

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年4月20日(20.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/065202 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) C08F 220/34 (2006.01)
C08F 220/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/080337
- (22) 国際出願日: 2016年10月13日(13.10.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-204831 2015年10月16日(16.10.2015) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小寺 史晃(KODERA Fumiaki); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 長谷部 浩史(HASEBE Hiroshi); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 高島 正直(TAKASHIMA Masanao); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 山本 修平(YAMAMOTO Shuuhei); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 斉藤 佳孝(SAITOU Yoshitaka); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 佐藤 浩司(SATOU Kouzi); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 野瀬 清香(NOSE Sayaka); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1

D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 小尾一樹(OBI Kazuki); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 伊藤 宏之(ITU Hiroyuki); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

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

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

添付公開書類:

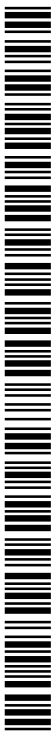
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYMER FOR PHOTOALIGNMENT FILM, POLYMER SOLUTION, PHOTOALIGNMENT FILM, OPTICALLY ANISOTROPIC BODY, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 光配向膜用ポリマー、ポリマー溶液、光配向膜、光学異方体、及び液晶表示素子

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a polymer for a photoalignment film, said polymer being capable of forming a photoalignment film that has an excellent alignment regulating force; a photoalignment film that is formed using the polymer for a photoalignment film; and an optically anisotropic body and liquid crystal display element that have said photoalignment film. This polymer for a photoalignment film makes it possible to form a photoalignment film that has an excellent alignment regulating force. Since this photoalignment film has excellent liquid crystal alignment properties, AC burn-in in a liquid crystal display element provided with the photoalignment film can be reduced.

(57) 要約: 本発明は、優れた配向規制力を有する光配向膜を形成可能な光配向膜用ポリマー、前記光配向膜用ポリマーによって形成された光配向膜、前記光配向膜を有する光学異方体および液晶表示素子の提供を課題とする。本発明にかかる光配向膜用ポリマーによれば、優れた配向規制力を有する光配向膜を形成することができる。本発明の光配向膜は優れた液晶配向性を有するため、これを備えた液晶表示素子の AC 焼き付きを低減することができる。



WO 2017/065202 A1

明 細 書

発明の名称：

光配向膜用ポリマー、ポリマー溶液、光配向膜、光学異方体、及び液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、光配向膜用ポリマー、ポリマー溶液、光配向膜、光学異方体、及び液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 光配向膜は、機械的なラビングによる微小傷が無く、ラビングによる発塵とそれに伴うＴＦＴ素子の破壊の危険性が無く、高精細なパターンニングが可能である、という優れた特徴を有する。このため、種々の液晶ディスプレイへの応用が精力的に進められている。特に、ＩＰＳ／ＦＦＳディスプレイに用いる水平配向（プラナー配向）用の光配向膜に対する需要が多い。

[0003] ラビング処理を行わない光配向膜の製造方法としては、まず光配向性ポリマーを含む溶液を基板上に塗布し、乾燥した被膜を形成し、続いて被膜に対して偏光を照射することにより、液晶に対する配向規制力を光配向膜の表面に付与する方法が一般的である（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：国際公開第２０１３／００２２６０号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 配向規制力が小さい光配向膜を液晶表示素子に使用すると、ＡＣ焼付きと呼ばれる問題が生じる。ＡＣ焼付きとは、液晶分子に対して電圧を印加した状態が続いた後、電圧を印加しない状態に戻しても、液晶分子が光配向膜の規定する配向方向に完全には戻らないことを原因とする不良モードである。

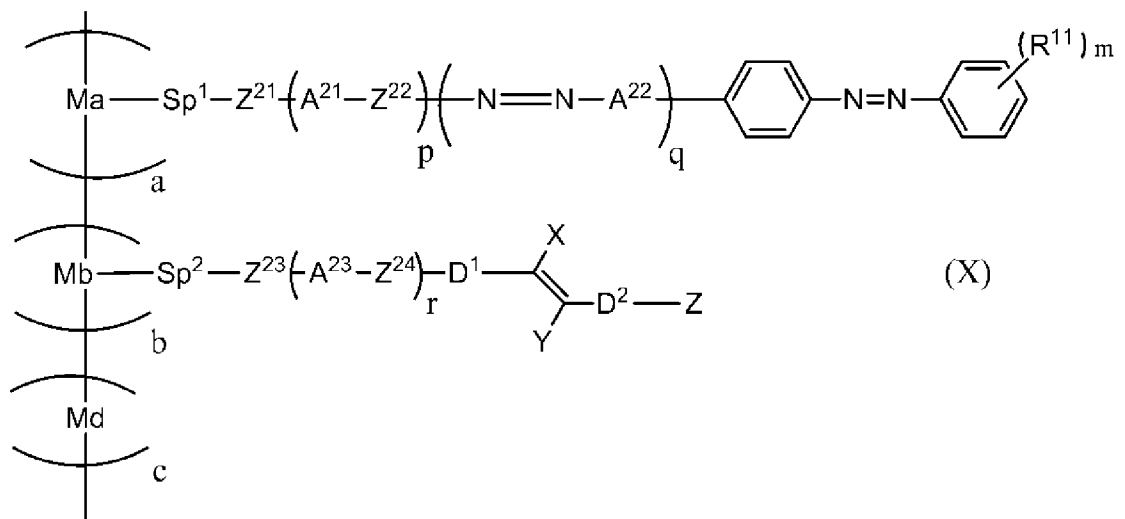
A C 焼付きが生じるとコントラストの深刻な低下も起きるため、A C 焼付きが生じ難い光配向膜が切望されている。

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、優れた配向規制力を有する光配向膜を形成可能な光配向膜用ポリマー、前記光配向膜用ポリマーによって形成された光配向膜、前記光配向膜を有する光学異方体および液晶表示素子の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第一態様は、一般式 (X)

[0008] [化1]

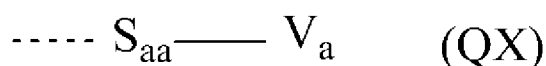


(上記一般式 (X) 中、

Sp^1 および Sp^2 はそれぞれ独立して、スペーサー基を表し、

R^{11} は、一般式 (QX) で表される基

[0009] [化2]



(式中、破線は結合手を表し、 S_{aa} は単結合、炭素原子数 1～3 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-COO-$ および $-O-CO-$ からなる群から選択される少なくとも 1 種の基を表し、 V_a は、炭素原子数 1～7 のアルキル基、アルキルエーテル基、ナフチル基およびアントリル基からなる群から選択される

少なくとも1種の基を表すが、S a aが前記アルキレン基であり且つV aが前記アルキル基である場合、S a a及びV aが有する炭素原子数の合計は7以下であり、

前記アルキル基を構成する $-CH_2-$ 基の1つ又は非隣接の2つ以上は独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-Si(CH_3)_2-O$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-NR-$ （式中、Rは独立して水素又は炭素原子数1～5のアルキル基を表す。）、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-CO-O-$ 、及び2価の環構造から選ばれる一つ以上の置換基で置換されていても良く、

前記一般式(QX)で表される基に結合する一個以上の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミド基、フッ素、スルフィド基、ニトロ基に置換されていても良い。)であり、

A^{21} 、 A^{22} および A^{23} は、それぞれ独立して、

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

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

(c) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ[2. 2. 2]オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)又は基(c)はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、アルキル基又はアルコキシ基によって置換されていても良く、

p、qおよびrはそれぞれ独立して、0～4の整数を表し、p、qおよび

r が 2 以上である場合は、複数の A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 、 Z^{22} および Z^{24} は互いに同じであっても良いし異なっても良く、

Z^{21} 、 Z^{22} 、 Z^{23} および Z^{24} はそれぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_u-$ (式中、 u は 1 ~ 20 を表す。)、 $-OCH_2-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ および $-C\equiv C-$ からなる群から選択される少なくとも 1 種の二価の連結基を表し、

D^1 が $-(L^1-A^1)_k-C(=O)-$ であり、かつ D^2 が単結合である条件、または、 D^2 が $-C(=O)-(A^1-L^1)_k-$ であり、かつ D^1 が単結合である条件のいずれかを満たし、

L^1 は、単結合、 $-(CH_2)_u-$ (式中、 u は 1 ~ 20 を表す。)、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 又は $-C\equiv C-$ を表し、 L^1 を構成する非隣接の CH_2 基の一つ以上は独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-NR-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は $-O-CO-O-$ (式中、 R は独立して水素又は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。) で置換されていても良く、 k および f は 0 ~ 3 の整数であり、

A^1 は、

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

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

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

レン-2, 6-ジイル基及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)又は基(c)はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、メチル基又はメトキシ基によって置換されていても良く、

XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表し、

Zは、一般式(IIa)又は(IIb)

[0010] [化3]



(式中、破線はD²への結合を表し、

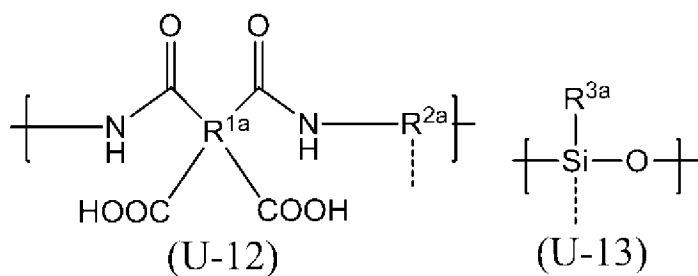
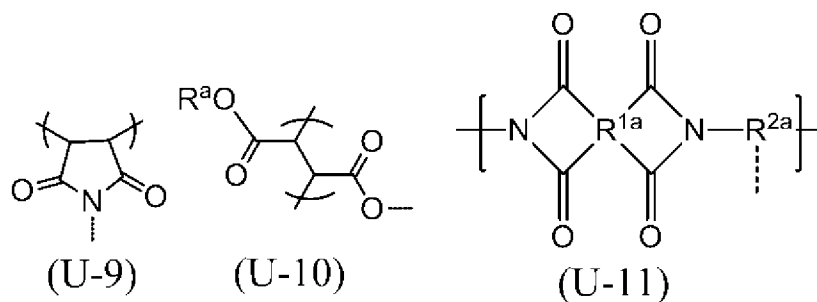
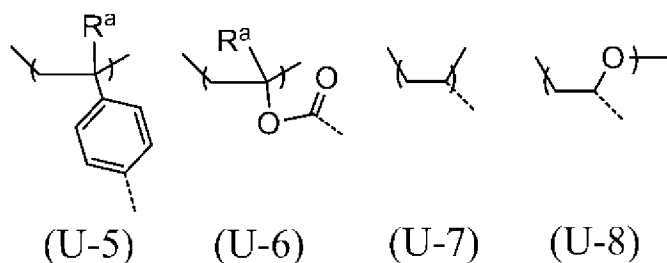
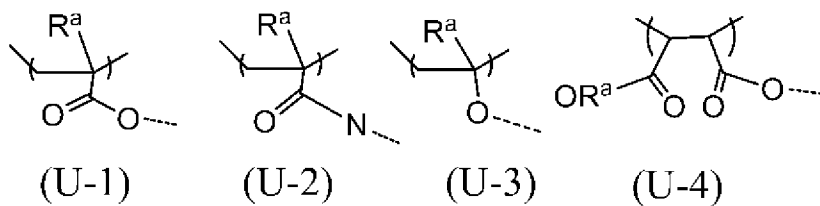
R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子又は直鎖状若しくは分岐状の炭素原子数1～50のアルキル基を表し、R¹及びR²中の1つの-CH₂-基又は2以上の非隣接-CH₂-基は、-O-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NH-、-NH-CO-、-NCH₃-、-CH=CH-、-CF=CF-及び-C≡C-からなる群から選ばれる一つ以上で置換されていても良く、R¹及びR²中の1つ又は2以上の-CH₂-基はそれぞれ独立して環員数3～8のシクロアルキル基で置換されていても良く、R¹及びR²中の水素原子は炭素原子数1～20のアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子で置換されていても良い。)を表し、

a、b及びcは、コポリマーのモル分率を表すものであって、いずれの場合にも0<a≤1かつ0<b≤1かつ0≤c<1であり、

Ma、Mb及びMdのモノマー単位の並びは式と同一であっても良いし異なっても良く、Ma、Mb及びMdのモノマー単位は各々独立して1種類でも2種類以上の異なる単位であっても良く、Ma、Mb及びMdの各モノマー単位は、それぞれ独立して、一般式(U-1)～(U-13)

[0011]

[化4]



(上記一般式 (U-1) ~ (U-13) 中、

上記式がM a、M bを表す場合には破線はS p¹、S p²への結合をそれぞれ表し、上記式がM dを表す場合には破線は水素原子又は一価の有機基への結合を表し、

R^aは独立して水素原子、炭素原子数1~5のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子を表し、上記一般式 (U-1) ~ (U-13) 中の任意の水素原子はフッ素原子、塩素原子、メチル基、フェニル基、又はメトキシ基によって置換されていても良く；

R^{1a}は4価の環構造、R^{2a}は3価の有機基、R^{3a}は水素原子、水酸基、炭

素原子数 1 ～ 15 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ～ 15 のアルコキシ基を表す。) のいずれか 1 種の繰り返し単位を表す。) で表される光配向膜用ポリマーである。

本発明の第二の態様は、第一の態様の光配向膜用ポリマーと有機溶剤とを必須成分とするポリマー溶液である。

本発明の第三の態様は、第一の態様の光配向膜用ポリマーによって形成された光配向膜である。

本発明の第四の態様は、第三の態様の光配向膜を有する光学異方体である。

本発明の第五の態様は、第三の態様の光配向膜を有する液晶表示素子である。

発明の効果

[0012] 本発明にかかる光配向膜用ポリマーによれば、優れた配向規制力を有する光配向膜を形成することができる。本発明の光配向膜は優れた液晶配向性を有するため、これを備えた液晶表示素子のAC焼き付きを低減することができる。

発明を実施するための形態

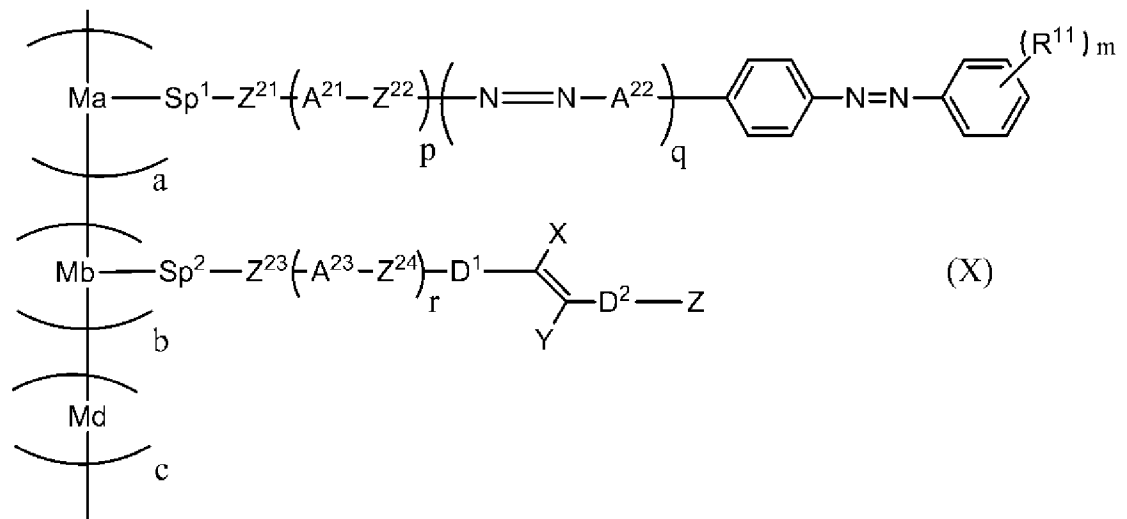
[0013] 以下、好適な実施形態に基づいて本発明を説明するが、本発明はかかる実施形態に限定されない。

[0014] 《光配向膜用ポリマー》

本発明の第一実施形態の光配向膜用ポリマーは、下記一般式 (X) で表されるポリマーである。

[0015]

[化5]

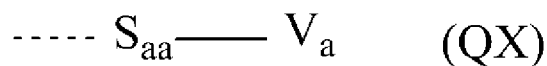


[0016] (上記一般式 (X) 中、

Sp^1 および Sp^2 はそれぞれ独立して、スペーサー基を表し、

R^{11} は、一般式 (QX) で表される基

[0017] [化6]



(式中、破線は結合手を表し、 S_{aa} 単結合、炭素原子数 1～3 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-COO-$ および $-O-CO-$ からなる群から選択される少なくとも 1 種の基を表し、 V_a は、炭素原子数 1～7 のアルキル基、アルキルエーテル基、ナフチル基およびアントリル基からなる群から選択される少なくとも 1 種の基を表すが、 S_{aa} が前記アルキレン基であり且つ V_a が前記アルキル基である場合、 S_{aa} 及び V_a が有する炭素原子数の合計は 7 以下であり、

前記アルキル基を構成する $-CH_2-$ 基の 1 つ又は非隣接の 2 つ以上は独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-NR-$ (式中、 R は独立して水素又は炭素原子数 1～5 のアルキル基を表す。)、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-CO-O-$ 、及び 2 価の環構造から選ばれる一つ以上

の置換基で置換されていても良く、

前記一般式 (Q X) で表される基に結合する一個以上の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、フッ素、スルフィド基、ニトロ基に置換されていても良い。))

であり、

[0018] A^{21} 、 A^{22} および A^{23} は、それぞれ独立して、

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

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

(c) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ [2. 2. 2] オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、上記の基 (a)、基 (b)) 又は基 (c) はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、アルキル基又はアルコキシ基によって置換されていても良く、

p、qおよびrはそれぞれ独立して、0~4の整数を表し、p、qおよびrが2以上である場合は、複数の A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 、 Z^{22} および Z^{24} は互いに同じであっても良いし異なっても良く、

[0019] Z^{21} 、 Z^{22} 、 Z^{23} および Z^{24} はそれぞれ独立して、単結合、-O-、-(CH₂)_u- (式中、uは1~20を表す。)、-OCH₂-CH₂O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂CF₂-および-C≡C-からなる群から選択される少なくとも1種の二価の連結基を表し、

[0020] D¹が-(L¹-A¹)_k-C(=O)-であり、かつD²が単結合である条

件、または、 D^2 が $-C(=O)-(A^1-L^1)_f-$ であり、かつ D^1 が単結合である条件のいずれかを満たし、 L^1 は、単結合、 $-(CH_2)_u-$ （式中、 u は1～20を表す。）、 $-OCH_2-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 又は $-C\equiv C-$ を表し、 L^1 を構成する非隣接の CH_2 基の一つ以上は独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-NR-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は $-O-CO-O-$ （式中、 R は独立して水素又は炭素原子数1～5のアルキル基を表す。）で置換されていても良く、 k および f は0～3の整数であり、

A^1 は、

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

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

(c) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ[2. 2. 2]オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、

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

[0021] X および Y はそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表し、

Z は、一般式(I I a)又は(I I b)

[0022]

[化7]

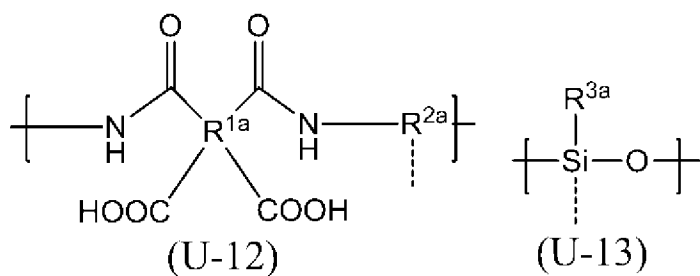
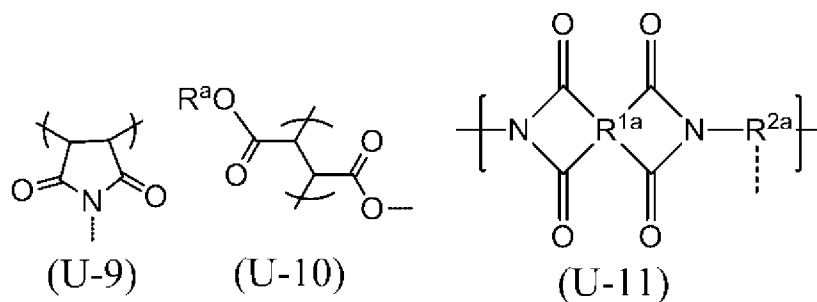
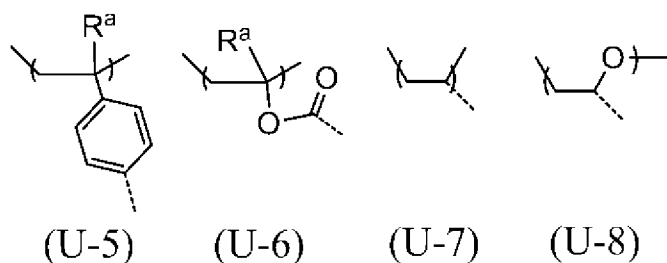
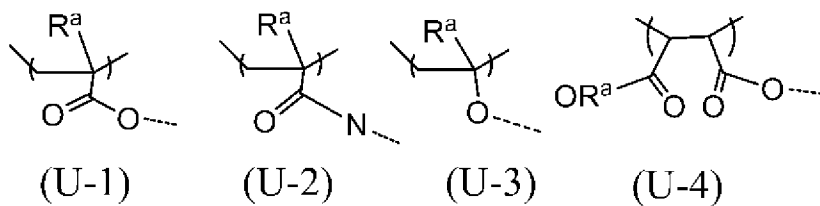


(式中、破線はD²への結合を表し、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子又は直鎖状若しくは分岐状の炭素原子数1～50のアルキル基を表し、R¹及びR²中の1つの－CH₂－基又は2以上の非隣接－CH₂－基は、－O－、－CO－、－CO－O－、－O－CO－、－CO－NH－、－NH－CO－、－NCH₃－、－CH＝CH－、－CF＝CF－及び－C≡C－からなる群から選ばれる一つ以上で置換されていても良く、R¹及びR²中の1つ又は2以上の－CH₂－基はそれぞれ独立して環員数3～8のシクロアルキル基で置換されていても良く、R¹及びR²中の水素原子は炭素原子数1～20のアルキル基、シアノ基若しくはハロゲン原子で置換されていても良い。)を表し、

