

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年1月7日(07.01.2016)

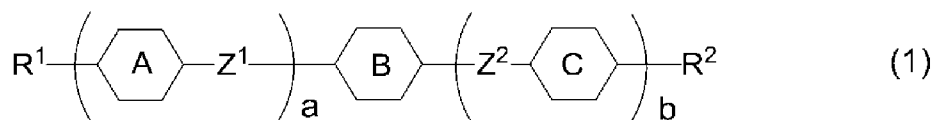


(10) 国際公開番号
WO 2016/002252 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C09K 19/32* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *C09K 19/34* (2006.01)
C09K 19/12 (2006.01) *C09K 19/38* (2006.01)
C09K 19/30 (2006.01) *G02F 1/13* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055458
- (22) 国際出願日: 2015年2月25日(25.02.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-134882 2014年6月30日(30.06.2014) JP
- (71) 出願人: J N C 株式会社 (JNC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP). J N C 石油化学株式会社 (JNC PETROCHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古里 好優 (FURUSATO Yoshimasa); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP). 齋藤 将之 (SAITO Masayuki); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 液晶表示素子



(57) Abstract: Provided is a liquid crystal display element which has characteristics such as a short response time, a high voltage holding ratio, a low threshold voltage, a high contrast ratio, a long service life and a low flicker rate. A liquid crystal display element which comprises: an electrode group which is formed on one or both of a pair of substrates that are arranged so as to face each other; a plurality of active elements which are connected to the electrode group; liquid crystal alignment films which are formed on surfaces of the pair of substrates, said surfaces facing each other; and a liquid crystal composition which is held between the pair of substrates. The liquid crystal alignment films contain a polymer having a photodecomposable group. The liquid crystal composition contains, as a first component, at least one compound that is selected from the group consisting of compounds represented by formula (1). (In formula (1), each of R¹ and R² independently represents an alkyl group having 1-12 carbon atoms, or the like; each of ring A and ring C independently represents 1,4-cyclohexylene or the like; ring B represents 2,3-difluoro-1,4-phenylene or the like; each of Z¹ and Z² independently represents a single bond or the like; a represents 0, 1, 2 or 3; b represents 0 or 1; and the sum of a and b is 3 or less.)

(57) 要約: 短い応答時間、大きな電圧保持率、低いしきい値電圧、大きなコントラスト比、長い寿命、小さなフリッカ率などの特性を有する液晶表示素子を提供する。対向配置されている一対の基板の一方または両方に形成されている電極群と、前記電極群に接続された複数のアクティブ素子と、前記一対の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一対の基板間に挟持された液晶組成物とを有し、液晶配向膜が、光分解可能な基を有する重合体を含有し、液晶組成物が、第一成分として式(1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物を含有する液晶表示素子である。式(1)において、R¹およびR²は独立して、炭素数1から12のアルキルなどであり; 環Aおよび環Cは独立して、1,4-シクロヘキシレンなどであり; 環Bは、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンなどであり; Z¹およびZ²は独立して、単結合などであり; aは、0、1、2、または3であり; bは、0または1であり; そして、aおよびbの和は3以下である。

WO 2016/002252 A1

明 細 書

発明の名称：液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示素子、この素子に用いられる誘電率異方性が負の液晶組成物、そして液晶配向膜に関する。特に、TN、OCB、IPS、VA、FFS、FPAなどのモードを有する液晶表示素子に関する。高分子支持配向型の液晶表示素子にも関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子において、液晶分子の動作モードに基づいた分類は、PC (phase change)、TN (twisted nematic)、STN (super twisted nematic)、ECB (electrically controlled birefringence)、OCB (optically compensated bend)、IPS (in-plane switching)、VA (vertical alignment)、FFS (fringe field switching)、FPA (field-induced photo-reactive alignment)などのモードである。素子の駆動方式に基づいた分類は、PM (passive matrix) とAM (active matrix) である。PMは、スタティック (static)、マルチプレックス (multiplex) などに分類され、AMは、TFT (thin film transistor)、MIM (metal insulator metal) などに分類される。TFTの分類は非晶質シリコン (amorphous silicon) および多結晶シリコン (polycrystal silicon) である。後者は製造工程によって高温型と低温型とに分類される。光源に基づいた分類は、自然光を利用する反射型、バックライトを利用する透過型、そして自然光とバックライトの両方を利用する半透過型である。

[0003] 液晶表示素子はネマチック相を有する液晶組成物を含有する。この組成物は適切な特性を有する。この組成物の特性を向上させることによって、良好な特性を有するAM素子を得ることができる。これら2つの特性における関連を下記の表1にまとめる。組成物の特性を市販されているAM素子に基づいてさらに説明する。ネマチック相の温度範囲は、素子の使用できる温度範

囲に関連する。ネマチック相の好ましい上限温度は約70℃以上であり、そしてネマチック相の好ましい下限温度は約-10℃以下である。組成物の粘度は素子の応答時間に関連する。素子で動画を表示するためには短い応答時間が好ましい。1ミリ秒でもより短い応答時間が望ましい。したがって、組成物における小さな粘度が好ましい。低い温度における小さな粘度はより好ましい。

[0004] 表1. 組成物とAM素子における特性

No	組成物の特性	AM素子の特性
1	ネマチック相の温度範囲が広い	使用できる温度範囲が広い
2	粘度が小さい	応答時間が短い
3	光学異方性が適切である	コントラスト比が大きい
4	正または負に誘電率異方性が大きい	しきい値電圧が低く、消費電力が小さい コントラスト比が大きい
5	比抵抗が大きい	電圧保持率が大きく、コントラスト比が大きい
6	紫外線および熱に安定である	寿命が長い
7	弾性定数が大きい	応答時間が短く、コントラスト比が大きい

[0005] 組成物の光学異方性は、素子のコントラスト比に関連する。素子のモードに応じて、大きな光学異方性または小さな光学異方性、すなわち適切な光学異方性が必要である。組成物の光学異方性 (Δn) と素子のセルギャップ (d) との積 ($\Delta n \times d$) は、コントラスト比を最大にするように設計される。適切な積の値は動作モードの種類に依存する。この値は、TNのようなモードの素子では約0.45 μm であり、VAモードの素子では約0.30 μm から約0.40 μm の範囲であり、IPSモードまたはFFSモードの素子では約0.20 μm から約0.30 μm の範囲である。これらの場合、小さなセルギャップの素子には大きな光学異方性を有する組成物が好ましい。組成物における大きな誘電率異方性は、素子における低いしきい値電圧、小さな消費電力と大きなコントラスト比に寄与する。したがって、大きな誘電率異方性が好ましい。紫外線および熱に対する組成物の安定性は、素子の寿命に関連する。この安定性が高いとき、素子の寿命は長い。このような特性

は、液晶プロジェクター、液晶テレビなどに用いるAM素子に好ましい。

[0006] 高分子支持配向（P S A ; polymer sustained alignment）型の液晶表示素子では、重合体を含有する液晶組成物が用いられる。まず、少量の重合性化合物を添加した組成物を素子に注入する。次に、この素子の基板のあいだに電圧を印加しながら、組成物に紫外線を照射する。重合性化合物は重合して、組成物中に重合体の網目構造を生成する。この組成物では、重合体によって液晶分子の配向を制御することが可能になるので、素子の応答時間が短縮され、画像の焼き付きが改善される。重合体のこのような効果は、T N、E C B、O C B、I P S、V A、F F S、F P Aのようなモードを有する素子に期待できる。

[0007] 液晶表示素子を長時間使用すると、表示画面にフリッカ（flicker）が発生することがある。このフリッカは、画像の焼き付きに関連し、交流で駆動させる際に正フレームの電位と負フレームの電位との間に差が生じることによって発生すると推定される。フリッカの発生を低減させるために、素子の構造や組成物の成分の観点から改良が試みられている。

[0008] T Nモードを有するAM素子においては正の誘電率異方性を有する組成物が用いられる。V Aモードを有するAM素子においては負の誘電率異方性を有する組成物が用いられる。I P SモードまたはF F Sモードを有するAM素子においては正または負の誘電率異方性を有する組成物が用いられる。高分子支持配向（P S A ; polymer sustained alignment）型のAM素子においては正または負の誘電率異方性を有する組成物が用いられる。負の誘電率異方性を有する液晶組成物の例は、下記の特許文献1に開示されている。

[0009] これらの液晶表示素子に均一な表示特性を持たせるためには、液晶分子の配列を制御することが必要である。具体的には、基板上の液晶分子を一方向に均一に配向させること、液晶分子に基板面から一定の傾斜角（プレチルト角）を持たせること等である。このような役割を担うのが液晶配向膜である。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1つであり、表示素子の高品質化に伴って液晶配向膜の役割が年々重要になってきてい

る。

- [0010] 液晶配向膜は液晶配向剤から調製される。主として用いられている液晶配向剤は、ポリアミック酸または可溶性のポリイミドを有機溶剤に溶解させた溶液（ワニス）である。この溶液を基板に塗布した後、この塗膜を加熱してポリイミド系液晶配向膜を生成させる。この配向膜に液晶分子を配向させる機能を与える（配向処理）方法として、現在工業的に用いられているのがラビング法である。ラビング法は、ナイロン、レーヨン、ポリエステル等の繊維を植毛した布を用いて液晶配向膜の表面を一方向に擦る処理であり、これによって液晶分子の一様な配向を得ることが可能になる。
- [0011] 一方、光反応性の膜に光を照射して配向処理を施す光配向法が提案されており、この方法には、光分解、光異性化、光二量化、光架橋などが含まれる（例えば、非特許文献1および特許文献2から6を参照。）。光配向法はラビング法に比べて配向の均一性が高く、また非接触の配向法であるため膜に傷が付かず、発塵や静電気等の液晶表示素子の表示不良を発生させる原因を低減できる等の利点がある。
- [0012] 光反応性の液晶配向膜（以降、「光配向膜」と略記することがある。）に用いる原料の検討も数多くなされている。テトラカルボン酸二無水物、特にシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を原料に用いたポリイミドは、液晶分子を均一かつ安定に配向させることができると報告されている（例えば、特許文献2を参照。）。これは基板上に形成した膜に紫外線等を照射して、ポリイミドに化学変化を起こさせることによって液晶分子を一定方向に配向させる機能を与える方法である。しかしながら、このような方式による光配向膜はラビング法による配向膜に比べて、不純物イオンの量が増加して電圧保持率が低下する等、電気特性が劣るという可能性があった。これを解決するためにポリイミドを構成する分子構造に様々な検討が加えられている（例えば、特許文献2および3を参照。）。
- [0013] 光配向法はラビング法に比べてアンカリングエネルギーが小さく、液晶分子の配向性が劣るため、液晶表示素子の応答時間の増加や焼き付きを引き起

こすという可能性が指摘されていた。我々は例えば特許文献5に記載したように、ポリアミック酸を基板に塗布した後、光照射し、その後焼成する方法を見出し、この方法によって大きなアンカリングエネルギーを有する光配向膜を得た。しかしながら、アゾ基を有するジアミンを原料として製造したポリアミック酸を用いた光配向膜は光の透過率が低く、液晶表示素子の輝度が低下するという可能性がある。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：国際公開2012-053323号
- 特許文献2：特開平9-297313号公報
- 特許文献3：特開2004-206091号公報
- 特許文献4：国際公開2005-083504号
- 特許文献5：特開2005-275364号公報
- 特許文献6：特開2006-171304号公報

非特許文献

- [0015] 非特許文献1：液晶、第3巻、第4号、262ページ、1999年

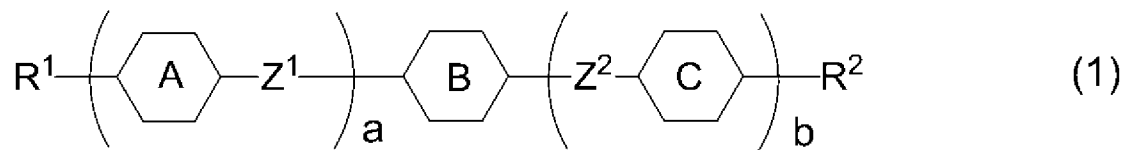
発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明の1つの目的は、短い応答時間、大きな電圧保持率、低いしきい値電圧、大きなコントラスト比、長い寿命、小さなフリッカ率などの特性を有する液晶表示素子である。別の目的は、このような素子に用いられる液晶組成物である。別の目的は、ネマチック相の高い上限温度、ネマチック相の低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性、負に大きな誘電率異方性、大きな比抵抗、紫外線に対する高い安定性、熱に対する高い安定性、大きな弾性定数などの特性において、少なくとも1つの特性を充足する液晶組成物である。他の目的は、少なくとも2つの特性に関して適切なバランスを有する液晶組成物である。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明は、対向配置されている一对の基板の一方または両方に形成されている電極群と、前記電極群に接続された複数のアクティブ素子と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に挟持された液晶組成物とを有し、液晶配向膜が、光分解可能な基を有するポリアミック酸から誘導された重合体含有し、液晶組成物が、第一成分として式(1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物を含有する液晶表示素子、この素子に含まれる液晶組成物、この素子に含まれる液晶配向膜に関する。



式(1)において、 R^1 および R^2 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、炭素数2から12のアルケニルオキシ、または少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数1から12のアルキルであり；環Aおよび環Cは独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた1,4-フェニレン、またはテトラヒドロピラン-2,5-ジイルであり；環Bは、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2-クロロ-3-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-5-メチル-1,4-フェニレン、3,4,5-トリフルオロナフタレン-2,6-ジイル、または7,8-ジフルオロクロマン-2,6-ジイルであり； Z^1 および Z^2 は独立して、単結合、エチレン、カルボニルオキシ、またはメチレンオキシであり； a は、0、1、2、または3であり； b は、0または1であり；そして、 a および b の和は3以下である。

発明の効果

[0018] 本発明の1つの長所は、短い応答時間、大きな電圧保持率、低いしきい値

電圧、大きなコントラスト比、長い寿命、小さなフリッカ率などの特性を有する液晶表示素子である。別の長所は、このような素子に用いられる液晶組成物である。別の長所は、ネマチック相の高い上限温度、ネマチック相の低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性、負に大きな誘電率異方性、大きな比抵抗、紫外線に対する高い安定性、熱に対する高い安定性、大きな弾性定数などの特性において、少なくとも1つの特性を充足する液晶組成物である。他の長所は、少なくとも2つの特性に関して適切なバランスを有する液晶組成物である。

発明を実施するための形態

[0019] この明細書における用語の使い方は次のとおりである。「液晶組成物」および「液晶表示素子」の用語をそれぞれ「組成物」および「素子」と略すことがある。「液晶表示素子」は液晶表示パネルおよび液晶表示モジュールの総称である。「液晶性化合物」は、ネマチック相、スメクチック相などの液晶相を有する化合物および液晶相を有しないが、ネマチック相の温度範囲、粘度、誘電率異方性のような特性を調節する目的で組成物に混合される化合物の総称である。この化合物は、例えば1, 4-シクロヘキシレンや1, 4-フェニレンのような六員環を有し、分子構造は棒状 (rod like) である。「重合性化合物」は、組成物中に重合体を生成させる目的で添加する化合物である。

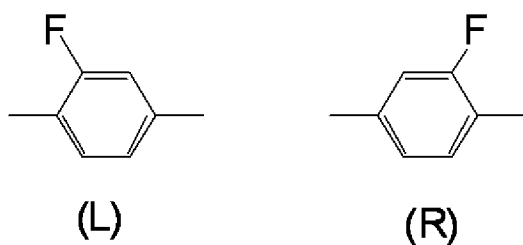
[0020] 液晶組成物は、複数の液晶性化合物を混合することによって調製される。液晶性化合物の割合 (含有量) は、この液晶組成物の重量に基づいた重量百分率 (重量%) で表される。この液晶組成物に、光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色素、消泡剤、重合性化合物、重合開始剤、重合禁止剤のような添加物が必要に応じて添加される。添加物の割合 (添加量) は、液晶性化合物の割合と同様に、液晶組成物の重量に基づいた重量百分率 (重量%) で表される。重量百万分率 (ppm) が用いられることもある。重合開始剤および重合禁止剤の割合は、例外的に重合性化合物の重量に基づいて表される。

- [0021] 「ネマチック相の上限温度」を「上限温度」と略すことがある。「ネマチック相の下限温度」を「下限温度」と略すことがある。「電圧保持率が大きい」は、素子が初期段階において室温だけでなくネマチック相の上限温度に近い温度でも大きな電圧保持率を有し、そして長時間使用したあと室温だけでなくネマチック相の上限温度に近い温度でも大きな電圧保持率を有することを意味する。「誘電率異方性を上げる」の表現は、誘電率異方性が正である組成物のときは、この値が正に増加することを意味し、誘電率異方性が負である組成物のときは、この値が負に増加することを意味する。
- [0022] 「少なくとも1つの‘A’は、‘B’で置き換えられてもよい」の表現は、‘A’の数は任意であることを意味する。‘A’の数が1つのとき、‘A’の位置は任意であり、‘A’の数が2つ以上のときも、それらの位置は制限なく選択できる。このルールは、「少なくとも1つの‘A’が、‘B’で置き換えられた」の表現にも適用される。例えば、「アルキルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ または $-S-$ で置き換えられてもよい」の表現には、 $-OCH_3$ 、 $-CH_2OCH_3$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 、 $-SCH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2SCH_3$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2SCH_3$ などの基が含まれる。
- [0023] 式(1)から式(3)において、六角形で囲んだA、B、Cなどの記号は環A、環B、環Cなどの環に対応する。式(3)において、環Fの六角形を横切る斜線は、 P^1-Sp^1 基が環上の結合位置を任意に選択できることを意味する。このルールは環Gなどの P^2-Sp^2 基などにも適用される。eなどの添え字は、環Fなどに結合する基の数を表す。eが2のとき、環F上に2つの P^1-Sp^1 基が存在する。 P^1-Sp^1 が表す2つの基は、同一であってもよいし、または異なってもよい。このルールは、eが2より大きいときの任意の2つにも適用される。このルールは他の基にも適用される。式(1)で表される化合物を化合物(1)と略すことがある。式(1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物を「化合物(1)」と略すことがある。「化合物(1)」は、式(1)で表される1つの化合物、2つ

の化合物の混合物、または3つ以上の化合物の混合物を意味する。他の式で表される化合物についても同様である。

[0024] 成分化合物の化学式において、末端基 R^1 の記号を複数の化合物に用いた。これらの化合物において、任意の2つの R^1 が表す2つの基は同一であってもよく、または異なってもよい。例えば、化合物(1-1)の R^1 がエチルであり、化合物(1-2)の R^1 がエチルであるケースがある。化合物(1-1)の R^1 がエチルであり、化合物(1-2)の R^1 がプロピルであるケースもある。このルールは、他の末端基などの記号にも適用される。式(1)において、 a が2のとき、2つの環Aが存在する。この化合物において、2つの環Aが表す2つの環は、同一であってもよく、または異なってもよい。このルールは、 a が2より大きいとき、任意の2つの環Aにも適用される。このルールは、 Z^1 、環Cなどの記号にも適用される。このルールは、化合物(3-27)における2つの $-Sp^2-P^5$ 基などにも適用される。

[0025] 2-フルオロ-1,4-フェニレンは、下記の2つの二価基を意味する。化学式において、フッ素は左向き(L)であってもよいし、右向き(R)であってもよい。このルールは、テトラヒドロピラン-2,5-ジイルのような非対称の二価基にも適用される。このルールは、カルボニルオキシ($-COO-$ および $-OCO-$)のような結合基にも適用される。



[0026] 本発明の液晶表示素子に用いられる液晶配向膜は、光反応性基、特に光分解可能な基を有するポリアミック酸およびポリアミック酸の誘導体の少なくとも1つから誘導された重合体を含む。すなわち、この液晶配向膜は、光反応性基を有するポリアミック酸またはこの誘導体から調製される。光反応性基を重合体に導入するため、光反応性基を有するテトラカルボン酸二無水物または光反応性基を有するジアミンのうちの少なくとも1つを必須成分

とする。他の成分は、その他のテトラカルボン酸二無水物またはその他のジアミンである。その他のテトラカルボン酸二無水物としては、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。その他のジアミンとしては、非側鎖型ジアミン、側鎖型ジアミン、ヒドラジドが挙げられる。ポリアミック酸の誘導体としては、可溶性ポリイミド、ポリアミック酸エステル、ポリヒドラジド酸、ポリアミック酸アミド、ポリヒドラジド酸-アミド酸等が挙げられる。

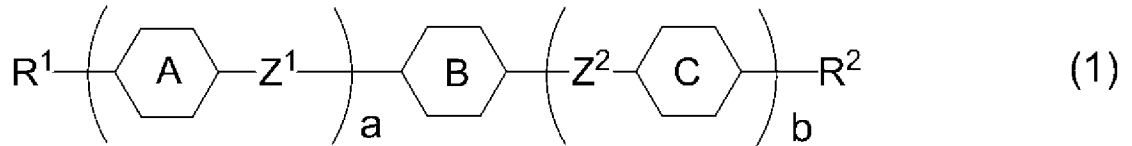
[0027] より具体的には、1) ポリアミック酸のすべてのアミノとカルボキシルとが脱水閉環反応することによって生成したポリイミド、2) ポリアミック酸が部分的に脱水閉環反応することによって生成した部分ポリイミド、3) ポリアミック酸のカルボキシルがエステルに変換されて生成したポリアミック酸エステル、4) テトラカルボン酸二無水物と有機ジカルボン酸との混合物を反応させることによって得られたポリアミック酸-ポリアミド共重合体、さらに5) このポリアミック酸-ポリアミド共重合体の一部または全部を脱水閉環反応させることによって生成したポリアミドイミド等が挙げられる。ポリアミック酸またはこの誘導体は、1つの化合物であってもよいし、2つ以上の化合物の混合物であってもよい。

[0028] 光分解可能な基を有するポリアミック酸またはこの誘導体は、光分解可能な基を有するテトラカルボン酸二無水物（または、光分解可能な基を有するジアミン）を原料に用いて調製される。「テトラカルボン酸二無水物」は、1つの化合物であってもよいし、または2つ以上のテトラカルボン酸二無水物の混合物であってもよい。このルールは、ジアミンにも適用される。

[0029] 本発明は、下記の項などである。

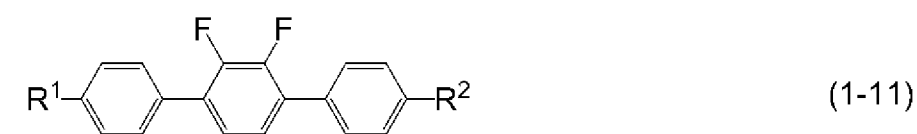
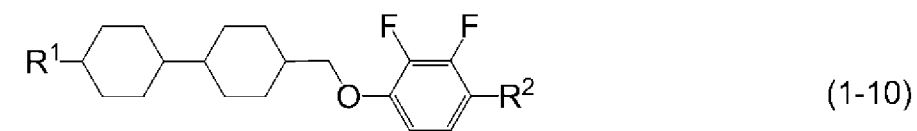
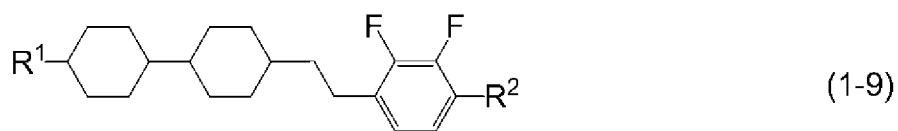
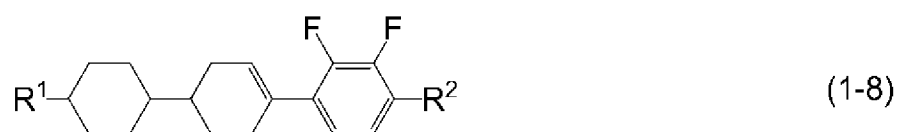
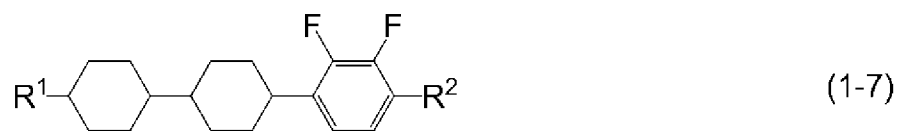
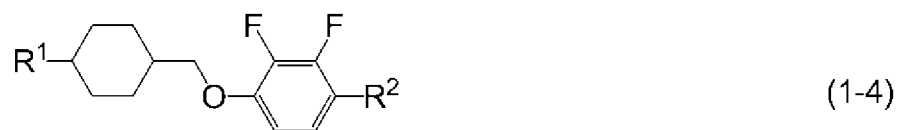
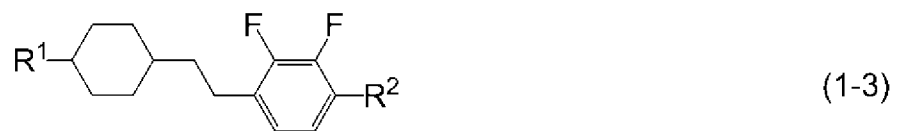
[0030] 項1. 対向配置されている一对の基板の一方または両方に形成されている電極群と、前記電極群に接続された複数のアクティブ素子と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に挟持された液晶組成物を有し、液晶配向膜が、光分解可能な基を有するポリアミック酸から誘導された重合体を含有し、液晶組成物が、第一成分と

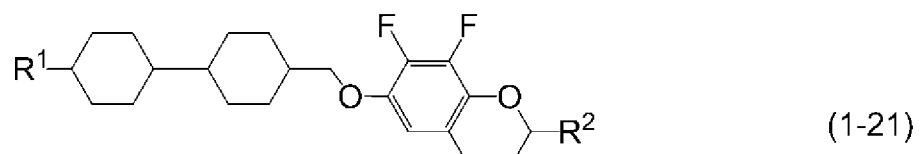
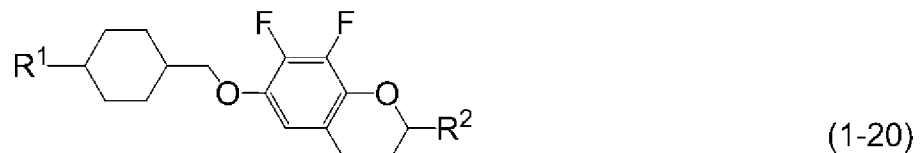
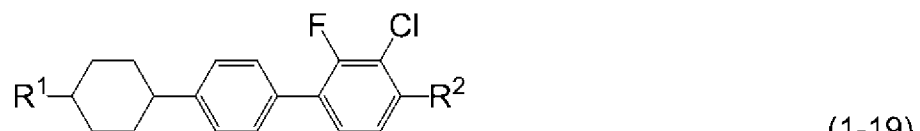
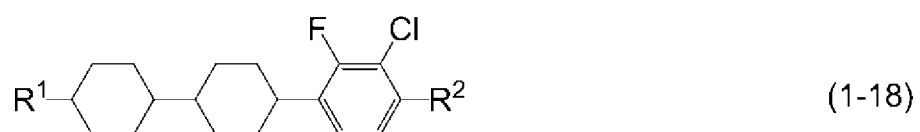
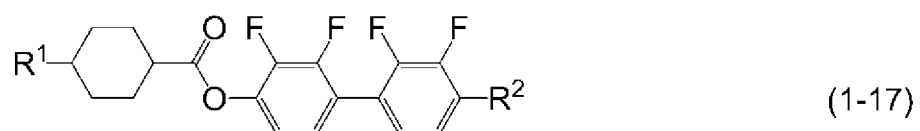
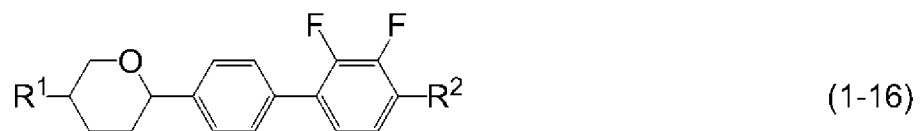
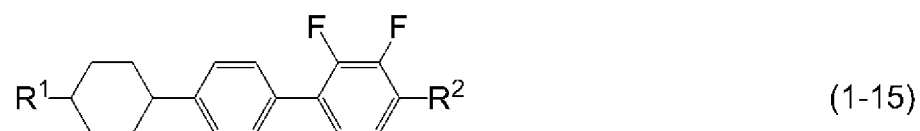
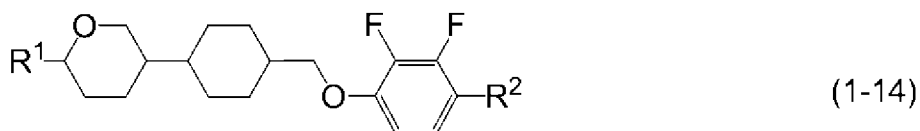
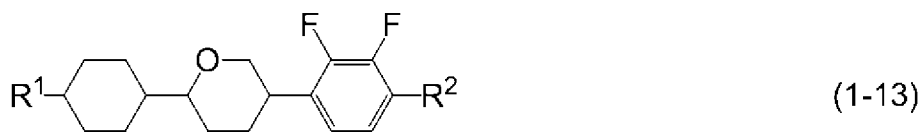
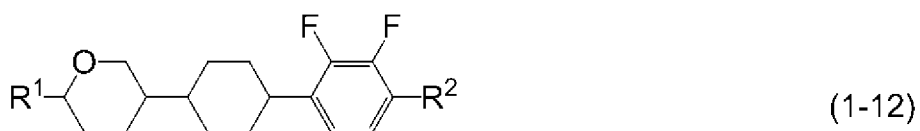
して式（１）で表される化合物の群から選択された少なくとも１つの化合物を含有する液晶表示素子。



式（１）において、 R^1 および R^2 は独立して、炭素数１から１２のアルキル、炭素数１から１２のアルコキシ、炭素数２から１２のアルケニル、炭素数２から１２のアルケニルオキシ、または少なくとも１つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数１から１２のアルキルであり；環Ａおよび環Ｃは独立して、１，４－シクロヘキシレン、１，４－シクロヘキセニレン、１，４－フェニレン、少なくとも１つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた１，４－フェニレン、またはテトラヒドロピラン－２，５－ジイルであり；環Ｂは、２，３－ジフルオロ－１，４－フェニレン、２－クロロ－３－フルオロ－１，４－フェニレン、２，３－ジフルオロ－５－メチル－１，４－フェニレン、３，４，５－トリフルオロナフタレン－２，６－ジイル、または７，８－ジフルオロクロマン－２，６－ジイルであり； Z^1 および Z^2 は独立して、単結合、エチレン、カルボニルオキシ、またはメチレンオキシであり； a は、０、１、２、または３であり； b は、０または１であり；そして、 a および b の和は３以下である。

[0031] 項２． 第一成分が、式（１－１）から式（１－２１）で表される化合物の群から選択された少なくとも１つの化合物である、項１に記載の液晶表示素子。



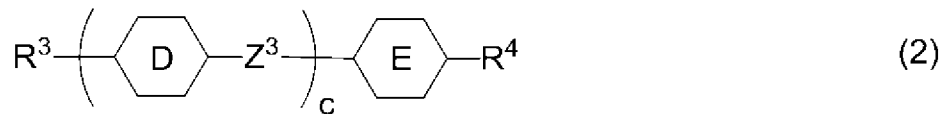


式(1-1)から式(1-21)において、R¹およびR²は独立して、炭素

数 1 から 1 2 のアルキル、炭素数 1 から 1 2 のアルコキシ、炭素数 2 から 1 2 のアルケニル、炭素数 2 から 1 2 のアルケニルオキシ、または少なくとも 1 つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数 1 から 1 2 のアルキルである。

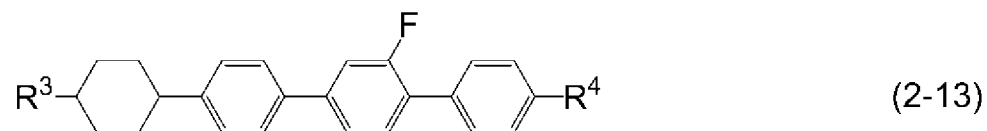
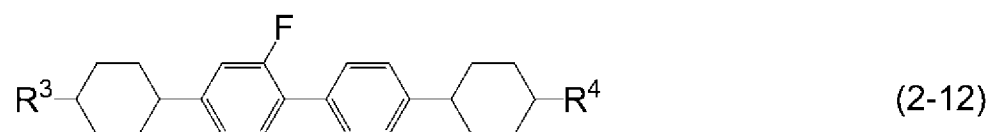
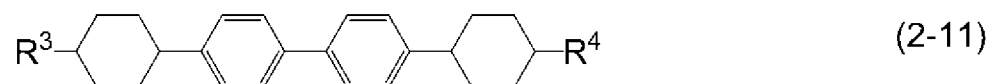
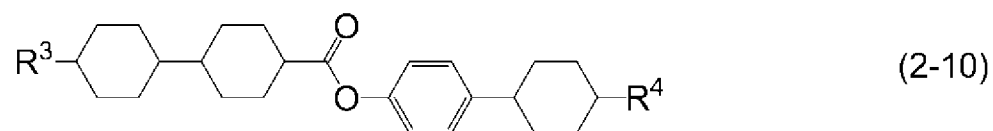
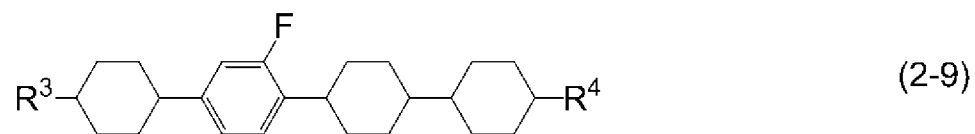
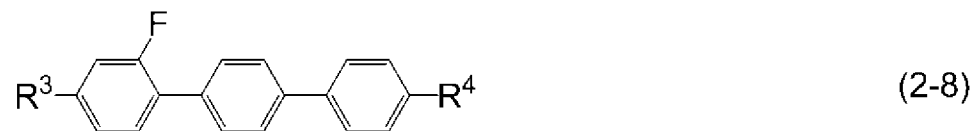
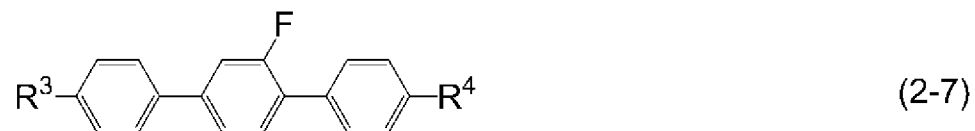
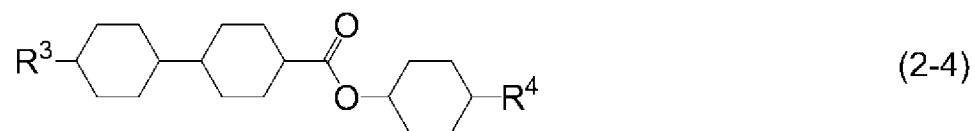
[0032] 項 3. 液晶組成物の重量に基づいて、第一成分の割合が 1 0 重量%から 9 0 重量%の範囲である、項 1 または 2 に記載の液晶表示素子。

[0033] 項 4. 液晶組成物が、第二成分として式 (2) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物を含有する、項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の液晶表示素子。



式 (2) において、 R^3 および R^4 は独立して、炭素数 1 から 1 2 のアルキル、炭素数 1 から 1 2 のアルコキシ、炭素数 2 から 1 2 のアルケニル、少なくとも 1 つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数 1 から 1 2 のアルキル、または少なくとも 1 つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数 2 から 1 2 のアルケニルであり；環 D および環 E は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、または 2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンであり； Z^3 は、単結合、エチレンまたはカルボニルオキシであり； c は、1、2、または 3 である。

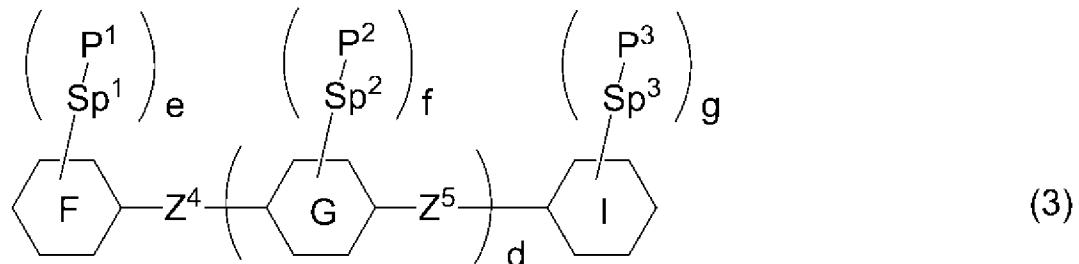
[0034] 項 5. 第二成分が、式 (2-1) から式 (2-13) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物である、項 4 に記載の液晶表示素子。



式(2-1)から式(2-13)において、 R^3 および R^4 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数1から12のアルキル、または少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数2から12のアルケニルである。

[0035] 項6. 液晶組成物の重量に基づいて、第二成分の割合が10重量%から90重量%の範囲である、項4または5に記載の液晶表示素子。

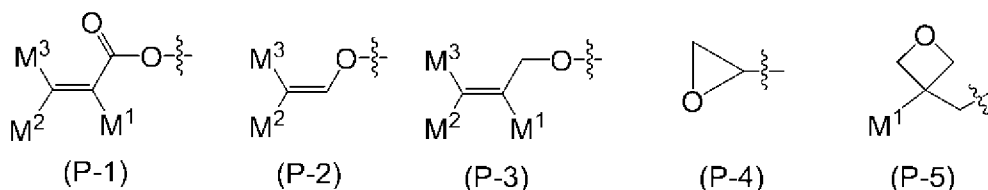
[0036] 項7. 液晶組成物が、添加物成分として式(3)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの重合性化合物を含有する、項1から6のいずれか1項に記載の液晶表示素子。



式(3)において、環Fおよび環Iは独立して、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、テトラヒドロピラン-2-イル、1,3-ジオキササン-2-イル、ピリミジン-2-イル、またはピリジン-2-イルであり、これらの環において、少なくとも1つの水素は、ハロゲン、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、または少なくとも1つの水素がハロゲンで置き換えられた炭素数1から12のアルキルで置き換えられてもよく；環Gは、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、ナフタレン-1,2-ジイル、ナフタレン-1,3-ジイル、ナフタレン-1,4-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-1,6-ジイル、ナフタレン-1,7-ジイル、ナフタレン-1,8-ジイル、ナフタレン-2,3-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイル、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキササン-2,5-ジイル、ピリミ

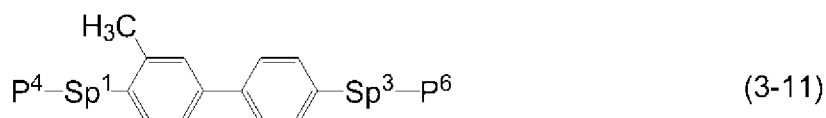
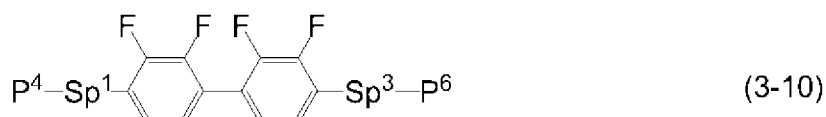
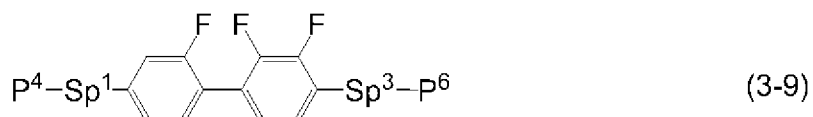
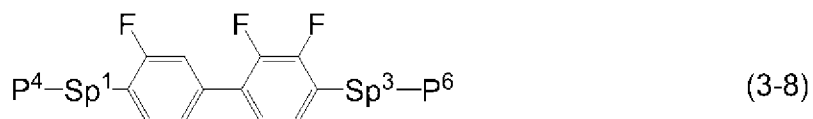
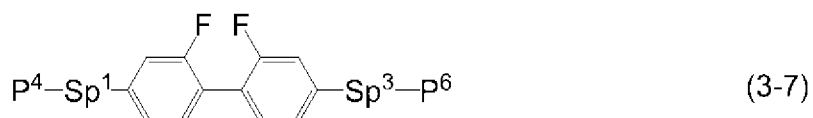
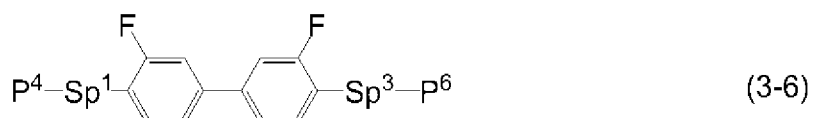
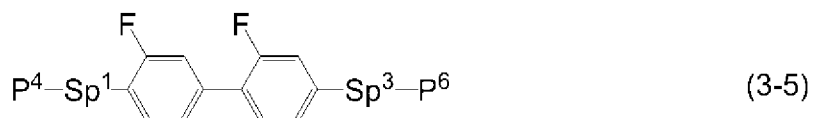
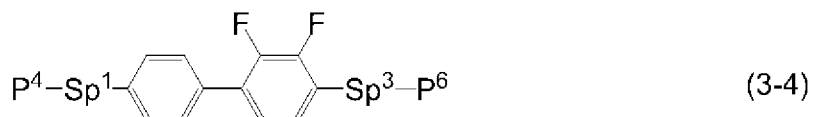
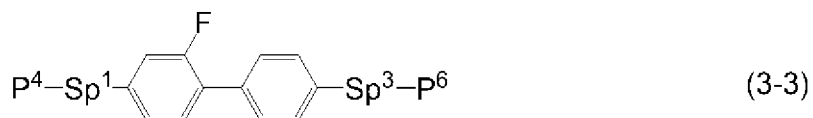
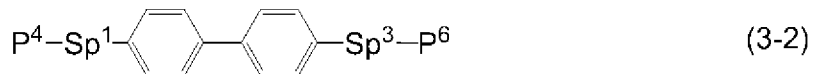
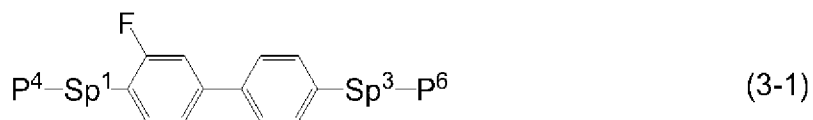
ジン-2, 5-ジイル、またはピリジン-2, 5-ジイルであり、これらの環において、少なくとも1つの水素は、ハロゲン、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、または少なくとも1つの水素がハロゲンで置き換えられた炭素数1から12のアルキルで置き換えられてもよく； Z^4 および Z^5 は独立して、単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-CH_2-$ は、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)=CH-$ 、 $-CH=C(CH_3)-$ 、または $-C(CH_3)=C(CH_3)-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素は、フッ素または塩素で置き換えられてもよく； P^1 、 P^2 、および P^3 は独立して、重合性基であり； Sp^1 、 Sp^2 、および Sp^3 は独立して、単結合、または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、または $-OCOO-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-CH_2-$ は、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素は、フッ素または塩素で置き換えられてもよく； d は、0、1、または2であり； e 、 f 、および g は独立して、0、1、2、3、または4であり；そして e 、 f 、および g の和は1以上である。

