



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101057178 B

(45) 授权公告日 2010.06.02

(21) 申请号 200580038772.3

(22) 申请日 2005.12.27

(30) 优先权数据

378551/2004 2004.12.28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.05.14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/023934 2005.12.27

(87) PCT申请的公布数据

W02006/070819 JA 2006.07.06

(73) 专利权人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 水野基央

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337(2006.01)

C08G 73/10(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1211263 A, 1999.03.17, 全文.

W0 03/042752 A1, 2003.05.22, 说明书第
7-10 页, 第 17 页, 权利要求第 8-10.

CN 1112575 A, 1995.11.29, 全文.

US 5861534 A, 1999.01.19, 全文.

CN 1280679 A, 2001.01.17, 全文.

CN 1116230 A, 1996.02.07, 全文.

审查员 韩超

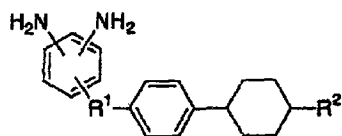
权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

垂直定向用液晶定向剂、液晶定向膜及使用
了该液晶定向膜的液晶显示元件

(57) 摘要

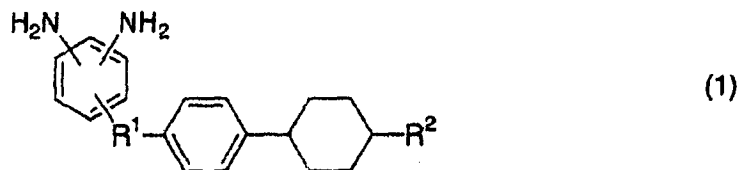
本发明提供印刷性良好、液晶分子相对于
基板垂直稳定地定向、且不易出现显示不均或
余像的垂直定向用液晶定向剂,它是含有聚酰
胺酸及将该聚酰胺酸脱水闭环而获得的聚酰
亚胺的至少一方和溶剂的液晶定向剂,其特
征在于,该聚酰胺酸由含有 20~80 摩尔 %
式 (1) 表示的二胺的二胺成分和含有 20~
100 摩尔 % 4 个羰基直接结合于芳香环结构
的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分反应而得,



(1)

式中, R^1 为选自 $-O-$ 及 $-CH_2O-$ 的 2 价有机基团, R^2
为碳数 1 以上 8 以下的直链状烷基。

1. 垂直定向用液晶定向剂,它是含有聚酰胺酸和溶剂的液晶定向剂,其特征在于,该聚酰胺酸由含有 20 ~ 80 摩尔%式 (1) 表示的二胺的二胺成分和含有 20 ~ 100 摩尔% 4 个羰基直接结合于芳香环结构的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分反应而得,

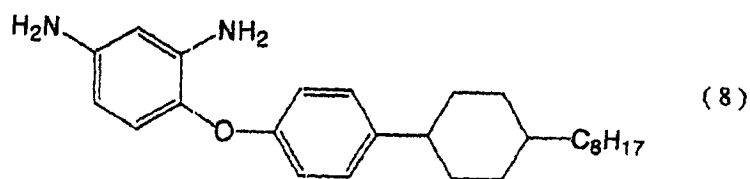
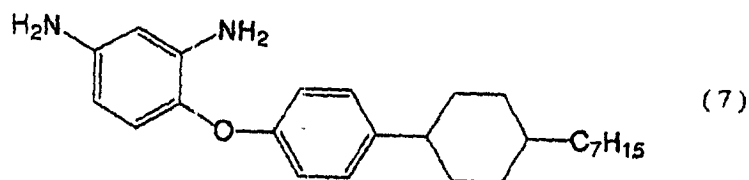
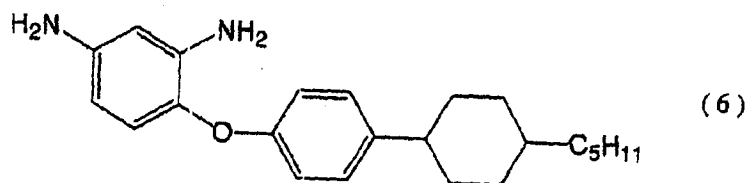


式中, R^1 为选自 $-O-$ 及 $-CH_2O-$ 的 2 价有机基团, R^2 为碳数 1 以上 8 以下的直链状烷基,

上述四羧酸二酐成分中,在 4 个羰基直接结合于芳香环结构的四羧酸二酐不到 100 摩尔%的情况下,其余的四羧酸二酐是选自以下的四羧酸二酐: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- 二甲基 -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、1,2,3,4- 环庚烷四羧酸二酐、2,3,4,5- 四氢呋喃四羧酸二酐、1,2,4,5- 环己烷四羧酸二酐、3,4- 二羧基 -1- 环己基琥珀酸二酐、3,4- 二羧基 -1,2,3,4- 四氢 -1- 萘琥珀酸二酐。

2. 如权利要求 1 所述的垂直定向用液晶定向剂,其特征在于,所述液晶定向剂中的聚酰胺酸浓度为 2 ~ 10 重量%。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的垂直定向用液晶定向剂,其特征在于,式 (1) 表示的二胺为式 (6)、式 (7) 或式 (8) 表示的二胺。



4. 如权利要求 1 或 2 所述的垂直定向用液晶定向剂,其特征在于,二胺成分除了式 (1) 表示的二胺以外,还含有至少 1 种选自对苯二胺、1,4- 双 (4- 氨基苯基) 苯、1,5- 萘二胺、4,4'- 二氨基联苯、3,3'- 二甲基 -4,4'- 二氨基联苯、3,3'- 二甲氧基 -4,4'- 二氨基联苯及 3,3'- 二羟基 -4,4'- 二氨基联苯的二胺。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的垂直定向用液晶定向剂,其特征在于,溶剂含有 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮及 γ - 丁内酯的至少一方。

6. 如权利要求 5 所述的垂直定向用液晶定向剂,其特征在于,溶剂还含有丁基溶纤剂及双丙甘醇单甲醚的至少一方。

7. 液晶定向膜,其特征在于,采用权利要求1~6中任一项所述的垂直定向用液晶定向剂获得。

8. 液晶显示元件,使用了权利要求7所述的液晶定向膜。

垂直定向用液晶定向剂、液晶定向膜及使用了该液晶定向膜的液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及制作垂直定向型液晶显示元件时所用的液晶定向剂、使用该液晶定向剂的液晶定向膜及液晶显示元件。

