



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101730862 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200880023869. 0

C08L 63/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 07. 31

C08L 79/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

201881/2007 2007. 08. 02 JP

(56) 对比文件

CN 1408817 A, 2003. 04. 09,

WO 03100510 A1, 2003. 12. 04,

JP 2006171304 A, 2006. 06. 29,

CN 1707336 A, 2005. 12. 14,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/064166 2008. 07. 31

审查员 刘燕梅

(87) PCT申请的公布数据

W02009/017252 JA 2009. 02. 05

(73) 专利权人 JSR 株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 秋池利之 熊谷勉

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

代理人 刘激扬

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337 (2006. 01)

C08G 59/32 (2006. 01)

C08G 59/40 (2006. 01)

权利要求书 6 页 说明书 61 页

(54) 发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜及其形成方法以及
液晶显示元件

(57) 摘要

本发明涉及含有 (A) 选自聚酰胺酸和聚酰亚胺构成的群组中的至少一种聚合物和 (B) 具有通过波长为 200 ~ 400nm 的光发生交联反应或异构化反应的感光基团和环氧基的化合物的液晶取向剂。上述液晶取向剂可用于能够不进行打磨处理而通过照射偏光或非偏光射线产生液晶取向能的液晶取向膜的形成。

1. 一种液晶取向剂,其特征在于含有:

(A) 选自聚酰胺酸和聚酰亚胺构成的群组中的至少一种聚合物,和

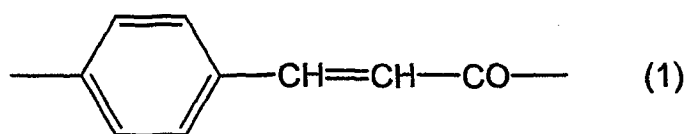
(B) 具有通过波长为 200 ~ 400nm 的光发生交联反应或异构化反应的感光基团和环氧基的化合物,

其中 (B) 化合物为具有:

碳原子数为 4 ~ 20 的烷基、碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基、环己基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的烷基的烷基环己基或烷基苯基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基的氟代烷基环己基或氟代烷基苯基、碳原子数为 4 ~ 20 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷氧基、环己氧基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基的烷氧基环己基或烷氧基苯基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基的氟代烷基环己基或氟代烷氧基苯基、或具有甾体骨架的碳原子数为 17 ~ 51 的基团,和

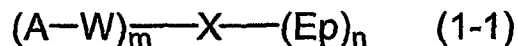
环氧基,以及

下述式 (1)

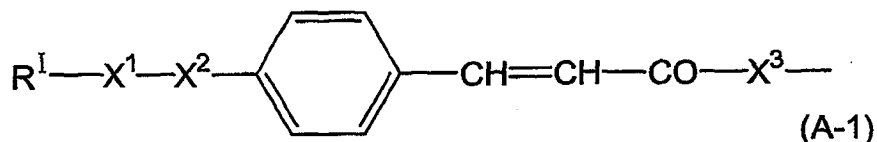


表示的基团的化合物。

2. 权利要求 1 所述的液晶取向剂,其中上述 (B) 化合物为下述式 (1-1) 表示的化合物,

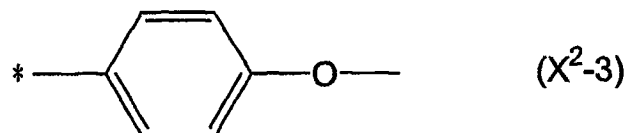
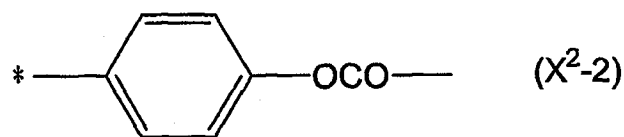
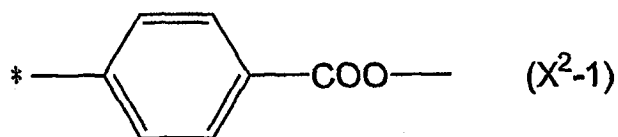


式 (1-1) 中,A 为下述式 (A-1) ~ (A-8) 任一者表示的基团,W 为下述式 (W-1) ~ (W-4) 任一者表示的基团,X 为下述式 (X-1) ~ (X-5) 任一者表示的 4 价基团,Ep 为下述式 (Ep-1) 或 (Ep-2) 表示的基团,m 为 1 ~ 3 的整数,n 为 4-m,



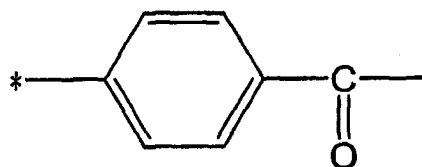
式 (A-1) 中, R^1 各自独立地为碳原子数为 4 ~ 20 的烷基、碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基、环己基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的烷基的烷基环己基或烷基苯基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基的氟代烷基环己基或氟代烷基苯基、或具有甾体骨架的碳原子数为 17 ~ 51 的基团,

X^1 为单键、氧原子、硫原子、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{CO}-$, X^2 为单键或下述式 (X^2-1) ~ (X^2-3) 任一者表示的基团,

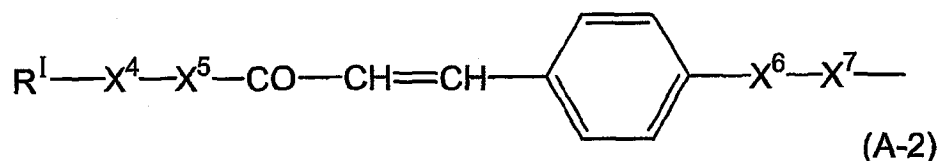


上述式中，“*”表示带有它的连接键位于 X^1 一侧，

X^3 为单键、 $*-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $*-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-\text{CO}-$ 、 $*-(\text{CH}_2)_a-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_a-$ 、或下述式



表示的基团，其中， a 各自独立地为 1 ~ 6 的整数，“*”表示带有它的连接键位于 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 一侧，其中，当相邻的两个键均为单键时，它们一起作为一根单键；

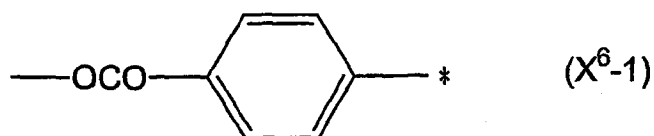


式 (A-2) 中， R^1 与上述式 (A-1) 中的 R^1 的定义相同，

X^4 为单键、氧原子、硫原子、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{CO}-$ ，

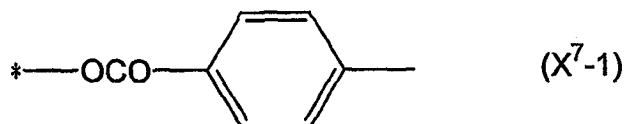
X^5 为单键或亚苯基，

X^6 为单键或下述式 (X^6-1) 表示的基团，

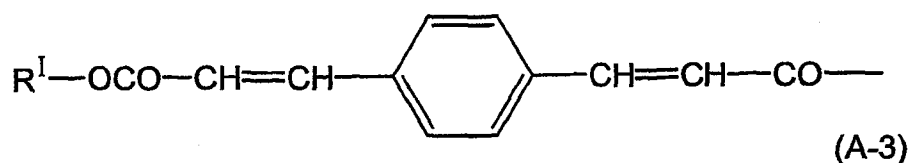


式 (X^6-1) 中，“*”表示带有它的连接键位于 X^7 一侧，

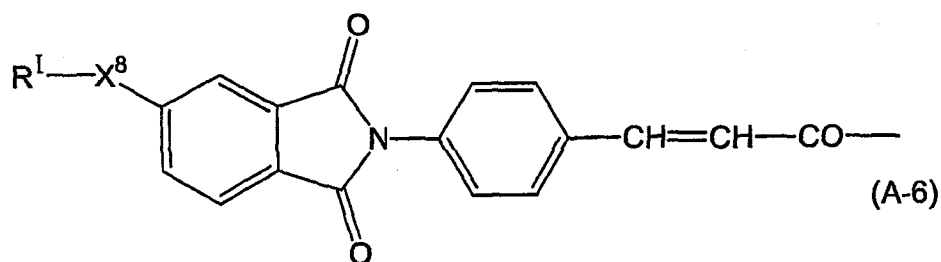
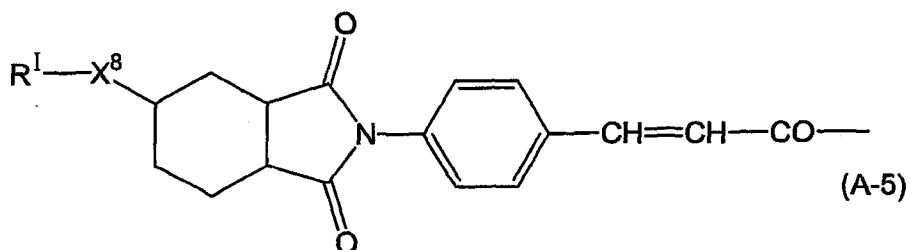
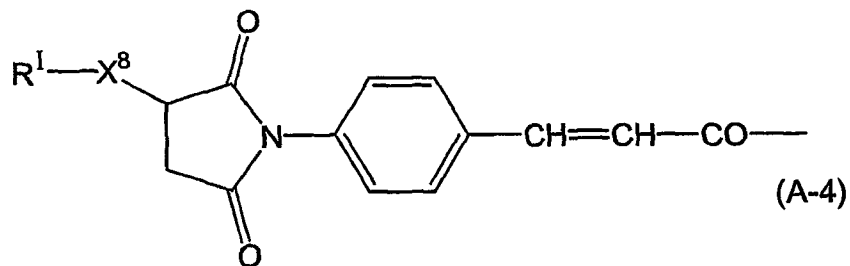
X^7 为单键、 $*-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $*-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_a-\text{CO}-$ 、或下述式 (X^7-1)



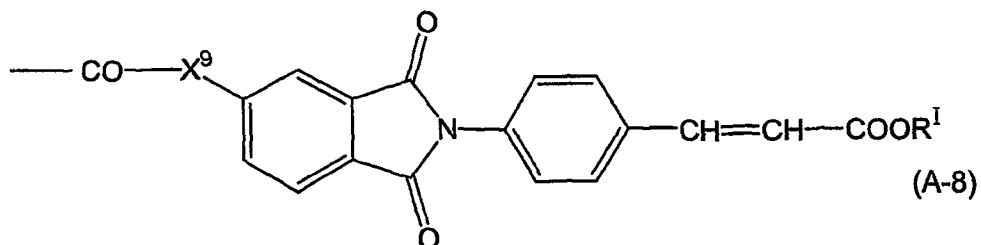
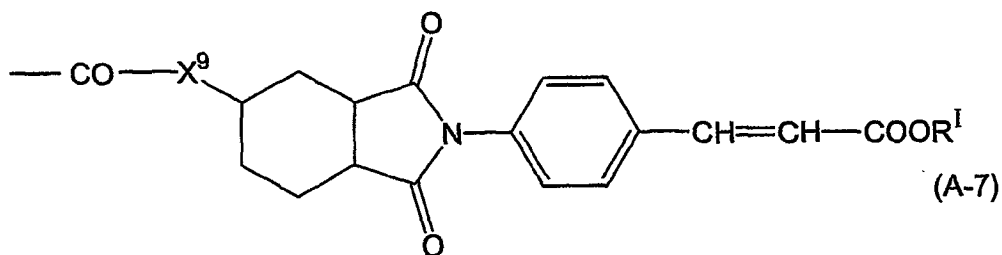
表示的基团，上述当中， a 为 1 ~ 6 的整数，“*”表示带有它的连接键位于 X^6 一侧，其中，当相邻的两个键均为单键时，它们一起作为一根单键；



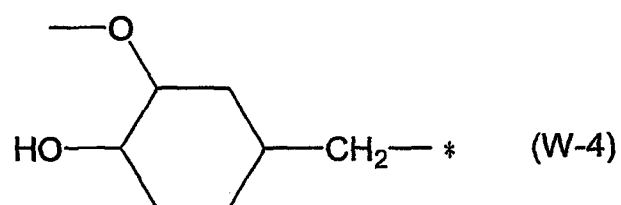
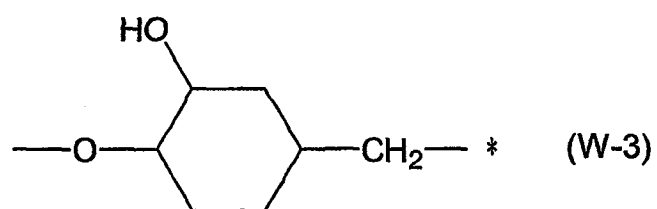
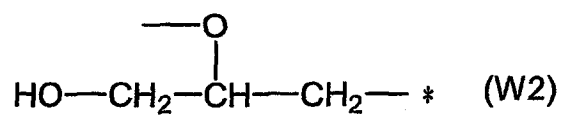
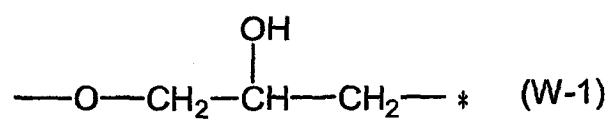
式 (A-3) 中, R^I 与上述式 (A-1) 中的 R^I 的定义相同;



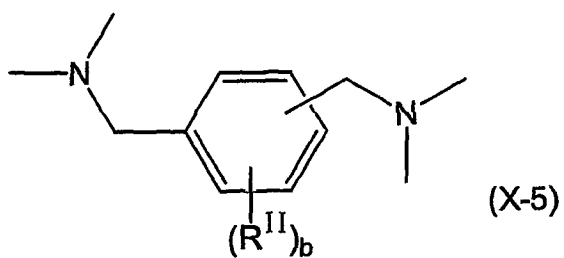
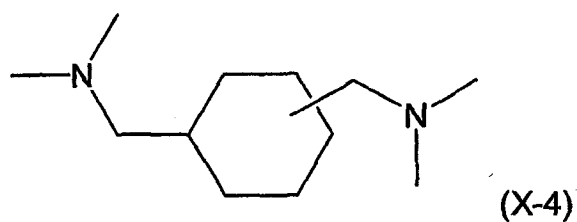
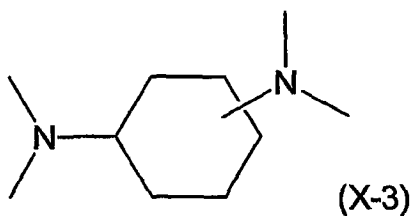
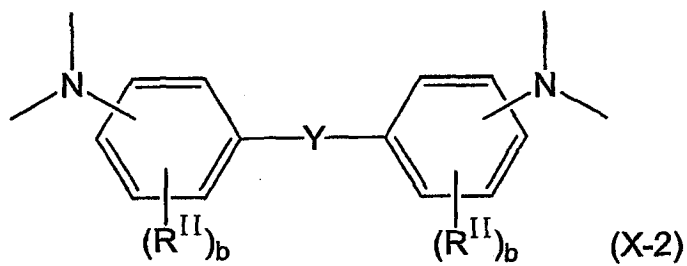
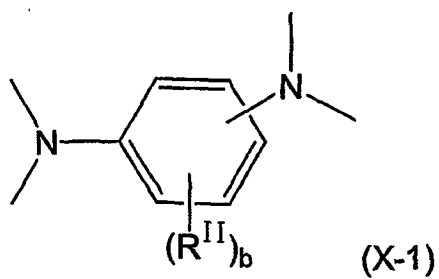
式 (A-4) ~ (A-6) 中, R^I 各自与上述式 (A-1) 中的 R^I 的定义相同, X^8 各自为单键、氧原子、硫原子、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 或 $-CO-$;



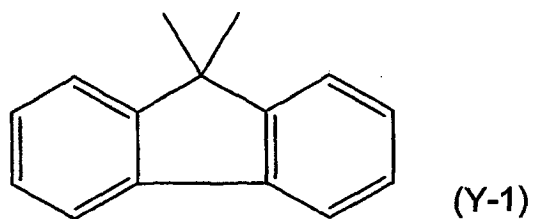
式 (A-7) 和 (A-8) 中, R^I 各自与上述式 (A-1) 中的 R^I 的定义相同, X^9 各自为单键或 $-(CH_2)_a-COO-$, 其中, a 为 1 ~ 10 的整数, “*” 表示带有它的连接键位于 $-CO-$ 一侧;



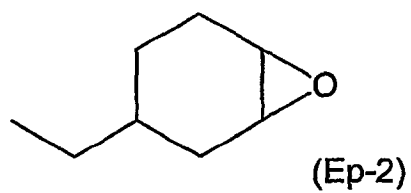
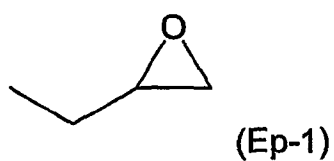
上述式中，“*”表示带有它的连接键位于 X 一侧；



上述式中, Y 为单键、-O-、-S-、-CH₂-、-C(CH₃)₂- 或下述式 (Y-1) 表示的基团,



R^{II} 各自为任选可被氟原子取代的碳原子数为 1 ~ 6 的烷基或者氟原子, b 为 0 ~ 4 的整数;



3. 权利要求 1 所述的液晶取向剂,其中 (B) 化合物为通过对化合物 $X-(\text{Ep})_4$ 与化合物 A-OH 的混合物进行加热而制得的,其中,X 和 Ep 各自与上述式 (1-1) 中的定义相同,A 与上述式 (1-1) 中的定义相同。

4. 一种液晶取向膜,其由权利要求 1 ~ 3 任一项所述的液晶取向剂形成。

5. 液晶取向膜的形成方法,其特征在于具有在基板上涂敷权利要求 1 ~ 3 任一项所述的液晶取向剂而形成涂膜,并对该涂膜照射偏光或非偏光射线的工序。

6. 一种液晶显示元件,其具有权利要求 4 所述的液晶取向膜。

7. 权利要求 6 所述的液晶显示元件,其采用负型液晶。

8. 一种化合物,其特征在于具有通过波长为 200 ~ 400nm 的光发生交联反应或异构化反应的感光基团和环氧基,

所述化合物具有:

碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基、环己基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的烷基的烷基环己基或烷基苯基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基的氟代烷基环己基或氟代烷基苯基、碳原子数为 4 ~ 20 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷氧基、环己氧基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基的烷氧基环己基或烷氧基苯基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基的氟代烷基环己基或氟代烷氧基苯基、或具有甾体骨架的碳原子数为 17 ~ 51 的基团,和

环氧基,以及

上述式 (1) 表示的基团。

9. 权利要求 8 所述的化合物的制备方法,其特征在于对化合物 $X-(\text{Ep})_4$ 与化合物 A-OH 的混合物进行加热,其中,X 和 Ep 各自与上述式 (1-1) 中的定义相同,A 与上述式 (1-1) 中的定义相同。

液晶取向剂、液晶取向膜及其形成方法以及液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶取向剂、液晶取向膜及其形成方法以及液晶显示元件。更具体地说,涉及能够不进行打磨处理而通过照射偏光或非偏光射线产生液晶取向能的液晶取向膜的形成中可以使用的液晶取向剂;在没有粉尘和静电产生的情况下由该液晶取向剂形成液晶取向膜的方法,以及显示品质优良的液晶显示元件。

背景技术

[0002] 迄今,已知具有将具有正介电各向异性的向列型液晶在带有具有液晶取向膜的透明电极的基板中形成夹层结构,并根据需要使液晶分子的长轴在基板间连续地扭转 $0 \sim 360^\circ$ 而制成的 TN(扭曲向列)型、STN(超扭曲向列)型、IPS(面内切换)型等液晶盒的液晶显示元件(参考日本特开昭 56-91277 号公报和日本特开平 1-120528 号公报)。

[0003] 在这种液晶盒中,为了使液晶相对于基板表面以一定方向取向,必须在基板表面上设置液晶取向膜。这种液晶取向膜通常通过用人造纤维等布料以一定方向摩擦基板表面上所形成的有机膜表面的方法(打磨法)而形成。但是,若液晶取向膜的形成通过打磨处理而进行,则存在由于工艺中容易产生粉尘、产生静电,导致取向膜表面附着粉尘而成为显示不良发生的原因的问题。特别是对于具有 TFT(薄膜晶体管)元件的基板的情况,还存在产生的静电导致 TFT 元件电路损坏而成为成品率下降的原因的问题。并且,在今后日益高度精密化的液晶显示元件中,由于随着像素的高密度化,基板表面产生凹凸不平,从而使得均匀地进行打磨处理变得困难。

[0004] 作为使液晶盒中的液晶取向的其它手段,已知通过对基板表面上形成的聚乙烯肉桂酸酯、聚酰亚胺、偶氮苯衍生物等的感光性薄膜照射偏光或非偏光的射线而使其产生液晶取向能的光取向法。若采用该方法,则不会产生静电和粉尘,可实现均匀的液晶取向(参考日本特开平 6-287453 号公报、日本特开平 10-251646 号公报、日本特开平 11-2815 号公报、日本特开平 11-152475 号公报、日本特开 2000-144136 号公报、日本特开 2000-319510 号公报、日本特开 2000-281724 号公报、日本特开平 9-297313 号公报、日本特开 2003-307736 号公报、日本特开 2004-163646 号公报和日本特开 2002-250924 号公报)。

[0005] 不过,在 TN(扭曲向列)型、STN(超扭曲向列)型等的液晶盒中,液晶取向膜必须具有使液晶分子相对于基板面以预定的角度倾斜取向的预倾角特性。在采用光取向法形成液晶取向膜的情况下,预倾角通常通过使照射的射线向基板面的入射方向从基板法线发生倾斜而产生。

[0006] 另外,作为上述以外的液晶显示元件的工作模式,还已知使具有负介电各向异性的液晶分子在基板上垂直取向的垂直(homeotropic)取向模式的 VA(垂直取向)型液晶盒。在该工作模式中,在向基板间施加电压使液晶分子向与基板平行的方向倾斜时,必须使液晶分子从基板法线方向向基板面内的一个方向倾斜。作为达到这种目的的手段,已提出了例如在基板表面上设置突起的方法、使透明电极上设置条带的方法、采用打磨取向膜使液晶分子从基板法线方向向基板面内的一个方向略微倾斜(使其预倾斜)的方法等。

[0007] 上述光取向法,已知在垂直取向模式的液晶盒中作为控制液晶分子倾斜方向的方法也是很有用的。也就是说,已知通过使用由光取向法产生取向控制力和预倾角的垂直取向膜,可以均匀地控制施加电压时的液晶分子的倾斜方法(参考日本特开 2003-307736 号公报、日本特开 2004-163646 号公报、日本特开 2004-83810 号公报、日本特开平 9-211468 号公报和日本特开 2003-114437 号公报)。

[0008] 这样,采用上述光取向法制造的液晶取向膜,可以有效地应用于各种液晶显示元件。但是,以往的光取向膜,虽然能够获得较大的预倾角,但是存在所需的射线照射量很大的问题。例如,已有报道,在含有偶氮苯衍生物的光取向膜中,为了获得足够大的预倾角,必需照射 $10000\text{J}/\text{m}^2$ 以上的光轴从基板法线倾斜的射线(参考日本特开 2002-250924 号公报、日本特开 2004-83810 号公报和 J. of the SID 11/3, 2003, p. 579)。

发明内容

[0009] 本发明是鉴于上述情况而作出的,其目的是提供能够不进行打磨处理而通过照射偏光或非偏光射线产生液晶取向能的液晶取向膜的形成中可以使用的液晶取向剂。

[0010] 本发明的另一目的是提供一种在没有粉尘和静电产生的情况下由液晶取向剂形成液晶取向膜的方法。

[0011] 本发明进一步的目的是提供液晶取向性优良的液晶取向膜和显示品质优良的液晶显示元件。

[0012] 本发明进一步的其他目的和优点,可由以下的说明获悉。

[0013] 根据本发明,本发明的上述目的和优点,第一,由一种液晶取向剂达成,其含有:

[0014] (A) 选自聚酰胺酸和聚酰亚胺构成的群组中的至少一种聚合物,和

[0015] (B) 具有通过波长为 $200 \sim 400\text{nm}$ 的光发生交联反应或异构化反应的感光基团和环氧基的化合物。

[0016] 本发明的上述目的和优点,第二,由上述液晶取向剂所形成的液晶取向膜达成。第三,由一种液晶取向膜的形成方法达成,其具有在基板上涂敷上述液晶取向剂而形成涂膜,并对该涂膜照射偏光或非偏光射线的工序。

[0017] 并且,本发明的上述目的和优点,第四,由具有上述液晶取向膜的液晶显示元件达成。

[0018] 以下,对本发明进行详细说明。

[0019] 本发明的液晶取向剂含有 (A) 选自聚酰胺酸和聚酰亚胺构成的群组中的至少一种聚合物。

[0020] <(A) 聚合物>

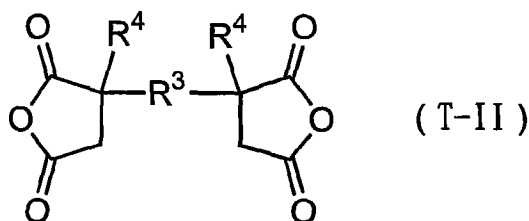
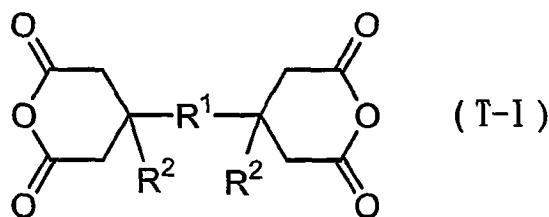
[0021] 上述聚酰胺酸可以由四羧酸二酐与二胺反应而合成。上述聚酰亚胺可以通过将上述聚酰胺酸进行脱水闭环而合成。

[0022] [四羧酸二酐]