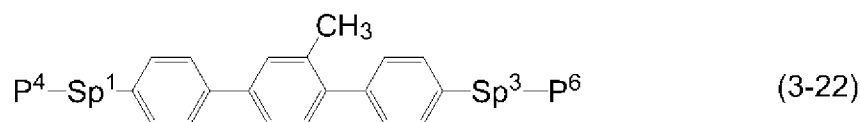
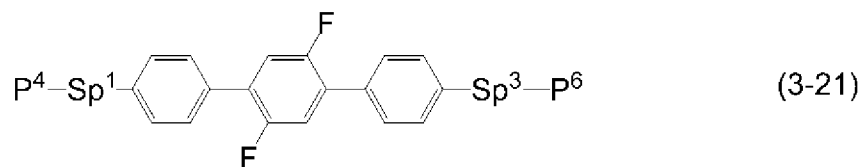
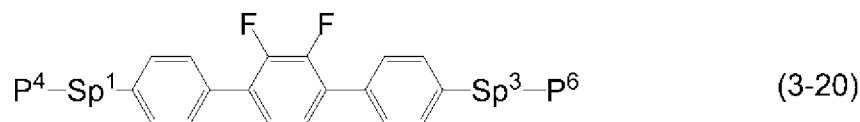
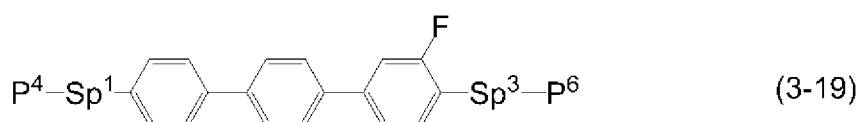
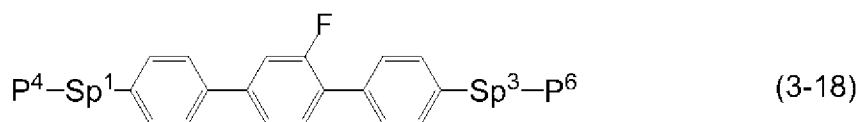
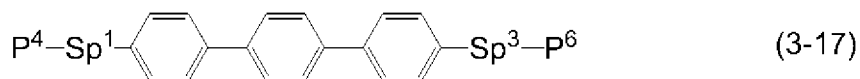
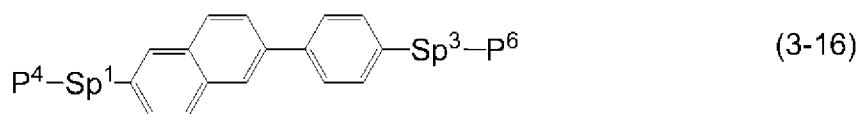
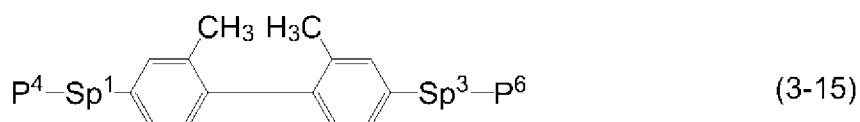
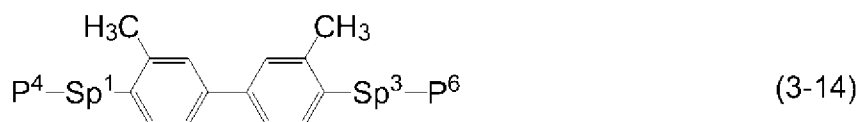
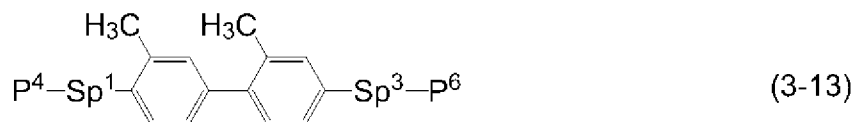
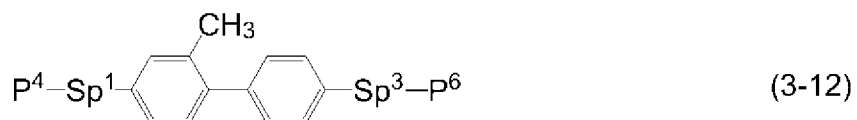
[0037] 項8. 式(3)において、 P^1 、 P^2 、および P^3 が独立して、式(P-1)から式(P-5)で表される基の群から選択された重合性基である、項7に記載の液晶表示素子。

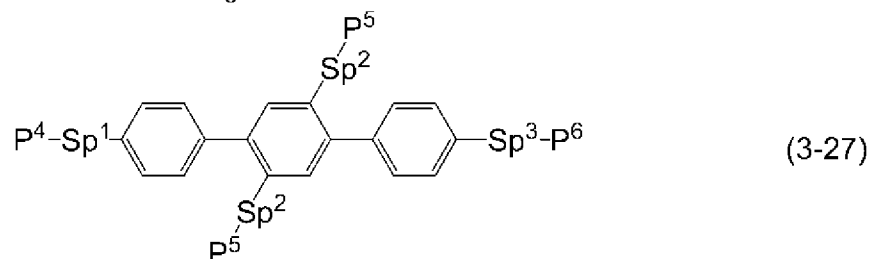
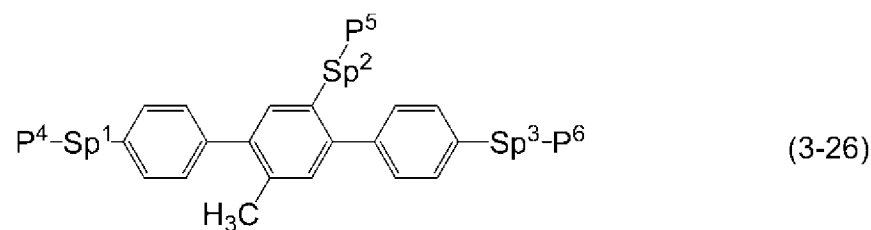
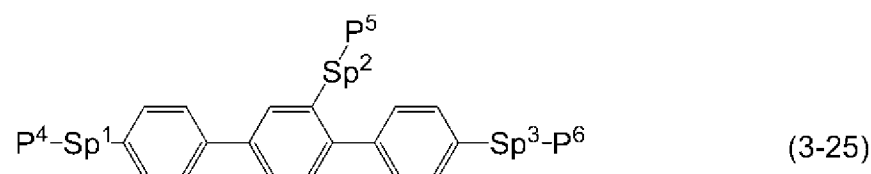
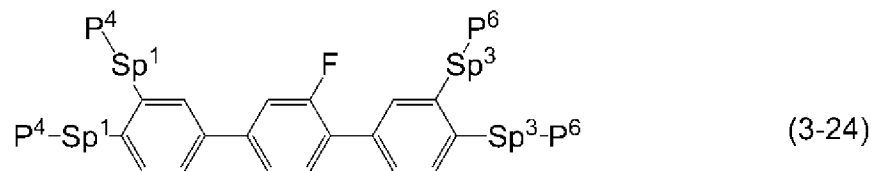
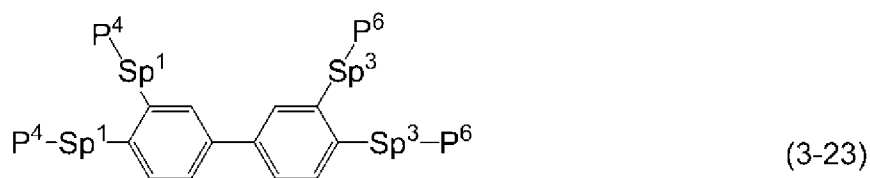


式(P-1)から式(P-5)において、 M^1 、 M^2 、および M^3 は独立して、水素、フッ素、炭素数1から5のアルキル、または少なくとも1つの水素がハロゲンで置き換えられた炭素数1から5のアルキルである。

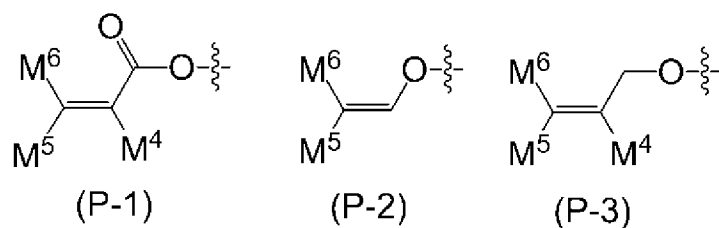
[0038] 項9. 添加物成分が、式(3-1)から式(3-27)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの重合性化合物である、項7または8に記載の液晶表示素子。







式(3-1)から式(3-27)において、 P^4 、 P^5 、および P^6 は独立して、式(P-1)から式(P-3)で表される基の群から選択された重合性基であり：

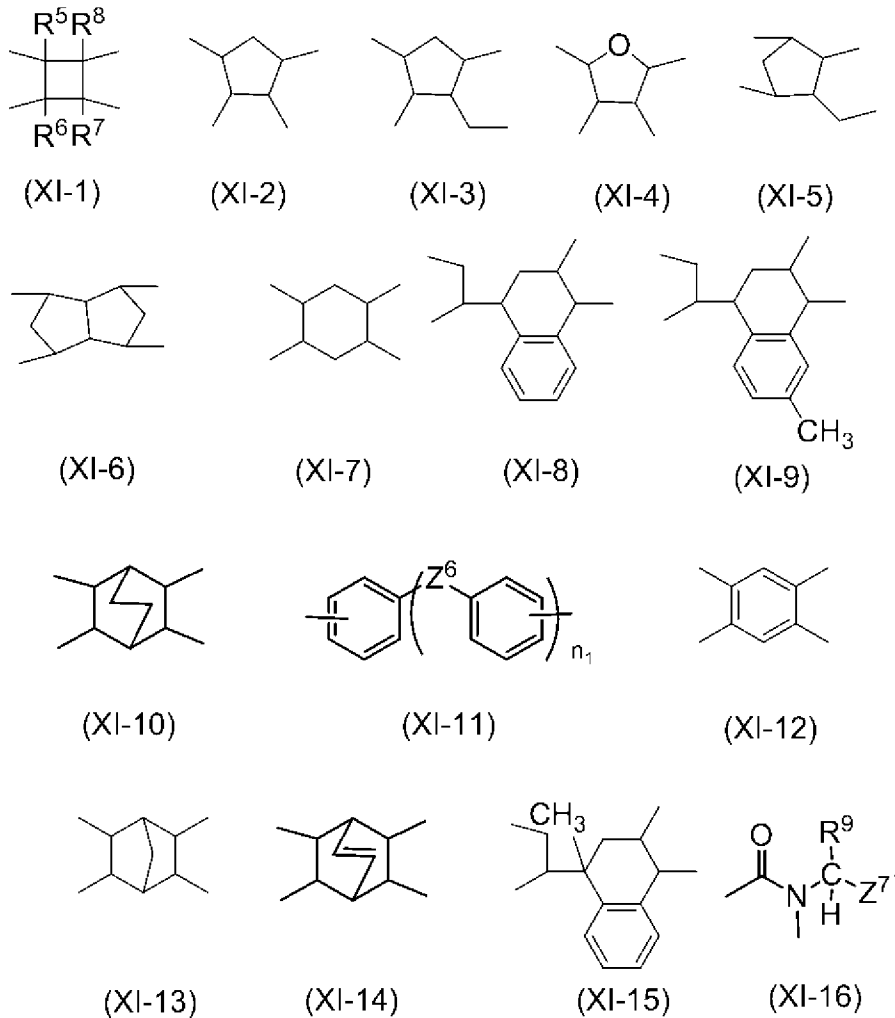


式(P-1)から式(P-3)において、 M^4 、 M^5 、および M^6 は独立して、水素、フッ素、炭素数1から5のアルキル、または少なくとも1つの水素が

フッ素または塩素で置き換えられた炭素数1から5のアルキルであり；式(3-1)から式(3-27)において、 Sp^1 、 Sp^2 、および Sp^3 は独立して、単結合、または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、または $-COOO-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-CH_2-$ は、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素は、フッ素または塩素で置き換えられてもよい。

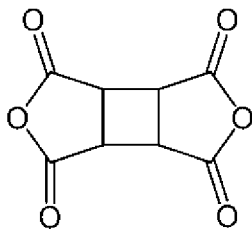
[0039] 項10. 液晶組成物の重量に基づいて、添加物成分の割合が0.03重量%から10重量%の範囲である、項7から9のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

[0040] 項11. 液晶配向膜が、式(X1-1)から式(X1-16)で表される基の群から選択された少なくとも1つの光分解可能な基を有するポリアミック酸から誘導された重合体を含有する、項1から10のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

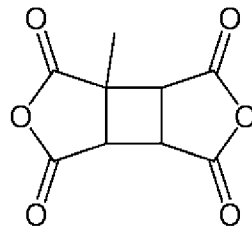


式 (XI-1) から式 (XI-16) において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 は独立して、水素、ハロゲン、炭素数 1 から 6 のアルキル、炭素数 2 から 6 のアルケニル、炭素数 2 から 6 のアルキニル、またはフェニルであり； R^9 は、水素、炭素数 1 から 10 のアルキル、または炭素数 3 から 10 のシクロアルキルであり； n_1 は 1 から 4 の整数であり； n_1 が 1 であるとき、 Z^6 は $-SCH_2-$ であり、 n_1 が 2、3、または 4 であるとき、 Z^6 は、単結合、 $-SCH_2-$ 、または $-CH_2S-$ であり、ただし、 Z^6 のうちの少なくとも 1 つは $-SCH_2-$ または $-CH_2S-$ であり； Z^7 は、芳香環を含む基である。

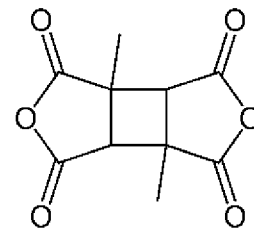
[0041] 項 12. 液晶配向膜が、式 (XI-1-1) から式 (XI-1-5)、式 (XI-2-1)、式 (XI-3-1)、式 (XI-6-1)、式 (XI-7-1)、または式 (XI-10-1) で表される化合物から誘導された重合体を含有する、項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の液晶表示素子。



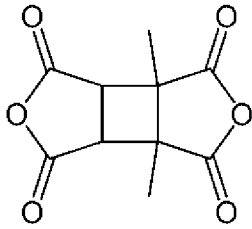
(XI-1-1)



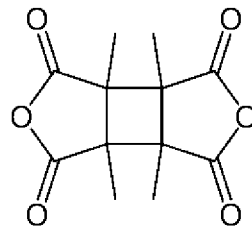
(XI-1-2)



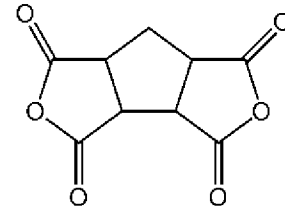
(XI-1-3)



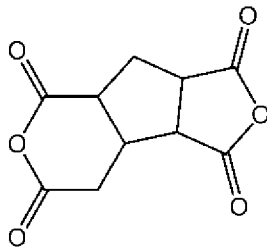
(XI-1-4)



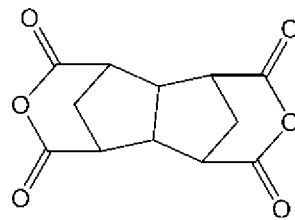
(XI-1-5)



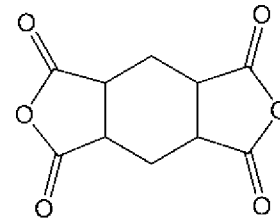
(XI-2-1)



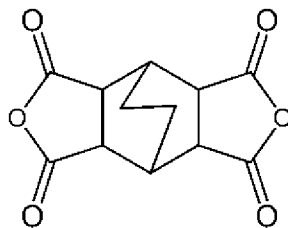
(XI-3-1)



(XI-6-1)

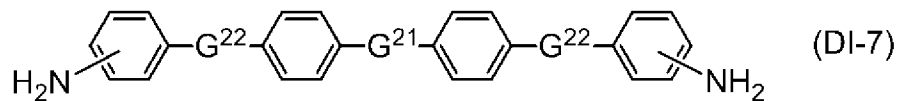
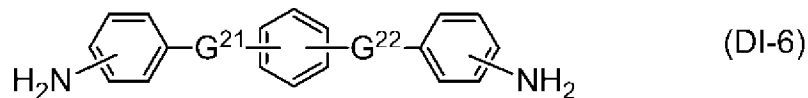
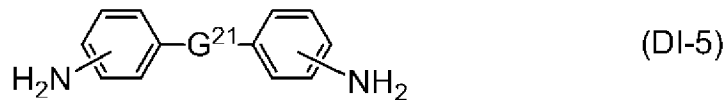
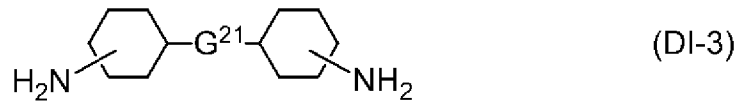


(XI-7-1)

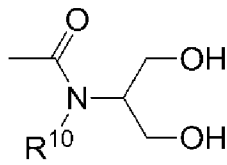


(XI-10-1)

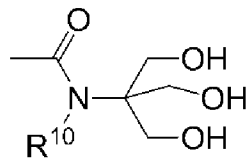
[0042] 項 1 3. 液晶配向膜が、式 (D 1-1) から式 (D 1-15) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物をさらに用いて誘導された重合体を含む、項 1 1 または 1 2 に記載の液晶表示素子。



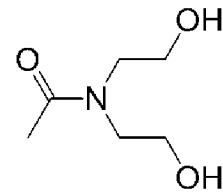
式 (DI-1) から式 (DI-7) において、 k は、1 から 12 の整数であり； G^{21} は、単結合、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、または $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ であり； m は、1 から 12 の整数であり； n は、1 から 5 の整数であり； G^{22} は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、または炭素数 1 から 10 のアルキレンであり；シクロヘキサン環またはベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、フッ素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、またはベンジルで置き換えられてもよく、加えて式 (DI-4) においては、ベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、下記の式 (DI-4-a) から式 (DI-4-d) で表される一価基で置き換えられてもよく；



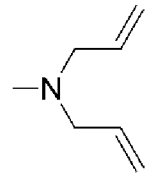
(DI-4-a)



(DI-4-b)

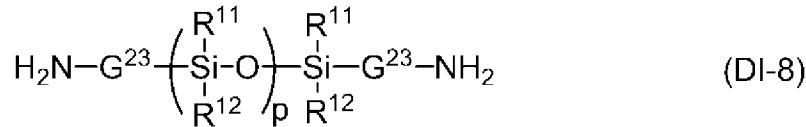


(DI-4-c)

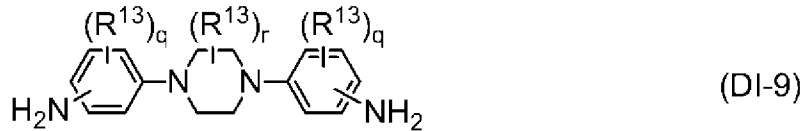


(DI-4-d)

R¹⁰は、水素または−CH₃であり；環を構成するどの炭素原子にも結合位置が固定されていない基は、この環における結合位置がいずれかの炭素原子であることを示し、シクロヘキサン環またはベンゼン環への−NH₂の結合位置は、G²¹またはG²²の結合位置を除くいずれかの位置である。



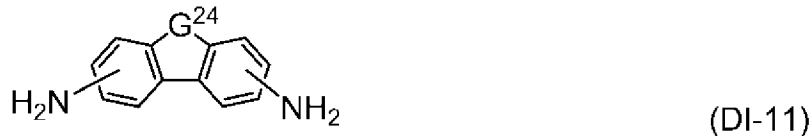
(DI-8)



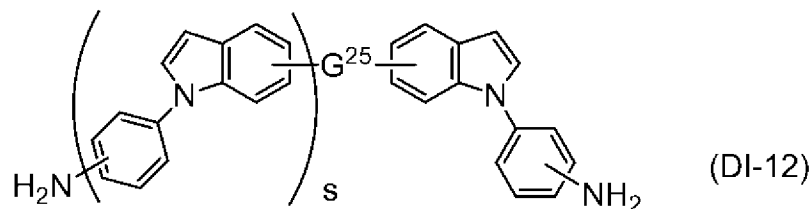
(DI-9)



(DI-10)



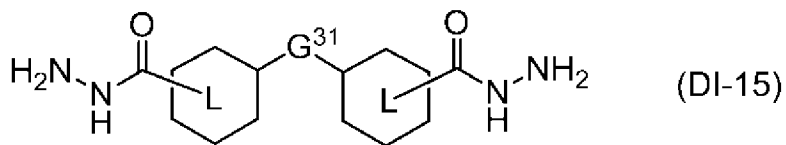
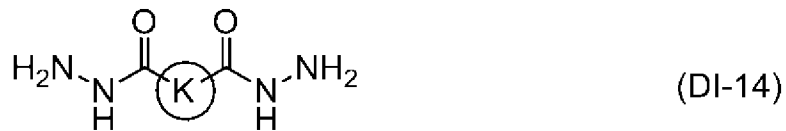
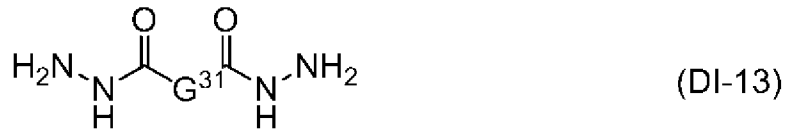
(DI-11)



(DI-12)

式 (DI-8) から式 (DI-12) において、R¹¹およびR¹²は独立して、炭素数1から3のアルキルまたはフェニルであり；G²³は、炭素数1から6のアルキレン、フェニレン、または少なくとも1つの水素がアルキルで置き換えられたフェニレンであり；pは、1から10の整数であり；R¹³は、炭素数1から5のアルキル、炭素数1から5のアルコキシまたは塩素であり；qは、0から3の整数であり；rは、0から4の整数であり；R¹⁴は、水素、炭素数1から4のアルキル、フェニル、またはベンジルであり；G²⁴は

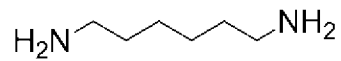
、 $-CH_2-$ または $-NH-$ であり； G^{25} は、単結合、炭素数2から6のアルキレンまたは1,4-フェニレンであり； s は、0または1であり；環を構成するどの炭素原子にも結合位置が固定されていない基は、この環における結合位置がいずれかの炭素原子であることを示し；ベンゼン環に結合する $-NH_2$ の結合位置はいずれかの位置である。



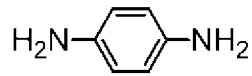
式(DI-13)から式(DI-15)において、 G^{31} は、単結合、炭素数1から20のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり；環Kは、シクロヘキサン環、ベンゼン環、またはナフタレン環であり、これらの基において、少なくとも1つの水素は、メチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；環Lは、シクロヘキサン環、またはベンゼン環であり、これらの基において、少なくとも1つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよい。

[0043] 項14. 液晶配向膜が、式(DI-1-3)、式(DI-4-1)、式(DI-5-1)、式(DI-5-5)、式(DI-5-9)、式(DI-5-12)、式(DI-5-22)、式(DI-5-28)、式(DI-5-30)、式(DI-5-31)、式(DI-7-3)、式(DI-9-1)、式(DI-13-1)、式(DI-13-2)、式(DI-14-1)、および式(DI-14-2)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物をさらに用いて誘導された重合体を含有する、項

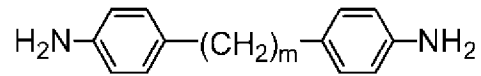
11または12に記載の液晶表示素子。



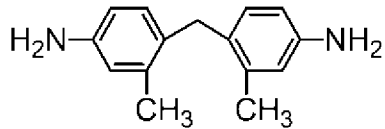
(DI-1-3)



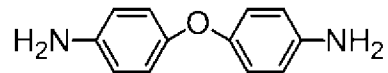
(DI-4-1)



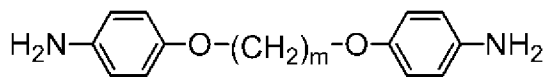
(DI-5-1)



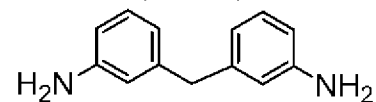
(DI-5-5)



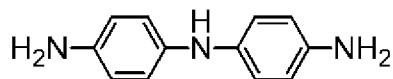
(DI-5-9)



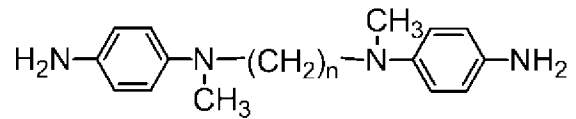
(DI-5-12)



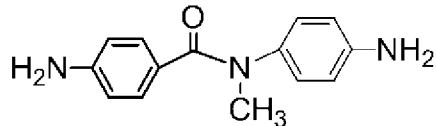
(DI-5-22)



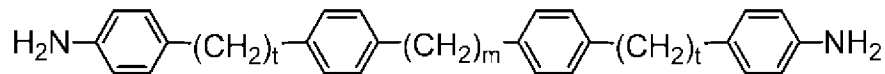
(DI-5-28)



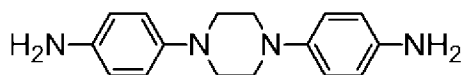
(DI-5-30)



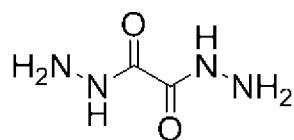
(DI-5-31)



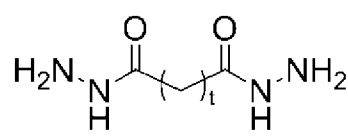
(DI-7-3)



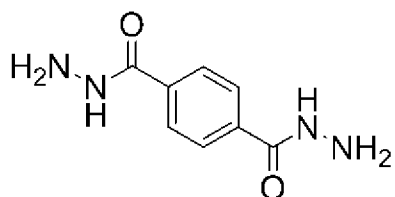
(DI-9-1)



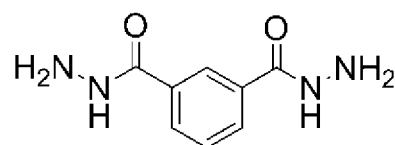
(DI-13-1)



(DI-13-2)



(DI-14-1)



(DI-14-2)

式(DI-1-3)、式(DI-4-1)、式(DI-5-1)、式(DI-5-5)、式(DI-5-9)、式(DI-5-12)、式(DI-5-22)、式(DI-5-28)、式(DI-5-30)、式(DI-5-31)、式(DI-7-3)、式(DI-9-1)、式(DI-13-1)、式(DI-13-2)、式(DI-14-1)、および式(DI-14-2)において、mは、1から12の整数であり；nは、1から5の整数であり；tは、1または2である。

[0044] 項15. 液晶表示素子の動作モードが、TNモード、ECBモード、OCBモード、IPSモード、FFSモード、PSAモード、またはFPAモードであり、液晶表示素子の駆動方式がアクティブマトリックス方式である項1から14のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

[0045] 項16. 液晶表示素子の動作モードがIPSモードまたはFFSモードであり、液晶表示素子の駆動方式がアクティブマトリックス方式である項1から15のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

[0046] 項17. 項1から10のいずれか1項に記載の液晶表示素子に使用される、液晶組成物。

[0047] 項18. 25℃において、弾性定数(K11)が11pN以上であり、弾性定数(K33)が11pN以上である、項17に記載の液晶組成物。

[0048] 項19. 項17または18に記載の液晶組成物を含有し、25℃におけるフリッカ率が0%から1%の範囲である液晶表示素子。

[0049] 項20. 項11から14のいずれか1項に記載の液晶表示素子に使用される、液晶配向膜。

[0050] 項21. 25℃における体積抵抗率(ρ)が $1.0 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ 以上である、項20に記載の液晶配向膜。

[0051] 項22. 25℃における誘電率(ϵ)が3から5の範囲である、項20に記載の液晶配向膜。

[0052] 本発明は、次の項も含む。(a) 光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色素、消泡剤、重合性化合物、重合開始剤、重合禁止剤などの添加物

の少なくとも1つをさらに含有する上記の組成物。(b)上記の組成物を含有するAM素子。(c)重合性化合物をさらに含有する上記の組成物、およびこの組成物を含有する高分子支持配向(P S A)型のAM素子。(d)上記の組成物を含有し、この組成物中の重合性化合物が重合されている、高分子支持配向(P S A)型のAM素子。(e)上記の組成物を含有し、そしてP C、T N、S T N、E C B、O C B、I P S、V A、F F S、またはF P Aのモードを有する素子。(f)上記の組成物を含有する透過型の素子。(g)上記の組成物を、ネマチック相を有する組成物としての使用。(h)上記の組成物に光学活性化合物を添加することによって光学活性な組成物としての使用。

[0053] 本発明は、次の項も含む。(i)第一成分として式(1-1)から式(1-21)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物を含有し、そして式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)、式(1-5)、式(1-7)、式(1-8)、式(1-11)、式(1-15)、式(1-18)、式(1-19)で表される化合物の合計の割合が、第一成分の重量に基づいて50重量%から100重量%の範囲である、上記の液晶組成物を含有する液晶表示素子。(j)式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)、式(1-5)、式(1-7)、式(1-8)、式(1-11)、式(1-15)、式(1-18)、式(1-19)で表される化合物の合計の割合が、液晶組成物の重量に基づいて10重量%から90重量%の範囲である、上記の液晶組成物を含有する液晶表示素子。(k)式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)、式(1-5)、式(1-7)、式(1-8)、式(1-11)、式(1-15)、式(1-18)、式(1-19)で表される化合物の合計の割合が、液晶組成物の重量に基づいて20重量%から85重量%の範囲である、上記の液晶組成物を含有する液晶表示素子。

[0054] 本発明の液晶表示素子における液晶組成物を次の順で説明する。第一に、組成物における成分化合物の構成を説明する。第二に、成分化合物の主要な特性、およびこの化合物が組成物に及ぼす主要な効果を説明する。第三に、

組成物における成分の組み合わせ、成分の好ましい割合およびその根拠を説明する。第四に、成分化合物の好ましい形態を説明する。第五に、好ましい成分化合物を示す。第六に、組成物に添加してもよい添加物を説明する。第七に、成分化合物の合成法を説明する。第八に、組成物の用途を説明する。液晶配向膜は、次の順で説明する。第九に、光分解可能な基を有するポリアミック酸またはこの誘導体を説明する。第十に、その他のテトラカルボン酸二無水物を説明する。第十一に、その他のジアミンを説明する。第十二に、液晶配向剤を説明する。第十三に、液晶配向膜を説明する。

[0055] 第一に、組成物における成分化合物の構成を説明する。本発明の組成物は組成物Aと組成物Bに分類される。組成物Aは、化合物(1)および化合物(2)から選択された液晶性化合物の他に、その他の液晶性化合物、添加物などをさらに含有してもよい。「その他の液晶性化合物」は、化合物(1)および化合物(2)とは異なる液晶性化合物である。このような化合物は、特性をさらに調整する目的で組成物に混合される。添加物は、光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色素、消泡剤、重合性化合物、重合開始剤、重合禁止剤などである。

[0056] 組成物Bは、実質的に化合物(1)および化合物(2)から選択された液晶性化合物のみからなる。「実質的に」は、組成物が添加物を含有してもよいが、その他の液晶性化合物を含有しないことを意味する。組成物Bは組成物Aに比較して成分の数が少ない。コストを下げるという観点から、組成物Bは組成物Aよりも好ましい。その他の液晶性化合物を混合することによって特性をさらに調整できるという観点から、組成物Aは組成物Bよりも好ましい。

[0057] 第二に、成分化合物の主要な特性、およびこの化合物が組成物の特性に及ぼす主要な効果を説明する。成分化合物の主要な特性を本発明の効果に基づいて表2にまとめる。表2の記号において、Lは大きいまたは高い、Mは中程度の、Sは小さいまたは低い、を意味する。記号L、M、Sは、成分化合物のあいだの定性的な比較に基づいた分類であり、0(ゼロ)は、値がゼロ

であるか、またはゼロに近いことを意味する。

[0058]

表2. 化合物の特性

化合物	化合物(1)	化合物(2)
上限温度	S~M	S~L
粘度	L	S~M
光学異方性	M~L	S~L
誘電率異方性	L ¹⁾	0
比抵抗	L	L

1) 誘電率異方性の値は負であり、記号は絶対値の大小を示す

[0059]

成分化合物を組成物に混合したとき、成分化合物が組成物の特性に及ぼす主要な効果は次のとおりである。化合物(1)は誘電率異方性を上げ、そして下限温度を下げる。化合物(2)は、粘度を下げる、または上限温度を上げる。化合物(3)は、重合によって重合体を与え、この重合体は、素子の応答時間を短縮し、そして画像の焼き付きを改善する。

[0060]

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

[0061]

第一成分の好ましい割合は、誘電率異方性を上げるために約10重量%以上であり、下限温度を下げるために約90重量%以下である。さらに好ましい割合は約20重量%から約85重量%の範囲である。特に好ましい割合は約30重量%から約85重量%の範囲である。

[0062]

第二成分の好ましい割合は、上限温度を上げるために、または粘度を下げるために約10重量%以上であり、誘電率異方性を上げるために約90重量%以下である。さらに好ましい割合は約15重量%から約75重量%の範囲である。特に好ましい割合は約15重量%から約60重量%の範囲である。

[0063]

化合物(3)は、高分子支持配向型の素子に適合させる目的で、組成物に添加される。この添加物の好ましい割合は、液晶組成物の重量に基づいて、

液晶分子を配向させるために約0.03重量%以上であり、素子の表示不良を防ぐために約10重量%以下である。さらに好ましい割合は、約0.1重量%から約2重量%の範囲である。特に好ましい割合は、約0.2重量%から約1重量%の範囲である。

[0064] 第四に、成分化合物の好ましい形態を説明する。式(1)および式(2)において、 R^1 および R^2 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、炭素数2から12のアルケニルオキシ、または少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数1から12のアルキルである。好ましい R^1 または R^2 は、安定性を上げるために炭素数1から12のアルキルであり、誘電率異方性を上げるために炭素数1から12のアルコキシである。 R^3 および R^4 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数1から12のアルキル、または少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数2から12のアルケニルである。好ましい R^3 または R^4 は、粘度を下げるために、炭素数2から12のアルケニルであり、安定性を上げるために炭素数1から12のアルキルである。アルキルは、直鎖状または分岐状であり、環状アルキルを含まない。直鎖状アルキルは、分岐状アルキルよりも好ましい。これらのことは、アルコキシ、アルケニルなどの末端基についても同様である。

[0065] 好ましいアルキルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、またはオクチルである。さらに好ましいアルキルは、粘度を下げるためにエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、またはヘプチルである。

[0066] 少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられたアルキルの好ましい例は、フルオロメチル、2-フルオロエチル、3-フルオロプロピル、4-フルオロブチル、5-フルオロペンチル、6-フルオロヘキシル、7-フルオロヘプチル、または8-フルオロオクチルである。さらに好ましい

例は、誘電率異方性を上げるために2-フルオロエチル、3-フルオロプロピル、4-フルオロブチル、または5-フルオロペンチルである。

[0067] 好ましいアルコキシは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、またはヘプチルオキシである。粘度を下げるために、さらに好ましいアルコキシは、メトキシまたはエトキシである。

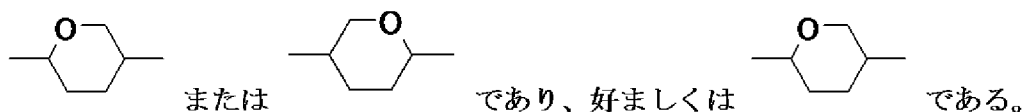
[0068] 好ましいアルケニルは、ビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、1-ヘキセニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、または5-ヘキセニルである。さらに好ましいアルケニルは、粘度を下げるためにビニル、1-プロペニル、3-ブテニル、または3-ペンテニルである。これらのアルケニルにおける $-CH=CH-$ の好ましい立体配置は、二重結合の位置に依存する。粘度を下げるためなどから1-プロペニル、1-ブテニル、1-ペンテニル、1-ヘキセニル、3-ペンテニル、3-ヘキセニルのようなアルケニルにおいてはトランスが好ましい。2-ブテニル、2-ペンテニル、2-ヘキセニルのようなアルケニルにおいてはシスが好ましい。

[0069] 好ましいアルケニルオキシは、ビニルオキシ、アリルオキシ、3-ブテニルオキシ、3-ペンテニルオキシ、または4-ペンテニルオキシである。粘度を下げるために、さらに好ましいアルケニルオキシは、アリルオキシまたは3-ブテニルオキシである。

[0070] 少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられたアルケニルの好ましい例は、2, 2-ジフルオロビニル、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル、4, 4-ジフルオロ-3-ブテニル、5, 5-ジフルオロ-4-ペンテニル、または6, 6-ジフルオロ-5-ヘキセニルである。さらに好ましい例は、粘度を下げるために2, 2-ジフルオロビニルまたは4, 4-ジフルオロ-3-ブテニルである。

[0071] 環Aおよび環Cは独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、少なくとも1つの水素がフッ素または

塩素で置き換えられた1, 4-フェニレン、またはテトラヒドロピラン-2, 5-ジイルである。「少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた1, 4-フェニレン」の好ましい例は、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンまたは2-クロロ-3-フルオロ-1, 4-フェニレンである。好ましい環Aまたは環Cは、粘度を下げるために1, 4-シクロヘキシレンであり、誘電率異方性を上げるためにテトラヒドロピラン-2, 5-ジイルであり、光学異方性を上げるために1, 4-フェニレンである。1, 4-シクロヘキシレンに関する立体配置は、上限温度を上げるためにシスよりもトランスが好ましい。テトラヒドロピラン-2, 5-ジイルは、



[0072] 環Bは、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2-クロロ-3-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-5-メチル-1, 4-フェニレン、3, 4, 5-トリフルオロナフタレン-2, 6-ジイル、または7, 8-ジフルオロクロマン-2, 6-ジイルである。好ましい環Bは、粘度を下げるために2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンであり、光学異方性を下げるために2-クロロ-3-フルオロ-1, 4-フェニレンであり、誘電率異方性を上げるために7, 8-ジフルオロクロマン-2, 6-ジイルである。

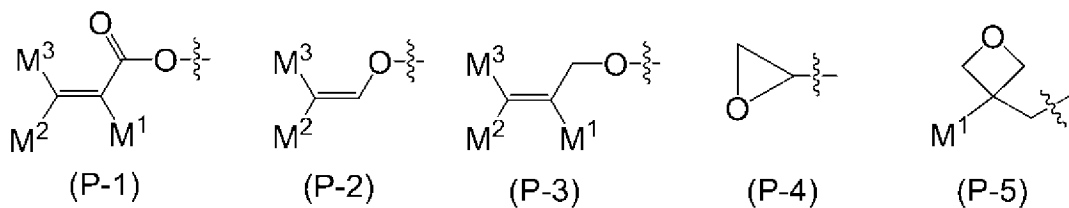
[0073] 環Dおよび環Eは独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、または2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンである。好ましい環Dまたは環Eは粘度を下げるために、または上限温度を上げるために、1, 4-シクロヘキシレンであり、下限温度を下げるために1, 4-フェニレンである。

[0074] Z¹およびZ²は独立して、単結合、エチレン、カルボニルオキシ、またはメチレンオキシである。好ましいZ¹またはZ²は、粘度を下げるために単結合であり、下限温度を下げるためにエチレンであり、誘電率異方性を上げる

ためにメチレンオキシである。Z³は、単結合、エチレンまたはカルボニルオキシである。好ましいZ³は、安定性を上げるために単結合である。

[0075] aは、0、1、2、または3であり、bは、0または1であり、そして、aとbとの和は3以下である。好ましいaは粘度を下げるために1であり、上限温度を上げるために2または3である。好ましいbは粘度を下げるために0であり、下限温度を下げるために1である。cは、1、2、または3である。好ましいcは粘度を下げるために1であり、上限温度を上げるために2または3である。

[0076] 式(3)において、P¹、P²およびP³は独立して、重合性基である。好ましいP¹、P²またはP³は、式(P-1)から式(P-5)で表される基の群から選択された重合性基である。さらに好ましいP¹、P²またはP³は、式(P-1)、式(P-2)または式(P-3)で表される基である。特に好ましいP¹、P²またはP³は、式(P-1)または式(P-2)で表される基である。最も好ましいP¹、P²またはP³は、式(P-1)で表される基である。式(P-1)で表される好ましい基は、-OCO-CH=CH₂または-OCO-C(CH₃)=CH₂である。式(P-1)から式(P-5)の波線は、結合する部位を示す。



[0077] 式(P-1)から式(P-5)において、M¹、M²およびM³は独立して、水素、フッ素、炭素数1から5のアルキル、または少なくとも1つの水素がハロゲンで置き換えられた炭素数1から5のアルキルである。好ましいM¹、M²またはM³は、反応性を上げるために水素またはメチルである。ハロゲンは、この明細書において、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を意味する。好ましいハロゲンは、フッ素および塩素である。さらに好ましいハロゲンは、フッ素である。さらに好ましいM¹は水素またはメチルであり、さらに好ましいM

²またはM³は水素である。

[0078] S p¹、S p²およびS p³は独立して、単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は、-O-、-COO-、-OCO-、または-OCOO-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-CH₂-CH₂-は、-CH=CH-または-C≡C-で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素は、フッ素または塩素で置き換えられてもよい。好ましいS p¹、S p²またはS p³は、単結合、-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-CO-CH=CH-、または-CH=CH-CO-である。さらに好ましいS p¹、S p²またはS p³は、単結合である。

[0079] 環Fおよび環Iは独立して、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、テトラヒドロピラン-2-イル、1,3-ジオキサソ-2-イル、ピリミジン-2-イル、またはピリジン-2-イルであり、これらの環において、少なくとも1つの水素は、ハロゲン、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、または少なくとも1つの水素がハロゲンで置き換えられた炭素数1から12のアルキルで置き換えられてもよい。好ましい環Fおよび環Iは、フェニルである。環Gは、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、ナフタレン-1,2-ジイル、ナフタレン-1,3-ジイル、ナフタレン-1,4-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-1,6-ジイル、ナフタレン-1,7-ジイル、ナフタレン-1,8-ジイル、ナフタレン-2,3-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイル、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、またはピリジン-2,5-ジイルであり、これらの環において、少なくとも1つの水素は、ハロゲン、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、または少なくとも1つの水素がハロゲンで置き換えられた炭素数1から12のアルキルで置き換えられてもよい。好ましい環Gは、1,4-フェニレンまたは

2-フルオロ-1, 4-フェニレンである。

[0080] Z^4 および Z^5 は独立して、単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-CH_2-$ は、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)=CH-$ 、 $-CH=C(CH_3)-$ 、または $-C(CH_3)=C(CH_3)-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素は、フッ素または塩素で置き換えられてもよい。好ましい Z^4 または Z^5 は、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ である。さらに好ましい Z^4 または Z^5 は、単結合である。

[0081] d は、0、1、または2である。好ましい d は、0または1である。 e 、 f 、および g は独立して、0、1、2、3、または4であり、そして e 、 f 、および g の和は1以上である。好ましい e 、 f 、または g は、1または2である。

[0082] 第五に、好ましい成分化合物を示す。第一成分は、誘電率異方性が負に大きな化合物(1)である。好ましい化合物(1)は、項2に記載した化合物(1-1)から化合物(1-21)である。素子のフリッカ率を下げるという観点から好ましい化合物は、次のとおりである。単結合またはエチレンを有する化合物は、メチレンオキシを有する化合物よりも好ましい。1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを有する化合物は、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイルを有する化合物よりも好ましい。さらに好ましい化合物は、具体的には、化合物(1-1)、化合物(1-2)、化合物(1-3)、化合物(1-5)、化合物(1-7)、化合物(1-8)、化合物(1-11)、化合物(1-15)、化合物(1-18)、または化合物(1-19)である。これらの化合物の合計の割合は、第一成分の重量に基づいて50重量%から100重量%の範囲であることが好ましい。これらの化合物の合計の割合は、液晶組成物の重量に基づいて10重量%から90重量%の範囲であることが好ましい。これらの化合物の合計の割合は、液

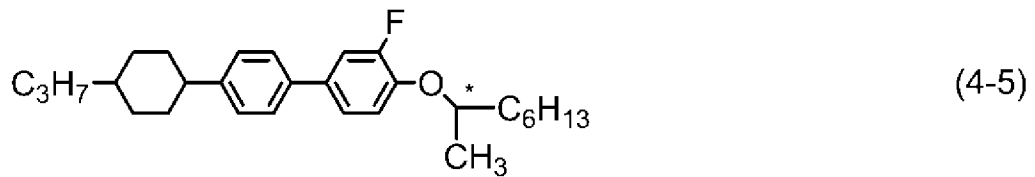
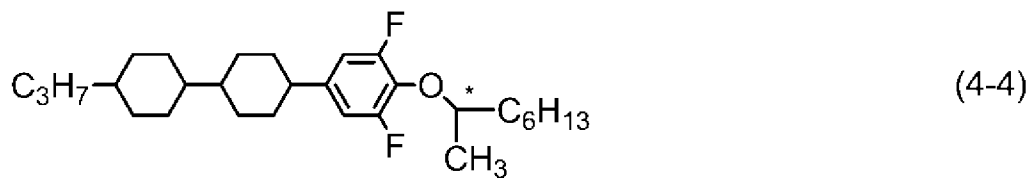
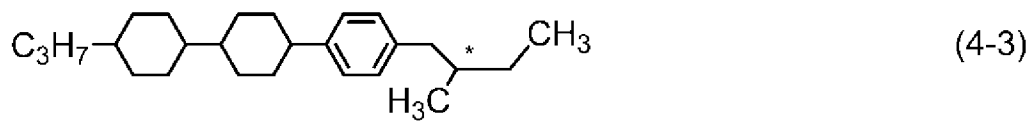
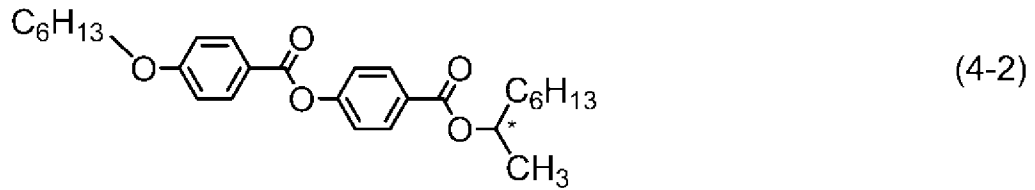
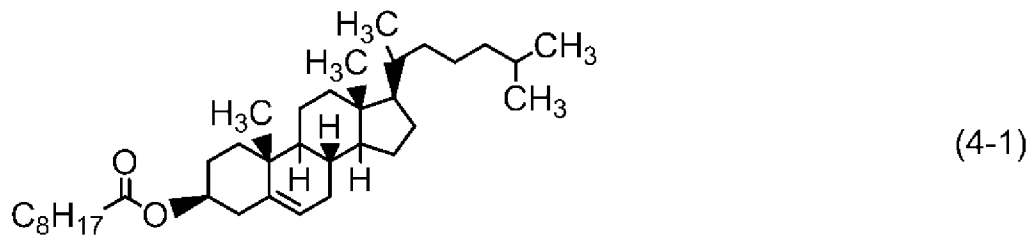
晶組成物の重量に基づいて20重量%から85重量%の範囲であることがさらに好ましい。