[0023] a、b及びcは、コポリマーのモル分率を表すものであって、いずれの場合にも0<a≤1かつ0<b≤1かつ0≤c<1であり、Ma、Mb及びMdのモノマー単位の並びは式と同一であっても良いし異なっても良く、Ma、Mb及びMdのモノマー単位は各々独立して1種類でも2種類以上の異なる単位であっても良く、Ma、Mb及びMdの各モノマー単位は、それぞれ独立して、一般式(U－1)～(U－13)

[0024]

[化8]



(上記一般式 (U-1) ~ (U-13) 中、

当該式がM a、M bを表す場合には破線はS p¹、S p²への結合をそれぞれ表し、当該式がM dを表す場合には破線は水素原子又は一価の有機基への結合を表し、

R^aは独立して水素原子、炭素原子数1~5のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子を表し、上記一般式 (U-1) ~ (U-13) 中の任意の水素原子はフッ素原子、塩素原子、メチル基、フェニル基、又はメトキシ基によって置換されていても良く；

R^{1a}は4価の環構造、R^{2a}は3価の有機基、R^{3a}は水素原子、水酸基、炭

素原子数 1 ～ 15 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ～ 15 のアルコキシ基を表す。)

のいずれか 1 種の繰り返し単位を表す。)

[0025] 一般式 (X) で表されるポリマーは、モノマー単位 M_a に結合する側鎖ユニット M_A と、モノマー単位 M_b に結合する側鎖ユニット M_B と、を有するコポリマーである。

[0026] ≪側鎖ユニット M_A≫

[0027] <S_p¹について>

一般式 (X) において、S_p¹ が表すスペーサー基は、単結合、炭素原子数 1 ～ 40 の直鎖若しくは分岐のアルキレン基、又は下記一般式 (I Va) を表し、前記アルキレン基中の、非隣接の -CH₂- の一つ以上は独立して、-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂CF₂-、-C≡C-、-CO-、-S-、-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-、-NR'-、-NR'-CO-、-CO-NR'-、-NR'-CO-O-、-O-CO-NR'-、-NR'-CO-NR'-、-CH=CH-、-C≡C- 又は -O-CO-O- (式中、R' は独立して水素原子又は炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基を表す。) で置き換わっていてもよく、さらに前記アルキレン基中の -CH₂- の一つ以上の水素原子はフッ素原子、塩素原子、ヒドロキシ基、又はシアノ基で置換されていてもよい。なお、S_p¹ 及び S_p¹ に連結する基がヘテロ原子を有する場合、当該ヘテロ原子同士が連結する場合は除く。

[0028] Z²¹ が単結合である場合、S_p¹ が前記アルキレン基又は下記一般式 (I Va) で表される構造であることが好ましい。

前記アルキレン基の炭素原子数は、2 ～ 20 が好ましく、3 ～ 15 がより好ましく、4 ～ 10 がさらに好ましい。これらの好適なスペーサー基であると、本実施形態にかかる光配向膜用ポリマーを使用した液晶配向層を備えた液晶表示素子の VHR を向上させることができる。

[0029] S_p¹ で表される好適なスペーサー基として、例えば、後述する一般式 (I

Va)で表される基が挙げられ、なかでも化学式(Sp-a-1)～(Sp-a-20)、化学式(Sp-b-1)～(Sp-b-14)、化学式(Sp-c-1)～(Sp-c-14)及び化学式(Sp-d-1)～(Sp-d-16)で表されるスペーサー基が好ましい基として挙げられる。

[0030] 一般式(X)における Sp^1 で表されるスペーサー基は、後述する Sp^2 で表されるスペーサー基と同じであっても良く、異なっても良い。

[0031] < Z^{21} および Z^{22} について>

一般式(X)において、 Z^{21} および Z^{22} はそれぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_u-$ (式中、 u は1～20を表す。)、 $-OCH_2-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ および $-C\equiv C-$ からなる群から選択される少なくとも1種の二価の連結基を表す。

一般式(X)において、 Z^{22} が複数ある場合、複数の Z^{22} は互いに同じであっても良く、異なっても良い。

[0032] 一般式(X)において、 p および q はそれぞれ独立して、0～4の整数を表す。

p が2以上である場合は、複数の A^{21} は互いに同じであっても良いし異なっても良く、複数の Z^{22} は互いに同じであっても良いし異なっても良い。

q が2以上である場合は、複数の A^{22} は互いに同じであっても良いし異なっても良い。

p は0又は1であることが好ましく、 q は0又は1であることが好ましい。

[0033] < A^{21} および A^{22} について>

一般式(X)において、 A^{21} および A^{22} は、それぞれ独立して、(a)トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は $-O-$ 、 $-NH-$ 又は $-S-$ に置き換えられても良い。)、

(b) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個又は2個以上の $-C$

H=は-N=に置き換えられても良い。) 、及び

(c) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ[2, 2, 2]オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)又は基(c)はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、アルキル基又はアルコキシ基によって置換されていても良い。

[0034] 一般式(X)において、 A^{21} および A^{22} がそれぞれ複数ある場合、複数の A^{21} および A^{22} は互いに同じであっても良く、異なっても良い。

[0035] < R^{11} について>

R^{11} は、前記一般式(QX)で表される基である。

[0036] 本発明にかかる光配向膜の配向規制力の向上、液晶表示素子のAC焼付きを低減する観点から、一般式(QX)で表される基は下記の基であることが好ましい。一般式(QX)中、 V_a が炭素原子数1~7のアルキル基である場合、 S_{aa} は単結合であることが好ましい。当該アルキル基は直鎖又は分岐であることが好ましく、直鎖であることがより好ましい。 V_a が炭素原子数8以上のアルキル基である場合、AC焼付きの増大が顕著になる。この理由の詳細は未解明であるが、ジアゼニル基から側鎖の末端までの距離が大きくなるため光配向膜の表面及びバルクにおいて周辺の光配向膜を構成する高分子の主鎖及び側鎖からの束縛が大きくなり膜表面の一軸配向性の改善を低減することが原因であると推測される。

また、一般式(QX)で表される基が水素原子である場合も、AC焼付きの増大が一層顕著になる。この理由の詳細は未解明であるが、ジアゼニル基の異性化による光配向膜表面及びバルクの変質が、ジアゼニル基末端部を構成するユニットの分子半径が小さいために引き起こされず、結果として膜表面の一軸配向性の改善を低減することが原因であると推測される。

また、V a が炭素数 9 以上のアルコキシ基である場合も、A C 焼き付きの増大が顕著になる。この理由の詳細は未解明であるが、ジアゼニル基から側鎖の末端までの距離が大きくなるため光配向膜の表面及びバルクにおいて周辺の光配向膜を構成する高分子の主鎖及び側鎖からの束縛が大きくなり膜表面の一軸配向性の改善を低減することが原因であると推測される。

[0037] 一般式 (Q X) 中、V a がアルキルエーテル基である場合、当該アルキルエーテル基としては例えば、メチルエーテル、エチルエーテル及び直鎖又は分岐を許すプロピルエーテル、ブチルエーテル、ペンチルエーテル、ヘキシルエーテル、オキシルエーテル、ヘプチルエーテル等が挙げられる。

[0038] 一般式 (Q X) 中、V a がナフチル基又はアントリル基である場合、S a a は炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基であることが好ましく、S a a は炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基であることがより好ましい。

一般式 (Q X) 中、V a がナフチル基である場合、当該ナフチル基の 1 位の炭素原子が S a a に結合することが好ましい。

一般式 (Q X) 中、V a がアントリル基 (アントラセニル基) である場合、当該アントリル基の 1 位又は 9 位の炭素原子が S a a に結合することが好ましく、当該アントリル基の 9 位の炭素原子が S a a に結合することがより好ましい。

また、V a がナフチル基又はアントリル基である場合も、A C 焼き付きの低減が顕著になる。この理由の詳細は未解明であるが、ジアゼニル基から側鎖の末端までの距離が適度であるため光配向膜の表面及びバルクにおいて周辺の光配向膜を構成する高分子の主鎖及び側鎖からの束縛が大きくなり、さらに膜表面の一軸配向性の改善を低減するほどに V a の分子体積が小さくないことに起因すると推測される。

[0039] 前記アルキル基を構成する $-CH_2-$ 基の 1 つ又は非隣接の 2 つ以上は独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-Si(CH_3)_2-O$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-NR-$ (式中、R は独

立して水素又は炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基を表す。) 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 及び 2 価の環構造から選ばれる一つ以上の置換基で置換されていても良い。

[0040] 前記一般式 (Q X) で表される基に結合する一個以上の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミド基、フッ素、スルフィド基、ニトロ基に置換されていても良い。

[0041] 前記 2 価の環構造としては、例えば、芳香族環式基、複素環式基、環状アルキル基が挙げられる。

前記 2 価の環構造が前記アルキル基の $-\text{CH}_2-$ 基を置換する場合、該環構造は該アルキル基の末端の $-\text{CH}_2-$ 基を置換することが好ましい。つまり、前記 2 価の環構造は、前記アルキル基の末端のメチル基を置換する 1 価の環構造であることが好ましい。

[0042] 前記 2 価の環構造及び 1 価の環構造としては、ベンゼン、ナフタレン及びアントラセンを構成する任意の 2 個又は 1 個の水素原子が除かれて 2 個又は 1 個の結合手を有する 2 価又は 1 価の環構造であることが好ましい。

[0043] 《側鎖ユニット MB》

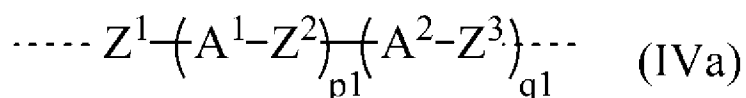
[0044] <S p²について>

一般式 (X) において、S p² が表すスペーサー基は、前述した S p¹ と独立して、単結合、炭素原子数 1 ～ 40 の直鎖若しくは分岐のアルキレン基、又は下記一般式 (I Va) を表し、前記アルキレン基中の、非隣接の $-\text{CH}_2-$ の一つ以上は独立して、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{NR}'-$ 、 $-\text{NR}'-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}'-$ 、 $-\text{NR}'-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}'-$ 、 $-\text{NR}'-\text{CO}-\text{NR}'-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ (式中、R' は独立して水素原子又は炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基を表す。) で置き換わっていてもよく、さらに前記アルキレン基中の $-\text{CH}_2-$ の一つ以上の水素原子はフッ素原子、塩素原子、ヒド

ロキシ基、又はシアノ基で置換されていてもよい。なお、 Sp^2 及び Sp^2 に連結する基がヘテロ原子を有する場合、当該ヘテロ原子同士が連結する場合は除く。

Z^{23} が単結合である場合、 Sp^2 は、前記アルキレン基又は下記一般式 (IVa) で表される構造であることが好ましい。

[0045] [化9]



[0046] 一般式 (IVa) 中、左の破線は Mb への結合を表し、右の破線は Z^{23} への結合を表し、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立して単結合、 $-(CH_2)_u-$ (式中、u は 1 ~ 20 を表す。)、 $-OCH_2-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 又は $-C\equiv C-$ を表すが、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 において $-CH_2-$ 基の 1 つ又は非隣接の 2 つ以上は独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-NR-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は $-O-CO-O-$ (式中、R は独立して水素又は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。) で置換することができ、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立して、

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

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

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

、6-ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)又は基(c)はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、メチル基又はメトキシ基によって置換されていても良く、 p_1 及び q_1 は、それぞれ独立して、0又は1を表す。)で表される。

[0047] 本発明の液晶表示素子のAC焼き付きを低減させる観点から、一般式(IVa)における各基は、以下の基であることが好ましい。

[0048] 一般式(IVa)において、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立して、単結合、 $-(CH_2)_u-$ (式中、 u は1~20を表し、 $-CH_2-$ 基の1つ又は非隣接の CH_2 基の2つ以上は独立して、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ に置換されていても良い。)、 $-OCH_2-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、又は $-C\equiv C-$ であることが好ましい。

[0049] 一般式(IVa)において、 q_1 は1であることが好ましい。

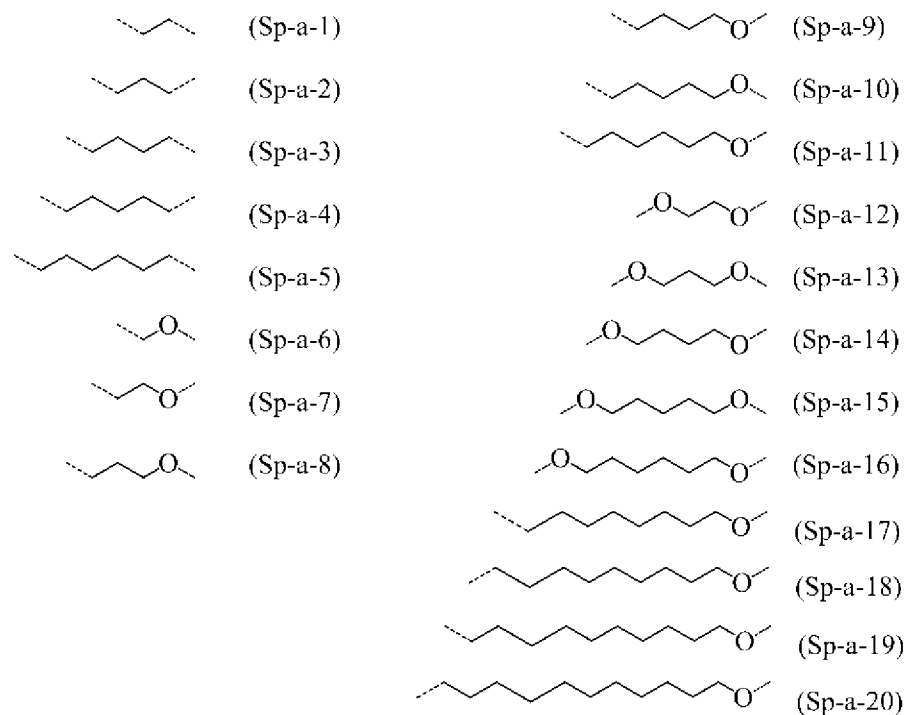
一般式(IVa)において、 p_1 は0であることが好ましい。

[0050] 一般式(IVa)において、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立してトランス-1,4-シクロヘキシレン基、2,6-ナフチレン基、又は1,4-フェニレン基の何れかの基であることが好ましい。これらの基の水素原子は無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、メチル基又はメトキシ基によって置換されていてもよい。

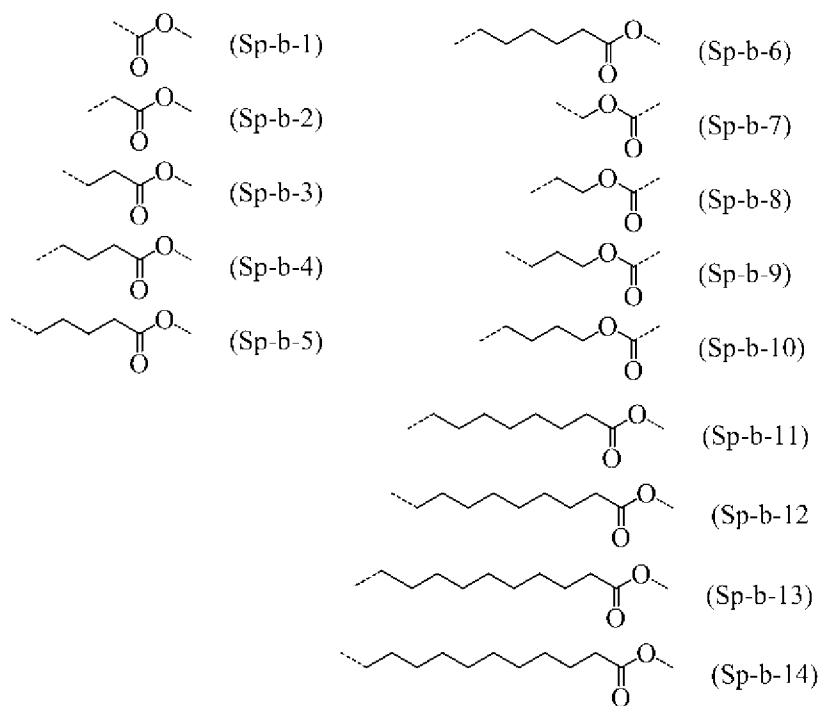
[0051] 一般式(IVa)で表される Sp^2 としては、例えば、以下の化学式(Sp-a-1)~化学式(Sp-ah1-8)で表されるものが好ましい。これらの化学式中、左の破線はモノマー単位Mbへの結合を表し、右の破線は $Z^{2,3}$ への結合を表す。必要に応じて選択可能であるが、これらの中でも、化学式(Sp-a-6)~(Sp-a-20)、化学式(Sp-b-3)~(Sp-b-10)、化学式(Sp-c-3)~(Sp-c-10)、化学式(Sp-d-3)~(Sp-d-12)、化学式(Sp-k-4)~(Sp-k-7)、化学式(Sp-l-13)~(Sp-l-17)、化学式(Sp-o-3)~(Sp-o-14)、化学式(Sp-p-2)~(Sp-p-13)、化学式(Sp-s-1)~(Sp-s-8)、化学式(Sp-t-1)~(Sp-t-8)、化学式(Sp-y-1)~(Sp-y-9)及び化

学式(Sp-aa-1)～(Sp-aa-9)で表されるものがより好ましい。

[0052] [化10]

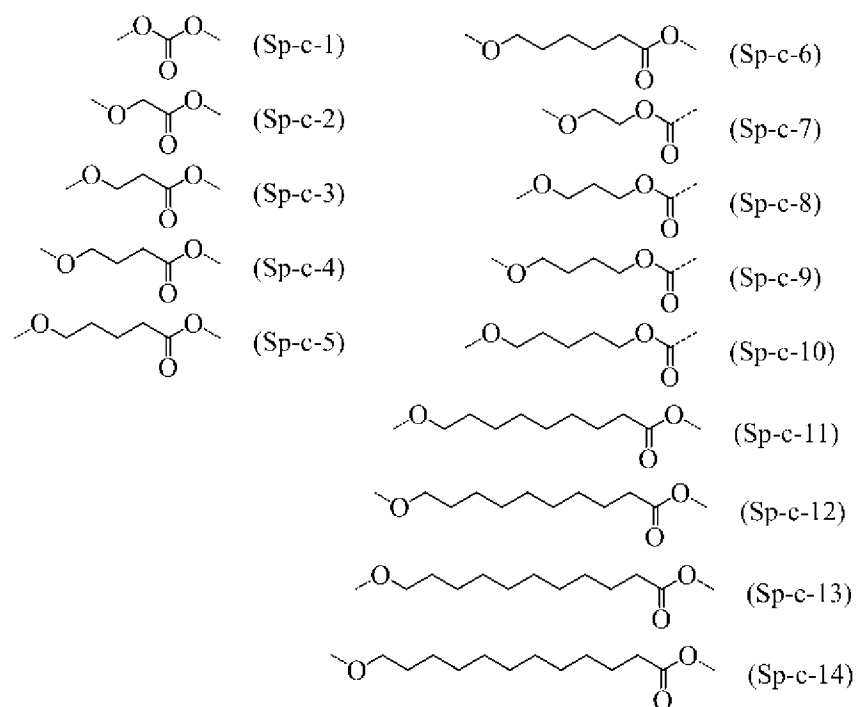


[0053] [化11]

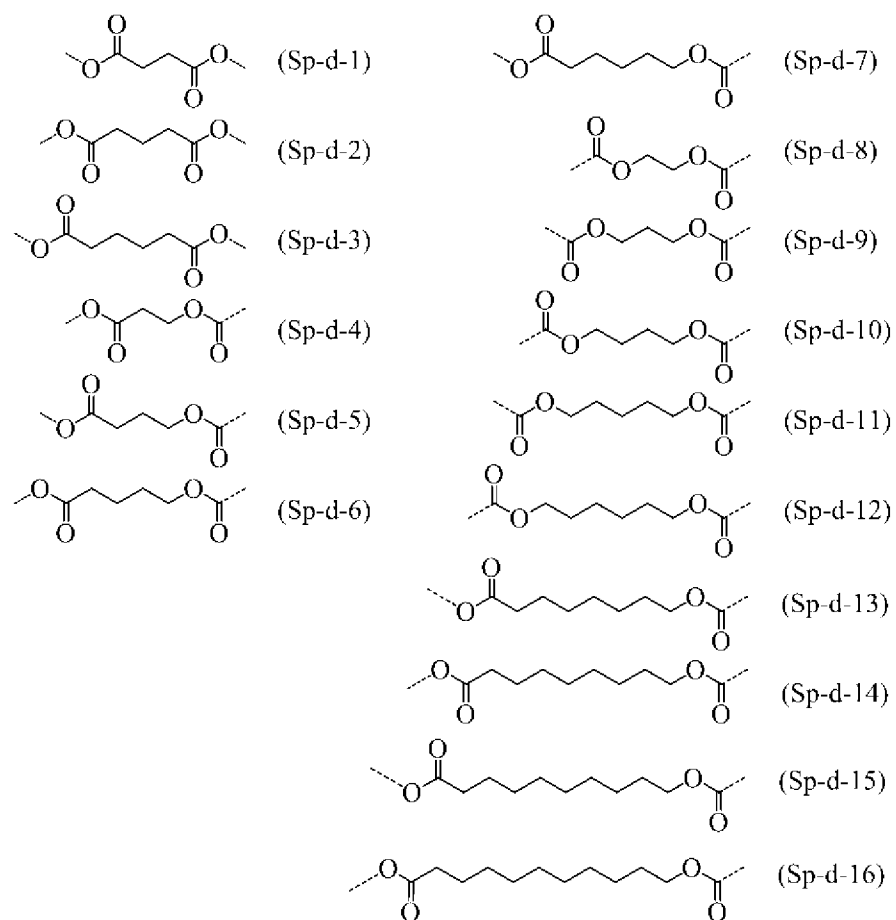


[0054]

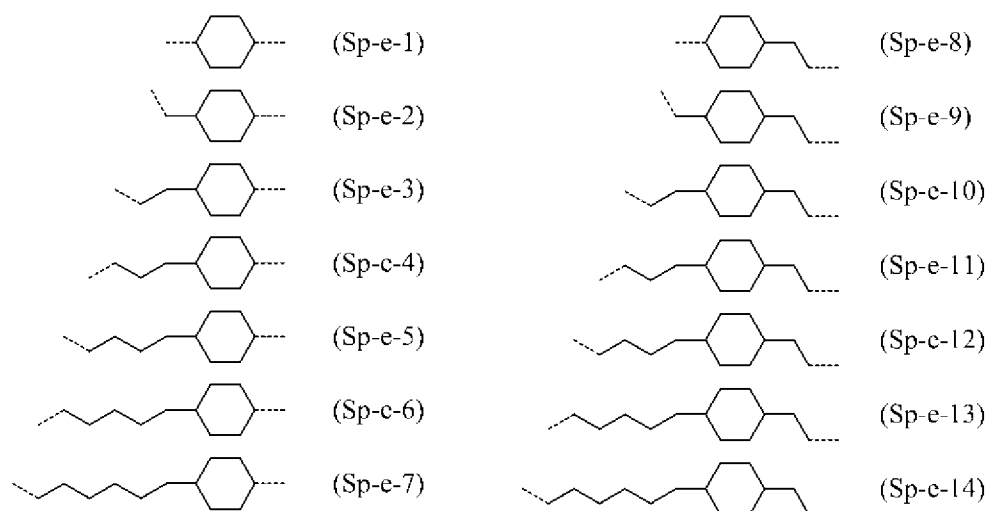
[化12]



