

(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23日(23.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/199986 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/14 (2006.01) C09D 201/08 (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018460

(22) 国際出願日: 2017年5月17日(17.05.2017)

(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 2016-099534 2016年5月18日(18.05.2016) 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: 根木 隆之(NEGI, Takayuki); 〒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).
名木 達哉(NAGI, Tatsuya); 〒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). 永井
健太郎(NAGAI, Kentaro); 〒2740052 千葉県船

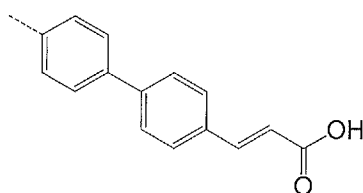
橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式
会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 別府 功
一朗(BEPPU, Koichiro); 〒2740052 千葉県船橋
市鈴身町488番地6 日産化学工業株式
会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(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.

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

(54) 発明の名称: 液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子



(a)

(57) Abstract: The present invention provides: a novel polymer composition that provides a liquid crystal alignment film for in-plane switching mode liquid crystal display elements, which is highly efficiently imparted with alignment control ability, while having excellent image burn-in characteristics; and a liquid crystal alignment film for in-plane switching mode liquid crystal display elements, which uses this polymer composition. The present invention relates to a polymer composition which contains: (A) a side-chain polymer that has a side chain (a1) having a photoreactive moiety represented by formula (a), a side chain (a2) having a photoreactive moiety that is different from the photoreactive moiety represented by formula (a), and a side chain (a3) that exhibits liquid crystallinity; and (B) an organic solvent.

(57) 要約: 本発明によれば、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与える新規な重合体組成物と、それを用いる横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜が提供される。本発明は、(A) 下記式(a)で表される光反応性部位を有する側鎖(a1)、下記式(a)で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する側鎖(a2)、及び液晶性を発現する側鎖(a3)を有する側鎖型高分子; 及び(B) 有機溶媒を含有する重合体組成物に関する。

(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))

明 細 書

発明の名称：液晶配向剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、液晶配向剤、液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示素子や、位相差フィルムや偏光回折素子などの分子配向を制御した光学素子の製造に好適である高分子フィルムに関するものである。

背景技術

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

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

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

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

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。

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。

[0005] 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。その主な配向法としては、偏光紫外線照射により、分子構造に異方的な分解を生じさせる「光分解型」や、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「二量化型」（例えば、特許文献1を参照のこと。）、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「異性化型」（例えば、非特許文献2を参照のこと。）が知られている。

[0006] 一方、近年、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を用いた新しい光配向法（以下、配向増幅法とも称する）が検討されている。これは、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を有する膜に、偏光照射によって配向処理を行い、その後、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を得るというものである。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（例えば、特許文献2を参照のこと。）。

[0007] さらに、この配向増幅法によって得られた高分子フィルムは、分子配向により複屈折性が発現することから、液晶配向膜の用途以外にも位相差フィルムなどの様々な光学素子としても利用することができる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第3893659号公報

特許文献2：WO2014/054785

非特許文献

[0009] 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

[0010] 配向増幅法に用いられる液晶配向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。配向増幅法に用いられる液晶配向膜に対して偏光した紫外線を照射した結果、光反応する側鎖の感光性基が少なくと、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、光反応する側鎖の感光性基が過剰となると、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。

[0011] 現在、配向増幅法に用いられる液晶配向膜の中には、用いられている重合体中の光反応性基の感度が高い為か、上述した最適な偏光紫外線の照射量の領域が狭いものがある。その結果、液晶表示素子の製造効率の低下が問題となっている。

[0012] さらに液晶配向膜の焼成温度が低い場合、残留溶媒などの影響により液晶表示素子の信頼性が低下する可能性があるが、配向増幅法で得られる液晶配

向剤はその性質上、高分子液晶の液晶発現温度以上の温度では焼成できないため、総じて焼成温度が低く残留溶媒などが信頼性を低下させる一因となっている。

[0013] そこで、本発明は、高効率で配向制御能が付与され、かつ、最適な偏光紫外線照射量や最適な焼成温度に調整が可能なプロセスマージンの広い液晶配向膜を提供することを目的とする。

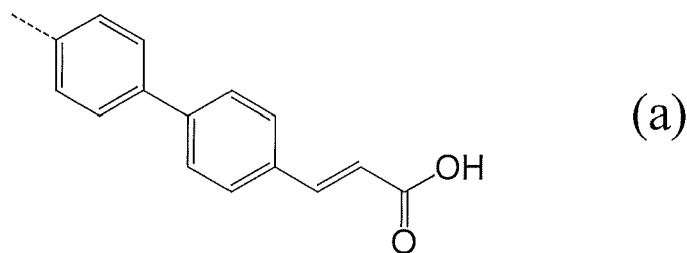
課題を解決するための手段

[0014] 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。

[0015] <1> (A) 下記式(a)で表される光反応性部位を有する側鎖(a1)、下記式(a)で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する側鎖(a2)、及び液晶性を発現する側鎖(a3)を有する、側鎖型高分子；及び

(B) 有機溶媒
を含有する重合体組成物。

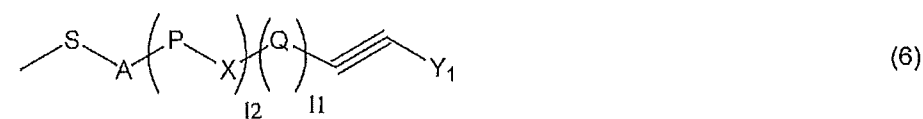
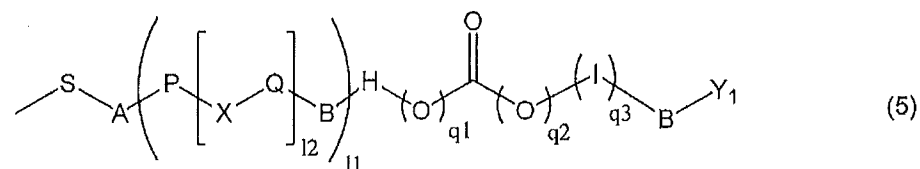
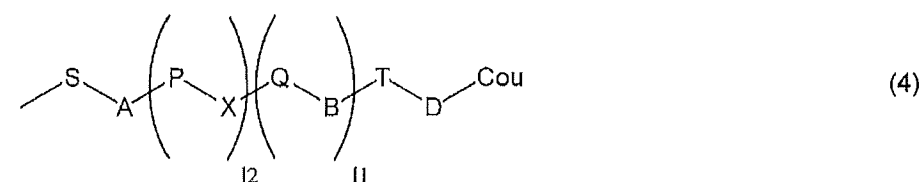
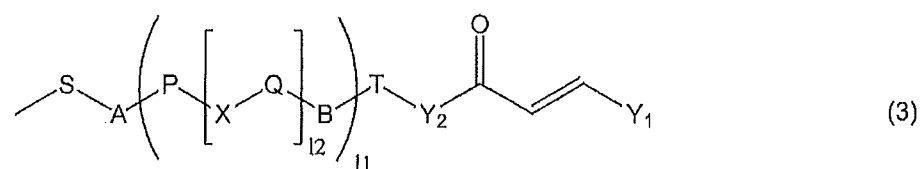
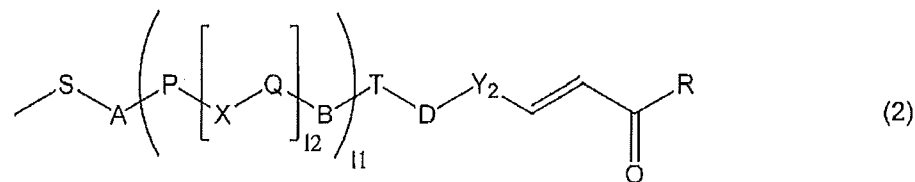
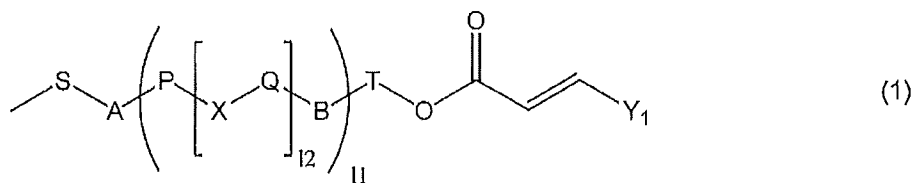
[0016] [化1]



[0017] <2> 上記<1>において、上記側鎖(a2)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であるのがよい。

[0018] <3> 上記<1>または<2>において、上記側鎖(a2)が、下記式(1)～(6)からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖であって、上記式(a)で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する側鎖であるのがよい。

[0019] [化2]



[0020] 式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

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

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

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

Y_2 は、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、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。

[0021] <4> 上記<1>～<3>のいずれかにおいて、上記側鎖(a 3)が、下記式(2 1)～(3 1)からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖であるのがよい。

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(2 3)～(2 4)において、全てのmの合計は2以上であり、式(2 5)～(2 6)において、全てのmの合計は1以上であり、m 1、m 2およびm 3は、