背景技术

[0002] 液晶显示元件是利用了液晶的电光学变化的显示元件,其装置小型轻量、耗电量少等特性受到注目,近年作为各种显示器用显示装置发展迅速。其中,采用具有正介电各向异性的向列型液晶、在相对设置的一对电极基板的各自界面使液晶分子与基板平行排列、且使两块基板组合成液晶分子的定向方向互相正交的扭曲向列型(twist nematic,TN型)的场效应型液晶显示元件是具有代表性的元件。该TN型液晶显示元件中,重要的是使液晶分子的长轴方向在基板表面均一地平行定向,以及使液晶分子与基板呈一定的倾角而定向。作为使液晶分子定向的具有代表性的方法,有效的有将聚酰亚胺膜置于基板表面,用棉、尼龙、聚酯等布以规定方向对该表面进行摩擦,使液晶分子以摩擦方向定向的方法(例如,参照专利文献1和2)。

[0003] 另一方面,已知使具有负介电各向异性的向列型液晶相对于基板垂直定向、通过形成于基板上的电极施加电压、利用施加电压后的液晶层的双折射变化的垂直定向方式与以往的TN型方式的液晶显示元件相比,显现出更高的对比度。但是,被用于该垂直定向方式的液晶定向膜很难象以往的TN方式那样通过摩擦处理实施均一的定向处理。因此,近年开发了通过改变形成于基板上的突起或电极的结构、控制电场方向无需摩擦处理就能控制电压施加时的液晶的定向方向的垂直定向方式。所述垂直定向方式在获得高对比度的同时可获得广阔的视角特性,因此能够形成显示品质高的液晶显示元件。所述垂直定向方式的液晶显示元件采用使用了TFT(薄膜晶体管)的有源驱动,对于液晶定向膜,不仅要求液晶的垂直定向性还要求余像少。作为用于该垂直定向方式的液晶定向剂,提出了使用脂环族酸二酐和二胺获得的聚合物的液晶定向剂(例如,参照专利文献3)。

[0004] 近年,随着液晶显示元件的大型化,对显示元件的画质有较大影响的显示不均的问题比以往更受到重视。因此,液晶定向膜所要求的性能不仅是液晶的垂直定向性良好,余像少,而且要在显示元件平面内不出现显示不均。

[0005] 专利文献1:日本专利特开平3-179323号公报

[0006] 专利文献2:日本专利特开平8-143667号公报

[0007] 专利文献3:日本专利特开2002-296588号公报

[0008] 发明的揭示

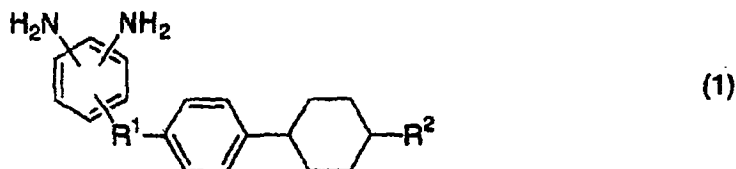
[0009] 本发明的目的是提供印刷性好、使液晶分子相对于基板垂直稳定地定向、可获得无显示不均或显示缺陷、且不易出现余像的垂直定向型液晶显示元件的垂直定向用液晶定向剂,液晶定向膜及使用了该液晶定向膜的液晶显示元件。

[0010] 本发明者为了达到上述目的进行认真研究后完成了本发明。

[0011] 即,本发明具有包含下述特征的技术方案的发明。

[0012] 1. 垂直定向用液晶定向剂,它是含有聚酰胺酸及将该聚酰胺酸脱水闭环而获得的聚酰亚胺的至少一方和溶剂的液晶定向剂,该液晶定向剂的特征在于,所述聚酰胺酸由含有 20 ~ 80 摩尔%式 (1) 表示的二胺的二胺成分和含有 20 ~ 100 摩尔% 4 个羰基直接结合于芳香环结构的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分反应而得,

[0013]



[0014] 式中, R^1 为选自 $-O-$ 及 $-CH_2O-$ 的 2 价有机基团, R^2 为碳数 1 以上 8 以下的直链状烷基。

[0015] 2. 上述 1 记载的垂直定向用液晶定向剂,所述液晶定向剂中的聚酰胺酸及将该聚酰胺酸脱水闭环而获得的聚酰亚胺的合计浓度为 2 ~ 10 重量%。

[0016] 3. 上述 1 或 2 记载的垂直定向用液晶定向剂,式 (1) 表示的二胺为后述的式 (6)、式 (7) 或式 (8) 表示的二胺。

[0017] 4. 上述 1 ~ 3 中任一项记载的垂直定向用液晶定向剂,二胺成分除了式 (1) 表示的二胺以外,还含有至少 1 种选自对苯二胺、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,5-萘二胺、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯及 3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯的二胺。

[0018] 5. 上述 1 ~ 4 中任一项记载的垂直定向用液晶定向剂,溶剂含有 N-甲基-2-吡咯烷酮及 γ -丁内酯的至少一方。

[0019] 6. 上述 5 记载的垂直定向用液晶定向剂,溶剂还含有丁基溶纤剂及双丙甘醇单甲醚的至少一方。

[0020] 7. 液晶定向膜,采用上述 1 ~ 6 中任一项记载的垂直定向用液晶定向剂获得。

[0021] 8. 液晶显示元件,使用了上述 7 记载的液晶定向膜。

[0022] 本发明的垂直定向用液晶定向剂的印刷性和涂膜均一性良好,且具有良好的液晶定向性,能够提供具有不易出现余像、无显示不均或显示缺陷的良好的显示性能的垂直定向型液晶显示元件。

[0023] 实施发明的最佳方式

[0024] 以下,对本发明进行详述。

[0025] 本发明的垂直定向用液晶定向剂含有聚酰胺酸及将该聚酰胺酸脱水闭环而获得的聚酰亚胺的至少一方和溶剂。该聚酰胺酸的特征是,由含有 20 ~ 80 摩尔%式 (1) 表示的二胺的二胺成分和含有 20 ~ 100 摩尔% 4 个羰基直接结合于芳香环结构的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分反应而得。