[0083] 第二成分は、誘電率異方性が小さな化合物(2)である。好ましい化合物(2)は、項5に記載した化合物(2-1)から化合物(2-13)である。これらの化合物において、第二成分の少なくとも1つが、化合物(2-1)、化合物(2-3)、化合物(2-5)、化合物(2-6)、または化合物(2-7)であることが好ましい。第二成分の少なくとも2つが化合物(2-1)および化合物(2-3)、または化合物(2-1)および化合物(2-5)の組み合わせであることが好ましい。

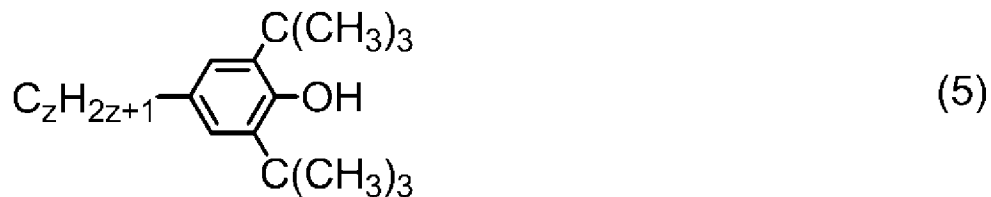
[0084] 好ましい化合物(3)は、項9に記載の化合物(3-1)から化合物(3-27)である。これらの化合物において、添加物成分の少なくとも1つが、化合物(3-1)、化合物(3-2)、化合物(3-24)、化合物(3-25)、化合物(3-26)、または化合物(3-27)であることが好ましい。添加物成分の少なくとも2つが、化合物(3-1)および化合物(3-2)、化合物(3-1)および化合物(3-18)、化合物(3-2)および化合物(3-24)、化合物(3-2)および化合物(3-25)、化合物(3-2)および化合物(3-26)、化合物(3-25)および化合物(3-26)、または化合物(3-18)および化合物(3-24)の組み合わせであることが好ましい。

[0085] 第六に、組成物に添加してもよい添加物を説明する。このような添加物は、光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色素、消泡剤、重合性化合物、重合開始剤、重合禁止剤などである。液晶分子にらせん構造を誘起してねじれ角を与える目的で光学活性化合物が組成物に添加される。このような化合物の例は、化合物(4-1)から化合物(4-5)である。光学活性化合物の好ましい割合は約5重量%以下である。さらに好ましい割合は約0.01重量%から約2重量%の範囲である。

[0086]



[0087] 素子を長時間使用したあと、室温だけではなく上限温度に近い温度でも大きな電圧保持率を維持するために、酸化防止剤が組成物に添加される。酸化防止剤の好ましい例は、 z が 1 から 9 の整数である化合物 (5) などである。



[0088] 化合物 (5) において、好ましい z は、1、3、5、7、または 9 である。さらに好ましい z は 7 である。 z が 7 である化合物 (5) は、揮発性が小

さいので、素子を長時間使用したあと、室温だけではなく上限温度に近い温度でも大きな電圧保持率を維持するのに有効である。酸化防止剤の好ましい割合は、この効果を得るために約50 ppm以上であり、上限温度を下げないように、または下限温度を上げないように約600 ppm以下である。さらに好ましい割合は、約100 ppmから約300 ppmの範囲である。

[0089] 紫外線吸収剤の好ましい例は、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾエート誘導体、トリアゾール誘導体などである。立体障害のあるアミンのような光安定剤もまた好ましい。これらの吸収剤や安定剤における好ましい割合は、この効果を得るために約50 ppm以上であり、上限温度を下げないように、または下限温度を上げないために約10000 ppm以下である。さらに好ましい割合は約100 ppmから約10000 ppmの範囲である。

[0090] GH (guest host) モードの素子に適合させるために、アゾ系色素、アントラキノン系色素などのような二色性色素 (dichroic dye) が組成物に添加される。色素の好ましい割合は、約0.01重量%から約10重量%の範囲である。泡立ちを防ぐために、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどの消泡剤が組成物に添加される。消泡剤の好ましい割合は、この効果を得るために約1 ppm以上であり、表示不良を防ぐために約1000 ppm以下である。さらに好ましい割合は、約1 ppmから約500 ppmの範囲である。

[0091] 高分子支持配向 (PSA) 型の素子に適合させるために重合性化合物が用いられる。化合物 (3) はこの目的に適している。化合物 (3) と共に化合物 (3) とは異なる重合性化合物を組成物に添加してもよい。このような重合性化合物の好ましい例は、アクリレート、メタクリレート、ビニル化合物、ビニルオキシ化合物、プロペニルエーテル、エポキシ化合物 (オキシラン、オキセタン)、ビニルケトンなどの化合物である。さらに好ましい例は、アクリレートまたはメタクリレートの誘導体である。化合物 (3) の好ましい割合は、重合性化合物の全重量に基づいて10重量%以上である。さらに好ましい割合は、50重量%以上である。特に好ましい割合は、80重量%

以上である。最も好ましい割合は、100重量%である。

- [0092] 化合物(3)のような重合性化合物は紫外線照射により重合する。光重合開始剤などの適切な開始剤存在下で重合させてもよい。重合のための適切な条件、開始剤の適切なタイプ、および適切な量は、当業者には既知であり、文献に記載されている。例えば光開始剤であるIrgacure 651 (登録商標; BASF)、Irgacure 184 (登録商標; BASF)、またはDarocur 1173 (登録商標; BASF) がラジカル重合に対して適切である。光重合開始剤の好ましい割合は、重合性化合物の全重量に基づいて約0.1重量%から約5重量%の範囲である。さらに好ましい割合は約1重量%から約3重量%の範囲である。
- [0093] 化合物(3)のような重合性化合物を保管するとき、重合を防止するために重合禁止剤を添加してもよい。重合性化合物は、通常は重合禁止剤を除去しないまま組成物に添加される。重合禁止剤の例は、ヒドロキノン、メチルヒドロキノンのようなヒドロキノン誘導体、4-tert-ブチルカテコール、4-メトキシフェノール、フェノチアジンなどである。
- [0094] 第七に、成分化合物の合成法を説明する。これらの化合物は既知の方法によって合成できる。合成法を例示する。化合物(1-7)は、特開2000-53602号公報に記載された方法で合成する。化合物(2-1)は、特開昭59-176221号公報に記載された方法で合成する。式(5)のzが1である化合物は、アルドリッチ (Sigma-Aldrich Corporation) から入手できる。zが7である化合物(5)などは、米国特許3660505号明細書に記載された方法によって合成する。
- [0095] 合成法を記載しなかった化合物は、オーガニック・シンセシス (Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc)、オーガニック・リアクションズ (Organic Reactions, John Wiley & Sons, Inc)、コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス (Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press)、新実験化学講座 (丸善) などの成書に記載された方法によって合成できる。組成物は、このようにして得た化合物から公知の方法によって調製される。

例えば、成分化合物を混合し、そして加熱によって互いに溶解させる。

[0096] 第八に、組成物の用途を説明する。この組成物は主として、約 -10°C 以下の下限温度、約 70°C 以上の上限温度、そして約 0.07 から約 0.20 の範囲の光学異方性を有する。この組成物を含有する素子は大きな電圧保持率を有する。この組成物はAM素子に適する。この組成物は透過型のAM素子に特に適する。成分化合物の割合を制御することによって、またはその他の液晶性化合物を混合することによって、約 0.08 から約 0.25 の範囲の光学異方性を有する組成物を調製してもよい。この方法によって約 0.10 から約 0.30 の範囲の光学異方性を有する組成物を調製してもよい。この組成物は、ネマチック相を有する組成物としての使用、光学活性化合物を添加することによって光学活性な組成物としての使用が可能である。

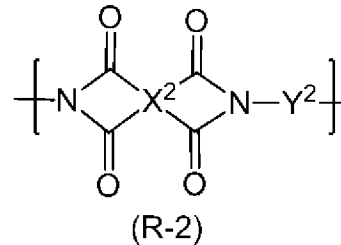
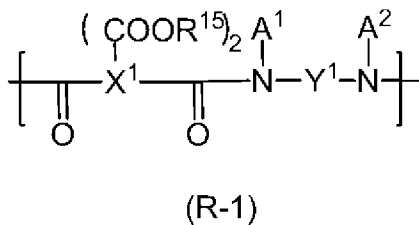
[0097] この組成物はAM素子への使用が可能である。さらにPM素子への使用も可能である。この組成物は、PC、TN、STN、ECB、OCB、IPS、FFS、VA、FPAなどのモードを有するAM素子またはPM素子への使用が可能である。TN、OCB、IPS、またはFFSのモードを有するAM素子への使用は特に好ましい。IPSモードまたはFFSモードを有するAM素子において、電圧が無印加のとき、液晶分子の配列がガラス基板に対して並行であってもよく、または垂直であってもよい。これらの素子が反射型、透過型または半透過型であってもよい。透過型の素子への使用は好ましい。非結晶シリコン-TFT素子または多結晶シリコン-TFT素子への使用も可能である。この組成物をマイクロカプセル化して作製したNCA P (nematic curvilinear aligned phase) 型の素子や、組成物中に三次元の網目状高分子を形成させたPD (polymer dispersed) 型の素子にも使用できる。

[0098] 第九に、光分解可能な基を有するポリアミック酸またはこの誘導体を説明する。好ましい液晶配向膜は、光分解可能な基を有する重合体を含有する液晶配向剤から調製される。この重合体は、光分解可能な基を有するテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応によって生成するポリアミック酸から

調製される。この重合体は、テトラカルボン酸二無水物と光分解可能な基を有するジアミンとの反応によって生成するポリアミック酸からも調製される。このような重合体から調製した液晶配向膜は、異方性を有する。この異方性は、偏光紫外線による分子鎖の異方的な分解に起因する（WO 2014-054785の段落0008を参照）。光分解可能な基は、そのような分解を可能にする。

[0099] 本発明の液晶表示素子に具備する液晶配向膜に、光分解可能な基を有するポリアミック酸、ポリイミドおよびポリアミック酸エステルを好適に用いることができる。ポリアミック酸は、下記の式（R-1）において、R¹⁵が水素である重合体である。ポリイミドは、下記の式（R-2）で表される重合体である。ポリアミック酸エステルは、下記の式（R-1）において、R¹⁵が炭素数1から5のアルキルである重合体である。

[0100]

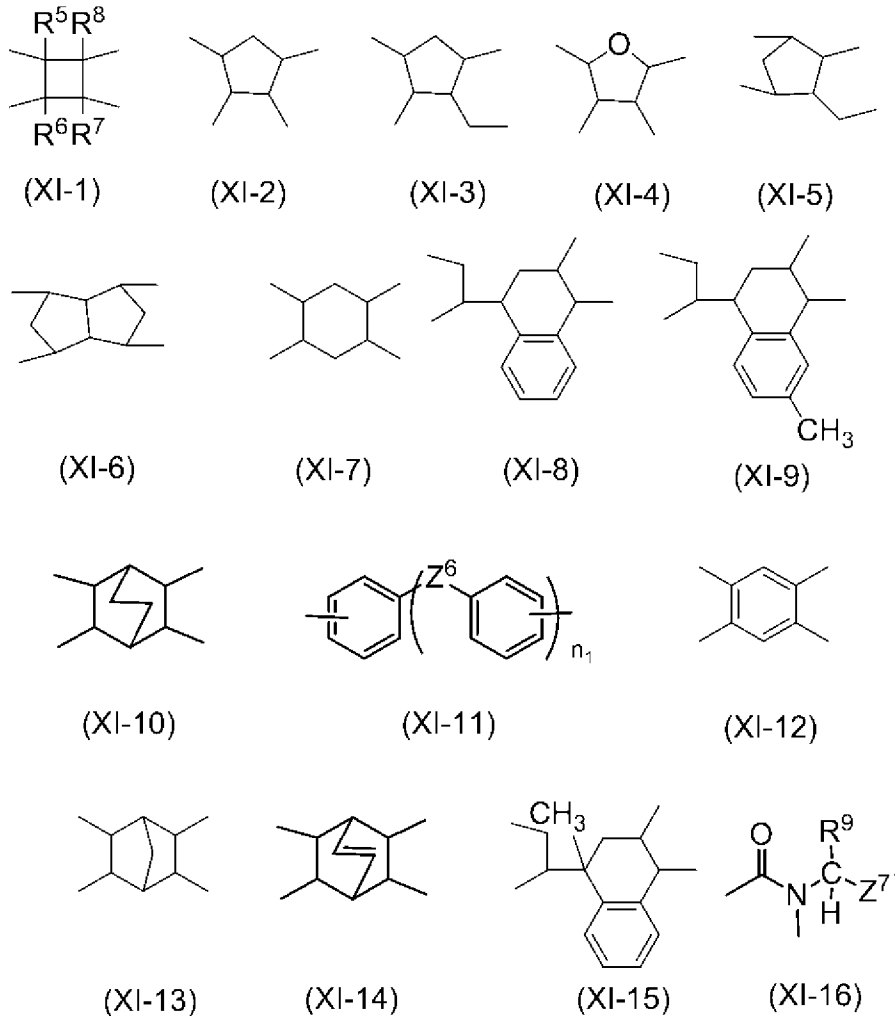


[0101] 式（R-1）において、X¹は4価の有機基であり、Y¹は2価の有機基であり、R¹⁵は、水素または炭素数1から5のアルキルであり、A¹およびA²は独立して、水素、炭素数1から10のアルキル、炭素数2から10のアルケニル、または炭素数2から10のアルキニルであり、これらの基は置換基を有してもよく、式（R-2）において、X²は4価の有機基であり、Y²は2価の有機基である。

[0102] 光分解可能な基を有するポリアミック酸またはこの誘導体は、例えば下記の式（X1-1）から式（X1-16）で表される基の群から選択された少なくとも1つの光反応性基を有する。このようなポリアミック酸またはこの誘導体は、式（X1-1）から式（X1-10）、および式（X1-12）から式（X1-15）で表される基を有するテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1つを原料に用いることによって調製される。このようなポリアミ

ック酸またはこの誘導体は式 (X I - 1 1) で表される基を有するジアミンを原料に用いることによって調製される。式 (X I - 1 6) で表されるポリアミック酸またはこの誘導体は光分解可能である。

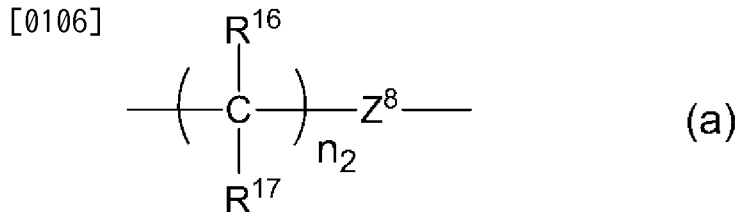
[0103]



[0104] 式 (X I - 1) から式 (X I - 1 6) において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 は独立して、水素、ハロゲン、炭素数 1 から 6 のアルキル、炭素数 2 から 6 のアルケニル、炭素数 2 から 6 のアルキニル、またはフェニルであり； R^9 は、水素、炭素数 1 から 10 のアルキル、または炭素数 3 から 10 のシクロアルキルであり； n_1 は 1 から 4 の整数であり； n_1 が 1 であるとき、 Z^6 は $-S-CH_2-$ であり、 n_1 が 2、3、または 4 であるとき、 Z^6 は、単結合、 $-S-CH_2-$ 、または $-CH_2-S-$ であり、ただし、 Z^6 のうちの少なくとも 1 つは $-S-CH_2-$ または $-CH_2-S-$ であり； Z^7 は、芳香環を含む二価基である。

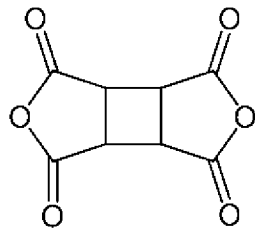
[0105] Z^7 で表される芳香環を含む二価基としては、例えば、下記の式 (a) で表

される基、この基と-COO-、-NH-、-O-及び-S-からなる群より選択された少なくとも1種の基とを組み合わせ形成された基などが挙げられる。組み合わせの例は、-Ph-COO-であり、ここでPhはフェニレンを意味する。

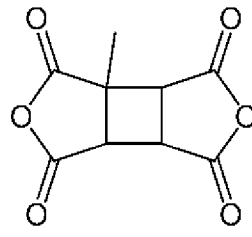


[0107] 式(a)において、R¹⁶およびR¹⁷は独立して、水素、炭素数1から10のアルキルまたは炭素数3から10のシクロアルキルであり；n₂は、0から5の整数であり、n₂が2以上の場合、複数のR¹⁶（またはR¹⁷）は同一でも異なってもよく；Z⁸は、炭素数6から20の芳香族炭化水素から2つの水素を除くことによって誘導される二価基である。

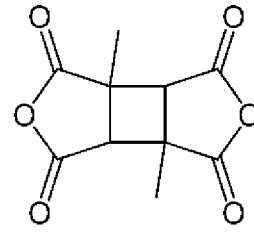
[0108] 好適な光分解可能な基を有するテトラカルボン酸二無水物の例として下記の式(XI-1-1)から式(XI-1-7)、式(XI-2-1)、式(XI-3-1)、式(XI-6-1)、式(XI-7-1)、式(XI-8-1)、式(XI-9-1)、式(XI-10-1)、式(XI-10-2)、式(XI-12-1)、式(XI-13-1)、式(XI-13-2)、式(XI-14-1)、および式(XI-15-1)で表される化合物を挙げることができる。



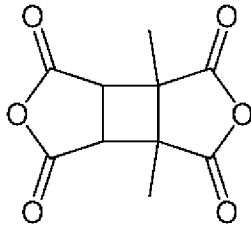
(XI-1-1)



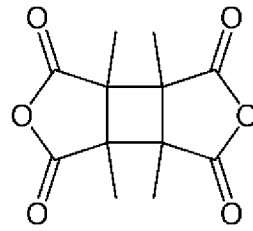
(XI-1-2)



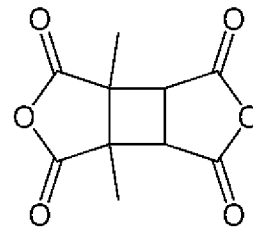
(XI-1-3)



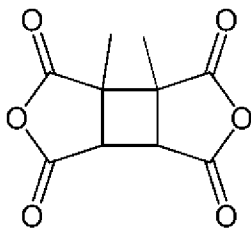
(XI-1-4)



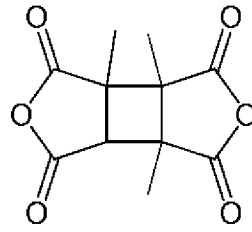
(XI-1-5)



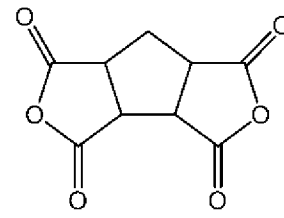
(XI-1-6)



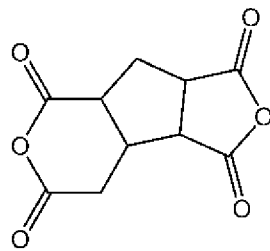
(XI-1-6)



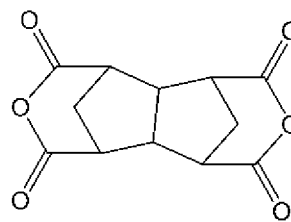
(XI-1-7)



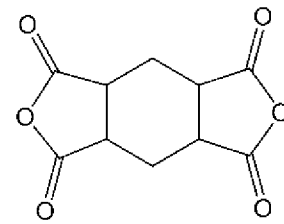
(XI-2-1)



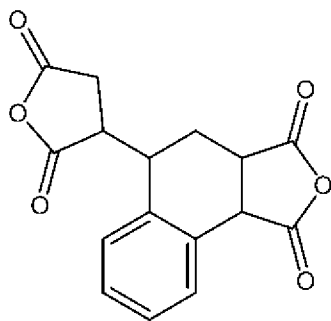
(XI-3-1)



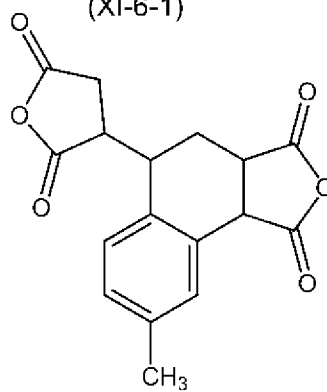
(XI-6-1)



(XI-7-1)

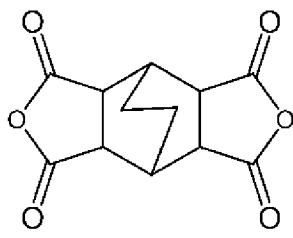


(XI-8-1)

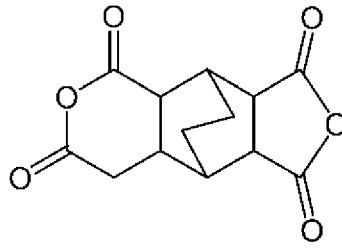


(XI-9-1)

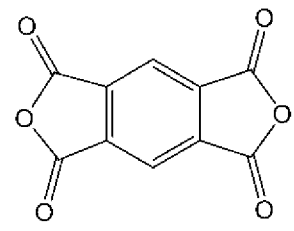
[0109]



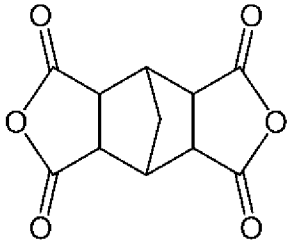
(XI-10-1)



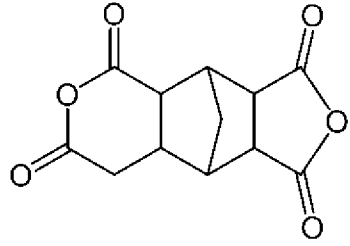
(XI-10-2)



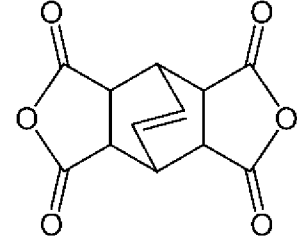
(XI-12-1)



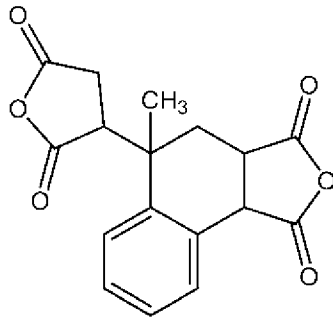
(XI-13-1)



(XI-13-2)



(XI-14-1)

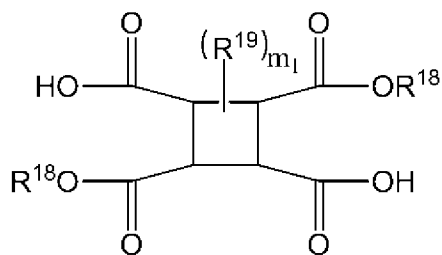


(XI-15-1)

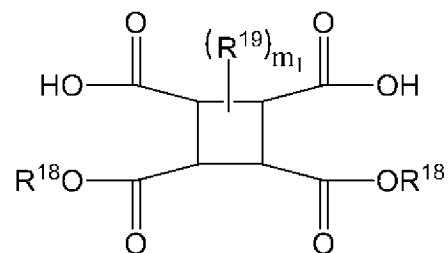
[0110] さらに好適な光分解可能な基を有するテトラカルボン酸二無水物の例として、上記式 (XI-1-1) から式 (XI-1-5)、式 (XI-2-1)、式 (XI-3-1)、式 (XI-6-1)、式 (XI-7-1)、および式 (XI-10-1) で表される化合物を挙げることができる。

[0111] 光分解可能な基を有する化合物として、例えば、下記のテトラカルボン酸ジアルキルエステルを挙げることができる。

[0112]

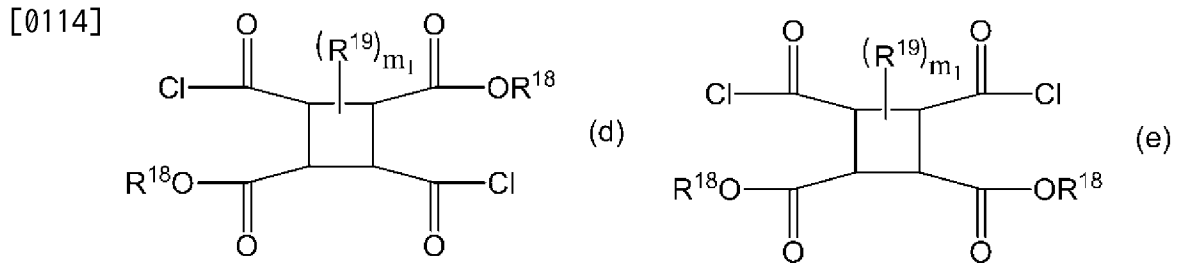


(b)



(c)

[0113] 光分解可能な基を有する化合物として、例えば、下記のテトラカルボン酸ジエステルジクロリドを挙げることができる。

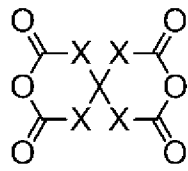


[0115] 式 (b)、式 (c)、式 (d)、および式 (e) において、 R^{18} および R^{19} は独立して、炭素数 1 から 5 のアルキルであり、 m_1 は、1 から 4 の整数である。 R^{18} の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*s*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチルなどが挙げられる。なお、テトラカルボン酸ジアルキルエステル (b) および (c) からポリアミック酸エステルを合成し、これをイミド化することでポリイミドに誘導する場合は、 R^{18} は炭素数が少なく脱離しやすいものが好ましく、より好ましくはメチルである。 R^{19} の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*s*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチルなどが挙げられる。好ましい m_1 は 2 である。

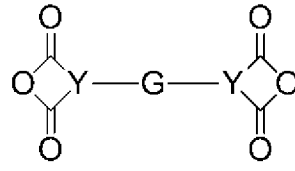
[0116] 第十に、その他のテトラカルボン酸二無水物を説明する。ポリアミック酸またはこの誘導体を製造するにあたっては、光分解可能な基を有するテトラカルボン酸二無水物以外のテトラカルボン酸二無水物をさらに使用することができ、公知のテトラカルボン酸二無水物から制限されることなく選択することができる。このようなテトラカルボン酸二無水物は、芳香環に $-CO-O-CO-$ が直接に結合した芳香族系（複素芳香環系を含む）、および芳香環に $-CO-O-CO-$ が直接に結合していない脂肪族系（複素環系を含む）の何れの群に属するものであってもよい。

[0117] このようなテトラカルボン酸二無水物の例としては、原料入手の容易さや、ポリマー重合時の容易さ、膜の電気特性の点から、式 (AN-1) から (AN-V11) で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

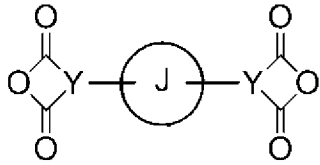
[0118]



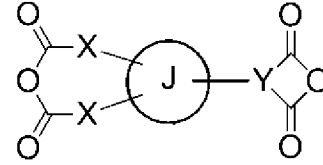
(AN-I)



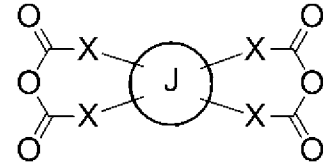
(AN-II)



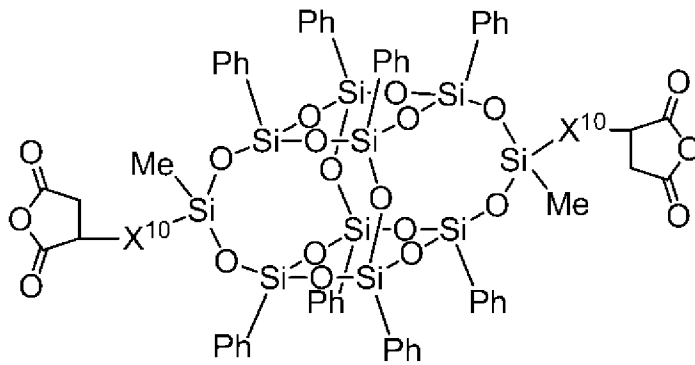
(AN-III)



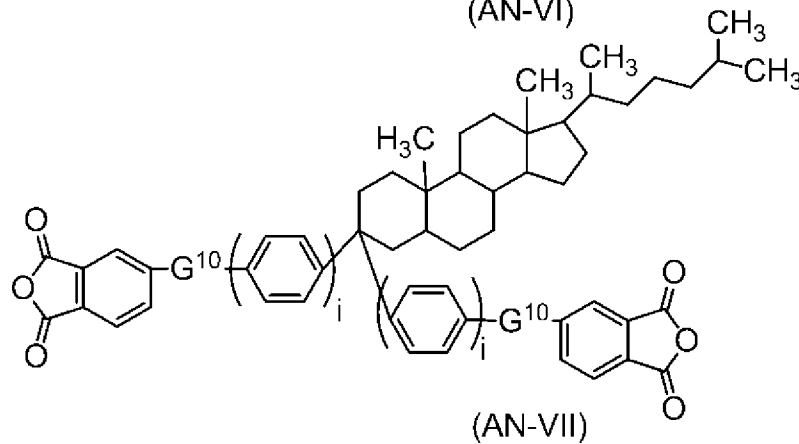
(AN-IV)



(AN-V)



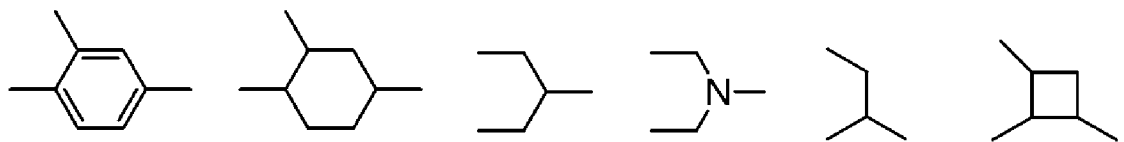
(AN-VI)



(AN-VII)

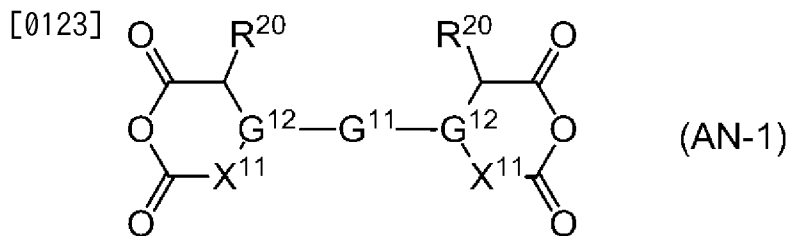
[0119] 式 (AN-I) から式 (AN-VII) において、Xは、単結合または -CH₂-であり；Gは、単結合、炭素数1から20のアルキレン、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、または-C(CF₃)₂-であり；Yは下記の三価の基の群から選択された1つである。

[0120]

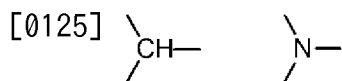


[0121] これらの基において、少なくとも1つの水素は、メチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；環Jは、炭素数3から10の単環式炭化水素の基または炭素数6から30の縮合多環式炭化水素の基であり、これらの基において、少なくとも1つの水素は、メチル、エチルまたはフェニルで置き換えられてもよく、環に掛かっている結合手は環を構成するいずれかの炭素に連結しており、2本の結合手が同一の炭素に連結してもよく； X^{10} は、炭素数2から6のアルキレンであり；Meはメチルであり；Phはフェニルであり； G^{10} は、 $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ であり；iは、0または1である。

[0122] さらに詳しくは以下の式（AN-1）から（AN-11-14）で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

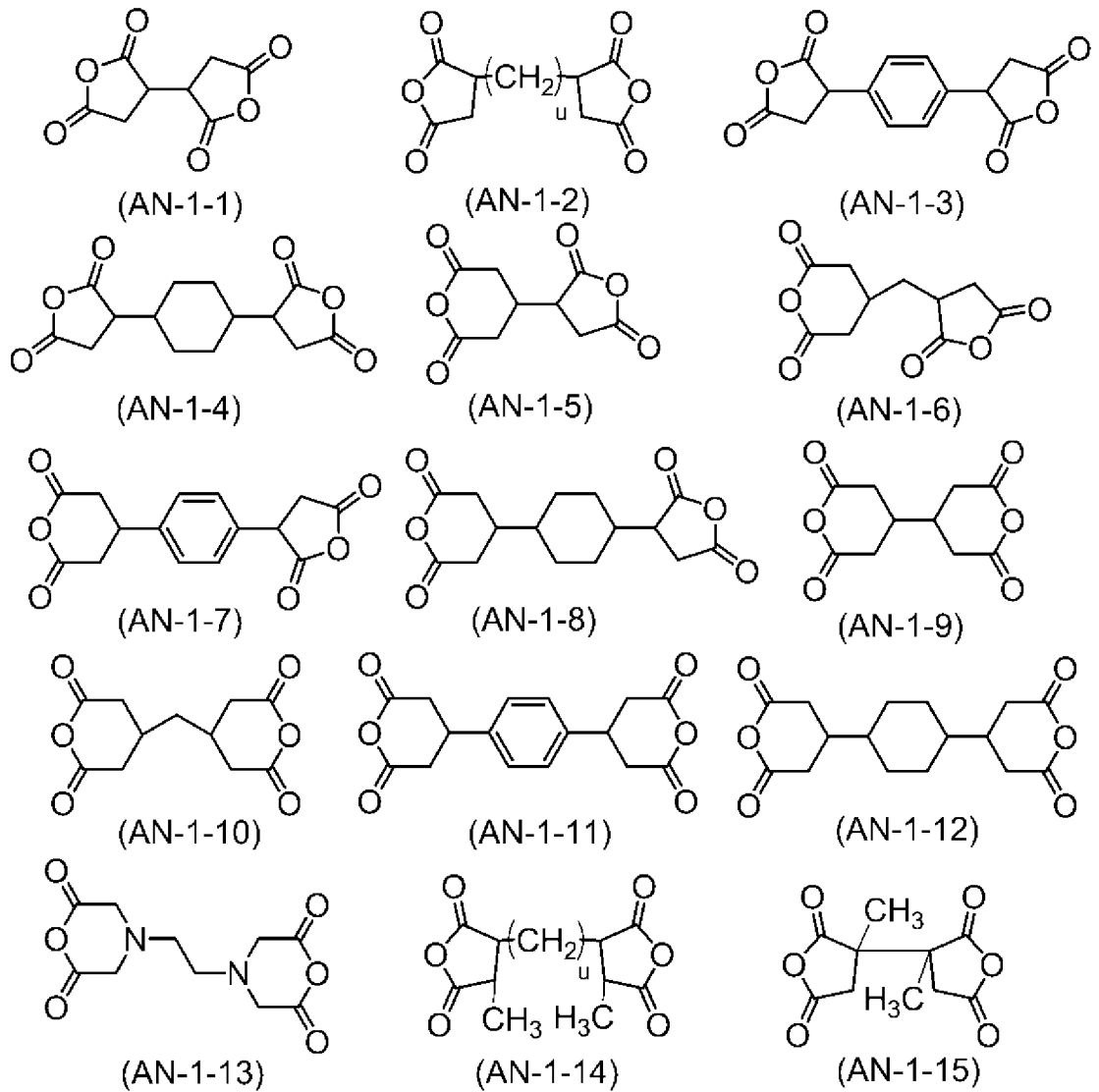


[0124] 式（AN-1）において、 G^{11} は、単結合、炭素数1から12のアルキレン、1,4-フェニレン、または1,4-シクロヘキシレンである。 X^{11} は、単結合または $-CH_2-$ である。 G^{12} は、下記の三価の基のどちらかである。

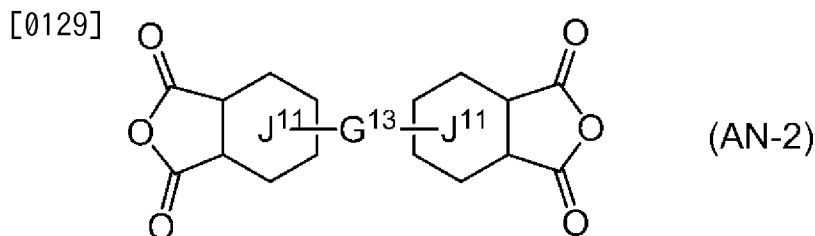


[0126] G^{12} がCHであるとき、CHの水素は $-CH_3$ に置き換えられてもよい。 G^{12} がNであるとき、 G^{11} が単結合または $-CH_2-$ であることはなく、 X^{11} は単結合であることはない。 R^{20} は、水素または $-CH_3$ である。式（AN-1）で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

[0127]

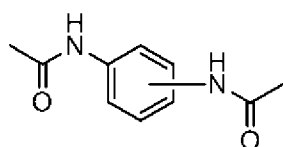


[0128] 式 (AN-1-2) および (AN-1-14) において、 u は、1 から 12 の整数である。



[0130] 式 (AN-2) において、 G^{13} は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、または下記の式 (G13-1) で表される二価の基である。

[0131]

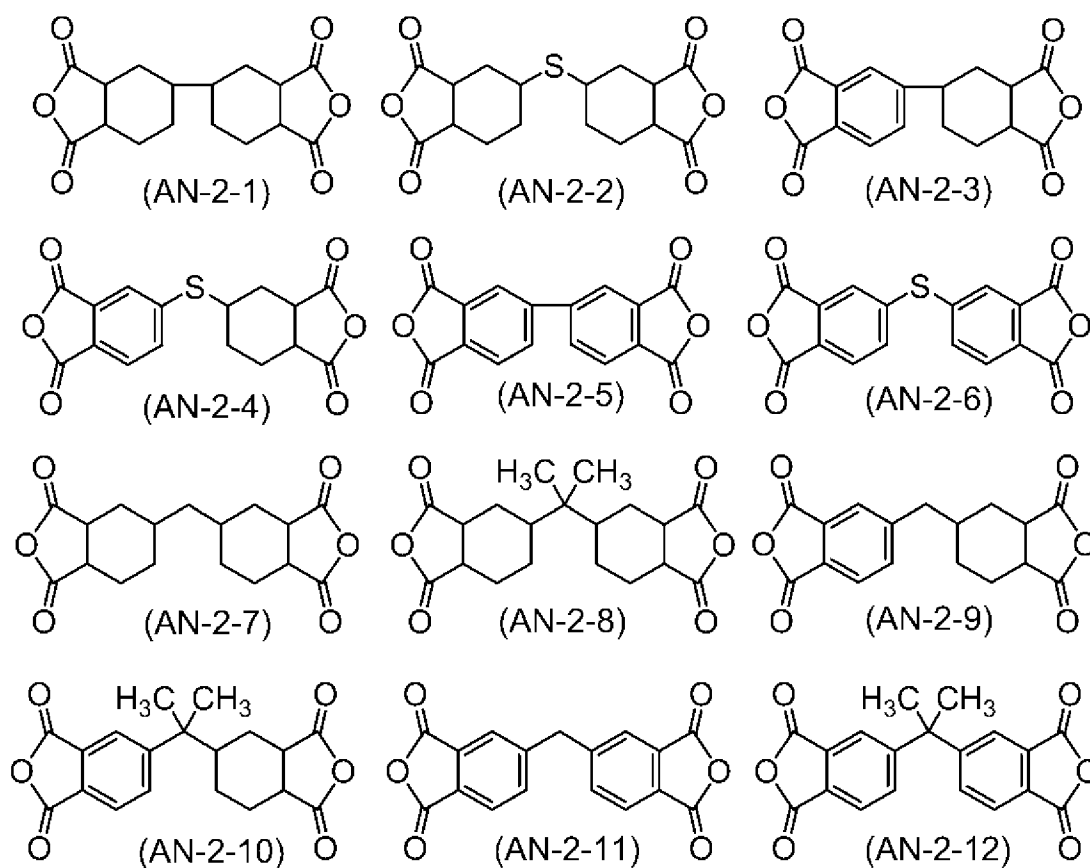


(G13-1)

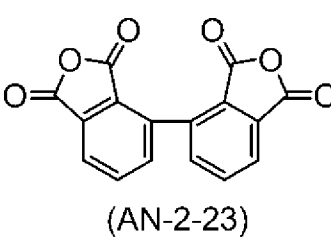
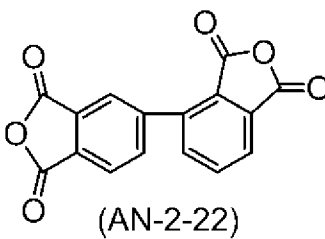
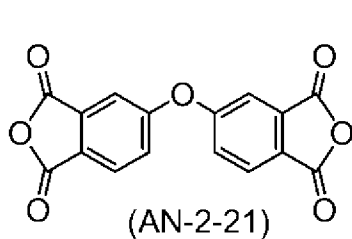
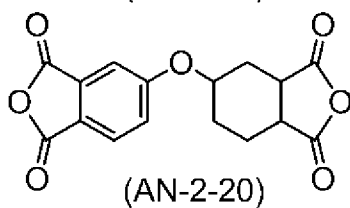
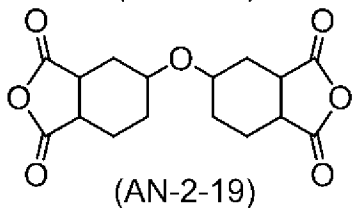
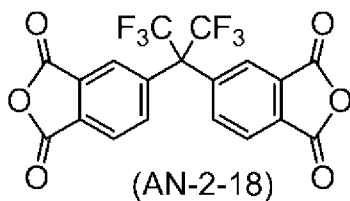
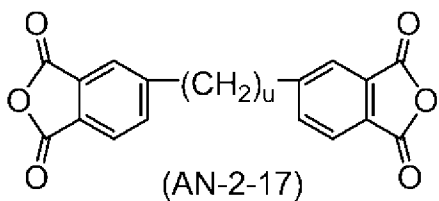
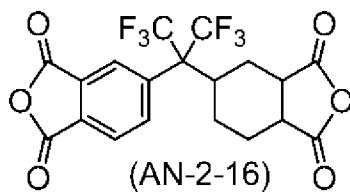
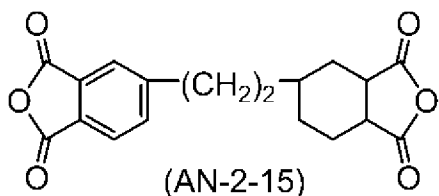
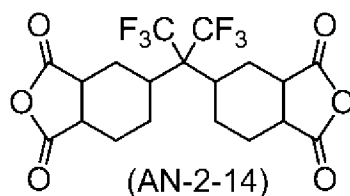
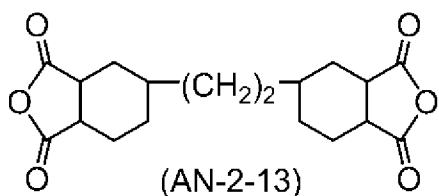
[0132] 式 (G 1 3 - 1) において、好ましいフェニレンは、1, 4-フェニレンまたは1, 3-フェニレンである。

