムキャット社、3.36 g）を仕込み、0.4 MPa水素圧条件にて28時間反応させた。反応終了後、ろ過、減圧濃縮した。得られた粗物をシリカゲルカラム精製（ヘキサン：酢酸エチル＝6：1体積比）することで、MA-8D 29.0 gを得た（収率：68%、性状：薄黄色オイル状化合物）。

[0252] <MA-8Eの合成>

テトラヒドロフラン（124.8 g）中、MA-8D（25.0 g）と4-メトキシキシ桂皮酸（15.0 g）、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン（1.00 g）、1-エチル-3-（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩（18.4 g）を仕込み、窒素雰囲気室温条件下にて18時間反応させた。反応終了後、純水中に反応液を注ぎ込み、反応物の粗物を得た。得られた粗物を2-プロパノールでスラリー洗浄することで、MA-8E 34.8 gを得た（収率：92%、性状：白色結晶）。

[0253] <MA-8Fの合成>

エタノール（278.0 g）中、MA-8E（34.8 g）とp-トルエンスルホン酸ピリジニウム（3.70 g）を仕込み、70℃にて21時間反応させた。反応終了後、純水中に反応液を注ぎ込み、反応物の粗物を得た。続いて、得られた粗物をメタノールでスラリー洗浄を行い、テトラヒドロフラン及びメタノールで再結晶を行うことによりMA-8F 25.7 gを得た（収率：90%、性状：白色結晶）。

[0254] <MA-8の合成>

テトラヒドロフラン（278.4 g）中、MA-8F（25.1 g）とトリエチルアミン（8.52 g）を仕込み、窒素雰囲気氷冷条件下にて塩化メタクリロイル（8.30 g）滴下した。滴下終了、反応温度を室温として20時間反応させた。反応終了後、45℃条件下にて反応液を酢酸エチルで希釈し、純水で3回洗浄した後、減圧濃縮することで粗物を得た。得られた粗物をテトラヒドロフランに再溶解させ、活性炭（銘柄：特製白鷺乾燥品 日本エンバイロケミカル製）2.5 gを加えて室温条件下で1時間攪拌後にろ過した。続いて、得られた溶液を減圧濃縮し、内部総重量を151.4 gとした後に、メタノールを加えて結晶を析出させた。得られた結晶を酢酸エチルでスラリー洗浄し、ろ過、乾燥することでMA-8 15.2 gを得た（収率：51%、性状：薄黄色結晶）。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) in CDCl_3 : 1.95 ppm (s, 3H), 2.03–2.08 ppm (m, 2H), 2.78 ppm (t, 2H), 3.84 ppm (s, 3H), 4.20 ppm (t, 2H), 5.56 ppm (s, 1H), 6.11 ppm (s, 1H), 6.52 ppm (d, 1H), 6.92–6.96 ppm (m, 2H), 7.21–7.27 ppm (m, 4H), 7.49–7.61 ppm (m, 6H), 7.85 ppm (d, 1H).

[0255] 実施例等で使用した有機溶媒の略号は以下の通りである。

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

BC: エチレングリコールモノブチルエーテル

THF: テトラヒドロフラン

PGME: 1-メトキシ-2-プロパノール

[0256] <重合体の分子量の測定>

実施例における（メタ）アクリルポリマーの分子量は、（株）Shodex社製常温ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）装置（GPC-101）、Shodex社製カラム（KD-803、KD-805）を用い以下のようにして測定した。

カラム温度：50℃

溶離液：DMF（添加剤として、臭化リチウム水和物（ $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）が30mmol/L、リン酸・無水結晶（ H_3PO_4 ）が30mmol/L、THFが10mL/L）

流速：1.0mL/分

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサイド（分子量 約900,000、150,000、100,000、30,000）、及び、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール（分子量 約12,000、4,000、1,000）。

[0257] <重合例1>

MA-1（13.3g、40.0mmol）とMA-2（18.4g、60.0mmol）

1）をTHF（182.3g）中に溶解し、ダイヤフラムポンプで脱気を行った後、2

，2'-アゾビスイソブチロニトリル（0.82g、5.0mmol）を加え、再び脱気

を行った。この後50℃で30時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をジエチルエーテル（1500ml）に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をジエチルエーテルで洗浄し、40℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末（P1）を得た。このポリマーの数平均分子量は35000、重量平均分子量は126000であった。

