

(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
2015年1月8日(08.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/002292 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/36 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01) G03H 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067894
- (22) 国際出願日: 2014年7月4日(04.07.2014)
- (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 2013-140466 2013年7月4日(04.07.2013) 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 電子材料研究所内 Chiba (JP). 後藤 耕平(GOTO, Kohei); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 南 悟志(MINAMI, Satoshi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 川野 勇太(KAWANO, Yuta); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日

産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 川月 喜弘(KAWATSUKI, Nobuhiro); 〒6712201 兵庫県姫路市書写2167 兵庫県立大学内 Hyogo (JP). 近藤 瑞穂(KONDO, Mizuho); 〒6712201 兵庫県姫路市書写2167 兵庫県立大学内 Hyogo (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).

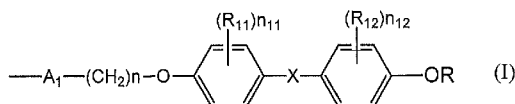
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

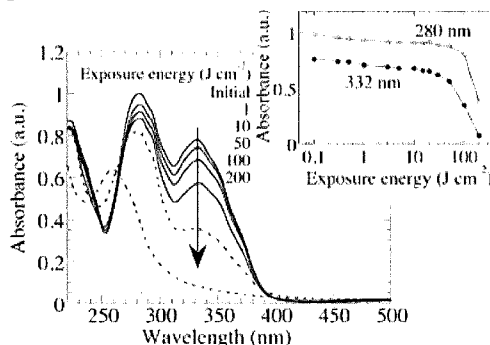
[続葉有]

(54) Title: POLARIZED ULTRAVIOLET-ANISOTROPIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 偏光紫外線異方性化材料



[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a polarized ultraviolet ray-anisotropic material, e.g., a liquid crystal alignment film, a phase difference film or a hologram, which either has no time-dependent change in alignment at all or reduces time-dependent change in alignment and thereby has excellent alignment stability, and which exhibits anisotropy when irradiated with polarized ultraviolet rays. [Solution] The aforementioned problem is solved by means of a material which comprises polymers having a side chain represented by formula (1) (In the formula, A₁ represents -O-, -COO-, -NHCO-, etc., n represents an integer 1-16, some of the methylene groups (-CH₂-) are optionally substituted by -O-, -COO-, -OOC-, -NHCO-, etc., X represents -CH=N- OR -N=CH-, R represents an alkyl group with 1-3 carbon atoms, n₁₁ and n₁₂ each independently represent an integer 0-4, and R₁₁ and R₁₂ each independently represent a linear or branched alkyl group of 1-6 carbon atoms, a halogen atom, etc.), and which is a polarized ultraviolet ray-anisotropic material which exhibits anisotropy when irradiated with polarized ultraviolet rays.

(57) 要約: 【課題】配向の経時的変化が全くないか又は経時的変化を減じて、配向安定性に優れた、偏光紫外線照射により異方性を示す偏光紫外線異方性材料、例えば液晶配向膜、位相差膜、又はホログラムの提供。【解決手段】下記式(1)で表される側鎖(式中、A

[続葉有]



(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))

$_1$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ などを表し、 n は1～16の整数を表し、メチレン基($-CH_2-$)の一部は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-NHCO-$ などに置き換えられてもよく、 X は $-CH=N-$ 又は $-N=CH-$ を表し、 R は炭素数1～3のアルキル基を表し、 n_{11} 及び n_{12} は各々独立に0～4の整数を表し、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立に、炭素数1～6個の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子などを表す)を有する高分子を有する材料であって、偏光紫外線照射により異方性を示す偏光紫外線異方性材料により、上記課題を解決する。

明 細 書

発明の名称： 偏光紫外線異方性化材料

技術分野

[0001] 本発明は、特定のN－ベンジリデンアニリン骨格を側鎖に有する重合体を有する偏光紫外線異方性化材料に関する。

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对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。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。

[0005] 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。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。主な光配向法としては、分解型の光配向法が知られている。例えば、ポリイミド膜に偏光紫外線を照射し、分子構造の紫外線吸収の偏光方向依存性を利用して異方的な分解を生じさせる。そして、分解せずに残されたポリイミドにより液晶を配向させるようにする（例えば、特許文献1を参照のこと。）。

[0006] また、光架橋型や光異性化型の光配向法も知られている。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を参照のこと。）。また、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を参照のこと。）。

[0007] 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。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第3893659号公報

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] 以上のように、光配向法は、液晶表示素子の配向処理方法として従来から工業的に利用されてきたラビング法と比べてラビング工程そのものを不要とし、そのため大きな利点を備える。そして、ラビングによって配向制御能がほぼ一定となるラビング法に比べ、光配向法では、偏光した光の照射量を変化させて配向制御能を制御することができる。しかしながら、光配向法では、液晶表示素子の作成後、素子中の液晶配向膜に残存している光反応性基が自然光若しくは液晶表示素子中のバックライトによって反応してしまうことにより、液晶配向の安定性が損なわれることがある。とりわけ、アゾベンゼン骨格の異性化を用いた光配向の場合、この問題が顕著に生じる。

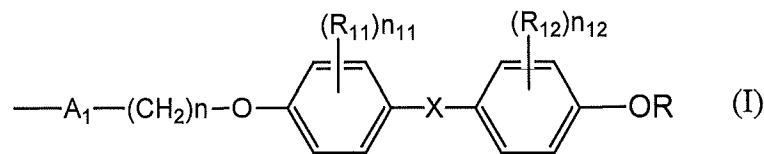
[0011] 本発明は、上記課題を解決することをその目的とする。具体的には、本発明の目的は、配向の経時的変化が全くないか又は経時的変化を減じた、配向安定性に優れた、偏光紫外線照射により異方性を示す偏光紫外線異方性材料、例えば液晶配向膜、好ましくは横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜、位相差膜、又はホログラムを提供することにある。また、本発明の目的は、上記材料の製造方法、上記材料を製造するための組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を達成するべく鋭意検討を行った結果、以下の発明を見出した。 <1> 下記式(1)で表される側鎖(式中、 A_1 は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-OCONH-$ 又は $-OCO-$ を表し、 n は1~16の整数を表し、メチレン基($-CH_2-$)の一部は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-C=C-$ 又は $-C\equiv C-$ に置き換えられてもよく(ただし、 A_1 又は $-O-$ に隣接するメチレン基($-CH_2-$)は、これらの基に置換されない)、 X は $-CH=N-$ 又は $-N=CH-$ を表し、 R は炭素数1~3のアルキル基

を表し、 n_{11} 及び n_{12} は各々独立に0～4の整数を表し、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立に、炭素数1～6個の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ、炭素数1～6個の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基を表す)を有する高分子を有する材料であって、偏光紫外線照射により異方性を示す偏光紫外線異方性材料。

[0013] [化1]

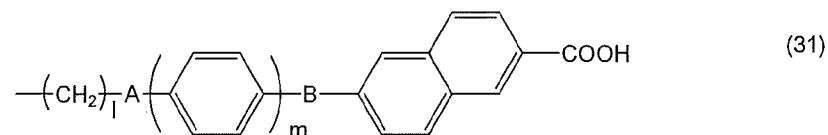
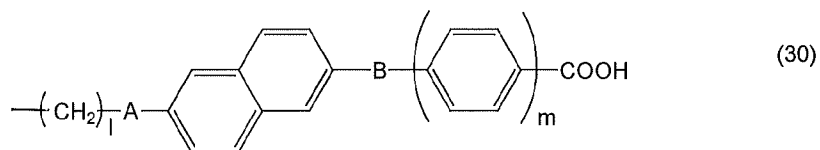
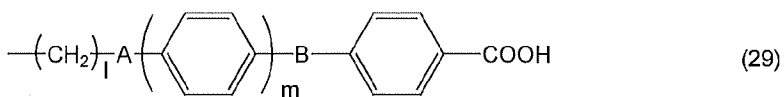
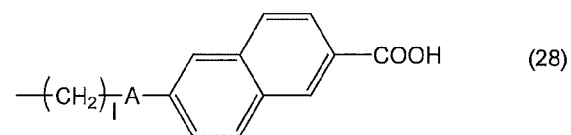
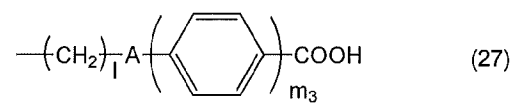
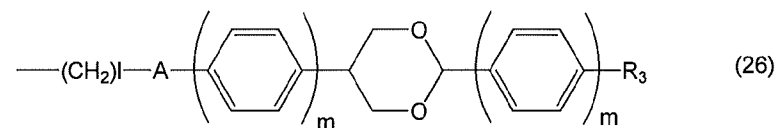
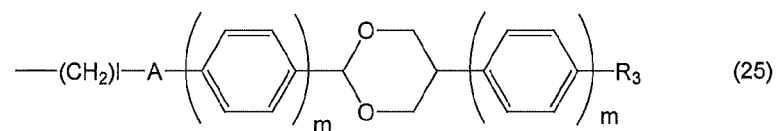
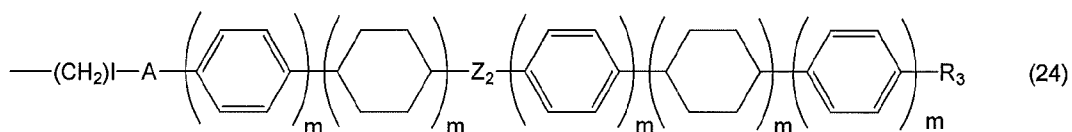
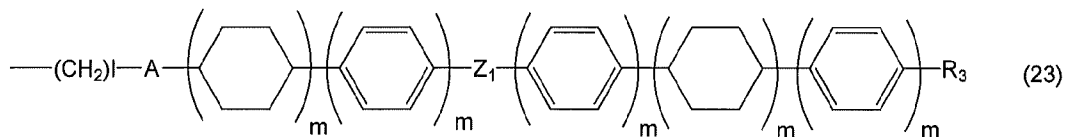
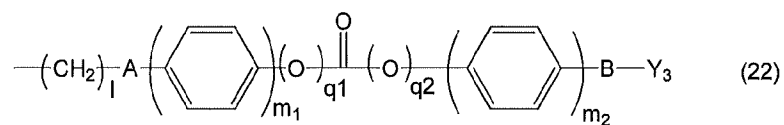
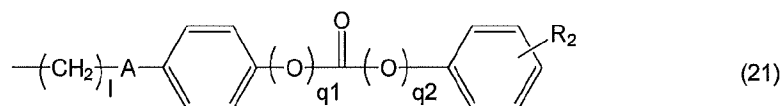


[0014] <2> 上記<1>において、 A_1 は $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ 、好ましくは $-O-$ を表し、 n は1～8の整数、好ましくは6を表し、メチレン基は上記の置換基で置換されないのが好ましく、 R はメチル基であり、 n_{11} 及び n_{12} は0であるのがよい。 <3> 上記<1>又は<2>において、高分子が、下記式(21)～(31)(式中、 A 、及び B はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表す； q_1 及び q_2 は一方が1で他方が0である； Y_3 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い； R_3 は、水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す； l は1～12の整数を表し、 m は0から2の整数を表し、但し、式(25)～(26)において、全ての m の合計は2以上であり、式(27)～(28)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 種の液晶性側鎖をさらに有するのがよい。

