

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4561607号
(P4561607)

(45) 発行日 平成22年10月13日(2010.10.13)

(24) 登録日 平成22年8月6日(2010.8.6)

(51) Int. Cl. F 1
GO2F 1/1337 (2006.01) GO2F 1/1337 520
CO8G 73/10 (2006.01) CO8G 73/10

請求項の数 27 (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2005-334121 (P2005-334121)	(73) 特許権者	000002071 チッソ株式会社
(22) 出願日	平成17年11月18日(2005.11.18)		大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
(65) 公開番号	特開2007-140156 (P2007-140156A)	(73) 特許権者	596032100 チッソ石油化学株式会社
(43) 公開日	平成19年6月7日(2007.6.7)		東京都千代田区大手町二丁目2番1号
審査請求日	平成20年7月28日(2008.7.28)	(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100090516 弁理士 松倉 秀実
		(74) 代理人	100089244 弁理士 遠山 勉
		(72) 発明者	谷岡 聡 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ 石油化学株式会社 五井研究所内 最終頁に続く

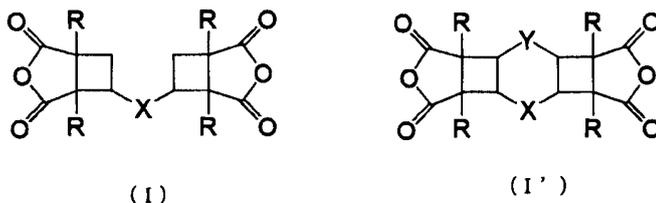
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤及び液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)又は(I')で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物化合物とジアミン化合物とを反応させて得られる、ポリアミック酸又はその誘導体含有する液晶配向剤。

【化1】



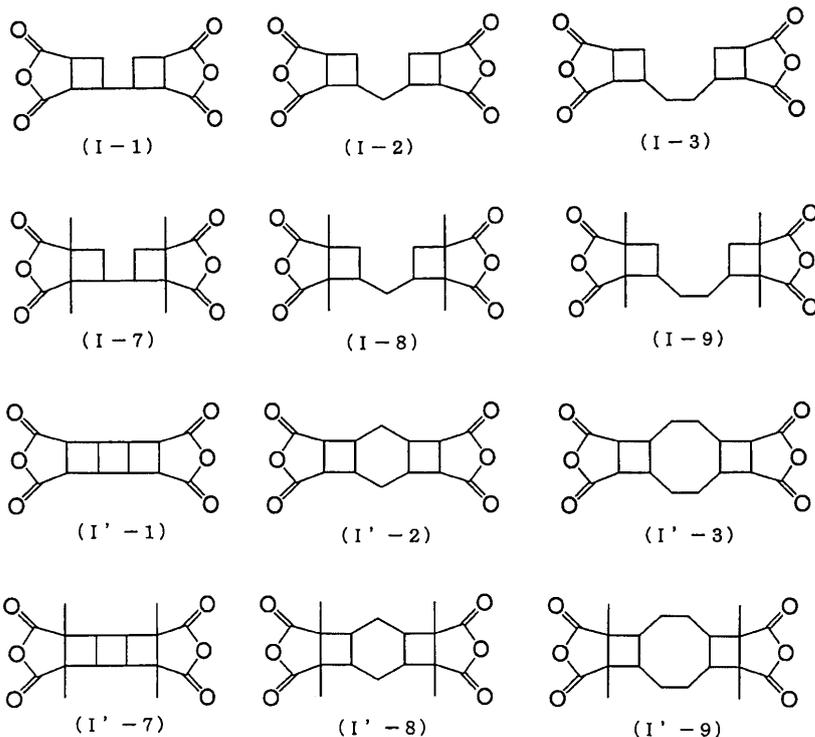
【式(I)、(I')中、Rは、独立して-H又は炭素数1~10のアルキルであり、X及びYは独立して単結合又は-(CH₂)_n-であり、ここでnは1~10の整数である。】

【請求項2】

前記一般式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物が、下記式(I-1)、(I-2)、(I-3)、(I-7)、(I-8)及び(I-9)の化合物からなる群から選択される少なくとも一つであり、前記一般式(I')で表されるテトラカルボン酸二無水物が、下記式(I'-1)、(I'-2)、(I'-3)、(I'-7)、(I'-8)及

び (I ' - 9) の化合物からなる群から選択される少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【化 2】



10

20

【請求項 3】

前記一般式 (I) で表されるテトラカルボン酸二無水物が、前記式 (I - 9) の化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の液晶配向剤。

【請求項 4】

前記テトラカルボン酸二無水物化合物が、芳香族テトラカルボン酸二無水物をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の液晶配向剤。

30

【請求項 5】

前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が、ピロメリット酸二無水物であることを特徴とする請求項 4 に記載の液晶配向剤。

【請求項 6】

前記テトラカルボン酸二無水物化合物が、脂環式テトラカルボン酸二無水物をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【請求項 7】

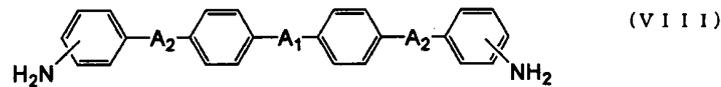
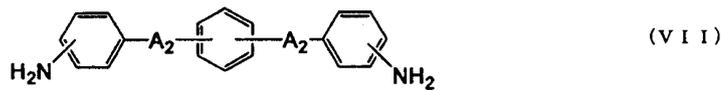
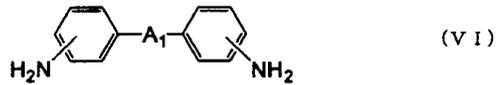
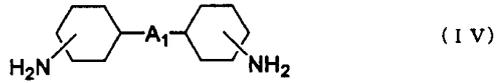
前記脂環式テトラカルボン酸二無水物が、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物であることを特徴とする請求項 6 に記載の液晶配向剤。

【請求項 8】

前記ジアミン化合物が、下記一般式 (I I) ~ (V I I I) で表されるジアミンを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

40

【化 3】



10

20

[式 (I I) 中、

A_1 は、 $-(\text{CH}_2)_m-$ であり、ここで m は 1 ~ 12 の整数であり、

式 (I V)、(V I)、(V I I I) 中、

A_1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ であり、ここで m は 1 ~ 12 の整数であり、

式 (V I I) 及び (V I I I) 中、

A_2 は、独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 又は炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、

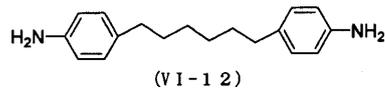
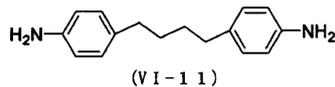
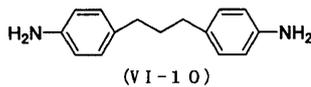
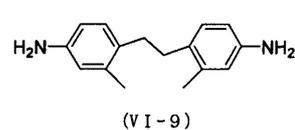
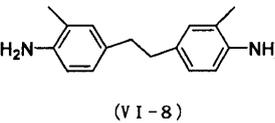
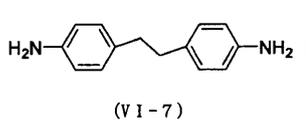
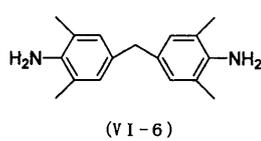
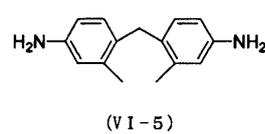
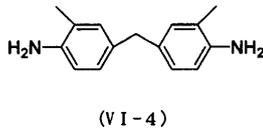
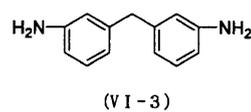
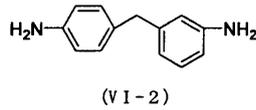
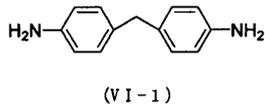
式 (I I I) ~ (V I I I) 中のシクロヘキサン環又はベンゼン環に結合している水素は、独立して $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ と置き換えられていてもよい。]

30

【請求項 9】

前記ジアミン化合物が、 p -フェニレンジアミン、 m -フェニレンジアミン、及び下記式 (V I - 1) ~ (V I - 12) の化合物からなる群から選択される少なくとも一つであることを特徴とする請求項 8 に記載の液晶配向剤。

【化4】



【請求項10】

前記ジアミン化合物が、p-フェニレンジアミン又は前記式(VI-1)の化合物であることを特徴とする請求項9に記載の液晶配向剤。

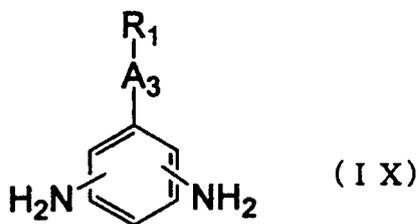
【請求項11】

前記ジアミン化合物が、側鎖構造を有するジアミンを含むことを特徴とする、請求項1~10のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項12】

前記側鎖構造を有するジアミンが、下記一般式(IX)、(XI)~(XIV)で表されるジアミンであることを特徴とする、請求項11に記載の液晶配向剤。

【化5】



[式(IX)中、

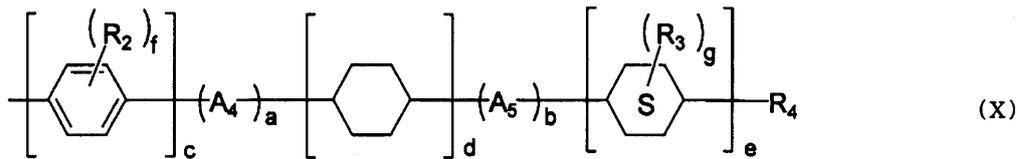
A₃は、単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CO-、-CONH-又は-(CH₂)_m-であり、ここでmは1~6の整数であり、

R₁は、ステロイド骨格を有する基、下記式(X)で表される基、又はベンゼン環に結合している2つのアミノ基の位置関係がパラのときは炭素数1~20のアルキル、もしくは該位置関係がメタのときは炭素数1~10のアルキル又はフェニルであり、

該アルキルにおいては、独立して、任意の-CH₂-が-CF₂-、-CHF-、-O-、-CH=CH-又は-C-C-で置き換えられていてもよく、-CH₃が-CH₂F、-CHF₂又は-CF₃で置き換えられていてもよく、

該フェニルの環形成炭素に結合している水素は、独立して-F、-CH₃、-OCH₃、-OCH₂F、-OCHF₂又は-OCF₃と置き換えられていてもよい。]

【化6】



[式 (X) において、

A_4 及び A_5 はそれぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH=CH-$ 又は炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、

R_2 及び R_3 はそれぞれ独立して、 $-F$ 又は $-CH_3$ であり、

環 S は 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 - ジイル又はアントラセン - 9, 10 - ジイルであり、

R_4 は $-H$ 、 $-F$ 、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、炭素数 1 ~ 20 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ、 $-CN$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-OCF_3$ であり、

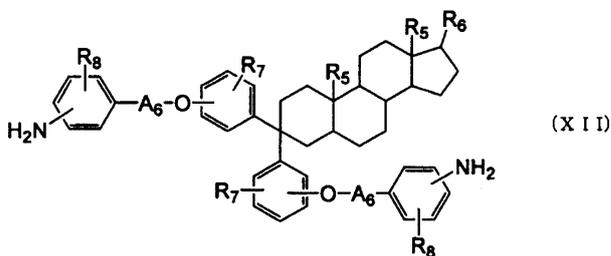
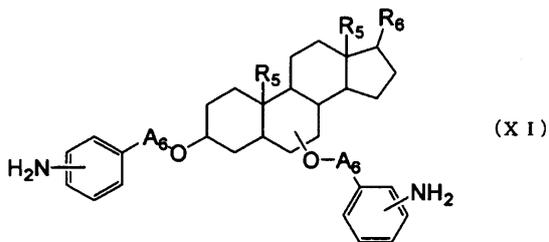
a 及び b はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の整数を表し、 a 又は b が 2 ~ 4 であるとき隣り合う A_4 又は A_5 は異なる基であり、

c 、 d 及び e はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数を表し、 e が 2 又は 3 であるとき複数の環 S は同一の基であっても異なる基であってもよく、

f 及び g はそれぞれ独立して 0 ~ 2 の整数を表し、かつ

$c + d + e = 1$ である。]

【化7】



[式 (XI) 中、ステロイド骨格を形成する炭素に結合している水素は、独立して $-CH_3$ と置き換えられていても良く、

式 (XI) 及び (XII) 中、

R_5 はそれぞれ独立して、 $-H$ 又は $-CH_3$ であり、

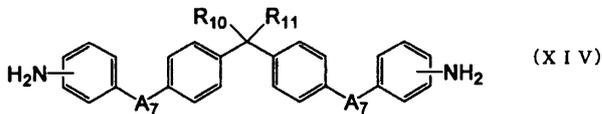
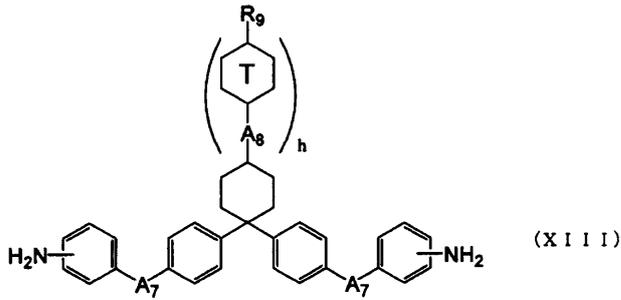
R_6 はそれぞれ独立して、 $-H$ 又は炭素数 1 ~ 20 のアルキルもしくはアルケニルであり、

A_6 はそれぞれ独立して、単結合、 $-C(=O)-$ 又は $-CH_2-$ であり、

式 (XII) 中、

R_7 及び R_8 はそれぞれ独立して、 $-H$ 、炭素数 1 ~ 20 のアルキル又はフェニルである。]

【化 8】



[式 (XIII) 中、

R_9 は - H 又は炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、該アルキルのうち炭素数 2 ~ 20 のアルキルの任意の - CH_2 - は、独立して - O - 、 - $CH=CH$ - 又は - C C - で置き換えられてもよく、

式 (XIII) 及び (XIV) 中、

A_7 は独立して - O - 又は炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり、

式 (XIII) 中、

A_8 は単結合又は炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、

環 T は 1, 4 - フェニレン又は 1, 4 - シクロヘキシレンであり、

h は 0 又は 1 であり、

式 (XIV) 中、

R_{10} は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり、

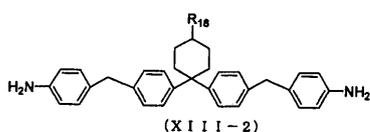
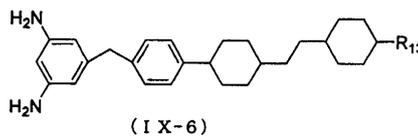
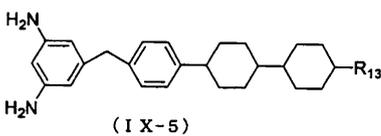
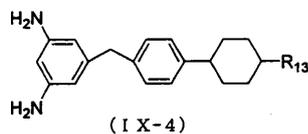
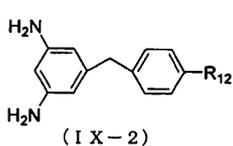
R_{11} は - H 又は炭素数 1 ~ 22 のアルキルである。]

【請求項 13】

前記側鎖構造を有するジアミンが、下記式 (IX-2)、(IX-4)、(IX-5)、(IX-6) 及び (XIII-2) の化合物からなる群から選択される少なくとも一つ

であることを特徴とする請求項 12 に記載の液晶配向剤。

【化 9】



[式 (IX-2) 中、 R_{12} は炭素数 3 ~ 12 のアルキル又は炭素数 3 ~ 12 のアルコキシであり、式 (IX-4) ~ (IX-6) 中、 R_{13} は炭素数 1 ~ 10 のアルキル又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシであり、式 (XIII-2) 中、 R_{18} は - H、炭素数 1 ~ 20 のアルキルである。]

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記側鎖構造を有するジアミンが、前記式(IX-6)で R_{13} が C_7H_{15} である化合物、又は(XIII-2)で R_{18} が C_4H_9 である化合物であることを特徴とする請求項13に記載の液晶配向剤。

【請求項15】

前記式(I-9)の化合物及びピロメリット酸二無水物と、前記式(VI-1)の化合物とを反応させて得られる、ポリアミック酸又はその誘導体を含有することを特徴とする請求項1~10のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項16】

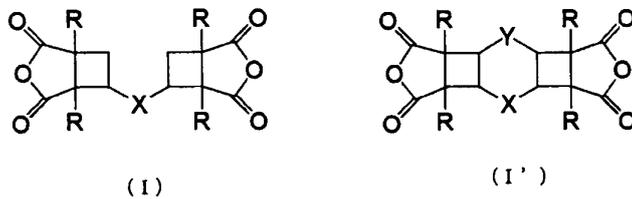
2種以上のポリアミック酸又はその誘導体を含有する液晶配向剤であって、

A)テトラカルボン酸二無水物化合物A1と下記一般式(II)~(VIII)で表されるジアミンを含むジアミン化合物A2とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体A、ならびに

B)テトラカルボン酸二無水物化合物B1と、側鎖構造を有するジアミンを含むジアミン化合物B2とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体Bを含有する液晶配向剤であり、

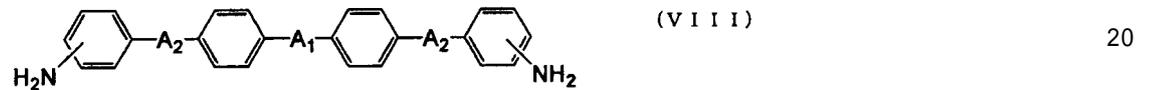
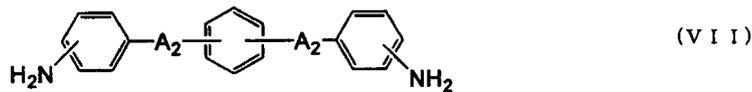
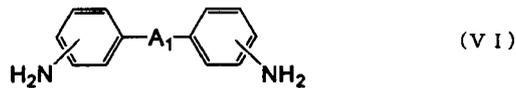
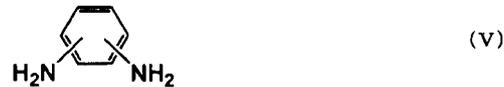
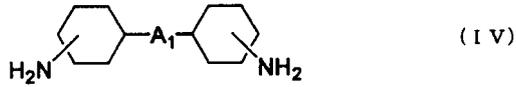
テトラカルボン酸二無水物化合物A1とテトラカルボン酸二無水物化合物B1の少なくとも一方が、下記一般式(I)又は(I')で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物化合物であることを特徴とする液晶配向剤。

【化10】



[式(I)、(I')中、Rは、独立して-H又は炭素数1~10のアルキルであり、X及びYは独立して単結合、 $-(CH_2)_n-$ であり、ここでnは1~10の整数である。]

【化 1 1】



[式 (I I) 中、

A_1 は、 $-(\text{CH}_2)_m-$ であり、ここで m は 1 ~ 12 の整数であり、

式 (I V)、(V I)、(V I I I) 中、

A_1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ であり、ここで m は 1 ~ 12 の整数であり、

式 (V I I) 及び (V I I I) 中、

A_2 は、独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 又は炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、

式 (I I I) ~ (V I I I) 中のシクロヘキサン環又はベンゼン環に結合している水素は、独立して $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ と置き換えられていてもよい。]

【請求項 17】

前記テトラカルボン酸二無水物化合物 A 1 及び B 1 が、それぞれ、下記式 (I - 1)、(I - 2)、(I - 3)、(I - 7)、(I - 8) 及び (I - 9) の化合物、下記式 (I ' - 1)、(I ' - 2)、(I ' - 3)、(I ' - 7)、(I ' - 8) 及び (I ' - 9) の化合物、芳香族テトラカルボン酸二無水物、及び脂環式テトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される少なくとも一つであることを特徴とする請求項 16 に記載の液晶配向剤。

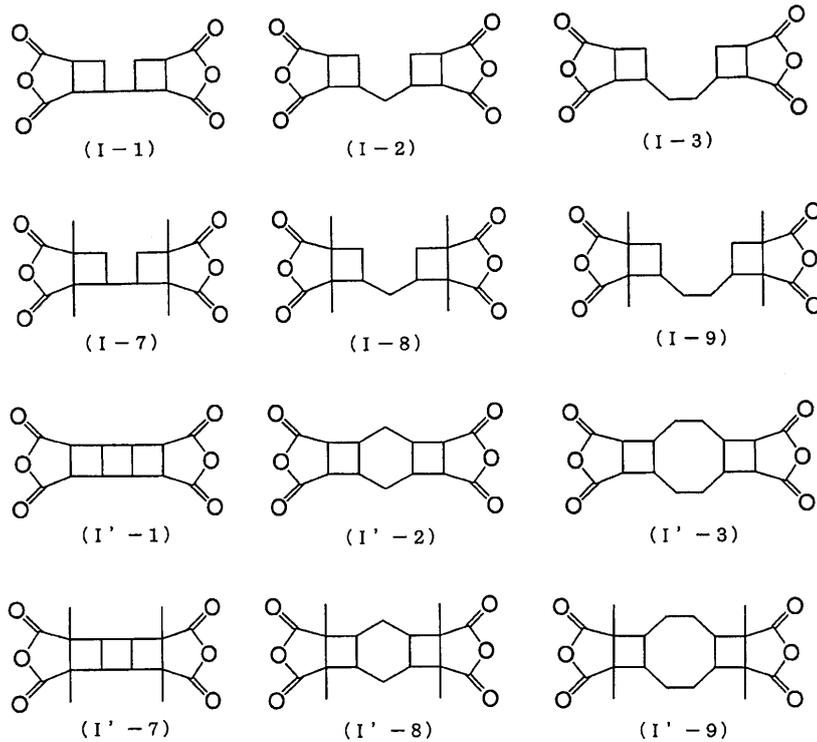
10

20

30

40

【化 1 2】



10

20

【請求項 1 8】

前記テトラカルボン酸二無水物化合物 A 1 及び B 1 の少なくともいずれかに前記式 (I-9) の化合物を含むことを特徴とする請求項 1 7 に記載の液晶配向剤。

【請求項 1 9】

前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が、ピロメリット酸二無水物であることを特徴とする請求項 1 7 に記載の液晶配向剤。

