

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4882146号

(P4882146)

(45) 発行日 平成24年2月22日 (2012. 2. 22)

(24) 登録日 平成23年12月16日 (2011. 12. 16)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 209/48 (2006. 01)

C O 7 D 209/48 Z

C O 8 J 5/18 (2006. 01)

C O 8 J 5/18 C F G

C O 8 K 5/3417 (2006. 01)

C O 8 K 5/3417

C O 8 L 79/08 (2006. 01)

C O 8 L 79/08 A

C O 9 K 19/30 (2006. 01)

C O 9 K 19/30

請求項の数 13 (全 89 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-342439 (P2000-342439)
(22) 出願日 平成12年11月9日 (2000. 11. 9)
(65) 公開番号 特開2002-145858 (P2002-145858A)
(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002. 5. 22)
審査請求日 平成19年10月31日 (2007. 10. 31)

(73) 特許権者 311002067
J N C株式会社
東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(73) 特許権者 596032100
J N C石油化学株式会社
東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(72) 発明者 澤井 俊哉
千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
石油化学株式会社 機能材料研究所内
(72) 発明者 田村 典央
千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
石油化学株式会社 機能材料研究所内
(72) 発明者 森 隆浩
千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
石油化学株式会社 機能材料研究所内
最終頁に続く

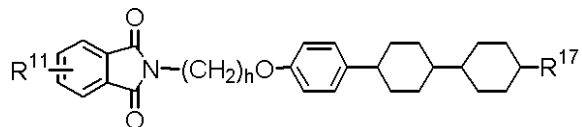
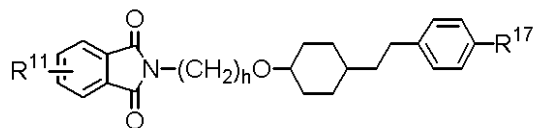
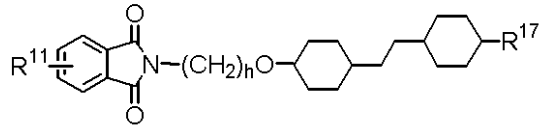
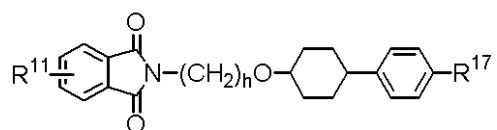
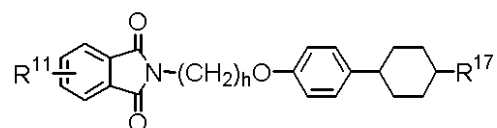
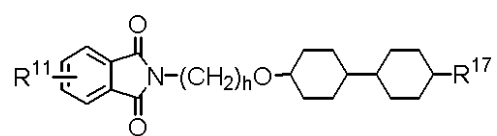
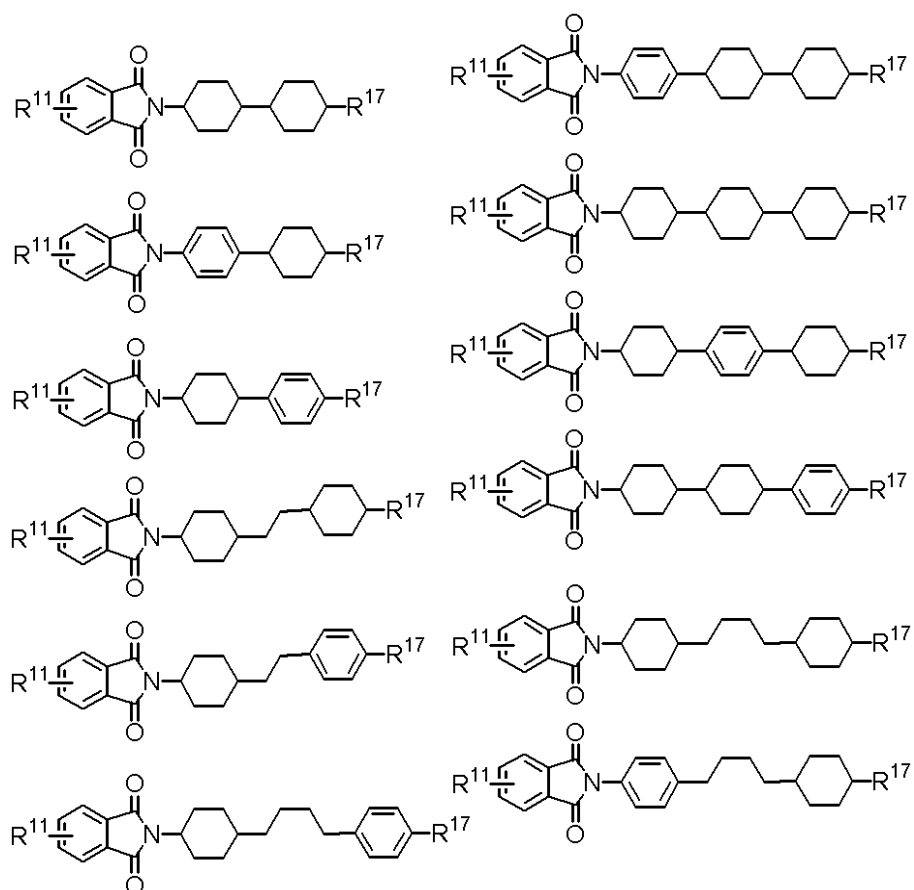
(54) 【発明の名称】 イミド化合物、これを含有する樹脂組成物、液晶配向膜、液晶組成物および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアミド酸、またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドと、下記式で表されるイミド化合物の少なくとも1つを含有する樹脂組成物。

【化 1】



10

20

30

40

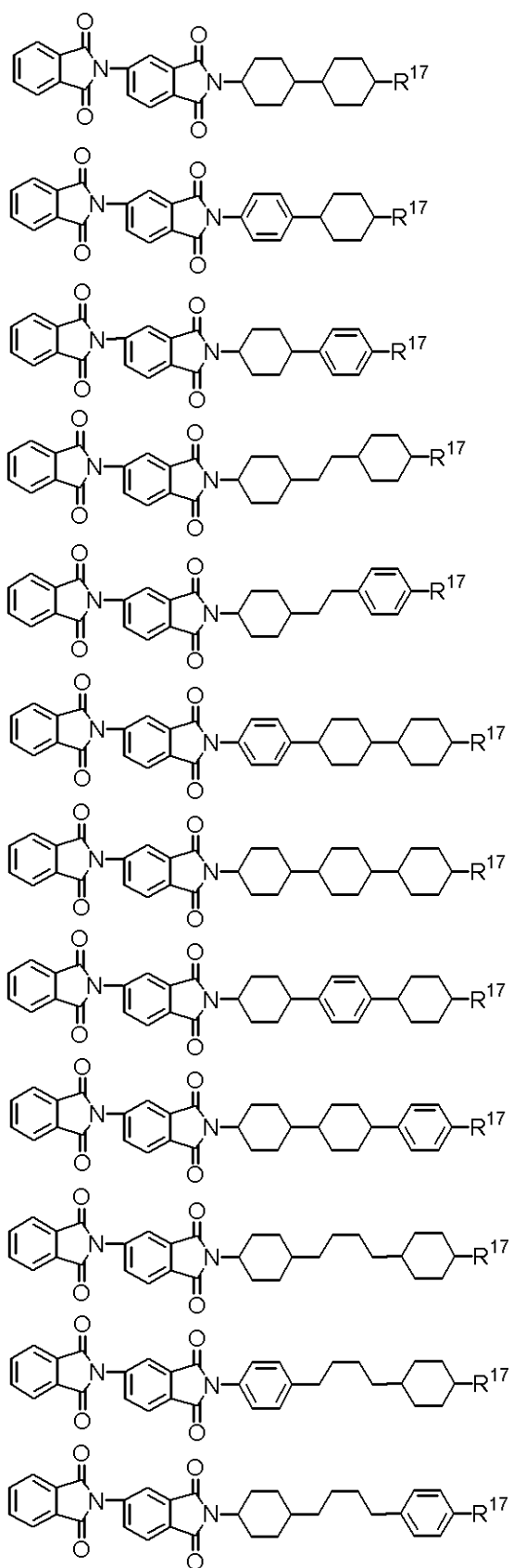
Chemical structures 1a through 1j, showing various substituted phthalimide derivatives. Each structure consists of a phthalimide core (a benzene ring fused to a five-membered imide ring) with an R^{11} substituent on the benzene ring. The nitrogen of the imide ring is connected via a $(CH_2)_h$ chain to various aromatic and aliphatic systems, which are further substituted with an R^{17} group. The systems include biphenyls, terphenyls, and various cyclohexyl linkages.

