

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5407261号
(P5407261)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月15日(2013.11.15)

(51) Int. Cl.		F I	
GO2F 1/1337 (2006.01)		GO2F	1/1337 525
CO8G 73/10 (2006.01)		CO8G	73/10
CO8L 79/08 (2006.01)		CO8L	79/08 Z
CO8L 63/00 (2006.01)		CO8L	63/00 A

請求項の数 24 (全 84 頁)

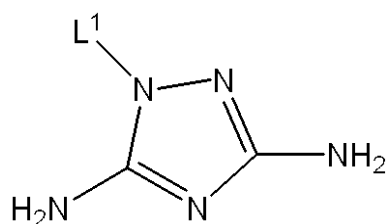
(21) 出願番号	特願2008-261385 (P2008-261385)	(73) 特許権者	311002067 JNC株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(22) 出願日	平成20年10月8日(2008.10.8)	(73) 特許権者	596032100 JNC石油化学株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(65) 公開番号	特開2009-163217 (P2009-163217A)	(72) 発明者	森 隆浩 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ 石油化学株式会社 五井研究所内
(43) 公開日	平成21年7月23日(2009.7.23)	(72) 発明者	瓜生 陽一 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
審査請求日	平成23年5月13日(2011.5.13)	(72) 発明者	藤原 武 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
(31) 優先権主張番号	特願2007-319481 (P2007-319481)		
(32) 優先日	平成19年12月11日(2007.12.11)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶配向膜および液晶表示素子

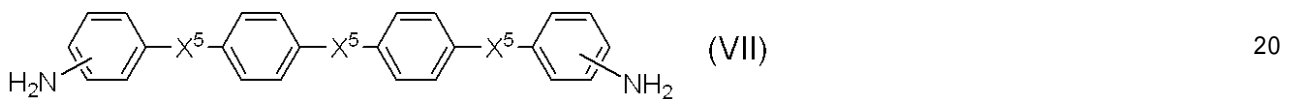
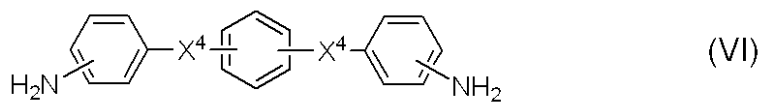
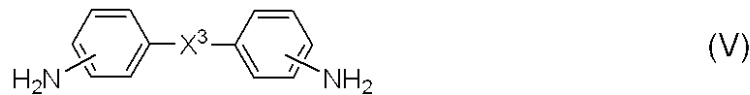
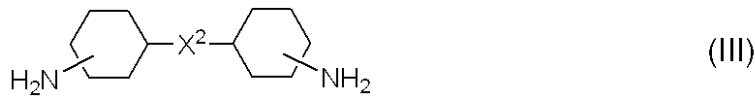
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(a)で表されるジアミンとその他のジアミンとの混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを含有する組成物であって、その他のジアミンが式(I)~式(VI)で表される非側鎖型ジアミンの群から選ばれる少なくとも1つ、炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のアルコキシ、炭素数3以上のアルコシアルキル、ステロイド骨格を有する基、および置換基として炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のアルコキシもしくは炭素数3以上のアルコシアルキルを末端の環に有する環含有基から選ばれる側鎖基を有する側鎖型ジアミンの少なくとも1つ、または非側鎖型ジアミンの少なくとも1つと側鎖型ジアミンの少なくとも1つの混合物である液晶配向剤：



(a)



ここに、 L^1 は水素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、フェニルまたはベンジルであり； X^1 は炭素数 2 ~ 12 の直鎖アルキレンであり； X^2 は炭素数 1 ~ 12 の直鎖アルキレンであり； X^3 、 X^4 および X^5 は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_t-\text{S}-$ または炭素数 1 ~ 12 の直鎖アルキレンであって、 t は 1 ~ 12 の整数であり、そして式 (VI) における X^4 および式 (VII) における X^5 はそれぞれ同一でも異なってもよく；シクロヘキサン環またはベンゼン環の任意の水素は、フッ素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、ベンジルまたはヒドロキシベンジルで置き換えられてもよい。

【請求項 2】

側鎖型ジアミンが式 (VIII) ~ 式 (XII) で表される化合物の群から選ばれるジアミンである、請求項 1 に記載の液晶配向剤。



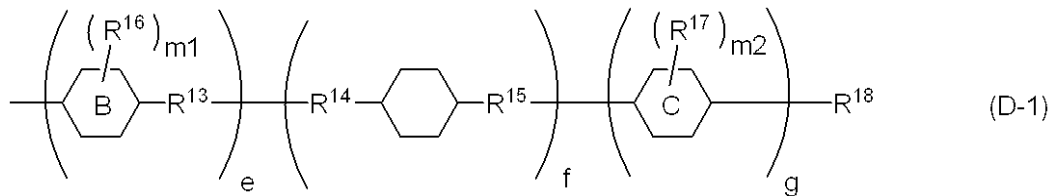
(ここに、 R^1 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであって、このアルキレンにおける任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}=\text{C}-$ で置き換えられてもよく； R^2 はステロイド骨格を有する基、炭素数 3 ~ 30 のアルキル、置換基として炭素数 3 ~ 30 のアルキルもしくは炭素数 3 ~ 30 のアルコキシを有するフェニル、または式 (D-1) で表される基であって、これらのアルキルおよびアルコキシにおける任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}=\text{C}-$ で置き換えられてもよく；

10

20

30

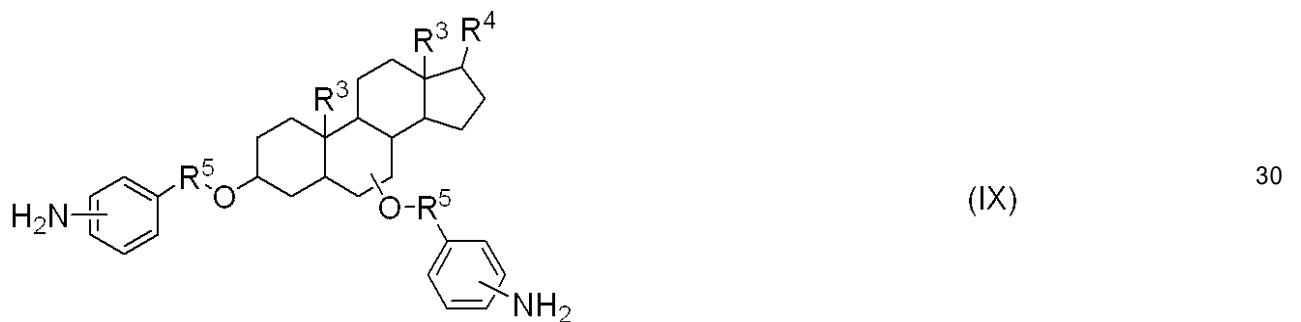
40



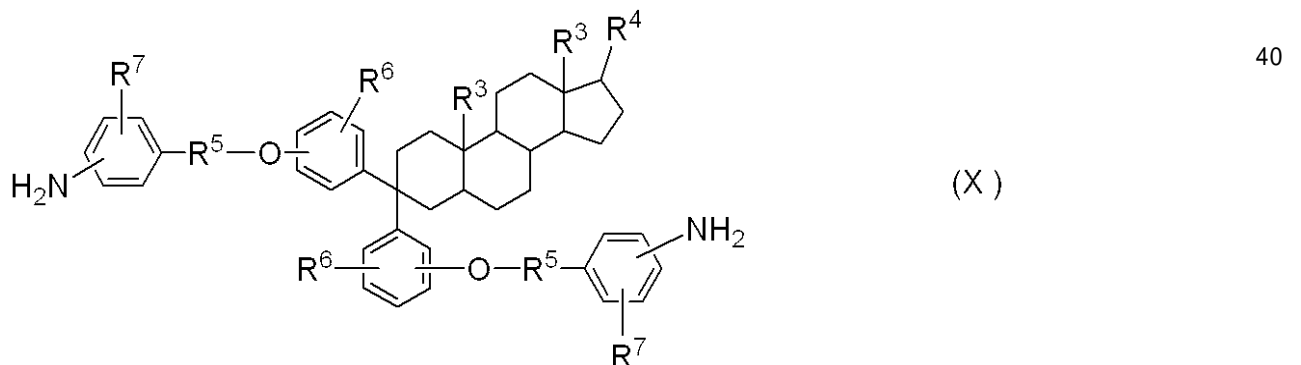
ここに、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は独立して単結合、 ---O--- 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---CONH--- 、炭素数1~4のアルキレン、炭素数1~3のオキシアルキレン、または炭素数1~3のアルキレンオキシであり；環Bおよび環Cは独立して1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンであり； R^{16} および R^{17} は独立してフッ素またはメチルであって、 m_1 および m_2 は独立して0、1または2であり； e 、 f および g は独立して0~3の整数であって、これらの合計は1以上であり； R^{18} は炭素数3~30のアルキル、炭素数3~30のアルコキシ、または炭素数3~30のアルコキシアルキルであり、これらのアルキル、アルコキシおよびアルコキシアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ はジフルオロメチレンまたは式(D-2)で表される基で置き換えられてもよく；



ここに、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、独立して炭素数1~10のアルキルまたはフェニルであり、そして n は1~100の整数である。)



(ここに、 R^3 は独立して水素またはメチルであり； R^4 は水素、炭素数1~30のアルキル、または炭素数2~30のアルケニルであり；そして、 R^5 は独立して単結合、 ---CO--- または $\text{---CH}_2\text{---}$ である。)



(ここに、 R^3 は独立して水素またはメチルであり； R^4 は水素、炭素数1~30のアルキル、または炭素数2~30のアルケニルであり； R^5 は独立して単結合、 ---CO--- また

10

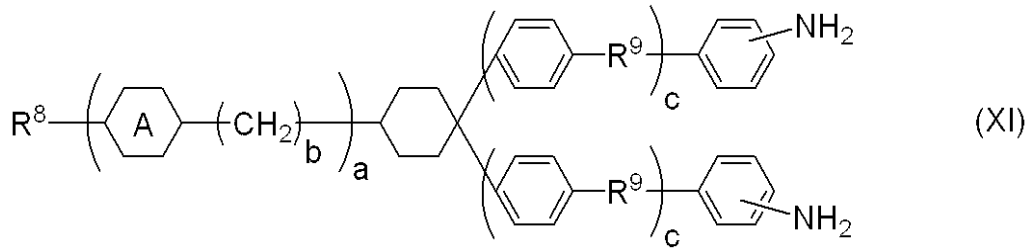
20

30

40

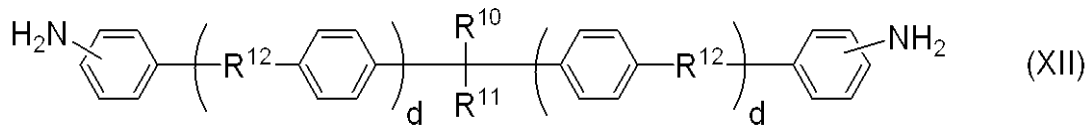
50

は -CH₂- であり；そして、R⁶ および R⁷ は独立して水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、またはフェニルである。)



10

(ここに、R⁸ は炭素数 3 ~ 30 のアルキルであって、このアルキルの任意の -CH₂- は -O-、-CH=CH- または -C=C- で置き換えられてもよく；R⁹ は独立して -O- または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；環 A は 1,4-フェニレンまたは 1,4-シクロヘキシレンであり；a は 0 または 1 であり；b は 0、1 または 2 であり；そして、c は独立して 0 または 1 である。)



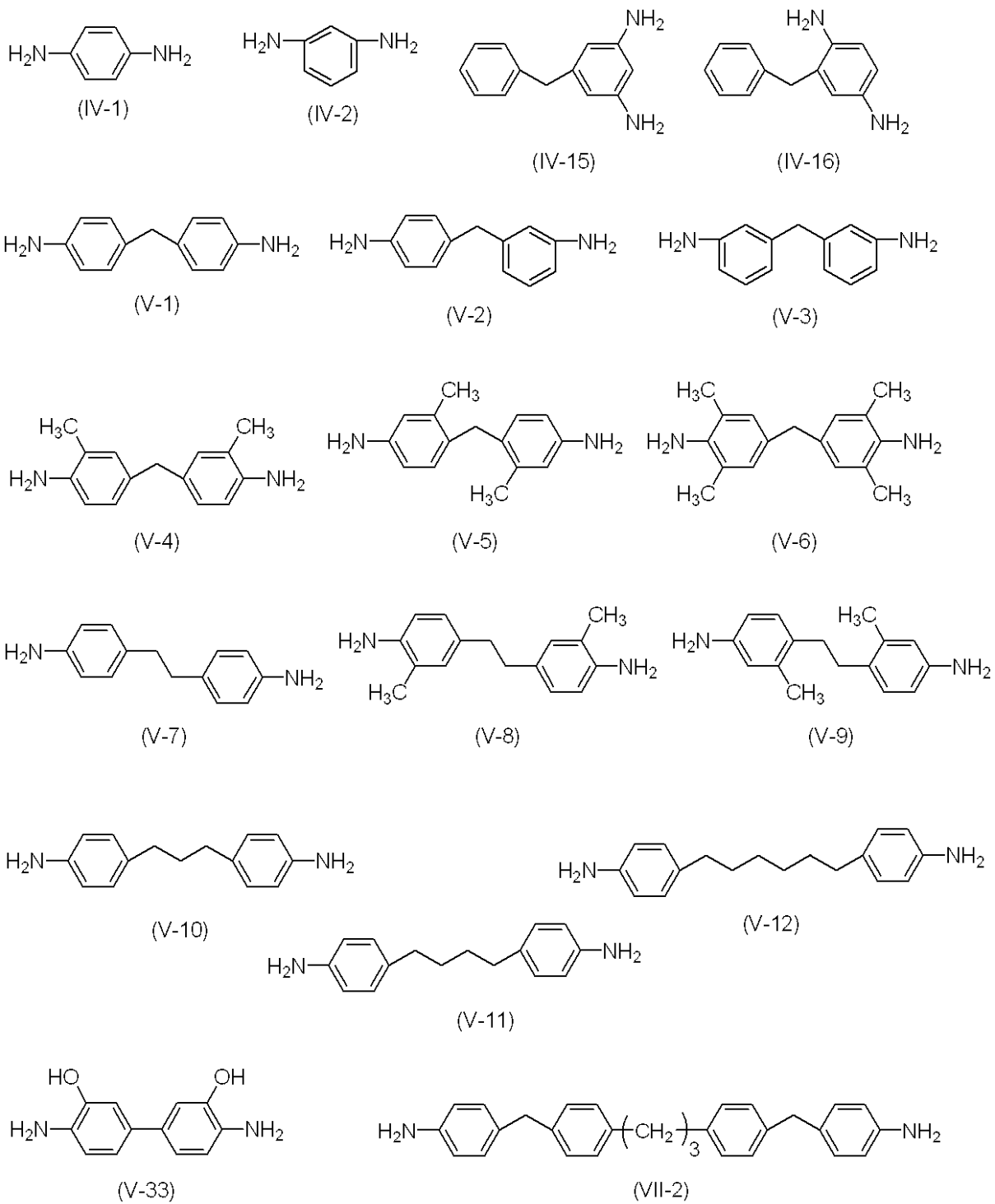
20

(ここに、R¹⁰ は炭素数 3 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 30 のフッ素化アルキルであり；R¹¹ は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 30 のフッ素化アルキルであり；R¹² は独立して -O- または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；そして、d は独立して 0 または 1 である。)

【請求項 3】

非側鎖型ジアミンが式 (IV-1)、式 (IV-2)、式 (IV-15)、式 (IV-16)、式 (V-1) ~ 式 (V-12)、式 (V-33) および式 (VII-2) で表される化合物から選ばれるジアミンであり、側鎖型ジアミンが式 (VIII-2)、式 (VIII-4)、式 (VIII-5)、式 (VIII-6)、式 (XI-2) および式 (XI-4) で表される化合物から選ばれるジアミンである、請求項 1 に記載の液晶配向剤。

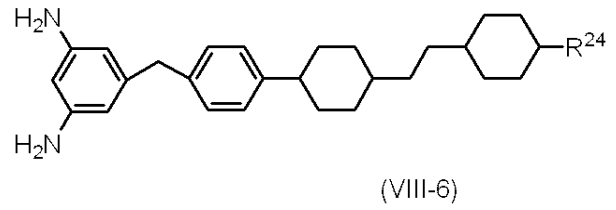
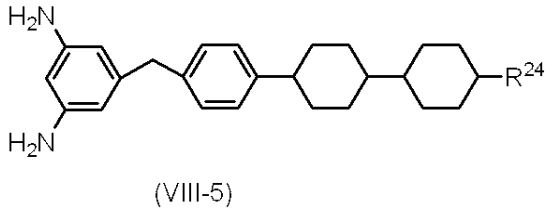
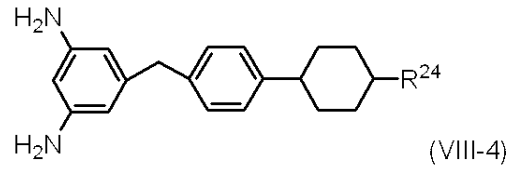
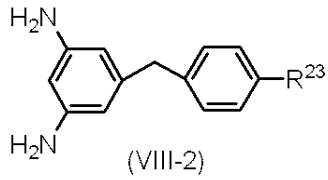
30



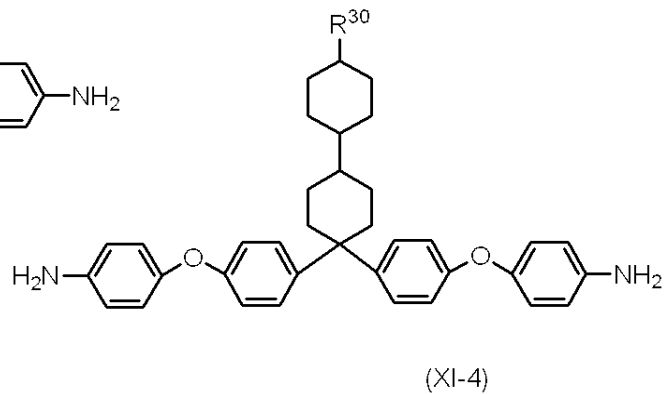
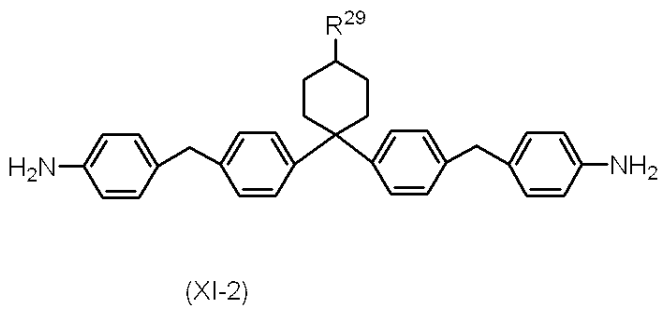
10

20

30



10



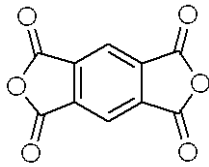
20

(ここに、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{29} および R^{30} は、独立して炭素数3～30のアルキル、または炭素数3～30のアルコキシである。)

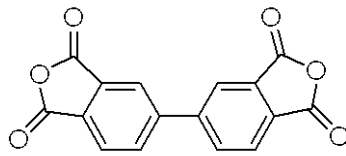
【請求項4】

テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(2)、式(5)～式(9)、式(14)、式(19)、式(23)、式(25)、式(35)～式(37)、式(39)、式(44)および式(49)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

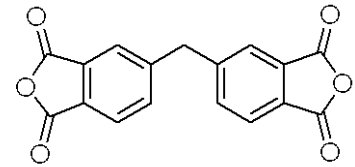
30



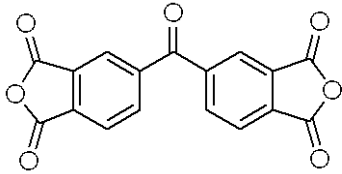
(1)



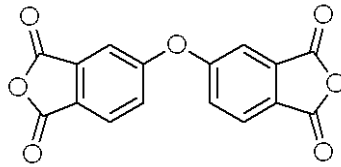
(2)



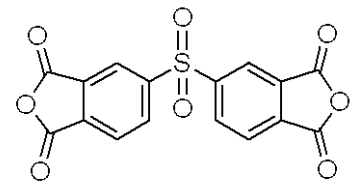
(5)



(6)

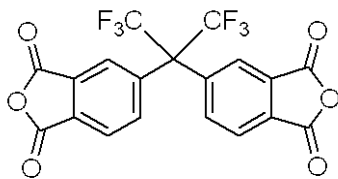


(7)

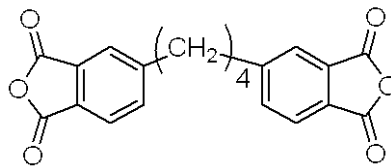


(8)

10

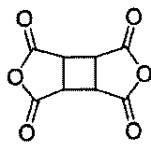


(9)

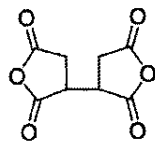


(14)

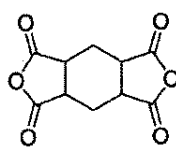
20



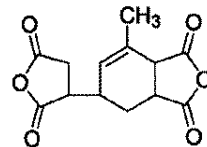
(19)



(23)

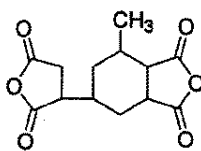


(25)

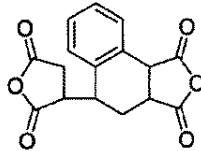


(35)

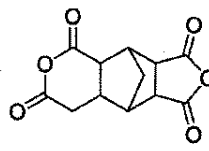
30



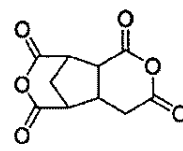
(36)



(37)

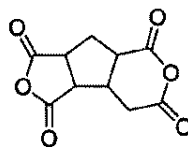


(39)



(44)

40

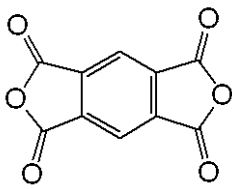


(49)

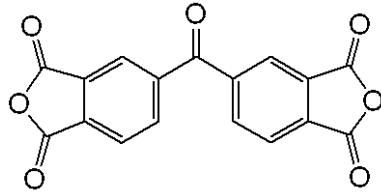
【請求項5】

テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(6)~式(9)、式(19)、式(23)および式(25)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、請求項1~3のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

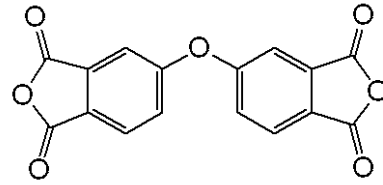
50



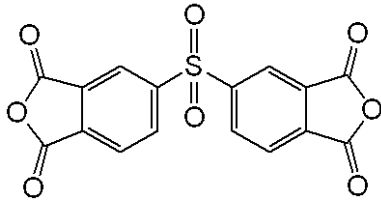
(1)



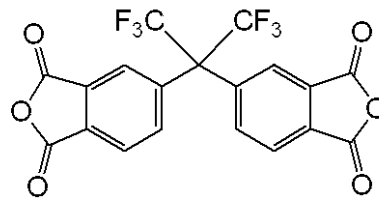
(6)



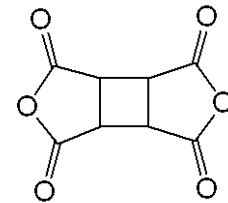
(7)



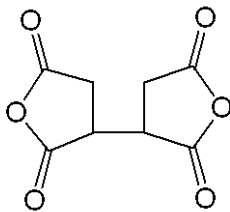
(8)



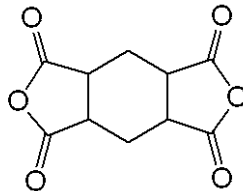
(9)



(19)



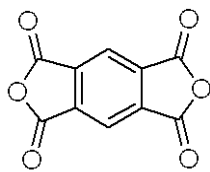
(23)



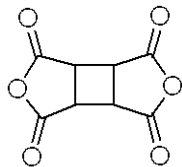
(25)

【請求項 6】

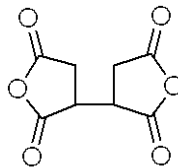
テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(19)および式(23)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向剤



(1)



(19)



(23)

【請求項 7】

ジアミン全量を基準として、式(a)で表されるジアミンの含有率が1～50モル%であり、その他のジアミンの含有率が50～99モル%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【請求項 8】

式(a)で表されるジアミンと非側鎖型ジアミンとの混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーおよび式(a)で表されるジアミンと側鎖型ジアミンとの混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを含有する、請求項1に記載の液晶配向剤

10

20

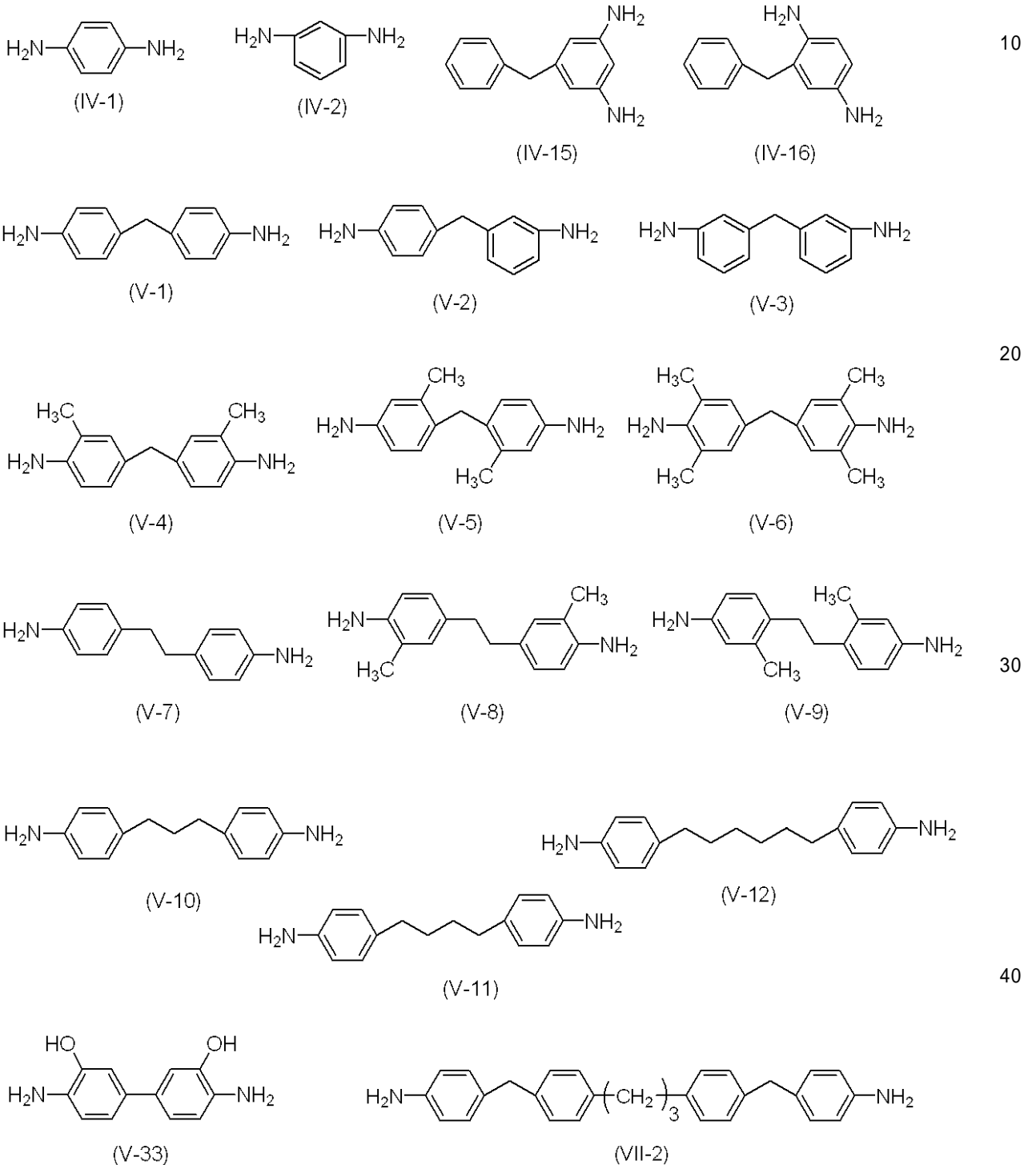
30

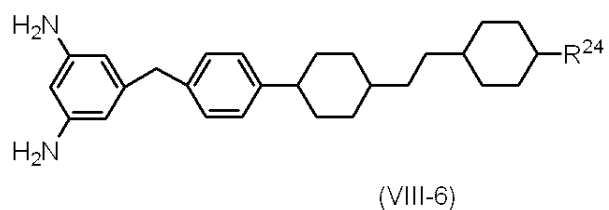
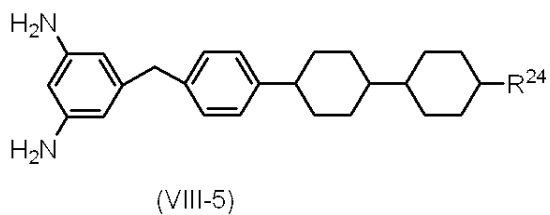
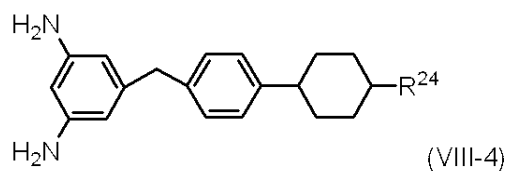
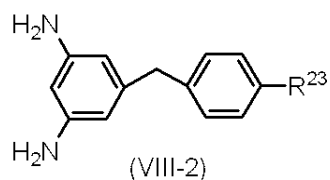
40

50

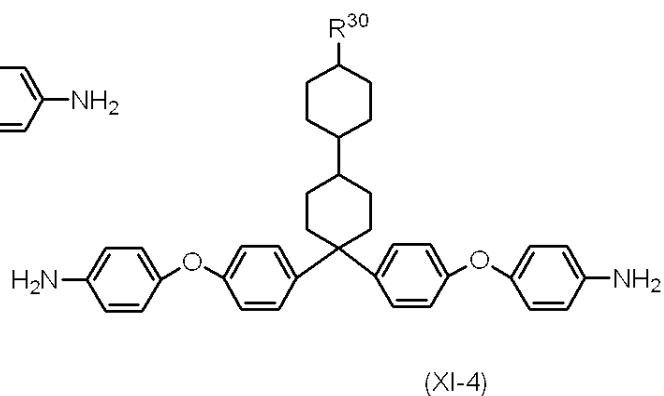
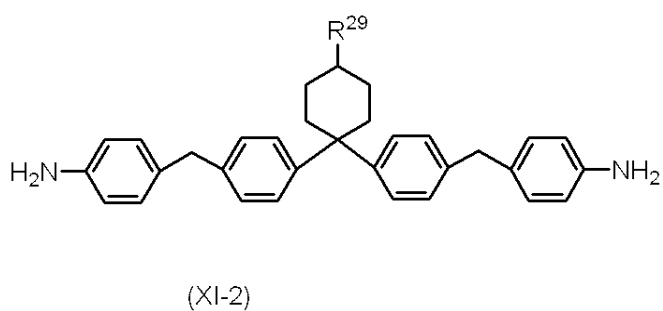
【請求項 9】

非側鎖型ジアミンが式 (IV-1)、式 (IV-2)、式 (IV-15)、式 (IV-16)、式 (V-1) ~ 式 (V-12)、式 (V-33) および式 (VII-2) で表される化合物から選ばれるジアミンであり、側鎖型ジアミンが式 (VIII-2)、式 (VIII-4)、式 (VIII-5)、式 (VIII-6)、式 (XI-2) および式 (XI-4) で表される化合物から選ばれるジアミンである、請求項 8 に記載の液晶配向剤。





