

(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
2014年5月15日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/073572 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 19/12 (2006.01) C09K 19/54 (2006.01)
C09K 19/30 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
C09K 19/38 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
C09K 19/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080023
- (22) 国際出願日: 2013年11月6日(06.11.2013)
- (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 2012-246316 2012年11月8日(08.11.2012) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社 (DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 栗山 毅 (KURIYAMA Takeshi); 〒3628577
埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1
D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 岩下
芳典 (IWASHITA Yoshinori); 〒3628577 埼玉県北足
立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株
式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目101番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (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, LT, 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, 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: NEMATIC LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: ネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示素子

(57) Abstract: The present invention relates to: a nematic liquid crystal composition which has a negative dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon$) and is useful as a liquid crystal display material; and a liquid crystal display element which uses this nematic liquid crystal composition. A liquid crystal composition of the present invention has a dielectric anisotropy with a large absolute value and a low viscosity; and a liquid crystal display element using this liquid crystal composition is capable of providing a liquid crystal display element which has high contrast and high-speed response, while being free from screen burn-in or display defects, thereby having excellent display quality. This liquid crystal display element using the liquid crystal composition of the present invention is a useful display element that has a good balance between high-speed response and suppression of display defects. This liquid crystal display element is particularly useful as a liquid crystal display element for active matrix driving, and is applicable to liquid crystal display elements of VA mode, PSVA mode and the like.

(57) 要約: 本発明は、液晶表示材料として有用な誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) が負のネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示素子に関する。本発明の液晶組成物は、その誘電率異方性の絶対値が大きく、粘度が低く、これを用いた液晶表示素子は、高コントラスト、高速応答性と同時に焼き付きや表示不良が発生しない表示品質に優れた液晶表示素子を提供することができる。本発明の液晶組成物を用いた液晶表示素子は高速応答と表示不良の抑制を両立させた有用なものであり、特に、アクティブマトリックス駆動用液晶表示素子に有用であり、VA型やPSVA型等の液晶表示素子に適用できる。

WO 2014/073572 A1

明 細 書

発明の名称：

ネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は液晶表示材料として有用な誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) が負の値を示すネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、各種測定機器、自動車用パネル、ワードプロセッサ、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ、時計、広告表示板等に用いられるようになっている。液晶表示方式としては、その代表的なものにTN（ツイステッド・ネマチック）型、STN（スーパー・ツイステッド・ネマチック）型、TFT（薄膜トランジスタ）を用いたVA（垂直配向）型やIPS（イン・プレーン・スイッチング）型等がある。これらの液晶表示素子に用いられる液晶組成物は水分、空気、熱、光などの外的要因に対して安定であること、また、室温を中心としてできるだけ広い温度範囲で液晶相を示し、低粘性であり、かつ駆動電圧が低いことが求められる。さらに液晶組成物は個々の表示素子に対してあわせ最適な誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) または及び屈折率異方性 (Δn) 等を最適な値とするために、数種類から数十種類の化合物から構成されている。

[0003] 垂直配向型ディスプレイでは $\Delta \epsilon$ が負の液晶組成物が用いられており、液晶TV等に広く用いられている。一方、全ての駆動方式において低電圧駆動、高速応答、広い動作温度範囲が求められている。すなわち、 $\Delta \epsilon$ の絶対値が大きく、粘度 (η) が小さく、高いネマチック相－等方性液体相転移温度 (T_{ni}) が要求されている。また、 Δn とセルギャップ (d) との積である $\Delta n \times d$ の設定から、液晶組成物の Δn をセルギャップに合わせて適当な範囲に調節する必要がある。加えて液晶表示素子をテレビ等へ応用する場合においては高速応答性が重視されるため、 γ_1 の小さい液晶組成物が要求される

。特に、近年では、高速応答化のためにセルギャップを薄くするために、粘度を小さくすることと同時に、 Δn を大きくする必要が出てきている。そのために、特許文献1や特許文献2において、フッ素置換されたターフェニル構造を有する化合物を用いた液晶組成物も既に開示されている。

[0004] 一方で、液晶組成物は、実用的に液晶表示素子に使用するためには、表示品位に不具合が発生しないことが必要となる。特に、TFT素子等で駆動するアクティブマトリックス駆動液晶表示素子に使用される液晶組成物においては、高い比抵抗値あるいは高い電圧保持率を有することが必要になる。加えて、光や熱等の外部刺激に対して安定であることも必要になってくる。これに対して、熱に対する安定性を向上させるための酸化防止剤やそれを用いた液晶組成物の開示がされている（特許文献3及び特許文献4参照）が、必ずしも十分と言えるものではなく、特に、大きい Δn を有する液晶化合物は相対的に光や熱に対する安定性に劣るため、そのような組成物における品質安定性は十分とは言えなかった。

[0005] また更に、液晶表示素子の用途が拡大するに至り、その使用方法、製造方法にも大きな変化が見られこれらに対応するためには、従来知られているような基本的な物性値以外の特性を最適化することが求められるようになった。すなわち、液晶組成物を使用する液晶表示素子はVA（垂直配向）型やIPS（イン・プレーン・スイッチング）型等が広く使用されるに至り、その大きさも50型以上の超大型サイズの表示素子が実用化されるに至り使用されるようになった。基板サイズの大型化に伴い、液晶組成物の基板への注入方法も従来の真空注入法から滴下注入（ODF：One Drop Fill）法が注入方法の主流となったが（特許文献5参照）、液晶組成物を基板に滴下した際の滴下痕が表示品位の低下を招く問題が表面化するに至った。さらに、液晶表示素子中の液晶材料のプレチルト角の生成と高速応答性を目的に、PS液晶表示素子（polymer stabilized、ポリマー安定化）、PSA液晶表示素子（polymer sustained alignment、ポリマー維持配向）が開発されたが（特許文献6参照）、滴下痕問題は

より大きな問題となっている。すなわち、これらの表示素子は液晶組成物中にモノマーを添加し、組成物中のモノマーを硬化させることに特徴としており、多くの場合、紫外線を組成物に照射することでモノマーを硬化させる。そのため、光に対する安定性の劣る成分が添加されている場合には、比抵抗値あるいは電圧保持率の低下を招き、場合によっては同時に滴下痕の発生を誘発し、表示不良による液晶表示素子の歩留まりが悪化する問題があった。

[0006] このように、高速応答性能等の液晶表示素子として求められている特性や性能を維持しつつ、光や熱等に対する安定性が高く、また、焼き付きや滴下痕等の表示不良の発生し難い液晶表示素子の開発が求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2003-327965号
特許文献2：WO2007/077872号
特許文献3：特開平9-124529号
特許文献4：特開2006-169472号
特許文献5：特開平6-235925号
特許文献6：特開2002-357830号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明が解決しようとする課題は、広い温度範囲の液晶相を有し、粘性が小さく、低温での溶解性が良好で、比抵抗や電圧保持率が高く、熱や光に対して安定な $\Delta\epsilon$ が負の液晶組成物を提供し、更にこれを用いることで表示品位に優れ、焼き付きや滴下痕等の表示不良の発生し難いVA型やPSVA型等の液晶表示素子を提供することにある。

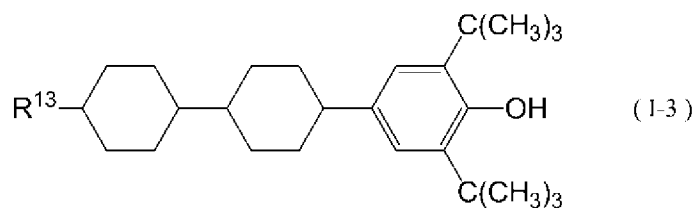
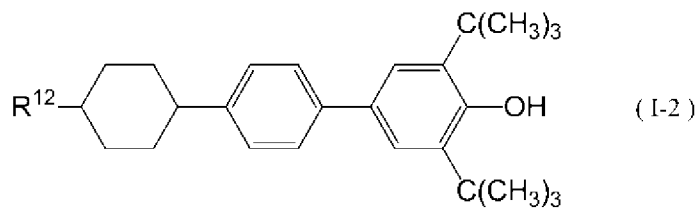
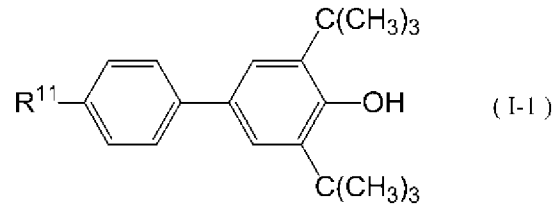
課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、種々の液晶化合物および種々の化学物質を検討し、特定の化合物を組み合わせることにより前記課題を解決することができることを見出