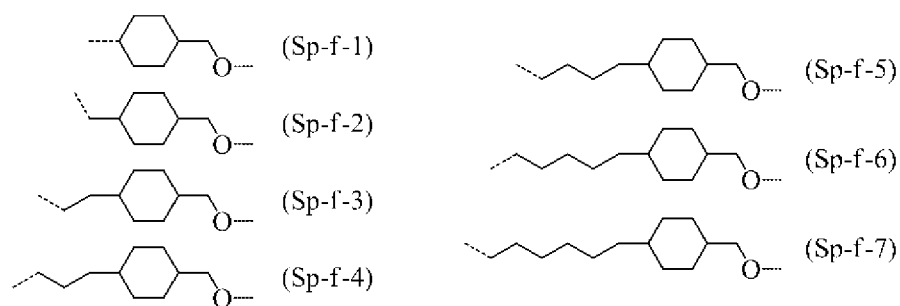
[0055] [化13]



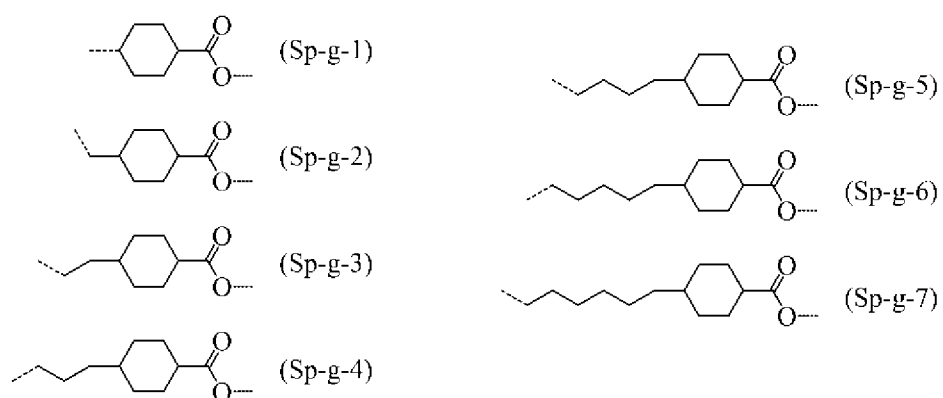
[0056] [化14]



[0057] [化15]

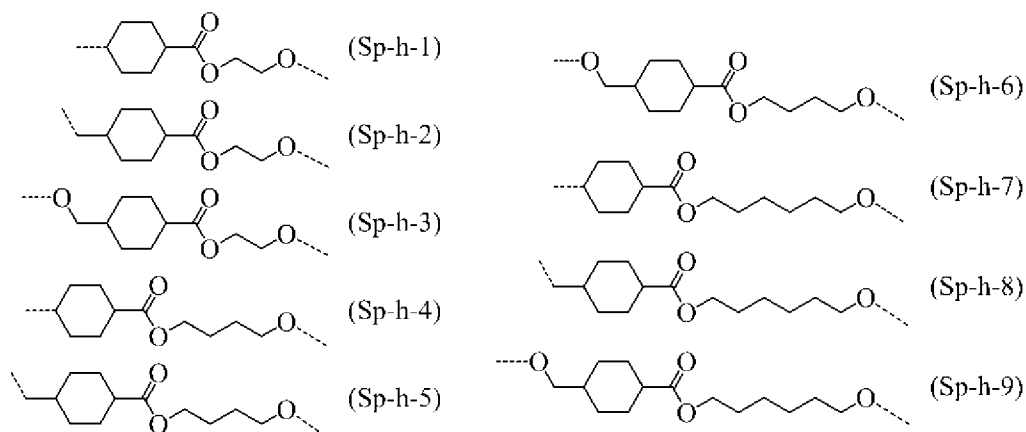


[0058] [化16]

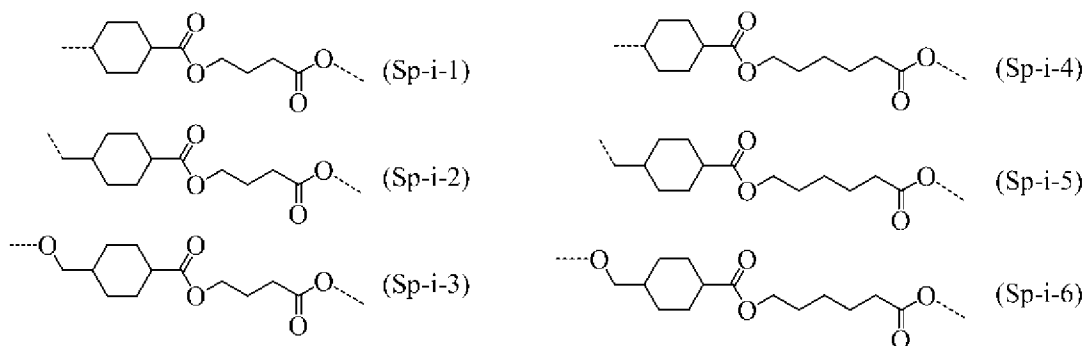


[0059]

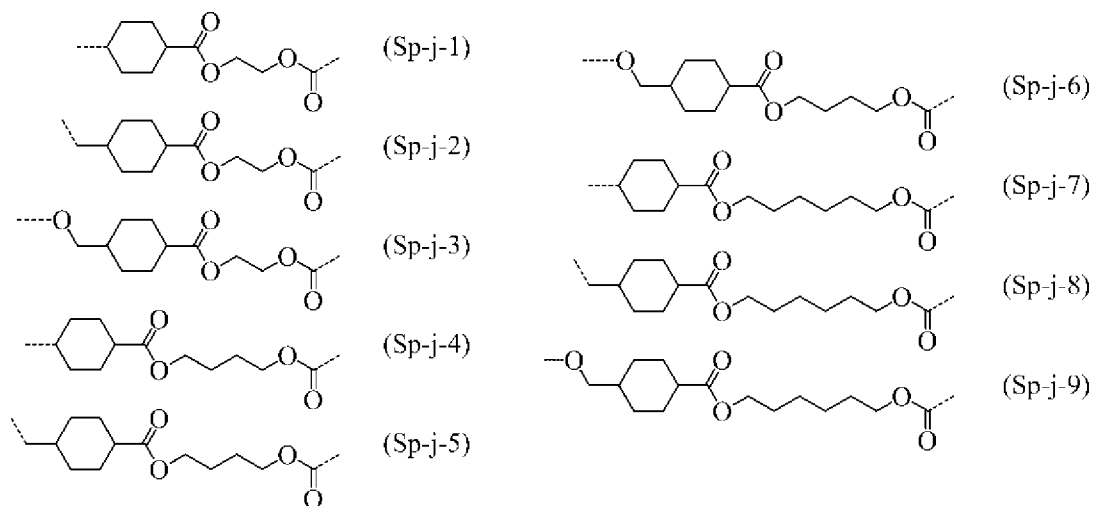
[化17]



[0060] [化18]

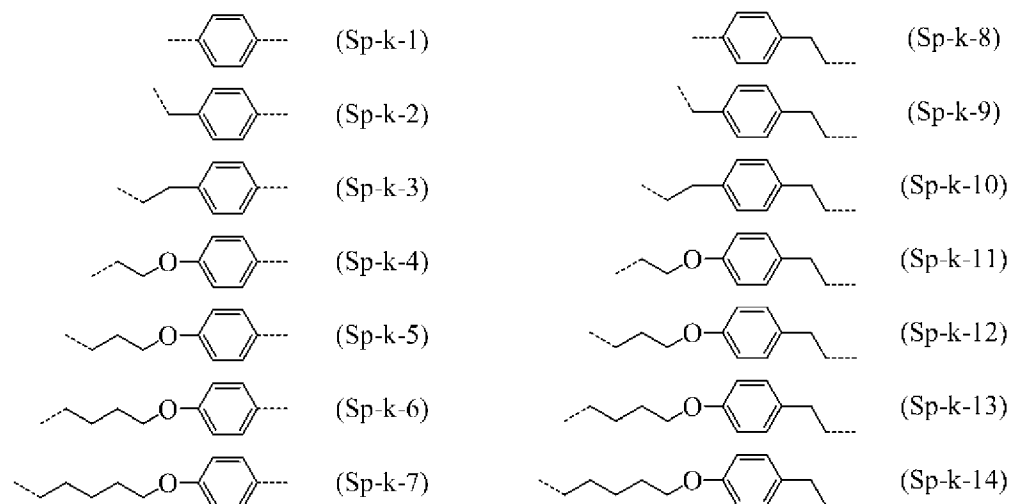


[0061] [化19]

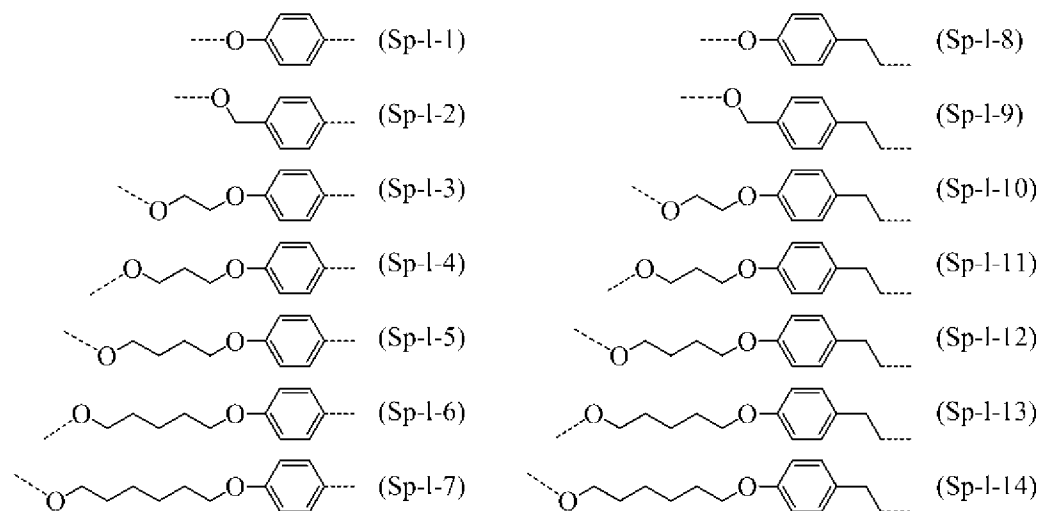


[0062]

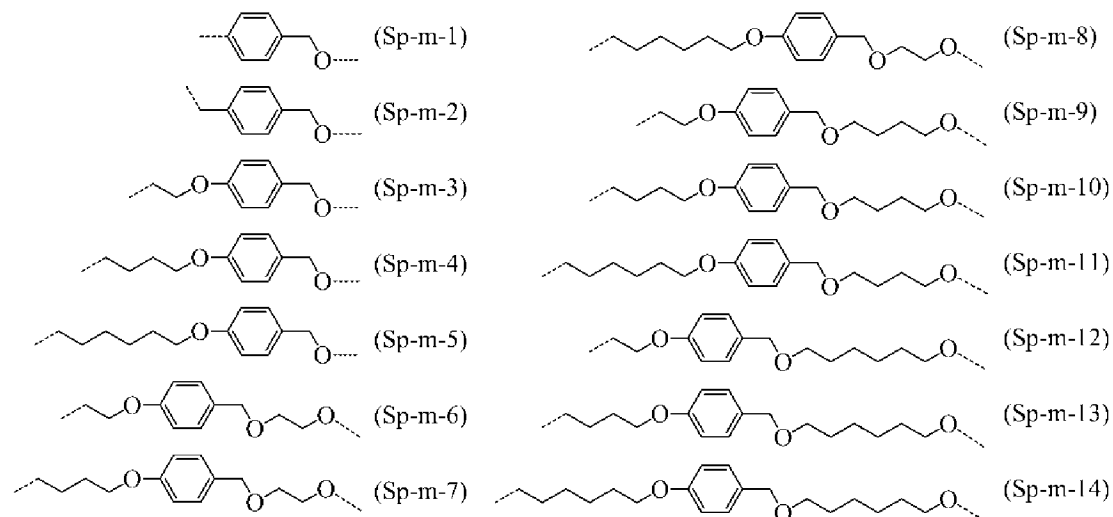
[化20]



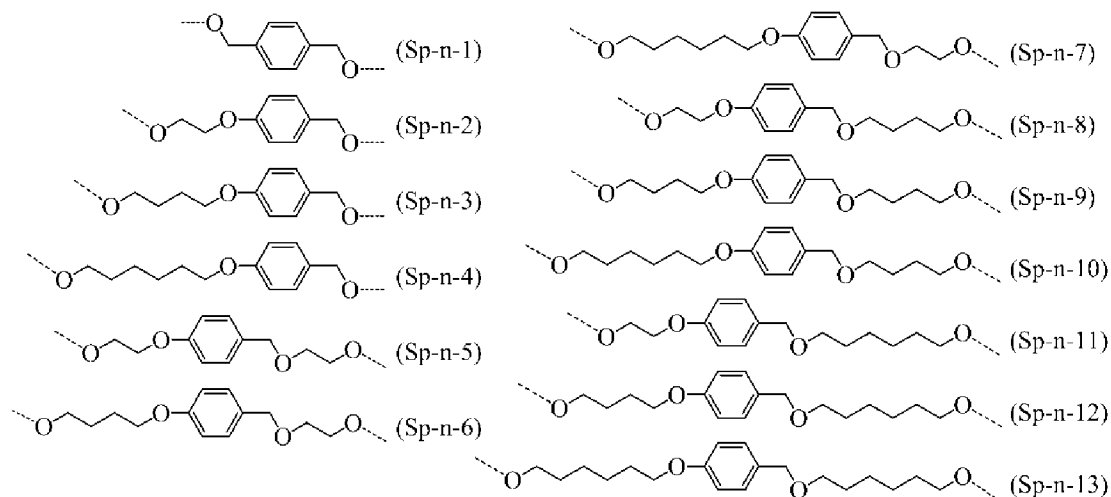
[0063] [化21]



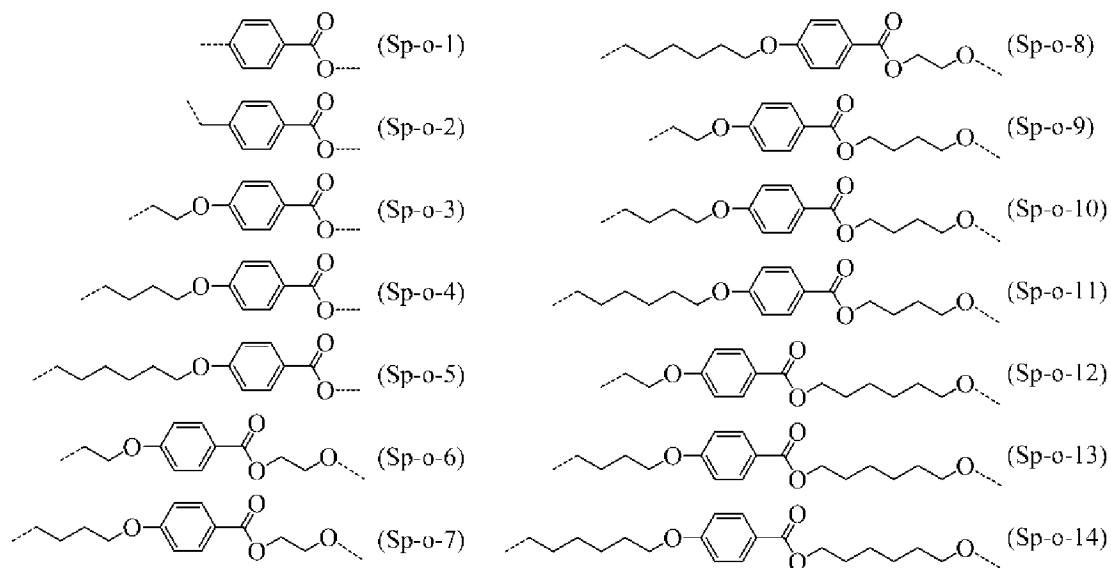
[0064] [化22]



[0065] [化23]

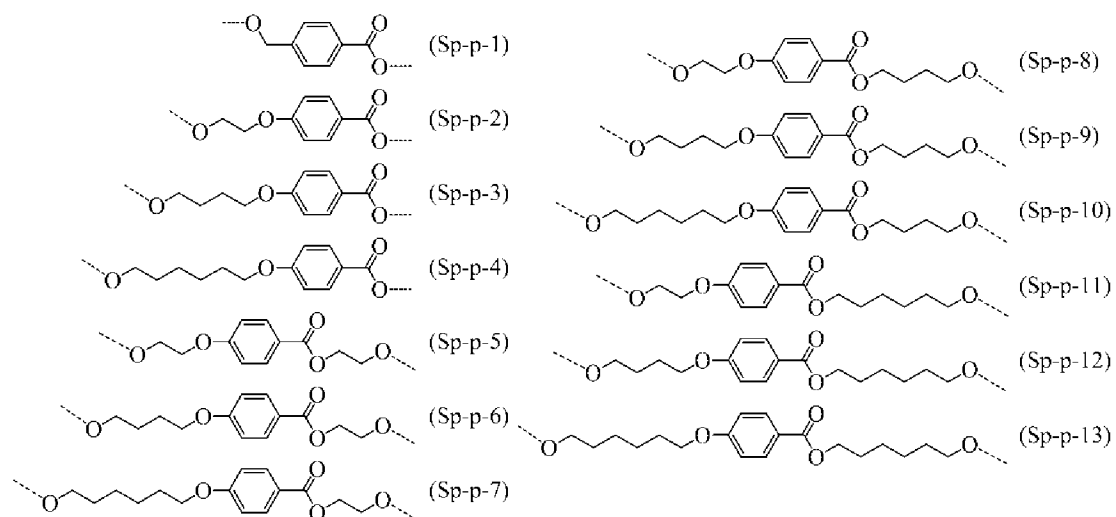


[0066] [化24]

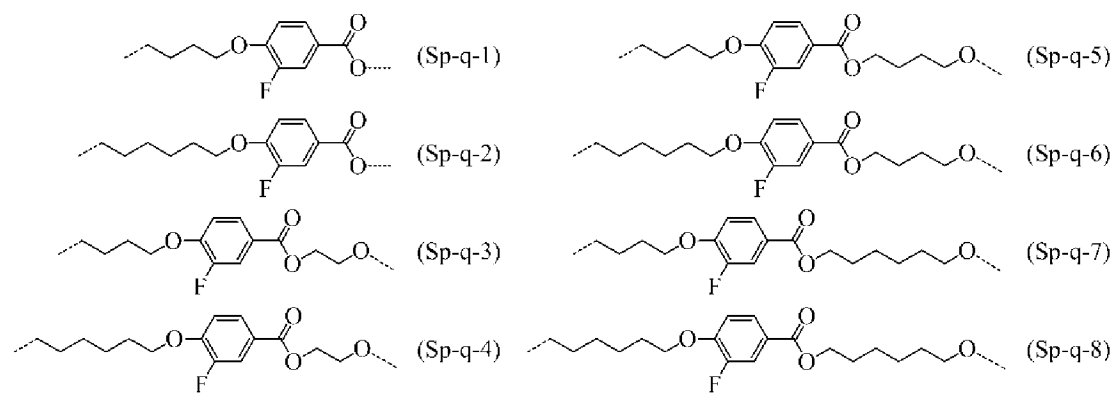


[0067]

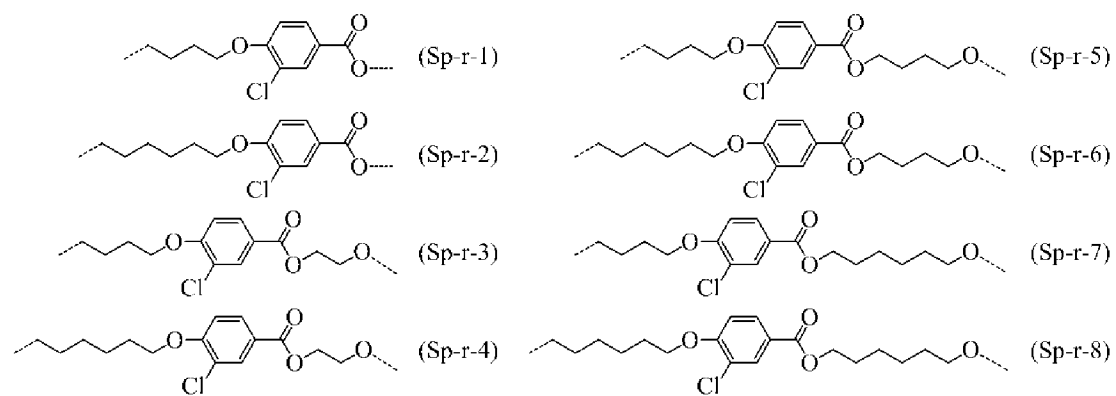
[化25]



[0068] [化26]

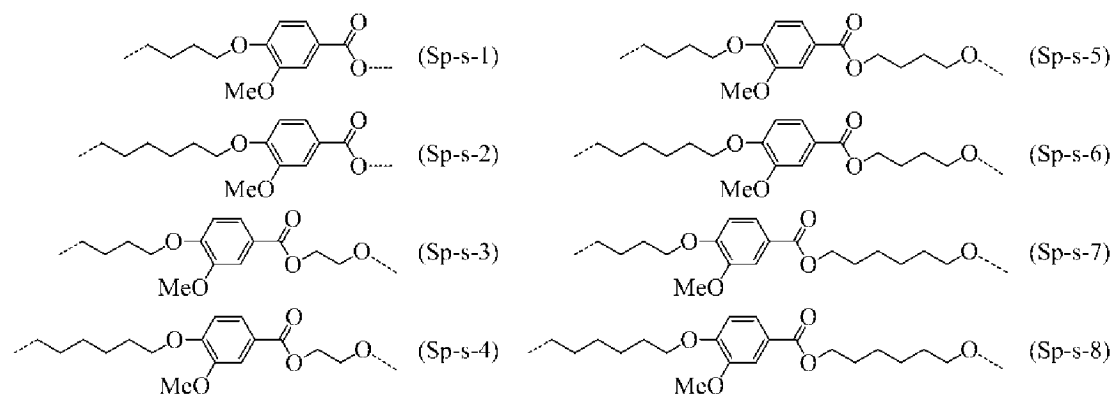


[0069] [化27]

