

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/110976 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *G02F 1/137* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088295
- (22) 国際出願日: 2016年12月22日(22.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-255052 2015年12月25日(25.12.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野田 尚宏(NODA, Takahiro); 〒2740052 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 Chiba (JP). 後藤 耕平(GOTO, Kohei); 〒2740052 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 Chiba (JP). 筒井 皇晶(TSUTSUI, Kimiaki); 〒2740052 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 Chiba (JP).

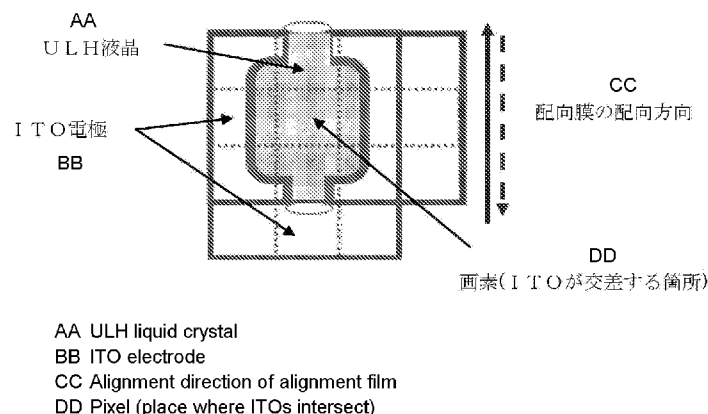
- (74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外(TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (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).

[続葉有]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT, LIQUID CRYSTAL OPTICAL ELEMENT, AND COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL STRUCTURE STABILIZATION FILM

(54) 発明の名称: 液晶表示素子、液晶光学素子及び液晶構造体安定化膜用組成物

[図1]



(57) Abstract: Provided is a liquid crystal display element which has excellent properties such as display characteristics and electrical characteristics and is suitable for use in a large-screen high-definition liquid crystal television receiver and the like. This liquid crystal display element is provided with: a polarizing plate; and a liquid crystal cell that comprises liquid crystals between substrates with a liquid crystal structure stabilization film, said substrates being arranged so that films for stabilizing a liquid crystal structure, which have an average surface roughness Ra of 1.0 nm or less and contain at least one polymer selected from the group consisting of polyamic acids containing a side chain structure, polyamic acid esters containing a side chain structure and polyimides obtained by imidizing polyamic acids or polyamic acid esters, and an additive that is capable of improving rubbing resistance, face each other.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/110976 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

表示特性、電気特性等の諸性能に優れ、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用できる液晶表示素子を提供する。側鎖構造を含有するポリアミック酸、側鎖構造を含有するポリアミック酸エステル、及び前記ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルをイミド化したポライミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体と、ラビング耐性を向上させることのできる添加剤とを含有し、表面平均面粗さRaが1.0nm以下である、液晶構造体を安定化するための膜が対向するように配置された、液晶構造体安定化膜付き基板の間に液晶を含む液晶セルと、偏光板とを備えた液晶表示素子とする。

明 細 書

発明の名称：

液晶表示素子、液晶光学素子及び液晶構造体安定化膜用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、応答速度が非常に早く、印加電圧に対し線形的に光学応答する液晶配向モードを応用した液晶表示素子、及びその製造のために必要な液晶セル、基板、液晶構造体を安定化するための膜、そのような膜を形成するための組成物等に関するものである。

背景技術

[0002] 現在一般的に普及している液晶表示素子としては、TN (Twisted Nematic) モードやIPS (In Plane Switching) モード、VA (Vertical Alignment) モード等が挙げられるが、いずれの駆動方式においても液晶のOn/Offにかかる時間、すなわち応答速度が遅い課題や、見る角度によって見え方が変化する、すなわち視野角依存性などが課題として挙げられる。

[0003] 一方で、実用化には至っていないが、応答速度が非常に早く、視野角依存性が無い液晶駆動方式としてBlue PhaseやULH (Uniform Lying Helix) などが次世代の液晶駆動方式として注目されている。特にULHにおいては非常に早い応答速度に加え、駆動電圧が比較的低く、印加電圧に対し線形的な光学応答を示す特徴も有していることから様々な表示媒体への応用が期待されている。

[0004] ULHは、コレステリック液晶を用いた液晶駆動方式の一種である。透明電極を具備した基板でコレステリック液晶を挟持し、物理的せん断応力や電氣的な刺激などを与えることにより、基板平面に対して一様に螺旋を形成させることができる。この配向状態をULHと呼んでいるが、これに電界を与えることで螺旋の光学軸がIn Plane Switchingし、これにより線形的な光学応答を得ることができる。

[0005] 一方、ULH配向は均一な配向状態を得ることが非常に難しく、また電界下に置かれるとULHの配向状態が不可逆的に変化してしまうなどの技術的課題がある。その課題に対し、重合性液晶をコレステリック液晶に添加した液晶を用いて、ULH形成後のUV照射によりポリマーネットワークを形成させ、ULH配向の安定化を図る方法（特許文献1）、更に、断応力を掛けながら液晶注入ができる装置を使用してULHを形成する手法（非特許文献1）や、周期的な構造を有する配向層をフォトリソグラフィーによって形成し、ULHを配向させる手法（非特許文献2）などの取り組みがなされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：US 7, 038, 743 B2

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Liquid Crystals, 24:3, 329-334, 1998

非特許文献2：Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 544: pp. 37/[1025]-49/[1037], 2011

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ULHの配向安定化や配向均一性の向上などにおいては種々取り組まれているが、実際液晶ディスプレイの作成工程においてせん断応力を加えながら液晶を注入し配向処理することは極めて困難であり、更に、重合性化合物による安定化においても均等なULH配向状態を得た状態で実施される必要があり、ULHの配向均一性の向上が技術的にも大きな課題となっている。そこで、本発明は、物理的な応力を掛けずに均等なULHの良好な配向が得られる液晶構造体安定化膜、及び、該液晶構造体安定化膜を具備するULH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

[0009] 上記の目的を達成するために鋭意研究を進めた結果、均等かつ良好なULH配向を得るためには、コレステリック液晶からなる螺旋状構造体に接し、それを安定に存在せしめる膜（以下、液晶構造体安定化膜とも称する）の凹凸が小さいことが必要であること及び、構造体安定化膜の凹凸を小さくするために重要ないくつかの要素を見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち本発明は、以下を包含する。

[1]

液晶構造体を安定化する膜を形成するための組成物（上記「液晶構造体安定化剤」と同義である）であって、

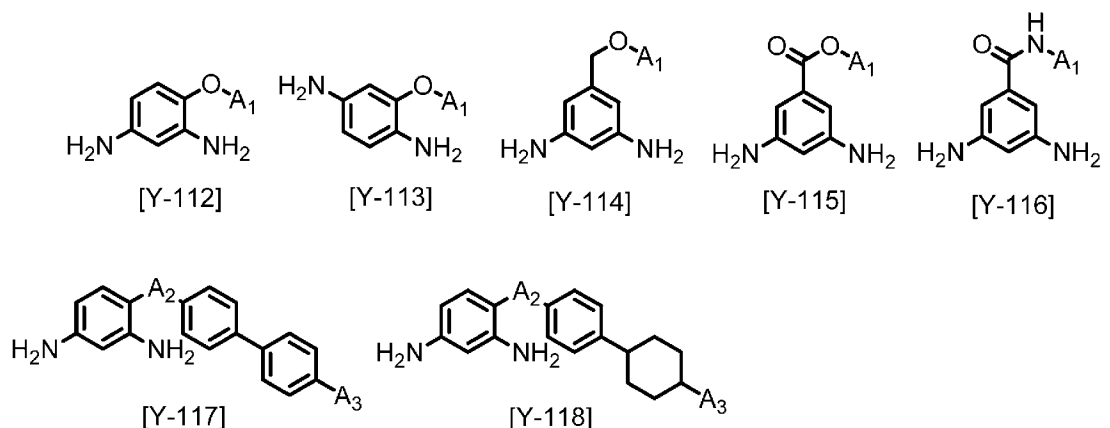
側鎖構造を含有するポリアミック酸、側鎖構造を含有するポリアミック酸エステル、及び前記ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルをイミド化したポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体と、

ラビング耐性を向上させることのできる添加剤とを含有する組成物。

[2]

前記少なくとも1種の重合体が、下記式から選ばれる少なくとも1種のジアミンを含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分との反応生成物であるポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、又は可溶性ポリイミドである、[1]に記載の組成物。

[化1]



(A_1 は、炭素数2～24のアルキル基もしくはフッ素含有アルキル基、又はコレステロール基を表し、 A_2 は、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-CH_2OCO-$ を表し、 A_3 は炭素数1～22のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基、又はフッ素含有アルコキシ基を表す。)

[3]

前記ラビング耐性を向上させることのできる添加剤が、フェノプラスト系添加剤、アミノプラスト系添加剤、エポキシ系添加剤、アクリル系添加剤、シランカップリング剤、ブロックイソシアネート系添加剤、及びオキサゾリン系化合物からなる群より選択される、[1]又は[2]に記載の組成物。

[4]

前記少なくとも1種の重合体が、50%～100%のイミド化率を有する可溶性ポリイミドを含む、[1]乃至[3]のいずれか一項に記載の組成物。

[5]

コレステリック液晶をULH配向させるための膜を形成するための組成物である、[1]乃至[4]のいずれか一項に記載の組成物。

[6]

側鎖構造を含有するポリアミック酸、側鎖構造を含有するポリアミック酸エステル、及び前記ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルをイミド化したポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体と、

ラビング耐性を向上させることのできる添加剤とを含有し、

表面平均面粗さ R_a が1.0nm以下である、液晶構造体を安定化するための膜（以下、「液晶構造体安定化膜」と称することがある）。

[7]

ネマティック液晶を用いて測定したプレチルト角が $3^\circ \sim 20^\circ$ である、

[6] に記載の膜。

[8]

配向処理後の表面平均面粗さ R_a が 1.0 nm 以下である、[6] 又は [7] に記載の膜。

[9]

前記配向処理が、布の摩耗が少なくなるような処理が施されたレーヨンやコットンを用いてラビング処理を行うことによる液晶の一軸配向性の付与である、[8] に記載の膜。

[1 0]

コレステリック液晶を U L H 配向させるための膜である、[6] 乃至 [9] のいずれか一項に記載の膜。

[1 1]

[6] 乃至 [1 0] のいずれか一項に記載の膜を有する、液晶構造体安定化膜付き基板。

[1 2]

それぞれの液晶構造体安定化膜が対向するように配置された [1 1] に記載の液晶構造体安定化膜付き基板の間に液晶を含む、液晶セル。

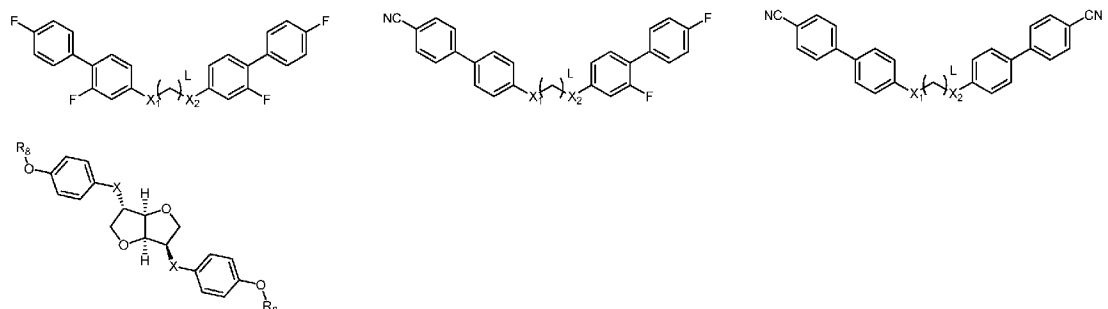
[1 3]

前記液晶がコレステリック液晶である、[1 2] に記載の液晶セル。

[1 4]

前記コレステリック液晶が、下記一般式で表される液晶性化合物を含有して成るコレステリック液晶である [1 3] に記載の液晶セル。

[化2]



X_1 、 X_2 はそれぞれ独立して単結合、エステル結合、エーテル結合から選ばれる連結基を表し、 L は6～20で表される整数であり、 R_8 は炭素数4～10のアルキル基である。

[15]

偏光板、及び[12]乃至[14]のいずれか一項に記載の液晶セルを備えた液晶表示素子。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、外部応力などを加えずとも良好なULH配向を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]基板に形成した膜によるコレステリック液晶のULH配向性を評価するためのセルの模式図である。

[図2]初期配向の評価の結果、ULH配向性が良好な場合を示す図である。

[図3]初期配向の評価の結果、ULH配向性が不良の場合を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の各構成要件を詳細に説明する。

1. 液晶構造体安定化膜

本発明に使用される液晶構造体安定化膜は、配向処理後の表面平均面粗さ（以下、表面ラフネスとも称する） R_a が1.0nm以下であることが必要である。表面ラフネスがこれ以上になると、均等なULH配向を得られないことがある。

[0014] 前記配向処理には、ラビングによる処理が一般的に用いられているが、この方法では、配向処理時に膜の削れや布由来の塵の付着などが発生しやすく、また、ローラーの振動や毛はねの影響等により膜の延伸のされ方が不均一になりやすい。ULH配向は非常にデリケートな配向状態であるため、上記の原因により液晶構造体安定化膜に凹凸等が存在するときれいな配向が得られなくなる。よって、本発明の液晶表示素子に使用される液晶構造体安定化膜は、基板への成膜時に凹凸ができにくく、ラビング処理時に削れや塵の付

着が少ない材料が好ましい。布の摩耗が少なくなるような処理が施されたレーヨンやコットンを用いてラビング処理を行うことが推奨される。

[0015] 表面ラフネスの測定法は種々あるが、走査型プローブ顕微鏡(SPM)、特に原子間力顕微鏡(A t o m i c F o r c e M i c r o s c o p e ; A F M)を用いて測定することで手軽に一定面積におけるラフネスを可視化・数値化することができる。測定したサンプルの凹凸の高さの平均値 Z_c を算出し、各高さデータ $Z(i)$ から Z_c を引いたものの平均値を取ることで平均面粗さ(R_a)を求めることができる。

[数1]

$$Z_c = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z(i) \quad R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z(i) - Z_c|$$

[0016] 基板などの凹凸がある場合、なるべく段差のない箇所で測定し R_a を求める必要がある。ULH用液晶配向膜においては、ラビング処理前後の表面ラフネス(以下 R_a)は限りなく0に近い程好ましく、0nm～1nm程の範囲であればULH配向を得ることができる。特に好ましい範囲は0nm～0.5nmである。

ラビングの条件によっても削れ具合や塵の付着具合は変わるが、前記の表面ラフネスの範囲で収まるのであればラビングの条件は特に限定せず、適宜最適なラビング条件を見出すことで良好なULH配向を得ることができる。

ULHの配向に関しては、液晶がコレステリック相を形成し、面内に横たわった状態で螺旋が配向することは知られている。IN、VA、IPSのようなネマティック液晶の配向形状とは大きく異なり、ある周期で水平配向している部分とプレチルトがついて配向している部分、垂直配向している部分が連続的に存在している。この周期に合わせて配向を誘起できるような液晶構造体安定化膜が作れば更に良い配向が得られると考えられる。

一方で、ULHの液晶中にはヘリカルツイストパワーの強いカイラル液晶が混合されており、液晶そのものが自己組織化的に螺旋を形成するような状

態へと誘起される。そのため、液晶を特定の方向に配向させるような液晶配向膜は逆に螺旋形成を阻害する可能性があると考えられる。一方で、螺旋を一軸方向に並べる場合、そのままでは並ぶことはできないため、なんらかのドライビングフォースを用いて並べる必要があると考えられる。よって、液晶配向膜を用いてULHを形成させるには非常に細やかな設計が必要になる。

[0017] 本発明に使用される液晶構造体安定化膜は、コレステリック液晶が集合して出来る螺旋状の構造体液晶の配向を安定化させることが必要である。したがって、構造体液晶を構成する個々のコレステリック液晶と液晶構造体安定化膜との相互作用が強すぎると、螺旋状の構造体が崩壊してしまうので好ましくない。これを防ぐため、液晶構造体安定化膜を構成する重合体は、側鎖構造を有していることが好ましい。

側鎖の構造や導入量に関しては特に限定しないが、好ましくは水平配向用のネマティック液晶を用いた場合のプレチルト角が $2.5 \sim 30^\circ$ 程度、特に好ましくは $3 \sim 15^\circ$ の間であることが好ましい。

本発明に使用される液晶構造体安定化膜は、前記特徴を有している材料であれば重合体の種類は特に限定されるものではないが、耐熱性等の観点から、ポリアミック酸やポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体、及びポリイミドが好ましい。

[0018] 2. 液晶構造体安定化剤

本発明の液晶表示素子に使用される液晶構造体安定化膜は、側鎖構造を含有するポリイミド前駆体及びそれをイミド化したポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体と、架橋性添加剤とを含有することを特徴とする液晶構造体安定化剤を用いて作成することが好ましい。

