

(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29日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号

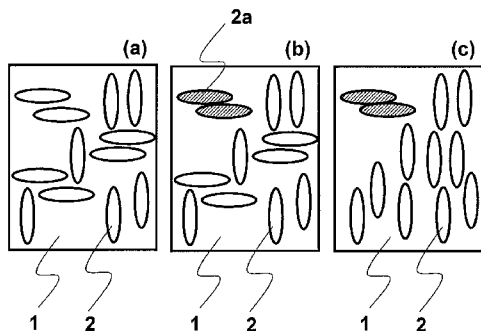
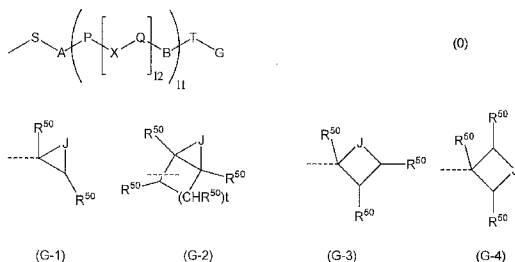
WO 2015/012341 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069529
- (22) 国際出願日: 2014年7月24日(24.07.2014)
- (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 2013-153738 2013年7月24日(24.07.2013) 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). 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(KAWAT-SUKI, 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(YOSHIKAWA, 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: POLYMER, POLYMER COMPOSITION, AND LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM FOR HORIZONTAL-ELECTRIC-FIELD DRIVE-TYPE LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 重合体、重合体組成物および横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜



(57) Abstract: In order to provide a horizontal-electric-field drive-type liquid crystal display element that imparts alignment control functionality with high efficiency and exhibits superior burn-in properties, a photosensitive side-chain polymer, which expresses liquid crystallinity in a prescribed temperature range, according to the present invention includes a side chain expressed by formula (0). In the formula, G is a group selected from formula (G-1), (G-2), (G-3), and (G-4) (in the formula: a dashed line represents a bonding means; R⁵⁰ represents a group selected from a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group having 1-3 carbon atoms, and a phenyl group, and may be the same or different when there is a plurality thereof; J represents O, S, NH, or NR⁵¹; and R⁵¹ represents a group selected from an alkyl group having 1-3 carbon atoms and a phenyl group).

(57) 要約: 本発明は、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を提供する。本発明は、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、下記式(0)〔式中、Gは、下記式(G-1)、(G-2)、(G-3)及び(G-4)〔式中、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、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〕から選ばれる基である〕で表される側鎖をさらに有する側鎖型高分子により、上記課題を解決する。



(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：

重合体、重合体組成物および横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜

技術分野

[0001] 本発明は、新規な重合体、当該重合体を含む組成物と、それを用いる横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜、および当該配向膜を有する基板の製造方法に関する。さらに本発明は、焼き付き特性に優れる液晶表示素子を製造するための新規な方法に関する。

背景技術

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

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

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

ング方向)に液晶を配向させる方法である。このラビング法は簡便に比較的安定した液晶の配向状態を実現できるため、従来の液晶表示素子の製造プロセスにおいて利用されてきた。そして、液晶配向膜に用いられる有機膜としては、耐熱性等の信頼性や電気的特性に優れたポリイミド系の有機膜が主に選択されてきた。

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

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

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

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

[0009] 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。）。

[0010] 以上の例のように、光配向法による液晶配向膜の配向処理方法では、ラビングを不要とし、発塵や静電気の発生の懸念が無い。そして、表面に凹凸のある液晶表示素子の基板に対しても配向処理を施すことができ、工業的な生産プロセスに好適な液晶配向膜の配向処理の方法となる。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許第3893659号公報

非特許文献

[0012] 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

[0013] 以上のように、光配向法は、液晶表示素子の配向処理方法として従来から工業的に利用されてきたラビング法と比べてラビング工程そのものを不要とし、そのため大きな利点を備える。そして、ラビングによって配向制御能がほぼ一定となるラビング法に比べ、光配向法では、偏光した光の照射量を変化させて配向制御能を制御することができる。しかしながら、光配向法では、ラビング法による場合と同程度の配向制御能を実現しようとする場合、大量の偏光した光の照射量が必要となったり、安定な液晶の配向が実現できない場合がある。

[0014] 例えば、上記した特許文献1に記載の分解型の光配向法では、ポリイミド膜に出力500Wの高圧水銀灯からの紫外光を60分間照射する必要があるなど、長時間かつ大量の紫外線照射が必要となる。また、二量化型や光異性化型の光配向法の場合においても、数J（ジュール）～数十J程度の多くの量の紫外線照射が必要となる場合がある。さらに、光架橋型や光異性化型の光配向法の場合、液晶の配向の熱安定性や光安定性に劣るため、液晶表示素子とした場合に、配向不良や表示焼き付きが発生するといった問題があった

。特に横電界駆動型の液晶表示素子では液晶分子を面内でスイッチングするため、液晶駆動後の液晶の配向ズレが発生しやすく、AC駆動に起因する表示焼き付きが大きな課題とされている。

[0015] したがって、光配向法では、配向処理の高効率化や安定な液晶配向の実現が求められており、液晶配向膜への高い配向制御能の付与を高効率に行うことができる液晶配向膜や液晶配向剤が求められている。

[0016] 本発明は、高効率で配向制御能が付与され、焼き付き特性に優れた、横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板及び該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子を提供することを目的とする。

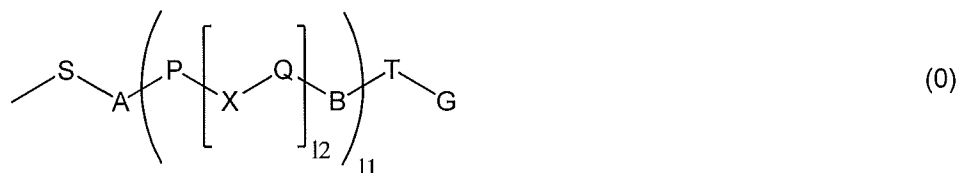
また、本発明の目的は、上記目的に加えて、向上した電圧保持率を有する横電界駆動型液晶素子及び該素子のための液晶配向膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 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 > 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 (0)

[0018] [化1]



[0019] [式中、A、Bはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

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

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

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

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

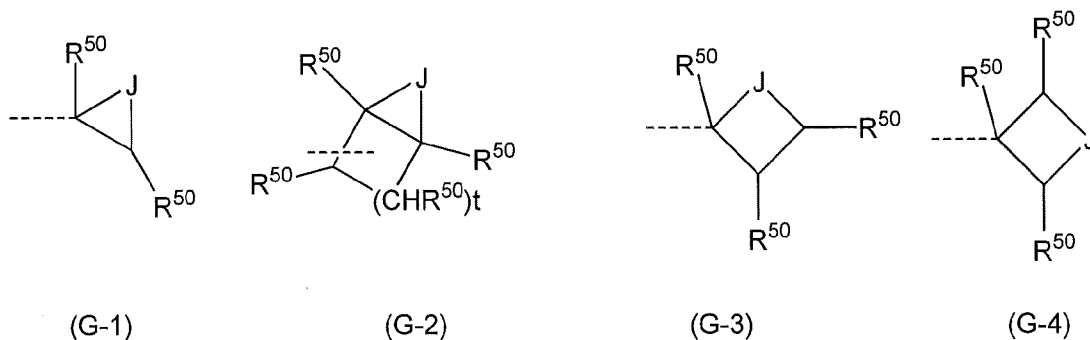
l 2は0～2の整数である；

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；

Gは、下記式（G-1）、（G-2）、（G-3）及び（G-4）

[0020] [化2]



[0021] （式中、破線は結合手を表し、 R^{50} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、フェニル基から選ばれる基を表し、 R^{50} が複数ある場合は

互いに同一でも異なってもよく、 t は1～7の整数であり、 J はO、S、NHまたは NR^{51} を表し、 R^{51} は炭素数1～3のアルキル基およびフェニル基から選ばれる基を表す)

から選ばれる基である]

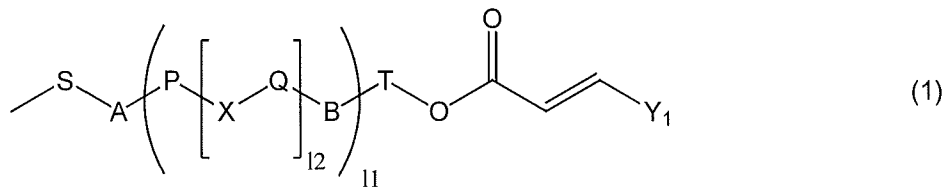
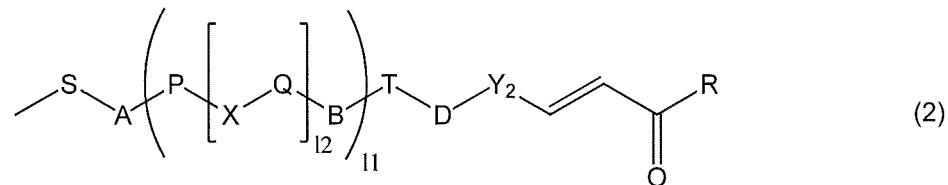
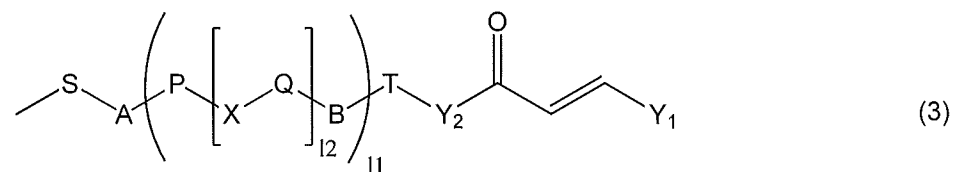
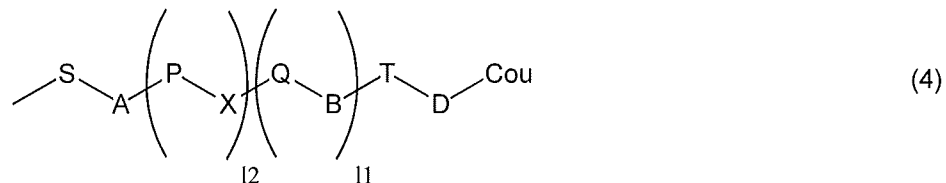
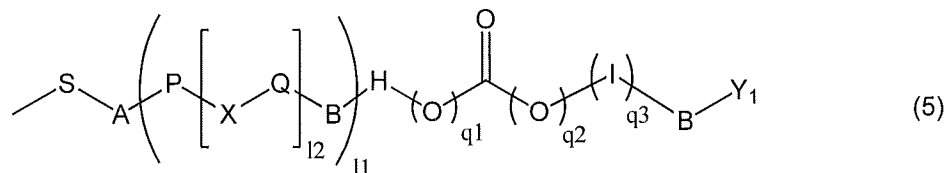
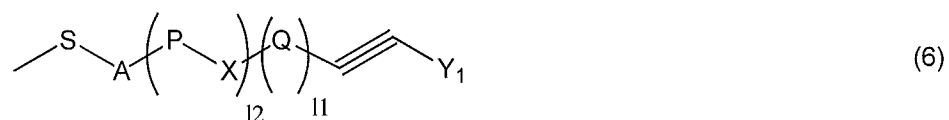
で表される側鎖をさらに有する側鎖型高分子。

[0022] <2> 上記<1>において、側鎖型高分子が、光架橋、光異性化、または光フリース転移を起こす感光性側鎖を有するのがよい。

[0023] <3> 上記<1>または<2>において、側鎖型高分子が、下記式(1)～(6)からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有するのがよい。

[0024]

[化3]



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

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

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

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

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

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

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

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

q_1 と q_2 は、一方が 1 で他方が 0 である；

q_3 は 0 または 1 である；

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

$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ である場合、 $-\text{C}=\text{C}-$ 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。

[0026] <4> 上記<1>または<2>において、側鎖型高分子が、下記式(7)～(10)からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、B、D、Y₁、X、Y₂、及びRは、上記と同じ定義を有する；

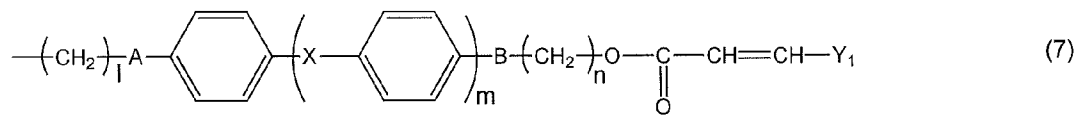
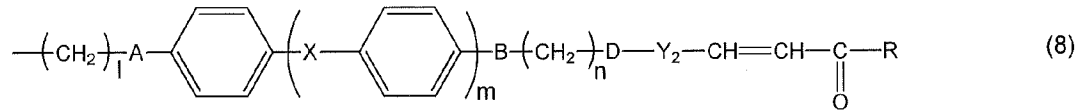
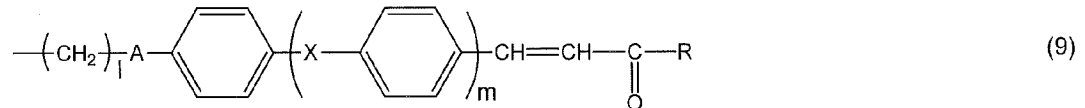
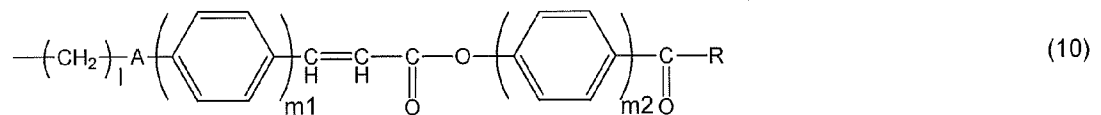
lは1～12の整数を表す；

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。

[0027]

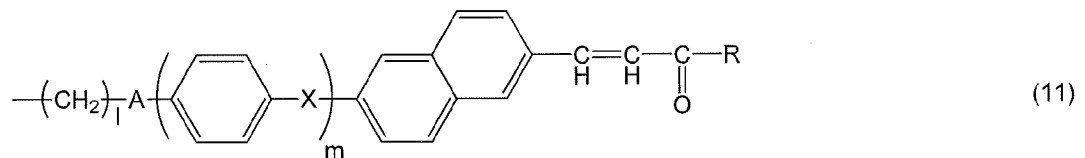
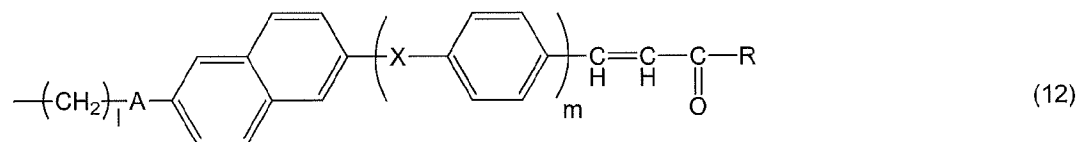
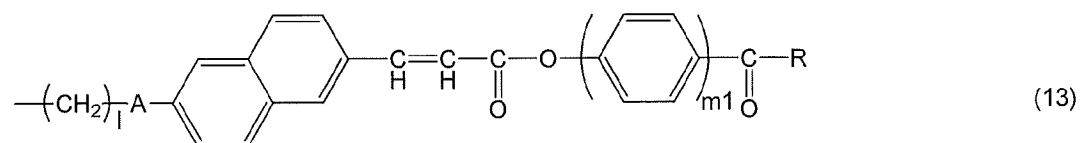
[化4]



[0028] <5> 上記<1>または<2>において、側鎖型高分子が、下記式（1）～（13）からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、X、l、m、m1及びRは、上記と同じ定義を有する。

[0029] [化5]

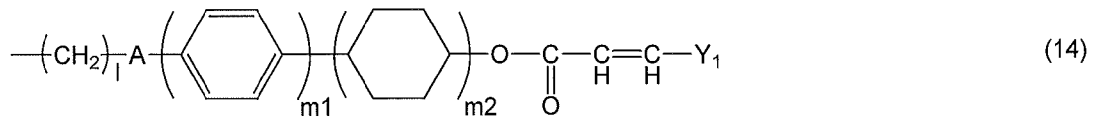
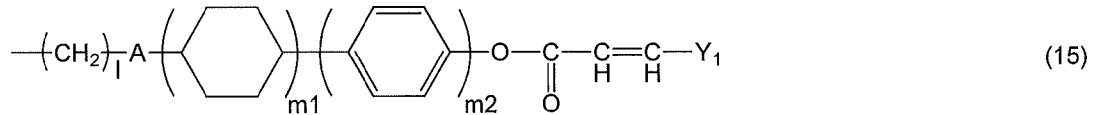


[0030] <6> 上記<1>または<2>において、側鎖型高分子が、下記式（1

4) 又は (15) で表される感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、Y₁、l、m₁ 及び m₂ は上記と同じ定義を有する。

[0031] [化6]

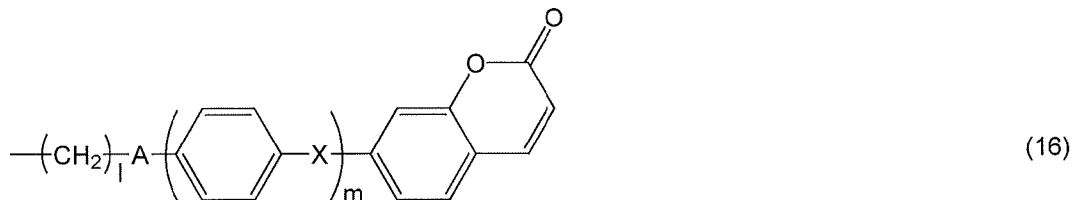
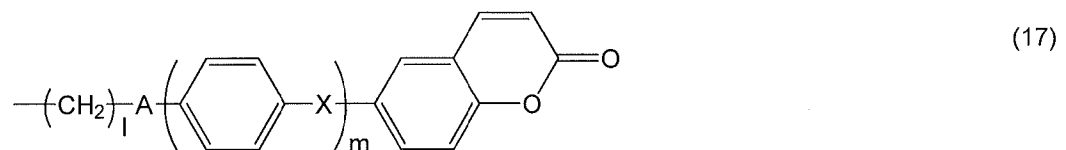


[0032] <7> 上記<1>または<2>において、側鎖型高分子が、下記式 (1

6) 又は (17) で表される感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、X、l 及び m は、上記と同じ定義を有する。

[0033] [化7]



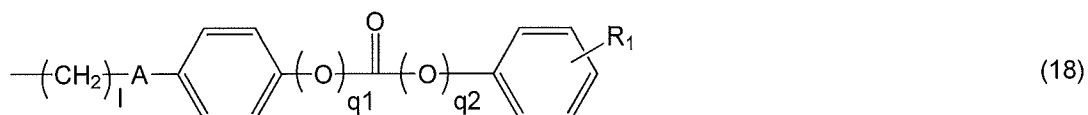
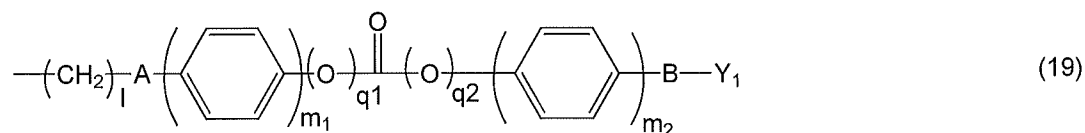
[0034] <8> 上記<1>または<2>において、側鎖型高分子が、下記式 (1

