

[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 200710166518.2

[43] 公开日 2008 年 5 月 14 日

[11] 公开号 CN 101178519A

[22] 申请日 2007.11.5

[21] 申请号 200710166518.2

[30] 优先权

[32] 2006.11.8 [33] JP [31] 2006-303297

[71] 申请人 JSR 株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 安田博幸 林英治

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所
代理人 刘激扬

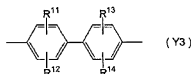
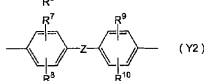
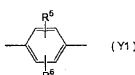
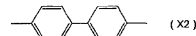
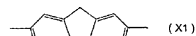
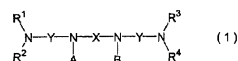
权利要求书 3 页 说明书 40 页 附图 1 页

[54] 发明名称

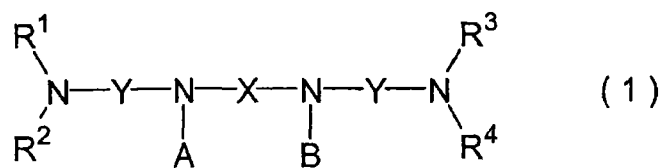
液晶取向剂和液晶显示元件

[57] 摘要

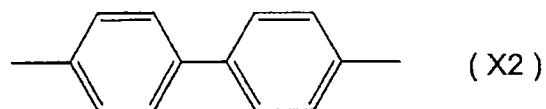
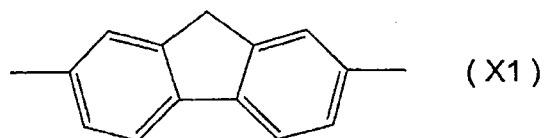
本发明涉及一种液晶取向剂和液晶显示元件，在维持电压保持率的同时又使蓄积电荷减少、并且具有优良的印刷性。该液晶取向剂含有下述通式(1)表示的化合物，式中，A 和 B 各自独立地为氢原子或者缩水甘油基， $R^1 \sim R^4$ 各自独立地为氢原子或者缩水甘油基，X 为下述式(X1)或(X2)表示的 2 价基团，Y 为下述式(Y1)、(Y2)或(Y3)表示的 2 价基团，式中， $R^5 \sim R^{14}$ 各自独立地为氢原子、烷基、烷氧基或含氟烷基，Z 为 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 或者 $-C(CF_3)_2-$ 表示的 2 价基团。



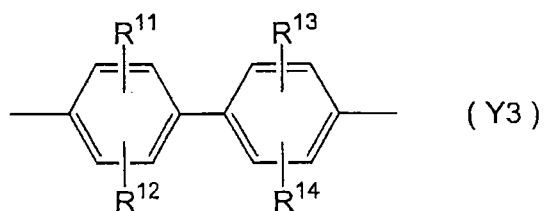
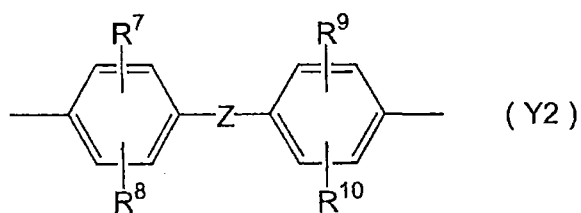
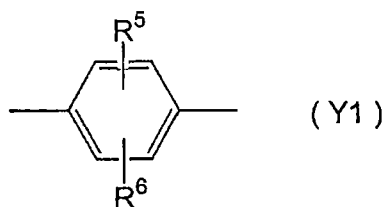
1.一种液晶取向剂,其特征在于含有下述通式(1)表示的化合物,



式中，A 和 B 各自独立地为氢原子或者缩水甘油基， $R^1 \sim R^4$ 各自独立地为氢原子或者缩水甘油基，X 为下述式(X1)或(X2)表示的 2 价基团，



Y 为下述式(Y1)、(Y2)或(Y3)表示的 2 价基团,

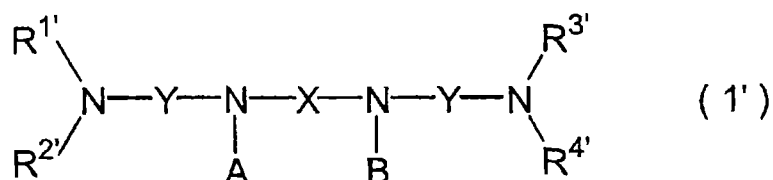


式中, $R^5 \sim R^{14}$ 各自独立地为氢原子、烷基、烷氧基或含氟烷基, Z 为 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 或者 $-C(CF_3)_2-$ 表示的 2 价基团。

2. 权利要求 1 所述的液晶取向剂, 其中上述式(1)中, Y 为上述式(Y1)或(Y2)表示的 2 价基团。

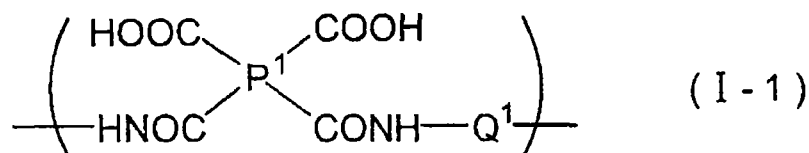
3. 权利要求 1 或 2 所述的液晶取向剂, 其中上述式(1)中, A 和 B 为氢原子, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地为氢原子或缩水甘油基, 但 $R^1 \sim R^4$ 中至少其中之一为缩水甘油基。

4. 一种液晶取向剂, 其特征在于含有由下述通式(1')表示的化合物与四羧酸二酐反应所得的聚酰胺酸,

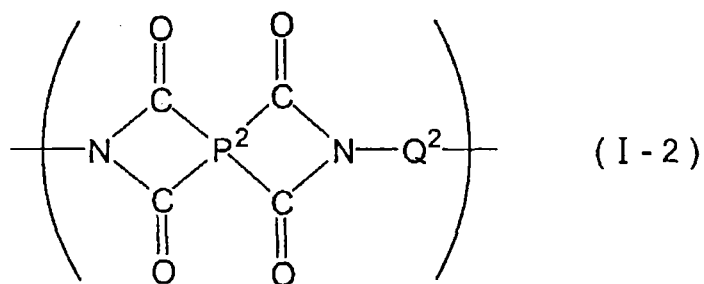


式中, A 、 B 、 X 和 Y 与上述通式(1)相同, $R^{1'} \sim R^{4'}$ 为氢原子。

5. 权利要求 1 ~ 4 任一项所述的液晶取向剂, 其进一步含有从下述群组中选出的至少一种, 该群组包含具有下述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸和具有下述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺,



式中, P^1 为 4 价的有机基团, 且 Q^1 为 2 价的有机基团,



式中， P^2 为 4 价的有机基团，且 Q^2 为 2 价的有机基团。

6. 权利要求 5 所述的液晶取向剂，其含有具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸和具有上述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺，且这些聚酰胺酸和聚酰亚胺是由包含 2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐的四羧酸二酐与二胺合成的。

7. 一种液晶显示元件，其特征在于具有由权利要求 1~6 任一所述的液晶取向剂形成的液晶取向膜。

液晶取向剂和液晶显示元件

技术领域

本发明涉及用于形成液晶显示元件的液晶取向膜的液晶取向剂以及液晶显示元件，更具体地说，涉及能够形成电性能良好且印刷性良好的液晶取向膜的液晶取向剂以及采用它的液晶显示元件。

背景技术

目前，作为液晶显示元件，已知具有所谓 TN(Twisted Nematic)型液晶盒的 TN 型液晶显示元件，其在设置了透明导电膜的基板表面上形成包含聚酰胺酸、聚酰亚胺等的液晶取向膜，作为液晶显示元件用的基板，将 2 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(Super Twisted Nematic)型液晶显示元件和垂直取向型液晶显示元件。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。

相比之下，如非专利文献 1 和专利文献 1 所述，提出了在透明导电膜上形成突起来控制液晶取向方向的、被称作为 MVA(Multi Domain Vertical Alignment)型的垂直取向型液晶显示元件。MVA 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还可以不进行打磨处理等，在制造工序方面也是优良的。作为适用于 TN、STN、MVA 型的液晶取向膜，需要液晶显示元件的残像消除时间短等性能。另外，作为形成这些液晶取向膜所用的取向剂，要求在胶版印刷中具有优良的印刷性。

【非专利文献 1】“液晶” Vol. 3 No. 2 117(1999 年)

【专利文献 1】日本特开平 11-258605 号公报

【专利文献2】日本特开平6-222366号公报

【专利文献 3】日本特开平 6-281937 号公报

【专利文献 4】日本特开平 5-107544 号公报

【非专利文献 2】 K. Hasegawa, Polymer Journal. Vol. 31, No. 2, 206(1999)

【专利文献 5】日本特开 2000-44683 号公报

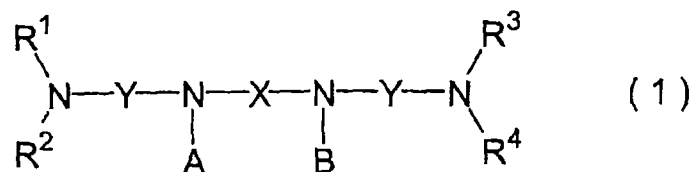
【专利文献 6】国际公开第 2002/100949 号小册子

发明内容

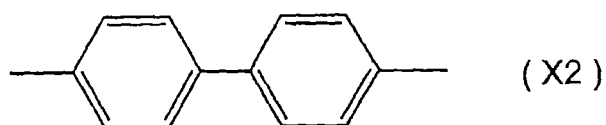
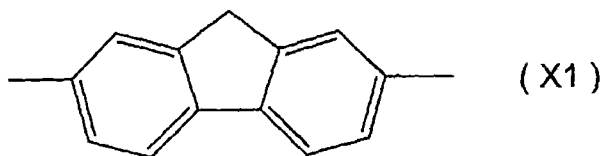
本发明是鉴于上述问题而作出的，其目的是提供在维持电压保持率的同时又使蓄积电荷减少、并且具有优良的印刷性的液晶取向剂，以及采用它的液晶显示元件。