本発明に用いられる液晶構造体安定化剤は、液晶構造体安定化膜を形成する重合体と必要に応じて含有される架橋性添加剤等を有機溶媒に溶解させた溶液である。

液晶構造体安定化剤には、必要に応じて異種の重合体を混合して使用する

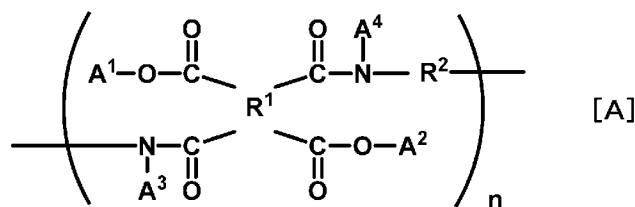
こともできるが、表面エネルギーが離れすぎている重合体同士を混合すると成膜時に分離が発生し、得られる膜の凹凸の原因となる可能性があるため、好ましくは単独の重合体、または表面エネルギーの近い重合体同士の混合物を使用することが好ましい。

[0019] 2. 1. ポリイミド前駆体およびポリイミド

ポリイミド前駆体は、ポリアミック酸およびポリアミック酸エステルが該当する。ポリアミック酸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ることができ、ポリアミック酸エステルはテトラカルボン酸のジエステル体とジアミンとを縮合重合させることにより得ることができる。ポリイミドはこれらのポリイミド前駆体を加熱脱水反応、酸や塩基などの触媒を用いた脱水縮合を行うことにより得ることができる。

[0020] ポリイミド前駆体は、下記式 [A] で示される構造を有する。

[化3]



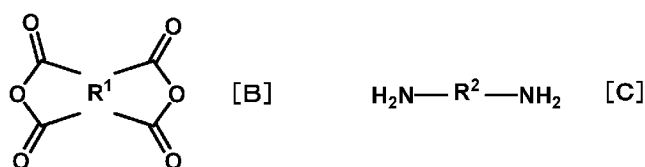
(式中、 R^1 は4価の有機基を示す。 R^2 は2価の有機基を示す。 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。 A^3 及び A^4 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又はアセチル基を示す。 n は正の整数を示す。)

[0021] ポリアミック酸やポリアミック酸エステルは焼成時に縮合反応が起こりポリイミドへと変換されるが、この際に体積変化が生じ、膜の凹凸などが形成される可能性がある。また、熱のかかり方によっては部分的にイミド化率が異なってくる可能性があり、それによっても液晶分子を引き付ける能力すなわち液晶配向規制力のばらつきが発生したり、膜の凹凸が発生したりするなどのリスクがある。更にポリアミック酸はカルボン酸を多く含み、溶媒を抱え込みやすく、膜に粘着性があるため、ラビング布由来の塵が付着しやすく

、膜表面のラフネスが大きくなりやすい。一方で、可溶性ポリイミドは焼成時の体積変化が少ないため成膜時の凹凸発生がほとんど無く、特に可溶性ポリイミドは極性が低いため溶媒を抱え込みにくく粘着性も低くなるため、ラビング時に布由来のカスが付着しにくいことが考えられる。よって、ラフネスを小さくできる観点で可溶性ポリイミドを使用することが好ましい。具体的には、50%～100%のイミド化率を有する可溶性ポリイミドが好ましく、より好ましくは70%～100%である。

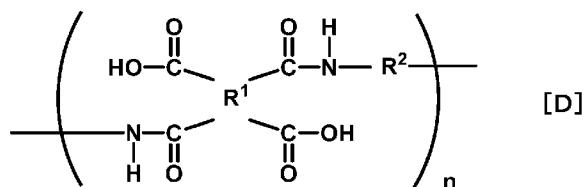
[0022] ポリイミド系重合体としては、下記式[B]で示されるテトラカルボン酸二無水物と下記式[C]で示されるジアミンとを原料とすることで、比較的簡便に得られるという理由から、下記式[D]で示される繰り返し単位の構造式から成るポリアミック酸又は該ポリアミック酸をイミド化させたポリイミドが好ましい。

[化4]



(式中、 R^1 及び R^2 は、式[A]で定義したものと同意義である。)

[化5]



(式中、 R^1 及び R^2 は、式[A]で定義したものと同意義である。)

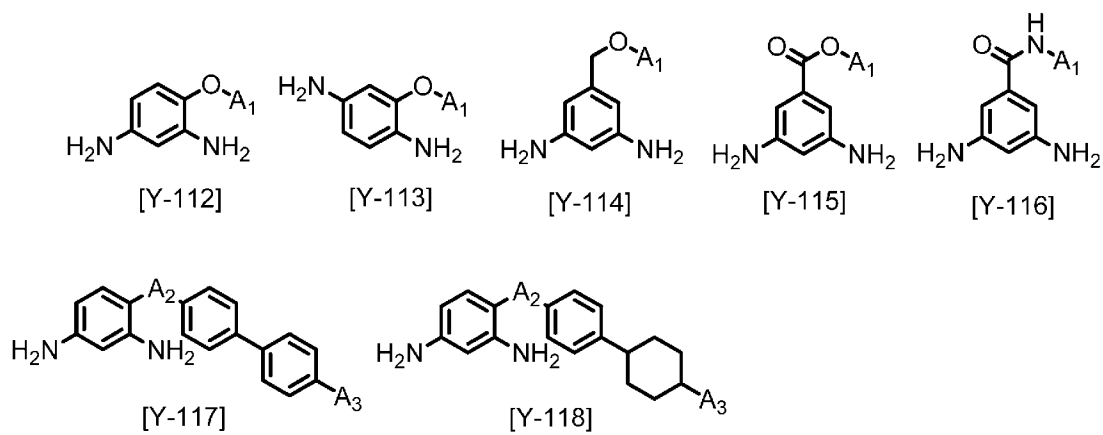
[0023] 2. 1. 1. ジアミン化合物

ジアミン成分は、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、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などが挙げられ、テトラカルボン酸ジエステル体としては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が挙げられる。

上述した理由から、本発明の液晶構造体安定化膜には、側鎖構造が含まれていることが好ましい。ポリイミド系重合体に側鎖を導入するには、側鎖構造を有するジアミン化合物を用いることが好ましい。側鎖構造を有するジアミン化合物の構造は特に限定はしないが、以下一般式 Y-112～118 に示す構造が特に好ましい。

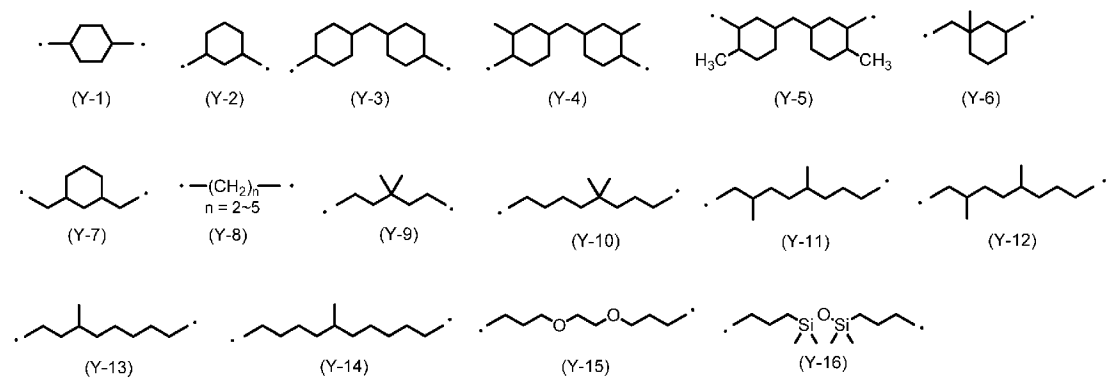
[化6]



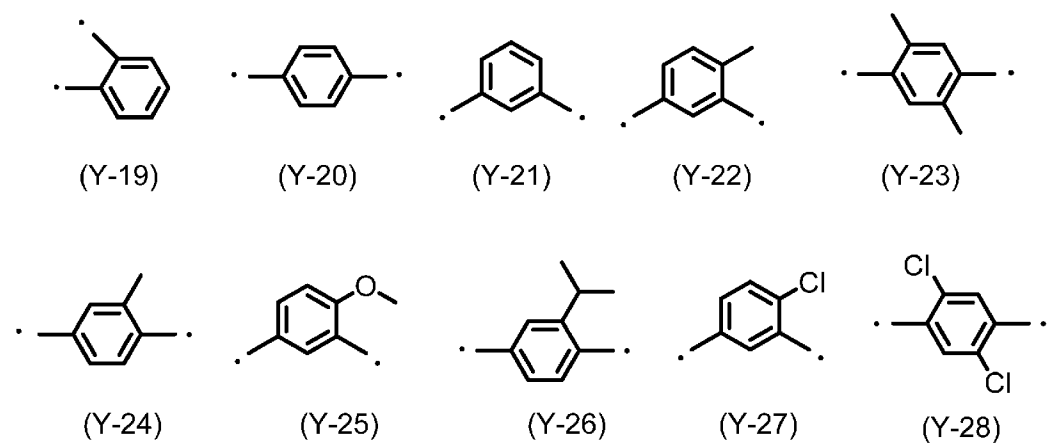
A₁は、炭素数2～24のアルキル基もしくはフッ素含有アルキル基、又はコレステロールから選ばれる有機基であり、A₂は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-CH_2OCO-$ を示し、A₃は炭素数1～22のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基又はフッ素含有アルコキシ基である。

[0024] 本発明の液晶構造体安定化剤に含有されるポリイミド系重合体に用いられるジアミンには、上述した側鎖構造を含有するジアミンの他、得られるULH液晶表示素子の特性を損ねない範囲において、R²が下記の構造を持つジアミンを用いることも可能である。なお、式中の点は、アミノ基に直結する部分である。

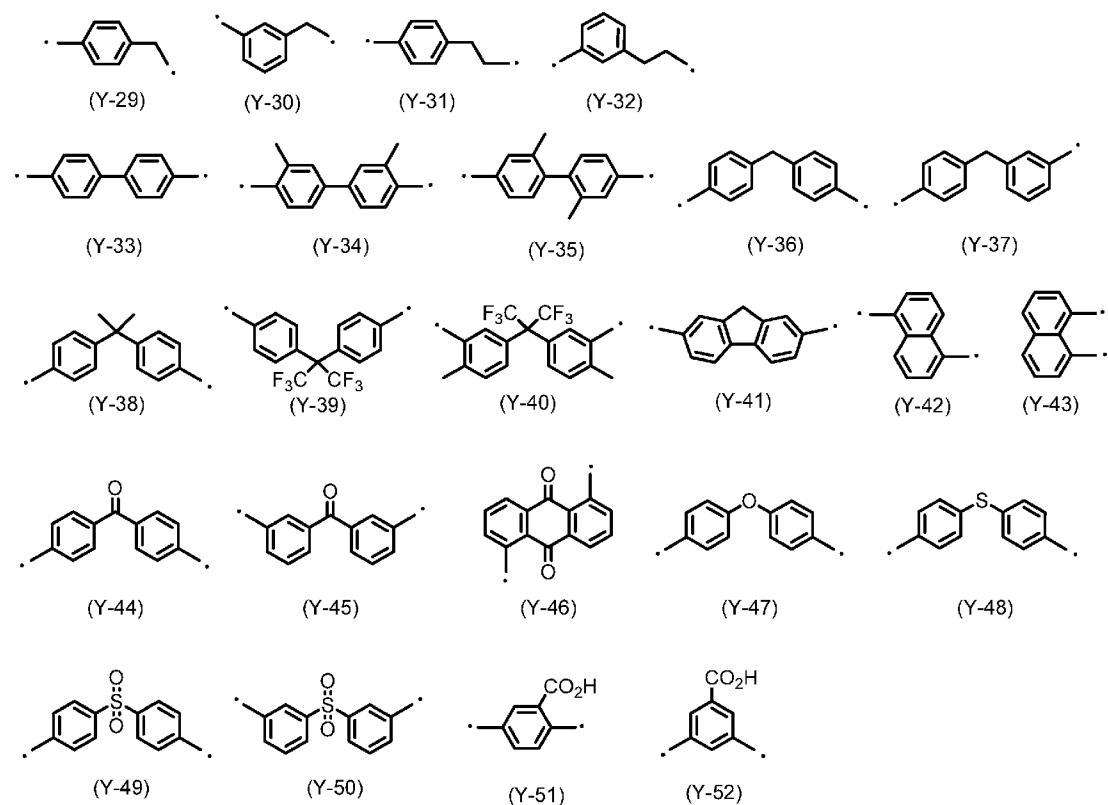
[化7]



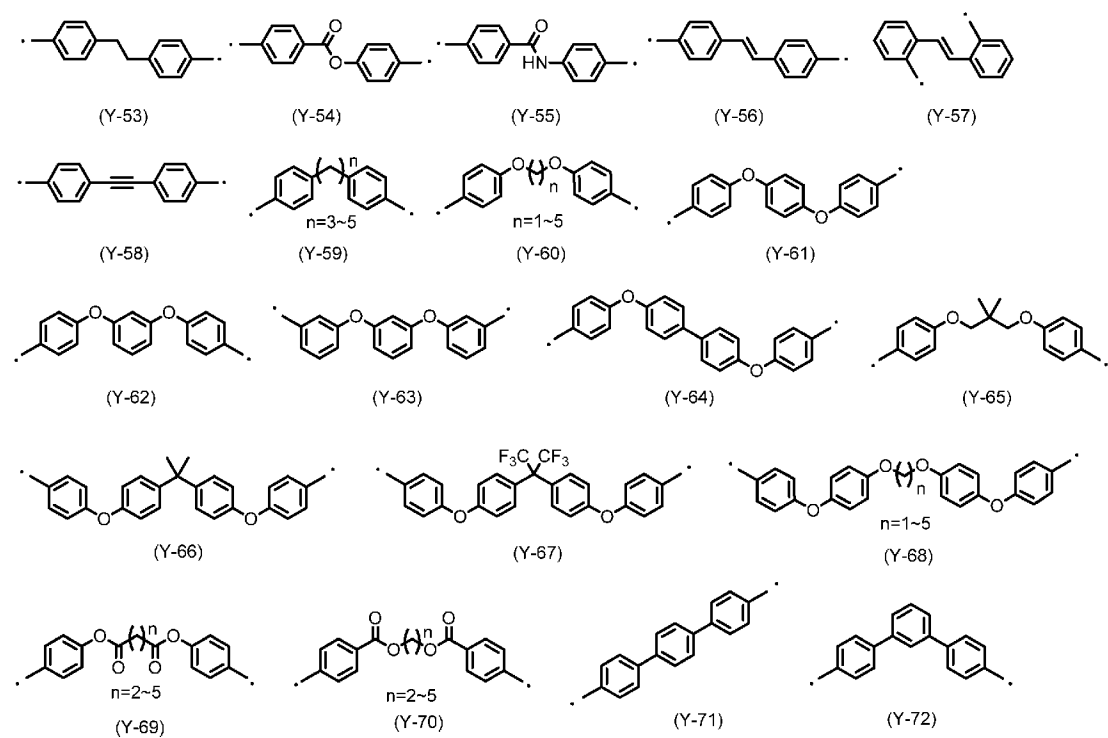
[化8]



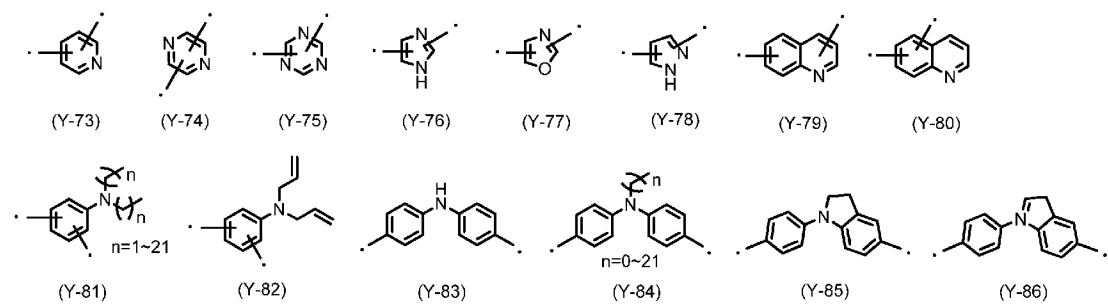
[化9]



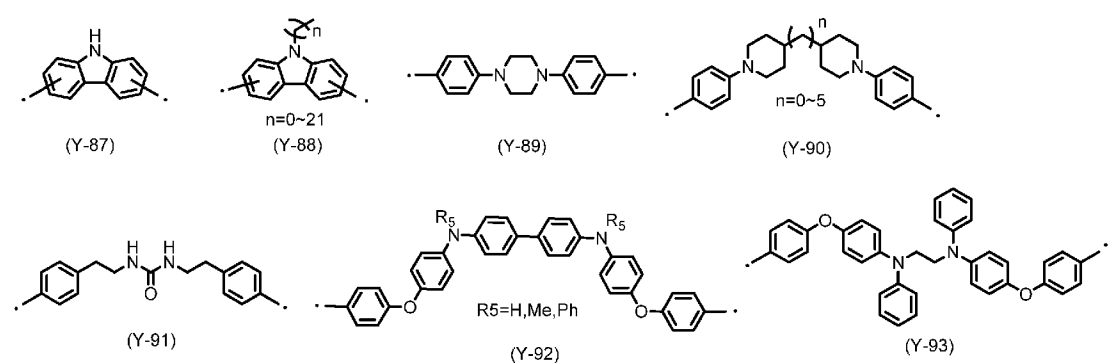
[化10]