8) 又は (19) で表される感光性側鎖を有するのがよい。

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。

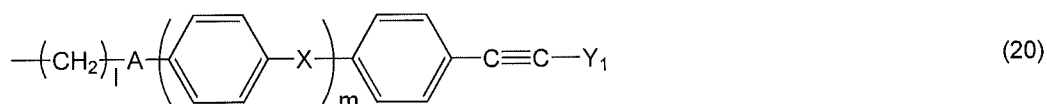
[0035] [化8]



[0036] <9> 上記<1>または<2>において、側鎖型高分子が、下記式（20）で表される感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、Y₁、X、l 及びmは上記と同じ定義を有する。

[0037] [化9]



[0038] <10> 上記<1>～<9>のいずれかにおいて、側鎖型高分子が、下記式（21）～（31）からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖を有するのがよい。

式中、A及びBは上記と同じ定義を有する；

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

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

q_1 と q_2 は、一方が 1 で他方が 0 である；

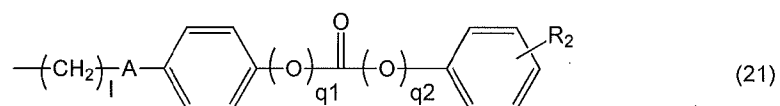
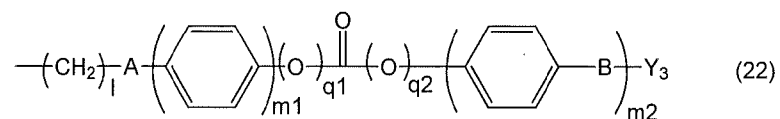
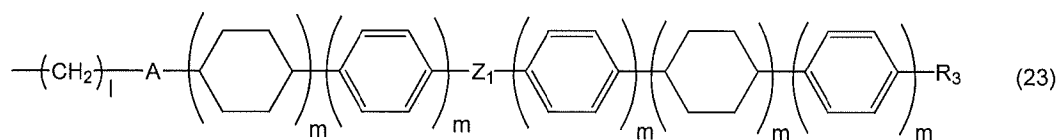
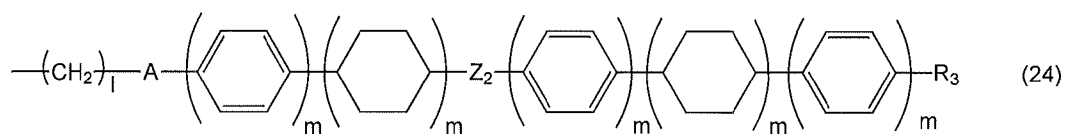
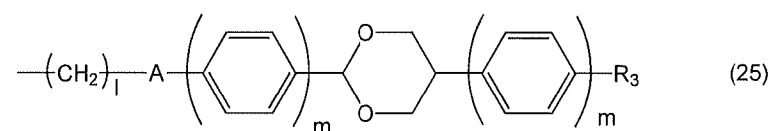
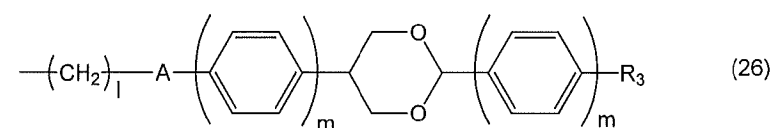
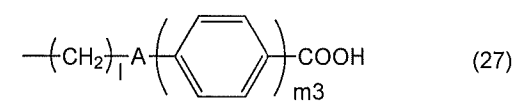
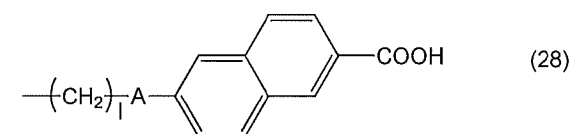
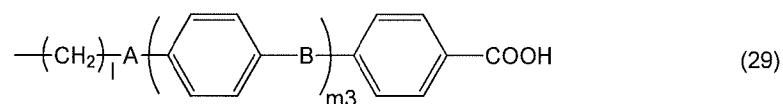
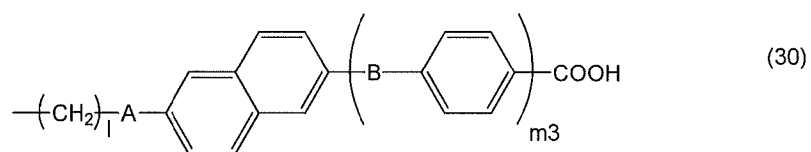
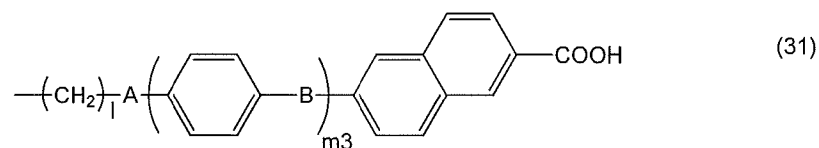
l は 1 ～ 12 の整数を表し、 m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (23) ～ (24) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (25) ～ (26) において、全ての m の合計は 1 以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に 1 ～ 3 の整数を表す；

R_2 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、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。

[0039]

[化10]

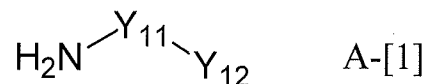


[0040] <11> (A) 上記<1>~<10>のいずれかに記載の側鎖型高分子と、(B) 有機溶媒とを含有することを特徴とする重合体組成物。

[0041] <12> 上記<11>において、重合体組成物がさらに(C)分子内に1級アミノ基を1個と窒素含有芳香族複素環とを有し、かつ前記1級アミノ基が脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合しているアミン化合物を含有するのがよい。

[0042] <13> 上記<12>において、(C)成分が、下記式A-[1] (式中、 Y_{11} は脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基を有する2価の有機基であり、 Y_{12} は窒素含有芳香族複素環である) で表されるアミン化合物であるのがよい。

[0043] [化11]



[0044] <14> 上記<11>~<13>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。

[0045] <15> 上記<14>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。

<16> 上記<15>の基板を有する横電界駆動型液晶表示素子。

[0046] <17> 上記<15>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<11>~<13>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。

[0047] <18> 上記<17>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

[0048] 本発明により、高効率で配向制御能が付与され、焼き付き特性に優れた、横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板及び該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子を提供することができる。

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は、高効率に配向制御能が付与されているため長時間連続駆動しても表示特性が損なわれることがない。

また、本発明により、上記効果に加えて、液晶配向膜界面において液晶中のイオン性不純物を吸着し、向上した電圧保持率を有する横電界駆動型液晶素子及び該素子のための液晶配向膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0049] [図1]本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖に架橋性の有機基を用い、導入された異方性が小さい場合の図である。

[図2]本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖に架橋性の有機基を用い、導入された異方性が大きい場合の図である。

[図3]本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式

的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖にフリース転移又は異性化を起こす有機基を用い、導入された異方性が小さい場合の図である。

[図4]本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖にフリース転移又は異性化を起こす有機基を用い、導入された異方性が大きい場合の図である。

発明を実施するための形態

[0050] 本発明者は、鋭意研究を行った結果、以下の知見を得て本発明を完成するに至った。

本発明の製造方法において用いられる重合体組成物は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子（以下、単に側鎖型高分子とも呼ぶ）を有しており、前記重合体組成物を用いて得られる塗膜は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を有する膜である。この塗膜にはラビング処理を行うことなく、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

[0051] 以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

＜液晶配向膜を有する基板の製造方法＞及び＜液晶表示素子の製造方法＞

本発明の液晶配向膜を有する基板の製造方法は、

[1] (A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子であって、上記式(0)で表される側鎖をさらに有する側鎖型高分子、及び
(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物を、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。

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。

[0052] また、上記得られた基板（第1の基板）の他に、第2の基板を準備することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

第2の基板は、横電界駆動用の導電膜を有する基板に代わって、横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いる以外、上記工程[1]～[111]（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[1']～[111']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。

[0053] 横電界駆動型液晶表示素子の製造方法は、

[1V] 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。

[0054] 以下、本発明の製造方法の有する[1]～[111]、および[1V]の各工程について説明する。

<工程[1]>

工程[1]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であって、上記式(0)で表される側鎖をさらに有する側鎖型高分子、有機溶媒及び、所望により、分子内に1級アミノ基を1個と窒素含有芳香族複素環とを有し、かつ前記1級アミノ基が脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合しているアミン化合物を含有する重合体組成物を塗布して塗膜を形成する。

[0055] <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。

[0056] <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。

[0057] <重合体組成物>

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

本発明の製造方法に用いられる、該重合体組成物は、(A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子；(B) 有機溶媒；及び、所望に応じて(C) 分子内に1級アミノ基を1個と窒素含有芳香族複素環とを有し、かつ前記1級アミノ基が脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合しているアミン化合物を含有する。

[0058] <<(A) 側鎖型高分子>>

(A) 成分は、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子であって、上記式(0)で表される側鎖をさらに有する。

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

(A) 側鎖型高分子は、250nm～400nmの波長範囲の光に反応す

る感光性側鎖を有することが好ましい。

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

[0059] (A) 側鎖型高分子は、主鎖に感光性を有する側鎖が結合しており、光に感応して架橋反応、異性化反応、または光フリース転位を起こすことができる。感光性を有する側鎖の構造は特に限定されないが、光に感応して架橋反応、または光フリース転位を起こす構造が望ましく、架橋反応を起こすものがより望ましい。この場合、熱などの外部ストレスに曝されたとしても、実現された配向制御能を長期間安定に保持することができる。液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜の構造は、そうした特性を満足するものであれば特に限定されないが、側鎖構造に剛直なメソゲン成分を有することが好ましい。この場合、該側鎖型高分子を液晶配向膜とした際に、安定な液晶配向を得ることができる。

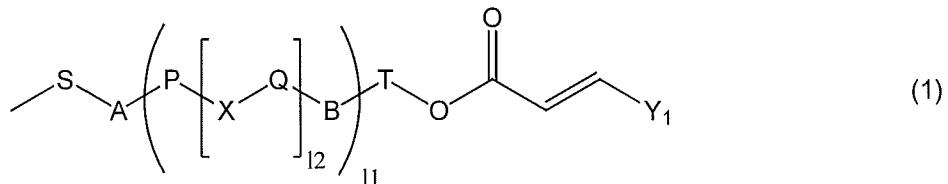
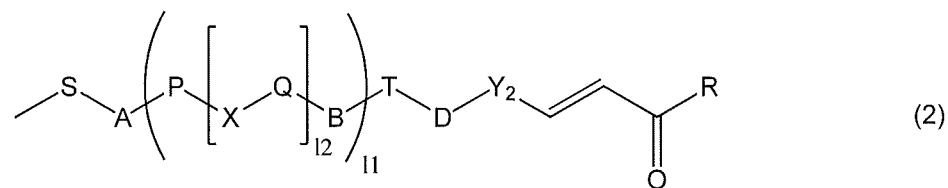
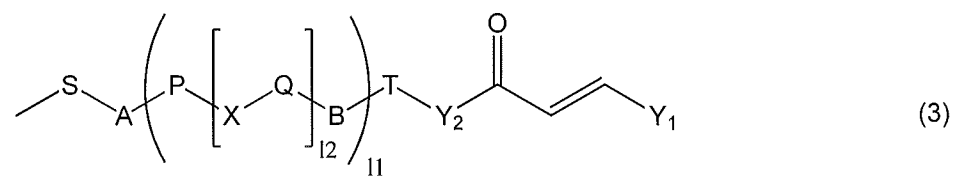
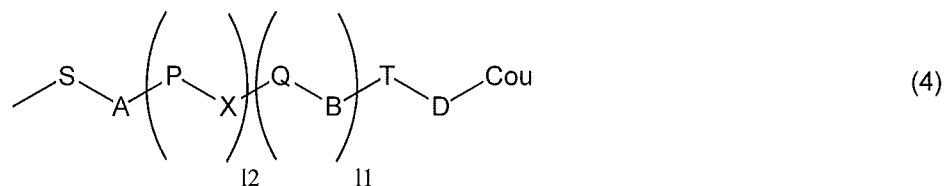
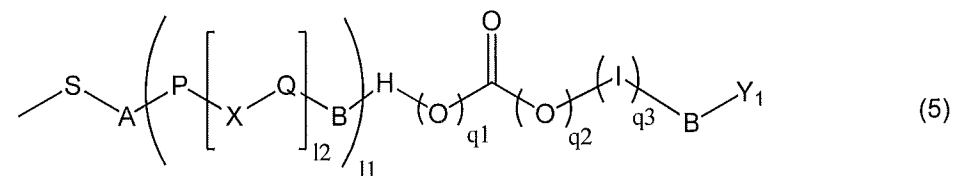
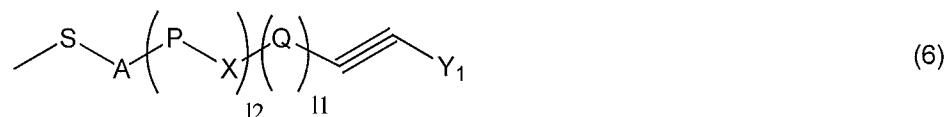
[0060] (A) 側鎖型高分子は、上記式(0)で表される基を有していることにより、電圧保持率(VHR)等の信頼性の高い液晶配向膜を与える。これは、液晶配向膜としたときに、上記式(0)で表される基が架橋剤のように作用することにより、膜密度が向上し、液晶へのイオン性不純物の溶出が低減されるためであると考えられる。

[0061] 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。

[0062] 液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜の構造のより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミ

ド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された主鎖と、上記式(0)で表される基と、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。

[0063] [化12]



[0064] 式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---CONH--- 、 ---NH---CO--- 、 $\text{---CH=CH---CO---O---}$ 、又は $\text{---O---CO---CH=CH---}$ を表す；

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

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

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

Y₂は、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

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Y₁と同じ定義を表す；

Xは、単結合、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡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-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

q₁とq₂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 I 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。

[0065] 側鎖は、下記式 (7)～(10) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、B、D、 Y_1 、X、 Y_2 、及び R は、上記と同じ定義を有する；

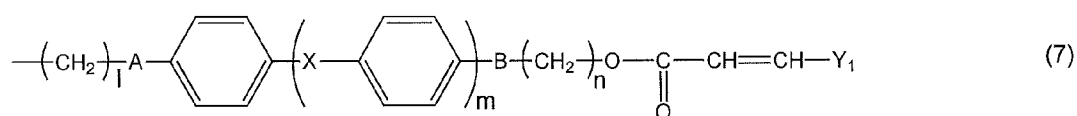
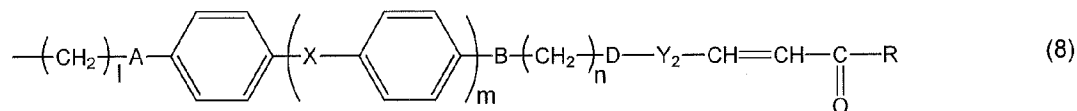
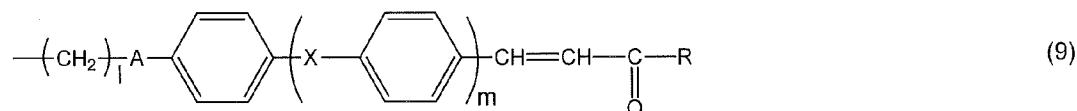
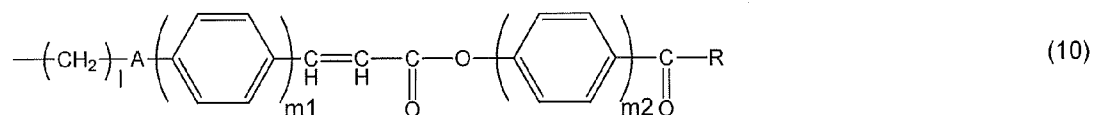
l は 1～12 の整数を表す；

m は、0～2 の整数を表し、 m_1 、 m_2 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。

[0066]

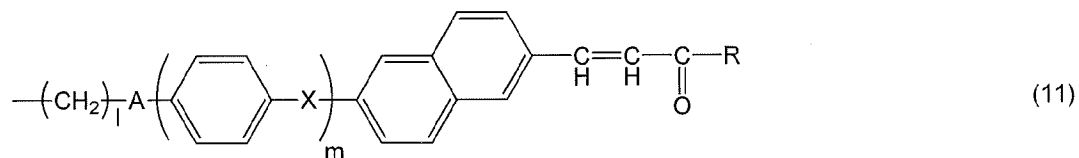
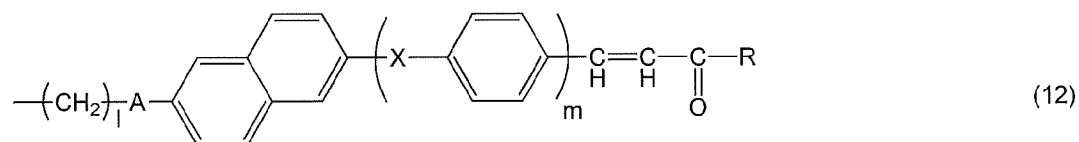
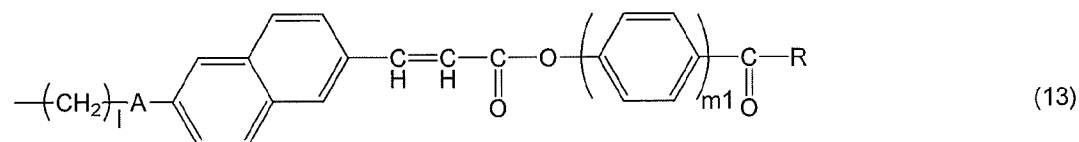
[化13]



[0067] 側鎖は、下記式（１１）～（１３）からなる群から選ばれるいずれか１種の感光性側鎖であるのがよい。

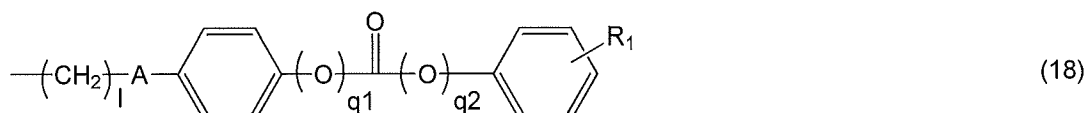
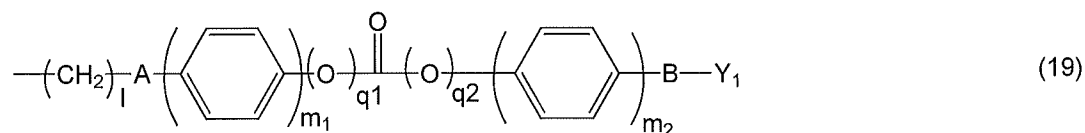
式中、A、X、l、m、m1及びRは、上記と同じ定義を有する。