本发明的其他目的和优点可以由以下的说明看出。

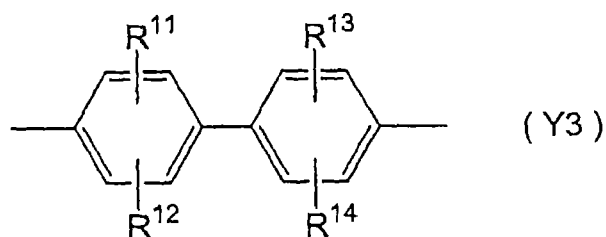
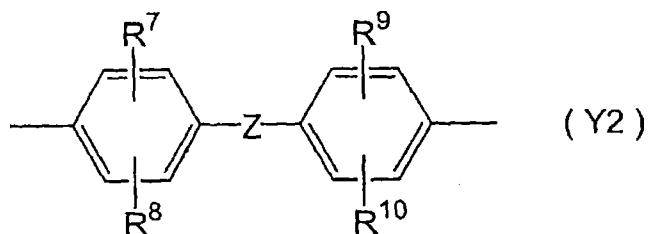
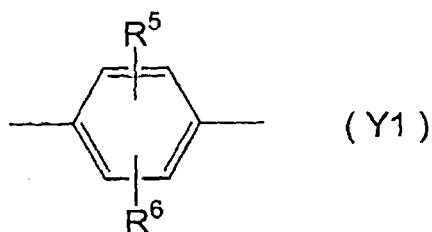
本发明的上述目的，第一，由一种液晶取向剂(以下称为“第一液晶取向剂”)达成，其含有下述通式(1)表示的化合物，



(式中, A 和 B 各自独立地为氢原子或者缩水甘油基, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地为氢原子或者缩水甘油基, X 为下述式(X1)或(X2)表示的 2 价基团,

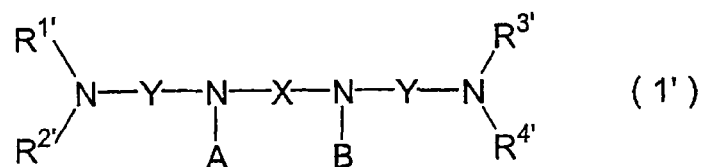


Y 为下述式(Y1)、(Y2)或(Y3)表示的 2 价基团,



(式中, $R^5 \sim R^{14}$ 各自独立地为氢原子、烷基、烷氧基或含氟烷基, Z 为 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 或者 $-C(CF_3)_2-$ 表示的 2 价基团))。

本发明的上述目的，第二，由一种液晶取向剂(以下称为“第二液晶取向剂”)达成，其含有由下述通式(1')表示的化合物与四羧酸二酐反应所得的聚酰胺酸，



(式中, A、B、X 和 Y 与上述通式(1)相同, $R^{1'} \sim R^{4'}$ 为氢原子)。

本发明的上述课题，第三，由一种液晶显示元件达成，其具有由上述任一种液晶取向剂形成的液晶取向膜。

附图说明

图 1 为实施例和比较例的印相实验而制作的盒子的模式图。

具体实施方式

本发明的第一液晶取向剂含有上述式(1)表示的化合物。

在上述式(Y1)~(Y3)中, R⁵~R¹⁴各自独立地为氢原子、烷基、烷氧基或者含氟烷基。

作为上述烷基，优选碳原子数为 1~6 的烷基，作为其具体的例子，可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基-丙基、3-甲基-丙基、正戊基、正己基等。

作为上述烷氧基，优选碳原子数为 1~6 的烷氧基，作为其

具体的例子，可以列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、2-甲基-丙氧基、3-甲基-丙氧基、正戊氧基、正己氧基等。

作为上述含氟烷基，可以列举 $-\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 基等。

作为上述式中的 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{14}$ ，优选氢原子、甲基、乙基或者 $-\text{CF}_3$ 基。

另外，上述式(Y2)中的 Z 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或者 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 表示的 2 价基团，其中优选 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或者 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 。

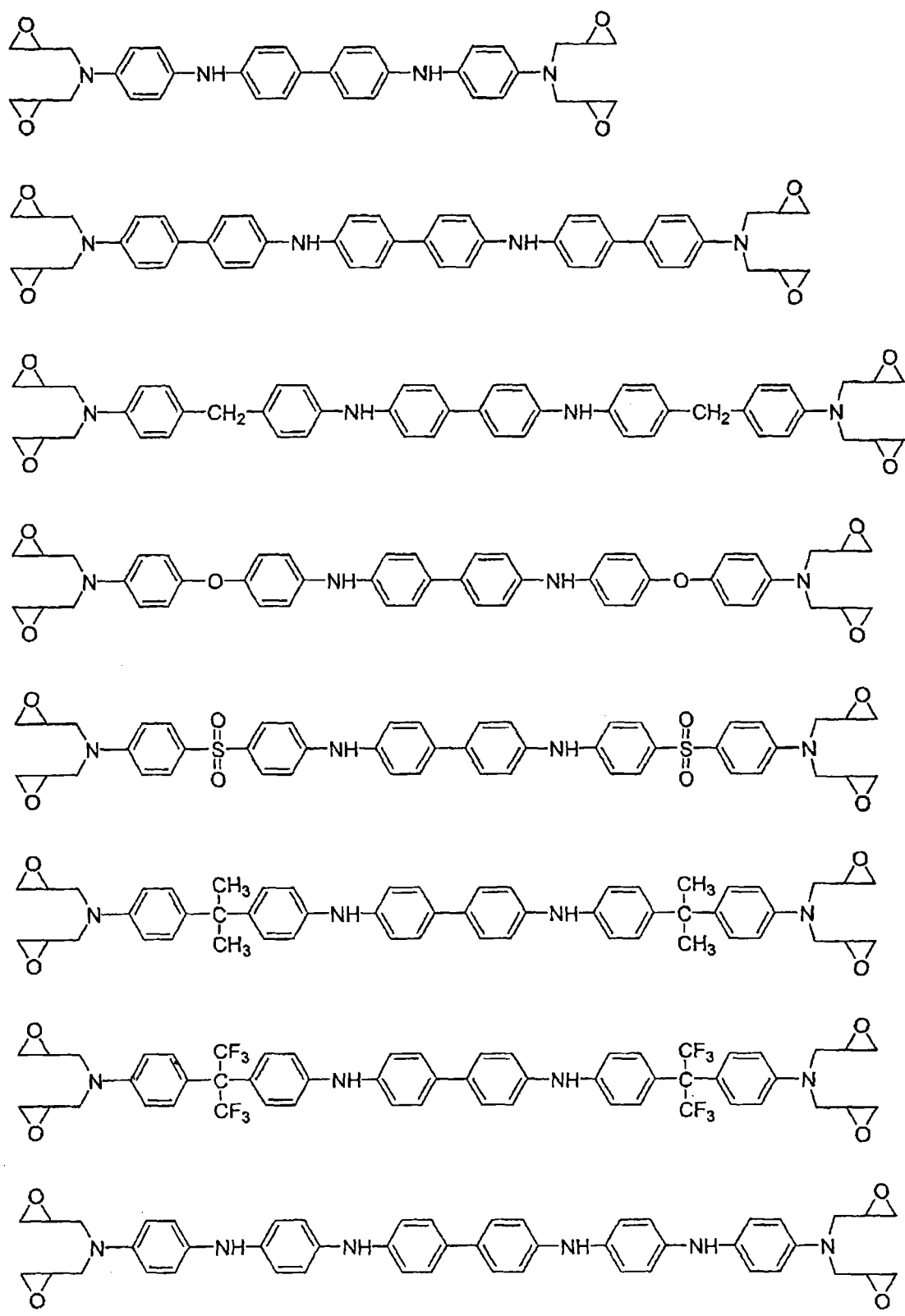
上述式(1)中，A、B、X、Y 和 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 可以使各自优选的基团进行任意的组合。

