

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月3日(03.09.2020)



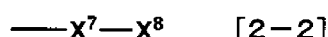
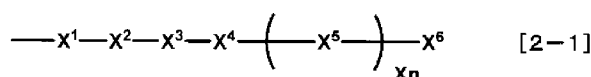
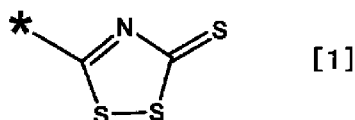
(10) 国際公開番号

WO 2020/175561 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *G02F 1/13* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *G02F 1/1334* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007787
- (22) 国際出願日: 2020年2月26日(26.02.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-034307 2019年2月27日(27.02.2019) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 加名子 (SUZUKI Kanako); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 片山 雅章 (KATAYAMA Masaaki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 高橋 真文 (TAKAHASHI Masafumi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 保坂 和義 (HOSAKA Kazuyoshi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナース, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京

(54) **Title:** LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT TREATMENT AGENT, LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 液晶配向処理剤、液晶配向膜及び液晶表示素子



(57) **Abstract:** Provided is a reverse-type liquid crystal display device that has a high vertical alignment property, good optical properties, that is, good transparency when no voltage is applied and good scattering property when a voltage is applied, also high adhesion between a liquid crystal layer and a liquid crystal alignment film, and ability to maintain these characteristics even in an environment where the device is exposed to high temperature, high humidity and light irradiation for a long time. A transmissive-scattering reverse-type liquid crystal display device has a liquid crystal layer obtained by curing a liquid crystal composition including a liquid crystal disposed between a pair of substrates having electrodes and a polymerizable compound by applying active energy rays and/or heat, and also includes a liquid crystal alignment film on at least one of the substrates, the device being in a transparent state when no voltage is applied and in a scattering state when a voltage is applied. The liquid crystal display device is characterized in that the liquid crystal alignment film is obtained from a liquid crystal alignment treatment agent including the following component (A) and component (B). Component (A): a compound having a group of the following formula [1]. Component (B): a polymer having at least one structure selected from the following formula [2-1] and formula [2-2]. [1] * represents a binding

都千代田区神田司町二丁目8番地1 P
MO神田司町3階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

site with another structure. The definitions of [2-1] and [2-2] symbols are as described in the description.

(57) 要約: 液晶の垂直配向性が高く、良好な光学特性、即ち、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あり、更に液晶層と液晶配向膜との密着性が高く、長時間、高温高湿や光の照射に曝される環境においても、これら特性を維持できるリバース型液晶表示素子を提供する。電極を備えた一对の基板の間に配置した液晶及び重合性化合物を含む液晶組成物に対し、活性エネルギー線及び熱の少なくとも一方を与えて硬化させた液晶層を有し、且つ、基板の少なくとも一方に液晶配向膜を備え、更に、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リバース型液晶表示素子であって、前記液晶配向膜が、下記(A)成分及び(B)成分を含む液晶配向処理剤から得られることを特徴とする液晶表示素子。(A)成分: 下記式[1]の基を有する化合物。(B)成分: 下記式[2-1]及び式[2-2]から選ばれる少なくとも1種の構造を有する重合体。[1] *は、他の構造との結合部位を表す。[2-1] [2-2] 記号の定義は、明細書に記載の通りである。

明 細 書

発明の名称：液晶配向処理剤、液晶配向膜及び液晶表示素子

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リバーズ型液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 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ために偏光板を用いる必要がある。偏光板を用いると光の利用効率が低くなる。

[0003] 偏光板を用いな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素子がある。一般的には、高分子分散型液晶（P D L C (Polymer Dispersed Liquid Crystal) ともいう。）や高分子ネットワーク型液晶（P N L C (Polymer Network Liquid Crystal) ともいう。）を用いたものが知られている。

これらの液晶表示素子では、電極を備えた一对の基板の間に、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、紫外線の照射により液晶組成物の硬化を行い、液晶と重合性化合物の硬化物（例えば、ポリマーネットワーク）との複合体を形成する。そして、この液晶表示素子では、電圧の印加により、液晶の透過状態と散乱状態が制御される。

従来のP D L CやP N L Cを用いた液晶表示素子は、多くの場合、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ノーマル型液晶表示素子（ノーマル型素子ともいう。）である。しかし、ノーマル型素子では、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、窓ガラスで使用する場合、消費電力が大きくなる。

一方、電圧無印加時に透過状態となり、電圧印加時には散乱状態になる PDL C を用いたリバーズ型液晶表示素子（リバーズ型素子ともいう。）が提案されている（特許文献 1、2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 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

[0005] リバーズ型素子では、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が用いられる。ただし、この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、リバーズ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重合性化合物を多く導入しなければならない。しかしながら、重合性化合物を多く導入すると、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、リバーズ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。

更に、リバーズ型素子は、自動車や建築建物の窓ガラスに貼って使用される場合があるため、長時間、高温高湿や光の照射に曝された過酷な環境でも、液晶の垂直配向性が低下せず、且つ、液晶層と液晶配向膜との密着性が高いことが必要となる。

[0006] そこで本発明は、液晶の垂直配向性が高く、良好な光学特性、即ち、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あり、更に液晶層と液晶配向膜との密着性が高く、長時間、高温高湿や光の照射に曝される環境においても、これら特性を維持できるリバーズ型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

[0007] 本発明者は、前記目的を達成するため鋭意研究を進めた結果、以下の要旨を有する本発明を完成するに至った。

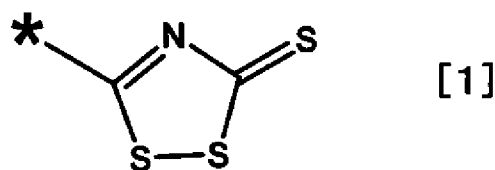
即ち、電極を備えた一対の基板の間に配置した液晶及び重合性化合物を含む液晶組成物に対し、活性エネルギー線及び熱の少なくとも一方を与えて硬化させた液晶層を有し、且つ、基板の少なくとも一方に液晶配向膜を備え、更に、電圧無印加時に透明状態となり、電圧印加時に散乱状態となる透過散乱型のリバーシブル型液晶表示素子であって、

前記液晶配向膜が、下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含む液晶配向処理剤から得られることを特徴とする液晶表示素子である。

（Ａ）成分：下記式〔１〕の基を有する化合物（特定化合物ともいう。）。

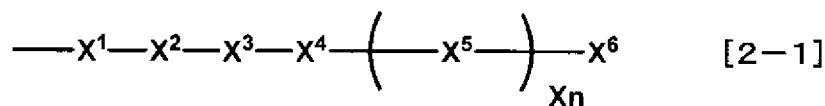
（Ｂ）成分：下記式〔２－１〕及び式〔２－２〕から選ばれる少なくとも１種の構造（特定構造（１）ともいう。）を有する重合体。

[0008] [化1]



[0009] *は、他の構造との結合部位を表す。

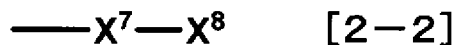
[0010] [化2]



[0011] X^1 は、単結合、 $\text{---}(\text{CH}_2)_a\text{---}$ （ a は１～１５の整数である）、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 $\text{---CON}(\text{CH}_3)\text{---}$ 、 $\text{---N}(\text{CH}_3)\text{CO---}$ 、 ---COO--- 及び ---OCO--- から選ばれる少なくとも１種を示す。 X^2 は、単結合又は $\text{---}(\text{CH}_2)_b\text{---}$ （ b は１～１５の整数である）を示す。 X^3 は、単結合、 $\text{---}(\text{CH}_2)_c\text{---}$ （ c は１～１５の整数である）、 ---O--- 、

—CH₂O—、—COO—及び—OCO—から選ばれる少なくとも1種を示す。
 X⁴は、ベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環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のアルコキシル基、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ル基又はフッ素原子で置換されていても良い。X⁵は、ベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環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が、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基、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ル基又はフッ素原子で置換されていても良い。X_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2～18のアルケニル基、炭素数1～18のフッ素含有アルキル基、炭素数1～18のアルコキシル基及び炭素数1～18のフッ素含有アルコキシル基から選ばれる少なくとも1種を示す。

[0012] [化3]



[0013] X⁷は、単結合、—O—、—CH₂O—、—CONH—、—NHCO—、—CON(CH₃)—、—N(CH₃)CO—、—COO—及び—OCO—から選ばれる少なくとも1種を示す。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。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、液晶の垂直配向性が高く、良好な光学特性、即ち、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あり、更に液晶層と液晶配向膜との密着性が高く、長時間、高温高湿や光の照射に曝される環境においても、これら特性を維持できるリバーサ型液晶表示素子が得られる。

本発明により、何故に上記の優れた特性を有する液晶表示素子が得られるメカニズムは、必ずしも明らかではないが、ほぼ次のように推定される。

[0015] 液晶表示素子の液晶配向膜を作製するための液晶配向処理剤に含まれる特定化合物は、ジスルフィド結合（S—S）とチオケトン（C=S）基を有することから、液晶配向膜と金属電極との密着性が高くなる。また、特性化合物中のアミノ基（N）は、弱塩基性を示すことから、液晶組成物中の重合性化合物の反応が促進され、より強固なポリマーネットワークを形成させることができると考えられる。

また、本発明の液晶配向膜は、前記式〔2－1〕又は式〔2－2〕の特定構造（1）を有する重合体を含有する液晶配向処理剤から得られる。式〔2－1〕の特定構造（1）は、剛直な構造を示すことから、この構造を有する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。そのため、特に、式〔2－1〕の特定構造（1）を用いた場合は、良好な光学特性を発現するリバーズ型素子が得られると考えられる。

かくして、特定化合物及び特定構造（1）を有する重合体を含有する液晶配向処理剤を用いた液晶表示素子は、前記特性を有する液晶表示素子となる。そのため、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や、光の遮断と透過と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。

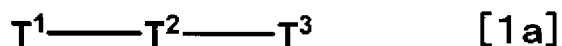
発明を実施するための形態

[0016] <特定化合物>

特定化合物は、前記式〔1〕の化合物である。

特定化合物の具体的な例としては、下記式〔1 a〕が挙げられる。

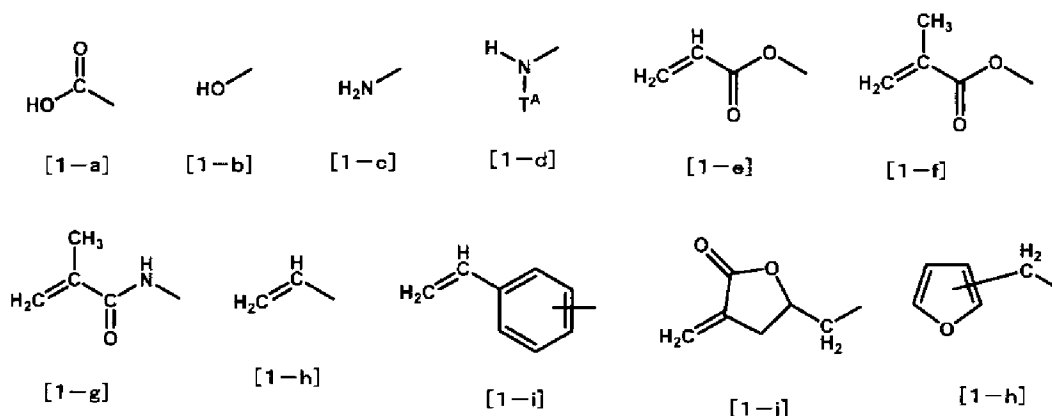
[0017] [化4]



[0018] T^1 は、下記式〔1－a〕～式〔1－h〕から選ばれる少なくとも1種の構造を示す。

[0019]

[化5]



[0020] T^Aは、炭素数1～3のアルキル基を示す。

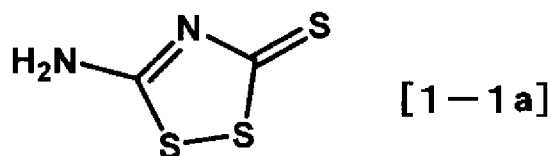
[0021] なかでも、式[1-b]、式[1-c]又は式[1-d]が好ましい。

T²は単結合又は炭素数1～18の有機基を示す。なかでも、単結合又は炭素数1～6の有機基が好ましい。

T³は前記式[1]の構造を示す。

[0022] 特定化合物のより具体的な例としては、下記式[1-1a]が挙げられ、これを用いることが好ましい。

[0023] [化6]



[0024] 特定化合物の使用割合は、液晶配向膜と金属電極との密着性の点から、すべての重合体100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましい。より好ましいのは、0.5～20質量部である。最も好ましいのは、1～15質量部である。また、特定化合物は、各特性に応じて、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。

<特定構造(1)>

特定構造(1)は、前記式[2-1]又は式[2-2]の構造である。

式〔2-1〕中、 $X^1 \sim X^6$ 及び X_n は、前記に定義した通りであるが、なかでも、それぞれ、下記の方が好ましい。

X^1 は、原料の入手性や合成の容易さの点から、単結合、 $-(CH_2)_a-$ （ a は1～15の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ が好ましい。より好ましいのは、単結合、 $-(CH_2)_a-$ （ a は1～10の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ である。

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、合成の容易さの点から、単結合、 $-(CH_2)_a-$ （ a は1～15の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ が好ましい。より好ましいのは、単結合、 $-(CH_2)_a-$ （ a は1～10の整数である）、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ である。

X^4 は、合成の容易さの点から、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。より好ましいのは、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。特に好ましいのは、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。

X_n は、原料の入手性や合成の容易さの点から、0～3が好ましい。より好ましいのは、0～2である。

[0025] $X^1 \sim X^6$ 及び X_n の好ましい組み合わせは、国際公開公報WO 2011/132751（2011.10.27公開）の13頁～34頁の表6～表47に掲載される（2-1）～（2-629）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 $X^1 \sim X^6$ が、 $Y^1 \sim Y^6$ として示され、 X_n が n として示されているが、 $Y^1 \sim Y^6$ は、 $X^1 \sim X^6$ と、 n は X_n 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(2-605)~(2-629)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。

[0026] なかでも、(2-25)~(2-96)、(2-145)~(2-168)、(2-217)~(2-240)、(2-268)~(2-315)、(2-364)~(2-387)、(2-436)~(2-483)又は(2-603)~(2-615)の組み合わせが好ましい。特に好ましいのは、(2-49)~(2-96)、(2-145)~(2-168)、(2-217)~(2-240)、(2-603)~(2-606)、(2-607)~(2-609)、(2-611)、(2-612)又は(2-624)である。

[0027] 式[2-2]中、 X^7 及び X^8 は、前記に定義した通りであるが、なかでも、それぞれ、下記のものが好ましい。

[0028] X^7 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 又は $-COO-$ が好ましい。より好ましいのは、単結合、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 又は $-COO-$ である。