[0015]

[化2]

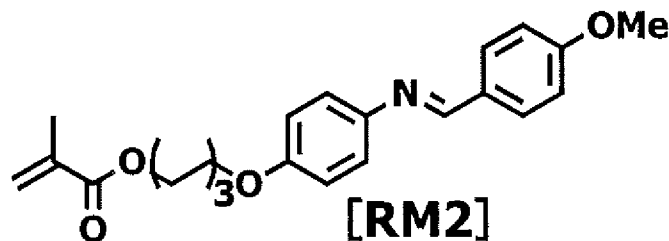
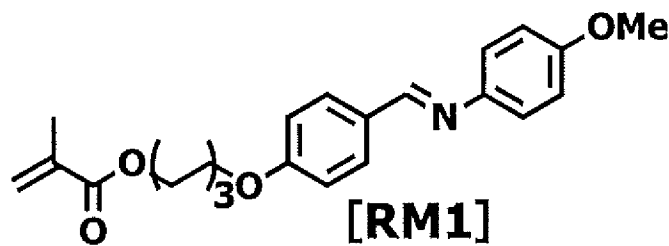


- [0016] <4> 上記<1>～<3>のいずれかにおいて、材料が、液晶配向剤、位相差膜、及びホログラムからなる群から選ばれる1種、好ましくは液晶配向剤又は位相差膜、より好ましくは液晶配向剤、最も好ましくは横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜に用いられるのがよい。
- [0017] <5> (A) 上記式(1)で表される側鎖を有する高分子；及び (B) 有機溶媒；を有する偏光紫外線異方性材料用組成物。 <6> 上記<5>において、 A_1 は $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ 、好ましくは $-O-$ を表し、 n は1～8の整数、好ましくは6を表し、メチレン基は上記の置換基で置換されないのが好ましく、 R はメチル基であり、 n_{11} 及び n_{12} は0であるのがよい。 <7> 上記<5>又は<6>において、高分子が、上記式(21)～(31)からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖をさらに有するのがよい。 <8> 上記<5>～<7>のいずれにおいて、材料が、液晶配向剤、位相差膜、及びホログラムからなる群から選ばれる1種、好ましくは液晶配向剤又は位相差膜、より好ましくは液晶配向剤、最も好ましくは横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜に用いられるのがよい。
- [0018] <9> [I] (A) 上記式(1)で表される側鎖を有する高分子；及び (B) 有機溶媒；を有する偏光紫外線異方性材料用組成物を、基板上に塗布して塗膜を形成する工程；及び [II] [I]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；を有することによって、偏光紫外線照射により異方性を示す偏光紫外線異方性材料を得る、偏光紫外線異方性材料の製造方法。
- [0019] <10> 上記<9>において、[III] [II]で得られた塗膜を加熱する工程；をさらに有するのがよい。 <11> 上記<9>又は<10>において、 A_1 は $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ 、好ましくは $-O-$ を表し、 n は1～8の整数、好ましくは6を表し、メチレン基は上記の置換基で置換されないのが好ましくは、 R はメチル基であり、 n_{11} 及び n_{12} は0であるのがよい。
- [0020] <12> 上記<9>～<11>のいずれかにおいて、高分子が、上記式(

21) ~ (31) からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖をさらに有するのがよい。 <13> 上記<9>~<12>のいずれにおいて、材料が、液晶配向剤、位相差膜、及びホログラムからなる群から選ばれる1種、好ましくは液晶配向剤又は位相差膜、より好ましくは液晶配向剤、最も好ましくは横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜に用いられるのがよい。

[0021] <14> 下記式 [RM1] 又は [RM2] (式中、Me はメチル基を表す) で表されるモノマーを有する、偏光紫外線異方性材料製造用組成物。

[0022] [化3]



[0023] <15> 上記<14>において、偏光紫外線異方性材料が、液晶配向剤、位相差膜、及びホログラムからなる群から選ばれる1種、好ましくは液晶配向剤又は位相差膜、より好ましくは液晶配向剤、最も好ましくは横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜に用いられるのがよい。

発明の効果

[0024] 本発明により、配向の経時的変化が全くないか又は経時的変化を減じた、配向安定性に優れた、偏光紫外線照射により異方性を示す偏光紫外線異方性材料、例えば液晶配向膜、好ましくは横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜、位相差膜、又はホログラムを提供することができる。 また、本発明によ

り、上記効果の他に、又は上記効果に加えて、上記材料の製造方法、上記材料を製造するための組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]実施例3のポリマーP1薄膜に、313nmの光（強度：10mW/cm²）を照射した際の吸収スペクトルの変化を示す図である。

[図2]実施例4で調製したP1フィルムに、直線偏光紫外線313nmを10J/cm²、照射した際の偏光吸収スペクトルの変化を示す図である。

[図3]実施例5のホログラフ露光を行った際の光路図（図3a）、ホログラフで形成した、2種の表面起伏の高さ（図3b及び図3c）を示す図である。

発明を実施するための形態

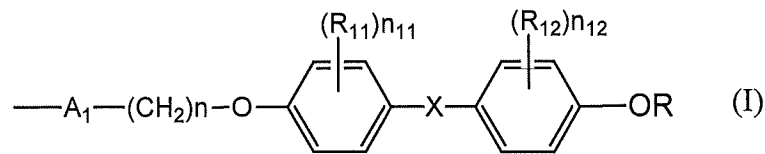
[0026] 本願は、偏光紫外線異方性材料、該材料用の組成物、該材料の製造方法、該材料を製造するために用いられる組成物などを提供する。以下、順に説明する。＜偏光紫外線異方性材料＞ 本願は、下記式（I）で表される側鎖を有する高分子を有する材料であって、偏光紫外線照射により異方性を示す偏光紫外線異方性材料を提供する。

[0027] 式（I）中、A₁は—O—、—COO—、—NHCO—、—CONH—、—NHCONH—、—NHCOO—、—OCONH—又は—OCO—を表し、nは1～16の整数を表し、メチレン基（—CH₂—）の一部は—O—、—COO—、—OOC—、—NHCO—、—CONH—、—NHCONH—、—NHCOO—、—OCONH—、—C=C—又は—C≡C—に置き換えられてもよく（ただし、A₁又は—O—に隣接するメチレン基（—CH₂—）は、これらの基に置換されない）、Xは—CH=N—又は—N=CH—を表し、Rは炭素数1～3のアルキル基を表し、n₁₁及びn₁₂は各々独立に0～4の整数を表し、R₁₁及びR₁₂は各々独立に、炭素数1～6個の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ、炭素数1～6個の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基を表す

[0028] 特に、式（I）中、A₁は—O—、—COO—又は—OCO—、好ましくは—O—を表し、nは1～8の整数、好ましくは6を表し、メチレン基は上記の

置換基で置換されないのが好ましく、Rはメチル基であり、 n_{11} 及び n_{12} は0であるのがよい。

[0029] [化4]



[0030] 上記式（I）で表される側鎖を有する高分子は、偏光紫外線照射により異方性を示す。特に、上記式（I）で表される側鎖を有する高分子は、波長100～400nmの偏光紫外線を照射することにより異方性を示す。また、上記式（I）で表される側鎖を有する高分子は、40～300℃の温度範囲で加熱することにより液晶性を示すのが好ましい。

[0031] 本発明の（A）高分子の分子量は、目的とする材料、例えば、得られる塗膜の強度、塗膜形成時の作業性、および塗膜の均一性を考慮した場合、GPC（Gel Permeation Chromatography）法で測定した重量平均分子量が、2000～1000000が好ましく、より好ましくは5000～100000であるのがよい。

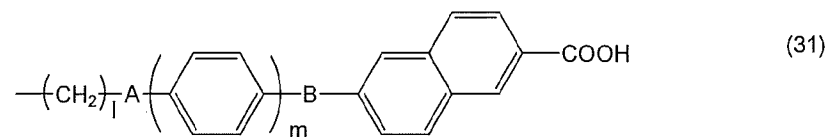
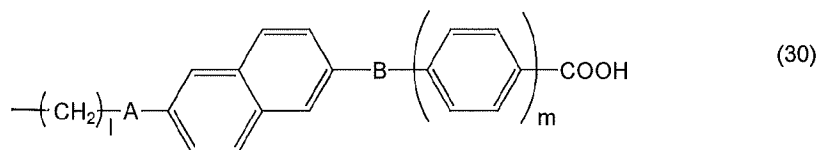
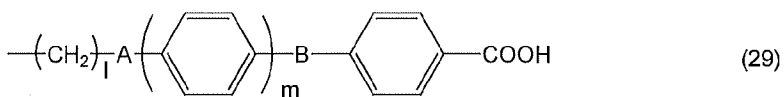
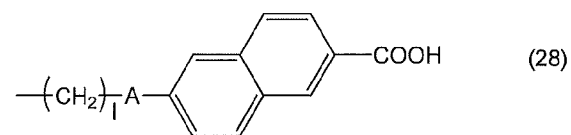
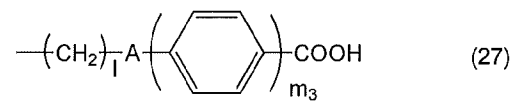
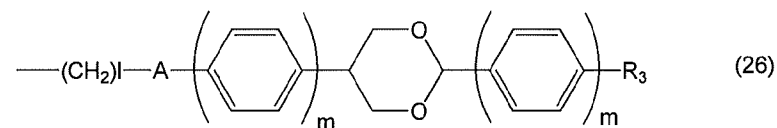
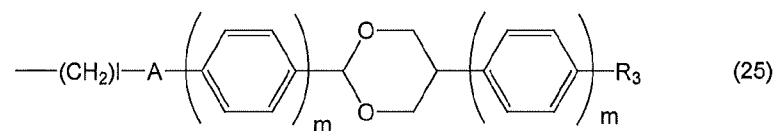
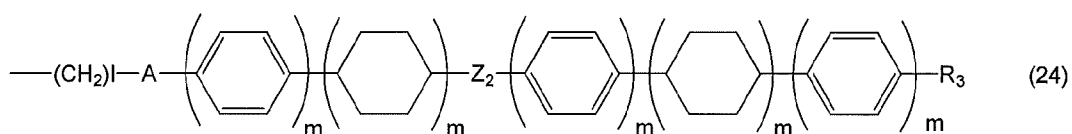
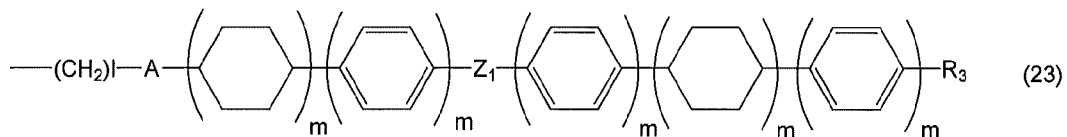
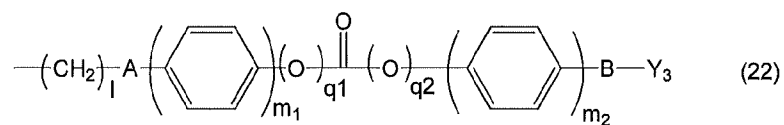
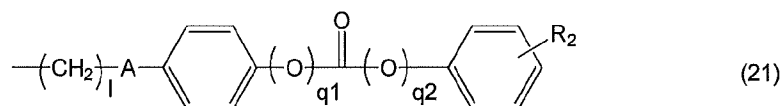
[0032] 上記式（I）で表される側鎖を有する高分子は、液晶性を示すメソゲン基を有する液晶性側鎖をさらに有するのがよい。特に40～300℃の温度範囲で液晶性を示す液晶性側鎖であるのが好ましい。また、目的とする材料が液晶配向膜である場合、100～300℃の温度範囲で液晶性を示す液晶性側鎖であるのが好ましい。