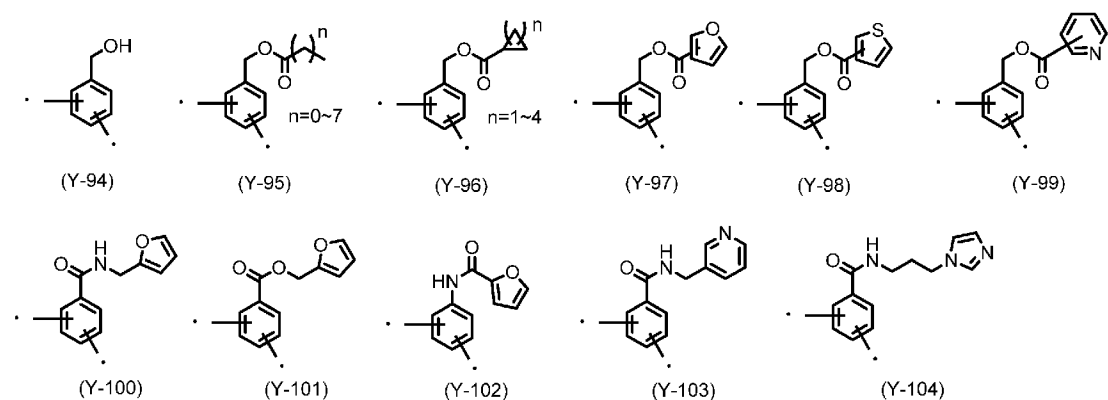
[化11]



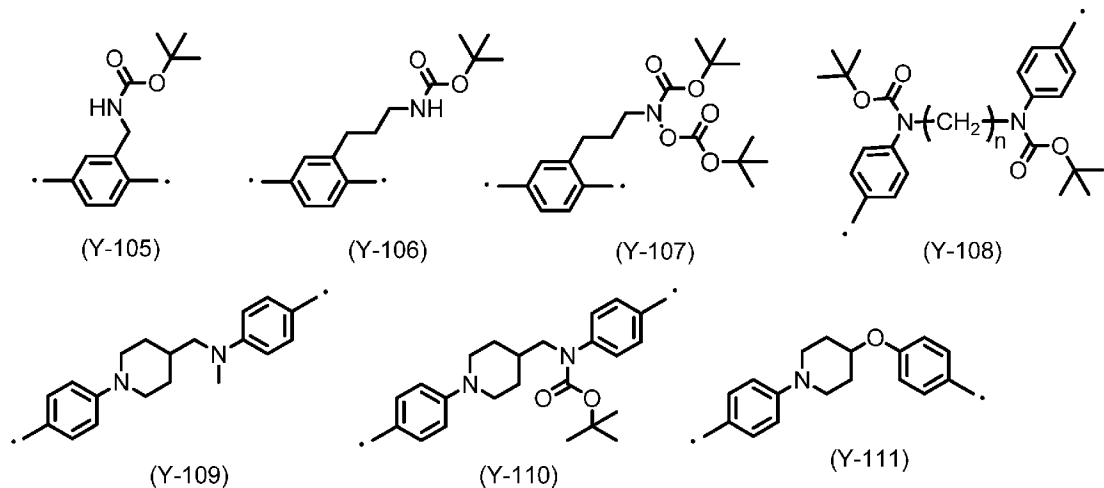
[化12]



[化13]



[化14]

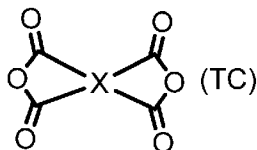


[0025] 本発明においてこれらのジアミン構造はラビング耐性向上において非常に重要な役割を担うため、積極的な導入が好ましく、特に Y-82 や Y-94 ~ Y-108 が好ましい。

[0026] 2. 1. 2. テトラカルボン酸二無水物

テトラカルボン酸二無水物は下記一般式 (TC) で表すことができる。

[化15]

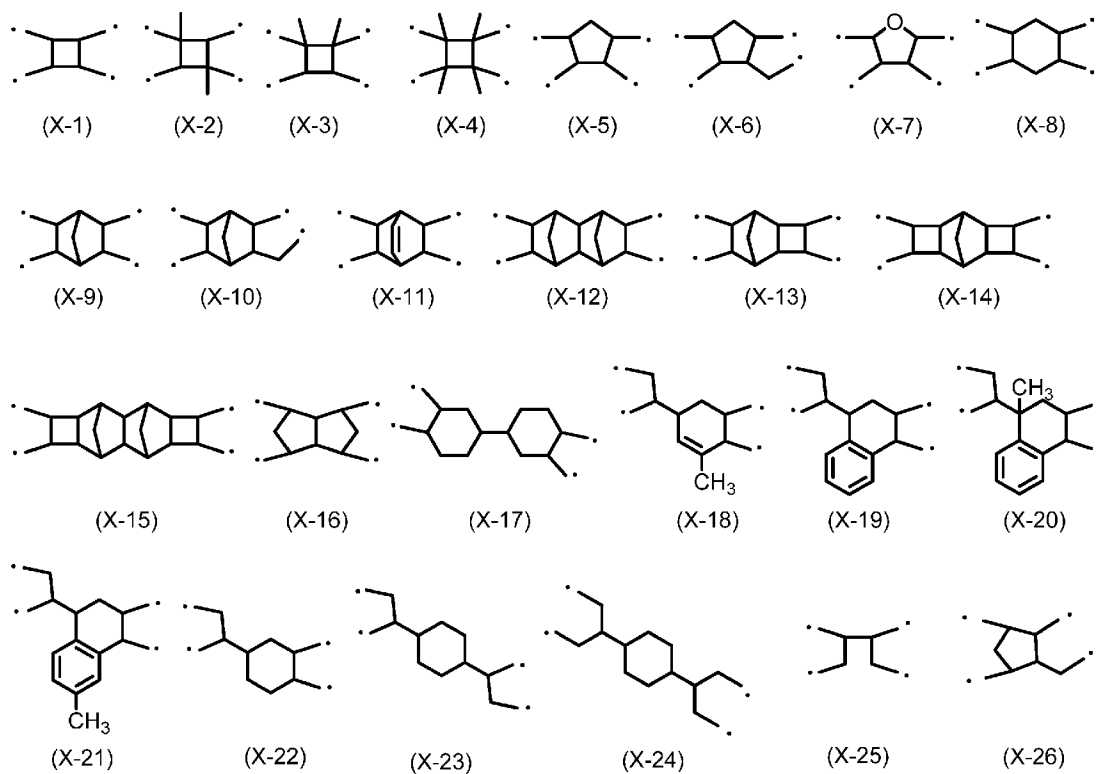


Xは4価の有機基であり、その構造は特に限定されない。

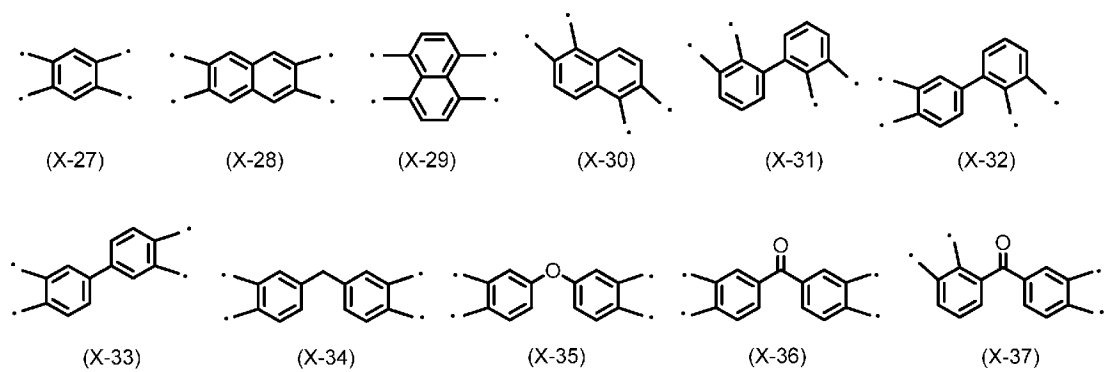
本発明に使用されるテトラカルボン酸二無水物の種類は特に制限は無く、液晶配向膜にした際の電圧保持特性、蓄積電荷などの特性に応じて、1種類または2種類以上併用することができる。

[0027] 具体的なXの例を以下に示すが、これらの構造に限定はしない。

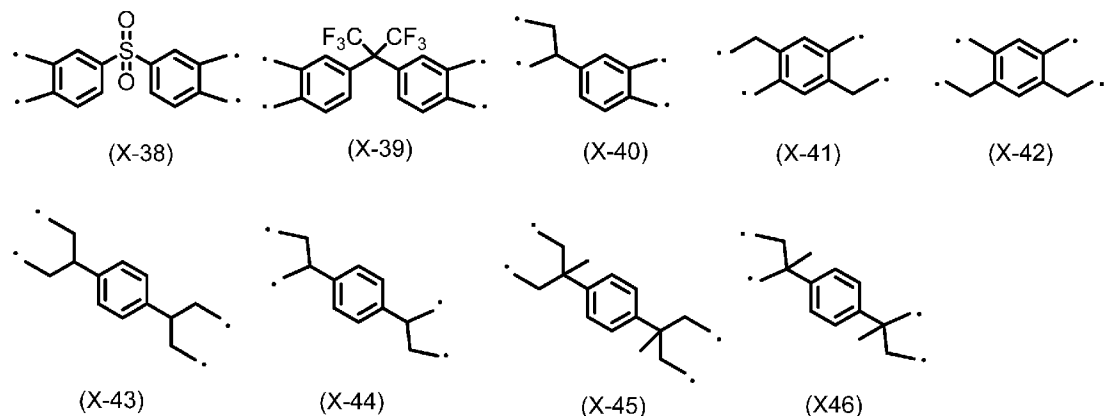
[化16]



[化17]



[化18]



[0028] 可溶性ポリイミドを調製する場合において、溶媒への溶解性が重要な物性となってくるため、溶解性の観点ではX-1～26に示すような脂環式のテトラカルボン酸二無水物が好ましく、X-2、X-3、X-4、X-6、X-9、X-10、X-11、X-12、X-13、X-14、X-15、X-16、X-17、X-18、X-19、X-20、X-21、X-22、X-23、X-24、X-25、X-26が好ましい。一方で、配向性の観点ではX-27～46のような芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましく、特にX-27、X-28、X-33、X-34、X-35、X-40、X-41、X-42、X-43、X-44、X-45、X-46が好ましい。

特に好ましくは、配向性と溶解性を程よく有するX-1、X-2、X-18～22、X-25、X-26である。

[0029] 2. 2. 添加剤

2. 2. 1. ラビング耐性を向上させることのできる架橋性添加剤

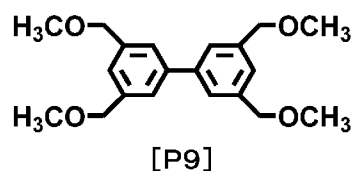
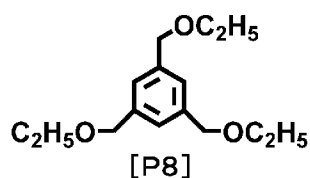
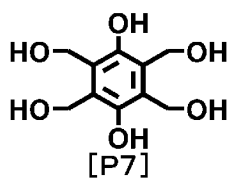
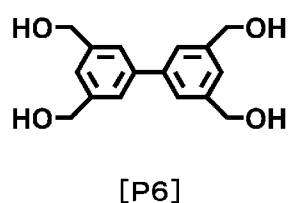
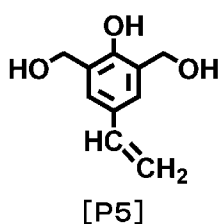
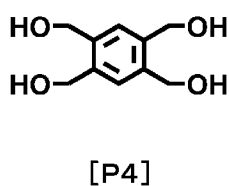
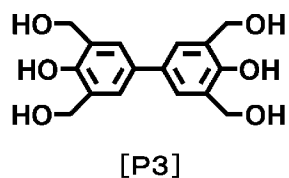
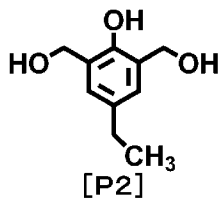
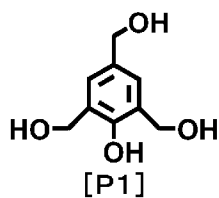
本発明の液晶表示素子に用いられる液晶構造体安定化剤には、ラビング耐性を向上させることのできる架橋性添加剤が含有されていることが好ましい。

架橋性添加剤の例としては、フェノプラスト系添加剤、アミノプラスト系添加剤、エポキシ系添加剤、アクリル系添加剤、シランカップリング剤、ブロックイソシアネート系添加剤、オキサゾリン系化合物、 β -ヒドロキシアルキルアミド（プリミド）系架橋剤などが挙げられるが、これらに限定され

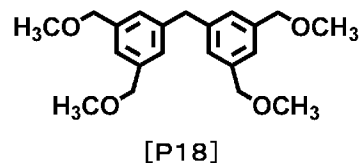
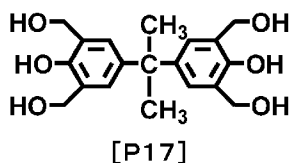
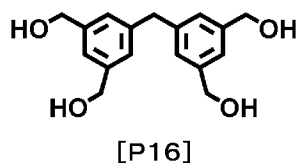
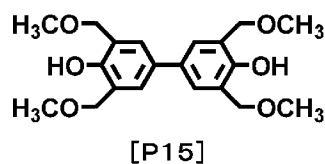
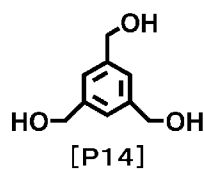
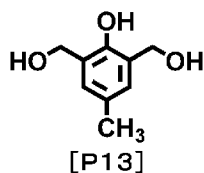
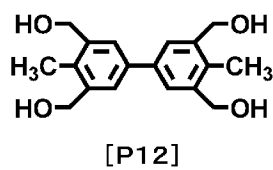
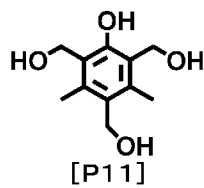
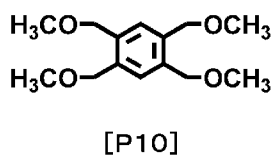
ることはない。

[0030] フェノプラスト系添加剤の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

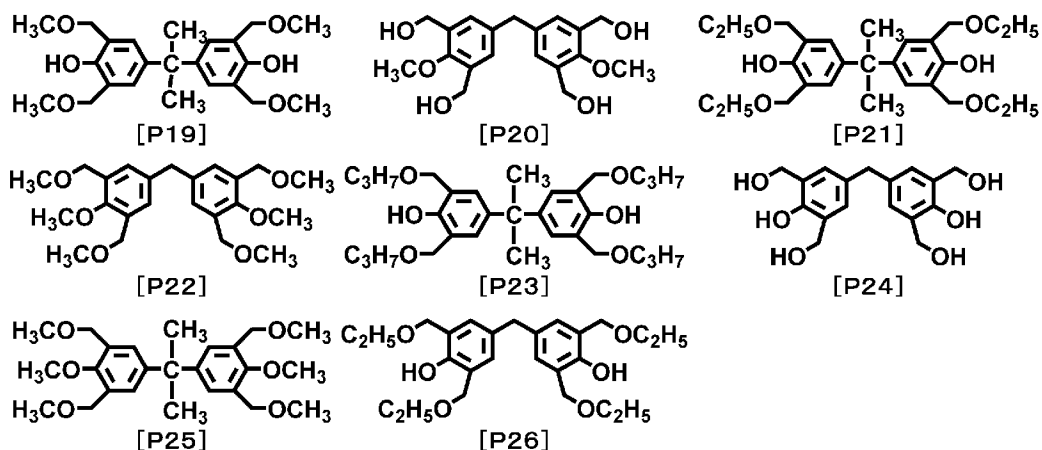
[化19]



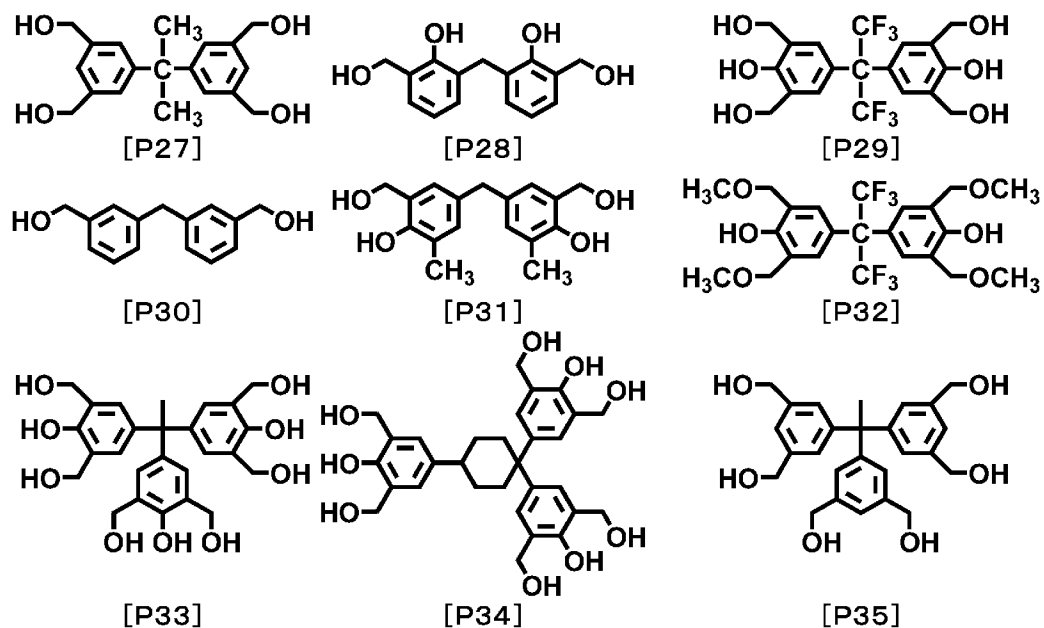
[化20]



