

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5903890号
(P5903890)

(45) 発行日 平成28年4月13日 (2016. 4. 13)

(24) 登録日 平成28年3月25日 (2016. 3. 25)

(51) Int. Cl.

F I

GO2F 1/1337 (2006.01)
 GO2F 1/13 (2006.01)
 CO9K 19/12 (2006.01)
 CO9K 19/14 (2006.01)
 CO9K 19/20 (2006.01)

GO2F 1/1337 520
 GO2F 1/1337 525
 GO2F 1/13 500
 CO9K 19/12
 CO9K 19/14

請求項の数 35 (全 111 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-539335 (P2011-539335)
 (86) (22) 出願日 平成22年10月18日 (2010.10.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/068775
 (87) 国際公開番号 W02011/055643
 (87) 国際公開日 平成23年5月12日 (2011.5.12)
 審査請求日 平成25年8月2日 (2013.8.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-255891 (P2009-255891)
 (32) 優先日 平成21年11月9日 (2009.11.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 311002067
 JNC株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 (73) 特許権者 596032100
 JNC石油化学株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 (74) 代理人 100145816
 弁理士 鹿股 俊雄
 (74) 代理人 100147315
 弁理士 瀧本 十良三
 (72) 発明者 服部 憲和
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC
 石油化学株式会社市原研究所内

最終頁に続く

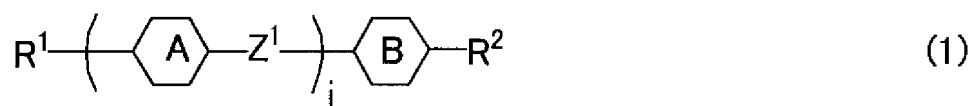
(54) 【発明の名称】 液晶表示素子、液晶組成物及び配向剤並びに液晶表示素子の製造方法及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一方の基板が透明な一对の基板からなり、該一对の基板間に挟持された透明電極、少なくとも反応性モノマーまたはオリゴマーを含む配向剤、および液晶層を備え、配向剤に含まれる反応性モノマーまたはオリゴマーを重合して配向層とし、液晶層が、第一成分として式(1)で表される液晶化合物の群から選択された少なくとも1つの液晶化合物を含有する液晶組成物である液晶表示素子。

【化97】



ここで、 R^1 および R^2 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数2から12のアルケニルであり；環Aおよび環Bは独立して、1,4-シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-6-メチル-1,4-フェニレン、2,6-ナフタレンジイル、または7,8-ジフルオロクロマン-2,6-ジイルであり、ここ

10

20

で、環 A および環 B の少なくとも 1 つは 2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-6-メチル-1, 4-フェニレン、または 7, 8-ジフルオロクロマン-2, 6-ジイルであり； Z^1 は独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、または $-CF_2O-$ であり；j は 1、2、または 3 である。

【請求項 2】

一対の基板がいずれも透明である請求項 1 記載の液晶表示素子。

【請求項 3】

液晶層を構成する液晶組成物の液晶分子の配向が基板面に対して垂直配向である請求項 1 または 2 に記載の液晶表示素子。

10

【請求項 4】

液晶層を構成する液晶組成物の液晶分子の配向が基板面に対して垂直配向であり、配向層により配向分割された複数の画素を有する請求項 1 から 3 のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項 5】

配向層を、所定の電圧で液晶分子が反応性モノマーまたはオリゴマーによって配向させ、その後紫外線照射により重合させて形成した請求項 1 から 4 のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 6】

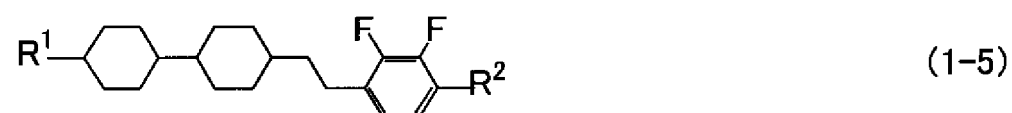
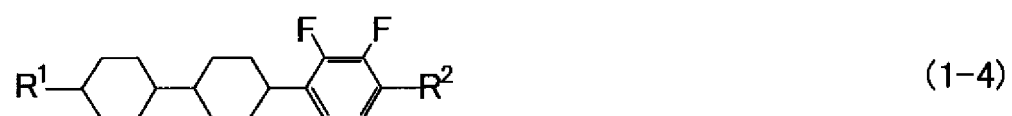
液晶組成物が、第一成分が式 (1-1) から式 (1-31) で表される液晶化合物の群から選択された少なくとも 1 つの液晶化合物である、請求項 1 に記載の液晶表示素子。

20

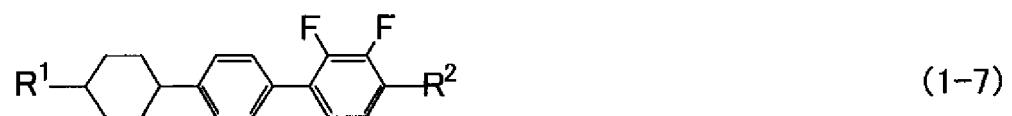
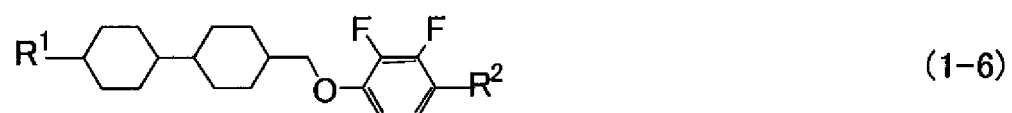
【化 9 8】



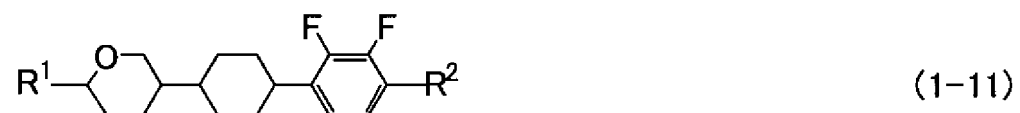
10



20



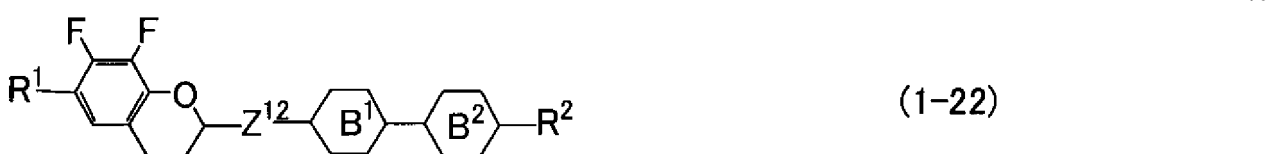
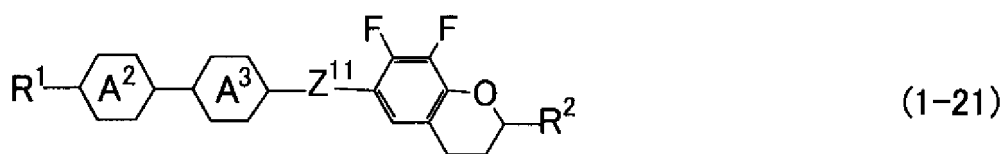
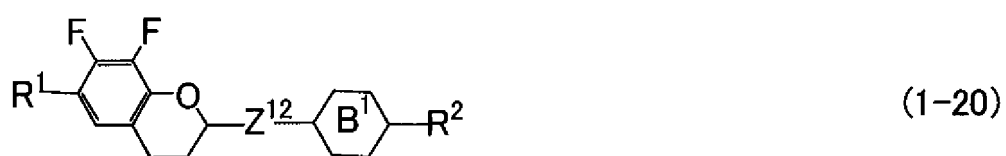
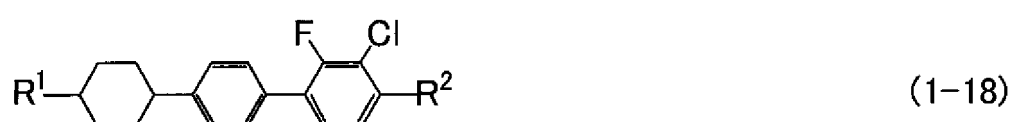
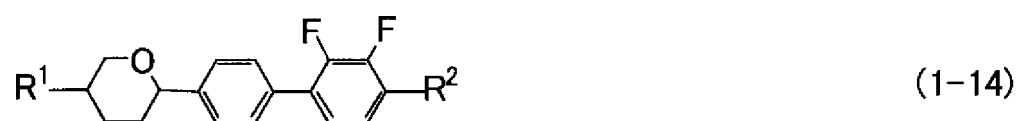
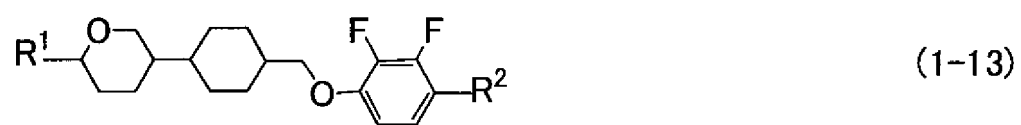
30



40



【化 9 9】



10

20

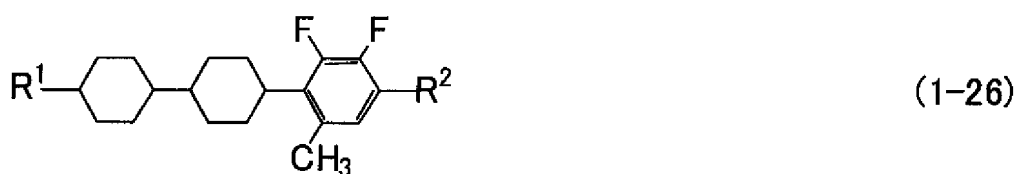
30

40

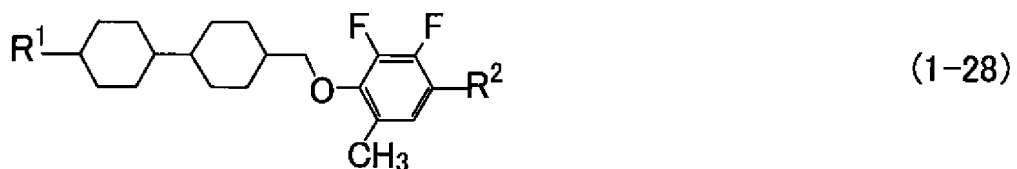
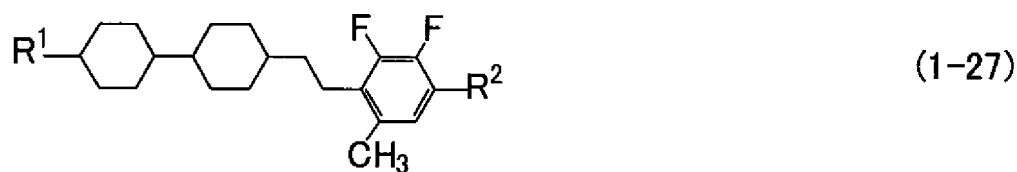
【化 1 0 0】



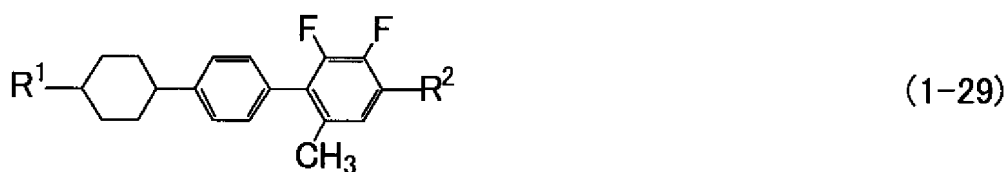
10



20



30



40



ここで、 R^1 および R^2 は独立して、炭素数 1 から 12 のアルキル、炭素数 1 から 12 のアルコキシ、炭素数 2 から 12 のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数 2 から 12 のアルケニルであり；環 A^1 、環 A^2 、環 A^3 、環 B^1 、および環 B^2 は独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは 1, 4-フェニレンであり； Z^{11} および Z^{12} は独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、または $-COO-$ である

50

。

【請求項 7】

液晶組成物が、第一成分が式(1-1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、請求項6記載の液晶表示素子。

【請求項 8】

液晶組成物が、第一成分が式(1-2)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、請求項6記載の液晶表示素子。

【請求項 9】

液晶組成物が、第一成分が式(1-4)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、請求項6記載の液晶表示素子。

10

【請求項 10】

液晶組成物が、第一成分が式(1-6)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、請求項6記載の液晶表示素子。

【請求項 11】

液晶組成物が、第一成分が式(1-7)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、請求項6記載の液晶表示素子。

【請求項 12】

液晶組成物が、第一成分が、式(1-1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(1-4)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、請求項6記載の液晶表示素子。

20

【請求項 13】

液晶組成物が、第一成分が、式(1-1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(1-7)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、請求項6記載の液晶表示素子。

【請求項 14】

液晶組成物が、第一成分が、式(1-2)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(1-4)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、請求項6記載の液晶表示素子。

【請求項 15】

液晶組成物が、第一成分が、式(1-2)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(1-7)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、請求項6記載の液晶表示素子。

30

【請求項 16】

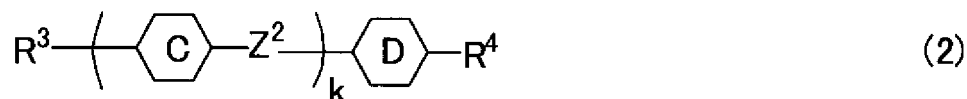
液晶組成物が、第一成分が、式(1-1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(1-12)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、請求項6記載の液晶表示素子。

【請求項 17】

液晶組成物が、第二成分として式(2)で表される液晶化合物をさらに含有した請求項1から4、および6から16のいずれかに記載の液晶表示素子。

【化101】

40



ここで、 R^3 および R^4 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数2から12のアルケニルであり；環Cおよび環Dは独立して、1,4-シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサシランジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、または2,6-ナフタレンジイルであり； Z^2 は独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、または $-CF_2O-$ であり； k は1、2、または3であ

50

る。

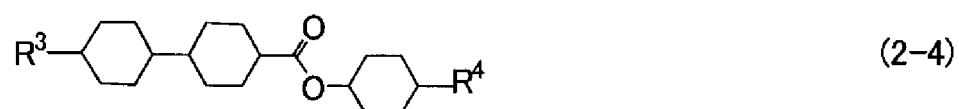
【請求項 18】

液晶組成物が、第二成分が式(2-1)から式(2-13)で表される液晶化合物の群から選択された少なくとも1つの液晶化合物である、請求項17に記載の液晶表示素子。

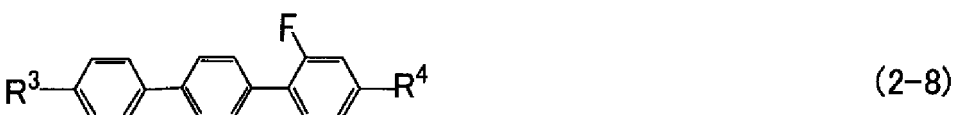
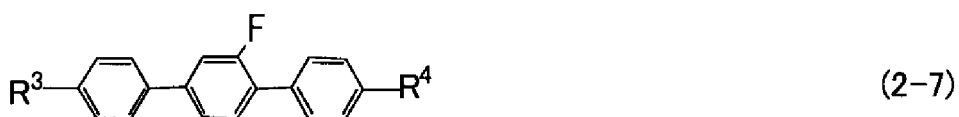
【化102】



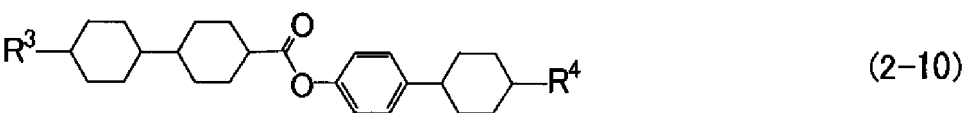
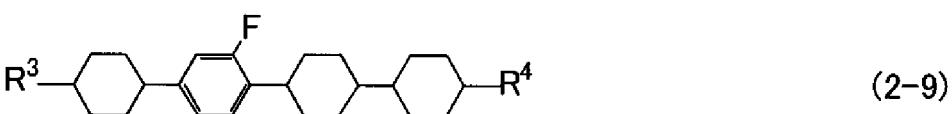
10



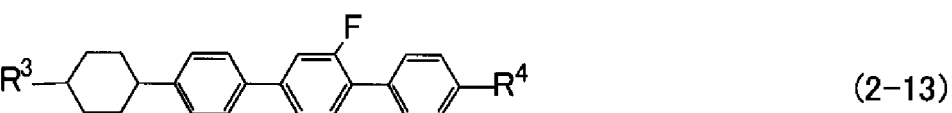
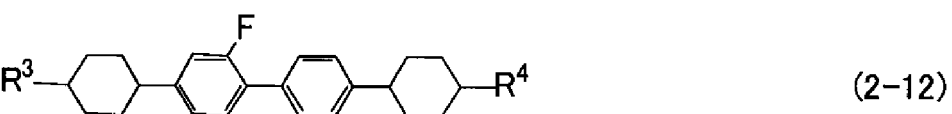
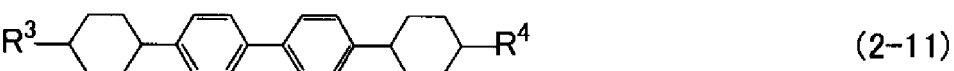
20



30



40



50

ここで、 R^3 および R^4 は独立して、炭素数 1 から 12 のアルキル、炭素数 1 から 12 のアルコキシ、炭素数 2 から 12 のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数 2 から 12 のアルケニルである。

【請求項 19】

液晶組成物が、第二成分が式 (2-1) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物である、請求項 18 記載の液晶表示素子。

【請求項 20】

液晶組成物が、第二成分が式 (2-7) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物である、請求項 18 記載の液晶表示素子。

【請求項 21】

液晶組成物が、第二成分が式 (2-8) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物である、請求項 18 記載の液晶表示素子。

【請求項 22】

液晶組成物が、第二成分が式 (2-13) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物である、請求項 18 記載の液晶表示素子。

【請求項 23】

液晶組成物が、第二成分が、式 (2-1) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物、および式 (2-5) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物の混合物である、請求項 18 記載の液晶表示素子。

【請求項 24】

液晶組成物が、第二成分が、式 (2-1) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物、および式 (2-7) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物の混合物である、請求項 18 記載の液晶表示素子。

【請求項 25】

液晶組成物が、第一成分の割合が 20 重量% から 80 重量% の範囲であり、第二成分の割合が 20 重量% から 80 重量% の範囲である、請求項 17 から 24 のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項 26】

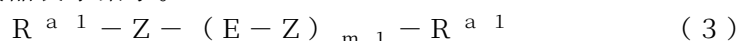
配向剤が、表面に異方性を発現させ、光照射により固定化させる表示素子用の配向剤であって、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミド、その前駆体であるポリアミック酸およびポリアミック酸誘導体から選択される少なくとも 1 つ (固形分 A) と、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマー (固形分 B) を含有し、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマー (固形分 B) の含有割合が配向剤固形分 (固形分 A + 固形分 B) を 100 重量% として 10 重量% 以上である請求項 1 から 4、および 6 から 25 のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項 27】

光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーの含有量が、20 重量% 以上である請求項 26 記載の液晶表示素子。

【請求項 28】

反応性モノマーが、式 (3) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物である光重合性モノマーである請求項 1 から 4、および 6 から 27 のいずれかに記載の液晶表示素子。



ここで、 R^{a1} は、独立に下記式 (3-1-1) から (3-1-6) で表される重合性基、水素、ハロゲン、シアノ、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ または炭素数 1 から 20 のアルキルであり、該アルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、任意の水素は、ハロゲンまたはシアノで置き換えられてもよく、 R^{a1} の少なくとも 1 つは、式 (3-1-1) から (3-1-6) で表される重合性基であり；環 E は、炭素

10

20

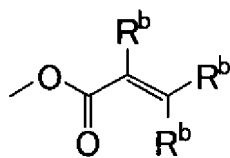
30

40

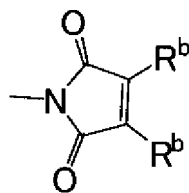
50

数 3 から 10 の飽和または不飽和の独立環、縮合環、またはスピロ環式の二価基であり、これらの環において、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、任意の水素は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、イソシアノ、イソチオシアナト、炭素数 1 から 4 のアルキルで 1 から 3 置換されたシリル、炭素数 1 から 10 の直鎖または分岐のアルキルまたは炭素数 1 から 10 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく、該アルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく；Z は、独立に単結合または炭素数 1 から 20 のアルキレンであり、該アルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-N(O)=N-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；m1 は 1 から 6 の整数である。m1 が 2 から 6 の整数であるとき、括弧内の複数の E-Z は同じであっても異なってもよい。

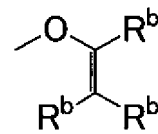
【化 1 2 5】



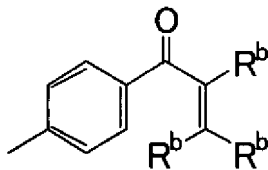
(3-1-1)



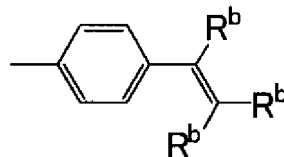
(3-1-2)



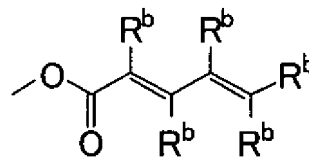
(3-1-3)



(3-1-4)



(3-1-5)



(3-1-6)

ここで、 R^b は水素、ハロゲン、 $-CF_3$ または炭素数 1 から 5 のアルキルである。

【請求項 2 9】

光重合性モノマーが式 (3) において R^{a1} が独立に、アクリレート、メタクリレート、スチレン、アクリルアミド、またはメタクリルアミドである請求項 2 8 記載の液晶表示素子。

【請求項 3 0】

配向剤または液晶層が、さらに開始剤や重合禁止剤を含有している、請求項 1 から 4、および 6 から 2 9 のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項 3 1】

反応性モノマーまたはオリゴマーが、光重合性モノマーまたはオリゴマー、または熱重合性モノマーまたはオリゴマーである、請求項 1 から 4、および 6 から 2 7 のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項 3 2】

光重合性モノマーを、1,000~100,000 mJ/cm² の紫外線照射により光重合化させる、請求項 2 8 または 2 9 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 3 3】

光重合性モノマーを、光重合化する前に、100~230℃の焼成温度により、50重量%以上が熱重合させずにモノマーのまま残存させる、請求項 3 2 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 3 4】

焼成温度が180~230℃である、請求項 3 3 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 3 5】

請求項 1 から 4、および 6 から 2 5 のいずれかに記載の液晶表示素子における液晶組成

10

20

30

40

50

物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示素子および液晶表示素子に用いられる液晶組成物並びに配向剤に関し、特に、液晶表示素子は配向剤に含まれる反応性モノマーまたはオリゴマーを重合して配向層とし、主として液晶プロジェクター、液晶テレビなどに好適なAM (active matrix) 液晶表示素子、液晶組成物及び配向剤並びに液晶表示素子の製造方法及びその使用に関する。

【背景技術】

10

【0002】

液晶表示素子において、液晶の動作モードに基づいた分類は、PC (phase change)、TN (twisted nematic)、ECB (electrically controlled birefringence)、IPS (in-plane switching)、VA (vertical alignment) などである。素子の駆動方式に基づいた分類は、PM (passive matrix) とAM (active matrix) である。PMはスタティック (static) とマルチプレックス (multiplex) などに分類され、AMはTFT (thin film transistor)、MIM (metal insulator metal) などに分類される。TFTの分類は非晶質シリコン (amorphous silicon) および多結晶シリコン (polycrystal silicon) である。後者は製造工程によって高温型と低温型とに分類される。光源に基づいた分類は、自然光を利用する反射型、バックライトを利用する透過型、そして自然光とバックライトの両方を利用する半透過型である。

20

【0003】

これらの素子には適切な特性を有するネマチック相を有する液晶組成物が使用され、良好な特性を有するAM素子を得るには、液晶組成物の一般的特性を向上させる必要がある。AM素子と液晶組成物の一般的特性における関連を下記の表1に示す。

【0004】

30

液晶組成物の一般的特性を、市販されているAM素子に基づいてさらに説明する。ネマチック相の温度範囲は、素子の使用できる温度範囲に関連し、ネマチック相の好ましい上限温度は70℃以上であり下限温度は-10℃以下である。液晶組成物の粘度及び回転粘度は素子の応答時間に関連するため動画を表示するためには短い応答時間が好ましく、したがって、液晶組成物の粘度は小さな方が好ましい。さらに低温度においても、粘度は小さい方がより好ましい。

【0005】

【表 1】

液晶組成物とAM素子における一般的特性

No	液晶組成物の一般的特性	AM素子の一般的特性
1	ネマチック相の温度範囲が広い	使用できる温度範囲が広い
2	粘度が小さい ¹⁾	応答時間が短い
3	光学異方性が適切である	コントラスト比が大きい
4	正または負に誘電率異方性が大きい	しきい値電圧が低く、消費電力が小さい コントラスト比が大きい
5	比抵抗が大きい	電圧保持率が大きく、コントラスト比が大きい
6	紫外線および熱に安定である	寿命が長い
7	不純物が少ない	表示不良が起こりにくい

1) 液晶セルに組成物を注入する時間が短縮できる

【0006】

液晶組成物の光学異方性は、素子のコントラスト比に関連するため、組成物の光学異方性 (Δn) と素子のセルギャップ (d) との積 ($\Delta n \times d$) は、コントラスト比を最大にするように設計される。適切な積の値は動作モードの種類に依存するが、VAモードでは $0.30 \mu\text{m}$ から $0.40 \mu\text{m}$ の範囲、IPSモードの素子では $0.20 \mu\text{m}$ から $0.30 \mu\text{m}$ の範囲である。この場合、小さなセルギャップの素子には大きな光学異方性を有する組成物が好ましい。液晶組成物の誘電率異方性の絶対値が大きいほど、素子における低いしきい値電圧、小さな消費電力と大きなコントラスト比に寄与する。したがって、絶対値の大きな誘電率異方性が好ましい。

【0007】

組成物における比抵抗は、大きいほど素子における大きな電圧保持率と大きなコントラスト比に寄与する。したがって、初期段階において室温だけでなく高温でも大きな比抵抗を有する組成物が好ましい。また、長時間使用したあとでも、室温及び高温で大きな比抵抗を有する組成物が好ましい。

【0008】

紫外線および熱に対する組成物の安定性は、液晶表示素子の寿命に関する。これらの安定性が高いとき、この素子の寿命は長い。このような特性は、液晶プロジェクター、液晶テレビなどに用いるAM素子に好ましい。

【0009】

TNモードを有するAM素子においては正の誘電率異方性を有する組成物が用いられる。一方、VAモードを有するAM素子においては負の誘電率異方性を有する組成物が用いられる。また、IPSモードを有するAM素子においては正または負の誘電率異方性を有する組成物が用いられる。高分子支持配向 (PSA) 技術を適用したAM素子においては正または負の誘電率異方性を有する組成物が用いられる。

【0010】

以上から、AM素子は、使用できる温度範囲が広く、応答時間が短く、コントラスト比が大きく、しきい値電圧が低く、電圧保持率が大きく、寿命が長い、等の特性を有するAM素子が望ましい。特に、応答時間は 1 ms でも短い方、さらに、ムラまたは焼き付きなどの表示不良が起こりにくいAM素子が望ましい。

【0011】

一方、液晶表示素子の技術の発展は、液晶表示素子の駆動方式や液晶表示素子の構造の改良のみならず、液晶表示素子に使用される構成部材の改良によっても達成されている。

液晶表示素子は、通常は、液晶層中の液晶組成物を特定の方向に配向させるための配向層を有する。配向層は、液晶表示素子の表示品位に係わる重要な要素の一つであり、液晶

10

20

30

40

50

表示素子の高品質化に伴って配向層の役割が年々重要になってきている。

【0012】

配向層は、配向剤より調製される。現在、主として用いられている配向剤は、ポリアミク酸または可溶性のポリイミドを有機溶媒に溶解させた溶液である。配向層は、このような溶液を基板に塗布した後、加熱等の手段により成膜することにより形成される。

【0013】

成膜された配向層は、レーヨンやコットンなどの布で特定の方向へ擦るラビング方法を施すことにより異方性が発現され、液晶が所定の方向へ配列するようになる。

しかしながら、ラビングによる配向制御の方法には以下に示す問題点がある。

【0014】

1) ラビング方法が機械的な手法であるため、液晶の初期配向状態を精密に調節しにくく、微細な領域においては、お互いに異なる配向方向を発現させにくい。

2) ラビング時に発生するスクラッチや傷は、歩留まり低下の原因となる。

3) 液晶表示装置に駆動電圧を印加して液晶分子の配向が完了した後に駆動電圧を切り、再度駆動電圧を印加した場合、液晶分子の最終配向状態が前回の駆動電圧印加時と異なる。そのため、駆動電圧を印加する度に液晶分子の最終配向状態が不規則に変化するため、液晶分子が最終配向状態になるまでに長い時間がかかる。従って、液晶の応答時間が長くなる。

4) VA方式の場合、単一方向の配向を用いることによって視野角が悪くなる。

【0015】

上述のラビング方法が有する問題を解決するために、特にVA表示素子にPSA (polymer sustained alignment) 技術を用いることによって応答速度とコントラストを改善する方法が提案されている。

【0016】

このPSA方式は高保持率を要求される液晶材料に反応性の高いモノマーを添加する必要がある(図2及び、特許文献1～5)。しかしながら、液晶材料へ反応性化合物を添加することは未反応のモノマーが液晶材料中に残留し液晶表示不良の原因ともなりうるものであった。

【0017】

一方、前記欠点を改善するものとして、反応性モノマーを配向剤に含有させ電圧を印加し、重合させる方法が提案されている(非特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】特開平10-186330号公報

【特許文献2】特開2003-307720号公報

【特許文献3】特開2004-131704号公報

【特許文献4】特開2006-133619号公報

【特許文献5】欧州特許出願公開1889894号明細書

【非特許文献】

【0019】

【非特許文献1】OPTICS EXPRESS, Vol. 17, No. 12, 10298-10303頁(2009年6月8日発行)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

上記非特許文献1に示された液晶表示装置の製造方法は、PSA技術による上記欠点を改善しようとするものと考えられるが、主として応答時間の短縮化に着目し、表示焼き付き、配向剤中の未反応モノマーの液晶層への溶け出し等、液晶表示素子としての他の必要

10

20

30

40

50

な特性については何ら考慮していないものである。

【0021】

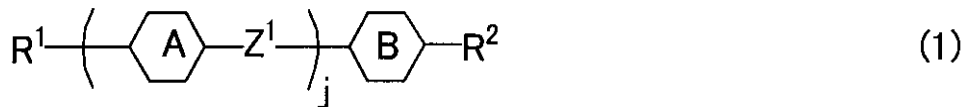
上述したように、液晶表示素子は、応答時間の短縮化のみならず、他の諸特性の向上も求められる。本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、反応性モノマーを配向剤に含有させ電圧を印加し、重合させてなる液晶表示素子において、特定の配向剤及び液晶組成物あるいは、それらの組み合わせとすることにより、上記諸特性、特に表示焼き付きが少なく、配向剤中の未反応モノマーの液晶層への溶け出しが少ない優れた液晶表示素子、液晶組成物及び配向剤並びに液晶表示素子の製造方法及びその使用を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0022】

上記課題を解決するために、本発明に係る液晶表示素子は、少なくとも一方の基板が透明な一对の基板からなり、該一对の基板間に挟持された透明電極、少なくとも反応性モノマーまたはオリゴマーを含む配向剤、および液晶層を備え、配向剤に含まれる反応性モノマーまたはオリゴマーを重合して配向層とし、液晶層が、第一成分として式(1)で表される液晶化合物の群から選択された少なくとも1つの液晶化合物を含有する液晶組成物である液晶表示素子。

【化97】



ここで、 R^1 および R^2 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数2から12のアルケニルであり；環Aおよび環Bは独立して、1,4-シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-6-メチル-1,4-フェニレン、2,6-ナフタレンジイル、または7,8-ジフルオロクロマン-2,6-ジイルであり、ここで、環Aおよび環Bの少なくとも1つは2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-6-メチル-1,4-フェニレン、または7,8-ジフルオロクロマン-2,6-ジイルであり； Z^1 は独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、または $-CF_2O-$ であり；jは1、2、または3である。

【発明の効果】

【0023】

本発明にかかる液晶表示素子は、表示焼き付きが少なく、配向剤中の未反応モノマーの液晶層への溶け出しが少ない優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明をVA素子に適用した原理を説明する図。

【図2】従来の液晶層中に反応性モノマーが含有されたVA素子を表す図。

【発明を実施するための形態】

【0025】

この明細書における用語の使い方は次のとおりである。本発明の配向剤は、重合開始前の反応性モノマーまたはオリゴマーを含有し、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミド、その前駆体であるポリアミック酸およびポリアミック酸誘導体からなる混合物であり、配向層は反応性モノマーまたはオリゴマーを重合してなり、液晶表示素子内にあって分子配向能を持つ層である。本発明の液晶組成物または本発明の

10

20

30

40

50

液晶表示素子をそれぞれ「組成物」または「素子」と略すことがある。本発明の液晶層は液晶表示素子内において液晶組成物からなる層である。液晶表示素子は液晶表示パネル、液晶表示モジュール、および液晶表示装置の総称である。「液晶性化合物」は、ネマチック相、スメクチック相などの液晶相を有する化合物または液晶相を有さないが組成物の成分として有用な化合物を意味する。この有用な化合物は例えば1, 4-シクロヘキシレンや1, 4-フェニレンのような六員環を含有し、棒状 (rod like) の分子構造を有する。

光学活性な化合物および式(1)の化合物以外の重合可能な化合物は組成物に添加されることがある。これらの化合物が液晶性化合物であったとしても、ここでは添加物として分類される。式(1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物を「化合物(1)」と略すことがある。「化合物(1)」は、式(1)で表される1つの化合物または2つ以上の化合物を意味する。他の式で表される化合物についても同様である。「任意の」は、位置だけでなく個数についても任意であることを示すが、個数が0である場合を含まない。

【0026】

ネマチック相の上限温度を「上限温度」と略すことがある。ネマチック相の下限温度を「下限温度」と略すことがある。「比抵抗が大きい」は、組成物が初期段階において室温だけでなくネマチック相の上限温度に近い温度でも大きな比抵抗を有し、そして長時間使用したあと室温だけでなくネマチック相の上限温度に近い温度でも大きな比抵抗を有することを意味する。「電圧保持率が大きい」は、素子が初期段階において室温だけでなく高い温度でも大きな電圧保持率を有し、そして長時間使用したあと室温だけでなくネマチック相の上限温度に近い温度でも大きな電圧保持率を有することを意味する。光学異方性などの特性を説明するときは、実施例に記載した方法で測定した値を用いる。組成物に供される第一成分などの各成分は、1つの化合物または2つ以上の化合物である。

【0027】

成分化合物の化学式において、 R^1 の記号を複数の化合物に用いた。これらのうちの任意の2つの化合物において、 R^1 の意味は同じであっても、異なってもよい。例えば、化合物(1)の R^1 がエチルであり、化合物(1-1)の R^1 がエチルであるケースがある。化合物(1)の R^1 がエチルであり、化合物(1-1)の R^1 がプロピルであるケースもある。このルールは、 R^2 、 Z^1 、などにも適用される。

【0028】

成分化合物の化学式において二価基である Z^1 、 Z^2 、 Z^{11} および Z^{12} は記述された定義の向きに限定されることはなく、例えば $-CH_2O-$ の場合は $-OCH_2-$ であっても良く、 $-COO-$ は $-OCO-$ であっても良く、 $-CF_2O-$ は $-OCF_2-$ であってもよい。

【0029】

成分化合物の化学式において二置換の環である環AからD、環 A^{11} から A^{15} は、記述された定義の向きに限定されることはなく、例えば2-フルオロ-1, 4-フェニレンの場合は3-フルオロ-1, 4-フェニレンオキシメチレンであってもよい。

【0030】

また、成分化合物の化学式において構造の繰り返しを意味するj、k、 j^1 、 k^1 、n、m、v、m1が2以上の値を持つ場合、複数の二価基や二置換の環を選択することが可能であるが、これらは同一であっても異なってもよい。

【0031】

例えば化合物(1)においてjが2のとき、環Aは2つの2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンであってもよいし、または1, 4-シクロヘキシレンと2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンの組み合わせでもよい。 Z^1 も同様に、例えば単結合と単結合が選択されてもよいし、単結合と $-COO-$ が選択されてもよい。

【0032】

本発明は、下記の項などである。

1. 少なくとも一方の基板が透明な一对の基板からなり、該一对の基板間に挟持された透明電極、少なくとも反応性モノマーまたはオリゴマーを含む配向剤、および液晶層を備え、配向剤に含まれる反応性モノマーまたはオリゴマーを重合して配向層とし、液晶層が少なくとも1つのフッ素原子を含むハロゲン原子で二置換されたベンゼン環を少なくとも1つ分子中に有する化合物を含んでなる液晶組成物である液晶表示素子。

【0033】

2. 一对の基板がいずれも透明である項1記載の液晶表示素子。

【0034】

3. 液晶層を構成する液晶組成物の液晶分子の配向が基板面に対して垂直配向である項1または2に記載の液晶表示素子。

10

【0035】

4. 液晶層を構成する液晶組成物の液晶分子の配向が基板面に対して垂直配向であり、配向層により配向分割された複数の画素を有する項1から3のいずれかに記載の液晶表示素子。

【0036】

5. 配向層が、所定の電圧で液晶分子が反応性モノマーまたはオリゴマーによって配向され、その後紫外線照射により重合されることにより形成した項1から4のいずれかに記載の液晶表示素子。

【0037】

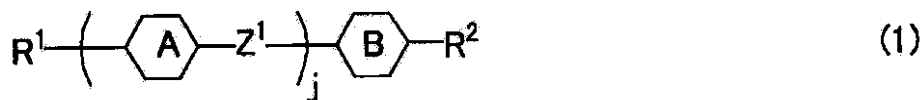
6. 液晶層が、誘電率異方性が負の液晶化合物で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物を含んでなる液晶組成物を含有する項1から5のいずれかに記載の液晶表示素子。

20

【0038】

7. 液晶組成物が、第一成分として式(1)で表される液晶化合物の群から選択された少なくとも1つの液晶化合物を含有する項6記載の液晶表示素子。

【化1】



30

ここで、 R^1 および R^2 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数2から12のアルケニルであり；環Aおよび環Bは独立して、1,4-シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-6-メチル-1,4-フェニレン、2,6-ナフタレンジイル、または7,8-ジフルオロクロマン-2,6-ジイルであり、ここで、環Aおよび環Bの少なくとも1つは2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-6-メチル-1,4-フェニレン、または7,8-ジフルオロクロマン-2,6-ジイルであり； Z^1 は独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、または $-CF_2O-$ であり；jは1、2、または3である。