X^8 は、炭素数8~18のアルキル基が好ましい。

[0029] 本発明における特定構造(1)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[2-1]の構造を用いることが好ましい。

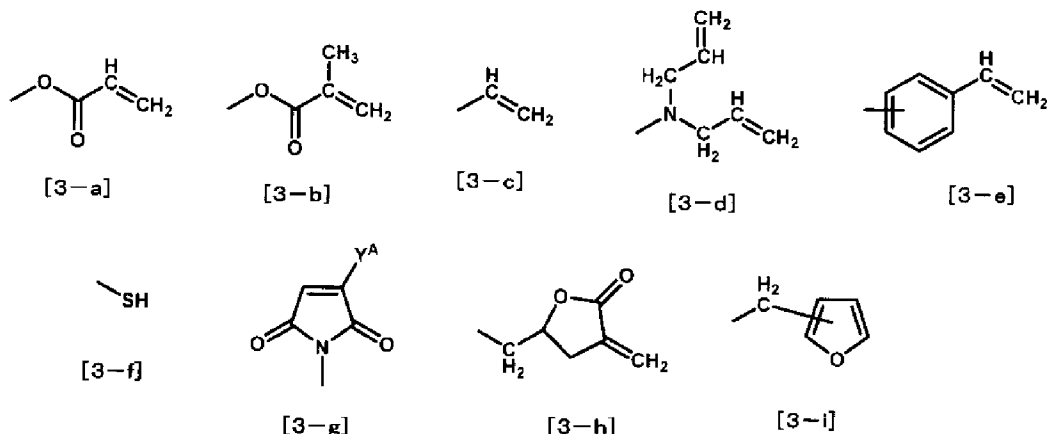
特定構造(1)は、重合体を構成する繰り返し単位に含まれる形態が好ましい。特定構造(1)を含む繰り返し単位は、重合体を構成する繰り返し単位全体に対して、10~80モル%含むことが好ましく、より好ましいのは20~70モル%含むことである。

また、特定構造(1)を有する重合体は、各特性に応じて、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。

<特定構造（２）>

本発明における重合体は、好ましくは、下記式〔３－ａ〕～式〔３－ｉ〕から選ばれる少なくとも１種の構造（特定構造（２）ともいう。）をさらに有する。

[0030] [化7]



[0031] Y^A は、水素原子又はベンゼン環を示す。

なかでも、式〔３－ａ〕～式〔３－ｆ〕が好ましい。より好ましいのは、式〔３－ａ〕～式〔３－ｅ〕である。特に好ましいのは、液晶層と液晶配向膜との密着性の点から、式〔３－ａ〕、式〔３－ｂ〕、式〔３－ｄ〕又は式〔３－ｅ〕である。

本発明における液晶配向処理剤は、好ましくは、特定構造（２）を有する重合体をさらに含む。

特定構造（２）は、重合体を構成する繰り返し単位に含まれる形態が好ましい。特定構造（２）を含む繰り返し単位は、重合体を構成する繰り返し単位全体に対して、１０～７０モル％含むことが好ましく、より好ましいのは２０～６０モル％含むことである。

特定構造（２）を用いることで、液晶表示素子を作製する際の紫外線の照射や加熱の工程において、液晶組成物中の重合性化合物の反応基と光反応し、液晶層と液晶配向膜との密着性が、強固なものとなると考えられる。

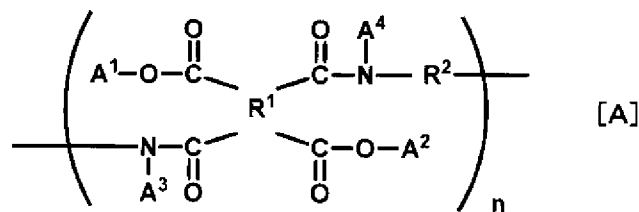
<重合体>

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選ばれる少なくとも1種の重合体が好ましい。より好ましいのは、ポリイミド前駆体又はポリイミドである。

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が好ましい。

[0032] ポリイミド前駆体とは、下記式〔A〕の構造を有する。

[0033] [化8]

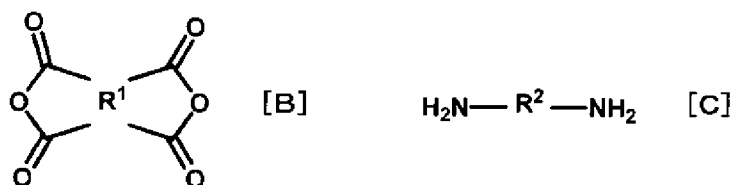


[0034] R¹は、4価の有機基を示す。R²は、2価の有機基を示す。A¹及びA²はそれぞれ、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。A³及びA⁴はそれぞれ、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又はアセチル基を示す。nは、正の整数を示す。

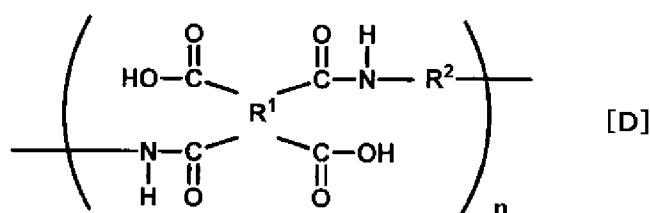
[0035] ジアミン成分としては、分子内に1級又は2級のアミノ基を2個有するジアミンであり、テトラカルボン酸成分としては、テトラカルボン酸化合物、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル化合物又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド化合物が挙げられる。

[0036] ポリイミド系重合体は、下記式〔B〕のテトラカルボン酸二無水物と下記式〔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。

[0037] [化9]

[0038] R¹及びR²は、式[A]で定義したものと同一である。

[0039] [化10]

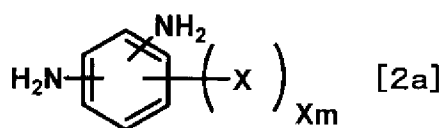
[0040] R¹及びR²は、式[A]で定義したものと同一である。

[0041] また、通常の合成手法で、前記で得られた式[D]の重合体に、式[A]中のA¹及びA²の炭素数1～8のアルキル基、及び式[A]中のA³及びA⁴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。

特定構造(1)をポリイミド系重合体に導入する方法としては、特定構造(1)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。なかでも、前記式[2-1]及び式[2-2]から選ばれる少なくとも1種の構造を有するジアミン(特定ジアミン(1)ともいう。)を用いることが好ましい。

[0042] 特に、下記式[2a]のジアミンを用いることが好ましい。

[0043] [化11]



[0044] Xは、前記式[2-1]及び式[2-2]から選ばれる少なくとも1種の構造を示す。また、式[2-1]におけるX¹～X⁶及びX_nの詳細、及び好

ましい組み合わせは、前記式〔2-1〕の通りであり、式〔2-2〕における X^7 及び X^8 の詳細、及び好ましい組み合わせは、前記式〔2-2〕の通りである。

X_m は、1～4の整数を示す。なかでも、1又は2が好ましい。

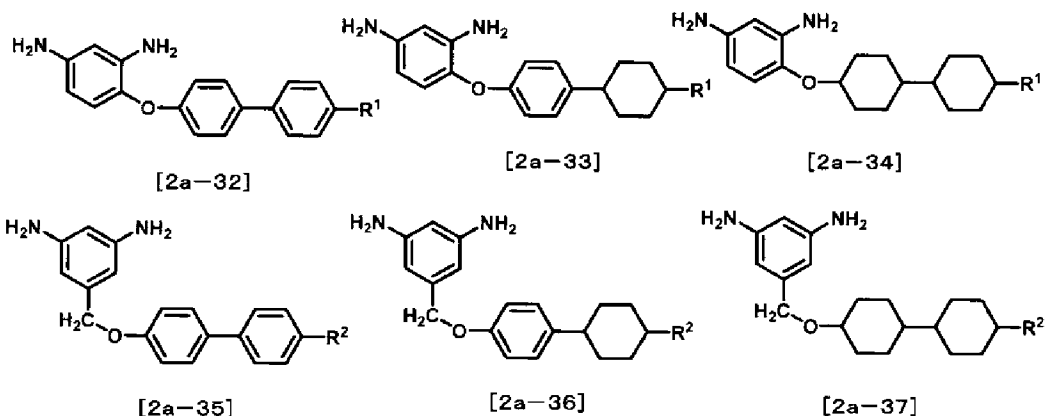
式〔2-1〕の特定ジアミン(1)として、具体的には、国際公開公報WO 2013/125595(2013. 8. 29公開)の15頁～19頁に記載される式〔2-1〕～式〔2-6〕、式〔2-9〕～式〔2-36〕のジアミン化合物が挙げられる。なお、国際公開公報WO 2013/125595の記載において、式〔2-1〕～式〔2-3〕中の R_2 及び式〔2-4〕～式〔2-6〕中の R_4 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のフッ素含有アルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基及び炭素数1～18のフッ素含有アルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。また、式〔2-13〕中の A_4 は、炭素数3～18の直鎖状又は分岐状アルキル基を示す。加えて、式〔2-4〕～式〔2-6〕中の R_3 は、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。

[0045] なかでも、好ましいジアミンは、国際公開公報WO 2013/125595に記載される式〔2-1〕～式〔2-6〕、式〔2-9〕～式〔2-13〕又は式〔2-22〕～式〔2-31〕のジアミン化合物である。

より好ましいのは、液晶表示素子の光学特性の点から、下記式〔2a-32〕～式〔2a-41〕のジアミンである。

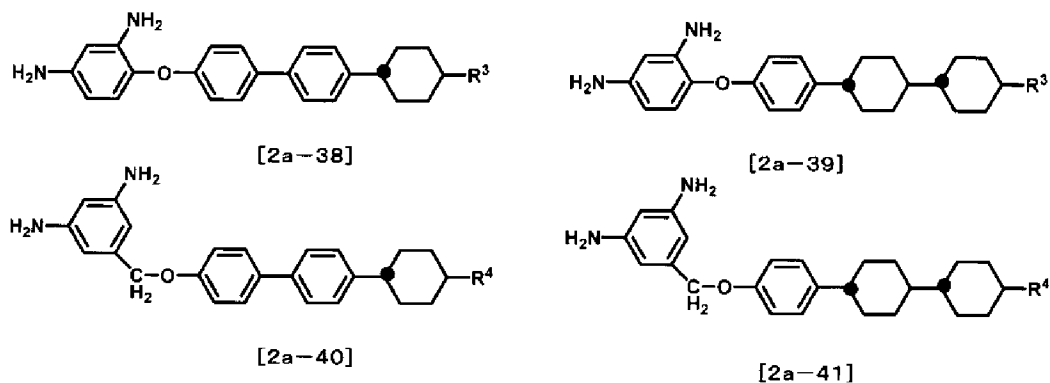
[0046]

[化12]



[0047] R¹及びR²はそれぞれ、炭素数3～12のアルキル基を示す。

[0048] [化13]



[0049] R³及びR⁴はそれぞれ、炭素数3～12のアルキル基を示し、1,4-シクロヘキシレンのシーストランス異性は、トランス異性体である。

最も好ましいのは、液晶表示素子の光学特性の点から、前記式[2a-35]～式[2a-37]、式[2a-40]又は式[2a-41]のジアミンである。

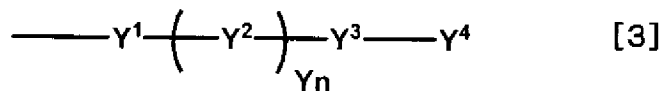
式[2-2]の特定ジアミン(1)として、具体的には、国際公開公報WO2013/125595(2013.8.29公開)の23頁に記載される式[DA1]～式[DA11]のジアミン化合物が挙げられる。なお、国際公開公報WO2013/125595の記載において、式[DA1]～式[DA5]中のA₁は、炭素数8～22のアルキル基又は炭素数6～18のフ

ッ素含有アルキル基を示す。

特定ジアミン（１）の使用割合は、液晶表示素子の光学特性及び液晶層と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、１０～８０モル％が好ましい。より好ましいのは、２０～７０モル％である。また、特定ジアミン（１）は、各特性に応じて、１種類又は２種類以上を混合して使用できる。

特定構造（２）をポリイミド系重合体に導入する方法としては、特定構造（２）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。特に下記式〔３〕の構造を有するジアミン（特定ジアミン（２）ともいう。）を用いることが好ましい。

[0050] [化14]



[0051] Y^1 は、単結合、 ---O--- 、 ---NH--- 、 $\text{---N(CH}_3\text{)---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 $\text{---CON(CH}_3\text{)---}$ 、 $\text{---N(CH}_3\text{)CO---}$ 、 ---COO--- 及び ---OCO--- から選ばれる少なくとも１種を示す。なかでも、単結合、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---CONH--- 、 ---COO--- 又は ---OCO--- が好ましい。より好ましいのは、原料の入手性や合成の容易さから、単結合、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 又は ---COO--- である。

Y^2 は、単結合、炭素数１～１８のアルキレン基、又はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環から選ばれる環状基を有する炭素数６～２４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のアルコキシル基、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ル基又はフッ素原子で置換されていても良い。なかでも、単結合、炭素数１～１２のアルキレン基、ベンゼン環又はシクロヘキサン環が好ましい。より好ましいのは、液晶層と液晶配向膜との密着性の点から、単結合又は炭素数１～１２のアルキレン基である。

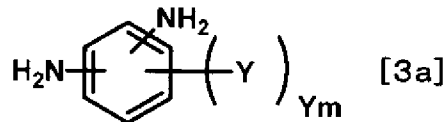
Y^3 は、単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ から選ばれる少なくとも1種を示す。なかでも、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ が好ましい。より好ましいのは、単結合又は $-OCO-$ である。

Y^4 は、前記式〔3-a〕～式〔3-i〕から選ばれる少なくとも1種の構造を示す。なかでも、式〔3-a〕～式〔3-f〕が好ましい。より好ましいのは、式〔3-a〕～式〔3-e〕である。特に好ましいのは、液晶層と液晶配向膜との密着性の点から、式〔3-a〕、式〔3-b〕、式〔3-d〕又は式〔3-e〕である。

Y_n は、1～4の整数を示す。なかでも、1又は2が好ましい。

[0052] 特定ジアミン(2)には、下記式〔3a〕のジアミンを用いることが好ましい。

[0053] [化15]