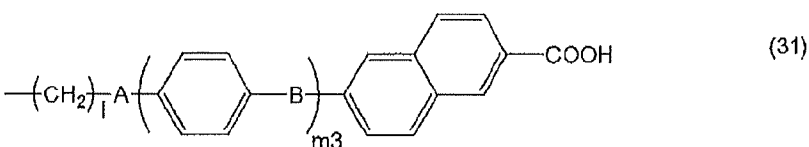
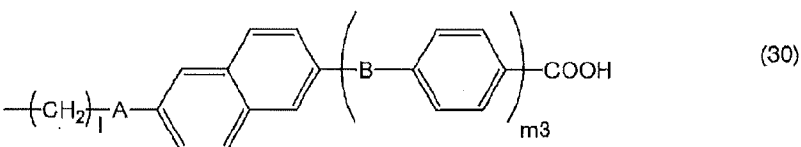
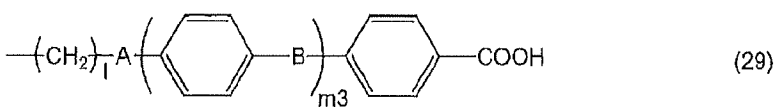
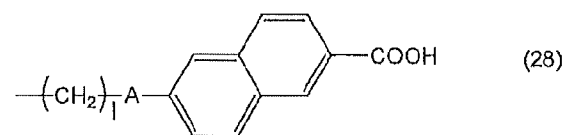
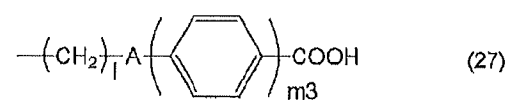
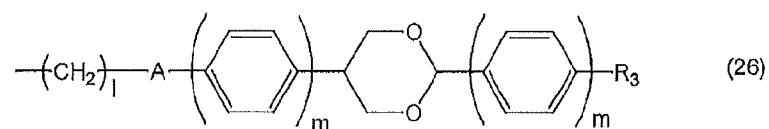
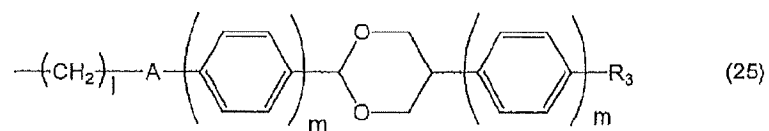
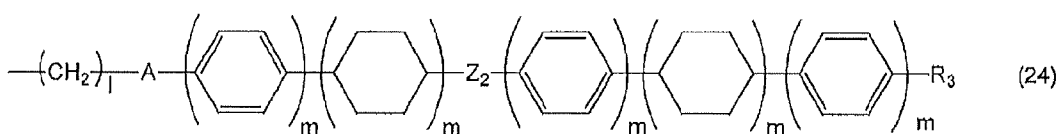
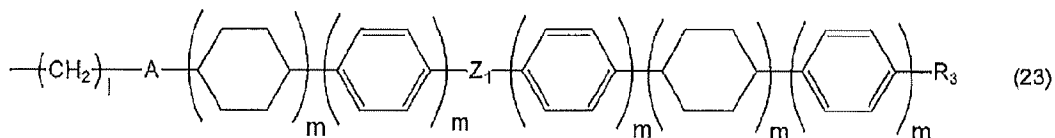
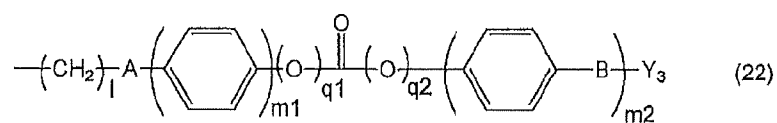
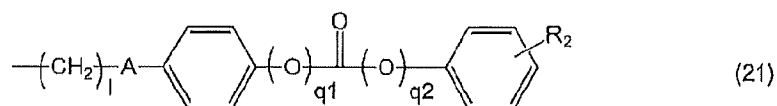
それぞれ独立に 1 ～ 3 の整数を表す；

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

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

[0022]

[化3]



[0023] <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。

<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。

発明の効果

[0024] 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液晶配向膜とする際に、従来のポリマーよりも、より広範囲のUV照射量において良好な配向性を示す。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、光配向処理を行う際に、従来よりも多

様な偏光UV照射量で行うことができ、生産性が向上する。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、歩留まりよく提供することができる。

発明を実施するための形態

[0025] 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なく、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。

[0026] 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、本発明の重合体組成物から得られる液晶配向膜は、製造時のUV照射量として、より広範囲のUV照射量において良好な配向性を示す。この現象は、上記式（a）で表される光反応性部位は、長い共役系のために蛍光特性を有し、それによって紫外線を吸収する。従って、上記式（a）で表される光反応性部位を有するモノマーを共重合させたポリマーを用いるとことで、照射マージンが拡大すると考えた。なおこれらは本発明のメカニズムに関する本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。

[0027] 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。

[0028] 以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

[0029] <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であって、

下記式 (a) で表される光反応性部位を有する側鎖 (a 1)、

下記式 (a) で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する側鎖 (a 2)、及び

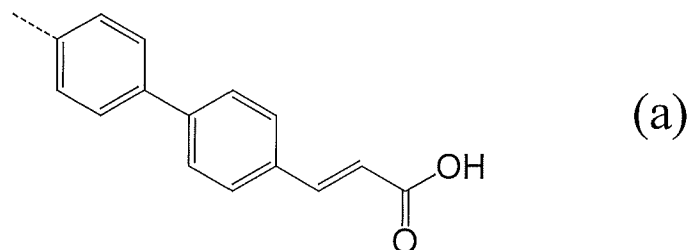
液晶性を発現する側鎖 (a 3)

を有する側鎖型高分子；及び

(B) 有機溶媒

を含有することを特徴とする。

[0030] [化4]



[0031] << (A) 側鎖型高分子 >>

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

上記式 (a) で表される光反応性部位を有する側鎖 (a 1) と、

上記式 (a) で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する側鎖 (a 2) と、

液晶性を発現する側鎖 (a 3) と
を有する。

[0032] (A) 成分の側鎖型高分子は、250nm～400nmの波長範囲の光で反応し、かつ100℃～300℃の温度範囲で液晶性を示すのがよい。

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

(A) 成分の側鎖型高分子は、100℃～300℃の温度範囲で液晶性を示すため液晶性を発現する側鎖 (a 3) を有することが好ましい。

[0033] <<<側鎖 (a 2) : 式 (a) で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する側鎖>>>

(A) 成分の側鎖型高分子は、式 (a) で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する側鎖 (a 2) を有する。ここで、「式 (a) で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する」とは、光反応性部位を有するが、式 (a) で表される光反応性部位は有しない意味である。すなわち側鎖 (a 2) とは、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部位を有するとともに、式 (a) で表される光反応性部位は有しない側鎖のことである。

[0034] (A) 成分の側鎖型高分子は、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。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

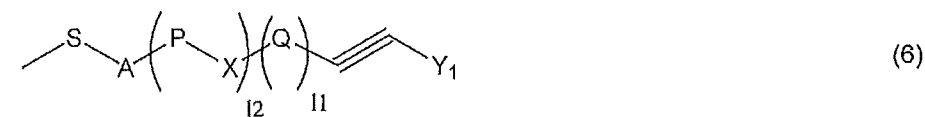
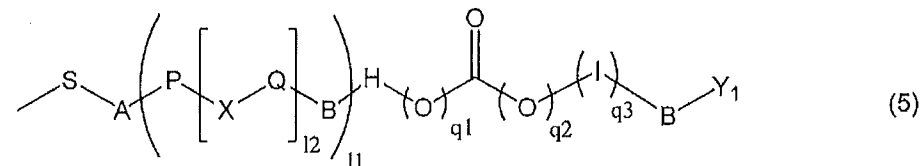
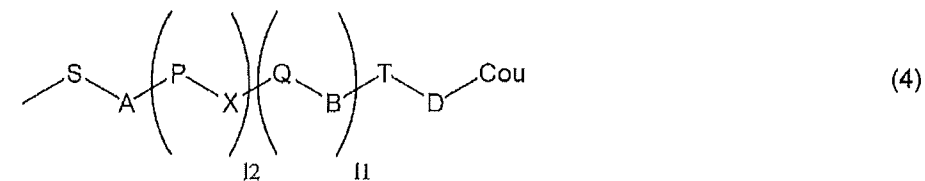
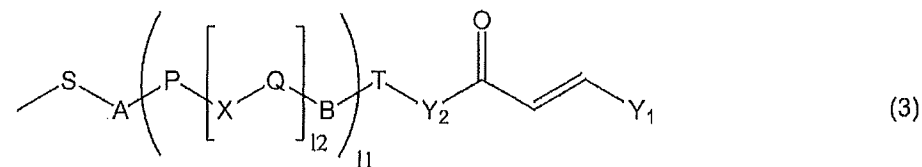
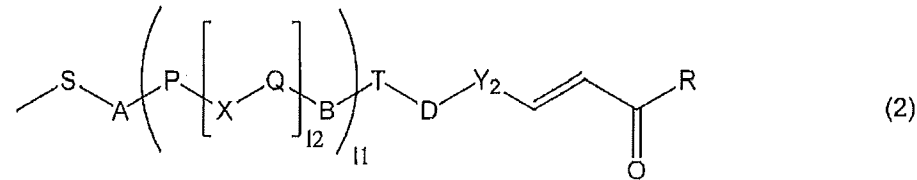
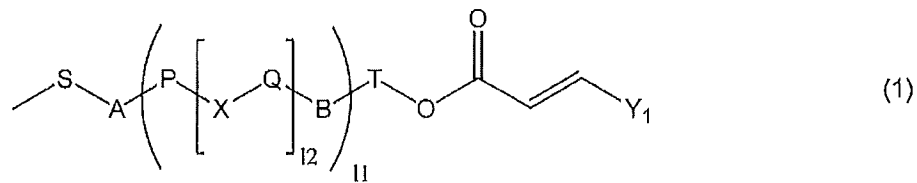
の場合、該側鎖型高分子を液晶配向膜とした際に、安定な液晶配向を得ることができる。

[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- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された主鎖と、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] 上記式(1)～(6)中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

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

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

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

Y_2 は、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、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。

[0039] 本発明の好ましい態様によれば、側鎖(a 2)は、上記式(1)～(6)からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖であって、上記式(a)で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する側鎖である。

[0040] 側鎖(a 2)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；

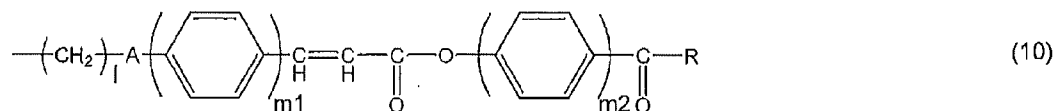
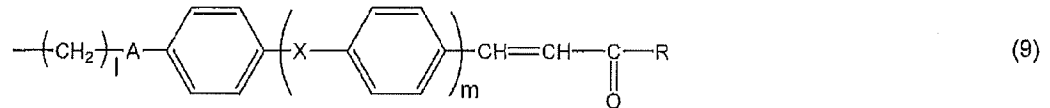
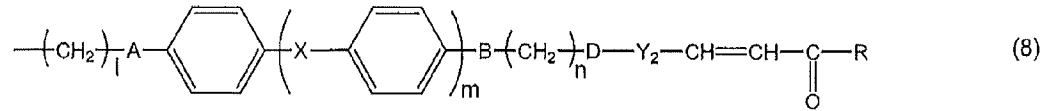
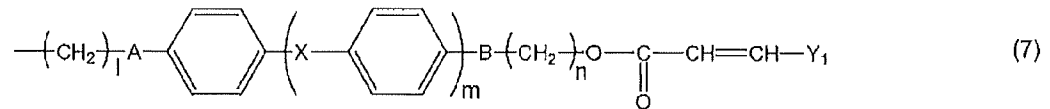
lは1～12の整数を表す；

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。

[0041]

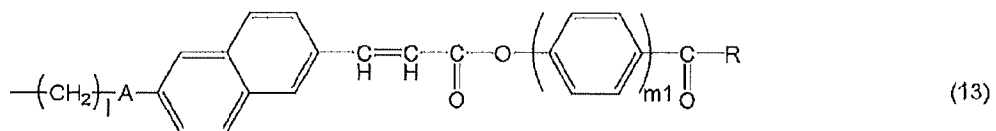
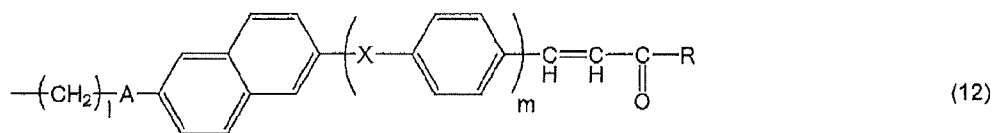
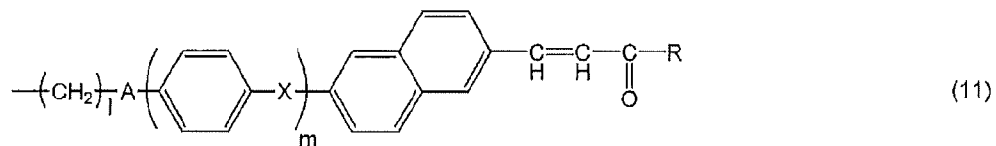
[化6]