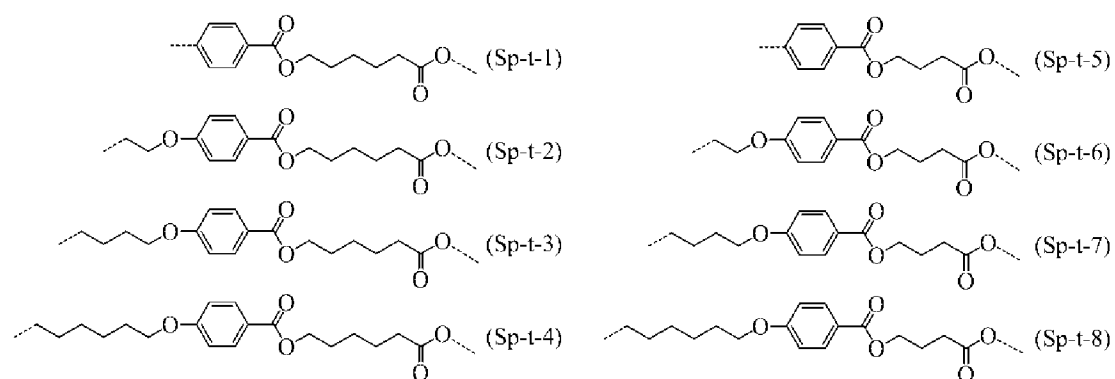


[0070]

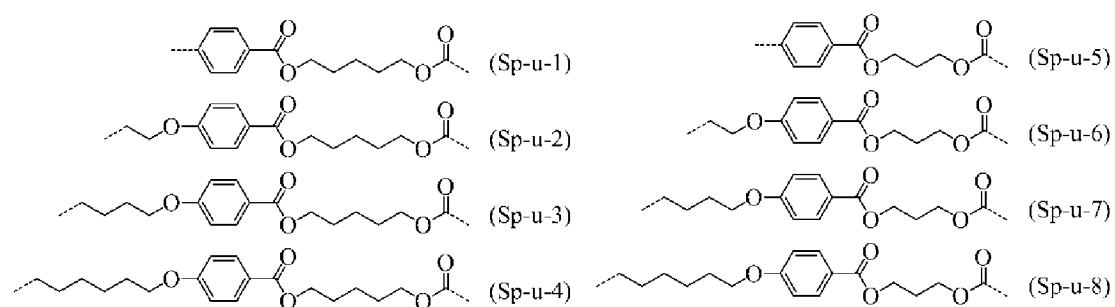
[化28]



[0071] [化29]

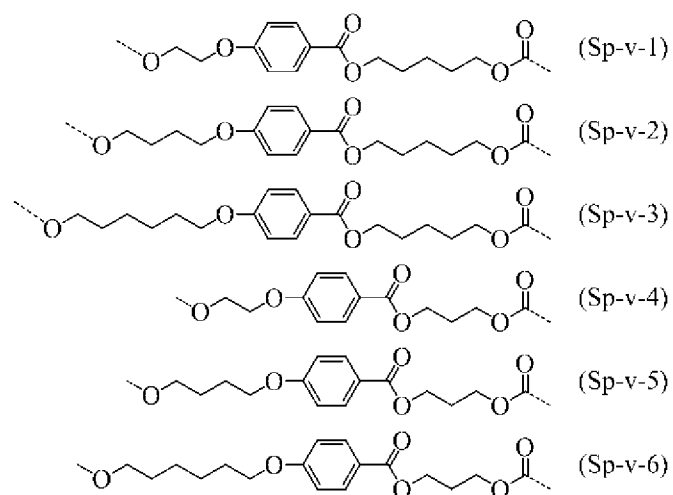


[0072] [化30]

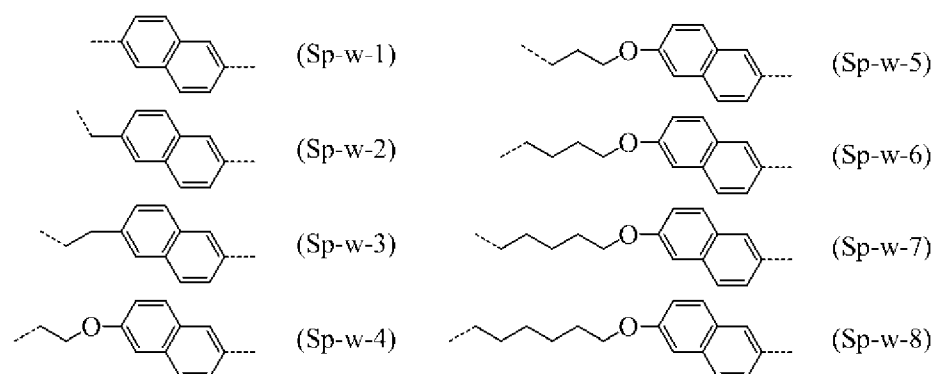


[0073]

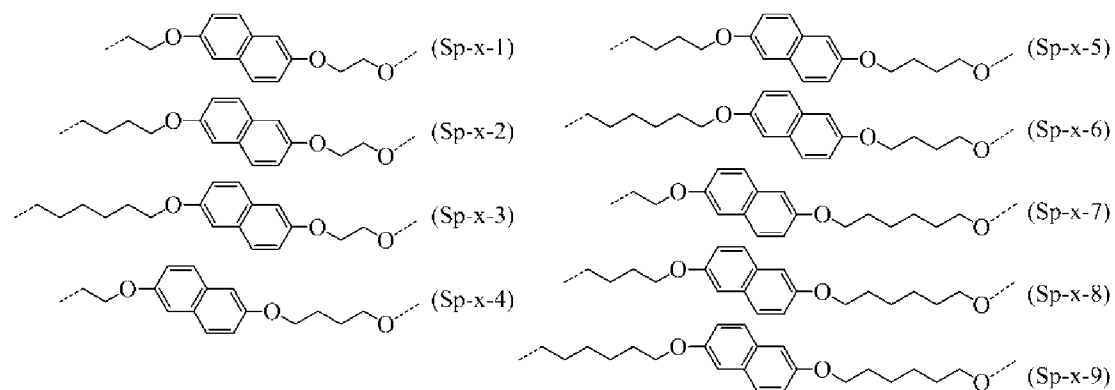
[化31]



[0074] [化32]

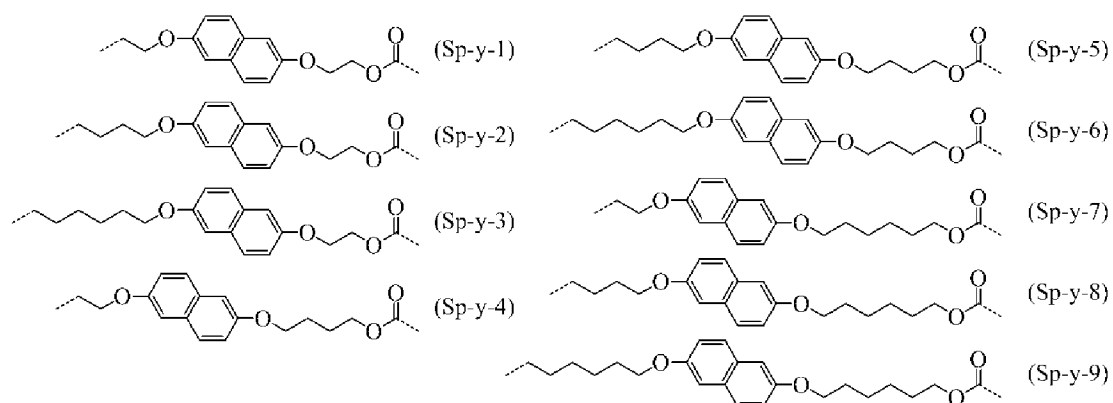


[0075] [化33]

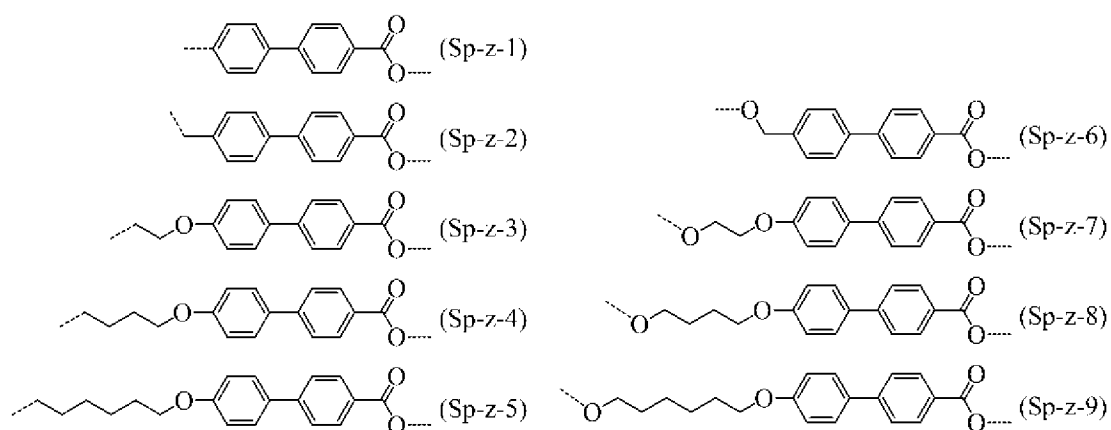


[0076]

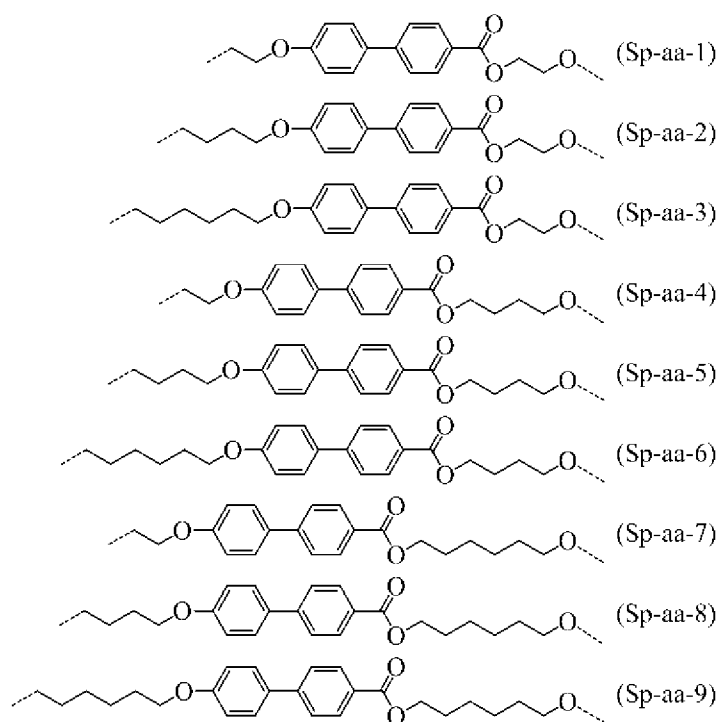
[化34]



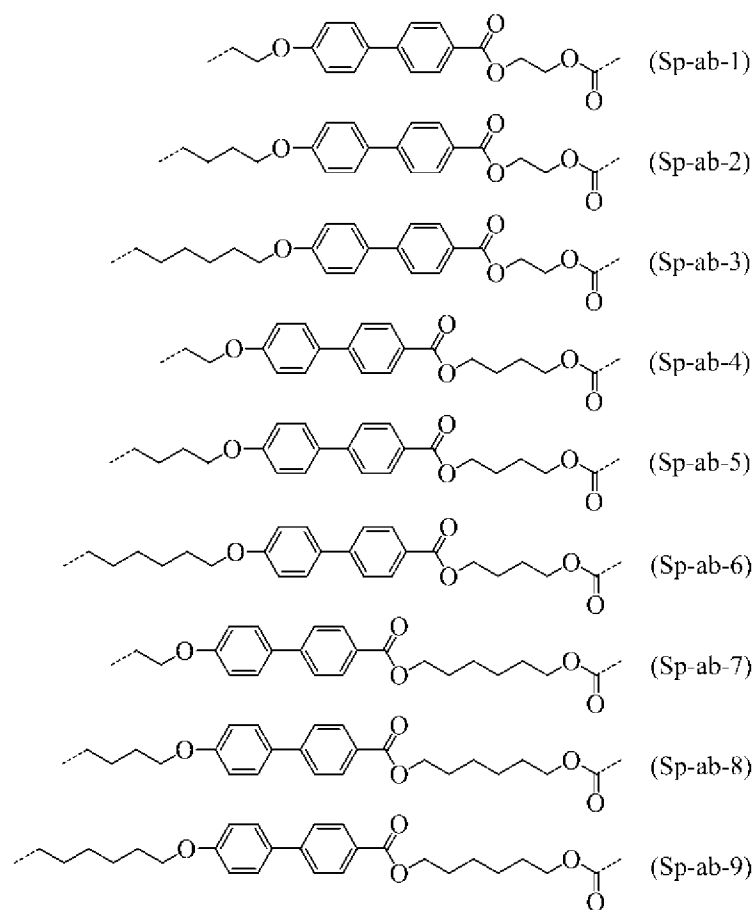
[0077] [化35]



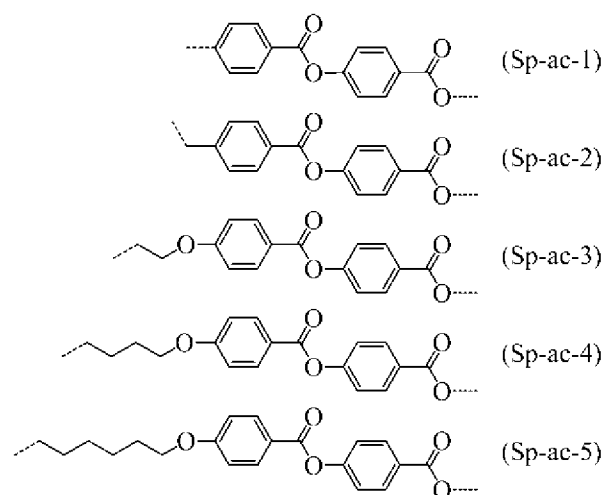
[0078] [化36]



[0079] [化37]

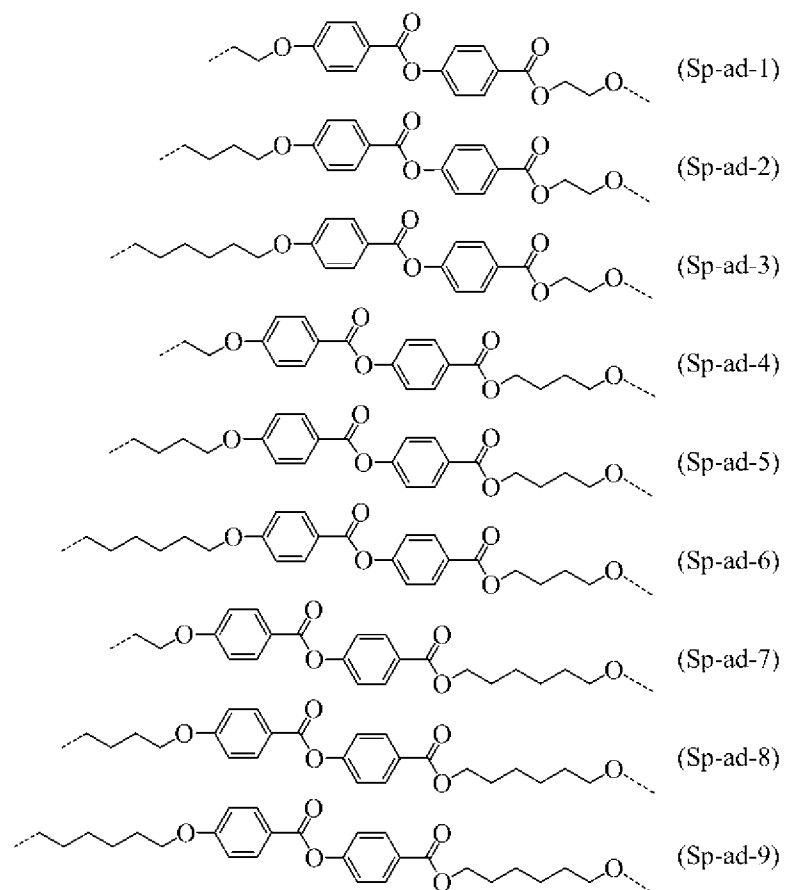


[0080] [化38]



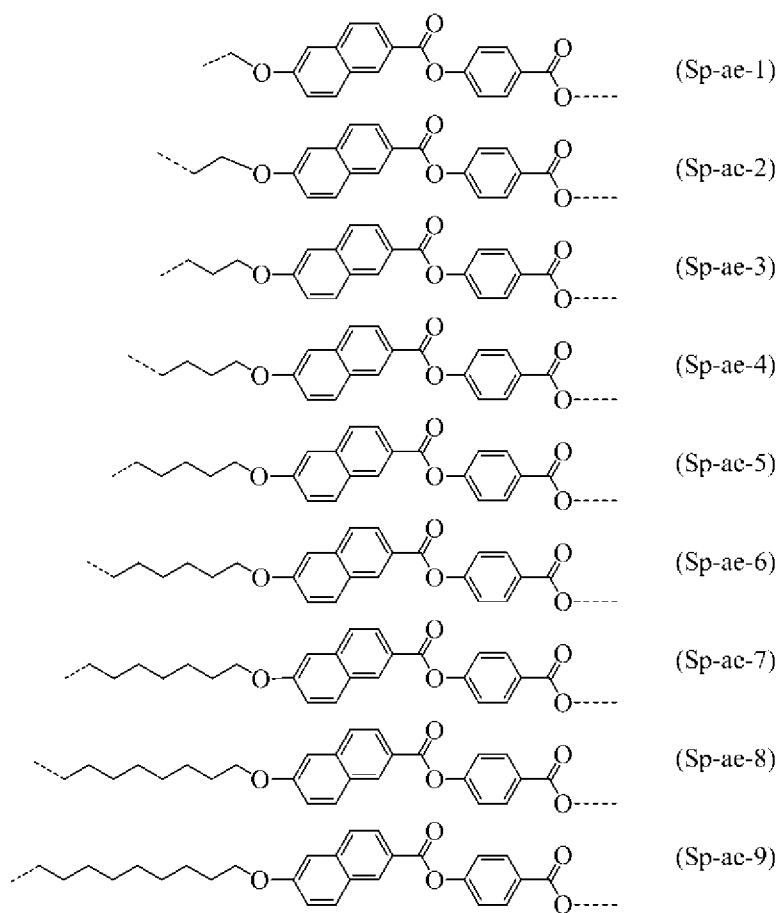
[0081]

[化39]



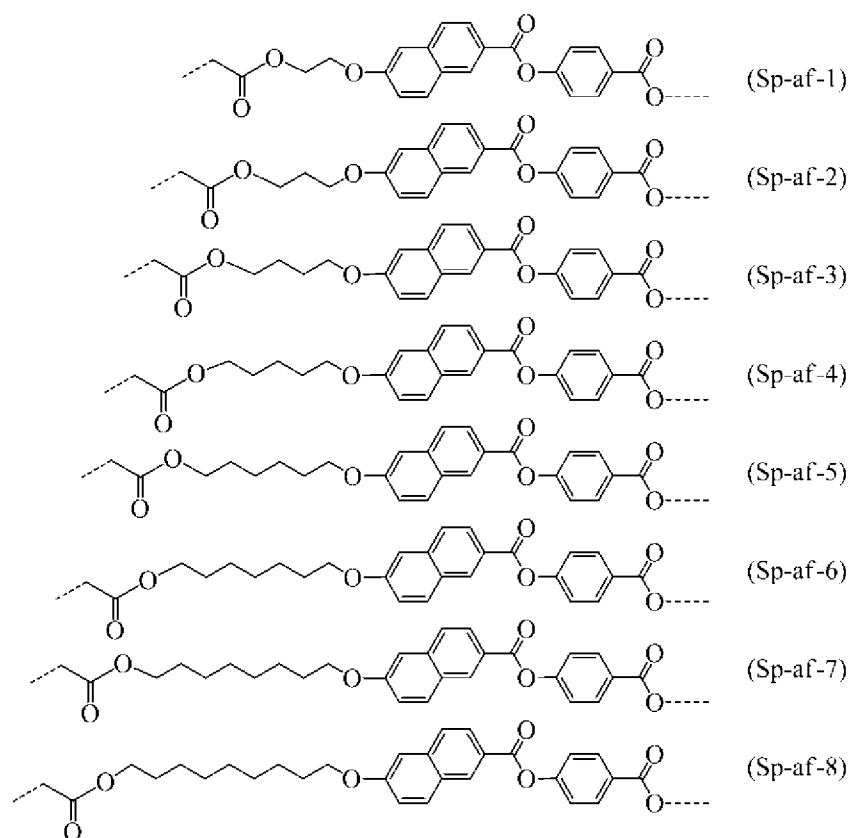
[0082]

[化40]