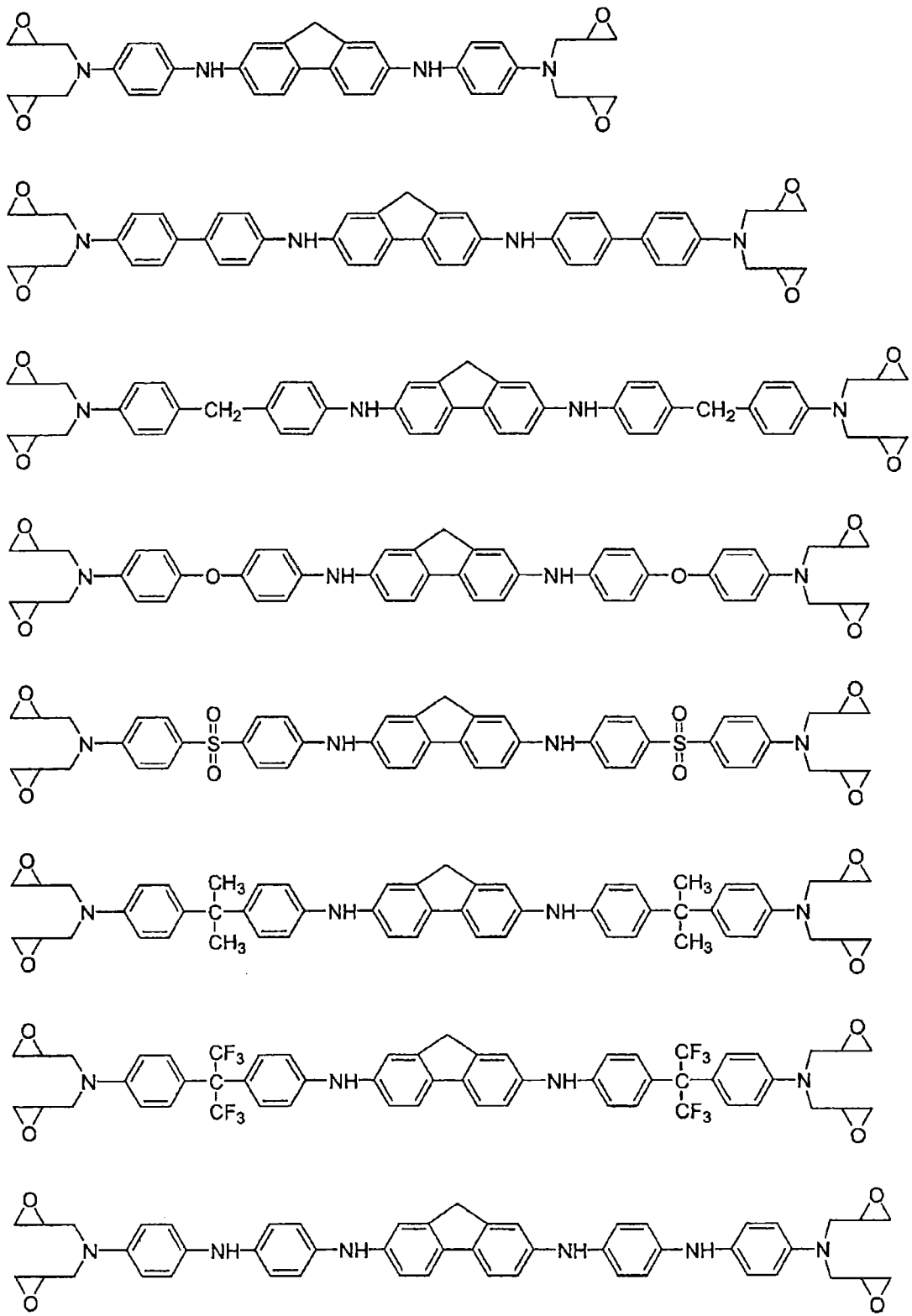
上述式(1)表示的化合物中，作为特别优选的，可以列举下述(A)或(B)化合物。

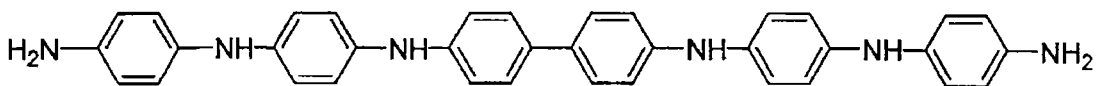
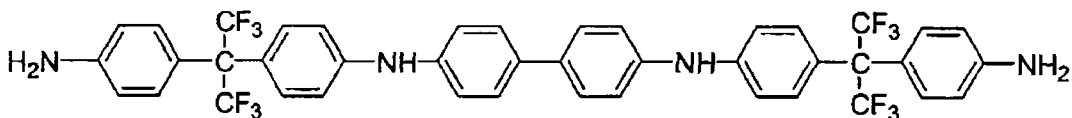
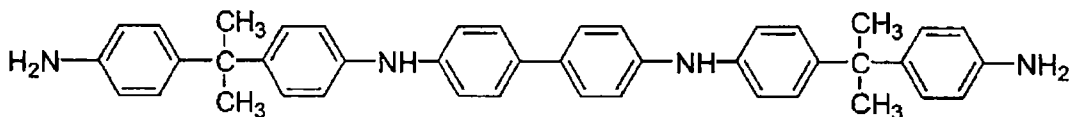
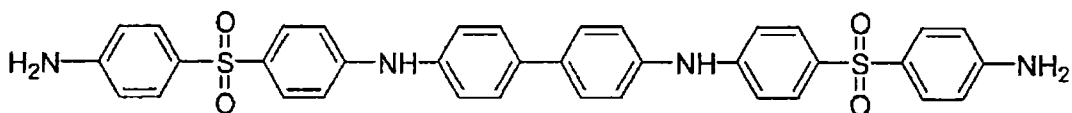
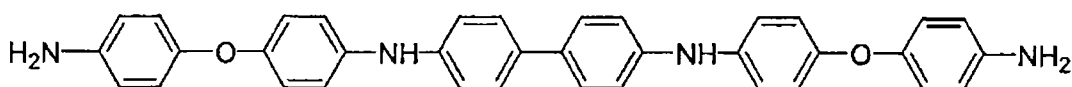
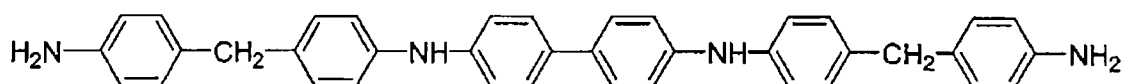
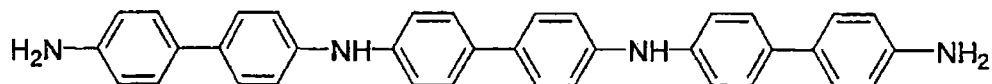
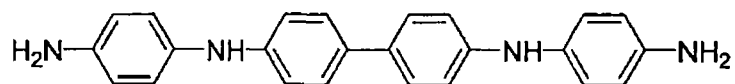
(A)上述式(1)中 Y 为上述式(Y1)或(Y2)表示的 2 价基团的化合物。

(B)上述式(1)中 A 和 B 为氢原子、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 各自独立地为氢原子或缩水甘油基、但 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 中至少其中之一为缩水甘油基的化合物。

作为上述式(1)表示的优选的具体化合物，可以列举以下的化合物。





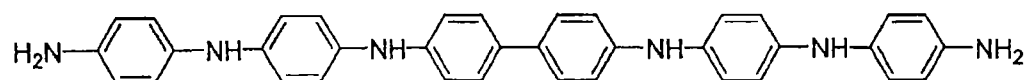
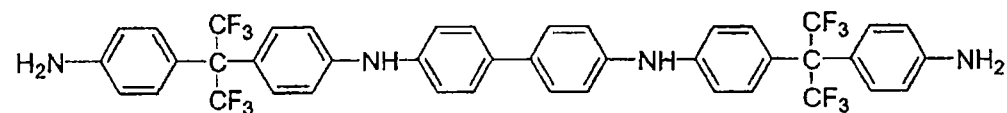
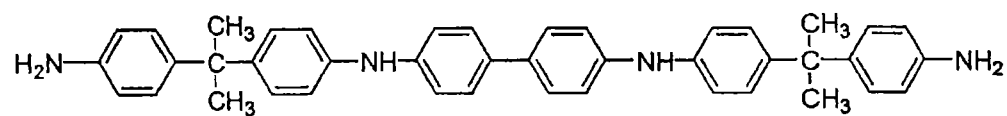
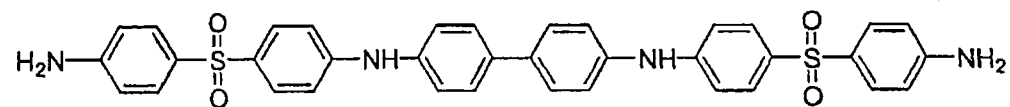
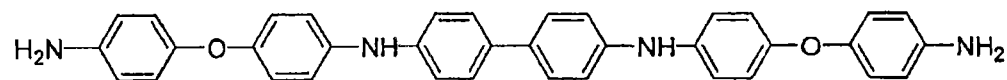
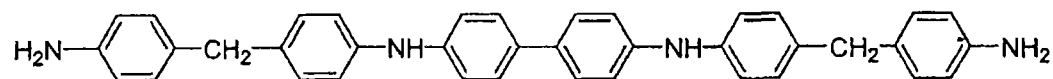
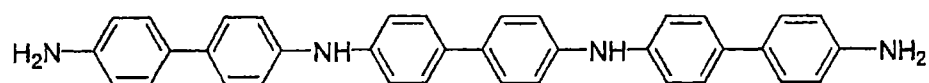
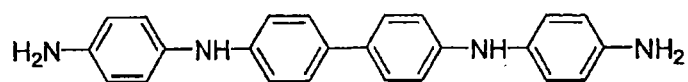


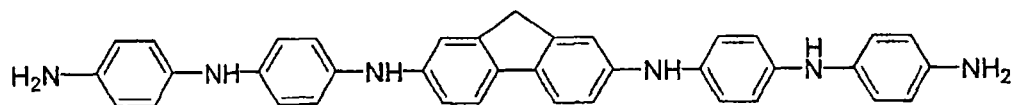
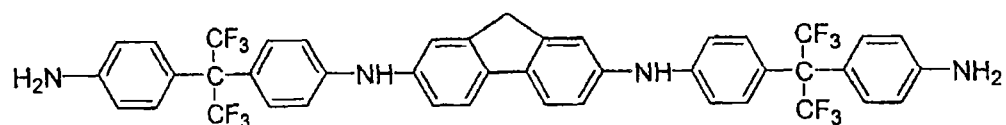
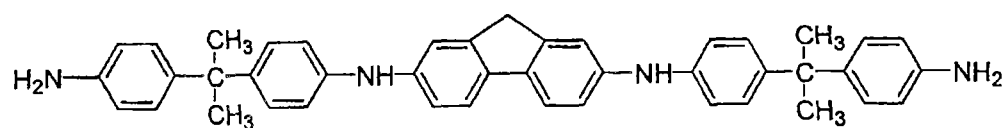
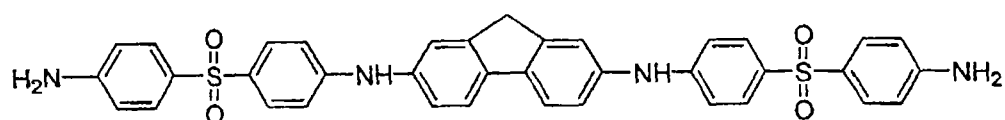
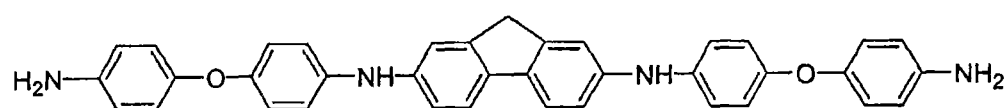
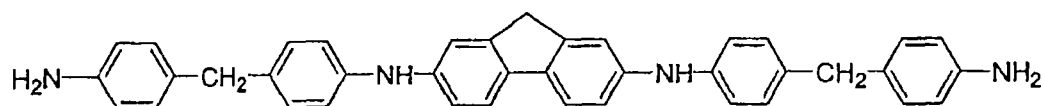
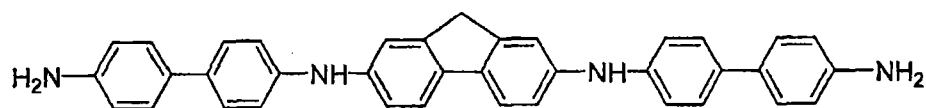
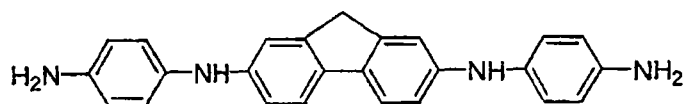
本发明的第二液晶取向剂含有由上述式(1')表示的化合物与四羧酸二酐反应所得的聚酰胺酸。上述式(1')表示的化合物中,作为特别优选的,可以列举下述(A')至(B')化合物。

