



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

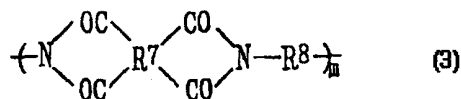
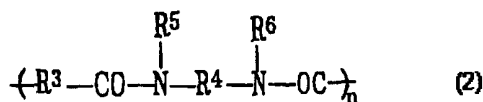
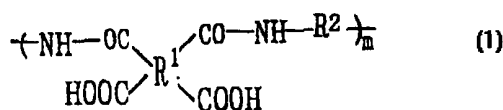
<p>(51) 国際特許分類7 C08L 79/04, C08G 73/10, C09K 19/30</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/61684</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月19日(19.10.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02275</p> <p>(22) 国際出願日 2000年4月7日(07.04.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/102475 1999年4月9日(09.04.99)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 村田鎮男(MURATA, Shizuo)[JP/JP] 〒299-0118 千葉県市原市椎津545番地9 Chiba, (JP) 加藤春雄(KATO, Haruo)[JP/JP] 〒290-0071 千葉県市原市北国分寺台1丁目3番地7 Chiba, (JP) 谷岡 聡(TANIOKA, Satoshi)[JP/JP] 〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Chiba, (JP) 原久美子(HARA, Kumiko)[JP/JP] 〒292-0037 千葉県木更津市日の出町100-17 Chiba, (JP) 小野 浩(ONO, Hiroshi)[JP/JP] 〒290-0067 千葉県市原市八幡海岸通1963-4 Chiba, (JP)</p>	<p>清水五男雄(SHIMIZU, Itsuo)[JP/JP] 〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東3丁目27番地の2 Chiba, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: VARNISH COMPOSITION AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称 ワニス組成物および液晶表示素子

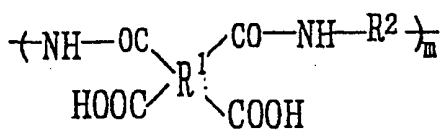
(57) Abstract

A varnish composition which can attain well-balanced improvements in all of various properties including the electrical properties required of a liquid-crystal alignment film, such as those concerning residual charge, voltage retention, and image persistence, pretilt angle, applicability, and alignment properties. It comprises: a polyamic acid represented by formula (1); a polymer ingredient comprising a polyamide represented by formula (2) or a combination of a polyamide represented by the formula (2) and a soluble polyimide represented by formula (3); and a solvent. The polymer ingredient contains 1 to 60 wt.% the polyamide represented by formula (2), and the varnish composition contains 0.1 to 40 wt.% the polymer ingredient.

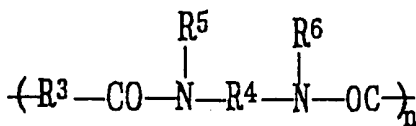


(57)要約

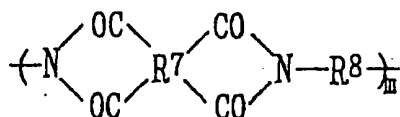
液晶配向膜とした場合に望まれる残留電荷、電圧保持率および焼き付き等の電気的特性、プレチルト角、塗布性並びに配向性等と言った諸特性の向上を総合的かつバランスよく達成可能なワニス組成物を提供することにより、該ワニス組成物は式(1)のポリアミド酸、式(2)のポリアミドまたは式(2)のポリアミドと式(3)の可溶性ポリイミドからなるポリマー成分と溶剤とからなるワニス組成物であって、該ポリマー成分は式(2)で表されるポリアミドを1-60重量%含有し、該ワニス組成物はポリマー成分を0.1-40重量%含有するものである。



(1)



(2)



(3)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

ワニス組成物および液晶表示素子

5 技術分野

本発明は、ワニス組成物に関し、さらに詳しくは液晶表示素子用の液晶配向膜を始め、他の電子材料分野に係る絶縁膜や保護膜等の作成素材としても好適なワニス組成物に関する。

背景技術

10 液晶表示素子は現在ネマチック液晶を用いたものが主流で、例えば液晶分子を90°ツイストしたマトリックスTN素子、液晶分子を通常180°以上ツイストしたSTN素子、薄膜トランジスターを使用した所謂TFT方式の液晶素子等がよく知られており、更に、昨今では視角特性を改良した横電界型のIPS (In Plane Switching) 型液晶素子等も実用化されている。

15 液晶表示素子の進展はこのような方式の開発に負うところが大きいですが、これに加え液晶表示素子の周辺における材料開発も重要であり、かかる目的に沿って材料の改良検討も活発に行われている。

その1つは液晶配向膜用の配向剤の開発であるが、これは液晶表示素子の表示品質が液晶配向膜により大きな影響を受けるので、その改良が近時一層望まれているからである。

20 現在、実用的な液晶配向膜は、主に配向剤成分であるポリアミド酸を膜化した後イミド化するかまたは可溶性のポリイミド系ポリマーを膜化することによりポリイミド膜として得られており、また先行文献によればこの他にも種々の高分子系配向膜が検討されてはいるが、何れも耐熱性、耐薬品(液晶)性、電気的性質、表示特性または配向安定性等に問題があり、殆ど実用化されていない。

これを克服するため、ポリイミド以外の膜、例えばポリアミドやそのNH部位のHを他の基で置き換えた構造のポリアミド等を用いた膜も検討されているが、

液晶配向膜の配向性や液晶素子の電気特性等においてなお難点がある。

また、ポリアミド酸とポリアミドを含有する配向剤も検討されているが、このものから得られる配向膜には特に焼き付き、残留電荷または保持率等において難点がある。

- 5 このように、従来の液晶配向膜は必要な特性を総合的かつバランスよく満たし得るものではなかった。

#### 発明の開示

- 10 本発明の目的は、前記した従来技術の欠点を解消し、液晶配向膜とした場合に望まれる残留電荷、電圧保持率および焼き付き等の電気的特性、プレチルト角、塗布性並びに配向性等と言った諸特性の向上を総合的かつバランスよく達成可能なワニス組成物を提供することにある。

上記課題の幾つかについてさらに説明すると、先ず電気的特性に関しては特に焼き付き現象がTFT液晶表示素子において問題となるので、その解決が第1に求められる。

- 15 すなわち、TFT液晶表示素子では、電圧を印加するとこれを切った後でも画面上に画像が残るといふ所謂「焼き付き現象」が発生する。

- この現象は、印加した直流電圧成分により蓄積した電荷に起因し素子上に残像を生じるためと考えられているが、このようにして残像が生じると、動的な表示画面を表示させる場合に、残像として残った前の画像が後の画像へずれて表示される所謂「尾引き現象」が現れたり、画面が切り替わっても前の画像の跡が残る等の現象が現れるので、これらの弊害を除く必要がある。
- 20

- 尚、残像の評価方法としては、一般に後述参照の通りC-V曲線（キャパシタンス-電圧曲線）のヒステリシスの電圧の差をベースとする方法がとられているが、この方法により得られる評価結果はしばしば実際の表示素子の残像現象に
- 25 対応しないことがあるので、本発明では上記のC-V曲線による評価に加え、目視による評価についても行うこととした。

次に、電気的特性に関しては電圧保持率面でも問題があり、その解決が求められている。

すなわち、画像表示は液晶表示素子に電圧を印加することにより行われるが、

該電圧の印加は例えば後記の図3が参照される如く、電圧印加（ON）、短時間経過後OFF、一定時間後逆電圧印加、短時間経過後OFFと言った1連のサイクルを繰り返すことにより行われており、連続印加ではない。

画像表示の好適化のためには、電圧印加をOFFにした際にも電圧が印加時の  
5 それと同レベルに保持されることが望ましいが、実際にはこれは不可能である程度  
の電圧降下は避けられない。この電圧降下が大きいと特にTN型TFTやIPS  
素子において問題が大きくなる。例えば、電圧をOFFにし次の逆電圧がON  
にされるまでの間、TN型のTFT素子では、使用液晶がn型の場合に水平方向  
にあった液晶分子が垂直方向に傾き、また同p型の場合に垂直方向にあった液晶  
10 分子が水平方向に傾くことになって、表示画像のコントラストを低下させること  
になる。

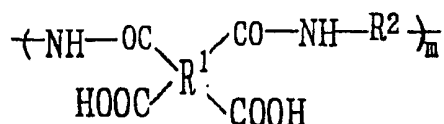
従って、これらの弊害を液晶材料、表示素子の構造および配向膜材料等の改良  
によって除く必要があるが、未だ十分には達成されていない。

また、プレチルト角に関連し、液晶のドメイン発生の問題もある。すなわち、  
15 表示素子内では液晶分子の立ち上がり方向は同一であることが必要であるが、立  
ち上がり方向が逆となる部分が存在すると画面にドメインと言われるスジが発生  
し、表示特性を阻害することがある。

このような現象は液晶分子のプレチルト角が小さ過ぎる場合に生じやすいので、  
これを避けるためには、液晶分子のプレチルト角を一定以上としかつその立ち上  
20 がり方向が同一となるように液晶表示素子に関連する諸条件を整える必要がある。  
なお、上記のプレチルト角は、TN型TFT素子では $3-12^\circ$ 、好ましくは $3-8^\circ$   
程度の大きさが適し、IPS型素子では液晶分子が水平方向に動くため格  
別大きくする必要がなく、概ね $1^\circ$ 程度であればよい。

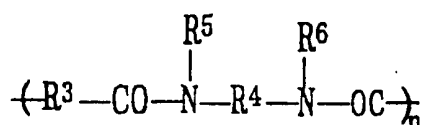
上記目的を達成するため、本発明は以下を構成とする。

25 (1) 式(1)



( 1 )

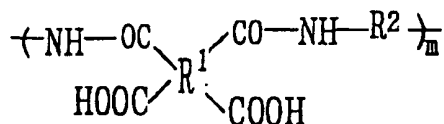
(式中、 $R^1$  はカルボキシル基類を除くことにより与えられるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基、 $R^2$  はアミノ基を除くことにより与えられるジアミン由来の2価有機残基をそれぞれ示す。) で表されるポリアミド酸および式(2)



( 2 )

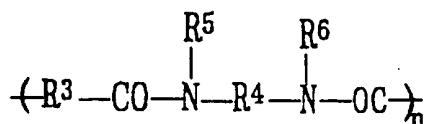
(式中、 $R^3$  はカルボキシル基類を除くことにより与えられるジカルボン酸類由来の2価有機残基、 $R^4$  はアミノ基類を除くことにより与えられるジアミン類由来の2価有機残基、 $R^5$  と  $R^6$  は少なくとも一方が1価の有機基から選ばれる基、他方は水素または1価の有機基から選ばれるものを示すが、双方共有機基から選ばれる基である場合それらは同一または異なった構造のものであってもよい。) で表されるポリアミドを含有するポリマー成分と、このポリマー成分を溶解する溶剤を含有するワニス組成物であって、上記ポリマー成分は式(2)で表されるポリアミドをポリマー成分中1-60重量%含有しており、上記ワニス組成物はポリマー成分を0.1-40重量%含有していることを特徴とするワニス組成物。

(2) 式(1)



( 1 )

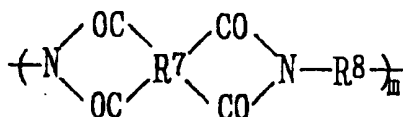
(式中、 $R^1$  はカルボキシル基類を除くことにより与えられるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基、 $R^2$  はアミノ基を除くことにより与えられるジアミン由来の2価有機残基をそれぞれ示す。) で表されるポリアミド酸および式(2)



(2)

(式中、R<sup>3</sup> はカルボキシル基類を除くことにより与えられるジカルボン酸由来の2価有機残基、R<sup>4</sup> はアミノ基類を除くことにより与えられるジアミン類由来の2価有機残基、R<sup>5</sup> とR<sup>6</sup> は少なくとも一方が1価の有機基から選ばれる基、他方は水素または1価の有機基から選ばれるものを示すが、双方共有機基から選

5 ばれる基である場合にはそれらは同一または異なった構造のものであってもよい。) で表されるポリアミドおよび式(3)



(3)

- (式中、R<sup>7</sup> はカルボキシル基類を除くことにより与えられるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基、R<sup>8</sup> はアミノ基類を除くことにより与えられるジアミン類由来の2価有機残基であるが、それらのうちの少なくとも1つは側鎖基を有する基を含有する。) で表される可溶性ポリイミドを含有するポリマー成分と、このポリマー成分を溶解する溶剤を含有するワニス組成物であって、上記ポリマー成分は式(2)で表されるポリアミドと式(3)で表される可溶性ポリイミドを合計でポリマー成分中1-60重量%含有しており、上記ワニス組成物はポリマー成分を0.1-40重量%含有していることを特徴とするワニス組成物。
- 15 (3) R<sup>1</sup> を与えるテトラカルボン酸類が脂環式テトラカルボン酸類を必須成分として含むものである(1)または(2)項に記載のワニス組成物。
- (4) R<sup>1</sup> を与えるテトラカルボン酸類が脂環式テトラカルボン酸類と、芳香族テトラカルボン酸類または/および脂肪族テトラカルボン酸類を必須成分として含むものである(1)または(2)項に記載のワニス組成物。
- 20 (5) 脂環式テトラカルボン酸類がシクロブタンテトラカルボン酸二無水物であ

る (3) 項または (4) 項に記載のワニス組成物。

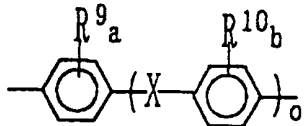
(6) 脂環式テトラカルボン酸類がシクロブタンテトラカルボン酸二無水物であり、芳香族テトラカルボン酸類がピロメリット酸二無水物である (4) 項に記載のワニス組成物。

5 (7)  $R^1$  を与えるテトラカルボン酸類がシクロブタンテトラカルボン酸二無水物とブタンテトラカルボン酸二無水物を含むものである (1) または (2) 項に記載のワニス組成物。

(8)  $R^2$  を与えるジアミンが芳香族構造単位の単独かまたは芳香族構造単位と脂肪族構造単位を含むジアミンである (1) ~ (7) の何れか一項に記載のワニス組成物。

10

(9) 式 (1) における  $R^2$  が、アミノ基を除くことにより式 (4)



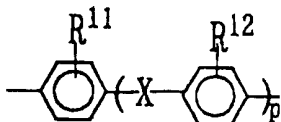
(4)

(式中、Xは単結合、 $CH_2$ 、 $CH_2CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH_2$  または  $C(CH_3)_2$  を示し、 $R^9$ 、 $R^{10}$  はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基を示し、aとbはそれぞれ1~2、oは0~3であるが、oが2~3の場合、各Xは互いに同じでも異なってもよい。) で与えられるジアミン由来の2価有機残基である (1) ~ (7) の何れか一項に記載のワニス組成物。

15

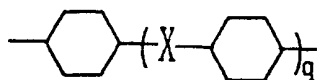
(10)  $R^3$  を与えるジカルボン酸類が芳香族、脂環式および脂肪族から選ばれる単位を含むジカルボン酸類である (1) ~ (9) の何れか一項に記載のワニス組成物。

20 (11) 式 (2) における  $R^3$  が、カルボキシル基類を除くことにより式 (5)



(5)

(式中、Xは単結合、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  または  $\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2$  を示し、 $\text{R}^{11}$  と  $\text{R}^{12}$  はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基を示し、pは0～3であるが、pが2～3の場合、各Xは互いに同じでも異なっているてもよい。) または式(6)

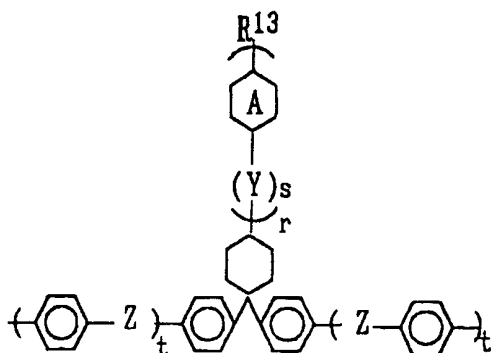


(6)

5 (式中、Xは単結合、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  または  $\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2$  を示し、qは0～3であるが、qが2～3の場合、各Xは互いに同じでも異なっているてもよい。) で与えられるジカルボン酸類由来の2価有機残基である(1)～(9)の何れか一項に記載のワニス組成物。

(12)  $\text{R}^4$  を与えるジアミン類が炭素数3個以上の側鎖を有するジアミン類を含有するものである(1)～(11)の何れか一項に記載のワニス組成物。

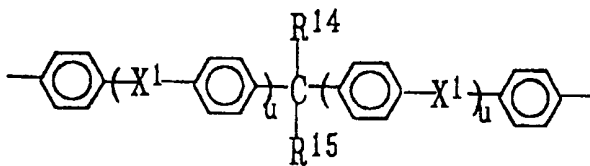
(13) 式(2)における $\text{R}^4$ が、アミノ基を除くことにより式(7)



(7)

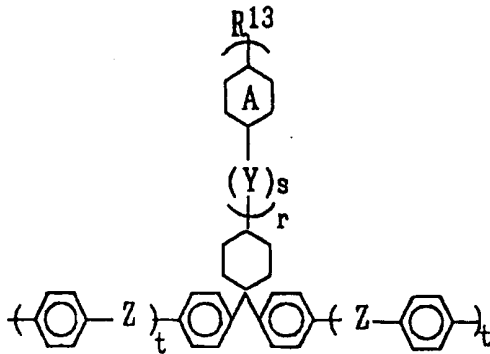
(ここに、 $\text{R}^{13}$  は水素または炭素数1～12のアルキル基、Yは単結合または $\text{CH}_2$ 、環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環、Zは単結合、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2$  または酸素を示し、rは0～3、sは0～5、tは0～3のそれぞれ正数であるが、tが2～3の場合、各Zは互いに同じでも異なっているてもよい。また、任意のベンゼン環またはシクロヘキサン環上の水素は低級アルキル基で置換

されていてもよい。) または式 (8)



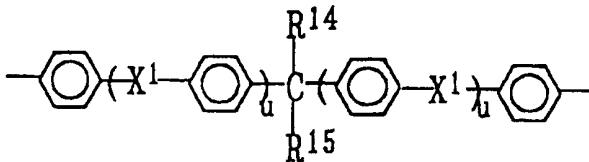
- (ここに、 $X^1$  は単結合、 $CH_2$ 、 $CH_2CH_2$  または酸素を示し、 $R^{14}$  と  $R^{15}$  はそれぞれ独立して水素または炭素数 1～12 のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を示すが、それらのうち少なくとも一方は炭素数 3 以上のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を示し、 $u$  は 0～3 であるが、 $u$  が 2～3 の場合、各  $X^1$  は互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。) で表されるジアミン由来の 2 価有機残基から選ばれるものを含有する (1)～(11) の何れか一項に記載のワニス組成物。
- 10 (14) 式 (2) における  $R^5$  と  $R^6$  のうち、少なくとも一方が低級アルキル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジルおよびシクロヘキシルメチルからなる 1 価の有機基の群から選ばれるものである (1)～(13) の何れか一項に記載のワニス組成物。
- (15)  $R^7$  を与えるテトラカルボン酸類が脂環式および/または脂肪族のテトラカルボン酸類を必須成分として含むものである (2)～(14) の何れか一項に記載のワニス組成物。
- 20 (16)  $R^7$  を与えるテトラカルボン酸類がトリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1-琥珀酸二無水物およびブタンテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる酸二無水物を必須成分として含むものである (2)～(14) の何れか一項に記載のワニス組成物。
- (17)  $R^8$  を与えるジアミン類が炭素数 3 個以上の側鎖を有するジアミン類を含有するものである (2)～(16) の何れか一項に記載のワニス組成物。