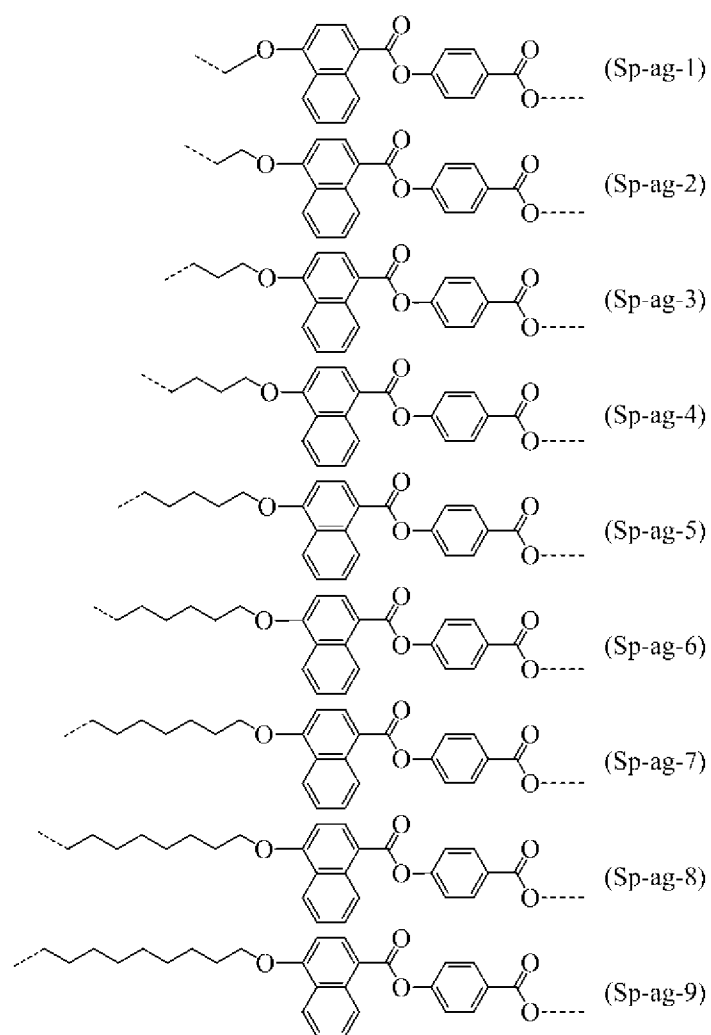
[0083]

[化41]



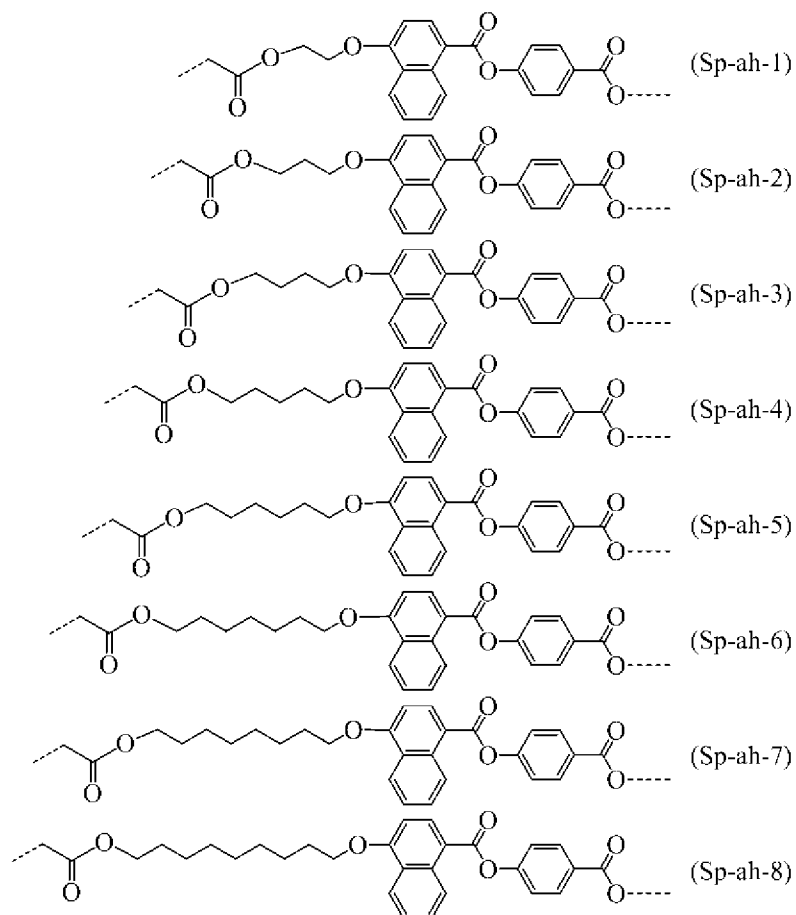
[0084]

[化42]



[0085]

[化43]

[0086] <Z²³及びZ²⁴について>

一般式(X)において、Z²³及びZ²⁴はそれぞれ独立して、単結合、—O—、—(CH₂)_u—(式中、uは1～20を表す。)、—OCH₂—CH₂O—、—COO—、—OCO—、—CH=CH—、—CF=CF—、—CF₂O—、—OCF₂—、—CF₂CF₂—および—C≡C—からなる群から選択される少なくとも1種の二価の連結基を表す。

一般式(X)において、Z²⁴が複数ある場合、複数のZ²⁴は互いに同じであっても良く、異なっても良い。

[0087] 一般式(X)において、rは、0～4の整数を表す。rは0又は1であることが好ましい。rが2以上である場合、複数のA²³は互いに同じであっても良いし異なっても良く、複数のZ²⁴は互いに同じであっても良いし異なっても良い。

[0088] <A²³について>

一般式 (X) において、A²³は、(a) トランス-1, 4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-、-NH-又は-S-に置き換えられても良い。)、

(b) 1, 4-フェニレン基 (この基中に存在する1個又は2個以上の-C₆H₄-は-N=に置き換えられても良い。)、及び

(c) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ[2. 2. 2]オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)又は基(c)はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、アルキル基又はアルコキシ基によって置換されていても良い。

[0089] A²³は前記基(b)であることが好ましい。

A²³の水素原子の1つ以上がアルコキシ基、好ましくはメトキシ基又はエトキシ基によって置換されていることが好ましい。

[0090] 一般式 (X) において、A²³が複数ある場合、複数のA²³は互いに同じであっても良く、異なっても良い。

[0091] <D¹およびD²について>

一般式 (X) において、D¹およびD²は、D¹が-(L¹-A¹)_k-C(=O)-であり、かつD²が単結合である条件、または、D²が-C(=O)- (A¹-L¹)_f-であり、かつD¹が単結合である条件のいずれかを満たす。

[0092] L¹は、単結合、-(CH₂)_u- (式中、uは1~20を表す。)、-OCH₂-CH₂O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂CF₂-又は-C≡C-を表し、L¹を構成する非隣接のCH₂基の一つ以上は独立して、-O-、-CO-、-COO-、-O-CO-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-、-NR-

、 $-\text{NR}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}-$ 、 $-\text{NR}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}-$ 、 $-\text{NR}-\text{CO}-\text{NR}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ （式中、Rは独立して水素又は炭素原子数1～5のアルキル基を表す。）で置換されていても良い。

[0093] D^1 および D^2 を構成する A^1 は、それぞれ独立して、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基、2, 6-ナフチレン基、又は1, 4-フェニレン基の何れかの基であることが好ましい。これらの基の水素原子は無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、メチル基又はメトキシ基によって置換されていてもよい。

[0094] kおよびfは0～3の整数であり、0又は1であることが好ましい。

kまたはfが2又は3である場合、 D^1 および D^2 を構成する複数の L^1 は互いに同じでもよく異なってもよく、 D^1 および D^2 を構成する複数の A^1 は互いに同じでもよく異なってもよい。

[0095] <XおよびYについて>

一般式(X)において、XおよびYは、それぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子を表し、水素原子であることが好ましい。

[0096] <Zについて>

一般式(X)において、Zは、一般式(I I a)又は(I I b)を表す。

[0097] [化44]



（式中、破線は D^2 への結合を表し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は直鎖状若しくは分岐状の炭素原子数1～50のアルキル基を表し、 R^1 及び R^2 中の1つの $-\text{CH}_2-$ 基又は2つ以上の非隣接 $-\text{CH}_2-$ 基は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NCH}_3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 及び $-\text{C}\equiv\text{C}-$ からなる群から選ばれる一つ以上で置換されていても良く、 R^1 及び R^2 中の1つ又は2以上の $-\text{CH}_2-$ 基はそれぞれ独立して環員数3～8のシクロアルキル基で

置換されていても良く、 R^1 及び R^2 中の水素原子は炭素原子数1～20のアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子で置換されていても良い。）

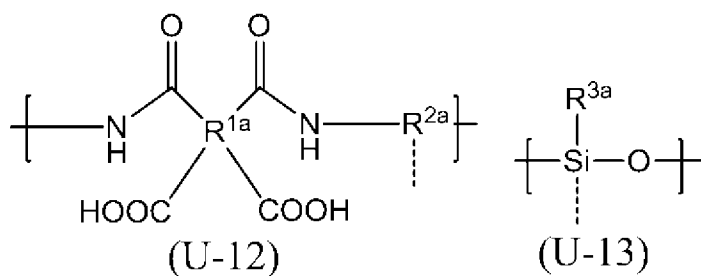
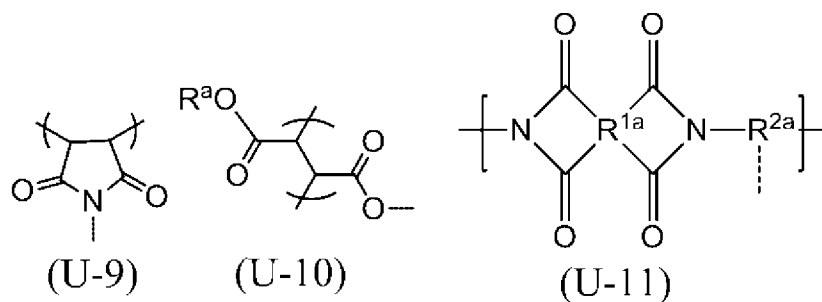
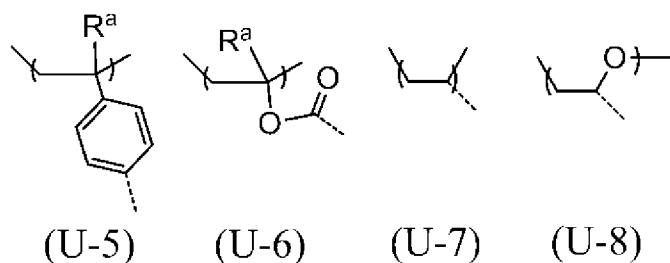
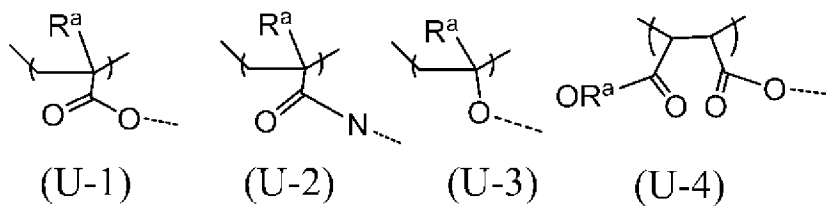
[0098] 一般式 (I I a) 又は (I I b) において、 R^1 が直鎖状若しくは分岐状の炭素原子数1～30のアルキル基（前記アルキル基中の1つの $-CH_2-$ 基又は2以上の非隣接 $-CH_2-$ 基は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NCH_3-$ で置換されていても良く、前記アルキル基中の1つ又は2以上の $-CH_2-$ 基はそれぞれ独立して環員数3から8のシクロアルキル基で置換されていても良く、前記アルキル基中の水素原子は炭素原子数1～20のアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子で置換されていても良い。）を表し、 R^2 は直鎖状又は分岐状の炭素原子数1～30のアルキル基（前記アルキル基中の1つ又は2以上の $-CH_2-$ 基はそれぞれ独立して環員数3～8のシクロアルキル基で置換されていても良く、前記アルキル基中の水素原子は非置換であるか又は炭素原子数1～20のアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子で置換されていても良い。）を表すことが好ましい。

[0099] <モノマー単位>

一般式 (X) において、 Ma 、 Mb 及び Md のモノマー単位の並びは式と同一であっても良いし異なっても良く、 Ma 、 Mb 及び Md のモノマー単位は各々独立して1種類でも2種類以上の異なる単位であっても良く、 Ma 、 Mb 及び Md の各モノマー単位は、それぞれ独立して、一般式 (U-1) ～ (U-13) のいずれか1種の繰り返し単位を表す。

[0100]

[化45]



(上記一般式 (U-1) ~ (U-13) 中、当該式が M a、M b を表す場合には破線は S p¹、S p² への結合をそれぞれ表し、当該式が M d を表す場合には破線は水素原子又は一価の有機基への結合を表し；R^a は独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子を表し、上記一般式 (U-1) ~ (U-13) 中の任意の水素原子はフッ素原子、塩素原子、メチル基、フェニル基、又はメトキシ基によって置換されていても良く；R^{1a} は 4 価の環構造、R^{2a} は 3 価の有機基、R^{3a} は水素原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 15 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 15 のアルコキシ基を表す。)

- [0101] $M a$ 、 $M b$ 及び $M d$ の好適なモノマー単位は、一般式 (U-1) で表されるモノマー単位である。
- [0102] 一般式 (U-1) ~ (U-13) 中、 R^a は独立して水素原子またはメチル基であることが好ましく、当該メチル基に結合する水素原子の 1 つ以上がフッ素原子によって置換されていても良い。
- [0103] R^{1a} で表される 4 価の環構造としては、芳香族環、複素環、脂肪族環に結合する 4 つの水素原子が除かれて 4 つの結合手を有する環式基が挙げられ、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカンが好適である。
- [0104] R^{2a} で表される 3 価の環構造としては、芳香族環、複素環、脂肪族環に結合する 3 つの水素原子が除かれて 3 つの結合手を有する環式基が挙げられ、例えば、ベンゼン環から 3 つの水素原子が除かれた基が好ましい。
- [0105] 一般式 (U-1) ~ (U-13) がモノマー単位 $M a$ を表す場合、当該式中の破線は $S p^1$ への結合を表す。
- 一般式 (U-1) ~ (U-13) がモノマー単位 $M b$ を表す場合、当該式中の破線は $S p^2$ への結合を表す。
- 一般式 (U-1) ~ (U-13) がモノマー単位 $M d$ を表す場合、当該式中の破線は水素原子又は一価の有機基への結合を表す。
- 前記一価の有機基としては、例えば、前記一般式 (Q X) で表される基が挙げられる。
- [0106] <ポリマーの構成>
- 一般式 (X) で表される光配向膜用ポリマーは、モノマー単位 $M a$ に結合する側鎖ユニット $M A$ と、モノマー単位 $M b$ に結合する側鎖ユニット $M B$ とを有する。側鎖ユニット $M A$ は、光化学的に異性化可能であり、かつ光化学的に架橋されないことが好ましい。側鎖ユニット $M B$ は、光化学的に架橋可能であることが好ましい。前記光配向膜用ポリマーは、モノマー単位 $M d$ に結合する側鎖ユニット $M D$ を含んでも良い。
- [0107] 一般式 (X) において、 a 、 b 及び c は、コポリマーのモル分率を表すも

のであって、いずれの場合にも $0 < a \leq 1$ かつ $0 < b \leq 1$ かつ $0 \leq c < 1$ である。

[0108] 前記モル分率において、 $a / (a + b + c) \times 100\%$ で表される比率は、 $0.1 \sim 30\%$ が好ましく、 $1 \sim 15\%$ がより好ましく、 $2 \sim 10\%$ が更に好ましい。前記好ましい範囲であると、AC焼き付きをより一層低減させることができる。

[0109] 《光配向用ポリマーの合成》

本発明の光配向用ポリマーの合成方法は特に限定されず、例えば、特許文献1に記載の方法が適用可能である。光配向用ポリマー合成の際には、重合官能基の重合様式に合わせて公知の重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、例えば、高分子の合成と反応(高分子学会編、共立出版)などに記載された公知の重合開始剤が適用可能である。

前記重合開始剤の添加量は、重合させるモノマー組成物を含む混合物の全質量に対して、例えば $0.1 \sim 10$ 質量%とすることができる。また、ポリシロキサン化合物を使用して、ポリマー主鎖への付加反応を行い、目的とするポリマーを合成することもできる。

[0110] 本発明の光配向用ポリマーは、反応容器中で重合反応を行い、さらに精製して得ることができる。重合反応における溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-ブタノン、アセトン、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。重合反応に使用する溶媒は1種類であってもよく、2種類以上の組み合わせでもよい。

また、本発明の光配向用ポリマーは、各モノマーを含む組成物を基板上に塗布して、必要に応じて溶媒を乾燥除去した後、加熱又は光照射により重合

反応を行う方法で得ることもできる。

[0111] また、本発明の光配向用ポリマーは、該光配向用ポリマーと有機溶媒とを必須成分とするポリマー溶液を、基板上に塗布し、有機溶媒を乾燥除去した後、加熱又は光照射により重合反応を行う方法で得ることもできる。ここで使用し得る有機溶媒は特に限定されず、例えば、N-メチルピロリジノン、ブトキシエタノール、1, 1, 2-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコール、ポリエチ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、2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、フェノキシエタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノンなどが挙げられ、2種類以上の有機溶媒を併用してもよい。2種類以上を併用した混合溶媒としては、例えば、N-メチルピロリジノン：ブトキシエタノール=1：1（質量比）が挙げられる。また、前記ポリマー溶液は固形分が0.5～20質量%、特に1～10質量%となる範囲であることが塗工性の点から好ましい。

[0112] ≪光配向膜の形成≫

本発明のポリマーからなる膜に偏光紫外線を照射することにより、配向規制力を有する光配向膜が得られる。前記ポリマーからなる膜を得る方法としては、例えば、前記ポリマーの溶液を基板に塗布して乾燥することにより得ることができる。

[0113] 本発明の光配向膜（液晶配向層）は、水平配向又は垂直配向モード液晶表示素子に適用することができる。

[0114] 前記基板の材料としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート及びトリアセチルセルロースなどが挙げられる。

これらの基板には、Cr、Al、 In_2O_3 - SnO_2 からなるITO膜、または SnO_2 からなるNE SA膜などの電極層が設けられていても良い。これらの電極層のパターニングには、フォト・エッチング法や電極層を形成する

際にマスクを用いる方法等が用いられる。さらに、前記基板には、カラーフィルタ層などが形成されていてもよい。

[0115] ポリマーを含む溶液を基板上に塗布する方法としては、例えば、スピニング、ダイコーティング、グラビアコーティング、フレキソ印刷、インクジェット印刷などの方法が挙げられる。

塗布する際の溶液の固形分濃度は、0.5～10重量%が好ましい。基板上に溶液を塗布する方法、粘性、揮発性等を考慮してこの範囲より選択することがさらに好ましい。

ポリマー溶液を基板上に塗布した後、前記塗布面を加熱して、溶媒を除去することが好ましい。加熱温度としては、例えば、50～300℃が好ましく、80～200℃がより好ましい。この好適な温度範囲における加熱時間としては、例えば、2～200分が好ましく、2～100分がより好ましい。

[0116] 基板上に形成した前記塗膜に、塗膜面法線方向からの直線偏光照射、及び／又は斜め方向からの非偏光若しくは直線偏光照射により、側鎖ユニットMA光異性化反応及び側鎖ユニットMBの光架橋反応を起こさせることによって、配向制御能が付与された光配向膜が得られる。所望のプレチルト角を付与するためには、斜め方向からの直線偏光照射が好ましい。ここで、斜め方向からの照射とは、光の照射方向と基板面とのなす角度が1度以上89度以下の場合をいう。垂直配向用の光配向膜として用いる場合、一般的には、プレチルト角は70～89.8°であるのが好ましい。また、水平配向用の光配向膜として用いる場合、一般的には、プレチルト角は0～20°であるのが好ましい。

[0117] 前記塗膜に照射する光は、例えば、150nm～800nmの波長の光を含む紫外線および可視光線を用いることができるが、270nmから450nmの紫外線が特に好ましい。

光源としては、例えば、キセノンランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、及びメタルハライドランプなどが挙げられる。これらの光源からの光

に対して、偏光フィルターや偏光プリズムを用いることで直線偏光が得られる。又、このような光源から得た紫外光及び可視光は、干渉フィルターや色フィルターなどを用いて、照射する波長範囲を制限してもよい。

形成される光配向膜の膜厚は、10～250nm程度が好ましく、10～100nm程度がより好ましい。

[0118] 《液晶表示素子の製造方法》

本発明の光配向膜を用いて、例えば、以下のようにして、一对の基板間に液晶組成物を挟持する液晶セル及びこれを用いた液晶表示素子を製造することができる。

本発明における上記光配向膜が形成された基板を2枚準備し、この2枚の基板間に液晶を配置することで液晶セルを製造することができる。又、2枚の基板のうち1枚のみに上記光配向膜が形成されていてもよい。液晶セルの製造方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。まず、それぞれの光配向膜が対向するように2枚の基板を配置し、2枚の基板の間に一定の間隙（セルギャップ）を保った状態で周辺部を、シール剤を用いて貼り合わせ、基板表面およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶組成物を注入充填した後、注入孔を封止することにより、液晶セルを製造することができる。

[0119] 液晶セルはODF（One Drop Fill）方式と呼ばれる手法でも製造することができる。手順としては、例えば、光配向膜を形成した基板上の所定の場所に、例えば、紫外光硬化性のシール剤を塗布し、さらに光配向膜上に液晶組成物を滴下した後、光配向膜が対向するようにもう1枚の基板を貼り合わせる。次いで、基板の全面に紫外光を照射してシール剤を硬化することにより、液晶セルを製造することができる。

ここで用いた液晶光配向膜が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、注入時に生じた流動配向を除去することが望ましい。

[0120] 前記液晶組成物は、特に限定されず、例えば、公知のネマチック型液晶組成物を用いることができる。垂直配向型液晶セルの場合には、負の誘電異方

性を有するものが好ましい。水平配向型液晶セルの場合には、正の誘電異方性を有するものが好ましい。

前記液晶セルの外側表面に公知の偏光板を貼り合わせることで、液晶表示素子を得ることができる。

[0121] 《光学異方体の製造方法》

本発明の光学異方体は、本発明の光配向膜を有する。本発明の光学異方体は、本発明の光配向膜と、該光配向膜の上に形成された重合性液晶組成物の重合体からなる膜と、を有していてもよい。この光学異方体は、液晶表示素子の光学補償等に使用する光学異方性フィルム等の用途に有用である。光学異方体においては、その中を光が進むとき、進む方向によって光の伝搬速度、屈折率、吸収等の光学的性質が相違する。

本発明の光学異方体を製造する方法としては、例えば、基板上に光配向膜を形成し、その上に重合性液晶組成物の塗布し、前記光配向膜によって配向された液晶分子を含む重合体の膜を形成する方法が挙げられる。

[0122] 重合性液晶組成物を光配向膜上に塗布して、光学異方体を製造する場合は、バーコーティング、スピンコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、スプレーコーティング、ダイコーティング、キャップコーティング、ディッピング法等の公知のコーティング法が適用できる。塗工性を高めるために、重合性液晶組成物に公知の有機溶媒を添加しても良い。有機溶媒を添加した場合は、重合性液晶組成物を光配向膜上に塗布した後、公知の乾燥方法によって有機溶媒を除去する。