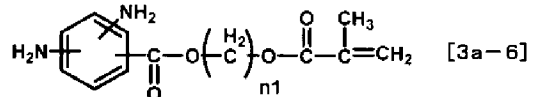
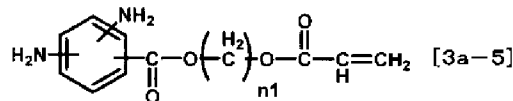
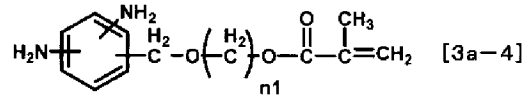
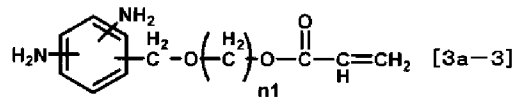
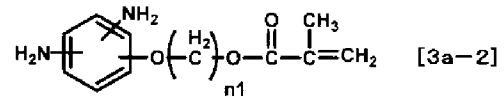
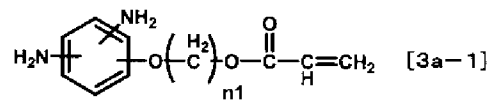
[0054] Y は、前記式〔3〕の構造を示す。また、式〔3〕における $Y^1 \sim X^4$ 及び X_n の詳細、及び好ましい組み合わせは、前記式〔3〕の通りである。

Y_m は1～4の整数を示す。なかでも、1が好ましい。

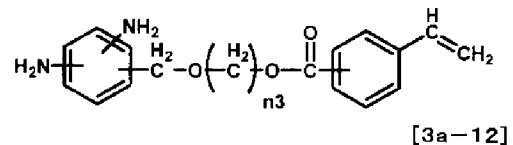
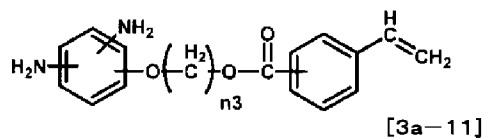
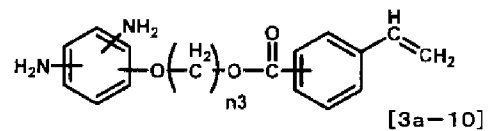
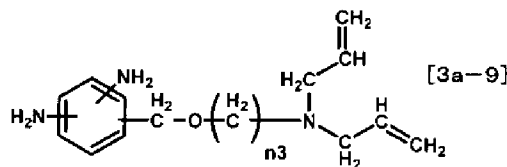
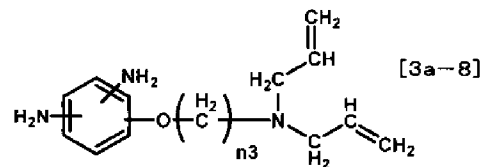
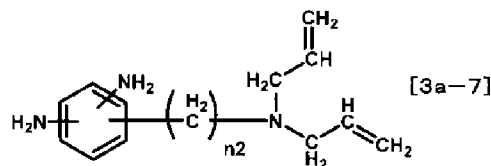
[0055] より具体的な特定ジアミン(2)としては、下記式〔3a-1〕～式〔3a-12〕が挙げられ、これらを用いることが好ましい。

[0056]

[化16]

[0057] $n1$ は 2 ～ 12 の整数を示す。

[0058] [化17]

[0059] $n2$ は、0 ～ 12 の整数を示す。 $n3$ は、2 ～ 12 の整数を示す。

[0060] なかでも、式 [3a-1]、式 [3a-2]、式 [3a-5] ～ 式 [3a-7]、式 [3a-11] 又は式 [3a-12] が好ましい。より好ましいのは、式 [3a-5] ～ 式 [3a-7]、式 [3a-11] 又は式 [3a-12] である。

特定ジアミン (2) の使用割合は、液晶表示素子の光学特性及び液晶層と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、10 ～ 70 モル% が好ましい。より好ましいのは、20 ～ 60 モル% である。また、特定

ジアミン（２）は、各特性に応じて、１種類又は２種類以上を混合して使用できる。

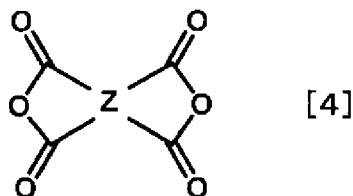
ポリイミド系重合体を作製するためジアミン成分としては、特定ジアミン（１）及び特定ジアミン（２）以外のジアミン（その他のジアミンともいう。）を用いることもできる。

[0061] 具体的には、国際公開公報WO2015/012368（2015. 1. 29公開）の27頁～30頁に記載されるその他のジアミン化合物、及び同公報の30頁～32頁に記載される式〔DA1〕～式〔DA14〕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できる。

[0062] 本発明においては、液晶表示素子の光学特性、及び液晶層と液晶配向膜との密着性の点から、特定ジアミン（１）と特定ジアミン（２）との両方を用いることが好ましい。

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、下記式〔４〕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、テトラカルボン酸ジアルキルエステル又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド（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。

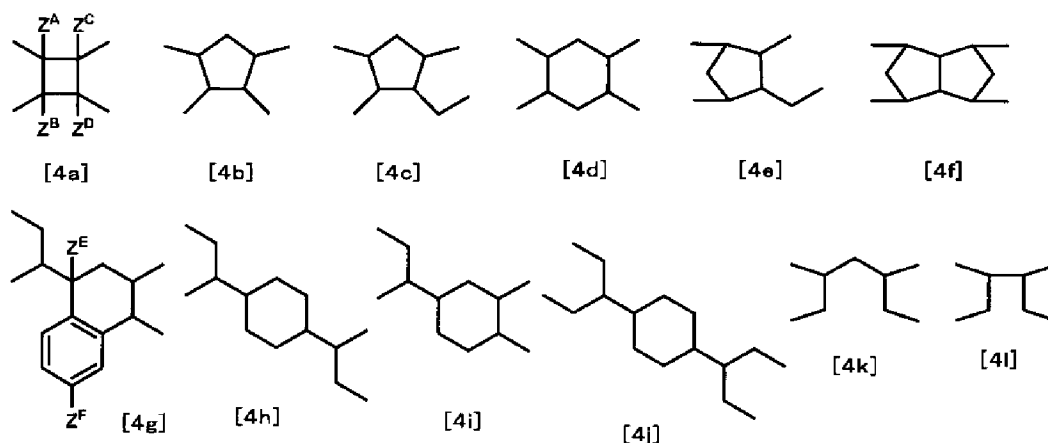
[0063] [化18]



[0064] Zは、下記式〔4a〕～式〔4l〕から選ばれる少なくとも１種の構造を示す。

[0065]

[化19]



[0066] Z^A～Z^Dはそれぞれ、水素原子、メチル基、塩素原子又はベンゼン環を示す。Z^E及びZ^Fはそれぞれ、水素原子又はメチル基を示す。

[0067] なかでも、式〔4〕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の点から、式〔4 a〕、式〔4 c〕、式〔4 d〕、式〔4 e〕、式〔4 f〕、式〔4 g〕、式〔4 k〕又は式〔4 l〕が好ましい。より好ましいのは、式〔4 a〕、式〔4 e〕、式〔4 f〕、式〔4 g〕、式〔4 k〕又は式〔4 l〕である。特に好ましいのは、液晶表示素子の光学特性の点から、式〔4 a〕、式〔4 e〕、式〔4 f〕、式〔4 g〕又は式〔4 l〕である。

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。最も好ましいのは、液晶表示素子の光学特性の点から、10～90モル%である。

[0068] ポリイミド系重合体には、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。

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。

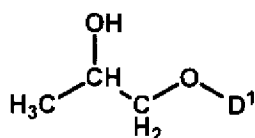
特定テトラカルボン酸成分及びその他のテトラカルボン酸成分は、各特性に応じて、1 種又は 2 種以上を混合して使用できる。

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 WO 2015/012368 (2015. 1. 29 公開) の 35 頁～36 頁に記載される方法が挙げられる。

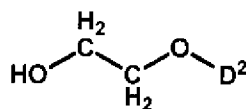
[0069] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応は、通常、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを含む溶媒中で行う。その際に用いる溶媒としては、生成したポリイミド前駆体が溶解するものであれば特に限定されない。

[0070] 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-ヒドロキシー-4-メチル-2-ペンタノン又は下記式 [D1] ～式 [D3] の溶媒を用いることができる。

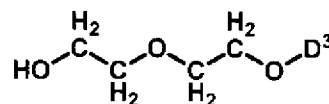
[0071] [化20]



[D1]



[D2]



[D3]

[0072] D^1 及び D^2 は、炭素数 1～3 のアルキル基を示す。 D^3 は、炭素数 1～4 のアルキル基を示す。

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。

ポリイミド前駆体の重合反応においては、ジアミン成分の合計モル数を 1.0 にした際のテトラカルボン酸成分の合計モル数は、0.8～1.2 であることが好ましい。テトラカルボン酸成分の合計モル数が 1.0 より小さい場合、即ち、テトラカルボン酸成分の合計モル数がジアミン成分のモル数よりも小さい場合は、ポリマーの末端がアミノ基の構造となり、1.0 より大きい場合、即ち、テトラカルボン酸成分の合計モル数がジアミン成分のモル数よりも大きい場合は、ポリマーの末端がカルボン酸無水物或いはジカルボン酸の構造となる。本発明においては、前記特定化合物による効果が、より高くなることから、テトラカルボン酸成分の合計モル数は 1.0 より大きい、即ち、テトラカルボン酸成分の合計モル数がジアミン成分のモル数よりも大きいことが好ましい。具体的には、ジアミン成分の合計モル数を 1.0 にした際、テトラカルボン酸成分の合計モル数が 1.05～1.20 であることが好ましい。

[0073] 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。

[0074] 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、及び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 とするのが好ましい。より好ましいのは、10,000～150,000 である。

<液晶配向処理剤>

液晶配向処理剤は、特定化合物及び特定構造（１）を有する重合体を含むものであり、好ましくは、液晶配向膜を形成するための溶液であり、特定化合物、特定構造（１）を有する重合体及び溶媒を含有する溶液である。

[0075] 本発明の液晶配向処理剤における重合体成分の含有量は、形成させようとする液晶配向膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、均一で欠陥のない液晶配向膜を形成させるという点から１重量%以上が好ましく、溶液の保存安定性の点からは１０重量%以下が好ましい。なかでも、２～８重量%が好ましく、３～７重量%が特に好ましい。

液晶配向処理剤に含まれる重合体成分は、すべてが特定構造（１）を有する重合体であっても良いが、本発明においては、前記の通り、特性構造（１）と特定構造（２）との両方を有することが好ましい。その際、特定構造（１）と特定構造（２）との両方を有する１種の重合体を用いても、特定構造（１）を有する重合体と特定構造（２）を有する重合体とを合わせて用いても良い。合わせて用いる場合、特定構造（２）を有する重合体の使用割合は、特定構造（１）を有する重合体１００質量部に対して、１０～４００質量部であることが好ましい。より好ましいのは、５０～２００質量部である。特定構造（２）を有する重合体は、各特性に応じて、１種類又は２種類以上を使用することができる。

[0076] また、重合体成分は、特定構造（１）を有する重合体及び特定構造（２）を有する重合体以外の重合体が混合されていても良い。その際、特定構造を持たない重合体の使用割合は、特定構造を有するすべての重合体１００質量部に対して、１０～２００質量部であることが好ましい。より好ましいのは、１０～１００質量部である。

[0077] 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、適宜選択できる。なかでも、塗布により均一な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５０～９９．９質量%が好ましい。より好ましいのは、６０～９９質量%である。特に好ましいのは、６５～９９質量%である。

[0078] 液晶配向処理剤に用いる溶媒は、特定化合物及び特定構造を有する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、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、或いは、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溶媒への溶解性が低い場合は、下記溶媒（溶媒A類ともいう。）を用いることが好ましい。

[0079] 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－2－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。

[0080] 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、更には、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、これら重合体の溶媒への溶解性が高い場合は、下記溶媒（溶媒B類ともいう。）を用いることができる。

[0081] 溶媒B類の具体例は、国際公開公報WO 2014/171493（2014.10.23公開）の58頁～60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、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〔D1〕～式〔D3〕を用いることが好ましい。

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を併用することである。

[0082] これら溶媒B類は、液晶配向処理剤を塗布する際の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、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%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。

液晶配向処理剤には、液晶配向膜の膜強度を高めるために、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選ばれる少なくとも1種を有する化合物（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。

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の具体例は、国際公開公報WO2014/171493（2014.10.23公開）の63頁～64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。

[0083] オキセタン基を有する架橋性化合物の具体例は、国際公開公報WO2011/132751（2011.10.27公開）の58頁～59頁に掲載される式[4a]～式[4k]の架橋性化合物が挙げられる。

[0084] シクロカーボネート基を有する架橋性化合物の具体例は、国際公開公報WO2012/014898（2012.2.2公開）の76頁～82頁に掲載される式[5-1]～式[5-42]の架橋性化合物が挙げられる。

[0085] ヒドロキシル基、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の具体例は、国際公開公報2014/171493（2014.10.23公開）の65頁～66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WO2011/132751

(2011.10.27公開)の62頁～66頁に掲載される、式[6-1]～式[6-48]の架橋性化合物が挙げられる。

[0086] 液晶配向処理剤における特定架橋性化合物の使用割合は、すべての重合体成分100質量部に対して、0.1～100質量部が好ましい。より好ましいのは、架橋反応が進行し、目的の効果を発現させるため、0.1～50質量部である。特に好ましいのは、1～30質量部である。

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。

[0087] 特定発生剤の具体例は、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。

液晶配向処理剤には、液晶配向処理剤を塗布した際の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。更に、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用いることもできる。

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、又は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WO2014/171493（2014.10.23公開）の67頁に記載される界面活性剤が挙げられる。また、その使用割合は、すべての重合体成分100質量部に対して、0.01～2質量部が好ましい。より好ましいのは、0.01～1質量部である。

[0088] 液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例は、国際公開公報WO2014/171493（2014.10.23公開）の67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、すべての重合体成分100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましい。より好ましいのは、1～20質量部である。

[0089] 液晶配向処理剤には、前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。

<液晶組成物>

液晶組成物は、液晶及び重合性化合物を有する。

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。その際、本発明における液晶表示素子には、負の誘電異方性を有する液晶を用いることが好ましい。その際、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。また、液晶には、前記相転移温度、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。

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て電圧保持率（VHRともいう。）が高いことが求められる。そのため、液晶には、電気抵抗が高くて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。

[0090] 更に、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。その際、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場合では、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の状態に切り替わる素子を得ることもできる。

[0091] 液晶組成物中の重合性化合物は、液晶表示素子作製時の活性エネルギー線や熱により、重合反応してポリマーネットワーク（硬化性樹脂ともいう。）

を形成するためのものである。本発明における重合反応は、紫外線を照射して進行するものが好ましい。

重合性化合物は、予め、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が、液晶組成物の取り扱い、即ち、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、重合性化合物を含む液晶組成物を用いることが好ましい。

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、ほぼ一様な透明性と散乱特性が得られていれば良い。

[0092] 重合性化合物は、紫外線又は熱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。

[0093] なかでも、重合性化合物の反応形式は、液晶表示素子の光学特性の点から、ラジカル重合が好ましい。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。