(18) 式 (3) における  $R^8$  が、アミノ基類を除くことにより式 (7)



(7)

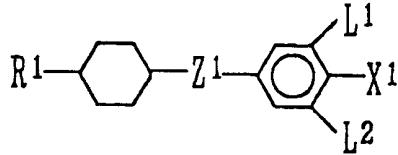
(ここに、 $R^{1-3}$  は水素または炭素数 1～12 のアルキル基、Y は単結合または  $CH_2$ 、A はベンゼン環またはシクロヘキサン環、Z は単結合、 $CH_2$ 、 $CH_2$ 、 $CH_2$  または酸素を示し、 $r$  は 0～3、 $s$  は 0～5、 $t$  は 0～3 のそれぞれ正数  
5 であるが、 $t$  が 2～3 の場合、各 Z は互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環またはシクロヘキサン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。) または式 (8)



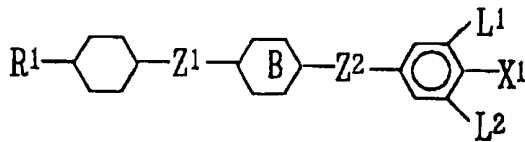
(8)

(ここに、 $X^1$  は単結合、 $CH_2$ 、 $CH_2$ 、 $CH_2$  または酸素を示し、 $R^{1-4}$  と  $R^{1-5}$  はそれぞれ独立して水素または炭素数 1～12 のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を示すが、それらのうち少なくとも一方は炭素数 3 以上のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を示し、 $u$  は 0～3 であるが、 $u$  が 2～3 の場合、各  $X^1$  は互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。) で表されるジアミン由来の 2 価有機残基から選ばれるものを含有する (2)～(16) の何れか一項に記載  
15 載のワニス組成物。

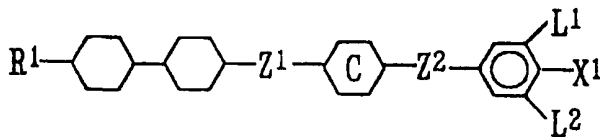
- (19) (1) ~ (18) の何れか一項に記載の液晶配向膜用ワニス組成物。  
 (20) (19) に記載のワニス組成物を用いた液晶表示素子。  
 (21) (20) に記載の液晶表示素子に、式 (9)、(10) および (11) で表される液晶性化合物を主成分として含む液晶組成物を適用した TFT 型液晶表示素子。



(9)



(10)



(11)

- (各式中、 $R_1$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示すが、この基中相隣り合わない任意のメチレン基は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよく、また任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく、 $X_1$  はフッ素原子、塩素原子、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_2CF_2H$  または  $-OCF_2CFHCF_3$  を示し、 $L^1$  および  $L^2$  は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し、 $Z^1$  および  $Z^2$  は各々独立して 1, 2-エチレン、1, 4-ブチレン、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH$

- =CH—または単結合を示し、環Bはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、または環上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し、環Cはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは環上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し、またこれらの化合物を構成する原子はその同位体で置き換えられてもよい。) )

#### 発明を実施するための最良の形態

- 本発明のワニス組成物において、ポリマー成分の1つであるポリアミド酸は式(1)で表され、該式中のR<sup>1</sup>はカルボキシル基または対応する酸無水物基(以下これらの基を総称してカルボキシル基類と称することがある。)を除くことにより与えられるテトラカルボン酸またはテトラカルボン酸二無水物(以下これらの化合物を総称してテトラカルボン酸類と称することがある。)由来の4価有機残基である。

- 該R<sup>1</sup>は上記意味において知られる公知の4価有機残基から広く選ばれるが、中でも脂環式テトラカルボン酸類由来の4価有機残基を少なくとも含み、かつこれと芳香族系および/または脂肪族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基を併用して4価有機残基としたものは、表示素子の表示特性を向上させる効果があるので(例えば残留電荷や焼き付きを一層小さくし、かつ電圧保持率を大きくする等)特に好ましい。

- また、脂環式テトラカルボン酸類由来の4価有機残基と脂肪族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基を併用して4価有機残基としたものは、得られるワニス組成物をSTN素子に使用した場合にその電流値が小さくなるといった効果を達成できるので好ましい。

- このように、R<sup>1</sup>は脂環式テトラカルボン酸類由来の4価有機残基を少なくとも含むものであることが好ましいが、その含有割合(モル比)は脂環式テトラカルボン酸類由来の4価有機残基/(芳香族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基+脂肪族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基)で表すと100/0~10/90、好ましくは70/30-10/90である。

なお、上記芳香族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基は、液晶素子の電

気的特性に悪影響を及ぼし勝ちな酸素原子や硫黄原子を含まない構造のものであることが好ましい。

R<sup>1</sup> を与えるテトラカルボン酸類は、かかる意味において通常知られているものが広く適する。

- 5 それらのうち、脂環式テトラカルボン酸類の例として、シクロ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、ビスクロヘプタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ(2, 2, 2)-オクト(7)-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサエン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、3, 4-ジカルボキシー-1, 2, 3, 4-テトラ
- 10 ヒドロナフタレン-1-琥珀酸二無水物、3, 3'-ビスクロヘキシル-1, 1', 2, 2'-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-
- 15 ナフト[1, 2, -c]-フラン-1, 3-ジオン、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物および2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、テトラシクロ[6, 2, 1<sup>1</sup>·<sup>3</sup>, 0<sup>2</sup>·<sup>7</sup>]ドデカン-4, 5, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、並びにこれらの化合物にメチルおよび/またはエチル基などの低級アルキルを部分置換したものを挙げる
- 20 ことができるが、中でも特にシクロ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、およびシクロヘキサエンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

- また、芳香族系テトラカルボン酸類の例として、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-
- 25 ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン酸二無水物(2, 3, 6, 7-ナフタレン酸無水物等)、3, 3'-4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスル

フィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニル  
 スルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェ  
 ニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロプロピリデンジフ  
 タル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、  
 5 ビス(フタル酸)フェニルスルフィンオキサイド二無水物、p-フェニレンービ  
 ス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレンービス(トリフェニルフ  
 タル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエー  
 テル二無水物およびビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタ  
 ン二無水物を挙げるができるが、中でも特にピロメリット酸二無水物、ビフ  
 10 ェニルテトラカルボン酸二無水物、ターフェニルテトラカルボン酸二無水物等の  
 ようなフェニル基のみから構成される酸二無水物や、2, 2-ジフェニルプロパ  
 ンテトラカルボン酸二無水物等のようにフェニル基と脂肪族基のみから構成され  
 るテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

このように、好適例であるピロメリット酸二無水物と脂環式テトラカルボン酸  
 15 類の好適例であるシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を組み合わせることによ  
 り、本発明において最も特徴的なテトラカルボン酸類由来のR<sup>1</sup>を得ることが  
 できる。

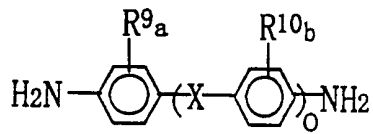
また、脂環式テトラカルボン酸類と組み合わせて用いられる脂肪族系テトラカ  
 ルボン酸類の例として、エタンテトラカルボン酸二無水物およびブタンテトラカ  
 20 ルボン酸二無水物を挙げるができるが、これらについては主成分とならない  
 方が好ましい。

次に、式(1)中のR<sup>2</sup>はアミノ基を除くことにより与えられるジアミン由来  
 の2価有機残基である。

該R<sup>2</sup>は上記意味において知られる公知の2価有機残基から広く選ばれるが、  
 25 中でもフェニル基等の芳香族構造単位の単独かまたは芳香族構造単位と脂肪族構  
 造単位を含むジアミン由来の2価有機残基であって、しかも液晶素子の電氣的性  
 質の低下原因となるエステル基やエーテル基等の酸素含有基を含まない構造の2  
 価有機残基であることが好ましい。

このような2価有機残基を与えるジアミンとして、式(12)で表されるもの

を示すことができる。



( 1 2 )

- (式中、Xは単結合、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  または  $\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2$  を示し、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基、好ましくは水素またはメチル基を示し、a と b はそれぞれ 1～2、o は 0～3 であるが、o が 2～3 の場合、各 X は互いに同じでも異なってもよい。)

該式 (12) で表されるジアミンの例をさらに具体的に示すと以下の通りである。

o が 0 の場合：

p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、

10 o が 1 の場合：

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、  
4, 4'-ジアミノ-1, 3-ジフェニルプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)パーフルオロプロパン、  
ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2-  
15 メチルフェニル)メタン、1, 2-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)エタン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 2-ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)エタン、1, 3-ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)プロパン、

o が 2 の場合：

20 1, 4-ビス[(4-アミノフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(3-アミノフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(4-アミノフェニル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(3-アミノフェニル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(4-アミノ-3-メチルフェニル)メチル]ベンゼン、1,

4-ビス [(4-アミノ-3-メチル-フェニル) エチル] ベンゼン、

○が3の場合:

- ビス [(4-(4-アミノベンジル) フェニル) メタン、ビス [(4-(4-アミノベンジル) フェニル) エタン、2, 2'-ビス [(4-(4-アミノベンジル) フェニル) プロパン、ビス [(4-(3-アミノベンジル) フェニル) メタン、ビス [(4-(3-アミノベンジル) フェニル) エタン、2, 2'-ビス [(4-(3-アミノベンジル) フェニル) プロパン、2, 2'-ビス [(4-(3-アミノベンジル) フェニル) ヘキサフルオロプロパン。

- 前記テトラカルボン酸類とジアミンを出発原料として反応させることにより式  
10 (1) で表されるポリアミド酸が得られるが、該反応に際しては上記出発原料以外にポリアミド酸の反応末端を形成するジカルボン酸無水物および/またはモノアミン化合物、得られる液晶配向膜と基板の密着性向上に有効なアミノシリコン化合物やジアミノシリコン化合物を併用することも可能である。

- このようなアミノシリコン化合物の具体的なものとして、パラアミノフェニル  
15 トリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニルトリメトキシシラン、メタアミノフェニルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシランおよびアミノプロピルトリエトキシシラン等を、またジアミノシリコン化合物の具体的なものとして、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) -1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ビス (3-アミ  
20 ノプロピル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび1, 3-ビス (4-アミノブチル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等を挙げる  
ことができる。

- ポリマー成分の他の1つであるポリアミドは、既述した式 (2) において、ジアミン由来のN部の少なくとも一方に1価の有機基であるR<sup>5</sup> またはR<sup>6</sup> が置換  
25 したポリアミド (以下単にN置換PAと称することがある。) である。

かかる構造のポリアミドを前記式 (1) で表されるポリアミド酸と併用することにより本発明の課題を解決することができる。そのためには該ポリアミドが液晶分子のプレチルト角を大きくする機能を持つ必要があり、その手法としてR<sup>5</sup> またはR<sup>6</sup> に長鎖の基を導入する方法 (第1方法)、ジカルボン酸に側鎖基を導

入する方法（第2方法）またはジアミンに側鎖基を導入する方法（第3方法）があるが、第1方法による場合は耐液晶性に問題が出易いので、第2または第3方法の方が好ましい。

- 5 なお、ジアミンはプレチルト角を大きくできる各種の化合物が知られているので好ましいが、特に本明細書中で挙げるジアミンは安定したプレチルト角を与えるため、特に好ましく用いられる。

- 10 上記のN置換PAは、以下に示す2方法の何れかにより得ることができる。その1つは予めN部のHを有機基のR<sup>5</sup> および/またはR<sup>6</sup> で置換したジアミン化合物とジカルボン酸を反応させる方法であり、他の1つはジアミン化合物とジカルボン酸を反応させ、かくして得られるポリアミドのN部のHを有機基のR<sup>5</sup> および/またはR<sup>6</sup> で置換する方法である。

上記の方法はいずれも適用可能ではあるが、後者の方が反応性に優れ、かつ生成ポリマーの分子量を高め以って液晶配向膜とした場合に配向性を付与するラビング工程で膜が削られたり配向性が乱れる等の欠点を回避できるので好ましい。

- 15 前記R<sup>3</sup> を与えるジカルボン酸は、芳香族（複素環を含む）、脂環式（複素環を含む）または脂肪族（非環状）系の何れの群に属するものであってもよいが、中でも環構造を有するものが液晶分子の配向性を良好に保つ上から好ましい。

- 20 従って、脂肪族（非環状）系のもの（短鎖のものの方が好ましい）を用いる際には、これを脂環式および/または芳香族系のものと併用して用いることが好ましく、しかもその使用量は配向性に悪影響を与えない範囲内とすべきである。

また、液晶表示素子の電気的特性面においては電圧保持率が大きくかつ残留電荷が小さいと言った点が特に望まれるが、このような要請を満たすには脂環式ジカルボン酸もしくは芳香族ジカルボン酸を用いるか、またはこれらを併用することが好ましい。

- 25 2価有機残基のR<sup>3</sup> は、既述のR<sup>2</sup> の場合と同様に液晶素子の電気的性質の低下原因となるエステル基やエーテル基等の酸素含有基や硫黄含有基を含まない構造のものが好ましいが、酸素含有基や硫黄含有基を含む構造のものであってもN置換PAの配合割合が小さい場合には上記影響は少ないので左程問題とはならない。

このような $R^3$ を与えるジカルボン酸として、例えばマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸およびスベリン酸等の脂肪族ジカルボン酸、  
 5 1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸および1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-フェニレンジオキシジ酢酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジ安息香酸、4, 4'-ジオキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸および2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン等の芳香族ジカルボン酸並びに5-ヒドロキシテレフタル酸を挙げることができる。なお、これらのジカルボン酸は酸ジハライドの形のも  
 10 ののであってもよい。

上記のジカルボン酸またはその酸ジハライド(以下ジカルボン酸類と称することがある。)は、特に直線的な構造のポリアミドを与えることが可能なジカルボン酸類であることが液晶分子の配向性を好適に保つ上から好ましい。

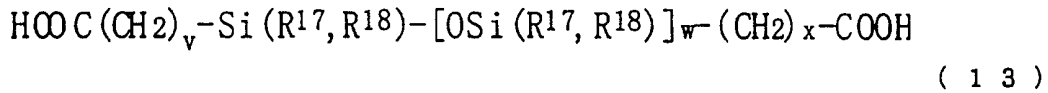
これらの中でも、シクロヘキシル-1, 4-ジカルボン酸、テレフタル酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼンジカルボン酸、4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルプロパン、  
 20 2, 2-ビス(4-ジカルボキシ)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ジカルボキシ)ジフェニルエタン、2, 2-ビス(4-ジカルボキシ)ジフェニルプロパン、ターフェニルジカルボン酸、あるいはそれらの酸ジハライド等が好ましく用いられる。

$R^3$ はジカルボン酸類からカルボキシル基またはカルボニルハライド基(以下これらの基を総称してカルボキシル基類と称することがある。)を除くことにより与えられるが、このような $R^3$ を与えるジカルボン酸類は、その1部が式(1

3) で表されるようなシロキサンジカルボン酸またはその酸ジクロライド (以下シロキサンジカルボン酸類と称することがある。) であってもよい。

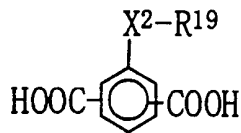
該シロキサンジカルボン酸類の1種または複数種を  $R^3$  の1部として含めることにより、得られる液晶配向膜を基板との密着性に優れたものとすることができる。

5



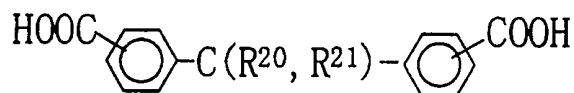
(式中、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$  はメチル基、エチル基、フェニル基、シクロヘキシル基、 $v$ 、 $w$ 、 $x$  は1-5である。)

10 液晶分子のプレチルト角を大きくするに当たりその1つとして上記  $R^3$  中にプレチルト角を大きくすることが可能な側鎖成分を設ける方法があることは既述した通りであるが、該プレチルト角を大きくすることが可能な側鎖成分を設けた  $R^3$  を与えるジカルボン酸の例として式 (14) または (15) で表されるものを示すことができる。



( 1 4 )

15 (式中、 $X^2$  は単結合、O、COO、NH、炭素数1-6のアルキレン、OCO、NHCO、CONH、Sまたは $\text{CH}_2$ 、 $R^{19}$  は炭素数3-20の炭化水素基またはパーフルオロアルキル基である。)



( 1 5 )

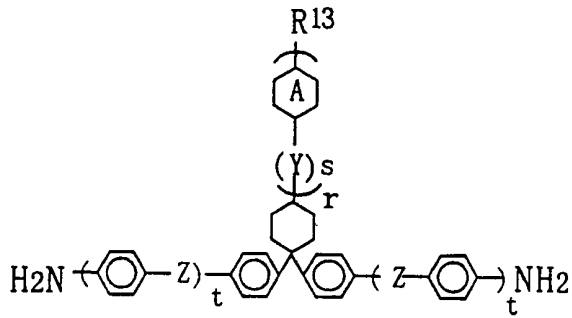
(式中、 $R^{20}$  と  $R^{21}$  はそれぞれ独立して炭素数 1 - 12 のアルキル基を示すが、それらの合計の炭素数は 4 以上である。)

プレチルト角を大きくすることが可能な側鎖成分は、式 (14) では  $-X^2 R^{19}$  が該当し、式 (15) では ( $R^{20}$ 、 $R^{21}$ ) が該当する。これらの例から  
5 も明らかなように、プレチルト角を大きくすることが可能な側鎖成分は総合的に見て長鎖の基であると言える。

次に、2価有機残基の  $R^4$  を与えるジアミンは公知のジアミンから広く選ばれるが、液晶分子のプレチルト角を大きくすることが可能な側鎖成分基を設けたジ  
アミン化合物 (以下これらのジアミンやジアミン化合物を総称してジアミン類と  
10 称することがある。) であることが好ましい。またこのようなジアミン化合物を  
既述の  $R^2$  を与えるジアミンと併用すれば、液晶表示素子の電気特性をさらに向  
上することができ好ましい。

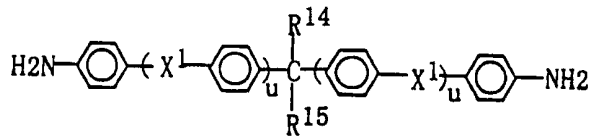
上記側鎖成分基としては、炭素数が 3 以上の脂肪族系炭化水素基、置換基を有  
してもよい脂環式系成分を含む炭化水素基および置換基を有してもよい芳香族系  
15 成分を含む炭化水素基等を挙げることができる。これらの炭化水素基のうち、脂  
肪族系炭化水素基は該基中の相隣合わない 1 つ以上のメチレン基が酸素原子また  
は CO もしくは COO のような酸素原子含有基や硫黄原子により置き換えられた  
ものや基中の水素原子がアルコキシ基またはハロゲン等で置換されたものでもよ  
いが、酸素や硫黄原子を含まない構造のものの方が素子の電気的特性上からは好  
20 ましい。しかし、これらのジアミン類を用いた N 置換ポリアミドが少量用いられ  
る時は、酸素や硫黄原子の影響は小さくなるのでその弊害は少なくなる。