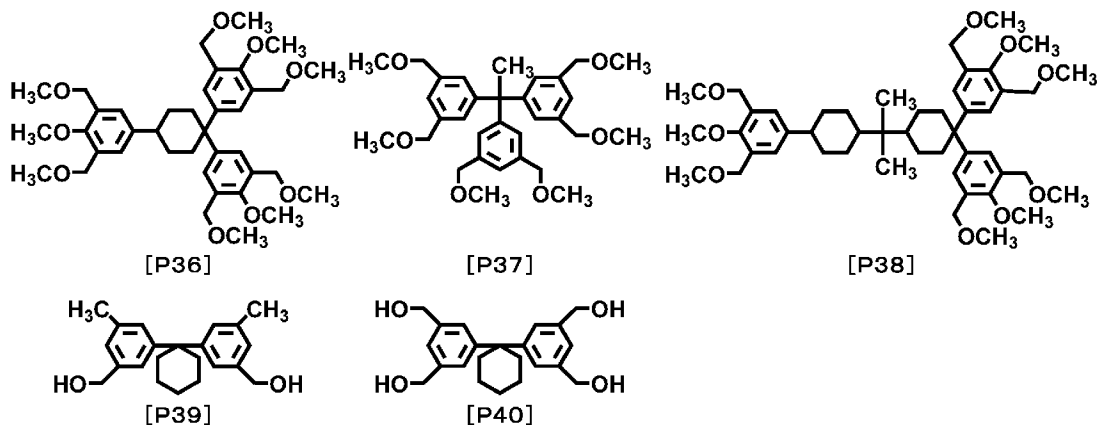
[化21]



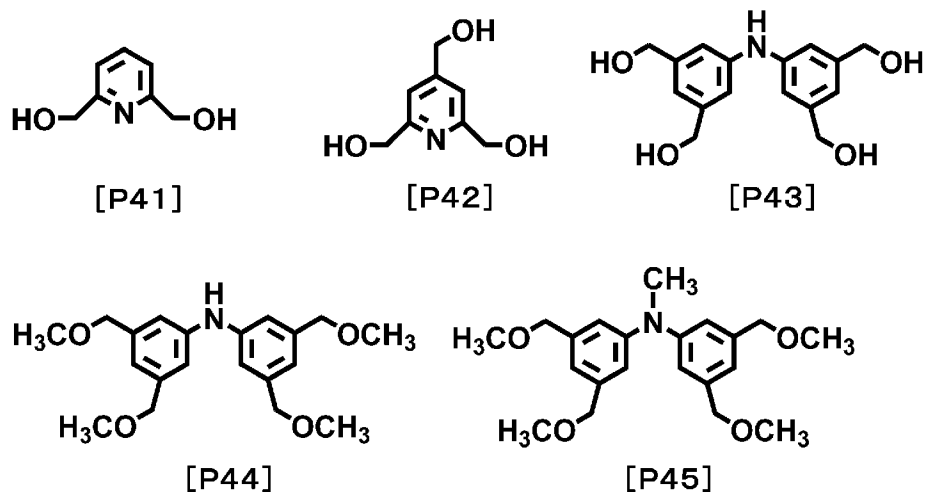
[化22]



[化23]



[化24]



[0031] アミノプラスト系添加剤

ヒドロキシル基又はアルコキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を有する架橋性化合物としては、例えば、ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するアミノ樹脂、例えばメラミン樹脂、尿素樹脂、グアニミン樹脂、グリコールウリルホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミドホルムアルデヒド樹脂、エチレン尿素ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

この架橋性化合物は、例えば、アミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基又はその両方で置換されたメラミン誘導体、ベンゾグアニミン誘導体又はグリコールウリルを用いることができる。このメラミン誘導体及びベンゾグアニミン誘導体は二量体又は三量体として存在することも可能である。これらはトリアジン環1個当たり、メチロール基又はアルコキシメチル基を平均3個以上6個以下有するものが好ましい。

このようなメラミン誘導体又はベンゾグアニミン誘導体の例としては、市販品のトリアジン環1個当たりメトキシメチル基が平均3.7個置換されているMX-750、トリアジン環1個当たりメトキシメチル基が平均5.8個置換されているMW-30（以上、三和ケミカル製）や、サイメル300、301、303、350、370、771、325、327、703、712などのメトキシメチル化メラミン、サイメル235、236、238、

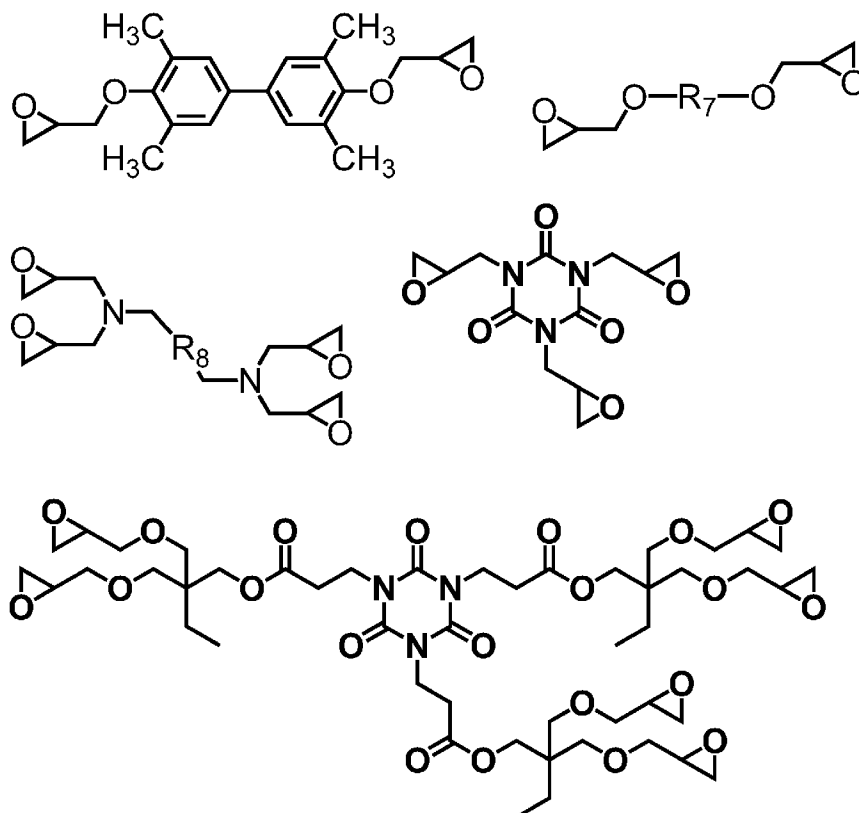
212、253、254などのメトキシメチル化ブトキシメチル化メラミン、サイメル506、508などのブトキシメチル化メラミン、サイメル1141のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン、サイメル1123のようなメトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1123-10のようなメトキシメチル化ブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1128のようなブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1125-80のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン（以上、三井サイアナミド製）が挙げられる。また、グリコールウリルの例として、サイメル1170のようなブトキシメチル化グリコールウリル、サイメル1172のようなメチロール化グリコールウリル等、パウダーリンク1174のようなメトキシメチロール化グリコールウリル等が挙げられる。

[0032] エポキシ系添加剤

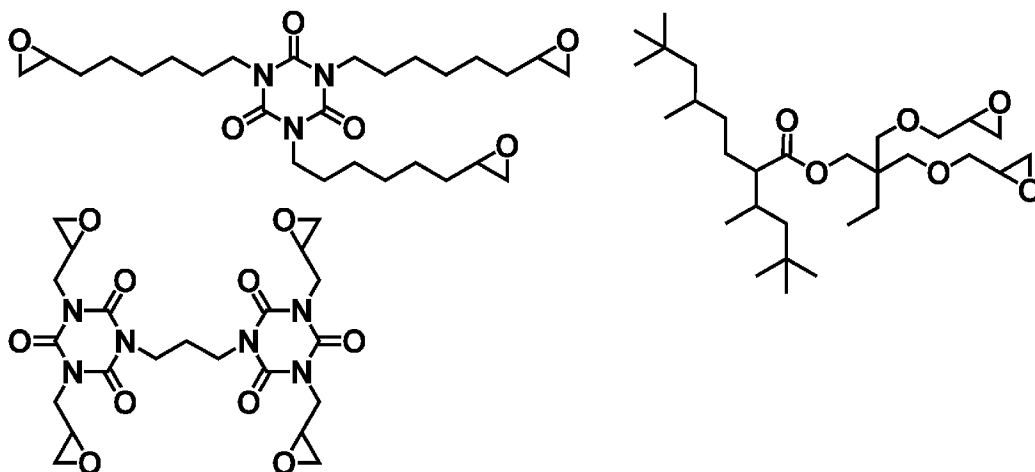
エポキシ基又はイソシアネート基を有する架橋性化合物としては、例えばビスフェノールアセトングリシジルエーテル、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルアミノジフェニレン、テトラグリシジルー-m-キシレンジアミン、テトラグリシジルー1,3-ビス（アミノエチル）シクロヘキサン、テトラフェニルグリシジルエーテルエタン、トリフェニルグリシジルエーテルエタン、ビスフェノールヘキサフルオロアセトジグリシジルエーテル、1,3-ビス（1-（2,3-エポキシプロポキシ）-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロメチル）ベンゼン、4,4-ビス（2,3-エポキシプロポキシ）オクタフルオロビフェニル、トリグリシジルー-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、2-（4-（2,3-エポキシプロポキシ）フェニル）-2-（4-（1,1-ビス（4-（2,3-エポキシプロポキシ）フェニル）エチル）フェニル）プロパン、1,3-ビス（4-（1-（4-（2,3-エポキシプロポキシ）フェニル）-1-（4-（1-（4-（2,3-エポキシプロポキシ）フェニル）

ル) - 1 - メチルエチル) フェニル) エチル) フェノキシ) - 2 - プロパノール等が挙げられる。エポキシ基を2つ以上含有する化合物としては、具体的には、以下のような化合物が例示される。

[化25]



[化26]

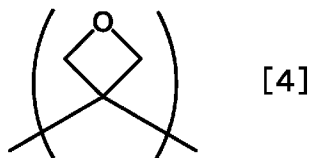


[0033] オキセタン

オキセタン基を有する架橋性化合物としては、下記の式〔4〕で示すオキ

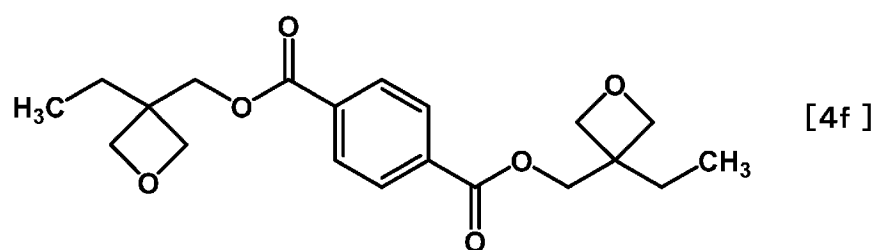
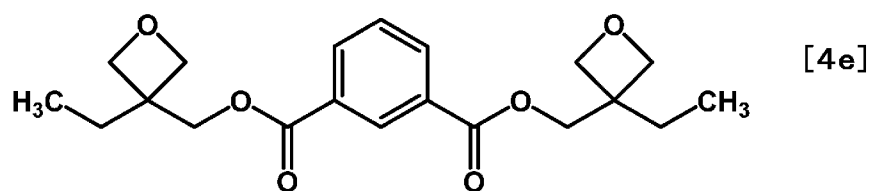
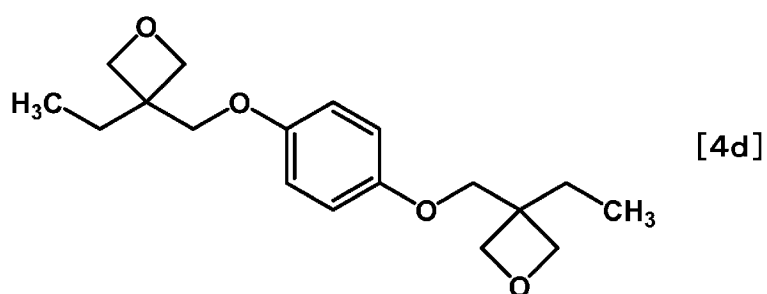
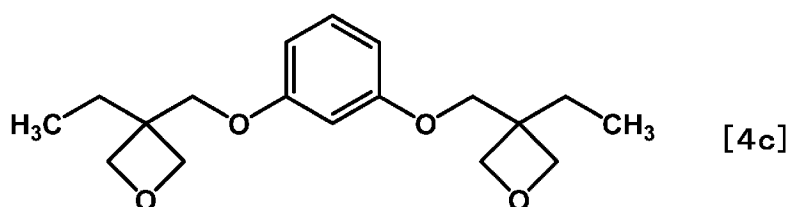
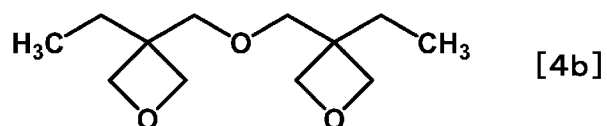
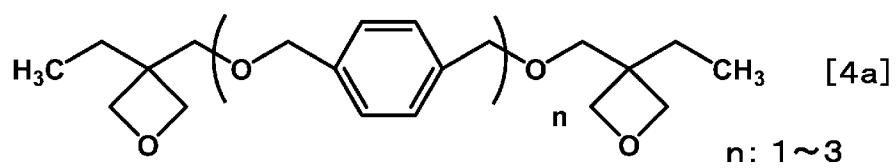
セタン基を少なくとも2個有する架橋性化合物である。

[化27]

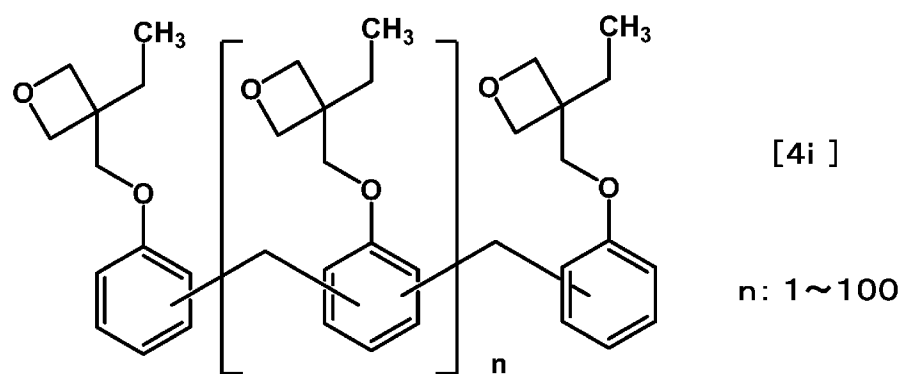
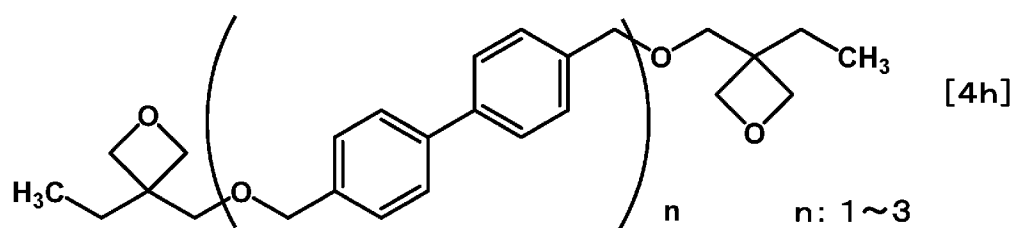
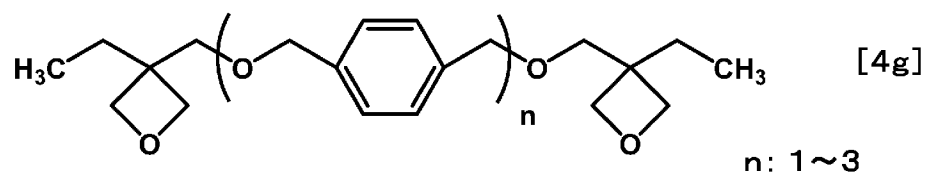


具体的には、下記の式 [4 a] ～式 [4 k] で示される架橋性化合物である。

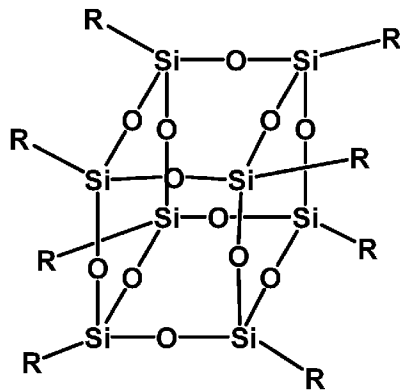
[化28]