[0023] 作为上述聚酰胺酸的合成中可以使用的四羧酸二酐,可以列举例如丁烷四羧酸二酐、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、2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐、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、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-羧甲基降冰片烷-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(T-I)和(T-II)各自表示的化合物等脂肪族或脂环式四羧酸二酐,

[0024]

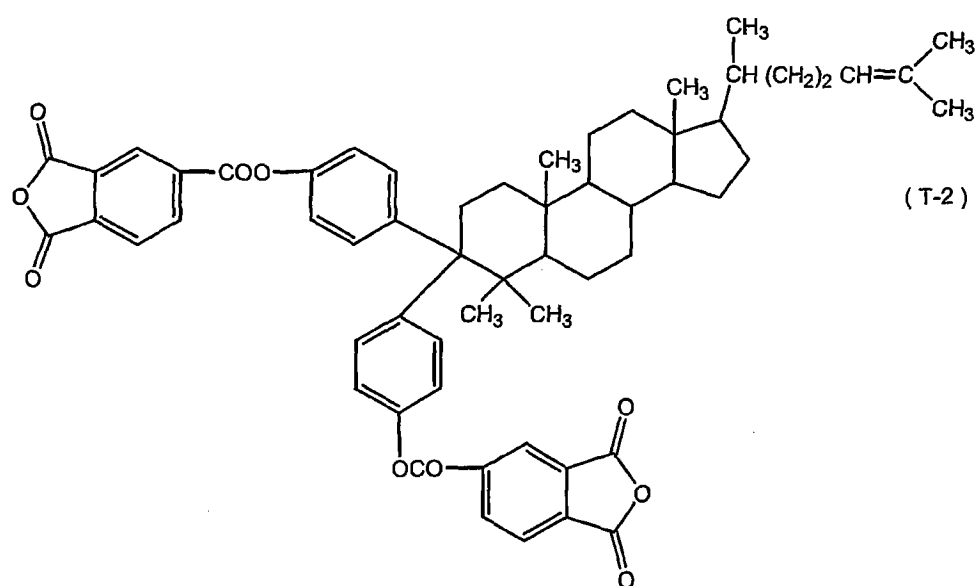
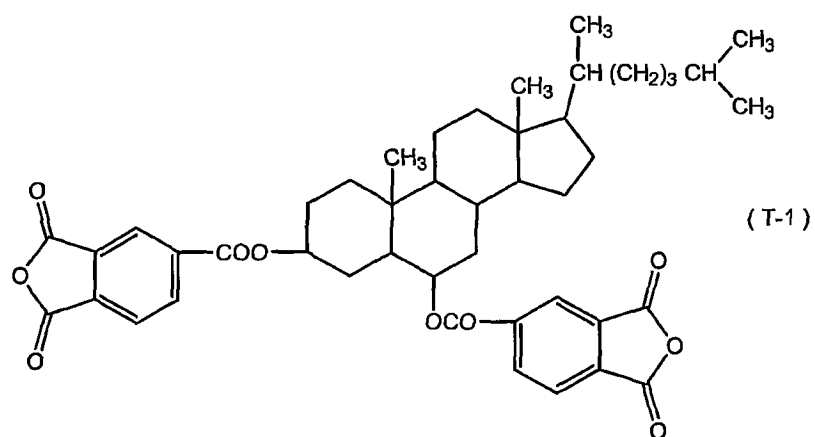


[0025] (式(T-I)和(T-II)中, R^1 和 R^3 各自为具有芳香环的2价有机基团, R^2 和 R^4 各自为氢原子或者烷基,存在的多个 R^2 和 R^4 各自可以相同,也可以不同);

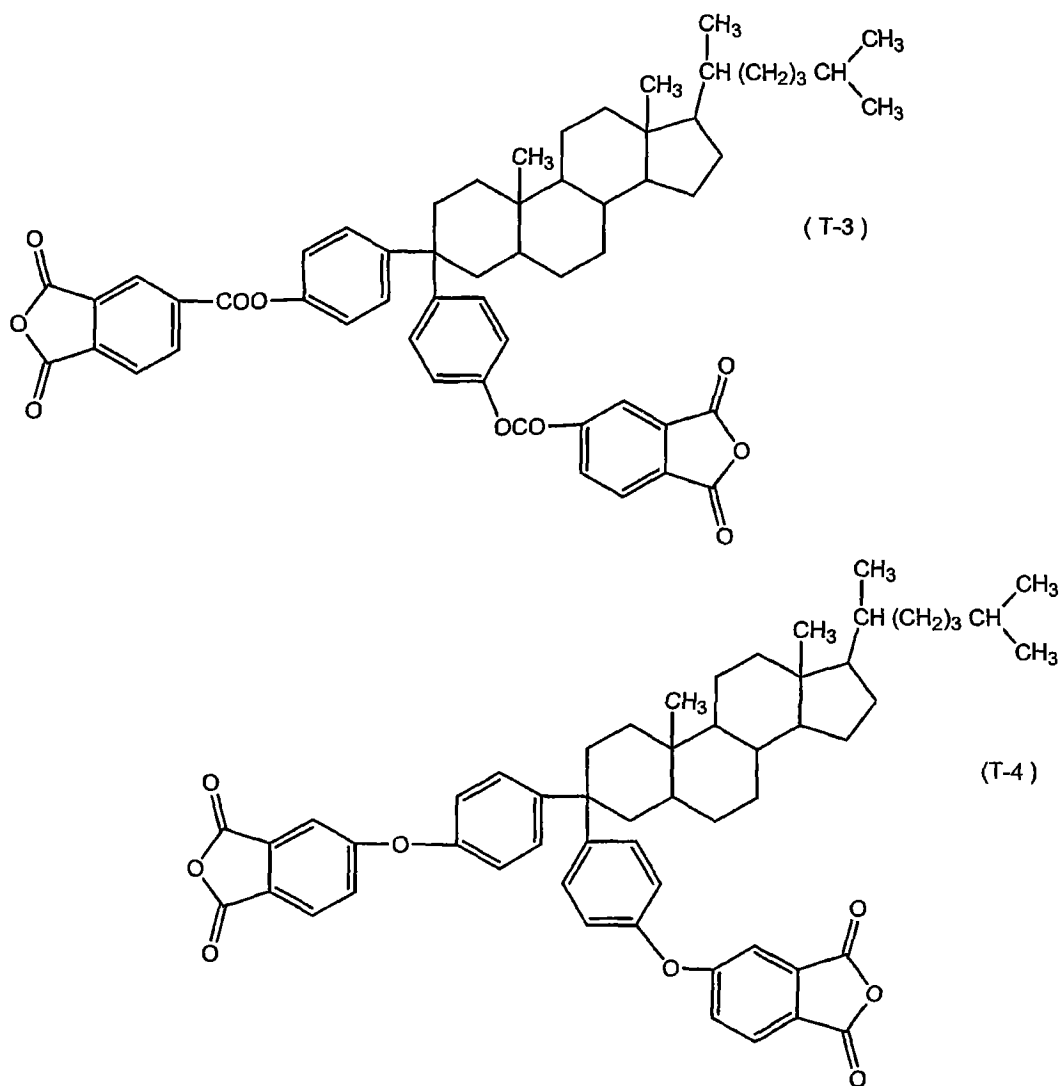
[0026] 均苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-四苯基硅烷四羧酸二酐、1,2,3,4-呋喃四羧酸二酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砜二酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐、3,3',4,4'-全氟异亚丙基二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、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 (T-1) ~ (T-4)

[0027]



[0028]

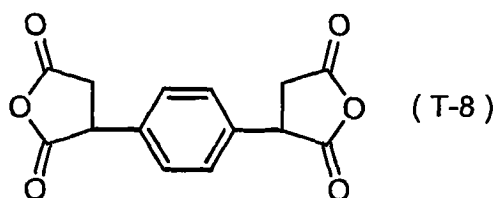
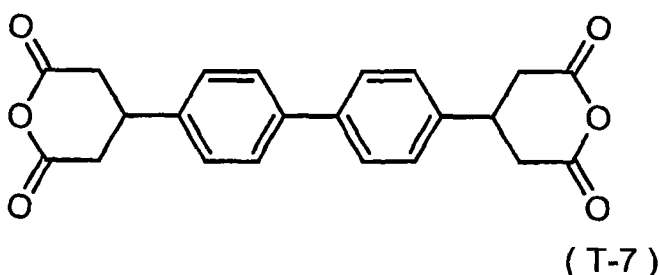
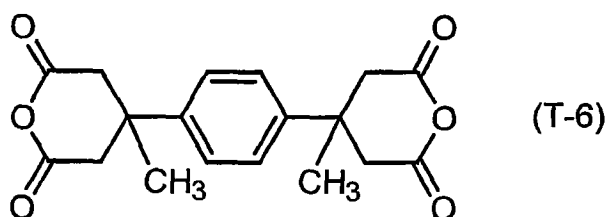
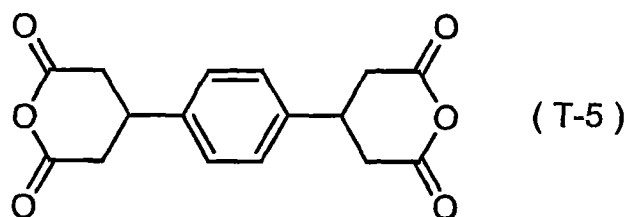


[0029] 各自表示的化合物等芳香族四羧酸二酐。它们可以一种单独或两种以上组合使用。这些芳香族四羧酸二酐的苯环可以被一个或两个以上碳原子数为1~4的烷基（优选甲基）取代。

[0030] 上述聚酰胺酸的合成中可以使用的四羧酸二酐，从能够使所形成的液晶取向膜表现出良好的液晶取向性的角度出发，优选使用含有上述当中选自丁烷四羧酸二酐、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-环戊烷四羧酸二酐、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、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-羧甲基降冰片烷-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、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、上述式(T-I)表示的化合物中的下述式(T-5)~(T-7)各自表示的化合物以及上述式(T-II)表示的化合物中的下述

式 (8) 表示的化合物构成的群组中的至少一种 (以下称为“特定四羧酸二酐”) 的四羧酸二酐。

[0031]



[0032] 特别优选的特定四羧酸二酐为选自 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-2,5-二氧化-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-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-羧甲基降冰片烷-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、均苯四酸二酐和上述式 (T-5) 表示的化合物构成的群组中的至少一种。

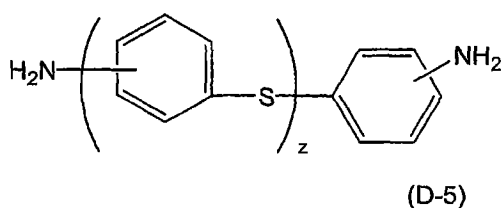
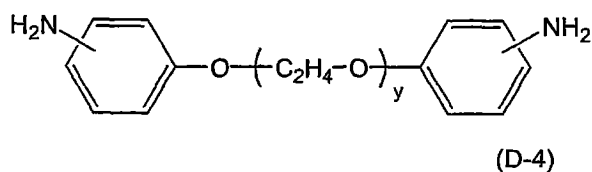
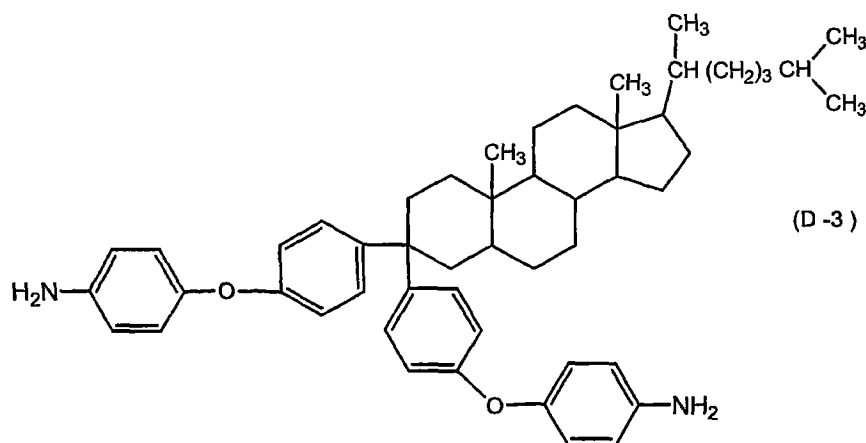
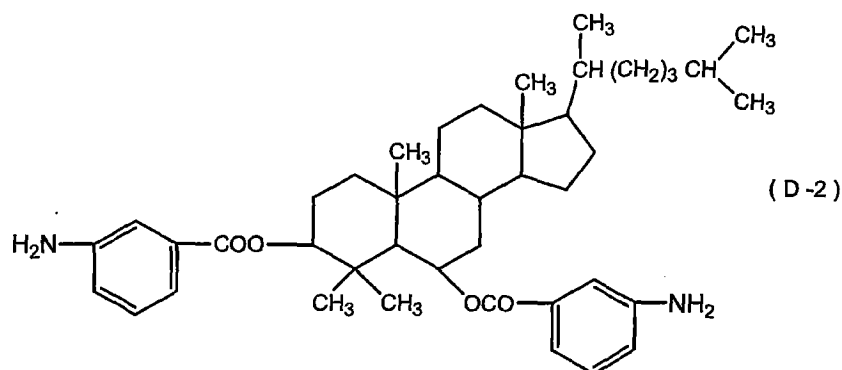
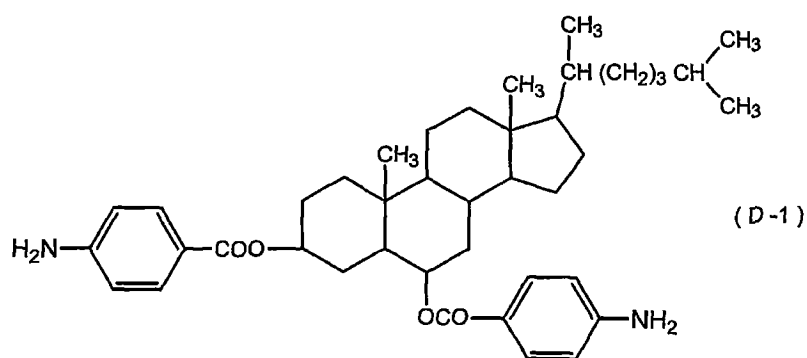
[0033] 上述聚酰胺酸的合成中可以使用的四羧酸二酐, 优选相对于全部四羧酸二酐, 含有 20 摩尔%以上如上所述的特定四羧酸二酐, 更优选含有 50 摩尔%以上, 特别优选含有 80 摩尔%以上。

[0034] [二胺]

[0035] 作为上述聚酰胺酸的合成中可以使用的二胺, 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、二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砷、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、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、9,9-二甲基-2,7-二氨基芴、9,9-二(4-氨基苯基)芴、二(4-氨基-2-氯苯基)甲烷、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、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、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-3,3'-二(三氟甲基)联苯、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、下述式(D-1)~(D-5)各自表示的化合物等芳香族二胺,

[0036]



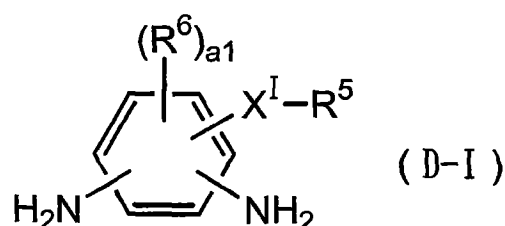
[0037] (式(D-4)中的 y 为2~12的整数,式(D-5)中的 z 为1~5的整数。)

[0038] 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、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}]十一亚烷基二甲基二胺、4,4'-亚甲基二(环己胺)、1,3-二(氨基

甲基)环己烷、1,4-二(氨基甲基)环己烷等脂肪族或脂环式二胺;

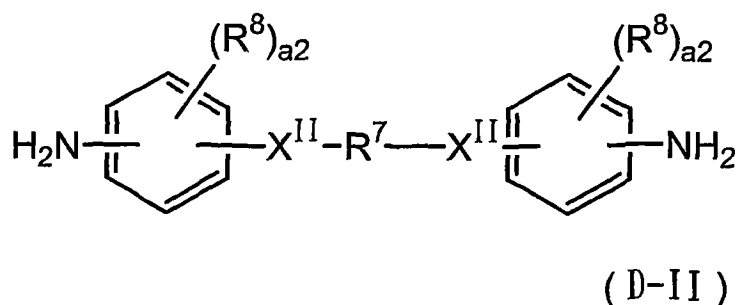
[0039] 2,3-二氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、5,6-二氨基-2,3-二氰基吡嗪、5,6-二氨基-2,4-二羟基嘧啶、2,4-二氨基-6-二甲氨基-1,3,5-三嗪、1,4-二(3-氨基丙基)哌嗪、2,4-二氨基-6-异丙氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲基-s-三嗪、2,4-二氨基-1,3,5-三嗪、4,6-二氨基-2-乙烯基-s-三嗪、2,4-二氨基-5-苯基噻唑、2,6-二氨基嘌呤、5,6-二氨基-1,3-二甲基尿嘧啶、3,5-二氨基-1,2,4-三唑、3,8-二氨基-6-苯基菲啶、1,4-二氨基哌嗪、3,6-二氨基吡啶、N,N'-二(4-氨基苯基)苯胺、3,6-二氨基呋唑、N-甲基-3,6-二氨基呋唑、N-乙基-3,6-二氨基呋唑、N-苯基-3,6-二氨基呋唑、N,N'-二(4-氨基苯基)联苯胺、N,N'-二(4-氨基苯基)-N,N'-二甲基-联苯胺、下述式(D-I)表示的化合物,

[0040]



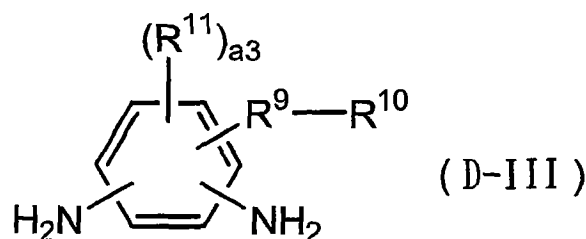
[0041] (式(D-I)中, R^5 为具有选自吡啶、嘧啶、三嗪、哌啶以及哌嗪的含氮原子环状结构的1价有机基团, X^I 为2价的有机基团, R^6 为碳原子数为1~4的烷基, a_1 为0~3的整数)、下述式(D-II)表示的化合物等分子内具有2个伯氨基以及该伯氨基以外的氮原子的二胺,

[0042]



[0043] (式(D-II)中, R^7 为具有选自吡啶、嘧啶、三嗪、哌啶以及哌嗪的含氮原子环状结构的2价有机基团, X^{II} 各自为2价的有机基团, 存在的多个 X^{II} 各自可以相同, 也可以不同, R^8 各自为碳原子数为1~4的烷基, a_2 各自为0~3的整数); 下述式(D-III)表示的化合物等单取代苯二胺,

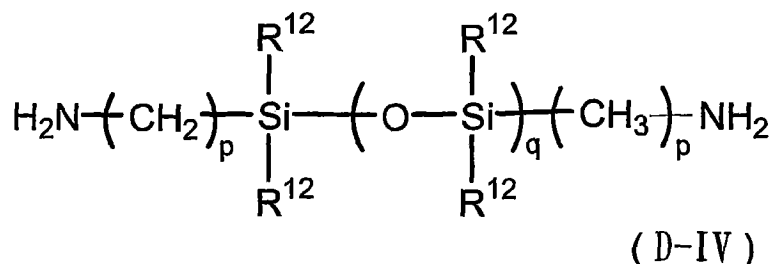
[0044]



[0045] (式(D-III)中, R^9 为 -O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH- 或 -CO-, R^{10} 为具有选自

甾体骨架、三氟甲基苯基、三氟甲氧基苯基和氟代苯基中的骨架或基团的 1 价有机基团,或者碳原子数为 6 ~ 30 的烷基, R^{11} 为碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, a_3 为 0 ~ 3 的整数);下述式 (D-IV) 表示的化合物等二氨基有机硅氧烷等,

[0046]



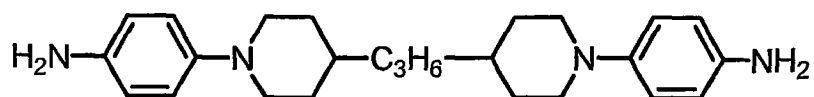
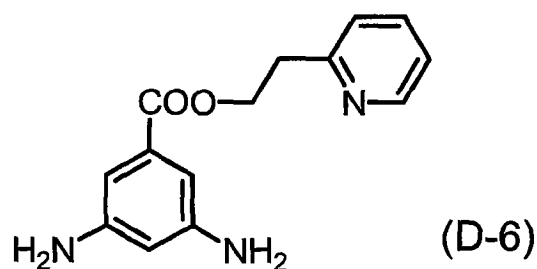
[0047] (式 (D-IV) 中, R^{12} 各自为碳原子数为 1 ~ 12 的烃基,存在的多个 R^{12} 各自可以相同,也可以不同, p 各自为 1 ~ 3 的整数, q 为 1 ~ 20 的整数)。这些二胺可以单独或两种以上组合使用。

[0048] 上述芳香族二胺的苯环,还可以被一个或两个以上的碳原子数为 1 ~ 4 的烷基(优选甲基)取代。上述式 (D-I)、(D-II) 和 (D-III) 中的 R^6 、 R^8 和 R^{11} 各自优选为甲基, a_1 、 a_2 和 a_3 各自优选为 0 或 1,更优选为 0。

[0049] 上述式 (D-III) 的 R^{10} 的甾体骨架,是指由环戊烷-全氢菲核构成的结构或其碳-碳键中的一个或两个以上改为双键的骨架。作为具有这种甾体骨架的 R^{10} 的 1 价有机基团,优选碳原子数为 17 ~ 51 的基团,更优选碳原子数为 17 ~ 29 的基团。作为具有甾体骨架的 R^{10} 的具体例子,可以列举例如胆甾烷-3-基、胆甾-5-烯-3-基、胆甾-24-烯-3-基、胆甾-5,24-二烯-3-基、羊毛甾烷-3-基等。

[0050] 作为可以用于合成上述聚酰胺酸的二胺,优选含有上述当中选自对苯二胺、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚、1,5-二氨基萘、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基-2,2'-二(三氟甲基)联苯、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、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、1,4-二氨基环己烷、4,4'-亚甲基二(环己胺)、1,3-二(氨基甲基)环己烷、上述式 (D-1) ~ (D-5) 各自表示的化合物、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)联苯胺、N,N'-二(4-氨基苯基)-N,N'-二甲基联苯胺、上述式 (D-I) 表示的化合物中的下述式 (D-6) 表示的化合物、上述式 (D-II) 表示的化合物中的下述式 (D-7) 表示的化合物、

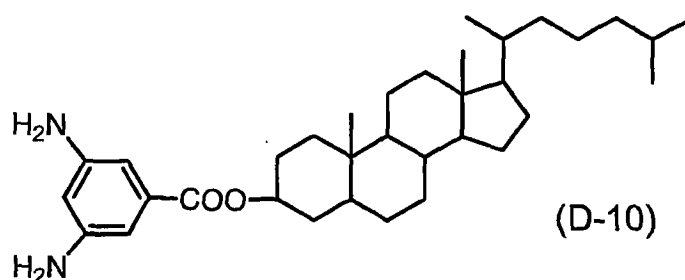
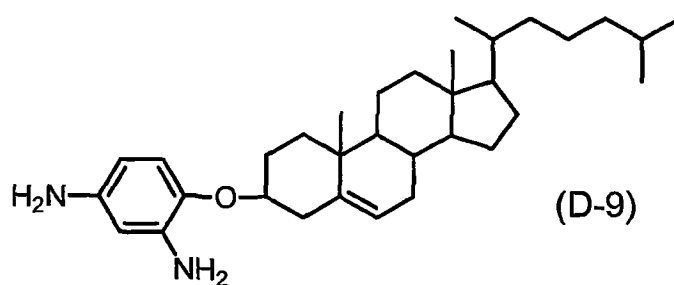
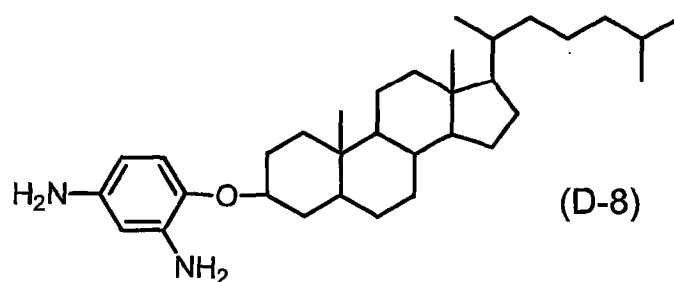
[0051]