20

30

40

【化 3】



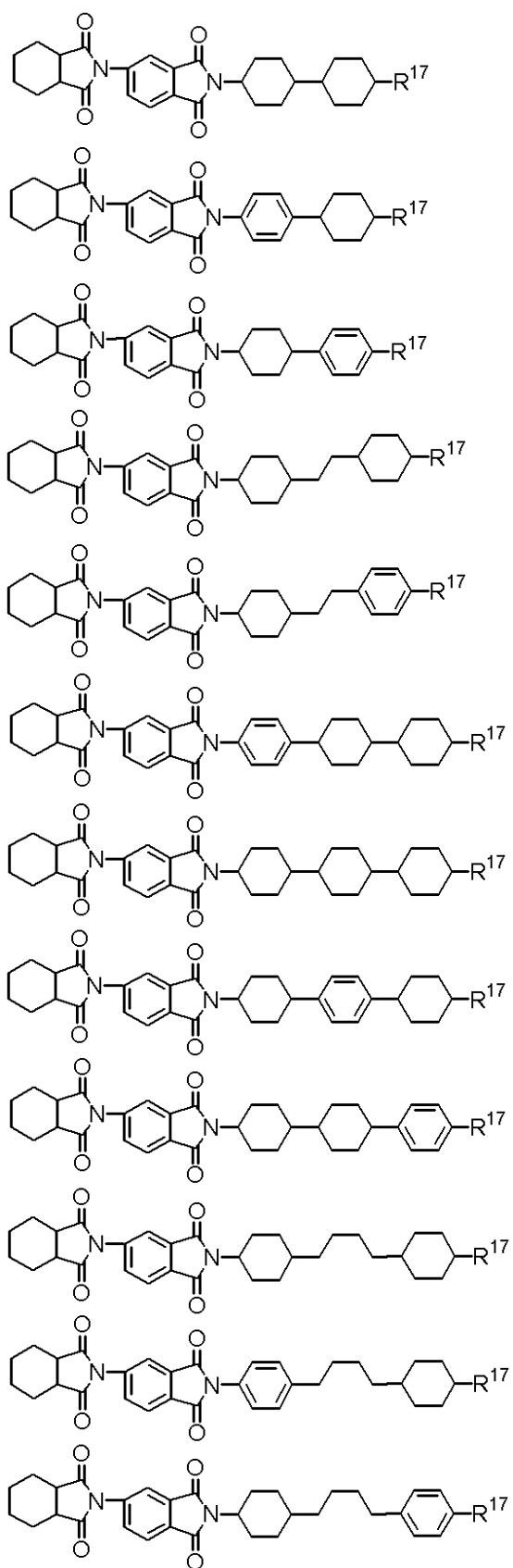
10

20

30

40

【化 4】



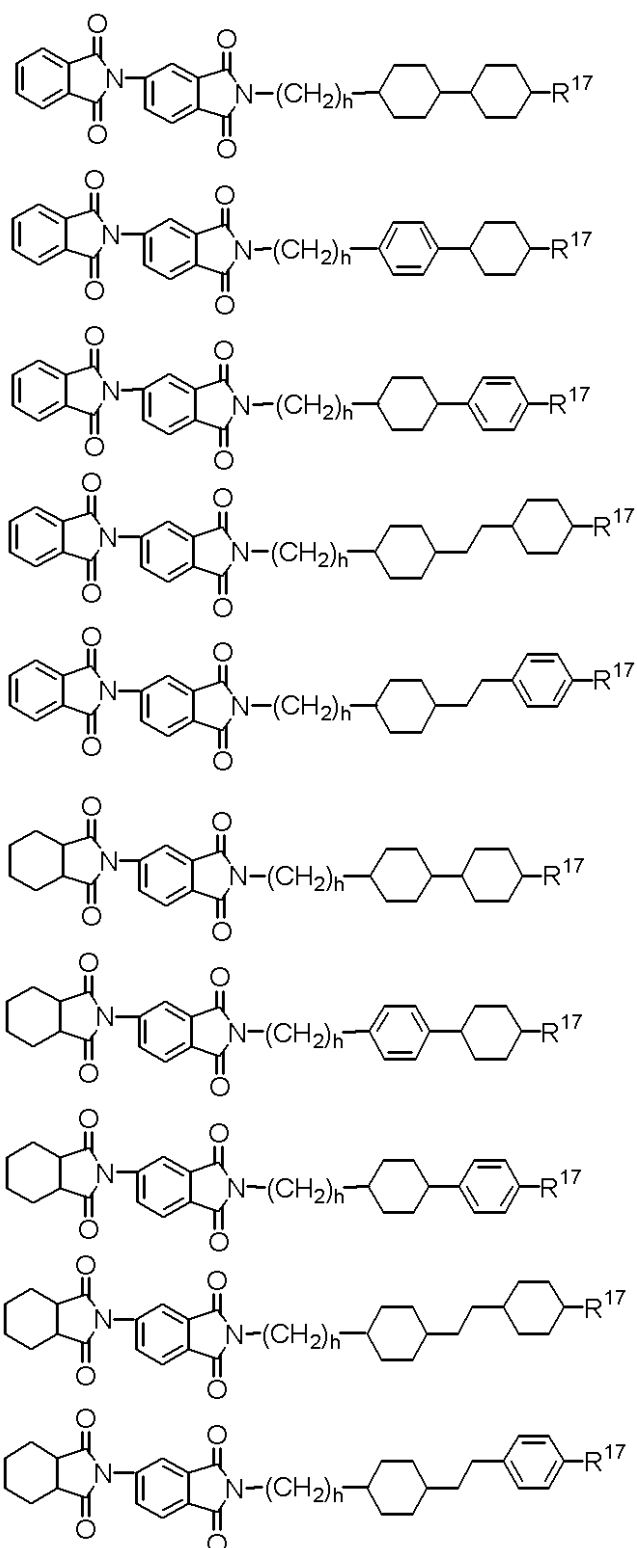
10

20

30

40

【化 5】



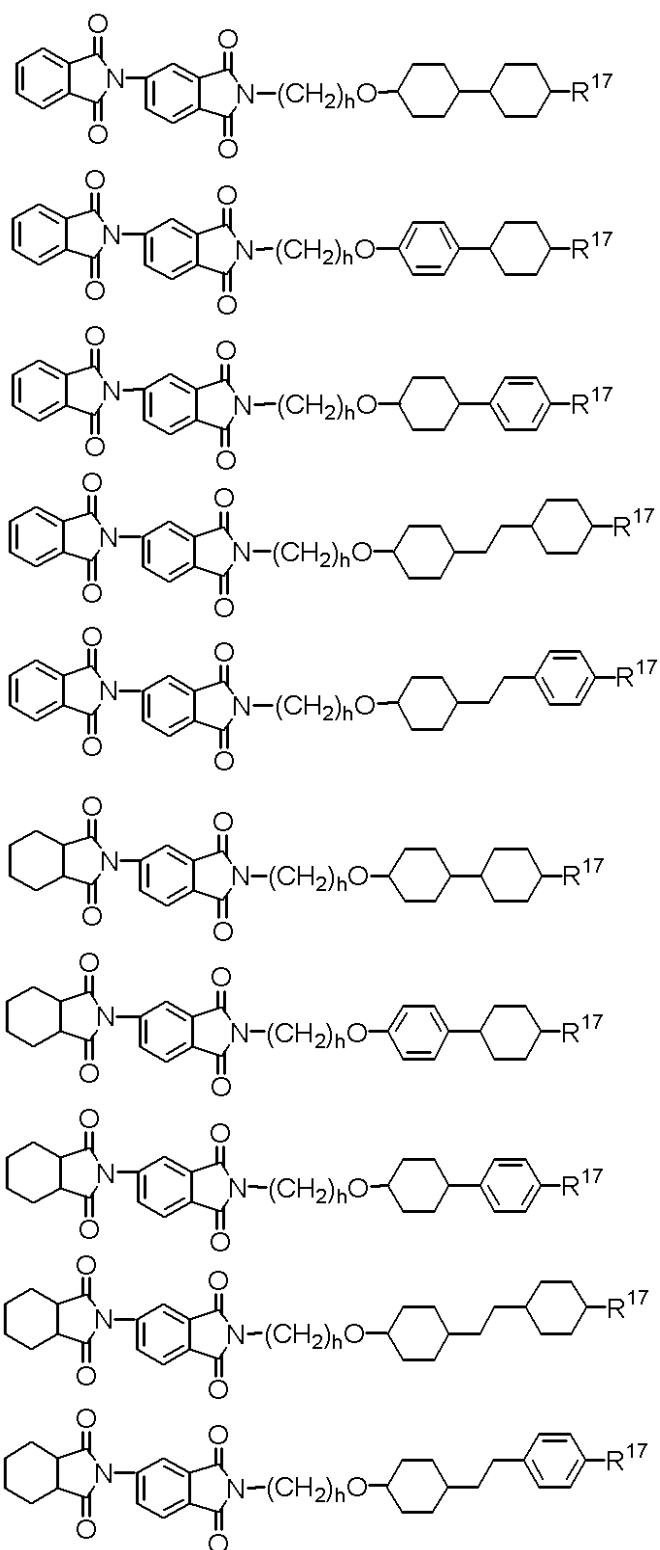
10

20

30

40

【化 6】



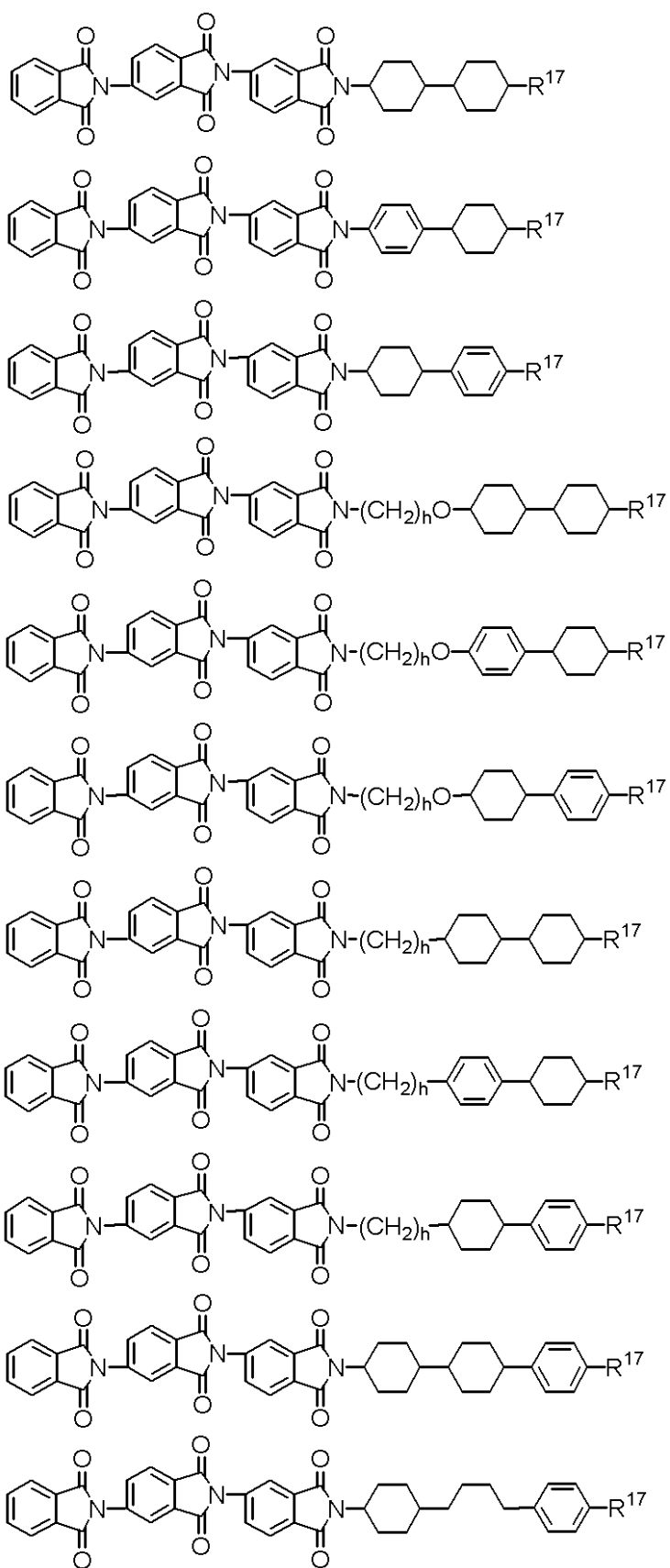
10

20

30

40

【化 7】



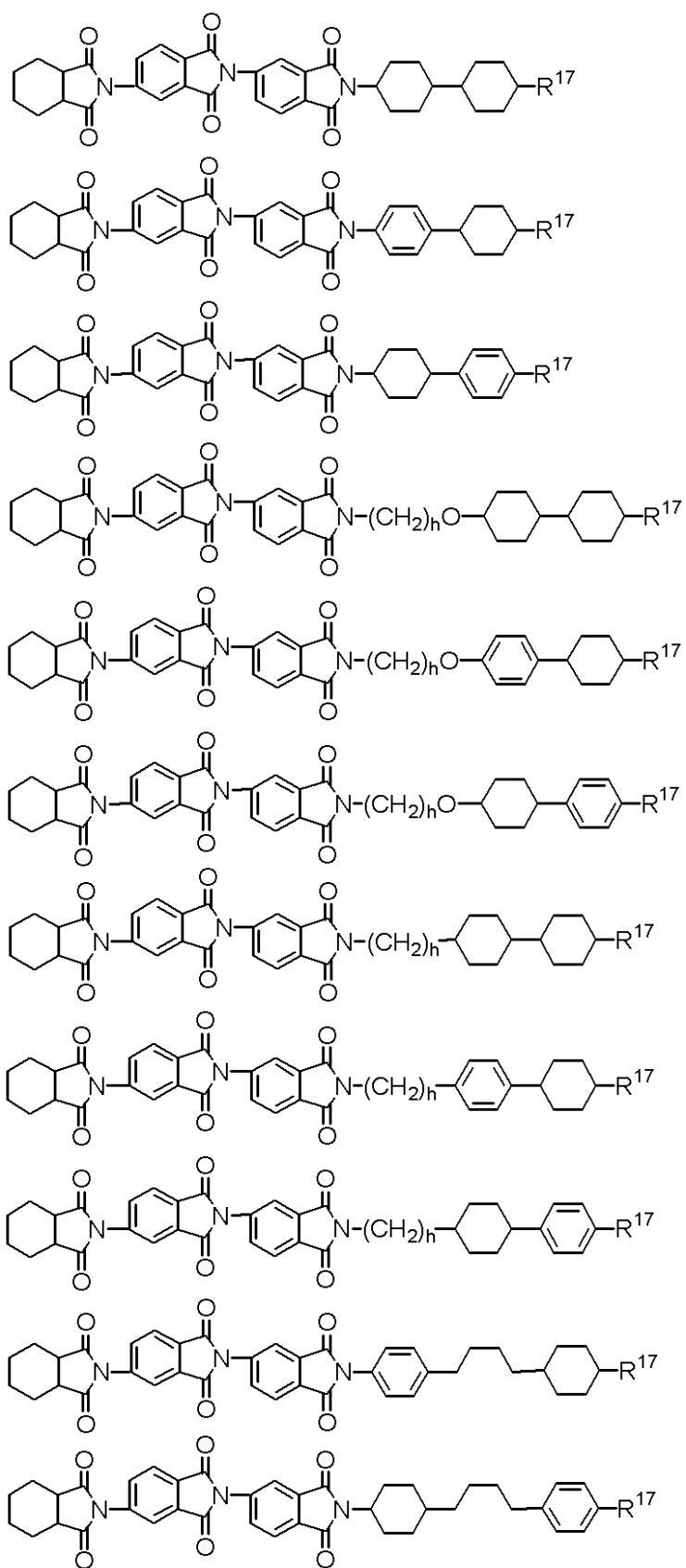
10

20

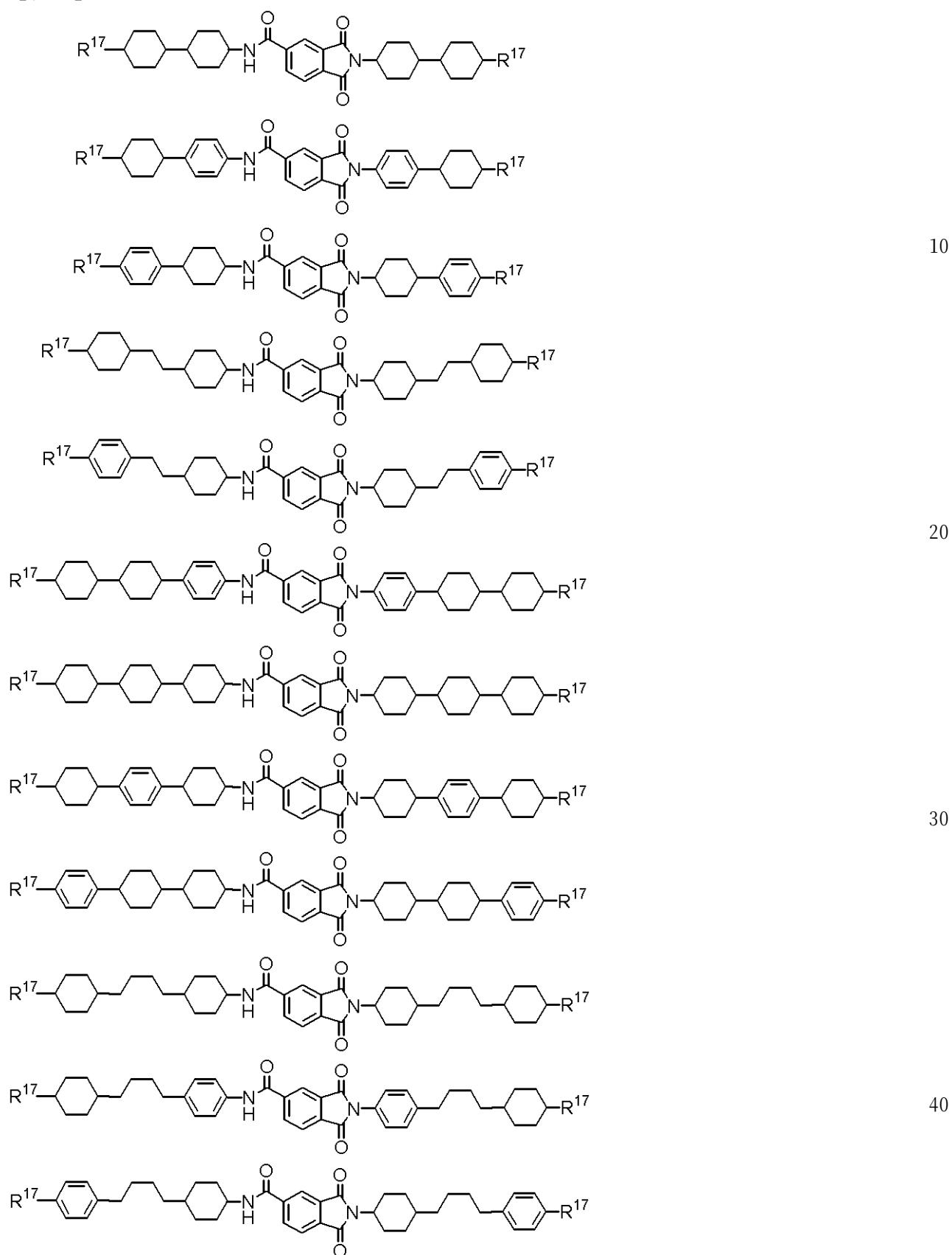
30

40

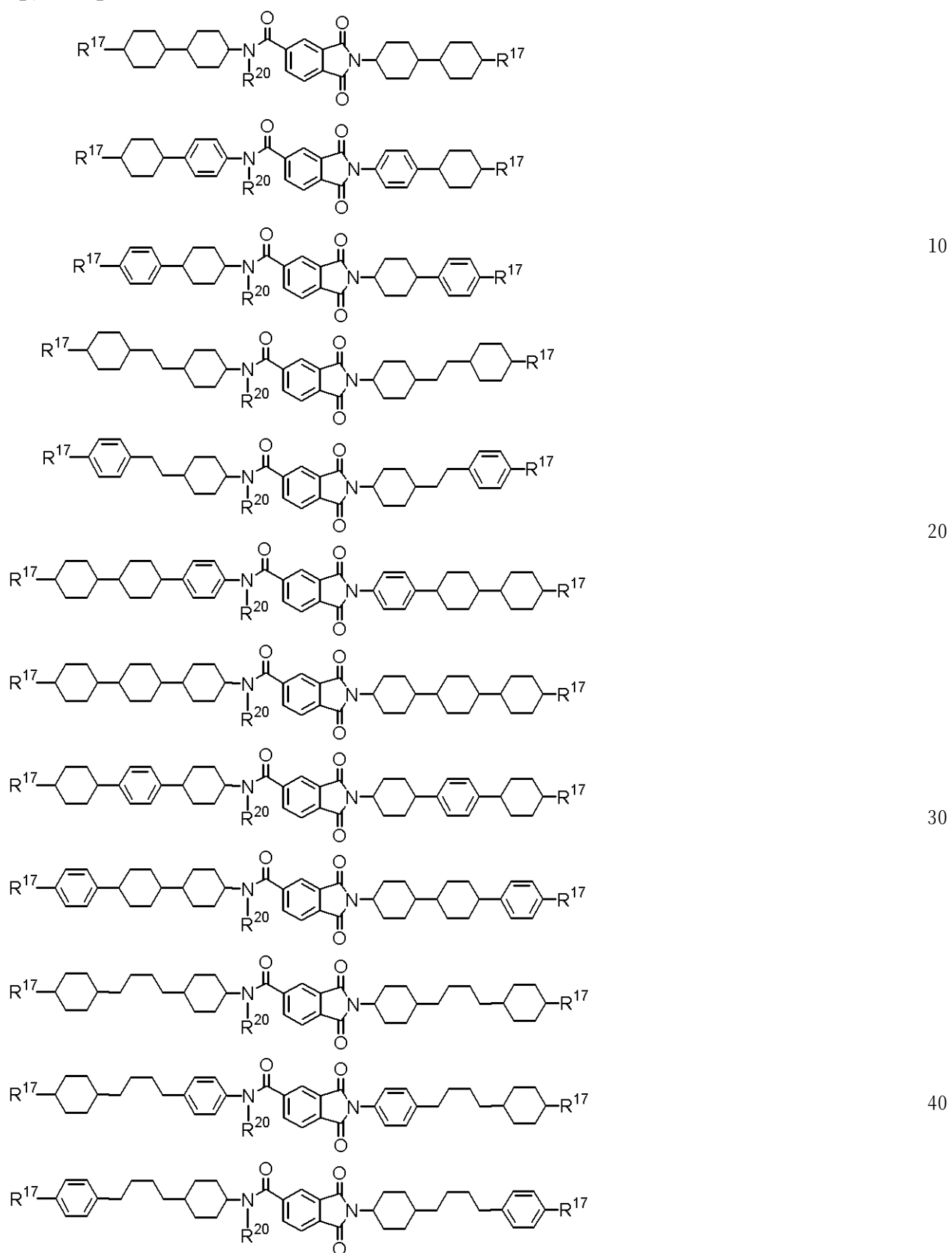
【化 8】



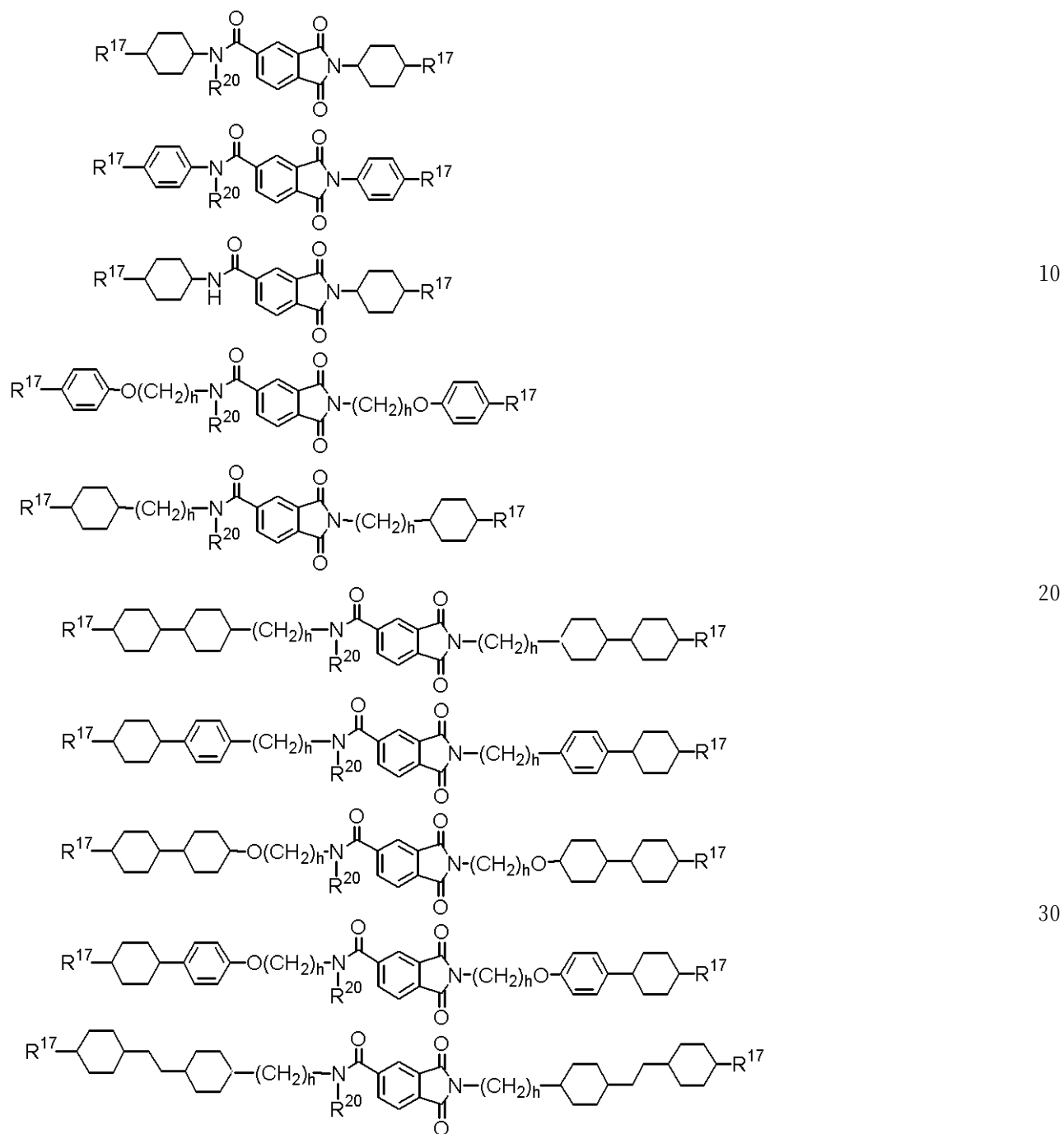
【化 9】



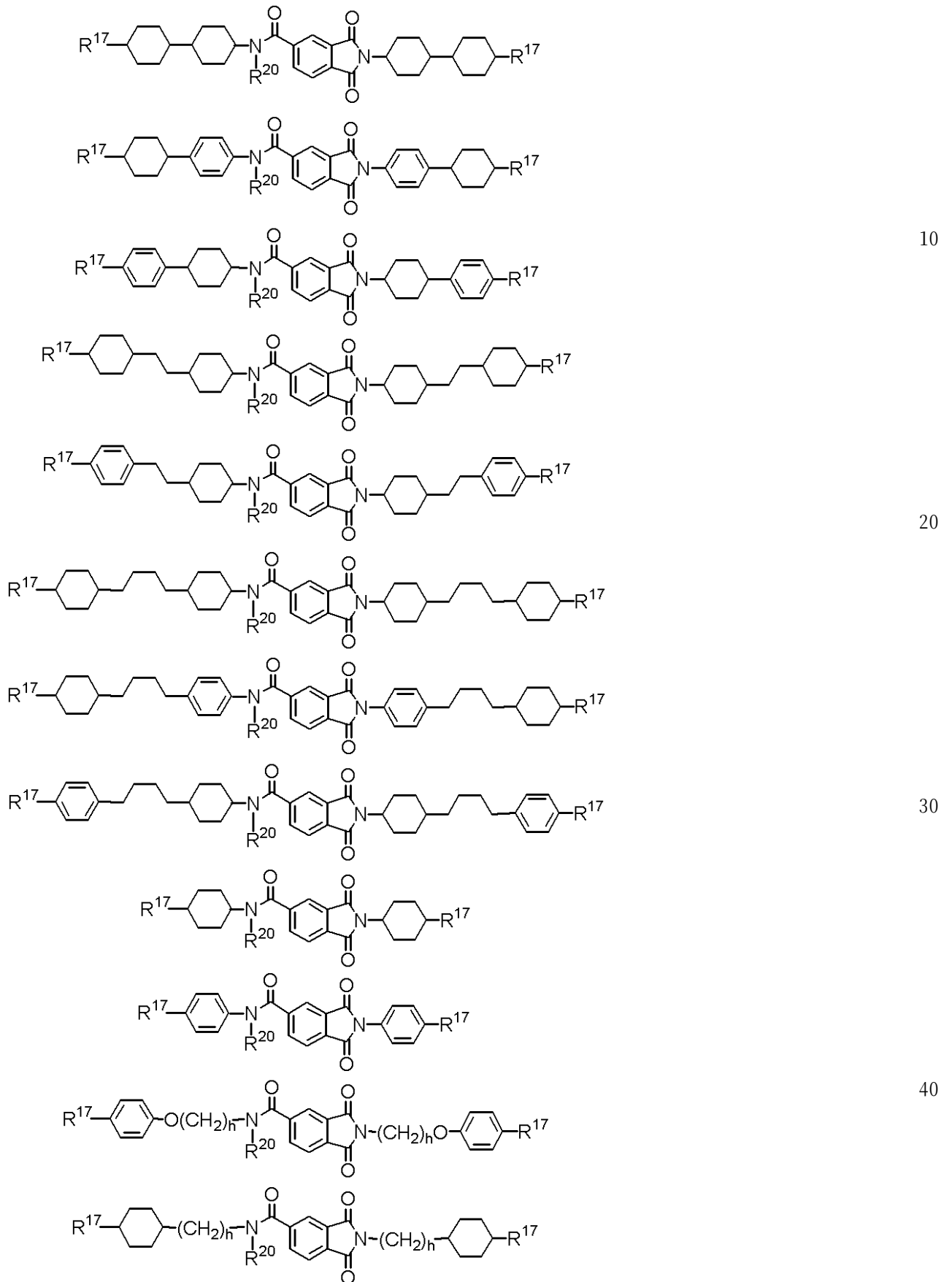
【化 10】



【化 1 1】



【化 1 2】



(これらの式中、 R^{11} は水素であり； R^{17} は水素または炭素数1～10のアルキルを示し、この基の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されてもよいが、 $-O-$ が隣接することはない、またこの基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく； h は1

～12の整数であり； R^{20} は炭素数1～12のアルキルである。）

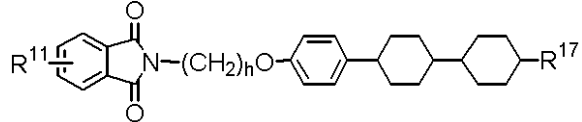
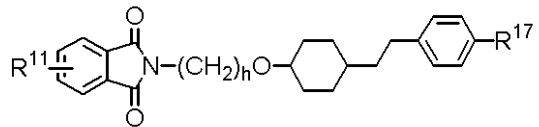
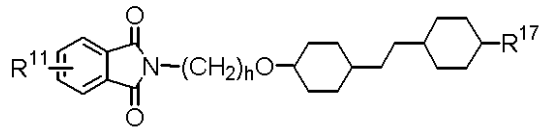
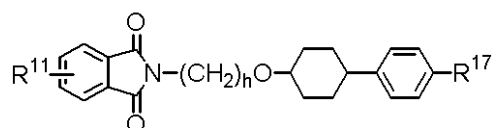
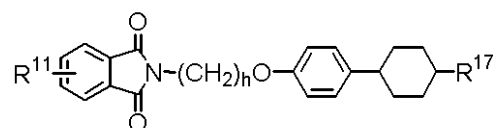
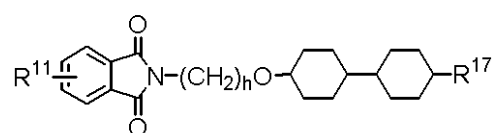
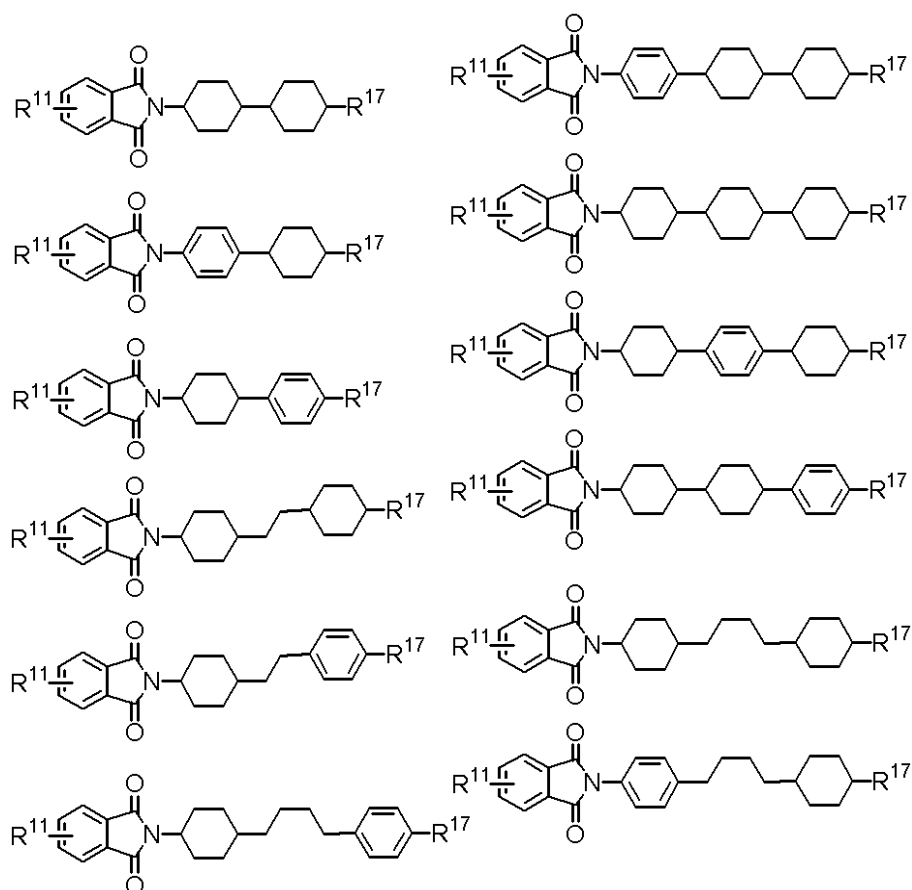
【請求項2】