10



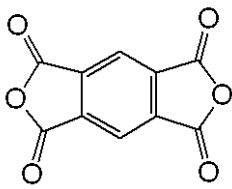
20

(ここに、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{29} および R^{30} は、独立して炭素数3～30のアルキル、または炭素数3～30のアルコキシである。)

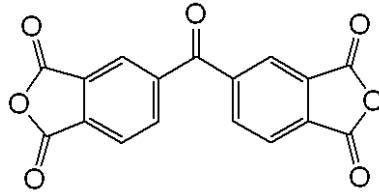
【請求項10】

テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(6)～式(9)、式(19)、式(23)および式(25)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、請求項8または9に記載の液晶配向剤。

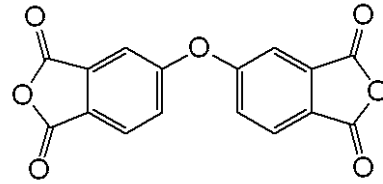
30



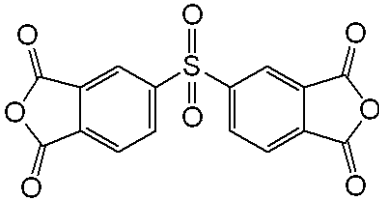
(1)



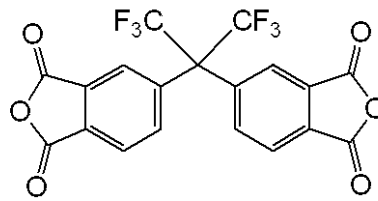
(6)



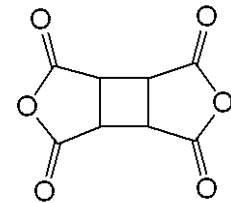
(7)



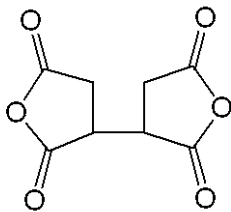
(8)



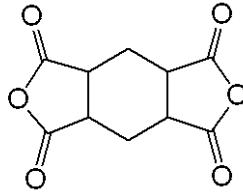
(9)



(19)



(23)



(25)

【請求項 1 1】

式 (a) で表されるジアミン以外のジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも 1 つのポリマーをさらに含有する、請求項 1 ~ 6 および 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤。

【請求項 1 2】

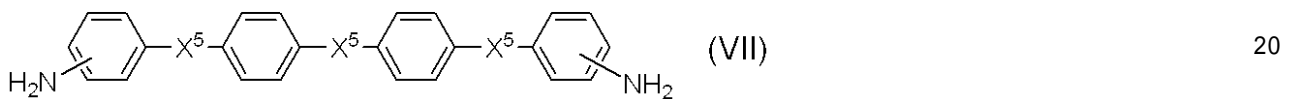
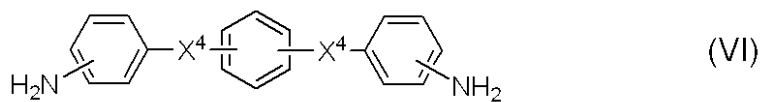
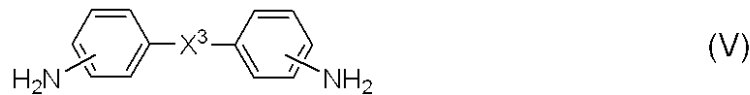
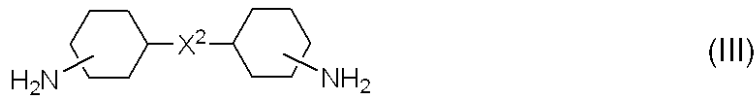
式 (a) で表されるジアミン以外のジアミンが式 (I) ~ 式 (VII) で表される非側鎖型ジアミンの群から選ばれる少なくとも 1 つ、炭素数 3 以上のアルキル、炭素数 3 以上のアルコキシ、炭素数 3 以上のアルコキシアルキル、ステロイド骨格を有する基、および置換基として炭素数 3 以上のアルキル、炭素数 3 以上のアルコキシもしくは炭素数 3 以上のアルコキシアルキルを末端の環に有する環含有基から選ばれる側鎖基を有する側鎖型ジアミンの少なくとも 1 つ、または非側鎖型ジアミンの少なくとも 1 つと側鎖型ジアミンの少なくとも 1 つの混合物である、請求項 1 1 に記載の液晶配向剤：

10

20

30

40



ここに、 X^1 は炭素数 2 ~ 12 の直鎖アルキレンであり； X^2 は炭素数 1 ~ 12 の直鎖アルキレンであり； X^3 、 X^4 および X^5 は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_t-\text{S}-$ または炭素数 1 ~ 12 の直鎖アルキレンであって、 t は 1 ~ 12 の整数であり、そして式 (VI) における X^4 および式 (VII) における X^5 はそれぞれ同一でも異なってもよく；シクロヘキサン環またはベンゼン環の任意の水素は、フッ素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、ベンジルまたはヒドロキシベンジルで置き換えられてもよい。

【請求項 13】

側鎖型ジアミンが式 (VIII) ~ 式 (XII) で表される化合物の群から選ばれるジアミンである、請求項 12 に記載の液晶配向剤。



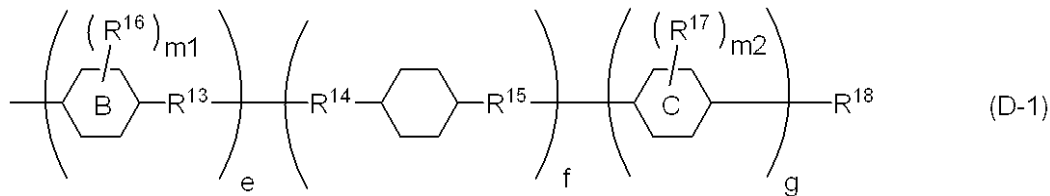
(ここに、 R^1 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであって、このアルキレンにおける任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}=\text{C}-$ で置き換えられてもよく； R^2 はステロイド骨格を有する基、炭素数 3 ~ 30 のアルキル、置換基として炭素数 3 ~ 30 のアルキルもしくは炭素数 3 ~ 30 のアルコキシを有するフェニル、または式 (D-1) で表される基であって、これらのアルキルおよびアルコキシにおける任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}=\text{C}-$ で置き換えられてもよく；

10

20

30

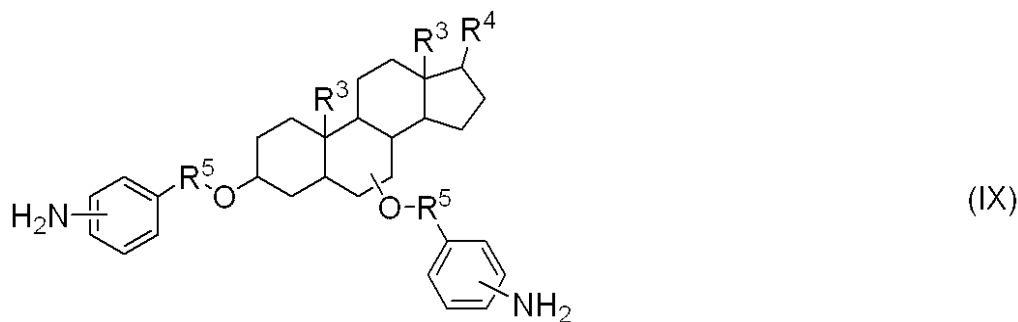
40



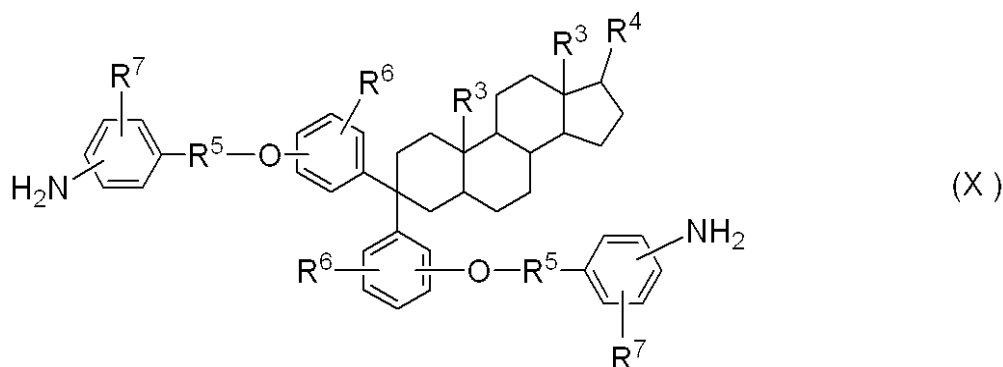
ここに、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン、炭素数 1 ~ 3 のオキシアルキレン、または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンオキシであり；環 B および環 C は独立して 1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり； R^{16} および R^{17} は独立してフッ素またはメチルであって、 $m1$ および $m2$ は独立して 0、1 または 2 であり； e 、 f および g は独立して 0 ~ 3 の整数であって、これらの合計は 1 以上であり； R^{18} は炭素数 3 ~ 30 のアルキル、炭素数 3 ~ 30 のアルコキシ、または炭素数 3 ~ 30 のアルコキシアルキルであり、これらのアルキル、アルコキシおよびアルコキシアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ はジフルオロメチレンまたは式 (D-2) で表される基で置き換えられてもよく；



ここに、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキルまたはフェニルであり、そして n は 1 ~ 100 の整数である。)



(ここに、 R^3 は独立して水素またはメチルであり； R^4 は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、または炭素数 2 ~ 30 のアルケニルであり；そして、 R^5 は独立して単結合、 $-\text{CO}-$ または $-\text{CH}_2-$ である。)



(ここに、 R^3 は独立して水素またはメチルであり； R^4 は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、または炭素数 2 ~ 30 のアルケニルであり； R^5 は独立して単結合、 $-\text{CO}-$ また

10

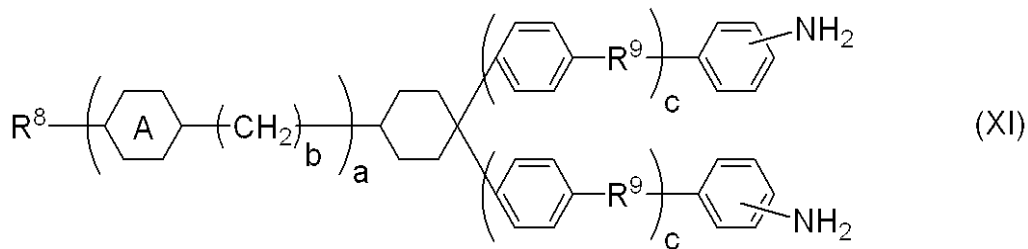
20

30

40

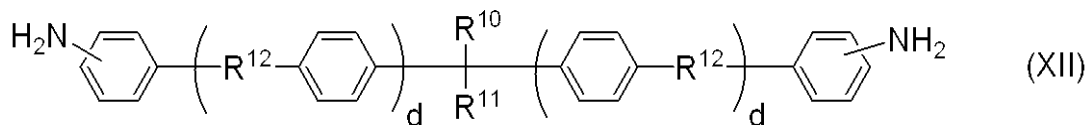
50

は -CH₂- であり；そして、R⁶ および R⁷ は独立して水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、またはフェニルである。)



10

(ここに、R⁸ は炭素数 3 ~ 30 のアルキルであって、このアルキルの任意の -CH₂- は -O-、-CH=CH- または -C=C- で置き換えられてもよく；R⁹ は独立して -O- または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；環 A は 1,4-フェニレンまたは 1,4-シクロヘキシレンであり；a は 0 または 1 であり；b は 0、1 または 2 であり；そして、c は独立して 0 または 1 である。)



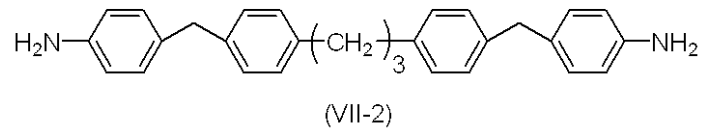
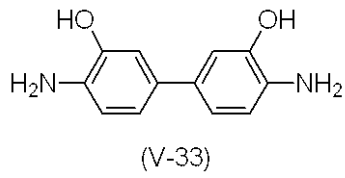
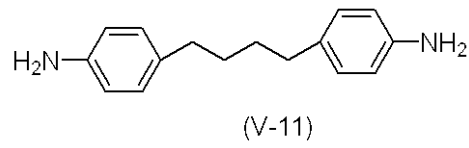
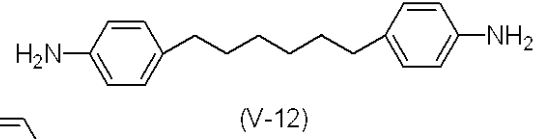
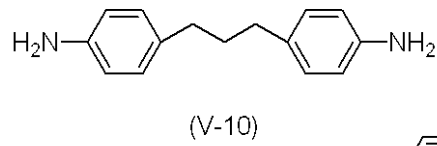
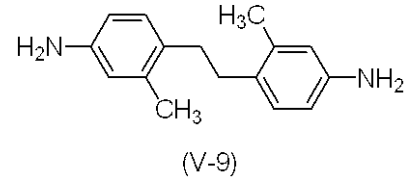
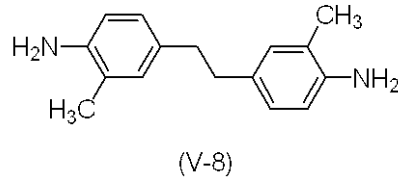
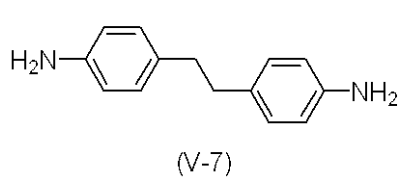
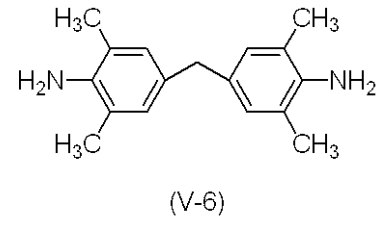
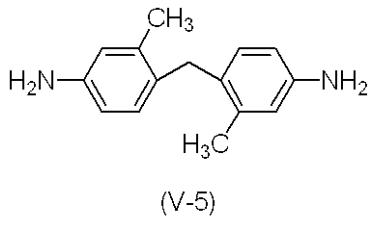
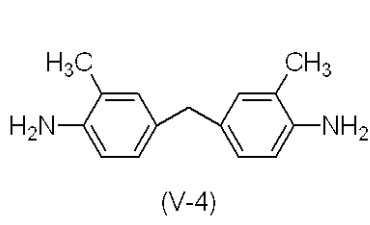
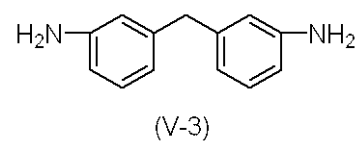
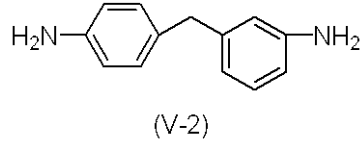
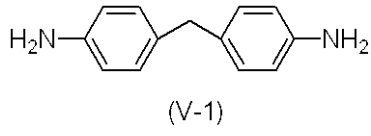
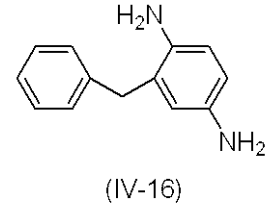
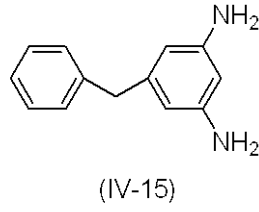
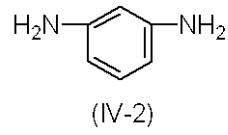
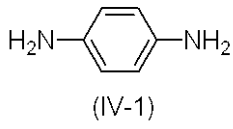
20

(ここに、R¹⁰ は炭素数 3 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 30 のフッ素化アルキルであり；R¹¹ は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 30 のフッ素化アルキルであり；R¹² は独立して -O- または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；そして、d は独立して 0 または 1 である。)

【請求項 14】

非側鎖型ジアミンが式 (IV-1)、式 (IV-2)、式 (IV-15)、式 (IV-16)、式 (V-1) ~ 式 (V-12)、式 (V-33) および式 (VII-2) で表される化合物から選ばれるジアミンであり、側鎖型ジアミンが式 (VIII-2)、式 (VIII-4)、式 (VIII-5)、式 (VIII-6)、式 (XI-2) および式 (XI-4) で表される化合物から選ばれるジアミンである、請求項 12 に記載の液晶配向剤。

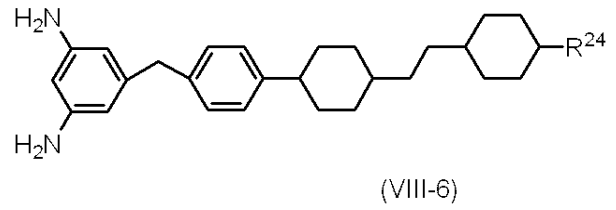
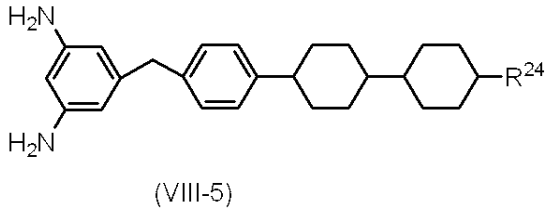
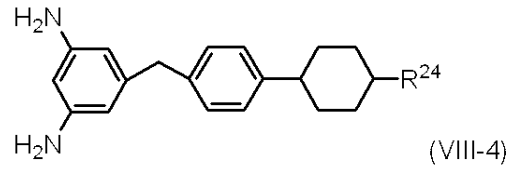
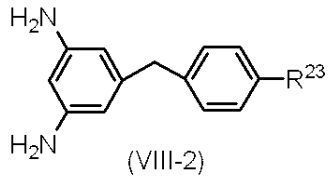
30



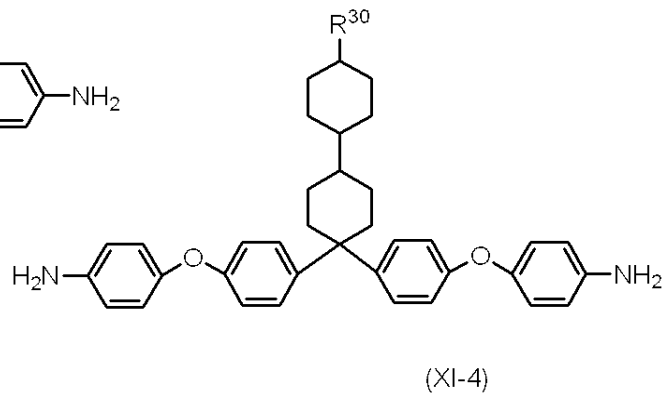
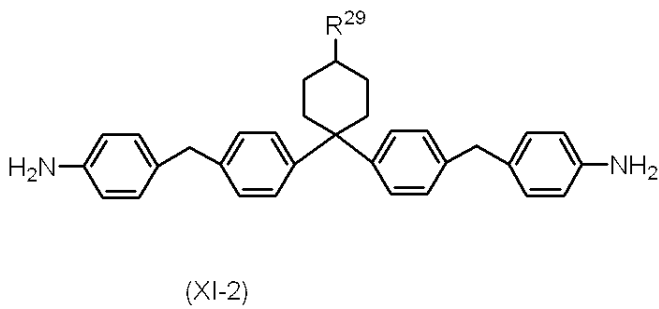
10

20

30



10



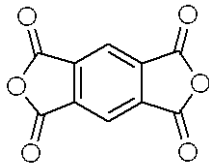
20

(ここに、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{29} および R^{30} は、独立して炭素数3～30のアルキル、または炭素数3～30のアルコキシである。)

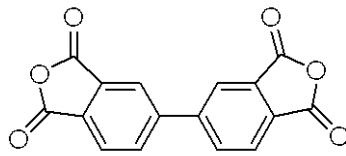
【請求項15】

テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(2)、式(5)～式(9)、式(14)、式(19)、式(23)、式(25)、式(35)～式(37)、式(39)、式(44)および式(49)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、請求項12～14のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

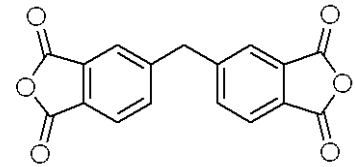
30



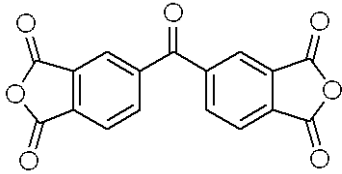
(1)



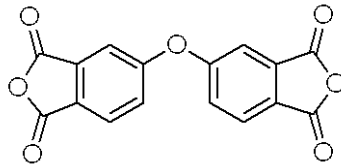
(2)



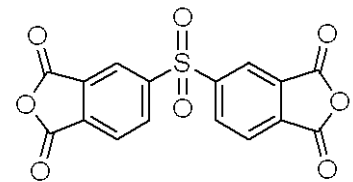
(5)



(6)

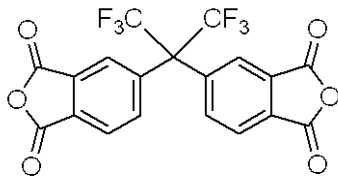


(7)

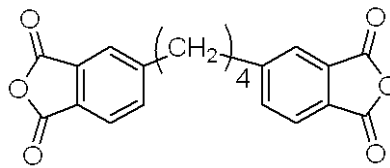


(8)

10

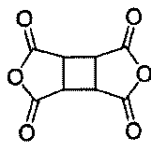


(9)

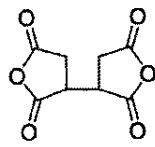


(14)

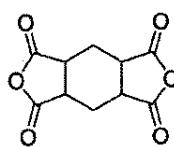
20



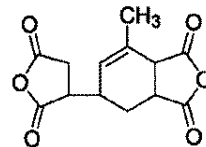
(19)



(23)

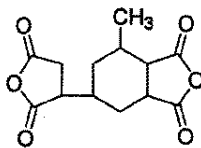


(25)

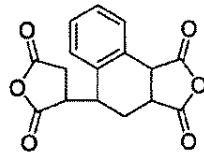


(35)

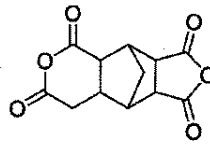
30



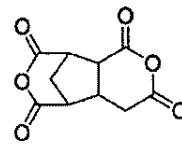
(36)



(37)

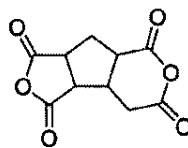


(39)



(44)

40

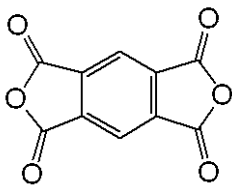


(49)

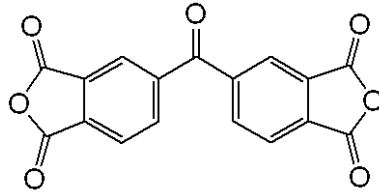
【請求項16】

テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(6)~式(9)、式(19)、式(23)および式(25)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、請求項12~14のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

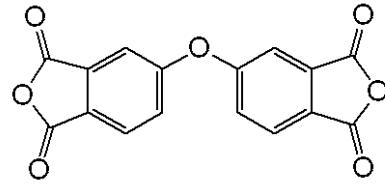
50



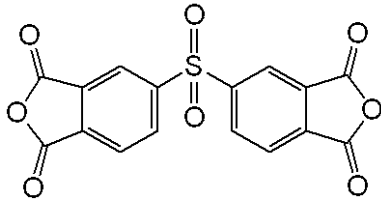
(1)



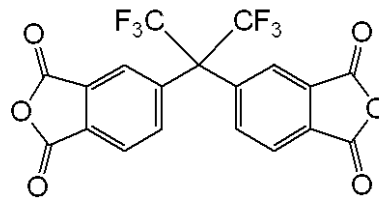
(6)



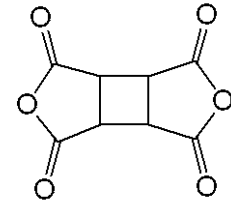
(7)



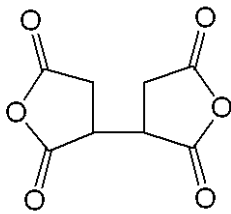
(8)



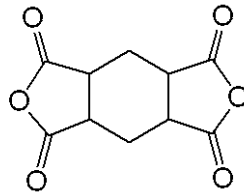
(9)



(19)



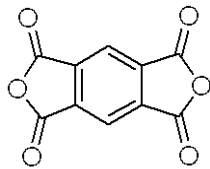
(23)



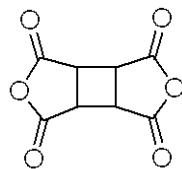
(25)

【請求項 17】

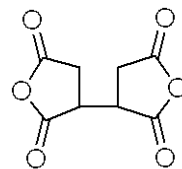
テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(19)および式(23)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、請求項12～14のいずれか1項に記載の液晶配向剤。



(1)



(19)



(23)

【請求項 18】

少なくとも2つのオキシラニル基を有する化合物をさらに含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【請求項 19】

少なくとも2つのオキシラニル基を有する化合物をさらに含有する、請求項8～10のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【請求項 20】

少なくとも2つのオキシラニル基を有する化合物をさらに含有する、請求項11～17のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【請求項 21】

10

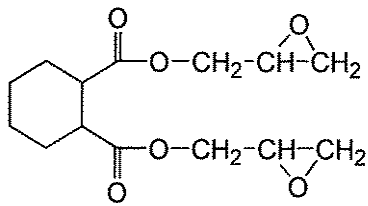
20

30

40

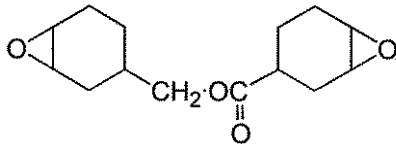
50

少なくとも2つのオキシラニル基を有する化合物が式(E1)~式(E5)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、請求項18~20のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

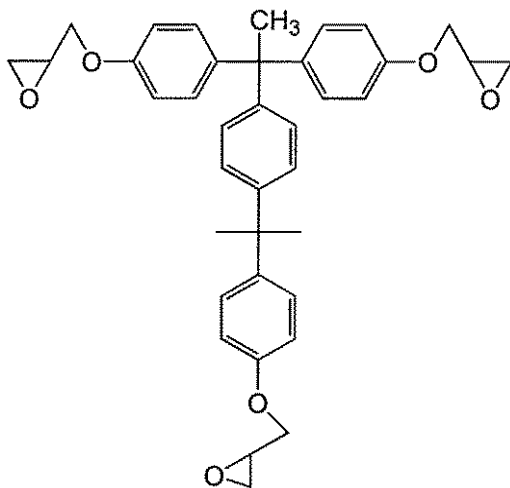


(E1)

10

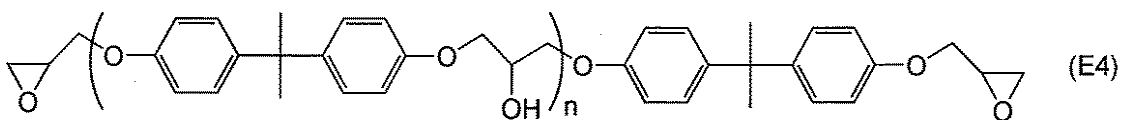


(E2)



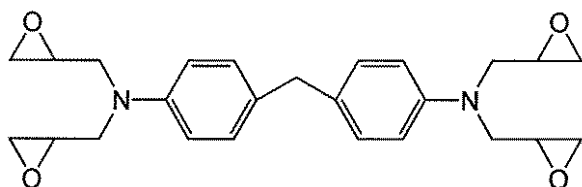
(E3)

20



(E4)

30



(E5)

40

(ここに、nは0~10の整数である。)

【請求項22】

少なくとも2つのオキシラニル基を有する化合物の割合がポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーの総量に対する重量比で0.001~0.40である、請求項18~21のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【請求項23】

請求項1~22のいずれか1項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜。

【請求項24】

50

一对の基板と、これらの基板に挟持された液晶層と、この液晶層に電圧を印加する電極とを有し、前記基板の液晶層に接する面に請求項 2 3 に記載の液晶配向膜が形成されている液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主として、3, 5 - ジアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾールと特定のジアミンとからなるジアミン混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させることによって得られるポリアミック酸またはその誘導体を含む液晶配向剤に関する。

【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、最近ではテレビ用の表示素子としても大いに用いられている。更に、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。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り、90度ツイストしたTN (Twisted Nematic) 型液晶表示素子、通常180度以上ツイストしたSTN (Super Twisted Nematic) 型液晶表示素子、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。

【0003】

しかしながら、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、および中間調での輝度反転を生じるといった欠点を有している。近年、この視野角の問題については、光学補償フィルムを用いたTN型液晶表示素子、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、または横電界方式のIPS (In-Plane Switching) 型液晶表示素子等の技術により改良され、この改良された技術が実用化されている(例えば、特許文献1~3参照。)。

【0004】

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、液晶表示素子に使用される構成部材の改良によっても達成されている。液晶表示素子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、液晶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。

【0005】

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、電圧保持率および残留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来すことがある。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べき像が残ってしまう、いわゆる「残像」が発生することがある。

【0006】

また、その他の液晶表示素子の性能を表す指標の一つとして液晶表示素子中の不純物イオン量の発生が挙げられる。この不純物イオン量はイオン密度として一般的に呼ばれており(非特許文献1)、株式会社東洋テクニカ性の液晶評価装置等を使用して測定、定量化できる。このイオン密度の数値が大きいと、電圧をOFFにしたにもかかわらず画素と画素の境界部分において残像が発生することがしばしば報告されている。

【0007】

【特許文献1】特公昭63-21907号公報

【特許文献2】特開平6-160878号公報

【特許文献3】特開平9-15650号公報

【非特許文献1】液晶 第6巻 第4号 P44~P53 .