[0033] これらの液晶性側鎖として、下記式（21）～（31）からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖であるのがよい。式中、A、及びBはそれぞれ独立に、単結合、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 ---CH=CHCOO--- 、又は ---OCOCH=CH--- を表す； q_1 及び q_2 は一方が1で他方が0である； Y_3 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせから

なる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数 1～5 のアルキル基、又は炭素数 1～5 のアルキルオキシ基で置換されても良い； R_3 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数 5～8 の脂環式炭化水素、炭素数 1～12 のアルキル基、又は炭素数 1～12 のアルコキシ基を表す； l は 1～12 の整数を表し、 m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (25)～(26) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (27)～(28) において、全ての m の合計は 1 以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に 1～3 の整数を表す； R_2 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5～8 の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す； Z_1 、 Z_2 は単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ を表す。

[0034]

[化5]



- [0035] 上記式（I）で表される側鎖を有する高分子を有する材料は、液晶配向剤、位相差膜、及びホログラムからなる群から選ばれる1種、好ましくは液晶配向剤又は位相差膜、より好ましくは液晶配向剤、最も好ましくは横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜に用いられるのがよい。
- [0036] <偏光紫外線異方性材料用組成物> 本願は、（A）上記式（I）で表される側鎖を有する高分子；及び（B）有機溶媒；を有する偏光紫外線異方性材料用組成物を提供する。
- [0037] <<有機溶媒>> 本発明に用いられる偏光紫外線異方性材料用組成物に用いる有機溶媒は、上記（A）高分子の成分を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。 N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド、1，3-ジメチル-イミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグライム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテ

ル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

[0038] 本発明に用いられる偏光紫外線異方性材料用組成物は、上記（A）及び（B）成分以外の成分を含有してもよい。本発明の組成物は、上記（A）及び（B）成分以外の成分として、液晶性を発現する高分子を有しても、それ以外の他の高分子が含んでもよい。その他の高分子として、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を挙げることができるが、これらに限定されない。組成物100質量%中、該その他の高分子の含有量は、0.5～90質量%、好ましくは1～50質量%である。

[0039] また、（A）及び（B）成分以外に、本発明の組成物に含んでもよい、その例として、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、材料が液晶配向膜などの場合、該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、これらに限定されない。

[0040] 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、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。

[0041] 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、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。

[0042] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物として、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。

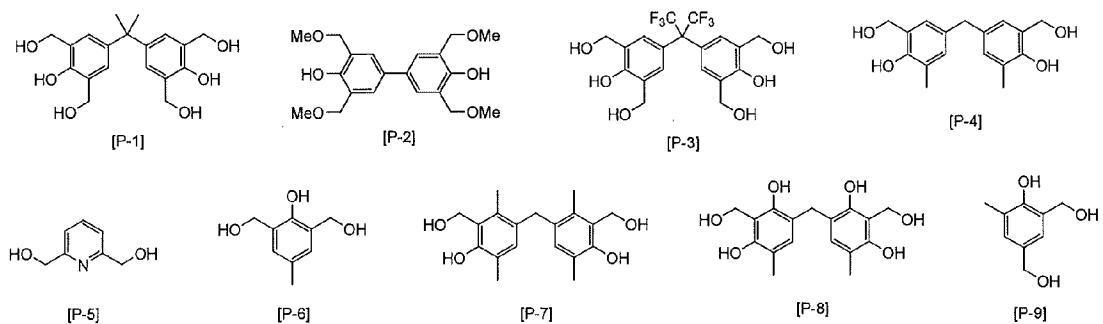
より具体的には、例えば、エフトップ（登録商標）301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファック（登録商標）F171、F173、R-30（DIC社製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガード（登録商標）AG710（旭硝子社製）、サーフロン（登録商標）S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（AGCセイミケミカル社製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、組成物に含有される上記（A）高分子の成分の100質量部に対して、好ましくは0.01質量部～2質量部、より好ましくは0.01質量部～1質量部であ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

[0043] 材料が液晶配向膜などの場合、該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。

[0044] さらに、材料が液晶配向膜などの場合、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ト系やエポキシ基含有化合物の添加剤を、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。

[0045] [化6]



[0046] 具体的なエポキシ基含有化合物として、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romo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。

[0047] 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、組成物に含有される上記（A）高分子の成分の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

であるのがよい。

[0048] 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、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。

[0049] 組成物は、上述したものその他、得られる材料の特性を変化させる目的で、種々の化合物等を含んでもよい。例えば、材料が液晶配向膜の場合、該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。

[0050] <偏光紫外線異方性材料の製造方法>本発明の偏光紫外線異方性材料は、例えば、次の方法により製造することができる。 [I] (A) 上記式(I)で表される側鎖(式中、 A_1 、 n 、 X 、及び R は上記と同じ定義を有する)を有する高分子；及び (B) 有機溶媒；を有する偏光紫外線異方性材料用組成物を、基板上に塗布して塗膜を形成する工程；及び [II] [I]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；を有することによって配向制御能が付与された偏光紫外線異方性材料を得ることができる。(A) 高分子、及び(B) 有機溶媒、それらを有する組成物は、上述した通りである。上記方法は、[III] [II]で得られた塗膜を加熱する工程；をさらに有してもよい。

[0051] なお、材料として、液晶配向膜、特に液晶表示素子用液晶配向膜を得る場合、上記[I]の基板として、導電膜を有する基板(第1の基板)を用いるのがよい。また、導電膜を有する、若しくは有しない基板(第2の基板)を用いて、上記[I]及び[II]、場合によって[III]を行うのがよい。さらに、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；を有するのがよい。これにより液

晶表示素子を得ることができる。

[0052] 以下、本発明の製造方法の〔Ⅰ〕及び〔ⅠⅠ〕、並びに〔ⅠⅠⅠ〕及び〔ⅠⅤ〕の各工程について説明する。＜工程〔Ⅰ〕＞ 工程〔Ⅰ〕は、上述の組成物を基板に塗布して塗膜を形成する工程である。

[0053] ＜基板＞ 基板は、特に限定はされないが、目的とする材料に依存して、選択するのがよい。液晶配向膜、特に液晶表示素子用液晶配向膜の場合、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。

[0054] さらに、目的とする材料が液晶表示素子用液晶配向膜の場合、基板が導電膜を有するのがよい。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。

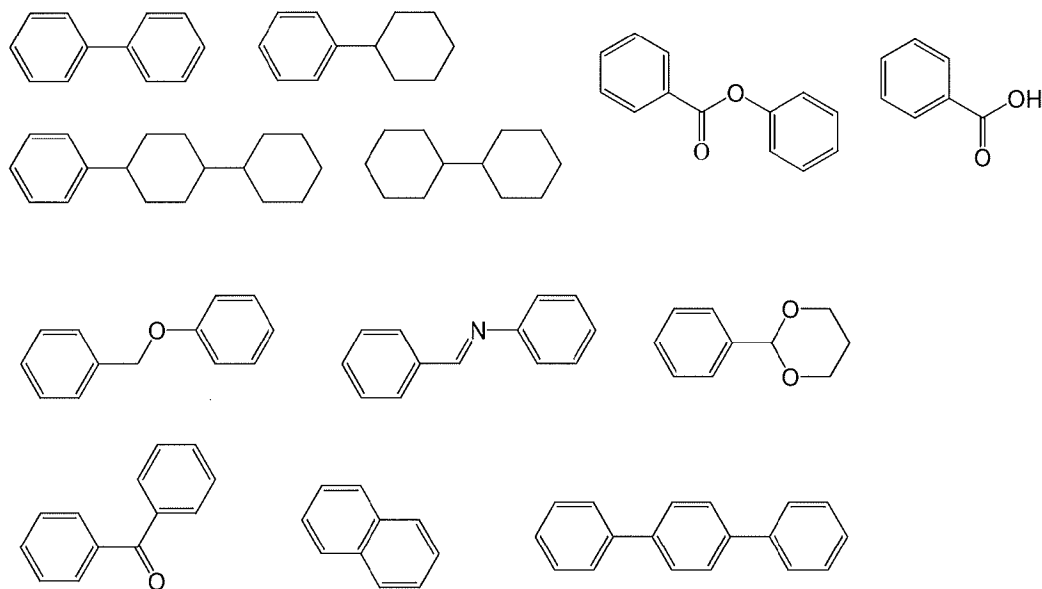
[0055] ＜＜（Ａ）高分子の製法＞＞ 上記（Ａ）高分子は、上記式（Ⅰ）で表される側鎖を有する光反応性側鎖モノマー、及び所望により上記式（２１）～（３１）で表される側鎖を有する液晶性側鎖モノマーを重合することによって得ることができる。上記式（Ⅰ）で表される側鎖を有する光反応性側鎖モノマーとは、高分子を形成した場合に、高分子の側鎖部位に上記式（Ⅰ）で表される側鎖を有する高分子を形成することができるモノマーのことである。光反応性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカ

ル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式(1)で表される側鎖で表される側鎖を有する構造である。

[0056] [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。

[0057] [化7]



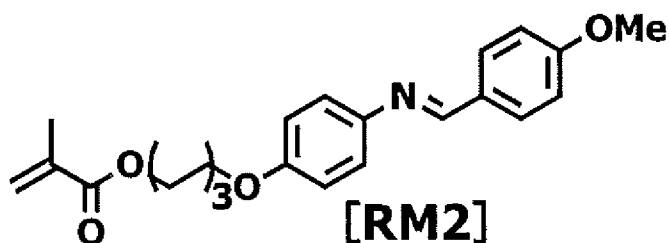
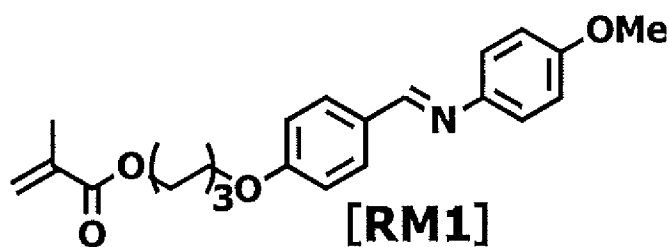
[0058] 液晶性側鎖モノマーのより具体的な例として、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式(21)～(31)の少なくとも1種からなる側鎖を有する構造であることが好ましい。