[0042] 側鎖（a 2）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。

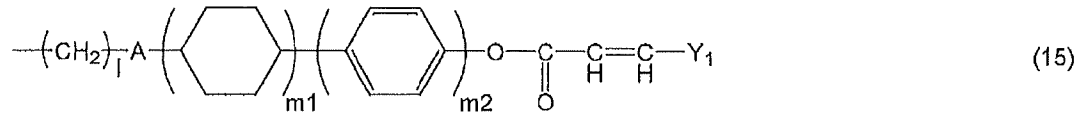
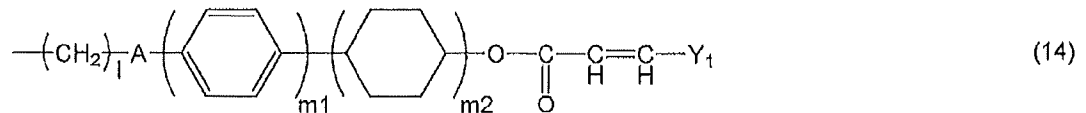
[0043] [化7]



[0044] 側鎖（a 2）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。

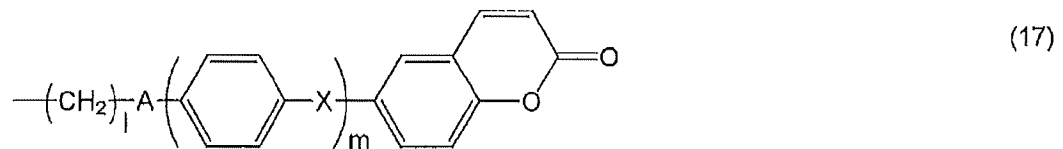
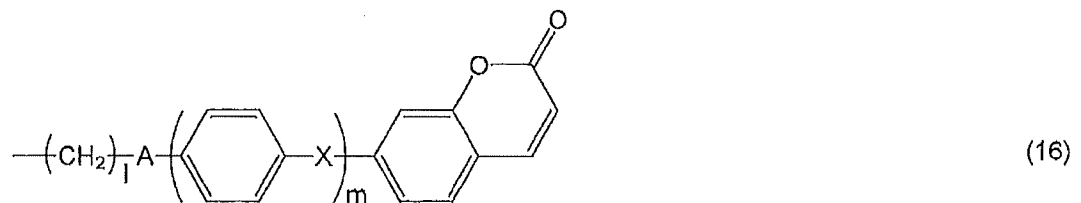
[0045] [化8]



[0046] 側鎖（a 2）は、下記式（16）又は（17）で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、X、I 及び m は、上記と同じ定義を有する。

[0047] [化9]



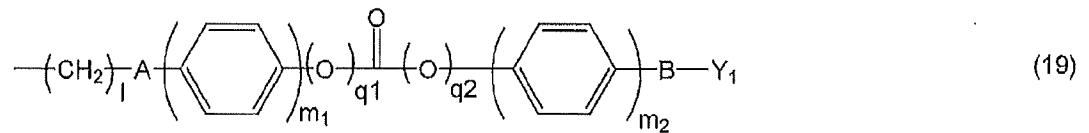
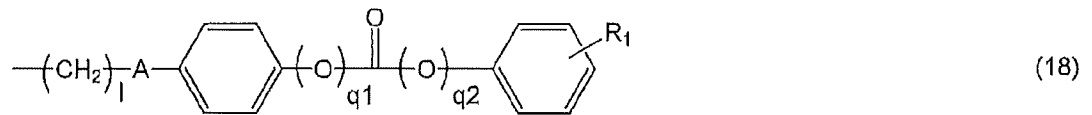
[0048] また、側鎖（a 2）は、下記式（18）又は（19）で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、B、Y₁、q₁、q₂、m₁、及び m₂ は、上記と同じ定義を有する。

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

[0049]

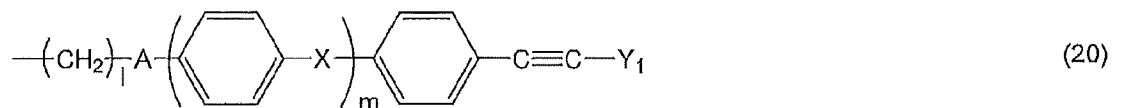
[化10]



[0050] 側鎖（a 2）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。

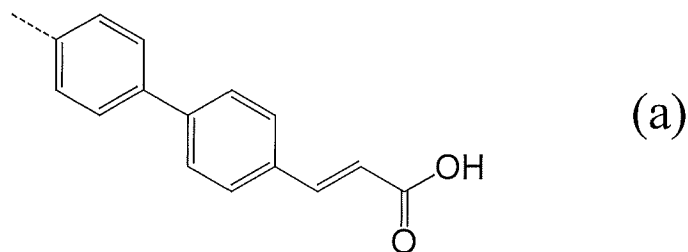
[0051] [化11]



[0052] <<<側鎖（a 1）： 式（a）で表される光反応性部位を有する側鎖>>>

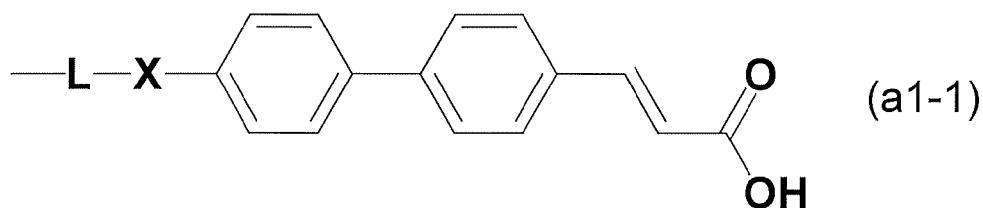
また、（A）成分の側鎖型高分子は、下記式（a）で表される光反応性部位を有する側鎖（a 1）を含有する。

[0053] [化12]



[0054] 側鎖（a 1）としては、例えば、下記式（a 1-1）で表される側鎖が好ましい。

[0055] [化13]



[0056] 式 (a 1 - 1) 中、L は炭素数 1 から 1 6 の直鎖又は分岐鎖のアルキレンである。

式 (a 1 - 1) 中、X は単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ を表す。

[0057] <<<側鎖 (a 3) : 液晶性を発現する側鎖>>>

さらに、(A) 成分の側鎖型高分子は、液晶性を発現する側鎖 (a 3) を含有する。ここで側鎖 (a 3) とは、液晶性を発現する側鎖であって、それ自体がメソゲン性を発現しうる側鎖であるか、または、水素結合等で 2 量化することによりメソゲン性を発現しうる側鎖をいう。

[0058] すなわち、(A) 成分の側鎖型高分子における液晶性を発現する側鎖 (a 3) としては、例えば、下記式 (2 1) ~ (3 1) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の液晶性側鎖であることが好ましい。

式中、A、B、q 1 及び q 2 は上記と同じ定義を有する；

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

R_3 は、水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基を表す；

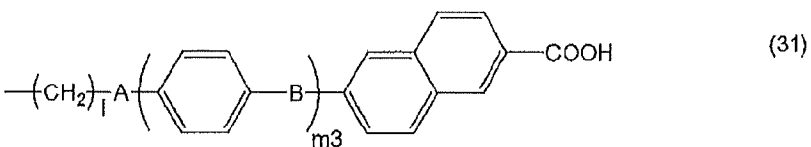
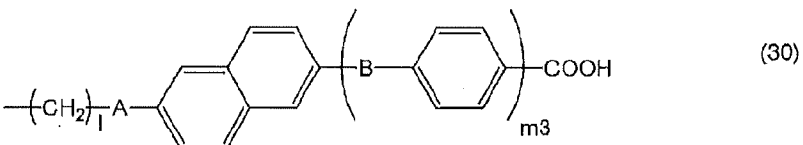
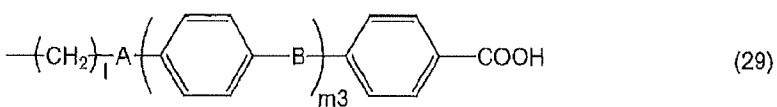
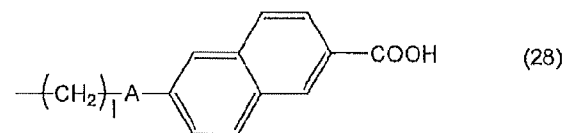
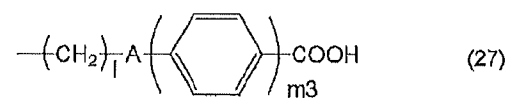
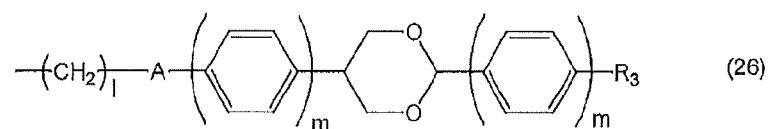
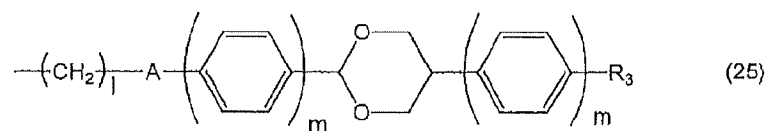
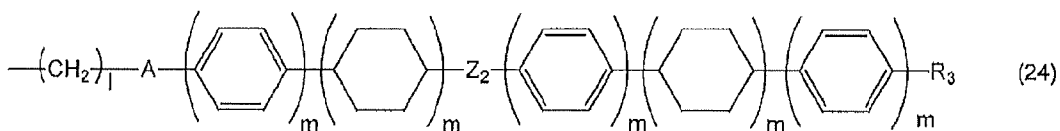
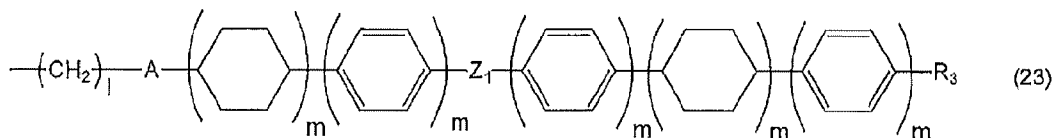
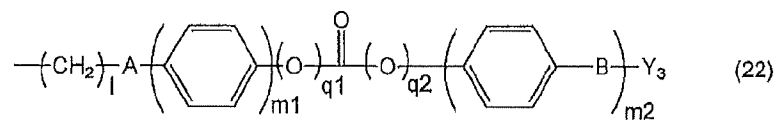
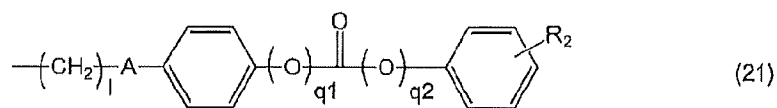
l は 1 ～ 12 の整数を表し、 m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (23) ～ (24) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (25) ～ (26) において、全ての m の合計は 1 以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に 1 ～ 3 の整数を表す；