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、高電圧保持率、低イオン密度、低残留DCを有する液晶配向膜を提供することであり、この液晶配向膜を形成することができる液晶配向剤を提供することであり、そして焼き付きの起こりにくい液晶表示素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

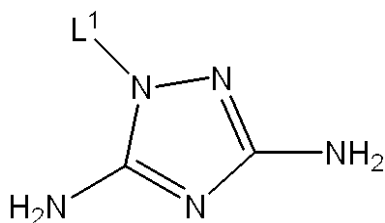
本発明者らは、前記課題を解決するべく鋭意研究を行い、ポリマー原料であるジアミンとして、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール誘導体と特定のジアミンとからなるジアミン混合物を用いることにより、得られるポリマーからなる液晶配向膜が、液晶表示素子に用いたときに電圧保持率が高く、イオン密度が小さくなり、低残留DCとなることを見出した。特許文献4に、アミノ基以外に窒素を含むジアミンを原料とするポリアミック酸を用いた配向膜が開示されていて、このジアミンに3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールが含まれているが、この公報にはこのアミノ基以外に窒素を含むジアミンと他のジアミンを組み合わせて用いた具体例は開示されておらず、その効果も、STN、NTN液晶表示体において部分的に透過率が異なる、いわゆるクロストークの改善のみしか示されていない。

【特許文献4】特開平5-249473号公報

【0010】

本発明は次の[1]項で示される。

[1] 式(a)で表されるジアミンとその他のジアミンとの混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを含有する組成物であって、その他のジアミンが式(I)~式(VII)で表される非側鎖型ジアミンの群から選ばれる少なくとも1つ、炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のアルコキシ、炭素数3以上のアルコキシアルキル、ステロイド骨格を有する基、および置換基として炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のアルコキシもしくは炭素数3以上のアルコキシアルキルを末端の環に有する環含有基から選ばれる側鎖基を有する側鎖型ジアミンの少なくとも1つ、または非側鎖型ジアミンの少なくとも1つと側鎖型ジアミンの少なくとも1つの混合物である液晶配向剤：

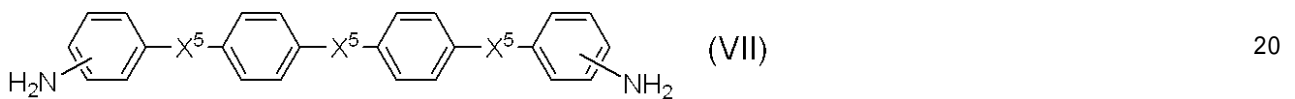
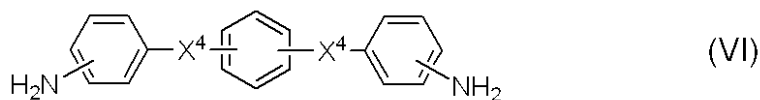
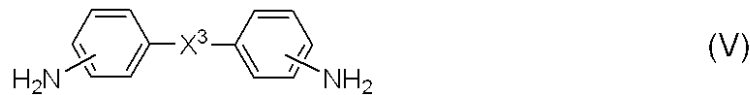
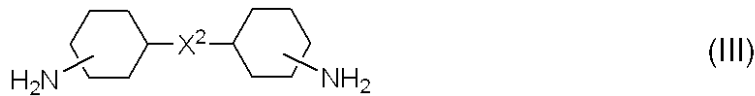


(a)

10

20

30



ここに、 L^1 は水素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、フェニルまたはベンジルであり； X^1 は炭素数 2 ~ 12 の直鎖アルキレンであり； X^2 は炭素数 1 ~ 12 の直鎖アルキレンであり； X^3 、 X^4 および X^5 は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_t-\text{S}-$ または炭素数 1 ~ 12 の直鎖アルキレンであって、 t は 1 ~ 12 の整数であり、そして式 (VI) における X^4 および式 (VII) における X^5 はそれぞれ同一でも異なってもよく；シクロヘキサン環またはベンゼン環の任意の水素は、フッ素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、ベンジルまたはヒドロキシベンジルで置き換えられてもよい。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、高い電圧保持率および低いイオン密度を有し、残留 DC の低減された（焼き付きの起こりにくい）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】

【0012】

まず最初に、本発明で用いる用語について説明する。

「液晶配向剤」は液晶配向膜を形成させるために用いる組成物を意味する。式 (a) で表される化合物を化合物 (a) と称することがある。他の式で表される化合物についても同様である。その他のジアミンは化合物 (a) 以外のジアミンを意味する。側鎖型ジアミンおよび非側鎖型ジアミンについては、本発明で用いるその他のジアミンに関する説明の最初にこれらの用語の定義を述べる。化学構造式を説明する際に用いる用語「任意の」は、位置だけでなく個数についても任意であることを意味する。そして、例えば、「任意の A は B、C または D で置き換えられてもよい」という表現は、任意の A が B で置き換えられる場合、任意の A が C で置き換えられる場合および任意の A が D で置き換えられる場合に加えて、複数の A が B ~ D の少なくとも 2 つで置き換えられる場合をも含むことを意味する。但し、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい場合には、連続する複数の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられることは含まれない。環を構成する原子と明確に結合していない置換基は、その結合位置を化学的に許容される範囲内で自由に決定できる置換基である。文字、例えば A を六角形で囲った記号は環 A を意味する。

10

20

30

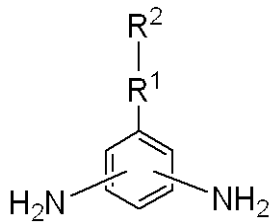
40

50

【 0 0 1 3 】

本発明は前記の [1] 項と次に示す [2] ~ [2 4] 項で構成される。

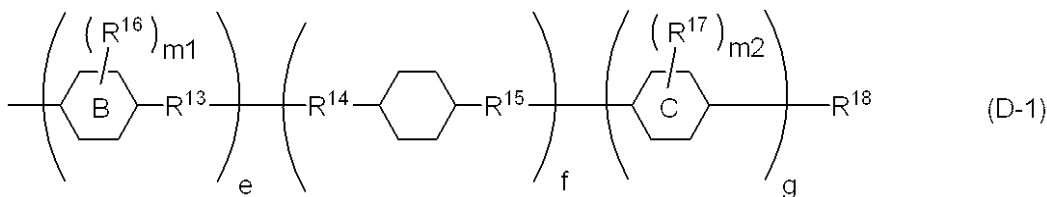
[2] 側鎖型ジアミンが式 (VIII) ~ 式 (XII) で表される化合物の群から選ばれるジアミンである、 [1] 項に記載の液晶配向剤。



(VIII)

10

(ここに、 R^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CF_2O-$ 、または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであって、このアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよく； R^2 はステロイド骨格を有する基、炭素数 3 ~ 30 のアルキル、置換基として炭素数 3 ~ 30 のアルキルもしくは炭素数 3 ~ 30 のアルコキシを有するフェニル、または式 (D-1) で表される基であって、これらのアルキルおよびアルコキシにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよく；

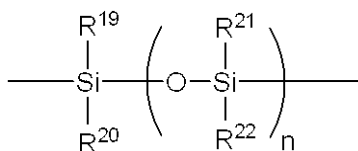


(D-1)

20

ここに、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン、炭素数 1 ~ 3 のオキシアルキレン、または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンオキシであり；環 B および環 C は独立して 1, 4-フェニレンまたは 1, 4-シクロヘキシレンであり； R^{16} および R^{17} は独立してフッ素またはメチルであって、 m_1 および m_2 は独立して 0、1 または 2 であり； e 、 f および g は独立して 0 ~ 3 の整数であって、これらの合計は 1 以上であり； R^{18} は炭素数 3 ~ 30 のアルキル、炭素数 3 ~ 30 のアルコキシ、または炭素数 3 ~ 30 のアルコキシアルキルであり、これらのアルキル、アルコキシおよびアルコキシアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ はジフルオロメチレンまたは式 (D-2) で表される基で置き換えられてもよく；

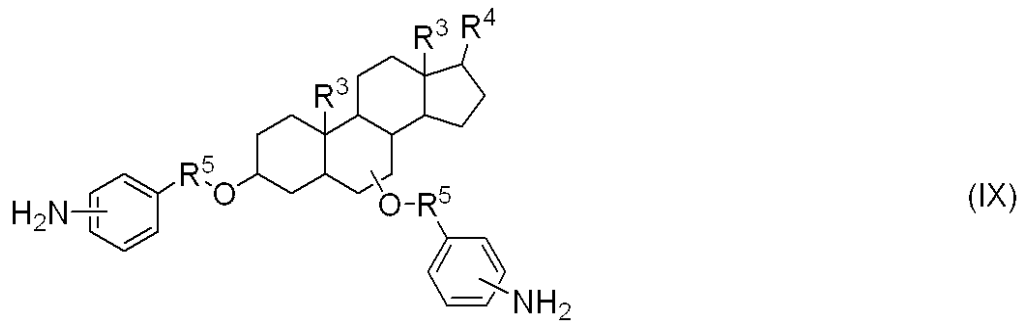
30



(D-2)

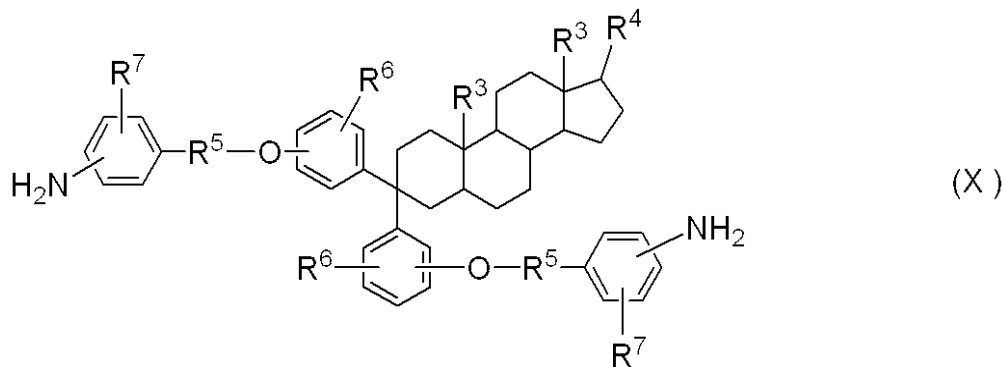
40

ここに、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキルまたはフェニルであり、そして n は 1 ~ 100 の整数である。)



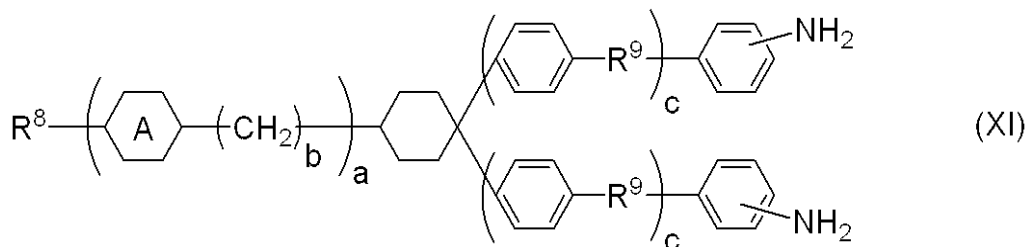
(ここに、 R^3 は独立して水素またはメチルであり； R^4 は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、または炭素数 2 ~ 30 のアルケニルであり；そして、 R^5 は独立して単結合、 $-CO-$ または $-CH_2-$ である。)

10



(ここに、 R^3 は独立して水素またはメチルであり； R^4 は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、または炭素数 2 ~ 30 のアルケニルであり； R^5 は独立して単結合、 $-CO-$ または $-CH_2-$ であり；そして、 R^6 および R^7 は独立して水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、またはフェニルである。)

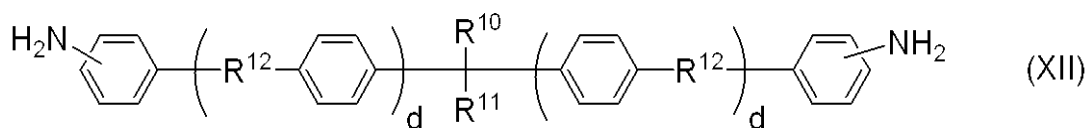
20



(ここに、 R^8 は炭素数 3 ~ 30 のアルキルであって、このアルキルの任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ で置き換えられてもよく； R^9 は独立して $-O-$ または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；環 A は 1, 4-フェニレンまたは 1, 4-シクロヘキシレンであり；a は 0 または 1 であり；b は 0、1 または 2 であり；そして、c は独立して 0 または 1 である。)

30

40

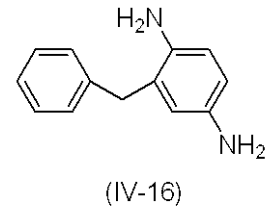
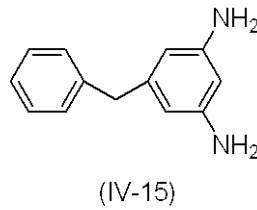
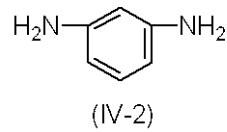
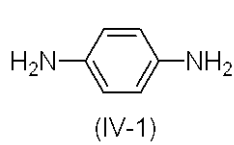


(ここに、 R^{10} は炭素数 3 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 30 のフッ素化アルキルであり； R^{11} は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 30 のフッ素化アルキルであり； R^{12} は独立して $-O-$ または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；そして、d は独立して 0 または 1 である。)

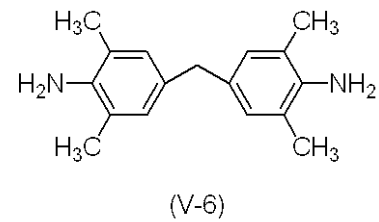
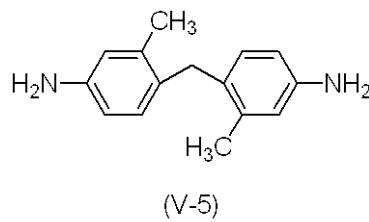
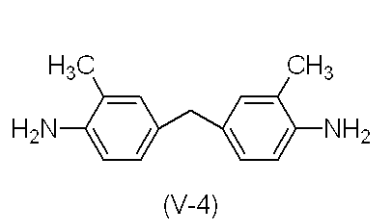
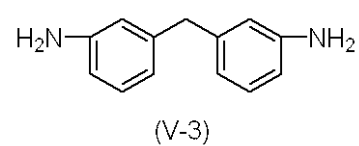
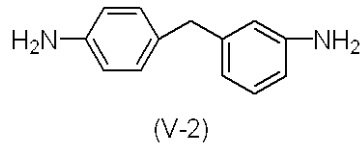
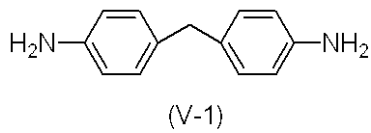
【0014】

50

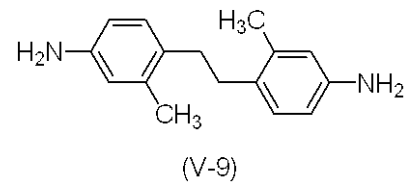
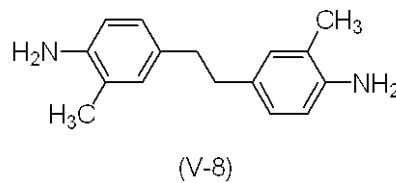
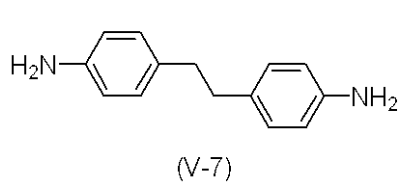
[3] 非側鎖型ジアミンが式(IV-1)、式(IV-2)、式(IV-15)、式(IV-16)、式(V-1)~式(V-12)、式(V-33)および式(VII-2)で表される化合物から選ばれるジアミンであり、側鎖型ジアミンが式(VIII-2)、式(VIII-4)、式(VIII-5)、式(VIII-6)、式(XI-2)および式(XI-4)で表される化合物から選ばれるジアミンである、[1] 項に記載の液晶配向剤。



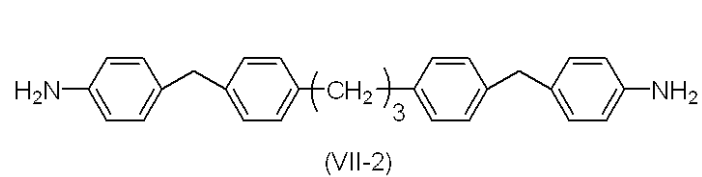
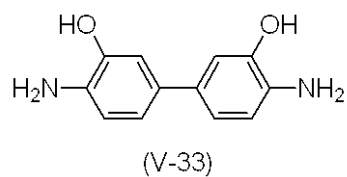
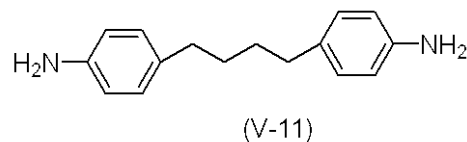
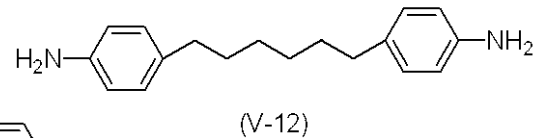
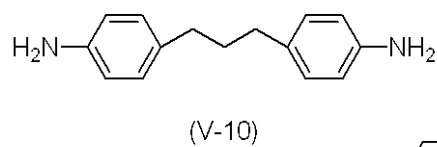
10



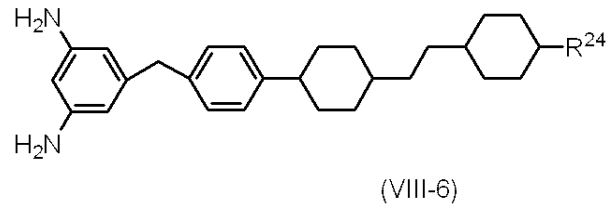
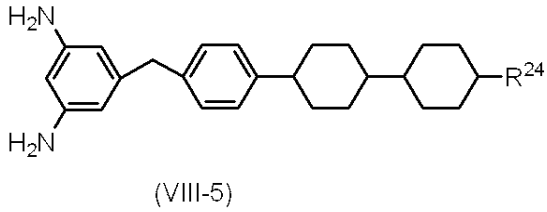
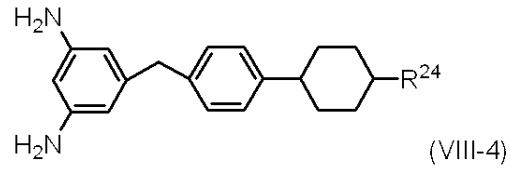
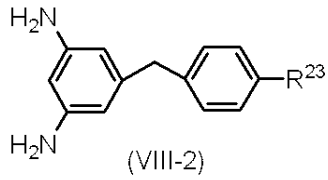
20



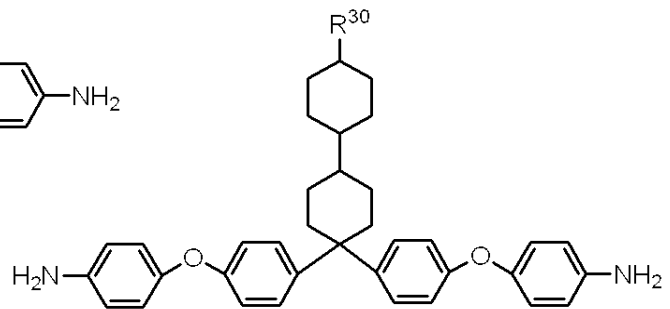
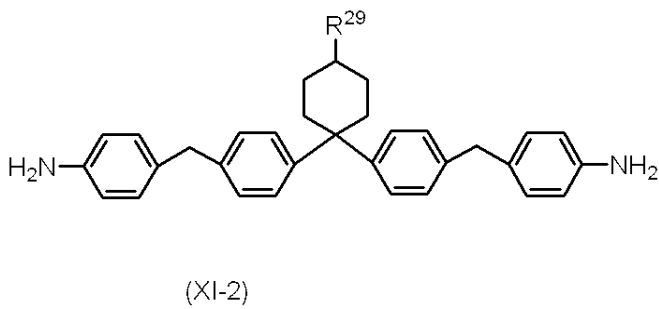
30



40



10



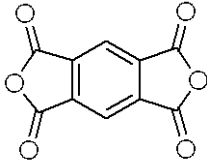
20

(ここに、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{29} および R^{30} は、独立して炭素数3～30のアルキル、または炭素数3～30のアルコキシである。)

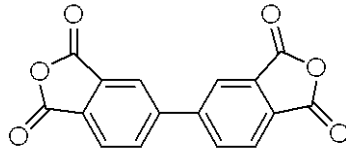
【0015】

[4] テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(2)、式(5)～式(9)、式(14)、式(19)、式(23)、式(25)、式(35)～式(37)、式(39)、式(44)および式(49)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、[1]～[3]のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

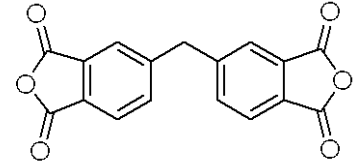
30



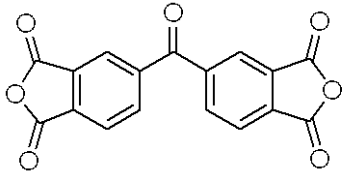
(1)



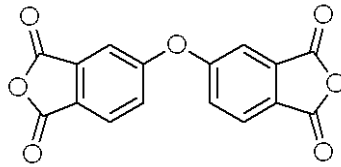
(2)



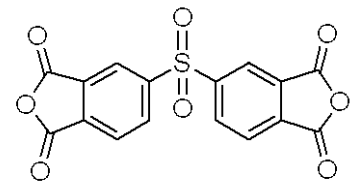
(5)



(6)

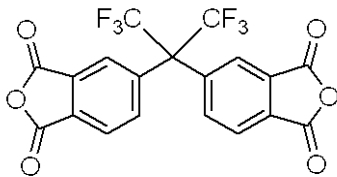


(7)

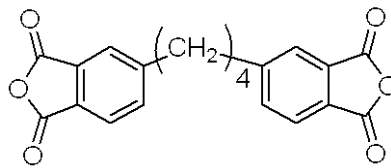


(8)

10

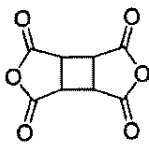


(9)

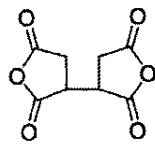


(14)

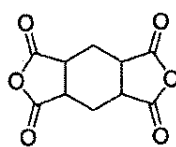
20



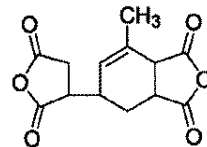
(19)



(23)

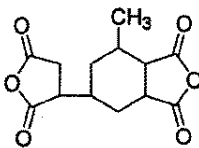


(25)

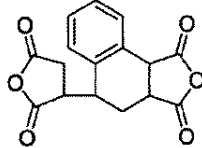


(35)

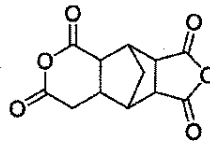
30



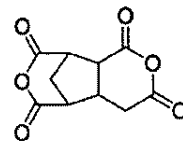
(36)



(37)

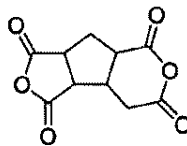


(39)



(44)

40

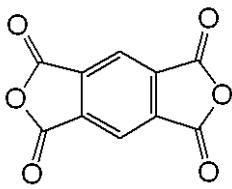


(49)

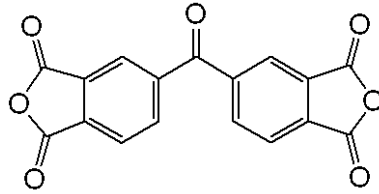
【 0 0 1 6 】

[5] テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(6)~式(9)、式(19)、式(23)および式(25)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、[1] ~ [3] のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

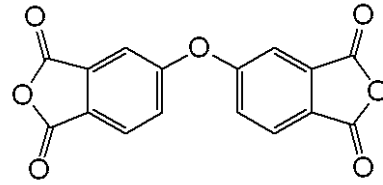
50



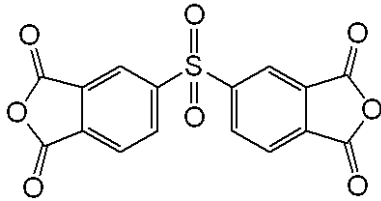
(1)



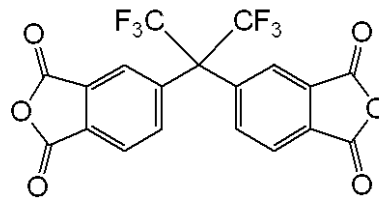
(6)



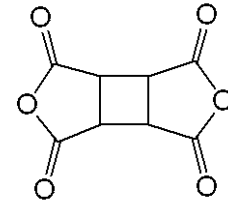
(7)



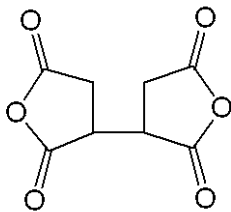
(8)



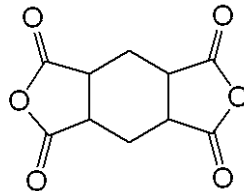
(9)



(19)



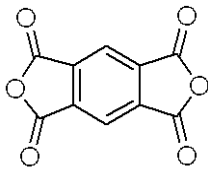
(23)



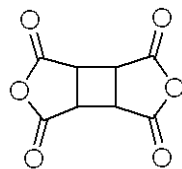
(25)

【 0 0 1 7 】

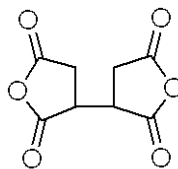
[6] テトラカルボン酸二無水物が式 (1)、式 (1 9) および式 (2 3) で表される化合物から選択される少なくとも1つである、[1] ~ [3] のいずれか1項に記載の液晶配向剤。



(1)



(19)



(23)

【 0 0 1 8 】

[7] ジアミン全量を基準として、式 (a) で表されるジアミンの含有率が 1 ~ 5 0 モル%であり、その他のジアミンの含有率が 5 0 ~ 9 9 モル%である、[1] ~ [6] のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【 0 0 1 9 】

[8] 式 (a) で表されるジアミンと非側鎖型ジアミンとの混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーおよび式 (a) で表されるジアミンと側鎖型ジアミンとの混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを含有する、[1] 項に記載の液晶

10

20

30

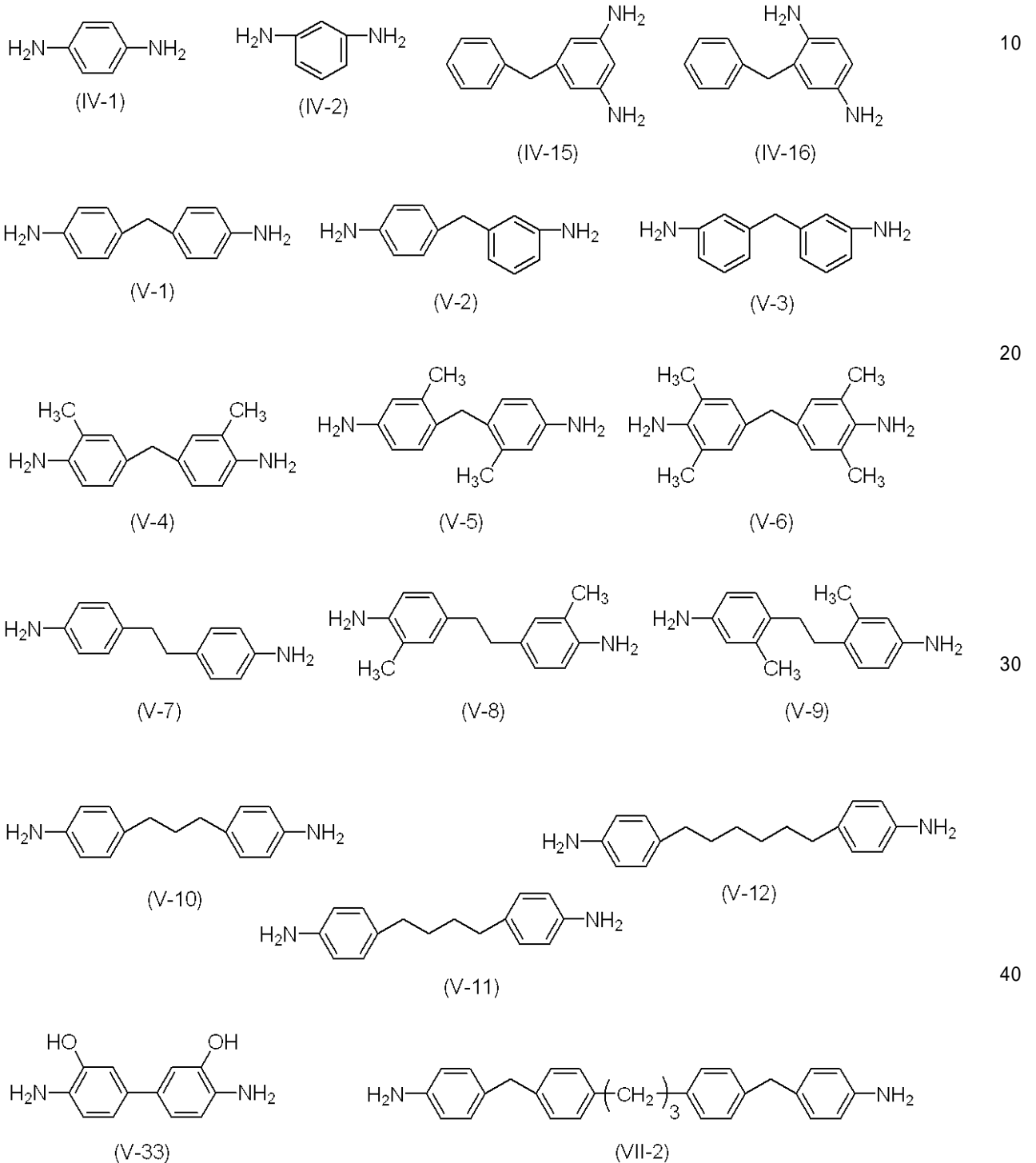
40

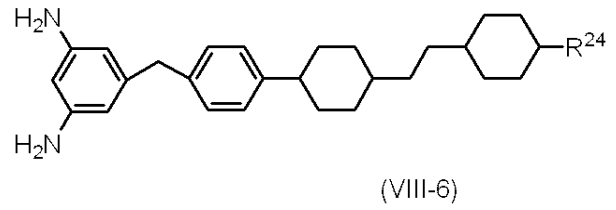
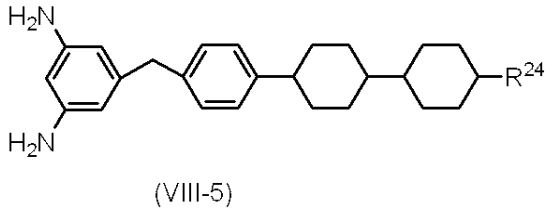
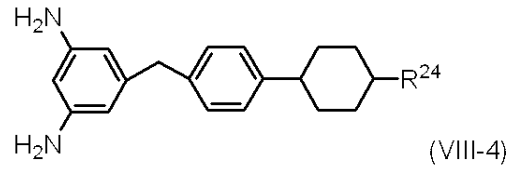
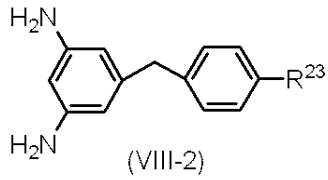
50

配向剤。

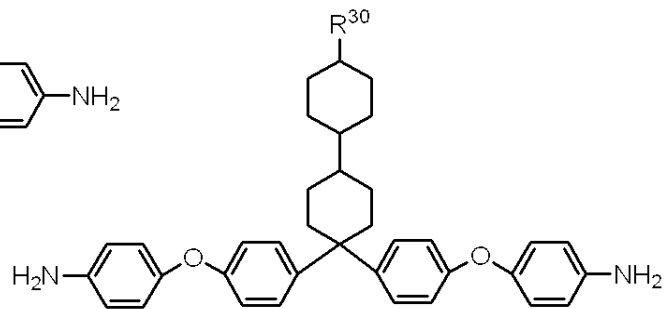
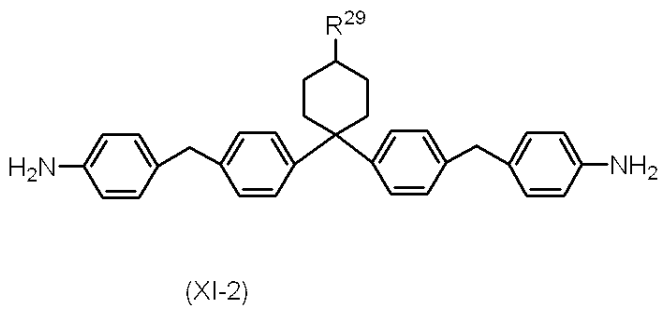
【 0 0 2 0 】

[9] 非側鎖型ジアミンが式 (IV - 1)、式 (IV - 2)、式 (IV - 15)、式 (IV - 16)、式 (V - 1) ~ 式 (V - 12)、式 (V - 33) および式 (VII - 2) で表される化合物から選ばれるジアミンであり、側鎖型ジアミンが式 (VIII - 2)、式 (VIII - 4)、式 (VIII - 5)、式 (VIII - 6)、式 (XI - 2) および式 (XI - 4) で表される化合物から選ばれるジアミンである、[8] 項に記載の液晶配向剤。





10



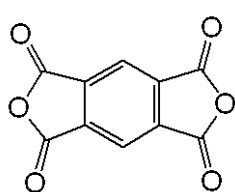
20

(ここに、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{29} および R^{30} は、独立して炭素数3～30のアルキル、または炭素数3～30のアルコキシである。)

