

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4973234号
(P4973234)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int. Cl.	F 1
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363
CO8F 20/34 (2006.01)	CO8F 20/34
CO8F 20/30 (2006.01)	CO8F 20/30

請求項の数 8 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2007-41831 (P2007-41831)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成19年2月22日(2007.2.22)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2008-203709 (P2008-203709A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成20年9月4日(2008.9.4)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成21年12月17日(2009.12.17)		弁理士 中山 亨
		(72) 発明者	山原 基裕
			大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
			住友化学株式会社内
		(72) 発明者	落合 綱志郎
			大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
			住友化学株式会社内
		審査官	池田 周士郎

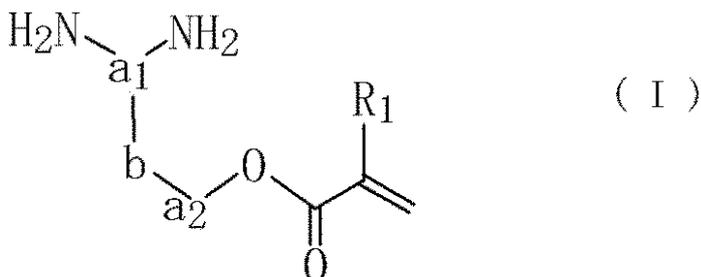
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で表される化合物に由来する構造単位を含有する配向膜、並びに重合性液晶化合物に由来する構造単位を含む液晶性高分子を該配向膜に被覆してなる被覆層、を含む光学フィルムであって、該被覆層が複屈折性を示す層である光学フィルム。

(式中、R¹は、水素、ハロゲン、メチル基またはトリフルオロメチル基を表す。a¹は、2つのアミノ基およびbとの結合手を水素に置換したとき、ベンゼンまたはピリミジンとなる基を表す。bは、-O-、-C(=O)-O-または単結合を表す。 a²は、炭素数1~10のアルキレン基を表す。)

【請求項2】

a 1 が、2つのアミノ基およびbとの結合手を水素に置換したとき、ベンゼンとなる基である請求項 1 記載の光学フィルム。

【請求項 3】

配向膜が、式 (1) で表される化合物および酸無水物からなる重合物の膜を配向してなるものである請求項 1 または 2 記載の光学フィルム。

【請求項 4】

被覆層が、重合性液晶化合物を含む溶液を該配向膜に塗工し、該化合物を重合させてなる層である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項 5】

重合性液晶化合物が、式 (1) で表される化合物である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光学フィルム。



(式中、A1、A2 及び A3 は、それぞれ独立に、2 価の環状炭化水素基、2 価の複素環基、メチレンフェニレン基、オキシフェニレン基、チオフェニレン基を表す。A1 ~ A3 には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子が結合していてもよい。

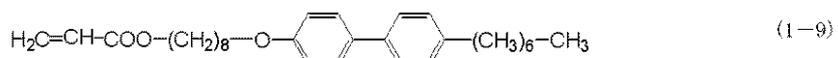
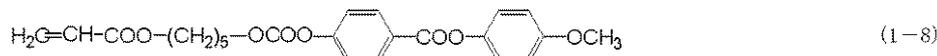
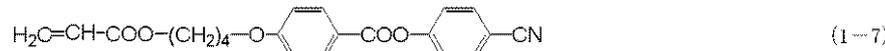
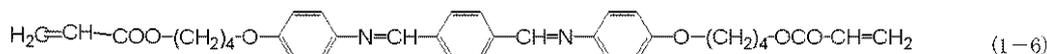
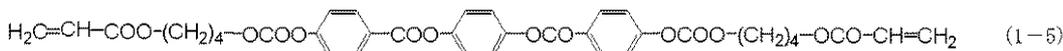
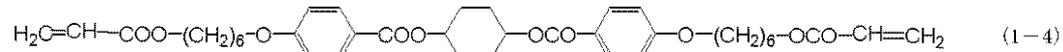
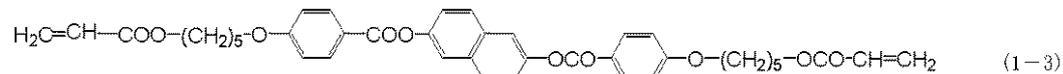
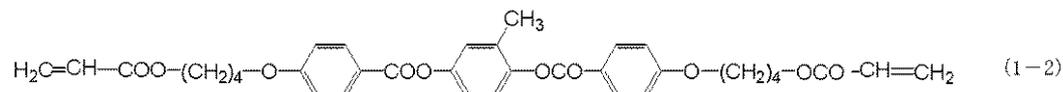
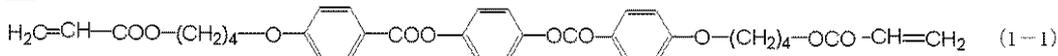
B1、B2、B3 及び B4 は、それぞれ独立に、前記 b と同じ意味を表す。ここで、R 及び R' はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。

E1 及び E2 は、それぞれ独立に、炭素数 2 ~ 25 のアルキレン基を表し、E1 及び E2 は、さらにアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子が結合していてもよい。

P1 及び P2 は、水素原子または重合性基を表し、P1 及び P2 の少なくとも一方は重合性基である。)

【請求項 6】

重合性液晶化合物が、式 (1-1) ~ (1-10) で表される化合物である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光学フィルム。

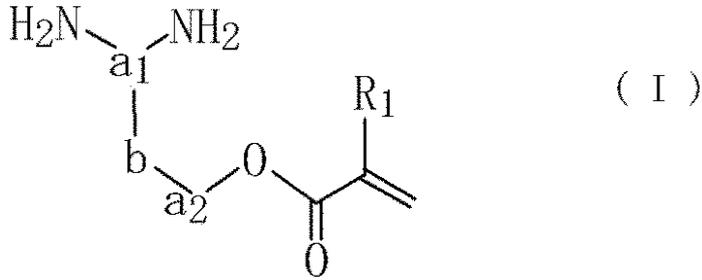


【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の光学フィルムを含むフラットパネル表示装置。

【請求項 8】

式(1)で表される化合物および酸無水物からなる重合体を含む溶液を調製し、該溶液を支持基材に塗工、乾燥し、得られた膜を配向処理して配向膜を得、別途、調製される重合性液晶化合物を含む溶液を該配向膜に被覆し、重合する光学フィルムの製造方法。



10

(式中、 R^1 は、水素、ハロゲン、メチル基またはトリフルオロメチル基を表す。

a_1 は、2つのアミノ基およびbとの結合手を水素に置換したとき、ベンゼンまたはピリミジンとなる基を表す。

b は、-O-、-C(=O)-O-または単結合を表す。 a_2 は、炭素数1~10のアルキレン基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複屈折性を有する光学フィルムに関する。

20

【背景技術】

【0002】

CRTと比較して省スペースや低消費電力である液晶表示装置(LCD)や有機エレクトロルミネッセンス(EL)などのフラットパネル表示装置(FPD)は、コンピュータ、テレビ、携帯電話、カーナビゲーションあるいは携帯情報端末の画面として、広く普及している。そして、FPDには、反射防止、視野角拡大などのためにさまざまな光学フィルムが用いられている。例えば、屈折率の異なる光学薄膜層を多層化して光の干渉効果で表面の反射率を低減させるアンチリフレクション(AR)フィルムなどの反射防止フィルム、特定の振動方向の光だけ透過させ他の光を遮断する偏光フィルム、STN方式やTN方式などのLCDの干渉色を光学的に色補償する位相差フィルム、偏光フィルムと位相差フィルムを一体化した楕円偏光フィルム、LCDの視野角を拡大する視野角拡大フィルムなどが挙げられる。

30

光学フィルムの1種としては、/4板が知られ、その製造方法としては、ポリビニルアルコール、ポリカーボネートやシクロオレフィン系などのフィルムを延伸する方法が一般的である。

また、延伸フィルムとは異なる光学補償性を与える光学フィルムとしては、例えば、アルキル変性ポリビニルアルコールやポリイミド等の配向膜用フィルムをラビング処理して配向膜を得、該配向膜に重合性液晶分子を被覆・重合させて、得られる高分子の層が複屈折性を示す被覆層を含む光学フィルムが知られている(特許文献1、非特許文献1)。

40

【0003】

【特許文献1】特開2003-114330号公報

【非特許文献1】Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32(1993) pp.L1242-1244

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

かかる光学フィルムは偏光板に含まれて使用され、該偏光板は液晶パネルのガラス面に貼合される。偏光板を貼合する際に角度がずれたり、皺が生じたりなどの不都合が生じた場合には、貼合された偏光板を液晶パネルのガラス面からきれいに剥離させて液晶パネルは再び、異なる偏光板と貼合される。

50

本発明の光学フィルムは、優れた複屈折性を示すとともに、配向膜と被覆層との間の接着性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に用いられる配向膜は、分子内に少なくとも2つのアミノ基と少なくとも1つのオレフィン性不飽和結合とを含む化合物（以下、本多価アミンという場合がある）に由来する構造単位を含有する配向膜である。

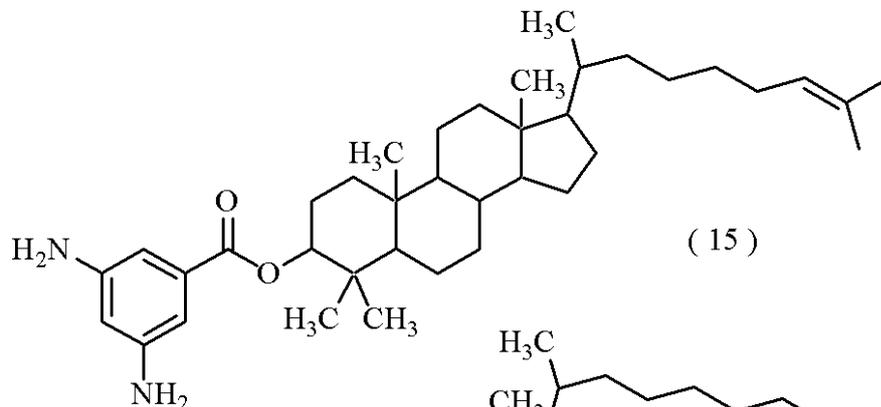
配向膜における本多価アミンに由来する構造単位の含有量は、通常、配向膜を構成する全ての構造単位に対して、10mol%以上、好ましくは、30～100mol%である。10mol%以上であると、後述する重合性液晶化合物を被覆し、重合させてなる被覆層と得られる配向膜との接着性が向上する傾向があることから好ましい。

10

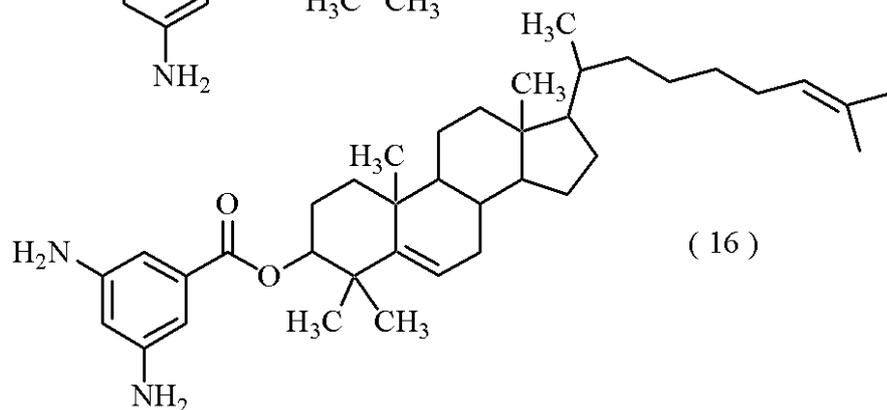
【0010】

本多価アミンの一例として式(15)および(16)で表される化合物などのステロイド骨格にオレフィン性不飽和結合及び少なくとも2つのアミノ基を有する化合物が例示されるが、式(I)及び/又は式(II)で表される化合物が製造が容易であることから好ましい。

【0011】

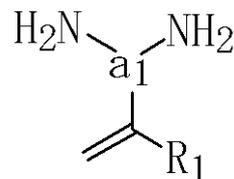
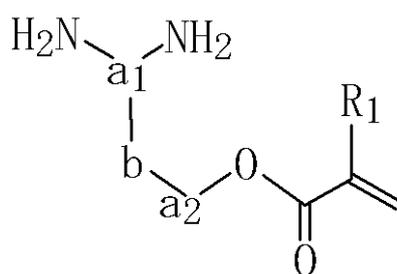