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

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

[0059]

[化14]



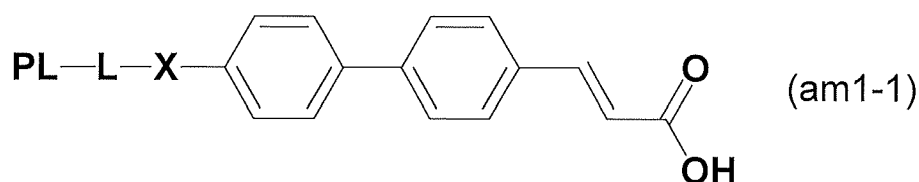
[0060] <<感光性の側鎖型高分子の製法>>

上記の液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子は、式（a）で表される構造単位を有するモノマー、上記式（a）で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する光反応性側鎖モノマー（M1）、および液晶性側鎖モノマー（M2）を重合することによって得ることができる。

[0061] [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（am1-1）で表される化合物が挙げられる。

[0062] [化15]



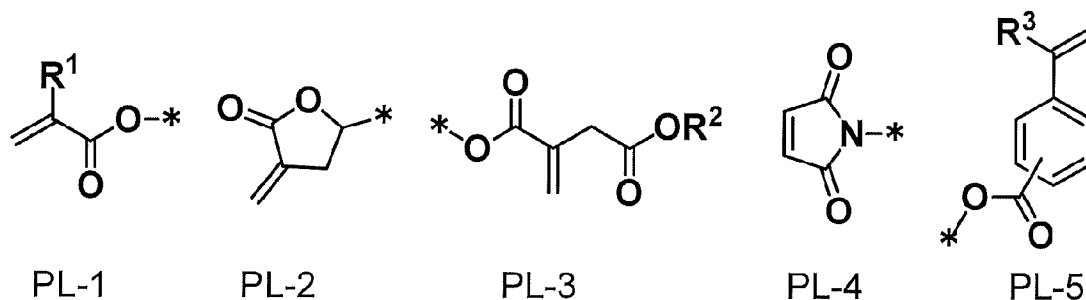
[0063] 式（am1-1）中、Lは炭素数1から16の直鎖又は分岐鎖のアルキレンである。

式（am1-1）中、Xは単結合、-O-、-C(=O)-O-または-O-C(=O)-を表す。

式（am1-1）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）。

[0064]

[化16]



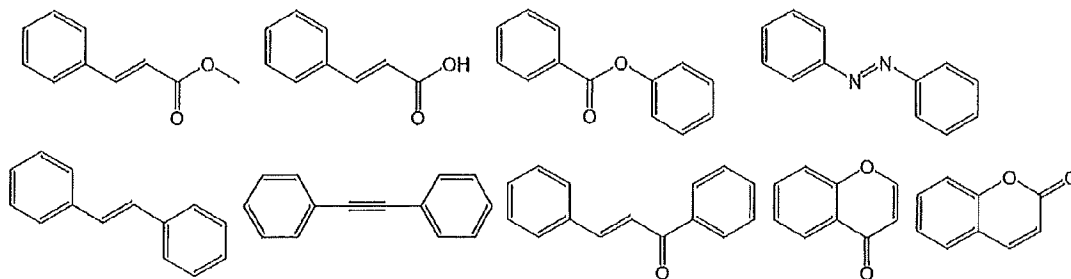
[0065] これらモノマーのうち、あるものは市販されており、あるものは公知物質から公知の製造方法にて製造することができる。

[0066] [光反応性側鎖モノマー (M1)]

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前記感光性側鎖 (a2) 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。

[0067] [化17]



[0068] 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。

[0069] モノマー(M1)のより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式(1)～(6)の少なくとも1種からなる光反応性及び液晶性を発現する構造、好ましくは、例えば、上記式(7)～(10)の少なくとも1種からなる光反応性及び液晶性を発現する構造、上記式(11)～(13)の少なくとも1種からなる光反応性及び液晶性を発現する構造、上記式(14)又は(15)で表される光反応性及び液晶性を発現する構造、上記式(16)又は(17)で表される光反応性及び液晶性を発現する構造、上記式(18)又は(19)で表される光反応性及び液晶性を発現する構造、上記式(20)で表される光反応性及び液晶性を発現する構造を有する構造であることが好ましい。

[0070] モノマー(M1)は、下記式MA1、MA3、MA4、MA5、MA14、MA16～MA23、MA25、MA28～MA30、MA32、MA34、MA36、MA38～MA42、MA44及びMA46、並びに、それらの化合物中で重合性基としてメタクリレートを有する化合物の重合性基がアクリレート、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、ノルボルネンおよびシロキサンからなる群から選択される重合性基に置き換わった化合物から選ばれる少なくとも1種であるのがよい。特に、モノマー(M1)は、重合性基

として（メタ）アクリレートを有するものであるのがよく、好ましくは、例えば、側鎖の末端がCOOHであるのがよい。

[0071] なお、MA1～MA46は、次のように合成することができる。

[0072] MA1は特許文献（WO2011-084546）に記載の合成法にて合成を行うことができる。

MA2は特許文献（特開平9-118717）に記載の合成法にて合成を行うことができる。

MA3が非特許文献（Macromolecules 2002, 35, 706-713）に記載の合成法にて合成を行うことができる。

MA4は、特許文献（WO2014/054785）に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA5は特許文献（特開2010-18807）に記載の合成法にて合成を行うことができる。

MA6～MA9は、特許文献（WO2014/054785）に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA10は市販購入可能であるM6BC（みどり化学株式会社製）を用いることができる。

MA11～13は、特許文献（WO2014/054785）に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

[0073] MA14～18は市販購入可能である、それぞれ、M4CA、M4BA、M2CA、M3CA、及びM5CA（これらは全てみどり化学株式会社製）を用いることができる。

MA19～23は、特許文献（WO2014/054785）に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA24は、非特許文献（Polymer Journal, Vol.29, No.4, pp303-308(1997)）に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA25は、特許文献（WO2014/054785）に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 26 及び MA 27 は、各々、非特許文献 (Macromolecules (2012), 45(21), 8547-8554)、非特許文献 (Liquid Crystals (1995), 19(4), 433-40) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 28 ～ 33 は、特許文献 (WO 2014 / 054785) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 34 ～ 39 は、特許文献 (WO 2014 / 054785) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 40 及び 41 は、特許文献 (特表 2009-511431 号) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 42 は、特許文献 (WO 2014 / 054785) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 43 は、特許文献 (WO 2012-115129) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

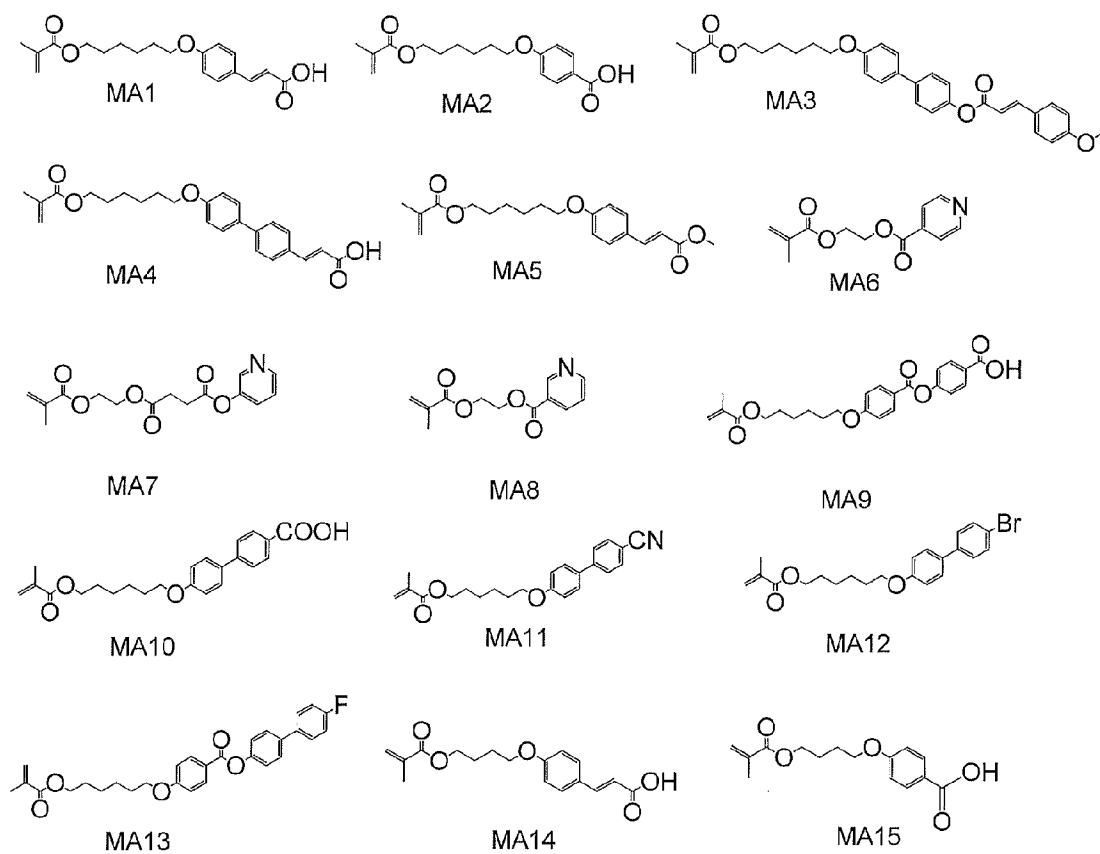
MA 44 は、特許文献 (WO 2013-133078) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 45 は、特許文献 (WO 2008-072652) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