【請求項 2 0】

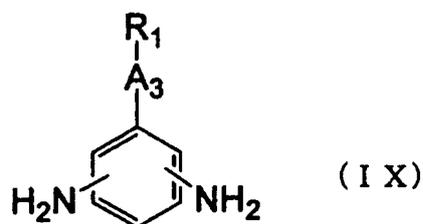
前記脂環式テトラカルボン酸二無水物が、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物であることを特徴とする請求項 1 7 に記載の液晶配向剤。

30

【請求項 2 1】

前記側鎖構造を有するジアミンが、下記一般式 (IX)、(XI) ~ (XIV) で表されるジアミンであることを特徴とする、請求項 1 6 に記載の液晶配向剤。

【化 1 3】



40

[式 (IX) 中、

A₃ は、単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CO-、-CONH- 又は -(CH₂)_m- であり、ここで m は 1 ~ 6 の整数であり、

R₁ は、ステロイド骨格を有する基、下記式 (X) で表される基、又はベンゼン環に結合している 2 つのアミノ基の位置関係がパラのときは炭素数 1 ~ 20 のアルキル、もしくは該位置関係がメタのときは炭素数 1 ~ 10 のアルキル又はフェニルであり、

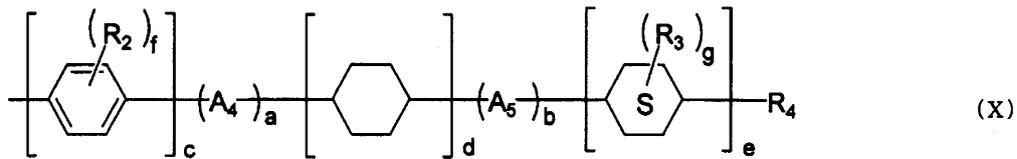
該アルキルにおいては、独立して、任意の -CH₂- が -CF₂-、-CHF-、-O-、-CH=CH- 又は -C C- で置き換えられていてもよく、-CH₃ が -CH₂F、-

50

CHF_2 又は $-\text{CF}_3$ で置き換えられていてもよく、

該フェニルの環形成炭素に結合している水素は、独立して $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 又は $-\text{OCF}_3$ と置き換えられていてもよい。]

【化 14】



10

[式 (X) において、

A_4 及び A_5 はそれぞれ独立して、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、

R_2 及び R_3 はそれぞれ独立して、 $-\text{F}$ 又は $-\text{CH}_3$ であり、

環 S は 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 - ジイル又はアントラセン - 9, 10 - ジイルであり、

R_4 は $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、炭素数 1 ~ 20 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 又は $-\text{OCF}_3$ であり、

20

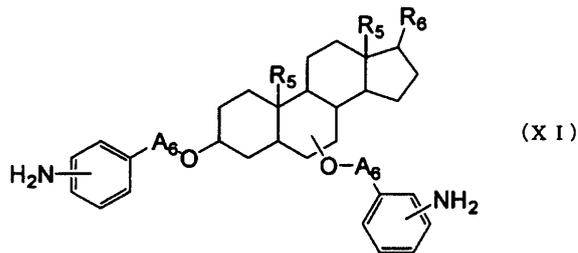
a 及び b はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の整数を表し、a 又は b が 2 ~ 4 であるとき隣り合う A_4 又は A_5 は異なる基であり、

c、d 及び e はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数を表し、e が 2 又は 3 であるとき複数の環 S は同一の基であっても異なる基であってもよく、

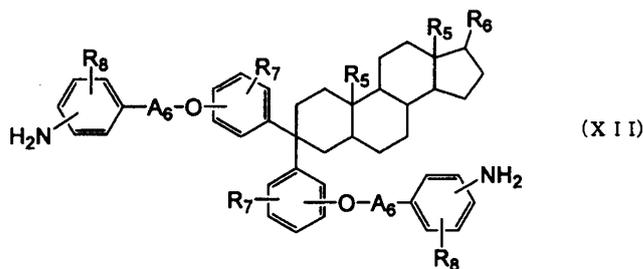
f 及び g はそれぞれ独立して 0 ~ 2 の整数を表し、かつ

$c + d + e = 1$ である。]

【化 15】



30



40

[式 (XI) 中、ステロイド骨格を形成する炭素に結合している水素は、独立して $-\text{CH}_3$ と置き換えられていても良く、

式 (XI) 及び (XII) 中、

R_5 はそれぞれ独立して、 $-\text{H}$ 又は $-\text{CH}_3$ であり、

R_6 はそれぞれ独立して、 $-\text{H}$ 又は炭素数 1 ~ 20 のアルキルもしくはアルケニルであり、

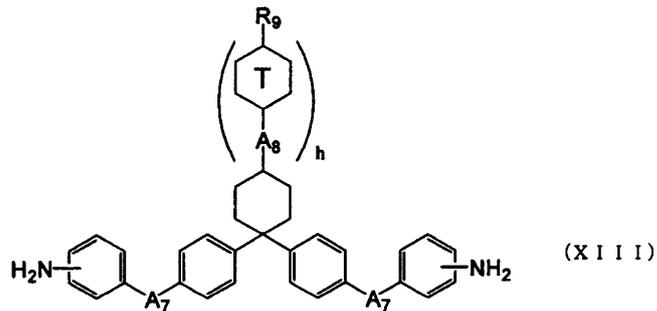
A_6 はそれぞれ独立して、単結合、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 又は $-\text{CH}_2-$ であり、

50

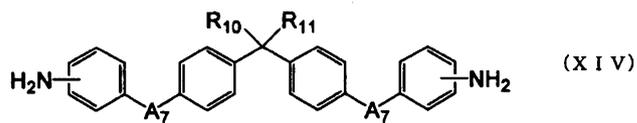
式 (X I I) 中、

R_7 及び R_8 はそれぞれ独立して、- H、炭素数 1 ~ 20 のアルキル又はフェニルである。
。]

【化 1 6】



10



[式 (X I I I) 中、

R_9 は - H 又は炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、該アルキルのうち炭素数 2 ~ 20 のアルキルの任意の - C H₂ - は、独立して - O - 、 - C H = C H - 又は - C C - で置き換えられてもよく、

20

式 (X I I I) 及び (X I V) 中、

A_7 は独立して - O - 又は炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり、

式 (X I I I) 中、

A_8 は単結合又は炭素数 1 ~ 3 のアルキレンであり、

環 T は 1, 4 - フェニレン又は 1, 4 - シクロヘキシレンであり、

h は 0 又は 1 であり、

式 (X I V) 中、

R_{10} は炭素数 6 ~ 22 のアルキルであり、

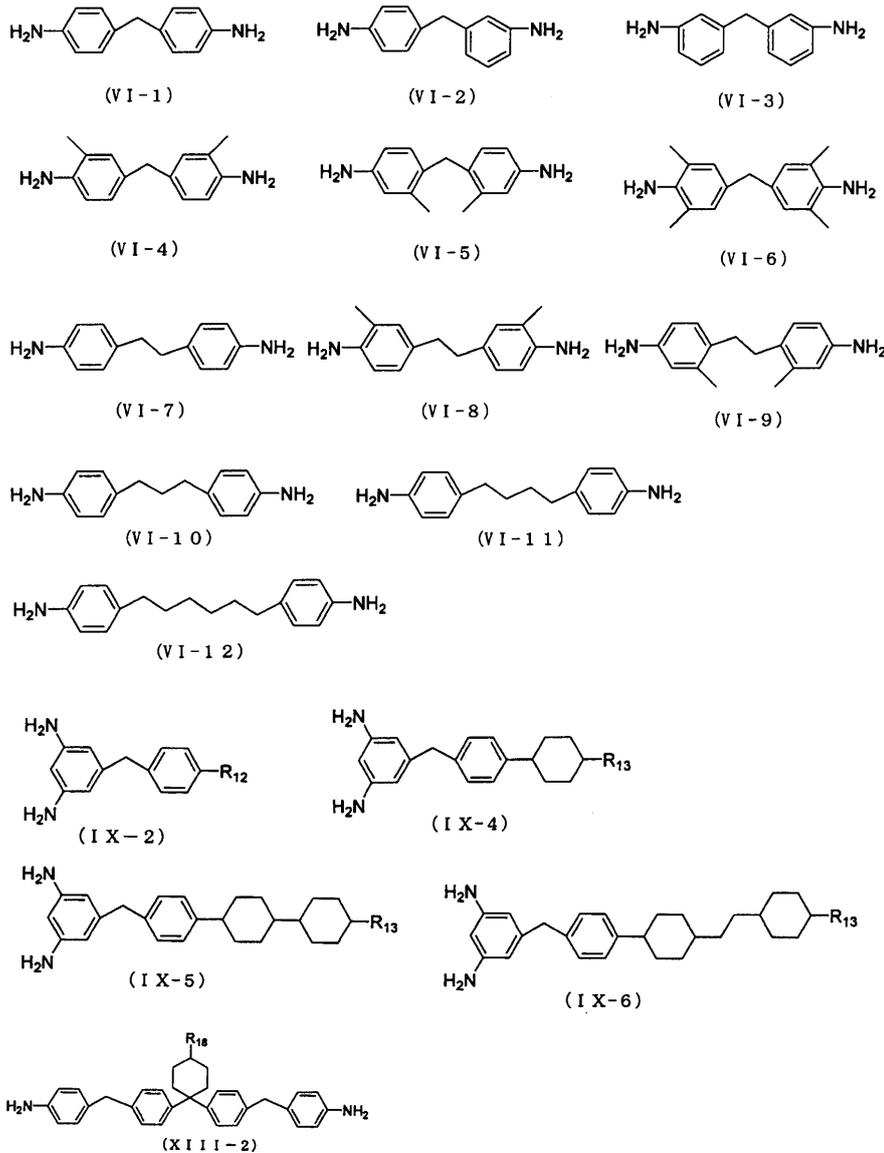
30

R_{11} は - H 又は炭素数 1 ~ 22 のアルキルである。]

【請求項 2 2】

前記ジアミン化合物 A 2 及び B 2 が、それぞれ、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、下記式 (V I - 1) ~ (V I - 1 2)、(I X - 2)、(I X - 4)、(I X - 5)、(I X - 6) 及び (X I I I - 2) の化合物からなる群から選択される少なくとも一つであることを特徴とする請求項 2 1 に記載の液晶配向剤。

【化 17】



10

20

30

[式 (IX-2) 中、 R_{12} は炭素数 3 ~ 12 のアルキル又は炭素数 3 ~ 12 のアルコキシであり、式 (IX-4) ~ (IX-6) 中、 R_{13} は炭素数 1 ~ 10 のアルキル又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシであり、式 (XIII-2) 中、 R_{18} は -H、炭素数 1 ~ 20 のアルキルである。]

【請求項 23】

前記式 (IX-6) が、 R_{13} が C_7H_{15} である化合物であるか、又は前記式 (XIII-2) が、 R_{18} が C_4H_9 である化合物であることを特徴とする請求項 22 に記載の液晶配向剤。

40

【請求項 24】

前記ポリアミック酸又はその誘導体 A が、前記式 (IX-9) の化合物及びピロメリット酸二無水物と前記式 (VI-1) の化合物とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体 PA1 であり、

前記ポリアミック酸又はその誘導体 B が、前記式 (IX-9) の化合物と p-フェニレンジアミン及び前記式 (XIII-2) の化合物とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体 PA2 か、又は前記式 (IX-9) の化合物及び 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物と前記式 (IX-6) の化合物とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体 PA3 であることを特徴とする請求項 16 ~ 23 のいずれか一

50

項に記載の液晶配向剤。

【請求項 25】

前記ポリアミック酸又はその誘導体 P A 1 及び P A 2 を含有することを特徴とする請求項 24 に記載の液晶配向剤。

【請求項 26】

前記ポリアミック酸又はその誘導体 P A 1 及び P A 3 を含有することを特徴とする請求項 24 に記載の液晶配向剤。

【請求項 27】

1) 対向配置されている一对の基板、
 2) 前記一对の基板それぞれの対向している面の一方又は両方に形成されている電極、
 3) 前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜、及び
 4) 前記一对の基板間に形成された液晶層、を有する液晶表示素子であって、
 前記液晶配向膜は、請求項 1 ~ 26 のいずれか一項に記載の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜である液晶表示素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミック酸もしくはその誘導体が溶剤に溶解した液晶配向剤、該液晶配向剤から形成される液晶配向膜を具備した液晶表示素子に関する。

20

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、ノートパソコンやデスクトップパソコンのモニターをはじめ、ビデオカメラのビューファインダー、投写型のディスプレイ等の様々な液晶表示装置に使われており、最近ではテレビとしても用いられるようになってきた。さらに、光プリンターヘッド、光フーリエ変換素子、ライトバルブ等のオプトエレクトロニクス関連素子としても利用されている。

【0003】

液晶表示素子は、通常は、1) 対向配置されている一对の基板、2) 前記一对の基板それぞれの対向している面の一方又は両方に形成されている電極、3) 前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜、及び4) 前記一对の基板間に形成された液晶層、を有する。

30

【0004】

従来の液晶表示素子としては、ネマチック液晶を用いた表示素子が主流である。ネマチック液晶表示素子には、1) 液晶層における一方の基板側の液晶の配向方向と他方の基板側の液晶の配向方向とが90度の角度でねじれているTN (Twisted Nematic) 型液晶表示素子、2) 前記配向方向が通常180度以上の角度でねじれているSTN (Super Twisted Nematic) 型液晶表示素子、3) 薄膜トランジスタを使用したいわゆるTFT (Thin Film Transistor) 型液晶表示素子が実用化されている。

40

【0005】

これらの液晶表示素子は、画像が適正に視認できる視野角が狭く、斜め方向から見たときに、輝度やコントラストの低下及び中間調での輝度反転を生じるという欠点を有している。近年、この視野角の問題については、1) 光学補償フィルムを用いたTN-TFT型液晶表示素子、2) 垂直配向と光学補償フィルムを用いたVA (Vertical Alignment) 型液晶表示素子、3) 垂直配向と突起構造物の技術を併用したMVA (Multi Domain Vertical Alignment) 型液晶表示素子、又は4) 横電界方式のIPS (In-Plane Switching) 型液晶表示素子、5) ECB (Electrically Controlled Birefringence) 型液晶表示素子、6) 光学補償バンド (Optically Compens

50

ated Bend又はOptically self-Compensated Birefringence:OCB)型液晶表示素子等の技術により改良されて、実用化、或いは検討されている。

【0006】

液晶表示素子の技術の発展は、単にこれらの駆動方式や素子構造の改良のみならず、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。表示素子に使用される構成部材のなかでも、特に液晶配向膜は、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、表示素子の高品質化に伴って液晶配向膜の役割が年々重要になってきている。

【0007】

液晶配向膜は、液晶配向剤より調製される。現在、主として用いられている液晶配向剤とは、ポリアミック酸もしくは可溶性のポリイミドを有機溶剤に溶解させた溶液である。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してポリイミド系配向膜を形成する。ポリアミック酸以外の種々の液晶配向剤も検討されているが、耐熱性、耐薬品性(耐液晶性)、塗布性、液晶配向性、電気特性、光学特性、表示特性等の点から、ほとんど実用化されていない。

【0008】

液晶表示素子の表示品位を向上させるために液晶配向膜に要求される重要な特性として、電圧保持率及び残留DCが挙げられる。電圧保持率が低いと、フレーム期間中に液晶にかかる電圧が低下し、結果として輝度が低下して正常な諧調表示に支障をきたす。一方、残留DCが大きいと、電圧印加後に電圧をOFFにしたにもかかわらず、消去される像が残ってしまういわゆる「残像」が発生する。

【0009】

前記した問題を解決する試みとして、最近ではいくつかの方法が提案されている。

1)液晶配向膜を形成させるための、物性の異なる2以上のポリアミック酸を組み合わせて含むポリアミック酸組成物が知られている(例えば特許文献1及び2参照)。

2)ポリアミック酸とポリイミドを含むポリマー成分と、溶剤とを含有するワニス組成物が知られている(例えば特許文献3参照)。

3)物性の異なる2以上のポリアミック酸及びポリイミド、ならびに溶剤を含有するワニス組成物が知られている。(例えば特許文献4参照)。

4)特定の構造を有するジアミン化合物を用いて合成されるポリアミック酸等を含む高分子材料を含むワニス組成物が知られている(例えば特許文献5参照)。

しかしながら、これらの先行技術によっては、電圧保持率及び残留DCの問題が十分には解決されていない。

【0010】

一方、ポリアミック酸の原料であるテトラカルボン酸二無水物として、下記一般式(I)又は(I')で表される化合物が開示されている(例えば特許文献6参照)。しかしながら、該テトラカルボン酸二無水物を用いたポリアミック酸の液晶配向剤としての応用については何ら検討されていないのが現状である。

【特許文献1】特開平11-193345号公報

【特許文献2】特開平11-193347号公報

【特許文献3】国際公開00/61684号パンフレット

【特許文献4】国際公開01/000733号パンフレット

【特許文献5】特開2002-162630号公報

【特許文献6】米国特許第4490545号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記状況を考慮して、電圧保持率及び残留DCの問題が改善された液晶表示素子用の液晶配向剤、及びそれを用いて形成される液晶配向膜を具備した液晶表示素子の開発が望まれている。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、前記課題を解決するべく鋭意研究を行った。

その結果、特定のテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物化合物とジアミン化合物とを反応させて得られる、1種もしくは2種以上のポリアミック酸又はその誘導体を含む液晶配向剤を使用して作製された液晶配向膜を具備する液晶表示素子に良好な電圧保持率及び顕著な残留DC低減効果を付与することができることを見出し、本発明を完成させた。

【0013】

さらに、前記ポリアミック酸を適宜選択することにより、前記液晶配向剤を使用して作製された液晶配向膜が、種々の表示駆動方式の液晶表示素子に適切に適用されうることを見出した。

10

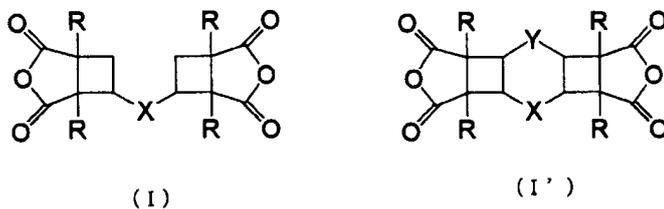
【0014】

本発明は以下の構成からなる。

[1] 下記一般式(I)又は(I')で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物化合物とジアミン化合物とを反応させて得られる、ポリアミック酸又はその誘導体を含む液晶配向剤。

【0015】

【化1】



20

【0016】

式(I)、(I')中、Rは、独立して-H又は炭素数1~10のアルキルであり、X及びYは独立して単結合又は $-(CH_2)_n-$ であり、ここでnは1~10の整数である。

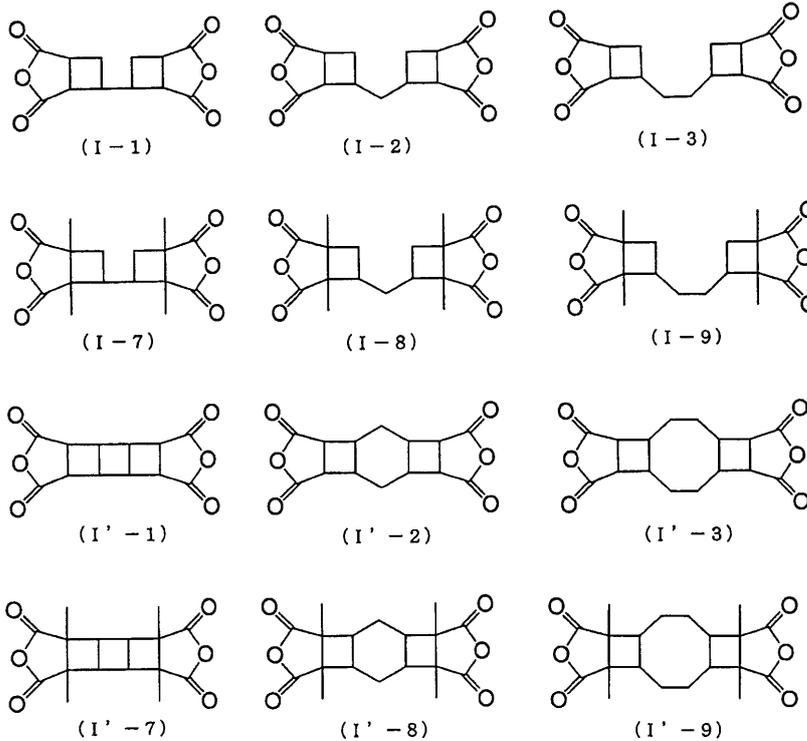
【0017】

[2] 前記一般式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物が、下記式(I-1)、(I-2)、(I-3)、(I-7)、(I-8)及び(I-9)の化合物からなる群から選択される少なくとも一つであり、前記一般式(I')で表されるテトラカルボン酸二無水物が、下記式(I'-1)、(I'-2)、(I'-3)、(I'-7)、(I'-8)及び(I'-9)の化合物からなる群から選択される少なくとも一つであることを特徴とする[1]に記載の液晶配向剤。

30

【0018】

【化 2】



10

20

【0019】

[3] 前記一般式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物が、前記式(I-9)の化合物であることを特徴とする[2]に記載の液晶配向剤。

【0020】

[4] 前記テトラカルボン酸二無水物化合物が、芳香族テトラカルボン酸二無水物をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の液晶配向剤。

【0021】

[5] 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が、ピロメリット酸二無水物であることを特徴とする[4]に記載の液晶配向剤。

30

【0022】

[6] 前記テトラカルボン酸二無水物化合物が、脂環式テトラカルボン酸二無水物をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の液晶配向剤。

【0023】

[7] 前記脂環式テトラカルボン酸二無水物が、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物であることを特徴とする[6]に記載の液晶配向剤。

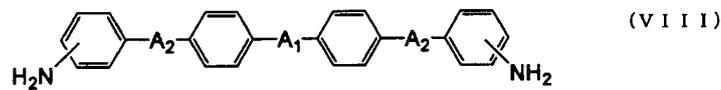
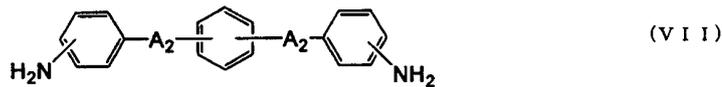
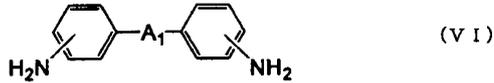
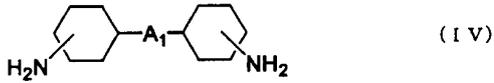
【0024】