側鎖成分基を設けた上記ジアミン化合物の具体例として、例えば式 (16) ま  
たは (17) で表されるものを挙げることができる。



( 1 6 )

(式中、 $R^{13}$ 、 $Y$ 、環A、 $Z$ 、 $r$ 、 $s$ および $t$ は前記と同一であり、また前記と同じく任意のベンゼン環またはびシクロヘキササン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。)



( 1 7 )

(式中、 $X^1$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $u$ は前記と同一であり、また前記と同じく任意のベンゼン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。)

このようなジアミン化合物の具体例として、先ず式(16)で表されるものについては以下のものを挙げることができる。

$Z$  = 酸素、 $r = 0$ 、 $t = 1$ である場合：

- 1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] シクロヘキササン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-メチルシクロヘキササン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-エチルシクロヘキササン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-プロピルシクロヘキササン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-ブチルシクロヘキササン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-ペンチルシクロヘキササン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-ヘキシルシクロヘキササン、1, 1-

ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-n-ヘプチルシクロヘキサ  
 ン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-n-オク  
 チルシクロヘキサ、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]  
 -4-n-ノニルシクロヘキサ、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)  
 5 フェニル]-4-n-デシルシクロヘキサ、1, 1-ビス [4-(4-アミノ  
 フェノキシ)フェニル]-4-n-ウンデシルシクロヘキサ、1, 1-ビス [4  
 - (4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-n-ドデシルシクロヘキサ、1,  
 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-n-トリデシルシク  
 ロヘキサ、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-n  
 10 -テトラデシルシクロヘキサ、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)  
 フェニル]-4-n-ペンタデシルシクロヘキサ、

r、t=0である場合：

1, 1-ビス (4-アミノフェニル) シクロヘキサ、1, 1-ビス (4-アミ  
 ノフェニル)-4-メチルシクロヘキサ、1, 1-ビス (4-アミノフェニル)  
 15 -4-エチルシクロヘキサ、1, 1-ビス (4-アミノフェニル)-4-n-  
 プロピルシクロヘキサ、1, 1-ビス (4-アミノフェニル)-4-n-ブチ  
 ルシクロヘキサ、1, 1-ビス (4-アミノフェニル)-4-n-ペンチルシ  
 クロヘキサ、1, 1-ビス (4-アミノフェニル)-4-n-ヘキシルシク  
 ロヘキサ、1, 1-ビス (4-アミノフェニル)-4-n-ヘプチルシクロヘキ  
 20 サ、1, 1-ビス (4-アミノフェニル)-4-n-オクチルシクロヘキサ、  
 1, 1-ビス (4-アミノフェニル)-4-n-ノニルシクロヘキサ、1, 1-  
 ビス (4-アミノフェニル)-4-n-デシルシクロヘキサ、1, 1-ビス  
 (4-アミノフェニル)-4-n-ウンデシルシクロヘキサ、1, 1-ビス (4-  
 アミノフェニル)-4-n-ドデシルシクロヘキサ、1, 1-ビス (4-ア  
 25 ミノフェニル)-4-n-トリデシルシクロヘキサ、1, 1-ビス (4-アミ  
 ノフェニル)-4-n-テトラデシルシクロヘキサ、1, 1-ビス (4-アミ  
 ノフェニル)-4-n-ペンタデシルシクロヘキサ、

A=シクロヘキシル基、r=1、s、t=0である場合：

1, 1-ビス (4-アミノフェニル)-4-シクロヘキシルシクロヘキサ、1,

- 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-メチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-エチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-プロピル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、
- 5 1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ブチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ペンチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ヘキシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ヘプチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-オクチル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、
- 10 1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ノニル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-デシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ウンデシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ドデシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-トリデシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-テトラデシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、
- 15 1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ペンタデシル-トランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、
- 20 A=シクロヘキシル基、Z=酸素、r=1、s=0、t=1である場合：
- 1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(シクロヘキシル)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-(4-メチルシクロヘキシル)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-(4-エチルシクロヘキシル)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-(4-プロピルシクロヘキシル)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-(4-ブチルシクロヘキシル)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-(4-ペンチルシクロヘキシル)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-(4-ヘキシルシクロヘキシル)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-(4-ヘプチルシクロヘキシル)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-(4-オクチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、
- 5 A=シクロヘキシル基、Y=CH<sub>2</sub>、r、s=1、t=0である場合：
- 1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(シクロヘキシルメチル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-メチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-エチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-プロピルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ブチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ペンチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ヘキシルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ヘプチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-オクチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、
- 10
- 15
- 20 A=フェニル基、Y=CH<sub>2</sub>、Z=酸素、r、s、t=1である場合：
- 1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(フェニルメチル)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-〔(4-メチルフェニル)メチル〕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-〔(4-エチルフェニル)メチル〕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-〔(4-プロピルフェニル)メチル〕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-〔(4-ブチルフェニル)メチル〕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-〔(4-ペンチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミ
- 25

ノフェノキシ) フェニル) - 4 - [ ( 4 - ヘキシルフェニル) メチル] シクロヘキサ  
 キサン、 1, 1 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ) フェニル) - 4 - [ ( 4  
 - ヘプチルフェニル) メチル] シクロヘキサ、 1, 1 - ビス [ 4 - ( 4 - アミ  
 ノフェノキシ) フェニル) - 4 - [ ( 4 - オクチルフェニル) メチル] シクロヘ  
 5 キサン、

A = フェニル基、 Y = CH<sub>2</sub>、 r、 s = 1、 t = 0 である場合：

1, 1 - ビス ( 4 - アミノフェニル) - 4 - ( フェニルメチル) シクロヘキサ、  
 1, 1 - ビス ( 4 - アミノフェニル) - 4 - [ ( 4 - メチルフェニル) メチル]  
 シクロヘキサ、 1, 1 - ビス ( 4 - アミノフェニル) - 4 - [ ( 4 - エチルフェ  
 10 ニル) メチル] シクロヘキサ、 1, 1 - ビス ( 4 - アミノフェニル) - 4 -  
 [ ( 4 - プロピルフェニル) メチル] シクロヘキサ、 1, 1 - ビス ( 4 - アミ  
 ノフェニル) - 4 - [ ( 4 - ブチルフェニル) メチル] シクロヘキサ、 1, 1  
 - ビス ( 4 - アミノフェニル) - 4 - [ ( 4 - ペンチルフェニル) メチル] シク  
 ロヘキサ、 1, 1 - ビス ( 4 - アミノフェニル) - 4 - [ ( 4 - ヘキシルフェ  
 15 ニル) メチル] シクロヘキサ、 1, 1 - ビス ( 4 - アミノフェニル) - 4 - [ ( 4  
 - ヘプチルフェニル) メチル] シクロヘキサ、 1, 1 - ビス ( 4 - アミノフェ  
 ニル) - 4 - [ ( 4 - オクチルフェニル) メチル] シクロヘキサ、

A = フェニル基、 Y = CH<sub>2</sub>、 Z が CH<sub>2</sub>、 r、 s、 t = 1 である場合：

1, 1 - ビス { 4 - [ ( 4 - アミノフェニル) メチル] フェニル} - 4 - ( フェ  
 20 ニルメチル) シクロヘキサ、 1, 1 - ビス { 4 - [ ( 4 - アミノフェニル) メ  
 チル] フェニル} - 4 - [ ( 4 - メチルフェニル) メチル] シクロヘキサ、 1,  
 1 - ビス { 4 - [ ( 4 - アミノフェニル) メチル] フェニル} - 4 - [ ( 4 - エ  
 チルフェニル) メチル] シクロヘキサ、 1, 1 - ビス { 4 - [ ( 4 - アミノフ  
 25 エニル) メチル] フェニル} - 4 - [ ( 4 - プロピルフェニル) メチル] シク  
 ロヘキサ、 1, 1 - ビス { 4 - [ ( 4 - アミノフェニル) メチル] フェニル} -  
 4 - [ ( 4 - ブチルフェニル) メチル] シクロヘキサ、 1, 1 - ビス { 4 - [ ( 4  
 - アミノフェニル) メチル] フェニル} - 4 - [ ( 4 - ペンチルフェニル) メチ  
 ル] シクロヘキサ、 1, 1 - ビス { 4 - [ ( 4 - アミノフェニル) メチル] フ  
 エニル} - 4 - [ ( 4 - ヘキシルフェニル) メチル] シクロヘキサ、 1, 1 -

ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-ヘプチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-オクチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、

5 Z=CH<sub>2</sub>、r=0、t=1である場合：

1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-ペンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-オクチルシクロヘキサン。

10  
15  
A=シクロヘキシル基、Y=CH<sub>2</sub>、Z=CH<sub>2</sub>、r、t=1、s=2：

1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2-(シクロヘキシルエチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2-(4-メチル-トランス-シクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2-(4-エチル-トランス-シクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2-(4-プロピル-トランス-シクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2-(4-ブチル-トランス-シクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2-(4-ペンチル-トランス-シクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2-

20  
25

- (4-アミル-トランス-シクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2- (4-ヘキシル-トランス-シクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2- (4-ヘプチル-トランス-シクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2- (4-オクチル-トランス-シクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2- (4-ノニル-トランス-シクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2- (4-ドデシル-トランス-シクロヘキシル) エチル] シクロヘキサン。

これらのジアミン化合物において、 $r$  が 0 で、 $R^{1-3}$  が水素または短鎖のアルキル基の場合はプレチルト角が小さく、 $r$  が 1~5 (側鎖の環は 2~6) の場合は、 $R^{1-3}$  が水素であってもプレチルト角が大きくなる。

- 15 プレチルト角が小さい場合は IPS 素子に好適であり、プレチルト角が 3~8° 程度の場合は、TN 型 TFT 素子に好適である。

つぎに、式 (17) で表されるジアミン化合物については以下のものを挙げることができる。

$X^1 = 0$  (酸素)、 $u = 1$  である場合：

- 20 2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ペンタン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘプタン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] オクタン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ノナン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] デカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ウンデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ドデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] トリデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] テトラデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ペンタデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノ

キシ) フェニル] ヘキサデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘプタデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] オクタデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ノナデカン、

5  $X^1 = CH_2$ 、 $u = 1$ である場合：

2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ペンタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘキサン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘプタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} オクタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ノナン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} デカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ウンデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ドデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} トリデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} テトラデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ペンタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘキサデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘプタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} オクタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ノナデカン、

10  
15  
20

2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロペンタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロヘキサン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロヘプタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロオクタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロノナン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロウンデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロドデ

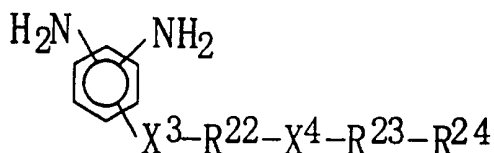
25

カン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロトリデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロテトラデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロペンタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロヘキサデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロヘプタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロオクタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロノナデカン。

10 なお、以上は2, 2-ビス系化合物の例について示したが、 $R^{14}$  と  $R^{15}$  の炭素数によって1, 1-ビス系、3, 3-ビス系、4, 4-ビス系または5, 5-ビス系の化合物についても同様に示し得ることは言うまでもない。

15 以上は飽くまでも式 (16) または (17) で表されるジアミン化合物の具体例を示したに過ぎないが、本発明に係るジアミン化合物はこれらに限定されることなく、本発明目的が達成される範囲内で他にも種々の態様が存在することは言うまでもない。

例えば、フェニレンジアミンに側鎖を付与した形のものとして式 (18) で表されるジアミン化合物を示すことができる。



( 1 8 )

20 (式中、 $X^3$ 、 $X^4$  はそれぞれ独立して単結合、O、COO、OCO、NH、CONHまたは  $(\text{CH}_2)_n$  を示し、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  はそれぞれ独立して単結合または芳香族環および/または脂環式環を1~3環含む二価の基を示し、 $R^{24}$  は水素、F、炭化水素基、フッ化炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基またはOH基を示し、 $n$ は1-5の正数である。)

上記ジアミン化合物の具体例として、4-[3-(4-ビフェニルオキシ)プロポキシ]-1,3-ジアミン、4-[8-(4-ビフェニルオキシ)オクチルオキシ]-1,3-ジアミノベンゼン、4-[3-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]-1,3-ジアミノベンゼン、4-[12-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)ドデシルオキシ]-1,3-ジアミノベンゼン、4-[6-(4-メトキシビフェニル-4'-オキシ)ヘキシルオキシ]-1,3-ジアミノベンゼン、4-[3-(4-フルオロビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]-1,3-ジアミノベンゼン、2,4-ジアミノ安息香酸ドデシル、2,4-ジアミノ安息香酸オクチル、1,5-ジアミノ-2-オクチルオキシカルボニルアミノベンゼンを挙げるができる。

上記の他、1,4-ジアミノ-3-[4-(4-アルキルシクロヘキシル)シクロヘキシルオキシ]ベンゼン、1,4-ジアミノ-3-[4-(4-アルキルフェニル)シクロヘキシルオキシ]ベンゼン、1,4-ジアミノ-3-(4-アルキルターフェニル)オキシ]ベンゼン、1,4-ジアミノ-(2-アルキル)ベンゼン、1,4-ジアミノ-(2,5-ジアルキル)ベンゼンおよび2-アルキルオキシ-1,4-ジアミノベンゼン、さらにフェニレンジアミンにステロイド系の側鎖を設けたジアミン化合物等を挙げることもできる。

これらの態様の中には、式(16)、(17)または上記で言及したような液晶分子のプレチルト角を大きくすることが可能なジアミン化合物(以下、第1ジアミン化合物と称することがある。)と併用してもよい、さにあらざるジアミン化合物(以下、第2ジアミン化合物と称することがある。)、例えば既述の式(12)で表されるジアミン化合物は勿論、下記に挙げるような芳香族系ジアミン化合物、脂環式ジアミン化合物または脂肪族系ジアミン(化合物)も含まれる。

芳香族系ジアミン化合物：

25 2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,6-ジアミノピリジン、ビス-(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)エチルホスフィンオキサイド、ビス-(4-アミノフェニル)-N-ブチルアミン、N,N-ビス-(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン、N-(3-アミノフェニル)-4-アミノベ

- ンズアミド、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' -ジアミノジフェ  
 ニルエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノジ  
 フェニルプロパン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルフィド、2, 3, 5, 6  
 -テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレン  
 5 ジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシレンジ  
 アミン、m-キシレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジア  
 ミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、3, 3' -ジア  
 ミノジフェニルエタン、3, 3' -ジアミノジフェニルプロパン、4, 4' -ジ  
 アミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3' -ジアミノジフェニルヘキ  
 10 サフルオロプロパン、3, 3' -ジアミノジフェニルベンゾフェノン、4, 4'  
 -ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、4,  
 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、  
 1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 2-ビス (4  
 -アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフル  
 15 オロプロパン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、2, 2  
 -ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 (又は、1,  
 2) -ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス  
 [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、4, 4' -ビス (4-アミ  
 ノフェノキシ) ジフェニルケトン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニ  
 20 ル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、1,  
 3 (又は、1, 4) ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ベンゼン、  
 4, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ビフェニル、1, 2 (又  
 は、1, 3又は、1, 4) -ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] シ  
 クロヘキサン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロ  
 25 プロパン、2, 2-ビス [4- (2-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフル  
 オロプロパン、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサ  
 フルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (3-カルバモイル-4-アミノフェノ  
 キシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス- (3-スルファモイ  
 ル-4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス- (3-カル

- ボキシ-4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (3-スルファモイル-4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (3-カルボキシ-4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス [2- {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロイソプロピル] ベンゼン、2, 4-ビス ( $\beta$ -アミノ-t-ブチル) トルエン、ビス (p- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -アミノペンチル) ベンゼン、ビス p- (1, 1-ジメチル-5-アミノペンチル) ベンゼン、ビス (p- $\beta$ -アミノ-t-ブチルフェニル) エーテル、ビス (4-アミノベンゾルオキシ) メタン、ビス (4-アミノベンゾルオキシ) エタン、ビス (4-アミノベンゾルオキシ) プロパンおよびビス (4-アミノベンゾルオキシ) シクロヘキサン、
- 脂環式ジアミン化合物：
- 1, 4-ジアミノジシクロヘキサン、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス (2-メチル-4-アミノシクロヘキシル) メタン、
- 15 イソホロンジアミン、2, 5-ビス (アミノメチル) -ビスシクロヘプタン、2, 6-ビスアミノメチル-ビスシクロヘプタン、2, 3-ジアミノビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 5-ジアミノビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジアミノビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 7-ジアミノビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 3-ジアミノ-7-アザビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、
- 20 2, 5-ジアミノ-7-アザビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジアミノ-7-アザビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 3-ジアミノ-7-チアビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 5-ジアミノ-7-チアビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジアミノ-7-チアビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 3-ジアミノビスシクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 5-ジアミノビスシクロ
- 25 [2, 2, 2] オクタン、2, 6-ジアミノビスシクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 5-ジアミノビスシクロ [2, 2, 2] オクタン-7-エン、2, 5-ジアミノ-7-アザビスシクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 5-ジアミノ-7-オキサビスシクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 5-ジアミノ-7-チアビスシクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 6-ジアミノビスシクロ [3, 2, 1] オクタン、2, 6

ージアミノアザビシクロ [3, 2, 1] オクタン、2, 6-ジアミノオキサビシクロ [3, 2, 1] オクタン、2, 6-ジアミノチアビシクロ [3, 2, 1] オクタン、2, 6-ジアミノビシクロ [3, 2, 2] ノナン、2, 6-ジアミノビシクロ [3, 2, 2] ノナン-8-エン、2, 6-ジアミノ-8-アザビシクロ  
 5 [3, 2, 2] ノナン、2, 6-ジアミノ-8-オキサビシクロ [3, 2, 2] ノナンおよび2, 6-ジアミノ-8-チアビシクロ [3, 2, 2] ノナン、  
 脂肪族系ジアミン：

エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタ  
 メチレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、およびア  
 10 ルキレン基の中に酸素原子を有するアルキレンジアミン等のジアミン。

これらの第2ジアミン化合物の内、脂肪族系ジアミンは多量に併用すると液晶  
 分子の配向性に悪影響を及ぼすので、その使用量はかかる悪影響を回避できる範  
 囲内とすべきである。また、この脂肪族系ジアミン化合物は液晶素子の電気的性  
 質の低下を避けるため、既述と同様な理由によりエステル基やエーテル基等の酸  
 15 素含有基や硫黄含有基を含まない構造のものであることが好ましい。

第2ジアミン化合物として、さらに先の式(1)で表されるポリアミド酸の項  
 で示したようなジアミノシリコン化合物を挙げることもできる。

R<sup>4</sup> を与えるジアミン類において、第1ジアミン化合物と第2ジアミン化合物  
 の割合は前者の種類と要求されるプレチルト角によって一様でないが、一般に第  
 20 1ジアミン化合物/第2ジアミン化合物(モル%)で表した場合100/0-1  
 0/90が適する。