[0059] (A) 高分子は、上述した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。

[0060] 本発明の（A）高分子は、より具体的には、下記式〔RM1〕又は〔RM2〕で表されるモノマーを有する、偏光紫外線異方性材料製造用組成物から製造することができる。 本発明は該偏光紫外線異方性材料製造用組成物も提供する。

[0061] [化8]



[0062] 本発明の（A）高分子は、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。

[0063] その他のモノマーとして、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。

[0064] 不飽和カルボン酸の具体例として、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、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。

[0065] メタクリル酸エステル化合物として、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。

[0066] ビニル化合物として、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、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ブモスチレン等が挙げられる。 マレイミド化合物として、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。

[0067] 本実施の形態の（A）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。

[0068] ラジカル重合の重合開始剤として、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。

[0069] 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、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。

[0070] 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、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、イソプロピルキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、カンファーキノン、ベンズアントロン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4, 4'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 4, 4'-トリ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-(4'-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3', 4'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2', 4'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2'-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-ペンチルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフ

エニル) - 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。

[0071] 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。

[0072] 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、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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] [高分子の回収] 上述の反応により得られた反応溶液から、生成した高分子を回収する場合、反応溶液を貧溶媒に投入して、得られた高分子を沈殿させるのがよい。沈殿に用いる貧溶媒として、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高分子は、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、沈殿回収した高分子を、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、高分子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。

[0078] [組成物の調製] 本発明の組成物は、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。本発明の組成物は、(A)高分子の成分及びその他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)高分子の成分及びその他とは、式(1)で表される側鎖を有する高分子、その他の高分子を含む樹脂成分をいう。本発明の組成物100質量%中、(A)高分子の成分の含有量は、1～20質量%、好ましくは3～15質量%、より好ましくは3～10質量%であるのがよい。

[0079] 上述した組成物を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。

[0080] 基板上に組成物を塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オーブンまたはIR（赤外線）型オーブンなどの加熱手段により50～200℃、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。塗膜の厚

みは、目的とする材料に依存するが、 $5 \sim 10000 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 5000 \text{ nm}$ であるのがよい。液晶配向膜として使用する場合、 $5 \sim 300 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \text{ nm}$ 、位相差フィルムやホログラムとして使用する場合、 $500 \sim 10000 \text{ nm}$ が好ましく、より好ましくは $500 \sim 5000 \text{ nm}$ であるのがよい。なお、[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。

[0081] <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 $100 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の範囲の紫外線を使用することができる。好ましくは、使用する塗膜の種類によりフィルター等を介して最適な波長を選択する。そして、選択的に光異性化反応を誘起できるように、波長 $290 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の範囲の紫外線を選択して使用することができる。紫外線としては、例えば、高圧水銀灯から放射される光を用いることができる。

[0082] 工程[I I]の後に工程[I I I]を行う場合、偏光した紫外線の照射量は、使用する塗膜に依存する。照射量は、該塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である ΔA の最大値（以下、 ΔA_{max} とも称する）を実現する偏光紫外線の量の $1\% \sim 70\%$ の範囲内とすることが好ましく、 $1\% \sim 50\%$ の範囲内とすることがより好ましい。

[0083] <工程[I I I]> 工程[I I I]では、工程[I I]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、熱循環型オーブンまたはIR（赤外線）型オーブ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。加熱後に形成される塗膜の厚みは、工程[I]と同様の厚みとするのがよい。

[0084] 以上の工程を有することにより、本発明の製造方法は、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。したがって、本発明の方法は、高効率に材料、例えば液晶配向膜付基板などを製造することができる。

[0085] <工程 [I V]> 目的とする材料が液晶表示素子用液晶配向膜の場合、工程 [I V] を用いることにより、液晶表示素子用液晶配向膜を得ることができる。ここで、基板として、基板上に横電界駆動用の導電膜を有する基板を用いて、上記 [I] ~ [I I I] を行うことにより、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）を得ることができる。また、基板上に横電界駆動用の導電膜を有する基板の代わりに該導電膜を有しない基板を用いて、上記 [I] ~ [I I I] を行うことにより、導電膜を有しない液晶配向膜付基板（第2の基板）を得ることができる。工程 [I V] は、これら第1及び第2の基板を、液晶を介して、双方の液晶配向膜が対向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。

[0086] 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。

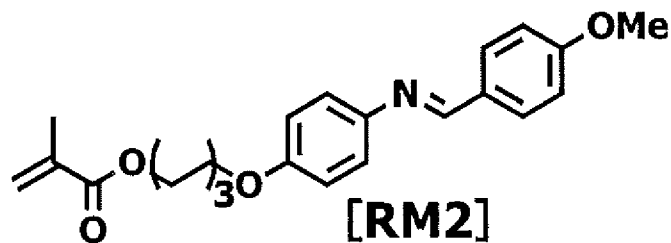
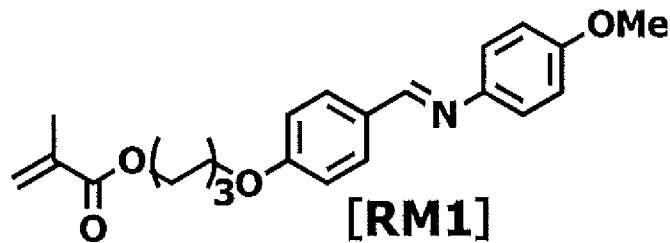
[0087] 塗膜付基板の製造方法は、組成物を基板上に塗布し塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射する。次いで、加熱を行うことにより側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現し、液晶の配向制御能を備えた液晶配向膜付基板を製造することができる。以降、本発明を実施例を用いて具体的に説明

するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例

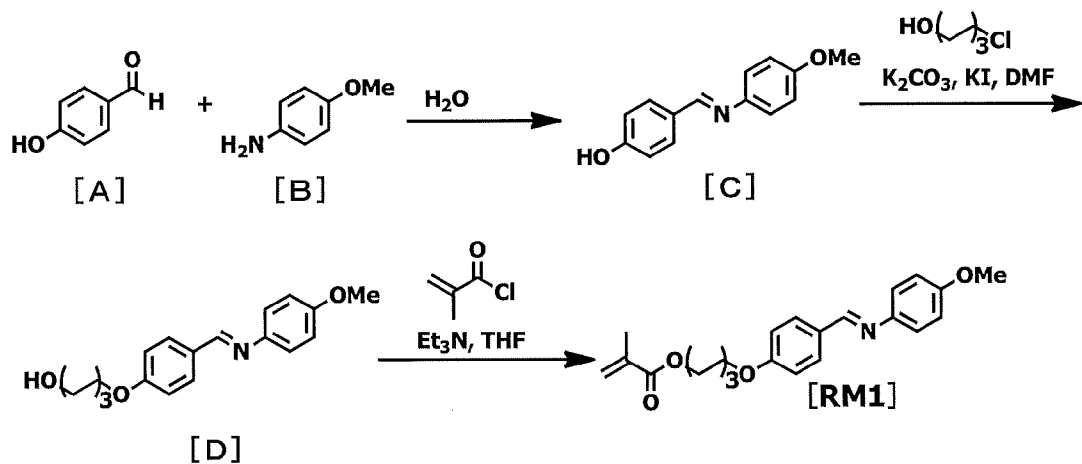
[0088] 実施例で使用する略号は以下のとおりである。（メタクリルモノマー）

[0089] [化9]



[0090] <合成例1> 化合物[R M 1]の合成

[0091] [化10]



[0092] 2 L 四つ口フラスコに、4-ヒドロキシベンズアルデヒド[A]（100.0 g、819 mol）、p-アニシジン[B]（100.9 g、819 mol）、蒸留水（1000 g）を加え、室温で撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、析出した固体をろ過し、蒸留水、エタノール

で順次洗浄し、固体を減圧乾燥することで、化合物[C]を175.7 g得た(収率94%)。¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm):10.11(1H, brs), 8.47(1H, s), 7.78-7.34(2H, m), 7.24-7.20(2H, m), 6.96-6.92(2H, m), 6.89-6.87(2H, m), 3.77(3H, s).

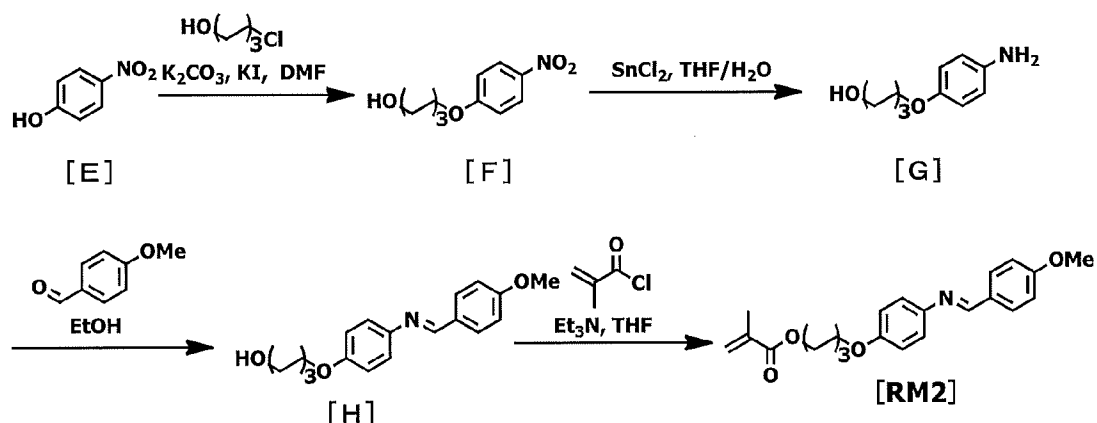
[0093] 2 L四つ口フラスコに上記で得た化合物[C] (175.7 g、773 mmol)、6-クロロ-1-ヘキサノール(116.2 g、851 mmol)、炭酸カリウム(128.3 g、928 mmol)、ヨウ化カリウム(12.8 g、7.73 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド(以下、「DMF」と略記する)(880 g)を加え、80℃で加熱攪拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、蒸留水4 Lに反応溶液を注いだ。析出した固体をろ別後、メタノール、酢酸エチルで順次洗浄し、固体を減圧乾燥することで、化合物[D]を196.6 g得た(収率78%)。¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm):8.40(1H, s), 7.83-7.80(2H, m), 7.22-7.19(2H, m), 6.97-6.91(4H, m), 4.01(2H, t), 3.82(3H, s), 3.66(2H, t), 1.86-1.79(2H, m), 1.65-1.57(2H, m), 1.55-1.40(4H, m).