し、本発明を完成するに至った。

第一成分として、一般式（I-1）から一般式（I-3）

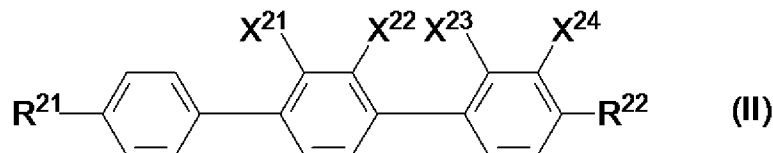
[0010] [化1]



[0011]（式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は炭素原子数1から22のアルキル基又はアルキコシ基を表す。）で表される化合物からなる群から選ばれる一種又は二種以上の化合物を含有し、

第二成分として、一般式（II）

[0012] [化2]



[0013]（式中、 $R^{21} \sim R^{22}$ はお互い独立して炭素原子数1から10のアルキル基又は炭素原子数2から10のアルケニル基を表し、 $X^{21} \sim X^{24}$ はお互い独立して水素原子又はフッ素原子を表す。）で表される化合物からなる群より選ばれる化合物を一種又は二種以上含有し、25℃における誘電率異方性（ $\Delta \epsilon$ ）が-2.0以下であることを特徴とするネマチック液晶組成物を提供し、更に、当該液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供する。

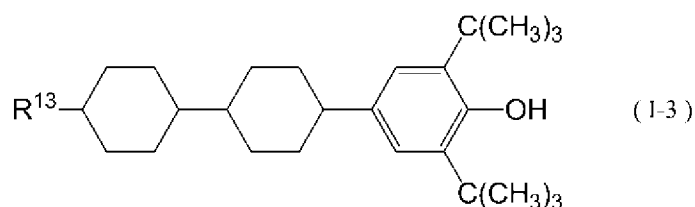
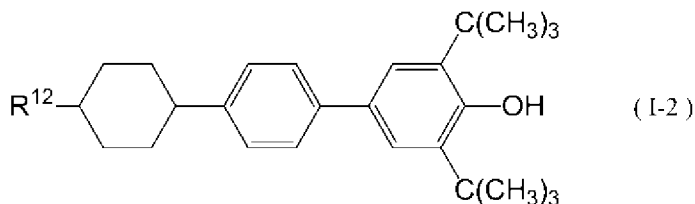
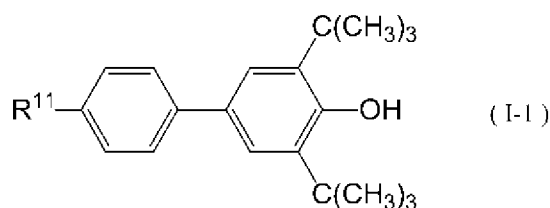
発明の効果

[0014] 本発明の $\Delta \varepsilon$ が負の液晶組成物は、大幅に低い粘性を得ることができ、低温での溶解性が良好で、比抵抗や電圧保持率が熱や光によって受ける変化が極めて小さいため、製品の実用性が高く、これを用いたVA型やPSVA型等の液晶表示素子は高速応答を達成でき、表示不良が抑制され、非常に有用である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明における液晶組成物において、第一成分として使用する一般式（I-1）から一般式（I-3）

[0016] [化3]



[0017] で表される化合物において、 $R^{11} \sim R^{13}$ は炭素原子数1から22のアルキル基又はアルキコシ基を表すが、炭素原子数1から10のアルキル基又はアルキコシ基が好ましく、炭素原子数1から5のアルキル基又はアルキコシ基が更に好ましい。

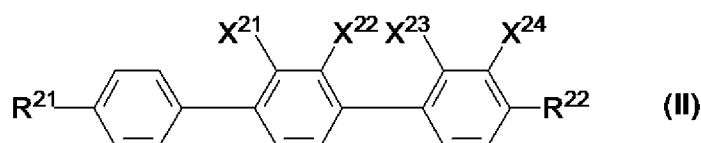
一般式（I-1）から一般式（I-3）で表される化合物中、液晶組成物に対する溶解性を重視した場合は一般式（I-1）で表される化合物が好ましく、液晶組成物の熱や光に対する安定性を重視した場合は一般式（I-3）

で表される化合物が好ましい。

本願発明の液晶組成物において、一般式（Ⅰ－１）から一般式（Ⅰ－３）で表される化合物を１種又は２種を含有するが好ましく、１種から５種含有することが更に好ましく、その含有量は０．００１から１質量％であることが好ましく、０．００１から０．１質量％が更に好ましく、０．００１から０．０５質量％が特に好ましい。

第二成分として使用する一般式（ⅠⅠ）

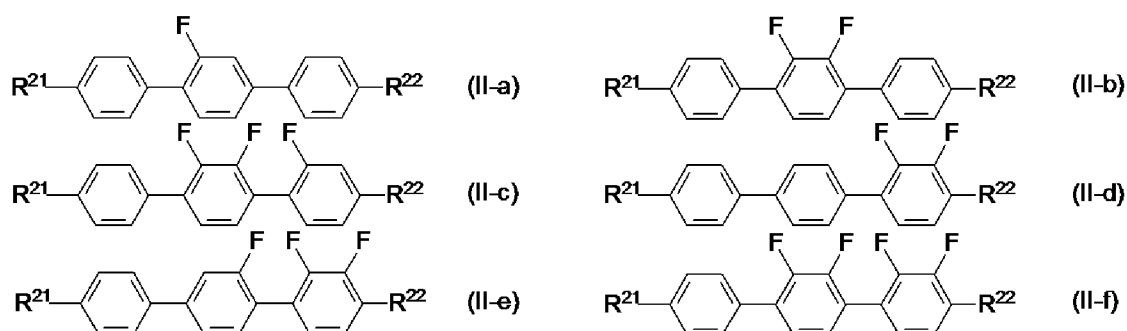
[0018] [化4]



[0019] で表される化合物において、R²¹～R²²はお互い独立して炭素原子数１から１０のアルキル基又は炭素原子数２から１０のアルケニル基を表す。X²¹～X²⁴はお互い独立して水素原子又はフッ素原子を表すが、少なくとも１個以上はフッ素原子であることが好ましい。

[0020] 一般式（ⅠⅠ）で表される化合物は、より具体的には、下記の一般式（ⅠⅠ－a）から一般式（ⅠⅠ－f）で表される化合物が好ましい。

[0021] [化5]



[0022] （式中、R²¹～R²²はお互い独立して炭素原子数１から１０のアルキル基又は炭素原子数２から１０のアルケニル基を表す。）

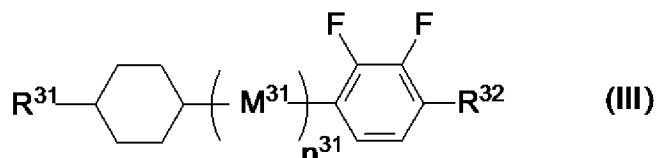
一般式（ⅠⅠ－a）から一般式（ⅠⅠ－f）で表される化合物中、一般式（ⅠⅠ－a）、一般式（ⅠⅠ－b）及び一般式（ⅠⅠ－d）が更に好ましい。

[0023] 本願発明では一般式（ⅠⅠ）で表される化合物を少なくとも１種を含有す

るが、１種～１０種含有することが好ましく、１種～５種含有することが特に好ましく、その含有量は５から３０質量％であることが好ましく、５から２０質量％であることが更に好ましい。

[0024] 本願発明の液晶組成物は、更に、第三成分として、一般式（Ⅲ）

[0025] [化6]



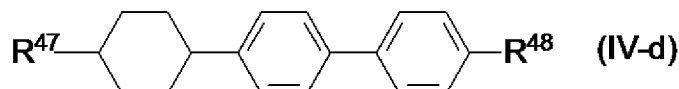
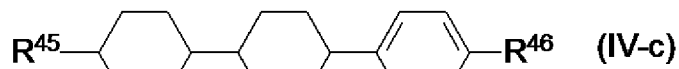
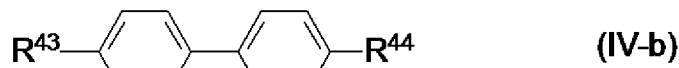
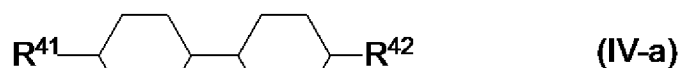
[0026] で表される化合物を含有することができる。