[0026] 上述 4 个羰基直接结合于芳香环结构的四羧酸二酐是指构成 2 个酐环的 4 个羰基直接结合于苯环或萘和蒽这样的苯环稠合而成的结构的四羧酸二酐。本发明中,由于四羧酸二酐成分含有 20 摩尔%以上的上述 4 个羰基直接结合于芳香环结构的四羧酸二酐,所以能够获得不易出现液晶显示元件的余像的效果。从这方面考虑,更好是含有 50 摩尔%以

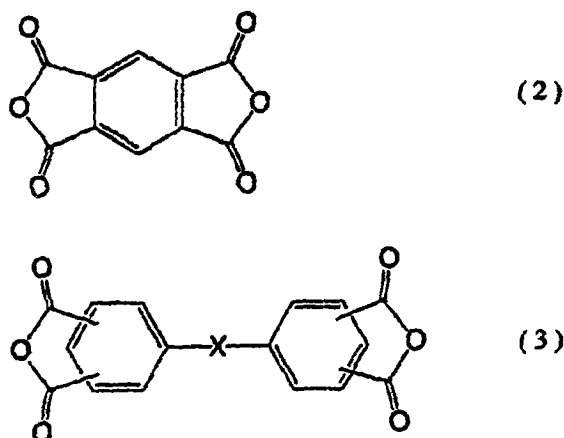
上。

[0027] 作为上述 4 个羰基直接结合于芳香环结构的四羧酸二酐的具体例,可例举均苯四甲酸二酐、2,3,6,7- 萘四羧酸二酐、1,2,5,6- 萘四羧酸二酐、1,4,5,8- 萘四羧酸二酐、2,3,6,7- 蒽四羧酸二酐、1,2,5,6- 蒽四羧酸二酐、3,3',4,4'- 联苯四羧酸二酐、2,3,3',4'- 联苯四羧酸二酐、双(3,4- 二羧基苯基) 醚二酐、3,3',4,4'- 二苯甲酮四羧酸二酐、双(3,4- 二羧基苯基) 砜二酐、双(3,4- 二羧基苯基) 甲烷二酐、2,2- 双(3,4- 二羧基苯基) 丙烷二酐、1,1,1,3,3,3- 六氟-2,2- 双(3,4- 二羧基苯基) 丙烷二酐、双(3,4- 二羧基苯基) 二甲基硅烷二酐、双(3,4- 二羧基苯基) 二苯基硅烷二酐、2,3,4,5- 吡啶四羧酸二酐、2,6- 双(3,4- 二羧基苯基) 吡啶二酐、2,2- 双[4-(3,4- 二羧基苯氧基) 苯基] 丙烷二酐等芳香族四羧酸二酐。

[0028] 其中,具有 1 或 2 个苯环、且 4 个羰基直接结合于苯环的四羧酸二酐易获得垂直定向型液晶显示元件不易出现余像的效果,所以比较理想。

[0029] 作为上述四羧酸二酐,优选式 (2) 或 (3) 表示的四羧酸二酐。

[0030]



[0031] 上述 (2) 及 (3) 的式中, X 表示单键或不含苯环的 2 价基团,较好的 X 为单键、-O-、-SO-、-CONH-、-CO-、2 价脂肪族有机基团、被氟取代的 2 价脂肪族有机基团或 2 价含 Si 基团等。

[0032] 作为上述具有 1 或 2 个苯环、且 4 个羰基直接结合于苯环的四羧酸二酐的具体例,可例举均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'- 联苯四羧酸二酐、2,3,3',4L 联苯四羧酸二酐、双(3,4- 二羧基苯基) 醚二酐、3,3',4,4'- 二苯甲酮四羧酸二酐、双(3,4- 二羧基苯基) 砜二酐、双(3,4- 二羧基苯基) 甲烷二酐、2,2- 双(3,4- 二羧基苯基) 丙烷二酐、1,1,1,3,3,3- 六氟-2,2- 双(3,4- 二羧基苯基) 丙烷二酐、双(3,4- 二羧基苯基) 二甲基硅烷二酐、双(3,4- 二羧基苯基) 二苯基硅烷二酐、2,3,4,5- 吡啶四羧酸二酐等。

[0033] 本发明的四羧酸二酐成分中的 4 个羰基直接结合于芳香环结构的四羧酸二酐只要在前述规定范围内即可,能够多种组合使用。此外,也可组合使用其它的四羧酸二酐。

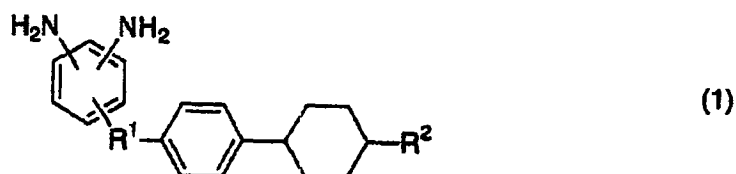
[0034] 作为其它的四羧酸二酐,可例举脂肪族四羧酸二酐、脂环族四羧酸二酐或 4 个羰基直接结合于芳香环结构的四羧酸二酐以外的芳香族四羧酸二酐等,但无特别限定。

[0035] 作为其它的四羧酸二酐的具体例,可例举 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- 二甲基-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、1,2,3,4- 环庚烷四羧酸二酐、2,3,4,5- 四氢呋喃

四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、3,4-二羧基-1-环己基琥珀酸二酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐、二环[3,3,0]-辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐、二环[4,3,0]壬烷-2,4,7,9-四羧酸二酐、二环[4,4,0]癸烷-2,4,7,9-四羧酸二酐、二环[4,4,0]癸烷-2,4,8,10-四羧酸二酐、三环[6.3.0.0<2,6>]十一烷-3,5,9,11-四羧酸二酐等。

[0036] 本发明中,与四羧酸二酐成分反应的全部二胺成分中含有 20 ~ 80 摩尔%式 (1)

[0037]