[0094] 2 L四つ口フラスコに上記で得た化合物[D] (196.6 g、600 mmol)、トリエチルアミン(85.1 g、841 mmol)、テトラヒドロフラン(以下、THFと省略)(1100 g)を加え、反応溶液を冷却した。そこへ、メタクリル酸クロリド(75.3 g、720 mmol)のTHF(100 g)溶液を内温が10℃を超えないように注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を23℃にし、さらに反応を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水7.2 Lに注ぎ、析出した固体をろ過し、蒸留水、酢酸エチル／ヘキサン混合溶媒で順次洗浄し、固体を減圧乾燥することで、化合物[RM1]を168 g得た(収率71%)。¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm):8.52(1H, s), 7.86-7.82(2H, m), 7.26-7.20(2H, m), 7.04-7.02(2H, m), 6.97-6.95(2H, m), 6.02-6.01(1H, m), 5.66-5.65(1H, m), 4.10(2H, t), 4.03(2H, t), 3.76(3H, s), 1.87-1.87(3

H, m), 1.76-1.72(2H, m), 1.66-1.63(2H, m), 1.51-1.40(4H, m).

[0095] <合成例 2> 化合物[RM2]の合成

[0096] [化11]



[0097] 3 L 四つ口フラスコに化合物 4-ニトロフェノール [E] (300.0 g、2.16 mol)、6-クロロ-1-ヘキサノール (324.1 g、2.37 mol)、炭酸カリウム (358.2 g、2.59 mol)、ヨウ化カリウム (3.59 g、21.6 mmol)、DMF (1500 g) を加え、80℃で加熱撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、蒸留水 4 L に反応溶液を注いだ。析出した固体をろ別後、メタノール、酢酸エチルで順次洗浄し、固体を減圧乾燥することで、化合物[F]を506.4 g 得た (収率98%)。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.22-8.18(2H, m), 6.96-6.92(2H, m), 4.06(2H, t), 3.68(2H, t), 1.88-1.81(2H, m), 1.68-1.38(6H, m).

[0098] 3 L 四つ口フラスコに化合物 [F] (198.0 g、828 mmol)、THF (1200 g)、蒸留水 (800 g) を加え、塩化スズ (392.0 g、2.07 mol) を加え、70℃で加熱撹拌を行った。反応終了を確認後、エバポレーターで濃縮することにより THF をほぼ半減させ、残渣を酢酸エチル 2 L に注いだ。そこに発泡に注意しながら重曹を加え中和した。析出した固体をろ過で除去した後、ろ液をエバポレーターで濃縮することで化合物 [G] を163.1 g 得た (収率94%)。¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 6.60-6.58(2H, m), 6.48-6.45(2H, m), 4.53(2H, brs), 4.32(1H, t), 3

.76(2H, t), 2.26(2H, t), 1.62-1.56(2H, m), 1.40-1.23(6H, m).

[0099] 2 L 四つ口フラスコに化合物 [G] (100.0 g、478 mmol)、p-アニスアルデヒド (65.1 g、478 mmol)、エタノール (1000 g) を加え、加熱還流下で反応を行った。反応終了後、反応溶液を室温まで放冷し、析出した固体をろ過、エタノールで洗浄した後、固体を減圧乾燥することで化合物 [H] を 112.4 g 得た (収率 72%)。 ¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 8.50(1H, s), 7.84-7.79(2H, m), 7.21-7.17(2H, m), 7.04-7.00(2H, m), 6.93-6.90(2H, m), 4.33(1H, t), 3.95(2H, t), 3.79(3H, s), 3.37(2H, t), 1.71-1.64(2H, m), 1.44-1.29(6H, m).

[0100] 2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [H] (105.6 g、323 mmol)、トリエチルアミン (48.6 g、480 mmol)、THF (570 g) を加え、反応溶液を冷却した。そこへ、メタクリル酸クロリド (40.5 g、387 mmol) の THF (70 g) 溶液を内温が 10℃ を超えないように注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を 23℃ にし、さらに反応を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 4 L に注ぎ、析出した固体をろ過し、蒸留水、酢酸エチル／ヘキサン混合溶媒で順次洗浄し、固体を減圧乾燥することで、化合物 [RM2] を 105 g 得た (収率 82%)。 ¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 8.54(1H, s), 7.87-84(2H, m), 7.25-7.21(2H, m), 7.07-7.05(2H, m), 6.96-6.93(2H, m), 6.02-6.01(1H, d), 5.67-5.66(1H, m), 4.11(2H, t), 3.97(2H, t), 3.83(3H, s), 1.88-1.87(3H, m), 1.76-1.61(4H, m), 1.48-1.39(4H, m).

[0101] <有機溶媒> THF : テトラヒドロフラン NMP : N-メチル-2-ピロリドン BC : ブチルセロソルブ。<重合開始剤> AIBN : 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

[0102] <合成例 3-液晶配向剤 (A1) の調製> RM1 (11.8 g、30.0 mmol) を THF (70.0 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN (0.04 g、0.9 mmol) を加え、再び脱気を行った。この後、60℃ で 12 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（1000 ml）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を得た。得られた粉末6.0 gにNMP 54.0 gを加え、室温で3時間攪拌した。さらに、この溶液にBCS 40.0 gを加え、室温で1時間攪拌し、固形分濃度が6.0 wt %のポリマー溶液（A1）を得た。このポリマー溶液は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤（A1）とした。

[0103] <合成例4－液晶配向剤（A2）の調製> 上記<合成例3>におけるRM1の代わりにRM2を用いた以外、上記<合成例3>と同様な方法により、固形分濃度が6.0 wt %のポリマー溶液（A2）を得た。このポリマー溶液は、そのまま液晶配向膜を形成するための液晶配向剤（A2）とした。

[0104] <実施例1> [液晶セルの作製] <合成例3>で得られた液晶配向剤（A1）を用いて、下記に示す手順で液晶セルを作製した。基板は、30 mm × 40 mmの大きさで、厚さが0.7 mmのガラス基板であり、ITO膜をパターンニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置されたものを用いた。画素電極は、中央部分が屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成された櫛歯状の形状を有する。各電極要素の短手方向の幅は10 μmであり、電極要素間の間隔は20 μmである。各画素を形成する画素電極が、中央部分の屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成されているため、各画素の形状は長方形状ではなく、電極要素と同様に中央部分で屈曲する、太字のくの字に似た形状を備える。そして、各画素は、その中央の屈曲部分を境にして上下に分割され、屈曲部分の上側の第1領域と下側の第2領域を有する。各画素の第1領域と第2領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっている。すなわち、後述する液晶配向膜の配向処理方向を基準とした場合、画素の第1領域では画素電極の電極要素が+15°の角度（時計回り）をなすように形成され、画素の第2領域では画素電極の電極要素が-15°の角度（時計回り）をなすように形成されている。すなわち、各画素の第1領域と第2領域とでは、画素電

極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作（インプレーン・スイッチング）の方向が互いに逆方向となるように構成されている。

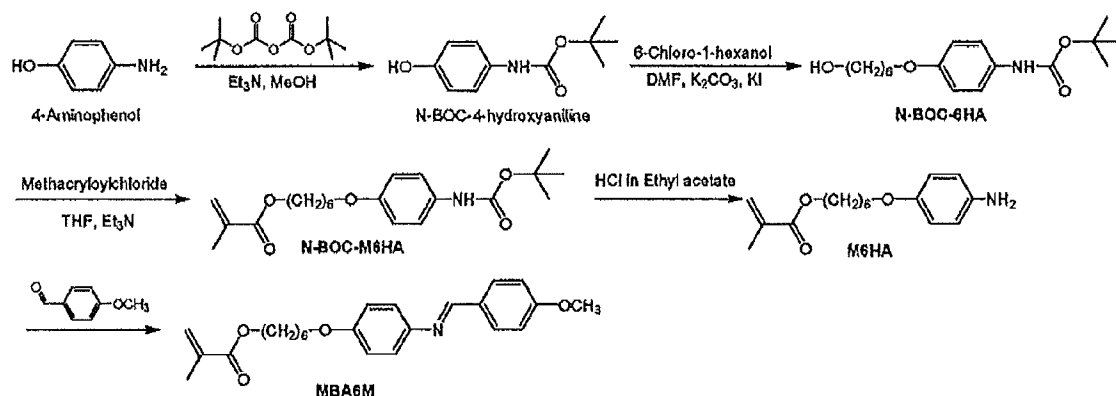
[0105] <合成例3>で得られた液晶配向剤（A1）を、準備された上記電極付き基板にスピンコートした。次いで、70℃のホットプレートで90秒間乾燥し、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。次いで、塗膜面に偏光板を介して313nmの紫外線を照射した後に110℃のホットプレートで10分間加熱し、液晶配向膜付き基板を得た。また、対向基板として電極が形成されていない高さ4μmの柱状スペーサーを有するガラス基板にも、同様に塗膜を形成させ、配向処理を施した。一方の基板の液晶配向膜上にシール剤（協立化学製XN-1500T）を印刷した。次いで、もう一方の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が0°になるようにして張り合わせた後、シール剤を熱硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-2041（メルク株式会社製）を注入し、注入口を封止して、IPS（In-Plane Switching）モード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを得た。得られた液晶セルを120℃で30分間、焼成したところ、良好な配向性を示すことが確認された。

[0106] <実施例2> [液晶セルの作製] <実施例1>における液晶配向剤（A1）の代わりに<合成例4>で得られた液晶配向剤（A2）を用いた以外、<実施例1>と同様な方法により、液晶セルを作製した。得られた液晶セルを120℃で30分間、焼成したところ、良好な配向性を示すことが確認された。

[0107] <合成例5><<RM2（MBA6M）の合成>> 以下のスキームにしたがって、RM2（下記スキーム及び本<合成例5>において、「MBA6M」と略記する）を合成した。

[0108]

[化12]



[0109] <<N-BOC-ヒドロキシアニリンの合成>> 500 ml 三角フラスコにメタノール300 mlを入れ、攪拌しながら4-アミノフェノール11.4 g (0.104 mol)を加えて溶解し、そこにトリエチルアミン (Et_3N) 30 ml (0.215 mol)を加えた。ジ-tert-ブチルジカーボネート25 g (0.115 mol)を加えて室温で18時間攪拌した。薄層クロマトグラム (TLC) で反応の完了を確認し、反応溶液に希塩酸を加えて酸性にした。300 ml ナスフラスコで数回に分けて溶媒を減圧留去した。得られた物質に酢酸エチル250 mlを加えて有機相を抽出し、飽和食塩水50 mlで四回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水、ろ過後、溶媒を減圧留去することで茶色固体を得た。酢酸エチル/ヘキサンで再結晶を行ったが茶色を除くことができなかったため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した (シリカゲル: 250 g、展開溶媒: 酢酸エチルのみ) が、精製物は茶色であった。収量: 19.6 g; 収率: 90.1 mol%; 融点: 143℃。

[0110] <<N-BOC-6HAの合成>> 300 ml 三角フラスコにN-BOC-4-ヒドロキシアニリン17.5 g (83.7 mmol)を入れ、ジメチルホルムアミド (DMF) 100 mlを加えて溶解し、そこに6-クロロ-1-ヘキサノール13.7 g (102 mmol) 及び K_2CO_3 22.5 g (163 mmol)、KIをスパチュラ4杯分加えて、100℃設定のオイルバスで3時間還流した。TLCで反応の終了を確認

