

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02F 1/1337 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810085422.8

[43] 公开日 2008 年 9 月 17 日

[11] 公开号 CN 101266363A

[22] 申请日 2008.3.14

[21] 申请号 200810085422.8

[30] 优先权

[32] 2007. 3. 16 [33] JP [31] 2007 - 069339

[71] 申请人 JSR 株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 福间聰司 熊谷勉

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 2 页 说明书 32 页

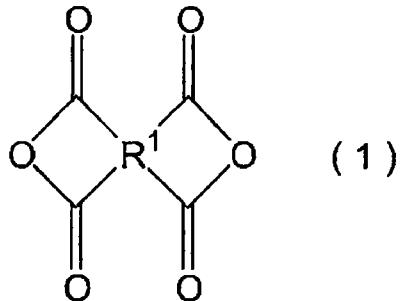
[54] 发明名称

液晶取向剂和液晶显示元件

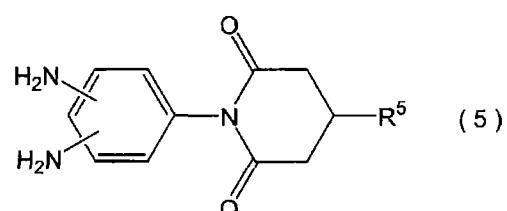
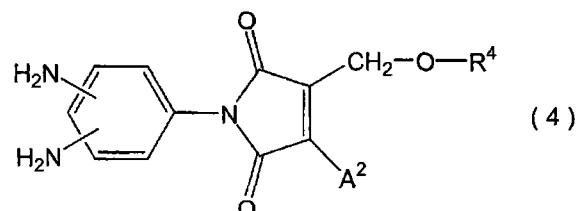
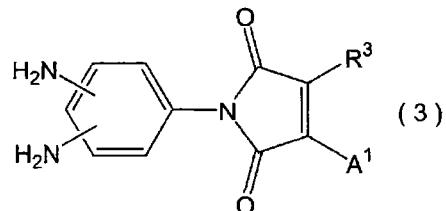
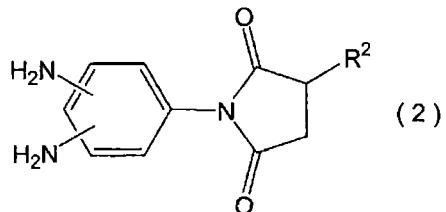
[57] 摘要

本发明涉及一种液晶取向剂和液晶显示元件。本发明的液晶取向剂含有由(a)四羧酸二酐与(b1)从五种二胺中选出的至少一种二胺以及(b2)从两种二胺中选出的至少一种二胺反应所制得的聚酰胺酸和/或其酰亚胺化聚合物。本发明的液晶取向剂印刷性优良，在大型生产线制造工序中可改进制品成品率，且所得液晶取向膜带电蓄积量小、可显示高电压保持率，并能够形成静电泄漏性优良的液晶取向膜。本发明的液晶显示元件显示出高品质的显示性能，具有由本发明液晶取向剂制得的液晶取向膜。

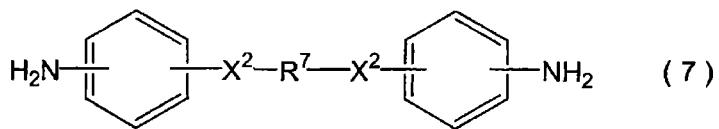
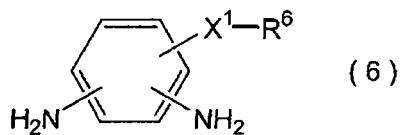
1. 一种液晶取向剂，其特征在于含有由(a)下述式(1)表示的四羧酸二酐与(b1)选自下述式(2)~(5)表示的二胺中的至少一种以及(b2)选自下述式(6)或(7)表示的二胺中的至少一种反应所制得的聚酰胺酸和/或其酰亚胺化聚合物，



式(1)中，R<sup>1</sup>为4价的有机基团，



式(2)~(5)中， $R^2 \sim R^5$  为碳原子数为 1~40 的直链状、支链状或环状的烷基或者碳原子数为 4~40 的直链状、支链状或环状的烯基， $R^2 \sim R^5$  所具有的氢原子中的 1~15 个任选可被氟原子取代， $A^1$  和  $A^2$  各自独立地为氢原子或甲基，



式(6)和(7)中， $X^1$  和  $X^2$  各自独立地为 -O-、-COO- 或 -OCO- 表示的 2 价基团， $R^6$  为具有甾体骨架的 1 价有机基团， $R^7$  为具有甾体骨架的 2 价有机基团。

2. 权利要求 1 所述的液晶取向剂，其中(b1)二胺为上述式(2)表示的  $R^2$  为碳原子数为 1~20 的直链状、支链状或环状的烷基或者含一个以上不饱和键的碳原子数为 4~20 的直链状、支链状或环状的烯基的二胺。

3. 一种液晶显示元件，其特征在于具有由权利要求 1 或 2 所述的液晶取向剂制得的液晶取向膜。

## 液晶取向剂和液晶显示元件

### 技术领域

本发明涉及液晶取向剂和具有液晶取向膜的液晶显示元件。更具体地说，涉及印刷性优良，且所得液晶取向膜电荷蓄积量少、具有高电压保持率、且静电泄漏性优良，特别适用于垂直型液晶显示元件的液晶取向剂，以及具有高品质显示性能的液晶显示元件。

### 背景技术

目前，作为液晶显示元件，已知具有所谓 TN(扭曲向列)型液晶盒的 TN 型液晶显示元件，其在设置了 ITO(氧化铟 - 氧化锡)等透明导电膜的基板表面上形成由聚酰胺酸、聚酰亚胺等形成的液晶取向膜，作为液晶显示元件用的基板，将两块该基板相对设置，在其间隙内形成具有正介电各向异性的向列型液晶的层，构成夹层结构的盒，液晶分子的长轴从一块基板向另一块基板连续地扭转 90 度。并且，还开发了与 TN 型液晶显示元件相比对比度更高、其视角依赖性更小的 STN(超扭曲向列)型液晶显示元件。这种 STN 型液晶显示元件将在向列型液晶中掺合了作为光学活性物质的手性剂的液晶作为液晶使用，其利用通过使液晶分子的长轴在基板间处于连续扭转 180 度以上幅度的状态而产生的双折射效应。

并且近年来，提出了一种横电场型液晶显示元件，其驱动液晶的两个电极在一侧基板上以梳齿状设置，产生与基板面平行的电场，控制液晶分子。该元件通常被称作为面内切换型(IPS型)，已知其广视角性能优异。特别是当将IPS型元件与光学补偿膜联用时，可以使视角性能进一步提高，具有获得了与无色调反转和色调变化的阴极射线管都能相匹敌的广视角这种显著特征。

除此以外，还提出了具有负介电各向异性的液晶分子在基板上垂直取向的被称作为MVA(多畴垂直取向)型或PVA(模型化垂直取向)型的垂直取向型液晶显示元件(参考专利文献1和非专利文献1)。这些垂直取向型液晶显示元件，不仅视角、对比度等优良，而且在形成液晶取向膜的过程中可以不需要进行打磨处理等，在制造工序方面也是优良的。

不过近年来，液晶电视机在不断普及，即被称作为“第七代”的大型生产线已投入运行。并且，更大型的“第八代”生产线的建设也在计划当中。使用大型生产线使基板大型化的优点可以列举以下方面：由于可以由一块基板生产出多块面板，因而可以缩短工程时间，降低成本，并且可以应对液晶显示元件本身的大型化。另一方面，作为基板大型化的缺点，可以列举以下方面：在大面积范围内确保液晶取向剂印刷的均一性很困难，会出现由于液晶取向剂印刷不良导致发生液晶取向膜电学性能不合格的情况。

