(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
2015 年 2 月 19 日(19.02.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/022980 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C08G 77/04* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *G02F 1/1334* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071404

(22) 国際出願日: 2014 年 8 月 13 日(13.08.2014)

(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 2013-168431 2013 年 8 月 14 日(14.08.2013) 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). 九州ナノテック光学株式会社(KYUSYU NANOTEC OPTICS CO. LTD.) [JP/JP]; 〒8791504 大分県速見郡日出町大字大神８５７４－２ Oita (JP).

(72) 発明者: 保坂 和義(HOSAKA, Kazuyoshi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 三木 徳俊(MIKI, Noritoshi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 後藤 耕平(GOTO, Kohei); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 片山 雅章(KATAYAMA, Masaaki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 巴 幸司(TOMOE, Koji); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 国見 奈穂(KUNIMI, Naho); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 馬場 潤一(BABA, Junichi); 〒8791504 大分県速見郡日出町大字大神８５７４－２ 九州ナノテック光学株式会社内 Oita (JP). 吉田 翔太(YOSHIDA, Syota); 〒8791504 大分県速見郡日出町大字大神８５７４－２ 九州ナノテック光学株式会社内 Oita (JP).

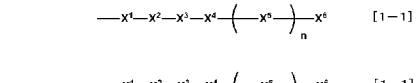
(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (JP).

(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,

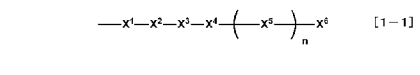
[続葉有]

(54) **Title**: LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称 : 液晶表示素子

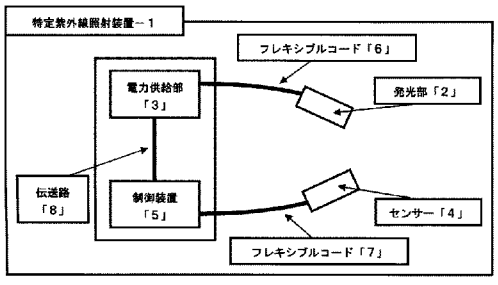


[1－1]



[1－1]

[図1]



1 Specific ultraviolet light irradiation device
2 Light emitting unit
3 Power supply unit
4 Sensor
5 Control device
6, 7 Flexible cord
8 Transmission line

(57) **Abstract**: Provided is a liquid crystal display element which has good transparency when no voltage is applied thereto and has good scattering characteristics when a voltage is applied thereto, while exhibiting high adhesion between a liquid crystal layer and a vertical liquid crystal alignment film. A liquid crystal display element wherein: a liquid crystal layer is disposed between a pair of substrates that are provided with electrodes, said liquid crystal layer being obtained by arranging a liquid crystal composition that contains a liquid crystal and a polymerizable compound between the substrates and curing the liquid crystal composition by irradiation of ultraviolet light with use of an ultraviolet light irradiation device; and at least one of the substrates is provided with a liquid crystal alignment film that vertically aligns liquid crystals. This liquid crystal display element is characterized in that: the ultraviolet light irradiation device is capable of controlling the intensity and wavelength of ultraviolet to be irradiated and the surface temperature of the pair of substrates; the liquid crystal alignment film is obtained from a liquid crystal aligning agent containing a polymer that has a structure represented by formula [1-1] or formula [1-2]; and the polymerizable compound contains a monofunctional acrylate compound, a polyfunctional acrylate compound, a monofunctional methacrylate compound, a polyfunctional methacrylate compound, a monofunctional thiol compound, a polyfunctional thiol compound, a urethane acrylate compound and a urethane methacrylate compound. (In formula [1-1], each of X^1, X^2 and X^3 represents a single bond or the like; each of X^4 and X^5 represents a benzene ring or the like; n represents a number of 0-4; and X^6 represents an alkyl group having 1-18 carbon atoms, or the like.) (In formula [1-2], X^7 represents a single bond or the like; and X^8 represents an alkyl group having 8-22 carbon atoms, or the like.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/022980 A1

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

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、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い液晶表示素子を提供する。 電極を備えた一対の基板の間に、液晶及び重合性化合物を含む液晶組成物を配置し、紫外線照射装置により紫外線を照射して硬化させた液晶層を有し、かつ基板の少なくとも一方が液晶を垂直に配向させるような液晶配向膜を備える液晶表示素子であって、前記紫外線照射装置が、照射する紫外線の照射光強度、波長及び前記一対の基板の表面温度を制御することができる紫外線照射装置であり、前記液晶配向膜が、下記の式［１－１］又は式［１－２］で示される構造を有する重合体を含む液晶配向剤から得られる液晶配向膜であり、前記重合性化合物が、単官能アクリレート化合物、多官能アタクリレート化合物、単官能メタクリレート化合物、多官能メタクリレート化合物、単官能チオール化合物、多単官能チオール化合物、ウレタンアクリレート化合物、及びウレタンメタクリレート化合物を含むことを特徴とする液晶表示素子。 式［１－１］ （X^1、X^2、X^3は単結合等、X^4、X^5はベンゼン環等、ｎは０～４、X^6は炭素数１～１８のアルキル基等を示す。）式［１－２］（X^7は単結合等、）、X^8は炭素数８～２２のアルキル基等を示す。）

明　細　書

発明の名称 ： 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液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶材料を用いた液晶表示素子としては、ＴＮ（Twisted Nematic）モードが実用化されている。このモードでは、液晶の旋光特性を利用して、光のスイッチングを行うものであり、液晶表示素子として用いる際には、偏光板を用いる必要がある。しかしながら、偏光板を用いることで光の利用効率が低くなる。

[0003] 偏光板を用いずに光の利用効率の高い液晶表示素子として、液晶の透過状態（透明状態ともいう。）と散乱状態との間でスイッチングを行う液晶表示素子があり、一般的には、高分子分散型液晶（ＰＤＬＣ：Polymer Dispersed Liquid Crystalともいう）や高分子ネットワーク型液晶（ＰＮＬＣ：Polymer Network Liquid Crystalともいう。）を用いたものが知られている。

[0004] これらの液晶表示素子は、電極を備えた一対の基板の間に液晶層を有してなり、前記一対の基板の間に紫外線により重合する重合性化合物を含む液晶組成物を配置し、液晶組成物の一部又は全体が液晶性を示す状態で前記液晶組成物の硬化を行い、液晶と重合性化合物との硬化物複合体（例えば、重合性化合物により形成されたポリマーネットワーク（硬化性樹脂ともいう）中に液晶が存在しているような状態）を形成させる工程を経て製造される液晶表示素子である。そして、この液晶表示素子は、電圧の印加により、液晶の透過状態と散乱状態とを制御する。

[0005] 従来のＰＤＬＣやＰＮＬＣを用いた液晶表示素子は、電圧無印加時に液晶分子がランダムな方向を向いているため、白濁（散乱）状態となり、電圧印

加時には液晶が電界方向に配列し、光を透過して透過状態となる（以下、ノーマル型素子ともいう。）。但し、この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、例えば窓ガラスなどで使用する場合には、消費電力が大きい。

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

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本特許２８８５１１６号公報

特許文献2：日本特許４１３２４２４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ＰＤＬＣやＰＮＬＣでは、硬化物複合体を形成させる紫外線の照射工程において、メタルハライドランプや高圧水銀ランプを光源とする紫外線照射装置が用いられている。しかしながら、これら光源では、紫外線の強度、波長及び温度を制御することが難しく、均一な硬化物複合体、即ち、目的とするポリマーネットワークの大きさや形状を制御することができず、良好な光学特性（透過散乱特性ともいう）を得ることができない等の問題がある。そのため、紫外線の照射工程においては、光源の強度、波長及び温度を制御する必要がある。

[0008] また、リバース型素子では、液晶を垂直に配向させなければならないため、液晶を垂直に配向させる液晶配向膜（垂直液晶配向膜ともいう。）が用いられる。その際、垂直液晶配向膜は疎水性が高い膜であるため、液晶層と液晶配向膜とのの密着性が低くなってしまう。そのため、リバース型素子に用いる液晶組成物には、液晶層と液晶配向膜との密着性を高めるための硬化剤

を多く導入しなければならない。しかしながら、硬化剤を多く導入すると、液晶の垂直配向性が阻害され、電圧無印加時の透明性と電圧印加時の散乱特性が大きく低下する問題がある。そのため、リバース型素子に用いる液晶配向膜は、液晶の垂直配向性が高いものが必要となる。

[0009] 加えて、特に液晶組成物中の重合性化合物は、ポリマーネットワークを形成させ、目的とする光学特性を得る役割がある。しかしながら、この重合性化合物は、前記硬化剤としての役割も有することから、少ない導入量で、垂直液晶配向膜との密着性を高める効果が必要となる。

[0010] そこで本発明は、上記特性を兼ね備えた液晶表示素子を提供することを目的とする。即ち、本発明は、液晶表示素子であって、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、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い液晶表示素子を提供することを目的とする。特には、液晶表示素子の作製工程において、光源の強度、波長及び温度を制御できる紫外線照射装置を用い、液晶の垂直配向性が高く、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い垂直液晶配向膜を用い、更には、液晶層と液晶配向膜との密着性が高くなる液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

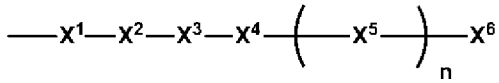
[0011] 本発明者は、上記の目的を達成するために極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は以下の要旨を有する。

（１）電極を備えた一対の基板の間に、液晶及び重合性化合物を含む液晶組成物を配置し、紫外線照射装置により紫外線を照射して硬化させた液晶層を有し、かつ基板の少なくとも一方が液晶を垂直に配向させるような液晶配向膜を備える液晶表示素子であって、前記紫外線照射装置が、照射する紫外線の照射光強度、波長及び前記一対の基板の表面温度を制御することができる紫外線照射装置であり、前記液晶配向膜が、下記の式［１－１］又は式［１－２］で示される構造を有する重合体を含む液晶配向剤から得られる液晶配

向膜であり、前記重合性化合物が、単官能アクリレート化合物、多官能アクリレート化合物、単官能メタクリレート化合物、多官能メタクリレート化合物、単官能チオール化合物、多単官能チオール化合物、ウレタンアクリレート化合物、及びウレタンメタクリレート化合物を含有することを特徴とする液晶表示素子。

[化1]



[1－1]

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

[化2]

$——X^7—X^8$ [1－2]

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

[0012] （２）前記紫外線照射装置が、複数個の紫外線発光ダイオードが発光部に備えられ、前記発光部が、ワーキングスペース内の任意の位置へ移動可能なように構成されるとともに、照射光の指向角度を自在に変更できるように構成され、前記紫外線発光ダイオードから照射される紫外線の照射光強度、処理対象物の表面における明るさ、及び処理対象物の表面温度を測定するセンサーが、前記発光部の近傍に配置され、このセンサーの計測値から、処理対象物に対する紫外線の照射強度、明るさ及び温度を一定の範囲内とするために必要な紫外線発光ダイオードの出力条件が算出され、電力供給部へ出力されるように構成されていることを特徴とする紫外線照射装置、又は多数の紫外線発光ダイオードが平面方向へ整列配置されてなる発光部を一つ又は複数有し、処理対象物に対して、面露光を行うことができるように構成され、前記紫外線発光ダイオードから照射される紫外線の強度、処理対象物の表面における明るさ、及び処理対象物の表面温度を測定するセンサーが、前記発光部の近傍に配置され、このセンサーの計測値から、処理対象物に対する紫外線の照射強度、明るさ及び温度を一定の範囲内とするために必要な紫外線発光ダイオードに出力条件が算出され、電力供給部へ出力されるように構成されていることを特徴とする紫外線照射装置である上記（１）に記載の液晶表示素子。

（３）前記紫外線照射装置における照射光強度が、１～４０ｍＷ／ｃｍ^{2}である上記（２）に記載の液晶表示素子。

（４）前記紫外線照射装置を用いて紫外線を照射する際の処理対象物の表面温度が、１５～３０℃である上記（２）又は（３）に記載の液晶表示素子。

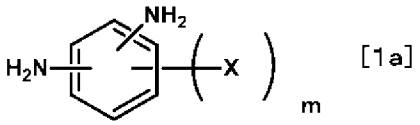
（５）前記紫外線照射装置を用いて紫外線を照射する際の紫外線を照射する時間が５～１２０秒である上記（２）又は（３）に記載の液晶表示素子。

[0013] （６）前記液晶配向処理剤が、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、セルロース及びポリシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体を含む上記（１）～（５）のいずれかに記載の液晶表示素子。

（７）前記液晶配向処理剤が、前記式［１－１］又は式［１－２］で示される側鎖構造を有するジアミンを含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸成分との反応で得られるポリイミド前駆体又は該ポリイミド前駆体をイミド化したポリイミドを含む上記(６)に記載の液晶表示素子。

（８）前記式［１－１］又は式［１－２］で示される側鎖構造を有するジアミンが、下記の式［１ａ］で示される上記（７）に記載の液晶表示素子。

[化3]

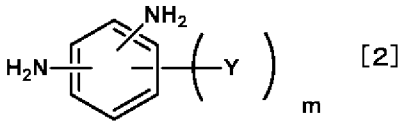


[1a]

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

[0014] （９）前記ジアミン成分が、下記の式［２］で示されるジアミンを含有する上記（７）又は（８）に記載の液晶表示素子。

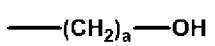
[化4]

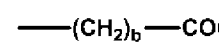


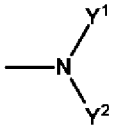
[2]

（Ｙは下記の式［２ａ］～式［２ｄ］からなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基を示す。ｍは１～４の整数を示す。）

[化5]


[2a]


[2b]

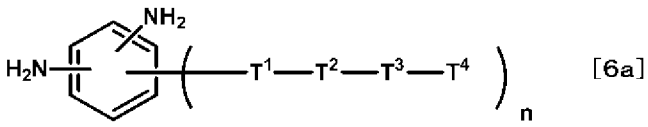

[2c]


[2d]

（ａは０～４の整数を示す。ｂは０～４の整数を示す。Y^1及びY^2は独立して、炭素数１～１２の炭化水素基を示す。Y^3は炭素数１～５のアルキル基を示す。）

[0015] （１０）前記ジアミン成分が、下記の式［６ａ］で示されるジアミンを含有する上記（７）～（９）のいずれかに記載の液晶表示素子。

[化6]

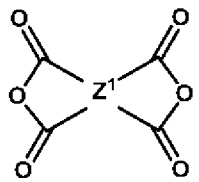

[6a]

（T^1は単結合、－Ｏ－、－ＮＨ－、－Ｎ（CH_3）－、－CH_2O－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮ（CH_3）－、－Ｎ（CH_3）ＣＯ－、－ＣＯＯ－及び－ＯＣＯ－からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す。T^2は炭素数１～１８のアルキレン基、又はベンゼン環、シクロシクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも１種の環状基を有する炭素数６～２４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よい。T^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－からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す。T^4は後記する式［６－ａ］～式［６－ｇ］で示される構造からなる群から選ばれる少なくとも１種の構造を示す。）

[0016] （１１）前記テトラカルボン酸成分が、下記の式［３］で示されるテトラカ

ルボン酸を含む上記（７）～（１０）のいずれかに記載の液晶表示素子。

[化7]



[3]

（Z^1は、後記する式［３ａ］～式［３ｋ］で示される構造からなる群から選ばれる少なくとも１種の構造を示す。）

（１２）前記液晶配向処理剤が、下記の式［Ａ１］で示されるアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、又は、該式［Ａ１］で示されるアルコキシシランと、下記の式［Ａ２］若しくは式［Ａ３］で示されるアルコキシシランとを重縮合させて得られるポリシロキサンを含む上記（６）に記載の液晶表示素子。

[化8]

$$(A^1)_mSi(A^2)_n(OA^3)_p \qquad [A1]$$

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

[化9]

$$(B^1)_mSi(B^2)_n(OB^3)_p \qquad [A2]$$

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

[化10]

$(D^1)_nSi(OD^2)_{4-n}$ [A3]

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

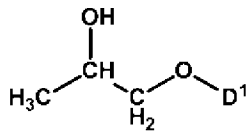
（１３）前記液晶配向処理剤が、光ラジカル発生剤、光酸発生剤及び光塩基発生剤からなる群から選ばれる少なくとも１種の発生剤を含有する上記（１）～（１２）のいずれかに記載の液晶表示素子。

[0017] （１４）前記液晶配向処理剤が、後記する式［Ｂ１］～式［Ｂ８］で示される構造からなる群から選ばれる少なくとも１つの構造を有する化合物を含有する上記（１）～（１３）のいずれかに記載の液晶表示素子。

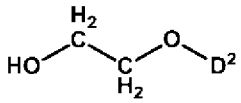
（１５）前記液晶配向処理剤が、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基、シクロカーボネート基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有する化合物を含有する上記（１）～（１４）のいずれかに記載の液晶表示素子。

（１６）前記液晶配向処理剤が、１－ヘキサノール、シクロヘキサノール、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン及び下記の式［Ｄ１］～式［Ｄ３］で示される溶媒からなる群から選ばれる少なくとも１種の溶媒を含有する上記（１）～（１５）のいずれかに記載の液晶表示素子。

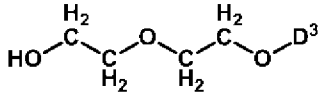
[化11]



[D1]



[D2]



[D3]

（D^1は炭素数１～３のアルキル基を示す。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。）

[0018] （１７）前記液晶配向処理剤が、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン及びγ－ブチロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも１種の溶媒を含有する上記（１）～（１６）のいずれかに記載の液晶表示素子。

（１８）前記液晶は、相転移温度が４０～１２０℃であり、屈折率異方性（Δｎ）が０．１５０～０．３５０であり、誘電率異方性（Δε）が－１～－１０である上記（１）～（１７）のいずれかに記載の液晶表示素子。

（１９）前記液晶組成物に含まれる重合性化合物が、多官能チオール化合物と、ウレタンアクリレート化合物若しくはウレタンメタクリレート化合物と、を含む上記（１）～（１８）のいずれかに記載の液晶表示素子。

（２０）前記液晶組成物が、有機リン酸化合物を含有する上記（１）～（１９）のいずれかに記載の液晶表示素子。

（２１）液晶層の厚みが、５～２０μｍである上記（１）～（２０）のいずれかに記載の液晶表示素子。

（２２）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上記（１）～（２１）のいずれかに記載の液晶表示素子。

発明の効果

[0019] 本発明により、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、更には、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高いリバース型素子の作製が可能となる。

また、本発明で用いる紫外線照射装置（特定紫外線照射装置ともいう。）は、照射する紫外線の照射光強度、波長及び前記一対の基板の表面温度を制御できる。そのため、特定紫外線照射装置を用いると、均一な硬化物複合体、即ち、目的とするポリマーネットワーク（硬化性樹脂）の大きさや形状に制御された液晶層が形成され、良好な光学特性が発現する液晶表示素子を得ることができる。

[0020] 更に、本発明で用いられる垂直液晶配向膜は、前記式［１－１］又は式［

１－２］で示される構造（特定側鎖構造ともいう。）を有する重合体（特定重合体ともいう。）を含む液晶配向処理剤から得られる。なかでも、式［１－１］で示される特定側鎖構造は、剛直な構造を示すことから、かかる特定側鎖構造を有する垂直液晶配向膜を用いた液晶表示素子は、高くて安定な液晶の垂直配向性を得ることができる。更に、特定側鎖構造は、その導入量が少なくても高い垂直配向性を得ることができる。そのため、特定側鎖構造を有する垂直液晶配向膜を用いた得られた液晶表示素子は、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性がより高いものとなる。

[0021] 加えて、本発明で用いられる液晶組成物には、多官能チオール化合物と、ウレタンアクリレート化合物若しくはウレタンメタクリレート化合物とが含まれるのが好ましい。これらの化合物は、紫外線の照射により、ポリマーネットワークを形成するとともに、垂直液晶配向膜とも化学反応する。そのため、液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性を高めることができる。

かくして、本発明の液晶表示素子は、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、更には、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い液晶表示素子となる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の特定紫外線照射装置－１の構成概念図である。

[図2]本発明の特定紫外線照射装置－２の構成概念図である。

発明を実施するための形態

[0023] ＜液晶表示素子＞

本発明の液晶表示素子は、電極を備えた一対の基板の間に、液晶組成物を配置し、紫外線照射装置により紫外線を照射して硬化させた液晶層を有し、かつ基板の少なくとも一方が液晶を垂直に配向させるような液晶配向膜を備える液晶表示素子であり、リバース型素子として、好適に用いることができる。

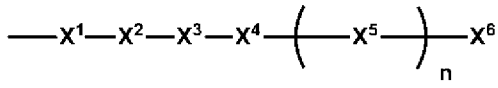
本発明における液晶組成物は、液晶と紫外線により重合する重合性化合物

を含有し、この重合性化合物が、ポリマーネットワーク（硬化性樹脂）を形成する役割を担う。また、後述する通り、この重合性化合物には、多官能チオール化合物と、ウレタンアクリレート化合物若しくはウレタンメタクリレート化合物とを含む。また、前記の液晶層は、液晶と重合性化合物の硬化物複合体であり、ここでの硬化物複合体とは、上述した通り、例えば、重合性化合物により形成されたポリマーネットワーク中に液晶が存在しているような状態を意味する。

[0024] ＜特定側鎖構造＞

本発明における垂直液晶配向膜は、下記の式［１－１］又は式［１－２］で示される特定側鎖構造を有する特定重合体を含む液晶配向処理剤から得られる。

[化12]



［1－1］

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

[0025] X^1は、原料の入手性や合成の容易さから、単結合、－（CH_2）$_a$－（ａは１～１０の整数である）、－Ｏ－、－CH_2O－又は－ＣＯＯ－が好ましい。

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

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

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

[0026] 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のアルコキシル基又は炭素数１～１０のフッ素含有アルコキシル基が好ましい。より好ましいのは、炭素数１～１２のアルキル基

又は炭素数１～１２のアルコキシル基である。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のアルコキシル基である。

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

[0027] X^1、X^2、X^3、X^4、X^5、X^6及びｎの好ましい組み合わせは、国際公開公報ＷＯ２０１１／１３２７５１（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、なお、国際公開公報の各表におけるＹ１～Ｙ６は、本発明のX^1～X^6と読み替えるものとする。また、国際公開公報の各表に掲載される（２－６０５）～（２－６２９）における、ステロイド骨格を有する炭素数１２～２５の有機基は、いずれも、本発明におけるステロイド骨格を有する炭素数１７～５１の有機基と読み替えるものとする。

[0028] なかでも、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性及び液晶表示素子における光学特性の点から、（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。特に好ましい組み合わせは、（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。

[0029] [化13]

$$——X^7—X^8 \qquad [1-2]$$

式［１－２］中、X^7、X^8は上記に定義した通りであるが、なかでも、それぞれ、以下のものが好ましい。X^7は、単結合、－Ｏ－、－ＣＯＮＨ－又は－ＣＯＯ－が好ましい。X^8は、炭素数８～１８のアルキル基が好ましい。

本発明における特定側鎖構造としては、垂直液晶配向膜にした際の液晶の

垂直配向性及び液晶表示素子における光学特性の点から、式［１－１］で示される特定側鎖構造を用いることが好ましい。

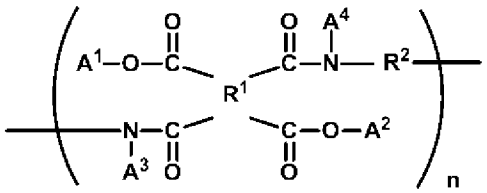
[0030] ＜特定重合体＞

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

[0031] 特定重合体にポリイミド前駆体又はポリイミド（総称してポリイミド系重合体ともいう。）を用いる場合、それらは、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを反応させて得られるポリイミド前駆体又はポリイミドであることが好ましい。

ポリイミド前駆体とは、下記の式［Ａ］で示される構造を有する。

[化14]



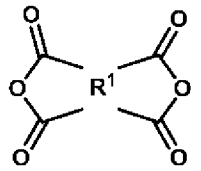
［A］

（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は独立して、水素原子又は炭素数１～８のアルキル基を示す。A^3及びA^4は独立して、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。）

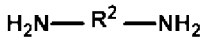
[0032] 前記ジアミン成分としては、分子内に１級又は２級のアミノ基を２個有するジアミンが挙げられる。テトラカルボン酸成分としては、テトラカルボン酸化合物、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジハライド化合物、テトラカルボン酸ジアルキルエステル化合物又はテトラカルボン酸ジアルキルエステルジハライド化合物が挙げられる。

ポリイミド系重合体は、下記の式［Ｂ］で示されるテトラカルボン酸二無水物と下記の式［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、下記の式［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。

[0033] [化15]



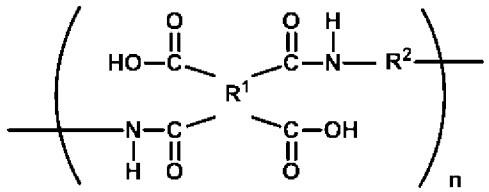
[B]



[C]

（Ｒ[1]及びＲ[2]は式［Ａ］で定義したものと同義である。）

[化16]



[D]

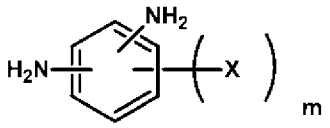
（Ｒ[1]及びＲ[2]は式［Ａ］で定義したものと同義である。）

[0034] また、通常の合成手法で、上記で得られた式［Ｄ］の重合体に、式［Ａ］で示されるＡ[1]及びＡ[2]の炭素数１～８のアルキル基、及び式［Ａ］で示されるＡ[3]及びＡ[4]の炭素数１～５のアルキル基又はアセチル基を導入することもできる。

本発明におけるポリイミド系重合体には、液晶表示素子の光学特性の点から、前記式［Ｄ］で示され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を用いることが好ましい。

[0035] 前記の特定側鎖構造をポリイミド系重合体に導入する方法としては、特定側鎖構造を有するジアミンを原料の一部に用いることが好ましい。特に下記の式［１ａ］で示されるジアミン（特定側鎖型ジアミンともいう。）を用いることが好ましい。

[化17]



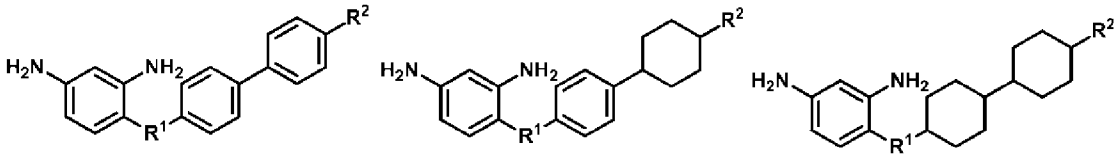
[1a]

式［１ａ］中、Ｘは前記式［１－１］又は式［１－２］で示される構造を示す。また、式［１－１］におけるX^1、X^2、X^3、X^4、X^5、X^6及びｎの詳細及び好ましい組み合わせは、前記式［１－１］の通りであり、式［１－２］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［１－２］の通りである。

ｍは１～４の整数を示す。なかでも、１の整数が好ましい。

[0036] 式［１－１］で示される特定側鎖構造を有する特定側鎖型ジアミンとして、具体的には例えば、下記の式［１ａ－１］～式［１ａ－３１］で示される構造が挙げられる。

[化18]

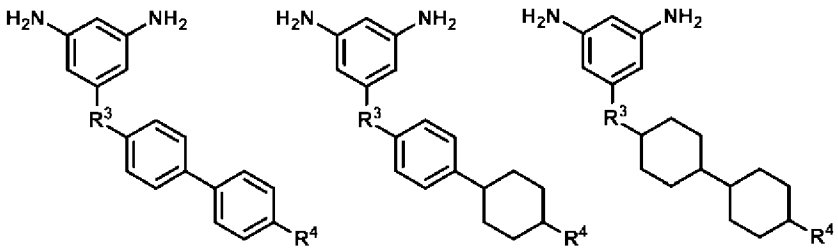


[1a－1] [1a－2] [1a－3]