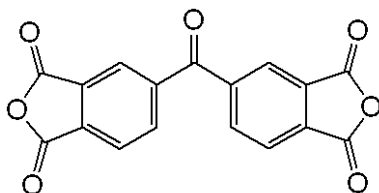
【0021】

[10] テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(6)～式(9)、式(19)、式(23)および式(25)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、[8]項または[9]項に記載の液晶配向剤。

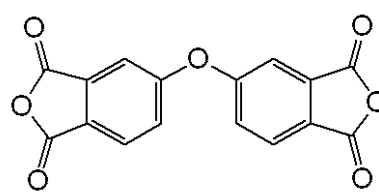
30



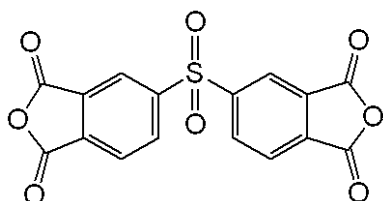
(1)



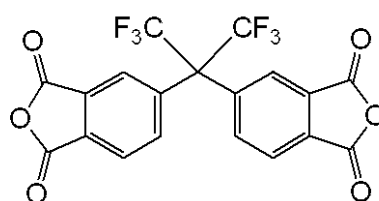
(6)



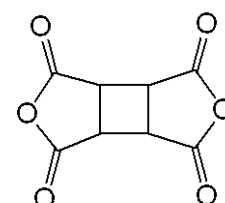
(7)



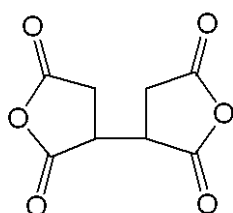
(8)



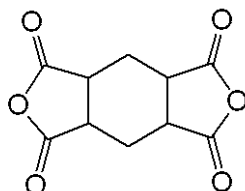
(9)



(19)



(23)



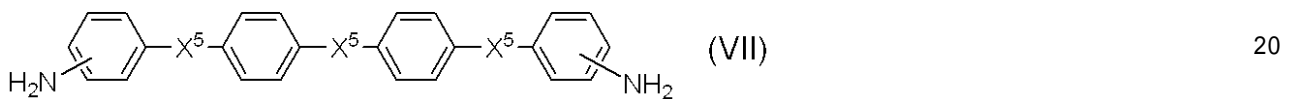
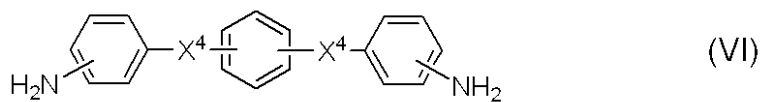
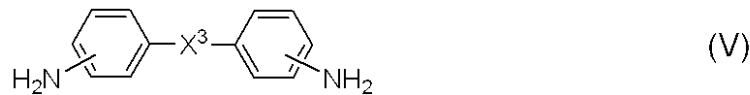
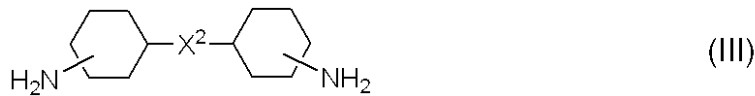
(25)

【 0 0 2 2 】

[1 1] 式 (a) で表されるジアミン以外のジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーをさらに含有する、[1] ~ [6] および [8] ~ [1 0] のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【 0 0 2 3 】

[1 2] 式 (a) で表されるジアミン以外のジアミンが式 (I) ~ 式 (VII) で表される非側鎖型ジアミンの群から選ばれる少なくとも1つ、炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のアルコキシ、炭素数3以上のアルコキシアルキル、ステロイド骨格を有する基、および置換基として炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のアルコキシもしくは炭素数3以上のアルコキシアルキルを末端の環に有する環含有基から選ばれる側鎖基を有する側鎖型ジアミンの少なくとも1つ、または非側鎖型ジアミンの少なくとも1つと側鎖型ジアミンの少なくとも1つの混合物である、[1 1] 項に記載の液晶配向剤：



ここに、 X^1 は炭素数 2 ~ 12 の直鎖アルキレンであり； X^2 は炭素数 1 ~ 12 の直鎖アルキレンであり； X^3 、 X^4 および X^5 は独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_t-\text{S}-$ または炭素数 1 ~ 12 の直鎖アルキレンであって、 t は 1 ~ 12 の整数であり、そして式 (VI) における X^4 および式 (VII) における X^5 はそれぞれ同一でも異なってもよく；シクロヘキサン環またはベンゼン環の任意の水素は、フッ素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、ベンジルまたはヒドロキシベンジルで置き換えられてもよい。

【 0 0 2 4 】

[1 3] 側鎖型ジアミンが式 (VIII) ~ 式 (XII) で表される化合物の群から選ばれるジアミンである、[1 2] 項に記載の液晶配向剤。



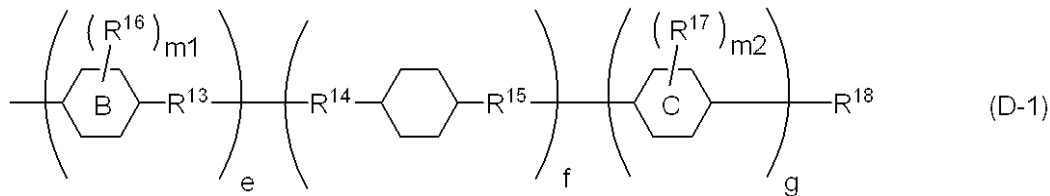
(ここに、 R^1 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであって、このアルキレンにおける任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}-\text{C}-$ で置き換えられてもよく； R^2 はステロイド骨格を有する基、炭素数 3 ~ 30 のアルキル、置換基として炭素数 3 ~ 30 のアルキルもしくは炭素数 3 ~ 30 のアルコキシを有するフェニル、または式 (D-1) で表される基であって、これらのアルキルおよびアルコキシにおける任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}-\text{C}-$ で置き換えられてもよく；

10

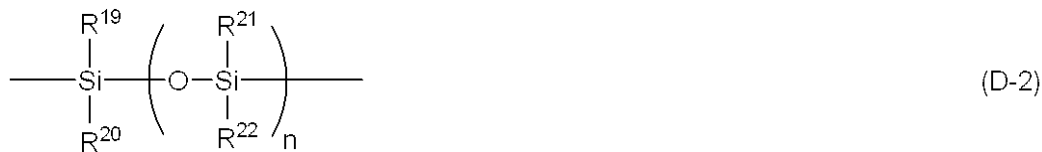
20

30

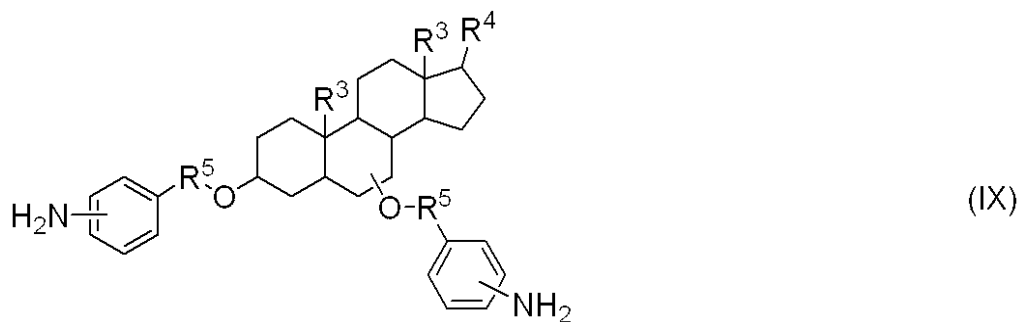
40



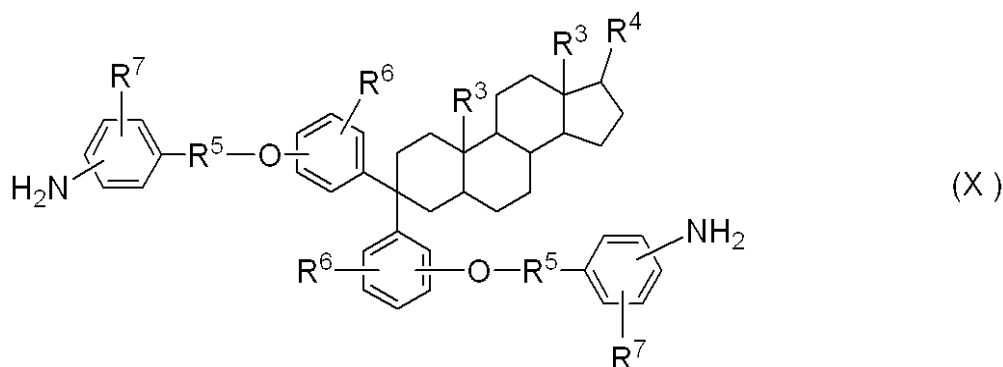
ここに、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン、炭素数 1 ~ 3 のオキシアルキレン、または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンオキシであり；環 B および環 C は独立して 1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり； R^{16} および R^{17} は独立してフッ素またはメチルであって、 m_1 および m_2 は独立して 0、1 または 2 であり； e 、 f および g は独立して 0 ~ 3 の整数であって、これらの合計は 1 以上であり； R^{18} は炭素数 3 ~ 30 のアルキル、炭素数 3 ~ 30 のアルコキシ、または炭素数 3 ~ 30 のアルコキシアルキルであり、これらのアルキル、アルコキシおよびアルコキシアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ はジフルオロメチレンまたは式 (D-2) で表される基で置き換えられてもよく；



ここに、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキルまたはフェニルであり、そして n は 1 ~ 100 の整数である。)



(ここに、 R^3 は独立して水素またはメチルであり； R^4 は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、または炭素数 2 ~ 30 のアルケニルであり；そして、 R^5 は独立して単結合、 $-CO-$ または $-CH_2-$ である。)



(ここに、 R^3 は独立して水素またはメチルであり； R^4 は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、または炭素数 2 ~ 30 のアルケニルであり； R^5 は独立して単結合、 $-CO-$ また

10

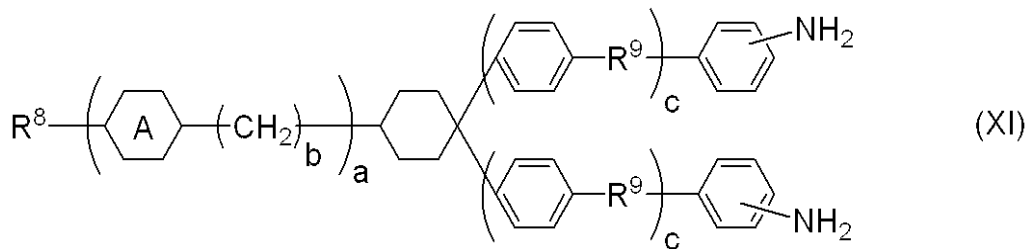
20

30

40

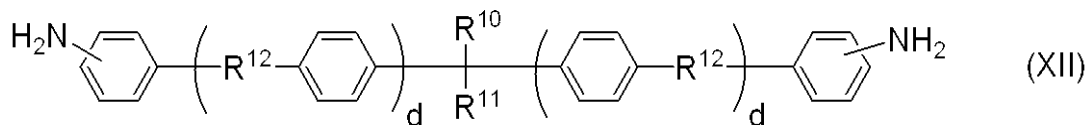
50

は -CH₂- であり；そして、R⁶ および R⁷ は独立して水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、またはフェニルである。)



10

(ここに、R⁸ は炭素数 3 ~ 30 のアルキルであって、このアルキルの任意の -CH₂- は -O-、-CH=CH- または -C=C- で置き換えられてもよく；R⁹ は独立して -O- または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；環 A は 1,4-フェニレンまたは 1,4-シクロヘキシレンであり；a は 0 または 1 であり；b は 0、1 または 2 であり；そして、c は独立して 0 または 1 である。)



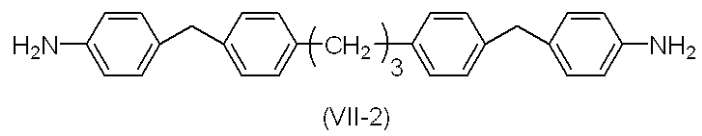
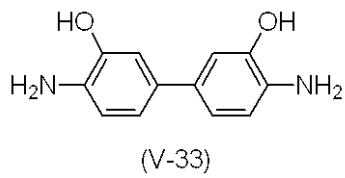
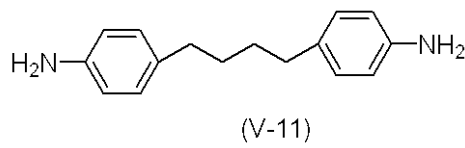
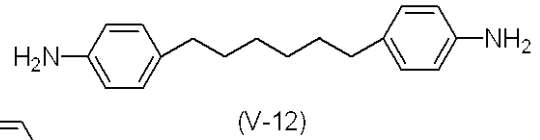
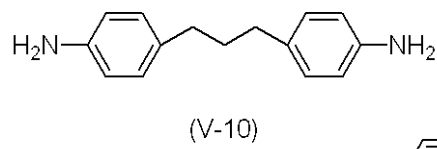
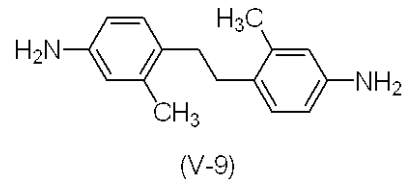
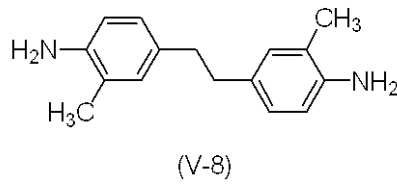
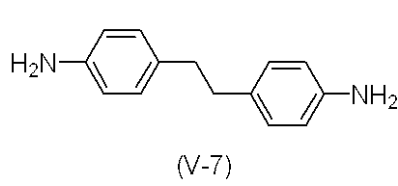
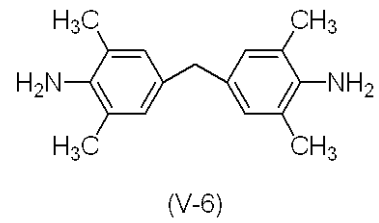
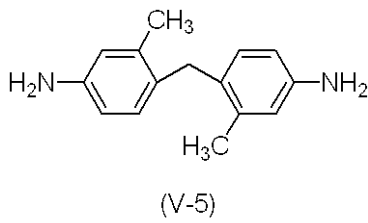
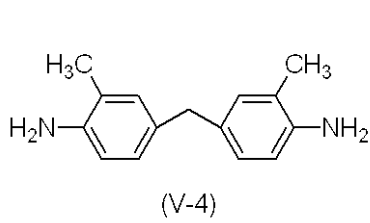
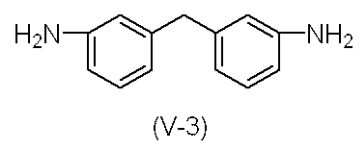
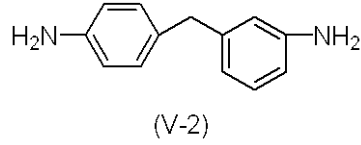
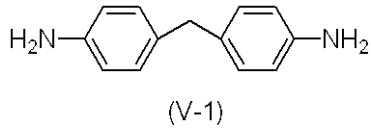
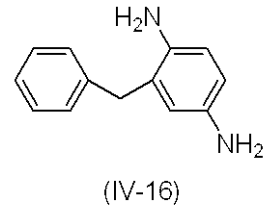
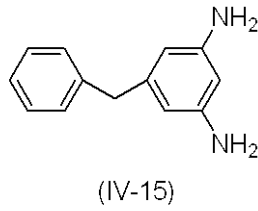
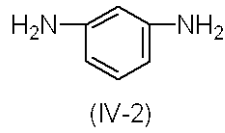
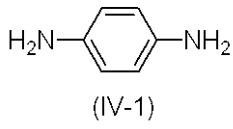
20

(ここに、R¹⁰ は炭素数 3 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 30 のフッ素化アルキルであり；R¹¹ は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 30 のフッ素化アルキルであり；R¹² は独立して -O- または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；そして、d は独立して 0 または 1 である。)

【 0 0 2 5 】

[1 4] 非側鎖型ジアミンが式 (IV - 1)、式 (IV - 2)、式 (IV - 15)、式 (IV - 16)、式 (V - 1) ~ 式 (V - 12)、式 (V - 33) および式 (VII - 2) で表される化合物から選ばれるジアミンであり、側鎖型ジアミンが式 (VIII - 2)、式 (VIII - 4)、式 (VIII - 5)、式 (VIII - 6)、式 (XI - 2) および式 (XI - 4) で表される化合物から選ばれるジアミンである、[1 2] 項に記載の液晶配向剤。

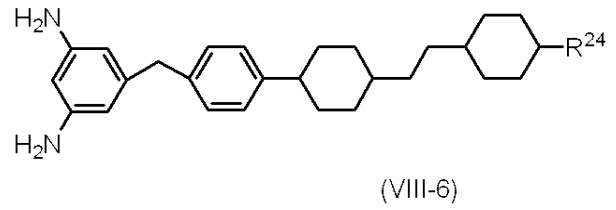
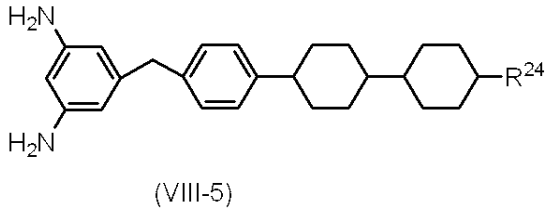
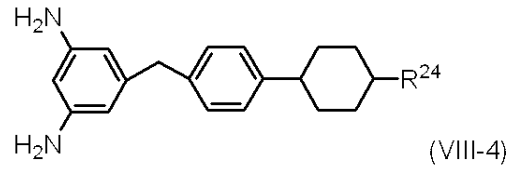
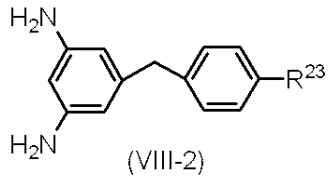
30



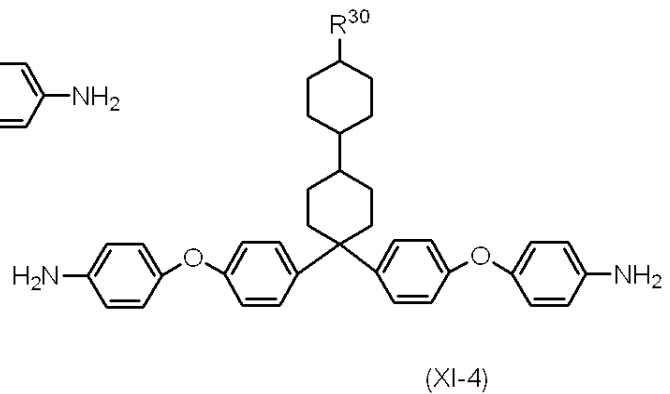
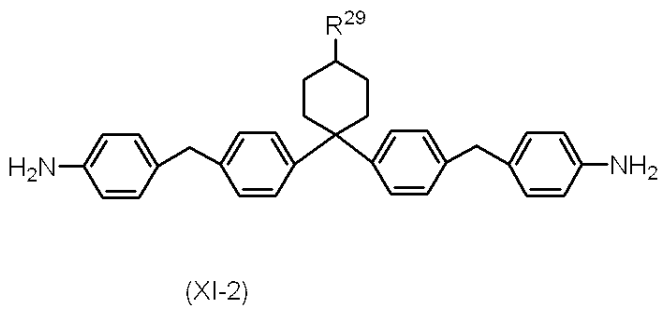
10

20

30



10



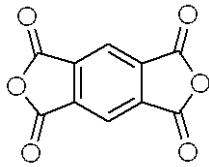
20

(ここに、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{29} および R^{30} は、独立して炭素数3～30のアルキル、または炭素数3～30のアルコキシである。)

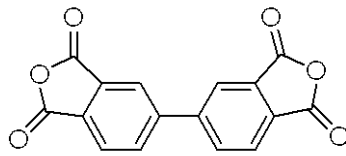
【0026】

[15] テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(2)、式(5)～式(9)、式(14)、式(19)、式(23)、式(25)、式(35)～式(37)、式(39)、式(44)および式(49)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、[12]～[14]のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

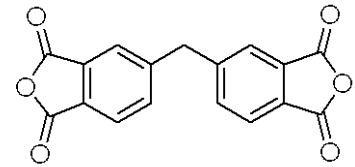
30



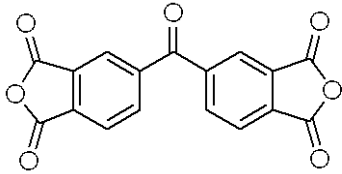
(1)



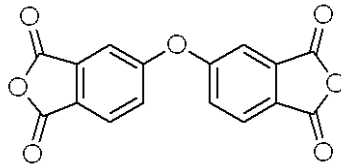
(2)



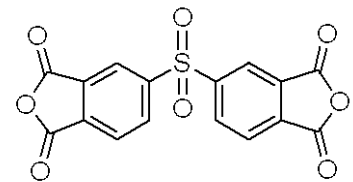
(5)



(6)

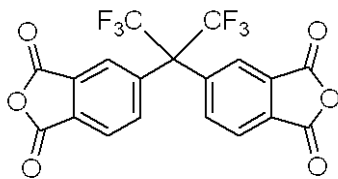


(7)

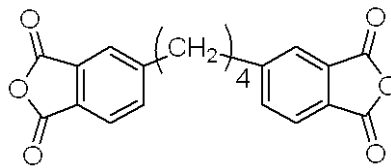


(8)

10

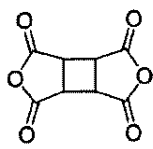


(9)

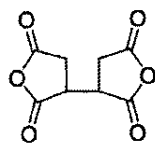


(14)

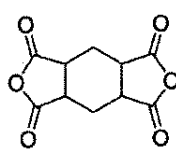
20



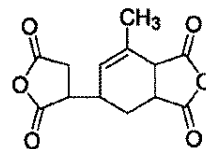
(19)



(23)

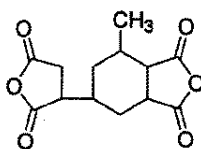


(25)

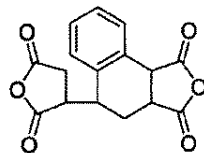


(35)

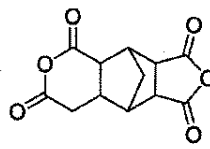
30



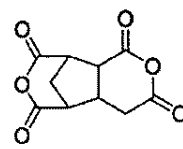
(36)



(37)

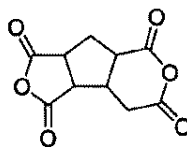


(39)



(44)

40

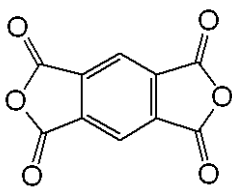


(49)

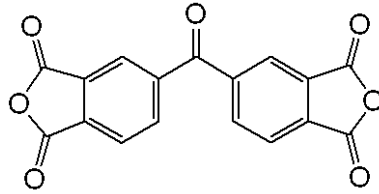
【 0 0 2 7 】

[1 6] テトラカルボン酸二無水物が式(1)、式(6)~式(9)、式(19)、式(23)および式(25)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、[1 2] ~ [1 4] のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

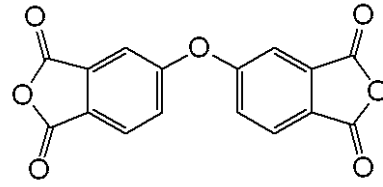
50



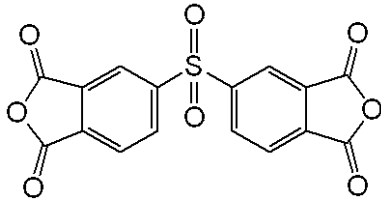
(1)



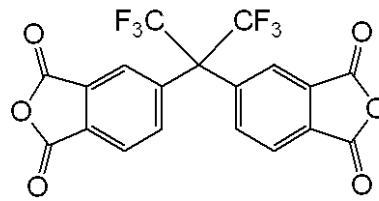
(6)



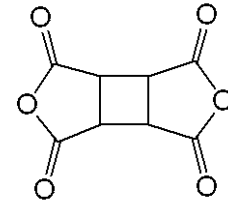
(7)



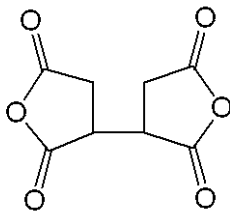
(8)



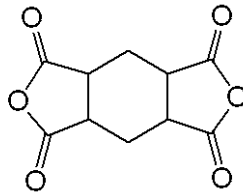
(9)



(19)



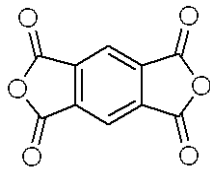
(23)



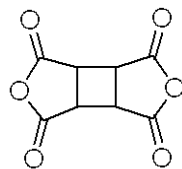
(25)

【 0 0 2 8 】

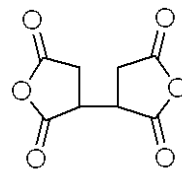
[1 7] テトラカルボン酸二無水物が式 (1)、式 (1 9) および式 (2 3) で表される化合物から選択される少なくとも1つである、[1 2] ~ [1 4] のいずれか1項に記載の液晶配向剤。



(1)



(19)



(23)

【 0 0 2 9 】

[1 8] 少なくとも2つのオキシラニル基を有する化合物をさらに含有する、[1] ~ [6] のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【 0 0 3 0 】

[1 9] 少なくとも2つのオキシラニル基を有する化合物をさらに含有する、[8] ~ [1 0] のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【 0 0 3 1 】

[2 0] 少なくとも2つのオキシラニル基を有する化合物をさらに含有する、[1 1] ~ [1 7] のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【 0 0 3 2 】

10

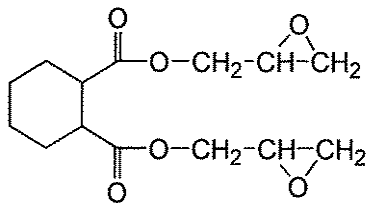
20

30

40

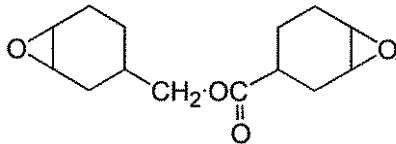
50

[2 1] 少なくとも2つのオキシラニル基を有する化合物が式(E1)~式(E5)で表される化合物から選択される少なくとも1つである、[1 8] ~ [2 0] のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

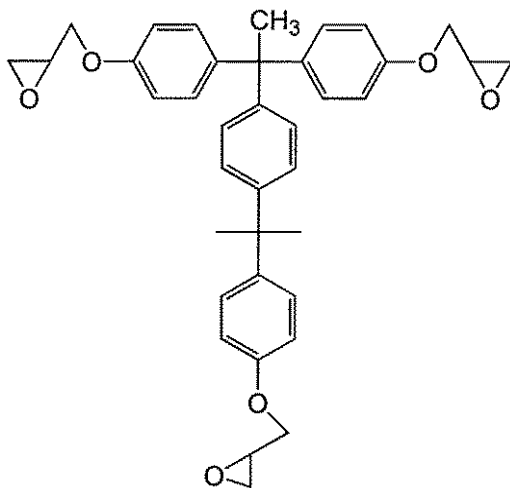


(E1)

10

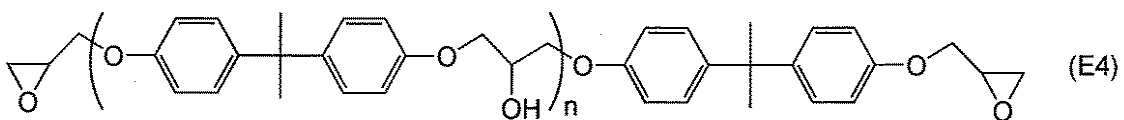


(E2)



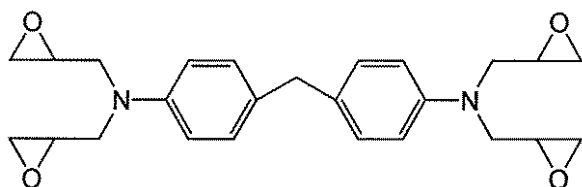
(E3)

20



(E4)

30



(E5)

40

(ここに、nは0~10の整数である。)

【 0 0 3 3 】

[2 2] 少なくとも2つのオキシラニル基を有する化合物の割合がポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーの総量に対する重量比で0.001~0.40である、[1 8] ~ [2 1] のいずれか1項に記載の液晶配向剤。

【 0 0 3 4 】

[2 3] [1] ~ [2 2] のいずれか1項に記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜

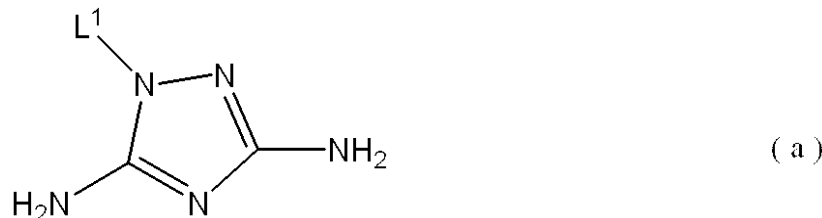
50

【 0 0 3 5 】

[2 4] 一对の基板と、これらの基板に挟持された液晶層と、この液晶層に電圧を印加する電極とを有し、前記基板の液晶層に接する面に [2 3] 項に記載の液晶配向膜が形成されている液晶表示素子。

【 0 0 3 6 】

本発明の液晶配向剤は、式 (a) で表されるジアミンとその他のジアミンとの混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを含有する組成物である。



式 (a) において、 L^1 は水素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、フェニルまたはベンジルであり、好ましくは水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキルである。そして、特に好ましい L^1 は水素およびメチルである。本発明では、このような化合物 (a) の 2 つ以上を用いてもよい。

【 0 0 3 7 】

ポリアミック酸の誘導体の例は、可溶性ポリイミド、ポリアミック酸エステル、およびポリアミック酸アミドである。より具体的には、ポリアミック酸のアミド結合とカルボキシル基とを完全に脱水閉環させたポリイミド、部分的に脱水閉環させた部分ポリイミド、ポリアミック酸のカルボキシル基がエステルに変換されたポリアミック酸エステル、テトラカルボン酸二無水物の一部をジカルボン酸 (またはそのハライドもしくは無水物) に置き換えて反応させて得られるポリアミック酸 - ポリアミド共重合体、およびこのポリアミック酸 - ポリアミド共重合体を部分的にまたは完全に脱水閉環させて得られるポリイミドが挙げられる。なお、酸成分として、テトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸を混合して用いる場合は、ポリアミック酸 - ポリアミド共重合体だけではなく、ポリアミドおよび/またはポリアミック酸を含む混合物が得られる可能性があるが、本発明ではこのような可能性を前提にポリアミック酸 - ポリアミド共重合体と称する。本発明の液晶配向剤は、このようなポリアミック酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1つのポリマーを含有する。本発明では、ポリアミック酸およびその誘導体のうちポリアミック酸およびポリイミドが特に好ましい。ポリイミドはポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリマーであるから、ポリアミック酸の合成過程における加熱の条件次第では、ポリアミック酸と部分的にイミド化されたポリアミック酸との混合物が得られる可能性がある。