在用大型生产线制造的大型基板中，为了以高成品率制造液晶显示元件，至今仍在增加对印刷性优良的液晶取向剂的需求。

并且，近年来对显示品位提高的要求更加苛刻，特别是对于液晶取向性和电学性能，至今仍在寻求具有上述性能的液晶取向膜。

【专利文献1】日本特开平11-258605号公报

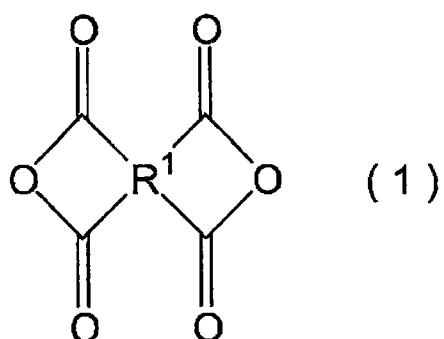
【非专利文献1】“液晶”，Vol. 3(No. 2)，p117(1999年)。

### 发明内容

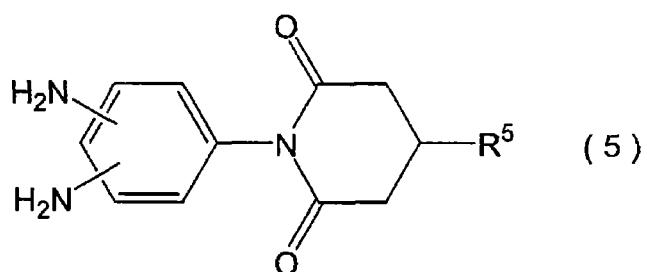
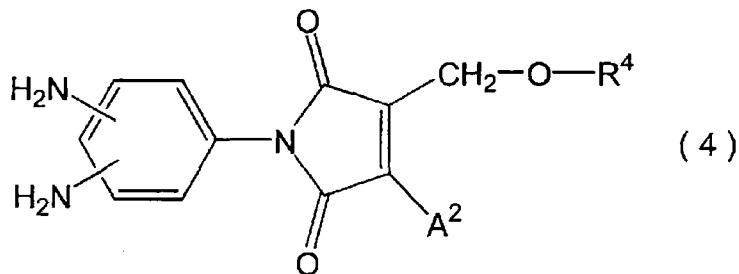
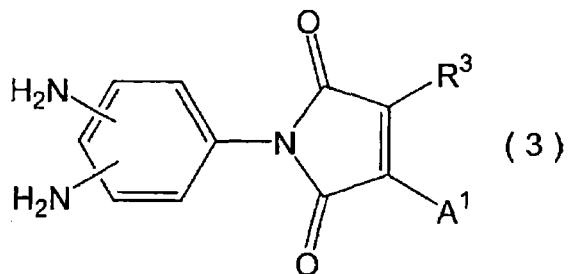
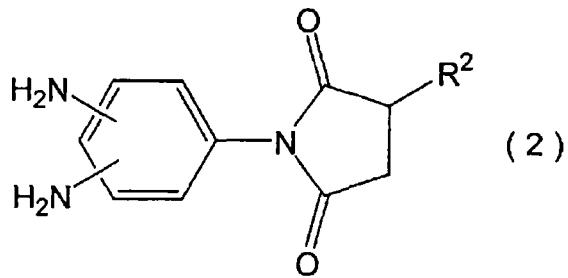
本发明是基于上述情况而作出的，其目的是，提供印刷性优良，在大型生产线制造工序中可改进制品成品率，且所得液晶取向膜带电蓄积量小、可显示高电压保持率，并能够形成静电泄漏性优良的液晶取向膜的液晶取向剂，以及显示高品质显示性能的液晶显示元件。

本发明的其他目的和优点可以由以下的说明看出。

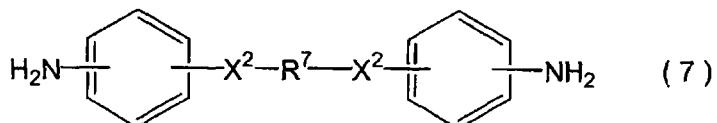
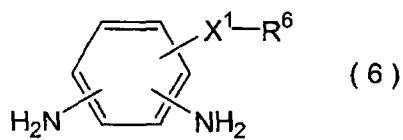
根据本发明，本发明的上述目的，第一，由一种液晶取向剂达成，其含有由(a)下述式(1)表示的四羧酸二酐与(b1)选自下述式(2)~(5)表示的二胺中的至少一种以及(b2)选自下述式(6)或(7)表示的二胺中的至少一种反应所制得的聚酰胺酸(以下称为“特定聚酰胺酸”)和/或其酰亚胺化聚合物，



(式(1)中，R<sup>1</sup>为4价的有机基团)



(式(2)~(5)中，R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup>为碳原子数为1~40的直链状、支链状或环状的烷基或者碳原子数为4~40的直链状、支链状或环状的烯基，R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup>所具有的氢原子中的1~15个可被氟原子取代，A<sup>1</sup>和A<sup>2</sup>各自独立地为氢原子或甲基)



(式(6)和(7)中， $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为-O-、-COO-或-OCO-表示的2价基团， $R^6$ 为具有甾体骨架的1价有机基团， $R^7$ 为具有甾体骨架的2价有机基团)。

本发明的上述目的，第二，由一种液晶显示元件达成，其具有由上述液晶取向剂制得的液晶取向膜。

本发明的液晶取向剂，由于印刷性优良，因而在大型生产线制造工序中可以提高制品的成品率，且由于所得液晶取向膜的静电泄漏性优异，因而可以将制造工序中静电影响导致的不利的发生抑制到最低水平。并且，由本发明液晶取向剂制得的液晶取向膜由于电学性能方面优异，因而可特别适用于垂直取向型液晶显示元件。

本发明的液晶显示元件可适用于各种装置，例如计算器、手表、台钟、移动电话、计数显示板、文字处理器、个人电脑、液晶电视机等的显示装置。

### 具体实施方式

本发明的液晶取向剂含有上述特定聚酰胺酸和/或其酰亚胺化聚合物。以下，对本发明液晶取向剂中所含聚合物的合成所用的四羧酸二酐和二胺进行说明。

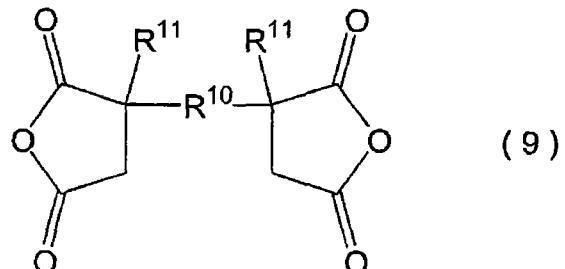
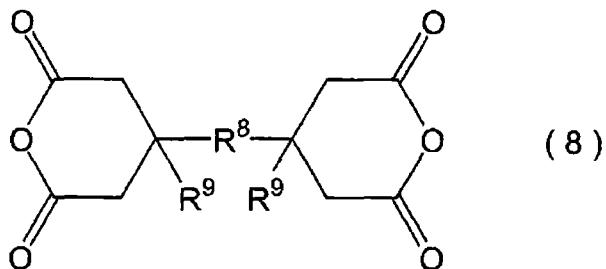
## &lt;(a)四羧酸二酐&gt;

特定聚酰胺酸和/或其酰亚胺化聚合物合成中所用的(a)四羧酸二酐为上述式(1)表示的化合物，可以列举例如脂肪族四羧酸二酐、脂环族四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐等。

作为上述脂肪族四羧酸二酐，可以列举例如丁烷四羧酸二酐等。

作为上述脂环族四羧酸二酐，可以列举例如 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2-二乙基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二乙基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二氯-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、3,5,6-三羧基降冰片烷-2-乙酸二酐、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐、1,2,4-三羧基环戊基乙酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧化代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-甲基-5-(四氢-2,5-二氧化代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-乙基-5-(四氢-2,5-二氧化代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-7-甲基-5-(四氢-2,5-二氧化代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-8-甲基-5-(四氢-2,5-二氧化代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-7-乙基-5-(四氢-2,5-二氧化代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-8-甲基-5-(四氢-2,5-二氧化代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5,8-二甲基-5-(四氢-2,5-二氧化代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二氧化代四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯

-1,2-二甲酸酐、双环[2.2.2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2.2.2]-辛-4-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2.2.1]-庚烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二烷-3,4,8,9-四羧酸二酐、下述式(8)或(9)，



(式(8)和(9)中，R<sup>8</sup> 和 R<sup>10</sup> 表示具有芳香环的 2 价有机基团，R<sup>9</sup> 和 R<sup>11</sup> 表示氢原子或者烷基，多个存在的 R<sup>9</sup> 和 R<sup>11</sup> 各自可以相同，也可以不同)。

作为上述芳香族四羧酸二酐，可以列举例如均苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-四苯基硅烷四羧酸二酐、1,2,3,4-呋喃四羧酸二酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砜二酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙

烷二酐、3,3',4,4'-全氟异亚丙基二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、二(邻苯二甲酸)苯膦氧化物二酐、对亚苯基-二(三苯基邻苯二甲酸)二酐、间亚苯基-二(三苯基邻苯二甲酸)二酐、二(三苯基邻苯二甲酸)-4,4'-二苯醚二酐、二(三苯基邻苯二甲酸)-4,4'-二苯基甲烷二酐、乙二醇-二(脱水偏苯三酸酯)、丙二醇-二(脱水偏苯三酸酯)、1,4-丁二醇-二(脱水偏苯三酸酯)、1,6-己二醇-二(脱水偏苯三酸酯)、1,8-辛二醇-二(脱水偏苯三酸酯)、2,2-二(4-羟苯基)丙烷-二(脱水偏苯三酸酯)等。