（R^1は、－Ｏ－、－ＯＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＣＯＯＣＨ$_2$－及び－ＣＨ$_2$ＯＣＯ－からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す。R^2は、炭素数１～２２の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数１～２２の直鎖状又は分岐状アルコキシル基、炭素数１～２２の直鎖状又は分岐状フッ素含有アルキル基、又は炭素数１～２２の直鎖状又は分岐状フッ素含有アルコキシル基を示す。）

[0037]

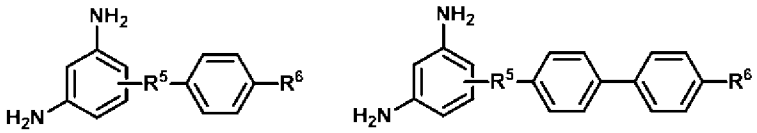
[化19]



[1a−4] [1a−5] [1a−6]

（R^3は、−ＣＯＯ−、−ＯＣＯ−、−ＣＯＮＨ−、−ＮＨＣＯ−、−ＣＯＯＣＨ$_2$−、−ＣＨ$_2$ＯＣＯ−、−ＣＨ$_2$Ｏ−、−ＯＣＨ$_2$−及び−ＣＨ$_2$−からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す。R^4は、炭素数１～２２の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数１～２２の直鎖状又は分岐状アルコキシル基、炭素数１～２２の直鎖状又は分岐状フッ素含有アルキル基、又は炭素数１～２２の直鎖状又は分岐状フッ素含有アルコキシル基を示す。）

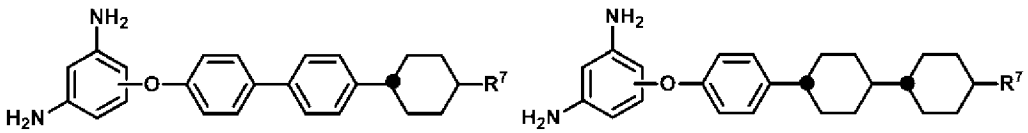
[0038] [化20]



[1a−7] [1a−8]

（R^5は、−ＣＯＯ−、−ＯＣＯ−、−ＣＯＮＨ−、−ＮＨＣＯ−、−ＣＯＯＣＨ$_2$−、−ＣＨ$_2$ＯＣＯ−、−ＣＨ$_2$Ｏ−、−ＯＣＨ$_2$−、−ＣＨ$_2$−、−Ｏ−及び−ＮＨ−からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す。R^6は、フッ素基、シアノ基、トリフルオロメタン基、ニトロ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基及び水酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種を示す。）

[0039] [化21]

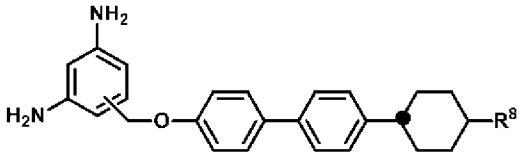


[1a−9] [1a−10]

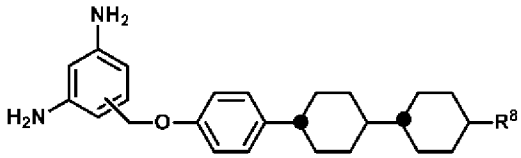
（R^7は、炭素数３～１２の直鎖状又は分岐状アルキル基を示し、１，４−シク

ロヘキシレンのシス－トランス異性は、トランス異性体である。）

[0040] [化22]



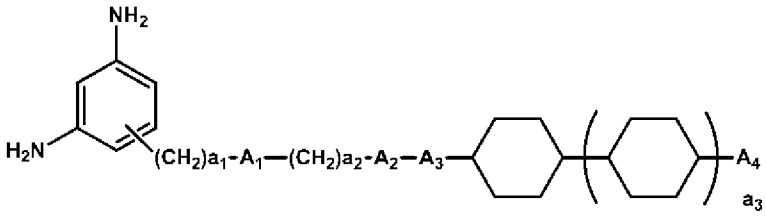
[1a－11]



[1a－12]

（R^8は、炭素数３～１２の直鎖状又は分岐状アルキル基を示し、１，４-シクロヘキシレンのシス－トランス異性は、トランス異性体である。）

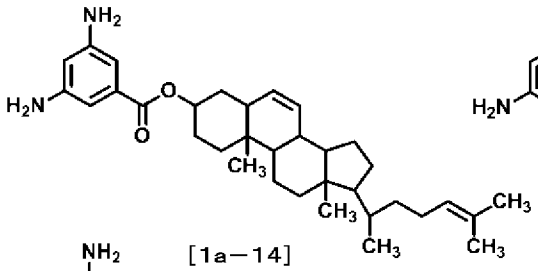
[0041] [化23]



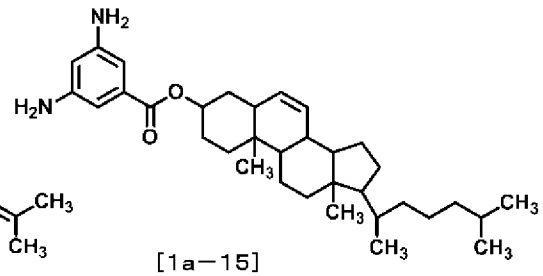
[1a－13]

（A_4はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数３～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基を示す。A_3は１，４－シクロヘキシレン基又は１，４－フェニレン基を示す。A_2は酸素原子又は－ＣＯＯ－＊（ただし、「＊」を付した結合手がA_3と結合する）を示す。A_1は酸素原子又は－ＣＯＯ－＊（ただし、「＊」を付した結合手が（CH_2）a_2）と結合する）を示す。また、a_1は０又は１の整数を示す。a_2は２～１０の整数を示す。a_3は０又は１の整数を示す。）

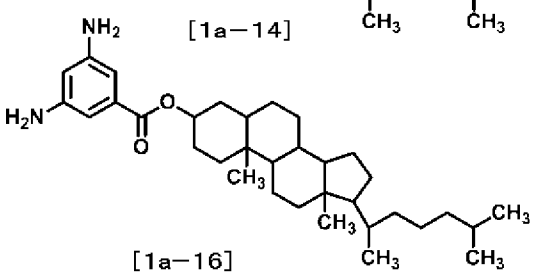
[0042] [化24]



[1a－14]

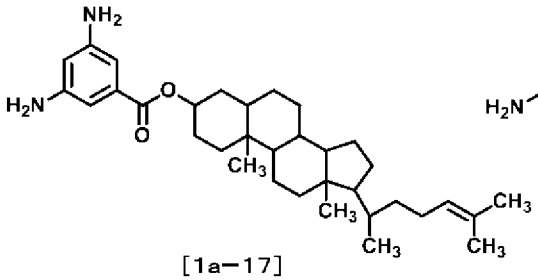


[1a－15]

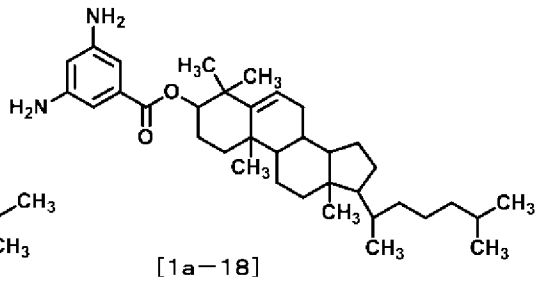


[1a－16]

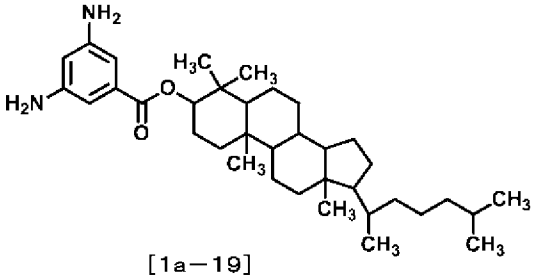
[0043] [化25]



[1a−17]

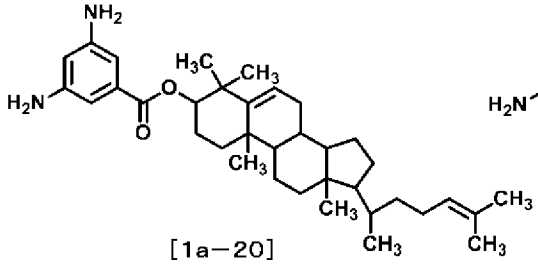


[1a−18]

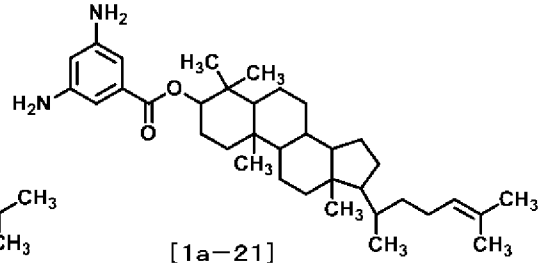


[1a−19]

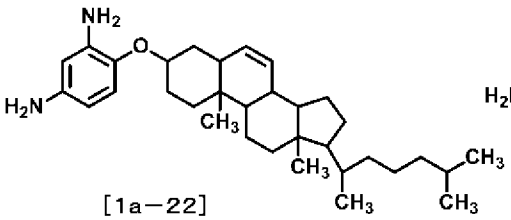
[0044] [化26]



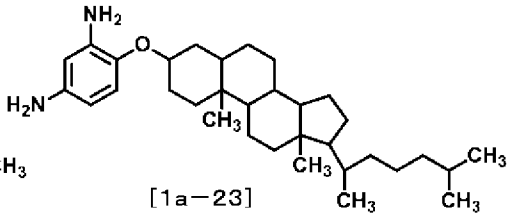
[1a−20]



[1a−21]

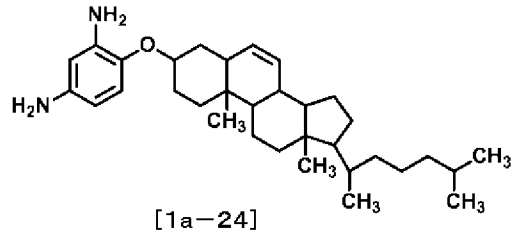


[1a−22]

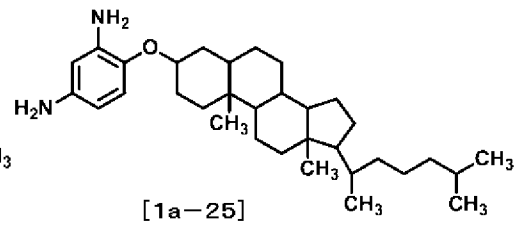


[1a−23]

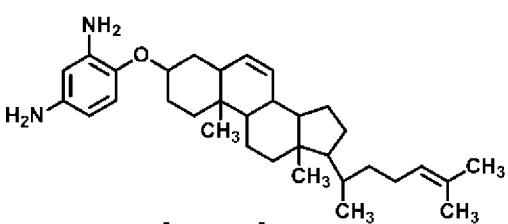
[0045] [化27]



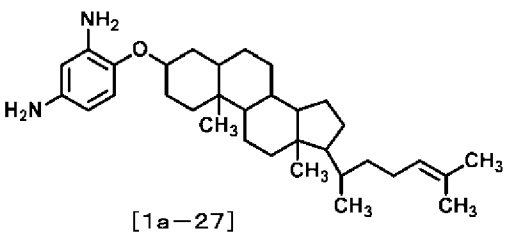
[1a−24]



[1a−25]

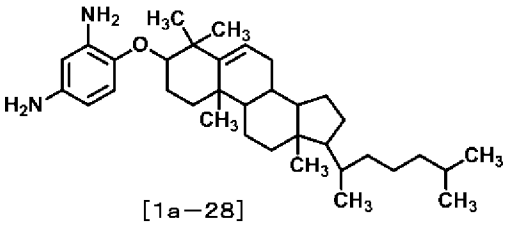


[1a−26]

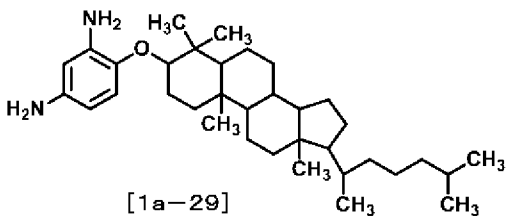


[1a−27]

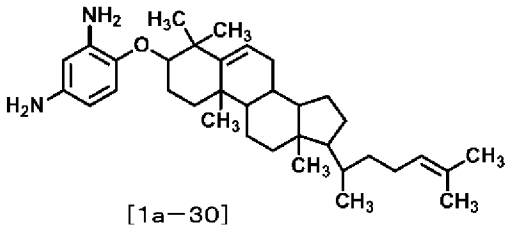
[0046] [化28]



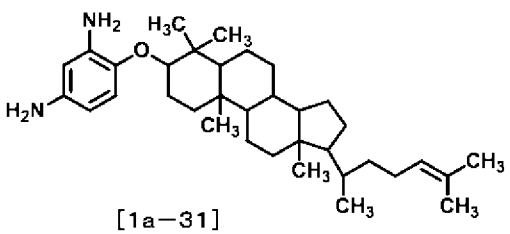
[1a−28]



[1a−29]



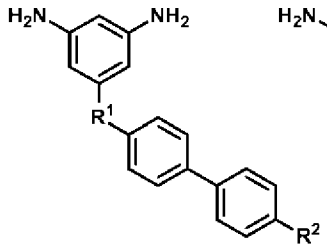
[1a−30]



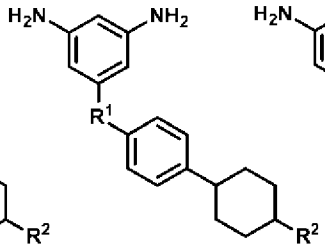
[1a−31]

[0047] 上記式［１ａ－１］～［１ａ－３１］中、好ましいジアミンは、式［１ａ－１］～式［１ａ－６］、式［１ａ－９］～式［１ａ－１３］又は式［１ａ－２２］～式［１ａ－３１］である。また、下記の式［１ａ－３２］～式［１ａ－３６］で示されるジアミンが、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性及び液晶表示素子における光学特性の点から、最も好ましい。

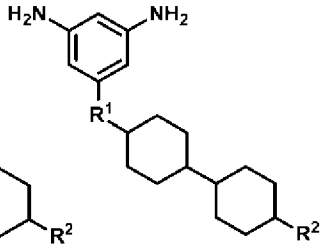
[0048] [化29]



[1a−32]



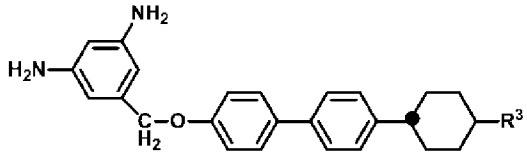
[1a−33]



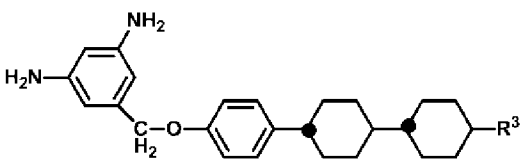
[1a−34]

（R^1は、－CH_2O－を示す。R^2は、炭素数３～１２のアルキル基を示す。）

[0049] [化30]



[1a−35]

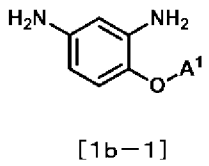


[1a−36]

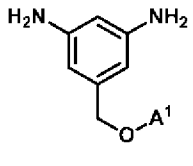
（R^3は、炭素数３～１２のアルキル基を示し、１，４-シクロヘキシレンのシス－トランス異性は、トランス異性体である。）

[0050] 前記式［１－２］で示される特定側鎖構造を有する特定側鎖型ジアミンとして、具体的には、例えば、下記の式［１ｂ－１］～［１ｂ－１０］で示されるジアミンが挙げられる。

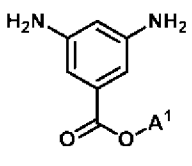
[化31]



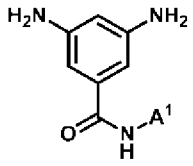
[1b－1]



[1b－2]



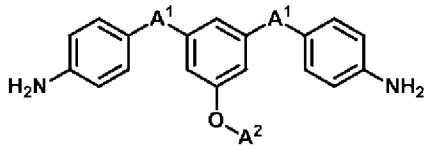
[1b－3]



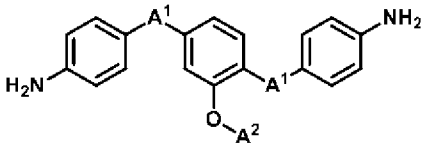
[1b－4]

（A^1は、炭素数１～２２のアルキル基又はフッ素含有アルキル基を示す。）

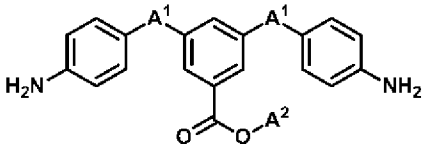
[0051] [化32]



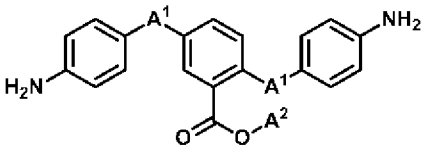
[1b－5]



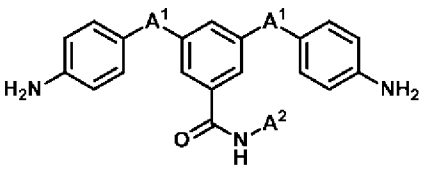
[1b－6]



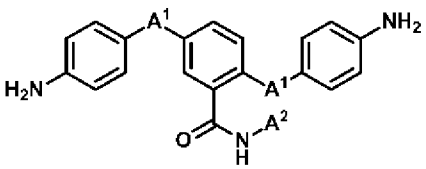
[1b－7]



[1b－8]



[1b－9]



[1b－10]

[0052] （A^1は、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－CH_2－、－Ｏ－、－ＣＯ－及び－ＮＨ－からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す。A^2は、炭素数１～２２の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数１～２２の直鎖状又は分岐状のフッ素含有アルキル基を示す。）

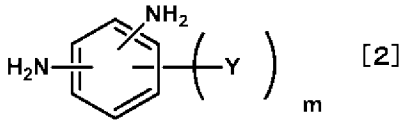
[0053] 特定側鎖型ジアミンの使用量は、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配

向性、及び液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、ジアミン成分全体に対し１０～８０モル％が好ましく、２０～７０モル％がより好ましい。

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

[0054] 前記のポリイミド系重合体を作製するためのジアミン成分としては、下記の式［２］で示されるジアミン（第２のジアミンともいう）を用いることが好ましい。

[化33]

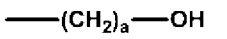


[2]

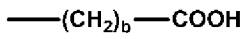
Ｙは、下記の式［２ａ］～式［２ｄ］で示される構造からなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基を示す。

ｍは、１～４の整数を示す。なかでも、１が好ましい。

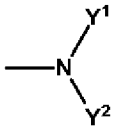
[0055] [化34]



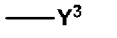
[2a]



[2b]



[2c]



[2d]

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

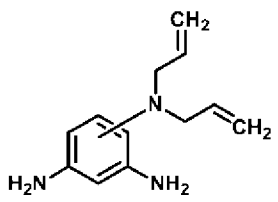
ｂは、０～４の整数を示す。なかでも、原料の入手性や合成の容易さの点から、０又は１の整数が好ましい。

Y^1及びY^2は、独立して、炭素数１～１２の炭化水素基を示す。

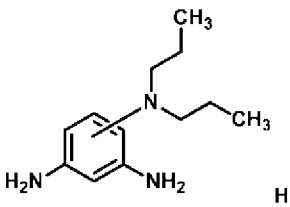
Y^3は、炭素数１～５のアルキル基を示す。

[0056] 下記に第２のジアミンの具体的な構造を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。例えば、２，４－ジメチル－ｍ－フェニレンジアミン、２，６－ジアミノトルエン、２，４－ジアミノフェノール、３，５－ジアミノフェノール、３，５－ジアミノベンジルアルコール、２，４－ジアミノベンジルアルコール、４，６－ジアミノレゾルシノール、２，４－ジアミノ安息香酸、２，５－ジアミノ安息香酸又は３，５－ジアミノ安息香酸の他に、下記の式［２－１］～［２－６］で示される構造のジアミンを挙げることができる。

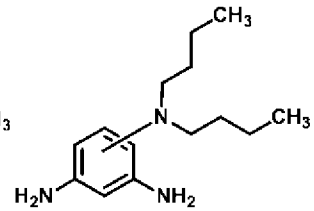
[0057] [化35]



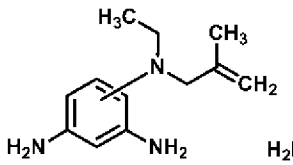
[２－１]



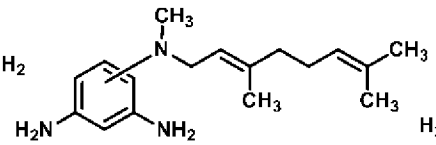
[２－２]



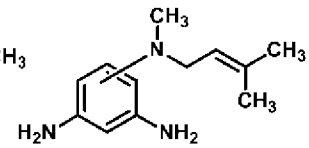
[２－３]



[２－４]



[２－５]



[２－６]

[0058] なかでも、２，４－ジアミノフェノール、３，５－ジアミノフェノール、３，５－ジアミノベンジルアルコール、２，４－ジアミノベンジルアルコール、４，６－ジアミノレゾルシノール、２，４－ジアミノ安息香酸、２，５－ジアミノ安息香酸、３，５－ジアミノ安息香酸、式［２－１］、式［２－２］又は式［２－３］で示されるジアミンが好ましい。特に好ましいのは、ポリイミド系重合体の溶媒への溶解性や液晶表示素子における光学特性の点から、２，４－ジアミノフェノール、３，５－ジアミノフェノール、３，５－ジアミノベンジルアルコール、３，５－ジアミノ安息香酸、式［２－１］又は式［２－２］で示されるジアミンである。

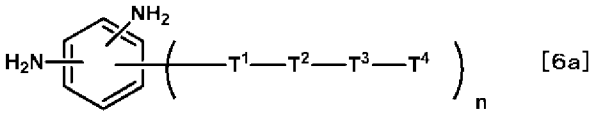
[0059] 第２のジアミンの使用割合は、液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、ジアミン成分全体に対して１～５０モル％が好ま

しく、１～４０モル％がより好ましく、５～４０モル％が特に好ましい。

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

[0060] 前記のポリイミド系重合体を作製するためのジアミン成分は、下記の式［６ａ］で示されるジアミン（第３のジアミンともいう。）が好ましい。

[化36]



[6a]

式［６ａ］中、T^1、T^2、T^3、T^4及びｎは、上記に定義した通りであるが、なかでも、それぞれ、以下のものが好ましい。

T^1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、合成のし易さの点から、単結合、－Ｏ－、－CH_2O－又は－ＣＯＯ－である。

[0061] T^2は、炭素数２～１２のアルキレン基、又はベンゼン環及びシクロシクロヘキサン環からなる群から選ばれる少なくとも１種の環状基を有する炭素数６～２４の有機基が好ましい。より好ましいのは、合成のし易さ及び液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、炭素数２～１２のアルキレン基である。

T^3は、単結合、－Ｏ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｎ（CH_3）ＣＯ－又は－ＯＣＯ－が好ましい。より好ましいのは、合成のし易さの点から、単結合、－Ｏ－、－ＮＨＣＯ－又は－ＯＣＯ－である。

T^4は、前記式［６－ａ］、式［６－ｂ］、式［６－ｄ］又は式［６－ｅ］が好ましい。合成のし易さ及び液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、式［６－ａ］、式［６－ｂ］又は式［６－ｅ］がより好ましい。

式［６ａ］における好ましいT^1～T^4の組合せは、下記表１～表３に示さ

れる。

[0062] [表1]

組み合せ	T^1	T^2	T^3	T^4
6-1a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-a]
6-2a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-a]
6-3a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-a]
6-4a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-a]
6-5a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-b]
6-6a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-b]
6-7a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-b]
6-8a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-b]
6-9a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-e]
6-10a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-e]
6-11a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-e]
6-12a	単結合	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-e]
6-13a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-a]
6-14a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-a]
6-15a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-a]
6-16a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-a]

[0063]

[表2]

	T^1	T^2	T^3	T^4
6-17a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-b]
6-18a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-b]
6-19a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-b]
6-20a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-b]
6-21a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-e]
6-22a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-e]
6-23a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-e]
6-24a	-O-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-e]
6-25a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-a]
6-26a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-a]
6-27a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-a]
6-28a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-a]
6-29a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-b]
6-30a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-b]
6-31a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-b]
6-32a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-b]

[0064]

[表3]

組み合せ	T^1	T^2	T^3	T^4
6-33a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-e]
6-34a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-e]
6-35a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-e]
6-36a	$-CH_2O-$	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-e]
6-37a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-a]
6-38a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-a]
6-39a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-a]
6-40a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-a]
6-41a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-b]
6-42a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-b]
6-43a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-b]
6-44a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-b]
6-45a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	単結合	式[6-e]
6-46a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-O-	式[6-e]
6-47a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-NHCO-	式[6-e]
6-48a	-COO-	炭素数 2～12 のアルキレン基	-OCO-	式[6-e]

[0065] なかでも、（６－２ａ）～（６－４ａ）、（６－６ａ）～（６－８ａ）、（６－１０ａ）～（６－１２ａ）、（６－１４ａ）～（６－１６ａ）、（６－１８ａ）～（６－２０ａ）、（６－２２ａ）～（６－２４ａ）、（６－２６ａ）～（６－２８ａ）、（６－３０ａ）～（６－３２ａ）、（６－３４ａ）～（６－３６ａ）、（６－３８ａ）～（６－４０ａ）、（６－４２ａ）～（６－４４ａ）又は（６－４６ａ）～（６－４８ａ）の組み合せが好ましい。

[0066] より好ましくは、（６－３ａ）、（６－４ａ）、（６－７ａ）、（６－８ａ）、（６－１１ａ）、（６－１２ａ）、（６－１５ａ）、（６－１６ａ）、（６－１９ａ）～（６－２１ａ）、（６－２３ａ）、（６－２４ａ）、（６－２７ａ）、（６－２８ａ）、（６－３１ａ）～（６－３３ａ）、（６－３５ａ）、（６－３６ａ）、（６－３９ａ）、（６－４０ａ）、（６－４３ａ）～（６－４５ａ）、（６－４７ａ）又は（６－４８ａ）の組み合わせで

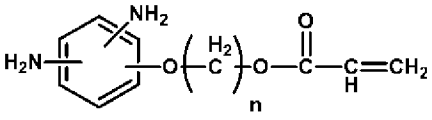
ある。

最も好ましいのは、合成のし易さ及び液晶層と垂直液晶配向膜との密着性から、（６－２０ａ）、（６－２１ａ）、（６－２８ａ）、（６－３２ａ）、（６－３３ａ）、（６－４０ａ）、（６－４４ａ）又は（６－４５ａ）の組み合わせである。

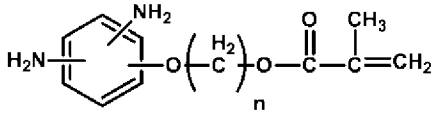
[0067] 式［６ａ］中、ｎは１～４の整数を示す。なかでも、１の整数が好ましい。

第３のジアミンとして具体的には、例えば、下記の式［６ａ－１］～式［６ａ－９］で示される構造が挙げられる。

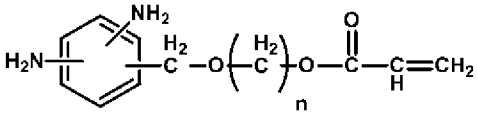
[化37]



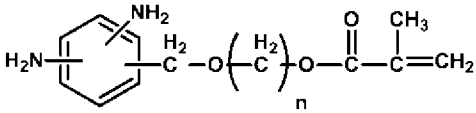
[6a－1]



