

(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
2016年7月21日(21.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/113931 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/08 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070766
- (22) 国際出願日: 2015年7月22日(22.07.2015)
- (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 2015-006255 2015年1月15日(15.01.2015) 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: 南 悟志(MINAMI, Satoshi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 森内正人(MORIUCHI, Masato); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 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 材料科学研究所内 Chiba (JP). 根木 隆之(NEGI, Takayuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 川月 喜弘(KAWATSUKI, Nobuhiro); 〒6712201 兵庫県姫路市書写2167 兵庫県立大学内 Hyogo (JP). 近藤 瑞穂(KONDO, Mizuho);

〒6712201 兵庫県姫路市書写2167 兵庫県立大学内 Hyogo (JP).

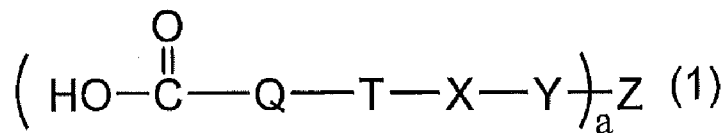
- (74) 代理人: 吉澤 敬夫, 外(YOSHIZAWA, Takao et al.); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目7番1号 有楽町電気ビルディング北館8階810区 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT AGENT USING NON-PHOTOREACTIVE HYDROGEN-BONDING POLYMER LIQUID CRYSTAL, AND LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM

(54) 発明の名称: 非光反応性の水素結合性高分子液晶を用いた液晶配向剤、及び液晶配向膜



(57) Abstract: The present invention provides a liquid crystal alignment film that has a wide range with respect to the optimal polarized ultraviolet irradiation amount thereof and that offers highly efficient alignment control performance even when a polymer composition that does not exhibit photoreactivity is used. The problem addressed by the present invention is solved by an optically active composition characterized in that: said optically active composition comprises the (A) component and the (B) component indicated below; the (B) component comprises a photoreactive group; and the (A) component and the (B) component form a liquid crystalline supermolecule via a hydrogen bond. The (A) component is a polymer that has a side chain comprising a carboxylic acid group structure. The (B) component is at least one compound selected from the aromatic compounds represented by formula (1) (wherein the symbols in the formula are as defined in the description).

(57) 要約: 本発明によれば、光反応性を示さないような重合組成物を用いた場合においても、高効率で配向制御能が付与され、かつ、最適な偏光紫外線照射量の領域が広い液晶配向膜が提供される。本発明は、下記(A)成分及び(B)成分を含有し、(B)成分に光反応性基を含有し、(A)成分と(B)成分とが水素結合を介して、液晶性超分子を形成することを特徴とする光学活性組成物: (A)カルボン酸基構造を含有する側鎖を有する重合体、及び(B)下記式(1)〔式中の記号の定義は、明細書に記載の通りである〕で表される芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、により、上記課題を解決する。



WO 2016/113931 A1

明 細 書

発明の名称：

非光反応性の水素結合性高分子液晶を用いた液晶配向剤、及び液晶配向膜 技術分野

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

背景技術

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

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

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

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

[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。その主な配向法としては、偏光紫外線照射により、分子構造に異方的な分解を生じさせる「光分解型」や、ポリビニルシンナメートを用い、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な2つの側鎖の二重結合部分で二量化反応（架橋反応）を生じさせる「二量化型」（例えば、特許文献1を参照のこと。）、アゾベンゼンを側鎖に有する側鎖型高分子を用いた場合、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な側鎖のアゾベンゼン部で異性化反応を生じさせ、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる「異性化型」（例えば、非特許文献2を参照のこと。）が知られている。

[0008] 一方、近年、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を用いた新しい光配向法（以下、配向増幅法とも称する）が検討されている。これは、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を有する膜に、偏光照射によって配向処理を行い、その後、その側鎖型高分子膜を加熱する工程を経て、配向制御能が付与された塗膜を得るというものである。このとき、偏光照射によって発現した僅かな異方性がドライビングフォースとなり、液晶性の側鎖型高分子自体が自己組織化により効率的に再配向する。その結果、液晶配向膜として

高効率な配向処理が実現し、高い配向制御能が付与された液晶配向膜を得ることができる（例えば、特許文献2を参照のこと。）。

[0009] さらに、この配向増幅法によって得られた高分子フィルムは、分子配向により複屈折性が発現することから、液晶配向膜の用途以外にも位相差フィルムなどの様々な光学素子としても利用することができる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許第3893659号公報

特許文献2：国際公開第WO2014/054785号

非特許文献

[0011] 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

[0012] 配向増幅法に用いられる液晶配向膜への高効率な異方性の導入に最適な偏光紫外線の照射量は、その塗膜において感光性基が光反応する量を最適にする偏光紫外線の照射量に対応する。配向増幅法に用いられる液晶配向膜に対して偏光した紫外線を照射した結果、光反応する側鎖の感光性基が少なくと、十分な光反応量とならない。その場合、その後に加熱しても十分な自己組織化は進行しない。一方、光反応する側鎖の感光性基が過剰となると、得られる膜は剛直になって、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。

[0013] 現在、配向増幅法に用いられる液晶配向膜の中には、用いられている重合体中の光反応性基の感度が高い為か、上述した最適な偏光紫外線の照射量の領域が狭いものがある。その結果、液晶表示素子の製造効率の低下が問題となっている。

[0014] また、従来の配向増幅法では、用いられている重合体骨格中に光反応性基

を有している必要があり、また、重合体中に光反応性基が含まれていない場合においては、熱や光により、重合体と化学結合を形成しうるような官能基などを有する重合体修飾基を持った添加剤を加えることで化学修飾することが必要であり、光反応性基を持たない重合体だけからなる高分子膜で高度に一軸配向させた薄膜を得ることは困難であった。

[0015] さらに液晶配向膜の焼成温度が低い場合、残留溶媒などの影響により液晶表示素子の信頼性が低下する可能性があるが、配向増幅法で得られる液晶配向剤はその性質上、高分子液晶の液晶発現温度以上の温度では焼成できないため、総じて焼成温度が低く残留溶媒などが信頼性を低下させる一因となっている。

[0016] そこで、本発明は、高効率で配向制御能が付与され、かつ、最適な偏光紫外線照射量や最適な焼成温度に調整が可能なプロセスマージンの広い液晶配向膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

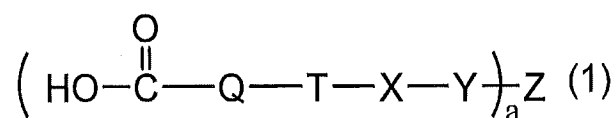
[0017] 本発明者らは、上記課題を達成するべく鋭意検討を行った結果、以下の発明を見出した。

[0018] <1> 下記（A）成分及び（B）成分を含有し、（B）成分に光反応性基を含有し、（A）成分と（B）成分とが水素結合を介して、液晶性超分子を形成することを特徴とする光学活性組成物。

（A）カルボン酸基構造を含有する側鎖を有する重合体、及び

（B）下記式（1）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物。

[化1]



[式中、

Qは、単結合、炭素原子数1～12のアルキレン、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンを表し、

Tは、QもしくはXと結合する以外の任意の炭素原子が酸素原子、窒素原子又は硫黄原子で置換されていても良く、かつQもしくはXと結合する以外の任意の炭素原子上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い、5もしくは6員の炭素環もしくは複素環、又はそれらの環の2～4つが結合もしくは縮環した構造を有する芳香族環を表し、

Xは、単結合、炭素原子数1～12のアルキレン、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンを表し、

Yは、単結合、エーテル、アゾ、チオエーテル、又はエステルを表し、

Zは、任意の水素原子がフッ素に置換されていても良く、かつ、任意の隣り合わない炭素原子が酸素原子に置換されていても良い炭素原子数1～36のアルキレン基を表し、

aは1または2を表し、

ただし、XとYが共に単結合で、かつaが1である場合には、Zは水素、フッ素、ヨウ素、臭素、塩素、水酸基、ニトロ基、窒素原子上の水素原子が任意に1または2つの炭素原子数1～36のアルキル基で置換されていても良いアミノ基、又はシアノ基で置換されていても良く、かつ

QもしくはXの少なくとも一方には必ず、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンが含まれる]。

[0019] <2> 前記<1>の光学活性組成物において、式(1)中のTが、QもしくはXと結合する以外の任意の炭素原子上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ピリジン、フラン、ピロール、又はチオフェンのいずれかの構造を有する芳香族環を表すのがよい。

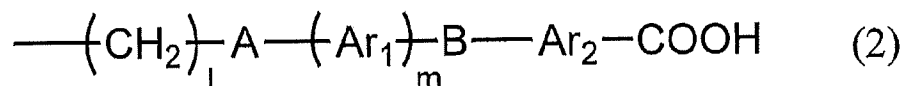
[0020] <3> 前記<1>又は<2>の光学活性組成物において、式(1)中のTが、QもしくはXと結合する以外の任意の炭素原子上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、又はピレンのいずれかの構造を有する芳香族環を表すのがよい。

[0021] <4> 前記<1>～<3>のいずれかの光学活性組成物において、前記(A)成分は、構造中に光反応性基を含まないものであるのがよい。

[0022] <5> 前記<1>～<4>のいずれかの光学活性組成物において、前記(B)成分が、前記(A)成分の重合体の重量に対して0.5重量%～70重量%含有されるのがよい。

[0023] <6> 前記<1>～<5>のいずれかの光学活性組成物において、前記(A)成分が、下記式(2)のカルボン酸基構造を含有する側鎖を有する重合体であるのがよい。

[0024] [化2]



[式(2)中、

Aは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、及び $-\text{NH}-$ から選ばれる基を表し、

Bは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、及び $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ から選ばれる基を表し、

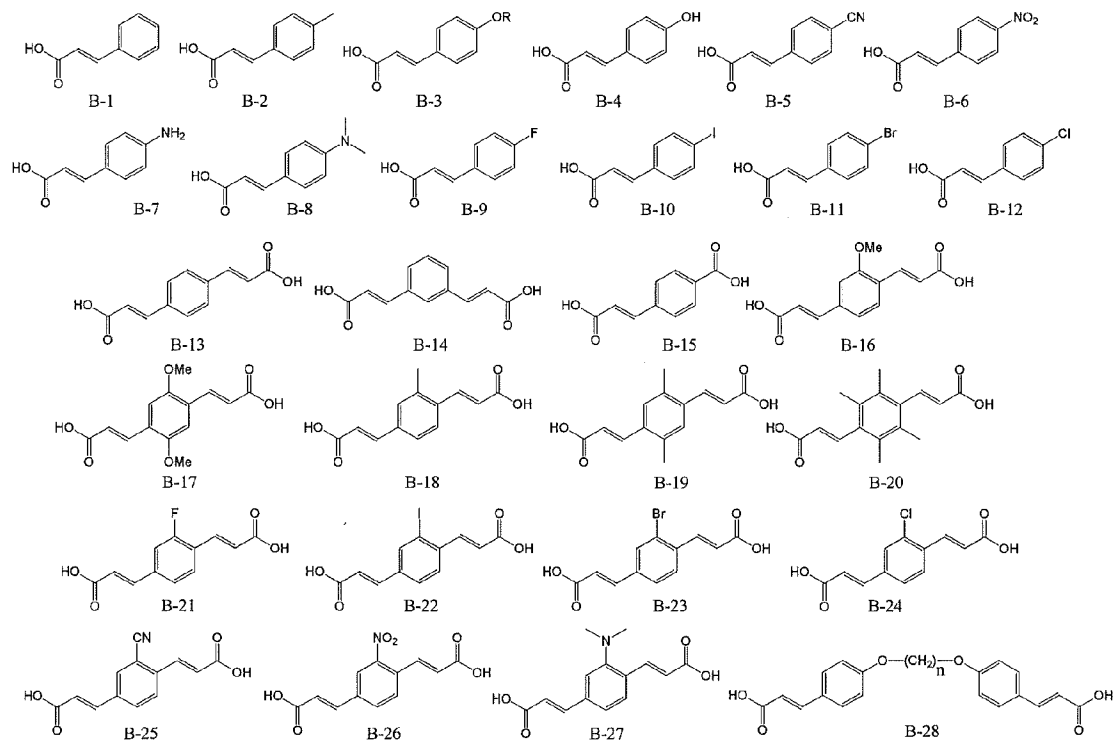
Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立にフェニル基またはナフチル基を表し、