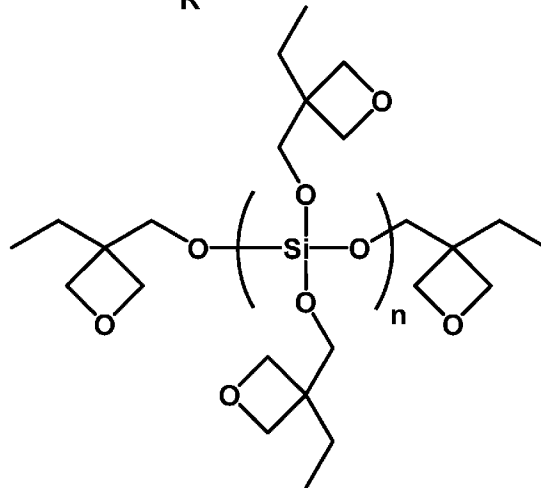
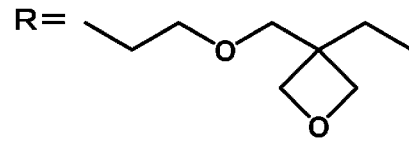
[化29]



[化30]



[4j]



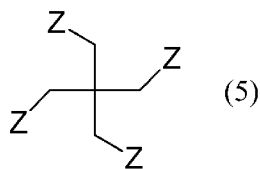
[4k]

n: 1~10

[0034] ブロックイソシアネート系添加剤

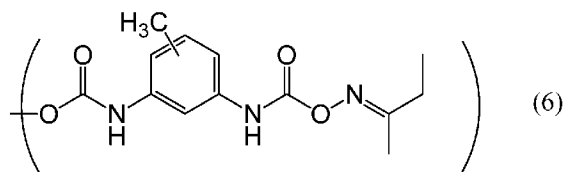
ブロックイソシアネート基を2つ以上含有する化合物としては、下記式（5）で表されるブロックイソシアネート基を有する化合物が例示される。

[化31]



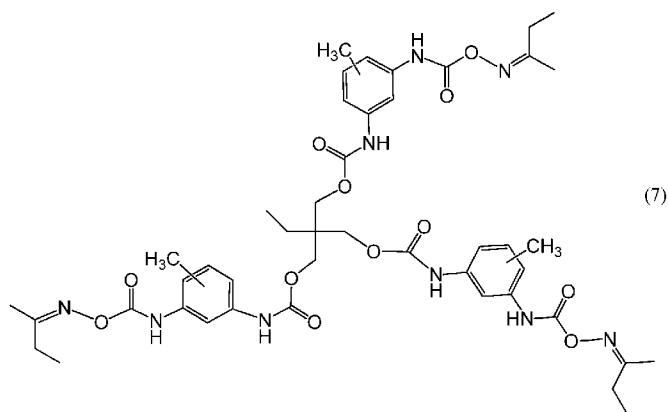
Zはそれぞれ独立して、炭素数1～3のアルキル基、水酸基又は下記式（6）で表される有機基であり、Zの少なくとも1つは、下記式（6）で表される有機基である。

[化32]



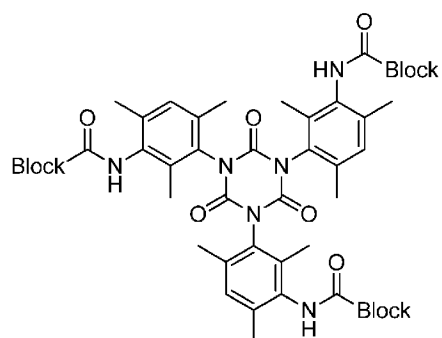
具体的には、以下のような化合物が例示される。

[化33]

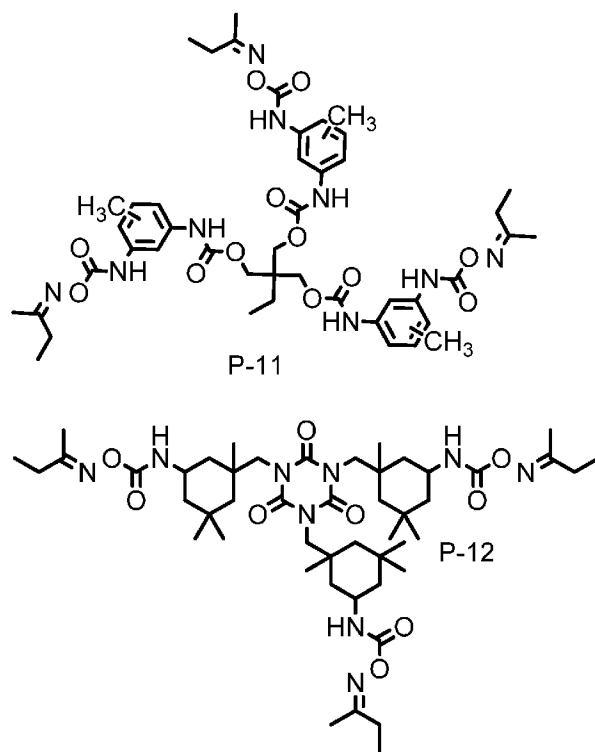


上記式（７）以外のブロックイソシアネート基を２つ以上含有する化合物は、以下のような化合物が例示される。

[化34]



[化35]



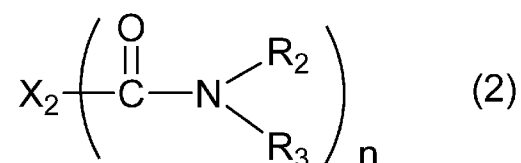
[0035] オキサゾリン系化合物

オキサゾリン化合物としては、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、1, 2, 4-トリス-(2-オキサゾリニル-2)-ベンゼン、4-フラン-2-イルメチレン-2-フェニル-4H-オキサゾール-5-オン、1, 4-ビス(4, 5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン、1, 3-ビス(4, 5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン、2, 3-ビス(4-イソプロペニル-2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、2, 2'-ビス-4-ベンジル-2-オキサゾリン、2, 6-ビス(イソプロピル-2-オキサゾリン-2-イル)ピリジン、2, 2'-イソプロピリデンビス(4-tert-ブチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-イソプロピリデンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチル-2-オキサゾリン)、及び2, 2'-メチレンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)が挙げられる。これらの他、エポクロス(商品名、株式会社日本触媒製)のようなオキサゾリルを有するポリマーやオリゴマーも挙げることができる。

[0036] プリミド系架橋剤

プリミド系架橋剤とは、ヒドロキシアルキルアミド基を有する化合物である。(B)成分は、ヒドロキシアルキルアミド基を有していれば、その他の構造は特に限定されないが、入手性等の点から、好ましい例として、下記式(2)で表される化合物が挙げられる。

[化36]



X_2 は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を含むn価の有機基である。nは2～6の整数である。

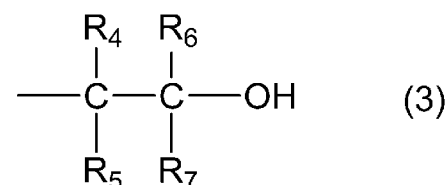
[0037] R_2 及び R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～4のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～4のアルケニル基、又は置換基を有してもよい炭素数2～4のアルキニル基である。また、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも1つは、ヒドロキシ基で置換された炭化水素基を表す。

中でも、式(2)の X_2 中の、カルボニル基に直接結合する原子は、芳香環を形成していない炭素原子であることが液晶配向性の観点から好ましい。また、式(2)の X_2 は、液晶配向性及び溶解性の観点から、脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～10であることがより好ましい。

式(2)中、nは、溶解性の観点から、2～4が好ましい。

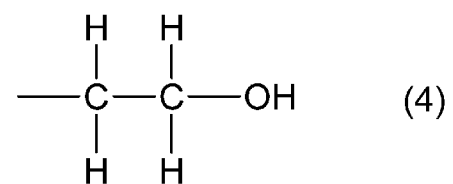
[0038] 式(2)中、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも1つは、下記式(3)で表される構造であることが、反応性の観点から好ましく、下記式(4)で表される構造であることがさらに好ましい。

[化37]



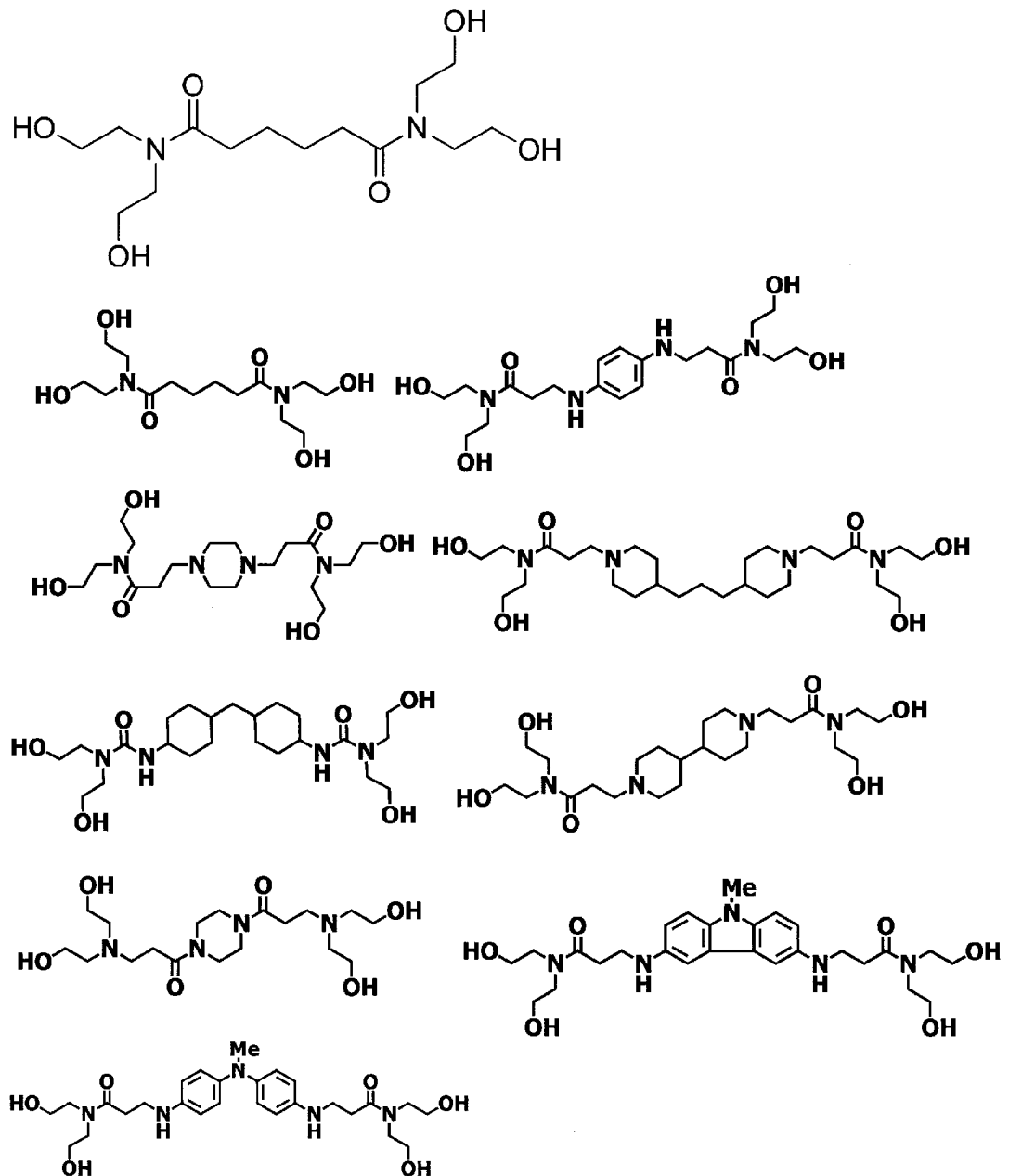
式（３）中、 $R_4 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はヒドロキシ基で置換された炭化水素基である。

[化38]



[0039] （Ｂ）成分の好ましい具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

[化39]



これらの架橋性添加剤は、1種類が添加されていても良いが、本発明の特性を損ねない程度において、複数種添加されていても良い。

好ましい添加量は0.1重量%～30重量%であり、好ましくは0.5重量%～10重量%である。

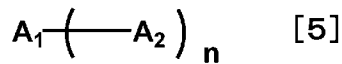
[0040] 重合性不飽和結合を有する架橋性化合物

重合性不飽和結合を有する架橋性化合物としては、トリメチロールプロパ

ントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート等の重合性不飽和基を分子内に3個有する架橋性化合物、さらに、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイドビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイドビスフェノール型ジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の重合性不飽和基を分子内に2個有する架橋性化合物、加えて、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルリン酸エステル、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等の重合性不飽和基を分子内に1個有する架橋性化合物が挙げられる。

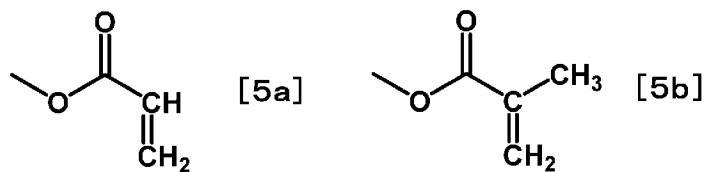
加えて、下記の式〔5〕で示される化合物を用いることもできる。

[化40]



(式 [5] 中、 A_1 は、シクロヘキシル環、ビスシクロヘキシル環、ベンゼン環、ビフェニル環、ターフェニル環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環、又はフェナントレン環から選ばれる基であり、 A_2 は、下記の式 [5a]、又は式 [5b] から選ばれる基であり、 n は 1～4 の整数である)。

[化41]



上記化合物は架橋性化合物の一例であり、これらに限定されるものではない。また、本発明の液晶配向処理剤に含有される架橋性化合物は、1種類であってもよく、2種類以上組み合わせてもよい。

[0041] チラン化合物

チラン化合物としては、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、3, 3, 3-トリフルオロメチルプロピレンオキシド、スチレンオキシド、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、N-グリシジルフタルイミド、(ノナフルオロ-N-ブチル)エポキシド、パーフルオロエチルグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、N, N-ジグリシジルアニリン、及び3-[2-(パーフルオロヘキシル)エトキシ]-1, 2-エポキシプロパン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、及び3-(N, N-ジグリシ

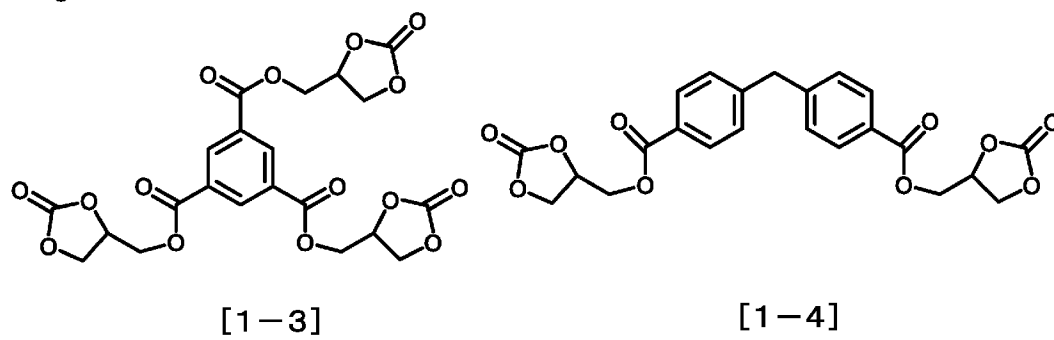
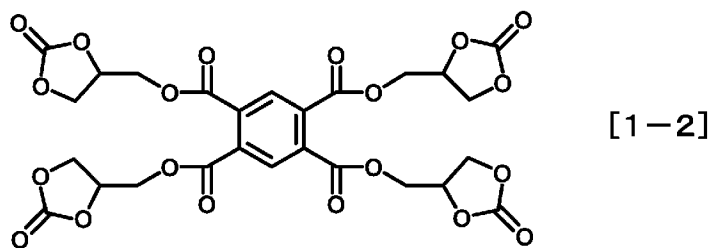
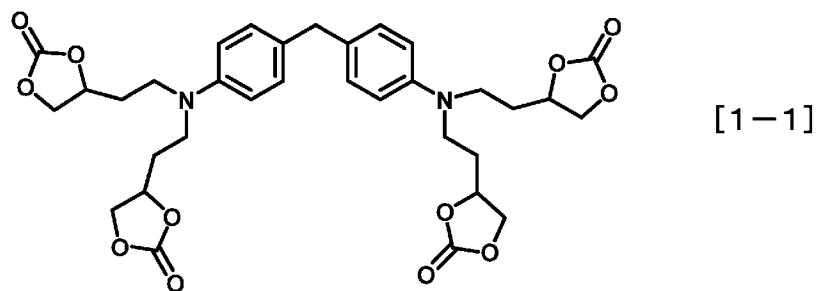
ジル) アミノプロピルトリメトキシシラン、1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサンジオール、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, N', N', -テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、及び3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランにおけるグリシジル基の酸素を、例えばJ. Org. Chem., 28, 229 (1963)に記載されている方法に従って硫黄に置換し、前記グリシジル基をエチレンスルフィド基に変換したものの、が挙げられる。