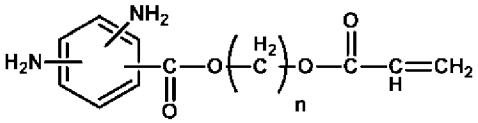
[6a－2]



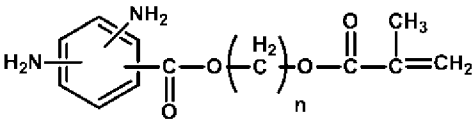
[6a－3]



[6a－4]

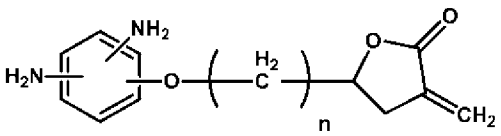


[6a－5]

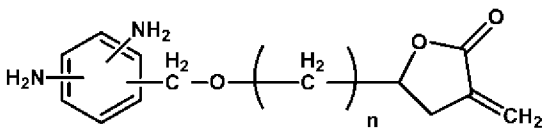


[6a－6]

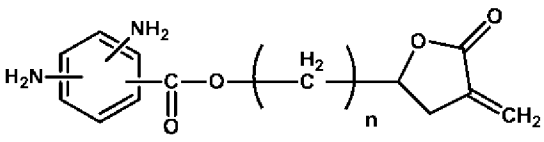
[0068] [化38]



[6a－7]



[6a－8]



[6a－9]

（ｎは、２～１２の整数を示す。）

[0069] 上記式［６ａ－１］～［６ａ－９］中、特に好ましいジアミンは、液晶表示素子における光学特性及び液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、式［６ａ－１］、式［６ａ－２］、式［６ａ－５］、式［６ａ－６］又は式［６ａ－９］である。その際、式中のｎは、２～１０の整数であることが好ましい。

第３のジアミンの使用割合は、液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、ジアミン成分全体に対して１～５０モル％が好ましく、１～４０モル％がより好ましく、５～４０モル％が特に好ましい。

[0070] また、第３のジアミンは、ポリイミド系重合体の溶媒への溶解性、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、更には、液晶表示素子における光学特性などの特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用することができる。

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、本発明の効果を損なわない限りにおいて、特定側鎖型ジアミン、第２のジアミン及び第３のジアミン以外のジアミン（その他ジアミンともいう。）を用いることもできる。下記に、その他ジアミンの具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。

[0071] 例えば、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジカルボキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジフルオロ－４，４’－ ジアミノビフェニル、３，３’－トリフルオロメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジアミノビフェニル、２，３’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２’－ジアミノジフェニルメタン、２，３

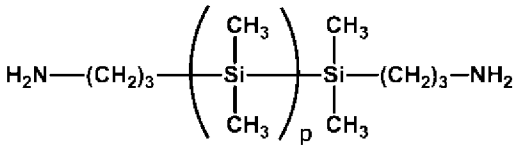
’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、２，２’－ジアミノジフェニルエーテル、２，３’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－スルホニルジアニリン、３，３’－スルホニルジアニリン、ビス（４－アミノフェニル）シラン、ビス（３－アミノフェニル）シラン、ジメチル－ビス（４－アミノフェニル）シラン、ジメチル－ビス（３－アミノフェニル）シラン、４，４’－チオジアニリン、３，３’－チオジアニリン、４，４’－ジアミノジフェニルアミン、３，３’－ジアミノジフェニルアミン、３，４’－ジアミノジフェニルアミン、２，２’－ジアミノジフェニルアミン、２，３’－ジアミノジフェニルアミン、Ｎ－メチル（４，４’－ジアミノジフェニル）アミン、Ｎ－メチル（３，３’－ジアミノジフェニル）アミン、Ｎ－メチル（３，４’－ジアミノジフェニル）アミン、Ｎ－メチル（２，２’－ジアミノジフェニル）アミン、Ｎ－メチル（２，３’－ジアミノジフェニル）アミン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，４’－ジアミノベンゾフェノン、１，４－ジアミノナフタレン、２，２’－ジアミノベンゾフェノン、２，３’－ジアミノベンゾフェノン、１，５－ジアミノナフタレン、１，６－ジアミノナフタレン、１，７－ジアミノナフタレン、１，８－ジアミノナフタレン、２，５－ジアミノナフタレン、２，６ジアミノナフタレン、２，７－ジアミノナフタレン、２，８－ジアミノナフタレン、１，２－ビス（４－アミノフェニル）エタン、１，２－ビス（３－アミノフェニル）エタン、１，３－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、１，３－ビス（３－アミノフェニル）プロパン、１，４－ビス（４アミノフェニル）ブタン、１，４－ビス（３－アミノフェニル）ブタン、ビス（３，５－ジエチル－４－アミノフェニル）メタン、１，４－ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（4-アミノフェニル）ベンゼン、１，３－ビス（4-アミノフェニル）ベンゼン、１，４－ビス（4-アミノベンジル）ベンゼン、１，３－ビス（4-アミノフェノキシ）ベン

ゼン、４，４’－［１，４－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、４，４’－［１，３－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、３，４’－［１，４－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、３，４’－［１，３－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、３，３’－［１，４－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、３，３’－［１，３－フェニレンビス（メチレン）］ジアニリン、１，４－フェニレンビス［（４－アミノフェニル）メタノン］、１，４－フェニレンビス［（３－アミノフェニル）メタノン］、１，３－フェニレンビス［（４－アミノフェニル）メタノン］、１，３－フェニレンビス［（３－アミノフェニル）メタノン］、１，４－フェニレンビス（４－アミノベンゾエート）、１，４－フェニレンビス（３－アミノベンゾエート）、１，３－フェニレンビス（４－アミノベンゾエート）、１，３－フェニレンビス（３－アミノベンゾエート）、ビス（４－アミノフェニル）テレフタレート、ビス（３－アミノフェニル）テレフタレート、ビス（４－アミノフェニル）イソフタレート、ビス（３－アミノフェニル）イソフタレート、Ｎ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビス（４－アミノベンズアミド）、Ｎ，Ｎ’－（１，３－フェニレン）ビス（４－アミノベンズアミド）、Ｎ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビス（３－アミノベンズアミド）、Ｎ，Ｎ’－（１，３－フェニレン）ビス（３－アミノベンズアミド）、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）テレフタルアミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノフェニル）テレフタルアミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）イソフタルアミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノフェニル）イソフタルアミド、９，１０－ビス（４－アミノフェニル）アントラセン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、２，２’－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２’－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２’－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２’－ビス（３－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２’－ビス（３－アミノ－４－メチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２’－ビス（４－アミ

ノフェニル）プロパン、２，２’－ビス（３－アミノフェニル）プロパン、２，２’－ビス（３－アミノ－４－メチルフェニル）プロパン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）プロパン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）プロパン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ブタン、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）ブタン、１，５－ビス（４－アミノフェノキシ）ペンタン、１，５－ビス（３－アミノフェノキシ）ペンタン、１，６－ビス（４－アミノフェノキシ）ヘキサン、１，６－ビス（３－アミノフェノキシ）ヘキサン、１，７－ビス（４－アミノフェノキシ）ヘプタン、１，７－（３－アミノフェノキシ）ヘプタン、１，８－ビス（４－アミノフェノキシ）オクタン、１，８－ビス（３－アミノフェノキシ）オクタン、１，９－ビス（４－アミノフェノキシ）ノナン、１，９－ビス（３－アミノフェノキシ）ノナン、１，１０－ビス（４－アミノフェノキシ）デカン、１，１０－ビス（３－アミノフェノキシ）デカン、１，１１－ビス（４－アミノフェノキシ）ウンデカン、１，１１－ビス（３－アミノフェノキシ）ウンデカン、１，１２－ビス（４－アミノフェノキシ）ドデカン、１，１２－ビス（３－アミノフェノキシ）ドデカン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、１，５－ジアミノペンタン、１，６－ジアミノヘキサン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、１，９－ジアミノノナン、１，１０－ジアミノデカン、１，１１－ジアミノウンデカン又は１，１２－ジアミノドデカンなどが挙げられる。

[0072] また、本発明の効果を損なわない限りにおいて、下記の式［ＤＡ１］～式［ＤＡ１１］で示されるジアミンを用いることもできる。

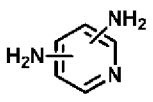
[化39]



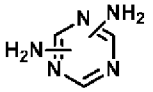
[DA1]

（ｐは１～１０の整数を示す。）

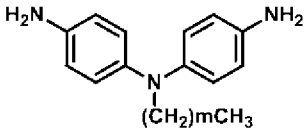
[0073] [化40]



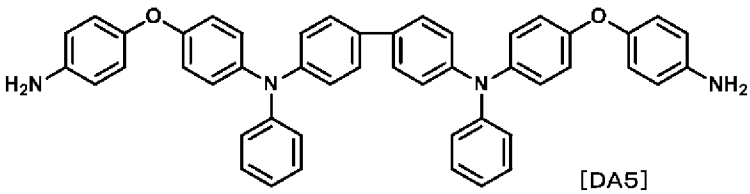
[DA2]



[DA3]



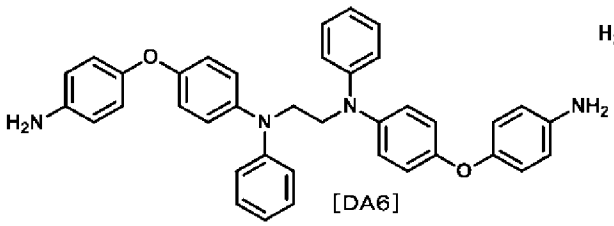
[DA4]



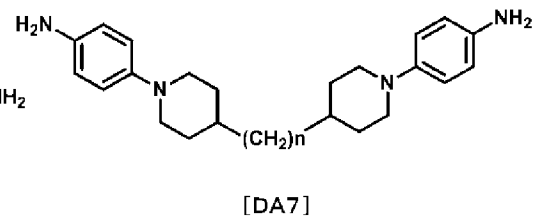
[DA5]

（ｍは０～３の整数を示す。）

[0074] [化41]



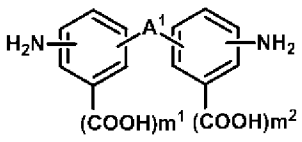
[DA6]



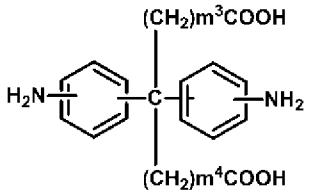
[DA7]

（ｎは１～５の整数を示す。）

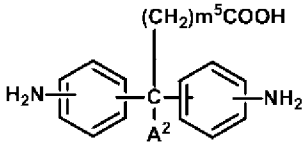
[0075] [化42]



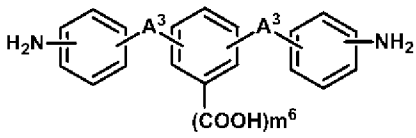
[DA8]



[DA9]



[DA10]



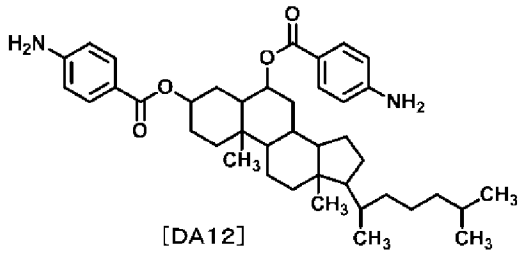
[DA11]

[0076] （Ａ^{1}は単結合、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＦ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－Ｎ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＯＣＨ$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮ（ＣＨ$_3$）－及び－Ｎ（ＣＨ$_3$）ＣＯ－からなる群から選ばれる

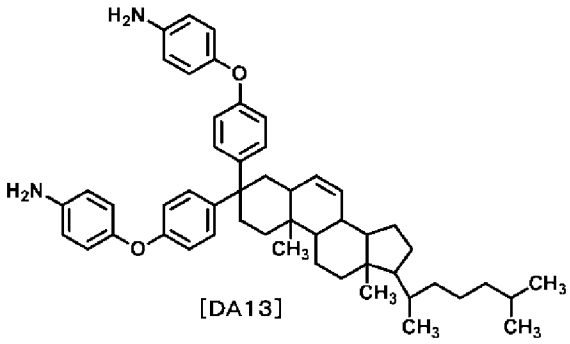
少なくとも１種を示す。ｍ[1]及びｍ[2]は独立して、０～４の整数を示し、かつｍ[1]＋ｍ[2]は１～４の整数を示す。ｍ[3]及びｍ[4]は独立して、１～５の整数を示す。Ａ[2]は炭素数１～５の直鎖若しくは分岐アルキル基を示す。ｍ[5]は１～５の整数を示す。Ａ[3]は単結合、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＣＦ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－Ｎ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＯＣＨ$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮ（ＣＨ$_3$）－及び－Ｎ（ＣＨ$_3$）ＣＯ－からなる群から選ばれる少なくとも１種を示す。ｍ[6]は１～４の整数を示す。）

[0077] 更に、本発明の効果を損なわない限りにおいて、下記の式［ＤＡ１２］又は式［ＤＡ１３］で示されるジアミンを用いることもできる。

[化43]



[DA12]



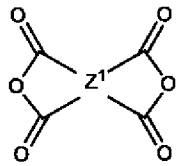
[DA13]

[0078] その他ジアミンは、ポリイミド系重合体の溶媒への溶解性、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、更には、液晶表示素子における光学特性などの特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用することができる。

前記のポリイミド系重合体を作製するためのテトラカルボン酸成分としては、下記の式［３］で示される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）が好ましい。

[0079]

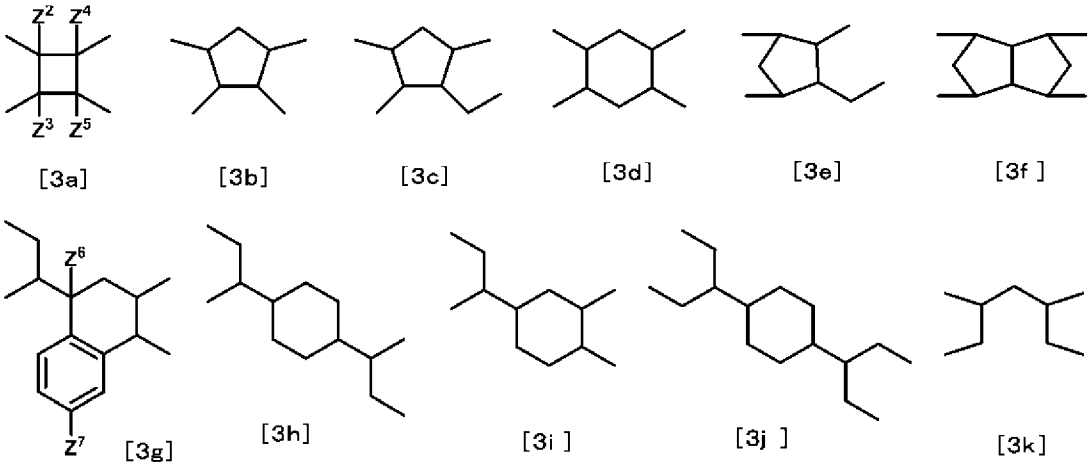
[化44]



[3]

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

[0080] [化45]



[3a] [3b] [3c] [3d] [3e] [3f]

[3g] [3h] [3i] [3j] [3k]

[0081] （Ｚ[2]～Ｚ[5]は独立して、水素原子、メチル基、塩素原子及びベンゼン環からなる群から選ばれる少なくとも１種を示す。Ｚ[6]及びＺ[7]は独立して、水素原子又はメチル基を示す。）

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

[0082] 特定テトラカルボン酸成分の使用割合は、全テトラカルボン酸成分に対して１モル％以上であることが好ましい。より好ましいのは、５モル％以上であり、更に好ましいのは、１０モル％以上である。なかでも、液晶表示素子

における光学特性の点から、１０～９０モル％が特に好ましい。

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

[0083] ポリイミド系重合体には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、特定テトラカルボン酸成分以外のその他のテトラカルボン酸成分を用いることができる。その他のテトラカルボン酸成分としては、以下に示すテトラカルボン酸、テトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸ジハライド、ジカルボン酸ジアルキルエステル又はジアルキルエステルジハライドが挙げられる。

[0084] 例えば、ピロメリット酸、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸、２，３，６，７－アントラセンテトラカルボン酸、１，２，５，６－アントラセンテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ジメチルシラン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ジフェニルシラン、２，３，４，５－ピリジンテトラカルボン酸、２，６－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ピリジン、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸又は１，３－ジフェニル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸などが挙げられる。

[0085] 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、ポリイミド系重合体の溶媒への溶解性、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、更には、液晶表示素子における光学特性などの特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用することができる。

前記の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。一般的には、テトラカルボン酸及びその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも１種のテトラカルボン酸成分と、１種又は複数種のジアミンからなるジアミン成分とを反応させて、ポリアミド酸を得る。具体的には、テトラカルボン酸二無水物と１級又は２級のジアミンとを重縮合させてポリアミド酸を得る方法、テトラカルボン酸と１級又は２級のジアミンとを脱水重縮合反応させてポリアミド酸を得る方法、又はジカルボン酸ジハライドと１級又は２級のジアミンとを重縮合させてポリアミド酸を得る方法が用いられる。

[0086] ポリアミド酸アルキルエステルを得るには、カルボン酸基をジアルキルエステル化したテトラカルボン酸と１級又は２級のジアミンとを重縮合させる方法、カルボン酸基をジアルキルエステル化したジカルボン酸ジハライドと１級又は２級のジアミンとを重縮合させる方法、又はポリアミド酸のカルボキシル基をエステルに変換する方法が用いられる。

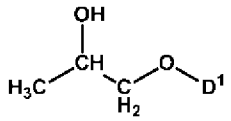
ポリイミドを得るには、上記のポリアミド酸又はポリアミド酸アルキルエステルを閉環させてポリイミドとする方法が用いられる。

[0087] 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。下記に、反応に用いる溶媒の具体例を挙げるが、これらの例に限定されるものではない。

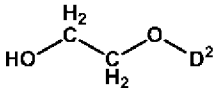
例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン又はγ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド又は１，３－ジメチル－イミダゾリジノ

ン等が挙げられる。また、ポリイミド前駆体の溶媒溶解性が高い場合は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン又は下記の式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される溶媒を用いることができる。

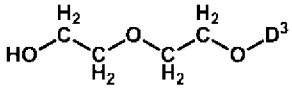
[0088] [化46]



[D1]



[D2]



[D3]

（Ｄ[1]は炭素数１～３のアルキル基を示す。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。）

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

[0089] ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを有機溶媒中で反応させる際には、ジアミン成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸成分をそのまま、又は有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸成分を有機溶媒に分散、あるいは溶解させた溶液にジアミン成分を添加する方法、ジアミン成分とテトラカルボン酸成分とを交互に添加する方法などが挙げられ、これらのいずれの方法を用いてもよい。また、ジアミン成分又はテトラカルボン酸成分をそれぞれ複数種用いて反応させる場合は、予め混合した状態で反応させてもよく、個別に順次反応させてもよく、更に個別に反応させた低分子量体を混合反応させ重合体としてもよい。その際の重合温度は－２０～１５０℃の任意の温度を選択することができるが、好ましくは－５～１００℃の範囲である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一

な攪拌が困難となる。そのため、好ましくは１～５０質量%、より好ましくは５～３０質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することができる。

[0090] 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とテトラカルボン酸成分の合計モル数の比は０．８～１．２であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が１．０に近いほど生成するポリイミド前駆体の分子量は大きくなる。

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

[0091] ポリイミド前駆体をイミド化させる方法としては、ポリイミド前駆体の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、又はポリイミド前駆体の溶液に触媒を添加する触媒イミド化が挙げられる。ポリイミド前駆体を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は１００～４００℃が好ましく、より好ましいのは、１２０～２５０℃であり、イミド化反応により生成する水を系外に除きながら行う方が好ましい。

ポリイミド前駆体の触媒イミド化は、ポリイミド前駆体の溶液に、塩基性触媒と酸無水物とを添加し、－２０～２５０℃、好ましくは０～１８０℃で攪拌することにより行うことができる。塩基性触媒の量はアミド酸基の０．５～３０モル倍、好ましくは２～２０モル倍であり、酸無水物の量はアミド酸基の１～５０モル倍、好ましくは３～３０モル倍である。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン又はトリオクチルアミンなどを挙げることができ、なかでも、ピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。酸無水物としては、無水酢酸、無水トリメリット酸又は無水ピロメリット酸などを挙げることができ、なかでも、無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ま

しい。触媒イミド化によるイミド化率は、触媒量、反応温度及び反応時間を調節することにより制御することができる。

[0092] ポリイミド前駆体又はポリイミドの反応溶液から、生成したポリイミド前駆体又はポリイミドを回収する場合には、反応溶液を溶媒に投入して沈殿させればよい。沈殿に用いる溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、ベンゼン又は水などを挙げることができる。溶媒に投入して沈殿させたポリマーは濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収した重合体を有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を２～１０回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類又は炭化水素などが挙げられ、これらの内から選ばれる３種以上の溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

[0093] ポリイミド系重合体の分子量は、そこから得られる液晶配向膜の強度、液晶配向膜形成時の作業性及び塗膜性を考慮した場合、ＧＰＣ（Gel Permeation Chromatography）法で測定したＭｗ（重量平均分子量）で５，０００～１，０００，０００とするのが好ましく、より好ましくは１０，０００～１５０，０００である。

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

[0094] [化47]

$$(A^1)_mSi(A^2)_n(OA^3)_p \qquad [A1]$$

式［Ａ１］中、A^1は前記式［１－１］又は式［１－２］で示される構造を示す。また、式［１－１］におけるX^1、X^2、X^3、X^4、X^5、X^6及びｎの

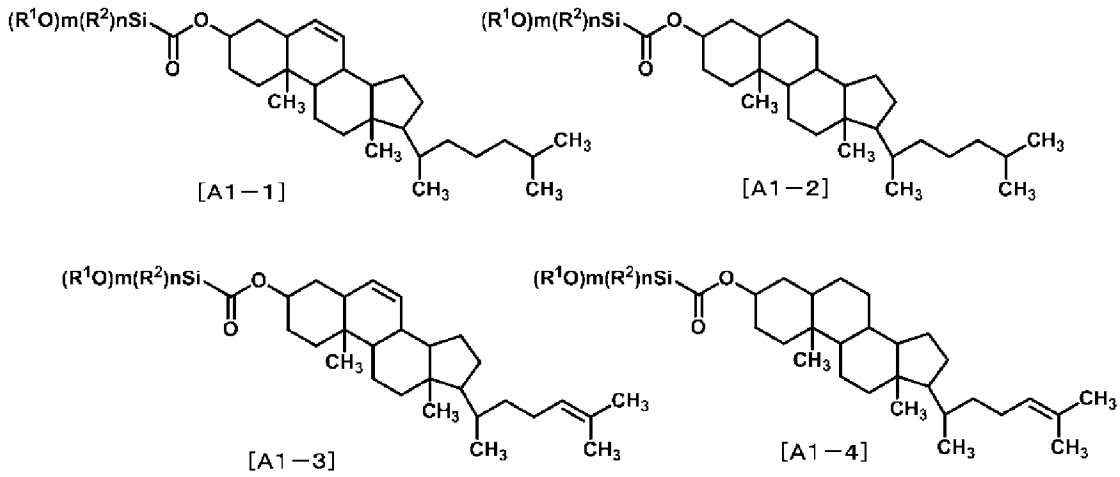
詳細及び好ましい組み合わせは、前記式［１－１］の通りであり、式［１－２］におけるX^7及びX^8の詳細及び好ましい組み合わせは、前記式［１－２］の通りである。本発明では、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性及び液晶表示素子における光学特性の点から、式［１－１］で示される特定側鎖構造が好ましい。

式［Ａ１］中、A^2、A^3、ｍ、ｎ及びｐは、上記に定義した通りであるが、なかでも、それぞれ、以下のものが好ましい。A^2は、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基が好ましい。A^3は、重縮合の反応性の点から、炭素数１～３のアルキル基が好ましい。ｍは、合成の点からは、１が好ましい。ｎは、０～２の整数を示す。

ｐは、重縮合の反応性の点から、１～３の整数が好ましく、より好ましいのは、２又は３の整数である。ｍ＋ｎ＋ｐは４である。

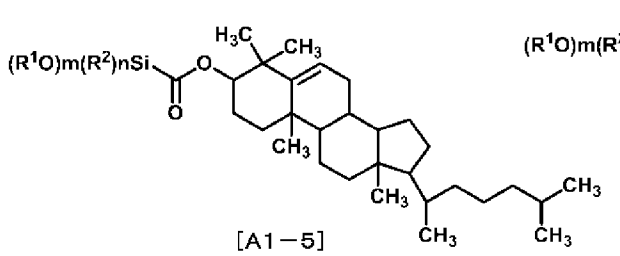
[0095] 式［１－１］で示される特定側鎖構造を有するアルコキシシランの具体例としては、下記の式［Ａ１－１］～式［Ａ１－３２］で示されるアルコキシシランを挙げることができる。

[化48]

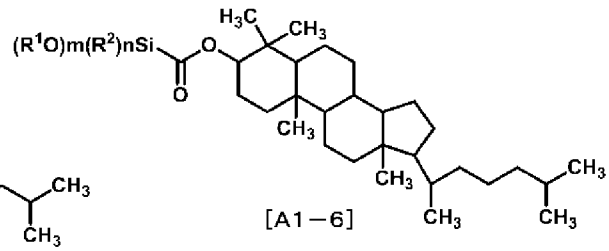


[0096]

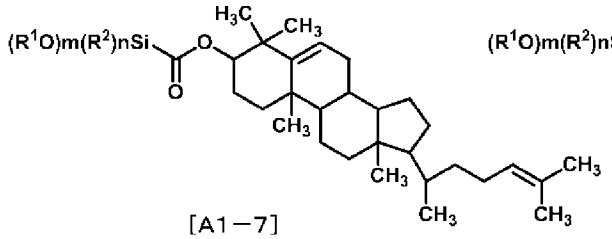
[化49]



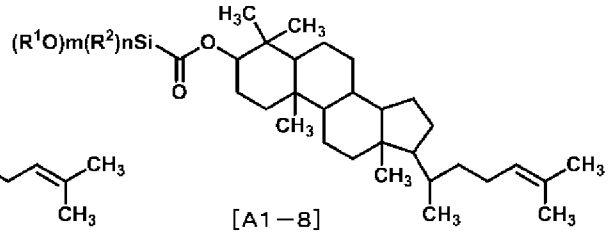
[A1−5]



[A1−6]

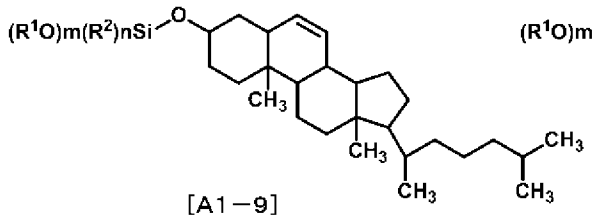


[A1−7]

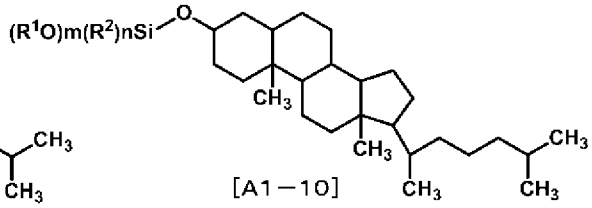


[A1−8]

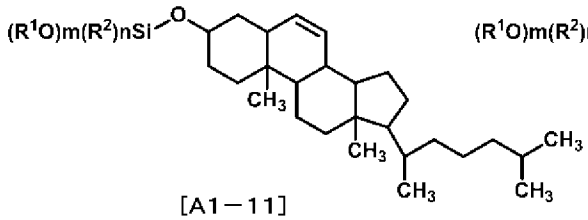
[0097] [化50]