MA 46 は、特許文献 (WO 2014 / 054785) に記載の合成方法にて合成を行うことができる。

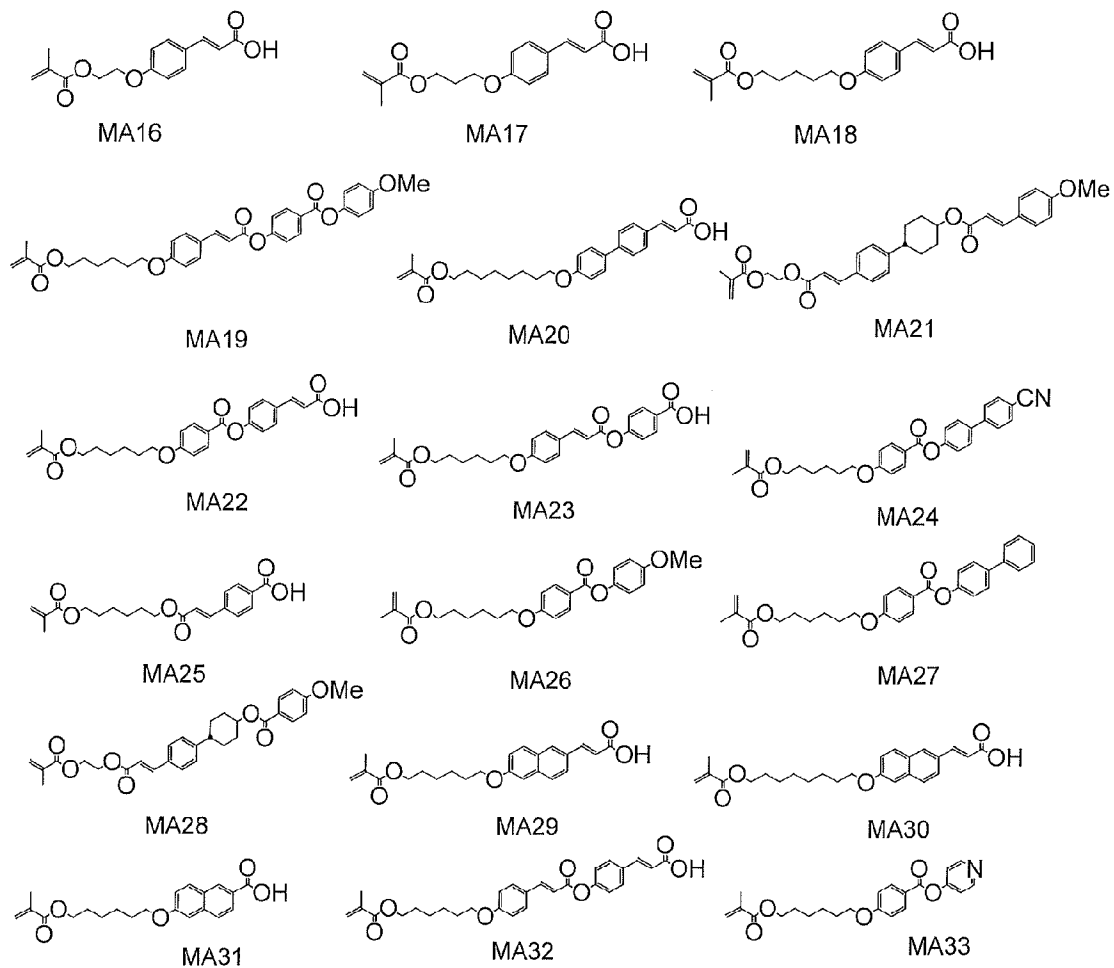
[0074]

[化18]



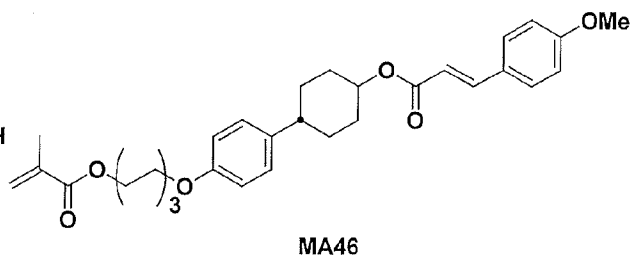
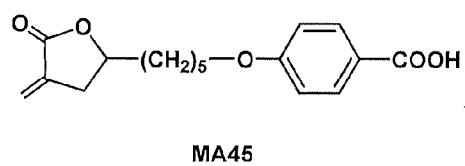
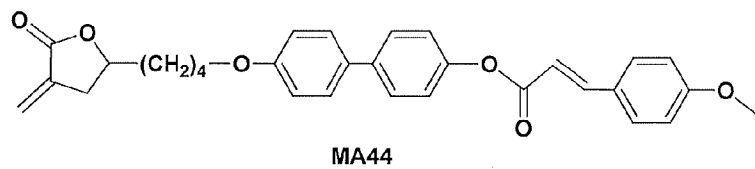
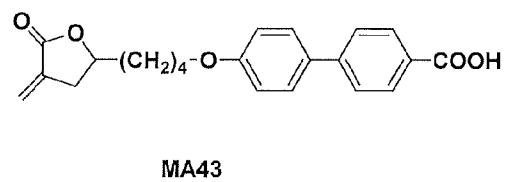
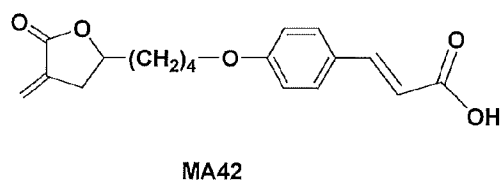
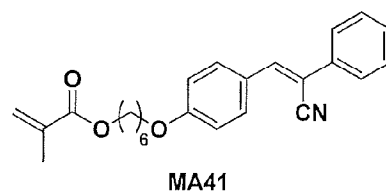
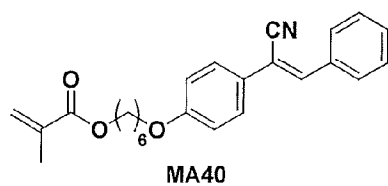
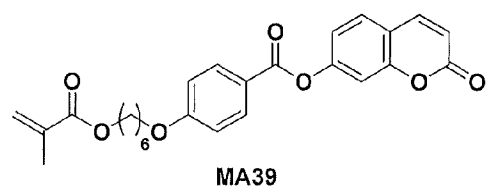
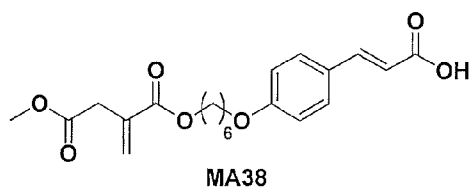
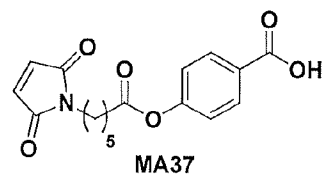
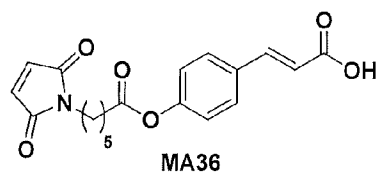
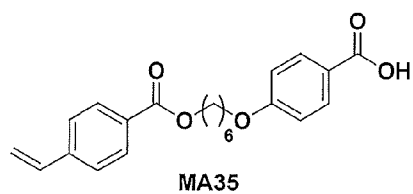
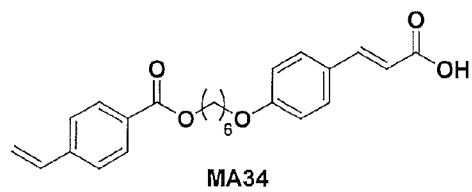
[0075]

[化19]



[0076]

[化20]



[0077] [液晶性のみを発現する構造を有するモノマー（M2）及びその製造方法]

液晶性のみを発現する構造を有するモノマー（M2）とは、該モノマー由来のポリマーが液晶性を発現し、該ポリマー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。

[0078] 側鎖の有するメソゲン基として、ビフェニルやフェニルベンゾエートなどの単独でメソゲン構造となる基であっても、安息香酸などのように側鎖同士が水素結合することでメソゲン構造となる基であってもよい。側鎖の有するメソゲン基としては下記の構造が好ましい。

[0079] [化21]

Chemical structures of 12 aromatic compounds:

- c1ccccc1-c2ccccc2 (Biphenyl)
- c1ccccc1C2CCCCC2 (Phenylcyclohexane)
- O=C(c1ccccc1)c2ccccc2 (Benzophenone)
- OC(=O)c1ccccc1 (Benzoic acid)
- c1ccc(cc1)C2CCCCC2C3CCCCC3 (1,4-Diphenylcyclohexane)
- C1CCCCC1C2CCCCC2 (Cyclohexylcyclohexane)
- c1ccc(cc1)COCc2ccccc2 (Benzyl phenyl ether)
- c1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2 (Azobenzene)
- c1ccc(cc1)C2OCCOC2 (1,3-Diphenylisoxazolidine)
- CC(=O)c1ccccc1 (Acetophenone)
- c1ccc2ccccc2c1 (Naphthalene)
- c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-c3ccccc3 (Triphenylbenzene)

[0080] 液晶性のみを発現する構造を有するモノマー（M2）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種からなる構造を有する構造であることが好ましい。

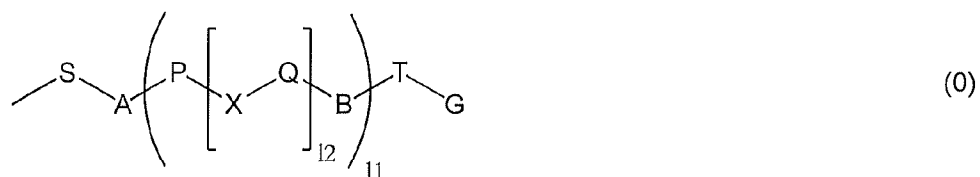
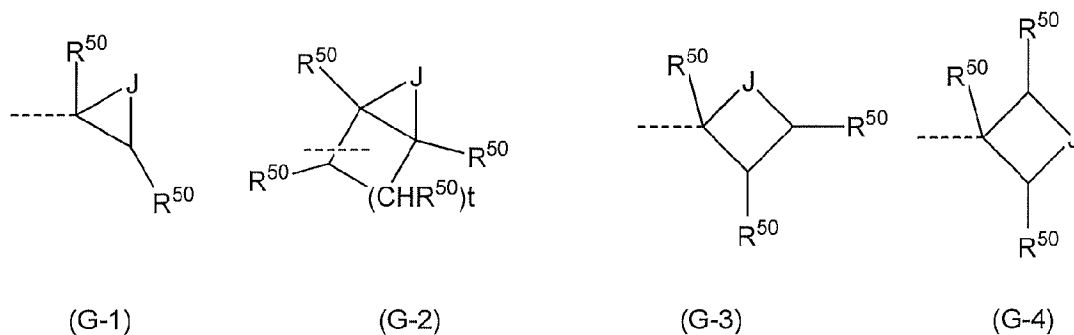
[0081] モノマー (M2) は、上記式MA2、MA9~MA13、MA15、MA

24、MA26、MA27、MA31、MA35、MA37、MA43及びMA45、並びに、それらの化合物中で重合性基としてメタクリレートを含む化合物の重合性基がアクリレート、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、ノルボルネンおよびシロキサンからなる群から選択される重合性基に置き換わった化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのがよい。特に、モノマー(M2)は、重合性基として(メタ)アクリレートを有するものであるのがよく、好ましくは、例えば、側鎖の末端がCOOHであるのがよい。