40

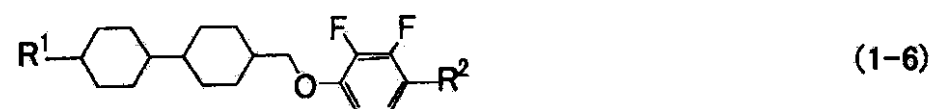
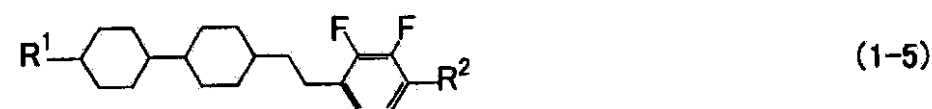
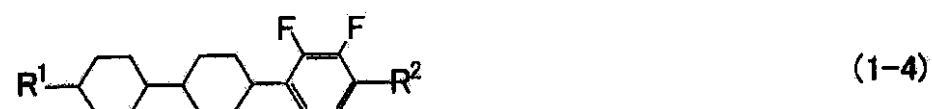
【0039】

8. 液晶組成物が、第一成分が式(1-1)から式(1-31)で表される液晶化合物の群から選択された少なくとも1つの液晶化合物である、項7に記載の液晶表示素子。

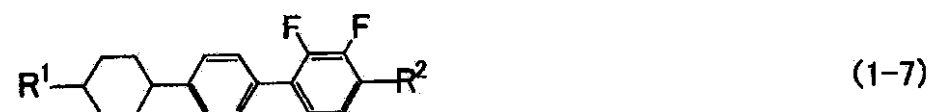
【化 2】



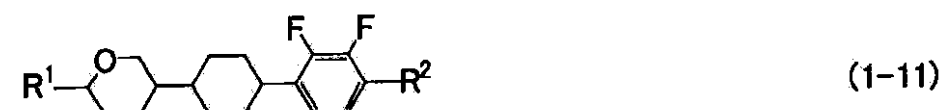
10



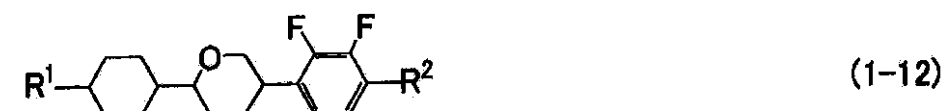
20



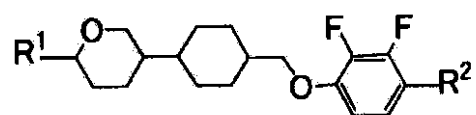
30



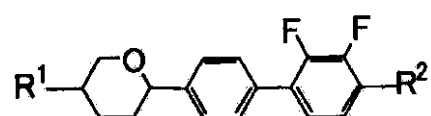
40



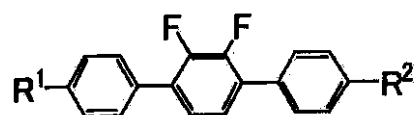
【化 3】



(1-13)

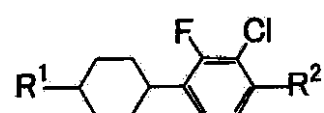


(1-14)

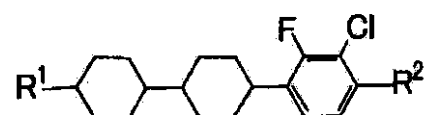


(1-15)

10

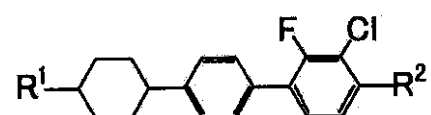


(1-16)

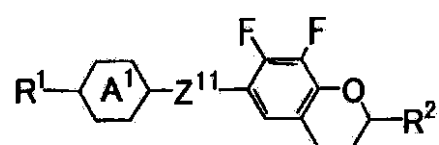


(1-17)

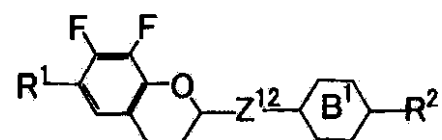
20



(1-18)

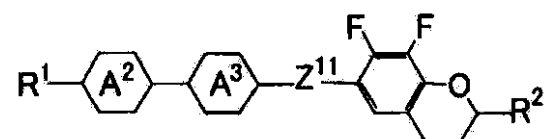


(1-19)

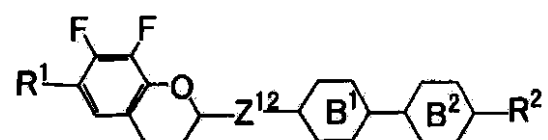


(1-20)

30



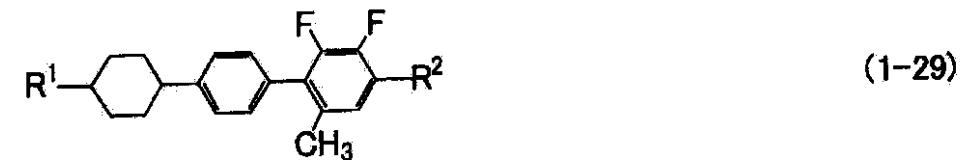
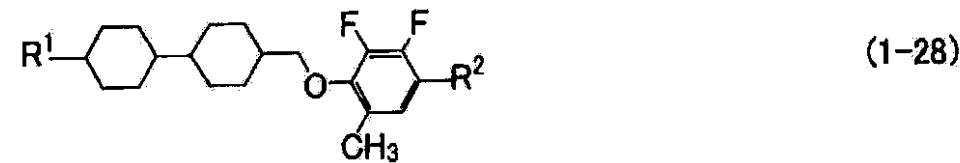
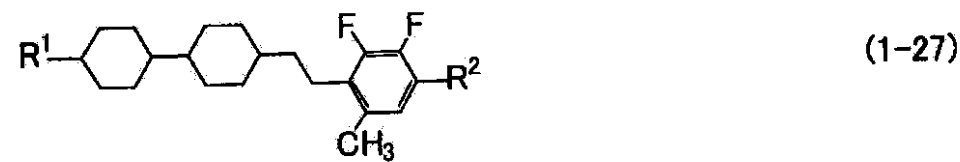
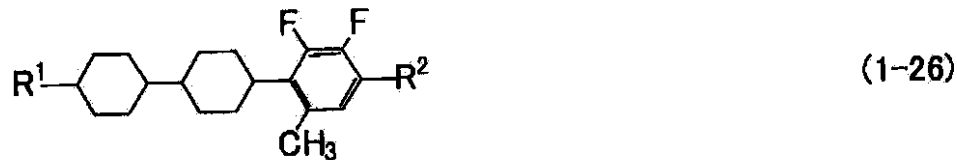
(1-21)



(1-22)

40

【化 4】



ここで、 R^1 および R^2 は独立して、炭素数 1 から 12 のアルキル、炭素数 1 から 12 のアルコキシ、炭素数 2 から 12 のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数 2 から 12 のアルケニルであり；環 A^1 、環 A^2 、環 A^3 、環 B^1 、および環 B^2 は独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは 1, 4-フェニレンであり； Z^{11} および Z^{12} は独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、または $-COO-$ である。

10

20

30

40

50

【0040】

9. 液晶組成物が、第一成分が式(1-1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、項8記載の液晶表示素子。

【0041】

10. 液晶組成物が、第一成分が式(1-2)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、項8記載の液晶表示素子。

【0042】

11. 液晶組成物が、第一成分が式(1-4)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、項8記載の液晶表示素子。

【0043】

12. 液晶組成物が、第一成分が式(1-6)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、項8記載の液晶表示素子。

【0044】

13. 液晶組成物が、第一成分が式(1-7)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、項8記載の液晶表示素子。

【0045】

14. 液晶組成物が、第一成分が、式(1-1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(1-4)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、項8記載の液晶表示素子。

【0046】

15. 液晶組成物が、第一成分が、式(1-1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(1-7)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、項8記載の液晶表示素子。

【0047】

16. 液晶組成物が、第一成分が、式(1-2)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(1-4)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、項8記載の液晶表示素子。

【0048】

17. 液晶組成物が、第一成分が、式(1-2)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(1-7)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、項8記載の液晶表示素子。

【0049】

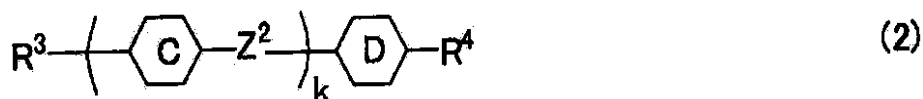
18. 液晶組成物が、第一成分が、式(1-1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(1-12)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、項8記載の液晶表示素子。

【0050】

19. 液晶組成物が、第二成分として式(2)で表される液晶化合物をさらに含有した項7から18のいずれかに記載の液晶表示素子。

【0051】

【化5】



ここで、 R^3 および R^4 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数2から12のアルケニルであり；環Cおよび環Dは独立して、1,4-シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキササンジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、または2,6-ナフタレンジイルであり； Z^2 は独立して単結合、 $-(CH_2)_2$

10

20

30

40

50

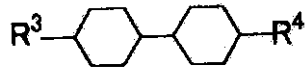
一、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{CF}_2\text{O}-$ であり； k は1、2、または3である。

【0052】

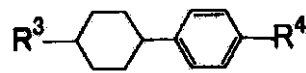
20. 液晶組成物が、第二成分が式(2-1)から式(2-13)で表される液晶化合物の群から選択された少なくとも1つの液晶化合物である、項19に記載の液晶表示素子。

【0053】

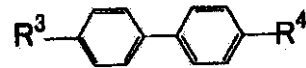
【化 6】



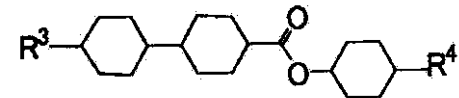
(2-1)



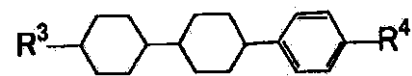
(2-2)



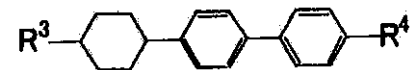
(2-3)



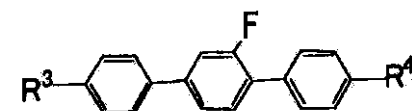
(2-4)



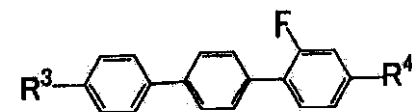
(2-5)



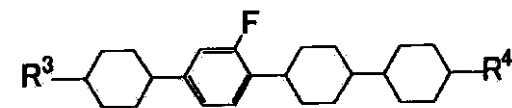
(2-6)



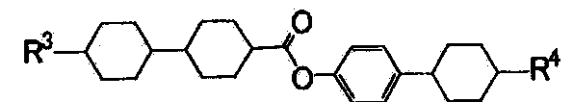
(2-7)



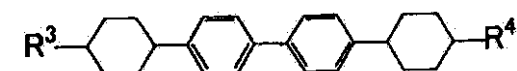
(2-8)



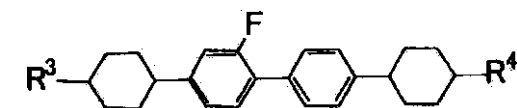
(2-9)



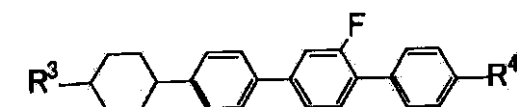
(2-10)



(2-11)



(2-12)



(2-13)

ここで、 R^3 および R^4 は独立して、炭素数 1 から 12 のアルキル、炭素数 1 から 12 のアルコキシ、炭素数 2 から 12 のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数 2 から 12 のアルケニルである。

【0054】

21. 液晶組成物が、第二成分が式 (2-1) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物である、項 20 記載の液晶表示素子。

10

20

30

40

50

【0055】

22. 液晶組成物が、第二成分が式(2-7)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、項20記載の液晶表示素子。

【0056】

23. 液晶組成物が、第二成分が式(2-8)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、項20記載の液晶表示素子。

【0057】

24. 液晶組成物が、第二成分が式(2-13)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、項20記載の液晶表示素子。

【0058】

25. 液晶組成物が、第二成分が、式(2-1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(2-5)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、項20記載の液晶表示素子。

【0059】

26. 液晶組成物が、第二成分が、式(2-1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物、および式(2-7)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物の混合物である、項20記載の液晶表示素子。

【0060】

27. 液晶組成物が、第一成分の割合が20重量%から80重量%の範囲であり、第二成分の割合が20重量%から80重量%の範囲である、項19から26のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

【0061】

28. 配向剤が、表面に異方性を発現させ、光照射により固定化させる表示素子用の配向剤であって、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミド、その前駆体であるポリアミック酸およびポリアミック酸誘導体から選択される少なくとも1つ(固形分A)と、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマー(固形分B)を含有し、光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマー(固形分B)の含有割合が配向剤固形分(固形分A+固形分B)を100重量%として10重量%以上である項1から27のいずれかに記載の液晶表示素子。

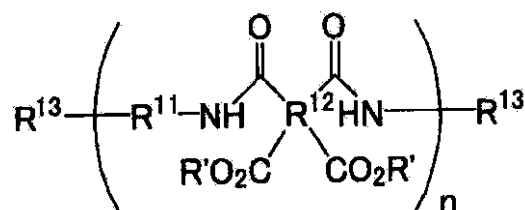
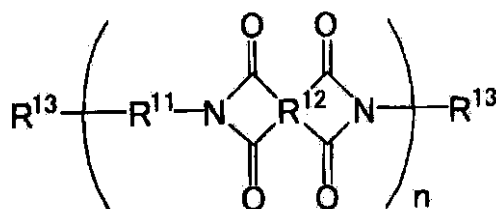
【0062】

29. 光重合性モノマーおよび/または光重合性オリゴマーの含有量が、20%重量%以上である項28記載の液晶表示素子。

【0063】

30. 配向剤が、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の組合せから成るポリイミドまたはその前駆体であるポリアミック酸が、以下の構造(I)または(II)で表される、項28に記載の液晶表示素子に用いられる配向剤。

【化7】



ここで、nは10以上の整数であり； R^{11} は2価の有機基であり； R^{12} は4価の有機

10

20

30

40

50

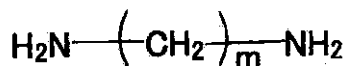
基であり、これらは構成単位ごとに異なっていても良く； R^{1-3} は 1 価の有機基であり； R' は独立して水素または炭素数 1 から 4 のアルキルである。

【0064】

31. 配向剤が、ジアミンが、式 (III-1) から式 (III-14) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つのジアミン、またはこの (これらの) ジアミンとその他のジアミンとの混合物である、項 30 に記載の配向剤。

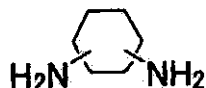
【0065】

【化 8】

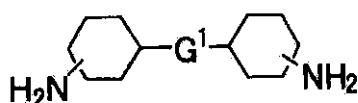


(III-1)

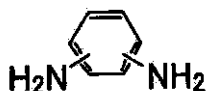
10



(III-2)

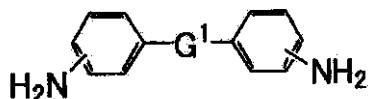


(III-3)

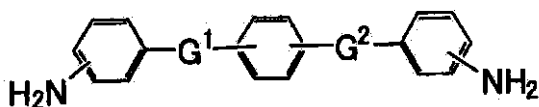


(III-4)

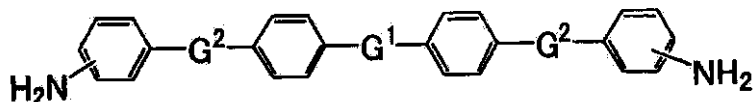
20



(III-5)



(III-6)



(III-7)

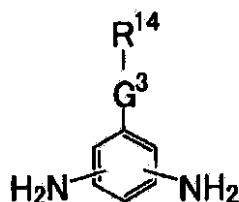
30

ここで、 m は独立して 1 から 12 の整数であり； G^1 は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、または $-S-(CH_2)_m-S-$ であり； G^2 は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ または炭素数 1 から 3 のアルキレンであり；シクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の水素は、フッ素または $-CH_3$ で置き換えられていてもよく、そして、シクロヘキサン環またはベンゼン環に対する NH_2 基の結合位置は、 G^1 または G^2 の結合位置を除く任意の位置である。

【0066】

40

【化 9】



(III-8)

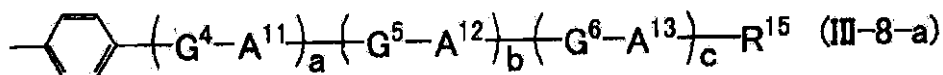
ここで、式 (III-8) において G^3 は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ または $-(CH_2)_m-$ であり、 m は 1 から 12 の整数であり； R^{1-4} は炭素数 3 から 20 のアルキル、フェニル基または式 (III-8-a) で表される

50

基であり、このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置き換えられてもよく、このフェニルの水素は、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCHF}_2$ または $-\text{OCF}_3$ で置き換えられてもよく；ベンゼン環への NH_2 基の結合位置は任意である。

【0067】

【化10】



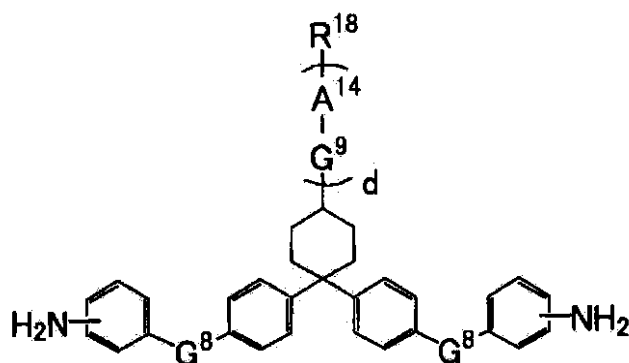
10

ここで、 R^{15} は水素、フッ素、炭素数1から20のアルキル、炭素数1から20のフッ素置換アルキル、炭素数1から20のアルコキシ、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCHF}_2$ または $-\text{OCF}_3$ であり； G^4 、 G^5 および G^6 は結合基であって、これらは独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または炭素数1から12のアルキレンであり； A^{11} 、 A^{12} および A^{13} は環であって、これらは独立して1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイルまたはアントラセン-9,10-ジイルであり、すべての環において、任意の水素はフッ素または $-\text{CH}_3$ で置き換えられてもよく；a、bおよびcは独立して0から2の整数であり、これらの合計は1から5であり、a、bまたはcが2であるとき、2つの結合基は同じであっても異なってもよく、そして2つの環は同じであっても異なってもよい。

20

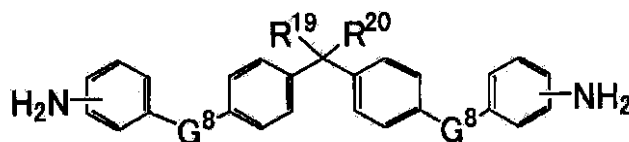
【0068】

【化11】



(III-9)

30



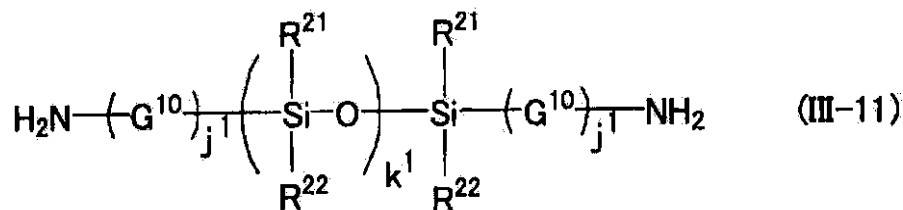
(III-10)

40

ここで、式(III-9)および式(III-10)において、 R^{18} は水素または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおける任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置き換えられてもよく； R^{19} は炭素数6から22のアルキルであり； R^{20} は水素または炭素数1から22のアルキルであり； G^8 は $-\text{O}-$ または炭素数1から6のアルキレンであり； A^{14} は1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンであり； G^9 は単結合または炭素数1から3のアルキレンであり；dは0または1であり；ベンゼン環へのアミノ基の結合位置は任意である。

【0069】

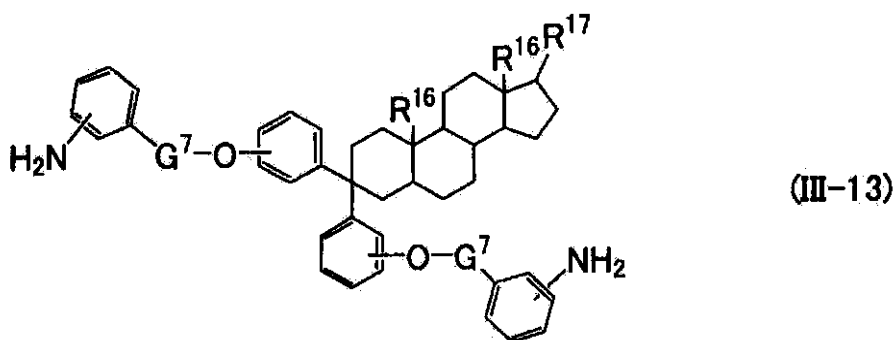
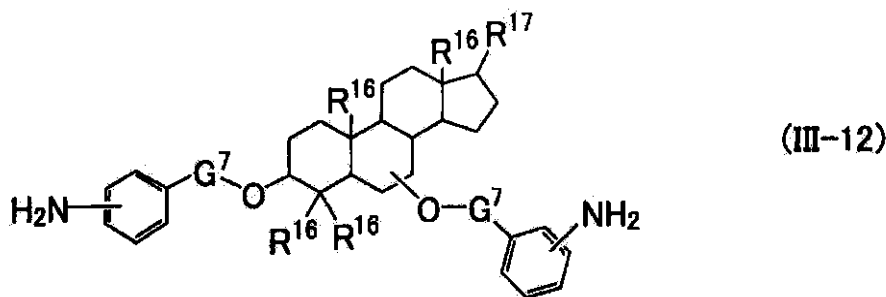
【化 1 2】



ここで、式 (III-11) において R^{21} および R^{22} は独立して炭素数 1 から 3 のアルキルまたはフェニルであり； G^{10} はメチレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり； j^1 は 1 から 6 の整数であり； k^1 は 1 から 10 の整数である。

【0070】

【化 1 3】



ここで、式 (III-12) および式 (III-13) において、 R^{16} は独立して水素または $-\text{CH}_3$ であり； R^{17} は独立して水素、炭素数 1 から 20 のアルキル、または炭素数 2 から 20 のアルケニルであり； G^7 は独立して単結合、 $-\text{CO}-$ または $-\text{CH}_2-$ であり；式 (III-13) におけるベンゼン環の 1 つの水素は、炭素数 1 から 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよく；そして、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その結合位置が任意である。

【0071】

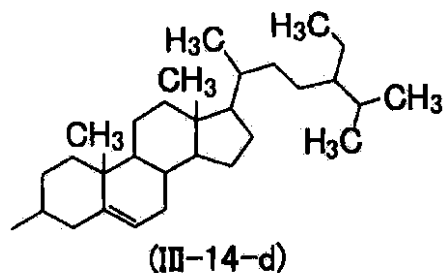
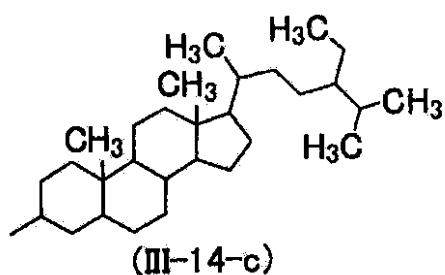
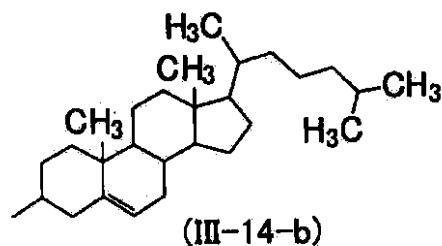
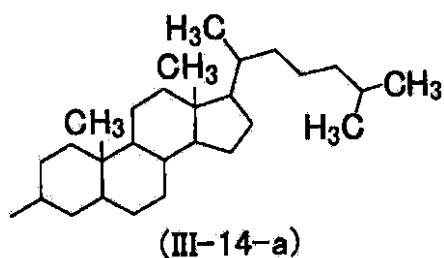
【化 1 4】



ここで、式 (III-14) において G^{3a} は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ または $-(\text{CH}_2)_m-$ であり、 m は 1 から 12 の整数であり； R^{4a} は式 (III-14-a) から式 (III-14-d) のいずれか一つで表される基である。

【 0 0 7 2 】

【 化 1 5 】



10

【 0 0 7 3 】

32. 配向剤が、ジアミンが式 (III-1) から式 (III-11) で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である項31に記載の配向剤。

20

【 0 0 7 4 】

33. 配向剤が、ジアミンが式 (III-12) から式 (III-14) で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である項31に記載の配向剤。

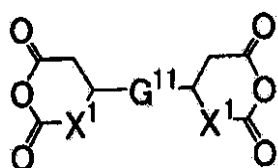
【 0 0 7 5 】

34. 配向剤が、式 (I) または (II) において、テトラカルボン酸二無水物の残基が下記式 (IV-1) から (IV-12) のそれぞれで表される化合物の群から選択される少なくとも1つのテトラカルボン酸二無水物、またはこの(これらの)テトラカルボン酸二無水物とその他のテトラカルボン酸二無水物との混合物である、項30に記載の配向剤。

30

【 0 0 7 6 】

【 化 1 6 】



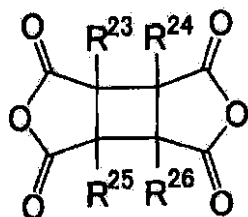
(IV-1)

ここで、式 (IV-1) において G^{11} は単結合、炭素数1から12のアルキレン、1,4-フェニレン、または1,4-シクロヘキシレンであり； X^1 はそれぞれ独立して単結合または $-CH_2-$ である。

40

【 0 0 7 7 】

【 化 1 7 】



(IV-2)

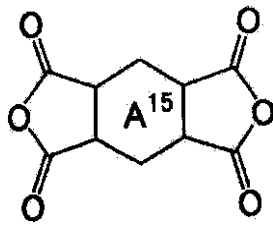
ここで、式 (IV-2) において R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} は独立して水素

50

、メチル、エチル、またはフェニルである。

【0078】

【化18】



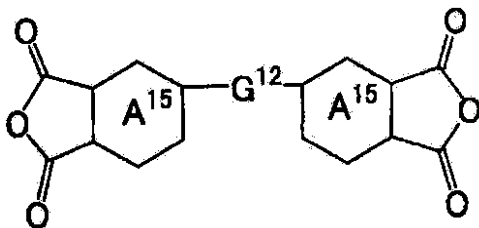
(IV-3)

10

ここで、式(IV-3)において環A¹⁵はシクロヘキサン環、またはベンゼン環である。

【0079】

【化19】



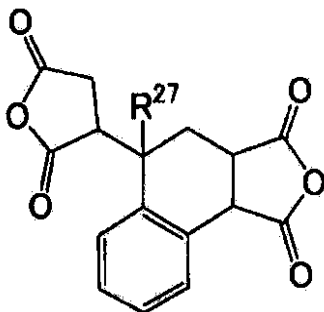
(IV-4)

20

ここで、式(IV-4)においてG¹²は単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-O-、-COO-、-S-、-C(CH₃)₂-、-SOO-、または-C(CF₃)₂-であり；環A¹⁵はそれぞれ独立してシクロヘキサン環もしくはベンゼン環である。

【0080】

【化20】



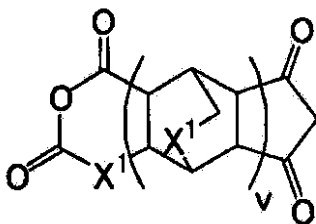
(IV-5)

30

ここで、式(IV-5)においてR²⁷は水素、またはメチルである。

【0081】

【化21】



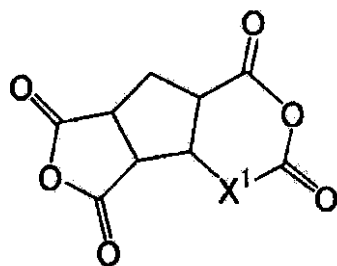
(IV-6)

40

ここで、式(IV-6)においてX¹はそれぞれ独立して単結合または-CH₂-であり；vは1または2である。

【0082】

【化 2 2】



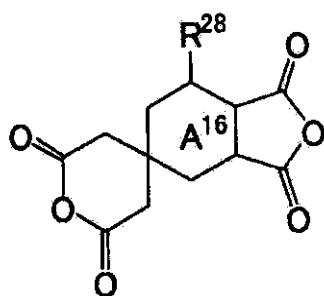
(IV-7)

ここで、式 (IV-7) において X^1 は単結合または $-CH_2-$ である。

10

【0083】

【化 2 3】



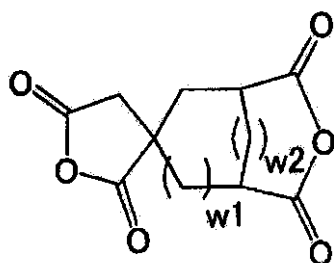
(IV-8)

20

ここで、式 (IV-8) において R^{28} は水素、メチル、エチル、またはフェニルであり；環 A^{16} はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環である。

【0084】

【化 2 4】



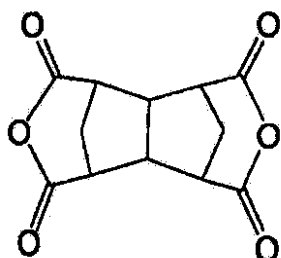
(IV-9)

30

ここで、式 (IV-9) において $w1$ および $w2$ は 0 もしくは 1 である。

【0085】

【化 2 5】

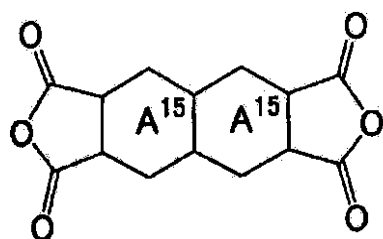


(IV-10)

40

【0086】

【化 2 6】



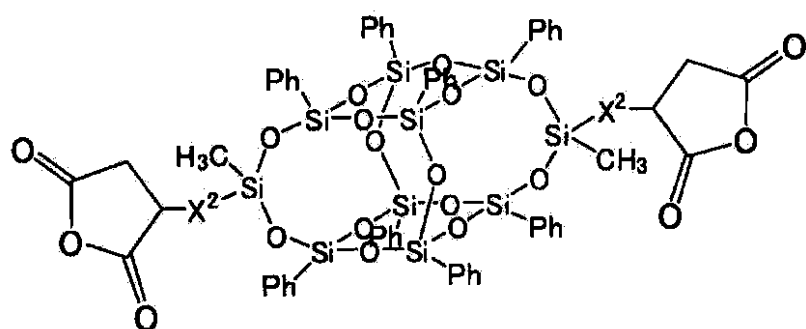
(IV-11)

ここで、式 (IV-11) において環 A¹⁵ はそれぞれ独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。

10

【0087】

【化 2 7】



(IV-12)

20

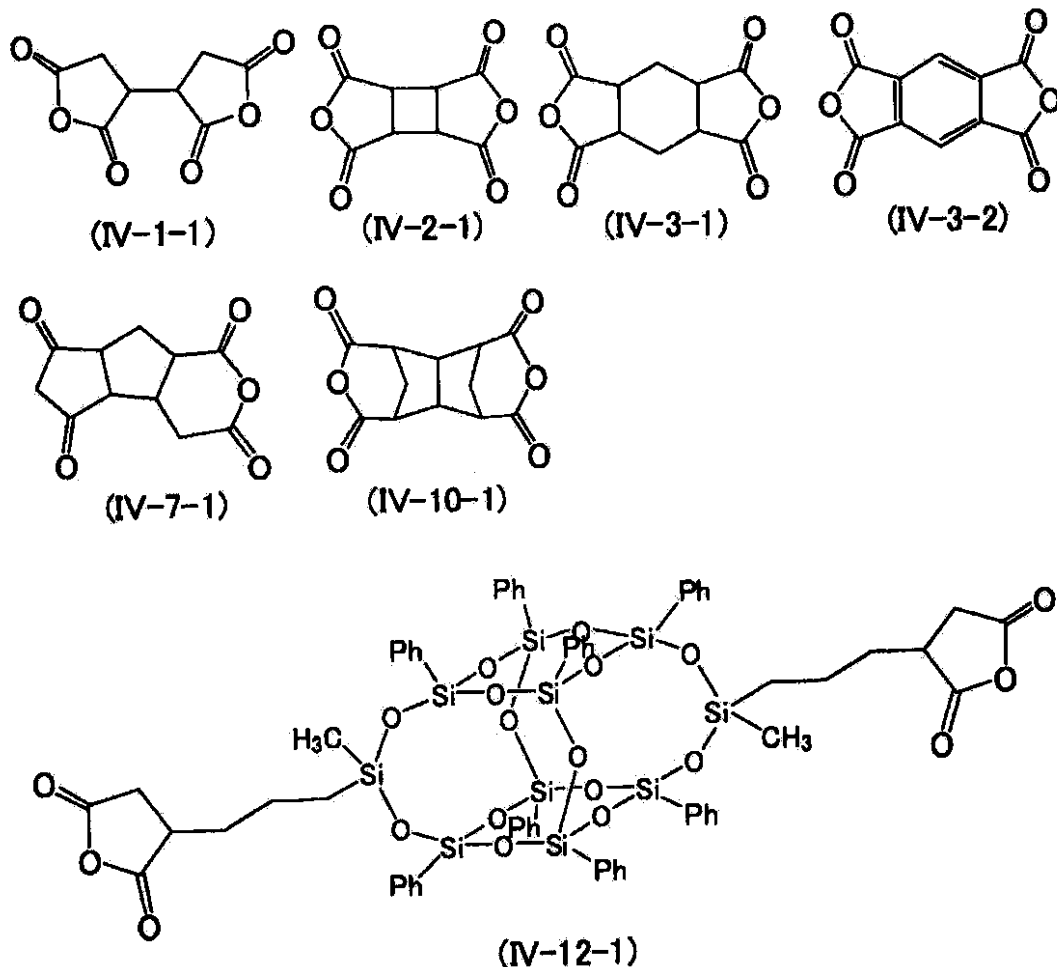
ここで、式 (IV-12) において X² は独立して炭素数 2 から 6 のアルキルである。

【0088】

35. 配向剤が、式 (I) または式 (II) において、テトラカルボン酸二無水物の残基が以下の式 (IV-1-1) から (IV-12-1) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物である項 30 に記載の配向剤。

【0089】

【化 28】



【0090】

36. 反応性モノマーが、式(3)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である光重合性モノマーである項6から29のいずれかに記載の液晶表示素子。



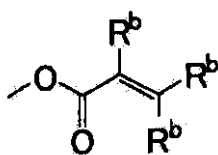
【0091】

ここで、 R^{a1} は、独立に下記式(3-1-1)から(3-1-6)で表される重合性基、水素、ハロゲン、シアノ、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ または炭素数1から20のアルキルであり、該アルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、任意の水素は、ハロゲンまたはシアノで置き換えられてもよく、 R^{a1} の少なくとも1つは、式(3-1-1)から(3-1-6)で表される重合性基であり；環Eは、炭素数3から10の飽和または不飽和の独立環、縮合環、またはスピロ環式の二価基であり、これらの環において、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、任意の水素は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、イソシアノ、イソチオシアナト、炭素数1から4のアルキルで1から3置換されたシリル、炭素数1から10の直鎖または分岐のアルキルまたは炭素数1から10のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく、該アルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく；Zは、独立に単結合または炭素数1から20のアルキレンであり、該アルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$

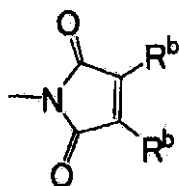
、 $-N=N-$ 、 $-N(O)=N-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく； m_1 は1から6の整数である。 m_1 が2から6の整数であるとき、括弧内の複数のE-Zは同じであっても異なってもよい。

【0092】

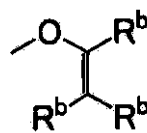
【化29】



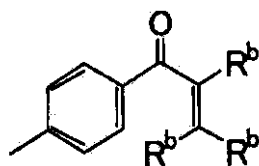
(3-1-1)



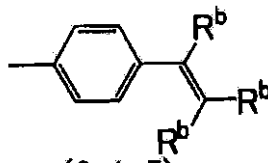
(3-1-2)



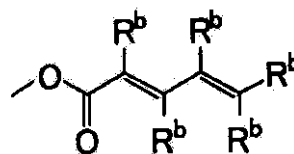
(3-1-3)



(3-1-4)



(3-1-5)



(3-1-6)

ここで、 R^b は水素、ハロゲン、 $-CF_3$ または炭素数1から5のアルキルである。

【0093】

37. 光重合性モノマーが式(3)において R^{a1} が独立に、アクリレート、メタクリレート、スチレン、アクリルアミド、またはメタクリルアミドである項36記載の液晶表示素子。

【0094】

38. 配向剤または液晶層が、さらに開始剤や重合禁止剤を含有している、項6から29、36、または37のいずれかに記載の液晶表示素子。

【0095】

39. 反応性モノマーまたはオリゴマーが、光重合性モノマーまたはオリゴマー、または熱重合性モノマーまたはオリゴマーである、項1から29のいずれかに記載の液晶表示素子。

【0096】

40. 光重合性モノマーまたはオリゴマーが、1,000~100,000 mJ/cm²の紫外線照射により光重合化させる、項36または37に記載の液晶表示素子。

【0097】

41. 光重合性モノマーまたはオリゴマーが、光重合化する前に、100~230℃の焼成温度により、50重量%以上が熱重合せずにモノマーまたはオリゴマーのまま残存させる、項40に記載の液晶表示素子。

【0098】

42. 焼成温度が180~230℃である、項41に記載の液晶表示素子。

【0099】

43. 項6から27のいずれかに記載の液晶表示素子における液晶組成物。

【0100】

44. 項1から29、または36から42のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法。

【0101】

45. 項6から27のいずれかに記載の液晶表示素子における液晶組成物の使用。

【0102】

本発明は、次の項も含む。1) 光学活性な化合物をさらに含有する上記の組成物を用いた素子、2) 酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤などの添加物をさらに含有する上記の組

10

20

30

40

50

成物を用いた素子、3) 上記の組成物を含有するAM素子、4) 上記の組成物を含有し、そしてTN、ECB、IPS、またはVAのモードを有する素子、5) 上記の組成物を含有する透過型の素子、6) 上記の素子における、ネマチック相を有する液晶組成物としての使用、7) 上記の組成物に光学活性な化合物を添加することによって光学活性な組成物としての使用。

【0103】

下記に示したように、本発明に使用する液晶組成物は、ネマチック相の高い上限温度、ネマチック相の低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性、負に大きな誘電率異方性または正に大きな誘電率異方性、大きな比抵抗、熱や紫外線に対する高い安定性、少ない不純物などの特性を有する組成物であり、少なくとも2つの特性に関して適切なバランスを有する液晶組成物である。さらに、本発明に用いられる反応性モノマーまたはオリゴマーは、配向剤に対する溶解性、液晶分子を配向させる高い能力を有する。

10

【0104】

さらに本発明の反応性モノマーまたはオリゴマーを用いることによってセル製造工程に幅広く対応することが可能となり、また液晶組成物に未反応のモノマーまたはオリゴマーなどの不純物が少ないことで、さらに表示不良が少なく、高品位な液晶表示素子を製造することが可能となった。

【0105】

本発明の素子に使用する組成物を次の順で説明する。第一に、組成物における成分化合物の構成を説明する。第二に、成分化合物の主要な特性、およびこの化合物が組成物に及ぼす主要な効果を説明する。第三に、組成物における成分の組み合わせ、成分化合物の好ましい割合およびその根拠を説明する。第四に、成分化合物の好ましい形態を説明する。