这些(a)四羧酸二酐可以一种单独或两种以上组合使用。

作为特定聚酰胺酸的合成中所用的(a)四羧酸二酐，优选脂环式四羧酸二酐，更优选相对于全部四羧酸二酐，含有50摩尔%以上选自1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2-二乙基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二乙基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-8-甲基-5(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-8-乙基-5(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮中的至少一种四羧酸二酐，从提高所得液晶取向膜性能的角度出发，更优选含70摩尔%以上，特别优选含80摩尔%以上。

#### <二胺>

特定聚酰胺酸和/或其酰亚胺化聚合物的合成中所用的二胺为(b1)选自上述式(2)~(5)表示的二胺中的至少一种(以下称为“二胺”)

(b1)” )和(b2)选自上述式(6)或(7)表示的二胺中的至少一种(以下称为“二胺(b2)” )。

上述式(2)~(5)表示的二胺(b1)中，作为  $R^2 \sim R^5$  表示的碳原子数为 1~40 的直链状烷基，可以列举例如正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十八烷基、正二十烷基等；

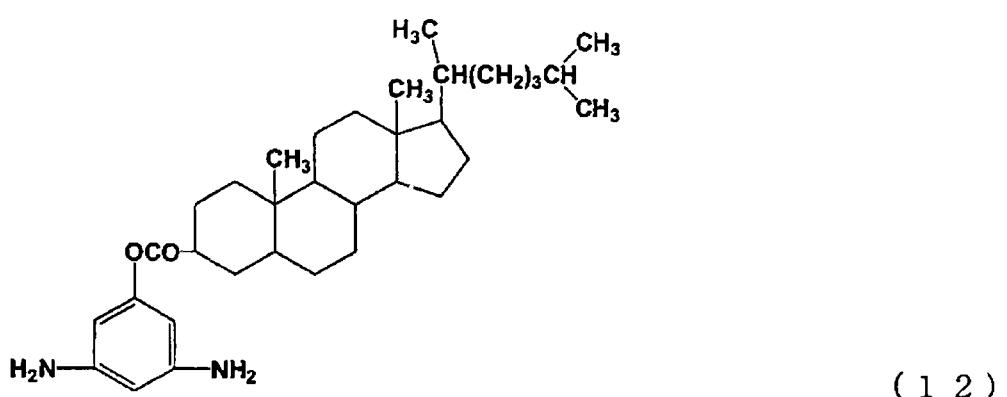
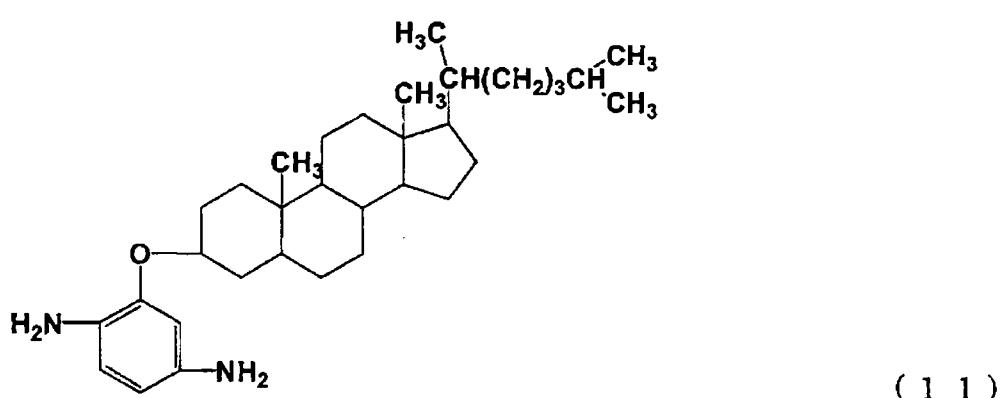
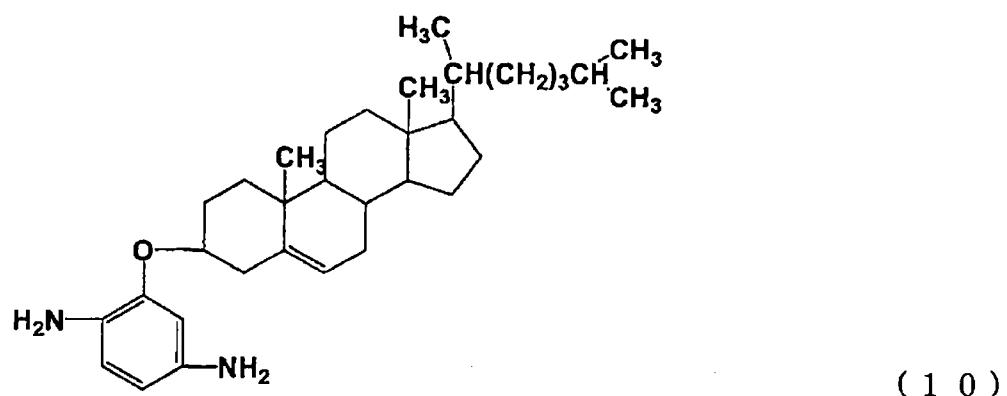
作为支链状烷基，可以列举例如 1-甲基己基、1-乙基己基、2-甲基己基、2-乙基己基、1-乙基辛基、2-乙基辛基、3-乙基辛基、1,2-二甲基己基、1,2-二乙基己基、1,2-二甲基辛基、1,2-二乙基辛基、1-甲基癸基、1-乙基癸基、2-甲基癸基、2-乙基癸基等；

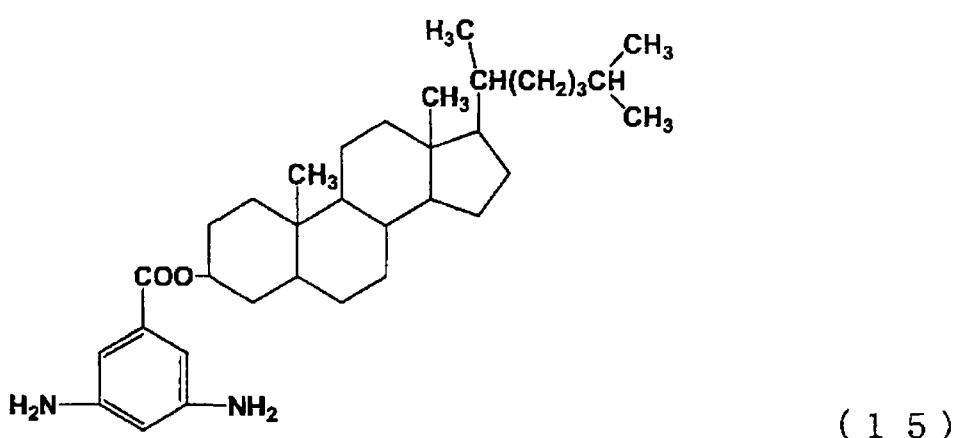
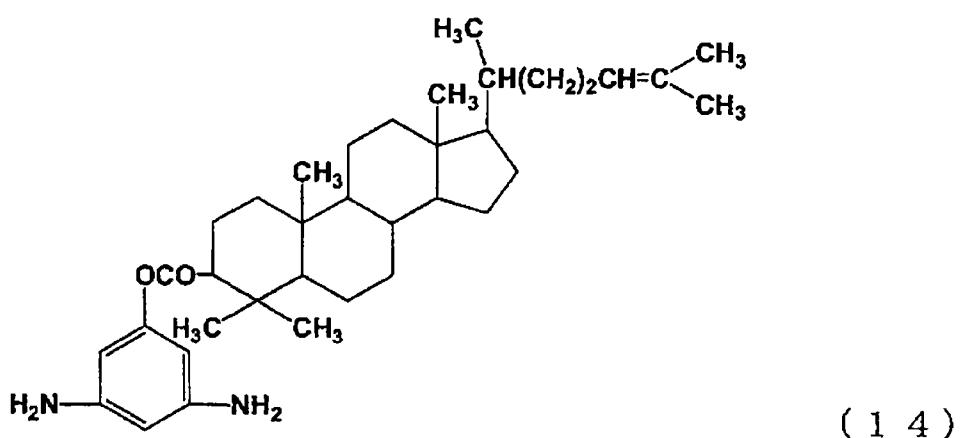
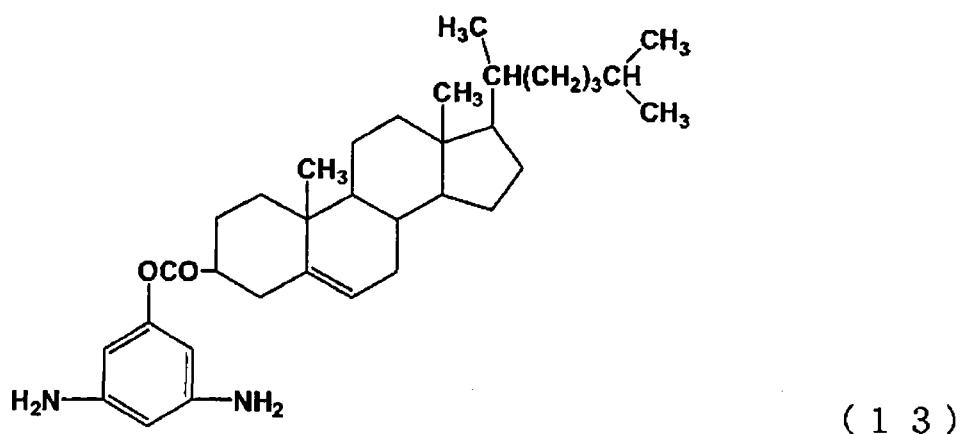
作为环状烷基，可以列举例如从环丁烷、环戊烷、环己烷、环癸烷、降冰片烷、双环辛烷、双环十一烷、金刚烷、胆甾醇、胆甾烷醇等环烷上除去一个氢原子所得的基团。