[0068] [化14]



[0069] 側鎖は、下記式（１４）又は（１５）で表される感光性側鎖であるのがよい。

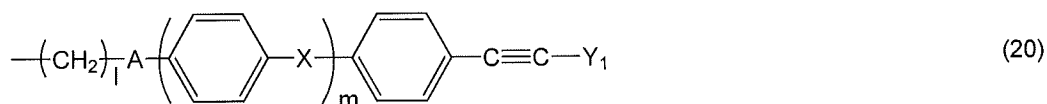
[化17]



[0075] 側鎖は、下記式（20）で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、Y₁、X、l 及びmは上記と同じ定義を有する。

[0076] [化18]



[0077] また、（A）側鎖型高分子は、下記式（21）～（31）からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖を有するのがよい。

式中、A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；

q₁とq₂は、一方が1で他方が0である；

lは1～12の整数を表し、mは0から2の整数を表し、但し、式（23

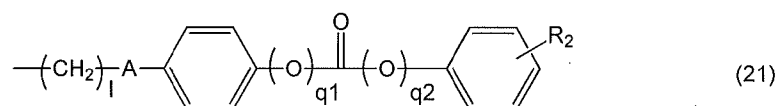
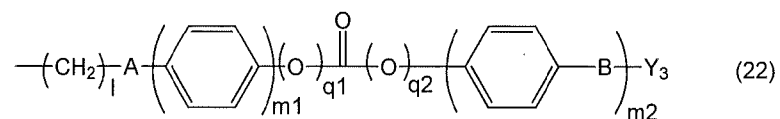
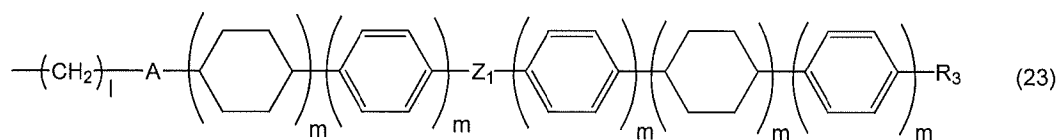
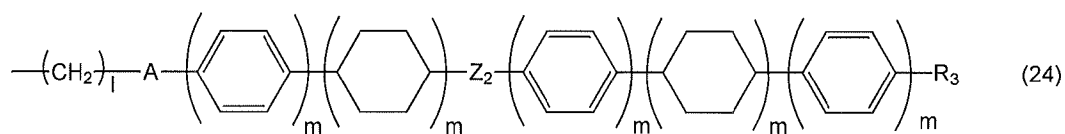
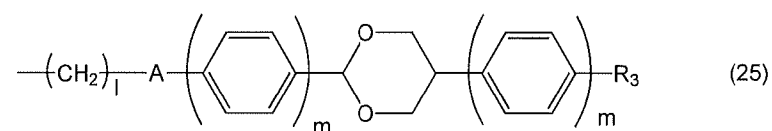
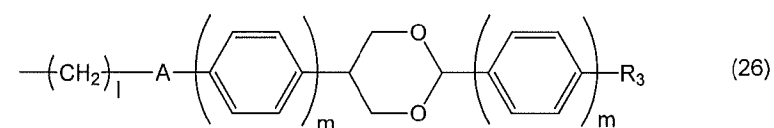
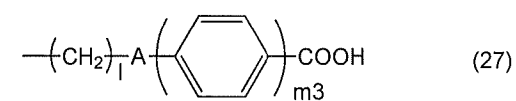
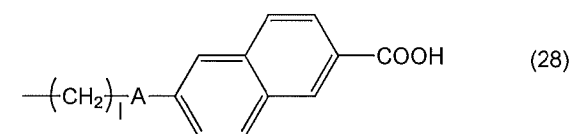
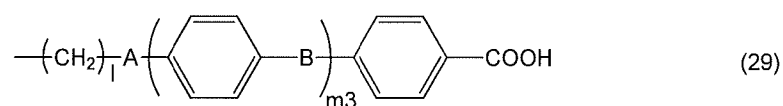
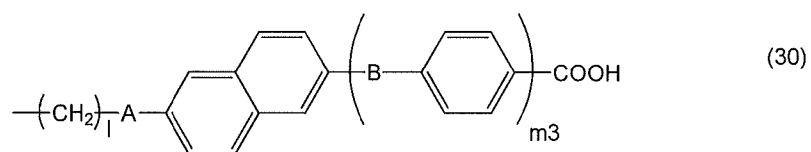
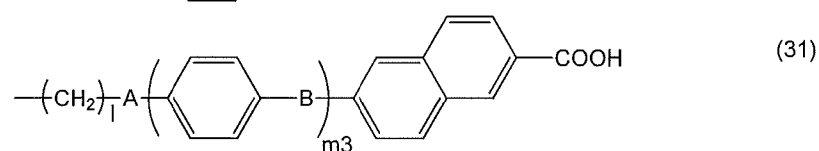
) ~ (24) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (25) ~ (26) において、全ての m の合計は 1 以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に 1 ~ 3 の整数を表す；

R_2 は、水素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、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。

[0078]

[化19]



[0079] <<感光性の側鎖型高分子の製法>>

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

[0080] [式(0)で表される側鎖を有するモノマー]

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

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] オキセタン基を有するモノマーとしては、例えば、オキセタン基を有する(メタ)アクリル酸エステルなどを挙げることができる。このようなモノマーの中では、3-(メタクリロイルオキシメチル)オキセタン、3-(アク

リロイルオキシメチル) オキシタン、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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

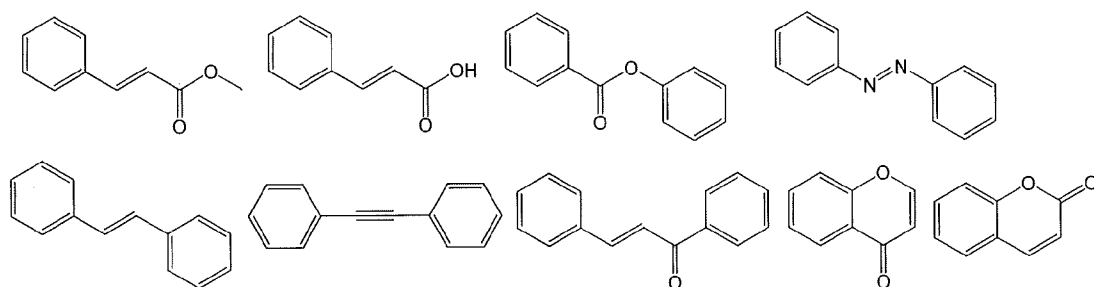
[0088] [光反応性側鎖モノマー]

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

側鎖の有する光反応性基としては下記の構造およびその誘導体が好ましい。

[0089]

[化20]



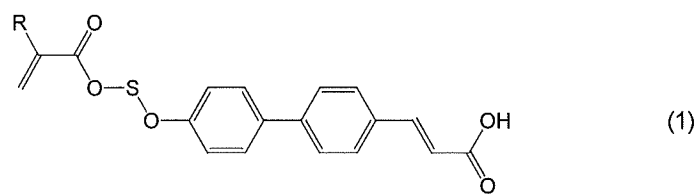
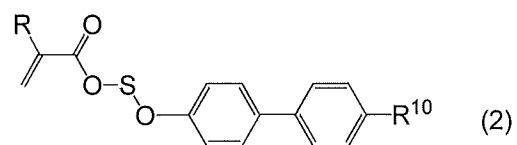
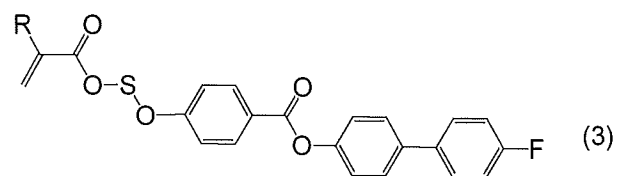
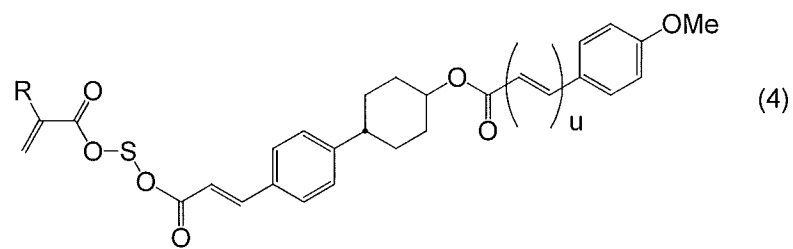
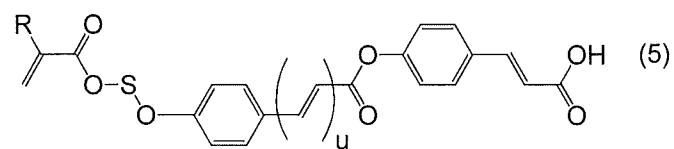
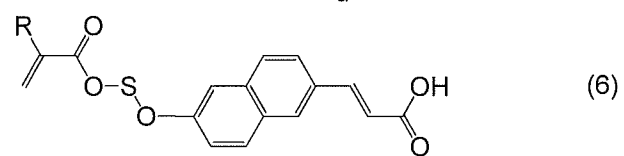
[0090] 光反応性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式（1）～（6）の少なくとも1種からなる感光性側鎖、好ましくは、例えば、上記式（7）～（10）の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式（11）～（13）の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式（14）又は（15）で表される感光性側鎖、上記式（16）又は（17）で表される感光性側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

[0091] 本願は、光反応性及び／又は液晶性側鎖モノマーとして、以下の式（1）～（11）で表される新規化合物（1）～（11）；及び以下の式（12）～（17）で表される化合物（12）～（17）を提供する。

式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す；R¹⁰はBrまたはCNを示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す；uは0または1を表す；及びPyは2-ピリジル基、3-ピリジル基または4-ピリジル基を表す。また、vは1または2を表す。

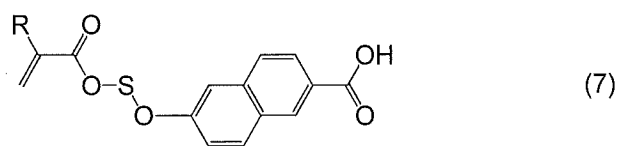
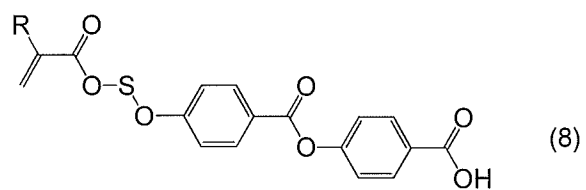
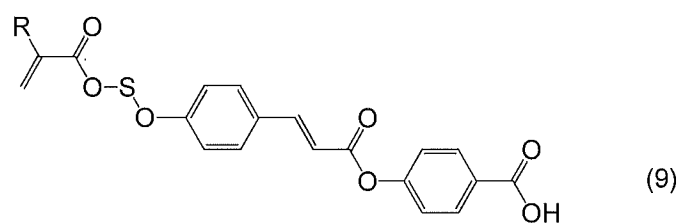
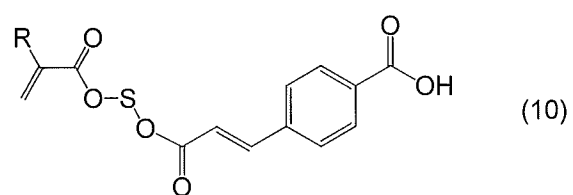
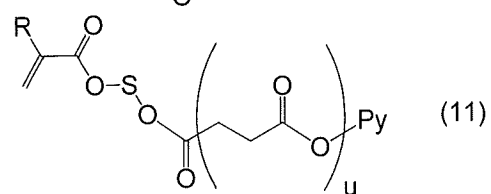
[0092]

[化21]



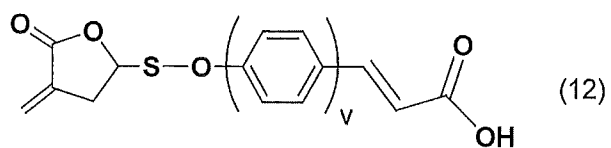
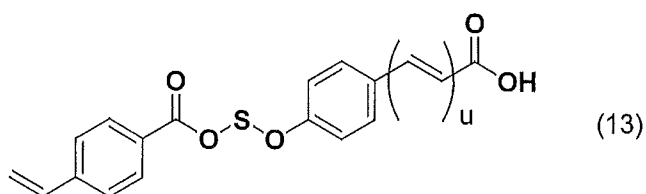
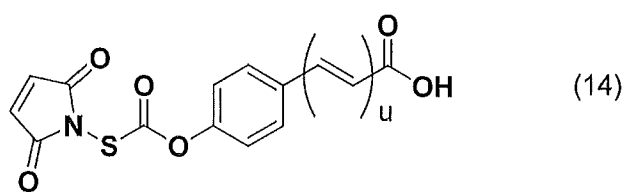
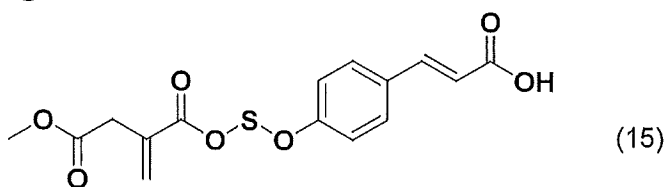
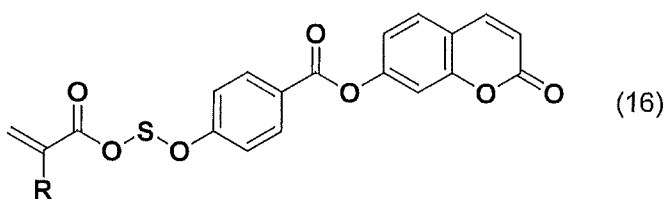
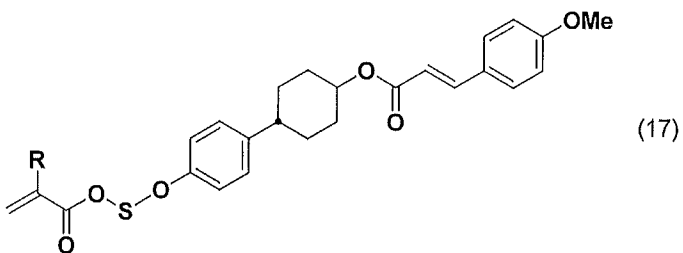
[0093]

[化22]



[0094]

[化23]



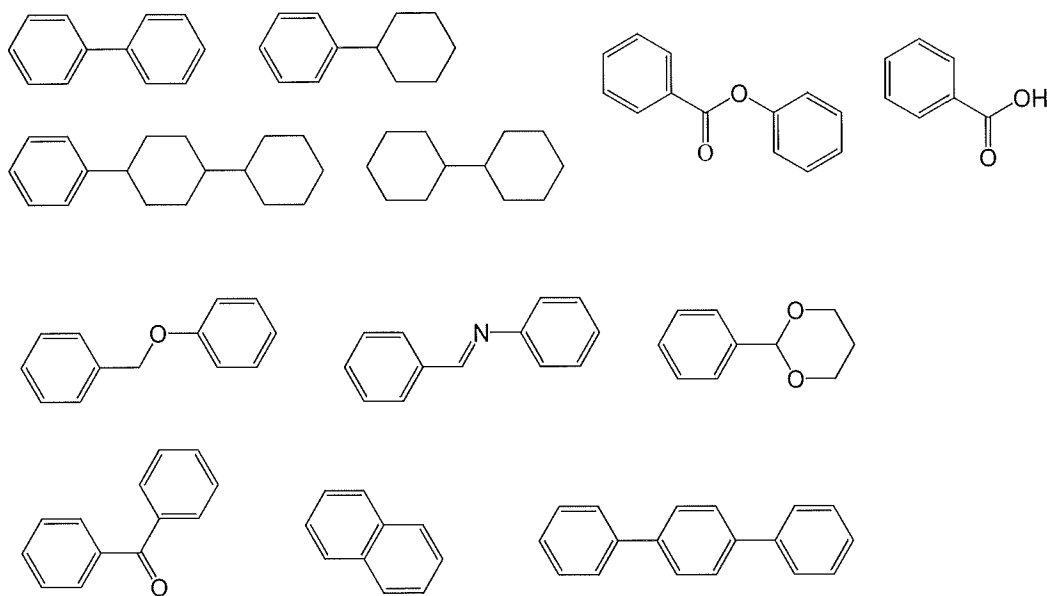
[0095] [液晶性側鎖モノマー]

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。

[0096] [化24]



[0097] 液晶性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、（メタ）アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式（21）～（31）の少なくとも1種からなる側鎖を有する構造であることが好ましい。

[0098] （A）側鎖型高分子は、上述した液晶性を発現する光反応性側鎖モノマーの重合反応により得ることができる。また、液晶性を発現しない光反応性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーとの共重合や、液晶性を発現する光反応性側鎖モノマーと液晶性側鎖モノマーとの共重合によって得ることができる。さらに、液晶性の発現能を損なわない範囲でその他のモノマーと共重合することができる。

[0099] その他のモノマーとしては、例えば工業的に入手できるラジカル重合反応可能なモノマーが挙げられる。

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

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 本発明の側鎖型高分子における式(0)で表される側鎖の含有量は、信頼性の向上、液晶配向性への影響といった点から、0.1モル%~20モル%が好ましく、0.5モル%~10モル%がより好ましく、1モル%~5モル%が更に好ましい。

[0107] 本発明の側鎖型高分子における光反応性側鎖の含有量は、液晶配向性といった点から、20モル%~99.9モル%が好ましく、30モル%~95モル%がより好ましく、40モル%~90モル%が更に好ましい。

[0108] 本発明の側鎖型高分子における液晶性側鎖の含有量は、液晶配向性といった点から、80モル%以下が好ましく、10モル%~70モル%がより好ましく、20モル%~60モル%が更に好ましい。

[0109] 本発明の側鎖型高分子は、上記式(0)で表される側鎖、光反応性側鎖及び液晶性側鎖以外のその他側鎖を含有していてもよい。その含有量は、上記式(0)で表される側鎖、光反応性側鎖及び液晶性側鎖の含有量の合計が100%に満たない場合に、その残りの部分である。

[0110] 本実施の形態の側鎖型高分子の製造方法については、特に限定されるものではなく、工業的に扱われている汎用な方法が利用できる。具体的には、液晶性側鎖モノマーや光反応性側鎖モノマーのビニル基を利用したカチオン重

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

[0111] 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。

[0112] 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ることもできる。

[0113] ラジカル光重合開始剤は、ラジカル重合を光照射によって開始する化合物であれば特に限定されない。このようなラジカル光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、イソプロピルキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メ

チル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、カンファーキノン、ベンズアントロン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4,4'-ジ(ター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(ターブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-(4'-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3',4'-ジメトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2',4'-ジメトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2'-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-ペンチルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N,N-ジ(エトキシカルボニルメチル)]-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2-(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフ

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

[0114] 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。

[0115] 液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の重合反応に用いる有機溶媒としては、生成した高分子が溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

[0116] N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラ

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

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

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] [重合体の回収]