次に、式(2)で表されるポリアミドのR<sup>5</sup> とR<sup>6</sup> は、それらのうちの少なく  
 とも一方がN部に置換した分岐を有することのある1価の有機基で、他方は水素  
 または1価の有機基であることが必要であるが、双方とも1価の有機基から選ば  
 25 れものであることが好ましい。

このような1価有機基のより具体的な例として、基中にエーテル基を有しても  
 よい炭素数1-22のそれぞれアルキル基、アルコキシ基もしくはパーフルオロ  
 アルキル基、置換基を有してもよいそれぞれフェニル基、ベンジル基もしくはシ  
 クロヘキシル基、またはステロイド基を有する有機基等が挙げられる。

これらの有機基は式(2)で表されるポリアミドにおいてそのN部に置換した側鎖(N部置換側鎖)を意味する。

プレチルト角の安定性という面からは、 $R^4$ 中に側鎖成分基を設けた方がN部に側鎖を置換させた場合よりも好ましい。従って、N部に置換させる側鎖は必ずしも長鎖のものである必要はなく、かえって長鎖のものにすると得られる液晶配向膜の耐液晶性を悪くする傾向があるので好ましくない。

上記のジアミン類が既述の式(16)または(17)で表されるジアミン化合物である場合、 $R^5$ または $R^6$ に適する1価の有機基として好ましくは、メチル、エチル、フェニル、ベンジル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチルまたはアセチル基等と言った比較的短鎖の基を挙げることができる。

本発明の式(2)で表されるN置換PAは、既述参照の如く以下に示す2方法の何れかにより得ることができる。その1つは予めN部のHを有機基の $R^5$ および/または $R^6$ で置換したジアミン化合物(以下、置換ジアミン化合物と称することがある。)と $R^3$ を与えるジカルボン酸類を反応させる方法であり(以下、前置換方法と称することがある。)、他の1つはより好ましい方法で、ジアミンと $R^3$ を与えるジカルボン酸類を反応させ、かくして得られるポリアミドのN部のHを有機基の $R^5$ および/または $R^6$ で置換する方法である(以下、後置換方法と称することがある。)

なお、N置換PAにおける有機基の置換率は、50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上が適する。該置換率が50%未満では、液晶表示素子の電気的特性面で効果がでにくい。

前置換方法に係る置換ジアミン化合物は、公知の有機合成法、例えばジアミンとプロピルアルデヒドもしくはベンズアルデヒド等のアルデヒド類またはメチルエチルケトンもしくはシクロヘキサノン等のケトン類とを脱水縮合させて得たイミンの二重結合を還元する方法、ジアミンとアセチルクロリドや安息香酸クロリド等の酸ハライド類を反応させて得たアミドのカルボニル基を水素化リチウムアルミニウム等で還元する方法、およびN-メチルアニリン、N,N-ジフェニルアミンまたはN-メチル-3-アミノトルエン等のN-置換アニリン類とホルムアルデヒドを酸触媒の存在下で反応させ、N,N'-置換ジアミノジフェニルメ

タン類を得る方法等を参照することにより容易に得られる。

後置換方法は、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミドまたはN, N-ジメチルアセトアミド等の溶媒に溶解したポリ  
 5 アミドを、水素化ナトリウム、水素化化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カ  
 リウムまたはトリエチルアミン等の塩基の存在下、 $R^5 - Br$ 、 $R^5 - I$ 、 $R^6$   
 $- Br$ または $R^6 - I$ 等のハロゲン化物と反応させることにより行われるが、該  
 反応性が低い場合には、アミド結合部のHを水素化ナトリウムやブチルリチウム  
 等を作用させることにより予め引き抜き、しかる後上記のハロゲン化物と反応さ  
 せることが好ましい。

- 10 N置換PAを製造する際には、いずれにしてもこのように置換ジアミン化合物  
 (前置換方法の場合) またはジアミン化合物 (後置換方法の場合) とジカルボン  
 酸類を反応させる必要があるが、この反応は上記の各成分を必要に応じそれぞれ  
 $(PhO)_3P$ 、 $(PhO)PCl_2$ 、 $PhPOCl_2$  もしくは $(C_3H_7)_3$   
 $P(O)O$ 等の縮合剤、ピリジン、必要によりジメチルスルホキシド、N-メチ  
 15 ルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミドもしくはN, N-ジメチルアセト  
 アミド等の溶媒の存在下、 $20 \sim 300^\circ C$ の範囲で反応させることにより行うこ  
 とができる。

- この反応性が低い場合には、ジカルボン酸に換えてジカルボン酸ハライドを用  
 いたり、ジアミン類に換えてN, N'-ジアセチルジアミンやN, N'-ビス(ト  
 20 リメチルシリル) ジアミンを使用してもよい。

- 上記反応によりN置換PA (前置換方法の場合) または中間生成物のポリアミ  
 ド (後置換方法の場合) が得られるが、これらのポリマーは未反応の原料や縮合  
 剤等を含んでいるため、水、メタノール、エタノールもしくはイソプロパノール  
 等のアルコール類またはヘキサンもしくはヘプタン等の炭化水素類等の中に少し  
 25 づつ投入してポリマーを析出させ、析出したポリマーを次いで濾過、洗浄および  
 乾燥するか、必要によりこれらの析出-濾過-洗浄-乾燥の操作を繰り返すこと  
 により精製ポリマーとすることが好ましい。

本発明の1つは、既述した式(1)で表されるポリアミド酸と式(2)で表さ  
 れるN置換PAからなるポリマー成分およびこのポリマー成分を溶解する溶剤と

からなるワニス組成物である。

このポリマー成分において、ポリアミド酸とN置換PAの組成割合は、N置換PA/ポリアミド酸（重量%）で表した場合60/40-1/99、換言すればN置換PAの割合は1-60重量%、好ましくは3-40%、さらに好ましくは5-30%が適する。

すなわち、N置換PAの割合が60%を超えると、得られる液晶配向膜に配向性、印刷性（特にはじき易さ）または電気特性面で問題が出てくるため好ましくなく、また1%未満では特に電気特性面で効果が小さいため好ましくない。

上記好適範囲内であっても、得られる液晶配向膜に関し液晶分子のプレチルト角を1°以上の好適値に保ちつつプレチルト角のプロセス依存性を抑制するという面からは3%以上、好ましくは5%以上が、また電気特性面からは40%以下、好ましくは30%以下が適する。

本発明の別の態様では、上記ポリマー成分の1つであるN置換PAの一部を式(3)で表される可溶性ポリイミド（以下、側鎖基含有PIと称することがある。）に置き換えたものとすることもできる。

上記の側鎖基含有PIは、式(3)で参照される通り、少なくとも1方が側鎖基を設けたものである $R^7$ と $R^8$ を有し、該 $R^7$ はカルボキシ基または対応する酸無水物基（以下これらの基を総称してカルボキシ基類と称することがある。）を除くことにより与えられるテトラカルボン酸またはテトラカルボン酸二無水物（以下これらの化合物を総称してテトラカルボン酸類と称することがある。）由来の4価有機残基であり、 $R^8$ はアミノ基類を除くことにより与えられるジアミン類由来の2価有機残基である可溶性ポリイミドである。

なお、このような側鎖基含有PIにおけるイミド化率は、50%以上、好ましくは70%以上が適する。

このような $R^7$ を与えるテトラカルボン酸類は、脂肪族系または脂環式の可溶性ポリイミドを形成するものとして通常知られているテトラカルボン酸二無水物を少なくとも含む必要があり、それらの具体例として、脂肪族系のブタンテトラカルボン酸二無水物、脂環式のトリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン琥珀酸二無水物、

- 5- (2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル) -3-シクロヘキセンジカルボン酸無水物、5- (2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3-メチル-シクロヘキセンジカルボン酸無水物および5- (2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3-メチル-3-シクロヘキセンジカルボン酸無水物等を挙げることができる。

これらのテトラカルボン酸類は、そのみの使用では液晶分子の配向性に悪影響を及ぼすことがある場合には、ポリイミドが可溶性を維持する範囲内で脂肪族鎖を含まない脂環式または芳香族系のテトラカルボン酸類と併用した方が好ましい。

- 10 該脂肪族鎖を含まないテトラカルボン酸類としては、芳香族系のもの、例えばピロメリット酸二無水物またはビフェニル系、ターフェニル系もしくはナフタレン系のテトラカルボン酸二無水物よりも、脂環式のもの、例えばシクロブタン、シクロペンタンまたはシクロヘキサン系のテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ
- 15 物、2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物の方が電気的特性面から有利であるが、芳香族系のものを併用してもよい。

- 一方、 $R^8$  を与えるジアミンは、既述の式 (2) で示された  $R^4$  を与えるものと同一のジアミン類であればよく、このようなジアミン類と上記の  $R^7$  を与えるテトラカルボン酸類を常法に従って反応させることにより、式 (3) で表される
- 20 可溶性ポリイミドの側鎖基含有 P I を同様に得ることができる。

この側鎖基含有 P I は、式 (2) で表される N 置換 P A の一部に換えて用い得るものであるため、側鎖基含有 P I と N 置換 P A を併用する場合にはそれらの合計量を N 置換 P A 単独の場合の前記使用量に置き換えて理解すればよい。

- すなわち、側鎖基含有 P I と N 置換 P A を合計したもののポリマー成分中の組成割合は、N 置換 P A 単独の場合と同様に 1-60 重量%が適し、好適範囲とその理由も同様である。
- 25

本発明のワニス組成物は、このようなポリマー成分とこれを溶解する溶剤とからなり、その際ポリマー成分の濃度 (含有割合) は 0.1-40 重量%が適する。すなわち、ワニス組成物を基板に塗布する際には、膜厚調整のため組成物中の含

有ポリマー成分を予め溶剤により希釈すると言う操作が必要とされることがあるが、ポリマー成分の濃度が40重量%を超えると組成物の粘度が高くなり過ぎ、溶剤を加えても組成物との混合が不良となり所望の希釈が得られない等の弊害を生ずるので好ましくない。上記は特にスピナー法や印刷法の場合に言えること

5 であるが、これらの方法では膜厚を良好に保つため10重量%以下とするが好ましい。その他の塗布方法、例えばディッピング法では10重量%よりさらに低濃度とすることが必要とされる。

一方、ポリマー成分の濃度が0.1重量%未満では、得られる液晶配向膜の膜厚が薄くなり過ぎると言う問題を生じ易い。

10 従ってポリマー成分の濃度は、通常のスピンナー法や印刷法等では0.1重量%以上、好ましくは0.5-10重量%が適する。

本発明ワニス組成物において上記ポリマー成分と共に用いられる溶剤は、ポリマー成分を溶解する能力を持った溶剤であれば格別制限なく適用可能である。

かかる溶剤は、ポリアミド酸または可溶性ポリイミドの製造工程や用途方面で

15 通常使用されている溶剤を広く含む。

それらの例として、ポリアミド酸に対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオンアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N, Nジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミドまたはγ-ブチラクトン等、塗布性改善等を目的とする表面張力の低い溶剤（貧溶剤的なものが多い）、例えば乳酸アルキル、3-メチル-3-メトキシブタノール、テトラリン、イソホロン、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキル又はフェニルアセテート、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル、マロン酸ジエチル等のマロン酸ジアルキル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、あるいはこれらのアセテート類等のエステ

25

ル化合物系を挙げることができる。

このようにして得られる本発明ワニス組成物は、主にTFT用液晶配向膜の形成にとって好適なものとなるが、適度なプレチルトを与えることができることから通常の90°TN素子用、STN素子用、強誘電性液晶用または反強誘電性液晶素子用の液晶配向膜を形成するに際しても有用であり、さらに液晶表示素子としての電気特性に優れることから、保護膜や絶縁膜等にも使用することができる。

上記液晶配向膜の形成は、ワニス組成物を基板上へ塗布する工程、これに続く乾燥工程および脱水・閉環反応に必要な加熱処理を施す工程により行われている。

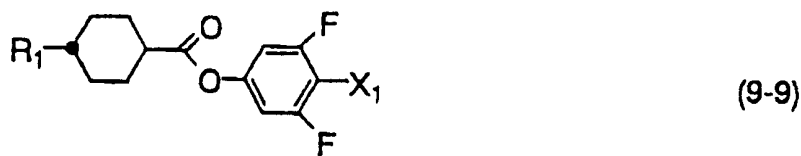
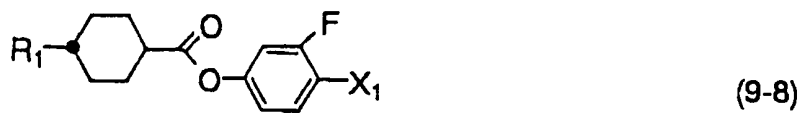
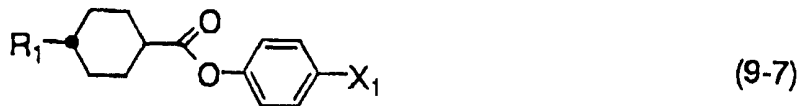
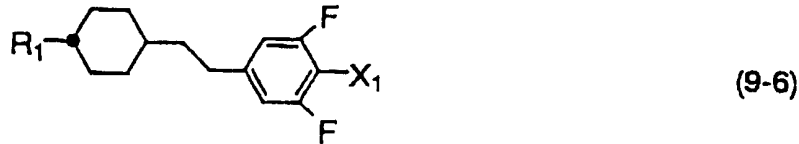
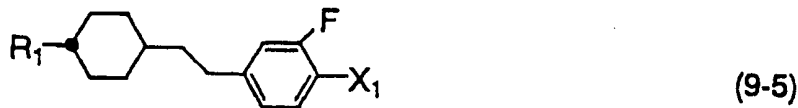
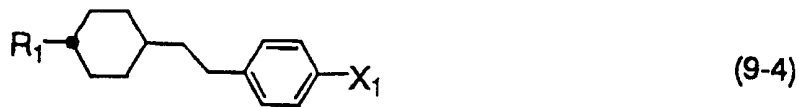
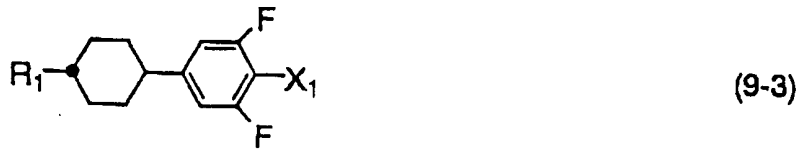
塗布工程の方法としてスピナー法、印刷法、ディッピング法または滴下法等が一般に知られているが、これらの方法は本発明においても同様に適用可能である。また、乾燥工程および脱水・閉環反応に必要な加熱処理を施す工程の方法として、オープンまたは赤外炉の中で加熱処理する方法やホットプレート上で加熱処理する方法等が一般に知られているが、これらの方法も本発明において同様に適用可能である。

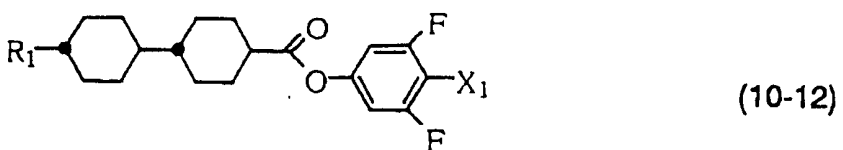
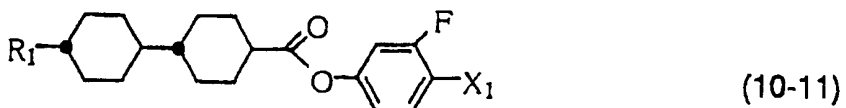
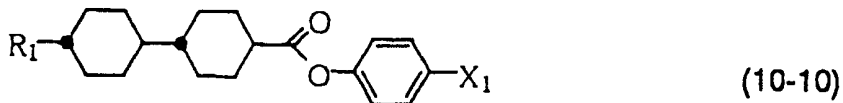
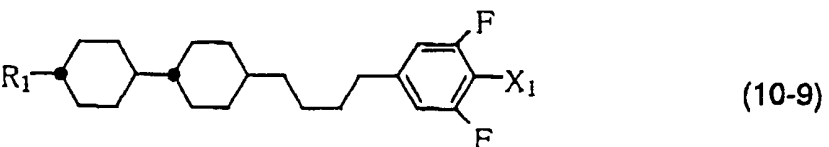
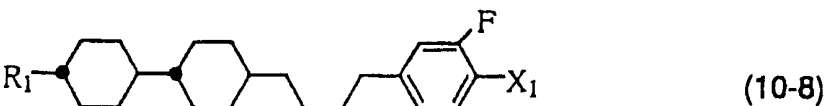
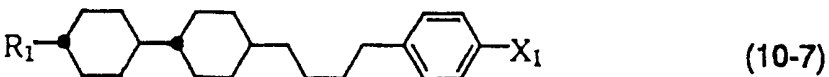
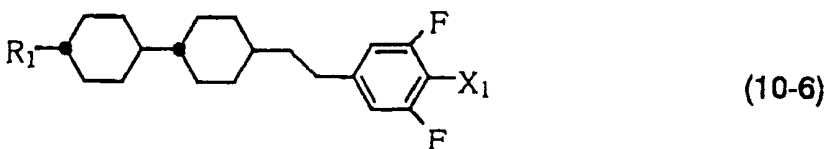
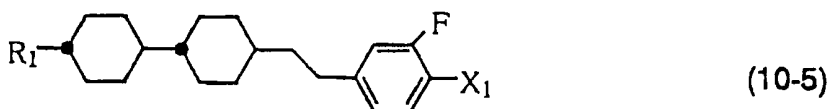
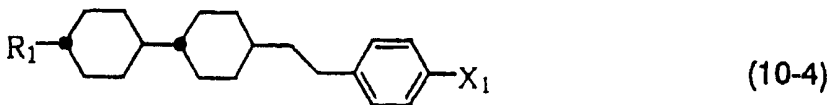
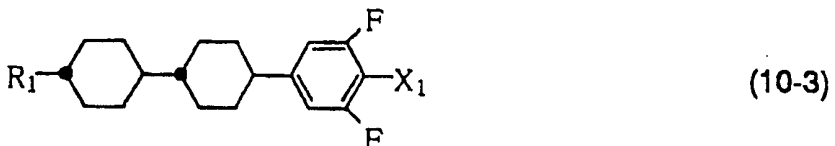
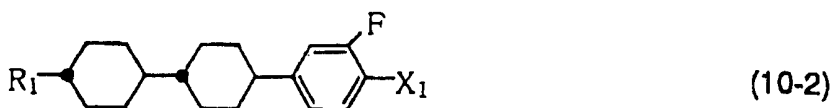
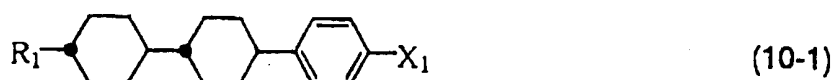
乾燥工程は溶剤の蒸発が可能な範囲内の比較的低温下で実施することが好ましく、また加熱処理工程は一般に150-300°C程度の温度下で行うことが好ましい。なお、上記の加熱処理の前にさらに低温での予備加熱を行うこともできる。

