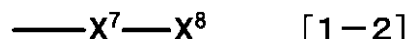


る少なくとも１種の２価の環状基、又はステロイド骨格を有する炭素数１７～５１の２価の有機基を示し、前記環状基上の任意の水素原子は、炭素数１～３のアルキル基、炭素数１～３のアルコキシ基、炭素数１～３のフッ素含有アルキル基、炭素数１～３のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。X⁵はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも１種の環状基を示し、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数１～３のアルキル基、炭素数１～３のアルコキシ基、炭素数１～３のフッ素含有アルキル基、炭素数１～３のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。nは０～４の整数を示す。X⁶は炭素数１～１８のアルキル基、炭素数１～１８のフッ素含有アルキル基、炭素数１～１８のアルコキシ基及び炭素数１～１８のフッ素含有アルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも１種を示す。）

10

【化２】



(X⁷は単結合、-O-、-CH₂O-、-CONH-、-NHCO-、-CON(CH₃)-、-N(CH₃)CO-、-COO-及び-OCO-からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す、X⁸は炭素数８～２２のアルキル基又は炭素数６～１８のフッ素含有アルキル基を示す。)

【請求項２】

前記液晶は、相転移温度が４０～１２０であり、屈折率異方性(n)が０．１５０～０．３５０であり、かつ、誘電率異方性(ε)が-１～-１０である請求項１に記載の液晶表示素子。

20

【請求項３】

前記硬化性樹脂は、単官能チオール化合物、多官能チオール化合物及びそれらのオリゴマーからなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物を有する請求項１又は２に記載の液晶表示素子。

【請求項４】

前記硬化性樹脂は、脂肪族ウレタンアクリレート、イソボルニルアクリレート、アクリレートエステル、ヒドロキシエチルメタクリレート及び重合開始剤を有する請求項１～３のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

【請求項５】

30

前記ヒドロキシ基、カルボキシ基及びリン酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種の極性基を有するモノマーが、有機リン酸化合物である請求項１～４のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

【請求項６】

前記液晶組成物中の硬化性樹脂及び有機リン酸化合物の混合物が、該混合物の全量基準で、脂肪族ウレタンアクリレートを３０～４０質量％、イソボルニルアクリレートを３０～４０質量％、アクリレートエステルを１～１０質量％、ヒドロキシエチルメタクリレートを１～１０質量％、重合開始剤を１～１０質量％及び有機リン酸化合物を１～３質量％含有する請求項５に記載の液晶表示素子。

【請求項７】

40

前記液晶組成物における前記混合物と前記二官能モノマーとの質量比(混合物：二官能モノマー)が、１０：９０～９０：１０である請求項６に記載の液晶表示素子。

【請求項８】

前記液晶組成物における硬化性樹脂、有機リン酸化合物及び二官能モノマーの混合物と、前記液晶との質量比(硬化性樹脂、有機リン酸化合物及び二官能モノマーの混合物：液晶)が、１０：９０～９０：１０である請求項６又は７に記載の液晶表示素子。

【請求項９】

前記液晶配向処理剤が、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、セルロース及びポリシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体を含む液晶

50

配向処理剤である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

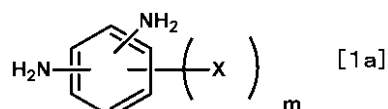
【請求項 10】

前記液晶配向処理剤が、前記式 [1 - 1] 又は式 [1 - 2] で示される側鎖構造を有するジアミンを含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸成分との反応で得られるポリイミド前駆体又は該ポリイミド前駆体をイミド化したポリイミドを含む液晶配向処理剤である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

【請求項 11】

前記式 [1 - 1] 又は式 [1 - 2] で示される側鎖構造を有するジアミンが、下記の式 [1 a] で示されるジアミンである請求項 10 に記載の液晶表示素子。

【化 3】

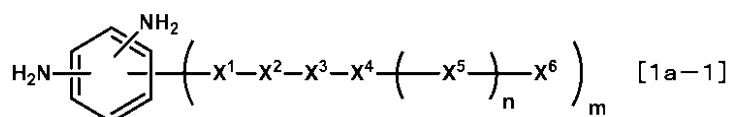


(X は前記式 [1 - 1] 又は式 [1 - 2] で示される構造を示す。 m は 1 ~ 4 の整数を示す。)

【請求項 12】

前記ジアミンが、下記の式 [1 a - 1] で示されるジアミンである請求項 11 に記載の液晶表示素子。

【化 4】

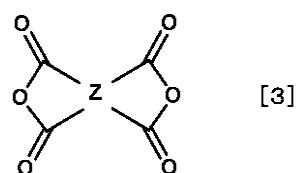


(X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶ 及び n は、前記式 [1 - 1] と同義である。 m は 1 ~ 4 の整数を示す。)

【請求項 13】

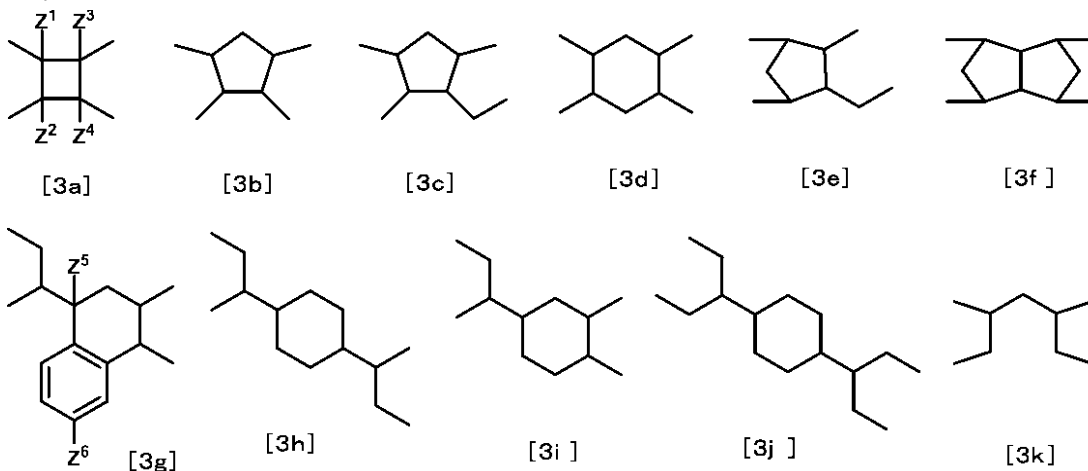
前記テトラカルボン酸成分が、下記の式 [3] で示されるテトラカルボン酸二無水物である請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

【化 5】



(Z は下記の式 [3 a] ~ 式 [3 k] からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造を示す。)

【化 6】



10

20

30

40

50

($Z^1 \sim Z^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、塩素原子及びベンゼン環からなる群から選ばれる少なくとも１種を示す。 Z^5 及び Z^6 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示す。)

【請求項 14】

前記液晶配向処理剤が、下記の式 [A1] で示されるアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、又は、該式 [A1] で示されるアルコキシシランと、下記の式 [A2] 若しくは式 [A3] で示されるアルコキシシランとを重縮合させて得られるポリシロキサンを含む請求項 9 に記載の液晶表示素子。

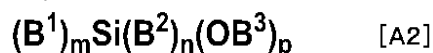
【化 7】



10

(A^1 は前記式 [1-1] 又は式 [1-2] で示される構造を示す。 A^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。 A^3 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。 m は 1 又は 2 の整数を示す。 n は 0 ~ 2 の整数を示す。 p は 0 ~ 3 の整数を示す。ただし、 $m + n + p$ は 4 である。)

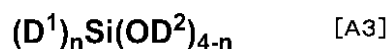
【化 8】



(B^1 はビニル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、メタクリル基、アクリル基、ウレイド基及びシンナモイル基からなる群から選ばれる少なくとも１種を有する炭素数 2 ~ 12 の有機基を示す。 B^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。 B^3 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。 m は 1 又は 2 の整数を示す。 n は 0 ~ 2 の整数を示す。 p は 0 ~ 3 の整数を示す。ただし、 $m + n + p$ は 4 である。)

20

【化 9】



(D^1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。 D^2 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。 n は 0 ~ 3 の整数を示す。)

【請求項 15】

前記式 [A1] 中の A^1 が前記式 [1-1] で示される構造である請求項 14 に記載の液晶表示素子。

30

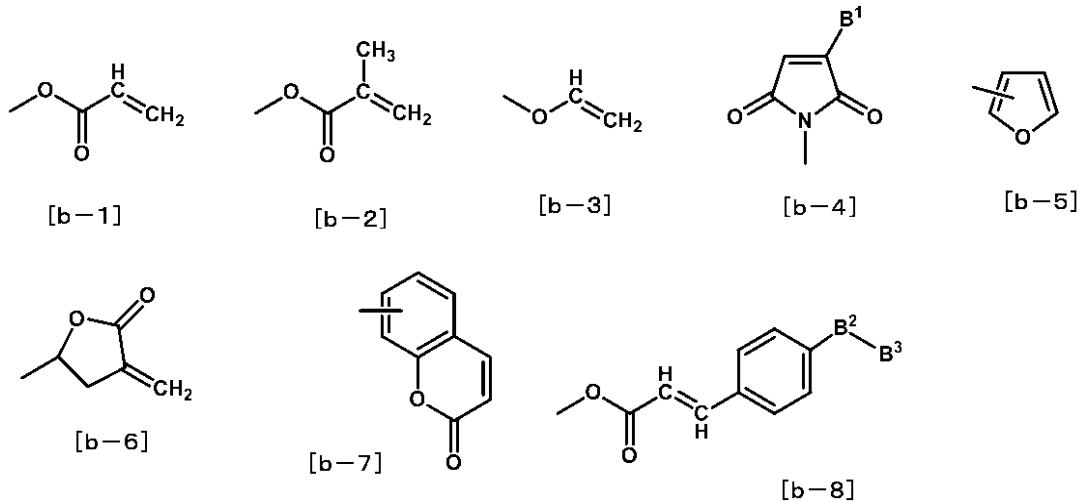
【請求項 16】

前記液晶配向処理剤が、光ラジカル発生剤、光酸発生剤及び光塩基発生剤からなる群から選ばれる少なくとも１種の発生剤を含有する請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

【請求項 17】

前記液晶配向処理剤が、下記の式 [b-1] ~ 式 [b-8] で示される構造からなる群から選ばれる少なくとも１つの構造を有する化合物を含有する請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

【化 1 0】



(B¹ は水素原子又はベンゼン環を示す。 B² はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の環状基を示す。 B³ は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基及び炭素数 1 ~ 18 のフッ素含有アルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を示す。)

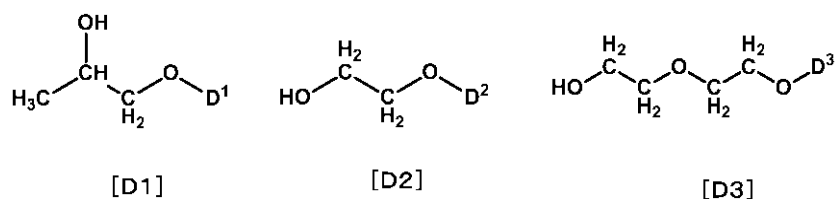
【請求項 1 8】

前記液晶配向処理剤が、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基、シクロカーボネート基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を有する化合物を含有する請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

【請求項 1 9】

前記液晶配向処理剤が、1 - ヘキサノール、シクロヘキサノール、1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン及び下記の式 [D 1] ~ 式 [D 3] で示される溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の溶媒を含有する請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

【化 1 1】



(D¹ は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。 D² は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。 D³ は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

【請求項 2 0】

前記液晶配向処理剤が、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン及び γ - ブチロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の溶媒を含有する請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

【請求項 2 1】

前記基板が、ガラス基板又はプラスチック基板である請求項 1 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の液晶表示素子の製造方法であって、

前記紫外線照射装置が、照射する紫外線の強度、波長及び前記一対の基板の表面温度を

制御することができる紫外線照射装置である液晶表示素子の製造方法。

【請求項 2 3】

前記紫外線照射装置が、紫外線発光ダイオードを光源とする紫外線照射装置である請求項 2 2 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 2 4】

前記紫外線照射装置が、複数個の紫外線発光ダイオードが発光部に備えられ、前記発光部が、ワーキングスペース内の任意の位置へ移動可能なように構成されるとともに、照射光の指向角度を自在に変更できるように構成され、前記紫外線発光ダイオードから照射される紫外線の強度、処理対象物の表面における明るさ及び処理対象物の表面温度を測定するセンサーが、前記発光部の近傍に配置され、このセンサーの計測値から、処理対象物に対する紫外線の照射強度、明るさ及び温度を一定の範囲内とするために必要な紫外線発光ダイオードの出力条件が算出され、電力供給部へ出力されるように構成されている紫外線照射装置である請求項 2 3 に記載の液晶表示素子の製造方法。

10

【請求項 2 5】

前記紫外線照射装置が、多数の紫外線発光ダイオードが平面方向へ整列配置されてなる発光部を一つ又は複数有し、処理対象物に対して、面露光を行うことができるように構成され、照射される紫外線の強度、処理対象物の表面における明るさ及び処理対象物の表面温度を測定するセンサーが、前記発光部の近傍に配置され、このセンサーの計測値から、処理対象物に対する紫外線の照射強度、明るさ及び温度を一定の範囲内とするための出力条件が算出され、電力供給部へ出力されるように構成されている紫外線照射装置である請求項 2 3 に記載の液晶表示素子の製造方法。

20

【請求項 2 6】

前記紫外線照射装置が、前記発光部に配置されているすべての紫外線発光ダイオードの出力を、それぞれ個別に調整できるように構成され、かつ、前記センサーがすべての紫外線発光ダイオードに個別に対応するように構成され、すべての紫外線発光ダイオードの紫外線強度、明るさ及び温度を、それぞれ個別に制御できるように構成されている紫外線照射装置である請求項 2 4 又は 2 5 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電圧無印加時に透明状態となり、電圧印加時に散乱状態となる透過散乱型の液晶表示素子に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

液晶材料を用いた液晶表示素子としては、TN (Twisted Nematic) モードが実用化されている。このモードでは、液晶の旋光特性を利用して、光のスイッチングを行うものであり、液晶表示素子として用いる際には、偏光板を用いる必要がある。しかし、偏光板を用いることで光の利用効率が低くなる。

偏光板を用いずに光の利用効率の高い液晶表示素子として、液晶の透過状態（透明状態ともいう）と散乱状態との間でスイッチングを行う液晶表示素子があり、一般的には、高分子分散型液晶（PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal)）や高分子ネットワーク型液晶（PNLC (Polymer Network Liquid Crystal)）を用いたものが知られている。

40

【0003】

これらを用いた液晶表示素子は、電極を備えた一対の基板の間に液晶層を有してなり、前記一対の基板の間に紫外線により重合する重合性化合物を含む液晶組成物を配置し、液晶組成物の一部又は全体が液晶性を示す状態で前記液晶組成物の硬化を行い、液晶層、すなわち液晶と重合性化合物の硬化物複合体（例えばポリマーネットワーク）を形成させる工程を経て製造される液晶表示素子である。そして、この液晶表示素子は、電圧の印加により、液晶の透過状態と散乱状態とを制御する。

50

【 0 0 0 4 】

従来の P D L C や P N L C を用いた液晶表示素子は、電圧無印加時に液晶分子がランダムな方向を向いているため、白濁（散乱）状態となり、電圧印加時には液晶が電界方向に配列し、光を透過して透過状態となる（このような透過散乱の制御を行う液晶表示素子をノーマル型素子ともいう。）。ただし、このノーマル型素子においては、透過状態を得るために常時電圧を印加しておく必要があるため、透明状態で使用される場合が多い用途、例えば窓ガラスなどで使用する場合には、消費電力が大きい。

ノーマル型素子とは反対に、電圧無印加時に透過状態となり、電圧印加時に散乱状態になる P D L C を用いたリバース型液晶表示素子（リバース型素子ともいう。）が報告されている（特許文献 1、2 参照）。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 日本特許 2 8 8 5 1 1 6 号公報

【 特許文献 2 】 日本特許 4 1 3 2 4 2 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

従来の P D L C や P N L C を用いたリバース型素子では、液晶を垂直に配向させなければならないため、液晶を垂直に配向させる液晶配向膜（垂直液晶配向膜ともいう。）が用いられる。その際、垂直液晶配向膜は疎水性が高い膜であるため、液晶層と液晶配向膜との密着性が低くなってしまう。そのため、リバース型素子に用いる液晶組成物には、液晶層と液晶配向膜との密着性を高めるための硬化剤を多く導入しなければならない。しかし、硬化剤を多く導入すると、液晶の垂直配向性が阻害され、電圧無印加時の透明性と電圧印加時の散乱特性が大きく低下する問題がある。そのため、リバース型素子に用いる液晶配向膜は、液晶の垂直配向性が高いものが必要となる。

20

加えて、液晶組成物、特に液晶組成物中の重合性化合物は、ポリマーネットワークを形成させ、目的とする光学特性を得る役割がある。しかし、この重合性化合物は、前記硬化剤としての役割もあり、前記の理由から、少ない導入量でも、より効率的に垂直液晶配向膜との密着性を高める効果が必要となる。

30

【 0 0 0 7 】

そこで本発明は、上記特性を兼ね備えた液晶表示素子を提供することを目的とする。すなわち、本発明の目的は、液晶表示素子において、良好な光学特性、つまり、電圧無印加時の透明性と電圧印加時の散乱特性が良好で、さらには、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い液晶表示素子を提供することを目的とする。具体的には、液晶層と液晶配向膜との密着性が高くなる液晶組成物を用い、さらには、液晶の垂直配向性が高く、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い垂直液晶配向膜を用いた液晶表示素子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 】

【 0 0 0 8 】

本発明者は、鋭意研究を行った結果、特定の化合物を有する液晶組成物及び特定構造の側鎖を有する重合体を含む液晶配向処理剤から得られた垂直液晶配向膜を用いた液晶表示素子が、上記の目的を達成するために極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【 0 0 0 9 】

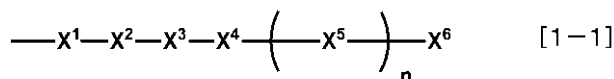
すなわち、本発明は、電極を備えた一对の基板の間に、液晶組成物を配置し、該液晶組成物の一部又は全体が液晶性を示す状態で紫外線照射装置により紫外線を照射して硬化させた液晶層を有し、かつ基板の少なくとも一方が液晶を垂直に配向させるような液晶配向膜を備えており、かつ電圧無印加時に透明状態となり、電圧印加時に散乱状態となる透過散乱型の液晶表示素子であって、