ラジカル型の重合性化合物又はそのオリゴマーの具体例は、国際公開公報 2015/146987 (2015. 10. 1 公開) の 69 頁～71 頁に記載されるラジカル型の重合性化合物が挙げられる。

[0094] ラジカル型の重合性化合物又はそのオリゴマーの使用割合は、液晶層と液晶配向膜との密着性の点から、液晶組成物中の液晶 100 質量部に対して、70～150 質量部が好ましい。より好ましいのは、80～110 質量部である。また、ラジカル型の重合性化合物は、各特性に応じて、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。

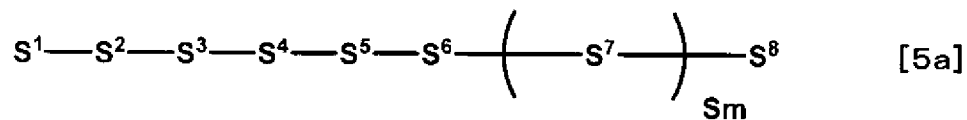
液晶組成物中には、重合性化合物のラジカル重合を促進させる目的で、紫外線によりラジカルを発生するラジカル開始剤（重合開始剤ともいう。）を導入することが好ましい。

具体的には、国際公開公報 2015/146987（2015.10.1 公開）の 71 頁～72 頁に記載されるラジカル開始剤が挙げられる。

ラジカル開始剤の使用割合は、液晶層と液晶配向膜との密着性の点から、液晶組成物中の液晶 100 質量部に対して、0.01～20 質量部が好ましい。より好ましいのは、0.05～10 質量部である。また、ラジカル開始剤は、各特性に応じて、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。

[0095] 液晶組成物中には、下記式 [5a] の化合物（特定液晶添加化合物ともいう。）を導入することが好ましい。

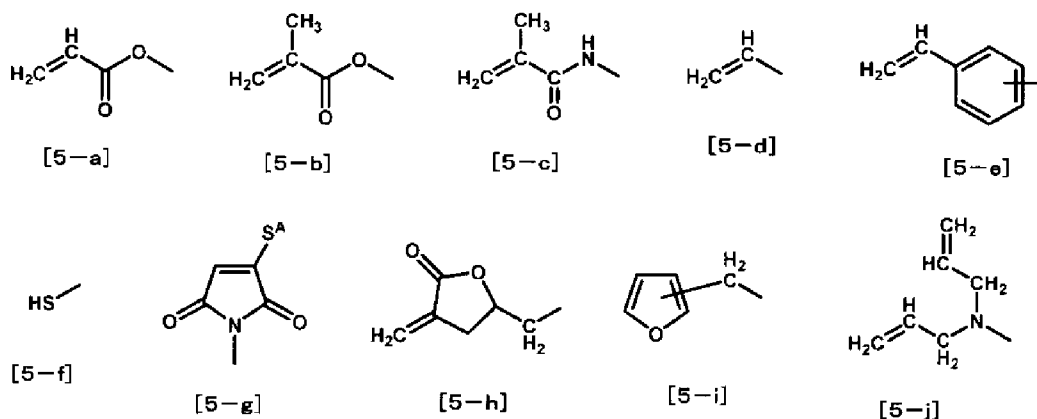
[0096] [化21]



[0097] S^1 は、下記式 [5-a] ～式 [5-j] から選ばれる少なくとも 1 種の構造を示す。なかでも、式 [5-a]、式 [5-b]、式 [5-c]、式 [5-d]、式 [5-e] 又は式 [5-f] が好ましい。より好ましいのは、液晶層と液晶配向膜との密着性の点から、式 [5-a]、式 [5-b]、式 [5-c] 又は式 [5-e] である。特に好ましいのは、式 [5-a] 又は式 [5-b] である。

[0098]

[化22]



[0099] S^A は、水素原子又はベンゼン環を示す。

S^2 は、単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ から選ばれる少なくとも1種を示す。なかでも、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ が好ましい。より好ましいのは、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ である。

S^3 は、単結合又は $-(CH_2)_a-$ (a は1～15の整数である)を示す。なかでも、単結合又は $-(CH_2)_a-$ (a は1～10の整数である)が好ましい。より好ましいのは、 $-(CH_2)_a-$ (a は1～10の整数である)である。

S^4 は、単結合、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ から選ばれる少なくとも1種を示す。なかでも、単結合、 $-O-$ 又は $-COO-$ が好ましい。より好ましいのは、 $-O-$ である。

S^5 は、ベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環から選ばれる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良い。なかでも

、ベンゼン環又はシクロヘキサン環、又はステロイド骨格を有する炭素数 17～51 の 2 価の有機基が好ましい。より好ましいのは、ベンゼン環又はステロイド骨格を有する炭素数 17～51 の 2 価の有機基である。

S⁶は、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ から選ばれる少なくとも 1 種を示す。なかでも、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ が好ましい。より好ましいのは、単結合、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ である。

S⁷は、ベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環から選ばれる環状基を示し、これらの環状基上の任意の水素原子が、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良い。なかでも、ベンゼン環又はシクロヘキサン環が好ましい。

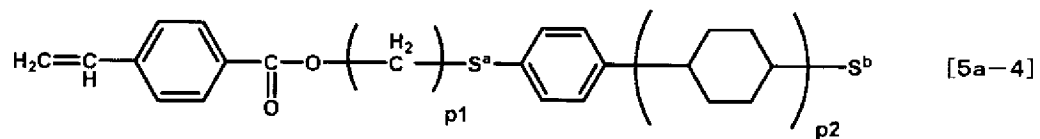
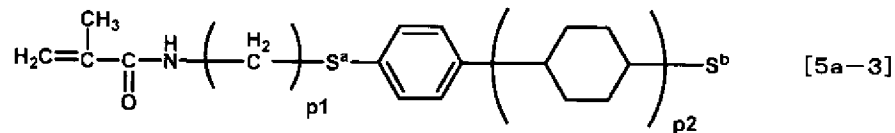
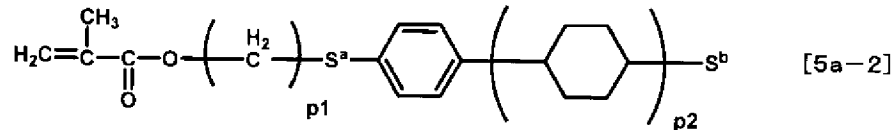
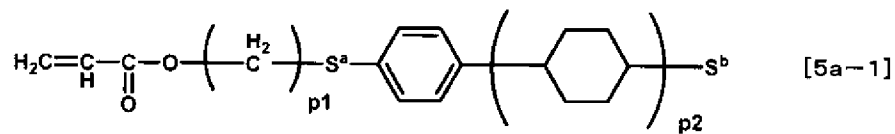
S⁸は、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 2～18 のアルケニル基、炭素数 1～18 のフッ素含有アルキル基、炭素数 1～18 のアルコキシ基及び炭素数 1～18 のフッ素含有アルコキシ基から選ばれる少なくとも 1 種を示す。なかでも、炭素数 1～18 のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は炭素数 2～18 のアルケニル基が好ましい。より好ましいのは、炭素数 1～12 のアルキル基又はアルコキシ基である。

S^mは、0～4 の整数を示す。なかでも、0～2 が好ましい。

特定液晶添加化合物は、ベンゼン環やシクロヘキサン環といった剛直構造の部位と、式 [5 a] 中の S¹で示される紫外線や熱により重合反応する部位とを有する。そのため、特定液晶添加化合物を液晶組成物中に含めると、特定液晶添加化合物の剛直構造の部位が、液晶の垂直配向性を高め、電圧無印加時の透明性を高くすることができる。また、式 [5 a] 中の S¹の部位が重合性化合物と反応することで、ポリマーネットワークを密な状態に保つことができる。

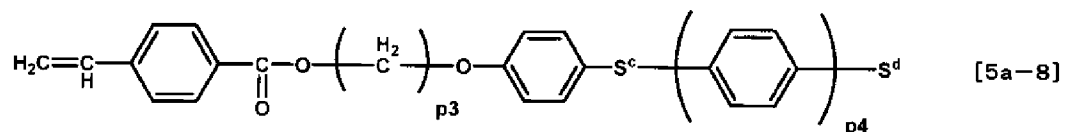
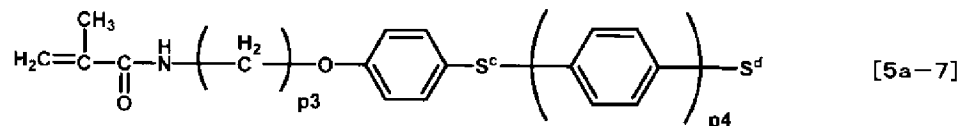
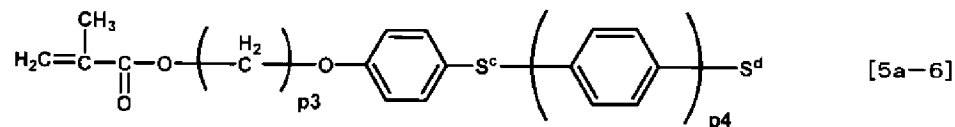
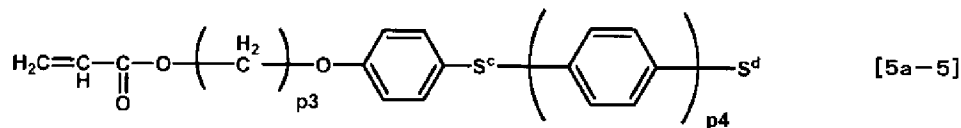
より具体的な特定液晶添加化合物としては、下記式 [5 a-1]～式 [5 a-11] の化合物が挙げられ、これらを用いることが好ましい。

[0100] [化23]



[0101] S^a はそれぞれ、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{COO}-$ を示す。 S^b はそれぞれ、炭素数1～12のアルキル基を示す。 $p1$ はそれぞれ、1～10の整数を示す。 $p2$ はそれぞれ、1又は2の整数を示す。

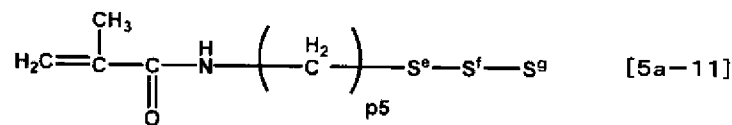
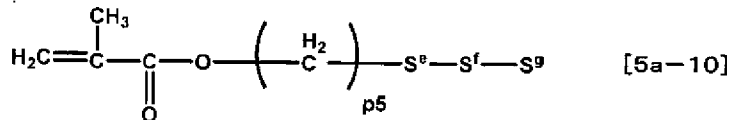
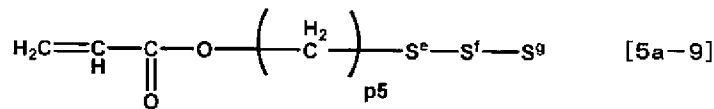
[0102] [化24]



[0103] S^c はそれぞれ、単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を示す。 S^d はそれぞ

れ、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基又はアルコキシ基を示す。p 3 はそれぞれ、1 ～ 10 の整数を示す。p 4 はそれぞれ、1 又は 2 の整数を示す。

[0104] [化25]



[0105] S^eはそれぞれ、-O-又は-COO-を示す。S^fはそれぞれ、ステロイド骨格を有する炭素数 17 ～ 51 の2価の有機基を示す。S^gはそれぞれ、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基又は炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基を示す。p 5 はそれぞれ、1 ～ 10 の整数を示す。

特定液晶添加化合物の使用割合は、液晶層と液晶配向膜との密着性の点から、液晶組成物中の液晶 100 質量部に対して、0.1 ～ 30 質量部が好ましい。より好ましいのは、0.5 ～ 20 質量部である。特に好ましいのは、1 ～ 10 質量部である。また、特定液晶添加化合物は、各特性に応じて、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。

液晶組成物の調整方法としては、液晶、重合性化合物、及び特定液晶添加化合物と一緒に混合する方法や、予め、重合性化合物と、特定液晶添加化合物とを混合したものを、液晶と混合する方法が挙げられる。

なかでも、本発明においては、予め、重合性化合物と特定液晶添加化合物とを混合したものを液晶と混合する方法が好ましい。

前記の通りに液晶組成物を調整する場合、重合性化合物、及び特定液晶添加化合物の溶解性に応じて、加熱することもできる。その際の温度は 100 °C 未満が好ましい。

＜液晶表示素子の作製方法＞

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、更には、それらのフィルムを用いることができる。特に、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、反射型の液晶表示素子とする場合には、片側の基板のみにならば、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できる。

液晶表示素子は、基板の少なくとも一方に、特定化合物及び特定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を有する。特に、両方の基板に液晶配向膜があることが好ましい。

- [0106] 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、ロールコート法、スリットコート法、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液晶配向膜の膜厚に応じて、適宜選択できる。
- [0107] 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、熱循環型オーブン、IR（赤外線）型オーブ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。
- [0108] 焼成後の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、好ましいのは、5～500nmである。より好ましいのは、10～300nmである。特に好ましいのは、10～250nmである。

- [0109] 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。
- [0110] 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。即ち、基板にガラス基板を用いる場合、液晶配向膜が形成された一对の基板を用意し、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、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。更に、基板にプラスチック基板やフィルムを用いる場合には、液晶配向膜が形成された一对の基板を用意し、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。
- [0111] 液晶表示素子のギャップは、前記スペーサーなどで制御できる。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、ギャップを制御できる。
- [0112] 液晶表示素子のギャップの大きさは、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。より好ましいのは、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。特に好ましいのは、 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 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、液晶表示素子の駆動電圧が高くなる。
- [0113] 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、液晶組成物の硬化を行い、液晶層を形成させて得られる。この液晶組成物の硬化は、前記液晶組成物注入セルに、紫外線の照射や加熱をして行う。本発明に

おいては、前記の通り、紫外線の照射が好ましい。

[0114] 紫外線の照射に用いる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又は高圧水銀ランプが挙げられる。また、紫外線の波長は、250～400 nmが好ましい。なかでも、310～370 nmが好ましい。また、紫外線を照射した後に、加熱処理を行っても良い。その際の温度としては、40～120℃が好ましい。より好ましいのは、40～80℃である。

加熱に用いる装置は、前記液晶配向処理剤を基板上に塗布した後に用いる加熱手段が挙げられる。また、その際の温度は、重合性化合物の反応が進行する温度や基板の種類に応じて、適宜、選択される。具体的には、80℃～200℃が好ましい。

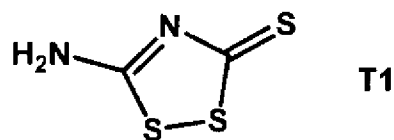
実施例

[0115] 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下記の通りである。

「特定化合物」

[0116] [化26]