[8] 前記ジアミン化合物が、下記一般式(II)~(VII)で表されるジアミンを含むことを特徴とする、[1]に記載の液晶配向剤。

40

【0025】

【化3】



10

20

【0026】

式 (I I) 中、 A_1 は、 $-(\text{CH}_2)_m-$ であり、ここで m は 1 ~ 12 の整数である。式 (I V)、(V I) (V I I I) 中、 A_1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ であり、ここで m は 1 ~ 12 の整数である。式 (V I I) 及び (V I I I) 中、 A_2 は、独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 又は炭素数 1 ~ 3 のアルキレンである。式 (I I I) ~ (V I I I) 中、シクロヘキサン環又はベンゼン環に結合している水素は、独立して $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ と置き換えられていてもよい。

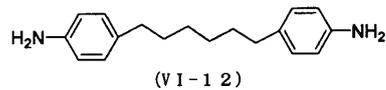
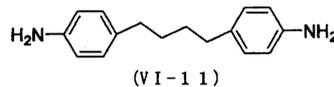
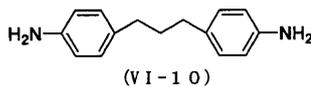
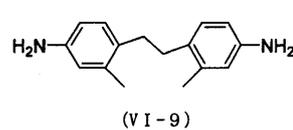
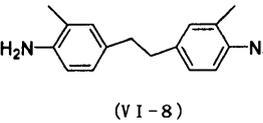
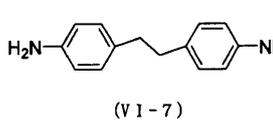
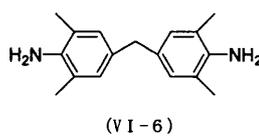
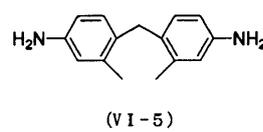
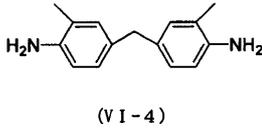
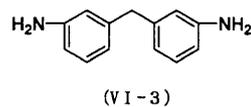
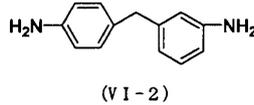
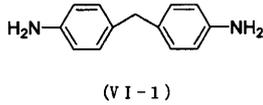
30

【0027】

[9] 前記ジアミン化合物が、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、及び下記式 (V I - 1) ~ (V I - 12) の化合物からなる群から選択される少なくとも一つであることを特徴とする [8] に記載の液晶配向剤。

【0028】

【化4】



10

【0029】

[10] 前記ジアミン化合物が、p-フェニレンジアミン又は前記式(VI-1)の化合物であることを特徴とする[9]に記載の液晶配向剤。

【0030】

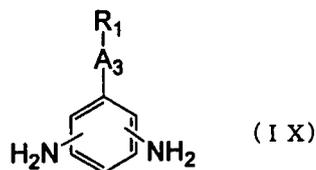
[11] 前記ジアミン化合物が、側鎖構造を有するジアミンを含むことを特徴とする、[1]から[10]のいずれかに記載の液晶配向剤。

【0031】

[12] 前記側鎖構造を有するジアミンが、下記一般式(IX)、(XI)~(XIV)で表されるジアミンであることを特徴とする、[11]に記載の液晶配向剤。

【0032】

【化5】



20

【0033】

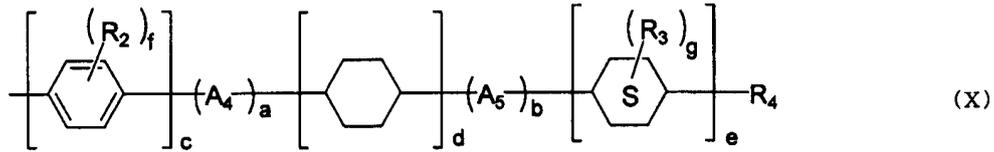
式(IX)中、 A_3 は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-(CH_2)_m-$ であり、ここで m は1~6の整数であり、 R_1 は、ステロイド骨格を有する基、下記式(X)で表される基、又はベンゼン環に結合している2つのアミノ基の位置関係がパラのときは炭素数1~20のアルキル、もしくは該位置関係がメタのときは炭素数1~10のアルキル又はフェニルである。該アルキルにおいては、任意の $-CH_2-$ が独立して $-CF_2-$ 、 $-CHF-$ 、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C=C-$ で置き換えられていてもよく、 $-CH_3$ が $-CH_2F$ 、 $-CHF_2$ 又は $-CF_3$ で置き換えられていてもよい。該フェニルの環形成炭素に結合している水素は、独立して $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-OCF_3$ と置き換えられていてもよい。

【0034】

30

40

【化6】



【0035】

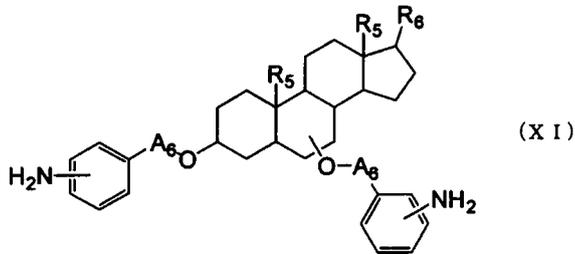
式(X)において、 A_4 及び A_5 はそれぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH=CH-$ 又は炭素数1~20のアルキレンであり、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立して、 $-F$ 又は $-CH_3$ であり、環Sは1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイル又はアントラセン-9,10-ジイルであり、 R_4 は $-H$ 、 $-F$ 、炭素数1~20のアルキル、炭素数1~20のフッ素置換アルキル、炭素数1~20のアルコキシ、 $-CN$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-OCF_3$ であり、 a 及び b はそれぞれ独立して0~4の整数を表し、 a 又は b が2~4であるとき隣り合う A_4 又は A_5 は異なる基であり、 c 、 d 及び e はそれぞれ独立して0~3の整数を表し、 e が2又は3であるとき複数の環Sは同一の基であっても異なる基であってもよく、 f 及び g はそれぞれ独立して0~2の整数を表し、かつ $c+d+e=1$ である。

10

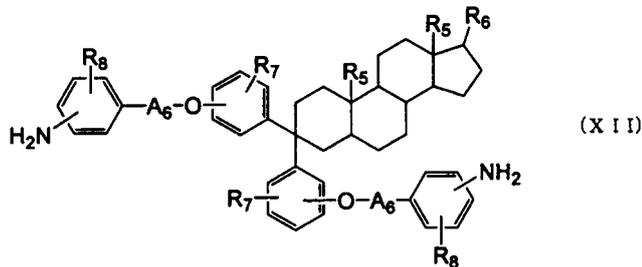
20

【0036】

【化7】



30



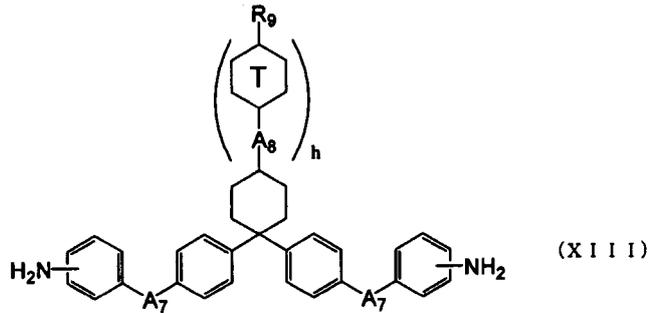
【0037】

式(XI)中、ステロイド骨格を形成する炭素に結合している水素は、独立して $-CH_3$ と置き換えられていても良い。式(XI)及び(XII)中、 R_5 はそれぞれ独立して、 $-H$ 又は $-CH_3$ であり、 R_6 はそれぞれ独立して、 $-H$ 又は炭素数1~20のアルキルもしくはアルケニルであり、 A_6 はそれぞれ独立して、単結合、 $-C(=O)-$ 又は $-CH_2-$ である。式(XII)中、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立して、 $-H$ 、炭素数1~20のアルキル又はフェニルである。

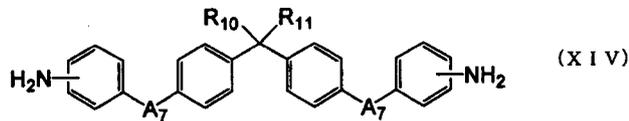
40

【0038】

【化8】



10



【0039】

式(XIII)中、 R_9 は-H又は炭素数1~20のアルキルであり、該アルキルのうち炭素数2~20のアルキルの任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C-C-$ で置き換えられてもよい。式(XIII)及び(XIV)中、 A_7 は独立して $-O-$ 又は炭素数1~6のアルキレンである。式(XIII)中、 A_8 は単結合又は炭素数1~3のアルキレンであり、環Tは1,4-フェニレン又は1,4-シクロヘキシレンであり、 h は0又は1である。式(XIV)中、 R_{10} は炭素数6~22のアルキルであり、 R_{11} は-H又は炭素数1~22のアルキルである。

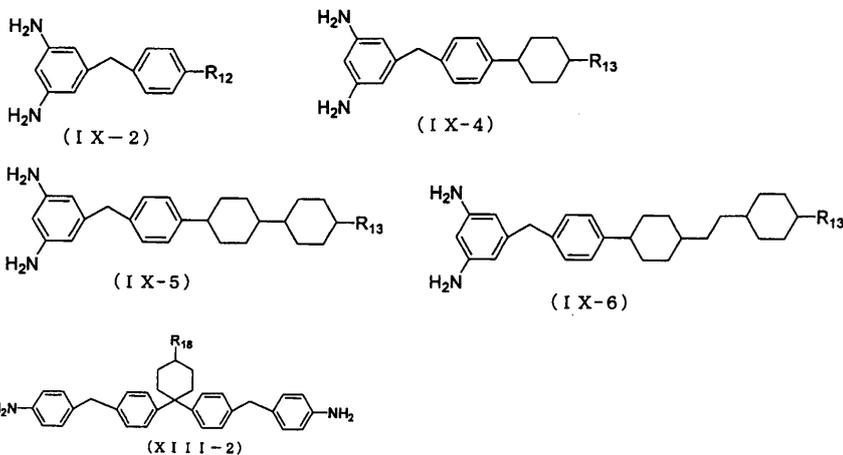
20

【0040】

[13] 前記側鎖構造を有するジアミンが、下記式(IX-2)、(IX-4)、(IX-5)、(IX-6)及び(XIII-2)の化合物からなる群から選択される少なくとも一つであることを特徴とする[12]に記載の液晶配向剤。

【0041】

【化9】



30

40

【0042】

式(IX-2)中、 R_{12} は炭素数3~12のアルキル又は炭素数3~12のアルコキシであり、式(IX-4)~(IX-6)中、 R_{13} は炭素数1~10のアルキル又は炭素数1~10のアルコキシであり、式(XIII-2)中、 R_{18} は-H、炭素数1~20のアルキルである。

【0043】

[14] 前記側鎖構造を有するジアミンが、前記式(IX-6)で R_{13} が C_7H_{15} である化合物、又は(XIII-2)で R_{18} が C_4H_9 である化合物であることを特徴とする

50

[1 3] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 4 4 】

[1 5] 前記式 (I - 9) の化合物及びピロメリット酸二無水物と、前記式 (V I - 1) の化合物とを反応させて得られる、ポリアミック酸又はその誘導体を含むことを特徴とする [1] ~ [1 0] のいずれか記載の液晶配向剤。

【 0 0 4 5 】

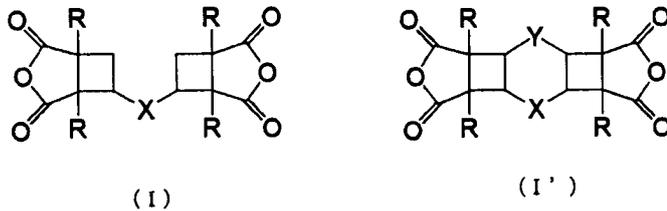
[1 6] 2 種以上のポリアミック酸又はその誘導体を含む液晶配向剤であって、
A) テトラカルボン酸二無水物化合物 A 1 と下記一般式 (I I) ~ (V I I I) で表されるジアミンを含むジアミン化合物 A 2 とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体 A、ならびに

B) テトラカルボン酸二無水物化合物 B 1 と、側鎖構造を有するジアミンを含むジアミン化合物 B 2 とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体 B を含有する液晶配向剤であり、

テトラカルボン酸二無水物化合物 A 1 とテトラカルボン酸二無水物化合物 B 1 の少なくとも一方が、下記一般式 (I) 又は (I ') で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物化合物であることを特徴とする液晶配向剤。

【 0 0 4 6 】

【 化 1 0 】

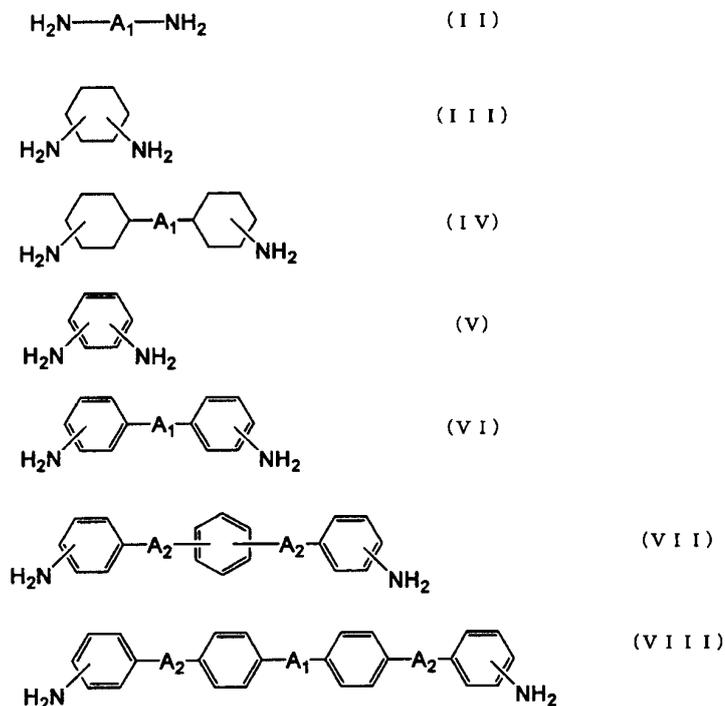


【 0 0 4 7 】

式 (I) 中、各 R は独立して、 - H 又は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキルである。

【 0 0 4 8 】

【 化 1 1 】



【 0 0 4 9 】

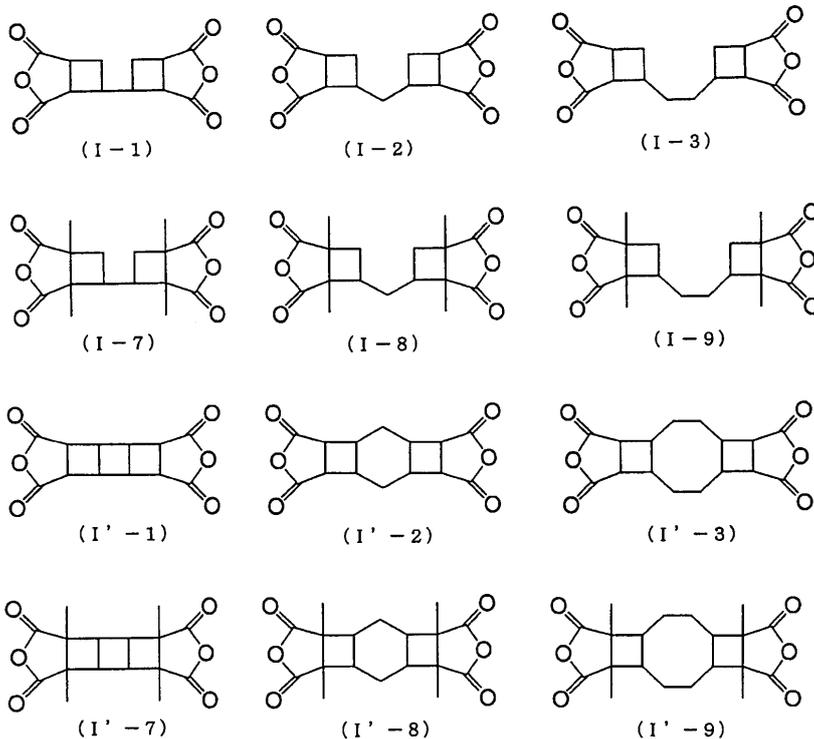
式 (I I) 中、 A_1 は、 $-(CH_2)_m-$ であり、ここで m は 1 ~ 12 の整数である。式 (I V)、(V I)、(V I I I) 中、 A_1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-S-(CH_2)_m-S-$ であり、ここで m は 1 ~ 12 の整数である。式 (V I I) 及び (V I I I) 中、 A_2 は、独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は炭素数 1 ~ 3 のアルキレンである。式 (I I I) ~ (V I I I) 中のシクロヘキサン環又はベンゼン環に結合している水素は、独立して $-F$ 、 $-CH_3$ と置き換えられていてもよい。

【 0 0 5 0 】

[1 7] 前記テトラカルボン酸二無水物化合物 A 1 及び B 1 が、それぞれ、下記式 (I - 1)、(I - 2)、(I - 3)、(I - 7)、(I - 8) 及び (I - 9) の化合物、下記式 (I ' - 1)、(I ' - 2)、(I ' - 3)、(I ' - 7)、(I ' - 8) 及び (I ' - 9) の化合物、芳香族テトラカルボン酸二無水物、及び脂環式テトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される少なくとも一つであることを特徴とする [1 6] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 5 1 】

【 化 1 2 】



【 0 0 5 2 】

[1 8] 前記テトラカルボン酸二無水物化合物 A 1 及び B 1 の少なくともいずれかに前記式 (I - 9) の化合物を含むことを特徴とする [1 7] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 5 3 】

[1 9] 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が、ピロメリット酸二無水物であることを特徴とする [1 7] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 5 4 】

[2 0] 前記脂環式テトラカルボン酸二無水物が、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物であることを特徴とする [1 7] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 5 5 】

[2 1] 前記側鎖構造を有するジアミンが、下記一般式 (I X)、(X I) ~ (X I V) で表されるジアミンであることを特徴とする、[1 6] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 5 6 】

10

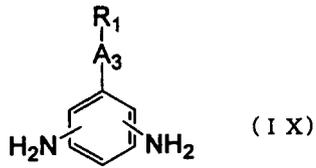
20

30

40

50

【化13】



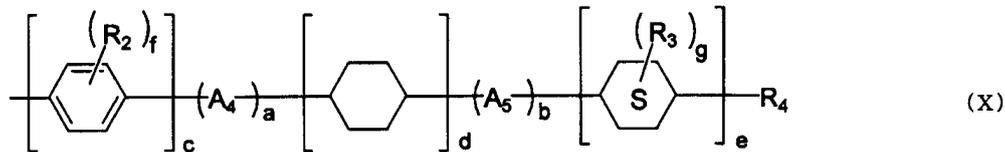
【0057】

式 (IX) 中、 A_3 は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-(CH_2)_m-$ であり、ここで m は 1 ~ 6 の整数であり、 R_1 は、ステロイド骨格を有する基、下記式 (X) で表される基、又はベンゼン環に結合している 2 つのアミノ基の位置関係がパラのときは炭素数 1 ~ 20 のアルキル、もしくは該位置関係がメタのときは炭素数 1 ~ 10 のアルキル又はフェニルである。該アルキルにおいては、独立して、任意の $-CH_2-$ が $-CF_2-$ 、 $-CHF-$ 、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C-C-$ で置き換えられていてもよく、 $-CH_3$ が $-CH_2F$ 、 $-CHF_2$ 又は $-CF_3$ で置き換えられていてもよい。該フェニルの環形成炭素に結合している水素は、独立して $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-OCF_3$ と置き換えられていてもよい。

10

【0058】

【化14】



20

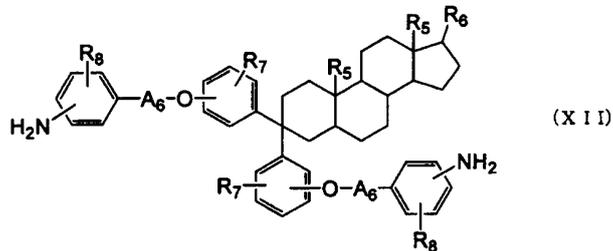
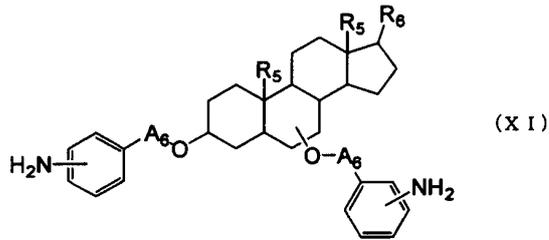
【0059】

式 (X) において、 A_4 及び A_5 はそれぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH=CH-$ 又は炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立して、 $-F$ 又は $-CH_3$ であり、環 S は 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 - ジイル又はアントラセン - 9, 10 - ジイルであり、 R_4 は $-H$ 、 $-F$ 、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、炭素数 1 ~ 20 のフッ素置換アルキル、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ、 $-CN$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-OCF_3$ であり、 a 及び b はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の整数を表し、 a 又は b が 2 ~ 4 であるとき隣り合う A_4 又は A_5 は異なる基であり、 c 、 d 及び e はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数を表し、 e が 2 又は 3 であるとき複数の環 S は同一の基であっても異なる基であってもよく、 f 及び g はそれぞれ独立して 0 ~ 2 の整数を表し、かつ $c + d + e = 1$ である。

30

【0060】

【化15】



10

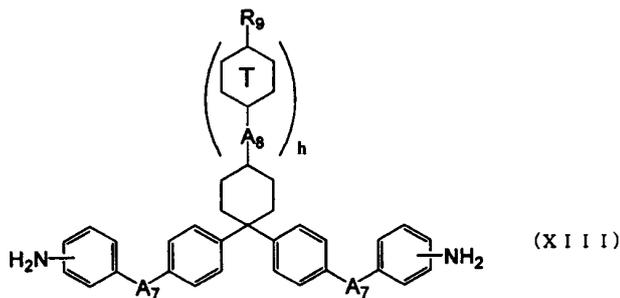
【0061】

式(XI)中、ステロイド骨格を形成する炭素に結合している水素は、独立して -CH₃ と置き換えられていても良い。式(XI)及び(XII)中、R₅はそれぞれ独立して、-H又は -CH₃であり、R₆はそれぞれ独立して、-H又は炭素数1~20のアルキルもしくはアルケニルであり、A₆はそれぞれ独立して、単結合、-C(=O)-又は -CH₂-である。式(XII)中、R₇及びR₈はそれぞれ独立して、-H、炭素数1~20のアルキル又はフェニルである。