(A')上述式(1')中 Y 为上述式(Y1)或(Y2)表示的 2 价基团的化合物。

(B')上述式(1')中 A 和 B 为氢原子的化合物。

作为上述式(1')表示的优选的具体化合物,可以列举以下的化合物。





作为通过上述式(1')表示的化合物与四羧酸二酐反应合成聚酰胺酸时可以使用的四羧酸二酐,可以列举 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、2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、顺式-3,7-二丁基环辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧

酸二酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、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、3-氧杂双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮)、5-(2,5-二氧化四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、4,9-二氧杂三环[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮、均苯四酸二酐等。这些酸酐可以仅使用1种,也可以将2种以上组合使用。

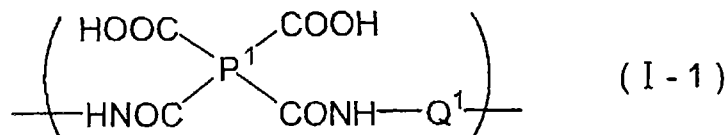
在通过上述式(1')表示的化合物与四羧酸二酐反应合成聚酰胺酸时,还可以与上述式(1')表示的化合物同时联用其他的二胺。作为此处可以使用的优选的其他二胺,可以列举例如对-苯二胺、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯硫醚、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、1,5-二氨基萘、2,7-二氨基芴、9,9-二甲基-2,7-二氨基芴、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、9,9-二(4-氨基苯基)芴、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)六氟丙烷、4,4'-(对-亚苯基二异亚丙基)二苯胺、4,4'-(间-亚苯基二异亚丙基)二苯胺、1,4-环己烷二胺、4,4'-亚甲基二(环己胺)、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、3,6-二氨基吡啶、3,6-二氨基嘧啶、N-甲基-3,6-二氨基嘧啶、N-乙基-3,6-二氨基嘧啶、N-苯基-3,6-二氨基嘧啶、N,N'-二(4-氨基苯基)-对二氨基联苯、N,N'-二(4-氨基苯基)-N,N'-二甲基-对二氨基联苯等。这些其他二胺可以仅使用1种,或者将2种以上组合使用。

当将其他二胺化合物与上述式(1')表示的化合物同时联用时,作为其他二胺的用量,相对于上述式(1')表示的化合物与其他二胺的合计量,优选为50重量%以下。

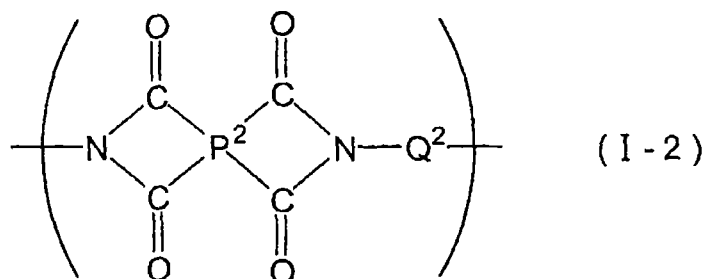
由上述式(1')表示的化合物与四羧酸二酐的聚酰胺酸的合成,作为本发明液晶取向剂任选添加成分之一的聚酰胺酸的合成方

法，可以与后述方法同样地进行。

本发明液晶取向剂含有上述式(1)表示的化合物或者由上述式(1')表示的化合物与四羧酸二酐反应所得的聚酰胺酸作为必需成分，但除此之外，还可以含有选自具有下述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸和具有下述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺中的至少一种、增粘剂等，



(式中， P^1 为4价的有机基团，且 Q^1 为2价的有机基团)，



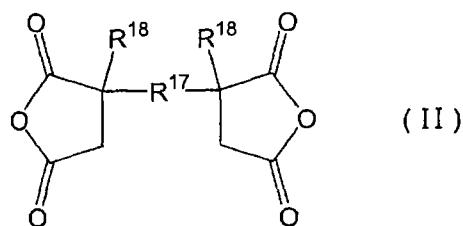
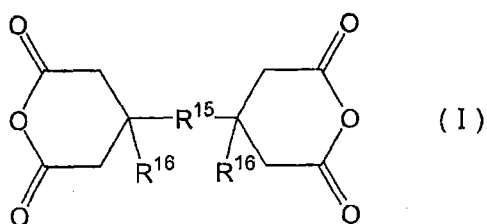
(式中， P^2 为4价的有机基团，且 Q^2 为2价的有机基团)。

具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸可以通过四羧酸二酐与二胺的反应合成，具有上述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺可以通过使具有上述式(I-1)中 P^1 为 P^2 、 Q^1 为 Q^2 的重复单元的聚酰胺酸脱水闭环而制得。

作为具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸的合成中所用的四羧酸二酐，可以列举例如脂环式四羧酸二酐、脂肪族四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐等。

作为上述脂环式四羧酸二酐，例如，可以列举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、1,3-二氯-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-

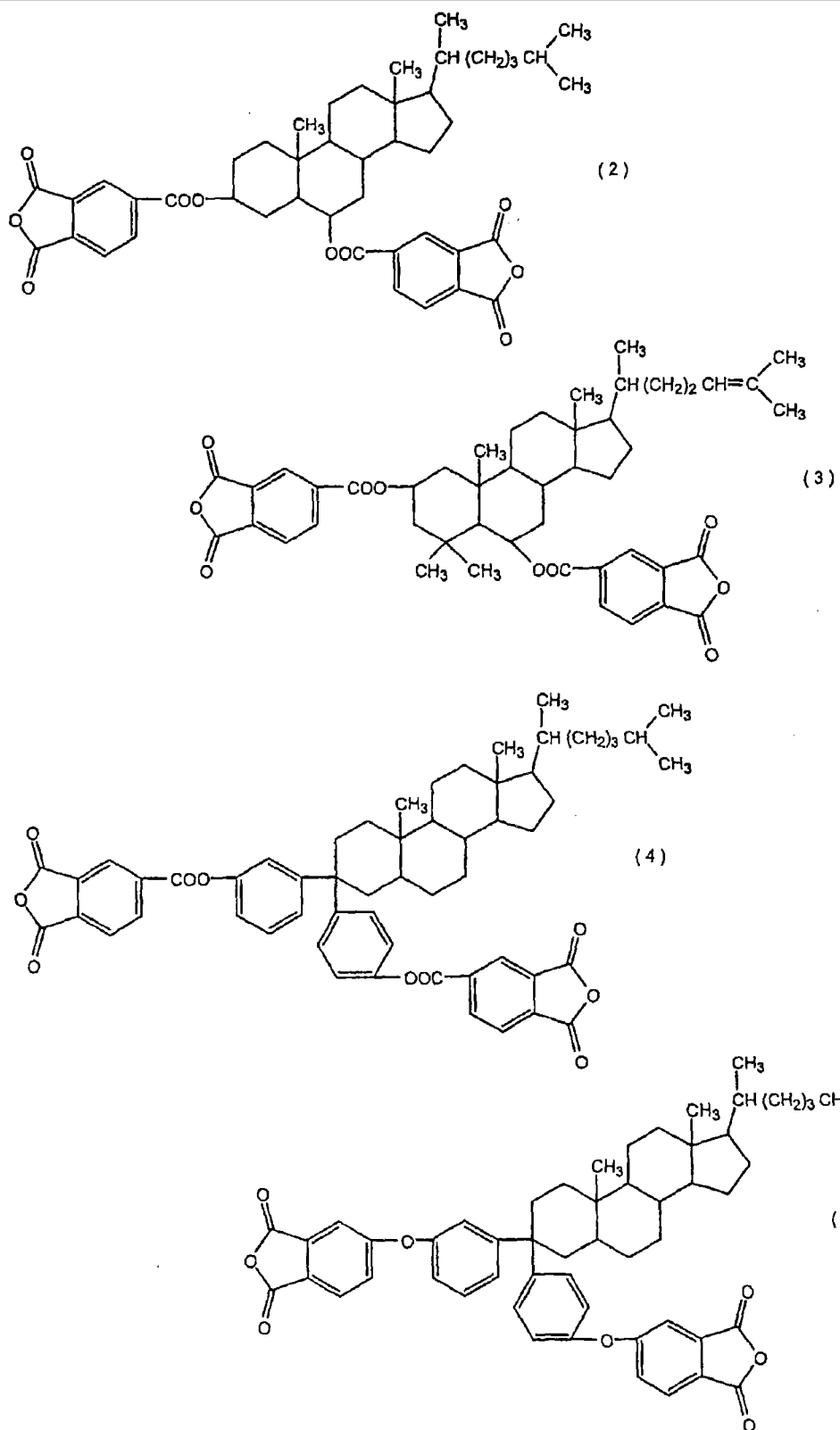
环己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二酐、顺式-3,7-二丁基环辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-乙基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-7-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-7-乙基-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-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、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5,8-二甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二氧代四氢呋喃亚甲基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸二酐、双环[2.2.2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、3-氧杂双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮)、5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸二酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、4,9-二氧杂三环[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮、下述式(I)和(II)表示的化合物等,



(式中, R^{15} 和 R^{17} 表示具有芳香环的 2 价有机基团, R^{16} 和 R^{18} 表示氢原子或者烷基, 多个存在的 R^{16} 和 R^{18} 各自可以相同, 也可以不同)。

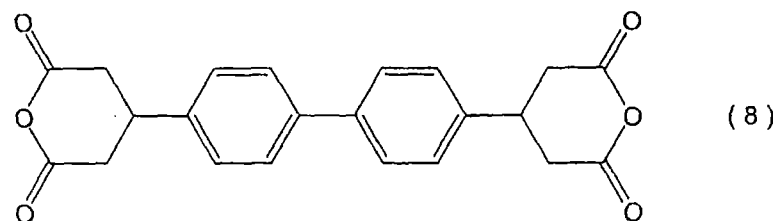
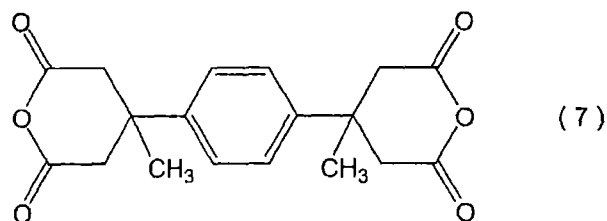
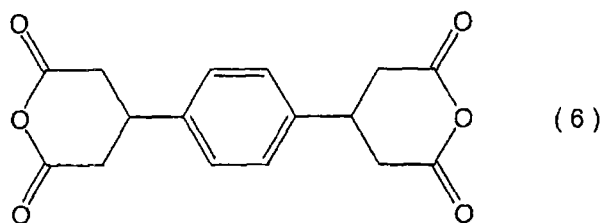
作为上述脂肪族四羧酸二酐, 可以列举例如丁烷四羧酸二酐等。