請求項1に記載の樹脂組成物を加熱または化学処理することにより得られる樹脂成分を含む、液晶配向膜。

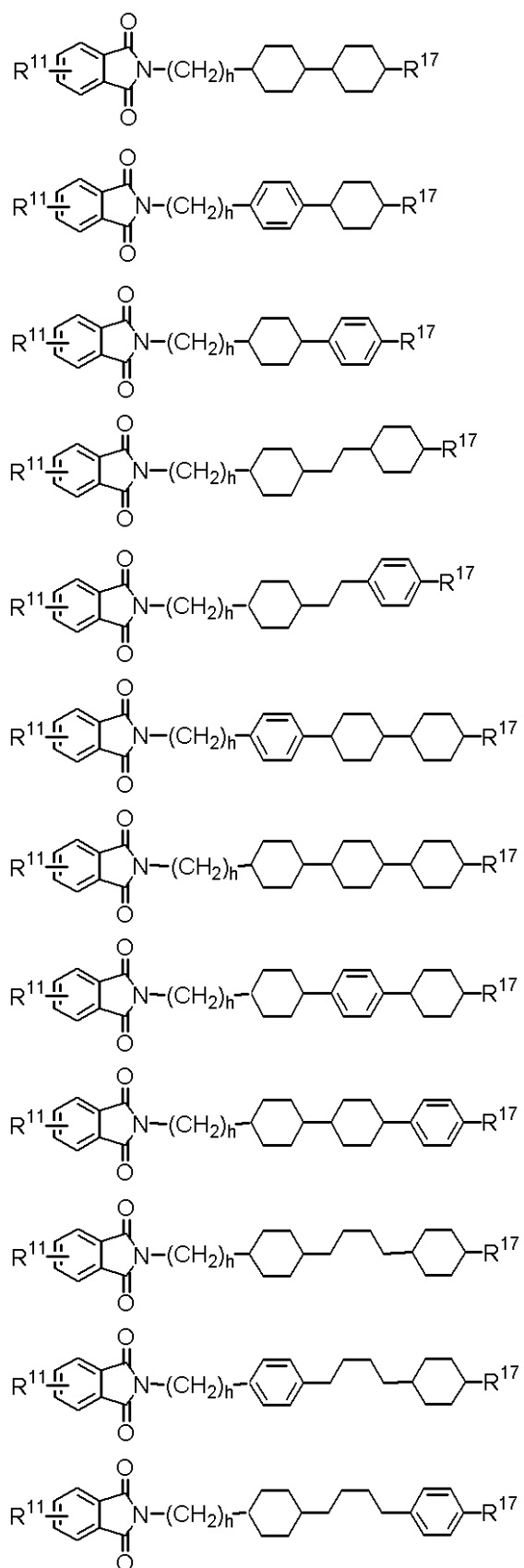
【請求項3】

下記式で表されるイミド化合物の少なくとも1つを含有する液晶組成物。

【化 1 3】



【化 1 4】



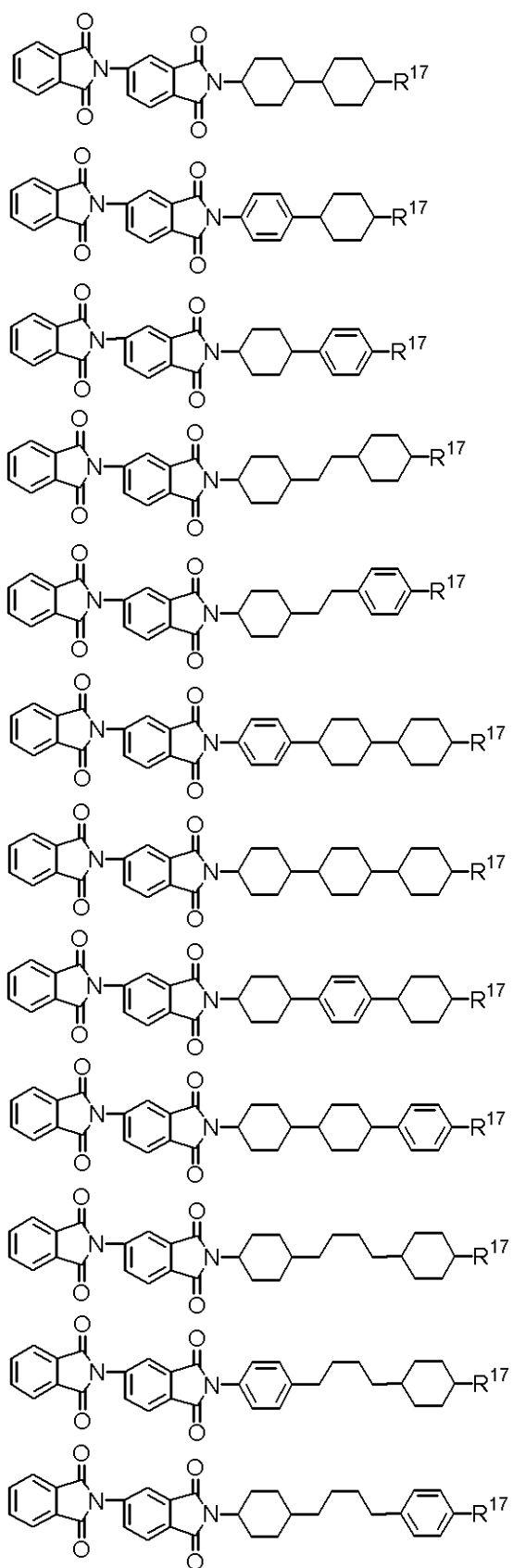
10

20

30

40

【化 1 5】



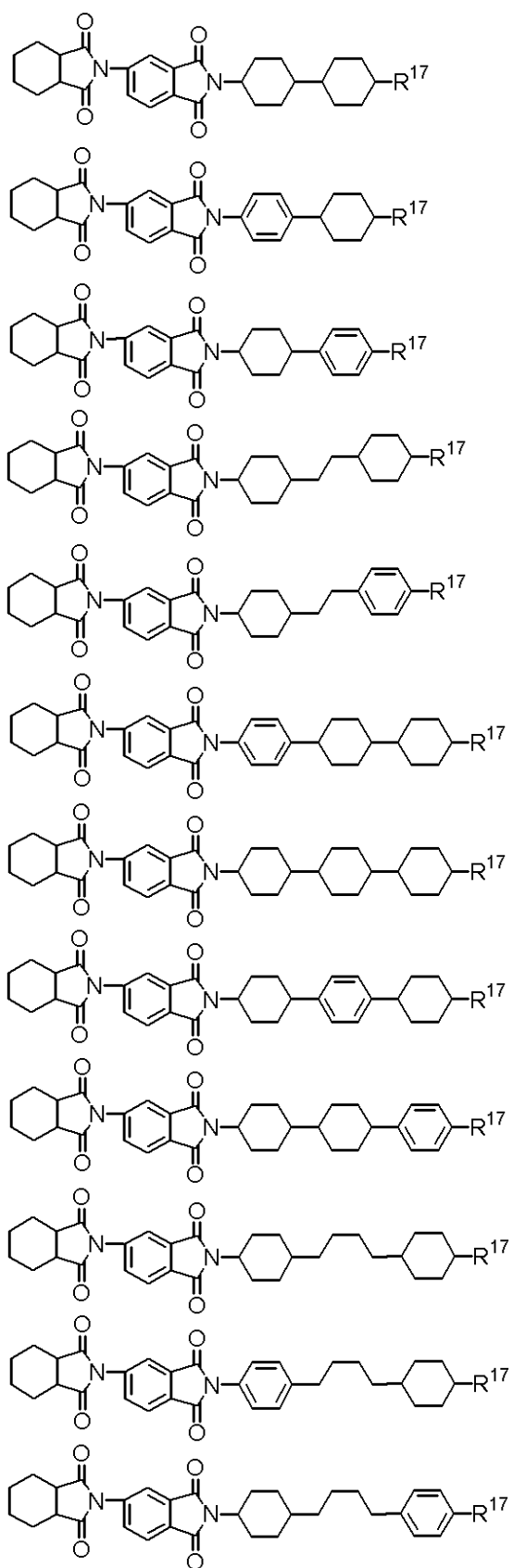
10

20

30

40

【化 1 6】



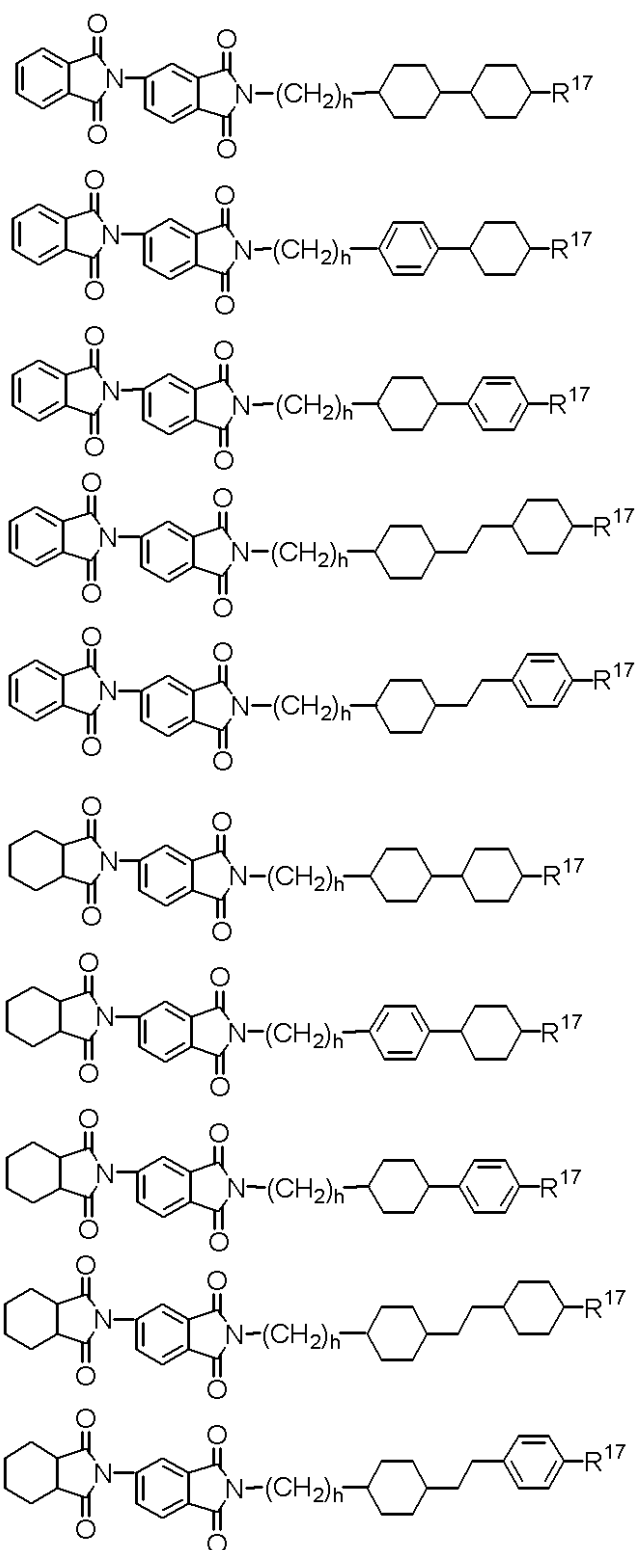
10

20

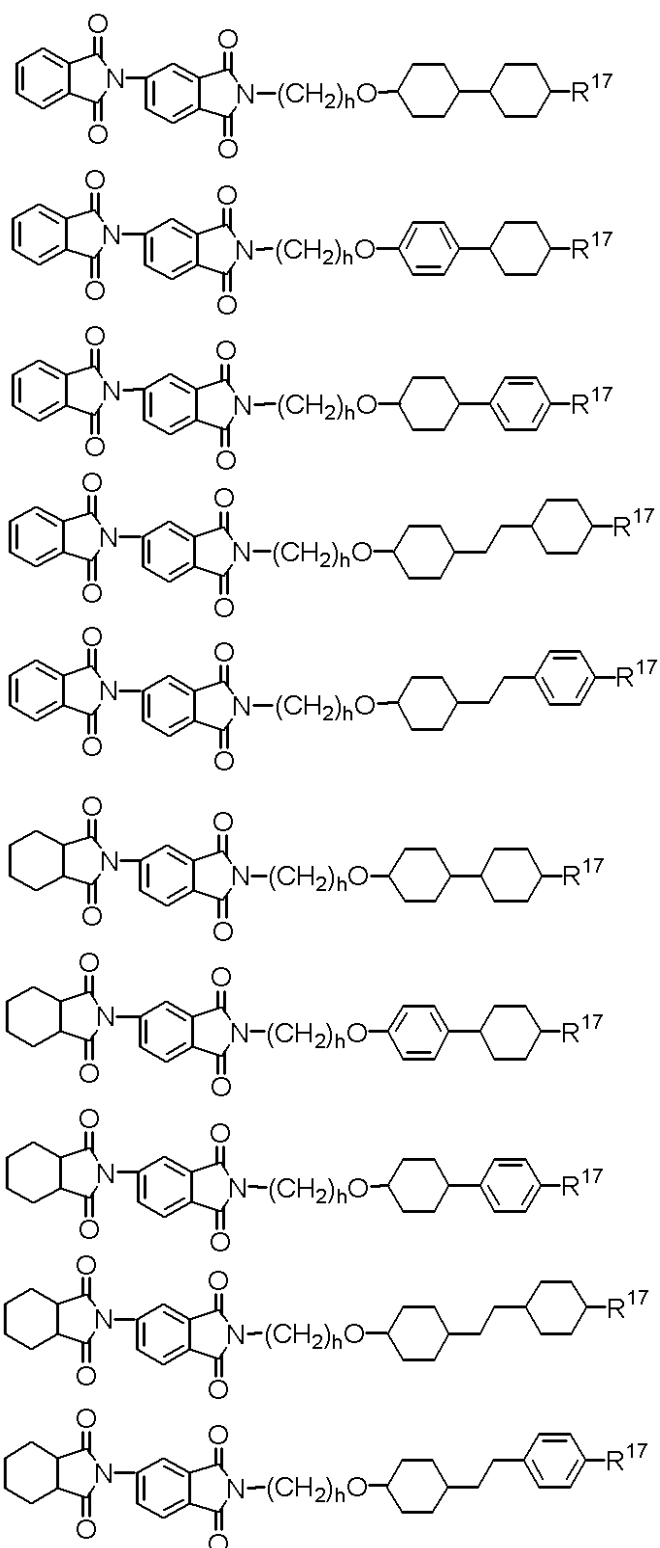
30

40

【化 1 7】



【化 1 8】



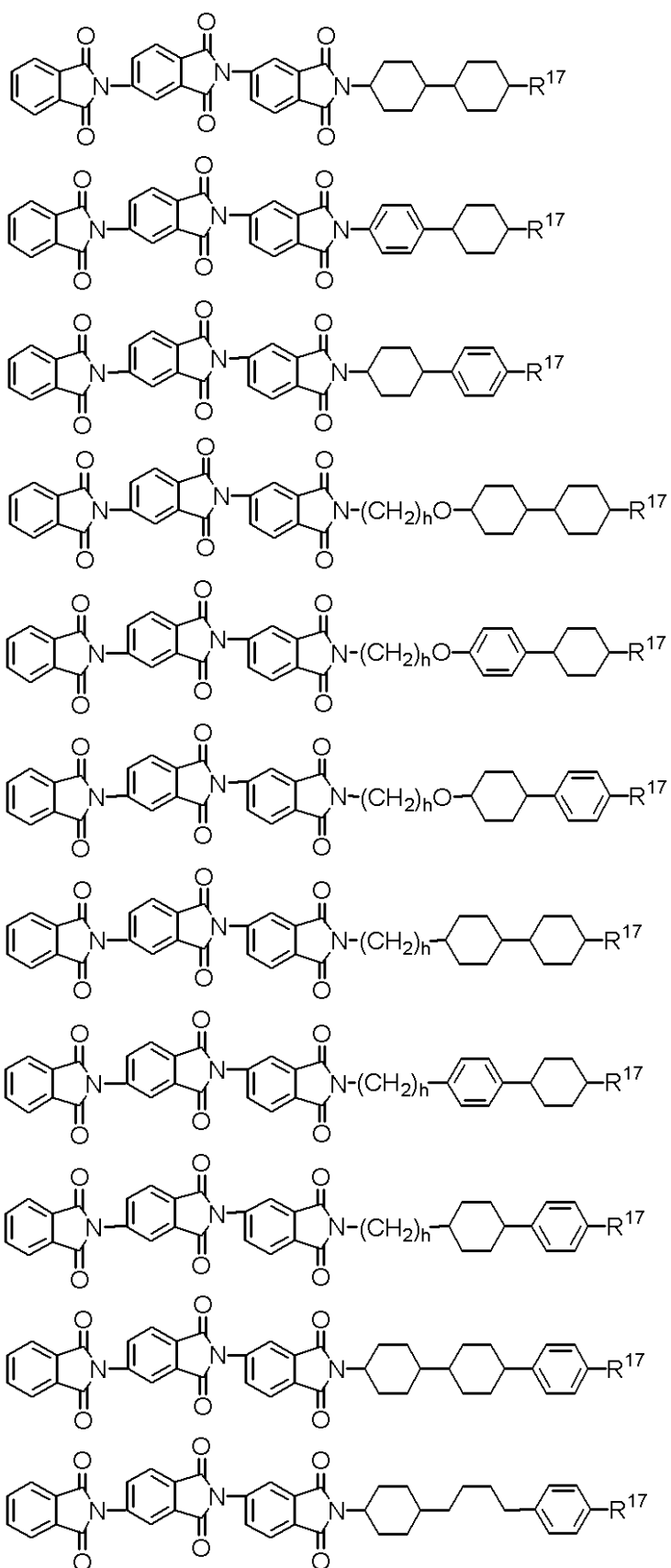
10

20

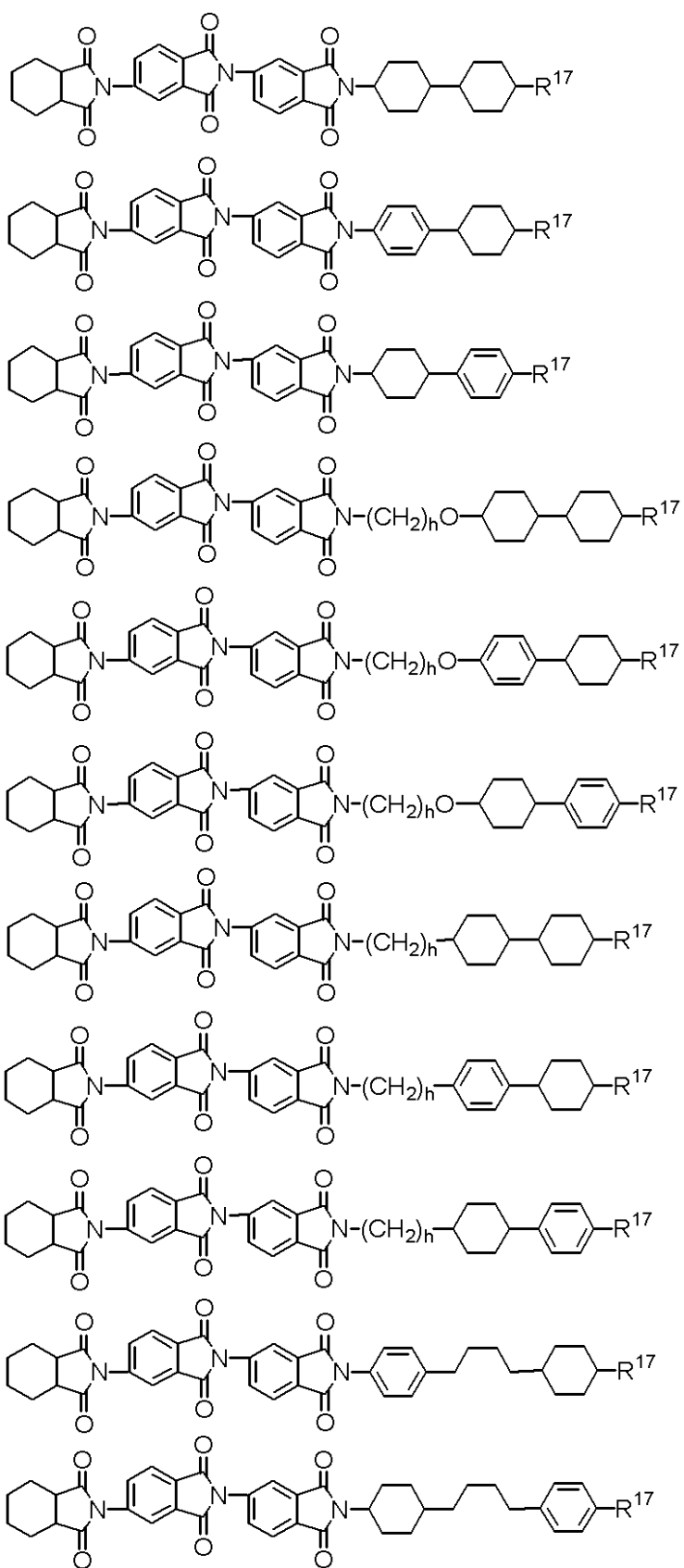
30

40

【化 19】



【化 20】



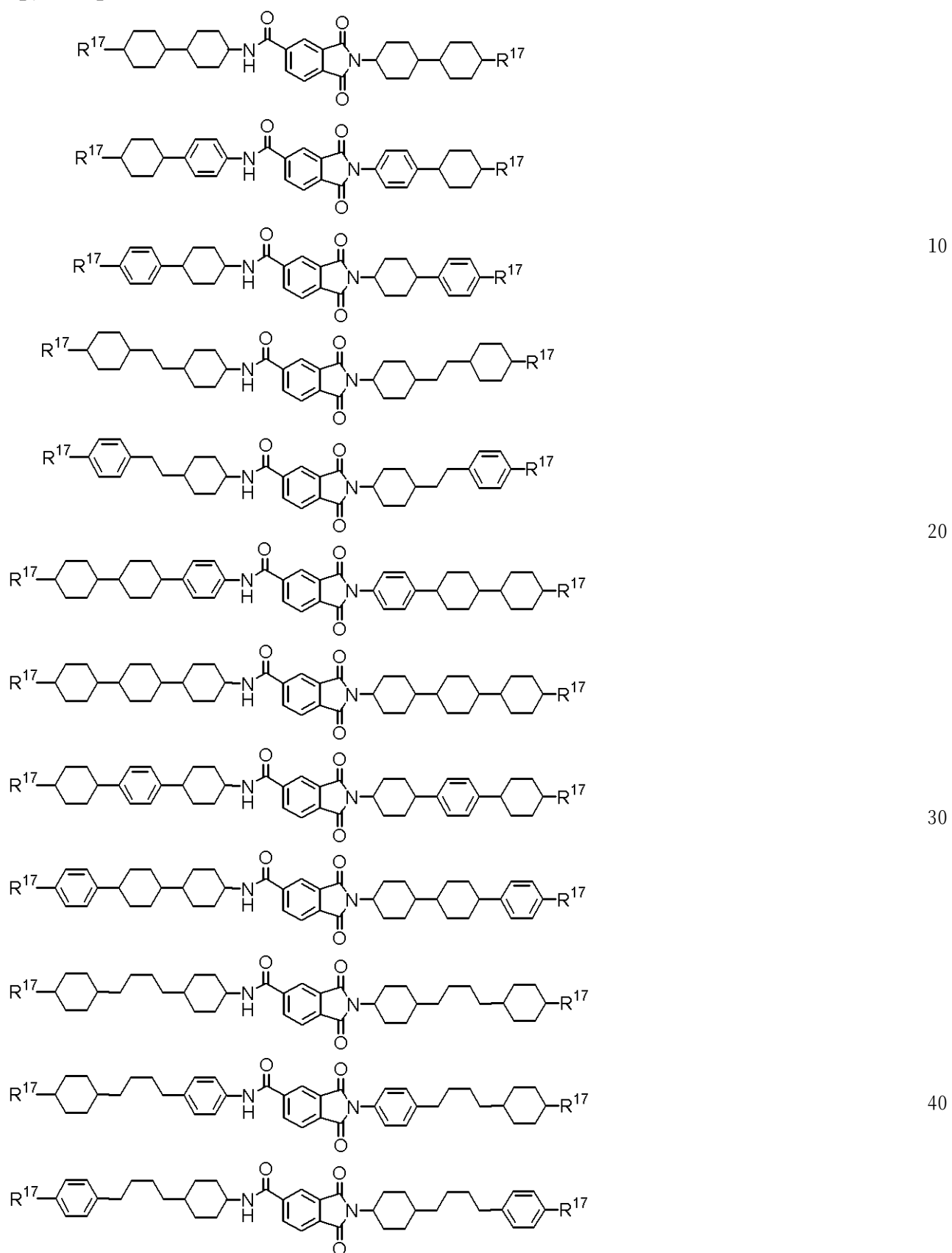
10

20

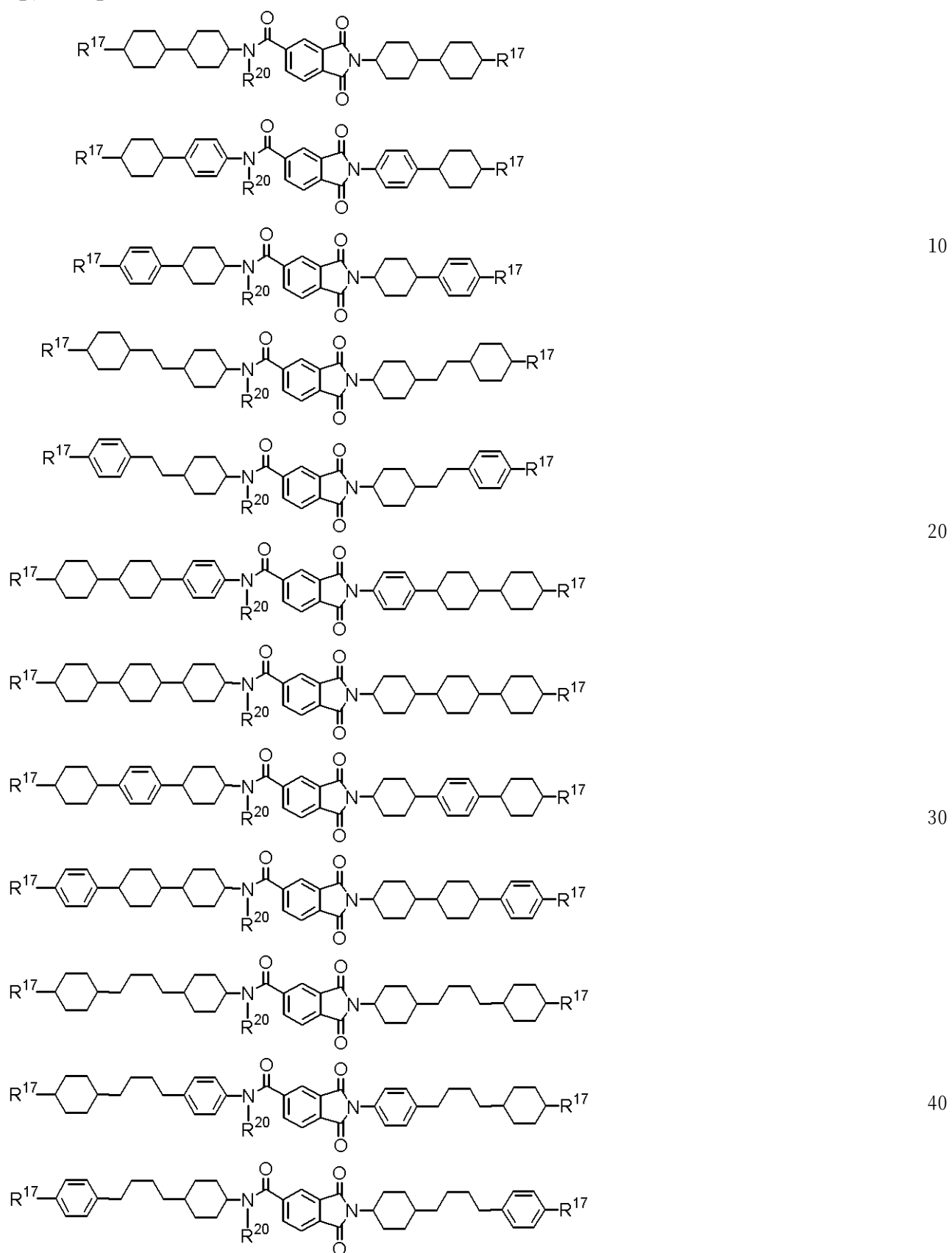
30

40

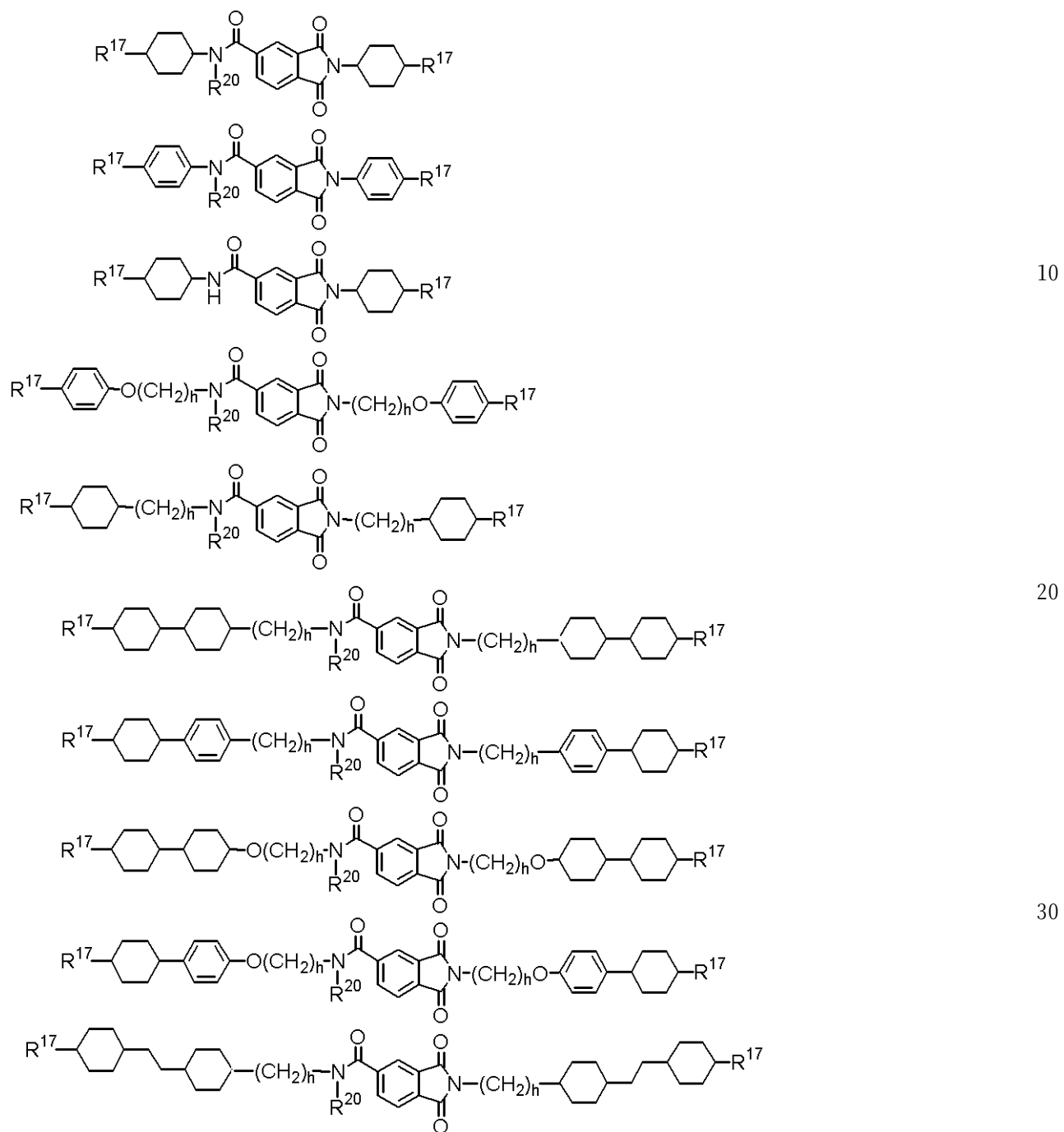
【化 2 1】



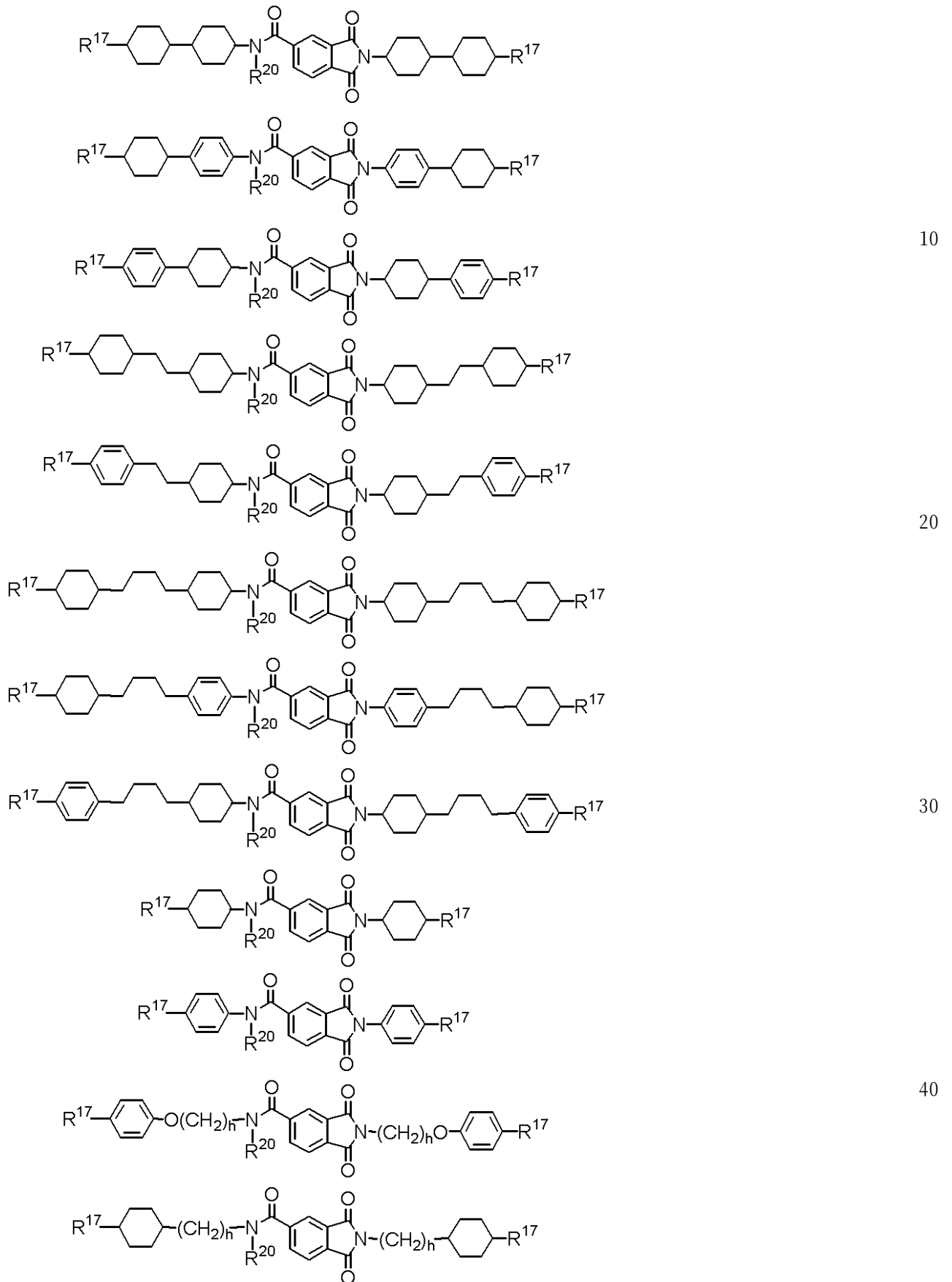
【化 2 2】



【化 2 3】



【化 2 4】



(これらの式中、 R^{11} は水素であり； R^{17} は水素または炭素数1～10のアルキルを示し、この基の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されてもよいが、 $-O-$ が隣接することはない、またこの基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく； h は1

～12の整数であり； R^{20} は炭素数1～12のアルキルである。）

【請求項4】

請求項3に記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子。

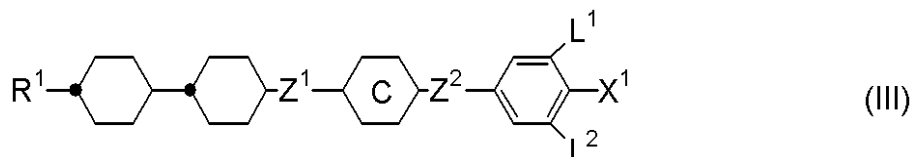
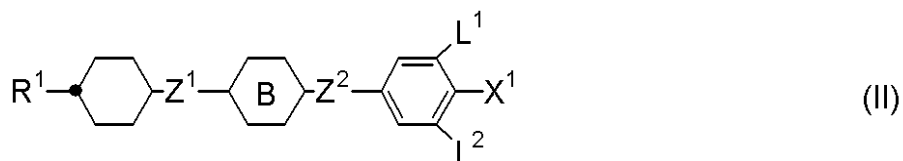
【請求項5】

表示画素電極が形成された第一の基板と、その表示画素電極に対向する範囲に対向電極が形成された第二の基板とからなり、これら双方の基板表面に請求項2に記載の液晶配向膜が形成され、かつ互いに一定の間隔になるように保持されたこれらの基板の間に液晶組成物が挟持されていることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項6】

液晶組成物が、式(I)、(II)または(III)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物である、請求項5に記載の液晶表示素子。

【化29】

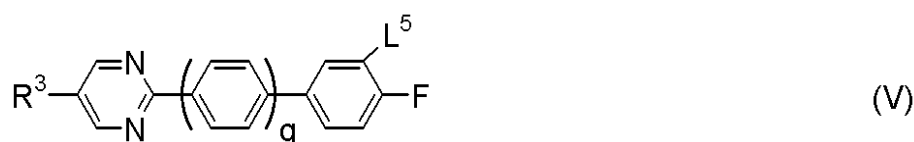
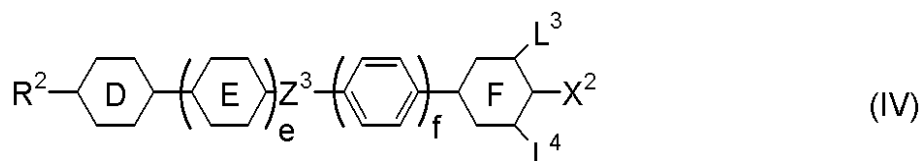


(これらの式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキルであり、この基の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されてもよいが、 $-O-$ が隣接することはない、また、この基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく； X^1 はフッ素、塩素、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_2CF_2H$ または $-OCF_2CFHCF_3$ であり； L^1 および L^2 は各々独立して水素またはフッ素であり； Z^1 および Z^2 は各々独立して $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-$ または単結合であり；環Bは1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサソラン、1,4-フェニレンまたは環の水素がフッ素で置換された1,4-フェニレンであり；環Cは1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレンまたは環の水素がフッ素で置換された1,4-フェニレンである)

【請求項7】

液晶組成物が、式(IV)または(V)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物である、請求項5に記載の液晶表示素子。

【化30】



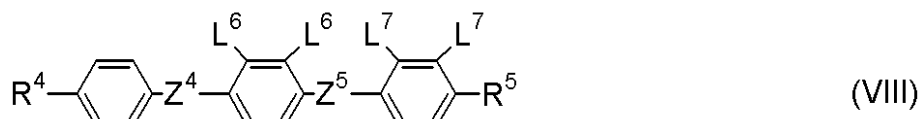
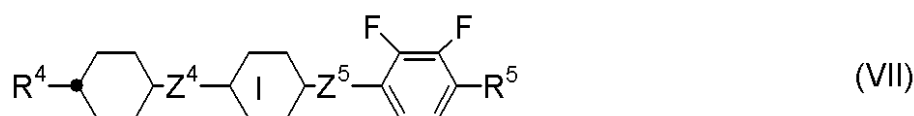
(これらの式中、 R^2 および R^3 は各々独立して炭素数1～10のアルキルであり、この基の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されてもよいが、 $-O-$ が隣接

することはなく、またこの基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく； X^2 は $-CN$ または $-C\equiv C-CN$ であり；環Dは1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、1, 3-ジオキササン-2, 5-ジイル、またはピリミジン-2, 5-ジイルであり；環Eは1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイル、1, 4-フェニレンまたは環の水素がフッ素で置換された1, 4-フェニレンであり；環Fは1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり； Z^3 は $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または単結合であり； L^3 、 L^4 および L^5 は各々独立して水素またはフッ素であり；e, f および g は各々独立して0または1である)

【請求項8】

液晶組成物が、式(VI)、(VII)または(VIII)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物である、請求項5に記載の液晶表示素子。

【化31】

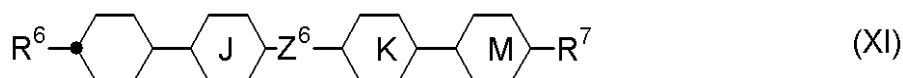
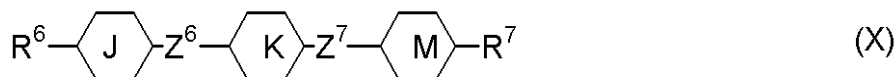
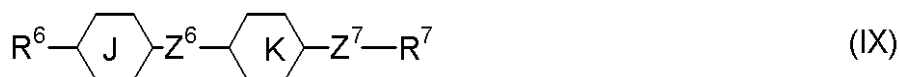


(これらの式中、 R^4 および R^5 は各々独立して炭素数1~10のアルキルであり、この基の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されてもよいが、 $-O-$ が隣接することはなく、またこの基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく；環Gおよび環Iは各々独立して1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり； L^6 および L^7 は各々独立して水素またはフッ素であるが、 L^6 および L^7 が同時に水素であることはなく； Z^4 および Z^5 は各々独立して $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または単結合である)

【請求項9】

液晶組成物が、第1成分として、前記式(I)、(II)または(III)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第2成分として、式(IX)、(X)または(XI)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物である、請求項5に記載の液晶表示素子。

【化32】



(これらの式中、 R^6 および R^7 は各々独立して炭素数1~10のアルキルであり、この基の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されてもよいが、 $-O-$ が隣接することはなく、またこの基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく；環J、環Kおよび環Mは各々独立して1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイル、1, 4-フェニレンまたは環の水素がフッ素で置換された1, 4-フェニレンであり； Z^6 および Z^7 は各々独立して $-(CH_2)_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=$

C H－または単結合である)

【請求項 1 0】

液晶組成物が、第 1 成分として、前記式 (IV) または (V) で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有し、第 2 成分として、前記式 (IX)、(X) または (XI) で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有する液晶組成物である、請求項 5 に記載の液晶表示素子。

【請求項 1 1】

液晶組成物が、第 1 成分として、前記式 (VI)、(VII) または (VIII) で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有し、第 2 成分として、式 (IX)、(X) または (XI) で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有する液晶組成物である、請求項 5 に記載の液晶表示素子。

10

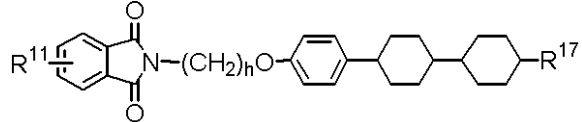
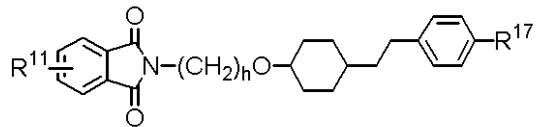
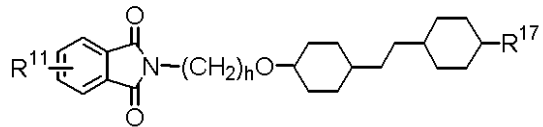
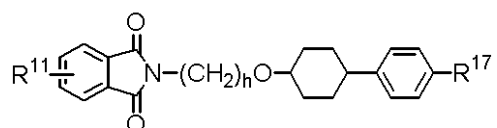
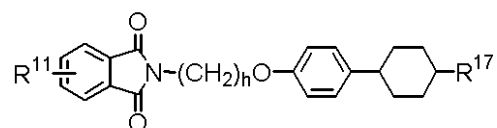
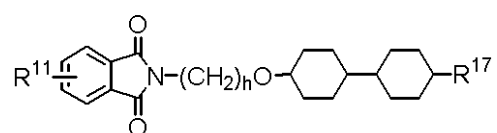
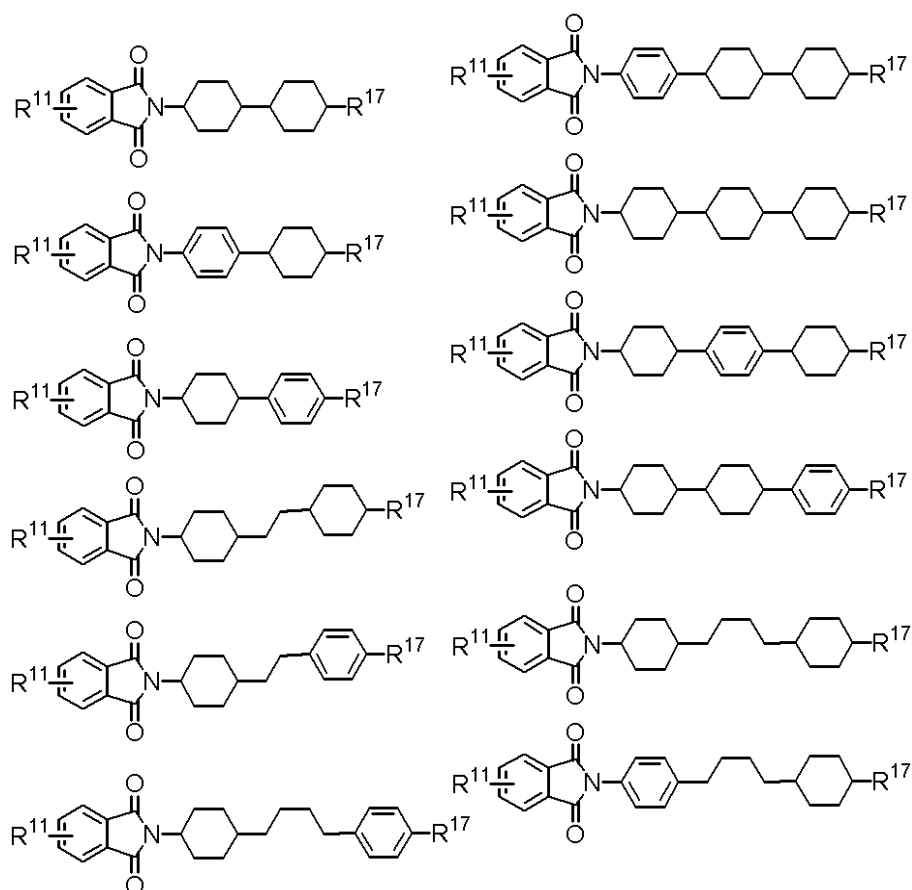
【請求項 1 2】

液晶組成物が、第 1 成分として、前記式 (I)、(II) または (III) で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有し、第 2 成分として、前記式 (IV) または (V) で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有し、第 3 成分として、前記式 (IX)、(X) または (XI) で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有する液晶組成物である、請求項 5 に記載の液晶表示素子。

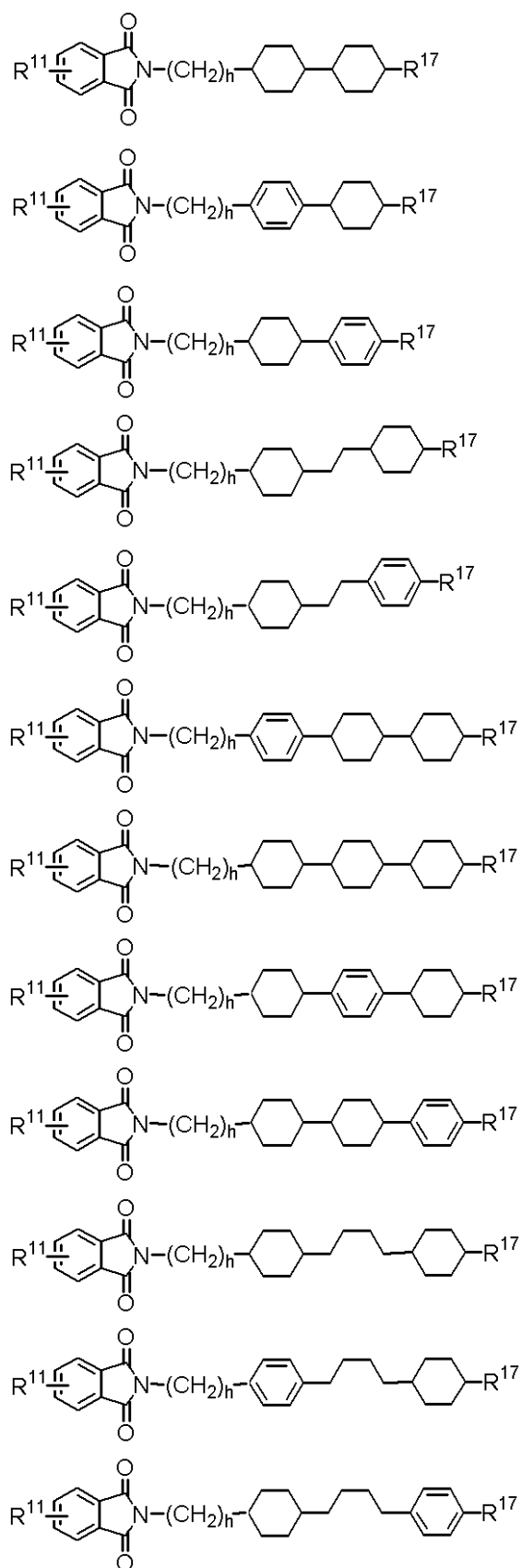
【請求項 1 3】

以下の式で表されるイミド化合物。

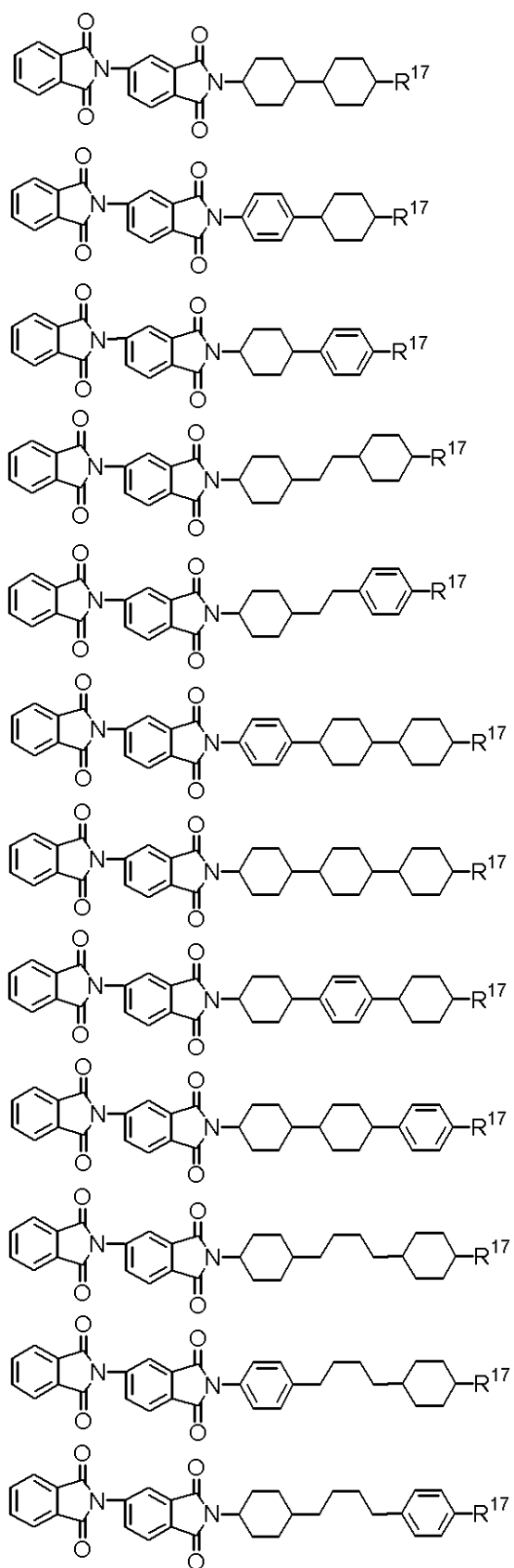
【化 2 5】



【化 2 6】



【化 27】



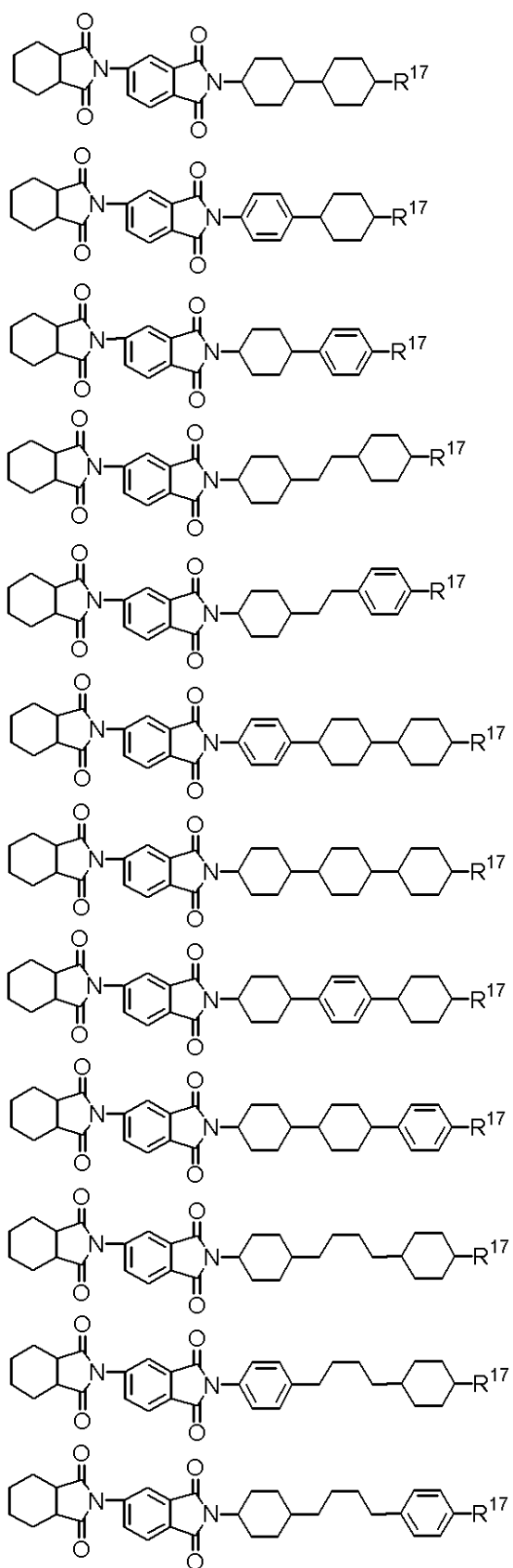
10

20

30

40

【化 2 8】



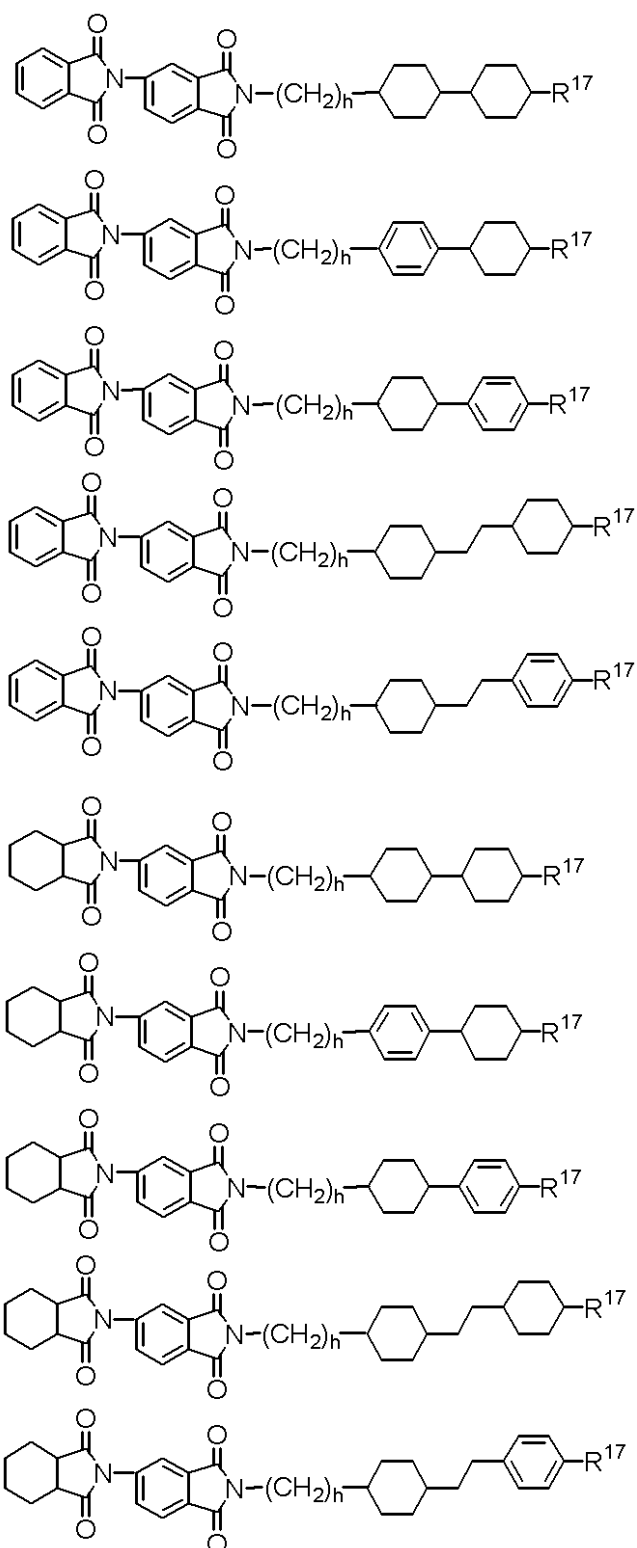
10

20

30

40

【化 2 9】



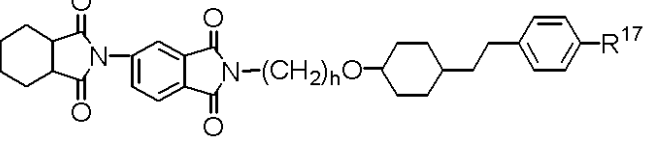
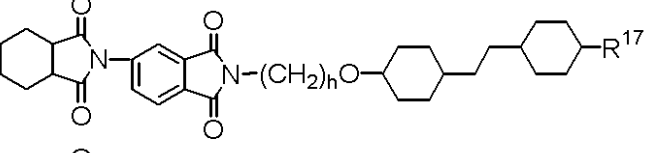
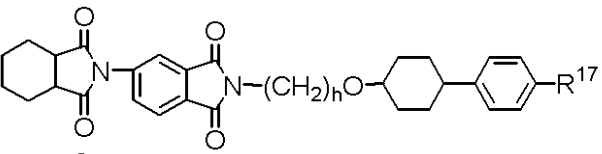
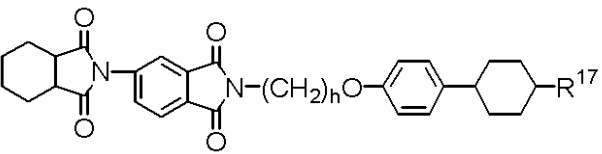
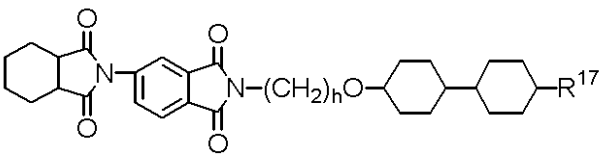
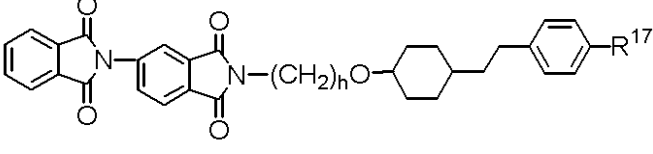
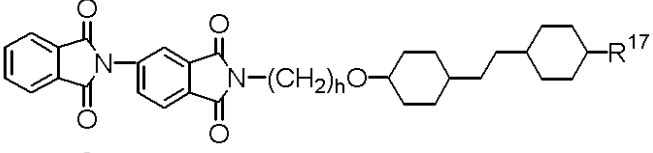
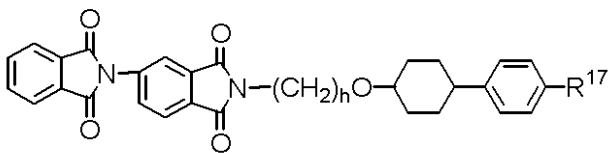
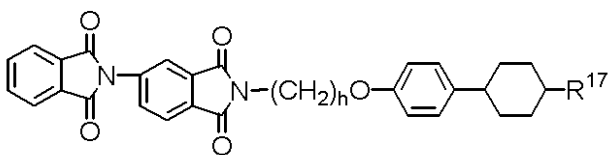
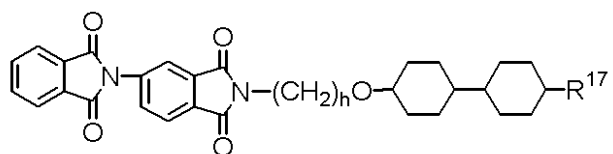
10