【 0 0 3 8 】

ところで、ジアミンはその構造の違いによって 2 種類に分けることができる。即ち、2 つのアミノ基を結ぶ骨格を主鎖として見たときに、主鎖から分岐する基、即ち側鎖基を有するジアミンと側鎖基を持たないジアミンである。側鎖基を有するジアミンをテトラカルボン酸二無水物と反応させることによって、ポリマーの主鎖に対して多数の側鎖基を有するポリアミック酸またはポリイミドが得られる。このようなポリマー主鎖に対して側鎖基を有するポリアミック酸またはポリイミドを使用するとき、このポリマー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。即ち、この側鎖基はプレチルト角を大きくする効果を有する基である。このような効果を有する側鎖基の例は、炭素数 3 以上のアルキル、炭素数 3 以上のアルコキシ、炭素数 3 以上のアルコキシアルキル、およびステロイド骨格を有する基である。1 つ以上の環を有する基であって、その末端の環が置換基として炭素数 3 以上のアルキル、炭素数 3 以上のアルコキシおよび炭素数 3 以上のアルコキシアルキルのいずれか 1 つを有する

10

20

30

40

50

基も側鎖基としての効果を有する。本発明における側鎖基はこれらの基から選ばれる。本発明ではこのような側鎖基を有するジアミンを側鎖型ジアミンと称する。このような側鎖基を持たないジアミンを非側鎖型ジアミンと称する。なお、側鎖型ジアミンおよび非側鎖型ジアミンのどちらも、化合物(a)を含まないジアミンの種類として定義される。

【0039】

そして、側鎖型ジアミンと非側鎖型ジアミンを適宜使い分けることにより、上記の種々の表示素子のそれぞれに必要なプレチルト角に対応することができる。即ち、TN方式やVA方式に代表される縦電界方式では比較的大きなプレチルト角が必要となるため、側鎖型ジアミンが主に用いられる。このとき、さらにプレチルト角をコントロールするためには非側鎖型ジアミンを併用すればよい。非側鎖型ジアミンと側鎖型ジアミンの配合比率は、目的とするプレチルト角の大きさに応じて決めればよい。もちろん、側鎖基を適当に選ぶことにより、側鎖型ジアミンのみを用いて対応することも可能である。横電界方式ではプレチルト角が小さく、高い液晶配向性が必要となるため、非側鎖型ジアミンの少なくとも1つを用いればよい。このように、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。

10

【0040】

側鎖基の具体例は次の通りである。

まず最初に、アルキル、アルキルオキシ、アルキルオキシアルキル、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルキルオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アルケニル、アルケニルオキシ、アルケニルカルボニル、アルケニルカルボニルオキシ、アルケニルオキシカルボニル、アルケニルアミノカルボニル、アルキニル、アルキニルオキシ、アルキニルカルボニル、アルキニルカルボニルオキシ、アルキニルオキシカルボニル、アルキニルアミノカルボニル等を挙げることができる。そして、これらの基におけるアルキル、アルケニルおよびアルキニルは、いずれも炭素数3以上の基である。但し、アルキルオキシアルキルにおいては、全体として炭素数3以上であればよい。なお、これらの基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

20

【0041】

次に、末端の環が置換基として炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のアルコキシまたは炭素数3以上のアルコキシアルキルを有することを条件に、フェニル、フェニルアルキル、フェニルアルキルオキシ、フェニルオキシ、フェニルカルボニル、フェニルカルボニルオキシ、フェニルオキシカルボニル、フェニルアミノカルボニル、フェニルシクロヘキシルオキシ、炭素数3以上のシクロアルキル、シクロヘキシルアルキル、シクロヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシカルボニル、シクロヘキシルフェニル、シクロヘキシルフェニルアルキル、シクロヘキシルフェニルオキシ、ビス(シクロヘキシル)オキシ、ビス(シクロヘキシル)アルキル、ビス(シクロヘキシル)フェニル、ビス(シクロヘキシル)フェニルアルキル、ビス(シクロヘキシル)オキシカルボニル、ビス(シクロヘキシル)フェニルオキシカルボニル、およびシクロヘキシルビス(フェニル)オキシカルボニル等の環構造の基を挙げることができる。

30

【0042】

さらに、2個以上のベンゼン環を有する基、2個以上のシクロヘキサン環を有する基、またはベンゼン環およびシクロヘキサン環で構成される2環以上の基であって、結合基が独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ もしくは炭素数1~3のアルキレンであり、末端の環が置換基として炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のフッ素置換アルキル、炭素数3以上のアルコキシ、または炭素数3以上のアルコキシアルキルを有する環集合基を挙げることができる。もちろん、ステロイド骨格を有する基も側鎖基として有効である。

40

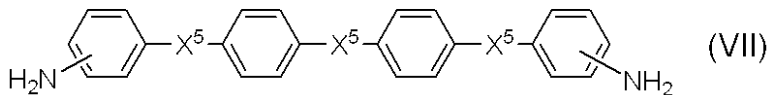
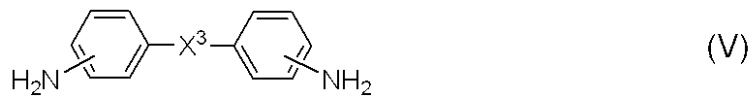
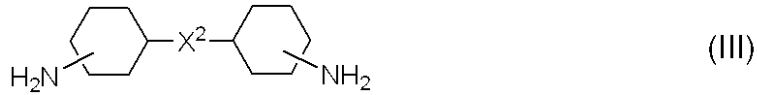
【0043】

本発明では、前記の化合物(a)とその他のジアミンを組み合わせ用いるが、その他のジアミンは非側鎖型ジアミンの少なくとも1つ、側鎖型ジアミンの少なくとも1つ、または非側鎖型ジアミンの少なくとも1つと側鎖型ジアミンの少なくとも1つとの混合物で

50

ある。そして、本発明で用いられる非側鎖型ジアミンは式 (I) ~ 式 (VII) で表されるジアミンである。

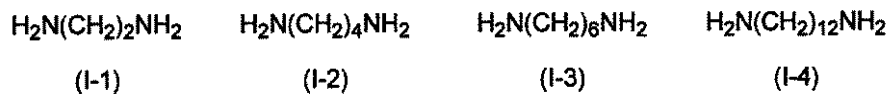
【 0 0 4 4 】



これらの式における記号の意味は前記の通りである。

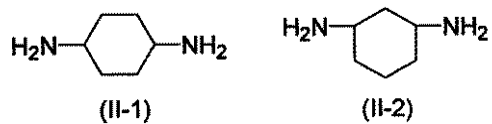
【 0 0 4 5 】

式 (I) で表されるジアミンの好ましい例を次に示す。



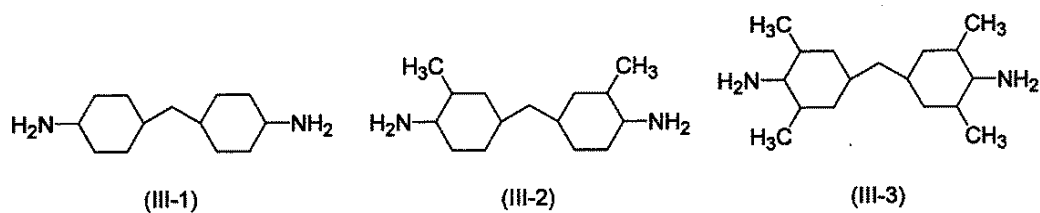
【 0 0 4 6 】

式 (II) で表されるジアミンの好ましい例を次に示す。



【 0 0 4 7 】

式 (III) で表されるジアミンの好ましい例を次に示す。



【 0 0 4 8 】

式 (IV) で表されるジアミンの好ましい例を次に示す。

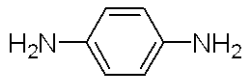
10

20

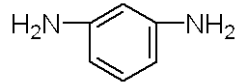
30

40

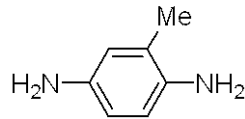
50



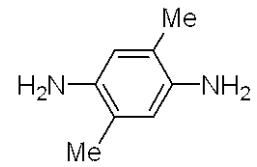
(IV-1)



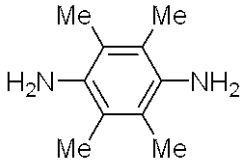
(IV-2)



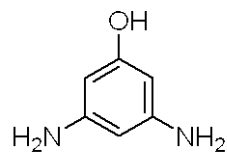
(IV-3)



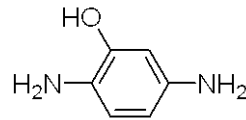
(IV-4)



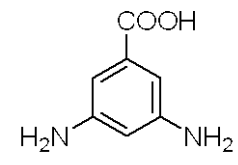
(IV-5)



(IV-6)

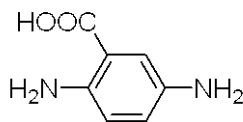


(IV-7)

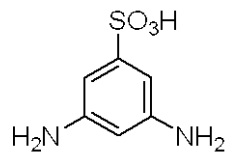


(IV-8)

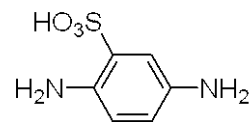
10



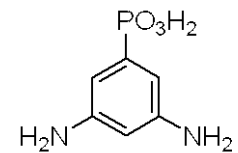
(IV-9)



(IV-10)

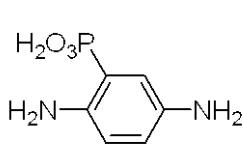


(IV-11)

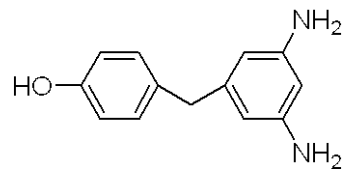


(IV-12)

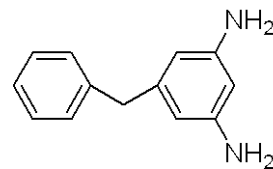
20



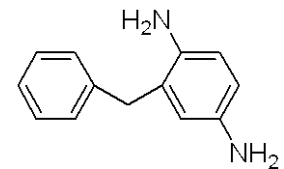
(IV-13)



(IV-14)



(IV-15)

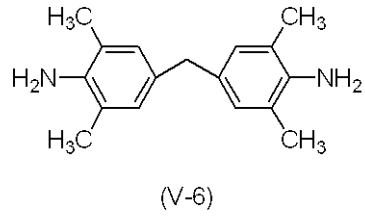
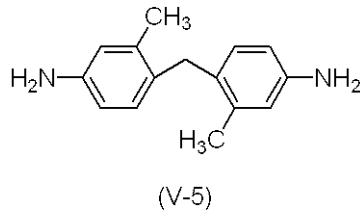
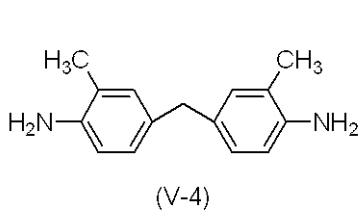
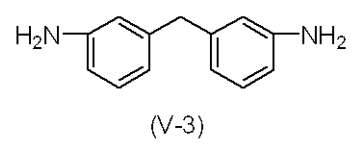
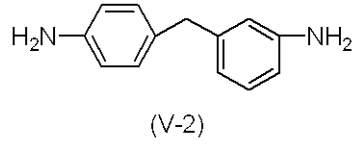
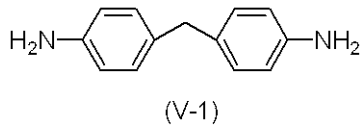


(IV-16)

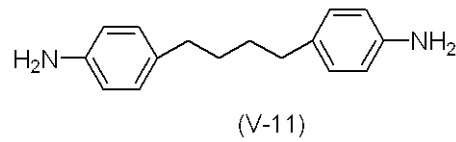
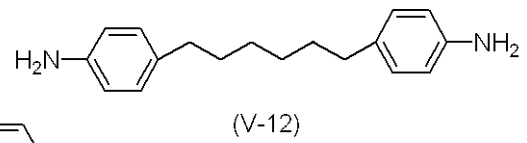
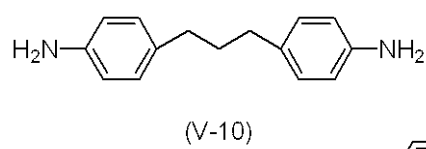
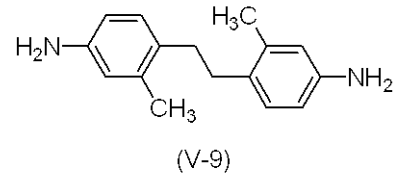
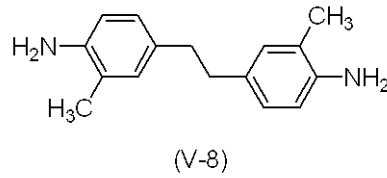
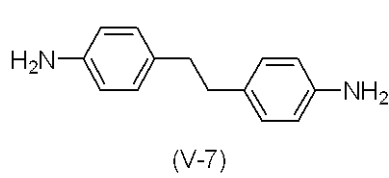
【 0 0 4 9 】

30

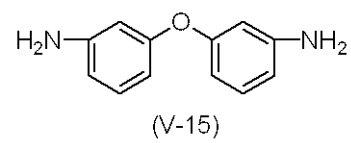
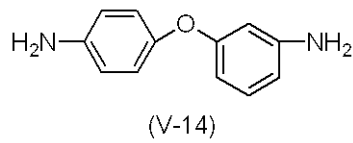
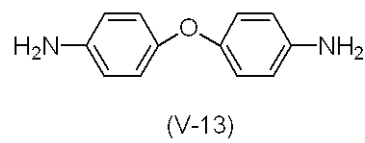
式 (V) で表されるジアミンの好ましい例を次に示す。



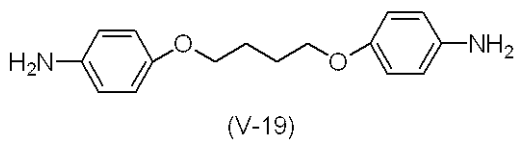
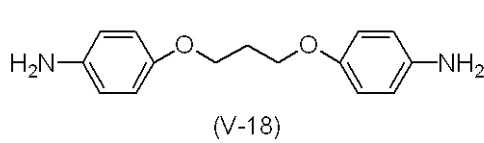
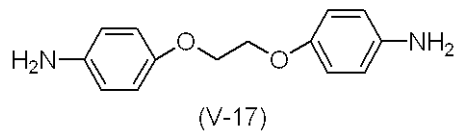
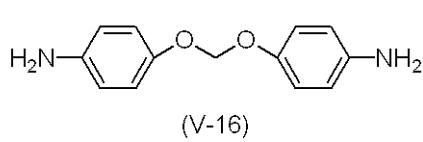
10



20

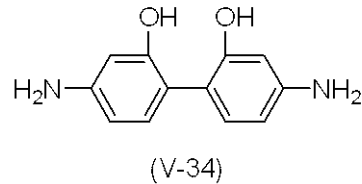
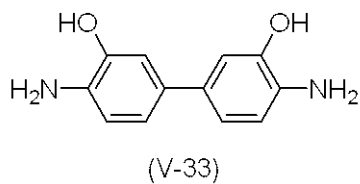
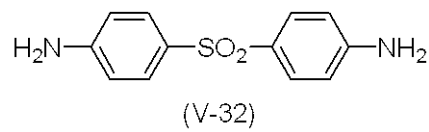
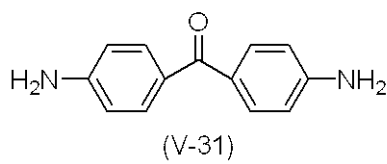
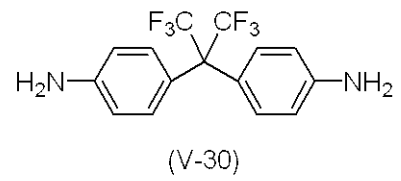
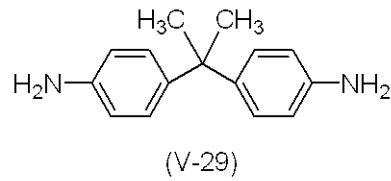
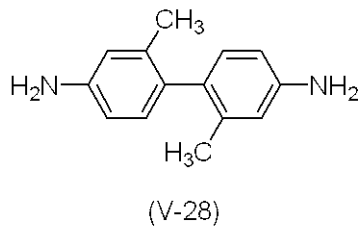
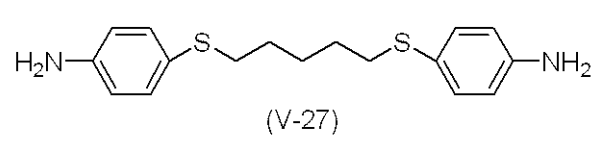
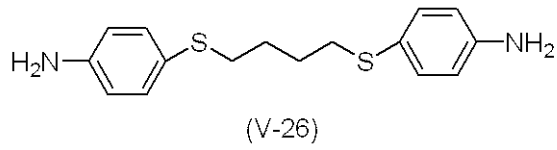
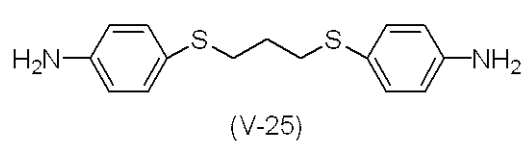
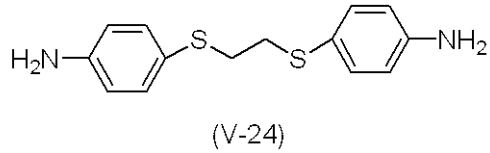
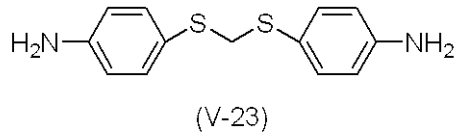
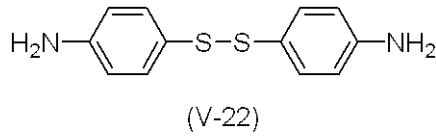
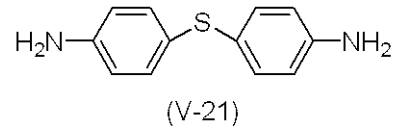
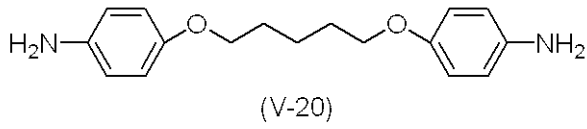


30



40

【 0 0 5 0 】



【 0 0 5 1 】

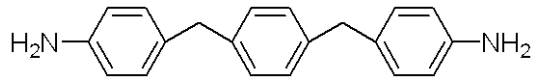
式 (VI) で表されるジアミンの好ましい例を次に示す。

10

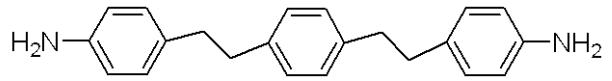
20

30

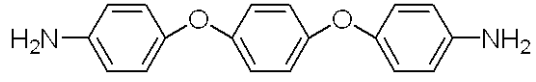
40



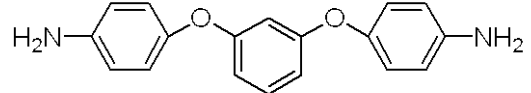
(VI-1)



(VI-2)

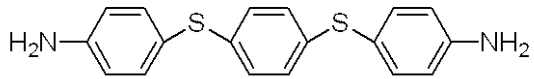


(VI-3)

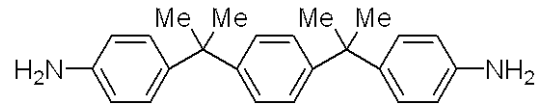


(VI-4)

10



(VI-5)

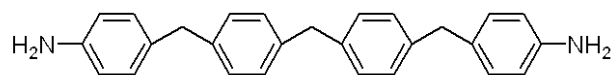


(VI-6)

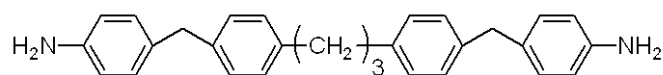
【 0 0 5 2 】

式 (VII) で表されるジアミンの好ましい例を次に示す。

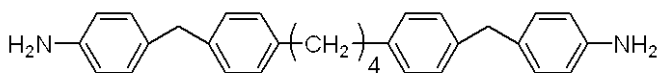
20



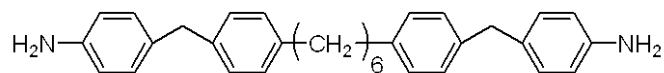
(VII-1)



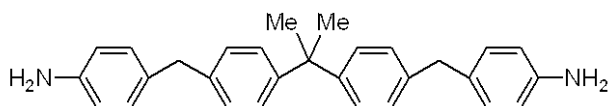
(VII-2)



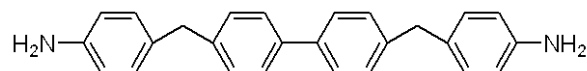
(VII-3)



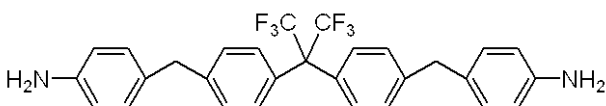
(VII-4)



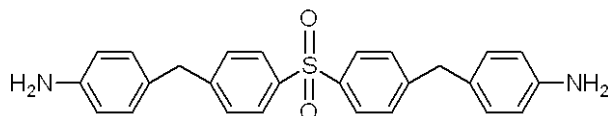
(VII-5)



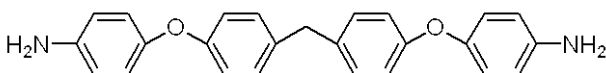
(VII-6)



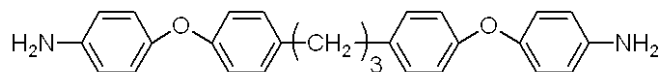
(VII-7)



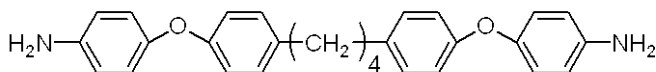
(VII-8)



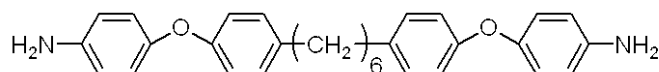
(VII-9)



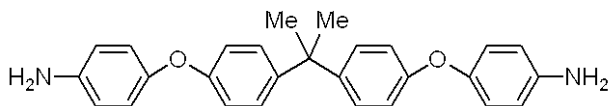
(VII-10)



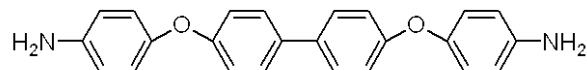
(VII-11)



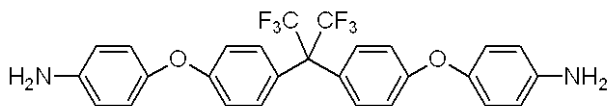
(VII-12)



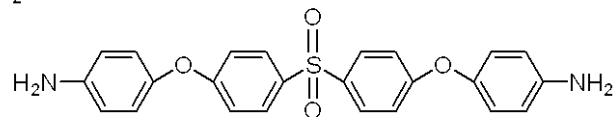
(VII-13)



(VII-14)



(VII-15)



(VII-16)

【 0 0 5 3 】

これらのジアミンのうち、より好ましい例は、化合物(IV-1)~化合物(IV-5)、化合物(IV-15)、化合物(IV-16)、化合物(V-1)~化合物(V-12)、化合物(V-26)、化合物(V-27)、化合物(V-31)、化合物(V-33)、化合物(VI-1)、化合物(VI-2)、化合物(VI-6)、および化合物(VII-1)~化

10

20

30

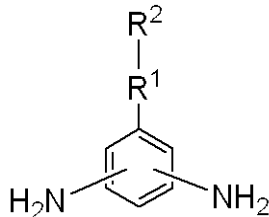
40

50

合物 (VII - 5) であり、特に好ましい例は化合物 (IV - 1)、化合物 (IV - 2)、化合物 (IV - 15)、化合物 (IV - 16)、化合物 (V - 1) ~ 化合物 (V - 12)、化合物 (V - 33)、および化合物 (VII - 2) である。

【0054】

本発明で用いられる側鎖型ジアミンとしては、具体的には下記の式 (VIII) ~ 式 (XII) で表されるジアミンが挙げられる。



(VIII)

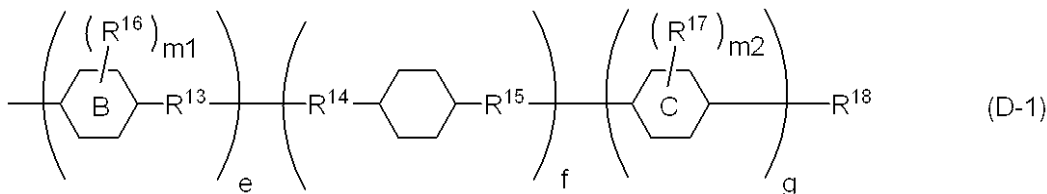
10

【0055】

式 (VIII) 中、 R^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CF_2O-$ 、または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであって、このアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよい。 R^2 はステロイド骨格を有する基、炭素数 3 ~ 30 のアルキル、置換基として炭素数 3 ~ 30 のアルキルもしくは炭素数 3 ~ 30 のアルコキシを有するフェニル、または式 (D - 1) で表される基である。そして、これらのアルキルおよびアルコキシ

20

【0056】



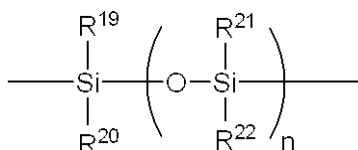
(D-1)

30

ここに、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン、炭素数 1 ~ 3 のオキシアリキレン、または炭素数 1 ~ 3 のアルキレンオキシであり；環 B および環 C は独立して 1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり； R^{16} および R^{17} は独立してフッ素またはメチルであって、 m_1 および m_2 は独立して 0、1 または 2 であり； e 、 f および g は独立して 0 ~ 3 の整数であって、これらの合計は 1 以上であり； R^{18} は炭素数 3 ~ 30 のアルキル、炭素数 3 ~ 30 のアルコキシ、または炭素数 3 ~ 30 のアルコシアルキルであり、これらのアルキル、アルコキシおよびアルコシアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ はジフルオロメチレンまたは式 (D - 2) で表される基で置き換えられてもよい。

40

【0057】

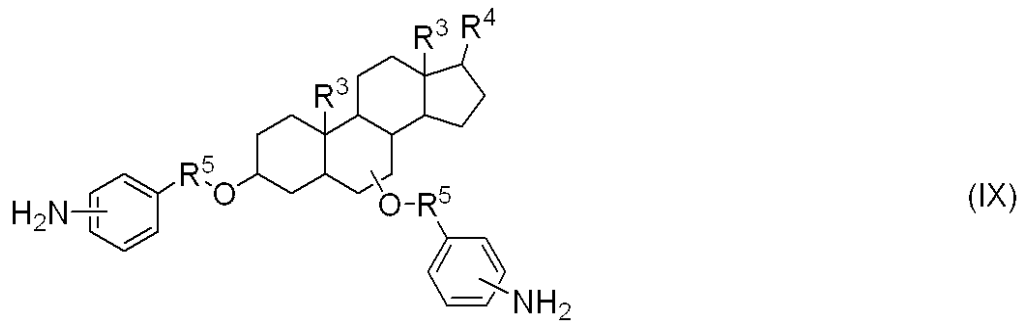


(D-2)

ここに、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキルまたはフェニルであり、そして n は 1 ~ 100 の整数である。

【0058】

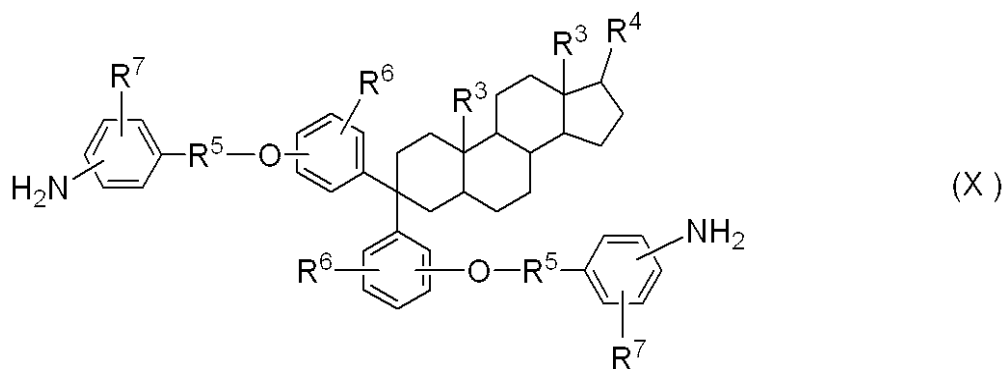
50



10

ここに、 R^3 は独立して水素またはメチルであり； R^4 は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、または炭素数 2 ~ 30 のアルケニルであり；そして、 R^5 は独立して単結合、 $-CO-$ または $-CH_2-$ である。2つのアミノフェニル $-R^5-O-$ 基の一方はステロイド骨格の 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つのアミノ基のベンゼン環への結合位置はそれぞれ、 R^5 の結合位置に対してメタ位またはパラ位であることが好ましい。なお、ステロイド骨格を形成する炭素に結合している任意の水素はメチルで置き換えられてもよい。

【0059】

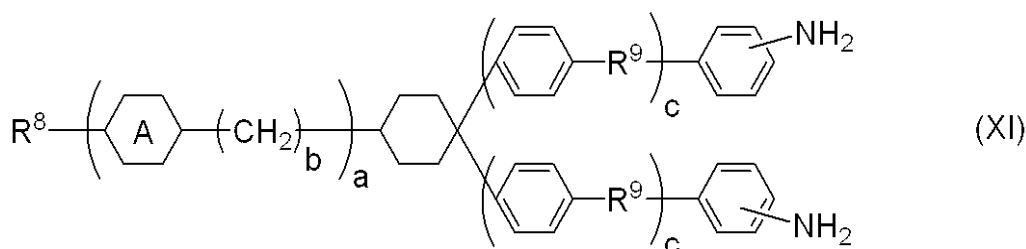


20

ここに、 R^3 は独立して水素またはメチルであり； R^4 は水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、または炭素数 2 ~ 30 のアルケニルであり； R^5 は独立して単結合、 $-CO-$ または $-CH_2-$ であり；そして、 R^6 および R^7 は独立して水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル、またはフェニルである。2つの R^7 置換アミノフェニル $-R^5-O-$ 基のベンゼン環への結合位置はそれぞれ、ステロイド骨格が結合している炭素に対してメタ位またはパラ位であることが好ましい。また、2つのアミノ基のベンゼン環への結合位置はそれぞれ、 R^5 に対してメタ位またはパラ位であることが好ましい。

30

【0060】



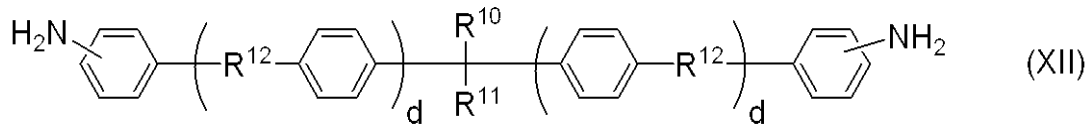
40

ここに、 R^8 は炭素数 3 ~ 30 のアルキルであって、このアルキルの任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ で置き換えられてもよく； R^9 は独立して $-O-$ または炭素数 1 ~ 6 のアルキレンであり；環 A は 1, 4-フェニレンまたは 1, 4-シクロヘキシレンであり；a は 0 または 1 であり；b は 0, 1 または 2 であり；そして、c は独立して 0 または 1 である。2つのアミノ基のベンゼン環への結合位置は、それぞれ R