[0042] アジリジン化合物

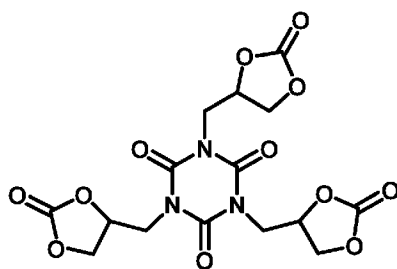
アジリジン化合物としては、2, 4, 6-トリス(1'-アジリジニル)-1, 3, 5-トリアジン、 ω -アジリジニルプロピオン酸-2, 2-ジヒドロキシメチル-ブタノールトリエステル、2, 4, 6-トリス(2-メチル-1-アジリジニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(2-エチル-1-アジリジニル)-1, 3, 5-トリアジン、4, 4'-ビス(エチレンイミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、ビス(2-エチル-1-アジリジニル)ベンゼン-1, 3-ジカルボン酸アミド、トリス(2-エチル-1-アジリジニル)ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸アミド、ビス(2-エチル-1-アジリジニル)セバシン酸アミド、1, 6-ビス(エチレンイミノカルボニルアミノ)ヘキサン、2, 4-ジエチレンウレイドトルエン、1, 1'-カルボニル-ビス-エチレンイミン、ポリメチレン-ビス-エチレンユリア(C₂~C₄)、及びN, N'-ビス(4, 6-ジエチレンイミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ヘキサメチレンジアミンが挙げられる。これらの他、アジリジニルを有するオリゴマーやポリマーも挙げることができる。

[0043] シクロカーボネート

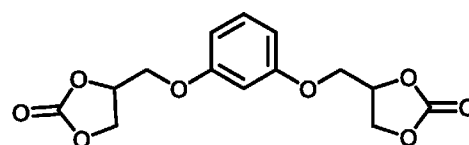
[化42]



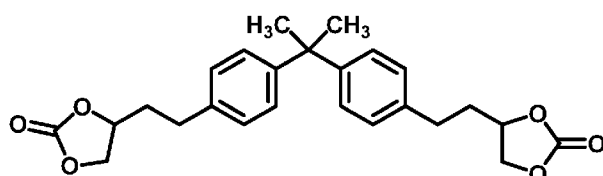
[化43]



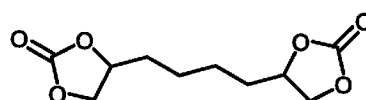
[1-5]



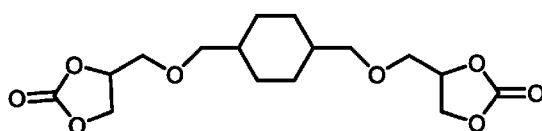
[1-6]



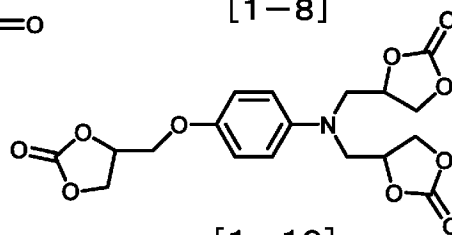
[1-7]



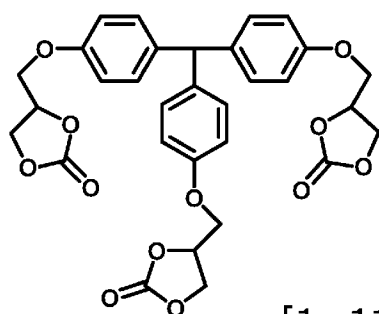
[1-8]



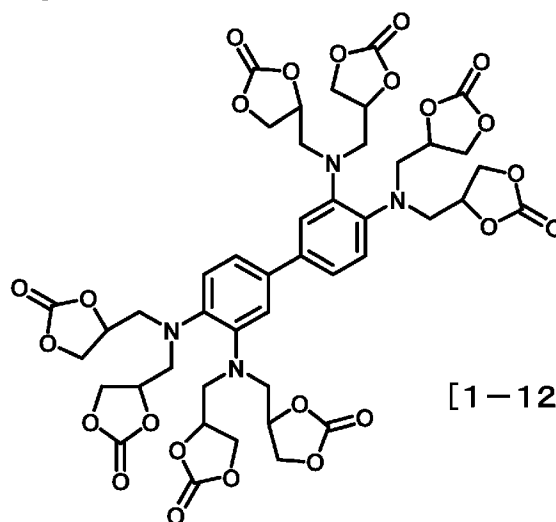
[1-9]



[1-10]

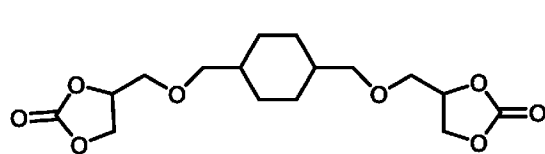


[1-11]

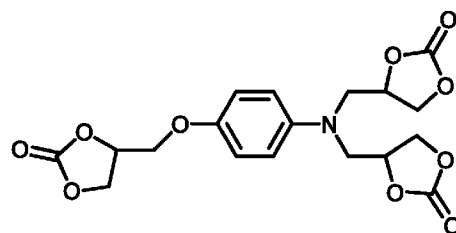


[1-12]

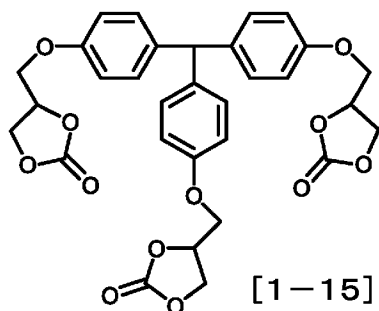
[化44]



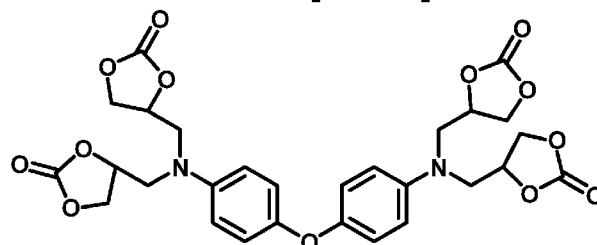
[1-13]



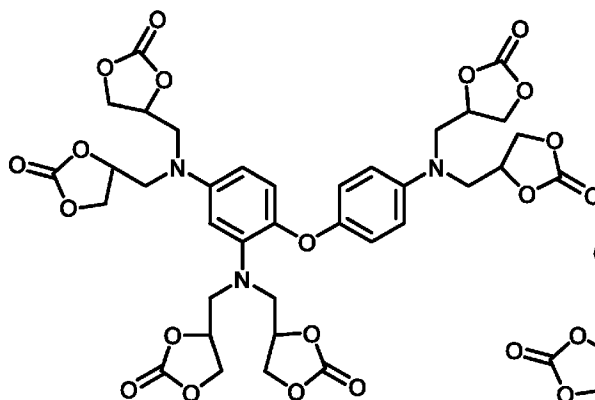
[1-14]



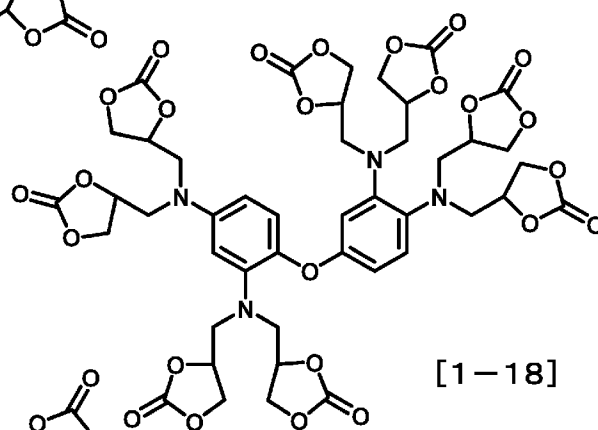
[1-15]



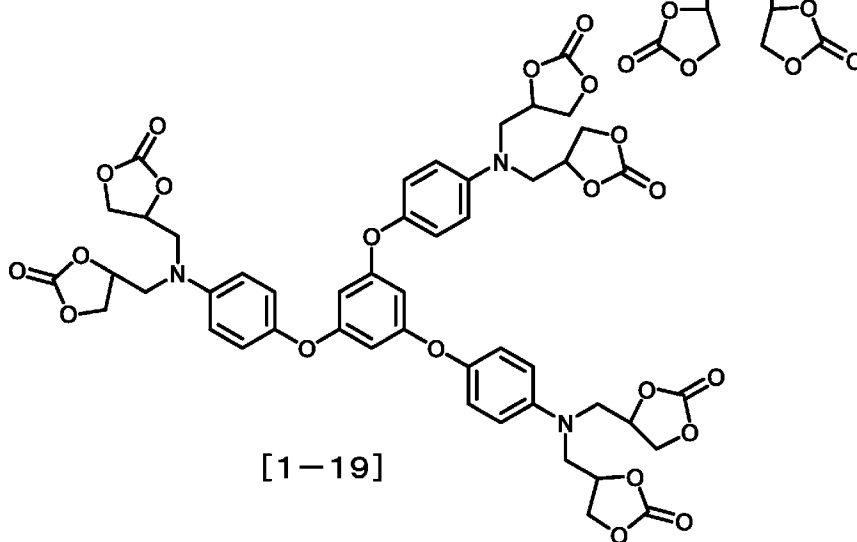
[1-16]



[1-17]

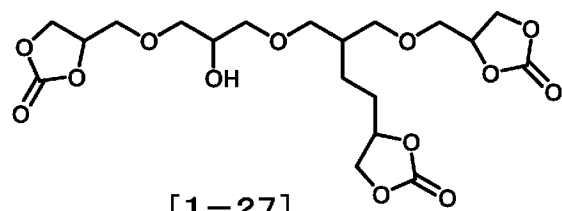
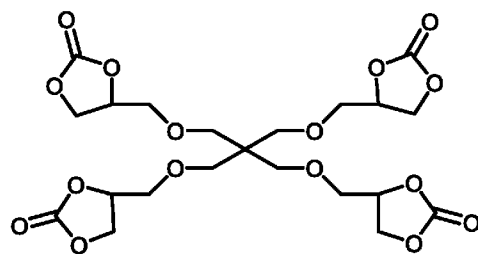
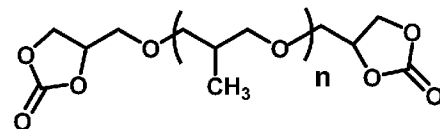
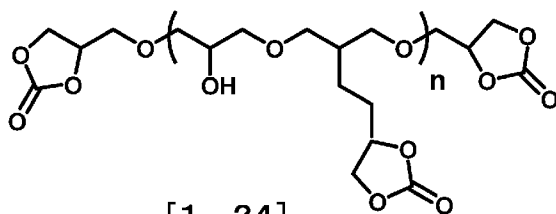
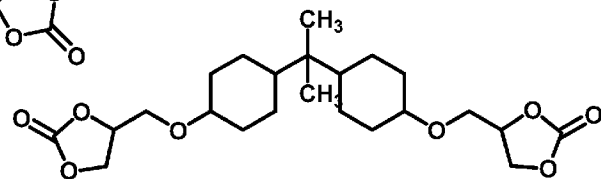
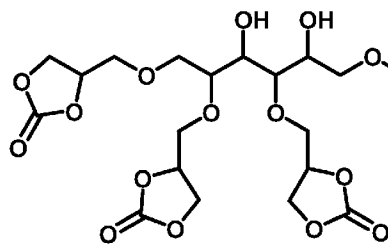
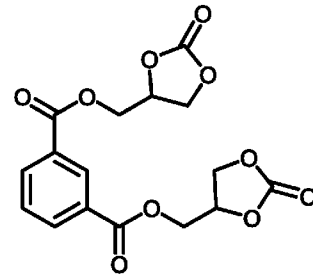
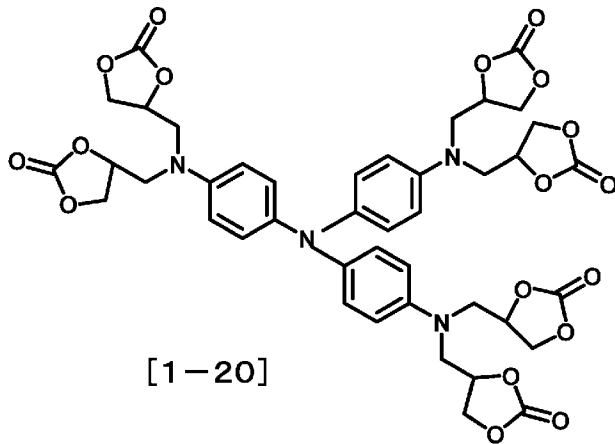


[1-18]



[1-19]

[化45]



[0044] 2. 2. 2. 任意成分

本発明に用いられる液晶構造体安定化剤は、上記の重合体成分及び架橋性添加剤以外の成分を含有してもよい。その例としては、液晶構造体安定化剤を塗布した際の膜厚均一性や表面平滑性を向上させる溶媒や化合物、液晶構造体安定化膜と基板との密着性を向上させる化合物などである。

[0045] 膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる溶媒（貧溶媒）の具体例としては次のものが挙げられる。

例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール-*tert*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、1-ヘキサノール、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-オクタン、ジエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、1-メトキ

シー２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール、１－ブトキシ－２－プロパノール、１－フェノキシ－２－プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート、プロピレングリコール－１－モノエチルエーテル－２－アセテート、ジプロピレングリコール、２－（２－エトキシプロポキシ）プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸ｎ－プロピルエステル、乳酸ｎ－ブチルエステル、乳酸イソアミルエステルなどの低表面張力を有する溶媒などが挙げられる。

これらの貧溶媒は１種類でも複数種類を混合して用いてもよい。上記のような溶媒を用いる場合は、液晶構造体安定化剤に含まれる溶媒全体の５～８０質量％であることが好ましく、より好ましくは２０～６０質量％である。

[0046] 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。

より具体的には、例えば、エフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、ＥＦ３５２（トーケムプロダクツ社製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｒ－３０（大日本インキ社製）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１（住友スリーエム社製）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、ＳＣ１０２、ＳＣ１０３、ＳＣ１０４、ＳＣ１０５、ＳＣ１０６（旭硝子社製）などが挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、液晶構造体安定化剤に含有される重合体成分の１００質量部に対して、好ましくは０．０１～２質量部、より好ましくは０．０１～１質量部である。

[0047] 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としては、次に示す官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物などが挙げられる。

例えば、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、２－アミノプロピルトリメトキシシラン、２－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、３－ウ

レイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサンジオール、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。

基板との密着性を向上させる化合物を使用する場合、その使用量は、液晶構造体安定化剤に含有される重合体成分の100質量部に対して0.1~30質量部であることが好ましく、より好ましくは1~20質量部である。使用量が0.1質量部未満であると密着性向上の効果は期待できず、30質量部よりも多くなると液晶配向性が悪くなる場合がある。

[0048] 本発明の液晶構造体安定化剤には、上記の他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、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で、誘電体や導電物質、さらには、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的の架橋性化合物を添加してもよい。

[0049] 2. 3. 有機溶媒と液晶構造体安定化剤の調製

本発明に用いる液晶構造体安定化剤は、上記の重合体と添加物を有機溶媒に溶解した形態で含有する。液晶構造体安定化剤には上記の重合体が、好ましくは1～15質量%、より好ましくは2～10質量%、さらに好ましくは2～8質量%含有される。なお、本発明の液晶構造体安定化剤には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上記の重合体以外のポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、それらをイミド化したポリイミド及びその他の重合体（以上、これらを「他の重合体」とも称する）が含まれていても構わない。

本発明の液晶構造体安定化剤中において、他の重合体が含有される場合は、上記重合体100質量部に対して、好ましくは10～1000質量部、より好ましくは10～800質量部含有されることがある。

[0050] 液晶構造体安定化剤に含有される有機溶媒は、好ましくは90～97質量%、より好ましくは93～96質量%であるのが良好である。

本発明に用いられる液晶構造体安定化剤において、各重合体を溶解するのに使用される有機溶媒としては、重合体成分を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、N－メチルカプロラクタム、2－ピロリドン、N－エチルピロリドン、N－ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、γ－ブチロラクトン、3－メトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド、3－エトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド、3－ブトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミド、1，3－ジメチル－イミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルノニルケトン

、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグリム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどが挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

[0051] 3. 液晶表示素子の製造方法

本発明の液晶構造体安定化膜を用いて形成される液晶表示素子は、例えば以下のようにして製造することができる。

[0052] 3. 1. 液晶セル

先ず、上記のようにして液晶構造体安定化膜が形成された一对の基板を準備し、この一对の基板間に液晶が挟持された構成の液晶セルを製造する。液晶セルを製造するには、例えば以下の2つの方法が挙げられる。

第一の方法は、従来から知られている方法である。先ず、それぞれの液晶構造体安定化膜が対向するように間隙（セルギャップ）を介して2枚の基板を対向配置し、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填した後、注入孔を封止することにより、液晶セルを製造することができる。