l 及び m はそれぞれ独立に0～12の整数である]。

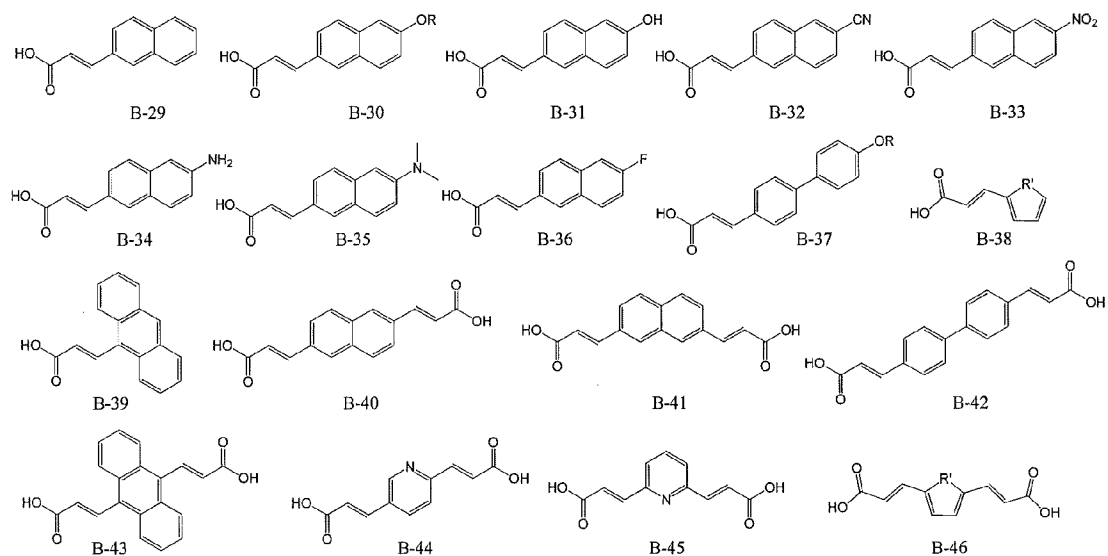
[0025] <7> 前記<1>～<6>のいずれかの光学活性組成物において、前記(B)成分が、下記から選ばれる少なくとも1種の化合物であるのがよい。

[0026]

[化3]



[化4]



[式中、

Rは、任意の隣り合わない炭素原子が酸素原子に置換されていても良い炭

素原子数 1 ～ 36 のアルキル基を表し、

n は、2 ～ 5 の整数を表し、

R' は、酸素、または硫黄、または窒素上の水素原子が一価の有機基に置換されていても良い窒素原子を表し、前記 R' 中の一価の有機基は、隣り合わなければ任意の炭素原子が酸素原子に置き換えられていても良い炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、またはフェニル基を表す】。

[0027] <8> 前記<1>～<7>のいずれかに記載の光学活性組成物を含有する、液晶配向剤。

<9> 前記<8>に記載の液晶配向剤から得られる、液晶配向膜。

<10> 前記<9>に記載の液晶配向膜を具備する、液晶表示素子。

発明の効果

[0028] 本発明により、光反応性を示さないような重合組成物を用いた場合においても、高効率で配向制御能が付与され、かつ、最適な偏光紫外線照射量の領域が広い、もしくは、高分子液晶の液晶発現温度を好適に選択可能な、光学活性組成物、該組成物を含有する液晶配向剤、該液晶配向剤から得られる液晶配向膜、該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。さらには、該光学活性組成物を用いることで位相差フィルムなどに光学素子の製造におけるプロセスマージン（偏光紫外線照射量や焼成温度）の広い高分子フィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]実施例2で作成した光学活性組成物（B2-10）を用いた場合の262nmにおける露光量に対する吸光度変化を表したグラフである。

[図2]実施例2で作成した光学活性組成物（B2-10）を用いた場合の262nmにおける露光量に対する二色性変化を表したグラフである。

[図3]光学活性組成物（B4-10）を用いた場合の262nmにおける露光量に対する吸光度変化を表したグラフである。

[図4]光学活性組成物（B4-10）を用いた場合の262nmにおける露光量に対する二色性変化を表したグラフである。

[図5]実施例 1 1 と比較例 3 から得られた各照射量（露光量）における面内配向度 S (In-plane order parameter) を表したグラフである。

[図6]実施例 1 2 と比較例 4 から得られた非偏光 UV 照射前後における面内配向度 S を表したグラフである。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

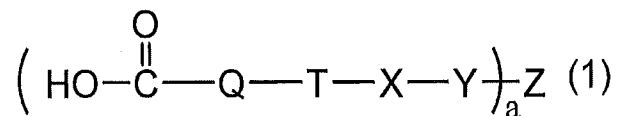
[0031] <光学活性組成物>

本発明の光学活性組成物は、前記したように、下記 (A) 成分及び (B) 成分を含有し、(B) 成分に光反応性基を含有し、(A) 成分と (B) 成分とが水素結合を介して、液晶性超分子を形成することを特徴とする。

(A) カルボン酸基構造を含有する側鎖を有する重合体、及び

(B) 下記式 (1) で表される芳香族化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物。

[0032] [化5]



[式中、

Q は、単結合、炭素原子数 1 ～ 12 のアルキレン、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンを表し、

T は、Q もしくは X と結合する以外の任意の炭素原子が酸素原子、窒素原子又は硫黄原子で置換されていても良く、かつ Q もしくは X と結合する以外の任意の炭素原子上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い、5 もしくは 6 員の炭素環もしくは複素環、又はそれらの環の 2 ～ 4 つが結合もしくは縮環した構造を有する芳香族環を表し、

Xは、単結合、炭素原子数1～12のアルキレン、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンを表し、

Yは、単結合、エーテル、アゾ、チオエーテル、又はエステルを表し、

Zは、任意の水素原子がフッ素に置換されていても良く、かつ、任意の隣り合わない炭素原子が酸素原子に置換されていても良い炭素原子数1～36のアルキレン基を表し、

aは1または2を表し、

ただし、XとYが共に単結合で、かつaが1である場合には、Zは水素、フッ素、ヨウ素、臭素、塩素、水酸基、ニトロ基、窒素原子上の水素原子が任意に1または2つの炭素原子数1～36のアルキル鎖で置換されていても良いアミノ基、又はシアノ基で置換されていても良く、

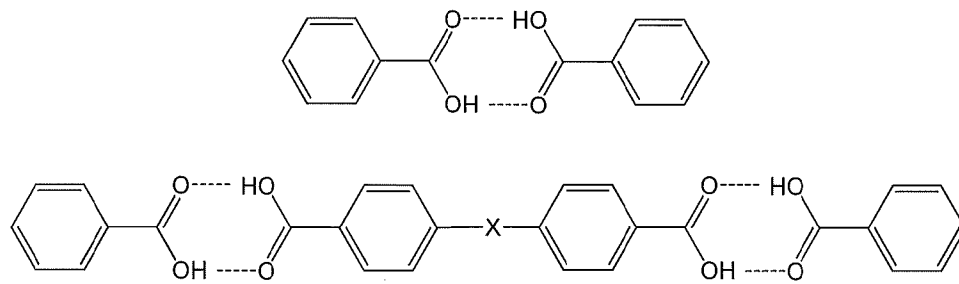
QもしくはXの少なくとも一方には必ず、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンが含まれる]。

[0033] 上記構成要件を満たす組成物が本発明の課題を解決し得る効果を奏するかは定かではないが、概ね以下のように考えられる。

本発明における(A)成分であるカルボン酸基構造を含有する側鎖を有する重合体はカルボン酸同士の水素結合によって超分子液晶を示すと言われている。このような超分子液晶では水素結合を形成している芳香環－カルボン酸－カルボン酸－芳香環の構造が下記に示すようなメソゲン構造になっており、液晶性を示す温度範囲や、紫外線の吸収帯などはほとんどこのメソゲン部位で決定され则认为られる。

[0034]

[化6]



[0035] このとき、本発明の（Ｂ）成分である芳香族カルボン酸が存在すると、（Ａ）成分との間で異種分子間のカルボン酸－カルボン酸水素結合が形成され、（Ａ）成分のみからなる組成物とは異なる物性が与えられる。その結果、液晶性を示す温度範囲や、紫外線の吸収帯などが変化することとなる。本発明ではこれらの組み合わせを自由に選択することによって、液晶の発現温度領域や、紫外線に対する感度などを任意の範囲に調整することが可能となる。なお、これらは理論であって本発明を拘束するものではない。

[0036] <<（Ａ）成分>>

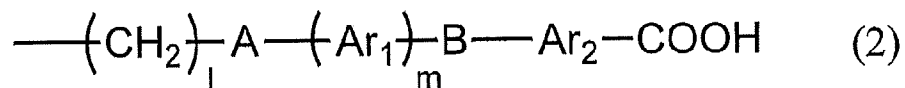
（Ａ）成分は、カルボン酸基構造を含有する側鎖を有する重合体である。本発明の一つの好ましい態様によれば、前記（Ａ）成分は、構造中に光反応性基を含まないものである。すなわち、好ましい（Ａ）成分は、１つの側鎖構造中にカルボン酸基を含有し、かつ構造中に光反応性基を含有しないものである。

[0037] なお、末端にカルボン酸構造を有する側鎖成分と共に、非カルボン酸成分が共重合されていても良いが、良好な異方性（一軸配向性）を得るためには末端カルボン酸構造を有する成分が少なくとも５０モル％以上含有されていることが好ましい。

[0038] （Ａ）成分におけるこのような側鎖の一般式は、好適には、下記式（２）で表すことができる。

[0039]

[化7]



[0040] 上記式(2)中、Aは単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ から選ばれる基を表し、その中でも液晶性発現の観点から $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ が好ましい。

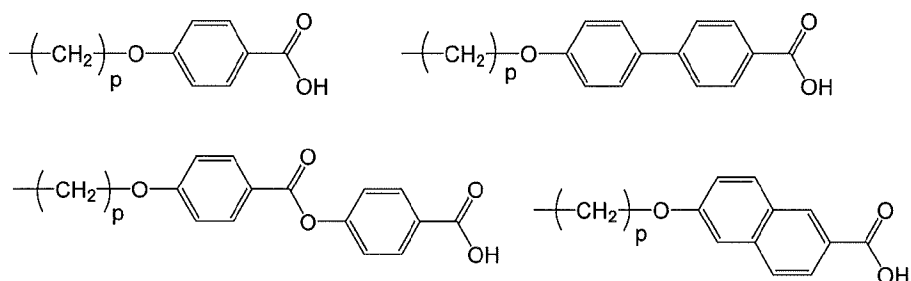
[0041] Bは単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ から選ばれる基を表し、その中でも液晶性発現の観点から $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ が好ましい。

[0042] Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立にフェニル基またはナフチル基を表す。

[0043] l 及び m はそれぞれ独立に0～12の整数であり、好ましくは2～12の整数である。その中でも液晶性発現の観点から、2から8の整数が好ましい。

[0044] 上記式(2)で表される側鎖構造の具体例は、以下のように例示されるが、これらに限定されるものではない。

[0045] [化8]



[0046] ここで、上記式中、 p は0～12の整数を表す。

[0047] <<重合体の製法>>

(A) 成分の重合体は、上述した特定側鎖を含有するモノマーの重合反応により得ることができる。また、光反応性基を含有する側鎖を有するモノマ

一と、カルボン酸基を含有する側鎖を有するモノマーとの共重合によっても得ることができる。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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタク

リレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート等が挙げられる。グリシジル（メタ）アクリレート、（3-メチル-3-オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、および（3-エチル-3-オキセタニル）メチル（メタ）アクリレートなどの環状エーテル基を有する（メタ）アクリレート化合物も用いることができる。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] （A）成分の重合体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、特定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。

[0057] 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。

[0058] ラジカル熱重合開始剤は、分解温度以上に加熱することにより、ラジカルを発生させる化合物である。このようなラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキサイド類（メチルエチルケトンパーオキサイド、シク

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

[0059] ラジカル光重合開始剤は、ラジカル重合を光照射によって開始する化合物であれば特に限定されない。このようなラジカル光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、イソプロピルキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノ、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、カンファーキノ、ベンズアントロン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4, 4'-ジ(tert-ブチルペルオキシカルボニル

) ベンゾフェノン、3, 4, 4' -トリ (t-ブチルペルオキシカルボニル)
) ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフ
 インオキサイド、2-(4'-メトキシスチリル)-4, 6-ビス (トリクロ
 ロメチル) -s-トリアジン、2-(3', 4'-ジメトキシスチリル)
 -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(2', 4'
 -ジメトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリア
 ジン、2-(2'-メトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル)
) -s-トリアジン、2-(4'-ペンチルオキシスチリル) -4, 6-ビ
 ス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ (エトキシ
 カルボニルメチル)] -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジ
 ン、1, 3-ビス (トリクロロメチル) -5-(2'-クロロフェニル) -
 s-トリアジン、1, 3-ビス (トリクロロメチル) -5-(4'-メトキシ
 フェニル) -s-トリアジン、2-(p-ジメチルアミノスチリル) ベン
 ズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル) ベンズチアゾール、
 2-メルカプトベンゾチアゾール、3, 3'-カルボニルビス (7-ジエチ
 ルアミノクマリン)、2-(o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-
 テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾール、2, 2'-ビス (2-クロロ
 フェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラキス (4-エトキシカルボニルフェ
 ニル) -1, 2'-バイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4-ジクロロ
 フェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾ
 ール、2, 2'-ビス (2, 4-ジブロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-
 テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4, 6
 -トリクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'
 -バイミダゾール、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 - 3 H - ベンゾチアゾール - 2 - イリデン) - 1 - ナフタレン - 2 - イル - エタノン、又は 2 - (3 - メチル - 1, 3 - ベンゾチアゾール - 2 (3 H) - イリデン) - 1 - (2 - ベンゾイル) エタノン等を挙げることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、2つ以上を混合して使用することもできる。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン、N - メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ - ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノア

セテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグリム、4-ヒドロキシー-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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] [重合体の回収]

上述の反応により得られた、重合体の反応溶液から、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。

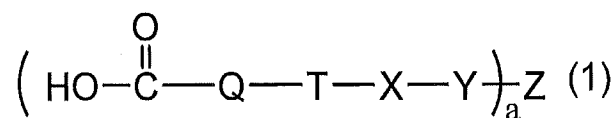
[0068] 本発明の(A)成分の重合体の分子量は、得られる塗膜の強度、塗膜形成時の作業性、および塗膜の均一性を考慮した場合、GPC (Gel Per

meation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量が、2000～1000000が好ましく、より好ましくは、5000～100000である。

[0069] <<B成分>>

本発明の光学活性組成物は、(B)成分として下記式(1)で表される化合物を含有する。

[0070] [化9]



[0071] 上記式(1)において、Qは、単結合、炭素原子数1～12のアルキレン、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンを表す。

[0072] ここで炭素原子数1～12のアルキレンは、好ましくは炭素原子数2～6のアルキレンであり、より好ましくは炭素原子数2～4のアルキレンであり、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンなどが具体例として挙げられる。

[0073] また、Qにおける前記「炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン」とは、二置換アルケンの炭素上の水素原子が一定の一価の有機基で置換したものを意味し、そのような一価の有機基の具体例としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、フッ素原子、シアノ基などが挙げられ、好ましくは、メチル基、またはシアノ基であり、より好ましくはシアノ基である。また、「二置換アルケン」とは、炭素原子数2～6、好ましくは2～4の二置換アルケンをいい、具体例としては、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基などが挙げられる。

[0074] Qにおける前記「二置換アルキン」とは、炭素原子数2～6、好ましくは2～4の二置換アルケンをいい、具体例としては、エチニル基、ピロ

ピニル基、ブチニル基などが挙げられる。

[0075] 上記式(1)において、Tは、QもしくはXと結合する以外の任意の炭素原子が酸素原子、窒素原子又は硫黄原子で置換されていても良く、かつQもしくはXと結合する以外の任意の炭素原子上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い、5もしくは6員の炭素環もしくは複素環、又はそれらの環の2～4つが結合もしくは縮環した構造を有する芳香族環を表す。

[0076] ここで、「5もしくは6員の炭素環もしくは複素環」とは、5員もしくは6員の炭素環、5員もしくは6員の複素環を包含する意味である。また、「それらの環の2～4つが結合もしくは縮環した構造」とは、5員もしくは6員の炭素環、5員もしくは6員の複素環から選択されうるいずれかの2～4つの環が、互いに直接、置換基の結合部位に結合した構造を有するか、或いは、前記の2～4つの環が、環を縮合して2～4環式の基の構造を形成していることをいう。

[0077] このような、Q又はXと結合する以外の任意の炭素原子が酸素原子、窒素原子又は硫黄原子で置換されていても良い、5もしくは6員の炭素環もしくは複素環、又はそれらの環の2～4つが結合もしくは縮環した構造を有する芳香族環としては、例えば、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ピリジン、フラン、ピロール、チオフェン、ピラジン、ピリミジンなどが挙げられる。ここで、QもしくはXと結合する以外の任意の炭素原子が酸素原子、窒素原子又は硫黄原子で置換される場合、置換は、1又は2以上、好ましくは1又は2、より好ましくは1の炭素原子と置換されることができる。

本発明のさらに一つの好ましい態様によれば、式(1)の化合物は、ピラジン構造、ナフチリジン構造、又はフェナジン構造を1以上含む化合物を除く。本発明の一つのより好ましい態様によれば、式(1)の化合物は、ピリジン構造を2以上含む化合物、ピラジン構造、ナフチリジン構造、及びフェナジン構造を1以上含む化合物を除く。

子で置換される場合、置換は、1又は2以上、好ましくは1又は2、より好

ましくは1の炭素原子と置換されることができる。

[0078] 本発明の一つの好ましい態様によれば、式(1)の化合物は、ピリジン構造を2以上含む化合物を除く。なおここでいうピリジン構造を2以上含むものとは、ピリジン構造を2含むもの(ビピリジン)または2以上含むものを行い、典型的には、ピリジン構造が化合物の両末端(式(1)ではカルボキシル基の次に両端に来るもの)にあるものである。式(1)においては、例えば、少なくとも、aが2であって、Tがピリジンであるものが挙げられる。

[0079] 本発明の好ましい態様によれば、Tは、Q又はXと結合する以外の任意の炭素原子上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ピリジン、フラン、ピロール、又はチオフェンのいずれかの構造を有する芳香族環を表す。より好ましくは、Tは、又はXと結合する以外の任意の炭素原子上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、又はピレンのいずれかの構造を有する芳香族環を表す。

[0080] またTにおいて、Q又はXと結合する以外の任意の炭素原子上の水素原子が置換されていてもよい「一価の有機基」とは、好ましくは、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ジメチルアミノ基、フッ素原子等のハロゲン原子であり、より好ましくは、メチル基、メトキシ基、フッ素、シアノ基、ニトロ基、もしくはジメチルアミノ基であり、さらに好ましくはメチル基、メトキシ基、またはシアノ基である。

[0081] 上記式(1)において、Xは、単結合、炭素原子数1～12のアルキレン、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンを表す。

[0082] ここで炭素原子数1～12のアルキレンは、好ましくは炭素原子数2～6アルキレンであり、より好ましくは炭素原子数2～4アルキレンであり、例

えば、エチレン、プロピレン、ブチレンなどが具体例として挙げられる。

[0083] また、Xにおける前記「炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン」とは、二置換アルケンの炭素上の水素原子が一定の一価の有機基で置換したものを意味し、そのような一価の有機基の具体例としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、フッ素原子、シアノ基などが挙げられ、好ましくは、メチル基、またはシアノ基であり、より好ましくはシアノ基である。また、「二置換アルケン」とは、炭素原子数2～6、好ましくは2～4の二置換アルケンをいい、具体例としては、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基などが挙げられる。

[0084] Xにおける前記「二置換アルキン」とは、とは、炭素原子数2～6、好ましくは2～4の二置換アルケンをいい、具体例としては、エチニル基、ピロピニル基、ブチニル基などが挙げられる。

[0085] 上記式(1)において、Yは、単結合、エーテル、アゾ、チオエーテル、又はエステルを表し、好ましくは、単結合(Qが、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンである場合)、又は、アゾ(Qが光反応性基であるアルケン、もしくはアルキンを含まない場合)を表す。

[0086] 上記式(1)において、Zは、任意の水素原子がフッ素に置換されていても良く、かつ任意の隣り合わない炭素原子が酸素原子に置換されていても良い、炭素原子数1～36のアルキレン基を表し、好ましくは、炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。

[0087] aは、1または2を表す。

[0088] さらに上記式(1)において、XとYが共に単結合で、かつaが1である場合には、Zは水素、フッ素、ヨウ素、臭素、塩素、水酸基、ニトロ基、窒素原子上の水素原子が任意に1または2つの炭素原子数1～36のアルキル鎖で置換されていても良いアミノ基、又はシアノ基で置換されていても良く、好ましくはZは、フッ素、水酸基、シアノ基により置換されていてもよい。

[0089] さらに上記式（１）において、Ｑ又はＱの少なくとも一方には必ず、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンが含まれる。

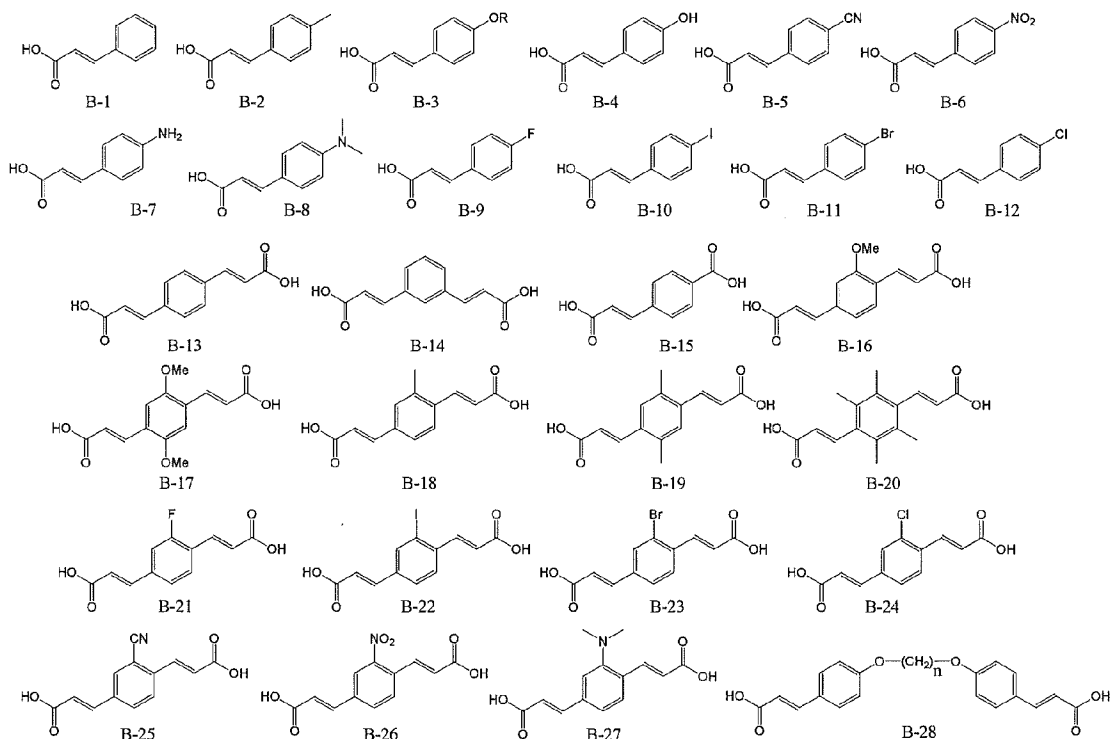
[0090] 本発明の一つの好ましい態様によれば、式（１）において、

－ aが１の場合、Ｑは、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンであり、または、Ｙがアゾであり、