20

30

40

【化 3 0】



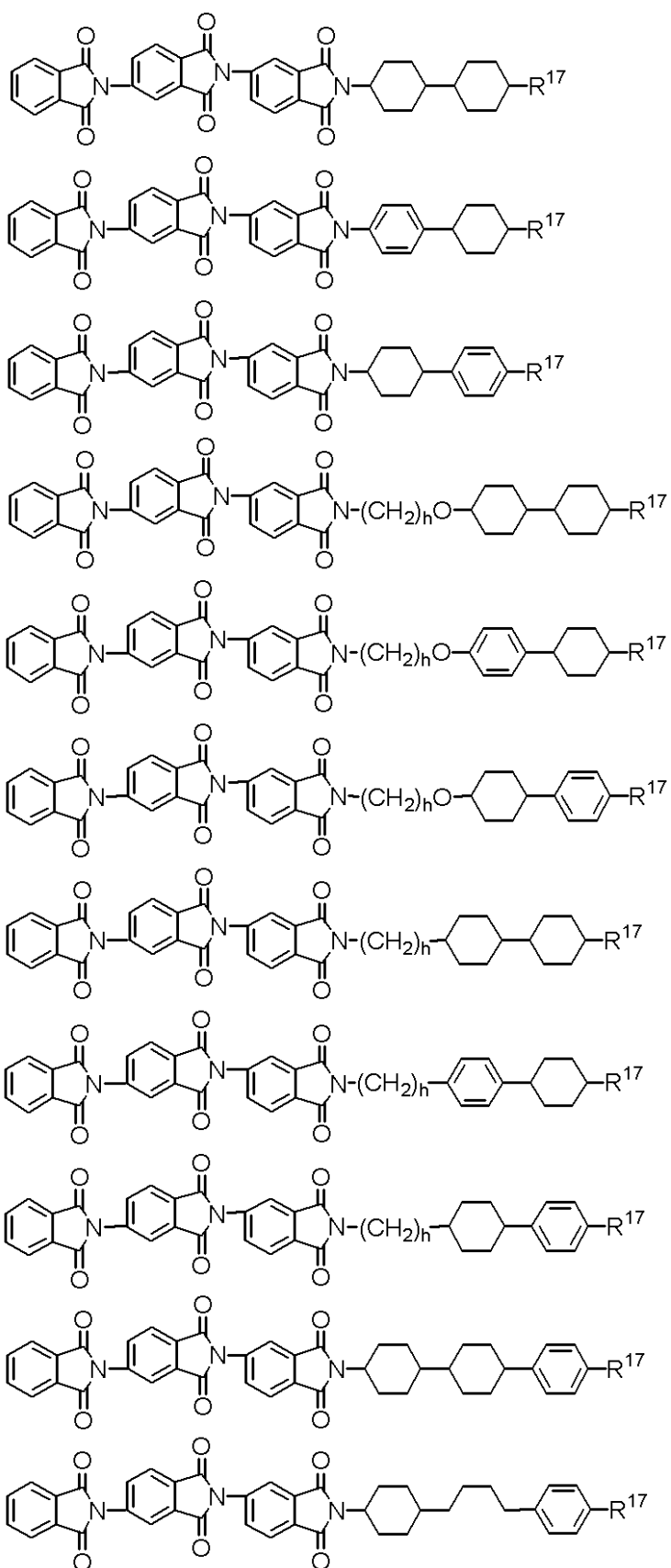
10

20

30

40

【化 3 1】



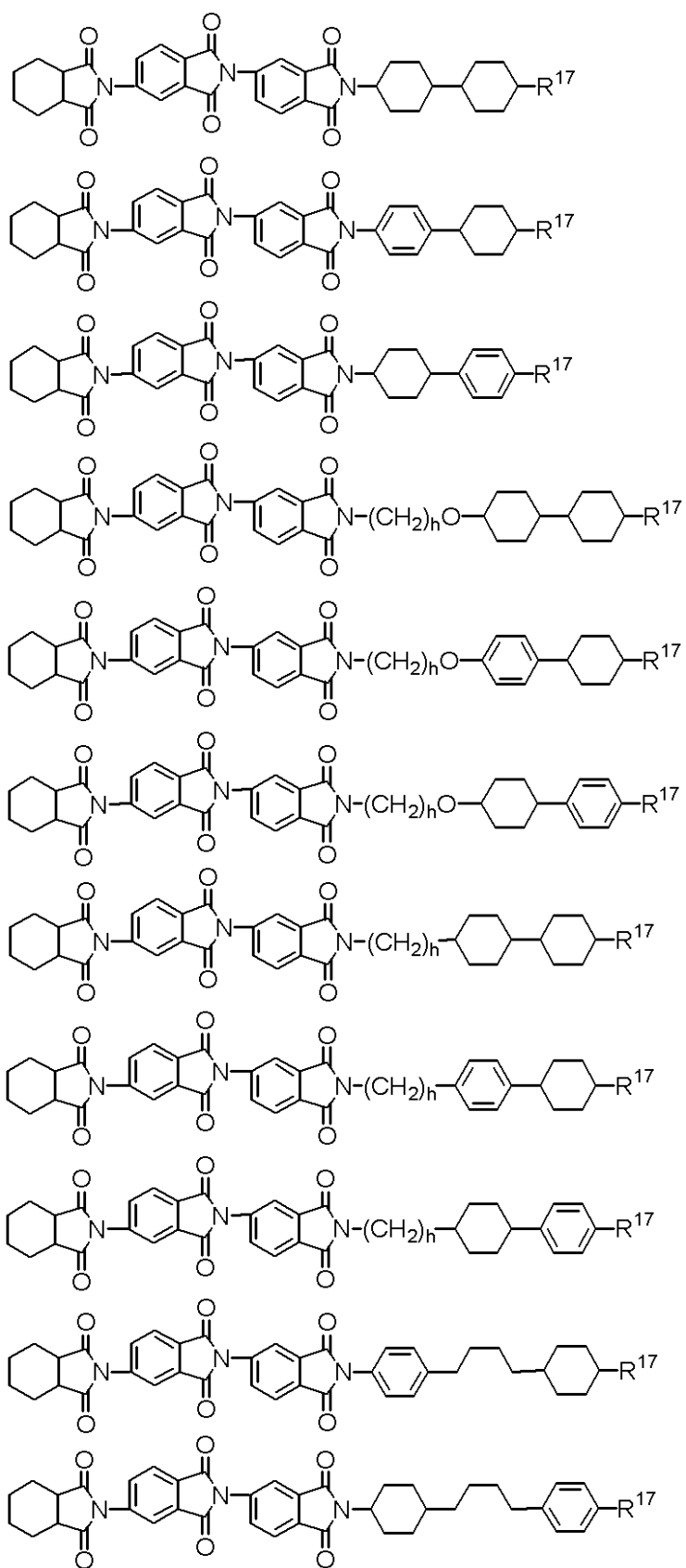
10

20

30

40

【化 3 2】



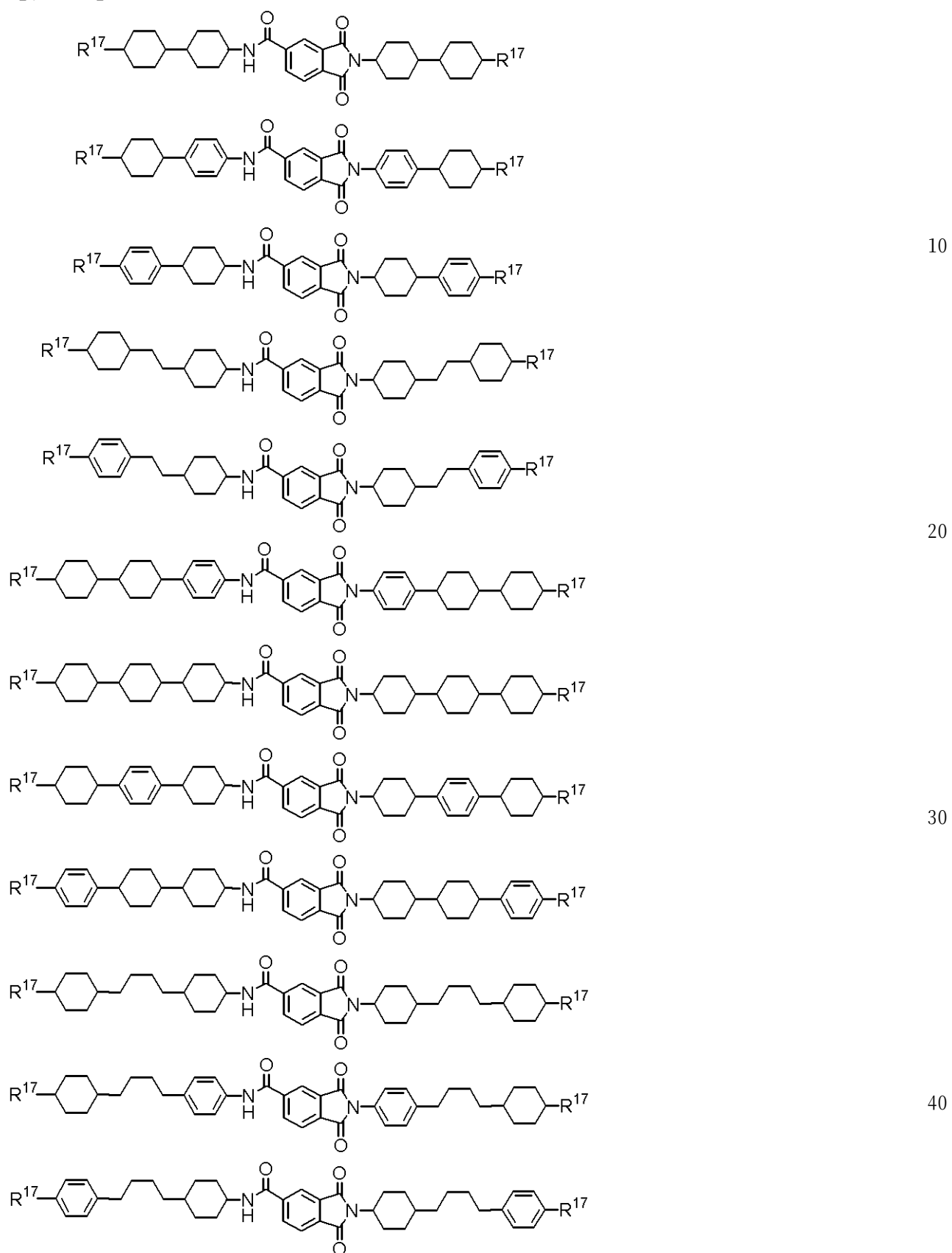
10

20

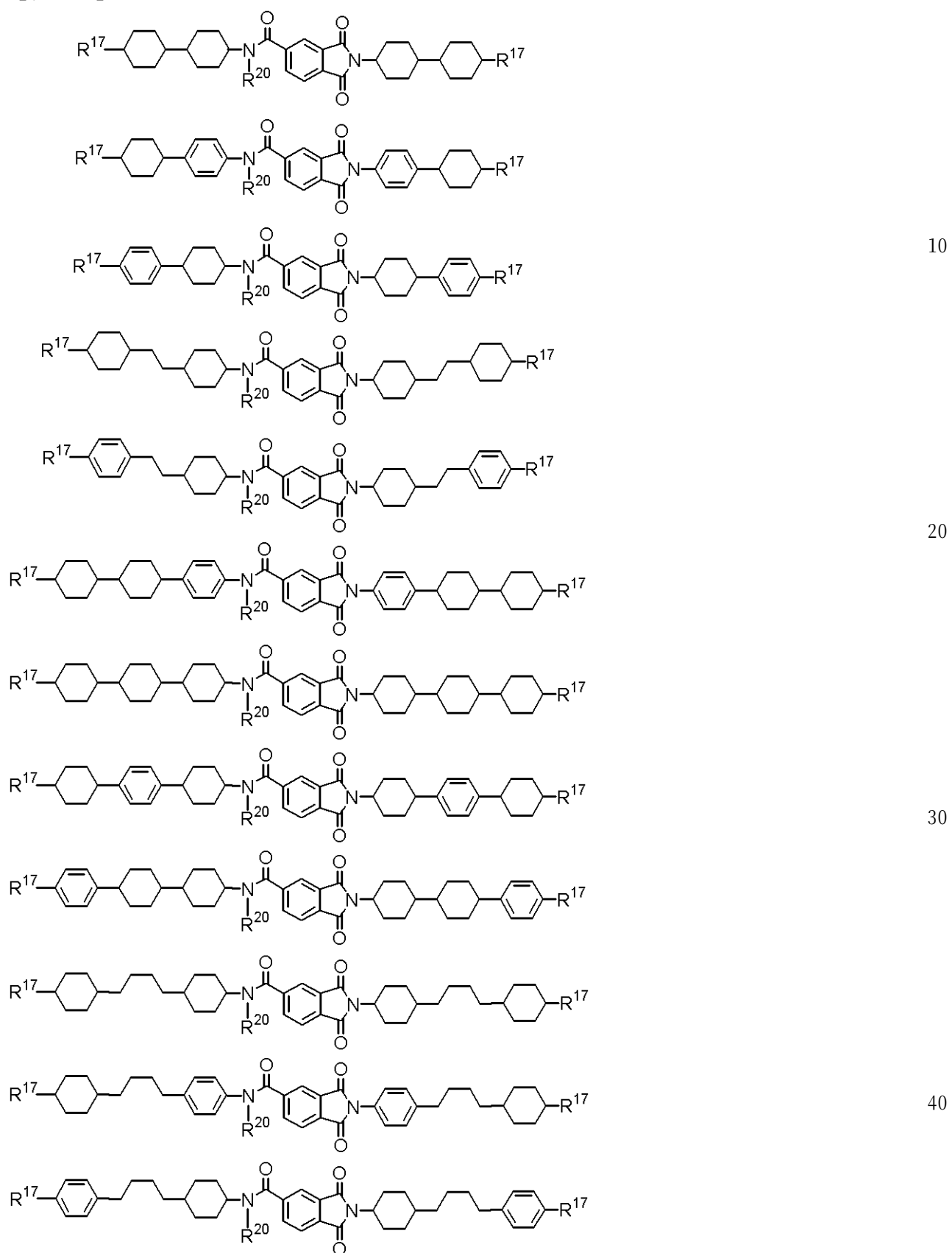
30

40

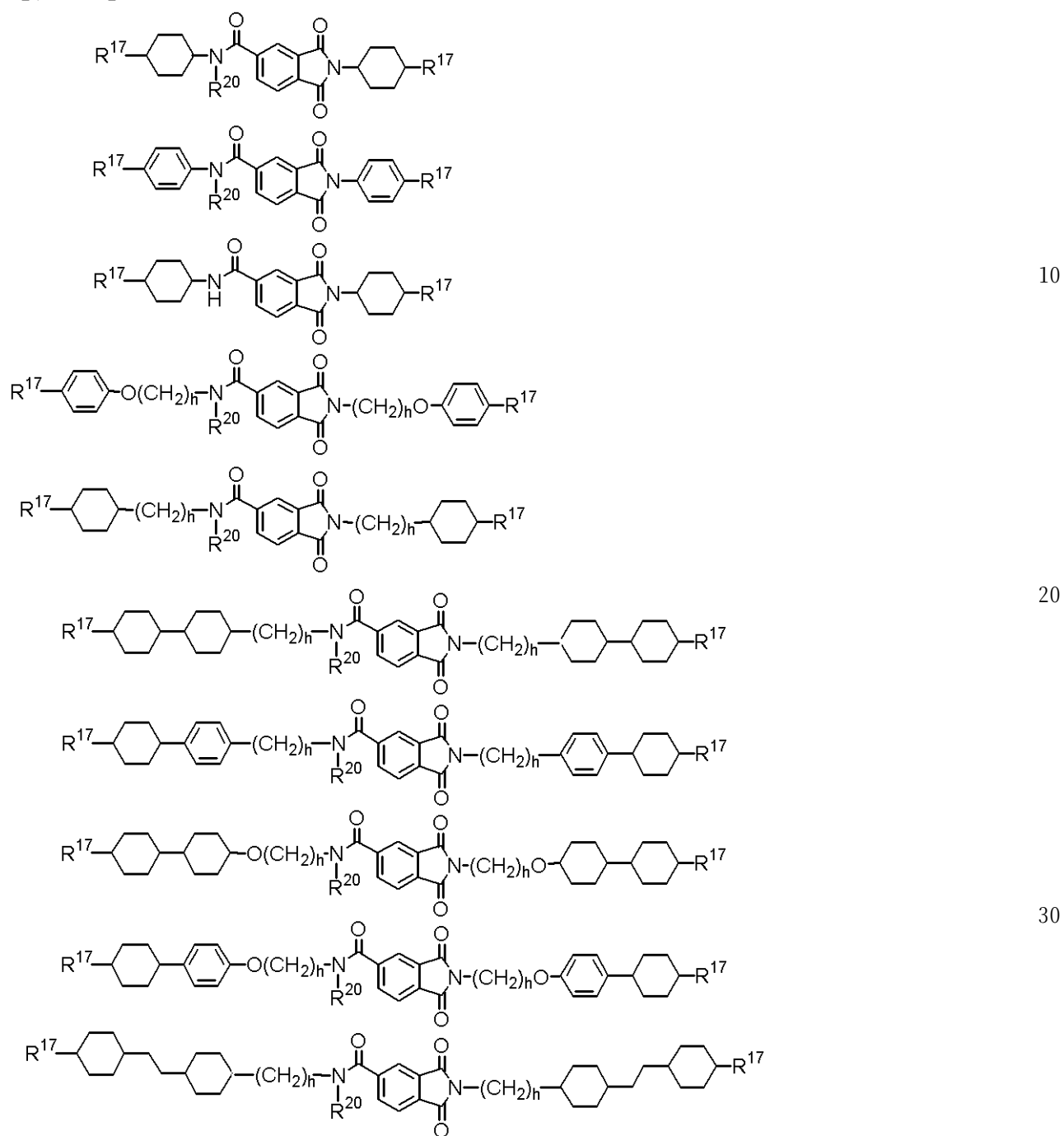
【化 3 3】



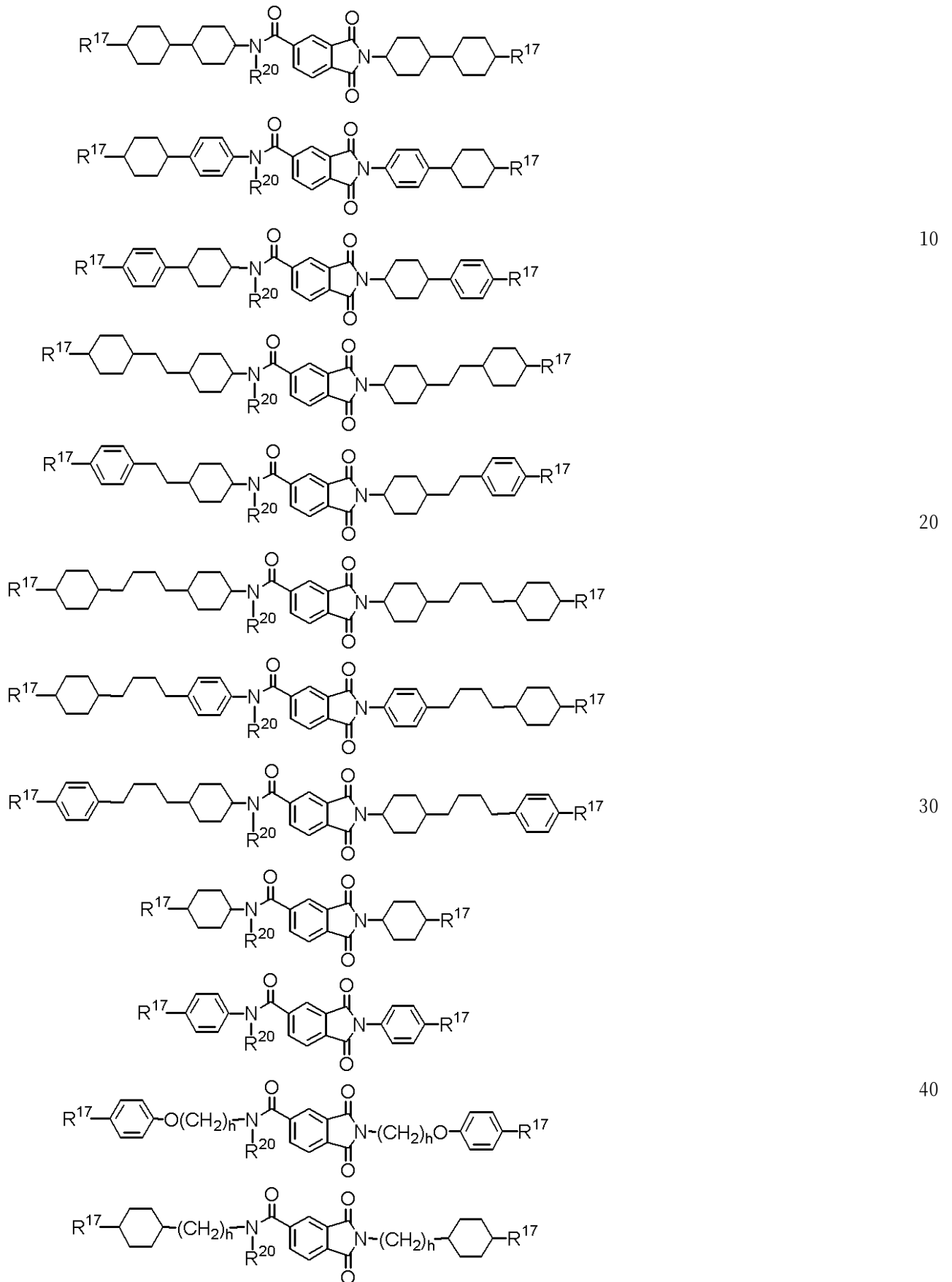
【化 3 4】



【化 3 5】



【化 3 6】



(これらの式中、 R^{11} は水素であり； R^{17} は水素または炭素数1～10のアルキルを示し、この基の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されてもよいが、 $-O-$ が隣接することはない、またこの基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく； h は1

～12の整数であり； R^{20} は炭素数1～12のアルキルである。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、イミド化合物ならびにこれを含む樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた液晶配向膜、該液晶配向膜を用いた液晶表示素子、該イミド化合物を含む液晶組成物および該液晶組成物を用いた液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

時計や電卓に用いられている液晶表示素子には、上、下2枚で一对をなす電極基板の間でネマチック液晶分子の配列方向を90度に捻った構造のツイスト・ネマチック（以下、TNと略す）モードが主に採用されている。また、ねじれ角を180～300度と大きくしたスーパーツイステッドネマチック（以下STNと略す）モードも開発され、大画面でも表示品位の良好な液晶表示素子が得られるようになった。

さらに、近年では、マトリクス表示やカラー表示等を行うようになってきたため、多数の画素電極とこれらのオン・オフを行うことのできるアクティブ型ツイストネマチックモードを採用したMIM（金属－絶縁相－金属）素子や、TFT（電界効果型薄膜トランジスタ）素子の開発が盛んになってきた。

【0003】

これらのモードすべてに共通する問題として、同一画面を長時間表示した後、他の画面に移ると前の画像が残像として残る、焼き付きと呼ばれる現象が生じることが挙げられる。特に、高品位の液晶表示素子を得るためには、この焼き付きを改善することが非常に重要な問題である。

焼き付きの原因は、配向膜表面の液晶中に含まれる不純物のイオン成分が、液晶表示素子に印加される電圧のDC成分によって電気二重層を形成し、その結果上下の基板の間で電荷の偏りが起こり、その偏りが安定に保たれることによって生じる電位差であると考えられている。特にTFT素子においては、素子の特性上印加電圧からDC成分を除去することができないので、焼き付きはTN素子やSTN素子よりも目立ちやすく深刻である。

また、応答性を良くし、双安定性を確実にするため、基板面と液晶分子の間に高いプレチルト角を持たせなければならない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の問題点を解決することである。焼き付きがなく、表示品位が良好で、高いプレチルト角を持たせることができる液晶配向膜、液晶組成物を提供することであり、これらの原料であるイミド化合物およびこのイミド化合物を含む樹脂組成物を提供することである。そして、該液晶配向膜を用いた液晶表示素子および該液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究開発を進めた結果、ある特定の構造を持つイミド化合物を含む特定の樹脂組成物を配向膜に用いること、または該イミド化合物を含む液晶組成物を用いることにより、焼き付きがなく、表示品位が良好で、高いプレチルト角を持たせることができる液晶配向膜、液晶表示素子が得られることを見だし、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は次のような構成を有するものである。

[1] 式(1)で表されるイミド化合物。

【0006】

【化8】

10

20

30

40



【0007】

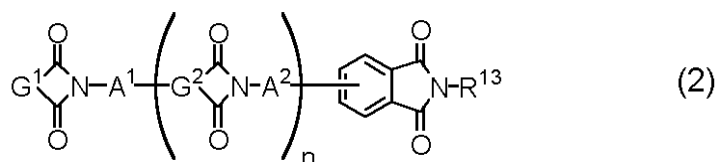
(式中、 R^{11} は水素またはイミド基を含まない1価の有機基、 R^{12} は、2個以上の環構造を含み、イミド基を含まない1価の有機基である)

[2] 式(2)で表されるイミド化合物。

【0008】

【化9】

10



【0009】

(式中、 R^{13} は1価の有機基、 G^1 は2価の有機基、 G^2 は3価の有機基、 A^1 、 A^2 は、単結合または2価の有機基、 n は0または1である)

[3] 式(3)で表されるイミド化合物。

【0010】

20

【化10】



【0011】

(式中、 R^{14} は1価の有機基であり、 R^{15} 、 R^{16} はそれぞれ独立して1価の有機基または水素である)

[4] R^{12} が、2個のシクロヘキシル基を含む1価の基である、[1]に記載のイミド化合物。

30

[5] R^{13} が環構造を含む1価の基である、[2]に記載のイミド化合物。

[6] R^{14} が環構造を含む1価の基である、[3]に記載のイミド化合物。

[7] R^{15} 及び R^{16} がともに1価の有機基である、[3]に記載のイミド化合物。

【0012】

[8] ポリアミド酸、またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドと、[1]または[4]のいずれか1項に記載のイミド化合物を含有する樹脂組成物。

[9] ポリアミド酸、またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドと、[2]または[5]のいずれか1項に記載のイミド化合物を含有する樹脂組成物。

[10] ポリアミド酸、またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドと、[3]、[6]または[7]のいずれか1項に記載のイミド化合物を含有する樹脂組成物。

40

【0013】

[11] [8]に記載の樹脂組成物を加熱または化学処理することにより得られる樹脂成分を含む、液晶配向膜。

[12] [9]に記載の樹脂組成物を加熱または化学処理することにより得られる樹脂成分を含む、液晶配向膜。

[13] [10]に記載の樹脂組成物を加熱または化学処理することにより得られる樹脂成分を含む、液晶配向膜。

【0014】

[14] [1]または[4]のいずれか1項に記載のイミド化合物を含有する液晶組成物

50

。 [15] [2] または [5] のいずれか1項に記載のイミド化合物を含有する液晶組成物

。 [16] [3]、[6] または [7] のいずれか1項に記載のイミド化合物を含有する液晶組成物。

[17] [14] ~ [16] のいずれか1項に記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子。

【0015】

[18] 表示画素電極が形成された第一の基板と、その表示画素電極に対向する範囲に対向電極が形成された第二の基板とからなり、これら双方の基板表面に [11] に記載の液晶配向膜が形成され、かつ互いに一定の間隔になるように保持されたこれらの基板の間に液晶組成物が挟持されていることを特徴とする液晶表示素子。

10

[19] 表示画素電極が形成された第一の基板と、その表示画素電極に対向する範囲に対向電極が形成された第二の基板とからなり、これら双方の基板表面に [12] に記載の液晶配向膜が形成され、かつ互いに一定の間隔になるように保持されたこれらの基板の間に液晶組成物が挟持されていることを特徴とする液晶表示素子。

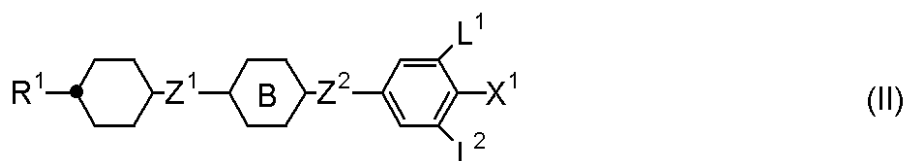
[20] 表示画素電極が形成された第一の基板と、その表示画素電極に対向する範囲に対向電極が形成された第二の基板とからなり、これら双方の基板表面に [13] に記載の液晶配向膜が形成され、かつ互いに一定の間隔になるように保持されたこれらの基板の間に液晶組成物が挟持されていることを特徴とする液晶表示素子。

[21] 液晶組成物が、式 (I)、(II) または (III) で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物である、[18] ~ [20] のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

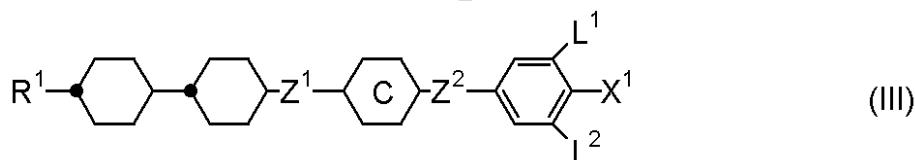
20

【0016】

【化11】



30



【0017】

(これらの式中、R¹は炭素数1~10のアルキルであり、この基の任意の-CH₂-は-O-または-CH=CH-で置換されてもよいが、-O-が隣接することはない、また、この基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく；X¹はフッ素、塩素、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂H、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₂CF₂Hまたは-OCF₂CFHC F₃であり；L¹およびL²は各々独立して水素またはフッ素であり；Z¹およびZ²は各々独立して-(CH₂)₂-、-(CH₂)₄-、-COO-、-OCO-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH=CH-または単結合であり；環Bは1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサソラン、2,5-ジイル、1,4-フェニレンまたは環の水素がフッ素原子で置換された1,4-フェニレンあり；環Cは1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレンまたは環の水素がフッ素で置換された1,4-フェニレンである)

40

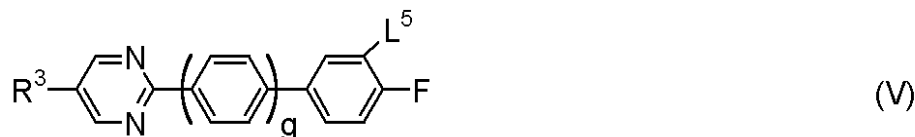
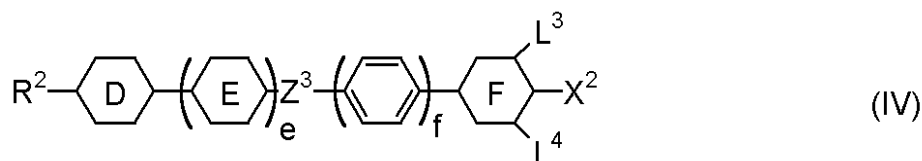
[22] 液晶組成物が、式 (IV) または (V) で表される化合物群から選択される化合物

50

を少なくとも1種含有する液晶組成物である、[18]～[20]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