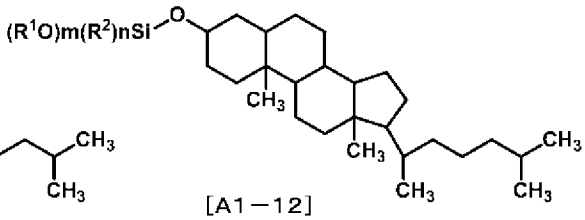
[A1−9]



[A1−10]

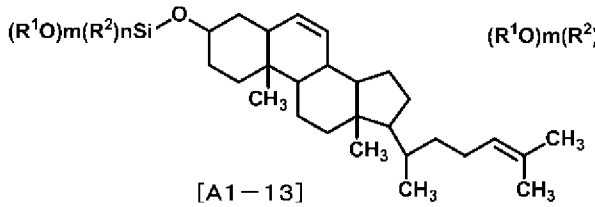


[A1−11]

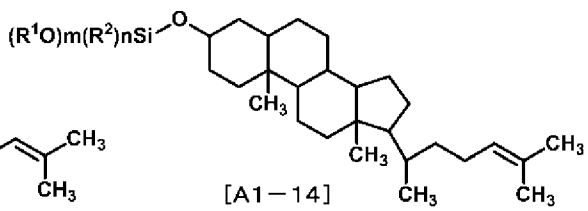


[A1−12]

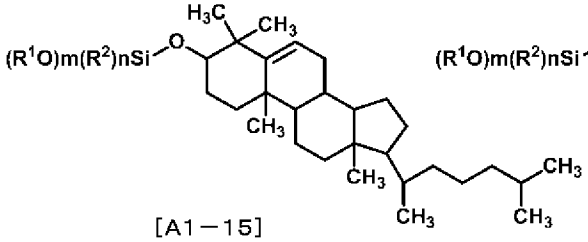
[0098] [化51]



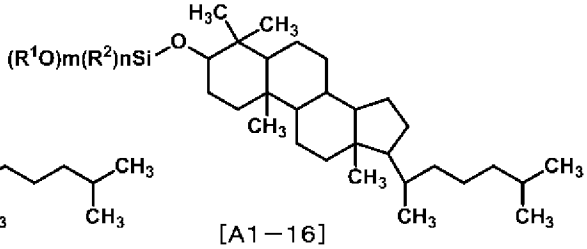
[A1−13]



[A1−14]

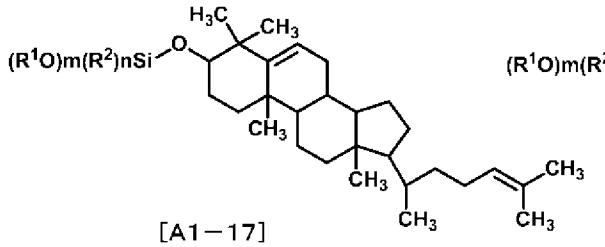


[A1−15]

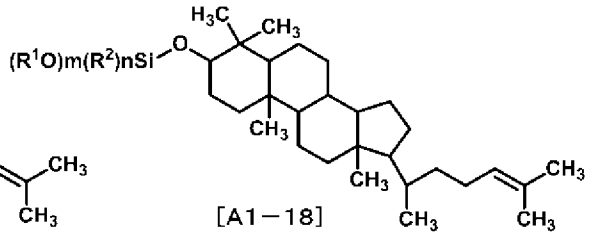


[A1−16]

[0099] [化52]



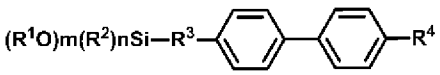
[A1－17]



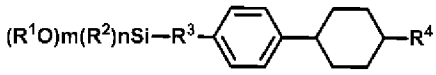
[A1－18]

（Ｒ[1]は、炭素数１～３のアルキル基を示す。Ｒ[2]は、炭素数１～３のアルキル基を示す。ｍは２又は３の整数を示す。ｎは０又は１の整数を示す。）

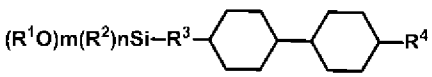
[0100] [化53]



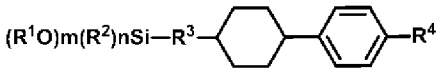
[A1－19]



[A1－20]



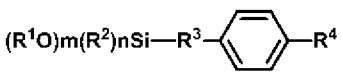
[A1－21]



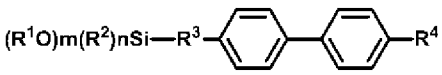
[A1－22]

（Ｒ[1]は、炭素数１～３のアルキル基を示す。Ｒ[2]は、炭素数１～３のアルキル基を示す。ｍは２又は３の整数を示す。ｎは０又は１の整数を示す。Ｒ[3]は、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮ（CH_3）－、－Ｎ（CH_3）ＣＯ－、－OCH_2－、－CH_2O－、－ＣＯＯCH_2－又は－CH_2ＯＣＯ－を示す。Ｒ[4]は、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数１～１２のフッ素含有アルキル基又は炭素数１～１２のフッ素含有アルコキシ基を示す。）

[0101] [化54]



[A1－23]

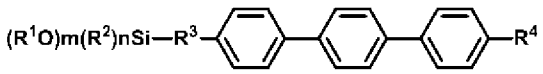


[A1－24]

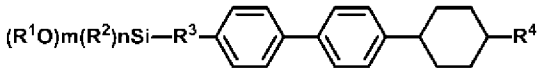
（Ｒ[1]は、炭素数１～３のアルキル基を示す。Ｒ[2]は、炭素数１～３のアルキル基を示す。ｍは２又は３の整数を示す。ｎは０又は１の整数を示す。Ｒ[3]は、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮ（CH_3）－、－Ｎ（CH_3）ＣＯ－、－OCH_2－、－CH_2O－、－ＣＯ

ＯＣＨ$_2$－又は－ＣＨ$_2$ＯＣＯ－を示す。Ｒ^{4}は、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数１～１２のフッ素含有アルキル基又は炭素数１～１２のフッ素含有アルコキシ基を示す。）

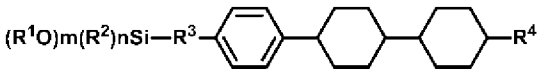
[0102] [化55]



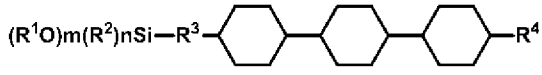
[A1－25]



[A1－26]

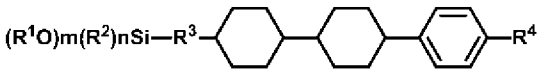


[A1－27]

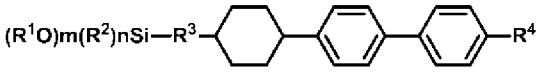


[A1－28]

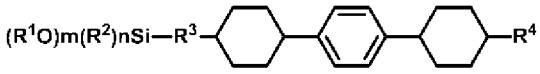
[0103] [化56]



[A1－29]



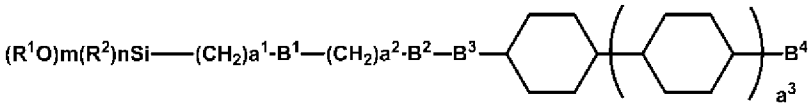
[A1－30]



[A1－31]

（Ｒ^{1}は炭素数１～３のアルキル基を示す。Ｒ^{2}は炭素数１～３のアルキル基を示す。ｍは２又は３の整数を示す。ｎは０又は１の整数を示す。Ｒ^{3}は、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮ（ＣＨ$_3$）－、－Ｎ（ＣＨ$_3$）ＣＯ－、－ＯＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＣＯＯＣＨ$_2$－又は－ＣＨ$_2$ＯＣＯ－を示す。Ｒ^{4}は、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数１～１２のフッ素含有アルキル基又は炭素数１～１２のフッ素含有アルコキシ基を示す。）

[0104] [化57]



[A1－32]

（Ｒ^{1}は炭素数１～３のアルキル基を示す。Ｒ^{2}は炭素数１～３のアルキル基を示す。ｍは２又は３の整数を示す。ｎは０又は１の整数を示す。Ｂ^{4}はフッ

素原子で置換されていてもよい炭素数３～２０のアルキル基を示す。B^3は１，４－シクロヘキシレン基又は１，４－フェニレン基を示す。B^2は酸素原子又はＣＯＯ－＊（但し、「＊」を付した結合手がB^3と結合する。）を示す。B^1は酸素原子又はＣＯＯ－＊（但し、「＊」を付した結合手が（CH_2）a^2）と結合する。）を示す。a^1は０又は１の整数を示す。a^2は２～１０の整数を示す。a^3は０又は１の整数を示す。）

[0105] 上記式［Ａ１－１］～式［Ａ１－３２］中、特に好ましい構造のアルコキシシランは、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性及び液晶表示素子における光学特性の点から、式［Ａ１－９］～式［Ａ１－２１］、式［Ａ１－２５］～式［Ａ１－２８］又は式［Ａ１－３２］である。

式［Ａ１］で示されるアルコキシシランは、ポリシロキサン系重合体の溶媒への溶解性、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、更には、液晶表示素子における光学特性などの特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用することができる。

[0106] 式［Ａ２］で示されるアルコキシシラン

[化58]

$$(B^1)_mSi(B^2)_n(OB^3)_p \qquad [A2]$$

式［Ａ２］中、B^1、B^2、B^3、ｍ、ｎ及びｐは、上記に定義した通りであるが、なかでも、それぞれ、以下のものが好ましい。

B^1は、入手の容易さから、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、アクリル基又はウレイド基を有する有機基が好ましい。より好ましいのは、メタクリル基、アクリル基又はウレイド基を有する有機基である。B^2は、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基が好ましい。B^3は、重縮合の反応性の点から、炭素数１～３のアルキル基が好ましい。ｍは、合成の点からは、１が好ましい。ｎは、０～２の整数を示す。ｐは、重縮合の反応性の点から、１～３の整数が好ましく、２又は３の整数がより好ましい。ｍ＋ｎ＋ｐは４である。

[0107] 式［Ａ２］で示されるアルコキシシランの具体例としては、例えば、アリ

ルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、ｍ－スチリルエチルトリエトキシシラン、ｐ－スチリルエチルトリエトキシシラン、ｍ－スチリルメチルトリエトキシシラン、ｐ－スチリルメチルトリエトキシシラン、３－（Ｎ－スチリルメチル－２－アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、ジエトキシ（３－グリシジルオキシプロピル）メチルシラン、３－グリシジルオキシプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルジメトキシメチルシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルジエトキシメチルシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシ［３－（フェニルアミノ）プロピル］シラン、３－メルカプトプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン、（３－メルカプトプロピル）トリメトキシシラン、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネート、３－（トリエトキシシリル）プロピルメタクリレート、３－（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート、３－（トリエトキシシリル）プロピルアクリレート、３－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート、３－（トリエトキシシリル）エチルメタクリレート、３－（トリメトキシシリル）エチルメタクリレート、３－（トリエトキシシリル）エチルアクリレート、３－（トリメトキシシリル）エチルアクリレート、３－（トリエトキシシリル）メチルメタクリレート、３－（トリメトキシシリル）メチルメタクリレート、　３－（トリエトキシシリル）メチルアクリレート、３－（トリメトキシシリル）メチルアクリレート、γ－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリプロポキシシラン、（Ｒ）－

Ｎ－１－フェニルエチル－Ｎ’－トリエトキシシリルプロピルウレア、（Ｒ）－Ｎ－１－フェニルエチル－Ｎ’－トリメトキシシリルプロピルウレア、ビス［３－（トリメトキシシリル）プロピル］ウレア、ビス［３－（トリプロポキシシリル）プロピル］ウレア又は１－［３－（トリメトキシシリル）プロピル］ウレアなどが挙げられる。

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

[0108] 特に好ましいのは、液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、３－（トリエトキシシリル）プロピルメタクリレート、３－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート、３－（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート、３－グリシジルオキシプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、３－グリシジルオキシプロピル（ジエトキシ）メチルシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン又は２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランである。

式［Ａ２］で示されるアルコキシシランは、ポリシロキサン系重合体の溶媒への溶解性、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、更には、液晶表示素子における光学特性などの特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用することができる。

[0109] ［Ａ３］で示されるアルコキシシラン：

[化59]

$$(D^1)_nSi(OD^2)_{4-n} \qquad [A3]$$

式［Ａ３］中、D^1、D^2及びｎは、上記に定義した通りであるが、なかでも、それぞれ、以下のものが好ましい。D^1は、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基が好ましい。D^2は、重縮合の反応性の点から、炭素数１～３のアルキル基が好ましい。ｎは０～３の整数を示す。

[0110] 式［Ａ３］で示されるアルコキシシランの具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジブトキシジメチルシラン、（クロロメチル）トリエトキシシラン、３－クロロプロピルジメトキシメチルシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシラン、２－シアノエチルトリエトキシシラン、トリメトキシ（３，３，３－トリフルオロプロピル）シラン、ヘキシルトリメトキシシラン又は３－トリメトキシシリルプロピルクロライド等が挙げられる。

[0111] 式［Ａ３］中、ｎが０であるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン又はテトラブトキシシランが挙げられ、式［Ａ３］のアルコキシシランとしては、これらのアルコキシシランを用いることが好ましい。

式［Ａ３］で示されるアルコキシシランは、ポリシロキサン系重合体の溶媒への溶解性、垂直液晶配向膜にした際の液晶の垂直配向性、更には、液晶表示素子における光学特性などの特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用することができる。

[0112] ポリシロキサン系重合体は、前記式［Ａ１］で示されるアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、又は式［Ａ１］で示されるアルコキシシランと、前記式［Ａ２］若しくは式［Ａ３］で示されるアルコキシシランとを重縮合させて得られるポリシロキサンである。即ち、ポリシロキサン系重合体は、式［Ａ１］で示されるアルコキシシランのみを重縮合させて

得られるポリシロキサン、式［Ａ１］と式［Ａ２］で示される２種のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、式［Ａ１］と式［Ａ３］で示される２種のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、並びに式［Ａ１］、式［Ａ２］及び式［Ａ３］で示される３種のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサンのうちのいずれか１種である。

[0113] なかでも、重縮合の反応性やポリシロキサン系重合体の溶媒への溶解性の点から、複数種のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサンが好ましい。即ち、式［Ａ１］と式［Ａ２］で示される２種のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、式［Ａ１］と式［Ａ３］で示される２種のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、並びに式［Ａ１］、式［Ａ２］及び式［Ａ３］で示される３種のアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサンのうちのいずれか１種を用いることが好ましい。

ポリシロキサン系重合体を作製する際に複数種のアルコキシランを用いる場合、式［Ａ１］で示されるアルコキシシランの使用割合は、すべてのアルコキシシラン中、１～４０モル％が好ましく、１～３０モル％がより好ましい。また、式［Ａ２］で示されるアルコキシシランの使用割合は、すべてのアルコキシシラン中、１～７０モル％が好ましく、１～６０モル％がより好ましい。更に、式［Ａ３］で示されるアルコキシシランの使用割合は、すべてのアルコキシシラン中、１～９９モル％が好ましくは、１～８０モル％がより好ましい。

[0114] ポリシロキサン系重合体を重縮合する方法は特に限定されない。例えば、アルコキシシランをアルコール系溶媒やグリコール系溶媒中で、加水分解・重縮合反応させる方法が挙げられる。その際、加水分解・重縮合反応は、部分的に加水分解させても、完全に加水分解させてもよい。完全に加水分解する場合は、理論上、アルコキシシラン中のすべてのアルコキシ基の０．５倍モル量の水を加えれば良いが、０．５倍モル量よりも過剰量の水を加えるこ

とが好ましい。本発明におけるポリシロキサン系重合体を得るためには、上記の加水分解・重縮合反応に用いる水の量は、目的に応じて適宜選択することができるが、アルコキシシラン中のすべてのアルコキシ基の０．５倍～２．５倍モル量であることが好ましい。

[0115] また、加水分解・重縮合反応を促進する目的で、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、蟻酸、蓚酸、マレイン酸又はフマル酸などの酸性化合物、更に、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン又はトリエチルアミンなどのアルカリ性化合物、或いは、塩酸、硝酸又は蓚酸などの金属塩などの触媒を用いることができる。加えて、アルコキシシランが溶解した溶液を加熱することでも、加水分解・重縮合反応を促進させることもできる。その際の加熱温度及び加熱時間は、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、５０℃で２４時間加熱攪拌して、その後、還流条件下で１時間攪拌するなどの条件が挙げられる。

[0116] 更に、重縮合する別の方法として、アルコキシシラン、溶媒及び蓚酸の混合物を加熱して、重縮合反応する方法が挙げられる。具体的には、予め、溶媒に蓚酸を加えて、蓚酸の溶液を調製した後、該溶液を加熱した状態で、アルコキシシランを混合する方法である。その際、上記の反応に用いる蓚酸の量は、アルコキシシラン中のすべてのアルコキシ基の１モルに対して、０．２～２．０モルとすることが好ましい。また、この反応は、溶液の温度が５０～１８０℃で行うことができるが、溶媒の蒸発や揮散が起こらないように、還流下で数十分から数十時間で行うことが好ましい。

[0117] ポリシロキサン系重合体を作製する重縮合反応において、式［Ａ１］、式［Ａ２］又は式［Ａ３］で示されるアルコキシシランを複種用いる場合は、複数種のアルコキシシランを予め混合した混合物を用いて反応しても、複数種のアルコキシシランを順次添加しながら反応してもよい。

アルコキシシランの重縮合反応に用いる溶媒としては、アルコキシシランが溶解するものであれば特に限定されない。また、アルコキシシランが溶解しない溶媒であっても、アルコキシシランの重縮合反応の進行とともに溶解

するものであればよい。重縮合反応に用いる溶媒としては、一般的に、アルコキシシランの重縮合反応によりアルコールが発生するため、アルコール系溶媒、グリコール系溶媒、グリコールエーテル系溶媒又はアルコールと相溶性がよい溶媒が用いられる。

[0118] このような重縮合反応に用いる溶媒の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール又はジアセトンアルコールなどのアルコール系溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，３－ペンタンジオール、１，４－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２，４－ペンタンジオール、２，３－ペンタンジオール又は１，６－ヘキサンジオールなどのグルコール系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル又はプロピレングリコールジブチルエーテルなどのグリコールエーテル系溶媒、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、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホトリアミド又はｍ－クレゾールなどのアルコールと相性のよい溶媒などが挙げられる。

[0119] また、重縮合反応の際、これら溶媒を１種又は２種以上、混合して用いることもできる。得られたポリシロキサン系重合体の溶液は、原料として仕込んだ全アルコキシシランが有する珪素原子をSiO_2に換算した濃度（SiO_2換算濃度ともいう。）が、２０質量％以下であることが好ましい。なかでも、５～１５質量％であることが好ましい。この濃度範囲において任意の濃度を選択することで、溶液中のゲルの発生を抑制することができ、均一なポリシロキサン系重合体の溶液を得ることができる。

[0120] 本発明においては、前記の方法で得られたポリシロキサン系重合体の溶液をそのまま特定重合体として用いても良いし、必要に応じて上記の方法で得られたポリシロキサン系重合体の溶液を濃縮したり、溶媒を加えて希釈したり、他の溶媒に置換して、特定重合体として用いても良い。

希釈する際に用いる溶媒（添加溶媒ともいう。）は、重縮合反応に用いる溶媒やその他の溶媒であってもよい。この添加溶媒は、ポリシロキサン系重合体が均一に溶解している限りにおいては特に限定されず、１種又は２種以上を任意に選択して使用することができる。このような添加溶媒としては、前記重縮合反応に用いる溶媒に加え、例えば、アセトン、メチルエチルケトン又はメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル又は乳酸エチルなどのエステル系溶媒などが挙げられる。更に、特定重合体にポリシロキサン系重合体とそれ以外の重合体を用いる場合、ポリシロキサン系重合体にそれ以外の重合体を混合する前に、ポリシロキサン系重合体の重縮合反応の際に発生するアルコールを常圧又は減圧で留去しておくことが好ましい。

[0121] ＜液晶配向処理剤＞

本発明における液晶配向処理剤は、垂直液晶配向膜を形成するための溶液であり、前記式［１－１］又は式［１－２］で示される特定側鎖構造を有す

る特定重合体及び溶媒を含有する溶液である。

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

[0122] 液晶配向処理剤におけるすべての重合体成分は、全てが特定重合体であっても良く、それ以外の重合体が混合されていても良い。その際、それ以外の重合体の含有量は、特定重合体１００質量部に対して、０．５質量部～１５質量部、好ましいのは、１質量部～１０質量部である。それ以外の重合体としては、前記式［１－１］又は式［１－２］で示される特定側鎖構造を持たない前記の重合体が挙げられる。

液晶配向処理剤中の溶媒の含有量は、液晶配向処理剤の塗布方法や目的とする膜厚を得るという観点から、適宜選択することができる。なかでも、塗布により均一な垂直液晶配向膜を形成するとい観点から、液晶配向処理剤中の溶媒の含有量は５０～９９．９質量％であることが好ましく、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。

[0123] 液晶配向処理剤に用いる溶媒は、特定重合体を溶解させる溶媒であれば特に限定されない。なかでも、特定重合体がポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド又はポリエステルの場合、あるいは、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、セルロース又はポリシロキサンの溶媒への溶解性が低い場合は、下記に示すような溶媒（溶媒Ａ類ともいう。）を用いることが好ましい。

例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、ジメチルス

ルホキシド、γ－ブチロラクトン、１，３－ジメチル－イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は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。

[0124] 特定重合体が、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、セルロース又はポリシロキサンである場合、更には、特定重合体がポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド又はポリエステルであり、これら特定重合体の溶媒への溶解性が高い場合は、下記に示すような溶媒（溶媒Ｂ類ともいう。）を用いることができる。

例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、２－メチル－１－ブタノール、イソペンチルアルコール、ｔｅｒｔ－ペンチルアルコール、３－メチル－２－ブタノール、ネオペンチルアルコール、１－ヘキサノール、２－メチル－１－ペンタノール、２－メチル－２－ペンタノール、２－エチル－１－ブタノール、１－ヘプタノール、２－ヘプタノール、３－ヘプタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、シクロヘキサノール、１－メチルシクロヘキサノール、２－メチルシクロヘキサノール、３－メチ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、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、１，２－ブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチル

エーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、２－ペンタノン、３－ペンタノン、２－ヘキサノン、２－ヘプタノン、４－ヘプタノン、３－エトキシブチルアセタート、１－メチルペンチルアセタート、２－エチルブチルアセタート、２－エチルヘキシルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、２－（メトキシメトキシ）エタノール、エチ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イソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、２－（ヘキシルオキシ）エタノール、フルフリルアルコール、ジエチレングリコール、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、１－（ブトキシエトキシ）プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジプロピレングリコール、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、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、２－（２－エトキシエトキシ）エチルアセタート、ジエチレングリコールアセタート、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、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、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又は前記式［Ｄ－１］～式［Ｄ－３］で示される溶媒などを挙げることができる。

[0125] 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］で示される溶媒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－ブチロラクトンを併用して用いることが好ましい。より好ましいのは、γ－ブチロラクトンを併用することである。

[0126] これら溶媒Ｂ類は、液晶配向処理剤を塗布する際の垂直液晶配向膜の塗膜性や表面平滑性を高めることができるため、特定重合体にポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド又はポリエステルを用いた場合、前記溶媒Ａ類と併用して用いることが好ましい。その際、溶媒Ｂ類は、液晶配向処理剤に含まれる溶媒全体の１～９９質量％であることが好ましい。なかでも、１０～９９質量％が好ましい。より好ましいのは、２０～９５質量％である。

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

[0127] 光ラジカル発生剤としては、紫外線によりラジカルを発生するものであれば特に制限は無く、例えば、ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ－ｉｓｏ－ブタレート、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ベンゾイルジオキシ）ヘキサン、１，４－ビス［α－（ｔｅｒｔ－ブチルジオキシ）－ｉｓｏ－プロポキシ］ベンゼン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルジオキシ）ヘキセンヒドロペルオキシド、α－（ｉｓｏ－プロピルフェニル）－ｉｓｏ－プロピルヒドロペルオキシド、２，５－ジメチルヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド、１，１－ビ

ス（ｔｅｒｔ－ブチルジオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ブチル－４，４－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルジオキシ）バレレート、シクロヘキサノンペルオキシド、２，２’，５，５’－テトラ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラ（ｔｅｒｔ－アミルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラ（ｔｅｒｔ－ヘキシルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３’－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシカルボニル）－４，４’－ジカルボキシベンゾフェノン、ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシベンゾエート又はジ－ｔｅｒｔ－ブチルジペルオキシイソフタレートなどの有機過酸化物や、９，１０－アントラキノン、１－クロロアントラキノン、２－クロロアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、１，２－ベンズアントラキノンなどのキノン類、ベンゾインメチル、ベンゾインエチルエーテル、α－メチルベンゾイン又はα－フェニルベンゾインなどのベンゾイン誘導体などが挙げられる。

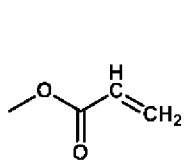
[0128] また、光酸発生剤及び光塩基発生剤としては、紫外線により酸又は塩基を発生するものであれば特に制限は無く、例えば、トリアジン系化合物、アセトフェノン誘導体化合物、ジスルホン系化合物、ジアゾメタン系化合物、スルホン酸誘導体化合物、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、トリアリールホスホニウム塩又は鉄アレーン錯体などが挙げられる。より具体的には、例えば、ジフェニルヨードニウムクロライド、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムメシレート、ジフェニルヨードニウムトシレート、ジフェニルヨードニウムブロミド、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムメシレート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウ

ムトシレート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムクロリド、ビス（ｐ－クロロフェニル）ヨードニウムクロライド、ビス（ｐ－クロロフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムクロリド、トリフェニルスルホニウムブロミド、トリ（ｐ－メトキシフェニル）スルホニウムテトラフルオロボレート、トリ（ｐ－メトキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ（ｐ－エトキシフェニル）スルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルホスホニウムクロリド、トリフェニルホスホニウムブロミド、トリ（ｐ－メトキシフェニル）ホスホニウムテトラフルオロボレート、トリ（ｐ－メトキシフェニル）ホスホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ（ｐ－エトキシフェニル）ホスホニウムテトラフルオロボレート、ビス［［（２－ニトロベンジル）オキシ］カルボニルヘキサン－１，６－ジアミン］、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、ジ（メトキシベンジル）ヘキサメチレンジカルバメート、ビス［［（２－ニトロベンジル）オキシ］カルボニルヘキサン－１，６－ジアミン］、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート又はジ（メトキシベンジル）ヘキサメチレンジカルバメートなどが挙げられる。

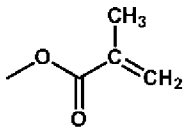
なかでも、特定発生剤には、液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、光ラジカル発生剤を用いることが好ましい。

[0129] 液晶配向処理剤には、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性を高める目的で、下記の式［Ｂ１］～式［Ｂ８］で示される構造からなる群から選ばれる少なくとも１種類の構造を有する化合物（特定密着性化合物ともいう。）を導入することが好ましい。

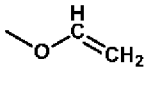
[化60]



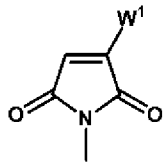
[B1]



[B2]



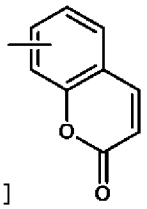
[B3]



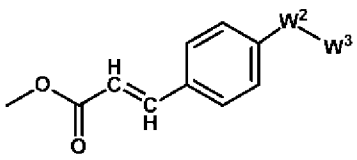
[B4]



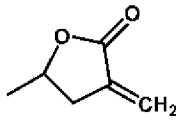
[B5]



[B6]



[B7]

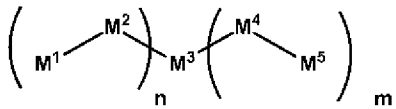


[B8]