[0082] [架橋性基を有するモノマー(M3)]

(A)成分である高分子は、(M-3)架橋性基を有するモノマー、具体的には下記式(G-1)、(G-2)、(G-3)及び(G-4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有するモノマー(M3)、より具体的には下記式(0)で表される構造を有するモノマー；を有して形成されてもよい。

[0083] [化22]



[0084] (式(0)中、S、A、P、X、Q、B、T、I¹及びI²は前記式(1)における定義と同じ意味を表し、Gは上記(G-1)、(G-2)、(G-3)及び(G-4)から選ばれる基を表し、破線は結合手を表し、R⁵⁰は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基、フェニル基から選ばれる基を表し、R⁵⁰が複数ある場合は互いに同一でも異なってもよく、tは1~7の整数であり、JはO、S、NHまたはNR⁵¹を表し、R⁵¹は炭素数1~3のアルキル基およびフェニル基から選ばれる基を表す。)

[0085] [式(0)で表される構造を有するモノマー]

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

[0086] そのようなモノマーのうち、エポキシ基を有するモノマーとして、具体的には、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどの化合物を挙げることができ、中でも、グリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、3-エテニル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,7-オクタジエンモノエポキサイド、等が挙げられる。

[0087] チイランを有するモノマーとしては、具体的には、例えば、上記エポキシ基を有するモノマーのエポキシ構造がチイランに置き換わったもの等が挙げられる。

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

[0088] オキセタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキセタン基を有する

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

[0089] チエタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキシタン基を有するモノマーのオキシタン基がチエタン基に置き換わったモノマーが好ましい。

[0090] アゼタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキシタン基を有するモノマーのオキシタン基がアゼタン基に置き換わったモノマーが好ましい。

[0091] 上記の中でも、入手性等の点からエポキシ基を有するモノマーとオキシタン基を有するモノマーが好ましく、エポキシ基を有するモノマーがより好ましい。中でも、入手性の点から、グリシジル (メタ) アクリレートが好ましい。

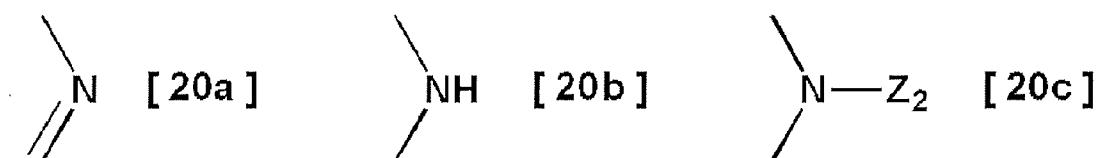
[0092] [窒素含有芳香族複素環基などを有するモノマー (M4)]

ポリマー (A1) 及び/又はポリマー (A2) は、所望により、(M-4) 窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有するモノマー (M4) ; を有して形成されてもよ

い。

[0093] 窒素含有芳香族複素環は、下記の式 [20a]、式 [20b] 及び式 [20c] (式中、 Z_2 は炭素数 1~5 の直鎖または分岐アルキル基である) からなる群から選ばれる構造を少なくとも 1 個、好ましくは 1 個~4 個含有する芳香族環式炭化水素であるのがよい。

[0094] [化23]



[0095] 具体的には、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、ピラゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、プリン環、チアジアゾール環、ピリダジン環、ピラゾリン環、トリアジン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、チノリン環、フェナントロリン環、インドール環、キノキサリン環、ベンゾチアゾール環、フェノチアジン環、オキサジアゾール環、アクリジン環などを挙げることができる。さらに、これら窒素含有芳香族複素環の炭素原子には、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい。

これらのうち、例えば、ピリジン環が好ましい。

[0096] (A) 成分である高分子が窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基から選ばれる基を有することにより、本発明の重合体組成物を液晶配向膜としたときに、イオン性不純物の溶出を低減するとともに、上記の架橋性基の架橋反応、より具体的には上記式 (0) で表される基の架橋反応を促進するためか、より耐久性の高い液晶配向膜を得ることができる。窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基から選ばれる基を有する重合体を製造するには、モノマー (M4) を上記モノマー (M1)、式 (a) で表される構造単位を有するモノマー及びモノマー (M2)、所望によりモノマー (

M3) と共重合させればよい。

[0097] モノマー (M4) として、炭化水素、(メタ) アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基を有する構造とを有するのが好ましい。アミド基及びウレタン基のNHは置換されていてもいなくても良い。置換されていても良い場合の置換基としては、アルキル基、アミノ基の保護基、ベンジル基等が挙げられる。

[0098] そのようなモノマーのうち、窒素含有芳香族複素環基を有するモノマーとして、具体的には、例えば、2-(2-ピリジルカルボニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(3-ピリジルカルボニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-ピリジルカルボニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

[0099] アミド基またはウレタン基を有するモノマーとしては、具体的には、例えば、2-(4-メチルピペリジン-1-イルカルボニルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、4-(6-メタクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸 N-(ターシャリーブチルオキシカルボニル)ピペリジン-4-イルエステル、4-(6-メタクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸 2-(ターシャリーブチルオキシカルボニルアミノ)エチルエステル等が挙げられる。

[0100] (M-4) 窒素含有芳香族複素環基、アミド基及びウレタン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有するモノマー (M4) は、上記式MA6~MA8、及びMA33、並びに、それらの化合物中で重合性基としてメタクリレートを有する化合物の重合性基がアクリレート、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、ノルボルネンおよびシロキサンからなる群から選択される重合性基に置き換わった化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種で

あるのがよい。

[0101] 上述したように、光反応性及び／又は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。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。

[0102] 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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 本発明の少なくとも2種のポリマー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、上述の式(a)で表される構造単位を有するモノマー、上記式(a)で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する光反応性側鎖モノマー(M1)、および液晶性側鎖モノマー(M2)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。

[0108] ラジカル重合の重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤や、可逆的付加-開裂型連鎖移動(RAFT)重合試薬等の公知の化合物を使用することができる。

[0109] ラジカル熱重合開始剤は、分解温度以上に加熱することにより、ラジカルを発生させる化合物である。このようなラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキサイド類(メチルエチルケトンパーオキサイド、シク

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

[0110] 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、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、カンファーキノ、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(tert-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' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2 -クロロ
 フェニル) -4, 4' , 5, 5' -テトラキス (4 -エトキシカルボニルフ
 ェニル) -1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4 -ジクロロ
 フェニル) -4, 4' , 5, 5' -テトラフェニル-1, 2' -ビイミダゾ
 ール、2, 2' -ビス (2, 4 -ジブromoフェニル) -4, 4' , 5, 5' -
 テトラフェニル-1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6
 -トリクロロフェニル) -4, 4' , 5, 5' -テトラフェニル-1, 2'
 -ビイミダゾール、3 - (2 -メチル-2 -ジメチルアミノプロピオニル)
 カルバゾール、3, 6 -ビス (2 -メチル-2 -モルホリノプロピオニル)
 -9 -n -ドデシルカルバゾール、1 -ヒドロキシシクロヘキシルフェニル
 ケトン、ビス (5 -2, 4 -シクロペンタジエン-1 -イル) -ビス (2,
 6 -ジフルオロ-3 - (1 H -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 - 3 H - 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 (3 H) - 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。

[0111] 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。

[0112] 光反応性及び液晶性を発現する構造を有するモノマー (M1) ; 及び (M - 2) 液晶性のみを発現する構造を有するモノマー (M2) を共重合して本発明の少なくとも2種のポリマーの各々を得る反応に用いる有機溶媒としては、生成したポリマー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。

[0113] 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-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。

[0114] 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、生成するポリマーを溶解させない溶媒であっても、生成したポリマーが析出

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。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] [重合体の回収]

上述の反応により得られた反応溶液から、生成したポリマー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。

[0118] 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は、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、好ましくは2000～1000000であり、より好ましくは5000～200000である。

[0119] <<（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－ジメチルーイミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグライム、4－ヒドロキシ－4－メチル－2－ペンタノン、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール－tert－ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジブ

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。

[0120] <<任意成分>>

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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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、FC43

1（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。

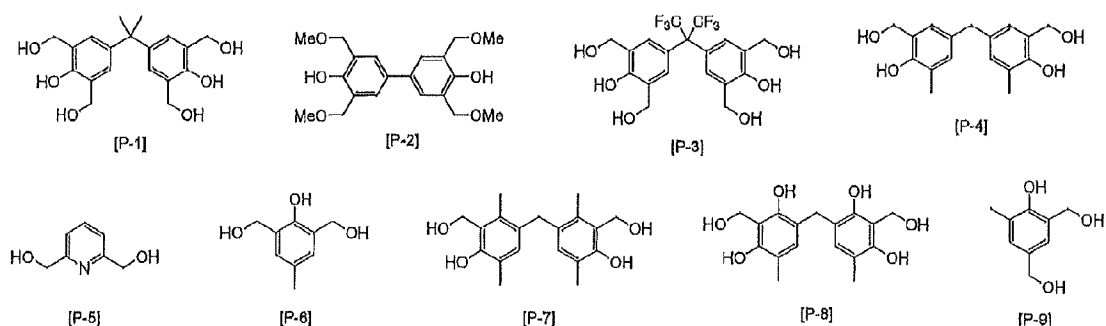
[0124] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、次に示す官能性シラン含有化合物などが挙げられる。

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。

[0125] 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

エノプラスト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ト系添加剤を以下に示すが、この構造に限定されない。

[0126] [化24]



[0127] 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。

[0128] 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。

[0129] 添加剤として、光増感剤を用いることもできる。無色増感剤および三重項

増感剤が好ましい。

光増感剤としては、芳香族ニトロ化合物、クマリン（7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ヒドロキシ4-メチルクマリン）、ケトクマリン、カルボニルビスクマリン、芳香族2-ヒドロキシケトン、およびアミノ置換された、芳香族2-ヒドロキシケトン（2-ヒドロキシベンゾフェノン、モノ-もしくはジ-*p*-（ジメチルアミノ）-2-ヒドロキシベンゾフェノン）、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、ベンズアントロン、チアゾリン（2-ベンゾイルメチレン-3-メチル- β -ナフトチアゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（ α -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトチアゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトチアゾリン、2-（*p*-フルオロベンゾイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトチアゾリン）、オキサゾリン（2-ベンゾイルメチレン-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（ α -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン、2-（*p*-フルオロベンゾイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン）、ベンゾチアゾール、ニトロアニリン（*m*-もしくは*p*-ニトロアニリン、2, 4, 6-トリニトロアニリン）またはニトロアセナフテン（5-ニトロアセナフテン）、（2-〔（*m*-ヒドロキシ-*p*-メトキシ）スチリル〕ベンゾチアゾール、ベンゾインアルキルエーテル、*N*-アルキル化フタロン、アセトフェノンケタール（2, 2-ジメトキシフェニルエタノン）、ナフタレン、アントラセン（2-ナフタレンメタノール、2-ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンメタノール、およ