50

⁹に対してメタ位またはパラ位であることが好ましい。

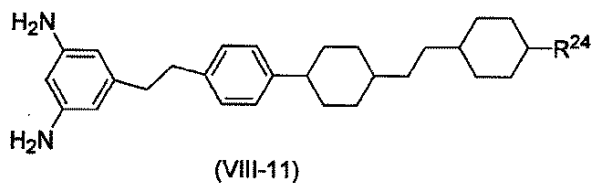
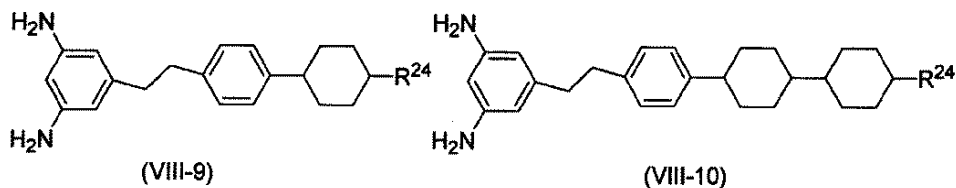
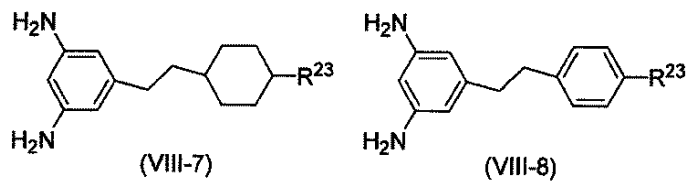
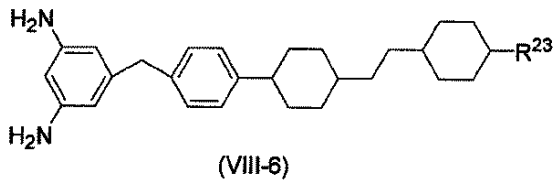
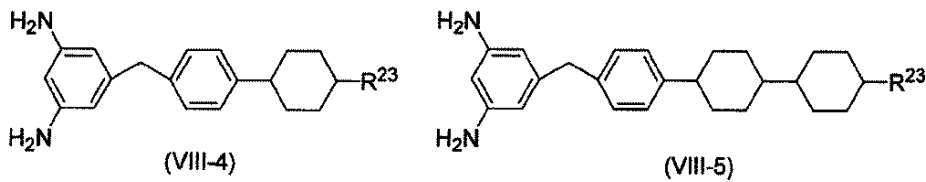
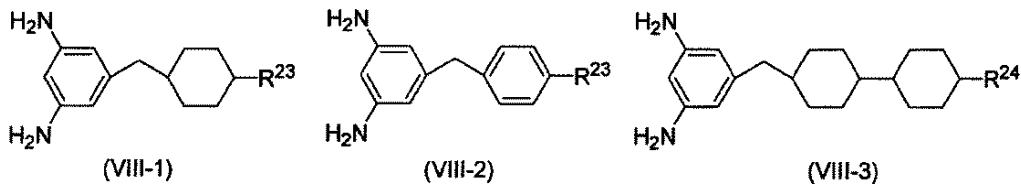
【0061】



ここに、 R^{10} は炭素数3～30のアルキルまたは炭素数3～30のフッ素化アルキルであり； R^{11} は水素、炭素数1～30のアルキルまたは炭素数1～30のフッ素化アルキルであり； R^{12} は独立して-O-または炭素数1～6のアルキレンであり；そして、 d は独立して0または1である。2つのアミノ基のベンゼン環への結合位置は、それぞれ R^{12} に対してメタ位またはパラ位であることが好ましい。

【0062】

式(VIII)で表されるジアミンの例として、式(VIII-1)～式(VIII-43)で表されるジアミンを挙げるができる。



10

20

30

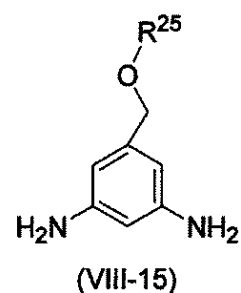
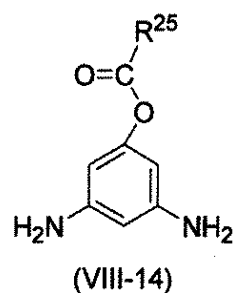
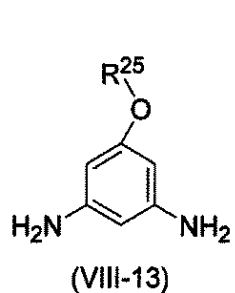
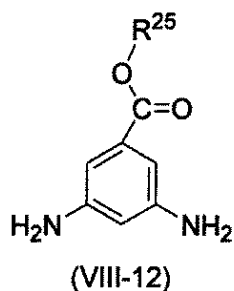
40

50

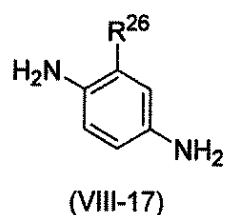
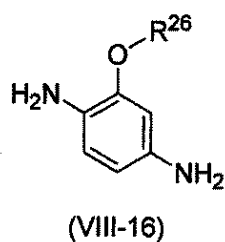
【 0 0 6 3 】

式 (VIII - 1) ~ 式 (VIII - 11) において、 R^{23} および R^{24} はいずれも炭素数 3 ~ 30 のアルキルまたは炭素数 3 ~ 30 のアルコキシであることが好ましく、炭素数 5 ~ 25 のアルキルまたは炭素数 5 ~ 25 のアルコキシであることがさらに好ましい。

【 0 0 6 4 】



10

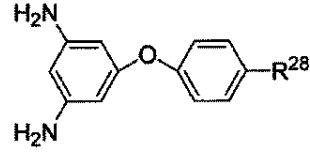
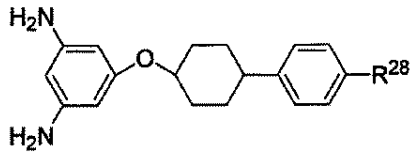
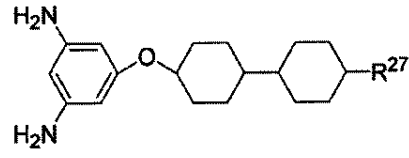
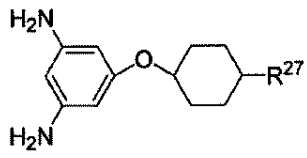


20

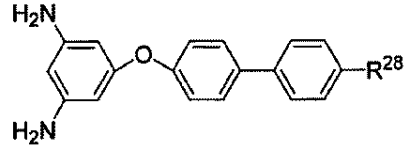
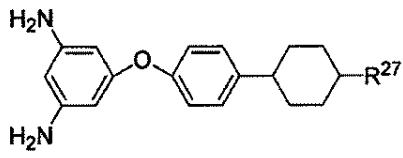
【 0 0 6 5 】

式 (VIII - 12) ~ 式 (VIII - 15) において、 R^{25} は炭素数 4 ~ 30 のアルキルであることが好ましく、炭素数 6 ~ 25 のアルキルであることがさらに好ましい。式 (VIII - 16) および (VIII - 17) において、 R^{26} は炭素数 6 ~ 30 のアルキルであることが好ましく、炭素数 8 ~ 25 のアルキルであることがさらに好ましい。

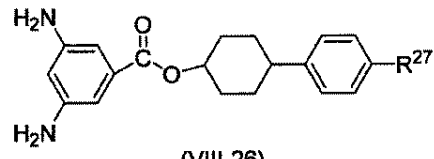
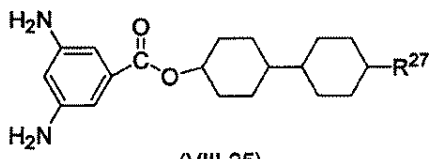
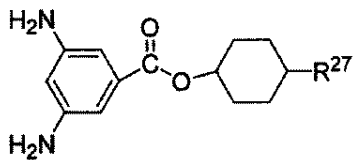
【 0 0 6 6 】



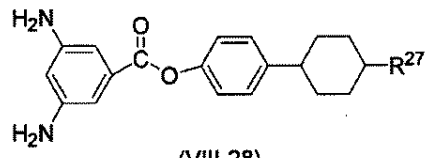
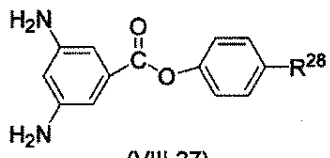
10



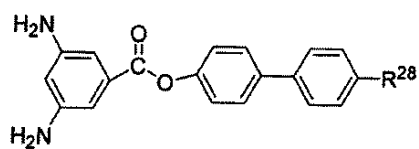
20



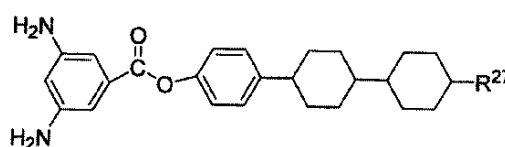
30



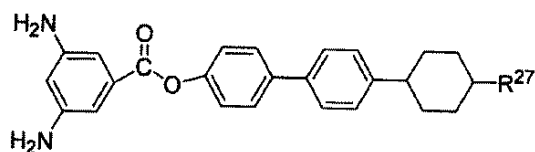
40



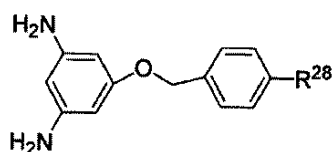
(VIII-29)



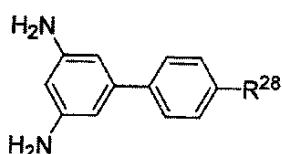
(VIII-30)



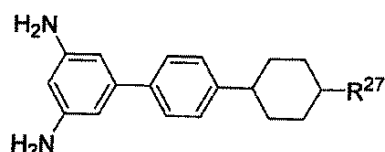
(VIII-31)



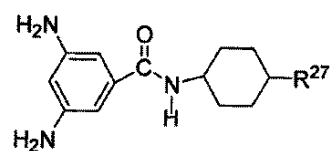
(VIII-32)



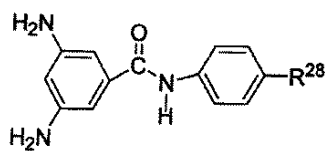
(VIII-33)



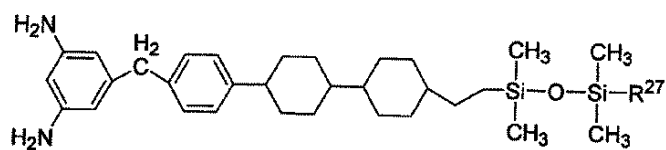
(VIII-34)



(VIII-35)



(VIII-36)



(VIII-37)

【 0 0 6 8 】

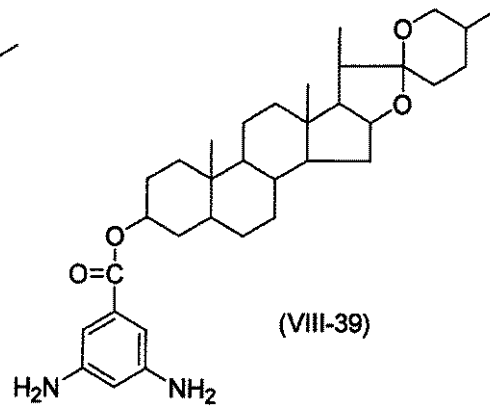
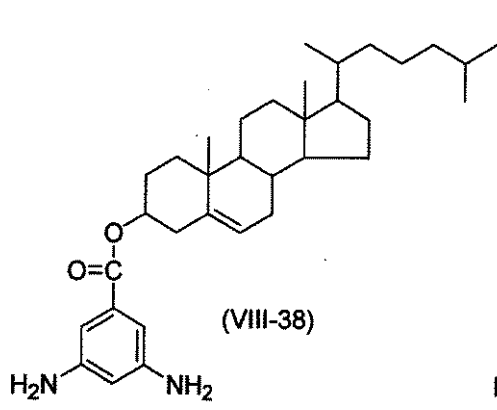
式 (VIII - 1 8) ~ (VIII - 3 7) において、 R^{27} および R^{28} はいずれも、炭素数 3 ~ 3 0 のアルキル、または炭素数 3 ~ 3 0 のアルコキシであることが好ましく、炭素数 5 ~ 2 5 のアルキルまたは炭素数 5 ~ 2 5 のアルコキシであることがさらに好ましい。

【 0 0 6 9 】

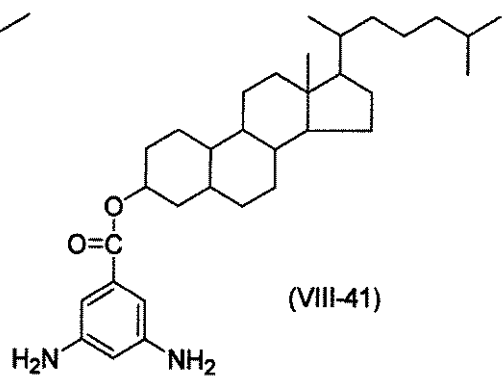
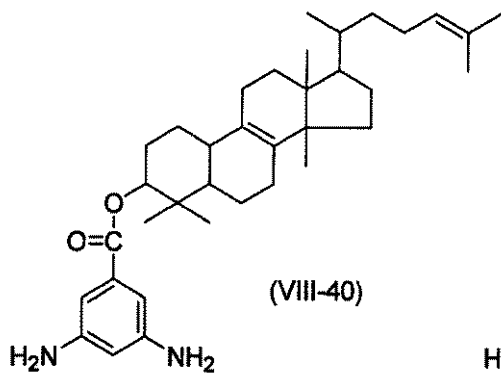
10

20

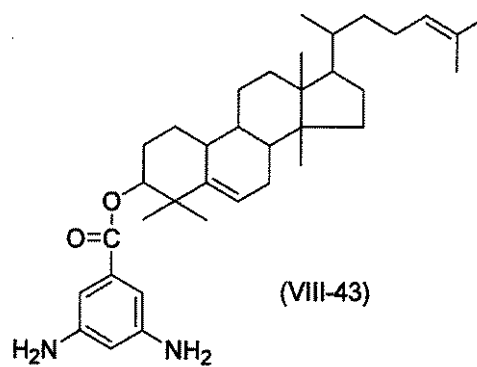
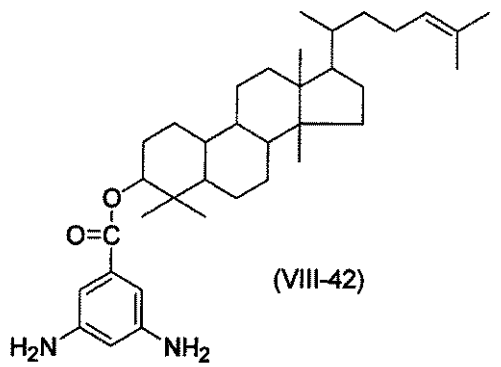
30



10



20



30

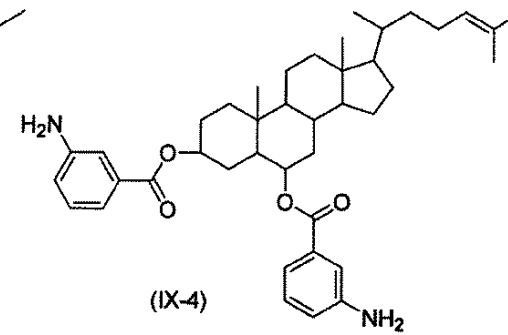
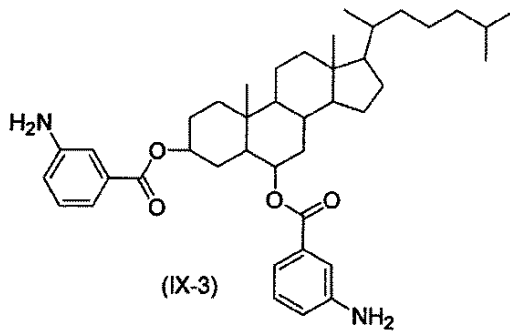
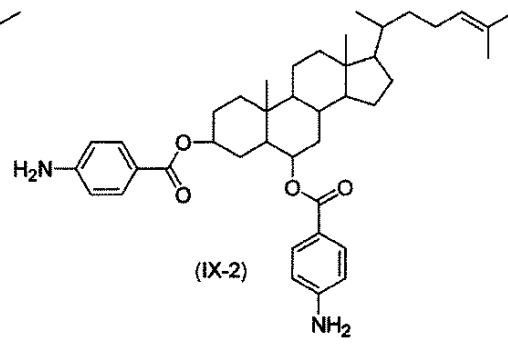
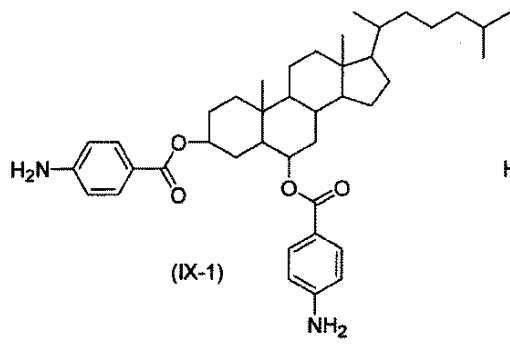
【 0 0 7 0 】

これらのうち、式(VIII-1)~式(VIII-11)で表されるジアミンが好ましく、式(VIII-2)、式(VIII-4)、式(VIII-5)および式(VIII-6)のいずれか1つで表されるジアミンがより好ましい。

【 0 0 7 1 】

式(IX)で表されるジアミンの例としては、式(IX-1)~式(IX-4)で表されるジアミンが挙げられる。

40

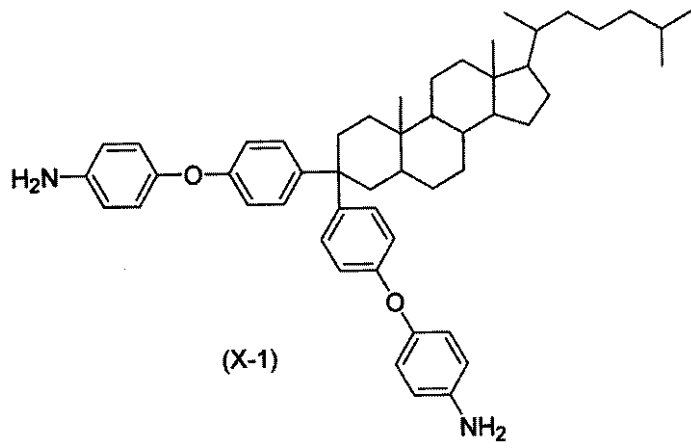


10

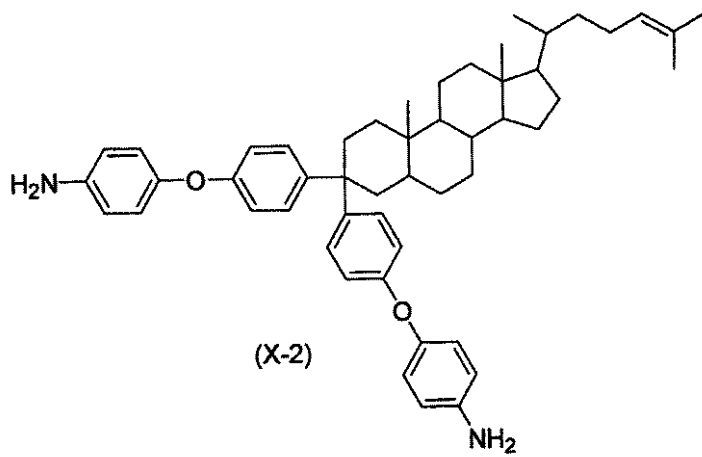
【 0 0 7 2 】

式 (X) で表されるジアミンの例として、式 (X - 1) ~ 式 (X - 8) で表されるジアミンが挙げられる。

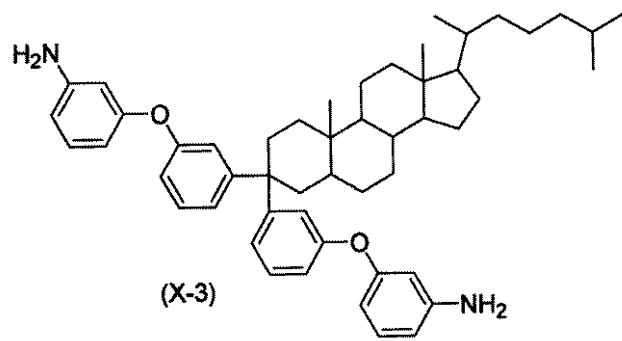
20



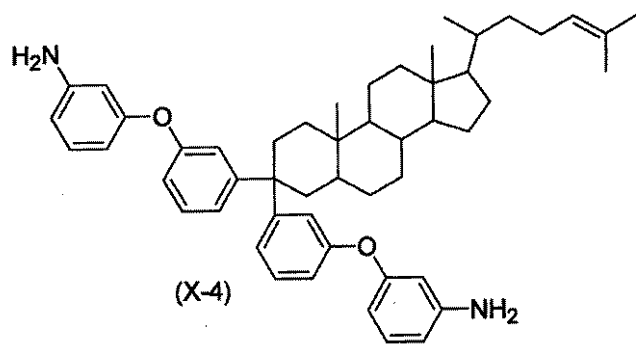
10



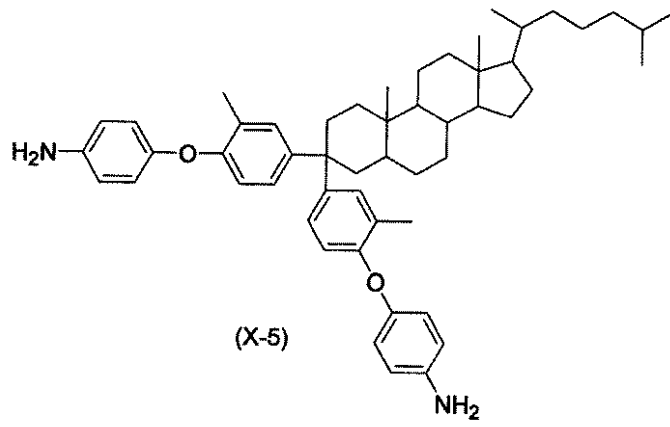
20



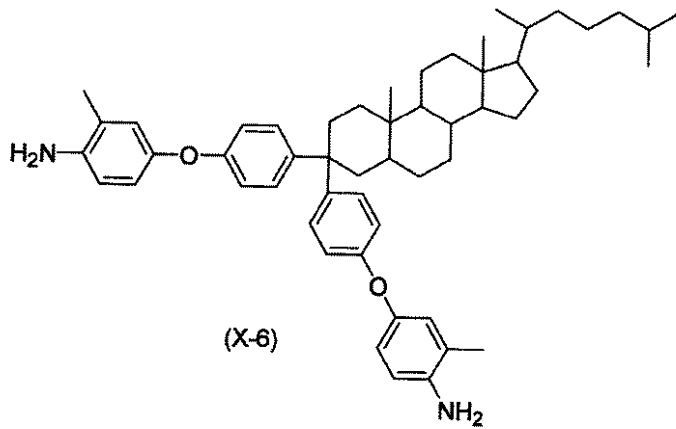
30



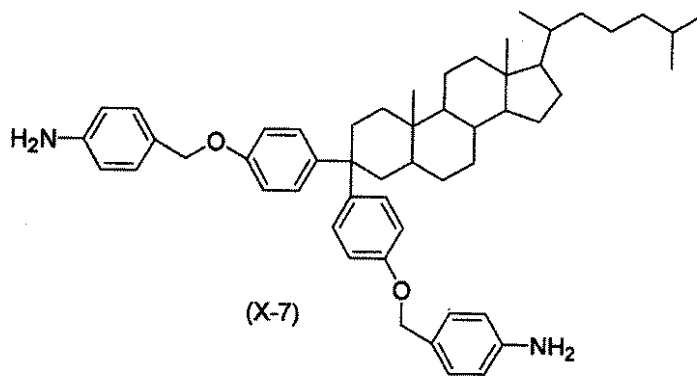
40



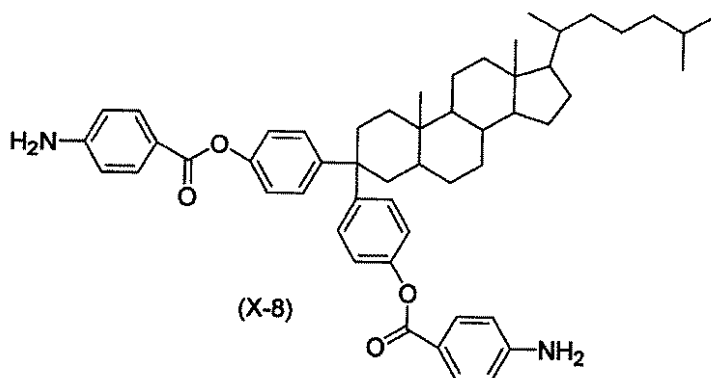
10



20



30



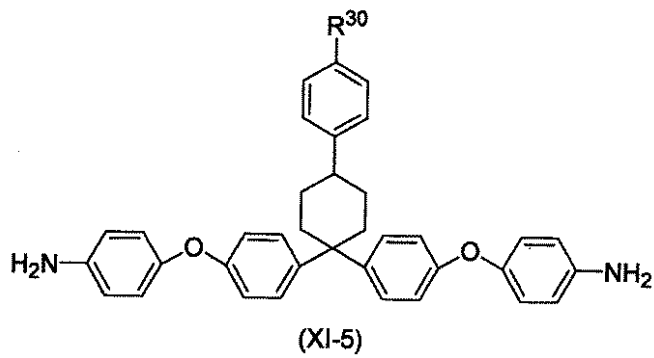
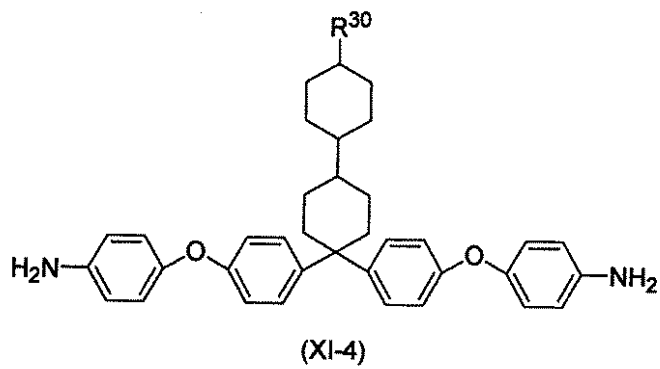
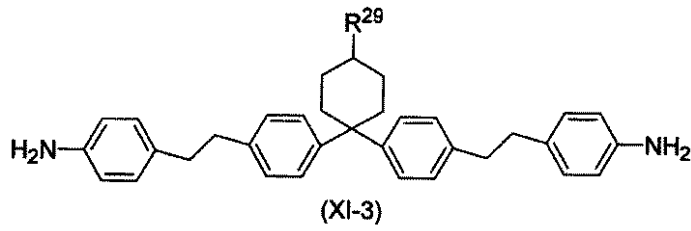
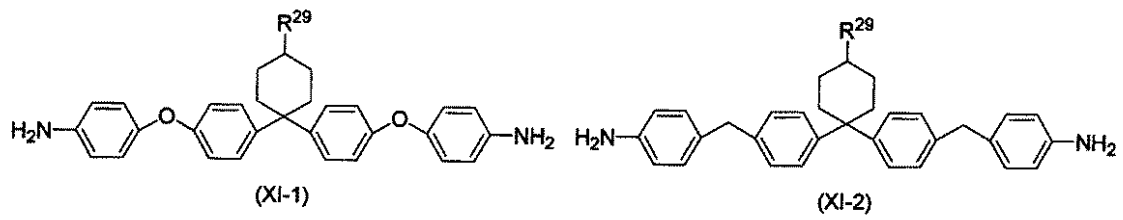
40

【 0 0 7 4 】

式 (XI) で表されるジアミンの例として、式 (XI - 1) ~ 式 (XI - 8) で表されるジア

50

ミンが挙げられる。

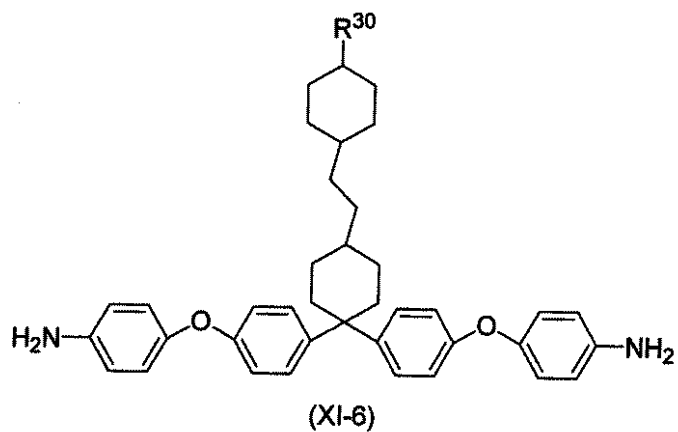


【 0 0 7 5 】

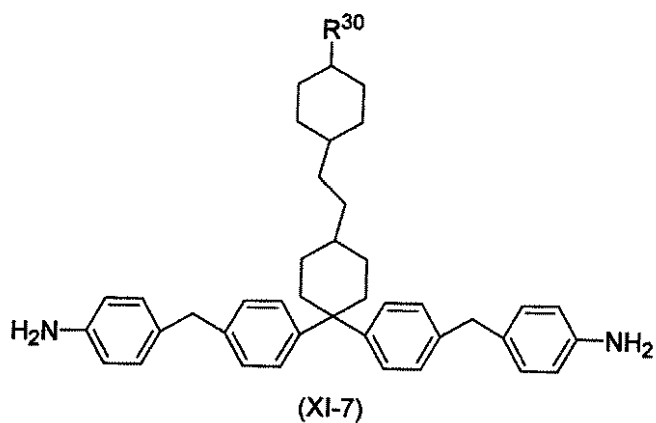
10

20

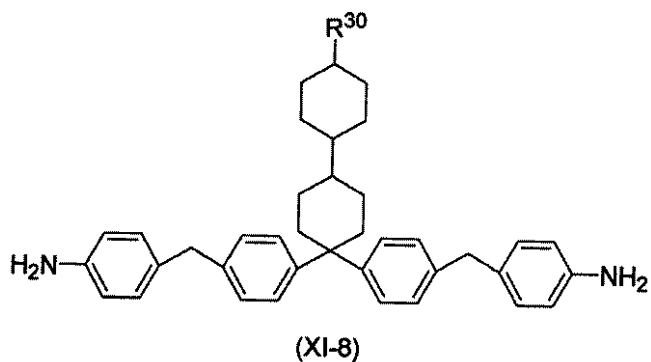
30



10



20



30

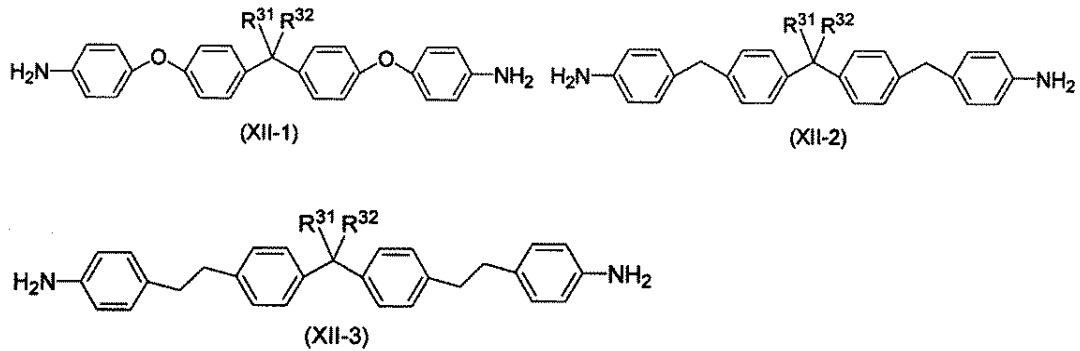
【0076】

式(XI-1)~式(XI-3)において、R²⁹は炭素数3~30のアルキルであることが好ましく、式(XI-4)~式(XI-8)において、R³⁰は炭素数3~20のアルキルであることが好ましい。そして、化合物(XI-1)~化合物(XI-8)のうち、化合物(XI-2)および化合物(XI-4)が好ましい。