50

前記液晶組成物が、液晶、硬化性樹脂、二官能モノマー、並びにヒドロキシ基、カルボキシ基及びリン酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種の極性基を有するモノマーを含み、前記液晶配向膜が、下記の式〔１－１〕又は下記の式〔１－２〕の構造を有する重合体を含む液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜であることを特徴とする液晶表示素子にある。

【００１０】

【化１】



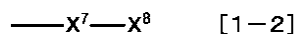
10

(X^1 及び X^3 は、それぞれ独立して、単結合、 $-(CH_2)_a-$ (a は 1 ~ 15 の整数である)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す。 X^2 は単結合又は $-(CH_2)_b-$ (b は 1 ~ 15 の整数である)を示す。 X^4 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも１種の２価の環状基、又はステロイド骨格を有する炭素数 17 ~ 51 の２価の有機基を示し、前記環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。 X^5 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも１種の環状基を示し、これらの環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。 n は 0 ~ 4 の整数を示す。 X^6 は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基及び炭素数 1 ~ 18 のフッ素含有アルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも１種を示す。)

20

【００１１】

【化２】



(X^7 は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す、 X^8 は炭素数 8 ~ 22 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 18 のフッ素含有アルキル基を示す。)

30

【発明の効果】

【００１２】

本発明により、良好な光学特性、すなわち、電圧無印加時の透明性と電圧印加時の散乱特性が良好で、さらには、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高いリバース型液晶表示素子の作製が可能となる。本発明の液晶表示素子は、表示を目的とする液晶ディスプレイ、さらには、光の透過と遮断を制御する調光窓や光シャッター素子などに用いることができる。

本発明の液晶表示素子の作製に用いる極性基を有するモノマーは、その極性基と垂直液晶配向膜との相互作用により、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性を高めることができる。

40

【００１３】

また、本発明の液晶表示素子の作製に用いられる垂直液晶配向膜は、前記式〔１－１〕又は式〔１－２〕の構造（特定側鎖構造ともいう。）を有する重合体を含む液晶配向処理剤から得られる。なかでも、式〔１－１〕の特定側鎖構造は、剛直な構造を示すことから、かかる特定側鎖構造を有する垂直液晶配向膜を用いた液晶表示素子は、高くて安定な液晶の垂直配向性を得ることができる。さらに、特定側鎖構造は、その導入量が少なくても高い垂直配向性を得ることができる。そのため、特定側鎖構造を有する垂直液晶配向膜を用いて得られた液晶表示素子は、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性がより高いものとな

50

る。

かくして、特定の化合物を有する液晶組成物及び特定側鎖構造を有する重合体を含む液晶配向処理剤から得られる垂直液晶配向膜を備える本発明の液晶表示素子は、良好な光学特性、すなわち、電圧無印加時の透明性と電圧印加時の散乱特性が良好で、さらには、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い液晶表示素子となる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の特定紫外線照射装置 - 1の説明図である。

【図2】本発明の特定紫外線照射装置 - 2の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

<液晶組成物>

本発明における液晶組成物は、液晶、硬化性樹脂、二官能モノマー、並びにヒドロキシ基、カルボキシ基及びリン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の極性基を有するモノマーを含む。

液晶には、ネマチック液晶、スメクチック液晶又はコレステリック液晶を用いることができる。なかでも、負の誘電異方性を有するものが好ましい。また、低電圧駆動及び散乱特性の点からは、誘電率の異方性が大きく、屈折率の異方性が大きいものが好ましい。具体的には、誘電率の異方性 (ϵ : 誘電率異方性ともいう。) が $-1 \sim -10$ が好ましく、より好ましくは、 $-3 \sim -6$ である。また、屈折率の異方性 (n : 屈折率異方性ともいう。) が $0.150 \sim 0.350$ が好ましく、より好ましくは、 $0.150 \sim 0.250$ である。また、液晶の相転移温度は $40 \sim 120$ であることが好ましく、より好ましくは、 $80 \sim 100$ である。

また、液晶には、前記の相転移温度、誘電率異方性及び屈折率異方性の各物性値に応じて、2種類以上の液晶を混合して用いることができる。

【0016】

液晶表示素子をTFT (Thin Film Transistor) などの能動素子として駆動させるためには、液晶の電気抵抗が高く電圧保持率 (VHRともいう。) が高いことが求められる。そのため、液晶には、電気抵抗が高く紫外線などの活性エネルギー線によりVHRが低下しないフッ素系や塩素系の液晶を用いることが好ましい。

さらに、液晶表示素子は、液晶組成物中に二色性染料を溶解させてゲストホスト型の素子とすることもできる。この場合には、電圧無印加時は透明で、電圧印加時に吸収 (散乱) となる素子が得られる。また、この液晶表示素子では、液晶のダイレクターの方向 (配向の方向) は、電圧印加の有無により90度変化する。そのため、この液晶表示素子は、二色性染料の吸光特性の違いを利用することで、ランダム配向と垂直配向でスイッチングを行う従来のゲストホスト型の素子に比べて、高いコントラストが得られる。また、二色性染料を溶解させたゲストホスト型の素子では、液晶が水平方向に配向した場合に有色になり、散乱状態においてのみ不透明となる。そのため、電圧を印加するにつれ、電圧無印加時の無色透明から有色不透明、有色透明の状態に切り替わる素子を得ることもできる。

【0017】

硬化性樹脂は、液晶組成物中に重合性化合物を導入して、液晶表示素子作製時の紫外線の照射により、重合反応をさせて硬化性樹脂 (ポリマーネットワークともいう。) としても良く、或いは、あらかじめ重合性化合物を重合反応させたポリマーを液晶組成物に導入しても良い。ただし、ポリマーとした場合でも、紫外線の照射により重合反応する部位を有する必要がある。より好ましくは、液晶組成物の取り扱い、すなわち、液晶組成物の高粘度化の抑制や液晶への溶解性の点から、液晶組成物中に重合性化合物を導入して、液晶表示素子作製時の紫外線の照射により、重合反応をさせて硬化性樹脂とすることが好ましい。

液晶組成物中の重合性化合物は、液晶に溶解すれば、特に限定されないが、重合性化合物を液晶に溶解した際に、液晶組成物の一部又は全体が液晶相を示す温度が存在すること

10

20

30

40

50

が必要となる。液晶組成物の一部が液晶相を示す場合であっても、液晶表示素子を肉眼で確認して、素子内全体が、ほぼ様な透明性と散乱特性が得られていれば良い。

【 0 0 1 8 】

重合性化合物は、紫外線により重合する化合物であれば良く、その際、どのような反応形式で重合が進み、硬化性樹脂（ポリマーネットワークともいう。）を形成させても良い。具体的な反応形式としては、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合又は重付加反応が挙げられる。

なかでも、重合性化合物の反応形式は、ラジカル重合であることが好ましい。その際、重合性化合物としては、下記のラジカル型の重合性化合物、又はそのオリゴマーを用いることができる。また、前記の通り、これらの重合性化合物を重合反応させたポリマーを用いることもできる。

【 0 0 1 9 】

単官能重合性化合物としては、例えば、2 - エチルヘキシルアクリレート、ブチルエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、2 - シアノエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、N, N - ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、モルホリンアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、ブチルエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、2 - シアノエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、N, N - ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、モルホリンメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート、又はこれらのオリゴマーが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

二官能重合性化合物としては、例えば、4, 4' - ジアクリロイルオキシスチルベン、4, 4' - ジアクリロイルオキシジメチルスチルベン、4, 4' - ジアクリロイルオキシジエチルスチルベン、4, 4' - ジアクリロイルオキシジプロピルスチルベン、4, 4' - ジアクリロイルオキシジブチルスチルベン、4, 4' - ジアクリロイルオキシジペンチルスチルベン、4, 4' - ジアクリロイルオキシジヘキシルスチルベン、4, 4' - ジアクリロイルオキシジフルオロスチルベン、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロペンタンジオール - 1, 5 - ジアクリレート、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル - 1, 3 - ジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、4, 4' - ビフェニルジアクリレート、ジエチルスチルベストロールジアクリレート、1, 4 - ビスアクリロイルオキシベンゼン、4, 4' - ビスアクリロイルオキシジフェニルエーテル、4, 4' - ビスアクリロイルオキシジフェニルメタン、3, 9 - [1, 1 - ジメチル - 2 - アクリロイルオキシエチル] - 2,

10

20

30

40

50

4, 8, 10 - テトラスピロ [5, 5] ウンデカン、 α , α' - ビス [4 - アクリロイルオキシフェニル] - 1, 4 - ジイソプロピルベンゼン、1, 4 - ビスアクリロイルオキシテトラフルオロベンゼン、4, 4' - ビスアクリロイルオキシオクタフルオロビフェニル、ジエチレングリコールアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、グリセロールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1, 9 - ノナンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1, 9 - ノナンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、又はこれらのオリゴマーが挙げられる。

10

【 0 0 2 1 】

多官能重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロペンタンジオール - 1, 5 - ジメタクリレート、又はこれらのオリゴマーが挙げられる。

20

【 0 0 2 2 】

また、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート)、1, 4 - ビス (3 - メルカプトブチリルオキシ) ブタン、1, 3, 5 - トリス (3 - メルカプトブチリルオキシエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン、トリメチロールプロパントリス (3 - メルカプトブチレート)、トリメチロールエタントリス (3 - メルカプトブチレート) などの多官能チオール化合物、及びこれらのオリゴマーを用いることもできる。本発明においては、これらの化合物を用いることが好ましく、なかでも、多官能チオール化合物を用いることが好ましい。この場合、多官能チオール化合物の導入量は、液晶全体 100 質量部に対して、0.1 ~ 100 質量部であることが好ましく、なかでも、1 ~ 50 質量部が好ましい。特に好ましいのは、5 ~ 40 質量部である。

30

【 0 0 2 3 】

さらに、フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマーなどのポリウレタンアクリレート、又はこれらのモノマーやオリゴマーを用いることもできる。

これらラジカル型の重合性化合物は、液晶表示素子の光学特性や液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することもできる。

40

【 0 0 2 4 】

前記硬化性樹脂の形成を促進させるため、液晶組成物中には、重合性化合物のラジカル重合を促進させる目的で、紫外線によりラジカルを発生するラジカル開始剤 (重合開始剤ともいう) を導入することが好ましい。例えば、tert - ブチルペルオキシ - iso - ブタレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (ベンゾイルジオキシ) ヘキサン、1, 4 - ビス [α - (tert - ブチルジオキシ) - iso - プロポキシ] ベンゼン、ジ - tert - ブチルペルオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (tert - ブチルジオキシ) ヘキセンヒドロペルオキシド、 α - (iso - プロピルフェニル) - iso - プロピルヒドロペルオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサン、tert - ブチルヒドロペルオキシド、1, 1 - ビス (tert - ブチルジオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサ

50

ン、ブチル - 4 , 4 - ビス (t e r t - ブチルジオキシ) パレレート、シクロヘキサノン
ペルオキシド、2 , 2 ' , 5 , 5 ' - テトラ (t e r 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 e r 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 e r t - アミ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 e r t - ヘキシルペルオキシカル
ボニル) ベンゾフェノン、3 , 3 ' - ビス (t e r t - ブチルペルオキシカルボニル) -
4 , 4 ' - ジカルボキシベンゾフェノン、t e r t - ブチルペルオキシベンゾエート、ジ
- t e r t - ブチルジペルオキシイソフタレートなどの有機過酸化物、9 , 10 - アント
ラキノン、1 - クロロアントラキノン、2 - クロロアントラキノン、オクタメチルアント
ラキノン、1 , 2 - ベンズアントラキノンなどのキノン類、ベンゾインメチル、ベンゾイ
ンエチルエーテル、 α - メチルベンゾイン、 α - フェニルベンゾインなどのベンゾイン誘
導体などが挙げられる。

10

これらラジカル開始剤は、液晶表示素子の光学特性や液晶層と垂直液晶配向膜との密着
性の特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することもできる。

【0025】

ヒドロキシ基、カルボキシ基及びリン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の極
性基を有するモノマーとしては、特に、リン酸基を有するモノマーが好ましい。具体的
には、例えば、トリフェニルホスフェイト、トリスノニルフェニルホスフェイト、トリクレ
ジルホスフェイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスフェイトなどが挙げら
れる。なかでも、重合性化合物のラジカル重合を均一に反応させること及び垂直液晶配向
膜との密着性の点から、有機リン酸化合物が好ましい。

20

【0026】

本発明の硬化性樹脂は、脂肪族ウレタンアクリレート、脂肪族ウレタンメタクリレート
、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、アクリレートエステル、メ
タクリレートエステル、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレ
ート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート及び2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートか
らなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。その際、これらのオリゴ
マーを用いても良い。より好ましいのは、脂肪族ウレタンアクリレート、イソボルニルア
クリレート、アクリレートエステル又はヒドロキシエチルメタクリレートを用いること
である。また、硬化性樹脂には、これら重合性化合物のラジカル反応を促進させるため、前
記の重合開始剤を導入することが好ましい。

30

【0027】

硬化性樹脂と有機リン酸化合物との割合は、硬化性樹脂及び有機リン酸化合物との混合
物の全量基準で、脂肪族ウレタンアクリレートが30 ~ 40質量%、イソボルニルアクリ
レートが30 ~ 40質量%、アクリレートエステルが1 ~ 10質量%、ヒドロキシエチル
メタクリレートが1 ~ 10質量%、重合開始剤が1 ~ 10質量%、及び有機リン酸化合物
が1 ~ 3質量%であることが好ましい。

【0028】

二官能モノマーとしては、前記の二官能重合性化合物が挙げられる。なかでも、1 , 9
- ノナンジオールジアクリレート、1 , 9 - ノナンジオールメタクリレート、ポリエチレ
ングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレ
ングリコールジアクリレート又はポリプロピレングリコールジメタクリレートを用いるこ
とが好ましい。より好ましくは、1 , 9 - ノナンジオールジアクリレート又は1 , 9 - ノ
ナンジオールメタクリレートである。

40

また、前記混合物（硬化性樹脂及び有機リン酸化合物との混合物）と二官能モノマーと
の質量比（前記混合物：前記二官能モノマー）は、10 : 90 ~ 90 : 10であることが
好ましく、40 : 60 ~ 60 : 40がより好ましく、50 : 50が更に好ましい。

さらに、前記混合物及び二官能モノマーとの混合物と液晶材料との質量比（前記混合物
及び二官能モノマーとの混合物：液晶材料）は、10 : 90が好ましく、30 : 70 ~ 4
0 : 60がより好ましく、35 : 65が更に好ましい。

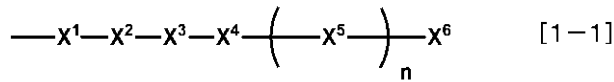
50

【 0 0 2 9 】

< 液晶配向処理剤 >

本発明における垂直液晶配向膜は、下記の式 [1 - 1] 又は式 [1 - 2] の特定側鎖構造を有する重合体（本発明では、特定重合体ともいう。）を含む液晶配向処理剤から得られる。

【 化 3 】



式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び n は、上記に定義した通りであるが、
なかでも、それぞれ、以下のものが好ましい。 10

X^1 は、原料の入手性や合成の容易さから、単結合、 $-(CH_2)_a-$ （ a は 1 ~ 10 の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ が好ましい。

X^2 は、単結合又は $-(CH_2)_b-$ （ b は 1 ~ 10 の整数である）が好ましい。

X^3 は、合成の容易さから、単結合、 $-(CH_2)_c-$ （ c は 1 ~ 10 の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ が好ましい。

X^4 は、合成の容易さから、ベンゼン環、シクロヘキサン環又はステロイド骨格を有する炭素数 17 ~ 51 の有機基が好ましい。

X^5 は、ベンゼン環又はシクロヘキサン環が好ましい。

X^6 は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基又は炭素数 1 ~ 10 のフッ素含有アルコキシ基が好ましい。より好ましくは、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基である。特に好ましくは、炭素数 1 ~ 9 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 9 のアルコキシ基である。 20

n は、原料の入手性や合成の容易さから、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ましい。

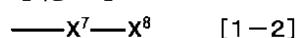
【 0 0 3 0 】

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び n の好ましい組み合わせは、国際公開公報 W O 2 0 1 1 / 1 3 2 7 5 1 (2 0 1 1 . 1 0 . 2 7 公開) の 1 3 頁 ~ 3 4 頁の表 6 ~ 表 4 7 に掲載される (2 - 1) ~ (2 - 6 2 9) と同じ組み合わせが挙げられる。なお、国際公開公報の各表では、本発明における X^1 ~ X^6 が、 $Y 1$ ~ $Y 6$ として示されているが、 $Y 1$ ~ $Y 6$ は、 X^1 ~ X^6 と読み替えるものとする。また、国際公開公報の各表に掲載される (2 - 6 0 5) ~ (2 - 6 2 9) では、本発明におけるステロイド骨格を有する炭素数 17 ~ 51 の有機基が、ステロイド骨格を有する炭素数 12 ~ 25 の有機基と示されているが、ステロイド骨格を有する炭素数 12 ~ 25 の有機基は、ステロイド骨格を有する炭素数 17 ~ 51 の有機基と読み替えるものとする。 30

なかでも、(2 - 2 5) ~ (2 - 9 6)、(2 - 1 4 5) ~ (2 - 1 6 8)、(2 - 2 1 7) ~ (2 - 2 4 0)、(2 - 2 6 8) ~ (2 - 3 1 5)、(2 - 3 6 4) ~ (2 - 3 8 7)、(2 - 4 3 6) ~ (2 - 4 8 3) 又は (2 - 6 0 3) ~ (2 - 6 1 5) の組み合わせが好ましい。特に好ましい組み合わせは、(2 - 4 9) ~ (2 - 9 6)、(2 - 1 4 5) ~ (2 - 1 6 8)、(2 - 2 1 7) ~ (2 - 2 4 0)、(2 - 6 0 3) ~ (2 - 6 0 6)、(2 - 6 0 7) ~ (2 - 6 0 9)、(2 - 6 1 1)、(2 - 6 1 2) 又は (2 - 6 2 4) である。 40