20

第五に、成分化合物の具体的な例を示す。第六に、組成物に混合してもよい添加物を説明する。第七に、成分化合物の合成法を説明する。最後に、組成物の用途を説明する。

【0106】

第一に、組成物における成分化合物の構成を説明する。本発明の組成物は組成物Aと組成物Bに分類される。組成物Aはその他の液晶性化合物、添加物、不純物などをさらに含有してもよい。「その他の液晶性化合物」は、化合物(1)、および化合物(2)とは異なる液晶性化合物である。このような化合物は、特性をさらに調整する目的で組成物に混合される。その他の液晶性化合物の中で、シアノ化合物は熱または紫外線に対する安定性の観点から少ない方が好ましい。シアノ化合物のさらに好ましい割合は0重量%である。

30

添加物は、光学活性な化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色素、消泡剤、重合可能な化合物、重合開始剤などである。不純物は成分化合物の合成などの工程において混入した化合物などである。この化合物が液晶性化合物であったとしても、ここでは不純物として分類される。

【0107】

組成物Bは、実質的に化合物(1)、および化合物(2)のみからなる。「実質的に」は、添加物および不純物を除いて、これらの化合物と異なる液晶性化合物を組成物が含有しないことを意味する。組成物Bは組成物Aに比較して成分の数が少ない。コストを下げるという観点から、組成物Bは組成物Aよりも好ましい。その他の液晶性化合物を混合することによって物性をさらに調整できるという観点から、組成物Aは組成物Bよりも好ましい。

40

【0108】

第二に、成分化合物の主要な特性、およびこの化合物が組成物の特性に及ぼす主要な効果を説明する。成分化合物の主要な特性を本発明の液晶化合物の諸特性に基づいて表2にまとめる。表2の記号において、Lは大きいまたは高い、Mは中程度の、Sは小さいまたは低い、を意味する。記号L、M、Sは、成分化合物の間の定性的な比較に基づいた分類である。

【0109】

【表 2】

液晶化合物の特性

化合物	(1)	(2)
上限温度	S~L	S~L
粘度	M~L	S~M
光学異方性	M~L	S~L
誘電率異方性	M~L	S
比抵抗	L	L

10

【0110】

成分化合物を液晶組成物に混合したとき、成分化合物が液晶組成物の特性に及ぼす主要な効果は次のとおりである。化合物（1）は誘電率異方性の絶対値を上げ、そして下限温度を下げる。化合物（2）は粘度を下げ、そして上限温度を上げる。

【0111】

第三に、組成物における成分の組み合わせ、成分化合物の好ましい割合およびその根拠を説明する。組成物における成分の組み合わせは、第一成分、第一成分+第二成分、である。

20

【0112】

第一成分の好ましい割合は、誘電率異方性の絶対値を上げるために20重量%以上であり、下限温度を下げるために80重量%以下である。さらに好ましい割合は30重量%から70重量%の範囲である。特に好ましい割合は40重量%から60重量%の範囲である。

【0113】

第二成分の好ましい割合は、粘度を下げるため、または上限温度を上げるために20重量%以上であり、誘電率異方性の絶対値を上げるために80重量%以下である。さらに好ましい割合は30重量%から75重量%の範囲である。特に好ましい割合は40重量%から70重量%の範囲である。

30

【0114】

第四に、成分化合物の好ましい形態を説明する。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、または任意の水素がフッ素で置き換えられた炭素数2から12のアルケニルである。好ましい R^1 または R^2 は、紫外線または熱に対する安定性などを上げるために炭素数1から12のアルキル、または誘電率異方性の絶対値を上げるために炭素数1から12のアルコキシである。好ましい R^3 または R^4 は、紫外線または熱に対する安定性などを上げるために炭素数1から12のアルキル、または粘度を下げるために炭素数2から12のアルケニルである。

【0115】

好ましいアルキルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、またはオクチルである。さらに好ましいアルキルは、粘度を下げるためにエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、またはヘプチルである。

40

【0116】

好ましいアルコキシは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、またはヘプチルオキシである。粘度を下げるために、さらに好ましいアルコキシは、メトキシまたはエトキシである。

【0117】

好ましいアルケニルは、ビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペ

50

ンテニル、1-ヘキセニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、または5-ヘキセニルである。さらに好ましいアルケニルは、粘度を下げるためにビニル、1-プロペニル、3-ブテニル、または3-ペンテニルである。これらのアルケニルにおける $-CH=CH-$ の好ましい立体配置は、二重結合の位置に依存する。粘度を下げるためなどから1-プロペニル、1-ブテニル、1-ペンテニル、1-ヘキセニル、3-ペンテニル、3-ヘキセニルのようなアルケニルにおいてはトランスが好ましい。2-ブテニル、2-ペンテニル、2-ヘキセニルのようなアルケニルにおいてはシスが好ましい。これらのアルケニルにおいては、分岐よりも直鎖のアルケニルが好ましい。

【0118】

任意の水素がフッ素で置き換えられたアルケニルの好ましい例は、2, 2-ジフルオロビニル、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル、4, 4-ジフルオロ-3-ブテニル、5, 5-ジフルオロ-4-ペンテニル、および6, 6-ジフルオロ-5-ヘキセニルである。さらに好ましい例は、粘度を下げるために2, 2-ジフルオロビニル、および4, 4-ジフルオロ-3-ブテニルである。

【0119】

環Aおよび環Bは独立して、1, 4-シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキササン-2, 5-ジイル、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-6-メチル-1, 4-フェニレン、2, 6-ナフタレンジイル、7, 8-ジフルオロクロマン-2, 6-ジイルであり、ここで、環Aおよび環Bの少なくとも1つは2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2-フルオロ-3-クロロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-6-メチル-1, 4-フェニレン、7, 8-ジフルオロクロマン-2, 6-ジイルであり、jが2または3である時、任意の2つの環Aは同じであっても異なってもよい。好ましい環Aおよび環Bはそれぞれ、誘電率異方性を上げるために2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンまたはテトラヒドロピラン-2, 5-ジイルであり、粘度を下げるために1, 4-シクロヘキシレンである。

【0120】

環A¹、環A²、環A³、環B¹、および環B²は独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンである。好ましい環A¹、環A²、環A³、環B¹、および環B²はそれぞれ、粘度を下げるために1, 4-シクロヘキシレンである。

【0121】

環Cおよび環Dは独立して、1, 4-シクロヘキシレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキササンジイル、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、または2, 6-ナフタレンジイルであり、kが2または3である時、任意の2つの環Cは同じであっても異なってもよい。好ましい環Cおよび環Dはそれぞれ、光学的異方性を上げるために1, 4-フェニレンであり、粘度を下げるために1, 4-シクロヘキシレンである。

【0122】

Z¹およびZ²は、独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ であり、jが2または3である時、任意の2つのZ¹は同じであっても異なってもよく、kが2または3である時、任意の2つのZ²は同じであっても異なってもよく、好ましいZ¹およびZ²は誘電率異方性を上げるために $-CH_2O-$ であり、粘度を下げるために単結合である。

【0123】

Z¹¹およびZ¹²は、独立して単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、または $-COO-$ である。好ましいZ¹¹およびZ¹²は誘電率異方性を上げるために $-CH_2O-$ であり、粘度を下げるために単結合である。

【0124】

jは、1、2、または3である。好ましいjは下限温度を下げるために1であり、上限

10

20

30

40

50

温度を上げるために2である。kは1、2、または3である。好ましいkは粘度を下げるために1であり、上限温度を上げるために3である。

【0125】

第五に、成分化合物の具体的な例を示す。下記の好ましい化合物において、R⁵およびR⁶はそれぞれ、炭素数1から12を有する直鎖のアルキル、炭素数1から12を有する直鎖のアルコキシ、または炭素数2から12を有する直鎖のアルケニルである。R⁷は、炭素数1から12を有する直鎖のアルキルまたは炭素数2から12を有する直鎖のアルケニルである。R⁸は、炭素数1から12を有する直鎖のアルキル、炭素数2から12を有する直鎖のアルケニル、または炭素数1から12を有する直鎖のアルコキシである。これらの化合物において1, 4-シクロヘキシレンに関する立体配置は、上限温度を上げるためにシスよりもトランスが好ましい。

10

【0126】

好ましい化合物(1)は、化合物(1-1-1)から化合物(1-31-1)である。さらに好ましい化合物(1)は、化合物(1-1-1)から化合物(1-18-1)、および化合物(1-21-3)である。特に好ましい化合物(1)は、化合物(1-1-1)から化合物(1-7-1)、化合物(1-11-1)から化合物(1-17-1)および化合物(1-21-3)である。

【0127】

好ましい化合物(2)は、化合物(2-1-1)から化合物(2-13-1)である。さらに好ましい化合物(2)は、化合物(2-1-1)から化合物(2-3-1)、化合物(2-5-1)から化合物(2-13-1)である。特に好ましい化合物(2)は、化合物(2-1-1)、化合物(2-5-1)、化合物(2-7-1)、化合物(2-8-1)、および化合物(2-13-1)である。

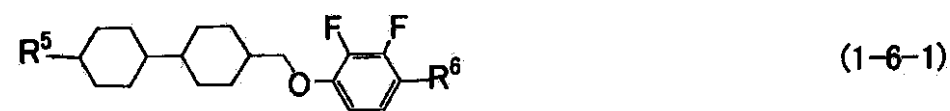
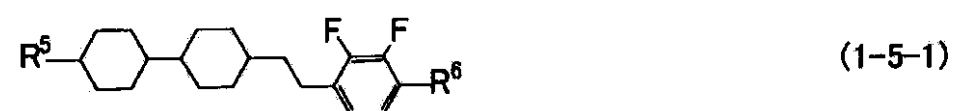
20

【0128】

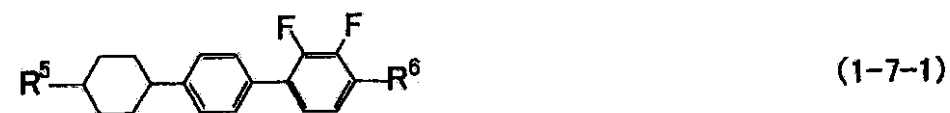
【化 3 0】



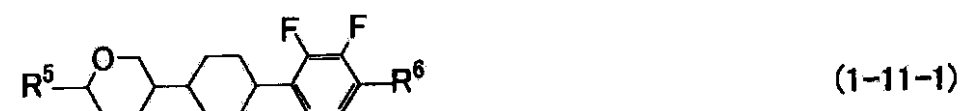
10



20



30

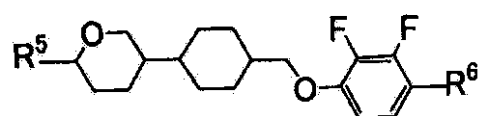


40

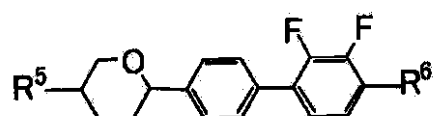


【 0 1 2 9】

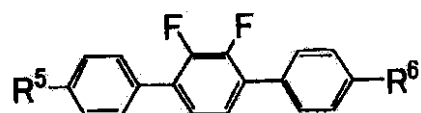
【化 3 1】



(1-13-1)

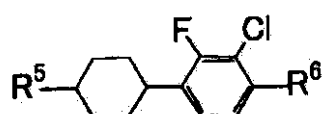


(1-14-1)

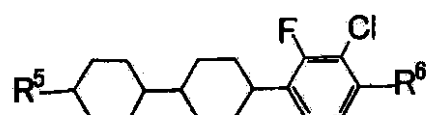


(1-15-1)

10

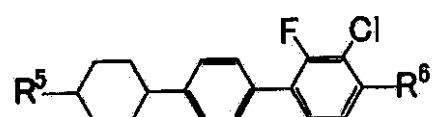


(1-16-1)

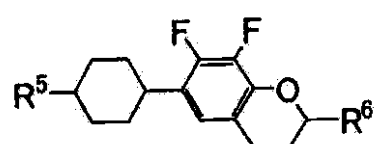


(1-17-1)

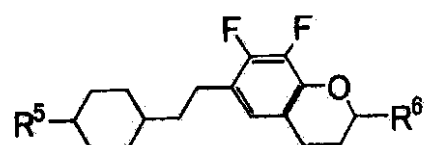
20



(1-18-1)

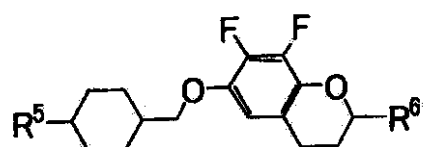


(1-19-1)

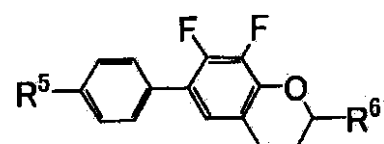


(1-19-2)

30



(1-19-3)



(1-19-4)

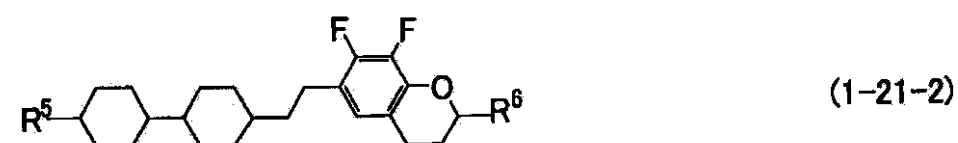
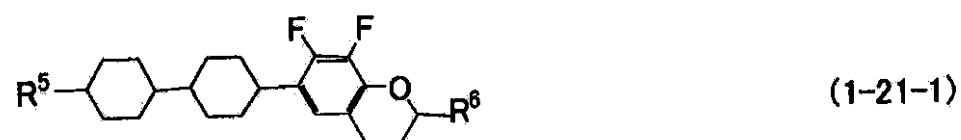
40

【 0 1 3 0 】

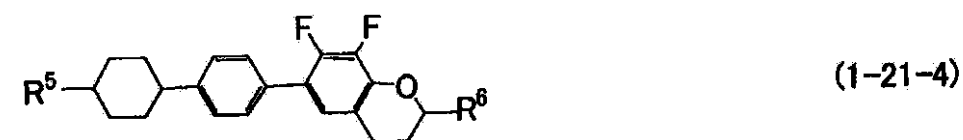
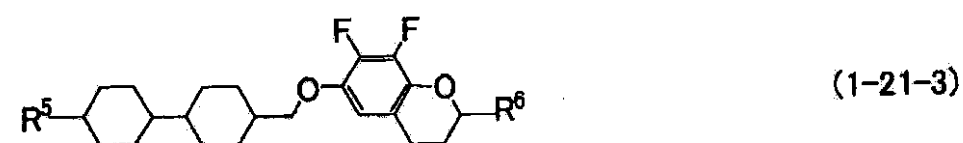
【化 3 2】



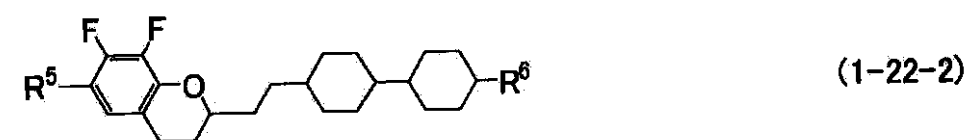
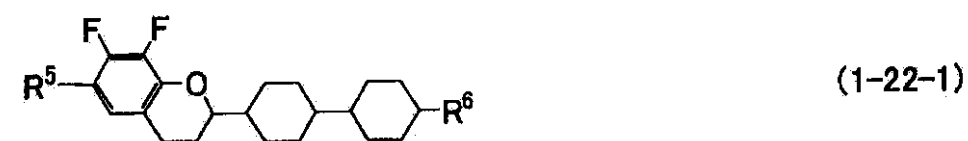
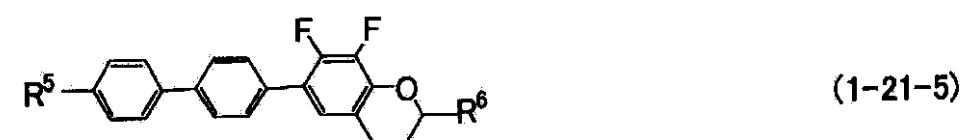
10



20



30



40

【 0 1 3 1 】

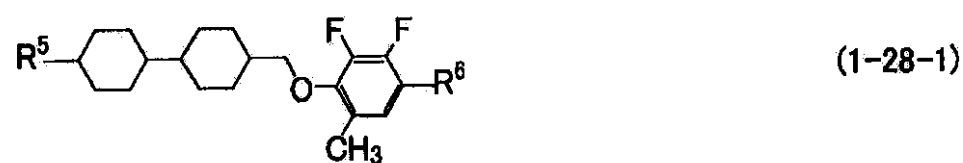
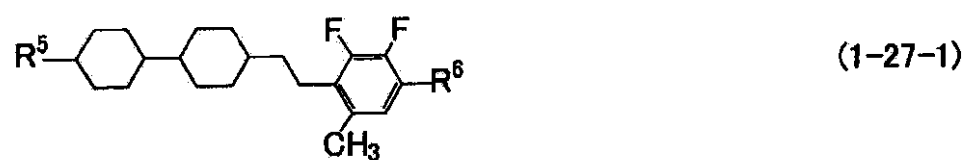
【化 3 3】



10



20



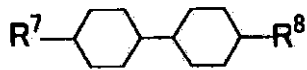
30



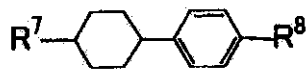
40

【 0 1 3 2】

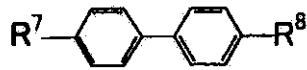
【化 3 4】



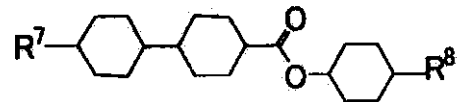
(2-1-1)



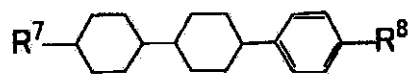
(2-2-1)



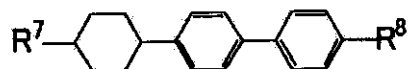
(2-3-1)



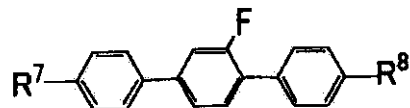
(2-4-1)



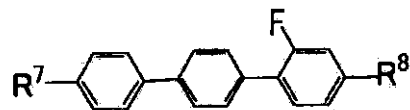
(2-5-1)



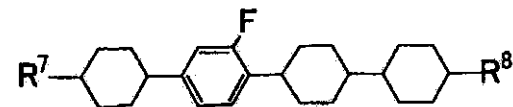
(2-6-1)



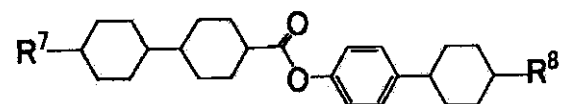
(2-7-1)



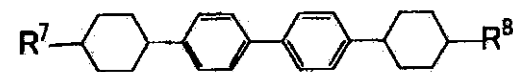
(2-8-1)



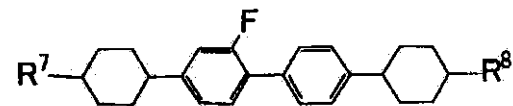
(2-9-1)



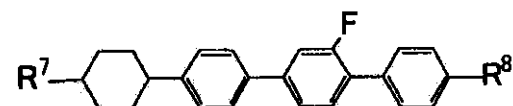
(2-10-1)



(2-11-1)



(2-12-1)



(2-13-1)

【0133】

配向剤は、表面に異方性を発現させ、光照射により固定化させる表示素子用の配向剤であって、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミド、その前駆体であるポリアミック酸およびポリアミック酸誘導体から選択される少なくとも1つと、光重合性モノマーおよび／または光重合性オリゴマーを含有する配向剤を成分として構成される。

【0134】

10

20

30

40

50

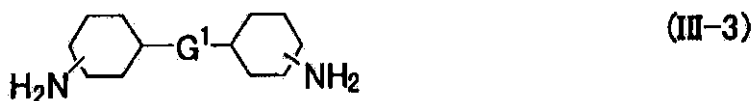
好ましいジアミンの例は、式 (I I I - 1) から式 (I I I - 7) のそれぞれで表される化合物の群から選択される化合物である。そして、これらのジアミンの中から少なくとも 1 つを選択して用いてもよいし、またはこの (これらの) ジアミンとその他のジアミン (化合物 (I I I - 1) から化合物 (I I I - 7) 以外のジアミン) とを混合して用いてもよい。

【0135】

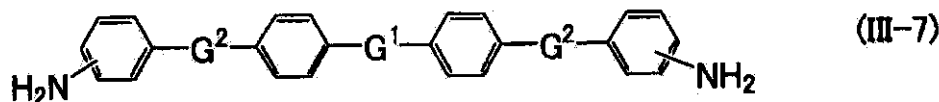
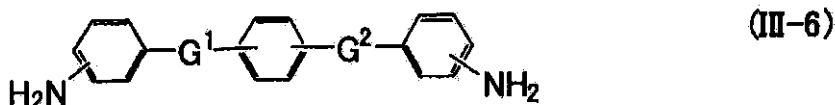
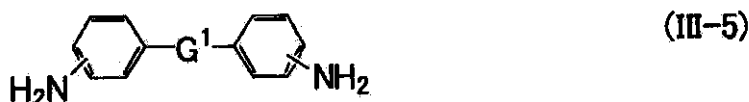
【化35】



10



20



30

式 (I I I - 1) から式 (I I I - 7) において、 m は 1 から 12 の整数であり； G^1 は独立して、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、または $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ であり、 m は 1 から 12 の整数であり； G^2 は独立して、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ または炭素数 1 から 3 のアルキレンであり；シクロヘキサン環およびベンゼン環の任意の水素は、フッ素または $-\text{CH}_3$ で置き換えられていてもよく；シクロヘキサン環またはベンゼン環に対する NH_2 基の結合位置は、 G^1 または G^2 の結合位置を除く任意の位置である。

【0136】

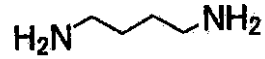
40

化合物 (I I I - 1) から化合物 (I I I - 3) の例を次に示す。

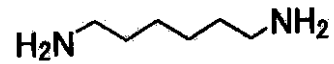
【化 3 6】



(III-1-1)



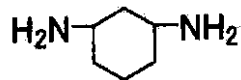
(III-1-2)



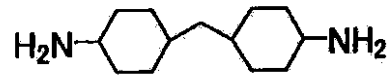
(III-1-3)



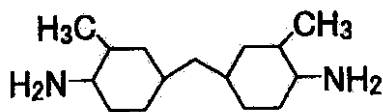
(III-2-1)



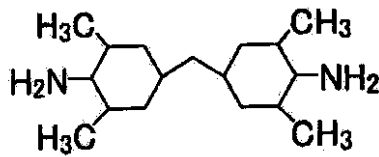
(III-2-2)



(III-3-1)



(III-3-2)



(III-3-3)

10

【 0 1 3 7 】

化合物 (I I I - 4) の例を次に示す。

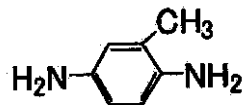
【化 3 7】



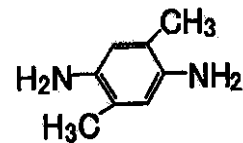
(III-4-1)



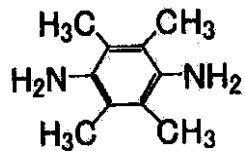
(III-4-2)



(III-4-3)



(III-4-4)



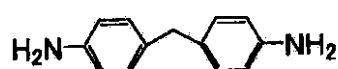
(III-4-5)

30

【 0 1 3 8 】

化合物 (I I I - 5) の例を次に示す。

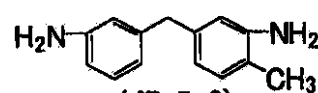
【化 3 8】



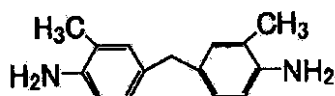
(III-5-1)



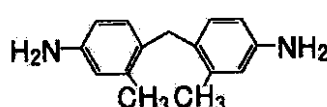
(III-5-2)



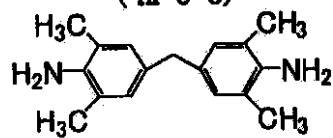
(III-5-3)



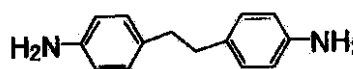
(III-5-4)



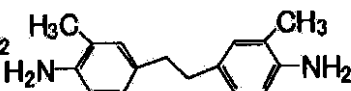
(III-5-5)



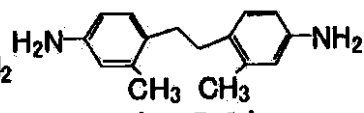
(III-5-6)



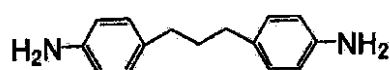
(III-5-7)



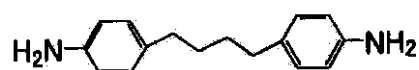
(III-5-8)



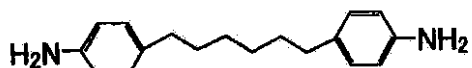
(III-5-9)



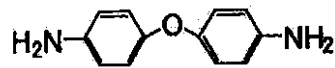
(III-5-10)



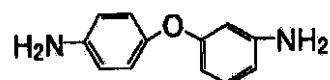
(III-5-11)



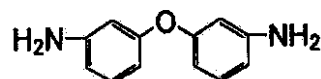
(III-5-12)



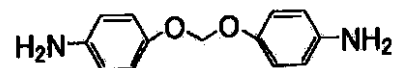
(III-5-13)



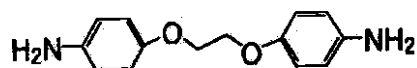
(III-5-14)



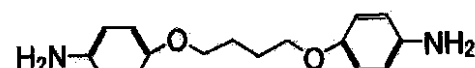
(III-5-15)



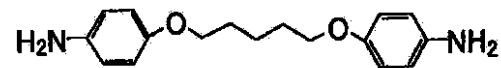
(III-5-16)



(III-5-17)



(III-5-18)



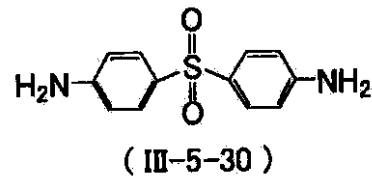
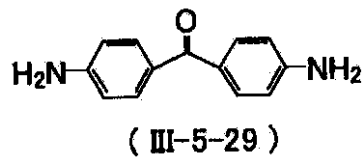
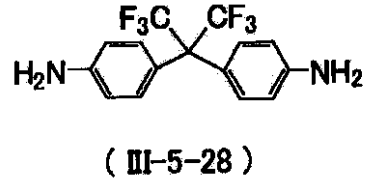
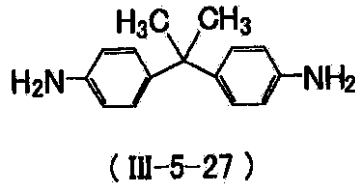
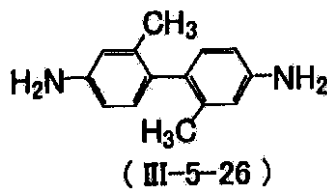
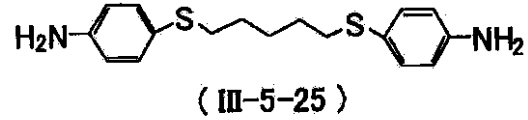
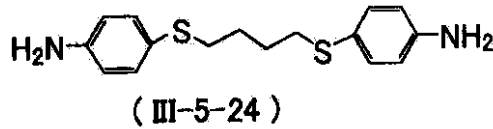
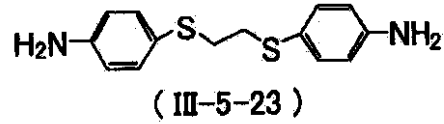
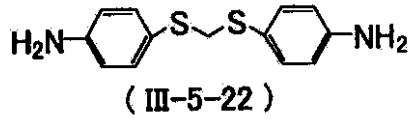
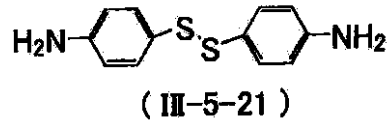
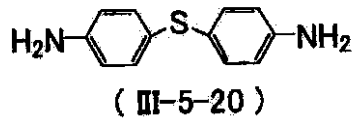
(III-5-19)

10

20

30

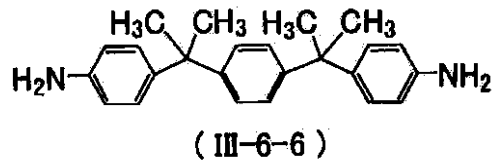
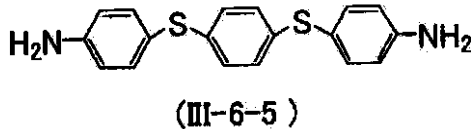
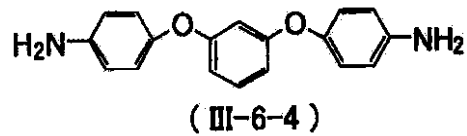
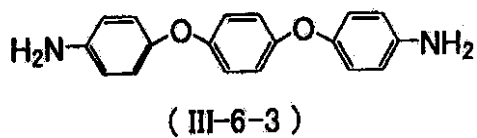
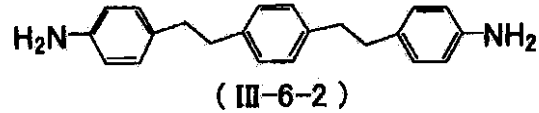
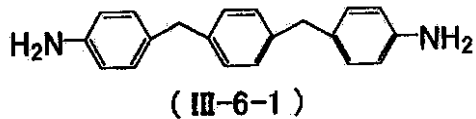
【化 3 9】



【 0 1 3 9】

化合物 (I I I - 6) の例を次に示す。

【化 4 0】



【 0 1 4 0】

化合物 (I I I - 7) の例を次に示す。

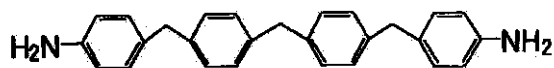
10

20

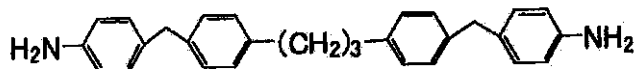
30

40

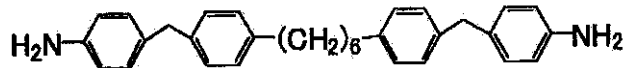
【化 4 1】



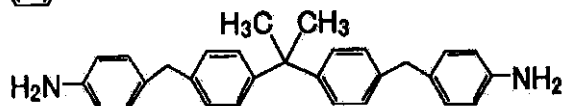
(III-7-1)



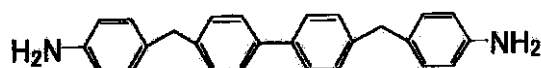
(III-7-2)



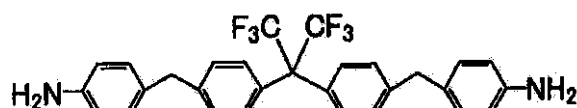
(III-7-3)



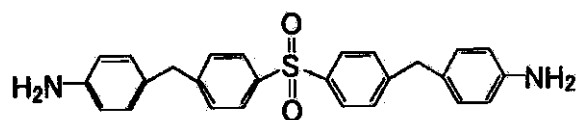
(III-7-4)



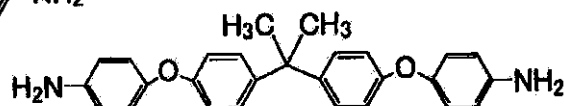
(III-7-5)



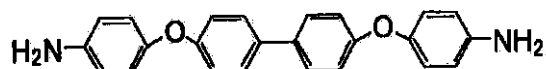
(III-7-6)



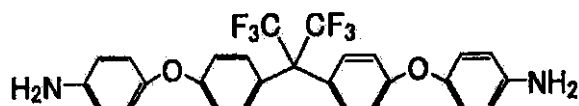
(III-7-7)



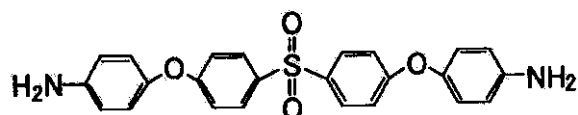
(III-7-8)



(III-7-9)



(III-7-10)



(III-7-11)

【 0 1 4 1 】

化合物 (I I I - 1) から化合物 (I I I - 7) に関する上記の具体例のうち、より好ましい例は化合物 (I I I - 4 - 1) から化合物 (I I I - 4 - 5)、化合物 (I I I - 5 - 1) から化合物 (I I I - 5 - 1 2)、化合物 (I I I - 5 - 2 6)、化合物 (I I I - 5 - 2 7)、化合物 (I I I - 6 - 1)、化合物 (I I I - 6 - 2)、化合物 (I I I - 6 - 6)、および化合物 (I I I - 7 - 1) から化合物 (I I I - 7 - 5) であり、特に好ましい例は化合物 (I I I - 4 - 1)、化合物 (I I I - 4 - 2)、および化合物 (I I I - 5 - 1) から化合物 (I I I - 5 - 1 2) である。

【 0 1 4 2 】

本発明で化合物 (I I I - 1) から化合物 (I I I - 7) を用いるとき、使用するジアミンの全量に対する化合物 (I I I - 1) から化合物 (I I I - 7) の割合は、選択されたジアミンの構造と、所望する電圧保持率および残留 DC 低減効果に応じて調整される。その好ましい割合は 2 0 から 1 0 0 モル % であり、より好ましい割合は 5 0 から 1 0 0 モル % であり、更に好ましい割合は 7 0 から 1 0 0 モル % である。

【 0 1 4 3 】

10

20

30

40

50

好ましいジアミンのもう1つの例は側鎖構造を有するジアミンである。これらのジアミンは、特にVA型液晶表示素子等の大きなプレチルト角が要求されるような用途で用いられる。なお、本明細書において、側鎖構造を有するジアミンは、2つのアミノ基を結ぶ鎖を主鎖としたときに、この主鎖に対して側方に位置する置換基を有するジアミンを意味する。すなわち、側鎖構造を有するジアミンは、テトラカルボン酸二無水物と反応することで、高分子主鎖に対して側方に置換基を有するポリアミック酸またはポリイミド（分岐ポリアミック酸または分岐ポリイミド）を提供することができる。このようなポリアミック酸またはポリイミドを含有する配向剤から形成される配向層は、液晶表示素子におけるプレチルト角を大きくすることができる。

【0144】

10

従って、側鎖構造を有するジアミンにおける側方置換基は、要求されるプレチルト角に応じて適宜選択すればよい。例えば、この側方置換基は炭素数3以上の基が好ましく挙げられる。具体的には、

1) 置換基を有していてもよいフェニル、置換基を有していてもよいシクロヘキシル、置換基を有していてもよいシクロヘキシルフェニル、置換基を有していてもよいビス（シクロヘキシル）フェニル、または炭素数3以上のアルキル、アルケニルもしくはアルキニル、

2) 置換基を有していてもよいフェニルオキシ、置換基を有していてもよいシクロヘキシルオキシ、置換基を有していてもよいビス（シクロヘキシル）オキシ、置換基を有していてもよいフェニルシクロヘキシルオキシ、置換基を有していてもよいシクロヘキシルフェニルオキシ、または炭素数3以上のアルキルオキシ、アルケニルオキシもしくはアルキニルオキシ、

20

3) フェニルカルボニル、または炭素数3以上のアルキルカルボニル、アルケニルカルボニルもしくはアルキニルカルボニル、

4) フェニルカルボニルオキシ、または炭素数3以上のアルキルカルボニルオキシ、アルケニルカルボニルオキシもしくはアルキニルカルボニルオキシ、

5) 置換基を有していてもよいフェニルオキシカルボニル、置換基を有していてもよいシクロヘキシルオキシカルボニル、置換基を有していてもよいビス（シクロヘキシル）オキシカルボニル、置換基を有していてもよいビス（シクロヘキシル）フェニルオキシカルボニル、置換基を有していてもよいシクロヘキシルビス（フェニル）オキシカルボニル、または炭素数3以上のアルキルオキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニルもしくはアルキニルオキシカルボニル、

30

6) フェニルアミノカルボニル、または炭素数3以上のアルキルアミノカルボニル、アルケニルアミノカルボニルもしくはアルキニルアミノカルボニル、

7) 炭素数3以上の環状アルキル、

8) 置換基を有していてもよいシクロヘキシルアルキル、置換基を有していてもよいフェニルアルキル、置換基を有していてもよいビス（シクロヘキシル）アルキル、置換基を有していてもよいシクロヘキシルフェニルアルキル、置換基を有していてもよいビス（シクロヘキシル）フェニルアルキル、置換基を有していてもよいフェニルアルキルオキシ、アルキルフェニルオキシカルボニル、またはアルキルビフェニルオキシカルボニル、

40

9) 置換基を有してもよいベンゼン環および／または置換基を有してもよいシクロヘキサン環が、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 若しくは炭素数1から3のアルキレンを介して結合した、2個以上の環を有する基、あるいはステロイド骨格を有する基などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0145】

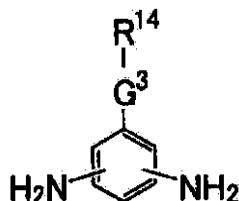
上記の置換基の例として、アルキル、フッ素置換アルキル、アルコキシ、およびアルコキシアルキルを挙げることができる。なお、本明細書において、特に説明せずに用いられた「アルキル」は、直鎖アルキルおよび分岐鎖アルキルのどちらでもよいことを示す。「アルケニル」および「アルキニル」についても同様である。

【0146】

50

側鎖構造を有するジアミンの好ましい例は、式 (I I I - 8) から式 (I I I - 10)、式 (I I I - 12) および式 (I I I - 13) のそれぞれで表される化合物の群から選択される化合物である。

【化 4 2】



(III-8)

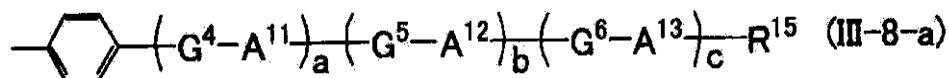
10

【0147】

式 (I I I - 8) における記号の意味は次の通りである。G³ は単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CO-、-CONH- または -(CH₂)_m- であって、m は 1 から 12 の整数である。R¹⁴ は炭素数 3 から 20 のアルキル、フェニル、ステロイド骨格を有する基、または下記の式 (I I I - 8-a) で表される基である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の -CH₂- は -O-、-CH=CH- または -C≡C- で置き換えられていてもよい。このフェニルの水素は、-F、-CH₃、-OCH₃、-OCH₂F、-OCHF₂ または -OCF₃ で置き換えられてもよい。ベンゼン環への NH₂ 基の結合位置は任意であるが、2 つの NH₂ 基の結合位置関係はメタまたはパラであることが好ましい。即ち、基「R¹⁴-G³-」の結合位置を 1 位としたとき、2 つの NH₂ 基はそれぞれ、3 位と 5 位、または 2 位と 5 位に結合していることが好ましい。