一般式（Ⅲ）で表される化合物において、 $R^{31} \sim R^{32}$ はお互い独立しては炭素原子数１から１０のアルキル基、アルコキシ基、又は炭素原子数２から１０のアルケニル基を表す。 M^{31} はトランス－１，４－シクロヘキシレン基又は１，４－フェニレン基であることが好ましい。 n^{31} は０又は１を表す。

[0027] 本願発明では一般式（Ⅲ）で表される化合物を含有することができるが、１種～１０種含有することが好ましく、１種～８種含有することが特に好ましく、その含有量は５から５０質量％であることが好ましく、５から３０質量％であることが更に好ましい。

本願発明の液晶組成物は、また更に、一般式（Ⅳ－a）から一般式（Ⅳ－d）

[0028] [化7]



[0029] で表される化合物群から選ばれる化合物を含有することができる。

(式中、 $R^{41} \sim R^{48}$ はお互い独立しては炭素原子数1から10のアルキル基、アルコキシ基又は炭素原子数2から10のアルケニル基を表す。)

本願発明では一般式(IV-a)から一般式(IV-d)で表される化合物群から選ばれる化合物を含有することができるが、1種～10種含有することが好ましく、1種～8種含有することが特に好ましく、その含有量は5から80質量%であることが好ましく、10から70質量%であることが更に好ましく、20から60質量%であることが特に好ましい。

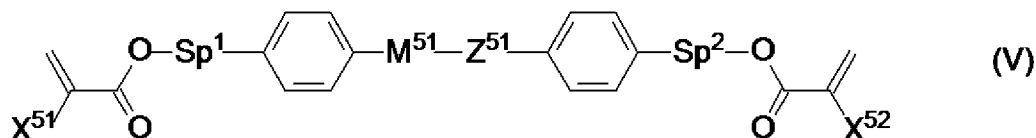
[0030] 本願発明の液晶組成物は、25℃における $\Delta\epsilon$ が-2.0から-6.0であるが、-2.0から-5.5がより好ましい。25℃における Δn が0.08から0.14であるが、0.09から0.13がより好ましく、0.09から0.12が特に好ましい。更に詳述すると、薄いセルギャップに対応する場合は0.10から0.13であることが好ましく、厚いセルギャップに対応する場合は0.08から0.10であることが好ましい。20℃における η が10から30 mPa・sであるが、10から25 mPa・sであることがより好ましく、10から22 mPa・sであることが特に好ましい。 T_{ni} が60℃から120℃であるが、70℃から100℃がより好ましく、70℃から85℃が特に好ましい。

[0031] 本願発明の液晶組成物は、上述の化合物以外に、通常のネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶、重合性モノマーなどを含有してもよい。

[0032] 本願発明の液晶組成物には、PSモード、PSAモード又はPSVAモードなどの液晶表示素子を作製するために、重合性化合物を含有することができる。使用できる重合性化合物として、光などのエネルギー線により重合が進行する光重合性モノマーなどが挙げられ、構造として、例えば、ビフェニル誘導体、ターフェニル誘導体などの六員環が複数連結した液晶骨格を有する重合性化合物などが挙げられる。更に具体的には、一般式(V)

[0033]

[化8]



[0034] (式中、 X^{51} 及び X^{52} はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 Sp^1 及び Sp^2 はそれぞれ独立して、単結合、炭素原子数1～8のアルキレン基又は $-O-(CH_2)_s-$

(式中、 s は2から7の整数を表し、酸素原子は芳香環に結合するものとする。)を表し、

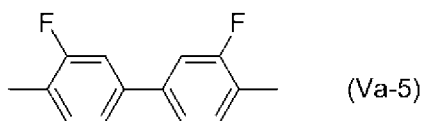
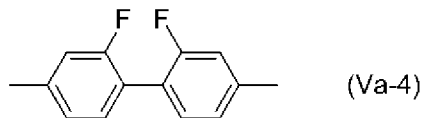
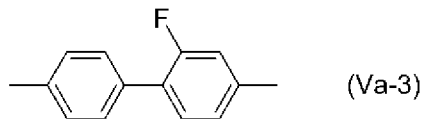
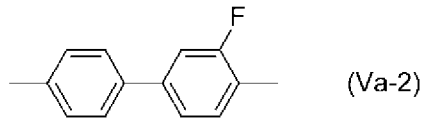
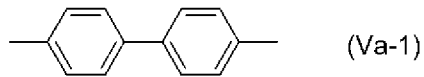
Z^{51} は $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ (式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立して、フッ素原子又は水素原子を表す。)、 $-C\equiv C-$ 又は単結合を表し、

M^{51} は1,4-フェニレン基、トランス-1,4-シクロヘキシレン基又は単結合を表し、式中の全ての1,4-フェニレン基は、任意の水素原子がフッ素原子により置換されていても良い。)で表される二官能モノマーが好ましい。

[0035] X^{51} 及び X^{52} は、何れも水素原子を表すジアクリレート誘導体、何れもメチル基を有するジメタクリレート誘導体の何れも好ましく、一方が水素原子を表しもう一方がメチル基を表す化合物も好ましい。これらの化合物の重合速度は、ジアクリレート誘導体が最も早く、ジメタクリレート誘導体が遅く、非対称化合物がその中間であり、その用途により好ましい態様を用いることができる。PSA表示素子においては、ジメタクリレート誘導体が特に好ましい。

- [0036] $S p^1$ 及び $S p^2$ はそれぞれ独立して、単結合、炭素原子数 1 ～ 8 のアルキレン基又は $-O-(CH_2)_s-$ を表すが、PSA 表示素子においては少なくとも一方が単結合であることが好ましく、共に単結合を表す化合物又は一方が単結合でもう一方が炭素原子数 1 ～ 8 のアルキレン基又は $-O-(CH_2)_s-$ を表す態様が好ましい。この場合 1 ～ 4 のアルキル基が好ましく、 s は 1 ～ 4 が好ましい。
- [0037] Z^{51} は、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 又は単結合が好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は単結合がより好ましく、単結合が特に好ましい。
- [0038] M^{51} は任意の水素原子がフッ素原子により置換されていても良い 1, 4-フェニレン基、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基又は単結合を表すが、1, 4-フェニレン基又は単結合が好ましい。C が単結合以外の環構造を表す場合、 Z^{51} は単結合以外の連結基も好ましく、 M^{51} が単結合の場合、 Z^{51} は単結合が好ましい。
- [0039] これらの点から、一般式 (V) において、 $S p^1$ 及び $S p^2$ の間の環構造は、具体的には次に記載する構造が好ましい。
- [0040] 一般式 (V) において、 M^{51} が単結合を表し、環構造が二つの環で形成される場合において、次の式 (Va-1) から式 (Va-5) を表すことが好ましく、式 (Va-1) から式 (Va-3) を表すことがより好ましく、式 (Va-1) を表すことが特に好ましい。
- [0041]

[化9]

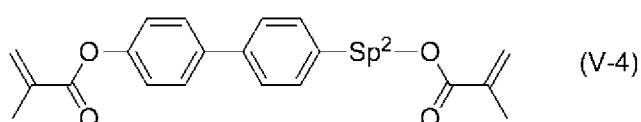
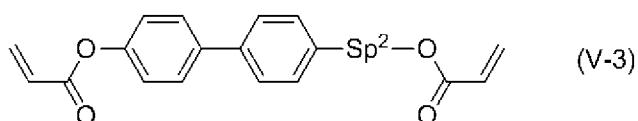
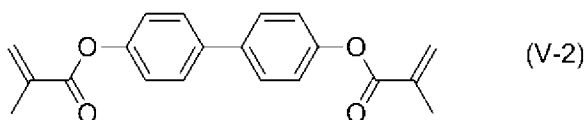
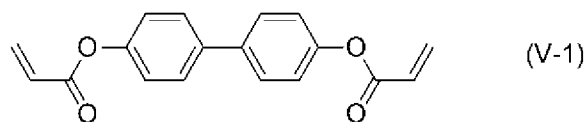


[0042] (式中、両端は Sp^1 又は Sp^2 に結合するものとする。)

これらの骨格を含む重合性化合物は重合後の配向規制力がP S A型液晶表示素子に最適であり、良好な配向状態が得られることから、表示ムラが抑制されるか、又は、全く発生しない。

[0043] 以上のことから、重合性モノマーとしては、一般式(V-1)～一般式(V-4)が特に好ましく、中でも一般式(V-2)が最も好ましい。

[0044] [化10]