し、反応溶液をジエチルエーテルで抽出し（100 ml × 3回）、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し（シリカゲル400 g、展開溶媒：酢酸エチル／ヘキサン＝1／1）、再結晶することでピンク色がかった白色固体を得た。収量：12.6 g；収率：48.8 mol %；融点：78℃。

[0111] <<N-BOC-M6HAの合成>> 1000 ml三口フラスコにN-BOC-6HA 14 g（46 mmol）を加えてテトラヒドロフラン（THF）150 mlに溶解し、トリエチルアミン（Et₃N）5.6 g（55 mmol）、重合禁止剤としてヒドロキノンにスパチュラ4杯分加えて撹拌した。氷浴中でメタクリル酸クロリド5.8 g（56 mmol）をTHF 150 mlで希釈し滴下漏斗でゆっくり滴下した。氷浴中で1時間撹拌させた後、室温で約16時間撹拌した。反応終了後、反応液をろ過して溶媒を減圧留去した。得られた液体を酢酸エチル300 mlに溶解し、飽和食塩水で洗浄した（200 ml × 3回）。有機相をNa₂SO₄で脱水、ろ過し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後（シリカゲル：300 g、展開溶媒：酢酸エチル／ヘキサン＝1／1）、酢酸エチル／ヘキサンで再結晶することで白色固体を得た。収量：7.6 g；収率：44 mol %；融点：64℃。

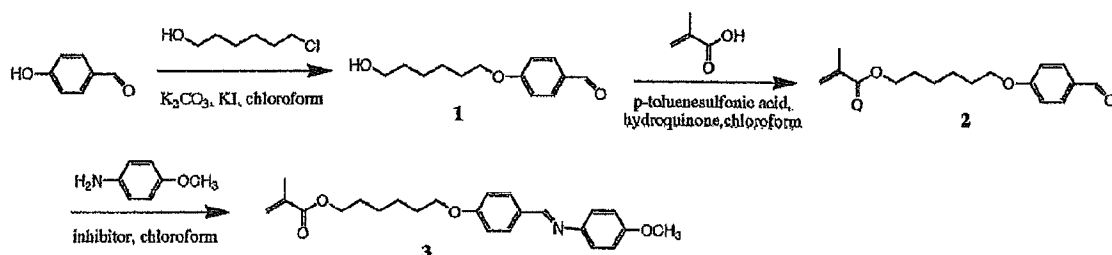
[0112] <<M6HAの合成>> 50 mlサンプルビンにN-BOC-M6HA 4.0 g（11 mmol）を加え、HCl（約1 mol/l、溶媒：酢酸エチル）15 ml、濃塩酸3 mlを加えて約9時間撹拌した。反応終了後、2 mol/l NaOH水溶液12 mlを加えて有機層を抽出した。溶媒を減圧留去しそのまま次の合成に用いた。

[0113] <<RM2（MBA6M）の合成>> 上記で得られたM6HAにp-アニスアルデヒド1.5 g（11 mmol）を加えることで黄色固体を得た。酢酸エチル／ヘキサンで再結晶することで黄色結晶を得た。収量：1.6 g；収率：34 %；融点：82℃。

[0114] <合成例6><<RM1の合成>> 以下のスキームにしたがって、RM1

(下記スキーム及び本<合成例6>において「化合物3」又は「3」と略記する)を合成した。

[0115] [化13]



[0116] <<化合物1の合成>> ナスフラスコに4-ヒドロキシベンズアルデヒド 10 g (82 mmol)、6-クロロ-1-ヘキサノール 13 g (98 mmol) 及び K_2CO_3 23 g (164 mmol)、KI をスパチュラ4杯分、DMF 14 ml を入れ、90℃のオイルバスにより5時間還流した。反応溶液をジエチルエーテル／水で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を減圧留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル：200 g、展開溶媒：酢酸エチル／ヘキサン＝1／1)により精製した。白色固体、収量：10 g (45 mmol)；収率：46 mol%；融点：50℃。

[0117] <<化合物2の合成>> 三口フラスコに、上記で得られた化合物1 6.0 g (27 mmol)、メタクリル酸 11 g (127 mmol)、p-トルエンスルホン酸 1.3 g (7.6 mmol)、ヒドロキノン 0.8 g (7.6 mmol) 及びクロロホルム 45 ml を入れ、ディーンスターク装置を組み、90℃のオイルバスで4時間還流した。反応溶液を減圧留去後、ヘキサンで洗浄し、ろ液をジエチルエーテル／水で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を減圧留去した。得られた溶液を再びヘキサンで洗浄し、ろ液を減圧留去した。黄色液体、収量：8.0 g (28 mmol)。

[0118] <<RM1 (化合物3)の合成>> 三口フラスコに、上記で得られた化合物2 8.0 g (28 mmol)、p-アニシジン 3.4 g (28 mmol)

）、重合禁止剤（inhibitor）スパチュラ１杯分、クロロホルム４０ｍｌを入れ、ディーンスターク装置を組み、９０℃のオイルバスで３時間還流した。反応溶液を減圧留去後、分取カラムクロマトグラフィー（展開溶媒：酢酸エチル／ヘキサン）で精製し、ヘキサンで再結晶した。薄黄色固体、収量：０．６０ｇ（１．５ｍｍｏｌ）；収率：５．６ｍｏｌ％；融点：７０℃。

[0119] <<RM1（化合物３）からポリマーP1の合成>> 以下のスキームにしたがって、ポリマーP1を合成した。

[0120] [化14]



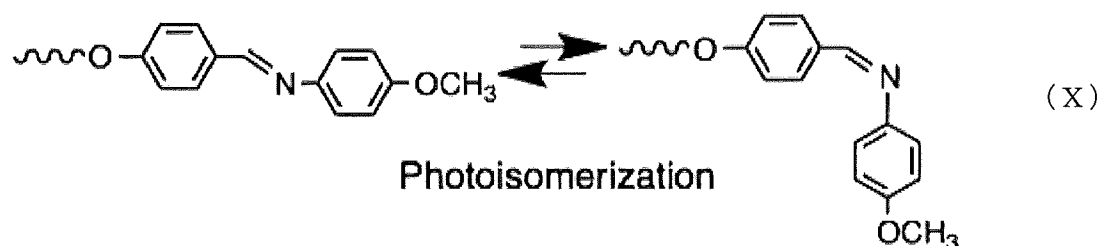
[0121] 重合管に、上記で得られた化合物３ ０．６ｇ（１．５ｍｍｏｌ）、２,２'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）３．０ｍｇ（０．０１８ｍｍｏｌ）、及びTHF５ｍｌを入れ、３０分間窒素置換した後、５５℃のオイルバスで２４時間反応させた。室温まで放冷後、ジエチルエーテルに沈殿させ、吸引ろ過した。得られた固体をTHFに溶解し、ジエチルエーテルに再沈殿した後、減圧乾燥し、ポリマーP1（ $M_n=21,000$ 、 $M_w/M_n=1.9$ ）を得た。収量：０．３５ｇ；収率：５８wt％；熱特性：G70N100I。

[0122] <ポリマーP1薄膜> ポリマーP1（ $M_n=21,000$ 、 $M_w/M_n=1.9$ ）は、４１～１１１℃でネマチック液晶相を示した。ポリマーP1 ０．３ｇを塩化メチレン１０ｍｌに溶解して溶液とし、該溶液を石英基板上にスピコーティングすることにより、ポリマーP1の薄膜（膜厚：１００～７５０nm）を得た。この薄膜を用いて、光誘起再配向の挙動及びホログラフィーの評価を行った。

[0123] <実施例３><ポリマーP1薄膜の可視紫外域吸収スペクトル> ポリマーP1薄膜は、可視域において透明であり、紫外線照射することにより光反応を示した。図１は、ポリマーP1薄膜に、３１３nmの光（強度：１０mW/cm²）を照射した際の吸収スペクトルの変化を示す図である。照射量を０

J/cm²から300 J/cm²まで変化させると、波長283 nm及び332 nmでの吸収が変化し小さくなっていることを観測した。特に、照射量が50 J/cm²まではその変化が徐々にであったものが、照射量100 J/cm²を越えると332 nmのピークは消失し、260 nm辺りに新しいピークが出現した。光照射後、薄膜は、可視域において透明であった。また、照射後（照射量>100 J/cm²）の薄膜は、有機溶媒に不溶となった。光照射の当初においては、下記式（X）に示す光異性化が光反応の主要部であるが、さらに照射すると、光異性化とその他の光反応、例えば光架橋などが生じているものと考えられる。

[0124] [化15]



[0125] <実施例4><S値の測定と位相差膜への応用の可能性> 直線偏光紫外線313 nmで照射することにより、P1フィルムの軸選択的光反応が誘発され、同時に分子再配向が生じた。図2は、直線偏光紫外線313 nmを10 J/cm²、照射したP1フィルムの偏光吸収スペクトルの変化を示す図である。照射後、偏光紫外線の電界ベクトルに対して垂直方向の吸光度A_sは増加したが、偏光紫外線の電界ベクトルに対して平行方向の吸光度A_pは減少した。このことから、軸選択的光異方性が生じた後、偏光紫外線の電界ベクトルと垂直な方向の分子再配向が誘発されたことが示唆される。332 nmにおけるS値は0.41であり、514 nmにおける複屈折値(Δn)は0.11であった。これらの結果から、P1フィルムは、位相差膜に応用できることがわかった。なお、ある波長λにおけるS値であるS_λは、A_s（偏光紫外線(λ)の電界ベクトルに対して垂直方向における吸光度）及びA_p（偏光紫外線(λ)の電界ベクトルに対して平行方向における吸光度）から、以下の式により求められる。なお、A_sの測定値及びA_pの測定値の大小に

より、以下の i) 又は i i) に分けて求められる。

[0126] [数1]

$$\text{i) } A_s > A_p : S_\lambda = (A_s - A_p) / (A_s + 2 A_p)$$

$$\text{ii) } A_s < A_p : S_\lambda = (A_p - A_s) / (A_p + 2 A_s)$$

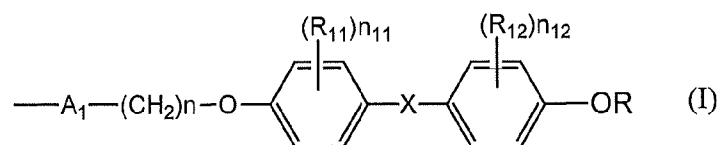
[0127] <実施例 5><ホログラフィーの評価> 種々の偏光を有する 2 つのビームを用いる 3 2 5 n m H e - C d レーザ (2 0 m W / 5 m m ϕ、各ビーム) を用いて、ホログラフ露光を行った (なお、ホログラフ露光のための光路図は図 3 a を参照のこと)。格子ピッチを 3. 1 5 μ m とし、2 つのビームは 5. 9 ° の角度を有した。図 3 b は、2 1 0 秒間、2 つの p 偏光 (p p) ビームを用いる強度ホログラフィー露光した P 1 フィルムの偏光光学顕微鏡像を示す。周期的な輝線 (Λ = 3. 1 5 μ m) は、格子ベクトルに垂直な分子再配向領域と一致した。また、表面起伏が 7 8 n m の高さで形成された。2 つの s 偏光 (s s) 強度ホログラフィー及び 2 つの円偏光 (2 C P) を用いた場合も同様な結果を得た。ただし、表面起伏の高さは、偏光に依存し、s s の場合、高さ : 2 0 n m、2 C P の場合、高さ : 6 0 n m であった。