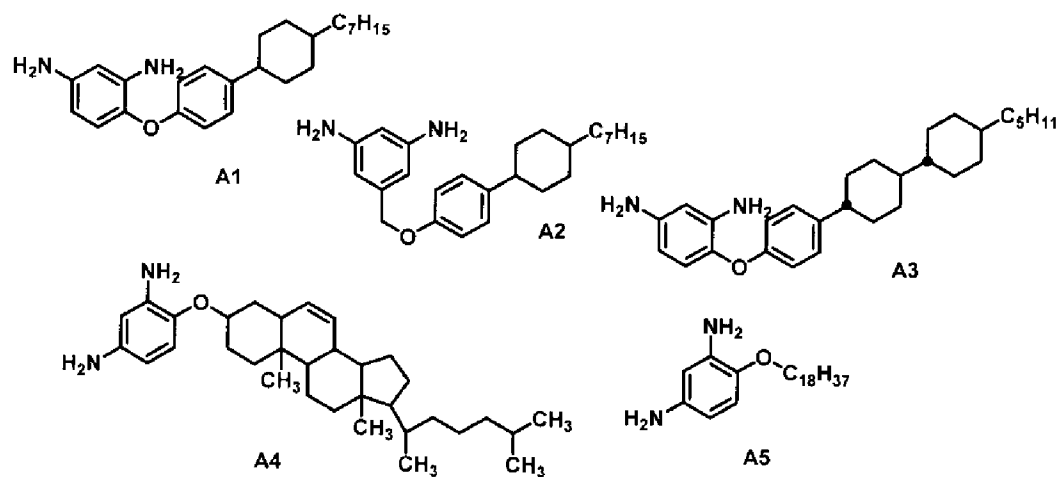


[0117] 「ポリイミド系重合体に用いる化合物類」

<特定ジアミン(1)>

[0118]

[化27]



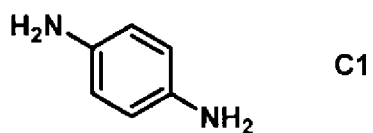
[0119] <特定ジアミン (2)>

[0120] [化28]



[0121] <その他ジアミン>

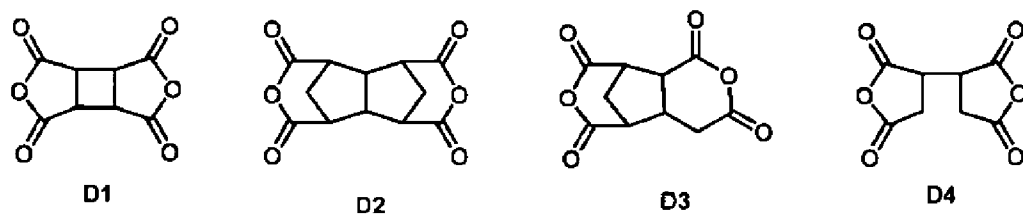
[0122] [化29]



[0123] <特定テトラカルボン酸成分>

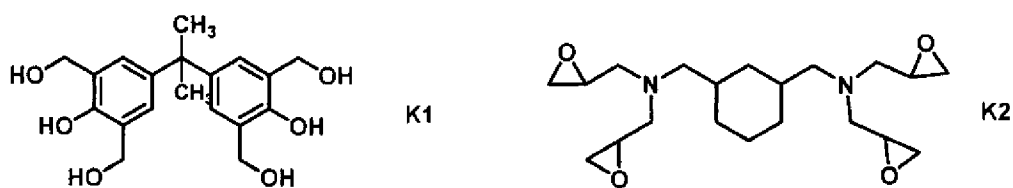
[0124]

[化30]



[0125] 「架橋性化合物」

[0126] [化31]



[0127] 「溶媒」

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

 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

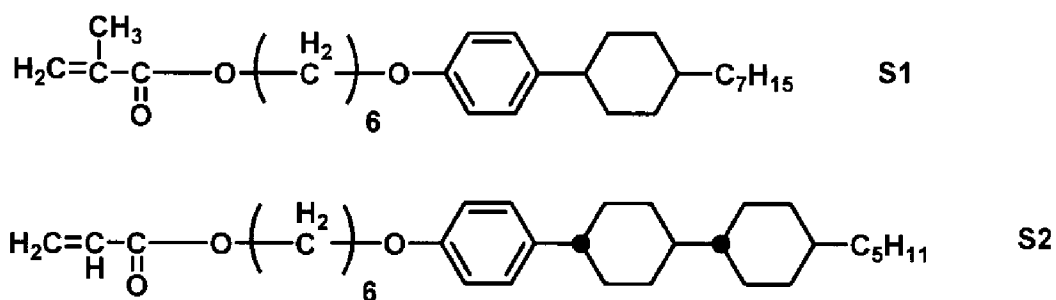
PB : プロピレングリコールモノブチルエーテル

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

「液晶組成物に用いる化合物類」

<特定液晶添加化合物>

[0128] [化32]



[0129] <重合性化合物>

R 1 : I B X A (大阪有機化学工業社製)

R 2 : K A Y A R A D F M - 4 0 0 (日本化薬社製)

R 3 : K A Y A R A D H X - 2 2 0 (日本化薬社製)

R 4 : E B E C R Y L 2 3 0 (ダイセル・オルネクス社製)

R 5 : カレンズMT P E 1 (昭和電工社製)

<光ラジカル開始剤>

P 1 : I R G A C U R E 1 8 4 (BASF社製)

<液晶>

L 1 : M L C - 6 6 0 8 (メルク社製)

「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)、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。

[0130] 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 (オーリン酸) が 30 mmol/L 、テトラヒドロフラン (THF) が 10 ml/L)

流速 : 1.0 ml/分

検量線作成用標準サンプル : 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)。

「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-ECA500）（日本電子データム社製）にて500MHz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、9.5ppm～10.0ppm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。

$$[0131] \quad \text{イミド化率 (\%)} = (1 - \alpha \cdot x / y) \times 100$$

（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。）

「ポリイミド系重合体の合成」

<合成例1>

D2（1.02g, 4.08mmol）、A1（2.45g, 6.42mmol）及びC1（0.46g, 4.25mmol）をNMP（10.3g）中で混合し、80℃で4時間反応させた後、D1（1.20g, 6.12mmol）とNMP（5.13g）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（1）を得た。このポリアミド酸の数平均分子量（ M_n ともいう。）は19,800、重量平均分子量（ M_w ともいう。）は61,200であった。

<合成例2>

D2（1.11g, 4.44mmol）、A1（2.40g, 6.31mmol）及びC1（0.45g, 4.16mmol）をNMP（10.5g）中で混合し、80℃で4時間反応させた後、D1（1.30g, 6.63mmol）とNMP（5.26g）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 M_n は21,100、 M_w は63,500であった。

<合成例3>

D2（1.87g, 7.47mmol）、A1（4.06g, 10.7m

mol) 及び B1 (1.88 g, 7.11 mmol) を NMP (20.0 g) 中で混合し、80℃で4時間反応させた後、D1 (2.20 g, 11.2 mmol) と NMP (10.0 g) 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(3)を得た。このポリアミド酸のMnは18,800、Mwは60,100であった。

<合成例4>

合成例3の手法で得られたポリアミド酸溶液(3) (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(2.50 g) 及びピリジン(1.50 g) 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(450 ml) 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55%であり、Mnは16,900、Mwは44,200であった。

<合成例5>

D4 (0.81 g, 4.09 mmol)、A2 (1.53 g, 3.88 mmol) 及び B1 (1.54 g, 5.83 mmol) を γ -BL (10.2 g) 中で混合し、60℃で4時間反応させた後、D1 (1.20 g, 6.12 mmol) と γ -BL (5.07 g) を加え、40℃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(5)を得た。このポリアミド酸のMnは14,500、Mwは45,100であった。

<合成例6>

D4 (1.01 g, 5.10 mmol)、A2 (2.29 g, 5.80 mmol) 及び B1 (1.02 g, 3.86 mmol) を γ -BL (10.7 g) 中で混合し、60℃で4時間反応させた後、D1 (1.00 g, 5.10 mmol) と γ -BL (5.33 g) を加え、40℃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(6)を得た。このポリアミド酸のMnは13,600、Mwは43,900であった。

<合成例7>

D4 (0.61 g, 3.08 mmol)、A3 (1.68 g, 3.88 mmol) 及び B2 (1.18 g, 5.80 mmol) を γ -BL (9.73 g) 中で混合し、60℃で4時間反応させた後、D1 (1.40 g, 7.14 mmol) と γ -BL (4.86 g) を加え、40℃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(7)を得た。このポリアミド酸のMnは12,000、Mwは40,100であった。

<合成例8>

D3 (2.00 g, 8.92 mmol)、A4 (1.67 g, 3.39 mmol) 及び B1 (1.34 g, 5.07 mmol) を γ -BL (15.0 g) 中で混合し、40℃で12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(8)を得た。このポリアミド酸のMnは10,300、Mwは36,900であった。

<合成例9>

D2 (1.11 g, 4.44 mmol)、A5 (2.37 g, 6.29 mmol) 及び C1 (0.45 g, 4.16 mmol) を NMP (10.5 g) 中で混合し、80℃で4時間反応させた後、D1 (1.30 g, 6.63 mmol) と NMP (5.23 g) 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(9)を得た。このポリアミド酸のMnは22,900、Mwは65,700であった。

<合成例10>

D2 (1.62 g, 6.47 mmol) 及び C1 (1.66 g, 15.4 mmol) を NMP (10.4 g) 中で混合し、80℃で4時間反応させた後、D1 (1.90 g, 9.69 mmol) と NMP (5.17 g) 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(10)を得た。このポリアミド酸のMnは28,300、Mwは71,200であった。

[0132] 合成例で得られたポリイミド系重合体を、表1に示す。

[0133]

[表1]

合成例	重合体	テトラカルボン酸成分	ジアミン成分			イミド化率 (%)
			特定ジアミン (1)	特定ジアミン (2)	その他ジアミン	
1	ポリアミド酸溶液(1)	D1(1.20g, 6.12mmol), D2(1.02g, 4.08mmol)	A1(2.45g, 6.42mmol)	—	C1(0.46g, 4.25mmol)	*1
2	ポリアミド酸溶液(2)	D1(1.80g, 6.63mmol), D2(1.11g, 4.44mmol)	A1(2.40g, 6.31mmol)	—	C1(0.45g, 4.16mmol)	*1
3	ポリアミド酸溶液(3)	D1(2.20g, 11.2mmol), D2(1.87g, 7.47mmol)	A1(4.06g, 10.7mmol)	B1(1.88g, 7.11mmol)	—	*1
4	ポリアミド酸粉末 (4)	D1(2.20g, 11.2mmol), D2(1.87g, 7.47mmol)	A1(4.06g, 10.7mmol)	B1(1.88g, 7.11mmol)	—	55
5	ポリアミド酸溶液(5)	D1(1.20g, 6.12mmol), D4(0.81g, 2.73mmol)	A2(1.53g, 3.88mmol)	B1(1.54g, 5.83mmol)	—	*1
6	ポリアミド酸溶液(6)	D1(1.00g, 5.10mmol), D4(1.01g, 3.40mmol)	A2(2.29g, 5.80mmol)	B1(1.02g, 3.86mmol)	—	*1
7	ポリアミド酸溶液(7)	D1(1.40g, 7.14mmol), D4(0.61g, 2.05mmol)	A3(1.68g, 3.88mmol)	B2(1.18g, 5.80mmol)	—	*1
8	ポリアミド酸溶液(8)	D3(2.00g, 8.92mmol)	A4(1.67g, 3.39mmol)	B1(1.34g, 5.07mmol)	—	*1
9	ポリアミド酸溶液(9)	D1(1.30g, 6.63mmol), D2(1.11g, 4.44mmol)	A5(2.37g, 6.29mmol)	—	C1(0.45g, 4.16mmol)	*1
10	ポリアミド酸溶液(10)	D1(1.90g, 9.69mmol), D2(1.62g, 6.47mmol)	—	—	C1(1.66g, 15.4mmol)	*1

[0134] *1 : ポリアミド酸。

「液晶配向処理剤の製造」

＜実施例1＞

合成例1の手法で得られたポリアミド酸溶液(1)(10.0g)に、T1(0.13g)及びNMP(16.0g)を加え、25℃で4時間攪拌した。その後、BCS(15.7g)を加え、25℃で6時間攪拌して、液晶配向処理剤(1)を得た。この液晶配向処理剤には、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

＜実施例2＞

合成例2の手法で得られたポリアミド酸溶液(2)(10.0g)に、T1(0.13g)及びNMP(16.0g)を加え、25℃で4時間攪拌した。その後、BCS(15.7g)を加え、25℃で6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は、濁りや析出などの異常

は見られず、均一な溶液であった。

<実施例3>

合成例3の手法で得られたポリアミド酸溶液(3)(10.0g)に、T1(0.13g)及びNMP(16.0g)を加え、25℃で4時間攪拌した。その後、BCS(15.7g)を加え、25℃で6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は、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<実施例4>

合成例3の手法で得られたポリアミド酸溶液(3)(10.0g)に、T1(0.13g)及びNMP(16.0g)を加え、25℃で4時間攪拌した。その後、K1(0.13g)及びBCS(15.7g)を加え、25℃で6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は、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<実施例5>

合成例4の手法で得られたポリイミド粉末(4)(2.50g)に、NMP(23.5g)を加え、70℃で24時間攪拌して溶解させた。その後、T1(0.20g)、BCS(11.8g)及びPB(3.92g)を加え、25℃で6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は、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<実施例6>

合成例4の手法で得られたポリイミド粉末(4)(2.50g)に、γ-BL(7.83g)を加え、70℃で24時間攪拌して溶解させた。その後、T1(0.13g)及びPGME(31.3g)を加え、25℃で6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は、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<実施例7>

合成例5の手法で得られたポリアミド酸溶液(5)(10.0g)に、T1(0.13g)及びγ-BL(0.33g)を加え、25℃で4時間攪拌

した。その後、PGME（31.3g）を加え、25℃で6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は、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<実施例8>

合成例5の手法で得られたポリアミド酸溶液（5）（10.0g）に、T1（0.13g）及びγ-BL（0.33g）を加え、25℃で4時間攪拌した。その後、K2（0.18g）及びPGME（31.3g）を加え、25℃で6時間攪拌して、液晶配向処理剤（8）を得た。この液晶配向処理剤には、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<実施例9>

合成例6の手法で得られたポリアミド酸溶液（6）（10.0g）に、T1（0.18g）及びγ-BL（0.33g）を加え、25℃で4時間攪拌した。その後、K2（0.18g）及びPGME（31.3g）を加え、25℃で6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は、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<実施例10>

合成例7の手法で得られたポリアミド酸溶液（7）（10.0g）に、T1（0.08g）及びγ-BL（0.33g）を加え、25℃で4時間攪拌した。その後、K2（0.08g）及びPGME（31.3g）を加え、25℃で6時間攪拌して、液晶配向処理剤（10）を得た。この液晶配向処理剤には、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<実施例11>