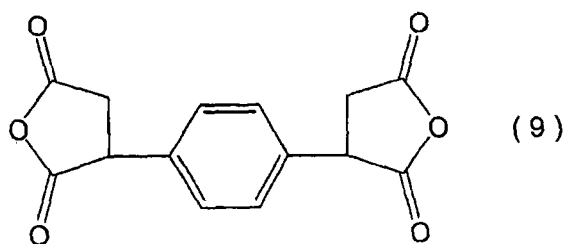
作为上述芳香族四羧酸二酐, 可以列举例如均苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砷四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-四苯基硅烷四羧酸二酐、1,2,3,4-呋喃四羧酸二酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砷二酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐、3,3',4,4'-全氟异亚丙基二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-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)、下述式(2)~(5)表示的化合物等。



上述四羧酸二酐中，作为脂环式四羧酸二酐，从能够使其表现良好的液晶取向性的角度出发，优选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、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐、5-(2,5-二氧代四氢呋喃亚甲基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸二酐、顺式-3,7-二丁基环辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-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-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-5,8-二甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、双环[2.2.2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、3-氧杂双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮)、5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、4,9-二氧杂三环[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮、上述式(I)表示的化合物中的下述式(6)~(8)表示的化合物或者上述式(II)表示的化合物中的下述式(9)表示的化合物。





作为特别优选的，可以列举 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、2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、顺式-3,7-二丁基环辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、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、3-氧杂双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮)、5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、4,9-二氧杂三环[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮、和上述式(6)表示的化合物，特别优选 2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐。

另外，作为脂肪族四羧酸二酐和芳香族四羧酸二酐中优选的，可以列举丁烷四羧酸二酐、均苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砷四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐。

这些四羧酸二酐可以仅使用一种，也可以将两种以上混合使用。当仅使用一种时，优选使用脂环式四羧酸二酐，当将两种以上混合使用时，优选脂环式四羧酸二酐的使用量相对于全部四羧酸二酐的使用量为 50 摩尔%以上。

作为具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸的合成中所用的二胺，可以列举例如芳香族二胺、脂肪族或者脂环式二胺、分子内具有 2 个伯氨基和该伯氨基所含的以外的氮原子的二胺、

二氨基有机硅氧烷等。

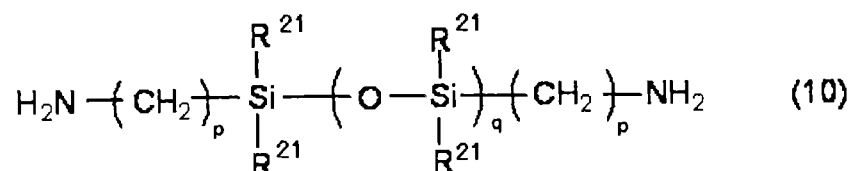
作为上述芳香族二胺，可以列举例如对-苯二胺、间-苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基乙烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯基砷、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、4,4'-二氨基二苯醚、1,5-二氨基萘、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、5-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满、6-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满、3,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯酮、3,4'-二氨基二苯酮、4,4'-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]砷、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、2,7-二氨基蒽、9,9-二甲基-2,7-二氨基蒽、9,9-二(4-氨基苯基)蒽、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'-二甲氧基联苯、3,3'-二甲氧基-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^{2,7}]-十一碳烯二甲二胺、4,4'-亚甲基二(环己胺)等。

作为分子内具有 2 个伯氨基以及该伯氨基所含的以外的氮原

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-6-二甲基氨基-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-甲氧基-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-乙氧基吡啶乳酸酯、3,8-二氨基-6-苯基菲啶、1,4-二氨基哌嗪、3,6-二氨基吡啶、二(4-氨基苯基)苯基胺、3,6-二氨基吡啶、N-甲基-3,6-二氨基吡啶、N-乙基-3,6-二氨基吡啶、N-苯基-3,6-二氨基吡啶、N,N'-二(4-氨基苯基)-对二氨基联苯、N,N'-二(4-氨基苯基)-N,N'-二甲基-对二氨基联苯等。

另外,作为上述二氨基有机硅氧烷,可以列举下述式(10)表示的化合物等,



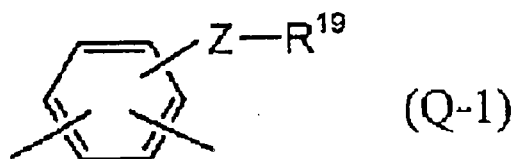
(式中, R^{21} 表示碳原子数为 1~12 的烃基,多个存在的 R^{21} 各自可以相同也可以不同, p 为 1~3 的整数, q 为 1~20 的整数)。

这些二胺可以仅使用 1 种,也可以将 2 种以上组合使用。

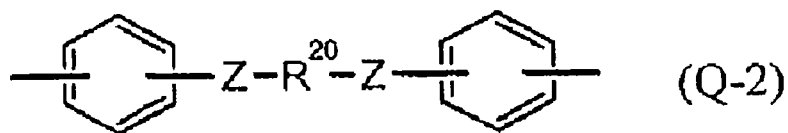
这些二胺中,优选对-苯二胺、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯硫醚、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、1,5-二氨基萘、2,7-二氨基茚、9,9-二甲基-2,7-二氨基茚、4,4'-二氨基二苯醚、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、9,9-二(4-氨基苯基)茚、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)六氟丙烷、4,4'-(对

-亚苯基二异亚丙基)二苯胺、4,4'-(间-亚苯基二异亚丙基)二苯胺、1,4-环己烷二胺、4,4'-亚甲基二(环己胺)、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、3,6-二氨基吡啶、3,6-二氨基咪唑、N-甲基-3,6-二氨基咪唑、N-乙基-3,6-二氨基咪唑、N-苯基-3,6-二氨基咪唑、N,N'-二(4-氨基苯基)-对二氨基联苯、N,N'-二(4-氨基苯基)-N,N'-二甲基-对二氨基联苯。

在使本发明液晶取向剂具有预倾角表现性能时,优选具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸的合成中所用的二胺一部分或者全部为具有下述式(Q-1)或下述式(Q-2)表示的结构二胺(以下,称为“特定二胺”),



(式中,Z为单键、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-或亚芳基, R^{19} 是碳原子数为10~20的烷基、碳原子数为4~40的具有脂环式骨架的1价有机基团或者碳原子数为6~20的含氟原子的1价有机基团),



(式中,Z为单键、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-或亚芳基, R^{20} 是碳原子数为4~40的具有脂环式骨架的2价有机基团)。这样,可以使上述式(I-1)中的基团 Q^1 和基团 Q^2 的一

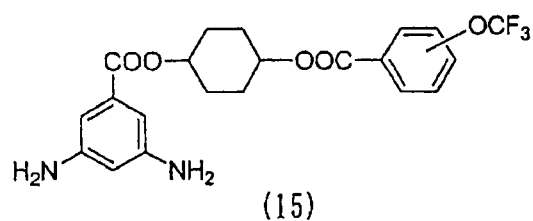
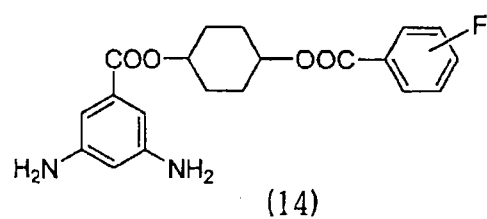
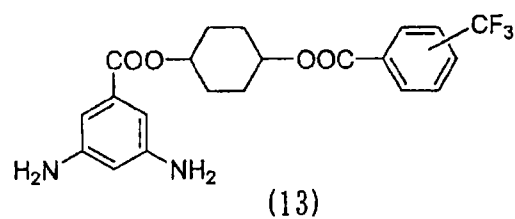
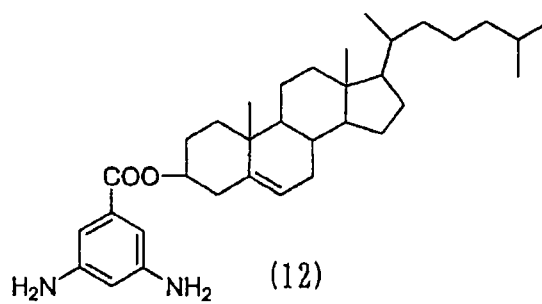
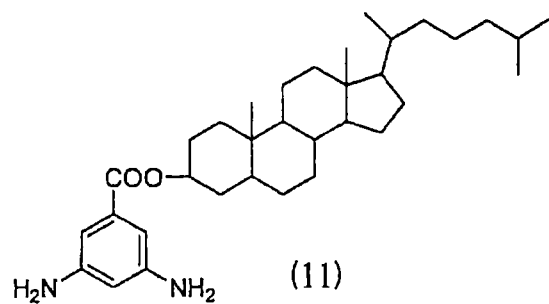
部分或全部为上述式(Q-1)或(Q-2)表示的结构的基团,从而使其具有表现预倾角的性能。

上述式(Q-1)中,作为 R^{19} 表示的碳原子数为 10~20 的烷基,可以列举例如正癸基、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。另外,作为上述式(Q-1)的 R^{19} 和上述式(Q-2)中的 R^{20} 表示的碳原子数为 4~40 的具有脂环式骨架的有机基团,可以列举例如具有来源于环丁烷、环戊烷、环己烷、环癸烷等环烷的脂环式骨架的基团;具有胆甾醇、胆甾烷醇等甾体骨架的基团;具有降冰片烯、金刚烷等桥脂环式骨架的基团等。其中,特别优选具有甾体骨架的基团。具有上述脂环式骨架的有机基团还可以是被卤素原子,优选氟原子或者氟代烷基,优选三氟甲基取代的基团。