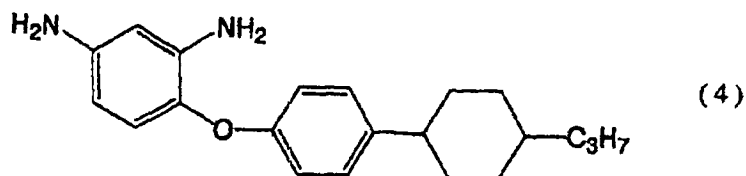


[0038] 表示的二胺,式中, R^1 为选自 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 的 2 价有机基团, R^2 为碳数 1 以上 8 以下的直链状烷基。式 (1) 表示的二胺的含量如果在 20 摩尔%以上,则可获得良好的液晶定向性,优选 25 摩尔%以上,更好为 30 摩尔%以上。式 (1) 表示的二胺的含量如果在 80 摩尔%以下,则可获得液晶定向剂的良好印刷性,优选 70 摩尔%以下,更好为 50 摩尔%以下。

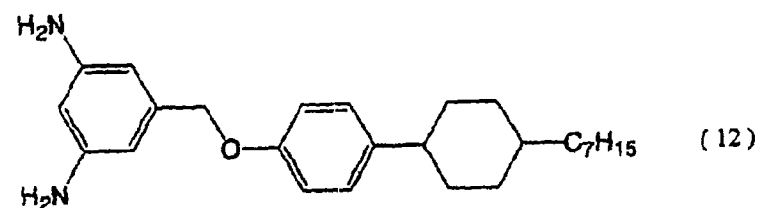
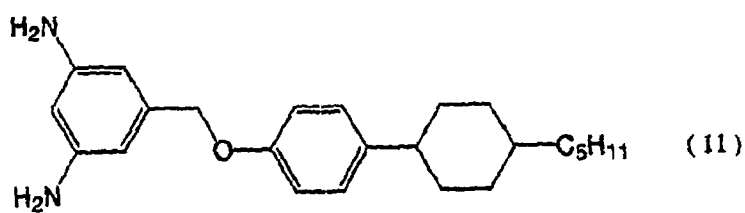
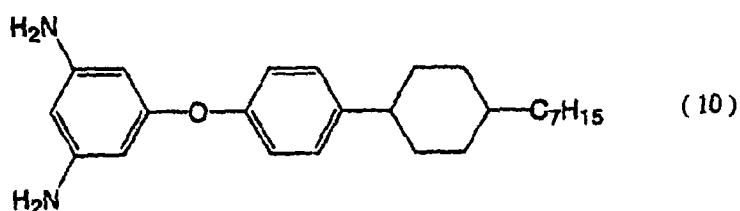
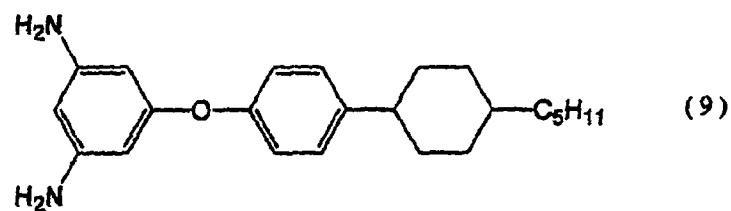
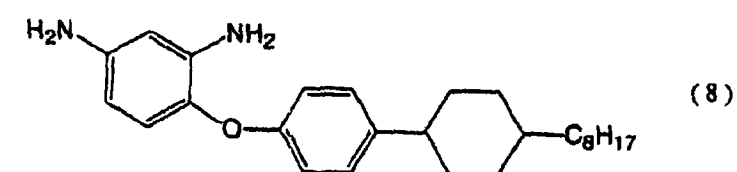
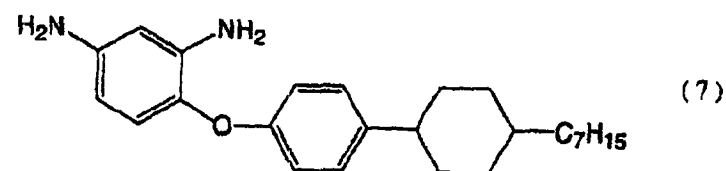
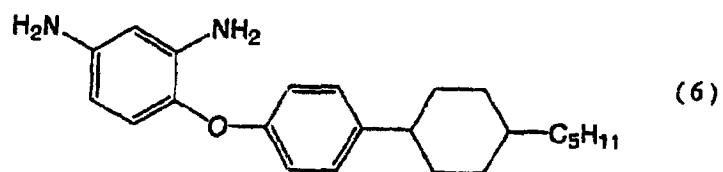
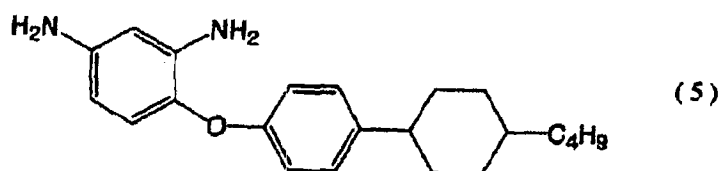
[0039] 式 (1) 的 R^1 为选自 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 的 2 价有机基团, R^2 为碳数 1 以上 8 以下的直链状烷基。 R^2 的碳数优选 4 以上 8 以下,特好为 5 以上 8 以下的直链状烷基时,能够获得更佳的液晶垂直定向性。

[0040] 作为上述二胺的具体例,可例举以下的式 (4) ~ (12) 表示的二胺等,其中优选式 (6)、式 (7) 或式 (8) 表示的二胺。

[0041]



[0042]

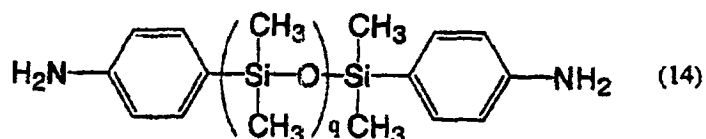
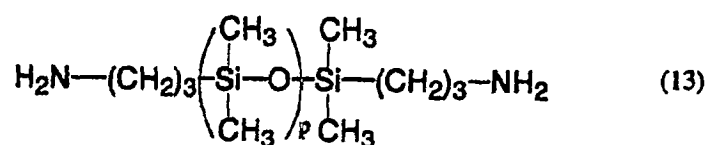


[0043] 用于本发明的二胺成分中的式(1)表示的二胺只要在前述规定范围内即可,能够多种组合使用。此外,可组合使用 20 ~ 80 摩尔%的式(1)表示的二胺和 80 ~ 20 摩尔%