20



30

【0012】



40

【0013】

式中、 R_1 は、水素、ハロゲン、メチル基、またはトリフルオロメチル基を表し、中でも、メチル基、水素が好ましい。

50

a 1 は、炭素数 5 ~ 14 の 3 価の芳香族基を表す。該芳香族基を構成する炭素は、窒素、酸素、硫黄、スルホニル基 (- S O₂ -) に置換されていてもよい。a 1 の例を結合手が水素に置換された化合物名で表せば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナトレン、フェナレンなどの芳香族炭化水素、フラン、チオフェン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、キノキサリン、キナゾリン、フェナジン、ベンゾフラン、チアナフテンなどの芳香族性複素環などが挙げられる。

a 1 に含まれる水素は、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン；メチル基、エチル基、イソプロピル基、t - ブチル基などの炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；水酸基；メトキシ基、エトキシ基、t - ブトキシ基などの炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基；カルボキシル基；アクリロイル基；メタクリロイル基に置換されていてもよい。

a 1 の好ましい例示を結合手が水素に置換された化合物名で表せば、製造の容易さから、ベンゼン、ピリミジンが挙げられ、好ましくは、ベンゼンである。

【 0 0 1 4 】

b は、 - C C - 、 - C H = C H - 、 - O - 、 - S - 、 - C (= O) - 、
 - C (= O) - O - 、 - O - C (= O) - 、 - O - C (= O) - O - 、 - C (= S) - 、
 - C (= S) - O - 、 - O - C (= S) - 、 - O - C (= S) - O - 、 - C H = N - 、
 - N = C H - 、 - N = N - 、 - N (O) = N - 、 - N = N (O) - 、
 - C (= O) - N R - 、 - N R - C (= O) - 、 - N R - 、 - C H₂ O - 、
 - S C H₂ - 、 - C H₂ S - 、 - C H = C H - C (= O) - O - 、
 - O - C (= O) - C H = C H - のいずれかの 2 価の基、または単結合を表す。中でも、
 製造の容易さから、 - C (= O) - O - 、 - O - 、単結合が好ましい。

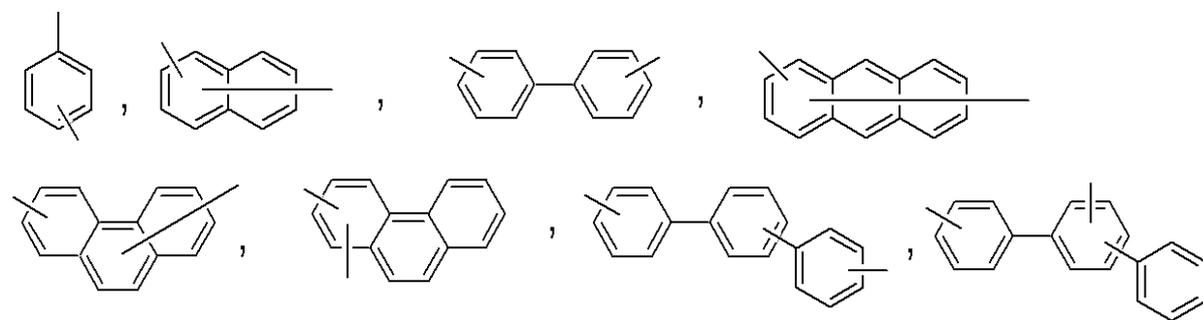
【 0 0 1 5 】

a 2 としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の分岐していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 5 ~ 20 の 2 価の環状炭化水素基などの 2 価の基、または単結合を表す。中でも、製造の容易さから、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基が好ましい。

尚、b および a 2 がいずれも単結合という場合は、式 (1) 中の a 1 と - O - C (= O) - C (R¹) = C H₂ とが直接、結合していることを意味する。

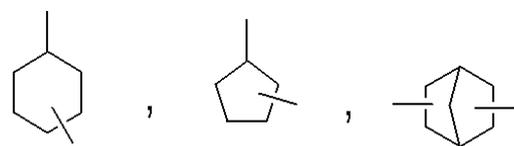
【 0 0 1 6 】

2 価の環状炭化水素基としては、アルキル基が置換されていてもよい芳香族基またはアルキル基が置換されていてもよい脂環式基であり、2 価の環状炭化水素基の炭素数は 5 ~ 20 である。その具体例としては、下記式で表される芳香族基などが挙げられ、



【 0 0 1 7 】

脂環式基としては、下記式で表される脂環式基などが挙げられる。



【 0 0 1 8 】

式 (1) で表される本多価アミンとしては、例えば、2 , 3 - ジアミノ - メタクリルオキシベンゼン、2 , 4 - ジアミノ - メタクリルオキシベンゼン 2 , 5 - ジアミノ - メタク

10

20

30

40

50

- 2 - アクリルオキシナフタレン、 1, 6 - ジアミノ - 2 - アクリルオキシナフタレン、
 1, 7 - ジアミノ - 2 - アクリルオキシナフタレン、 1, 8 - ジアミノ - 2 - アクリルオ
 キシナフタレン、 3, 4 - ジアミノ - 2 - アクリルオキシナフタレン、 3, 5 - ジアミノ
 - 2 - アクリルオキシナフタレン、 3, 6 - ジアミノ - 2 - アクリルオキシナフタレン、
 3, 7 - ジアミノ - 2 - アクリルオキシナフタレン、 3, 8 - ジアミノ - 2 - アクリルオ
 キシナフタレン、 4, 5 - ジアミノ - 2 - アクリルオキシナフタレン、 4, 6 - ジアミノ
 - 2 - アクリルオキシナフタレン、 4, 7 - ジアミノ - 2 - アクリルオキシナフタレン、
 4, 8 - ジアミノ - 2 - アクリルオキシナフタレン、 5, 6 - ジアミノ - 2 - アクリルオ
 キシナフタレン、 5, 7 - ジアミノ - 2 - アクリルオキシナフタレン、 5, 8 - ジアミノ
 - 2 - アクリルオキシナフタレン、 6, 7 - ジアミノ - 2 - アクリルオキシナフタレン、
 6, 8 - ジアミノ - 2 - アクリルオキシナフタレン、 7, 8 - ジアミノ - 2 - アクリルオ
 キシナフタレンなどの複数のアミノ基と(メタ)アクリロイル基が置換されたナフタレン

10

【0021】

2, 3 - ジアミノ - (2 - メタクリルオキシエチル) オキシベンゼン、 2, 4 - ジアミノ
 - (2 - メタクリルオキシエチル) オキシベンゼン 2, 5 - ジアミノ - (2 - メタクリル
 オキシエチル) オキシベンゼン、 2, 6 - ジアミノ - (2 - メタクリルオキシエチル) オ
 キシベンゼン、 2, 3 - ジアミノ - (2 - アクリルオキシエチル) オキシベンゼン、 2,
 4 - ジアミノ - (2 - アクリルオキシエチル) オキシベンゼン 2, 5 - ジアミノ - (2 -
 アクリルオキシエチル) オキシベンゼン、 2, 6 - ジアミノ - (2 - アクリルオキシエチ
 ル) オキシベンゼン、 2, 3 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (2 - メタクリルオキシエチル) オ
 キシベンゼン、 2, 5 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (2 - メタクリルオキシエチル) オキシベ
 ンゼン、 2, 3 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (2 - アクリルオキシエチル) オキシベンゼン、
 2, 5 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (2 - アクリルオキシエチル) オキシベンゼン、

20

2, 3 - ジアミノ - (3 - メタクリルオキシプロピル) オキシベンゼン、 2, 4 - ジアミ
 ノ - (3 - メタクリルオキシプロピル) オキシベンゼン 2, 5 - ジアミノ - (3 - メタク
 リルオキシプロピル) オキシベンゼン、 2, 6 - ジアミノ - (3 - メタクリルオキシプロ
 ピル) オキシベンゼン、 2, 3 - ジアミノ - (3 - アクリルオキシプロピル) オキシベン
 ゼン、 2, 4 - ジアミノ - (3 - アクリルオキシプロピル) オキシベンゼン 2, 5 - ジア
 ミノ - (3 - アクリルオキシプロピル) オキシベンゼン、 2, 6 - ジアミノ - (3 - アク
 リルオキシプロピル) オキシベンゼン、 2, 3 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (3 - メタクリル
 オキシプロピル) オキシベンゼン、 2, 5 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (3 - メタクリルオキ
 シプロピル) オキシベンゼン、 2, 3 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (3 - アクリルオキシプロ
 ピル) オキシベンゼン、 2, 5 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (3 - アクリルオキシプロピル)
 オキシベンゼン、

30

【0022】

2, 3 - ジアミノ - (4 - メタクリルオキシブチル) オキシベンゼン、 2, 4 - ジアミノ
 - (4 - メタクリルオキシブチル) オキシベンゼン 2, 5 - ジアミノ - (4 - メタクリル
 オキシブチル) オキシベンゼン、 2, 6 - ジアミノ - (4 - メタクリルオキシブチル) オ
 キシベンゼン、 2, 3 - ジアミノ - (4 - アクリルオキシブチル) オキシベンゼン、 2,
 4 - ジアミノ - (4 - アクリルオキシブチル) オキシベンゼン 2, 5 - ジアミノ - (4 -
 アクリルオキシブチル) オキシベンゼン、 2, 6 - ジアミノ - (4 - アクリルオキシブチ
 ル) オキシベンゼン、 2, 3 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (4 - メタクリルオキシブチル) オ
 キシベンゼン、 2, 5 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (4 - メタクリルオキシブチル) オキシベ
 ンゼン、 2, 3 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (4 - アクリルオキシブチル) オキシベンゼン、
 2, 5 - ジアミノ - 1, 4 - ジ (4 - アクリルオキシブチル) オキシベンゼン、

40

2, 3 - ジアミノ - (4 - メタクリルオキシシクロヘキシル) オキシベンゼン、 2, 4 -
 ジアミノ - (4 - メタクリルオキシシクロヘキシル) オキシベンゼン 2, 5 - ジアミノ -
 (4 - メタクリルオキシシクロヘキシル) オキシベンゼン、 2, 6 - ジアミノ - (4 - メ
 タクリルオキシシクロヘキシル) オキシベンゼン、 2, 3 - ジアミノ - (4 - アクリルオ

50

4 - ジアミノスチレン、2, 5 - ジアミノスチレン、2, 6 - ジアミノスチレン、3, 4 - ジアミノスチレン、3, 5 - ジアミノスチレン、3, 6 - ジアミノスチレン、2, 3 - ジアミノ - 1, 4ジビニルベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1, 4ジビニルベンゼン、2, 3 - ジアミノ - -メチルスチレン、2, 4 - ジアミノ - -メチルスチレン、2, 5 - ジアミノ - -メチルスチレン、2, 6 - ジアミノ - -メチルスチレン、3, 4 - ジアミノ - -メチルスチレン、3, 5 - ジアミノ - -メチルスチレン、3, 6 - ジアミノ - -メチルスチレンなどの、複数のアミノ基とスチレン骨格を有する化合物、

【0031】

1, 2 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、1, 3 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、1, 4 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、1, 5 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、1, 6 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、1, 7 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、1, 8 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、2, 3 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、2, 4 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、2, 5 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、2, 6 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、2, 7 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、3, 4 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、3, 5 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、3, 6 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾール、4, 5 - ジアミノ - 9 - ビニルカルバゾールなどのビニルカルバゾールなどが挙げられる。

【0032】

配向膜に含有される構造単位として、本多価アミンに由来する構造単位以外の多価アミン（以下、他の多価アミンという場合がある）に由来する構造単位が含まれていてもよい。

他の多価アミンとしては、芳香族ジアミン、非芳香族ジアミンなどが挙げられる。芳香族ジアミンとしては、例えば、o - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、1, 4 - ジアミノ - 3 - メチルベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 4 - メチルベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2, 6 - ジメチルベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2, 4 - ジメチルベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2, 5 - ジメチルベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 3 - メトキシベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 4 - メトキシベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 3 - エトキシベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 4 - エトキシベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 3 - イソプロピルベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 4 - イソプロピルベンゼン、2, 4 - ジアミノ安息香酸、2, 5 - ジアミノ安息香酸、3, 5 - ジアミノ安息香酸、2, 4 - ジアミノ安息香酸メチル、2, 5 - ジアミノ安息香酸メチル、3, 5 - ジアミノ安息香酸メチル、2, 4 - ジアミノ安息香酸エチル、2, 5 - ジアミノ安息香酸エチル、3, 5 - ジアミノ安息香酸エチル、