[0133] 環 J¹¹は、シクロヘキサン環またはベンゼン環である。G¹³は環 J¹¹のいずれかの位置に結合してよい。式 (AN-2) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

[0134]

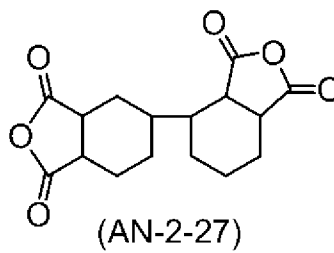
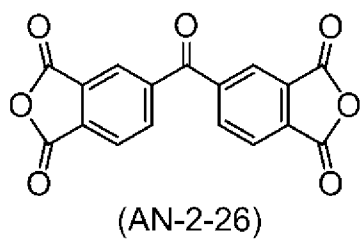
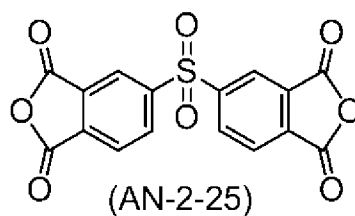
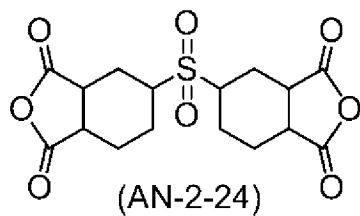


[0135]

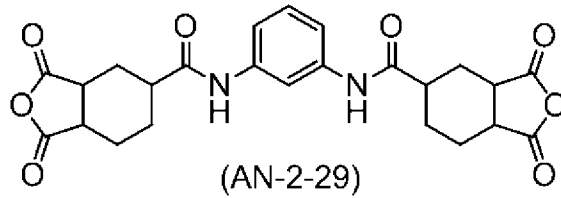
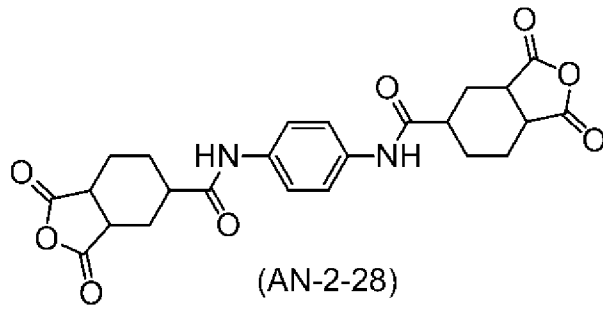


[0136] 式 (AN-2-17) において、u は 1 から 12 の整数である。

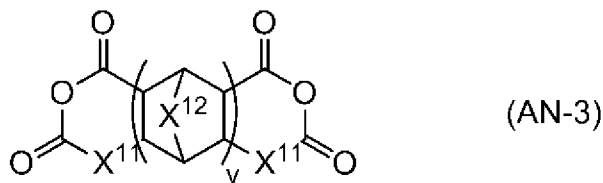
[0137]



[0138]

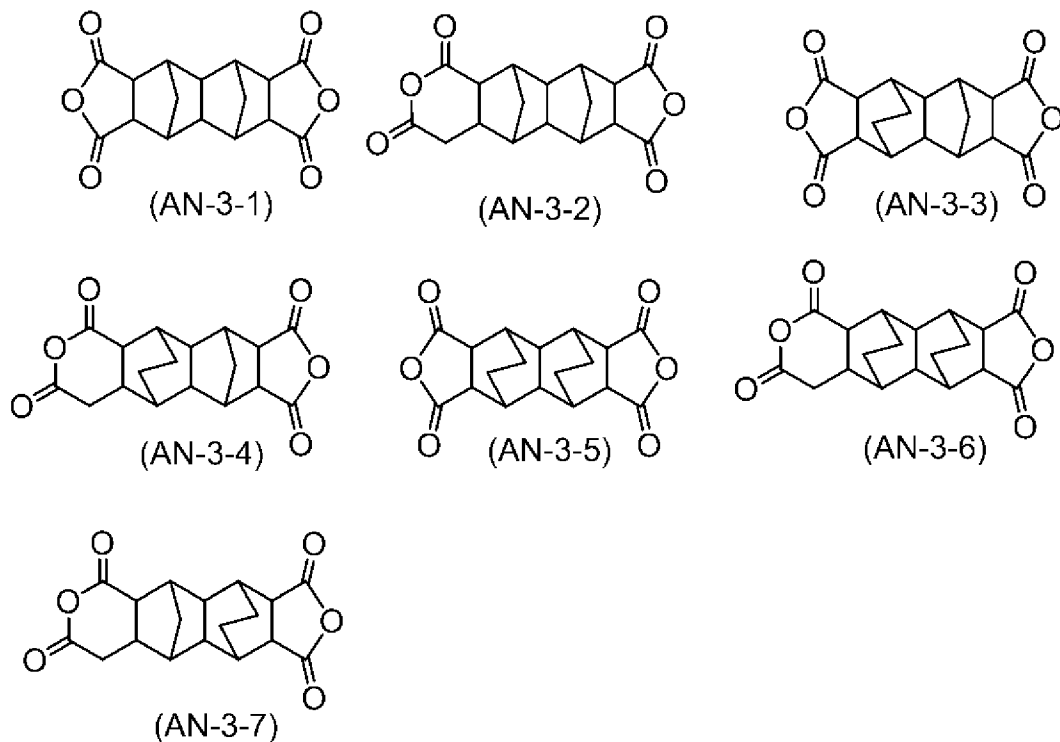


[0139]

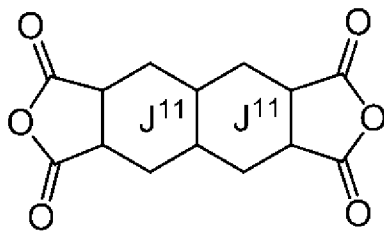


[0140] 式 (AN-3) において、 X^{11} は、単結合または $-CH_2-$ である。 X^{12} は、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または $-CH=CH-$ である。 v は2である。式 (AN-3) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げる事ができる。

[0141]



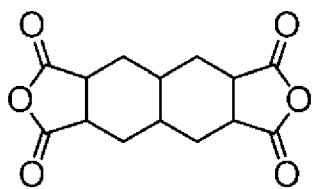
[0148]



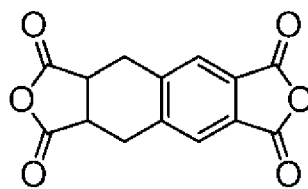
(AN-6)

[0149] 式 (AN-6) において、環 J¹¹ は、シクロヘキサン環またはベンゼン環である。式 (AN-6) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

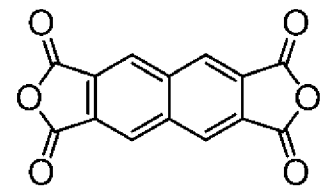
[0150]



(AN-6-1)

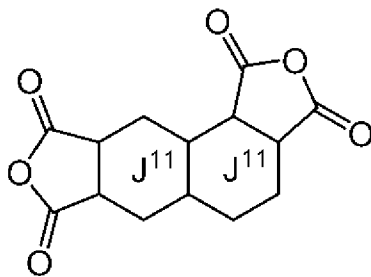


(AN-6-2)



(AN-6-3)

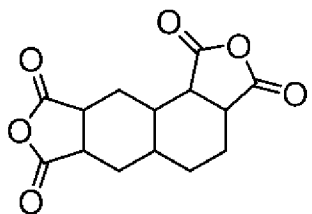
[0151]



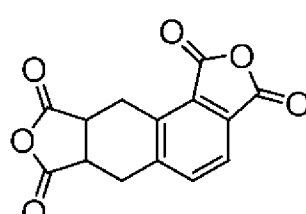
(AN-7)

[0152] 式 (AN-7) において、環 J¹¹ は、シクロヘキサン環またはベンゼン環である。式 (AN-7) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。

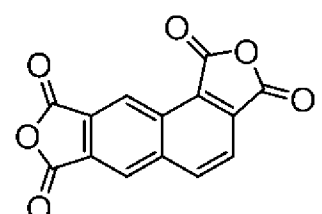
[0153]



(AN-7-1)

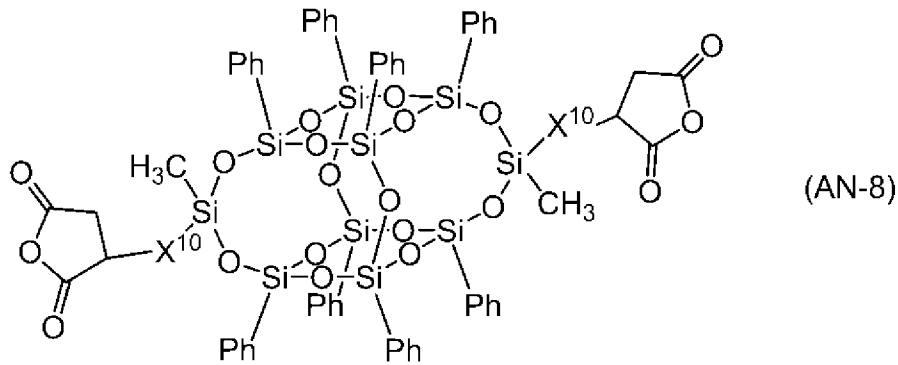


(AN-7-2)

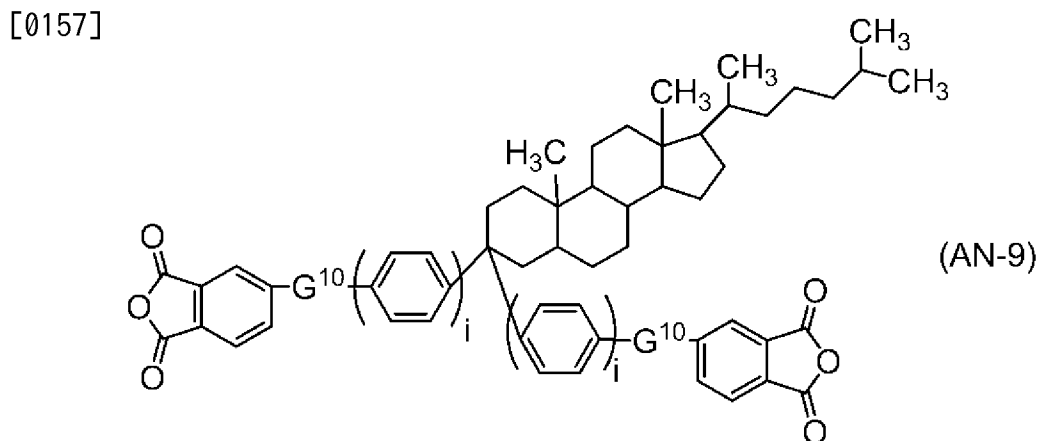
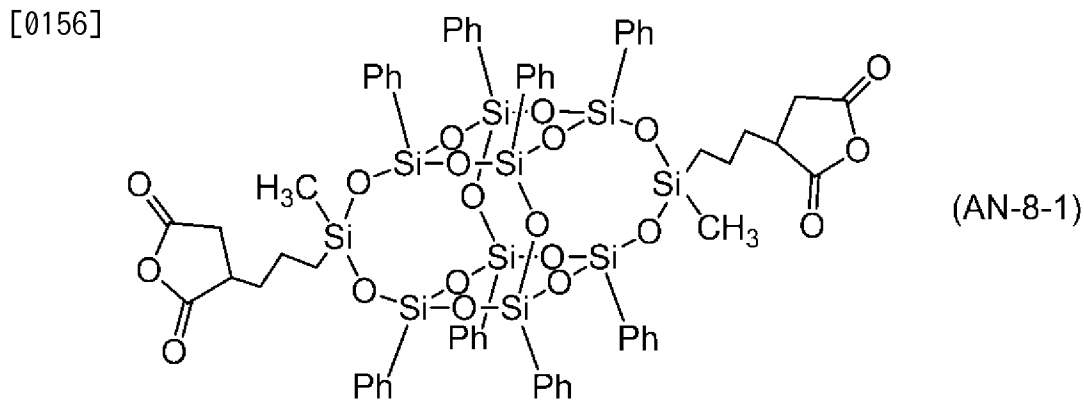


(AN-7-3)

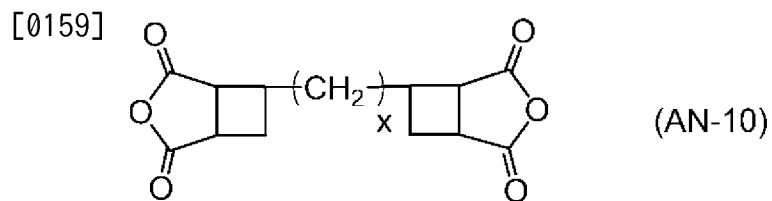
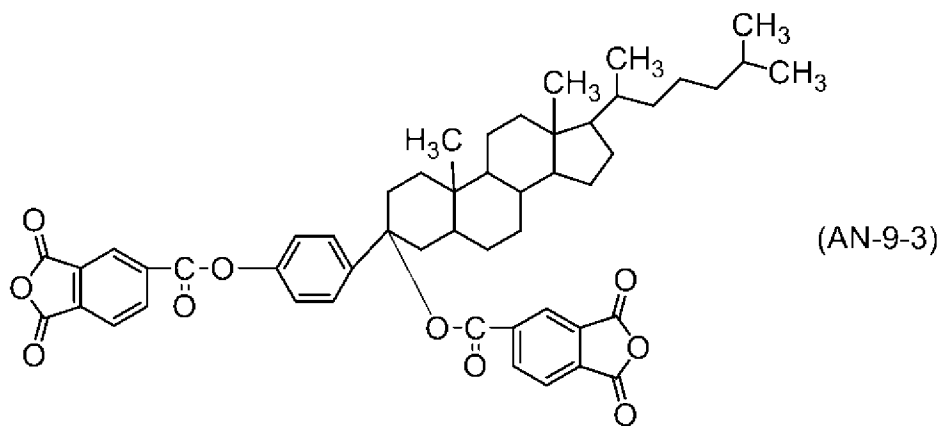
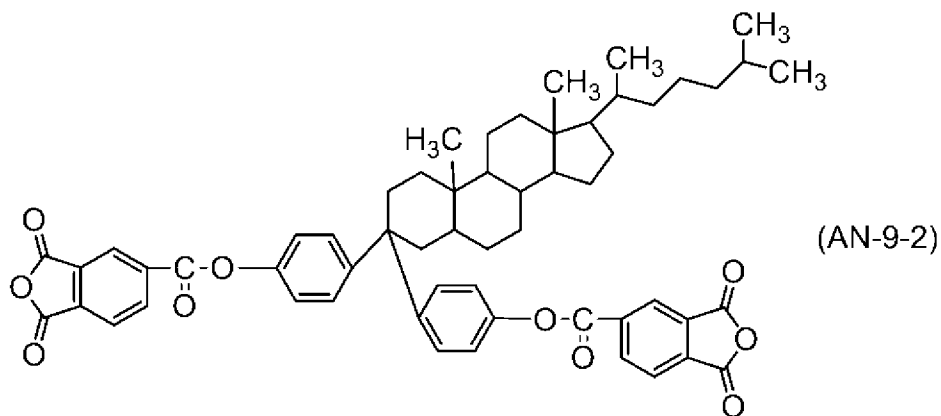
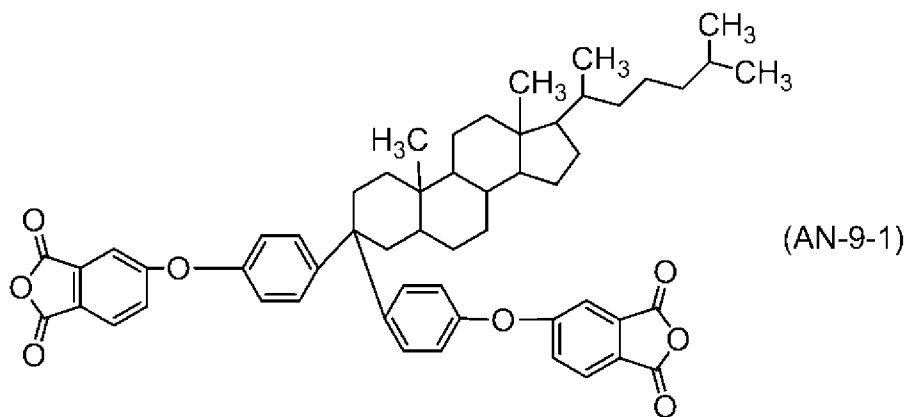
[0154]



[0155] 式 (AN-8) において、 X^{10} は、炭素数2から6のアルキレンであり、Phはフェニルである。式 (AN-8) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。下記の式において、Phはフェニルである。

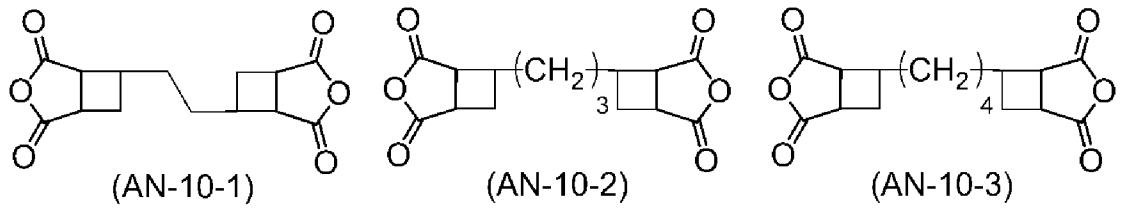


[0158] 式 (AN-9) において、2つの G^{10} は独立して $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ であり、 i は、0または1である。式 (AN-9) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げることができる。



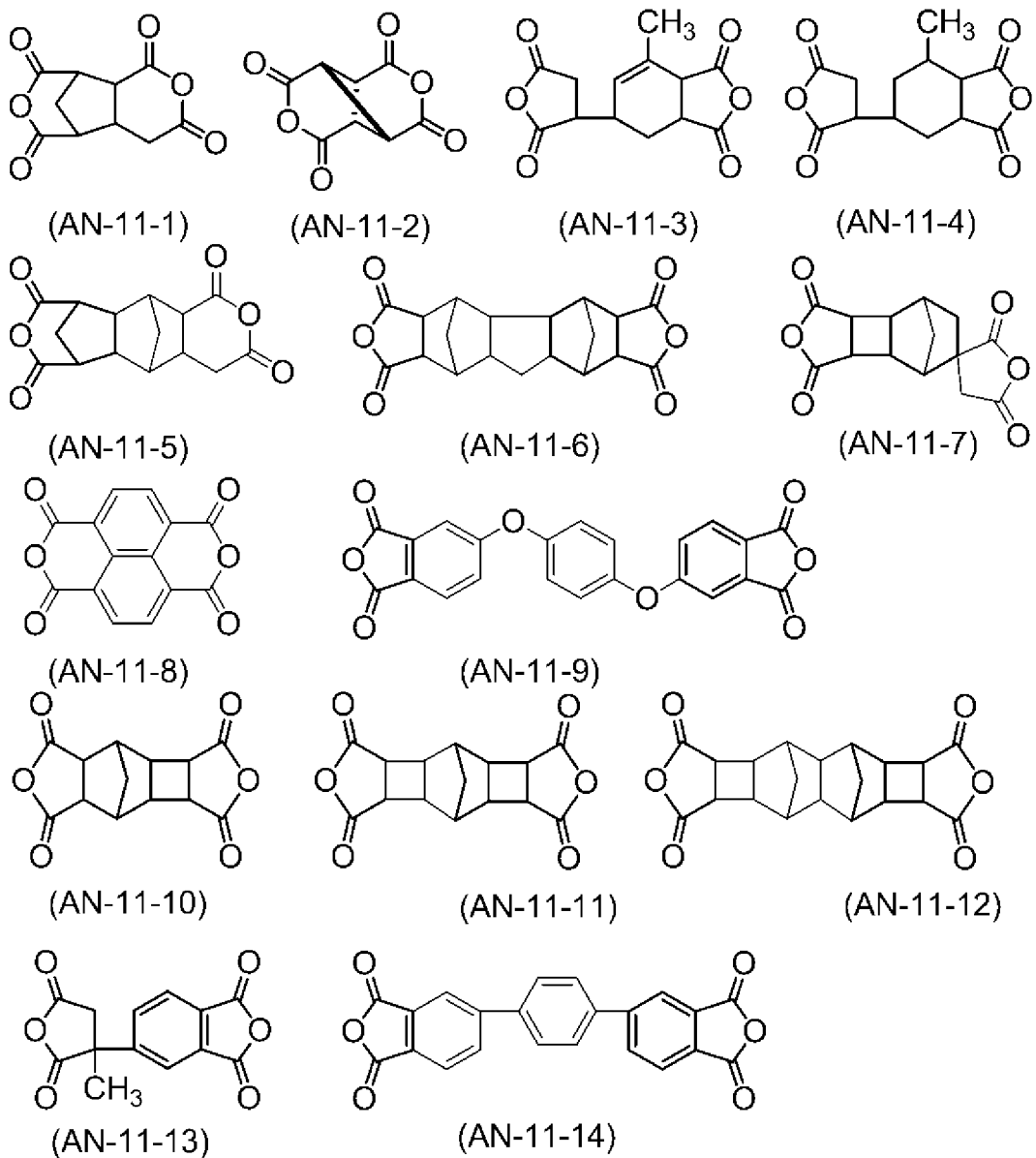
[0160] 式 (AN-10) において、 x は 1 から 10 の整数である。式 (AN-10) で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記の式で表される化合物を挙げる事ができる。

[0161]



[0162] 上記以外のテトラカルボン酸二無水物の例として、下記の化合物が挙げられる。

[0163]



[0164] 液晶表示素子の配向性を向上させることを重視する場合には、上記の酸二無水物のうち、式 (AN-1-1)、(AN-1-13)、(AN-2-17)、(AN-2-28)、または (AN-2-29) で表される化合物が

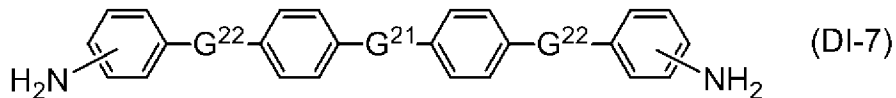
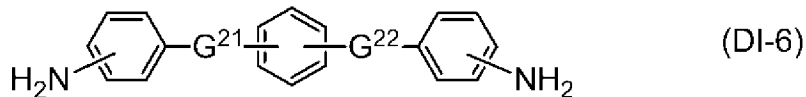
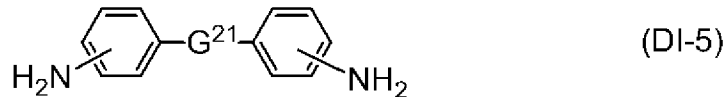
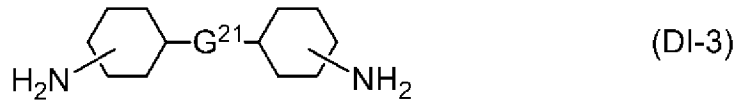
特に好ましい。

- [0165] 液晶表示素子の透過率を向上させることを重視する場合には、上記の酸二無水物のうち、式 (AN-1-1)、(AN-1-13)、(AN-2-28)、または (AN-2-29) で表される化合物が特に好ましい。
- [0166] 液晶表示素子の電気特性を向上させることを重視する場合には、上記の酸二無水物のうち、式 (AN-2-5)、(AN-2-17)、(AN-2-21)、または (AN-6-3) で表される化合物が特に好ましい。
- [0167] 第十一に、その他のジアミンを説明する。本発明のポリアミック酸またはこの誘導体を製造するにあたっては、光分解可能な基を有するジアミン以外のジアミンをさらに使用することができ、公知のジアミンから制限されることなく選択することができる。
- [0168] ジアミンはその構造によって二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。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は炭素数3以上の基である必要があり、具体的な例として炭素数3以上のアルキル、炭素数3以上のアルコキシ、炭素数3以上のアルコキシアルキル、またはステロイド骨格を有する基を挙げることができる。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1以上のアルキル、炭素数1以上のアルコキシ、および炭素数2以上のアルコキシアルキルのいずれか1つを有する基も側鎖基としての効果を有する。以下の説明では、このような側鎖基を有するジアミンを「側鎖型ジアミン」と称することがある。そして、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」と称することがある。
- [0169] 非側鎖型ジアミンと側鎖型ジアミンを適切に使い分けることにより、必要なプレチルト角を得ることができる。非側鎖型ジアミンまたは側鎖型ジアミンは、垂直配向性、電圧保持率、画像の焼き付き、配向性のような特性を向上させる目的で使用することができる。側鎖型ジアミンは、本発明の特性を損

なわない程度に併用するのが好ましい。

[0170] 非側鎖型ジアミンについて説明する。既知の非側鎖型ジアミンとしては、以下の式 (DI-1) から (DI-12) のジアミン、または式 (DI-13) から (DI-15) のジヒドラジドを挙げることができる。ここでは、ジヒドラジドもジアミンに含まれる。

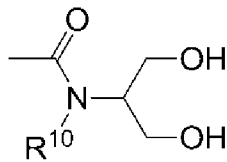
[0171]



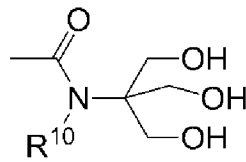
[0172] 式 (DI-1) から式 (DI-7) において、 k は、1 から 12 の整数であり； G^{21} は、単結合、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、または $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ であり； m は、1 から 12 の整数であり； n は、1 から 5 の整数であり； G^{22} は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、または炭素数 1 から 10 のアルキレンであり；シクロヘキサン環またはベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、フッ素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、またはベンジルで置き換えられてもよく、

加えて式 (DI-4) においては、ベンゼン環の少なくとも1つの水素が、下記の式 (DI-4-a) から式 (DI-4-d) で表される一価基で置き換えられてもよい。環を構成する炭素原子に結合位置が固定されていない基は、この環における結合位置がいずれかの炭素原子であることを示す。そして、シクロヘキサン環またはベンゼン環への -NH_2 の結合位置は、 G^{21} または G^{22} の結合位置を除くいずれかの位置である。

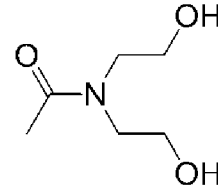
[0173]



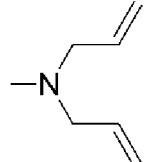
(DI-4-a)



(DI-4-b)



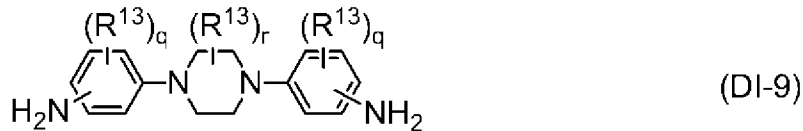
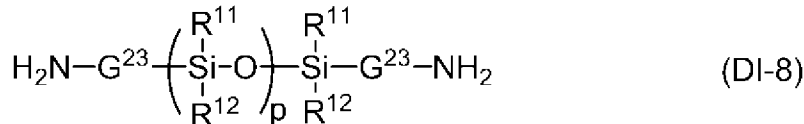
(DI-4-c)



(DI-4-d)

[0174] 式 (DI-4-a) および (DI-4-b) において、 R^{10} は、水素または -CH_3 である。

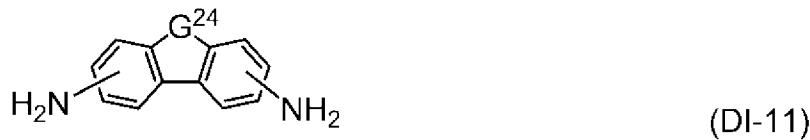
[0175]



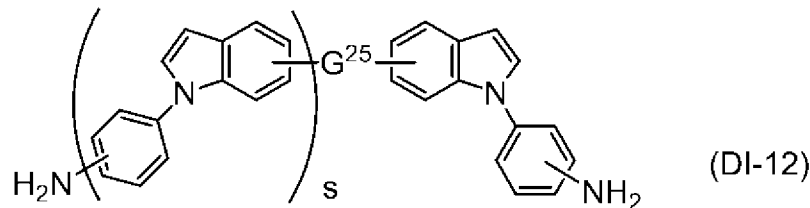
(DI-9)



(DI-10)



(DI-11)

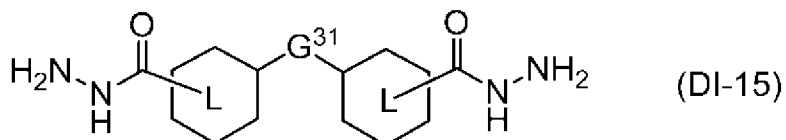
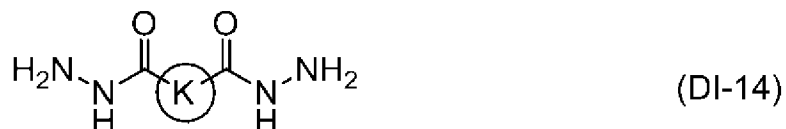
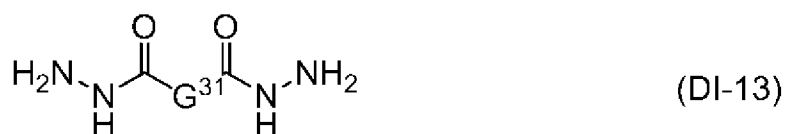


(DI-12)

[0176] 式 (DI-8) から式 (DI-12) において、 R^{11} および R^{12} は独立して、炭素数 1 から 3 のアルキルまたはフェニルであり； G^{23} は、炭素数 1 から 6 のアルキレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり

; pは、1から10の整数であり; R¹³は、炭素数1から5のアルキル、炭素数1から5のアルコキシまたは塩素であり; qは、0から3の整数であり; rは、0から4の整数であり; R¹⁴は、水素、炭素数1から4のアルキル、フェニル、またはベンジルであり; G²⁴は、-CH₂-または-NH-であり; G²⁵は、単結合、炭素数2から6のアルキレン、または1,4-フェニレンであり; sは、0または1であり; 環を構成するいずれかの炭素原子に結合位置が固定されていない基は、この環における結合位置がいずれかの炭素原子であることを示し; ベンゼン環に結合する-NH₂の結合位置はいずれかの位置である。

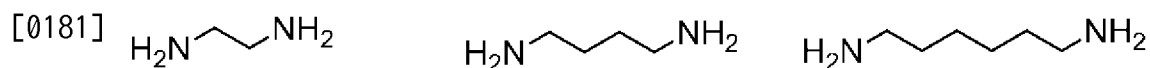
[0177]



[0178] 式(DI-13)から式(DI-15)において、G³¹は、単結合、炭素数1から20のアルキレン、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、または-C(CF₃)₂-であり; 環Kは、シクロヘキサン環、ベンゼン環またはナフタレン環であり、これらの基において、少なくとも1つの水素は、メチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく; 環Lは、シクロヘキサン環またはベンゼン環であり、これらの基において、少なくとも1つの水素は、メチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよい。

[0179] 上記式(DI-1)から(DI-15)の非側鎖型ジアミンの具体例として、以下の式(DI-1-1)から(DI-15-6)のジアミンを挙げる事ができる。

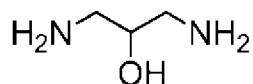
[0180] 式 (DI-1) から (DI-3) で表されるジアミンの例を以下に示す。



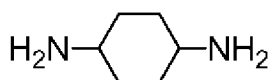
(DI-1-1)

(DI-1-2)

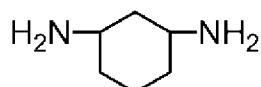
(DI-1-3)



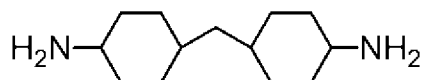
(DI-1-4)



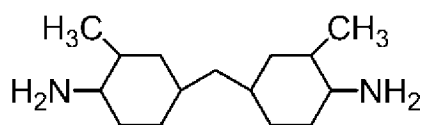
(DI-2-1)



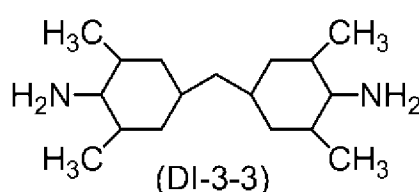
(DI-2-2)



(DI-3-1)



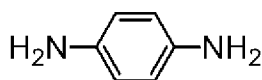
(DI-3-2)



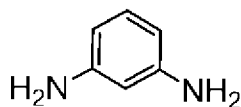
(DI-3-3)

[0182] 式 (DI-4) で表されるジアミンの例を以下に示す。

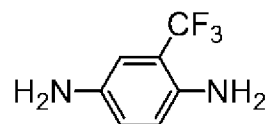
[0183]



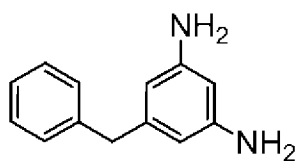
(DI-4-1)



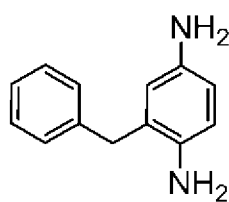
(DI-4-2)



(DI-4-3)

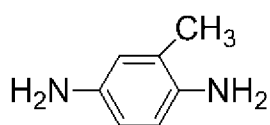


(DI-4-4)

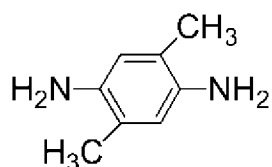


(DI-4-5)

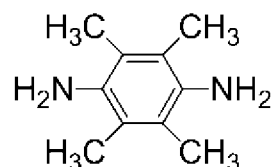
[0184]



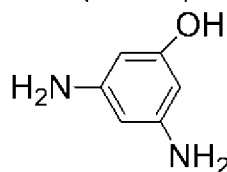
(DI-4-6)



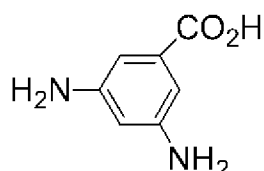
(DI-4-7)



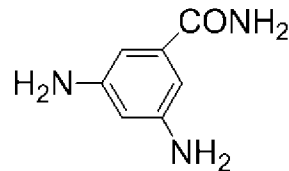
(DI-4-8)



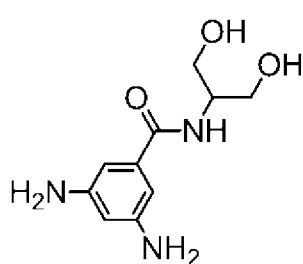
(DI-4-9)



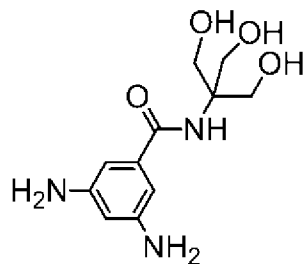
(DI-4-10)



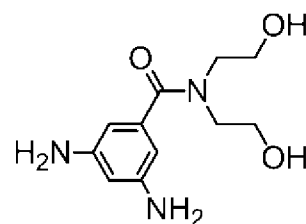
(DI-4-11)



(DI-4-12)

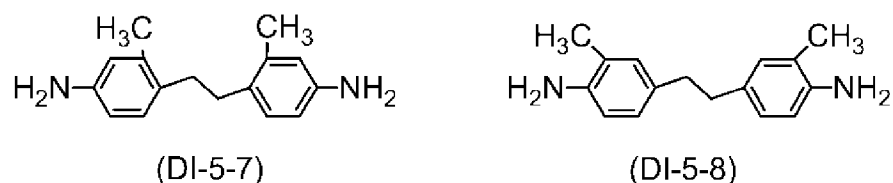
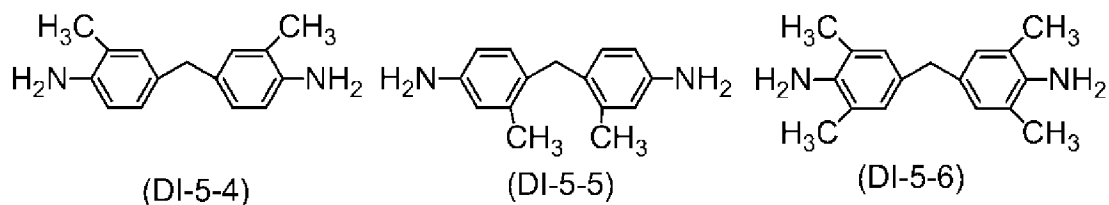
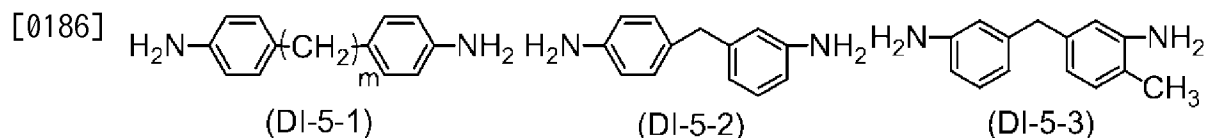


(DI-4-13)



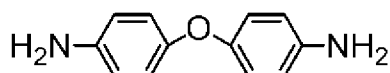
(DI-4-14)

[0185] 式 (DI-5) で表されるジアミンの例を以下に示す。

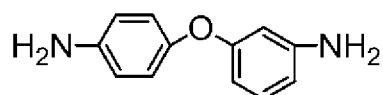


[0187] 式 (DI-5-1) において、m は 1 から 12 の整数である。

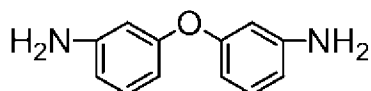
[0188]



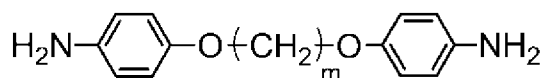
(DI-5-9)



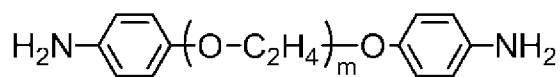
(DI-5-10)



(DI-5-11)



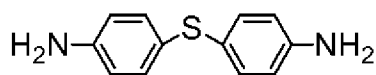
(DI-5-12)



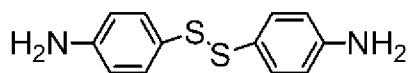
(DI-5-13)

[0189] 式 (DI-5-12) および式 (DI-5-13) において、 m は 1 から 12 の整数である。

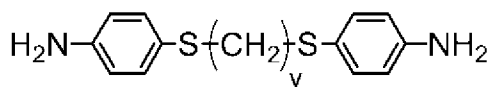
[0190]



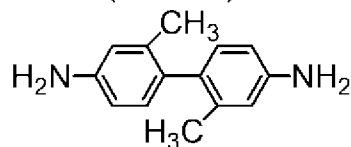
(DI-5-14)



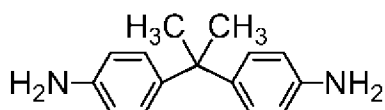
(DI-5-15)



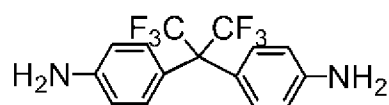
(DI-5-16)



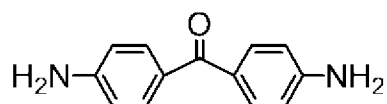
(DI-5-17)



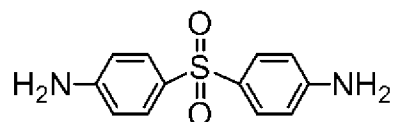
(DI-5-18)



(DI-5-19)



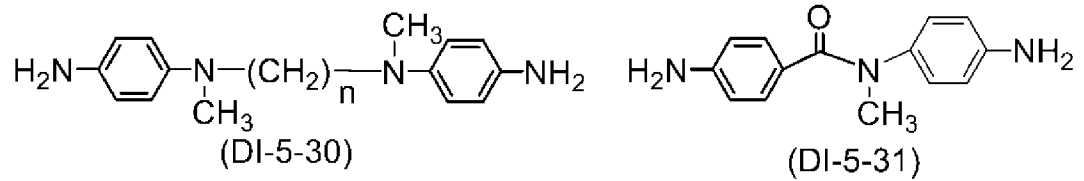
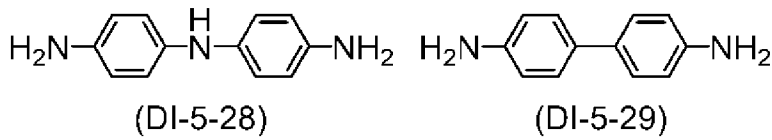
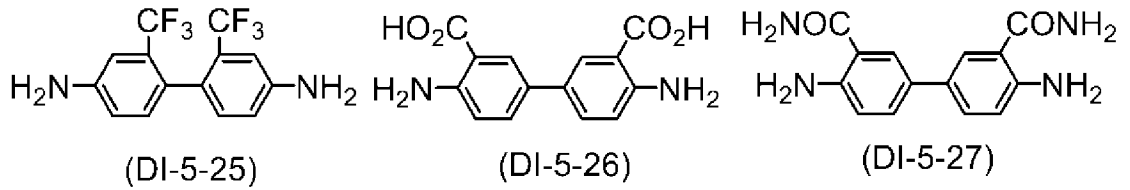
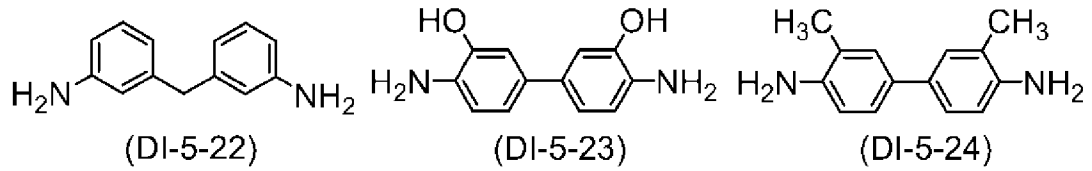
(DI-5-20)



(DI-5-21)

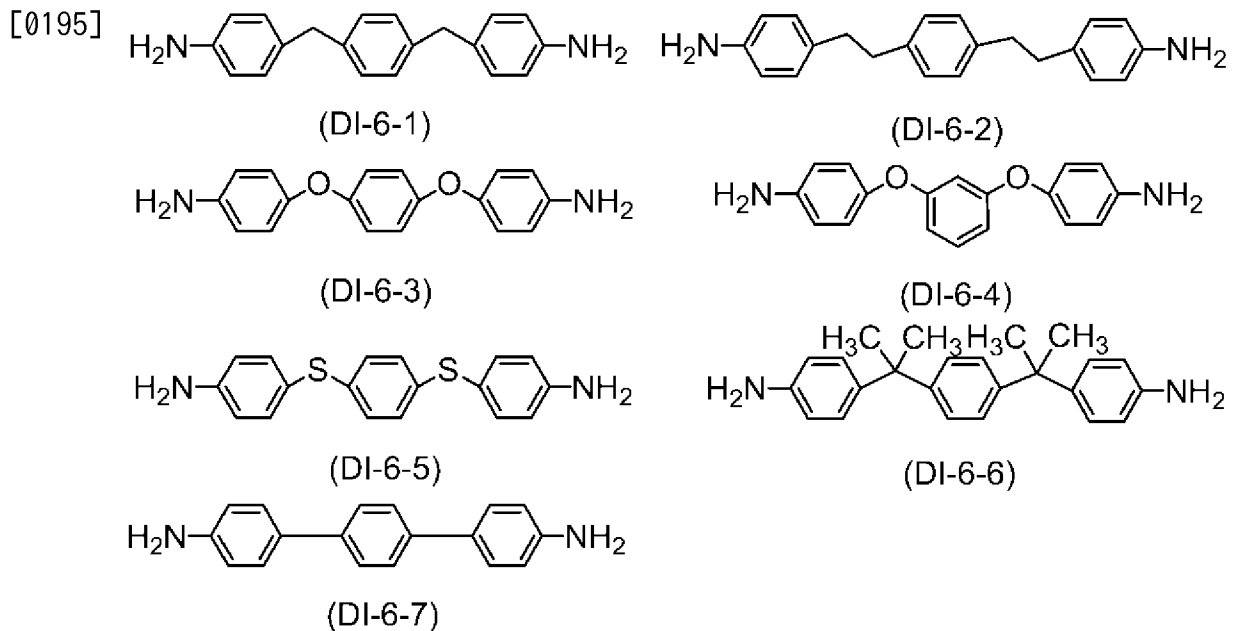
[0191] 式 (DI-5-16) において、 y は 1 から 6 の整数である。

[0192]



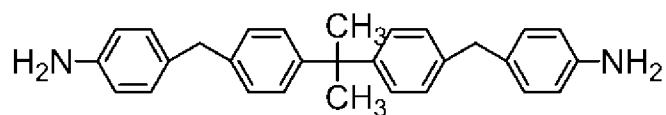
[0193] 式 (DI-5-30) において、n は 1 から 5 の整数である。