－ aが２の場合、Ｑは、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンである。

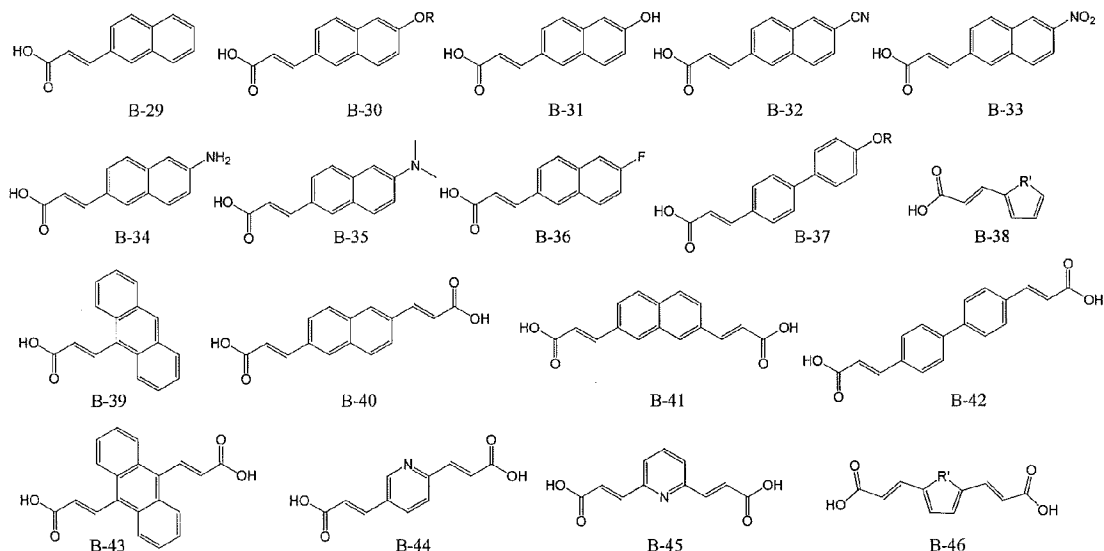
[0091] 上記式（１）で表される化合物の具体例は、以下に例示されるが、これらに限定されない。

[0092] [化10]



[0093]

[化11]



[0094] 上記式中、Rは、任意の隣り合わない炭素原子が酸素原子に置換されていても良い炭素原子数1～36のアルキル基を表し、好ましくは、炭素原子数1～10のアルキル基を表す。

nは、2～5の整数を表す。

R'は、酸素原子、または硫黄原子、または窒素上の水素原子が一価の有機基に置換されていても良い窒素原子を表し、好ましくは、酸素原子、または窒素原子を表す。また前記R'中「一価の有機基」は、隣り合わなければ任意の炭素原子が酸素原子に置き換えられていても良い炭素原子数1～10のアルキル基、またはフェニル基を表し、好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、メトキシエチル基、フェニル基などが挙げられる。

[0095] 上記(B)成分は、上記(A)成分の重合体の重量に対して0.5重量%～70重量%含有されることが好ましく、5重量%～30重量%含有されることがより好ましい。

[0096] <光学活性組成物の調製>

本発明に用いられる光学活性組成物は、塗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、(A)成分、(B)成分

及び後述する、必要に応じて添加される各種添加剤を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。その際、(A)成分、(B)成分及び必要に応じて添加される各種添加剤を合計した成分(以下、樹脂成分とも称する)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。

[0097] <有機溶媒>

本発明の光学活性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。

[0098] N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグリム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。これらは単

独で使用しても、混合して使用してもよい。

[0099] 本発明の光学活性組成物に含有される重合体は、全てが上述したカルボン酸基構造を含有する側鎖を有する重合体であってもよいが、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。

[0100] 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。

[0101] 本発明の光学活性組成物は、上記（A）、（B）成分以外の成分を含有してもよい。その例としては、光学活性組成物の溶液を塗布した際の、膜厚均一性や表面平滑性を向上させる溶媒や化合物、塗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。

[0102] 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。

[0103] 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モノブチルエーテル、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。

[0104] 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、本発明の光学活性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。

[0105] 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。

。

[0106] 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。

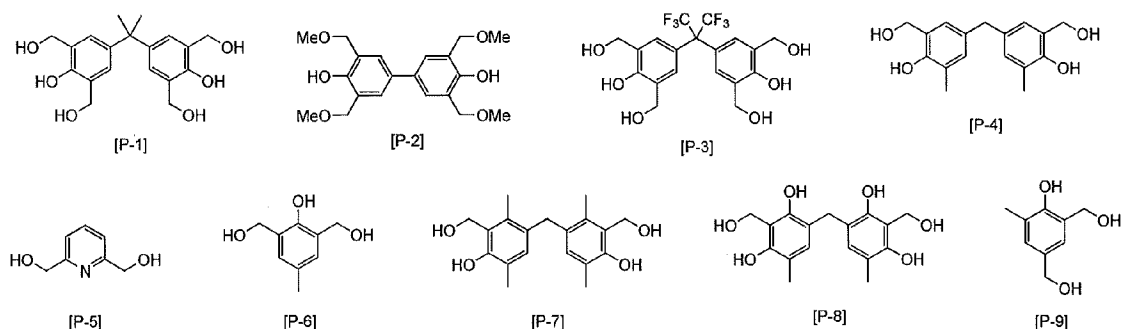
[0107] 塗膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、次に示す官能性シラン含有化合物などが挙げられる。

[0108] 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。

[0109] さらに、基板と塗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、本発明の光学活性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。

[0110] [化12]



[0111] 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-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス（N,N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが例示される。

[0112] 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、光学活性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～3

0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。

[0113] 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。

[0114] 光増感剤としては、芳香族ニトロ化合物、クマリン（7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ヒドロキシ4-メチルクマリン）、ケトクマリン、カルボニルビスクマリン、芳香族2-ヒドロキシケトン、およびアミノ置換された、芳香族2-ヒドロキシケトン（2-ヒドロキシベンゾフェノン、モノ-もしくはジ-p-（ジメチルアミノ）-2-ヒドロキシベンゾフェノン）、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、ベンズアントロン、チアゾリン（2-ベンゾイルメチレン-3-メチル- β -ナフトチアゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（ α -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチルベンゾチアゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトチアゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトチアゾリン、2-（p-フルオロベンゾイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトチアゾリン）、オキサゾリン（2-ベンゾイルメチレン-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（ α -ナフトイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-（ β -ナフトイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン、2-（4-ビフェノイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン、2-（p-フルオロベンゾイルメチレン）-3-メチル- β -ナフトオキサゾリン）、ベンゾチアゾール、ニトロアニリン（m-もしくはp-ニトロアニリン、2, 4, 6-トリニトロアニリン）またはニトロアセナフテン（5-ニトロアセナフテン）、（2-〔（m-ヒドロ

キシ－p－メトキシ）スチリル］ベンゾチアゾール、ベンゾインアルキルエーテル、N－アルキル化フタロン、アセトフェノンケタール（2，2－ジメトキシフェニルエタノン）、ナフタレン、アントラセン（2－ナフタレンメタノール、2－ナフタレンカルボン酸、9－アントラセンメタノール、および9－アントラセンカルボン酸）、ベンゾピラン、アゾインドリジン、メロクマリン等がある。

[0115] 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、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。

[0116] 本発明の光学活性組成物には、上述したもの他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、塗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、塗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。

[0117] 上述した光学活性組成物を基板に塗布、焼成した塗膜は、例えば液晶配向膜として用いることが出来る。本発明の光学活性組成物を含有する液晶配向剤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。

[0118] 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。

[0119] <<液晶表示素子の製造>>

本発明の光学活性組成物を含有する液晶配向剤を用いた液晶表示素子の製造は、以下の工程〔Ⅰ〕から〔Ⅳ〕で表される。

すなわち、まず、下記〔Ⅰ〕～〔Ⅳ〕を含む方法によって、液晶配向膜を有する基板を製造することができる。

〔Ⅰ〕 本発明の光学活性組成物を含有する液晶配向剤を、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；

次いで、得られた、液晶配向膜を有する基板を下記工程 [1V] を含む方法によって、液晶表示素子を製造することができる。

[1V] [111] で得られた、液晶配向膜を有する基板を、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、液晶表示素子を得る工程である。

[0120] <工程 [1]>

工程 [1] は、導電膜を有する基板上に本発明の液晶配向剤を塗布する過程である。塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープンまたは IR（赤外線）型オープンなどの加熱手段により 50～200℃、好ましくは 50～150℃で溶媒を蒸発させて塗膜を得ることができる。このときの乾燥温度は、側鎖型高分子の液晶相発現温度よりも低いことが好ましい。

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

尚、[1] 工程の後、続く [11] 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。

[0121] <工程 [11]>

工程 [11] では、工程 [1] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する。塗膜の膜面に偏光した紫外線を照射する場合、基板に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。使用する紫外線としては、波長 100 nm～400 nm の範囲の紫外線を使用することができる。好ましくは、使用する塗膜の種類によりフィルター等を介して最適な波長を選択する。そして、例えば、選択的に光架橋反応を誘起できるように、波長 290 nm～400 nm の範囲の紫外線を選択して使用することができる。紫外線としては、例えば、高圧水銀灯から放射される光を用いることができる。

。

[0122] 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。

[0123] <工程 [111]>

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

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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

i s o) 以下の温度をいう。

[0127] 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 $5\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ 、より好ましくは $50\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ であるのがよい。

[0128] 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。

[0129] <工程 [I V] >

[I V] 工程は、[I I I] で得られた、液晶配向膜を有する基板を、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、液晶表示素子を作製する工程である。

[0130] 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、上述の基板を2枚用意し、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 $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ 、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{ m} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 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。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

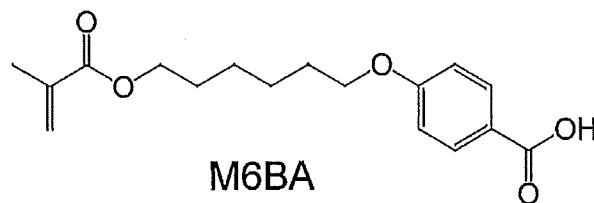
実施例

[0136] 実施例で使用する略号は以下のとおりである。

(メタクリルモノマー)

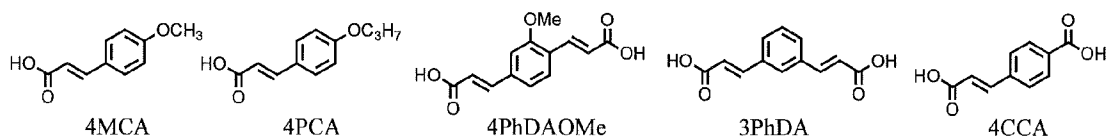
M6BA: 4' - ((6 - (メタクリロイロキシ) ヘキシル) オキシ) - [1, 1' - ビフェニル] - 4 - カルボン酸

[0137] [化13]



[0138] (桂皮酸系添加剤)

[0139] [化14]



[0140] (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

[0141] (重合開始剤)