[0123] 重合性液晶組成物を重合させる方法としては、重合性液晶組成物に活性エネルギー線を照射する方法や熱重合法等が挙げられる。

[0124] 重合性液晶組成物を活性エネルギー線の照射によって重合させる場合、光配向膜上に重合性液晶組成物を塗布し、重合性液晶分子を配向させた状態で重合させることが好ましい。

重合性液晶組成物の重合を活性エネルギー線の照射によって行う場合、例えば、紫外線を $1\text{ W/m}^2 \sim 10\text{ kW/m}^2$ の照射強度で照射する方法が挙げ

られる。

[0125] 重合性液晶組成物の重合を熱によって行う場合の温度は、重合性液晶組成物が液晶相を示す温度又はそれより低い温度で行うことが好ましい。具体的な加熱温度としては、例えば、20℃～300℃が好ましく、30℃～200℃がより好ましく、30℃～120℃がさらに好ましい。また、重合性基が（メタ）アクリロイルオキシ基である場合は、90℃よりも低い温度で行うことが好ましい。上記の好適な温度であると、熱による不均質な重合を防止することができる。

重合性液晶組成物の重合方法として、光重合と熱重合の何れか一方又は両方を採用することができる。

[0126] 本発明の光学異方体の光学軸は、光配向膜によりプレチルト角を制御することによって調節することが可能である。光学軸が基板面に対して成す角度を0度から45度に調節するためには、プレチルト角が0度から45度であることが好ましい。同様に、光学軸が基板面に対して成す角度を45度から90度にするためには、プレチルト角が45度から90度であることが好ましい。

[0127] 本発明の光配向膜を備えた光学異方体の製造工程としては、例えば、以下の方法が挙げられる。第一工程として、基板上に、前記ポリマーの塗膜を形成する。第二工程として、異方性を有する光を照射して、前記塗膜に配向制御能を付与し、光配向膜を形成する。第三工程として、前記光配向膜上に重合性液晶組成物の膜を形成する。第四工程として、重合性液晶組成物の膜を重合させて光学異方体を形成する。この第四工程において、光配向膜内で異性化反応や架橋反応が同時に進行してもよい。

上記で例示した製造工程においては、前記ポリマーの塗膜に直接に光を照射するので、液晶分子の配向規制力が優れた光配向膜を得ることができる。

[0128] また、別の製造方法として次の方法が挙げられる。第一工程として基板上に、前記ポリマーの塗膜を形成する。第二工程として、前記塗膜上に重合性液晶組成物の膜を形成する。第三工程として、異方性を有する光を照射して

、前記ポリマーの塗膜に液晶の配向制御力を付与し、光配向膜を形成する。
第四工程として、重合性液晶組成物の膜を重合させて光学異方体を形成する。
ここで、光照射等により第三工程と第四工程を同時に進行させても良い。
同時進行により工程数を削減することができる。

[0129] 必要に応じて、光学異方体からなる層を複数積層してもよい。光学異方体の積層体を形成する方法としては、単層を形成する方法を複数回繰り返す方法が挙げられる。例えば、光配向膜の上に光学異方体の第一層を形成し、第一層の上に新たに光配向膜を形成し、その光配向膜の上に光学異方体の第二層を形成する方法、光配向膜の上に形成した光学異方体の第一層の上に、直接光学異方体の第二層を形成する方法、が挙げられる。光学異方体の層を複数有する光学異方体の積層体の用途としては、例えば、液晶表示素子の液晶層と偏光板の光学補償を同時に行う用途や、液晶表示素子の液晶層の光学補償と輝度向上を同時に行う用途や、液晶表示素子の偏光板の光学補償と輝度向上を同時に行う用途、等が挙げられる。

[0130] 得られた光学異方体の耐溶剤特性や耐熱性の安定化のために、光学異方体を加熱エージング処理することもできる。

[0131] 光学異方体の製造に使用する重合性液晶組成物は、特に限定されず、単独又は他の液晶化合物との組成物において液晶性を示す重合性液晶を含む公知の液晶組成物が適用可能である。

[0132] 以上の工程により得られた光学異方体は、基板から光学異方体層を剥離して単体で光学異方体として使用してもよく、基板から剥離せずに、基板を備えた光学異方体として使用することもできる。

[0133] <用語について>

本明細書において、光学軸とは、液晶表示素子もしくは光学異方体において、屈折率が一定になり、偏光していない光を入射しても複屈折が発生せず通常光線と異常光線が一致する、あるいはずれが最小となる方向のことであるとする。本明細書において、配向とは、液晶表示素子の液晶セル中にある液晶分子、もしくは、光学異方体を形成する重合性液晶分子が一定の方向を

向いている時の向きのことであり、棒状の液晶分子の場合は分子長軸が取る向きのこととし、円盤状の液晶分子の場合は円盤面に対する法線方向とする。本明細書において、プレチルト角とは、液晶分子もしくは重合性液晶分子の配向方向と基板面が成す角度のことであるとする。本明細書において、重合性液晶とは、液晶相を示し、かつ重合可能な化学構造を含む化合物のことであるとする。本明細書において、ホモジニアス配向とは、プレチルト角が0度以上20度以下となっている配向のことであるとする。本明細書において、ホメオトロピック配向とは、プレチルト角が70度以上90度以下となっている配向のことであるとする。光学軸が基板面に対して成す角とプレチルト角は一致していても一致していなくても良い。

実施例

[0134] 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されない。以下、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

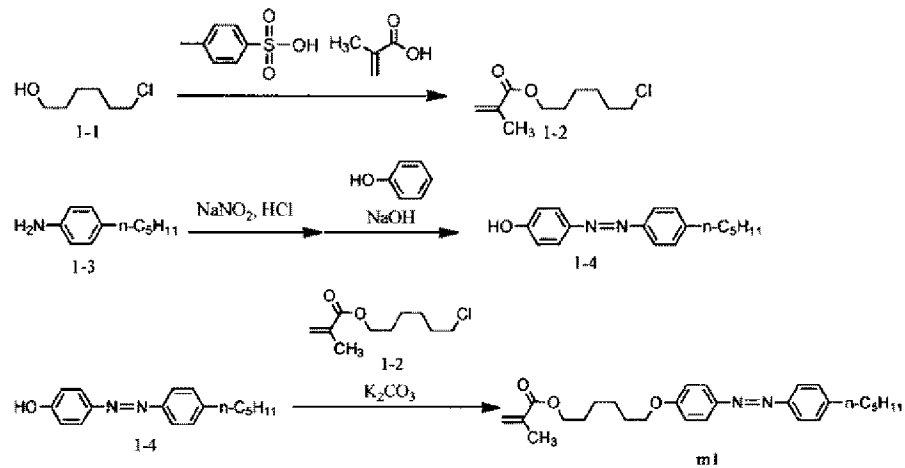
[0135] <合成例1>

温度計、攪拌装置及びディーンスターク装置を備えた反応容器に、下記式(1-1)で表される化合物と、メタクリル酸、p-トルエンスルホン酸一水和物とを反応させ、下記式(1-2)で表される化合物を得た。

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式(1-3)で表される化合物を加え、塩酸水溶液にて懸濁させ、氷冷しながら亜硝酸ナトリウムと反応させた後、フェノール、水酸化ナトリウムと反応させ、下記式(1-4)で表される化合物を得た。温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式(1-4)で表される化合物、炭酸カリウムを加え、下記式(1-2)で表される化合物と反応させ、下記式(m1)で表される化合物を得た。

[0136]

[化46]

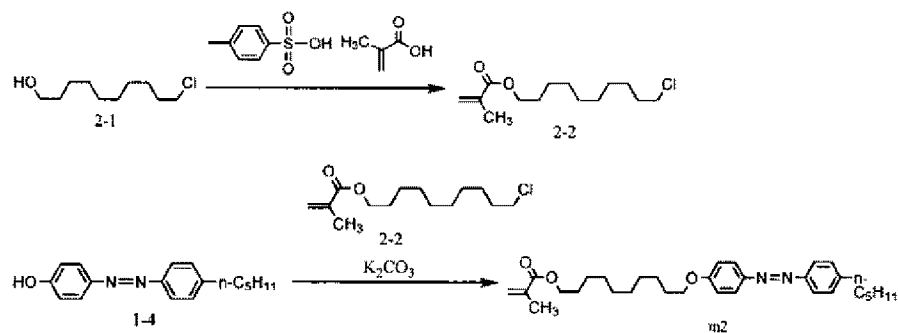


[0137] <合成例 2>

温度計、攪拌装置及びディーンスターク装置を備えた反応容器に、下記式 (2-1) で表される化合物とメタクリル酸、p-トルエンスルホン酸一水和物とを加えて反応させ、下記式 (2-2) で表される化合物を得た。

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式 (1-4) で表される化合物、炭酸カリウムを加え、下記式 (2-2) で表される化合物と反応させ、下記式 (m2) で表される化合物を得た。

[0138] [化47]

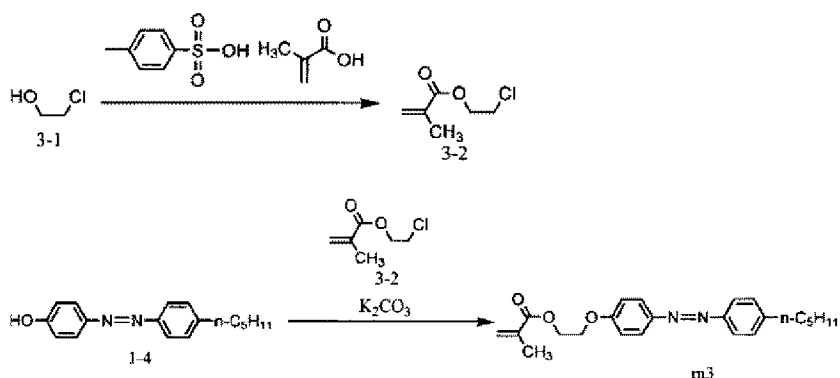


[0139] <合成例 3>

温度計、攪拌装置及びディーンスターク装置を備えた反応容器に、下記式 (3-1) で表される化合物とメタクリル酸、p-トルエンスルホン酸一水和物とを加えて反応させ、下記式 (3-2) で表される化合物を得た。 温度計及び

攪拌装置を備えた反応容器に、下記式（1-4）で表される化合物、炭酸カリウムを加え、下記式（3-2）で表される化合物と反応させ、下記式（m3）で表される化合物を得た。

[0140] [化48]



[0141] <合成例4>

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式(4-1)で表される化合物を加え、tBuOKと反応させ、下記式(4-2)で表される化合物を得た後、パラジウム／炭素存在下、水素と反応させ、下記式(4-3)で表される化合物を得た。

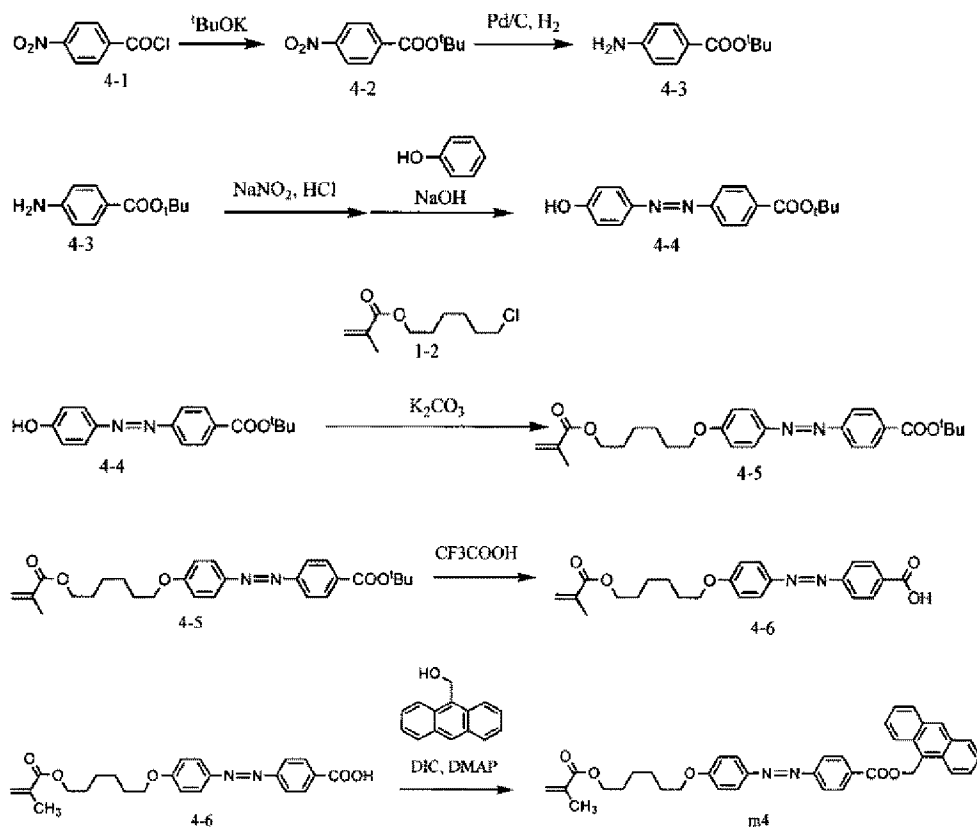
温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式(4-3)で表される化合物を塩酸水溶液にて懸濁させ、氷冷しながら亜硝酸ナトリウムと反応させた後、フェノール、水酸化ナトリウムと反応させる事により、下記式(4-4)で表される化合物を得た。

下記式(4-4)で表される化合物を得た後、温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式(1-2)で表される化合物、炭酸カリウムを加え、下記式(4-5)で表される化合物を得た。

下記式(4-5)で表される化合物を得た後、トリフルオロ酢酸と反応させ、下記式(4-6)で表される化合物を得た。

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式(4-6)で表される化合物、9-アントラセンメタノール、N,N-ジイソプロピルカルボジイミド、N,N-ジメチル-4-アミノピリジンを加えて反応させ、下記式（m4）で表される化合物を得た。

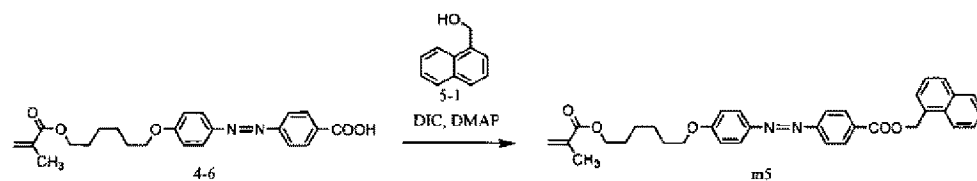
[0142] [化49]



[0143] <合成例 5>

合成例 4 と同様の方法で、下記式 (4-6) で表される化合物と下記式 (5-1) で表される化合物を反応させて、下記式 (m 5) で表される化合物を得た。

[0144] [化50]



[0145] <合成例 6>

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式 (6-1) で表される化合物、ジクロロメタン、ピリジンを加え、氷冷しながら、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を加え、反応させることで、下記式 (6-2) で表される化合物

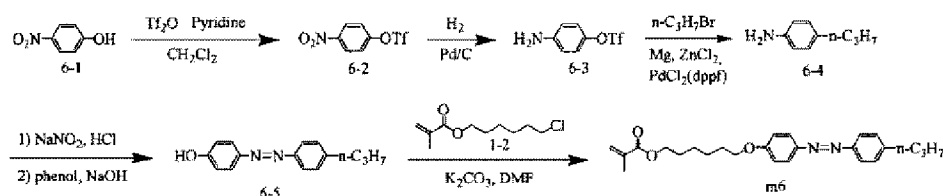
を得た。

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式 (6-2) で表される化合物、THF、Pd/Cを加え、水素と反応させることで、下記式 (6-3) で表される化合物を得た。

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、マグネシウム、THFを加えた。その中へ、ブロモプロパンをゆっくり滴下した後、40℃で1時間攪拌した。室温に戻し、塩化亜鉛及び、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン-パラジウム(II)ジクロリドを加えた。室温で1時間攪拌後、下記式 (6-3) で表される化合物をゆっくり加え、反応させることで、下記式 (6-4) で表される化合物を得た。温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式 (6-4) で表される化合物を塩酸水溶液にて懸濁させ、氷冷しながら亜硝酸ナトリウムと反応させた後、フェノール、水酸化ナトリウムと反応させることにより、下記式 (6-5) で表される化合物を得た。

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式 (6-5) で表される化合物、炭酸カリウム、DMF及び、1-2で表される化合物を加えて反応させ、下記式 (m 6) で表される化合物を得た。

[0146] [化51]



[0147] <合成例 7>

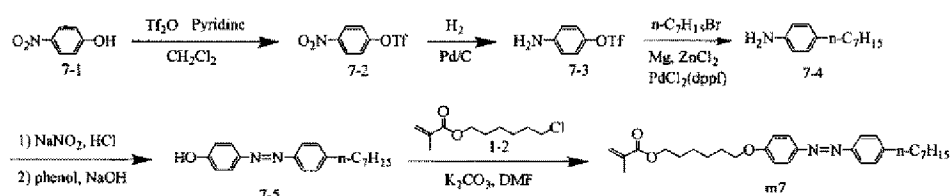
温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式 (7-1) で表される化合物、ジクロロメタン、ピリジンを加え、氷冷しながら、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を加え、反応させることで、下記式 (7-2) で表される化合物を得た。

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式 (7-2) で表される化合物、THF、Pd/Cを加え、水素と反応させることで、下記式 (7-3) で表される化

化合物を得た。 温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、マグネシウム、THFを加えた。その中へ、ブromoヘプタンをゆっくり滴下した後、40℃で1時間攪拌させた。室温に戻し、塩化亜鉛及び、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン-パラジウム(II)ジクロリドを加えた。室温で1時間攪拌後、下記式(7-3)で表される化合物をゆっくり加え、反応させることで、下記式(7-4)で表される化合物を得た。

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式(7-4)で表される化合物を塩酸水溶液にて懸濁させ、氷冷しながら亜硝酸ナトリウムと反応させた後、フェノール、水酸化ナトリウムと反応させることにより、下記式(7-5)で表される化合物を得た。 温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式(7-5)で表される化合物、炭酸カリウム、DMF及び、下記式(1-2)で表される化合物を加え、反応させることで、下記式(m7)で表される化合物を得た。

[0148] [化52]



[0149] <合成例8>

<メタクリレートモノマー(a-1)の合成>

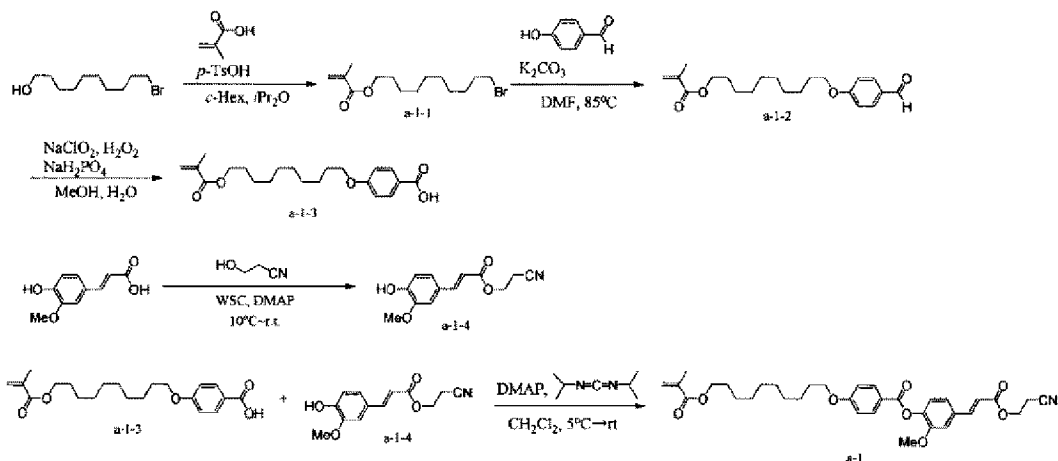
10-ブromo-1-デカノール34g、メタクリル酸22g、4-メトキシフェノール70mg、p-トルエンスルホン酸一水和物2g、シクロヘキサン200mL、ジイソプロピルエーテル40mLを混合し、オイル浴で加熱して8時間還流させた。反応液を30℃まで放冷後、反応液に水100mL加えて有機層を抽出した。その有機層を、5%炭酸水素ナトリウム水溶液100mLで2回、飽和食塩水100mLで1回洗浄した。洗浄後の有機層を減圧濃縮し、無色液体である下記式(a-1-1)で表される化合物50gを得た。反応容器中で、p-ヒドロキシベンズアルデヒド23g、炭酸カリウム46g、化合物(a-1-1)46gを、DMF300mLに懸濁さ

せ、90℃で6時間攪拌して反応を終了させた。反応液を10℃まで冷却した後に、反応液に水650mLを滴下して固体を析出させた。固体を濾取し、褐色粒状固体である下記式(a-1-2)で表される化合物72gを得た。反応容器中で、下記式(a-1-2)で表される化合物66gをメタノール980mLに溶解させ、そこにリン酸二水素ナトリウム水溶液(リン酸二水素ナトリウム二水和物19gを水250mLに溶解した溶液)、30%過酸化水素水32mLを順次加えた。亜塩素酸ナトリウム水溶液(純度80%の亜塩素酸ナトリウム27gを水220mLに溶解した溶液)を滴下して加えた。滴下終了後、反応液を45℃で3時間攪拌して反応を終了させた。反応液を20℃までゆっくり冷却した後に、反応液に水を滴下して固体を析出させる。固体を濾取し、固体に対して水で振りかけ洗いをした。このようにして得られた無色鱗片状結晶の粗生成物を減圧下で8時間乾燥して、無色結晶である化合物(a-1-3)47gを得た。

一方、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54g、4-ジメチルアミノピリジン0.3gを2-シアノエタノール406mLに溶解させた。この溶液に、フェルラ酸50gを2-シアノエタノール203mLに溶解した溶液を10℃で1時間かけて滴下したものを室温で4時間攪拌した。反応液と15℃の冷水とを混合し、混合液にトルエン/THF混合溶媒を加えて有機層を抽出した。有機層を飽和食塩水200mLで洗浄した後に濃縮し、得られた黄色固体を再結晶することにより、白色固体である下記式(a-1-4)で表される化合物37gを得た。下記式(a-1-3)で表される化合物39g、下記式(a-1-4)で表される化合物28g、4-ジメチルアミノピリジン0.3gをジクロロメタン140mLに懸濁させ、内温を10℃以下に保ちながら、ジイソプロピルカルボジイミド172gを滴下した後に、15~25℃で3時間攪拌した。原料の消失を確認後、反応液に水を加えることにより反応を失活させた。得られた析出物を濾別し、ジクロロメタン溶液とした後にカラムクロマトグラフィーにて精製した。ジクロロメタン溶液からジクロロメタンを減圧留去した後