【0033】

1, 4 - ジアミノ - 3 - クロロベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 4 - クロロベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 2 - クロロベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2, 6 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2, 4 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2, 5 - ジクロロベンゼン、N, N - ジメチル - 2, 4 - ジアミノアニリン、N, N - ジメチル - 2, 5 - ジアミノアニリン、N, N - ジメチル - 3, 5 - ジアミノアニリン、N, N - ジエチル - 2, 4 - ジアミノアニリン、N, N - ジエチル - 2, 5 - ジアミノアニリン、N, N - ジエチル - 3, 5 - ジアミノアニリン、N, N - ジプロピル - 2, 4 - ジアミノアニリン、N, N - ジプロピル - 2, 5 - ジアミノアニリン、N, N - ジプロピル - 3, 5 - ジアミノアニリン、N, N - ジプロピル - 2, 4 - ジアミノアニリン、N, N - ジプロピル - 2, 5 - ジアミノアニリン、N, N - ジフェニル - 2, 4 - ジアミノアニリン、N, N - ジフェニル - 2, 5 - ジアミノアニリン、N, N - ジフェニル - 3, 5 - ジアミノアニリン、N - フェニル - 2, 4 - ジアミノアニリン、N - フェニル - 2, 5 - ジアミノアニリン、N - フェニル - 3, 5 - ジアミノアニリン、4 - アミノ - -アミノトルエン、3 - アミノ - -アミノトルエン、4 - (2 - アミノエチル) アニリン、3 - (2 - アミノエチル) アニリン、4 - (3 - アミノプロピル

10

20

30

40

50

) アニリン、3 - (3 - アミノプロピル) アニリン、1, 1 - ジ (4 - アミノフェニル) エタン、1, 2 - ジ (4 - アミノフェニル) エタン、1, 2 - ジ (4 - アミノフェニル) エチレン、1, 2 - ジ (4 - アミノフェニル) アセチレン、1, 1 - ジ (3 - アミノフェニル) エタン、1, 2 - ジ (3 - アミノフェニル) エタン、1, 2 - ジ (3 - アミノフェニル) エチレン、1, 2 - ジ (3 - アミノフェニル) アセチレン、1, 1 - ジ (2 - アミノフェニル) エタン、1, 2 - ジ (2 - アミノフェニル) エタン、1, 2 - ジ (2 - アミノフェニル) エチレン、1, 2 - ジ (2 - アミノフェニル) アセチレン、ジ (4 - アミノフェニル) メタン、ジ (4 - アミノフェニル) エーテル、ジ (4 - アミノフェニル) スルフィド、ジ (4 - アミノフェニル) スルホン、ジ (4 - アミノフェニル) アミン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、ジ (3 - アミノフェニル) メタン、ジ (3 - アミノフェニル) エーテル、ジ (3 - アミノフェニル) スルフィド、ジ (3 - アミノフェニル) スルホン、ジ (3 - アミノフェニル) アミン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、ジ (2 - アミノフェニル) メタン、ジ (2 - アミノフェニル) エーテル、ジ (2 - アミノフェニル) スルフィド、ジ (2 - アミノフェニル) スルホン、ジ (2 - アミノフェニル) アミン、2, 2' - ジアミノベンゾフェノン、2, 2 - ジ (4 - アミノフェニル) プロパン、1, 1 - ジ (4 - アミノフェニル) シクロヘキサン、2, 2 - ジ (4 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ジ (3 - アミノフェニル) プロパン、1, 1 - ジ (3 - アミノフェニル) シクロヘキサン、2, 2 - ジ (3 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ジ (2 - アミノフェニル) プロパン、1, 1 - ジ (2 - アミノフェニル) シクロヘキサン、2, 2 - ジ (2 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ジ (4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) プロパン、1, 1 - ジ (4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) シクロヘキサン、2, 2 - ジ (4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - ジアミノピフェニル、3, 3' - ジアミノピフェニル、2, 2' - ジアミノピフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノピフェニル、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノピフェニル、3, 3' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノピフェニル、2, 2' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノピフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノピフェニル、2, 2' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノピフェニル、2, 2' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジメトキシピフェニル 1, 5 - ジアミノナフタレン、1, 8 - ジアミノナフタレン、1, 4 - ジアミノナフタレン、2, 3 - ジアミノナフタレン、2, 6 - ジアミノナフタレン、2, 7 - ジアミノナフタレン、1, 8 - ジアミノフルオレン、2, 7 - ジアミノフルオレン、3, 6 - ジアミノフルオレン、4, 5 - ジアミノフルオレン、1, 8 - ジアミノカルバゾール、2, 7 - ジアミノカルバゾール、3, 6 - ジアミノカルバゾール、4, 5 - ジアミノカルバゾール、1, 8 - ジアミノキサントン、2, 7 - ジアミノキサントン、3, 6 - ジアミノキサントン、4, 5 - ジアミノキサントン、1, 8 - ジアミノキサントン、2, 7 - ジアミノキサントン、3, 6 - ジアミノキサントン、4, 5 - ジアミノキサントン、1, 8 - ジアミノアントロン、2, 7 - ジアミノアントロン、3, 6 - ジアミノアントロン、4, 5 - ジアミノアントロン、1, 8 - ジアミノアントラセン、2, 7 - ジアミノアントラセン、3, 6 - ジアミノアントラセン、4, 5 - ジアミノアントラセン、9, 10 - ジアミノアントラセン、1, 5 - ジアミノアントラセン、2, 6 - ジアミノアントラセン、1, 8 - ジアミノアントラキノ、2, 7 - ジアミノアントラキノ、1, 5 - ジアミノアントラキノ、2, 6 - ジアミノアントラキノ、

【0034】

4 - アミノ安息香酸 - 4 - アミノフェニルエステル、3 - アミノ安息香酸 - 4 - アミノフェニルエステル、2 - アミノ安息香酸 - 4 - アミノフェニルエステル、4 - アミノ安息香酸 - 3 - アミノフェニルエステル、4 - アミノ安息香酸 - 2 - アミノフェニルエステル、4 - アミノ安息香酸 - 4 - アミノフェニルアミド、3 - アミノ安息香酸 - 4 - アミノフェニルアミド、2 - アミノ安息香酸 - 4 - アミノフェニルアミド、4 - アミノ安息香酸 - 3 - アミノフェニルアミド、4 - アミノ安息香酸 - 2 - アミノフェニルアミド、1, 4 - ビス (4 - アミノフェニル) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェニル) ベンゼン、1

, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェニル)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェニル)ベンゼン、1, 2 - ビス(3 - アミノフェニル)ベンゼン、1, 4 - ビス(2 - アミノフェニル)ベンゼン、1, 3 - ビス(2 - アミノフェニル)ベンゼン、1, 2 - ビス(2 - アミノフェニル)ベンゼン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]アミン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]アミン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(3 - アミノフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(2 - アミノフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル) - 10 - ヒドロアントラセン、9, 9 - ビス(3 - アミノフェニル) - 10 - ヒドロアントラセン、9, 9 - ビス(2 - アミノフェニル) - 10 - ヒドロアントラセン、2, 2', 5, 5' - テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノピフェニル、オクタフルオロ - 4, 4' - ジアミノピフェニル、4, 4' - ビス[(4 - アミノフェノキシ) - オクタフルオロピフェニル、4, 4' - ビス[(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチル)フェノキシ] - オクタフルオロピフェニル、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 2 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 2 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(2 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(2 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 2 - ビス(2 - アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、1, 1' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、2, 2' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、3, 3' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、2, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、2, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、1, 5 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ピフェニル、4, 4' - ビス(2 - アミノフェノキシ)ピフェニル、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ) - 2, 2 - ジメチルプロパン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 2, 2 - ジメチルプロパン、1, 2 - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 2, 2 - ジメチルプロパン

10

20

30

40

【0035】

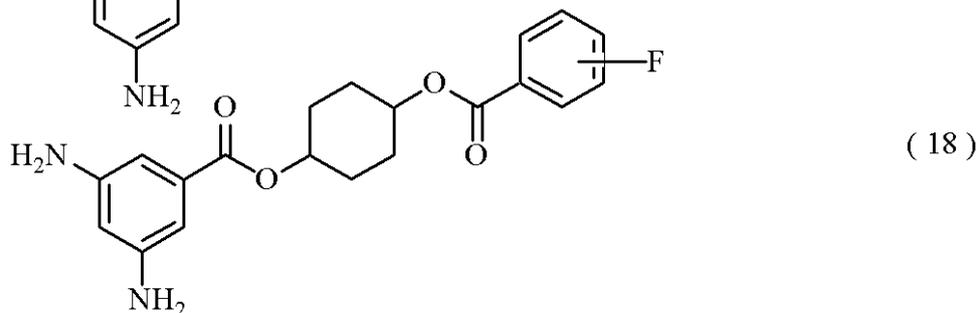
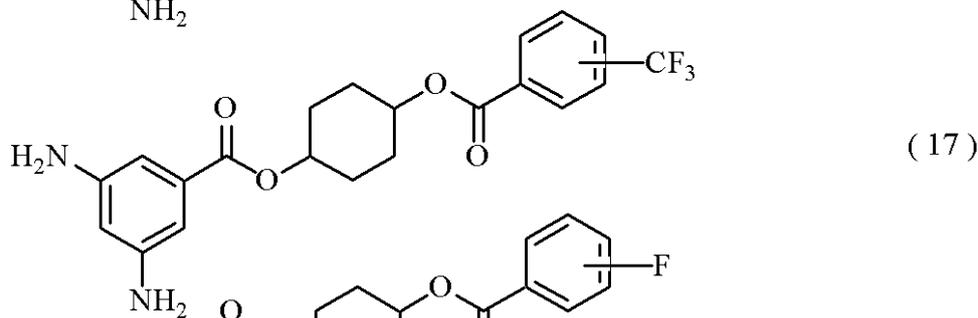
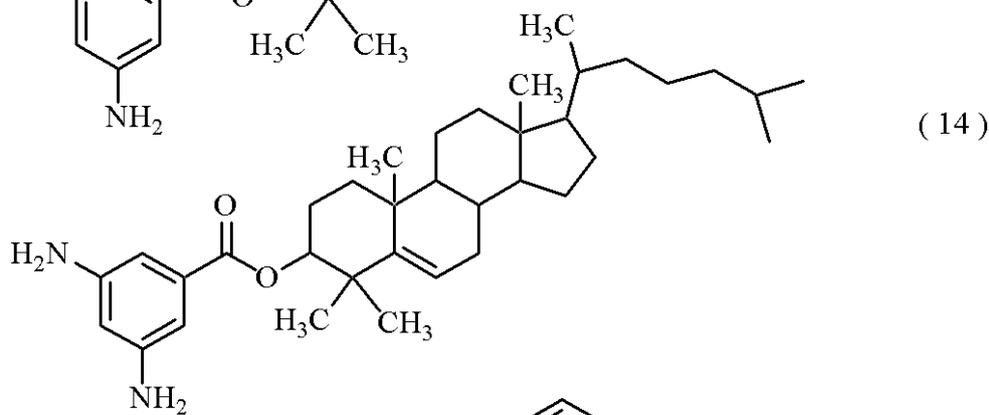
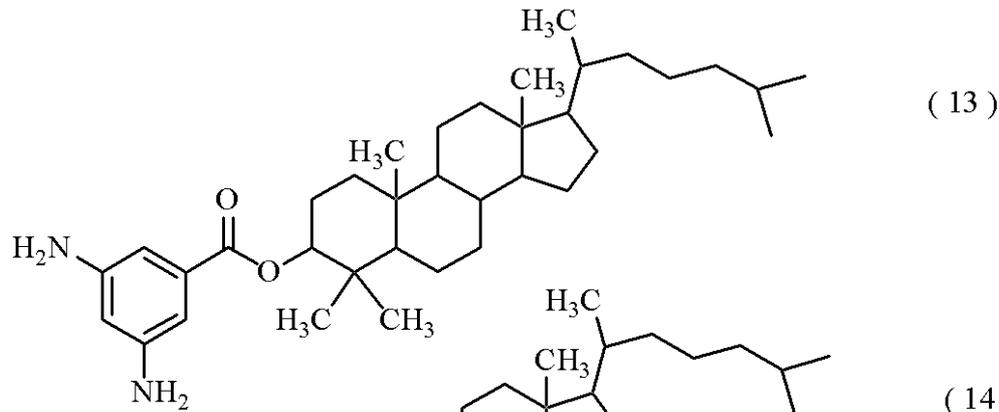
2, 3 - ジアミノピリジン、2, 6 - ジアミノピリジン、2, 5 - ジアミノピリジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、3, 4 - ジアミノピリジン、3, 5 - ジアミノピリジン、5, 6 - ジアミノ - 2, 3 - ジシアノピラジン、2, 6 - ジアミノ - 3, 5 - ジシアノピラジン、5, 6 - ジアミノ - 2, 4 - ジヒドロキシピリミジン、2, 6 - ジアミノ - 3, 4 - ジヒドロキシピリミジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ジメチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 4 - ビス(3 - アミノプロピル)ピペラジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - イソプロポキシ - 1, 3