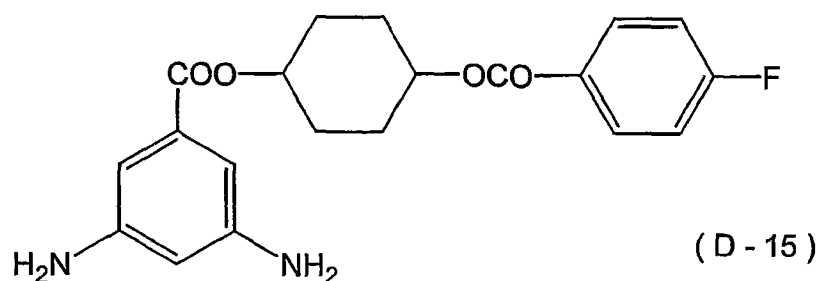
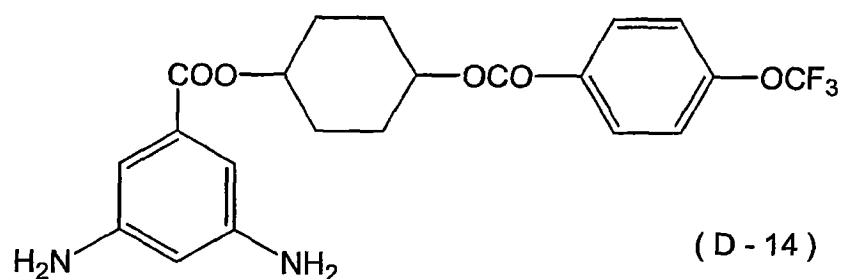
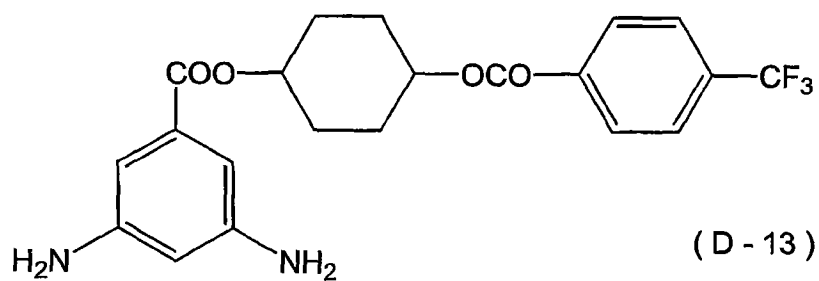
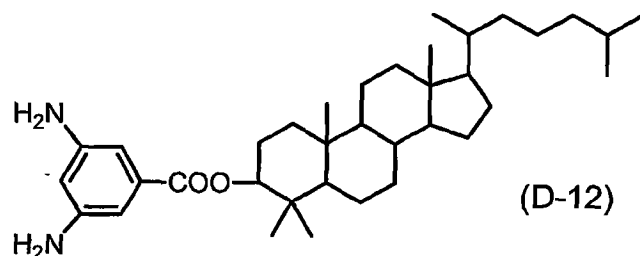
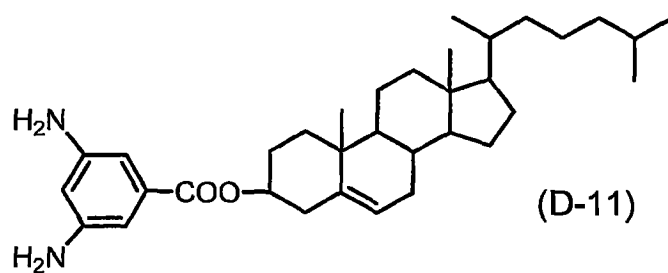
(D-7)

[0052] 上述式 (D-III) 表示的化合物中的十二烷氧基-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、十二烷氧基-2,5-二氨基苯、十五烷氧基-2,5-二氨基苯、十六烷氧基-2,5-二氨基苯、十八烷氧基-2,5-二氨基苯、下述式 (D-8) ~ (D-15) 各自表示的化合物以及上述式 (D-IV) 表示的化合物中的 1,3-二(3-氨基丙基)-四甲基二硅氧烷构成的群组中的至少一种(以下称为“特定二胺”)的二胺。

[0053]



[0054]



[0055] 可以用于合成上述聚酰胺酸的二胺, 优选相对于全部二胺, 含有 20 摩尔%以上如上所述的特定二胺, 更优选含有 50 摩尔%以上, 特别优选含有 80 摩尔%以上。

[0056] < 聚酰胺酸的合成 >

[0057] 本发明液晶取向剂中的聚酰胺酸, 可以通过使如上所述的四羧酸二酐与二胺反应

而制得。

[0058] 供给聚酰胺酸合成反应的四羧酸二酐与二胺的使用比率,优选相对于二胺的 1 当量氨基,使四羧酸二酐的酸酐基为 0.2 ~ 2 当量的比率,更优选使其为 0.8 ~ 1.2 当量的比率。

[0059] 聚酰胺酸的合成反应,优选在有机溶剂中,优选于 -20 ~ 150℃、更优选于 0 ~ 100℃ 的温度条件下,优选进行 0.1 ~ 24 小时,更优选进行 0.5 ~ 12 小时。这里,作为有机溶剂,只要是能够溶解生成的聚酰胺酸的溶剂,则没有特别的限制,可以列举例如 N-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性极性溶剂;间甲基酚、二甲苯酚、苯酚、卤代苯酚等酚性溶剂。有机溶剂的用量(a),优选为使四羧酸二酐和二胺化合物的总量(b)相对于反应溶液的总量(a+b)为 0.1 ~ 30 重量%的量。另外,当有机溶剂与下述的不良溶剂联用时,上述有机溶剂的用量(a)应当理解为有机溶剂与不良溶剂的合计用量的含义。

[0060] 上述有机溶剂中,在不使生成的聚酰胺酸析出的范围内,还可以联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。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、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、二异戊醚等。

[0061] 当将有机溶剂与不良溶剂联用时,不良溶剂的使用比率,可以在不使生成的聚酰胺酸析出的范围内适当地设定,优选相对于溶剂的总量为 50 重量%以下,更优选为 40 重量%以下,进一步优选为 30 重量%以下。

[0062] 如上所述,得到溶解了聚酰胺酸的反应溶液。该反应溶液,可以将其直接供给液晶取向剂的调制,也可以将反应溶液中所含的聚酰胺酸分离出来后供给液晶取向剂的调制,或者也可以将分离出的聚酰胺酸精制后再供给液晶取向剂的调制。聚酰胺酸的分离,可以通过将上述反应溶液投入到大量的不良溶剂中,得到析出物,再在减压下干燥该析出物的方法,或者用蒸发器减压馏出反应溶液的方法而进行。另外,通过使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的方法,或者进行一次或几次用蒸发器减压馏出的工序的方法,可以精制聚酰胺酸。

[0063] < 聚酰亚胺 >

[0064] 本发明液晶取向剂中的优选的聚酰亚胺,可以通过将如上所述的聚酰胺酸进行脱水闭环酰亚胺化而制得。

[0065] 本发明液晶取向剂中所含的聚酰亚胺,可以是其前体聚酰胺酸所具有的酰胺酸结构全部脱水闭环的完全酰亚胺化物,也可以是仅酰胺酸结构的一部分脱水闭环、酰胺酸结构与酰亚胺环结构并存的部分酰亚胺化物。

[0066] 本发明液晶取向剂中的聚酰亚胺,其酰亚胺化率优选为 30%以上,更优选为 50%以上,特别优选为 80%以上。上述酰亚胺化率,是相对于聚酰亚胺的酰胺酸结构数与酰亚胺

环结构数的合计数量,酰亚胺环结构数所占的比率用百分率表示的值。此时,酰亚胺环的一部分还可以是异酰亚胺环。这种酰亚胺化率可以由聚酰亚胺的 $^1\text{H-NMR}$ 获悉。

[0067] 聚酰胺酸的脱水闭环,优选 (i) 通过加热聚酰胺酸的方法,或者 (ii) 通过将聚酰胺酸溶于有机溶剂中,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进行。

[0068] 上述 (i) 的加热聚酰胺酸的方法中的反应温度,优选为 $50 \sim 200^\circ\text{C}$,更优选为 $60 \sim 170^\circ\text{C}$ 。当反应温度不足 50°C 时,则脱水闭环反应不能进行充分,若反应温度超过 200°C ,则会出现所得聚酰亚胺的分子量下降的情况。反应时间优选为 $1.0 \sim 24$ 小时,更优选为 $1.0 \sim 12$ 小时。

[0069] 另一方面,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,优选相对于聚酰胺酸的 1 摩尔酰胺酸结构为 $0.01 \sim 20$ 摩尔。另外,作为脱水闭环催化剂,可以使用例如吡啶、三甲吡啶、二甲吡啶、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,优选相对于 1 摩尔所用脱水剂为 $0.01 \sim 10$ 摩尔。上述脱水剂和脱水闭环剂的用量越多,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,可以列举作为聚酰胺酸的合成中可以使用的有机溶剂而例示的有机溶剂。脱水闭环反应的反应温度,优选为 $0 \sim 180^\circ\text{C}$,更优选为 $10 \sim 150^\circ\text{C}$ 。反应时间优选为 $1.0 \sim 120$ 小时,更优选为 $2.0 \sim 30$ 小时。

[0070] 上述方法 (i) 中制得的聚酰亚胺,可以将其直接供给液晶取向剂的调制,或者也可以将制得的聚酰亚胺精制后再供给液晶取向剂的调制。另外,在上述方法 (ii) 中,得到含聚酰亚胺的反应溶液。该反应溶液,可以将其直接供给液晶取向剂的调制,也可以从反应溶液中除去脱水剂和脱水闭环催化剂之后供给液晶取向剂的调制,还可以将聚酰亚胺分离出来后供给液晶取向剂的调制,或者也可以将分离的聚酰亚胺精制后再供给液晶取向剂的调制。从反应溶液中除去脱水剂和脱水闭环催化剂,可以采用例如溶剂置换等方法。聚酰亚胺的分离、精制,可以采取与以上作为聚酰胺酸的分离、精制方法所描述的同样的操作而进行。

[0071] - 末端修饰型的聚合物 -

[0072] 本发明液晶取向剂中所含的聚酰胺酸和聚酰亚胺,各自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的聚合物,可以在不损害本发明效果的前提下进一步改善液晶取向剂的涂敷性能等。这种末端修饰型聚合物可以通过在聚酰胺酸的合成时,向聚合反应体系中加入分子量调节剂而进行。作为分子量调节剂,可以列举例如单酐、单胺化合物、单异氰酸酯化合物等。

[0073] 作为上述单酐,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。作为上述单胺化合物,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。作为上述单异氰酸酯化合物,可以列举例如异氰酸苯酯、异氰酸萘基酯等。

[0074] 分子量调节剂的使用比率,相对于 100 重量份聚酰胺酸合成时所使用的四羧酸二

酐和二胺的合计量,优选为 20 重量份以下,更优选为 10 重量份以下。

[0075] - 溶液粘度 -

[0076] 如上制得的聚酰胺酸和聚酰亚胺,优选当将其分别配成浓度为 10 重量%的溶液时,具有 20 ~ 800mPa · s 的溶液粘度,更优选具有 30 ~ 500mPa · s 的溶液粘度。

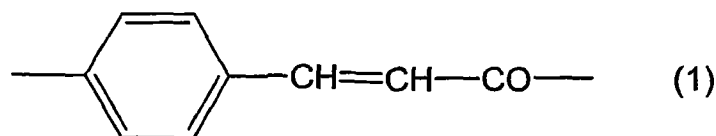
[0077] 上述聚合物的溶液粘度 (mPa · s),是对采用该聚合物的良溶剂(例如 γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等)调制的浓度为 10 重量%的聚合物溶液,用 E 型旋转粘度计在 25℃ 下测定的值。

[0078] < (B) 化合物 >

[0079] 本发明的液晶取向剂中所含的 (B) 化合物,是具有通过波长为 200 ~ 400nm 的光发生交联反应或异构化反应的感光基团和环氧基的化合物。

[0080] 上述 (B) 化合物,只要具有上述性质,则对其没有特别的限制,例如,化合物可以是具有碳原子数为 4 ~ 20 的烷基、碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基、环己基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的烷基的烷基环己基或烷基苯基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基的氟代烷基环己基或氟代烷基苯基、4 ~ 20 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷氧基、环己氧基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基的烷氧基环己基或烷氧基苯基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基的氟代烷基环己基或氟代烷氧基苯基、或具有甾体骨架的碳原子数为 17 ~ 51 的基团,和环氧基,以及下述式 (1)

[0081]



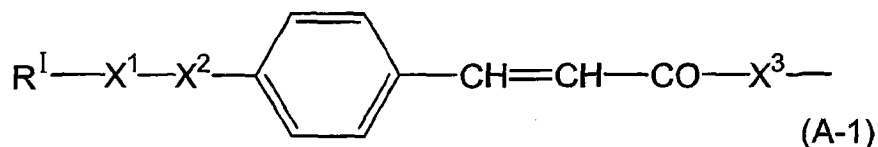
[0082] 表示的基团的化合物。

[0083] 作为这种 (B) 化合物,优选为下述式 (1-1) 表示的化合物,

[0084] $(\text{A}-\text{W})_m-\text{X}-(\text{Ep})_n$ (1-1)

[0085] (式 (1-1) 中,A 为下述式 (A-1) ~ (A-8) 任一者表示的基团,W 为下述式 (W-1) ~ (W-4) 任一者表示的基团,X 为下述式 (X-1) ~ (X-5) 任一者表示的 4 价基团,Ep 为下述式 (Ep-1) 或 (Ep-2) 表示的基团,m 为 1 ~ 3 的整数,n 为 4-m。)

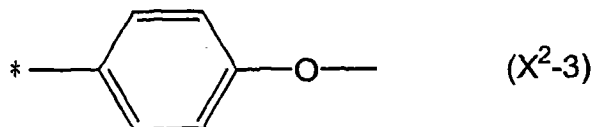
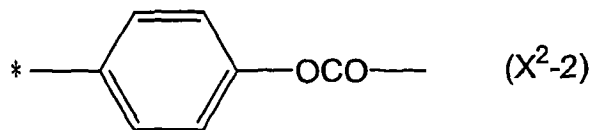
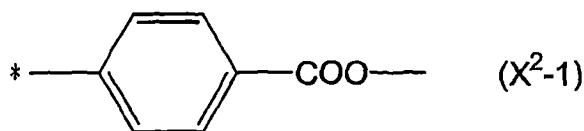
[0086]



[0087] (式 (A-1) 中, R^1 各自独立地为碳原子数为 4 ~ 20 的烷基、碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基、环己基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的烷基的烷基环己基或烷基苯基、具有碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基的氟代烷基环己基或氟代烷基苯基、或具有甾体骨架的碳原子数为 17 ~ 51 的基团,

[0088] X^1 为单键、氧原子、硫原子、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{CO}-$, X^2 为单键或下述式 (X^2-1) ~ (X^2-3) 任一者表示的基团,

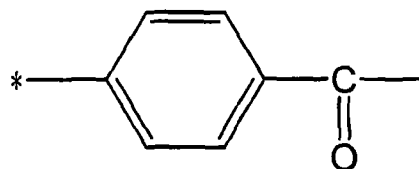
[0089]



[0090] (上述式中, “*”表示带有它的连接键位于 X¹ 一侧)

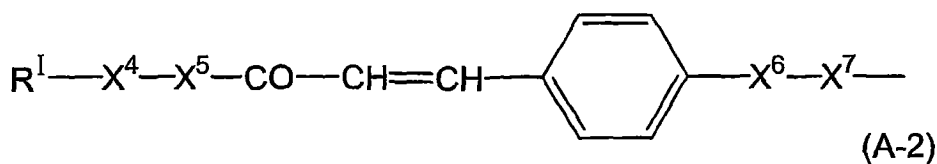
[0091] X³ 为单键、*-O-(CH₂)_a-、*-O-(CH₂)_a-CO-、-(CH₂)_a-OCO-(CH₂)_a-、或下述式

[0092]



[0093] 表示的基团 (其中, a 各自独立地为 1 ~ 6 的整数, “*”表示带有它的连接键位于 -CH=CH-CO- 一侧), 其中, 当相邻的两个键均为单键时, 它们一起作为一根单键。)

[0094]



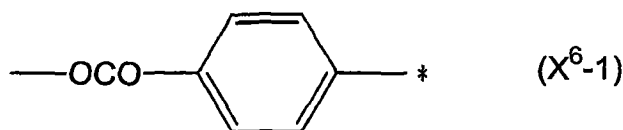
[0095] (式 (A-2) 中, R¹ 与上述式 (A-1) 中的 R¹ 的定义相同,

[0096] X⁴ 为单键、氧原子、硫原子、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH- 或 -CO-,

[0097] X⁵ 为单键或亚苯基,

[0098] X⁶ 为单键或下述式 (X⁶-1) 表示的基团,

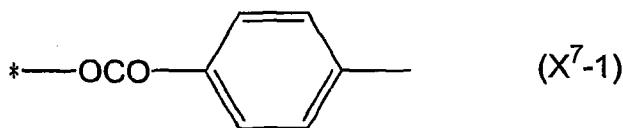
[0099]



[0100] (式 (X⁶-1) 中, “*”表示带有它的连接键位于 X⁷ 一侧)

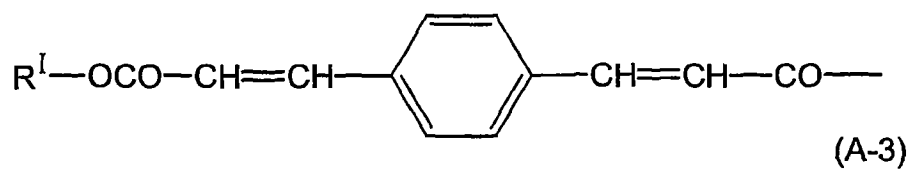
[0101] X⁷ 为单键、*-OCO-(CH₂)_a-、*-OCO-(CH₂)_a-CO-、或下述式 (X⁷-1)

[0102]



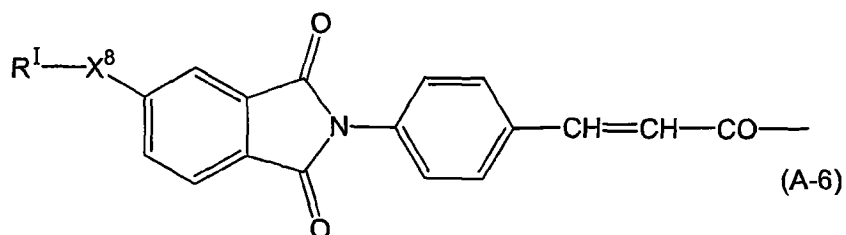
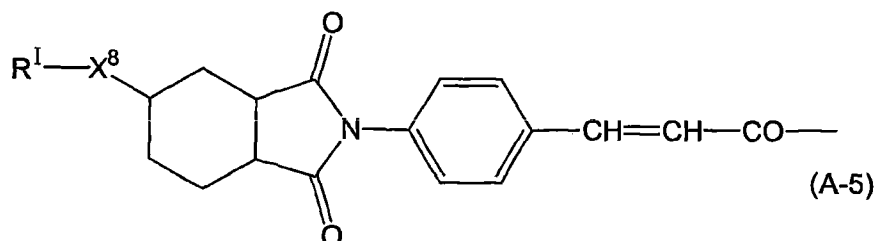
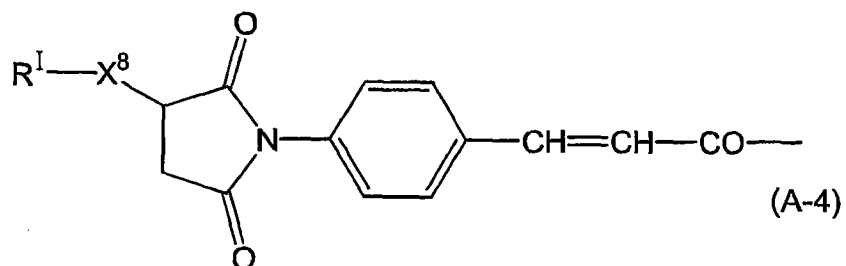
[0103] 表示的基团 (上述当中, a 为 1 ~ 6 的整数, “*”表示带有它的连接键位于 X⁶ 一侧), 其中, 当相邻的两个键均为单键时, 它们一起作为一根单键。)

[0104]



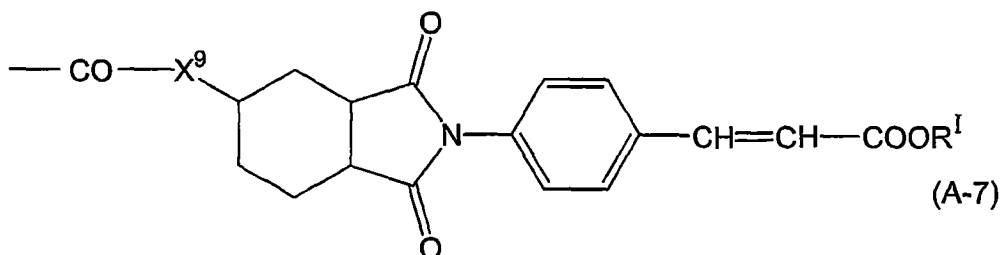
[0105] (式 (A-3) 中, R^I 与上述式 (A-1) 中的 R^I 的定义相同。)

[0106]

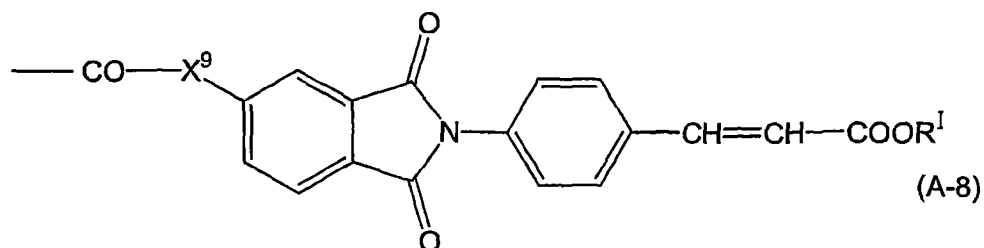


[0107] (式 (A-4) ~ (A-6) 中, R^I 各自与上述式 (A-1) 中的 R^I 的定义相同, X^8 各自为单键、氧原子、硫原子、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{CO}-$ 。)

[0108]

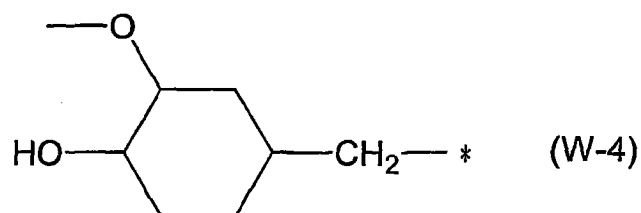
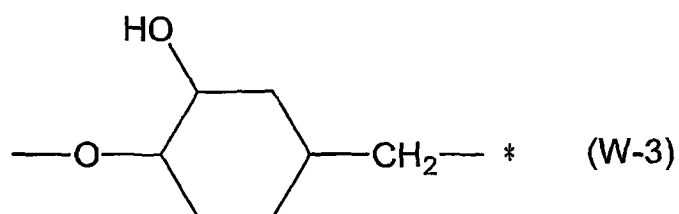
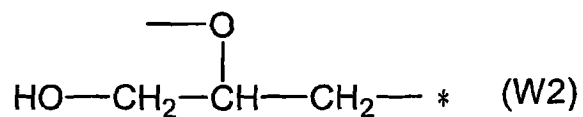
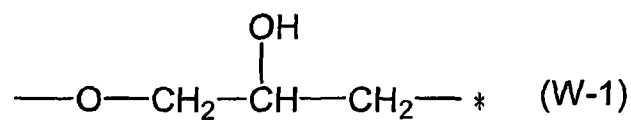


[0109]



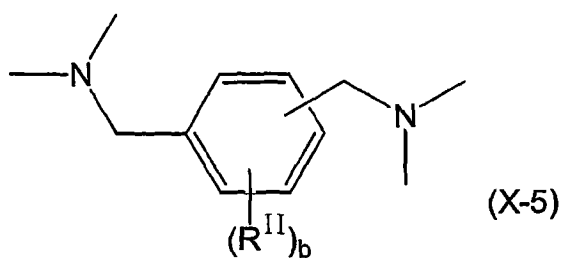
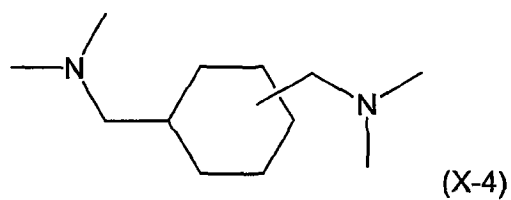
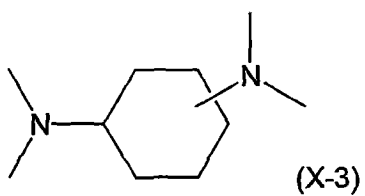
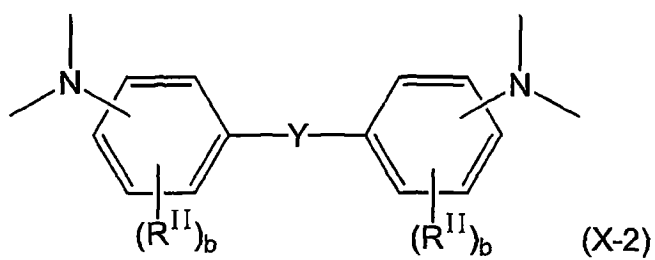
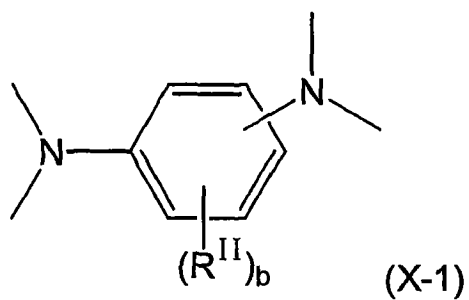
[0110] (式 (A-7) 和 (A-8) 中, R^1 各自与上述式 (A-1) 中的 R^1 的定义相同, X^9 各自为单键或 $-(CH_2)_a-COO-$ (其中, a 为 1 ~ 6 的整数, “*” 表示带有它的连接键位于 $-CO-$ 一侧)。)

[0111]

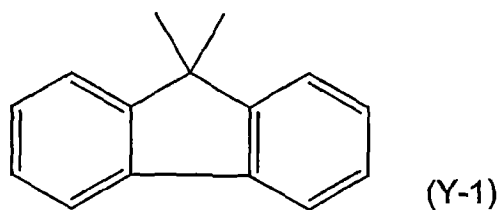


[0112] (上述式中, “*” 表示带有它的连接键位于 X 一侧。)

[0113]