[0130] 上記式[Ｂ１]～[Ｂ７]中、W^1は水素原子又はベンゼン環を示す。W^2はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも１種の環状基を示す。W^3は炭素数１～１８のアルキル基、炭素数１～１８のフッ素含有アルキル基、炭素数１～１８のアルコキシル基及び炭素数１～１８のフッ素含有アルコキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種を示す。

具体的な特定密着性化合物は、下記の式［７］で示される化合物が好ましい。

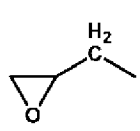
[化61]



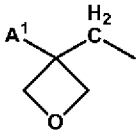
[7]

[0131] 式［７］中、M^1は下記の式［ａ－１］～［ａ－７］からなる群から選ばれる少なくとも１種の構造を示す。なかでも、製造の容易さから、式［ａ－１］、式［ａ－２］、式［ａ－３］、式［ａ－５］又は式［ａ－６］が好ましい。より好ましいのは、式［ａ－１］、式［ａ－３］、式［ａ－５］又は式［ａ－６］である。

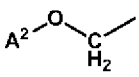
[化62]



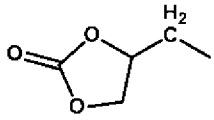
[a－1]



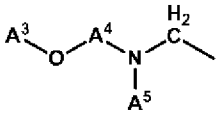
[a－2]



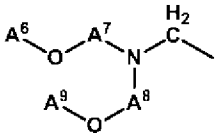
[a－3]



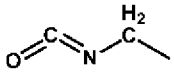
[a－4]



[a－5]



[a－6]



[a－7]

[0132] Ａ[1]は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を示す。なかでも、製造の容易さから、水素原子又は炭素数１～２のアルキル基が好ましい。より好ましいのは、水素原子又はメチル基である。

Ａ[2]は、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を示す。なかでも、製造の容易さから、水素原子又は炭素数１～２のアルキル基が好ましい。より好ましいのは、水素原子又はメチル基である。

Ａ[3]、Ａ[5]、Ａ[6]及びＡ[9]は独立して、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を示す。なかでも、製造の容易さから、水素原子又は炭素数１～２のアルキル基が好ましい。より好ましいのは、水素原子又はメチル基である。

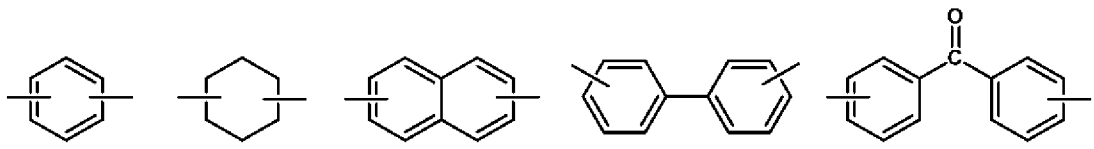
Ａ[4]、Ａ[7]及びＡ[8]は独立して、炭素数１～３のアルキレン基を示す。なかでも、製造の容易さから、炭素数１～２のアルキレン基が好ましい。

[0133] 式［７］中、Ｍ[2]は単結合、－ＣＨ$_2$－、－Ｏ－、－ＮＨ－、－Ｎ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＯＣＨ$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮ（ＣＨ$_3$）－及び－Ｎ（ＣＨ$_3$）ＣＯ－からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す。なかでも、製造の容易さから、単結合、－ＣＨ$_2$－、－Ｏ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＯＣＨ$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮ（ＣＨ$_3$）－又は－Ｎ（ＣＨ$_3$）ＣＯ－が好ましい。より好ましいのは、単結合、－ＣＨ$_2$－、－Ｏ－、－ＮＨ－、－ＣＯＮＨ－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＯＣＨ$_2$－、－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－である。特に好ましいのは、単結合、－Ｏ－、－ＣＯＮＨ－

、－ＯＣＨ$_2$－、－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－である。

[0134] 式［６］中、Ｍ^{3}は炭素数１～２０のアルキレン基、－（ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－Ｏ）$_p$－（ｐは１～１０の整数を示す）、－（ＣＨ$_2$－Ｏ－）$_q$－（ｑは１～１０の整数を示す）、及び炭素数６～２０のベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する有機基からなる群から選ばれる少なくとも１種を示す。その際、前記アルキレン基の任意の－ＣＨ$_2$－基は、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、ＮＨＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－、－ＣＦ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_2$－又は－Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_2$Ｏ－で置き換えられていても良く、任意の炭素原子に結合している水素原子は、水酸基（ＯＨ基）、カルボキシル基（ＣＯＯＨ基）又はハロゲン原子で置き換えられていても良い。なかでも、製造の容易さから、炭素数１～２０のアルキレン基、－（ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－Ｏ）$_p$－、－（ＣＨ$_2$－Ｏ－）$_q$－又は下記の式［ｃ－１］～式［ｃ－５］が好ましい。より好ましいのは、炭素数１～１５のアルキレン基、－（ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－Ｏ）$_p$－、－（ＣＨ$_2$－Ｏ－）$_q$－、下記の式［ｃ－１］、式［ｃ－３］、式［ｃ－４］又は式［ｃ－５］である。特に好ましいのは、炭素数１～１５のアルキレン基、－（ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－Ｏ）$_p$－、式［ｃ－１］、式［ｃ－４］又は式［ｃ－５］である。

[0135] [化63]



[c－1] [c－2] [c－3] [c－4] [c－5]

式［７］中、Ｍ^{4}は単結合、－ＣＨ$_2$－、－ＯＣＨ$_2$－及びＯ－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す。なかでも、製造の容易さから、単結合、－ＣＨ$_2$－又は－ＯＣＨ$_2$－で示される構造が好ましい。

式［７］中、Ｍ^{5}は前記式［ｂ－１］～［ｂ－８］で示される構造からなる群から選ばれる少なくとも１種の構造を示す。なかでも、製造の容易さから

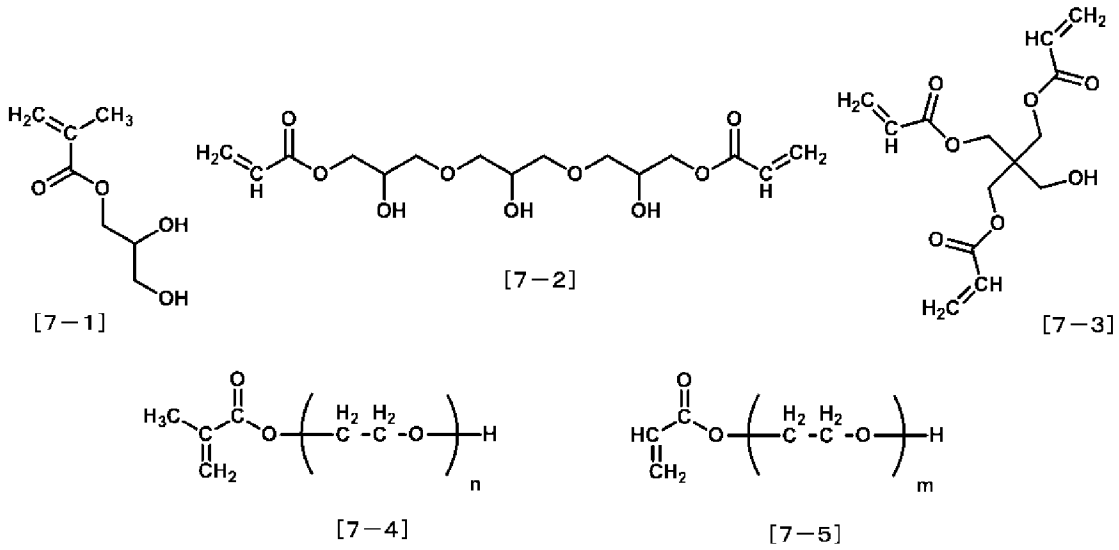
、式［ｂ－１］、式［ｂ－２］又は式［ｂ－６］で示される構造が好ましい。より好ましいのは、式［ｂ－１］又は式［ｂ－２］で示される構造である。

式［７］中、ｎは１～３の整数を示す。なかでも、製造の容易さから、１又は２が好ましい。より好ましいのは、１である。

式［７］中、ｍは１～３の整数を示す。なかでも、製造の容易さから、１又は２が好ましい。

[0136] 特定密着性化合物は、下記の式［７－１］及び式［７－５］で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物が好ましい。

[化64]



（ｎは１～１０の整数を示す。ｍは１～１０の整数を示す。）

[0137] 更に特定密着性化合物としては、下記に示すものが挙げられる。例えば、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又はグリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレートなどの重合性不飽和基を分子内に３個有する化合物、更に、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）アクリレート又はヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの重合性不飽和基を分子内に２個有する化合物、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又はＮ－メチロール（メタ）アクリルアミドなどの重合性不飽和基を分子内に１個有する化合物が挙げられる。

[0138] 液晶配向処理剤における特定密着性化合物の含有量は、すべての重合体成分１００質量部に対して、０．１～１５０質量部であることが好ましい。架橋反応が進行し目的の効果を発現させるためには、すべての重合体成分１００質量部に対して０．１～１００質量部がより好ましく、特に、１～５０質量部が最も好ましい。

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

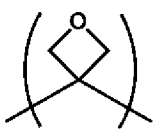
本発明の液晶配向処理剤には、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタ

ン基、シクロカーボネート基を有する化合物、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からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有する化合物（総称して特定架橋性化合物ともいう。）を導入することが好ましい。その際、これらの基は、化合物中に２個以上有する必要がある。

[0139] 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－ｍ－キシレンジアミン、テトラグリシジル－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－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）プロパン又は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）－１－メチルエチル）フェニル）エチル）フェノキシ）－２－プロパノールなどが挙げられる。

[0140] オキセタン基を有する架橋性化合物は、下記の式［４］で示される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65]



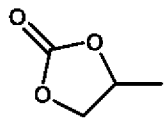
［4］

具体的には、国際公開公報ＷＯ２０１１／１３２７５１の５８頁～５９頁

に掲載される式［４ａ］～式［４ｋ］で示される架橋性化合物が挙げられる。

[0141] シクロカーボネート基を有する架橋性化合物としては、下記の式［５］で示されるシクロカーボネート基を少なくとも２個有する架橋性化合物である。

[化66]



[5]

具体的には、国際公開公報ＷＯ２０１２／０１４８９８の７６頁～８２頁に掲載される式［５－１］～式［５－４２］で示される架橋性化合物が挙げられる。

[0142] ヒドロキシル基及び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、グアナミン樹脂、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又はエチレン尿素－ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。具体的には、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、ベンゾグアナミン誘導体、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又はベンゾグアナミン誘導体は、２量体又は３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。

[0143] このようなメラミン誘導体又はベンゾグアナ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、三和ケミカル社製）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、三井サイアナミド社製）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など、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などが挙げられる。

[0144] ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するベンゼン、又はフェノール性化合物としては、例えば、１，３，５－トリス（メトキシメチル）ベンゼン、１，２，４－トリス（イソプロポキシメチル）ベンゼン、１，４－ビス（ｓｅｃ－ブトキシメチル）ベンゼン又は２，６－ジヒドロキシメチル－ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールなどが挙げられる。より具体的には、国際公開公報ＷＯ２０１１／１３２７５１の６２頁～６６頁に掲載される、式［６－１］～式［６－４８］で示される架橋性化合物が挙げられる。

[0145] 液晶配向処理剤における特定架橋性化合物の含有量は、すべての重合体成分１００質量部に対して、０．１～１００質量部であることが好ましい。架橋反応が進行し目的の効果を発現させるためには、すべての重合体成分１００質量部に対して０．１～５０質量部がより好ましく、特に、１～３０質量部が最も好ましい。

液晶配向処理剤には、液晶配向膜中の電荷移動を促進し、素子の電荷抜けを促進させるため、国際公開公報ＷＯ２０１１／１３２７５１の６９頁～７３頁に掲載される、式［Ｍ１］～式［Ｍ１５６］で示される窒素含有複素環アミン化合物を添加することもできる。このアミン化合物は、液晶配向処理

剤に直接添加しても構わないが、適当な溶媒で濃度０．１～１０質量％、好ましくは１～７質量％の溶液にしてから添加することが好ましい。この溶媒としては、特定重合体を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。

[0146] また、液晶配向処理剤には、本発明の効果を損なわない限り、液晶配向処理剤を塗布した際の垂直液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物を用いることができる。更に、垂直液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物などを用いることもできる。

垂直液晶配向膜の膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、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（以上、トーケムプロダクツ社製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｒ－３０（以上、大日本インキ社製）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１（以上、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（以上、旭硝子社製）などが挙げられる。界面活性剤の使用量は、液晶配向処理剤に含有されるすべての重合体成分１００質量部に対して、０．０１～２質量部が好ましく、より好ましいのは、０．０１～１質量部である。

[0147] 垂直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、官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物が挙げられる。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－ジブロモ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）シクロヘキサン又は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。

[0148] これらの基板との密着させる化合物の使用割合は、液晶配向処理剤に含有されるすべての重合体成分１００質量部に対して、０．１～３０質量部であることが好ましく、より好ましいのは、１～２０質量部である。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処理剤の保存安定性が悪くなる場合がある。

液晶配向処理剤には、上記以外の化合物の他に、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、垂直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。

[0149] ＜液晶組成物＞

液晶組成物は、液晶、及び紫外線により重合する重合性化合物を含有する。

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。なかでも、負の誘電異方性を有するものが好ましい。また、低電圧駆動及び散乱特性の点からは、誘電率の異方性が大きく、屈折率の異方性が大きいものが好ましい。具体的には、誘電率の異方性（Δε：誘電率異方性ともいう。）が－１～－１０が好ましく、より好ましいのは、－３～－６である。また、屈折率の異方性（Δｎ：屈折率異方性ともいう。）が０．１５０～０．３５０が好ましく、より好ましいのは、０．１５０～０．２５０である。また、液晶の相転移温度は４０～１２０℃が好ましく、より好ましいのは、８０～１００℃である。

[0150] また、液晶には、前記の相転移温度、誘電率異方性及び屈折率異方性の各物性値に応じて、２種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）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が好ましい。

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

状態に切り替わる素子を得ることもできる。

[0151] 本発明において、液晶と重合性化合物との硬化物複合体、即ち、液晶層を形成する方法は、特に限定されない。即ち、液晶組成物中に重合性化合物を導入して、液晶表示素子作製時の紫外線の照射により、それらを重合反応させて、ポリマーネットワーク（硬化性樹脂）を形成しても良く、或いは、予め重合性化合物を重合反応させたポリマーを用いても良い、ただし、ポリマーとした場合でも、紫外線の照射により重合反応する部位を有する必要がある。より好ましいのは、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及び液晶への溶解性の点から、液晶組成物中に重合性化合物を導入する方法が好ましい。

[0152] 重合性化合物は、液晶に溶解すれば、どのような化合物であっても良い。また、重合性化合物は、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。

なかでも、重合性化合物の反応形式は、ラジカル重合であることが好ましい。その際、重合性化合物としては、下記のラジカル型の重合性化合物又はそのオリゴマーを用いることができる。また、上述の通り、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。

[0153] 具体的に、単官能重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、２－エチルヘキシルアクリレート、ブチルエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、２－シアノエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、２－エトキシエチルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、モルホリンアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコ

ールアクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルアクリレート、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピルアクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピルアクリレート又は２，２，３，４，４，４－ヘキサフルオロブチルアクリレート、又はこれらのメタクリレート化合物が挙げられる。

[0154] なかでも、アクリル酸、２－エチルヘキシルアクリレート、ブチルエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、２－エトキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、モルホリンアクリレート、フェノキシエチルアクリレート又はフェノキシジエチレングリコールアクリレート、又はこれらのメタクリレート化合物が好ましい。より好ましいのは、アクリル酸、２－エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、モルホリンアクリレート、フェノキシエチルアクリレート又はフェノキシジエチレングリコールアクリレート、又はこれらのメタクリレート化合物である。

[0155] 二官能重合性化合物としては、例えば、４，４’－ジアクリロイルオキシスチルベン、４，４’－ジアクリロイルオキシジメチルスチルベン、４，４’－ジアクリロイルオキシジエチルスチルベン、４，４’－ジアクリロイルオキシジプロピルスチルベン、４，４’－ジアクリロイルオキシジブチルスチルベン、４，４’－ジアクリロイルオキシジペンチルスチルベン、４，４’－ジアクリロイルオキシジヘキシルスチルベン、４，４’－ジアクリロイルオキシジフルオロスチルベン、２，２，３，３，４，４－ヘキサフルオロペンタンジオール－１，５－ジアクリレート、１，１，２，２，３，３－ヘキサフルオロプロピル－１，３－ジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、１，４－ブタンジ

オールジアクリレート、１，３－ブチレングリコールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、４，４’－ビフェニルジアクリレート、ジエチルスチルベストロールジアクリレート、１，４－ビスアクリロイルオキシベンゼン、４，４’－ビスアクリロイルオキシジフェニルエーテル、４，４’－ビスアクリロイルオキシジフェニルメタン、３，９－［１，１－ジメチル－２－アクリロイルオキシエチル］－２，４，８，１０－テトラスピロ［５，５］ウンデカン、α，α’－ビス［４－アクリロイルオキシフェニル］－１，４－ジイソプロピルベンゼン、１，４－ビスアクリロイルオキシテトラフルオロベンゼン、４，４’－ビスアクリロイルオキシオクタフルオロビフェニル、ジシクロペンタニルジアクリレート、グリセロールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、１，９－ノナンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート又はポリプロピレングリコールジアクリレート、又はこれらのジメタクリレート化合物などが挙げられる。

[0156] なかでも、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、１，９－ノナンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート又はポリプロピレングリコールジアクリレート、又はこれらのジメタクリレート化合物が好ましい。

多官能重合性化合物は、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペ

ンタメタクリレート又はトリアリールイソシアネートなどが挙げられる。

[0157] なかでも、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート又はトリアリールイソシアネートが好ましい。

本発明においては、液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、重合性化合物は、下記の多官能チオール化合物が好ましい。

[0158] 例えば、１，１１－ウンデカンジチオール、４－エチル－ベンゼン－１，３－ジチオール、１，２－エタンジチオール、１，８－オクタンジチオール、１，１８－オクタデカンジチオール、２，５－ジクロロベンゼン－１，３－ジチオール、１，３－（４－クロロフェニル）プロパン－２，２－ジチオール、１，１－シクロヘキサンジチオール、１，２－シクロヘキサンジチオール、１，４－シクロヘキサンジチオール、１，１－シクロヘプタンジチオール、１，１－シクロペンタンジチオール、４，８－ジチオウンデカン－１，１１－ジチオール、ジチオペンタエリトリトール、ジチオトレイトール、１，３－ジフェニルプロパン－２，２－ジチオール、１，３－ジヒドロキシ－２－プロピル－２’，３’－ジメルカプトプロピルエーテル、２，３－ジヒドロキシプロピル－２’，３’－ジメルカプトプロピルエーテル、２，６－ジメチルオクタン－２，６－ジチオール、２，６－ジメチルオクタン－３，７－ジチオール、２，４－ジメチルベンゼン－１，３－ジチオール、４，５－ジメチルベンゼン－１，３－ジチオール、３，３－ジメチルブタン－２，２－ジチオール、２，２－ジメチルプロパン－１，３－ジチオール、１，３－ジ（４－メトキシフェニル）プロパン－２，２－ジチオール、３，４－ジメトキシブタン－１，２－ジチオール、１０，１１－ジメルカプトウンデカン酸、６，８－ジメルカプトオクタン酸、２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾール、２，２’－ジメルカプト－ビフェニル、４，４’－ジメルカプトビフェニル、４，４’－ジメルカプトビベンジル、３，４－ジ

メルカプトブタノール、３，４－ジメルカプト酢酸ブチル、２，３－ジメルカプト－１－プロパノール、１，２－ジメルカプト－１，３－ブタンジオール、２，３－ジメルカプトプロピオン酸、１，２－ジメルカプトプロピル－メチルエーテル、２．３－ジメルカプトプロピル－２’，３’－ジメトキシプロピルエーテル、３，４－チオフェンジチオール、１，１０－デカンジチオール、１，１２－ドデカンジチオール、３，５，５－トリメチルヘキサン－１，１－ジチオール、２，５－トルエンジチオール、３，４－トルエンジチオール、１，４－ナフタレンジチオール、１，５－ナフタレンジチオール、２，６－ナフタレンジチオール、１，９－ノナンジチオール、ノルボルネン－２，３－ジチオール、ビス（２－メルカプトイソプロピル）エーテル、ビス（１１－メルカプトウンデシル）スルフィド、ビス（２－メルカプトエチル）エーテル、ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、ビス（１８－メルカプトオクタデシル）スルフィド、ビス（８－メルカプトオクチル）スルフィド、ビス（１２－メルカプト－デシル）スルフィド、ビス（９－メルカプトノニル）スルフィド、ビス（４－メルカプトブチル）スルフィド、ビス（３－メルカプトプロピル）エーテル、ビス（３－メルカプトプロピル）スルフィド、ビス（６－メルカプトヘキシル）スルフィド、ビス（７－メルカプトヘプチル）スルフィド、ビス（５－メルカプトペンチル）スルフィド、２，２’－ビス（メルカプトメチル）酢酸、１，１－ビス（メルカプトメチル）シクロヘキサン、フェニルメタン－１，１－ジチオール、１，２－ブタンジチオール、１，４－ブタンジチオール、２，３－ブタンジチオール、２，２－ブタンジチオール、１，２－プロパンジチオール、１，３－プロパンジチオール、２，２－プロパンジチオール、１，２－ヘキサンジチオール、１，６－ヘキサンジチオール、２，５－ヘキサンジチオール、１，７－ヘプタンジチオール、２，６－ヘプタンジチオール、１，５－ペンタンジチオール、２，４－ペンタンジチオール、３，３－ペンタンジチオール、７，８－ヘプタデカンジチオール、１，２－ベンゼンジチオール、１，３－ベンゼンジチオール、１，４－ベンゼンジチオール、２－メチルシクロヘキサン－

１，１－ジチオール、２－メチルブタン－２，３－ジチオール、エチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）、１，２，３－プロパントリチオール、１，２，４－ブタントリチオール、ペンタエリトリトールトリス（３－メルカプトプロピオネート）、１，３，５－ベンゼントリチオール、２，４，６－メシチレントリチオール、ネオペンタンテトラチオール、２，４，６－トルエントリチオール、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、トリス－［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル］－イソシアヌレート、ペンタエリストールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリストールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、トリメチロールエタントリス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチリルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ．３Ｈ．５Ｈ）－トリオン、ネオペンタンテトラチオール、２，２’－ビス（メルカプトメチル）－１，３－プロパンジチオール、ペンタエリトリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）又は１，４－ジチアン－２，５－ジ（メタンチオール）などが挙げられる。

[0159] なかでも、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、トリス－［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル］－イソシアヌレート、ペンタエリストールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリストールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、トリメチロールエタントリス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチリルオキシ

エチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ．３Ｈ．５Ｈ）－トリオン、ネオペンタンテトラチオール、２，２’－ビス（メルカプトメチル）－１，３－プロパンジチオール、ペンタエリトリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）又は１，４－ジチアン－２，５－ジ（メタンチオール）が好ましい。

[0160] より好ましいのは、液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、トリメチロールエタントリス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン又は１，４－ジチアン－２，５－ジ（メタンチオール）である。

[0161] また、多官能チオール化合物の使用量は、液晶全体１００質量部に対して、０．１～１００質量部が好ましく、より好ましいのは、１～５０質量部であり、特に好ましいのは、５～４０質量部である。

更に、液晶表示素子における光学特性の点から、重合性化合物は、ジイソシアネート成分と水酸基含有アクリレート化合物（又はメタクリレート）との反応から得られるウレタンアクリレート化合物（又はウレタンメタクリレート）が好ましい。これらは、モノマーであっても、オリゴマーであっても、更にはポリマー化したものでも良い。特に、ジイソシアネート成分は、脂肪族の構造が好ましい。

[0162] ジイソシアネート成分の具体的には、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、２，２’－ジメチルペンタンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、１，３－ブタジエン－１，４－ジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、１，６，１１

－ウンデカントリイソイアネート、１，３，６－ヘキサメチレントリイソシアネート、１，８－ジイソシアナト－４－イソシアネートメチルオクタン、２，５，７－トリメチル－１，８－ジイソシアネート－５－イソシアネートメチルオクタン、ビス（イソシアネートエチル）カルボナート、ビス（イソシアナネートエチル）エーテル、１，４－ブチレングリコールジプロピルエーテル－ω，ω’－ジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、リジントリイソシアネート、２－イソシアネートエチル－，２，６－ジイソシアネートヘキサノアート、２－イソシアネートプロピル－２，６－ジイソシアナネートヘキサノアート、キシリレンジイソシアネート、ビス（イソシアネートエチル）ベンゼン、ビス（イソシアネートプロピル）ベンゼン、ａ，ａ，ａ’，ａ’－テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス（イソシアネートブチル）ベンゼン、ビス（イソシアネートメチル）ナフタレン、ビス（イソシアネートメチル）ジフェニルエーテル、ビス（イソシアネートエチル）フタラート、メシチリレントリイソシアネート又は２，６－ジ（イソシアネートメチル）フランなどの脂肪族化合物、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシル－ジメチルメタンジイソシアネート、２，２’－ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス（４－イソシアネート－ｎ－ブチリデン）－ペンタエリトリトール、ダイマー酸ジイソシアネート、２－イソシアネートメチル－３－（３－イソシアネートプロピル）－５－イソシアネート－メチル－ビシクロ－（２，２，１）－ヘプタン、２－イソシアネートメチル－２－（３－イソシアネートプロピル）－６－イソシアネートメチル－ビシクロ－（２，２，１）－ヘプタン、２－イソシアネートメチル－２－（３－イソシアネートプロピル）－５－イソシアネートメチル－ビシクロ－（２，２，１）－ヘプタン、２－イソシアネートメチル－３－（３－イソシアネートプロピル）－６－イソシアネートメチル－ビシクロ－（２，２，１）－ヘプタン、２－イソシアネート

メチル－３－（３－イソシアネートプロピル）－５－（２－イソシアネートメチル）－ビシクロ－（２，２，１）－ヘプタン、２－イソシアネートメチル－３－（３－イソシアネートプロピル）－６－（２－イソシアネートエチル）－ビシクロ－（２，２，１）－ヘプタン、２－イソシアネートメチル－２－（３－イソシアネートプロピル）－５－（２－イソシアネートエチル）－ビシクロ－（２，２，１）－ヘプタン又は２－イソシアネートメチル－２－（３－イソシアネートプロピル）－６－（２－イソシアネートエチル）－ビシクロ－（２，２，１）－ヘプタンなどの脂環式化合物が挙げられる。

[0163] また、水酸基含有アクリレート（又はメタクリレート）化合物は、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、フェニルグリシジルエーテルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート又はジペンタエリスリトールペンタアクリレート、又はこれらのメタクリレート化合物などが挙げられる。

ウレタンアクリレート（又はメタクリレート）化合物としては、液晶表示素子における光学特性の点から、フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー又はジペンタエリスリトールペンタアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート、又はこれらのメタクリレート化合物が好ましい。

[0164] また、ウレタンアクリレート（又はメタクリレート）化合物の使用量は、液晶全体１００質量部に対して、１～２００質量部であることが好ましく、より好ましいのは、５～１５０質量部であり、特に好ましいのは、５～１００質量部である。