[0045] (式中、 $S p^2$ は炭素原子数2から5のアルキレン基を表す。)

本発明の液晶組成物にモノマーを添加する場合において、重合開始剤が存在しない場合でも重合は進行するが、重合を促進するために重合開始剤を含有していてもよい。重合開始剤としては、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンジルケタール類、アシルフォスフィンオキサイド類等が挙げられる。

[0046] 本発明の重合性化合物を含有した液晶組成物は、これに含まれる重合性化合物が紫外線照射により重合することで液晶配向能が付与され、液晶組成物の複屈折を利用して光の透過量を制御する液晶表示素子に使用される。液晶表示素子として、AM-LCD（アクティブマトリックス液晶表示素子）、TN（ネマチック液晶表示素子）、STN-LCD（超ねじれネマチック液晶表示素子）、OCB-LCD及びIPS-LCD（インプレーンスイッチング液晶表示素子）に有用であるが、AM-LCDに特に有用であり、透過型あるいは反射型の液晶表示素子に用いることができる。

[0047] 液晶表示素子に使用される液晶セルの2枚の基板はガラス又はプラスチックの如き柔軟性をもつ透明な材料を用いることができ、一方はシリコン等の不透明な材料でも良い。透明電極層を有する透明基板は、例えば、ガラス板等の透明基板上にインジウムスズオキシド（ITO）をスパッタリングすることにより得ることができる。

[0048] カラーフィルターは、例えば、顔料分散法、印刷法、電着法又は、染色法等によって作成することができる。顔料分散法によるカラーフィルターの作成方法を一例に説明すると、カラーフィルター用の硬化性着色組成物を、該透明基板上に塗布し、パターンニング処理を施し、そして加熱又は光照射により硬化させる。この工程を、赤、緑、青の3色についてそれぞれ行うことで、カラーフィルター用の画素部を作成することができる。その他、該基板上に、TFT、薄膜ダイオード、金属絶縁体金属比抵抗素子等の能動素子を設けた画素電極を設置してもよい。

[0049] 前記基板を、透明電極層が内側となるように対向させる。その際、スペー

サーを介して、基板の間隔を調整してもよい。このときは、得られる調光層の厚さが $1 \sim 100 \mu\text{m}$ となるように調整するのが好ましい。 1.5 から $10 \mu\text{m}$ が更に好ましく、偏光板を使用する場合は、コントラストが最大になるように液晶の屈折率異方性 Δn とセル厚 d との積を調整することが好ましい。又、二枚の偏光板がある場合は、各偏光板の偏光軸を調整して視野角やコントラストが良好になるように調整することもできる。更に、視野角を広げるための位相差フィルムも使用することもできる。スペーサーとしては、例えば、ガラス粒子、プラスチック粒子、アルミナ粒子、フォトレジスト材料等が挙げられる。その後、エポキシ系熱硬化性組成物等のシール剤を、液晶注入口を設けた形で該基板にスクリーン印刷し、該基板同士を貼り合わせ、加熱しシール剤を熱硬化させる。

[0050] 2枚の基板間に重合性化合物含有液晶組成物を挟持させる方法は、通常の実真空注入法又はODF法などを用いることができるが、真空注入法においては滴下痕は発生しないものの、注入の後が残る課題を有しているものであるが、本願発明においては、ODF法を用いて製造する表示素子により好適に使用することができる。

[0051] 重合性化合物を重合させる方法としては、液晶の良好な配向性能を得るためには、適度な重合速度が望ましいので、紫外線又は電子線等の活性エネルギー線を単一又は併用又は順番に照射することによって重合させる方法が好ましい。紫外線を使用する場合、偏光光源を用いても良いし、非偏光光源を用いても良い。また、重合性化合物含有液晶組成物を2枚の基板間に挟持させて状態で重合を行う場合には、少なくとも照射面側の基板は活性エネルギー線に対して適当な透明性が与えられていなければならない。また、光照射時にマスクを用いて特定の部分のみを重合させた後、電場や磁場又は温度等の条件を変化させることにより、未重合部分の配向状態を変化させて、更に活性エネルギー線を照射して重合させるという手段を用いても良い。特に紫外線露光する際には、重合性化合物含有液晶組成物に交流電界を印加しながら紫外線露光することが好ましい。印加する交流電界は、周波数 10Hz か

ら 10 kHz の交流が好ましく、周波数 60 Hz から 10 kHz がより好ましく、電圧は液晶表示素子の所望のプレチルト角に依存して選ばれる。つまり、印加する電圧により液晶表示素子のプレチルト角を制御することができる。MVA モードの液晶表示素子においては、配向安定性及びコントラストの観点からプレチルト角を 80 度から 89.9 度に制御することが好ましい。

[0052] 照射時の温度は、本発明の液晶組成物の液晶状態が保持される温度範囲内であることが好ましい。室温に近い温度、即ち、典型的には 15～35℃での温度で重合させることが好ましい。紫外線を発生させるランプとしては、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ等を用いることができる。また、照射する紫外線の波長としては、液晶組成物の吸収波長域でない波長領域の紫外線を照射することが好ましく、必要に応じて、紫外線をカットして使用することが好ましい。照射する紫外線の強度は、0.1 mW/cm²～100 W/cm²が好ましく、2 mW/cm²～50 W/cm²がより好ましい。照射する紫外線のエネルギー量は、適宜調整することができるが、10 mJ/cm²から 500 J/cm²が好ましく、100 mJ/cm²から 200 J/cm²がより好ましい。紫外線を照射する際に、強度を変化させても良い。紫外線を照射する時間は照射する紫外線強度により適宜選択されるが、10 秒から 3600 秒が好ましく、10 秒から 600 秒がより好ましい。

[0053] 本発明の液晶組成物を用いた液晶表示素子は高速応答と表示不良の抑制を両立させた有用なものであり、特に、アクティブマトリックス駆動用液晶表示素子に有用であり、VA モード、PSVA モード、PSA モード、IPS モード又は ECB モード用液晶表示素子に適用できる。

実施例

[0054] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。

[0055] 実施例中、測定した特性は以下の通りである。

[0056] T_{ni} : ネマチック相－等方性液体相転移温度 (°C)

Δn : 25°Cにおける屈折率異方性

$\Delta \epsilon$: 25°Cにおける誘電率異方性

η : 20°Cにおける粘度 (mPa・s)

γ_1 : 25°Cにおける回転粘性 (mPa・s)

VHR : 周波数60Hz, 印加電圧1Vの条件下で60°Cにおける電圧保持率 (%)

焼き付き :

液晶表示素子の焼き付き評価は、表示エリア内に所定の固定パターンを1000時間表示させた後に、全画面均一な表示を行ったときの固定パターンの残像のレベルを目視にて以下の4段階評価で行った。

[0057] ◎残像無し

○残像ごく僅かに有るも許容できるレベル

△残像有り許容できないレベル

×残像有りかなり劣悪

滴下痕 :

液晶表示装置の滴下痕の評価は、全面黒表示した場合における白く浮かび上がる滴下痕を目視にて以下の4段階評価で行った。

[0058] ◎残像無し

○残像ごく僅かに有るも許容できるレベル

△残像有り許容できないレベル

×残像有りかなり劣悪

尚、実施例において化合物の記載について以下の略号を用いる。

(側鎖)

-n $-C_nH_{2n+1}$ 炭素原子数 n の直鎖状アルキル基

n- $C_nH_{2n+1}-$ 炭素原子数 n の直鎖状アルキル基

-On $-OC_nH_{2n+1}$ 炭素原子数 n の直鎖状アルコキシ基

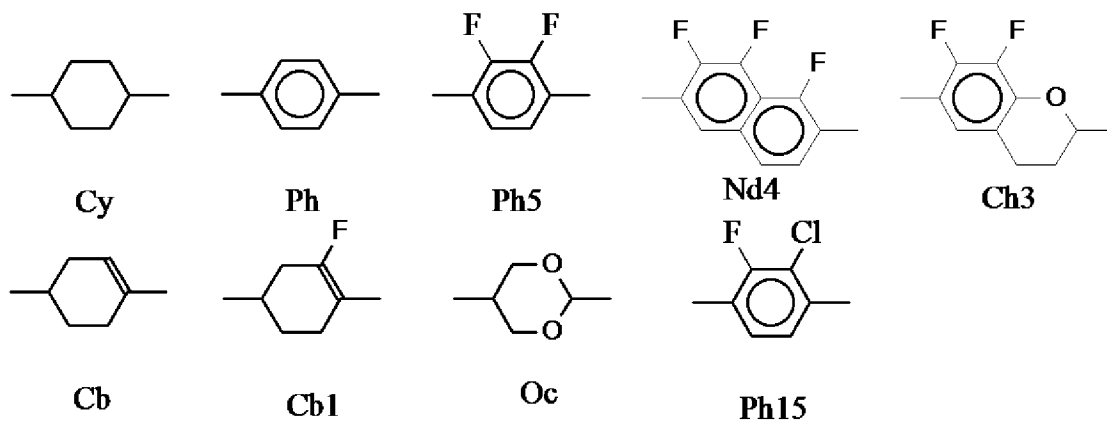
-V -CH=CH₂

V- CH₂=CH-

-V1 -CH=CH-CH₃

(環構造)