【0018】

【化12】



10

【0019】

(これらの式中、 R^2 および R^3 は各々独立して炭素数1～10のアルキルであり、この基の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されてもよいが、 $-O-$ が隣接することはなく、またこの基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく； X^2 は $-CN$ または $-C\equiv C-CN$ であり；環Dは1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、1,3-ジオキサソラン-2,5-ジイル、またはピリミジン-2,5-ジイルであり；環Eは1,4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2,5-ジイル、1,4-フェニレンまたは環の水素がフッ素で置換された1,4-フェニレンであり；環Fは1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり； Z^3 は $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または単結合であり； L^3 、 L^4 および L^5 は各々独立して水素またはフッ素であり； e 、 f および g は各々独立して0または1である)

20

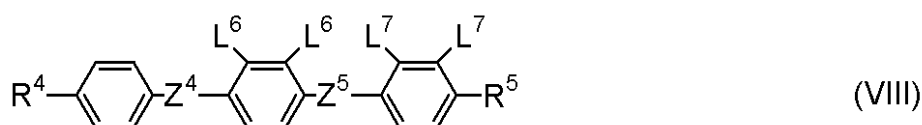
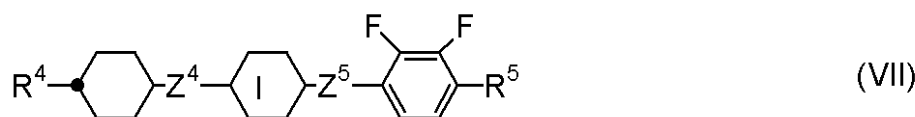
[23] 液晶組成物が、式(VI)、(VII)または(VIII)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物である、[18]～[20]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

【0020】

【化13】



30



40

【0021】

(これらの式中、 R^4 および R^5 は各々独立して炭素数1～10のアルキルであり、この基の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されてもよいが、 $-O-$ が隣接することはなく、またこの基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく；環Gおよび環Iは各々独立して1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり； L^6 および L^7 は各々独立して水素またはフッ素を示すが、 L^6 および L^7 が同時に水素であることはなく； Z^4 および Z^5 は各々独立して $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または単結合である)

【0022】

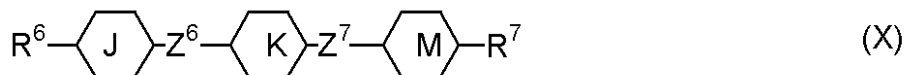
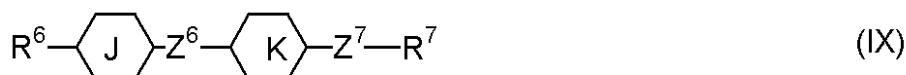
[24] 液晶組成物が、第1成分として、前記式(I)、(II)または(III)で表される

50

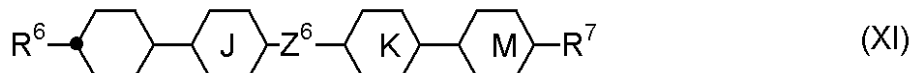
化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第2成分として、式(IX)、(X)または(XI)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物である、[18]～[20]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

【0023】

【化14】



10



【0024】

(これらの式中、 R^6 および R^7 は各々独立して炭素数1～10のアルキルであり、この基の任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置換されてもよいが、 $-\text{O}-$ が隣接することはなく、またこの基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく；環J、環Kおよび環Mは各々独立して1,4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2,5-ジイル、1,4-フェニレンまたは環の水素がフッ素で置換された1,4-フェニレンであり； Z^6 および Z^7 は各々独立して $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または単結合である)

20

【0025】

[25] 液晶組成物が、第1成分として、前記式(IV)または(V)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第2成分として、前記式(IX)、(X)または(XI)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物である、[18]～[20]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

[26] 液晶組成物が、第1成分として、前記式(VI)、(VII)または(VIII)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第2成分として、式(IX)、(X)または(XI)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物である、[18]～[20]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

30

[27] 液晶組成物が、第1成分として、前記式(I)、(II)または(III)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第2成分として、前記式(IV)または(V)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第3成分として、前記式(IX)、(X)または(XI)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物である、[18]～[20]のいずれか1項に記載の液晶表示素子。

【0026】

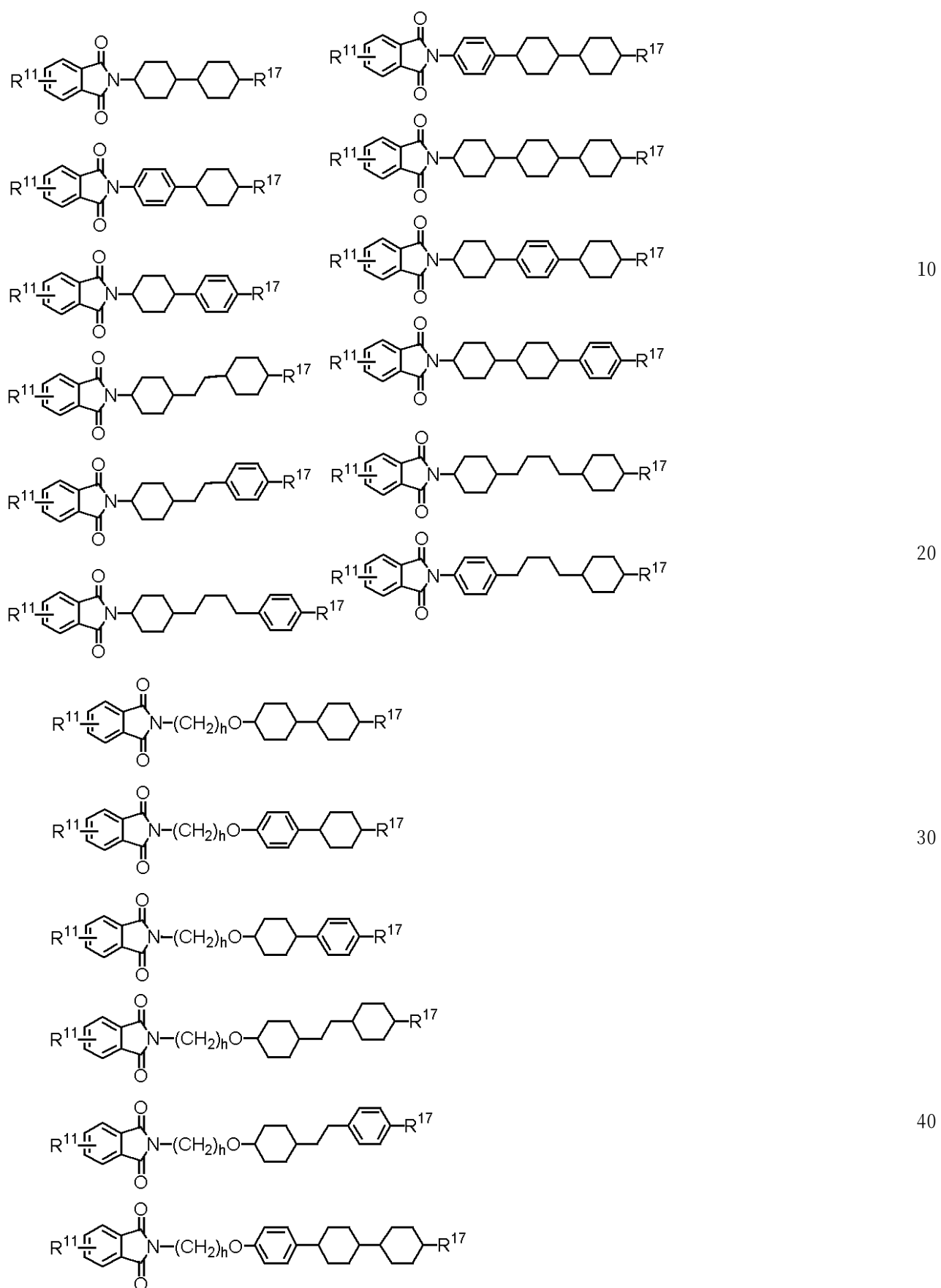
【発明の実施の形態】

式(1)で表される本発明のイミド化合物の具体例としては、

40

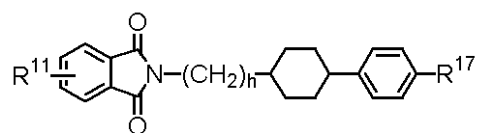
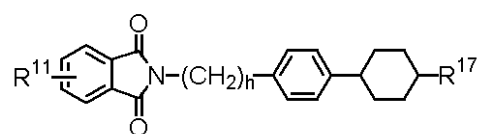
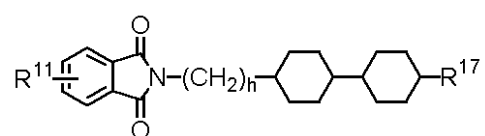
【0027】

【化15】

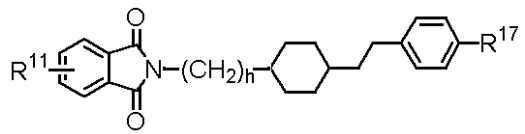
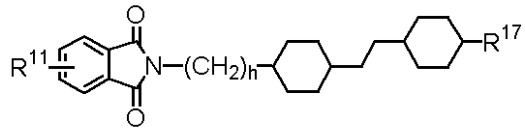


【 0 0 2 8 】

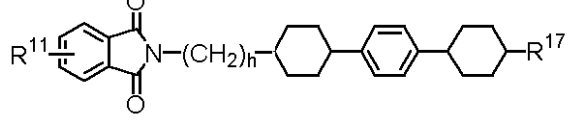
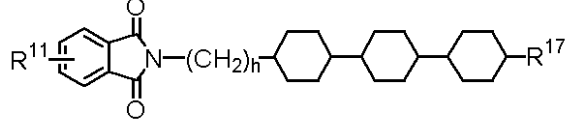
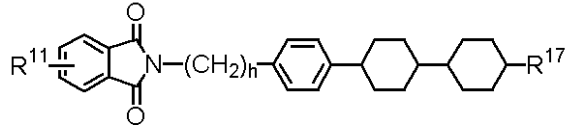
【 化 1 6 】



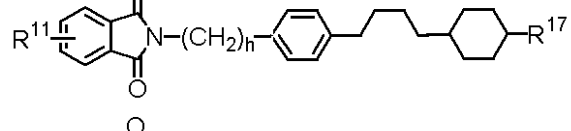
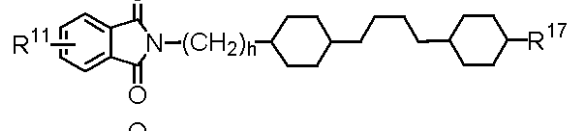
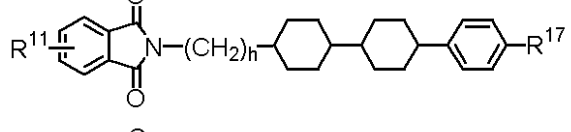
10



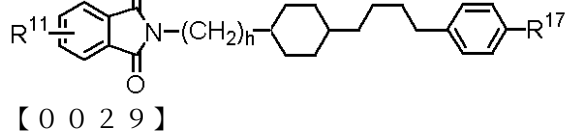
20



30

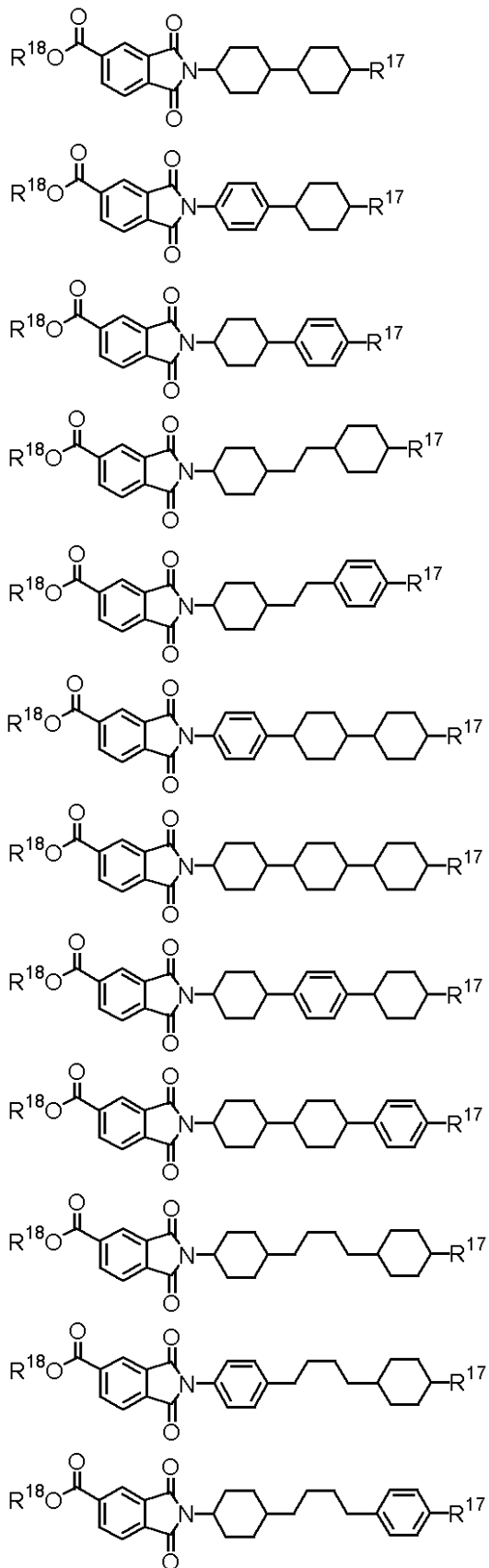


40



【 0 0 2 9 】

【 化 1 7 】



10

20

30

40

【0030】

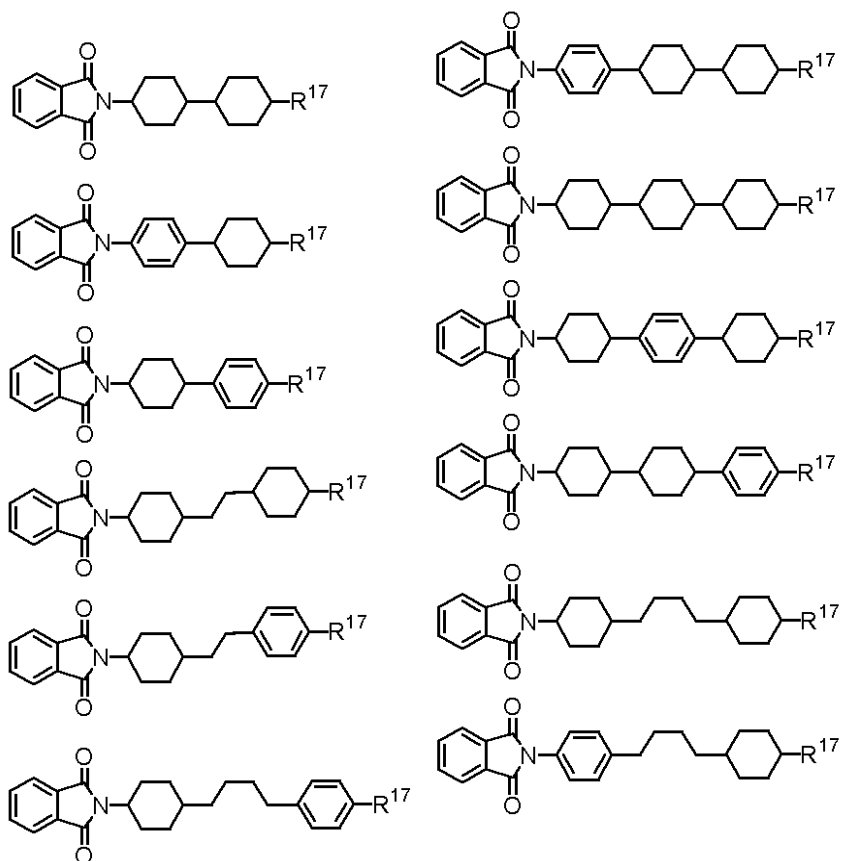
(これらの式中、 R^{11} は前記と同じであり； R^{17} は水素または炭素数1～10のアルキルを示し、この基の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されてもよいが、 $-O-$ が隣接することはない、またこの基の任意の水素はフッ素で置換されてもよく； R^{18} は1個の基であり； h は1～12の整数である）等をあげることができる。なかでも

50

、合成のしやすさ等の観点から、より好ましいものとして、

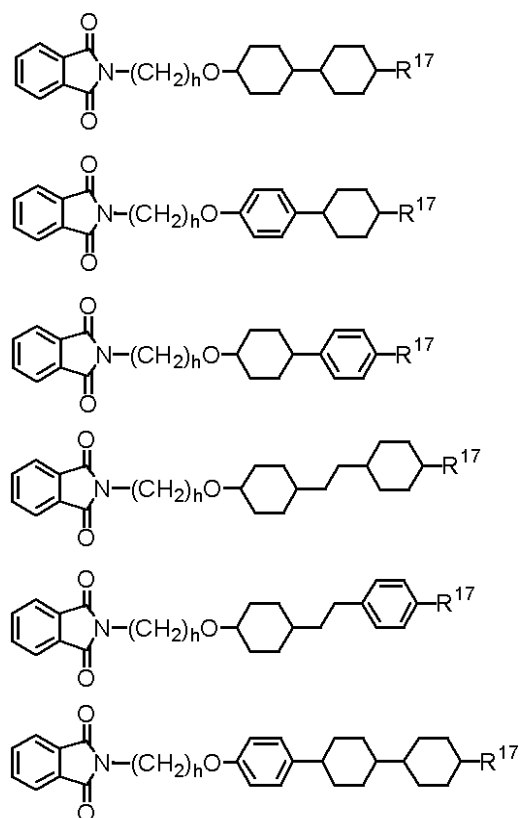
【0031】

【化18】



10

20

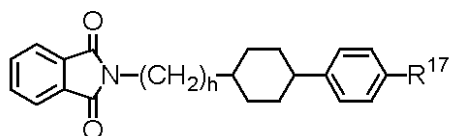
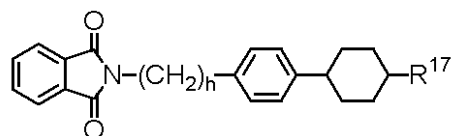
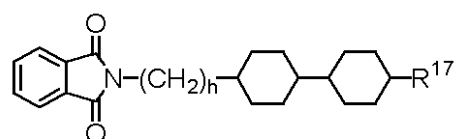


30

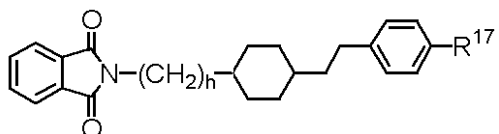
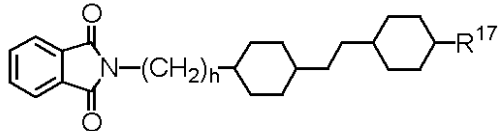
40

【0032】

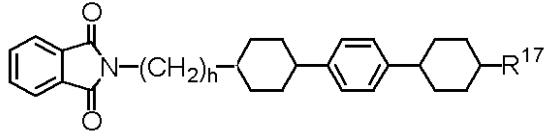
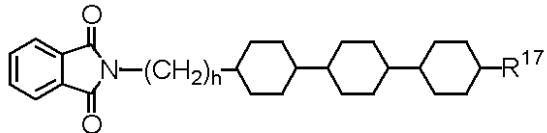
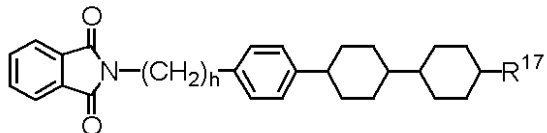
【化19】



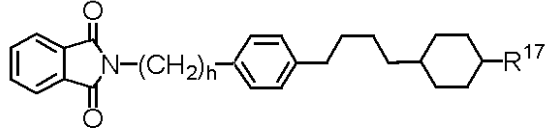
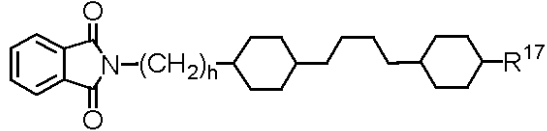
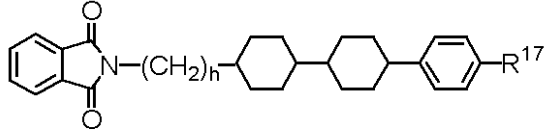
10



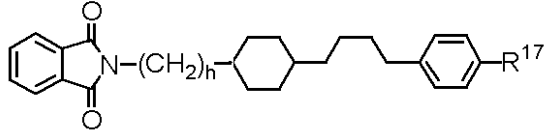
20



30



40



【 0 0 3 3 】

等をあげることができる。この式（１）で表される化合物は、例えば R^{11} を置換基として持つフタル酸無水物と、 R^{12} で表される構造を持つアミンとを脱水縮合することで得るこ

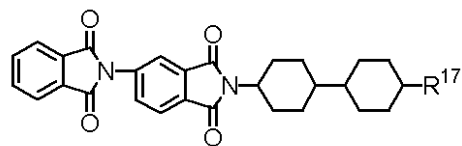
50

とができる。あるいは、 R^{18} の構造を持つアルコール類やフェノール類と、トリメリット酸無水物ハライドを反応させてトリメリット酸無水物エステルを得、次にこのものと R^{12} で表される構造を持つアミンとを脱水縮合することで得ることができる。

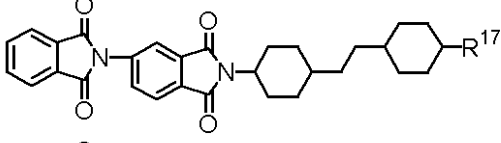
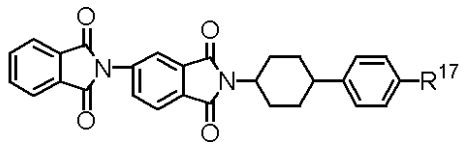
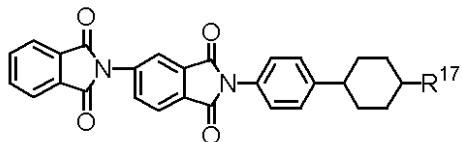
式(2)で表される本発明のイミド化合物の具体例としては、

【0034】

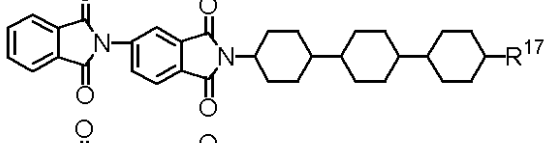
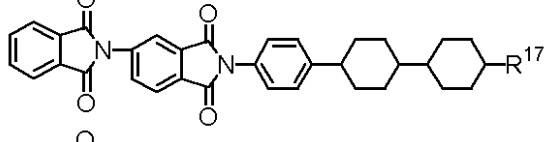
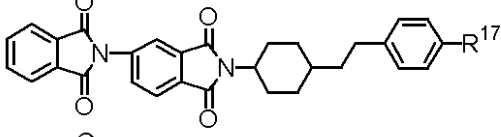
【化20】



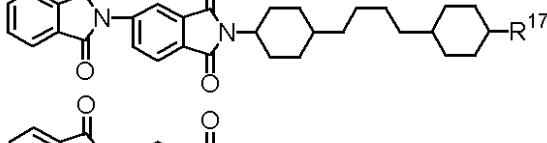
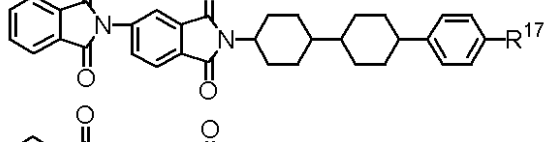
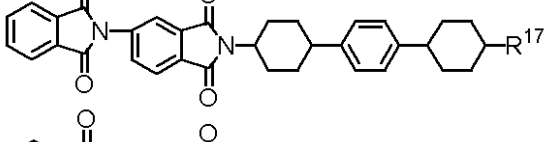
10



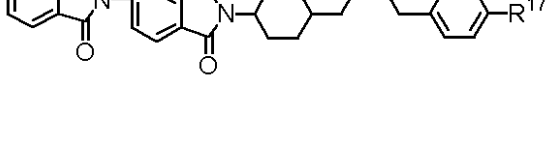
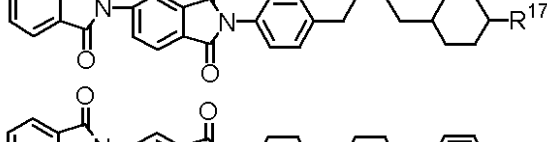
20



30



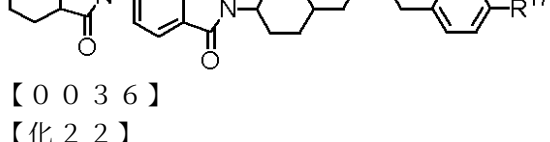
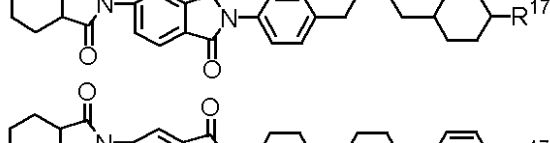
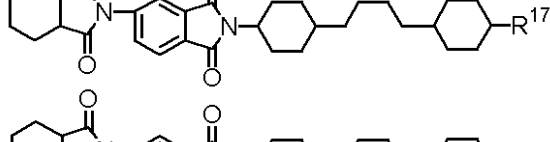
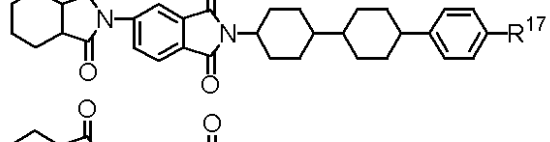
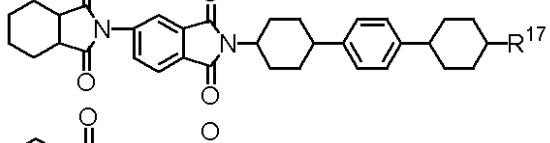
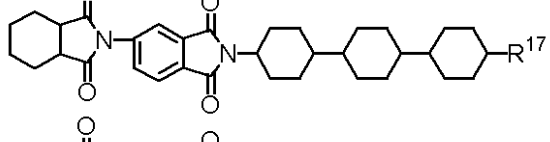
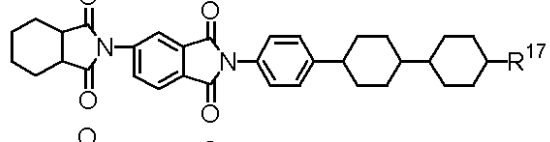
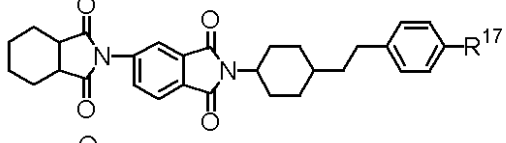
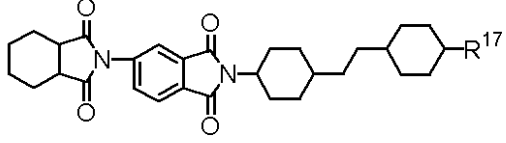
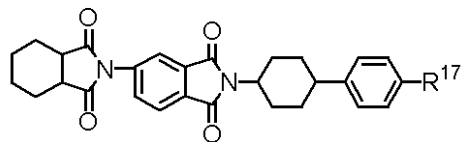
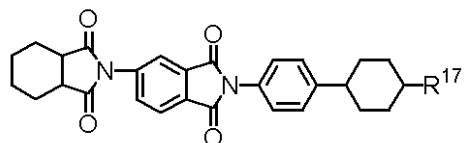
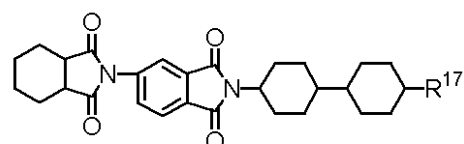
40



50

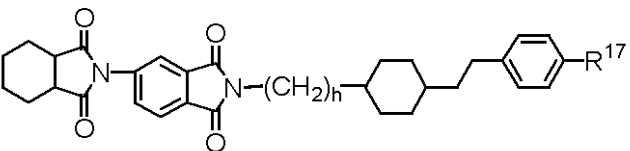
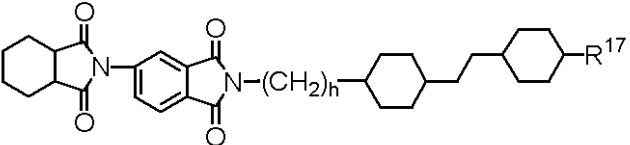
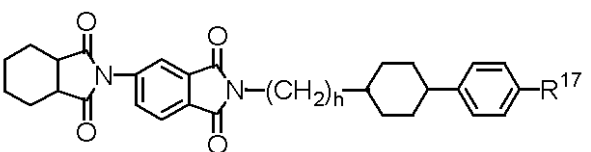
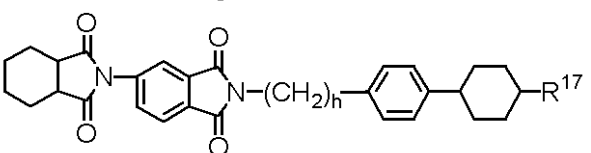
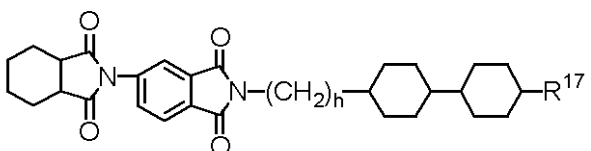
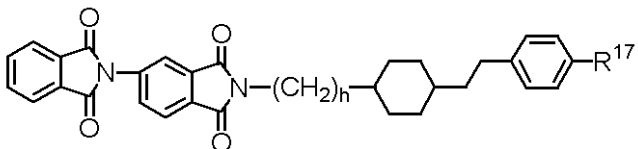
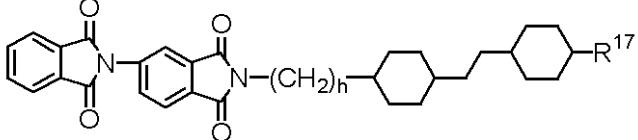
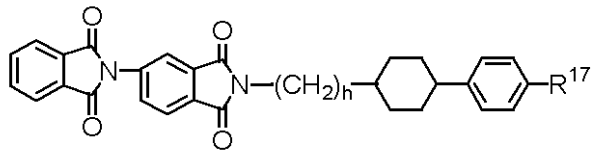
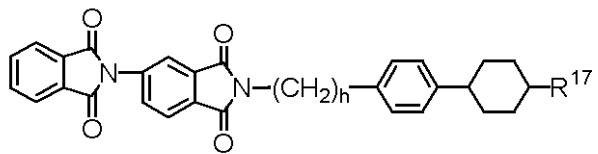
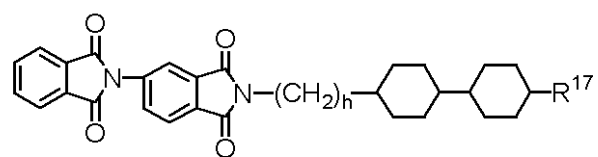
【 0 0 3 5 】

【化 2 1】



【 0 0 3 6 】

【化 2 2】



【 0 0 3 7 】

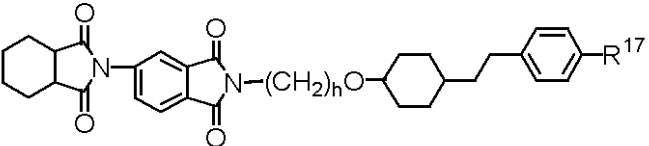
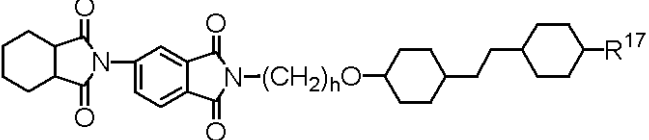
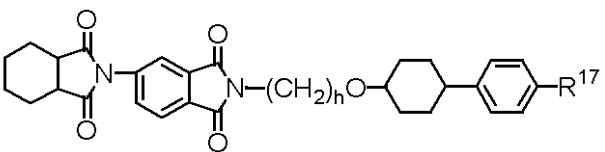
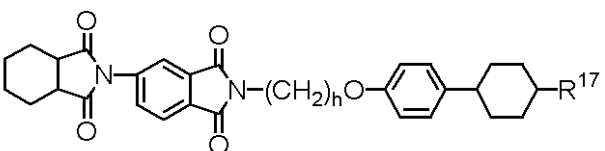
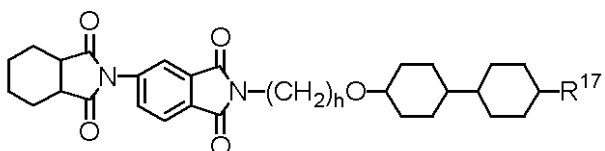
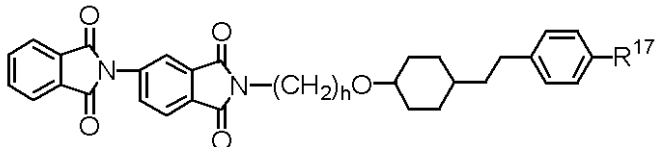
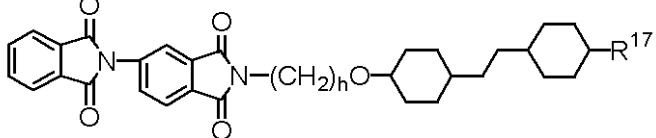
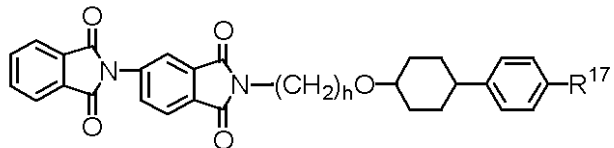
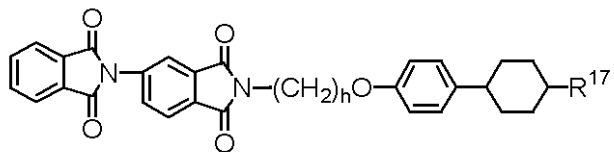
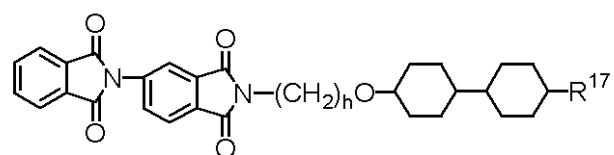
【 化 2 3 】