50

, 5 - トリアジン、 2, 4 - ジアミノ - 6 - メトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、 2, 4 - ジアミノ - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、 2, 4 - ジアミノ - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン、 2, 4 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、 4, 6 - ジアミノ - 2 - ビニル - 1, 3, 5 - トリアジン、 2, 4 - ジアミノ - 5 - フェニルチアゾール、 2, 6 - ジアミノプリン、 5, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル、 3, 5 - ジアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、 6, 9 - ジアミノ - 2 - エトキシアクリジンラクテート、 3, 8 - ジアミノ - 6 - フェニルフェナントリジン、 1, 4 - ジアミノピペラジン、 3, 6 - ジアミノアクリジン、 ビス(4 - アミノフェニル)フェニルアミン、 1, 1 - メタキシリレンジアミン、 メチレンジアミン、 エチレンジアミン、

【 0 0 3 6 】

下記式(13)、(14)、(17)及び(18)で表される化合物のようなステロイド骨格およびフェニレンジアミン骨格を有する化合物



【 0 0 3 7 】

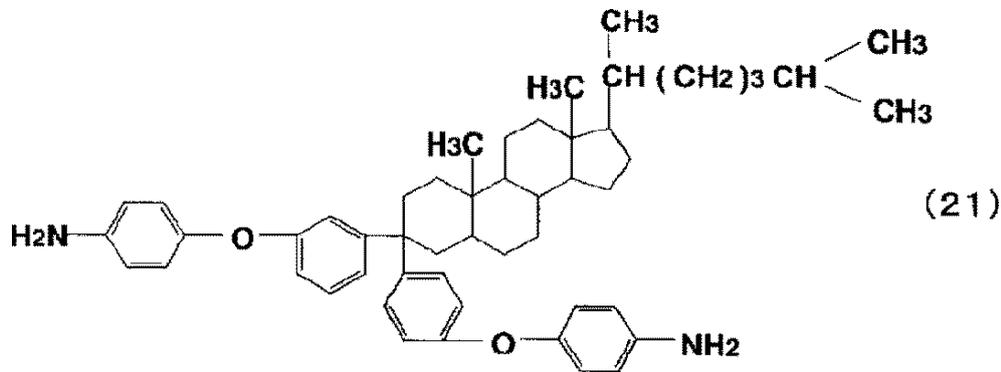
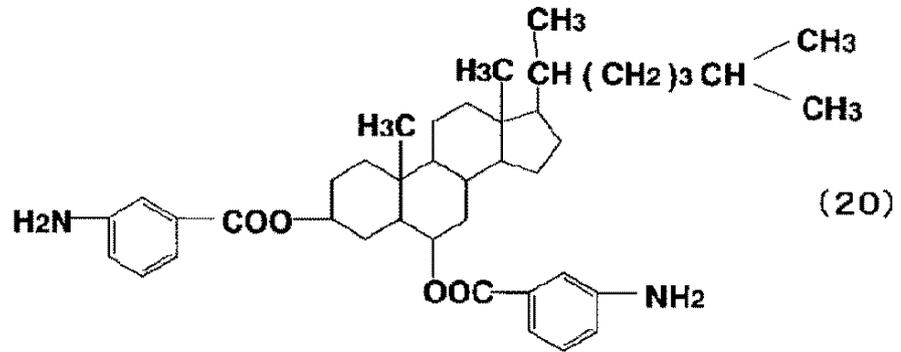
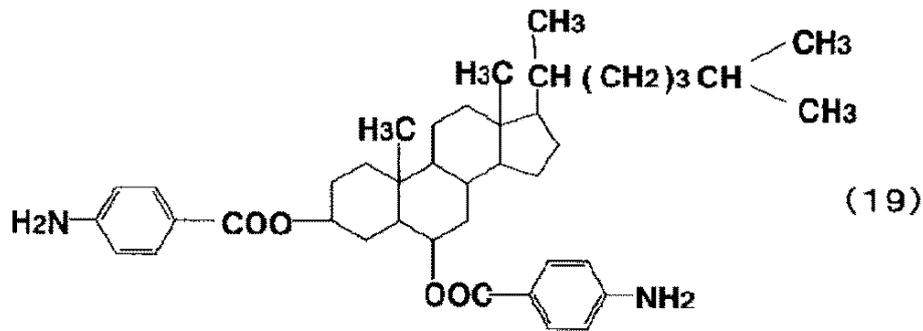
下記式(19)～(28)で表される化合物などのようなステロイド骨格とアニリン骨格とを有する化合物などが挙げられる。

10

20

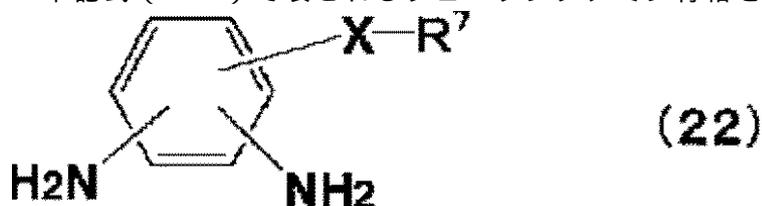
30

40



【 0 0 3 8 】

下記式(22)で表されるフェニレンジアミン骨格を有する化合物、



(式(22)中、 R^7 は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジン等に由来する窒素原子を含む環構造の1価の基を示し、 X は $-CH_2-$ 、 $-C-C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-N(O)=N-$ 、 $-N=N(O)-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 、 $-NR'-C(=O)-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CH=CH-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-CH=CH-$ のいずれかの2価の基、または、単結合を表す。)

【 0 0 3 9 】

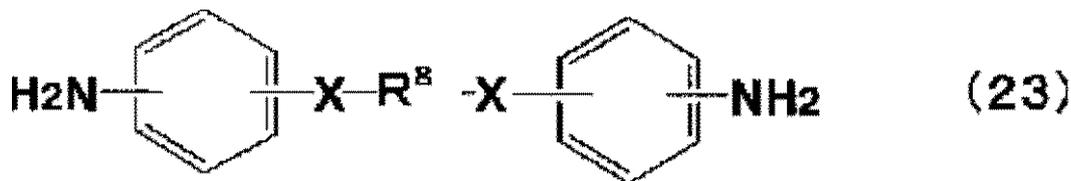
下記式(23)で表される、分子内にアニリン骨格を2個有する化合物などが挙げられる。

10

20

30

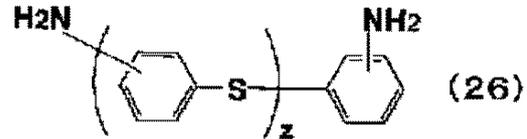
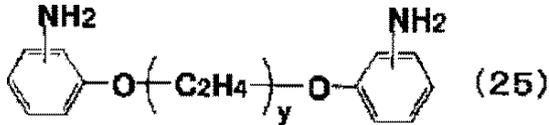
40



(式中、 R^8 は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジン等に由来する窒素原子を含む環構造を有する2価の基を示し、 X は前記と同じ意味を表す。)

【0040】

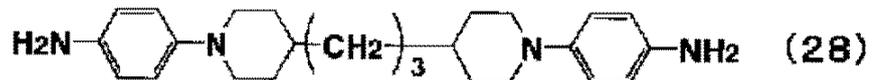
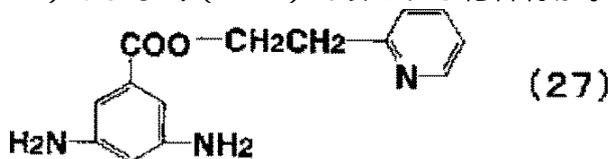
式(23)で表される、分子内にアニリン骨格を2個有する化合物の具体例としては式(25)および式(26)で表される化合物が挙げられる。



(式中、 y は2~12の整数であり、 z は1~5の整数である。)

【0041】

式(22)で表されるフェニレンジアミン骨格を有する化合物の具体例としては式(25)および式(26)で表される化合物が挙げられる。



【0042】

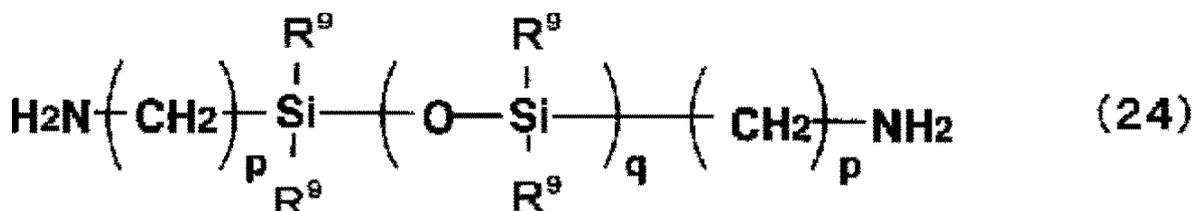
非芳香族ジアミンとしては、例えば、1,2-エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)ジ(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2'-ジ(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ジ(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、2,2'-ジ(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)プロパン、ジ(3-アミノ-4-メチルシクロヘキシル)メタン、2,2'-ジ(3-アミノ-4-メチルシクロヘキシル)プロパン、などの脂肪族および脂環式ジアミン；

【0043】

例えばシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロデカンなどのシクロアルカン由来の脂環骨格；コレステロール、コレスタノールなどのステロイド骨格；ノルボルネン骨格、アダマンタン骨格などの脂環骨格を有するジアミン

【0044】

下記式(24)で表されるジアミノオルガノシロキサンなどが挙げられる。



10

20

30

40

50

(式中、 R^9 は、それぞれ独立に、炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のアルコキシ基を表し、 p は1～3の整数であり、 q は0～20の整数である。)

【0045】

本多価アミン以外の多価アミンとしては、中でも、 p -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-(p -フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m -フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1,4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、上記式(19)～(21)で表される化合物、上記式(25)、(26)で表される化合物、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、3,6-ジアミノアクリジン、式(27)で表される化合物、式(28)で表される化合物が好ましい。

10

【0046】

本発明に用いられる配向膜は、通常、本多価アミン、必要に応じて他の多価アミン及び酸無水物からなる重合物の膜を配向してなるものである。

重合物は、通常、ポリアミック酸であるが、ポリアミック酸を一部または全部、脱水閉環反応(イミド化反応)させて、イミド環を形成させてもよい。

20

【0047】

ここで酸無水物としては、例えば、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジクロロ-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、シス-3,7-ジブチルシクロオクタ-1,5-ジエン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボニル-2-カルボキシノルボルナン-2:3,5:6-ジ無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-エチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-メチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5,8-ジメチル-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ピシクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、下記式(3)および(4)で表される化合物などの脂肪族およ

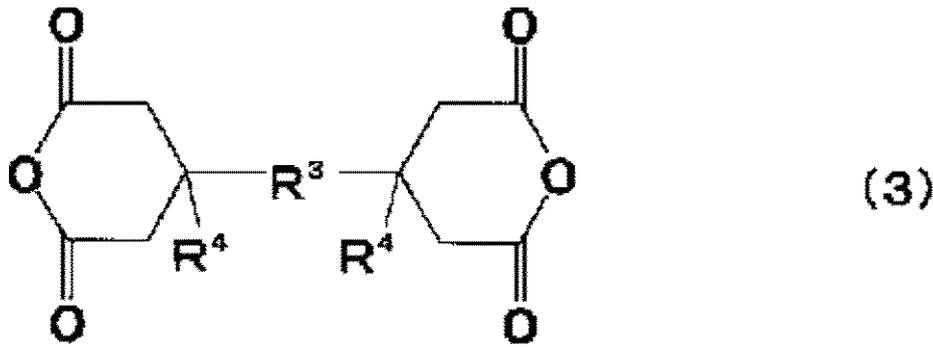
30

40

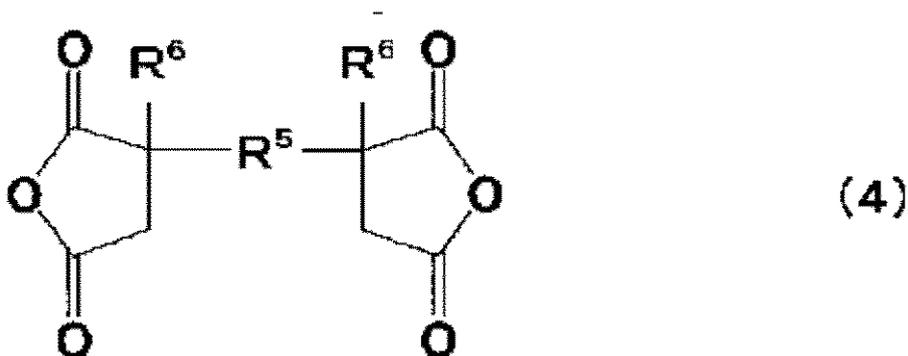
50

び脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【 0 0 4 8 】



10



20

(式中、 R^3 および R^5 は、芳香環を有する2価の有機基を示し、 R^4 および R^6 は、水素原子またはアルキル基を示し、複数存在する R^4 および R^6 は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