AIBN：2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

[0142] ポリマーの分子量測定条件は、以下の通りである。

装置：センシュー科学社製 常温ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 装置 (SSC-7200)、

カラム：Shodex社製カラム (KD-803、KD-805)

カラム温度：50℃

溶離液：N, N'-ジメチルホルムアミド (添加剤として、臭化リチウム水和物 (Li

Br · H₂O) が30 mmol/L、リン酸・無水結晶 (オーリン酸) が30 mmol/L、

テトラヒドロフラン (THF) が10 ml/L)

流速：1.0 ml/分

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサイド (分子量

約9000, 000、150, 000、100, 000、30, 000)、および、ポリ

マーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール (分子量 約12, 000、4, 000、1, 000)。

[0143] <実施例1>

M6BA (15.32 g、50.0 mmol) をTHF (141.6 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行なった後、AIBNを (0.411 g、2.5 mmol) を加え再び脱気を行なった。その後60℃で30時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をジ

エチルエーテル（１５００ｍｌ）に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をジエチルエーテルで洗浄し、４０℃のオーブン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末（Ｂ）を得た。このポリマーの数平均分子量は１３０００、重量平均分子量は３１０００であった。

[0144] 得られたメタクリレートポリマー粉末（Ｂ）（６．０ｇ）にＮＭＰ（２９．２９ｇ）を加え、室温で５時間攪拌して溶解させた。この溶液にＮＭＰ（１４．７．５ｇ）、ＢＣ（５０．０ｇ）を加え５時間攪拌し液晶配向剤（Ｂ１）を得た。

[0145] また、上記の液晶配向剤（Ｂ１）１０．０ｇに対して桂皮酸系添加剤４ＭＣＡを０．０３ｇ（固形分に対して５質量％）添加し、室温で３時間攪拌して溶解させ、液晶配向剤（Ｂ２－５）を調製した。

[0146] 同様にして、下表に示したように桂皮酸添加剤の種類と添加量を変更した液晶配向剤Ｂ２－１０からＢ６－５０までを調整した。

[0147]

[表1]

使用配向剤	桂皮酸系添加剤	固形分に対する量	液晶配向剤
名称	名称	質量%	名称
B1	4MCA	10	B2-10
		30	B2-30
		50	B2-50
	4PCA	5	B3-5
		10	B3-10
		30	B3-30
		50	B3-50
	4PhDAOMe	5	B4-5
		10	B4-10
		30	B4-30
		50	B4-50
	3PhDA	5	B5-5
		10	B5-10
		30	B5-30
		50	B5-50
	4CCA	5	B6-5
		10	B6-10
		30	B6-30
		50	B6-50

[0148] <実施例2>

実施例1で得られた液晶配向剤（B2-5）を用いて液晶セルを作成し、低分子液晶の配向性を確認した。配向処理における偏光UVの照射量、偏光UV照射後の加熱温度の条件を振り、最適な配向性が得られる条件を確認した。

[0149] [液晶セルの作製]

基板は、30mm×40mmの大きさで、厚さが0.7mmのガラス基板であり、ITO膜をパターンニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置されたものを用いた。画素電極は、中央部分が屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成された櫛歯状の形状を有する。各電極要素の短手方向の

幅は $10\ \mu\text{m}$ であり、電極要素間の間隔は $20\ \mu\text{m}$ である。各画素を形成する画素電極が、中央部分の屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成されているため、各画素の形状は長方形状ではなく、電極要素と同様に中央部分で屈曲する、太字のくの字に似た形状を備える。そして、各画素は、その中央の屈曲部分を境にして上下に分割され、屈曲部分の上側の第1領域と下側の第2領域を有する。各画素の第1領域と第2領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっている。すなわち、後述する液晶配向膜の配向処理方向を基準とした場合、画素の第1領域では画素電極の電極要素が $+15^\circ$ の角度（時計回り）をなすように形成され、画素の第2領域では画素電極の電極要素が -15° の角度（時計回り）をなすように形成されている。すなわち、各画素の第1領域と第2領域とでは、画素電極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作（インプレーン・スイッチング）の方向が互いに逆方向となるように構成されている。実施例1で得られた液晶配向剤（A2）を、準備された上記電極付き基板にスピコートした。次いで、 70°C のホットプレートで90秒間乾燥し、膜厚 $100\ \text{nm}$ の液晶配向膜を形成した。次いで、塗膜面に偏光板を介して $313\ \text{nm}$ の紫外線を $3\sim 13\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した後に $140\sim 170^\circ\text{C}$ のホットプレートで10分間加熱し、液晶配向膜付き基板を得た。また、対向基板として電極が形成されていない高さ $4\ \mu\text{m}$ 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。

[0150] 得られた液晶セルをクロスニコルにした偏光板の間に置き、液晶の配向性

を確認した。また各電極間に 8 V p p の交流電圧を印可し、画素部の液晶が駆動するかどうかを確認した。

[0151] 以下の表に偏光 UV の照射量とその後の加熱温度による液晶配向性の結果を示す。

なお、液晶注入後に流動配向などの配向不良が確認されたものを「×」、配向不良が無く良好な液晶配向性が確認されたものを「○」と表示する。

[0152] [表2]

加熱 温度	液晶配向剤B2-5の液晶配向性									
	偏光UV照射量(J/cm ²)									
	0.15	0.3	0.6	1.5	3.0	4.5	6.0	8.0	10	30
150℃	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
160℃	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○
170℃	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○

[0153] <実施例 3>

実施例 2 と同様な方法で、液晶配向剤（B 2 - 1 0）を用いて液晶セルを作製し、得られた液晶セルの配向性を確認した。

以下の表 3 に液晶セルの液晶配向性の結果を示す。

[0154] [表3]

加熱 温度	液晶配向剤B2-10の液晶配向性									
	偏光UV照射量(J/cm ²)									
	0.15	0.3	0.6	1.5	3.0	4.5	6.0	8.0	10	30
150℃	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
160℃	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○
170℃	×	×	×	○	○	○	○	○	○	×

[0155] <実施例 4>

実施例 2 と同様な方法で、液晶配向剤（B 2 - 3 0）を用いて液晶セルを作製し、得られた液晶セルの配向性を確認した。

以下の表 4 に液晶セルの液晶配向性の結果を示す。

[0156] [表4]

加熱 温度	液晶配向剤B2-30の液晶配向性									
	偏光UV照射量(J/cm ²)									
	0.15	0.3	0.6	1.5	3.0	4.5	6.0	8.0	10	30
150℃	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○
160℃	×	○	○	○	×	×	×	×	×	×
170℃	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0157] <実施例5>

実施例2と同様な方法で、液晶配向剤（B2-50）を用いて液晶セルを作製し、得られた液晶セルの配向性を確認した。

以下の表5に液晶セルの液晶配向性の結果を示す。

[0158] [表5]

加熱 温度	液晶配向剤B2-50の液晶配向性									
	偏光UV照射量(J/cm ²)									
	0.15	0.3	0.6	1.5	3.0	4.5	6.0	8.0	10	30
150℃	×	○	○	×	×	×	×	×	×	×
160℃	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×
170℃	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0159] <実施例6>

実施例2と同様な方法で、液晶配向剤（B3-10）を用いて液晶セルを作製し、得られた液晶セルの配向性を確認した。

以下の表6に液晶セルの液晶配向性の結果を示す。

[0160] [表6]

加熱 温度	液晶配向剤B3-10の液晶配向性									
	偏光UV照射量(J/cm ²)									
	0.15	0.3	0.6	1.5	3.0	4.5	6.0	8.0	10	30
150℃	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
160℃	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○
170℃	×	×	×	×	○	○	○	○	○	×

[0161] <実施例 7>

実施例 2 と同様な方法で、液晶配向剤（B 4－1 0）を用いて液晶セルを作製し、得られた液晶セルの配向性を確認した。

以下の表 7 に液晶セルの液晶配向性の結果を示す。

[0162] [表7]

加熱 温度	液晶配向剤B4－10の液晶配向性									
	偏光UV照射量(J/cm ²)									
	0. 15	0. 3	0. 6	1. 5	3. 0	4. 5	6. 0	8. 0	10	30
150℃	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
160℃	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○
170℃	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○

[0163] <実施例 8>

実施例 3 と同様な方法で、液晶配向剤（B 5－1 0）を用いて液晶セルを作製し、得られた液晶セルの配向性を確認した。

以下の表 8 に液晶セルの液晶配向性の結果を示す。

[0164] [表8]

加熱 温度	液晶配向剤B5－10の液晶配向性									
	偏光UV照射量(J/cm ²)									
	0. 15	0. 3	0. 6	1. 5	3. 0	4. 5	6. 0	8. 0	10	30
150℃	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○
160℃	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○
170℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0165] <実施例 9>

実施例 2 と同様な方法で、液晶配向剤（B 6－5）を用いて液晶セルを作製し、得られた液晶セルの配向性を確認した。

以下の表 9 に液晶セルの液晶配向性の結果を示す。

[0166]

[表9]

	液晶配向剤B6－5の液晶配向性									
加熱 温度	偏光UV照射量(J/cm ²)									
	0. 15	0. 3	0. 6	1. 5	3. 0	4. 5	6. 0	8. 0	10	30
150℃	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
160℃	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○
170℃	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○

[0167] <比較例 1>

実施例 2 と同様な方法で、液晶配向剤（B 1）を用いて液晶セルを作成し、得られた液晶セルの配向性を確認した。

以下の表 1 0 に液晶セルの液晶配向性の結果を示す。

[0168] [表10]

	液晶配向剤B1の液晶配向性									
加熱 温度	偏光UV照射量(J/cm ²)									
	0. 15	0. 3	0. 6	1. 5	3. 0	4. 5	6. 0	8. 0	10	30
150℃	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
160℃	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
170℃	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0169] 表 1 ～ 1 0 の結果から桂皮酸系の添加剤を加えることで比較例 1 に対して最適な配向性を得られる加熱温度や偏光 UV の照射量が変化することが確認された。

[0170] また、比較例 2 に示したように B 1 のみからなるポリマーでは、異方性を発現させることができないため、液晶を配向させることはできないが、表 3 ～ 9 の結果から、B 1 に対して、桂皮酸系の添加剤を加えることで、膜に異方性を付与できるため、液晶を配向させることが可能となり、さらに添加剤の種類や添加量を変えることで最適な配向性を得られる加熱温度や偏光 UV の照射量が変化することが確認された。

[0171] 特に加熱温度に関しては、残存溶媒などの影響による液晶表示素子の電気

特性悪化などが懸念されるためなるべく高い温度で焼成を行うことが求められており、添加剤を用いるだけで最適な配向性が得られる加熱条件を任意に選択できることは材料選択の幅を広めることにつながる。

[0172] 最適な照射量や加熱温度が変化した理由としては、超分子液晶のメソゲン部分が変わることでUVの吸収帯やUVによる感度や反応率の変化によるものであると考えられる。

[0173] [高分子フィルムとしての評価]

<実施例10>

上記実施例1で作製した光学活性組成物（B2-10）を、1.1mmの石英基板に膜厚100nmとなるようにスピコート法により塗布し、70℃のホットプレートで乾燥した。

この塗膜に313nmの偏光UVを0J/cm²から30J/cm²まで照射し、その後、170℃のホットプレートで10分加熱処理（高分子液晶の自己組織化による所謂配向増幅処理）を行った。偏光UV照射基板に対して、170℃加熱前後の262nmにおける吸光度変化（図1）、及び二色性（図2）を追跡した。なお吸光度変化、及び二色性ΔAの測定は偏光UV-vis吸収スペクトルを測定して以下の式により算出した。

[0174]
$$\text{二色性 } \Delta A = A_{||} - A_{\perp}$$

（A_{||}は照射した偏光UVに対して平行方向の吸光度、A_⊥は照射した偏光UVに対して⊥方向の吸光度を表す。吸光度は262nmにおける吸光度の値である。）

[0175] なお、図中、「LP UV」は、170℃加熱前の偏光UV照射基板についての結果を表し、「anneal」（アニール）は、170℃加熱後の偏光UV照射基板についての結果を表す。また図の横軸の「Exposure energy」は露光量を意味する。