20

【化 4 3】

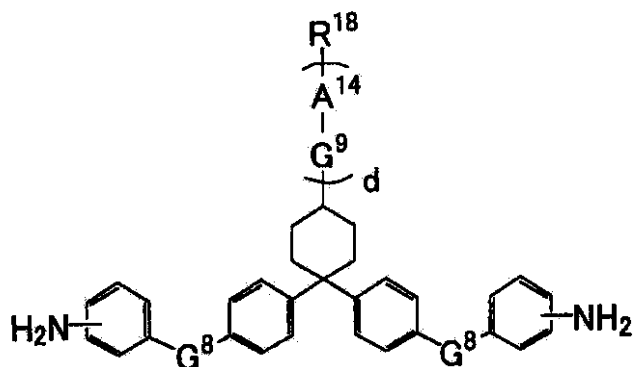


【0148】

式 (I I I - 8-a) における記号の意味は次の通りである。R¹⁵ は水素、フッ素、炭素数 1 から 20 のアルキル、炭素数 1 から 20 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 から 20 のアルコキシ、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂ または -OCF₃ であり；G⁴、G⁵ および G⁶ は結合基であり、これらは独立して単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-CH=CH- または炭素数 1 から 12 のアルキレンであり；A¹¹、A¹² および A¹³ は環であって、これらは独立して 1, 4-フェニレン、1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、ナフタレン-1, 5-ジイル、ナフタレン-2, 7-ジイルまたはアントラセン-9, 10-ジイルであり；すべての環において、任意の水素はフッ素または -CH₃ で置き換えられてもよく；a、b および c は独立して 0 から 2 の整数であって、これらの合計は 1 から 5 であり；a、b または c が 2 であるとき、2 つの結合基は同じであっても異なってもよく、そして 2 つの環は同じであっても異なってもよい。

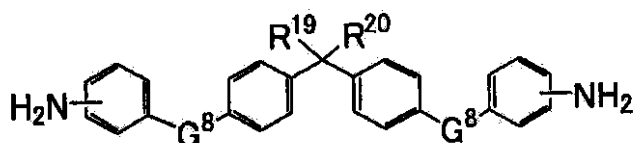
30

【化 4 4】



(III-9)

10



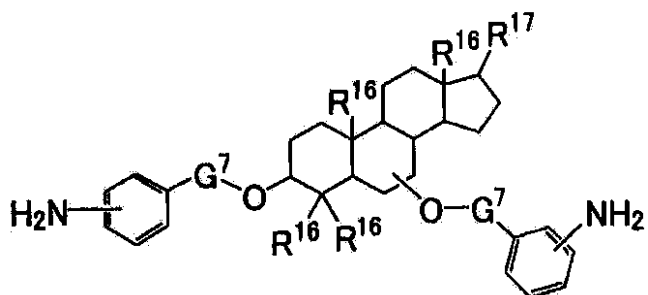
(III-10)

【0149】

式 (III-9) および式 (III-10) における記号の意味は次の通りである。R¹⁸ は水素または炭素数 1 から 20 のアルキルであって、このアルキルのうち炭素数 2 から 20 のアルキルにおける任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよい。R¹⁹ は炭素数 6 から 22 のアルキルであり、そして R²⁰ は水素または炭素数 1 から 22 のアルキルである。G⁸ は $-O-$ または炭素数 1 から 6 のアルキレンである。A¹⁴ は 1, 4-フェニレンまたは 1, 4-シクロヘキシレンであり、G⁹ は単結合または炭素数 1 から 3 のアルキレンであり、そして d は 0 または 1 である。ベンゼン環への NH₂ 基の結合位置は任意であるが、G⁸ の結合位置に対してメタ位またはパラ位であることが好ましい。

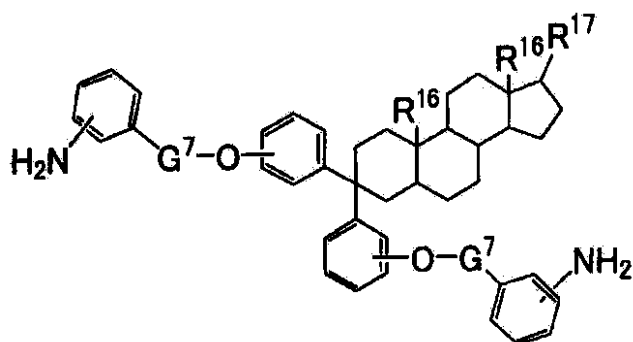
20

【化 4 5】



(III-12)

30



(III-13)

40

【0150】

式 (III-12) および式 (III-13) における記号の意味は次の通りである。

50

R^{16} は独立して水素または $-CH_3$ である。 R^{17} は独立して水素、炭素数 1 から 20 のアルキル、または炭素数 2 から 20 のアルケニルである。 G^7 は独立して単結合、 $-CO-$ または $-CH_2-$ である。式 (III-13) におけるベンゼン環の 1 つの水素は、炭素数 1 から 20 のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよい。そして、環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、その環における結合位置が任意であることを示す。

【0151】

式 (III-12) における 2 つの基「 NH_2 - フェニレン - G^7 - $O-$ 」の一方はステロイド核の 3 位に結合し、もう一方はステロイド核の 6 位に結合していることが好ましい。式 (III-13) における 2 つの基「 NH_2 - フェニレン - G^7 - $O-$ 」のベンゼン環への結合位置は、ステロイド核の結合位置に対して、それぞれメタ位またはパラ位であることが好ましい。式 (III-12) および式 (III-13) において、ベンゼン環に対する NH_2 基の結合位置は、 G^7 の結合位置に対してメタ位またはパラ位であることが好ましい。

10

【0152】

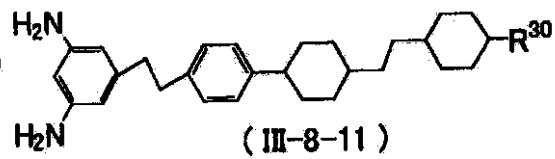
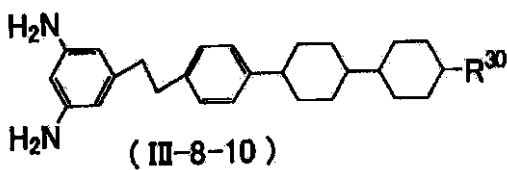
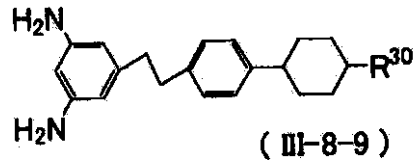
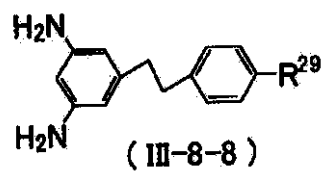
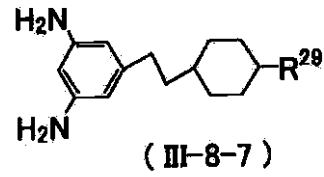
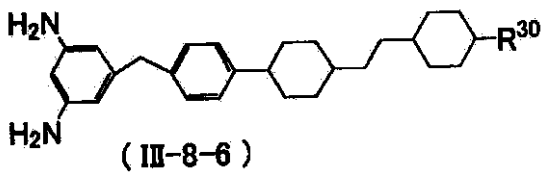
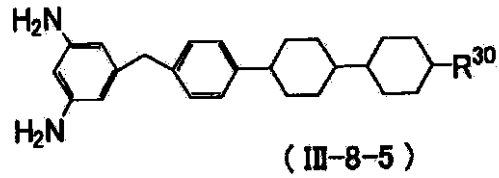
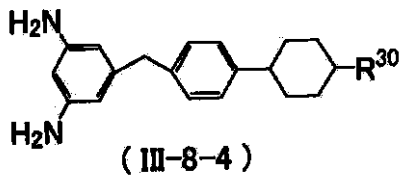
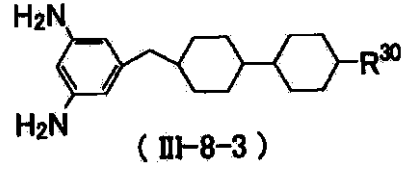
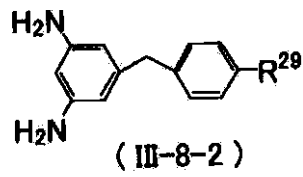
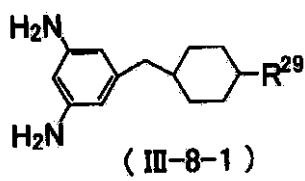
本発明において化合物 (III-8) から化合物 (III-13) をジアミン原料として用いるとき、これらのジアミンの中から少なくとも 1 つを選択して用いてもよいし、またはこの (これらの) ジアミンとその他のジアミン (化合物 (III-8) から化合物 (III-13) 以外のジアミン) とを混合して用いてもよい。このとき、その他のジアミンの選択範囲には前記の化合物 (III-1) から化合物 (III-7) も含まれる。

20

【0153】

化合物 (III-8) の例を次に示す。

【化 4 6】



【 0 1 5 4 】

これらの式において、 R^{29} は炭素数 3 から 20 のアルキルまたは炭素数 3 から 20 のアルコキシであり、好ましくは炭素数 5 から 20 のアルキルまたは炭素数 5 から 20 のアルコキシである。 R^{30} は炭素数 1 から 18 のアルキルまたは炭素数 1 から 18 のアルコキシであり、好ましくは炭素数 3 から 18 のアルキルまたは炭素数 3 から 18 のアルコキシである。

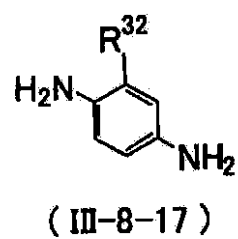
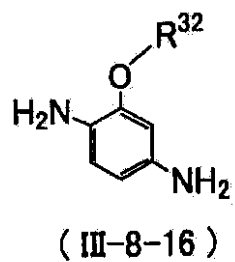
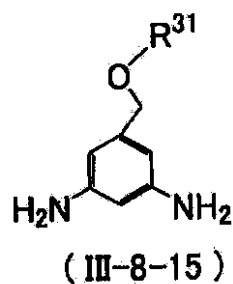
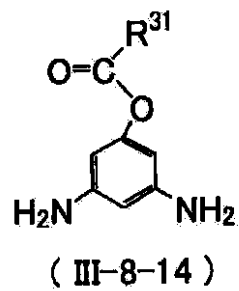
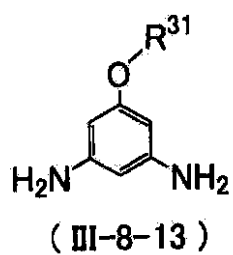
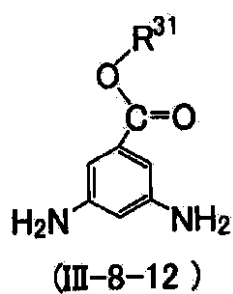
【 0 1 5 5 】

10

20

30

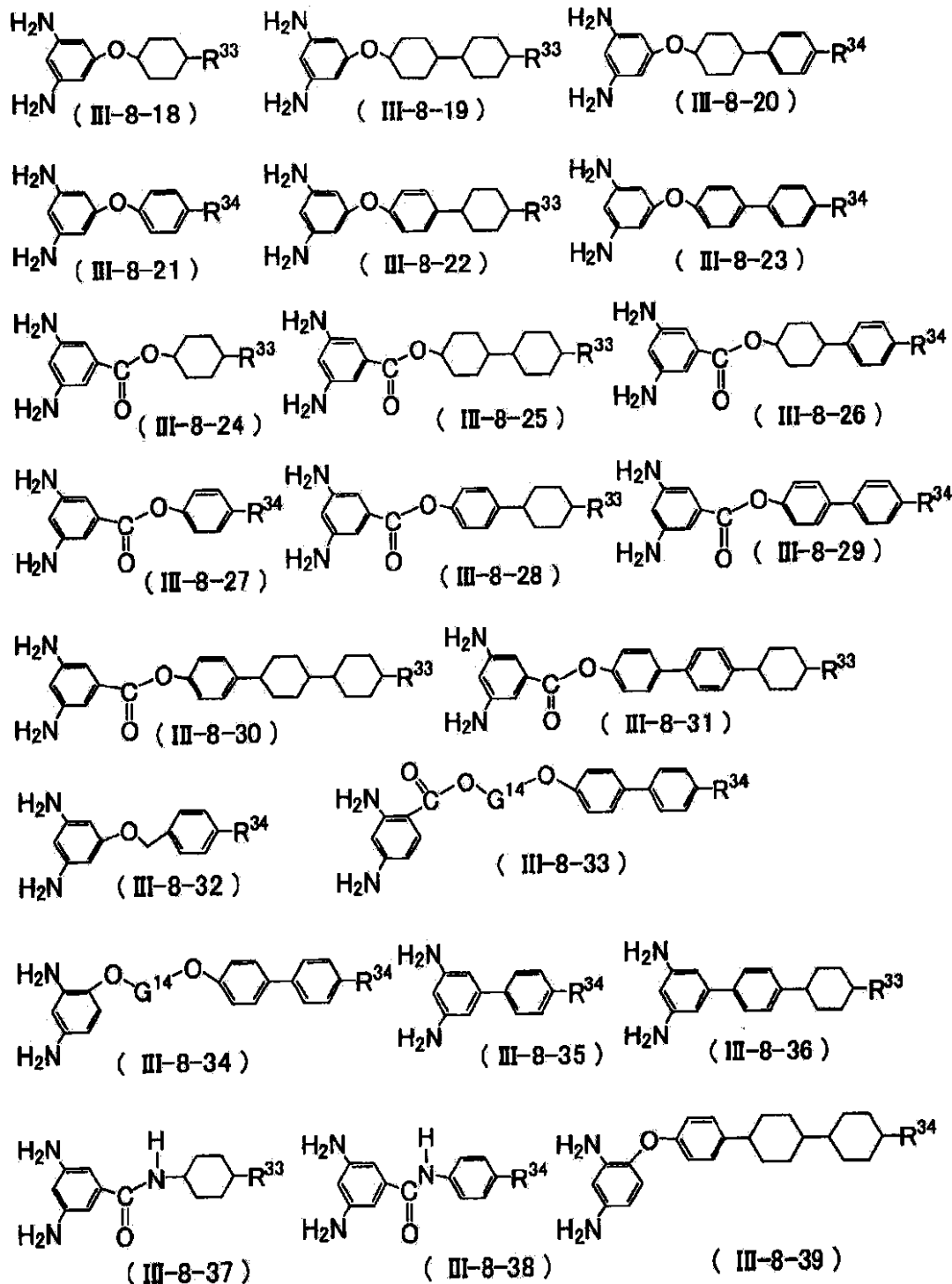
【化 4 7】



これらの式において、 R^{31} は炭素数 4 から 16 のアルキルであり、好ましくは炭素数 6 から 16 のアルキルである。 R^{32} は炭素数 6 から 20 のアルキルであり、好ましくは炭素数 8 から 20 のアルキルである。

【0156】

【化 4 8】



これらの式において、 R^{33} は炭素数1から20のアルキル、または炭素数1から20のアルコキシであり、好ましくは炭素数3から20のアルキル、または炭素数3から20のアルコキシである。 R^{34} は水素、フッ素、炭素数1から20のアルキル、炭素数1から20のアルコキシ、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCHF}_2$ または $-\text{OCF}_3$ であり、好ましくは炭素数3から20のアルキルまたは炭素数3から20のアルコキシである。そして、 G^{14} は炭素数1から20のアルキレンである。

【0157】

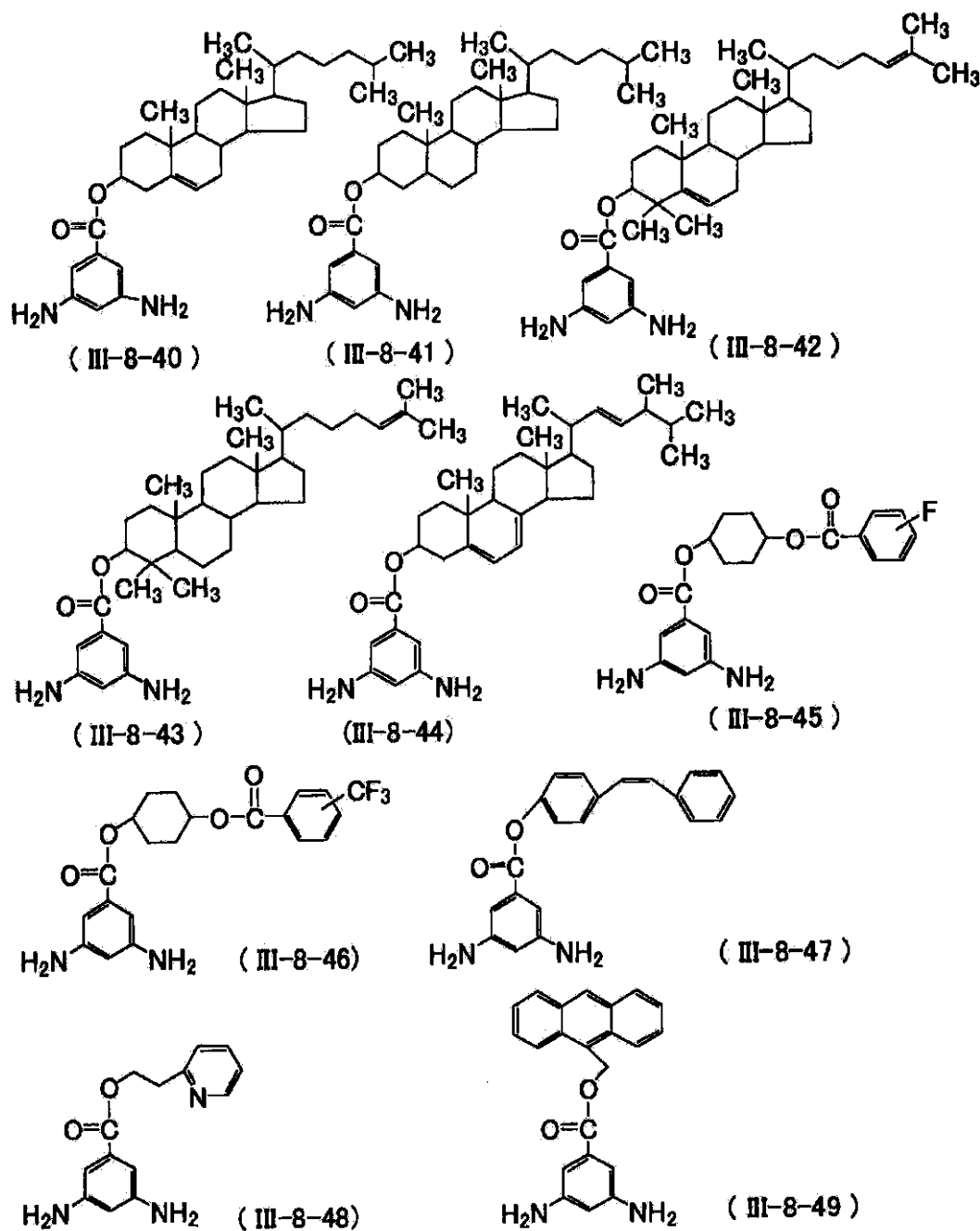
10

20

30

40

【化 4 9】



化合物（III-8）に関する上記の具体例のうち、化合物（III-8-1）から化合物（III-8-11）が好ましく、化合物（III-8-2）、化合物（III-8-4）、化合物（III-8-5）、および化合物（III-8-6）がより好ましい。

【0158】

化合物（III-12）の例を次に示す。

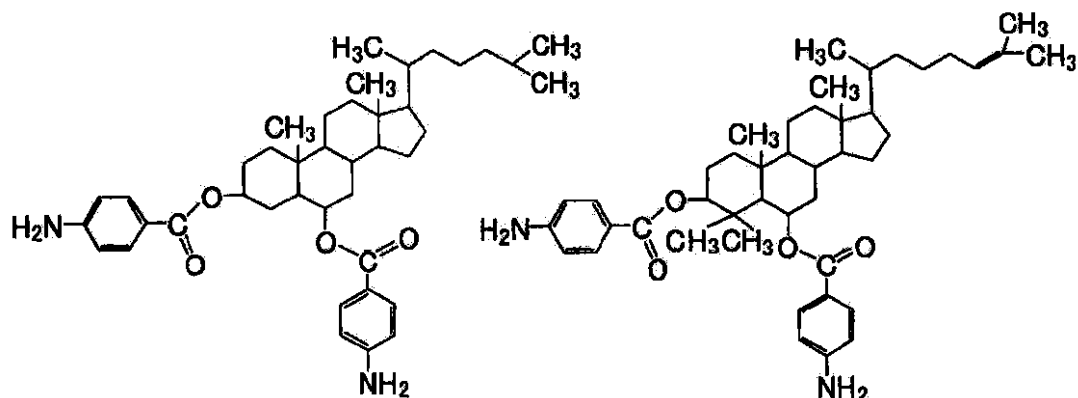
10

20

30

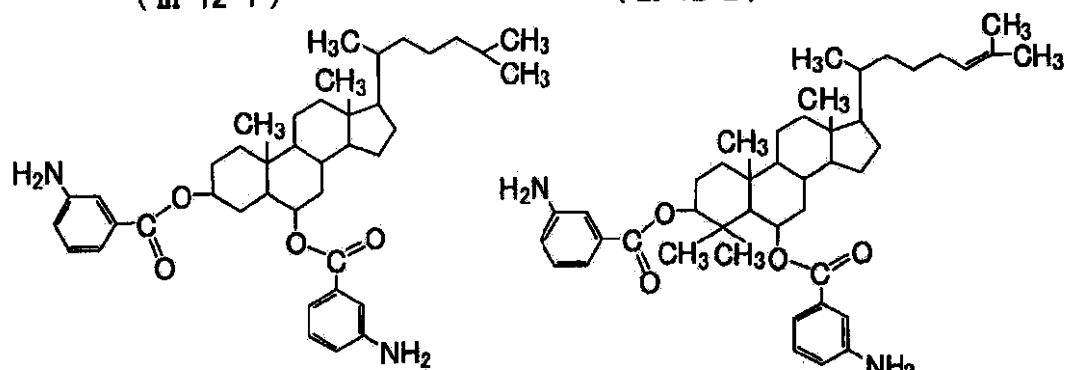
40

【化 5 0】



(III-12-1)

(III-12-2)



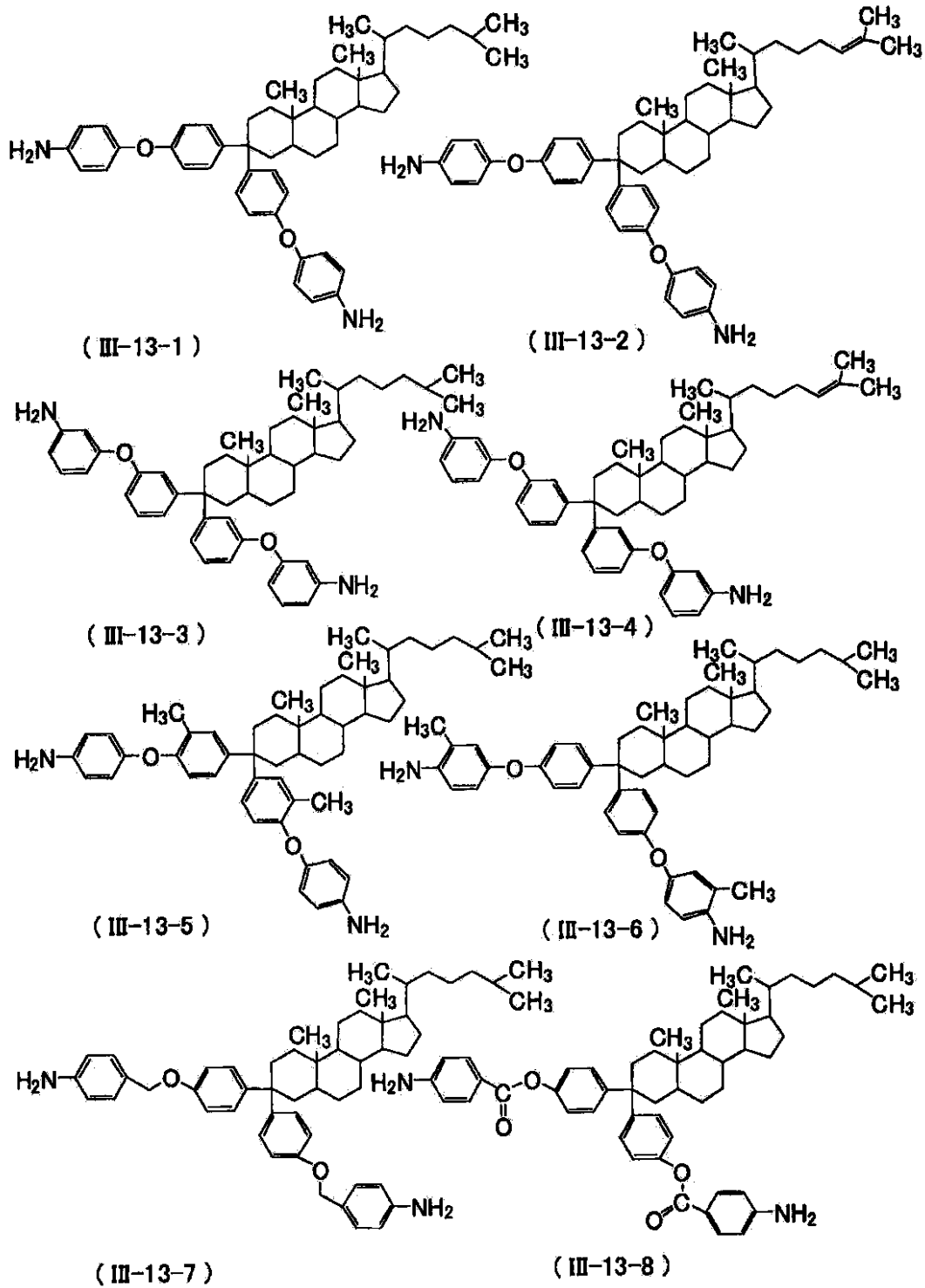
(III-12-3)

(III-12-4)

【 0 1 5 9 】

化合物 (I I I - 1 3) の例を次に示す。

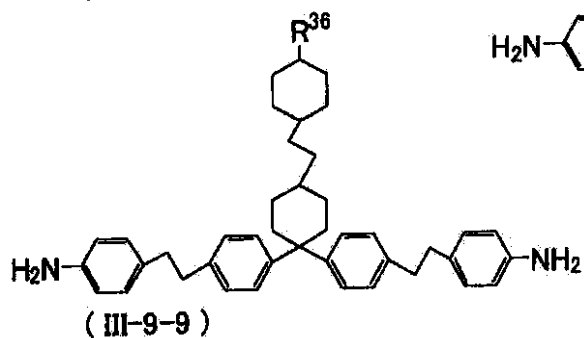
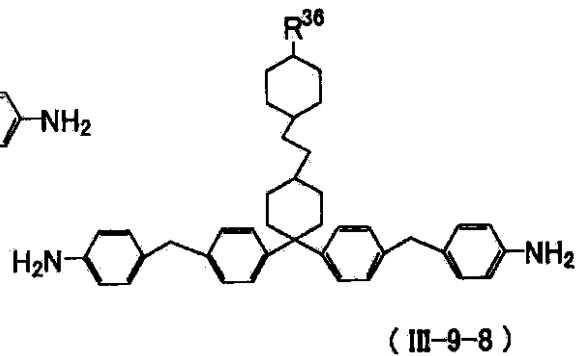
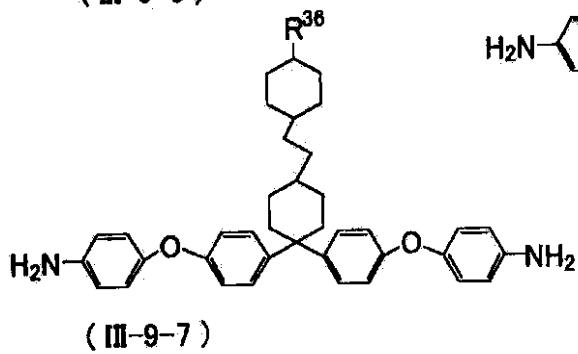
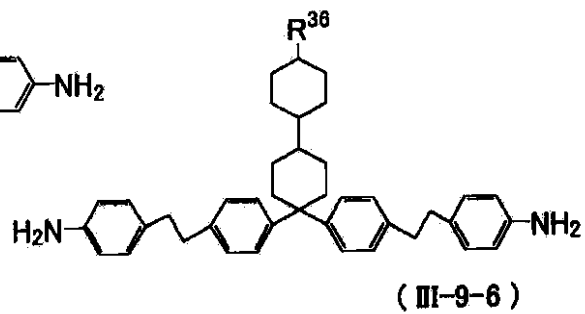
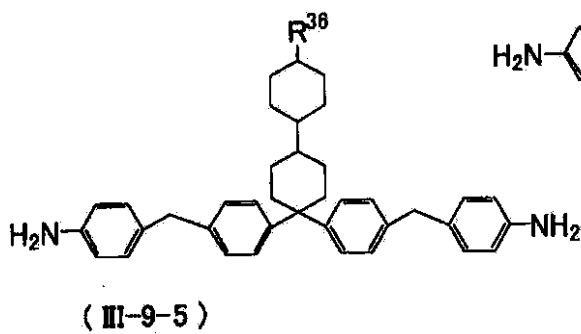
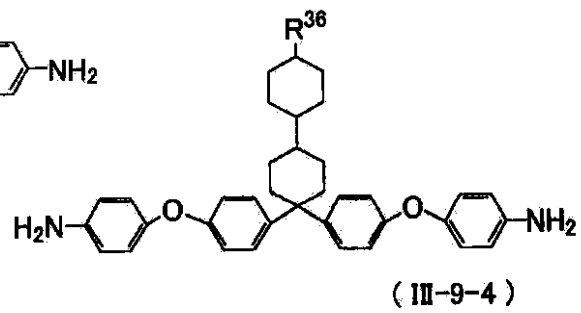
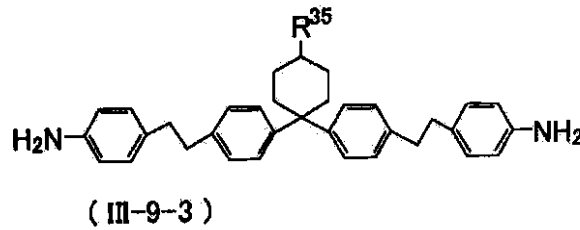
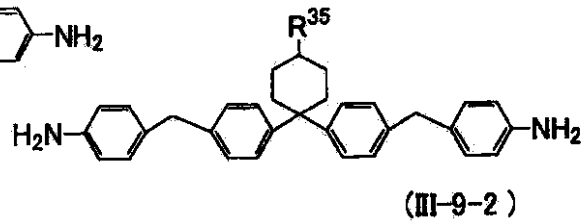
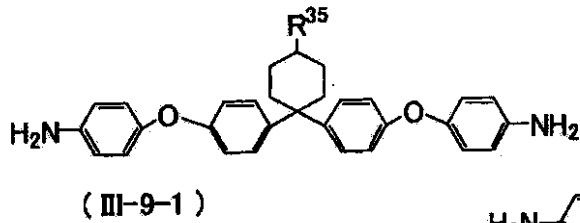
【化 5 1】



【0160】

化合物(III-9)の例を次に示す。

【化 5 2】



これらの式において、 R^{35} は水素または炭素数 1 から 20 のアルキル、好ましくは水素または炭素数 1 から 10 のアルキルであり、そして R^{36} は水素または炭素数 1 から 10 のアルキルである。

【0161】

化合物 (I I I - 1 0) の例を次に示す。

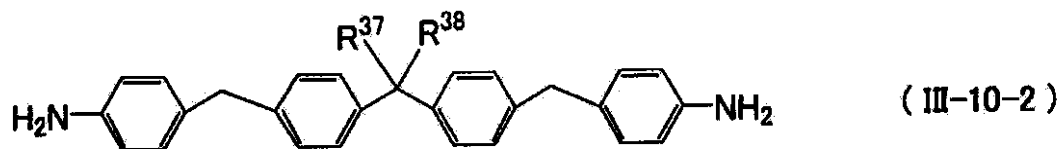
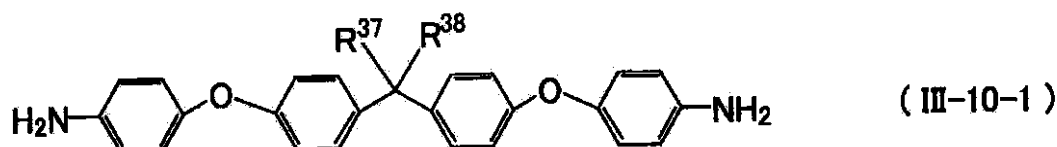
10

20

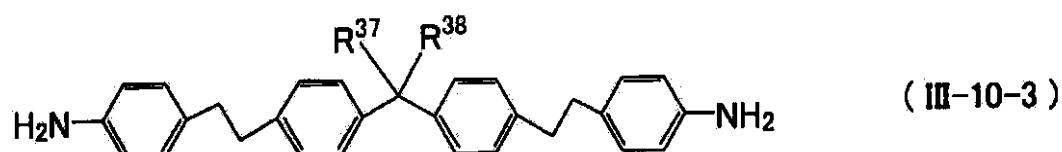
30

40

【化 5 3】



10



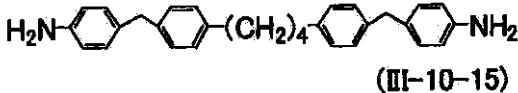
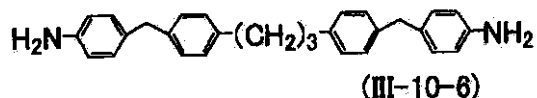
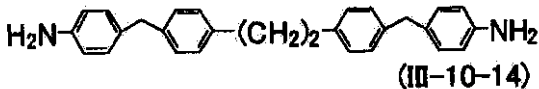
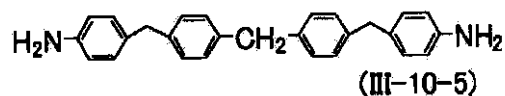
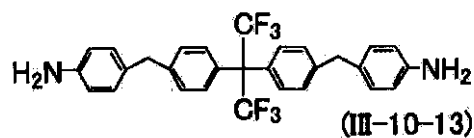
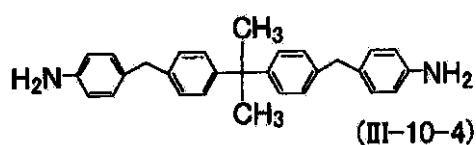
これらの式において、 R^{37} は炭素数 6 から 20 のアルキルであり、 R^{38} は水素または炭素数 1 から 10 のアルキルである。

【 0 1 6 2 】

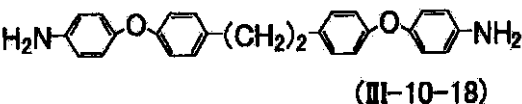
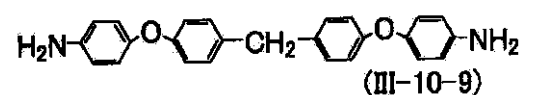
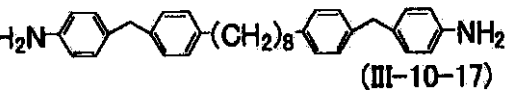
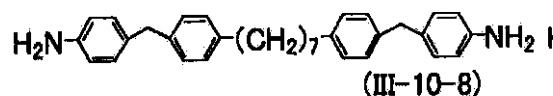
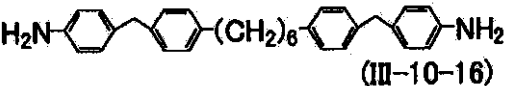
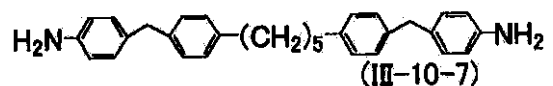
さらに詳しくは以下のジアミンである。

20

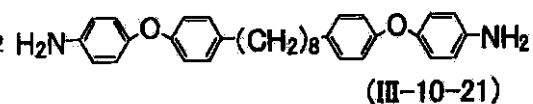
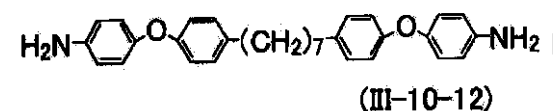
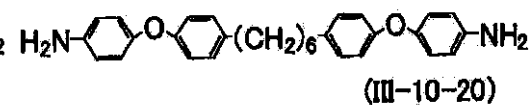
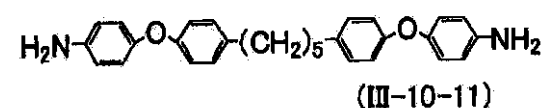
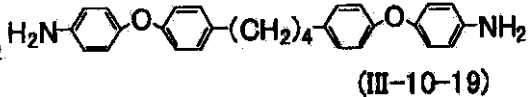
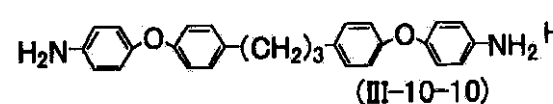
【化 5 4】



30



40



50

一般式 (I I I-10) で表される特に好ましいジアミンとしては、式 (I I I-10-4)、(I I I-10-6)、(I I I-10-7)、(I I I-10-8)、(I I I-10-15)、(I I I-10-16) が挙げられる。

【0163】

本発明で化合物 (I I I-8) から化合物 (I I I-13) を用いるとき、使用するジアミンの全量に対する化合物 (I I I-8) から化合物 (I I I-13) の割合は、選択された側鎖構造を有するジアミンの構造と、所望するプレチルト角に応じて調整される。その割合は1から100モル%であり、好ましい割合は5から80モル%である。

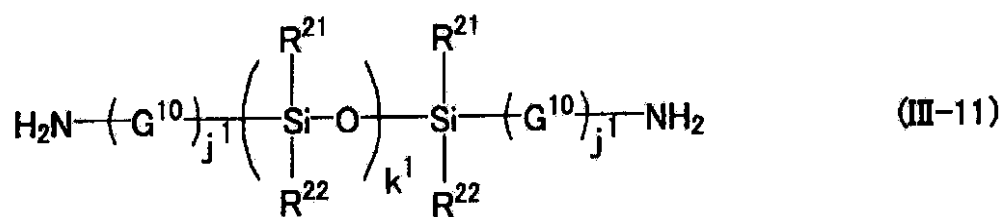
【0164】

本発明では、化合物 (I I I-1) から化合物 (I I I-7) でもなく、化合物 (I I I-8) から化合物 (I I I-10)、式 (I I I-12) および式 (I I I-13) でもないジアミンを用いることができる。このようなジアミンの例は、ナフタレン系ジアミン、フルオレン環を有するジアミン、シロキサン結合を有するジアミンなどであり、化合物 (I I I-8) から化合物 (I I I-13) 以外の側鎖構造を有するジアミンを挙げることもできる。

【0165】

シロキサン結合を有するジアミンの例は、下記の式 (I I I-11) で表されるジアミンである。

【化55】



ここに、 R^{21} および R^{22} は独立して炭素数1から3のアルキルまたはフェニルであり、 G^{10} はメチレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンである。 j^1 は1から6の整数を表し、 k^1 は1から10の整数を表す。）