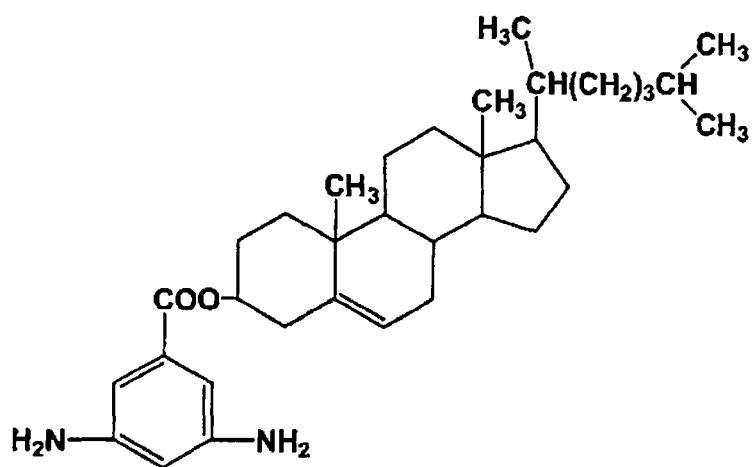
作为  $R^2 \sim R^5$  表示的碳原子数为 4~40 的直链状、支链状或环状烯基，可以列举上述例示的烷基所具有的碳 - 碳键中的一个以上改为双键的基团。

作为二胺(b1)，优选上述式(2)表示的二胺，更优选上述式(2)中  $R^2$  为碳原子数为 1~20 的直链状、支链状或环状烷基，或者含一个以上不饱和键的碳原子数为 4~20 的直链状、支链状或环状烯基的二胺。作为二胺(b1)的优选具体例，可以列举例如 1-(3,5-二氨基苯基)-3-十八烷基琥珀酰亚胺、1-(3,5-二氨基苯基)-3-十二烷基琥珀酰亚胺等。

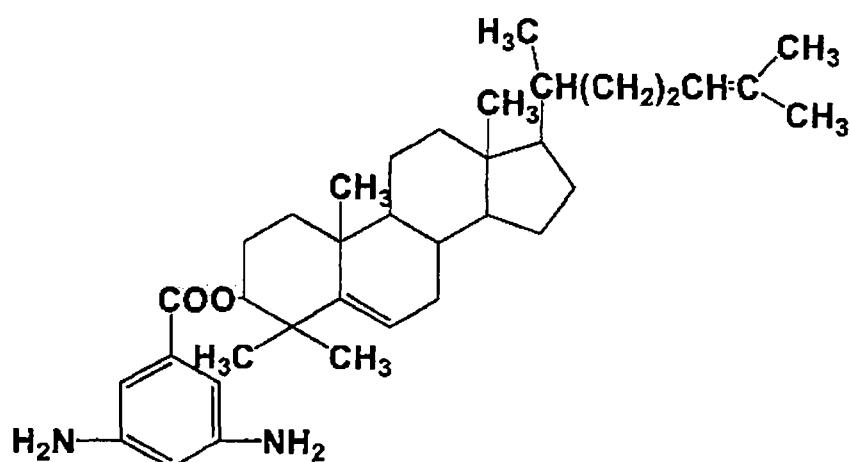
作为二胺(b2)的优选具体例，上述式(6)表示的化合物可以列举例如下述式(10)~(19)表示的化合物等，



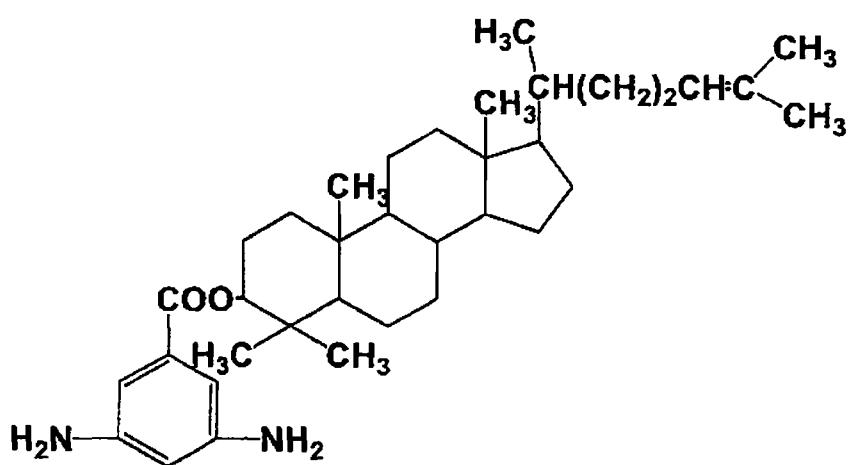




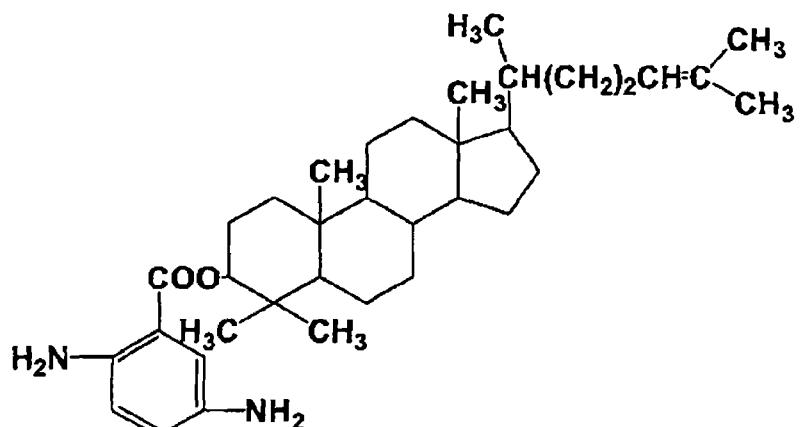
( 1 6 )



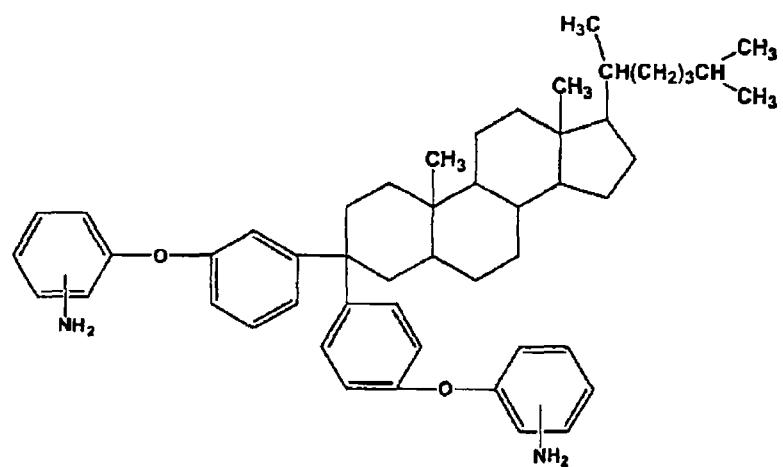
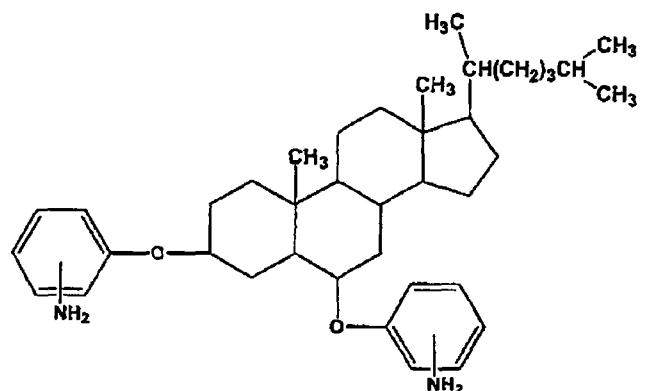
( 1 7 )