[0194] 式 (DI-6) で表されるジアミンの例を以下に示す。

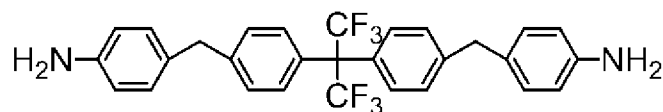


[0196] 式 (DI-7) で表されるジアミンの例を以下に示す。

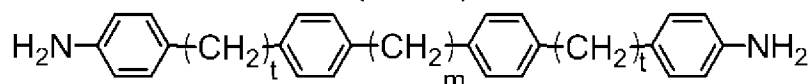
[0197]



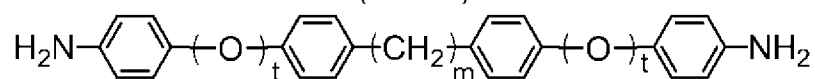
(DI-7-1)



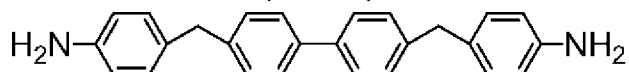
(DI-7-2)



(DI-7-3)



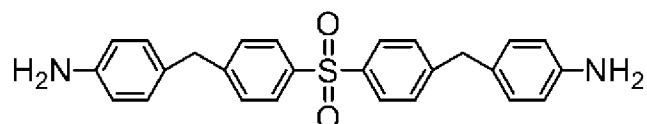
(DI-7-4)



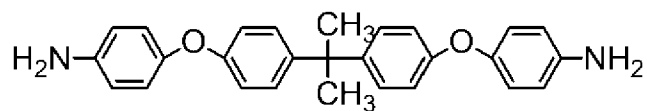
(DI-7-5)

[0198] 式 (DI-7-3) および (DI-7-4) において、 m は 1 から 12 の整数であり、 t は、1 または 2 である。

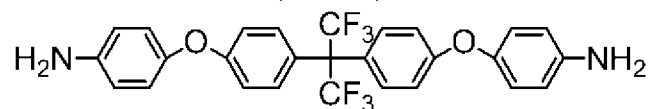
[0199]



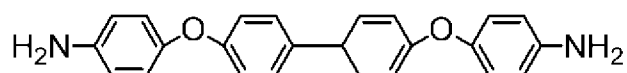
(DI-7-6)



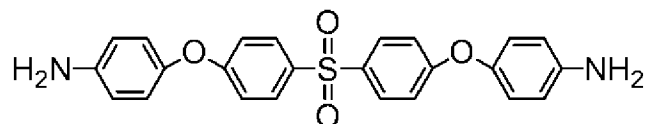
(DI-7-7)



(DI-7-8)

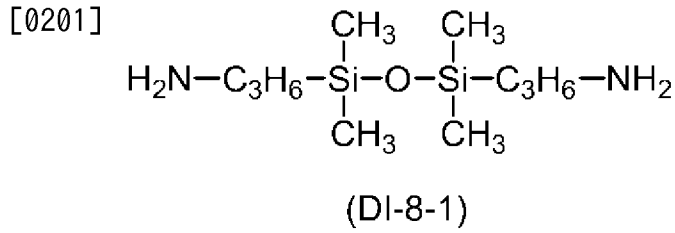


(DI-7-9)

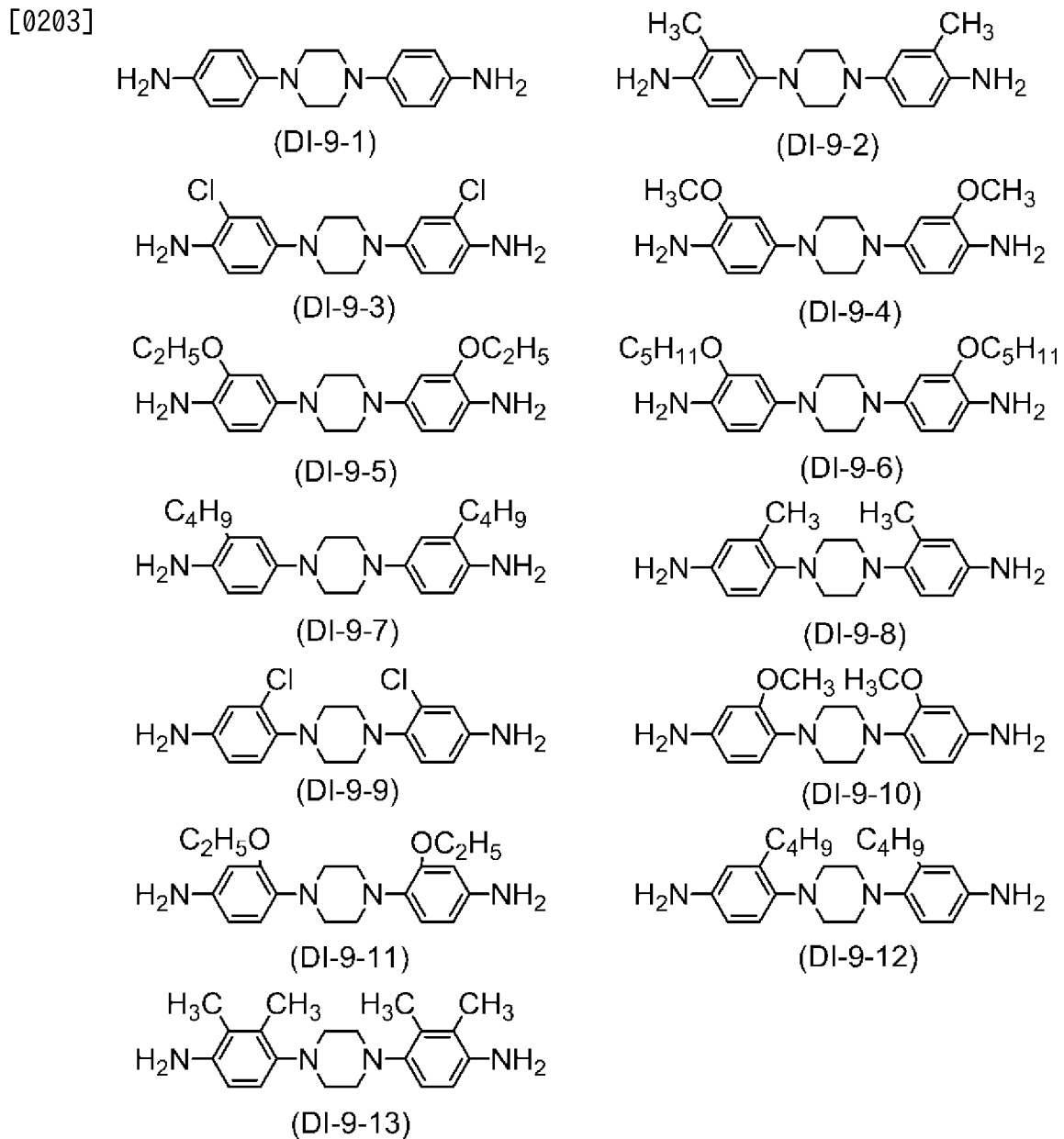


(DI-7-10)

[0200] 式 (DI-8) で表されるジアミンの例を以下に示す。

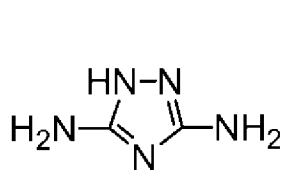


[0202] 式 (DI-9) で表されるジアミンの例を以下に示す。

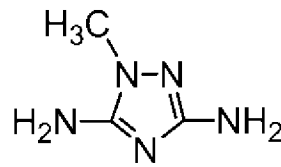


[0204] 式 (DI-10) で表されるジアミンの例を以下に示す。

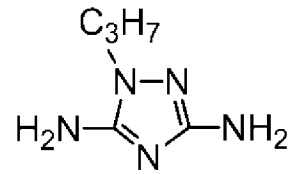
[0205]



(DI-10-1)



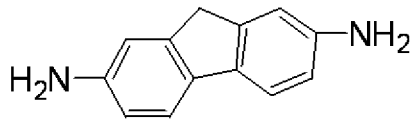
(DI-10-2)



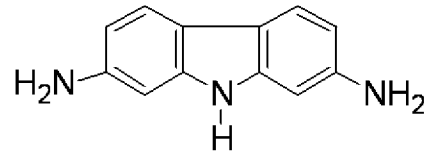
(DI-10-3)

[0206] 式 (DI-11) で表されるジアミンの例を以下に示す。

[0207]



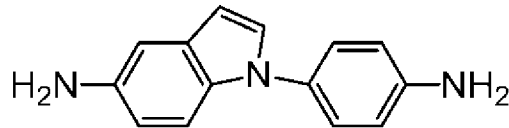
(DI-11-1)



(DI-11-2)

[0208] 式 (DI-12) で表されるジアミンの例を以下に示す。

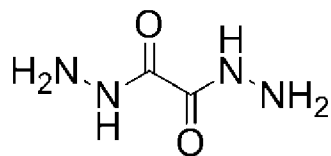
[0209]



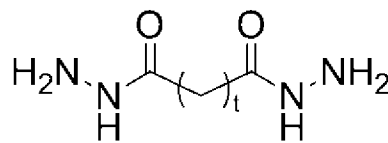
(DI-12-1)

[0210] 式 (DI-13) で表されるジアミンの例を以下に示す。

[0211]



(DI-13-1)

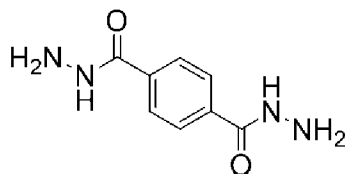


(DI-13-2)

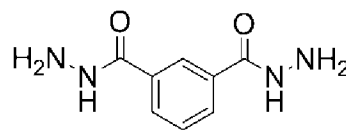
[0212] 式 (DI-13-2) において、t は、1 から 12 の整数である。

[0213] 式 (DI-14) で表されるジアミンの例を以下に示す。

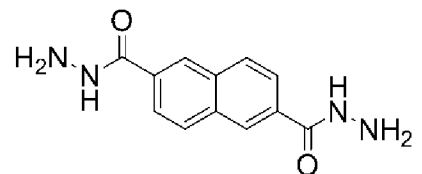
[0214]



(DI-14-1)



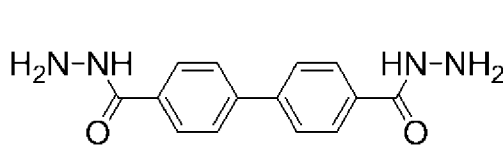
(DI-14-2)



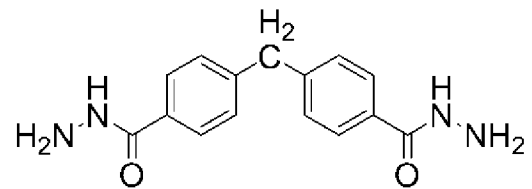
(DI-14-3)

[0215] 式 (DI-15) で表されるジアミンの例を以下に示す。

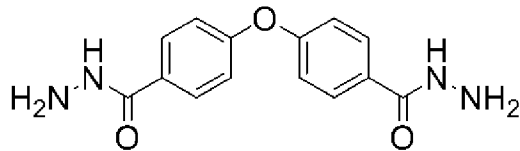
[0216]



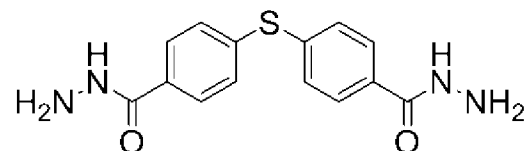
(DI-15-1)



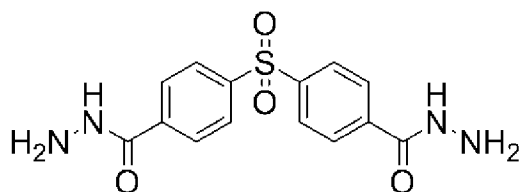
(DI-15-2)



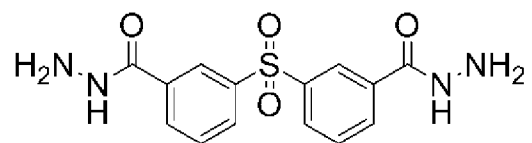
(DI-15-3)



(DI-15-4)



(DI-15-5)



(DI-15-6)

[0217] 側鎖型ジアミンについて説明する。側鎖型ジアミンの側鎖基としては、以下の基をあげることができる。

[0218] 側鎖基としてまず、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、またはアルキニルアミノカルボニル等を挙げることができる。これらの基において、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、基全体で炭素数3以上であればよい。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。

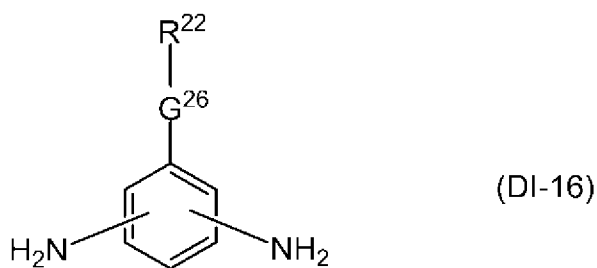
[0219] 次に、末端の環が置換基として、炭素数1以上のアルキル、炭素数1以上のアルコキシ、または炭素数2以上のアルコキシアルキルを有することを条件に、フェニル、フェニルアルキル、フェニルアルキルオキシ、フェニルオキシ、フェニルカルボニル、フェニルカルボニルオキシ、フェニルオキシカ

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、または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。

[0220] 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、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、または炭素数1から3のアルキレンであり、末端の環が置換基として炭素数1以上のアルキル、炭素数1以上のフッ素置換アルキル、炭素数1以上のアルコキシ、または炭素数2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。ステロイド骨格を有する基も側鎖基として有効である。

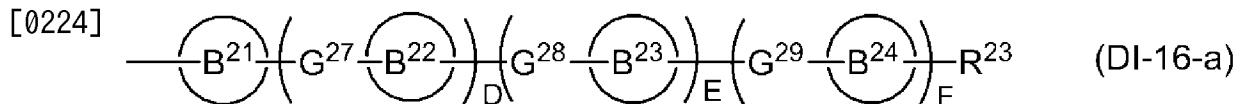
[0221] 側鎖型ジアミンとしては、以下の式(DI-16)から(DI-20)で表される化合物を挙げることができる。

[0222]



[0223] 式(DI-16)において、 G^{26} は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、または $-(CH_2)_A-$ であり、Aは1から12の整数である。 G^{26} の好ましい例は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$

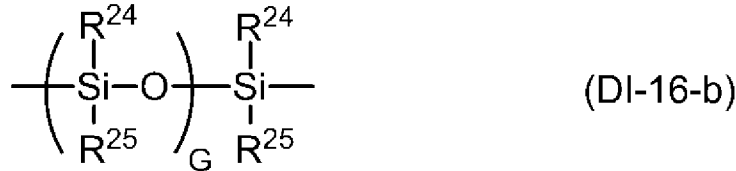
一、または炭素数1から3のアルキレンであり、特に好ましい例は単結合、
 -O-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-CH₂-、または-CH₂
 CH₂-である。R²²は、炭素数3から30のアルキル、フェニル、ステロイ
 ド骨格を有する基、または下記の式(DI-16-a)で表される基である
 。このアルキルにおいて、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられて
 もよく、そして少なくとも1つの-CH₂-は、-O-、-CH=CH-、ま
 たは-C≡C-で置き換えられてもよい。このフェニルの水素は、フッ素、
 -CH₃、-OCH₃、-OCH₂F、-OCHF₂、-OCF₃、炭素数3から
 30のアルキルまたは炭素数3から30のアルコキシで置き換えられてもよ
 い。ベンゼン環に結合する-NH₂の結合位置はこの環においていずれかの位
 置である。好ましい結合位置はメタまたはパラである。即ち、基「R²²-G²
⁶-」の結合位置を1位としたとき、2つの結合位置は3位と5位、または2
 位と5位であることが好ましい。



[0225] 式(DI-16-a)において、G²⁷、G²⁸、およびG²⁹は結合基であり、
 これらは独立して単結合、または炭素数1から12のアルキレンであり、
 このアルキレンにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-、-COO-
 、-OCO-、-CONH-、-CH=CH-で置き換えられてもよい。環
 B²¹、環B²²、環B²³、および環B²⁴は独立して、1,4-フェニレン、1,
 4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサソラン-2,5-ジイル、ピリミジ
 ン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ナフタレン-1,5-ジ
 イル、ナフタレン-2,7-ジイルまたはアントラセン-9,10-ジイル
 であり、環B²¹、環B²²、環B²³、および環B²⁴において、少なくとも1つ
 の水素はフッ素または-CH₃で置き換えられてもよく、D、E、およびFは
 独立して、0から2の整数であって、これらの合計は1から5である。D、
 E、またはFが2であるとき、各々の括弧内の2つの結合基は同じであって
 も異なってもよく、そして、2つの環は同じであっても異なってもよい。R²

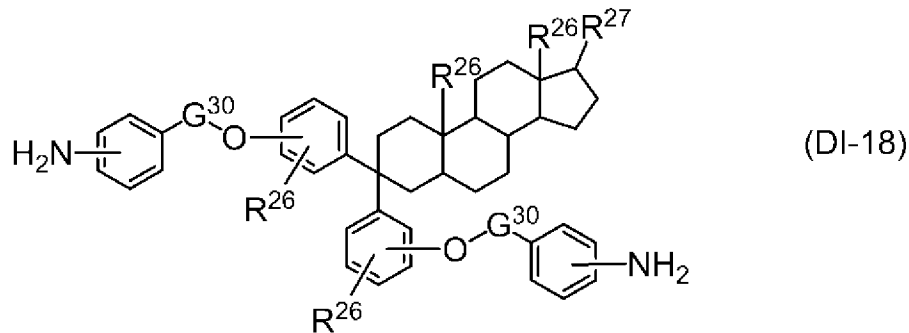
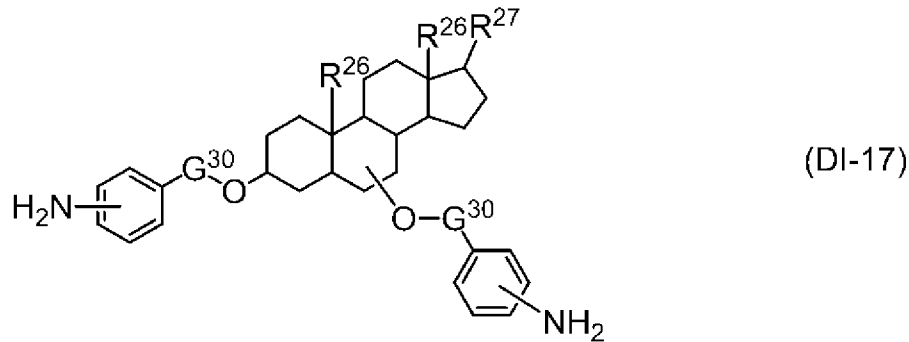
³は、フッ素、 $-OH$ 、炭素数1から30のアルキル、炭素数1から30のフッ素置換アルキル、炭素数1から30のアルコキシ、 $-CN$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 、または $-OCF_3$ であり、この炭素数1から30のアルキルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は下記の式(DI-16-b)で表される二価の基で置き換えられてもよい。

[0226]



[0227] 式(DI-16-b)において、 R^{24} および R^{25} は独立して、炭素数1から3のアルキルであり、 G は、1から6の整数である。 R^{23} の好ましい例は炭素数1から30のアルキルおよび炭素数1から30のアルコキシである。

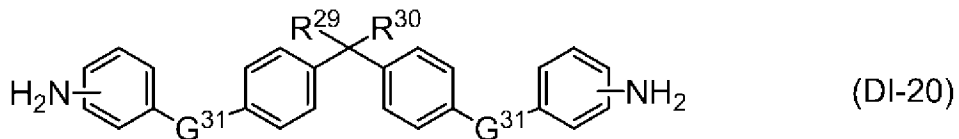
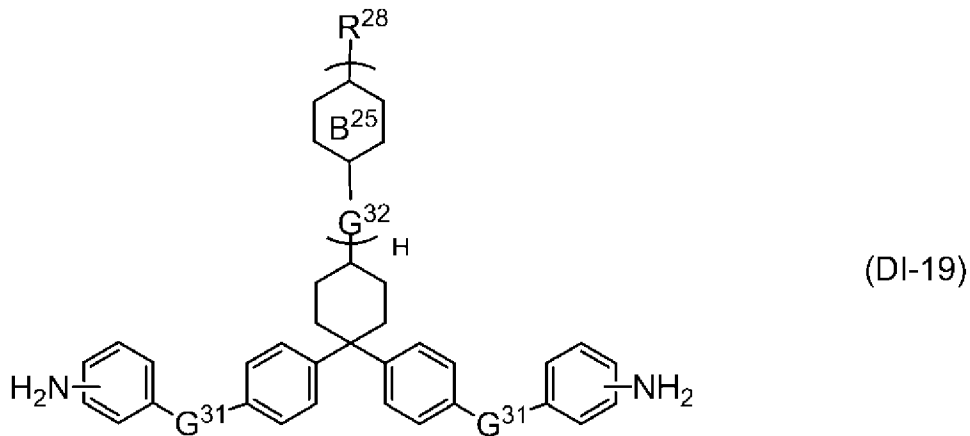
[0228]



[0229] 式(DI-17)および式(DI-18)において、 G^{30} は、単結合、 $-CO-$ または $-CH_2-$ であり、 R^{26} は、水素または $-CH_3$ であり、 R^{27} は、水素、炭素数1から20のアルキル、または炭素数2から20のアルケニルである。式(DI-18)におけるベンゼン環の1つの水素は、炭素数1から20のアルキルまたはフェニルで置き換えられてもよい。そして、環を

構成するどの炭素原子にも結合位置が固定されていない基は、この環における結合位置がいずれかの炭素原子であることを示す。式 (D I - 17) における2つの基「-フェニレン-G³⁰-O-」の一方はステロイド核の3位に結合し、もう一方はステロイド核の6位に結合していることが好ましい。式 (D I - 18) における2つの基「-フェニレン-G³⁰-O-」のベンゼン環への結合位置は、ステロイド核の結合位置に対して、メタ位またはパラ位であることが好ましい。式 (D I - 17) および式 (D I - 18) において、ベンゼン環に結合する-NH₂の結合位置はいずれかの位置である。

[0230]

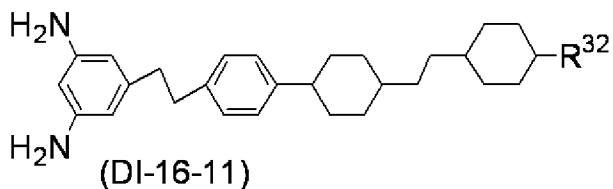
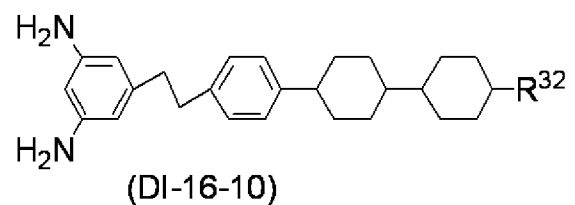
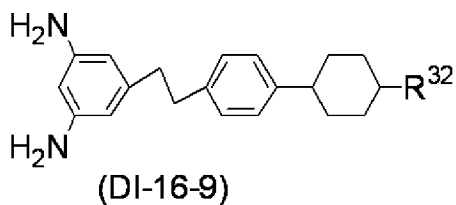
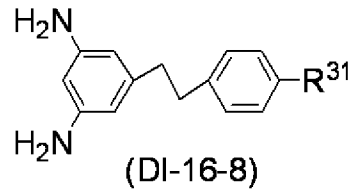
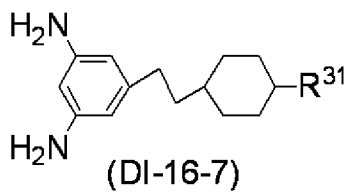
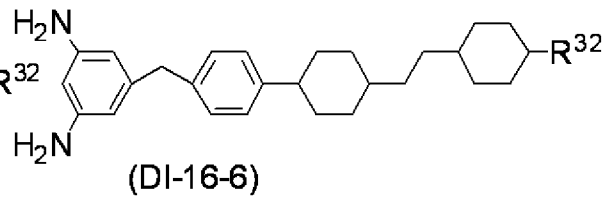
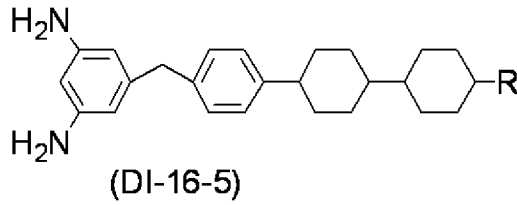
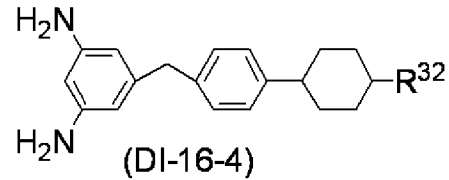
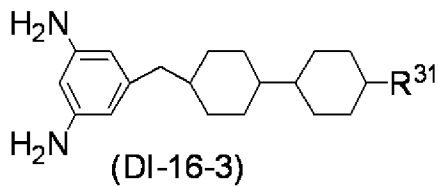
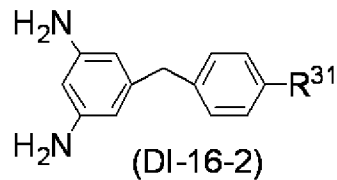
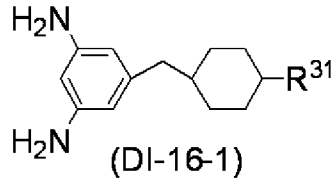


[0231] 式 (D I - 19) および式 (D I - 20) において、G³¹は独立して-O-または炭素数1から6のアルキレンであり、G³²は単結合または炭素数1から3のアルキレンである。R²⁸は、水素または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は、-O-、-CH=CH-または-C≡C-で置き換えられてもよい。R²⁹は、炭素数6から22のアルキルであり、R³⁰は、水素または炭素数1から22のアルキルである。環B²⁵は1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンであり、Hは0または1である。そしてベンゼン環に結合する-NH₂は、この環における結合位置がいずれかの炭素原子である。各-NH₂はG³¹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。

[0232] 側鎖型ジアミンの具体例を以下に例示する。上記式 (DI-16) から (DI-20) の側鎖型ジアミンとして、下記の式 (DI-16-1) から (DI-20-3) で表される化合物を挙げることができる。

[0233] 式 (DI-16) で表される化合物の例を以下に示す。

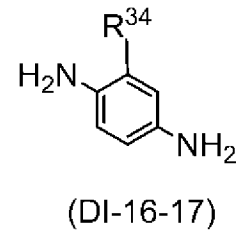
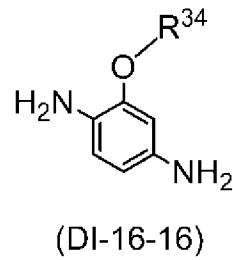
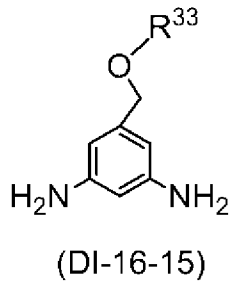
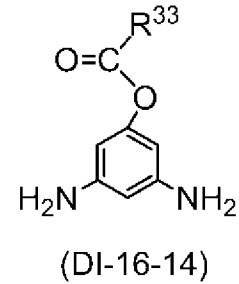
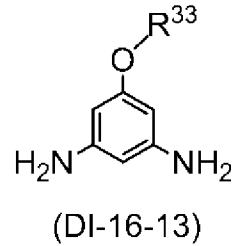
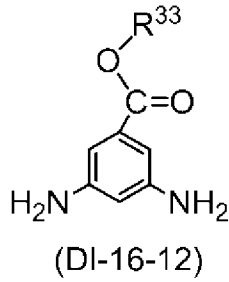
[0234]



[0235] 式 (DI-16-1) から (DI-16-11) において、 R^{31} は、炭素数 1 から 30 のアルキルまたは炭素数 1 から 30 のアルコキシであり、好ましくは炭素数 5 から 25 のアルキルまたは炭素数 5 から 25 のアルコキシである。 R^{32} は、炭素数 1 から 30 のアルキルまたは炭素数 1 から 30 のアル

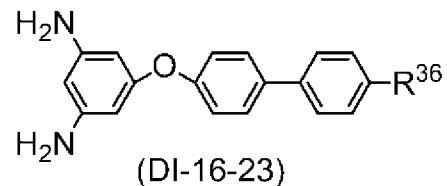
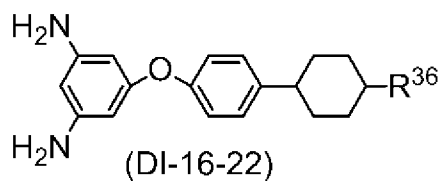
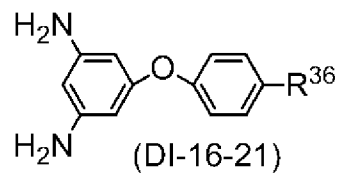
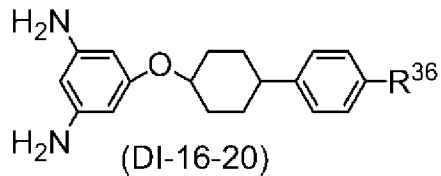
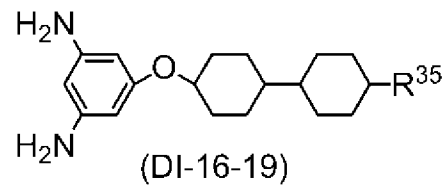
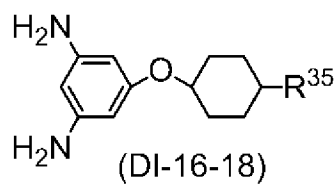
コキシであり、好ましくは炭素数3から25のアルキルまたは炭素数3から25のアルコキシである。

[0236]



[0237] 式(DI-16-12)から(DI-16-17)において、 R^{33} は炭素数4から30のアルキルであり、好ましくは炭素数6から25のアルキルである。 R^{34} は炭素数6から30のアルキルであり、好ましくは炭素数8から25のアルキルである。

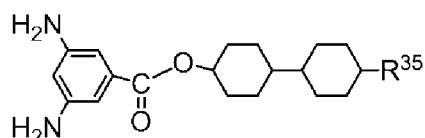
[0238]



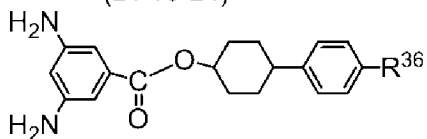
[0239]



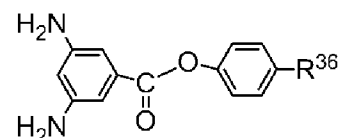
(DI-16-24)



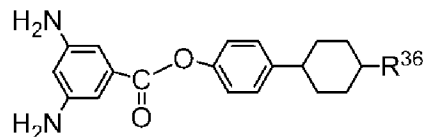
(DI-16-25)



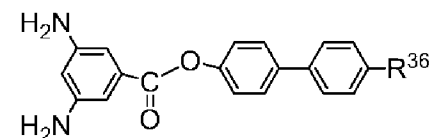
(DI-16-26)



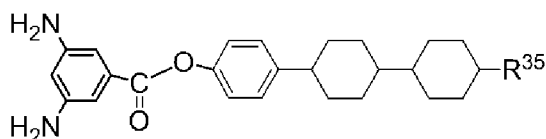
(DI-16-27)



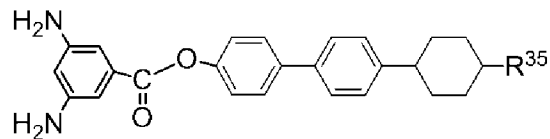
(DI-16-28)



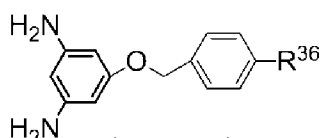
(DI-16-29)



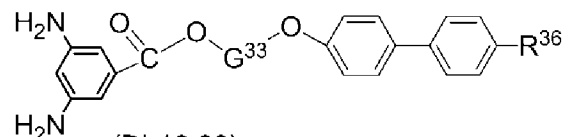
(DI-16-30)



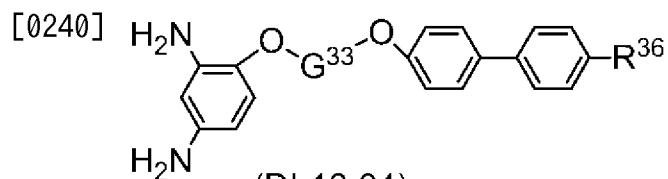
(DI-16-31)



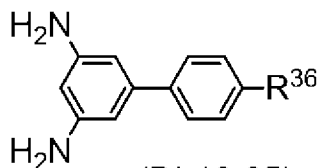
(DI-16-32)



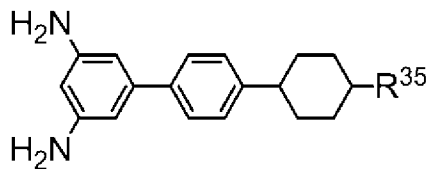
(DI-16-33)



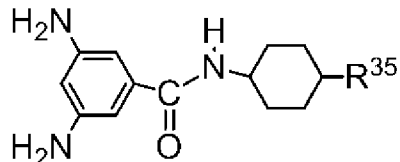
(DI-16-34)



(DI-16-35)

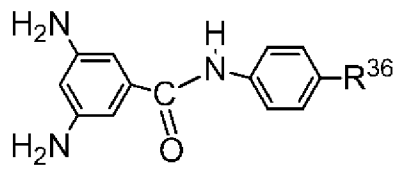


(DI-16-36)

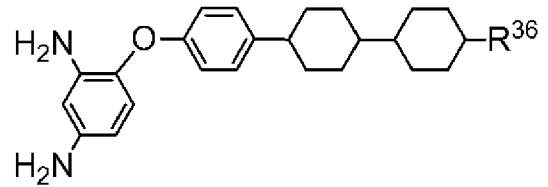


(DI-16-37)

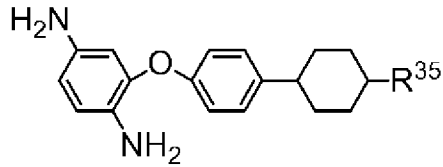
[0241]



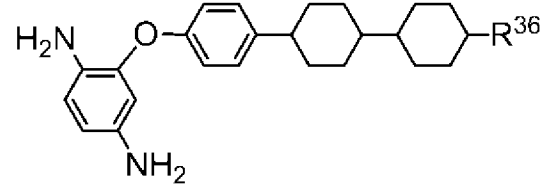
(DI-16-38)



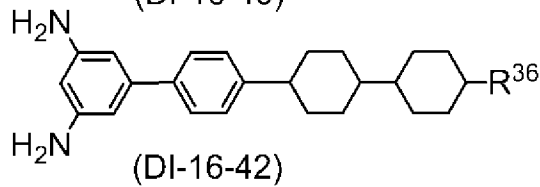
(DI-16-39)



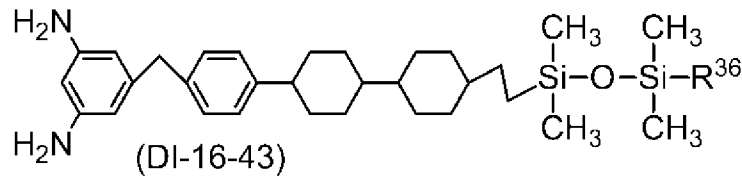
(DI-16-40)



(DI-16-41)



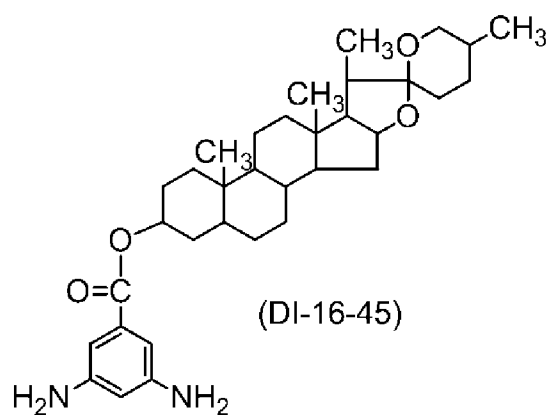
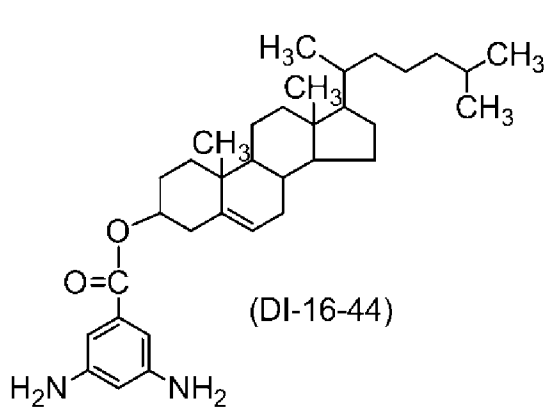
(DI-16-42)



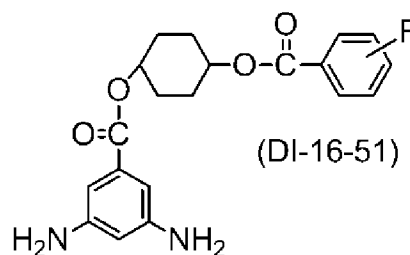
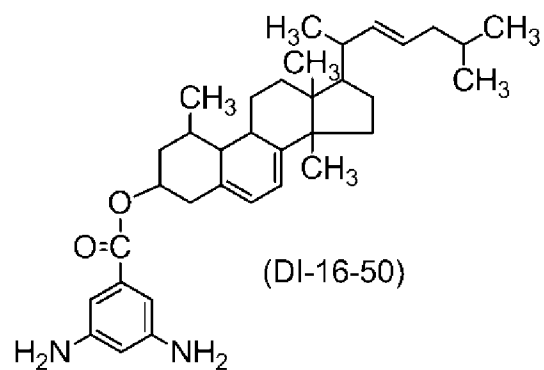
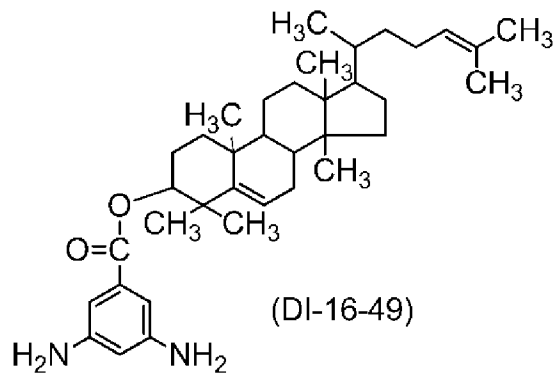
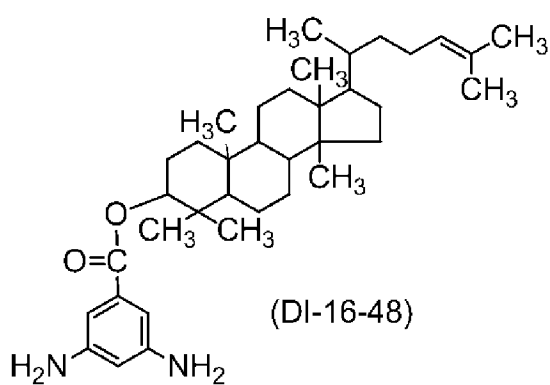
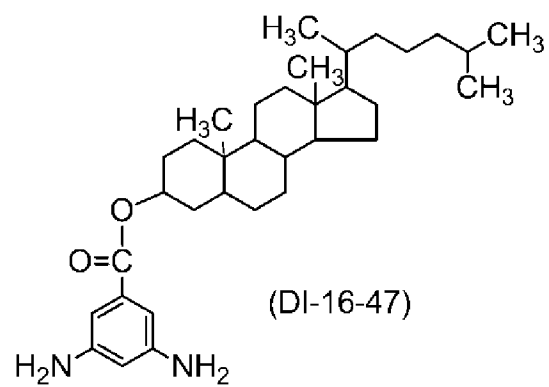
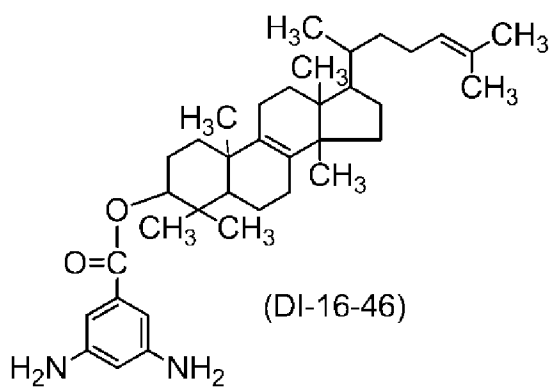
(DI-16-43)

[0242] 式 (DI-16-18) から (DI-16-43) において、 R^{35} は、炭素数 1 から 20 のアルキルまたは炭素数 1 から 20 のアルコキシであり、好ましくは炭素数 3 から 20 のアルキルまたは炭素数 3 から 20 のアルコキシである。 R^{36} は、水素、フッ素、炭素数 1 から 30 のアルキル、炭素数 1 から 30 のアルコキシ、 $-CN$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ または $-OCF_3$ であり、好ましくは炭素数 3 から 25 のアルキル、または炭素数 3 から 25 のアルコキシである。そして G^{33} は、炭素数 1 から 20 のアルキレンである。式 (DI-16-44) から (DI-16-50) は、ステロイド骨格を有する化合物の例である。

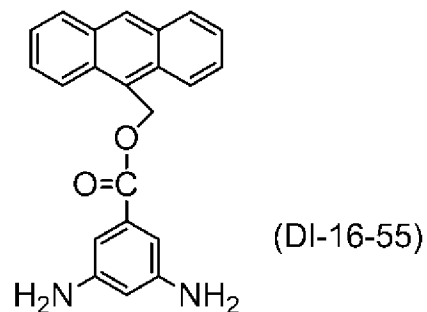
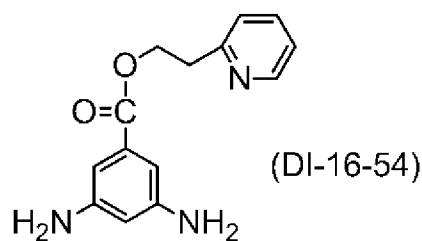
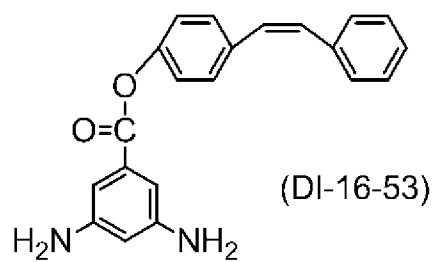
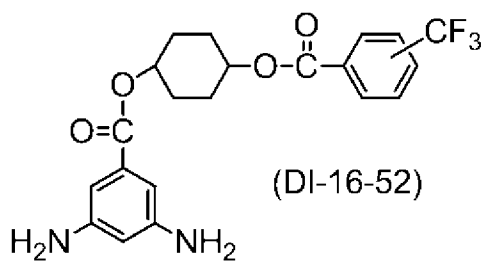
[0243]



[0244]