[0258] <重合例2>

MA-1（1.19g、3.6mmol）、MA-2（0.83g、2.7mmol）、MA-4（0.77g、2.7mmol）をTHF（11.4g）中に溶解し、ダイヤフラムポンプで脱気を行った後、2，2'-アゾビスイソブチロニトリルを（0.044g、0.27mmol）を加え再び脱気を行った。この後60℃で13時間反応させメタクリレートのポリマー溶

液を得た。このポリマー溶液をメタノール：純水（１：１）１４２ｇに滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、５０℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末２．１ｇ（Ｐ２）を得た。このポリマーの数平均分子量は５４０００、重量平均分子量は１０００００であった。

[0259] ＜重合例３＞

MA-1（１．２０ｇ、３．６mmol）、MA-2（０．８３ｇ、２．７mmol）、MA-5（０．８１ｇ、２．７mmol）をTHF（１１．５ｇ）中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、２，２'-アゾビスイソブチロニトリルを（０．０４４ｇ、０．２７mmol）を加え再び脱気を行った。この後６０℃で１３時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール：純水（１：１）１４４ｇに滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、５０℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末２．１ｇを得た。このポリマーの数平均分子量は５００００、重量平均分子量は１０００００であった。

[0260] ＜重合例４＞

MA-1（１．２０ｇ、３．６mmol）、MA-2（０．８３ｇ、２．７mmol）、MA-6（０．７８ｇ、２．７mmol）をTHF（１１．４ｇ）中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、２，２'-アゾビスイソブチロニトリルを（０．０４４ｇ、０．２７mmol）を加え再び脱気を行った。この後６０℃で１３時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール：純水（１：１）１４３ｇに滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、５０℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末２．０ｇ（Ｐ４）を得た。このポリマーの数平均分子量は４９０００、重量平均分子量は１０００００であった。

[0261] ＜重合例５＞

MA-1 (0.80 g、2.4 mmol)、MA-2 (0.55 g、1.8 mmol)、MA-7 (0.54 g、1.8 mmol) を THF (7.7 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを (0.030 g、0.18 mmol) を加え再び脱気を行った。この後 60℃ で 13 時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール：純水 (1 : 1) 96 g に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、50℃ のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末 1.4 g (P5) を得た。このポリマーの数平均分子量は 38000、重量平均分子量は 90000 であった。

[0262] <重合例 6>

MA-3 (2.0 g、6.9 mmol) を THF (11.7 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを (0.035 g、0.21 mmol) を加え再び脱気を行った。この後 60℃ で 13 時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール：純水 (1 : 1) 103 g に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、50℃ のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末 1.4 g (P6) を得た。このポリマーの数平均分子量は 35000、重量平均分子量は 65000 であった。

[0263] <重合例 7>

MA-4 (1.0 g、3.5 mmol) を THF (4.1 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを (0.017 g、0.10 mmol) を加え再び脱気を行った。この後 60℃ で 13 時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をアセトニトリル 51 g に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をアセトニトリルで洗浄し、50℃ のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末 0.5 g (P7) を得た。このポリマーの数平

均分子量は35000、重量平均分子量は68000であった。

[0264] <重合例8>

MA-6 (0.99 g、3.4 mmol) を THF (4.0 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを (0.017 g、0.10 mmol) を加え再び脱気を行った。この後60℃で13時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をアセトニトリル50 gに滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をアセトニトリルで洗浄し、50℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末0.6 g (P8) を得た。このポリマーの数平均分子量は38000、重量平均分子量は74000であった。

[0265] <重合例9>

MA-8 (2.05 g、4.5 mmol) を THF (18.7 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを (0.022 g、0.13 mmol) を加え再び脱気を行った。この後60℃で14時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール208 gに滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、50℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末1.4 g (P9) を得た。このポリマーの数平均分子量は33000、重量平均分子量は48000であった。

[0266] <重合例10>

MA-9のメタクリレートポリマー (P10) は特許文献 (特開2006-308878) に記載の合成法にて合成した。

[0267] <溶解性試験>

<実施例1>

得られたメタクリレートポリマー粉末 (P2) 0.2 g に NMP (0.47 g) を加え、室温にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液に BC (7.0 g) を加えてポリマー溶解性を確認した。

<実施例2～4、比較例1>

実施例 1 と同様の方法を用いて実施例 2 ～ 4 のポリマー溶解性を確認した。また、比較例 1 も同様の方法でポリマー溶解性を確認した。その結果を表 1 に示す。

[0268] [表1]

表 1.