[0128] 偏光ホログラフィーは、干渉偏光パターンにしたがって、表面起伏形成及び周期的な分子再配向の双方を同時に形成した。逆の円偏光 (± C P) を有する 2 つの円偏光ビームを用いた場合、半ピッチ (Λ = 1. 5 8 μ m) の周期的な輝線が、偏光光学顕微鏡像で観察され、形成された表面起伏の高さは 2 0 0 n m であった (図 3 c)。これらの結果から、P 1 フィルムは、ホログラムに応用できることがわかった。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)で表される側鎖(式中、 A_1 は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-OCONH-$ 又は $-OCO-$ を表し、 n は1~16の整数を表し、メチレン基($-CH_2-$)の一部は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-C=C-$ 又は $-C\equiv C-$ に置き換えられてもよく(ただし、 A_1 又は $-O-$ に隣接するメチレン基($-CH_2-$)は、これらの基に置換されない)、 X は $-CH=N-$ 又は $-N=CH-$ を表し、 R は炭素数1~3のアルキル基を表し、 n_{11} 及び n_{12} は各々独立に0~4の整数を表し、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立に、炭素数1~6個の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ、炭素数1~6個の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基を表す)を有する高分子を有する材料であって、偏光紫外線照射により異方性を示す偏光紫外線異方性材料。

[化1]



[請求項2] A_1 が $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ であり、 n が1~8の整数であり、 n_{11} 及び n_{12} が0であり、 R がメチル基である請求項1記載の材料。

[請求項3] 前記高分子が、下記式(21)~(31)(式中、 A 、及び B はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、又は $-OCOCH=CH-$ を表す； q_1 及び q_2 は一方が1で他方が0である； Y_3 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5~8の脂環式炭化水

素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数 1～5 のアルキル基、又は炭素数 1～5 のアルキルオキシ基で置換されても良い； R_3 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数 5～8 の脂環式炭化水素、炭素数 1～12 のアルキル基、又は炭素数 1～12 のアルコキシ基を表す； l は 1～12 の整数を表し、 m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (25)～(26) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (27)～(28) において、全ての m の合計は 1 以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に 1～3 の整数を表す； R_2 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5～8 の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す； Z_1 、 Z_2 は単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ を表す。) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の液晶性側鎖をさらに有する請求項 1 又は 2 記載の材料。

[化2]

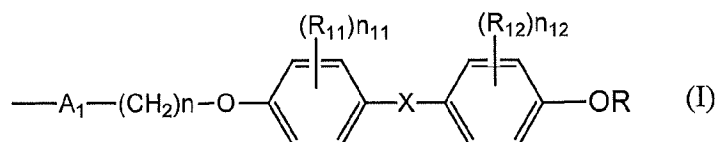
$$\text{---}(\text{CH}_2)_I\text{---A---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}(\text{O})_{q1}\text{C(=O)}(\text{O})_{q2}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---R}_2 \quad (21)$$
$$\text{---}(\text{CH}_2)_I\text{---A---}(\text{C}_6\text{H}_4)_{m_1}\text{---}(\text{O})_{q_1}\text{---C(=O)---}(\text{O})_{q_2}\text{---}(\text{C}_6\text{H}_4)_{m_2}\text{---B---Y}_3 \quad (22)$$
$$\text{---}(\text{CH}_2)\text{---A---} \left(\text{cyclohexane} \right)_m \left(\text{benzene} \right)_m \text{---Z}_1\text{---} \left(\text{benzene} \right)_m \left(\text{cyclohexane} \right)_m \left(\text{benzene} \right)_m \text{---R}_3 \quad (23)$$
$$\text{---}(\text{CH}_2)\text{---A---}\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_m\left(\text{C}_6\text{H}_{10}\right)_m\text{---Z}_2\text{---}\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_m\left(\text{C}_6\text{H}_{10}\right)_m\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_m\text{---R}_3 \quad (24)$$
$$\text{---}(\text{CH}_2)_l\text{---A---}\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_m\text{---}\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{O} \text{---}\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_m\text{---R}_3 \quad (25)$$
$$\text{---}(\text{CH}_2)_l\text{---A---}\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_m\text{---}\left[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}\right]_n\text{---}\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_m\text{---R}_3 \quad (26)$$
$$\text{---}(\text{CH}_2)_1\text{A}(\text{C}_6\text{H}_4)_{m_3}\text{COOH} \quad (27)$$
$$-(\text{CH}_2)_I-\text{A}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH}) \quad (28)$$
$$\text{---}(\text{CH}_2)_I\text{---A---}(\text{C}_6\text{H}_4)_m\text{---B---C}_6\text{H}_4\text{---COOH} \quad (29)$$
$$\text{---}(\text{CH}_2)_1\text{---A---} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{---} \text{B} \text{---} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_m \text{---COOH} \quad (30)$$
$$\text{---}(\text{CH}_2)_l\text{---A---}\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_m\text{---B---C}_6\text{H}_4\text{---COOH} \quad (31)$$

〔請求項4〕 前記材料が、液晶配向剤、位相差膜、及びホログラムからなる群から選ばれる1種に用いられる請求項1～3のいずれか1項記載の材料。

【請求項5】 (A) 下記式(1)で表される側鎖(式中、 A_1 は $-O-$ 、 $-COO$

$-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を表し、 n は1～16の整数を表し、メチレン基($-\text{CH}_2-$)の一部は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ に置き換えられてもよく(ただし、 A_1 又は $-\text{O}-$ に隣接するメチレン基($-\text{CH}_2-$)は、これらの基に置換されない)、 X は $-\text{CH}=\text{N}-$ 又は $-\text{N}=\text{CH}-$ を表し、 R は炭素数1～3のアルキル基を表し、 n_{11} 及び n_{12} は各々独立に0～4の整数を表し、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立に、炭素数1～6個の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ、炭素数1～6個の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基を表す)を有する高分子；及び (B) 有機溶媒を有する偏光紫外線異方性材料用組成物。

[化3]

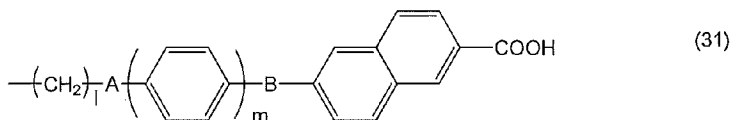
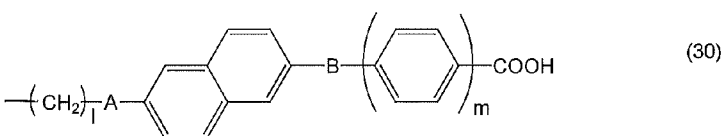
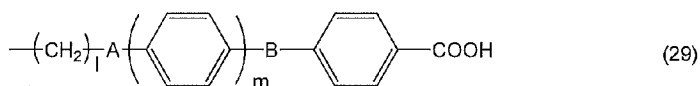
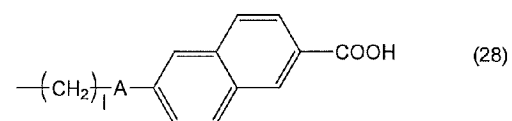
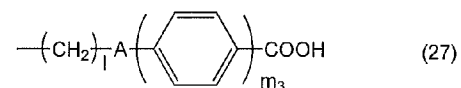
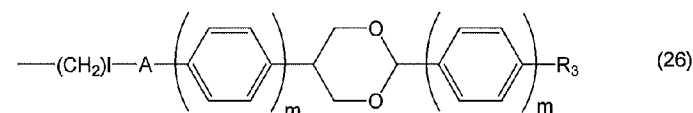
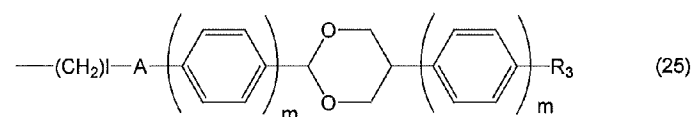
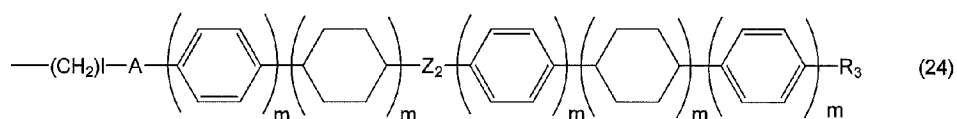
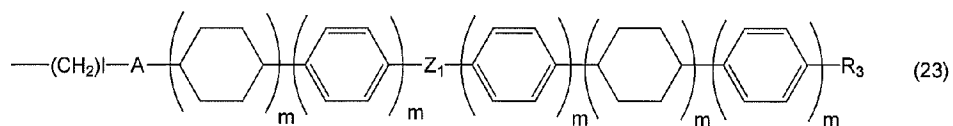
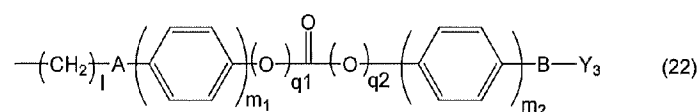
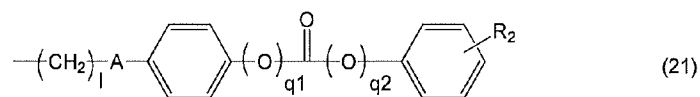


[請求項6] A_1 が $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ であり、 n が1～8の整数であり、 n_{11} 及び n_{12} が0であり、 R がメチル基である請求項5記載の組成物。

[請求項7] 前記(A)高分子が、下記式(21)～(31)(式中、 A 、及び B はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、又は $-\text{OOCCH}=\text{CH}-$ を表す； q_1 及び q_2 は一方が1で他方が0である； Y_3 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$

、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い； R_3 は、水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す； l は1～12の整数を表し、 m は0から2の整数を表し、但し、式(25)～(26)において、全ての m の合計は2以上であり、式(27)～(28)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種の液晶性側鎖をさらに有する請求項5又は6記載の組成物。

[化4]