び9-アントラセンカルボン酸)、ベンゾピラン、アゾインドリジン、メロクマリン等がある。

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

[0130] 重合体組成物には、上述したもの他、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。

[0131] [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。

[0132] 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。

[0133] <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)上記式(a)で表される光反応性部位を有する側鎖(a1)、上記式(a)で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する

側鎖（a 2）及び液晶性を発現する側鎖（a 3）を有する側鎖型高分子；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。

[0134] 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。

[0135] 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）上記式（a）で表される光反応性部位を有する側鎖（a 1）、上記式（a）で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する側鎖（a 2）及び液晶性を発現する側鎖（a 3）を有する側鎖型高分子；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。

[0136] 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〔Ⅰ〕～〔ⅠⅠⅠ〕（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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] <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。

[0140] <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。

[0141] 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。

[0142] 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5nm～300nm、より好ましくは10nm～150nmである。

尚、[I]工程の後、続く[I I]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。

[0143] <工程[I I]>

工程[I I]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100nm～400nm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290nm～400nm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。

[0144] 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。

[0145] <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。

[0146] 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_{iso} ）以下の温度をいう。

[0147] 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。

[0148] <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。

[0149] 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 $1\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ 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。

[0150] 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。

[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] 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ようになる。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。

[0154] 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。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] 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。

[0161] 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

[0162] 実施例で使用する光反応性基を有するモノマーとしてM1、M2、液晶性基を有するモノマーとしてM3、架橋基を有するモノマーとしてHBAGE、並びにアミド基を有するモノマーとしてA1を以下に示す。

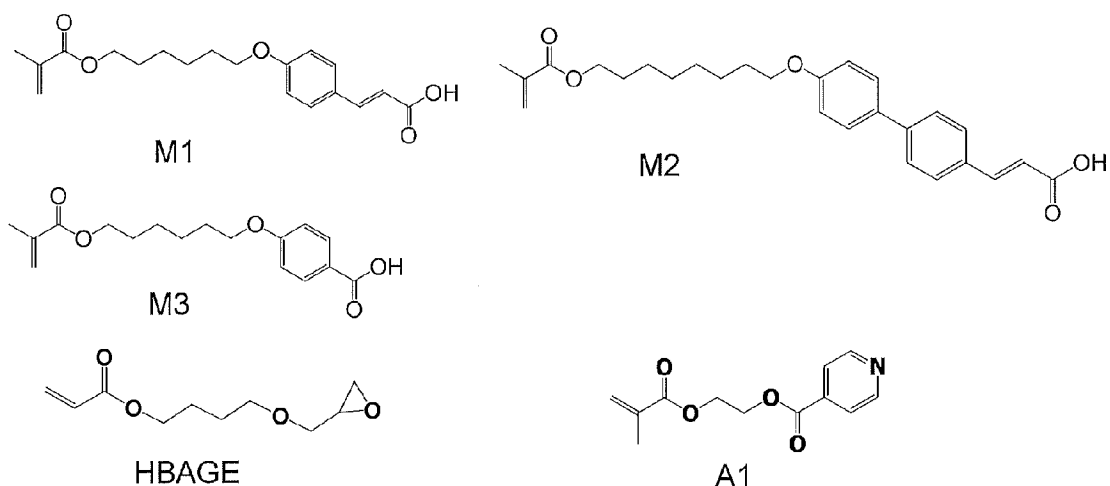
M1、M2、M3は、それぞれ、次のようにして合成した。即ち、M1は特許文献(WO2011-084546)に記載の合成法にて合成した。M2は特許文献(WO2014/054785号パンフレット)に記載の合成

法にて合成した。M3は特許文献（特開平9-118717）に記載の合成法にて合成した。なお、M1をモノマーとして形成されるポリマーは光反応性及び液晶性を有し、M3をモノマーとして形成されるポリマーは液晶性のみを有する。

共重合するモノマーA1は特許文献（WO2014/054785号パンフレット）に記載の合成法にて合成した。

HBAGE（ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル）は、市販購入可能であるものを用いた。

[0163] [化25]



[0164] その他、本実施例で用いる試薬の略号を以下に示す。

（ジイソシアネート成分）

ISPDA：イソフロンジイソシアネート

（ジアミン成分）

DDM：4,4'-ジアミノジフェニルメタン

Me-4APhA：N-メチル-2-(4-アミノフェニル)エチルアミン

Me-DADPA：4,4'-ジアミノジフェニル(N-メチル)アミン

（テトラカルボン酸二無水物）

TDA : 3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-
ナフタレンコハク酸二無水物

(有機溶媒)

THF : テトラヒドロフラン

NMP : N-エチル-2-ピロリドン

BCS : ブチルセロソロブ

(重合開始剤)

AIBN : 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

[0165] <光配向ポリマー合成例 P 1>

M 1 (2.99 g : 0.15 mol%)、M 2 (1.31 g : 0.05 mol%)、
M 3 (14.71 g : 0.80 mol%) を NMP (79.21 g) 中に溶解
し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN (0.30 g) を加え
再び脱気を行った。この後、60℃で8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 (450 ml) に滴下し、
得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、減圧乾燥し
メタクリレートポリマー粉末 P 1 を得た。

[0166] <光配向ポリマー合成例 P 2 ~ P 3>

表 1 に示す組成を用いた以外、光配向ポリマー合成例 P 1 と同様の方法
を用いて、メタクリレートポリマー粉末 P 2 ~ P 3 を合成した。

[0167] [表1]

		モノマーA	モノマーB	モノマーC	モノマーD	モノマーE	開始剤	溶媒
合成例 P 1	P1	M 1 2.99g 0.15mol%	M 2 1.31g 0.05mol%	M 3 14.71g 0.80mol%	HBAGE 0.36g 0.03mol%	A 1 0.14g 0.01mol%	AIBN 0.30g	NMP 79.21g
合成例 P 2	P2	M 1 3.32g 0.2mol%	-	M 3 12.25g 0.8mol%	HBAGE 0.32g 0.03mol%	A 1 0.11g 0.01mol%	AIBN 0.25g	THF 65.05g
合成例 P 3	P3	-	M 2 5.23g 0.20mol%	M 3 14.71g 0.80mol%	HBAGE 0.36g 0.03mol%	A 1 0.14g 0.01mol%	AIBN 0.25g	NMP 82.91g

[0168] <ポリマー合成例合 L 1>

テトラカルボン酸二無水物成分として、TDA を 4.85 g、ジイソシア

ネット成分として、ISPDAを3.67 g、ジアミン成分として、DDMを5.89 g、Me-DADPAを0.35 g、Me-4APhAを0.25 g、NMP 85.06 g中、室温で18時間反応させポリアミック酸（L1）の濃度15 wt %の溶液を得た。

[0169] <実施例1>

NMP（12.8 g）に光配向ポリマー合成例P1にて得られたメタクリレートポリマー粉末P1（1.2 g）を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。その後、BCS（6.0 g）を加え攪拌することにより、ポリマー溶液T1を得た。このポリマー溶液T1は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0170] <実施例2>

NMP（8.04 g）に光配向ポリマー合成例P1にて得られたメタクリレートポリマー粉末P1（0.36 g）を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例L1にて得られたポリアミック酸溶液L1（5.6 g）と、BCS（6.0 g）を加え攪拌することにより、ポリマー溶液T2を得た。このポリマー溶液T2は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0171] <コントロール1>

NMP（12.8 g）に光配向ポリマー合成例P2にて得られたメタクリレートポリマー粉末P2（1.2 g）を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。その後、BCS（6.0 g）を加え攪拌することにより、ポリマー溶液CT1を得た。このポリマー溶液CT1は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0172] <コントロール2>

NMP（12.8 g）に光配向ポリマー合成例P3にて得られたメタクリレートポリマー粉末P3（1.2 g）を加え、室温で1時間攪拌して溶解させた。その後、BCS（6.0 g）を加え攪拌することにより、ポリマー溶液CT2を得た。このポリマー溶液CT2は、そのまま液晶配向膜を形成す

るための液晶配向剤とした。

[0173] <コントロール 3>

NMP (8.04 g) に光配向ポリマー合成例 P 2 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 2 (0.36 g) を加え、室温で 1 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例 L 1 にて得られたポリアミック酸溶液 L 1 (5.6 g) と、BCS (6.0 g) を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 C T 3 を得た。このポリマー溶液 C T 3 は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0174] <コントロール 4>

NMP (8.04 g) に光配向ポリマー合成例 P 3 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 3 (0.36 g) を加え、室温で 1 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、ポリマー合成例 L 1 にて得られたポリアミック酸溶液 L 1 (5.6 g) と、BCS (6.0 g) を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 C T 4 を得た。このポリマー溶液 C T 4 は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤とした。

[0175] 実施例 1～2 の液晶配向剤 T 1～2、及びコントロール 1～4 の液晶配向剤 C T 1～C T 4 について、用いたポリマー種とその含有量、その他ポリマーの含有量及び溶媒とその含有量を以下の表 2 にまとめる。

[0176] [表2]

	液晶 配向剤	光配向ポリマー種 (g)	その他ポリマー (g)	溶媒 (g)
実施例 1	T 1	P 1 (1.20)		NMP (12.8) BCS (6.0)
実施例 2	T 2	P 1 (0.36)	L 1 (5.60)	NMP (8.04) BCS (6.0)
コントロール 1	C T 1	P 2 (1.20)		NMP (12.8) BCS (6.0)
コントロール 2	C T 2	P 3 (1.20)		NMP (12.8) BCS (6.0)
コントロール 3	C T 3	P 2 (0.36)	L 1 (5.60)	NMP (8.04) BCS (6.0)
コントロール 4	C T 4	P 3 (0.36)	L 1 (5.60)	NMP (8.04) BCS (6.0)

[0177] <液晶セルの作製>

実施例1で得られた液晶配向剤(T1)を $0.45\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、透明電極付きガラス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 100nm 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 313nm の紫外線を $5\sim 30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した後に 150°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。このような液晶配向膜付き基板を2枚用意し、一方の基板の液晶配向膜面に $6\mu\text{m}$ のスペーサを設置した後、2枚の基板のラビング方向が平行になるようにして組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップが $4\mu\text{m}$ の空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-3019(メルク株式会社製)を注入し、注入口を封止して、液晶が平行配向した液晶セルを得た。

同様に実施例2で得られた液晶配向剤T2及び、コントロール1~4で得られた液晶配向剤CT1~4を用いて、液晶セルを作成した。

[0178] <配向性評価>

実施例1~2、コントロール1~4で作製した液晶セルを偏光軸が直交するように配置された2枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態バックライトを点灯させておき、透過光の輝度が最も小さくなるように液晶セルの配置角度を調整した。その液晶セルを目視にて確認。この液晶セルが良好に配向し、流動配向が確認されなければ「○」、配向したものの流動配向が確認されれば「△」、無配向であれば「×」とした。