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

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

[0121] 本発明の(A)側鎖型高分子の分子量は、得られる塗膜の強度、塗膜形成時の作業性、および塗膜の均一性を考慮した場合、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量が、2000～1000000が好ましく、より好ましくは、5000～200000である。

[0122] [重合体組成物の調製]

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

[0123] 本実施形態の重合体組成物において、前述の樹脂成分は、全てが上述した液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子であってもよいが、液晶発現能および感光性能を損なわない範囲でそれら以外の他の重合体が混合されていてもよい。その際、樹脂成分中における他の重合体の含有量は、0.5質量%～80質量%、好ましくは1質量%～50質量%である。

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

ではない重合体等が挙げられる。

[0124] <アミン化合物>

本発明に用いられる重合体組成物は、特定のアミン化合物、具体的には分子内に1級アミノ基を1個と窒素含有芳香族複素環とを有し、かつ前記1級アミノ基が脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合しているアミン化合物を有することが好ましい。かかるアミン化合物を含有することにより、液晶配向膜としたときに、イオン性不純物の溶出を低減するとともに、前記の式(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。

[0125] 特定のアミン化合物は、本発明に用いられる重合体組成物が液晶配向膜を形成した際、次の効果 i) 及び／又は i i) を奏するものであれば、特に限定されない。i) 液晶配向膜界面において液晶中のイオン性不純物を吸着するか、及び／又は i i) 向上した電圧保持率を奏する。

[0126] 特定のアミン化合物の量は、上記効果を奏するのであれば、特に限定されないが、本発明に用いられる重合体組成物100質量部中、0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部であるのがよい。

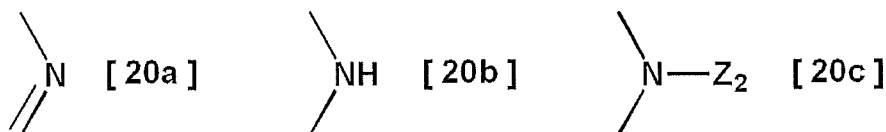
[0127] 脂肪族炭化水素基の具体例として、直鎖状アルキレン基、分岐構造を有するアルキレン基、不飽和結合を有する2価の炭化水素基等を挙げることができる。脂肪族炭化水素基の炭素数は好ましくは1～20であり、より好ましくは1～15であり、更に好ましくは1～10である。

[0128] 2価の非芳香族環式炭化水素基の具体例として、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環、シクロトリデカン環、シクロテトラデカン環、シクロペンタデカン環、シクロヘキサデカン環、シクロヘプタデカン環、シクロオクタデカン環、シクロノナデカン環、シクロイコサン環、トリシクロエイコサン環、トリシクロデコサン環、ビスシクロヘプタン環、デカヒドロナフタレン環、ノルボルネン環、アダマンタン環などが挙げられる。好ましくは炭素数

が3～20からなる環であり、より好ましくは炭素数が3～15からなる環であり、更に好ましくは炭素数が3～10からなる環の非芳香族環式炭化水素基である。

[0129] アミン化合物に含まれる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。

[0130] [化25]

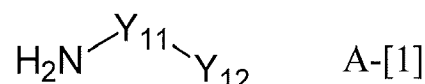


[0131] 具体的には、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、ピラゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、プリン環、チアジアゾール環、ピリダジン環、ピラゾリン環、トリアジン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、チノリン環、フェナントロリン環、インドール環、キノキサリン環、ベンゾチアゾール環、フェノチアジン環、オキサジアゾール環、アクリジン環などを挙げることができる。さらに、これら窒素含有芳香族複素環の炭素原子には、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい。

[0132] より好ましいアミン化合物は、下記の式A－〔1〕（式中、 Y_{11} は脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基を有する2価の有機基であり、 Y_{12} は窒素含有芳香族複素環である）で表されるアミン化合物であるのがよい。式A－〔1〕において、 Y_{12} は脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基を有する2価の有機基であれば特に限定されない。

[0133]

[化26]



[0134] 式A-[1]における好ましい Y_{11} は、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基及び炭素数3～20の非芳香族環式炭化水素基から選ばれる1種を有する2価の有機基であるのがよい。非芳香族環式炭化水素基として、上述した構造を挙げることができる。 Y_{11} は、より好ましくは炭素数1～15の脂肪族炭化水素基、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環、シクロトリデカン環、シクロテトラデカン環、ノルボルネン環、アダマンタン環などが挙げられる。 Y_{11} は、特に好ましくは炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキレン基であるのがよい。

[0135] また、 Y_{11} に含まれる、アミノ基に隣接しない任意の脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基中の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 、2価の環状炭化水素基又は複素環で置き換えられてもよい。また、任意の炭素原子に結合している水素原子は、炭素数1～20の直鎖又は分岐アルキレン基、環状炭化水素基、炭素数1～10のフッ素含有アルキル基、複素環、フッ素原子、水酸基で置き換えられてもよい。

[0136] 2価の環状炭化水素基の具体例として、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラヒドロナフタレン環、アズレン環、インデン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フェナレン環、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオ

クタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環、シクロトリデカン環、シクロテトラデカン環、シクロペンタデカン環、シクロヘキサデカン環、シクロヘプタデカン環、シクロオクタデカン環、シクロノナデカン環、シクロイコサン環、トリシクロエイコサン環、トリシクロデコサン環、ビスシクロヘプタン環、デカヒドロナフタレン環、ノルボルネン環、アダマンタン環などが挙げられる。

[0137] また、2価の複素環の具体例として、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。

[0138] 式A-[1]における Y_{12} は、窒素含有芳香族複素環であり、上述したと同様に、式[20a]、式[20b]、及び式[20c]からなる群から選ばれる少なくとも1個の構造を含有する芳香族環式炭化水素であるのがよい。その具体例としては、上述した構造を挙げることができる。これらのうち、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、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、キノキサリン環、アゼピン環、ジアゼピン環、ナフチリジン環、フェナジン環、フタラジン環が好ましい。

[0139] また、窒素含有芳香族複素環と特定ポリイミド中のカルボキシル基との塩形成や水素結合といった静電的相互作用のしやすさの観点から、 Y_{11} は Y_{12} に含まれる式[20a]、式[20b]、及び式[20c]と隣り合わない置換基と結合していることが好ましい。

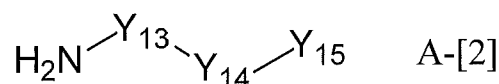
さらに、式A-[1]の Y_{12} である窒素含有芳香族複素環の炭素原子は、ハロゲン原子及び／又は有機基の置換基を有していてもよく、該有機基は酸

素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含有してもよい。

[0140] 式A-[1]における好ましい Y_{11} 及び Y_{12} の組み合わせは、 Y_{11} が、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基及び炭素数3～20の非芳香族環式炭化水素基からなる群から選ばれる1種を有する2価の有機基であり、 Y_{12} が、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、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、キノキサリン環、アゼピン環、ジアゼピン環、ナフチリジン環、フェナジン環、又はフタラジン環である。なお、 Y_{12} の窒素含有芳香族複素環の炭素原子は、ハロゲン原子及び／又は有機基の置換基を有していてもよく、該有機基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含有してもよい。

さらに好ましいアミン化合物としては、下記の式A-[2]（式中、 Y_{13} は炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基であり、 Y_{14} は、単結合、若しくは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は炭素数1～19の2価の有機基である。また、 Y_{13} と Y_{14} が有する炭素原子の合計は1～20である。 Y_{15} は窒素含有芳香族複素環である。）で表されるアミン化合物である。

[0141] [化27]



[0142] 式A-[2]における Y_{13} は、炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基である。その具体例を挙げると、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキレン基、炭素数1～10の不飽和アルキレン基、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環、シクロトリデカン環、シクロテト

ラデカン環、シクロペンタデカン環、シクロヘキサデカン環、シクロヘプタデカン環、シクロオクタデカン環、シクロノナデカン環、シクロイコサン環、トリシクロエイコサン環、トリシクロデコサン環、ビスシクロヘプタン環、デカヒドロナフタレン環、ノルボルネン環、アダマンタン環などである。より好ましくは炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐アルキレン基、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環、シクロトリデカン環、シクロテトラデカン環、ノルボルネン環、アダマンタン環が挙げられる。特に好ましくは炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐アルキレン基である。

[0143] Y_{13} に含まれる、アミノ基に隣接しない任意の脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基中の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、 $-O-Si(CH_3)_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-O-$ 、 $-O-Si(CH_3)_2-O-$ 、2 価の環状炭化水素基又は複素環で置き換えられてもよい。また、任意の炭素原子に結合している水素原子は、炭素数 1 ～ 20 の直鎖又は分岐アルキル基、環状炭化水素基、炭素数 1 ～ 10 のフッ素含有アルキル基、複素環、フッ素原子、水酸基で置き換えられてもよい。ここで言う環状炭化水素基及び複素環は、式 A- [1] における Y_{11} で述べた定義と同意義である。

[0144] 式 A- [2] における Y_{14} は単結合、若しくは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は炭素数 1 ～ 19 の 2 価の有機基である。この炭素数 1 ～ 19 の 2 価の有機基は、炭素原子を 1 ～ 19 個有する 2 価の有機基であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子などを含んでもよい。このような Y_{14} の具体例を以下に挙げる。

[0145] 例えば、単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、炭素数 1 ～ 19 の炭化水素基、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-C$

$\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環、シクロトリデカン環、シクロテトラデカン環、シクロペンタデカン環、シクロヘキサデカン環、シクロヘプタデカン環、シクロオクタデカン環、シクロノナデカン環、シクロイコサン環、トリシクロエイコサン環、トリシクロデコサン環、ビシクロヘプタン環、デカヒドロナフタレン環、ノルボルネン環、アダマンタン環、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラヒドロナフタレン環、アズレン環、インデン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フェナレン環、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、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、オキサゾール環、ピペラジン環、ピペリジン環、ジオキサン環、モルフォリン環等が挙げられる。 Y_{14} として、これらを2種以上含んでもよい。

[0146] かかる2種以上含んだ具体例としては、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{S}-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-$

$\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{S}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-$ 等が挙げられる。

[0147] 式A-[2]における Y_{15} は、窒素含有芳香族複素環であり、式A-[1]における Y_{12} の定義と同じである。その具体例としては、上述した Y_{12} と同じ構造を挙げることができる。これらのうち、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、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、キノキサリン環、アゼピン環、ジアゼピン環、ナフチリジン環、フェナジン環、又はフタラジン環が好ましい。

[0148] また、窒素含有芳香族複素環と特定ポリイミド中のカルボキシル基との塩形成や水素結合といった静電的相互作用のしやすさの観点から、 Y_{14} は Y_{15} に含まれる式[20a]、式[20b]又は式[20c]と隣り合わない炭素原子と結合していることが好ましい。

さらに、式A-[2]の Y_{15} である窒素含有芳香族複素環の炭素原子はハロゲン原子及び／又は有機基の置換基を有していてもよく、該有機基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含有してもよい。

[0149] 式A-[2]における Y_{13} 、 Y_{14} 及び Y_{15} の好ましい組み合わせは、 Y_{13} が、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキレン基、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環、シクロトリデカン環、シクロテトラデカン環、ノルボルネン環又はアダマンタン環であり、 Y_{14} が、単結合、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、 $-O-Si(CH_3)_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-O-$ 、 $-O-Si(CH_3)_2-O-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-NH-CH_2-$ 、 $-NH-C_2H_4-$ 、 $-NH-C_3H_6-$ 、 $-NH-C_4H_8-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-S-C_2H_4-$ 、 $-S-C_3H_6-$ 、 $-S-C_4H_8-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-O-C_2H_4-$ 、 $-O-C_3H_6-$ 、 $-O-C_4H_8-$ 、 $-NH-CO-CH_2-$ 、 $-NH-CO-C_2H_4-$ 、 $-NH-CO-C_3H_6-$ 、 $-NH-CO-C_4H_8-$ 、 $-CO-CH_2-$ 、 $-CO-C_2H_4-$ 、 $-CO-C_3H_6-$ 、 $-CO-C_4H_8-$ 、 $-CO-NH-CH_2-$ 、 $-CO-NH-C_2H_4-$ 、 $-CO-NH-C_3H_6-$ 、 $-CO-NH-C_4H_8-$ 、 $-NH-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-NH-C_2H_4-CH(CH_3)-$ 、 $-NH-C_3H_6-CH(CH_3)-$ 、 $-NH-C_4H_8-CH(CH_3)-$ 、 $-S-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-S-C_2H_4-CH(CH_3)-$ 、 $-S-C_3H_6-CH(CH_3)-$ 、 $-S-C_4H_8-CH(CH_3)-$ 、 $-O-CH_3-CH(CH_3)-$ 、 $-O-C_2H_4-CH(CH_3)-$ 、 $-O-C_3H_6-CH(CH_3)-$ 、 $-O-C_4H_8-CH(CH_3)-$ 、 $-NH-CO-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-NH-CO-C_2H_4-CH(CH_3)-$ 、 $-NH-CO-C_3H_6-CH(CH_3)-$ 、 $-NH-CO-C_4H_8-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-CH_2-$ 、 $-CH$

(OH) - C₂H₄ -, -CH(OH) - C₃H₆ -, -CH(OH) - C₄H₈ -, -CH(CH₂OH) - CH₂ -, -CH(CH₂OH) - C₂H₄ -, -CH(CH₂OH) - C₃H₆ -, -CH(CH₂OH) - C₄H₈ -, -NH-CH(CH₂OH) - CH₂ -, -CO-NH-CH(CH₂OH) - CH₂ -, -NH-CO-CH(CH₂OH) - CH₂ -, -CO-CH(CH₂OH) - CH₂ -, -S-CH(CH₂OH) - CH₂ -, -O-CH(CH₂OH) - CH₂ -, -CH(N(CH₃)₂) -, -C₆H₄-O-, -C₆H₄-NH-, -C₆H₄-CO-NH-, -C₆H₄-NH-CO-, -C₆H₄-CO-, -C₆H₄-CH₂ -, -C₆H₄-S-, シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環、ノルボルネン環、アダマンタン環、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラヒドロナフタレン環、アズレン環、インデン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フェナレン環であり、Y₁₅が、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、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、キノキサリン環、アゼピン環、ジアゼピン環、ナフチリジン環、フェナジン環、又はフタラジン環である。なお、Y₁₅の窒素含有芳香族複素環の炭素原子は、ハロゲン原子及び／又は有機基の置換基を有していてもよく、該有機基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含有してもよい。

[0150] 式A-[2]におけるY₁₃、Y₁₄及びY₁₅のより好ましい組み合わせは、Y₁₃が、炭素数1～5の直鎖又は分岐アルキレン基、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、ノルボルネン環、又はアダマンタン環であり、Y₁₄が、単結合、炭素数1～5の直鎖又は分岐アルキレン基、-O-, -NH-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -CO-, -S-, -S(O)₂ -, -CH(OH)-, -NH-CH₂-, -S-CH₂-, -O-CH₂-,

$-O-C_2H_4-$ 、 $-NH-CO-CH_2-$ 、 $-CO-CH_2-$ 、 $-CO-NH-$
 $-CH_2-$ 、 $-NH-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-S-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-O-CH_3-CH(CH_3)-$ 、 $-NH-CO-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-CH_2-$ 、 $-CH(OH)-C_2H_4-$ 、 $-CH(CH_2OH)-CH_2-$ 、 $-NH-CH(CH_2OH)-CH_2-$ 、 $-CO-NH-CH(CH_2OH)-CH_2-$ 、 $-NH-CO-CH(CH_2OH)-CH_2-$ 、 $-CO-CH(CH_2OH)-CH_2-$ 、 $-S-CH(CH_2OH)-CH_2-$ 、 $-O-CH(CH_2OH)-CH_2-$ 、 $-CH(N(CH_3)_2)-$ 、 $-C_6H_4-O-$ 、 $-C_6H_4-NH-$ 、 $-C_6H_4-CO-NH-$ 、 $-C_6H_4-NH-CO-$ 、 $-C_6H_4-CO-$ 、 $-C_6H_4-CH_2-$ 、 $-C_6H_4-S-$ 、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、ノルボルネン環、アダマンタン環、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラヒドロナフタレン環、アズレン環、インデン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環、又はフェナレン環であり、 Y_{15} が、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、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、キノキサリン環、アゼピン環、ジアゼピン環、ナフチリジン環、フェナジン環、又はフタラジン環である。なお、 Y_{15} の窒素含有芳香族複素環の炭素原子は、ハロゲン原子及び／又は有機基の置換基を有していてもよく、該有機基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含有してもよい。

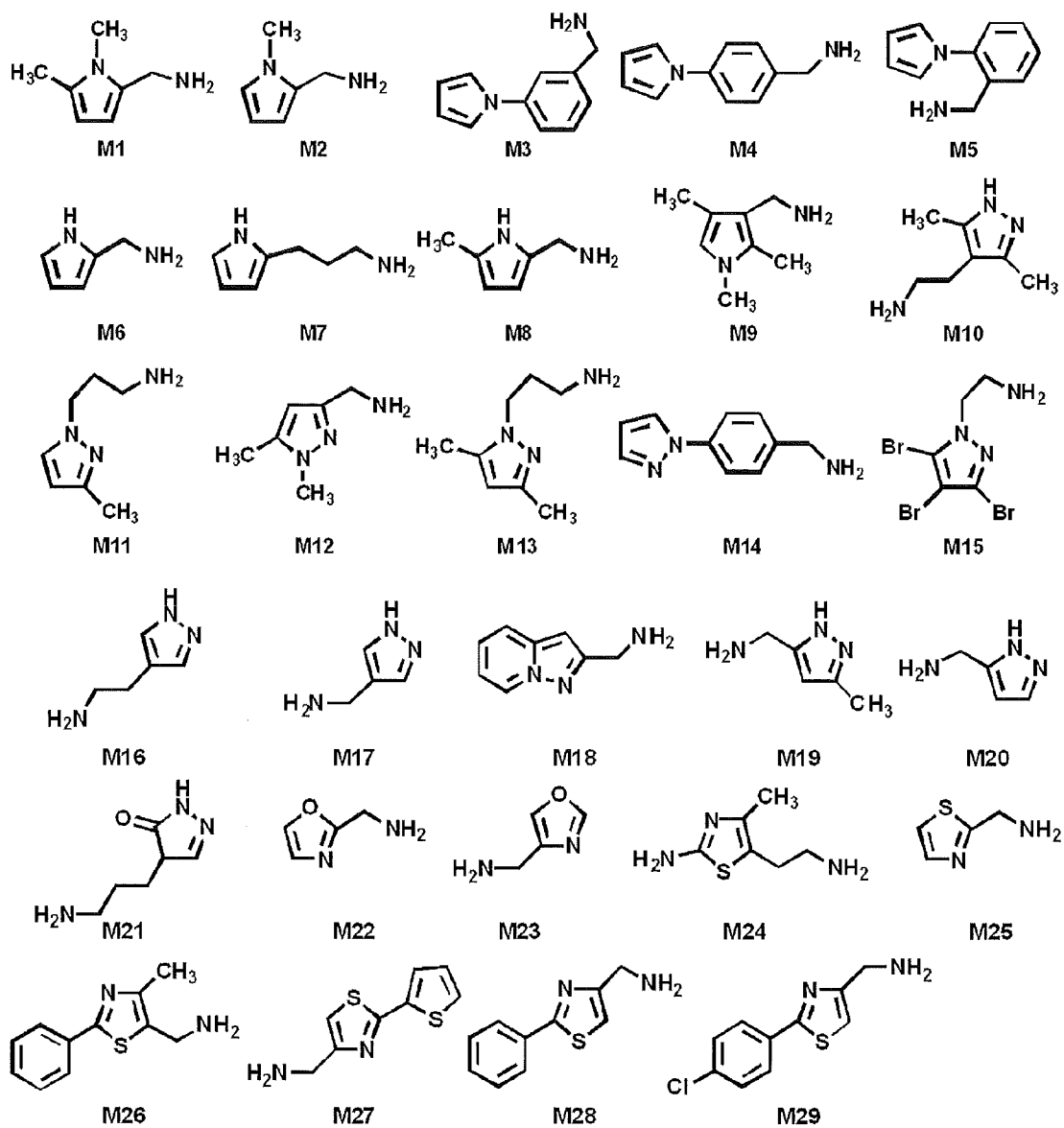
[0151] 式A-[2]における Y_{13} 、 Y_{14} 及び Y_{15} のさらに好ましい組み合わせは、 Y_{13} が、炭素数1～5の直鎖又は分岐アルキレン基、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、又はシクロヘキサン環であり、 Y_{14} が、単結合、炭素数1～5の直鎖又は分岐アルキレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-NH-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-NH-CO-CH_2-$ 、 $-CO-CH_2-$ 、 $-CO-NH-CH_2-$ 、 $-NH-$