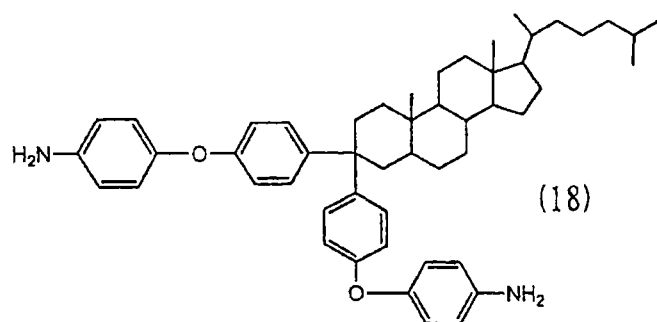
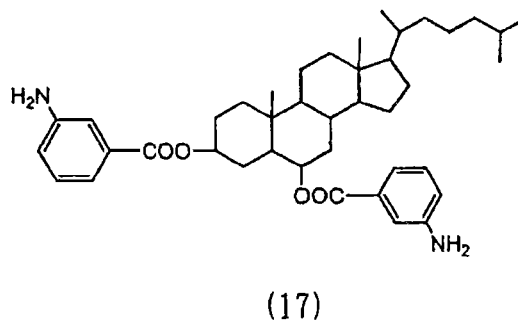
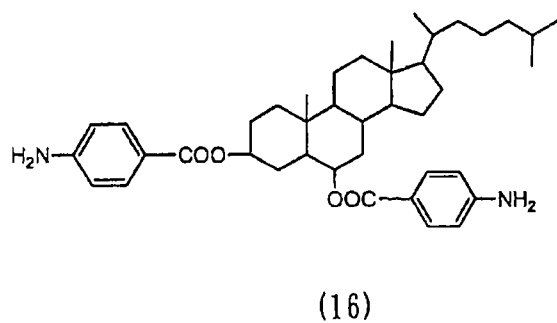
此外,作为上述式(Q-1)的 R^{19} 表示的碳原子数为 6~20 的含氟原子的基团,可以列举例如正己基、正辛基、正癸基等碳原子数为 6 以上的直链烷基;环己基、环辛基等碳原子数为 6 以上的脂环式烃基;苯基、联苯基等碳原子数为 6 以上的芳香族烃基等有机基团的氢原子一部分或全部被氟原子或三氟甲基等氟代烷基取代的基团。

另外,上述式(Q-1)和上述式(Q-2)中的 X 为单键、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-或者亚芳基,作为亚芳基,可以列举亚苯基、亚甲苯基、亚联苯基、亚萘基等。

作为具有上述式(Q-1)表示的结构的二胺的具体例子,可以列举例如十二烷氧基-2,4-二氨基苯、十五烷氧基-2,4-二氨基苯、十六烷氧基-2,4-二氨基苯、十八烷氧基-2,4-二氨基苯、下述式(11)~(15)表示的化合物等。



作为具有上述式(Q-2)表示的结构二胺的具体例子,可以列举例如下述式(16)~(18)表示的化合物等。



这些特定二胺可以仅使用 1 种，或者将 2 种以上组合使用。

这些特定二胺中，优选上述式(11)、(13)、(15)或(16)表示的化合物。

特定二胺相对于全部二胺量的使用比率，随着所要使其表现的预倾角的大小而不同，对于 TN 型、STN 型液晶显示元件的情况，优选为 0~5 摩尔%，对于垂直取向型液晶显示元件的情况，优选为 5~100 摩尔%。

相对于供给具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸的合成反应的二胺的 1 当量氨基，四羧酸二酐的酸酐基优选为 0.2~2 当量的比率，更优选为 0.3~1.2 当量的比率。

聚酰胺酸的合成反应，在有机溶剂中，优选于-20℃~150℃，更优选于 0~100℃的温度条件下，优选进行 10 分钟~50 小时，更优选进行 30 分钟~30 小时。

这里，作为有机溶剂，只要能够溶解合成的聚酰胺酸，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、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-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺等酰胺类溶剂、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、四甲基脌、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。

有机溶剂的用量(α)通常优选为使四羧酸二酐和二胺化合物的总量(β)相对于反应溶液的总量($\alpha + \beta$)为 0.1~30 重量%的量。

在不使生成的聚酰胺酸析出的范围内，如上所述的有机溶剂的一部分还可以用聚酰胺酸的不良溶剂醇类、酮类、酯类、醚类、卤代烃类、烃类等替代。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、二异戊基醚等。

这里可以使用的不良溶剂的用量，在全部溶剂中优选为 50 重量%以下，更优选为 40 重量%以下。

如上所述，得到溶解了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，获得析出物，通过减压干燥该析出物或用蒸发器将反应溶液减压馏出可得聚酰胺酸。并且，将该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馏出，通过进行一次或者几次此工序，可以精制聚酰胺酸。

具有上述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺可以通过将具有上述式(I-1)中 P^1 为 P^2 、 Q^1 为 Q^2 的重复单元的聚酰胺酸脱水闭环而制得。

在脱水闭环时，可以使酰胺酸结构全部脱水闭环形成酰亚胺环，也可以仅使酰胺酸结构一部分脱水闭环形成酰胺酸结构与酰亚胺环结构共存的聚合物。作为可用于本发明的聚酰亚胺，相对于全部重复单元，具有酰亚胺环的重复单元的比率(以下，称为“酰亚胺化率”)优选为 40 摩尔%以上，更优选为 50 摩尔%以上。通

过使用酰亚胺化率为 40 摩尔%以上的聚合物, 可以获得能够形成残像消除时间短的液晶取向膜的液晶取向剂。酰亚胺化率可以由下述方法而求出。

[酰亚胺化聚合物的酰亚胺化率测定方法]

将酰亚胺化聚合物在室温下减压干燥后, 溶解在氘代二甲基亚砷中, 以四甲基硅烷为基准物质, 在室温下进行 $^1\text{H-NMR}$ 测定。以下述(ii)表示的公式求得。

$$\text{酰亚胺化率}(\%) = (1 - A^1/A^2 \times \alpha) \times 100 \text{ — — — — — (ii)}$$

A^1 : 来源于 NH 基的质子的峰值面积(10ppm)

A^2 : 来源于其它的质子的峰值面积

α : 相对聚合物的前体(聚酰胺酸)中 NH 基的 1 个质子其它的质子的个数比例。

聚酰胺酸的脱水闭环可以(i)通过加热聚酰胺酸的方法, 或者(ii)通过将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)的加热聚酰胺酸的方法中的反应温度, 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完全, 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。反应时间优选为 10 分钟 ~ 5 小时, 更优选为 30 分钟 ~ 3 小时。

另一方面, 对于在上述(ii)的在聚酰胺酸溶液中添加脱水剂和脱水闭环催化剂的方法的情况, 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, 根据所需酰亚胺化率而定, 优选相对于 1 摩尔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。此外,作为脱水闭环反应中使用的有机溶剂,可以列举作为聚酰胺酸合成中所用溶剂而例示的有机溶剂。并且,脱水闭环反应的反应温度优选为0~180℃,更优选为10~150℃。反应时间优选为30分钟~10小时,更优选为1小时~7小时。

通过对如此得到的反应溶液进行与聚酰胺酸精制方法中同样的操作,可以精制所得聚酰亚胺。

具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸或者具有上述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺还可以是进行了分子量调节的末端修饰型聚合物。通过使用该末端修饰型聚酰胺酸或聚酰亚胺,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。这种末端修饰型聚酰胺酸或聚酰亚胺可以通过在聚酰胺酸的合成时,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。此外,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。此外,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。

如上所得的具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸或具有上述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺,在10%的溶液的情况下,优选20~800mPa·s粘度的聚合物,更优选30~500mPa·s粘度的聚合物。

另外，聚合物的溶液粘度(mPa·s)，使用规定的溶剂，对于稀释到 10%的固体含量浓度的溶液，用 E 型旋转粘度计在 25℃下测定。

本发明的液晶取向剂当含有具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸或具有上述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺时，它们的使用比率，对于第一液晶取向剂，相对于 1 重量份上述式(1)表示的化合物，优选为 1000 重量份以下，更优选为 10~500 重量份。另外，对于第二液晶取向剂，相对于 1 重量份由上述通式(1')表示的化合物与四羧酸二酐反应所得的聚酰胺酸，优选为 100 重量份以下，更优选为 5~80 重量份。

本发明的液晶取向剂优选同时含有具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸和具有上述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺两者。这时，具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸和具有上述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺的合计使用量优选落在上述范围内。另外，作为具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸和具有上述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺的使用比率，相对于具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸与具有上述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺的合计量，具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸使用量优选为 50~95 重量%，更优选为 55~90 重量%。

具有上述式(I-1)表示的重复单元的聚酰胺酸和具有上述式(I-2)表示的重复单元的聚酰亚胺，均优选为由包含 2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐的四羧酸二酐与二胺合成的聚合物。在此情况下，2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐的用量相对于全部四羧酸二酐的用量，优选为 50 摩尔%以上。

作为上述增粘剂，可以列举例如含官能性硅烷的化合物、式

(1)或式(1')表示的化合物以外的环氧基化合物等。

作为上述含官能性硅烷化合物,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、10-三甲氧基硅烷基-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、N-二(氧乙烯基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷等。

作为式(1)或式(1')表示的化合物以外的环氧基化合物,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、N,N-二缩水甘油基-苄胺、N,N-二缩水甘油基-氨基甲基环己烷、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等。

如上所述的增粘剂的使用比率,对于第一液晶取向剂,相对

于 100 重量份上述式(1)表示的化合物,优选为 40 重量份以下,更优选为 0.1~30 重量份。另外,对于第二液晶取向剂,相对于 100 重量份由上述通式(1')表示的化合物与四羧酸二酐反应所得的聚酰胺酸,优选为 30 重量份以下,更优选为 0.1~25 重量份。

本发明的液晶取向剂通过将上述式(1)表示的化合物或者由上述式(1')表示的化合物与四羧酸二酐反应所得的聚酰胺酸以及任选添加的其他成分优选溶于有机溶剂中而调制。调制本发明液晶取向剂时的温度优选为 0℃~200℃,更优选为 20℃~60℃。

作为可用于本发明液晶取向剂的有机溶剂,可以列举例如 1-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、 γ -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、丙酸异戊酯、异丁酸异戊酯、二异戊基醚、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-二甲基丙酰胺等。其中,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-二甲基丙酰胺由于显示良好的印刷性而特别优选。

本发明液晶取向剂中固体含量浓度(液晶取向剂的全部成分中除去溶剂后的重量再除以液晶取向剂的总重量的值)考虑粘性、挥发性等而进行选择,优选为 1~10 重量%的范围。换句话说,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,从而不能得到良好的液晶取向膜;当固体含量浓度超过 10 重量%时,