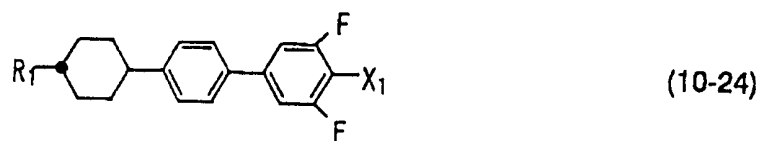
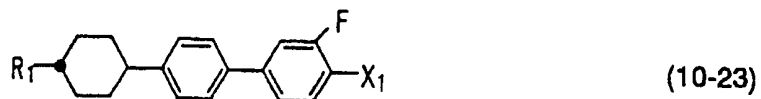
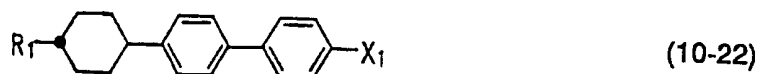
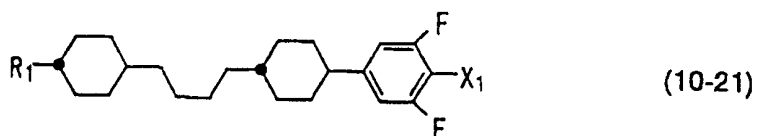
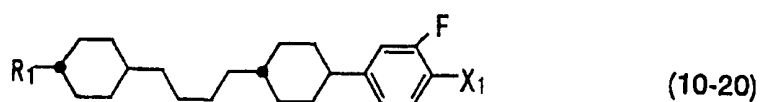
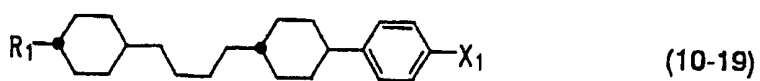
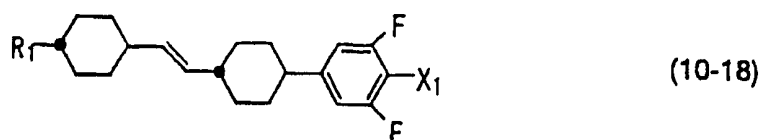
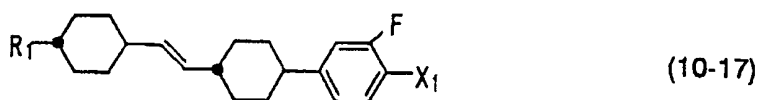
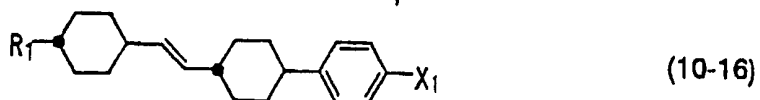
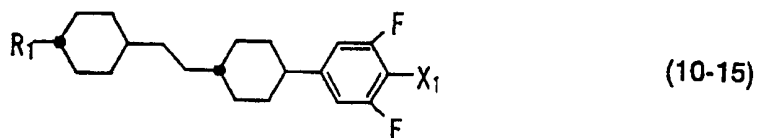
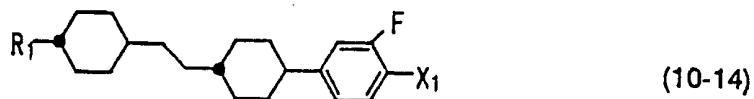
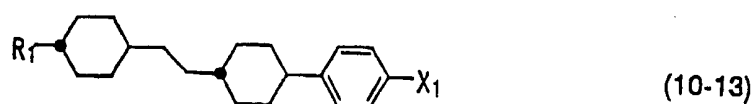
本発明ワニス組成物は、所望により各種の添加剤を含むことができる。例えば、イミド化の促進を望む場合にはかかる目的に沿った触媒を、塗布性の向上を望む場合にはかかる目的に沿った界面活性剤を、帯電防止の向上を必要とする場合は帯電防止剤を、また基板との密着性の向上望む場合にはシランカップリング剤やチタン系のカップリング剤を配合すればよい。

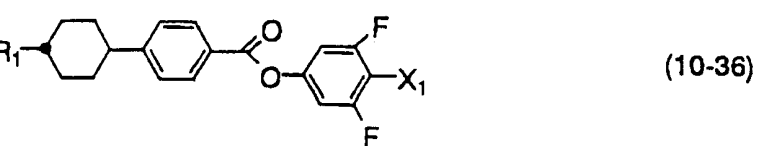
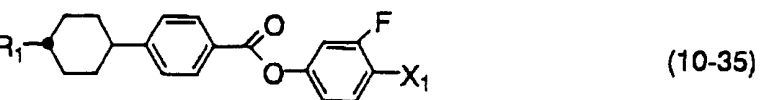
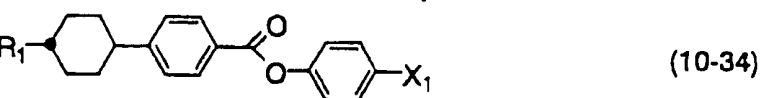
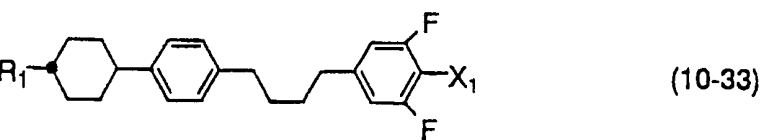
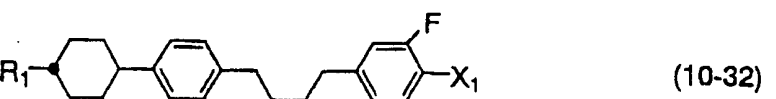
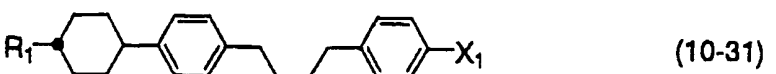
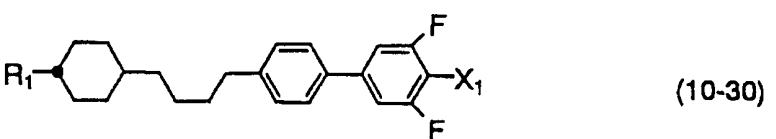
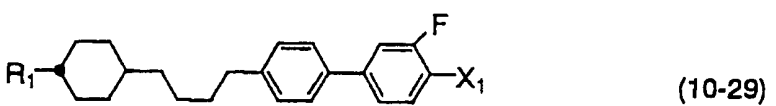
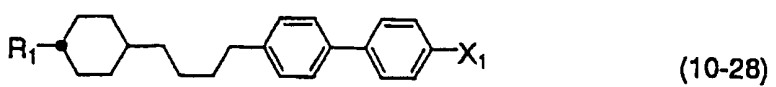
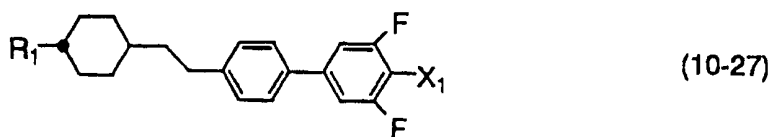
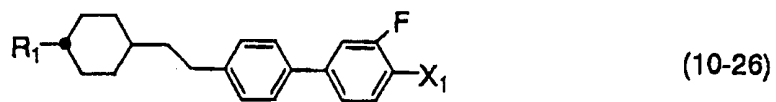
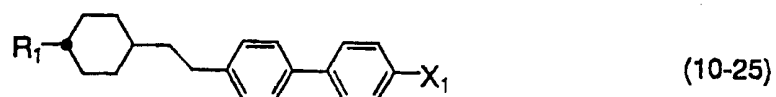
本発明のワニス組成物は、既述した通り特にTFT用液晶配向膜の形成に適している。その際用いられるTFT用液晶組成物は、既述参照の式(9)、(10)または(11)で表されるものから選ばれる液晶性化合物を少なくとも1種類含有する液晶組成物であることが好ましいが、エーテル基やエステル基等の酸素含有基を含む液晶性化合物を主成分とすることは電気的特性上好ましくないのを避けるべきである。

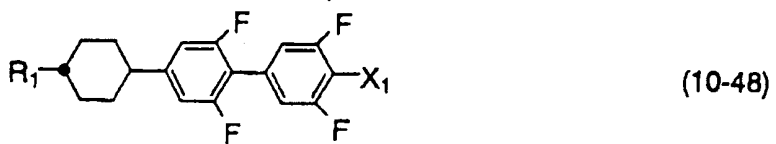
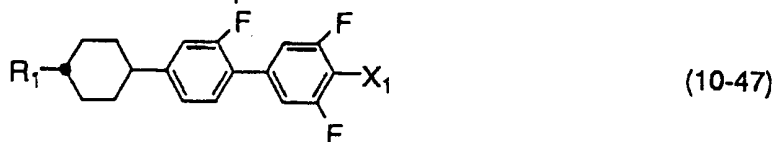
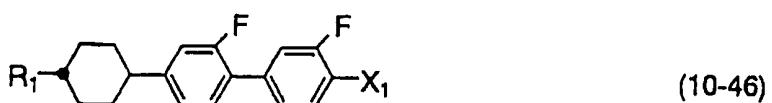
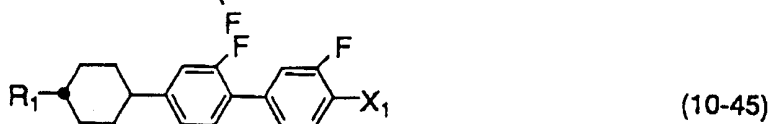
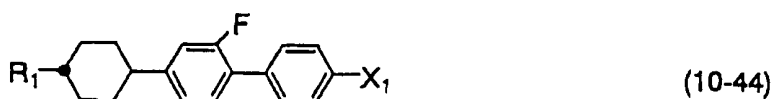
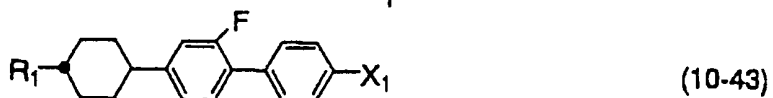
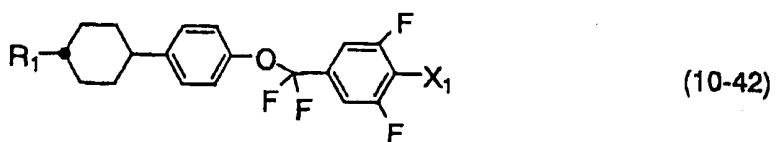
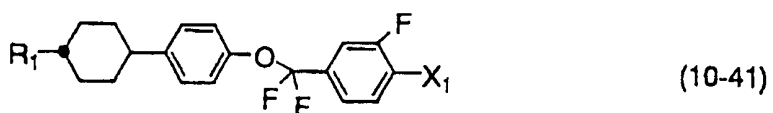
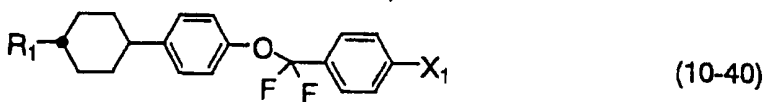
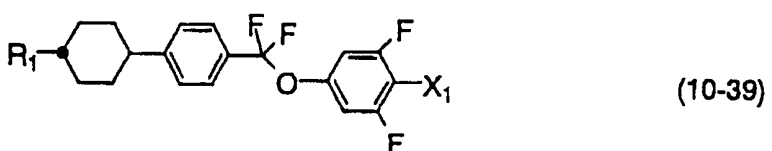
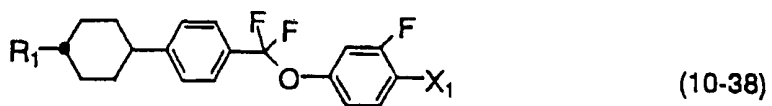
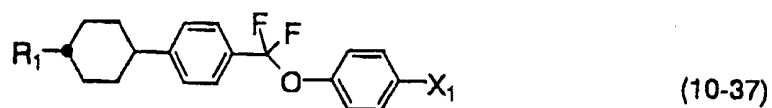
これらの液晶性化合物の例として、式(9)については(9-1)～(9-9)、式(10)については(10-1)～(10-69)、式(11)については(11-1)～(11-24)で表されるものをそれぞれ挙げる事ができる。

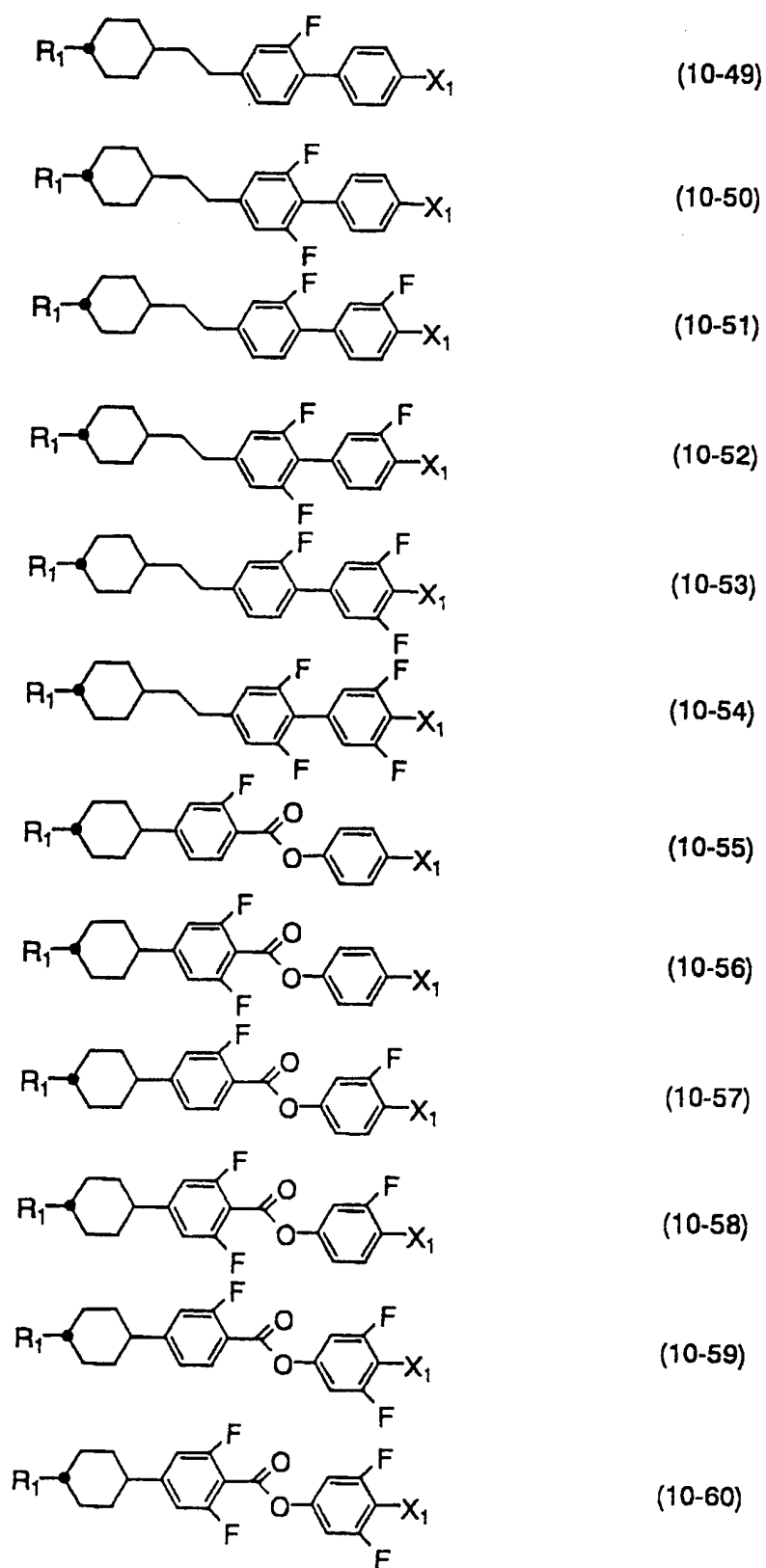


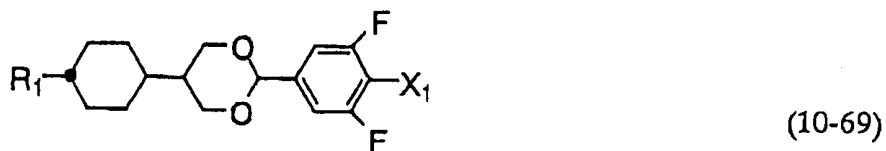
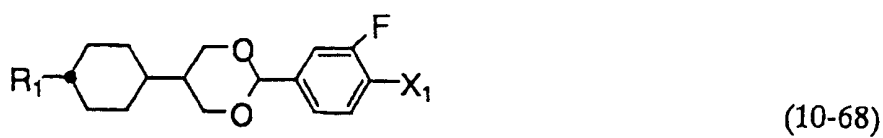
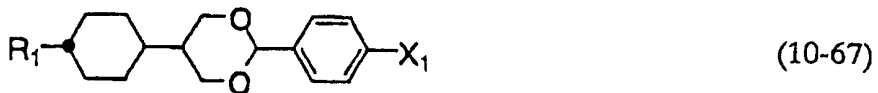
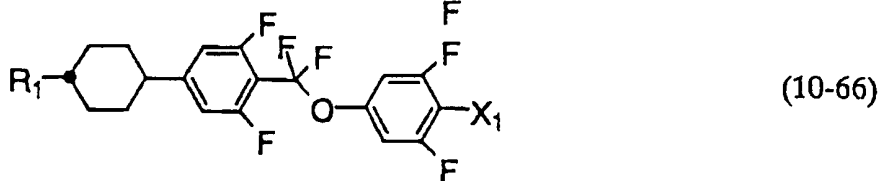
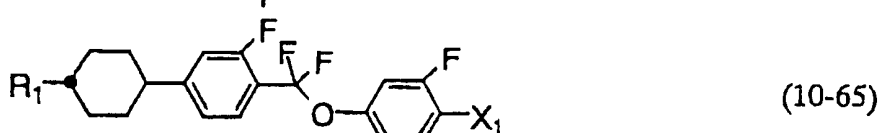
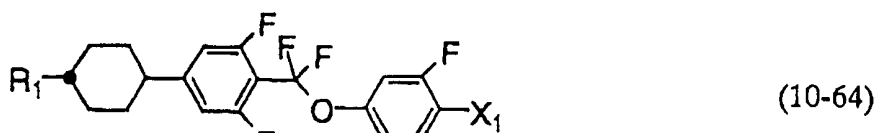
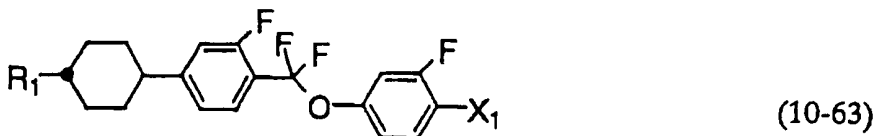
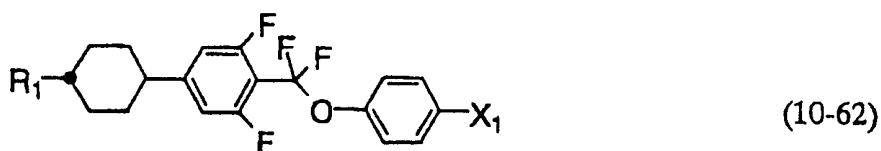
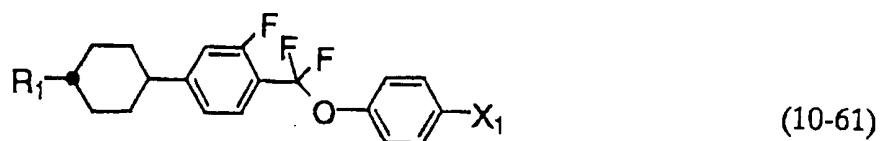