$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-$ 、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、ノルボルネン環、アダマンタン環、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラヒドロナフタレン環、フルオレン環、又はアントラセン環であり、 Y_{15} が、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、又はベンゾイミダゾール環である。なお、 Y_{15} の窒素含有芳香族複素環の炭素原子は、ハロゲン原子及び／又は有機基の置換基を有していてもよく、該有機基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含有してもよい。

[0152] 式A-[2]における Y_{13} 、 Y_{14} 及び Y_{15} の特に好ましい組み合わせは、 Y_{13} が、炭素数1～5の直鎖又は分岐アルキレン基、シクロブタン環、又はシクロヘキサン環であり、 Y_{14} が、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、又はアントラセン環であり、 Y_{15} が、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、又はピリミジン環である。なお、 Y_{15} の窒素含有芳香族複素環の炭素原子は、ハロゲン原子及び／又は有機基の置換基を有していてもよく、該有機基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含有してもよい。

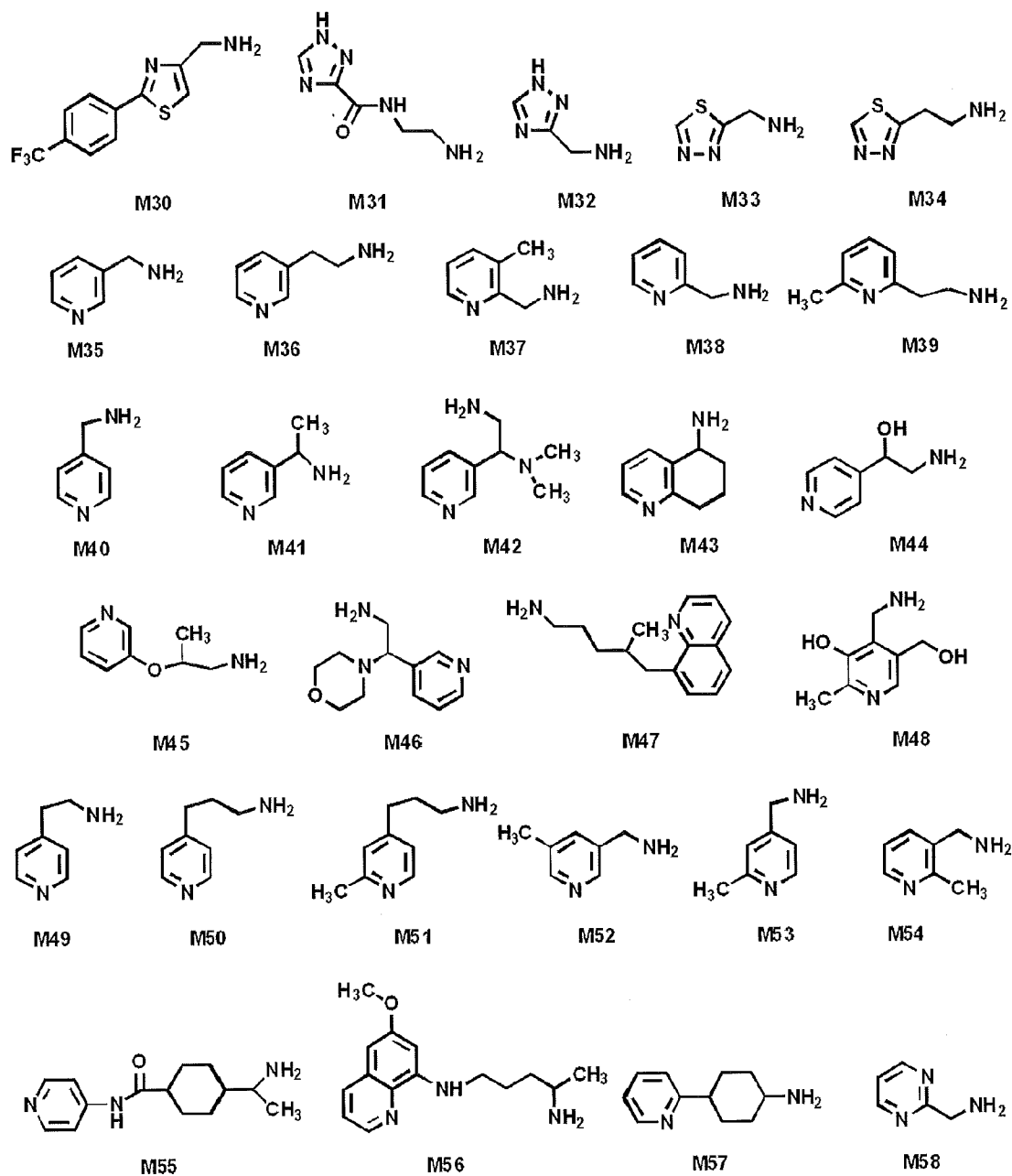
[0153] 本発明の(B)成分の特定のアミン化合物の具体例として、M1～M156の化合物を挙げることができる。

[0154] [化28]



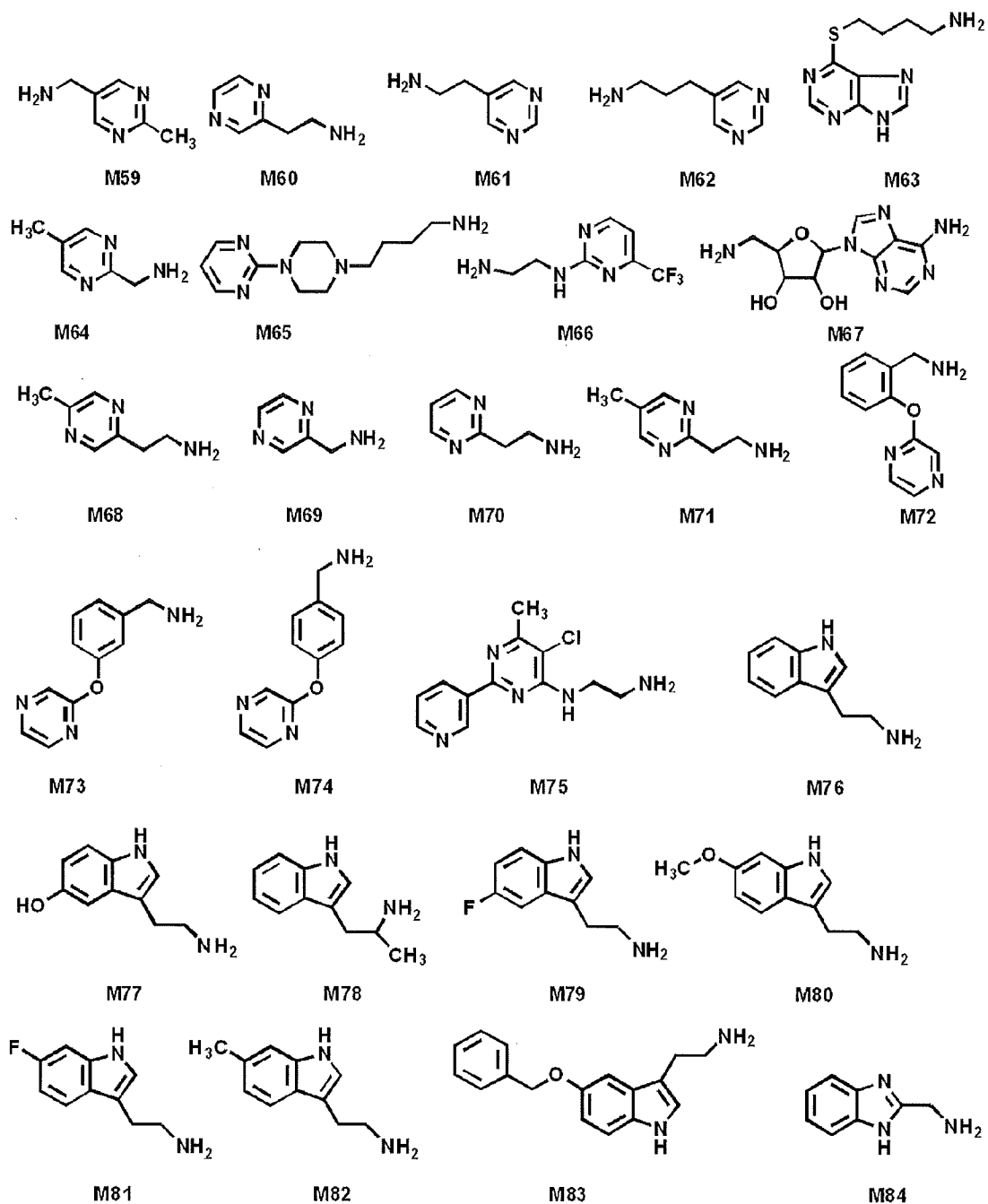
[0155]

[化29]



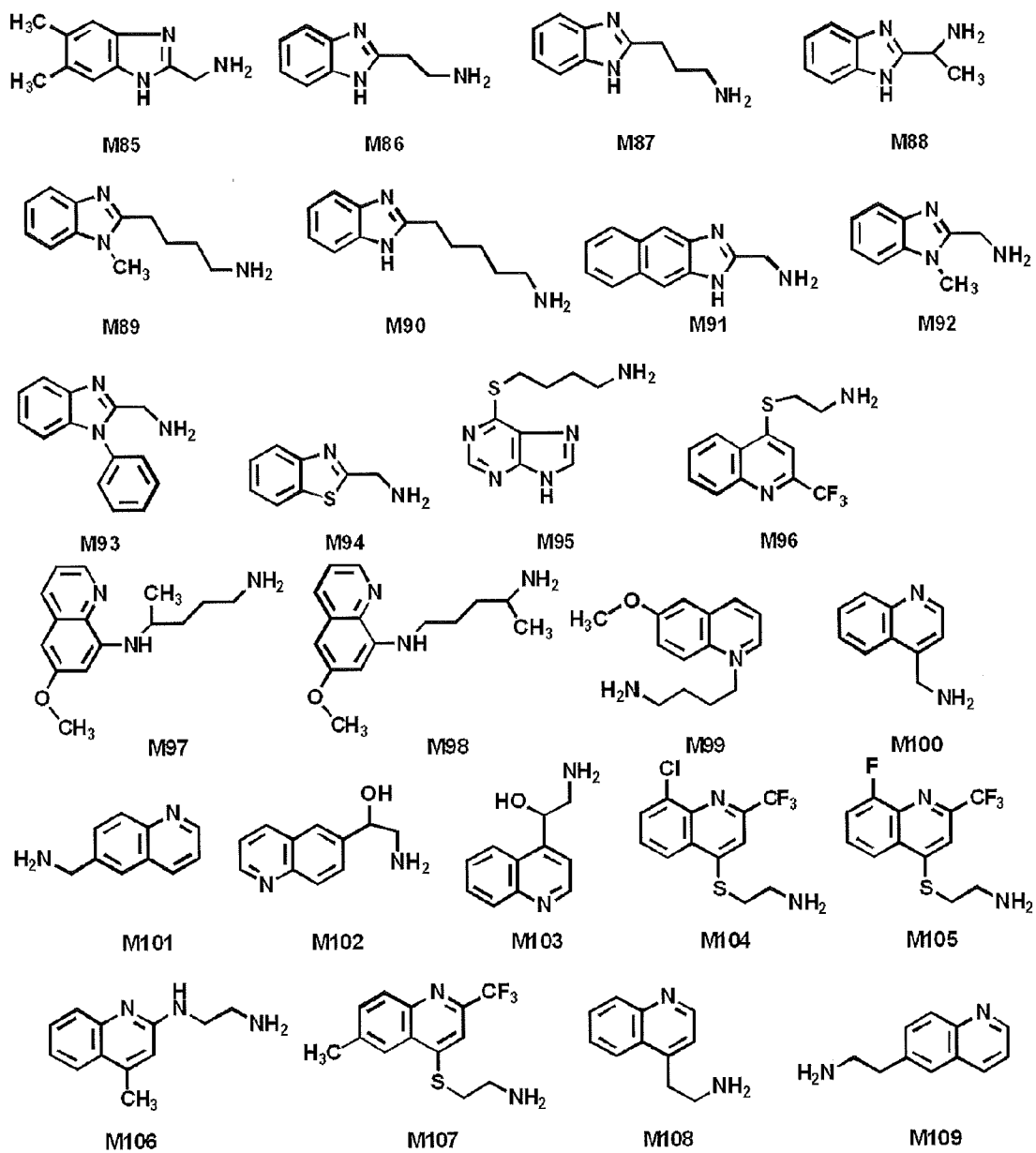
[0156]

[化30]



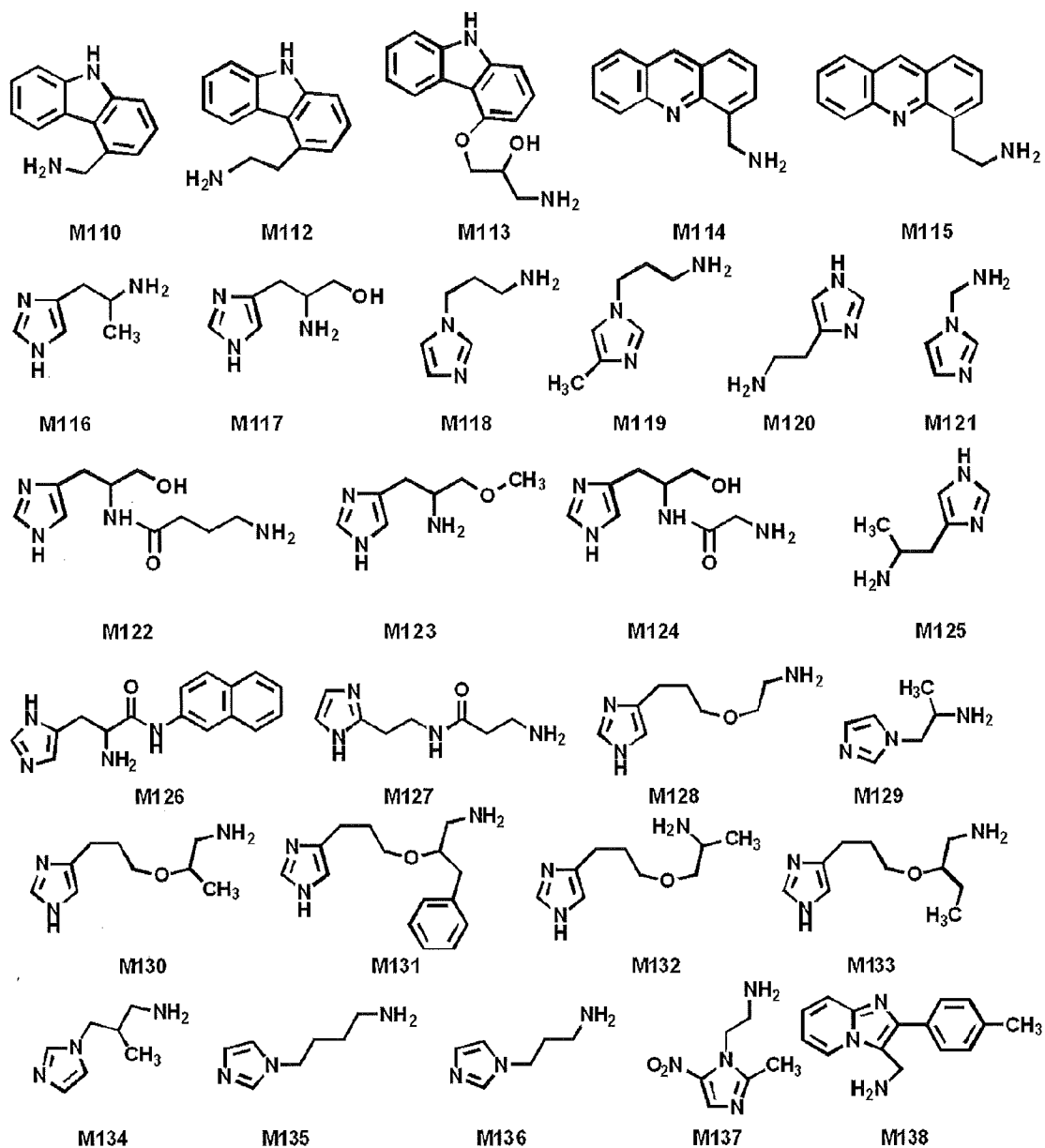
[0157]

[化31]