	ポリマー	ポリマー組成	溶解性試験結果*
実施例 1	P 2	MA-1/MA-2/MA-4 (40/30/30)	○
実施例 2	P 3	MA-1/MA-2/MA-5 (40/30/30)	○
実施例 3	P 4	MA-1/MA-2/MA-6 (40/30/30)	○
実施例 4	P 5	MA-1/MA-2/MA-7 (40/30/30)	○
比較例 1	P 1	MA-1/MA-2 (40/60)	×

*○：溶解(無色透明)，×：不溶、白濁

[0269] <溶解性試験>

<実施例 5>

得られたメタクリレートポリマー粉末 (P 7) 0.05 g に PGME (0.45 g) を加え、室温にて 12 時間攪拌し、ポリマー溶解性を確認した。

<実施例 6>

得られたメタクリレートポリマー粉末 (P 8) 0.05 g に PGME (0.45 g) を加え、室温にて 12 時間攪拌し、ポリマー溶解性を確認した。

<比較例 2>

得られたメタクリレートポリマー粉末 (P 6) 0.05 g に PGME (0.45 g) を加え、室温にて 12 時間攪拌し、ポリマー溶解性を確認した。

実施例 5, 6、比較例 2 の溶解性試験結果を表 2 に示す。

[0270] [表2]

表 2.

	ポリマー	ポリマー組成	溶解性試験結果*
実施例 5	P 7	MA-4 (100)	○
実施例 6	P 8	MA-6 (100)	○
比較例 2	P 6	MA-3 (100)	×

*○：溶解(無色透明)，×：不溶、白濁

[0271] <溶解性試験>

<実施例 7>

得られたメタクリレートポリマー粉末 (P 9) 0.05 g に NMP (0.96 g) を加え、室温にて 12 時間攪拌して溶解させた。この溶液に BC (

0.24 g)を加えてポリマー溶解性を確認した。

[0272] <比較例3>

得られたメタクリレートポリマー粉末 (P10) 0.05 gにNMP (0.96 g)を加え、室温にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液にBC (0.24 g)を加えてポリマー溶解性を確認した。

実施例7、比較例3の溶解性試験結果を表3に示す。

[0273] [表3]

表3.

	ポリマー	ポリマー組成	溶解性試験結果*
実施例7	P9	MA-8 (100)	○
比較例3	P10	MA-9 (100)	×

*○：溶解(無色透明)，×：不溶、白濁

[0274] 表1、2、3に示すように、本発明の連結基を単結合もしくは三重結合とした重合性化合物 (MA-4～MA-8)を単独重合及び共重合したポリマーは、従来のエーテル結合型の重合性化合物 (MA-1～MA-3、MA-9)を単独重合及び共重合したポリマーより、BCやPGMEに対して溶解性が向上する事が確認された。そのため、結合基を単結合や三重結合にしたアクリルモノマーの単独重合もしくは共重合により得られるポリマーを用いる事で、溶媒選択性が拡大する事が示唆された。

[0275] <液晶配向剤の作製>

<実施例8>

得られたタクリレートポリマー粉末 (P2) 0.4 gにNMP (7.6 g)を加え、室温で3時間攪拌して溶解させた。この溶液にBC (2.0 g)を加え攪拌することにより液晶配向剤 (A-1)を得た。

[0276] <実施例9>

得られたタクリレートポリマー粉末 (P3) 0.4 gにNMP (7.6 g)を加え、室温で3時間攪拌して溶解させた。この溶液にBC (2.0 g)を加え攪拌することにより液晶配向剤 (A-2)を得た。