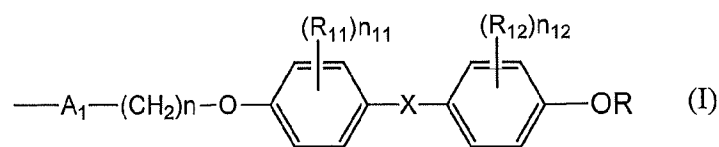


【請求項8】 前記材料が、液晶配向剤、位相差膜、及びホログラムからなる群から選ばれる1種に用いられる請求項5～7のいずれか1項記載の組成物

○

- [請求項9] [I] (A) 下記式 (I) で表される側鎖 (式中、 A_1 は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-OCONH-$ 又は $-OCO-$ を表し、 n は 1 ～ 16 の整数を表し、メチレン基 ($-CH_2-$) の一部は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-C=C-$ 又は $-C\equiv C-$ に置き換えられてもよく (ただし、 A_1 又は $-O-$ に隣接するメチレン基 ($-CH_2-$) は、これらの基に置換されない)、 X は $-CH=N-$ 又は $-N=CH-$ を表し、 R は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、 n_{11} 及び n_{12} は各々独立に 0 ～ 4 の整数を表し、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立に、炭素数 1 ～ 6 個の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ～ 6 個の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基を表す) を有する高分子；及び (B) 有機溶媒を有する偏光紫外線異方性材料用組成物を、基板上に塗布して塗膜を形成する工程；及び
- [II] [I] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；を有することによって、偏光紫外線照射により異方性を示す偏光紫外線異方性材料を得る、偏光紫外線異方性材料の製造方法。

[化5]

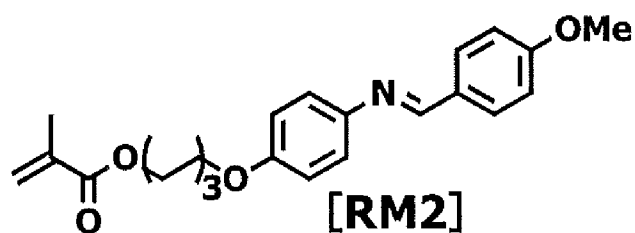
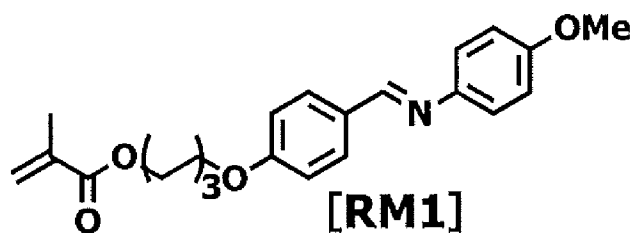


- [請求項10] [III] [II] で得られた塗膜を加熱する工程；をさらに有する請求項9記載の方法。
- [請求項11] A_1 が $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ であり、 n が 1 ～ 8 の整数であり、 n_{11} 及び n_{12} が 0 であり、 R がメチル基である請求項9又は10記載の方法。
- [請求項12] 前記 (A) 高分子が、下記式 (21) ～ (31) (式中、 A 、及び B はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-O$

$\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す； q_1 及び q_2 は一方が 1 で他方が 0 である； Y_3 は、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5～8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数 1～5 のアルキル基、又は炭素数 1～5 のアルキルオキシ基で置換されても良い； R_3 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数 5～8 の脂環式炭化水素、炭素数 1～12 のアルキル基、又は炭素数 1～12 のアルコキシ基を表す； l は 1～12 の整数を表し、 m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (25)～(26) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (27)～(28) において、全ての m の合計は 1 以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に 1～3 の整数を表す； R_2 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5～8 の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す； Z_1 、 Z_2 は単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ を表す。) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の液晶性側鎖をさらに有する請求項 9～11 のいずれか 1 項記載の方法。

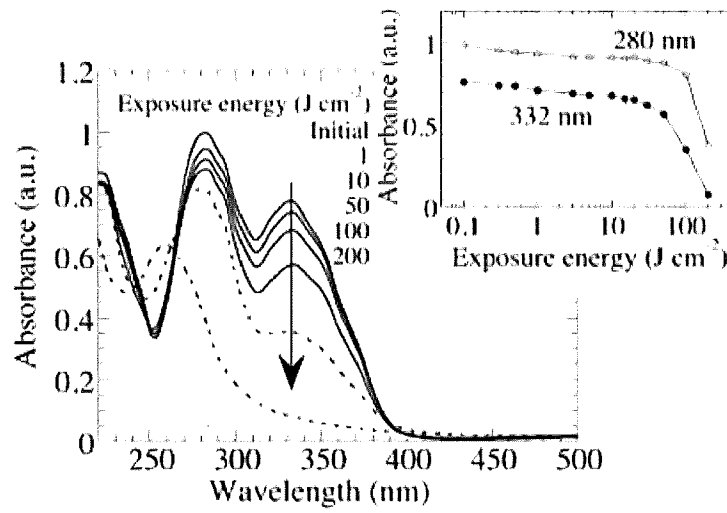
[請求項14] 下記式 [RM1] 又は [RM2] で表されるモノマーを有する、偏光紫外線異方性材料製造用組成物。

[化7]

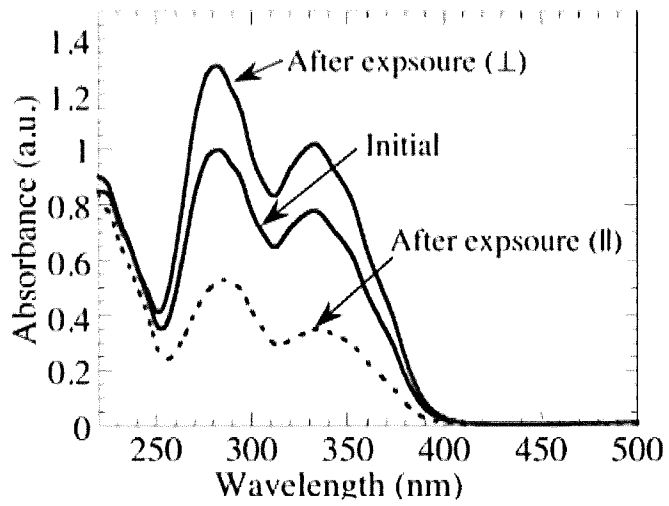


[請求項15] 前記偏光紫外線異方性材料が、液晶配向剤、位相差膜、及びホログラムからなる群から選ばれる1種に用いられる請求項14記載の組成物。

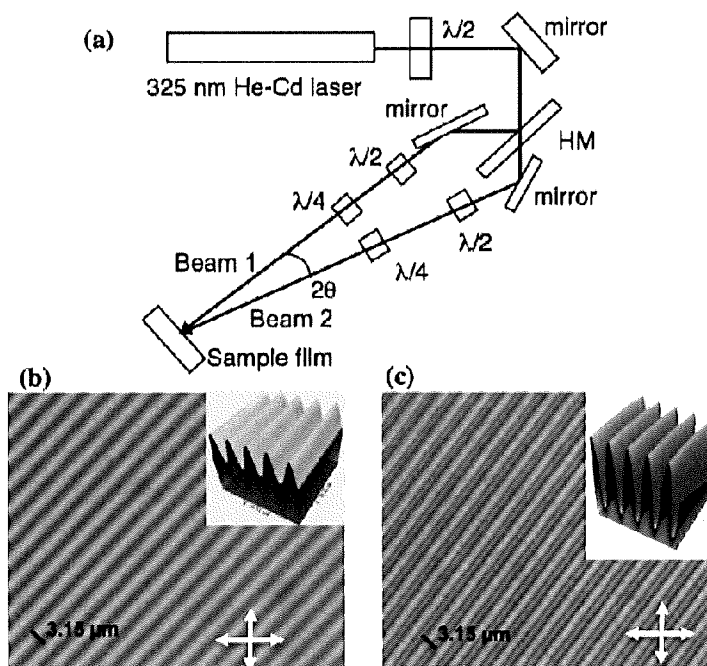
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/36(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i, G03H1/02(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)

C08F20/36, G02B5/30, G02F1/1337, G03H1/02

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 4-63804 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 28 February 1992 (28.02.1992), claims; page 1, lower left column, line 14 to lower right column, line 3; examples; page 5, lower left column, line 13 to lower right column, line 5 (Family: none)	1, 2, 4 3 5-15
X Y A	JP 4-63805 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 28 February 1992 (28.02.1992), claims; page 1, lower left column, line 14 to lower right column, line 3; examples; page 5, lower left column, lines 12 to 17 (Family: none)	1, 2, 4 3 5-15



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
26 August, 2014 (26.08.14)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2014 (09.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067894

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Yozo Kosaka et al., Synthesis and Liquid Crystallinity of Polymethacrylate Systems Containing both Electron-Donating (Quinolinylmethylene)aniline and Electron-Accepting (4'-Nitrobenzylidene)aniline Groups, <i>Macromolecules</i> , 1995, 28, 8295-8301	1,2 3 4-15
X Y A	Michiko Hirai et al., Synthesis and photochromic behavior of methylmethacrylate copolymers having anils as pendant, <i>Reactive & Functional Polymers</i> , 2000, 45, 175-181	1 3 2,4-15
Y	WO 2013/81066 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), claims; paragraph [0030] & TW 201341413 A	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067894

Subject to be covered by this search:

With respect to claims 1, 5, and 9, the polymer having a side chain represented by formula (I) involves an extremely large number of polymers since not only the side chain but also the main chain is unclear.

However, the matter disclosed within the meaning of PCT Article 5 is merely a slight portion of a claimed compound and is therefore not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, a search was made for the part which is disclosed in and supported by the description, that is, a search was made with respect to methacrylic monomer [RM1] or [RM2], which was used in examples.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F20/36(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i, G03H1/02(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（I P C））

Int.Cl. C08F20/36, G02B5/30, G02F1/1337, G03H1/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 4-63804 A（三菱油化株式会社）1992.02.28, 特許請求の範囲, 第1頁左下欄第14行～右下欄第3行, 実施例, 第5頁左下欄第1 3行～右下欄第5行（ファミリーなし）	1, 2, 4 3 5-15
X Y A	JP 4-63805 A（三菱油化株式会社）1992.02.28, 特許請求の範囲, 第1頁左下欄第14行～右下欄第3行, 実施例, 第5頁左下欄第1 2行～第17行（ファミリーなし）	1, 2, 4 3 5-15

☒ 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

2 6 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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
X Y A	Yozo Kosaka et al., Synthesis and Liquid Crystallinity of Polymethacrylate Systems Containing both Electron-Donating (Quinolinylmethylene)aniline and Electron-Accepting (4'-Nitrobenzylidene)aniline Groups, Macromolecules, 1995, 28, 8295-8301	1, 2 3 4-15
X Y A	Michiko Hirai et al., Synthesis and photochromic behavior of methylmethacrylate copolymers having anils as pendant, Reactive & Functional Polymers, 2000, 45, 175-181	1 3 2, 4-15
Y	WO 2013/81066 A1 (日産化学工業株式会社) 2013.06.06, 特許請求の範囲, [0030] & TW 201341413 A	3

＜調査の対象について＞

請求項1、請求項5及び請求項9は、式（I）で表される側鎖を有する高分子は、該側鎖のみならず、主鎖も不明であって、非常に多数の高分子化合物を包含している。しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物のごくわずかな部分にすぎず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、実施例で使用しているメタクリルモノマー〔RM1〕又は〔RM2〕について行った。