将导致涂膜厚度过厚，从而不能得到良好的液晶取向膜，并且，会出现液晶取向剂的粘性增大，涂敷特性变差的情况。

另外，特别优选的固体含量浓度的范围，因向基板上涂敷液晶取向剂时所使用的方法而不同。例如，使用旋涂法的场合，特别优选 1.5~4.5 重量%的范围。使用印刷法的场合，固体含量浓度为 3~9 重量%的范围，由此，特别优选溶液粘度为 12~50mPa·s 的范围。使用喷墨印刷法的场合，固体含量浓度为 1~5 重量%的范围，由此，特别优选溶液粘度为 3~15mPa·s 的范围。

本发明的液晶显示元件具有由本发明液晶取向剂形成的液晶取向膜。

本发明的液晶显示元件，可以通过例如以下的方法制造。

(1)通过胶版印刷法、旋涂法或者喷墨印刷法，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的一面上，接着，通过加热涂敷面形成涂膜。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、脂环式聚烯烃等塑料制透明基板。作为基板的一面上所设置的透明导电膜，可以使用氧化锡(SnO₂)制的 NESA 膜(美国 PPG 公司注册商标)、氧化铟-氧化锡(In₂O₃-SnO₂)制的 ITO 膜等，这些透明导电膜的形成图案采用光刻蚀法或预先使用掩模的方法。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化合物、含官能性钛化合物等。涂敷液晶取向剂后，为了防止涂敷的取向剂的液体下垂等，优选实施预加热(预烘焙)。预烘焙的温度优选为 30~200℃，更优选为 40~150℃，特别优选为 40~100℃。然后，将溶剂完全除去，以将聚酰胺酸热酰亚胺化为目的，实施焙烧(后烘焙)工序。该焙烧(后

烘焙)温度为 $80 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $120 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。另外，含聚酰胺酸的本发明液晶取向剂，通过涂敷后除去有机溶剂，形成作为取向膜的涂膜，还可以通过进一步加热使其脱水闭环，形成进一步酰亚胺化的涂膜。形成的涂膜的厚度优选为 $0.001 \sim 1\mu\text{m}$ ，更优选为 $0.005 \sim 0.5\mu\text{m}$ 。

(2)对所形成的涂膜表面用缠有例如尼龙、人造纤维、棉花等纤维制的布的辊进行以一定方向摩擦的打磨处理。这样，制成在涂膜上产生了液晶分子取向能的液晶取向膜。另外，对由本发明液晶取向剂形成的液晶取向膜，进行例如专利文献 2(日本特开平 6-222366 号公报)或专利文献 3(日本特开平 6-281937 号公报)中所示的、部分照射紫外线而使预倾角改变的处理，或者进行专利文献 4(日本特开平 5-107544 号公报)中所示的、在实施打磨处理后的液晶取向膜表面上部分地形成保护膜，以与先前打磨处理不同的方向进行打磨处理后，除去保护膜，使液晶取向膜的液晶取向能改变的处理，这样能够改善液晶显示元件的视野特性。

(3)制作 2 块如上形成液晶取向膜的基板，将 2 块基板通过间隙(盒间隙)相对放置，使各自液晶取向膜的打磨方向相互垂直或逆平行，将 2 块基板周边部位用密封剂贴合，向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，即构成液晶盒的各基板的另一侧面上，贴合偏振片，使其偏光方向与该基板的一面上所形成的液晶取向膜的打磨方向一致或者垂直，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、氧化偶氮基类液晶、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、嘧啶类液晶、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)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。另外，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。

在以下的实施例和比较例中，液晶取向剂和由其制得的液晶取向膜的评价按照以下的方法进行。

[电压保持率]

在167毫秒的时间跨度内，在60℃下给液晶显示元件施加5V的电压，电压施加时间为60微秒，然后测定从电压解除至167毫秒后的电压保持率。测定装置采用(株)東陽テクニカ制的VHR-1。

[印相实验]

制作如图1所示的带有ITO电极的盒子。在室温下，向电极A施加24小时10.0V直流电压，向电极B施加24小时0.5V直流电压。解除电压后，向电极A、B以0.1V的梯度施加0.1~5.0V直流电压，通过各电压下电极A、B的亮度差判断印相特性。当亮度差大时，印相特性判断为差。没有发现印相的记为○，发生印相的记为×。

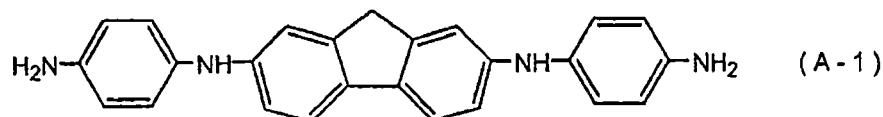
[印刷性评价]

预制在一侧面的整面上形成了 ITO 膜的 127mm(D) × 127mm(W) × 1.1mm(H)玻璃基板,将各实施例或比较例中制得的液晶取向剂用孔径为 0.2μm 的微孔过滤器过滤后,用液晶取向膜涂敷用印刷机(日本写真印刷(株)制造,オンゲストローマー S-40L)涂敷于该玻璃基板的透明电极面上。通过设定为 80℃的加热板密合式预干燥机除去溶剂,再在 200℃下焙烧 60 分钟,从而在带有 ITO 膜的玻璃基板上形成液晶取向膜。对所得取向膜的均匀性进行目测评价,没有发现不均的记为“○”。

合成例 1

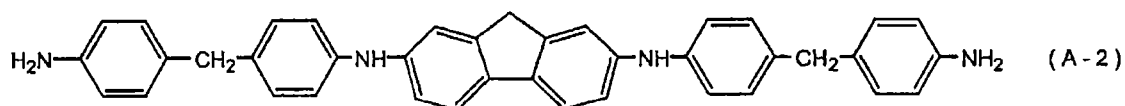
合成例 1 按照非专利文献 2(K. Hasegawa, Polymer Journal. Vol. 31, No. 2, 206(1999))进行。

在氮气环境下,将 2,7-二溴芴 3.24g(10mmol)和对苯二胺 2.16g(20mmol)加入到 300ml 的三颈烧瓶中,再向其中加入 80ml 甲苯使其溶解。然后在室温下向该溶液中加入叔丁氧基钠 5.8g(60mmol)、三(二亚苺基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)0.46g(0.5mmol)和 2,2'-二(二苺基磷)-1,1'-二萘基(BINAP)0.93g(1.5mmol),并使其溶解。将该溶液在氮气下于 100℃搅拌 16 小时使其反应。反应结束后,使反应混合物降回到室温,采用分液漏斗,用 2 升氨水与甲醇的混合溶液(氨水/甲醇 = 1/4(体积比))进行洗涤。将有机溶剂层用硫酸钠脱水后,用旋转蒸发器浓缩,将所得粗产物通过硅胶柱色谱进行精制,得到 2.2g 下述式(A-1)表示的化合物(以下,称为“特定化合物 A-1”)。



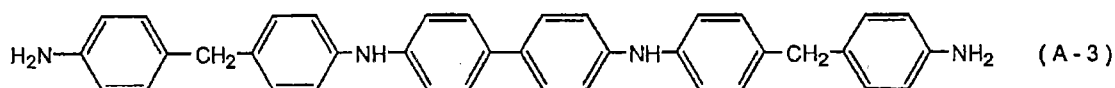
合成例 2

除了在合成例 1 中使用 3.97g(20mmol)4,4'-二氨基二苯基甲烷代替 2.16g(20mmol)对苯二胺以外,与合成例 1 同样地操作,得到 2.4g 下述式(A-2)表示的化合物(以下,称为“特定化合物 A-2”)。



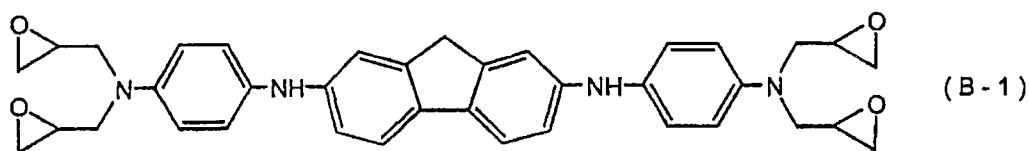
合成例 3

除了在合成例 1 中使用 3.12g(10mmol)4,4'-二溴联苯代替 3.24g(10mmol)2,7-二溴茚,并使用 3.97g(20mmol)4,4'-二氨基二苯基甲烷代替 2.16g(20mmol)对苯二胺以外,与合成例 1 同样地操作,得到 4.2g 下述式(A-3)表示的化合物(以下,称为“特定化合物 A-3”)。



合成例 4

将 0.63g(1.66mmol)特定化合物 A-1 和 1.23g(13.3mmol)环氧氯丙烷溶于 10mL THF 和 1.5mL 水的混合溶剂中,在 80℃下搅拌 4 小时。然后使温度降低到 60℃,滴加 1g 50%的 NaOH 水溶液。继续在 60℃下搅拌 4 小时后,减压蒸馏除去未反应的环氧氯丙烷。将残留物在甲苯/水中进行分液洗涤,然后蒸馏除去溶剂,得到 0.75g 下述式(B-1)表示的化合物(以下,称为“特定化合物 B-1”)。



合成例 5(采用特定化合物 A-1 的聚酰胺酸的合成 1)

将 196g(1.0 摩尔)作为四羧酸二酐的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐和 324g(1.0 摩尔)作为二胺化合物,通过与合成例 1 同样的方法合成的特定化合物 A-1 溶解于 470g N-甲基-2-吡咯烷酮、4200g γ -丁内酯中,使其在 40℃下反应 3 小时,得到约 5000g 在固体含量浓度 10%下的溶液粘度为 160mPa·s 的聚酰胺酸(以下,称为“特定化合物 C-1”)溶液。

合成例 6(采用特定化合物 A-1 的聚酰胺酸的合成 2)

将 98g(0.5 摩尔)作为四羧酸二酐的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐和 109g(0.5 摩尔)均苯四酸,和 324g(1.0 摩尔)作为二胺化合物,通过与合成例 1 同样的方法合成的特定化合物 A-1 溶解于 300g N-甲基-2-吡咯烷酮、2700g γ -丁内酯中,使其在 40℃下反应 3 小时,然后加入 1770g γ -丁内酯,得到约 5100g 在固体含量浓度 10%下的溶液粘度为 125mPa·s 的聚酰胺酸(以下,称为“特定化合物 C-2”)溶液。

合成例 7(采用特定化合物 A-3 的聚酰胺酸的合成 1)