[0277] <実施例10>

得られたタクリレートポリマー粉末 (P4) 0.4 gにNMP (7.6 g

）を加え、室温で3時間攪拌して溶解させた。この溶液にBC（2.0 g）を加え攪拌することにより液晶配向剤（A-3）を得た。

[0278] <実施例11>

得られたタクリレートポリマー粉末（P5）0.4 gにNMP（7.6 g）を加え、室温で3時間攪拌して溶解させた。この溶液にBC（2.0 g）を加え攪拌することにより液晶配向剤（A-4）を得た。

[0279] <実施例12>

得られたタクリレートポリマー粉末（P9）0.2 gにクロロホルム（9.8 g）を加え、室温で3時間攪拌して溶解させることにより液晶配向剤（A-5）を得た。

[0280] <オーダーパラメータ測定用基板の作成>

<実施例13>

実施例8で得られた液晶配向剤（A-1）を用いて下記に示すような手順でオーダーパラメータ測定用基板の作製を行った。基板は、40 mm×40 mmの大きさで、厚さが1.0 mmの石英基板を用いた。

実施例8で得られた液晶配向剤（A-1）を1.0 μ mのフィルターで濾過した後、石英基板上にスピコートし、70℃のホットプレート上で90秒間乾燥後、膜厚100 nmの液晶配向膜を形成した。次いで、塗膜面に偏光板を介して313 nmの紫外線を5~50 mJ/cm²照射した後に140℃~160℃のホットプレートで10分間加熱し、液晶配向膜付き基板を得た。

[0281] <実施例14~16>

実施例9~11で得られた液晶配向剤（A-2~A-4）に関しても、A-1と同様の方法を用いてオーダーパラメータ測定用基板を作成した。

[0282] <実施例17>

実施例12で得られた液晶配向剤（A-5）を用いて下記に示すような手順でオーダーパラメータ測定用基板の作製を行った。基板は、40 mm×40 mmの大きさで、厚さが1.0 mmの石英基板を用いた。

実施例 12 で得られた液晶配向剤 (A-5) を $1.0\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、石英基板上にスピコートし、 70°C のホットプレート上で 90 秒間乾燥後、膜厚 $200\ \text{nm}$ の液晶配向膜を形成した。次いで、塗膜面に偏光板を介して $313\ \text{nm}$ の紫外線を $50\sim 1000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した後、 $170^\circ\text{C}\sim 230^\circ\text{C}$ のホットプレートで 10 分間加熱し、液晶配向膜付き基板を得た。

[0283] <オーダーパラメータの測定>

上記で作製した液晶配向膜付き基板を用い、液晶配向膜の光学的異方性を測定するために、偏光の吸光度からオーダーパラメータである S を下式より算出した。

[0284] [数1]

$$S = \frac{A_{\text{para}} - A_{\text{per}}}{A_{\text{large}} + 2A_{\text{small}}}$$

[0285] ここで、 A_{para} は、照射した偏光 UV 方向に対して平行方向の吸光度、 A_{per} は、照射した偏光 UV 方向に対して垂直方向の吸光度を表す。 A_{large} は、平行方向と垂直方向の吸光度を比較して値が大きい方の吸光度、 A_{small} は、平行方向と垂直方向の吸光度を比較して値が小さい方の吸光度を表す。面内配向度の絶対値 $[S]$ が、1 に近い程より一様な配向状態となっていることを示している。オーダーパラメータは、1 もしくは -1 に近い程より一様な配向状態となっていることを示している。

算出したオーダーパラメータの絶対値 $[S]$ は、表 4 と表 5 に示した。なお、オーダーパラメータの絶対値を下記の基準で示す。

○ : 0.5 以上

○△ : 0.4 以上 ~ 0.5 未満

△ : 0.3 以上 ~ 0.4 未満

× : 0.3 未満

また、吸光度の測定には、島津製作所社製の紫外線可視近赤外分析光度計 U-3100PC を使用した。

[0286]

[表4]

表 4.