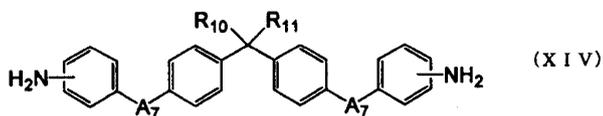
20

【0062】

【化16】



30



【0063】

式(XIII)中、R₉は -H又は炭素数1~20のアルキルであり、該アルキルのうち炭素数2~20のアルキルの任意の -CH₂- は、独立して -O-、-CH=CH-又は -C=C- で置き換えられてもよい。式(XIII)及び(XIV)中、A₇は -O-又は炭素数1~6のアルキレンである。式(XIII)中、A₈は単結合又は炭素数1~3のアルキレンであり、環Tは1,4-フェニレン又は1,4-シクロヘキシレンであり、hは0又は1である。式(XIV)中、R₁₀は炭素数6~22のアルキルであり、R₁₁は -H又は炭素数1~22のアルキルである。

40

【0064】

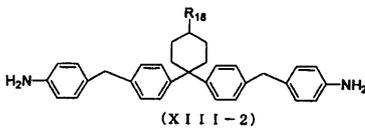
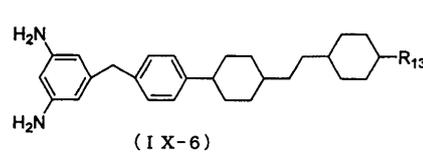
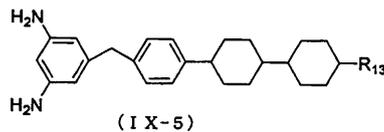
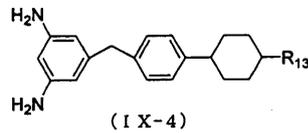
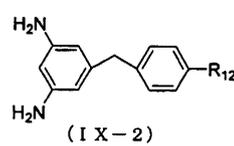
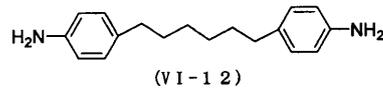
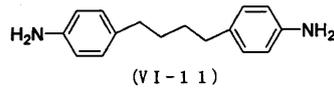
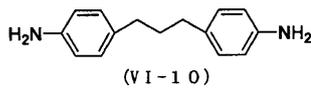
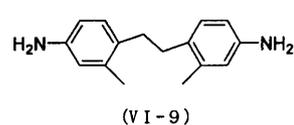
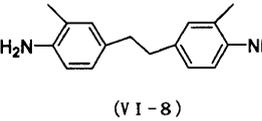
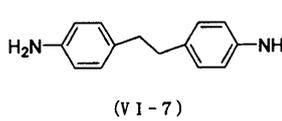
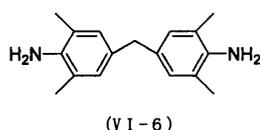
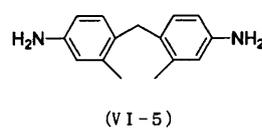
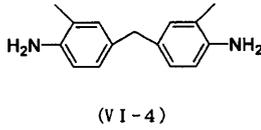
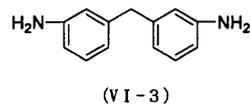
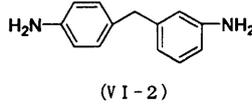
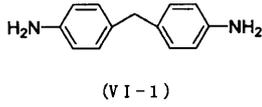
[22] 前記ジアミン化合物A2及びB2が、それぞれ、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、下記式(VI-1)~(VI-12)、(IX-2)、(IX-4)、(IX-5)、(IX-6)及び(XIII-2)の化合物からなる群から選択

50

される少なくとも一つであることを特徴とする [2 1] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 6 5 】

【 化 1 7 】



【 0 0 6 6 】

式 (IX-2) 中、 R_{12} は炭素数 3 ~ 12 のアルキル又は炭素数 3 ~ 12 のアルコキシであり、式 (IX-4) ~ (IX-6) 中、 R_{13} は炭素数 1 ~ 10 のアルキル又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシであり、式 (XIII-2) 中、 R_{18} は -H、炭素数 1 ~ 20 のアルキルである。

【 0 0 6 7 】

[2 3] 前記式 (IX-6) が、 R_{13} が C_7H_{15} である化合物であるか、又は前記式 (XIII-2) が、 R_{18} が C_4H_9 である化合物であることを特徴とする [2 2] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 6 8 】

[2 4] 前記ポリアミック酸又はその誘導体 A が、前記式 (I-9) の化合物及びピロメリット酸二無水物と前記式 (VI-1) の化合物とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体 PA1 であり、

前記ポリアミック酸又はその誘導体 B が、前記式 (I-9) の化合物と p-フェニレンジアミン及び前記式 (XIII-2) の化合物とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体 PA2 か、又は前記式 (I-9) の化合物及び 1, 2, 3, 4-シクロブタ

10

20

30

40

50

ンテトラカルボン酸二無水物と前記式 (I X - 6) の化合物とを反応させて得られるポリ
アミック酸又はその誘導体 P A 3であることを特徴とする [1 6] ~ [2 3] のいずれか
に記載の液晶配向剤。

【 0 0 6 9 】

[2 5] 前記ポリアミック酸又はその誘導体 P A 1 及び P A 2 を含有することを特徴
とする [2 4] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 7 0 】

[2 6] 前記ポリアミック酸又はその誘導体 P A 1 及び P A 3 を含有することを特徴
とする [2 4] に記載の液晶配向剤。

【 0 0 7 1 】

[2 7] 1) 対向配置されている一对の基板、
2) 前記一对の基板それぞれの対向している面の一方又は両方に形成されている電極、
3) 前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜、及び
4) 前記一对の基板間に形成された液晶層、を有する液晶表示素子であって、
前記液晶配向膜は、 [1] ~ [2 6] のいずれかに記載の液晶配向剤を用いて形成され
た液晶配向膜である液晶表示素子。

10

【 0 0 7 2 】

なお、前記一般式 (I I I) ~ (X I V) において、環の中央と環の外に表示されてい
るアミノとの結合は、このアミノが環の任意の炭素に結合していることを示している。同
様に、本願明細書では、化学式において環の中央と環の外に表示されている基との結合は
、この基が、環を構成する炭素等の原子のうちの任意の原子に結合していることを示す。

20

【発明の効果】

【 0 0 7 3 】

本発明により、電圧保持率が高く、かつ残留 D C が抑制されている、種々の駆動方式の
液晶表示素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 7 4 】

本発明の液晶配向剤は、1種もしくは2種以上のポリアミック酸又はその誘導体を含む
組成物である。

【 0 0 7 5 】

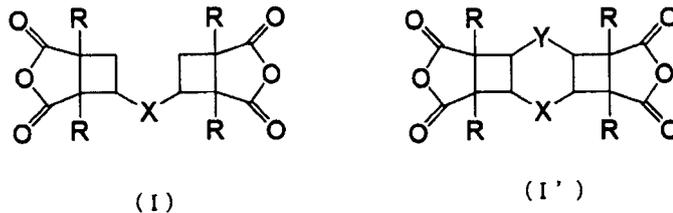
< 1 . 本発明におけるポリアミック酸又はその誘導体 >

本発明の液晶配向剤に含まれるポリアミック酸又はその誘導体のうち、少なくとも1種
は、下記一般式 (I) 又は (I ') で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカ
ルボン酸二無水物化合物とジアミン化合物とを反応させて得られる、ポリアミック酸又は
その誘導体である。

30

【 0 0 7 6 】

【化 1 8】



40

【 0 0 7 7 】

式 (I) 、 (I ') 中、 R は、独立して - H 又は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキルであり、 X
及び Y は独立して単結合、 - (C H 2) n - であり、ここで n は 1 ~ 1 0 の整数である。

【 0 0 7 8 】

本発明におけるテトラカルボン酸二無水物化合物は1種又は2種以上のテトラカルボン
酸二無水物からなるが、テトラカルボン酸二無水物の一部はジカルボン酸に置換されてい

50

てもよい。ここでテトラカルボン酸二無水物に対するジカルボン酸の比率は、10モル%以下にすることが好ましい。

【0079】

本発明におけるジアミン化合物は1種又は2種以上のジアミンからなるが、ジアミンの一部はモノアミンに置換されていてもよい。ここでジアミンに対するモノアミンの比率は、10モル%以下にすることが好ましい。

【0080】

ここでポリアミック酸の誘導体とは、後述する液晶配向剤としたときに液状であり、後述する液晶配向膜としたときに、ポリイミドを主成分とする液晶配向膜を形成することができる成分である。このようなポリアミック酸の誘導体としては、例えば可溶性ポリイミド、ポリアミック酸エステル、及びポリアミック酸アミド等が挙げられ、より具体的には1)ポリアミック酸の全てのアミノ基とカルボン酸とが脱水閉環反応したポリイミド、2)部分的に脱水閉環反応した部分ポリイミド、3)テトラカルボン酸二無水物化合物に含まれる酸二無水物の一部を有機ジカルボン酸に置き換えて反応させて得られたポリアミック酸-ポリアミド共重合体、さらに4)該ポリアミック酸-ポリアミド共重合体の一部もしくは全部を脱水閉環反応させたポリアミドイミドを含む。

10

【0081】

前記の通り、本発明におけるポリアミック酸又はその誘導体のうち、少なくとも1種は前記一般式(I)又は(I')で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物化合物とジアミン化合物とを反応させて得られるものである。

20

【0082】

前記一般式(I)におけるRは-H又は炭素数1~10のアルキルであり、炭素数3~10のアルキルの場合は直鎖アルキル又は分岐構造を有するアルキルである。小さなプレチルト角が要求される用途に用いる場合は、Rは-H又は炭素数1~2のアルキルが好ましく、大きなプレチルト角が要求される用途に用いる場合は、炭素数3~10のアルキルが好ましい。また、4つのRはそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0083】

前記一般式(I)におけるXは、単結合又は $-(CH_2)_n-$ であり、nは1~10の整数である。ポリアミック酸又はその誘導体に剛直性が要求される場合は、Xは単結合か $-CH_2-$ が好ましく、屈曲性が要求される場合は、nが2~10の整数である $-(CH_2)_n-$ が好ましい。

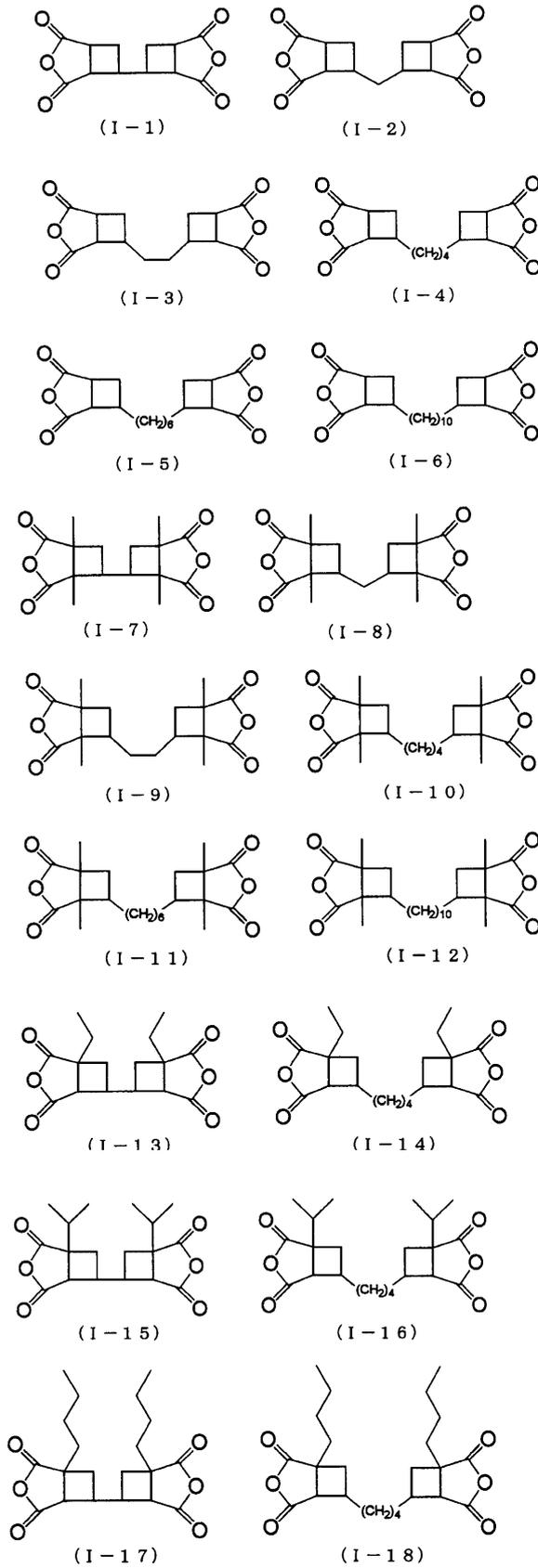
30

【0084】

一般式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば以下のテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。これらのうち、より好ましくは式(I-1)~(I-12)で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられ、最も好ましくは式(1-1)、(I-2)、(I-3)、(I-7)、(I-8)、及び(I-9)で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0085】

【化 19】



10

20

30

40

【0086】

前記一般式 (I') における R は - H 又は炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、炭素数 3 ~ 10 のアルキルの場合は直鎖アルキル又は分岐構造を有するアルキルである。小さなプレチルト角が要求される用途に用いる場合は、R は - H 又は炭素数 1 ~ 2 のアルキルが好

50

ましく、大きなプレチルト角が要求される用途に用いる場合は、炭素数3～10のアルキルが好ましい。また、4つのRはそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0087】

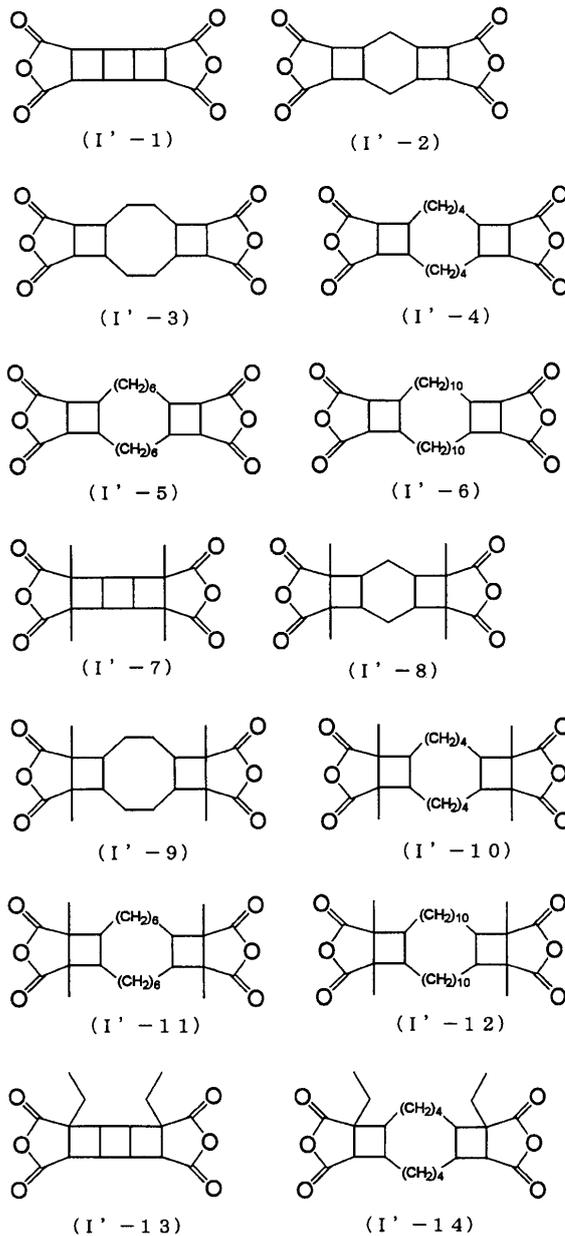
前記一般式(I')におけるX及びYは、独立して単結合又は $-(CH_2)_n-$ であり、nは1～10の整数である。ポリアミック酸又はその誘導体に剛直性が要求される場合は、X及びYは単結合、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、又は $-(CH_2)_3-$ が好ましく、屈曲性が要求される場合は、nが4～10の整数である $-(CH_2)_n-$ が好ましい。

【0088】

一般式(I')で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば以下のテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。これらのうち、より好ましくは式(I'-1)～(I'-18)で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられ、最も好ましくは式(1'-1)、(I'-2)、(I'-3)、(I'-7)、(I'-8)、及び(I'-9)で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0089】

【化20】

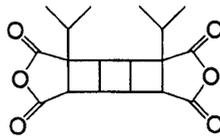


10

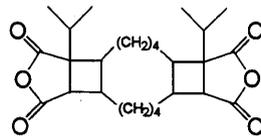
20

30

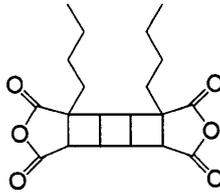
40



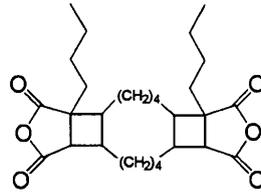
(I' -15)



(I' -16)



(I' -17)



(I' -18)

10

【0090】

一般式 (I) 又は (I') で表されるテトラカルボン酸二無水物の製法については、例えば米国特許第 4490545 号明細書を参照することができる。例えば一般式 (I) で表されるテトラカルボン酸二無水物は、R を置換基として有する無水マレイン酸を 2 倍以上の鎖状のジエンと光環状付加反応させることによって得ることができ、一般式 (I') で表されるテトラカルボン酸二無水物は、R を置換基として有する無水マレイン酸を 2 倍以上の環状のジエンと光環状付加反応させることによって得ることができる。

20

【0091】

前記テトラカルボン酸二無水物化合物は、一般式 (I) 又は (I') で表されるテトラカルボン酸二無水物を 1 種単独で含んでいてもよく、2 種以上を含んでいてもよい。前記テトラカルボン酸二無水物化合物において、一般式 (I) 及び / 又は (I') で表されるテトラカルボン酸二無水物の総含有量は、テトラカルボン酸二無水物化合物全体の 10 ~ 100 モル% であることが好ましく、25 ~ 100 モル% であることがさらに好ましい。

【0092】

前記テトラカルボン酸二無水物化合物に含まれても良い、一般式 (I) 又は (I') で表されるテトラカルボン酸二無水物以外の他のテトラカルボン酸二無水物は任意に選択され、1) 芳香族テトラカルボン酸二無水物、2) 脂肪族テトラカルボン酸二無水物もしくは脂環式テトラカルボン酸二無水物のいずれであってもよい。

30

【0093】

なお、本発明におけるポリアミック酸が液晶配向剤の成分として使用されるためには、溶剤に可溶性形態をとることが好ましい。本発明におけるポリアミック酸を該可溶性形態とするために、前記他のテトラカルボン酸二無水物を適宜に選択することが好ましい。

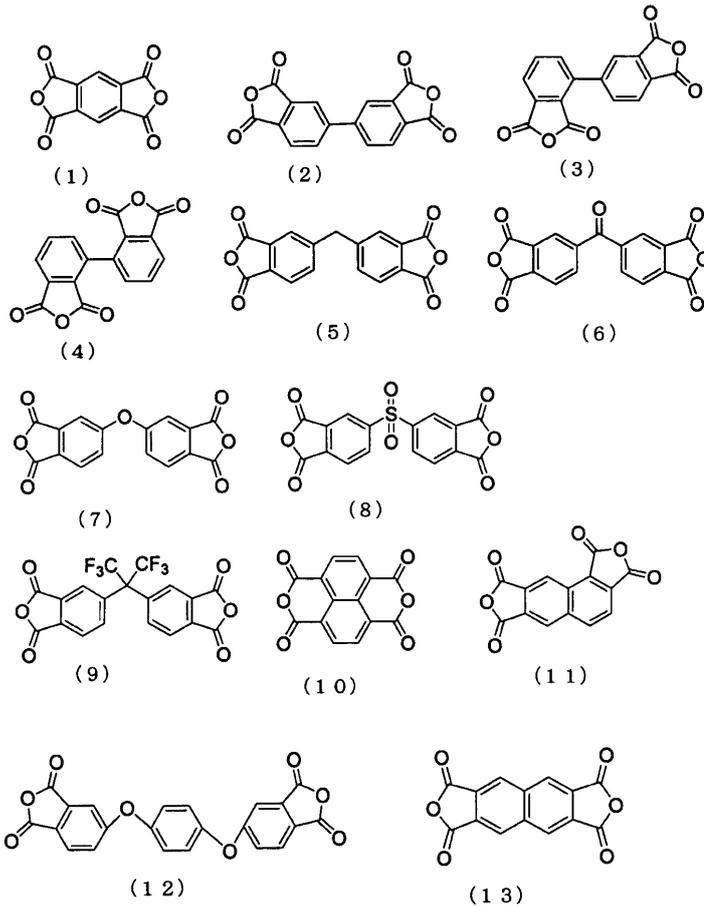
【0094】

ここで、1) 芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば下記式 (1) ~ (13) で表される酸二無水物が具体例として挙げられる。下記の芳香族テトラカルボン酸二無水物のうち、より好ましくは式 (1)、式 (2)、式 (5)、式 (6)、式 (7) で表される二無水物が挙げられ、最も好ましくは式 (1) で表されるピロメリット酸二無水物が挙げられる。

40

【0095】

【化 2 1】



10

20

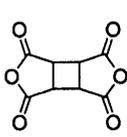
【 0 0 9 6 】

また、前記他のテトラカルボン酸二無水物化合物に含まれ得る、前記 2) 脂肪族テトラカルボン酸二無水物もしくは脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、例えば下記式 (1 4) ~ (6 2) で表される酸二無水物が具体的に例示される。

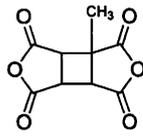
【 0 0 9 7 】

30

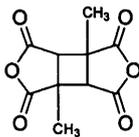
【化 2 2】



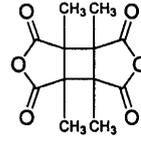
(14)



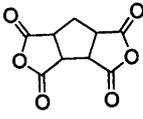
(15)



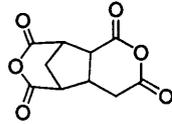
(16)



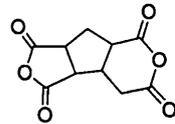
(17)



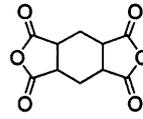
(18)



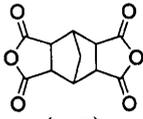
(19)



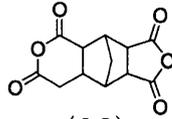
(20)