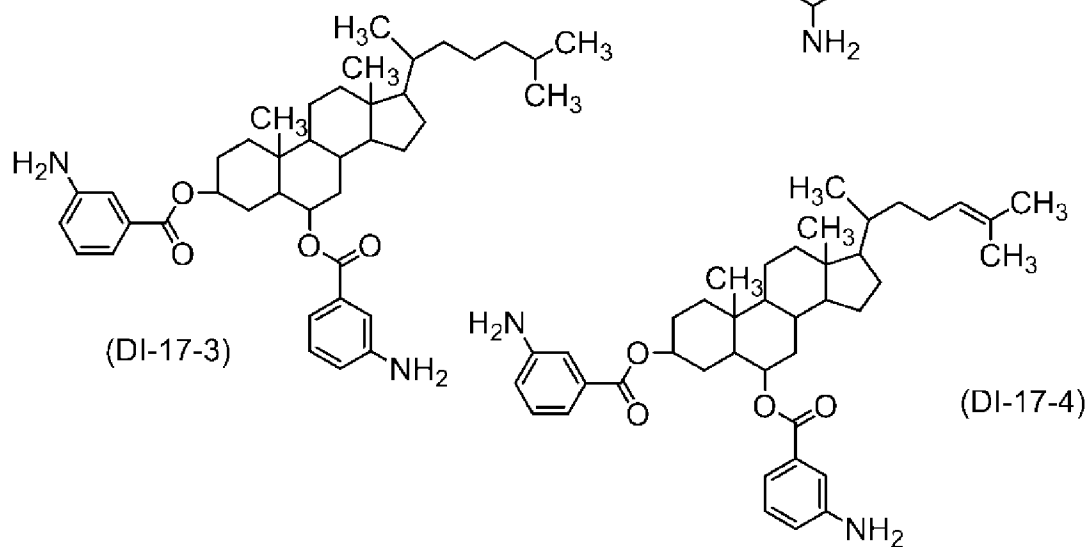
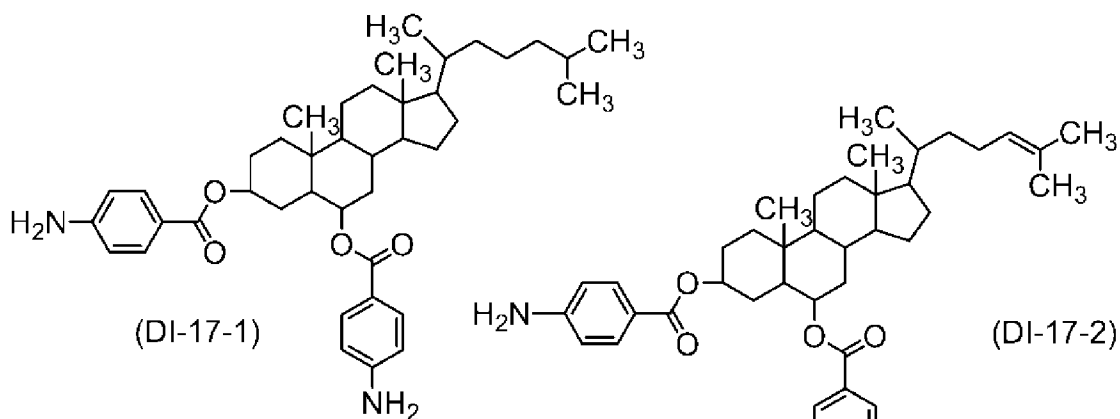


[0245]



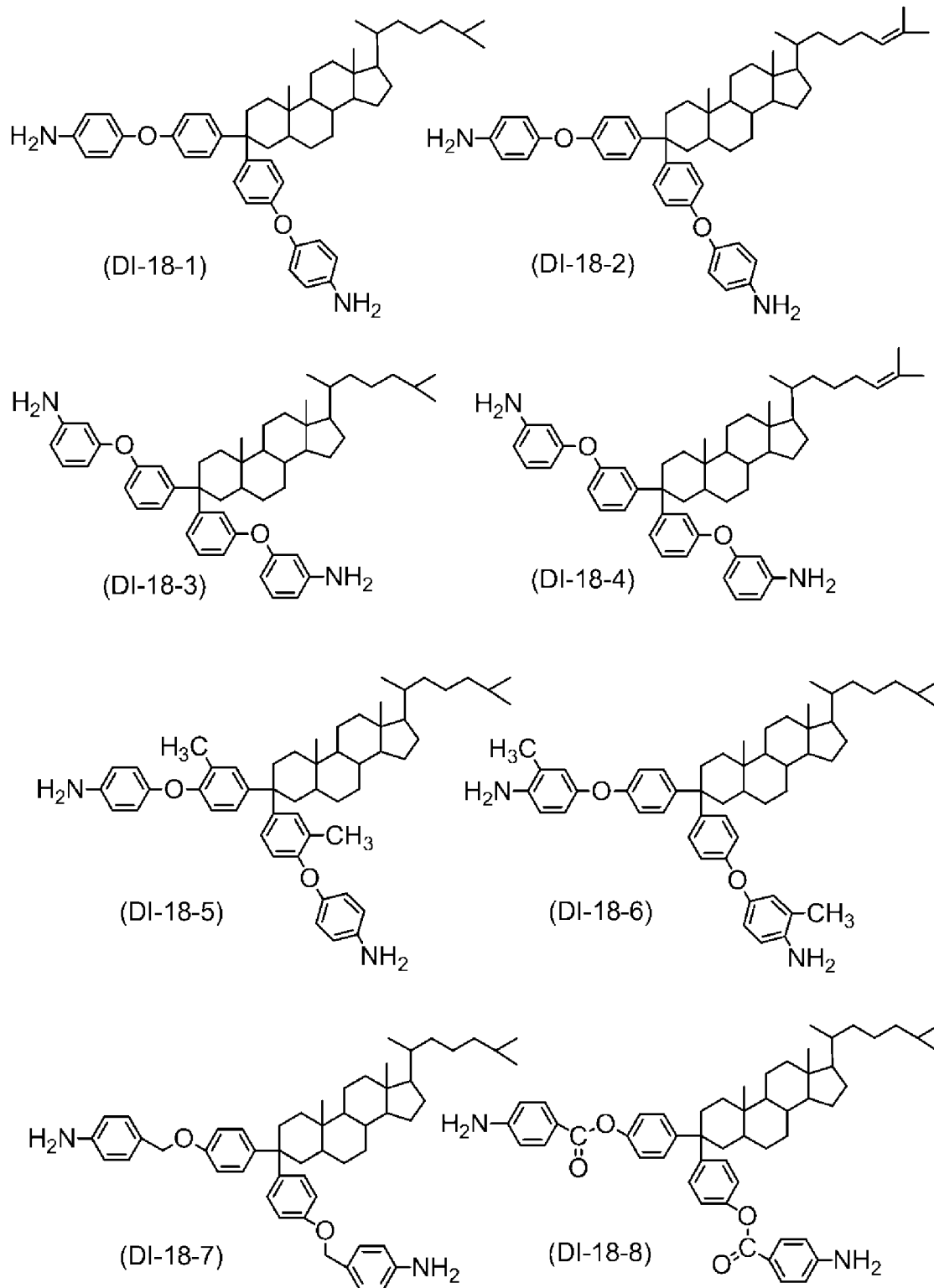
[0246] 式 (D I - 1 7) で表される化合物の例を以下に示す。

[0247]



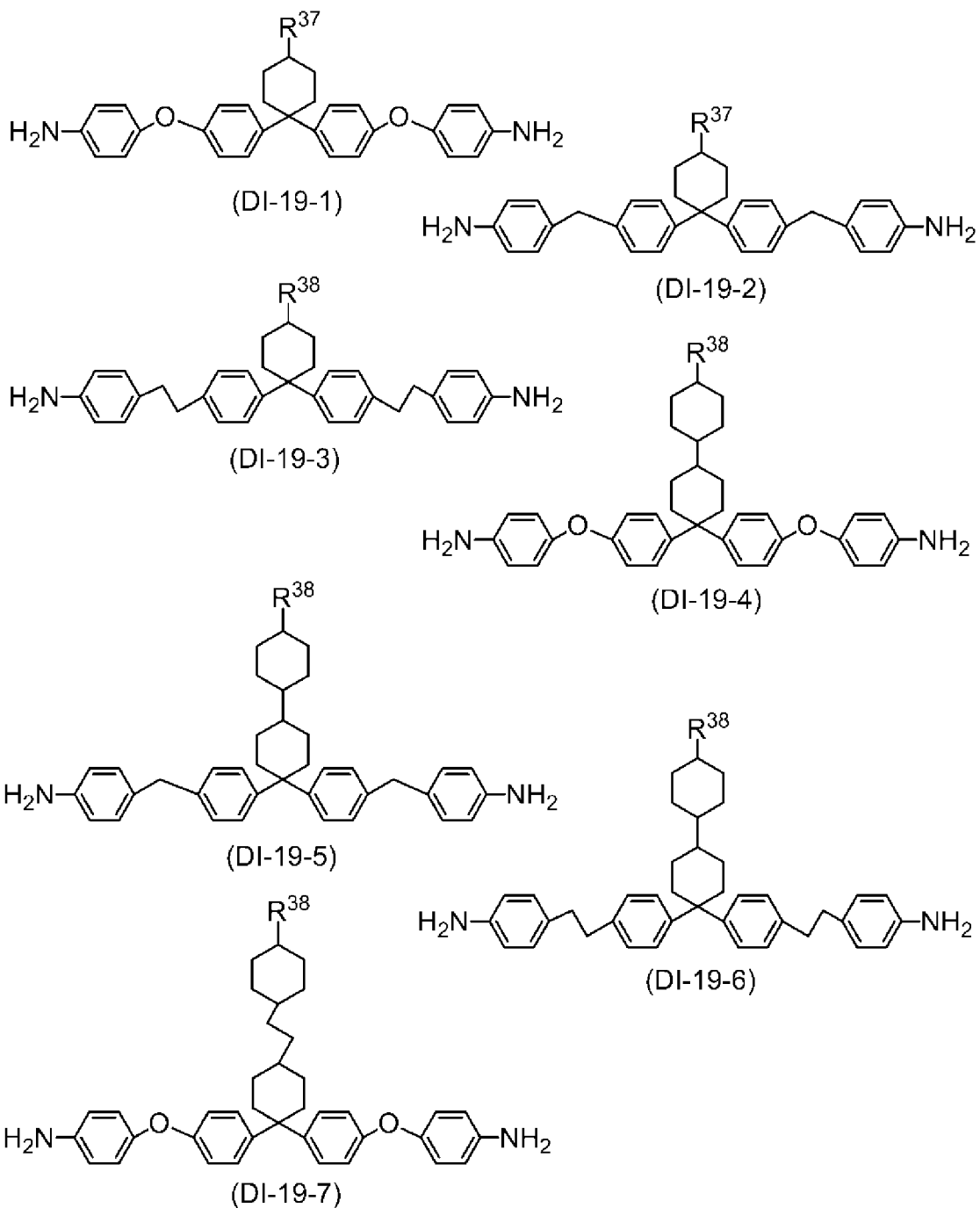
[0248] 式 (D I - 1 8) で表される化合物の例を以下に示す。

[0249]

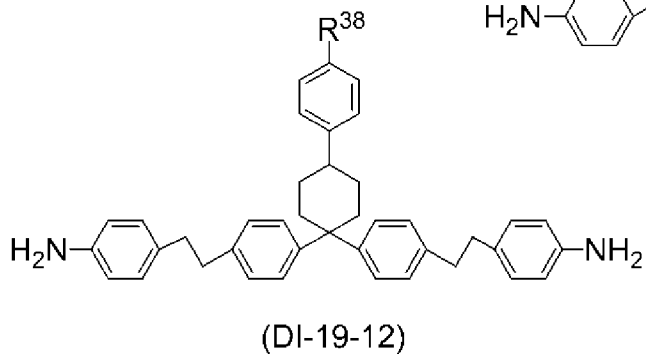
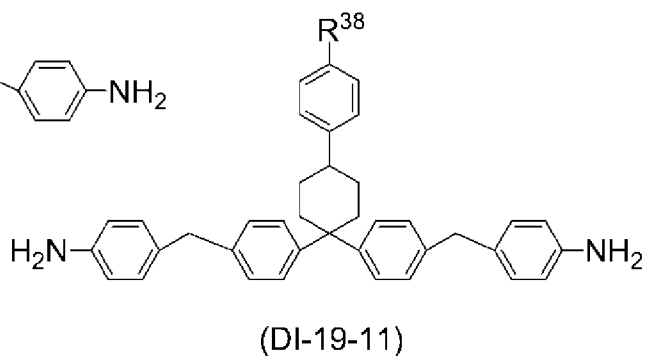
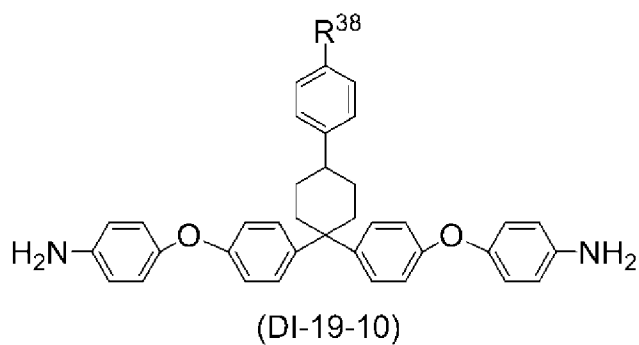
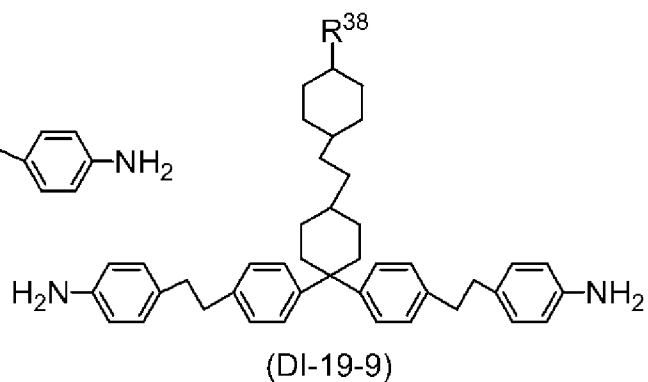
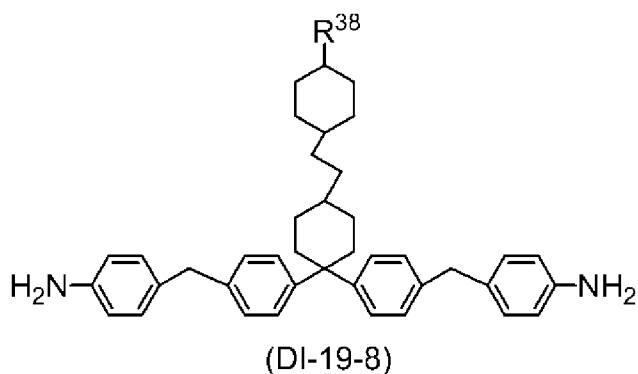


[0250] 式 (DI-19) で表される化合物の例を以下に示す。

[0251]



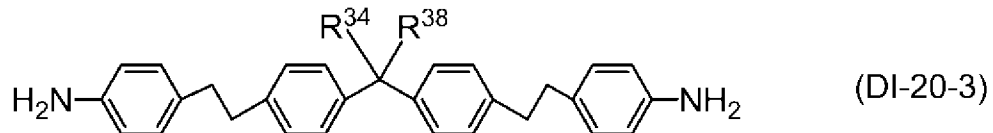
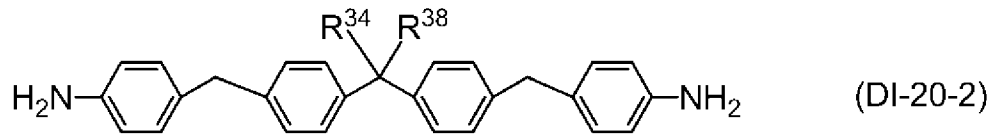
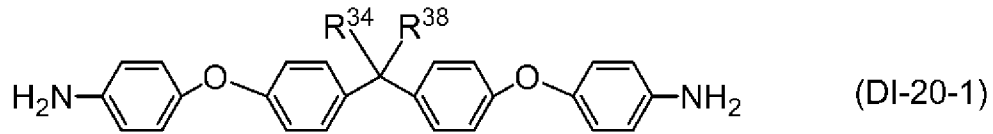
[0252]



[0253] 式 (DI-19-1) から (DI-19-12) において、 R^{37} は、水素または炭素数 1 から 20 のアルキル、好ましくは水素または炭素数 1 から 10 のアルキルであり、そして R^{38} は、水素または炭素数 1 から 12 のアルキルである。

[0254] 式 (DI-20) で表される化合物の例を以下に示す。

[0255]

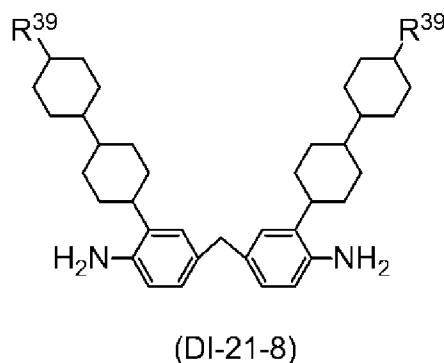
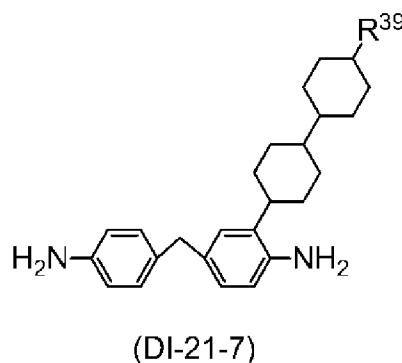
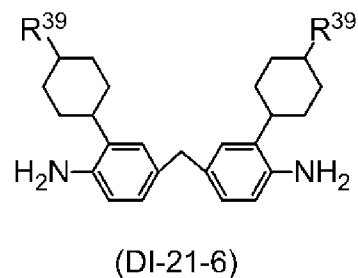
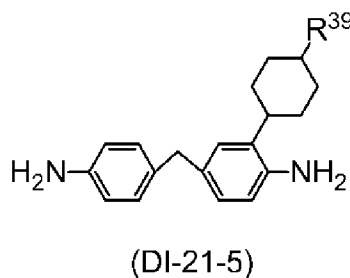
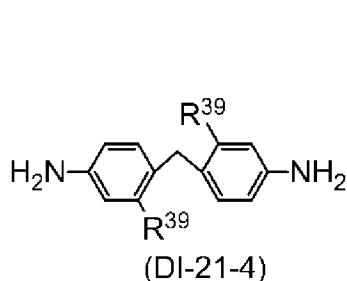
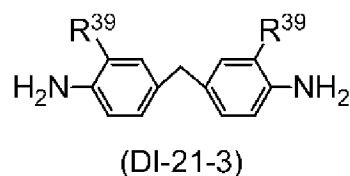
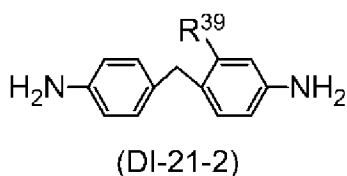
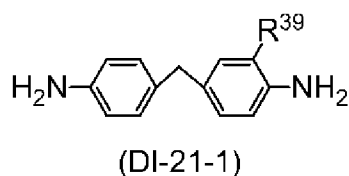


[0256] 式 (DI-20-1) から (DI-20-3) において、 R^{34} は、炭素数 6 から 30 のアルキルであり、 R^{38} は、水素または炭素数 1 から 12 のアルキルである。

[0257] 本発明におけるジアミンとしては、前述した式 (PD1-1) から (PD1-8) で表される感光性ジアミンおよび式 (DI-1-1) から (DI-20-3) で表されるジアミン以外のジアミンも用いることができる。このようなジアミンとしては、例えば、式 (DI-16-1) から (DI-20-3) 以外の側鎖型ジアミンが挙げられる。

[0258] 例えば下記の式 (DI-21-1) から (DI-21-8) で表される化合物が挙げられる。

[0259]



[0260] 式 (DI-21-1) から (DI-21-8) において、 R^{39} は、炭素数 3 から 30 のアルキルである。

[0261] 各ジアミンにおいて、ジアミンに対するモノアミンの比率が 40 モル% 以下の範囲で、ジアミンの一部がモノアミンに置き換えられてもよい。このような置き換えは、ポリアミック酸を生成する際の重合反応のターミネーションを起こすので、重合反応の進行を抑えることができる。得られる重合体 (ポリアミック酸またはこの誘導体) の分子量を制御することができるので、本発明の効果が損なわれることなく液晶配向剤の塗布特性を改善することができる。モノアミンは、本発明の効果が損なわれなければ、一種でも二種以上でもよい。モノアミンとしては、例えばアニリン、4-ヒドロキシアニリン、シクロヘキシルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、

ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、またはエイコシルアミンが挙げられる。

[0262] ポリアミック酸またはこの誘導体を製造するときは、原料にモノイソシアネート化合物を添加してもよい。モノイソシアネート化合物を原料に添加することによって、得られるポリアミック酸またはこの誘導体の末端が修飾され、分子量が調節される。この末端修飾型のポリアミック酸またはこの誘導体を用いることにより、例えば本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性を改善することができる。原料中のモノイソシアネート化合物の含有量は、原料のジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物の総量に対して1から10モル%であることが、前記の観点から好ましい。モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、またはナフチルイソシアネートが挙げられる。

[0263] 上記のジアミンの具体例のうち、液晶分子の配向性をさらに向上させることを重視する場合には、ジアミンが、式(DI-1-3)、(DI-5-1)、(DI-5-12)、(DI-7-3)、(DI-13-2)、(DI-14-1)または(DI-14-2)で表されるジアミンが好ましい。

[0264] 上記のジアミンの具体例のうち、反応性、感光性をさらに向上させることを重視する場合には、ジアミンが、式(DI-1-4)、(DI-4-1)、(DI-5-1)、(DI-5-12)、(DI-5-28)、(DI-5-30)、(DI-9-1)、(DI-13-1)、(DI-13-2)、(DI-14-1)または(DI-14-2)で表されるジアミンが好ましい。

[0265] 上記のジアミンの具体例のうち、透過率をさらに向上させることを重視する場合には、ジアミンが、式(DI-1-3)、(DI-1-4)、(DI-13-1)、(DI-13-2)、(DI-14-1)または(DI-14-2)で表されるジアミンが好ましい。

[0266] 上記のジアミンの具体例のうち、電気特性をさらに向上させることを重視する場合には、ジアミンが、式(DI-4-1)、(DI-5-5)、(D

1-5-9)、(D1-5-21)、(D1-5-28)、(D1-5-30)、(D1-5-31)、(D1-9-1)、(D1-14-1)、または(D1-14-2)で表されるジアミンが好ましい。

[0267] 第十二に、液晶配向剤を説明する。本発明で用いられる配向膜を製造するための液晶配向剤に用いるポリアミック酸は、酸二無水物とジアミンを溶剤中で反応させることによって得られる。この合成反応においては、原料の選択以外に特別な条件は必要でなく、通常ポリアミック酸合成における条件をそのまま適用することができる。使用する溶剤については後述する。

[0268] 液晶配向剤は、いわゆるブレンドタイプでもよく、ポリアミック酸またはこの誘導体をさらに含有してもよいし、ポリアミック酸またはこの誘導体以外の他の成分をさらに含有してもよい。他の成分は、1種であっても2種以上であってもよい。

[0269] 液晶配向剤は、本発明の効果が損なわれない範囲（好ましくは、ポリアミック酸またはこの誘導体の20重量%以内の量）で、アクリル酸ポリマー、アクリレートポリマー、およびテトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸またはこの誘導体とジアミンとの反応生成物であるポリアミドイミド等の他のポリマー成分をさらに含有してもよい。そのほかの例は、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、セルロース誘導体、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリ（スチレン-フェニルマレイミド）、ポリ（メタ）アクリレート、多官能カルボン酸と多官能エポキシ化合物との反応物などである。

[0270] ポリアミック酸またはこの誘導体は、ポリイミドの膜の形成に用いられる公知のポリアミック酸またはこの誘導体と同様に製造することができる。テトラカルボン酸二無水物の総仕込み量は、ジアミンの総モル数とほぼ等モル（モル比で約0.9から約1.1の範囲）とすることが好ましい。

[0271] ポリアミック酸またはこの誘導体の分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、好ましくは10,000から500,000であり、さらに好ましくは20,000から200,000である。ポリアミック酸またはこの誘導体の分子量は、ゲルパーミアエーションクロマトグラフィー（

GPC) 法による測定から求めることができる。

- [0272] ポリアミック酸またはこの誘導体は、多量の貧溶剤で沈殿させて得られる固形分をIR、NMRで分析することによりその存在を確認することができる。またKOHやNaOH等の強アルカリの水溶液によるポリアミック酸またはこの誘導体の分解物の有機溶剤による抽出物をGC、HPLCまたはGC-MSで分析することにより、使用された原料を確認することができる。
- [0273] アルケニル置換ナジイミド化合物、ラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物、オキサジン化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、シランカップリング剤のような添加物を必要に応じて含有してもよい。このような添加物については、特開2013-242526号公報の段落0120から0231に詳しく記載されている。
- [0274] 液晶配向剤は、液晶配向剤の塗布性やポリアミック酸またはこの誘導体の濃度の調整の観点から、溶剤をさらに含有してもよい。溶剤は、高分子成分を溶解する能力を持った溶剤であれば格別制限なく適用可能である。溶剤は、ポリアミック酸、可溶性ポリイミド等の高分子成分の製造工程や用途面で通常使用されている溶剤を広く含み、使用目的に応じて、適宜選択できる。溶剤は1種でも2種以上の混合溶剤であってもよい。
- [0275] 溶剤としては、ポリアミック酸またはこの誘導体の親溶剤や、塗布性改善を目的とした他の溶剤が挙げられる。
- [0276] ポリアミック酸またはこの誘導体に対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトン等のラクトンが挙げられる。
- [0277] 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メチルエーテル、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。

[0278] これらの中で、溶剤は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、またはジプロピレングリコールモノメチルエーテルが特に好ましい。

[0279] 液晶配向剤中のポリアミック酸の濃度は0.1から40重量%であることが好ましい。この配向剤を基板に塗布するときには、膜厚の調整のために、含有されているポリアミック酸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。

[0280] 配向剤における固形分濃度は特に限定されるものではなく、下記の種々の塗布法に合わせ最適な値を選べばよい。通常、塗布時のムラやピンホール等を抑えるため、ワニス重量に対し、好ましくは0.1から30重量%、より好ましくは1から10重量%である。

[0281] 第十三に、液晶配向膜を説明する。液晶配向膜は、液晶配向剤の塗膜を加熱することによって形成される。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、液晶配向膜は、液晶配向剤の塗膜を形成する工程と、加熱乾燥する工程と、加熱焼成する工程を経ることによって得ることができる。必要に応じて、塗膜工程、加熱乾燥工程の後に光を照射して、または加熱焼成工程の後に光を照射して異方性を付与してもよい。

- [0282] 塗膜は、液晶表示素子の基板に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。基板の例には、ITO (Indium Tin Oxide) 電極、IZO (In_2O_3-ZnO) 電極、IGZO ($In-Ga-ZnO_4$) 電極やカラーフィルタ等が設けられてもよいガラス製の基板が挙げられる。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。
- [0283] 加熱乾燥工程は、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。加熱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、加熱焼成工程における温度に比べて比較的低い温度で実施することがより好ましい。具体的には加熱乾燥温度は30℃から150℃の範囲であること、さらには50℃から120℃の範囲であることが好ましい。
- [0284] 加熱焼成工程は、ポリアミック酸またはこの誘導体が脱水・閉環反応を呈するのに必要な条件で行うことができる。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知られている。一般に100から300℃程度の温度で1分から3時間行うことが好ましく、120から280℃がより好ましく、150から250℃がさらに好ましい。
- [0285] 光配向法による液晶配向膜の形成方法は、次のとおりである。液晶配向剤の塗膜を加熱乾燥した後、放射線の直線偏光または無偏光を照射することにより、塗膜に異方性を付与し、この塗膜を加熱焼成することにより膜を形成することができる。または、塗膜を加熱乾燥し、加熱焼成した後に、放射線の直線偏光または無偏光を照射することにより膜を形成することができる。配向性の点から、放射線の照射工程は加熱焼成工程前に行うのが好ましい。
- [0286] 光照射によって配向膜に液晶配向能を付与する手順は次のとおりである。本発明の液晶配向剤を基板に塗布し、予備加熱によって乾燥させた後、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射すると、偏光方向に概ね平行しているポリマー鎖上の反応性基が光分解を起こす。これによって、ポリマー鎖は、照

射した紫外線の偏光方向に対して概ね直角方向に向いた成分が支配的になる。基板を加熱してポリアミック酸を脱水・閉環させてポリイミド膜とした後、この基板を用いて素子を組み立てる。この素子に液晶組成物を注入すると、液晶分子はポリマー鎖の方向に配列する。したがって、液晶分子は、偏光方向に対して直角の方向に長軸を揃えて配向することになる。膜に紫外線の直線偏光を照射する工程は、ポリイミド化のための加熱工程の前でもよく、加熱してポリイミド化した後であってもよい。

[0287] さらに、液晶配向膜の液晶配向能を上げるために、塗膜を加熱しながら放射線の直線偏光または無偏光を照射することもできる。放射線の照射は、塗膜を加熱乾燥する工程、または加熱焼成する工程で行っても良いし、加熱乾燥工程と加熱焼成工程の間に行っても良い。該工程における加熱乾燥温度は、 30°C から 150°C の範囲であること、さらには 50°C から 120°C の範囲であることが好ましい。また該工程における加熱焼成温度は、 30°C から 300°C の範囲であること、さらには 50°C から 250°C の範囲であることが好ましい。

[0288] 放射線としては、例えば 150 から 800nm の波長の光を含む紫外線または可視光を用いることができるが、 300 から 400nm の光を含む紫外線が好ましい。また、直線偏光または無偏光を用いることができる。これらの光は、塗膜に液晶配向能を付与することができる光であれば特に限定されないが、液晶に対して強い配向規制力を発現させたい場合、直線偏光が好ましい。

[0289] 液晶配向膜は、低エネルギーの光照射でも高い液晶配向能を示すことができる。放射線照射工程における直線偏光の照射量は 0.05 から $20\text{J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 0.5 から $10\text{J}/\text{cm}^2$ がより好ましい。また直線偏光の波長は 200 から 400nm であることが好ましく、 300 から 400nm であることがより好ましい。直線偏光の膜表面に対する照射角度は特に限定されないが、液晶に対する強い配向規制力を発現させたい場合、膜表面に対してなるべく垂直であることが配向処理時間を短縮するという

観点から好ましい。液晶配向膜は、直線偏光を照射することにより、直線偏光の偏光方向に対して垂直な方向に液晶分子を配向させることができる。

[0290] プレチルト角を発現させたい場合に膜に照射する光は、前述同様直線偏光であっても無偏光であってもよい。光の照射量は 0.05 から 20 J/cm^2 であることが好ましく、 0.5 から 10 J/cm^2 が特に好ましく、この波長は 250 から 400 nm であることが好ましく、 300 から 380 nm が特に好ましい。光の膜表面に対する照射角度は特に限定されないが、 30 から 60 度であることが配向処理時間を短縮するという観点から好ましい。

[0291] 照射工程に使用する光源には、超高压水銀ランプ、高压水銀ランプ、低压水銀ランプ、Deep UVランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ、エキシマランプ、KrFエキシマレーザー、蛍光ランプ、LEDランプ、ナトリウムランプ、マイクロウェーブ励起無電極ランプ、などを制限なく用いることができる。

[0292] 液晶配向膜の膜厚は、特に限定されないが、 10 から 300 nm であることが好ましく、 30 から 150 nm であることがより好ましい。この膜厚は、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。

[0293] 配向膜は特に大きな配向の異方性を持つことを特徴とする。このような異方性の大きさは特開 $2005-275364$ 等に記載の偏光赤外法で評価することができる。また以下の実施例に示すようにエリプソメトリーによっても評価することができる。より大きな膜の異方性を持つ配向膜は、液晶組成物に対してより大きな配向規制力を持つと考えられる。

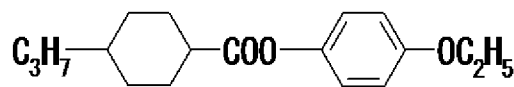
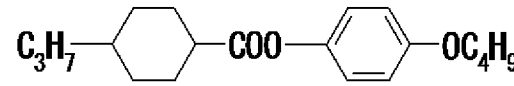
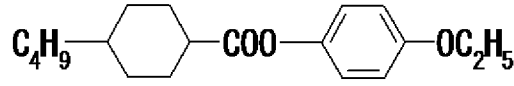
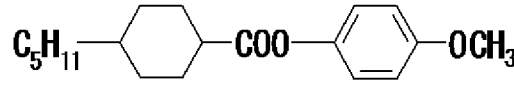

[0294] 液晶層は、液晶配向膜が形成された面が対向している一对の基板によって液晶組成物が挟持される形で形成される。液晶層の形成では、微粒子や樹脂シート等の、一对の基板の間に介在して適当な間隔を形成するスペーサを必要に応じて用いることができる。

実施例

- [0295] 実施例により本発明をさらに詳しく説明する。本発明はこれらの実施例によっては制限されない。本発明は、組成例M1の組成物と組成例M2の組成物との混合物を含む。本発明は、組成例の組成物の少なくとも2つを混合した混合物をも含む。本発明は、合成例2と3に記載された2つのテトラカルボン酸二無水物の混合物から調製されたポリアミック酸を含む。本発明は、合成例に記載された少なくとも2つの原料（ジアミン、テトラカルボン酸二無水物、またはこの誘導体）の混合物から調製されたポリアミック酸も含む。これらのことは、素子の作製などの実施例についても同様である。合成した化合物は、NMR分析などの方法により同定した。化合物、組成物、および素子の特性は、下記に記載した方法により測定した。
- [0296] NMR分析：測定には、ブルカーバイオスピン社製のDRX-500を用いた。¹H-NMRの測定では、試料をCDCl₃などの重水素化溶媒に溶解させ、測定は、室温で、500MHz、積算回数16回の条件で行った。テトラメチルシランを内部標準として用いた。¹⁹F-NMRの測定では、CFCl₃を内部標準として用い、積算回数24回で行った。核磁気共鳴スペクトルの説明において、sはシングレット、dはダブルット、tはトリプレット、qはカルテット、quinはクインテット、sexはセクステット、mはマルチプレット、brはブロードであることを意味する。
- [0297] ガスクロマト分析：測定には島津製作所製のGC-14B型ガスクロマトグラフを用いた。キャリアーガスはヘリウム（2mL/分）である。試料気化室を280℃に、検出器（FID）を300℃に設定した。成分化合物の分離には、Agilent Technologies Inc.製のキャピラリカラムDB-1（長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25μm；固定液相はジメチルポリシロキサン；無極性）を用いた。このカラムは、200℃で2分間保持したあと、5℃/分の割合で280℃まで昇温した。試料はアセトン溶液（0.1重量%）に調製したあと、このうちの1μLを試料気化室に注入した。記録計は島津製作所製のC-R5A型Chromatopac、またはこの同等品である。得られたガスクロマトグラムは、成分化合物に対応するピークの保持時間およ

びピークの面積を示した。

- [0298] 試料を希釈するための溶媒は、クロロホルム、ヘキサンなどを用いてもよい。成分化合物を分離するために、次のキャピラリカラムを用いてもよい。Agilent Technologies Inc.製のHP-1（長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μ m）、Restek Corporation製のRtx-1（長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μ m）、SGE International Pty. Ltd製のBP-1（長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μ m）。化合物ピークの重なりを防ぐ目的で島津製作所製のキャピラリカラムCBP1-M50-025（長さ50m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m）を用いてもよい。
- [0299] 組成物に含有される液晶性化合物の割合は、次のような方法で算出してよい。液晶性化合物（混合物）をガスクロマトグラフ（FID）で検出する。ガスクロマトグラムにおけるピークの面積比は液晶性化合物の割合（重量比）に相当する。上に記載したキャピラリカラムを用いたときは、各々の液晶性化合物の補正係数を1とみなしてよい。したがって、液晶性化合物の割合（重量%）は、ピークの面積比から算出することができる。
- [0300] 測定試料：組成物または素子の特性を測定するときは、組成物をそのまま試料として用いた。化合物の特性を測定するときは、この化合物（15重量%）を母液晶（85重量%）に混合することによって測定用の試料を調製した。測定によって得られた値から外挿法によって化合物の特性値を算出した。（外挿値）= {（試料の測定値）- 0.85 × （母液晶の測定値）} / 0.15。この割合でスメクチック相（または結晶）が25℃で析出するときは、化合物と母液晶の割合を10重量%：90重量%、5重量%：95重量%、1重量%：99重量%の順に変更した。この外挿法によって化合物に関する上限温度、光学異方性、粘度、および誘電率異方性の値を求めた。
- [0301] 下記の母液晶を用いた。成分化合物の割合は重量%で示した。

	17.2%
	27.6%
	20.7%
	20.7%
	13.8%

[0302] 測定方法：特性の測定は下記の方法で行った。これらの多くは、社団法人電子情報技術産業協会（Japan Electronics and Information Technology Industries Association；以下JEITAという）で審議制定されるJEITA規格（JEITA・ED-2521B）に記載された方法、またはこれを修飾した方法であった。測定に用いたTN素子には、薄膜トランジスター（TFT）を取り付けなかった。

[0303] （1）ネマチック相の上限温度（ N_I ； $^{\circ}\text{C}$ ）：偏光顕微鏡を備えた融点測定装置のホットプレートに試料を置き、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で加熱した。試料の一部がネマチック相から等方性液体に変化したときの温度を測定した。ネマチック相の上限温度を「上限温度」と略すことがある。

[0304] （2）ネマチック相の下限温度（ T_C ； $^{\circ}\text{C}$ ）：ネマチック相を有する試料をガラス瓶に入れ、 0°C 、 -10°C 、 -20°C 、 -30°C 、および -40°C のフリーザー中に10日間保管したあと、液晶相を観察した。例えば、試料が -20°C ではネマチック相のままであり、 -30°C では結晶またはスメクチック相に変化したとき、 T_C を $<-20^{\circ}\text{C}$ と記載した。ネマチック相の下限温度を「下限温度」と略すことがある。

[0305] （3）粘度（バルク粘度； η ； 20°C で測定； $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）：測定には東京

計器株式会社製のE型回転粘度計を用いた。

[0306] (4) 粘度 (回転粘度; γ_1 ; 25°Cで測定; $\text{mPa}\cdot\text{s}$): 測定は、M. Imai et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 259, 37 (1995) に記載された方法に従った。2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が $20\ \mu\text{m}$ のVA素子に試料を入れた。この素子に39ボルトから50ボルトの範囲で1ボルト毎に段階的に印加した。0.2秒の無印加のあと、ただ1つの矩形波 (矩形パルス; 0.2秒) と無印加 (2秒) の条件で印加を繰り返した。この印加によって発生した過渡電流 (transient current) のピーク電流 (peak current) とピーク時間 (peak time) を測定した。これらの測定値とM. Imaiらの論文、40頁の計算式 (8) とから回転粘度の値を得た。この計算に必要な誘電率異方性は、(6) 項で測定した。

[0307] (5) 光学異方性 (屈折率異方性; Δn ; 25°Cで測定): 測定は、波長589nmの光を用い、接眼鏡に偏光板を取り付けたアッペ屈折計により行なった。主プリズムの表面を一方向にラビングしたあと、試料を主プリズムに滴下した。屈折率 n_{\parallel} は偏光の方向がラビングの方向と平行であるときに測定した。屈折率 n_{\perp} は偏光の方向がラビングの方向と垂直であるときに測定した。光学異方性の値は、 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 、の式から計算した。

[0308] (6) 誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$; 25°Cで測定): 誘電率異方性の値は、 $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ 、の式から計算した。誘電率 (ϵ_{\parallel} および ϵ_{\perp}) は次のように測定した。

1) 誘電率 (ϵ_{\parallel}) の測定: よく洗浄したガラス基板にオクタデシルトリエトキシシラン (0.16mL) のエタノール (20mL) 溶液を塗布した。ガラス基板をスピナーで回転させたあと、150°Cで1時間加熱した。2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が $4\ \mu\text{m}$ であるVA素子に試料を入れ、この素子を紫外線で硬化する接着剤で密閉した。この素子にサイン波 (0.5V、1kHz) を印加し、2秒後に液晶分子の長軸方向における誘電率 (ϵ_{\parallel}) を測定した。

2) 誘電率 (ϵ_{\perp}) の測定: よく洗浄したガラス基板にポリイミド溶液を塗

布した。このガラス基板を焼成した後、得られた配向膜にラビング処理をした。2枚のガラス基板の間隔（セルギャップ）が $9\mu\text{m}$ であり、ツイスト角が 80° であるTN素子に試料を入れた。この素子にサイン波（ 0.5V 、 1kHz ）を印加し、2秒後に液晶分子の短軸方向における誘電率（ ϵ_{\perp} ）を測定した。

[0309] (7) しきい値電圧（ V_{th} ； 25°C で測定； V ）：測定には大塚電子株式会社製のLCD5100型輝度計を用いた。光源はハロゲンランプであった。2枚のガラス基板の間隔（セルギャップ）が $4\mu\text{m}$ であり、ラビング方向がアンチパラレルであるノーマリーブラックモード（normally black mode）のVA素子に試料を入れ、この素子を紫外線で硬化する接着剤を用いて密閉した。この素子に印加する電圧（ 60Hz 、矩形波）は 0V から 20V まで 0.02V ずつ段階的に増加させた。この際に、素子に垂直方向から光を照射し、素子を透過した光量を測定した。この光量が最大になったときに透過率 100% であり、この光量が最小であったときに透過率 0% である電圧－透過率曲線を作成した。しきい値電圧は透過率が 10% になったときの電圧で表した。

[0310] (8) 電圧保持率（ $VHR-1$ ； 25°C で測定； $\%$ ）：測定に用いたTN素子はポリイミド配向膜を有し、そして2枚のガラス基板の間隔（セルギャップ）は $5\mu\text{m}$ であった。この素子は試料を入れたあと紫外線で硬化する接着剤で密閉した。このTN素子にパルス電圧（ 5V で 60 マイクロ秒）を印加して充電した。減衰する電圧を高速電圧計で 16.7 ミリ秒のあいだ測定し、単位周期における電圧曲線と横軸との間の面積 A を求めた。面積 B は減衰しなかったときの面積であった。電圧保持率は面積 B に対する面積 A の百分率で表した。

[0311] (9) 電圧保持率（ $VHR-2$ ； 80°C で測定； $\%$ ）： 25°C の代わりに、 80°C で測定した以外は、上記と同じ手順で電圧保持率を測定した。得られた値を $VHR-2$ で表した。

[0312] (10) 電圧保持率（ $VHR-3$ ； 25°C で測定； $\%$ ）：紫外線を照射した

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

[0313] (11) 電圧保持率 (VHR-4 ; 25°Cで測定 ; %) : 試料を注入したTN素子を80°Cの恒温槽内で500時間加熱したあと、電圧保持率を測定し、熱に対する安定性を評価した。VHR-4の測定では、16.7ミリ秒のあいだ減衰する電圧を測定した。大きなVHR-4を有する組成物は熱に対して大きな安定性を有する。

[0314] (12) 応答時間 (τ ; 25°Cで測定 ; ms) : 測定には大塚電子株式会社製のLCD5100型輝度計を用いた。光源はハロゲンランプであった。ローパス・フィルター (Low-pass filter) は5kHzに設定した。後述の実施例で作製したFFS素子に試料を入れた。この素子を紫外線で硬化する接着剤を用いて密閉した。この素子に、素子を透過する光量が最大となる電圧の矩形波 (60Hz、0.5秒) を印加した。この際に、素子に垂直方向から光を照射し、素子を透過した光量を測定した。この光量が最大になったときに透過率100%であり、この光量が最小であったときに透過率0%であるとみなした。応答時間は透過率10%から90%に変化するのに要した時間 (立ち上がり時間 ; rise time ; ミリ秒) と透過率90%から10%に変化するのに要した時間 (立ち下がり時間 ; fall time ; ミリ秒) との和で表した。応答時間は、好ましくは60ms以下であり、さらに好ましくは40ms以下である。

[0315] (13) 弾性定数 (K11 : 広がり (spray) 弾性定数、K33 : 曲げ (bend) 弾性定数 ; 25°Cで測定 ; pN) : 測定には株式会社東陽テクニカ製のE

C-1型弾性定数測定器を用いた。2枚のガラス基板の間隔（セルギャップ）が $20\mu\text{m}$ である垂直配向素子に試料を入れた。この素子に20ボルトから0ボルト電荷を印加し、静電容量および印加電圧を測定した。測定した静電容量（C）と印加電圧（V）の値を『液晶デバイスハンドブック』（日刊工業新聞社）、75頁にある式（2.98）、式（2.101）を用いてフィッティングし、式（2.100）から弾性定数の値を得た。

[0316] (14) 比抵抗（ ρ ； 25°C で測定； Ωcm ）：電極を備えた容器に試料1.0mLを注入した。この容器に直流電圧（10V）を印加し、10秒後の直流電流を測定した。比抵抗は次の式から算出した。（比抵抗）= {（電圧） \times （容器の電気容量）} / {（直流電流） \times （真空の誘電率）}。