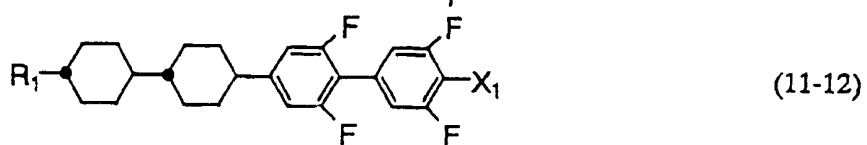
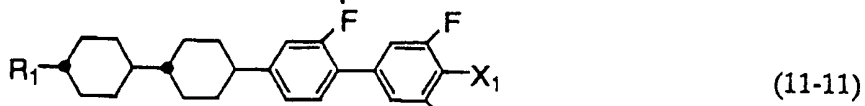
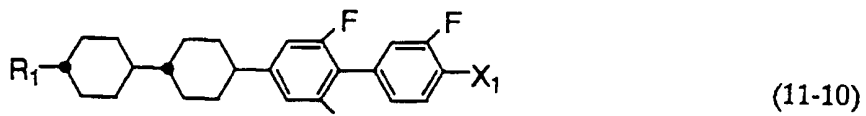
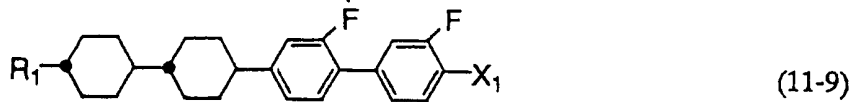
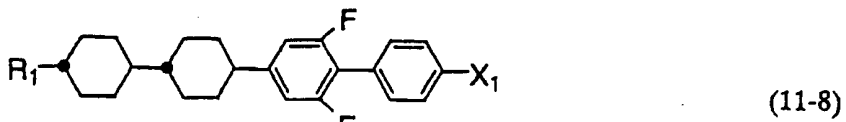
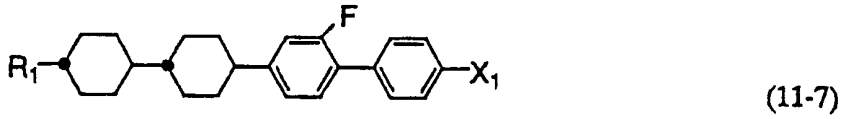
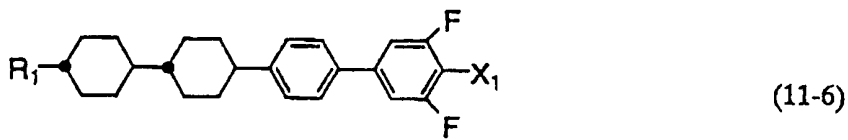
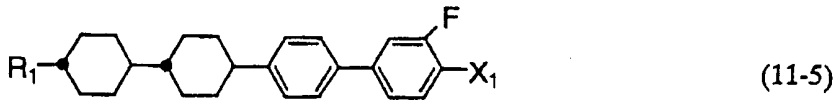
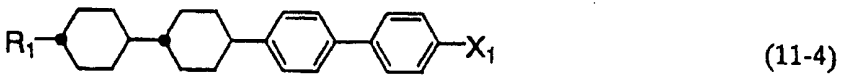
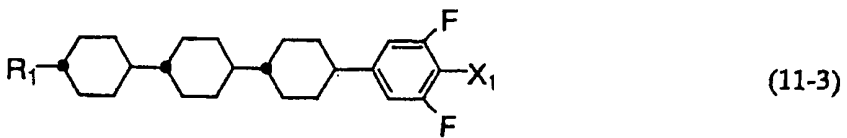
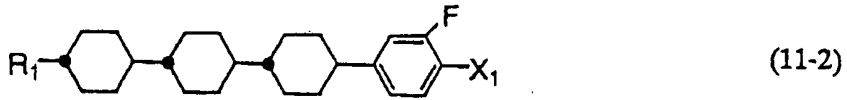
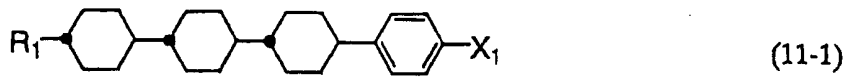


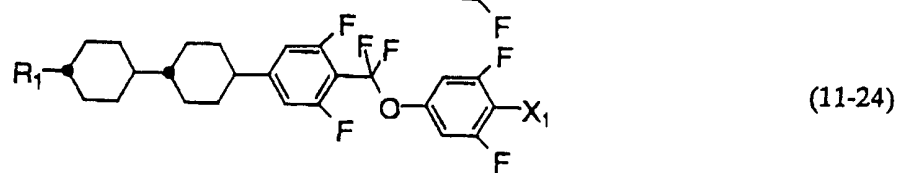
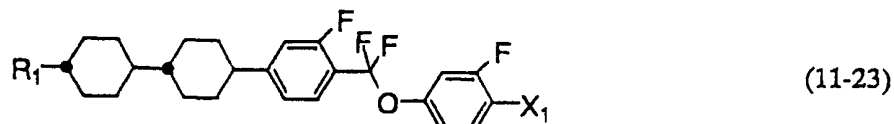
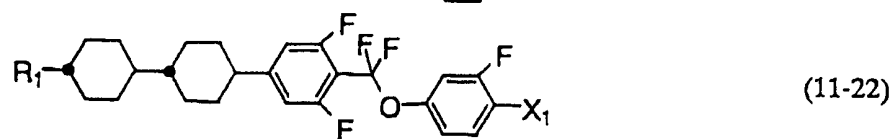
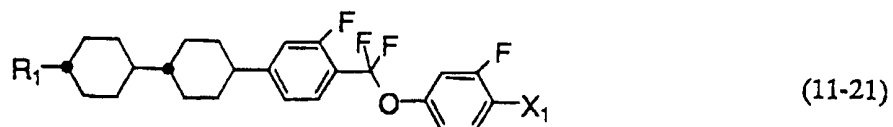
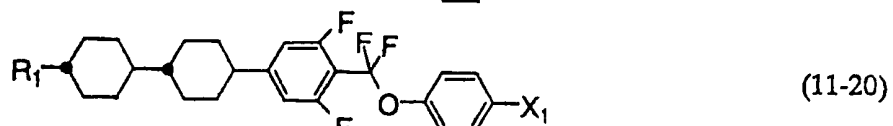
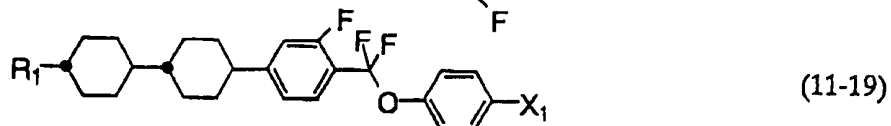
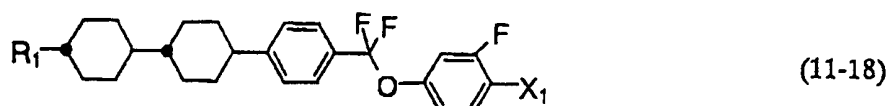
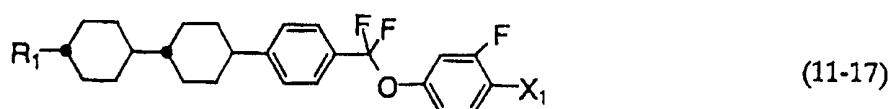
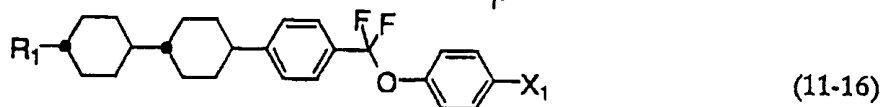
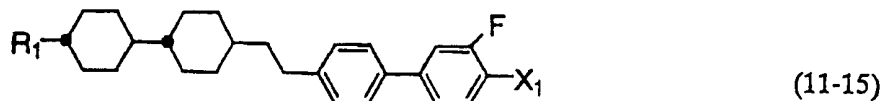
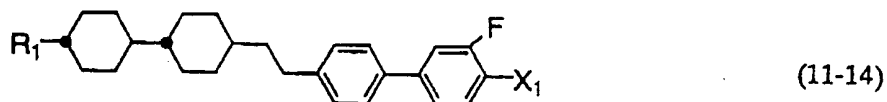
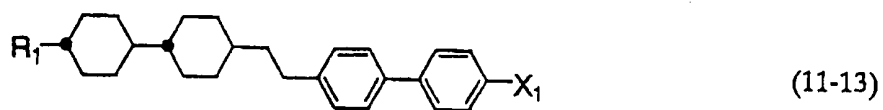






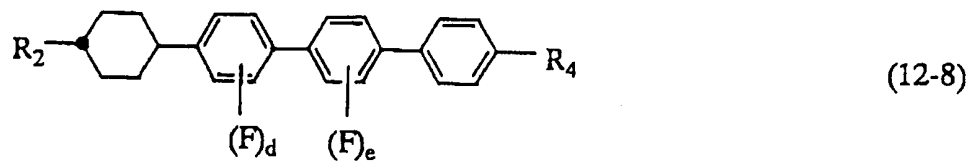
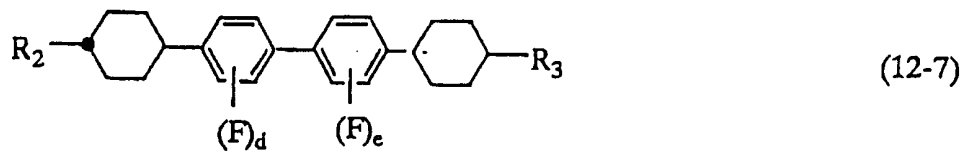
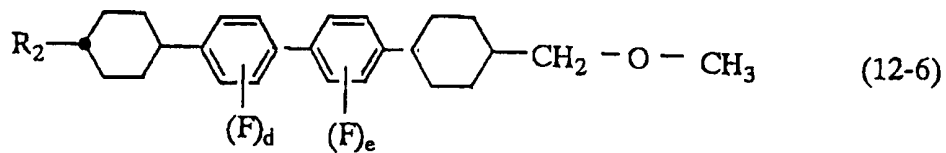
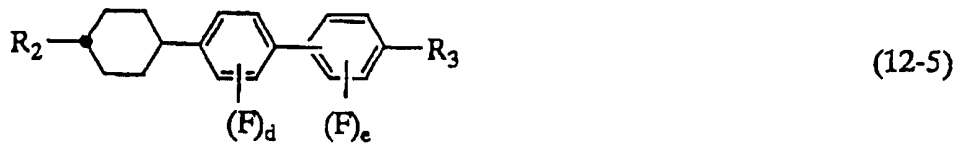
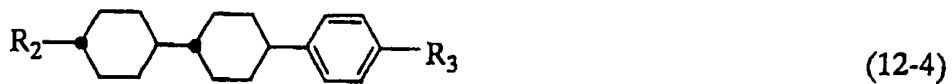






(各式中、 $R_1$ 、 $X_1$  は前記と同一。)

前記のTF T用液晶組成物は、これらの液晶性化合物に加え式(12-1)～(12-8)で表される誘電率異方性( $\Delta\epsilon$ )の小さい化合物をさらに含有することもできる。



(各式中、 $R_2$  と  $R_3$  はそれぞれ独立して炭素数 1 - 12 のアルキル基、 $R_4$  はそれぞれ独立して炭素数 1 - 12 のアルキル基、フッ素原子または塩素原子を示し、 $d$  と  $e$  はそれぞれ独立して 0 または 1 である。)

以下に実施例を示す。各実施例において、使用原料成分は下記第 1 項参照の略号により表示し、各成分の量、割合ないし濃度は特に説明のない限り重量に基づく。またポリマー成分の合成は第 2 項参照の方法により、配向膜形成用のワニス組成物の調合は第 3 項参照の方法により、配向膜評価用セルの作製は第 4 項参照の方法により、液晶セルの評価は第 5 項参照の方法によりそれぞれ行った。

### 1. 使用原料

- |    |                                   |            |
|----|-----------------------------------|------------|
| 10 | テトラカルボン酸類                         |            |
|    | ピロメリット酸二無水物                       | : PMDA     |
|    | シクロブタンテトラカルボン酸二無水物                | : CBDA     |
|    | 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物        | : BTDA     |
|    | ジカルボン酸                            |            |
| 15 | テレフタル酸                            | : TPA      |
|    | 1, 4-ジカルボキシシクロヘキサン                | : DCC h    |
|    | ジアミン化合物                           |            |
|    | 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン                | : DPM      |
|    | 4, 4'-ジアミノジフェニルエタン                | : DPE t    |
| 20 | 4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン               | : DPP      |
|    | 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル               | : DPE r    |
|    | 1, 1-ビス [4- (4-アミノフェニル) メチル] フェニル |            |
|    | -4-n-ブチルシクロヘキサン                   | : 4ChB2B   |
|    | 1, 1-ビス [4- (4-アミノフェニル) メチル] フェニル |            |
| 25 | シクロヘキサン                           | : ChB2B    |
|    | 1, 1-ビス (4-アミノフェノキシ) フェニル-4-      |            |
|    | (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサン           | : 5ChChBOB |
|    | 溶剤                                |            |
|    | N-メチル-2-ピロリドン                     | : NMP      |

γ-ブチロラクトン	: B L
ブチルセロソルブ	: B C

## 2. ポリマー成分の合成

下記4種のポリマーを対象に合成例を示すが、各ポリマーについては以下の略号が参照される。

ポリアミド酸 (式 (1) 参照)

ジアミンが式 (1 2) で表されるもののみである場合 : P A酸B

ジアミンが式 (1 6) で表されるものを含む場合 : P A酸A

ポリアミド

10 ジアミンが式 (1 6) で表されるものを含む場合 : P A

N置換P A (式 (2) 参照)

ジアミンが式 (1 6) で表されるものを含む場合 : N P A

側鎖基含有P I (式 (3) 参照)

ジアミンが式 (1 6) で表されるものを含む場合 : P I

### 15 1) ポリアミド酸の合成

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた500ml四つ口フラスコに、ジアミン化合物例のDPM4.8908gおよび脱水NMP58.24mlを入れ、乾燥窒素気流下に攪拌溶解した。反応系の温度を5-70°Cの範囲内に保ちながらテトラカルボン酸類例のPMDA2.6902gおよびCBDA2.4190gを添加して反応させ、その後、γ-ブチロラクトン53.38ml、次いでブチルセロソルブ77.68mlを添加し、24時間反応させポリアミド酸 (P A酸B 1) 濃度が5%のポリアミド酸ワニス200gを得た。ポリアミド酸の重量平均分子量は75000であった。こうして得られたワニスは-5°C以下のフリーザー中で保存した。

25 ジアミン化合物とテトラカルボン酸類を表1に示すような組み合わせとする以外は上記と同様にして、同表に示すような分子量のポリアミド酸 (P A酸B 2、A 1、A 2およびA 3) からなる5%のワニスをそれぞれ得た。

### 2) ポリアミドの合成

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた500ml

1 四つ口フラスコにジカルボン酸例のTPA 3.5274 g、ジアミン化合物  
例のDPM 2.7364 gおよび4ChB2B 3.7362 gを入れ、これ  
に脱水NMP 79.08 mlとピリジン20.36 gを加え60℃にすることに  
より均一溶液とした。これに亜リン酸トリフェニル13.176 g、塩化リチウ  
ム 4 gおよび塩化カルシウム12 gを順次加え、次いで100～140℃で2  
5 時間反応させた。得られた反応容液をメタノールで一回、純水で一回再沈した後  
減圧乾燥し、ポリアミド(PA1)を10 g得た。このものの分子量(重量平均  
分子量)は98000であった。

ジカルボン酸とジアミン化合物を表2に示すような組み合わせとする以外は上  
10 記と同様にして、同表に示すような分子量のポリアミド(PA2～5)をそれぞ  
れ得た。

### 3) N置換PAの合成

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた200 ml  
四つ口フラスコに、上記2)で得られたポリアミドPA1を3.018 gと脱水  
15 NMP 15.38 mlを入れ、しばらく室温で攪拌した後水素化ナトリウム0.  
615 gを加え、さらに40分間攪拌を続けた。この溶液に沃化メチル2.00  
1 gを加えた後さらに1時間反応させ、かくして得られた反応容液を前記2)と  
同様にしてメタノールで一回、純水で一回再沈した後減圧乾燥し、Nメチル置換  
PA(NPA1)を2.19 g得た。このものの分子量(重量平均分子量)は5  
20 2000であった。

ポリアミドと置換基を表3に示すような組み合わせとする以外は上記と同様に  
して、同表に示すような分子量のN置換PA(NPA2～5)をそれぞれ得た。

なお、NPA5では置換基付与化合物として臭化ベンジルを用いた。

### 4) 側鎖基含有PIの合成

25 温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた200 ml  
四つ口フラスコにジアミン化合物例の4ChB2B 6.2252 gと5ChCh  
BOB 4.0196 gを脱水NMP 54.37 mlと共に入れ、乾燥窒素気流下  
に攪拌し溶解した。

反応系の温度を5～70℃の範囲内に保ちながらテトラカルボン酸類例のCB

- DA 1. 8681 g および BTDA 1. 8872 g を添加し、24 時間反応させて濃度 20% のポリアミド酸溶液約 70 g を得た。この溶液に NMP 70 ml、無水酢酸 12.6 ml およびピリジン 7.75 ml を加え、反応系の温度を 100-140°C の範囲内に保ちながら 2 時間反応させることにより側鎖基含有 P I 5 (P I 1) を合成した。

この P I 1 は、メタノール添加による再沈と単離、NMP による溶解と純水添加による再沈等を経て精製され、重量平均分子量として 73000 を示すものであった (表 4 参照)。

表 1 : ポリアミド酸 A 及び B の組成

合成例	原料モル分率 (モル%)							分子量
	テトラカルボン酸 二無水物		ジアミン成分					
	PMDA	CBDA	式(12)		式(16)			
			DPM	DPEt	ChB2B	4ChB2B	5ChChBOB	
PA酸 B1	25	25	50					75000
PA酸 B2		50	50					85000
PA酸 A1	50			20		30		71000
PA酸 A2	50			20	30			68000
PA酸 A3	50		32.5				17.5	70000

10

表 2 : ポリアミドの組成

合成例	原料モル分率 (%)						分子量
	ジカルボン酸		ジアミン成分				
	TPA	DCch	式(12)		式(16)		
			DPM	DPEt	4ChB2B	5ChChBOB	
PA 1	50		32.5		17.5		98000
PA 2	50		32.5			17.5	96000
PA 3		50	32.5		17.5		83000
PA 4	50			32.5	17.5		92000
PA 5	50		32.5		17.5		73000