[0059] [化11]



[0060] (実施例 1)

以下に示される液晶組成物 LC-1 を調製した。

[0061]

[化12]

化学構造	比率	略号
	24%	3-Cy-Cy-2
	10%	3-Cy-Cy-4
	5%	3-Cy-Cy-5
	2%	3-Cy-Ph-O1
	13%	3-Cy-Ph5-O2
	9%	2-Cy-Ph-Ph5-O2
	9%	3-Cy-Ph-Ph5-O2
	5%	3-Cy-Cy-Ph5-O3
	6%	4-Cy-Cy-Ph5-O2
	5%	5-Cy-Cy-Ph5-O2
	6%	3-Ph-Ph5-Ph-2
	6%	4-Ph-Ph5-Ph-2

[0062] 液晶組成物 LC-1 の物性値は以下の通りであった。

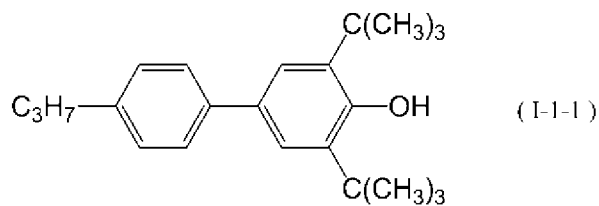
[0063]

[表1]

$T_{NI} / ^\circ\text{C}$	81.0
Δn	0.103
n_o	1.483
$\epsilon_{\parallel}$	3.27
$\epsilon_{\perp}$	6.18
$\Delta\epsilon$	-2.91
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	20.3
$\gamma_1 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	112

[0064] 液晶組成物 LC-1 99.97% に式 (I-1-1)

[0065] [化13]



[0066] で表される化合物を 0.03% 添加して液晶組成物 LCM-1 を調製した。その物性値は LC-1 とほとんど変化がなかった。液晶組成物 LCM-1 の初期の VHR は 98.4% であったのに対し、150℃ で 1 時間の高温放置後の VHR は、98.2% であった。また、液晶組成物 LCM-1 を用いて VA 液晶表示素子を作製し、前述の方法により焼き付き及び滴下痕の測定したところ、以下に示すように優れた結果を示した。

[0067] [表2]

滴下痕評価	◎
焼き付き評価	◎

[0068] さらに、セルギャップ 3.5 μm でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布した ITO 付きセルを用いて、応答速度を測定した結果、4.5 m 秒を示した。

(比較例 1)

実施例 1 に記載の式 (I-1-1) で表される化合物を添加していない液晶組成物 LC-1 の初期の VHR は 98.5% であったのに対し、150℃ で

1時間の高温放置後のVHRは、86.1%と初期に対して大きく低下した。

また、液晶組成物LC-1を用いてVA液晶表示素子を作製し、前述の方法により焼き付き及び滴下痕の測定したところ、以下に示すように実施例1と比べて劣る結果を示した。

[0069] [表3]

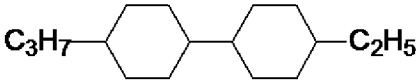
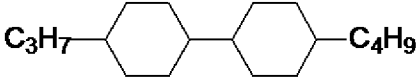
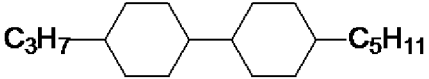
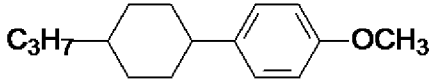
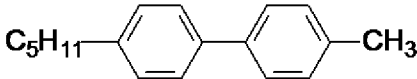
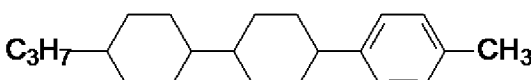
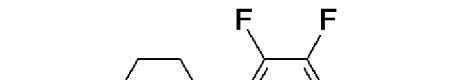
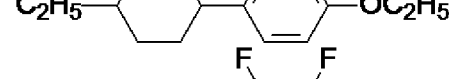
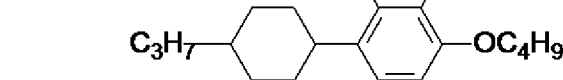
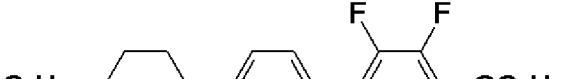
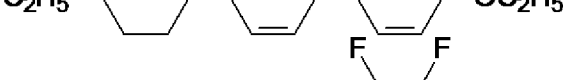
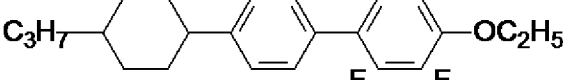
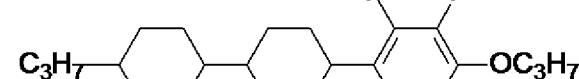
滴下痕評価	△
焼き付き評価	×

[0070] (比較例2)

一般式(11)で表される化合物を含有しない、以下に示される液晶組成物LC-2を調製した。

[0071]

[化14]

化学構造	比率	略号
	15%	3-Cy-Cy-2
	12%	3-Cy-Cy-4
	5%	3-Cy-Cy-5
	5%	3-Cy-Ph-O1
	7%	5-Ph-Ph-1
	4%	3-Cy-Cy-Ph-1
	6%	2-Cy-Ph5-O2
	6%	3-Cy-Ph5-O4
	12%	2-Cy-Ph-Ph5-O2
	12%	3-Cy-Ph-Ph5-O2
	5%	3-Cy-Cy-Ph5-O3
	6%	4-Cy-Cy-Ph5-O2
	5%	5-Cy-Cy-Ph5-O2

[0072] 液晶組成物 LC-2 の物性値は以下の通りであった。

[0073]

[表4]

$T_{NI} / ^\circ\text{C}$	81.4
Δn	0.101
n_o	1.484
$\epsilon_{\parallel}$	3.23
$\epsilon_{\perp}$	6.09
$\Delta\epsilon$	-2.86
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	22.6
$\gamma_1 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	122

[0074] 液晶組成物LC-2 99.97%に式(1-1-1)で表される化合物を0.03%添加して液晶組成物LCM-2を調製した。その物性値はLC-2とほとんど変化がなかった。一般式(11)で表される化合物を含有しない液晶組成物LC-2は、一般式(11)で表される化合物を含有する液晶組成物LCM-1と比べて、粘度 η 及び回転粘性 γ_1 が約10%程度と大幅に上昇することが示された。液晶組成物LCM-2の初期のVHRは98.3%であったのに対し、150℃で1時間の高温放置後のVHRは、97.4%であった。

また、液晶組成物LCM-2を用いてVA液晶表示素子を作製し、前述の方法により焼き付き及び滴下痕の測定したところ、以下に示すように実施例1に比べて劣る結果を示した。

[0075] [表5]

滴下痕評価	△
焼き付き評価	○

[0076] また、セルギャップ3.5 μm でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布したITO付きセルを用いて、応答速度を測定した結果、5.3m秒と実施例1に記載のLCM-1と比べて劣るものであった。

(実施例2から実施例4)

次に示す液晶組成物LC-3～LC-5を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

[0077]

[表6]

実施例 2

液晶組成物LC-3

$T_{NI} / ^\circ C$	76.0
Δn	0.103
no	1.484
$\epsilon_{//}$	3.34
$\epsilon_{\perp}$	6.25
$\Delta\epsilon$	-2.91
$\eta / mPa \cdot s$	19.8
$\gamma_1 / mPa \cdot s$	110
3-Cy-Cy-2	24%
3-Cy-Cy-4	10%
3-Cy-Ph-O1	7%
3-Cy-Ph5-O2	14%
2-Cy-Ph-Ph5-O2	7%
3-Cy-Ph-Ph5-O2	9%
3-Cy-Cy-Ph5-O3	5%
4-Cy-Cy-Ph5-O2	7%
5-Cy-Cy-Ph5-O2	5%
3-Ph-Ph5-Ph-2	6%
4-Ph-Ph5-Ph-2	6%