	液晶 配向剤	焼成温度[°C]	照射した偏光紫外線量 [mJ/cm ²]					
			5	10	20	30	40	50
実施例 1 3	A 1	140	○△	△	×	×	×	×
		160	○△	×	×	×	×	×
実施例 1 4	A 2	140	○△	○△	△	×	×	×
		160	○	×	×	×	×	×
実施例 1 5	A 3	140	○	○△	×	×	×	×
		160	×	×	×	×	×	×
実施例 1 6	A 4	140	○△	△	×	×	×	×
		160	△	×	×	×	×	×

[0287] [表5]

表 5.

	液晶 配向剤	焼成温度[°C]	照射した偏光紫外線量 [mJ/cm ²]				
			50	100	250	500	1000
実施例 1 7	A 5	170	○△	×	○	○△	×
		200	○△	△	○	△	×
		230	△	×	△	×	×

[0288] 表 4、5 に示すように、本発明の連結基を単結合もしくは三重結合とした重合性化合物（MA 4～MA 7）を共重合したポリマー P 2～P 5 を含む液晶配向剤 A 1～A 4、ポリマー P 9 を含む液晶配向剤 A 5 は、0.5～0.4 程度のオーダーパラメータの値を示しており、液晶配向膜として機能する事が確認された。

請求の範囲

[請求項1]

(A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び

(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物において、(A) 成分である樹脂が、下記式

(a)

(式(a) 中、Lは炭素数1から16の直鎖又は分岐鎖のアルキレンである。

Xは CH_2-CH_2 、 $\text{CH}=\text{CH}$ または $\text{C}\equiv\text{C}$ を表す。

Y^1 は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基（アルキル基は、各々独立に、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である）、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシ基、アルデヒド基及びニトロ基から選ばれる置換基で置換されてもよい下記式 Y^1-1 から Y^1-6 を表す（**はXとの結合位置を表し、***は Y^2 との結合位置を表す）。

Y^2 は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CR}^3=\text{CR}^4-\text{COOH}$ 、 $-\text{CR}^5=\text{CR}^6-\text{CO}-\text{O}-\text{Y}^3$ または $-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^5=\text{CR}^6-\text{Y}^3$ を表す。

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

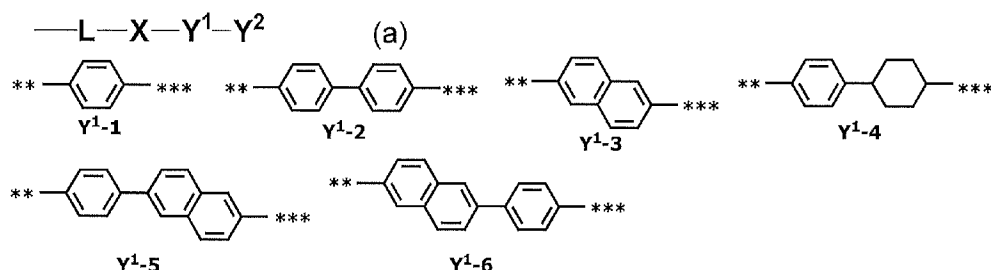
R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

Y^3 は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基（アルキル基は、各々独立に、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である）、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシ基、アルデヒド基、及びニト

ロ基から選ばれる置換基で置換されてもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、炭素数5～8の脂環式炭化水素、フェニル-シクロヘキシル基又はシクロヘキシル-フェニル基を表す。)

で表される側鎖を含有することを特徴とする重合体組成物。

[化1]



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

[請求項3] (A) 成分が、下記式(1)～(6)

(式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、—O—、—CH₂—、—COO—、—OCO—、—CONH—、—NH—CO—、—CH=CH—CO—O—、又は—O—CO—CH=CH—を表す；

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

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

Y₁は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に—COOR₀。(式中、R₀は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す)、—NO₂、—CN、—CH=C(CN)₂、—CH=CH—CN、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