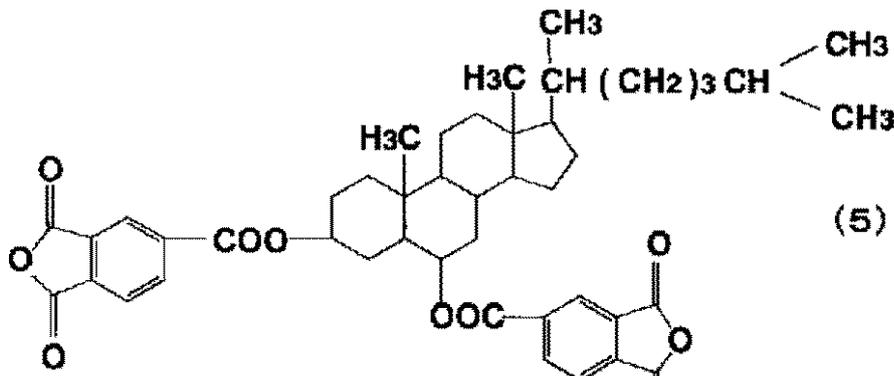
【 0 0 4 9 】

ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1,4-ブタンジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1,6-ヘキサジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、1,8-オクタジオール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-ビス(アンヒドロトリメリテート)、下記式(5)~(8)で表される化合物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

30

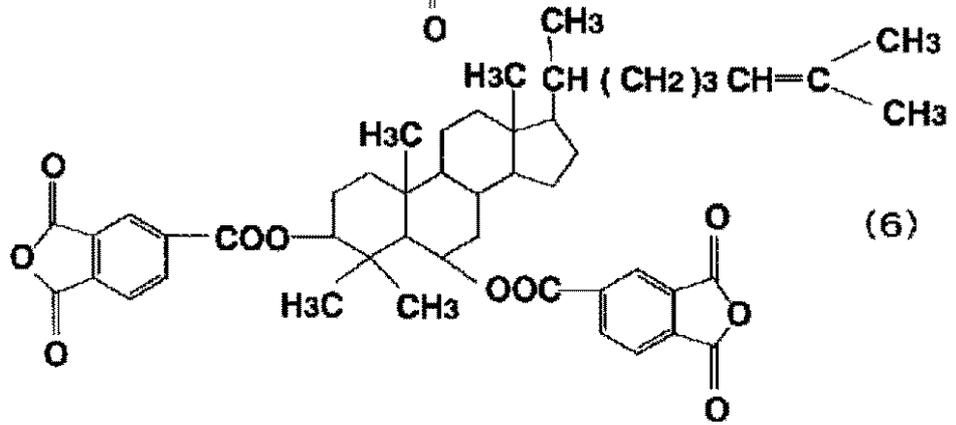
40

【 0 0 5 0 】



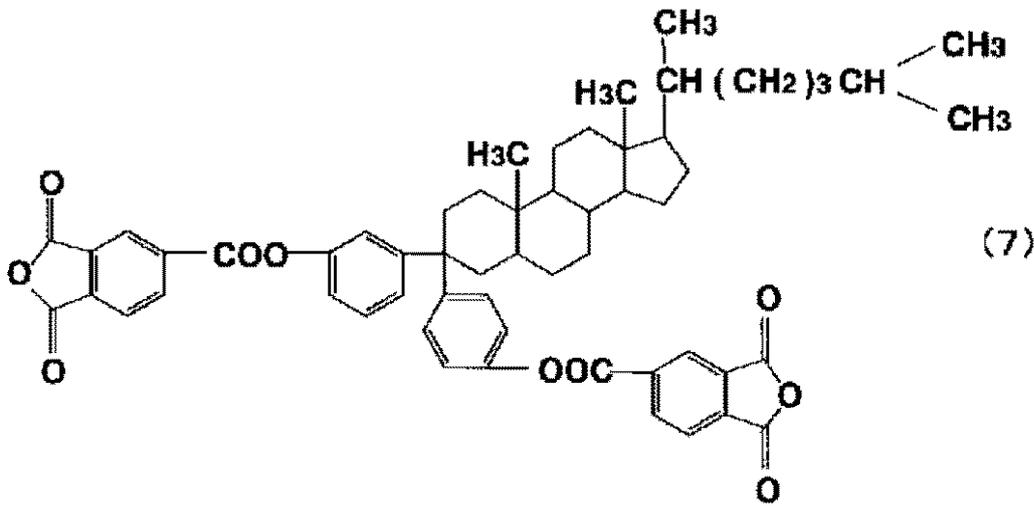
(5)

10



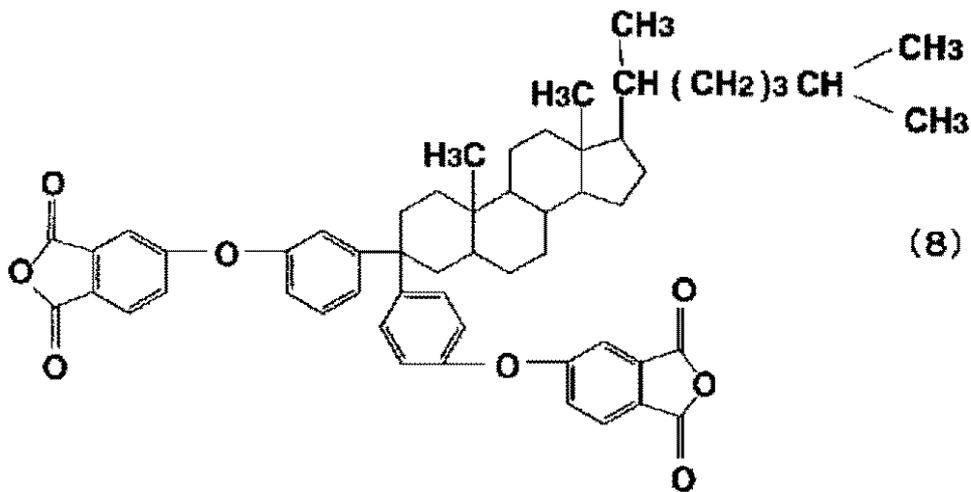
(6)

20



(7)

30

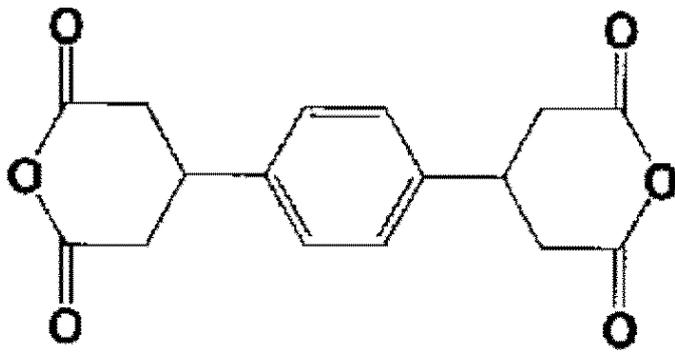


(8)

40

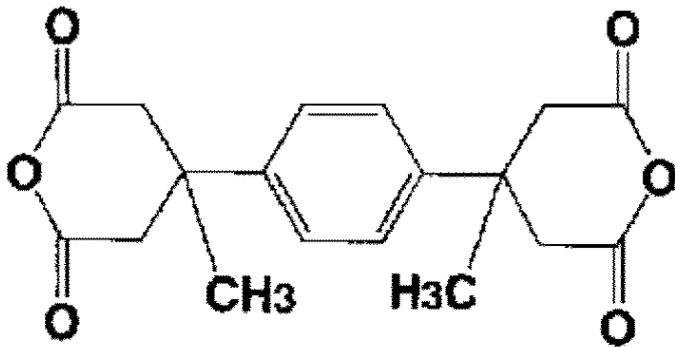
酸無水物としては、中でも、1,2,3,4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5 - (2,5 - ジオキソテトラヒドロフラル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1,2 - ジカルボン酸二無水物、シス - 3,7 - ジブチルシクロオクタ - 1,5 - ジエン - 1,2,5,6 - テトラカルボン酸二無水物、3,5,6 - トリカルボニル - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3,5 : 6 - ジ無水物、1,3,3 a,4,5,9 b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2,5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1,2 - c] フラン - 1,3 - ジオン、1,3,3 a,4,5,9 b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2,5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1,2 - c] フラン - 1,3 - ジオン、1,3,3 a,4,5,9 b - ヘキサヒドロ - 5,8 - ジメチル - 5 - (テトラヒドロ - 2,5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1,2 - c] フラン - 1,3 - ジオン、ビシクロ [2,2,2] - オクト - 7 - エン - 2,3,5,6 - テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、式 (3) で表される化合物のうち下記式 (9) ~ (11) で表される化合物および上記式 (4) で表される化合物のうち下記式 (12) で表される化合物が、良好な液晶配向性を発現させることができる観点から好ましい。

【0052】



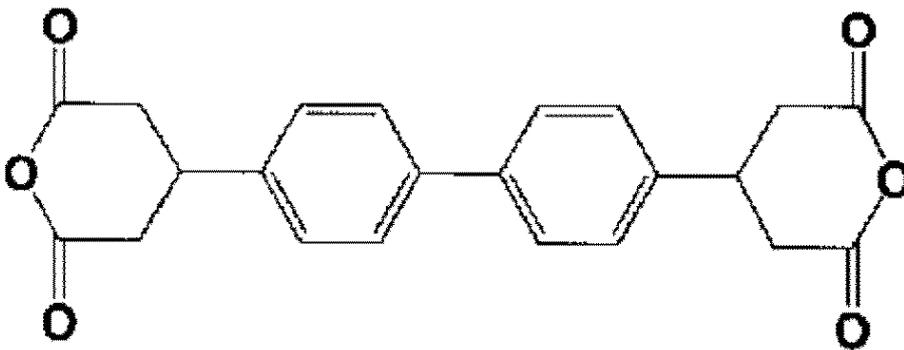
(9)

10



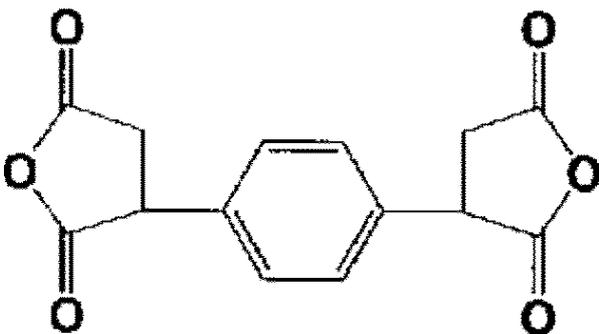
(10)

20



(11)

30



(12)

40

【 0 0 5 3 】

酸無水物として特に好ましいものとして、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキ

50

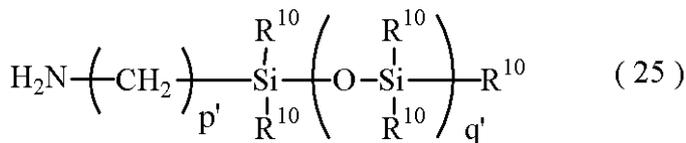
サヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、シス - 3, 7 - ジブチルシクロオクタ - 1, 5 - ジエン - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、3, 5, 6 - トリカルボニル - 2 - カルボキシノルボルナン - 2 : 3, 5 : 6 - ジ無水物、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、ピロメリット酸二無水物および式 (9) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 0 5 4 】

重合物は、本発明の効果を損なわない範囲において、基板に対する配向膜の密着性を向上させるために、シランカップリング剤などを加えてもよい。さらに、架橋剤、耐候安定剤、タッキファイヤー、可塑剤、軟化剤、染料、顔料、および無機フィラー等の添加剤を配合させてもよい。

10

中でも、下記式 (2 5) で表されるアミノオルガノシロキサンを配合すると、得られる配向膜と支持基材との間の浮き、剥れや、配向膜内での発泡を抑制し、しかもリワーク性に優れる場合がある。



(式中、 p' は 1 ~ 3 の整数であり、 q' は 0 ~ 2 0 の整数であり、 R^{10} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基または炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基を表す。)

20

【 0 0 5 5 】

重合物の分子量を調節するために酸無水物基を分子内に 1 個有する分子内酸無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などの分子量調整剤を用いてもよい。ここで、酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、 n - デシルサクシニック酸無水物、 n - ドデシルサクシニック酸無水物、 n - テトラデシルサクシニック酸無水物、 n - ヘキサデシルサクシニック酸無水物などを挙げることができる。また、モノアミン化合物としては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、 n - ブチルアミン、 n - ペンチルアミン、 n - ヘキシルアミン、 n - ヘプチルアミン、 n - オクチルアミン、 n - ノニルアミン、 n - デシルアミン、 n - ウンデシルアミン、 n - ドデシルアミン、 n - トリデシルアミン、 n - テトラデシルアミン、 n - ペンタデシルアミン、 n - ヘキサデシルアミン、 n - ヘプタデシルアミン、 n - オクタデシルアミン、 n - エイコシルアミンなどを挙げることができる。また、モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを挙げることができる。