実施例 3

液晶組成物LC-4

$T_{NI} / ^\circ C$	74.9
Δn	0.102
no	1.484
$\epsilon_{//}$	3.23
$\epsilon_{\perp}$	6.09
$\Delta\epsilon$	-2.86
$\eta / mPa \cdot s$	21.1
$\gamma_1 / mPa \cdot s$	116
3-Cy-Cy-2	22%
3-Cy-Cy-4	11%
5-Ph-Ph-1	8%
3-Cy-Cy-Ph-1	2%
3-Cy-Ph5-O2	7%
3-Cy-Ph5-O4	8%
2-Cy-Ph-Ph5-O2	6%
3-Cy-Ph-Ph5-O2	7%
3-Cy-Cy-Ph5-O3	7%
4-Cy-Cy-Ph5-O2	7%
5-Cy-Cy-Ph5-O2	7%
3-Ph-Ph5-Ph-2	4%
4-Ph-Ph5-Ph-2	4%

実施例 4

液晶組成物LC-5

$T_{NI} / ^\circ C$	76.9
Δn	0.117
no	1.489
$\epsilon_{//}$	3.20
$\epsilon_{\perp}$	6.22
$\Delta\epsilon$	-3.02
$\eta / mPa \cdot s$	20.5
$\gamma_1 / mPa \cdot s$	116
5-Ph-Ph-1	13%
3-Cy-Cy-V	18%
3-Cy-Cy-V1	7%
V-Cy-Cy-Ph-1	5%
3-Cy-Ph5-O2	7%
3-Cy-Ph5-O4	8%
2-Cy-Ph-Ph5-O2	6%
3-Cy-Ph-Ph5-O2	7%
3-Cy-Cy-Ph5-O3	7%
4-Cy-Cy-Ph5-O2	7%
5-Cy-Cy-Ph5-O2	7%
3-Ph-Ph5-Ph-2	4%
4-Ph-Ph5-Ph-2	4%

[0078] 液晶組成物LC-3～LC-5の各々99.97%に対して、式(1-1-1)で表される化合物を0.03%添加して液晶組成物LCM-3～LCM-5を各々調製した。その物性値は添加前とほとんど変化がなかった。

液晶組成物LCM-3～LCM-5の初期のVHR及び150℃で1時間の高温放置後のVHRはほとんど変化がなかった。また、液晶組成物LCM-3～LCM-5を用いて作製したVA液晶表示素子の焼き付き及び滴下痕の測定したところ、以下に示すように優れた結果を示した。

[0079] [表7]

	LCM-3	LCM-4	LCM-5
初期VHR(%)	98.4	98.2	98.5
150℃、1時間後VHR(%)	98.0	98.1	98.2
滴下痕評価	◎	◎	◎
焼き付き評価	◎	◎	◎

[0080] (実施例 5 から実施例 7)

次に示す液晶組成物 LC-6 ~ LC-8 を調製し、その物性値を測定した。

この結果を次の表に示す。

[0081] [表8]

実施例 5		実施例 6		実施例 7	
液晶組成物 LC-6		液晶組成物 LC-7		液晶組成物 LC-8	
$T_{NI} / ^\circ C$	80.1	$T_{NI} / ^\circ C$	80.4	$T_{NI} / ^\circ C$	80.2
Δn	0.093	Δn	0.113	Δn	0.1119
no	1.479	no	1.487	no	1.4850
$\epsilon_{//}$	3.14	$\epsilon_{//}$	3.19	$\epsilon_{//}$	3.30
$\epsilon_{\perp}$	6.09	$\epsilon_{\perp}$	6.18	$\epsilon_{\perp}$	6.24
$\Delta\epsilon$	-2.95	$\Delta\epsilon$	-2.99	$\Delta\epsilon$	-2.94
$\eta / mPa \cdot s$	19.0	$\eta / mPa \cdot s$	20.2	$\eta / mPa \cdot s$	18.7
$\gamma_1 / mPa \cdot s$	96	$\gamma_1 / mPa \cdot s$	107	$\gamma_1 / mPa \cdot s$	108
3-Cy-Cy-2	23%	5-Ph-Ph-1	10%	3CyPhO1	4%
3-Cy-Cy-4	6%	3-Cy-Cy-V	20%	3-Cy-Cy-V	25%
3-Cy-Cy-V	9%	3-Cy-Cy-V1	9%	3-Cy-Cy-V1	10%
3-Cy-Cy-V1	5%	V-Cy-Cy-Ph-1	4%	2-Cy-Ph5-O2	7%
3-Cy-Ph5-O2	7%	3-Cy-Ph5-O2	7%	3-Cy-Ph5-O4	8%
3-Cy-Ph5-O4	7%	3-Cy-Ph5-O4	7%	2-Cy-Ph-Ph5-O2	5%
2-Cy-Ph-Ph5-O2	6%	2-Cy-Ph-Ph5-O2	6%	3-Cy-Ph-Ph5-O2	6%
3-Cy-P-hPh5-O2	7%	3-Cy-Ph-Ph5-O2	7%	3-Cy-Cy-Ph5-O3	6%
3-Cy-Cy-Ph5-O3	7%	3-Cy-Cy-Ph5-O3	7%	4-Cy-Cy-Ph5-O2	7%
4-Cy-Cy-Ph5-O2	8%	4-Cy-Cy-Ph5-O2	8%	5-Cy-Cy-Ph5-O2	6%
5-Cy-Cy-Ph5-O2	7%	5-Cy-Cy-Ph5-O2	7%	3-Ph-Ph5-Ph-2	8%
3-Ph-Ph5-Ph-2	4%	3-Ph-Ph5-Ph-2	4%	4-Ph-Ph5-Ph-2	8%
4-Ph-Ph5-Ph-2	4%	4-Ph-Ph5-Ph-2	4%		

[0082] 液晶組成物 LC-6 ~ LC-8 の各々 99.97% に対して、式 (I-1-1) で表される化合物を 0.03% 添加して液晶組成物 LCM-6 ~ LCM-8 を各々調製した。その物性値は添加前とほとんど変化がなかった。

液晶組成物 LCM-6 ~ LCM-8 の初期の VHR 及び 150℃ で 1 時間の高温放置後の VHR はほとんど変化がなかった。また、液晶組成物 LCM-6 ~ LCM-8 を用いて作製した VA 液晶表示素子の焼き付き及び滴下痕の測定したところ、以下に示すように優れた結果を示した。

[0083]

[表9]

	LCM-6	LCM-7	LCM-8
初期VHR(%)	98.3	98.5	98.4
150°C、1時間後VHR(%)	98.1	98.2	98.0
滴下痕評価	◎	◎	◎
焼き付き評価	◎	◎	◎

[0084] (実施例8及び実施例9)

次に示す液晶組成物LC-9及びLC-10を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

[0085] [表10]

実施例8

液晶組成物LC-9

$T_{NI} / ^\circ C$	75.3
Δn	0.097
no	1.481
$\epsilon_{//}$	3.15
$\epsilon_{\perp}$	6.14
$\Delta\epsilon$	-2.99
$\eta / mPa \cdot s$	18.1
$\gamma_1 / mPa \cdot s$	101
3-Cy-Cy-2	22%
5-Ph-Ph-1	3%
3-Cy-Cy-V	12%
3-Cy-Cy-V1	6%
3-Cy-Ph5-O2	7%
3-Cy-Ph5-O4	8%
2-Cy-Ph-Ph5-O2	6%
3-Cy-Ph-Ph5-O2	7%
3-Cy-Cy-Ph5-O3	7%
4-Cy-Cy-Ph5-O2	7%
5-Cy-Cy-Ph5-O2	7%
3-Ph-Ph5-Ph-2	4%
4-Ph-Ph5-Ph-2	4%