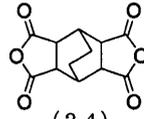
(21)



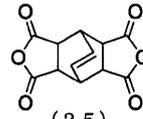
(22)



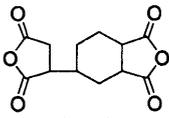
(23)



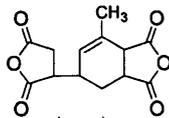
(24)



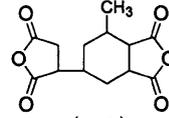
(25)



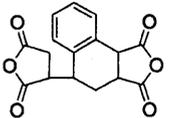
(26)



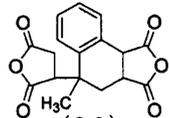
(27)



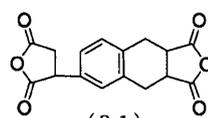
(28)



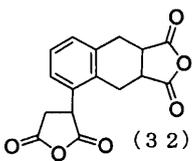
(29)



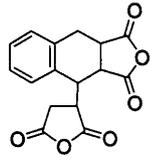
(30)



(31)



(32)

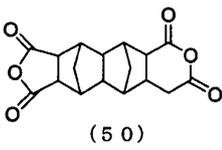
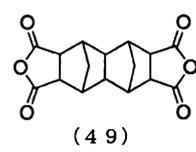
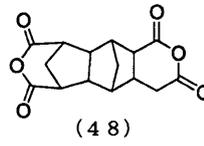
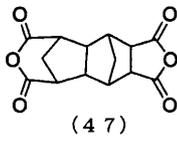
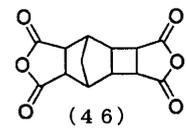
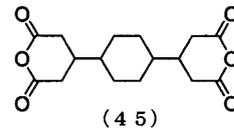
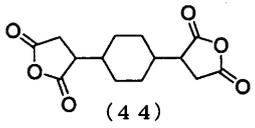
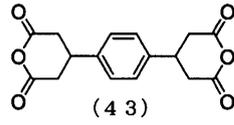
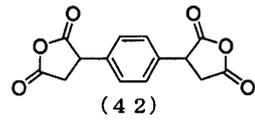
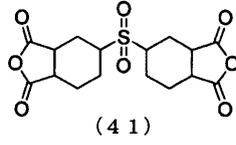
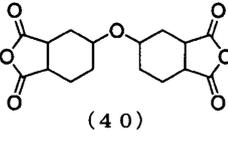
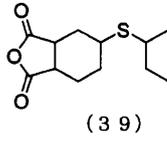
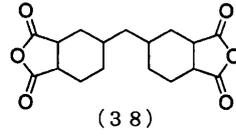
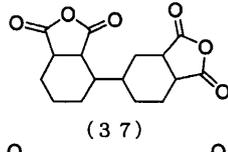
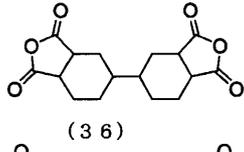
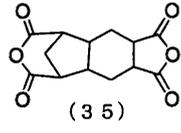
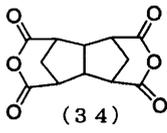


(33)

10

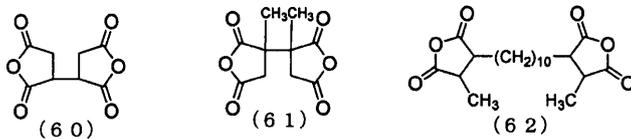
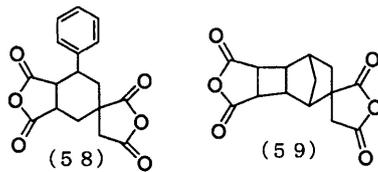
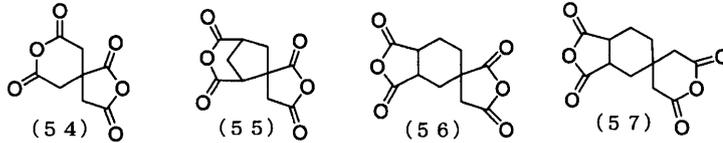
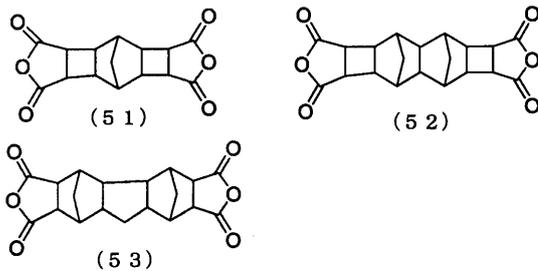
20

30



10

20



【0098】

上記のテトラカルボン酸二無水物のうち、より好ましくは式(14)~(29)、式(60)で表される酸二無水物が挙げられ、特に好ましくは式(14)で表される1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。また本発明におけるポリアミック酸を溶媒に可溶性のポリイミドとするには、式(19)、式(20)、式(27)~(29)、式(60)で表される酸二無水物を用いることが好ましい。

【0099】

前記他のテトラカルボン酸二無水物化合物は、式(1)~(62)で表されるテトラカルボン酸二無水物を1種単独で含むこともできるし、2種以上を組み合わせることもできる。芳香族テトラカルボン酸二無水物と、脂肪族テトラカルボン酸二無水物もしくは脂環式テトラカルボン酸二無水物(特に好ましくは、ピロメリット酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物)を含む、本発明におけるテトラカルボン酸二無水物化合物から合成されるポリアミック酸を含有する液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜は、それを含む液晶表示素子に、特に良好な電圧保持率及び顕著な残留DC低減効果を付与することができる。

【0100】

さらに、前記他のテトラカルボン酸二無水物化合物には、式(1)~(62)で表されるテトラカルボン酸二無水物以外にも、例えば、側鎖構造を有するテトラカルボン酸二無水物を挙げることもできる。側鎖構造を有するテトラカルボン酸二無水物を含む、本発明におけるテトラカルボン酸二無水物化合物から合成されるポリアミック酸を含有する液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜は、それを含む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。

【0101】

側鎖構造を有するテトラカルボン酸二無水物は特に限定されるものではないが、下記式(63)、式(64)で表されるステロイド骨格を有するものが本発明において好ましく使用され得る。

10

20

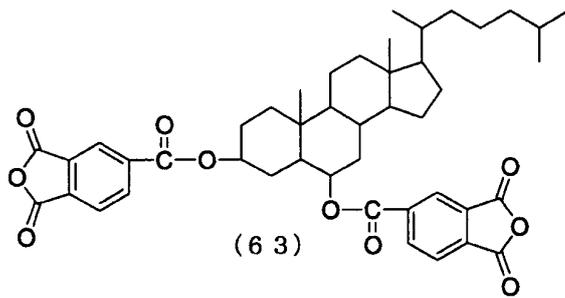
30

40

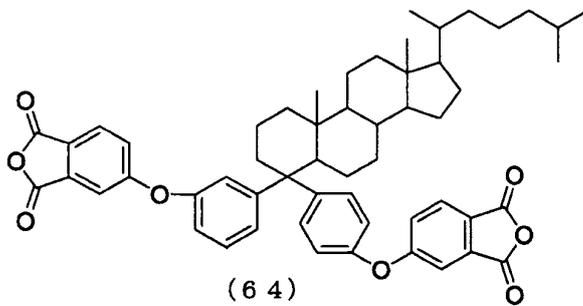
50

【 0 1 0 2 】

【 化 2 3 】



10



20

【 0 1 0 3 】

なお、本発明におけるテトラカルボン酸二無水物化合物に含まれ得る、前記他のテトラカルボン酸二無水物は、前述したテトラカルボン酸二無水物に限定されることなく、本発明の目的が達成される範囲内で他にも種々の形態のテトラカルボン酸二無水物が存在することはいうまでもない。このようなさらなる他のテトラカルボン酸二無水物は1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられることができる。

【 0 1 0 4 】

前記の通り、本発明の液晶配向剤に含まれるポリアミック酸又はその誘導体は、テトラカルボン酸二無水物化合物とジアミン化合物とを反応させて得られるものである。

30

【 0 1 0 5 】

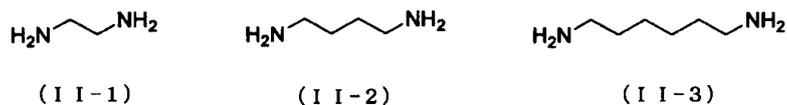
前記ジアミン化合物に含まれるジアミンは任意に選択されるが、好ましくは前記一般式(II)~(VII)で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 1 0 6 】

一般式(II)で表されるジアミンとしては、例えば式(II-1)~(II-3)で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 1 0 7 】

【 化 2 4 】



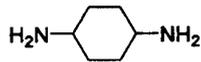
40

【 0 1 0 8 】

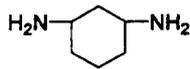
一般式(III)で表されるジアミンとしては、例えば式(III-1)、(III-2)で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 1 0 9 】

【化 2 5】



(III-1)



(III-2)

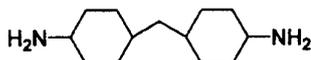
【0110】

一般式(IV)で表されるジアミンとしては、例えば式(IV-1)~(IV-3)で表されるジアミンが挙げられる。

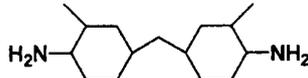
【0111】

10

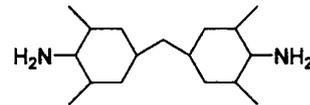
【化 2 6】



(IV-1)



(IV-2)



(IV-3)

【0112】

一般式(V)で表されるジアミンとしては、例えば式(V-1)~(V-5)で表されるジアミンが挙げられる。

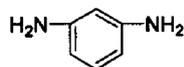
【0113】

20

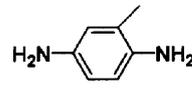
【化 2 7】



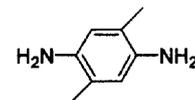
(V-1)



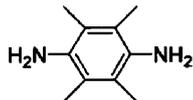
(V-2)



(V-3)



(V-4)



(V-5)

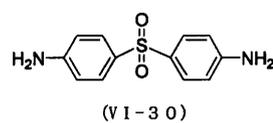
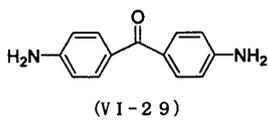
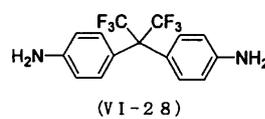
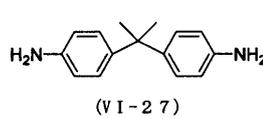
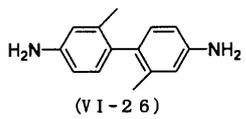
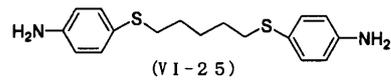
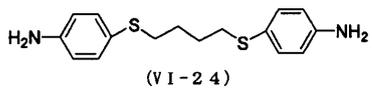
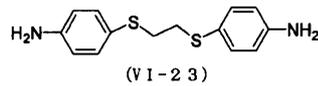
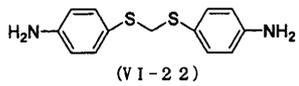
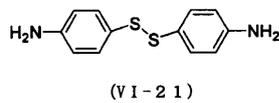
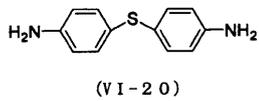
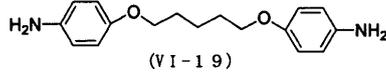
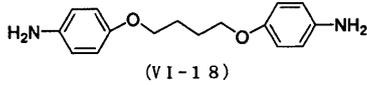
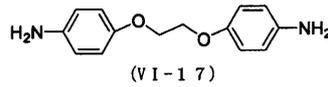
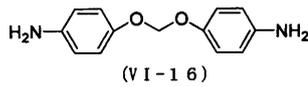
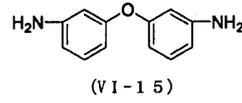
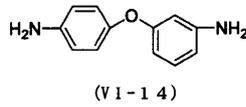
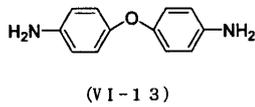
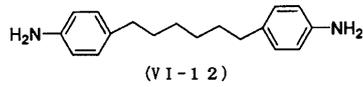
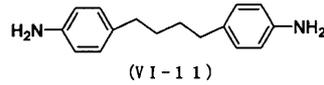
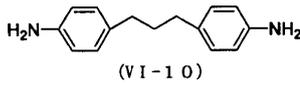
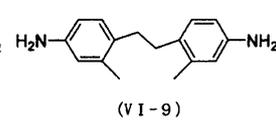
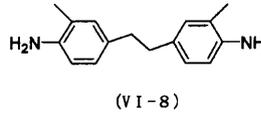
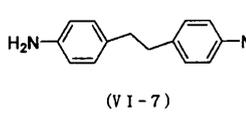
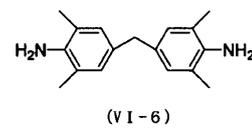
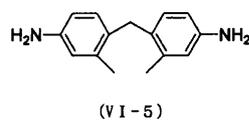
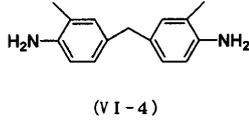
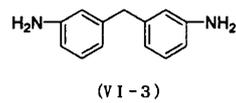
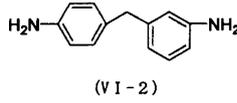
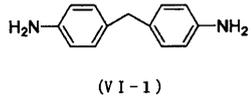
30

【0114】

一般式(VI)で表されるジアミンとしては、例えば式(VI-1)~(VI-30)で表されるジアミンが挙げられる。

【0115】

【化 2 8】



10

20

30

40

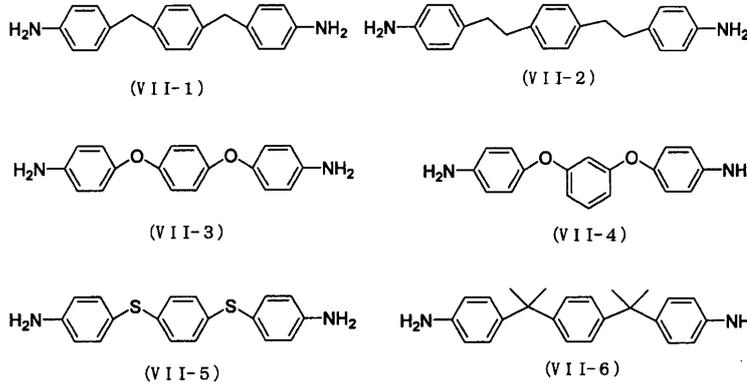
50

【 0 1 1 6 】

一般式 (VII) で表されるジアミンとしては、例えば式 (VII-1) ~ (VII-6) で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 1 1 7 】

【化 2 9】



10

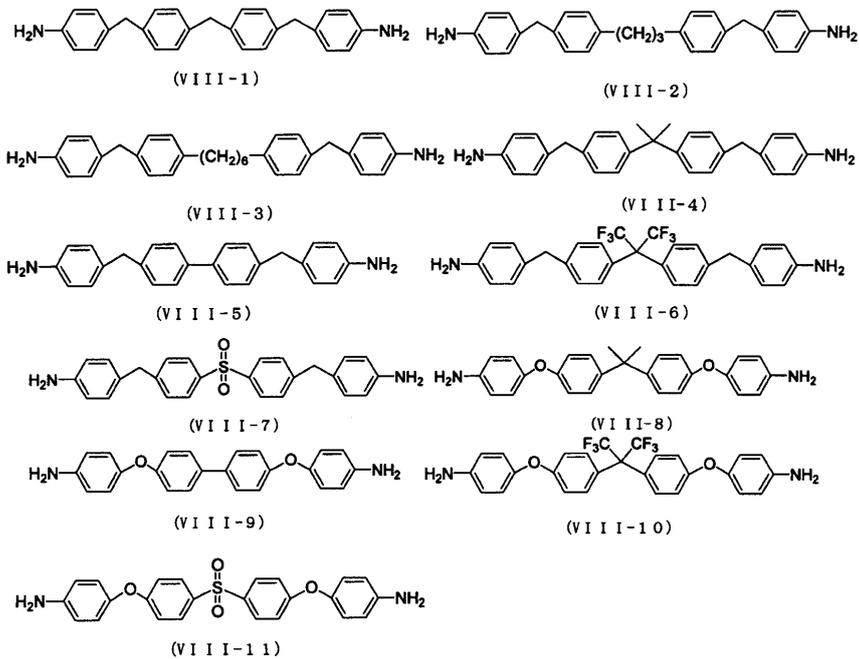
【 0 1 1 8 】

一般式 (VIII) で表されるジアミンとしては、例えば式 (VIII-1) ~ (VIII-11) で表されるジアミンが挙げられる。

20

【 0 1 1 9 】

【化 3 0】



30

40

【 0 1 2 0 】

これらのうち、より好ましくは、式 (V-1) ~ (V-5)、式 (VI-1) ~ (VI-12)、式 (VI-26)、式 (VI-27)、式 (VII-1)、式 (VII-2)、式 (VII-6)、式 (VIII-1) ~ (VIII-5) で表されるジアミンが挙げられ、最も好ましくは式 (V-1)、式 (V-2)、式 (VI-1) ~ (VI-12) で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 1 2 1 】

本発明におけるジアミン化合物は前記一般式 (II) ~ (VIII) で表されるジアミンを 1 種単独で含んでいてもよく、2 種以上を含んでいてもよい。本発明におけるジアミン化合物における前記一般式 (II) ~ (VIII) で表されるジアミンのモル比は、選

50

択された前記一般式 (I I) ~ (V I I I) で表されるジアミンの構造と、所望する電圧保持率及び残留 DC 低減効果に応じて調整すればよく、1 ~ 100 % であることが好ましく、5 ~ 80 % であることがより好ましい。

【 0 1 2 2 】

前記の通り、本発明におけるジアミン化合物は1種又は2種以上のジアミンからなるが、特にVA型液晶表示素子、OCB型液晶表示素子、STN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は、側鎖構造を有するジアミンを含むことが好ましい。

【 0 1 2 3 】

本明細書において、側鎖構造を有するジアミンとは、2つのアミノ基を結ぶ基を主鎖としたときに、この主鎖から分岐する側鎖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鎖基を有するポリアミック酸又はポリイミド(分岐ポリアミック酸又は分岐ポリイミド)を提供することができる。このような高分子主鎖に対して側鎖基を有するポリアミック酸又はポリイミドを含有する液晶配向剤から形成される液晶配向膜は、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。このことは、例えば、前記特許文献1(特開平11-193345号公報)に記載されている。

【 0 1 2 4 】

従って、側鎖構造を有するジアミンにおける側鎖は、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、該側鎖は炭素数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フェニレン、置換基を有していてもよいビス(シクロヘキシル)フェニレン、又は炭素数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、又は炭素数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、

3) フェニルカルボニル、又は炭素数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、又は炭素数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、又は炭素数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、

6) フェニルアミノカルボニル、又は炭素数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以上の環状アルキレン、

8) 置換基を有していてもよいシクロヘキシルアルキレン、置換基を有していてもよいフェニルアルキレン、置換基を有していてもよいビス(シクロヘキシル)アルキレン、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レン、置換基を有していてもよいビス(シクロヘキシル)フェニルアルキレン、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、又はアルキルピフェニルオキシカルボニル、

9) アルキル、フッ素置換アルキル、又はアルコキシによって置換されたフェニル又はシクロヘキシル、及び、

10

20

30

40

50

10) 2個以上のベンゼン環又はシクロヘキサン環が単結合し、又は、-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-若しくは炭素数1~3のアルキレンを介して結合した、アルキル、フッ素置換アルキル、又はアルコキシによって置換された環集合基、あるいはステロイド骨格を有する基等が挙げられるが、これに限定されない。

【0125】

ここで、「置換基」としては、アルキル、アルコキシ、又はアルコキシアルキル等を挙げることができる。

【0126】

また、ビス(シクロヘキシル)、又はビス(フェニル)は、アルキレンによって中断されていてもよい。

10

【0127】

なお、本明細書において、「アルキル」、「アルケニル」、「アルキニル」というときは、線状でもよいし、枝分かれでもよい。

【0128】

本発明に用いられる側鎖構造を有するジアミンとしては、具体的には前記一般式(IX)、(XI)~(XIV)で表されるジアミンが挙げられる。

【0129】

前記一般式(IX)において、2つのアミノ基はフェニル環炭素に結合しているが、好ましくは、2つのアミノ基の結合位置関係は、メタ又はパラであることが好ましい。さらに2つのアミノ基はそれぞれ、「R₁-A₃-」の結合位置を1位としたときに3位と5位、又は2位と5位に結合していることが好ましい。

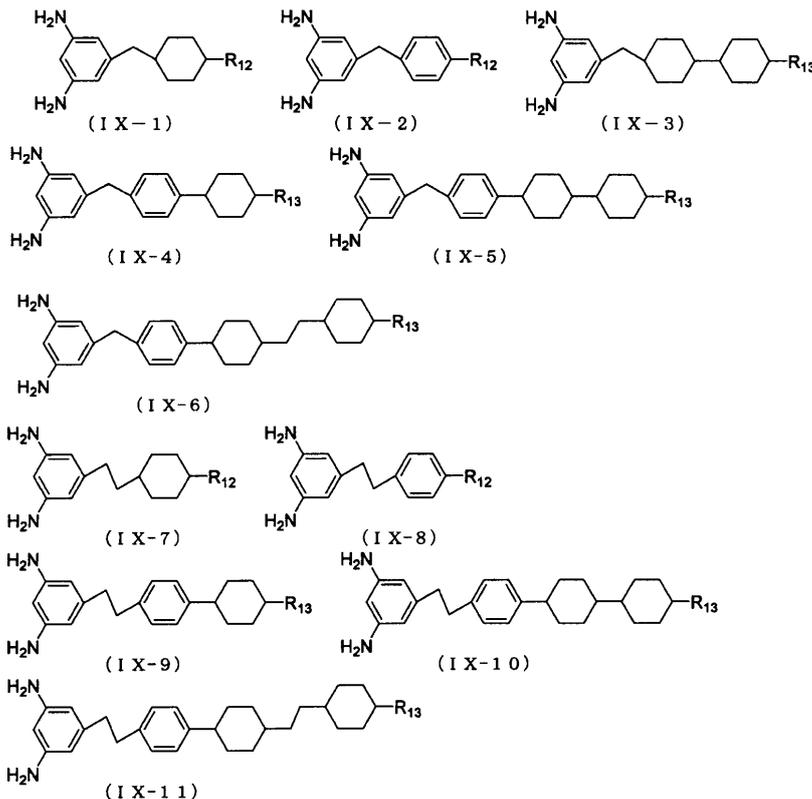
20

【0130】

一般式(IX)で表されるジアミンとしては、例えば下記式(IX-1)~(IX-4)で表されるジアミンが挙げられる。

【0131】

【化31】



30

40

【0132】

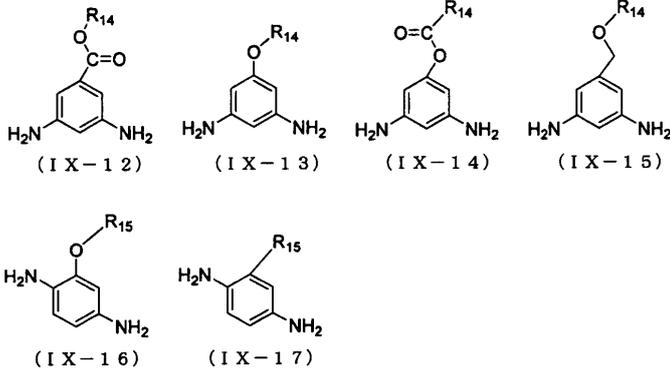
式(IX-1)~(IX-11)において、R₁₂は炭素数3~12のアルキル又は炭素