セルギャップを得る方法としては、特に限定しないが、スペーサービーズ（酸化アルミニウム球）等を液晶構造体安定化膜を設けた基板上に均等に散布した後張り合わせる方法や、散布せずにシール剤中にスペーサービーズを分散させて塗布・張り合わせすることによりセルギャップを設ける方法、あらかじめフォトリソ等を用いて特定のセルギャップになるように構造物を設けた基板を用いる等が挙げられる。

ULHの配向は異物等の影響を強く受けるため、画素内にスペーサービーズが無いような状態が好ましい。よって好ましくはスペーサービーズをシール剤に分散させてセルギャップを確保する方法、あらかじめフォトリソ等を用いて特定のセルギャップになるように構造物を設けた基板を用いるのが好ましい。

第二の方法は、ODF（One Drop Fill）方式と呼ばれる手

法である。液晶構造体安定化膜を形成した2枚の基板のうちの一方の基板上の所定の場所に例えば紫外光硬化性のシール剤を塗布し、さらに液晶配向膜面上に液晶を滴下した後、液晶構造体安定化膜が対向するように他方の基板を貼り合わせ、次いで基板の全面に紫外光を照射してシール剤を硬化することにより、液晶セルを製造することができる。

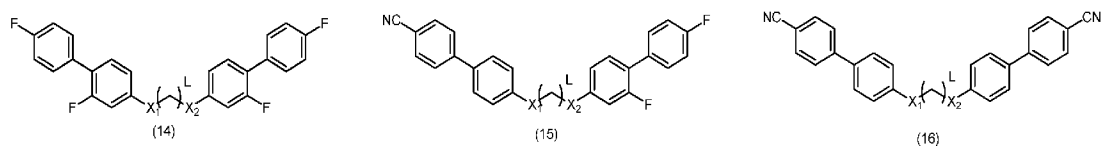
前記シール剤としては、例えば硬化剤を含有するエポキシ樹脂等を用いることができる。

いずれの方法による場合でも、次いで、液晶セルを、用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで徐冷することにより、液晶充填時の流動配向を除去することが望ましい。

[0053] 3. 2. コレステリック液晶

ULH配向モードに使用される液晶はコレステリック液晶であるが、より安定なULH配向を得るには強いフレキシエレクトリック効果の得られる液晶を用いる必要がある。フレキシエレクトリック効果が得られる液晶としては以下のようなバイメソゲンタイプの液晶が挙げられ、これらの構造を含有するコレステリック液晶を使用することでULH配向を得ることができるが、これに限定されない。

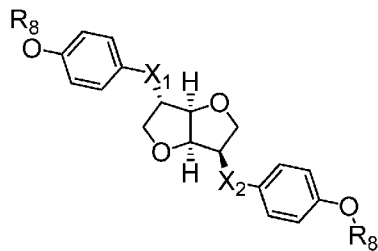
[化46]



(式中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立して単結合、エステル結合、エーテル結合から選ばれる連結基を表し、 L は6～20で表される整数である。)

[0054] また、これらの構造を有する液晶を用いて短いねじれ周期のコレステリック液晶性を得るために、強いヘリカルツイストパワーのカイラル剤を1～5重量%添加されたものを用いるのが好ましく、コレステリック液晶性が得られれば特に構造は限定しないが、特に好ましいカイラル剤は以下の化合物等が挙げられる。

[化47]



(式中、X₁、X₂はそれぞれ独立して単結合、エステル結合、エーテル結合から選ばれる連結基を表し、R₈は3～10のアルキル基を表す。)

[0055] 3. 3. 配向処理

上記コレステリック液晶を、上記配向膜を設けた液晶セル中に注入し、加熱処理とともに電界を印加することによりULH配向へ転移させることができる。例えば、用いた液晶の等方相になる温度に昇温させ、完全に等方相に変わったのを確認し、電圧を液晶セルに印加しながらゆっくり室温に戻すことでULH配向に誘導することができる。

セルギャップや用いる液晶の種類によって条件が変わるため、好ましい温度降下速度や印加電圧の種類や強度は限定することができないが、等方相になる温度からの温度降下速度は好ましくは毎分1～30℃、好ましくは1～10℃であり、印加する電圧は1～10V/μm、好ましくは2～8/μmの電界強度の矩形波交流が好ましく、周波数は1～1KHz、より好ましくは10～300Hzが好ましい。

[0056] 3. 4. 偏光板

そして、液晶セルの外側表面に偏光板を貼り合わせるにより、所望の液晶表示素子を得ることができる。ここで、液晶構造体安定化膜が形成された2枚の基板における、照射した直線偏光放射線の偏光方向のなす角度およびそれぞれの基板と偏光板との角度を適当に調整することにより、所望の液晶表示素子を得ることができる。

液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させた「H膜」と呼ばれる偏光膜を酢酸セル

コース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板等を挙げることができる。

実施例

[0057] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるものではないことはもちろんである。

[0058] 4. 液晶構造体安定化剤の調製と評価

4. 1. 略号

実施例及び比較例で使用する化合物の略号は以下の通りである。MWは分子量を表す。

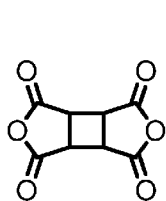
<テトラカルボン酸二無水物>

TC-1 : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (MW 196)

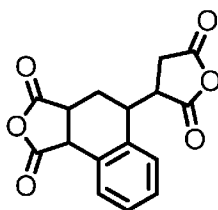
TC-2 : 3, 4-ジカルボキシー-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物

TC-3 : ピロメリット酸二無水物

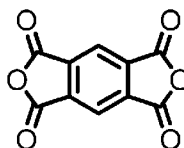
[化48]



[TC-1]



[TC-2]



[TC-3]

<ジアミン>

DA-1 : 1, 4-フェニレンジアミン

DA-2 : B-3 : 4, 4-ジアミノジフェニルメタン

DA-3 : 4-アミノベンジルアミン

DA-4 : 3-アミノベンジルアミン

DA-5 : N, N-ジアリルアミノ-2, 4-ジアミノベンゼン

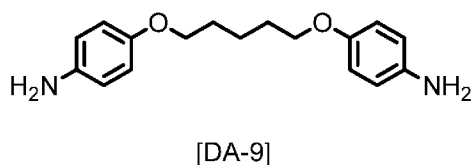
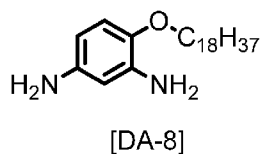
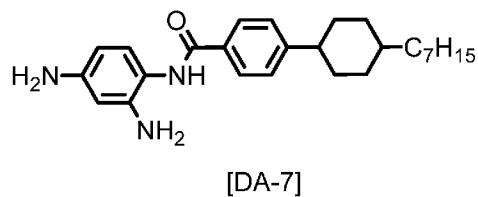
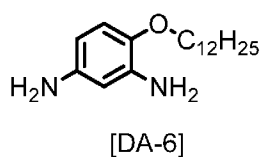
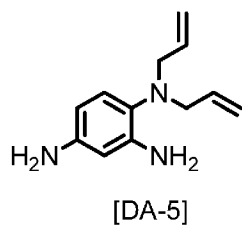
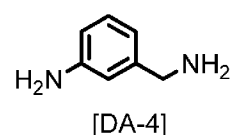
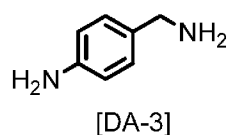
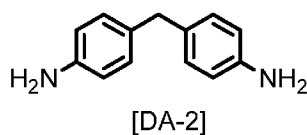
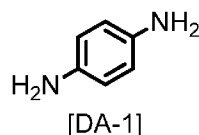
DA-6 : 2-ドデシルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン

DA-7 : 4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)ベンズアミド-2',4'-フェニレンジアミン

DA-8 : 2-オクタデシルオキシ-2,4-ジアミノベンゼン

DA-9 : 1,5-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘプタン

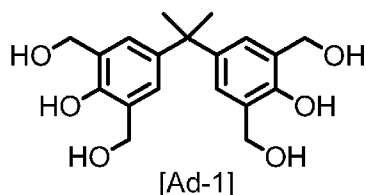
[化49]



<架橋性添加剤>

Ad-1 : ビス-(3,5-ビス-ヒドロキシメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジメチルメタン

[化50]



<有機溶媒>

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

GBL : γ-ブチロラクトン

BCS : ブチルセロソルブ

[0059] 4. 2. 液晶構造体安定化剤の評価方法

実施した液晶構造体安定化剤の評価方法は以下のとおりである。

<粘度測定>

ポリアミック酸溶液の粘度は、E型粘度計TVE-22H（東機産業社製）を用い、サンプル量1.1 mL、コーンロータTE-1（1°34'、R24）、温度25℃で測定した。

<イミド化率の測定>

ポリイミドのイミド化率は次のようにして測定した。

ポリイミド粉末20 mgをNMRサンプル管に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO-d₆、0.05% TMS混合品）0.53 mlを添加し、完全に溶解させた。この溶液を日本電子データム社製NMR測定器（JNM-ECA500）にて500 MHzのプロトンNMRを測定した。

イミド化率は、以下の式によって算出した。なお、式（1）で表されるジアミンを用いないポリイミドのイミド化率は、下記の式中の「ポリアミック酸重合時の式（1）ジアミンの導入量」の値をゼロとして算出した。

イミド化率（%）＝（100－ポリアミック酸重合時の式（1）ジアミンの導入量（mol %）／2）× α

式中 α 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、9.5～10.0 ppm付近に現れるアミック酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用い、次式によって求めた。

$$\alpha = (1 - x / y)$$

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

[0060] 4. 3. 液晶構造体安定化剤の調製

実施例 1

合成例 1

窒素導入管と撹拌子を備えた300mlの4口フラスコに、DA-1 (4.87g : 45.00mmol) とDA-8 (1.88g : 5.00mmol) を測り取り、NMPを122.5g加え、窒素雰囲気下で撹拌し、完全に溶解させた。溶液を10℃以下に冷却し、TC-2 (14.86g : 49.50mmol) を加え、30分撹拌した後、40℃に昇温し、窒素雰囲気下で24時間反応させ、ポリアミック酸溶液(以下PAA-1)を得た。

500mlの三角フラスコに 得られたPAA-1を100g測り取り、NMPを130.77g、無水酢酸(35.43g : 347.00mmol)、ピリジン(16.48g : 208.20mmol)の順に加え、室温で30分撹拌後、45℃で3時間反応させた。反応終了後、冷却した1000mlのメタノール中に反応溶液を撹拌しながら注ぎ、固体を析出させた。得られた固体をろ過により回収し、更にメタノール500mlを用いて2回撹拌洗浄した後、100℃にて真空乾燥させ、白色の固体として可溶性ポリイミド(SPI-1)を得た。得られたポリイミドのイミド化率は87%、重量平均分子量は32000であった。

撹拌子を備えた300mlの三角フラスコに、上記の操作にて得られたSPI-1を5.00g測り取り、GBL45.00gを加え、50℃で16時間撹拌し、完全に溶解させた。この溶液にNMP16.67g、BCS16.67g、Ad-1(0.50g : SPI-1に対し10質量%)を加え、室温で24時間撹拌し、本発明に使用する液晶構造体安定化剤(以下AL-1)を得た。

[0061] 実施例2

合成例2

窒素導入管と撹拌子を備えた200mlの4口フラスコにDA-3 (2.93g : 24.00mmol)、DA-5 (6.50g : 32.00mmol)、DA-6 (7.02g : 24.00mmol) をそれぞれ測り取り、NMP129.70gを加え、窒素雰囲気下で撹拌し、完全に溶解させた。この溶液を10℃以下に冷却し、TC-3 (5.23g : 24.00mmol)

1)を加え、30分撹拌し反応させた後、TC-1 (10.75 g : 54.80 mmol)を加え、室温に戻し窒素雰囲気下で24時間反応させポリアミック酸溶液(以下PAA-2)を得た。

撹拌子を備えた300mlの三角フラスコに、上記で得られたPAA-2を150.0g測り取り、NMP 185.7g加え希釈し、無水酢酸(23.30 g : 228.3 mmol)、ピリジン(10.00 g : 126.37 mmol)を加え、室温で30分撹拌した後、50℃に昇温し3時間反応させた。反応終了後、冷却した1000mlのメタノール中に反応溶液を撹拌しながら注ぎ、固体を析出させた。得られた固体をろ過により回収し、更にメタノール500mlを用いて2回撹拌洗浄した後、100℃にて真空乾燥させ、オレンジ色の固体として可溶性ポリイミド(SPI-2)を得た。得られたポリイミドのイミド化率は85%、重量平均分子量は37000であった。

撹拌子を備えた300mlの三角フラスコに、上記の操作にて得られたSPI-2を5.00g測り取り、GBL 45.00gを加え、50℃で16時間撹拌し、完全に溶解させた。この溶液にNMP 16.67g、BCS 16.67g、Ad-1 (0.50g : SPI-2に対し10質量%)を加え、室温で24時間撹拌し、本発明に使用する液晶構造体安定化剤(以下AL-2)を得た。

[0062] 実施例3

合成例3

窒素導入管と撹拌子を備えた200mlの4口フラスコにDA-4 (1.95 g : 16.00 mmol)、DA-5 (8.13 g : 40.00 mmol)、DA-7 (9.78 g : 24.00 g)をそれぞれ測り取り、NMP 143.00gを加え、窒素雰囲気下50℃で撹拌し、完全に溶解させた。この溶液に、TC-3 (2.62 g : 12.00 mmol)を加え、30分撹拌し反応させた後、TC-1 (13.26 g : 67.60 mmol)を加え、室温に戻し、窒素雰囲気下で24時間反応させ、ポリアミック酸溶液(

以下PAA-3)を得た。

撈拌子を備えた300mlの三角フラスコに、上記で得られたPAA-3を150.0g測り取り、NMP278.6g加え希釈し、無水酢酸(20.78g:203.50mmol)、ピリジン(8.91g:112.61mmol)を加え、室温で30分撈拌した後、50℃に昇温し、3時間反応させた。反応終了後、冷却した1000mlのメタノール中に反応溶液を撈拌しながら注ぎ、固体を析出させた。得られた固体をろ過により回収し、更にメタノール500mlを用いて2回撈拌洗浄した後、100℃にて真空乾燥させ、オレンジ色の固体として可溶性ポリイミド(SPI-3)を得た。得られたポリイミドのイミド化率は83%、重量平均分子量は32000であった。

撈拌子を備えた300mlの三角フラスコに、上記の操作にて得られたSPI-3を5.00g測り取り、GBL45.00gを加え、50℃で16時間撈拌し、完全に溶解させた。この溶液にNMP16.67g、BCS16.67g、Ad-1(0.50g:SPI-3に対し10質量%)を加え、室温で24時間撈拌し、本発明に使用する液晶構造体安定化剤(以下AL-3)を得た。

[0063] 実施例4

撈拌子を備えた100ml三角フラスコに、実施例2と実施例3で得られたAL-2(25.0g)とAL-3(25.0g)を測り取り、室温で24時間撈拌し、本発明に使用する液晶構造体安定化剤(以下AL-4)を得た。

[0064] 実施例5

合成例4

窒素導入管と撈拌子を備えた200mlの4口フラスコにDA-8(1.13g:3.00mmol)、DA-9(7.73g:27.00mmol)をそれぞれ測り取り、NMP109.60g加え、窒素雰囲気下で完全に溶解させた。この溶液を10℃以下に冷却し、TC-3(6.09g:27

、9 mmol)を加え、室温に戻し、窒素雰囲気下で24時間反応させ、ポリアミック酸溶液(以下PAA-4)を得た。得られたPAA-4の重量平均分子量は31700であった。

攪拌子を備えた300 mlの三角フラスコに上記で得られたPAA-4を100 g測り取り、NMPを40.00 g、BCSを60.00 g、Ad-1(1.20 g:PAA-4固形分の10質量%)を加え、室温で24時間攪拌し、液晶構造体安定化剤(以下AL-5)を得た。

[0065] 比較例1

合成例5

窒素導入管と攪拌子を備えた200 mlの4口フラスコにDA-2(11.76 g:59.3 mmol)を測り取り、NMP 65.80 g、GBL 65.80 gを加え、窒素雰囲気下で完全に溶解させた。この溶液を10℃以下に冷却し、TC-3(6.47 g:29.65 mmol)を加え、30分攪拌し、反応させた後、TC-1(5.00 g:25.50 mmol)を加え、室温に戻し、窒素雰囲気下で24時間反応させ、ポリアミック酸溶液(以下PAA-5)を得た。得られたPAA-5の重量平均分子量は29000であった。

攪拌子を備えた300 mlの三角フラスコに上記で得られたPAA-5を100 g測り取り、GBLを112.50 g、BCSを37.50 g加え、室温で24時間攪拌し、液晶構造体安定化剤(以下AL-6)を得た。

[0066] 比較例2

合成例1の手順で得られる液晶構造体安定化剤において、Ad-1を未添加のものを調製し、比較対象とする液晶構造体安定化剤AL-7を得た。

[0067] 比較例3

攪拌子を備えた100 ml三角フラスコに、実施例1で得られたAL-1(20.0 g)と実施例4で得られたAL-4(80.0 g)を測り取り、室温で24時間攪拌し、比較対象となる液晶構造体安定化剤(以下AL-8)を得た。