、メタノールを加え、0℃に冷却して結晶を析出させた。結晶を濾別し、減圧乾燥を行い、桂皮酸メタクリレートモノマーである下記式（a-1）で表される化合物51gを得た。

[0150] [化53]



[0151] <ポリマーの合成例>

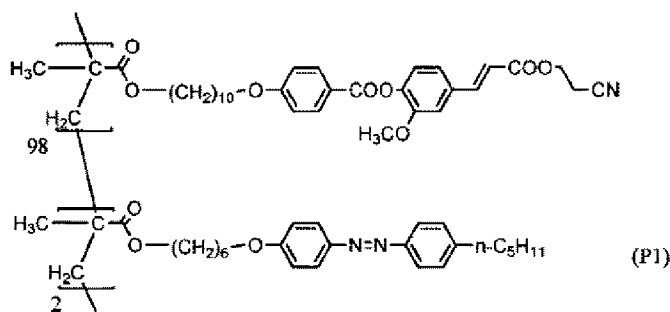
<合成例9>

合成例8で得た20.0gの単量体(a-1)、合成例1で得た0.312gの単量体(m1)、55.5mgのAIBNおよび80mLのテトラヒドロフラン(THF)をフラスコ内に混合し、窒素雰囲気下、55℃で7時間攪拌した。その後、使用した単量体量の5倍量（単量体1gに対し5mL）のヘキサン（本合成例では100mL）のヘキサンを加えて反応混合物を析出させ、デカンテーションにより上澄み液を除去した。反応混合物を、使用した単量体量の3倍量（単量体1gに対し3mL）のTHF（本合成例では60mL）に再溶解し、使用した単量体量の5倍量（単量体1gに対し5mL）のヘキサン（本合成例では100mL）を加えて反応混合物を析出させ、デカンテーションにより上澄み液を除去した。THFへの再溶解、ヘキサンでの析出、デカンテーション、の操作を更に3回行った後、得られた反応混合物を遮光下20℃、0.13kPaにて24時間減圧乾燥して9.1gの下記式(P1)で表されるコポリマー（P1）を得た。

得られたコポリマーの分子量を、後述する条件のゲル浸透クロマトグラフ

ィー(GPC)測定により求めたところ、ポリスチレン標準で、重量平均分子量(M_w)184081、分散比(M_w/M_n)2.13であった。

[0152] [化54]



[0153] <GPC測定条件>

カラム：昭和電工(株)製Shodex KF-803L、KF-804L、KF-805、KF-806

(これらを直列に接続)

溶離液：THF

サンプル溶液濃度：0.1(w/v)%(溶媒THF)

サンプル注入量：200 μL

カラム温度：40℃

カラム流量：1.0mL/min

検出器：RI

以降、GPCの測定条件はこれと同一である。

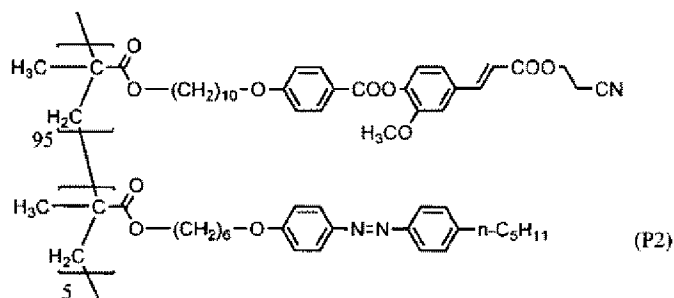
[0154] <合成例 10>

合成例 8 で得た20.0gの単量体(a-1)、合成例 1 で得た0.78gの単量体(m1)、55.5mgのAIBNおよび80mLのテトラヒドロフラン(THF)をフラスコ内に混合し、窒素雰囲気下、55℃で7時間攪拌した。その後、使用した単量体量の5倍量(単量体1gに対し5mL)のヘキサン(本合成例では100mL)のヘキサンを加えて反応混合物を析出させ、デカンテーションにより上澄み液を除去した。反応混合物を、使用した単量体量の3倍量(単量体1gに対し3mL)のTHF(本合成例では60mL)に再溶解し、使用した単量体量の5倍量(単量体1gに対し5mL)のヘキサン(本合成例では100mL)を加えて反応混合物を析出させ、デカンテーショ

ンにより上澄み液を除去した。THFへの再溶解、ヘキサンでの析出、デカンテーション、の操作を更に3回行った後、得られた反応混合物を遮光下20℃、0.13kPaにて 24時間減圧乾燥して9.1gの下記式(P2)で表されるコポリマー (P2) を得た。

得られたコポリマーの分子量を、前記条件のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定により求めたところ、ポリスチレン標準で重量平均分子量(Mw)247197、分散比(Mw/Mn)2.16であった。

[0155] [化55]



[0156] <合成例 1 1>

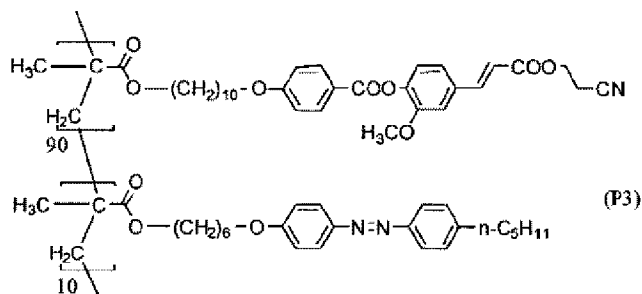
合成例 8 で得た20.0gの単量体(a-1)、合成例 1 で得た0.78gの単量体(m1)、55.5mgのAIBNおよび80mLのテトラヒドロフラン(THF)をフラスコ内に混合し、窒素雰囲気下、55℃で7時間攪拌した。その後、使用した単量体量の5倍量(単量体1gに対し5mL)のヘキサン(本合成例では100mL)のヘキサンを加えて反応混合物を析出させ、デカンテーションにより上澄み液を除去した。反応混合物を、使用した単量体量の3倍量(単量体1gに対し3mL)のTHF(本合成例では60mL)に再溶解し、使用した単量体量の5倍量(単量体1gに対し5mL)のヘキサン(本合成例では100mL)を加えて反応混合物を析出させ、デカンテーションにより上澄み液を除去した。THFへの再溶解、ヘキサンでの析出、デカンテーション、の操作を更に3回行った後、得られた反応混合物を遮光下20℃、0.13kPaにて 24時間減圧乾燥して9.1gの下記式 (P3) で表されるコポリマー (P3) を得た。

得られたコポリマーの分子量を、前記条件のゲル浸透クロマトグラフィー(

GPC)測定により求めたところ、ポリスチレン標準で重量平均分子量(Mw)36782

1、分散比(Mw/Mn)2.16、であった。

[0157] [化56]

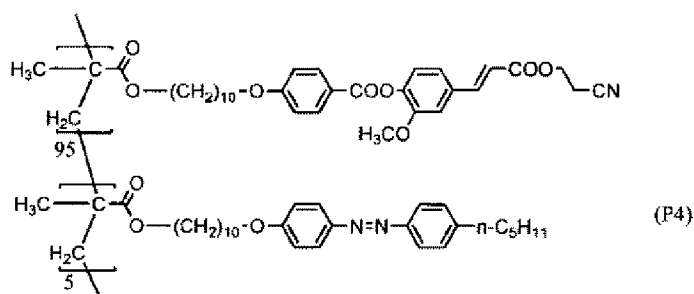


[0158] <合成例 1 2>

合成例 8 で得た 3.0g の単量体 (a-1)、合成例 2 で得た 0.13g の単量体 (m2)、8.7mg の AIBN および 11mL の THF を用いて 60℃ で 4 時間攪拌する以外は、合成例 9 と同様にして 1.0g の下記式 (P4) で表されるコポリマー (P4) を得た。

得られたコポリマーの分子量を GPC で測定したところ、ポリスチレン標準で重量平均分子量 (Mw) 258,399、分散比 (Mw/Mn) 3.78、モノマー残量は 0.10% であった。

[0159] [化57]

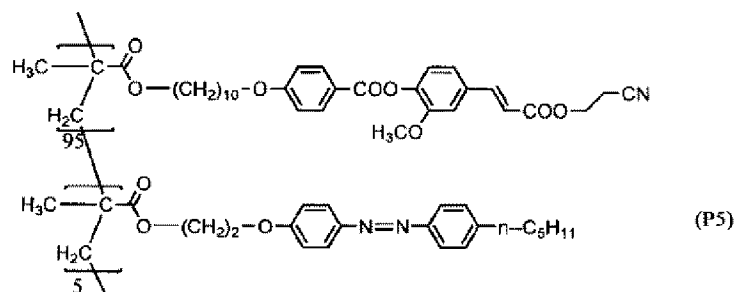


[0160] <合成例 1 3>

合成例 8 で得た 4.836g の単量体 (a-1)、合成例 3 で得た 164mg の単量体 (m3)、14.1mg の AIBN および 20.0mL の THF を用いて 60℃ で 3.75 時間攪拌する以外は、合成例 9 と同様にして 1.90g の下記式 (P5) で表されるコポリマー (P5) を得た。

得られたコポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン標準で重量平均分子量(Mw)210,424、分散比(Mw/Mn)2.09、モノマー残量は0.16%であった。

[0161] [化58]

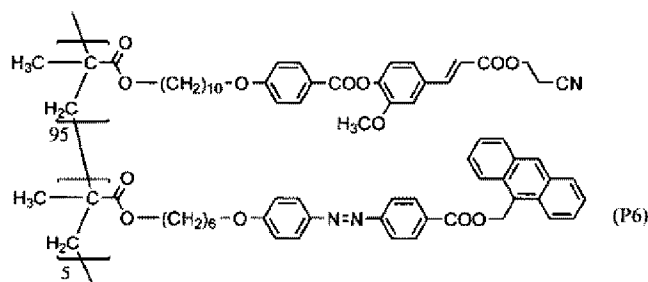


[0162] <合成例 14>

合成例 8 で得た1.5gの単量体(a-1)、合成例 4 で得た0.08gの単量体(m4)、1mgのAIBNおよび5mLのTHFを用いて60℃で2時間攪拌する以外は、合成例 9 と同様にして0.25gの下記式 (P6) で表されるコポリマー (P 6) を得た。

得られたコポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン標準で重量平均分子量(Mw)258,505、分散比(Mw/Mn)1.92であった。

[0163] [化59]



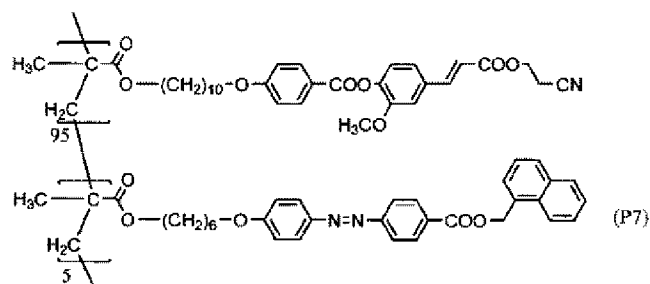
[0164] <合成例 15>

合成例 8 で得た1.5gの単量体(a-1)、合成例 5 で得た0.08gの単量体(m5)、1mgのAIBNおよび5mLのTHFを用いて60℃で2時間攪拌する以外は、合成例 9 と同様にして0.25gの下記式 (P7) で表されるコポリマー (P 7) を得た。

得られたコポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン標準で

重量平均分子量(Mw)181780, 分散比(Mw/Mn)2.41, であった。

[0165] [化60]



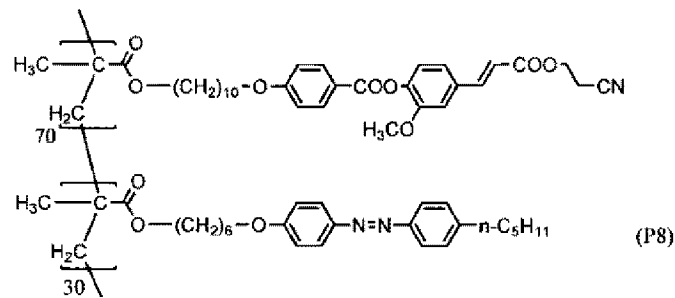
[0166] <合成例 16>

合成例 8 で得た 20.0g の単量体(a-1)、合成例 1 で得た 1.874g の単量体(m1)、55.5mg の AIBN および 80mL のテトラヒドロフラン(THF)をフラスコ内に混合し、窒素雰囲気下、55℃で 7 時間撹拌した。その後、使用した単量体量の 5 倍量(単量体 1g に対し 5mL)のヘキサン(本合成例では 100mL)のヘキサンを加えて反応混合物を析出させ、デカンテーションにより上澄み液を除去した。反応混合物を、使用した単量体量の 3 倍量(単量体 1g に対し 3mL)の THF (本合成例では 60mL)に再溶解し、使用した単量体量の 5 倍量(単量体 1g に対し 5mL)のヘキサン(本合成例では 100mL)を加えて反応混合物を析出させ、デカンテーションにより上澄み液を除去した。THF への再溶解、ヘキサンでの析出、デカンテーション、の操作を更に 3 回行った後、得られた反応混合物を遮光下 20℃、0.13kPa にて 24 時間減圧乾燥して 9.2g の下記式(P8)で表されるコポリマー(P8)を得た。

得られたコポリマーの分子量を GPC で測定したところ、ポリスチレン標準で重量平均分子量(Mw)263425, 分散比(Mw/Mn)2.23 であった。

[0167]

[化61]

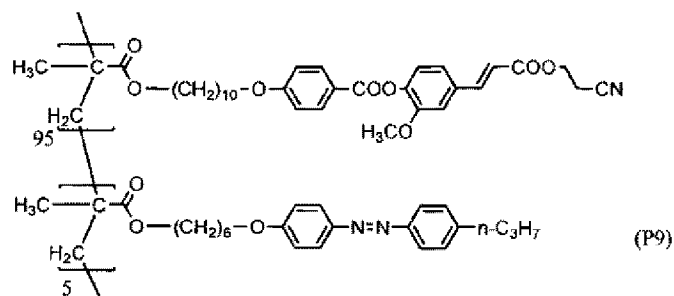


[0168] <合成例 1 7>

合成例 6 で得た単量体(m 6)を用いる以外は合成例 1 0と同様の方法で、下記式 (P9) で表されるコポリマー (P 9) を得た。

得られたコポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン標準で重量平均分子量(Mw)234971, 分散比(Mw/Mn)2.57, であった。

[0169] [化62]



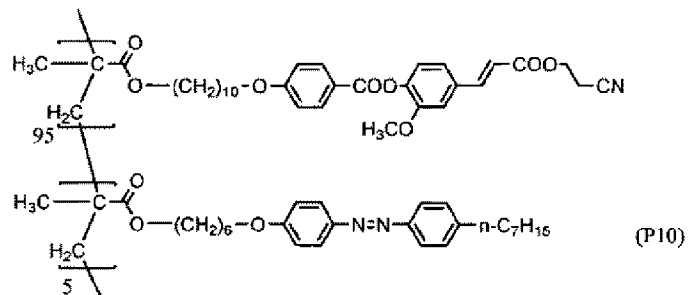
[0170] <合成例 1 8>

合成例 7 で得た単量体(m 7)を用いる以外は合成例 1 0と同様の方法で、下記式 (P10) で表されるコポリマー (P 1 0) を得た。

得られたコポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン標準で重量平均分子量(Mw)264533, 分散比(Mw/Mn)2.34, であった。

[0171]

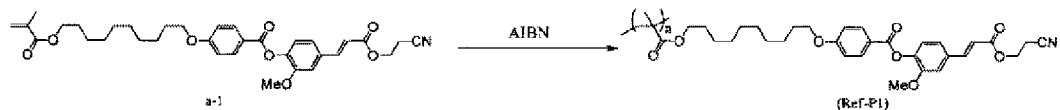
[化63]



[0172] <合成例 19>

合成例 8 で得た単量体(a-1) 16.5 g、AIBN 92 mg を THF 82.5 mL に溶解させ、窒素雰囲気下 55℃ で 6 時間反応させた。得られた溶液にヘキサンを加えることにより目的物を沈殿させ、この沈殿物を減圧乾燥することにより下記式(Ref-P1)で表されるコポリマー(Ref-P1) 11 g を得た。重量平均分子量は 248,000 であった。

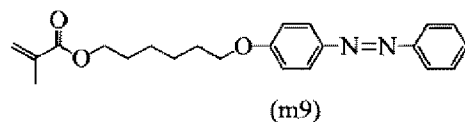
[0173] [化64]



[0174] <合成例 20>

特許文献 1 に記載の手順に従い、下記式 (m9) で表される化合物を得た。

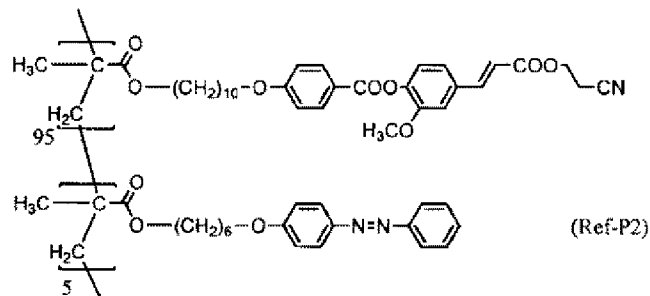
[0175] [化65]



[0176] 上記式 (m9) で表される化合物を用いて合成例 10 と同じ方法で、下記式(Ref-P2)で表されるコポリマー(Ref-P2)を得た。

[0177]

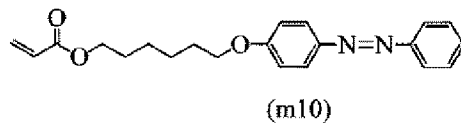
[化66]



[0178] <合成例 2 1>

特許文献 1 に記載の手順に従い、下記式 (m 1 0) で表される化合物を得た。

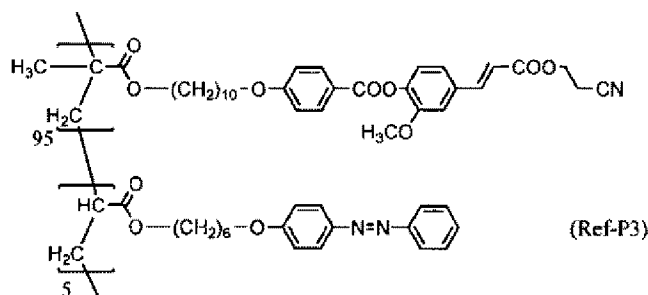
[0179] [化67]



[0180] 上記式 (m 1 0) で表される化合物を用いて合成例 1 0 と同じ方法で、下記式(Ref-P3)

で表されるコポリマー(Ref-P3)を得た。

[0181] [化68]



[0182] <合成例 2 2>

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、下記式(22-1)で表される化合物、ジクロロメタン、ピリジンを加え、氷冷しながら、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を加え、反応させることで、下記式(22-2)で表される化合物

を得た。

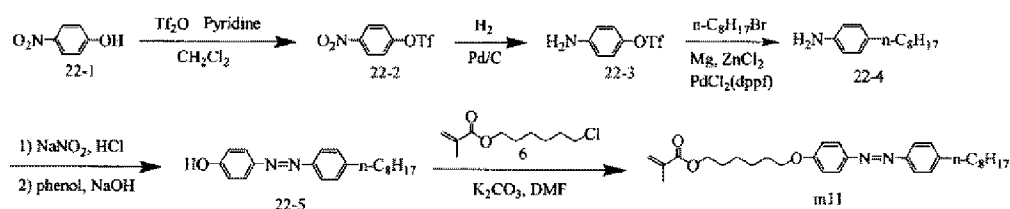
温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に下記式(22-2)で表される化合物、THF、HF、Pd/Cを加え、水素と反応させることで、下記式(22-3)で表される化合物を得た。

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、マグネシウム、THFを加えた。その中へ、ブロモオクタンをゆっくり滴下した後、40℃で1時間攪拌させた。室温に戻し、塩化亜鉛及び、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン-パラジウム(II)ジクロリドを加えた。室温で1時間攪拌後、下記式(22-3)で表される化合物をゆっくり加え、反応させることで、下記式(22-4)で表される化合物を得た。

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に下記式(22-4)で表される化合物を塩酸水溶液にて懸濁させ、氷冷しながら亜硝酸ナトリウムと反応させた後、フェノール、水酸化ナトリウムと反応させることにより、下記式(22-5)で表される化合物を得た。

温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に下記式(22-5)で表される化合物、炭酸カリウム、DMF及び、下記式(6)で表される化合物を加え、反応させることで、下記式(m 1 1)で表される化合物を得た。

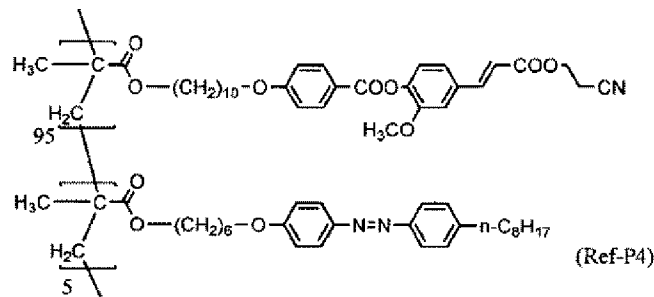
[0183] [化69]



[0184] 上記式(m 1 1)で表される化合物を用いて合成例10と同じ方法で、下記式(Ref-P4)で表されるコポリマー(Ref-P4)を得た。

[0185]

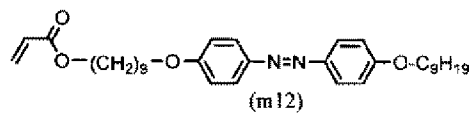
[化70]



[0186] <合成例 2 3>

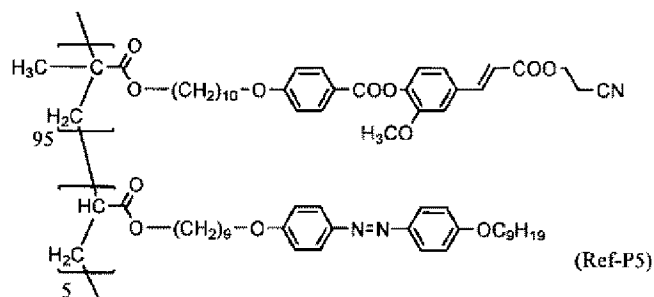
特許文献 1 に記載の手順に従い、下記式 (m 1 2) で表される化合物を得た。

[0187] [化71]



[0188] 上記式 (m 1 2) で表される化合物を用いて合成例 1 0 と同じ方法で、下記式 (Ref-P5) で表されるコポリマー (Ref-P5) を得た。