50

数 3 ~ 12 のアルコキシが好ましく、炭素数 5 ~ 12 のアルキル又は炭素数 5 ~ 12 のアルコキシがさらに好ましい。また、 R_{13} は炭素数 1 ~ 10 のアルキル又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシが好ましく、炭素数 3 ~ 10 のアルキル又は炭素数 3 ~ 10 のアルコキシがさらに好ましい。

【 0 1 3 3 】

【 化 3 2 】



10

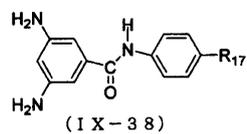
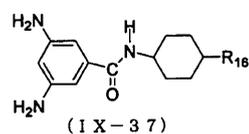
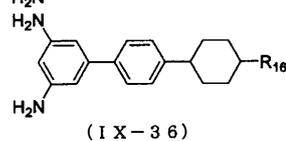
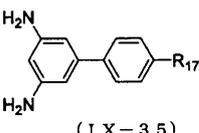
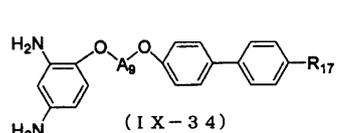
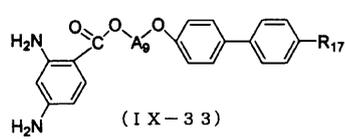
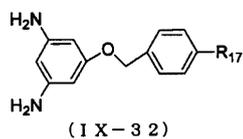
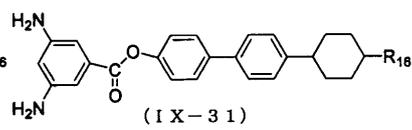
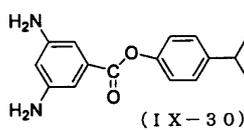
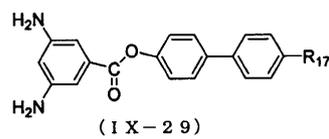
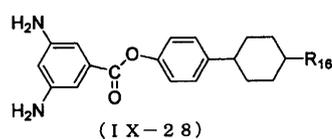
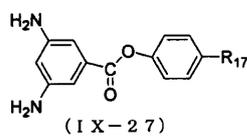
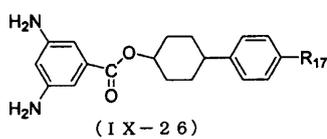
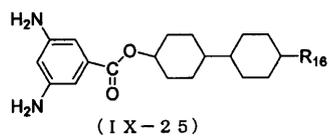
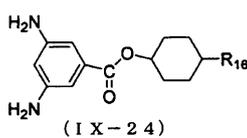
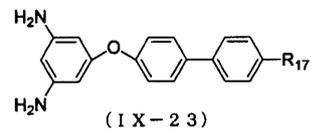
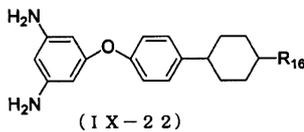
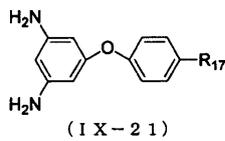
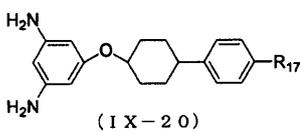
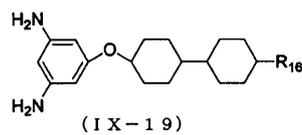
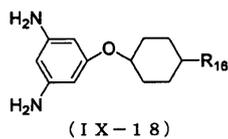
【 0 1 3 4 】

式 (IX - 12) ~ (IX - 15) において、 R_{14} は炭素数 4 ~ 16 のアルキルが好ましく、炭素数 6 ~ 16 のアルキルがさらに好ましい。式 (IX - 16)、式 (IX - 17) において R_{15} は炭素数 6 ~ 20 のアルキルが好ましく、炭素数 8 ~ 20 のアルキルがさらに好ましい。

20

【 0 1 3 5 】

【化 3 3】



10

20

30

40

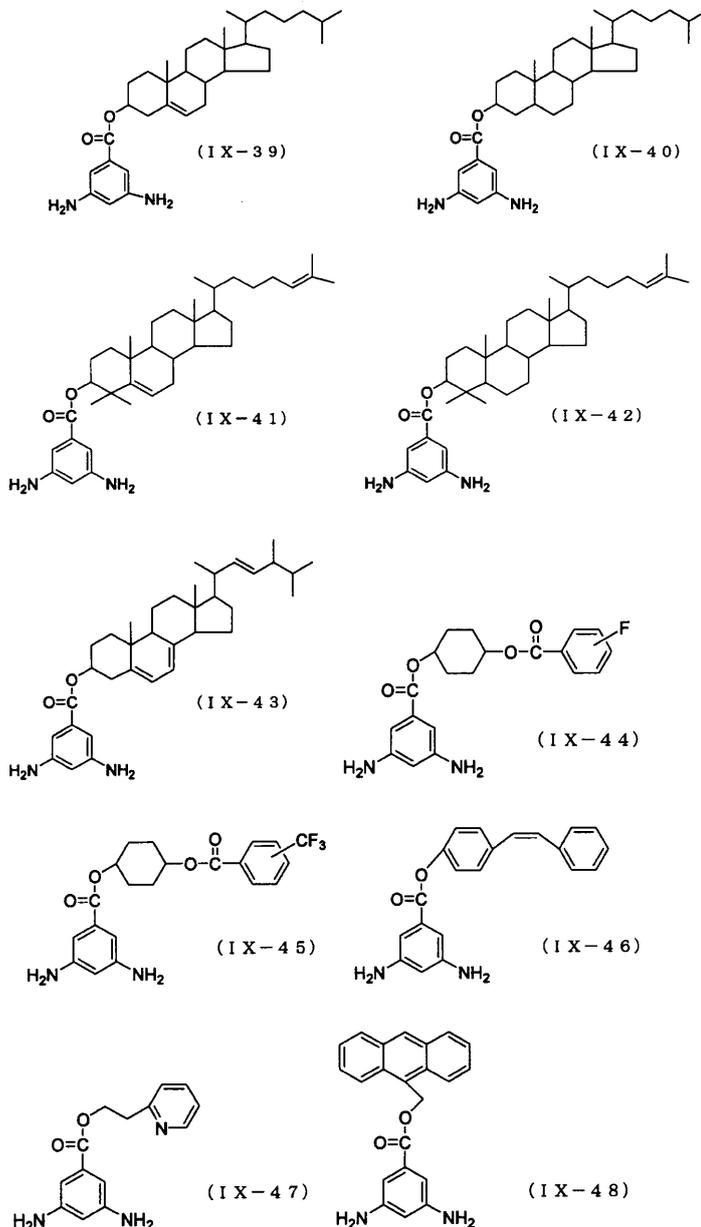
50

【 0 1 3 6 】

式 (I X - 1 8) ~ (I X - 3 8) において、 R_{16} は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシが好ましく、炭素数 3 ~ 2 0 のアルキル又は炭素数 3 ~ 2 0 のアルコキシがさらに好ましい。 R_{17} は - H、- F、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシ、- C N、- O C H₂ F、- O C H F₂ 又は - O C F₃ が好ましく、炭素数 3 ~ 2 0 のアルキル又は炭素数 3 ~ 2 0 のアルコキシがさらに好ましい。 A_9 は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレンである。

【 0 1 3 7 】

【 化 3 4 】



10

20

30

40

【 0 1 3 8 】

これらのうち、好ましくは、式 (I X - 1) ~ 式 (I X - 1 1) で表されるジアミンが挙げられる。より好ましくは、式 (I X - 2)、式 (I X - 4)、式 (I X - 5)、式 (I X - 6) で表されるジアミンが挙げられる。

【 0 1 3 9 】

前記一般式 (X I) において、2つの「 $NH_2 - Ph - A_6 - O -$ 」の一方はステロイド核の3位に結合し、もう一方は6位に結合していることが好ましい。また、2つのアミノ基はそれぞれ、フェニル環炭素に結合しており、 A_6 の結合位置に対して、メタ又はパラ

50

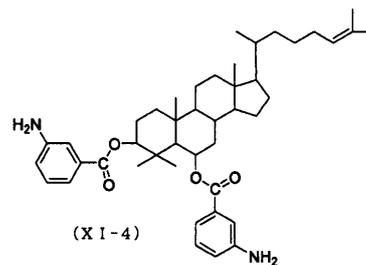
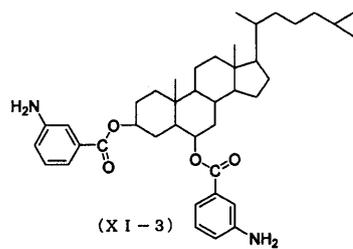
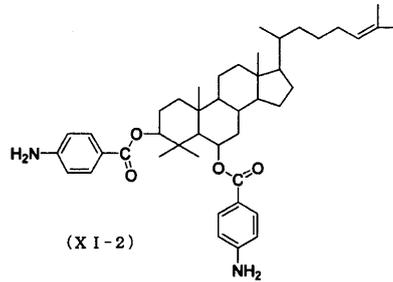
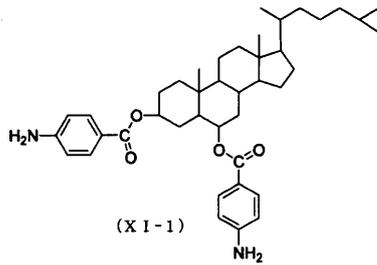
に結合していることが好ましい。

【0140】

一般式(XI)で表されるジアミンとしては、例えば式(XI-1)~(XI-4)で表されるジアミンが挙げられる。

【0141】

【化35】



10

20

【0142】

一般式(XII)において、2つの「NH₂-(R₈-)Ph-A₆-O-」は、それぞれフェニル環炭素に結合しているが、好ましくはステロイド核が結合している炭素に対してメタ又はパラの炭素に結合している。また、2つのアミノ基はそれぞれフェニル環炭素に結合しているが、A₆に対してメタ又はパラに結合していることが好ましい。

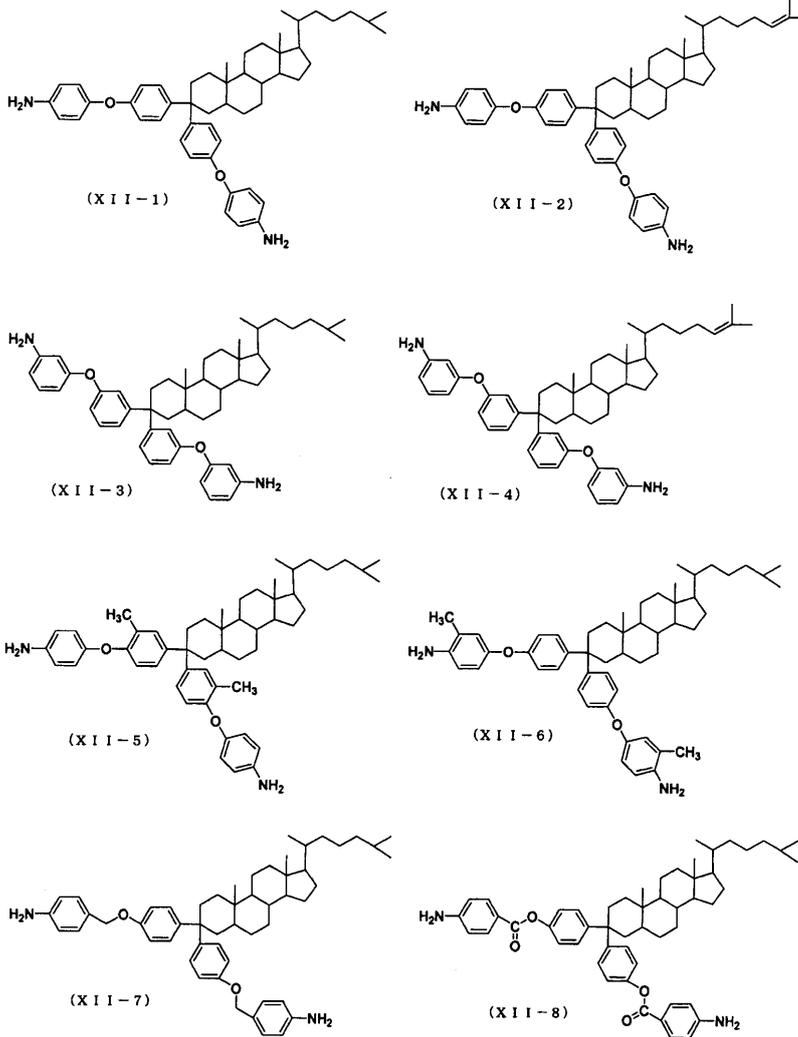
【0143】

一般式(XII)で表されるジアミンとしては、例えば式(XII-1)~(XII-8)で表されるジアミンが挙げられる。

30

【0144】

【化36】



10

20

30

【0145】

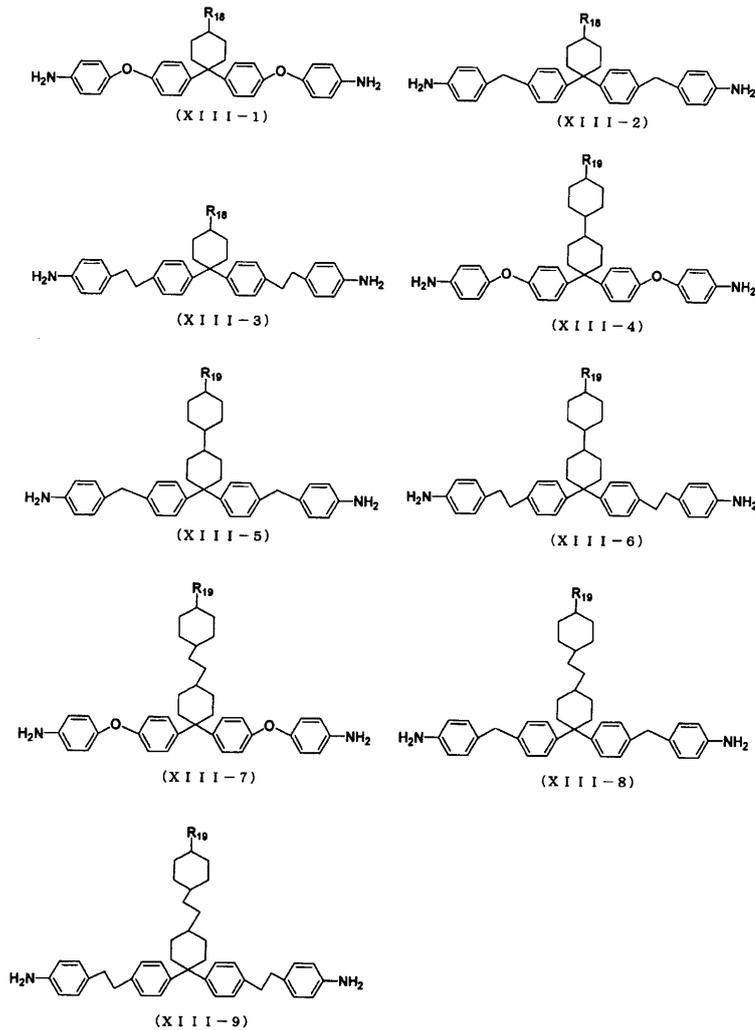
前記一般式(XII)において、2つのアミノ基はそれぞれフェニル環炭素に結合しているが、A₇に対してメタ又はパラに結合していることが好ましい。

【0146】

一般式(XII)で表されるジアミンとしては、例えば式(XII-1)~(XII-9)で表されるジアミンが挙げられる。

【0147】

【化37】



10

20

【0148】

式(XIII-1)~(XIII-9)において、 R_{18} は-H、炭素数1~20のアルキルが好ましく、 R_{19} は-H、炭素数1~10のアルキルがさらに好ましい。

30

【0149】

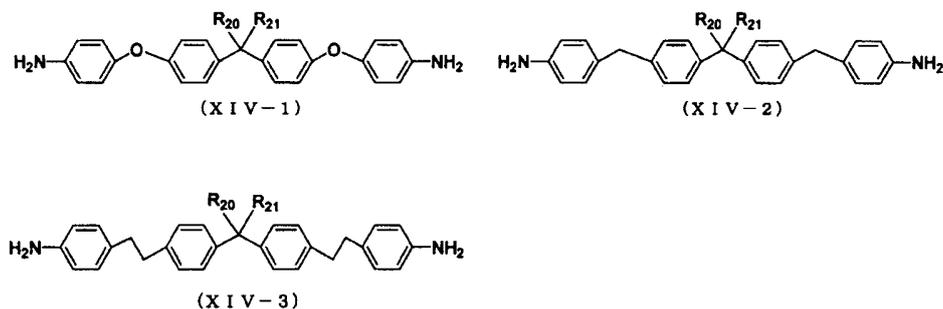
前記一般式(XIV)において、2つのアミノ基はそれぞれフェニル環炭素に結合しているが、 A_7 に対してメタ又はパラに結合していることが好ましい。

【0150】

一般式(XIV)で表されるジアミンとしては、例えば(XIV-1)~(XIV-3)で表されるジアミンが挙げられる。

【0151】

【化38】



40

【0152】

50

式 (XIV - 1) ~ (XIV - 3) 中、 R_{20} は炭素数 6 ~ 20 のアルキルが好ましく、 R_{21} は - H、炭素数 1 ~ 10 のアルキルがさらに好ましい。

【0153】

本発明におけるジアミン化合物は前記一般式 (IX)、(XI) ~ (XIV) で表されるジアミンを 1 種単独で含んでいてもよく、2 種以上を含んでいてもよい。本発明におけるジアミン化合物における側鎖構造を有するジアミンのモル比は、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すればよく、1 ~ 100% であることが好ましく、5 ~ 80% であることがより好ましい。

【0154】

さらに、本発明におけるジアミン化合物に含まれても良い、一般式 (II) ~ (VII) で表されるジアミン、一般式 (IX)、(XI) ~ (XIV) で表される側鎖構造を有するジアミン以外のジアミンは任意であるが、例えば、ナフタレン構造を有するナフタレン系ジアミン、フルオレン構造を有するフルオレン系ジアミン、或いはシロキサン結合を有するシロキサン系ジアミン、あるいは一般式 (IX)、(XI) ~ (XIV) 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。

10

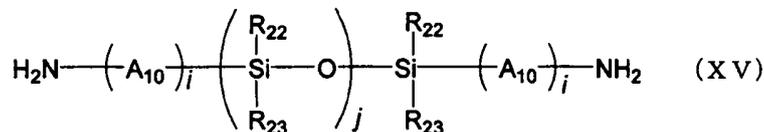
【0155】

シロキサン系ジアミンは特に限定されるものではないが、下記一般式 (XV) で表されるものが本発明において好ましく使用され得る。

【0156】

【化39】

20



【0157】

式 (XV) 中、 R_{22} 及び R_{23} は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル又はフェニルであり、 A_{10} はメチレン、フェニレン又はアルキル置換されたフェニレンである。 i は 1 ~ 6 の整数を表し、 j は 1 ~ 10 の整数を表す。

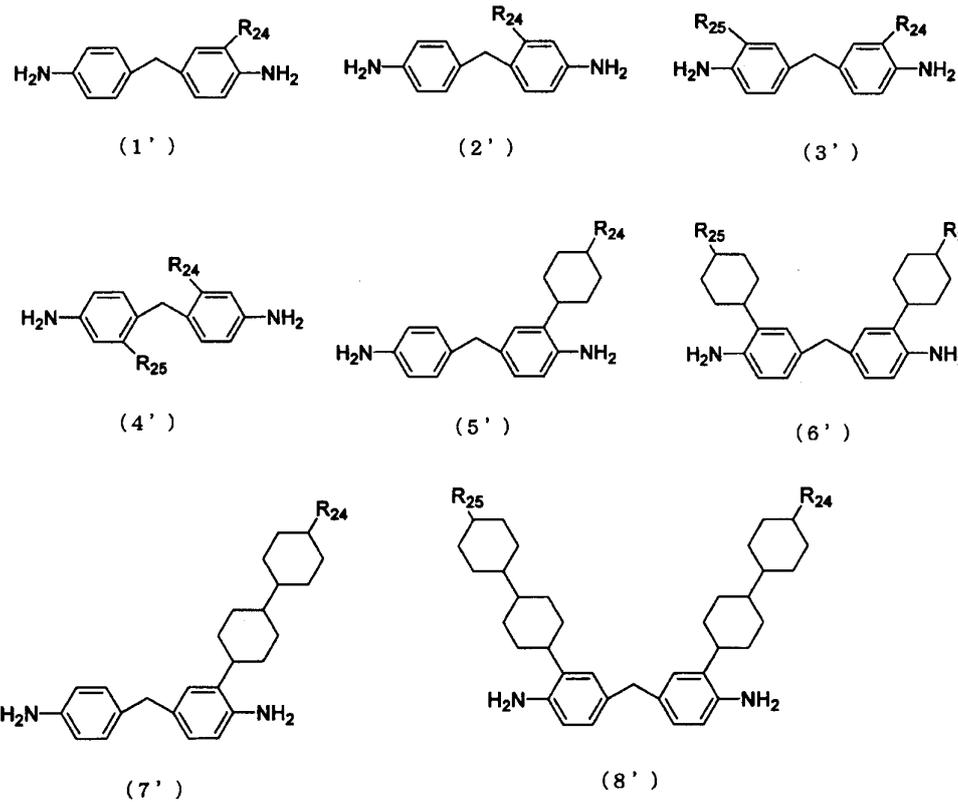
【0158】

さらに、一般式 (IX)、(XI) ~ (XIV) 以外の側鎖を有するジアミンは特に限定されるものではないが、例えば下記式 (1') ~ (8') で表されるものが本発明において好ましく使用され得る。