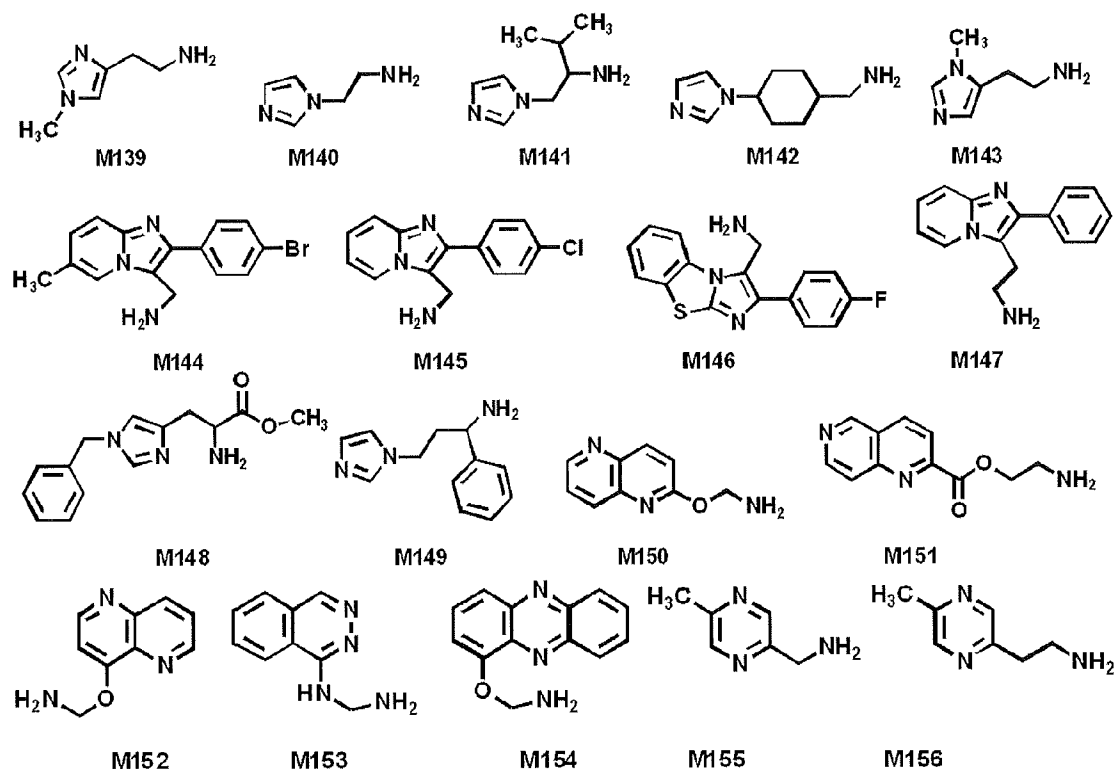
[0158]

[化32]



[0159]

[化33]



[0160] より好ましい化合物としては、M6～M8、M10、M16～M21、M31～M36、M40～M45、M47～M57、M59～M63、M68、M69、M72～M82、M95～M98、M100～M103、M108～M125、M128～M137、M139～M143、M149～M156が挙げられる。さらに好ましいのは、M6～M8、M16～M20、M32～M36、M40、M41、M44、M49～M54、M59～M62、M68、M69、M75～M82、M100～M103、M108～M112、M114～M116、M118～M121、M125、M134～M136、M139、M140、M143、M150、M152～M156である。

[0161] <有機溶媒>

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

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

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

より具体的には、例えば、エフトップ（登録商標）３０１、ＥＦ３０３、ＥＦ３５２（トーケムプロダクツ社製）、メガファック（登録商標）Ｆ１７１、Ｆ１７３、Ｒ－３０（ＤＩＣ社製）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１（住友スリーエム社製）、アサヒガード（登録商標）ＡＧ７１０（旭硝子社製）、サーフロン（登録商標）Ｓ－３８２、ＳＣ１０１、ＳＣ１０２、ＳＣ１０３、ＳＣ１０４、ＳＣ１０５、ＳＣ１０６（ＡＧＣセイミケミカル社製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、重合体組成物に含有される樹脂成分の１００質量部に対して、好ましくは０．０１質量部～２質量部、より好ましくは０．０１質量部～１質量部である。

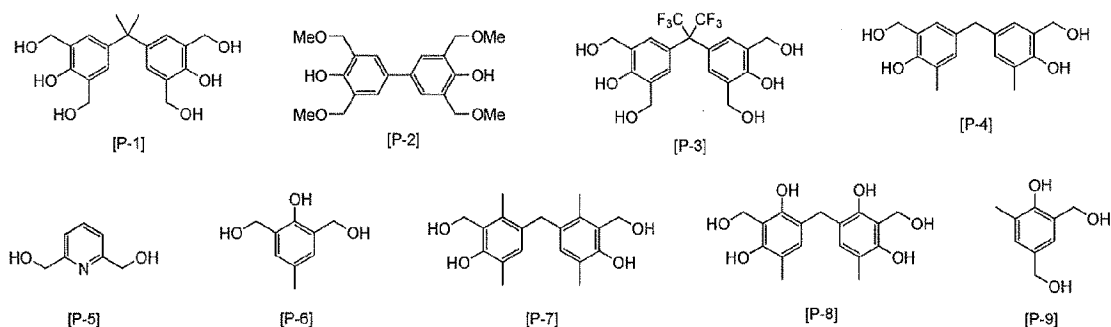
[0166] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、次に示す官能性シラン含有化合物などが挙げられる。

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。

[0167] さらに、基板と液晶配向膜の密着性の向上に加え、液晶表示素子を構成した時のバックライトによる電気特性の低下等を防ぐ目的で、以下のようなフェノプラスチック系やエポキシ基含有化合物の添加剤を、重合体組成物中に含有させても良い。具体的なフェノプラスチック系添加剤を以下に示すが、この構造に限定されない。

[0168] [化34]



[0169] 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-ジグリシジリアルミノメチル)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。

[0170] 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。

[0171] 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-ピ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

ー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
ー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。

[0172] 重合体組成物には、上述したものその他、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。

[0173] 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。

[0174] 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[II]工程の前に塗膜の形成された基板を室温にまで冷却する工程を設けることも可能である。

[0175] <工程[II]>

工程[II]では、工程[I]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する。塗膜の膜面に偏光した紫外線を照射する場合、基板に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。使用する紫外線としては、波長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。

[0176] 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。

[0177] <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。

[0178] 加熱温度は、側鎖型高分子が液晶性を発現する温度（以下、液晶発現温度という）の温度範囲内であることが好ましい。塗膜のような薄膜表面の場合、塗膜表面の液晶発現温度は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子をバルクで観察した場合の液晶発現温度よりも低いことが予想される。このため、加熱温度は、塗膜表面の液晶発現温度の温度範囲内であることがより好ましい。すなわち、偏光紫外線照射後の加熱温度の温度範囲は、使用する側鎖型高分子の液晶発現温度の温度範囲の下限より１０℃低い温度を下限とし、その液晶温度範囲の上限より１０℃低い温度を上限とする範囲の温度であることが好ましい。加熱温度が、上記温度範囲よりも低いと、塗膜における熱による異方性の増幅効果が不十分となる傾向があり、また加熱温度が、上記温度範囲よりも高すぎると、塗膜の状態が等方性の液体状態（等方相）に近くなる傾向があり、この場合、自己組織化によって一方向に再配向することが困難になることがある。

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

[0179] 加熱後に形成される塗膜の厚みは、工程 [Ⅰ] で記した同じ理由から、好ましくは５ｎｍ～３００ｎｍ、より好ましくは５０ｎｍ～１５０ｎｍであるのがよい。

[0180] 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。

[0181] <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。

[0182] 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。

[0183] 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。

[0184] 以下、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた実施の形態を第1の形態、光反応性基として光フリース転位基又は異性化を起こす基を有する構造の側鎖型高分子を用いた実施の形態を第2の形態と称して説明する。

[0185] 図1は、本発明における第1の形態において、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図1(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図1(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図1(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が小さい場合、すなわち、本発明の第1の形態において、[11]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~15%の範囲内である場合の模式図である。

[0186] 図2は、本発明における第1の形態において、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図2(a)は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図2(b)は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図2(c)は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が大きい場合、すなわち、本発明の第1の形態において、[11]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の15%~70%の範囲内である場合の模式図である。

[0187] 図3は、本発明における第2の形態において、光反応性基として光異性化

性基か、上述の式（１８）で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図３（ａ）は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図３（ｂ）は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図３（ｃ）は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が小さい場合、すなわち、本発明の第２の態様において、〔１１〕工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の１％～７０％の範囲内である場合の模式図である。

[0188] 図４は、本発明における第２の形態において、光反応性基として上述の式（１９）で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図４（ａ）は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図４（ｂ）は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図４（ｃ）は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が大きい場合、すなわち、本発明の第２の態様において、〔１１〕工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の１％～７０％の範囲内である場合の模式図である。

[0189] 本発明における第１の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、〔１１〕工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の１％～１５％の範囲内である場合は、まず、基板上に塗膜１を形成する。図１（ａ）に示すように、基板上に形成された塗膜１では、側鎖２がランダムに配列する構造を有する。塗膜１の側鎖２のランダム配列に従い、側鎖２のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その塗膜１は等方性である。

[0190] 本発明における第１の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、〔１１〕工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の１５％～７０％の範囲内である場合は、まず、基板上に塗膜３を形成する。図２（ａ）に示すように、基板上に形成された塗膜３では、側鎖４がランダムに配列する

構造を有する。塗膜 3 の側鎖 4 のランダム配列に従い、側鎖 4 のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その塗膜 2 は等方性である。

[0191] 本発明における第 2 の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、光異性化性基か、上述の式 (18) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いた場合において、[11] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1%~70% の範囲内である場合は、先ず、基板上に塗膜 5 を形成する。図 3 (a) に示すように、基板上に形成された塗膜 5 では、側鎖 6 がランダムに配列する構造を有する。塗膜 5 の側鎖 6 のランダム配列に従い、側鎖 6 のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その側鎖型高分子膜 5 は等方性である。

[0192] 本発明における第 2 の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、上述の式 (19) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いた場合において、[11] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1%~70% の範囲内である場合は、先ず、基板上に塗膜 7 を形成する。図 4 (a) に示すように、基板上に形成された塗膜 7 では、側鎖 8 がランダムに配列する構造を有する。塗膜 7 の側鎖 8 のランダム配列に従い、側鎖 8 のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その塗膜 7 は等方性である。

[0193] 本実施の第 1 の形態で、[11] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 1%~15% の範囲内である場合において、この等方性の塗膜 1 に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図 1 (b) に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖 2 のうちの感光性基を有する側鎖 2 a の感光性基が優先的に二量化反応などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖 2 a の密度が照射紫外線の偏光方向で僅かに高くなり、結果として塗膜 1 に非常に小さな異方性が付与される。

[0194] 本実施の第 1 の形態で、[11] 工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の 15%~70% の範囲内である場合において、この等方性の塗膜 3 に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図 2 (b) に示すよ

うに、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖4のうちの感光性基を有する側鎖4aの感光性基が優先的に二量化反応などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖4aの密度が照射紫外線の偏光方向で高くなり、結果として塗膜3に小さな異方性が付与される。

[0195] 本実施の第2の形態で、光異性化性基か、上述の式(18)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いて、[11]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~15%の範囲内である場合において、この等方性の塗膜5に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図3(b)に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖6のうちの感光性基を有する側鎖6aの感光性基が優先的に光フリース転位などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖6aの密度が照射紫外線の偏光方向で僅かに高くなり、結果として塗膜5に非常に小さな異方性が付与される。

[0196] 本実施の第2の形態で、上述の式(19)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた塗膜を用いて、[11]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合において、この等方性の塗膜7に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図4(b)に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖8のうちの感光性基を有する側鎖8aの感光性基が優先的に光フリース転位などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖8aの密度が照射紫外線の偏光方向で高くなり、結果として塗膜7に小さな異方性が付与される。

[0197] 次いで、本実施の第1の形態で、[11]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~15%の範囲内である場合において、偏光照射後の塗膜1を加熱し、液晶状態にする。すると図1(c)に示すように、塗膜1では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた架橋反応の量が異なっている。この場合、照射紫外線の偏光方向と平行方向に生じた架橋反応の量が非常に小さいため、この架橋反応部位は可塑

剤としての働きをする。そのため、照射紫外線の偏光方向と垂直方向の液晶性が平行方向の液晶性より高くなり、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖2が再配向する。その結果、光架橋反応で誘起された塗膜1の非常に小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜1においてより大きな異方性が付与されることになる。

[0198] 同様に、本実施の第1の形態で、[11]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の15%~70%の範囲内である場合において、偏光照射後の塗膜3を加熱し、液晶状態にする。すると図2(c)に示すように、側鎖型高分子膜3では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた架橋反応の量が異なっている。そのため、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖4が再配向する。その結果、光架橋反応で誘起された塗膜3の小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜3においてより大きな異方性が付与されることになる。

[0199] 同様に、本実施の第2の形態で、光異性化性基か、上述の式(18)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた塗膜を用いて、[11]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合において、偏光照射後の塗膜5を加熱し、液晶状態にする。すると図3(c)に示すように、塗膜5では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた光フリース転位反応の量が異なっている。この場合、照射紫外線の偏光方向と垂直方向に生じた光フリース転位体の液晶配向力が反応前の側鎖の液晶配向力より強いため、照射紫外線の偏光方向と垂直な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖6が再配向する。その結果、光フリース転位反応で誘起された塗膜5の非常に小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜5においてより大きな異方性が付与されることになる。

[0200] 同様に、本実施の第2の形態で、上述の式(19)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた塗膜を用いて、[11]工程の紫外線照射量が、 ΔA を最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内

である場合において、偏光照射後の塗膜 7 を加熱し、液晶状態にする。すると図 4 (c) に示すように、側鎖型高分子膜 7 では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた光フリース転位反応の量が異なっている。光フリース転位体 8 (a) のアンカリング力は転位前の側鎖 8 より強いため、ある一定量以上の光フリース転位体が生じると、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖 8 が再配向する。その結果、光フリース転位反応で誘起された塗膜 7 の小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜 7 においてより大きな異方性が付与されることになる。

[0201] 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。

[0202] 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。

[0203] 本発明に用いられる塗膜への高効率な異方性の導入に最適な偏光紫外線の照射量は、その塗膜において感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する量を最適にする偏光紫外線の照射量に対応する。本発明に用いられる塗膜に対して偏光した紫外線を照射した結果、光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する側鎖の感光性基が少ないと、十分な光反応量とならない。その場合、その後に加熱しても十分な自己組織化は進行しない。一方、本発明に用いられる塗膜で、光架橋性基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、架橋反応する側鎖の感光性基が過剰となると側鎖間での架橋反応が進行しすぎることになる。その場合、得られる膜は剛直になって、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。また、本発明に用いられる塗膜で、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、光フリース転位反応する側鎖の感光性基が過剰となると、塗膜の液晶性が低下しすぎることに

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。

[0204] 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。

[0205] 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。

[0206] 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。

[0207] 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。

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] 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。

[0211] 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

[0212] 実施例で使用するメタクリルモノマーMA1、MA2、エポキシ側鎖を有するモノマーとしてGMA、HBAGE、G1並びに添加剤T1を以下に示す。

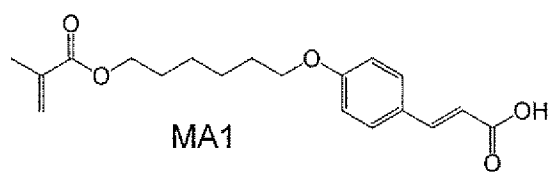
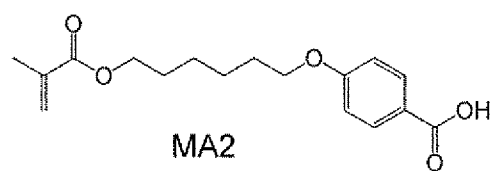
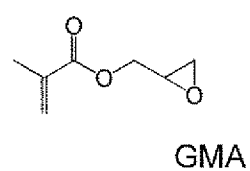
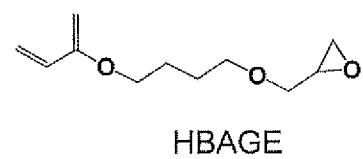
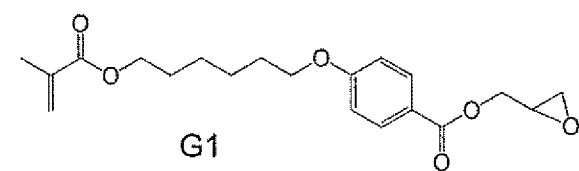
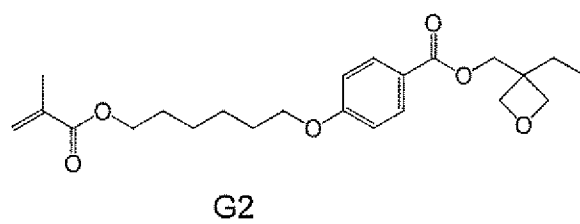
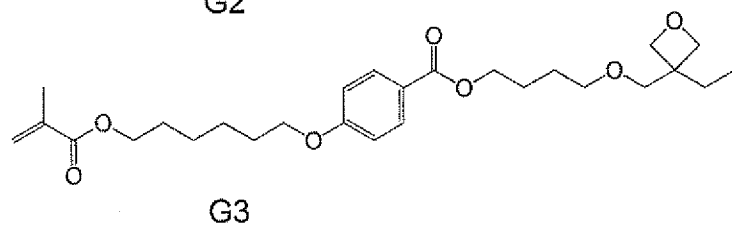
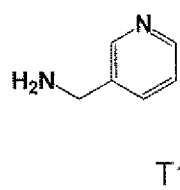
[0213] なお、MA1及びMA2は、それぞれ、次のようにして合成した。即ち、MA1は特許文献(WO2011-084546)に記載の合成法にて合成した。MA2は特許文献(特開平9-118717)に記載の合成法にて合成した。

G 1 は下記合成例 1 に記載の合成法にて合成した。

GMA（メタクリル酸グリシジル）、HBAGE（ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル）、添加剤 T 1（3-アミノメチルピリジン）は、市販購入可能であるものを用いた。

[0214]

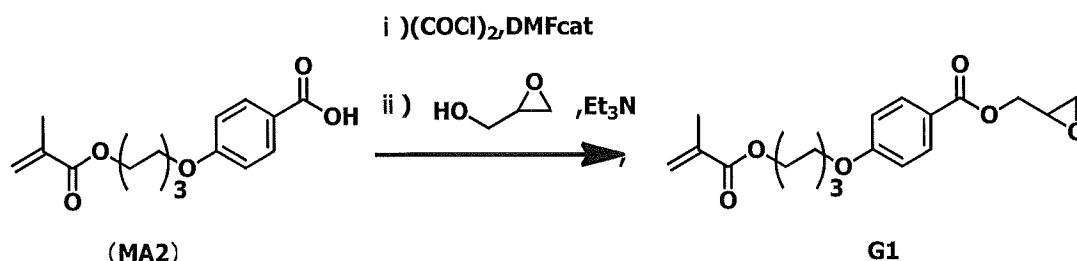
[化35]



[0215] <合成例 1>

特定グリシジル化合物（G1）の合成

[0216] [化36]



[0217] カルボン酸誘導体（MA2）（18.4 g, 60 mmol）のTHF（テトラヒドロフラン）溶液（184 g）に、 $(\text{COCl})_2$ （オギザリルクロリド）（11.4 g, 90 mmol）とDMF（ジメチルホルムアミド）を2滴加え、室温で2時間反応させた。この溶液を濃縮し得られた個体を、THF（350 g）で溶解させた。この溶液を、グリシドール（8.89 g, 120 mmol）とトリエチルアミン（13.4 g, 132 mmol）のTHF溶液（88 g）に、1時間かけて滴下し、18時間反応させた。その後、酢酸エチル（500 g）を加え水（300 g）で3回有機相を洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、濃縮することで粗物を得た。得られた粗物を酢酸エチルとヘキサンを用いてシリカゲルクロマトグラフィーを行い、白色固体としてG1を得た。（収量：14.9 g, 69%）。

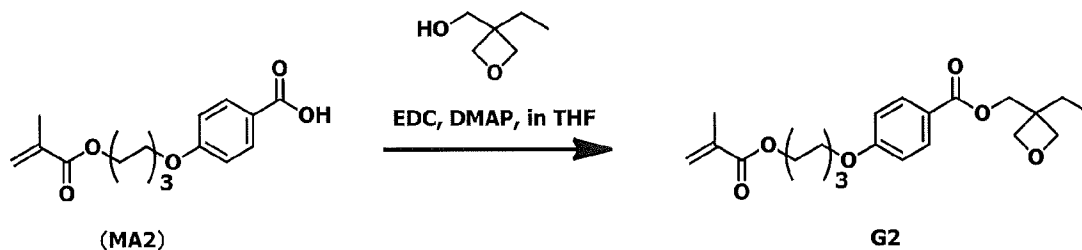
[0218] グリシジル誘導体（G1）：

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 8.01 (d, 2H), 7.01 (d, 2H), 6.01 (s, 1H), 5.56 (s, 1H), 4.65–4.61 (m, 1H), 4.18–4.12 (m, 3H), 4.02 (t, 2H), 3.36–3.32 (m, 1H), 2.91–2.89 (m, 1H), 2.74–2.72 (m, 1H), 1.95–1.94 (m, 3H), 1.86–1.79 (m, 2H), 1.76–1.69 (m, 2H), 1.57–1.44 (m, 4H) .