【 0 0 3 1 】

【 化 4 】



式中、 X^7 、及び X^8 は、上記に定義した通りである。 X^7 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 又は $-COO-$ が好ましい。

X^8 は、炭素数 8 ~ 18 のアルキル基が好ましい。

本発明における特定側鎖構造としては、前記の通り、高くて安定な液晶の垂直配向性を得ることができる点から、式 [1 - 1] の特定側鎖構造を用いることが好ましい。 50

【 0 0 3 2 】

< 特定重合体 >

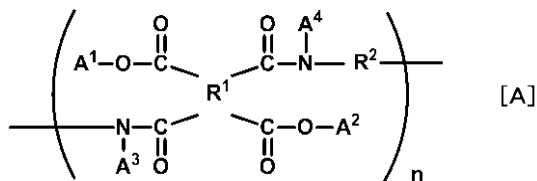
特定側鎖構造を有する重合体としては、特に限定されないが、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、セルロース及びポリシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも1つの重合体であることが好ましい。なかでも、ポリイミド前駆体、ポリイミド又はポリシロキサンが好ましい。

特定重合体にポリイミド前駆体又はポリイミド（総称してポリイミド系重合体ともいう）を用いる場合、それらは、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを反応させて得られるポリイミド前駆体又はポリイミドであることが好ましい。

ポリイミド前駆体とは、下記の式 [A] の構造を有する。

【 0 0 3 3 】

【 化 5 】



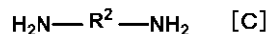
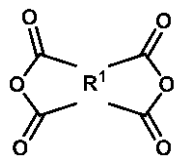
（ R ¹ は 4 価の有機基を示す。 R ² は 2 価の有機基を示す。 A ¹ 及び A ² は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を示す。 A ³ 及び A ⁴ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基又はアセチル基を示す。 n は正の整数を示す。）

前記ジアミン成分としては、分子内に 1 級又は 2 級のアミノ基を 2 個有するジアミンが挙げられる。テトラカルボン酸成分としては、テトラカルボン酸化合物、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル化合物又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド化合物が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

ポリイミド系重合体は、下記の式 [B] のテトラカルボン酸二無水物と下記の式 [C] のジアミンとを原料とすることで、比較的簡便に得られるという理由から、下記の式 [D] の繰り返し単位の構造式から成るポリアミド酸又は該ポリアミド酸をイミド化させたポリイミドが好ましい。なかでも、ポリイミド系重合体としては、垂直液晶配向膜の物理的及び化学的安定性の点から、ポリイミドを用いることが好ましい。

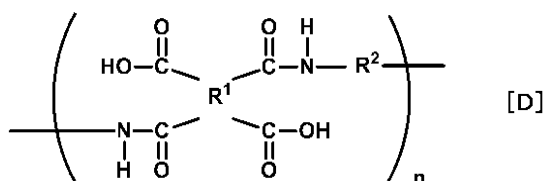
【 化 6 】



（ R ¹ 及び R ² は、式 [A] で定義したものと同義である。）

【 0 0 3 5 】

【 化 7 】



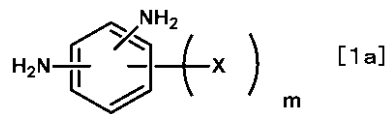
（ R ¹ 及び R ² は、式 [A] で定義したものと同義である。）

また、通常の合成手法で、上記で得られた式 [D] の重合体に、式 [A] の A ¹ 及び A ² の炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、及び式 [A] の A ³ 及び A ⁴ の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基又はアセチル基を導入することもできる。

前記の特定側鎖構造をポリイミド系重合体に導入する方法としては、特定側鎖構造を有するジアミンを原料の一部に用いることが好ましい。特に下記の式 [1 a] のジアミン (特定側鎖型ジアミンともいう。) を用いることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

【 化 8 】



X は前記式 [1 - 1] 又は式 [1 - 2] の構造を示す。

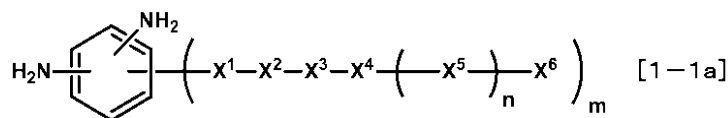
m は 1 ~ 4 の整数を示す。なかでも、1 の整数が好ましい。

10

特定側鎖型ジアミンとしては、高く安定な液晶の垂直配向性を得ることができる点から、下記の式 [1 - 1 a] の構造のジアミンを用いることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

【 化 9 】



式 [1 - 1 a] 中、X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶、及び n の詳細及び好ましい組み合わせは、前記式 [1 - 1] の通りである。

20

m は 1 ~ 4 の整数を示す。好ましくは、1 である。

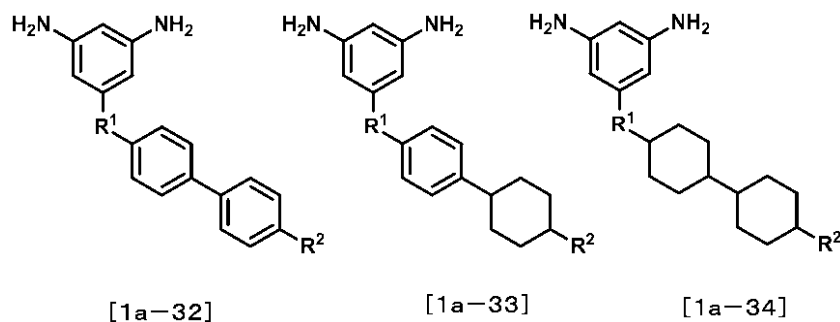
【 0 0 3 8 】

前記式 [1 - 1 a] のジアミンとして具体的には、国際公開公報 W O 2 0 1 5 / 0 1 2 3 6 8 (2 0 1 5 . 1 . 2 9 公開) の 1 7 頁 ~ 2 3 頁に記載される式 [2 a - 1] ~ 式 [2 a - 3 6] のジアミン化合物が挙げられる。

なかでも、高く安定な液晶の垂直配向性を得ることができる点から、下記の式 [1 a - 3 2] ~ 式 [1 a - 3 6] のジアミンが最も好ましい。

【 0 0 3 9 】

【 化 1 0 】



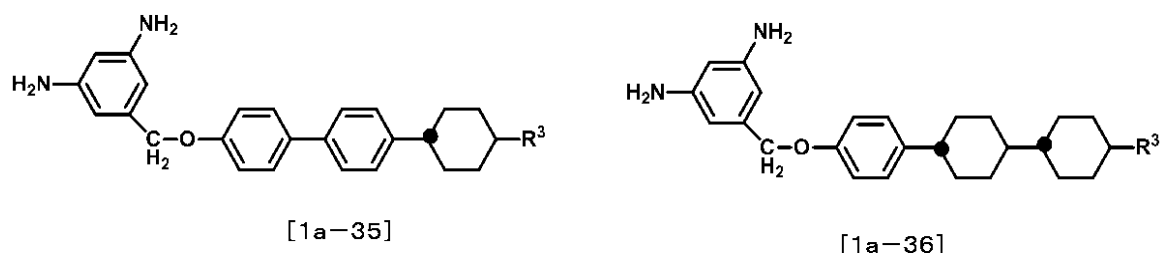
30

(R¹ は、- C H₂ O - を示す。 R² はそれぞれ独立して、炭素数 3 ~ 1 2 のアルキル基を示す。)

40

【 0 0 4 0 】

【 化 1 1 】



(R³ はそれぞれ独立して、炭素数 3 ~ 1 2 のアルキル基を示し、1, 4 - シクロヘキシル

50

ンのシス - トランス異性は、それぞれトランス異性体である。)

また、前記式 [1 - 2] で示される特定側鎖構造を有するジアミンとして、具体的には、国際公開公報 WO 2 0 1 5 / 0 1 2 3 6 8 (2 0 1 5 . 1 . 2 9 公開) の 2 3 頁 ~ 2 4 頁に記載される式 [2 a - 3 7] ~ 式 [2 a - 4 6] のジアミン化合物が挙げられる。

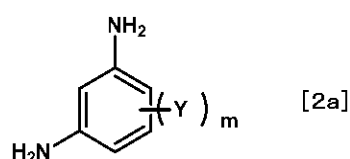
【 0 0 4 1 】

特定側鎖型ジアミンの使用割合は、液晶表示素子における液晶の垂直配向性と、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、ジアミン成分全体に対して 1 0 ~ 8 0 モル % が好ましく、2 0 ~ 7 0 モル % がより好ましい。

また、特定側鎖型ジアミンは、ポリイミド系重合体の溶媒への溶解性、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、さらには、液晶表示素子の光学特性などの特性に応じて、1 種類又は 2 種類以上を混合して使用することができる。

前記のポリイミド系重合体を作製するためのジアミン成分としては、下記の式 [2 a] のジアミン (第 2 のジアミンともいう。) を用いることが好ましい。

【 化 1 2 】

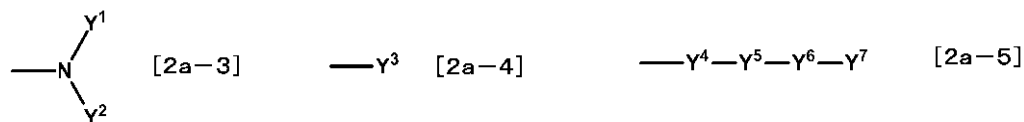
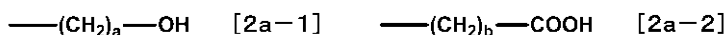


Y は下記の式 [2 a - 1] ~ 式 [2 a - 5] からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を示す。

m は 1 ~ 4 の整数を示す。なかでも、1 が好ましい。

【 0 0 4 2 】

【 化 1 3 】



a は 0 ~ 4 の整数を示す。なかでも、原料の入手性や合成の容易さから、0 又は 1 の整数が好ましい。

b は 0 ~ 4 の整数を示す。なかでも、原料の入手性や合成の容易さから、0 又は 1 の整数が好ましい。

Y¹ 及び Y² は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 1 2 の炭化水素基を示す。

Y³ は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。

Y⁴ は単結合、- O -、- NH -、- N (CH₃) -、- CH₂ O -、- CONH -、- NHCO -、- CON (CH₃) -、- N (CH₃) CO -、- COO - 及び - OCO - からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の結合基を示す。なかでも、単結合、- O -、- CH₂ O -、- CONH -、- CON (CH₃) - 又は - COO - が好ましい。より好ましいのは、特定光反応構造の合成のし易さから、単結合、- O -、- CH₂ O - 又は - COO - である。

【 0 0 4 3 】

Y⁵ は炭素数 1 ~ 1 8 のアルキレン基、又はベンゼン環、シクロシクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の環状基を有する炭素数 6 ~ 2 4 の有機基を示し、これら環状基上の任意の水素原子は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のフッ素含有アルコキシ基又はフッ素原子で置換されていてもよい。なかでも、炭素数 2 ~ 1 2 のアルキレン基、又はベンゼン環及びシクロシクロヘキサン環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の環状基を有する炭素数 6 ~ 2 4 の有機基が好ましい。より好ましいのは、特定光反応

構造の合成のし易さ、及び液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、炭素数 2 ～ 12 のアルキレン基である。

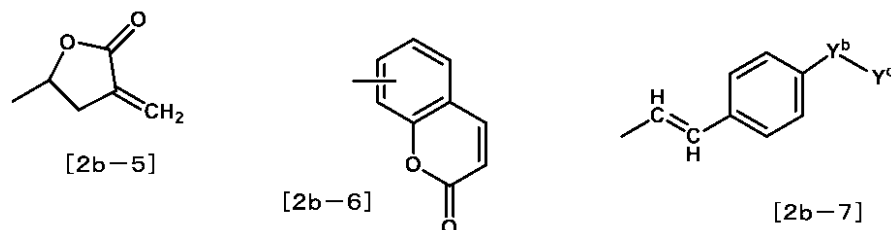
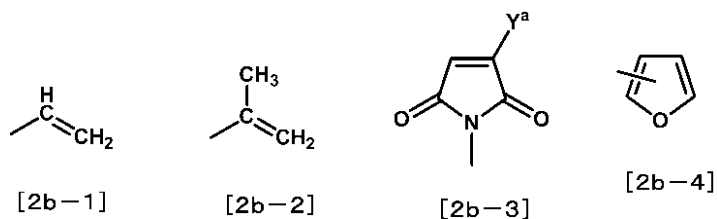
Y^6 は単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の結合基を示す。

なかでも、単結合、 $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 又は $-OCO-$ が好ましい。より好ましいのは、特定光反応構造の合成のし易さから、単結合、 $-O-$ 、 $-NHCO-$ 又は $-OCO-$ である。

Y^7 は下記の式 [2b-1] ～ 式 [2b-7] の構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造を示す。

【0044】

【化14】



(Y^a は水素原子又はベンゼン環を示す。 Y^b は単結合、又は、ベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の環状基を示す。 Y^c は炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 1 ～ 18 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ～ 18 のアルコキシ基及び炭素数 1 ～ 18 のフッ素含有アルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を示す。)

下記に式 [2a] の第 2 のジアミンの具体的な構造を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。

すなわち、第 2 のジアミンとしては、例えば、2,4-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,6-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノベンジルアルコール、2,4-ジアミノベンジルアルコール、4,6-ジアミノレゾルシノール、2,4-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸及び 3,5-ジアミノ安息香酸の他に、下記の式 [2-1] ～ [2-15] のジアミンを挙げることができる。

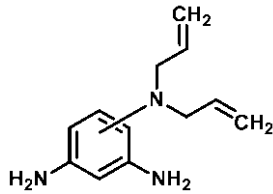
【0045】

10

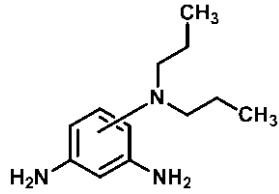
20

30

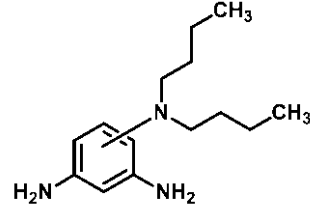
【化 1 5】



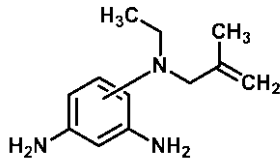
[2-1]



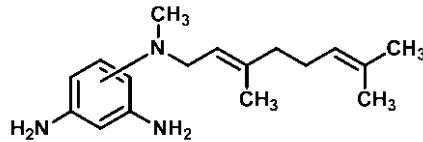
[2-2]



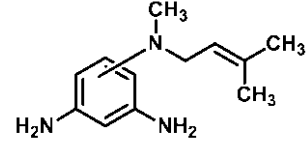
[2-3]



[2-4]



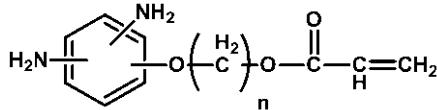
[2-5]



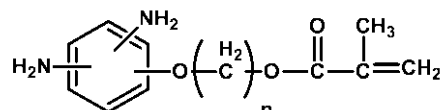
[2-6]

10

【化 1 6】

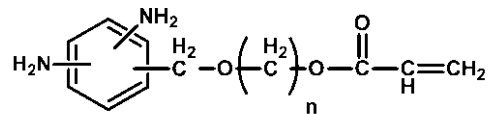


[2-7]

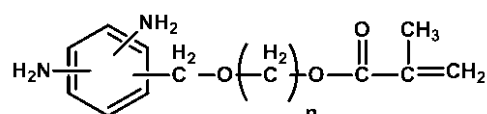


[2-8]

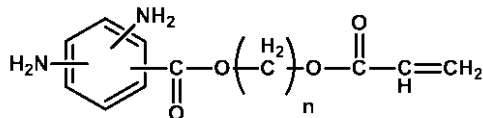
20



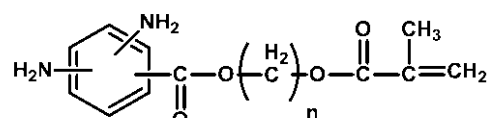
[2-9]



[2-10]



[2-11]

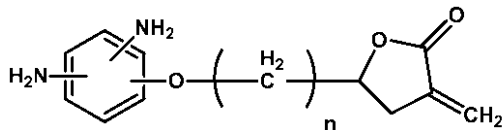


[2-12]

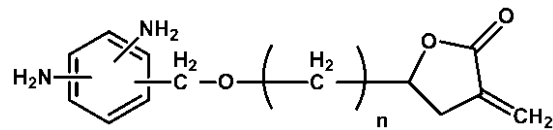
30

【 0 0 4 6】

【化 1 7】

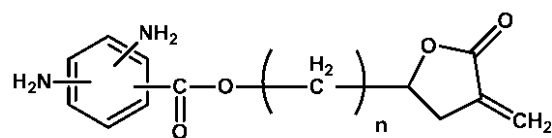


[2-13]



[2-14]

40



[2-15]

(n はそれぞれ独立して、2 ~ 12 の整数を示す。)

なかでも、2, 4 - ジアミノフェノール、3, 5 - ジアミノフェノール、3, 5 - ジアミノベンジルアルコール、2, 4 - ジアミノベンジルアルコール、4, 6 - ジアミノレゾ

50

ルシノール、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、式 [2 - 1]、式 [2 - 2]、式 [2 - 3]、式 [2 - 7]、式 [2 - 8]、式 [2 - 11]、式 [2 - 12] 又は式 [2 - 15] のジアミンが好ましい。特に好ましくは、ポリイミド系重合体の溶媒への溶解性や液晶表示素子における光学特性の点から、2, 4 - ジアミノフェノール、3, 5 - ジアミノフェノール、3, 5 - ジアミノベンジルアルコール、3, 5 - ジアミノ安息香酸、式 [2 - 1]、式 [2 - 2]、式 [2 - 11] 又は式 [2 - 12] のジアミンである。

【 0 0 4 7 】

第2のジアミンは、ポリイミド系重合体の溶媒への溶解性、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、さらには、液晶表示素子の光学特性などの特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することができる。

10

前記のポリイミド系重合体を作製するためジアミン成分としては、式 [1 a] 及び式 [2 a] のジアミン以外のジアミン（その他ジアミンともいう。）をジアミンとして用いることもできる。