10

20

30

40



【 0 0 3 8 】

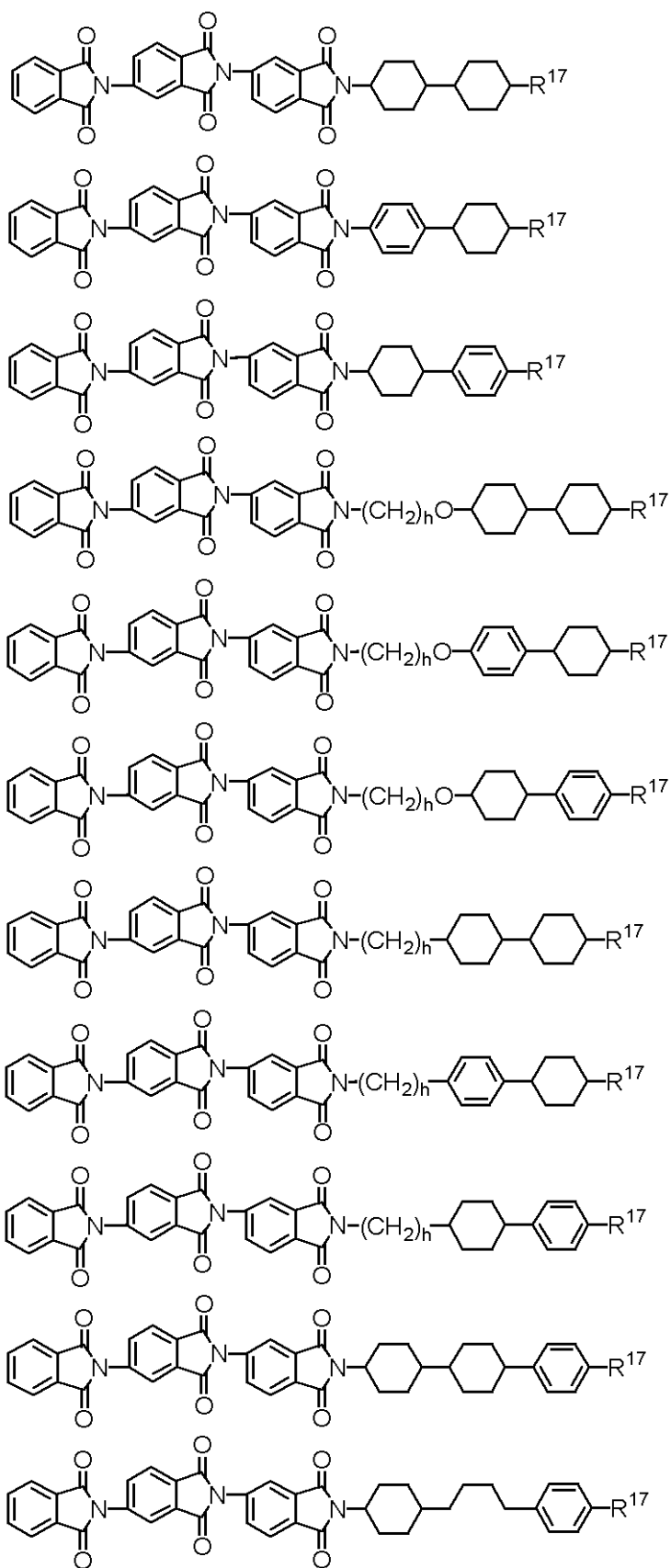
【 化 2 4 】

10

20

30

40



【 0 0 3 9 】

【 化 2 5 】

10

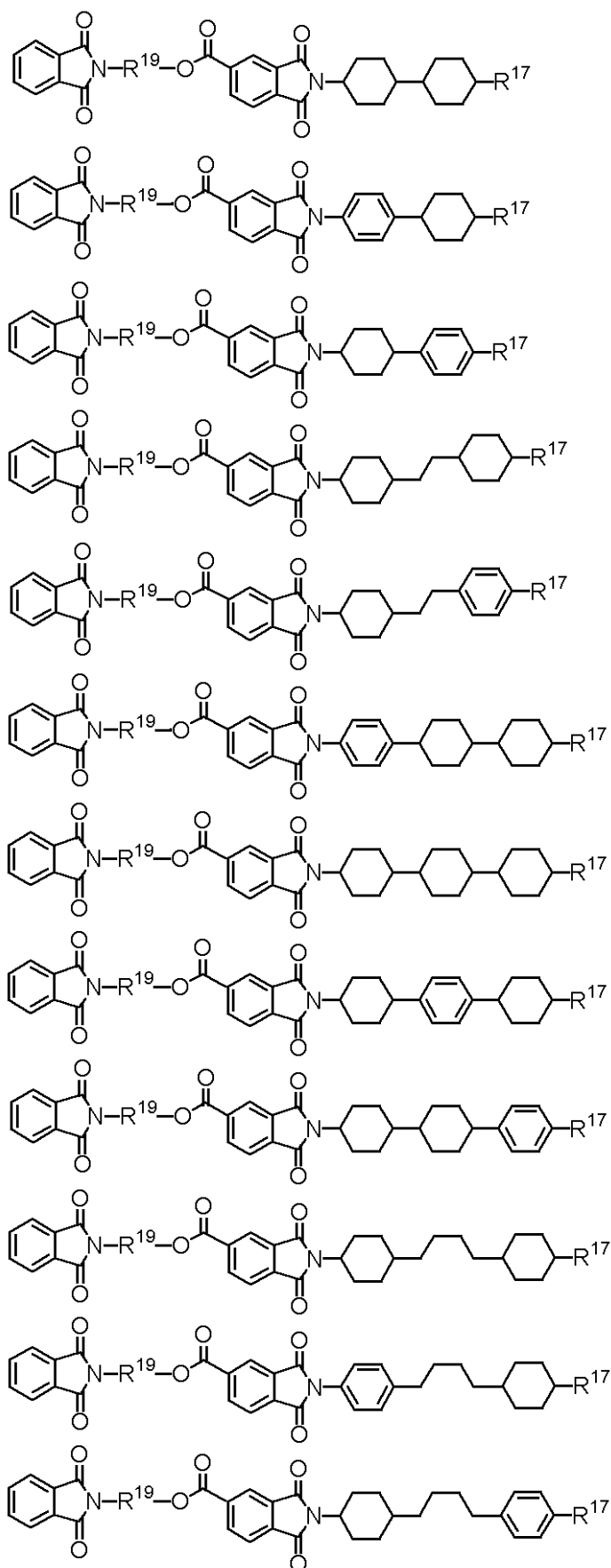
20

30

40



【化 2 6】



10

20

30

40

【0041】

(これらの式中、 R^{17} は前記段落【0030】の記載と同じであり； R^{19} は2価の基であり； h は1～12の整数である)

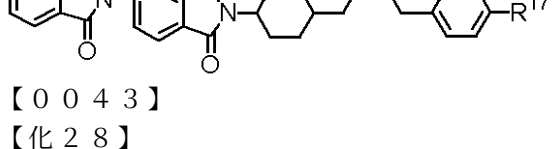
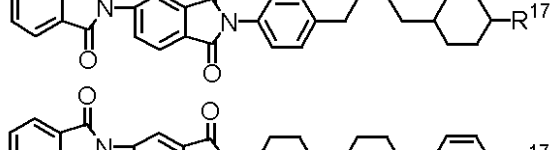
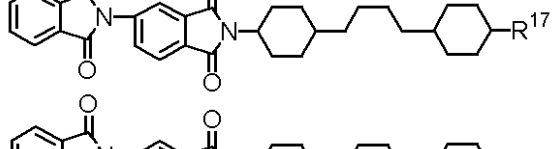
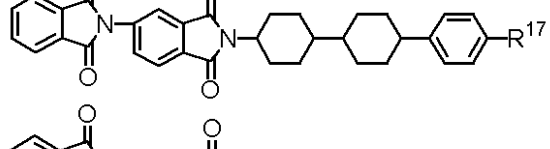
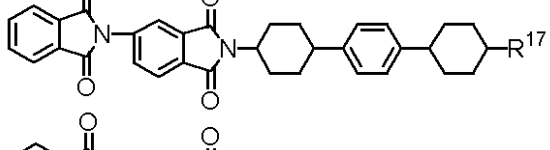
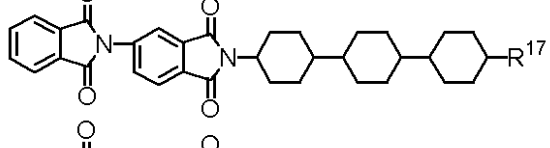
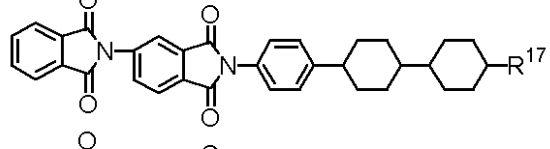
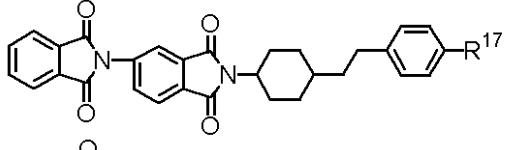
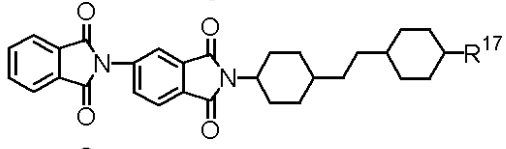
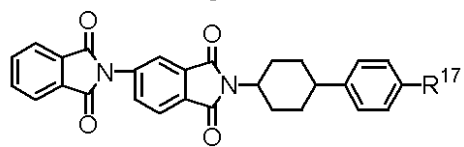
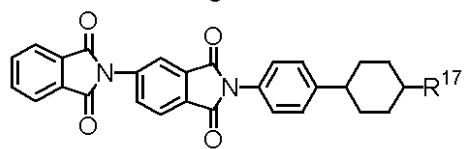
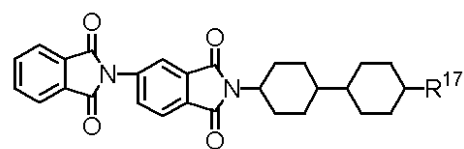
等をあげることができる。なかでも、合成のしやすさ等の観点から、より好ましいものと

50

して、

【 0 0 4 2 】

【 化 2 7 】



【 0 0 4 3 】

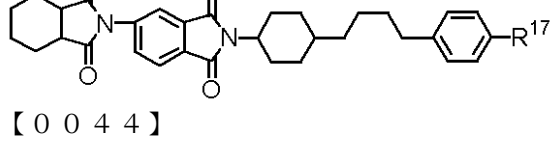
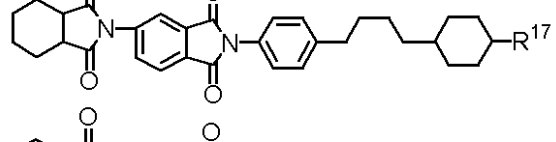
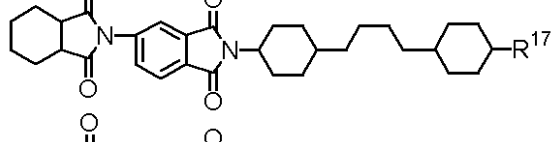
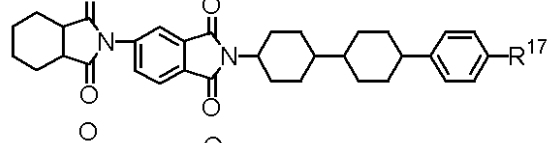
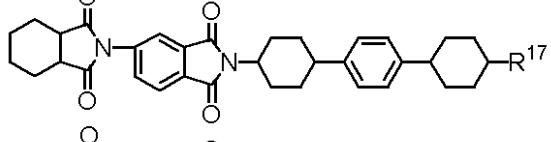
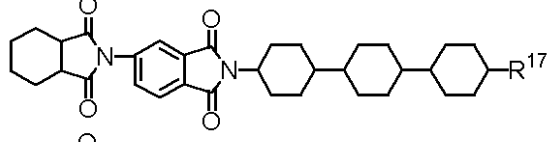
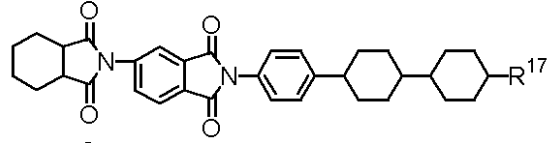
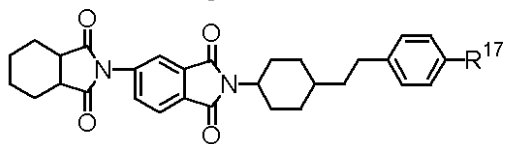
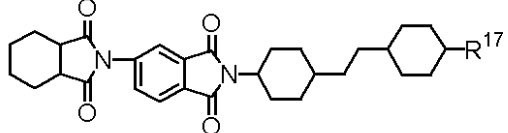
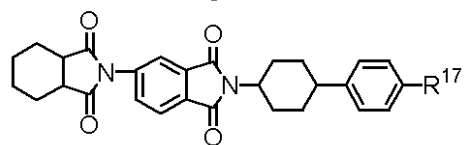
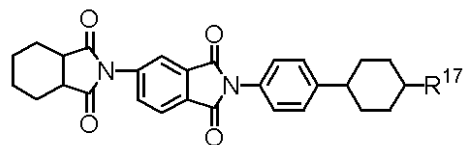
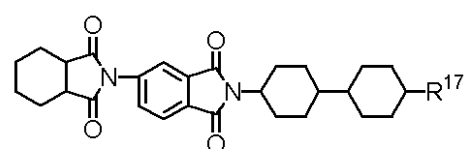
【 化 2 8 】

10

20

30

40



【 0 0 4 4 】

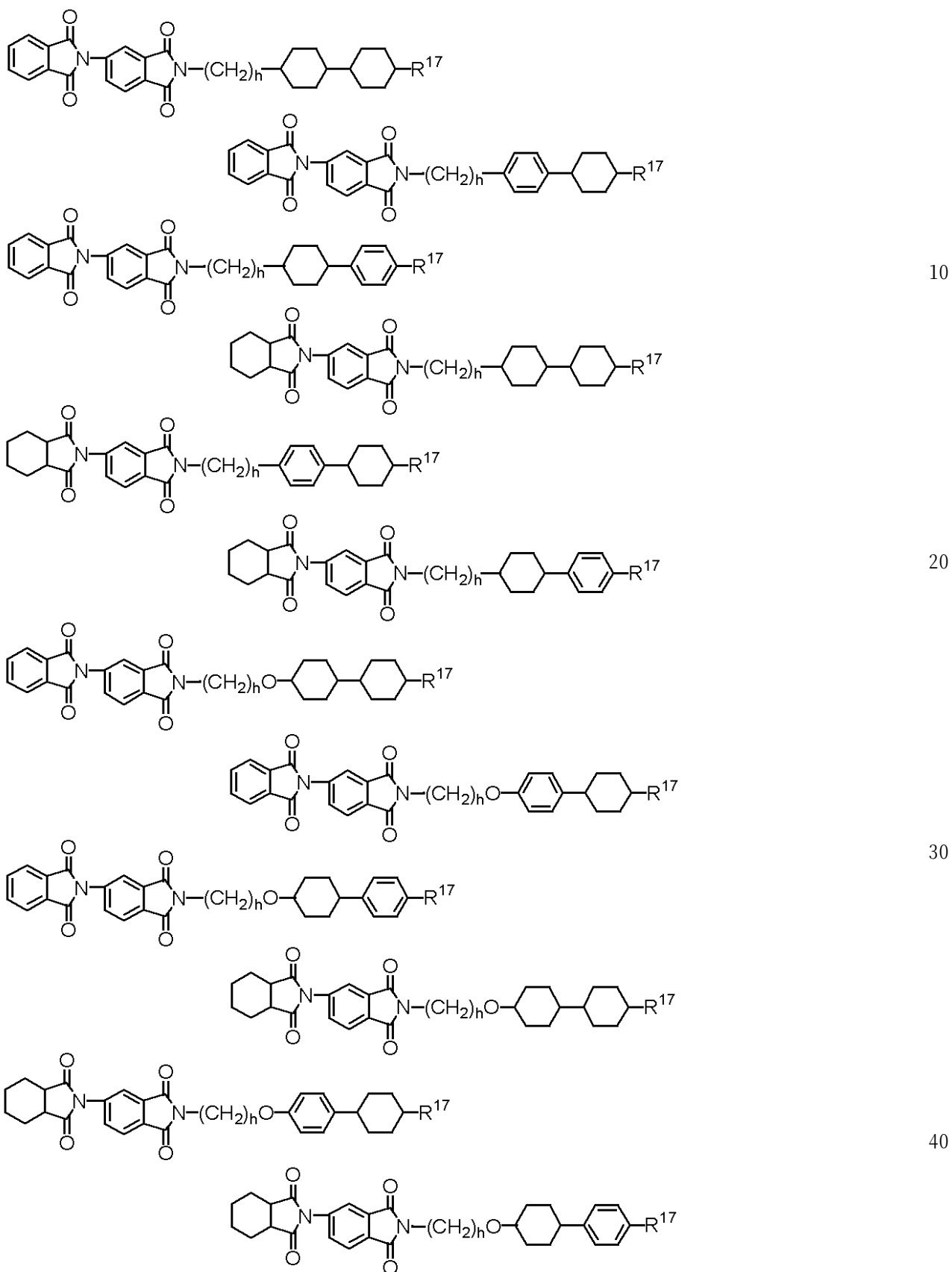
【 化 2 9 】

10

20

30

40



【0045】

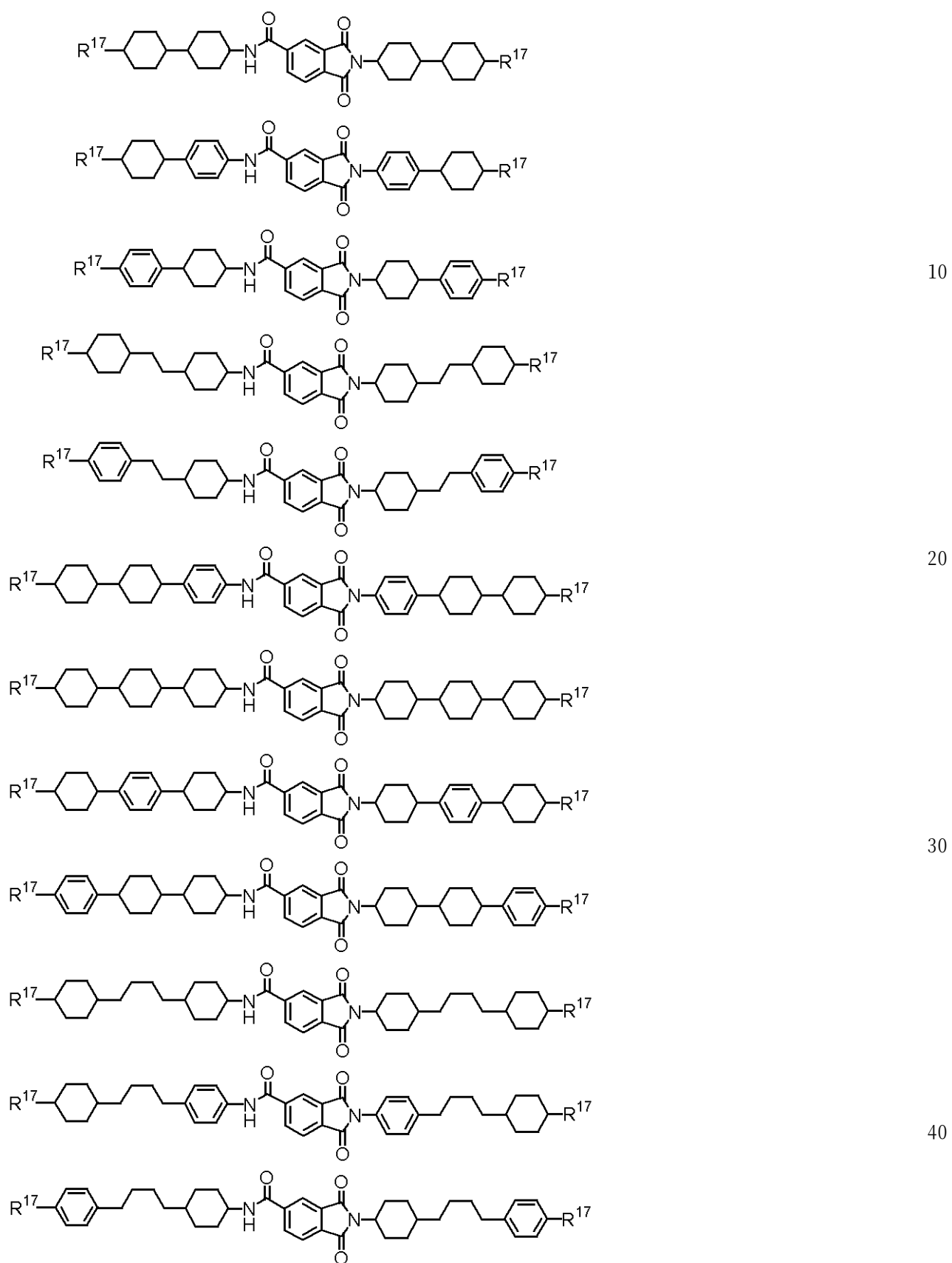
等をあげることができる。この式(2)で表される化合物は、例えばニトロ基を置換基として持つフタル酸無水物誘導体と、 R^{13} で表される構造を持つアミンとを脱水縮合し、次に前述のニトロ基を還元してアミノ基とし、このものと酸無水物とを脱水縮合することで得ることができる。また、 $n=1$ の場合には、例えばニトロ基を置換基として持つフタル

酸無水物誘導体と、 R^{13} で表される構造を持つアミンとを脱水縮合し、次にニトロ基を還元してアミノ基とする。ここにニトロ基を持つ酸無水物をさらに脱水縮合させ、このニトロ基を還元してアミノ基とし、このものと酸無水物とを脱水縮合することで得ることができる。

式（３）で表される本発明のイミド化合物の具体例としては、

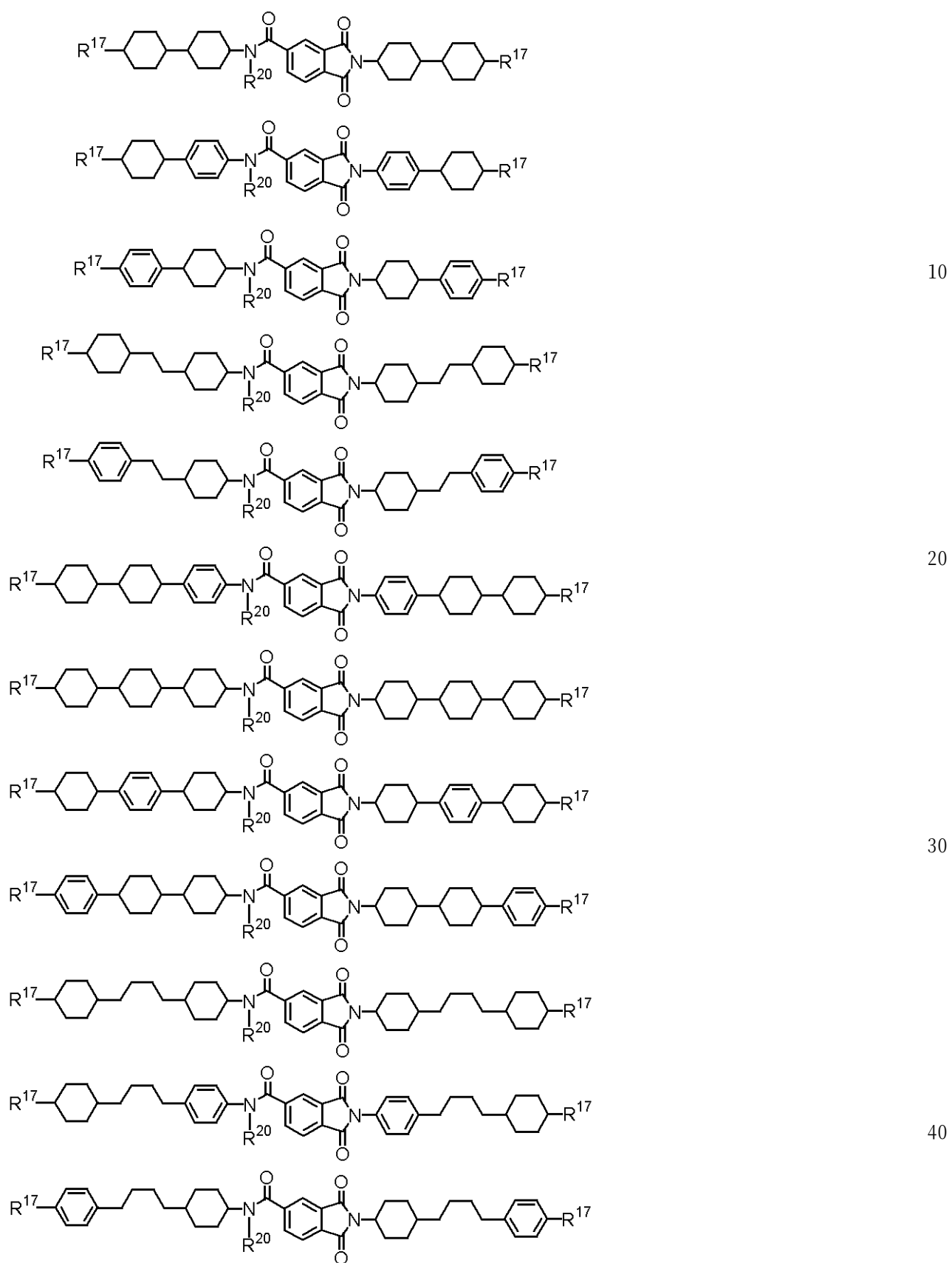
【００４６】

【化３０】



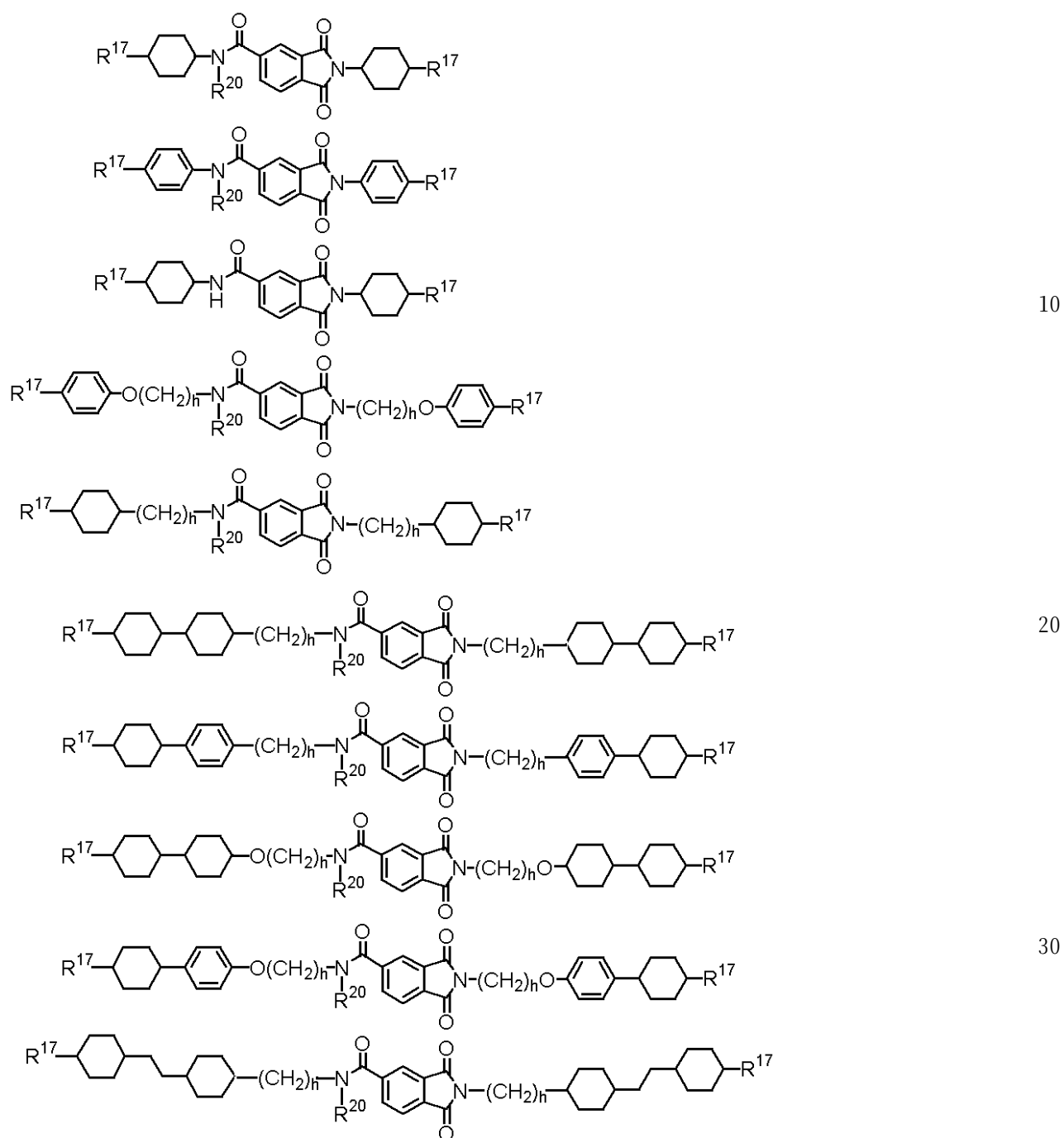
【 0 0 4 7 】

【化 3 1 】



【 0 0 4 8 】

【 化 3 2 】

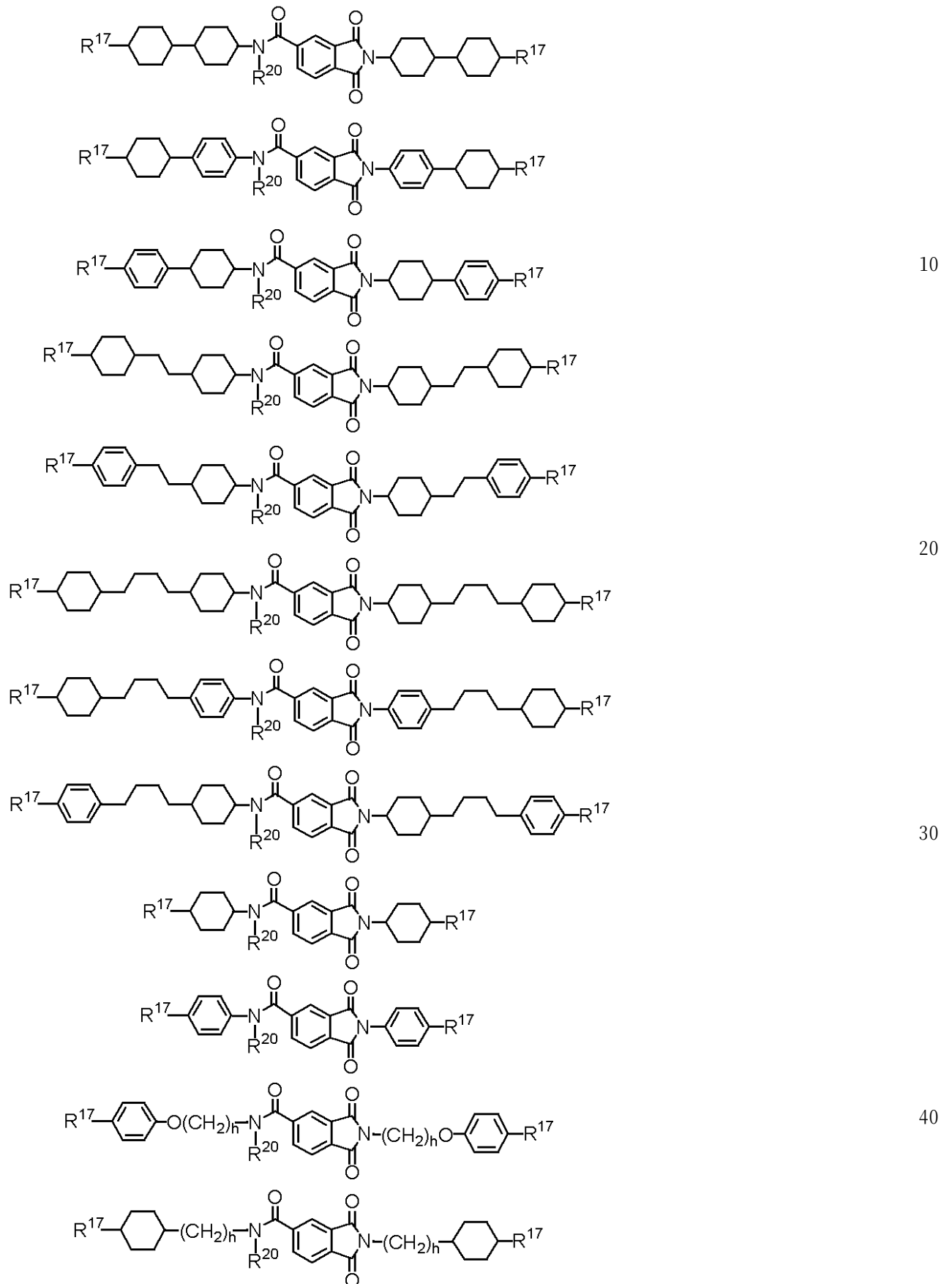


【0049】

(これらの式中、 R^{17} は前記段落【0030】の記載と同じであり； R^{20} は炭素数1～12のアルキルであり、 h は1～12の整数である）
等をあげることができる。なかでも、合成のしやすさ等の観点から、より好ましいものとして、

【0050】

【化33】



【0051】

等をあげることができる。この式（3）で表される化合物は、例えば R^{14} で表される構造を持つアミンと、トリメリット酸無水物ハライドを反応させて脱水縮合し、場合により、生成したアミド基の水素を水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水素化ナトリウム、アル