其它的二胺,此时也可多种组合使用其它二胺。

[0044] 作为其它二胺的具体例,可例举对苯二胺、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,5-萘二胺、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氯-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羧基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基醚、2,2-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯基砒、二氨基二苯基酮、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二(4-氨基苯氧基)二苯基砒、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷等芳香族二胺,二氨基二环己基甲烷、二氨基二环己基醚、二氨基环己烷等脂环族二胺及1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷等脂肪族二胺等。还可例举式(13)或(14)

[0045]



[0046] 表示的二氨基硅氧烷,式中,p及q分别为1~10的整数。

[0047] 其中,选自对苯二胺、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,5-萘二胺、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯及3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯的至少1种由于与四羧酸二酐成分的聚合反应性更高,所以更理想。

[0048] 用于本发明的聚酰胺酸及将该聚酰胺酸脱水闭环而获得的聚酰亚胺的至少一方由四羧酸二酐成分和二胺成分反应而得,其方法无特别限定。一般可通过在有机溶剂中进行混合而实施反应形成聚酰胺酸,使该聚酰胺酸脱水闭环可获得聚酰亚胺。

[0049] 作为使四羧酸二酐成分和二胺成分在有机溶剂中混合的方法,可例举对二胺成分分散或溶于有机溶剂而形成的溶液进行搅拌,直接添加四羧酸二酐成分或将四羧酸二酐成分分散或溶于有机溶剂再添加的方法;或者相反的,在四羧酸二酐成分分散或溶于有机溶剂而形成的溶液中添加二胺成分的方法;交替添加四羧酸二酐成分和二胺成分的方法等。此外,四羧酸二酐成分或二胺成分由多种化合物构成时,可以预先将这些成分混合的状态使它们反应也可分别依次反应。

[0050] 使四羧酸二酐成分和二胺成分在有机溶剂中反应时的温度可选择0~150℃,较好是5~100℃的任意温度。温度越高聚合反应越快结束,但如果温度过高,则有时无法获得高分子量的聚合物。此外,反应虽然可在任意浓度下进行,但浓度如果过低,则难以获得高分子量的聚合物,浓度如果过高,则反应液的粘性过高,很难实施均一的搅拌,因此优选1~50重量%,更好为5~30重量%。可以反应初期在高浓度实施反应,然后追加有机溶剂。

[0051] 被用于上述反应的有机溶剂只要能够溶解生成的聚酰胺酸即可,无特别限定。其

具体例可例举 N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基 -2- 吡咯烷酮、N- 甲基己内酰胺、二甲亚砜、四甲基脌、吡啶、二甲基砜、六甲基亚砜、 γ - 丁内酯等极性溶剂。这些溶剂可单独使用也可数种混合使用。另外, 在不会使生成的聚酰胺酸析出的范围内, 上述溶剂中还可混合使用不溶解聚酰胺酸的溶剂。此外, 由于有机溶剂中的水分会阻碍聚合反应, 并导致生成的聚酰胺酸水解, 所以最好使用尽可能地进行了脱水干燥的有机溶剂。

[0052] 用于聚酰胺酸的聚合反应的四羧酸二酐成分和二胺成分的比例以摩尔比计优选 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2, 该摩尔比越接近 1 : 1 所得的聚酰胺酸的分子量越大。聚酰胺酸的分子量如果过小, 则有时由此获得的涂膜的强度不够, 相反如果聚酰胺酸的分子量过大, 则由此制得的液晶定向剂的粘度变得过高, 有时涂膜形成时的作业性、涂膜的均一性会变差。因此, 用于本发明的液晶定向剂的聚酰胺酸以聚酰胺酸溶液的比浓粘度换算为 0.05 ~ 5.0dl/g (温度 30℃ 的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中, 浓度为 0.5g/dl), 更好为 0.5 ~ 2.0dl/g。

[0053] 以上获得的聚酰胺酸可直接用于本发明的垂直定向用液晶定向剂, 也可脱水闭环形成聚酰亚胺使用。此时, 聚酰亚胺以聚酰亚胺溶液的比浓粘度换算为 0.05 ~ 5.0dl/g (温度 30℃ 的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中, 浓度为 0.5g/dl), 更好为 0.5 ~ 2.0dl/g。但是, 有时会因为聚酰胺酸的结构的原因, 随着酰亚胺化反应而不溶化, 导致无法用于液晶定向剂, 因此可以不使聚酰胺酸中的全部酰胺酸基酰亚胺化, 而是在可保持适度的溶解性的范围内酰亚胺化。

[0054] 使聚酰胺酸脱水闭环的酰亚胺化反应一般有直接加热聚酰胺酸的溶液的热酰亚胺化, 以及在聚酰胺酸溶液中添加催化剂的化学酰亚胺化。在较低温度下进行酰亚胺化反应的化学酰亚胺化的方法由于所得聚酰亚胺的分子量不易下降, 所以比较理想。

[0055] 上述酰亚胺化反应通过在有机溶剂中、在碱性催化剂和酸酐的存在下对聚酰胺酸进行搅拌而实施。此时的反应温度为 -20 ~ 250℃, 优选 0 ~ 180℃, 反应时间为 1 ~ 100 小时。碱性催化剂的量为酰胺酸基的 0.5 ~ 30 摩尔倍, 优选 2 ~ 20 摩尔倍, 酸酐的量为酰胺酸基的 1 ~ 50 摩尔倍, 优选 3 ~ 30 摩尔倍。碱性催化剂和酸酐的量如果过少, 则反应无法充分进行, 如果过多, 则反应结束后难以完全除去。

[0056] 作为上述碱性催化剂, 可例举吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等, 其中吡啶具有使反应进行的合适的碱性, 所以比较理想。此外, 酸酐可例举乙酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐等, 如果使用其中的乙酸酐, 则反应结束后的精制变得容易, 所以比较理想。作为有机溶剂, 可使用前述聚酰胺酸聚合反应时所用的溶剂。化学酰亚胺化的酰亚胺化率可通过调节催化剂量和反应温度、反应时间来控制。