化合物 (I I I-1) から化合物 (I I I-13) 以外の側鎖構造を有するジアミンの例を次に示す。

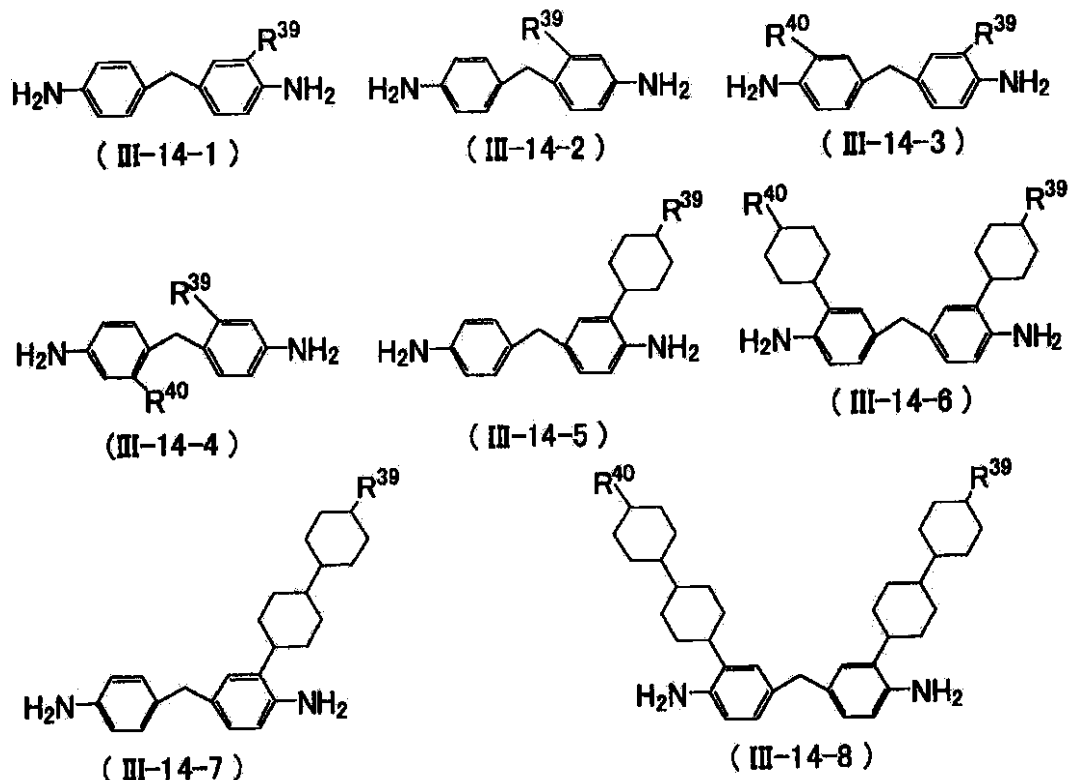
【0166】

10

20

30

【化 5 6】



10

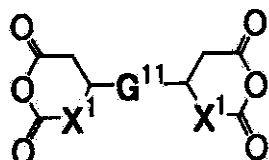
20

ここに、 R^{39} および R^{40} は独立して炭素数 3 ~ 20 のアルキルである。

【0167】

本発明に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、前記一般式 (IV-1) から (IV-12) で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【化 5 7】



(IV-1)

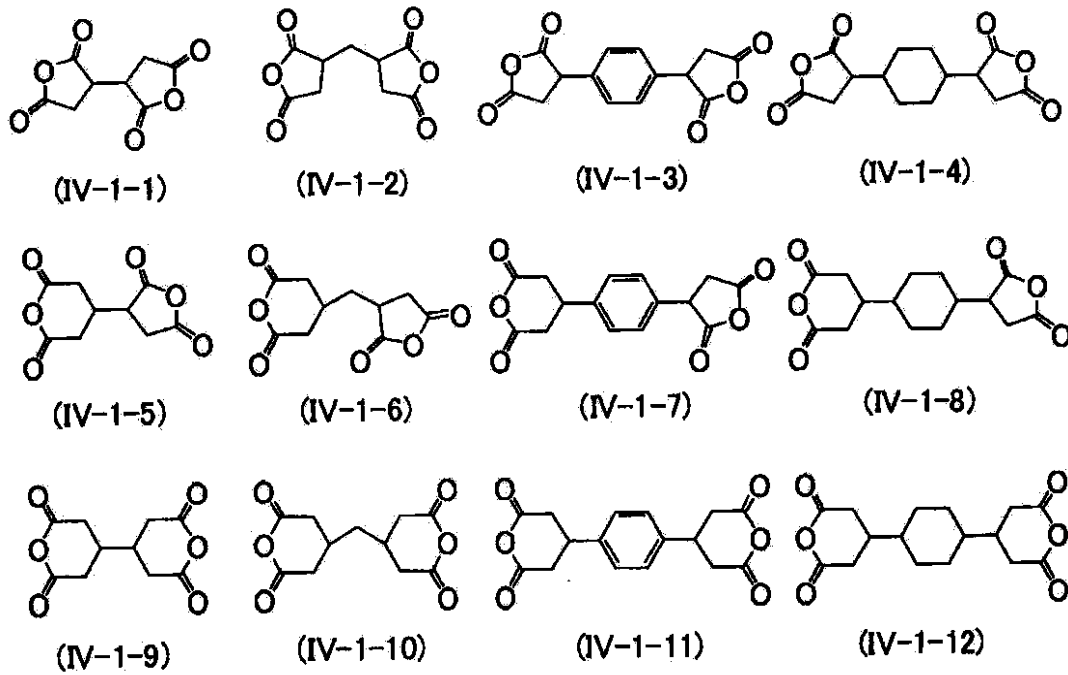
30

【0168】

一般式 (IV-1) 中、 G^{11} は単結合、炭素数 1 から 12 のアルキレン、1, 4-フェニレン環、もしくは 1, 4-シクロヘキシレン環を表し、 X^1 はそれぞれ独立して単結合もしくは CH_2 を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0169】

【化 5 8】



10

20

【化 5 9】



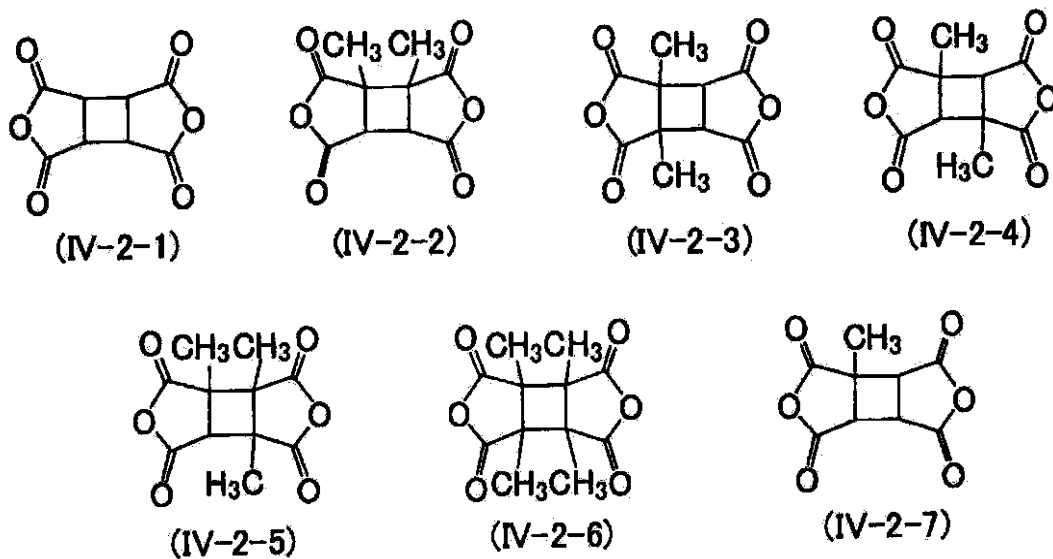
【0170】

一般式 (IV-2) 中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} は水素、メチル、エチル、もしくはフェニルを表し、下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

30

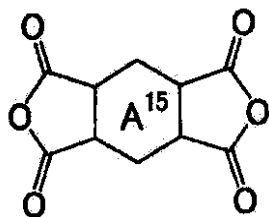
【0171】

【化 6 0】



40

【化 6 1】

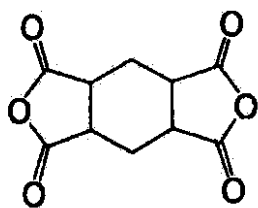


(IV-3)

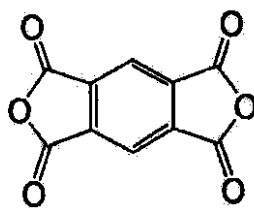
【0172】

一般式 (IV-3) 中、環 A^{15} はシクロヘキサン環もしくはベンゼン環を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【化 6 2】



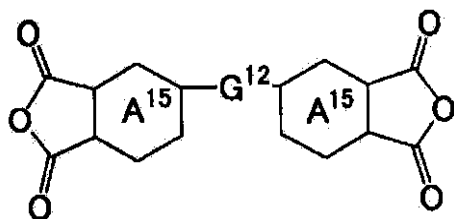
(IV-3-1)



(IV-3-2)

20

【化 6 3】



(IV-4)

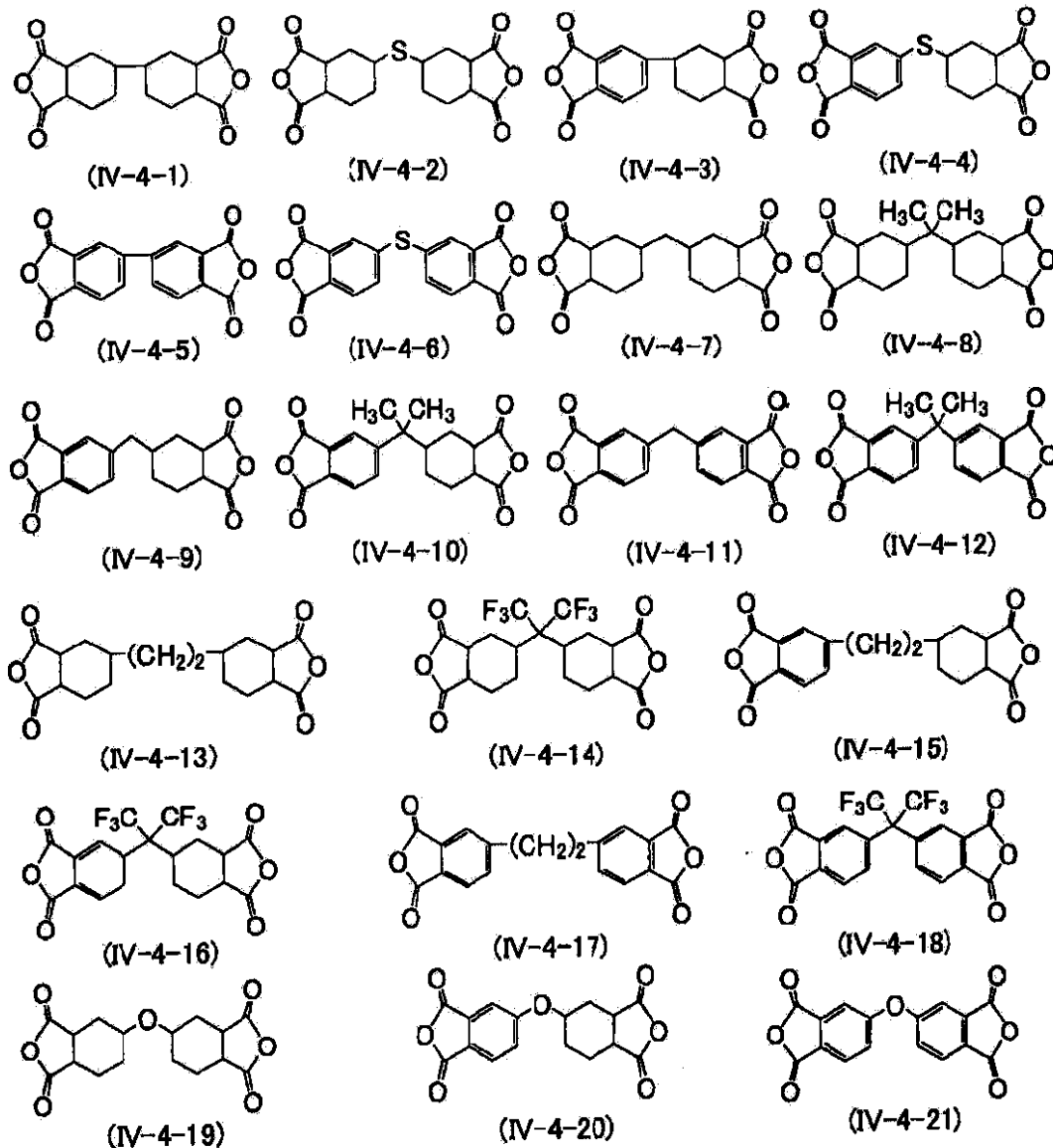
【0173】

一般式 (IV-4) 中、 G^{12} は単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 、O、S、 $C(CH_3)_2$ 、SO、又は $C(CF_3)_2$ を表し、環 A^{15} はそれぞれ独立してシクロヘキサン環もしくはベンゼン環を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

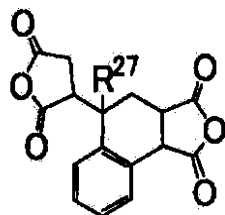
【0174】

30

【化 6 4】



【化 6 5】



(IV-5)

【0175】

一般式 (IV-5) 中、 R^{27} は水素、もしくはメチルを表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

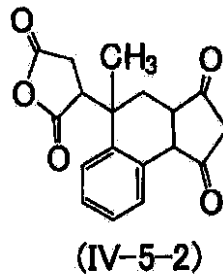
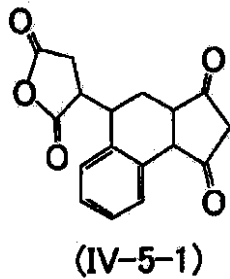
10

20

30

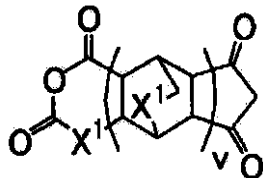
40

【化 6 6】



【化 6 7】

10

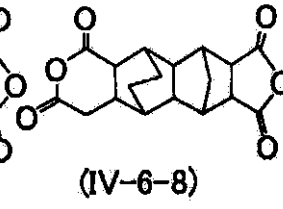
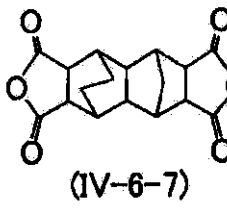
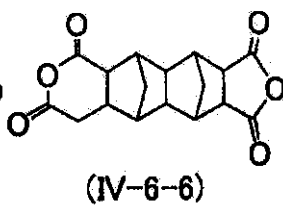
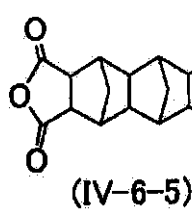
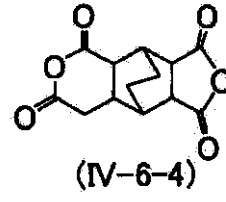
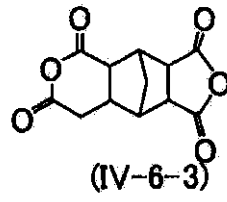
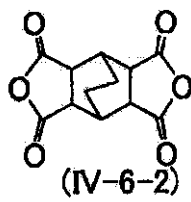
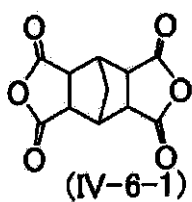


【0 1 7 6】

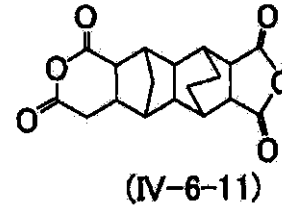
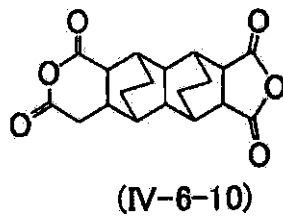
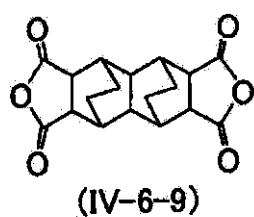
一般式 (IV-6) 中、 X^1 はそれぞれ独立して単結合もしくは CH_2 を表し、 v は 1 または 2 を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【化 6 8】

20

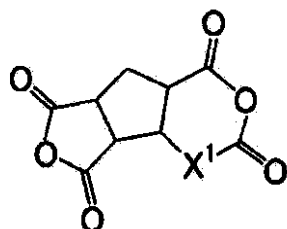


30



40

【化 6 9】



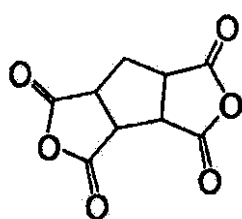
【0 1 7 7】

一般式 (IV-7) 中、 X^1 は単結合もしくは CH_2 を表し、例えば下記構造式で表さ

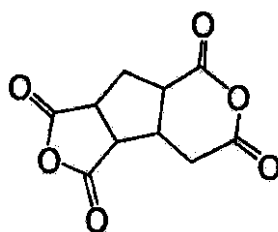
50

れるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【化 7 0】



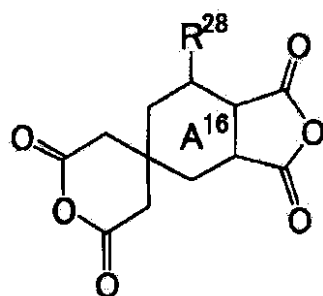
(IV-7-1)



(IV-7-2)

10

【化 7 1】



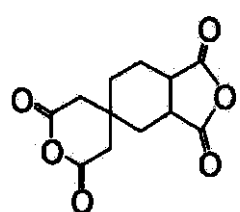
(IV-8)

20

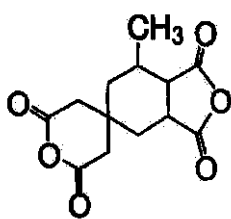
【0178】

一般式 (IV-8) 中、 R^{28} は水素、メチル、エチル、もしくはフェニルを表し、環 A^{16} はシクロヘキサン環もしくはシクロヘキセン環を表し、例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

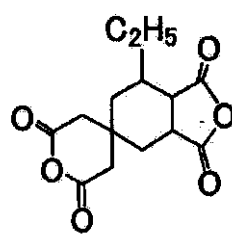
【化 7 2】



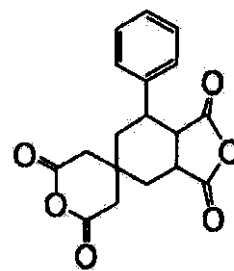
(IV-8-1)



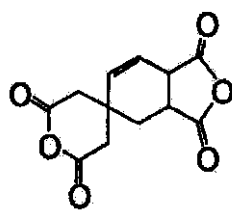
(IV-8-2)



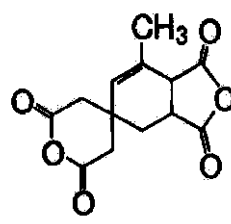
(IV-8-3)



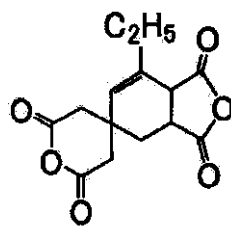
(IV-8-4)



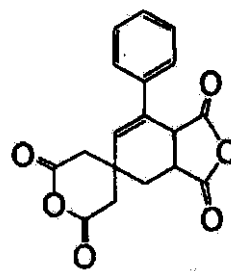
(IV-8-5)



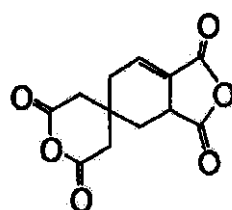
(IV-8-6)



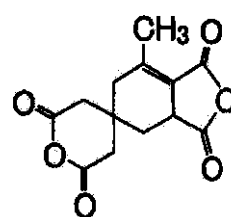
(IV-8-7)



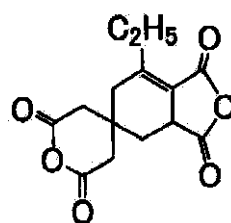
(IV-8-8)



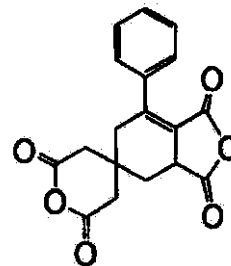
(IV-8-9)



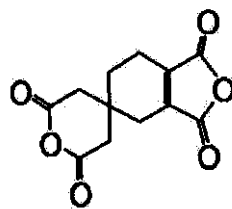
(IV-8-10)



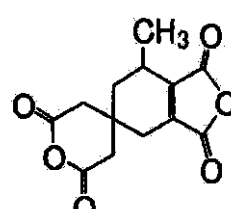
(IV-8-11)



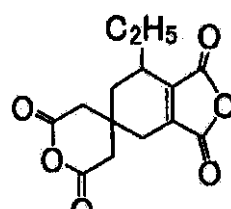
(IV-8-12)



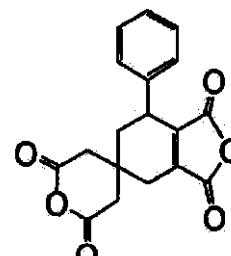
(IV-8-13)



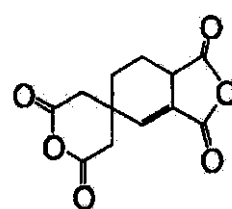
(IV-8-14)



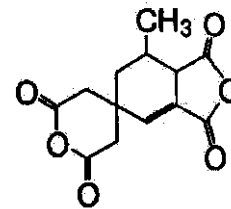
(IV-8-15)



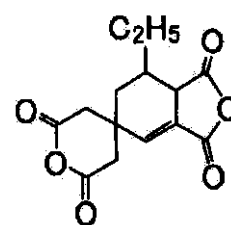
(IV-8-16)



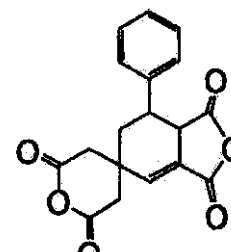
(IV-8-17)



(IV-8-18)



(IV-8-19)



(IV-8-20)

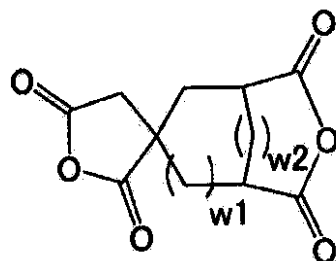
10

20

30

40

【化 7 3】



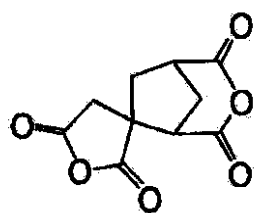
(IV-9)

【0179】

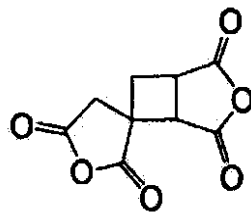
10

一般式 (IV-9) 中、 w_1 及び w_2 は 0 もしくは 1 である。例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

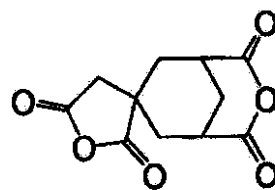
【化 7 4】



(IV-9-1)



(IV-9-2)



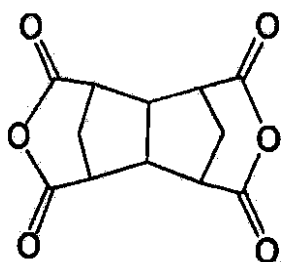
(IV-9-3)

20

【0180】

一般式 (IV-10) は以下のテトラカルボン酸二無水物である。

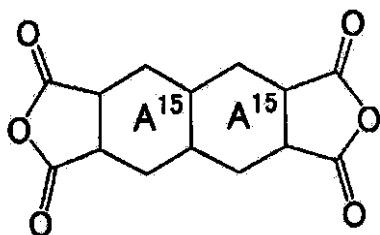
【化 7 5】



(IV-10)

30

【化 7 6】



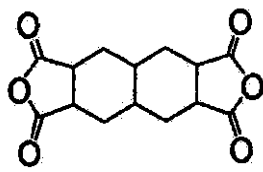
(IV-11)

40

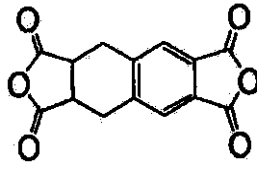
【0181】

一般式 (IV-11) 中、環 A^{15} はそれぞれ独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環を表す。例えば下記構造式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

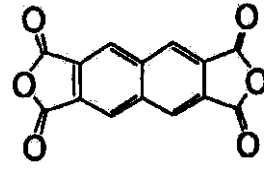
【化 7 7】



(IV-11-1)

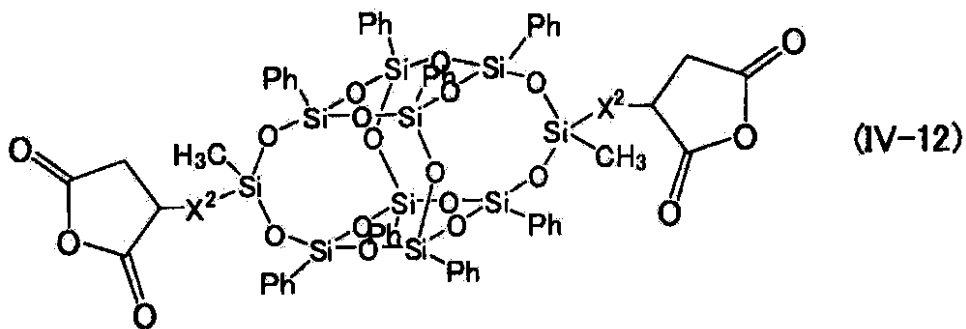


(IV-11-2)



(IV-11-3)

【化 7 8】

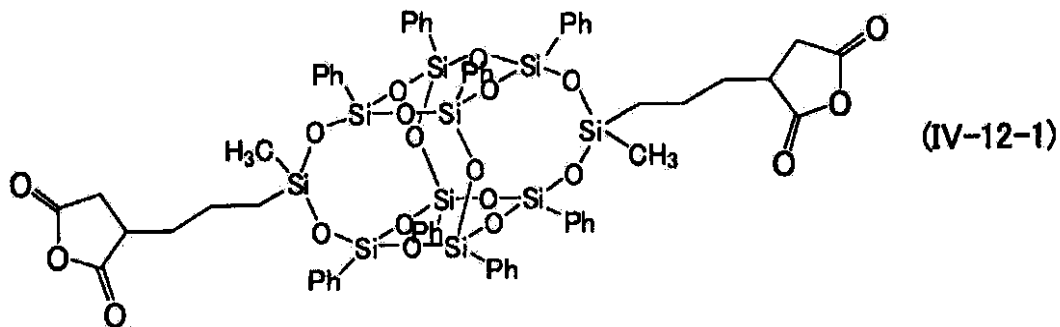


(IV-12)

【0182】

一般式 (IV-12) 中、 X^2 は炭素数 2 から 6 のアルキレンを表し、例えば下記構造 20 式で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【化 7 9】



(IV-12-1)

【0183】

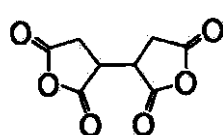
好ましいテトラカルボン酸二無水物としては、以下の構造を挙げることができる。

10

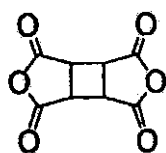
20

30

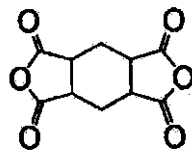
【化 8 0】



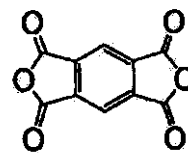
(IV-1-1)



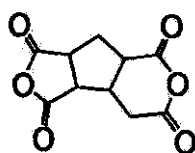
(IV-2-1)



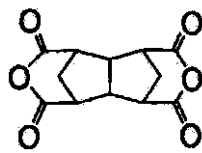
(IV-3-1)



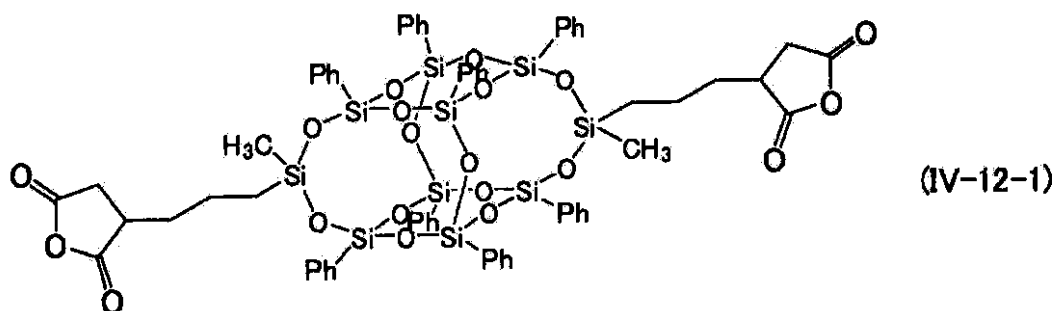
(IV-3-2)



(IV-7-1)



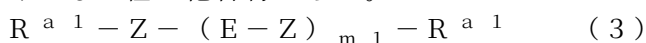
(IV-10-1)



(IV-12-1)

【0184】

本発明に用いられる光重合性モノマーまたはオリゴマーは、一般式(3)で表される少なくとも1種の化合物である。



式(3)中、

R^{a1} は、独立に下記式(3-1-1)から(3-1-6)で表される重合性基、水素、ハロゲン、シアノ、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ または炭素数1から20のアルキルであり、該アルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O$ 30
 $CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、任意の水素は、ハロゲンまたはシアノで置き換えられてもよく、 R^{a1} の少なくとも1つは、式(3-1-1)から(3-1-6)で表される重合性基であり；

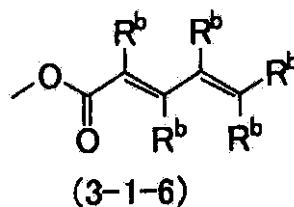
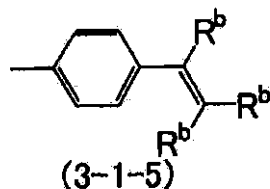
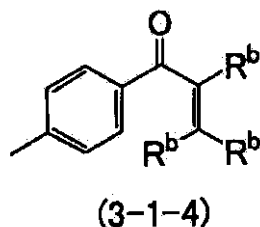
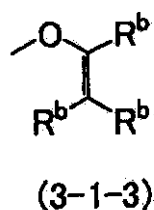
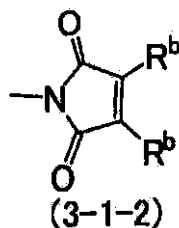
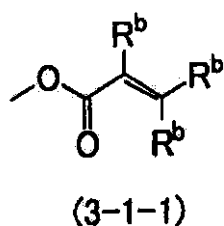
環Eは、炭素数3から10の飽和または不飽和の独立環、縮合環、またはスピロ環式の二価基であり、これらの環において、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、任意の水素は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、イソシアノ、イソチオシアナト、炭素数1から4のアルキルで1から3置換され 40
 たシリル、炭素数1から10の直鎖または分岐のアルキルまたは炭素数1から10のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく、該アルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv$
 $C-$ で置き換えられてもよく；

Zは、独立に単結合または炭素数1から20のアルキレンであり、該アルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OC$
 $OO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-N(O)=N-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンで置
 き換えられてもよく；

$m1$ は1から6の整数である。

【0185】

【化 8 1】



10

式(3-1-1)から(3-1-6)中、 R^b は水素、ハロゲン、 $-CF_3$ または炭素数1から5のアルキルである。

【0186】

光重合性モノマーまたはオリゴマーの好ましい構造としては、前記式(3)中、 R^{a1} の少なくとも一つが、前記式(3-1-1)、(3-1-2)または(3-1-3)のい

20

【0187】

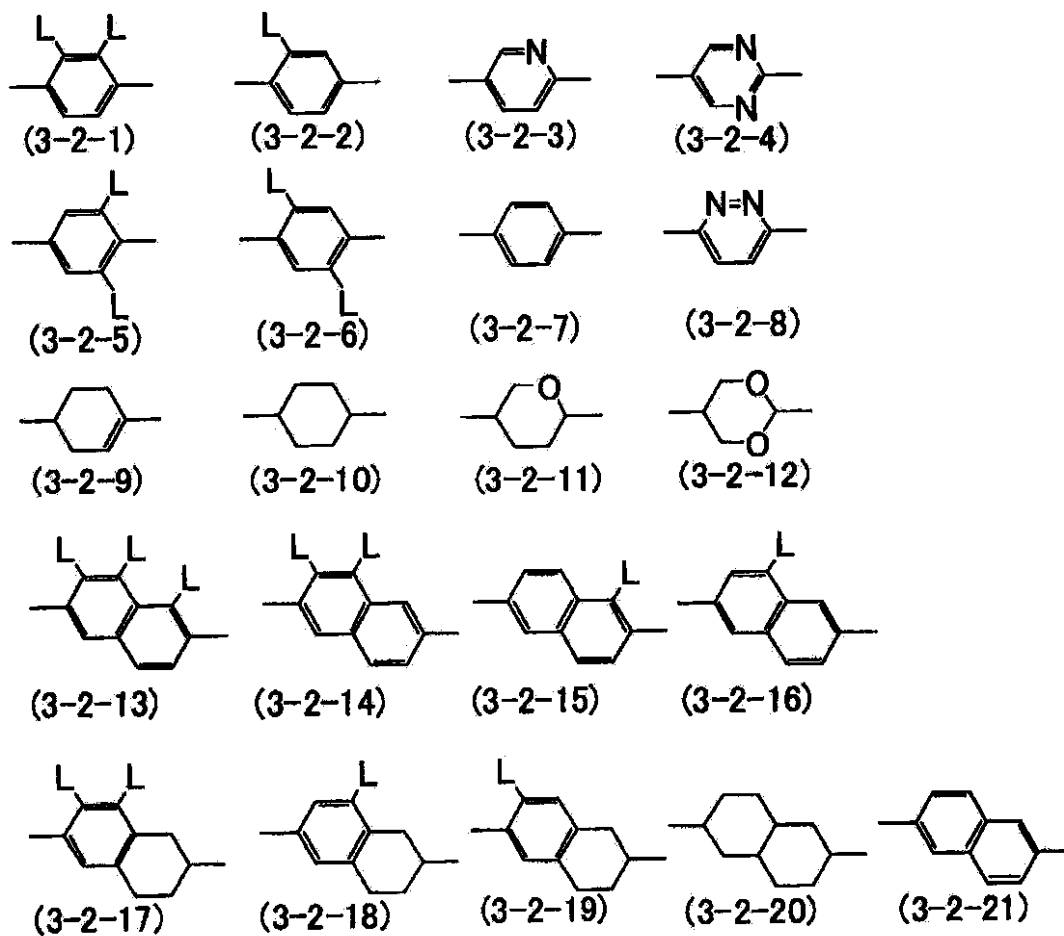
前記式(3)中、Eが1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、ナフタレン-2,6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、フルオレン-2,7-ジイル、ビスクロ[2.2.2]オクタン-1,4-ジイル、ビスクロ[3.1.0]ヘキサン-3,6-ジイルで表される2価の基であり、これらの環において、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、任意の水素は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、イソシアノ、イソチオシアナト、炭素数1から4のアルキルまたはフェニルで1から3置換されたシリル、炭素数1から10の直鎖または分岐のアルキルまたは炭素数1から10のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく、該アルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよい。

30

【0188】

前記式(3)中、Eが以下の式(3-2-1)から(3-2-21)であることが好ましい。

【化 8 2】



式(3-2-1)から式(3-2-21)中、Lはハロゲン原子または炭素数1から3のアルキルを表す。

【0189】

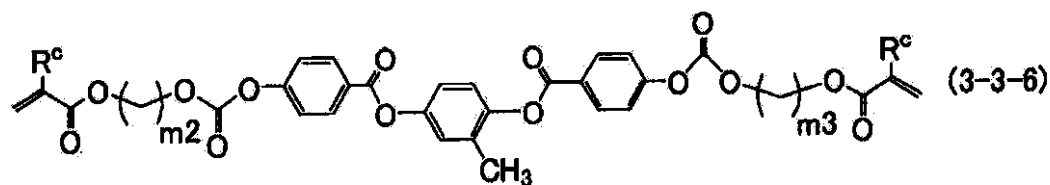
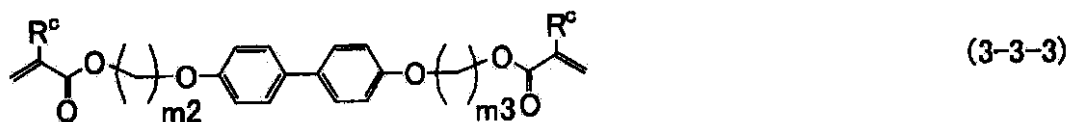
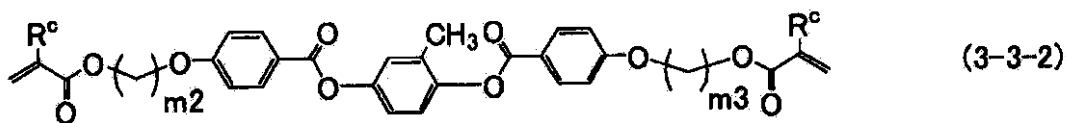
光重合性モノマーまたはオリゴマーのより好ましい構造としては、以下の構造が挙げられる。

10

20

30

【化 8 3】



式中、 R^c は水素またはメチルを示し、 m_2 は 1 から 6 の整数、 m_3 は 1 から 6 の整数を示す。

【0190】

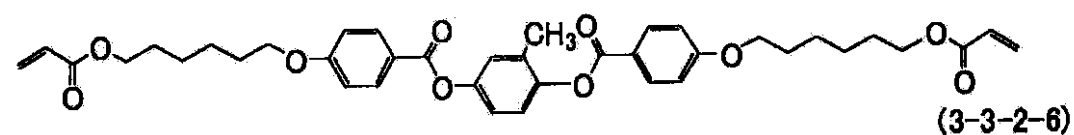
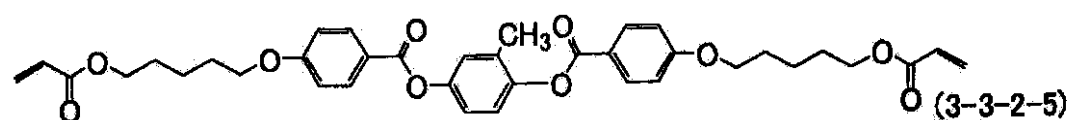
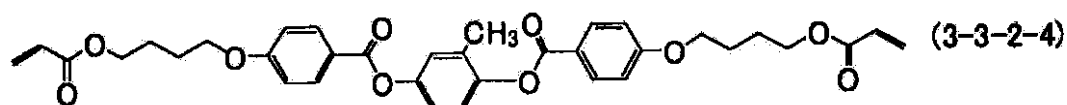
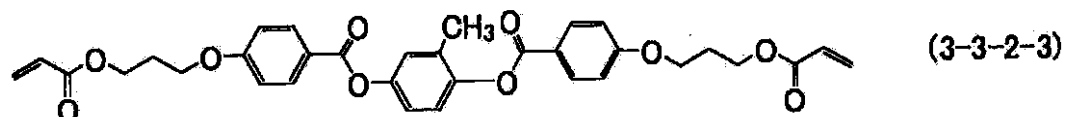
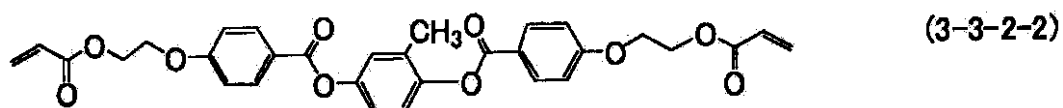
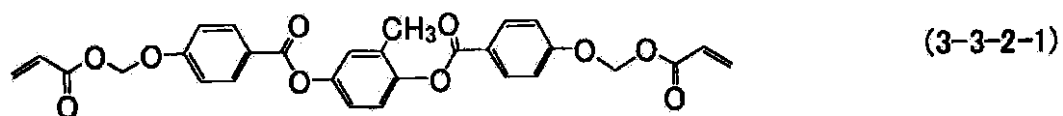
光重合性モノマーまたはオリゴマーの更に好ましい構造としては、以下の構造が挙げられる。