( 1 8 )



上述式(7)表示的化合物可以列举例如下述式(20)或(21)表示的化合物等。

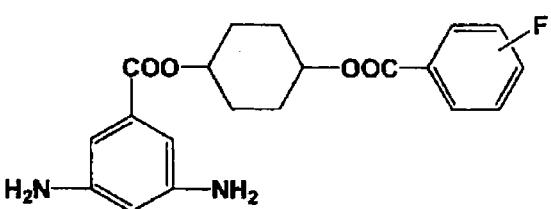
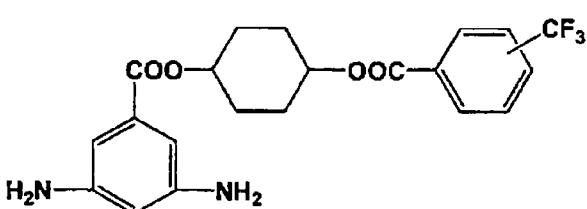
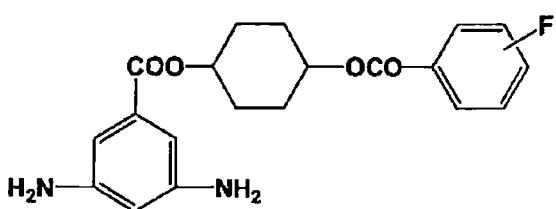
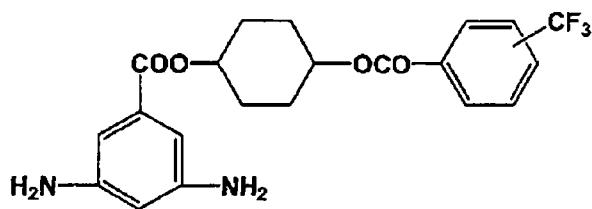


相对于二胺(b1)和二胺(b2)的合计量，二胺(b1)优选使用1~60摩尔%，更优选使用10~50摩尔%。

#### <其他二胺>

在特定聚酰胺酸的合成时，除了二胺(b1)和二胺(b2)以外，还可以联用其他二胺。作为其他二胺，可以列举例如芳香族二胺、脂肪族或脂环式二胺、分子内具有两个伯氨基以及该伯氨基以外的氮原子的二胺等。

作为上述芳香族二胺，可以列举例如对苯二胺、间苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基乙烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、4,4'-二氨基二苯醚、1,5-二氨基萘、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、5-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满、6-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满、3,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯酮、3,4'-二氨基二苯酮、4,4'-二氨基二苯酮、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯、9,9-二(4-氨基苯基)-10-氢蒽、2,7-二氨基芴、9,9-二(4-氨基苯基)芴、4,4'-亚甲基-二(2-氯苯胺)、2,2',5,5'-四氯-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二氯-4,4'-二氨基-5,5'-二甲氨基联苯、3,3'-二甲氨基-4,4'-二氨基联苯、1,4,4'-(对亚苯基异亚丙基)二苯胺、4,4'-(间亚苯基异亚丙基)二苯胺、2,2'-二[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-二氨基-2,2'-二(三氟甲基)联苯、4,4'-二[(4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基]-八氟联苯、4-(4-正庚基环己基)苯氧基-2,4-二氨基苯、下述式(22)~(25)表示的化合物等，



作为上述脂肪族或脂环式二胺，可以列举例如 1,1-间苯二甲胺、1,3-丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、4,4-二氨基庚二胺、1,4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、四氢二环戊二烯二胺、六氢-4,7-甲撑茚二亚甲基二胺、三环[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]-亚十一烷基二甲二胺、4,4'-亚甲基二(环己胺)等；

作为上述分子内具有两个伯氨基以及该伯氨基以外的氮原子的二胺，可以列举例如 2,3-二氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶、3,4-二

氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、5,6-二氨基-2,3-二氰基吡嗪、5,6-二氨基-2,4-二羟基嘧啶、2,4-二氨基-6-二甲氨基-1,3,5-三嗪、1,4-二(3-氨基丙基)哌嗪、2,4-二氨基-6-异丙氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲氨基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲基-s-三嗪、2,4-二氨基-1,3,5-三嗪、4,6-二氨基-2-乙烯基-s-三嗪、2,4-二氨基-5-苯基噻唑、2,6-二氨基嘌呤、5,6-二氨基-1,3-二甲基尿嘧啶、3,5-二氨基-1,2,4-三唑、6,9-二氨基-2-乙氧基吖啶乳酸酯、3,8-二氨基-6-苯基菲啶、1,4-二氨基哌嗪、3,6-二氨基吖啶、二(4-氨基苯基)苯基胺等。

这些其他二胺化合物可以单独或者两种以上组合使用。

在特定聚酰胺酸的合成时，当二胺(b1)和二胺(b2)与其他二胺联用时，其他二胺的使用比例，相对于全部二胺优选为90摩尔%以下。

#### <特定聚酰胺酸的合成>

以下，对本发明液晶取向剂中可以含有的特定聚酰胺酸的合成方法进行说明。

特定聚酰胺酸可以通过将上述四羧酸二酐与二胺(b1)和二胺(b2)以及根据需要的其他二胺优选在有机溶剂中，优选在-20℃~150℃、更优选0~100℃的温度条件下，优选使其反应1~30小时而合成。

供给特定聚酰胺酸合成反应的四羧酸二酐与二胺的使用比例，优选相对于1当量二胺的氨基，使四羧酸二酐的酸酐基为0.5~2当量的比例，更优选使其为0.7~1.2当量的比例。

这里，作为有机溶剂，只要能够溶解合成的特定聚酰胺酸，则对其没有特别的限制，可以例示例如1-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、γ-丁内酯、四

甲基脲、六甲基磷酰三胺等非质子极性溶剂；间甲基酚、二甲苯酚、苯酚、卤代苯酚等酚类溶剂。另外，有机溶剂的用量( $\alpha$ )优选为使四羧酸二酐和二胺化合物的总量( $\beta$ )相对于反应溶液的总量( $\alpha + \beta$ )的比例(摩尔浓度)为0.1~30重量%的量。

上述有机溶剂中，在不使生成的特定聚酰胺酸析出的范围内，还可以联用特定聚酰胺酸的不良溶剂醇类、酮类、酯类、醚类、卤代烃类、烃类等。作为这种不良溶剂的具体例子，可以列举例如甲醇、乙醇、异丙醇、环己醇、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、三甘醇、乙二醇单甲醚、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、草酸二乙酯、丙二酸二乙酯、乙醚、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇正丙醚、乙二醇异丙醚、乙二醇正丁醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇乙醚乙酸酯、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单甲醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、四氢呋喃、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、三氯乙烷、氯苯、邻二氯苯、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、丙酸异戊酯、异丁酸异戊酯、异戊醚等。

如上所述，得到溶解了特定聚酰胺酸的反应溶液。然后，将该反应溶液投入到大量的不良溶剂中，得到析出物，通过减压干燥该析出物或者将反应溶液用蒸发器减压蒸馏，可得聚酰胺酸。并且，使该特定聚酰胺酸再次溶解于有机溶剂中，然后用不良溶剂使其析出或用蒸发器减压蒸馏反应溶液，进行一次或者几次此工序，可以精制特定聚酰胺酸。

#### <特定聚酰胺酸的酰亚胺化聚合物的合成方法>

接下来，对本发明液晶取向剂中可以含有的特定聚酰胺酸的

酰亚胺化聚合物的合成方法进行说明。

特定聚酰胺酸的酰亚胺化聚合物可以通过将上述特定聚酰胺酸所具有的酰胺酸结构中一部分或全部脱水闭环而合成。可以在本发明中使用的酰亚胺化聚合物，其全部重复单元中具有酰亚胺环的重复单元的比例(以下，也称为“酰亚胺化率”)也可以是不足100%的部分脱水闭环产物。

特定聚酰胺酸的酰亚胺化聚合物的酰亚胺化率优选为50~100%，更优选为70~100%。

特定聚酰胺酸的脱水闭环反应可以通过(i)加热特定聚酰胺酸的方法，或者(ii)将特定聚酰胺酸溶解于有机溶剂中，向该溶液中加入脱水剂和脱水闭环催化剂并根据需要加热的方法而进行。

上述(i)的加热特定聚酰胺酸的方法中，反应温度优选为50~200℃，更优选为60~170℃。当反应温度不足50℃时，则脱水闭环反应不能进行充分，如果反应温度超过200℃，则会出现所得酰亚胺化聚合物的分子量下降的情况。