40

【0077】

式(XII)で表されるジアミンの例として、式(XII-1)~式(XII-3)で表されるジアミンが挙げられる。



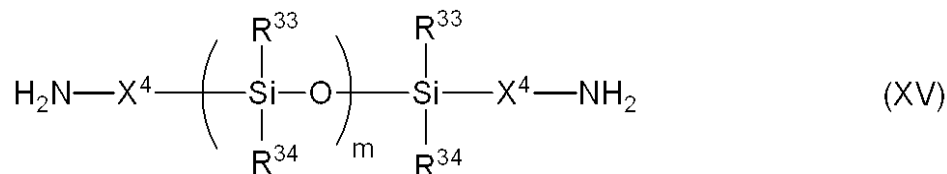
これらの式において、 R^{31} は炭素数 6 ~ 20 のアルキルであることが好ましく、 R^{32} は水素、または炭素数 1 ~ 10 のアルキルであることが好ましい。

【0078】

上記の側鎖型ジアミンのうち、化合物 (VIII - 2)、化合物 (VIII - 4)、化合物 (VIII - 5)、化合物 (VIII - 6)、化合物 (XI - 2) および化合物 (XI - 4) が好ましい。なお、本発明においては、化合物 (a) および化合物 (I) ~ 化合物 (XII) 以外のジアミンを併用してもよい。このようなジアミンの例として、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、およびシロキサン結合を有するシロキサン系ジアミンを挙げることができ、これらのジアミンは側鎖基を有するものであってもよい。

【0079】

シロキサン系ジアミンの好ましい例は、下記の式 (XV) で表される化合物である。



式 (XV) において、 R^{33} および R^{34} はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたはフェニルであり、 X^4 は独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキレン、またはフェニレンであり、 m は 1 ~ 10 の整数である。なお、このフェニレンの任意の水素は炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置き換えられてもよい。

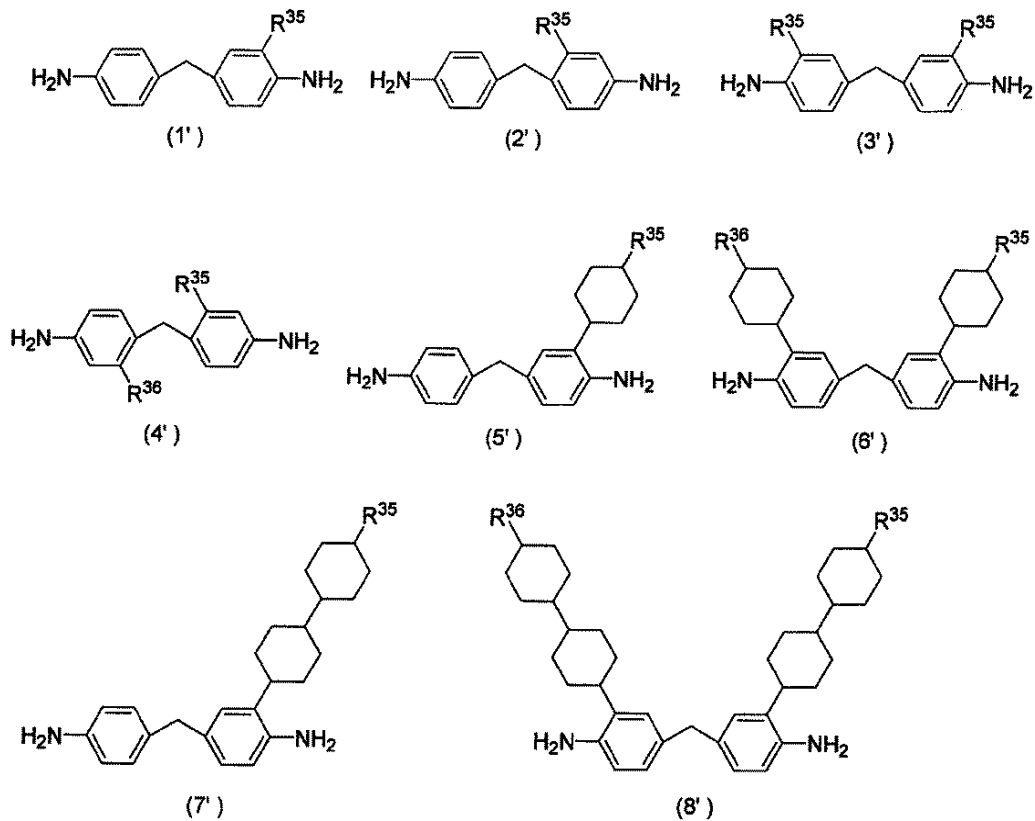
【0080】

化合物 (a) および化合物 (I) ~ 化合物 (XII) 以外のジアミンの好ましい例としては、前記シロキサン系ジアミンの他に、下記の式 (1') ~ 式 (8') で表される化合物を挙げることができる。

10

20

30



10

20

これらの式において、 R^{35} および R^{36} はそれぞれ独立して炭素数 3 ~ 30 のアルキルである。

【0081】

本発明では、ジアミンに加えてモノアミンを用いてもよい。こうすることにより、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ので、得られるポリマー（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。

30

【0082】

本発明におけるポリマーの製造において、化合物 (a) はその他のジアミンと混合して用いられる。このとき、ジアミン総量中の化合物 (a) の含有率は 1 モル% 以上であることが、液晶表示素子における電圧保持率の向上、イオン密度および残留 DC を低減させる観点から好ましい。化合物 (a) の含有率が 1 モル% 以上であれば、これらの電気特性に対する向上効果が薄れたり、残像に対する効果が見られなくなることを防止できる。

【0083】

化合物 (a) と非側鎖型ジアミンの少なくとも 1 つを混合使用することが、横電界方式の液晶表示素子において、電圧無印加時の黒表示特性を向上させる観点から好ましい。さらにこれらのジアミンの使用は、液晶表示素子に低プレチルト角をもたらすため、横電界方式に非常に有効である。ジアミン総量中の非側鎖型ジアミンの含有率が多いほど液晶配向性が向上するものの、残留 DC の低減を考慮すると、この含有率は 1 ~ 50 モル% の範囲であることが好ましい。

40

【0084】

縦電界方式である TN 方式、OCB 方式および VA 方式においては、比較的大きなプレチルト角の発現が必須である。この場合、側鎖型ジアミンの少なくとも 1 つと化合物 (a) を混合使用することが必要である。これらのジアミンの種類や割合をコントロールすることで、所定のプレチルト角を発現することができるが、残留 DC 低減を考慮すると、側鎖型ジアミンの含有率は 1 ~ 50 モル% の範囲であることが好ましい。側鎖型ジアミンを併用することにより、得られたポリマーを適用した液晶表示素子を、電圧保持率をさらに

50

向上させた縦電界方式の液晶表示素子とすることができる。

【 0 0 8 5 】

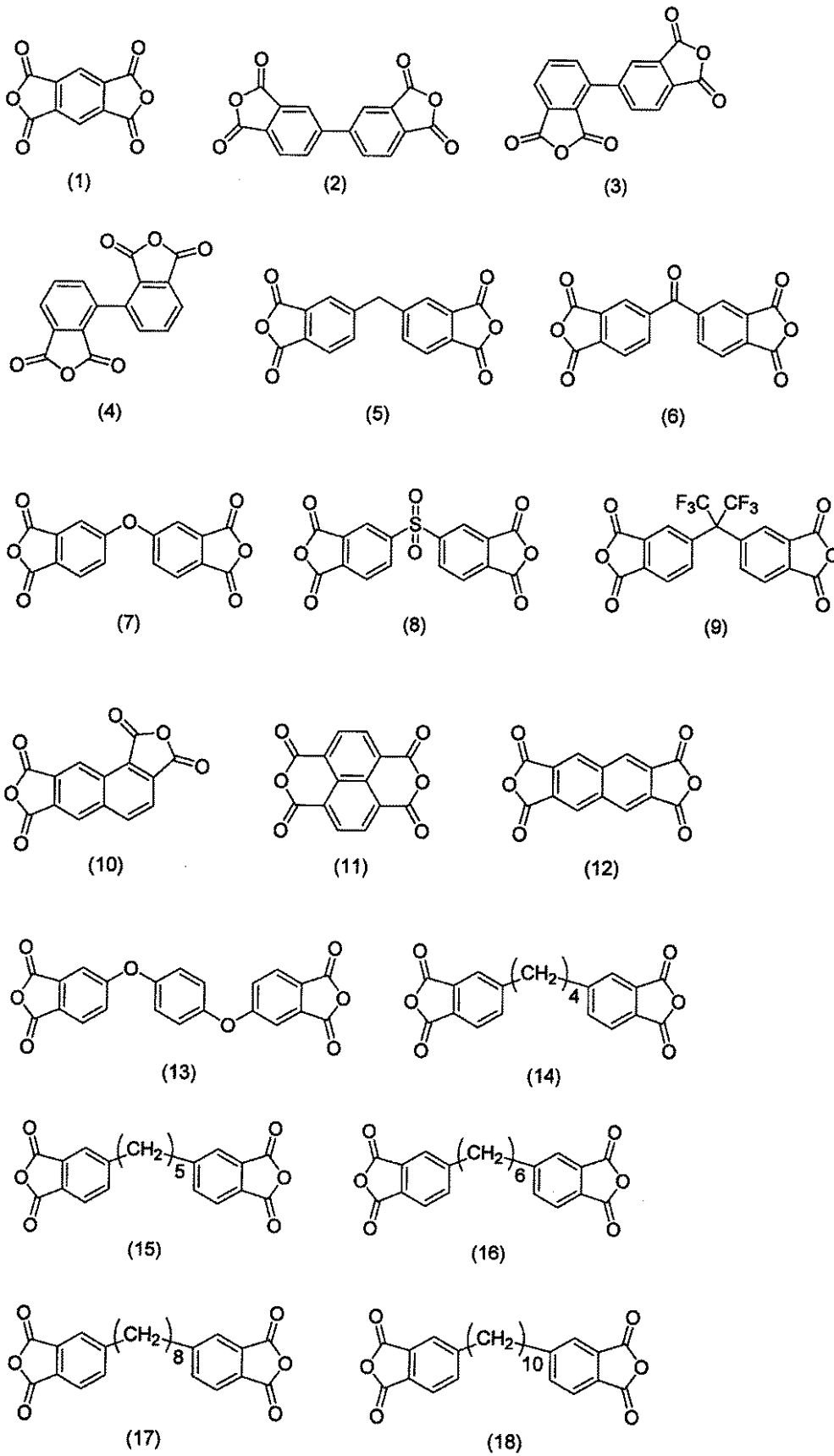
また、前記の化合物 (a) および化合物 (I) ~ 化合物 (XII) 以外のジアミンを更に含有する場合、このジアミンの含有率は、ジアミン総量の 3 0 モル % 以下であることが、得られたポリマーを適用した液晶表示素子において、電圧保持率向上、イオン密度や残留 DC の低減、コントラストの向上効果などを十分に発現させる観点から好ましい。

【 0 0 8 6 】

次に、本発明で用いるテトラカルボン酸二無水物について説明する。

テトラカルボン酸二無水物は、これを用いて得られるポリアミック酸が液晶配向剤に用いる溶剤に可溶であることを条件に選択することができる。このようなテトラカルボン酸二無水物を、芳香族テトラカルボン酸二無水物とそれ以外に分けて例示する。まず、芳香族テトラカルボン酸二無水物の好ましい例を次に示す。

【 0 0 8 7 】



10

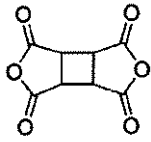
20

30

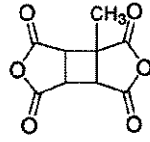
40

【 0 0 8 8 】

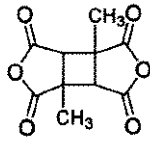
芳香族以外のテトラカルボン酸二無水物の好ましい例を次に示す。



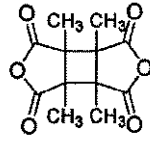
(19)



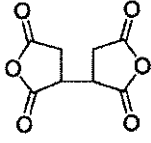
(20)



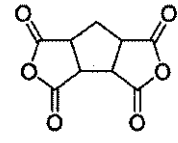
(21)



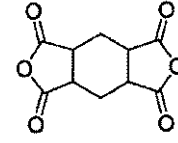
(22)



(23)

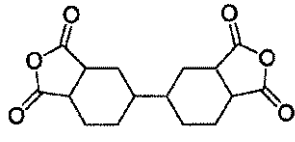


(24)

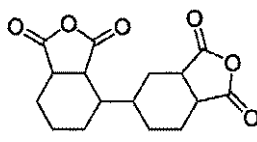


(25)

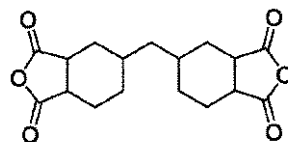
10



(26)

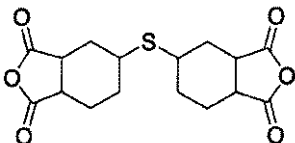


(27)

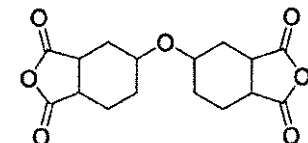


(28)

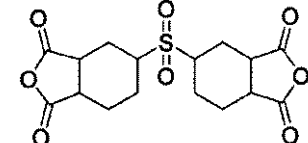
20



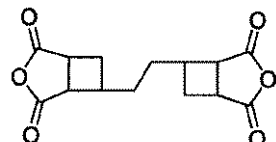
(29)



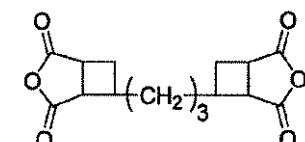
(30)



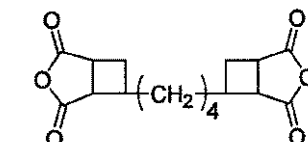
(31)



(32)

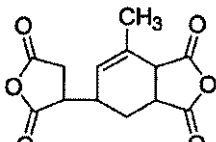


(33)

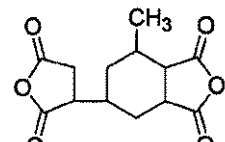


(34)

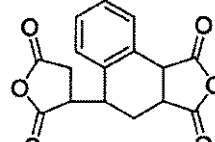
30



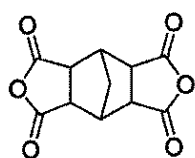
(35)



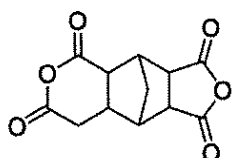
(36)



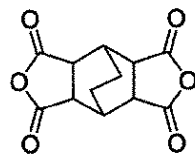
(37)



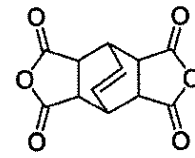
(38)



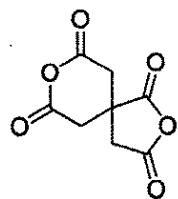
(39)



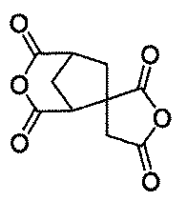
(40)



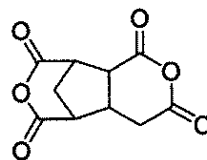
(41)



(42)

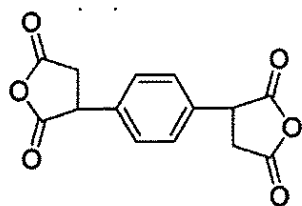


(43)

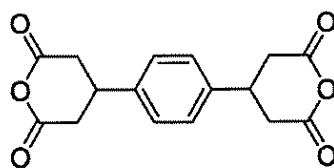


(44)

10

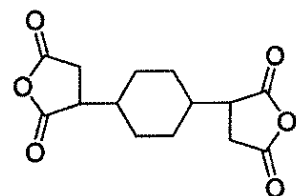


(45)

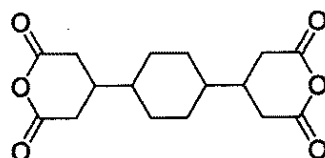


(46)

20

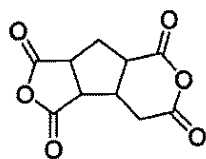


(47)

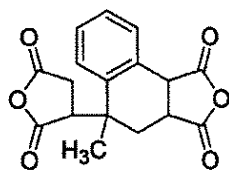


(48)

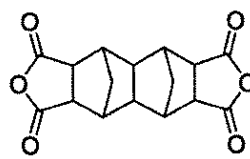
30



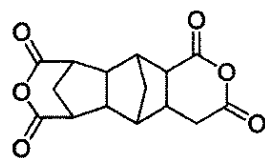
(49)



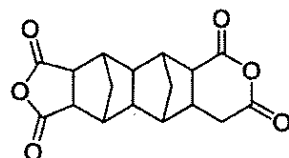
(50)



(51)

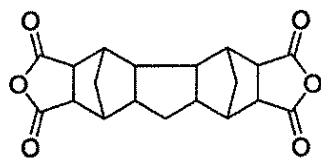


(52)

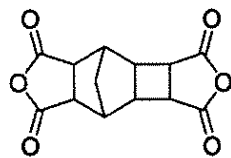


(53)

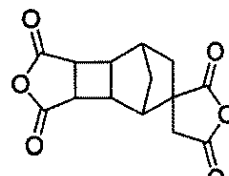
40



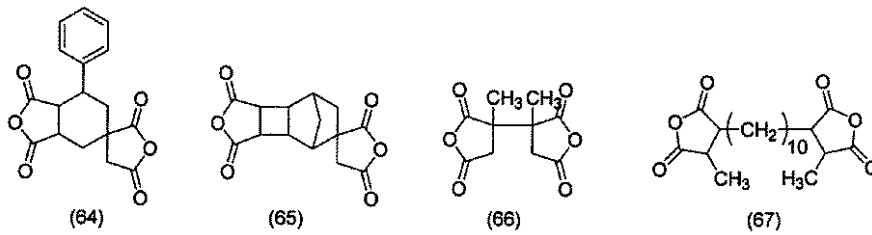
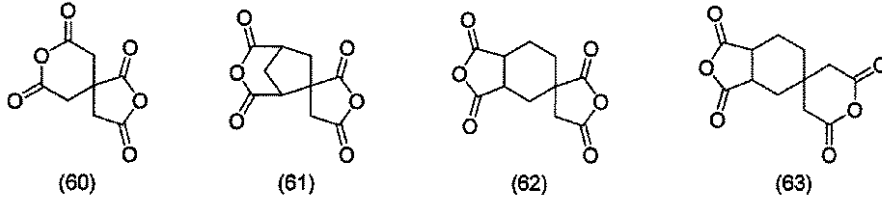
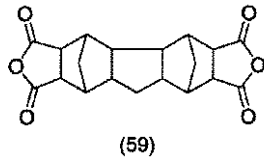
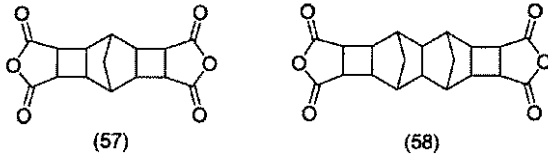
(54)



(55)



(56)



【 0 0 9 1 】

上記のテトラカルボン酸二無水物のうち、化合物(1)、化合物(6)、化合物(9)、化合物(19)、化合物(23)および化合物(25)が更に好ましく、化合物(1)、化合物(19)および化合物(23)が特に好ましい。

【 0 0 9 2 】

本発明では、テトラカルボン酸二無水物の一部を、カルボン酸無水物に置き換えて用いてもよい。テトラカルボン酸二無水物の一部をカルボン酸無水物に置き換えることにより、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ので、得られる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。テトラカルボン酸二無水物に対するカルボン酸無水物の比率は、本発明の効果を損なわない範囲にすればよいが、目安として全テトラカルボン酸二無水物量の10モル%以下にすることが好ましい。

【 0 0 9 3 】

本発明の配向剤は、前記のように、化合物(a)と非側鎖型ジアミンとの混合物とテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマー、化合物(a)と側鎖型ジアミンとの混合物とテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーおよび化合物(a)と非側鎖型ジアミンと側鎖型ジアミンとの混合物とテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリアミック酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーの3種のポリマーの少なくとも1種を含有する組成物である。実施例を除く以下の説明では、ポリアミック酸とその誘導体を総称する用語として「ポリアミック酸」を用いる。

【 0 0 9 4 】

即ち、これら3種のポリマーの1種のみを含有する配向剤であってよいし、2種を含有する配向剤であってよい。2種のポリマーを含有する配向剤としては、化合物(a)と非側鎖型ジアミンとの混合物を用いて得られるポリアミック酸と化合物(a)と側鎖型ジアミンとの混合物を用いて得られるポリアミック酸を含有するものが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 5 】

本発明の液晶配向剤は、化合物 (a) を用いないで得られるポリアミック酸の少なくとも1つをさらに含有することができる。このとき用いられる化合物 (a) 以外のジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物のそれぞれの選択範囲は、化合物 (a) を用いる上記の場合と同じにすることが好ましい。

【 0 0 9 6 】

化合物 (a) を用いないで得られるポリアミック酸の少なくとも1つを加えてポリマーブレンドの組成物とするとき、その含有量は液晶配向剤中のポリマー全量中の1～50重量%であることが、本発明の効果の発現と配向性の調整とを両立させる観点から好ましい。この割合のより好ましい範囲は2～30重量%である。

10

【 0 0 9 7 】

前記のテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させるに当たっては、テトラカルボン酸二無水物の使用量を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。そして、ポリアミック酸の分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 法によるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M w) で、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは20,000～200,000である。

【 0 0 9 8 】

本発明におけるポリアミック酸は、多量の貧溶剤で沈殿させ、固形分と溶剤とを濾過等により完全に分離し、I R、N M Rで分析することにより同定される。さらには、K O H や N a O H 等の強アルカリの水溶液で、固形分のポリアミック酸を分解後、有機溶剤で抽出し、G C、H P L CもしくはG C - M Sで分析することにより、使用されている原料化合物を同定することができる。

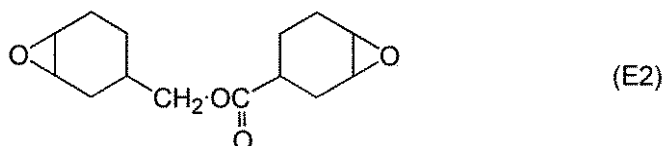
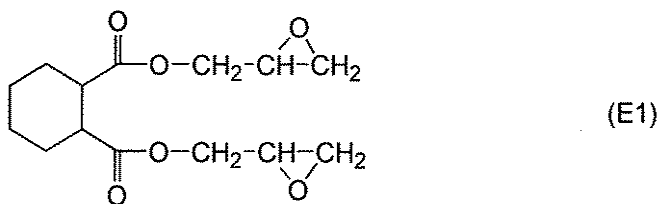
20

【 0 0 9 9 】

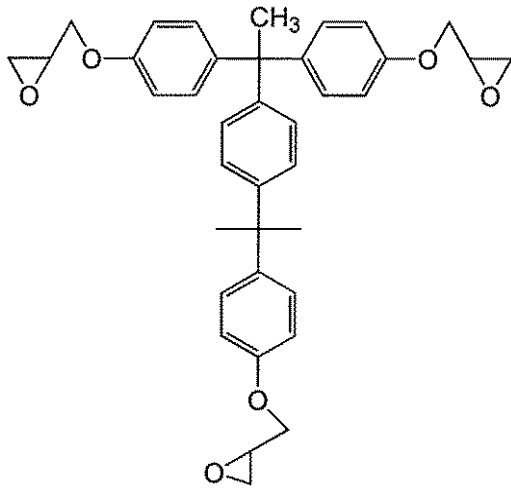
本発明の液晶配向剤は、前記のポリアミック酸以外の他の成分として、例えば液晶配向膜における耐久性を向上させる観点から、エポキシ化合物をさらに含有してもよい。このエポキシ化合物としては、オキシラニル基を2つ以上有する化合物が好ましい。次の化合物 (E 1) ～ 化合物 (E 5) は、このようなエポキシ化合物の好ましい例である。

【 0 1 0 0 】

30

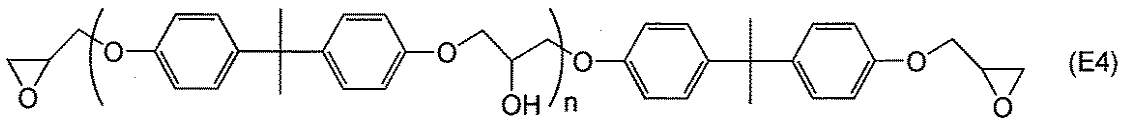


40



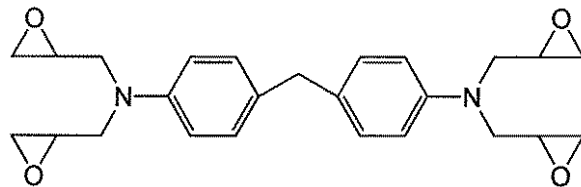
(E3)

10



(E4)

20



(E5)

(ここに、 n は0～10の整数である。)

【0101】

エポキシ化合物を用いるとき、その好ましい添加量はポリアミック酸の総量に対する重量比で0.001～0.40である。このとき、この液晶配向剤から形成される液晶配向膜において、ラビング処理による膜の削れを防止する等の耐久性を良好にする効果を期待することができる。そして、このより好ましい添加割合は前記重量比で0.002～0.30である。

30

【0102】

化合物(E1)～化合物(E5)以外のエポキシ化合物の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、オキシランを有するモノマーのポリマー、およびオキシランを有するモノマーと他のモノマーとの共ポリマーを挙げることができる。具体例として、ジャパンエポキシレジン(株)の「エピコート807」、「エピコート815」、「エピコート825」、および「エピコート827」が挙げられる。

【0103】

40

化合物(E1)は、日本チバガイギー(株)の「アラルダイトCY184」として入手できる。化合物(E2)は、ダイセル化学工業(株)の「セロキサイド2021P」または「EHPE-3150」として入手できる。化合物(E3)は、三井化学(株)の「テクモアVG3101L」として入手できる。化合物(E4)は、ジャパンエポキシレジン(株)の「エピコート828」、「エピコート190P」、「エピコート191P」、「エピコート1004」、「エピコート1256」、または日本チバガイギー(株)の「アラルダイトCY177」として入手できる。そして、化合物(E5)(4,4'-メチレンビス(N,N-ジグリシジルアニリン))はシグマ・アルドリッチ社から入手できる。

【0104】

これらの中でも、式(E4)において $n=0\sim4$ である化合物の混合物である「エピコ

50

ート 8 2 8」、**「アラルダイト C Y 1 8 4」**、**「セロキサイド 2 0 2 1 P」**、**「テクモア V G 3 1 0 1 L」**、および化合物 (E 5) が、液晶配向膜における透明性と平坦性を良好にする観点からより好ましい。

【 0 1 0 5 】

また、例えば本発明の液晶配向剤は、基板への密着性を良くする観点から、シランカップリング剤、チタン系のカップリング剤、およびアミノシリコン化合物等のカップリング剤をさらに含有していてもよい。このようなカップリング剤は単独で用いてもよいし、2つ以上の化合物を混合して用いてもよい。カップリング剤を用いるとき、液晶配向剤におけるその好ましい濃度は 0 . 0 1 ~ 6 重量%である。

【 0 1 0 6 】

前記アミノシリコン化合物の例は、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニルトリメトキシシラン、メタアミノフェニルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、およびアミノプロピルトリエトキシシランである。

【 0 1 0 7 】

前記エポキシ化合物としては、例えばグリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルアミン、エポキシ基含有アクリル系樹脂、グリシジルアミド、グリシジルイソシアヌレート、鎖状脂肪族型エポキシ化合物、および環状脂肪族型エポキシ化合物が挙げられる。なお、エポキシ化合物はエポキシ基を有する化合物を意味し、エポキシ樹脂はエポキシ基を有する樹脂を意味する。

【 0 1 0 8 】

グリシジルエーテルの例は、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール F 型エポキシ化合物、ビスフェノール S 型エポキシ化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール - A 型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール - F 型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール - S 型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール - A 型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール - F 型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、臭素化フェノールノボラック型エポキシ化合物、臭素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ化合物、ナフタレン骨格含有エポキシ化合物、芳香族ポリグリシジルエーテル化合物、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、およびビフェノール型エポキシ化合物である。

【 0 1 0 9 】

グリシジルエステルは、ジグリシジルエステル化合物およびグリシジルエステルエポキシ化合物である。グリシジルアミンの例はポリグリシジルアミン化合物である。エポキシ基含有アクリル系化合物の例は、オキシラニルを有するアクリル系モノマーの単独重合体および共重合体である。グリシジルアミドの例はグリシジルアミド型エポキシ化合物である。

【 0 1 1 0 】

鎖状脂肪族型エポキシ化合物の例は、アルケン化合物の炭素 - 炭素二重結合を酸化して得られる、エポキシ基を含有する化合物である。環状脂肪族型エポキシ化合物の例は、シクロアルケン化合物の炭素 - 炭素二重結合を酸化して得られる、エポキシ基を含有する化合物である。

【 0 1 1 1 】

本発明の液晶配向剤は、本発明の特性を損なわない範囲で、ポリエステル、アクリル酸ポリマー、アクリレートポリマー、ポリアミド等のポリマー成分をさらに含有してもよい。これらのポリマー成分の好ましい添加割合は、ポリアミック酸に対する重量比で 0 . 2 0 以下である。

【 0 1 1 2 】

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

【0113】

本発明の液晶配向剤は、液晶配向剤の塗布性や前記ポリアミック酸の濃度の調整の観点から、溶剤をさらに含有していてもよい。この溶剤は、ポリマー成分を溶解する能力を持っていれば格別制限なく使用可能であり、例えばポリアミック酸、可溶性ポリイミド等のポリマー成分の製造工程や用途面で通常使用されている溶剤から、使用目的に応じて適宜選択でき、そして単独でまたは2つ以上の溶剤の混合物として使用される。

【0114】

このような溶剤としては、ポリアミック酸の親溶剤や、塗布性改善を目的とした他の溶剤が挙げられる。ポリアミック酸に対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤の例は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、およびγ-ブチロラクトン等のラクトンである。

【0115】

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

【0116】

これらの中で、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノメチルエーテルを特に好ましく用いることができる。

【0117】

本発明において、液晶配向剤中の前記ポリアミック酸を含むポリマー成分の好ましい濃度は、0.1~40重量%である。この液晶配向剤を基板に塗布するときには、膜厚調整のため含有されているポリマー成分を予め溶剤により希釈する操作が必要とされることがある。前記ポリマー成分の濃度が40重量%以下であることが、膜厚調整のために液晶配向剤を希釈する必要があるときに、液晶配向剤に対して溶剤を容易に混合するのに適した粘度に液晶配向剤の粘度を調整する観点から好ましい。

【0118】

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

【0119】

なお、液晶配向膜の作製に用いる場合において、本発明の液晶配向剤の粘度は、この液晶配向剤の膜を形成する手段や方法に応じて決めることができる。例えば、印刷機を用い

10

20

30

40

50

て液晶配向剤の膜を形成する場合は、十分な膜厚を得る観点から $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、また印刷ムラを抑制する観点から $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。スピコートによって液晶配向剤を塗布して液晶配向剤の膜を形成する場合は、同様の観点から、 $5 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。液晶配向剤の粘度は、溶剤による希釈や攪拌を伴う養生によって小さくすることができる。

【0120】

本発明の液晶配向膜は、前述した本発明の液晶配向剤から得られる。本発明の液晶配向膜は、液晶配向剤から液晶配向膜を作製する通常の方法によって得ることができる。例えば本発明の液晶配向剤の塗膜を形成する工程と、これを加熱して焼成する工程とによって得ることができる。本発明の液晶配向膜については、必要に応じて、前記焼成工程で得られる膜をラビング処理してもよい。

10

【0121】

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

【0122】

液晶配向剤を基板に塗布する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。これらの方法は本発明においても同様に適用可能である。