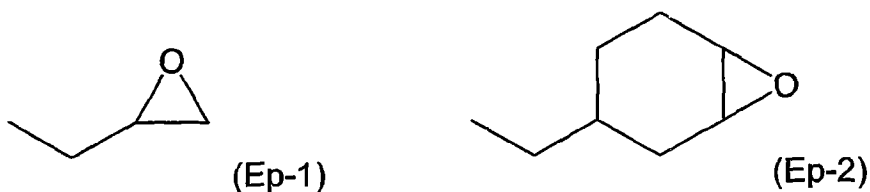


[0114] (上述式中, Y 为单键、-O-、-S-、-CH₂-、-C(CH₃)₂- 或下述式 (Y-1) 表示的基团,
[0115]



[0116] R^{II} 各自为任选可被氟原子取代的碳原子数为 1 ~ 6 的烷基或者氟原子, b 各自为
0 ~ 4 的整数。)

[0117]



[0118] 其中,上述式 (A-1) ~ (A-8) 中,不许可可形成 O-O 键那样的取代基组合。

[0119] 作为上述式 (A-1) ~ (A-8) 中的 R^I 的碳原子数为 4 ~ 20 的烷基,可以列举例如正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十六烷基、正十八烷基、正二十烷基等;

[0120] 作为碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基,可以列举例如三氟甲基、全氟乙基、3,3,3-三氟丙基、4,4,4-三氟丁基、4,4,5,5,5-五氟戊基、4,4,5,5,6,6,6-七氟己基等;

[0121] 作为具有碳原子数为 1 ~ 20 的烷基的烷基环己基,可以列举例如 4-甲基环己基、4-正丁基环己基、4-正戊基环己基、4-正己基环己基等;

[0122] 作为具有碳原子数为 1 ~ 20 的烷基的烷基苯基,可以列举例如 4-正丁基苯基、4-正戊基苯基等;

[0123] 作为具有碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基的氟代烷基环己基,可以列举例如 4-三氟甲基环己基等;

[0124] 作为具有碳原子数为 1 ~ 20 的氟代烷基的氟代烷基苯基,可以列举例如 4-三氟甲基苯基等;

[0125] R^I 中的甾体骨架,是指由环戊烷-全氢菲核构成的骨架或其碳-碳键中的一个或两个以上改为双键的骨架。作为具有这种甾体骨架的 R^I 的 1 价有机基团,优选碳原子数为 17 ~ 29 的基团。作为具有甾体骨架的 R^I 的具体例子,可以列举例如胆甾烷-3-基、胆甾-5-烯-3-基、胆甾-24-烯-3-基、胆甾-5,24-二烯-3-基、羊毛甾烷-3-基等。

[0126] 分别优选:

[0127] 上述式 (X-1) 中的两个氮原子各自位于间位或对位;

[0128] 上述式 (X-2) 中的两个氮原子各自位于 4,4'-位;

[0129] 上述式 (X-3) 中的两个氮原子各自位于 1,3-位或 1,4-位;

[0130] 上述式 (X-4) 中的两个氮取代亚甲基各自位于 1,3-位或 1,4-位;

[0131] 上述式 (X-5) 中的两个氮取代亚甲基各自位于间位或对位。

[0132] 如上所述的 (B) 化合物,可以通过例如将化合物 $X-(Ep)_4$ (其中, X 和 Ep 各自与上述式 (1-1) 中的定义相同) 与化合物 A-OH (其中, A 与上述式 (1-1) 中的定义相同) 的混合物,优选在适当的有机溶剂中,根据需要在催化剂的存在下进行加热而合成。

[0133] 作为化合物 $X-(Ep)_4$ 的具体例子,基团 X 为上述式 (X-1) 表示的基团,可以列举例如下述式 (X-1-1) 和 (X-1-2) 各自表示的化合物等;

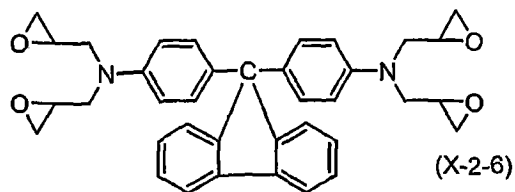
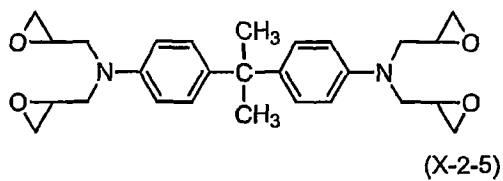
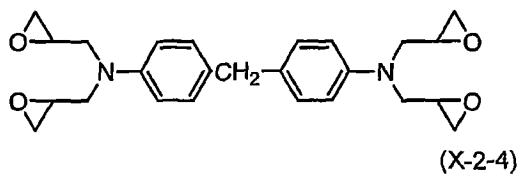
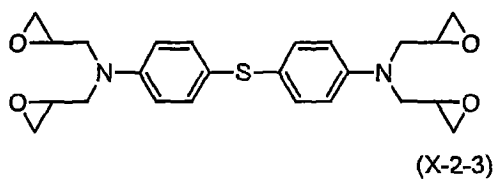
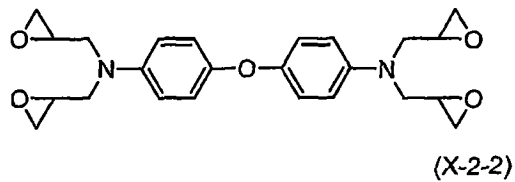
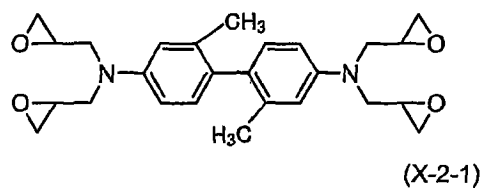
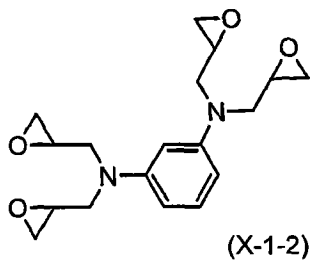
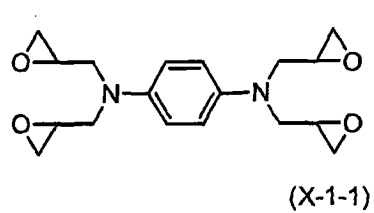
[0134] 基团 X 为上述式 (X-2) 表示的基团,可以列举例如下述式 (X-2-1) ~ (X-2-6) 各自表示的化合物等;

[0135] 基团 X 为上述式 (X-3) 表示的基团,可以列举例如下述式 (X-3-1) 和 (X-3-2) 各自表示的化合物等;

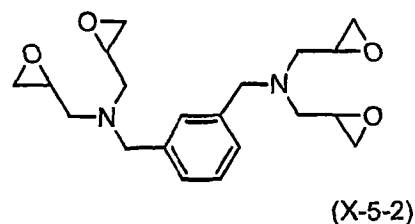
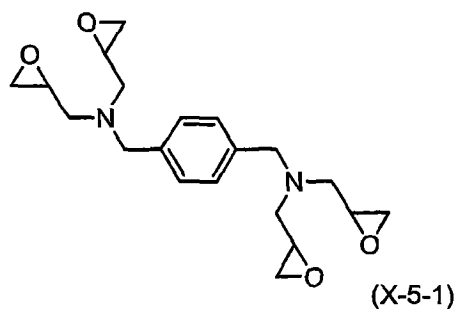
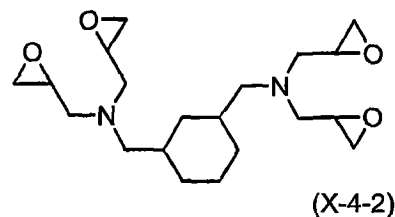
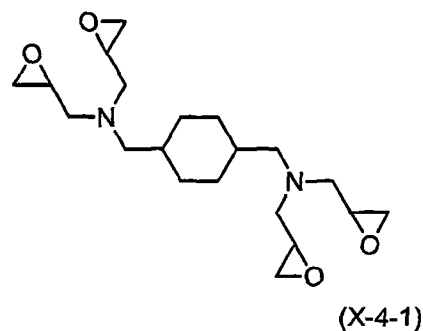
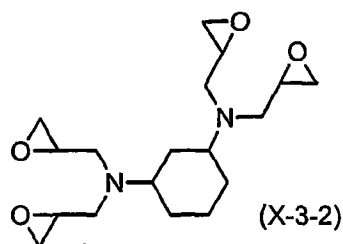
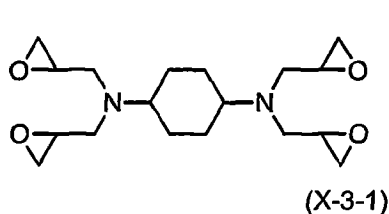
[0136] 基团 X 为上述式 (X-4) 表示的基团,可以列举例如下述式 (X-4-1) 和 (X-4-2) 各自表示的化合物等;

[0137] 基团 X 为上述式 (X-5) 表示的基团, 可以列举例如下述式 (X-5-1) 和 (X-5-2) 各自表示的化合物等。

[0138]



[0139]



[0140] 作为化合物 A-OH 的例子,基团 A 为上述式 (A-1) 表示的基团,可以列举例如下述式 (A-1-1) ~ (A-1-30) 各自表示的化合物等;

[0141] 基团 A 为上述式 (A-2) 表示的基团,可以列举例如下述式 (A-2-1) ~ (A-1-15) 各自表示的化合物等;

[0142] 基团 A 为上述式 (A-3) 表示的基团,可以列举例如下述式 (A-3-1) ~ (A-3-42) 各自表示的化合物等;

[0143] 基团 A 为上述式 (A-4) 表示的基团,可以列举例如下述式 (A-4-1) ~ (A-4-3) 各自表示的化合物等;

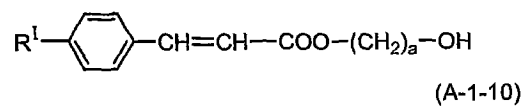
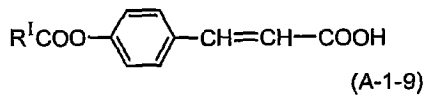
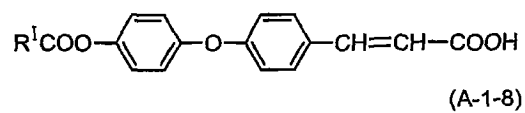
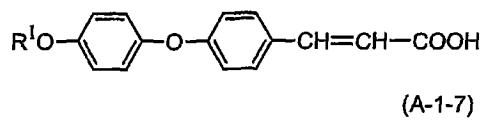
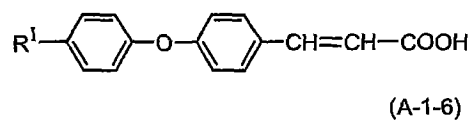
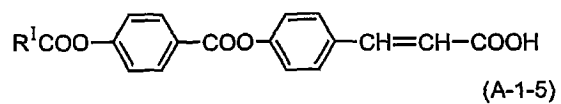
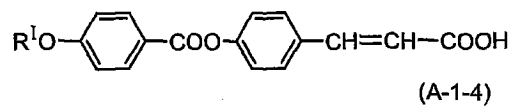
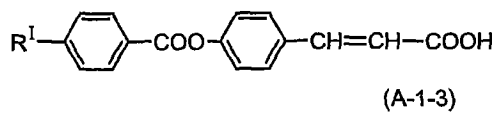
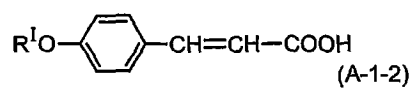
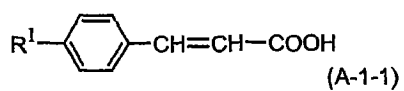
[0144] 基团 A 为上述式 (A-5) 表示的基团,可以列举例如下述式 (A-5-1) 表示的化合物等;

[0145] 基团 A 为上述式 (A-6) 表示的基团,可以列举例如下述式 (A-6-1) 表示的化合物等;

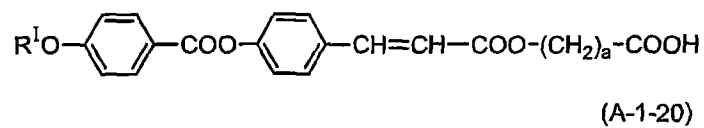
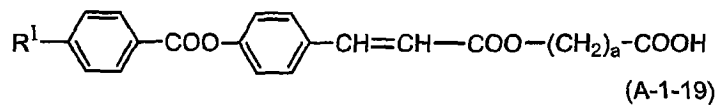
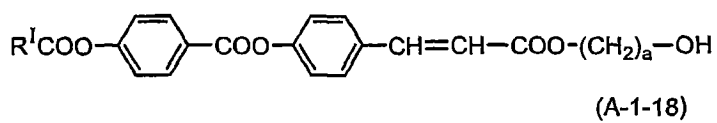
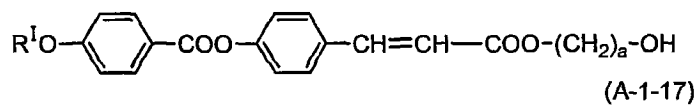
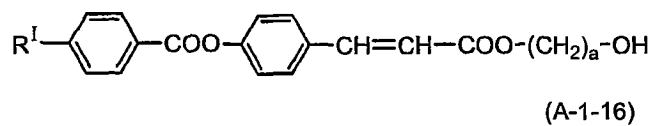
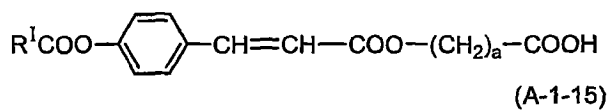
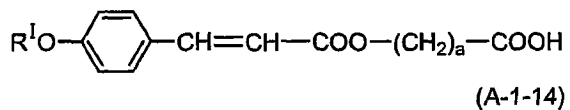
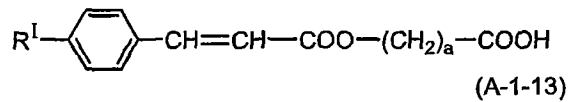
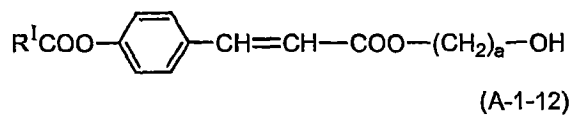
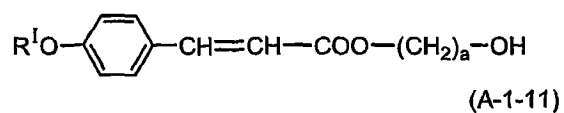
[0146] 基团 A 为上述式 (A-7) 表示的基团,可以列举例如下述式 (A-7-1) 表示的化合物等;

[0147] 基团 A 为上述式 (A-8) 表示的基团,可以列举例如下述式 (A-8-1) 和 (A-8-2) 各自表示的化合物等。

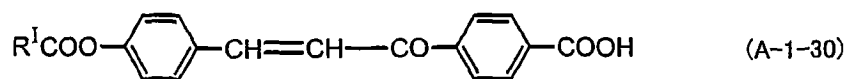
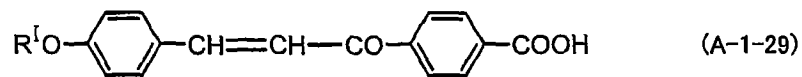
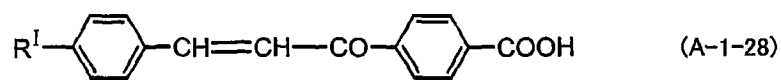
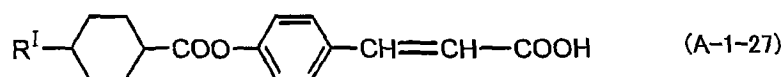
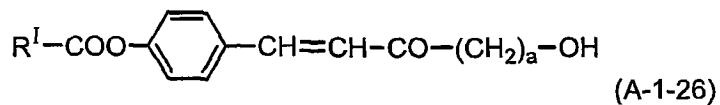
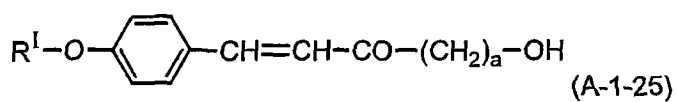
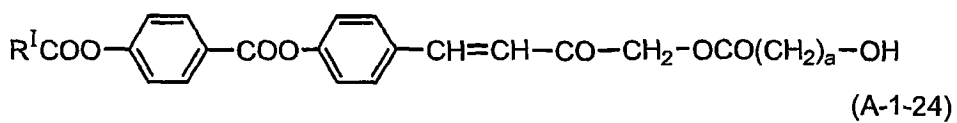
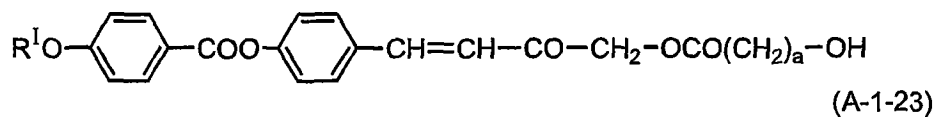
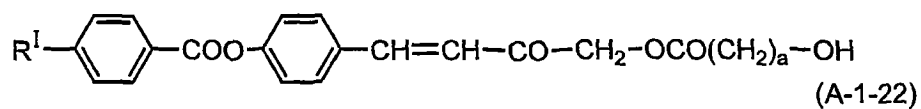
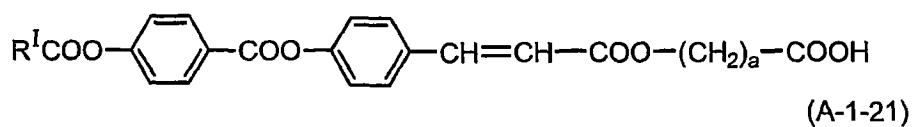
[0148]



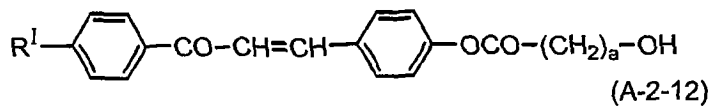
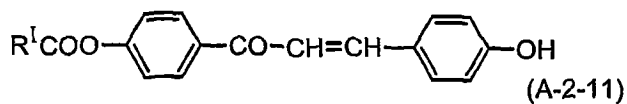
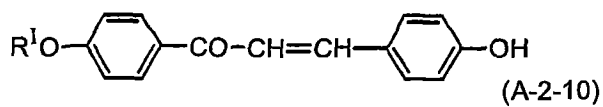
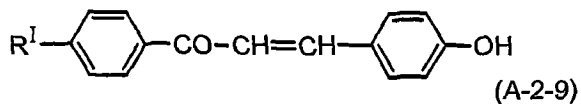
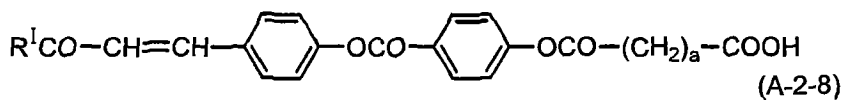
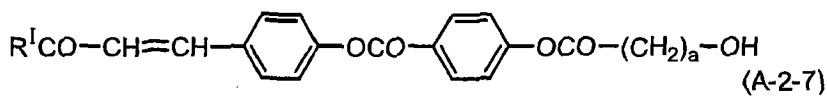
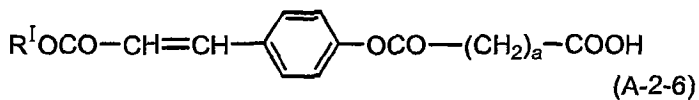
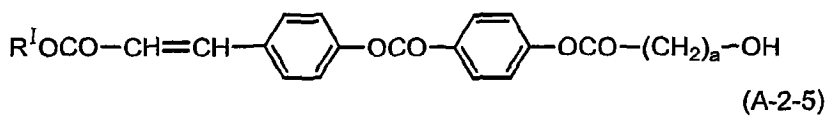
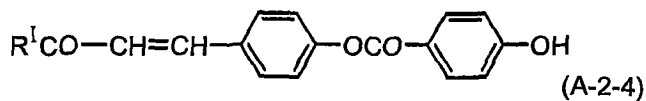
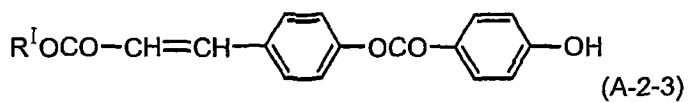
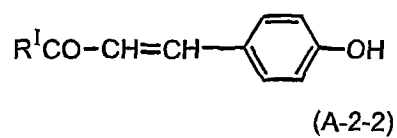
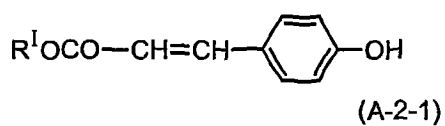
[0149]



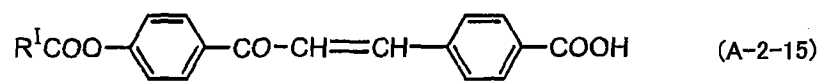
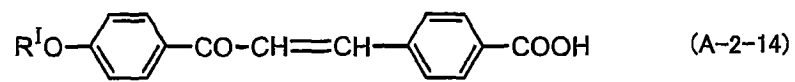
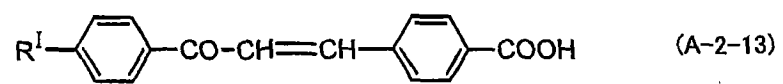
[0150]



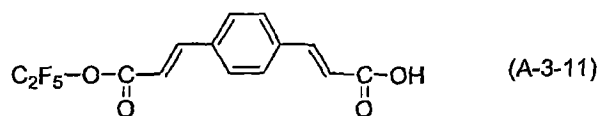
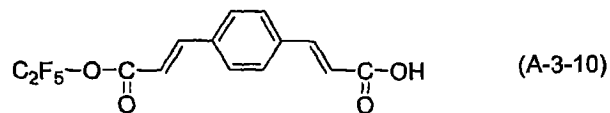
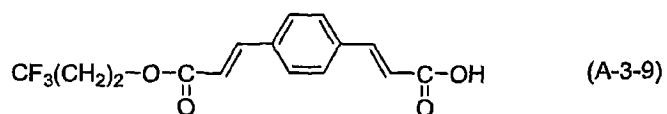
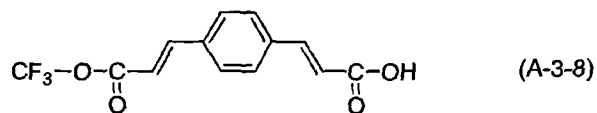
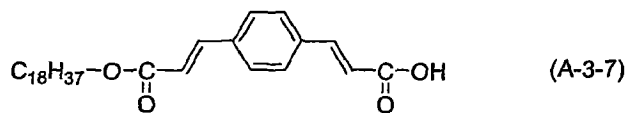
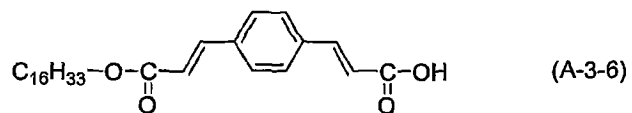
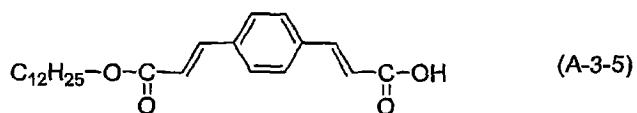
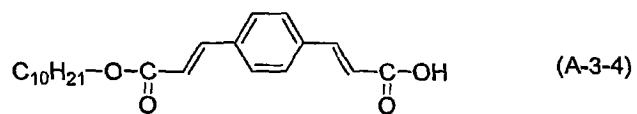
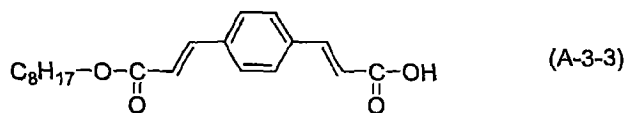
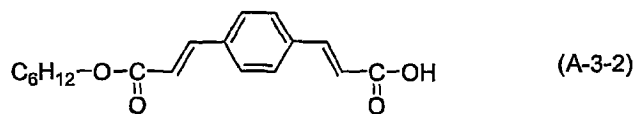
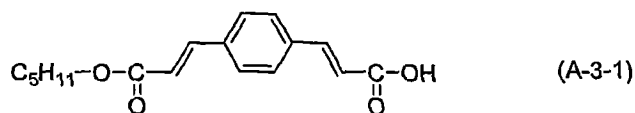
[0151]