【 0 0 4 8 】

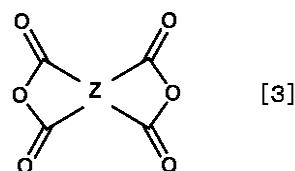
具体的には、国際公開公報 WO 2 0 1 5 / 0 1 2 3 6 8 (2 0 1 5 . 1 . 2 9 公開) の 2 7 頁 ~ 3 0 頁に記載されるその他のジアミン化合物、及び同公報の 3 0 頁 ~ 3 2 頁に記載される式 [D A 1] ~ 式 [D A 1 4] のジアミン化合物が挙げられる。また、その他ジアミンは、各特性に応じて、1種又は2種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 4 9 】

20

前記のポリイミド系重合体を作製するためのテトラカルボン酸成分としては、下記の式 [3] のテトラカルボン酸二無水物や、そのテトラカルボン酸誘導体であるテトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル化合物又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド化合物（すべてを総称して特定テトラカルボン酸成分ともいう。）を用いることが好ましい。

【 化 1 8 】

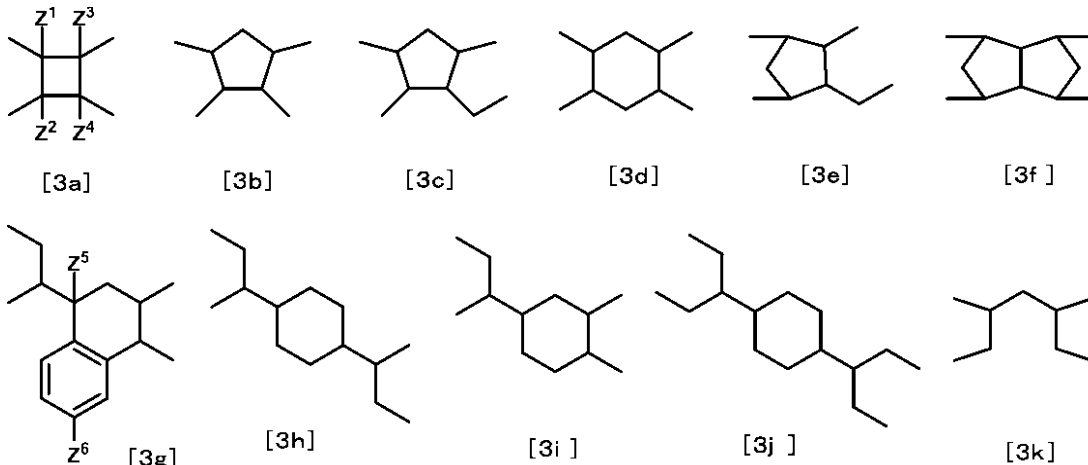


30

Z は下記の式 [3 a] ~ 式 [3 k] の構造からなる群から選ばれる少なくとも1種の構造を示す。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 9 】



40

【 0 0 5 1 】

Z¹ ~ Z⁴ はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、塩素原子及びベンゼン環からな

50

る群から選ばれる少なくとも１種を示す。

Z^5 及び Z^6 はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示す。

式〔３〕中の Z は、合成の容易さやポリマーを製造する際の重合反応性のし易さから、式〔３ａ〕、式〔３ｃ〕、式〔３ｄ〕、式〔３ｅ〕、式〔３ｆ〕、式〔３ｇ〕又は式〔３ｋ〕の構造が好ましい。より好ましいのは、式〔３ａ〕、式〔３ｅ〕、式〔３ｆ〕、式〔３ｇ〕又は式〔３ｋ〕の構造であり、特に好ましいのは、液晶表示素子における光学特性の点から、式〔３ａ〕、式〔３ｅ〕、式〔３ｆ〕又は式〔３ｇ〕である。

【００５２】

特定テトラカルボン酸成分の使用割合は、全テトラカルボン酸成分に対して１モル％以上であることが好ましい。より好ましいのは、５モル％以上であり、特に好ましいのは、１０モル％以上である。なかでも、液晶表示素子における光学特性の点から、１０～９０モル％が好ましい。

10

また、前記式〔３ｅ〕、式〔３ｆ〕、式〔３ｇ〕又は式〔３ｋ〕の構造の特定テトラカルボン酸成分を用いる場合、その使用量は、テトラカルボン酸成分全体の２０モル％以上とすることで、所望の効果が得られる。好ましくは、３０モル％以上である。さらに、テトラカルボン酸成分のすべてを式〔３ｅ〕、式〔３ｆ〕、式〔３ｇ〕又は式〔３ｋ〕の構造のテトラカルボン酸成分であってもよい。

【００５３】

ポリイミド系重合体には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、特定テトラカルボン酸成分以外のその他のテトラカルボン酸成分を用いることができる。その他のテトラカルボン酸成分としては、以下に示すテトラカルボン酸化合物、テトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸ジハライド化合物、ジカルボン酸ジアルキルエステル化合物又はジアルキルエステルジハライド化合物が挙げられる。

20

具体的には、国際公開公報ＷＯ２０１５／０１２３６８（２０１５．１．２９公開）の３４頁～３５頁に記載されるその他のテトラカルボン酸成分が挙げられる。また、特定テトラカルボン酸成分及びその他のテトラカルボン酸成分は、各特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用することができる。

【００５４】

ポリイミド系重合体を合成する方法は特に限定されない。通常、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを反応させて得られる。具体的には、国際公開公報ＷＯ２０１５／０１２３６８（２０１５．１．２９公開）の３５頁～３６頁に記載される方法が挙げられる。

30

ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを含む溶媒中で行う。その際に用いる溶媒としては、生成したポリイミド前駆体が溶解するものであれば特に限定されない。

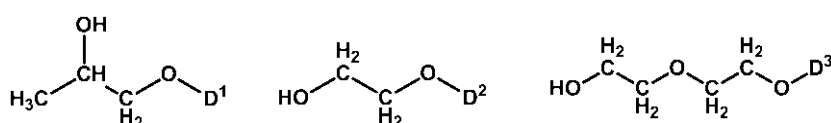
【００５５】

具体的には、 N -メチル-２-ピロリドン、 N -エチル-２-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は１，３-ジメチル-イミダゾリジノンなどが挙げられる。また、ポリイミド前駆体の溶媒溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、４-ヒドロキシ-４-メチル-２-ペンタノン又は下記の式〔Ｄ１〕～式〔Ｄ

40

【００５６】

【化２０】



〔Ｄ１〕

〔Ｄ２〕

〔Ｄ３〕

【００５７】

また、これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。更に、ポリイミド前駆体

50

を溶解させない溶媒であっても、生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、前記の溶媒に混合して使用してもよい。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、更には生成したポリイミド前駆体を加水分解させる原因となるので、有機溶媒は脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

【0058】

ポリイミドはポリイミド前駆体を閉環させて得られるポリイミドであり、このポリイミドにおいては、アミド酸基の閉環率（イミド化率ともいう）は必ずしも100%である必要はなく、用途や目的に応じて任意に調製することができる。なかでも、ポリイミド系重合体の溶媒への溶解性の点から、30～80%が好ましい。より好ましいのは、40～70%である。

10

ポリイミド系重合体の分子量は、そこから得られる液晶配向膜の強度、液晶配向膜形成時の作業性及び塗膜性を考慮した場合、GPC（Gel Permeation Chromatography）法で測定したMw（重量平均分子量）で5,000～1,000,000とするのが好ましく、より好ましくは10,000～150,000である。

【0059】

前記の特定重合体にポリシロキサンを用いる場合、下記の式[A1]のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、又は、式[A1]のアルコキシシランと、下記の式[A2]若しくは式[A3]のアルコキシシランとを重縮合させて得られるポリシロキサンである（総称してポリシロキサン系重合体ともいう。）ことが好ましい。

式[A1]のアルコキシシラン：

20

【化21】



【0060】

A¹は前記式[1-1]又は式[1-2]の構造を示す。なかでも、高くて安定な液晶の垂直配向性を得ることができる点から、式[1-1]の構造が好ましい。

式[1-1]におけるX¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶、及びnの詳細及び好ましい組み合わせは、前記式[1-1]の通りである。

A²は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。なかでも、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基が好ましい。

30

A³は炭素数1～5のアルキル基を示す。なかでも、重縮合の反応性の点から、炭素数1～3のアルキル基が好ましい。

mは1又は2の整数を示す。なかでも、合成の点からは、1が好ましい。

nは0～2の整数を示す。

pは0～3の整数を示す。なかでも、重縮合の反応性の点から、1～3の整数が好ましく、2又は3の整数がより好ましい。

m+n+pは4である。

【0061】

式[A1]のアルコキシシランの具体例としては、国際公開公報WO2014/069107（2015.1.22公開）の17頁～21頁に記載される式[2a-1]～式[2a-32]のアルコキシシランが挙げられる。

40

なかでも、特に好ましいアルコキシシランは、同公報内における式[2a-9]～式[2a-21]、式[2a-25]～式[2a-28]又は式[2a-32]のアルコキシシランである。

前記式[A1]のアルコキシシランは、ポリシロキサン系重合体の溶媒への溶解性、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、さらには、液晶表示素子の光学特性などの特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することができる。

【0062】

式[A2]のアルコキシシラン：

【化 2 2】



B^1 はビニル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、メタクリル基、アクリル基、ウレイド基及びシンナモイル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有する炭素数 2 ~ 12 の有機基を示す。なかでも、入手の容易さから、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、アクリル基又はウレイド基を有する有機基が好ましい。より好ましくは、メタクリル基、アクリル基又はウレイド基を有する有機基である。

B^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。なかでも、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましい。

B^3 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。なかでも、重縮合の反応性の点から、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましい。

m は 1 又は 2 の整数を示す。なかでも、合成の点からは、1 が好ましい。

n は 0 ~ 2 の整数を示す。

p は 0 ~ 3 の整数を示す。なかでも、重縮合の反応性の点から、1 ~ 3 の整数が好ましく、2 又は 3 の整数がより好ましい。

$m + n + p$ は 4 である。

【0063】

式 [A2] のアルコキシシランの具体例としては、国際公開公報 WO 2014 / 069107 (2015.1.22 公開) の 22 頁 ~ 23 頁に記載される式 [2b] で表わされるアルコキシシランが挙げられる。

なかでも、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス (2 - メトキシエトキシ) シラン、3 - (トリエトキシシリル) プロピルメタクリレート、3 - (トリメトキシシリル) プロピルアクリレート、3 - (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート、3 - グリシジルオキシプロピル (ジメトキシ) メチルシラン、3 - グリシジルオキシプロピル (ジエトキシ) メチルシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン又は 2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランが好ましい。

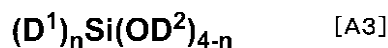
【0064】

前記式 [A2] のアルコキシシランは、ポリシロキサン系重合体の溶媒への溶解性、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、さらには、液晶表示素子の光学特性などの特性に応じて、1 種類又は 2 種類以上を混合して使用することができる。

【0065】

式 [A3] のアルコキシシラン：

【化 2 3】



D^1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。これらは、ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子で置換されていても良い。なかでも、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましい。

D^2 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。なかでも、重縮合の反応性の点から、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましい。

n は 0 ~ 3 の整数を示す。

式 [A3] のアルコキシシランの具体例としては、国際公開公報 WO 2014 / 069107 (2015.1.22 公開) の 24 頁に記載される式 [2c] で表わされるアルコキシシランが挙げられる。

【0066】

式 [A3] 中、 n が 0 であるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン又はテトラブトキシシランが挙げられ、式 [

A 3] のアルコキシシランとしては、これらのアルコキシシランを用いることが好ましい。

前記式 [A 3] のアルコキシシランは、ポリシロキサン系重合体の溶媒への溶解性、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、さらには、液晶表示素子の光学特性などの特性に応じて、1種類又は2種類以上を混合して使用することができる。

【 0 0 6 7 】

前記ポリシロキサン系重合体は、前記式 [A 1] のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、又は式 [A 1] のアルコキシシランと、前記式 [A 2] 若しくは式 [A 3] のアルコキシシランとを重縮合させて得られるポリシロキサンである。すなわち、前記ポリシロキサン系重合体は、式 [A 1] のアルコキシシランのみを重縮合させて得られるポリシロキサン、式 [A 1] と式 [A 2] の2種類のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、式 [A 1] と式 [A 3] の2種類のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、並びに式 [A 1] 、式 [A 2] 及び式 [A 3] の3種類のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサンのうちのいずれか1種である。

なかでも、重縮合の反応性やポリシロキサン系重合体の溶媒への溶解性の点から、複数種のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサンが好ましい。すなわち、式 [A 1] と式 [A 2] の2種類のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、式 [A 1] と式 [A 3] の2種類のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、並びに式 [A 1] 、式 [A 2] 及び式 [A 3] の3種類のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサンのうちのいずれか1種を用いることが好ましい。

【 0 0 6 8 】

ポリシロキサン系重合体を作製する際に複数種のアルコキシシランを用いる場合、式 [A 1] のアルコキシシランの使用割合は、すべてのアルコキシシラン中、1 ~ 40 モル % が好ましく、1 ~ 30 モル % がより好ましい。また、式 [A 2] のアルコキシシランの使用割合は、すべてのアルコキシシラン中、1 ~ 70 モル % が好ましく、1 ~ 60 モル % がより好ましい。さらに、式 [A 3] のアルコキシシランの使用割合は、すべてのアルコキシシラン中、1 ~ 99 モル % が好ましくは、1 ~ 80 モル % がより好ましい。

【 0 0 6 9 】

ポリシロキサン系重合体を重縮合する方法は特に限定されない。具体的には、国際公開公報 W O 2 0 1 5 / 0 1 2 3 6 8 (2 0 1 5 . 1 . 2 9 公開) の 2 6 頁 ~ 2 9 頁に記載される方法が挙げられる。

ポリシロキサン系重合体を作製する重縮合反応において、式 [A 1] 、式 [A 2] 又は式 [A 3] のアルコキシシランを複数用いる場合は、複数種のアルコキシシランをあらかじめ混合した混合物を用いて反応しても、複数種のアルコキシシランを順次添加しながら反応してもよい。

【 0 0 7 0 】

本発明においては、前記の方法で得られたポリシロキサン系重合体の溶液をそのまま特定重合体として用いても良いし、必要に応じて、上記の方法で得られたポリシロキサン系重合体の溶液を濃縮したり、溶媒を加えて希釈したり、他の溶媒に置換して、特定重合体として用いても良い。

【 0 0 7 1 】

希釈する際に用いる溶媒（添加溶媒ともいう。）は、重縮合反応に用いる溶媒やその他の溶媒であってもよい。この添加溶媒は、ポリシロキサン系重合体が均一に溶解している限りにおいては特に限定されず、1種類又は2種類以上を任意に選択して使用することができる。このような添加溶媒としては、前記重縮合反応に用いる溶媒に加え、例えば、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、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶媒などが挙げられる。

さらに、特定重合体にポリシロキサン系重合体とそれ以外の重合体を用いる場合、ポリシロキサン系重合体にそれ以外の重合体を混合する前に、ポリシロキサン系重合体の重縮

合反応の際に発生するアルコールを常圧又は減圧で留去しておくことが好ましい。

【 0 0 7 2 】

< 液晶配向処理剤 >

本発明における液晶配向処理剤は、垂直液晶配向膜を形成するための溶液であり、前記式 [1 - 1] 又は式 [1 - 2] の特定側鎖構造を有する特定重合体及び溶媒を含有する溶液である。

特定側鎖構造を有する特定重合体としては、特に限定は無いが、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、セルロース及びポリシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合体であることが好ましい。なかでも、ポリイミド前駆体、ポリイミド又はポリシロキサンが好ましい。また、特定重合体には、これら重合体のなかの 1 種類、あるいは 2 種類以上を用いることができる。

10

【 0 0 7 3 】

液晶配向処理剤におけるすべての重合体成分は、すべてが特定重合体であっても良く、それ以外の重合体が混合されていても良い。その際、それ以外の重合体の含有量は、特定重合体 1 0 0 質量部に対して、0 . 5 ~ 1 5 質量部、好ましくは、1 ~ 1 0 質量部である。それ以外の重合体としては、前記式 [1 - 1] 又は式 [1 - 2] の特定側鎖構造を持たない前記の重合体が挙げられる。

液晶配向処理剤中の溶媒の含有量は、液晶配向処理剤の塗布方法や目的とする膜厚を得るという観点から、適宜選択することができる。なかでも、塗布により均一な垂直液晶配向膜を形成するとい観点から、液晶配向処理剤中の溶媒の含有量は 5 0 ~ 9 9 . 9 質量%であることが好ましい。なかでも、6 0 ~ 9 9 質量%が好ましく、特に好ましくは、6 5 ~ 9 9 質量%である。

20

【 0 0 7 4 】

液晶配向処理剤に用いる溶媒は、特定重合体を溶解させる溶媒であれば特に限定されない。なかでも、特定重合体がポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド又はポリエステルの場合、あるいは、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、セルロース又はポリシロキサンの溶媒への溶解性が低い場合は、下記に示すような溶媒（溶媒 A 類ともいう。）を用いることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

例えば、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、ジメチルスルホキシド、γ - ブチロラクトン、1 , 3 - ジメチル - イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンなどである。なかでも、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン又は γ - ブチロラクトンを用いることが好ましい。また、これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

30

【 0 0 7 6 】

特定重合体が、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、セルロース又はポリシロキサンである場合、さらには、特定重合体がポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド又はポリエステルであり、これら特定重合体の溶媒への溶解性が高い場合は、下記に示すような溶媒（溶媒 B 類ともいう。）を用いることができる。

40

溶媒 B 類の具体例としては、国際公開公報 W O 2 0 1 4 / 1 7 1 4 9 3 (2 0 1 4 . 1 0 . 2 3 公開) の 5 8 頁 ~ 6 0 頁に記載される溶媒 B 類が挙げられる。なかでも、1 - ヘキサノール、シクロヘキサノール、1 , 2 - エタンジオール、1 , 2 - プロパンジオール、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は前記式 [D 1] ~ 式 [D 3] の溶媒を用いることが好ましい。

【 0 0 7 7 】

また、これら溶媒 B 類を用いる際、液晶配向処理剤の塗布性を改善する目的に、前記溶

50

媒 A 類の N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン又は γ - ブチロラク톤を併用して用いることが好ましい。より好ましいのは、 γ - ブチロラク톤を併用して用いることである。