[0068] 以下の表に上記合成例にて調製したポリマーの組成および液晶構造体安定化剤の組成を示す。

[表1]

ポリマー	TC (モル%)	DA (モル%)	イミド化率 (%)
合成例 1 SPI-1	TC-2 (100)	DA-1 (90) DA-8 (10)	87
合成例 2 SPI-2	TC-1 (70) TC-3 (30)	DA-2 (30) DA-5 (40) DA-6 (30)	85
合成例 3 SPI-3	TC-1 (85) TC-3 (15)	DA-3 (20) DA-5 (50) DA-7 (30)	83
合成例 4 PAA-4	TC-3 (100)	DA-8 (10) DA-9 (90)	0
合成例 5 PAA-5	TC-1 (50) TC-3 (50)	DA-2 (100)	0

[表2]

液晶構造体安定化剤	ポリマー (固形分重量%)	溶媒 (重量%)	添加剤
実施例 1 AL-1	SPI-1 (6.0)	GBL (54) NMP (20) BCS (20)	Ad-1 (10重量%)
実施例 2 AL-2	SPI-2 (6.0)	GBL (54) NMP (20) GBL (20)	Ad-1 (10重量%)
実施例 3 AL-3	SPI-3 (6.0)	GBL (54) NMP (20) GBL (20)	Ad-1 (10重量%)
実施例 4 AL-4	SPI-2/SPI-3 50/50 (6.0)	GBL (54) NMP (20) GBL (20)	Ad-1 (10重量%)
実施例 5 AL-5	PAA-4 (6.0)	NMP (64) BCS (30)	AD-1 (10重量%)
比較例 1 AL-6	PAA-5 (6.0)	GBL (59) NMP (20) GBL (15)	—
比較例 2 AL-7	SPI-1 (6.0)	GBL (54) NMP (20) BCS (20)	—
比較例 3 AL-8	SPI-1/PAA-4 20/80 (6.0)	GBL (58) NMP (20) BCS (16)	—

[0069] 5. 液晶構造体安定化膜の調製と評価

<液晶構造体安定化膜のラフネス測定>

液晶構造体安定化剤を 1.0 μm のフィルターで濾過した後、電極付き基

板（横30mm×縦40mmの大きさで、厚さが1.1mmのガラス基板。電極は幅10mm×長さ40mmの矩形で、厚さ35nmのITO電極）に、スピンコート塗布にて塗布した。スピンコート後、室温23℃、湿度50%下で5分間放置し、220℃のIRオーブンで20分間焼成させて液晶構造体安定化膜付き基板を得た。この液晶構造体安定化膜をレーヨン布（吉川化工製YA-20R）でラビング（ローラー直径：120mm、ローラー回転数：700rpm、移動速度：50mm/sec、押し込み長：0.2mm）した後、純水中にて1分間超音波照射をして洗浄を行い、エアブローにて水滴を除去した後、80℃で15分間乾燥して液晶構造体安定化膜付き基板を得た。得られた膜の均一性をDFM（ダイレクトフォース原子間力顕微鏡：日立ハイテク製）を用いて表面分析し、10μmあたりのラフネスを算出し比較を行った。ラフネスが小さいほど膜の均一性や成膜性が良好であることを意味する。

<液晶構造体安定化膜付き基板の作成>

液晶構造体安定化剤を1.0μmのフィルターで濾過した後、電極付き基板（横30mm×縦40mmの大きさで、厚さが1.1mmのガラス基板。電極は幅10mm×長さ40mmの矩形で、厚さ35nmのITO電極）に、スピンコート塗布にて塗布した。80℃のホットプレート上で1分間乾燥させた後、220℃のIR式オーブンで20分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させて液晶構造体安定化膜付き基板を得た。この液晶構造体安定化膜をレーヨン布（吉川化工製YA-20R）でラビング（ローラー直径：120mm、ローラー回転数：700rpm、移動速度：50mm/sec、押し込み長：0.2mm）した後、純水中にて1分間超音波照射をして洗浄を行い、エアブローにて水滴を除去した後、80℃で15分間乾燥して液晶構造体安定化膜付き基板を得た。

[0070] 6. 液晶セルの作製と評価

上記の液晶構造体安定化膜付き基板を2枚用意し、一方の基板の液晶構造体安定化膜上に6.0μmまたは4.0μmのビーズスペーサーを混合した

シール剤（協立化学製XN-1500T）をディスペンサーを用いて塗布し、次いで、もう一方の基板を、液晶構造体安定化膜面が向き合い、配向方向が0°になるようにして張り合わせた後、シール剤を熱硬化させて空セルを作製した。

前記の様にして得た空セルを80℃に加熱したホットプレート上に載せ、メルク社製のULHモード用液晶を用い、キャピラリー注入にて液晶を注入し、液晶の注入口を封止してULH評価用のセルを作成した。その模式図を図1に示す。

<ULH初期配向の観察>

加熱冷却可能なステージがついた偏光顕微鏡（POM）を用いて配向性の評価を行った。加熱冷却ステージに、前記の様にして得られた液晶セルを取り付け、液晶が等方相になる温度まで上昇させ、完全に等方相になったのを確認した後、ファンクションジェネレーターで14Vp-p（セルギャップ4.0μmの場合）または20Vp-p（セルギャップ6.0μmの場合）の矩形波交流電圧を印加しながら3℃/分の速度にて50℃まで温度を低下させるとULHへ転移させることができる。ULHの状態になったら電圧印加をやめ、室温に戻し、偏光板をクロスニコルの状態にして液晶セルを回転させ、明状態と暗状態の確認を行うことにより初期配向の評価を行った。配向性が良好な場合を図2に、不良の例を図3に、評価結果を以下に示す。

<プレチルト角測定>

また、水平配向用の液晶としてメルク社製MLC-2041を真空注入法によって注入し、液晶注入口を封止したセルを作成し、ネマティック液晶を封入したセルを用いたプレチルト角の測定を行った。測定は、Axometrix社製Axoscan ミュラーマトリクスポーラリメーターを用いて行った。

[0071]

[表3]

実施例	ポリマー	ラフネス	プレチルト角 [°]	ULH配向性
実施例 1 AL-1	SPI-1	0.37 nm	12.3	良好
実施例 2 AL-2	SPI-2	0.28 nm	3.5	良好
実施例 3 AL-3	SPI-3	0.36 nm	7.6	良好
実施例 4 AL-4	SPI-1 SPI-2	0.30 nm	5.5	良好
実施例 5 AL-5	PAA-5	0.42 nm	8.2	良好
比較例 1 AL-6	PAA-5	0.44 nm	1.8	不良
比較例 2 AL-7	SPI-1	1.04 nm	6.6	不良
比較例 3 AL-8	SPI-1 PAA-5	1.10 nm	3.5	不良

[0072] 実施例 1～5 において、側鎖が導入されているポリアミック酸または可溶性ポリイミドとラビング耐性を向上させることのできる添加剤が含有されている液晶構造体安定化剤を用いて調製した液晶構造体安定化膜はラビング後もラビング削れや塵などの付着が無く、非常に低いラフネスを示した。また、ラフネスの小さい配向膜を用いた場合、良好な ULH 配向が得られており、一方で比較例 1 のような側鎖を含まないポリアミック酸系材料においては低ラフネスに関わらず良好な ULH 配向は得られておらず、側鎖を有する可溶性ポリイミドが ULH の配向には有意ということが判る。また、比較例 2 では側鎖を有する可溶性ポリイミドを用いているが、添加剤による補強が無い場合、ラビング時の削れによりラフネスが大きくなり、良好な ULH の配向は得られなかった。比較例 3 ではポリアミック酸と可溶性ポリイミドのブレンド材料になるが、相分離による凹凸が発生し、表面ラフネスが大きくなっており、それに伴い良好な ULH 配向が得られない結果となった。実施例の場合には、図 2 に示すように明状態と暗状態がはっきり観測出来、ULH 配向が良好であることを確認した。一方、比較例の場合には、図 3 に示すように液晶セルを回転させても明状態と暗状態が観測できず、ULH 配向性が不良であった。

この結果から、ラビング処理後の表面ラフネスが小さく、側鎖を含有するポリイミドがULHの配向には効果的ということが判る。

産業上の利用可能性

[0073] 以上のようにして、本発明の液晶構造体安定化剤を用いて製造された液晶表示素子は、表示特性、電気特性等の諸性能に優れ、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用できる。

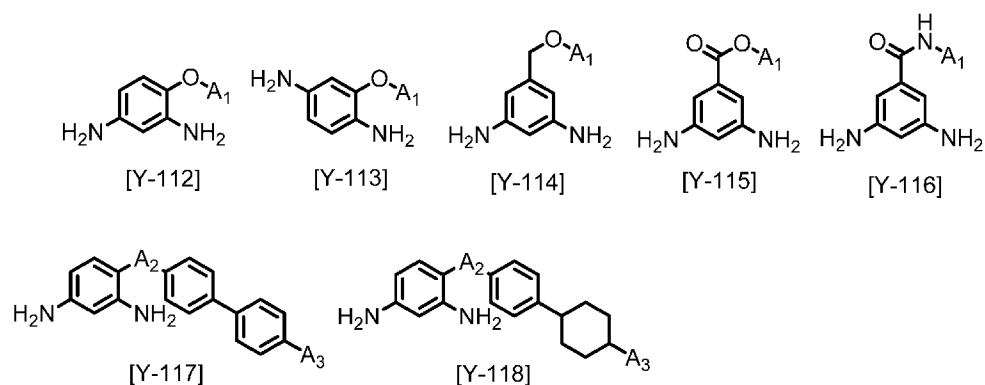
請求の範囲

〔請求項1〕 液晶構造体を安定化する膜を形成するための組成物であって、
側鎖構造を含有するポリアミック酸、側鎖構造を含有するポリアミック酸エステル、及び前記ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルをイミド化したポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体と、

ラビング耐性を向上させることのできる添加剤と
を含有する組成物。

〔請求項2〕 前記少なくとも1種の重合体が、下記式から選ばれる少なくとも1種のジアミンを含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分との反応生成物であるポリアミック酸、ポリアミック酸エステル、又は可溶性ポリイミドである、請求項1に記載の組成物。

〔化51〕



(A₁は、炭素数2～24のアルキル基もしくはフッ素含有アルキル基、又はコレステロール基を表し、A₂は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ を表し、A₃は炭素数1～22のアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基、又はフッ素含有アルコキシ基を表す。)

〔請求項3〕 前記ラビング耐性を向上させることのできる添加剤が、フェノプラスト系添加剤、アミノプラスト系添加剤、エポキシ系添加剤、アクリ

ル系添加剤、シランカップリング剤、ブロックイソシアネート系添加剤、及びオキサゾリン系化合物からなる群より選択される、請求項1又は2に記載の組成物。

[請求項4] 前記少なくとも1種の重合体が、50%～100%のイミド化率を有する可溶性ポリイミドを含む、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項5] コレステリック液晶をULH配向させるための膜を形成するための組成物である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項6] 側鎖構造を含有するポリアミック酸、側鎖構造を含有するポリアミック酸エステル、及び前記ポリアミック酸又はポリアミック酸エステルをイミド化したポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体と、

ラビング耐性を向上させることのできる添加剤とを含有し、

表面平均面粗さ R_a が1.0nm以下である、液晶構造体を安定化するための膜。

[請求項7] ネマティック液晶を用いて測定したプレチルト角が $3^\circ \sim 20^\circ$ である、請求項6に記載の膜。

[請求項8] 配向処理後の表面平均面粗さ R_a が1.0nm以下である、請求項6又は7に記載の膜。

[請求項9] 前記配向処理が、布の摩耗が少なくなるような処理が施されたレーヨンやコットンを用いてラビング処理を行うことによる液晶の一軸配向性の付与である、請求項8に記載の膜。

[請求項10] コレステリック液晶をULH配向させるための膜である、請求項6乃至9のいずれか一項に記載の膜。

[請求項11] 請求項6乃至10のいずれか一項に記載の膜を有する、液晶構造体安定化膜付き基板。

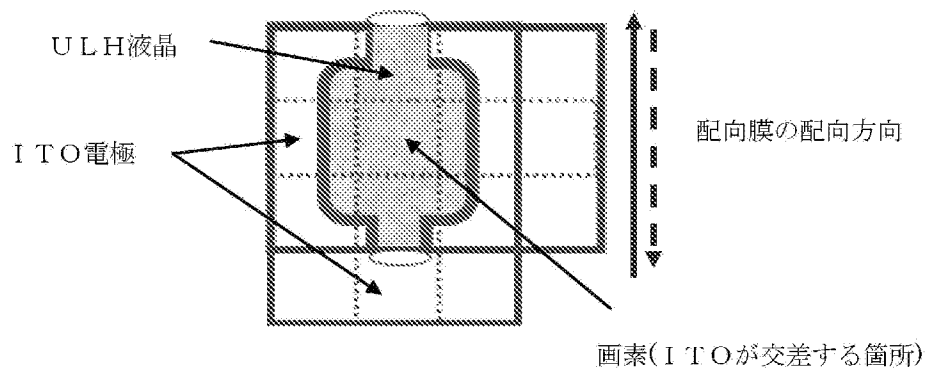
[請求項12] それぞれの液晶構造体安定化膜が対向するように配置された請求項

1 1 に記載の液晶構造体安定化膜付き基板の間に液晶を含む、液晶セル。

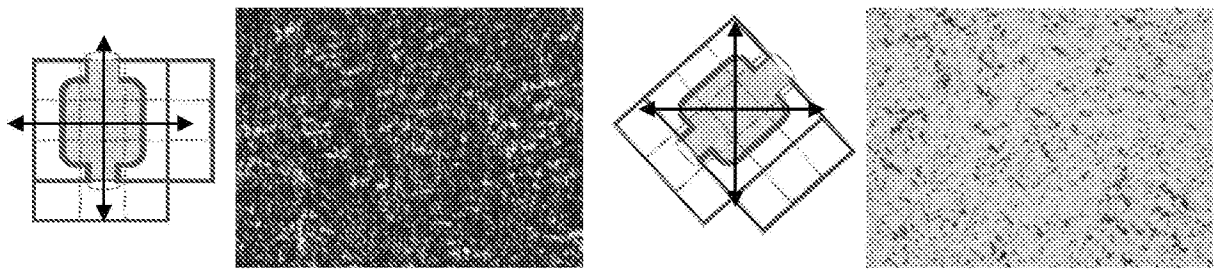
[請求項13] 前記液晶がコレステリック液晶である、請求項 1 2 に記載の液晶セル。

[請求項14] 偏光板、及び請求項 1 2 又は 1 3 のいずれか一項に記載の液晶セルを備えた液晶表示素子。

[図1]

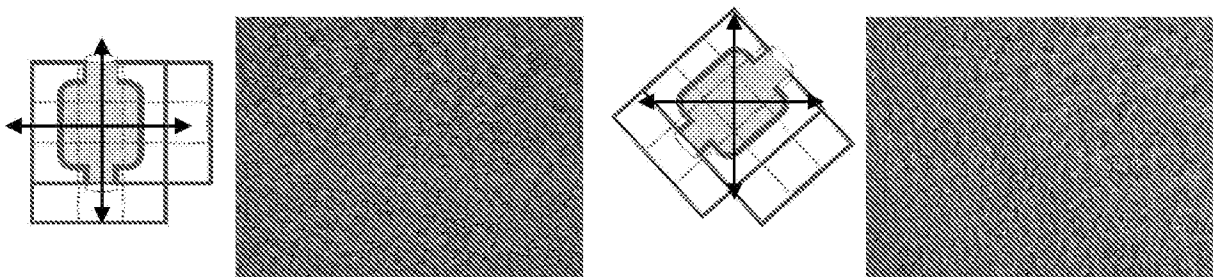


[図2]



矢印：偏光板のクロスニコル

[図3]



矢印：偏光板のクロスニコル

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G02F1/137(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337, C08L101/00, G02F1/137

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2010/074269 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), paragraphs [0017] to [0029], [0071] to [0140] & CN 102317847 A & KR 10-2011-0096094 A & TW 201038623 A	1-4, 6-8, 11, 12, 14 5, 9, 10, 13
A	US 2012/0140133 A1 (Choi Su Soek, Castles Flynn, Morris Stephen, Gardiner Damian, Coles Harry), 07 June 2012 (07.06.2012), paragraphs [0101] to [0162] & WO 2010/139995 A1 & EP 2438485 A1 & CN 102460290 A & KR 10-2012-0031270 A & GB 909422 D	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 February 2017 (10.02.17)

Date of mailing of the international search report
21 February 2017 (21.02.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G02F1/137(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1337, C08L101/00, G02F1/137

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2010/074269 A1 (日産化学工業株式会社) 2010.07.01, 【0017】～【0029】【0071】～【0140】 & CN 102317847 A & KR 10-2011-0096094 A & TW 201038623 A	1-4, 6-8, 11, 12, 14
A		5, 9, 10, 13
A	US 2012/0140133 A1 (Choi Su Soek, Castles Flynn, Morris Stephen, Gardiner Damian, Coles Harry) 2012.06.07, [0101]-[0162] & WO 2010/139995 A1 & EP 2438485 A1 & CN 102460290 A & KR 10-2012-0031270 A & GB 909422 D	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.02.2017

国際調査報告の発送日

21.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣田 かおり

2 L

3 8 1 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3295