[0219] <合成例 2>

特定オキセタン化合物 (G 2) の合成

[0220] [化37]



[0221] カルボン酸誘導体 (M 2) (21.4 g, 70 mmol)、ジメチルアミノピリジン (0.85 g, 7 mmol)、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (14.8 g, 77 mmol) の THF (テトラヒドロフラン) 溶液 (107 g) に、3-エチル-3-オキセタンメタノール (8.58 g, 73.5 mmol) を加え、室温で 18 時間反応させた。その後、析出した不溶物をろ過により除去し、酢酸エチル (500 g) を加えた後、水 (200 g) により 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、濃縮することで無色液体として G 2 (収量 27.3 g, 収率 96%) を得た。

[0222] オキセタン化合物 (G 2) :

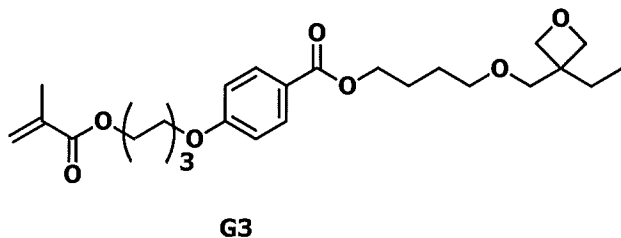
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 7.97 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 6.10 (s, 1H), 5.55 (s, 1H), 4.60 (d, 2H), 4.48 (d, 2H), 4.43 (s, 2H), 4.16 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.88–1.79 (m, 4H), 1.76–1.69 (m, 2H), 1.57–1.43 (m, 4H), 0.97 (t, 3H).

[0223] <合成例 3>

特定オキセタン化合物 (G 3) の合成

上記合成例と同様にして、以下のオキセタン化合物 (G 3) を合成した。

[0224] [化38]



[0225] オキセタン化合物（G3）：

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 7.98 (d, 2H), 6.90 (d, 2H), 6.10 (s, 1H), 5.55 (s, 1H), 4.45 (d, 2H), 4.39 (d, 2H), 4.31 (t, 2H), 4.16 (t, 2H), 4.01 (t, 2H), 4.01 (t, 2H), 3.54–3.50 (m, 4H), 1.87–1.66 (m, 10H) 1.56–1.44 (m, 4H), 0.89 (t, 3H).

[0226] その他、本実施例で用いる試薬の略号を以下に示す。

(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。

[0227] <ポリマー合成例1>

MA1 (9.67 g、29.1 mmol)、GMA (0.13 g、0.9 mmol) を THF (56.3 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN (0.15 g、3 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P1を得た。

[0228] ＜ポリマー合成例 2 ～ 6＞

表 1 に示す組成をポリマー合成例 1 と同様の方法を用いて合成した。

[0229] [表1]

	メタクリレート ポリマー	モノマー A	モノマー B	モノマー C	開始剤	溶媒
ポリマー 合成例2	P2	MA1 5.8g	MA2 3.6g	GMA 0.13g	AIBN 0.15g	THF 54.7g
ポリマー 合成例3	P3	MA1 5.8g	MA2 3.6g	HBAGE 0.19g	AIBN 0.15g	THF 55.0g
ポリマー 合成例4	P4	MA1 5.8g	MA2 3.6g	G1 0.32g	AIBN 0.15g	THF 55.8g
ポリマー 合成例5	P5	MA1 5.8g	MA2 3.6g	G2 0.36g	AIBN 0.15g	THF 57.6g
ポリマー 合成例6	P6	MA1 5.8g	MA2 3.6g	G3 0.42g	AIBN 0.15g	THF 58.0g

[0230] ＜実施例 1＞

ポリマー合成 1 にて得られたメタクリレートポリマー粉末 P 1 （6.0 g）に NMP（54.0 g）を加え、室温で 5 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、BC（40.0 g）を加え攪拌することにより、ポリマー溶液 A 1 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とした。

[0231] ＜実施例 2 ～ 12＞

表 2 に示す組成を実施例 1 と同様の方法を用いて調整し、実施例 2 ～ 12 の液晶配向剤 A 2 ～ A 12 を得た。

[0232]

[表2]

	液晶配向剤	ポリマー	添加剤	溶媒1	溶媒2
実施例2	A2	P2 6.0g	—	NMP 54.0g	BCS 40.0g
実施例3	A3	P3 6.0g	—	NMP 54.0g	BCS 40.0g
実施例4	A4	P4 6.0g	—	NMP 54.0g	BCS 40.0g
実施例5	A5	P1 6.0g	T1 0.18g	NMP 54.0g	BCS 40.0g
実施例6	A6	P2 6.0g	T1 0.18g	NMP 54.0g	BCS 40.0g
実施例7	A7	P3 6.0g	T1 0.18g	NMP 54.0g	BCS 40.0g
実施例8	A8	P4 6.0g	T1 0.18g	NMP 54.0g	BCS 40.0g
実施例9	A9	P5 6.0g	—	NMP 54.0g	BCS 40.0g
実施例10	A10	P6 6.0g	—	NMP 54.0g	BCS 40.0g
実施例11	A11	P5 6.0g	T1 0.18g	NMP 54.0g	BCS 40.0g
実施例12	A12	P6 6.0g	T1 0.18g	NMP 54.0g	BCS 40.0g

[0233] <コントロールポリマー合成例1>

MA1 (9.97g、30mmol)、をTHF (57.5g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN (0.15g、3mmol) 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パリマー溶液を得た。このポリマー溶液をジエチルエーテル (1000ml) 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℃のオープン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末CP1を得た。

[0234] <コントロールポリマー合成例2>

MA1 (5.9g、18mmol)、MA2 (3.7g、12mmol)、THF (55.5g)、AIBN (0.15g、3mmol) の組成でコ

ントロール 1 と同様の方法を用いて、メタクリレートポリマー粉末 C P 2 を得た。

[0235] <コントロール 1 及び 2>

C P 1 を用いて実施例 1 と同様の方法でコントロール 1 の液晶配向剤 B 1 を得た。同様に、C P 2 を用いてコントロール 2 の液晶配向剤 B 2 を得た。

[0236] <<液晶セルの調製>>

実施例 1 で得られた液晶配向剤 A 1 を用いて下記に示すような手順で液晶セルの作製を行った。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。

[0237] 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した。各電極要素の短手方向の幅は 10 μ m であり、電極要素間の間隔は 20 μ m であった。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た。

[0238] 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 領域を有した。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た。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た。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た。

[0239] 実施例 1 で得られた液晶配向剤 A 1 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20mJ/cm²照射した後に150℃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。

[0240] 実施例2～12で得られた液晶配向剤A2～A12を、コントロール1、2で得られた液晶配向剤B1、B2を用いて、同様に液晶セルを作成した。

[0241] <<電圧保持率（VHR）評価>>

上記で作製した液晶セルを用い、70℃温下で5Vの電圧を60μs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（VHR1）として計算した。さらに測定したセルを70℃の恒温環境下、周波数30Hzで16Vppの交流電圧を168時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間をショートさせた状態にし、そのまま室温に1時間放置した。その得られたセルをVHR1と同様の条件で測定し、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率（VHR2）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。

[0242] 実施例およびコントロールの液晶配向剤の組成と共に、VHRの結果を表3に示す。

[0243]

[表3]

	液晶配向剤	VHR1	VHR2
実施例1	A1	97.1	95.8
実施例2	A2	96.5	94.9
実施例3	A3	96.2	95.2
実施例4	A4	96.9	95.4
実施例5	A5	96.4	96.4
実施例6	A6	96.5	96.6
実施例7	A7	96.3	96.3
実施例8	A8	97	97.1
実施例9	A9	96.6	95
実施例10	A10	96.5	94.8
実施例11	A11	96.6	96.5
実施例12	A12	96.4	96.5
コントロール1	B1	94.5	93.2
コントロール2	B2	94	92.8

[0244] 表3から、実施例1～12において、エポキシ基を有するモノマーを共重合することにより、共重合しないコントロール1、2と比較して、VHR1が向上することがわかる。また実施例5～8、11及び12においてさらに添加剤T1を加えることで、VHR2の結果が良好であることがわかる。

[0245] <残像評価>

実施例1～8で用意したIPSモード用液晶セルを、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。そして、画素の第2領域が最も暗くなる角度から第1領域が最も暗くなる角度まで液晶セルを回転させたときの回転角度を初期配向方位角として算出した。

次いで、60℃のオープン中で、周波数30Hzで16V_{pp}の交流電圧を168時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間をショートさせた状態にし、そのまま室温に1時間放置した。放置の後、同様にし

て配向方位角を測定し、交流駆動前後の配向方位角の差を角度 Δ (d e g.)として算出した。

その他の実施例でも同様に測定した。

[0246] その結果、全ての実施例において、角度 Δ が0. 1以下であった。

液晶性を発現する側鎖型高分子膜に紫外線を照射後、液晶発現温度範囲で加熱することで、自己組織化によって高分子全体で高効率に液晶配向能が付与されているためか、長期のAC駆動後も配向方位のズレはほとんど観測されなかった。

符号の説明

[0247] 図1

1 側鎖型高分子膜

2、2 a 側鎖

図2

3 側鎖型高分子膜

4、4 a 側鎖

図3

5 側鎖型高分子膜

6、6 a 側鎖

図4

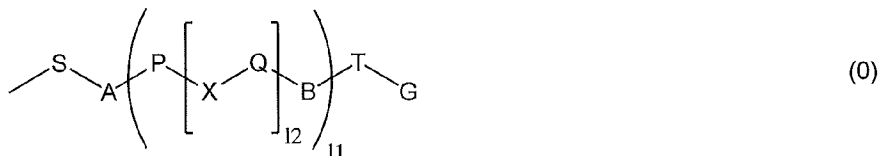
7 側鎖型高分子膜

8、8 a 側鎖

請求の範囲

[請求項1] 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 (0)

[化1]



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

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

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

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

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

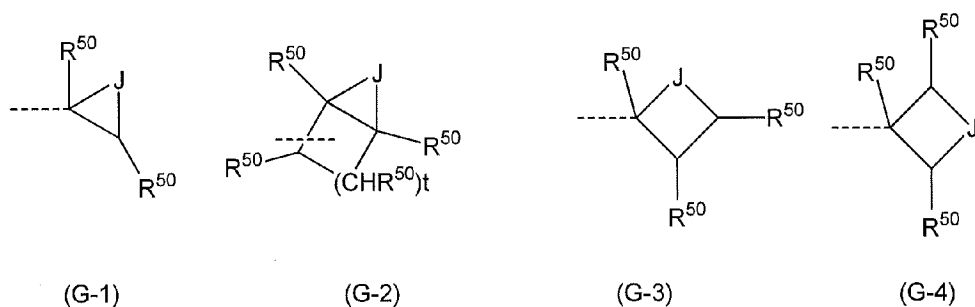
l 1 は 0 または 1 である；

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；

G は、下記式 (G-1)、(G-2)、(G-3) 及び (G-4) [化2]



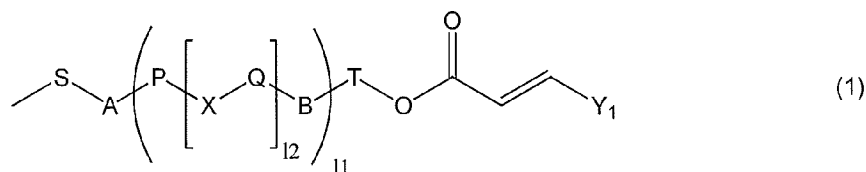
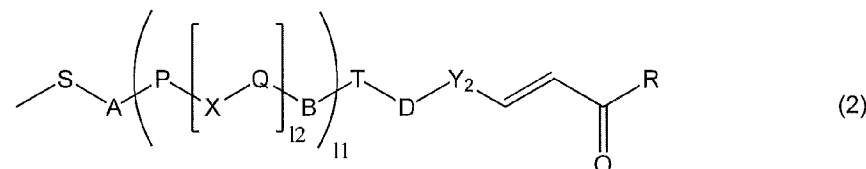
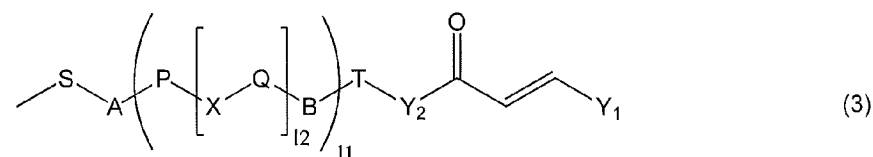
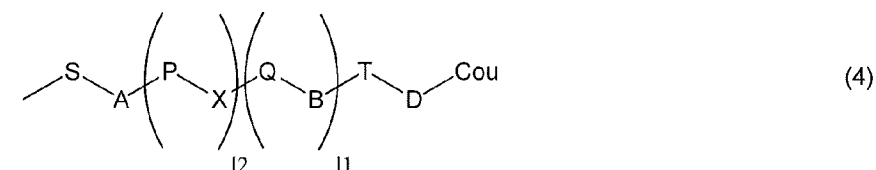
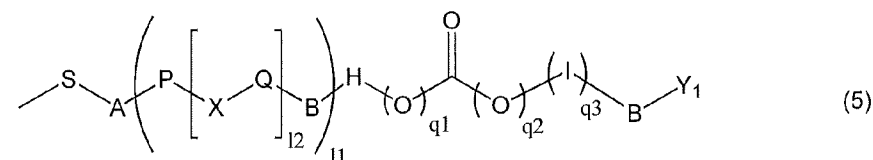
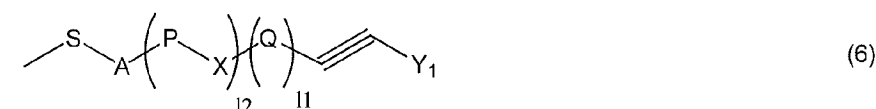
(式中、破線は結合手を表し、 R^{50} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、フェニル基から選ばれる基を表し、 R^{50} が複数ある場合は互いに同一でも異なってもよく、 t は 1 ～ 7 の整数であり、 J は O、S、NH または NR^{51} を表し、 R^{51} は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基およびフェニル基から選ばれる基を表す) から選ばれる基である]

で表される側鎖をさらに有する側鎖型高分子。

[請求項2] 光架橋、光異性化、または光フリース転移を起こす感光性側鎖を有する請求項 1 に記載の側鎖型高分子。

[請求項3] 下記式 (1) ～ (6)

[化3]



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

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

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

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

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

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

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

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；

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

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

し、Xが $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ である場合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ が結合する側のP又はQは芳香環であり、Pの数が2以上となるときは、P同士は同一でも異なってもよく、Qの数が2以上となるときは、Q同士は同一でも異なってもよい；

l 1は0または1である；

l 2は0～2の整数である；

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

l 1が1であるときは、Tが単結合であるときはBも単結合を表す；

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

からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有する請求項1または2に記載の側鎖型高分子

[請求項4]

下記式(7)～(10)

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

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よい；

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

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；

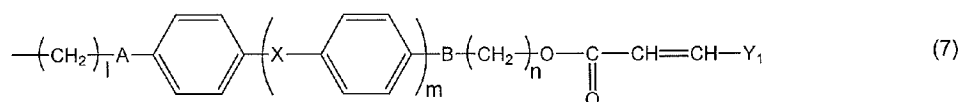
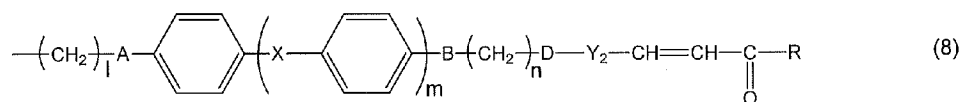
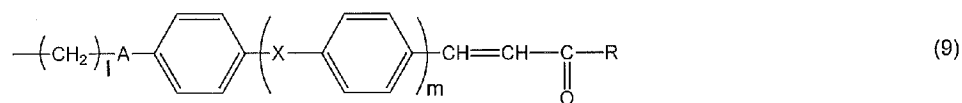
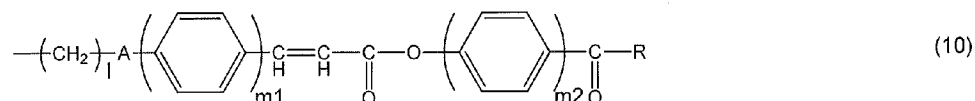
nは0～12の整数（ただしn=0のときBは単結合である）を表す；

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

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

からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有する請求項1～3のいずれか1項に記載の側鎖型高分子。

[化4]



[請求項5] 下記式 (11) ~ (13)

(式中、Aは、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

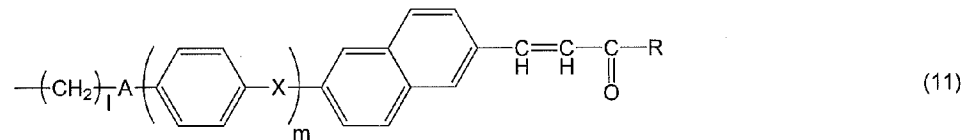
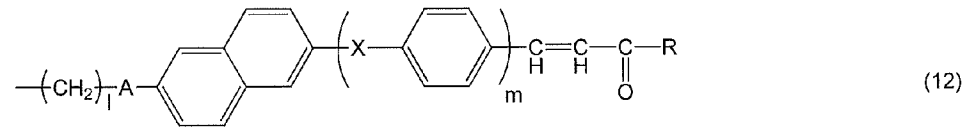
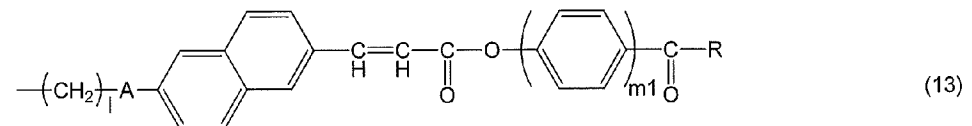
Xは、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表し、Xの数が2となるときは、X同士は同一でも異なってもよい；

lは、1~12の整数を表し、mは0~2の整数を表し、m1は1~3の整数を表す；

R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か、又はヒドロキシ基もしくは炭素数1~6のアルコキシ基を表す)

からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有する請求項1~3のいずれか1項に記載の側鎖型高分子。

[化5]



[請求項6]

下記式（14）又は（15）

（式中、Aはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、又は $-\text{OCOCH}=\text{CH}-$ を表す；

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）、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCN}$ 、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；

Iは1～12の整数を表し、 m_1 、 m_2 は1～3の整数を表す）

で表される感光性側鎖を有する請求項1～3のいずれか1項に記載の側鎖型高分子。

[化6]

$$\text{---}(\text{CH}_2)_I\text{---A---}(\text{C}_6\text{H}_4)_{m1}\text{---}(\text{C}_6\text{H}_{10})_{m2}\text{---O---C(=O)---CH=CH---Y}_1 \quad (14)$$
$$\text{---}(\text{CH}_2)_I\text{---A---}(\text{cyclohexyl})_{m1}\text{---}(\text{phenyl})_{m2}\text{---O---C(=O)---CH=CH---Y}_1 \quad (15)$$

[請求項7]

下記式 (16) 又は (17)

(式中、Aは単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表す；

Xは、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、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；

l は、1 ～ 12 の整数を表し、m は 0 ～ 2 の整数を表す)

で表される感光性側鎖を有する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の側鎖型高分子。

[化7]

$$\text{---}(\text{CH}_2)_l\text{---A---}(\text{C}_6\text{H}_4\text{---X})_m\text{---}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)\text{---} \quad (16)$$
$$\text{---}(\text{CH}_2)_l\text{---A---}\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{---X}\right)_m\text{---}\text{C}_6\text{H}_3\text{---O---C(=O)---} \quad (17)$$

[請求項8]

下記式 (18) 又は (19)

(式中、A、Bはそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-$

COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=C
H-CO-O-、又は-O-CO-CH=CH-を表す；

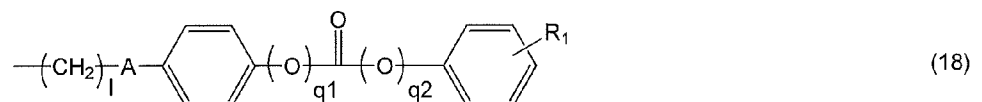
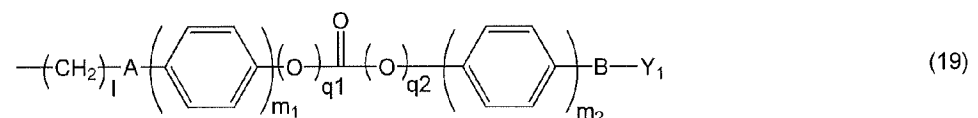
Y₁は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に-COOR₀（式中、R₀は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す）、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

q₁とq₂は、一方が1で他方が0である；

lは1～12の整数を表し、m₁、m₂は1～3の整数を表す；

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）からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有する請求項1～3のいずれか1項に記載の側鎖型高分子。

[化8]



[請求項9]

下記式(20)

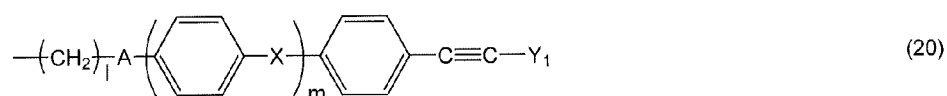
(式中、Aは、単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、又は-O-CO-CH=CH-を表す；

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；

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；

l は1～12の整数を表し、 m は0～2の整数を表す）で表される感光性側鎖を有する請求項1～3のいずれか1項に記載の側鎖型高分子。

[化9]



[請求項10]

下記式(21)～(31)

(式中、 A 及び B は上記と同じ定義を有する；

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

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

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

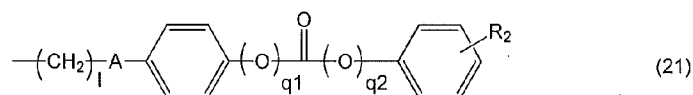
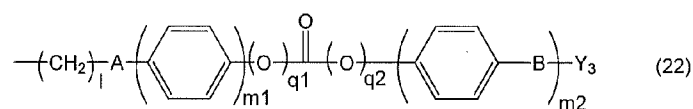
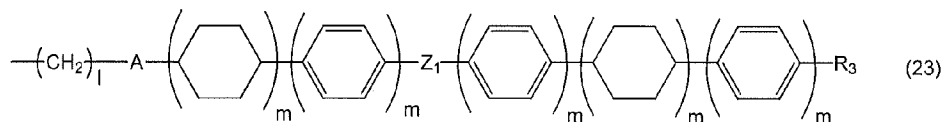
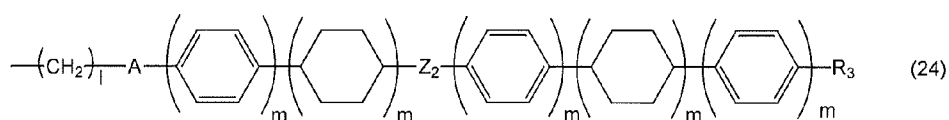
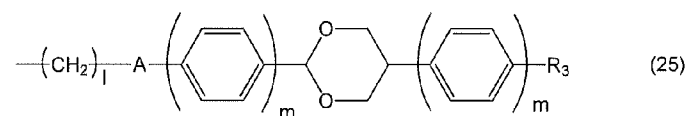
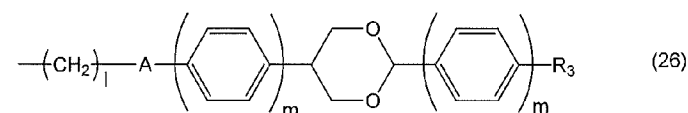
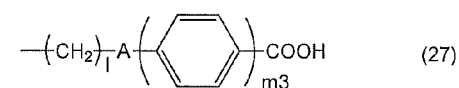
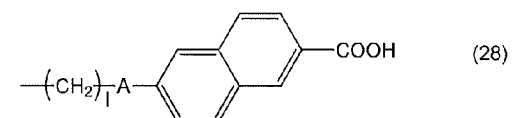
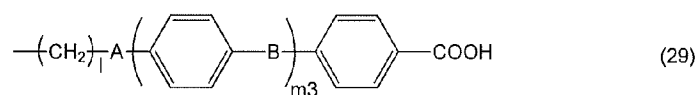
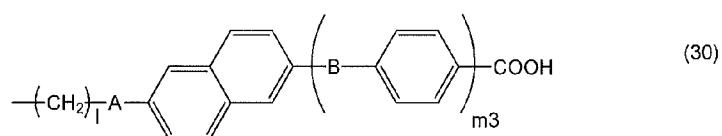
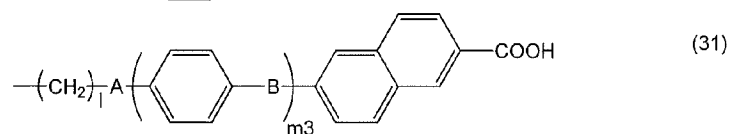
l は1～12の整数を表し、 m は0から2の整数を表し、但し、式(23)～(24)において、全ての m の合計は2以上であり、式(25)～(26)において、全ての m の合計は1以上であり、 m_1 、 m_2 および m_3 は、それぞれ独立に1～3の整数を表す；

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)

からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖を有する請求項1～9のいずれか1項に記載の側鎖型高分子。

[化10]



[請求項11]

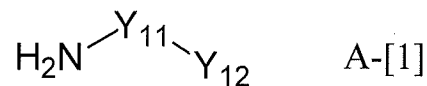
(A) 請求項1～10のいずれかに記載の側鎖型高分子と、(B)

有機溶媒とを含有する重合体組成物。

[請求項12] 重合体組成物がさらに、(C)分子内に1級アミノ基を1個と窒素含有芳香族複素環とを有し、かつ前記1級アミノ基が脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基に結合しているアミン化合物を含有する請求項11記載の組成物。

[請求項13] 前記(C)成分が、下記式A-[1] (式中、 Y_{11} は脂肪族炭化水素基又は非芳香族環式炭化水素基を有する2価の有機基であり、 Y_{12} は窒素含有芳香族複素環である) で表されるアミン化合物である請求項12記載の組成物。

[化11]



[請求項14] [I] 請求項11～13のいずれか1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；

[II] [I] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[III] [II] 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15] 請求項14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16] 請求項15記載の基板を有する横電界駆動型液晶表示素子。

[請求項17] 請求項15記載の基板(第1の基板)を準備する工程；

[I'] 第2の基板上に、請求項11～13のいずれか1項に記載の重合体組成物を、塗布して塗膜を形成する工程；

[II'] [I'] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する

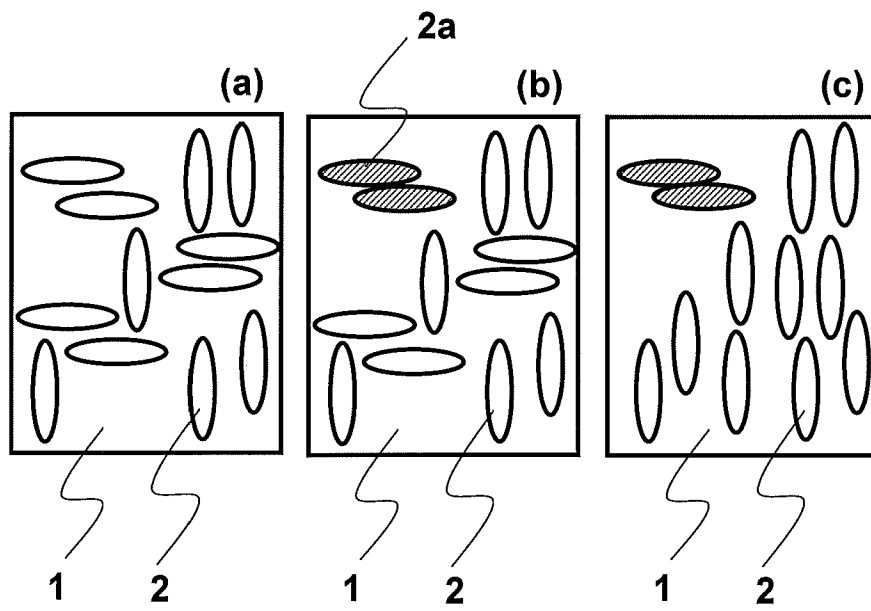
工程；及び

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

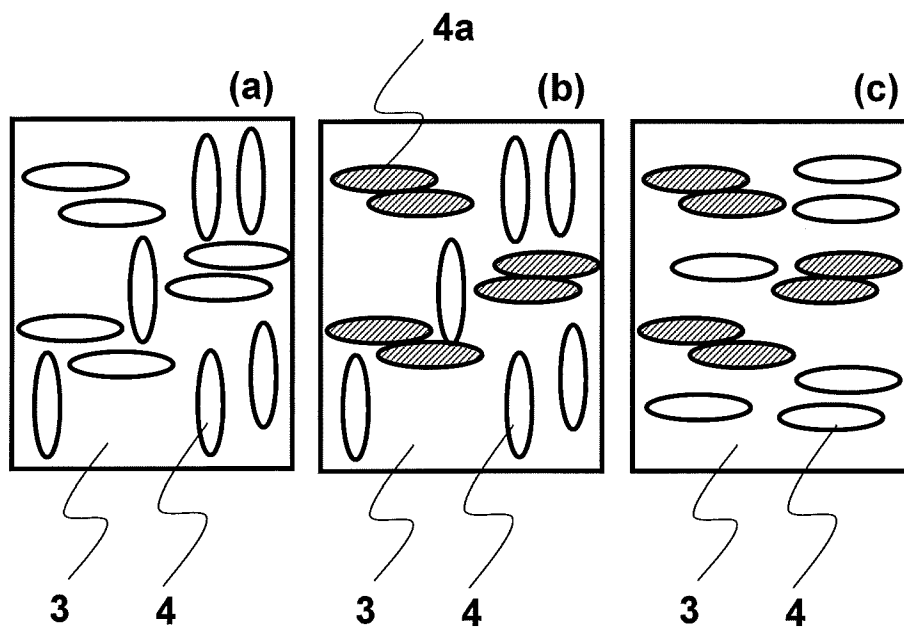
[1 V] 液晶を介して前記第1及び第2の基板の液晶配向膜が相対するように、前記第1及び第2の基板を対向配置して液晶表示素子を得る工程；
を有することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得る、該液晶表示素子の製造方法。

[請求項18] 請求項17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。
。

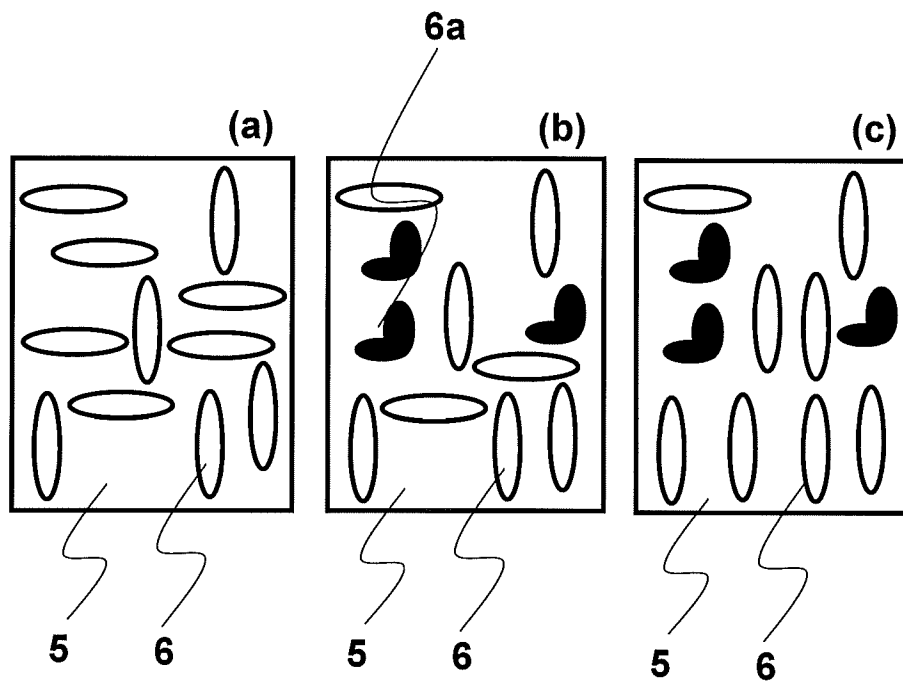
[図1]



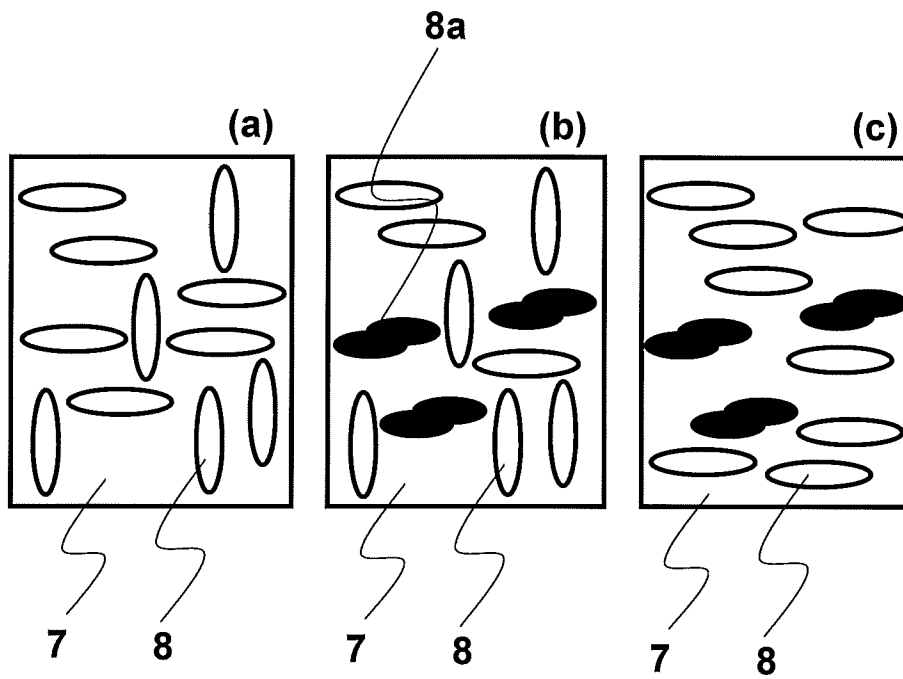
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337, C08F20/00-20/70

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-107198 A (JNC Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), claims 5 to 14; paragraphs [0044] to [0048], [0061] to [0063], [0077] & KR 10-2012-0044896 A	1, 2, 7, 11-18 3-6, 8-10
Y	WO 2013/081066 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), claims 1 to 12; paragraphs [0024], [0027] to [0029] & TW 201341413 A	3-6, 8-10

☒ 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
17 October, 2014 (17.10.14)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2014 (28.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069529

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-506420 A (F. Hoffmann-La Roche AG.), 23 June 1998 (23.06.1998), claims 1 to 13; pages 39 to 42 & US 6201087 B1 & WO 1996/010049 A1 & CN 1159815 A	1-18
A	JP 2010-174128 A (Nippon Oil Corp.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims 1 to 14; paragraph [0049] (Family: none)	1-18
A	JP 2008-262074 A (Fujifilm Corp.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims 1 to 8; paragraphs [0056] to [0062] (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08F20/10(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. G02F1/1337, C08F20/00-20/70

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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2012-107198 A（J N C株式会社） 2012.06.07, 請求項 5 - 1 4, 【0 0 4 4】 - 【0 0 4 8】, 【0 0 6 1】 - 【0 0 6 3】, 【0 0 7 7】 & KR 10-2012-0044896 A	1, 2, 7, 11-18 3-6, 8-10
Y	WO 2013/081066 A1（日産化学工業株式会社） 2013.06.06, 請求項 1 - 1 2, [0 0 2 4], [0 0 2 7] - [0 0 2 9] & TW 201341413 A	3-6, 8-10

☒ 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

1 7 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

久保田 英樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 7 6

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 10-506420 A (エフ・ホフマンーラ ロシュ アーゲー) 1998.06.23, 請求項 1 - 1 3, 第 3 9 頁 - 第 4 2 頁 & US 6201087 B1 & WO 1996/010049 A1 & CN 1159815 A	1-18
A	JP 2010-174128 A (新日本石油株式会社) 2010.08.12, 請求項 1 - 1 4, 【0 0 4 9】 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2008-262074 A (富士フイルム株式会社) 2008.10.30, 請求項 1 - 8, 【0 0 5 6】 - 【0 0 6 2】 (ファミリーなし)	1-18