另一方面，在上述(ii)的在特定聚酰胺酸溶液中添加脱水剂和脱水闭环催化剂的方法中，作为脱水剂，可以使用例如醋酸酐、丙酸酐、三氟乙酸酐等酸酐。脱水剂的用量，根据所需的酰亚胺化率而定，优选相对于1摩尔特定聚酰胺酸的重复单元，为0.01~20摩尔。作为脱水闭环催化剂，可以使用例如吡啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶、三乙胺等叔胺。但是，并不局限于这些。脱水闭环催化剂的用量，相对于1摩尔所用脱水剂，优选为0.01~10摩尔。上述脱水剂、脱水闭环催化剂的用量越多，则可使酰亚胺化率越高。作为脱水闭环反应中所用的有机溶剂，可以列举作为特定聚酰胺酸合成中所用溶剂而例示的有机溶剂。脱水闭环反应的反应温度优选为0~180℃，更优选为10~150℃。通过对如此得到的反应溶

液进行与特定聚酰胺酸精制方法中同样的操作，可以精制所得酰亚胺化聚合物。

#### <末端修饰型聚合物>

本发明中所用的特定聚酰胺酸或其酰亚胺化聚合物还可以是进行了分子量调节的末端修饰型聚合物。通过使用末端修饰型聚合物，可以在不损害本发明效果的前提下改善液晶取向剂的涂敷特性等。这种末端修饰型聚合物可以通过在特定聚酰胺酸的合成时，向反应体系中加入一元酸酐、单胺化合物、单异氰酸酯化合物等而合成。其中，作为一元酸酐，可以列举例如马来酸酐、邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、正癸基琥珀酸酐、正十二烷基琥珀酸酐、正十四烷基琥珀酸酐、正十六烷基琥珀酸酐等。作为单胺化合物，可以列举例如苯胺、环己胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、正十一烷胺、正十二烷胺、正十三烷胺、正十四烷胺、正十五烷胺、正十六烷胺、正十七烷胺、正十八烷胺、正二十烷胺等。作为单异氰酸酯化合物，可以列举例如异氰酸苯酯、异氰酸萘基酯等。

#### <聚合物的溶液粘度>

如上所得的特定聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物，优选当配成10%的溶液时，具有20~800 mPa·s的粘度，更优选具有30~500 mPa·s的粘度。

另外，聚合物的溶液粘度(mPa·s)是采用规定的溶剂，对固体含量浓度稀释为10%的溶液采用E型旋转粘度计在25℃下测定的。

#### <其他聚合物>

本发明的液晶取向剂中，在不损害本发明的效果的情况下，上述特定聚酰胺酸或其酰亚胺化聚合物的一部分可以由选自其他

聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物中的至少一种(以下称为“其他聚合物”)替换。

上述其他聚合物，只要是特定聚酰胺酸以外的聚酰胺酸或其酰亚胺化聚合物，则对其没有特别的限制，优选为由上述式(1)表示的四羧酸二酐与上述其他二胺反应所得的聚合物或其酰亚胺化聚合物。作为这里使用的四羧酸二酐，优选为脂环族四羧酸二酐或者芳香族四羧酸二酐，特别优选1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐或均苯四酸二酐。作为这里使用的其他二胺，优选芳香族二胺，特别优选4,4'-二氨基二苯基甲烷或4,4'-二氨基二苯基醚。

这种其他聚合物的合成，除了使用其他二胺替代二胺(b1)和二胺(b2)以外，可与特定聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物的合成同样地进行。

当本发明液晶取向剂含有其他聚合物时，其他聚合物的使用量，相对于特定聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物以及其他聚合物的合计量，优选为90重量%以下，更优选为80重量%以下。

#### <其他成分>

本发明的液晶取向剂含有上述特定聚酰胺酸和/或其酰亚胺化聚合物作为必需成分，但任选还可以含有其他成分。作为这种其他添加剂，可以列举例如官能性硅烷化合物、环氧基化合物等。这些官能性硅烷化合物和环氧基化合物可以是为提高所得液晶取向膜对基板表面的粘合力而添加的。

作为上述官能性硅烷化合物，可以列举例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、N-乙氧羰基-3-氨基丙基

三甲氧基硅烷、N-乙氧羰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-三乙氧基硅烷基丙基三亚乙基三胺、N-三甲氧基硅烷基丙基三亚乙基三胺、10-三甲氧基硅烷-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三乙氧基硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-二(氧乙烯基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等。

作为上述环氧基化合物，可以列举例如乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、2,2-二溴新戊二醇二缩水甘油醚、1,3,5,6-四缩水甘油基-2,4-己二醇、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺、1,3-二(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3-(N-烯丙基-N-缩水甘油基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(N,N-二缩水甘油基)氨基丙基三甲氧基硅烷、N,N-二缩水甘油基-苄基胺、N,N-二缩水甘油基-氨基甲基环己烷等。

这些官能性硅烷化合物或环氧基化合物的用量，相对于 100 重量份全部聚合物(是指特定聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物以及其他聚合物全部，下同)，各自优选为 50 重量份以下，更优选为 0.1~30 重量份。

#### <液晶取向剂>

本发明的液晶取向剂将特定聚酰胺酸和/或其酰亚胺化聚合物以及任选添加的其他成分优选溶解于有机溶剂中而调制成溶液

状态。

作为本发明液晶取向剂中所使用的有机溶剂，可以列举作为特定聚酰胺酸合成反应中所用溶剂而例示的溶剂。另外，还可以适当地选择联用作为在特定聚酰胺酸合成反应时可以联用的不良溶剂而例示的不良溶剂。

作为本发明液晶取向剂中所用的特别优选的有机溶剂，可以列举例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -丁内酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇单甲醚、乳酸丁酯、乙酸丁酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇正丙醚、乙二醇异丙醚、乙二醇正丁醚(丁基溶纤剂)、乙二醇二甲基醚、乙二醇乙醚乙酸酯、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单甲醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-己氧基-N,N-二甲基丙酰胺、二乙基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇、三甘醇二甲醚、异丁酸异戊酯、异戊醚等。其可以单独使用，或者也可以两种以上混合使用。

本发明液晶取向剂中固体含量浓度(液晶取向剂中除溶剂以外的成分的合计重量除以液晶取向剂的总重量的值)考虑粘性、挥发性等，优选选择 1~10 重量% 的范围。将本发明液晶取向剂涂敷于基板表面，形成作为液晶取向膜的涂膜，当固体含量浓度不足 1 重量% 时，将导致该涂膜的厚度过小，从而不能获得良好的液晶取向膜；另一方面，当固体含量浓度超过 10 重量% 时，将导致涂膜厚度过厚，从而不能获得良好的液晶取向膜，并且，会出现液晶取向剂的粘性增大导致涂敷特性变差的情况，因而不优选。

另外，特别优选的固体含量浓度范围，根据将液晶取向剂涂

敷于基板时所采用的方法而不同。例如，当采用旋涂法时，特别优选 1.5~4.5 重量% 的范围。当采用印刷法时，特别优选使固体含量浓度为 3~9 重量% 的范围，这样，可以使溶液粘度落在 12~50 mPa·s 的范围。当采用喷墨法时，特别优选使固体含量浓度为 1~5 重量% 的范围，这样，可以使溶液粘度落在 3~15 mPa·s 的范围。

#### <液晶显示元件>

本发明的液晶显示元件特征在于具有由如上所述制得的本发明液晶取向剂制得的液晶取向膜。

本发明的液晶显示元件，可以通过例如以下的工序(1)和(2)制造。

(1)通过胶版印刷法、旋涂法或者喷墨印刷法等合适的涂敷方法，将本发明的液晶取向剂涂敷在设有形成图案的透明导电膜的基板一面上，接着，通过加热涂敷面形成涂膜。作为适用于本发明液晶取向剂的涂敷方法，优选喷墨印刷法。这里，作为基板，可以使用例如浮法玻璃、钠钙玻璃等玻璃；聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚醚砜、聚碳酸酯等塑料制透明基板。作为基板一面上所设置的透明导电膜，可以使用氧化锡(SnO<sub>2</sub>)制的 NESA 膜(美国 PPG 公司注册商标)、氧化铟 - 氧化锡(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SnO<sub>2</sub>)制的 ITO 膜等，这些透明导电膜的形成图案采用光刻蚀法或者在透明导电膜形成时使用掩模的方法等。

在液晶取向剂的涂敷时，为了进一步改善基板表面和透明导电膜与涂膜的粘合性，还可以在基板的该表面上预先涂敷含官能性硅烷的化合物、含官能性钛的化合物等。涂敷液晶取向剂后的加热温度优选为 80~300℃，更优选为 120~250℃。另外，本发明的液晶取向剂通过涂敷后除去有机溶剂，形成作为取向膜的涂膜，当本发明的液晶取向剂含有具有酰胺酸单元的聚合物时，还可以