[0057] 以上获得的聚酰亚胺溶液中由于残存有所添加的催化剂, 所以为了用于本发明的垂直定向用液晶定向剂, 最好将该聚酰亚胺溶液投入正在搅拌的贫溶剂中进行沉淀回收。对用于聚酰亚胺的沉淀回收的贫溶剂无特别限定, 可例举甲醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮、乙醇、甲苯、苯等。通过投入贫溶剂而沉淀的聚酰亚胺经过过滤・洗涤后回收, 然后在常压或减压下以常温或加热干燥, 可获得粉末。

[0058] 如果将该粉末再次溶于良溶剂进行再沉淀, 将此操作重复 2 ~ 10 次, 则可对聚酰亚胺进行精制。利用一次沉淀回收操作无法除去杂质时, 最好重复实施上述精制工序。作为此时所用的贫溶剂, 如果例如使用醇类、酮类、烃等 3 种以上的贫溶剂, 则精制的效率进一步提高, 所以比较理想。

[0059] 此外,可用同样的操作进行聚酰胺酸的沉淀回收和精制。不希望本发明的液晶定向剂中含有用于聚酰胺酸的聚合的溶剂时,或者反应溶液中存在未反应的单体成分或杂质时,可实施上述沉淀回收及精制。

[0060] 本发明的垂直定向用液晶定向剂是含有以上获得的聚酰胺酸及使该聚酰胺酸脱水闭环而获得的聚酰亚胺的至少一方(以下称为聚合物成分)和溶剂的聚合物溶液。制备聚酰胺酸或聚酰亚胺时的有机溶剂合适时,其反应溶液可直接作为本发明的垂直定向用液晶定向剂使用,也可对其进行稀释后再使用。另外,还可将从上述反应溶液沉淀回收的聚合物成分再溶解于有机溶剂形成本发明的垂直定向用液晶定向剂。对本发明的垂直定向用液晶定向剂中的聚合物成分的合计浓度无特别限定,优选2~10重量%,特好为3~7重量%。聚合物成分的浓度过低时,难以获得均一的无缺陷的膜,相反的过高时,很难获得作为液晶定向膜的厚度合适的薄膜。

[0061] 作为用于本发明的溶剂,只要是使前述聚合物成分溶解的溶剂即可,无特别限定。作为其优选具体例,可例举N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、2-吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、二甲亚砜、四甲基脲、吡啶、二甲基砜、六甲基亚砜、 γ -丁内酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮等,这些溶剂可单独使用1种也可2种以上混合使用。其中最好含有N-甲基-2-吡咯烷酮及 γ -丁内酯中的至少一方。另外,单独使用上述优选溶剂时的总量或并用时的合计量如果为溶剂总量的20~80重量%,则易均一地印刷液晶定向剂,更好为30~70重量%。

[0062] 此外,在不会有损聚合物成分的溶解性的范围内,可混合使用单独无法溶解聚合物成分的溶剂。特别是适度混入乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基二甘醇一乙醚、丁基二甘醇一乙醚、乙基二甘醇一乙醚乙酸酯、乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、丙二醇一乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇-1-一甲醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-一乙醚-2-乙酸酯、双丙甘醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇、2-(2-丁氧基丙氧基)丙醇、双丙甘醇一甲醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯等具有低表面张力的溶剂,可提高涂布于基板时的涂膜均一性,其中最好含有丁基溶纤剂及双丙甘醇一甲醚的至少一方。单独使用上述优选溶剂时的总量或并用时的合计量较好为溶剂总量的20~80重量%,更好为30~60重量%。

[0063] 此外,作为本发明所含的优选溶剂,较好的是含有N-甲基-2-吡咯烷酮及 γ -丁内酯的至少一方和丁基溶纤剂及双丙甘醇一甲醚的至少一方的溶剂。此外,溶剂总量的0~60%可以是N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、丁基溶纤剂及双丙甘醇一甲醚以外的其它溶剂。优选为溶剂总量的0~40%。

[0064] 为了提高使用本发明的垂直定向用液晶定向剂而获得的液晶定向膜和基板的粘合性,还可含有偶联剂等添加剂。作为其具体例,可例举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-乙氧基羰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-三乙氧基甲硅烷基丙基三乙氧基三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三乙氧基三胺、10-三甲氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三

乙氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苯甲基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯甲基-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-双(氧乙烯基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-双(氧乙烯基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、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-间二甲苯二胺、1,3-双(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'-二氨基二苯基甲烷等。

[0065] 上述含官能性硅烷的化合物或含环氧基的化合物相对于液晶定向剂中所含的全部的聚酰胺酸及聚酰亚胺的合计量 100 重量份较好为 0.1 ~ 20 重量份,更好为 1 ~ 10 重量份。全部的聚酰胺酸及聚酰亚胺的合计量在使用聚酰胺酸及聚酰亚胺的任一方时是指所用方的聚合物的总量,在并用这两种聚合物时是指各聚合物量的合计总量。

[0066] 本发明的液晶定向剂通常可利用旋涂、印刷等方法涂布于具有凹凸的带电极的玻璃基板或带滤色膜的玻璃基板、形成有图案的带电极的玻璃基板等基板上,但从生产性的角度考虑,优选印刷法。该印刷一般在温度 20 ~ 30℃、湿度 60% 以下进行。于 40 ~ 120℃ 用热板或烘箱对所涂布的液晶定向剂进行干燥处理后,利用热板、烘箱等进行烧结,形成液晶定向膜。此时的烧结温度可选择 120 ~ 350℃ 的任意温度,烧结时间包括升温降温过程在内可选择 3 分钟 ~ 180 分钟的任意时间。还可根据需要用人造纤维或棉布等对定向膜表面进行摩擦处理。

[0067] 液晶定向膜的厚度是任意的,如果过厚,则液晶显示元件的耗电量较大,如果过薄,则有时液晶显示元件的可靠性下降,因此优选 50 ~ 3000 Å,更好为

[0068]

100 ~ 1000 Å。

[0069] 液晶盒可采用常规方法制作,对该制作方法无特别限定。一般在至少一方的基板上形成有液晶定向膜的玻璃基板上涂布密封剂,再介以分散的间隙控制物保持一定间距,贴合 2 块基板,使密封剂固化。预先在液晶注入口注入液晶后密封注入口,可制得液晶盒。所用液晶为具有负介电各向异性的氟系液晶或氰基系液晶等。