[0317] (15) フリッカ率（ 25°C で測定；%）：測定には横河電機（株）製のマルチメディアディスプレイテスタ3298Fを用いた。光源はLEDであった。後述の実施例で作製したFFS素子に試料を入れた。この素子を紫外線で硬化する接着剤を用いて密閉した。この素子に電圧を印加し、素子を透過した光量が最大になる電圧を測定した。この電圧を素子に印加しながらセンサ部を素子に近づけ、表示されたフリッカ率を読み取った。フリッカ率は、好ましくは2%以下であり、さらに好ましくは1%以下である。

[0318] (16) 重量平均分子量（Mw）

ポリアミック酸の重量平均分子量は、2695セパレーションモジュール・2414示差屈折計（Waters製）を用いてGPC法により測定し、ポリスチレン換算することにより求めた。得られたポリアミック酸をリン酸-DMF混合溶液（リン酸/DMF=0.6/100：重量比）で、ポリアミック酸濃度が約2重量%になるように希釈した。カラムはHSP gel RT MB-M（Waters製）を使用し、前記混合溶液を展開剤として、カラム温度 50°C 、流速 $0.40\text{mL}/\text{min}$ の条件で測定を行った。標準ポリスチレンは東ソー（株）製TSK標準ポリスチレンを用いた。

[0319] (17) プレチルト角

プレチルト角の測定には、分光エリプソメータM-2000U（J.A.Wooll

am Co. Inc. 製) を使用した。

[0320] (18) AC 残像 (輝度変化率)

後述する液晶表示素子の輝度-電圧特性 (B-V 特性) を測定し、これをストレス印加前の輝度-電圧特性: B (before) とした。次に、素子に 4.5 V、60 Hz の交流を 20 分間印加した後、1 秒間ショートし、再び輝度-電圧特性 (B-V 特性) を測定した。これをストレス印加後の輝度-電圧特性: B (after) とした。輝度変化率 ΔB (%) は、これらの値から、次の式を用いて算出した。

$$\Delta B (\%) = [B (\text{after}) - B (\text{before})] / B (\text{before}) \quad (\text{式 1})$$

この測定は国際公開 2000-43833 号を参考に行った。電圧 0.75 V における ΔB (%) の値が小さいほど、AC 残像の発生が少ないといえる。

[0321] (19) 配向安定性 (液晶配向軸安定性)

後述する液晶表示素子の電極側の液晶配向軸の変化を評価した。ストレス印加前の電極側の液晶配向角度 ϕ (before) を測定し、その後、素子に矩形波 4.5 V、60 Hz を 20 分間印加した後、1 秒間ショートし、1 秒後および 5 分後に再び電極側の液晶配向角度 ϕ (after) を測定した。これらの値から、1 秒後および 5 分後の液晶配向角度の変化 $\Delta \phi$ (deg.) を次の式を用いて算出した。

$$\Delta \phi (\text{deg.}) = \phi (\text{after}) - \phi (\text{before}) \quad (\text{式 2})$$

これらの測定は J. Hilfiker, B. Johs, C. Herzinger, J. F. Elman, E. Montbach, D. Bryant, and P. J. Bos Thin Solid Films, 455-456, (2004) 596-600 を参考に行った。 $\Delta \phi$ が小さいほうが液晶配向軸の変化率が小さく、液晶配向軸の安定性が良いといえる。

[0322] (20) 体積抵抗率 (ρ ; 25°C で測定; $\Omega \cdot \text{cm}$)

全面 ITO 付きガラス基板にポリイミド膜を成膜し、この基板の配向膜面に、Al を蒸着し、上部電極とした (電極面積 0.23 cm²)。ITO 電極と上部電極との間に、3 V の電圧を印加し、300 秒後の電流値より体積抵

抗率を算出した。

[0323] (21) 誘電率 (ϵ ; 25°Cで測定)

全面ITO付きガラス基板にポリイミド膜を成膜し、この基板の配向膜面に、Alを蒸着し、上部電極とした(電極面積0.23cm²)。ITO電極と上部電極との間に、1V・周波数1kHzの交流電圧を印加し、この膜の電気容量(C)を測定した。この値から、以下の式を用いてこの膜の誘電率(ϵ)を計算した。

$$\epsilon = (C \times d) / (\epsilon_0 \times S) \quad (\text{式3})$$

ここで、dはポリイミド膜の膜厚であり、 ϵ_0 は真空の誘電率であり、Sは電極面積である。

[0324] (22) 略称

実施例において用いる溶剤、添加剤の略称は次の通りである。

<溶剤>

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

BC : ブチルセロソルブ (エチレングリコールモノブチルエーテル)

<添加剤>

添加剤 (Ad1) : ビス [4-(アリルビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド) フェニル] メタン

添加剤 (Ad2) : N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

添加剤 (Ad3) : 3-アミノプロピルトリエトキシシラン

添加剤 (Ad4) : 2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン

[0325] 実施例における化合物は、下記の表3の定義に基づいて記号により表した。表3において、1, 4-シクロヘキシレンに関する立体配置はトランスである。記号の後にあるかっこ内の番号は化合物の番号に対応する。(一)の記号はその他の液晶性化合物を意味する。液晶性化合物の割合(百分率)は、液晶組成物の重量に基づいた重量百分率(重量%)である。最後に、組成

物の特性値をまとめた。

[0326]

表3. 記号を用いた化合物の表記法



1) 左末端基 R-	記号	4) 環 -A _n -	記号
$FC_nH_{2n}-$	Fn-		H
$C_nH_{2n+1}-$	n-		B
$C_nH_{2n+1}O-$	nO-		B(F)
$C_mH_{2m+1}OC_nH_{2n}-$	mOn-		B(2F)
$CH_2=CH-$	V-		B(F,F)
$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	nV-		B(2F,5F)
$CH_2=CH-C_nH_{2n}-$	Vn-		B(2F,3F)
$C_mH_{2m+1}-CH=CH-C_nH_{2n}-$	mVn-		B(2F,3F,4F)
$CF_2=CH-$	VFF-		B(2F,3F,3Cl)
$CF_2=CH-C_nH_{2n}-$	VFFn-		B(2F,3F,6Me)
$CH_2=CH-COO-$	AC-		dh
$CH_2=C(CH_3)-COO-$	MAC-		Dh
2) 右末端基 -R'			
$-C_nH_{2n+1}$	-n		ch
$-OC_nH_{2n+1}$	-On		Cro(7F,8F)
$-CH=CH_2$	-V		
$-CH=CH-C_nH_{2n+1}$	-Vn		
$-C_nH_{2n}-CH=CH_2$	-nV		
$-C_mH_{2m}-CH=CH-C_nH_{2n+1}$	-mVn		
$-CH=CF_2$	-VFF		
$-OCO-CH=CH_2$	-AC		
$-OCO-C(CH_3)=CH_2$	-MAC		
$-F$	-F		
$-CN$	-C		
3) 結合基 -Z _n -			
$-C_nH_{2n}-$	n		
$-COO-$	E		
$-CH=CH-$	V		
$-C\equiv C-$	T		
$-CH=CHO-$	VO		
$-OCH=CH-$	OV		
$-CH_2O-$	IO		
$-OCH_2-$	OI		
5) 表記例			
例1. V-HBB-2		例2. 3-HHB(2F,3F)-O2	

[0327] [組成例M1]

3-HB (2F, 3F) -O2	(1-1)	10%
5-HB (2F, 3F) -O2	(1-1)	10%
3-H2B (2F, 3F) -O2	(1-3)	8%
5-H2B (2F, 3F) -O2	(1-3)	8%
3-HDhB (2F, 3F) -O2	(1-13)	5%
3-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	8%
4-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	5%
5-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	5%
V-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	5%
V2-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	5%
3-HH-4	(2-1)	14%
V-HHB-1	(2-5)	11%
3-HBB-2	(2-6)	6%

$Nl = 89.4^{\circ}\text{C}$; $T_c < -30^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.109$; $\Delta \varepsilon = -3.8$
; $V_{th} = 2.24\text{V}$; $\eta = 24.6\text{mPa}\cdot\text{s}$; $VHR-1 = 99.2\%$
; $VHR-2 = 98.1\%$; $VHR-3 = 97.9\%$.

[0328] [組成例M2]

3-HB (2F, 3F) -O2	(1-1)	10%
V-HB (2F, 3F) -O2	(1-1)	7%
3-BB (2F, 3F) -O2	(1-5)	7%
V2-BB (2F, 3F) -O1	(1-5)	7%
3-B (2F, 3F) B (2F, 3F) -O2	(1-6)	3%
2-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	5%
3-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	10%
3-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	10%
V-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	8%
2-HH-3	(2-1)	14%

3-HB-O1	(2-2)	5%
3-HHB-1	(2-5)	3%
3-HHB-O1	(2-5)	3%
3-HHB-3	(2-5)	5%
2-BB(F)B-3	(2-7)	3%

$Nl = 72.5^{\circ}\text{C}$; $T_c < -20^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.112$; $\Delta \varepsilon = -3.9$
; $V_{th} = 2.14\text{V}$; $\eta = 22.8\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0329] [組成例M3]

3-HB(2F, 3F)-O4	(1-1)	6%
3-H2B(2F, 3F)-O2	(1-3)	8%
3-H1OB(2F, 3F)-O2	(1-4)	5%
3-BB(2F, 3F)-O2	(1-5)	10%
3-HHB(2F, 3F)-O2	(1-7)	7%
V-HHB(2F, 3F)-O2	(1-7)	7%
V-HHB(2F, 3F)-O4	(1-7)	7%
3-HBB(2F, 3F)-O2	(1-15)	6%
V-HBB(2F, 3F)-O2	(1-15)	6%
1V2-HBB(2F, 3F)-O2	(1-15)	5%
3-HH-V	(2-1)	11%
1-BB-3	(2-3)	6%
3-HHB-1	(2-5)	4%
3-HHB-O1	(2-5)	4%
3-HBB-2	(2-6)	5%
3-B(F)BB-2	(2-8)	3%

$Nl = 87.7^{\circ}\text{C}$; $T_c < -30^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.129$; $\Delta \varepsilon = -4.4$
; $V_{th} = 2.17\text{V}$; $\eta = 26.2\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0330] [組成例M4]

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

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

$N I = 7 8 . 2 ^{\circ} C ; T c < - 3 0 ^{\circ} C ; \Delta n = 0 . 1 0 9 ; \Delta \varepsilon = - 3 . 3$
 $; V t h = 2 . 0 8 V ; \eta = 1 6 . 3 m P a \cdot s .$

[0331] [組成例M5]

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

$N I = 98.5^{\circ}\text{C}$; $T_c < -30^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.112$; $\Delta \varepsilon = -3.2$
; $V_{th} = 2.47\text{V}$; $\eta = 23.5\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0332] [組成例M6]

3-H2B (2F, 3F) -O2	(1-3)	18%
5-H2B (2F, 3F) -O2	(1-3)	17%
3-DhHB (2F, 3F) -O2	(1-12)	5%
3-HHB (2F, 3CL) -O2	(1-18)	5%
3-HBB (2F, 3CL) -O2	(1-19)	8%
5-HBB (2F, 3CL) -O2	(1-19)	7%
3-HH-V	(2-1)	11%
3-HH-VFF	(2-1)	7%
F3-HH-V	(2-1)	10%
3-HHEH-3	(2-4)	4%
3-HB (F) HH-2	(2-9)	3%
3-HHEBH-3	(2-10)	5%

$N I = 78.2^{\circ}\text{C}$; $T_c < -30^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.084$; $\Delta \varepsilon = -2.6$
; $V_{th} = 2.45\text{V}$; $\eta = 22.5\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0333] [組成例M7]

3-H2B (2F, 3F) -O2	(1-3)	7%
V-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	8%
2-HchB (2F, 3F) -O2	(1-8)	8%
3-HH1OB (2F, 3F) -O2	(1-10)	5%
2-BB (2F, 3F) B-3	(1-11)	7%
2-BB (2F, 3F) B-4	(1-11)	7%
3-HDhB (2F, 3F) -O2	(1-13)	3%
3-DhH1OB (2F, 3F) -O2	(1-14)	4%
4-HH-V	(2-1)	15%
3-HH-V1	(2-1)	6%

1-HH-2V1	(2-1)	5%
3-HH-2V1	(2-1)	5%
V2-BB-1	(2-3)	5%
1V2-BB-1	(2-3)	5%
3-HHB-1	(2-5)	6%
3-HB(F)BH-3	(2-12)	4%

$Nl = 87.5^{\circ}\text{C}$; $T_c < -30^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.115$; $\Delta \varepsilon = -2.0$
; $V_{th} = 2.82\text{V}$; $\eta = 17.2\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0334] [組成例M8]

V-HB(2F, 3F)-O2	(1-1)	8%
3-H2B(2F, 3F)-O2	(1-3)	10%
3-BB(2F, 3F)-O2	(1-5)	10%
2O-BB(2F, 3F)-O2	(1-5)	3%
2-HHB(2F, 3F)-O2	(1-7)	4%
3-HHB(2F, 3F)-O2	(1-7)	7%
V-HHB(2F, 3F)-O2	(1-7)	5%
2-BB(2F, 3F)B-3	(1-11)	6%
2-BB(2F, 3F)B-4	(1-11)	6%
3-HDhB(2F, 3F)-O2	(1-13)	6%
2-HBB(2F, 3F)-O2	(1-15)	5%
3-HBB(2F, 3F)-O2	(1-15)	6%
3-dhBB(2F, 3F)-O2	(1-16)	4%
3-HH1OCro(7F, 8F)-5	(1-21)	4%
3-HH-V	(2-1)	11%
1-BB-5	(2-3)	5%

$Nl = 70.9^{\circ}\text{C}$; $T_c < -20^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.129$; $\Delta \varepsilon = -4.4$
; $V_{th} = 1.74\text{V}$; $\eta = 27.2\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0335] [組成例M9]

3-HB (2F, 3F) -O2	(1-1)	7%
V-HB (2F, 3F) -O2	(1-1)	8%
3-H2B (2F, 3F) -O2	(1-3)	8%
3-BB (2F, 3F) -O2	(1-5)	10%
2-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	4%
3-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	7%
V-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	6%
3-HDhB (2F, 3F) -O2	(1-13)	6%
2-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	5%
3-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	6%
V-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	5%
V2-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	4%
3-HEB (2F, 3F) B (2F, 3F) -O2		
	(1-17)	3%
3-H1OCro (7F, 8F) -5	(1-20)	3%
3-HH-O1	(2-1)	5%
1-BB-5	(2-3)	4%
V-HHB-1	(2-5)	4%
5-HBBH-3	(2-11)	5%

$Nl = 81.5^{\circ}\text{C}$; $T_c < -30^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.122$; $\Delta \varepsilon = -4.7$
; $V_{th} = 1.76\text{V}$; $\eta = 31.8\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0336] [組成例M10]

V-HB (2F, 3F) -O4	(1-1)	14%
V-H1OB (2F, 3F) -O2	(1-4)	3%
3-BB (2F, 3F) -O2	(1-5)	10%
3-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	7%
V2-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	7%
V-HH1OB (2F, 3F) -O2	(1-10)	6%

V-HBB (2F, 3F) -O4	(1-15)	9%
1V2-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	5%
3-HH-V	(2-1)	13%
1-BB-3	(2-3)	3%
3-HHB-1	(2-5)	4%
3-HHB-O1	(2-5)	4%
V-HBB-2	(2-6)	5%
1-BB (F) B-2V	(2-7)	6%
5-HBBH-1O1	(-)	4%

$Nl = 93.6^{\circ}\text{C}$; $T_c < -30^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.125$; $\Delta \varepsilon = -3.9$
; $V_{th} = 2.20\text{V}$; $\eta = 29.9\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0337] [組成例M11]

3-HB (2F, 3F) -O4	(1-1)	6%
3-H2B (2F, 3F) -O2	(1-3)	8%
3-H1OB (2F, 3F) -O2	(1-4)	4%
3-BB (2F, 3F) -O2	(1-5)	7%
3-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	10%
V-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	7%
V-HHB (2F, 3F) -O4	(1-7)	7%
3-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	6%
V-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	6%
1V2-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	5%
2-HH-3	(2-1)	12%
1-BB-3	(2-3)	6%
3-HHB-1	(2-5)	4%
3-HHB-O1	(2-5)	4%
3-HBB-2	(2-6)	5%
3-B (F) BB-2	(2-7)	3%

$N I = 92.8^{\circ}\text{C}$; $T_c < -20^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.126$; $\Delta \varepsilon = -4.4$
 ; $V_{th} = 2.19\text{V}$; $\eta = 26.0\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0338] [組成例M12]

3-HB (2F, 3F) -O2	(1-1)	5%
1V2-HB (2F, 3F) -O2	(1-1)	7%
V2-BB (2F, 3F) -O2	(1-5)	8%
3-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	5%
5-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	4%
3-HH1OB (2F, 3F) -O2	(1-10)	5%
2-BB (2F, 3F) B-3	(1-11)	4%
2-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	3%
3-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	8%
4-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	5%
V-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	8%
3-HH-V	(2-1)	27%
3-HH-V1	(2-1)	6%
V-HHB-1	(2-5)	5%

$N I = 81.7^{\circ}\text{C}$; $T_c < -20^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.110$; $\Delta \varepsilon = -3.2$
 ; $V_{th} = 2.12\text{V}$; $\eta = 15.8\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0339] [組成例M13]

3-HB (2F, 3F) -O2	(1-1)	7%
1V2-HB (2F, 3F) -O2	(1-1)	7%
3-BB (2F, 3F) -O2	(1-5)	8%
3-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	5%
5-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	4%
3-HH1OB (2F, 3F) -O2	(1-10)	5%
2-BB (2F, 3F) B-3	(1-11)	4%
2-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	3%

3-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	8%
4-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	5%
V-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	8%
3-HH-V	(2-1)	33%
V-HHB-1	(2-5)	3%

$Nl = 76.0^{\circ}\text{C}$; $T_c < -30^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.107$; $\Delta \varepsilon = -3.2$
; $V_{th} = 2.08\text{V}$; $\eta = 16.0\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0340] [組成例M14]

3-HB (2F, 3F) -O4	(1-1)	6%
3-H2B (2F, 3F) -O2	(1-3)	8%
3-H1OB (2F, 3F) -O2	(1-4)	4%
3-BB (2F, 3F) -O2	(1-5)	7%
V-HHB (2F, 3F) -O2	(1-7)	7%
V-HHB (2F, 3F) -O4	(1-7)	7%
3-HH2B (2F, 3F) -O2	(1-9)	7%
5-HH2B (2F, 3F) -O2	(1-9)	3%
3-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	6%
V-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	6%
1V2-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	5%
2-HH-3	(2-1)	12%
1-BB-5	(2-3)	12%
3-HHB-1	(2-5)	4%
3-HHB-O1	(2-5)	3%
3-HBB-2	(2-6)	3%

$Nl = 83.6^{\circ}\text{C}$; $T_c < -30^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.122$; $\Delta \varepsilon = -4.4$
; $V_{th} = 2.13\text{V}$; $\eta = 22.9\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0341] [組成例M15]

2-H1OB (2F, 3F) -O2	(1-4)	6%
---------------------	-------	----

3-H1OB (2F, 3F) -O2	(1-4)	4%
3-BB (2F, 3F) -O2	(1-5)	3%
2-HH1OB (2F, 3F) -O2	(1-10)	14%
3-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	11%
V-HBB (2F, 3F) -O2	(1-15)	10%
V-HBB (2F, 3F) -O4	(1-15)	6%
2-HH-3	(2-1)	5%
3-HH-VFF	(2-1)	30%
1-BB-3	(2-3)	5%
3-HHB-1	(2-5)	3%
3-HBB-2	(2-6)	3%

$Nl = 77.8^{\circ}\text{C}$; $T_c < -20^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.105$; $\Delta \epsilon = -3.2$
; $V_{th} = 2.17\text{V}$; $\eta = 18.9\text{mPa}\cdot\text{s}$.

[0342] <1. ポリアミック酸溶液（成分A）の調製>

[合成例1]

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50 mLの褐色四つ口フラスコにジアミン（DI-5-12, $m=5$ ）1.7806 g、および脱水NMP 18.5 gを入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。次いでテトラカルボン酸二無水物（XI-1-1）1.2194 g、および脱水NMP 18.5 gを入れ、室温で24時間攪拌を続けた。この反応溶液にBC 10.0 gを加えて、ポリマー固形分濃度が6重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液をPAA1とする。PAA1に含まれるポリアミック酸の重量平均分子量は38,000であった。

[0343] [合成例2から16]

テトラカルボン酸二無水物およびジアミンの種類を変更した以外は、合成例1に準拠してポリマー固形分濃度が6重量%のポリアミック酸溶液（PAA2）から（PAA16）を調製した。ポリアミック酸溶液（PAA1）から（PAA16）を成分Aとする。結果を表4にまとめた。

[0344]

表4. ポリアミック酸(PAA1)～(PAA16)の調製

合成例 No.	ポリアミック酸 No.	ポリアミック酸の原料		重量平均 分子量
		テトラカルボン酸二無水物 (モル%)	ジアミン (モル%)	
1	PAA1	X I -1-1 (100)	DI-5-12(m=5) (100)	38,000
2	PAA2	X I -1-1 (100)	DI-5-12(m=5) (50) DI-4-1 (50)	42,000
3	PAA3	X I -1-2 (100)	DI-5-12(m=5) (100)	41,500
4	PAA4	X I -1-2 (100)	DI-5-12(m=5) (50) DI-4-1 (50)	35,250
5	PAA5	X I -1-3 (100)	DI-5-12(m=5) (100)	45,650
6	PAA6	X I -1-3 (100)	DI-5-12(m=5) (50) DI-4-1 (50)	40,420
7	PAA7	X I -1-5 (100)	DI-5-12(m=5) (100)	41,100
8	PAA8	X I -1-5 (100)	DI-5-12(m=5) (50) DI-4-1 (50)	37,800
9	PAA9	X I -1-1 (100)	DI-5-12(m=5) (80) DI-4-d (20)	45,200
10	PAA10	X I -1-5 (100)	DI-5-12(m=5) (80) DI-4-d (20)	38,500
11	PAA11	X I -1-1 (100)	DI-4-1 (80) DI-4-d (20)	42,000
12	PAA12	X I -1-5 (100)	DI-4-1 (80) DI-4-d (20)	35,900
13	PAA13	X I -1-1 (100)	DI-5-28 (100)	45,000
14	PAA14	X I -12 (100)	DI-5-28 (100)	47,250
15	PAA15	AN-1-1 (100)	DI-5-28 (100)	44,000
16	PAA16	X I -1-1 (100)	DI-5-12(m=2) (100)	41,200

[0345] <2. ポリアミック酸エステル溶液 (成分B) の調製>

[合成例17]

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50 mLの褐色四つ口フラスコにジアミン (DI-5-12, m=5) 1.4725 g、および脱水NMP 18.5 gおよび塩基としてピリジン0.407 gを入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。次いでジメチルー1,3-ビス(クロロカルボニル)-1,3-ジメチルシクロブタン-2,4-ジカルボキシレート1.5275 g、および脱水NMP 18.5 gを入れ、水冷下で6時間攪拌を続けた。ピリジンを蒸留により取り除き、反応溶液にNMP 10

． 0 g を加えて、ポリマー固形分濃度が 6 重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液を P A E 1 とする。P A E 1 に含まれるポリアミック酸の重量平均分子量は 1 1 , 0 0 0 であった。

[0346] [合成例 1 8 から 2 7]

テトラカルボン酸ジエステルジクロリドおよびジアミンの種類を変更した以外は、合成例 1 7 に準拠してポリマー固形分濃度が 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A E 2) から (P A E 1 1) を調製した。ポリアミック酸溶液 (P A E 1) から (P A E 1 1) を成分 B とする。結果を表 5 にまとめた。

[0347] 表 5. ポリアミック酸エステル(PAE1)～(PAE11)の調製

合成例 No.	ポリアミック酸エステル No.	ポリアミック酸エステルの原料		重量平均分子量
		テトラカルボン酸ジエステルジクロリド ¹⁾²⁾ (モル%)	ジアミン (モル%)	
17	PAE1	化合物(d-2) (100)	DI-5-12(m=5) (100)	11,000
18	PAE2	化合物(d-2) (100)	DI-5-12(m=5) (50) DI-4-1 (50)	11,250
19	PAE3	化合物(d-2) (100)	DI-4-1 (100)	12,050
20	PAE4	化合物(d-1) (100)	DI-5-12(m=5) (100)	10,200
21	PAE5	化合物(d-1) (100)	DI-5-12(m=5) (50) DI-4-1 (50)	9,800
22	PAE6	化合物(d-1) (100)	DI-4-1 (100)	10,500
23	PAE7	化合物(d-2) (100)	DI-4-10 (50) DI-4-1 (50)	10,700
24	PAE8	化合物(d-2) (100)	DI-5-12(m=2) (100)	11,050
25	PAE9	化合物(d-2) (100)	DI-5-12(m=2) (70) DI-4-1 (30)	12,040
26	PAE10	化合物(d-1) (100)	DI-5-12(m=2) (100)	10,030
27	PAE11	化合物(d-1) (100)	DI-5-12(m=2) (70) DI-4-1 (30)	9,900

1) 化合物(d-1) : ジメチル-1,3-ビス(クロロカルボニル)-シクロブタン-2,4-ジカルボキシレート

2) 化合物(d-2) : ジメチル-1,3-ビス(クロロカルボニル)-1,3-ジメチルシクロブタン-2,4-ジカルボキシレート

[0348] [実施例 1]

ポリアミック酸から配向膜の形成

合成例 1 で調製したポリマー固形分濃度 6 重量%のポリアミック酸溶液 (P A A 1) に、NMP / B C = 4 / 1 (重量比) の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度 4 重量%に希釈して液晶配向剤とした。液晶配向剤をカラムスパーサー付きガラス基板と I T O 電極付きガラス基板とにスピナー (ミカ

サ株式会社製、スピンコーター（1H-DX2）にて塗布した。なお、以降の実施例、比較例をも含めて、液晶配向剤の粘度に応じてスピナーの回転速度を調整し、配向膜が下記の膜厚になるようにした。この塗膜を、ホットプレート（アズワン株式会社製、ECホットプレート（EC-1200N））上で70℃にて80秒間加熱乾燥した。この塗膜を、クリーンオープン（エスペック株式会社製、クリーンオープン（PVHC-231））中で230℃にて20分間加熱処理して、膜厚100±10nmの配向膜を形成した。この膜に、ウシオ電機（株）製マルチライトML-501C/Bを用い、基板に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射した。この時の露光エネルギーは、ウシオ電機（株）製紫外線積算光量計UIT-150（受光器UVD-S365）を用いて光量を測定し、波長254nmで0.5±0.1J/cm²になるよう、露光時間を調整した。照射後の基板を、乳酸エチルに3分間浸漬させ、さらに超純水に1分間浸漬させて、200℃のクリーンオープン中で、10分間乾燥させた。

[0349] 素子の作製

配向膜の面を内側にした2枚の基板を紫外線の偏光方向が平行になるように張り合わせ、基板の間隔が4μmのFFS素子を組み立てた。液晶の注入口は、液晶の流動する方向が、紫外線の偏光方向とほぼ平行するような位置に設けた。このFFS素子に組成例M1の液晶組成物を注入し、応答時間およびフリッカ率を測定した。結果は、表6にまとめた。なお、組成例M1の液晶組成物は、「組成物M1」と略す。他の液晶組成物についても同様である。

[0350] [実施例2から13]

合成例2から12および合成例16で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液（PAA2からPAA12）に、NMP/BC=4/1（重量比）の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。同様に素子の作製を実施し、応答時間およびフリッカ率を測定した。結果は、表6にまとめた。

[0351] 表6. 応答時間とフリッカ率(その1)

実施例 No.	ポリアミック酸 No.	組成物 No.	特性	
			応答時間 (ms)	フリッカ率 (%)
1	PAA1	M1	43.5	0.34
2	PAA2	M2	44.4	0.26
3	PAA3	M3	46.2	0.19
4	PAA4	M4	31.0	0.50
5	PAA5	M5	44.9	0.24
6	PAA6	M7	30.2	0.59
7	PAA7	M8	48.6	0.36
8	PAA8	M9	56.7	0.26
9	PAA9	M10	58.2	0.43
10	PAA10	M11	48.9	0.21
11	PAA11	M12	30.8	0.51
12	PAA12	M13	31.1	0.49
13	PAA16	M14	43.3	0.48

[0352] [実施例14]

ポリアミック酸とポリアミック酸とから配向膜の形成

合成例13で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸溶液(PAA13)と合成例17で調製したポリマー固形分濃度6重量%のポリアミック酸エステル溶液(PAE1)を7対3で混合し、NMP/BC=4/1(重量比)の混合溶剤を加え、ポリマー固形分濃度4重量%に希釈して液晶配向剤とした。液晶配向剤をカラムスパーサー付きガラス基板とITO電極付きガラス基板とにスピナー(ミカサ株式会社製、スピコーター(1H-DX2))にて塗布した。なお、以降の実施例、比較例をも含めて、液晶配向剤の粘度に応じてスピナーの回転速度を調整し、配向膜が下記の膜厚になるようにした。この塗膜を、ホットプレート(アズワン株式会社製、ECホットプレート(EC-1200N))上で70℃にて80秒間加熱乾燥した。次いで、クリーンオーブン(エスペック株式会社製、クリーンオーブン(PVHC-231))中で230℃にて20分間加熱処理して、膜厚100±10nmの配向膜を形成した。次いで、ウシオ電機(株)製マルチライトML-501C/Bを用い、基板に対して鉛直方向から、偏光板を介して紫外線の直線偏光を照射した。この時の露光エネルギーは、ウシオ電

機（株）製紫外線積算光量計UIT-150（受光器UVD-S365）を用いて光量を測定し、波長254nmで $0.5 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ になるよう、露光時間を調整した。照射後の基板を、乳酸エチルに3分間浸漬させ、さらに超純水に1分間浸漬させて、200℃のクリーンオーブン中で、10分間乾燥させた。

[0353] 素子の作製

配向膜の面を内側にした2枚の基板を紫外線の偏光方向が平行になるように張り合わせ、基板の間隔が4 μm のFFS素子を組み立てた。液晶の注入口は、液晶の流動する方向が、紫外線の偏光方向とほぼ平行するような位置に設けた。このFFS素子に組成例M1の液晶組成物を注入し、応答時間およびフリッカ率を測定した。結果は、表7にまとめた。なお、組成例M1の液晶組成物は、「組成物M1」と略す。他の液晶組成物についても同様である。

[0354] [実施例15から49]

成分Aと成分Bを実施例14と同様の方法で、混合し、同様の方法で素子の作製を実施し、応答時間およびフリッカ率を測定した。結果は、表7にまとめた。

[0355]

表7. 応答時間とフリッカ率(その2)

実施例 No.	配向剤 No.	配向剤の原料		組成物 No.	特性	
		成分A (重量%)	成分B (重量%)		応答時間 (ms)	フリッカ率 (%)
14	PA1	PAA13(70)	PAE1(30)	M1	43.5	0.27
15	PA2	PAA13(70)	PAE2(30)	M2	44.4	0.21
16	PA3	PAA13(70)	PAE3(30)	M3	46.2	0.14
17	PA4	PAA13(70)	PAE4(30)	M4	31.0	0.41
18	PA5	PAA13(70)	PAE5(30)	M5	44.9	0.20
19	PA6	PAA13(70)	PAE6(30)	M8	48.6	0.29
20	PA7	PAA13(70)	PAE7(30)	M10	58.2	0.34
21	PA8	PAA13(70)	PAE8(30)	M11	48.9	0.17
22	PA9	PAA13(70)	PAE9(30)	M12	30.8	0.44
23	PA10	PAA13(70)	PAE10(30)	M13	31.1	0.41
24	PA11	PAA13(70)	PAE11(30)	M14	43.3	0.38
25	PA12	PAA14(70)	PAE1(30)	M1	43.6	0.28
26	PA13	PAA14(70)	PAE2(30)	M2	44.2	0.22
27	PA14	PAA14(70)	PAE3(30)	M3	45.8	0.16
28	PA15	PAA14(70)	PAE4(30)	M4	30.9	0.39
29	PA16	PAA14(70)	PAE5(30)	M5	45.2	0.18
30	PA17	PAA14(70)	PAE6(30)	M8	47.9	0.31
31	PA18	PAA14(70)	PAE7(30)	M10	58.5	0.33
32	PA19	PAA14(70)	PAE8(30)	M11	48.7	0.16
33	PA20	PAA14(70)	PAE9(30)	M12	30.6	0.40
34	PA21	PAA14(70)	PAE10(30)	M13	30.6	0.37
35	PA22	PAA14(70)	PAE11(30)	M14	43.4	0.39
36	PA23	PAA15(70)	PAE1(30)	M1	42.9	0.25
37	PA24	PAA15(70)	PAE2(30)	M2	43.5	0.19
38	PA25	PAA15(70)	PAE3(30)	M3	47.1	0.12
39	PA26	PAA15(70)	PAE4(30)	M4	29.9	0.36
40	PA27	PAA15(70)	PAE5(30)	M5	44.4	0.19
41	PA28	PAA15(70)	PAE6(30)	M8	48.2	0.26
42	PA29	PAA15(70)	PAE7(30)	M10	56.7	0.31
43	PA30	PAA15(70)	PAE8(30)	M11	47.7	0.11
44	PA31	PAA15(70)	PAE9(30)	M12	30.3	0.45
45	PA32	PAA15(70)	PAE10(30)	M13	30.4	0.46
46	PA33	PAA15(70)	PAE11(30)	M14	44.1	0.37
47	PA34	PAA13(80)	PAE8(20)	M6	37.4	0.29
48	PA35	PAA14(80)	PAE8(20)	M7	30.1	0.47
49	PA36	PAA15(80)	PAE8(20)	M9	55.8	0.21

[0356] 表6の第三カラムおよび表7の第五カラムには、F F S素子に注入した液晶組成物の種類を記入した。これらは組成例M1から組成例M14で調製された液晶組成物である。これらの組成物において、上限温度(N1)は、70.9℃から98.5℃の範囲である。光学異方性(Δn)は、0.084

から0.129の範囲である。誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) は、-2.0から-4.7の範囲である。粘度 (η) は、15.8 mPa·sから29.9 mPa·sの範囲である。このように、特性の異なる14種類の液晶組成物を、種類が異なる配向膜を有する液晶表示素子に注入し、素子の応答時間とフリッカ率を測定した。

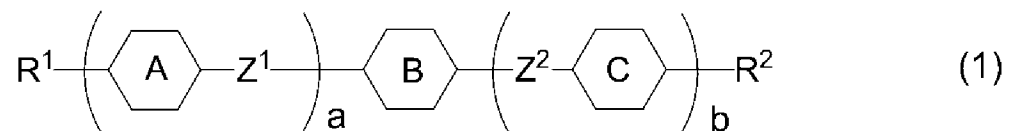
[0357] 液晶表示素子においては、応答時間が短い方が好ましい。応答時間は、好ましくは60ms以下であり、さらに好ましくは40ms以下である。フリッカ率が小さい方が好ましい。フリッカ率は、好ましくは2%以下であり、さらに好ましくは1%以下である。実施例1から34の、応答時間は、29.9msから58.5msの範囲であり、フリッカ率は、0.11%から0.59%の範囲であった。これらの値は、さらに好ましい範囲に入った。この結果から、液晶組成物および配向膜において、成分の種類が非常に異なるにも拘わらず、応答時間とフリッカ率の値をこのような最適な範囲に収めることができた、といえる。これは、特筆すべき本発明の第一の特徴である。実施例4、6、および11の素子では、フリッカ率が0.5%以上であった。これらの素子の応答時間はそれぞれ31.0ms、30.2msおよび30.8msであった。これらの結果は、短い応答時間を有する素子においてもフリッカ率が小さいことを示している。これは特筆すべき本発明の第二の特徴である。

産業上の利用可能性

[0358] 本発明の液晶表示素子は、短い応答時間、大きな電圧保持率、低いしきい値電圧、大きなコントラスト比、長い寿命、小さなフリッカ率などの特性を有する。したがって、この素子は、液晶プロジェクター、液晶テレビなどに用いることができる。

請求の範囲

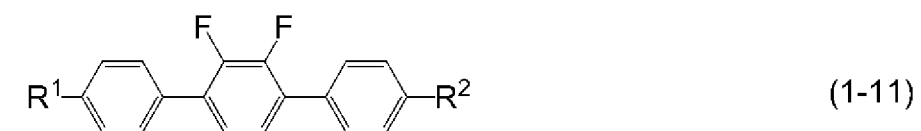
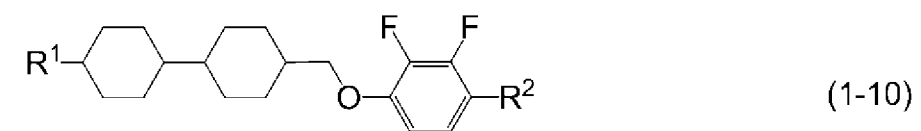
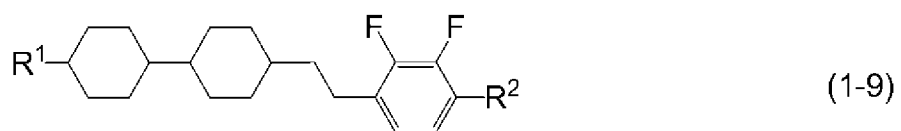
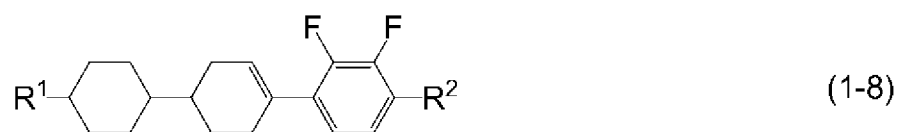
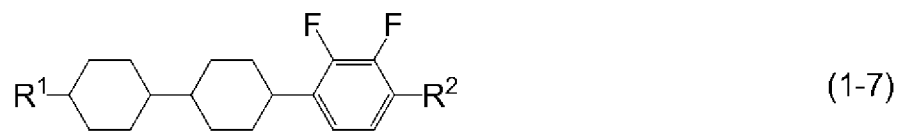
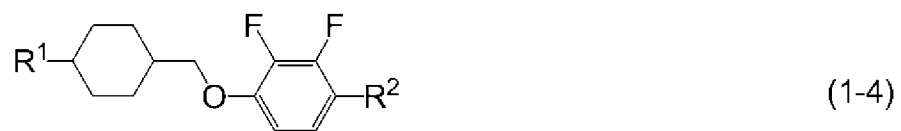
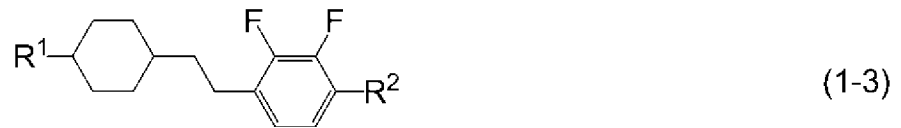
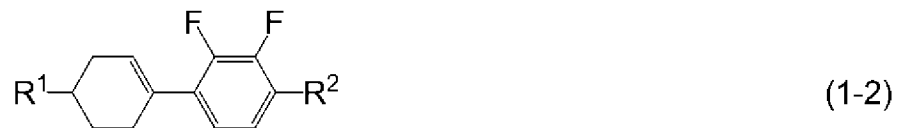
[請求項1] 対向配置されている一对の基板の一方または両方に形成されている電極群と、前記電極群に接続された複数のアクティブ素子と、前記一对の基板それぞれの対向している面に形成された液晶配向膜と、前記一对の基板間に挟持された液晶組成物とを有し、液晶配向膜が、光分解可能な基を有するポリアミック酸から誘導された重合体を含み、液晶組成物が、第一成分として式(1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物を含む液晶表示素子。

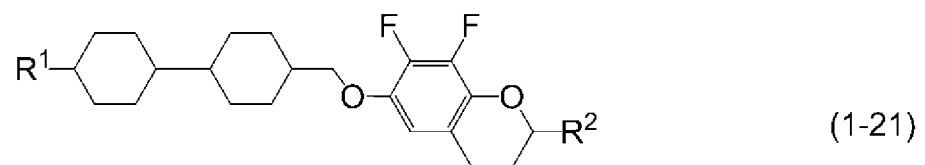
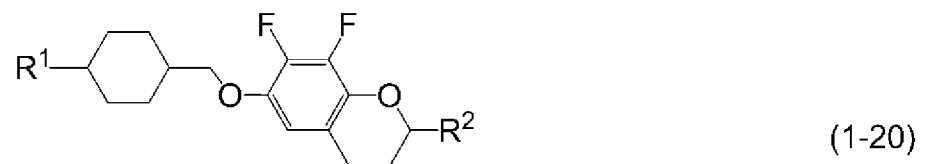
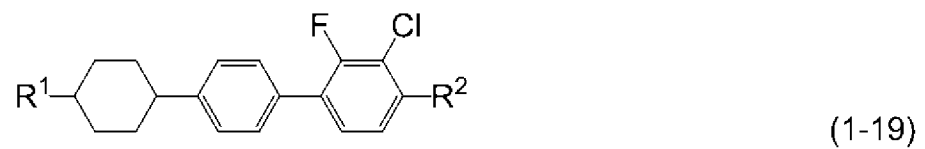
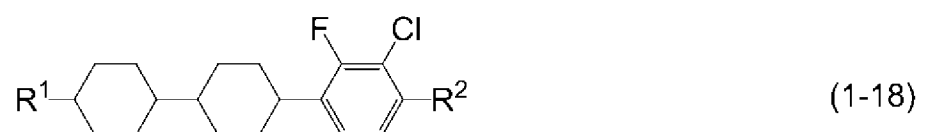
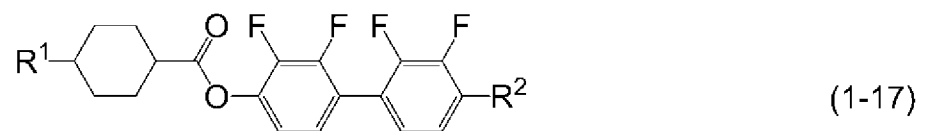
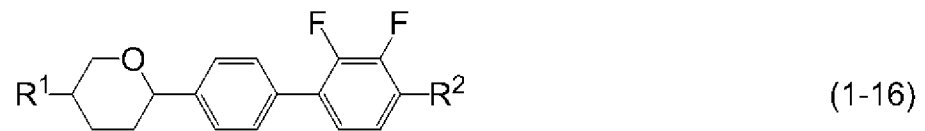
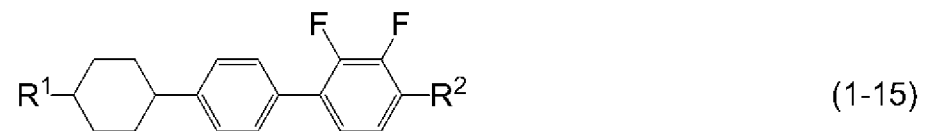
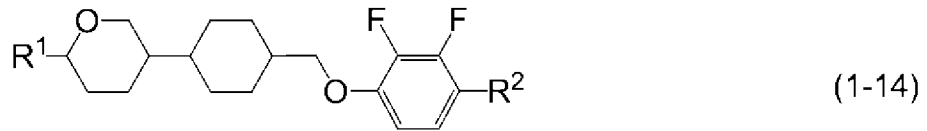
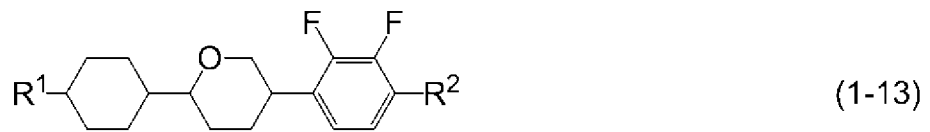
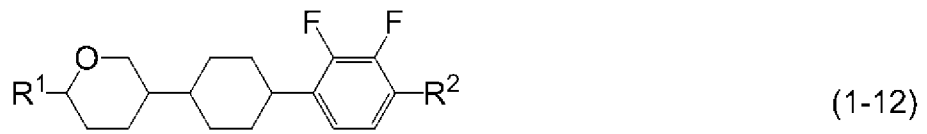


式(1)において、 R^1 および R^2 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、炭素数2から12のアルケニルオキシ、または少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数1から12のアルキルであり；環Aおよび環Cは独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた1,4-フェニレン、またはテトラヒドロピラン-2,5-ジイルであり；環Bは、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2-クロロ-3-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-5-メチル-1,4-フェニレン、3,4,5-トリフルオロナフタレン-2,6-ジイル、または7,8-ジフルオロクロマン-2,6-ジイルであり； Z^1 および Z^2 は独立して、単結合、エチレン、カルボニルオキシ、またはメチレンオキシであり； a は、0、1、2、または3であり； b は、0または1であり；そして、 a および b の和は3以下である。