在形成涂膜后进一步通过加热使酰胺酸单元进行脱水闭环，以形成进一步酰亚胺化的涂膜。

形成的涂膜的厚度优选为  $0.001\sim1\mu\text{m}$ ，更优选为  $0.005\sim0.5\mu\text{m}$ 。

(2) 制作两块如上形成液晶取向膜的基板，将这两块基板通过间隙(盒间隙)相对放置，将两块基板周边部位用密封剂贴合，由基板表面和密封剂分割出的盒间隙内注充液晶，封闭注入孔，构成液晶盒。然后，在液晶盒的外表面，即构成液晶盒的透明基板侧配置偏振片，制得液晶显示元件。这里，作为密封剂，可以使用例如作为固化剂和分隔物的含氧化铝球的环氧树脂等。

作为液晶，可以列举向列型液晶和碟状型液晶，其中优选向列型液晶，可以使用例如希夫氏碱类液晶、氧化偶氨基类液晶、联苯类液晶、苯基环己烷类液晶、酯类液晶、三联苯类液晶、联苯基环己烷类液晶、噁唑类液晶、二氧六环类液晶、双环辛烷类液晶、立方烷类液晶等。此外，这些液晶中还可以添加例如氯化胆甾醇、胆甾醇壬酸酯、胆甾醇碳酸酯等胆甾型液晶和以商品名“C-15”、“CB-15”(メルク公司制造)销售的手性剂等而进行使用。并且，还可以使用对癸氧基苯亚甲基-对氨基-2-甲基丁基肉桂酸酯等铁电性液晶。

作为液晶盒外表面上贴合的偏振片，可以列举将聚乙烯醇延伸取向同时吸收碘所得的称作为H膜的偏振膜夹在醋酸纤维保护膜中而制成的偏振片或者H膜自身制成的偏振片。

### 【实施例】

以下，通过实施例对本发明进行更具体的说明，但是本发明并不局限于这些实施例。

在以下的实施例中对所调制的液晶取向剂的评价按照以下的方法进行。

### [电压保持率的评价]

在一面上形成了 ITO 电极的玻璃基板的 ITO 电极上，采用旋涂法涂敷各实施例中调制的液晶取向剂，在 200℃下加热 60 分钟，制成一对(两块)具有膜厚约为 0.08μm 的涂膜的玻璃基板。

接下来，在一对透明电极/透明基板的上述液晶取向膜涂敷基板的具有液晶取向膜的各外缘上，除液晶注入口外，涂敷加入了直径为 5.5μm 的氧化铝球的环氧树脂粘合剂，然后使液晶取向膜面相对地重合并压合，使粘合剂固化。接着，通过液晶注入口向基板间填充向列型液晶(负型， メルク公司制造， MLC-2038)后，用丙烯酸类光固化粘合剂将液晶注入口封闭，在基板外侧的两面上贴合偏振片，制成液晶显示元件。

在 60℃下于 16.7 毫秒的时间跨度内，对该液晶显示元件施加 5V 的电压，电压施加时间为 60 微秒，然后测定从电压解除至 16.7 毫秒后的电压保持率。

### [残留电压的评价]

对上述制作的液晶显示元件，在 100℃的温度环境下施加 20 小时 17.0V 的直流电压，切断直流电压后立即在室温下放置冷却 15 分钟，通过闪光(フリッカ一)消去法求出液晶盒内残留的电压作为残留 DC 电压。当该值为 1500 mV 以下时评价为良好。

### [静电泄漏性的评价]

对上述制作的液晶显示元件通过玻璃基板施加 15 分钟 110V 的直流电压后，求出相对于刚解除电压时的亮度减少至 50% 亮度所需要的时间，将其作为静电泄漏时间，考察其处于以下 5 级水平中的哪一级水平。

水平 5：静电泄漏时间为 30 分钟以内的情形。

水平 4：静电泄漏时间超过 30 分钟且在 1 小时以内的情形。

水平3：静电泄漏时间超过1小时且在2小时以内的情形。

水平2：静电泄漏时间超过2小时且在3小时以内的情形。

水平1：静电泄漏时间超过3小时的情形。

其中，当为水平5或水平4时，静电泄漏性称为良好。

#### 合成例

##### <二胺(b1)的合成例>

##### 单体合成例 1 (1-(3,5-二氨基苯基)-3-十八烷基琥珀酰亚胺的合成)

向由氮气换气的300ml三颈烧瓶中加入12.81g(0.07mol)3,5-二硝基苯胺和70ml醋酸，一边通入氮气一边搅拌，使固体物质溶解。向其中加入24.64g(0.07mol)十八烷基琥珀酸酐，在氮气下回流20小时使其反应。将反应液冷却至室温后，加入70ml甲醇，静置一夜。滤出析出的固体，用甲醇洗涤后干燥，得到30g(收率83%)1-(3,5-二硝基苯基)-3-十八烷基琥珀酰亚胺。

然后，向由氮气换气的500ml烧瓶中，加入30g(0.058mol)以上合成的1-(3,5-二硝基苯基)-3-十八烷基琥珀酰亚胺、100ml乙醇、100ml四氢呋喃(THF)以及25g还原催化剂钯碳(Pd/C)，在70℃下搅拌1小时。向其中加入42.5ml(43.75g)肼一水合物，加热回流6小时使其反应。滤出Pd/C，将滤液在旋转蒸发器中进行浓缩。将所得粗产物加热溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮中后，冷却重结晶，得到14.6 g(0.032mol，收率55%)目标产物1-(3,5-二氨基苯基)-3-十八烷基琥珀酰亚胺。

##### 单体合成例 2 (1-(3,5-二氨基苯基)-3-十二烷基琥珀酰亚胺的合成)

除了使用18.76g(0.07mol)十二烷基琥珀酸酐替代24.64g(0.07mol)十八烷基琥珀酸酐以外，与单体合成例1同样地操作，

制得 11g(0.030mol, 收率 51%)1-(3,5-二氨基苯基)-3-十二烷基琥珀酰亚胺。

单体合成例 3 (1-(3,5-二氨基苯基)-3-十七烷基-4-甲基马来酰亚胺的合成)

向由氮气换气的 2000ml 三颈烧瓶中加入 31.5g(0.25mol)二甲基马来酸酐、89.0g(0.5mol)N-溴代琥珀酰亚胺、1.0g(4.15mmol)过氧化二苯甲酰和 1500ml 四氯化碳，加热回流 5 小时。将反应液冷却至室温，在室温下静置一夜后，过滤。将滤液用水洗涤后，将有机层在旋转蒸发器中浓缩。将所得油状粗产物在高真空下蒸馏(120~125 °C / 2 mmHg)，得到 20.0g(0.1mol, 收率 39%)中间体 3-溴甲基-4-甲基马来酸酐。

然后，向由氮气换气的 2000ml 三颈烧瓶中加入 16.4g(80mmol)以上制得的 3-溴甲基-4-甲基马来酸酐、1.52g(8.0mmol)碘化铜、400ml 乙醚和 160ml HMPA(六甲基磷酰三胺)后，在通入氮气的条件下冷却至 -5~0 °C。一边搅拌该混合物，一边经约 20 分钟滴加另外准备的溶于 400ml 乙醚的 400 mmol 溴化十六烷基镁的溶液。使混合液体回升至室温，再搅拌 8 小时。然后，将该混合液体用 600ml 乙醚稀释，接着加入 600ml 4N 硫酸，使溶液成为酸性。将分离的水层进一步用 600ml 乙醚洗涤，合并有机层。将有机层用水洗涤，并用硫酸钠除水后，在旋转蒸发器中浓缩溶液，得到油状的粗产物。将该粗产物在以石油醚/乙酸乙酯(19:1)混合溶液作为洗脱溶剂的硅胶柱中进行精制，得到 14.0g(0.04mol, 收率 50%)3-十七烷基-4-甲基马来酸酐。

然后向由氮气换气的 200ml 三颈烧瓶中加入 6.4g(0.035mol)3,5-二硝基苯胺和 35ml 醋酸。一边通入氮气一边搅拌，使固体物质溶解。向其中加入 12.3g(0.035mol)以上制得的 3-十七烷基-4-甲

基马来酸酐，在氮气下回流 20 小时使其反应。将反应液冷却至室温后，加入 35ml 甲醇，静置一夜。滤出固体成分，用甲醇洗涤后干燥，得到 14.6g(0.029mol，收率 81%)1-(3,5-二硝基苯基)-3-十七烷基-4-甲基马来酰亚胺。

然后，向由氮气换气的 300ml 烧瓶中，加入 13.4g(0.026mol)1-(3,5-二硝基苯基)-3-十七烷基-4-甲基马来酰亚胺、50ml 乙醇、50ml THF 以及 12.5g 还原催化剂 Pd/C，在 70℃ 下搅拌 1 小时。然后加入 19ml(19.6g)肼一水合物，加热回流 6 小时使其反应。滤出 Pd/C，将滤液在旋转蒸发器中进行浓缩。将所得粗产物加热溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮中，冷却重结晶，得到 6.6g(0.015mol，收率 56%)目标产物 1-(3,5-二氨基苯基)-3-十七烷基-4-甲基马来酰亚胺。