これら溶媒 B 類は、液晶配向処理剤を塗布する際の垂直液晶配向膜の塗膜性や表面平滑性を高めることができるため、特定重合体にポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド又はポリエステルを用いた場合、前記溶媒 A 類と併用して用いることが好ましい。その際、溶媒 B 類は、液晶配向処理剤に含まれる溶媒全体の 1 ~ 99 質量%であることが好ましい。なかでも、10 ~ 99 質量%が好ましい。より好ましいのは、20 ~ 95 質量%である。

【0078】

10

本発明において、液晶配向処理剤には、光ラジカル発生剤、光酸発生剤及び光塩基発生剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の発生剤（特定発生剤ともいう。）を導入することが好ましい。

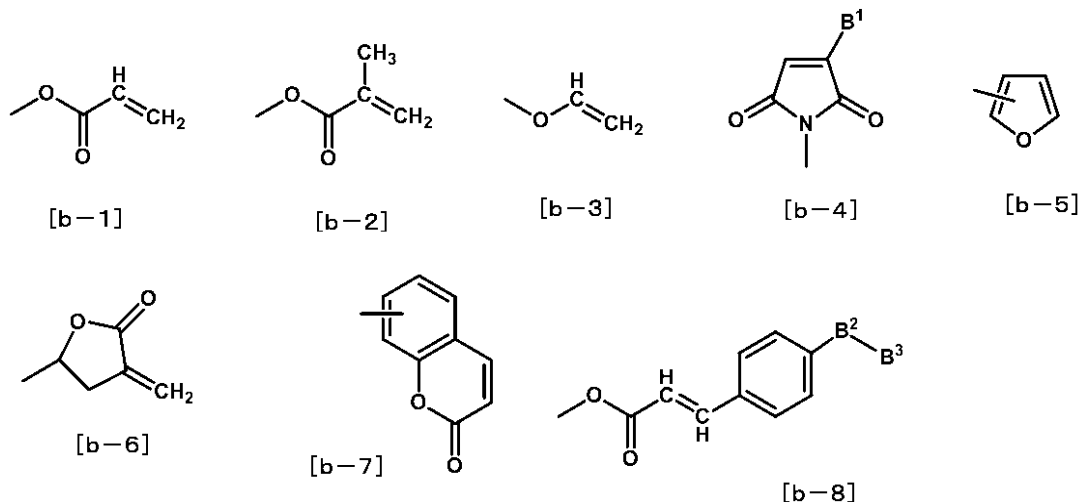
特定発生剤として具体的には、国際公開公報 2014/171493（2014.10.23 公開）の 54 頁 ~ 56 頁に記載される特定発生剤が挙げられる。なかでも、特定発生剤には、液晶層と液晶配向膜との密着性の点から、光ラジカル発生剤を用いることが好ましい。

【0079】

液晶配向処理剤には、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性を高める目的で、下記の式 [b-1] ~ 式 [b-8] の構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造を有する化合物（特定密着性化合物ともいう。）を導入することが好ましい。

20

【化 24】



30

【0080】

（ B^1 は水素原子又はベンゼン環を示す。 B^2 はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の環状基を示す。 B^3 は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基及び炭素数 1 ~ 18 のフッ素含有アルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を示す。）

40

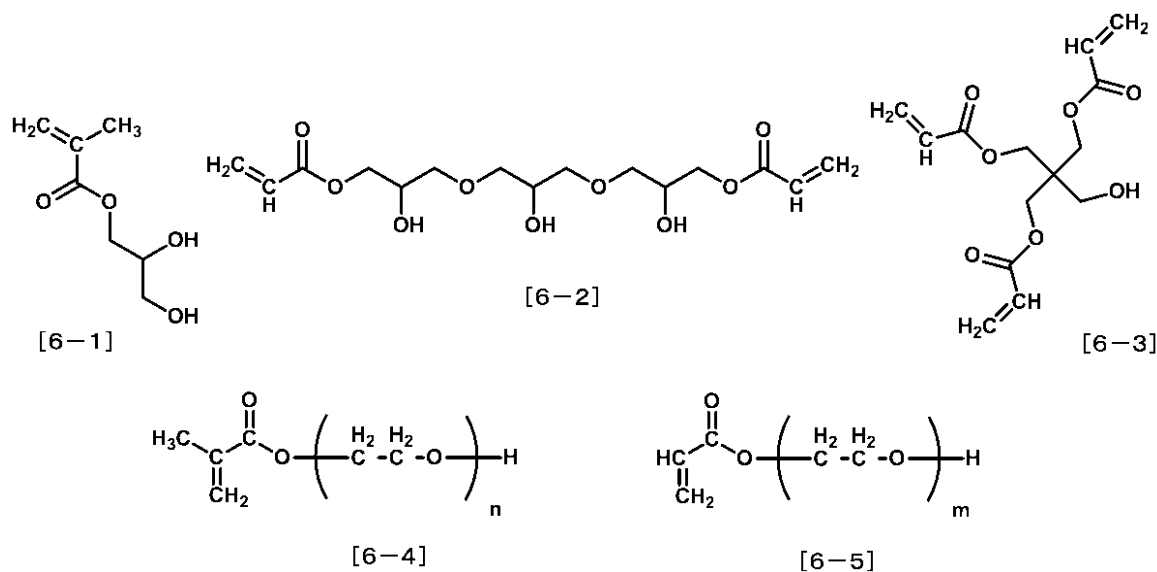
【0081】

特定密着性化合物として具体的には、国際公開公報 WO 2015/012368（2015.1.29 公開）の 43 頁 ~ 46 頁に記載される式 [6] の化合物が挙げられる。

なかでも、特定密着性化合物としては、下記の式 [6-1] 及び式 [6-5] の化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を用いることが好ましい。

【0082】

【化 2 5】



10

(n は 1 ～ 1 0 の整数を示す。 m は 1 ～ 1 0 の整数を示す。)

【 0 0 8 3 】

さらに特定密着性化合物としては、国際公開公報 W O 2 0 1 4 / 1 7 1 4 9 3 (2 0 1 4 . 1 0 . 2 3 公開) の 6 1 頁 ～ 6 3 頁に記載される密着性化合物を用いることもできる。

20

【 0 0 8 4 】

液晶配向処理剤における特定密着性化合物の含有量は、すべての重合体成分 1 0 0 質量部に対して、 0 . 1 ～ 1 5 0 質量部であることが好ましい。架橋反応が進行し、目的の効果を発現させるためには、すべての重合体成分 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ～ 1 0 0 質量部がより好ましく、特に、 1 ～ 5 0 質量部が最も好ましい。

特定密着性化合物は、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、さらには、液晶表示素子の光学特性などの特性に応じて、 1 種類又は 2 種類以上を混合して使用することができる。

【 0 0 8 5 】

30

液晶配向処理剤には、本発明の効果を損なわない限り、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基、若しくはシクロカーボネート基を有する化合物、又は、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を有する化合物（総称して特定架橋性化合物ともいう。）を導入することが好ましい。その際、これらの基は、化合物中に 2 個以上有する必要がある。

【 0 0 8 6 】

エポキシ基又はイソシアネート基を有する架橋性化合物として、具体的には、国際公開公報 W O 2 0 1 4 / 1 7 1 4 9 3 (2 0 1 4 . 1 0 . 2 3 公開) の 6 3 頁 ～ 6 4 頁に記載されるエポキシ基又はイソシアネート基を有する架橋性化合物が挙げられる。

オキセタン基を有する架橋性化合物として、具体的には、国際公開公報 W O 2 0 1 1 / 1 3 2 7 5 1 (2 0 1 1 . 1 0 . 2 7 公開) の 5 8 頁 ～ 5 9 頁に掲載される式 [4 a] ～ 式 [4 k] の架橋性化合物が挙げられる。

40

シクロカーボネート基を有する架橋性化合物として、具体的には、国際公開公報 W O 2 0 1 2 / 0 1 4 8 9 8 (2 0 1 2 . 2 . 2 公開) の 7 6 頁 ～ 8 2 頁に掲載される式 [5 - 1] ～ 式 [5 - 4 2] の架橋性化合物が挙げられる。

ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基を有する架橋性化合物として、具体的には、国際公開公報 2 0 1 4 / 1 7 1 4 9 3 (2 0 1 4 . 1 0 . 2 3 公開) の 6 5 頁 ～ 6 6 頁に記載されるメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体、及び国際公開公報 W O 2 0 1 1 / 1 3 2 7 5 1 (2 0 1 1 . 1 0 . 2 7 公開) の 6 2 頁 ～ 6 6 頁に掲載される、式 [6 - 1] ～ 式 [6 - 4 8] の架橋性化合物が挙げられる。

50

【0087】

液晶配向処理剤における特定架橋性化合物の含有量は、すべての重合体成分100質量部に対して、0.1～100質量部であることが好ましい。架橋反応が進行し、目的の効果を発現させるためには、すべての重合体成分100質量部に対して0.1～50質量部がより好ましく、特に、1～30質量部が最も好ましい。

【0088】

液晶配向処理剤には、液晶配向膜中の電荷移動を促進し、素子の電荷抜けを促進させるため、国際公開公報W O 2 0 1 1 / 1 3 2 7 5 1 (2 0 1 1 . 1 0 . 2 7 公開) の 6 9 頁～73頁に掲載される、式[M1]～式[M156]で示される窒素含有複素環アミン化合物を添加することもできる。このアミン化合物は、液晶配向処理剤に直接添加しても構
10
われないが、適当な溶媒で濃度0.1～10質量%、好ましくは1～7質量%の溶液にしてから添加することが好ましい。この溶媒としては、特定重合体を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。

液晶配向処理剤には、本発明の効果を損なわない限り、液晶配向処理剤を塗布した際の垂直液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物を用いることができる。さらに、垂直液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物などを使用できる。

【0089】

液晶配向膜の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、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。具体的には、国際公開公報W O 2 0 1 4 / 1 7 1 4 9 3 (2 0 1 4 . 1 0 . 2 3 公開) の 6 7 頁に記載
20
される界面活性剤が挙げられる。また、その使用割合は、液晶配向処理剤に含有されるすべての重合体成分100質量部に対して、0.01～2質量部が好ましく、より好ましいのは、0.01～1質量部である。

【0090】

液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物として、具体的には、国際公開公報W O 2 0 1 4 / 1 7 1 4 9 3 (2 0 1 4 . 1 0 . 2 3 公開) の 6 7 頁～69頁に記載される化合物が挙げられる。また、その使用割合は、液晶配向処理剤に含有されるすべての重合体成分100質量部に対して、0.1～30質量部であることが好ましく、より好ましいのは、1～20質量部である。

液晶配向処理剤には、上記以外の化合物の他に、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的の誘電体や導電物質を添加してもよい。
30

【0091】

< 垂直液晶配向膜及び液晶表示素子の作製方法 >

本発明の液晶表示素子に用いる基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板の他、アクリル基板、ポリカーボネート基板、PET（ポリエチレンテレフタレート）基板などのプラスチック基板、さらには、それらのフィルムを用いることができる。液晶表示素子をリバース型素子として、調光窓などに用いる場合には、プラスチック基板やフィルムであることが好ましい。また、プロセスの簡素化の観点からは、液晶駆動のためのITO（Indium Tin Oxide）電極、IZO（Indium Zinc Oxide）電極、IGZO（Indium Gallium Zinc Oxide）電極、有機導電膜などが形成された基板を用いることが好ましい。また、反射型のリバース型素子とする場合には、片側の基板のみ
40
にすれば、シリコンウエハやアルミニウムなどの金属や誘電体多層膜が形成された基板を使用することができる。

【0092】

本発明の液晶表示素子は、基板の少なくとも一方が、液晶分子を垂直に配向させるような垂直液晶配向膜を有する。この垂直液晶配向膜は、液晶配向処理剤を基板上に塗布し、焼成した後、ラビング処理や光照射などで配向処理をして得ることができる。ただし、本発明における垂直液晶配向膜の場合は、これら配向処理無しでも垂直液晶配向膜として用いることもできる。

液晶配向処理剤の塗布方法は、特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オ
50

フセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット法、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピナー法、スプレー法などがあり、基板の種類や目的とする垂直液晶配向膜の膜厚に応じて、適宜選択することができる。

【0093】

液晶配向処理剤を基板上に塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープン、IR（赤外線）型オープンなどの加熱手段により、基板の種類や液晶配向処理剤に用いる溶媒に応じて、30～300、好ましくは30～250の温度で溶媒を蒸発させて垂直液晶配向膜とすることができる。特に、基板にプラスチック基板を用いる場合には、30～150の温度で処理することが好ましい。

焼成後の垂直液晶配向膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは5～500nmである。より好ましくは10～300nmであり、特に好ましいのは、10～250nmである。

液晶表示素子に用いる液晶組成物は、前記の通りの液晶組成物であるが、そのなかに、液晶表示素子の電極間隙（ギャップともいう。）を制御するためのスペーサーを導入することもできる。

【0094】

液晶組成物の注入方法は、特に限定されないが、例えば、次の方法が挙げられる。すなわち、基板にガラス基板を用いる場合、垂直液晶配向膜が形成された一対の基板を用意し、片側の基板の4片を、一部分を除いてシール剤を塗布し、その後、垂直液晶配向膜の面が内側になるようにして、もう片側の基板を貼り合わせた空セルを作製する。そして、シール剤が塗布されていない場所から、液晶組成物を減圧注入して、液晶組成物注入セルを得る方法が挙げられる。さらに、基板にプラスチック基板やフィルムを用いる場合には、垂直液晶配向膜が形成された一対の基板を用意し、片側の基板の上にODF（One Drop Filling）法やインクジェット法などで、液晶組成物を滴下し、その後、もう片側の基板を貼り合わせて、液晶組成物注入セルを得る方法が挙げられる。本発明の液晶表示素子では、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高いため、基板の4片にシール剤を塗布しなくても良い。

【0095】

液晶表示素子のギャップは、前記のスペーサーなどで制御することができる。その方法は、前記の通りに、液晶組成物中に目的とする大きさのスペーサーを導入する方法や、目的とする大きさのカラムスペーサーを有する基板を用いる方法などが挙げられる。また、基板にプラスチックやフィルム基板を用いて、基板の貼り合わせをラミネートで行う場合は、スペーサーを導入せずに、ギャップを制御することができる。

液晶表示素子のギャップの大きさは、1～100μmが好ましく、より好ましくは、1～50μmである。特に好ましくは、2～30μmである。ギャップが小さすぎると、液晶表示素子のコントラストが低下し、大きすぎると、素子の駆動電圧が高くなる。

【0096】

本発明の液晶表示素子は、液晶組成物の一部又は全体が液晶性を示す状態で、紫外線を照射することで液晶組成物の硬化を行い、液晶組成物の硬化物を形成させて得られる。この液晶組成物の硬化は、前記の液晶組成物を注入したセルに、紫外線を照射して行う。その際に用いる紫外線を照射する装置（紫外線照射装置ともいう。）は、公知のものを用いることができる。

具体的に紫外線照射装置の光源としては、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、紫外線発光ダイオードなどが挙げられる。なかでも、本発明における紫外線照射装置の光源には、波長選択フィルターを用いなくても照射強度のロスが無く、特定の波長の紫外線を照射することができ、さらには、光源から発生する熱源を抑制できることから、紫外線発光ダイオード（紫外線発光ダイオードを用いた紫外線照射装置を特定紫外線照射装置ともいう。）を用いることが好ましい。また、この特定紫外線照射装置の光源は、より液晶組成物の硬化を促進させることができることから、装置の上下に配置されているこ

とが好ましい。

【0097】

特定紫外線照射装置の好ましい具体例は、図1及び図2に示す通りであり、下記にこれら図を用いて詳細に説明する。

図1に、特定紫外線照射装置の1つ(特定紫外線照射装置-1ともいう。)の構成図を示す。この図における「2」は発光部を示し、「3」は電力供給部を示す。発光部「2」は、光源として複数個の紫外線発光ダイオードを備えており、それらの紫外線発光ダイオードは、電力供給部「3」よりフレキシブルコード「6」を介して供給される電源電力を受けて発光し、目的とする強度の紫外線が照射できるように構成されている。なお、これら紫外線発光ダイオードは、いずれも単波長の紫外線を発するものであり、液晶表示素子

10

【0098】

また、発光部「2」は、図1中には記載されていないマニピレーターの先端に取り付けられており、既定のプログラムに従って、或いは操作者の制御下において、ワーキングスペース内の任意の位置へ自在に移動や停止させることができるようになっている。さらに、発光部「2」或いは紫外線発光ダイオードの指向角度を自在に変更することができ、紫外線を目的とする方向へ照射することができる。従って、この特定紫外線照射装置-1は、処理対象物、すなわち前記の液晶組成物注入セルの一部のみを狭い範囲で部分的に露光させる必要がある場合や、複雑な形状や立体構造を有する処理対象物に対して紫外線の照射を行う場合などに、好適に用いることができる。

20

【0099】

さらに、特定紫外線照射装置-1は、処理対象物、すなわち前記の液晶組成物注入セルに対する紫外線の照射強度、明るさ及び温度を、常に監視するとともに、それらが一定の範囲内に収まるように制御される構成となっている。具体的には、紫外線発光ダイオードから照射される紫外線の強度及び処理対象物の表面における明るさと温度を測定するセンサー「4」が、発光部「2」の近傍に配置されており、このセンサー「4」による計測値がフレキシブルコード「7」を介して、制御装置「5」に常時入力される。この制御装置「5」は演算回路を内蔵しており、センサー「4」からの計測値を受けて、処理対象物に対する紫外線の照射強度、明るさ及び温度を、一定の範囲内とするために必要な紫外線発光ダイオードの出力条件(供給電力の値ともいう。)を演算回路によって算出し、現行の

30

【0100】

なお、制御対象項目は、処理対象物、すなわち前記の液晶組成物注入セルの種類や性質などに応じて任意に選択することができ、紫外線の照射強度、明るさ及び温度のすべても制御することもでき、さらには、これらのなかの一つあるいは二つのみを制御することもできる。また、各制御対象項目の上限値や下限値についても、処理対象物の種類や性質などに応じて任意に選択することができる。

40

加えて、紫外線発光ダイオードの先端に、フォーカシングレンズを設置することもできる。この場合、紫外線の照射光を絞り込むことができ、微小範囲、例えば、1 μ m以下の紫外線の照射が可能となる。さらに、フォーカシングレンズを自由に制御することができるようにした場合は、その性能の範囲内で、紫外線の照射範囲を自在に変更することができる。