[0189] [化72]



[0190] [実施例 1]

コポリマー (p 1) を N-メチル-2-ピロリドン (以下 NMP) に溶解した後に 2-ブトキシエタノールを加え、重量比として NMP : 2-ブトキシエタノール : (P1) = 47.5 : 47.5 : 5 となるよう調整し、membrane solution 社製の MS PTFE syringe filter (5um, 1um, 0.45um) を用いてろ過して光配向膜用

のポリマー溶液を得た。この溶液をFPDソリューション製のIPS3035-2up基板及び対向基板に約90nmの厚さになるようミカサ（株）製スピコーターIH-DX-2を用いてスピコートした。その後AS ONE社製ホットプレートdigital hot plate NINOS ND1上で80℃で3分間乾燥し、さらにAS ONE社製オーブンDO-600FAを用いて空気雰囲気下で150℃で5分間乾燥した。乾燥後室温まで徐冷した。次いで、目白プレシジョン製偏光照射装置を用いて乾燥した膜に313nmの直線偏光を20mw/cm²の照度で7.5秒間、150mJ/cm²照射して実施例1の光配向膜を作製した。

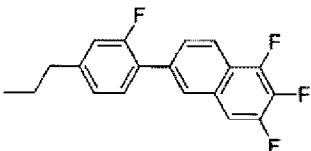
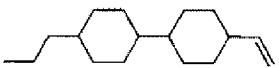
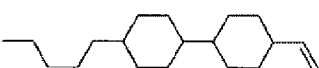
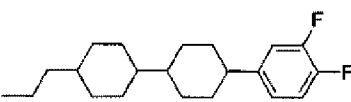
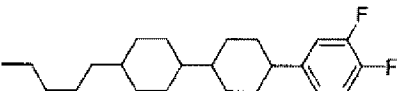
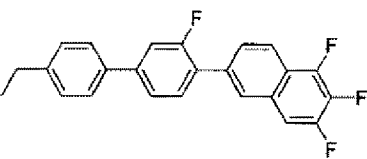
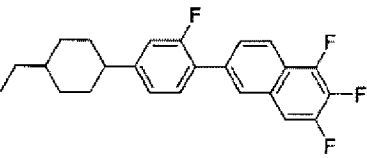
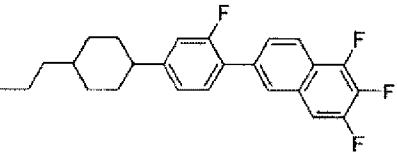
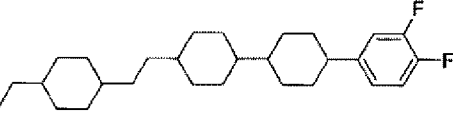
光配向膜を形成した基板に武蔵エンジニアリング（株）製のシールディスプレイパンサーを用いて三井化学（株）製ストラクトボンドXN-21-SをIPS基板側に塗布した。塗布後90℃で30分間シール剤を乾燥し、基板を張り合わせた。基板を張り合わせ後、150℃で90分間の加熱を行い、ガラスセルを作成した。室温まで除冷後、作成したセルにDIC（株）製の液晶PA0500をミカサ（株）製真空注入装置を用いて液晶の真空注入を行った。注入後、セル開口部をスリーエム社製封口材3026Bを塗布し、藤原製作所（株）製UV照射装置を用いて封口剤近傍のみ紫外線照射を行い封口した。

得られた液晶セルに導線を取り付け、92℃で2分間加熱した。その後、大塚電子（株）製LCD5200を用いて各電極上のVT曲線を取得した。その後（株）ESPEC社製の恒温槽内で60℃、60Hz、64時間、10Vのストレスを電極に印加した。印加後LCD5200を用いて再度VT曲線を取得し、ストレス印加前後での4Vにおける各電極上の光の透過率の比を算出した。すなわち、印加前の透過率T₁を、印加後の透過率T₂で除した値(T₁/T₂)をAC焼き付きの評価パラメータとして定義した。AC焼き付きが無い理想的な状態では、評価パラメータが1となり、理想的な状態から離れると評価パラメータは1より大きくなる。コポリマー（p1）を使用した液晶セルのAC焼き付きは1.10であった。

[0191] 上記DIC（株）製のネマチック液晶混合PA0500は、表1に示した液晶化合物を同表に記載の配合量で配合することにより調製したものである。得られたネマチック液晶混合物PA0500に対する熱分析の結果、ネマチックー等方

性液体相転移温度（透明点）は85.6℃であった。また、波長589nmにおける異常光屈折率 n_e は1.596、波長589nmにおける常光屈折率 n_o は1.491であった。また、誘電率異方性は+7.0、 K_{22} （ツイスト弾性係数）は7.4pNであった。

[0192] [表1]

液晶化合物	配合量（質量%）
	9
	37
	2
	12
	12
	4
	6
	13
	5

[0193] [実施例 2 ～ 10]

実施例 1 と同様の方法で、コポリマー（p 2）～（p 10）を使用した光配向膜及び液晶セルを作製し、AC焼き付きを測定した。その結果を表 2 に示す。

[0194] [比較例 1 ～ 5]

実施例 1 と同様の方法で、コポリマー（Ref-P1）～（Ref-P5）を使用した光配向膜及び液晶セルを作製し、AC焼き付きを測定した。その結果を表 2 に示す。

[0195] [表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ポリマー	p1	p2	p3	p4	p5	p6	p7	p8
AC 焼き付き	1.10	1.09	1.04	1.06	1.05	1.04	1.05	1.06
	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
ポリマー	p9	p10	Ref-P1	Ref-P2	Ref-P3	Ref-P4	Ref-p5	
AC 焼き付き	1.07	1.09	1.21	1.11	1.11	1.10	1.12	

[0196] 以上の結果から、本発明にかかる実施例の光配向膜を備えた液晶セルはAC焼き付きが低減されていることが確認された。このことから、本発明にかかる実施例の光配向膜は、優れた配向規制力を発揮することが分かった。また、光配向膜の製造に際しては、偏光紫外線の照射量が少なかったことから、本発明にかかる実施例の光配向性ポリマーは偏光紫外線に対して高い感度を有することが分かった。

[0197] <光配向膜及び光学異方体の調製>

[実施例 11]

コポリマー（p 1）5部を、N-メチル-2-ピロリドン47.5部と2-ブトキシエタノール47.5部との混合溶媒に溶解させ、室温で10分間攪拌した。次に、その溶液を、基材である二枚のガラスプレート上にそれぞれスピンコーターを用いて塗布した。ここで、対となる二枚のガラスプレー

トのうち一枚のガラスプレートにはガラスプレートの長辺方向に沿って電極間隔 $5\ \mu\text{m}$ の楕型パターンITO電極が形成されている。続いて、上記溶液を塗布した二枚のガラスプレートを 80°C で3分間、さらに 180°C で5分間加熱して、膜厚約 $0.1\ \mu\text{m}$ のコポリマー (p1) の塗膜を得た。ガラスプレート上にはコポリマー (p1) が均一に塗布され、平滑な膜が形成されていた。

次に、超高圧水銀ランプから波長カットフィルター、バンドパスフィルター及び偏光フィルターを介して、紫外光 (313nm 、照度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$) を平行光としてガラスプレートの塗膜が形成されている面に照射して光配向膜 (光配向層) を得た。照射した紫外光は直線偏光であり、直線偏光の電場の振動方向が楕型パターンITO電極 (ガラスプレートの長辺方向) と平行になるように、ガラスプレート面に対して法線方向から紫外光を照射した。紫外光照射エネルギーは、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

表3に示した液晶化合物を同表に記載の配合量で配合した重合性液晶組成物 (LC-1) を、上記で得た光配向膜上にスピンコーターで塗布し、 80°C で1分乾燥後、窒素雰囲気下で紫外線を $1\text{J}/\text{cm}^2$ 照射して、重合性液晶組成物 (LC-1) を重合させて、光学異方体を得た。

得られた光学異方体を以下の方法で評価した結果、配向性はAであり、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ という少ない照射量で良配向を得ることができた。配向方向を観察したところ、ホモジニアス配向となっていた。また、本発明の光学異方体は製造に際して極めて少ない紫外線照射量で、配向性を付与すること及び配向方向の制御が可能であることが分かった。

[0198] (配向性の評価方法)

光学異方体の外観を目視で検査し、さらに偏光顕微鏡で観察することにより、光学異方体を下記の5段階で評価した。

A：目視で均一な配向が得られており、偏光顕微鏡観察でも欠陥が全くない。

B：目視では均一な配向が得られているが、偏光顕微鏡観察での配向面積

は90～100%である。

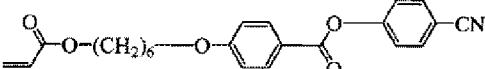
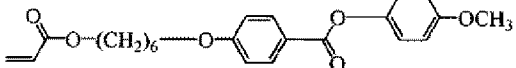
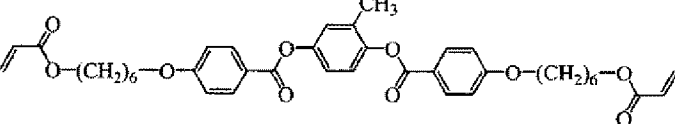
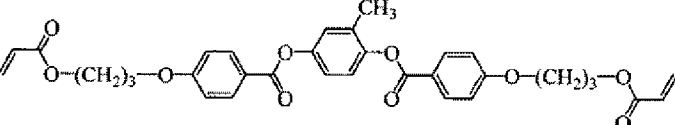
C：目視ではA、B程の配向は得られていないが、偏光顕微鏡観察での配向面積は60～90%である。

D：目視では無配向に近いが、偏光顕微鏡観察での配向面積は40～60%である。

E：目視では無配向で、偏光顕微鏡観察での配向面積も40%以下である。

。

[0199] [表3]

化合物	配合量(質量%)
	25
	25
	10
	38.3
Irgacure651(光開始剤)	1
Irganox1076(安定剤)	0.1
フルオラッド FC171	0.6

[0200] [実施例12～20]

コポリマー(p1)の代わりに、それぞれコポリマー(p2)～(P10)を用いた以外は、実施例11と同様にして光学異方体を得た。得られた光学異方体を上記の方法で評価した結果、配向性はAであり、配向方向を観察したところ、ホモジニアス配向となっていた。よって、実施例11と同様に、100mJ/cm²という少ない光照射量で優れた配向性を有する光学異方

体を製造することができた。

[0201] [比較例 6]

コポリマー (p 1) の代わりにコポリマー (Ref-P1) を用い、重合性液晶組成物 (LC-1) を用い、実施例 11 と同様にして光学異方体を得た。得られた光学異方体を評価した結果、配向性は B であった。配向方向を観察したところ、ホモジニアス配向となっていた。

[0202] 以上の結果から、本発明にかかる実施例の光学異方体は、優れた配向性を有することが分かった。また、光学異方体を構成する光配向膜の形成に際しては、偏光紫外線の照射量が少なかったことから、本発明にかかる実施例のポリマーは偏光紫外線に対して高い感度を有することが分かった。

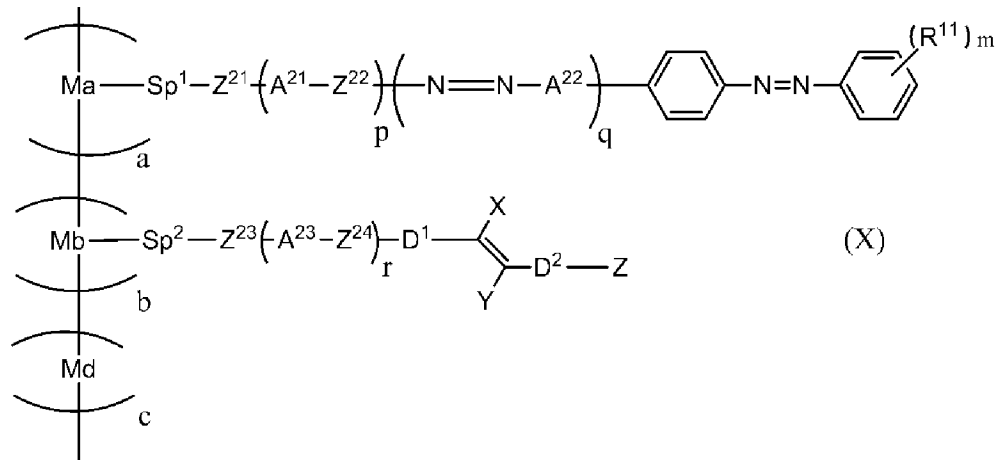
産業上の利用可能性

[0203] 本発明に係る光配向膜用ポリマーは、液晶ディスプレイの分野に広く適用可能である。

請求の範囲

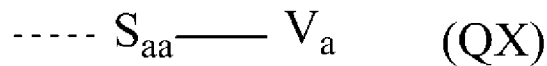
[請求項1] 一般式 (X)

[化1]



(上記一般式 (X) 中、 Sp^1 および Sp^2 はそれぞれ独立して、ス
ペーサー基を表し、 R^{11} は、一般式 (QX) で表される基

[化2]



(式中、破線は結合手を表し、 S_{aa} は単結合、炭素原子数 1 ~ 3 の
アルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ および $-\text{O}-\text{CO}-$ からなる群か
ら選択される少なくとも 1 種の基を表し、 V_a は、炭素原子数 1 ~ 7
のアルキル基、アルキルエーテル基、ナフチル基およびアントリル基
からなる群から選択される少なくとも 1 種の基を表すが、 S_{aa} が前
記アルキレン基であり且つ V_a が前記アルキル基である場合、 S_{aa}
及び V_a が有する炭素原子数の合計は 7 以下であり、前記アルキル基
を構成する $-\text{CH}_2-$ 基の 1 つ又は非隣接の 2 つ以上は独立して、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{NR}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}-$ 、 $-\text{NR}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}-$ 、 $-\text{NR}-\text{CO}-\text{NR}-$
(式中、R は独立して水素又は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基を表す

。)、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、及び2価の環構造から選ばれる一つ以上の置換基で置換されていても良く、

前記一般式(QX)で表される基に結合する一個以上の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、フッ素、スルフィド基、ニトロ基に置換されていても良い。)であり、

A^{21} 、 A^{22} および A^{23} は、それぞれ独立して、

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

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

(c) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ[2. 2. 2]オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)又は基(c)はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、アルキル基又はアルコキシ基によって置換されていても良く、 p 、 q および r はそれぞれ独立して、0~4の整数を表し、 p 、 q および r が2以上である場合は、複数の A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 、 Z^{22} および Z^{24} は互いに同じであっても良いし異なっても良く、

Z^{21} 、 Z^{22} 、 Z^{23} および Z^{24} はそれぞれ独立して、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_u-$ (式中、 u は1~20を表す。)、 $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ および $-\text{C}\equiv\text{C}-$ からなる群から選択される少なくとも1種の二価の連結基を表し、

D^1 が $-(L^1-A^1)_k-C(=O)-$ であり、かつ D^2 が単結合である条件、または、 D^2 が $-C(=O)-(A^1-L^1)_f-$ であり、かつ D^1 が単結合である条件のいずれかを満たし、 L^1 は、単結合、 $-(CH_2)_u-$ （式中、 u は1～20を表す。）、 $-OCH_2-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 又は $-C\equiv C-$ を表し、 L^1 を構成する非隣接の CH_2 基の一つ以上は独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-COO-$ 、 $-O-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-NR-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は $-O-CO-O-$ （式中、 R は独立して水素又は炭素原子数1～5のアルキル基を表す。）で置換されていても良く、 k および f は0～3の整数であり、 A^1 は、(a) トランス-1, 4-シクロヘキシレン基（この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は $-O-$ 、 $-NH-$ 又は $-S-$ に置き換えられても良い。）、(b) 1, 4-フェニレン基（この基中に存在する1個又は2個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられてもよい。）、及び(c) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ[2. 2. 2]オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)又は基(c)はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、メチル基又はメトキシ基によって置換されていても良く、 X および Y はそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表し、 Z は、一般式(I I a)又は(I I b)

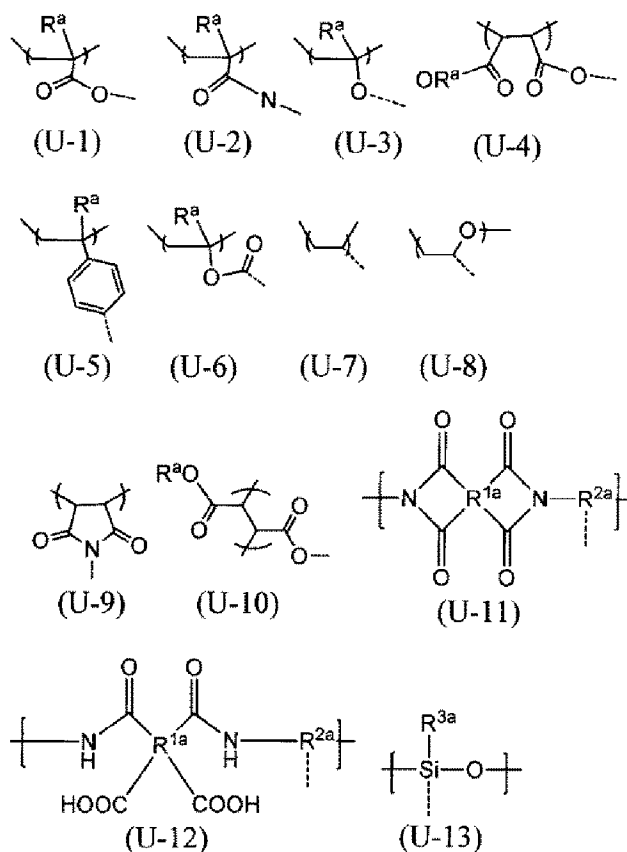
[化3]



(式中、破線はD²への結合を表し、
 R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子又は直鎖状若しくは分岐状の炭素原子数1～50のアルキル基を表し、R¹及びR²中の1つの—CH₂—基又は2以上の非隣接—CH₂—基は、—O—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—CO—NH—、—NH—CO—、—NCH₃—、—CH=CH—、—CF=CF—及び—C≡C—からなる群から選ばれる一つ以上で置換されていても良く、R¹及びR²中の1つ又は2以上の—CH₂—基はそれぞれ独立して環員数3～8のシクロアルキル基で置換されていても良く、R¹及びR²中の水素原子は炭素原子数1～20のアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子で置換されていても良い。)を表し、

a、b及びcは、コポリマーのモル分率を表すものであって、いずれの場合にも0<a≤1かつ0<b≤1かつ0≤c<1であり、M_a、M_b及びM_dのモノマー単位の並びは式と同一であっても良いし異なっても良く、M_a、M_b及びM_dのモノマー単位は各々独立して1種類でも2種類以上の異なる単位であっても良く、M_a、M_b及びM_dの各モノマー単位は、それぞれ独立して、一般式(U-1)～(U-13)

[化4]



(上記一般式 (U-1) ~ (U-13) 中、当該式が M a、M b を表す場合には破線は S p¹、S p² への結合をそれぞれ表し、当該式が M d を表す場合には破線は水素原子又は一価の有機基への結合を表し、R^a は独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子を表し、上記一般式 (U-1) ~ (U-13) 中の任意の水素原子はフッ素原子、塩素原子、メチル基、フェニル基、又はメトキシ基によって置換されていても良く；R^{1a} は 4 価の環構造、R^{2a} は 3 価の有機基、R^{3a} は水素原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 15 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 15 のアルコキシ基を表す。) のいずれか 1 種の繰り返し単位を表す。) で表される光配向膜用ポリマー。

[請求項2]

前記モル分率において、 $a / (a + b + c) \times 100\%$ で表される比率が、0.1 ~ 20% である、請求項 1 に記載の光配向膜用ポリマ

一。

- [請求項3] 前記 S p¹ が炭素原子数 2 ～ 20 個の直鎖型の二価の連結基である、請求項 1 又は 2 に記載の光配向膜用ポリマー。
- [請求項4] 請求項 1 ～ 3 の何れか一つに記載の光配向用ポリマーと、有機溶媒とを必須成分とすることを特徴とするポリマー溶液。
- [請求項5] 固形分濃度が 1 ～ 20 質量%の範囲である請求項 4 記載のポリマー溶液。
- [請求項6] 請求項 1 ～ 3 の何れか一つに記載の光配向膜用ポリマーによって形成された光配向膜。
- [請求項7] 請求項 6 に記載の光配向膜を有する光学異方体。
- [請求項8] 請求項 6 に記載の光配向膜を有する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/080337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08F220/16(2006.01)i, C08F220/34(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, C08F220/16, C08F220/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-032601 A (Sony Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), paragraphs [0118] to [0119], [0126] to [0145], [0213] to [0216] & US 2012/0026440 A1 paragraphs [0145] to [0146], [0148] to [0155], [0213] to [0214] & CN 102346336 A & KR 10-2012-0012398 A & TW 201211649 A	1-8
A	CN 101935368 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIV.), 05 January 2011 (05.01.2011), entire text (Family: none)	1-8

☒ 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
28 December 2016 (28.12.16)

Date of mailing of the international search report
17 January 2017 (17.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/080337

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SUGIYAMA, Kazuo and SHIRAIISHI, Kohei, Liquid crystal copolymers having azobenzene moieties in the side chains, Research Reports of the Faculty of Engineering, Kinki University, 1989, vol.22, pages 37 to 45, ISSN: 0386-491X	1-8
P,X	WO 2015/186562 A1 (DIC Corp.), 10 December 2015 (10.12.2015), claims 1 to 35; paragraphs [0273] to [0281] & JP 6002996 B2	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08F220/16(2006.01)i, C08F220/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1337, C08F220/16, C08F220/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-032601 A（ソニー株式会社）2012.02.16, 段落 [0118] - [0119], [0126] - [0145], [0213] - [0216] & US 2012/0026440 A1, 段落 [0145] - [0146], [0148] - [0155], [0213] - [0214] & CN 102346336 A & KR 10-2012-0012398 A & TW 201211649 A	1-8

☒ 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

28.12.2016

国際調査報告の発送日

17.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

磯野 光司

2 L

3 4 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	CN 101935368 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIV.) 2011.01.05, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	SUGIYAMA, Kazuo and SHIRAISHI, Kohei, Liquid crystal copolymers having azobenzene moieties in the side chains, 近畿大学工学部研究報告, 1989, Vol. 22, pp. 37-45, ISSN: 0386-491X	1-8
P, X	WO 2015/186562 A1 (D I C株式会社) 2015.12.10, 請求項 1 - 3 5、段落 [0 2 7 3] - [0 2 8 1] & JP 6002996 B2	1-8