キルリチウム、ナトリウムアルコキシド等の塩基を用いてメタル化し、アルキルハライド等を反応させることで得ることができる。あるいは、 R^{15} 、 R^{16} を置換基として持つ2級アミンと、トリメリット酸無水物ハライドを反応させてトリメリット酸無水物アミドを得、次にこのものと R^{14} で表される構造を持つアミンとを脱水縮合することで得ることができる。

【0052】

次に本発明の樹脂組成物について説明する。本発明の樹脂組成物は、

(a) ポリアミド酸、またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドと、式(1)で表されるイミド化合物を含有する樹脂組成物、

(b) ポリアミド酸、またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドと、式(2)で表されるイミド化合物を含有する樹脂組成物、

(c) ポリアミド酸、またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドと、式(3)で表されるイミド化合物を含有する樹脂組成物

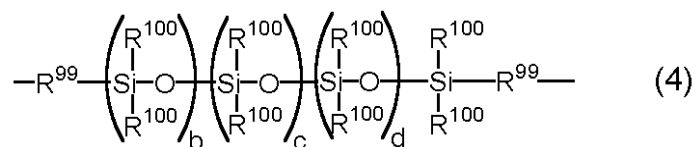
である。本発明の樹脂組成物における式(1)、式(2)または式(3)で表される成分の含有量は、経済上の観点などから好ましくは0.01～80%、更に好ましくは0.1～50%である。

【0053】

ポリアミド酸またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドの製造に用いるジアミンとしては、炭素数2～12の脂肪族系ジアミン、炭素数4～36の脂環式系ジアミン、炭素数6～36の芳香族系ジアミン、または式(4)

【0054】

【化34】



【0055】

(式中、 R^{99} はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキレンまたはフェニレンであり、 R^{100} はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキルまたはフェニルであり、 b 、 c および d は0または1である)

で表されるポリシロキサン基を有するジアミンなどが挙げられる。

具体的には、炭素数2～12の脂肪族系ジアミンとして、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2,11-ドデカンジアミンなど、炭素数4～36個の脂環式系ジアミンとしては、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルなどをあげることができる。

【0056】

また炭素数6～36の芳香族系ジアミンとしては、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)サルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、1,2-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノ-2-ブチルベンゼン、1,4-ジアミノ-2-ドデシロキシベンゼン、ベンジジン、2,2'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,5-ジアミノナフタリン、1,5-ジアミノナフタリン、4,4'-ジアミノ-3-オクチルジフェニルメタン、2,2-ビス(4-(4-ア

10

20

30

40

50

ミノフェノキシ)フェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-4-プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-(4-アミノベンジル)フェニル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(4-(4-アミノベンジル)フェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス-p-アミノフェニルアニリンなどをあげることができる。

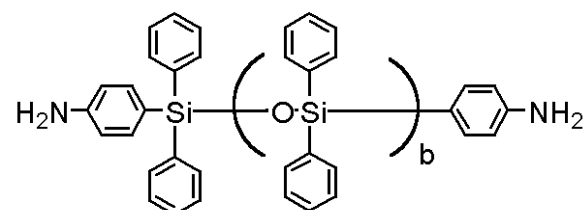
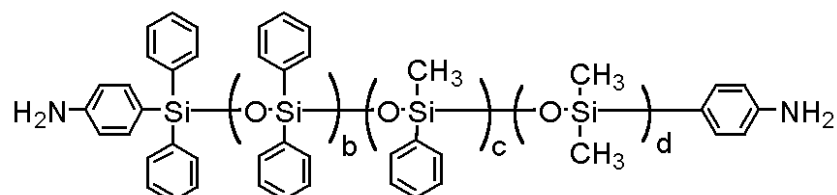
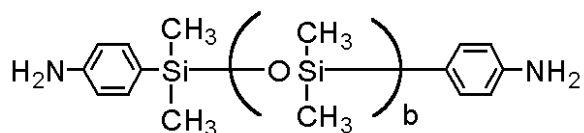
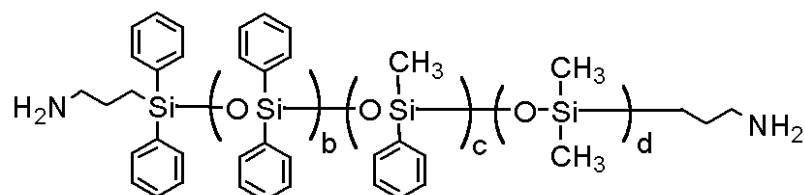
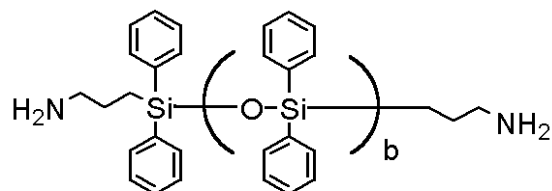
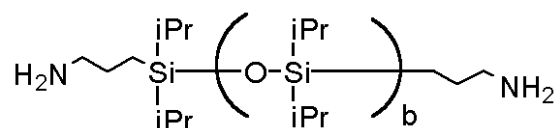
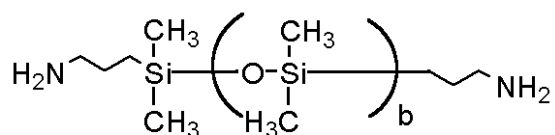
これらの化合物には異性体が存在するものもあるが、それらを含む混合物であってもかまわない。

【0057】

また、式(4)で表されるポリシロキサン基を有するジアミンの具体例として、次の式で表される両末端ジアミノポリシロキサン類をあげることができる。

【0058】

【化35】



10

20

30

40

50

【0059】

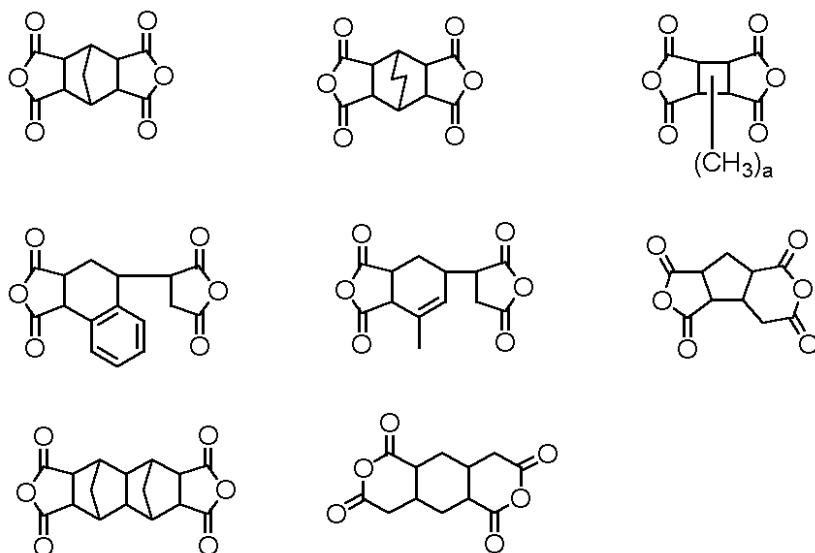
(式中のb、cおよびdは、それぞれ1以上の整数である)

これらのジアミン化合物は2種以上の化合物を併用してもよい。なお、本発明に使用するジアミンは、上記の例示化合物に限定されるものではない。

ポリアミド酸またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドの製造に用いるテトラカルボン酸二無水物としては、カルボキシ基を除いた残基として炭素数4～30個の4価の基を有するものが好ましい。その具体例として、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,2,5,6-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、ビス(ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ジシクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(ジカルボキシシクロヘキシル)エーテル二無水物、ビス(ジカルボキシシクロヘキシル)スルホン二無水物、ビス(ジカルボキシシクロヘキシル)メタン二無水物、および次に示す化学構造式の化合物などをあげることができる。

【0060】

【化36】



【0061】

(式中aは1～4の整数である)

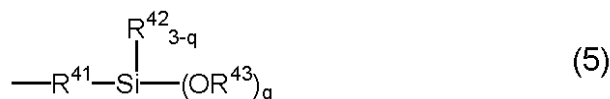
これらの化合物には異性体が存在するものもあるが、それらを含む混合物であってもかまわない。また、2種以上の化合物を併用してもよい。なお、本発明に使用するテトラカルボン酸二無水物は、上記の例示化合物に限定されるものではない。

【0062】

本発明の樹脂組成物の成分であるポリアミド酸またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドにあっては、それらの分子末端に式(5)

【0063】

【化37】



10

20

30

40

50

【0064】

(式中、 R^{41} は炭素数2～10のアルキレンまたはフェニレンであり、 R^{42} は炭素数1～10のアルキル、炭素数2～10のアルケニルまたはフェニルであり、 R^{43} は炭素数1～10のアルキル、炭素数2～10のアルケニルまたはアルコキシアルキルであり、 q は1～3の整数である)

で表されるアルコキシシリル基を導入してもよい。こうすることによって、この樹脂組成物を基板上に塗布し加熱処理によって液晶配向膜を形成させるに際し、末端のアルコキシシラン同士が縮合反応し、三次元ポリマー化して、膜の強度や基板への密着性が改善される。このアルコキシシリル基を導入するための化合物として、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、2-アミノエチルトリメトキシシラン、2-アミノエチルトリエトキシシラン、2-アミノエチルメチルジメトキシシラン、2-アミノエチルメチルジエトキシシラン、4-アミノブチルトリメトキシシラン、4-アミノフェニルトリメトキシシラン、4-アミノフェニルトリエトキシシラン、4-アミノフェニルメチルジメトキシシラン、4-アミノフェニルメチルジエトキシシラン、4-アミノフェニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-(4-アミノフェニル)プロピルトリメトキシシラン、3-(4-アミノフェニル)プロピルトリエトキシシラン、3-アミノフェニルトリメトキシシラン、3-アミノフェニルトリエトキシシラン、3-(4-アミノフェニル)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(4-アミノフェニル)プロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノフェニルメチルジメトキシシラン、3-アミノフェニルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシランなどのシラン化合物をあげることができる。

【0065】

本発明の樹脂組成物の成分であるポリアミド酸は、前記のジアミンとテトラカルボン酸二無水物を、場合によってアミノシリコン化合物を更に加え、N-メチル-2-ピロリドンなどのよく知られた溶媒の存在下、公知の方法により得ることができる。なお、これらの原料はランダム共重合を行ってもよく、ブロック共重合を行ってもよく、または異なる組成で(共)重合したポリマーを混合してもよい。

ポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドは、上記のようにして得たポリアミド酸溶液を、例えばそのまま加熱するなどの熱による方法、あるいは例えば無水酢酸とピリジンを加えて加熱するなどの化学反応的手法で得ることができる。また、このようにして得たポリアミド酸溶液、またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミド溶液は、水、メタノール、エタノール、アセトン等に注ぎ、ポリマーを沈澱させて、ろ過し、次いで場合により水、メタノール、エタノール、アセトン等で洗浄するか、または還流させて、ポリマーを精製しても良い。

このようにして得たポリアミド酸、またはポリアミド酸を脱水閉環して得られるポリイミドと、式(1)、式(2)または式(3)で表される化合物を混合するか、場合によりさらに溶媒を加えて混合溶解することで、本発明の樹脂組成物を得ることができる。

【0066】

本発明の液晶表示素子用配向膜は、上記の(a)、(b)または(c)で示す樹脂組成物を基板上に塗布し、加熱処理することにより形成することができる。

更に具体的に説明すると、まず樹脂組成物を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホ

キシド（DMSO）、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などの溶剤に溶解し、0.1～30重量％溶液、好ましくは1～10重量％溶液を調製する。この溶液を刷毛塗り法、浸漬法、回転塗布法、スプレー法、印刷法などにより基板上に塗布し、塗膜を形成させる。塗膜形成後、50～140℃好ましくは80～120℃で溶媒を蒸発させた後、140～280℃で加熱処理を行い高分子膜を設ける。ポリアミド酸を含む樹脂組成物である場合には、加熱処理時に脱水閉環によるイミド化反応が起こるが、このイミド化率は100％である必要はなく、100％以下のイミド化でも用途によっては使用可能である。塗布前に基板表面上をシランカップリング剤で処理し、その上に高分子膜を形成させれば、高分子膜と基板との接着性を改善することができる。しかる後、この被膜面を布などで一方向にラビングして、液晶配向膜を得る。

10

【0067】

本発明の液晶組成物は、後述する種々の液晶成分と、式（1）、式（2）または式（3）で表されるイミド化合物とを混合し、高温下で互いに溶解させる方法など、一般に慣用される方法により調製することができる。

【0068】

本発明の液晶表示素子は、通常次のような方法で作製する。

すなわち、ガラスなどの基板上にITO（酸化インジウム－酸化スズ）や酸化スズなどの透明電極を形成し、次いで電極上に前記配向膜を形成させる。このように処理された二枚の板を、それぞれ配向膜を内側にして一定の間隔をあけて保持し、周囲をエポキシ樹脂などで封止してセルとする。その後、このセル内に液晶を注入し、注入口を封止して徐冷することにより液晶表示素子を作製する。

20

あるいは、液晶を電極、配向膜の形成された二枚の板の配向膜上に散布し重ね合わせ、液晶が漏れないように密封して液晶表示素子を作製してもよい。さらにセルの外側に必要に応じて文字、図形、カラーフィルターなどを印刷したり、偏光板、反射板、照明などを配置してもよい。

【0069】

ここで、この電極と基板との間に、基板からのアルカリ溶出を防止するための絶縁膜、カラーフィルター、カラーフィルターオーバーコートなどのアンダーコート膜を設けてもよく、電極上に絶縁膜、カラーフィルター膜などのオーバーコート膜を設けてもよい。

また、前記二枚の板を一定の間隔をあけて保持する場合、セルギャップを保持するために、通常ギャップ剤を散布する。ギャップ剤としてはガラスビーズ、シリカ、アルミナ、合成樹脂の球状粒子などが使用される。

30

【0070】

本発明の液晶表示素子に用いる液晶組成物は、式（I）～（XI）のいずれかで表される化合物群から、液晶組成物の目的に応じて適宜選択される化合物を混合することにより調製される。さらに、しきい値電圧、液晶相温度範囲、屈折率異方性、誘電率異方性および粘度などを調整する目的で、公知の化合物を混合することもできる。また、これらの化合物を構成する原子は、その同位体で置換されていてもよい。

式（I）～（III）で表される化合物の好ましい例、式（IV）および（V）で表される化合物の好ましい例、および式（IX）～（XI）で表される化合物の好ましい例として、それぞれ特開平11-29557号公報（引例1）の[0045]～[0053]、[0055]～[0058]および[0060]～[0063]の段落に記載された化合物が例示できる。同様に、本発明の液晶表示素子用の液晶組成物に用いられる一般式（VI）～（VIII）で表される化合物の好ましい例として、特開平11-29581号公報（引例2）の[0079]、[0082]の段落に記載された化合物が例示できる。

40

【0071】

式（I）～（III）で表される化合物の特徴ならびに液晶組成物の全重量に対する好ましい含有量は、引例1の段落[0054]に記載されている。式（I）～（III）で表される化合物は、TF-T用の液晶組成物を調製する場合にきわめて有用であるが、STNまたはTN用の液晶組成物を調製する場合も使用することができる。この場合は50重量％以下の

50

使用量が好ましい。

【0072】

式 (IV) および (V) で表される化合物の特徴ならびに液晶組成物の全重量に対する好ましい含有量は、引例 1 の段落 [0059] に記載されている。

式 (VI) ~ (VIII) で表される化合物の特徴ならびに液晶組成物の全重量に対する好ましい含有量は、引例 2 の段落 [0083] および [0084] に記載されている。

式 (IX) ~ (XI) で表される化合物の特徴ならびに液晶組成物の全重量に対する好ましい含有量は、引例 1 の段落 [0064] に記載されている。

【0073】

また、本発明の液晶表示素子では、OCB (Optically Compensated Birefringence) モード用液晶組成物などの特別な場合を除き、液晶組成物のらせん構造を誘起して必要なねじれ角を調整し、逆ねじれ (reverse twist) を防ぐ目的で、通常光学活性化合物を添加する。このような目的で公知のいかなる光学活性化合物も使用できるが、好ましい例として、前記引例 1 の段落 [0065] に記載された化合物を例示できる。

本発明の液晶表示素子に使用される液晶組成物は、通常、これらの光学活性化合物を添加して、ねじれのピッチを調整する。ねじれのピッチの好ましい値等は、引例 1 の段落 [0067] に記載されている。

本発明の液晶表示素子に用いる液晶組成物は、引例 1 の段落 [0069] に記載されている方法によって調製することができる。

【0074】

本発明の液晶表示素子の範囲には、使用される液晶組成物中に、メロシアニン系、スチリル系、アゾ系、アゾメチン系、アゾキシ系、キノフタロン系、アントラキノン系およびテトラジン系などの二色性色素を含んだゲスト-ホスト (GH) モードの液晶表示素子；ネマチック液晶をマイクロカプセル化して作製した NCA P；液晶中に三次元網目状高分子を形成して作製されたポリマーネットワーク液晶表示素子 (PNLCD) に代表されるポリマー分散型液晶表示素子 (PDLCD)；複屈折制御 (ECB) モードや動的散乱 (DS) モードの液晶表示素子などが含まれる。

本発明のイミド化合物は液晶配向膜用樹脂以外にも、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリ尿素樹脂等の改質剤などとして用いることができる。また、本発明の樹脂組成物は、液晶配向膜用樹脂以外にも、各種コーティング剤、あるいは樹脂成形品、フィルム、繊維、などに利用することができる。

【0075】

【実施例】

以下、本発明に関して実施例によってより詳細に例示する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例中において C は結晶、N はネマチック相、I は等方性液相を示し、相転移温度の単位は全て℃である。

また、以下に示す実施例において、焼き付きの度合いは次の方法により評価した。まず、0.01mm幅の透明電極を0.01mmの間隔でストライプ状に付したガラス基板上に、配向膜を形成する。透明電極と平行にラビングした後、2枚のガラス基板をラビング方向が直交するように、つまり透明電極が上下の基板で直交するようにガラス基板を組み立てる。次いで、液晶を注入し、液晶表示素子を作製する。この液晶表示素子は上から見ると、上下の基板の透明電極が直交しているため、マトリックス状に上下に電極のない部分ができる。

こうして得た液晶表示素子に5Vの直流を3時間印加した後、いったん上下の基板の電極間をショートさせる。この素子を4V、0.01Hzの交流で駆動しながら顕微鏡で観察する。セルに焼き付きが生じると、電極のない部分の液晶は印加された電圧に追従できないため、上下に電極のある部分と比較して、液晶の駆動に遅れを生じる。すなわち、上下に電極のない部分が電極のある部分と比較して、点灯または消灯の遅れる時間の長さを観測することで、セルの焼き付きの程度を評価することができるのである。

また、プレチルト角の測定はクリスタルローテーション法により行った。

【0076】

実施例 1

4-プロピルシクロヘキサノン 30.0 g、ベンジルアミン 27.5 g、20%-水酸化パラジウム-カーボン（含水）3.0 g、トルエン 100 ml、およびエタノール 200 ml を 1 L のオートクレーブに入れ、水素ガスで置換後、水素ガスを供給しながら 60℃、600 kPa で 8 時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーで反応の終了を確認した後、触媒をろ過して除き、溶媒を減圧留去することにより、4-プロピルシクロヘキシルアミン 27 g を得た。この化合物はアミノ基の結合位置における異性体の混合物であった。

【0077】

次に、攪拌装置およびディーン・スターク脱水装置を付した 300 ml の三ツ口フラスコに、前工程で得られた 4-プロピルシクロヘキシルアミン 10.0 g、トルエン 60 g を入れ、室温で攪拌しながら 4-ニトロフタル酸無水物 13.5 g を投入した。30 分攪拌後、p-トルエンスルホン酸水和物 0.15 g を入れ、水の共沸がなくなるまで 3 時間共沸脱水を行った。室温まで冷却した反応混合物を水、炭酸水素ナトリウム水溶液、水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去することにより、N-(4-プロピルシクロヘキシル)-4-ニトロフタルイミド 19.0 g を得た。

【0078】

次に、攪拌装置および水素ガス導入管を付した 300 ml のナスフラスコに、前工程で得られた N-(4-プロピルシクロヘキシル)-4-ニトロフタルイミド 18.0 g、5%-パラジウム・カーボン（含水）1.0 g、テトラヒドロフラン 80 g を入れ、水素ガスで置換後、水素ガスを供給しながら、水素ガスの吸収がなくなるまで、常圧で 8 時間攪拌した。液体クロマトグラフィーで反応の終了を確認した後、触媒をろ過して除き、溶媒を減圧留去することにより、N-(4-プロピルシクロヘキシル)-4-アミノフタルイミド 17.0 g を得た。

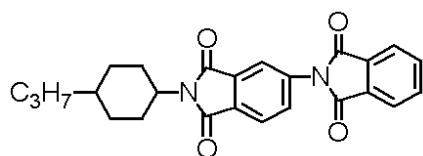
【0079】

次に、攪拌装置およびディーン・スターク脱水装置を付した 500 ml の三ツ口フラスコに、前工程で得られた N-(4-プロピルシクロヘキシル)-4-アミノフタルイミド 17.0 g、トルエン 90 g および N-メチル-2-ピロリドン 10 g を入れ、室温で攪拌しながらフタル酸無水物 11.5 g を投入した。30 分攪拌後、p-トルエンスルホン酸水和物 0.15 g を入れ、水の共沸がなくなるまで 3 時間共沸脱水を行った。室温まで冷却した後、水 150 ml および水酸化ナトリウム 1.3 g を入れ、40℃ で 2 時間攪拌した。有機層を水で 3 回洗浄し、溶媒を減圧留去し、トルエンから再結晶精製することにより、下記の「イミド化合物 A」13.0 g を得た。

この化合物は、2 種の異性体の混合物であり、その分子量は GC-MS 分析により、ともに 416 であった。

【0080】

【化 38】



【0081】

実施例 2

4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサノン 35.0 g、ベンジルアミン 18.0 g、20%-水酸化パラジウム-カーボン（含水）3.0 g、トルエン 300 ml、およびエタノール 400 ml を 1.5 L のオートクレーブに入れ、水素ガスで置換後、水素ガスを供給しながら 60 度、600 kPa で 8 時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーで反応の終了を確認した後、触媒をろ過して除き、溶媒を減圧留去することにより、4-

(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシルアミン35.0gを得た。この化合物はアミノ基の結合位置における異性体の混合物であった。

【0082】

次に、攪拌装置およびディーン・スターク脱水装置を付した300mlの三ツ口フラスコに、前工程で得られた4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシルアミン15.0g、トルエン75g、およびN-メチル-2-ピロリドン10mlを入れ、室温で攪拌しながら4-ニトロフタル酸無水物11.5gを投入した。30分攪拌後、p-トルエンスルホン酸水和物0.15gを入れ、水の共沸がなくなるまで3時間共沸脱水を行った。室温まで冷却した後、反応混合物をエタノール300ml中に注ぎ、結晶をろ別し、エタノールで洗浄することで、N-(4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)-4-ニトロフタルイミド12.7gを得た。

10

【0083】

次に、2Lの三ツ口フラスコに、N-(4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)-4-ニトロフタルイミド12.5g、チオ尿素88g、テトラヒドロフラン550ml、およびエタノール250gを入れ、加熱して固形物を溶解させた後、室温まで冷却した。結晶をろ別し、ろ液を濃縮した。結晶を1mol/L塩酸水200mlおよびジクロロメタン100mlの混合液に加え、溶解し、分液した有機層の溶媒を減圧留去して結晶を得た。液体クロマトグラフィー分析におけるその面積比から、この結晶はcis/trans=7/93であった。一方、濃縮したろ液を同様な操作で処理したところ、得られた結晶はcis/trans=94/6であった。以上の包摂操作をもう一度繰り返すことにより、cis体5.5g、trans体1.7gを得た。

20

尚、本実施例ではcis体とtrans体を分離したが、用途により、分離せずにそのまま用いても何ら差し支えない。

【0084】

攪拌装置および水素ガス導入管を付した200mlのナスフラスコに、前工程で得られたN-(4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)-4-ニトロフタルイミド(cis体)4.0g、5%-パラジウム・カーボン(含水)0.3g、テトラヒドロフラン40gを入れ、水素ガスで置換後、水素ガスを供給しながら、水素ガスの吸収がなくなるまで、常圧で8時間攪拌した。液体クロマトグラフィーで反応の終了を確認した後、触媒をろ過して除き、溶媒を減圧留去することにより、N-(4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)-4-アミノフタルイミド(cis体)3.9gを得た。得られた結晶は精製せずに、次の反応に用いた。

30

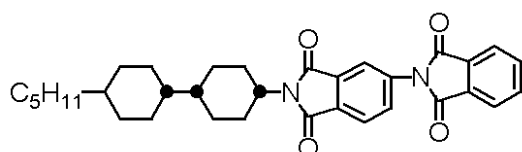
【0085】

攪拌装置およびディーン・スターク脱水装置を付した300mlの三ツ口フラスコに、前工程で得られたN-(4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)-4-アミノフタルイミド(cis体)3.9g、トルエン40gおよびN-メチル-2-ピロリドン8gを入れ、室温で攪拌しながらフタル酸無水物1.94gを投入した。30分攪拌後、p-トルエンスルホン酸水和物0.1gを入れ、水の共沸がなくなるまで3時間共沸脱水を行った。室温まで冷却した後、トルエン50ml、水100mlおよび水酸化ナトリウム0.2gを入れ、40度で2時間攪拌した。有機層を水で3回洗浄し、溶媒を減圧留去した後、トルエン/エタノール=1/1から再結晶することで、下記の「イミド化合物B」3.5gを得た。この化合物の融点は、143.1-144.0°Cであった。

40

【0086】

【化39】



【0087】

50

攪拌装置および水素ガス導入管を付した50mlのナスフラスコに、前工程で得られたN-(4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)-4-ニトロフタルイミド(trans体)1.2g、5%-パラジウム・カーボン(含水)0.1g、テトラヒドロフラン10gを入れ、水素ガスで置換後、水素ガスを供給しながら、水素ガスの吸収がなくなるまで、常圧で8時間攪拌した。液体クロマトグラフィーで反応の終了を確認した後、触媒をろ過して除き、溶媒を減圧留去することにより、N-(4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)-4-アミノフタルイミド(trans体)1.1gを得た。得られた結晶は精製をせずに、次の反応に用いた。

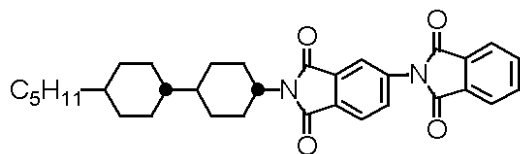
【0088】

攪拌装置およびディーン・スターク脱水装置を付した200mlの三口フラスコに、前工程で得られたN-(4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)-4-アミノフタルイミド(trans体)0.8g、トルエン10gおよびN-メチル-2-ピロリドン2gを入れ、室温で攪拌しながらフタル酸無水物0.45gを投入した。30分攪拌後、p-トルエンスルホン酸水和物0.08gを入れ、水の共沸がなくなるまで3時間共沸脱水を行った。室温まで冷却した後、トルエン50ml、水50mlおよび水酸化ナトリウム0.06gを入れ、40度で2時間攪拌した。有機層を水で3回洗浄し、溶媒を減圧留去し、トルエンから再結晶することで、下記の「イミド化合物C」0.8gを得た。

相転移点 C・220.0・N・290.6・I

【0089】

【化40】

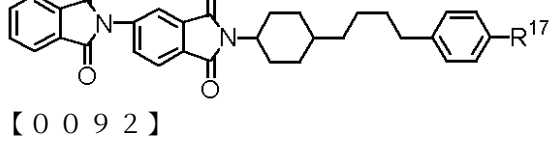
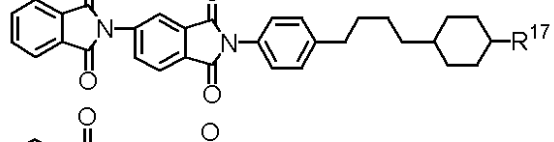
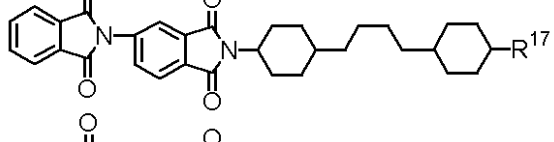
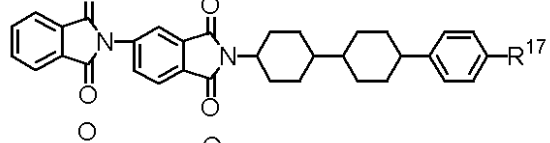
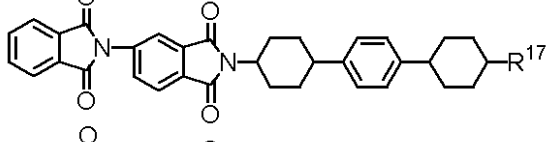
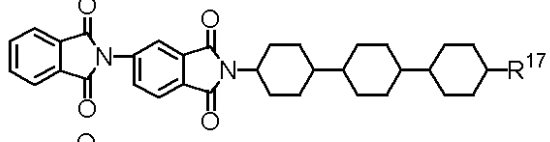
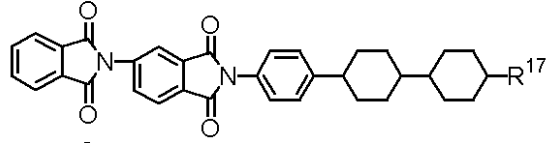
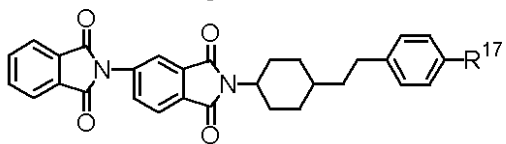
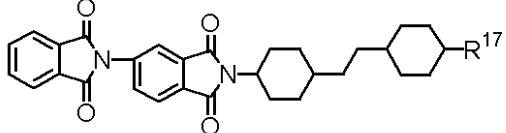
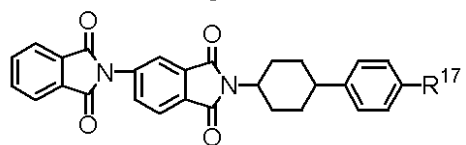
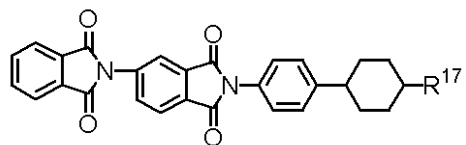
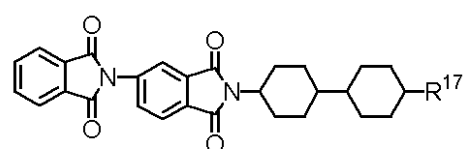


【0090】

この方法に準拠して、以下の化合物を合成することができる。

【0091】

【化41】



【 0 0 9 2 】

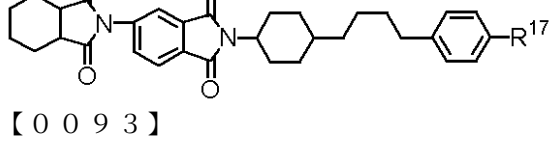
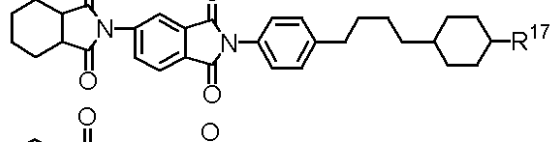
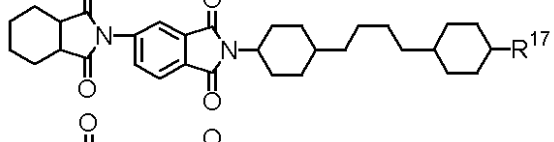
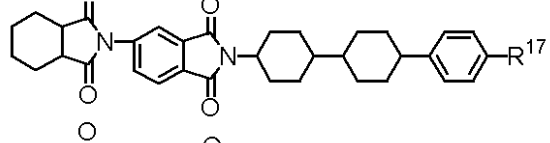
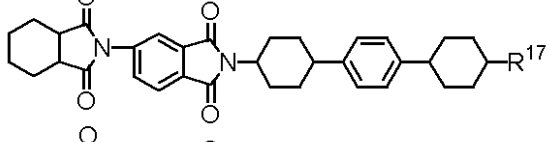
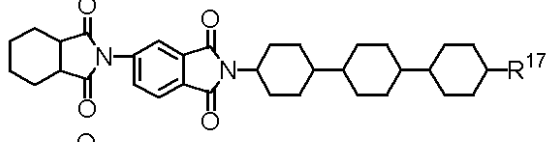
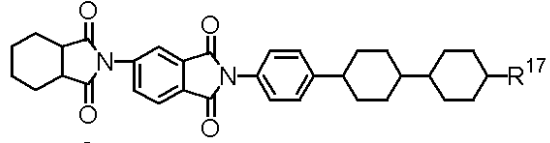
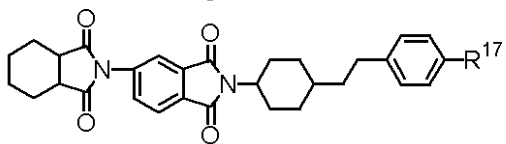
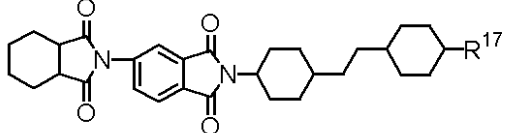
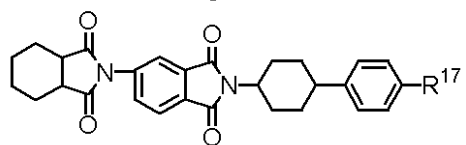
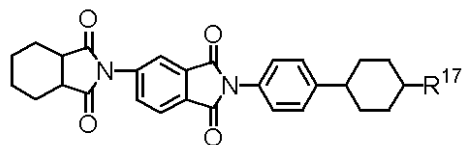
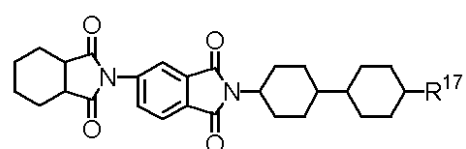
【 化 4 2 】