30

【 0 0 5 6 】

重合物は、通常、本多価アミン、酸無水物、有機溶媒、必要に応じて他の多価アミン、分子量調整剤、添加剤等を - 2 0 ~ 1 5 0 、好ましくは 0 ~ 1 0 0 の温度条件下で混合して混合溶液を調製したのち、該混合溶液を膜状に成形して得ることができる。ここで、該混合溶液は、通常、ポリアミック酸を主成分とするが、脱水閉環反応 (イミド化反応) することにより、一部または全てがイミド化されていてもよい。

40

【 0 0 5 7 】

重合物の調製に供される酸無水物、本多価アミン、および他の多価アミンとの使用割合は、本多価アミンと多価アミンとに含まれるアミノ基の合計 1 モルに対して、カルボキシル基が 0. 2 ~ 1. 2 モルとなる割合が好ましく、さらに好ましくは 0. 8 ~ 1. 2 モルとなる割合である。ここで得られる重合物の分子量は、アミノ基の量とカルボキシル基のモル比が 1 : 1 に近いほど分子量が大きくなる。取り扱いのしやすさから、重合物の重量平均分子量が、2, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0 となるように、上記モル比を適宜、選択すればよい。

【 0 0 5 8 】

重合物に含まれるイミド環の割合、すなわち、イミド化率 (%) は、脱水閉環反応 (イ

50

ミド化反応)における、触媒量、反応温度、反応時間を調整することで制御することができる。

具体的には、(i) ポリアミック酸を主成分とする混合溶液を加熱する方法、(ii) ポリアミック酸を主成分とする混合溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法などが例示され、加熱温度が高いほど、反応時間が長いほど、触媒量が多いほどイミド化率が向上する傾向がある。

(i)の方法による脱水閉環反応は、通常、50～250 程度で実施され、好ましくは60～200 である。反応温度が50 以上であると得られる重合物の分子量が増大する傾向があることから好ましく、反応温度が200 以下であると脱水閉環反応が迅速に進行することから好ましい。

【0059】

(ii)のポリアミック酸を主成分とする混合溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸、無水ピロメリット酸などの分子内に酸無水物基を1個有する分子間酸無水物などが挙げられる。脱水剤の使用量は、通常、アミック酸を含む構造単位1モルに対して0.01～30モルである。

また、脱水閉環触媒としては、例えば、ピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミンなどの分子内にアミノ基には活性水素を有しない第三級アミンなどが挙げられる。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して、通常、0.01～30モルである。

(ii)の脱水閉環反応における反応温度は、通常、0～250、好ましくは10～200 である。反応温度が0 以上であると得られる重合物の分子量が増大する傾向があることから好ましく、反応温度が200 以下であると脱水閉環反応が迅速に進行することから好ましい。

【0060】

重合物の調製および脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸を溶解できるものが好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ピリジン、ピコリン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を例示することができる。また、有機溶媒の使用量()は、通常、本多価アミン及び他の多価アミン並びに酸無水物の合計量()が、(+)に対して0.1～30重量%になるような量であることが好ましい。

【0061】

有機溶媒には、例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などの貧溶媒を、生成する重合物が析出しない範囲で併用することができる。かかる貧溶媒の具体例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリ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、乳酸エチル、乳酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネ-ト、エチルエトキシプロピオネ-ト、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチ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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリ

10

20

30

40

50

コールモノエチルエーテルアセテート、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート、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、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。

【0062】

重合物の異なる調製方法としては、ポリアミック酸を主成分とする混合溶液に大量の貧溶媒を注いで析出物を得、この析出物を減圧下乾燥することにより精製されたポリアミック酸を取り出した後、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解させてポリアミック酸を主成分とする混合溶液として用いる方法などが挙げられる。

10

さらに、別途、調製されたポリアミック酸あるいはその溶液の複数種を混合して、ポリアミック酸を主成分とする混合溶液を調製してもよい。

イミド化率が高い重合物についても、イミド化率が高い重合物を主成分とする混合溶液に大量の貧溶媒を注いで析出物を得、この析出物を減圧下乾燥することにより精製されたイミド化率が高い重合物を取り出した後、この重合物を再び有機溶媒に溶解させてイミド化率が高い重合物を主成分とする混合溶液として用いる方法などが挙げられる。

【0063】

重合物を膜状に成形する方法としては、重合物を含む溶液を支持基材に、例えば、ディップコーター、パーコーター、スピンコーターなどのコーターを用いて塗工する方法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、CAPコーティング法、ダイコーティング法などの方法によって塗布し、次いで、50~200、好ましくは80~180 加熱することにより成膜する方法などが挙げられる。また、得られた重合物の膜厚は、通常0.001~10 μmであり、好ましくは0.01~1 μmである。

20

【0064】

支持基材としては、例えば、ガラス、プラスチックシート、プラスチックフィルム、および透光性フィルムなどを挙げることができる。なお、上記透光性フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ノルボルネン系ポリマーなどのポリオレフィンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリメタクリル酸エステルフィルム、ポリアクリル酸エステルフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンスルフィドフィルム、ポリフェニレンオキシドフィルムなどが挙げられる。

30

支持基材を用いることにより、機械的強度が向上することができる。

【0065】

支持基材と重合物との接着性を向上させるために、支持基材の面に、官能性シラン含有化合物、官能性チタン含有化合物などを予め塗布してもよい。

【0066】

40

続いて、得られた膜状の重合物を、例えばラビング処理、紫外線照射などにより配向性が付与され、本発明に用いられる配向膜に調製することができる。

配向性を付与する方法としては、例えば、後述するラビング処理、例えば、特開平6-222366号公報や特開平6-281937号公報に示されているような、紫外線を部分的に照射することによってプレチルト角を変化させるような処理、例えば、“IDW '97 P175”に記載されているように同一面内に電極を形成させる方法(IPS法)、例えば、特開平5-107544号公報に示されているような、ラビング処理を施した膜状の重合物の表面にレジスト膜を部分的に形成し、先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去して、配向膜の配向能を変化させるような処理などが挙げられる。

50

【0067】

ラビング処理についてさらに詳しく説明する。ラビング処理とは、膜状の重合物を布で摩擦する処理を意味し、例えば、図1に記載のような装置を用いて実施する。図1の1は、ローラーでありその外周部に布2が外周に巻かれている。図1の3は矢印7の方向に移動し得るテーブルであり、テーブル3には、膜状の重合物4が載置されている。テーブル3の上には、ガラス板、金属板、基材フィルムなどの基材の上に積層された膜状の重合物が載置されていてもよい。

回転するローラー1にテーブル3が移動して、膜状の重合物4と布2とが接触して摩擦される。

図1のラビング処理の装置を用いた場合、摩擦強度のパラメータとは、例えば、ローラー1の回転数、ローラー1とテーブル3との間隔6（以下、押込量という場合がある）、配向膜用フィルムの送出速度（テーブル3がローラー1に送出される速度）、テーブル3がローラー1の下を通過する回数（以下、ラビング回数という。例えば、回転するローラー1の下をテーブル3が1回、通過するとラビング回数1回という。）、及び布の性質などが挙げられる。

ローラー1の回転数が大きくなると膜状の重合物との接触回数が大きくなり摩擦強度が大きくなり、押込量6が小さくなると布2と膜状の重合物とが強く接触して摩擦強度が大きくなり、膜状の重合物の送出速度が小さくなると、ローラー1との摩擦時間が長くなるから摩擦強度が大きくなり、ラビング回数を多くすると摩擦強度が大きくなる。

【0068】

ラビング処理に用いられる布は、例えば、麻、絹、木綿、羊毛などの天然繊維布、例えば、人絹、ポリアミド、ポリイミドなどの人工繊維布などが挙げられる。布の表面は、通常、ベルベット地のものが用いられる。

第1ステップで用いられるラビング処理の装置の大きさや布の種類と、後述する第6ステップのラビング処理の装置の大きさや布の種類とは、同じであることが好ましく、とりわけ、同一装置や同一布であることが好ましい。

【0069】

本発明の光学フィルムは、かくして得られた配向膜に、重合性液晶化合物に由来する構造単位を含む液晶性高分子を被覆してなる被覆層とを含む光学フィルムである。この際、得られる被覆層は、複屈折性を示す層である。

液晶性高分子を被覆する方法としては、例えば、重合性液晶化合物を重合して得られる液晶性高分子を溶解し、上記配向膜に被覆する方法、例えば、重合性液晶化合物を含む溶液を上記配向膜に塗工し、該化合物を重合させる方法などが挙げられる。中でも後者の重合による被覆方法は塗工液の粘度が低いので平滑性に優れる等の取り扱いが容易であることや、被覆層の形成工程が比較的低温で行うことができることから好ましい。

【0070】

以下、重合による被覆方法をさらに詳しく説明する。

まず、重合性液晶化合物及び有機溶媒に、必要に応じて、非重合性液晶性高分子、重合開始剤、重合禁止剤、光増感剤、架橋剤、レベリング剤などの添加剤を加えて、溶液を調製する。

ここで、重合性液晶化合物とは、液晶便覧（液晶便覧編集委員会編、丸善（株）平成12年10月30日発行）の3章 分子構造と液晶性の、3.2 ノンキラル棒状液晶分子、3.3 キラル棒状液晶分子に記載された化合物の中で重合性基を有する化合物が挙げられる。

重合性液晶化合物として、異なる複数の重合性液晶化合物を用いてもよい。

【0071】

重合性液晶化合物としては、中でも、式(1)



で表される化合物が好ましい。

式(1)中、A1、A2及びA3はそれぞれ独立に、炭素数5～20の2価の環状炭化

10

20

30

40

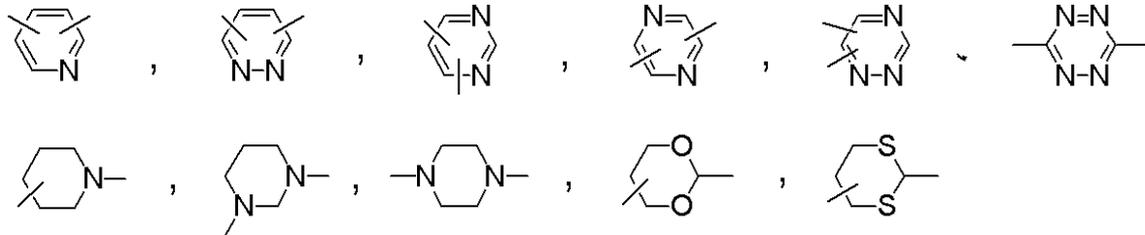
50

水素基、5～12員環である2価の複素環基、メチレンフェニレン基、オキシフェニレン基またはチオフェニレン基を表す。A1、A2及びA3には、メチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブチル基などの炭素数1～4程度のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基などの炭素数1～4程度のアルコキシ基；トリフルオロメチル基；トリフルオロメチルオキシ基；ニトリル基；ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子が置換されていてもよい。

2価の環状炭化水素基としては、式(1)に含まれる2価の環状炭化水素基として例示されたものと同じ基が例示される。

【0072】

複素環基としては、例えば、下記式が挙げられる。



10

【0073】

A1、A2及びA3としては、中でも、いずれも同種類の基であると、製造が容易であることから好ましく、とりわけ、1,4-フェニレン基または1,4-シクロヘキシレン基は、製造が容易であることから好ましい。

20

【0074】

式(1)中のB1、B2、B3及びB4はそれぞれ独立に、 $-CH_2-$ 、 $-C-C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-N(O)=N-$ 、 $-N=N(O)-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 、 $-NR'-C(=O)-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CH=CH-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-CH=CH-$ のいずれかの2価の基、または単結合を表す。ここで、R'は水素原子またはアルキル基を表す。

30

中でも、単結合、 $-C-C-$ 、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ が、製造が容易で、複屈折性に優れることから好ましい。

また、B1、B2、B3及びB4は、同じ種類の2価の基又は単結合であると製造が容易なことから好ましい。

【0075】

式(1)中、E1及びE2は、それぞれ独立に、炭素数2～25のアルキレン基、好ましくは、炭素数4～10のアルキレン基を表す。

E1及びE2の水素原子は、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメチルオキシ基、ニトリル基、ニトロ基、ハロゲン原子に置換されていてもよいが、水素原子のままであることが好ましい。

40

E1及びE2は、同じ種類のアルキレン基であると製造が容易なことから好ましい。

【0076】

式(1)中、P1及びP2は、水素原子または重合性基を表し、P1及びP2の少なくとも1つは重合性基である。

ここで、重合性基とは、本発明の重合性液晶化合物を重合させることのできる置換基であり、具体的には、ビニル基、p-スチルベン基、アクリロイル基、メタクロイル基、カルボキシル基、メチルカルボニル基、水酸基、アミド基、炭素数1～4もアルキルアミノ基、アミノ基、エポキシ基、オキサタニル基、アルデヒド基、イソシアネート基、チオイソシアネート基などが例示される。