本発明における重合性化合物には、前記の多官能チオール化合物及びウレタンアクリレート（又はウレタンメタクリレート）の両方を用いることが好ましい。

重合性化合物には、前記の多官能チオール化合物及びウレタンアクリレート（又はウレタンメタクリレート）化合物と共に、上述した単官能重合性化

合物、二官能重合性化合物、及び／又は多官能重合性化合物を併用することが好ましい。

[0165] より好ましいのは、多官能チオール化合物、ウレタンアクリレート（又はウレタンメタクリレート）、単官能アクリレート化合物、多官能アクリレート化合物、多官能アクリレート化合物、単官能メタクリレート化合物及び／又は多官能アクリレート化合物を用いることである。より好ましいのは、多官能チオール化合物、ウレタンアクリレート（又はウレタンメタクリレート）化合物、単官能アクリレート、単官能メタクリレート及び／又は多官能メタクリレートを用いることである。

その際、多官能チオール化合物の使用量は、液晶全体１００質量部に対して、０．１～１００質量部であることが好ましく、より好ましいのは、１～５０質量部であり、特に好ましいのは、５～４０質量部である。

[0166] ウレタンアクリレート（又はウレタンメタクリレート）化合物の使用量は、液晶全体１００質量部に対して、１～２００質量部であることが好ましく、より好ましいのは、５～１５０質量部であり、特に好ましいのは、５～１００質量部である。

単官能アクリレート化合物の使用量は、液晶全体１００質量部に対して、１０～３００質量部であることが好ましく、より好ましいのは、２０～２５０質量部であり、特に好ましいのは、２５～２００質量部である。

単官能メタクリレート化合物の使用量は、液晶全体１００質量部に対して、０．１～１００質量部であることが好ましく、より好ましいのは、１～５０質量部であり、特に好ましいのは、１～２５質量部である。

多官能メタクリレート化合物の使用量は、液晶全体１００質量部に対して、０．１～２００質量部であることが好ましく、より好ましいのは、１～１５０質量部であり、特に好ましいのは、１０～１００質量部である。

[0167] 上記重合性化合物は、液晶表示素子における光学特性や液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用することもできる。

本発明では、重合性化合物のラジカル重合を早めて硬化性樹脂の形成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、液晶組成物中に導入することが好ましい。

[0168] 具体的には、例えば、ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ－ｉｓｏ－ブタレート、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ベンゾイルジオキシ）ヘキサン、１，４－ビス［α－（ｔｅｒｔ－ブチルジオキシ）－ｉｓｏ－プロポキシ］ベンゼン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルジオキシ）ヘキセンヒドロペルオキシド、α－（ｉｓｏ－プロピルフェニル）－ｉｓｏ－プロピルヒドロペルオキシド、２，５－ジメチルヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルジオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ブチル－４，４－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルジオキシ）バレレート、シクロヘキサノンペルオキシド、２，２’，５，５’－テトラ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラ（ｔｅｒｔ－アミルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラ（ｔｅｒｔ－ヘキシルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３’－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシカルボニル）－４，４’－ジカルボキシベンゾフェノン、ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ安息香酸、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジペルオキシイソフタレート、１－メチル－１－フェニルエチルペルオキシド又はクメンハイドロペルオキサイドなどの有機過酸化物、９，１０－アントラキノン、１－クロロアントラキノン、２－クロロアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、１，２－ベンズアントラキノンなどのキノン類、ベンゾインメチル、ベンゾインエチルエーテル、α－メチルベンゾイン又はα－フェニルベンゾインなどのベンゾイン誘導体などが挙げられる。

[0169] ラジカル開始剤の使用量は、液晶全体１００質量部に対して、０．１～５０質量部であることが好ましく、より好ましいのは、０．１～３５質量部で

あり、特に好ましいのは、０．１～１０質量部である。また、これらラジカル開始剤は、液晶表示素子の光学特性や液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の特性に応じて、１種又は２種以上を混合して使用することもできる。

加えて、本発明では、液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、有機リン酸化合物を液晶組成物中に導入することが好ましい。

[0170] 具体的には、例えば、トリフェニルホスフェイト、トリスノニルホスフェイト、トリクレジルホスフェイト、トリエチルホスフェイト、トリス（２－エチルヘキシル）ホスフェイト、ジフェニルモノ（２－エチルヘキシル）ホスフェイト、ジエチルハイドロゲンホスフェイト、ジフェニルハイドロゲンホスフェイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスフェイト、ビス（デシル）ペンタエリスリトールジホスフェイト、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスフェイト又はジフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フォスフォンオキシドなどが挙げられる。なかでも、トリフェニルホスフェイト、トリクレジルホスフェイト、ジフェニルハイドロゲンホスフェイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスフェイト又はジフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フォスフォンオキシドが好ましい。より好ましいのは、上記効果をより高めることができる点から、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスフェイト又はジフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フォスフォンオキシドである。

有機リン酸化合物の使用割合は、液晶全体１００質量部に対して、０．１～５０質量部であることが好ましく、より好ましいのは、０．１～２０質量部であり、特に好ましいのは、０．１～１０質量部である。

[0171] ＜垂直液晶配向膜及び液晶表示素子の作製方法、及び特定紫外線照射装置＞

本発明の液晶表示素子に用いる基板としては、透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板の他、アクリル基板、ポリカーボネート基板、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）基板などのプラスチック基板、更にはそれらのフィルムを用いることができる。液晶表示素子をリバース型素子

として、調光窓などに用いる場合には、プラスチック基板やフィルムであることが好ましい。また、プロセスの簡素化の観点からは、液晶駆動のためのＩＴＯ（Indium Tin Oxide）電極、ＩＺＯ（Indium Zinc Oxide）電極、ＩＧＺＯ（Indium Gallium Zinc Oxide）電極、有機導電膜などが形成された基板を用いることが好ましい。また、反射型のリバース型素子とする場合には、片側の基板のみにならば、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。

[0172] 本発明の液晶表示素子は、基板の少なくとも一方が、液晶分子を垂直に配向させるような垂直液晶配向膜を有する。この垂直液晶配向膜は、液晶配向処理剤を基板上に塗布、焼成した後、ラビング処理や光照射などで配向処理をして得ることができる。ただし、本発明における垂直液晶配向膜の場合は、これら配向処理無しでも垂直液晶配向膜として用いることもできる。

液晶配向処理剤の塗布方法は、特に限定されないが、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット法、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピンナー法又はスプレー法などがあり、基板の種類や目的とする垂直液晶配向膜の膜厚に応じて、適宜選択できる。

[0173] 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、熱循環型オーブン又は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垂直液晶配向膜とすることができる。特に、基板にプラスチック基板を用いる場合には、３０～１５０℃の温度で処理することが好ましい。

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

[0174] 本発明で用いる液晶組成物は、そのなかに、液晶表示素子の電極間隙（ギ

ャップともいう。）、即ち、液晶層の厚みを制御するためのスペーサーを導入することもできる。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、垂直液晶配向膜が形成された一対の基板を用意し、片側の基板の４片を、一部分を除いてシール剤を塗布し、その後、垂直液晶配向膜の面が内側になるようにして、もう片側の基板を貼り合わせた空セルを作製する。そして、シール剤が塗布されていない場所から、液晶組成物を減圧注入して、液晶組成物注入セルを得る方法が挙げられる。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、垂直液晶配向膜が形成された一対の基板を用意し、片側の基板の上にＯＤＦ（One Drop Filling）法やインクジェット法などで、液晶組成物を滴下し、その後、もう片側の基板を貼り合わせて、液晶組成物注入セルを得る方法が挙げられる。本発明の液晶表示素子では、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高いため、基板の４片にシール剤を塗布しなくても良い。

[0175] 液晶表示素子のギャップは、前記のスペーサーなどで制御することができる。その方法は、前記の通りに液晶組成物中に目的とする大きさのスペーサーを導入する方法や、目的とする大きさのカラムスペーサーを有する基板を用いる方法などが挙げられる。また、基板にプラスチックやフィルム基板を用いて、基板の貼り合わせをラミネートで行う場合は、スペーサーを導入せずに、ギャップを制御できる。

液晶表示素子のギャップの大きさ、即ち、液晶層の厚みは、１～１００μｍが好ましく、より好ましいのは、３～５０μｍであるり、特に好ましいのは、５～２０μｍである。液晶層の厚みが薄すぎると、液晶表示素子のコントラストが低下し、液晶層の厚みが厚すぎると、素子の駆動電圧が高くなる。

[0176] 本発明の液晶表示素子は、紫外線を照射することで液晶組成物の硬化を行い、液晶組成物の硬化物複合体、即ち、液晶層を形成させて得られる。この液晶組成物の硬化は、前記の液晶組成物を注入したセルに、紫外線を照射し

て行う。その際に用いる紫外線を照射する装置（紫外線照射装置ともいう。）は、公知のものを用いることができる。

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

[0177] 特定紫外線照射装置の好ましい具体例は、図１及び図２に示す通りである。

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

[0178] また、発光部「２」は、図１中には記載されていないマニュピレーターの先端に取り付けられており、既定のプログラムに従って、或いは操作者の制御下において、ワーキングスペース内の任意の位置へ自在に移動や停止させることができるようになっている。更に、発光部「２」或いは紫外線発光ダイオードの指向角度を自在に変更することができ、紫外線を目的とする方向へ照射することができる。従って、この特定紫外線照射装置－１は、処理対象物、即ち、前記の液晶組成物注入セルの一部のみを狭い範囲で部分的に露

光させる必要がある場合や、複雑な形状や立体構造を有する処理対象物に対して紫外線の照射を行う場合などに、好適に用いることができる。

[0179] 更に、特定紫外線照射装置－１は、処理対象物、即ち、前記の液晶組成物注入セルに対する紫外線の照射光強度、明るさ及び温度を、常に監視するとともに、それらが一定の範囲内に収まるように制御される構成となっている。具体的には、紫外線発光ダイオードから照射される紫外線の強度及び処理対象物の表面における明るさと温度を測定するセンサー「４」が、発光部「２」の近傍に配置されており、このセンサー「４」による計測値がフレキシブルコード「７」を介して、制御装置「５」に常時入力される。この制御装置「５」は演算回路を内蔵しており、センサー「４」からの計測値を受けて、処理対象物に対する紫外線の照射光強度、明るさ及び温度を、一定の範囲内とするために必要な紫外線発光ダイオードの出力条件（供給電力の値ともいう。）を演算回路によって算出し、現行の出力条件との差をとって出力条件の補正値を算出する。この出力条件の補正値は、制御装置「５」から伝送路「８」を介して、電力供給部「３」へ伝達される。そして、電力供給部「３」は、伝達された補正値を受けて出力条件を変更する。その結果、紫外線の照射光強度、明るさ及び温度を、一定の範囲内に収めることができる。

[0180] なお、制御対象項目は、処理対象物、即ち、前記の液晶組成物注入セルの種類や性質などに応じて任意に選択することができ、紫外線の照射光強度、明るさ及び温度のすべても制御することもでき、更には、これらのなかの一つあるいは二つのみを制御することもできる。また、各制御対象項目の上限値や下限値についても、処理対象物の種類や性質などに応じて任意に選択することができる。

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

[0181] 図２に、上記とは別の特定紫外線照射装置の１つ（特定紫外線照射装置－２）の構成図を示す。

図２に示されているとおり、特定紫外線照射装置－２は、所定の間隔を置いて上下二段に平行に配置された二つの発光部「２ａ」及び「２ｂ」を有している。各発光部「２ａ」及び「２ｂ」においては、光源として、多数（ｎ×ｍ個）の紫外線発光ダイオードが、それぞれ水平方向へ格子状（ｎ行×ｍ列）に整列配置されている。なお、特定紫外線照射装置－２は、各発光部「２ａ」及び「２ｂ」において、紫外線発光ダイオードが、ｎ行×ｍ列の格子状に整列配置されているが、紫外線発光ダイオードが、千鳥状、放射状或いはハニカム状に配置された紫外線照射装置を用いることもできる。また、紫外線発光ダイオードの整列方向は、必ずしも水平方向である必要はなく、平面方向、即ち、一つの平面或いは緩やかな曲面に沿って整列されていれば良い。具体的に例えば、垂直方向に整列された構造の紫外線照射装置であっても良い。

[0182] 加えて、これら紫外線発光ダイオードは、特定紫外線照射装置－１と同様に、いずれも単波長の紫外線を発するものであり、液晶表示素子を作製するために必要な波長の紫外線を発するものである。

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

[0183] 更に、特定紫外線照射装置－２は、処理対象物、即ち、前記の液晶組成物

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

[0184] なお、この特定紫外線照射装置－２においては、発光部「２ａ」及び「２ｂ」に配置されているすべての紫外線発光ダイオードの出力（電力供給量ともいう。）を、それぞれ個別に調製することができる。また、センサー「４ａ」及び「４ｂ」は、発光部「２ａ」及び「２ｂ」に配置されている紫外線発光ダイオードの一つ一つに個別に対応しているため、すべての紫外線発光ダイオードの紫外線の照射光強度、明るさ及び温度を、それぞれ個別に制御することができる。したがって、照射される紫外線の照射光強度、明るさ及び処理対象物、即ち、前記の液晶組成物注入セルの表面温度のばらつきを無くすことができ、処理対象物表面のすべての領域に渡って均一に紫外線の照射を行うことができる。また、処理対象物の種類やその作製工程に応じて、予め、それぞれ適切な制御条件（プロファイルともいう。）を作成しておき、紫外線の照射を行う際にそれらを適用することで、処理対象物の特性や目

的などに応じた最適な紫外線の照射環境を作ることができる。

[0185] プロファイルの具体例としては、（１）すべての紫外線発光ダイオードの照射光強度を１００％とする （２）半数の紫外線発光ダイオードの照射光強度を１００％とし、残りの半数の紫外線発光ダイオードの照射光強度を５０％とする （３）全体の３分の１の紫外線発光ダイオードの照射光強度を５０％とし、残りの紫外線発光ダイオードの照射光強度を２５％とする などが挙げられる。

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

[0186] 特定紫外線照射装置－１又は特定紫外線照射装置－２を用いた際の紫外線発光ダイオードの紫外線の波長は、２００～５００ｎｍが好ましく、より好ましくは、２５０～４５０ｎｍであり、特に好ましいのは、３００～４００ｎｍである。

紫外線発光ダイオードの照射光強度は、０．１～１５０ｍＷ／ｃｍ^{2}が好ましく、より好ましいのは、０．１～１００ｍＷ／ｃｍ^{2}であり、特に好ましいのは、１～４０ｍＷ／ｃｍ^{2}である。最も好ましいのは、液晶表示素子における光学特性及び液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、１～２０ｍＷ／ｃｍ^{2}である。

[0187] 紫外線の照射時間は、１～６００秒であることが好ましく、より好ましいのは、５～３００秒であり、特に好ましいのは、液晶表示素子における光学特性及び液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の点から、５～１２０秒である。

更に、紫外線を照射する際の処理対象物、即ち、前記の液晶組成物注入セルの表面温度は、０～１００℃であることが好ましく、より好ましいのは、１０～５０℃である。特に好ましいのは、１５～３０℃である。

[0188] 上記のように、液晶表示素子の作製工程における紫外線照射装置に、光源

の強度、波長及び温度を制御できる特定紫外線照射装置を用い、また、液晶の垂直配向性が高く、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い垂直液晶配向膜を用い、更には、液晶層と液晶配向膜との密着性が高くなる液晶組成物を用いた液晶表示素子は、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、更には、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い液晶表示素子となる。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、光の透過と遮断を制御する調光窓や光シャッター素子などに好適に利用することができる。その際、この液晶表示素子の基板には、プラスチック基板やフィルムを用いることができる。

[0189] また、本発明の液晶表示素子（本素子ともいう。）は、自動車、鉄道及び航空機などの輸送機器や輸送機械に用いる液晶表示素子、具体的には、光の透過と遮断を制御する調光窓やルームミラーに用いる光シャッター素子などに好適に用いることができる。特に、本素子は、前記の通り、電圧無印加時の透明性と電圧印加時の散乱特性が良好であることから、本素子を乗り物のガラス窓に使用した場合は、従来のリバース型素子を使用した場合に比べて、夜間時における光の取り入れ効率が高く、更に、外光からの眩しさを防ぐ効果も高くなる。そのため、乗り物を運転する際の安全性や乗車時の快適性を、より改善することが可能となる。また、本素子をフィルムで作製し、それを乗り物のガラス窓に貼って使用する場合、従来のリバース型素子に比べて素子の信頼性が高くなる。即ち、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が低いことが要因の不良や劣化が起こりにくくなる。

[0190] 加えて、本素子は、ＬＣＤ（Liquid Crystal Display）やＯＬＥＤ（Organic Light-emitting Diode）ディスプレイなどのディスプレイ装置の導光板やこれらディスプレイを用いた透明ディスプレイの裏板に用いることもできる。具体的には、透明ディスプレイの裏板に用いる場合、例えば、透明ディスプレイと本素子とを合わせて透明ディスプレイ上で画面表示を行う場合に、その背面からの光の入り込みを本素子で抑制するために用いることができる。その際、本素子は、透明ディスプレイ上で画面表示を行う際に電圧印

加された散乱状態となり、画面表示を鮮明にすることができ、画面表示が終わった後には、電圧が無印加の透明状態となる。

実施例

[0191] 以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。以下で使用する略語は下記のとおりである。

（液晶）

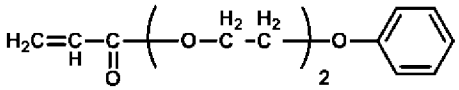
Ｌ１：ＭＬＣ－６６０８（メルク社製）

（重合性化合物）

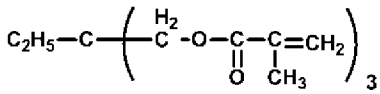
Ｒ１～Ｒ３：それぞれ、下記の式で表わされる化合物。

Ｒ４：フェニルグリシジルエーテルアクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー（下記の式［Ｒ４］で示される化合物が主成分の重合性化合物）

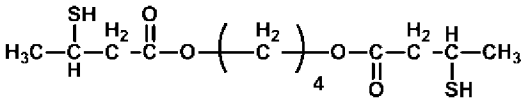
[0192] [化67]



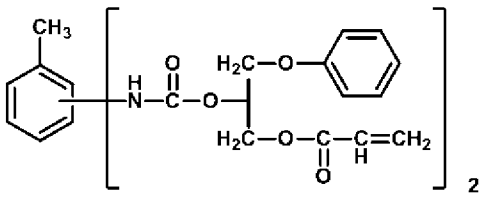
R1



R2



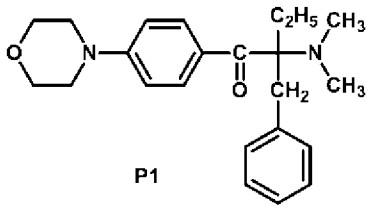
R3



R4

[0193] （光開始剤）

[化68]



P1

（化合物）

Ｓ１：テトラフェニルジプロピレングリコールジホスフェイト

＜ポリイミド系重合体を作製するためのモノマー＞

[0194] （特定側鎖型ジアミン化合物）

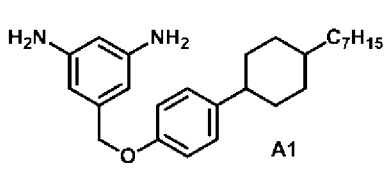
Ａ１：１，３－ジアミノ－４－〔４－（トランス－４－ｎ－ヘプチルシクロヘキシル）フェノキシメチル〕ベンゼン

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

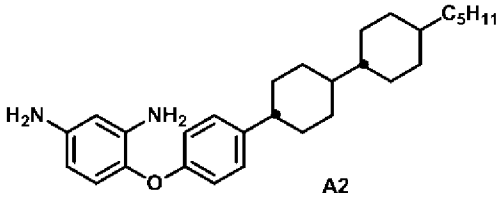
Ａ３：下記の式［Ａ３］で示されるジアミン化合物

Ａ４：１，３－ジアミノ－４－オクタデシルオキシベンゼン

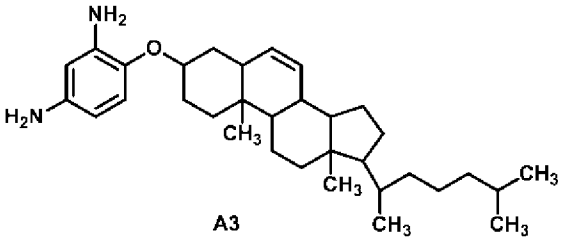
[0195] [化69]



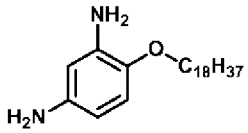
A1



A2



A3



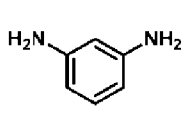
A4

[0196] （その他のジアミン化合物）

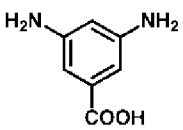
Ｂ１：ｍ－フェニレンジアミン

Ｂ２：３，５－ジアミノ安息香酸

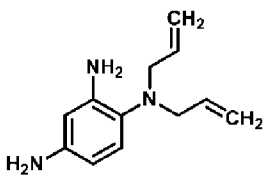
[化70]



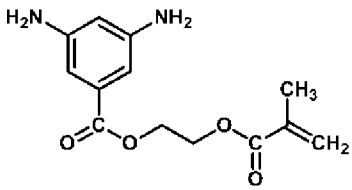
B1



B2



B3



B4

[0197] （テトラカルボン酸成分）

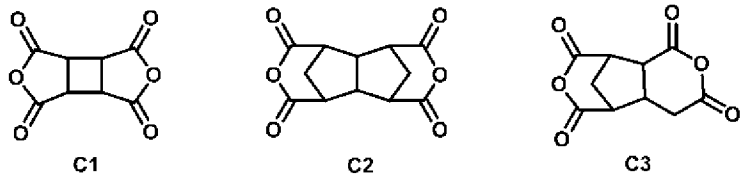
Ｃ１：１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

Ｃ２：ビシクロ［３，３，０］オクタン－２，４，６，８－テトラカルボ

ン酸二無水物

Ｃ３：下記の式［Ｃ３］で示されるテトラカルボン酸二無水物

[化71]



＜ポリシロキサン系重合体を作製するためのモノマー＞

Ｄ１：下記の式［Ｄ１］で示されるアルコキシシランモノマー

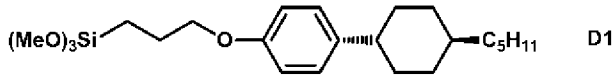
Ｄ２：オクタデシルトリエトキシシラン

Ｄ３：３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

Ｄ４：３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン

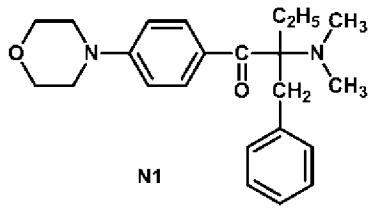
Ｄ５：テトラエトキシシラン

[化72]



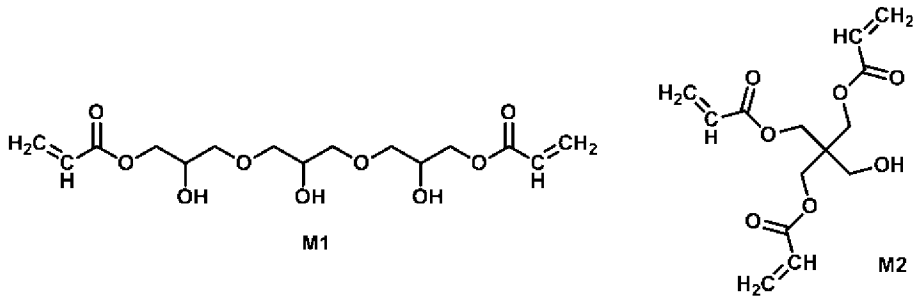
[0198] ＜特定発生剤＞

[化73]



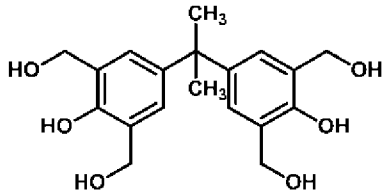
[0199] ＜特定密着性化合物＞

[化74]



[0200] ＜特定架橋性化合物＞

[化75]



K1

＜溶媒＞

ＮＭＰ：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

ＮＥＰ：Ｎ－エチル－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

[0201] 「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。

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（ＬｉＢｒ・H_2O）が３０ｍｍｏｌ／Ｌ（リットル）、リン酸・無水結晶（ｏ－リン酸）が３０ｍｍｏｌ／Ｌ、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）が１０ｍｌ／Ｌ）

流速：１．０ｍｌ／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）。

[0202] 「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２０ｍｇをＮＭＲ（核磁気共鳴）サンプル管（ＮＭＲサン

プリングチューブスタンダード，φ５（草野科学社製））に入れ、重水素化ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ－ｄ６，０．０５質量％ＴＭＳ（テトラメチルシラン）混合品）（０．５３ｍｌ）を添加し、超音波をかけて完全に溶解させた。この溶液を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。

イミド化率（％）＝（１－α・ｘ／ｙ）×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。）

[0203] 「ポリイミド系重合体の合成」

＜合成例１＞

Ｃ２（３．１９ｇ，１２．８ｍｍｏｌ）、Ａ１（４．５９ｇ，１１．６ｍｍｏｌ）及びＢ２（２．１６ｇ，１４．２ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（２４．９ｇ）中で混合し、８０℃で５時間反応させた後、Ｃ１（２．５０ｇ，１２．８ｍｍｏｌ）とＮＭＰ（１２．４ｇ）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を得た。

得られたポリアミド酸溶液（３０．０ｇ）に、ＮＭＰを加え６質量％に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（３．８５ｇ）及びピリジン（２．４０ｇ）を加え、５０℃で２時間反応させた。この反応溶液をメタノール（４６０ｍｌ）中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、１００℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（１）を得た。このポリイミドのイミド化率は５６％であり、Ｍｎ（数平均分子量）は１９，２００、Ｍｗ（重量平均分子量）は５６，９００であった。

[0204] ＜合成例２＞

Ｃ２（１．１２ｇ，４．４６ｍｍｏｌ）、Ａ２（３．９１ｇ，９．０４ｍｍｏｌ）、Ｂ２（１．７２ｇ，１１．３ｍｍｏｌ）及びＢ３（０．４６ｇ，２．２６ｍｍｏｌ）をＮＥＰ（２１．４ｇ）中で混合し、８０℃で５時間反応させた後、Ｃ１（３．５０ｇ，１７．９ｍｍｏｌ）とＮＥＰ（１０．７ｇ）を加え、４０℃で６時間反応させ、樹脂固形分濃度が２５質量％のポリアミド酸溶液（２）を得た。このポリアミド酸のＭｎは２０，９００、Ｍｗは６３，９００であった。

[0205] ＜合成例３＞

Ｃ２（１．９１ｇ，７．６５ｍｍｏｌ）、Ａ３（３．１８ｇ，６．４６ｍｍｏｌ）、Ｂ１（０．２８ｇ，２．５８ｍｍｏｌ）及びＢ２（２．５５ｇ，１６．８ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（２２．９ｇ）中で混合し、８０℃で５時間反応させた後、Ｃ１（３．５０ｇ，１７．９ｍｍｏｌ）とＮＭＰ（１１．４ｇ）を加え、４０℃で６時間反応させ、樹脂固形分濃度が２５質量％のポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液（３０．５ｇ）に、ＮＭＰを加え６質量％に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（３．９５ｇ）及びピリジン（２．４５ｇ）を加え、６０℃で３時間反応させた。この反応溶液をメタノール（４６０ｍｌ）中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、１００℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（３）を得た。このポリイミドのイミド化率は５８％であり、Ｍｎは１７，１００、Ｍｗは４９，８００であった。

[0206] ＜合成例４＞

Ｃ３（４．７５ｇ，２１．２ｍｍｏｌ）、Ａ１（４．２３ｇ，１０．７ｍｍｏｌ）及びＢ２（１．６３ｇ，１０．７ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（３１．９ｇ）中で混合し、４０℃で１０時間反応させ、樹脂固形分濃度が２５質量％のポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液（３０．０ｇ）にＮＭＰを加え、６質量％に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（３．７５ｇ）及びピリジン（２．

５０ｇ）を加え、５０℃で２．５時間反応させた。この反応溶液をメタノール（４６０ｍｌ）中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、１００℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（４）を得た。このポリイミドのイミド化率は５１％であり、Ｍｎは１６，１００、Ｍｗは４５，９００であった。