30

【0159】

【化40】



10

20

【0160】

式(1')～(8')中、 R_{24} 及び R_{25} は独立して炭素数3～20のアルキルである。

【0161】

なお、本発明におけるジアミン化合物に含まれ得る、一般式(II)～(IX)、(XI)～(XIV)以外のジアミンは、前記ジアミンに限定されることなく、本発明の目的が達成される範囲内で他にも種々の形態のジアミンが存在することはいうまでもない。また、該その他のジアミンは1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられることができる。

30

【0162】

本発明におけるジアミン化合物は、ジアミンの種類及びその組み合わせを適宜選択することにより、本発明の液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜に、好適なプレチルト角を付与することができる。

【0163】

VA型液晶表示素子の場合には80～90°程度の大きなプレチルト角が、OCB型液晶表示素子の場合には7～20°程度のプレチルト角が、TN型液晶表示素子やSTN型液晶表示素子の場合には3～10°程度のプレチルト角が、及びIPS型液晶表示素子の場合には0～3°程度の小さなプレチルト角が要求される場合が多い。従って、プレチルト角を適宜調整することができる本発明の液晶配向剤は、任意の種類液晶表示素子に適用することができる。

40

【0164】

以下、本発明におけるジアミン化合物について、液晶表示素子の駆動方式、及びプレチルト角と関係付けて説明する。

【0165】

1) VA型液晶表示素子の場合

VA型液晶表示素子に好適な大きなプレチルト角を付与するためには、側鎖構造を有するジアミンとして、フェニレンジアミン構造と側鎖構造を共に有するジアミン、例えば前

50

記式 (IX - 1) ~ (IX - 48) で表されるジアミンを特に好ましく用いることができる。

【0166】

フェニレンジアミン構造を有するジアミンは、2つのアミノ基を結ぶ基を主鎖としたときに、例えば前記式 (XI) ~ (XIV) で表されるジアミンと比べて主鎖構造部分の分子長が短くなる。その結果、該ジアミンとテトラカルボン酸二無水物と反応して得られるポリアミック酸又はその誘導体においては、側鎖構造の空間的な密度 (側鎖密度) を高くすることができるため、VA型液晶表示素子の液晶配向剤としてより好適に用いることができる。

【0167】

さらに、フェニレンジアミン構造と側鎖構造を共に有するジアミンは、その他の側鎖構造を有するジアミン、前記一般式 (II) ~ (VII) で表されるジアミン、或いはフルオレン系ジアミン、シロキサン系ジアミン等と組み合わせて用いることができる。

【0168】

2) OCB型液晶表示素子、TN型液晶表示素子、STN型液晶表示素子の場合

OCB型液晶表示素子、TN型液晶表示素子、STN型液晶表示素子等の液晶表示素子に好適なプレチルト角を付与するためには、前記一般式 (IX)、(XI) ~ (XIV) で表される側鎖構造を有するジアミンを好ましく用いることができる。さらに好ましくは、側鎖構造を有するジアミンを、前記一般式 (II) ~ (VII) で表されるジアミン、或いはフルオレン系ジアミン、シロキサン系ジアミン等と組み合わせて用いることができる。本発明におけるジアミン化合物は、ジアミンの種類及びその組み合わせを適宜選択することにより、前記液晶表示素子に好適なプレチルト角を付与することができる。

【0169】

3) IPS型液晶表示素子の場合

IPS型液晶表示素子に好適な小さなプレチルト角を付与するためには、好ましくは前記一般式 (II) ~ (VII) で表されるジアミン、或いはフルオレン系ジアミン、シロキサン系ジアミン等を組み合わせて用いることができる。さらに、IPS型液晶表示素子に好適な小さなプレチルト角が得られる限り、側鎖構造を有するジアミンについても組み合わせて用いることができる。

【0170】

前記の通り、本発明におけるジアミン化合物に含まれるジアミンの一部は、モノアミンに置換されていてもよい。ジアミンの一部をモノアミンに置換することにより、重合反応のターミネーションを起こすことができ、それ以上の反応の進行を抑えることができることから、得られる重合体 (ポリアミック酸) の分子量を容易に制御することができる。ジアミンに対するモノアミンの比率は、本発明の効果を損なわない範囲にすればよいが、目安として全アミン量の10モル%以下にすることが好ましい。

【0171】

本発明におけるポリアミック酸又はその誘導体は、任意の重量平均分子量を有することができるが特に限定されないが、液晶配向剤の成分として用いられる場合は 5×10^3 以上であることが好ましく、 1×10^4 以上であることがより好ましい。 5×10^3 以上の重量平均分子量を有するポリアミック酸又はその誘導体は、配向膜を焼成するステップにおいて蒸発することがなく、液晶配向剤の成分として好ましい物性を有する。

【0172】

該重量平均分子量の上限については、液晶配向剤として用いたときに好ましい粘度となるような、また液晶配向剤のゲル化が抑制されるような重量平均分子量であればよく、目安として 5×10^5 以下であることが好ましい。

【0173】

ここで、ポリアミック酸又はその誘導体の重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法により測定される。例えば、得られたポリアミック酸又はその誘導体をジメチルホルムアミド (DMF) でポリアミック酸濃度が約1重量%になるように希釈し、

10

20

30

40

50

クロマトパック C - R 7 A (島津製作所製)を用いて、DMFを展開剤としてゲル浸透クロマトグラフ分析(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る。さらに、ポリアミック酸やポリアクリル酸等のGPC測定を精度良く行うために、リン酸、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸で展開剤及び希釈液のpH値を2~6に調整することがある(特開昭60-73456号公報参照)。

【0174】

本発明におけるポリアミック酸は、公知の方法を用いて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、前記一般式(I I)~(I X)、(X I)~(X I V)で表されるジアミンの1種又は2種以上と、場合によっては他のジアミンから選択される1種又は2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。

10

【0175】

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)及び前記一般式(I)又は(I')で表されるテトラカルボン酸二無水物の1種又は2種以上と、場合によっては他のテトラカルボン酸二無水物の1種又は2種以上、さらに必要に応じてジカルボン酸を投入する。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0.9~1.1程度)とすることが好ましい。

【0176】

攪拌下に温度0~70で1~48時間反応させることによりポリアミック酸の溶液を得ることができる。また、加熱して反応温度を上げる(例えば、50~80)ことにより、分子量の小さいポリアミック酸を得ることもできる。

20

【0177】

本発明におけるポリアミック酸は、多量の貧溶媒で沈殿させ、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のポリアミック酸を分解後、有機溶媒で抽出し、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。

【0178】

得られたポリアミック酸溶液は、所望の粘度に調整するために溶剤で希釈して使用することができる。

30

【0179】

また、本発明におけるポリアミック酸を、ポリアミック酸誘導体である可溶性ポリイミドとする場合には、得られたポリアミック酸溶液を、脱水剤である無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物、及び脱水閉環触媒であるトリエチルアミン、ピリジン、コリジン等の三級アミンとともに、温度20~150でイミド化反応させて得ることができる。

【0180】

あるいは、得られたポリアミック酸溶液から多量の貧溶媒(メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒やグリコール系溶媒)を用いてポリアミック酸を析出させ、析出させたポリアミック酸を、トルエン、キシレン等の溶媒中で、前記と同様の脱水剤及び脱水閉環触媒とともに、温度20~150でイミド化反応させることもできる。

40

【0181】

前記イミド化反応において、脱水剤と脱水閉環触媒の割合は0.1~1.0(モル比)であることが好ましい。両者の合計使用量は、使用するテトラカルボン酸二無水物化合物に含まれる酸二無水物のトータルのモル量に対して1.5~1.0倍モルであることが好ましい。この化学的イミド化の脱水剤、触媒量、反応温度及び反応時間を調整することによって、イミド化の程度を制御し、部分ポリイミドを得ることができる。

【0182】

50

得られたポリイミドは、溶剤と分離して後述する溶剤に再溶解させて液晶配向剤として使用することもできるし、あるいは溶剤と分離することなく液晶配向剤として使用することもできる。

【0183】

また前記したように、本発明におけるテトラカルボン酸二無水物化合物に含まれ得る酸二無水物の一部は有機ジカルボン酸に置換されていてもよい。有機ジカルボン酸を含むテトラカルボン酸二無水物化合物を用いて本発明におけるポリアミック酸を製造すると、ポリアミック酸 - ポリアミド共重合体を得ることができる。ここで、テトラカルボン酸二無水物に対するジカルボン酸の比率は、本発明の効果を損なわない範囲にすればよいが、目安としては、10モル%以下にすることが好ましい。

10

【0184】

さらに、該ポリアミック酸 - ポリアミド共重合体を化学的にイミド化することによってポリアミドイミドを製造することができる。

【0185】

本発明の液晶配向剤の別の好ましい形態は、2種以上のポリアミック酸又はその誘導体を含む組成物である。

【0186】

該ポリアミック酸又はその誘導体の一種は、テトラカルボン酸二無水物化合物A1と前記一般式(II)~(VII)で表されるジアミンを含むジアミン化合物A2とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体A(以下、「ポリアミック酸A」ともいう)であり、別の一種は、テトラカルボン酸二無水物化合物B1と、側鎖構造を有するジアミンを含むジアミン化合物B2とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体B(以下、「ポリアミック酸B」ともいう)である。そして、テトラカルボン酸二無水物化合物A1とテトラカルボン酸二無水物化合物B1の少なくとも一方が、前記一般式(I)又は(I')で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物化合物である。

20

【0187】

本発明におけるテトラカルボン酸二無水物化合物A1及びテトラカルボン酸二無水物化合物B1は、1種又は2種以上のテトラカルボン酸二無水物からなるが、テトラカルボン酸二無水物の一部はジカルボン酸に置換されていてもよい。ここでテトラカルボン酸二無水物に対するジカルボン酸の比率は、10モル%以下にすることが好ましい。

30

【0188】

本発明におけるジアミン化合物A2及びジアミン化合物B2は、1種又は2種以上のジアミンからなるが、ジアミンの一部はモノアミンに置換されていてもよい。ここでジアミンに対するモノアミンの比率は、10モル%以下にすることが好ましい。

【0189】

ここでポリアミック酸の誘導体とは、例えば可溶性ポリイミド、ポリアミック酸エステル、及びポリアミック酸アミド等が挙げられ、より具体的には1)ポリアミック酸の全てのアミノ基とカルボン酸とが脱水閉環反応したポリイミド、2)部分的に脱水閉環反応した部分ポリイミド、3)テトラカルボン酸二無水物化合物に含まれる酸二無水物の一部を有機ジカルボン酸に置き換えて反応させて得られたポリアミック酸 - ポリアミド共重合体、さらに4)該ポリアミック酸 - ポリアミド共重合体の一部もしくは全部を脱水閉環反応させたポリアミドイミドを含む。

40

【0190】

なお、本発明の別の好ましい形態としての液晶配向剤は、ポリアミック酸A及びBだけを含むしてもよく、ポリアミック酸A及びB以外のポリアミック酸又はその誘導体をさらに含有していてもよい。

【0191】

前記の通り、本発明におけるポリアミック酸A及びポリアミック酸Bは、テトラカルボン酸二無水物化合物と、ジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸又はその

50

誘導体であるが、テトラカルボン酸二無水物化合物 A 1 とテトラカルボン酸二無水物化合物 B 1 の少なくとも一方が、前記一般式 (I) 又は (I ') で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物化合物である。

【 0 1 9 2 】

前記テトラカルボン酸二無水物化合物の少なくとも一方は、一般式 (I) 又は (I ') で表されるテトラカルボン酸二無水物を 1 種単独で含んでいてもよく、2 種以上を含んでいてもよい。前記テトラカルボン酸二無水物化合物の少なくとも一方において、一般式 (I) 及び / 又は (I ') で表されるテトラカルボン酸二無水物の総含有量は、テトラカルボン酸二無水物化合物全体の 1 0 ~ 1 0 0 モル % であることが好ましく、2 5 ~ 1 0 0 モル % であることがさらに好ましい。本発明におけるテトラカルボン酸二無水物化合物から合成されるポリアミック酸を含有する液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜は、それを含む液晶表示素子に、良好な電圧保持率及び顕著な残留 DC 低減効果を付与することができる。

10

【 0 1 9 3 】

さらに、本発明におけるポリアミック酸 A は、テトラカルボン酸二無水物化合物 A 1 と、前記一般式 (I I) ~ (V I I I) で表されるジアミンを含むジアミン化合物 A 2 とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体である。

【 0 1 9 4 】

ジアミン化合物 A 2 は 1 種又は 2 種以上のジアミンからなるが、少なくとも前記一般式 (I I) ~ (V I I I) で表されるジアミンを含む。前記一般式 (I I) ~ (V I I I) で表されるジアミンを含むジアミン化合物から合成されるポリアミック酸を含有する液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜は、それを含む液晶表示素子に、良好な電圧保持率及び顕著な残留 DC 低減効果を付与することができる。

20

【 0 1 9 5 】

また、ジアミン化合物 A 2 は必要に応じて任意の他のジアミンをさらに含んでいてもよい。ここで、他のジアミンとしては、前記一般式 (I X)、(X I) ~ (X I V) で表されるジアミン、或いはフルオレン系ジアミン、シロキサン系ジアミン等が挙げられる。

【 0 1 9 6 】

ジアミン化合物 A 2 における前記一般式 (I I) ~ (V I I I) で表されるジアミンのモル比は、選択された前記一般式 (I I) ~ (V I I I) で表されるジアミンの構造と、所望する電圧保持率及び残留 DC 低減効果に応じて調整すればよく、1 ~ 1 0 0 % であることが好ましく、5 ~ 8 0 % であることがより好ましい。

30

【 0 1 9 7 】

一方、本発明におけるポリアミック酸 B は、テトラカルボン酸二無水物化合物 B 1 と、側鎖構造を有するジアミンを含むジアミン化合物 B 2 とを反応させて得られるポリアミック酸又はその誘導体である。本発明における側鎖構造を有するジアミンを含むジアミン化合物から合成されるポリアミック酸を含有する液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜は、それを含む液晶表示素子に、好適なプレチルト角を付与することができる。

【 0 1 9 8 】

ジアミン化合物 B 2 は 1 種又は 2 種以上のジアミンからなるが、少なくとも側鎖構造を有するジアミンを含む。側鎖構造を有するジアミンとしては、具体的には前記一般式 (I X)、(X I) ~ (X I V) で表されるジアミンが挙げられる。

40

【 0 1 9 9 】

また、ジアミン化合物 B 2 は必要に応じて任意の他のジアミンをさらに含んでいてもよい。ここで、他のジアミンとしては、前記一般式 (I I) ~ (V I I I) で表されるジアミン、或いはフルオレン系ジアミン、シロキサン系ジアミン等が挙げられる。

【 0 2 0 0 】

ジアミン化合物 B 2 における側鎖構造を有するジアミンのモル比は、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すればよく、1 ~ 1 0 0 % であることが好ましく、5 ~ 8 0 % であることがより好ましい。

50

【0201】

本発明におけるポリアミック酸Aとポリアミック酸Bとを組み合わせる（ブレンドすることにより、本発明の液晶配向剤の成分としての好ましい特性を付与することができる。

【0202】

具体的には、ポリアミック酸の原料であるジアミン化合物A2及びB2について、含まれるジアミンの種類及びその組み合わせを適宜選択することにより、本発明の液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜に、さらに良好な電圧保持率及び顕著な残留DC低減効果、及び好適なプレチルト角を付与することができる。

【0203】

本発明におけるポリアミック酸A及びポリアミック酸Bの重量平均分子量及び分子量分布は、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様の方法で測定される。また、好ましい重量平均分子量についても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様である。

【0204】

本発明におけるポリアミック酸A及びポリアミック酸B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様にして製造することができる。

【0205】

< 2 . 本発明の液晶配向剤 >

本発明の液晶配向剤は、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、又は前述したポリアミック酸A及びポリアミック酸Bの組成物、ならびに溶剤を含み、通常の液晶配向剤に含有される各種添加剤を必要に応じてさらに含んでいてもよい。

【0206】

なお、本発明におけるポリアミック酸A及びポリアミック酸Bの組成物は、前述のポリアミック酸Aとポリアミック酸Bを混合させることにより調製される。混合されるポリアミック酸Aとポリアミック酸Bの重量比は、 $A/B = 99/1 \sim 50/50$ であることが好ましく、 $A/B = 95/5 \sim 80/20$ であることがより好ましい。該重量比は、求められるプレチルト角に応じて適宜調整されればよく、ポリアミック酸Bの比率を上げればプレチルト角を大きくすることができる。

【0207】

本発明の液晶配向剤におけるポリアミック酸又はその誘導体の含有率は、液晶配向剤の基板への塗布方法によって適宜選択されることができる。例えば、通常の液晶表示素子の製造工程で用いられる印刷機（オフセット印刷機やインクジェット印刷機を含む。以下、「印刷機」と略することがある。）で使用される液晶配向剤におけるポリアミック酸又はその誘導体の含有率は、0.5～30重量%であることが好ましく、より好ましくは1～15重量%であることが好ましいが、液晶配向剤の粘度（後述）との関係で適宜調整される。

【0208】

本発明に用いられる溶剤は、ポリアミック酸、可溶性ポリイミド、及びポリアミドイミド等の高分子成分の製造工程や用途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され得る。該溶剤は、1)ポリアミック酸や可溶性ポリイミドに対して親溶性である非プロトン性極性有機溶剤と、2)表面張力を変えて塗布性改善等を目的とする溶剤とを含む混合溶剤であることが好ましい。

【0209】

これらの溶剤を例示すれば以下のとおりである。

1)ポリアミック酸や可溶性ポリイミドに対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤（以下、非プロトン性極性有機溶剤）：例えば、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、 γ -バレロラク

10

20

30

40

50

トンである。これらのうち、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、
- ブチロラクトン、 - パレロラクトン等がさらに好ましく例示される。

【 0 2 1 0 】

2) 表面張力を変えて塗布性改善等を目的とした溶剤(以下、その他の溶剤):例えば、
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
10
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である。これらのうち、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等がさらに好ましく例示される。

【 0 2 1 1 】

非プロトン性極性溶媒とその他の溶媒の種類及び割合は、液晶配向剤の印刷性、塗布性
、溶解性及び保存安定性等を考慮して、適宜に設定することができる。非プロトン性極性
溶媒は、その他の溶媒よりも相対的に溶解性及び保存安定性に優れ、その他の溶媒は印刷
性及び塗布性に優れる傾向がある。

【 0 2 1 2 】

前記の通り、本発明の液晶配向剤は各種添加剤を含有していてもよい。各種添加剤とし
ては、ポリアミック酸又はその誘導体以外的高分子化合物、又は低分子化合物をそれぞ
れの目的に応じて選択して使用することができる。

【 0 2 1 3 】

例えば、有機溶剤に可溶性の高分子化合物を添加剤としてもよく、それらを添加するこ
とにより、形成される配向膜の電気特性や配向性を制御することができる。該高分子化
物の例としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリエポキサ
イド、ポリエステルポリオール、シリコーン変性ポリウレタン、シリコーン変性ポリエ
30
テル等を挙げることができる。

【 0 2 1 4 】

また、低分子化合物の添加剤の例としては、1) 塗布性の向上を望むときにはかかる目
的に沿った界面活性剤を、2) 帯電防止の向上を必要とするときは帯電防止剤を、また3
) 基板との密着性や対ラビング性の向上を望むときにはシランカップリング剤やチタン系
のカップリング剤を用いることができる。

【 0 2 1 5 】

前記シランカップリング剤の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエ
キシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、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
40
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、3 - アミノプロピ
ルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロ
ピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2 - (3 ,
4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルメチル
ジメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロ
ピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N - (1 , 3 - ジ
メチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロピルアミン、N , N ' - ビス
[3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミン等を挙げることができる。

【 0 2 1 6 】

これらの添加剤の添加量は、ポリアミック酸及びその誘導体の総重量に対して0 ~ 10
重量%、好ましくは0 . 1 ~ 3重量%である。

10

20

30

40

50

【0217】

本発明の液晶配向剤の粘度は、塗布する方法、ポリアミック酸及びその誘導体の濃度、使用するポリアミック酸及びその誘導体の種類、溶剤の種類と割合によって多種多様である。例えば、印刷機による塗布の場合は5～100mPa・s（より好ましくは10～80mPa・s）である。5mPa・sより小さいと十分な膜厚を得ることが難しくなり、100mPa・sを超えると印刷ムラが大きくなることがある。スピンコートによる塗布の場合は5～200mPa・s（より好ましくは10～100mPa・s）が適している。液晶配向剤の粘度は回転粘度測定法により測定され、例えば回転粘度計（東機産業製TVE-20L型）を用いて測定（測定温度：25）される。

【0218】

<3. 本発明の液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、1) 対向配置された一对の基板、2) 前記一对の基板それぞれの対向している面の一方又は両方に形成されている電極、3) 前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜、及び4) 前記一对の基板間に挟持された液晶層を含む。

【0219】

前記基板は、透明基板（例えばガラス基板）であることが好ましい。前記電極は、基板の一面に形成される電極であれば特に限定されない。この電極は、基板の一方の面の全面に形成されていても良いし、例えばパターン化されている所望の形状に形成されていても良い。このような電極には、例えばITOや金属の蒸着膜等が上げられ、電極の前記所望の形状には、例えば櫛型又はジグザグ構造等が挙げられる。電極は、一对の基板のうちの一方の基板に形成されていても良いし、両方の基板に形成されていても良い。例えば前記一对の基板の双方に電極が配置されていてもよいが、IPS型液晶表示素子である場合は、前記一对の基板の一方に電極が配置される。

【0220】

前記液晶配向膜は、本発明の液晶配向剤を前記基板に塗布、加熱することによって形成される。ここで液晶配向膜の膜厚は、10～300nmであることが好ましく、30～100nmであることがより好ましい。また、液晶配向膜はラビング処理されていることが好ましい。

【0221】

前記一对の基板間に挟持された液晶層は液晶組成物を含む。ここで液晶組成物は特に制限はされず、駆動モードに応じて、誘電率異方性が正の液晶組成物及び誘電率異方性が負の液晶組成物のいずれの組成物も用いることができる。