[0179] <電圧保持率(VHR)評価>

上記で作製した液晶セルを用い、 70°C 温下で 5V の電圧を $60\mu\text{s}$ 間印加し、 16.67ms 後の電圧を測定し、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率(VHR)として計算した。なお、電圧保持率の測定には、東陽テクニカ社製の電圧保持率測定装置VHR-1を使用した。

実施例1~2およびコントロール1~4のVHRの結果を、<配向性評価>の結果及び光配向ポリマー成分中の「全光反応性基量」と併せて、表3に示す。

[0180] [表3]

	UV照射量(mJ/cm ²)				VHR
	5	10	20	30	
実施例1	○	○	○	○	97
コントロール1	○	○	△	×	97.1
コントロール2	△	△	△	△	96.8
実施例2	○	○	○	△	98.6
コントロール3	○	○	×	×	98.6
コントロール4	×	△	△	×	98.5

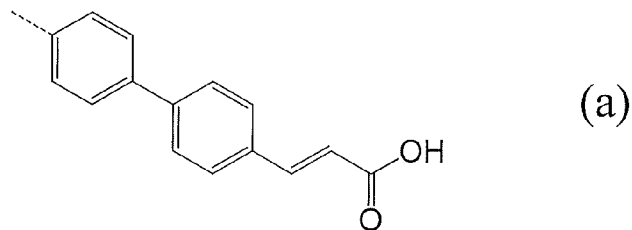
[0181] 表2から、実施例1、2において、異なる2種類の光反応基を有するモノマーを共重合させることにより、それぞれを単独で共重合したポリマーよりも、広範囲のUV照射量において良好な配向性を示し、さらにポリアミク酸をブレンドすることで、VHRが改善されることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] (A) 下記式 (a) で表される光反応性部位を有する側鎖 (a 1) 、下記式 (a) で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する側鎖 (a 2) 、及び液晶性を発現する側鎖 (a 3) を有する、側鎖型高分子；及び

(B) 有機溶媒
を含有する、重合体組成物。

[化1]



[請求項2] 上記側鎖 (a 2) 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である、請求項 1 に記載の組成物。

[請求項3] 上記側鎖 (a 2) が、下記式 (1) ~ (6) (式中、A、B、D はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、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；

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、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；

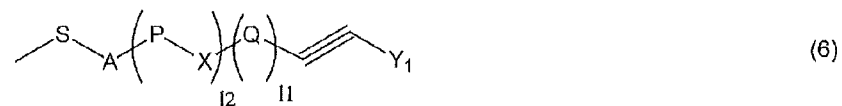
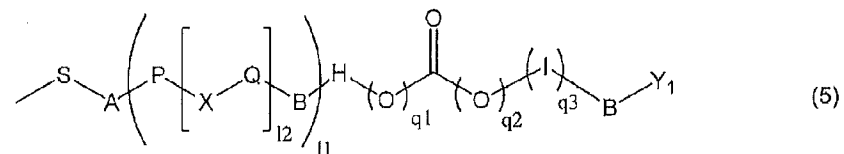
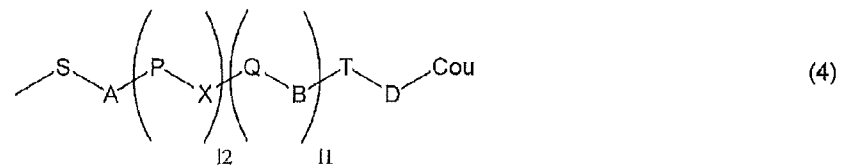
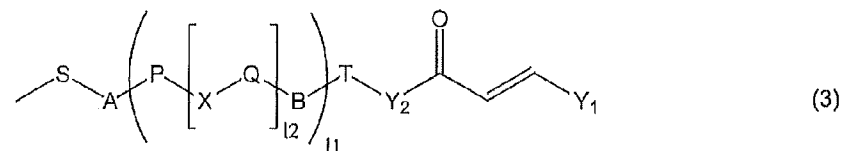
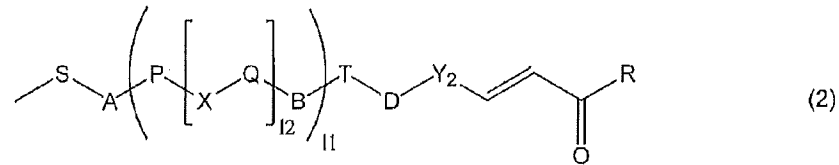
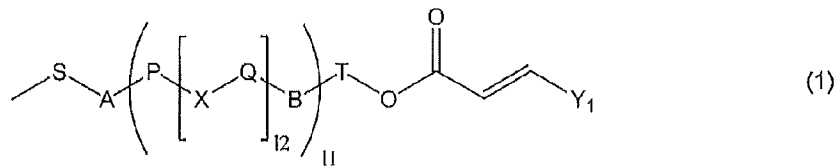
l 1とl 2がともに0であるときは、Tが単結合であるときはAも
単結合を表す；

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
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種の感光性側鎖であって、上記式
(a)で表される光反応性部位とは異なる光反応性部位を有する側鎖
である、請求項1または2に記載の組成物。

[化2]



[請求項4]

上記側鎖（a 3）が、下記式（21）～（31）

（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、－C

H=C H-C N、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 ～ 1 2 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 1 2 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；

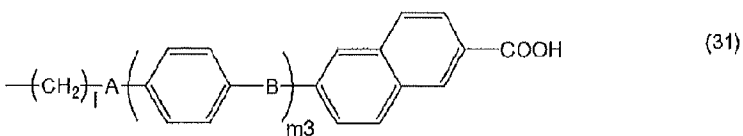
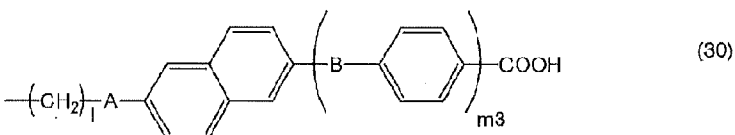
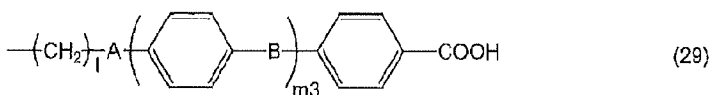
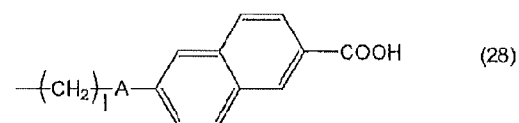
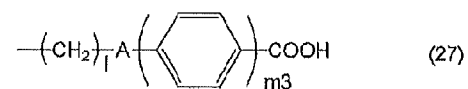
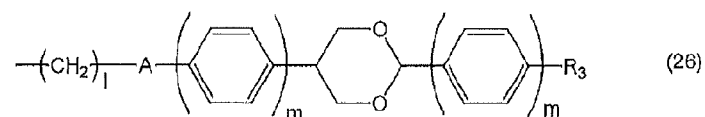
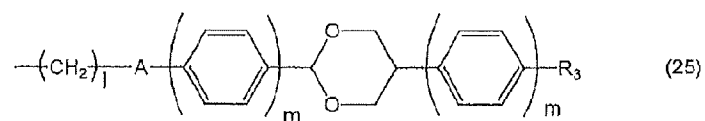
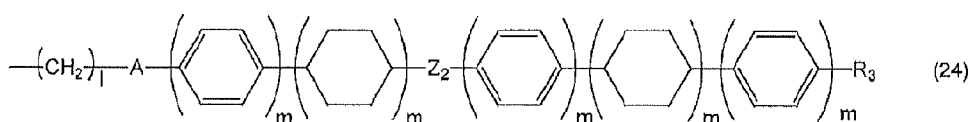
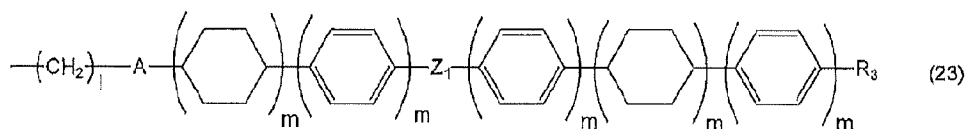
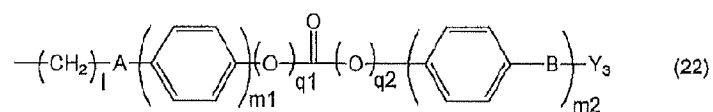
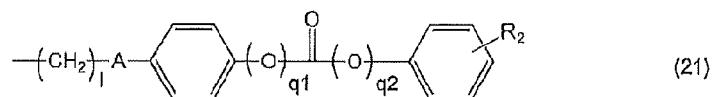
l は 1 ～ 1 2 の整数を表し、 m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (2 3) ～ (2 4) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (2 5) ～ (2 6) において、全ての m の合計は 1 以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に 1 ～ 3 の整数を表す；

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 種の液晶性側鎖である、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]

[1] 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；

[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に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に記載の基板（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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/14(2006.01)i, C08F220/30(2006.01)i, C09D201/08(2006.01)i,
G02F1/1337(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L33/14, C08F220/30, C09D201/08, G02F1/1337, C08L101/08

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	WO 2014/054785 A2 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 10 April 2014 (10.04.2014), claims; paragraph [0016]; examples & KR 10-2015-0067217 A & CN 104903785 A & TW 201427936 A	1-9
A	WO 2014/077248 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 May 2014 (22.05.2014), entire text & TW 201431938 A	1-9

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 July 2017 (06.07.17)

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/JP2017/018460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/185410 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 20 November 2014 (20.11.2014), entire text; all drawings & KR 10-2016-0009044 A & CN 105378033 A & TW 201512271 A	1-9
A	JP 2015-94801 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 18 May 2015 (18.05.2015), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	WO 2016/002691 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 07 January 2016 (07.01.2016), entire text; all drawings & KR 10-2017-0024011 A & CN 106661336 A & TW 201615759 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/14(2006.01)i, C08F220/30(2006.01)i, C09D201/08(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/14, C08F220/30, C09D201/08, G02F1/1337, C08L101/08,

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2014/054785 A2 (日産化学工業株式会社) 2014.04.10, 特許請求の範囲, [0016], 実施例 & KR 10-2015-0067217 A & CN 104903785 A & TW 201427936 A	1-9
A	WO 2014/077248 A1 (日産化学工業株式会社) 2014.05.22, 全文 & TW 201431938 A	1-9
A	WO 2014/185410 A1 (日産化学工業株式会社) 2014.11.20, 全文全図 & KR 10-2016-0009044 A & CN 105378033 A & TW 201512271 A	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

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.07.2017

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)

藤井 勲

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 1 2 1

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 2015-94801 A (林テレンプ株式会社) 2015.05.18, 全文全図 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2016/002691 A1 (日産化学工業株式会社) 2016.01.07, 全文全図 & KR 10-2017-0024011 A & CN 106661336 A & TW 201615759 A	1-9