10

20

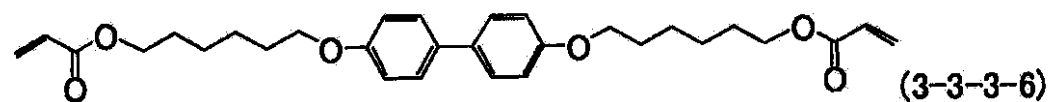
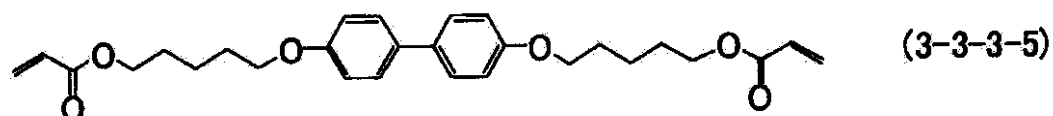
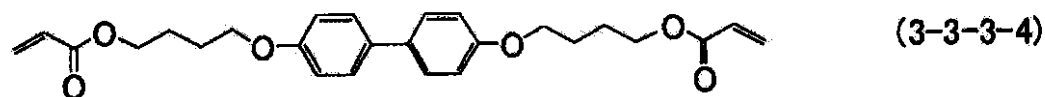
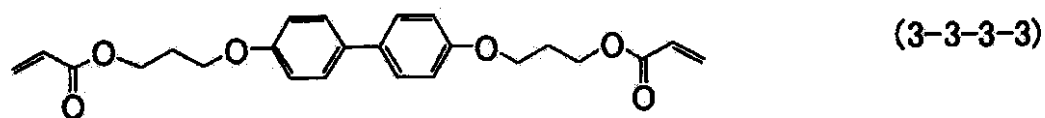
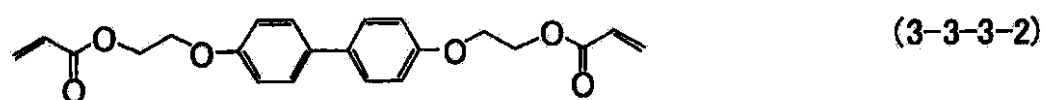
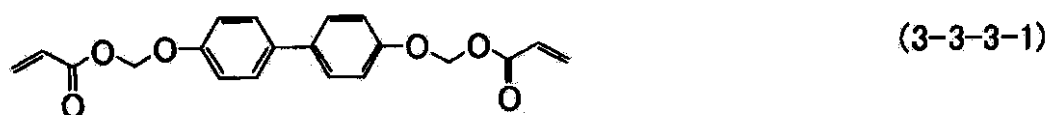
30

【化 8 4】



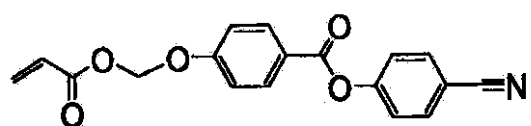
【 0 1 9 1】

【化 8 5】

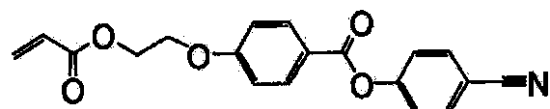


【0192】

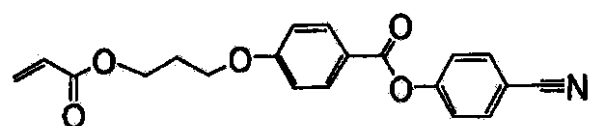
【化86】



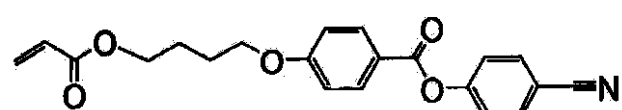
(3-3-4-1)



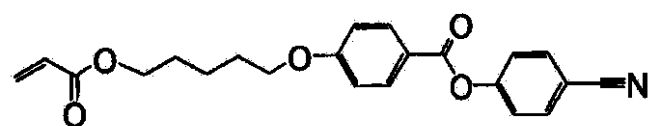
(3-3-4-2)



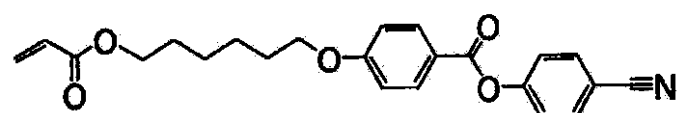
(3-3-4-3)



(3-3-4-4)



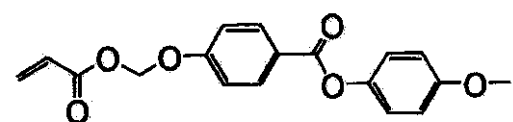
(3-3-4-5)



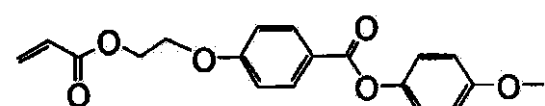
(3-3-4-6)

【0193】

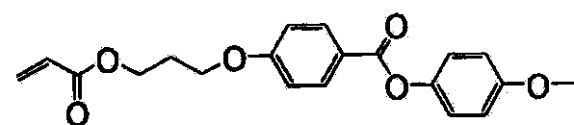
【化87】



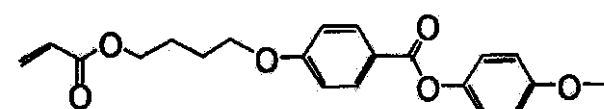
(3-3-5-1)



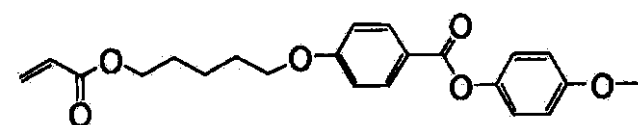
(3-3-5-2)



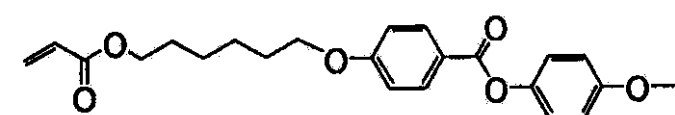
(3-3-5-3)



(3-3-5-4)



(3-3-5-5)



(3-3-5-6)

10

20

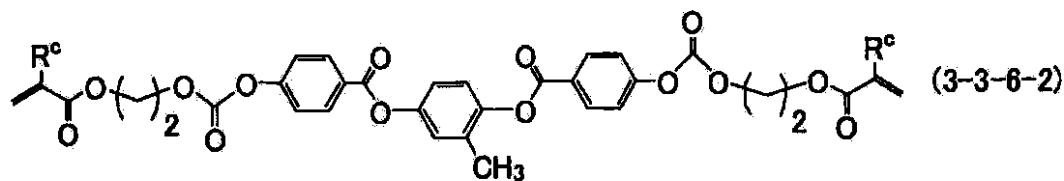
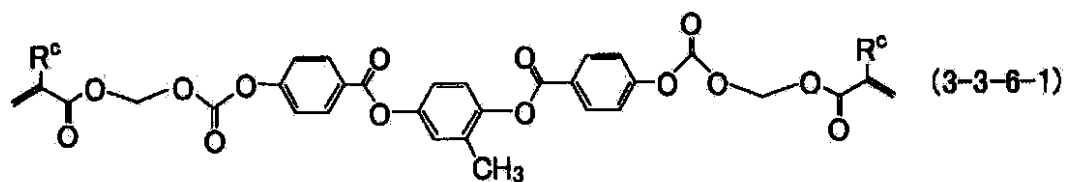
30

40

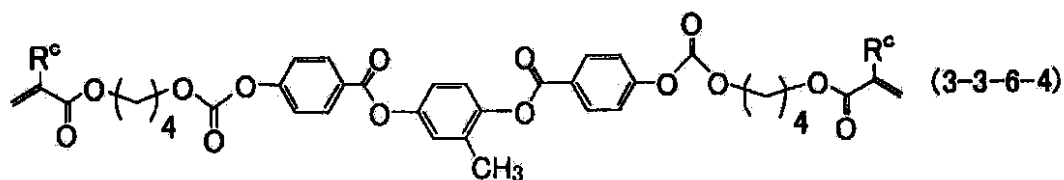
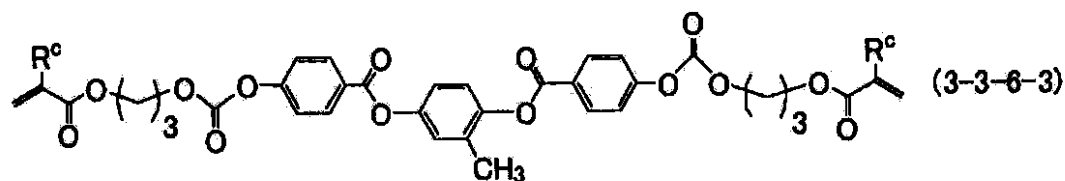
50

【0194】

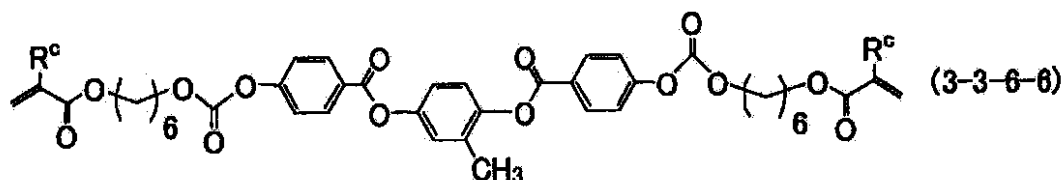
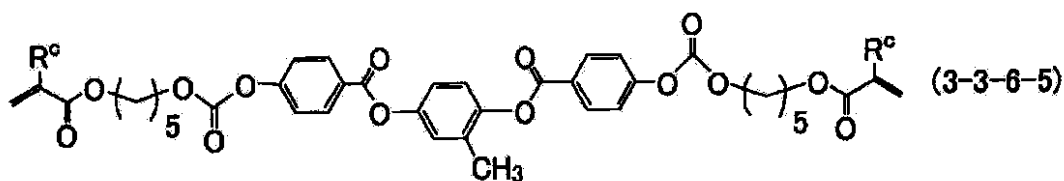
【化88】



10



20



30

【0195】

光重合性モノマーまたはオリゴマーの最も好ましい構造としては、(3-3-2-3)、(3-3-2-6)、(3-3-3-6)、(3-3-4-6)、(3-3-5-6)および以下の構造が挙げられる。

【化89】



40

【0196】

ポリイミドまたはポリアミック酸に含有させる光重合性モノマーまたはオリゴマーは、ポリイミドまたはポリアミック酸の固形分濃度の0.01から30重量%混合することができる。

【0197】

光重合性モノマーまたはオリゴマーは、重合後の液晶の傾斜方向を決める効果を発現させるために、0.01重量%以上であることが望ましい。また、重合後のポリマーの配向効果を適切なものとするため、或いは紫外線照射後に、未反応のモノマーまたはオリゴマ

50

ーが液晶に溶出することを避けるために、30重量%以下であることが望ましい。

【0198】

上記一般式(I)または(II)において、構成単位中の0.05から0.5の割合で R^{11} 、 R^{12} 、または R^{13} に光によりラジカルを発生する基を持つ、ポリイミドまたはポリアミック酸を含んでもよい。

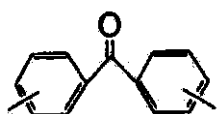
【0199】

上記一般式(I)または(II)において、構成単位中の0.05から0.5の割合で R^{11} 、 R^{12} 、または R^{13} にベンゾフェノン、マレイミド、シンナメート骨格を有する基を持つ、ポリイミドまたはポリアミック酸を含むことが好ましい。

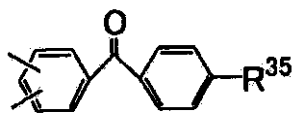
【0200】

上記一般式(I)または(II)において、 R^{11} 、 R^{12} 、または R^{13} として、以下のそれぞれ2価、4価、または1価の基(VI-1)から(VI-5)、(VII-1)、(VII-1)から(VIII-2)が挙げられる。

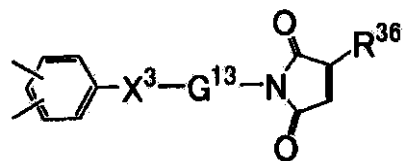
【化90】



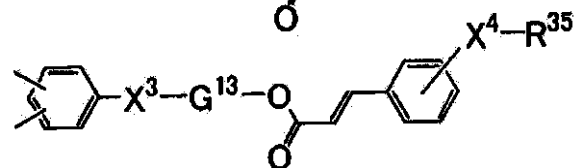
(VI-1)



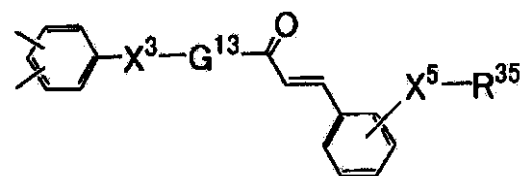
(VI-2)



(VI-3)



(VI-4)



(VI-5)

【0201】

式中 R^{35} は水素または炭素数1から25の炭化水素基で、炭化水素基の任意の水素はFに置き換えられても良く、 R^{36} は水素、メチル、またはフェニルであり、 X^3 、 X^4 は単結合、 $-COO-$ 、または $-O-$ であり、 X^5 は $-COO-$ 、または $-O-$ であり、 G^{13} は炭素数2から6のアルキレンを表す。

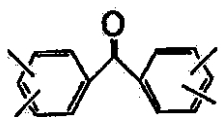
10

20

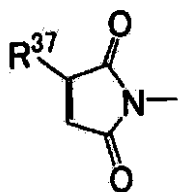
30

40

【化 9 1】

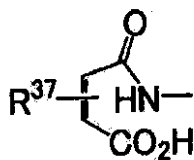


(VII-1)



(VIII-1)

10



(VIII-2)

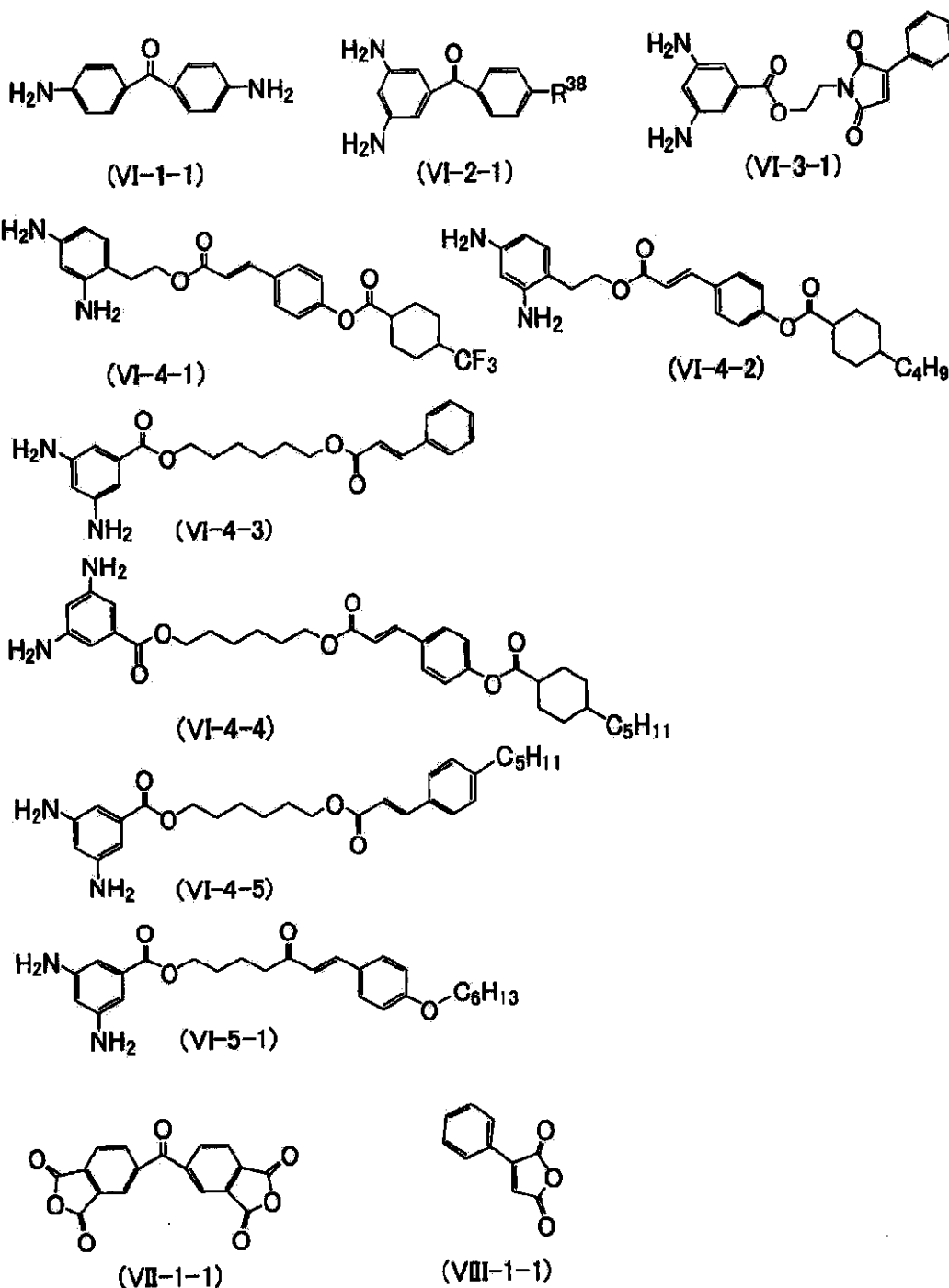
R^{37} は水素、メチル、またはフェニルである。

【0202】

(VI-1) から (VI-5)、(VII-1)、(VIII-1) から (VIII-2) として、好ましくは以下の化合物が挙げられる。

20

【化 9 2】



前記一般式中、 R^{38} は水素または炭素数 1 から 25 のアルキルである。

【0203】

前記ポリイミド又はポリアミック酸の分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法によるポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) で、好ましくは 10,000~500,000、更に好ましくは 20,000~200,000 である。

【0204】

前記ポリイミド又はポリアミック酸は、前述したテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを用いる以外は、ポリイミドの膜の形成に用いられる公知のポリイミド又はポリアミック酸と同様に製造することができる。例えば、原料投入口、窒素導入口、温度計、攪拌機及びコンデンサーを備えた反応容器に、一般式 (III-1) から (III-5) で表されるジアミンの一種又は二種以上と、場合によって他のジアミンから選択される一種又は

10

20

30

40

50

二種以上のジアミン、さらに必要に応じてモノアミンの所望量を仕込む。

【0205】

次に、溶剤（例えばアミド系極性溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンやジメチルホルムアミド等）及びテトラカルボン酸二無水物の一種又は二種以上、さらに必要に応じてカルボン酸無水物を投入する。このときテトラカルボン酸二無水物の総仕込み量は、ジアミンの総モル数とほぼ等モル（モル比0.9から1.1程度）とすることが好ましい。

【0206】

光重合性モノマーまたはオリゴマーは上記テトラカルボン酸二無水物とジアミンを混合する際に同時に添加してもよく、またテトラカルボン酸二無水物とジアミンを混合した後

10

【0207】

前記ポリイミド又はポリアミック酸における一般式（I）又は（II）で表される構造は、ポリマーの構造の特定における通常の技術によって特定することができ、より具体的には、IRやNMRによって特定することができる。

【0208】

より詳しくは、本発明におけるポリアミック酸又はその誘導体は、多量の貧溶剤で沈殿させ、固形分と溶剤とを濾過等により完全に分離し、IR、NMRで分析することにより同定され得る。さらには、KOHやNaOH等の強アルカリの水溶液で、固形分のポリアミック酸又はその誘導体を分解後、有機溶剤で抽出し、GC、HPLCもしくはGC-MSで分析することにより、使用されているモノマーを同定することができる。

20

【0209】

本発明において配向剤中の前記ポリアミック酸又はその誘導体を含む高分子成分の濃度は、特に限定されないが、0.1から40重量%が好ましい。該配向剤を基板に塗布するときには、膜厚調整のため含有されている高分子成分を予め溶剤により希釈する操作が必要とされることがある。前記高分子成分の濃度が40重量%以下であることが、膜厚調整のために配向剤を希釈する必要があるときに、配向剤に対して溶剤を容易に混合するのに適した粘度に配向剤の粘度を調整する観点から好ましい。

【0210】

また配向剤中における前記高分子成分の濃度は、配向剤の塗布方法によって調整される場合もある。配向剤の塗布方法がスピンナー法や印刷法のときには、膜厚を良好に保つために、前記高分子成分の濃度を通常10重量%以下とすることが多い。その他の塗布方法、例えばディッピング法やインクジェット法では更に低濃度とすることもあり得る。一方、前記高分子成分の濃度が0.1重量%以上であると、得られる配向層の膜厚が最適となり易い。したがって前記高分子成分の濃度は、通常のスピンナー法や印刷法等では0.1重量%以上、好ましくは0.5から10重量%である。しかしながら、配向剤の塗布方法によっては、更に希薄な濃度で使用してもよい。

30

【0211】

なお、配向層の作製に用いる場合において、本発明の配向剤の粘度は、この配向剤の膜を形成する手段や方法に応じて決めることができる。例えば、印刷機を用いて配向剤の膜を形成する場合は、十分な膜厚を得る観点から5mPa・s以上であることが好ましく、また印刷ムラを抑制する観点から100mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは10から80mPa・sである。スピンコートによって配向剤を塗布して配向剤の膜を形成する場合は、同様の観点から、5から200mPa・sであることが好ましく、より好ましくは10から100mPa・sである。配向剤の粘度は、溶剤による希釈や攪拌を伴う養生によって小さくすることができる。

40

【0212】

本発明の素子に用いる配向剤は、いわゆるポリマーブレンドの形態であってもよい。このような形態の配向剤には、テトラカルボン酸二無水物AとジアミンAとの反応生成物であるポリアミック酸又はその誘導体Aと、テトラカルボン酸二無水物BとジアミンBとの反応生成物であるポリアミック酸又はその誘導体Bとを含有する配向剤において、ジアミ

50

ンAは一般式 (I I I - 1) から (I I I - 1 3) で表されるジアミンを含み、ジアミンBは一般式 (I I I - 1) から (I I I - 1 3) で表されるジアミンを含まない配向剤が挙げられる。

【 0 2 1 3 】

ポリアミック酸又はその誘導体Aは、前述した本発明における素子に用いるポリアミック酸又はその誘導体と同じである。ポリアミック酸又はその誘導体Bは、前記ジアミンに一般式 (I I I - 1) から (I I I - 1 3) で表されるジアミンを含まない以外、すなわち前記ジアミンに前記他のジアミンを用いる以外は、前述した本発明におけるポリアミック酸又はその誘導体と同じである。

【 0 2 1 4 】

テトラカルボン酸二無水物A及びBには、前述したテトラカルボン酸を用いることができる。前記ジアミンAには、一般式 (I I I - 1) から (I I I - 1 3) で表されるジアミンが含まれればよく、前述した他のジアミンがさらに含まれていてもよい。前記ジアミンBには、一般式 (I I I - 1) から (I I I - 1 3) で表されるジアミン以外の、前述した他のジアミンを用いることができる。

【 0 2 1 5 】

本発明の素子に用いる前述の配向剤におけるポリアミック酸又はその誘導体Bの含有量は、本発明の効果が発現される量であれば特に限定されないが、配向剤中の重合体全量に対して1から50重量%であることが、本発明の効果の発現と配向性の調整とを両立させる観点から好ましく、2から30重量%がさらに好ましい。

【 0 2 1 6 】

本発明の素子に用いる配向層は、前述した本発明の配向剤から得られる。本発明の配向層は、本発明の配向剤の塗膜を形成する工程と、これを加熱して焼成する工程と、液晶を注入して液晶表示素子を調整した後、電場により配向剤の液晶界面に異方性を発現させ、光照射によりそれを固定化する工程によって得ることができる。

【 0 2 1 7 】

前記塗膜は、通常の配向層の作製と同様に、液晶表示素子における基板に本発明の配向剤を塗布することによって形成することができる。前記基板には、ITO (Indium Tin Oxide) 電極等の電極やカラーフィルタ等が設けられていてもよいガラス製の基板が挙げられる。

【 0 2 1 8 】

配向剤を基板に塗布する方法としてはスピンナー法、印刷法、ディッピング法、滴下法、インクジェット法等が一般に知られている。これらの方法は本発明においても同様に適用可能である。

【 0 2 1 9 】

前記塗膜の焼成は、前記ポリアミック酸又はその誘導体が脱水・閉環反応を呈するのに必要な条件で行うことができる。前記塗膜の焼成は、オープン又は赤外炉の中で加熱処理する方法、ホットプレート上で加熱処理する方法等が一般に知られている。これらの方法も本発明において同様に適用可能である。一般に100から300℃程度の温度で1分から3時間行うことが好ましく、100℃から230℃の焼成により、光重合性モノマーまたはオリゴマーの50重量%以上が熱重合せずにそのまま残存することがより好ましく、180から230℃の焼成により、光重合性モノマーまたはオリゴマーの50重量%以上が熱重合せずにそのまま残存することが更に好ましい。

【 0 2 2 0 】

本発明の配向層は、前述した工程以外の他の工程をさらに含む方法によって好適に得られる。このような他の工程としては、前記塗膜を乾燥させる工程や、膜を洗浄液で洗浄する工程等が挙げられる。

【 0 2 2 1 】

前記乾燥工程は、前記焼成工程と同様に、オープン又は赤外炉の中で加熱処理する方法、ホットプレート上で加熱処理する方法等が一般に知られている。これらの方法も前記乾

10

20

30

40

50

燥工程に同様に適用可能である。乾燥工程は溶剤の蒸発が可能な範囲内の温度で実施することが好ましく、前記焼成工程における温度に対して比較的低い温度で実施することがより好ましい。

【0222】

配向層の洗浄液による洗浄方法としては、ブラッシング、ジェットスプレー、蒸気洗浄又は超音波洗浄等が挙げられる。これらの方法は単独で行ってもよいし、併用してもよい。洗浄液としては純水又は、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を用いることができるが、これらに限定されるものではない。もちろん、これらの洗浄液は十分に精製された不純物の少ないものが用いられる。このような洗浄方法は、本発明の配向層の形成における前記洗浄工程にも適用することができる。

10

【0223】

本発明の配向層の膜厚は、特に限定されないが、10から300nmであることが好ましく、30から150nmであることがより好ましい。本発明の配向層の膜厚は、段差計やエリプソメータ等の公知の膜厚測定装置によって測定することができる。

【0224】

本発明の液晶表示素子は、一对の基板と、液晶分子を含有し、前記一对の基板の間に形成される液晶層と、液晶層に電圧を印加する電極と、前記液晶分子を所定の方に配向させる配向層とを有する。前記配向層には前述の本発明の配向層が用いられる。

20

【0225】

前記基板には、本発明の配向層で前述したガラス製の基板を用いることができ、前記電極には、本発明の配向層で前述したようにガラス製の基板に形成されるITO電極を用いることができる。

【0226】

前記液晶層は、前記一对の基板の一方の基板における配向層が形成されている面が他方の基板に向かうように対向する一对の基板間の隙間に密封される液晶組成物によって形成される。

【0227】

本発明の液晶表示素子は、一对の基板の少なくとも一方に本発明の配向層を形成し、得られた一对の基板を、配向層を内向きにスペーサーを介して対向させ、基板間に形成された隙間に液晶組成物を封入して液晶層を形成することによって得られる。本発明の液晶表示素子における製造には、必要に応じて基板に偏光フィルムを貼り付ける等のさらなる工程が含まれていてもよい。

30

【0228】

光重合性モノマーまたはオリゴマーを重合させる際には、通常、紫外線または可視光線が用いられる。光照射に用いられる光の波長は、150から500nm、好ましくは250から450nm、より好ましくは300から400nmの範囲である。光照射の光源としては、例えば、低圧水銀ランプ（殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト）、高圧放電ランプ（高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ）およびショートアーク放電ランプ（超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ）などが挙げられる。

40

これらの中では、メタルハライドランプ、キセノンランプおよび高圧水銀ランプが好ましい。

【0229】

上記光源からの光は、フィルターなどを設置して特定の波長領域のみを通すことにより、照射光源の波長領域を選択してもよい。光源から照射する光量は、1,000から100,000mJ/cm²、好ましくは2,000から50,000mJ/cm²、より好ましくは5,000から30,000mJ/cm²の範囲である。

【0230】

本発明の液晶表示素子は、種々の電界方式用の液晶表示素子を形成することができる。

50

このような電界方式用の液晶表示素子には、基板の表面に対して水平方向に電極が液晶層に電圧を印加する横電界方式用の液晶表示素子や、基板の表面に対して垂直方向に電極が液晶層に電圧を印加する縦電界方式用の液晶表示素子が挙げられる。

【0231】

横電界方式用の液晶表示素子は、比較的大きなプレチルト角を発現しなくてもよいことから、側鎖を有するジアミンを含まないジアミンから得られる本発明の配向剤による配向層が好適に用いられる。

【0232】

縦電界方式用の液晶表示素子は、比較的大きなプレチルト角の発現を要することから、側鎖を有するジアミンを含むジアミンから得られるか、又は、前記ジアミンBに側鎖を有するジアミンを含む本発明の配向剤による配向層が好適に用いられる。

10

【0233】

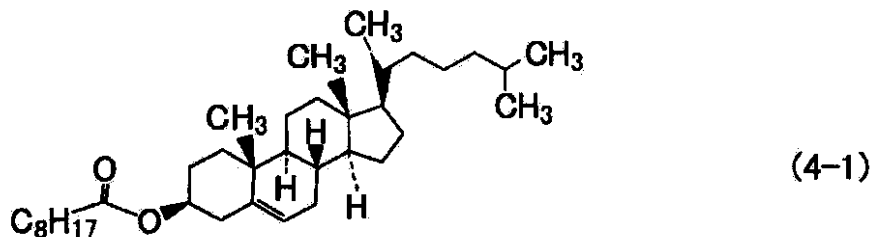
このように、本発明の配向剤を原料として作製される配向層は、その原料であるポリマーを適宜選択することにより、種々の表示駆動方式の液晶表示素子に適用させることができる。

【0234】

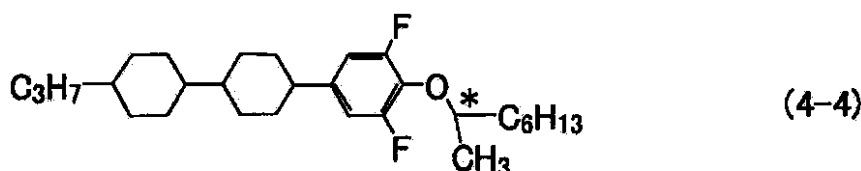
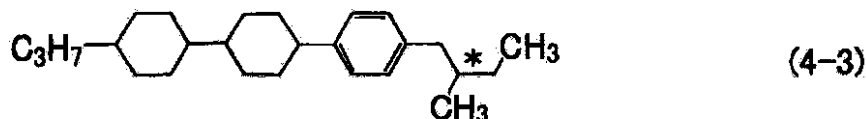
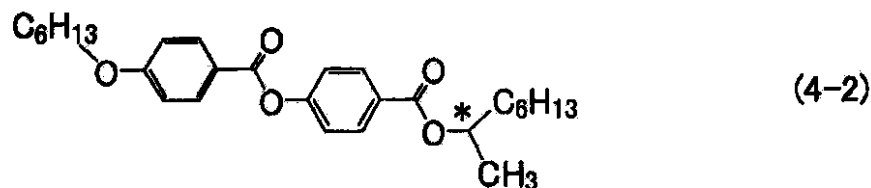
第六に、混合してもよい添加物を説明する。まず液晶組成物に混合してもよい添加物を説明する。このような添加物は、光学活性な化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色素、消泡剤、重合開始剤、重合禁止剤などである。液晶のらせん構造を誘起してねじれ角を与える目的で光学活性な化合物が組成物に混合される。このような化合物の例は、化合物(4-1)から化合物(4-4)である。光学活性な化合物の好ましい割合は5重量%以下である。さらに好ましい割合は0.01重量%から2重量%の範囲である。

20

【化93】



30

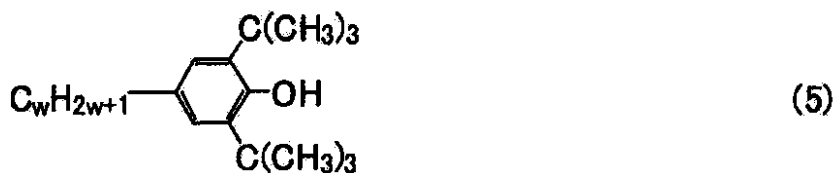


40

【0235】

大気中での加熱による比抵抗の低下を防止するために、または素子を長時間使用したあと、室温だけではなく高い温度でも大きな電圧保持率を維持するために、酸化防止剤が液晶組成物に混合される。

【化 9 4】



【0 2 3 6】

酸化防止剤の好ましい例は、wが1から9の整数である化合物(5)などである。化合物(5)において、好ましいwは、1、3、5、7、または9である。さらに好ましいwは1または7である。wが1である化合物(5)は、揮発性が大きいので、大気中での加熱による比抵抗の低下を防止するときに有効である。wが7である化合物(5)は、揮発性が小さいので、素子を長時間使用したあと、室温だけではなく高い温度でも大きな電圧保持率を維持するのに有効である。酸化防止剤の好ましい割合は、その効果を得るために50ppm以上であり、上限温度を下げないように、または下限温度を上げないように600ppm以下である。さらに好ましい割合は、100ppmから300ppmの範囲である。

10

【0 2 3 7】

紫外線吸収剤の好ましい例は、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾエート誘導体、トリアゾール誘導体などである。立体障害のあるアミンのような光安定剤もまた好ましい。これらの吸収剤や安定剤における好ましい割合は、その効果を得るために50ppm以上であり、上限温度を下げないように、または下限温度を上げないように10000ppm以下である。さらに好ましい割合は100ppmから10000ppmの範囲である。

20

【0 2 3 8】

GH (Guest host) モードの素子に適合させるためにアゾ系色素、アントラキノン系色素などのような二色性色素 (dichroic dye) が組成物に混合される。色素の好ましい割合は、0.01重量%から10重量%の範囲である。

【0 2 3 9】

泡立ちを防ぐために、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどの消泡剤が組成物に混合される。消泡剤の好ましい割合は、その効果を得るために1ppm以上であり、表示の不良を防ぐために1000ppm以下である。さらに好ましい割合は、1ppmから500ppmの範囲である。

30

【0 2 4 0】

ラジカルまたはイオンを容易に生じ、連鎖重合反応を開始させるのに必要な物質として、重合開始剤が混合される。例えば光重合開始剤であるIrgacure 651 (登録商標)、Irgacure 184 (登録商標)、またはDarocure 1173 (登録商標) (Ciba Japan K. K.) がラジカル重合に対して適切である。重合可能な化合物は、好ましくは光重合開始剤を0.1重量%から5重量%の範囲で含む。特に好ましくは光重合開始剤を1重量%から3重量%の範囲で含む。

【0 2 4 1】

40

ラジカル重合系において、重合開始剤あるいは単量体から生じたラジカルと速やかに反応して安定なラジカルまたは中性の化合物に変化し、その結果重合反応を停止させる目的で重合禁止剤が混合される。重合禁止剤は構造上いくつかに分類される。その一つは、トリ-p-ニトロフェニルメチル、ジー-p-フルオロフェニルアミンなどのようなそれ自身安定なラジカルで、もう一方は、重合系に存在するラジカルと容易に反応して安定なラジカルに変わるもので、ニトロ、ニトリソ、アミノ、ポリヒドロキシ化合物などがその代表である。後者の代表としてはヒドロキノン、ジメトキシベンゼンなどがあげられる。重合禁止剤の好ましい割合は、その効果を得るために5ppm以上であり、表示の不良を防ぐために1000ppm以下である。さらに好ましい割合は、5ppmから500ppmの範囲である。

50

【0242】

次に配向剤に混合してもよい添加物を説明する。本発明の配向剤は、前記ポリイミドまたはポリアミック酸と光重合性モノマー又はオリゴマー以外の他の成分をさらに含有してもよい。他の成分は、一種であっても二種以上であってもよい。

【0243】

例えば、前記ポリイミドまたはポリアミック酸と光重合性モノマーまたはオリゴマーには、重合開始剤や重合禁止剤を添加することができる。

重合開始剤は必ずしも添加させる必要はないが、重合開始剤を添加することで、重合を速やかに行うことができる。

【0244】

重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものを使用することができ、例えば、4-メトキシフェニル-2,4-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、2-(4-ブトキシシスチリル)-5-トリクロロメチル-1,3,4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、9,10-ベンズフェナジン、ベンゾフェノン/ミヒラーズケトン混合物、ヘキサアリールビイミダゾール/メルカプトベンズイミダゾール混合物、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4-ジエチルキサントン/p-ジメチルアミノ安息香酸メチル混合物、ベンゾフェノン/メチルトリエタノールアミン混合物などが挙げられる。市販のものとしては、たとえば、チバ・スペシャリティー(株)製「ダロキューシリーズ1173、4265」、「イルガキューシリーズ184、369、500、651、784、819、907、1300、1700、1800、1850、2959」などが挙げられる、単独で使用しても良いし、適切に混合して使用しても良い。

【0245】

また、重合開始剤の添加量は、光重合性モノマーまたはオリゴマーに対して10重量%以下が望ましい。10重量%より多く添加すれば重合開始剤が不純物として作用して、表示素子の表示品位が低下してしまう場合がある。

【0246】

重合禁止剤も必ずしも添加させる必要はないが、前記光重合性モノマーまたはオリゴマーは高い重合性を有するので、取扱いを容易にするために、重合禁止剤を添加してもよい。

【0247】

このような安定剤としては、公知のものを制限なく使用でき、例えば、ヒドロキノン、4-エトキシフェノールおよび3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)などが挙げられ、単独で使用しても良いし、適切に混合して使用しても良い。

【0248】

また、重合禁止剤の添加量は、光重合性モノマーまたはオリゴマーに対して10重量%以下が望ましい。10重量%を超えて添加した場合、重合禁止剤が不純物として作用してしまう場合がある。

【0249】

また例えば、本発明の素子に用いる配向剤は、例えば配向層における耐久性を向上させる観点から、エポキシ化合物をさらに含有してもよい。前記エポキシ化合物は、エポキシを有すれば特に限定されないが、オキシランを二つ以上有する化合物が好ましい。前記エポキシ化合物は、一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。

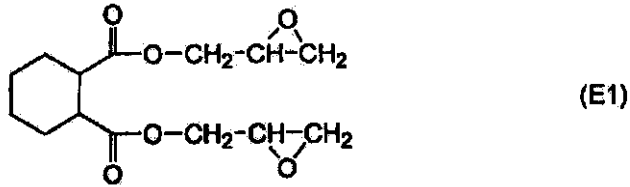
【0250】

本発明において配向剤中の前記エポキシ化合物の含有量は特に限定されないが、配向剤に対して0.1~40重量%であることが、配向剤から形成された配向層において、耐久性を良好にする観点から好ましく、0.2から30重量%であることがさらに好ましい。