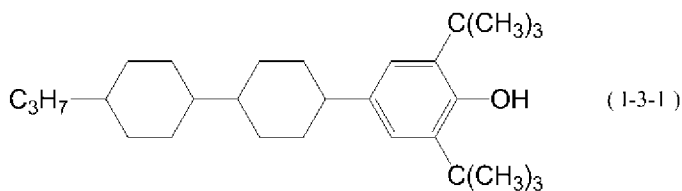
実施例9

液晶組成物LC-10

$T_{NI} / ^\circ C$	81.1
Δn	0.105
no	1.484
$\epsilon_{//}$	3.28
$\epsilon_{\perp}$	6.11
$\Delta\epsilon$	-2.83
$\eta / mPa \cdot s$	20.8
$\gamma_1 / mPa \cdot s$	119
3-Cy-Cy-2	25%
3-Cy-Cy-4	10%
3-Cy-Ph-O1	4%
2-Cy-Ph5-O2	12%
2-Cy-Ph-Ph5-O2	5%
3-Cy-Ph-Ph5-O2	6%
3-Cy-Cy-Ph5-O3	7%
4-Cy-Cy-Ph5-O2	8%
5-Cy-Cy-Ph5-O2	7%
3-Ph-Ph5-Ph-2	8%
4-Ph-Ph5-Ph-2	8%

[0086] 液晶組成物LC-9及びLC-10の各々99.97%に対して、式(1-3-1)

[0087] [化15]



[0088] で表される化合物を 0.03% 添加して液晶組成物 LCM-9 及び LCM-10 を各々調製した。その物性値は添加前とほとんど変化がなかった。

液晶組成物 LCM-9 及び LCM-10 の初期の VHR 及び 150℃ で 1 時間の高温放置後の VHR はほとんど変化がなかった。また、液晶組成物 LCM-9 及び LCM-10 を用いて作製した VA 液晶表示素子の焼き付き及び滴下痕の測定したところ、以下に示すように優れた結果を示した。

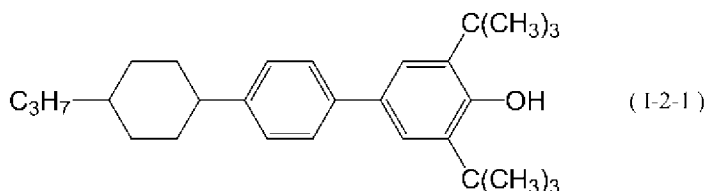
[0089] [表11]

	LCM-9	LCM-10
初期VHR(%)	97.9	97.6
150℃、1時間後VHR(%)	97.8	97.5
滴下痕評価	◎	◎
焼き付き評価	◎	◎

[0090] (実施例 10 及び実施例 11)

上記の液晶組成物 LC-9 及び LC-10 の各々 99.97% に対して、式 (1-2-1)

[0091] [化16]



[0092] で表される化合物を 0.03% 添加して液晶組成物 LCM-11 及び LCM-12 を各々調製した。その物性値は添加前とほとんど変化がなかった。

液晶組成物 LCM-11 及び LCM-12 の初期の VHR 及び 150℃ で 1 時間の高温放置後の VHR はほとんど変化がなかった。また、液晶組成物 LCM-10 及び LCM-11 を用いて作製した VA 液晶表示素子の焼き付き

及び滴下痕の測定したところ、以下に示すように優れた結果を示した。

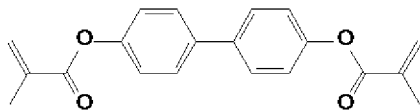
[0093] [表12]

	LCM-11	LCM-12
初期VHR(%)	97.9	97.6
150°C、1時間後VHR(%)	97.6	97.3
滴下痕評価	◎	◎
焼き付き評価	◎	◎

[0094] (実施例 1 2)

実施例 1 に記載の液晶組成物 L C M - 1 99.7% に対して、

[0095] [化17]



[0096] で示される重合性化合物を 0.3% 添加し、均一溶解することにより重合性液晶組成物 C L C M - 1 を調製し、この重合性液晶組成物をセルギャップ 3.5 μm でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布した I T O 付きセルに真空注入法で注入した。注入後、電圧印加状態で、300 から 400 nm にピーク波長がある高圧水銀灯によりセル表面の照射強度が 10 mW / cm^2 となるように調整して 600 秒間照射し、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。本液晶表示素子の焼き付き及び滴下痕の測定したところ、以下に示すように優れた結果を示した。

[0097] [表13]

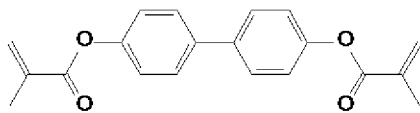
滴下痕評価	◎
焼き付き評価	◎

[0098] (比較例 3 及び比較例 4)

比較例 1 で使用した液晶組成物 L C - 1 及び比較例 2 で使用した液晶組成物 L C M - 2 各々 99.7% に対して、

[0099]

[化18]



[0100] で示される重合性化合物を 0.3% 添加し、均一溶解することにより、各々重合性液晶組成物 CLCM-2 及び CLCM-3 を調製し、この重合性液晶組成物をセルギャップ 3.5 μm でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布した ITO 付きセルに真空注入法で注入した。注入後、電圧印加状態で、300 から 400 nm にピーク波長がある高圧水銀灯によりセル表面の照射強度が 10 mW/cm² となるように調整して 600 秒間照射し、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。

本液晶表示素子の焼き付き及び滴下痕の測定したところ、以下に示すように実施例 10 に比べて劣る結果を示した。

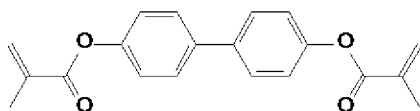
[0101] [表14]

	CLCM-2で作製した素子	CLCM-3で作製した素子
滴下痕評価	×	×
焼き付き評価	×	△

[0102] (実施例 13 から実施例 15)

実施例 5、実施例 6 及び実施例 7 に記載の液晶組成物 LCM-6、LCM-7 及び LCM-8 の各々 99.7% に対して、

[0103] [化19]



[0104] で示される重合性化合物を 0.3% 添加し、均一溶解することにより各々重合性液晶組成物 CLCM-4、CLCM-5 及び CLCM-6 を調製し、この重合性液晶組成物をセルギャップ 3.5 μm でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布した ITO 付きセルに真空注入法で注入した。注入後、電圧印加状態で、300 から 400 nm にピーク波長がある高圧

水銀灯によりセル表面の照射強度が 10 mW/cm^2 となるように調整して 600 秒間照射し、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。

[0105] [表15]

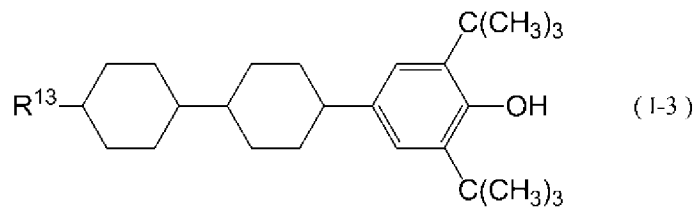
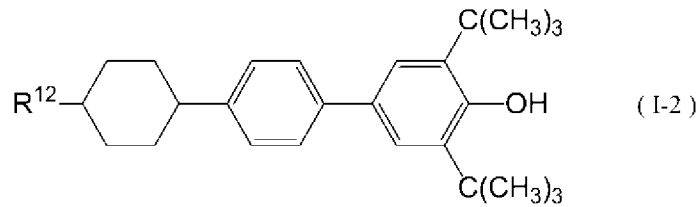
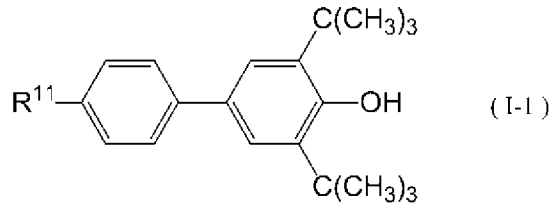
	CLCM-4で作製した素子	CLCM-5で作製した素子	CLCM-6で作製した素子
滴下痕評価	◎	◎	◎
焼き付き評価	◎	◎	◎

[0106] 本液晶表示素子の焼き付き及び滴下痕の測定したところ、上記に示すように優れた結果を示した。

請求の範囲

[請求項1] 第一成分として、一般式（I-1）から一般式（I-3）

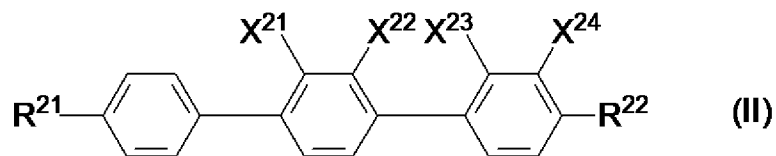
[化1]



（式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は炭素原子数1から22のアルキル基又はアルキコシ基を表す。）で表される化合物からなる群から選ばれる一種又は二種以上の化合物を含有し、