[0070] 本发明的垂直定向用液晶定向剂可形成印刷性好、无收缩或膜厚不均的液晶定向膜。使用该液晶定向剂的垂直定向型液晶显示元件具有液晶的良好的垂直定向性,具有不易出现余像、无显示不均或显示缺陷的显示特性,因此可用于垂直定向型液晶显示元件,还适用于无需摩擦处理的 MVA 型垂直定向型液晶显示元件。

[0071] 以下,例举实施例对本发明进行更详细地说明,但本发明并不仅限于此。

实施例

[0072] 实施例 1

[0073] 室温下,使 8.724g (0.04mol) 均苯四甲酸二酐、2.877g (0.0266mol) 对苯二胺(以下简称为 p-PD) 及 4.567g (0.012mol) 4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯在 91.6g 的 N-甲基-2-吡咯烷酮(以下称为 NMP) 中反应 3 小时,调制得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸溶液的比浓粘度为 0.7dl/g (30℃ 的 NMP 中,浓度 0.5g/dl)。

[0074] 在 25g 该聚酰胺酸溶液中添加 20g 的 NMP 和 30g 的丁基溶纤剂（以下称为 BC），调制得固体成分浓度 5% 的聚酰胺酸溶液，获得液晶定向剂。

[0075] 将该液晶定向剂印刷于干净的蒸镀铬基板上，可获得无收缩或膜厚不均的均一的涂膜。

[0076] 以 2000rpm 将该液晶定向剂旋涂于带透明电极的玻璃基板，在 210℃ 的温度下烧结 60 分钟获得膜厚 1000Å 的聚酰亚胺膜。在带该涂膜的玻璃基板上散布 6 μm 的间隙控制物后，贴合上另一块带涂膜的玻璃基板，形成空盒，在其中注入具有负介电各向异性的向列型液晶（メルク株式会社制 MLC-6608），制得液晶盒。用偏光显微镜观察该液晶盒后未发现定向缺陷，且在视野中心可见等施干涉条纹（isogyre），藉此确认该液晶盒中液晶均一地垂直定向。

[0077] 此外，于 23℃ 的温度下对该液晶盒施加频率 30Hz 矩形波的 AC±3V 和 DC3V 并进行观察，确认无显示缺陷和显示不均。

[0078] 接着，用以下方法实施余像评价。首先，在暗室中使用倍率 40 倍的偏光显微镜，将液晶盒置于正交尼科耳棱镜下，用横河电气株式会社制遮光筒式亮度计（型号 3298）的黑白用传感器，以 400cd/m² 的量级将透过的光送至横河电气株式会社制示波器（型号 DL7440），测得电压值为 2.5mV。对该液晶盒施加 10V 的直流电压 3 小时，同样地用亮度计测得解除电压施加后的黑显示状态的电压值为 2.5mV，与电压施加前相比，亮度无变化。

[0079] 实施例 2

[0080] 室温下，使 12.89g(0.04mol) 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2.877g(0.0266mol) p-PD 及 4.567g(0.012mol) 4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯在 115.2g 的 NMP 中反应 3 小时，调制得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸溶液的比浓粘度为 0.7dl/g(30℃ 的 NMP 中，浓度 0.5g/dl)。在 25g 该聚酰胺酸溶液中添加 20g 的 NMP 和 30g 的 BC，调制得固体成分浓度 5% 的聚酰胺酸溶液，获得液晶定向剂。

[0081] 将该液晶定向剂印刷于干净的蒸镀铬基板上，可获得无收缩或膜厚不均的均一的涂膜。

[0082] 使用该液晶定向剂，与实施例 1 同样制作液晶盒，用偏光显微镜观察后未发现该液晶盒有定向缺陷，且在视野中心可见等施干涉条纹，藉此确认该液晶盒中液晶均一地垂直定向。

[0083] 此外，与实施例 1 同样对该液晶盒进行评价，未观察到显示缺陷或显示不均，利用亮度计进行的评价中，电压施加前后都显示 2.5mV 的值，未出现余像。

[0084] 实施例 3

[0085] 室温下，使 11.77g(0.04mol) 2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐、2.877g(0.0266mol) p-PD 及 4.567g(0.012mol) 4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯在 108.9g 的 NMP 中反应 3 小时，调制得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸溶液的比浓粘度为 0.7dl/g(30℃ 的 NMP 中，浓度 0.5g/dl)。在 25g 该聚酰胺酸溶液中添加 20g 的 NMP 和 30g 的 BC，调制得固体成分浓度 5% 的聚酰胺酸溶液，获得液晶定向剂。

[0086] 将该液晶定向剂印刷于干净的蒸镀铬基板上，可获得无收缩或膜厚不均的均一的涂膜。

[0087] 使用该液晶定向剂，与实施例 1 同样制作液晶盒，用偏光显微镜观察后未发现该

液晶盒有定向缺陷,且在视野中心可见等施干涉条纹,藉此确认该液晶盒中液晶均一地垂直定向。

[0088] 此外,与实施例 1 同样对该液晶盒进行评价,未观察到显示缺陷或显示不均,利用亮度计进行的评价中,电压施加前后都显示 2.5mV 的值,未出现余像。

[0089] 实施例 4

[0090] 室温下,使 12.41g(0.04mol) 双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、2.877g(0.0266mol) p-PD 及 4.567g(0.012mol) 4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯在 112.5g 的 NMP 中反应 3 小时,调制得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸溶液的比浓粘度为 0.7dl/g(30℃ 的 NMP 中,浓度 0.5g/dl)。在 25g 该聚酰胺酸溶液中添加 20g 的 NMP 和 30g 的 BC,调制得固体成分浓度 5% 的聚酰胺酸溶液,获得液晶定向剂。

[0091] 将该液晶定向剂印刷于干净的蒸镀铬基板上,可获得无收缩或膜厚不均的均一的涂膜。

[0092] 使用该液晶定向剂,与实施例 1 同样制作液晶盒,用偏光显微镜观察后未发现该液晶盒有定向缺陷,且在视野中心可见等施干涉条纹,藉此确认该液晶盒中液晶均一地垂直定向。