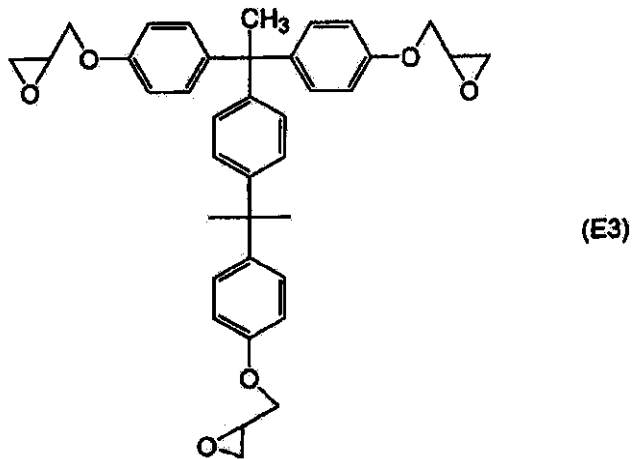
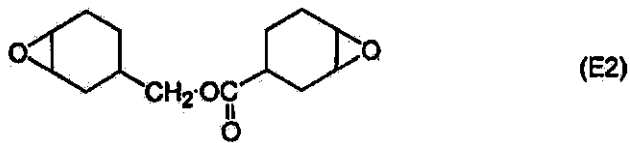
【0251】

前記エポキシ化合物としては、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、オキシランを有するモノマーの重合体、及びオキシランを有するモノマーと他のモノマーとの共重合体、下記構造式 (E 1) から (E 3)、(E 5) で表される化合物、及び下記一般式 (E 4) で表される化合物、等が挙げられる。

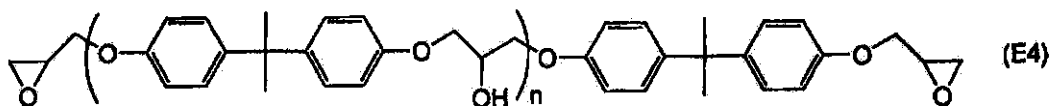
【化 9 5】



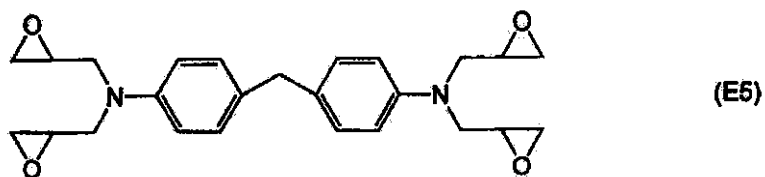
10



20



30



一般式 (E 4) 中、n は 0 から 10 の整数を表す。

40

【0 2 5 2】

さらに具体的には、前記エポキシ樹脂としては、商品名「エピコート 8 0 7」、「エピコート 8 1 5」、「エピコート 8 2 5」、「エピコート 8 2 7」が挙げられる。

一般式 (E 4) で表される化合物としては、商品名「エピコート 8 2 8」、「エピコート 1 9 0 P」、「エピコート 1 9 1 P」、商品名「エピコート 1 0 0 4」、「エピコート 1 2 5 6」(以上、ジャパンエポキシレジン(株)製)、商品名「アラルダイト C Y 1 7 7」が挙げられる。

【0 2 5 3】

構造式 (E 1) で表される化合物としては、商品名「アラルダイト C Y 1 8 4」(チバ・ジャパン(株)製)が挙げられる。

50

構造式(E2)で表される化合物としては、商品名「セロキサイド2021P」、「EHP E-3150」(ダイセル化学工業(株)製)が挙げられる。

【0254】

構造式(E3)で表される化合物としては、商品名「テクモアVG3101L」(三井化学(株)製)が挙げられる。

構造式(E5)で表される化合物としては、「4,4'-メチレンビス(N,N-ジグリシジルアニリン)」(シグマ・アルドリッチ社製)が挙げられる。

【0255】

これらの中でも、前記エポキシ化合物が、一般式(E4)で表される化合物($n=0$ から4の化合物の混合物)である「エピコート828」、構造式(E1)で表される化合物である「アラルダイトCY184」(日本チバガイギー(株)製)、構造式(E2)で表される化合物である商品名「セロキサイド2021P」(ダイセル化学工業(株)製)、構造式(E3)で表される化合物である商品名「テクモアVG3101L」(三井化学(株)製)、及び構造式(E5)で表される化合物「4,4'-メチレンビス(N,N-ジグリシジルアニリン)」(シグマ・アルドリッチ社製)を含むことが、配向層における透明性と平坦性を良好にする観点から好ましい。

【0256】

また例えば、本発明の配向剤は、基板への密着性を良くする観点から、シランカップリング剤、チタン系のカップリング剤、及びアミノシリコン化合物等のカップリング剤をさらに含有していてもよい。前記カップリング剤は一種の化合物であってもよいし、二種以上の化合物であってもよい。

【0257】

前記アミノシリコン化合物としては、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニルトリメトキシシラン、メタアミノフェニルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

前記カップリング剤の含有率は、配向剤中、0.01から6重量%であることが好ましい。

【0258】

また例えば、本発明の配向剤は、本発明の特性を損なわない範囲(好ましくは前記ポリアミク酸又はその誘導体の20重量%以内)で、ポリエステル、アクリル酸ポリマー、アクリレートポリマー等のポリマー成分をさらに含有していてもよい。

【0259】

また例えば、本発明の配向剤は、ジカルボン酸又はその誘導体とジアミンとの反応生成物であるポリアミドや、テトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸又はその誘導体とジアミンとの反応生成物であるポリアミドイミド等の他のポリマー成分を本発明の目的を損なわない範囲でさらに含有していてもよい。

【0260】

また例えば、本発明の配向剤は、配向剤の塗布性の向上を図る観点からその目的に沿った界面活性剤をさらに含有していてもよいし、配向剤の帯電防止性を向上させる観点から帯電防止剤をさらに含有していてもよい。

【0261】

また例えば、本発明の配向剤は、配向剤の塗布性や前記ポリアミク酸又はその誘導体の濃度の調整の観点から、溶剤をさらに含有していてもよい。前記溶剤は、高分子成分を溶解する能力を持った溶剤であれば格別制限なく適用可能である。前記溶剤は、ポリアミク酸、可溶性ポリイミド等の高分子成分の製造工程や用途面で通常使用されている溶剤を広く含み、使用目的に応じて、適宜選択できる。前記溶剤は一種でも二種以上の混合溶剤であってもよい。

前記溶剤としては、前記ポリアミク酸又はその誘導体の親溶剤や、塗布性改善を目的とした他の溶剤が挙げられる。

【0262】

前記ポリアミク酸又はその誘導体に対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオンアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン等のラクトンが挙げられる。

【0263】

前記塗布性改善等を目的とした他の溶剤の例としては、乳酸アルキル、3-メチル-3-メトキシブタノール、テトラリン、イソホロン、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキル又はフェニルアセテート、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル、マロン酸ジエチル等のマロン酸ジアルキル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、これらアセテート類等のエステル化合物が挙げられる。

10

【0264】

これらの中で、前記溶剤には、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル及びジプロピレングリ

20

【0265】

第七に、成分化合物の合成法を説明する。

液晶性化合物の合成法を説明する。これらの化合物は既知の方法によって合成できる。

合成法を例示する。化合物(1-1-1)、化合物(1-2-1)および化合物(1-4-1)は、特表平2-503441号公報に掲載された方法で合成する。化合物(2-1-1)は、特開昭59-70624号公報に記載された方法で合成する。化合物(2-6-1)は、特開昭59-176221号公報に記載された方法で合成する。酸化防止剤は市販されている。式(5)のwが1である化合物は、アルドリッチ(Sigma-Aldrich Corporation)から入手できる。wが7である化合物(5)などは、米国特許3660505号明細書に記載された方法によって合成する。

30

【0266】

合成法を記載しなかった化合物は、オーガニック・シンセシス(Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc)、オーガニック・リアクションズ(Organic Reactions, John Wiley & Sons, Inc)、コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス(Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press)、新実験化学講座(丸善)などの成書に記載された方法によって合成できる。組成物は、このようにして得た化合物から公知の方法によって調製される。例えば、成分化合物を混合し、そして加熱によって互いに溶解させる。

40

【0267】

反応性モノマーまたはオリゴマーは電圧を印加した状態で配向層中に於いて配向剤を重合させることにより重合または架橋される。好ましい重合方法は例えば熱、または光重合で、好ましくは光重合である。必要であればここに一種以上の重合開始剤を加えることもできる。重合条件および開始剤の適当な種類は当業者に公知である。

【0268】

本発明の反応性モノマーまたはオリゴマーは特に開始剤を用いることなく、速やかに反応する点で優れている。これによって系中に残存する光開始剤またはその残渣に由来する表示不良を低減することおよび製品寿命の長期化を達成できる。

50

【0269】

本発明の反応性モノマーまたはオリゴマーは単独で用いても、その他の反応性モノマーまたはオリゴマーと混合して用いてもよい。併せて用いることのできる反応性モノマーまたはオリゴマーとしては市販または公知のモノマー、例えば特開2004-123829号公報などに記載の液晶表示素子に好適である既存の単官能または多官能の液晶性モノマーなどが挙げられる。

【0270】

本発明の液晶表示素子は透明電極と液晶分子を配向させる配向層を備えた二枚の基板を有し、配向層は、これらの基板と液晶層の間に反応性モノマーまたはオリゴマーを含む配向剤を配置し、これらの基板の相対する透明電極の間に電圧を印加しながら反応性モノマーまたはオリゴマーを重合する工程を経て形成されてなる液晶表示装置である。

10

【0271】

本発明の液晶表示素子において、上下一対の基板に設けられた各透明電極はそれぞれが不連続部分と連続部分を有し、一方の透明電極の不連続部分が他方の透明電極の連続部分と対向するとともに、該対向部分において液晶層が区画されて複数の画素に形成されたVA型表示素子において好適であり、スリット型電極を用いたVA素子用に特に好ましい。

本発明に適切で好ましい素子の構造は、例えば前記先行技術に挙げた素子構造に適用されることはもちろんであるが、本発明はこれらの構造によって制限されず、様々なVA型表示素子に適用可能である。

【0272】

20

最後に、組成物の用途を説明する。大部分の組成物は、 -10°C 以下の下限温度、 70°C 以上の上限温度、そして0.07から0.20の範囲の光学異方性を有する。この組成物を含有する素子は大きな電圧保持率を有する。この組成物はAM素子に適する。この組成物は透過型のAM素子に特に適する。成分化合物の割合を制御することによって、またはその他の液晶性化合物を混合することによって、0.08から0.25の範囲の光学異方性を有する組成物を調製してもよい。この組成物は、ネマチック相を有する組成物としての使用、光学活性な化合物を添加することによって光学活性な組成物としての使用が可能である。

【0273】

この組成物はAM素子への使用が可能である。さらにPM素子への使用も可能である。

30

この組成物は、PC、TN、ECB、IPS、VAなどのモードを有するAM素子およびPM素子への使用が可能である。これらの素子が反射型、透過型または半透過型であってもよい。透過型の素子への使用は好ましい。非結晶シリコン-TFT素子または多結晶シリコン-TFT素子への使用も可能である。

【0274】

[実施例]

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によっては制限されない。なお特に断りのない限り、「%」は「重量%」を意味する。

【0275】

合成によって得られた化合物は、プロトン核磁気共鳴分光法($^1\text{H-NMR}$)、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、紫外/可視分光光度法(UV/Vis)などにより同定した。化合物の融点は、示差走査熱量測定(DSC)により決定した。また、液晶組成物中の特定物質の組成比は、IR測定により求めた。

40

【0276】

まず、各分析方法について説明をする。

$^1\text{H-NMR}$ 分析：測定装置は、DRX-500(ブルカーバイオスピン製)を用いた。測定は、実施例などで製造したサンプルを、 CDCl_3 などのサンプルが可溶な重水素化溶媒に溶解し、室温で、500MHz、積算回数24回などの条件で行った。なお、得られた核磁気共鳴スペクトルの説明において、sはシングレット、dはダブルット、tはトリプレット、qはカルテット、mはマルチプレットであることを意味する。また、化学

50

シフト δ 値のゼロ点の基準物質としてはテトラメチルシラン (TMS) を用いた。

【0277】

HPLC分析：測定装置は、島津製作所製のProminence (LC-20AD; SPD-20A) を用いた。カラムはワイエムシー製のYMC-Pack ODS-A (長さ150mm、内径4.6mm、粒子径5 μ m) を用いた。溶出液はアセトニトリル／水 (容量比：80／20) を用い、流速は1mL／分に調整した。検出器としてはUV検出器、RI検出器、CORONA検出器などを適宜用いた。UV検出器を用いた場合、検出波長は254nmとした。

【0278】

試料はアセトニトリルに溶解して、0.1重量%の溶液となるように調製し、得られた溶液1 μ Lを試料室に導入した。

10

記録計としては島津製作所製のC-R7Aplusを用いた。得られたクロマトグラムには成分化合物に対応するピークの保持時間およびピークの面積値が示されている。

【0279】

HPLCより得られたクロマトグラムにおけるピークの面積比は成分化合物の割合に相当する。一般には、分析サンプルの成分化合物の重量%は、分析サンプルの各ピークの面積%と完全に同一ではないが、本発明において上述したカラムを用いる場合には、実質的に補正係数は1であるので、分析サンプル中の成分化合物の重量%は、分析サンプル中の各ピークの面積%とほぼ対応している。成分の液晶性化合物における補正係数に大きな差異がないからである。クロマトグラムにより液晶組成物中の液晶性化合物の組成比をより正確に求めるには、クロマトグラムによる内部標準法を用いる。一定量正確に秤量された各液晶性化合物成分 (被検成分) と基準となる液晶性化合物 (基準物質) を同時にHPLCにより測定して、得られた被検成分のピークと基準物質のピークとの面積比の相対強度をあらかじめ算出する。基準物質に対する各成分のピーク面積の相対強度を用いて補正すると、液晶組成物中の液晶性化合物の組成比をクロマトグラムより正確に求めることができる。

20

【0280】

UV/VIS分析：測定装置は、島津製作所製のPharmaSpec UV-1700を用いた。検出波長は190nmから700nmとした。

試料はアセトニトリルに溶解して、0.01mmol/Lの溶液となるように調製し、石英セル (光路長1cm) に入れて測定した。

30

【0281】

DSC測定：パーキンエルマー社製走査熱量計DSC-7システム、またはDiamond DSCシステムを用いて、3 $^{\circ}$ C／分速度で昇降温し、試料の相変化に伴う吸熱ピーク、または発熱ピークの開始点を外挿により求め (onset)、融点を決定した。

【0282】

IR測定：測定装置は、Thermo Fisher Scientific社製のNicolet 6700FT-IRを用い、顕微IRシステムであるNicolet Continuum Infrared Microscopeを併用した。検出波数は750から4000 cm^{-1} とした。

40

【0283】

得られた被検成分のピーク位置から特定物質の有無がわかる。被検成分のピークと基準物質のピークにおける吸光度の相対強度をあらかじめ算出する。基準物質に対する各成分の吸光度の相対強度を用いて補正すると、液晶組成物中の特定物質の組成比を正確に求めることができる。

【0284】

次に、各特性値の測定方法について説明する。

組成物および組成物に含有させる化合物の特性を評価するために、組成物およびこの化合物を測定目的物とする。測定目的物が組成物のときはそのままを試料として測定し、得

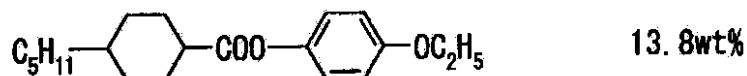
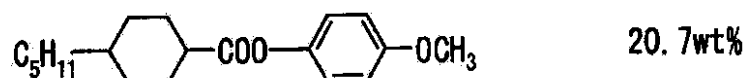
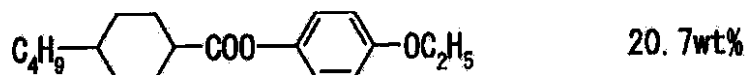
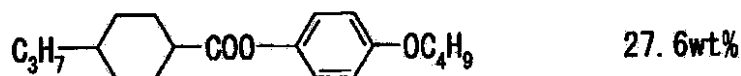
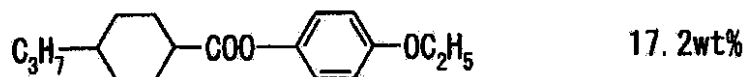
50

られた値を記載した。測定目的物が化合物のときは、この化合物（15重量%）を母液晶（85重量%）に混合することによって測定用試料を調製した。測定によって得られた値から外挿法によって化合物の特性値を算出した。（外挿値）＝{（測定用試料の測定値）－0.85×（母液晶の測定値）}／0.15。この割合でスメクチック相（または結晶）が25℃で析出するときは、化合物と母液晶の割合を10重量%：90重量%、5重量%：95重量%、1重量%：99重量%の順に変更した。この外挿法によって化合物に関する上限温度、光学異方性、粘度および誘電率異方性の値を求めた。

【0285】

母液晶の組成は下記のとおりである。

【化96】



【0286】

特性値の測定は下記の方法にしたがった。それらの多くは、日本電子機械工業会規格（Standard of Electric Industries Association of Japan）EIAJ・ED-2521Aに記載された方法、またはこれを修飾した方法である。

【0287】

ネマチック相の上限温度（N I；℃）：偏光顕微鏡を備えた融点測定装置のホットプレートに試料を置き、1℃／分の速度で加熱した。試料の一部がネマチック相から等方性液体に変化したときの温度を測定した。

【0288】

ネマチック相の下限温度（T_C；℃）：ネマチック相を有する試料をガラス瓶に入れ、0℃、－10℃、－20℃、－30℃、および－40℃のフリーザー中に10日間保管したあと、液晶相を観察した。例えば、試料が－20℃ではネマチック相のままであり、－30℃では結晶またはスメクチック相に変化したとき、T_Cを≤－20℃と記載した。

【0289】

粘度（η；20℃で測定；mPa・s）：測定にはE型回転粘度計を用いた。

【0290】

光学異方性（屈折率異方性；Δn；25℃で測定）：測定は、波長589nmの光を用い、接眼鏡に偏光板を取り付けたアッペ屈折計により行なった。主プリズムの表面を一方方向にラビングしたあと、試料を主プリズムに滴下した。屈折率n_∥は偏光の方向がラビングの方向と平行であるときに測定した。屈折率n_⊥は偏光の方向がラビングの方向と垂直であるときに測定した。光学異方性の値は、Δn＝n_∥－n_⊥、の式から計算した。

10

20

30

40

50

【0291】

誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$; 25℃で測定) : 誘電率異方性の値は、 $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ 、の式から計算した。誘電率 ($\epsilon_{\parallel}$ および $\epsilon_{\perp}$) は次のように測定した。

【0292】

1) 誘電率 ($\epsilon_{\parallel}$) の測定 : よく洗浄したガラス基板にオクタデシルトリエトキシシラン (0.16 mL) のエタノール (20 mL) 溶液を塗布した。ガラス基板をスピンナーで回転させたあと、150℃で1時間加熱した。2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が4 μm であるVA素子に試料を入れ、この素子を紫外線で硬化する接着剤で密閉した。

この素子にサイン波 (0.5 V、1 kHz) を印加し、2秒後に液晶分子の長軸方向における誘電率 ($\epsilon_{\parallel}$) を測定した。

10

【0293】

2) 誘電率 ($\epsilon_{\perp}$) の測定 : よく洗浄したガラス基板にポリイミド溶液を塗布した。このガラス基板を焼成した後、得られた配向膜にラビング処理をした。2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が9 μm であり、ツイスト角が80度であるTN素子に試料を入れた。この素子にサイン波 (0.5 V、1 kHz) を印加し、2秒後に液晶分子の短軸方向における誘電率 ($\epsilon_{\perp}$) を測定した。

【0294】

しきい値電圧 (V_{th} ; 25℃で測定 ; V) : 測定には大塚電子株式会社製のLCD5100型輝度計を用いた。光源はハロゲンランプである。本願実施例に記載のVA素子に印加する電圧 (60 Hz、矩形波) は0 Vから10 Vまで0.02 Vずつ段階的に増加させた。この際に、素子に垂直方向から光を照射し、素子を透過した光量を測定した。この光量が最大になったときの透過率100%であり、この光量が最小であったときの透過率0%である電圧-透過率曲線を作成した。しきい値電圧は透過率が10%になったときの電圧である。

20

【0295】

電圧保持率 ($VHR-1$; 25℃ ; %) : 測定に用いたTN素子はポリイミド配向膜を有し、そして2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) は5 μm である。この素子は試料を入れたあと紫外線で硬化する接着剤で密閉した。このTN素子にパルス電圧 (5 Vで60 マイクロ秒) を印加して充電した。減衰する電圧を高速電圧計で16.7 msの間測定し、単位周期における電圧曲線と横軸との間の面積Aを求めた。面積Bは減衰しなかったときの面積である。電圧保持率は面積Bに対する面積Aの百分率である。

30

【0296】

電圧保持率 ($VHR-2$; 80℃ ; %) : 測定に用いたTN素子はポリイミド配向膜を有し、そして2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) は5 μm である。この素子は試料を入れたあと紫外線で硬化する接着剤で密閉した。このTN素子にパルス電圧 (5 Vで60 マイクロ秒) を印加して充電した。減衰する電圧を高速電圧計で16.7 msの間測定し、単位周期における電圧曲線と横軸との間の面積Aを求めた。面積Bは減衰しなかったときの面積である。電圧保持率は面積Bに対する面積Aの百分率である。

【0297】

電圧保持率 ($VHR-3$; 25℃ ; %) : 紫外線を照射したあと、電圧保持率を測定し、紫外線に対する安定性を評価した。大きなVHR-3を有する組成物は紫外線に対して大きな安定性を有する。測定に用いたTN素子はポリイミド配向膜を有し、そしてセルギャップは5 μm である。この素子に試料を注入し、光を20分間照射した。光源は超高圧水銀ランプUSH-500D (ウシオ電機製) であり、素子と光源の間隔は20 cmである。VHR-3の測定では、減衰する電圧を16.7 msの間測定した。VHR-3は90%以上が好ましく、95%以上がより好ましい。

40

【0298】

電圧保持率 ($VHR-4$; 25℃ ; %) : 試料を注入したTN素子を80℃の恒温槽内で500時間加熱したあと、電圧保持率を測定し、熱に対する安定性を評価した。大きなVHR-4を有する組成物は熱に対して大きな安定性を有する。VHR-4の測定では、

50

減衰する電圧を16.7msの間測定した。

【0299】

応答時間 (τ ; 25℃で測定; ms) : 測定には大塚電子株式会社製のLCD5100型輝度計を用いた。光源はハロゲンランプである。ローパス・フィルター (Low-pass filter) は5kHzに設定した。本願実施例に記載のVA素子を作製した。この素子に矩形波 (60Hz、10V、0.5秒) を印加した。この際に、素子に垂直方向から光を照射し、素子を透過した光量を測定した。この光量が最大になったときに透過率100%であり、この光量が最小であったときに透過率0%である。立ち上がり時間 (τ_r : rise time) は、透過率が10%から90%に変化するのに要した時間である。立下がり時間 (τ_f : fall time) は、透過率90%から10%に変化するのに要した時間である。応答時間は、このようにして求めた立ち上がり時間である。

10

【0300】

比抵抗 (ρ ; 25℃で測定; $\Omega \text{ cm}$) : 電極を備えた容器に試料1.0mLを注入した。この容器に直流電圧 (10V) を印加し、10秒後の直流電流を測定した。比抵抗は次の式から算出した。(比抵抗) = { (電圧) $\times$ (容器の電気容量) } / { (直流電流) $\times$ (真空の誘電率) }。

【0301】

イオン密度 (25℃で測定; pC/cm^2) : 測定には株式会社東陽テクニカ製のMTR-1型液晶セルイオン密度測定システムを用いた。0.05Hzの $\pm 10\text{V}$ の三角波を素子に印加し、電流・電圧信号のリサージュ波形を解析することにより、素子内のイオン密度を求めた。イオン密度は反応性モノマーの溶け出しが多いと大きくなり、焼付きを引き起こすので、小さなイオン密度は焼付きが少なく、焼付き評価が良いことを示す。

20

【0302】

焼付き評価 (ISL; 25℃で測定; %) : 素子に所定のACおよびDC電圧を印加し、チェッカーパターンを表示させた。一定時間後の素子を透過する光強度から焼付き評価 (ISL: Image Sticking Level) を次式により行った。

$$\text{ISL} = |\text{Bs} - \text{Br}| / \text{Br} \times 100$$

【0303】

ここで、Brは参照部分の光量、Bsは素子に電圧を印加し負荷を与えた部分の光量を表す。小さなISLは焼付きが少なく、焼付き評価が良いことを示す。

30

実施例において用いる化合物の略号および物質名は次の通りである。

【0304】

<テトラカルボン酸二無水物>

PMDA: ピロメリット酸無水物 (IV-3-2)

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

BTDA: 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物 (IV-1-1)

CHDA: 1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物 (IV-3-1)

TCMP: 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 (IV-7-2)

BCODA: 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 (IV-10)

40

PSQ1: 18, 21-ビス (3- (2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル) プロピル) -18, 21-ジメチル-1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-オクタフェニル-ペンタシクロ [10.5.1.25, 13.17, 11.19, 15] デカシロキサン (IV-12-1)

BPhDA: ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物 (VII-1-1)

【0305】

<ジアミン>

5HHP1PDA: 5- [4- (4-n-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル] フェニルメチル-1, 3-ジアミノベンゼン (III-8-5)

50

7H2HBA: 1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -4- [(4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン (III-9-7)

7HBZ: 1, 1-ビス [4- (4-アミノフェニル) メチルフェニル] -4-n-ヘプチルシクロヘキサン (III-9-2)

ChDA: コレスチリル 3, 5-ジアミノベンゾエート (III-8-40)

5HHPOPPA: 4- [4- (4'-ペンチル- (1-1') -ビシクロヘキサン-4-イル) フェノキシ] -1, 3-ジアミノベンゼン (III-8-39)

DBPh: 4, 4'-ジアミノベンゾフェノン (VI-1-1)

14DBPh: (3, 5-ジアミノフェニル) (4-テトラデシルフェニル) メタノン (VI-2-1: $R^{38} = -C_{14}H_{29}$)

PhMI2EPDA: N- (2- (3, 5-ジアミノベンゾイル) オキシエチル) - α -フェニルマレイミド (VI-3-1)

5CIDA: (E)-6- (3- (4-ペンチルフェニル) アクリロイルオキシ) ヘキシル-3, 5-ジアミノベンゾアート (VI-4-5)

6CIDA: (E)-7- (4-ヘキシルオキシフェニル) -5-オキソヘプト-6-エニル-3, 5-ジアミノベンゾアート (VI-5-1)

【0306】

<光重合性モノマー>

BMB: 4, 4'-ビス (メタクリロイルオキシ) ビフェニル (3-3-1-1)

RM-257: 1, 4-ビス- (4- (3-アクリロイルオキシプロピル) オキシベンゾイルオキシ) -2-メチルベンゼン (3-3-2-3)

MLC-1026: 1, 4-ビス [4- (6-アクリロイルオキシヘキシル) オキシベンゾイルオキシ] -2-メチルベンゼン (3-3-2-6)

BAB6: 4, 4'-ビス (6-アクリロイルオキシヘキシル) オキシビフェニル (3-3-3-6)

CPh: 4-シアノフェニル-4'- (6-アクリロイルオキシヘキシル) オキシベンゾエート (3-3-4-6)

9Cl: 4-メトキシフェニル-4- [6- (アクリロイルオキシ) ヘキシルオキシ] ベンゾアート (3-3-5-6)

【0307】

<重合開始剤>

チバ・スペシャリティー (株) 製イルガキュア651

【0308】

<溶剤>

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

BC: ブチルセロソルブ (エチレングリコールモノブチルエーテル)

【0309】

<液晶組成物>

比較例および実施例における液晶性化合物は、下記の表3の定義に基づいて記号により表した。

【0310】

表3において、1, 4-シクロヘキシレンに関する立体配置はトランスであり、2, 5-テトラヒドロピラン環の立体配置は (R, R) と (S, S) の混合物である。実施例において記号の後ろにあるかっこ内の番号は好ましい化合物の番号に対応する。(一)の記号はその他の液晶性化合物を意味する。液晶性化合物の割合 (百分率) は、液晶組成物の全重量に基づいた重量百分率 (重量%) であり、液晶組成物にはこの他に不純物が含有している。

【0311】

10

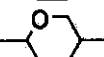
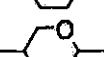
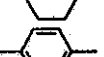
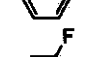
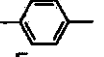
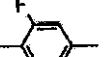
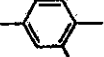
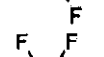
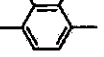
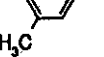
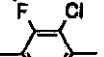
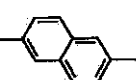
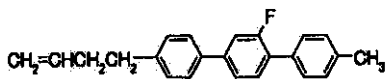
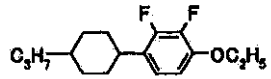
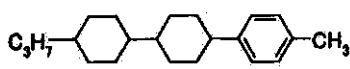
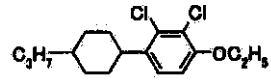
20

30

40

【表 3】

記号を用いた化合物の表記法
 $R-(A_1)-Z_1-\cdots-Z_n-(A_n)-R'$

1) 左末端基 R-	記号	4) 環構造 -A _n -	記号
$C_nH_{2n+1}-$	n-		H
$C_nH_{2n+1}O-$	nO-		Dh
$C_mH_{2m+1}OC_nH_{2n}-$	mOn-		dh
$CH_2=CH-$	V-		B
$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	nV-		B(F)
$CH_2=CH-C_nH_{2n}-$	Vn-		B(2F)
$C_mH_{2m+1}-CH=CH-C_nH_{2n}-$	mVn-		B(2F,5F)
$CF_2=CH-$	VFF-		B(2F,3F)
$CF_2=CH-C_nH_{2n}-$	VFFn-		B(2F,3F,6Me)
$CH_2=CHCOO-$	AC-		B(2F,3Cl)
$CH_2=C(CH_3)COO-$	MAC-		B(2Cl,3Cl)
2) 右末端基 -R'	記号		B(Me)
$-C_nH_{2n+1}$	-n		B(2Me)
$-OC_nH_{2n+1}$	-On		Cro(7F,8F)
$-CH=CH_2$	-V		
$-CH=CH-C_nH_{2n+1}$	-Vn		
$-C_nH_{2n}-CH=CH_2$	-nV		
$-CH=CF_2$	-VFF		
$-COOCH_3$	-EMe		
$-OCOCH=CH_2$	-AC		
$-OCOC(CH_3)=CH_2$	-MAC		
3) 結合基 -Z _n -	記号		
$-C_2H_4-$	2		
$-COO-$	E		
$-CH=CH-$	V		
$-C\equiv C-$	T		
$-CF_2O-$	X		
$-CH_2O-$	10		
$-SiH_2-$	Si		
	Np		
5) 表記例			
例1 V2-BB(F)B-1		例2 3-HB(2F,3F)-O2	
			
例3 3-HHB-1		例4 3-HB(2Cl,3Cl)-O2	
			

【0312】

< 1. ポリアミック酸の合成 >

[合成例 1]

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口及び窒素ガス導入口を備えた100mLの四つ口フラスコに5HHP1PDAを4.0577g、および脱水NMPを80.0g入れ、乾燥窒素気流下で攪拌溶解した。次いでCBDAを0.9196gとPMDAを1.0227g入れ、室温環境下で30時間反応させた。反応中に反応温度が上昇する場合は、反応温

10

20

30

40

50

度を約70℃以下に抑えて反応させた。得られた溶液に、BCを14.0g加えて、濃度が6重量%のポリアミック酸溶液(PA1)を得た。尚、PA1の重量平均分子量は65,000であった。

【0313】

ポリアミック酸の重量平均分子量は、得られたポリアミック酸をリン酸-DMF混合溶液(リン酸/DMF=0.6/100:重量比)でポリアミック酸濃度が約1重量%になるように希釈し、2695セパレーションモジュール・2414示差屈折計(Waters製)を用いて、上記混合溶液を展開剤としてGPC法により測定し、ポリスチレン換算することにより求めた。なお、カラムはHSPgel RT MB-M(Waters製)を使用し、カラム温度40℃、流速0.35mL/minの条件で測定した。

10

【0314】

[合成例2から20]

表4に示したようにテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを変更した以外は、合成例1に準拠してポリアミック酸溶液(PA2)から(PA20)を調製した。合成例1を含めて、結果を表4にまとめた。

【0315】

【表 4】

合成例		配向剤	テトラカルボン酸二無水物 [mol%]										ジアミン [mol%]								重量平均分子量
			PMDA	CEBA	BTDA	CHDA	TCMP	BCDA	PSQI	BPDA	5HPIPOA	7I-2HBA	7HEZ	ChDA	5H-POODA	DBPh	14DBPh	PhM2EPDA	5H-CDA	6CDA	
1	PA1	50	50										100							65,000	
2	PA2	50		50									100							54,000	
3	PA3	50			50								100							63,000	
4	PA4	50				50							100							55,000	
5	PA5	50					50						100							58,000	
6	PA6	50						50					100							49,000	
7	PA7	50							50				100							63,000	
8	PA8		100										100							49,000	
9	PA9				100								100							52,000	
10	PA10					100							100							44,000	
11	PA11						100						100							46,000	
12	PA12	50	50												100					65,000	
13	PA13	50	50													100				79,000	
14	PA14	50	50														100			54,000	
15	PA15	50	50															100		62,000	
16	PA16	50	50																	72,000	
17	PA17	50	50																	51,000	
18	PA18	50	50															50		42,000	
19	PA19	50	50																50	49,000	
20	PA20	50	50																	53,000	

【0316】

< 2. 液晶表示素子の作製 >

[実施例 1]

合成例 1 で合成したポリアミック酸（固形分 A）溶液（PA1）に、RM-257（固形分 B）を PA1 の固形分濃度の 10 重量%、つまり、光重合性モノマー（固形分 B）の含有割合が配向剤固形分（固形分 A + 固形分 B）を 100 重量%として 10 重量%含有するよう添加し、NMP/BC = 1/1（重量比）の混合溶媒を加えて全体を 4 重量%に希釈して配向剤とした。

【0317】

配向剤を、二枚の ITO 電極付きガラス基板にスピンナーで塗布し、膜厚 100 nm の膜を形成した。塗膜後 80℃にて約 10 分間加熱乾燥した後、180℃にて 60 分間加熱

処理を行い、配向膜を形成した。

【0318】

一方のガラス基板に4.25 μm のギャップ材を散布し、もう一方の基板には周辺を液晶の注入口を残してエポキシ系接着剤でシールし、配向膜を形成した面を内側にして貼り合わせた。該セルに、[実施例1の液晶組成物]で示す液晶組成物を真空注入し、注入口を光硬化剤で封止して、紫外線を照射して光硬化剤を硬化した。次いで、110℃で30分間加熱処理を行い、液晶表示素子を作製した。(図1参照)

【0319】

作製した液晶表示素子に $\pm 2.8\text{V}$ の矩形波を5分間印加して、次いで $\pm 5.6\text{V}$ の矩形波を5分間印加した後、 $\pm 5.6\text{V}$ の矩形波を印加しながら10,000 mJ/cm^2 の紫外線を照射し、最終的に液晶表示素子とした。

【0320】

[比較例1]

比較例1の液晶表示素子を実施例1に準拠して作製した。液晶組成物は下記の[比較例1の液晶組成物]で示す液晶組成物を用いた。結果を表5にまとめた。

【0321】

【表5】

比較例1および実施例1の結果

	配向剤	光重合性 モノマー (重量%)	電圧印加と 紫外線照射	モノマーの 溶け出し (イオン密度)	焼付き評価 (ISL値)
		RM-257			
比較例1	PA1	10	有り	×	×
実施例1	PA1	10	有り	○	○

【0322】

ここで、電圧印加と紫外線照射の有りは、電圧印加と紫外線照射を両方行ったことを示す。また、焼き付き評価については○：ISLが2%未満、△：ISLが2%以上5%未満、×：ISLが5%以上を示す。モノマーの溶け出し評価については○：イオン密度が500 pC/cm^2 未満、△：イオン密度が500以上1,000 pC/cm^2 未満、×：イオン密度が1,000 pC/cm^2 以上を示す。

【0323】

表5に示すように、本願液晶組成物、および本願光重合性モノマーを含むポリアミック酸を含有する配向剤から得られる配向層を使用した液晶表示素子を、電圧印加させながら紫外線照射して光重合モノマーを反応させると、焼付き及びモノマーの溶け出しの改善された効果が顕著に発揮された。

【0324】

[比較例1の液晶組成物]

本願と同じ配向剤PA1と光重合性モノマーRM-257(10重量%)を用いて、電圧印加と紫外線照射有りで作成した。

液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0325】

3-HB(2C1, 3C1)-O2	(-)	15%
4-HB(2C1, 3C1)-O2	(-)	15%
5-HB(2C1, 3C1)-O2	(-)	20%
3-HHEB(2C1, 3C1)-3	(-)	7%
5-HHEB(2C1, 3C1)-3	(-)	10%
5-HHEB(2C1, 3C1)-5	(-)	10%
V-HH-3	(2-1-1)	5%

V-HHB-1	(2-5-1)	6%
2-BB(F)B-3	(2-7-1)	2%
5-HBB(F)B-2	(2-13-1)	10%

NI = 78.0°C; T_c ≤ -20°C; Δn = 0.100; Δε = -3.1.

本願記載のVA素子における応答時間はτ = 16.0ms、焼付き評価及び溶け出し評価は×であった。

【0326】

[実施例1の液晶組成物]

本願配向剤PA1と光重合性モノマーRM-257(10重量%)を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0327】

V-HB(2F, 3F)-O2	(1-1-1)	15%
V-HB(2F, 3F)-O4	(1-1-1)	10%
2-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	1%
3-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	10%
5-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	10%
2-HHB(2F, 3C1)-O2	(1-17-1)	2%
3-HHB(2F, 3C1)-O2	(1-17-1)	3%
4-HHB(2F, 3C1)-O2	(1-17-1)	3%
5-HHB(2F, 3C1)-O2	(1-17-1)	3%
2-HH-3	(2-1-1)	27%
3-HB-O2	(2-2-1)	2%
3-HHB-1	(2-5-1)	6%
3-HHB-3	(2-5-1)	5%
3-HHB-O1	(2-5-1)	3%

NI = 74.7°C; T_c ≤ -20°C; Δn = 0.090; Δε = -2.9; VHR-1 = 99.1%; VHR-2 = 98.1%; VHR-3 = 98.1%.

本願記載のVA素子における応答時間はτ = 3.9ms、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0328】

実施例1と同様にして以下のように実施例2から28を行った。

[実施例2]

本願配向剤PA1と光重合性モノマーRM-257(10重量%)を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0329】

3-H2B(2F, 3F)-O2	(1-2-1)	17%
5-H2B(2F, 3F)-O2	(1-2-1)	16%
3-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	12%
4-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	6%
5-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	10%
2-HH-3	(2-1-1)	20%
3-HH-4	(2-1-1)	4%
5-HB-O2	(2-2-1)	4%
3-HHB-1	(2-5-1)	4%
5-HBB(F)B-2	(2-13-1)	7%

NI = 78.2°C; T_c ≤ -20°C; Δn = 0.101; Δε = -3.1; VHR-1 = 99.2%; VHR-2 = 98.6%; VHR-3 = 98.8%.