表 3 : N 置換 P A の組成

合成例	原料モル分率 (%)					置換基	分子量	
	ジカルボン酸		ジアミン成分					
	TPA	DCch	式(12)		式(16)			
			DPM	DPEt	4ChB2B			5ChChBOB
NPA1	50		32.5		17.5	メチル	52000	
NPA2	50		32.5			17.5	メチル	71000
NPA3		50	32.5		17.5	メチル	65000	
NPA4	50			32.5	17.5	メチル	63000	
NPA5	50		32.5		17.5	ベンジル	49000	

表 4 : 側鎖基含有 P I の組成

合成例	原料モル分率				分子量
	テトラカルボン酸二無水物		ジアミン成分 (式16)		
	CBDA	BTDA	4ChB2B	5ChChBOB	
P I 1	25	25	32.5	17.5	73000

## 3. 配向膜形成用ワニス組成物の調合

## 1) ポリアミド酸単独ワニスの調合

前記の 2. 1) で得られたポリマー濃度 5% のワニスを、希釈溶剤 (NMP / BC = 50 / 50、以後同じ) でポリマー濃度が 3% になるように希釈して配向膜形成用ワニスとした。

## 2) ポリアミド単独ワニスの調合

前記の 2. 2) で得られたポリアミドを NMP で先ず溶解し、これに BL および BC を順次添加してポリアミド : 5%、NMP : 30%、BL : 30% および BC 35% からなるワニスを調合し、次いでこれを上記した NMP / BC = 50 / 50 の希釈溶剤で希釈してポリアミド濃度が 3% になるように希釈して配向膜形成用ワニスとした。

## 3) 側鎖基含有 P I 単独ワニスの調合

上記 (ポリアミドワニスの調合) と同様にして調合した。

## 15 4) N 置換 P A 単独ワニスの調合

上記 (ポリアミドワニスの調合) と同様にして調合した。

## 5) 複数ポリマー成分からなる混合系ワニス組成物の調合

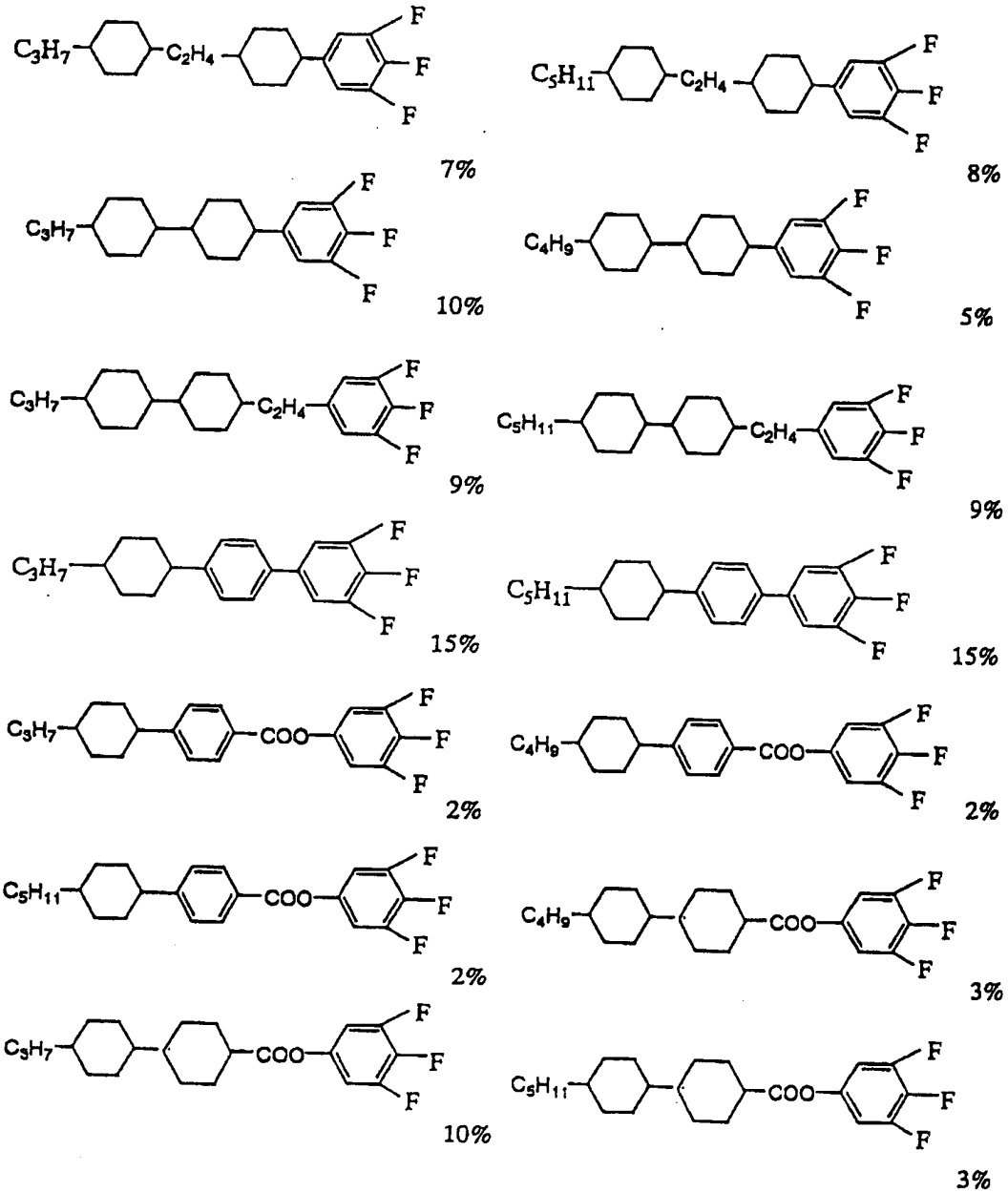
ポリマー成分毎に調合された上記5%濃度の単独ワニスを、各実施例（比較例を含む）に係る表においてワニス組成欄に示された比率の下に先ず混合し、その後前記NMP/BC=50/50の希釈溶剤で希釈してポリマー濃度が3%になるように希釈して配向膜形成用ワニスとした。

#### 5 4. 配向膜評価用セルの作製

##### 1) 残留電荷および電圧保持率評価用セルの作製

透明電極（ITO付きガラス基板）上に前記各配向膜形成用ワニス組成物をそれぞれスピナーにて塗布し、80°Cにて約5分間予備焼成した後200°Cにて30分間加熱処理を行い配向膜を形成した。配向膜形成後の基板表面をラビング装置でラビングすることにより配向処理し、次いでその上に7 $\mu$ 用のギャップ材を散布し、配向膜形成面を内側にして液晶注入孔を除く周辺部をエポキシ硬化剤でシールしてギャップ7 $\mu$ mのアンチパラレルセルを作製した。

このセルに下記成分からなる液晶組成物（NI点：81.3°C、複屈折率：0.092）を注入し、注入口を光硬化剤で封止し、UV照射して液晶注入孔を硬化させ、次いで110°Cにて30分間加熱処理を行って残留電荷および電圧保持率評価用セルとした。



2) 焼き付き評価用セルの作製

7 μm用のギャップ材を9 μm用のギャップ材にかつ液晶組成物をカイラル剤のコレステリルノナノエートをさらに0.25%含むものおよびアンチパラレルセルを90°ツイストセルとした以外は上記残留電荷および電圧保持率評価用セル作製の場合と同様にしてギャップ9 μmのセルを作製、液晶組成物の注入およびこれに続く処理を行って焼き付き評価用セルとした。

3) プレチルト角測定用セルの作製

9 μm用のギャップ材に換え20 μm用のギャップ材を用いた以外は上記残留電荷評価用セルの作製の場合と同様にしてセル厚20 μmのアンチパラレルセルの作製、液晶組成物の注入およびこれに続く処理を行ってプレチルト角測定用セルとした。

## 5 5. 液晶セルの評価

### 1) 残留電荷の測定方法

図1はC-Vヒステリシス曲線を示す図、図2は電圧保持率の測定に用いられる回路図、図3はゲートパルス幅69 μs、周波数60 Hz、波高±4.5 Vの時の矩形波V<sub>s</sub>、および図2に示す回路のソースにV<sub>s</sub>を印加し、オシロスコープより読みとった時の波形V<sub>d</sub>を示す図である。

10

残留電荷は、図1に示したC-V特性を測定する方法により求めた。すなわち、液晶セルに50 mV、1 kHzの交流電圧を印加し、さらに周波数0.0036 Hzの直流(DC)の三角波を重畳させ、DC電圧を0 V→+10 V→0 V→-10 V→0 Vと掃引して図1に示すヒステリシスの幅を次式により残留電荷として測定した。残留電荷の測定は60°Cで実施した。

15

$$\text{残留電荷 (V)} = (|\alpha_1 - \alpha_2| + |\alpha_4 - \alpha_3|) / 2$$

### 2) 電圧保持率の測定方法

電圧保持率は、図2および図3が参照されるように、ゲート幅69 μs、周波数60 Hz、波高±4.5 Vの矩形波(V<sub>s</sub>)をソースに印加し、変化するドレイン(V<sub>p</sub>)をオシロスコープより読みとり、後記により算出した。

20

仮に電圧保持率が100%とすると、V<sub>p</sub>は図3において点線で示す長方形の形になるが、通常は実線で示したように徐々に低下する。

電圧保持率の算出方法としては、斜線の面積と波線の面積とより斜線部の面積の百分率をもって表したので、100%が最大値となる。電圧保持率の測定は60°Cで行った。

25

### 3) 焼き付きの評価方法

前記により得られた焼き付き評価用セルに、直流電圧5 Vを60°Cにて3時間印加した。次いで交流電圧4 V(周波数0.01 Hz)を室温にて印加し、直交ニコル下で目視にて焼き付きの発生状況の評価した。焼き付きの評価は下記のよ

うにして判定した。

○：焼き付き無し、△：わずかに焼き付き有り、×：焼き付き有り。

#### 4) プレチルト角の測定方法

通常行われているクリスタルローテーション法にて測定した。

#### 5) 塗布性の評価方法

前記配向膜評価用セルの作製時に実施したスピナーによる透明電極上へのワニス組成物の塗布時にハジキ性を評価した。判定基準は下記の通りである。

○：ハジキなし、△：基板周辺にハジキ発生、×：基板の中央部に集中。

#### 6) 配向性の評価方法

10 プレチルト角を測定する際に用いたセルを偏光顕微鏡下で観察し、配向不良の有無を調べ判定した。

○：配向不良なし、×：配向不良有り。

#### 比較例 1-13

15 ポリマー成分として表5のポリマーの欄に示す各ポリマーを単独に含む濃度が3%のワニス（前記3.の1）～4）参照）を用い、前記4.参照の方法により配向膜評価用のセルを作製し、得られたセルにつき前記5.参照の方法により評価を行った。なお、配向性が悪いためプレチルト角の測定が不能となった試料については他の項目の評価を中止した。

20 表5の評価結果から明らかなように、本発明の範囲外である各ポリマーを単独で含有するワニスを配向膜材料とした場合には、液晶セルの特性のうち特に焼き付きや配向性が悪くなったり、液晶セル作製時の塗布性が悪くなるといった弊害が避けられない。

表5：各種ポリマーの評価

比較例	ポリマー	評価項目					
		プレチルト角	電圧保持率	残留電荷	焼き付き	配向性	塗布性
		(°)	(%)	(mV)			
1	PA酸 B1	1.0	98.0	180	×	○	○
2	PA酸 A1	5.7	96.2	580	×	○	○
3	PA酸 A2	2.8	96.5	630	×	○	○
4	PA酸 A3	7.5	95.5	840	×	○	○
5	PA1	5.5	94.8	561	×	○	△
6	PA2	7.0	94.1	433	×	○	△
7	PA3	4.8	93.8	682	×	○	△
8	NPA1*1	測定不能	--	--	--	×	○
9	NPA2*1	測定不能	--	--	--	×	○
10	NPA3*1	測定不能	--	--	--	×	○
11	NPA4*1	測定不能	--	--	--	×	○
12	NPA5*1	測定不能	--	--	--	×	○
13	PI1	3.0	96.6	396	○	○	×

\*1: 当試料のプレチルトは、干渉ピークが出ず、計算不能となった（配向不良が原因と思われる）。

#### 比較例 14-23

ポリマー成分をポリマー単独のものから表6のワニス組成の欄に示すような2種類のポリマーの混合系のものに換える以外は比較例1-13と同様にしてワニスの調合、セルの作製および得られたセルの評価を行った。

- 5 なお、上記のポリマー混合系はポリアミド酸のみを含むもの（比較例14-19、22）と、ポリアミド酸および側鎖基含有PI、あるいはN置換PA、PAを含むもの（比較例20、21、23）に大別されるが、何れも本発明の範囲外のものである。

- 10 表6の評価結果から明らかなように、前者（ポリアミド酸のみを含む混合系）では電圧保持率と残留電荷でかなり改善されるが、焼き付きでは未だ問題レベルにあることが判る。一方、後者（ポリアミド酸と側鎖基含有PIを含むもの）では焼き付きで改善が見られるが、残留電荷と塗布性に難点があるもの、電圧保持率が小さいもの、残留電荷が大きいもの等問題があり、配向剤としてトータルバランス上十分とは言えない。

表6：混合系の評価

比較例	ワニス組成 PA酸B / 配合ポリマー名 = 配合比率 (重量比)	評価項目					
		フレチル角	電圧保持率	残留電荷	焼き付き	配向性	塗布性
		(°)	(%)	(mV)			
1 4	PA酸 B1/PA酸 A1=90/10	6.3	98.2	9	×	○	○
1 5	PA酸 B1/PA酸 A1=80/20	6.2	98.0	21	×	○	○
1 6	PA酸 B1/PA酸 A2=90/10	2.6	98.2	10	×	○	○
1 7	PA酸 B1/PA酸 A2=80/20	3.1	97.9	25	×	○	○
1 8	PA酸 B1/PA酸 A3=90/10	9.1	97.8	18	×	○	○
1 9	PA酸 B1/PA酸 A3=80/20	8.9	97.5	75	×	○	○
2 0	PA酸 B1/PI 1=90/10	1.5	97.2	89	△	○	△
2 1	PA酸 B1/PI 1=80/20	2.7	96.9	127	○	○	△
2 2	PA酸 B2/PA酸 A1=90/10	6.2	98.1	35	×	○	○
2 3	PA酸 B1/PA1=90/10	1.8	97.5	121	×	○	○

実施例 1-1 2

ポリマー成分を本発明範囲内の2種類のポリマー (PA酸B+NPA、ただし実施例1 2はPA酸B+NPA+PIの3種類) からなる混合系のものに換える以外は比較例1-1 3と同様にしてワニスの調合、セルの作製および得られたセルの評価を行った。

表7の評価結果から明らかのように、何れの実施例も各評価項目にわたって優れた特性を示しており、バランスの取れた特性の液晶配向膜を与えることが判る。

表7：各種混合系の評価

実施例	ワニス組成 PA酸 B1 / 配合ポリマー名 = 配合比率 (重量比)	評価項目					
		フレチル角	電圧保持率	残留電荷	焼き付き	配向性	塗布性
		(°)	(%)	(mV)			
1	PA酸 B1/NPA1=90/10	2.2	98.4	10	○	○	○
2	PA酸 B1/NPA1=80/20	2.0	98.3	18	○	○	○
3	PA酸 B1/NPA2=90/10	4.5	98.3	15	○	○	○
4	PA酸 B1/NPA2=80/20	5.8	98.2	22	○	○	○
5	PA酸 B1/NPA3=90/10	2.3	98.5	4	○	○	○
6	PA酸 B1/NPA3=80/20	2.5	98.4	6	○	○	○
7	PA酸 B1/NPA4=90/10	2.4	98.3	14	○	○	○
8	PA酸 B1/NPA4=80/20	3.3	98.0	15	○	○	○
9	PA酸 B1/NPA5=90/10	2.0	98.2	8	○	○	○
1 0	PA酸 B1/NPA5=80/20	1.8	98.1	12	○	○	○
1 1	PA酸 B2/NPA1=80/20	2.1	98.3	45	○	○	○
1 2	PA酸 B1/NPA1/PI=*1	2.0	98.1	22	○	○	○

\*1: 80/10/10

実施例 1 3-2 4

10 PA酸BとNPAの混合比率を変化させる以外は実施例1-1 1と同様にして

ワニスの調合、セルの作製および得られたセルの評価を行った。結果を既述の比較例 1、8 および 9 並びに実施例 3 および 4 と共に表 8 に示す。

表 8 の評価結果から明らかなように、実施例 1 3 - 2 4 は何れも N P A の混合比率が 3 % の如く極めて小さい場合に評価項目の「焼き付き」でわずかに焼き付き有りとなる以外は各評価項目にわたって優れた特性を示していることが判る。

N P A 1 の混合系ではほぼ 5 % でプレチルト角が飽和に達し、N P A 2 系では約 2 0 % で飽和に達している。これらの場合は、N P A 成分を 4 0 % 以上含有させることは有利ではなく、プレチルト角の安定性と電気的特性の面からみると、前者では 5 - 1 0 % が、後者では 2 0 - 3 0 % 程度が好ましい領域となる。

表 8 : 混合系の配合比率依存性の評価

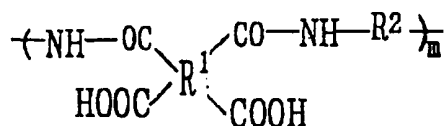
実施例 及び 比較例	ワニス組成 PA酸 B1/NPA1 =配合比率 (重量比)	評 価 目 的					
		プレチルト角 (°)	電圧保持率 (%)	残留電荷 (mV)	焼き付き	配向性	塗布性
比較例 1	PA酸 B1=100	1.0	98.0	180	×	○	○
実施例 1 3	98/3	1.6	98.1	60	△	○	○
実施例 1 4	95/5	2.2	98.3	10	○	○	○
実施例 1 5	90/10	2.2	98.4	10	○	○	○
実施例 1 6	85/15	2.1	98.2	15	○	○	○
実施例 1 7	80/20	2.0	98.3	18	○	○	○
実施例 1 8	60/40	1.9	98.0	35	○	○	○
実施例 1 9	40/60	2.0	97.2	51	○	△	○
比較例 8	NPA1=100	測定不能	--	--	--	--	○
実施例 2 0	PA酸 B1/NPA2	1.8			△	○	○
実施例 2 1	98/3	3.2	98.3	10	○	○	○
実施例 3	95/5	4.5	98.4	10	○	○	○
実施例 2 2	90/10	5.0	98.2	15	○	○	○
実施例 4	85/15	5.8	98.3	18	○	○	○
実施例 2 3	80/20	6.2	98.0	32	○	○	○
実施例 2 4	60/40	6.0	97.7	44	○	△	○
比較例 9	NPA2=100	測定不能	--	--	--	×	○

10 産業上の利用可能性

以上説明した通り、本発明によれば液晶配向膜とした場合に望まれる残留電荷、電圧保持率および焼き付き等の電気的特性、プレチルト角、塗布性並びに配向性等と言った諸特性の向上を総合的かつバランスよく達成可能なワニス組成物を提供することができる。

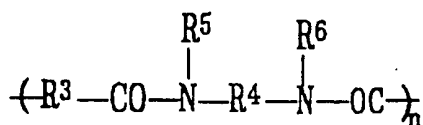
## 請求の範囲

## 1. 式(1)



(1)