20

【0123】

前記塗膜の焼成は、前記ポリアミック酸が脱水・閉環反応を呈するのに必要な条件で行うことができる。前記塗膜の焼成は、オープンまたは赤外炉の中で加熱処理する方法、ホットプレート上で加熱処理する方法等が一般に知られている。これらの方法も本発明において同様に適用可能である。一般に $150 \sim 300$ 程度の温度で1分間～3時間行うことが好ましい。

【0124】

前記ラビング処理は、通常の液晶配向膜の配向処理のためのラビング処理と同様に行うことができ、本発明の液晶配向膜において十分なリタレーションが得られる条件であればよい。特に好ましい条件は、毛足押し込み量 $0.2 \sim 0.8 \text{ mm}$ 、ステージ移動速度 $5 \sim 250 \text{ mm/sec}$ 、ローラー回転速度 $500 \sim 2,000 \text{ rpm}$ である。液晶配向膜の配向処理方法としては、ラビング法の他に、光配向法や転写法等が一般に知られている。本発明の効果が得られる範囲において、これらの他の配向処理方法を前記ラビング処理において併用してもよい。

30

【0125】

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

【0126】

前記乾燥工程は、前記焼成工程と同様に、オープンまたは赤外炉の中で加熱処理する方法、ホットプレート上で加熱処理する方法等が一般に知られている。これらの方法も前記乾燥工程に同様に適用可能である。乾燥工程は溶剤の蒸発が可能な範囲内の温度で実施することが好ましく、前記焼成工程における温度に対して比較的低い温度で実施することがより好ましい。

40

【0127】

配向処理の前後における液晶配向膜の洗浄液による洗浄方法としては、ブラッシング、ジェットスプレー、蒸気洗浄または超音波洗浄等が挙げられる。これらの方法は単独で行ってもよいし、併用してもよい。洗浄液としては純水または、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシ

50

レン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を用いることができるが、これらに限定されるものではない。もちろん、これらの洗浄液は十分に精製された不純物の少ないものが用いられる。このような洗浄方法は、本発明の液晶配向膜の形成における前記洗浄工程にも適用することができる。

【0128】

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

【0129】

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

10

【0130】

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

【0131】

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

20

【0132】

前記液晶組成物には、特に制限はなく、誘電率異方性が正または負の各種の液晶組成物を用いることができる。誘電率異方性が正の好ましい液晶組成物には、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明細書）、特開平9-302346号公報（EP806466A1明細書）、特開平8-199168号公報（EP722998A1明細書）、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明細書）、特開平10-204016号公報（EP844229A1明細書）、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液晶組成物が挙げられる。

30

【0133】

誘電率異方性が負の好ましい液晶組成物には、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10-236993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（EP967261A1明細書）、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液晶組成物が挙げられる。

40

【0134】

前記誘電率異方性が正または負の液晶組成物に一種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。

50

【0135】

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

【0136】

本発明の液晶表示素子は、種々の電界方式用の液晶表示素子を形成することができる。このような電界方式用の液晶表示素子には、前記基板の表面に対して水平方向に前記電極が前記液晶層に電圧を印加する横電界方式用の液晶表示素子や、前記基板の表面に対して垂直方向に前記電極が前記液晶層に電圧を印加する縦電界方式用の液晶表示素子が挙げられる。

10

【0137】

横電界方式用の液晶表示素子は比較的大きなプレチルト角を発現しなくてもよいので、この素子の液晶配向膜の製造には化合物(a)と非側鎖型ジアミンの混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸が好適に用いられる。

【0138】

縦電界方式用の液晶表示素子は比較的大きなプレチルト角の発現を要するので、この素子の液晶配向膜の製造には、化合物(a)と側鎖型ジアミンの混合物、もしくは化合物(a)、側鎖型ジアミンおよび非側鎖型ジアミンの混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸、または化合物(a)および側鎖型ジアミンの混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸と化合物(a)および非側鎖型ジアミンの混合物をテトラカルボン酸二無水物と反応させて得られるポリアミック酸との混合物が好適に用いられる。

20

【0139】

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

【実施例】

【0140】

以下実施例により、本発明のポリマーを用いることによって得られる液晶配向剤および液晶表示素子を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例において、分子量の測定にはGPCを用い、ポリスチレンを標準溶液とし、溶出液はDMFを用いた。なお、以下の実施例においては、容積の単位リットルをLで表示する。従って、mLはミリリットルを意味する。

30

【0141】

実施例で用いた液晶表示素子の評価法を次に示す。

(1) 残留DC

30Hz、3Vの矩形波に3Vの直流電圧を30分間重畳した後、5分後のフリッカー消去電圧を測定し、この値の絶対値を残留DCとした。残留DCが小さいほど焼き付きが少なく良好といえる。

40

(2) 電圧保持率(VHR)

東陽テクニカ(株)社製「6254型液晶物性評価システム」にて周波数:30Hz、電圧:±5V、測定温度60℃で測定を行った。

(3) イオン密度(ID)

東陽テクニカ(株)社製「6254型液晶物性評価システム」にて周波数:0.01Hz、電圧:±10V、測定温度60℃で測定を行った。

(4) プレチルト角(Pt角)

中央精機(株)製の液晶評価装置(OMS-CA3)にて、室温で測定した。

【0142】

50

実施例および比較例で用いるテトラカルボン酸二無水物、ジアミンおよび溶剤を以下に示す。以降の記述にはこの化合物番号または略号を使用することがある。

<テトラカルボン酸二無水物>

化合物(19)：1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

化合物(1)：ピロメリット酸二無水物

化合物(23)：1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物

<ジアミン>

化合物(a-1)：3, 5 - ジアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール

(式(a)において、L¹が水素である化合物)

化合物(V-1)：4, 4' - ジアミノジフェニルメタン

化合物(V-7)：4, 4' - ジアミノジフェニルエタン

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

(式(VIII-5)において、R^{2 3}がn - ペンチルである化合物)

化合物(IV-16)：2 - (フェニルメチル) - 1, 4 - ジアミノベンゼン

化合物(XI-2-1)：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(XI-2)において、R^{2 9}がn - ブチルである化合物)

化合物(XI-6-1)：1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 4 - [4 - (n - ヘプチル)シクロヘキシルエチル]シクロヘキサン

(式(XI-6)において、R^{3 0}がn-ヘプチルである化合物)

<エポキシ化合物>

化合物(E4)：エピコート828(ジャパンエポキシレジン(株))

化合物(E5)：4, 4' - メチレンビス(N, N - ジグリシジルアニリン)

<溶剤成分>

NMP：N - メチル - 2 - ピロリドン

GBL：ブチロラクトン

BC：エチレングリコールモノブチルエーテル

【0143】

[合成例1]

<液晶配向膜用組成物A1(ワニスA1)の調製>

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた100mLの四つ口フラスコに化合物(a-1)を0.125g、化合物(V-1)を2.26g、脱水NMPを24mL入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。反応系の温度を5℃に保ちながら化合物(19)を1.24g、化合物(1)を1.38g添加して30時間反応させた後、BCを13mL、GBLを28mL加えてポリマー成分の濃度が5重量%のポリアミック酸溶液を調製した。原料の反応中に反応熱により反応温度が上昇するときは、反応温度を約70℃以下に抑えて反応させた

【0144】

尚、本発明の実施例では、反応中の粘度をチェックしながら反応を行い、BCを添加後のワニスの粘度が30~35mPa・s(E型粘度計を使用; 25℃)になった時点で反応を終了とし、低温にて保存した。得られたポリアミック酸の重量平均分子量は61600であった。尚、ポリマーの重量平均分子量は、得られたポリマーを(リン酸/DMF=0.6/100:重量比)希釈液でポリマー濃度が約1重量%になるように希釈し、ウォーターズ製GPC測定装置(ソフトウェアEmpower)を用い、上記希釈液を展開剤としてGPC法によりカラム温度50℃にて測定して、ポリスチレン換算することにより求めた。

【0145】

前記のようにして得られたワニスをNMP/BC/GBL(=60/25/15、重量比)の混合溶剤で希釈して全ポリマー成分の濃度が3重量%となるように調整し、塗布用

10

20

30

40

50

のワニス A 1 とした。

【 0 1 4 6 】

[合成例 2 ~ 6]

< ワニス A 2 ~ A 6 の調製 >

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンのそれぞれについて、種類と混合割合（モル％）を表 1 に示すように変えた以外は合成例 1 と同様の方法で、ワニス A 2 ~ A 6 を調製した。テトラカルボン酸二無水物の合計量とジアミンの合計量とのモル比は 1 である。得られたポリアミック酸の重量平均分子量を表 1 に示す。

【 0 1 4 7 】

< 表 1 >

合成例 No.	ワニス 名称	酸二無水物（化合物No.）			ジアミン（化合物No.）						重量平均 分子量
		<i>I</i>	<i>I 9</i>	<i>2 3</i>	<i>a - 1</i>	<i>V - 1</i>	<i>V - 7</i>	<i>VIII - 5 - 1</i>	<i>IV - 1 6</i>	<i>XI - 2 - 1</i>	
1	A 1	50	50		10	90					61,600
2	A 2	50	50		20	80					45,160
3	A 3	50	50		10		90				63,370
4	A 4		80	20	10	90					114,030
5	A 5	100					60			40	98,620
6	A 6		100					50	50		17,250

【 0 1 4 8 】

[実施例 1]

< 特性測定用セルの作製 >

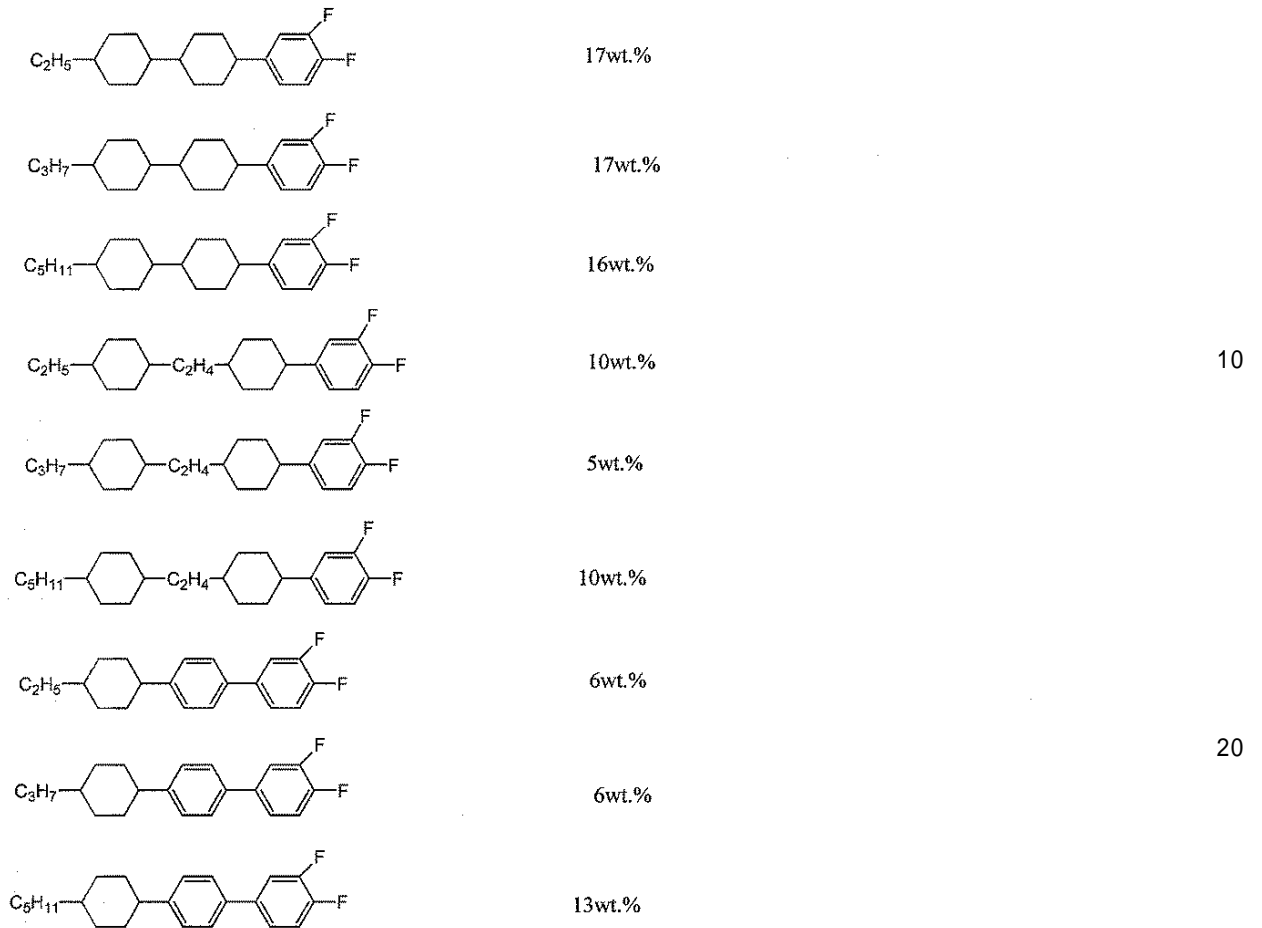
合成例 1 で得られたワニス A 1 を I T O 電極付きガラス基板上にスピナーにて塗布した。塗布条件は 1, 7 0 0 r p m、1 5 秒間であった。塗膜後 8 0 °C にて約 3 分間予備焼成した後、2 3 0 °C にて 2 0 分間加熱処理を行い、膜厚がおおよそ 7 0 n m の液晶配向膜を形成させた。得られたポリイミド膜を株式会社飯沼ゲージ製作所製のラビング処理装置を用いて、ラビング布（毛足長 1 . 8 m m : レーヨン）の毛足押し込み量 0 . 4 0 m m、ステージ移動速度を 6 0 m m / s e c、ローラー回転速度を 1, 0 0 0 r p m の条件で、ラビング処理し、液晶挟持用基板を得た。

【 0 1 4 9 】

得られた液晶挟持用基板を超純水中で 5 分間超音波洗浄後、オープン中 1 2 0 °C で 3 0 分間乾燥した。片方の I T O 電極付きガラス基板に 7 μ m のギャップ剤を散布し、もう片方の I T O 電極付きガラス基板を貼り合わせてエポキシ硬化剤でシールし、ギャップ 7 μ m のアンチパラレルセルを作製した。このセルに液晶材料を注入し、注入口を光硬化剤で封止した。このセルを 1 1 0 °C で 3 0 分間加熱処理して特性測定用セルとした。液晶材料として使用した液晶組成物 A の組成を下記に示す。この組成物の N I 点は 1 0 0 . 0 °C であり、複屈折は 0 . 0 9 3 であった。

【 0 1 5 0 】

< 液晶組成物 A >



【 0 1 5 1 】

< 特性の測定 >

前記の測定用セルを用いて、プレチルト角、電圧保持率 (VHR)、イオン密度 (ID) および残留DCを測定した。結果を表2に示す。

【 0 1 5 2 】

[実施例 2 ~ 3]

合成例 2 ~ 3 で得られたワニス A 2 ~ A 3 を用いて実施例 1 と同様に測定用セルを作製し、プレチルト角、電圧保持率、イオン密度および残留DCを実施例 1 と同様に測定した。測定結果を表2に示す。

【 0 1 5 3 】

< 表 2 >

実施例 No.	ワニス 名称	プレチルト角 [°]	VHR [%]	ID [pC]	残留DC [mV]
1	A 1	0.8	99.0	41	14
2	A 2	0.5	99.1	40	16
3	A 3	1.8	99.0	48	10

【 0 1 5 4 】

尚、本発明の実施例の試験方法において、電圧保持率は99.0%以上の値であれば良好であり、イオン密度は50pC以下であれば良好である。さらに残留DCが20mV以下の値であれば良好である。プレチルト角に関しては、各駆動方式により要望される値が異なるため、得られた数値に対する具体的な良し悪しは判断できないが、IPS等の横電界方式では小さな値が好ましく(3.0°以下)、TNに代表される縦電界方式では比較

的大きな値（ 4.0° 以上）が好ましい。さらにVAモードであれば 90° が好ましい。

【0155】

[実施例4]

ワニスA1とワニスA5を $A1/A5 = 8/2$ （重量比）で混合したワニスを調製した。これを用いて実施例1と同様にして作成した特性測定用セルについて、プレチルト角、電圧保持率、イオン密度および残留DCを実施例1と同様に測定した。その結果を次に示す。

プレチルト角： 7.3°
 電圧保持率：99.0%
 イオン密度：38 pC
 残留DC：8 mV

10

【0156】

[実施例5]

合成例2で得られたワニスA2（固形分濃度5重量%）の20gに、エポキシ化合物である4,4'-メチレンビス（N,N-ジグリシジルアニリン）（シグマ・アルドリッチ社製）を0.1g（ワニスA1のポリマーに対して10重量%）添加してワニスB1を調製した。これを用いて実施例1と同様にして作成した特性測定用セルについて、プレチルト角、電圧保持率、イオン密度および残留DCを実施例1と同様に測定した。その結果を次に示す。

プレチルト角： 7.5°
 電圧保持率：99.3%
 イオン密度：25 pC
 残留DC：15 mV

20

【0157】

[実施例6]

<特性測定用セルの作製>

合成例4および6で得られたワニスA4とA6を $A4/A6 = 9/1$ （重量比）で混合して得られたワニスB2を、ITO電極付きガラス基板上にスピンナーを用いて塗布した。塗布条件は1,700 rpm、15秒間であった。塗膜後 80° にて約3分間予備焼成した後、 180° にて20分間加熱処理を行い、膜厚がおおよそ70nmの液晶配向膜を形成した。

30

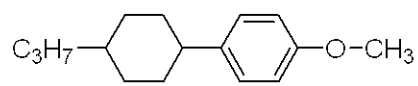
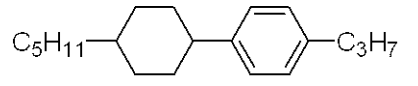
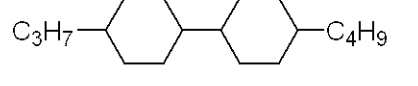
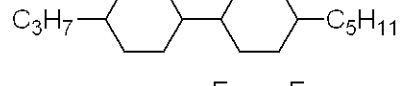
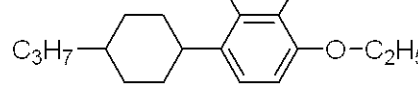
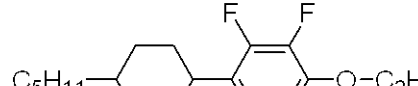

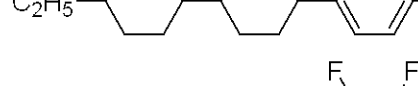
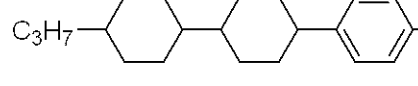
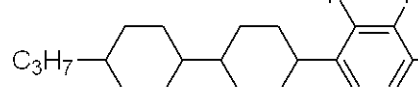
【0158】

得られた液晶挟持用基板を超純水中で5分間超音波洗浄後、オープン中 120° で30分間乾燥した。片方のITO電極付きガラス基板に4 μ mのギャップ剤を散布し、もう片方のITO電極付きガラス基板を貼り合わせてエポキシ硬化剤でシールし、ギャップ4 μ mのセルを作製した。このセルに液晶材料を注入し、注入口を光硬化剤で封止した。次いで、 110° で30分間加熱処理を行って、特性測定用セルとした。液晶材料として使用した液晶組成物Bの組成を下記に示す。この組成物のNI点は 75.4° であり、複屈折は0.081であった。

【0159】

<液晶組成物B>

40

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

10

20

30

【 0 1 6 0 】

< 特性の測定 >

前記の測定用セルを用いて、プレチルト角、電圧保持率、イオン密度および残留DCを測定した結果を次に示す。

プレチルト角 : 90°

電圧保持率 : 99.4%

イオン密度 : 48 pC

残留DC : 5 mV

【 0 1 6 1 】

[合成例 7 ~ 8]

< ワニスの調製 >

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンのそれぞれについて、種類と混合割合(モル%)を表3に示すように変えた以外は合成例1と同様の方法で、ワニスC1およびC2を調製した。テトラカルボン酸二無水物の合計量とジアミンの合計量とのモル比は1である。得られたポリアミック酸の重量平均分子量を表3に示す。

< 表 3 >

40

合成例 No.	ワニス 名称	酸二無水物 (化合物No.)		ジアミン (化合物No.)		重量平均 分子量
		I	I 9	V-1	V-7	
7	C 1	50	50	100		69,530
8	C 2	50	50		100	75,320

【0162】

[比較例1~2]

ワニスA1に代えて合成例7~8で得られたワニスC1およびC2を用い、実施例1と同様に、測定用セルを作製し、プレチルト角、電圧保持率、イオン密度および残留DCを測定した。その測定を表4に示す。

<表4>

比較例 No.	ワニス 名称	プレチルト角 [°]	VHR [%]	ID [pC]	残留DC [mV]
1	C 1	1.0	98.8	114	8
2	C 2	2.0	98.0	153	22

【0163】

[比較例3]

合成例6および7で得られたワニスA6およびC1を用いて、重量比C1/A6=9/1で混合し、ワニスC3を調製した。ワニスC3を用いて、実施例6と同様に測定用セルを作製した。このセルについてプレチルト角、電圧保持率、イオン密度および残留DCを実施例1と同様に測定した。その結果を次に示す。

プレチルト角 : 90°

電圧保持率 : 98.4%

イオン密度 : 194 pC

残留DC : 24 mV

【0164】

実施例1~6および比較例1~3の結果から明らかなように、本発明の液晶配向剤を用いることにより、高電圧保持率、低イオン密度、低残留DCを同時に満たす液晶表示素子を作製することができる。

【0165】

[合成例9]

<ポリマー溶液(D1)の調製>

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた100mlの四つ口フラスコに、化合物(a-1)を0.137g、化合物(VIII-5-1)を2.9901g、化合物(IV-16)を1.096gおよび脱水NMPを58.24g入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。次いで化合物(23)0.548g、化合物(1)0.603gおよび化合物(19)1.626gを添加し、室温環境下で30時間反応させた。ここで用いたテトラカルボン酸二無水物の配合割合(モル%)は、化合物(1):化合物(19):化合物(23)=20:60:20である。また、テトラカルボン酸二無水物の合計量とジアミンの合計量とのモル比は1である。得られた溶液に、BCを36.62g加えて、ポリアミック酸濃度が7重量%のポリマー溶液(D1)を調製した。生成したポリマーの重量平均分子量は18,000であった。

【0166】

[合成例10~15]

<ポリマー溶液(D2)~(D7)の調製>

テトラカルボン酸二無水物の配合割合を合成例 9 と同じに固定し、ジアミンを表 5 に示す配合割合として、合成例 9 と同様にして表 5 に示すポリマー溶液 (D 2) ~ (D 7) を調製した。得られたポリアミック酸の重量平均分子量を表 5 に示す。

< 表 5 >

合成例 No.	ポリマー 溶液	ジアミン (モル%)					重量平均 分子量
		a-1	V-1	VIII-5-1	XI-6-1	IV-16	
9	D 1	10		50		40	18,000
10	D 2	10	90				36,000
11	D 3	10			50	40	21,000
12	D 4			50		50	24,000
13	D 5		100				57,000
14	D 6				50	50	25,000
15	D 7		90	10			62,000

10

【0167】

[実施例 7]

< 特性測定用セルの作製 >

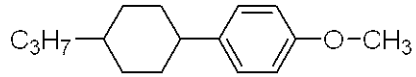
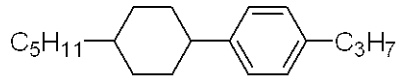
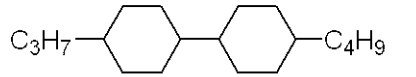
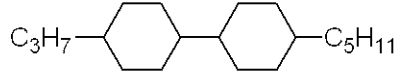
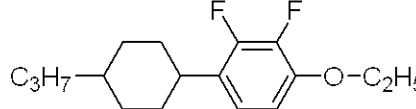
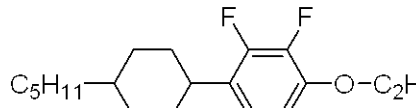
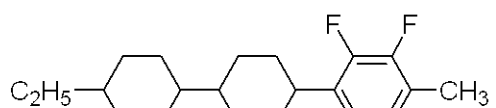
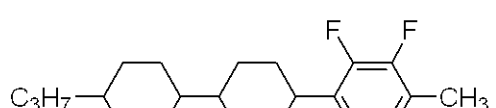
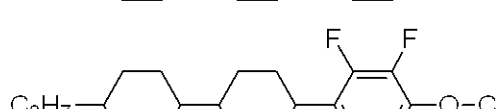
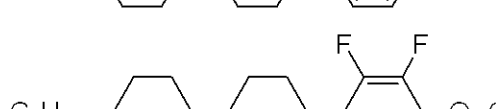
20

合成例 9 のポリマー溶液 (D 1) と合成例 13 のポリマー溶液 (D 5) とを重量比 1 : 9 で混合した。得られた混合液を NMP / BC = 1 / 1 (重量比) の混合溶剤で希釈して、ポリマー濃度 4 重量% の塗布用ワニスとした。このワニスを、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 70 nm の膜を形成した。塗膜後 80 °C にて約 5 分間加熱乾燥した後、220 °C にて 20 分間加熱処理を行い、液晶配向膜を形成させた。この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ブン中 120 °C で 30 分間乾燥した。次に、一方のガラス基板に 4 μm のギャップ材を散布し、配向膜を形成させた面を内側にしてエポキシ硬化剤でシールし、ギャップ 4 μm のセルを作製した。このセルに下記の液晶組成物 C を注入し、注入口を光硬化剤で封止した。次いで、110 °C で 30 分間加熱処理を行い、特性測定用セルを作製した。液晶組成物 C の N I 点は 75.4 °C であり、複屈折は 0.081 であった。

30

【0168】

< 液晶組成物 C >

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

10

20

30

【 0 1 6 9 】

< 特性の測定 >

得られた測定用セルについて、実施例 1 と同様にブレチルト角、電圧保持率 (VHR)、イオン密度 (ID) および残留 DC を測定した。結果を表 6 に示す。

【 0 1 7 0 】

[実施例 8]

合成例 10 のポリマー溶液 (D2) と合成例 12 のポリマー溶液 (D4) とを重量比 9 : 1 で混合した。この混合液を NMP / BC = 1 / 1 (重量比) の混合溶剤で希釈して、ポリマー濃度 4 重量% の塗布用ワニスとした。このワニスを用い、実施例 7 と同様に作製した測定用セルについて、実施例 1 と同様にブレチルト角、電圧保持率 (VHR)、イオン密度 (ID) および残留 DC を測定した。結果を表 6 に示す。

40

【 0 1 7 1 】

[実施例 9]

合成例 11 のポリマー溶液 (D3) と合成例 10 のポリマー溶液 (D2) とを重量比 1 : 9 で混合した。この混合液を NMP / BC = 1 / 1 (重量比) の混合溶剤で希釈して、ポリマー濃度 4 重量% の塗布用ワニスとした。このワニスを用い、実施例 7 と同様に作製した測定用セルについて、実施例 1 と同様にブレチルト角、電圧保持率 (VHR)、イオン密度 (ID) および残留 DC を測定した。結果を表 6 に示す。

【 0 1 7 2 】

50

[比較例 4]

合成例 1 2 のポリマー溶液 (D 4) と合成例 1 3 のポリマー溶液 (D 5) とを重量比 1 : 9 で混合した。この混合液を NMP / BC = 1 / 1 (重量比) の混合溶剤で希釈して、ポリマー濃度 4 重量 % の塗布用ワニスとした。このワニスを用い、実施例 7 と同様にして作製した測定用セルについて、実施例 1 と同様にプレチルト角、電圧保持率 (VHR)、イオン密度 (ID) および残留 DC を測定した。結果を表 6 に示す。

【 0 1 7 3 】

[比較例 5]

合成例 1 4 のポリマー溶液 (D 6) と合成例 1 3 のポリマー溶液 (D 5) とを重量比 1 : 9 で混合した。この混合液を NMP / BC = 1 / 1 (重量比) の混合溶剤で希釈して、ポリマー濃度 4 重量 % の塗布用ワニスとした。このワニスを用い、実施例 7 と同様にして作製した測定用セルについて、実施例 1 と同様にプレチルト角、電圧保持率 (VHR)、イオン密度 (ID) および残留 DC を測定した。結果を表 6 に示す。

【 0 1 7 4 】

[比較例 6]

合成例 1 5 のポリマー溶液 (D 7) を NMP / BC = 1 / 1 (重量比) の混合溶剤で希釈して、ポリマー濃度 4 重量 % の塗布用ワニスとした。このワニスを用い、実施例 7 と同様にして作製した測定用セルについて、実施例 1 と同様にプレチルト角、電圧保持率 (VHR)、イオン密度 (ID) および残留 DC を測定した。結果を表 6 に示す。

【 0 1 7 5 】

< 表 6 >

実施例 No.	使用したポリマー溶液	重量比	プレチルト角 (°)	VHR (%)	ID (pC)	残留 DC (mV)
7	D 1 / D 5	1 / 9	90	95.5	154	3.9
8	D 2 / D 4	9 / 1	90	96.4	112	1.19
9	D 3 / D 2	1 / 9	90	96.5	26	2.04
比較例 4	D 4 / D 5	1 / 9	90	95.2	171	8.77
比較例 5	D 6 / D 5	1 / 9	90	96.0	236	5.12
比較例 6	D 7	—	90	96.3	341	37.2

【 0 1 7 6 】

実施例 7 ~ 9 および比較例 4 ~ 6 の結果から明らかなように、本発明の液晶配向剤は、プレチルト角の大きな VA 型液晶表示素子においても、残留 DC を低くすることができ、イオン密度についても比較的よい結果を与える。

【 0 1 7 7 】

[実施例 1 0 ~ 1 4 および比較例 7]

実施例 9 のポリマー溶液と同じ組成のポリマー溶液に対し、化合物 (E 4) および化合物 (E 5) を表 7 に示すように添加した溶液を調製した。そして、これらの溶液を用いて実施例 7 と同様にして測定用セルを作製し、これらのセルについてイオン密度 (ID) を測定した。その後、それらのセルを 1 0 0 に設定した恒温槽内に 5 0 0 時間静置し、再度イオン密度 (ID) を測定して劣化の度合いを計算した。実施例 9 のポリマー溶液および比較例 5 のポリマー溶液についても同様に評価した。

ID の劣化度 = (恒温層に入れた後の測定値) / (恒温層に入れる前の測定値)

【 0 1 7 8 】

< 表 7 >

実施例 No.	ポリマー 溶液	添加 化合物	添加量	劣化度
1 0	実施例 9	—	—	5.1
1 1	実施例 9	E 5	0.05	4.78
1 2	実施例 9	E 5	0.10	2.25
1 3	実施例 9	E 5	0.20	1.21
1 4	実施例 9	E 4	0.10	4.22
比較例 7	比較例 5	—	—	8.25

10

(注) 添加量はポリマー溶液に対する重量比である。

【 0 1 7 9 】

実施例 1 0 ~ 1 4 と比較例 7 を比べると、化合物 (a - 1) をジアミン原料として含むポリマーは液晶セルの劣化を防ぐ効果があることが分かる。さらに、少なくとも 2 つのオキシラニル基を有する化合物を添加することにより劣化を抑えることができる。化合物 (E 5) の添加量が多いほど劣化を防ぐ効果が高いこともわかる。

フロントページの続き

審査官 清水 靖記

- (56)参考文献 特開平05 - 249473 (JP, A)
特開2006 - 267823 (JP, A)
特開2007 - 025216 (JP, A)
特開2006 - 152247 (JP, A)
特開平11 - 193346 (JP, A)
特開2007 - 183564 (JP, A)
特開平07 - 234410 (JP, A)
特開2004 - 149711 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/333、1/1337
C08G 73/00 - 73/26
C08L 79/08
CAplus/REGISTRY(STN)