10

20

30

40



【 0 0 9 3 】

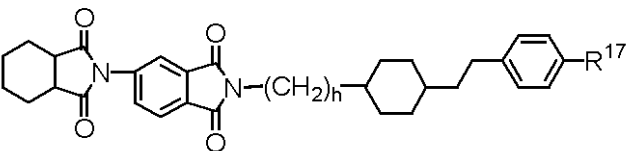
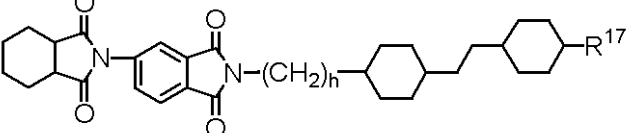
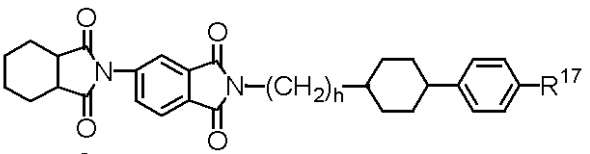
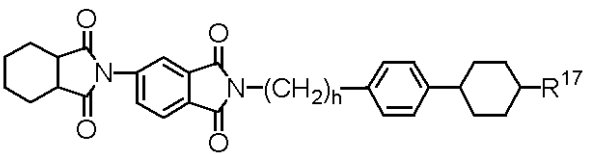
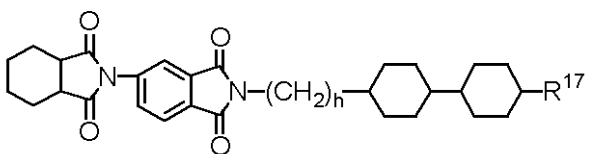
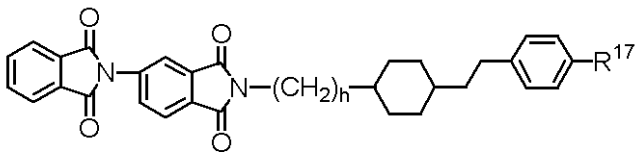
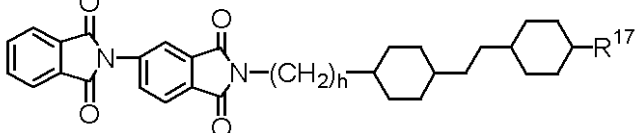
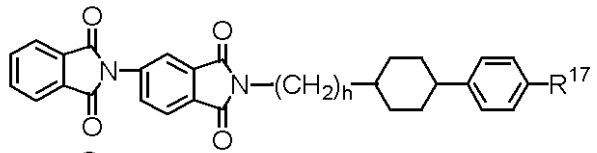
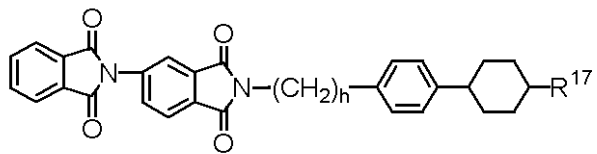
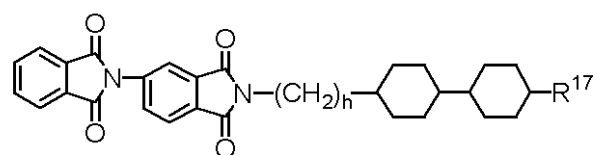
【 化 4 3 】

10

20

30

40



【 0 0 9 4 】

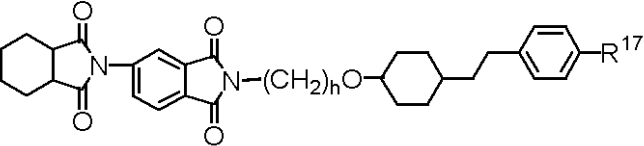
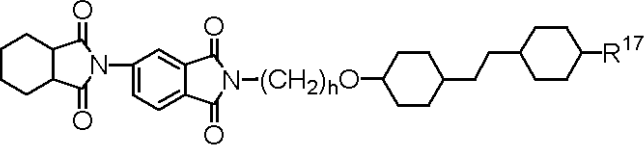
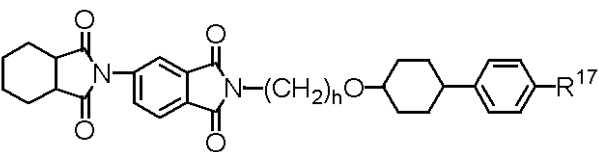
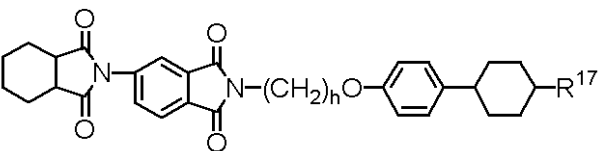
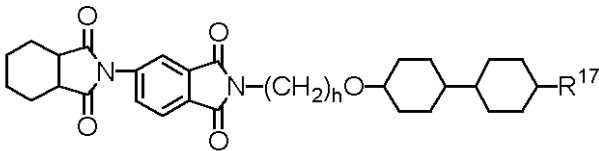
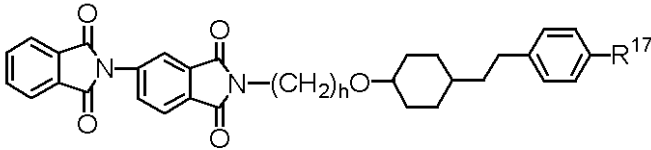
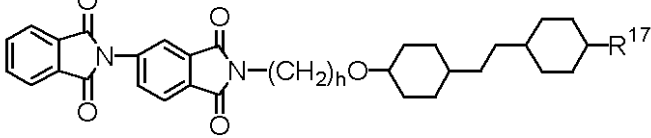
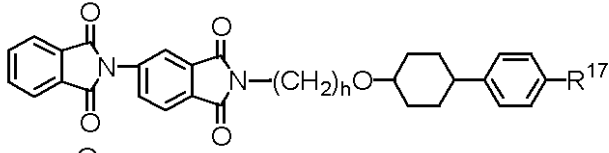
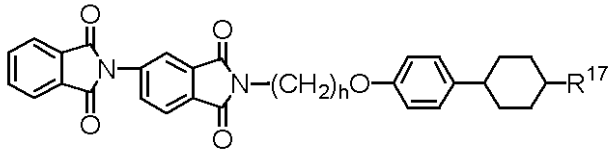
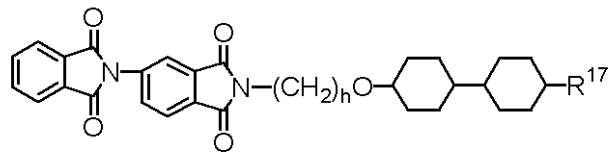
【 化 4 4 】

10

20

30

40



【0095】

実施例 3

攪拌装置およびディーン・スターク脱水装置を付した300mlの三ツ口フラスコに、実施例2で得られた中間体である、4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシルアミン(cis体、trans体の混合物)1.0g、トルエン4gおよびN-メチル-2-ピロリドン1.5gを入れ、室温で攪拌しながらフタル酸無水物0.77gを投入した。30分攪拌後、p-トルエンスルホン酸水和物0.1gを入れ、水の共沸がなくなるまで3時間共沸脱水を行った。室温まで冷却した後、水15mlおよび水酸化ナトリウム0.14gを入れ、室温で2時間攪拌した。有機層を水で3回洗浄した後、溶媒を減圧留去

10

20

30

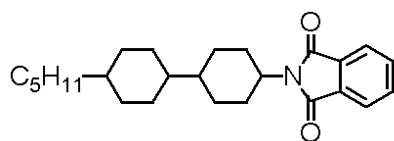
40

50

し、トルエン／エタノール＝１／１から再結晶精製することで、下記の「イミド化合物 D」 1.2 g を得た。この化合物は、２種の異性体の混合物であり、その分子量は GC-MS 分析により、ともに 381 であった。

【0096】

【化 45】



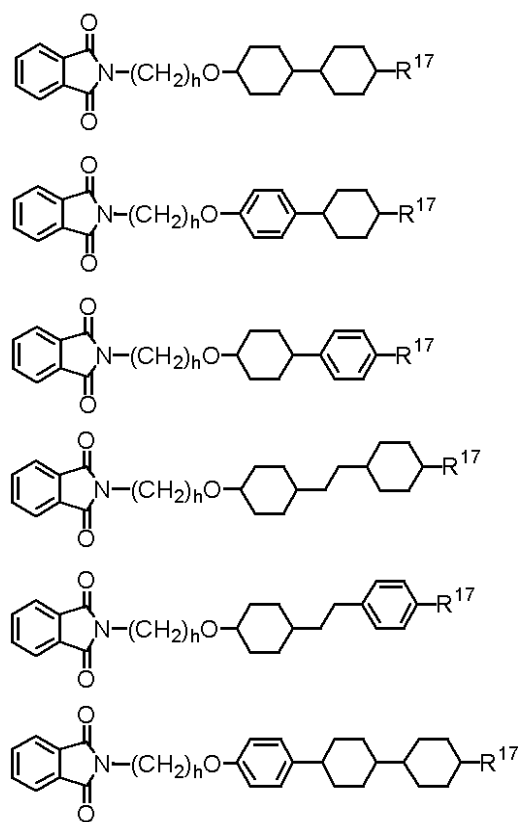
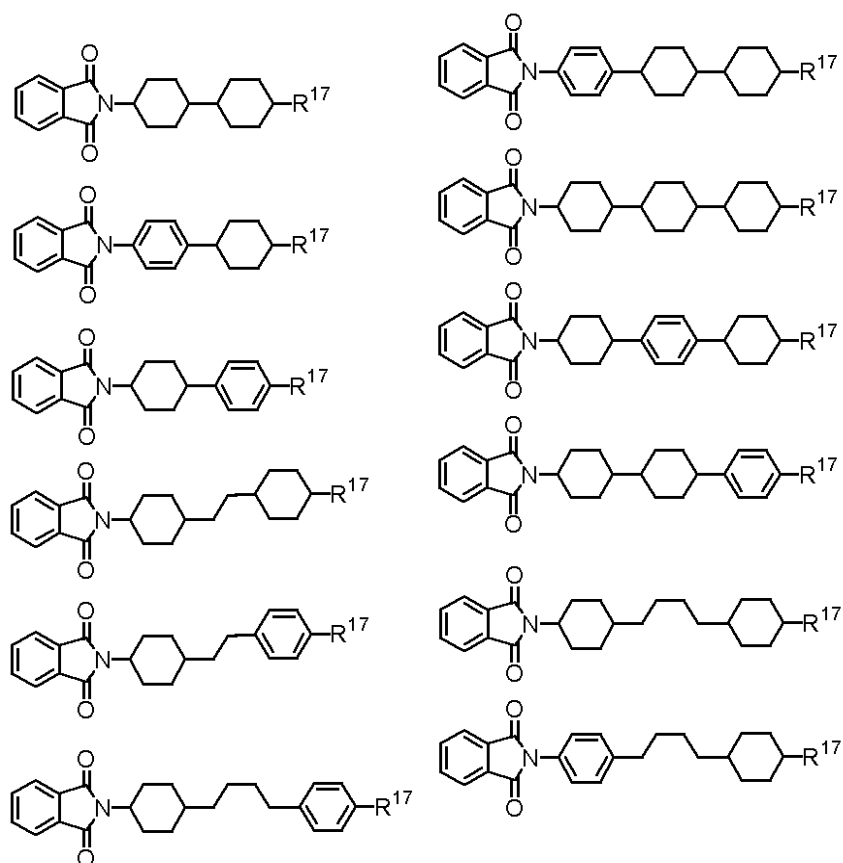
【0097】

10

この方法に準拠して、以下の化合物を合成することができる。

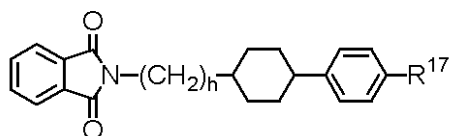
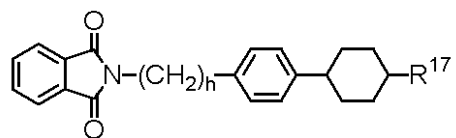
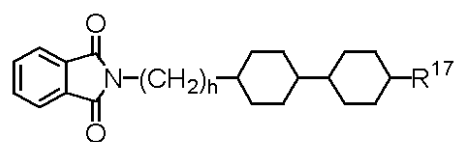
【0098】

【化 46】

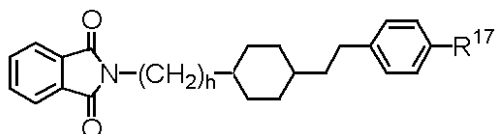
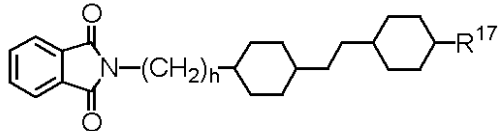


【 0 0 9 9 】

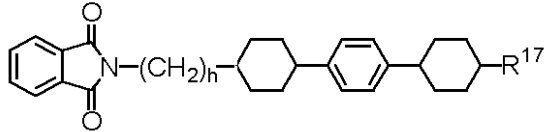
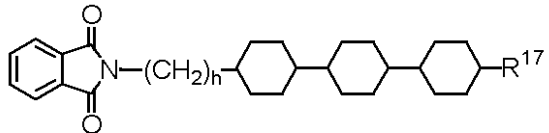
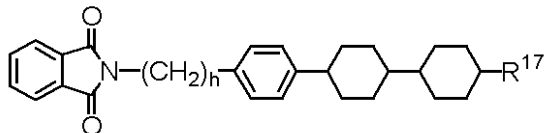
【 化 4 7 】



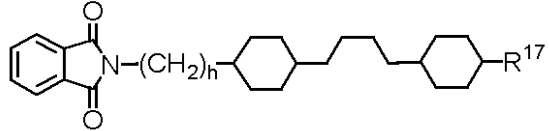
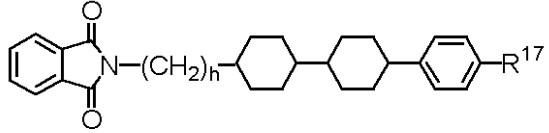
10



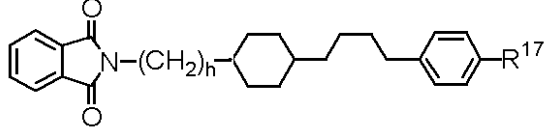
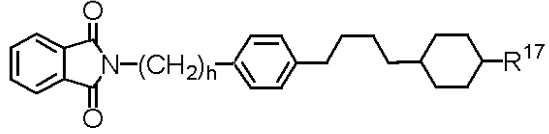
20



30



40



【 0 1 0 0 】

実施例 4

攪拌装置およびディーン・スターク脱水装置を付した 300 ml の三ツ口フラスコに、前

50

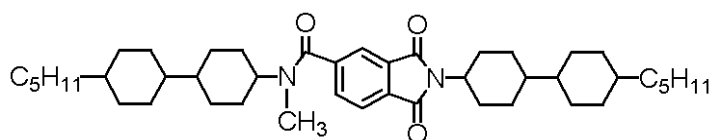
工程で得られた 4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシルアミン (cis 体、trans 体の混合物) 8.0 g、トルエン 50 g および N-メチル-2-ピロリドン 14 g を入れ、室温で攪拌しながらトリメリット酸無水物クロリド 3.2 g を投入した。30 分攪拌後、p-トルエンスルホン酸水和物 0.15 g を入れ、水の共沸がなくなるまで 3 時間共沸脱水を行った。反応混合物を室温まで冷却した後、アセトン 500 ml と水 100 ml の混合液中に注ぎ、生成した結晶をろ別し、アセトンで洗浄して乾燥した。

次に、この結晶 4.0 g を N-メチル-2-ピロリドン 20 g に溶解し、水素化ナトリウム (60% 油性) 0.5 g を投入した。氷冷しながら、ヨウ化メチル 2.1 g を 10 分かけて滴下し、氷浴を外し室温で 2 時間攪拌した。反応混合物を水 300 ml 中に注ぎ、生成した結晶をろ別し、乾燥して、下記の「イミド化合物 E」8.2 g を得た。この化合物は、液体クロマトグラフィーによる分析では数種の異性体の混合物であり、マスペクトルによる分析では、分子量は 673 であった。

10

【0101】

【化 48】



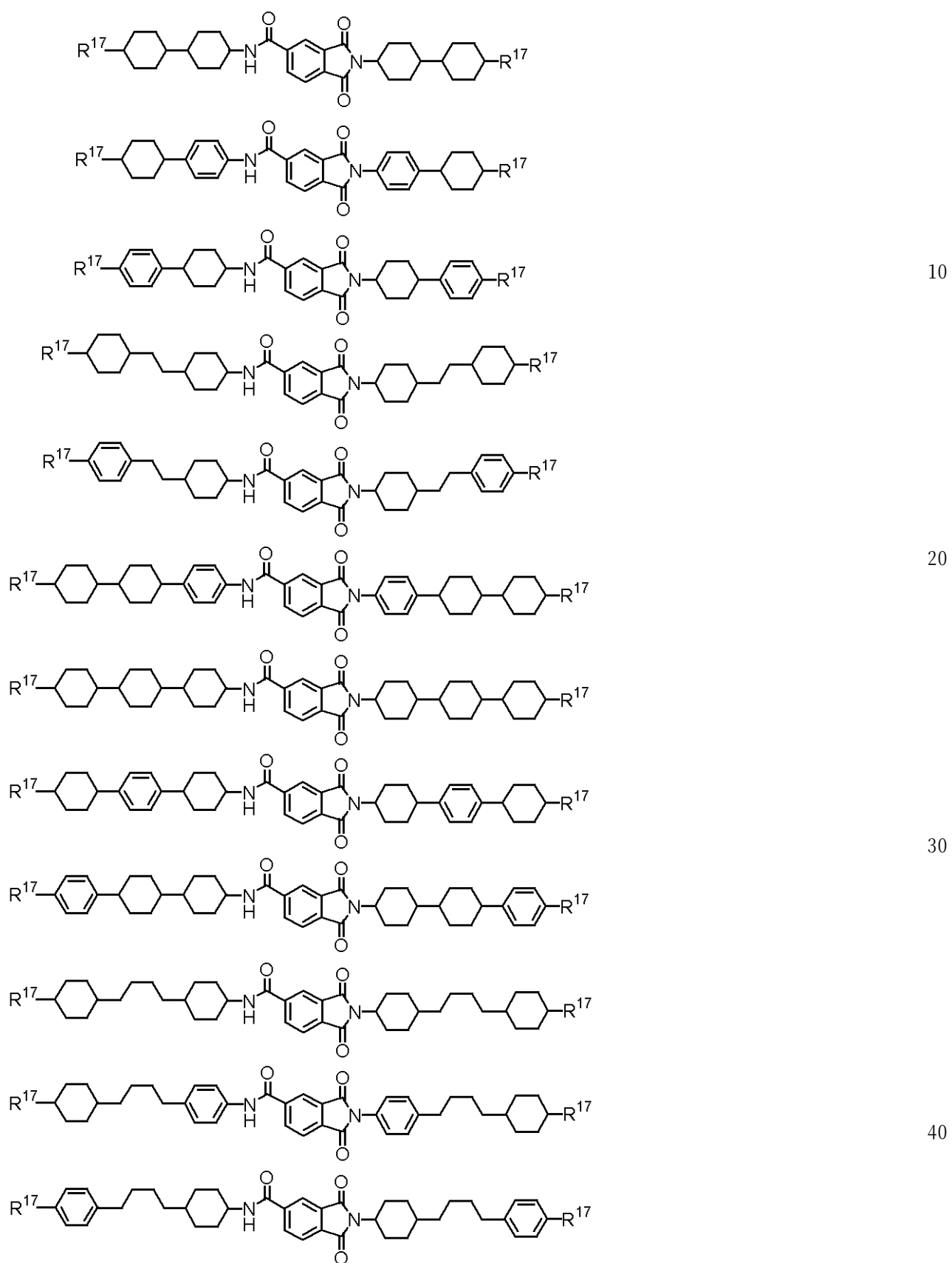
【0102】

この方法に準拠して、以下の化合物を合成することができる。

20

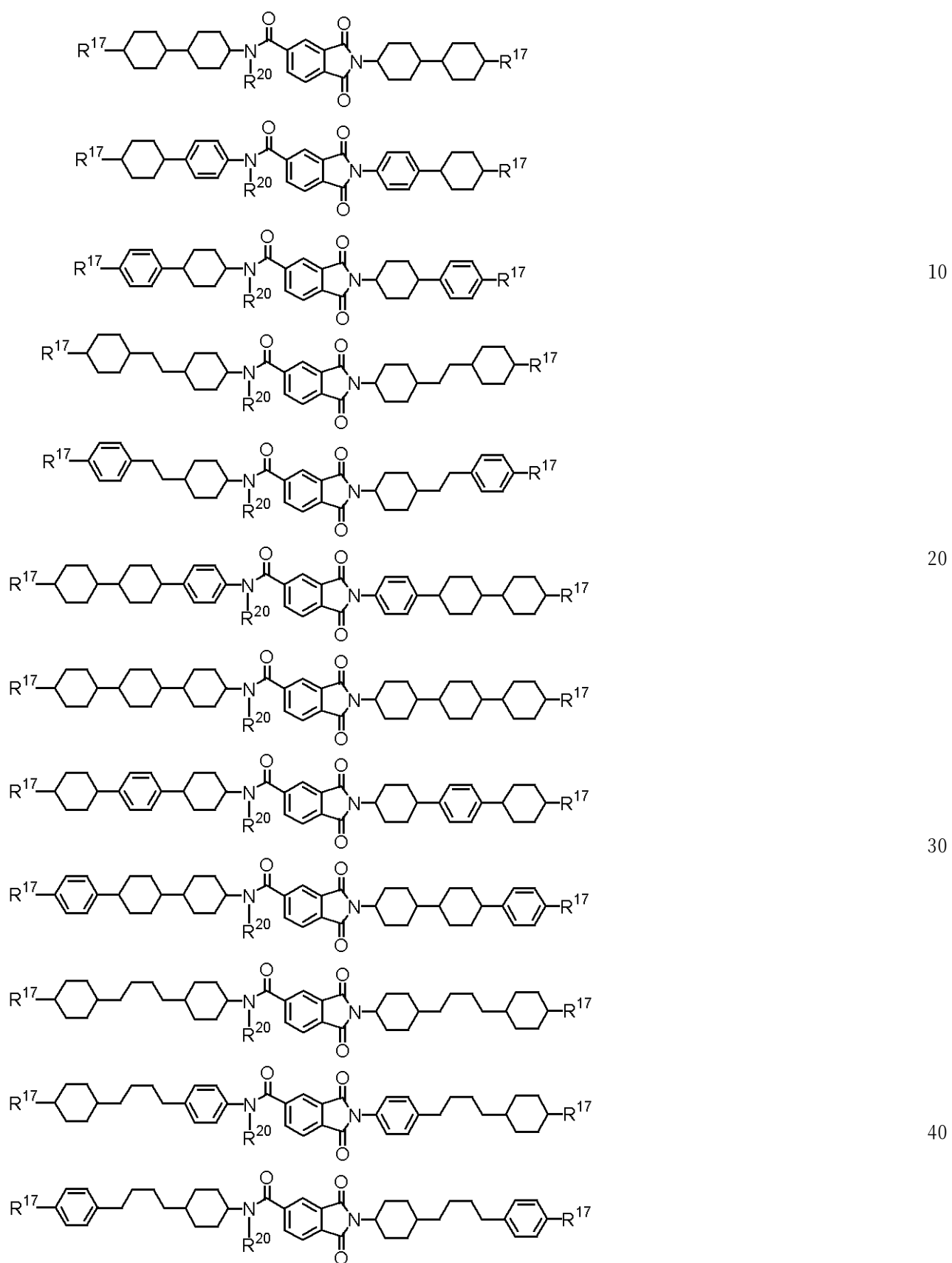
【0103】

【化 49】



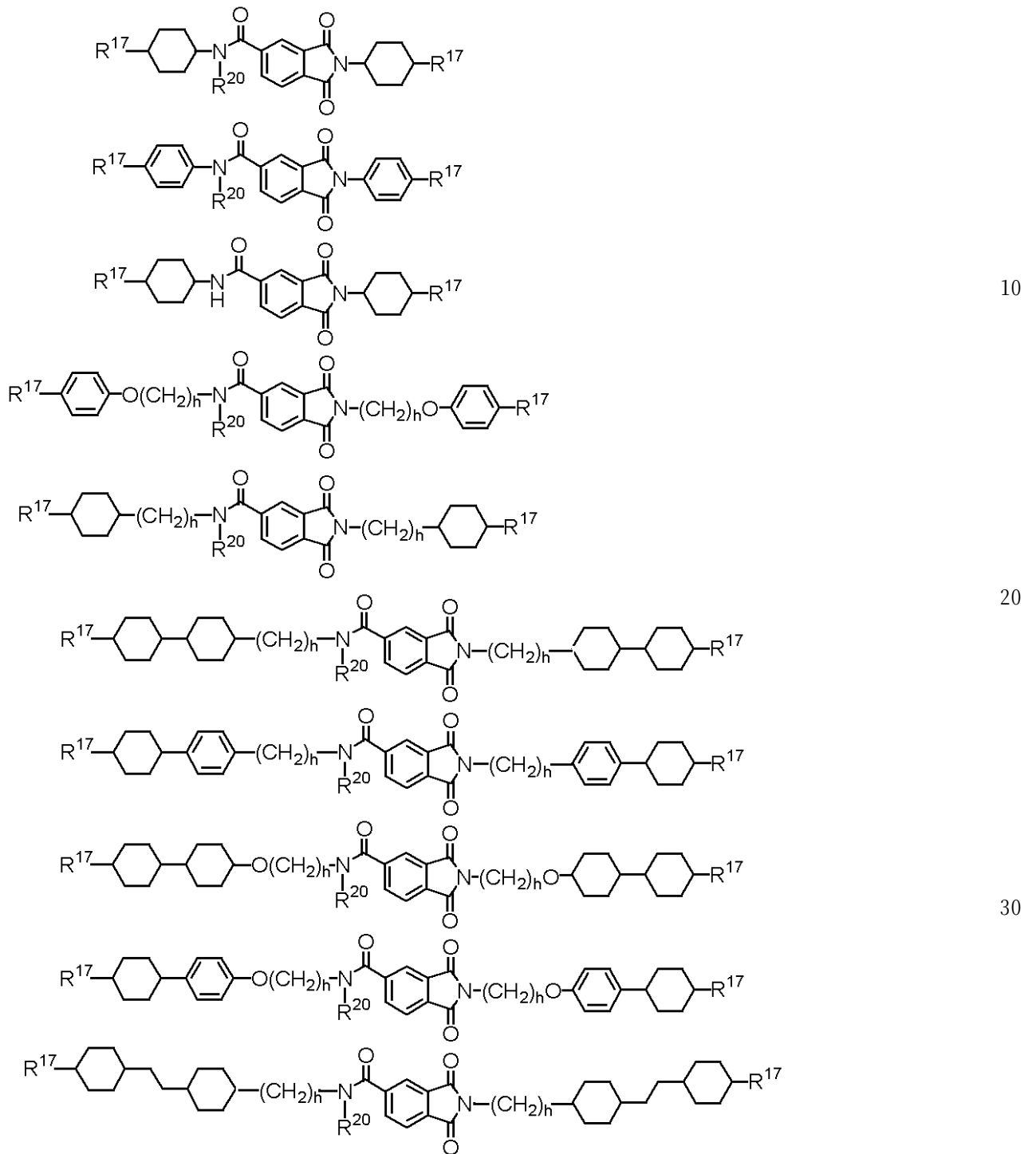
【 0 1 0 4 】

【化 5 0 】



【 0 1 0 5 】

【化 5 1 】



【0106】

実施例 5

攪拌装置、温度計、コンデンサーおよび窒素置換装置を付した500mlの四ツ口フラスコに、脱水精製したN-メチル-2-ピロリドン135.00g、次いで4,4'-ジアミノジフェニルメタン2.97g(15.0mmol)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン3.39g(15.0mmol)を入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。温度を20℃に保ちながらピロメリット酸二無水物3.27g(15.0mmol)およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物2.94g(15.0mmol)を添加し、5時間反応させポリアミド酸を合成した後、4-ブチロラクトン：2-n-ブトキシエタノール=1：1の溶剤を加えてポリマー濃度3%の溶液とした。以下、この処方によって得られるポリアミド酸を「ポリマーA」とする。

【0107】

実施例 6-10、比較例 1

ポリマー濃度 3% のポリマー A 溶液と、イミド化合物 A、B、C、D および E を表 1 に示した割合で混合溶解し、樹脂組成物を得た。

この溶液を、片面に ITO 電極を設けた透明ガラス基板上に回転塗布法（スピナー法）で塗布した。回転条件は、2500 rpm、15 秒であった。塗布後 90℃ で 5 分乾燥してから、150℃ で 60 分間加熱処理を行い、膜厚約 60 nm の樹脂膜を得た。この樹脂膜が形成された基板 2 枚の塗膜面をそれぞれラビング処理して液晶配向膜とし、ラビング方向が 90 度になるようにセル厚 9 μm の液晶セルを組み立て、下記 3 種の化合物の等量混合物からなる液晶組成物を封入した。封入後 110℃ で 30 分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶表示素子を得た。この液晶表示素子の焼き付きを評価した。

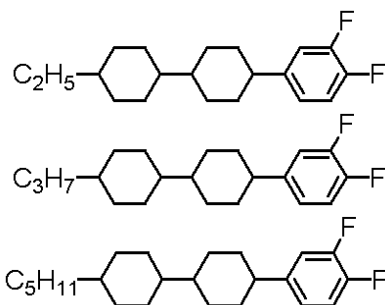
10

同様に、液晶配向膜を設けた基板を、ラビング方向が互いに逆平行となるようにセル厚 20 μm の液晶セルを組み立て、下記 3 種の化合物の等量混合物からなる液晶組成物を封入した。封入後 110℃ で 30 分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶表示素子を得た。この液晶表示素子を用いて、クリスタルローテーション法によってプレチルト角を測定した結果を、表 1 に合わせて示す。

【0108】

【化 5 2】

20



【0109】

【表 1】

30

表 1

	3%-ポリマーA 溶液	イミド化合物	焼き付き	プレチルト角 (度)
実施例6	100部	イミド化合物A 0.3 部	遅れなし	4. 1
実施例7	100部	イミド化合物B 0.06 部	遅れなし	4. 7
実施例8	100部	イミド化合物C 0.1 部	遅れなし	4. 0
実施例9	100部	イミド化合物D 0.5 部	遅れなし	4. 2
実施例10	100部	イミド化合物E 0.1 部	遅れなし	5. 5
比較例 1	100部	—	遅れあり	1. 1

40

【0110】

実施例 11

実施例 6 で用いた液晶組成物とイミド化合物 B を 95 / 5 の重量比で混合し、120 度に加熱して均一溶液とした後室温まで冷却し、液晶組成物を得た。ポリマー濃度 3% のポリマー A 溶液を用いて、実施例 6 の方法と同様にセル厚 9 μm の液晶セルを組み立て、この液晶組成物を封入した。110℃ で 30 分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶表示素子を得た。この液晶表示素子の焼き付きを評価したところ、上下に電極のない部分が電極のある部分と比較して、点灯または消灯の遅れる時間はほとんどなかった。

50

【0111】

【発明の効果】

本発明により新規なイミド化合物およびこれを用いた樹脂組成物、液晶配向膜、液晶組成物および液晶表示素子が提供された。

該イミド化合物を原料として用いた樹脂組成物は、液晶配向膜として優れた効果を有する。例えば、該液晶配向膜を用いた液晶表示素子は、焼き付きがなく、表示品位が優れたものとなる。また、該イミド化合物を成分として用いた液晶組成物は、焼き付きがなく、表示品位が優れた液晶表示素子を与える。

このような特徴をもつ本発明のイミド化合物は、液晶配向膜の原料成分としてデザインされたが、その他のポリイミド、ポリアミド等の高分子化合物およびその改質にも使用可能であり、高分子化合物に新しい特性を導入することが期待できる。本発明の樹脂組成物は、TFT素子（TN型TFT、IPS素子）において特に好ましく用いられるが、STN素子、強誘電性液晶、反強誘電性液晶表示素子用配向剤としても使用可能である。又、本樹脂組成物による薄膜は、保護膜、絶縁膜として用いることもできる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 K	19/34	(2006.01)
G 0 2 F	1/13	(2006.01)
G 0 2 F	1/1337	(2006.01)

C 0 9 K	19/34	
G 0 2 F	1/13	5 0 0
G 0 2 F	1/1337	5 2 5

(72)発明者 福井 久美子
 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社 機能材料研究所内

(72)発明者 谷岡 聡
 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社 機能材料研究所内

(72)発明者 村田 鎮男
 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社 機能材料研究所内

審査官 鈴木 智雄

(56)参考文献 特開平 0 9 - 0 7 1 6 4 5 (J P, A)
 特開平 0 2 - 0 2 2 2 5 9 (J P, A)
 特開昭 5 4 - 0 1 4 4 9 9 (J P, A)
 米国特許第 0 4 0 1 7 4 8 9 (U S, A)
 米国特許第 0 2 9 9 5 5 5 9 (U S, A)
 特開平 0 8 - 3 2 0 5 8 2 (J P, A)
 特開平 0 4 - 3 3 1 2 2 9 (J P, A)
 米国特許第 0 4 9 1 6 2 3 5 (U S, A)
 米国特許第 0 5 6 7 2 7 5 0 (U S, A)
 特開平 1 1 - 0 3 5 5 5 9 (J P, A)
 特開昭 6 3 - 0 3 0 5 6 3 (J P, A)
 特開昭 5 4 - 0 4 8 7 5 5 (J P, A)
 特開平 0 6 - 1 4 3 8 3 7 (J P, A)
 特開平 0 6 - 1 9 1 1 6 7 (J P, A)
 Orzeszko, Andrzej, Liquid crystallinity of poly(ester imide)s derived from biphenyl-4,
 4'-diol and ω -amino acids. Studies on low-molecular-weight model compounds, Macromole-
 cular Chemistry and Physics, 1 9 9 6 年, 197(8), 2461-2465

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
 CA/REGISTRY(STN)