【0222】

本発明に用いることができる、誘電率異方性が正である好ましい液晶組成物の例は、特許第3086228号公報、特許第2635435号公報、特表平5-501735号公報、特開平8-157826号公報、特開平8-231960号公報、特開平9-241644号公報（EP885272A1）、特開平9-302346号公報（EP806466A1）、特開平8-199168号公報（EP722998A1）、特開平9-235552号公報、特開平9-255956号公報、特開平9-241643号公報（EP885271A1）、特開平10-204016号公報（EP844229A1）、特開平10-204436号公報、特開平10-231482号公報、特開2000-087040号公報、特開2001-48822号公報等に開示されている。

【0223】

VA型液晶表示素子において用いられる液晶組成物は、誘電率異方性が負の各種の液晶組成物とすることができる。本発明に用いることができる好ましい液晶組成物の例は、特開昭57-114532号公報、特開平2-4725号公報、特開平4-224885号公報、特開平8-40953号公報、特開平8-104869号公報、特開平10-168076号公報、特開平10-168453号公報、特開平10-236989号公報、特開平10-236990号公報、特開平10-236992号公報、特開平10-23

10

20

30

40

50

6993号公報、特開平10-236994号公報、特開平10-237000号公報、特開平10-237004号公報、特開平10-237024号公報、特開平10-237035号公報、特開平10-237075号公報、特開平10-237076号公報、特開平10-237448号公報(E P 9 6 7 2 6 1 A 1)、特開平10-287874号公報、特開平10-287875号公報、特開平10-291945号公報、特開平11-029581号公報、特開平11-080049号公報、特開2000-256307号公報、特開2001-019965号公報、特開2001-072626号公報、特開2001-192657号公報等に開示されている。

【0224】

前記誘電率異方性が正又は負の液晶組成物に、一つ以上の光学活性化合物を添加して使用することも何ら差し支えない。

10

【0225】

本発明の液晶表示素子は、もちろんその他の部材を有していてもよい。

例えば、薄膜トランジスタを使用したカラー表示のTFT型液晶素子においては、第1の透明基板上に薄膜トランジスタ、絶縁膜、保護膜、信号電極及び画素電極等が形成されており、第2の透明基板上に画素領域以外の光を遮断するブラックマトリクス、カラーフィルター、平坦化膜及び画素電極等を有しうる。

【0226】

また、VA型液晶表示素子、特にMVA型液晶表示素子においては、第1の透明基板上にドメインと称される微小な突起物が形成されている。また、基板間のセルギャップの調整用にスペーサーが形成されていてもよい。

20

【0227】

本発明の液晶表示素子は任意の方法で製作され得るが、例えば、1)少なくとも一方の基板に電極を有する2枚の透明基板に、電極を有する基板であれば電極を有する面に液晶配向剤を塗布する工程、2)塗布された液晶配向剤を乾燥する工程、3)乾燥された液晶配向剤を脱水・閉環反応させるために必要な加熱処理をする工程、4)得られた液晶配向膜を必要に応じて配向処理する工程、5)配向処理された液晶配向膜が互いに向かい合うように2枚の基板を張り合わせた後に、基板の間に液晶を封入する工程、又は一方の基板に液晶を滴下させた後に、もう一方の基板と張り合わせる工程を含む方法で製作される。

【0228】

前記液晶配向剤を塗布する工程における塗布方法としては、スピナー法、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。これらの方法が本発明においても適用可能である。

30

【0229】

また、前記乾燥工程及び脱水・閉環反応に必要な加熱処理を施す工程の方法として、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。これらの方法が本発明においても適用可能である。乾燥工程は、溶剤の蒸発が可能な範囲内の比較的低温(50~100)で実施することが好ましい。加熱処理の工程は一般に150~300程度の温度で行うことが好ましい。

【0230】

配向処理は、通常、基板に形成された液晶配向膜をラビング布で所定の方向に擦るラビング処理によって行われるが、作製しようとする液晶表示素子のタイプによっては行わなくても良い。例えばOCB型液晶表示素子、TN型液晶表示素子、STN型液晶表示素子、IPS型液晶表示素子では通常ラビング処理を行う。VA型液晶表示素子ではラビング処理を行わないことが多いが行っても良い。

40

【0231】

次いで、一方の基板上に接着剤を塗布し貼りあわせ真空中で液晶を注入する。滴下注入法の場合には、貼りあわせる前に液晶を基板上に滴下し、その後もう一方の基板で貼りあわせる。貼りあわせに使用した接着剤を熱又は紫外線で硬化させて本発明の液晶表示素子が作製される。

50

【0232】

本発明の液晶表示素子には、偏光板（偏光フィルム）、波長板、光散乱フィルム、駆動回路等がさらに実装されてもよい。

【0233】

V A型液晶表示素子に用いられる液晶配向膜は80～90°程度のプレチルト角を与えることが好ましく、O C B型液晶表示素子に用いられる液晶配向膜は5～45°程度、好ましくは7～20°程度のプレチルト角を与えることが好ましく、T N型液晶表示素子やS T N型液晶表示素子に用いられる液晶配向膜は3～10°程度のプレチルト角を与えることが好ましく、I P S型液晶表示素子に用いられる液晶配向膜は0～3°程度のプレチルト角を与えることが好ましい。前述したように、プレチルト角の調整は、主に、1)本発明における側鎖構造を有するジアミンの種類、及び本発明におけるジアミン化合物における側鎖構造を有するジアミンのモル比、2)本発明の液晶配向剤におけるポリアミック酸AとBの重量比等を調整することにより達成される。

10

【0234】

また、本発明の液晶表示素子は、電圧保持率が高く、かつ残留D Cが低いという特徴を有する。これは本発明の液晶表示素子の液晶配向膜が、前記一般式(I)又は(I')で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物化合物を用いて合成されるポリアミック酸又はその誘導体を含む液晶配向剤により形成されていることによるものである。このことは、後述する実施例においても説明されている。

【実施例】

20

【0235】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例において用いられるテトラカルボン酸二無水物、ジアミン及び溶剤の名称は、以下の略号で示されることがある。

【0236】

[テトラカルボン酸二無水物]

3, 3' - (1, 2 - エタン - ジイル)ビス(1, 2 - ジメチルシクロブタン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物) {式(I - 9)} : 2 D M C B

ピロメリット酸二無水物 { (1) } : P M D A

1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 { (14) } : C B D A

30

【0237】

[ジアミン]

4, 4' - ジアミノジフェニルメタン {式(VI - 1)} : D D M

p - フェレンジアミン {式(V - 1)} : P D A

1, 1 - ビス{4 - [(4 - アミノフェニル)メチル]フェニル} - 4 - n - ブチルシクロヘキサン {式(XIII - 2) / R₁₈ = C₄H₉} : 4 C h

5 - {4 - [2 - (4 - n - ヘプチルシクロヘキシル)エチル]シクロヘキシル}フェニルメチル - 1, 3 - ジアミノベンゼン {式(IX - 6) / R₁₃ = C₇H₁₅} : 7 C h 2 C h

【0238】

40

[溶剤]

N - メチル - 2 - ピロリドン : N M P

- ブチロラクトン : G B L

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) : B C

【0239】

< 1 . ポリアミック酸の合成 >

[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、DDMを2.0892g(10.54mmol)及び脱水NMP30gを入れ

50

、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。次いでPMDA 1.1492 g (5.27 mmol) 及び2DMCB 1.7616 g (5.27 mmol) を添加し、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、反応温度を約70℃以下に抑えて反応させた。

【0240】

得られた溶液に、GBL 30 g 及びBC 35 g を加えて、濃度が5重量%のポリアミック酸溶液(PA1)を合成した。得られたPA1の粘度は20 mPa・sであった。また、生成したポリアミック酸の重量平均分子量は38,000であった。

【0241】

ここで、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、リン酸をジメチルホルムアミド(DMF)で希釈した希釈液(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、クロマトパックC-R7A(島津製作所製)を用いて、上記希釈液を展開剤として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GF-7HQ(昭和電工株式会社製)を使用し、カラム温度50℃、流速0.6 ml/minの条件で測定した。

【0242】

合成例2、合成例3

表1に示した割合にテトラカルボン酸二無水物、ジアミン及び溶剤の組成を変更した以外は、合成例1に準拠してポリアミック酸溶液(PA2、PA3)を合成した。得られたPA2の粘度は19 mPa・sであった。また得られたPA3の粘度は12 mPa・sであった。合成例1を含めて、結果を表1にまとめた。

【0243】

【表1】

<表1>

合成例	略号	テトラカルボン酸二無水物		ジアミン化合物		重量平均分子量
		略号	モル分率	略号	モル分率	
合成例1	PA1	PMDA 2DMCB	0.25 0.25	DDM	0.50	38,000
合成例2	PA2	2DMCB	0.50	PDA 4Ch	0.25 0.25	32,000
合成例3	PA3	CBDA 2DMCB	0.25 0.25	7Ch2Ch	0.50	36,000

【0244】

<2. 液晶表示素子の作製>

[実施例1]

合成例1で合成した濃度5重量%のポリアミック酸溶液(PA1)を、NMP/BC = 1/1(重量比)の混合溶剤で、3重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、下記の通りIPS型液晶表示素子を作製した。

【0245】

IPS型液晶表示素子の作製方法

図1に示すIPS用櫛歯状電極付きガラス基板及び電極のないガラス基板の2枚のガラス基板を使用した。液晶配向剤を、IPS用櫛歯状電極付きガラス基板上及び電極のないガラス基板上にスピンナーにて塗布し、膜厚100 nmの膜を形成させた。塗膜後、80℃にて約5分間加熱乾燥した後、220℃にて30分間加熱処理を行い、液晶配向膜を形成した。

【0246】

配向膜が形成された2枚の基板をそれぞれ、株式会社飯沼ゲージ製作所製のラビング処理装置を用いて、ラビング布(毛足長1.9 mm:レーヨン)の毛足押し込み量0.40

10

20

30

40

50

mm、ステージ移動速度を60mm/sec、ローラー回転速度を1,000rpmの条件で、櫛歯状に延出する電極の延出方向に対して15°の傾きになるようにラビング処理した。

【0247】

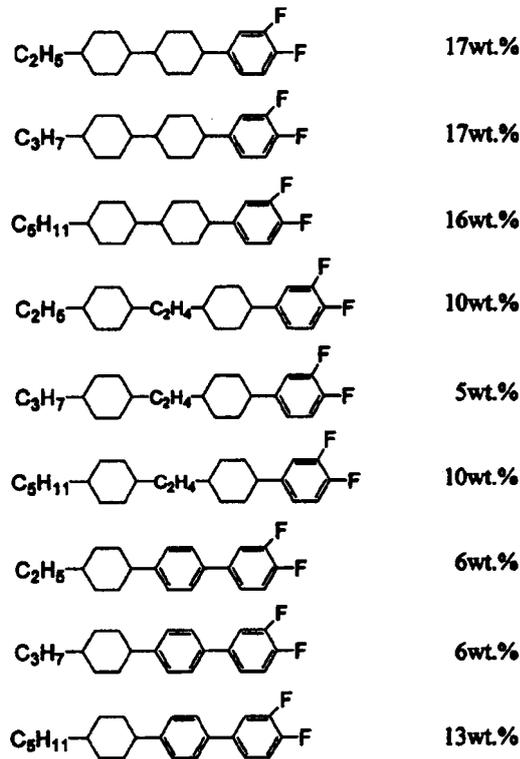
ラビング処理した基板を、超純水中で5分間超音波洗浄してからオーブン中120℃で30分間乾燥した。前記IPS用櫛歯状電極付きガラス基板に4μmのギャップ材を散布した。液晶配向膜を形成した面を内側にして、電極のないガラス基板を、このガラス基板のラビング方向が逆でかつ平行になるように、前記IPS用櫛歯状電極付きガラス基板に対向配置させた後、両ガラス基板間の空間をエポキシ硬化剤でシールし、ギャップ4μmのアンチパラレルセルを作製した。該セルに下記液晶組成物Aを注入し、注入口を光硬化剤で封止した。次いで、110℃で30分間加熱処理を行い、IPS型液晶表示素子を作製した。なお、液晶組成物Aのネマティック・等方相転移温度(NI)は100.0℃であり、屈折率異方性(Δn)は0.093であり、誘電率異方性(Δε)は5.1であった。

10

【0248】

【化41】

液晶組成物A



20

30

【0249】

【実施例2】

合成例1で合成した濃度5重量%のポリアミック酸溶液(PA1)と合成例2で合成したポリアミック酸溶液(PA2)とを重量比9/1で混合した。得られた混合物を、NMP/BC=1/1(重量比)の混合溶剤で4重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、下記の通りTN型液晶表示素子を作製した。

40

【0250】

TN型液晶表示素子の作製

液晶配向剤を、2枚のITO電極付きガラス基板にスピンナーにて塗布し、膜厚70nmの膜を形成した。塗膜後80℃にて約5分間加熱乾燥した後、220℃にて30分間加熱処理を行い、液晶配向膜を形成した。

【0251】

50

液晶配向膜が形成された一方のガラス基板を、株式会社飯沼ゲージ製作所製のラビング処理装置を用いて、ラビング布（毛足長1.9mm：レーヨン）の毛足押し込み量0.40mm、ステージ移動速度を60mm/sec、ローラー回転速度を1,000rpmの条件で、ラビング処理した。もう一方のガラス基板は、他方のガラス基板におけるラビング方向と直交するようにラビング方向を90°変えて同様にラビング処理した。該基板を、超純水中で5分間超音波洗浄してからオープン中120で30分間乾燥した。一方のガラス基板に7μmのギャップ材を散布した。

【0252】

液晶配向膜を形成した面を内側にしてラビング方向が直交するように両ガラス基板を対向配置させた後、両ガラス基板間の空間をエポキシ硬化剤でシールし、ギャップ7μmの90°ツイストセルを作製した。該セルに、前記液晶組成物A100質量部に対して光学活性物質であるコレステリックノナノエート5質量部を加えて均質にした組成物を注入し、注入口を光硬化剤で封止した。次いで、110で30分間加熱処理を行い、TN型液晶表示素子を作製した。

10

【0253】

[実施例3]

合成例1で合成した濃度5重量%のポリアミック酸溶液(PA1)と合成例3で合成したポリアミック酸溶液(PA3)とを重量比9/1で混合した。得られた混合液を、NMP/BC=1/1(重量比)の混合溶剤で4重量%に希釈して液晶配向剤とした。得られた液晶配向剤を用いて、下記の通りVA型液晶表示素子を作製した。

20

【0254】

VA型液晶表示素子の作製方法

液晶配向剤を、2枚のITO電極付きガラス基板にスピナーにて塗布し、膜厚70nmの膜を形成した。塗膜後80にて約5分間加熱乾燥した後、220にて30分間加熱処理を行い、液晶配向膜を形成した。

【0255】

液晶配向膜が形成されたガラス基板を、株式会社飯沼ゲージ製作所製のラビング処理装置を用いて、ラビング布（毛足長1.9mm：レーヨン）の毛足押し込み量0.30mm、ステージ移動速度を60mm/sec、ローラー回転速度を1,000rpmの条件で、ラビング処理した。液晶配向膜が形成されたガラス基板を超純水中で5分間超音波洗浄してからオープン中120で30分間乾燥した。

30

【0256】

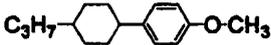
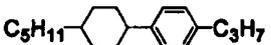
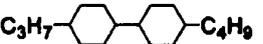
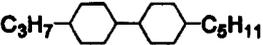
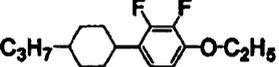
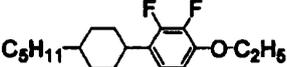
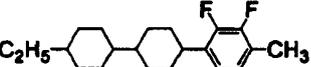
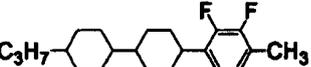
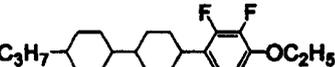
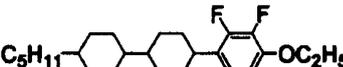
一方のガラス基板に4μmのギャップ材を散布し、液晶配向膜を形成した面を内側にしてラビング方向が逆でかつ平行になるように対向配置させた後、両ガラス基板間の空間をエポキシ硬化剤でシールし、ギャップ4μmのアンチパラレルセルを作製した。該セルに下記する液晶組成物Bを注入し、注入口を光硬化剤で封止した。次いで、110で30分間加熱処理を行い、VA型液晶表示素子を作製した。なお、液晶組成物Bのネマティック・等方相転移温度(NI)は75.4であり、屈折率異方性(n)は0.081であり、誘電率異方性(ε)は-3.4であった。

【0257】

40

【化42】

液晶組成物B

	5wt%	
	7wt%	
	8wt%	
	8wt%	10
	14wt%	
	14wt%	
	10wt%	20
	10wt%	
	12wt%	
	12wt%	

【0258】

< 3 . 電気特性の評価 >

[試験例 1 ~ 3]

実施例 1 ~ 3 で作製した液晶表示素子について、電気特性及びプレチルト角の評価を行った。電気特性とは具体的には、1) 電圧保持率、2) フリッカーフリー法による残留DC、3) 誘電吸収法による残留DCを測定した。各測定は以下のようにして行った。

【0259】

1) 電圧保持率の測定

東陽テクニカ製液晶物性評価装置6254型を用いて電圧保持率の測定を行った。測定条件は、ゲート幅60μs、周波数0.3Hz、波高±5Vであり、測定温度は60とした。この値が大きいほど電気特性は良好といえる。

【0260】

2) フリッカーフリー法による残留DCの測定

2-1) IPS型液晶表示素子の場合(試験例1)

横河電機(株)製FG-110を用いて、30Hz、2Vの矩形波に、1Vの直流電圧を重畳し、30分間印加した。印加終了直後から30分間フリッカー消去電圧を測定した。

【0261】

表には、初期の値として印加終了直後のフリッカー消去電圧と10分後のフリッカー消去電圧を記載した。なお測定温度は25とした。この値が0(零)に近いほど電気特性が良好といえる。

10

20

30

40

50

【 0 2 6 2 】

2 - 2) T N 型液晶表示素子の場合 (試験例 2)

横河電機 (株) 製 F G - 1 1 0 を用いて、3 0 H z、2 V の矩形波に、3 V の直流電圧を重畳し、3 0 分間印加した。印加終了直後から 3 0 分間フリッカー消去電圧を測定した。

【 0 2 6 3 】

表には、初期の値として印加終了直後のフリッカー消去電圧と 1 0 分後のフリッカー消去電圧を記載した。なお測定温度は 2 5 とした。この値が 0 (零) に近いほど電気特性が良好といえる。

【 0 2 6 4 】

2 - 3) V A 型液晶表示素子の場合 (試験例 3)

横河電機 (株) 製 F G - 1 1 0 を用いて、3 0 H z、5 . 5 V の矩形波に、1 V の直流電圧を重畳し、3 0 分間印加した。印加終了直後から 3 0 分間フリッカー消去電圧を測定した。

【 0 2 6 5 】

表には、初期の値として印加終了直後のフリッカー消去電圧と 1 0 分後のフリッカー消去電圧を記載した。なお測定温度は 2 5 とした。この値が 0 (零) に近いほど電気特性が良好といえる。

【 0 2 6 6 】

3) 誘電吸収法による残留 D C の測定

東陽テクニカ製液晶物性評価装置 6 2 5 4 型を用いて誘電吸収法による残留 D C の測定を行った。測定条件は、セルに直流 5 V を 1 時間印加の後、電極間を 1 秒ショートし、その後 3 0 分間電極間の電位差を観察した。表には最大の残留 D C と最小の残留 D C を記載した。なお測定温度は 6 0 である。この値が小さいほど電気特性が良好といえる。

【 0 2 6 7 】

4) プレチルト角の測定

実施例 1 ~ 3 におけるプレチルト角は、J o u r n a l o f A p p l i e d P h y s i c s , V o l . 4 8 , N o . 5 , p . 1 7 8 3 - 1 7 9 2 (1 9 7 7) に記載されているクリスタルローテーション法に基づいて測定した。

【 0 2 6 8 】

実施例 1 及び 2 で作製した液晶表示素子については、中央精機製液晶特性評価装置 O M S - C A 3 型を用いて、試料のあおり角 - リターデーション曲線から求めた。実施例 3 で作製した液晶表示素子については、クロスニコル下で、試料のあおり角 - 光透過量曲線から求めた。なお、実施例 1 ~ 3 におけるプレチルト角の測定条件は、光スポット径 1 m m、測定温度 2 5、試料のあおり角 - 6 0 ~ 6 0 °であった。

【 0 2 6 9 】

【表 2】

<表 2>

実施例	ポリマー略号	電圧保持率 (%)	フリッカーフリー法による残留 DC (V)		誘電吸収法による残留 DC (V)		プレチルト角 (°)
			初期	10分後	最大	最小	
実施例 1	PA1	94.5	0.200	0.05	0.80	0.12	1.2
実施例 2	PA2/PA1 =1/9	95.0	-0.080	0	0.35	0.00	5.6
実施例 3	PA3/PA1 =1/9	96.0	0.006	0	0.18	0.07	89.5

【 0 2 7 0 】

表 2 に示されたように、電圧保持率はいずれの液晶表示素子も 9 4 % 以上であった。

一方、残留DCは、いずれの測定方法によっても顕著に抑制されていることがわかる。プレチルト角については、実施例1についてはIPS型液晶表示素子、実施例2についてはTN型液晶表示素子、実施例3についてはVA型液晶表示素子にそれぞれ好適な値を示していることがわかる。

【0271】

以上のように、本発明におけるポリアミック酸及びその誘導体を含有する液晶配向剤は、種々の表示駆動方式の液晶表示素子の液晶配向膜の形成に使用されることができる。そして、いずれの表示駆動方式の液晶表示素子においても、電圧保持率が高く、かつ残留DCが抑制されている。

【図面の簡単な説明】

10

【0272】

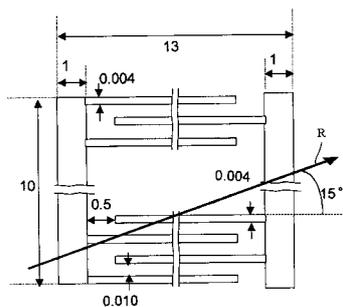
【図1】本実施例で用いられたIPS用櫛歯状電極付きガラス基板におけるIPS用櫛歯状電極構造を示す図である。

【符号の説明】

【0273】

R 図1に示すガラス基板のラッピング方向を示す矢印

【図1】



フロントページの続き

審査官 磯野 光司

(56)参考文献 米国特許第04490545 (US, A)
米国特許第04536560 (US, A)
特開2004-163724 (JP, A)
特開2001-048874 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1337
C08G 73/10
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)