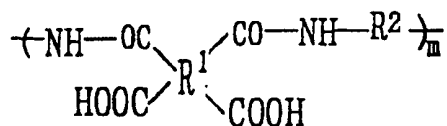
- (式中、R<sup>1</sup> はカルボキシル基類を除くことにより与えられるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基、R<sup>2</sup> はアミノ基を除くことにより与えられるジアミン由来の2価有機残基をそれぞれ示す。) で表されるポリアミド酸および式(2)



(2)

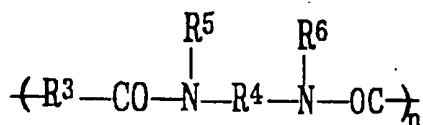
- (式中、R<sup>3</sup> はカルボキシル基類を除くことにより与えられるジカルボン酸類由来の2価有機残基、R<sup>4</sup> はアミノ基類を除くことにより与えられるジアミン類由来の2価有機残基、R<sup>5</sup> とR<sup>6</sup> は少なくとも一方が1価の有機基から選ばれる基、他方は水素または1価の有機基から選ばれるものを示すが、双方共有機基から選ばれる基である場合それらは同一または異なった構造のものであってもよい。) で表されるポリアミドを含有するポリマー成分と、このポリマー成分を溶解する溶剤を含有するワニス組成物であって、上記ポリマー成分は式(2)で表されるポリアミドをポリマー成分中1-60重量%含有しており、上記ワニス組成物はポリマー成分を0.1-40重量%含有していることを特徴とするワニス組成物。

## 15 2. 式(1)



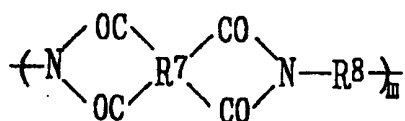
(1)

(式中、 $R^1$  はカルボキシル基類を除くことにより与えられるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基、 $R^2$  はアミノ基を除くことにより与えられるジアミン由来の2価有機残基をそれぞれ示す。) で表されるポリアミド酸、式(2)



(2)

- 5 (式中、 $R^3$  はカルボキシル基類を除くことにより与えられるジカルボン酸類由来の2価有機残基、 $R^4$  はアミノ基類を除くことにより与えられるジアミン類由来の2価有機残基、 $R^5$  と $R^6$  は少なくとも一方が1価の有機基から選ばれる基、他方は水素または1価の有機基から選ばれるものを示すが、双方共有機基から選ばれる基である場合にはそれらは同一または異なった構造のものであってもよい。) で表されるポリアミドおよび式(3)



(3)

- 10 (式中、 $R^7$  はカルボキシル基類を除くことにより与えられるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基、 $R^8$  はアミノ基類を除くことにより与えられるジアミン類由来の2価有機残基であるが、それらのうちの少なくとも1つは側鎖基を有する基を含有する。) で表される可溶性ポリイミドを含有するポリマー成分と、このポリマー成分を溶解する溶剤を含有するワニス組成物であって、上記ポリマー成分は式(2)で表されるポリアミドと式(3)で表される可溶性ポリイミドを合計でポリマー成分中1-60重量%含有しており、上記ワニス組成物はポリマー成分を0.1-40重量%含有していることを特徴とするワニス組成物。
3.  $R^1$  を与えるテトラカルボン酸類が脂環式テトラカルボン酸類を必須成分として含むものである請求の範囲1または2に記載のワニス組成物。
- 20 4.  $R^1$  を与えるテトラカルボン酸類が脂環式テトラカルボン酸類と、芳香族

テトラカルボン酸類または／および脂肪族テトラカルボン酸類を必須成分として含むものである請求の範囲 1 または 2 に記載のワニス組成物。

5. 脂環式テトラカルボン酸類がシクロブタンテトラカルボン酸二無水物である請求の範囲 3 または 4 に記載のワニス組成物。

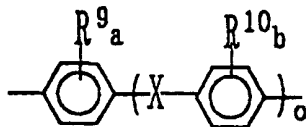
5 6. 脂環式テトラカルボン酸類がシクロブタンテトラカルボン酸二無水物であり、芳香族テトラカルボン酸類がピロメリット酸二無水物である請求の範囲 4 に記載のワニス組成物。

7.  $R^1$  を与えるテトラカルボン酸類がシクロブタンテトラカルボン酸二無水物とブタンテトラカルボン酸二無水物を含むものである請求の範囲 1 または 2 に

10 記載のワニス組成物。

8.  $R^2$  を与えるジアミンが芳香族構造単位の単独かまたは芳香族構造単位と脂肪族構造単位を含むジアミンである請求の範囲 1 ～ 7 の何れか一項に記載のワニス組成物。

9. 式 (1) における  $R^2$  が、アミノ基を除くことにより式 (4)

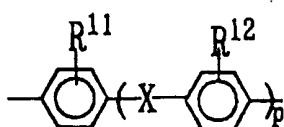


(4)

15 (式中、Xは単結合、 $CH_2$ 、 $CH_2CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH_2$  または  $C(C_2H_5)_2$  を示し、 $R^9$ 、 $R^{10}$  はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基を示し、a と b はそれぞれ 1 ～ 2、o は 0 ～ 3 であるが、o が 2 ～ 3 の場合、各 X は互いに同じでも異なってもよい。) で与えられるジアミン由来の 2 価有機残基である請求の範囲 1 ～ 7 の何れか一項に記載のワニス組成物。

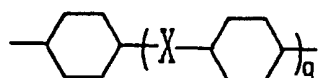
20 10.  $R^3$  を与えるジカルボン酸類が芳香族、脂環式および脂肪族から選ばれる単位を含むジカルボン酸類である請求の範囲 1 ～ 9 の何れか一項に記載のワニス組成物。

11. 式 (2) における  $R^3$  が、カルボキシル基類を除くことにより式 (5)



( 5 )

(式中、Xは単結合、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  または  $\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2$  を示し、 $\text{R}^{11}$  と  $\text{R}^{12}$  はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基を示し、 $p$  は0～3であるが、 $p$  が2～3の場合、各Xは互いに同じでも異なってもよい。) または式(6)

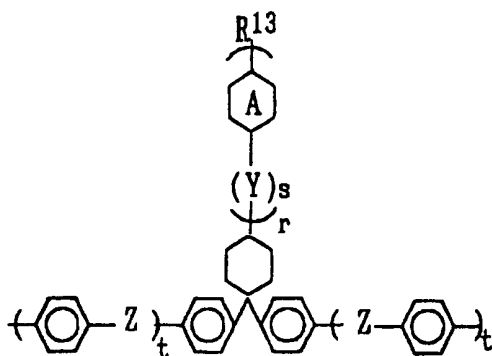


( 6 )

- 5 (式中、Xは単結合、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  または  $\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2$  を示し、 $q$  は0～3であるが、 $q$  が2～3の場合、各Xは互いに同じでも異なってもよい。) で与えられるジカルボン酸類由来の2価有機残基である請求の範囲1～9の何れか一項に記載のワニス組成物。

12.  $\text{R}^4$  を与えるジアミン類が炭素数3個以上の側鎖を有するジアミン類を含む有するものである請求の範囲1～11の何れか一項に記載のワニス組成物。

13. 式(2)における $\text{R}^4$  が、アミノ基類を除くことにより式(7)

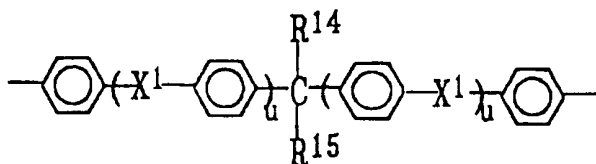


( 7 )

(ここに、 $\text{R}^{13}$  は水素または炭素数1～12のアルキル基、Yは単結合または

CH<sub>2</sub>、環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環、Zは単結合、CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>または酸素を示し、rは0～3、sは0～5、tは0～3のそれぞれ正数であるが、tが2～3の場合、各Zは互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環またはシクロヘキサン環上の水素は低級アルキル基で置換

5 されているもよい。) または式(8)



(8)

(ここに、X<sup>1</sup>は単結合、CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>または酸素を示し、R<sup>14</sup>とR<sup>15</sup>はそれぞれ独立して水素または炭素数1～12のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を示すが、それらのうち少なくとも一方は炭素数3以上のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を示し、uは0～3であるが、uが2～

10 3の場合、各X<sup>1</sup>は互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環上の水素は低級アルキル基で置換されているもよい。) で表されるジアミン類由来の2価有機残基から選ばれるものを含有する請求の範囲1-11の何れか一項に記載のワニス組成物。

14. 式(2)におけるR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>のうち、少なくとも一方が低級アルキル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジルおよびシクロヘキシルメチルからなる1価の有機基の群から選ばれるものである請求の範囲1-13の何れか一項に記載のワニス組成物。

15

15. R<sup>7</sup>を与えるテトラカルボン酸類が脂環式および/または脂肪族のテトラカルボン酸類を必須成分として含むものである請求の範囲2-14の何れか一項に記載のワニス組成物。

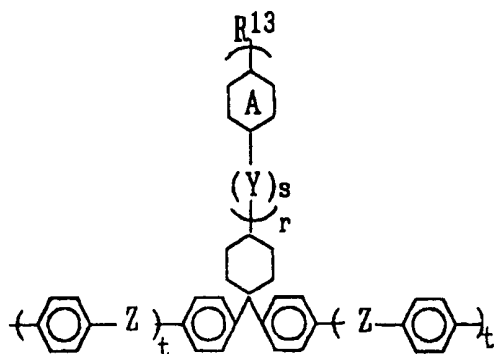
20

16. R<sup>7</sup>を与えるテトラカルボン酸類がトリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1-琥珀酸二無水物およびブタンテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれ

る酸二無水物を必須成分として含むものである請求の範囲 2～14 の何れか一項に記載のワニス組成物。

17.  $R^8$  を与えるジアミン類が炭素数 3 個以上の側鎖を有するジアミン類を含むものである請求の範囲 2～16 の何れか一項に記載のワニス組成物。

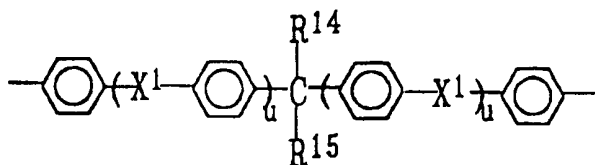
5 18. 式 (3) における  $R^8$  が、アミノ基類を除くことにより式 (7)



(7)

(ここに、 $R^{1-3}$  は水素または炭素数 1～12 のアルキル基、Y は単結合または  $CH_2$ 、環 A はベンゼン環またはシクロヘキサン環、Z は単結合、 $CH_2$ 、 $CH_2$  または酸素を示し、r は 0～3、s は 0～5、t は 0～3 のそれぞれ正数であるが、t が 2～3 の場合、各 Z は互いに同じでも異なってもよい。また、

10 任意のベンゼン環またはシクロヘキサン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。) または式 (8)



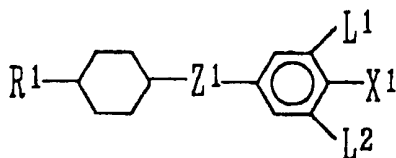
(8)

(ここに、 $X^1$  は単結合、 $CH_2$ 、 $CH_2CH_2$  または酸素を示し、 $R^{1-4}$  と  $R^{1-5}$  はそれぞれ独立して水素または炭素数 1～12 のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を示すが、それらのうち少なくとも一方は炭素数 3 以上のアル

15 キル基またはパーフルオロアルキル基を示し、u は 0～3 であるが、u が 2～3

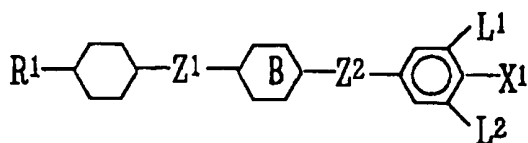
の場合、各  $X^1$  は互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。) で表されるジアミン由来の2価有機残基から選ばれるものを含有する請求の範囲2~16の何れか一項に記載のワニス組成物。

- 5 19. 請求の範囲1-18の何れか一項に記載の液晶配向膜用ワニス組成物。  
 20. 請求の範囲19に記載のワニス組成物を用いた液晶表示素子。  
 21. 請求の範囲20に記載の液晶表示素子に、式(9)、(10)および(11)で表される液晶性化合物を主成分として含む液晶組成物を適用したTF型液晶表示素子。

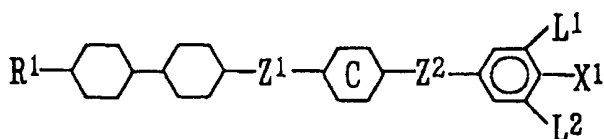


(9)

10



(10)



(11)

(各式中、 $R_1$  は炭素数1~10のアルキル基を示すが、この基中相隣り合わない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-で置き換えられてもよく、また任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく、 $X_1$  はフッ素原子、塩素原

子、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ または $-\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ を示し、 $L^1$ および $L^2$ は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し、 $Z^1$ および $Z^2$ は各々独立して1, 2-エチレン、1, 4-ブチレン、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または単結合を示し、環Bはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、または環上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し、環Cはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは環上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し、またこれらの化合物を構成する原子はその同位体で置き換えられてもよい。) )

15

20

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP00/02275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L79/04, C08G73/10, C09K19/30

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)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L79/04, C08G73/10, C09K19/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-12325, A (Ricoh Company, Ltd.), 16 January, 1992 (16.01.92) (Family: none)	1-11, 14, 15, 19, 20 13, 18, 21
Y		
X	JP, 4-190328, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 08 July, 1992 (08.07.92) (Family: none)	1-2, 9-12, 14, 17, 19-20 13, 18, 21
Y		
P, Y	WO, 99/33923, A1 (CHISSO CORP.), 08 July, 1999 (08.07.99) & JP, 11-193346, A	13, 18, 21
P, Y	WO, 99/33902, A1 (CHISSO CORP.), 08 July, 1999 (08.07.99) & JP, 11-193345, A	13, 18, 21
P, Y	WO, 99/34252, A1 (CHISSO CORP.), 08 July, 1999 (08.07.99) & JP, 11-193347, A	13, 18, 21
Y	JP, 10-133160, A (CHISSO CORPORATION), 22 May, 1998 (22.05.98) (Family: none)	21

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

<p>* 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 document 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</p>	<p>"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                  "&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 03 July, 2000 (03.07.00)	Date of mailing of the international search report 11 July, 2000 (11.07.00)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02275

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, 575791, A1 (MERCK PATENT GMBH), 29 December, 1993 (29.12.93) & EP, 575791, B1 & JP, 5-339573, A & JP, 5-341272, A & JP, 5-341273, A & JP, 2806444, B2 & JP, 3033636, B2 & US, 5523127, A & US, 5804609, A & DE, 69310442, E	21
Y	EP, 492668, A2 (MERCK PATENT GMBH), 01 July, 1992 (01.07.92) & EP, 492668, A3 & EP, 492668, B1 & JP, 4-233513, A & JP, 2649990, B2 & US, 5286408, A & DE, 69114459, E	21
Y	US, 5376302, A (MERCK PATENT GMBH), 27 December, 1994 (27.12.94) & GB, 2266313, A	21
Y	WO, 93/09202, A1 (MERCK PATENT GMBH), 13 May, 1993 (13.05.93) & EP, 565688, A1 & JP, 6-504145, A & US, 5323251, A	21
Y	EP, 541912, A1 (MERCK PATENT GMBH), 19 May, 1993 (19.05.93) & EP, 541912, B1 & JP, 6-123866, A & US, 5698134, A & DE, 69229621, E	21
P, Y	JP, 2000-98394, A (CHISSO CORPORATION), 7 April, 2000 (07.04.2000) ((Family: none)	21
A	JP, 10-168189, A (Sumitomo Bakelite Company, Limited. ), 23 June, 1998 (23.06.98) (Family: none)	1-21
A	JP, 10-161134, A (Sumitomo Bakelite Company, Limited. ), 19 June, 1998 (19.06.98) (Family: none)	1-21
P, A	JP, 11-264981; A (CHISSO CORPORATION), 28 September, 1999 (28.09.99) (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>7</sup> C08L79/04, C08G73/10, C09K19/30		
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 (IPC)) Int. Cl. <sup>7</sup> C08L79/04, C08G73/10, C09K19/30		
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		
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) CA (STN), 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 請求の範囲の番号
X	JP, 4-12325, A (株式会社リコー) 16. 1月. 1992 (16. 01. 92) (ファミリーなし)	1-11, 14, 15, 19, 20
Y		13, 18, 21
X	JP, 4-190328, A (松下電器産業株式会社) 8. 7月. 1992 (08. 07. 92) (ファミリーなし)	1-2, 9-12, 14, 17, 19-20
Y		13, 18, 21
P, Y	WO, 99/33923, A1 (CHISSO CORP.) 8. 7月. 1999 (08. 07. 99) & JP, 11-193346, A	13, 18, 21
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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 03. 07. 00	国際調査報告の発送日 11.07.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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) 村上 騎見高	4J 8827 電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, Y	WO, 99/33902, A1 (CHISSO CORP.) 8. 7月. 1999 (08. 07. 99) & JP, 11-193345, A	13, 18, 21
P, Y	WO, 99/34252, A1 (CHISSO CORP.) 8. 7月. 1999 (08. 07. 99) & JP, 11-193347, A	13, 18, 21
Y	JP, 10-133160, A (チッソ株式会社) 22. 5月. 1998 (22. 05. 98) (ファミリーなし)	21
Y	EP, 575791, A1 (MERCK PATENT GMBH) 29. 12月. 1993 (29. 12. 93) & EP, 575791, B1 & JP, 5-339573, A & JP, 5-341272, A & JP, 5-341273, A & JP, 2806444, B2 & JP, 3033636, B2 & US, 5523127, A & US, 5804609, A & DE, 69310442, E	21
Y	EP, 492668, A2 (MERCK PATENT GMBH) 1. 7月. 1992 (01. 07. 92) & EP, 492668, A3 & EP, 492668, B1 & JP, 4-233513, A & JP, 2649990, B2 & US, 5286408, A & DE, 69114459, E	21
Y	US, 5376302, A (MERCK PATENT GMBH) 27. 12月. 1994 (27. 12. 94) & GB, 2266313, A	21
Y	WO, 93/09202, A1 (MERCK PATENT GMBH) 13. 5月. 1993 (13. 05. 93) & EP, 565688, A1 & JP, 6-504145, A & US, 5323251, A	21
Y	EP, 541912, A1 (MERCK PATENT GMBH) 19. 5月. 1993 (19. 05. 93) & EP, 541912, B1 & JP, 6-123866, A & US, 5698134, A & DE, 69229621, E	21
P, Y	JP, 2000-98394, A (チッソ株式会社) 7. 4月. 2000 (07. 04. 2000) (ファミリーなし)	21
A	JP, 10-168189, A (住友ベークライト株式会社) 23. 6月. 1998 (23. 06. 98) (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 10-161134, A (住友ベークライト株式会社) 19. 6月. 1998 (19. 06. 98) (ファミリーなし)	1-21
P, A	JP, 11-264981, A (チッソ株式会社) 28. 9月. 1999 (28. 09. 99) (ファミリーなし)	1-21