[0176] 同様の方法で光学活性組成物（B4-10）を用いた場合の262nmにおける吸光度変化（図3）、及び二色性（図4）も算出した。

[0177] なお、偏光UV-vis吸収スペクトルの測定にはUV-3100（島津

製作所製)を使用した。

[0178] 図1及び図3から、偏光UV照射後ではほとんど変化は見られないが、加熱(アニール)後は、垂直成分が増え、平行成分が減ったことから、平行方向の吸収成分が再配向して、光照射軸に対して面内垂直方向に再配列したことがわかった。

また図2及び図4において、二色性(ΔA)が負の値ということは、照射軸に対して垂直方向(面内)に異方性が存在することを意味する。

[0179] <比較例2>

実施例10と同様の方法で、液晶配向剤(B1)の二色性も算出したが、いずれの照射領域においても顕著な二色性の発現は認められなかった。

[0180] <実施例11>

実施例10と同様の処理を光学活性組成物(B2-5、B2-30、B2-50)に対しても行い、B-2-10と合わせて各薄膜における *i n - p l a n e o r d e r p a r a m e t e r* (面内配向度S)を追跡した。なお面内配向度Sの測定は偏光UV-vis吸収スペクトルを測定して以下の式により算出した。

$$\text{面内配向度 } S = (A_{\perp} - A_{\parallel}) / (A_{\perp} + 2A_{\parallel})$$

(ここで、 $A_{\perp}$ は熱処理後の薄膜の吸光度測定における偏光UV照射軸に対して垂直成分の吸光度、 $A_{\parallel}$ は平行成分の吸光度を表す)。

なお、 $A_{\perp}$ 及び $A_{\parallel}$ はいずれも314nmにおける吸光度の値を使用した。

[0181] <比較例3>

同様の方法で液晶配向剤(B1)を用いた場合の面内配向度Sも算出した。

[0182] 実施例11と比較例3から得られた各照射量における面内配向度Sを図5に示す。

図5では、いずれも正の値をとっていることから、光照射軸に対して垂直方向に配向していることがわかる。なお図では数値が大きいほど、配向度が

高いことを意味する。

[0183] 実施例 10 及び比較例 2 の評価から、桂皮酸系の添加剤を加えることで、液晶配向剤 (B1) のみでは発現しない吸光度変化や二色性変化が生じ、さらに、偏光 UV の照射量や二色性の大きさを変化させることが可能であることが確認された。

[0184] また実施例 11 及び比較例 3 の評価から、桂皮酸系の添加剤を加えることで、液晶配向剤 (B1) のみでは発現しない面内配向度を生じさせることができ、さらに桂皮酸系の添加剤の添加量に応じて、面内配向度を大きくさせる最適な照射領域が変化させられることが明らかとなった。

[0185] このように実施例 1 ~ 11 において最適な照射量や加熱温度が変化した理由としては、超分子液晶のメソゲン構造が変わることで UV の吸収帯や UV による感度や反応率が変化したことによるものであると考えられた。

[0186] 本発明とその優れた効果については以上において示されたとおりであるが、さらに追加的に確認するために、下記のとおり、塗膜の耐光安定性について実験を行った。

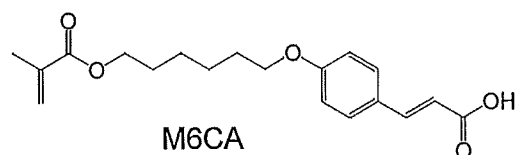
[0187] <実施例 12>

実施例 11 で用いた *In-plane order parameter* (面内配向度 S) 測定後の光学活性組成物 (B2-5、B-2-10、B2-30、B2-50) の塗膜付基板に対して、313nm の非偏光 UV 光を 1 J/cm^2 照射し、313nm の非偏光 UV 光照射前後の UV 吸収スペクトル変化から塗膜の耐光安定性について確認実験を行った。

[0188] <比較例 4>

使用した M6CA ((E)-3-(4-((6-(メタクリロイロキシ)ヘキシル)オキシ)フェニル)アクリル酸) の構造式を下記に示す。

[0189] [化15]



[0190] 実施例1のM6BAをM6CAに置き換えて同様に作製したポリマー（数平均分子量は11000、重量平均分子量は26000）を用いて、同固形分濃度の光学活性組成物（B7）を得た。

この光学活性組成物（B-7）を用いて実施例10と同様の方法で塗膜を作製し、313nmの偏光UVを6mJ/cm²照射し、その後、170℃のホットプレートで10分加熱処理した基板を作製した。この基板に対しても実施例12と同様に、313nmの非偏光UV光を1J/cm²照射し、313nmの非偏光UV光照射前後のUV吸収スペクトル変化から塗膜の耐光安定性について確認実験を行った。

[0191] 実施例12と比較例4から得られた非偏光UV照射前後における面内配向度Sを図6に示す。

なお、図中、「after annealed」は、170℃加熱処理後の偏光UV照射基板についての結果を表し、「after exposed」は、313nmの非偏光UV光照射後の偏光UV照射基板についての結果を表す。

[0192] 実施例12及び比較例4の評価から、本発明の手法で作製した配向処理済みの塗膜（B-2-30：図6a）は、313nmの非偏光UV光照射を行っても照射前後でまったくスペクトル変化をおこしていなかった。

一方、比較例4で作製したpM6CAからなる塗膜（B7：図6b）では、313nmの非偏光UV光照射後に異方性が消失したことから、光に対して感受性があり耐光性が低いことが明らかとなった。

[0193] なお、4MCAの添加量が異なるその他の塗膜（B2-5、B2-10、B2-50）においても、313nmの非偏光UV光照射を行っても照射前後でまったくスペクトル変化をおこしていないことが確認された。

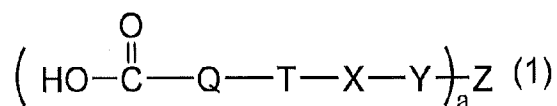
請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有し、（Ｂ）成分に光反応性基を含有し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分とが水素結合を介して、液晶性超分子を形成することを特徴とする光学活性組成物。

（Ａ）カルボン酸基構造を含有する側鎖を有する重合体、及び

（Ｂ）下記式（１）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物。

[化1]



[式中、

Ｑは、単結合、炭素原子数１～１２のアルキレン、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンを表し、

Ｔは、ＱもしくはＸと結合する以外の任意の炭素原子が酸素原子、窒素原子又は硫黄原子で置換されていても良く、かつＱもしくはＸと結合する以外の任意の炭素原子上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い、５もしくは６員の炭素環もしくは複素環又はそれらの環の２～４つが結合もしくは縮環した構造を有する芳香族環を表し、

Ｘは、単結合、炭素原子数１～１２のアルキレン、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンを表し、

Ｙは、単結合、エーテル、アゾ、チオエーテル、又はエステルを表し、

Ｚは、任意の水素原子がフッ素に置換されていても良く、かつ、任

意の隣り合わない炭素原子が酸素原子に置換されていても良い炭素原子数 1 ～ 36 のアルキレン基を表し、

a は 1 または 2 を表し、

ただし、X と Y が共に単結合で、かつ a が 1 である場合には、Z は水素、フッ素、ヨウ素、臭素、塩素、水酸基、ニトロ基、窒素原子上の水素原子が任意に 1 または 2 つの炭素原子数 1 ～ 36 のアルキル基で置換されていても良いアミノ基、又はシアノ基で置換されていても良く、かつ

Q もしくは X の少なくとも一方には必ず、炭素上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い二置換アルケン、又は、二置換アルキンが含まれる]。

[請求項2] 式 (1) 中の T が、Q もしくは X と結合する以外の任意の炭素原子上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ピリジン、フラン、ピロール、又はチオフェンのいずれかの構造を有する芳香族環を表す、請求項 1 に記載の光学活性組成物。

[請求項3] 式 (1) 中の T が、Q もしくは X と結合する以外の任意の炭素原子上の水素原子が一価の有機基で置換されていても良い、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、又はピレンのいずれかの構造を有する芳香族環を表す、請求項 1 又は 2 に記載の光学活性組成物。

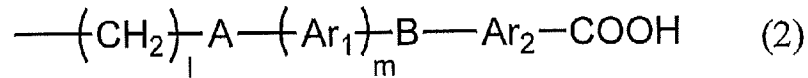
[請求項4] 前記 (A) 成分が、構造中に光反応性基を含まないものである、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の光学活性組成物。

[請求項5] 前記 (B) 成分が、前記 (A) 成分の重合体の重量に対して 0.5 重量% ～ 70 重量% 含有される、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の光学活性組成物。

[請求項6] 前記 (A) 成分が、下記式 (2) のカルボン酸基構造を含有する側鎖を有する重合体である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の光学

活性組成物。

[化2]



[式(2)中、

Aは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、及び $-\text{NH}-$ から選ばれる基を表し、

Bは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、及び $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ から選ばれる基を表し、

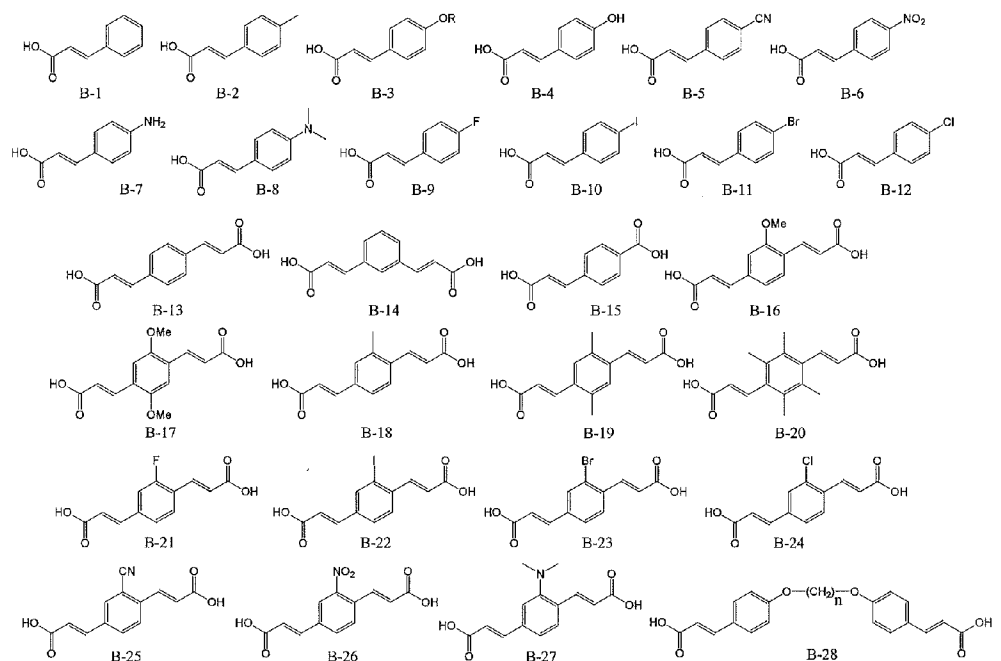
Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に、フェニル基またはナフチル基を表し、

l及びmはそれぞれ独立に、0～12の整数である]。

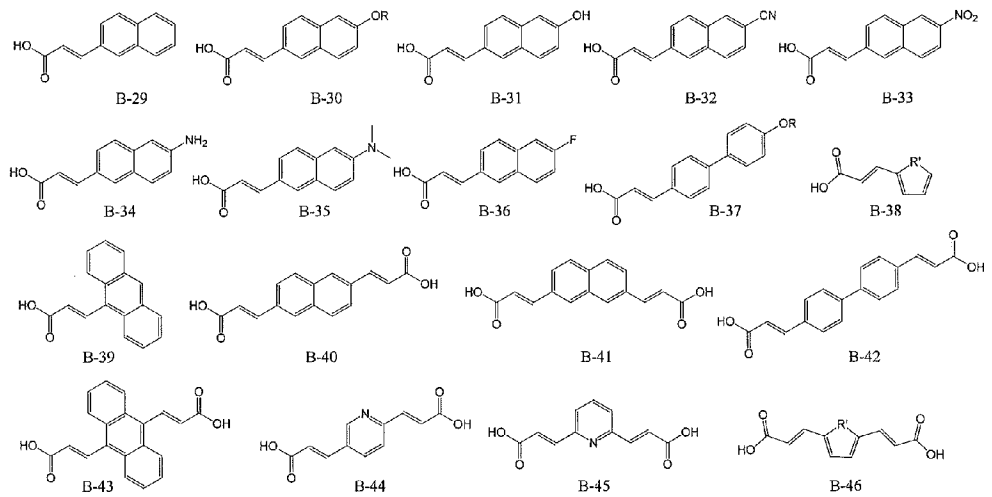
[請求項7]