[0207] ＜合成例５＞

Ｃ３（４．５０ｇ，２０．１ｍｍｏｌ）、Ａ３（３．７６ｇ，７．６３ｍｍｏｌ）及びＢ２（２．７１ｇ，１７．８ｍｍｏｌ）をＮＥＰ（２３．９ｇ）中で混合し、８０℃で６時間反応させた後、Ｃ１（０．９８ｇ，５．０２ｍｍｏｌ）とＮＥＰ（１２．０ｇ）を加え、４０℃で６時間反応させ、樹脂固形分濃度が２５質量％のポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液（３０．０ｇ）に、ＮＭＰを加え６質量％に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（３．８０ｇ）及びピリジン（２．４５ｇ）を加え、５００℃で２．５時間反応させた。この反応溶液をメタノール（４６０ｍｌ）中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、１００℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（５）を得た。このポリイミドのイミド化率は５６％であり、Ｍｎは１５，８００、Ｍｗは４７，１００であった。

[0208] ＜合成例６＞

Ｃ２（３．１９ｇ，１２．８ｍｍｏｌ）、Ａ４（４．３８ｇ，１１．６ｍｍｏｌ）及びＢ２（２．１６ｇ，１４．２ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（２４．５ｇ）中で混合し、８０℃で５時間反応させた後、Ｃ１（２．５０ｇ，１２．８ｍｍｏｌ）とＮＭＰ（１２．２ｇ）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を得た。

得られたポリアミド酸溶液（３０．０ｇ）に、ＮＭＰを加え６質量％に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（３．８５ｇ）及びピリジン（２．４５ｇ）を加え、５０℃で２時間反応させた。この反応溶液をメタノール（４６０ｍｌ）中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノ

ールで洗浄し、１００℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（６）を得た。このポリイミドのイミド化率は５５％であり、Ｍｎは１８，５００、Ｍｗは５６，１００であった。

[0209] ＜合成例７＞

Ｃ２（３．２５ｇ，１３．０ｍｍｏｌ）及びＢ２（４．０１ｇ，２６．３ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（１９．６ｇ）中で混合し、８０℃で１時間反応させた後、Ｃ１（２．５５ｇ，１３．０ｍｍｏｌ）とＮＭＰ（９．８１ｇ）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を得た。

得られたポリアミド酸溶液（３０．０ｇ）に、ＮＭＰを加え６質量％に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（３．７０ｇ）及びピリジン（２．４０ｇ）を加え、５０℃で２時間反応させた。この反応溶液をメタノール（４６０ｍｌ）中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、１００℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（７）を得た。このポリイミドのイミド化率は５７％であり、Ｍｎは２１，９００、Ｍｗは６０，８００であった。

[0210] ＜合成例２５＞

Ｃ２（３．１３ｇ，１２．５ｍｍｏｌ）、Ａ１（４．９９ｇ，１２．７ｍｍｏｌ）、Ｂ２（１．１６ｇ，７．５９ｍｍｏｌ）及びＢ４（１．３４ｇ，５．０６ｍｍｏｌ）をＮＭＰ（２６．１ｇ）中で混合し、５０℃で８時間反応させた後、Ｃ１（２．４５ｇ，１２．５ｍｍｏｌ）とＮＭＰ（１３．１ｇ）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を得た。

得られたポリアミド酸溶液（３０．０ｇ）に、ＮＭＰを加え６質量％に希釈した後、イミド化触媒として無水酢酸（２．５５ｇ）及びピリジン（２．４０ｇ）を加え、５０℃で２．５時間反応させた。この反応溶液をメタノール（４６０ｍｌ）中に投入し、得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、６０℃で減圧乾燥しポリイミド粉末（８）を得た。この

ポリイミドのイミド化率は５０％であり、Ｍｎは１５，５００、Ｍｗは４８，９００であった。

各合成例で得られたポリイミド系重合体を表４に示す。

[0211] [表4]

	樹脂成分	テトラカルボン酸成分	ジアミン成分		イミド化率(%)
			特定側鎖型ジアミン化合物	その他ジアミン化合物	
合成例1	ポリイミド粉末(1)	C1(2.50g, 12.8mmol), C2(3.19g, 12.8mmol)	A1(4.59g, 11.6mmol)	B2(2.16g, 14.2mmol)	56
合成例2	ポリアミド酸溶液(2)	C1(3.50g, 17.9mmol), C2(1.12g, 4.46mmol)	A2(3.91g, 9.04mmol)	B2(1.72g, 11.3mmol), B3(0.46g, 2.26mmol)	*1
合成例3	ポリイミド粉末(3)	C1(3.50g, 17.9mmol), C2(1.91g, 7.65mmol)	A3(3.18g, 6.46mmol)	B1(0.28g, 2.58mmol), B2(2.55g, 16.8mmol)	58
合成例4	ポリイミド粉末(4)	C3(4.75g, 21.2mmol)	A1(4.23g, 10.7mmol)	B2(1.63g, 10.7mmol)	51
合成例5	ポリイミド粉末(5)	C1(0.98g, 5.02mmol), C3(4.50g, 20.1mmol)	A3(3.76g, 7.63mmol)	B2(2.71g, 17.8mmol)	56
合成例6	ポリイミド粉末(6)	C1(2.50g, 12.8mmol), C2(3.19g, 12.8mmol)	A4(4.38g, 11.6mmol)	B2(2.16g, 14.2mmol)	55
合成例7	ポリイミド粉末(7)	C1(2.55g, 13.0mmol), C2(3.25g, 13.0mmol)	—	B2(4.01g, 26.3mmol)	57
合成例25	ポリイミド粉末(8)	C1(2.45g, 12.5mmol), C2(3.13g, 12.5mmol)	A1(4.99g, 12.7mmol)	B2(1.16g, 7.59mmol), B4(1.34g, 5.06mmol)	50

＊１：ポリアミド酸。

[0212] 「ポリシロキサン系重合体の合成」

＜合成例８＞

温度計及び還流管を備え付けた２００ｍｌの四つ口反応フラスコ中で、ＰＧＭＥ（２８．３ｇ）、Ｄ１（４．１０ｇ）、Ｄ３（７．４５ｇ）及びＤ５（３２．５ｇ）を混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予めＰＧＭＥ（１４．２ｇ）、水（１０．８ｇ）及び触媒として蓚酸（０．７０ｇ）を混合して調製しておいた溶液を、２５℃にて３０分かけて滴下し、更に２５℃にて３０分間撹拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して３０分間還流させた後、予め調製しておいたＤ４の含有量が９２質量％のメタノール溶液（１．２０ｇ）とＰＧＭＥ（０．９０ｇ）の混合溶液を加えた。更に３０分間還流させた後、放冷してSiO_2換算濃度が１２

質量％のポリシロキサン溶液（１）を得た。

[0213] ＜合成例９＞

温度計及び還流管を備え付けた２００ｍｌの四つ口反応フラスコ中で、ＰＧＭＥ（２９．２ｇ）、Ｄ１（４．１０ｇ）及びＤ５（３８．８ｇ）を混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予めＰＧＭＥ（１４．６ｇ）、水（１０．８ｇ）及び触媒として蓚酸（０．５０ｇ）を混合して調製しておいた溶液を、２５℃にて３０分かけて滴下し、更に２５℃にて３０分間撹拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して３０分間還流させた後、予め調製しておいたＤ４の含有量９２質量％のメタノール溶液（１．２０ｇ）とＰＧＭＥ（０．９０ｇ）の混合溶液を加えた。更に３０分間還流させた後、放冷してSiO_2換算濃度が１２質量％のポリシロキサン溶液（２）を得た。

[0214] ＜合成例１０＞

温度計及び還流管を備え付けた２００ｍｌの四つ口反応フラスコ中で、ＰＧＭＥ（２８．３ｇ）、Ｄ２（４．０７ｇ）、Ｄ３（７．４５ｇ）及びＤ５（３２．５ｇ）を混合して、アルコキシシランモノマーの溶液を調製した。この溶液に、予めＰＧＭＥ（１４．２ｇ）、水（１０．８ｇ）及び触媒として蓚酸（０．７０ｇ）を混合して調製しておいた溶液を、２５℃にて３０分かけて滴下し、更に２５℃にて３０分間撹拌した。その後、オイルバスを用いて加熱して３０分間還流させた後、予め調製しておいたＤ４の含有量が９２質量％のメタノール溶液（１．２０ｇ）とＰＧＭＥ（０．９０ｇ）の混合溶液を加えた。更に３０分間還流させた後、放冷してSiO_2換算濃度が１２質量％のポリシロキサン溶液（３）を得た。

各合成例で得られたポリシロキサン系重合体（ポリシロキサン溶液）を表５に示す。

[0215]

[表5]

		アルコキシシラン成分		
		特定側鎖構造を有する式[A1]で示されるアルコキシシランモノマー	前記の式[A2]で示されるアルコキシシランモノマー	前記の式[A3]で示されるアルコキシシランモノマー
合成例8	ポリシロキサン溶液(1)	D1(4.10g)	D3(7.45g), D4(1.10g)	D5(32.5g)
合成例9	ポリシロキサン溶液(2)	D1(4.10g)	D4(1.10g)	D5(38.8g)
合成例10	ポリシロキサン溶液(3)	D2(4.07g)	D3(7.45g), D4(1.10g)	D5(32.5g)

[0216] 「液晶配向処理剤の製造」

＜合成例１１＞

合成例１で得られたポリイミド粉末（１）（１．５０ｇ）に、γ－ＢＬ（３．６０ｇ）及びＰＧＭＥ（３２．４ｇ）を加え、７０℃にて２４時間攪拌して溶解させ、液晶配向処理剤（１）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0217] ＜合成例１２＞

合成例１で得られたポリイミド粉末（１）（１．５０ｇ）に、γ－ＢＬ（３．６０ｇ）及びＰＧＭＥ（３２．４ｇ）を加え、７０℃にて２４時間攪拌して溶解させた。この溶液に、Ｎ１（０．０４５ｇ）、Ｍ１（０．３０ｇ）及びＫ１（０．１５ｇ）を加え、２５℃で２時間攪拌して、液晶配向処理剤（２）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0218] ＜合成例１３＞

合成例１で得られたポリイミド粉末（１）（１．５５ｇ）に、ＮＭＰ（２２．３ｇ）、ＢＣＳ（３．７０ｇ）及びＰＢ（１１．２ｇ）を加え、７０℃にて２４時間攪拌して溶解させた。この溶液に、Ｎ１（０．０７８ｇ）、Ｍ２（０．４７ｇ）及びＫ１（０．０７８ｇ）を加え、２５℃で２時間攪拌して、液晶配向処理剤（３）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0219] ＜合成例１４＞

合成例２で得られたポリアミド酸溶液（２）（７．５０ｇ）に、ＮＥＰ（

２１．４ｇ）、ＢＣＳ（９．００ｇ）及びＰＢ（９．００ｇ）を加え、５０℃にて２４時間攪拌して溶解させた。この溶液に、Ｎ１（０．０５６ｇ）、Ｍ１（０．２８ｇ）及びＫ１（０．１９ｇ）を加え、２５℃で２時間攪拌して、液晶配向処理剤（４）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0220] ＜合成例１５＞

合成例３で得られたポリイミド粉末（３）（１．５０ｇ）に、γ－ＢＬ（１．８０ｇ）及びＰＧＭＥ（３４．２ｇ）を加え、７０℃にて２４時間攪拌して溶解させた。この溶液に、Ｎ１（０．０３ｇ）、Ｍ１（０．４５ｇ）及びＫ１（０．１１ｇ）を加え、２５℃で２時間攪拌して、液晶配向処理剤（５）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0221] ＜合成例１６＞

合成例４で得られたポリイミド粉末（４）（１．６０ｇ）に、ＮＥＰ（１．９３ｇ）、γ－ＢＬ（３．８７ｇ）及びＰＧＭＥ（３２．６ｇ）を加え、７０℃にて２４時間攪拌して溶解させた。この溶液に、Ｎ１（０．０１６ｇ）、Ｍ２（０．１６ｇ）及びＫ１（０．０８ｇ）を加え、２５℃で２時間攪拌して、液晶配向処理剤（６）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0222] ＜合成例１７＞

合成例５で得られたポリイミド粉末（５）（１．５５ｇ）に、γ－ＢＬ（３．７０ｇ）及びＰＧＭＥ（３３．５ｇ）を加え、７０℃にて２４時間攪拌して溶解させた。この溶液に、Ｎ１（０．０４７ｇ）、Ｍ１（０．３１ｇ）及びＫ１（０．１６ｇ）を加え、２５℃で２時間攪拌して、液晶配向処理剤（７）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0223] ＜合成例１８＞

合成例６で得られたポリイミド粉末（６）（１．５０ｇ）に、γ－ＢＬ（

３．６０ｇ）及びＰＧＭＥ（３２．４ｇ）を加え、７０℃にて２４時間攪拌して溶解させ、液晶配向処理剤（８）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

＜合成例１９＞

合成例７で得られたポリイミド粉末（７）（１．５０ｇ）に、γ－ＢＬ（３．６０ｇ）及びＰＧＭＥ（３２．４ｇ）を加え、７０℃にて２４時間攪拌して溶解させ、液晶配向処理剤（９）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0224] ＜合成例２０＞

合成例８で得られたポリシロキサン溶液（１）（１２．５ｇ）に、ＢＣＳ（１．８０ｇ）、ＰＢ（３．６０ｇ）及びＰＧＭＥ（１９．６ｇ）を加え、２５℃で５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、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

＜合成例２１＞

合成例８で得られたポリシロキサン溶液（１）（１２．５ｇ）に、ＰＢ（３．６０ｇ）、ＰＧＭＥ（２１．４ｇ）、Ｎ１（０．０７５ｇ）、Ｍ１（０．１５ｇ）及びＫ１（０．０７５ｇ）を加え、２５℃で５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、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0225] ＜合成例２２＞

合成例８で得られたポリシロキサン溶液（１）（１３．０ｇ）に、ＢＣＳ（１１．２ｇ）、ＰＢ（１１．２ｇ）、ＰＧＭＥ（３．５０ｇ）、Ｎ１（０．０７８ｇ）、Ｍ１（０．０７８ｇ）及びＫ１（０．０１６ｇ）を加え、２５℃で５時間攪拌して、液晶配向処理剤（１２）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

＜合成例２３＞

合成例９で得られたポリシロキサン溶液（２）（１３．０ｇ）に、ＰＢ（１．９０ｇ）、ＰＧＭＥ（２４．１ｇ）、Ｎ１（０．０４７ｇ）、Ｍ２（０．０４７ｇ）及びＫ１（０．０１６ｇ）を加え、２５℃で５時間攪拌して、液晶配向処理剤（１３）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0226] ＜合成例２４＞

合成例１０で得られたポリシロキサン溶液（３）（１３．０ｇ）に、ＢＣＳ（１．９０ｇ）、ＰＢ（３．７０ｇ）及びＰＧＭＥ（２０．４ｇ）を加え、２５℃で５時間攪拌して、液晶配向処理剤（１４）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

＜合成例２６＞

合成例２５で得られたポリイミド粉末（８）（１．６０ｇ）に、γ－ＢＬ（３．８０ｇ）及びＰＧＭＥ（３４．６ｇ）を加え、５０℃にて２４時間攪拌して溶解させた。この溶液に、Ｎ１（０．０８ｇ）、Ｍ２（０．３２ｇ）及びＫ１（０．０８ｇ）を加え、２５℃で２時間攪拌して、液晶配向処理剤（１５）を得た。この液晶配向処理剤に、濁りや析出などの異常は見られず、均一な溶液であることが確認された。

[0227] 各合成例で得られた液晶配向処理剤を表６に示す。

[表6]

	液晶配向処理剤	特定重合体	重合体	特定発生剤(特定重合体100質量部に対する含有量)	特定密着性化合物(特定重合体100質量部に対する含有量)	特定架橋性化合物(特定重合体100質量部に対する含有量)
合成例11	液晶配向処理剤(1)	ポリイミド粉末(1)	−	−	−	−
合成例12	液晶配向処理剤(2)	ポリイミド粉末(1)	−	N1(3)	M1(20)	K1(10)
合成例13	液晶配向処理剤(3)	ポリイミド粉末(1)	−	N1(5)	M2(30)	K1(5)
合成例14	液晶配向処理剤(4)	ポリアミド酸溶液(2)	−	N1(3)	M1(15)	K1(10)
合成例15	液晶配向処理剤(5)	ポリイミド粉末(3)	−	N1(2)	M1(30)	K1(7)
合成例16	液晶配向処理剤(6)	ポリイミド粉末(4)	−	N1(1)	M2(10)	K1(5)
合成例17	液晶配向処理剤(7)	ポリイミド粉末(5)	−	N1(3)	M1(20)	K1(10)
合成例18	液晶配向処理剤(8)	ポリイミド粉末(6)	−	−	−	−
合成例19	液晶配向処理剤(9)	−	ポリイミド粉末(7)	−	−	−
合成例20	液晶配向処理剤(10)	ポリシロキサン溶液(1)	−	−	−	−
合成例21	液晶配向処理剤(11)	ポリシロキサン溶液(1)	−	N1(5)	M1(10)	K1(5)
合成例22	液晶配向処理剤(12)	ポリシロキサン溶液(1)	−	N1(5)	M1(5)	K1(1)
合成例23	液晶配向処理剤(13)	ポリシロキサン溶液(2)	−	N1(3)	M2(3)	K1(1)
合成例24	液晶配向処理剤(14)	ポリシロキサン溶液(3)	−	−	−	−
合成例26	液晶配向処理剤(15)	ポリイミド粉末(8)	−	N1(5)	M2(20)	K1(5)

[0228] 「液晶組成物の作製」

(液晶組成物（１）の作製)

Ｌ１（１．２５ｇ）、Ｒ１（１．２５ｇ）、Ｒ２（０．６２５ｇ）及びＰ１（０．０１３ｇ）を混合し、それを加熱後、２５℃まで冷却して液晶組成物（１）を得た。

(液晶組成物（２）の作製)

Ｌ１（１．２０ｇ）、Ｒ１（１．２０ｇ）、Ｒ２（０．６０ｇ）、Ｒ３（０．１２ｇ）、Ｒ４（０．３６ｇ）及びＰ１（０．０１２ｇ）を混合し、それを加熱後、２５℃まで冷却して液晶組成物（２）を得た。

(液晶組成物（３）の作製)

Ｌ１（１．２０ｇ）、Ｒ１（１．２０ｇ）、Ｒ２（０．６０ｇ）、Ｒ３（０．１２ｇ）、Ｒ４（０．３６ｇ）、Ｐ１（０．０１２ｇ）及びＳ１（０．０６ｇ）を混合し、それを加熱後、２５℃まで冷却して液晶組成物（３）を得た。

[0229] 「液晶表示素子の作製・液晶配向性の評価（ガラス基板）」

合成例で得られた液晶配向処理剤を、細孔径１μｍのメンブランフィルタで加圧濾過し、液晶表示素子の作製を行った。具体的には、この液晶配向処理剤を、純水及びＩＰＡ（イソプロピルアルコール）で洗浄した１００×１００ｍｍ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ブンにて２１０℃で３０分間加熱処理をして、膜厚が１００ｎｍの垂直液晶配向膜付きのＩＴＯ基板を得た。得られた垂直液晶配向膜付きのＩＴＯ基板を２枚用意し、その一方の基板の垂直液晶配向膜面に、６μｍのスペーサーを塗布した。その後、その基板のスペーサーを塗布した垂直液晶配向膜面に、ＯＤＦ法にて前記の液晶組成物を滴下し、次いで、他方の基板の垂直液晶配向膜界面が向き合うように貼り合わせを行い、処理前の液晶表示素子を得た。

[0230] 上記処理前の液晶表示素子に、前記の図２で示される紫外線発光ダイオードを光源に持つ特定紫外線照射装置を用いて紫外線を照射した。具体的には、紫外線発光ダイオードの光源の波長が３６５ｎｍであり、紫外線の強度が１５ｍＷ／ｃｍ^2、照射時間が１５秒、更に基板表面の温度を２０℃に制御した。

これにより、液晶表示素子（リバース型素子）を得た。

この液晶表示素子を用いて、液晶配向性の評価を行った。液晶配向性は、本素子を偏光顕微鏡（ECLIPSE　E600WPOL）（ニコン社製）で観察し、液晶が垂直に配向しているかどうかを確認した。具体的には、液晶が垂直に配向しているものを、本評価に優れるとした（表７及び表８中の良好表示）とした。

[0231] 「液晶表示素子の作製・液晶配向性の評価（プラスチック基板）」

合成例で得られた液晶配向処理剤を、細孔径１μｍのメンブランフィルタで加圧濾過し、液晶表示素子の作製を行った。具体的には、この液晶配向処理剤を、純水で洗浄した１５０×１５０ｍｍのＩＴＯ電極付きＰＥＴ（ポリ

エチレンテレフタレート）基板（縦：１５０ｍｍ、横：１５０ｍｍ、厚さ：０．２ｍｍ）のＩＴＯ面上にバーコーターにて塗布をし、ホットプレート上にて１００℃で５分間、熱循環型クリーンオーブンにて１２０℃で２分間加熱処理をして、膜厚が１００ｎｍの垂直液晶配向膜付きのＩＴＯ基板を得た。得られた垂直液晶配向膜付きのＩＴＯ基板を２枚用意し、その一方の基板の垂直液晶配向膜面に、６μｍのスペーサーを塗布した。その後、その基板のスペーサーを塗布した垂直液晶配向膜面に、ＯＤＦ法にて前記の液晶組成物を滴下し、次いで、他方の基板の垂直液晶配向膜界面が向き合うように貼り合わせを行い、処理前の液晶表示素子を得た。

[0232] 上記処理前の液晶表示素子に、前記の図２で示される紫外線発光ダイオードを光源に持つ特定紫外線照射装置を用いて、紫外線を照射した。具体的には、紫外線発光ダイオードの光源の波長が３６５ｎｍであり、紫外線の強度が１５ｍＷ／ｃｍ^2、照射時間が１５秒、更に基板表面の温度を２０℃に制御した。

また、一部の比較例においては、得られた処理前の液晶表示素子に、メタルハライドランプを光源に持つ紫外線照射装置（メタルハライドランプ型紫外線照射装置ともいう）を用いて、紫外線の照射をおこなった。具体的には、紫外線の強度が６０ｍＷ／ｃｍ^2、３５０ｎｍ以下の波長をカットするようなカットフィルターを介して紫外線を照射し、照射時間が２０秒とした。その際、基板表面の温度は制御しなかった（およそ４０℃近くまで温度上昇することを確認した）。これにより、液晶表示素子（リバース型素子）を得た。

この液晶表示素子を用いて、液晶配向性の評価を行った。液晶配向性は、本素子を偏光顕微鏡（ＥＣＬＩＰＳＥ　Ｅ６００ＷＰＯＬ）（ニコン社製）で観察し、液晶が垂直に配向しているかどうかを確認した。具体的には、液晶が垂直に配向しているものを、本評価に優れるとした（表７～表９中の良好表示）。

[0233] 「光学特性（透明性と散乱特性）の評価（ガラス基板）」

電圧無印加時の透明性の評価は、電圧無印加状態での液晶表示素子（ガラス基板）のヘーズ（ＨＡＺＥともいう）を測定することで行った。具体的には、測定装置に分光式ヘーズメータ（ＴＣ－１８００Ｈ）（東京電色社製）を用いて、ＨＡＺＥの測定を行った。評価は、ＨＡＺＥが低いものほど、本評価、即ち、透明性に優れるとした（表７、表８中にＨＡＺＥの値を示した）。

電圧印加時の散乱特性の評価は、液晶表示素子（ガラス基板）に、交流駆動で２０Ｖを印加し、上記と同様の条件で、ＨＡＺＥを測定することで行った。評価は、ＨＡＺＥが高いものほど、本評価、即ち散乱特性に優れるとした（表７、表８中にＨＡＺＥの値を示した）。

[0234] 「光学特性（透明性と散乱特性）の評価（プラスチック基板）」

電圧無印加時の透明性の評価は、電圧無印加状態での液晶表示素子（プラスチック基板）のヘーズ（ＨＡＺＥともいう）を測定することで行った。具体的には、上記と同様の条件でＨＡＺＥを測定し、ＨＡＺＥが低いものほど、本評価、即ち透明性に優れるとした（表７～表９中にＨＡＺＥの値を示した）。

電圧印加時の散乱特性の評価は、上記と同様の条件でＨＡＺＥを測定し、ＨＡＺＥが高いものほど、本評価、即ち散乱特性に優れるとした（表７～表９中にＨＡＺＥの値を示した）。

[0235] 「液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の評価（ガラス基板）」

液晶表示素子（ガラス基板）を、温度８０℃、湿度９０％の高温高湿槽内に４８時間保管し、本素子内の気泡の有無及び素子の剥離を確認した。その際、素子内に気泡が見られずに素子の剥離（液晶層と垂直液晶配向膜とが剥がれている状態）が起こっていないものを、本評価に優れるとした（表７、表８中の良好表示）。

「液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の評価（プラスチック基板）」

液晶表示素子（プラスチック基板）を、温度８０℃、湿度９０％の高温高湿槽内に４８時間保管し、本素子内の気泡の有無及び素子の剥離を確認した

。その際、素子内に気泡が見られずに素子の剥離（液晶層と垂直液晶配向膜とが剥がれている状態）が起こっていないものを本評価に優れるとした（表７～表９中の良好表示）。

[0236] ＜実施例１～２０、比較例１～５＞

実施例１と同様に、表７～表９に示した、液晶配向処理剤、液晶組成物、及び前記の特定紫外線照射装置を用いて、前記した液晶表示素子の作製・液晶配向性の評価、光学特性（透明性と散乱特性）の評価、及び液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の評価を行った。これらの結果を表７～表９に示した。

なお、実施例１～５、８～１６、１８～２０、及び比較例１～５では、プラスチック基板を用いたが、実施例６、７、１７ではガラス基板を用いた。

また、実施例２、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性の評価（プラスチック基板）に関しては、前記の標準試験とともに強調試験として、温度８０℃、湿度９０％の高温高湿槽内に１６８時間保管した際の評価も行った（その他の条件は、前記条件と同様）。その結果、実施例１、２、１１、１２、１３、１９では、それぞれ表に示すように、素子内に気泡が見られた。一方、実施例４、１５では、素子内に気泡は見られなかった。

[0237] [表7]

	液晶配向処理剤	液晶組成物	紫外線照射装置	液晶配向性	光学特性(HAZE(%))		液晶層と垂直液晶配向膜との密着性(標準試験／強調試験)
					透明性(電圧無印加)	散乱特性(電圧印加)	
実施例1	液晶配向処理剤(1)	液晶組成物(1)	特定紫外線照射装置	良好	16.7	85.3	良好／*1
実施例2	液晶配向処理剤(1)	液晶組成物(2)	特定紫外線照射装置	良好	14.8	86.1	良好／*2
実施例3	液晶配向処理剤(1)	液晶組成物(3)	特定紫外線照射装置	良好	13.5	87.5	良好／－
実施例4	液晶配向処理剤(2)	液晶組成物(2)	特定紫外線照射装置	良好	12.6	88.7	良好／良好
実施例5	液晶配向処理剤(2)	液晶組成物(3)	特定紫外線照射装置	良好	11.3	90.4	良好／－
実施例6	液晶配向処理剤(3)	液晶組成物(3)	特定紫外線照射装置	良好	12.0	89.9	良好／－
実施例7	液晶配向処理剤(4)	液晶組成物(2)	特定紫外線照射装置	良好	12.6	88.2	良好／－
実施例8	液晶配向処理剤(5)	液晶組成物(3)	特定紫外線照射装置	良好	11.0	89.5	良好／－
実施例9	液晶配向処理剤(6)	液晶組成物(3)	特定紫外線照射装置	良好	11.5	89.3	良好／－
実施例10	液晶配向処理剤(7)	液晶組成物(2)	特定紫外線照射装置	良好	12.8	87.2	良好／－