[請求項2] 第一成分が、式(1-1)から式(1-21)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物である、請求項1に記載の

液晶表示素子。



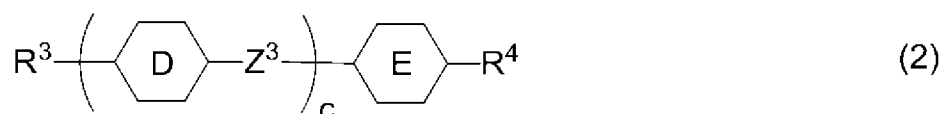


式(1-1)から式(1-21)において、R¹およびR²は独立し

て、炭素数 1 から 12 のアルキル、炭素数 1 から 12 のアルコキシ、炭素数 2 から 12 のアルケニル、炭素数 2 から 12 のアルケニルオキシ、または少なくとも 1 つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数 1 から 12 のアルキルである。

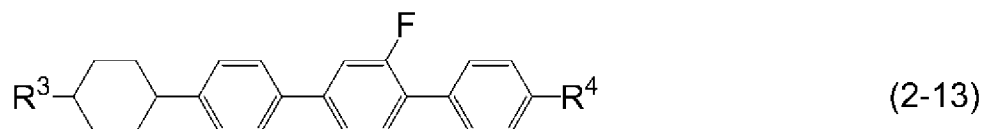
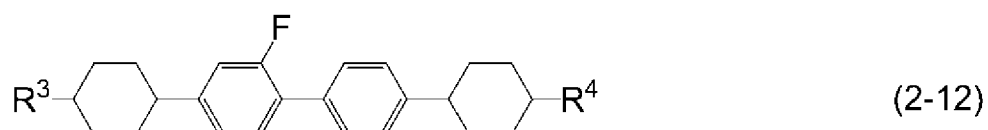
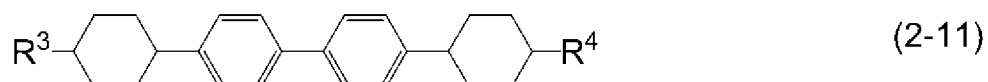
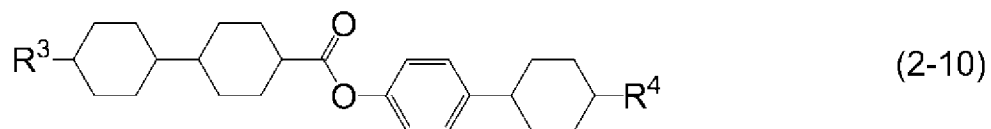
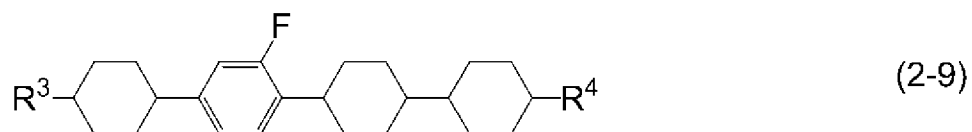
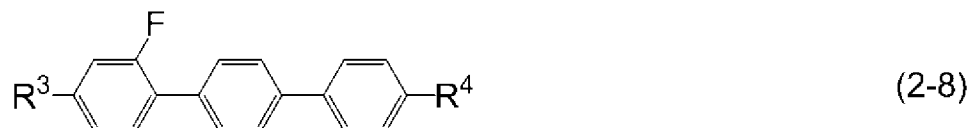
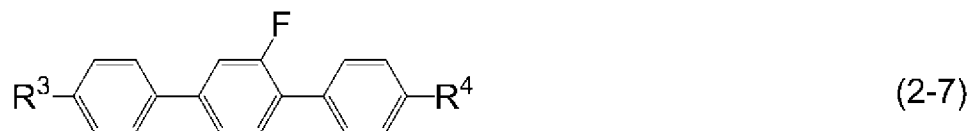
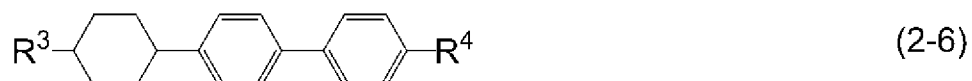
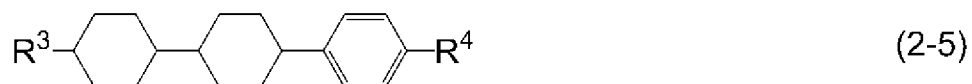
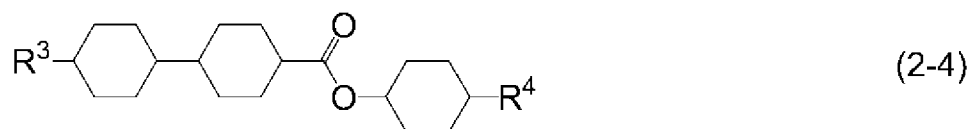
[請求項3] 液晶組成物の重量に基づいて、第一成分の割合が 10 重量%から 90 重量%の範囲である、請求項 1 または 2 に記載の液晶表示素子。

[請求項4] 液晶組成物が、第二成分として式 (2) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物を含有する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の液晶表示素子。



式 (2) において、 R^3 および R^4 は独立して、炭素数 1 から 12 のアルキル、炭素数 1 から 12 のアルコキシ、炭素数 2 から 12 のアルケニル、少なくとも 1 つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数 1 から 12 のアルキル、または少なくとも 1 つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数 2 から 12 のアルケニルであり；環 D および環 E は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、または 2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンであり； Z^3 は、単結合、エチレンまたはカルボニルオキシであり； c は、1、2、または 3 である。

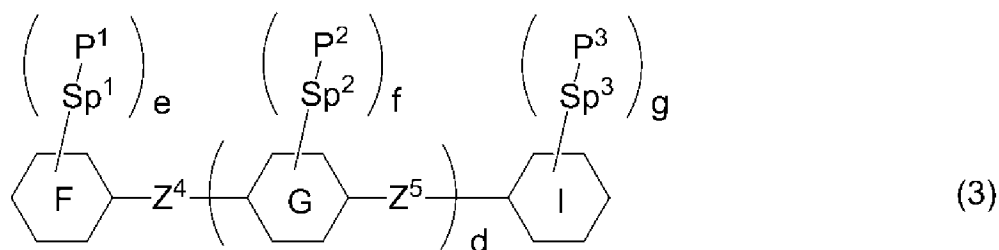
[請求項5] 第二成分が、式 (2-1) から式 (2-13) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物である、請求項 4 に記載の液晶表示素子。



式(2-1)から式(2-13)において、 R^3 および R^4 は独立して、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数2から12のアルケニル、少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数1から12のアルキル、または少なくとも1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数2から12のアルケニルである。

[請求項6] 液晶組成物の重量に基づいて、第二成分の割合が10重量%から90重量%の範囲である、請求項4または5に記載の液晶表示素子。

[請求項7] 液晶組成物が、添加物成分として式(3)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの重合性化合物を含有する、請求項1から6のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

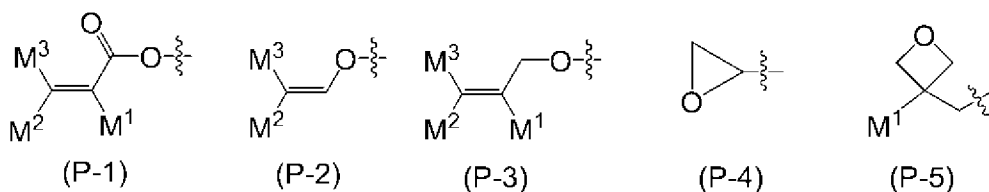


式(3)において、環Fおよび環Iは独立して、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、テトラヒドロピラン-2-イル、1,3-ジオキサソ-2-イル、ピリミジン-2-イル、またはピリジン-2-イルであり、これらの環において、少なくとも1つの水素は、ハロゲン、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、または少なくとも1つの水素がハロゲンで置き換えられた炭素数1から12のアルキルで置き換えられてもよく；環Gは、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、ナフタレン-1,2-ジイル、ナフタレン-1,3-ジイル、ナフタレン-1,4-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-1,6-ジイル、ナフタレン-1,7-ジイル、ナフタレン-1,8-ジイル、ナフタレン-2,3-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイル、

テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、またはピリジン-2, 5-ジイルであり、これらの環において、少なくとも1つの水素は、ハロゲン、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、または少なくとも1つの水素がハロゲンで置き換えられた炭素数1から12のアルキルで置き換えられてもよく； Z^4 および Z^5 は独立して、単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-CH_2-$ は、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)=CH-$ 、 $-CH=C(CH_3)-$ 、または $-C(CH_3)=C(CH_3)-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素は、フッ素または塩素で置き換えられてもよく； P^1 、 P^2 、および P^3 は独立して、重合性基であり； Sp^1 、 Sp^2 、および Sp^3 は独立して、単結合、または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、または $-OCOO-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-CH_2-$ は、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素は、フッ素または塩素で置き換えられてもよく； d は、0、1、または2であり； e 、 f 、および g は独立して、0、1、2、3、または4であり；そして e 、 f 、および g の和は1以上である。

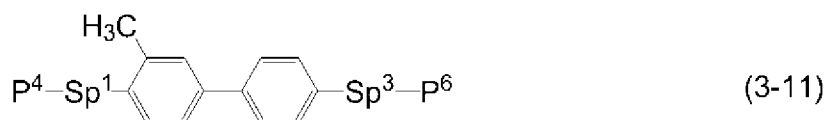
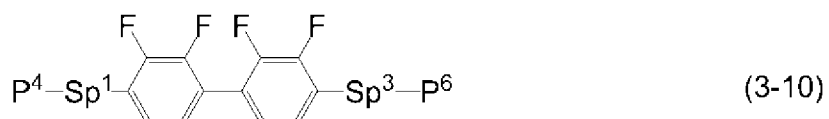
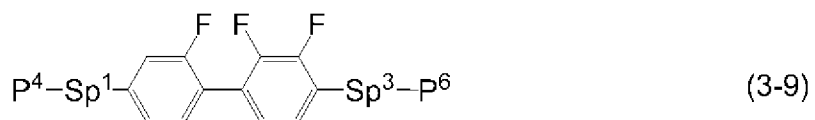
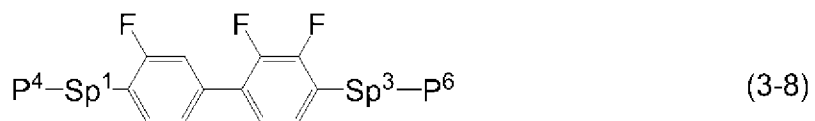
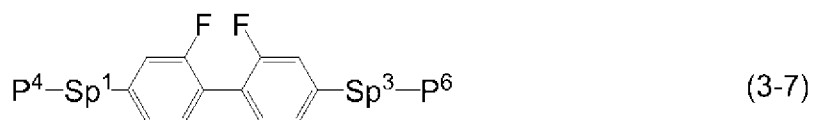
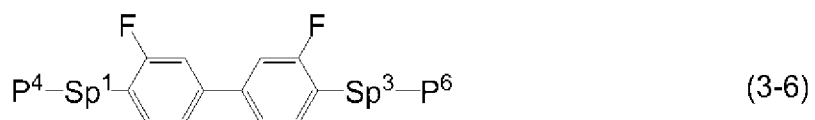
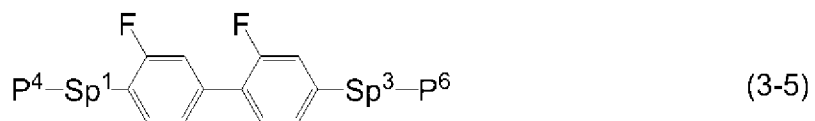
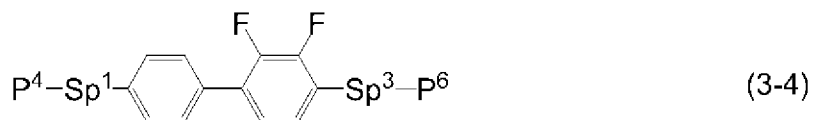
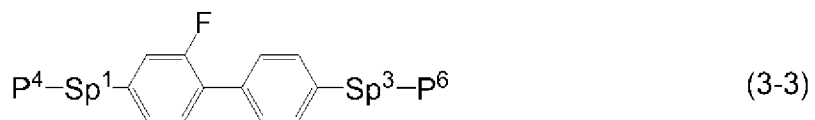
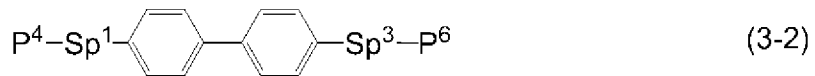
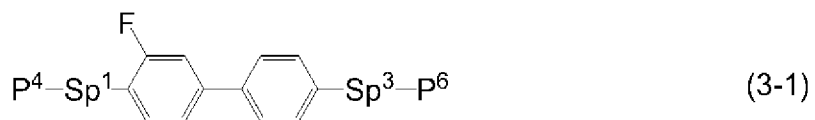
[請求項8]

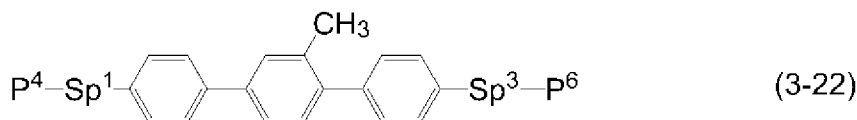
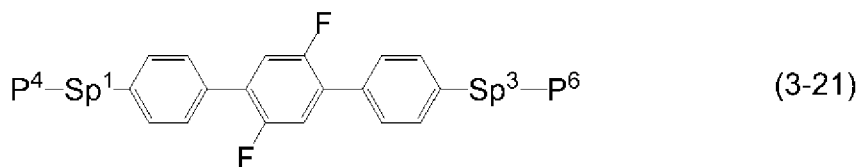
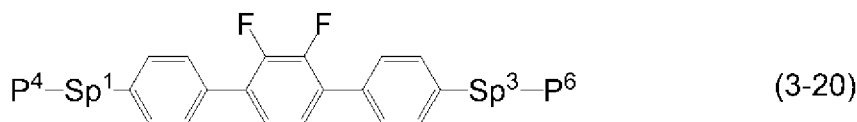
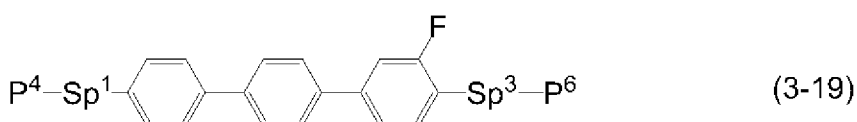
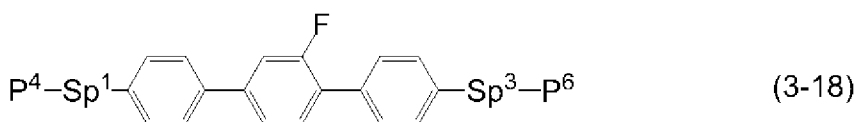
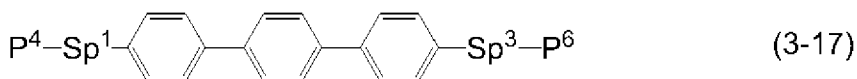
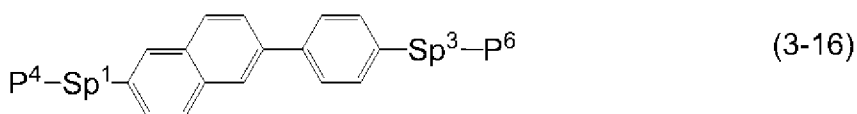
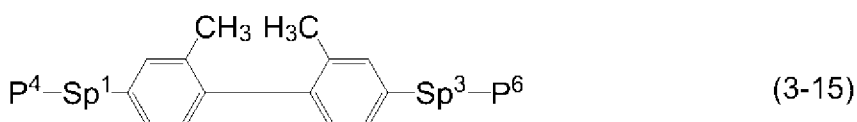
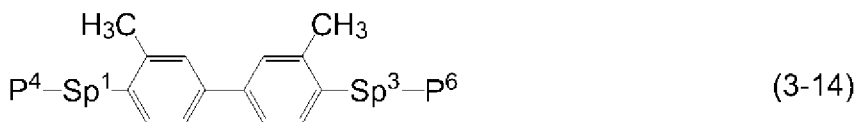
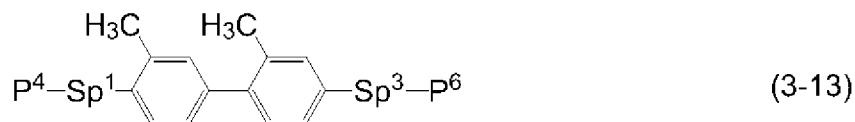
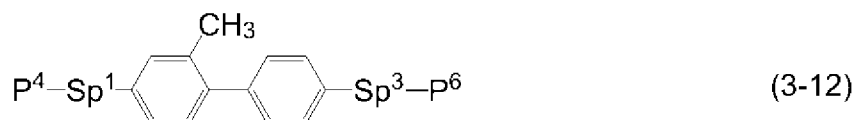
式(3)において、 P^1 、 P^2 、および P^3 が独立して、式(P-1)から式(P-5)で表される基の群から選択された重合性基である、請求項7に記載の液晶表示素子。

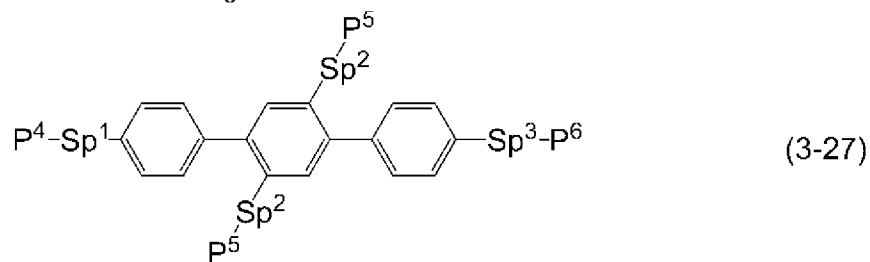
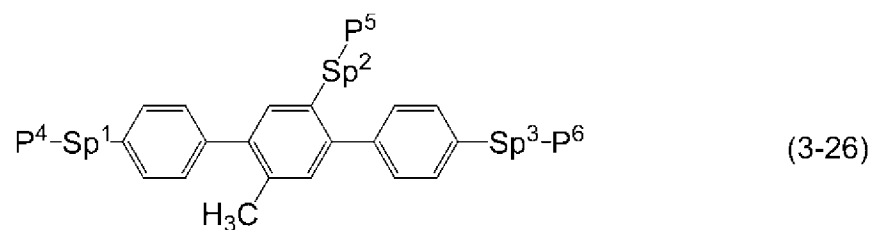
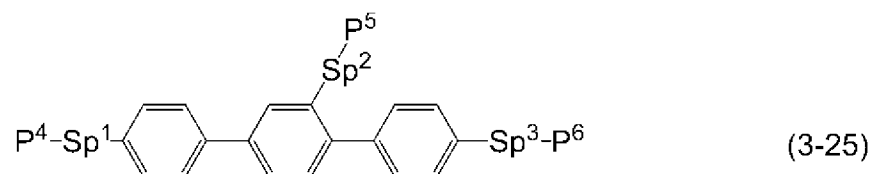
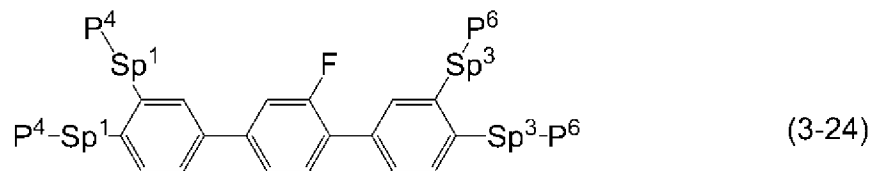
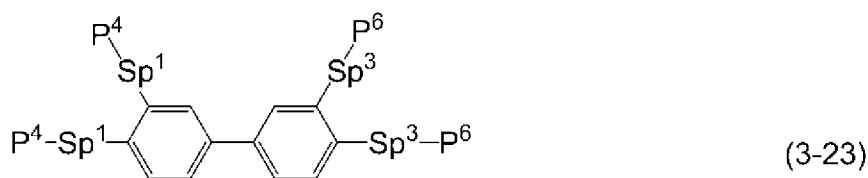


式 (P-1) から式 (P-5) において、 M^1 、 M^2 、および M^3 は独立して、水素、フッ素、炭素数 1 から 5 のアルキル、または少なくとも 1 つの水素がハロゲンで置き換えられた炭素数 1 から 5 のアルキルである。

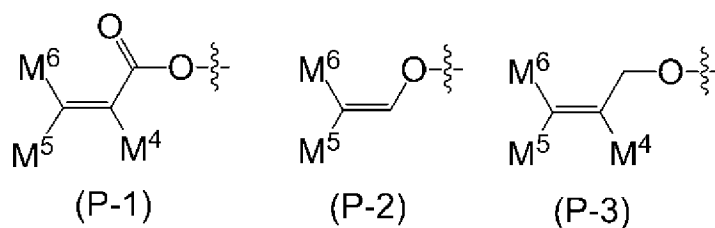
[請求項9] 添加物成分が、式 (3-1) から式 (3-27) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの重合性化合物である、請求項 7 または 8 に記載の液晶表示素子。







式(3-1)から式(3-27)において、 P^4 、 P^5 、および P^6 は独立して、式(P-1)から式(P-3)で表される基の群から選択された重合性基であり：

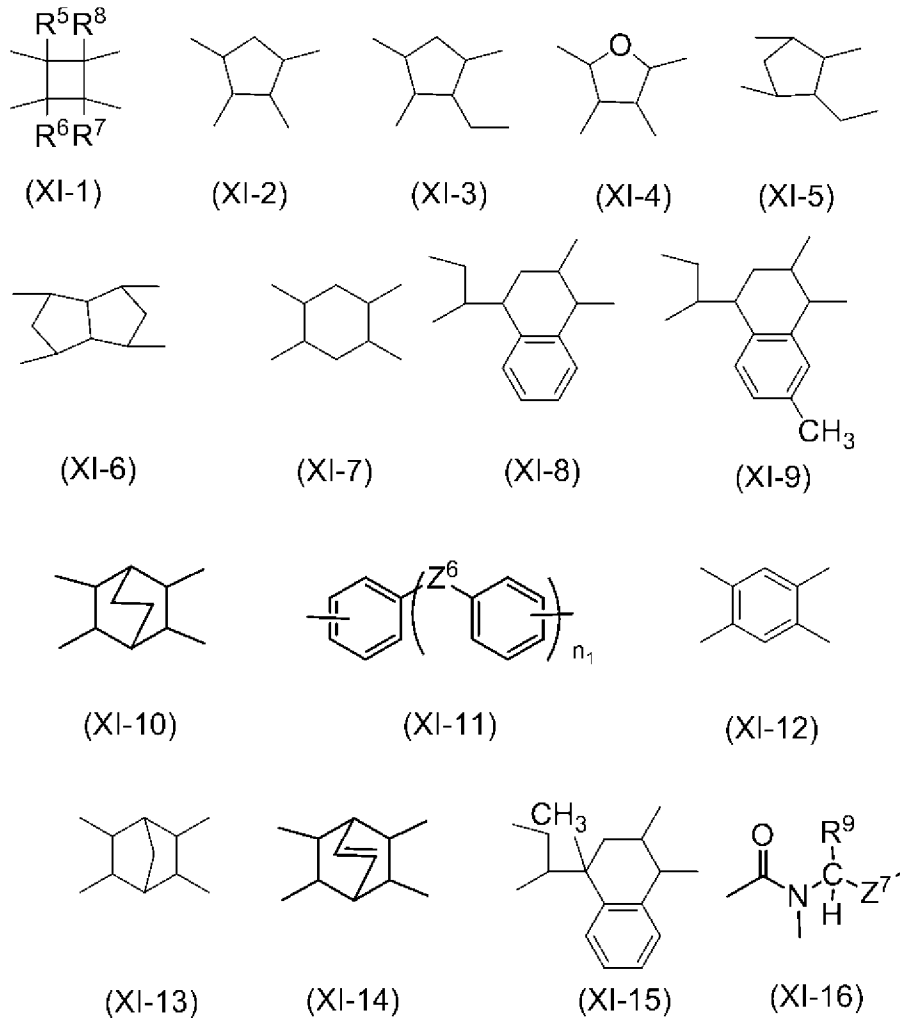


式(P-1)から式(P-3)において、 M^4 、 M^5 、および M^6 は独立して、水素、フッ素、炭素数1から5のアルキル、または少なくとも

も1つの水素がフッ素または塩素で置き換えられた炭素数1から5のアルキルであり；式(3-1)から式(3-27)において、 Sp^1 、 Sp^2 、および Sp^3 は独立して、単結合、または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、または $-OCOO-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-CH_2-$ は、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素は、フッ素または塩素で置き換えられてもよい。

[請求項10] 液晶組成物の重量に基づいて、添加物成分の割合が0.03重量%から10重量%の範囲である、請求項7から9のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

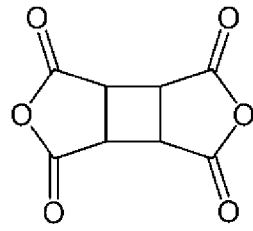
[請求項11] 液晶配向膜が、式(X1-1)から式(X1-16)で表される基の群から選択された少なくとも1つの光分解可能な基を有するポリアミク酸から誘導された重合体を含む、請求項1から10のいずれか1項に記載の液晶表示素子。



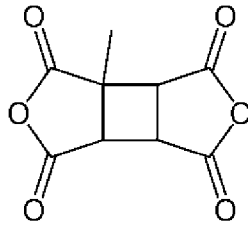
式 (XI-1) から式 (XI-16) において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 は独立して、水素、ハロゲン、炭素数 1 から 6 のアルキル、炭素数 2 から 6 のアルケニル、炭素数 2 から 6 のアルキニル、またはフェニルであり； R^9 は、水素、炭素数 1 から 10 のアルキル、または炭素数 3 から 10 のシクロアルキルであり； n_1 は 1 から 4 の整数であり； n_1 が 1 であるとき、 Z^6 は $-SCH_2-$ であり、 n_1 が 2、3、または 4 であるとき、 Z^6 は、単結合、 $-SCH_2-$ 、または $-CH_2S-$ であり、ただし、 Z^6 のうちの少なくとも 1 つは $-SCH_2-$ または $-CH_2S-$ であり； Z^7 は、芳香環を含む基である。

[請求項12] 液晶配向膜が、式 (XI-1-1) から式 (XI-1-5)、式 (XI-2-1)、式 (XI-3-1)、式 (XI-6-1)、式 (XI-7-1)、または式 (XI-10-1) で表される化合物から誘

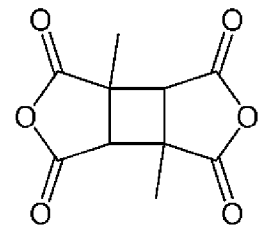
導された重合体を含有する、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の液晶表示素子。



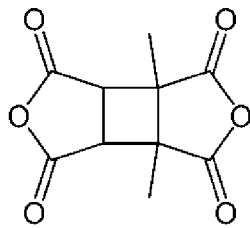
(XI-1-1)



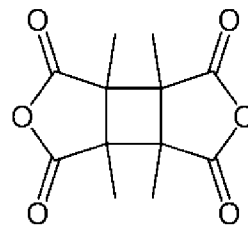
(XI-1-2)



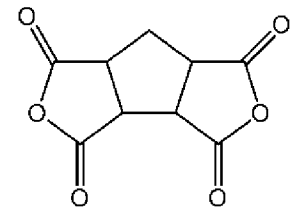
(XI-1-3)



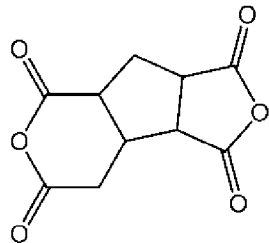
(XI-1-4)



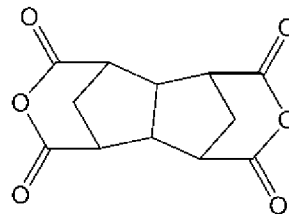
(XI-1-5)



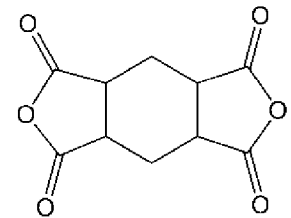
(XI-2-1)



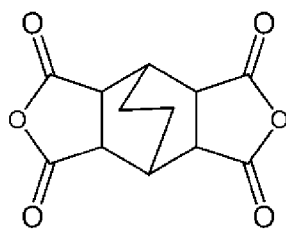
(XI-3-1)



(XI-6-1)

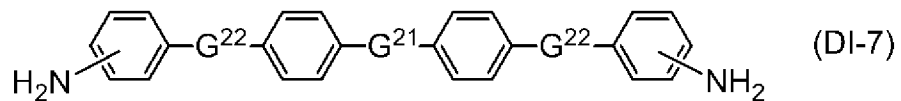
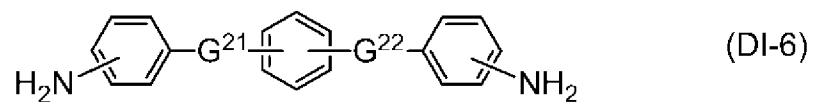
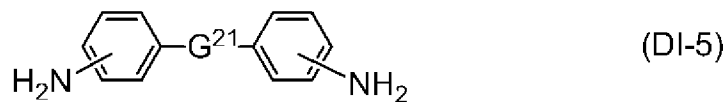
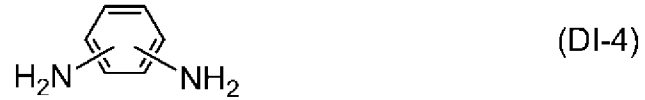
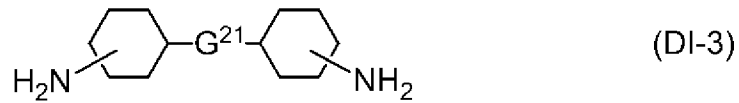


(XI-7-1)

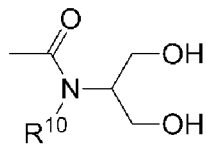


(XI-10-1)

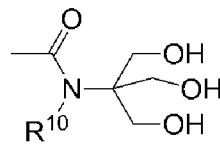
[請求項13] 液晶配向膜が、式 (D 1-1) から式 (D 1-15) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物をさらに用いて誘導された重合体を含有する、請求項 11 または 12 に記載の液晶表示素子。



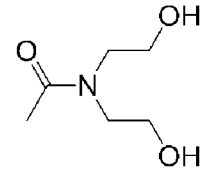
式 (DI-1) から式 (DI-7) において、 k は、1 から 12 の整数であり； G^{21} は、単結合、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、または $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$ であり； m は、1 から 12 の整数であり； n は、1 から 5 の整数であり； G^{22} は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、または炭素数 1 から 10 のアルキレンであり；シクロヘキサン環またはベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、フッ素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、またはベンジルで置き換えられてもよく、加えて式 (DI-4) においては、ベンゼン環の少なくとも 1 つの水素は、下記の式 (DI-4-a) から式 (DI-4-d) で表される一価基で置き換えられてもよく；



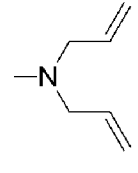
(DI-4-a)



(DI-4-b)

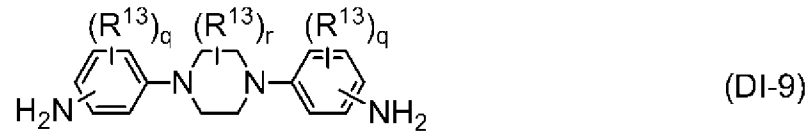
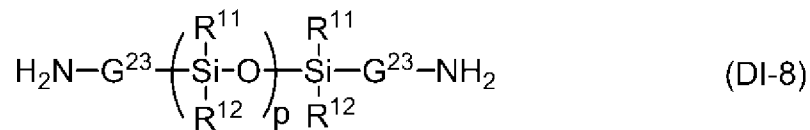


(DI-4-c)



(DI-4-d)

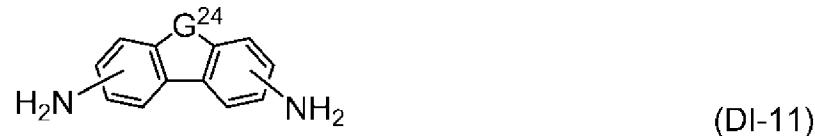
R¹⁰は、水素または−CH₃であり；環を構成するどの炭素原子にも結合位置が固定されていない基は、この環における結合位置がいずれかの炭素原子であることを示し、シクロヘキサン環またはベンゼン環への−NH₂の結合位置は、G²¹またはG²²の結合位置を除くいずれかの位置である。



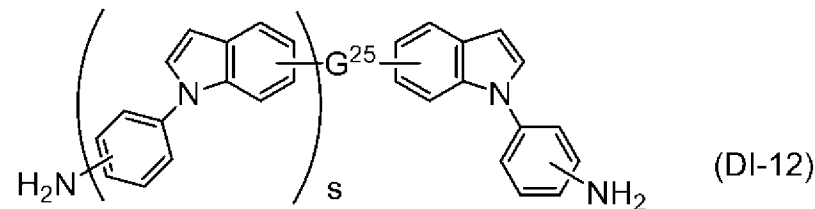
(DI-9)



(DI-10)



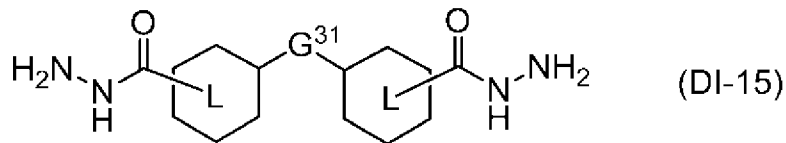
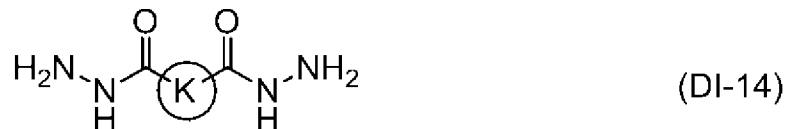
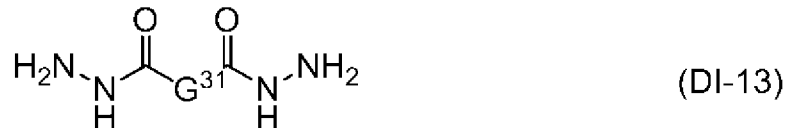
(DI-11)



(DI-12)

式(DI-8)から式(DI-12)において、R¹¹およびR¹²は独立して、炭素数1から3のアルキルまたはフェニルであり；G²³は、炭素数1から6のアルキレン、フェニレン、または少なくとも1つの水素がアルキルで置き換えられたフェニレンであり；pは、1から10の整数であり；R¹³は、炭素数1から5のアルキル、炭素数1から5のアルコキシまたは塩素であり；qは、0から3の整数であ

り； r は、0から4の整数であり； R^{14} は、水素、炭素数1から4のアルキル、フェニル、またはベンジルであり； G^{24} は、 $-CH_2-$ または $-NH-$ であり； G^{25} は、単結合、炭素数2から6のアルキレンまたは1,4-フェニレンであり； s は、0または1であり；環を構成するどの炭素原子にも結合位置が固定されていない基は、この環における結合位置がいずれかの炭素原子であることを示し；ベンゼン環に結合する $-NH_2$ の結合位置はいずれかの位置である。

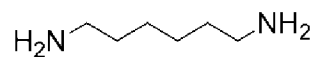


式(DI-13)から式(DI-15)において、 G^{31} は、単結合、炭素数1から20のアルキレン、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり；環Kは、シクロヘキサン環、ベンゼン環、またはナフタレン環であり、これらの基において、少なくとも1つの水素は、メチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよく；環Lは、シクロヘキサン環、またはベンゼン環であり、これらの基において、少なくとも1つの水素はメチル、エチル、またはフェニルで置き換えられてもよい。

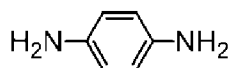
[請求項14]

液晶配向膜が、式(DI-1-3)、式(DI-4-1)、式(DI-5-1)、式(DI-5-5)、式(DI-5-9)、式(DI-5-12)、式(DI-5-22)、式(DI-5-28)、式(DI-5-30)、式(DI-5-31)、式(DI-7-3)、式(DI-9-1)、式(DI-13-1)、式(DI-

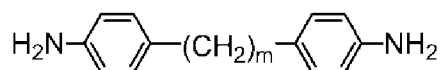
1-13-2)、式(DI-14-1)、および式(DI-14-2)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物をさらに用いて誘導された重合体を含む、請求項11または12に記載の液晶表示素子。



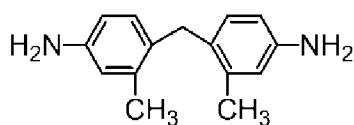
(DI-1-3)



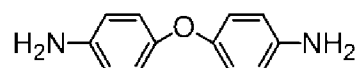
(DI-4-1)



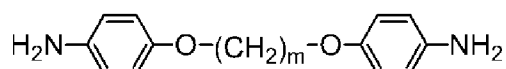
(DI-5-1)



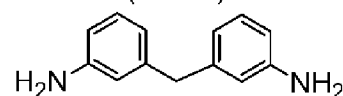
(DI-5-5)



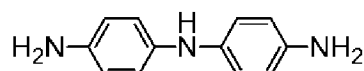
(DI-5-9)



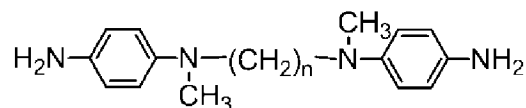
(DI-5-12)



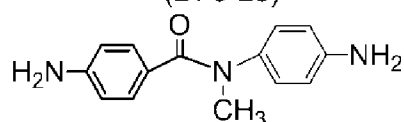
(DI-5-22)



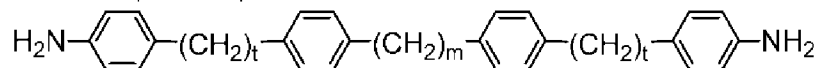
(DI-5-28)



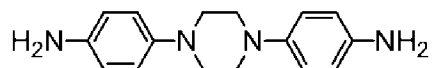
(DI-5-30)



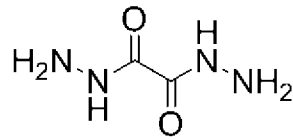
(DI-5-31)



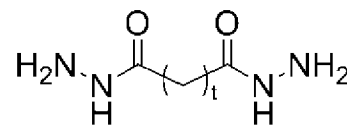
(DI-7-3)



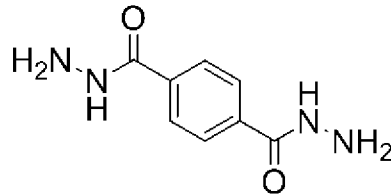
(DI-9-1)



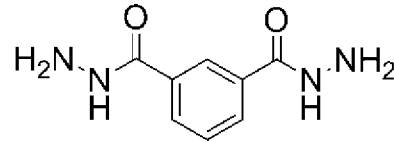
(DI-13-1)



(DI-13-2)



(DI-14-1)



(DI-14-2)

式 (DI-1-3)、式 (DI-4-1)、式 (DI-5-1)、式 (DI-5-5)、式 (DI-5-9)、式 (DI-5-12)、式 (DI-5-22)、式 (DI-5-28)、式 (DI-5-30)、式 (DI-5-31)、式 (DI-7-3)、式 (DI-9-1)、式 (DI-13-1)、式 (DI-13-2)、式 (DI-14-1)、および式 (DI-14-2) において、 m は、1 から 12 の整数であり； n は、1 から 5 の整数であり； t は、1 または 2 である。

[請求項15] 液晶表示素子の動作モードが、TNモード、ECBモード、OCBモード、IPSモード、FFSモード、PSAモード、またはFPAモードであり、液晶表示素子の駆動方式がアクティブマトリクス方式である請求項1から14のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

[請求項16] 液晶表示素子の動作モードがIPSモードまたはFFSモードであり、液晶表示素子の駆動方式がアクティブマトリクス方式である請求項1から15のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

[請求項17] 請求項1から10のいずれか1項に記載の液晶表示素子に使用される、液晶組成物。

[請求項18] 25℃において、弾性定数 (K11) が11 pN以上であり、弾性定数 (K33) が11 pN以上である、請求項17に記載の液晶組成物。

- [請求項19] 請求項17または18に記載の液晶組成物を含有し、25℃におけるフリッカ率が0%から1%の範囲である液晶表示素子。
- [請求項20] 請求項11から14のいずれか1項に記載の液晶表示素子に使用される、液晶配向膜。
- [請求項21] 25℃における体積抵抗率 (ρ) が $1.0 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ 以上である、請求項20に記載の液晶配向膜。
- [請求項22] 25℃における誘電率 (ϵ) が3から5の範囲である、請求項20に記載の液晶配向膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/055458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C09K19/12(2006.01)i, C09K19/30(2006.01)i, C09K19/32(2006.01)i, C09K19/34(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02F1/1337, C08G73/10, C09K19/12, C09K19/30, C09K19/32, C09K19/34, C09K19/38, G02F1/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-193167 A (JNC Corp.), 11 October 2012 (11.10.2012), paragraphs [0006], [0035] to [0039], [0067] to [0068], [0238], [0245] to [0246], [0261] to [0268], [0271], [0276] to [0285] & KR 10-2012-0100781 A	1-6, 11-22 7-10
X Y	JP 2005-275118 A (Chisso Corp.), 06 October 2005 (06.10.2005), paragraphs [0073] to [0075], [0084] to [0090], [0096] to [0099] (Family: none)	1-6, 11-15, 17-22 7-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 May 2015 (13.05.15)	Date of mailing of the international search report 26 May 2015 (26.05.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-338613 A (Fujitsu Display Technologies Corp.), 08 December 2005 (08.12.2005), claims 1, 3; fig. 3 & US 2005/0264737 A1 & KR 10-2006-0047314 A & TW I333109 B	7-10
E, X	WO 2015/064630 A1 (DIC Corp.), 07 May 2015 (07.05.2015), paragraphs [0242] to [0250], [0298] to [0315], [0320] to [0356] (Family: none)	1-6, 11-22

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C09K19/12(2006.01)i, C09K19/30(2006.01)i, C09K19/32(2006.01)i, C09K19/34(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. G02F1/1337, C08G73/10, C09K19/12, C09K19/30, C09K19/32, C09K19/34, C09K19/38, G02F1/13</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2015年													
日本国実用新案登録公報	1996-2015年													
日本国登録実用新案公報	1994-2015年													
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2012-193167 A（JNC株式会社）2012.10.11, 段落 [0006], [0035] - [0039], [0067] - [0068], [0238], [0245] - [0246], [0261] - [0268], [0271], [0276] - [0285] & KR 10-2012-0100781 A</td> <td>1-6, 11-22 7-10</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X Y	JP 2012-193167 A（JNC株式会社）2012.10.11, 段落 [0006], [0035] - [0039], [0067] - [0068], [0238], [0245] - [0246], [0261] - [0268], [0271], [0276] - [0285] & KR 10-2012-0100781 A	1-6, 11-22 7-10						
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X Y	JP 2012-193167 A（JNC株式会社）2012.10.11, 段落 [0006], [0035] - [0039], [0067] - [0068], [0238], [0245] - [0246], [0261] - [0268], [0271], [0276] - [0285] & KR 10-2012-0100781 A	1-6, 11-22 7-10												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13.05.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26.05.2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>磯野 光司</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3293</p>	<table border="1"> <tr> <td>2L</td> <td>3411</td> </tr> </table>	2L	3411										
2L	3411													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-275118 A (チッソ株式会社) 2005. 10. 06, 段落 [0073] - [0075], [0084] - [0090], [0 096] - [0099] (ファミリーなし)	1-6, 11-15, 17-22 7-10
Y	JP 2005-338613 A (富士通ディスプレイテクノロジー株式会社) 2005. 12. 08, 請求項 1, 3、図 3 & US 2005/0264737 A1 & KR 10-2006-0047314 A & TW I333109 B	7-10
E, X	WO 2015/064630 A1 (D I C株式会社) 2015. 05. 07, 段落 [0242] - [0250], [0298] - [0315], [0 320] - [0356] (ファミリーなし)	1-6, 11-22