[0093] 此外,与实施例 1 同样对该液晶盒进行评价,未观察到显示缺陷或显示不均,利用亮度计进行的评价中,电压施加前后都显示 2.5mV 的值,未出现余像。

[0094] 实施例 5

[0095] 室温下,使 17.77g(0.04mol) 1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2.877g(0.0266mol) p-PD 及 4.567g(0.012mol) 4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯在 142.9g 的 NMP 中反应 3 小时,调制得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸溶液的比浓粘度为 0.7dl/g(30℃ 的 NMP 中,浓度 0.5g/dl)。在 25g 该聚酰胺酸溶液中添加 20g 的 NMP 和 30g 的 BC,调制得固体成分浓度 5% 的聚酰胺酸溶液,获得液晶定向剂。

[0096] 将该液晶定向剂印刷于干净的蒸镀铬基板上,可获得无收缩或膜厚不均的均一的涂膜。

[0097] 使用该液晶定向剂,与实施例 1 同样制作液晶盒,用偏光显微镜观察后未发现该液晶盒有定向缺陷,且在视野中心可见等施干涉条纹,藉此确认该液晶盒中液晶均一地垂直定向。

[0098] 此外,与实施例 1 同样对该液晶盒进行评价,未观察到显示缺陷或显示不均,利用亮度计进行的评价中,电压施加前后都显示 2.5mV 的值,未出现余像。

[0099] 实施例 6

[0100] 室温下,使 4.362g(0.02mol) 均苯四甲酸二酐、3.028g(0.028mol) p-PD 及 4.567g(0.012mol) 4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯在 43.88g 的 NMP 中反应 3 小时后,再一起加入 3.53g(0.018mol) 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐和 87.76g 的 NMP,进行 3 小时反应,调制得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸溶液的比浓粘度为 0.6dl/g(30℃ 的 NMP 中,浓度 0.5g/dl)。在 25g 该聚酰胺酸溶液中添加 20g 的 NMP 和 30g 的 BC,调制得固体成分浓度 5% 的聚酰胺酸溶液,获得液晶定向剂。

[0101] 将该液晶定向剂印刷于干净的蒸镀铬基板上,可获得无收缩或膜厚不均的均一的涂膜。

[0102] 使用该液晶定向剂,与实施例 1 同样制作液晶盒,用偏光显微镜观察后未发现该液晶盒有定向缺陷,且在视野中心可见等施干涉条纹,藉此确认该液晶盒中液晶均一地垂直定向。

[0103] 此外,与实施例 1 同样对该液晶盒进行评价,未观察到显示缺陷或显示不均,利用亮度计进行的评价中,电压施加前后都显示 2.5mV 的值,未出现余像。

[0104] 比较例 1

[0105] 室温下,使 7.844g(0.04mol)1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、2.877g(0.0266mol)p-PD 及 4.567g(0.012mol)4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯在 86.6g 的 NMP 中反应 3 小时,调制得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸溶液的比浓粘度为 0.7dl/g(30℃ 的 NMP 中,浓度 0.5g/dl)。在 25g 该聚酰胺酸溶液中添加 20g 的 NMP 和 30g 的 BC,调制得固体成分浓度 5% 的聚酰胺酸溶液。

[0106] 将该溶液印刷于干净的蒸镀铬基板上,可获得无收缩或膜厚不均的均一的涂膜。

[0107] 使用该溶液,与实施例 1 同样制作液晶盒,用偏光显微镜观察后未发现该液晶盒有定向缺陷,且在视野中心可见等施干涉条纹,藉此确认该液晶盒中液晶均一地垂直定向。

[0108] 此外,与实施例 1 同样对该液晶盒进行评价,未观察到显示不均。另外,利用亮度计对该液晶盒进行的评价中,电压施加前显示 2.5mV 的值,施加 10V 的直流电压 3 小时,解除电压的施加后该值达到 7.8mV,观测到亮度的变化,出现了余像。

[0109] 比较例 2

[0110] 室温下,使 8.724g(0.04mol)均苯四甲酸二酐、2.877g(0.0266mol)p-PD 及 4.52g(0.012mol)1,3-二氨基-4-十八烷氧基苯在 91.4g 的 NMP 中反应 3 小时,调制得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸溶液的比浓粘度为 0.7dl/g(30℃ 的 NMP 中,浓度 0.5g/dl)。在 25g 该聚酰胺酸溶液中添加 20g 的 NMP 和 30g 的 BC,调制得固体成分浓度 5% 的聚酰胺酸溶液。

[0111] 将该溶液印刷于干净的镀铬基板上,可获得无收缩或膜厚不均的均一的涂膜。

[0112] 使用该溶液,与实施例 1 同样制作液晶盒,用偏光显微镜观察后未发现该液晶盒有定向缺陷,且在视野中心可见等施干涉条纹,藉此确认该液晶盒中液晶均一地垂直定向。驱动时在该液晶盒中观测到显示缺陷。

[0113] 比较例 3

[0114] 室温下,使 8.724g(0.04mol)均苯四甲酸二酐及 15.22g(0.04mol)4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯在 135.7g 的 NMP 中反应 3 小时,调制得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸溶液的比浓粘度为 0.7dl/g(30℃ 的 NMP 中,浓度 0.5g/dl)。在 25g 该聚酰胺酸溶液中添加 20g 的 NMP 和 30g 的 BC,调制得固体成分浓度 5% 的聚酰胺酸溶液。

[0115] 将该溶液印刷于干净的蒸镀铬基板上,可获得无收缩或膜厚不均的均一的涂膜。

[0116] 使用该溶液,与实施例 1 同样制作液晶盒,用偏光显微镜观察后发现该液晶盒有定向缺陷,且未见等施干涉条纹,藉此确认该液晶盒中液晶未均一地垂直定向。

[0117] 产业上利用的可能性

[0118] 本发明的垂直定向用液晶定向剂具有印刷性和涂膜均一性良好、液晶分子相对于基板垂直稳定地定向、且无显示缺陷或显示不均、不易出现余像的效果,所以适用于垂直定向型液晶显示元件。

[0119] 这里,引用了 2004 年 12 月 28 日提出申请的日本专利申请 2004-378551 号的说明书、权利要求书及摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。