【0101】

図2に、上記とは別の特定紫外線照射装置の1つ(特定紫外線照射装置-2ともいう。)の構成図を示す。

図2に示されているとおり、特定紫外線照射装置-2は、所定の間隔を置いて上下二段に平行に配置された二つの発光部「2a」及び「2b」を有している。各発光部「2a」

50

及び「2b」においては、光源として、多数($n \times m$ 個)の紫外線発光ダイオードが、それぞれ水平方向へ格子状(n 行 $\times$ m 列)に整列配置されている。なお、特定紫外線照射装置-2は、各発光部「2a」及び「2b」において、紫外線発光ダイオードが、 n 行 $\times$ m 列の格子状に整列配置されているが、紫外線発光ダイオードが、千鳥状、放射状或いはハニカム状に配置された紫外線照射装置を用いることもできる。また、紫外線発光ダイオードの整列方向は、必ずしも水平方向である必要はなく、平面方向、すなわち、一つの平面或いは緩やかな曲面に沿って整列されていれば良い。具体的に例えば、垂直方向に整列された構造の紫外線照射装置であっても良い。

【0102】

加えて、これら紫外線発光ダイオードは、前記の特定紫外線照射装置-1と同様に、い

10

ずれも単波長の紫外線を発するものであり、液晶表示素子を作製するために必要な波長の紫外線を発するものである。

また、上部の発光部「2a」の紫外線発光ダイオードは、いずれも下向きに配置されており、電力供給部「3」よりケーブル「9a」を介して供給される電源電力を受けて発光し、目的の強度の紫外線をした方向へ照射できるようになっている。一方、下段の発光部「2b」の紫外線発光ダイオードは、いずれも上向きに配置されており、電力供給部「3」よりケーブル「9b」を介して供給される電源電力を受けて発光し、目的の強度の紫外線を上方向へ照射するように構成されている。このように、特定紫外線照射装置-2は、処理対象物、すなわち前記の液晶組成物注入セルに対して、面での紫外線の照射が可能であり、かつ、処理対象物の上面側と下面側を同時に紫外線の照射が可能になる。

20

【0103】

さらに、特定紫外線照射装置-2は、処理対象物、すなわち前記の液晶組成物注入セルに対する紫外線の照射強度、明るさ及び温度を常に監視するとともに、それらが一定の範囲内に収まるように制御される構成となっている。具体的には、紫外線発光ダイオードから照射される紫外線の強度及び処理対象物の表面における明るさと温度を測定するセンサー「4a」及び「4b」が、発光部「2a」及び「2b」の近傍に、それぞれ配置されており、このセンサー「4a」及び「4b」による計測値がケーブル「10a」及び「10b」を介して、制御装置「5」に常時入力される。この制御装置「5」は演算回路を内蔵しており、センサー「4a」及び「4b」からの計測値を受けて、処理対象物に対する紫外線の照射強度、明るさ及び温度を、一定の範囲内とするために必要な紫外線発光ダイオードの出力条件(供給電力の値ともいう。)を演算回路によって算出し、現行の出力条件との差をとって出力条件の補正値を算出する。この出力条件の補正値は、制御装置「5」から伝送路「8」を介して、電力供給部「3」へ伝達される。そして、電力供給部「3」は、伝達された補正値を受けて出力条件を変更する。その結果、紫外線の照射強度、明るさ及び温度を、一定の範囲内に収めることができる。

30

【0104】

なお、この特定紫外線照射装置-2においては、発光部「2a」及び「2b」に配置されているすべての紫外線発光ダイオードの出力(電力供給量ともいう。)を、それぞれ個別に調整することができる。また、センサー「4a」及び「4b」は、発光部「2a」及び「2b」に配置されている紫外線発光ダイオードの一つ一つに個別に対応しているため、すべての紫外線発光ダイオードの紫外線の照射強度、明るさ及び温度を、それぞれ個別に制御することができる。したがって、照射される紫外線の照射強度、明るさ及び処理対象物、すなわち前記の液晶組成物注入セルの表面温度のばらつきを無くすことができ、処理対象物表面のすべての領域に渡って均一に紫外線の照射を行うことができる。また、処理対象物の種類やその作製工程に応じて、あらかじめ、それぞれ適切な制御条件(プロファイルともいう。)を作成しておき、紫外線の照射を行う際にそれらを適用することで、処理対象物の特性や目的などに応じた最適な紫外線の照射環境を作ることができる。

40

【0105】

プロファイルの具体例としては、(1)すべての紫外線発光ダイオードの照射強度を100%とする (2)半数の紫外線発光ダイオードの照射強度を100%とし、残りの半

50

数の紫外線発光ダイオードの照射強度を50%とする (3) 全体の3分の1の紫外線発光ダイオードの照射強度を50%とし、残りの紫外線発光ダイオードの照射強度を25%とする などが挙げられる。

本発明の液晶表示素子を作製するためには、照射する紫外線の波長、照射強度、明るさ及び温度を制御することができることから、前記の特定紫外線照射装置 - 1 又は特定紫外線照射装置 - 2 を用いることが好ましい。特に好ましいのは、特定紫外線照射装置 - 2 を用いることである。

【0106】

また、特定紫外線照射装置 - 1 又は特定紫外線照射装置 - 2 を用いた際の紫外線発光ダイオードの紫外線の波長は、200～500nmが好ましく、より好ましくは、250～450nmである。特に好ましいのは、300～400nmである。また、紫外線発光ダイオードの照射強度は、0.1～150mW/cm²が好ましく、より好ましくは、1～100mW/cm²である。特に好ましいのは、1～40mW/cm²である。加えて、紫外線の照射時間は、1～600秒であることが好ましく、より好ましいのは、5～300秒である。特に好ましいのは、10～120秒である。

【0107】

また、特定紫外線照射装置 - 1 及び特定紫外線照射装置 - 2 を用いて紫外線を照射する際の処理対象物、すなわち前記の液晶組成物注入セルの表面温度は、0～100℃であることが好ましく、より好ましいのは、10～50℃である。特に好ましいのは、15～30℃である。

上記のように、特定の化合物を有する液晶組成物及び特定側鎖構造を有する重合体を含む液晶配向処理剤から得られた垂直液晶配向膜を用いることで、良好な光学特性、すなわち、電圧無印加時の透明性と電圧印加時の散乱特性が良好で、さらには、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い液晶表示素子を得ることができる。

【実施例】

【0108】

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。以下で用いる略語は以下のとおりである。

(特定側鎖型ジアミン)

A1: 1, 3 - ジアミノ - 4 - { 4 - (トランス - 4 - n - ヘプチルシクロヘキシル) フェノキシメチル } ベンゼン

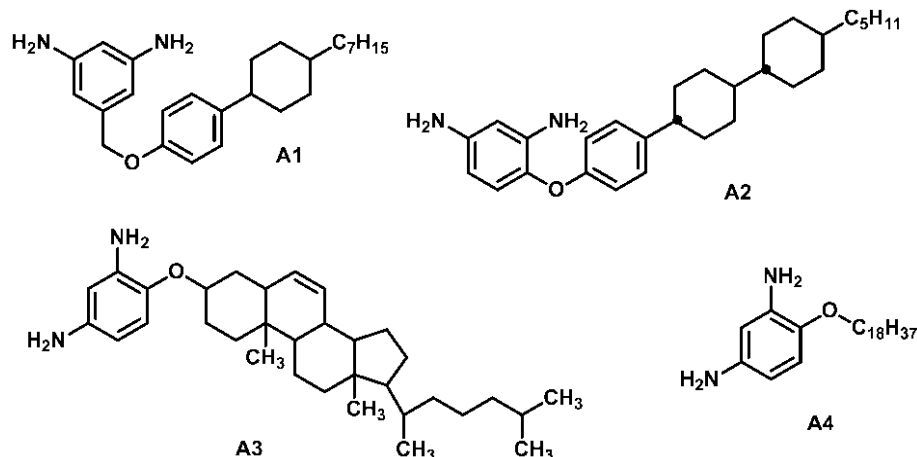
A2: 1, 3 - ジアミノ - 4 - { 4 - { トランス - 4 - (トランス - 4 - n - ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル } フェノキシ } ベンゼン

A3: 下記の式 [A3] で示されるジアミン

A4: 1, 3 - ジアミノ - 4 - オクタデシルオキシベンゼン

【0109】

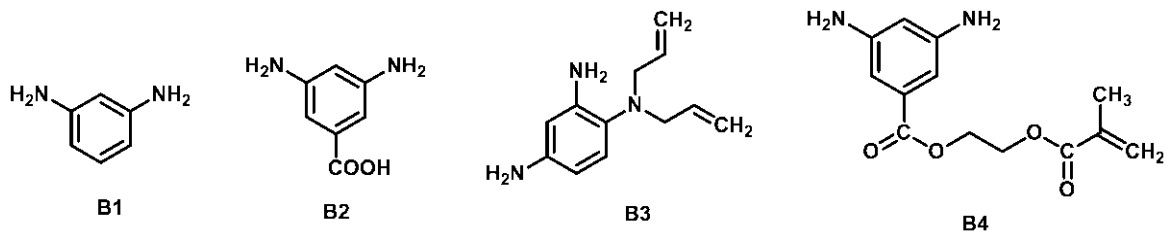
【化26】



(その他ジアミン)

【 0 1 1 0 】

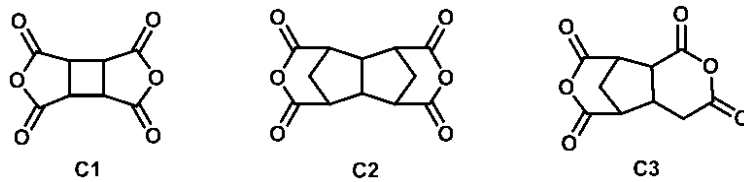
【 化 2 7 】



(テトラカルボン酸成分)

10

【 化 2 8 】



【 0 1 1 1 】

< ポリシロキサン系重合体を作製するためのモノマー >

D 1 : 下記の式 [D 1] で示されるアルコキシシランモノマー

D 2 : オクタデシルトリエトキシシラン

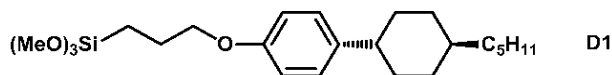
20

D 3 : 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

D 4 : 3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン

D 5 : テトラエトキシシラン

【 化 2 9 】

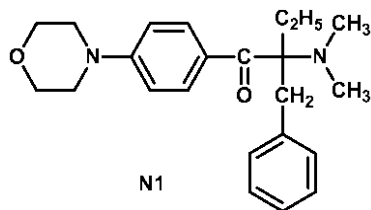


【 0 1 1 2 】

< 光ラジカル発生剤 >

【 化 3 0 】

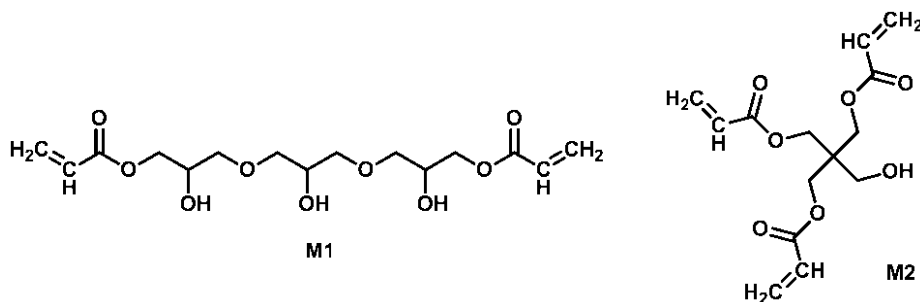
30



【 0 1 1 3 】

< 密着性化合物 >

【 化 3 1 】

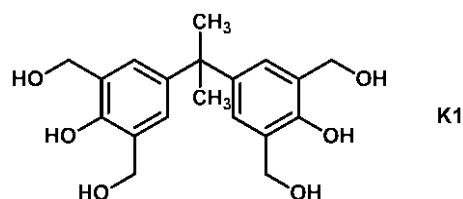


40

【 0 1 1 4 】

< 特定架橋性化合物 >

【化 3 2】



【 0 1 1 5 】

< 溶媒 >

NMP : N - メチル - 2 - ピロリドン NEP : N - エチル - 2 - ピロリドン

10

 γ - BL : γ - ブチロラクトン BCS : エチレングリコールモノブチルエーテル

PB : プロピレングリコールモノブチルエーテル PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

【 0 1 1 6 】

「ポリイミド系重合体の分子量測定」

常温ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 装置 (GPC - 101、昭和電工社製)、及びカラム (KD - 803, KD - 805、Shodex社製) を用いて、以下のようにして測定した。

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 ($\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$) が 30 mmol/L (リットル)、リン酸・無水結晶 (o - リン酸) が 30 mmol/L 、テトラヒドロフラン (THF) が 10 ml/L)

20

流速 : 1.0 ml/min

検量線作成用標準サンプル : TSK 標準ポリエチレンオキサイド (分子量 ; 約 900, 000、150,000、100,000 及び 30,000) (東ソー社製) 及びポリエチレングリコール (分子量 ; 約 12,000、4,000 及び 1,000) (ポリマーラボラトリー社製)

【 0 1 1 7 】

「ポリイミド系重合体のイミド化率の測定」

ポリイミド粉末 20 mg を NMR (核磁気共鳴) サンプル管 (NMR サンプリングチューブスタンダード, $\phi 5$ (草野科学社製)) に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド ($\text{DMSO}-d_6$, 0.05 質量% TMS (テトラメチルシラン) 混合品) (0.53 ml) を添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液を NMR 測定機 (JNW - ECA 500、日本電子データム社製) 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、 $9.5 \sim 10.0 \text{ ppm}$ 付近に現れるアミド酸の 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。

30

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

(x はアミド酸の 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、 α はポリアミド酸 (イミド化率が 0%) の場合におけるアミド酸の NH 基プロトン 1 個に対する基準プロトンの個数割合である。)

40

【 0 1 1 8 】

「ポリイミド系重合体の合成」

< 合成例 1 >

C2 (3.19 g , 12.8 mmol)、A1 (4.59 g , 11.6 mmol) 及び B2 (2.16 g , 14.2 mmol) を NMP (24.9 g) 中で混合し、 80°C で 5 時間反応させた後、C1 (2.50 g , 12.8 mmol) と NMP (12.4 g) を加え、 40°C で 8 時間反応させ、樹脂固形分濃度が 25 質量% のポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液 (30.0 g) に、NMP を加え 6 質量% に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (3.85 g) 及びピリジン (2.40 g) を加え、 50°C で

50

2時間反応させた。この反応溶液をメタノール(460ml)中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100で減圧乾燥しポリイミド粉末(1)を得た。このポリイミドのイミド化率は56%であり、Mn(数平均分子量ともいう。)は19,200、Mw(重量平均分子量ともいう。)は56,900であった。

【0119】

<合成例2>

C2(1.12g, 4.46mmol)、A2(3.91g, 9.04mmol)、B2(1.72g, 11.3mmol)及びB3(0.46g, 2.26mmol)をNEP(21.4g)中で混合し、80で5時間反応させた後、C1(3.50g, 17.9mmol)とNEP(10.7g)を加え、40で6時間反応させ、樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液(2)を得た。このポリアミド酸のMnは20,900、Mwは63,900であった。

【0120】

<合成例3>

C2(1.91g, 7.65mmol)、A3(3.18g, 6.46mmol)、B1(0.28g, 2.58mmol)及びB2(2.55g, 16.8mmol)をNMP(22.9g)中で混合し、80で5時間反応させた後、C1(3.50g, 17.9mmol)とNMP(11.4g)を加え、40で6時間反応させ、樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液(30.5g)に、NMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(3.95g)及びピリジン(2.45g)を加え、60で3時間反応させた。この反応溶液をメタノール(460ml)中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100で減圧乾燥しポリイミド粉末(3)を得た。このポリイミドのイミド化率は58%であり、Mnは17,100、Mwは49,800であった。

【0121】

<合成例4>

C3(4.75g, 21.2mmol)、A1(4.23g, 10.7mmol)及びB2(1.63g, 10.7mmol)をNMP(31.9g)中で混合し、40で10時間反応させ、樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液(30.0g)にNMPを加え、6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(3.75g)及びピリジン(2.50g)を加え、50で2.5時間反応させた。この反応溶液をメタノール(460ml)中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100で減圧乾燥しポリイミド粉末(4)を得た。このポリイミドのイミド化率は51%であり、Mnは16,100、Mwは45,900であった。

【0122】

<合成例5>

C3(4.50g, 20.1mmol)、A3(3.76g, 7.63mmol)及びB2(2.71g, 17.8mmol)をNMP(23.9g)中で混合し、80で6時間反応させた後、C1(0.98g, 5.02mmol)とNMP(12.0g)を加え、40で6時間反応させ、樹脂固形分濃度が25質量%のポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液(30.0g)に、NMPを加え6質量%に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸(3.80g)及びピリジン(2.45g)を加え、500で2.5時間反応させた。この反応溶液をメタノール(460ml)中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100で減圧乾燥しポリイミド粉末(5)を得た。このポリイミドのイミド化率は56%であり、Mnは15,800、Mwは47,100であった。

【0123】

<合成例6>

10

20

30

40

50

C 2 (3 . 1 9 g , 1 2 . 8 m m o l)、A 4 (4 . 3 8 g , 1 1 . 6 m m o l) 及び B 2 (2 . 1 6 g , 1 4 . 2 m m o l) を N M P (2 4 . 5 g) 中で混合し、8 0 で 5 時間反応させた後、C 1 (2 . 5 0 g , 1 2 . 8 m m o l) と N M P (1 2 . 2 g) を加え、4 0 で 8 時間反応させ、樹脂固形分濃度が 2 5 質量% のポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液 (3 0 . 0 g) に、N M P を加え 6 質量% に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (3 . 8 5 g) 及びピリジン (2 . 4 5 g) を加え、5 0 で 2 時間反応させた。この反応溶液をメタノール (4 6 0 m l) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、1 0 0 で減圧乾燥しポリイミド粉末 (6) を得た。このポリイミドのイミド化率は 5 5 % であり、M n は 1 8 , 5 0 0、M w は 5 6 , 1 0 0 であった。