[0238] [表8]

	液晶配向処理剤	液晶組成物	紫外線照射装置	液晶配向性	光学特性(HAZE(%))		液晶層と垂直液晶配向膜との密着性(標準試験／強調試験)
					透明性(電圧無印加)	散乱特性(電圧印加)	
実施例11	液晶配向処理剤(8)	液晶組成物(2)	特定紫外線照射装置	良好	18.6	84.3	良好／*1
実施例12	液晶配向処理剤(10)	液晶組成物(1)	特定紫外線照射装置	良好	16.2	85.8	良好／*1
実施例13	液晶配向処理剤(10)	液晶組成物(2)	特定紫外線照射装置	良好	14.2	86.9	良好／*2
実施例14	液晶配向処理剤(10)	液晶組成物(3)	特定紫外線照射装置	良好	13.0	88.1	良好／－
実施例15	液晶配向処理剤(11)	液晶組成物(2)	特定紫外線照射装置	良好	12.1	89.1	良好／良好
実施例16	液晶配向処理剤(11)	液晶組成物(3)	特定紫外線照射装置	良好	10.5	90.8	良好／－
実施例17	液晶配向処理剤(12)	液晶組成物(2)	特定紫外線照射装置	良好	10.7	89.6	良好／－
実施例18	液晶配向処理剤(13)	液晶組成物(3)	特定紫外線照射装置	良好	10.4	90.4	良好／－
実施例19	液晶配向処理剤(14)	液晶組成物(2)	特定紫外線照射装置	良好	17.5	85.0	良好／*1
実施例20	液晶配向処理剤(15)	液晶組成物(3)	特定紫外線照射装置	良好	12.5	88.9	良好／－

[0239] [表9]

	液晶配向処理剤	液晶組成物	紫外線照射装置	液晶配向性	光学特性(HAZE(%))		液晶層と垂直液晶配向膜との密着性(標準試験／強調試験)
					透明性(電圧無印加)	散乱特性(電圧印加)	
比較例1	液晶配向処理剤(9)	液晶組成物(2)	特定紫外線照射装置	*4	*4	*4	*4／－
比較例2	液晶配向処理剤(1)	液晶組成物(2)	メタルハライドランプ型紫外線照射装置	良好	25.0	70.5	*3／－
比較例3	液晶配向処理剤(2)	液晶組成物(2)	メタルハライドランプ型紫外線照射装置	良好	23.2	76.5	*3／－
比較例4	液晶配向処理剤(10)	液晶組成物(2)	メタルハライドランプ型紫外線照射装置	良好	23.6	72.5	*3／－
比較例5	液晶配向処理剤(11)	液晶組成物(2)	メタルハライドランプ型紫外線照射装置	良好	22.1	78.5	*3／－

＊１：素子内に、多くの気泡が見られた。
＊２：素子内に、少量の気泡が見られた。
＊３：素子内に、ごく少量の気泡が見られた。
＊４：液晶が垂直に配向していなかった。

[0240] 上記の表７～表９からわかるように、実施例の液晶表示素子は、比較例に比べて、良好な光学特性、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、更には、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が高い液晶表示素子となった。

特に、紫外線照射装置に、紫外線発光ダイオードを光源に用いた特定紫外線照射装置を用いた場合は、メタルハライドランプを光源に用いて、光源の

波長と温度を制御していない紫外線照射装置を用いた場合に比べて、光学特性、即ち、電圧無印加時のＨＡＺＥが低く、電圧印加時のＨＡＺＥが高くなった。具体的には、実施例２と比較例２との比較、実施例４と比較例３との比較、実施例１３と比較例４との比較、及び実施例１５と比較例５との比較である。また、液晶層と垂直液晶配向膜との密着性に関しても、実施例のものは、比較例のものに比べて、密着性に優れる結果となった。具体的には、前記と同様の比較である。

[0241] また、液晶組成物中の重合性化合物に、多官能チオール化合物及びウレタンアクリレート化合物を用いた場合は、それらを用いていない場合に比べて、液晶表示素子の光学特性が、より良好になる結果が得られた。具体的には、実施例１と実施例２との比較、及び実施例１２と実施例１３との比較である。

更には、有機リン酸化合物であるテトラフェニルジプロピレングリコールジホスフェイトを用いると、更に光学特性が良くなる結果が得られた。

[0242] 更に、特定側鎖構造の中で、式［１－１］の特定側鎖構造を用いた場合は、式［１－２］を用いた場合に比べて、液晶表示素子の光学特性が、より良好になる結果が得られた。更には、液晶層と垂直液晶配向膜層との密着性にも優れる結果となった。具体的には、実施例２と実施例１１との比較、及び実施例１３と実施例１９との比較である。

加えて、液晶配向処理剤に、特定発生剤、特定密着性化合物及び特定架橋性化合物を導入すると、それらを導入していない場合に比べて、液晶表示素子における液晶層と垂直液晶配向膜との密着性が、より改善することもわかった。具体的には、実施例２と実施例４との比較、及び実施例１３と実施例１５との比較である。

産業上の利用可能性

[0243] 本発明の液晶表示素子は、電圧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リバース型素子に、好適に用いることができる。特に、表示を目的とする液晶ディスプレイ、更には、光の透過と遮断を制御する調光窓

や光シャッター素子などに用いることができる。

なお、２０１３年８月１４日に出願された日本特許出願２０１３－１６８４３１号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0244] 「２」：発光部　「３」：電力供給部　「４」：センサー

「５」：制御装置　「６」，「７」：フレキシブルコード

「８」：伝送路　「２ａ」，「２ｂ」：発光部　「３」：電力供給部

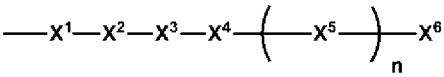
「４ａ」，「４ｂ」：センサー　「５」：制御装置　「８」：伝送路

「９ａ」，「９ｂ」：ケーブル　「１０ａ」，「１０ｂ」：ケーブル

請求の範囲

[請求項1] 電極を備えた一対の基板の間に、液晶及び重合性化合物を含む液晶組成物を配置し、紫外線照射装置により紫外線を照射して硬化させた液晶層を有し、かつ基板の少なくとも一方が液晶を垂直に配向させるような液晶配向膜を備える液晶表示素子であって、前記紫外線照射装置が、照射する紫外線の照射光強度、波長及び前記一対の基板の表面温度を制御することができる紫外線照射装置であり、前記液晶配向膜が、下記の式［１－１］又は式［１－２］で示される構造を有する重合体を含む液晶配向剤から得られる液晶配向膜であり、前記重合性化合物が、単官能アクリレート化合物、多官能アタクリレート化合物、単官能メタクリレート化合物、多官能メタクリレート化合物、単官能チオール化合物、多単官能チオール化合物、ウレタンアクリレート化合物、及びウレタンメタクリレート化合物を含むことを特徴とする液晶表示素子。

[化1]



[1－1]

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

[化2]

$$——X^7—X^8 \qquad [1-2]$$

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

[請求項2] 前記紫外線照射装置が、複数個の紫外線発光ダイオードが発光部に備えられ、前記発光部が、ワーキングスペース内の任意の位置へ移動可能なように構成されるとともに、照射光の指向角度を自在に変更できるように構成され、前記紫外線発光ダイオードから照射される紫外線の照射光強度、処理対象物の表面における明るさ、及び処理対象物の表面温度を測定するセンサーが、前記発光部の近傍に配置され、このセンサーの計測値から、処理対象物に対する紫外線の照射強度、明るさ及び温度を一定の範囲内とするために必要な紫外線発光ダイオードの出力条件が算出され、電力供給部へ出力されるように構成されていることを特徴とする紫外線照射装置、又は多数の紫外線発光ダイオードが平面方向へ整列配置されてなる発光部を一つ又は複数有し、処

理対象物に対して、面露光を行うことができるように構成され、前記紫外線発光ダイオードから照射される紫外線の強度、処理対象物の表面における明るさ、及び処理対象物の表面温度を測定するセンサーが、前記発光部の近傍に配置され、このセンサーの計測値から、処理対象物に対する紫外線の照射強度、明るさ及び温度を一定の範囲内とするために必要な紫外線発光ダイオードに出力条件が算出され、電力供給部へ出力されるように構成されていることを特徴とする紫外線照射装置である請求項１に記載の液晶表示素子。

[請求項3] 前記紫外線照射装置における照射光強度が、１～４０ｍＷ／ｃｍ^{2}である請求項２に記載の液晶表示素子。

[請求項4] 前記紫外線照射装置を用いて紫外線を照射する際の処理対象物の表面温度が、１５～３０℃である請求項２又は記載の液晶表示素子。

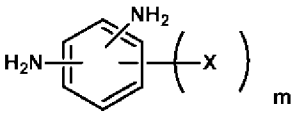
[請求項5] 前記紫外線照射装置を用いて紫外線を照射する際の紫外線を照射する時間が５～１２０秒である請求項２又は３に記載の液晶表示素子。

[請求項6] 前記液晶配向処理剤が、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、セルロース及びポリシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも１種の重合体を含む請求項１～５のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[請求項7] 前記液晶配向処理剤が、前記式［１－１］又は式［１－２］で示される側鎖構造を有するジアミンを含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸成分との反応で得られるポリイミド前駆体又は該ポリイミド前駆体をイミド化したポリイミドを含む請求項６に記載の液晶表示素子。

[請求項8] 前記式［１－１］又は式［１－２］で示される側鎖構造を有するジアミンが、下記の式［１ａ］で示される請求項７に記載の液晶表示素子。

[化3]

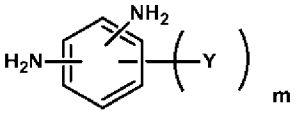


[1a]

（Ｘは前記式［１－１］又は式［１－２］を示し、ｍは１～４の整数を示す。）

[請求項9] 前記ジアミン成分が、下記の式［２］で示されるジアミンを含有する請求項７又は８に記載の液晶表示素子。

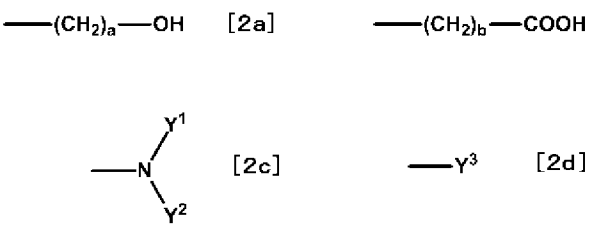
[化4]



[2]

（Ｙは下記の式［２ａ］～式［２ｄ］からなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基を示す。ｍは１～４の整数を示す。）

[化5]

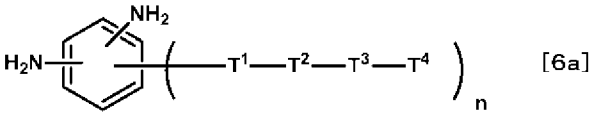


[2a] [2b] [2c] [2d]

（ａは０～４の整数を示す。ｂは０～４の整数を示す。Y^1、Y^2は独立して、炭素数１～１２の炭化水素基を示す。Y^3は炭素数１～５のアルキル基を示す。）

[請求項10] 前記ジアミン成分が、下記の式［６ａ］で示されるジアミンを含む請求項７～９のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[化6]

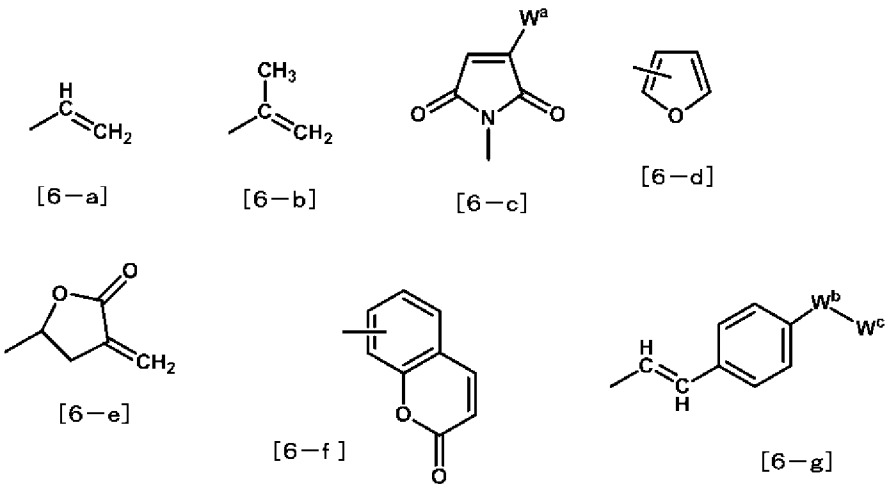


[6a]

（T^1は単結合、－Ｏ－、－ＮＨ－、－Ｎ（CH_3）－、－CH_2O－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮ（CH_3）－、－Ｎ（ＣＨ

$_3$）ＣＯ－、－ＣＯＯ－及び－ＯＣＯ－からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す。Ｔ^{2}は炭素数１～１８のアルキレン基、又はベンゼン環、シクロシクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも１種の環状基を有する炭素数６～２４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よい。Ｔ^{3}は単結合、－Ｏ－、－ＮＨ－、－Ｎ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮ（ＣＨ$_3$）－、－Ｎ（ＣＨ$_3$）ＣＯ－、－ＣＯＯ－及び－ＯＣＯ－からなる群から選ばれる少なくとも１種の結合基を示す。Ｔ^{4}は下記の式［６－ａ］～式［６－ｇ］からなる群から選ばれる少なくとも１種の構造を示す。）

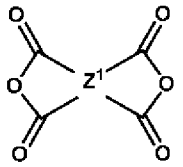
[化7]



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

[請求項11] 前記テトラカルボン酸成分が、下記の式［３］で示されるテトラカルボン酸を含む請求項７～１０のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

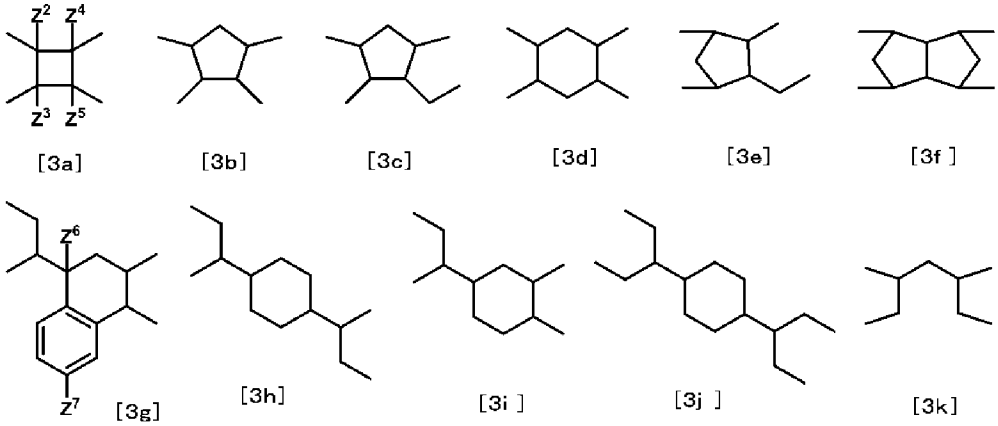
[化8]



[3]

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

[化9]



[3a] [3b] [3c] [3d] [3e] [3f]

[3g] [3h] [3i] [3j] [3k]

（Z^2～Z^5は独立して、水素原子、メチル基、塩素原子及びベンゼン環からなる群から選ばれる少なくとも１種を示す。Z^6、Z^7は独立して、水素原子又はメチル基を示す。）

[請求項12] 前記液晶配向処理剤が、下記の式［Ａ１］で示されるアルコキシシランを重縮合させて得られるポリシロキサン、又は、該式［Ａ１］で示されるアルコキシシランと、下記の式［Ａ２］若しくは式［Ａ３］で示されるアルコキシシランとを重縮合させて得られるポリシロキサンを含む請求項６に記載の液晶表示素子。

[化10]

$(A^1)_mSi(A^2)_n(OA^3)_p$ [A1]

（A^1は前記式［１－１］又は式［１－２］で示される構造を示す。

Ａ^{2}は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を示す。Ａ^{3}は、炭素数１～５のアルキル基を示す。ｍは１又は２の整数を示す。ｎは０～２の整数を示す。ｐは０～３の整数を示す。ただし、ｍ＋ｎ＋ｐは４である。）

[化11]

$(B^1)_mSi(B^2)_n(OB^3)_p$ [A2]

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

[化12]

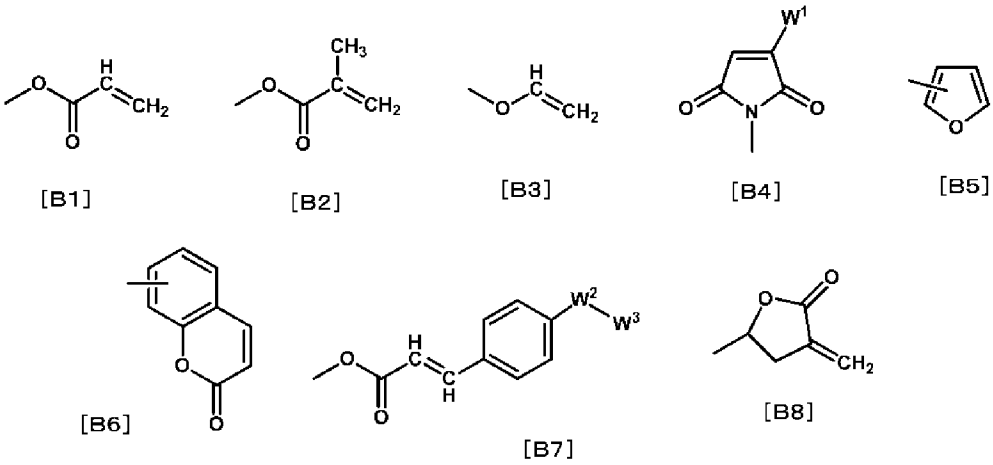
$(D^1)_nSi(OD^2)_{4-n}$ [A3]

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

[請求項13] 前記液晶配向処理剤が、光ラジカル発生剤、光酸発生剤及び光塩基発生剤からなる群から選ばれる少なくとも１種の発生剤を含む請求項１～１２のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[請求項14] 前記液晶配向処理剤が、下記の式［Ｂ１］～式［Ｂ８］からなる群から選ばれる少なくとも１つの構造を有する化合物を含む請求項１～１３のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[化13]

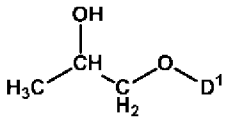


（W^1は水素原子又はベンゼン環を示す。W^2はベンゼン環、シクロヘキサン環及び複素環からなる群から選ばれる少なくとも１種の環状基を示す。W^3は炭素数１～１８のアルキル基、炭素数１～１８のフッ素含有アルキル基、炭素数１～１８のアルコキシル基及び炭素数１～１８のフッ素含有アルコキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種を示す。）

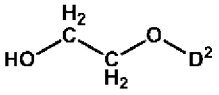
[請求項15] 前記液晶配向処理剤が、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基、シクロカーボネート基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基及び低級アルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有する化合物を含む請求項１～１４のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[請求項16] 前記液晶配向処理剤が、１－ヘキサノール、シクロヘキサノール、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン及び下記の式［Ｄ１］～式［Ｄ３］で示される溶媒からなる群から選ばれる少なくとも１種の溶媒を含む請求項１～１５のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

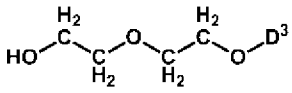
[化14]



[D1]



[D2]



[D3]

（D^1は炭素数１～３のアルキル基を示す。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。）

[請求項17] 前記液晶配向処理剤が、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン及びγ－ブチロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも１種の溶媒を含む請求項１～１６のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[請求項18] 前記液晶は、相転移温度が４０～１２０℃であり、屈折率異方性（Δｎ）が０．１５０～０．３５０であり、誘電率異方性（Δε）が－１～－１０である請求項１～１７のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[請求項19] 前記液晶組成物に含まれる重合性化合物が、多官能チオール化合物と、ウレタンアクリレート化合物若しくはウレタンメタクリレート化合物と、を含む請求項１～１８のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

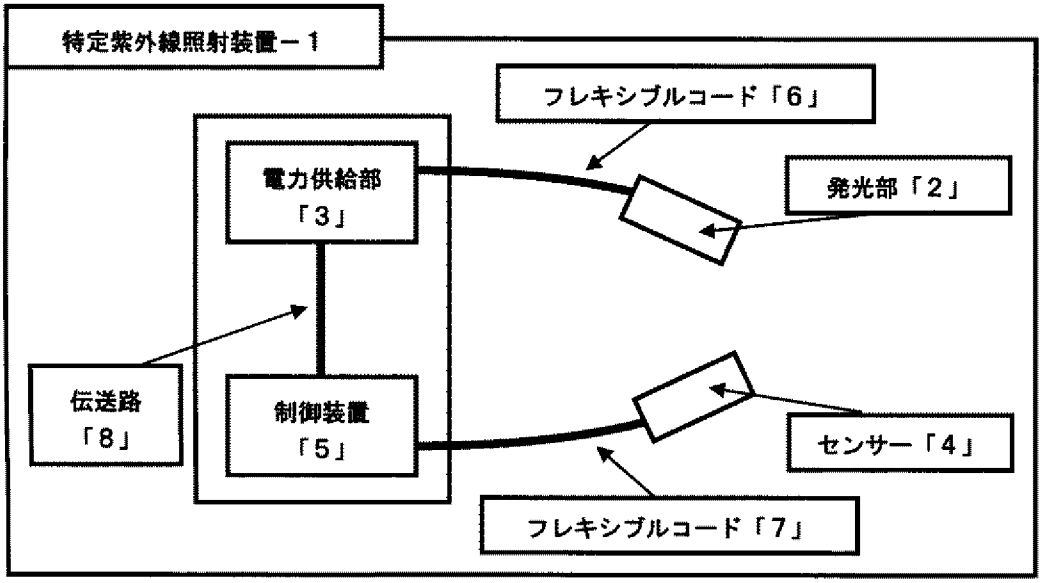
[請求項20] 前記液晶組成物が、有機リン酸化合物を含む請求項１～１９のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

[請求項21] 液晶層の厚みが、５～２０μｍである請求項１～２０のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

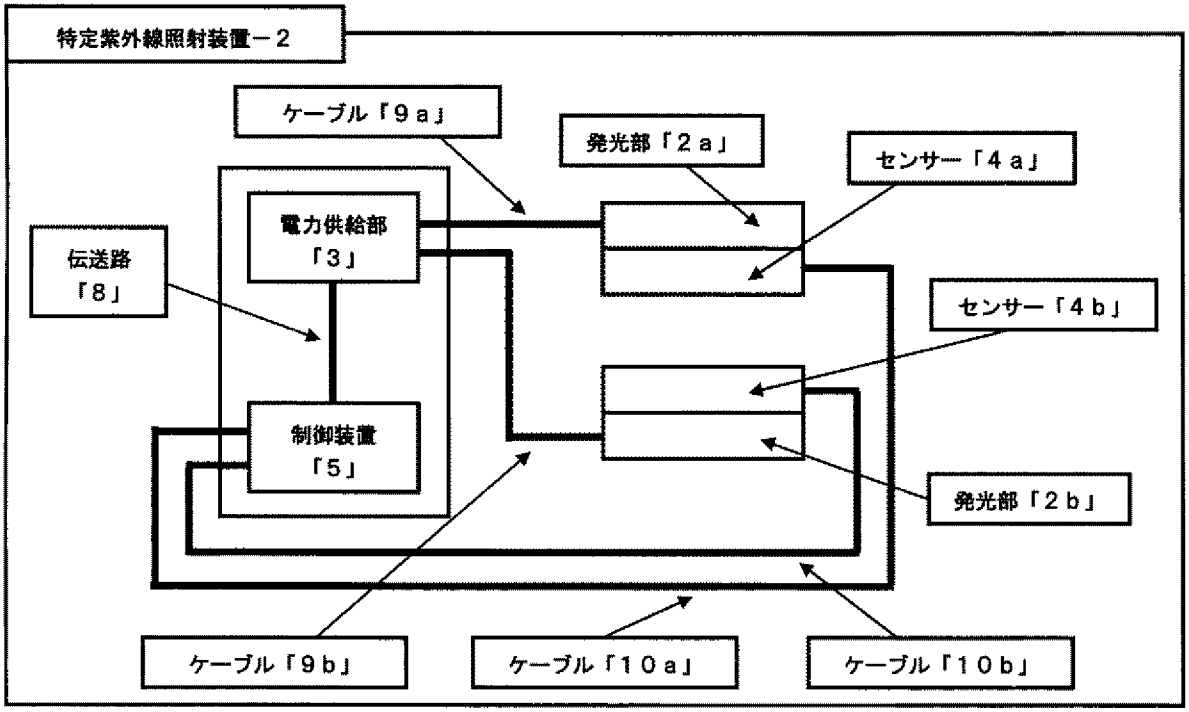
[請求項22] 前記液晶表示素子の基板が、ガラス基板又はプラスチック基板である請求項１～２１のいずれか一項に記載の液晶表示素子。

WO 2015/022980 PCT/JP2014/071404

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/071404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/1337(2006.01)i, *C08G73/10*(2006.01)i, *C08G77/04*(2006.01)i, *G02F1/1334*(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, C08G73/10, C08G77/04, G02F1/1334

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-255315 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 September 2003 (10.09.2003), paragraphs [0001], [0031], [0032], [0035], [0042], [0043], [0056] to [0060] (Family: none)	1-6,18,20-22 7-17 19
Y A	WO 2012/008464 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), claims 1 to 18; paragraphs [0093], [0094], [0114], [0129] to [0132], [0168] & CN 103097949 A & KR 10-2013-0128367 A & TW 201217433 A	7-11,14-17 19

☒ 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 31 October, 2014 (31.10.14)	Date of mailing of the international search report 11 November, 2014 (11.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/071404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2012/165354 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), claims 1 to 11; paragraphs [0007], [0008] & CN 103718091 A & KR 10-2014-0035959 A & TW 201313786 A	12 19
Y A	JP 2004-286984 A (Fujitsu Display Technologies Corp.), 14 October 2004 (14.10.2004), paragraphs [0037] to [0040]; fig. 1, 2 (Family: none)	13 19
E,X	WO 2014/171493 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 23 October 2014 (23.10.2014), claims 1 to 18; paragraphs [0162], [0163] (Family: none)	1-17,21,22

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７１４０４

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, C08G73/10(2006.01)i, C08G77/04(2006.01)i, G02F1/1334(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, C08G73/10, C08G77/04, 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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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）

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 Y A	JP 2003-255315 A（旭硝子株式会社）2003.09.10, 段落【０００１】,【００３１】,【００３２】,【００３５】,【００４２】,【００４３】,【００５６】－【００６０】 (ファミリーなし)	1-6,18,20-22 7-17 19
Y A	WO 2012/008464 A1（日産化学工業株式会社）2012.01.19, 請求項１－１８、段落【００９３】,【００９４】,【０１１４】,【０１２９】－【０１３２】,【０１６８】 & CN 103097949 A & KR 10-2013-0128367 A & TW 201217433 A	7-11,14-17 19

☑　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	国際調査報告の発送日
３１．１０．２０１４	１１．１１．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	磯野　光司	２Ｌ	３４１１
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２９３		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	WO 2012/165354 A1（日産化学工業株式会社）2012.12.06, 請求項１－１１、段落【０００７】,【０００８】 & CN 103718091 A & KR 10-2014-0035959 A & TW 201313786 A	12 19
Y A	JP 2004-286984 A（富士通ディスプレイテクノロジーズ株式会社） 2004.10.14, 段落【００３７】－【００４０】、図１，２ （ファミリーなし）	13 19
E,X	WO 2014/171493 A1（日産化学工業株式会社）2014.10.23, 請求項１－１８、段落【０１６２】,【０１６３】 （ファミリーなし）	1-17,21,22