合成例8の手法で得られたポリアミド酸溶液（8）（10.0g）に、T1（0.08g）及びγ-BL（0.33g）を加え、25℃で4時間攪拌した。その後、K2（0.13g）及びPGME（31.3g）を加え、25℃で6時間攪拌して、液晶配向処理剤（11）を得た。この液晶配向処理剤には、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<実施例12>

合成例9の手法で得られたポリアミド酸溶液(9)(10.0g)に、T1(0.13g)及びNMP(16.0g)を加え、25℃で4時間攪拌した。その後、BCS(15.7g)を加え、25℃で6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は、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<比較例1>

合成例1の手法で得られたポリアミド酸溶液(1)(10.0g)に、NMP(16.0g)及びBCS(15.7g)を加え、25℃で6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は、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<比較例2>

合成例4の手法で得られたポリイミド粉末(4)(2.50g)に、NMP(23.5g)、BCS(11.8g)及びPB(3.92g)を加え、25℃で6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は、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<比較例3>

合成例5の手法で得られたポリアミド酸溶液(5)(10.0g)に、 γ -BL(0.33g)及びPGME(31.3g)を加え、25℃で6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は、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

<比較例4>

合成例10の手法で得られたポリアミド酸溶液(10)(10.0g)に、NMP(16.0g)及びBCS(15.7g)を加え、25℃で6時間攪拌して、液晶配向処理剤(16)を得た。この液晶配向処理剤には、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であった。

実施例で得られた液晶配向処理剤を、表2～表4に示す。

[表2]

実施例	液晶配向処理剤	重合体	特定化合物*2	架橋性化合物*3
1	(1)	ポリアミド酸溶液(1)	T1(5)	—
2	(2)	ポリアミド酸溶液(2)	T1(5)	—
3	(3)	ポリアミド酸溶液(3)	T1(5)	—
4	(4)	ポリアミド酸溶液(3)	T1(5)	K1(5)
5	(5)	ポリイミド粉末(4)	T1(8)	—
6	(6)	ポリイミド粉末(4)	T1(5)	—
7	(7)	ポリアミド酸溶液(5)	T1(5)	—
8	(8)	ポリアミド酸溶液(5)	T1(5)	K2(7)
9	(9)	ポリアミド酸溶液(6)	T1(7)	K2(7)
10	(10)	ポリアミド酸溶液(7)	T1(3)	K2(3)

[0136] [表3]

実施例	液晶配向処理剤	重合体	特定化合物*2	架橋性化合物*3
11	(11)	ポリアミド酸溶液(8)	T1(3)	K2(5)
12	(12)	ポリアミド酸溶液(9)	T1(5)	—

[0137] [表4]

比較例	液晶配向処理剤	重合体	特定化合物*2	架橋性化合物*3
1	(13)	ポリアミド酸溶液(1)	—	—
2	(14)	ポリイミド粉末(4)	—	—
3	(15)	ポリアミド酸溶液(5)	—	—
4	(16)	ポリアミド酸溶液(10)	—	—

[0138] *3：括弧内の数値は重合体100質量部に対する特定化合物の導入量（質量部）を示す。

*4：括弧内の数値は重合体100質量部に対する架橋性化合物の導入量（質量部）を示す。

「液晶組成物の作製」

＜液晶組成物（A）の作製＞

R 1（1.30g）、R 2（1.50g）、R 3（0.60g）、R 4（0.90g）及びR 5（0.30g）を混合し、25℃で6時間攪拌して、重合性化合物の溶液を作製した。その後、作製した重合性化合物の溶液、L 1（4.90g）及びP 1（0.50g）を混合し、25℃で6時間攪拌して、液晶組成物（A）を得た。

＜液晶組成物（B）の作製＞

R 1（1.00g）、R 2（1.30g）、R 3（0.60g）、R 4（0.90g）、R 5（0.30g）及びS 1（0.50g）を混合し、25℃で2時間攪拌して、重合性化合物の溶液を作製した。その後、作製した重合性化合物の溶液、L 1（4.90g）及びP 1（0.50g）を混合し、25℃で6時間攪拌して、液晶組成物（B）を得た。

＜液晶組成物（C）の作製＞

R 1（1.00g）、R 2（1.30g）、R 3（0.60g）、R 4（0.90g）、R 5（0.30g）及びS 2（0.50g）を混合し、25℃で2時間攪拌して、重合性化合物の溶液を作製した。その後、作製した重合性化合物の溶液、L 1（4.90g）及びP 1（0.50g）を混合し、25℃で6時間攪拌して、液晶組成物（C）を得た。

「液晶表示素子の作製（ガラス基板）」

前記実施例及び比較例の手法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た。得られた溶液を純水及びIPA（イソプロピルアルコール）で洗浄した100×100mm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℃で5分間、熱循環型クリーンオープンにて210℃で30分間加熱処理をして、膜厚が100nmの液晶配向膜付きのITO基板を得た。この液晶配向膜付きのITO基板を2枚用意し、その一方の基板の液晶配向膜面に、10 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液晶配向膜面に、OD

F (One Drop Filling) 法にて前記液晶組成物 (A) ~ (C) を滴下し、次いで、他方の基板の液晶配向膜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。

[0139] この処理前の液晶表示素子に、照度 9 mW/cm^2 のメタルハライドランプを用いて、 350 nm 以下の波長をカットし、照射時間 60 秒で紫外線照射を行った。これにより、液晶表示素子 (ガラス基板) を得た。

「液晶表示素子の作製 (プラスチック基板)」

前記実施例及び比較例の手法で得られた液晶配向処理剤を、細孔径 $1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルタで加圧濾過した。得られた溶液を純水で洗浄した $150 \times 150 \text{ mm}$ のITO電極付きPET基板 (縦: 150 mm 、横: 150 mm 、厚さ: 0.1 mm) のITO面上にバーコーターにて塗布をし、熱循環型オープンにて 120°C で2分間加熱処理をして、膜厚が 100 nm の液晶配向膜付きのITO基板を得た。この液晶配向膜付きのITO基板を2枚用意し、その一方の基板の液晶配向膜面に、 $10 \mu\text{m}$ 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液晶配向膜面に、ODF (One Drop Filling) 法にて前記液晶組成物 (A) ~ (C) を滴下し、次いで、他方の基板の液晶配向膜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。なお、ODF法にて、液晶組成物の滴下及び貼り合わせを行う際には、ITO電極付きPET基板の支持基板としてガラス基板を用いた。その後、紫外線を照射する前に、その支持基板を外した。

[0140] この処理前の液晶表示素子に、前記「液晶表示素子の作製 (ガラス基板)」と同様の手法で紫外線を照射し、液晶表示素子 (プラスチック基板) を得た。

「光学特性 (透明性と散乱特性) の評価」

本評価は、液晶表示素子 (ガラス基板及びプラスチック基板) の電圧無印加状態 (0 V) 及び電圧印加状態 (交流駆動: $10 \text{ V} \sim 60 \text{ V}$) のHaze (曇り度) を測定することで行った。その際、Hazeは、JIS K 7136に準拠し、ヘーズメータ (HZ-V3, スガ試験機社製) で測定した

。なお、本評価では、電圧無印加状態のH a z eが低いほど透明性に優れ、電圧印加状態でのH a z eが高いほど散乱特性に優れるとした。

[0141] また、液晶表示素子の高温高湿環境下の安定性試験として、温度80℃、湿度90%RHの恒温恒湿槽内に24時間保管した後の測定も行った。具体的には、初期のH a z eに対して、恒温恒湿槽保管後のH a z eの変化が小さいものほど、本評価に優れるとした。

[0142] 更に、液晶表示素子の光の照射に対する安定性試験として、卓上型UV硬化装置（HCT3B28HEX-1）（センライト社製）を用いて、365nm換算で5J/cm²の紫外線を照射した後の観察も行った。具体的には、初期のH a z eに対して、紫外線照射後のH a z eの変化が小さいものほど、本評価に優れるとした。

[0143] 初期、恒温恒湿槽保管後（恒温恒湿）及び紫外線照射後（紫外線）のH a z eの測定結果を、表5～表7にまとめて示す。

「液晶層と液晶配向膜（液晶配向膜と電極）との密着性の評価」

本評価は、液晶表示素子（ガラス基板及びプラスチック基板）を、温度80℃、湿度90%RHの恒温恒湿槽内に24時間保管し、液晶表示素子の剥離と気泡の有無を確認することで行った（液晶表示素子の高温高湿環境下の安定性試験として）。具体的には、素子の剥離（液晶層と液晶配向膜、或いは液晶配向膜と電極とが剥がれている状態）が起こっていないもの、及び素子内に気泡が発生していないものを、本評価に優れるとした（表中の良好表示）。その際、実施例14～実施例16、実施例20及び実施例21においては、前記標準試験に加え、強調試験として、温度80℃、湿度90%RHの恒温恒湿槽内に96時間保管した後の確認も行った。なお、評価方法は前記と同様である。

[0144] また、液晶表示素子に、卓上型UV硬化装置（HCT3B28HEX-1）（センライト社製）を用いて、365nm換算で5J/cm²の紫外線を照射した後の確認も行った（液晶表示素子の光の照射に対する安定性試験として）。具体的には、素子の剥離が起こっていないもの、及び素子内に気泡が

発生していないものを、本評価に優れるとした（表中の良好表示）。

[0145] 初期、恒温恒湿槽保管後（恒温恒湿）及び紫外線照射後（紫外線）の液晶層と液晶配向膜（液晶配向膜と電極）との密着性の結果（密着性）を、表 8 ～表 10 にまとめて示す。

＜実施例 14 ～実施例 26 及び比較例 5 ～比較例 8＞

前記実施例及び比較例の手法で得られた液晶配向処理剤（1）～（16）のいずれかと、前記液晶組成物（A）～（C）を用いて、前記手法で液晶表示素子の作製、光学特性（散乱特性と透明性）の評価、及び液晶層と液晶配向膜（液晶配向膜と電極）との密着性の評価を行った。

その際、実施例 14 ～実施例 18、実施例 26、比較例 5、比較例 6 及び比較例 8 は、ガラス基板を用いて液晶表示素子の作製と各評価を行い、実施例 19 ～実施例 25 及び比較例 7 は、プラスチック基板を用いた。

[0146] また、比較例 8 では、液晶が垂直配向していないため、各評価ができなかった。

更に、実施例 14 ～実施例 16、実施例 20 及び実施例 21 における液晶層と液晶配向膜（液晶配向膜と電極）との密着性の評価では、前記標準試験とともに、強調試験として、温度 80℃、湿度 90%RH の恒温恒湿槽内に 96 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）。

[0147]

[表5]

実施例	液晶組成物	液晶配向処理剤		光学特性(Haze)(%)				
				印加電圧(V)				
				0	15	30	45	60
14	(A)	(1)	初期	21.7	28.2	52.0	73.5	73.8
			恒温恒湿	26.3	32.0	53.9	66.2	66.4
			紫外線	26.0	31.5	53.5	66.8	67.0
15	(A)	(2)	初期	21.3	27.6	52.2	73.5	73.8
			恒温恒湿	25.3	30.6	54.1	67.6	67.8
			紫外線	25.2	30.5	53.9	68.4	68.4
16	(A)	(3)	初期	21.2	27.6	52.6	73.8	74.0
			恒温恒湿	24.8	30.0	54.4	69.3	69.6
			紫外線	24.5	29.8	54.0	70.1	70.3
17	(A)	(4)	初期	22.0	28.6	52.5	74.6	74.8
			恒温恒湿	25.3	30.6	54.2	71.6	71.8
			紫外線	25.1	30.1	54.1	72.2	72.5
18	(A)	(5)	初期	22.2	28.9	50.8	73.0	73.3
			恒温恒湿	26.0	31.5	52.6	68.7	69.0
			紫外線	25.8	31.2	52.3	69.5	69.6
19	(C)	(6)	初期	17.6	31.7	54.6	75.5	75.7
			恒温恒湿	20.6	34.5	56.5	71.0	71.1
			紫外線	20.5	34.2	56.0	71.6	71.9
20	(A)	(7)	初期	22.8	29.6	52.3	75.0	75.4
			恒温恒湿	26.7	32.4	54.0	70.6	70.9
			紫外線	26.4	32.0	53.4	71.2	71.2
21	(A)	(8)	初期	22.4	29.2	51.3	73.7	74.0
			恒温恒湿	25.8	31.3	53.2	70.7	71.4
			紫外線	25.5	30.8	52.9	71.5	71.7

[0148]

[表6]

実施例	液晶組成物	液晶配向処理剤		光学特性(Haze)(%)				
				印加電圧(V)				
				0	15	30	45	60
22	(B)	(8)	初期	16.8	32.0	58.6	75.4	75.6
			恒温恒湿	19.3	34.2	60.8	72.4	72.5
			紫外線	19.2	33.7	60.2	73.2	73.5
23	(B)	(9)	初期	18.2	32.8	57.1	75.1	75.5
			恒温恒湿	20.9	35.1	59.5	72.3	72.5
			紫外線	20.7	34.7	59.2	73.0	73.4
24	(C)	(10)	初期	16.5	33.0	58.5	75.0	75.1
			恒温恒湿	19.0	35.2	60.5	71.7	71.9
			紫外線	18.8	34.8	59.7	72.6	72.9
25	(B)	(11)	初期	18.3	33.0	56.5	74.5	74.8
			恒温恒湿	21.0	35.2	58.6	71.8	72.2
			紫外線	20.8	34.9	58.2	72.5	72.8
26	(A)	(12)	初期	22.3	29.0	50.0	72.3	72.5
			恒温恒湿	26.5	32.2	51.8	66.4	66.7
			紫外線	26.3	31.9	51.2	67.2	67.4

[0149] [表7]

比較例	液晶組成物	液晶配向処理剤		光学特性(Haze)(%)				
				印加電圧(V)				
				0	15	30	45	60
5	(A)	(13)	初期	22.6	29.4	49.7	72.2	72.3
			恒温恒湿	29.4	35.3	52.2	61.3	61.5
			紫外線	29.2	35.0	51.7	62.0	62.2
6	(A)	(14)	初期	22.3	29.0	50.3	72.5	72.8
			恒温恒湿	27.8	33.6	52.3	63.2	63.5
			紫外線	27.6	33.3	52.0	63.7	64.0
7	(A)	(15)	初期	23.0	29.9	50.0	72.0	72.1
			恒温恒湿	28.5	34.4	52.2	62.7	63.0
			紫外線	28.2	34.3	51.6	63.2	63.5
8	(A)	(16)	初期	*4	*4	*4	*4	*4
			恒温恒湿	*4	*4	*4	*4	*4
			紫外線	*4	*4	*4	*4	*4