10

【 0 1 2 4 】

< 合成例 7 >

C 2 (3 . 1 3 g , 1 2 . 5 m m o l)、A 1 (4 . 9 9 g , 1 2 . 7 m m o l)、B 2 (1 . 1 6 g , 7 . 5 9 m m o l) 及び B 4 (1 . 3 4 g , 5 . 0 6 m m o l) を N M P (2 6 . 1 g) 中で混合し、5 0 で 8 時間反応させた後、C 1 (2 . 4 5 g , 1 2 . 5 m m o l) と N M P (1 3 . 1 g) を加え、4 0 で 8 時間反応させ、樹脂固形分濃度が 2 5 質量% のポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液 (3 0 . 0 g) に、N M P を加え 6 質量% に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (2 . 5 5 g) 及びピリジン (2 . 4 0 g) を加え、5 0 で 2 . 5 時間反応させた。この反応溶液をメタノール (4 6 0 m l) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、6 0 で減圧乾燥しポリイミド粉末 (7) を得た。このポリイミドのイミド化率は 5 0 % であり、M n は 1 5 , 5 0 0、M w は 4 8 , 9 0 0 であった。

20

【 0 1 2 5 】

< 合成例 8 >

C 2 (3 . 2 5 g , 1 3 . 0 m m o l) 及び B 2 (4 . 0 1 g , 2 6 . 3 m m o l) を N M P (1 9 . 6 g) 中で混合し、8 0 で 1 時間反応させた後、C 1 (2 . 5 5 g , 1 3 . 0 m m o l) と N M P (9 . 8 1 g) を加え、4 0 で 8 時間反応させ、樹脂固形分濃度が 2 5 質量% のポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液 (3 0 . 0 g) に、N M P を加え 6 質量% に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸 (3 . 7 0 g) 及びピリジン (2 . 4 0 g) を加え、5 0 で 2 時間反応させた。この反応溶液をメタノール (4 6 0 m l) 中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、1 0 0 で減圧乾燥しポリイミド粉末 (8) を得た。このポリイミドのイミド化率は 5 7 % であり、M n は 2 1 , 9 0 0、M w は 6 0 , 8 0 0 であった。

30

合成例で得られたポリイミド系重合体を表 1 に示す。表中 * 1 は、ポリアミド酸を表す。

【 0 1 2 6 】

【表 1】

合成例	重合体成分	テトラカルボン酸成分	ジアミン成分		イミド化率 (%)
			特定側鎖型ジアミン	その他ジアミン	
1	ポリイミド粉末 (1)	C1 (2.50g, 12.8mmol) C2 (3.19g, 12.8mmol)	A1 (4.59g, 11.6mmol)	B2 (2.16g, 14.2mmol)	56
2	ポリアミド酸溶液 (2)	C1 (3.50g, 17.9mmol) C2 (1.12g, 4.46mmol)	A2 (3.91g, 9.04mmol)	B2 (1.72g, 11.3mmol) B3 (0.46g, 2.26mmol)	*1
3	ポリイミド粉末 (3)	C1 (3.50g, 17.9mmol) C2 (1.91g, 7.65mmol)	A3 (3.18g, 6.46mmol)	B1 (0.28g, 2.58mmol) B2 (2.55g, 16.8mmol)	58
4	ポリイミド粉末 (4)	C3 (4.75g, 21.2mmol)	A1 (4.23g, 10.7mmol)	B2 (1.63g, 10.7mmol)	51
5	ポリイミド粉末 (5)	C1 (0.98g, 5.02mmol) C3 (4.50g, 20.1mmol)	A3 (3.76g, 7.63mmol)	B2 (2.71g, 17.8mmol)	56
6	ポリイミド粉末 (6)	C1 (2.50g, 12.8mmol) C2 (3.19g, 12.8mmol)	A4 (4.38g, 11.6mmol)	B2 (2.16g, 14.2mmol)	55
7	ポリイミド粉末 (7)	C1 (2.45g, 12.5mmol) C2 (3.13g, 12.5mmol)	A1 (4.99g, 12.7mmol)	B2 (1.16g, 7.59mmol) B4 (1.34g, 5.06mmol)	50
8	ポリイミド粉末 (8)	C1 (2.55g, 13.0mmol) C2 (3.25g, 13.0mmol)	—	B2 (4.01g, 26.3mmol)	57

10

20

【0127】

「ポリシロキサン系重合体の合成」

<合成例 9>

温度計及び還流管を備え付けた 200 ml の四つ口反応フラスコ中で、PGME (28 . 3 g)、D1 (4 . 10 g)、D3 (7 . 45 g) 及び D5 (32 . 5 g) を混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、あらかじめ PGME (14 . 2 g)、水 (10 . 8 g) 及び触媒として稀酸 (0 . 70 g) を混合して調製しておいた溶液を、25 にて 30 分かけて滴下し、さらに 25 にて 30 分間攪拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して 30 分間還流させた後、予め調製しておいた D4 の含有量が 92 質量% のメタノール溶液 (1 . 20 g) と PGME (0 . 90 g) の混合溶液を加えた。さらに 30 分間還流させた後、放冷して SiO₂ 換算濃度が 12 質量% のポリシロキサン溶液 (1) を得た。

30

【0128】

<合成例 10>

温度計及び還流管を備え付けた 200 ml の四つ口反応フラスコ中で、PGME (29 . 2 g)、D1 (4 . 10 g) 及び D5 (38 . 8 g) を混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、あらかじめ PGME (14 . 6 g)、水 (10 . 8 g) 及び触媒として稀酸 (0 . 50 g) を混合して調製しておいた溶液を、25 にて 30 分かけて滴下し、さらに 25 にて 30 分間攪拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して 30 分間還流させた後、予め調製しておいた D4 の含有量 92 質量% のメタノール溶液 (1 . 20 g) と PGME (0 . 90 g) の混合溶液を加えた。さらに 30 分間還流させた後、放冷して SiO₂ 換算濃度が 12 質量% のポリシロキサン溶液 (2) を得た。

40

【0129】

<合成例 11>

温度計及び還流管を備え付けた 200 ml の四つ口反応フラスコ中で、PGME (28 . 3 g)、D2 (4 . 07 g)、D3 (7 . 45 g) 及び D5 (32 . 5 g) を混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製。この溶液に、あらかじめ PGME (14 . 2

50

g)、水(10.8g)及び触媒として稀酸(0.70g)を混合して調製しておいた溶液を、25℃にて30分かけて滴下し、さらに25℃にて30分間攪拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して30分間還流させた後、予め調製しておいたD4の含有量が92質量%のメタノール溶液(1.20g)とPGME(0.90g)の混合溶液を加えた。さらに30分間還流させた後、放冷してSiO₂換算濃度が12質量%のポリシロキサン溶液(3)を得た。

合成例で得られたポリシロキサン系重合体(ポリシロキサン溶液)を表2に示す。

【0130】

【表2】

合成例	重合体成分	アルコキシシラン成分		
		特定側鎖構造を有する式[A1]で示されるアルコキシシランモノマー	式[A2]で示されるアルコキシシランモノマー	式[A3]で示されるアルコキシシランモノマー
9	ポリシロキサン溶液(1)	D1(4.10g)	D3(7.45g), D4(1.10g)	D5(32.5g)
10	ポリシロキサン溶液(2)	D1(4.10g)	D4(1.10g)	D5(38.8g)
11	ポリシロキサン溶液(3)	D2(4.07g)	D3(7.45g), D4(1.10g)	D5(32.5g)

10

20

【0131】

「液晶配向処理剤の製造」

<合成例12>

合成例1で得られたポリイミド粉末(1)(1.50g)に、γ-BL(3.60g)及びPGME(32.4g)を加え、70℃にて24時間攪拌して溶解させ、液晶配向処理剤(1)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0132】

<合成例13>

合成例1で得られたポリイミド粉末(1)(1.50g)に、γ-BL(3.60g)及びPGME(32.4g)を加え、70℃にて24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、N1(0.045g)、M1(0.30g)及びK1(0.15g)を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤(2)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0133】

<合成例14>

合成例1で得られたポリイミド粉末(1)(1.55g)に、NMP(22.3g)、BCS(3.70g)及びPB(11.2g)を加え、70℃にて24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、N1(0.078g)、M2(0.47g)及びK1(0.078g)を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤(3)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0134】

<合成例15>

合成例2で得られたポリアミド酸溶液(2)(7.50g)に、NEP(21.4g)、BCS(9.00g)及びPB(9.00g)を加え、50℃にて24時間攪拌して溶解させた。この溶液に、N1(0.056g)、M1(0.28g)及びK1(0.19g)を加え、25℃で2時間攪拌して、液晶配向処理剤(4)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

30

40

50

【 0 1 3 5 】

< 合成例 1 6 >

合成例 3 で得られたポリイミド粉末 (3) (1 . 5 0 g) に、 γ - B L (1 . 8 0 g) 及び P G M E (3 4 . 2 g) を加え、7 0 にて 2 4 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、N 1 (0 . 0 3 g)、M 1 (0 . 4 5 g) 及び K 1 (0 . 1 1 g) を加え、2 5 で 2 時間攪拌して、液晶配向処理剤 (5) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【 0 1 3 6 】

< 合成例 1 7 >

合成例 4 で得られたポリイミド粉末 (4) (1 . 6 0 g) に、N E P (1 . 9 3 g)、 γ - B L (3 . 8 7 g) 及び P G M E (3 2 . 6 g) を加え、7 0 にて 2 4 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、N 1 (0 . 0 1 6 g)、M 2 (0 . 1 6 g) 及び K 1 (0 . 0 8 g) を加え、2 5 で 2 時間攪拌して、液晶配向処理剤 (6) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

10

【 0 1 3 7 】

< 合成例 1 8 >

合成例 5 で得られたポリイミド粉末 (5) (1 . 5 5 g) に、 γ - B L (3 . 7 0 g) 及び P G M E (3 3 . 5 g) を加え、7 0 にて 2 4 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、N 1 (0 . 0 4 7 g)、M 1 (0 . 3 1 g) 及び K 1 (0 . 1 6 g) を加え、2 5 で 2 時間攪拌して、液晶配向処理剤 (7) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

20

【 0 1 3 8 】

< 合成例 1 9 >

合成例 6 で得られたポリイミド粉末 (6) (1 . 5 0 g) に、 γ - B L (3 . 6 0 g) 及び P G M E (3 2 . 4 g) を加え、7 0 にて 2 4 時間攪拌して溶解させ、液晶配向処理剤 (8) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【 0 1 3 9 】

< 合成例 2 0 >

合成例 7 で得られたポリイミド粉末 (7) (1 . 6 0 g) に、 γ - B L (3 . 8 0 g) 及び P G M E (3 4 . 6 g) を加え、5 0 にて 2 4 時間攪拌して溶解させた。この溶液に、N 1 (0 . 0 8 g)、M 2 (0 . 3 2 g) 及び K 1 (0 . 0 8 g) を加え、2 5 で 2 時間攪拌して、液晶配向処理剤 (9) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

30

【 0 1 4 0 】

< 合成例 2 1 >

合成例 8 で得られたポリイミド粉末 (8) (1 . 5 0 g) に、 γ - B L (3 . 6 0 g) 及び P G M E (3 2 . 4 g) を加え、7 0 にて 2 4 時間攪拌して溶解させ、液晶配向処理剤 (1 0) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

40

【 0 1 4 1 】

< 合成例 2 2 >

合成例 9 で得られたポリシロキサン溶液 (1) (1 2 . 5 g) に、B C S (1 . 8 0 g)、P B (3 . 6 0 g) 及び P G M E (1 9 . 6 g) を加え、2 5 で 5 時間攪拌して、液晶配向処理剤 (1 1) を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【 0 1 4 2 】

< 合成例 2 3 >

合成例 9 で得られたポリシロキサン溶液 (1) (1 2 . 5 g) に、P B (3 . 6 0 g)、P G M E (2 1 . 4 g)、N 1 (0 . 0 7 5 g)、M 1 (0 . 1 5 g) 及び K 1 (0 .

50

0.75 g)を加え、25℃で5時間攪拌して、液晶配向処理剤(12)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0143】

<合成例24>

合成例9で得られたポリシロキサン溶液(1)(13.0 g)に、BCS(11.2 g)、PB(11.2 g)、PGME(3.50 g)、N1(0.078 g)、M1(0.078 g)及びK1(0.016 g)を加え、25℃で5時間攪拌して、液晶配向処理剤(13)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0144】

10

<合成例25>

合成例10で得られたポリシロキサン溶液(2)(13.0 g)に、PB(1.90 g)、PGME(24.1 g)、N1(0.047 g)、M2(0.047 g)及びK1(0.016 g)を加え、25℃で5時間攪拌して、液晶配向処理剤(14)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

【0145】

<合成例26>

合成例11で得られたポリシロキサン溶液(3)(13.0 g)に、BCS(1.90 g)、PB(3.70 g)及びPGME(20.4 g)を加え、25℃で5時間攪拌して、液晶配向処理剤(15)を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

20

合成例12～26で得られた液晶配向処理剤を表3及び表4に示す。

なお、表3及び表4中において、液晶配向処理剤に添加される、特定発生剤、特定密着性化合物、及び特定架橋性化合物についての括弧内の数値は、それぞれの特定重合体100質量部に対する含有量を示す。

【0146】

【表 3】

合成例	液晶配向処理剤	特定重合体	その他重合体	特定発生剤	特定密着性化合物	特定架橋性化合物
12	(1)	ポリイミド粉末 (1)	—	—	—	—
13	(2)	ポリイミド粉末 (1)	—	N1(3)	M1(20)	K1(10)
14	(3)	ポリイミド粉末 (1)	—	N1(5)	M2(30)	K1(5)
15	(4)	ポリアミド酸溶 液(2)	—	N1(3)	M1(15)	K1(10)
16	(5)	ポリイミド粉末 (3)	—	N1(2)	M1(30)	K1(7)
17	(6)	ポリイミド粉末 (4)	—	N1(1)	M2(10)	K1(5)
18	(7)	ポリイミド粉末 (5)	—	N1(3)	M1(20)	K1(10)
19	(8)	ポリイミド粉末 (6)	—	—	—	—
20	(9)	ポリイミド粉末 (7)	—	N1(5)	M2(20)	K1(5)
21	(10)	—	ポリイミド粉末 (8)	—	—	—

【 0 1 4 7 】

【表 4】

合成例	液晶配向処理剤	特定重合体	その他重合体	特定発生剤	特定密着性化合物	特定架橋性化合物
22	(11)	ポリシロキサン 溶液(1)	—	—	—	—
23	(12)	ポリシロキサン 溶液(1)	—	N1(5)	M1(10)	K1(5)
24	(13)	ポリシロキサン 溶液(1)	—	N1(5)	M1(5)	K1(1)
25	(14)	ポリシロキサン 溶液(2)	—	N1(3)	M2(3)	K1(1)
26	(15)	ポリシロキサン 溶液(3)	—	—	—	—

【 0 1 4 8 】

「液晶組成物の作製」

(液晶組成物(1)の作製)

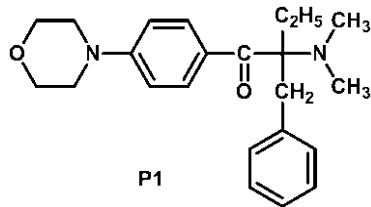
ロックタイト 3736 (ヘンケル社製) (液体全量基準で、脂肪族ウレタンアクリレート: 38質量%, イソボルニルアクリレート: 36質量%, アクリレートエステル: 9質量%, ヒドロキシエチルメタクリレート: 9質量%, 重合開始剤: 5質量%、及び有機リン酸化合物: 3質量%からなる液体) (0.75g) と、1,9-ノナンジオールジメタクリレート (0.75g) とを混合した。得られた混合液 (1.50g) と液晶 (MLC-6608、メルク社製) (2.79g) とを混合して、液晶組成物 (1) を得た。

【 0 1 4 9 】

(液晶組成物(2)の作製)

液晶(MLC-6608、メルク社製)(1.25g)、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート(1.25g)、トリメチロールプロパントリメタクリレート(0.625g)及び下記の式[P1]で示される感光剤(0.013g)を混合し、液晶組成物(2)を得た。

【化33】



10

【 0 1 5 0 】

「液晶表示素子の作製及び液晶配向性の評価(ガラス基板)」

合成例で得られた液晶配向処理剤を、細孔径1 μ mのメンブランフィルタで加圧濾過し、液晶表示素子の作製を行った。具体的には、この液晶配向処理剤を、純水及びIPA(イソプロピルアルコール)で洗浄した100 $\times$ 100mmのITO電極付きガラス基板(縦:100mm、横:100mm、厚さ:0.7mm)のITO面上にスピンコートし、ホットプレート上にて100 $^{\circ}$ Cで5分間、熱循環型クリーンオープンにて210 $^{\circ}$ Cで30分間加熱処理をして、膜厚が100nmの垂直液晶配向膜付きのITO基板を得た。得られた垂直液晶配向膜付きのITO基板を2枚用意し、その一方の基板の垂直液晶配向膜面に、厚さ6 μ mのスペーサーを塗布した。その後、その基板のスペーサーを塗布した垂直液晶配向膜面に、ODF法にて前記の液晶組成物を滴下し、次いで、他方の基板の垂直液晶配向膜界面が向き合うように貼り合わせを行い、処理前の液晶表示素子を得た。

20

【 0 1 5 1 】

この処理前の液晶表示素子に、前記の図2で示される紫外線発光ダイオードを光源に持つ特定紫外線照射装置(特定紫外線照射装置ともいう)を用いて紫外線を照射した。具体的には、紫外線発光ダイオードの光源の波長が365nmであり、紫外線の強度が15mW/cm²、照射時間が60秒、さらに基板表面の温度を20 $^{\circ}$ Cに制御した。

30

これにより、液晶表示素子(リバース型素子)を得た。

この液晶表示素子を用いて、液晶配向性の評価を行った。液晶配向性は、本素子を偏光顕微鏡(ECLIPSE E600WPOL、ニコン社製)で観察し、液晶が垂直に配向しているかどうかを確認した。具体的には、液晶が垂直に配向しているものを、本評価に優れるとした(表5及び表6中の良好表示)とした。