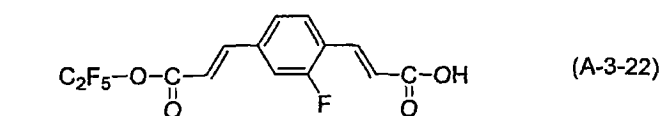
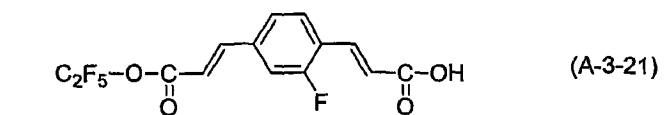
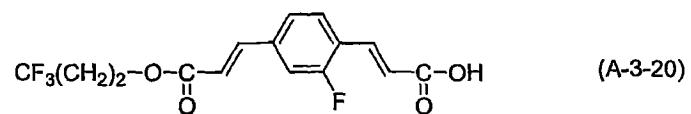
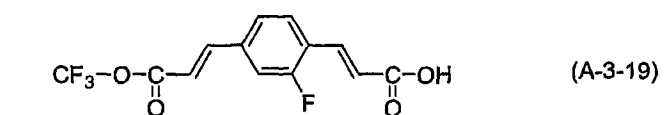
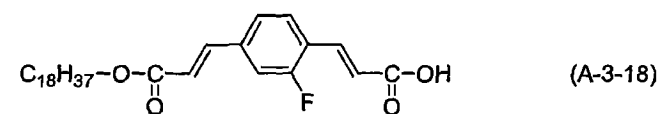
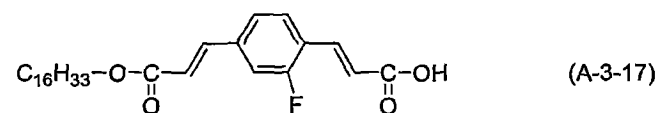
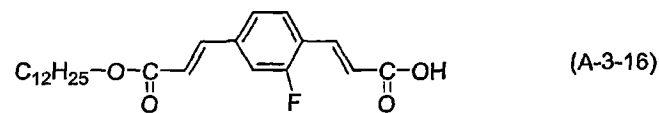
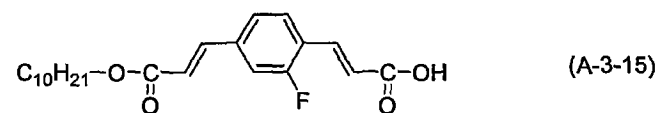
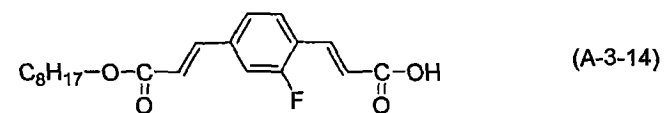
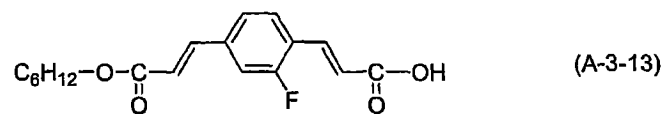
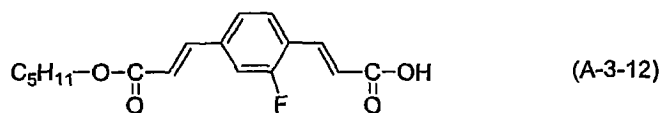
[0152]



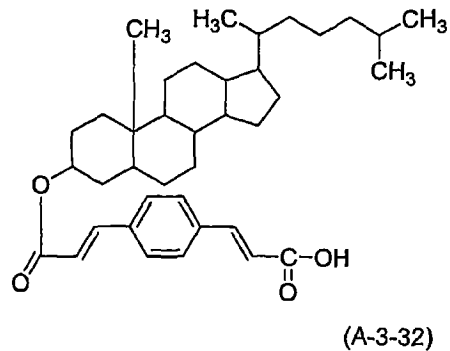
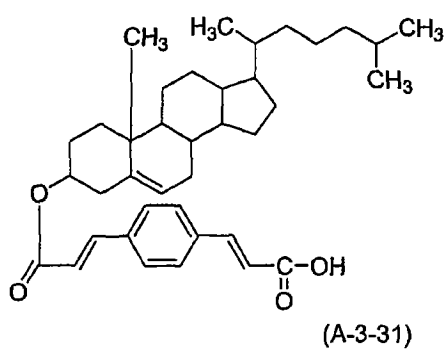
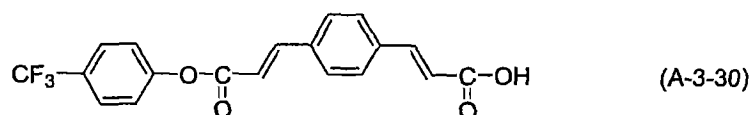
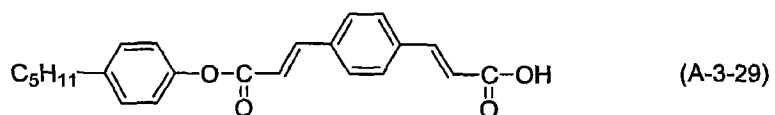
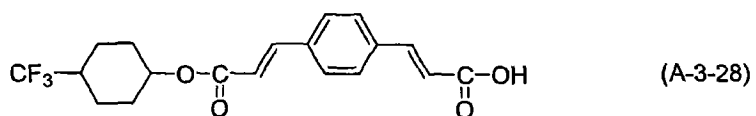
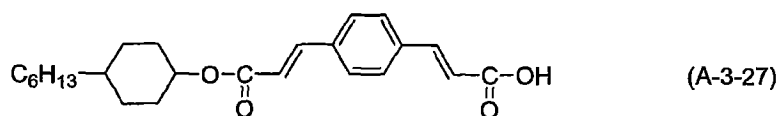
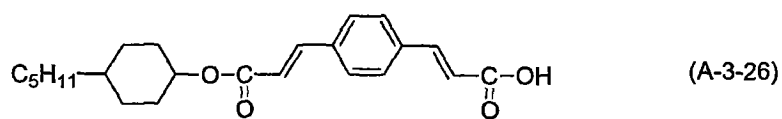
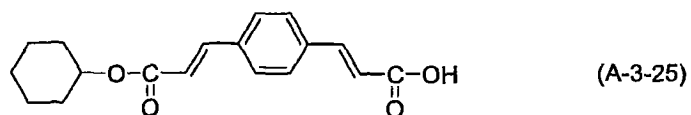
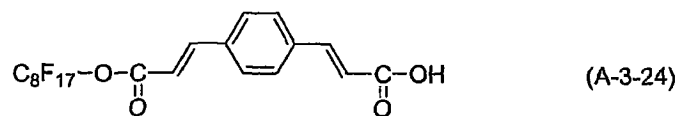
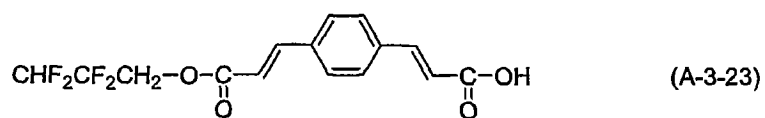
[0153]



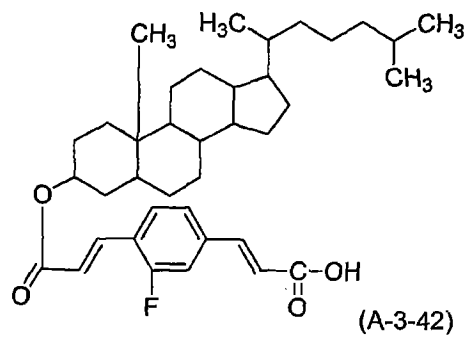
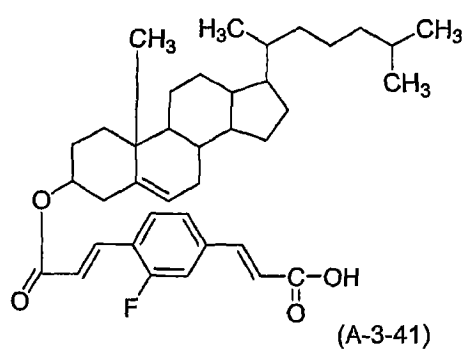
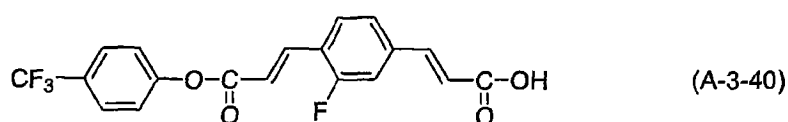
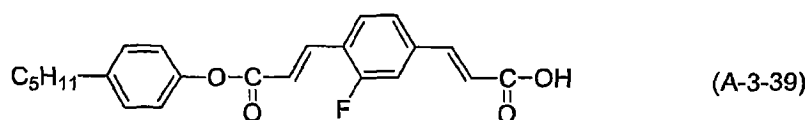
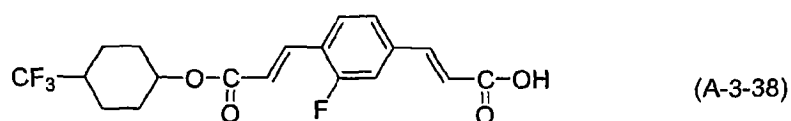
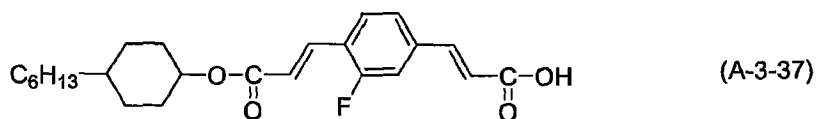
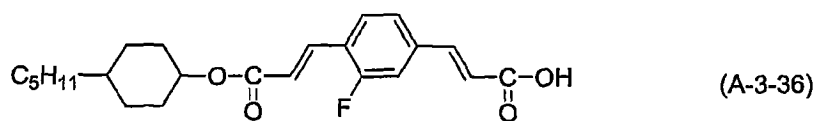
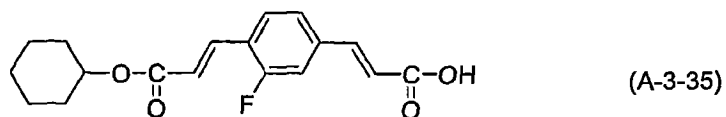
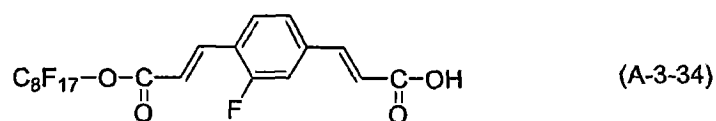
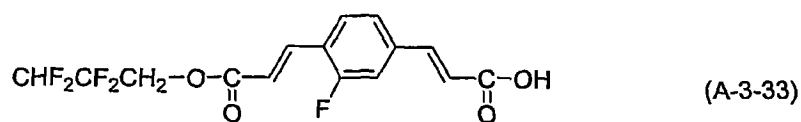
[0154]



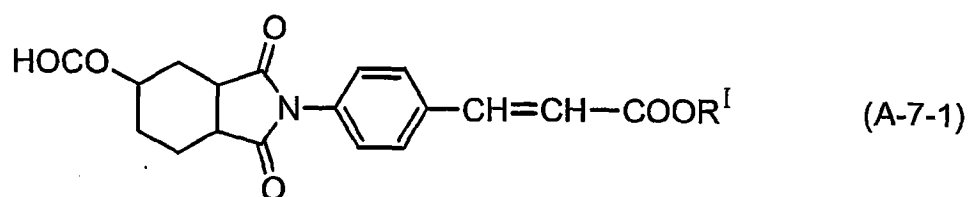
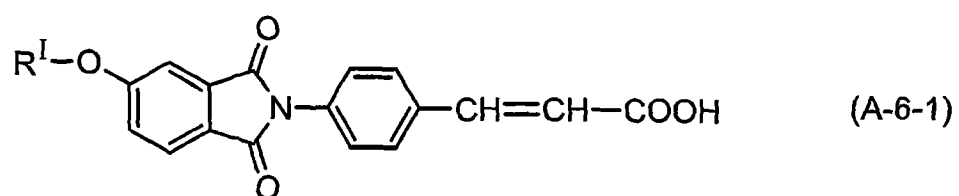
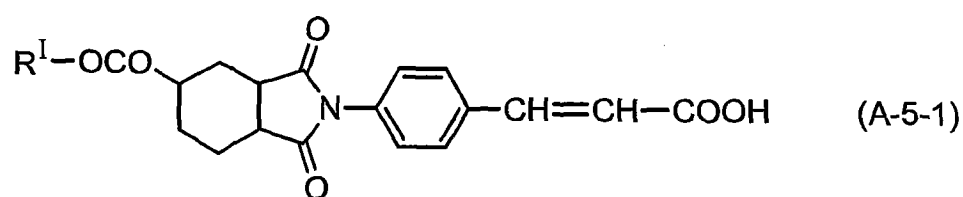
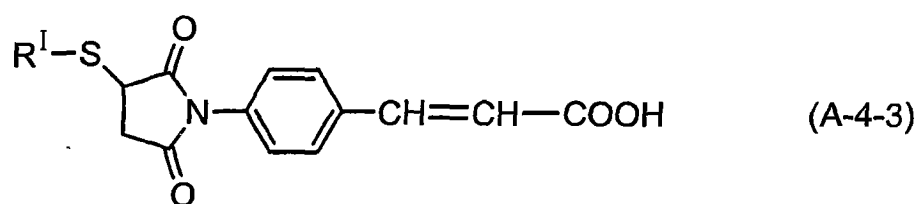
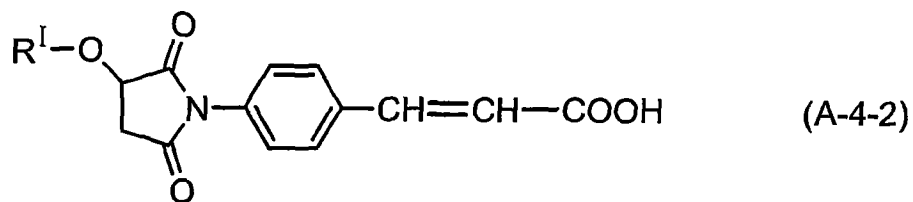
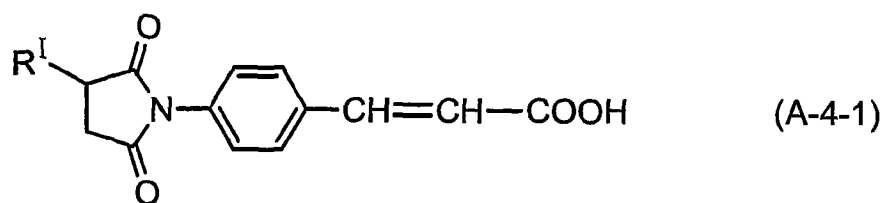
[0155]



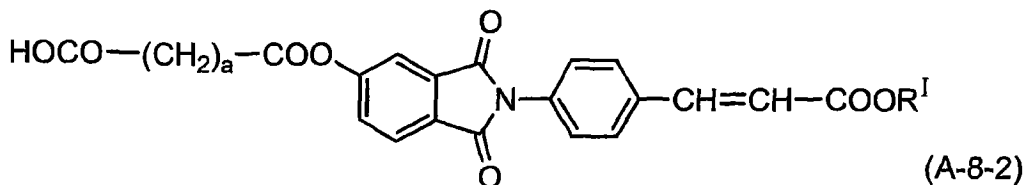
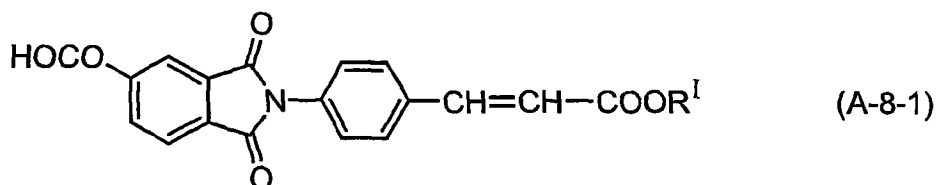
[0156]



[0157]



[0158]



[0159] (上述式中, R^I 各自与上述式 (1-1) 中的 R^I 的定义相同, a 各自与上述式 (A-1) 中的 X^3 、(A-2) 中的 X^7 或 (A-8) 中的 X^9 中的定义中出现的 a 的定义相同。)

[0160] 在上述式 (A-3-1) ~ (A-3-42) 中, 苯环两侧的双键分别是以反式形式记载的, 但是应当理解为同样也公开了两者均为顺式形式的化合物以及一侧为反式形式而另一侧为顺式形式的化合物。

[0161] 其中, 从生产力和所形成的液晶取向膜的液晶取向性以及 UV 吸收性角度出发, 优选上述式 (A-1-1)、(A-1-2)、(A-1-3)、(A-1-4)、(A-1-27)、(A-3-1) ~ (A-3-7)、(A-3-12) ~ (A-3-18)、(A-3-26) ~ (A-3-29)、(A-3-36) ~ (A-3-39) 和 (A-4-1) 各自表示的化合物。

[0162] 如上所述的化合物 A-OH 可以通过将有机化学的常规方法进行组合而合成。

[0163] 例如, 上述式 (A-1-1) 表示的化合物, 可以通过例如将丙二酸与具有相当于 R^I 的烷基的苯甲醛在哌嗪等适当的碱的存在下进行加热使其反应而制得。

[0164] 上述式 (A-1-2) 表示的化合物, 可以通过例如将羟基肉桂酸与具有相当于 R^I 的烷基的卤代烷在碳酸钾等适当的碱的存在下进行加热使其反应后, 用含有氢氧化钠等适当的碱的碱水溶液进行水解而制得。

[0165] 上述式 (A-1-3) 表示的化合物, 可以通过例如将具有相当于 R^I 的烷基的苯甲酸衍生物用亚硫酸二氯制成酰氯后, 将其在碳酸钾等适当的碱的存在下与羟基肉桂酸在 0°C ~ 室温的温度下使其反应而制得。

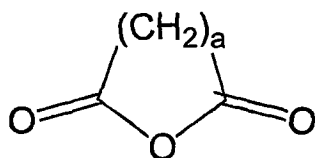
[0166] 上述式 (A-1-4) 表示的化合物, 可以通过例如将羟基苯甲酸甲酯与具有相当于 R^I 的烷基的卤代烷或甲苯磺酰化烷在碳酸钾等适当的碱的存在下于室温 ~ 100°C 的温度下使其反应后, 用含有氢氧化钠等适当的碱的碱水溶液进行水解, 再将其用亚硫酸二氯制成酰氯后, 在碳酸钾等适当的碱的存在下与羟基肉桂酸在 0°C ~ 室温的温度下使其反应而制得。

[0167] 上述式 (A-1-27) 表示的化合物, 可以通过例如将具有相当于 R^I 的烷基的 4-烷基环己基羧酸用亚硫酸二氯制成酰氯, 将其在碳酸钾等适当的碱的存在下与羟基肉桂酸在 0°C ~ 室温的温度下使其反应而制得。

[0168] 上述式 (A-2-1) 表示的化合物, 可以通过例如将碘代苯酚与具有相当于 R^I 的烷基的丙烯酸烷基酯进行使用钯催化剂的偶合反应 (该反应通常被称为“ Heck 反应”) 而制得。

[0169] 上述式 (A-2-6) 表示的化合物, 可以通过使上述式 (A-2-1) 表示的化合物加成下述式表示的化合物而制得。

[0170]



[0171] (上述式中, a 与上述式 (A-2-6) 中的定义相同。)

[0172] 上述式 (A-3-1) ~ (A-3-42) 表示的化合物, 可以分别通过例如使 4- 溴肉桂酸或 4- 溴肉桂酰氯与具有所需基团的烷醇、苯酚、卤代烷、卤代芳烃或烷基胺进行反应制成 4- 溴肉桂酸酯后, 使其通过赫克 (Heck) 反应加成丙烯酸而合成。

[0173] 上述式 (A-4-1) 表示的化合物, 可以通过例如使具有所需基团 R^I 的琥珀酸酐衍生物与 4- 氨基肉桂酸在醋酸中进行回流, 或者在甲苯或二甲苯中在硫酸、三乙胺等适当的催化剂的存在下进行回流的方法而合成。

[0174] 上述式 (A-4-2) 表示的化合物, 可以通过例如使具有所需基团 R^I 的碘代烷或溴代烷与苹果酸的甲酯或乙酯在氧化银等适当的催化剂的存在下进行反应制成醚后, 将其用碱进行水解, 再用醋酸酐进行脱水闭环, 制成具有 R^I-O- 的酸酐衍生物后, 以其为原料, 采用与上述式 (A-4-1) 表示的化合物的合成的同样方法进行合成。

[0175] 上述式 (A-4-3) 表示的化合物, 可以通过例如使马来酰亚胺与具有所需基团 R^I 的烷硫醇进行迈克尔 (Michael) 加成后, 将马来酰亚胺进行水解, 然后进行脱水闭环后, 以其为原料, 采用与上述式 (A-4-1) 表示的化合物的合成的同样方法进行合成。

[0176] 上述式 (A-5-1) 表示的化合物, 可以通过例如将偏苯三酸酐的加氢物用亚硫酸二氯制成酰氯后, 使其与具有所需基团 R^I 的醇在例如三乙胺等适当的碱的存在下反应制成酯后, 以其为原料, 采用与上述式 (A-4-1) 表示的化合物的合成的同样方法进行合成。

[0177] 上述式 (A-6-1) 表示的化合物, 可以通过例如将羟基邻苯二甲酸酐进行脱水闭环后, 通过使其与 4- 氨基肉桂酸在醋酸中进行回流, 或者在甲苯或二甲苯中在硫酸、三乙胺等适当的催化剂的存在下进行回流的方法合成出酰亚胺化合物后, 使其与具有相当于 R^I 的烷基的卤化物在碳酸钾等碱的存在下进行反应而制得。

[0178] 上述式 (A-7-1) 表示的化合物, 可以通过例如使 4- 硝基肉桂酸与具有所需基团 R^I 的卤代烷在碳酸钾等适当的碱的存在下进行反应制成酯后, 将其用氯化锡等进行还原, 使硝基转化成氨基, 制得中间体后, 通过将该中间体在环己烷三羧酸酐与醋酸同时存在下进行回流, 或者在甲苯或二甲苯中在三乙胺等适当的催化剂的存在下进行回流的方法进行合成。

[0179] 上述式 (A-8-1) 表示的化合物, 可以通过在上述式 (A-7-1) 表示的化合物的合成中, 除了用偏苯三酸酐代替环己烷三羧酸酐以外, 与上述式 (A-7-1) 表示的化合物的合成同样地合成。

[0180] 上述式 (A-8-2) 表示的化合物, 可以通过例如使 4- 硝基肉桂酸与具有所需基团 R^I 的卤代烷在碳酸钾等适当的碱的存在下进行反应制成酯后, 将其用氯化锡等进行还原, 使硝基转化成氨基, 制得中间体后, 通过将该中间体在羟基邻苯二甲酸酐与醋酸同时存在下进行回流, 或者在甲苯或二甲苯中在三乙胺等适当的催化剂的存在下进行回流, 再使该产物加成琥珀酸酐的方法进行合成。

[0181] 在化合物 $X-(Ep)_4$ 与化合物 $A-OH$ 反应时, 相对于 1 摩尔化合物 $X-(Ep)_4$, 化合物 $A-OH$ 优选使用 1 ~ 3 摩尔, 更优选使用 1 ~ 2 摩尔。

[0182] 作为化合物 $X-(Ep)_4$ 与化合物 A-OH 反应时可以使用的有机溶剂,可优选使用非质子性有机溶剂,作为其具体例子,可以列举例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四甲基脲、六甲基磷酰三胺等,从液晶取向剂调制的低成本的角度出发,优选使用与作为液晶取向剂的溶剂使用的有机溶剂相同的有机溶剂。当使用混合溶剂作为液晶取向剂的有机溶剂时,优选选择构成混合溶剂的有机溶剂中的一种作为有机溶剂。

[0183] 有机溶剂的使用比率,优选使固体含量浓度(化合物 $X-(Ep)_4$ 与化合物 A-OH 的合计重量在反应溶液中所占的比率)为 1 重量%以上的比率,更优选使该值为 5~50 重量%的比率。

[0184] 作为化合物 $X-(Ep)_4$ 与化合物 A-OH 反应时可以使用的催化剂,可以列举例如碱,具体地说,可以列举咪唑、溴化四丁基铵等。催化剂的使用比率,相对于 100 重量份化合物 $X-(Ep)_4$,优选为 20 重量份以下,更优选为 5 重量份以下。

[0185] 反应温度优选为 20~250℃,更优选为 50~180℃。反应时间优选为 0.1~24 小时,更优选为 1~6 小时。

[0186] 如此制得的上述式 (1-1) 表示的化合物,可以作为单一化合物仅使用一种,也可以将上述式 (1-1) 中的 A、D、X 和 Ep 的种类以及 m 和 n 的值中的一个以上不相同的两种以上化合物进行混合而使用。

[0187] 本发明液晶取向剂中的 (B) 化合物的使用比率,相对于 100 重量份 (A) 聚合物,优选为 1~200 重量份,更优选为 5~100 重量份。

[0188] <其他成分>

[0189] 本发明的液晶取向剂含有如上所述的 (A) 聚合物和 (B) 化合物作为必需成分,并且根据需要可以含有其他成分。作为这种其他成分,可以列举例如热敏性交联剂、官能性硅烷化合物等。

[0190] 作为上述热敏性交联剂,可以为了进一步提高所形成的液晶取向膜的预倾角的稳定性和膜强度而含于本发明的液晶取向剂中,作为这种热敏性交联剂,可以列举例如一分子中具有 2 个以上环氧基的化合物(其中,属于 (B) 化合物的除外。以下称为“环氧基化合物”)等。作为其具体例子,优选的可以列举例如上述式 (X-1-1)、(X-1-2)、(X-2-1)~(X-2-6)、(X-3-1)、(X-3-2)、(X-4-1)、(X-4-2)、(X-5-1) 和 (X-5-2) 各自表示的化合物、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、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、2,2-二溴新戊二醇二缩水甘油醚、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、N,N-二缩水甘油基-环己基胺等。本发明液晶取向剂中的环氧基化合物的使用比率,相对于 100 重量份 (A) 聚合物,优选为 40 重量份以下,更优选为 25 重量份以下。

[0191] 上述官能性硅烷化合物,可以为了进一步提高所形成的液晶取向膜与基板的粘合性的目的而含于液晶取向剂中。作为这种官能性硅烷化合物,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、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-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、环氧丙氧基甲基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基甲基三乙氧基硅烷、2-环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、2-环氧丙氧基乙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷等。本发明液晶取向剂中的官能性硅烷化合物的使用比率,相对于 100 重量份 (A) 聚合物,优选为 2 重量份以下,更优选为 0.2 重量份以下。