また、重合性基には、上記例示の基とE1及びE2を連結するために、B1及びB2に

50

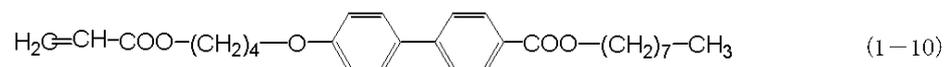
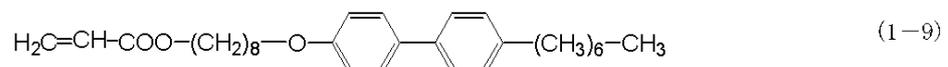
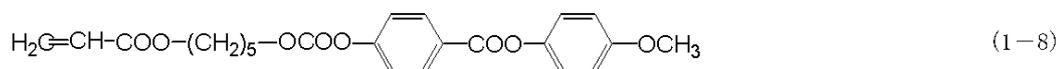
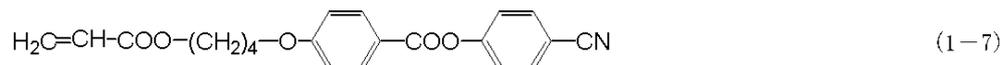
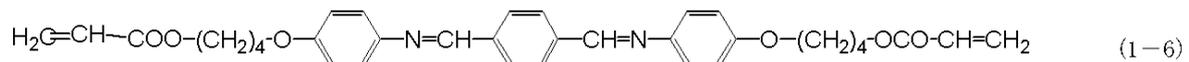
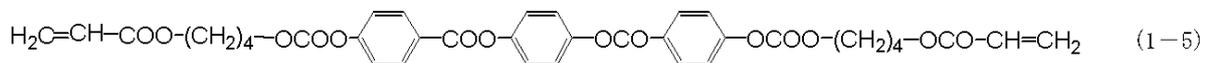
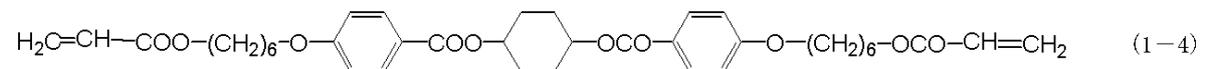
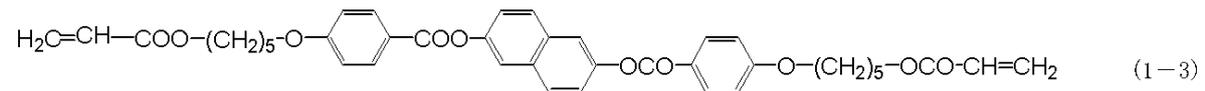
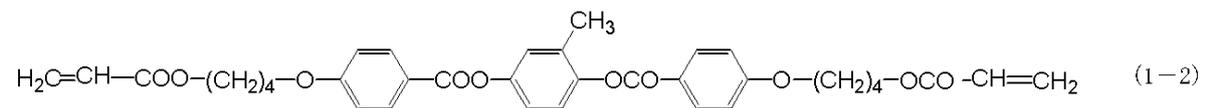
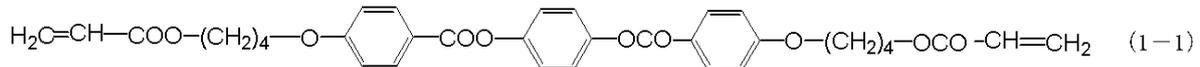
例示される基が含まれていてもよい。

中でも、光重合させる際の実施例が容易な上、製造も容易であることからアクリロイル基又はメタクロイル基が好ましく、とりわけ、アクリロイル基が好ましい。

P 1 及び P 2 の少なくとも一方は重合性基であり、好ましくは、P 1 及び P 2 はいずれも重合性基であると、得られる光学フィルムの膜硬度が優れる傾向があることから、好ましい。

【 0 0 7 7 】

重合性液晶化合物としては、中でも、式 (1 - 1) ~ (1 - 1 0) で示される化合物が入手容易であることから好ましく、とりわけ、後述の実施例で使用する重合性液晶化合物 (商品名 R M S 0 3 - 0 0 1、メルク社製) などを挙げる事ができる。



【 0 0 7 8 】

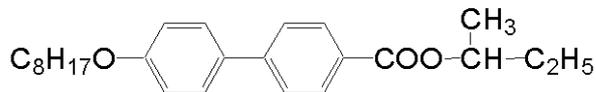
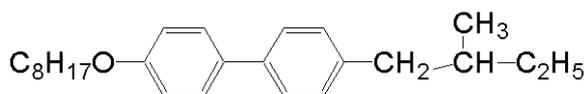
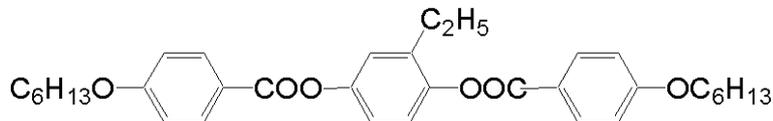
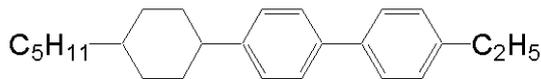
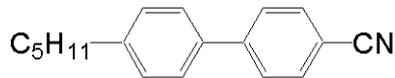
非重合性液晶化合物とは、前記液晶便覧の 3 章 分子構造と液晶性の、3.2 ノンキラル棒状液晶分子、3.3 キラル棒状液晶分子に記載された化合物の中で重合性基を有しない化合物が挙げられる。具体例として下記式の化合物が挙げられる。

10

20

30

40



10

20

【 0 0 7 9 】

重合性液晶化合物とともに用いられる添加剤の 1 種である重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ベンジルケタール類、ヒドロキシケトン類、アミノケトン類、ヨードニウム塩、スルホニウム塩等が挙げられ、より具体的には、イルガキュア (Irgacure) 9 0 7、イルガキュア 1 8 4、イルガキュア 6 5 1、イルガキュア 2 5 0、およびイルガキュア 3 6 9 (以上、全てチバスペシャルティケミカルズ社製)、セイクオール B Z、セイクオール Z、セイクオール B E E (以上、全て精工化学社製)、カヤキュア (Kayacure) B P 1 0 0 (日本化薬社製)、カヤキュア UV I - 6 9 9 2 (ダウ社製)、アデカオプトマー S P - 1 5 2、アデカオプトマー S P - 1 7 0 (以上、全て旭電化製)などを挙げる事ができる。

30

このような光重合開始剤を用いることにより、上記重合性液晶化合物を光重合させることができる。また、このような重合開始剤の含有量は、液晶性化合物の配向性を乱さないためにも、重合性液晶化合物含有量に対して 1 0 重量 % 以下であることが望ましい。

【 0 0 8 0 】

添加剤の 1 種である光増感剤としては、例えば、キサントン、チオキサントン等のキサントン類、アントラセン、アルキルエーテルなどの置換基を有するアントラセン類、フェノチアジン、およびルブレンを挙げる事ができる。

光増感剤を用いることにより、重合性液晶化合物の重合を高感度化することができる。

【 0 0 8 1 】

添加剤の 1 種であるレベリング剤としては、例えば、放射線硬化塗料用添加剤 (ピックケミー ジャパン社製: B Y K - 3 5 2、B Y K - 3 5 3、B Y K - 3 6 1 N)、塗料添加剤 (東レ・ダウコーニング社製: S H 2 8 P A、D C 1 1 P A、S T 8 0 P A)、および塗料添加剤 (信越シリコン社製: K P 3 2 1、K P 3 2 3、X 2 2 - 1 6 1 A、K F - 6 0 0 1)などを挙げる事ができる。

40

レベリング剤を用いることにより、得られる被覆層を平滑化することができる。

【 0 0 8 2 】

重合による被覆方法で用いられる有機溶媒としては、重合性液晶化合物、非重合性液晶化合物などを溶解し得る有機溶媒であり、具体的には、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール; 酢酸エチル、酢酸ブチル、エチ

50

レングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレンなどの炭化水素溶媒などが例示される。有機溶媒として複数種の有機溶媒を用いてもよい。

得られた溶液は、塗工しやすいように、通常、 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、好ましくは $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度に調整される。

【0083】

続いて、得られた溶液を上記配向膜に塗工し、乾燥、重合させて、上記配向膜上に被覆層を得ることができる。

重合性液晶化合物を含む溶液を上記配向膜に塗工する方法としては、例えば、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、CAPコーティング法、ダイコーティング法などが挙げられる。また、ディップコーター、バーコーター、スピコーターなどのコーターを用いて塗工する方法などが挙げられる。

10

【0084】

重合は、重合性液晶化合物の重合性基が光重合性であれば、可視光、紫外光、レーザー光などの光を照射して硬化させ、該重合性基が熱重合性であれば、加熱によって重合させる。

成膜性の観点から、光重合の方が好ましく、取り扱い性の観点から、紫外光による重合がとりわけ好ましい。

20

【0085】

溶媒の乾燥は、光重合の場合には、成膜性を向上させるために、光重合前にほとんど溶媒を乾燥させておくことが好ましい。また、熱重合の場合には、通常、乾燥とともに重合を進行させ、好ましくは、重合前にほとんどの溶媒を乾燥させておくこと、成膜性に優れる傾向がある。

溶媒の乾燥方法としては、例えば、自然乾燥、通風乾燥、減圧乾燥などの方法が挙げられる。

【0086】

配向膜に塗工、重合されて得られた被覆層は複屈折性を有する。ここで、複屈折性とは、チルト角および面内位相差値のいずれかが0でない値を示すことを意味する。

30

複屈折性について図2に基づいて説明すると、被覆層11の光学特性を示す屈折率楕円体12において、3次元の主屈折率 n_a 、 n_b 、 n_c が定義される。Z軸と主屈折率 n_c とのなす角13をチルト角と定義され、Z方向から観察したときにコーティングフィルム上にできる垂直楕円面14の長軸 n_y と短軸 n_x が定義され n_y と n_x の差と膜厚 d の積、すなわち、 $(n_y - n_x) \cdot d$ が面内位相差値として定義される。

面内位相差値の測定法としては、例えば、エリプソメータ測定などの方法が挙げられる。チルト角の測定法としては、例えば、面内位相差値の測定において、光の入射角依存性を測定し、理想屈折率楕円体の位相差値の入射角依存による変化の計算値を用いてカーブフィッティングから算出する方法などが挙げられる。

40

【0087】

光学フィルムの面内位相差値（リタレーション値）と波長 $n(\lambda)$ との関係は、式(2)で表すことができる。

$$R_e(\lambda) = d \times n(\lambda) \quad (2)$$

(式中、 $R_e(\lambda)$ は、波長 λ nmにおける位相差値を表し、 d は膜厚を表し、 $n(\lambda)$ は波長 λ nmにおける屈折率異方性を表す。)

【0088】

かくして得られた光学フィルムは、配向膜を積層したまま光学補償フィルムとして用いる。

本発明の光学フィルムは、そのまま、反射防止フィルム、位相差フィルム、視野角拡大フィルム、光学補償フィルムとして使用してもよい。

50

また、他のフィルムと組み合わせてもよい。具体的には、偏光フィルムに本発明の光学フィルムを貼合せた楕円偏光板、該楕円偏光板にさらに本発明の光学フィルムを広域帯 / 4 板として貼合せた広域帯円偏光板などが挙げられる。

【0089】

本発明の表示装置は、前記光学フィルムを含むフラットパネル表示装置 (FPD) であり、具体的には、電極、及び配向膜が形成された二枚の透明基板に液晶材料が挟まれ、電圧を印加することにより、液晶分子を駆動させて、光シャッター効果を有する液晶表示素子に、本発明の光学フィルムを含む偏光板を貼合してなる液晶表示装置 (LCD) ; 電極が形成された透明基板と、金、銀、アルミニウム、白金等や合金の電極の間に、少なくとも1層の導電性有機化合物からなる発光層が形成され、透明基板上に本発明の光学フィルムを含む広域帯円偏光板を有する有機エレクトロルミネッセンス (有機EL) などが挙げられる。

10

【実施例】

【0090】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

【0091】

<イミド化率の測定>

合成例における重合物のイミド化率は次のようにして測定した。重合物粉末20mgをNMRサンプル管 (草野科学製 NMR サンプリグチューブスタンダード 5) に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-d₆、0.05% TMS 混合品) 0.53ml を添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液を日本電子株式会社製 NMR 測定装置 (JNM-ECP500) にて 500 MHz のプロトン NMR を測定した。イミド化率は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトンを基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、10.0ppm 付近に現れるアミック酸の NH 基に由来するプロトンピーク積算値とを用い以下の式によって求めた。

20

$$\text{イミド化率 (\%)} = (1 - x / y) \times 100$$

上記式において、x はアミック酸の NH 基由来のプロトンピーク積算値、y は基準プロトンのピーク積算値、はポリアミック酸 (イミド化率が 0%) の場合におけるアミック酸の NH 基プロトン一個に対する基準プロトンの個数割合である。