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

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

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

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

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

q_3 は0または1である；

P 及び Q は、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、 X が $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ である場合、 $-CH=CH-$ が結合する側の P 又は Q は芳香環であり、 P の数が2以上となるときは、 P 同士は同一でも異なってもよく、 Q の数が2以上となるときは、 Q 同士は同一でも異なってもよい；

l_1 は0または1である；

l 2は0～2の整数である；

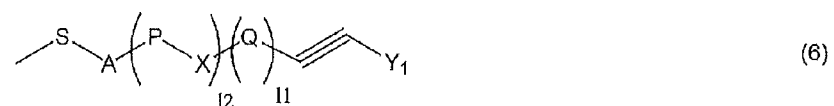
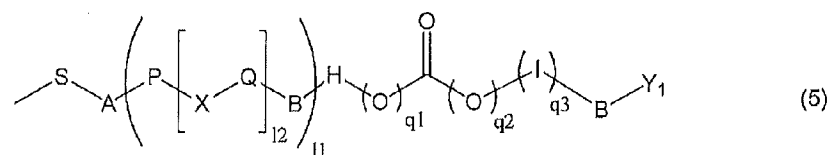
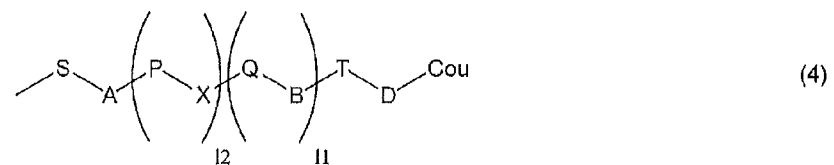
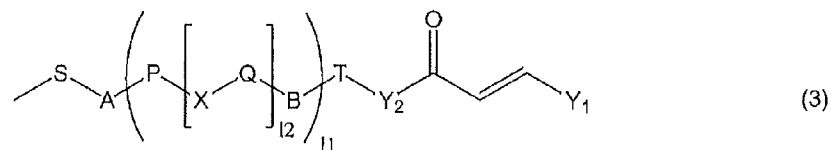
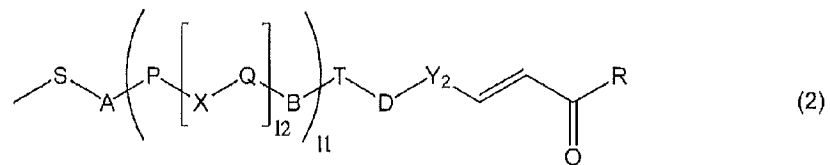
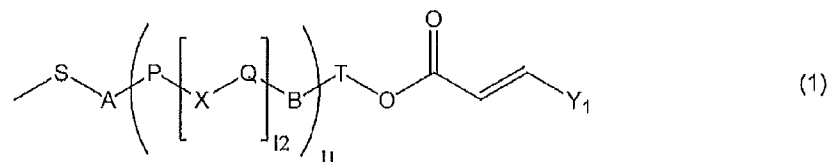
l 1とl 2がともに0であるときは、Tが単結合であるときはAも単結合を表す；

l 1が1であるときは、Tが単結合であるときはBも単結合を表す；

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

からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有する、請求項1または2に記載の組成物。

[化2]



[請求項4]

(A) 成分が、下記式(21)～(31)