[0192] <液晶取向剂>

[0193] 本发明的液晶取向剂,含有如上所述的 (A) 聚合物和 (B) 化合物作为必需成分,并且可以任选含有上述其他成分,优选将这些成分调制成溶于溶剂的状态。

[0194] 作为本发明液晶取向剂中可以使用的溶剂,优选能够溶解上述各成分并且不与它们反应的有机溶剂,作为其例子,可以列举例如以上作为聚酰胺酸的合成中可使用的溶剂而例示的有机溶剂等。还可以联用作为聚酰胺酸的合成中可以使用的不良溶剂而例示的溶剂。这些有机溶剂可以单独或两种以上组合使用。优选的溶剂组成,是使上述溶剂组合所得的组成,是使液晶取向剂中的各成分不会析出,且使液晶取向剂的表面张力落在 25 ~ 40mN/m 范围的组成。

[0195] 本发明液晶取向剂中的固体含量浓度(液晶取向剂中溶剂以外的成分的合计重量占液晶取向剂总重量的比率),应考虑粘性、挥发性等而适当地选择,优选为 1 ~ 10 重量%的范围。也就是说,本发明的液晶取向剂,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,则会出现该涂膜的厚度过小而难以获得良好的液晶取向膜的情况。另一方面,当固体含量浓度超过 10 重量%时,则会出现涂膜厚度过厚而难以获得具有良好性能的液晶取向膜的情况,并且,会出现液晶取向剂的粘性过大,导致涂敷性不够好的情况。

[0196] 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涂敷方法而不同。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 ~ 50mPa·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 ~ 15mPa·s 的范围。

[0197] 调制本发明液晶取向剂时的温度,优选为 0℃ ~ 100℃,更优选为 10℃ ~ 40℃。

[0198] <液晶取向膜>

[0199] 接下来,对本发明的液晶取向膜的形成方法进行说明。

[0200] 本发明液晶取向膜的形成方法,包括在基板上涂敷上述液晶取向剂形成涂膜,并对该涂膜照射偏光或非偏光射线的工序。

[0201] 首先,通过在基板上涂敷本发明的液晶取向剂,接着加热涂敷面而在基板上形成涂膜。

[0202] 当制造 TN 型、STN 型或 VA 型液晶显示元件时,以两块设有形成图案的透明导电膜的基板作为一对,优选采用胶版印刷法、旋涂法或喷墨印刷法,在其各个形成透明导电膜的面上分别涂敷本发明的液晶取向剂,接着,通过加热各涂敷面而形成涂膜。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、聚(脂环式烯烃)等塑料制透明基板。作为基板一面上设置的透明导电膜,可以使用氧化锡(SnO_2)制的 NESA 膜(美国 PPG 公司注册商标)、氧化铟-氧化锡($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)制的 ITO 膜等,形成图案的透明导电膜的获得,可采用例如在形成无图案的透明导电膜后通过光刻蚀而形成图案的方法、在透明导电膜形成时采用具有所需图案的掩模的方法等。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,还可以在基板表面中的要形成涂膜的面上,进行预先涂敷官能性硅烷化合物、官能性钛化合物等的前处理。

[0203] 涂敷液晶取向剂后,为了防止涂敷的取向剂液体下垂等的目的,优选进行预加热(预烘焙)。预烘焙温度优选为 $30 \sim 200^\circ\text{C}$,更优选为 $40 \sim 150^\circ\text{C}$,特别优选 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 。预烘焙时间优选为 $0.25 \sim 10$ 分钟,更优选为 $0.5 \sim 5$ 分钟。然后,为了完全除去溶剂等的目的,进行烧成(后烘焙)工序。该烧成(后烘焙)温度优选为 $80 \sim 300^\circ\text{C}$,更优选为 $120 \sim 250^\circ\text{C}$ 。后烘焙时间优选为 $5 \sim 200$ 分钟,更优选为 $10 \sim 100$ 分钟。当本发明的液晶取向剂中所含的(A)聚合物为具有酰胺酸结构的聚合物时,还可以通过上述加热使酰胺酸结构进行脱水闭环而形成进一步酰亚胺化的涂膜。

[0204] 形成的涂膜的厚度,优选为 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$,更优选为 $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。

[0205] 另一方面,当制造 IPS 型液晶显示元件时,优选采用胶版印刷法、旋涂法或喷墨印刷法,在设有形成梳齿形图案的透明导电膜的基板的导电膜形成面上,以及没有设置导电膜的对向基板的一面上,分别涂敷本发明的液晶取向剂,然后加热各涂敷面而形成涂膜。

[0206] 此时所使用的基板和透明导电膜的材料、透明导电膜图案的形成方法、基板的前处理、涂敷液晶取向剂后的加热方法以及形成的涂膜的优选膜厚,与上述制造 TN 型、STN 型或 VA 型液晶显示元件时相同。

[0207] 接着通过对如上形成的涂膜照射直线偏光或部分偏光的射线或者非偏光射线,并根据情况进一步在 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 的温度下优选进行 $1 \sim 120$ 分钟的加热处理,使涂膜产生液晶取向能而制成液晶取向膜。这里,作为射线,可以使用例如具有 $150\text{nm} \sim 800\text{nm}$ 波长光的紫外线和可见光线,优选含 $300\text{nm} \sim 400\text{nm}$ 波长光的紫外线。当所用的射线为直线偏光或部分偏光时,照射可以从垂直于基板面的方向进行,也可以为了产生预倾斜角而从斜的方向进行,并且,还可以将它们组合进行。当照射非偏光射线时,照射方向必须是斜方向。作为从斜方向照射时的照射角度,优选相对于涂膜的法线为 $20 \sim 70^\circ$,更优选为 $30 \sim 60^\circ$ 。

[0208] 作为所用的光源,可以使用例如低压汞灯、高压汞灯、氙灯、金属卤化物灯、氙共振灯、氙灯、准分子激光器等。上述优选波长范围的紫外线可以通过将上述光源与例如滤光器、衍射光栅等联用的手段等而获得。

[0209] 作为射线的照射量,优选为 $1\text{J}/\text{m}^2$ 以上,且不足 $10000\text{J}/\text{m}^2$,更优选为 $100 \sim 3000\text{J}/\text{m}^2$ 。另外,当通过光取向法使由以前已知的液晶取向剂形成的涂膜产生液晶取向能时,需要 $10000\text{J}/\text{m}^2$ 以上的射线照射量。但是,若使用本发明的液晶取向剂,则采用光取向法时的射线照射量即使为 $3000\text{J}/\text{m}^2$ 以下、甚至 $1000\text{J}/\text{m}^2$ 以下时,也能够产生良好的液晶取向能,有

利于降低液晶显示元件的制造成本。

[0210] 如此形成的液晶取向膜,当将其用于例如垂直取向型液晶显示元件时,与以前已知的液晶取向膜相比,具有液晶响应速度更快的优点。

[0211] < 液晶显示元件 >

[0212] 接下来对本发明的液晶显示元件进行说明。

[0213] 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。

[0214] 本发明的液晶显示元件,可以通过准备一对(两块)如上形成了液晶取向膜的基板,在其相对向设置所形成的间隙中布置液晶而制成液晶盒,再在两外侧面上设置偏光片而制得。

[0215] 液晶盒的制造,可以列举例如以下的两种方法。

[0216] 第一种方法,是以前已知的方法。首先,将两块基板通过间隙(盒间隙)相对设置,使各自的液晶取向膜相对向,用密封剂将两块基板的周边部位贴合,向由基板表面和密封剂围成的盒间隙内注充液晶后,封闭注入孔,即可制得液晶盒。

[0217] 第二种方法,是被称作为 ODF (One Drop Fill) 方式的方法。在形成液晶取向膜的两块基板中的一块基板上的规定部位,涂敷例如紫外线固化性密封剂材料,再在液晶取向膜面上滴下液晶后,贴合另一块基板,使液晶取向膜相对向,然后对基板整面照射紫外线,使密封剂固化,即可制得液晶盒。

[0218] 在采用任一方法时,均需要对如上制造的液晶盒进一步进行加热至所用液晶呈各向同性相的温度后,缓慢冷却至室温,来消除液晶注入时的流动取向。

[0219] 然后,通过在液晶盒的外侧表面上贴合偏光片,即可制得本发明的液晶显示元件。

[0220] 这里,作为密封剂,可以使用例如含作为固化剂和分隔物的氧化铝球的环氧树脂等。

[0221] 作为上述液晶,可以使用例如向列型液晶、碟状型液晶等,其中优选向列型液晶。当为 VA 型液晶盒时,优选具有负介电各向异性的向列型液晶,可以使用例如二氨基苯类液晶、哒嗪类液晶、希夫氏碱类液晶、氧化偶氮基类液晶、联苯类液晶、苯基环己烷类液晶等。当为 TN 型液晶盒或 STN 型液晶盒时,优选具有正介电各向异性的向列型液晶,可以使用例如联苯类液晶、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。这些液晶中还可以进一步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;以商品名 C-15、CB-15(メルック社生产)销售的手性剂;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等而使用。

[0222] 作为液晶盒外表面上贴合的偏光片,可以列举将聚乙烯醇延伸取向同时吸收碘的称作为“H膜”的偏光膜夹在醋酸纤维保护膜中而制成的偏光片,或者 H膜自身制成的偏光片。

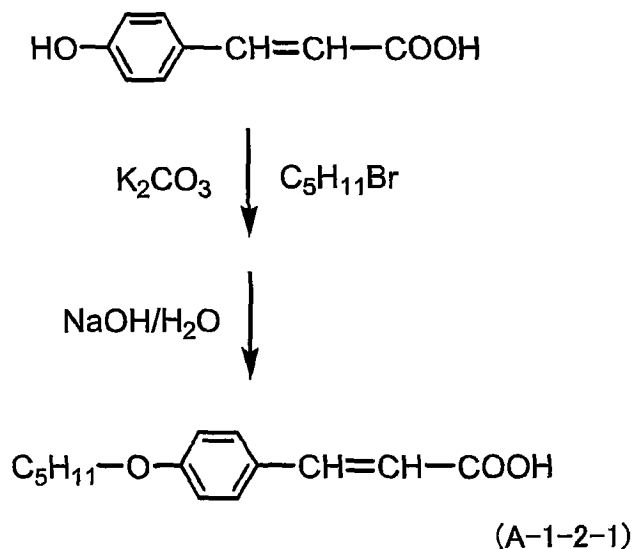
实施例

[0223] 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。

[0224] 合成例 1(化合物(A-1-2-1)的合成)

[0225] 按照下述合成路线 1 合成了化合物 (A-1-2-1)。

[0226]



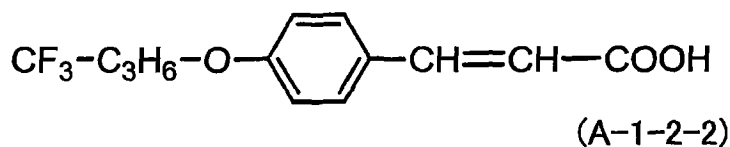
[0227] 合成路线 1

[0228] 向 1L 的茄形烧瓶中加入 82g 对羟基肉桂酸、304g 碳酸钾和 400ml N-甲基-2-吡咯烷酮,在室温下进行 1 小时搅拌后,加入 166g 1-溴戊烷,在 100℃下搅拌 5 小时。然后,在减压下馏出溶剂。再向其中加入 48g 氢氧化钠和 400ml 水,回流 3 小时进行水解反应。反应结束后,将反应体系用盐酸进行中和,回收生成的沉淀,用乙醇进行重结晶,得到 80g 下述式 (A-1-2-1) 表示的化合物的白色晶体。

[0229] 合成例 2 (化合物 (A-1-2-2) 的合成)

[0230] 在上述合成例 1 中,除了用 262g 1-碘-4,4,4-三氟丁烷替代 1-溴戊烷以外,与合成例 2 同样地进行,得到 85g 下述式 (A-1-2-2) 表示的化合物 (化合物 (A-1-2-2)) 的白色粉末。

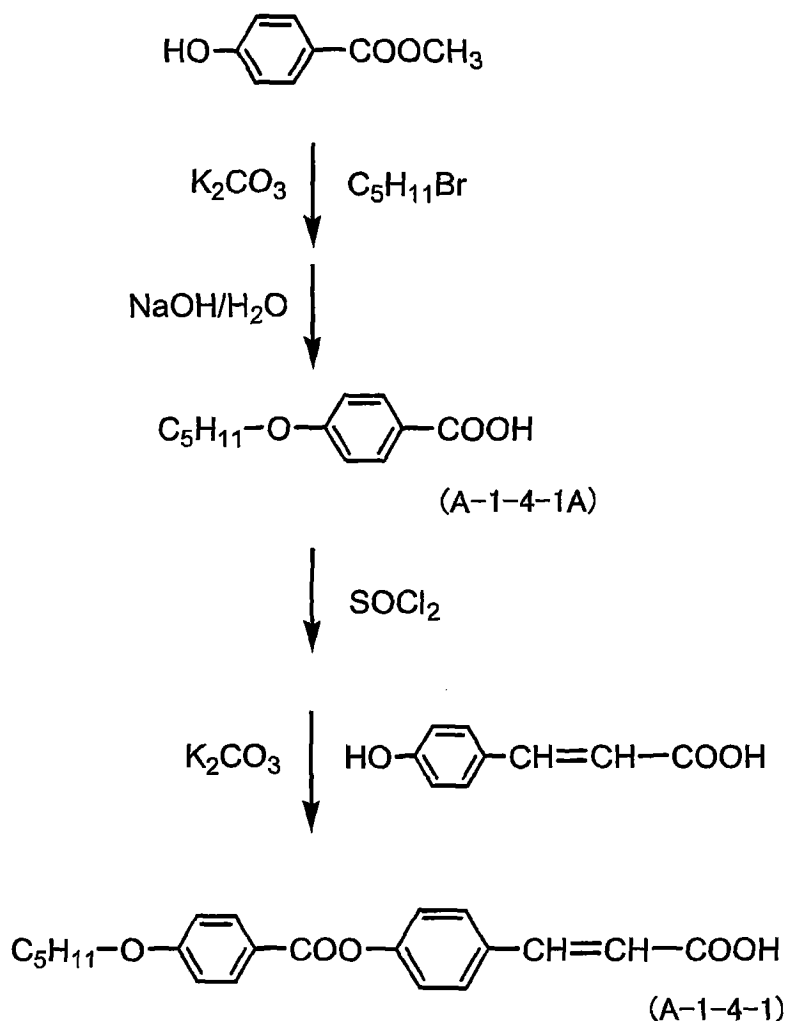
[0231]



[0232] 合成例 3 (化合物 (A-1-4-1) 的合成)

[0233] 按照下述合成路线 2 合成了化合物 (A-1-4-1)。

[0234]



[0235] 合成路线 2

[0236] (化合物 (A-1-4-1A) 的合成)

[0237] 向 1L 的茄形烧瓶中加入 91.3g 4-羟基安息香酸甲酯、182.4g 碳酸钾和 320ml N-甲基-2-吡咯烷酮,在室温下进行 1 小时搅拌后,加入 99.7g 1-溴戊烷,在 100℃ 下搅拌 5 小时进行反应。反应结束后,用水进行再沉淀。然后,向该沉淀中加入 48g 氢氧化钠和 400ml 水,回流 3 小时进行水解反应。反应结束后,用盐酸进行中和,将生成的沉淀用乙醇进行重结晶,得到 102g 化合物 (A-1-4-1A) 的白色晶体。

[0238] (化合物 (A-1-4-1) 的合成)

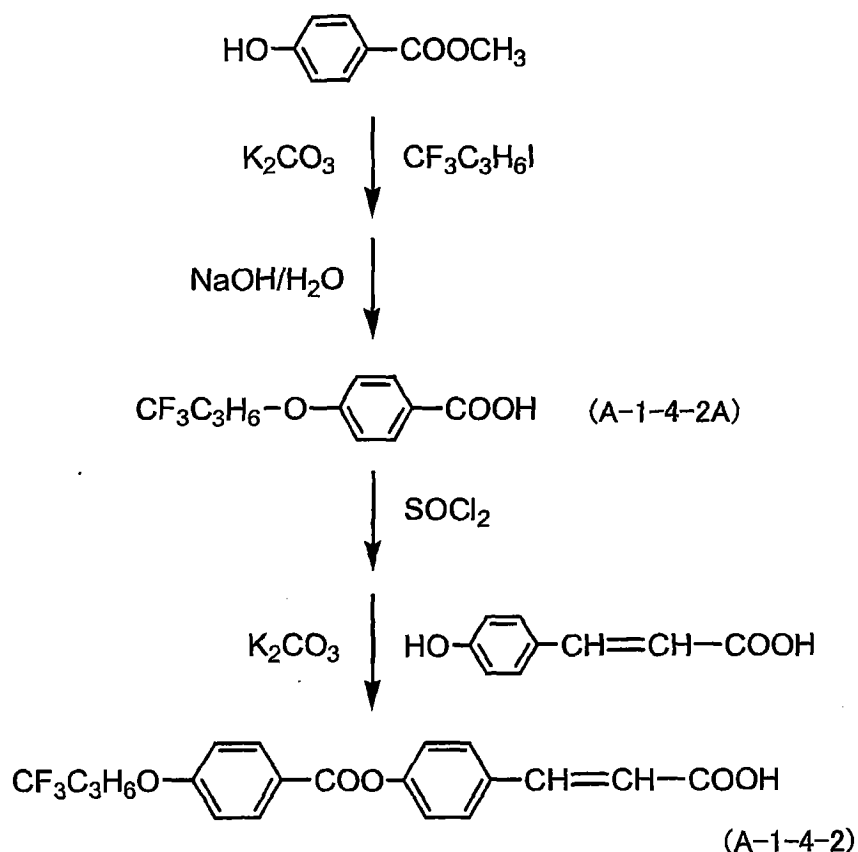
[0239] 取该化合物 (A-1-4-1A) 中的 52g 至反应容器中,向其中加入 200ml 亚硫酰氯和 0.2ml N,N-二甲基甲酰胺,在 80℃ 下搅拌 1 小时。然后,在减压下馏出除去亚硫酰氯,加入二氯甲烷,用碳酸氢钠水溶液进行洗涤,将有机层用硫酸镁干燥,进行浓缩后,加入四氢呋喃配成溶液。

[0240] 然后,向上述以外的 500ml 三颈烧瓶中加入 37g 4-羟基肉桂酸、69g 碳酸钾、2.4g 四丁基铵、250ml 四氢呋喃和 500ml 水。将该水溶液用冰冷却,缓慢滴加含有化合物 (A-1-4-1A) 与亚硫酰氯的反应产物的上述四氢呋喃溶液,进一步搅拌 2 小时。反应结束后,加入盐酸进行中和,用乙酸乙酯进行萃取后,用硫酸镁干燥,进行浓缩后,用乙醇进行重结晶,得到 45g 化合物 (A-1-4-1) 的白色晶体。

[0241] 合成例 4 (化合物 (A-1-4-2) 的合成)

[0242] 按照下述合成路线 3 合成了化合物 (A-1-4-2)。

[0243]



[0244] 合成路线 3

[0245] (化合物 (A-1-4-2A) 的合成)

[0246] 向 1L 的茄形烧瓶中加入 82g 4-羟基安息香酸甲酯、166g 碳酸钾和 400ml N,N-二甲基乙酰胺,在室温下进行 1 小时搅拌后,加入 95g 1,1,1-三氟-4-碘丁烷,在室温下搅拌 5 小时进行反应。反应结束后,用水进行再沉淀。然后,向该沉淀中加入 32g 氢氧化钠和 400ml 水,回流 4 小时进行水解反应。反应结束后,用盐酸进行中和,将生成的沉淀用乙醇进行重结晶,得到 80g 化合物 (A-1-4-2A) 的白色晶体。

[0247] (化合物 (A-1-4-2) 的合成)

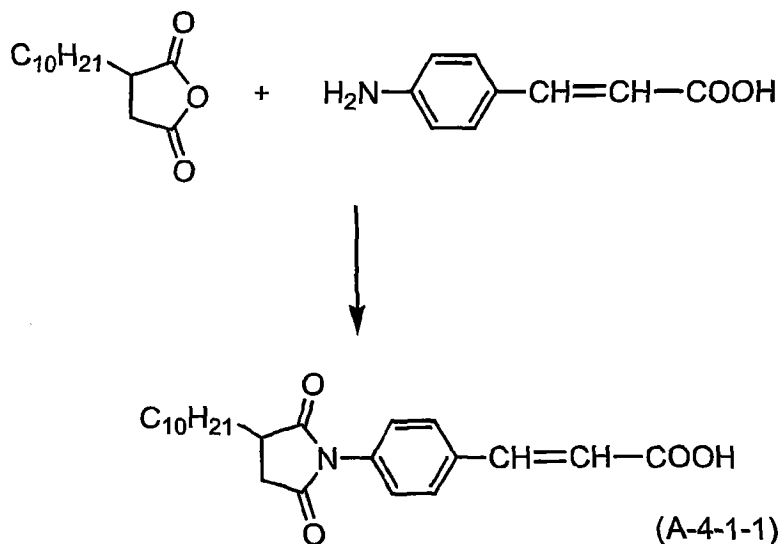
[0248] 取该化合物 (A-1-4-2A) 中的 46.4g 至反应容器中,向其中加入 200ml 亚硫酸氯和 0.2ml N,N-二甲基甲酰胺,在 80℃ 下搅拌 1 小时。然后,在减压下馏出除去亚硫酸氯,加入二氯甲烷,用碳酸氢钠水溶液进行洗涤,再用硫酸镁干燥,进行浓缩后,加入四氢呋喃配成溶液。

[0249] 然后,向上述以外的 2L 三颈烧瓶中加入 36g 4-羟基肉桂酸、55g 碳酸钾、2.4g 四丁基铵、200ml 四氢呋喃和 400ml 水。将该水溶液用冰冷却,缓慢滴加含有化合物 (A-1-4-2A) 与亚硫酸氯的反应产物的上述四氢呋喃溶液,进一步搅拌 2 小时。反应结束后,加入盐酸进行中和,用乙酸乙酯进行萃取后,用硫酸镁干燥,进行浓缩后,用乙醇进行重结晶,得到 39g 肉桂酸衍生物 (A-1-4-2) 的白色晶体。

[0250] 合成例 5

[0251] 按照下述合成路线 4 合成了化合物 (A-4-1-1)。

[0252]



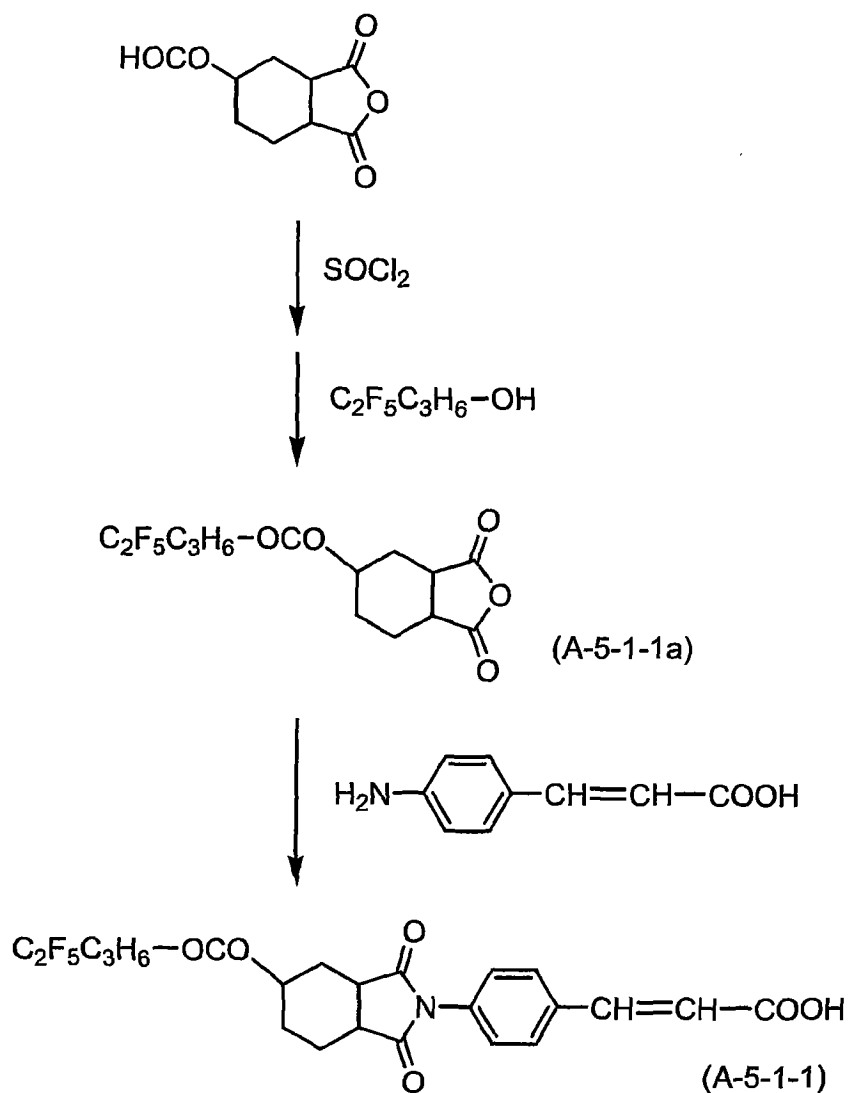
[0253] 合成路线 4

[0254] 向装有回流管、氮气导入管和迪安-斯塔克 (Dean-Stark) 管的 1L 茄形烧瓶中, 加入 72g 癸基琥珀酸酐、49g 4-氨基肉桂酸、70ml 三乙胺、500ml 甲苯和 200ml 四氢呋喃, 在回流下进行 36 小时反应。反应结束后, 将反应混合物依次用稀盐酸和水进行洗涤后, 用硫酸镁干燥, 进行浓缩后, 再用乙醇和四氢呋喃的混合溶剂进行重结晶, 得到 72g 化合物 (A-4-1-1) 的白色晶体。