前記(B)成分が、下記から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1～6のいずれか一項に記載の光学活性組成物。

[化3]



[化4]



[式中、

Rは、任意の隣り合わない炭素原子が酸素原子に置換されていても良い炭素原子数1～36のアルキル基を表し、

nは、2～5の整数を表し、

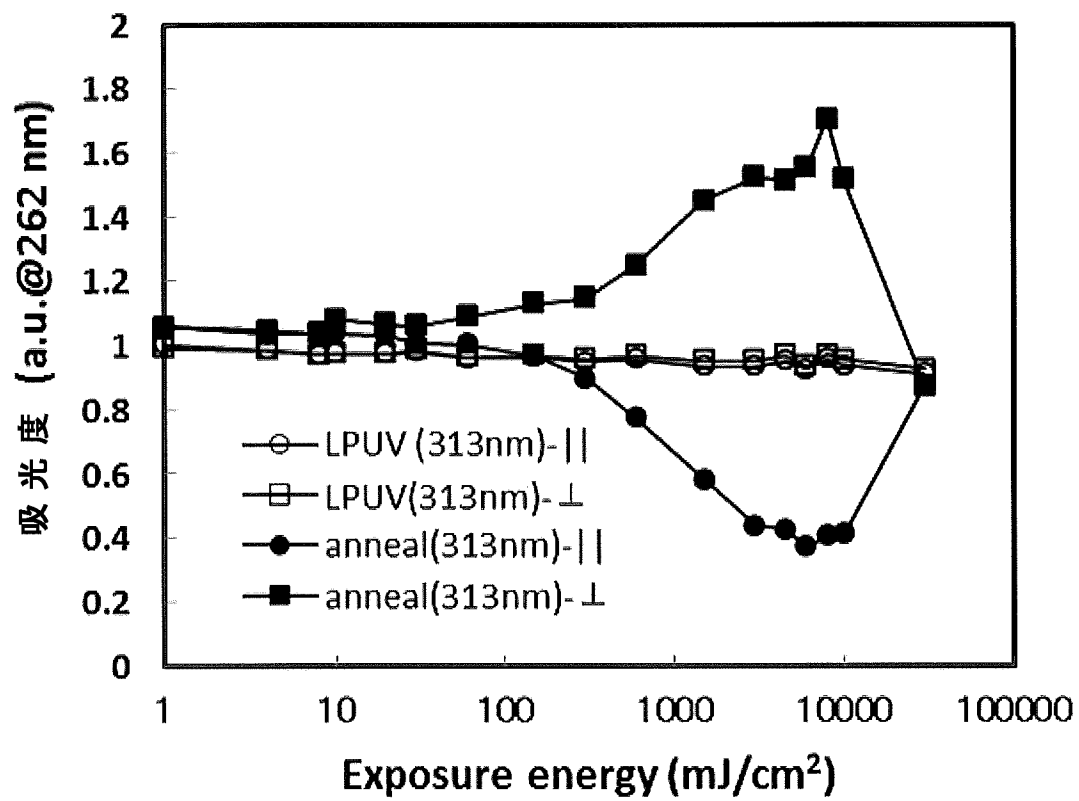
R'は、酸素原子、硫黄原子、または窒素上の水素原子が一価の有機基に置換されていても良い窒素原子を表し、前記R'中の一価の有機基は、隣り合わなければ任意の炭素原子が酸素原子に置き換えられていても良い炭素原子数1～10のアルキル基、またはフェニル基を表す]。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の光学活性組成物を含有する、液晶配向剤。

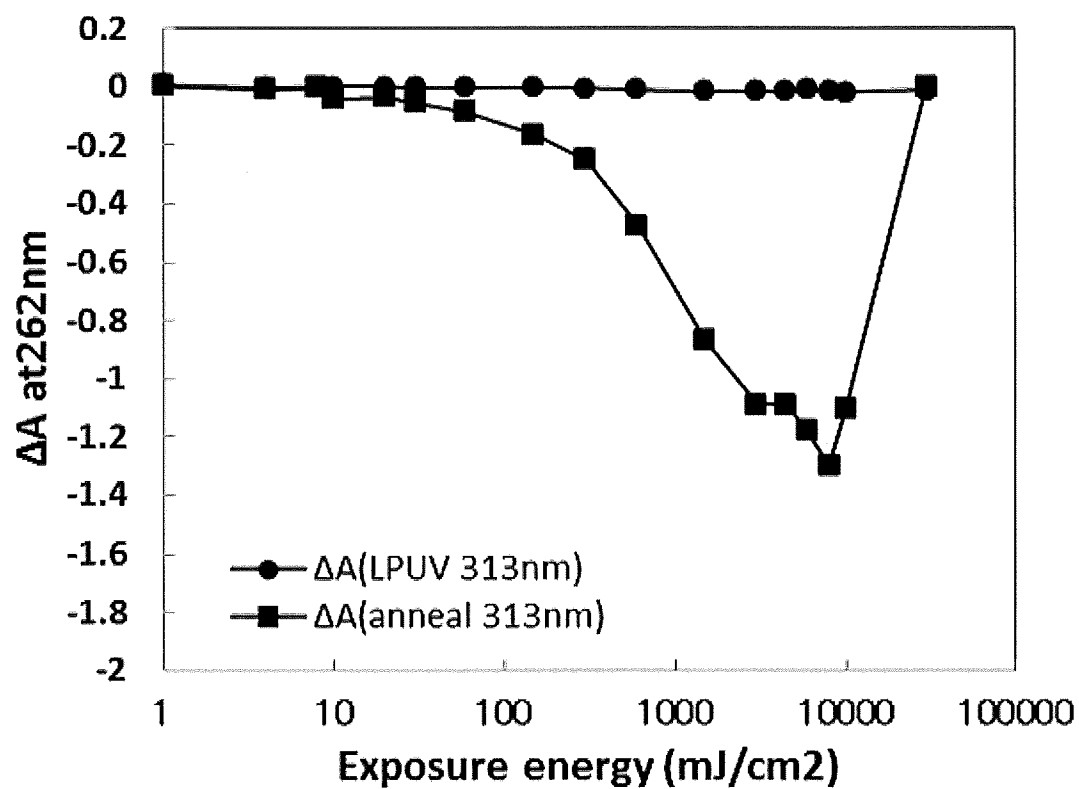
[請求項9] 請求項8に記載の液晶配向剤から得られる、液晶配向膜。

[請求項10] 請求項9に記載の液晶配向膜を具備する、液晶表示素子。

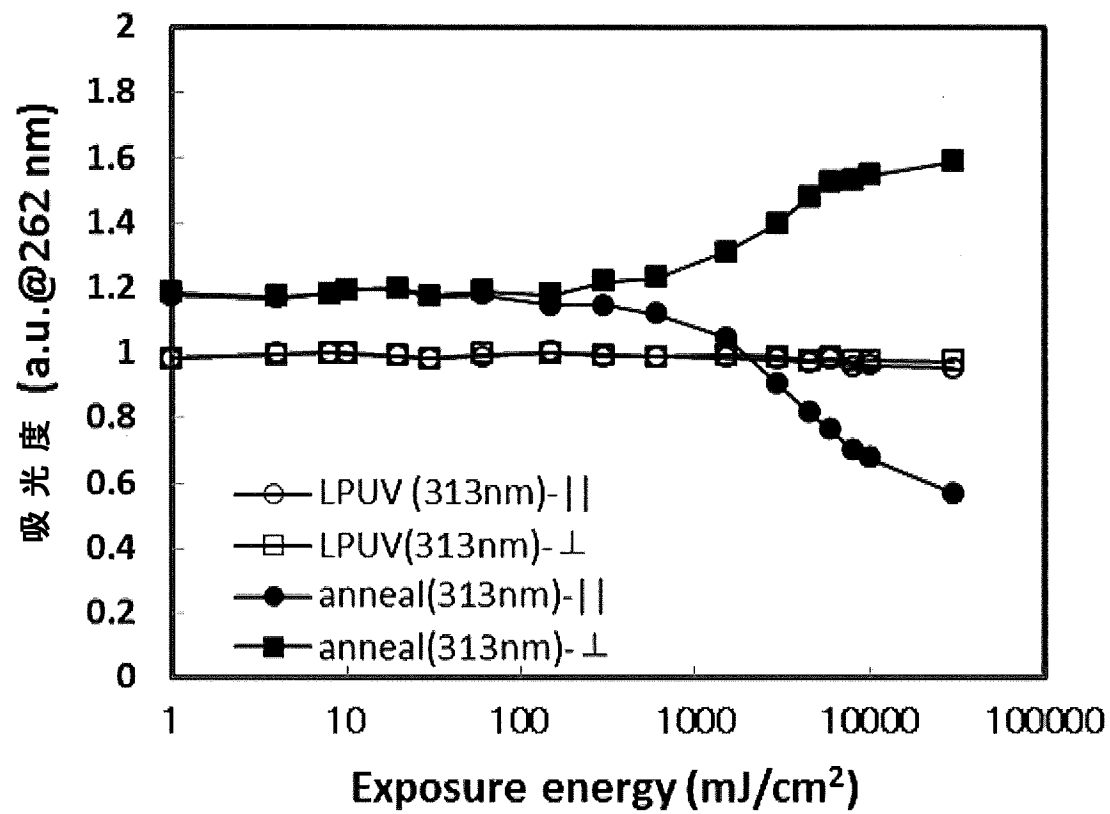
[図1]



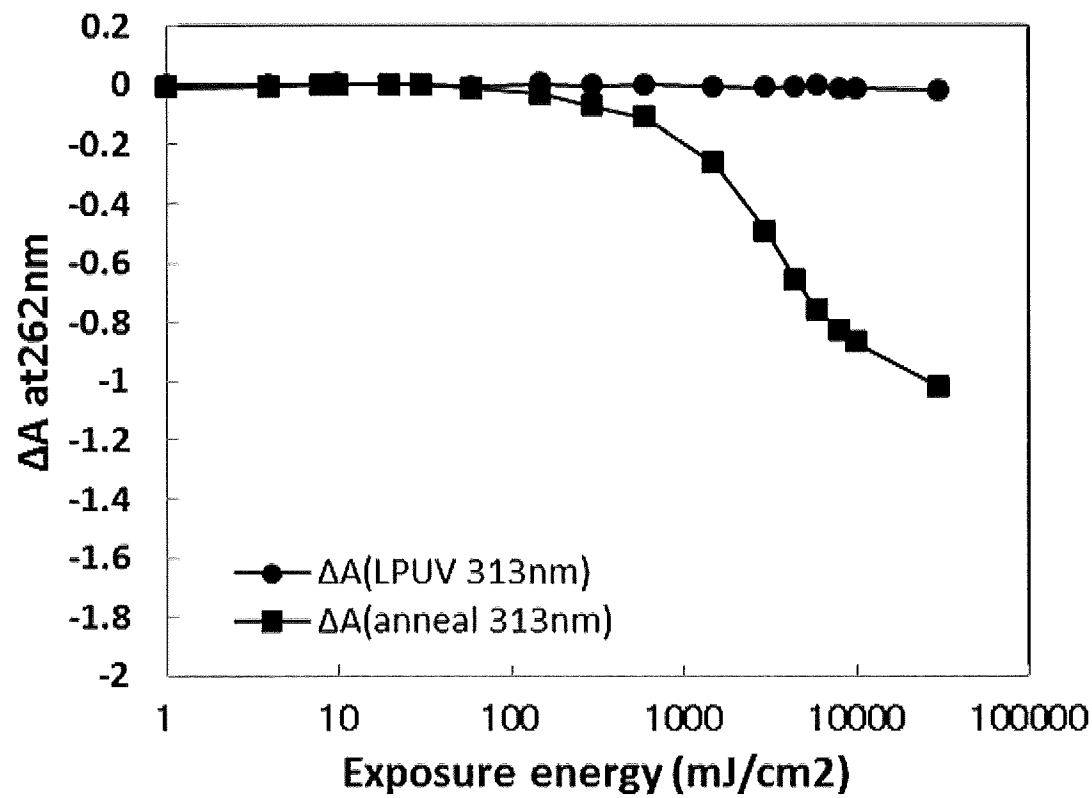
[図2]