单体合成例 4 (1-(3,5-二氨基苯基)-3-十六烷氧基甲基-4-甲基马来酰亚胺的合成)

向由氮气换气的 300ml 三颈烧瓶中加入 12.81g(0.07mol)3,5-二硝基苯胺和 70ml 醋酸后，一边通入氮气一边搅拌，使固体物质溶解。向其中加入 14.35g(0.07mol)与单体合成例 3 的中间体同样地合成的 3-(溴甲基)-4-甲基马来酸酐，在氮气下回流 20 小时使其反应。将反应溶液冷却至室温后，加入 70ml 甲醇，静置一夜。滤出固体成分，用甲醇洗涤后干燥，得到 18.9g(0.051mol，收率 73%)1-(3,5-二硝基苯基)-3-溴甲基-4-甲基马来酰亚胺。

接着，向由氮气换气的 500ml 三颈烧瓶中加入 18.1g(0.049mol)1-(3,5-二硝基苯基)-3-溴甲基-4-甲基马来酰亚胺、12.9g(0.049mol)1-十六烷醇钠盐和 100ml 二甲基亚砜后，在 100℃ 下搅拌 10 小时使其反应。将反应液冷却至室温后，加入 70ml 甲醇，静置一夜。滤出固体成分，用甲醇洗涤后干燥，得到 20.8g(0.039mol，收率

80%)1-(3,5-二硝基苯基)-3-十六烷氧基甲基-4-甲基马来酰亚胺。

然后，向由氮气换气的 300ml 烧瓶中，加入 13.8g(0.026mol) 1-(3,5-二硝基苯基)-3-十六烷氧基甲基-4-甲基马来酰亚胺、50ml 乙醇、50ml THF 以及 12.5g 还原催化剂 Pd/C，在 70℃ 下搅拌 1 小时。然后加入 19ml(19.6g)肼一水合物，加热回流 6 小时使其反应。滤出 Pd/C，将滤液在旋转蒸发器中进行浓缩。将所得粗产物加热溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮中，冷却重结晶，得到 8.2g(0.018mol，收率 67%)目标产物 1-(3,5-二氨基苯基)-3-十六烷氧基甲基-4-甲基马来酰亚胺。

#### <聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物的合成>

##### 合成例 1~9

向 N-甲基吡咯烷酮中依次加入表 1 中所示组成的二胺和四羧酸二酐，配成单体浓度为 20 重量% 的溶液，使其在 60℃ 下反应 4 小时，得到含有聚酰胺酸的溶液。向所得各聚酰胺酸溶液中，相对于溶液中酰胺酸单元的总量(摩尔)，分别加入表 1 所示摩尔倍数(当量)的吡啶和醋酸酐后，在 110℃ 下加热 4 小时进行脱水闭环反应。通过将所得溶液在乙醚中再沉淀、回收、并减压干燥，得到酰亚胺化聚合物(P - 1)~(P - 9)。这些酰亚胺化聚合物的酰亚胺化率如表 1 所示。

##### 合成例 10~14

向 N-甲基吡咯烷酮中依次加入表 1 中所示组成的二胺和四羧酸二酐，配成单体浓度为 20 重量% 的溶液，使其在 60℃ 下反应 4 小时。通过将所得溶液在乙醚中再沉淀、回收、并减压干燥，得到聚酰胺酸(P - 10)~(P - 14)。另外，在合成例 10~14 中，不进行聚酰胺酸的酰亚胺化反应。

表 1

合成例	二胺(摩尔比)			四羧酸二酐 (摩尔比)	吡啶 (摩尔倍数)	乙酸酐 (摩尔倍数)	酰亚胺化率 (%)	聚合物 名称
	二胺(b1)	二胺(b2)	其他二胺					
1	D-1(20)	D-5(10)	D-7(70)	T-1(50),T-2(50)	1.5	1.5	65	P-1
2	D-1(20)	D-6(10)	D-7(70)	T-2(100)	1.5	1.5	63	P-2
3	D-2(20)	D-5(10)	D-7(70)	T-1(50),T-2(50)	1.5	1.5	66	P-3
4	D-2(20)	D-6(10)	D-7(70)	T-2(100)	1.5	1.5	68	P-4
5	D-3(20)	D-5(10)	D-7(70)	T-1(50),T-2(50)	2.0	2.0	72	P-5
6	D-4(20)	D-5(10)	D-7(70)	T-2(100)	2.0	2.0	75	P-6
7	D-2(20)	D-5(10)	D-8(70)	T-2(100)	3.0	3.0	85	P-7
8	D-3(20)	D-5(10)	D-9(70)	T-1(50),T-2(50)	3.0	3.0	83	P-8
9	D-2(20)	D-5(10)	D-7(70)	T-1(50),T-4(50)	2.5	2.5	80	P-9
10	D-1(20)	D-5(10)	D-7(70)	T-2(100)	-	-	-	P-10
11	D-2(20)	D-5(10)	D-7(70)	T-1(50),T-2(50)	-	-	-	P-11
12	D-3(20)	D-5(10)	D-7(70)	T-2(50),T-5(50)	-	-	-	P-12
13	-	-	D-8(100)	T-3(10),T-5(90)	-	-	-	P-13
14	-	-	D-9(100)	T-3(20),T-5(80)	-	-	-	P-14

表 1 中, 对于二胺和四羧酸二酐, 括号内的数字表示单体的使用比例(摩尔比), 表中的符号含义如下。

<二胺化合物>

二胺(b1);

D - 1: 1-(3,5-二氨基苯基)-3-十八烷基琥珀酰亚胺

D - 2: 1-(3,5-二氨基苯基)-3-十二烷基琥珀酰亚胺

D - 3: 1-(3,5-二氨基苯基)-3-十七烷基-4-甲基马来酰亚胺

D - 4: 1-(3,5-二氨基苯基)-3-十六烷氨基甲基-4-甲基马来酰亚

胺

二胺(b2);

D - 5: 上述式(11)表示的化合物

D - 6: 上述式(15)表示的化合物

其他二胺;

D - 7: 对苯二胺

D - 8: 4,4'-二氨基二苯基甲烷

D - 9: 4,4'-二氨基二苯基醚

<四羧酸二酐>

T - 1: 2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐

T - 2: 5-(2,5-二氧化四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二甲酸酐

T - 3: 均苯四酸二酐

T - 4: 1,3,3a,4,5,9b-六氢-8-甲基-5-(四氢-2,5-二氧化-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮

T - 5: 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

### 实施例 1

将合成例 1 中制得的酰亚胺化聚合物(P - 1)溶于  $\gamma$ -丁内酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/丁基溶纤剂混合溶剂(重量比 40/30/30)中，相对于 100 重量份聚合物加入 20 重量份环氧基化合物 N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷并使其溶解，制成固体含量浓度为 4 重量% 的溶液。将该溶液用孔径为 1 $\mu\text{m}$  的滤器过滤，制得液晶取向剂。

用该取向剂按照上述方法进行电压保持率、残留电压和静电泄漏性的评价。结果列于表 2。

### 实施例 2~22

除了向液晶取向剂中混合的聚合物的种类如表 2 中所示以外，

分别与实施例 1 同样地调制液晶取向剂，用这些取向剂按照上述方法进行评价，评价结果列于表 2。

另外，表 2 中，聚合物名称后括号内的数字表示所用聚合物的量(重量份)。

表 2

	聚合物 (重量份)	电压保持率 (%)	残留电压	静电泄漏性
实施例 1	P-1(100)	>99%	良好	4
实施例 2	P-2(100)	>99%	良好	4
实施例 3	P-2(100)	>99%	良好	4
实施例 4	P-2(100)	>99%	良好	4
实施例 5	P-3(100)	>99%	良好	4
实施例 6	P-3(100)	>99%	良好	4
实施例 7	P-3(100)	>99%	良好	5
实施例 8	P-4(100)	>99%	良好	4
实施例 9	P-5(100)	>99%	良好	4
实施例 10	P-6(100)	>99%	良好	4
实施例 11	P-7(100)	>99%	良好	4
实施例 12	P-8(100)	>99%	良好	4
实施例 13	P-9(100)	>99%	良好	5
实施例 14	P-10(100)	>99%	良好	5
实施例 15	P-11(100)	>99%	良好	4
实施例 16	P-12(100)	>99%	良好	4
实施例 17	P-3/P-13(50/50)	>99%	良好	5
实施例 18	P-3/P-13(50/50)	>99%	良好	5
实施例 19	P-3/P-13(50/50)	>99%	良好	5
实施例 20	P-4/P-14(50/50)	>99%	良好	5
实施例 21	P-3/P-13(50/50)	>99%	良好	5
实施例 22	P-3/P-13(50/50)	>99%	良好	5