本願記載のVA素子における応答時間はτ = 4.1ms、焼付き評価及び溶け出し評価

10

20

30

40

50

は○であった。

【0330】

[実施例3]

本願配向剤PA1と光重合性モノマーBMB（10重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0331】

V-HB(2F, 3F)-O2	(1-1-1)	11%	10
V-HB(2F, 3F)-O4	(1-1-1)	10%	
3-H2B(2F, 3F)-O2	(1-2-1)	15%	
5-H2B(2F, 3F)-O2	(1-2-1)	5%	
3-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	10%	
4-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	6%	
5-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	6%	
3-HH-4	(2-1-1)	14%	
3-HHB-1	(2-5-1)	4%	
3-HHB-3	(2-5-1)	5%	
3-HHB-O1	(2-5-1)	3%	20
5-HBB(F)B-2	(2-13-1)	6%	
5-HBB(F)B-3	(2-13-1)	5%	

NI = 86.0℃; Tc ≤ -20℃; Δn = 0.118; Δε = -3.6; VHR-1 = 99.0%; VHR-2 = 98.6%; VHR-3 = 98.8%.

本願記載のVA素子における応答時間はτ = 5.3ms、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0332】

[実施例4]

本願配向剤PA1と光重合性モノマーRM-257（10重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0333】

V-HB(2F, 3F)-O2	(1-1-1)	13%	30
V-HB(2F, 3F)-O4	(1-1-1)	13%	
3-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	10%	
4-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	6%	
5-HBB(2F, 3F)-O2	(1-7-1)	8%	
3-HH1OCro(7F, 8F)-5	(1-21-3)	5%	
2-HH-5	(2-1-1)	8%	
3-HH-4	(2-1-1)	14%	
5-HB-O2	(2-2-1)	8%	
3-HHB-1	(2-5-1)	3%	40
3-HHB-3	(2-5-1)	4%	
3-HHB-O1	(2-5-1)	2%	
3-HHEBH-3	(2-10-1)	2%	
3-HHEBH-5	(2-10-1)	2%	
5-HBB(F)B-2	(2-13-1)	2%	

NI = 85.4℃; Tc ≤ -20℃; Δn = 0.100; Δε = -3.2; VHR-1 = 99.2%; VHR-2 = 98.6%; VHR-3 = 98.8%.

本願記載のVA素子における応答時間はτ = 5.2ms、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0334】

[実施例5]

本願配向剤 P A 1 と光重合性モノマー M L C - 1 0 2 6 (1 0 重量 %) を用いて、電圧印加と紫外線照射有りで V A 素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【 0 3 3 5 】

V - H B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 1 - 1)	1 0 %	
V - H B (2 F , 3 F) - O 4	(1 - 1 - 1)	1 0 %	
3 - H 2 B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 2 - 1)	1 3 %	
5 - H 2 B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 2 - 1)	1 2 %	
3 - H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	1 1 %	
4 - H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	4 %	10
5 - H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	9 %	
3 - H H - 4	(2 - 1 - 1)	2 %	
3 - H H E H - 3	(2 - 4 - 1)	2 %	
3 - H H E H - 5	(2 - 4 - 1)	2 %	
4 - H H E H - 3	(2 - 4 - 1)	2 %	
4 - H H E H - 5	(2 - 4 - 1)	2 %	
3 - H H B - 1	(2 - 5 - 1)	4 %	
3 - H H B - 3	(2 - 5 - 1)	7 %	
3 - H H B - O 1	(2 - 5 - 1)	4 %	
3 - H H E B H - 3	(2 - 1 0 - 1)	3 %	20
3 - H H E B H - 5	(2 - 1 0 - 1)	3 %	

N I = 9 0 . 9 ° C ; T c ≤ - 2 0 ° C ; Δ n = 0 . 1 0 5 ; Δ ε = - 4 . 4 ; V H R - 1 = 9 9 . 3 % ; V H R - 2 = 9 8 . 6 % ; V H R - 3 = 9 8 . 9 %

本願記載の V A 素子における応答時間は τ = 5 . 6 m s 、焼付き評価及び溶け出し評価は ○ であった。

【 0 3 3 6 】

[実施例 6]

本願配向剤 P A 1 と光重合性モノマー B A B 6 (1 0 重量 %) を用いて、電圧印加と紫外線照射有りで V A 素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【 0 3 3 7 】

V - H B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 1 - 1)	1 1 %	
V - H B (2 F , 3 F) - O 4	(1 - 1 - 1)	1 0 %	
3 - H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	1 1 %	
4 - H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	4 %	
5 - H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	7 %	
3 - H H 1 O C r o (7 F , 8 F) - 5	(1 - 2 1 - 3)	8 %	
2 - H H - 3	(2 - 1 - 1)	1 7 %	
3 - H H - 4	(2 - 1 - 1)	8 %	
3 - H H - 5	(2 - 1 - 1)	4 %	40
5 - H B - O 2	(2 - 2 - 1)	6 %	
3 - H H B - 1	(2 - 5 - 1)	5 %	
3 - H H B - 3	(2 - 5 - 1)	6 %	
3 - H H B - O 1	(2 - 5 - 1)	3 %	

N I = 7 9 . 2 ° C ; T c ≤ - 2 0 ° C ; Δ n = 0 . 0 9 2 ; Δ ε = - 2 . 9 ; V H R - 1 = 9 9 . 3 % ; V H R - 2 = 9 8 . 5 % ; V H R - 3 = 9 8 . 5 % .

本願記載の V A 素子における応答時間は τ = 3 . 9 m s 、焼付き評価及び溶け出し評価は ○ であった。

【 0 3 3 8 】

[実施例 7]

本願配向剤 P A 1 と光重合性モノマー C P h (1 0 重量 %) を用いて、電圧印加と紫外線照射有りで V A 素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【 0 3 3 9 】

V-HB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 1 - 1)	1 3 %
V-HB (2 F, 3 F) - O 4	(1 - 1 - 1)	1 3 %
3-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	6 %
4-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	6 %
5-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	6 %
3-HH1OCro (7 F, 8 F) - 5	(1 - 2 1 - 3)	5 %
2-HH-3	(2 - 1 - 1)	2 6 %
5-HB-O 2	(2 - 2 - 1)	5 %
3-HHB-1	(2 - 5 - 1)	4 %
3-HHB-3	(2 - 5 - 1)	7 %
3-HHB-O 1	(2 - 5 - 1)	4 %
5-HBB (F) B - 2	(2 - 1 3 - 1)	5 %

10

$N I = 75.0^{\circ}C$; $T_c \leq -20^{\circ}C$; $\Delta n = 0.095$; $\Delta \varepsilon = -2.7$; $VHR-1 = 99.3\%$; $VHR-2 = 98.5\%$; $VHR-2 = 98.5\%$.

本願記載の V A 素子における応答時間は $\tau = 3.6 \text{ ms}$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【 0 3 4 0 】

20

[実施例 8]

本願配向剤 P A 4 と光重合性モノマー 9 C l (1 0 重量 %) を用いて、電圧印加と紫外線照射有りで V A 素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【 0 3 4 1 】

V-HB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 1 - 1)	1 4 %
V-HB (2 F, 3 F) - O 4	(1 - 1 - 1)	1 3 %
3-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	1 0 %
4-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	4 %
5-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	5 %
3-HH1OCro (7 F, 8 F) - 5	(1 - 2 1 - 3)	7 %
2-HH-3	(2 - 1 - 1)	2 6 %
4-HHEH-3	(2 - 4 - 1)	3 %
4-HHEH-5	(2 - 4 - 1)	3 %
3-HHB-1	(2 - 5 - 1)	6 %
3-HHB-3	(2 - 5 - 1)	6 %
3-HHB-O 1	(2 - 5 - 1)	3 %

30

$N I = 75.6^{\circ}C$; $\Delta n = 0.090$; $\Delta \varepsilon = -3.1$; $Vth = 2.07 \text{ V}$; $VHR-1 = 99.2\%$; $VHR-2 = 98.5\%$; $VHR-3 = 98.5\%$.

本願記載の V A 素子における応答時間は $\tau = 4.2 \text{ ms}$ で、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

40

【 0 3 4 2 】

[実施例 9]

本願配向剤 P A 2 と光重合性モノマー B M B (1 0 重量 %)、および重合開始剤イルガキュア 6 5 1 (光重合性モノマーに対して 1 0 重量 %) を用いて、電圧印加と紫外線照射有りで V A 素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【 0 3 4 3 】

3-H2B (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 2 - 1)	1 5 %
5-H2B (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 2 - 1)	1 5 %
2-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	3 %
3-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	9 %

50

5-HBB (2F, 3F)-O2	(1-7-1)	9%
3-HHB (2F, 3Cl)-O2	(1-17-1)	5%
2-HH-5	(2-1-1)	3%
3-HH-4	(2-1-1)	15%
3-HH-5	(2-1-1)	4%
3-HB-O2	(2-2-1)	12%
3-HHB-1	(2-5-1)	3%
3-HHB-3	(2-5-1)	4%
3-HHB-O1	(2-5-1)	3%

NI = 76.1°C; Δn = 0.098; Δε = -2.8; Vth = 2.39V; VHR-1 = 99.2%; VHR-2 = 98.5%; VHR-3 = 98.5%. 10

本願記載のVA素子における応答時間はτ = 4.3ms、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0344】

[実施例10]

本願配向剤PA3と光重合性モノマーBMB (10重量%)を用いて、電圧印加と紫外線照射有りてVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0345】

3-H2B (2F, 3F)-O2	(1-2-1)	17%
5-H2B (2F, 3F)-O2	(1-2-1)	17%
3-HHB (2F, 3Cl)-O2	(1-17-1)	4%
4-HHB (2F, 3Cl)-O2	(1-17-1)	3%
5-HHB (2F, 3Cl)-O2	(1-17-1)	3%
3-HBB (2F, 3Cl)-O2	(1-18-1)	8%
5-HBB (2F, 3Cl)-O2	(1-18-1)	9%
V-HH-3	(2-1-1)	27%
V-HHB-1	(2-5-1)	10%
2-BB(F)B-3	(2-7-1)	2%

NI = 70.3°C; Δn = 0.095; Δε = -2.8; Vth = 2.34V; VHR-1 = 99.2%; VHR-2 = 98.6%; VHR-3 = 98.6%. 20

本願記載のVA素子における応答時間はτ = 4.2ms、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0346】

[実施例11]

本願配向剤PA4と光重合性モノマーBMB (10重量%)を用いて、電圧印加と紫外線照射有りてVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0347】

V-HB (2F, 3F)-O2	(1-1-1)	10%
V-HHB (2F, 3F)-O2	(1-4-1)	15%
V2-HHB (2F, 3F)-O2	(1-4-1)	15%
3-HCro (7F, 8F)-5	(1-19-1)	3%
2O-Cro (7F, 8F)H-3	(1-20-1)	3%
3-HHCro (7F, 8F)-5	(1-21-1)	3%
2O-Cro (7F, 8F)HH-5	(1-22-1)	3%
V-HH-3	(2-1-1)	25%
1V-HH-3	(2-1-1)	8%
V-HHB-1	(2-5-1)	5%
2-BB(F)B-3	(2-7-1)	10%

NI = 76.3°C; Tc ≤ -20°C; Δn = 0.096; Δε = -3.1; VHR-1 = 99.1%; VHR-2 = 98.5%; VHR-3 = 98.6%. 40

本願記載のVA素子における応答時間は $\tau = 5.7 \text{ ms}$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0348】

[実施例12]

本願配向剤PA5と光重合性モノマーBMB（10重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りてVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0349】

V2-HB (2F, 3F) - O2	(1-1-1)	15%	10
V-HBB (2F, 3F) - O2	(1-7-1)	12%	
3-H1OCro (7F, 8F) - 5	(1-19-3)	5%	
5-H1OCro (7F, 8F) - 4	(1-19-3)	5%	
3-HH1OCro (7F, 8F) - 5	(1-21-3)	4%	
5-HH1OCro (7F, 8F) - 5	(1-21-3)	6%	
3-BBCro (7F, 8F) - 5	(1-21-5)	5%	
V-HH-3	(2-1-1)	30%	
V2-HHB-1	(2-5-1)	10%	
3-BB(F)B-2V	(2-7-1)	8%	

$NI = 78.3^\circ\text{C}$; $T_c \leq -20^\circ\text{C}$; $\Delta n = 0.111$; $\Delta \varepsilon = -3.0$; $VHR-1 = 99.2\%$; $VHR-2 = 98.5\%$; $VHR-3 = 98.6\%$.

本願記載のPVA素子における応答時間は $\tau = 5.8 \text{ ms}$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。 20

【0350】

[実施例13]

本願配向剤PA6と光重合性モノマーBMB（10重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りてVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0351】

V-HB (2F, 3F) - O2	(1-1-1)	10%	30
V-HHB (2F, 3F) - O2	(1-4-1)	10%	
1V-HHB (2F, 3F) - O2	(1-4-1)	5%	
1V2-HHB (2F, 3F) - O2	(1-4-1)	5%	
V2-HBB (2F, 3F) - O2	(1-7-1)	10%	
3-H2Cro (7F, 8F) - 5	(1-19-2)	5%	
2-Cro (7F, 8F) 2H-3	(1-20-2)	5%	
2-HH-3	(2-1-1)	22%	
3-HH-O1	(2-1-1)	3%	
7-HB-1	(2-2-1)	5%	

$NI = 81.1^\circ\text{C}$; $T_c \leq -20^\circ\text{C}$; $\Delta n = 0.100$; $\Delta \varepsilon = -2.7$; $VHR-1 = 99.3\%$; $VHR-2 = 98.4\%$; $VHR-2 = 98.6\%$.

本願記載のPVA素子における応答時間は $\tau = 4.1 \text{ ms}$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0352】

[実施例14]

本願配向剤PA7と光重合性モノマーBMB（10重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りてVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0353】

3-HB (2F, 3F) - O2	(1-1-1)	5%	50
--------------------	---------	----	----

V-HB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 1 - 1)	1 1 %
V-HB (2 F, 3 F) - O 4	(1 - 1 - 1)	1 2 %
V-HHB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 4 - 1)	1 0 %
V-HHB (2 F, 3 F) - O 4	(1 - 4 - 1)	1 0 %
3-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	5 %
3-B C r o (7 F, 8 F) - 5	(1 - 1 9 - 4)	3 %
3-H B C r o (7 F, 8 F) - 5	(1 - 2 1 - 4)	4 %
V-HH-3	(2 - 1 - 1)	2 5 %
V 2 - B B - 1	(2 - 3 - 1)	6 %
1 V-HBB-2	(2 - 6 - 1)	4 %
5-HBBH-3	(2 - 1 1 - 1)	5 %

10

$NI = 70.1^\circ\text{C}$; $T_c \leq -20^\circ\text{C}$; $\Delta n = 0.100$; $\Delta \varepsilon = -3.1$; $VHR-1 = 99.3\%$; $VHR-2 = 98.5\%$; $VHR-2 = 98.5\%$.

本願記載のVA素子における応答時間は $\tau = 3.9\text{ms}$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0354】

[実施例15]

本願配向剤PA8と光重合性モノマーBMB (10重量%)を用いて、電圧印加と紫外線照射有りてVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0355】

20

V-HB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 1 - 1)	1 6 %
1 V-HB (2 F, 3 F) - O 4	(1 - 1 - 1)	6 %
3-H2B (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 2 - 1)	3 %
3-HHB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 4 - 1)	3 %
V-HHB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 4 - 1)	1 0 %
V 2 - HHB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 4 - 1)	7 %
V-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	1 0 %
3-HH2 C r o (7 F, 8 F) - 3	(1 - 2 1 - 2)	3 %
3-HH2 C r o (7 F, 8 F) - 5	(1 - 2 1 - 2)	4 %
3-C r o (7 F, 8 F) 2 HH-5	(1 - 2 2 - 2)	3 %
V-HH-3	(2 - 1 - 1)	2 0 %
1 V-HH-3	(2 - 1 - 1)	7 %
5-HHEBH-3	(2 - 1 0 - 1)	4 %
5-HB (F) BH-3	(2 - 1 2 - 1)	4 %

30

$NI = 90.1^\circ\text{C}$; $T_c \leq -20^\circ\text{C}$; $\Delta n = 0.095$; $\Delta \varepsilon = -3.6$; $VHR-1 = 99.2\%$; $VHR-2 = 98.5\%$; $VHR-3 = 98.6\%$.

本願記載のVA素子における応答時間は $\tau = 3.9\text{ms}$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0356】

[実施例16]

40

本願配向剤PA9と光重合性モノマーBMB (10重量%)を用いて、電圧印加と紫外線照射有りてVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0357】

V-HB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 1 - 1)	1 5 %
V-HB (2 F, 3 F) - O 4	(1 - 1 - 1)	7 %
3-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	3 %
V-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	1 0 %
V 2 - HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	1 0 %
3-HH1 O C r o (7 F, 8 F) - 5	(1 - 2 1 - 3)	8 %
2-HH-3	(2 - 1 - 1)	2 9 %

50

3-HHB-1	(2-5-1)	6%
3-HHB-3	(2-5-1)	6%
3-HHB-O1	(2-5-1)	6%

$NI = 81.0^\circ\text{C}$; $T_c \leq -20^\circ\text{C}$; $\Delta n = 0.094$; $\Delta \varepsilon = -3.1$; $VHR-1 = 99.3\%$; $VHR-2 = 98.5\%$; $VHR-3 = 98.6\%$.

本願記載のVA素子における応答時間は $\tau = 4.4\text{ms}$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0358】

[実施例17]

本願配向剤PA10と光重合性モノマーBMB（15重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0359】

3-DhBB (2F, 3F) -O2	(1)	5%
5-DhBB (2F, 3F) -O2	(1)	4%
3-HB (2F, 3F) -O2	(1-1-1)	5%
5-HB (2F, 3F) -O2	(1-1-1)	5%
3-HHB (2F, 3F) -O2	(1-4-1)	5%
3-HH2B (2F, 3F) -O2	(1-5-1)	7%
3-DhB (2F, 3F) -O2	(1-8-1)	6%
5-DhB (2F, 3F) -O2	(1-8-1)	6%
3-Dh1OB (2F, 3F) -O2	(1-10-1)	5%
5-HBB (2F, 3Cl) -O2	(1-18-1)	5%
3-HH-VFF	(2-1)	3%
V-HH-3	(2-1-1)	28%
1V2-BB-1	(2-3-1)	4%
3-HHEH-3	(2-4-1)	3%
V2-BB(F)B-1	(2-7-1)	4%
3-HB(F)HH-5	(2-9-1)	5%

$NI = 72.2^\circ\text{C}$; $T_c \leq -20^\circ\text{C}$; $\Delta n = 0.096$; $\Delta \varepsilon = -2.4$; $VHR-1 = 99.1\%$; $VHR-2 = 98.4\%$; $VHR-3 = 98.5\%$.

本願記載のVA素子における応答時間は $\tau = 3.5\text{ms}$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0360】

[実施例18]

本願配向剤PA11と光重合性モノマーBMB（20重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0361】

3-H1OB (2F, 3F) -O2	(1-3-1)	5%
5-H1OB (2F, 3F) -O2	(1-3-1)	5%
3-HH1OB (2F, 3F) -O2	(1-6-1)	5%
5-HH1OB (2F, 3F) -O2	(1-6-1)	5%
5-HBB (2F, 3Cl) -O2	(1-18-1)	6%
3-DhHB (2F, 3F) -O2	(1-11-1)	6%
3-HDhB (2F, 3F) -O2	(1-12-1)	10%
3-BB (2F, 5F) B-2	(2)	3%
V-HH-3	(2-1-1)	37%
1V-HH-3	(2-1-1)	6%
3-HHB-1	(2-5-1)	4%

3-HHB-O1 (2-5-1) 4 %
 1O1-HBBH-5 (-) 4 %
 $NI = 92.1^{\circ}C$; $T_c \leq -20^{\circ}C$; $\Delta n = 0.085$; $\Delta \varepsilon = -2.4$; $VHR-1 = 99.2\%$; $VHR-2 = 98.5\%$; $VHR-3 = 98.5\%$.

本願記載のVA素子における応答時間は $\tau = 3.2ms$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0362】

[実施例19]

本願配向剤PA12と光重合性モノマーBMB(20重量%)を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0363】

3-HH1OB(2F, 3F)-O2 (1-6-1) 6 %
 3-HBB(2F, 3F)-O2 (1-7-1) 6 %
 5-HBB(2F, 3F)-O2 (1-7-1) 6 %
 3-Dh2B(2F, 3F)-O2 (1-9-1) 9 %
 3-Dh1OB(2F, 3F)-O2 (1-10-1) 6 %
 3-DhH1OB(2F, 3F)-O2 (1-13-1) 6 %
 3-H2Cro(7F, 8F)-5 (1-19-2) 3 %
 3-H1OCro(7F, 8F)-5 (1-19-3) 4 %
 3-HHCro(7F, 8F)-5 (1-21-1) 3 %
 V-HH-3 (2-1-1) 32 %
 1V-HH-3 (2-1-1) 7 %
 3-HB-O2 (2-2-1) 3 %
 1V-HBB-2 (2-6-1) 4 %
 2-BB(F)B-3 (2-7-1) 5 %
 $NI = 72.0^{\circ}C$; $T_c \leq -20^{\circ}C$; $\Delta n = 0.092$; $\Delta \varepsilon = -2.9$; $VHR-1 = 99.2\%$; $VHR-2 = 98.5\%$; $VHR-3 = 98.6\%$.

本願記載のVA素子における応答時間は $\tau = 3.3ms$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0364】

[実施例20]

本願配向剤PA13と光重合性モノマーBMB(15重量%)を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0365】

3-HB(2F, 3F)-O2 (1-1-1) 5 %
 5-HB(2F, 3F)-O2 (1-1-1) 5 %
 V-H1OB(2F, 3F)-O2 (1-3-1) 4 %
 V2-H1OB(2F, 3F)-O2 (1-3-1) 4 %
 V-HH2B(2F, 3F)-O2 (1-5-1) 5 %
 V2-HH2B(2F, 3F)-O2 (1-5-1) 5 %
 3-HH1OB(2F, 3F)-O2 (1-6-1) 5 %
 4-HH1OB(2F, 3F)-O2 (1-6-1) 3 %
 5-HH1OB(2F, 3F)-O2 (1-6-1) 5 %
 3-HB(2F, 3C1)-O2 (1-16-1) 5 %
 3-HBB(2F, 3C1)-O2 (1-18-1) 2 %
 5-HBB(2F, 3C1)-O2 (1-18-1) 3 %
 V-HH-3 (2-1-1) 28 %
 3-HH-4 (2-1-1) 10 %

V 2 - B B - 1	(2 - 3 - 1)	4 %
5 - H B B (F) B - 2	(2 - 1 3 - 1)	4 %
5 - H B B (F) B - 3	(2 - 1 3 - 1)	3 %

$N I = 74.5^{\circ}C$; $T_c \leq -20^{\circ}C$; $\Delta n = 0.087$; $\Delta \varepsilon = -3.4$; $VHR - 1 = 99.2\%$; $VHR - 2 = 98.6\%$; $VHR - 3 = 98.6\%$.

本願記載のVA素子における応答時間は $\tau = 3.7ms$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0366】

[実施例21]

本願配向剤PA14と光重合性モノマーBMB（15重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0367】

V - H B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 1 - 1)	3 %
5 - H H B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 4 - 1)	8 %
V - H H B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 4 - 1)	10 %
V - H H B (2 F , 3 F) - O 4	(1 - 4 - 1)	4 %
3 - H 1 O B (2 F , 3 F , 6 M e) - O 2	(1 - 2 5 - 1)	5 %
5 - H 1 O B (2 F , 3 F , 6 M e) - O 2	(1 - 2 5 - 1)	5 %
3 - H H 1 O B (2 F , 3 F , 6 M e) - O 2	(1 - 2 8 - 1)	5 %
5 - H H 1 O B (2 F , 3 F , 6 M e) - O 2	(1 - 2 8 - 1)	5 %
3 - H B B (2 F , 3 F , 6 M e) - O 2	(1 - 2 9 - 1)	5 %
V - H H - 5	(2 - 1 - 1)	20 %
1 V 2 - B B - 1	(2 - 3 - 1)	10 %
V - H H B - 1	(2 - 5 - 1)	5 %
V 2 - B B (F) B - 1	(2 - 7 - 1)	3 %
V 2 - B B (F) B - 2	(2 - 7 - 1)	7 %
5 - H B B (F) B - 2	(2 - 1 3 - 1)	5 %

$N I = 90.5^{\circ}C$; $T_c \leq -30^{\circ}C$; $\Delta n = 0.129$; $\Delta \varepsilon = -3.0$; $VHR - 1 = 99.2\%$; $VHR - 2 = 98.5\%$; $VHR - 3 = 98.5\%$.

本願記載のVA素子における応答時間は $\tau = 3.7ms$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0368】

[実施例22]

本願配向剤PA15と光重合性モノマーBMB（10重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0369】

2 - H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	5 %
3 - H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	12 %
5 - H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - 7 - 1)	4 %
3 - H 2 B (2 F , 3 F , 6 M e) - O 2	(1 - 2 4 - 1)	4 %
3 - H 1 O B (2 F , 3 F , 6 M e) - O 2	(1 - 2 5 - 1)	5 %
5 - H 1 O B (2 F , 3 F , 6 M e) - O 2	(1 - 2 5 - 1)	3 %
3 - H H 2 B (2 F , 3 F , 6 M e) - O 2	(1 - 2 7 - 1)	5 %
3 - H H 1 O B (2 F , 3 F , 6 M e) - O 2	(1 - 2 8 - 1)	6 %
3 - H H 1 O C r o (7 F , 8 F) - 5	(1 - 2 1 - 3)	4 %
V - H H - 4	(2 - 1 - 1)	15 %
V - H H - 5	(2 - 1 - 1)	23 %
1 V - H H - 3	(2 - 1 - 1)	6 %

V-HHB-1 (2-5-1) 5%

V2-HHB-1 (2-5-1) 3%

NI = 85.4°C; $T_c \leq -20^\circ\text{C}$; $\Delta n = 0.092$; $\Delta \epsilon = -2.8$; VHR-1 = 99.3%; VHR-2 = 98.6%; VHR-3 = 98.6%.

本願記載のVA素子における応答時間は $\tau = 5.1\text{ms}$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0370】

[実施例23]

本願配向剤PA16と光重合性モノマーBMB(10重量%)を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0371】

3-HB(2F, 3F)-O2 (1-1-1) 8%

3-HHB(2F, 3F)-O2 (1-4-1) 10%

3-HBB(2F, 3F)-O2 (1-7-1) 11%

5-HBB(2F, 3E)-O2 (1-7-1) 5%

3-HB(2F, 3F, 6Me)-O2 (1-23-1) 4%

3-H2B(2F, 3F, 6Me)-O2 (1-24-1) 4%

3-HHB(2F, 3F, 6Me)-O2 (1-26-1) 5%

3-HH1OB(2F, 3F, 6Me)-O2 (1-28-1) 6%

V-HH-3 (2-1-1) 40%

3-HHEBH-3 (2-10-1) 4%

3-HHEBH-4 (2-10-1) 3%

NI = 82.9°C; $\Delta n = 0.088$; $\Delta \epsilon = -3.0$; VHR-1 = 99.1%; VHR-2 = 98.6%; VHR-3 = 98.6%.

本願記載のPVA素子における応答時間は $\tau = 3.9\text{ms}$ 、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0372】

[実施例24]

本願配向剤PA17と光重合性モノマーBMB(10重量%)を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0373】

V-HB(2F, 3F)-O2 (1-1-1) 12%

V-HB(2F, 3F)-O4 (1-1-1) 10%

3-H2B(2F, 3F)-O2 (1-2-1) 15%

3-HBB(2F, 3F)-O2 (1-7-1) 7%

4-HBB(2F, 3F)-O2 (1-7-1) 6%

5-HBB(2F, 3F)-O2 (1-7-1) 6%

2-BB(2F, 3F)B-4 (1-15-1) 3%

4O-B(2F, 3F)B(2F, 3F)-O6 (1-30-1) 4%

3-HH-4 (2-1-1) 14%

3-HHB-1 (2-5-1) 4%

3-HHB-3 (2-5-1) 5%

3-HHB-O1 (2-5-1) 3%

5-HBB(F)B-2 (2-13-1) 6%

5-HBB(F)B-3 (2-13-1) 5%

NI = 83.9°C; $T_c \leq -20^\circ\text{C}$; $\Delta n = 0.120$; $\Delta \epsilon = -3.7$; VHR-1 = 99.1%; VHR-2 = 98.6%; VHR-2 = 98.6%.

本願記載のVA素子における応答時間は $\tau = 5.2\text{ms}$ 、焼付き評価及び溶け出し評価

は○であった。

【0374】

[実施例25]

本願配向剤PA18と光重合性モノマーBMB（10重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0375】

3-H2B (2F, 3F) - O2	(1-2-1)	15%	10
5-H2B (2F, 3F) - O2	(1-2-1)	15%	
2-HBB (2F, 3F) - O2	(1-7-1)	3%	
3-HBB (2F, 3F) - O2	(1-7-1)	9%	
4-HBB (2F, 3F) - O2	(1-7-1)	5%	
5-HBB (2F, 3F) - O2	(1-7-1)	9%	
2-HH-5	(2-1-1)	3%	
3-HH-4	(2-1-1)	15%	
3-HH-5	(2-1-1)	4%	
3-HB-O2	(2-2-1)	12%	
3-HHB-1	(2-5-1)	3%	20
3-HHB-3	(2-5-1)	4%	
3-HHB-O1	(2-5-1)	3%	

NI = 76.0°C; Δn = 0.101; Δε = -2.8; VHR-1 = 99.3%; VHR-2 = 98.6%; VHR-3 = 98.7%.

本願記載のVA素子における応答時間はτ = 4.0ms、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0376】

[実施例26]

本願配向剤PA19と光重合性モノマーBMB（20重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0377】

5-DhBB (2F, 3F) - O2	(1)	4%	30
3-HB (2F, 3F) - O2	(1-1-1)	5%	
5-HB (2F, 3F) - O2	(1-1-1)	5%	
3-HHB (2F, 3F) - O2	(1-4-1)	5%	
3-HH2B (2F, 3F) - O2	(1-5-1)	7%	
3-DhB (2F, 3F) - O2	(1-8-1)	6%	
5-DhB (2F, 3F) - O2	(1-8-1)	6%	
3-Dh1OB (2F, 3F) - O2	(1-10-1)	5%	
3-dhBB (2F, 3F) - O2	(1-14-1)	5%	
5-HBB (2F, 3Cl) - O2	(1-17-1)	5%	40
3-HH-VFF	(2-1)	3%	
V-HH-3	(2-1-1)	28%	
1V2-BB-1	(2-3-1)	4%	
3-HHEH-3	(2-4-1)	3%	
V2-BB (F) B-1	(2-7-1)	4%	
3-HB (F) HH-5	(2-9-1)	5%	

NI = 73.1°C; Tc ≤ -20°C; Δn = 0.097; Δε = -2.5; VHR-1 = 99.1%; VHR-2 = 98.3%; VHR-3 = 98.5%.

本願記載のVA素子における応答時間はτ = 3.4ms、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0378】

[実施例27]

本願配向剤PA20と光重合性モノマーBMB（10重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0379】

V-HB（2F，3F）-O2	（1-1-1）	15%	10
V-HB（2F，3F）-O4	（1-1-1）	7%	
3-HBB（2F，3F）-O2	（1-7-1）	3%	
V-HBB（2F，3F）-O2	（1-7-1）	10%	
V2-HBB（2F，3F）-O2	（1-7-1）	10%	
3-HH1OCro（7F，8F）-5	（1-21-3）	8%	
V-HH-3	（2-1-1）	29%	
3-HHB-1	（2-5-1）	6%	
3-HHB-3	（2-5-1）	6%	
3-HHB-O1	（2-5-1）	6%	20

NI = 85.5℃；Tc ≤ -20℃；Δn = 0.100；Δε = -3.2；VHR-1 = 99.5%；VHR-2 = 98.8%；VHR-3 = 98.8%。

本願記載のVA素子における応答時間はτ = 4.1ms、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0380】

[実施例28]

本願配向剤PA9と光重合性モノマーBMB（10重量%）を用いて、電圧印加と紫外線照射有りでVA素子を作成した。液晶組成物の成分および特性は下記のとおりである。

【0381】

V-HB（2F，3F）-O2	（1-1-1）	15%	30
3-H2B（2F，3F）-O2	（1-2-1）	7%	
3-HHB（2F，3F）-O2	（1-4-1）	5%	
3-HBB（2F，3F）-O2	（1-7-1）	3%	
V2-HBB（2F，3F）-O2	（1-7-1）	10%	
3-HDhB（2F，3F）-O2	（1-12-1）	5%	
3-HH1OCro（7F，8F）-5	（1-21-3）	8%	
2-HH-3	（2-1-1）	29%	
3-HHB-1	（2-5-1）	6%	40
3-HHB-3	（2-5-1）	6%	
3-HHB-O1	（2-5-1）	6%	

NI = 81.9℃；Tc ≤ -20℃；Δn = 0.087；Δε = -3.2；VHR-1 = 99.2%；VHR-2 = 98.5%；VHR-3 = 98.3%。

本願記載のVA素子における応答時間はτ = 4.3ms、焼付き評価及び溶け出し評価は○であった。

【0382】

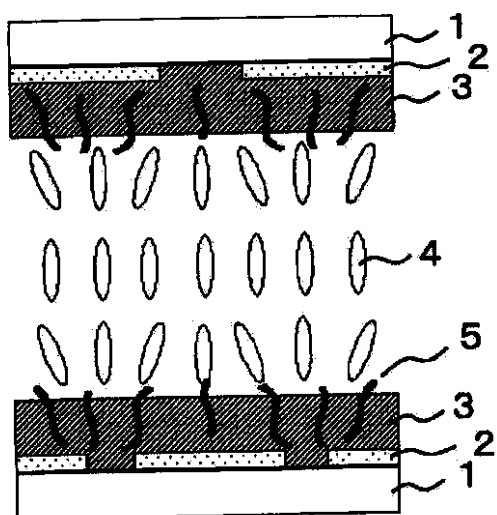
実施例1から実施例28の組成物は、比較例1のそれと比べて短い応答時間を有し、焼付き評価及び溶け出し評価が優れている。よって、本発明による液晶表示素子は、比較例1に示した液晶表示素子よりも、さらに優れた特性を有する。

【符号の説明】

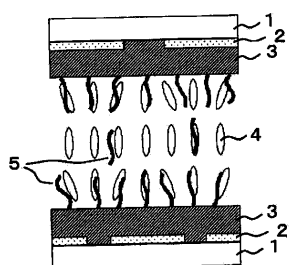
【0383】

1…ガラス基板、2…透明電極、3…配向剤、4…液晶化合物、5…反応性モノマーまたはオリゴマー

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 K 19/30	(2006.01)	C 0 9 K 19/20	
C 0 9 K 19/32	(2006.01)	C 0 9 K 19/30	
C 0 9 K 19/34	(2006.01)	C 0 9 K 19/32	
C 0 9 K 19/42	(2006.01)	C 0 9 K 19/34	
C 0 8 F 2/44	(2006.01)	C 0 9 K 19/42	
C 0 8 F 283/04	(2006.01)	C 0 8 F 2/44	Z
		C 0 8 F 283/04	

(72)発明者 藤田 敦子
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社市原研究所内

審査官 磯野 光司

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 8 / 1 1 4 8 2 1 (WO, A 1)
特開 2 0 1 0 - 2 3 0 7 5 9 (J P, A)
特開 2 0 0 6 - 0 9 9 0 3 8 (J P, A)
You-Jin Lee et al., Surface-controlled patterned vertical alignment mode with reactive mesogen, Optics Express, 米国, Optical Society of America, 2 0 0 9 年 6 月 8 日, Vo l.17, Issue 12, pp.10298-10303

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
G 0 2 F 1 / 1 3
G 0 2 F 1 / 1 3 3 7
C 0 9 K 1 9 / 0 0 - 1 9 / 6 0

专利名称(译)	液晶显示装置，液晶组合物和取向剂		
公开(公告)号	JP5903890B2	公开(公告)日	2016-04-13
申请号	JP2011539335	申请日	2010-10-18
[标]申请(专利权)人(译)	捷恩智株式会社		
申请(专利权)人(译)	家长株式会社 家长石油化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	家长株式会社 家长石油化学株式会社		
[标]发明人	服部 憲和 藤田 敦子		
发明人	服部 憲和 藤田 敦子		
IPC分类号	G02F1/1337 G02F1/13 C09K19/12 C09K19/14 C09K19/20 C09K19/30 C09K19/32 C09K19/34 C09K19/42 C08F2/44 C08F283/04		
CPC分类号	C09K19/56 C08F2/50 C08G73/10 C09K19/12 C09K19/3003 C09K19/3028 C09K19/3066 C09K19/3402 C09K2019/0407 C09K2019/0411 C09K2019/3422 C09K2019/3425 G02F1/133711 G02F1/1393 G02F2001/133715 Y10T428/10 Y10T428/1005 Y10T428/1014 Y10T428/1018 Y10T428/1023		
FI分类号	G02F1/1337.520 G02F1/1337.525 G02F1/13.500 C09K19/12 C09K19/14 C09K19/20 C09K19/30 C09K19/32 C09K19/34 C09K19/42 C08F2/44.Z C08F283/04		
优先权	2009255891 2009-11-09 JP		
其他公开文献	JPWO2011055643A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

所公开的，液晶显示装置通过聚合特定取向剂和液晶组合物或由它们的组合，特别是显示通过施加电压的反应性单体被包含在取向剂更少老化，取向剂中的少量未反应的单体将熔化到液晶层中本发明提供液晶显示元件，液晶组合物，取向剂，液晶显示元件的制造方法及其使用方法。解决方案：液晶显示装置包括一对透明基板1，夹在该对基板之间的透明电极2，至少包含反应性单体或低聚物5的取向剂3，以及液晶层，使取向剂中含有的反应性单体或低聚物聚合，形成取向层和溶液一种液晶显示装置，包括液晶组合物，所述液晶组合物包含化合物4，所述化合物4具有至少一个被在所述晶体层中含有至少一个氟原子的卤原子二取代的苯环。

(21) 出願番号	特願2011-539335 (P2011-539335)	(73) 特許権者	311002067
(86) (22) 出願日	平成22年10月18日 (2010.10.18)		J N C 株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/068775		東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(87) 国際公開番号	W02011/055643	(73) 特許権者	596032100
(87) 国際公開日	平成23年5月12日 (2011.5.12)		J N C 石油化学株式会社
審査請求日	平成25年8月2日 (2013.8.2)		東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(31) 優先権主張番号	特願2009-255891 (P2009-255891)	(74) 代理人	100145816
(32) 優先日	平成21年11月9日 (2009.11.9)		弁理士 鹿野 俊雄
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100147315
			弁理士 瀬本 十良三
		(72) 発明者	服部 憲和
			千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C
			石油化学株式会社市原研究所内