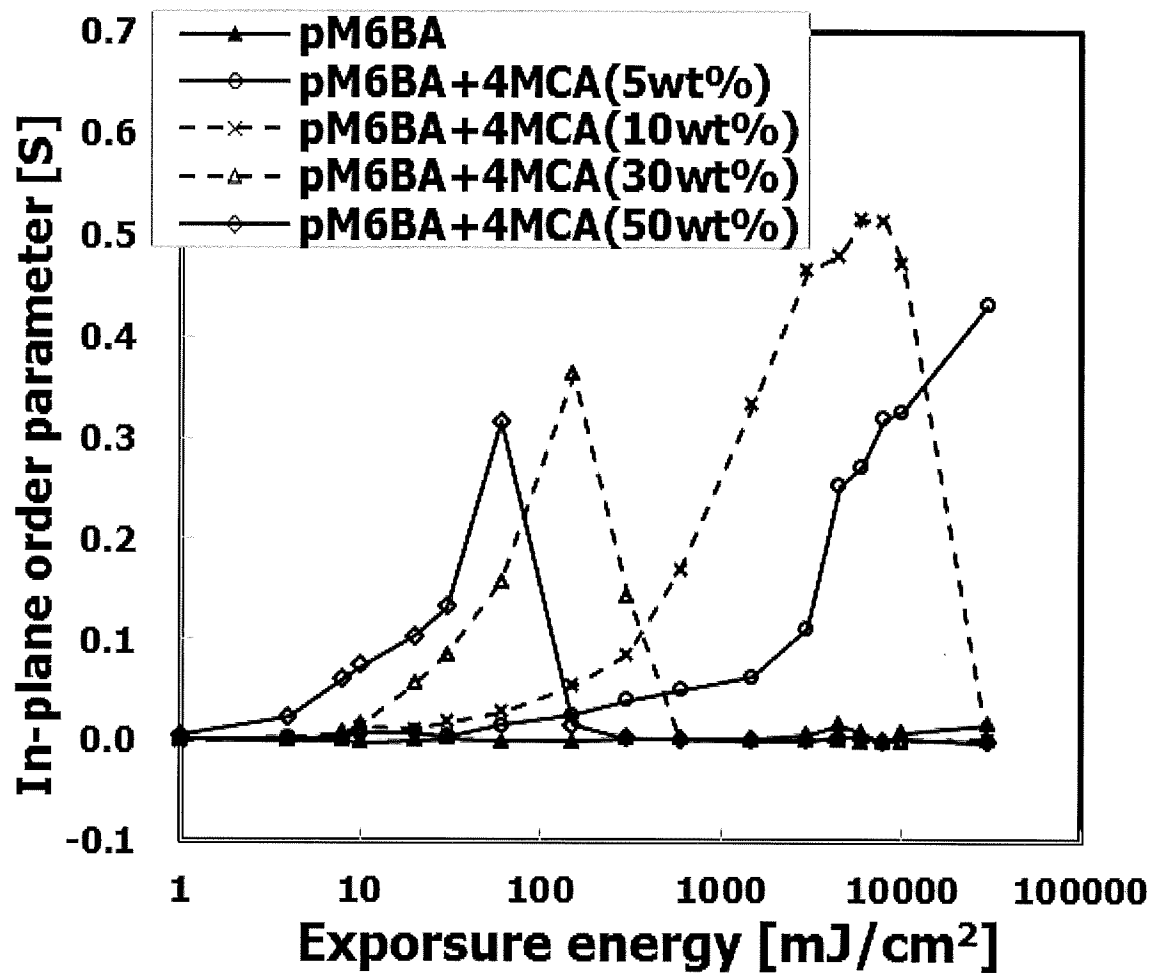
[図3]



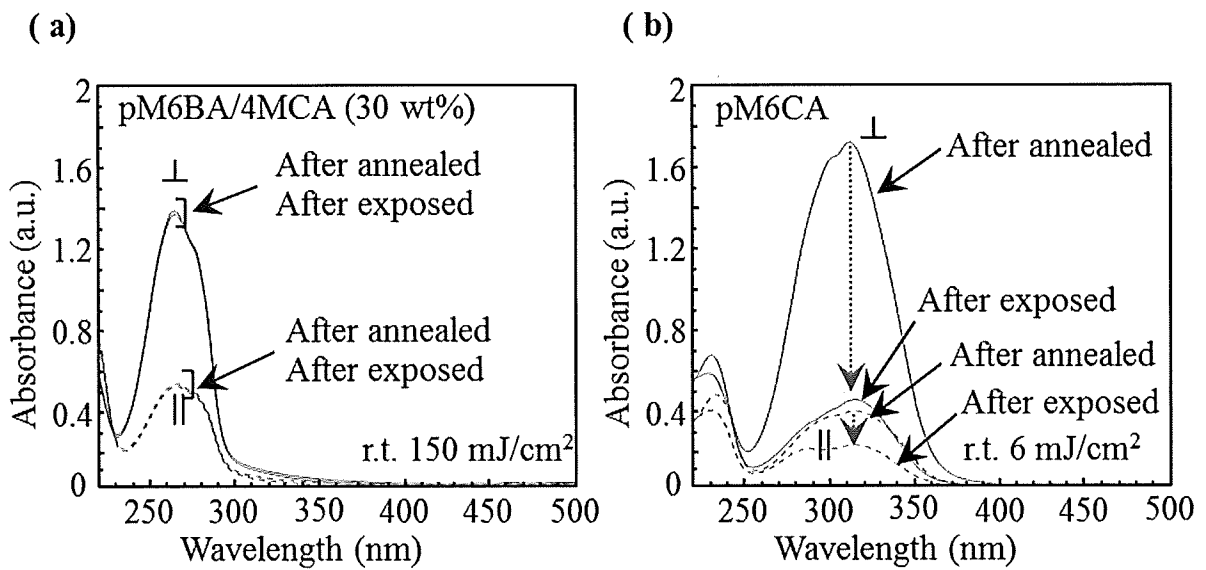
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/08(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D1/00-201/10, C09J1/00-201/10, G02F1/00-1/39, G02B1/00-5/32, C09K19/00-19/60

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	Takashi Kato, Norihiro Mizoshita, Kenji Kishimoto, Functional liquid-crystalline assemblies: Self-organized soft materials, Angewandte Chemie, International Edition, 2006, Vol.45, No.1, p.38-68	1-10
A	Takashi Kato, Jean M. J. Frechet, Stabilization of a liquid-crystalline phase through noncovalent interaction with a polymer side chain, Macromolecules, 1989, Vol.22, No.9, p.3818-3819	1-10

☒ 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
15 October 2015 (15.10.15)

Date of mailing of the international search report
27 October 2015 (27.10.15)

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/JP2015/070766

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Emi Uchida, Nobuhiro Kawatsuki, Photoinduced Orientation in Photoreactive Hydrogen-Bonding Liquid Crystalline Polymers and Liquid Crystal Alignment on the Resultant Films, <i>Macromolecules</i> , 2006, Vol.39, No.26, p.9357-9364	1-10
A	Nobuhiro Kawatsuki, Takayuki Kawanishi, Emi Uchida, Photoinduced Cooperative Reorientation in Photoreactive Hydrogen-Bonded Copolymer Films and LC Alignment Using the Resultant Films, <i>Macromolecules</i> , 2008, Vol.41, No.13, p.4642-4650	1-10
A	JP 2007-304215 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), claims (Family: none)	1-10
A	JP 2008-276149 A (Hayashi Telempu Co., Ltd., Hyogo-Ken), 13 November 2008 (13.11.2008), claims (Family: none)	1-10
A	JP 2008-164925 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims (Family: none)	1-10
A	WO 2014/148569 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 25 September 2014 (25.09.2014), claims & JP 2014-206715 A & TW 201502145 A	1-10
A	WO 2014/054785 A2 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 10 April 2014 (10.04.2014), claims & KR 10-2015-0067217 A & CN 104903785 A & TW 201427936 A	1-10
P, A	WO 2015/053232 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 16 April 2015 (16.04.2015), claims (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070766

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	WO 2015/114864 A1 (University of Hyogo, Nagaoka University of Technology, Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 August 2015 (06.08.2015), claims (Family: none)	1-10
A	JP 11-60619 A (JSR Corp.), 02 March 1999 (02.03.1999), claims & US 6139772 A claims & EP 896047 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/08(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D1/00-201/10, C09J1/00-201/10,
G02F1/00-1/39, G02B1/00-5/32, C09K19/00-19/60

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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
A	Takashi Kato, Norihiro Mizoshita, Kenji Kishimoto, Functional liquid-crystalline assemblies: Self-organized soft materials, Angewandte Chemie, International Edition, 2006, Vol.45, No.1, p.38-68	1-10
A	Takashi Kato, Jean M. J. Frechet, Stabilization of a liquid-crystalline phase through noncovalent interaction with a polymer side chain, Macromolecules, 1989, Vol.22, No.9, p.3818-3819	1-10

☒ 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

15.10.2015

国際調査報告の発送日

27.10.2015

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)

前田 孝泰

4 J

9 4 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	Emi Uchida, Nobuhiro Kawatsuki, Photoinduced Orientation in Photoreactive Hydrogen-Bonding Liquid Crystalline Polymers and Liquid Crystal Alignment on the Resultant Films, Macromolecules, 2006, Vol. 39, No. 26, p. 9357-9364	1-10
A	Nobuhiro Kawatsuki, Takayuki Kawanishi, Emi Uchida, Photoinduced Cooperative Reorientation in Photoreactive Hydrogen-Bonded Copolymer Films and LC Alignment Using the Resultant Films, Macromolecules, 2008, Vol. 41, No. 13, p. 4642-4650	1-10
A	JP 2007-304215 A (林テレンプ株式会社) 2007. 11. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-276149 A (林テレンプ株式会社、兵庫県) 2008. 11. 13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-164925 A (林テレンプ株式会社) 2008. 07. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2014/148569 A1 (日産化学工業株式会社) 2014. 09. 25, 請求の範囲 & JP 2014-206715 A & TW 201502145 A	1-10
A	WO 2014/054785 A2 (日産化学工業株式会社) 2014. 04. 10, 請求の範囲 & KR 10-2015-0067217 A & CN 104903785 A & TW 201427936 A	1-10
P A	WO 2015/053232 A1 (日産化学工業株式会社) 2015. 04. 16, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
E A	WO 2015/114864 A1 (公立大学法人兵庫県立大学、国立大学法人長岡技術科学大学、日産化学工業株式会社) 2015. 08. 06, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 11-60619 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 03. 02, 特許請求の範囲 & US 6139772 A , claims & EP 896047 A1	1-10