(式中、A及びBは上記と同じ定義を有する；

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

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

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

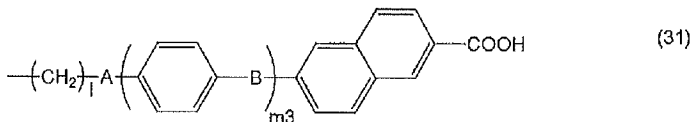
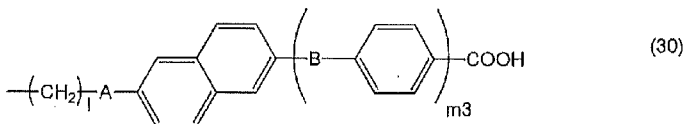
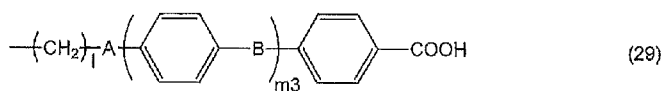
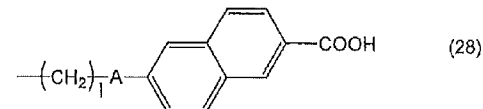
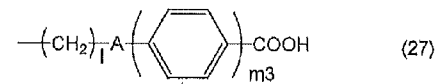
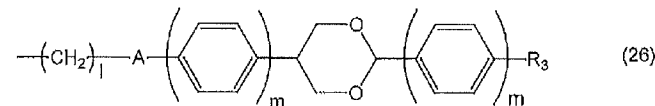
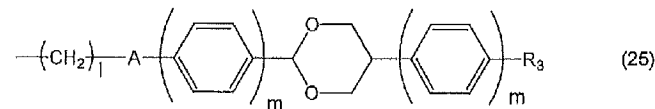
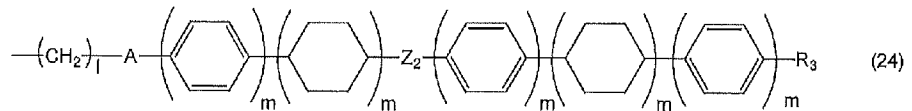
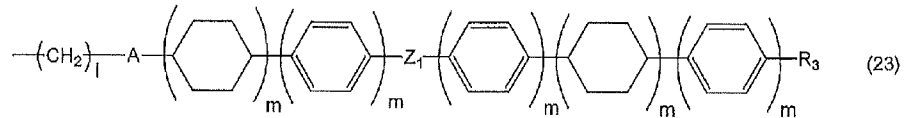
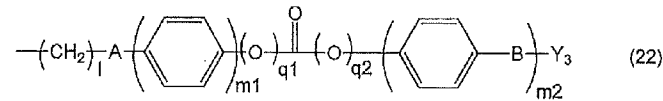
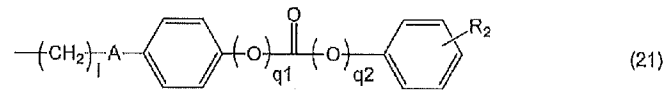
l は1～12の整数を表し、 m は0から2の整数を表し、但し、式(23)～(24)において、全ての m の合計は2以上であり、式(25)～(26)において、全ての m の合計は1以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に1～3の整数を表す；

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

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

からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖を有する請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

[化3]



[請求項5]

[I] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[I I] [I] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[1 1 1] [1 1] で得られた塗膜を加熱する工程；
を有することによって配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示
素子用液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する基板の製造方法。

[請求項6] 請求項5に記載の方法により製造された横電界駆動型液晶表示素子
用液晶配向膜を有する基板。

[請求項7] 請求項6記載の基板を有する横電界駆動型液晶表示素子。

[請求項8] 請求項6記載の基板（第1の基板）を準備する工程；

[1 '] 第2の基板上に請求項1～17のいずれか一項に記載の
重合体組成物を、塗布して塗膜を形成する工程；

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

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

[1 V] 液晶を介して前記第1及び第2の基板の液晶配向膜が相
対するように、前記第1及び第2の基板を対向配置して液晶表示素子
を得る工程；

を有することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得る、該液晶表示
素子の製造方法。

[請求項9] 請求項8記載の方法により製造された横電界駆動型液晶表示素子。

[請求項10] 下記式（a m 1）

（式（a m 1）中、P Lは重合可能な基であり、下記式P L - 1～P
L - 5からなる群から選ばれる重合性基を表す。式P L - 1～P L -
5中、R¹及びR²、R³は、水素原子、炭素数1～10の直鎖又は分
岐鎖のアルキル基、又はハロゲンで置換された炭素数1～10の直鎖
又は分岐鎖のアルキル基を表す（*は、Lとの結合位置を表す）。

Lは炭素数1から16の直鎖又は分岐鎖のアルキレンである。

XはC H₂ - C H₂、C H = C HまたはC ≡ Cを表す。

Y¹は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基（アルキル基は、各々独立に、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である）、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシ基、アルデヒド基及びニトロ基から選ばれる置換基で置換されてもよい下記式Y¹-1からY¹-6を表す（**はXとの結合位置を表し、***はY²との結合位置を表す。）。