第二成分として、一般式（II）

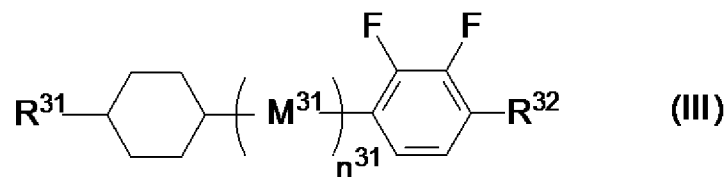
[化2]



（式中、 $R^{21} \sim R^{22}$ はお互い独立して炭素原子数1から10のアルキル基又は炭素原子数2から10のアルケニル基を表し、 $X^{21} \sim X^{24}$ はお互い独立して水素原子又はフッ素原子を表す。）で表される化合物からなる群より選ばれる化合物を一種又は二種以上含有し、25℃における誘電率異方性（ $\Delta \epsilon$ ）が-2.0以下であることを特徴とするネマチック液晶組成物。

[請求項2] 第三成分として、一般式 (I I I)

[化3]

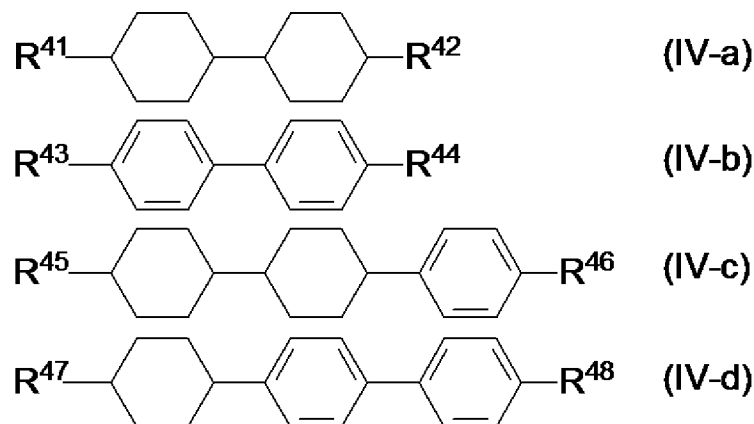


(式中、 $R^{31} \sim R^{32}$ はお互い独立しては炭素原子数1から10のアルキル基、アルコキシ基、又は炭素原子数2から10のアルケニル基を表し、 M^{31} はトランス-1,4-シクロヘキシレン基又は1,4-フェニレン基を表し、該トランス-1,4-シクロヘキシレン基中の1つ又は2つの $-CH_2-$ は酸素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ で置換されていてもよく、該フェニレン基中の1つ又は2つの水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、 n^{31} は0又は1を表す。)

で表される化合物を一種又は二種以上含有する請求項1記載のネマチック液晶組成物。

[請求項3] 更に、一般式 (I V - a) から一般式 (I V - d)

[化4]



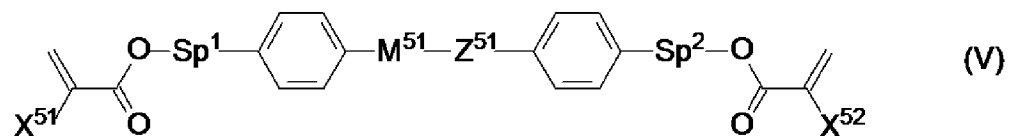
(式中、 $R^{41} \sim R^{48}$ はお互い独立しては炭素原子数1から10のアルキル基、アルコキシ基又は炭素原子数2から10のアルケニル基を表す。) で表される化合物群から選ばれる化合物を含有する請求項1

又は2のいずれか一項に記載の液晶組成物。

[請求項4] 一般式(Ⅰ-1)から一般式(Ⅰ-3)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物の含有量が0.001質量%から1質量%であり、一般式(Ⅰ-1)で表される化合物の含有量が5質量%から30質量%である請求項1から3のいずれか一項に記載のネマチック液晶組成物。

[請求項5] 一般式(V)

[化5]



(式中、 X^{51} 及び X^{52} はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、

Sp^1 及び Sp^2 はそれぞれ独立して、単結合、炭素原子数1～8のアルキレン基又は $-O-(CH_2)_s-$

(式中、 s は2から7の整数を表し、酸素原子は芳香環に結合するものとする。)を表し、

Z^{51} は $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ (式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立して、フッ素原子又は水素原子を表す。)、 $-C\equiv C-$ 又は単結合を表し、

M^{51} は1,4-フェニレン基、トランス-1,4-シクロヘキシレン基又は単結合を表し、式中の全ての1,4-フェニレン基は、任意

の水素原子がフッ素原子により置換されていても良い。)で表される重合性化合物を含有する請求項1から4のいずれか一項に記載のネマチック液晶組成物。

[請求項6] 透明導電性材料からなる共通電極を具備した第一の基板と、透明導電性材料からなる画素電極と各画素に具備した画素電極を制御する薄膜トランジスターを具備した第二の基板と、前記第一の基板と第二の基板間に挟持された液晶組成物を有し、該液晶組成物中の液晶分子の電圧無印加時の配向が前記基板に対して略垂直である液晶表示素子であって、該液晶組成物として請求項1から5のいずれか一項に記載のネマチック液晶組成物を用いた液晶表示素子。

[請求項7] 請求項5に記載の重合性化合物を含有するネマチック液晶組成物を用い、電圧印加下あるいは電圧無印加下で該液晶組成物中に含有する重合性化合物を重合させて作製した高分子安定化モード液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K19/12(2006.01)i, C09K19/30(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, C09K19/42(2006.01)i, C09K19/54(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, G02F1/1337(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)

C09K19/12, C09K19/30, C09K19/38, C09K19/42, C09K19/54, G02F1/13, G02F1/1337

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-502205 A (Merck Patent GmbH), 19 January 2006 (19.01.2006), claims 3 to 9; paragraphs [0054] to [0080] & US 2006/0011888 A1 & EP 1549599 A1 & WO 2004/033406 A1 & DE 10246657 A & AT 435849 T & AU 2003283251 A	1-7
A	JP 9-124529 A (Merck Patent GmbH), 13 May 1997 (13.05.1997), claims 1, 4; paragraphs [0005] to [0008], [0021], [0027] to [0030], [0044] to [0049], [0053] to [0065] & US 6444278 B1 & DE 19539141 A	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December, 2013 (20.12.13)

Date of mailing of the international search report

07 January, 2014 (07.01.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080023

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10117224 A1 (Merck Patent GmbH), 21 February 2002 (21.02.2002), claims; paragraphs [0019] to [0021] (Family: none)	1-7
A	JP 2010-256904 A (Merck Patent GmbH), 11 November 2010 (11.11.2010), claim 6; paragraphs [0099] to [0105], [0244] to [0279] & US 2010/0272925 A1 & EP 2243812 A2 & DE 102010012900 A & KR 10-2010-0117030 A & TW 201111482 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K19/12(2006.01)i, C09K19/30(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, C09K19/42(2006.01)i, C09K19/54(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K19/12, C09K19/30, C09K19/38, C09K19/42, C09K19/54, G02F1/13, G02F1/1337		
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 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年		
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） CAplus/REGISTRY(STN)		
C. 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
A	JP 2006-502205 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2006.01.19, 【請求項 3】 - 【請求項 9】、段落【0054】 - 【0080】 & US 2006/0011888 A1 & EP 1549599 A1 & WO 2004/033406 A1 & DE 10246657 A & AT 435849 T & AU 2003283251 A	1-7
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「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 「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 「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） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 2 0 . 1 2 . 2 0 1 3	国際調査報告の発送日 0 7 . 0 1 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 仁科 努 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0	4 Z 4 0 7 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	JP 9-124529 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシ ュレンクテル ハフツング) 1997. 05. 13, 【請求項 1】, 【請求項 4】, 段落 【0005】 - 【0008】, 【0021】, 【0027】 - 【0030】, 【0044】 - 【0049】, 【0053】 - 【0065】 & US 6444278 B1 & DE 19539141 A	1-7
A	DE 10117224 A1 (Merck Patent GmbH) 2002. 02. 21, 特許請求の範囲, 段落 【0019】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-256904 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフツング) 2010. 11. 11, 【請求項 6】, 段落 【0099】 - 【0105】, 【0244】 - 【0279】 & US 2010/0272925 A1 & EP 2243812 A2 & DE 102010012900 A & KR 10-2010-0117030 A & TW 201111482 A	1-7