将 196g(1.0 摩尔)作为四羧酸二酐的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐和 547g(1.0 摩尔)作为二胺化合物,通过与合成例 3 同样的方法合成的特定化合物 A-3 溶解于 670g N-甲基-2-吡咯烷酮、6000g γ -丁内酯中,使其在 40℃下反应 3 小时,得到约 7000g 在固体含量浓度 10%下的溶液粘度为 140mPa·s 的聚酰胺酸(以下,称为“特定化合物 C-3”)溶液。

合成例 8(采用特定化合物 A-3 的聚酰胺酸的合成 2)

将 98g(0.5 摩尔)作为四羧酸二酐的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐和 109g(0.5 摩尔)均苯四酸,和 547g(1.0 摩尔)作为二胺化合物,通过与合成例 3 同样的方法合成的特定化合物 A-3 溶解于 430g N-甲基-2-吡咯烷酮、3850g γ -丁内酯中,使其在 40℃下反应 3 小

时,然后加入 2500g γ -丁内酯,得到约 7200g 在固体含量浓度 10% 下的溶液粘度为 128mPa·s 的聚酰胺酸(以下,称为“特定化合物 C-4”)溶液。

聚酰亚胺合成例 1

将作为四羧酸二酐的 2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐 112g(0.50 摩尔)和 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 157g(0.50 摩尔),作为二胺化合物的对-苯二胺 96g(0.89 摩尔)、3,3'-(四甲基二硅氧烷-1,3-二基)二(丙胺)25g(0.10 摩尔)和 3,6-二(4-氨基苯甲酰氧基)胆甾烷 13g(0.02 摩尔)、作为单胺的正十八烷基胺 8.1g(0.03 摩尔)溶于 960g N-甲基-2-吡咯烷酮中,使其在 60℃下反应 6 小时。将得到的聚酰胺酸溶液分取少量,加入 NMP,在固体含量浓度 10%的溶液下测定粘度,溶液粘度为 60mPa·s。在所得聚酰胺酸溶液中添加 2700g N-甲基-2-吡咯烷酮、396g 吡啶和 409g 醋酸酐,在 110℃下脱水闭环 4 小时。酰亚胺化反应后,在体系内的溶剂以新的 γ -丁内酯进行溶剂置换(在本操作中,在体系外除去酰亚胺化反应中使用的吡啶、醋酸酐),得到约 2000g 固体含量浓度 15wt%、固体含量浓度 10%时(γ -丁内酯溶液)的溶液粘度为 70mPa·s、酰亚胺化率约 95%的酰亚胺化聚合物(其作为“酰亚胺化聚合物(a-1)”)溶液。

聚酰亚胺合成例 2

将作为四羧酸二酐的 2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐 224g(1.0 摩尔),作为二胺化合物的对-苯二胺 108g(1.0 摩尔)和 3,5-二氨基苯甲酸胆甾烷基酯 7.8g(0.015 摩尔)溶于 3039g N-甲基-2-吡咯烷酮中,使其在 60℃下反应 6 小时,得到溶液粘度约为 260mPa·s 的聚酰胺酸溶液。接着,在所得聚酰胺酸溶液中追加 2700g N-甲基

-2-吡咯烷酮、396.0g 吡啶和 306.0g 醋酸酐，在 110℃ 下脱水闭环 4 小时。酰亚胺化反应后，在体系内的溶剂以新的 γ -丁内酯进行溶剂置换(在本操作中，在体系外除去酰亚胺化反应中使用的吡啶、醋酸酐)，得到约 3000g 固体含量浓度约 9.0wt%、固体含量浓度 10%时(γ -丁内酯溶液)的溶液粘度为 250mPa·s、酰亚胺化率约 51%的酰亚胺化聚合物(其作为“酰亚胺化聚合物(a-2)”)溶液。

聚酰胺酸合成例 1

将作为四羧酸二酐的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐 196g(1.0 摩尔)，作为二胺化合物的 2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯 212g(1.0 摩尔)溶于 370g N-甲基-2-吡咯烷酮，3300g γ -丁内酯中，使其在 40℃ 下反应 3 小时，得到约 3700g 在固体含量浓度 10%下的溶液粘度为 160mPa·s 的聚酰胺酸(其作为“聚酰胺酸(b-1)”)溶液。

聚酰胺酸合成例 2

将作为四羧酸二酐的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐 95g(0.50 摩尔)、均苯四酸二酐 109g(0.50 摩尔)，作为二胺化合物的 2,7-二氨基芴 196g(1.0 摩尔)溶于 230g N-甲基-2-吡咯烷酮，2060g γ -丁内酯中，使其在 40℃ 下反应 3 小时，接着，追加 1350g γ -丁内酯，得到约 3600g 在固体含量浓度 10%下的溶液粘度为 125mPa·s 的聚酰胺酸(其作为“聚酰胺酸(b-2)”)溶液。

实施例 1

将聚酰亚胺合成例 1 中制得的聚酰亚胺(a-1)和聚酰胺酸合成例 1 中制得的聚酰胺酸(b-1)以聚酰亚胺:聚酰胺酸 = 20:80(重量比)溶于 γ -丁内酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/丁基溶纤剂混合溶剂(重量比 71/17/12)中，相对于聚酰亚胺和聚酰胺酸合计 100 重量份，加入 2 重量份 N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷，

再相对于聚酰亚胺和聚酰胺酸合计 100 重量份, 加入 10 重量份特定化合物 A-1, 制成固体含量浓度为 3.5 重量%的溶液和 6.0 重量%的溶液。将各溶液充分搅拌后, 用孔径为 $1\mu\text{m}$ 的滤器过滤, 调制出本发明的液晶取向剂。

采用旋涂机将上述液晶取向剂中固体含量浓度为 3.5 重量%的溶液涂敷于厚度为 1mm 的玻璃基板的一面上所设置的 ITO 膜制透明导电膜上(转速: 2500rpm, 涂敷时间: 1 分钟), 在 200°C 下加热 1 小时除去溶剂, 形成膜厚为 $0.08\mu\text{m}$ 的覆膜。采用装有缠绕人造纤维布的辊的打磨机, 在辊转速为 400rpm、操作台移动速度为 3cm/秒, 绒毛挤入长度为 0.4mm 的条件下, 对该覆膜进行打磨处理。将上述液晶取向膜涂敷基板在超纯水中以超声波洗净 1 分钟后, 在 100°C 的干净烤箱中干燥 10 分钟。然后, 在一对透明电极/透明电极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, 除液晶注入口以外, 涂敷加入了直径为 $5.5\mu\text{m}$ 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(メルク公司生产, MLC-6221), 然后用丙烯酸类光固化粘合剂将液晶注入口封闭, 制成液晶显示元件。对所得液晶显示元件的电压保持率评价和印相评价按照以上所述的方法进行。

另外, 采用固体含量浓度为 6.0 重量%的溶液, 按照以上所述的方法进行印刷性评价。

实施例 2~16

除了特定化合物、聚酰亚胺和聚酰胺酸使用表 1 中所示的化合物以外, 按照与实施例 1 同样的流程进行。当使用特定化合物 C-1、C-2、C-3 或 C-4 时, 相对于聚酰亚胺和聚酰胺酸的合计

量 100 重量份，这些特定化合物使用 20 重量份。

实施例 17

将聚酰亚胺合成例 2 中制得的聚酰亚胺(a-2)溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮/丁基溶纤剂混合溶剂(重量比 50/50)中，相对于 100 重量份聚酰亚胺加入 2 重量份 N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷，再相对于 100 重量份聚酰亚胺加入 10 重量份特定化合物 A-1，制成固体含量浓度为 3.5 重量%的溶液和 6.0 重量%的溶液。将各溶液充分搅拌后，用孔径为 1 μ m 的滤器过滤，调制出本发明的液晶取向剂。液晶显示元件的制作方法、液晶显示元件的评价方法以及取向剂印刷性的评价方法按照与实施例 1 相同的方法进行。

实施例 18 ~ 24

除了使用表 1 中所示的物质代替实施例 17 中的特定化合物 A-1 以外，按照与实施例 17 同样的流程进行。另外，当使用特定化合物 C-1、C-2、C-3 或 C-4 时，相对于 100 重量份聚酰亚胺，这些特定化合物使用 20 重量份。

比较例 1、2

除了聚酰亚胺和聚酰胺酸使用表 1 中所示的化合物，并且不添加特定化合物以外，按照与实施例 1 同样的流程进行。

比较例 3

除了不添加特定化合物以外，按照与实施例 17 同样的流程进行。

上述实施例和比较例的结果全部一并列于表 1。另外，表 1 中，“-”表示没有使用该栏中的该成分。另外，电压保持率栏中的“>99%”表示测定值超过 99%。

表 1

	特定化合物	聚酰亚胺	聚酰胺酸	电压保持率	印相	印刷性
实施例 1	A-1	a-1	b-1	>99%	○	○
实施例 2	A-2	a-1	b-1	>99%	○	○
实施例 3	A-3	a-1	b-1	>99%	○	○
实施例 4	B-1	a-1	b-1	>99%	○	○
实施例 5	C-1	a-1	b-1	>99%	○	○
实施例 6	C-2	a-1	b-1	>99%	○	○
实施例 7	C-3	a-1	b-1	>99%	○	○
实施例 8	C-4	a-1	b-1	>99%	○	○
实施例 9	A-1	a-1	b-2	>99%	○	○
实施例 10	A-2	a-1	b-2	>99%	○	○
实施例 11	A-3	a-1	b-2	>99%	○	○
实施例 12	B-1	a-1	b-2	>99%	○	○
实施例 13	C-1	a-1	b-2	>99%	○	○
实施例 14	C-2	a-1	b-2	>99%	○	○
实施例 15	C-3	a-1	b-2	>99%	○	○
实施例 16	C-4	a-1	b-2	>99%	○	○
实施例 17	A-1	a-2	-	>99%	○	○
实施例 18	A-2	a-2	-	>99%	○	○
实施例 19	A-3	a-2	-	>99%	○	○
实施例 20	B-1	a-2	-	>99%	○	○
实施例 21	C-1	a-2	-	>99%	○	○
实施例 22	C-2	a-2	-	>99%	○	○
实施例 23	C-3	a-2	-	>99%	○	○
实施例 24	C-4	a-2	-	>99%	○	○
比较例 1	-	a-1	b-1	>99%	×	○
比较例 2	-	a-1	b-2	>99%	×	○
比较例 3	-	a-2	-	>99%	×	○

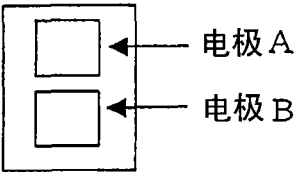


图 1