Y²は-COOH、-CR³=CR⁴-COOH、-CR⁵=CR⁶-CO-O-Y³または-O-CO-CR⁵=CR⁶-Y³を表す。

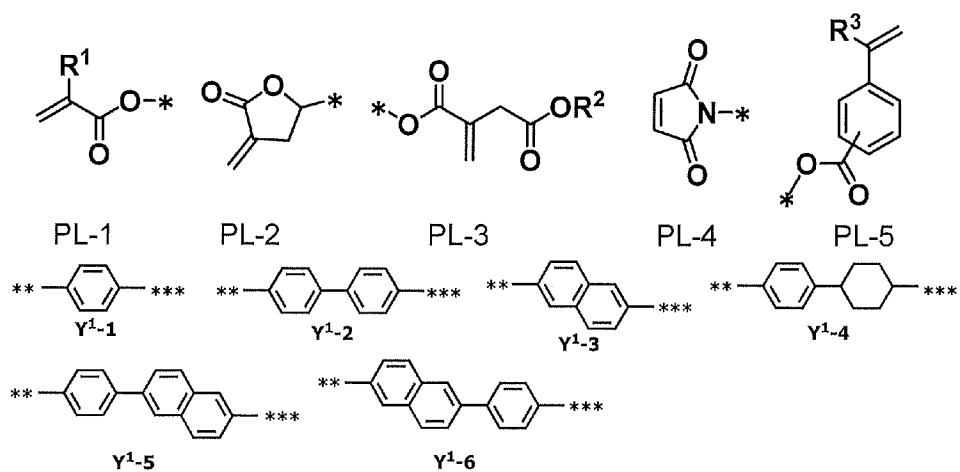
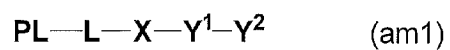
R³及びR⁴は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

Y³は、各々独立に、ハロゲン基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基（アルキル基は、各々独立に、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である）、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のエステル基、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアシル基、カルボキシ基、アルデヒド基、及びニトロ基から選ばれる置換基で置換されてもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、炭素数5～8の脂環式炭化水素、フェニル-シクロヘキシル基又はシクロヘキシル-フェニル基を表す。）

で表される化合物。

[化4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08F12/12(2006.01)i, C08F18/00(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i, C08F34/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337, C08F12/12, C08F18/00, C08F20/10, C08F34/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 A	JP 2010-537955 A (Merck Patent GmbH), 09 December 2010 (09.12.2010), paragraphs [0182] to [0184] & US 2010/0301271 A1 paragraph [0204] & WO 2009/030352 A1 & EP 2183337 A1 & KR 10-2010-0070342 A & CN 101796164 A	10 1-9
X A	JP 2005-15473 A (Chisso Corp.), 20 January 2005 (20.01.2005), paragraphs [0160] to [0165] (Family: none)	10 1-9
A	JP 2014-29471 A (JSR Corp.), 13 February 2014 (13.02.2014), entire text; all drawings & KR 10-2014-0004565 A & CN 103525435 A	1-10

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
04 July 2017 (04.07.17)

Date of mailing of the international search report
18 July 2017 (18.07.17)

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/JP2017/016692

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/016301 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 05 February 2015 (05.02.2015), entire text; all drawings & KR 10-2016-0037966 A & CN 105593308 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08F12/12(2006.01)i, C08F18/00(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i, C08F34/00(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. G02F1/1337, C08F12/12, C08F18/00, C08F20/10, C08F34/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CPlus/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 A	JP 2010-537955 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフツング) 2010.12.09, 段落 [0182] - [0184] & US 2010/0301271 A1: [0204] & WO 2009/030352 A1 & EP 2183337 A1 & KR 10-2010-0070342 A & CN 101796164 A	10 1-9
X A	JP 2005-15473 A (チッソ株式会社) 2005.01.20, 段落 [0160] - [0165] (ファミリーなし)	10 1-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

04.07.2017

国際調査報告の発送日

18.07.2017

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)

磯崎 忠昭

2 L

5709

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-29471 A (J S R株式会社) 2014. 02. 13, 全文、全図 & KR 10-2014-0004565 A & CN 103525435 A	1-10
A	WO 2015/016301 A1 (日産化学工業株式会社) 2015. 02. 05, 全文、全図 & KR 10-2016-0037966 A & CN 105593308 A	1-10