[0150] *4 : 液晶が垂直配向していないため、測定できなかった。

[0151]

[表8]

実施例	液晶組成物	液晶配向処理剤	密着性		
			初期	恒温恒湿(標準試験／強調試験)	紫外線
14	(A)	(1)	良好	良好 / *7	良好
15	(A)	(2)	良好	良好 / *6	良好
16	(A)	(3)	良好	良好 / 良好	良好
17	(A)	(4)	良好	良好 / -	良好
18	(A)	(5)	良好	良好 / -	良好
19	(C)	(6)	良好	良好 / -	良好
20	(A)	(7)	良好	良好 / *5	良好
21	(A)	(8)	良好	良好 / 良好	良好

[0152] [表9]

実施例	液晶組成物	液晶配向処理剤	密着性		
			初期	恒温恒湿(標準試験／強調試験)	紫外線
22	(B)	(8)	良好	良好 / -	良好
23	(B)	(9)	良好	良好 / -	良好
24	(C)	(10)	良好	良好 / -	良好
25	(B)	(11)	良好	良好 / -	良好
26	(A)	(12)	良好	良好 / -	良好

[0153] [表10]

比較例	液晶組成物	液晶配向処理剤	密着性		
			初期	恒温恒湿(標準試験)	紫外線
5	(A)	(13)	良好	*8	*7
6	(A)	(14)	良好	*7	*6
7	(A)	(15)	良好	*7	*6
8	(A)	(16)	*4	*4	*4

[0154] *4 : 液晶が垂直配向していないため、測定できなかった。

*5 : 素子内に極少量の気泡が見られた。

* 6 : 素子内に少量の気泡が見られた (* 5 よりも多い)。

* 7 : 素子内に気泡が見られた (* 6 よりも多い)。

* 8 : 素子内に多くの気泡が見られた (* 7 よりも多い)。

[0155] 前記の通り、特定化合物、及び特定構造 (1) を有する重合体を含む液晶配向処理剤を用いた実施例の液晶表示素子は、それを用いてない比較例に比べて、恒温恒湿槽保管後、及び紫外線照射後の H a z e の変化が小さくなった。また、実施例では、恒温恒湿槽保管後及び紫外線照射後でも、液晶表示素子の剥離や気泡の発生は見られなかった。これらの結果は、液晶表示素子の基板にプラスチック基板を用いても、同様であった。具体的には、実施例 1 4 と比較例 5 との比較、実施例 1 8 と比較例 6 との比較、及び実施例 2 0 と比較例 7 との比較である。

また、重合体にポリイミド系重合体を用いた場合において、そのポリマー末端がカルボン酸或いはジカルボン酸の構造であるもの、即ち、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分の重合反応の際、テトラカルボン酸成分の合計モル数が、ジアミン成分のモル数よりも大きいものは、ポリマー末端がアミノ基の構造のもの（前記重合体反応の際、テトラカルボン酸成分の合計モル数がジアミン成分のモル数よりも小さいもの）に比べて、強調試験における液晶表示素子内の気泡の発生が抑制された。具体的には、同一の条件での比較において、実施例 1 4 と実施例 1 5 との比較である。

更に、特定構造 (1) のなかで、前記式 [2-1] の構造を有する特定ジアミン (1) を用いた場合、前記式 [2-2] の構造を有するジアミンに比べて、初期値に対する恒温恒湿槽保管後、及び紫外線照射後の H a z e の変化が小さくなった。具体的には、同一の条件での比較において、実施例 1 5 と実施例 2 6 との比較である。

また、重合体に、特定構造 (2) を有する特定ジアミン (2) を用いた場合、強調試験における液晶表示素子内の気泡の発生が抑制された。具体的には、同一の条件での比較において、実施例 1 5 と実施例 1 6 との比較である。

[0156] 加えて、液晶配向処理剤に特定架橋性化合物を導入した場合、強調試験における液晶表示素子内の気泡の発生が抑制された。具体的には、同一の条件での比較において、実施例 20 と実施例 21 との比較である。

[0157] 特定液晶添加化合物を含む液晶組成物を用いた場合、それを用いない場合に比べて、液晶表示素子の透明性が高く（電圧無印時の H a z e が小さい）、更に、駆動電圧が低くなった。具体的には、同一の条件での比較において、実施例 21 と実施例 22 との比較との比較である。

産業上の利用可能性

[0158] 特定の構造を有する化合物、及び特定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た液晶配向膜を用いることで、長時間、高温高湿や光の照射に曝される過酷な環境においても、素子の剥がれや気泡の発生、及び光学特性の低下を抑制できる液晶表示素子が得られる。

[0159] また、本発明の液晶表示素子は、電圧無印加時に透明状態となり、電圧印加時には散乱状態になるリバーstype素子に、好適に用いることができる。そして、本素子は、表示を目的とする液晶ディスプレイ、更には、光の遮断と透過と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、このリバーstype素子の基板には、プラスチック基板を用いることができる。

[0160] なお、2019年2月27日に出願された日本特許出願2019-034307号の明細書、特許請求の範囲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。

請求の範囲

[請求項1]

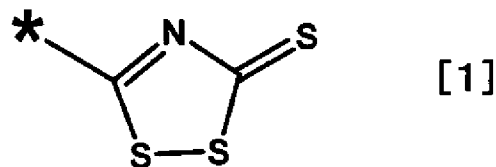
電極を備えた一对の基板の間に配置した液晶及び重合性化合物を含む液晶組成物に対し、活性エネルギー線及び熱の少なくとも一方を与えて硬化させた液晶層を有し、且つ、基板の少なくとも一方に液晶配向膜を備え、更に、電圧無印加時に透明状態となり、電圧印加時に散乱状態となる透過散乱型のリバース型液晶表示素子であって、

前記液晶配向膜が、下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含む液晶配向処理剤から得られることを特徴とする液晶表示素子。

（Ａ）成分：下記式〔１〕の基を有する化合物。

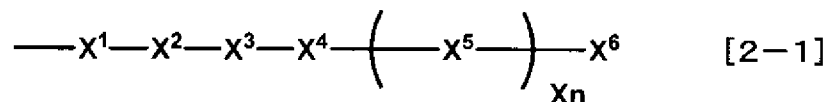
（Ｂ）成分：下記式〔２－１〕及び式〔２－２〕から選ばれる少なくとも１種の構造を有する重合体。

[化1]



*は、他の構造との結合部位を表す。

[化2]



X^1 は、単結合、 $\text{---}(\text{CH}_2)_a\text{---}$ （ a は１～１５の整数である）、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 $\text{---CON}(\text{CH}_3)\text{---}$ 、 $\text{---N}(\text{CH}_3)\text{CO---}$ 、 ---COO--- 及び ---OCO--- から選ばれる少なくとも１種を示す。 X^2 は、単結合又は $\text{---}(\text{CH}_2)_b\text{---}$ （ b は１～１５の整数である）を示す。 X^3 は、単結合、 $\text{---}(\text{CH}_2)_c\text{---}$ （ c は１～１５の整数である）、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---COO--- 及び ---OCO--- から選ばれる少なくとも１種を示す。 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のアルコキシル基、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ル基又はフッ素原子で置換されていても良い。X⁵は、ベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環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が、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基、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ル基又はフッ素原子で置換されていても良い。X_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2～18のアルケニル基、炭素数1～18のフッ素含有アルキル基、炭素数1～18のアルコキシル基及び炭素数1～18のフッ素含有アルコキシル基から選ばれる少なくとも1種を示す。

[化3]

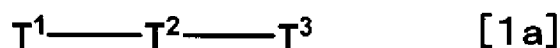


X⁷は、単結合、—O—、—CH₂O—、—CONH—、—NHCO—、—CON(CH₃)—、—N(CH₃)CO—、—COO—及び—OCO—から選ばれる少なくとも1種を示す。X⁸は、炭素数8～22のアルキル基又は炭素数6～18のフッ素含有アルキル基を示す。

[請求項2]

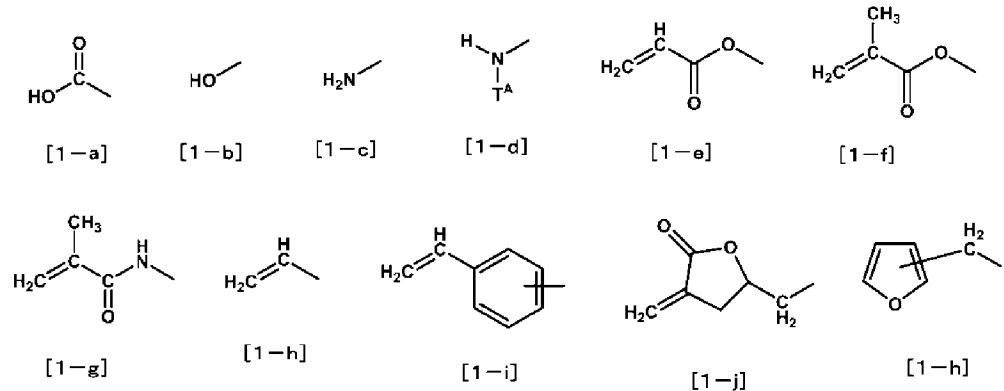
前記化合物が、下記式[1a]である請求項1に記載の液晶表示素子。

[化4]



T¹は、下記式〔1-a〕～式〔1-h〕から選ばれる少なくとも1種の構造を示す。T²は、単結合又は炭素数1～18の有機基を示す。T³は、前記式〔1〕の構造を示す。

[化5]

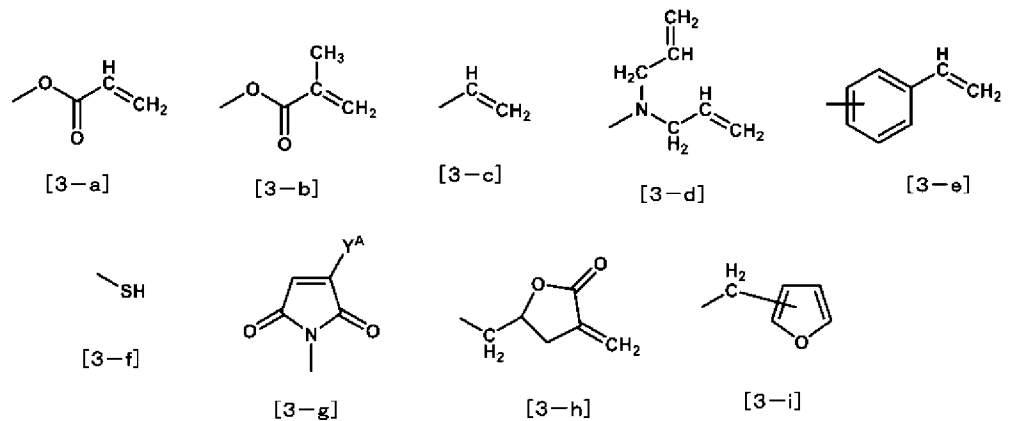


T^Aは、炭素数1～3のアルキル基を示す。

[請求項3]

前記重合体が、下記式〔3-a〕～式〔3-i〕から選ばれる少なくとも1種の構造をさらに有する請求項1又は請求項2に記載の液晶表示素子。

[化6]

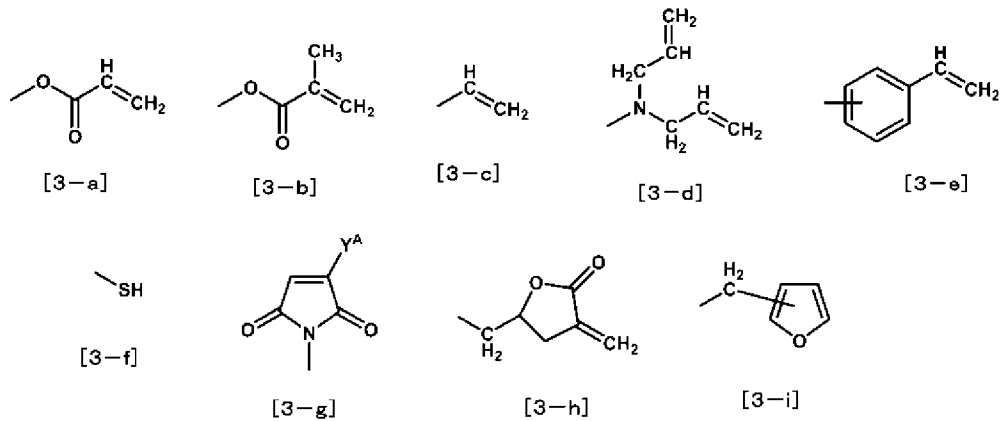


Y^Aは、水素原子又はベンゼン環を示す。

[請求項4]

前記液晶配向処理剤が、下記式〔3-a〕～式〔3-i〕から選ばれる少なくとも1種の構造を有する重合体をさらに含む、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[化7]



Y^A は、水素原子又はベンゼン環を示す。

[請求項5]

前記重合体が、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、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選ばれる少なくとも1種である請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[請求項6]

前記重合体が、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である請求項5に記載の液晶表示素子。

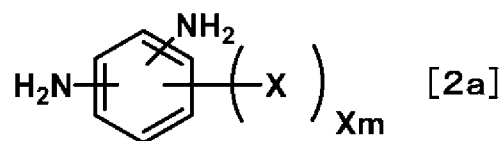
[請求項7]

前記ジアミン成分が、前記式〔2-1〕及び式〔2-2〕から選ばれる少なくとも1種の構造を有するジアミンを含む請求項6に記載の液晶表示素子。

[請求項8]

前記ジアミンが、下記式〔2a〕である請求項7に記載の液晶表示素子。

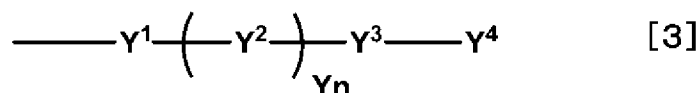
[化8]



Xは、前記式〔2-1〕及び式〔2-2〕から選ばれる少なくとも1種の構造を示す。X_mは、1～4の整数を示す。

[請求項9] 前記ジアミン成分が、下記式〔3〕の構造を有するジアミンを含む請求項6～請求項8のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

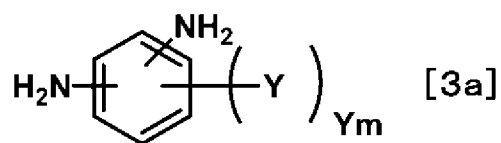
[化9]