[0255] 合成例 6

[0256] 按照下述合成路线 5 合成了化合物 (A-5-1-1)。

[0257]



[0258] 合成路线 5

[0259] (化合物 (A-5-1-1a) 的合成)

[0260] 向装有回流管的 2L 茄形烧瓶中,加入 198g 1,2,4-环己烷三羧酸酐、500ml 亚硫酰氯和 2ml N,N-二甲基甲酰胺,在 80℃ 下回流 1 小时进行反应。反应结束后,在减压下除去亚硫酰氯,向残留物中加入二氯甲烷,将有机层依次用饱和的碳酸氢钠水溶液和水进行洗涤后,用硫酸镁干燥,浓缩、干燥后,加入 500ml 四氢呋喃。

[0261] 另外,向装有滴加漏斗、温度计和氮气导入管的 3L 三颈烧瓶中,加入 178g 4,4,5,5,5-五氟戊醇、160ml 吡啶和 1.5L 四氢呋喃,在冰浴中冷却。向其中缓慢滴加含有上述 1,2,4-环己烷三羧酸酐与亚硫酰氯的反应产物的四氢呋喃溶液后,在室温下进一步搅拌 4 小时进行反应。反应结束后,用乙酸乙酯进行萃取。将有机层用水进行洗涤,再用硫酸镁干燥后,用硅胶柱进行精制,得到 268g 化合物 (A-5-1-1a)。

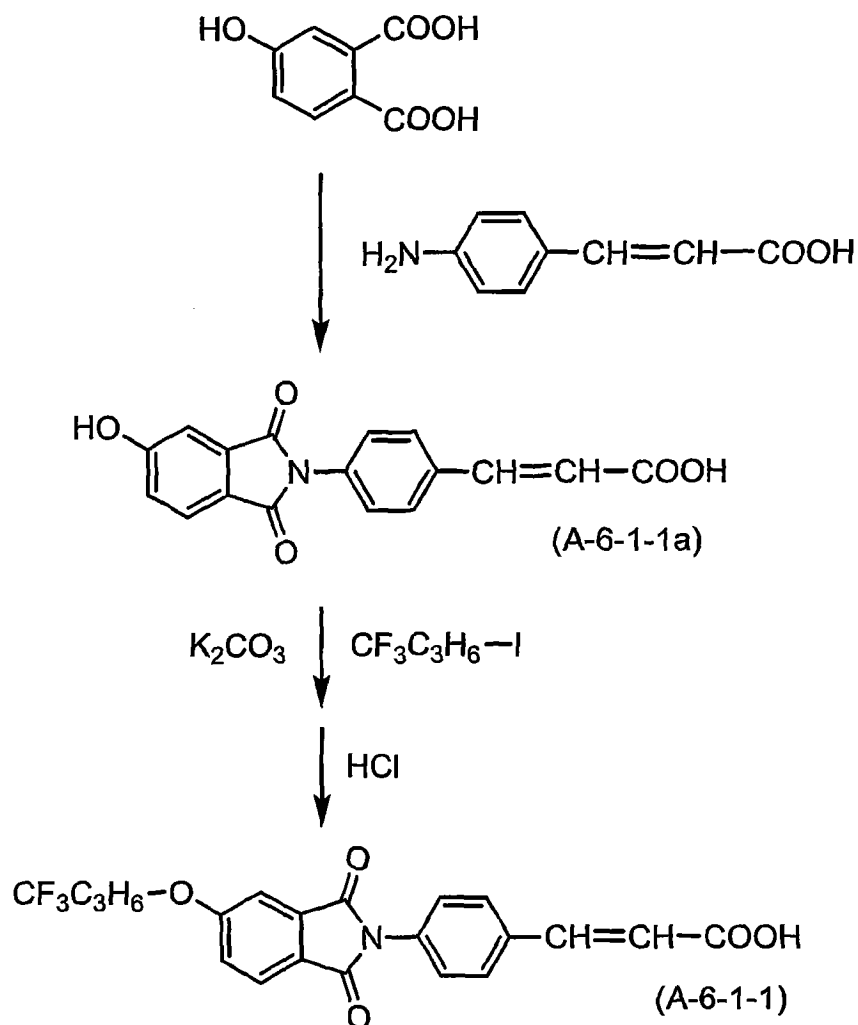
[0262] (化合物 (A-5-1-1) 的合成)

[0263] 向装有迪安-斯塔克管的 200ml 茄形烧瓶中加入 241g 上述制得的化合物 (A-5-1-1a)、109g 4-氨基肉桂酸、190ml 三乙胺、16g 4-二甲氨基吡啶、1L 甲苯和 2L 四氢呋喃,在回流下进行 24 小时反应。反应结束后,将反应混合物用稀盐酸和水进行洗涤。将有机层用硫酸镁干燥后,用甲醇进行重结晶,得到 78g 化合物 (A-5-1-1)。

[0264] 合成例 7

[0265] 按照下述合成路线 6 合成了化合物 (A-6-1-1)。

[0266]



[0267] 合成路线 6

[0268] (化合物 (A-6-1-1a) 的合成)

[0269] 向装有回流管、迪安-斯塔克管和氮气导入管的 2L 三颈烧瓶中,加入 90g 5-羟基邻苯二甲酸和 500ml 二乙基苯,进行回流 1 小时。接着,向其中加入 80g 4-氨基肉桂酸和 500ml 四氢呋喃,在回流下进行反应 12 小时。反应结束后,将反应混合物依次用稀盐酸和水进行洗涤,再用硫酸镁进行干燥,浓缩后,用乙酸乙酯与四氢呋喃的混合溶剂进行重结晶,得到 95g 化合物 (A-6-1-1a)。

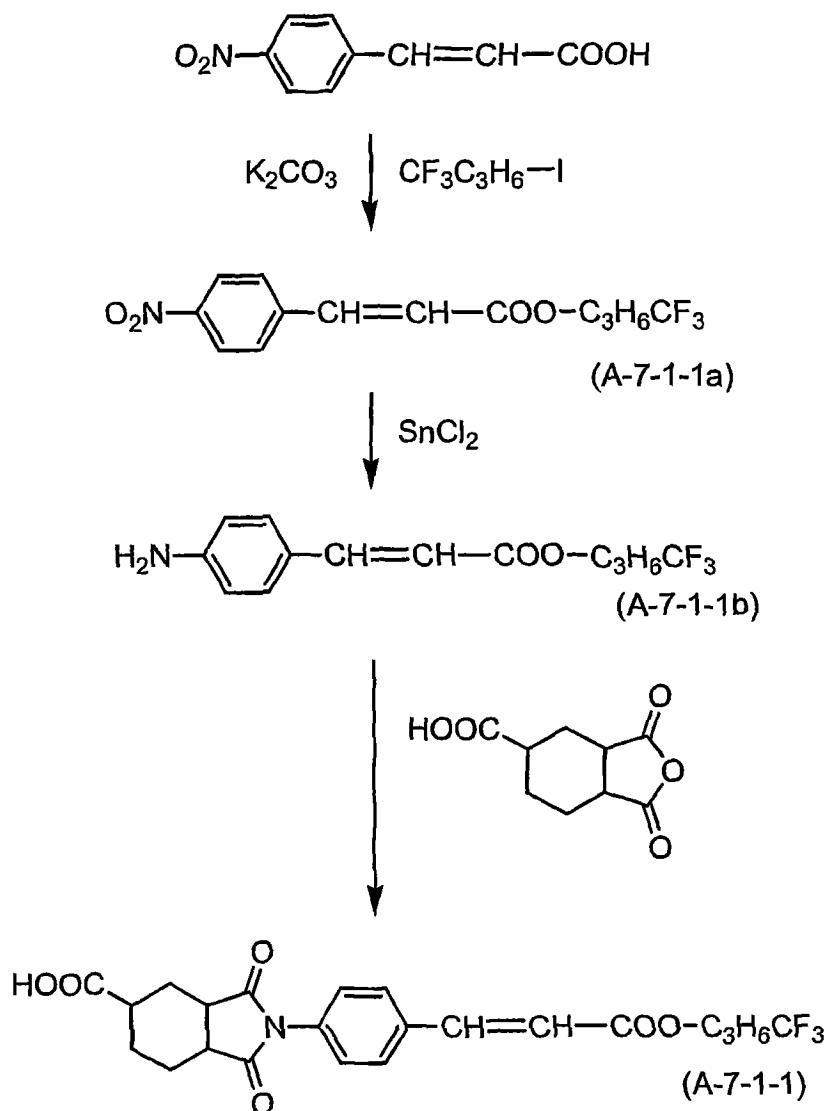
[0270] (化合物 (A-6-1-1) 的合成)

[0271] 向 500ml 的茄形烧瓶中,加入 75g 上述制得的化合物 (A-6-1-1a)、70g 碳酸钾和 150ml N-甲基-2-吡咯烷酮,在室温下进行搅拌 1 小时后,加入 59g 4,4,4-三氟-1-碘丁烷,在室温下搅拌 24 小时。反应结束后,加入 1L 水,回收沉淀。用乙酸乙酯和己烷作为洗脱液,通过硅胶柱对该沉淀进行精制后,除去溶剂,得到 50g 化合物 (A-6-1-1)。

[0272] 合成例 8

[0273] 按照下述合成路线 7 合成了化合物 (A-7-1-1)。

[0274]



[0275] 合成路线 7

[0276] (化合物 (A-7-1-1a) 的合成)

[0277] 向装有温度计和氮气导入管的 300ml 三颈烧瓶中,加入 9.7g 4-硝基肉桂酸、12g 4,4,4-三氟-1-碘丁烷、14g 碳酸钾和 150ml 1-甲基-2-吡咯烷酮,在 50℃ 下搅拌 1 小时进行反应。反应结束后,向反应混合物中加入乙酸乙酯进行萃取。将有机层用水洗涤,再用硫酸镁干燥后,浓缩,再除去溶剂,得到 14g 化合物 (A-7-1-1a)。

[0278] (化合物 (A-7-1-1b) 的合成)

[0279] 向装有温度计和氮气导入管的 300ml 三颈烧瓶中,加入 14g 上述制得的化合物 (A-7-1-1a)、53g 氯化锡二水合物和 150ml 乙醇,在 70℃ 搅拌 1 小时进行反应。反应结束后,将反应混合物倒入冰水中,用 2M 的氢氧化钠水溶液进行中和,加入乙酸乙酯后,除去沉淀物。向滤液中加入乙酸乙酯进行萃取,得到有机层。将该有机层进行水洗,用硫酸镁干燥,并浓缩,再除去溶剂,得到 12g 化合物 (A-7-1-1b)。

[0280] (化合物 (A-7-1-1) 的合成)

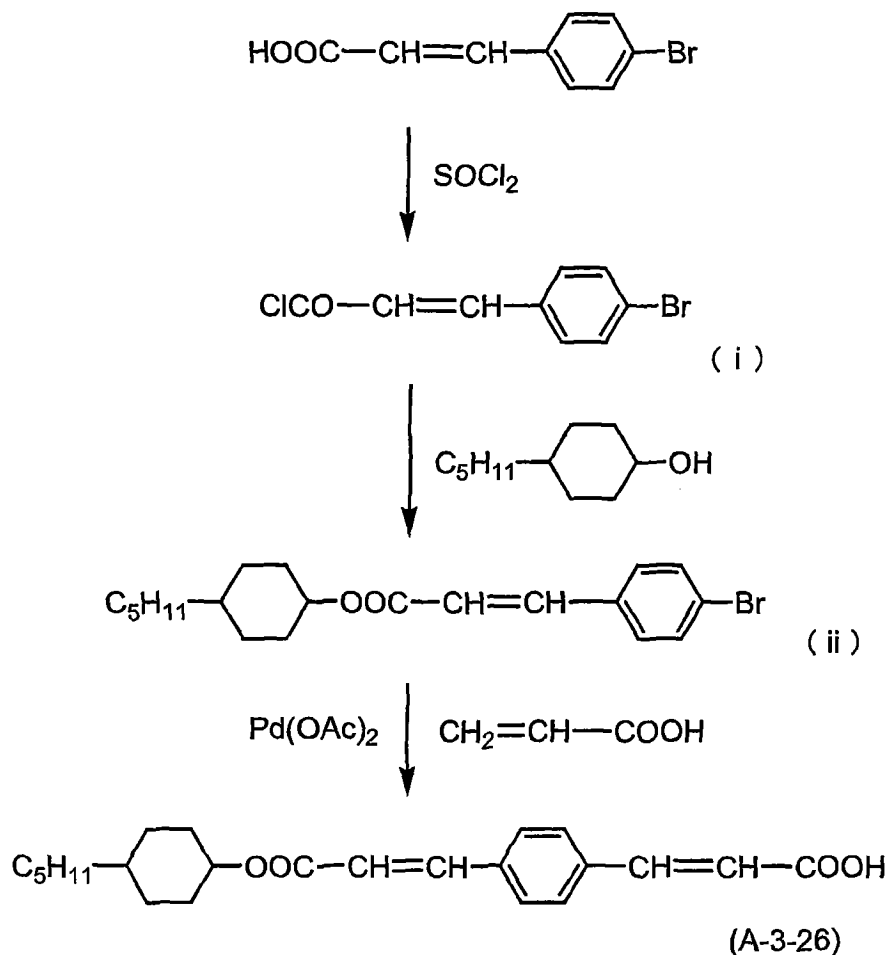
[0281] 向装有回流管和氮气导入管的 200ml 茄形烧瓶中,加入 12g 上述制得的化合物 (A-7-1-1b)、8.7g 1,2,4-环己烷三羧酸酐和 100ml 醋酸,在回流下进行反应 1 小时。反应结束后,将反应混合物用乙酸乙酯进行萃取,得到有机层。将该有机层进行水洗,用硫酸镁

干燥后,浓缩除去溶剂,再用由乙酸乙酯与己烷组成的混合溶剂进行重结晶,得到 11g 化合物 (A-7-1-1) 的白色晶体。

[0282] 合成例 9

[0283] 按照下述合成路线 8 合成了化合物 (A-3-26)。

[0284]



[0285] 合成路线 8

[0286] (化合物 (i) (4-溴肉桂酰氯) 的合成)

[0287] 将 107g (0.47 摩尔) 4-溴肉桂酸在 83g 亚硫酰氯中回流 4 小时,得到红色透明溶液。然后,馏出除去未反应的亚硫酰氯后,将残留物从甲苯中进行重结晶,再用正己烷进行洗涤,得到 85g 化合物 (i) 的白色晶体 (收获率 74%)。

[0288] 化合物 (ii) (4-溴肉桂酸 (4-戊基环己基酯) 的合成)

[0289] 将 25.0g (0.147 摩尔) 4-戊基环己醇溶于 25ml 吡啶中。在将该溶液的温度保持在约 3℃ 下,同时向其中滴加将 43.3g (0.176 摩尔) 以上制得的化合物 (i) 混悬在 350ml 吡啶中的液体,再进行 3 小时反应。将所得的反应混合物 (混悬液) 加入到 1.3kg 盐酸酸性冰水中,滤出生成的沉淀,并进行水洗、干燥,得到 50g 化合物 (ii) 的粗产物 (米色) (收获率 85%)。

[0290] (化合物 (A-3-26) 的合成)

[0291] 在氮气环境下,向 50g 以上制得的化合物 (ii) 的粗产物、0.28g (1.25 毫摩尔) 醋酸钡和 1.52g (5 毫摩尔) 三 (邻甲苯基) 膦的混合物中,加入 125ml (0.9 摩尔) 干燥三乙

胺进行反应。化合物(ii)的粗产物完全溶解后,用注射器注入 10.8g(0.15 摩尔)丙烯酸,再在 95℃下继续反应 2 小时。将所得的暗绿色反应混合物加入到 1.3kg 盐酸酸性冰水中,通过过滤生成的沉淀进行回收。将该沉淀溶于 500ml 乙酸乙酯中,依次用 1N 的盐酸和 5 重量%的碳酸氢钠溶液进行洗涤后,回收有机层,用硫酸镁干燥,馏出溶剂,得到 56g 化合物(A-3-26)的粗产物(黄色固体)。将该粗产物从乙醇中进行重结晶,得到 30g 化合物(A-3-26)的黄色粉末(收获率 55%)。

[0292] 合成例 10 ~ 16

[0293] 在上述合成例 9 中,除了分别各用 0.147mol 表 1 中所示的化合物代替 4-氨基环己醇以外,与上述实施例 5 同样地进行,合成了上述式(A-3-1)~(A-3-7)各自表示的化合物(其中,苯环两侧的双键均为反式形式。以下,将这些化合物分别称为化合物(A-3-1)~(A-3-7))。

[0294] 表 1

[0295]

	化合物种类	生成物
合成例 10	正戊醇	化合物(A-3-1)
合成例 11	正己醇	化合物(A-3-2)
合成例 12	正辛醇	化合物(A-3-3)
合成例 13	正癸醇	化合物(A-3-4)
合成例 14	正十二烷醇	化合物(A-3-5)
合成例 15	正十六烷醇	化合物(A-3-6)
合成例 16	正十八烷醇	化合物(A-3-7)

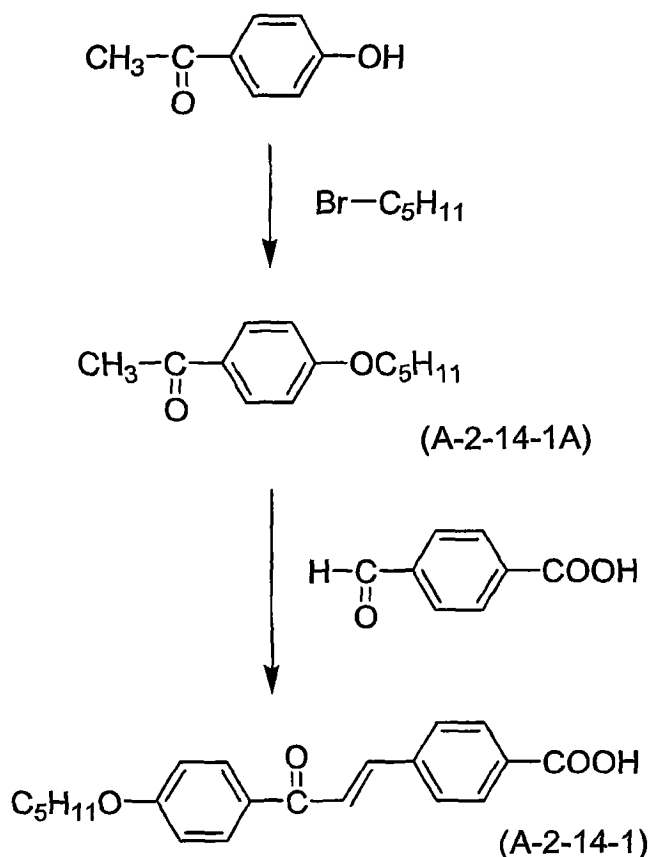
[0296] 合成例 17 ~ 24

[0297] 在上述合成例 9 ~ 16 中,除了分别各用 0.47mol 2-氟-4-溴肉桂酸替代 4-溴肉桂酸以外,与上述实施例 5 ~ 12 同样地进行,合成了上述式(A-3-36)和(A-3-12)~(A-3-18)各自表示的化合物(其中,苯环两侧的双键分别均为反式形式。以下,将这些化合物分别称为化合物(A-3-36)或(A-3-12)~(A-3-18))。

[0298] 合成例 25

[0299] 按照下述合成路线 9 合成了化合物(A-2-14-1)。

[0300]



[0301] 合成路线 9

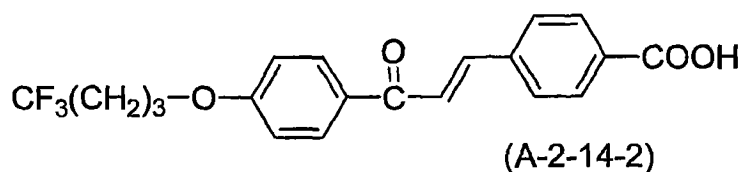
[0302] 向 1L 的三颈烧瓶中, 加入 27.2g 4-羟基苯乙酮、27.6g 碳酸钾、1.0g 碘化钾和 500ml 丙酮, 在室温下进行搅拌 30 分钟后, 加入 30.2g 1-溴戊烷, 在氮气环境下回流 5 小时进行反应。反应结束后, 将反应溶液加入到水中, 使产物沉淀。回收生成的沉淀, 用丙酮进行重结晶, 得到 35g 4-戊氧基苯乙酮 (化合物 (A-2-14-1A) 的白色晶体)。

[0303] 取以上制得的 4-戊氧基苯乙酮中的 20.6g、4-甲酰基安息香酸 15.0g、氢氧化钠 8.0g 和乙醇 150ml 置于 500ml 的三颈烧瓶中, 在回流下进行反应 6 小时。反应结束后, 放置冷却至室温后, 加入 200ml 水, 搅拌至均匀后得到溶液。取 1L 所得的溶液置于烧杯中, 一边对其进行搅拌, 一边滴加浓盐酸至 pH 为 7 以下。回收生成的沉淀, 用乙醇进行重结晶, 得到 25g 4-羧基-4'-戊氧基查耳酮 (化合物 (A-2-14-1)) 的白色晶体。

[0304] 合成例 26

[0305] 在上述合成例 25 中, 除了用 47.6g 1-碘-4,4,4-三氟丁烷替代 1-溴戊烷以外, 与合成例 1 同样地进行, 得到 28g 下述式 (A-2-14-2) 表示的化合物 (化合物 (A-2-14-2)) 的白色粉末。

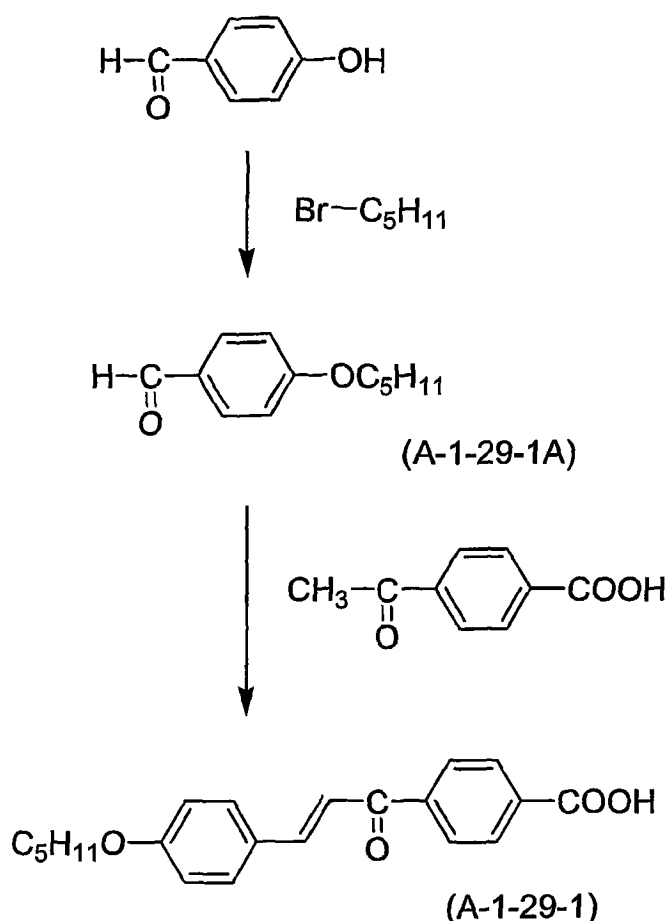
[0306]



[0307] 合成例 27

[0308] 按照下述合成路线 10 合成了化合物 (A-1-29-1)。

[0309]



[0310] 合成路线 10

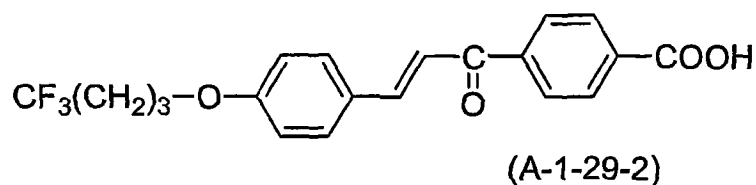
[0311] 向 1L 的三颈烧瓶中加入 24.4g 4-羟基苯甲醛、27.6g 碳酸钾、1.0g 碘化钾和 500ml 丙酮,在室温下进行搅拌 30 分钟后,加入 30.2g 1-溴戊烷,在氮气环境下回流 5 小时进行反应。反应结束后,将反应溶液加入到水中,使产物沉淀。回收生成的沉淀,用丙酮进行重结晶,得到 33g 4-戊氧基苯甲醛(化合物 (A-1-29-1A) 的白色晶体)。

[0312] 取以上制得的 4-戊氧基苯甲醛中的 19.2g、4-乙酰基安息香酸 16.4g、氢氧化钠 8.0g 和乙醇 150ml 置于 500ml 的三颈烧瓶中,在回流下进行反应 6 小时。反应结束后,放置冷却至室温后,加入 200ml 水,将其搅拌至均匀后得到溶液。取 1L 所得的溶液置于烧杯中,在对其进行搅拌下,滴加浓盐酸至 pH 为 7 以下。回收生成的沉淀,用乙醇进行重结晶,得到 29g 4-戊氧基-4'-羧基查耳酮(化合物 (A-1-29-1)) 的白色晶体。

[0313] 合成例 28

[0314] 在上述合成例 27 中,除了用 47.6g 1-碘-4,4,4-三氟丁烷替代 1-溴戊烷以外,与合成例 27 同样地进行,得到 30g 下述式 (A-1-29-2) 表示的化合物(化合物 (A-2-29-2)) 的白色粉末。

[0315]