30

【0092】

<重合物の分子量測定>

以下の条件で分子量を測定した。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ装置 (Shodex GPC-101、昭和電気 (株) 製)

カラム: Shodex KD-803 および KD-805 (昭和電気 (株) 製)、温度 50、
流速 1 ml / 分)

溶離液: N, N - ジメチルホルムアミド (臭化リチウム一水和物 30 mmol/L、
リン酸無水結晶 30 mmol/L 及びテトラヒドロフラン 30 mmol/L 含有)

分子量検量線作成用標準サンプル:

40

TSK (東ソー (株) 登録商標) 標準ポリエチレンオキサイド (分子量 900,000、150,000、100,000、30,000) およびポリマーラノラトリー社製ポリエチレンオキサイド (分子量 2,000、4,000、1,000)

【0093】

<接着性>

得られた光学フィルムについて、JIS K5600 に準じてクロスカット試験を実施し、配向膜と被覆層との接着性を評価した。

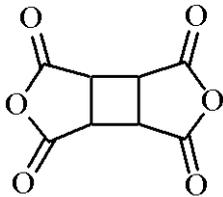
【0094】

(実施例 1)

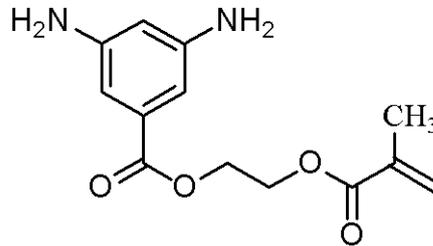
<重合物の合成>

50

C B D A を19.22g(0.098mol)と、D A 1 を26.43g(0.1mol)とを、N - メチルピロリドン (N M P) 259g中、室温で5時間反応させポリアミック酸を主成分とする重合体溶液を調製した。この重合体は、数平均分子量が約17,000、重量平均分子量が約47,000であった。このポリアミック酸を主成分とする重合体溶液40gにN M P、ブチルセロソルブを加えて攪拌し、重合体が6重量%、N M P が74重量%、ブチルセロソルブが20重量%になるよう調製した後、細孔径1 μ mのメンブランフィルタで加圧濾過し、配向膜用の重合体を含む溶液を得た。



(AN1)



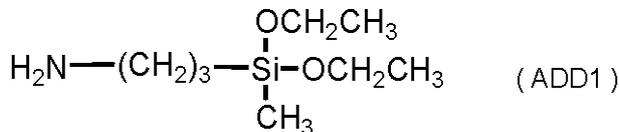
(DA1)

10

【0095】

< 配向膜の作製方法 >

上記重合体を含む溶液に下記式で表されるアミノオルガノシロキサン (A D D 1) を、酸無水物とジアミンの合計100重量部に対して1重量部混合した。



20

続いて、厚さ0.7 mmのガラス基板に、重合体およびA D D 1を含む溶液をスピコーターを用いて塗布し、50 で1分間、その後120 で1時間乾燥することにより、107 nmの膜を形成した。次に、その膜をレーヨン(吉川化工製Y A - 20 - R)で一回、回転数500 rpm、押し込み量0.15 mm、ステージ速度16.7 mm/秒でラビング処理し、配向膜を得た。

【0096】

< 光学フィルム >

得られた配向膜上に、表1に記載の重合性液晶化合物(棒状重合性液晶化合物)、重合開始剤及び有機溶媒を含む組成物(以下、液晶組成物Aという場合がある)の塗布液をスピコート法により塗布し、55 で1分間乾燥し、被覆層を得た。該被覆層は、偏光顕微鏡によりモノドメインであることが確認された。続いて、紫外線を照射して、重合性液晶化合物を重合させ、配向膜上に被覆層(膜厚796 nm)を有する光学フィルムを得た。得られた被覆膜の正面位相差値を測定器(K O B R A - W R、王子計測機器社製)を用いて測定したところ、126 nmの複屈折性を示した。

接着性評価を実施したところ、配向膜と被覆層との間の剥離は認められなかった(0/25:試験片25個のうち剥離が認められたのは0個を意味する)。

【0097】

【表1】

成分	重量%
棒状重合性液晶化合物(RMS-03-001:MERCK社製)	28.5
光重合性開始剤*	1.5
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	70.0

30

* イルガキュア907(チバスペシャリティーケミカルズ社製)

【0098】

(実施例2)

40

50

< 光学フィルム >

実施例 1 と同様にして得られた配向膜上に、表 2 に記載の重合性液晶化合物（棒状重合性液晶化合物）、重合開始剤及び有機溶媒を含む組成物（以下、液晶組成物 B という場合がある）の塗布液を用いる以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を実施例 1 とともに、表 3 にまとめた。

【 0 0 9 9 】

【表 2】

成分	重量%
棒状重合性液晶化合物（LC-242: BASF社製）	29.07
BYK-361（BYK-Chemie社製）	0.03
光重合性開始剤*	0.90
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	70.00

10

*：イルガキュア 907（チバスペシャリティーケミカルズ社製）

【 0 1 0 0 】

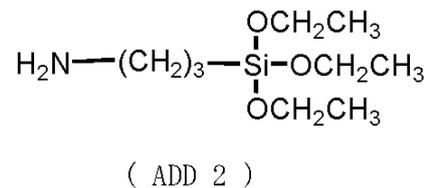
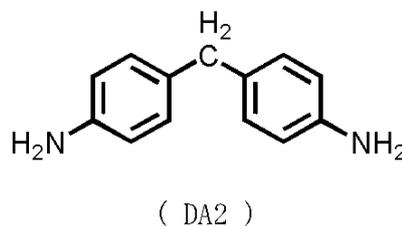
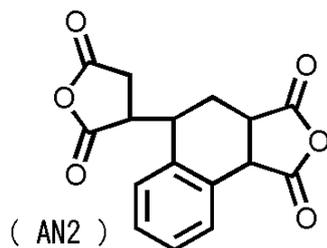
(実施例 3)

< 重合物を含む混合溶液の調製 >

AN2 を 30.03g (0.1mol) と、DA1 を 7.93g (0.03mol) と、DA2 を 13.88g (0.07mol) とを、NMP 294g 中、50℃ で 24 時間反応させポリアミック酸を主成分とする重合物溶液を調製した。この重合物溶液を NMP により 5 重量% に希釈し、さらにイミド化触媒としてピリジン 47.5g、無水酢酸 102.1g を加え、40℃ で 3 時間反応させた。この溶液を 4.2L のメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、乾燥し、白色の粉末を得た。得られた粉末は、数平均分子量が約 9,000、重量平均分子量が約 46,000、イミド化率は 80% の重合物であった。上記粉末 3g に γ -ブチロラクトン 34.5g を加え、50℃ にて 20 時間攪拌して溶解させた。この溶液に γ -ブチロラクトン、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルを加えて攪拌し、上記粉末が 6 重量%、 γ -ブチロラクトンが 79 重量%、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルが 15 重量% になるよう調製した後、細孔径 1 μ m のメンブランフィルタで加圧濾過し、さらにアミノオルガノシロキサン (ADD2) を加えて重合物を含む混合溶液を調整した。

20

【 0 1 0 1 】



30

【 0 1 0 2 】

< 配向膜の作製方法 >

重合物を含む混合溶液を実施例 1 と同様に塗布、乾燥して、100nm の膜状の重合物を形成した。次に、その膜状の重合物を実施例 1 と同様にラビング処理し、配向膜を得た。

40

【 0 1 0 3 】

< 光学フィルム >

得られた配向膜上に、液晶組成物 A の塗布液を実施例 1 と同様に塗工、乾燥した。結果を実施例 1 とともに、表 3 にまとめた。

【 0 1 0 4 】

(実施例 4 ~ 11、比較例 1 及び 2)

配向膜および被覆層の条件を表 3 に記載のとおりに変える以外は実施例 1 に準じて光学

50

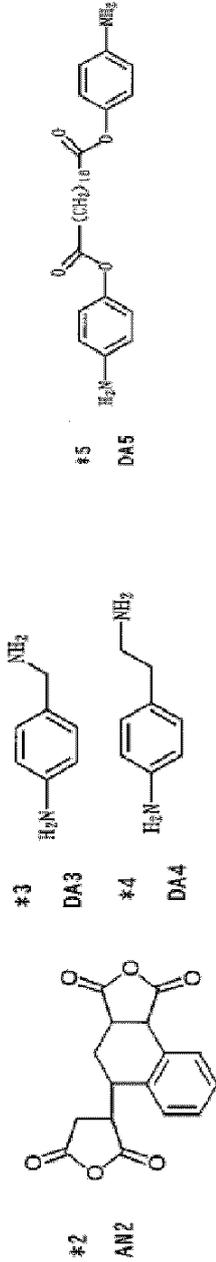
フィルムを得た。結果を表3にまとめた。

【0105】

【表3】

	配向膜			被覆層			接着性試験 剥離数 試験数			
	酸無水物	本多価アミン、他の多価アミン (モル比)	アミノカルバロキサ (重量部*)	塗布液 の種類	膜厚 (nm)	分子重 Mw (x1,000) Mn (x1,000)		液晶組成物 種類	膜厚 (nm)	正面位相差値 (nm)
実施例 1	AN1	なし	ADD1 (1)	ポリアミック 酸	107	47	A	796	126	0/25
実施例 2	AN1	なし	ADD1 (1)	ポリアミック 酸	107	47	B	859	122	0/25
実施例 3	AN2*2	DA2 (3)	ADD2 (1)	ポリイミド	100	46	A	807	116	0/25
実施例 4	AN1	DA3*3 (1)	ADD2 (1)	ポリアミック 酸	97	38	A	795	122	0/25
実施例 5	AN1	DA3*3 (1)	ADD2 (1)	ポリアミック 酸	97	38	B	840	123	0/25
実施例 6	AN1	DA4*4 (1)	ADD2 (1)	ポリアミック 酸	108	38	A	818	123	0/25
実施例 7	AN1	DA4*4 (1)	ADD2 (1)	ポリアミック 酸	108	38	B	878	122	0/25
実施例 8	AN1	DA5*5 (1)	ADD2 (1)	ポリアミック 酸	94	69	A	807	116	0/25
実施例 9	AN1	DA5*5 (1)	ADD2 (1)	ポリアミック 酸	94	69	B	933	126	0/25
実施例 10	AN1	なし	ADD2 (1)	ポリアミック 酸	103	57	A	818	129	0/25
実施例 11	AN1	なし	ADD2 (1)	ポリアミック 酸	103	57	B	878	123	0/25
比較例 1	AN1	なし	ADD1 (1)	ポリアミック 酸	139	49	A	832	136	25/25
比較例 2	AN1	なし	ADD1 (1)	ポリアミック 酸	139	49	B	878	123	25/25

*1: 酸無水物、本多価アミン及び他の多価アミンとの合計(固形分)100重量部に對するアミノカルバロキサンの重量部



10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0106】

本発明の光学フィルムは、アンチリフレクション(AR)フィルムなどの反射防止フィルム、偏光フィルム、位相差フィルム、楕円偏光フィルム、視野角拡大フィルムなどに用いることができる。また、本発明の光学フィルムは液晶表示装置(LCD)や有機エレクトロルミネッセンス(EL)などのフラットパネル表示装置(FPD)に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0107】

【図1】ラビング処理の装置に係る概略図である。

50

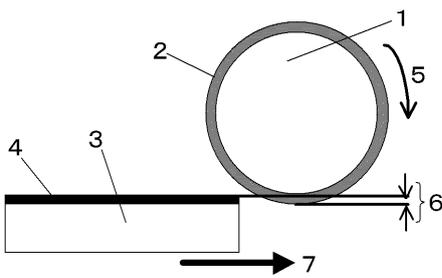
【図2】被覆層における屈折率楕円体の模式図である。

【符号の説明】

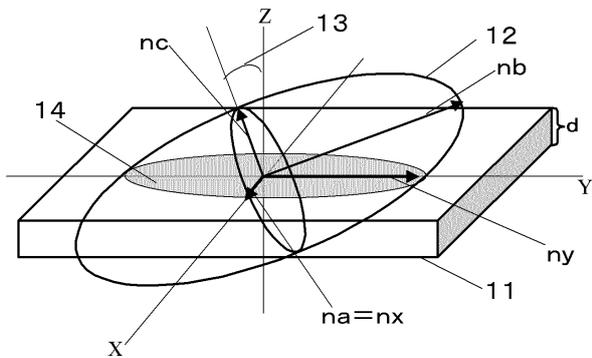
【0108】

- 1・・・ローラー
- 2・・・布
- 3・・・テーブル
- 4・・・膜状の重合物
- 5・・・ローラーの回転方向
- 6・・・押込量
- 7・・・テーブルの移動方向

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-014935(JP,A)
特開2006-276644(JP,A)
特開2007-002208(JP,A)
特開平10-310608(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02B 5/30