【 0 1 5 2 】

「液晶表示素子の作製及び液晶配向性の評価(プラスチック基板)」

合成例で得られた液晶配向処理剤を、細孔径1 μ mのメンブランフィルタで加圧濾過し、液晶表示素子の作製を行った。具体的には、この液晶配向処理剤を、純水で洗浄した150 $\times$ 150mmのITO電極付きPET(ポリエチレンテレフタレート)基板(縦:150mm、横:150mm、厚さ:0.2mm)のITO面上にバーコーターにて塗布をし、ホットプレート上にて100 $^{\circ}$ Cで5分間、熱循環型クリーンオープンにて120 $^{\circ}$ Cで2分間加熱処理をして、膜厚が100nmの垂直液晶配向膜付きのITO基板を得た。得られた垂直液晶配向膜付きのITO基板を2枚用意し、その一方の基板の垂直液晶配向膜面に、厚さ6 μ mのスペーサーを塗布した。その後、その基板のスペーサーを塗布した垂直液晶配向膜面に、ODF法にて前記の液晶組成物を滴下し、次いで、他方の基板の垂直液晶配向膜界面が向き合うように貼り合わせを行い、処理前の液晶表示素子を得た。

40

【 0 1 5 3 】

この処理前の液晶表示素子に、前記の図2で示される紫外線発光ダイオードを光源に持つ特定紫外線照射装置を用いて、紫外線を照射した。具体的には、紫外線発光ダイオード

50

の光源の波長が365nmであり、紫外線の強度が15mW/cm²、照射時間が60秒、さらに基板表面の温度を20℃に制御した。

また、一部の実施例においては、得られた処理前の液晶表示素子に、メタルハライドランプを光源に持つ紫外線照射装置（メタルハライドランプ型紫外線照射装置ともいう）を用いて、紫外線の照射を行った。具体的には、紫外線の強度が30mW/cm²、350nm以下の波長をカットするようなカットフィルターを介して紫外線を照射した（照射時間は30秒）。その際、基板表面の温度は制御しなかった（およそ30℃まで温度上昇することを確認した）。

これにより、液晶表示素子（リバース型素子）を得た。

【0154】

10

この液晶表示素子を用いて、液晶配向性の評価を行った。液晶配向性は、本素子を偏光顕微鏡（ECLIPSE E600WPOL、ニコン社製）で観察し、液晶が垂直に配向しているかどうかを確認した。具体的には、液晶が垂直に配向しているものを、本評価に優れるとした（表5～表7中の良好表示）。

【0155】

「光学特性（透明性と散乱特性）の評価（ガラス基板）」

電圧無印加時の透明性の評価は、電圧無印加状態での液晶表示素子（ガラス基板）のヘーズ（HAZEともいう）を測定することで行った。具体的には、測定装置に分光式ヘーズメータ（TC-1800H、東京電色社製）を用いて、HAZEの測定を行った。評価は、HAZEが低いものほど、透明性に優れるとした（表5及び表6中にHAZEの値を示した）。

20

電圧印加時の散乱特性の評価は、液晶表示素子（ガラス基板）に、交流駆動で30Vを印加し、上記と同様の条件で、HAZEを測定することで行った。評価は、HAZEが高いものほど、散乱特性に優れるとした（表5及び表6中にHAZEの値を示した）。

【0156】

「光学特性（透明性と散乱特性）の評価（プラスチック基板）」

電圧無印加時の透明性の評価は、電圧無印加状態での液晶表示素子（プラスチック基板）のヘーズ（HAZEともいう）を測定することで行った。具体的には、上記と同様の条件でHAZEを測定し、HAZEが低いものほど、透明性に優れるとした（表5～表7中にHAZEの値を示した）。

30

電圧印加時の散乱特性の評価は、上記と同様の条件でHAZEを測定し、HAZEが高いものほど、散乱特性に優れるとした（表5～表7中にHAZEの値を示した）。

【0157】

「液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の評価（ガラス基板）」

液晶表示素子（ガラス基板）を、温度80℃、湿度90%RHの高温高湿槽内に120時間保管し、当該液晶表示素子（ガラス基板）内の気泡の有無及び素子の剥離を確認した。その際、本素子内に気泡が見られずに素子の剥離（液晶層と垂直液晶配向膜とが剥がれている状態）が起こっていないものを、本評価に優れるとした（表5及び表6中の良好表示）。

【0158】

40

「液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の評価（プラスチック基板）」

液晶表示素子（プラスチック基板）を、温度80℃、湿度90%RHの高温高湿槽内に120時間保管し、当該液晶表示素子（プラスチック基板）内の気泡の有無及び素子の剥離を確認した。その際、本素子内に気泡が見られずに素子の剥離（液晶層と垂直液晶配向膜とが剥がれている状態）が起こっていないものを、本評価に優れるとした（表5～表7中の良好表示）。

【0159】

<実施例1～18、及び比較例1～5>

下記の表5、表6、及び表7に示されるように、上記合成例でそれぞれ得られた液晶配向処理剤（1）～（15）のいずれかと、前記の液晶組成物（1）又は（2）を用い、ま

50

た、紫外線照射装置として、特定紫外線照射装置又はメタルハライド型紫外線照射装置を用いて、前記した液晶表示素子の作製及び液晶配向性の評価、光学特性（透明性と散乱特性）の評価、及び液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の評価を行った。

なお、実施例 1～4、7、9～16、及び 18 は、プラスチック基板の素子で行い、一方、比較例 1～5、実施例 5、6、8、及び 17 は、ガラス基板の素子で行った。これらの評価の結果を表 5、表 6、及び表 7 にまとめて示した。

また、実施例 1、3、10、11、13、15、及び 18 における、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の評価では、前記の標準試験とともに強調試験として、温度 80℃、湿度 90%RH の高温高湿槽内に 192 時間保管した際の評価も行った（その他の条件は、前記条件と同様）。その結果、実施例 3、11 及び 15 では、素子内に気泡が見られなかったが、実施例 1 及び 13 では、素子内に少量の気泡が見られ、実施例 10 及び 18 では、素子内に多くの気泡が見られた。

【0160】

【表 5】

実施例	液晶配向処理剤	液晶組成物	紫外線照射装置	液晶配向性	光学特性 (HAZE (%))		液晶層と垂直液晶配向膜との密着性(標準試験／強調試験)
					透明性 (電圧無印加)	散乱特性 (電圧印加)	
1	(1)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	13.1	90.0	良好／*1
2	(1)	(1)	メタルハライドランプ型紫外線照射装置	良好	15.2	87.2	良好／－
3	(2)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	12.3	90.5	良好／良好
4	(2)	(1)	メタルハライドランプ型紫外線照射装置	良好	14.7	88.0	良好／－
5	(3)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	11.7	89.7	良好／－
6	(4)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	12.4	89.4	良好／－
7	(5)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	14.2	86.8	良好／－
8	(6)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	11.5	90.0	良好／－
9	(7)	(1)	メタルハライドランプ型紫外線照射装置	良好	15.6	88.4	良好／－

【0161】

【表 6】

実施例	液晶配向処理剤	液晶組成物	紫外線照射装置	液晶配向性	光学特性 (HAZE (%))		液晶層と垂直液晶配向膜との密着性(標準試験／強調試験)
					透明性 (電圧無印加)	散乱特性 (電圧印加)	
10	(8)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	15.1	88.8	良好／*2
11	(9)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	12.0	91.2	良好／良好
12	(9)	(1)	メタルハライドランプ型紫外線照射装置	良好	14.2	88.8	良好／－
13	(11)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	12.7	90.1	良好／*1
14	(11)	(1)	メタルハライドランプ型紫外線照射装置	良好	15.1	87.4	良好／－
15	(12)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	12.4	90.5	良好／良好
16	(13)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	12.3	90.6	良好／－
17	(14)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	12.1	91.0	良好／－
18	(15)	(1)	特定紫外線照射装置	良好	15.4	88.0	良好／*2

【 0 1 6 2 】

【表 7】

比較例	液晶配向処理剤	液晶組成物	紫外線照射装置	液晶配向性	光学特性 (HAZE (%))		液晶層と垂直液晶配向膜との密着性(標準試験／強調試験)
					透明性 (電圧無印加)	散乱特性 (電圧印加)	
1	(10)	(1)	特定紫外線照射装置	*3	*3	*3	*3／－
2	(1)	(2)	特定紫外線照射装置	良好	19.4	83.0	*1／－
3	(1)	(2)	メタルハライドランプ型紫外線照射装置	良好	23.1	76.1	*1／－
4	(11)	(2)	特定紫外線照射装置	良好	19.6	82.5	*1／－
5	(11)	(2)	メタルハライドランプ型紫外線照射装置	良好	23.6	75.4	*1／－

* 1 : 素子内に、少量の気泡が見られた。

* 2 : 素子内に、多くの気泡が見られた。

* 3 : 液晶が垂直に配向していなかった。

【 0 1 6 3 】

上記からわかるように、実施例の液晶表示素子は、比較例に比べて、良好な光学特性、すなわち、電圧無印加時の透明性と電圧印加時の散乱特性が良好で、さらには、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い液晶表示素子となった。

特に、本発明における液晶組成物である液晶組成物 (1) を用いた実施例は、液晶組成物 (2) を用いた比較例に比べて、光学特性、すなわち、電圧無印加時の H A Z E が低く、電圧印加時の H A Z E が高かった。また、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性に関して、実施例は、比較例と比べて、優れていた。具体的には、同一条件での比較において、実施例 1 と比較例 2、実施例 2 と比較例 3、実施例 1 3 と比較例 4、及び実施例 1 4 と比較例 5 との比較である。

10

【 0 1 6 4 】

また、特定側鎖構造の中で、前記式 [1 - 1] を用いた場合は、式 [1 - 2] を用いた場合に比べて、液晶表示素子の光学特性、特に、電圧無印加時の透明性が、より良好になる結果が得られた。さらには、液晶層と垂直液晶配向膜層との密着性にも優れる結果となった。具体的には、同一条件での比較において (液晶層と垂直液晶配向膜との密着性は強調試験での比較)、実施例 1 と実施例 1 0、及び実施例 1 3 と実施例 1 8 との比較である。

さらに、液晶配向処理剤に、特定発生剤、特定密着性化合物及び特定架橋性化合物を導入すると、それらを導入していない場合に比べて、液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が、より改善することもわかった。具体的には、強調試験における同一条件での比較において、実施例 1 と実施例 3、及び実施例 1 3 と実施例 1 5 との比較である。

20

【 0 1 6 5 】

加えて、紫外線照射装置に、紫外線発光ダイオードを光源に用いた特定紫外線照射装置を用いた場合は、メタルハライドランプを光源に用いたメタルハライドランプ型紫外線照射装置を用いた場合に比べて、光学特性、すなわち、電圧無印加時の H A Z E が低く、電圧印加時の H A Z E が高かった。具体的には、実施例 1 と実施例 2、実施例 3 と実施例 4、実施例 1 1 と実施例 1 2、及び実施例 1 3 と実施例 1 4 との比較である。

30

【産業上の利用可能性】

【 0 1 6 6 】

本発明の液晶表示素子 (本素子) は、表示を目的とする液晶ディスプレイや、光の透過と遮断を制御する調光窓や光シャッター素子などに好適に利用することができる。その際、この液晶表示素子の基板には、プラスチック基板やフィルムを用いることができる。

【 0 1 6 7 】

本素子は、自動車、鉄道及び航空機などの輸送機器や輸送機械に用いる液晶表示素子、具体的には、光の透過と遮断を制御する調光窓やルームミラーに用いる光シャッター素子などに好適に用いることができる。特に、本素子は、電圧無印加時の透明性と電圧印加時の散乱特性が良好であることから、本素子を乗り物のガラス窓に使用した場合は、従来のリバース型素子を使用した場合に比べて、夜間時における光の取り入れ効率が高く、さらに、外光からの眩しさを防ぐ効果も高くなる。そのため、乗り物を運転する際の安全性や乗車時の快適性を、より改善することが可能となる。また、本素子をフィルムで作製し、それを乗り物のガラス窓に貼って使用する場合、従来のリバース型素子に比べて素子の信頼性が高くなる。すなわち、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が低いことが要因の不良や劣化が起こりにくくなる。

40

【 0 1 6 8 】

加えて、本素子は、LCD (Liquid Crystal Display) やOLED (Organic Light - emitting Diode) ディスプレイなどのディスプレイ装置の導光板やこれらディスプレイを用いた透明ディスプレイの裏板に用いることもできる。具体的には、透明ディスプレ

50

イの裏板に用いる場合、例えば、透明ディスプレイと本素子とを合わせて透明ディスプレイ上で画面表示を行う場合に、その背面からの光の入り込みを本素子で抑制するために用いることができる。その際、本素子は、透明ディスプレイ上で画面表示を行う際に電圧印加された散乱状態となり、画面表示を鮮明にすることができ、画面表示が終わった後には、電圧が無印加の透明状態となる。

なお、2014年6月25日に出願された日本特許出願2014-130409号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

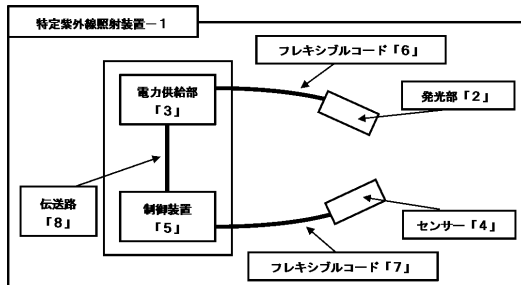
【符号の説明】

【0169】

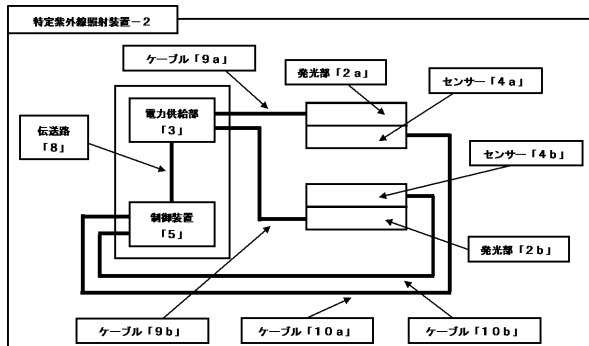
「2」：発光部 「3」：電力供給部 「4」：センサー 「5」：制御装置
「6」, 「7」：フレキシブルコード 「8」：伝送路 「2a」, 「2b」：発光部
「3」：電力供給部 「4a」, 「4b」：センサー 「5」：制御装置
「8」：伝送路 「9a」, 「9b」：ケーブル 「10a」, 「10b」：ケーブル

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 三木 徳俊
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
- (72)発明者 大村 浩之
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
- (72)発明者 橋本 淳
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
- (72)発明者 馬場 潤一
大分県速見郡日出町大字大神 8 5 7 4 - 2
- (72)発明者 吉田 翔太
大分県速見郡日出町大字大神 8 5 7 4 - 2

審査官 磯崎 忠昭

- (56)参考文献 特開2 0 0 3 - 2 5 5 3 1 5 (J P , A)
特開2 0 0 8 - 0 5 8 3 7 4 (J P , A)
特開2 0 0 7 - 2 4 9 0 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 F	1 / 1 3 3 7
G 0 2 F	1 / 1 3 3 4
C 0 8 F	2 / 4 4
C 0 8 G	7 3 / 1 0
C 0 8 G	7 7 / 0 4

专利名称(译)	液晶显示元件		
公开(公告)号	JP6348979B2	公开(公告)日	2018-06-27
申请号	JP2016529639	申请日	2015-06-24
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社 九州Nanotec的光学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社 九州Nanotec的光学有限公司		
[标]发明人	保坂和義 三木徳俊 大村浩之 橋本淳 馬場潤一 吉田翔太		
发明人	保坂 和義 三木 徳俊 大村 浩之 橋本 淳 馬場 潤一 吉田 翔太		
IPC分类号	G02F1/1337 G02F1/1334 C08F2/44 C08G73/10		
CPC分类号	C08F2/44 C08G73/10 C08G77/04 G02F1/133365 G02F1/1334 G02F1/133723 G02F2001/13347 G02F2001/133742 Y10T428/10 Y10T428/1005 C08G18/6229 C08K5/37 G02F1/1337 C08G73/1042 C08G73/12 C08G77/18 C09K19/3852 C09K19/3861 C09K19/56 G02F1/133788		
FI分类号	G02F1/1337.520 G02F1/1334 C08F2/44.Z C08G73/10		
审查员(译)	矶崎忠明		
优先权	2014130409 2014-06-25 JP		
其他公开文献	JPWO2015199148A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种液晶显示元件，其在不施加电压时具有良好的透明性，并且在施加电压时具有散射特性，并且具有液晶层与垂直液晶取向膜之间的高粘附性。是一对设置有电极基板之间的液晶组合物在表现出液晶性的状态设置，部分或所有的液晶组合物的是一个液晶层，然后通过紫外线照射而固化用紫外线照射装置和与所述基板的至少一个是一个液晶显示装置，包括一个液晶取向膜作为垂直定向液晶，所述液晶组合物，液体，可固化树脂，双官能单体，和羟基，羧基具有至少一个选自羧基，羧基，羧基，羧基，羧基，羧基，的液晶显示元件，其特征在于在。

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6348979号 (P6348979)
(45) 発行日 平成30年6月27日 (2018. 6. 27)	(24) 登録日 平成30年6月8日 (2018. 6. 8)	
(51) Int. Cl. G02F 1/1337 (2006.01) G02F 1/1334 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)	F I G02F 1/1337 520 G02F 1/1334 C08F 2/44 Z C08G 73/10	
請求項の数 26 (全 47 頁)		
(21) 出願番号 特願2016-529639 (P2016-529639) (86) (22) 出願日 平成27年6月24日 (2015. 6. 24) (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/068244 (87) 国際公開番号 W02015/199148 (87) 国際公開日 平成27年12月30日 (2015. 12. 30) (87) 審査請求日 平成28年3月13日 (2017. 3. 13) (31) 優先権主張番号 特願2014-130409 (P2014-130409) (32) 優先日 平成26年6月25日 (2014. 6. 25) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(73) 特許権者 000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 (73) 特許権者 504429644 九州ナノテック光学株式会社 大分県速見郡日出町大字大神 8 5 7 4 - 2 (74) 代理人 100090918 弁理士 泉名 謙治 (74) 代理人 100082887 弁理士 小川 利春 (72) 発明者 保坂 和義 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内	
早期審査対象出願		
最終頁に続く		
(54) 【発明の名称】 液晶表示素子		