[0316] < 上述式 (B) 表示的化合物的合成 >

[0317] 实施例 1

[0318] 向装有温度计、搅拌器和氮气导入管的 500ml 三颈烧瓶中,加入作为化合物 A-OH 的上述合成例 1 中制得的化合物 (A-1-2-1) 23.4g (0.10 摩尔)、作为化合物 X-(Ep)₄ 的上述式 (X-2-4) 表示的化合物 47.1g (0.10 摩尔) 和 188.4g N-甲基-2-吡咯烷酮 (固体含量浓度 27 重量%),在氮气流下,于 140℃ 下进行反应 5 小时,得到含有化合物 (B-1) 的溶液。

[0319] 另外,对上述溶液采用液相色谱 (ODS 柱,乙腈:水 = 80 : 20) 进行测定,确认了所用的化合物 (A-1-2-1) 全部被消耗掉。

[0320] 实施例 2 ~ 40

[0321] 除了化合物 A-OH 和化合物 X-(Ep)₄ 分别使用表 2 中所示的种类和用量,并调整 N-甲基-2-吡咯烷酮的用量以外,与上述实施例 1 同样地使固体含量浓度配成 27 重量%并进行反应,得到分别含有化合物 (B-2) ~ (B-40) 的溶液。

[0322] 对各溶液分别采用液相色谱 (ODS 柱,乙腈:水 = 80 : 20) 进行测定,确认所有实施例 2 ~ 40 中所使用的化合物 A-OH 均全部被消耗掉。

[0323] 表 2

[0324]

	A - OH		X - (Ep) ₄		化合物名称
	种类	量(摩尔)	种类	量(摩尔)	
实施例 1	A - 1 - 2 - 1	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 1
实施例 2	A - 1 - 2 - 1	0.1	X - 4 - 2	0.1	B - 2
实施例 3	A - 1 - 2 - 1	0.1	X - 5 - 2	0.1	B - 3
实施例 4	A - 1 - 2 - 2	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 4
实施例 5	A - 1 - 2 - 2	0.1	X - 4 - 2	0.1	B - 5
实施例 6	A - 1 - 2 - 2	0.1	X - 5 - 2	0.1	B - 6
实施例 7	A - 1 - 4 - 1	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 7
实施例 8	A - 1 - 4 - 1	0.1	X - 4 - 2	0.1	B - 8
实施例 9	A - 1 - 4 - 1	0.1	X - 5 - 2	0.1	B - 9
实施例 10	A - 1 - 4 - 2	0.1	X - 1 - 1	0.1	B - 10
实施例 11	A - 1 - 4 - 2	0.2	X - 1 - 1	0.1	B - 11
实施例 12	A - 1 - 4 - 2	0.1	X - 2 - 1	0.1	B - 12
实施例 13	A - 1 - 4 - 2	0.1	X - 2 - 2	0.1	B - 13
实施例 14	A - 1 - 4 - 2	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 14
实施例 15	A - 1 - 4 - 2	0.1	X - 4 - 2	0.1	B - 15
实施例 16	A - 1 - 4 - 2	0.1	X - 5 - 2	0.1	B - 16
实施例 17	A - 4 - 1 - 1	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 17
实施例 18	A - 5 - 1 - 1	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 18
实施例 19	A - 6 - 1 - 1	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 19
实施例 20	A - 7 - 1 - 1	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 20

[0325] 表 2(续)

[0326]

	A - OH		X - (Ep) ₄		化合物名称
	种类	量(摩尔)	种类	量(摩尔)	
实施例 21	A - 3 - 26	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 21
实施例 22	A - 3 - 1	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 22
实施例 23	A - 3 - 2	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 23
实施例 24	A - 3 - 3	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 24
实施例 25	A - 3 - 4	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 25
实施例 26	A - 3 - 5	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 26
实施例 27	A - 3 - 6	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 27
实施例 28	A - 3 - 7	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 28
实施例 29	A - 3 - 36	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 29
实施例 30	A - 3 - 12	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 30
实施例 31	A - 3 - 13	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 31
实施例 32	A - 3 - 14	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 32
实施例 33	A - 3 - 15	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 33
实施例 34	A - 3 - 16	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 34
实施例 35	A - 3 - 17	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 35
实施例 36	A - 3 - 18	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 36
实施例 37	A - 2 - 14 - 1	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 37
实施例 38	A - 2 - 14 - 2	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 38
实施例 39	A - 1 - 29 - 1	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 39
实施例 40	A - 1 - 29 - 2	0.1	X - 2 - 4	0.1	B - 40

[0327] 在上述表 2 中,化合物 A-OH 和化合物 X-(Ep)₄ 的简称分别为以下的含义。

[0328] (化合物 A-OH)

[0329] A-1-2-1 :上述合成例 1 中制得的化合物 (A-1-2-1)

[0330] A-1-2-2 :上述合成例 2 中制得的化合物 (A-1-2-2)

[0331] A-1-4-1 :上述合成例 3 中制得的化合物 (A-1-4-1)

[0332] A-1-4-2 :上述合成例 4 中制得的化合物 (A-1-4-2)

[0333] A-7-1-1 :上述合成例 5 中制得的化合物 (A-7-1-1)

- [0334] A-5-1-1 : 上述合成例 6 中制得的化合物 (A-5-1-1)
- [0335] A-6-1-1 : 上述合成例 7 中制得的化合物 (A-6-1-1)
- [0336] A-7-1-1 : 上述合成例 8 中制得的化合物 (A-7-1-1)
- [0337] A-3-26 : 上述合成例 9 中制得的化合物 (A-3-26)
- [0338] A-3-1 : 上述合成例 10 中制得的化合物 (A-3-1)
- [0339] A-3-2 : 上述合成例 11 中制得的化合物 (A-3-2)
- [0340] A-3-3 : 上述合成例 12 中制得的化合物 (A-3-3)
- [0341] A-3-4 : 上述合成例 13 中制得的化合物 (A-3-4)
- [0342] A-3-5 : 上述合成例 14 中制得的化合物 (A-3-5)
- [0343] A-3-6 : 上述合成例 15 中制得的化合物 (A-3-6)
- [0344] A-3-7 : 上述合成例 16 中制得的化合物 (A-3-7)
- [0345] A-3-36 : 上述合成例 17 中制得的化合物 (A-3-36)
- [0346] A-3-12 : 上述合成例 18 中制得的化合物 (A-3-12)
- [0347] A-3-13 : 上述合成例 19 中制得的化合物 (A-3-13)
- [0348] A-3-14 : 上述合成例 20 中制得的化合物 (A-3-14)
- [0349] A-3-15 : 上述合成例 21 中制得的化合物 (A-3-15)
- [0350] A-3-16 : 上述合成例 22 中制得的化合物 (A-3-16)
- [0351] A-3-17 : 上述合成例 23 中制得的化合物 (A-3-17)
- [0352] A-3-18 : 上述合成例 24 中制得的化合物 (A-3-18)
- [0353] A-2-14-1 : 上述合成例 25 中制得的化合物 (A-2-14-1)
- [0354] A-2-14-2 : 上述合成例 26 中制得的化合物 (A-2-14-2)
- [0355] A-1-29-1 : 上述合成例 27 中制得的化合物 (A-1-29-1)
- [0356] A-1-29-2 : 上述合成例 28 中制得的化合物 (A-1-29-2)
- [0357] (化合物 X-(Ep)₄)
- [0358] X-2-4 : 上述式 (X-2-4) 表示的化合物
- [0359] X-4-2 : 上述式 (X-4-2) 表示的化合物
- [0360] X-5-2 : 上述式 (X-5-2) 表示的化合物
- [0361] X-1-1 : 上述式 (X-1-1) 表示的化合物
- [0362] X-2-1 : 上述式 (X-2-1) 表示的化合物
- [0363] X-2-2 : 上述式 (X-2-2) 表示的化合物
- [0364] < 聚酰胺酸的合成 >
- [0365] 合成例 29
- [0366] 将作为四羧酸二酐的 1,2,3,4- 环丁烷四羧酸二酐 19.6g (0.1 摩尔), 作为二胺的 2,2'- 二甲基 -4,4'- 二氨基联苯 21.2g (0.1 摩尔) 溶于 367g N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中, 通过在 40℃ 下进行 3 小时反应, 得到 407g 含 10 重量% 聚酰胺酸 (PA-1) 的溶液。该聚酰胺酸溶液的溶液粘度为 170mPa · s。
- [0367] 合成例 30
- [0368] 将作为四羧酸二酐的 2,3,5- 三羧基环戊基醋酸二酐 22.4g (0.1 摩尔), 作为二胺的环己烷二 -1,3- (甲基胺) 14.23g (0.1 摩尔) 溶于 329.3g N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中, 通过

在 60℃ 下进行 6 小时反应,得到 365g 含 10 重量%聚酰胺酸 (PA-2) 的溶液。该聚酰胺酸溶液的溶液粘度为 110mPa · s。

[0369] < 聚酰亚胺的合成 >

[0370] 合成例 31

[0371] 将作为四羧酸二酐的 2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐 22.4g (0.1 摩尔),作为二胺的对苯二胺 9.73g (0.09 摩尔) 和上述式 (D-10) 表示的化合物所表示的二胺 5.23g (0.01 摩尔) 溶于 336.2g N-甲基-2-吡咯烷酮中,通过在 60℃ 下进行 4 小时反应,得到含有 10 重量%聚酰胺酸的溶液。该聚酰胺酸溶液的溶液粘度为 126mPa · s。

[0372] 然后,向所得聚酰胺酸溶液中追加 348g N-甲基-2-吡咯烷酮,再加入 7.9g 吡啶和 10.2g 醋酸酐,在 110℃ 下进行 4 小时脱水闭环。脱水闭环反应后,通过将体系内的溶剂用新的 N-甲基-2-吡咯烷酮进行溶剂置换 (在此操作中将脱水闭环反应中使用的吡啶和醋酸酐除去至体系外,下同),得到约 230g 含有 16.1 重量%酰亚胺化率约为 54% 的聚酰亚胺 (PI-1) 的溶液。取少量该聚酰亚胺溶液,加入 N-甲基-2-吡咯烷酮,配成聚合物浓度为 10 重量%的溶液,测定的溶液粘度为 75mPa · s。

[0373] 合成例 32

[0374] 仅取换算成聚酰胺酸 (PA-2) 相当于 17.5g 的量的上述合成例 30 中制得的含有聚酰胺酸 (PA-2) 的溶液,向其中加入 232.5g N-甲基-2-吡咯烷酮、3.8g 吡啶和 4.9g 醋酸酐,在 110℃ 下进行 4 小时脱水闭环。脱水闭环反应后,通过将体系内的溶剂用新的 N-甲基-2-吡咯烷酮进行溶剂置换,得到约 81g 含有 14.8 重量%酰亚胺化率约为 50% 的聚酰亚胺 (PI-2) 的溶液。取少量该聚酰亚胺溶液,加入 N-甲基-2-吡咯烷酮,配成聚合物浓度为 10 重量%的溶液,测定的溶液粘度为 69mPa · s。

[0375] 实施例 41

[0376] < 液晶取向剂的调制 >

[0377] 只取换算成聚酰胺酸 (PA-1) 相当于 100 重量份的量的上述合成例 25 中制得的含有聚酰胺酸 (PA-1) 的溶液作为 (A) 聚合物,向其中加入换算成化合物 (B-1) 相当于 50 重量份的量的上述实施例 1 中制得的含有化合物 (B-1) 的溶液作为化合物 (B),再加入 N-甲基-2-吡咯烷酮和丁基溶纤剂,配成溶剂组成为 N-甲基-2-吡咯烷酮:丁基溶纤剂=50:50 (重量比)、固体含量浓度为 2.5 重量%的溶液。将该溶液用孔径为 1 μm 的滤器过滤,调制出液晶取向剂 (S-1)。

[0378] 实施例 42 ~ 89

[0379] 作为 (A) 聚合物和 (B) 化合物,分别仅使用表 3 中所示量的该表中所示的种类的物质,除此以外,与上述实施例 41 同样地分别调制出液晶取向剂 (S-2) ~ (S-49)。

[0380] 另外, (A) 聚合物和 (B) 化合物分别以上述合成例或上述实施例中制得的溶液供给液晶取向剂的调制。表 3 中的量为换算成各溶液中所含的 (A) 聚合物或 (B) 化合物的量的值。

[0381] 表 3

[0382]

	(A)聚合物		(B)化合物		液晶取向剂名称
	(种类)	量(重量份)	(种类)	量(重量份)	
实施例 41	PA - 1	100	B - 1	50	S - 1
实施例 42	PA - 2	100	B - 2	50	S - 2
实施例 43	PA - 2	100	B - 3	50	S - 3
实施例 44	PA - 1	100	B - 4	50	S - 4
实施例 45	PA - 2	100	B - 5	50	S - 5
实施例 46	PA - 2	100	B - 6	50	S - 6
实施例 47	PA - 1	100	B - 7	50	S - 7
实施例 48	PA - 2	100	B - 8	50	S - 8
实施例 49	PA - 2	100	B - 9	50	S - 9
实施例 50	PA - 1	100	B - 10	50	S - 10
实施例 51	PA - 1	100	B - 11	50	S - 11
实施例 52	PA - 1	100	B - 12	50	S - 12
实施例 53	PA - 1	100	B - 13	50	S - 13
实施例 54	PA - 1	100	B - 14	50	S - 14
实施例 55	PA - 2	100	B - 15	50	S - 15
实施例 56	PA - 2	100	B - 16	50	S - 16
实施例 57	PI - 1	100	B - 10	50	S - 17
实施例 58	PI - 1	100	B - 11	50	S - 18
实施例 59	PI - 1	100	B - 12	50	S - 19
实施例 60	PI - 1	100	B - 13	50	S - 20
实施例 61	PI - 1	100	B - 14	50	S - 21
实施例 62	PI - 1	100	B - 14	25	S - 22
实施例 63	PI - 2	100	B - 15	50	S - 23
实施例 64	PI - 2	100	B - 16	50	S - 24

[0383] 表 3(续)

[0384]

	(A)聚合物		(B)化合物		液晶取向剂 名称
	(种类)	量(重量份)	(种类)	量(重量份)	
实施例 65	PA - 1	100	B - 17	50	S - 25
实施例 66	PA - 1	100	B - 18	50	S - 26
实施例 67	PA - 1	100	B - 19	50	S - 27
实施例 68	PA - 1	100	B - 20	50	S - 28
实施例 69	PA - 1	100	B - 21	50	S - 29
实施例 70	PA - 1	100	B - 22	50	S - 30
实施例 71	PA - 1	100	B - 23	50	S - 31
实施例 72	PA - 1	100	B - 24	50	S - 32
实施例 73	PA - 1	100	B - 25	50	S - 33
实施例 74	PA - 1	100	B - 26	50	S - 34
实施例 75	PA - 1	100	B - 27	50	S - 35
实施例 76	PA - 1	100	B - 28	50	S - 36
实施例 77	PA - 1	100	B - 29	50	S - 37
实施例 78	PA - 1	100	B - 30	50	S - 38
实施例 79	PA - 1	100	B - 31	50	S - 39
实施例 80	PA - 1	100	B - 32	50	S - 40
实施例 81	PA - 1	100	B - 33	50	S - 41
实施例 82	PA - 1	100	B - 34	50	S - 42
实施例 83	PA - 1	100	B - 35	50	S - 43
实施例 84	PA - 1	100	B - 36	50	S - 44
实施例 85	PI - 1	100	B - 14	100	S - 45
实施例 86	PA - 1	100	B - 37	50	S - 46
实施例 87	PA - 1	100	B - 38	50	S - 47
实施例 88	PA - 1	100	B - 39	50	S - 48
实施例 89	PA - 1	100	B - 40	50	S - 49

[0385] 实施例 90

[0386] 采用上述实施例 41 中调制的液晶取向剂 S-1, 如下制造 VA 型液晶显示元件, 并进行液晶取向性和电压保持率的评价。

[0387] <VA 型液晶显示元件的制造>

[0388] 将以上调制的液晶取向剂 S-1 采用旋涂法涂敷于带有 ITO 膜制透明电极的玻璃

基板的透明电极面上,在 80℃的加热板上进行 1 分钟预烘焙后,在由氮气换气的烘箱中于 200℃下进行 1 小时后烘焙,形成膜厚为 0.1 μm 的涂膜。通过用 Hg-Xe 灯和 Glan-Taylor 棱镜对该薄膜表面以自涂膜法线倾斜 40° 的方向照射 1000J/m² 含 313nm 亮线的偏光紫外线,制成液晶取向膜。

[0389] 重复进行该操作,制得一对(两块)在透明电极面上具有液晶取向膜的基板。

[0390] 对这一对基板的各个形成了液晶取向膜的面上的外周,通过丝网印刷涂敷加入了直径为 5.5 μm 的氧化铝球的环氧树脂粘合剂后,使紫外线的光轴在基板面上的投影方向相互逆平行而将基板进行重叠并压合,再在 150℃下加热 1 小时使粘合剂进行热固化。接着,由液晶注入口向一对基板间填充负型液晶(メルク社生产,MLC-6608)后,用环氧基类粘合剂封闭液晶注入口。并且,为了消除液晶注入时的流动取向,将其在 150℃下进行加热后,缓慢冷却至室温。然后,在基板外测两面上贴合偏振片,使其偏光方向相互垂直,并且与液晶取向膜的紫外线光轴在基板面上的投影方向成 45° 的角度,即制得了 VA 型液晶显示元件。

[0391] <液晶取向性的评价>

[0392] 对以上制造的 VA 型液晶显示元件,通过光学显微镜观察开启・切断(施加・解除)5V 直流电压时有无异常区域,此时上述液晶显示元件中没有观察到异常区域,液晶取向性为“良好”。

[0393] <电压保持率的评价>

[0394] 在 60℃下,在 167 毫秒的跨度内,对以上制造的 VA 型液晶显示元件施加 5V 的电压,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。

[0395] 当该电压保持率为 90%以上时,电压保持率评价为“良好”,除此以外的情况评价为“不良”,此时上述液晶显示元件的电压保持率为“良好”。

[0396] 实施例 91 ~ 114、116、118 ~ 135、138 和 139

[0397] 作为液晶取向剂,分别使用表 4 中所示的取向剂,液晶显示元件的制造时偏光紫外线的照射量分别如表 4 中所示,除此以外,与上述实施例 90 同样地制造 VA 型液晶显示元件,并进行液晶取向性和电压保持率的评价。评价结果列于表 4。

[0398] 实施例 115

[0399] 采用上述实施例 66 中调制的液晶取向剂 S-26,如下制造 TN 型液晶显示元件,并进行液晶取向剂和电压保持率的评价。

[0400] <TN 型液晶显示元件的制造>

[0401] 将以上调制的液晶取向剂 S-26 采用旋涂法涂敷于带有 ITO 膜制透明电极的玻璃基板的透明电极面上,在 80℃的加热板上进行 1 分钟预烘焙后,在由氮气换气的烘箱中于 200℃下加热 1 小时,形成膜厚为 0.1 μm 的涂膜。通过用 Hg-Xe 灯和 Glan-Taylor 棱镜对该薄膜表面以自基板法线倾斜 40° 的方向照射 1000J/m² 含 313nm 亮线的偏光紫外线,使其产生液晶取向能,形成液晶取向膜。

[0402] 重复上述同样的操作,制得一对(两块)在透明导电膜面上具有液晶取向膜的玻璃基板。

[0403] 对这一对基板的各个形成了液晶取向膜的面上的周边部位,通过丝网印刷涂敷加入了直径为 5.5 μm 的氧化铝球的环氧树脂粘合剂后,使偏光紫外线照射方向相互垂直而将

基板进行重叠并压合,再在 150℃下加热 1 小时使粘合剂进行热固化。接着,由液晶注入口向基板间隙内注充正型向列型液晶(メルク社生产,MLC-6221,加入了手性剂)后,用环氧基类粘合剂封闭液晶注入口。并且,为了消除液晶注入时的流动取向,将其在 150℃下加热 10 分钟后,缓慢冷却至室温。然后,在基板外测两面上贴合偏振片,使其偏光方向相互垂直,并且与液晶取向膜的偏光方向平行,即制得了 TN 型液晶显示元件。

[0404] <液晶取向性的评价>

[0405] 对以上制造的 TN 型液晶显示元件,通过光学显微镜观察开启・切断(施加・解除)5V 直流电压时有无异常区域,此时上述液晶显示元件中没有观察到异常区域,液晶取向性为“良好”。

[0406] <电压保持率的评价>

[0407] 在 60℃下,在 167 毫秒的跨度内,对以上制造的 TN 型液晶显示元件施加 5V 的电压,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。

[0408] 当该电压保持率为 90%以上时,电压保持率评价为“良好”,除此以外的情况评价为“不良”,此时上述液晶显示元件的电压保持率为“良好”。

[0409] 实施例 117、136 和 137

[0410] 作为液晶取向剂,分别使用表 4 中所示的取向剂,液晶显示元件的制造时偏光紫外线的照射量分别如表 4 中所示,除此以外,与上述实施例 90 同样地制造 TN 型液晶显示元件,并进行液晶取向性和电压保持率的评价。评价结果列于表 4。

[0411] 表 4

[0412]

	液晶取向剂 名称	偏光射线 照射量 (J/m ²)	显示模式	液晶取向性	电压保持率
实施例 90	S-1	1000	VA	良好	良好
实施例 91	S-2	1000	VA	良好	良好
实施例 92	S-3	1000	VA	良好	良好
实施例 93	S-4	1000	VA	良好	良好
实施例 94	S-5	1000	VA	良好	良好
实施例 95	S-6	1000	VA	良好	良好
实施例 96	S-7	1000	VA	良好	良好
实施例 97	S-8	1000	VA	良好	良好

实施例 98	S-9	1000	VA	良好	良好
实施例 99	S-10	1000	VA	良好	良好
实施例 100	S-11	1000	VA	良好	良好
实施例 101	S-12	1000	VA	良好	良好
实施例 102	S-13	1000	VA	良好	良好
实施例 103	S-14	1000	VA	良好	良好
实施例 104	S-15	1000	VA	良好	良好
实施例 105	S-16	1000	VA	良好	良好
实施例 106	S-17	1000	VA	良好	良好
实施例 107	S-18	1000	VA	良好	良好
实施例 108	S-19	1000	VA	良好	良好
实施例 109	S-20	1000	VA	良好	良好
实施例 110	S-21	1000	VA	良好	良好
实施例 111	S-22	1000	VA	良好	良好
实施例 112	S-23	1000	VA	良好	良好
实施例 113	S-24	1000	VA	良好	良好
实施例 114	S-25	1000	VA	良好	良好

[0413] 表 4(续)

[0414]

	液晶取向剂 名称	偏光射线 照射量 (J/m ²)	显示 模式	液晶 取向性	电压 保持率
实施例 115	S-26	1000	TN	良好	良好
实施例 116	S-27	1000	VA	良好	良好
实施例 117	S-28	1000	TN	良好	良好

实施例 118	S-29	1000	VA	良好	良好
实施例 119	S-30	1000	VA	良好	良好
实施例 120	S-31	1000	VA	良好	良好
实施例 121	S-32	1000	VA	良好	良好
实施例 122	S-33	1000	VA	良好	良好
实施例 123	S-34	1000	VA	良好	良好
实施例 124	S-35	1000	VA	良好	良好
实施例 125	S-36	1000	VA	良好	良好
实施例 126	S-37	1000	VA	良好	良好
实施例 127	S-38	1000	VA	良好	良好
实施例 128	S-39	1000	VA	良好	良好
实施例 129	S-40	1000	VA	良好	良好
实施例 130	S-41	1000	VA	良好	良好
实施例 131	S-42	1000	VA	良好	良好
实施例 132	S-43	1000	VA	良好	良好
实施例 133	S-44	1000	VA	良好	良好
实施例 134	S-21	200	VA	良好	良好
实施例 135	S-45	1000	VA	良好	良好
实施例 136	S-46	3000	TN	良好	良好
实施例 137	S-47	3000	TN	良好	良好
实施例 138	S-48	3000	VA	良好	良好
实施例 139	S-49	3000	VA	良好	良好

[0415] 发明效果

[0416] 上述实施例中具体地表明,本发明的液晶取向剂,作为可适用于光取向法的液晶取向剂,与以前已知的相比,能够以更少的射线照射量形成显示良好的液晶取向性和高电

压保持率的液晶取向膜。因此,当将该液晶取向膜应用于液晶显示元件时,能够以比以前更低的成本制造显示品质优良的液晶显示元件。

[0417] 具有这种由本发明液晶取向剂形成的液晶取向膜的本发明液晶显示元件,具有良好的显示品质。因此,本发明的液晶显示元件可以有效地应用于各种装置,例如可适用于台式计算器、手表、台钟、计数显示屏、文字处理器、个人计算机或者液晶电视机等装置。

专利名称(译)	液晶取向剂、液晶取向膜及其形成方法以及液晶显示元件		
公开(公告)号	CN101730862B	公开(公告)日	2011-12-07
申请号	CN200880023869.0	申请日	2008-07-31
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
[标]发明人	秋池利之 熊谷勉		
发明人	秋池利之 熊谷勉		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G59/32 C08G59/40 C08L63/00 C08L79/08		
CPC分类号	C08L63/00 G02F1/133788 C08G73/10 G02F1/133723		
代理人(译)	刘激扬		
审查员(译)	刘燕梅		
优先权	2007201881 2007-08-02 JP		
其他公开文献	CN101730862A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及含有(A)选自聚酰胺酸和聚酰亚胺构成的群组中的至少一种聚合物和(B)具有通过波长为200~400nm的光发生交联反应或异构化反应的感光基团和环氧基的化合物的液晶取向剂。上述液晶取向剂可用于能够不进行打磨处理而通过照射偏光或非偏光射线产生液晶取向能的液晶取向膜的形成。