Y¹は、単結合、 ---O--- 、 ---NH--- 、 $\text{---N(CH}_3\text{)---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 $\text{---CON(CH}_3\text{)---}$ 、 $\text{---N(CH}_3\text{)CO---}$ 、 ---COO--- 及び ---OCO--- から選ばれる少なくとも1種を示す。Y²は、単結合、炭素数1～18のアルキレン基、又はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環から選ばれる環状基を有する炭素数6～24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のアルコキシル基、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ル基又はフッ素原子で置換されていても良い。Y³は、単結合、 ---O--- 、 ---NH--- 、 $\text{---N(CH}_3\text{)---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 $\text{---CON(CH}_3\text{)---}$ 、 $\text{---N(CH}_3\text{)CO---}$ 、 ---COO--- 及び ---OCO--- から選ばれる少なくとも1種を示す。Y⁴は、前記式〔3-a〕～式〔3-i〕から選ばれる少なくとも1種の構造を示す。Y_nは、1～4の整数を示す。

[請求項10] 前記ジアミンが、下記式〔3a〕である請求項9に記載の液晶表示素子。

[化10]

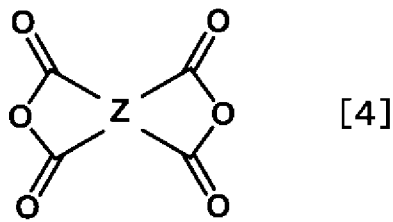


Yは、前記式〔3〕の構造を示す。Y_mは、1～4の整数を示す。

[請求項11] 前記テトラカルボン酸成分が、下記式〔4〕のテトラカルボン酸二無水物を含む請求項6～請求項10のいずれか一項に記載の液晶表示

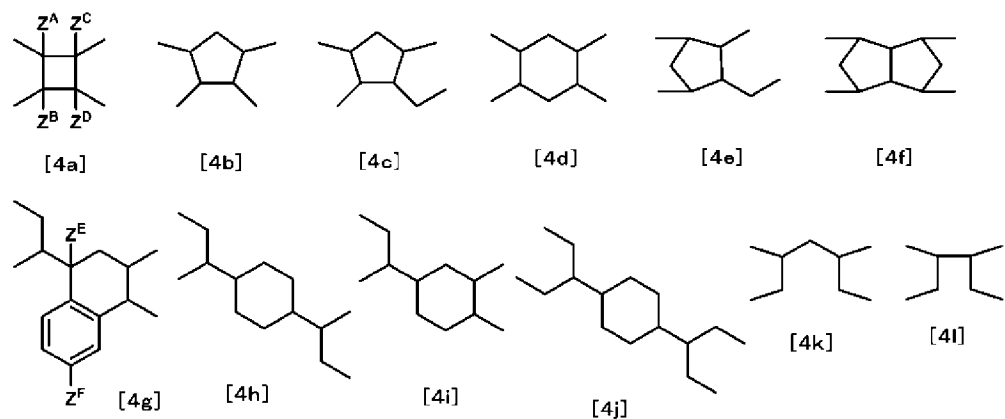
素子。

[化11]



Zは、下記式 [4 a] ～式 [4 l] から選ばれる少なくとも1種の構造を示す。

[化12]

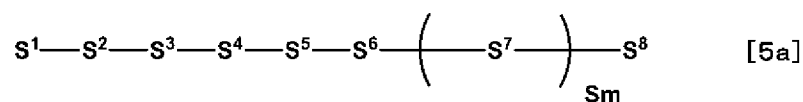


$Z^A \sim Z^D$ はそれぞれ、水素原子、メチル基、塩素原子又はベンゼン環を示す。 Z^E 及び Z^F はそれぞれ、水素原子又はメチル基を示す。

[請求項12] 前記ジアミン成分とテトラカルボン酸成分との反応において、ジアミン成分の合計モル数を1.0にした際のテトラカルボン酸成分の合計モル数が1.05～1.20である請求項6～請求項11のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

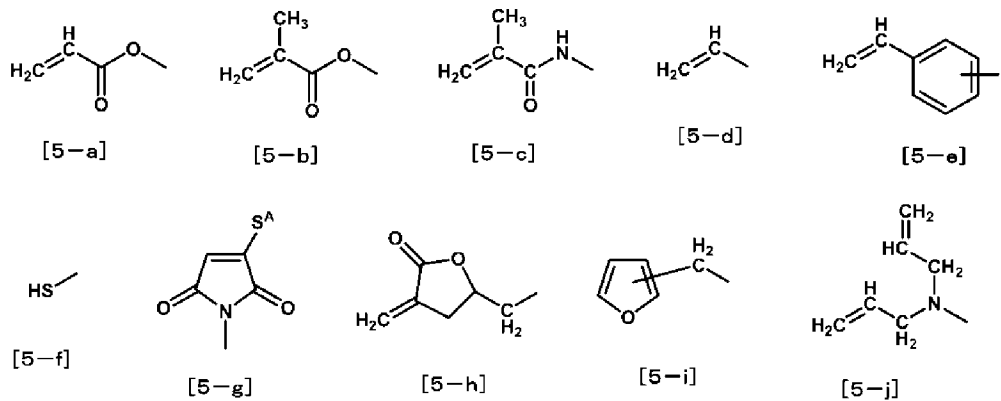
[請求項13] 前記液晶組成物が、下記式 [5 a] の化合物を含む請求項1～請求項12のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[化13]



S^1 は、下記式 [5-a] ~ 式 [5-j] から選ばれる少なくとも1種の構造を示す。 S^2 は、単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ から選ばれる少なくとも1種を示す。 S^3 は、単結合又は $-(CH_2)_a-$ (a は1~15の整数である)を示す。 S^4 は、単結合、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ から選ばれる少なくとも1種を示す。 S^5 は、ベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環から選ばれる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良い。 S^6 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 及び $-OCO-$ から選ばれる少なくとも1種を示す。 S^7 は、ベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環から選ばれる環状基を示し、これらの環状基上の任意の水素原子が、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良い。 S^8 は、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、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選ばれる少なくとも1種を示す。 S^m は、0~4の整数を示す。

[化14]

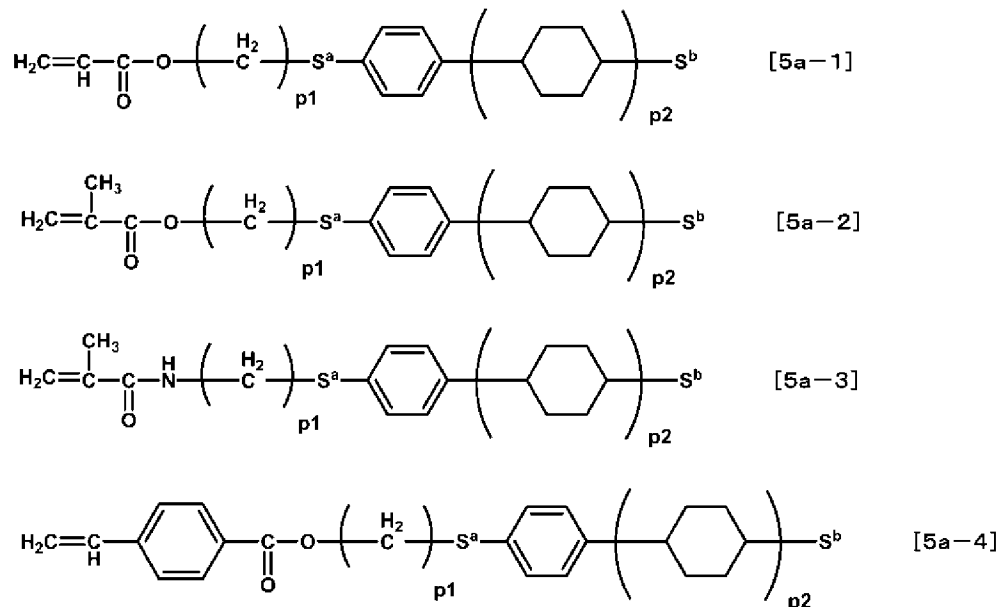


S^Aは、水素原子又はベンゼン環を示す。

[請求項14]

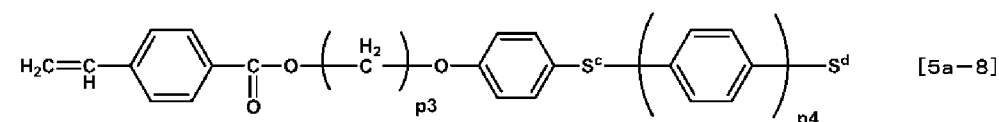
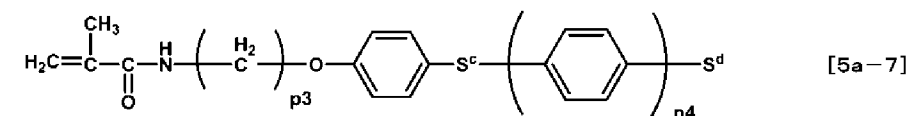
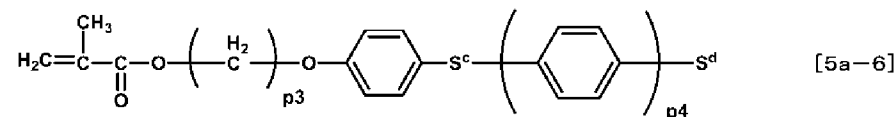
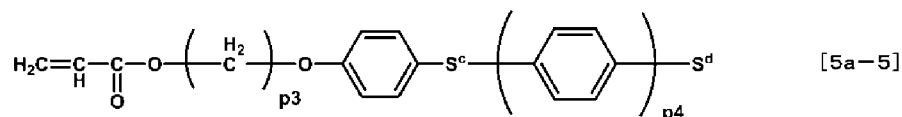
前記式 [5 a] の化合物が、下記式 [5 a - 1] ~ 式 [5 a - 1 1] から選ばれる少なくとも1種である請求項13に記載の液晶表示素子。

[化15]



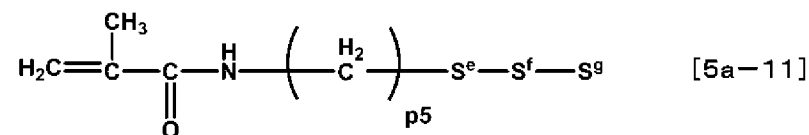
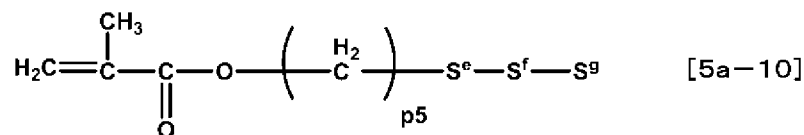
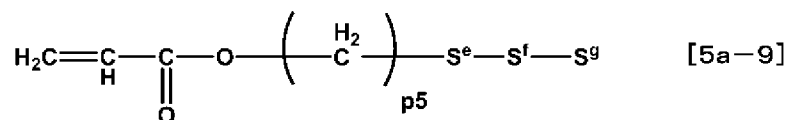
S^aはそれぞれ、-O-又は-COO-を示す。S^bはそれぞれ、炭素数1~12のアルキル基を示す。p1はそれぞれ、1~10の整数を示す。p2はそれぞれ、1又は2の整数を示す。

[化16]



S^cはそれぞれ、単結合、-COO-又は-OCO-を示す。S^dはそれぞれ、炭素数1～12のアルキル基又はアルコキシ基を示す。p₃はそれぞれ、1～10の整数を示す。p₄はそれぞれ、1又は2の整数を示す。

[化17]



S^eはそれぞれ、-O-又は-COO-を示す。S^fはそれぞれ、ステロイド骨格を有する炭素数17～51の2価の有機基を示す。S^gはそれぞれ、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数2～18のアルケニル基を示す。p₅はそれぞれ、1～10の整数を示す。

[請求項15]

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選ばれる少なくとも１種を有する架橋性化合物をさらに含む、請求項１～請求項１４のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[請求項16] 前記液晶表示素子の基板が、ガラス基板又はプラスチック基板である請求項１～請求項１５のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[請求項17] 請求項１～１６のいずれか一項に記載の液晶表示素子に用いる液晶配向膜であり、前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含む液晶配向処理剤から形成される液晶配向膜。

[請求項18] 前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含む、請求項１７に記載の液晶配向膜を形成するための液晶配向処理剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F 1/1337 (2006.01)i; C08G 73/10 (2006.01)i; G02F 1/13 (2006.01)i; G02F 1/1334 (2006.01)i
 FI: G02F1/1337 520; G02F1/1337 525; G02F1/13 500; C08G73/10; G02F1/1334
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337; C08G73/10; G02F1/13; G02F1/1334

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3597440 A (M&T CHEMICALS INC.) 03.08.1971 (1971-08-03) columns 1-4	1-18
A	JP 55-144237 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 11.11.1980 (1980-11-11) column 1, line 3 to column 41	1-18
A	JP 2000-298266 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 24.10.2000 (2000-10-24) paragraphs [0029]-[0041], [0102]-[0106] fig. 1-6	1-18
A	JP 2002-103519 A (NIPPON STEEL CORP.) 19.04.2002 (2002-04-09) paragraphs [0002]-[0005], [0060]-[0079]	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2020 (31.03.2020)

Date of mailing of the international search report

14 April 2020 (14.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/007787

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 3597440 A	03 Aug. 1971	(Family: none)	
JP 55-144237 A	11 Nov. 1980	(Family: none)	
JP 2000-298266 A	24 Oct. 2000	US 2002/0113920 A1 paragraphs [0211]- [0224] fig. 1-6 TW 466364 B KR 10-2000-0070734 A KR 10-0397908 B (Family: none)	
JP 2002-103519 A	09 Apr. 2002		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02F 1/1337(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; G02F 1/13(2006.01)i; G02F 1/1334(2006.01)i FI: G02F1/1337 520; G02F1/1337 525; G02F1/13 500; C08G73/10; G02F1/1334														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G02F1/1337; C08G73/10; G02F1/13; G02F1/1334														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	US 3597440 A (M&T CHEMICALS INC.,) 03.08.1971 (1971 - 08 - 03) 第1欄～第4欄	1-18												
A	JP 55-144237 A (三菱製紙株式会社) 11.11.1980 (1980 - 11 - 11) 第1欄第3行～第41欄	1-18												
A	JP 2000-298266 A (松下電器産業株式会社) 24.10.2000 (2000 - 10 - 24) [0029]-[0041][0102]-[0106][図1]-[図6]	1-18												
A	JP 2002-103519 A (新日本製鐵株式会社) 09.04.2002 (2002 - 04 - 09) [0002]-[0005][0060]-[0079]	1-18												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 31.03.2020	国際調査報告の発送日 14.04.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 廣田 かおり 2L 3812 電話番号 03-3581-1101 内線 3295													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/007787

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
US	3597440	A	03.08.1971	(ファミリーなし)	
JP	55-144237	A	11.11.1980	(ファミリーなし)	
JP	2000-298266	A	24.10.2000	US 2002/0113920 A1	
				[0211]-[0224][図1]-[図6]	
				TW 466364 B	
				KR 10-2000-0070734 A	
				KR 10-0397908 B	
JP	2002-103519	A	09.04.2002	(ファミリーなし)	