



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580005592.5

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100437301C

[22] 申请日 2005.2.24

US4958001A 1990.9.18

[21] 申请号 200580005592.5

JP27128318 1982.8.9

[30] 优先权

审查员 徐芙姗

[32] 2004.2.26 [33] JP [31] 050979/2004

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

[86] 国际申请 PCT/JP2005/003033 2005.2.24

代理人 沙永生

[87] 国际公布 WO2005/083504 日 2005.9.9

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.21

[73] 专利权人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 筒井皇晶 军司里枝 酒井隆宏

[56] 参考文献

EP1375562A1 2001.12.26

权利要求书 1 页 说明书 17 页

JP2004054090A 2004.2.19

CN1054616C 2000.7.19

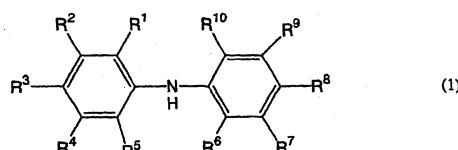
CN1343755A 2002.4.10

[54] 发明名称

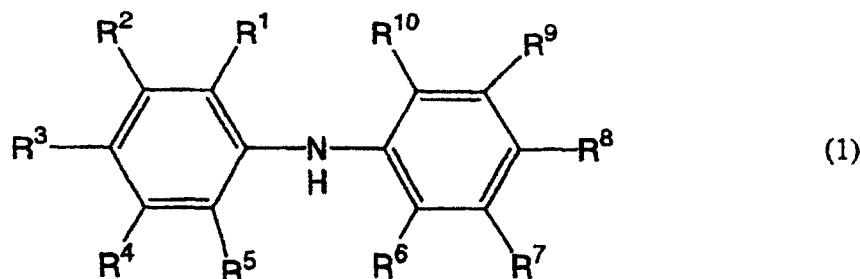
光取向用液晶取向剂及使用它的液晶显示元件

[57] 摘要

本发明提供用于通过光取向法得到不仅具有良好的液晶取向性、而且具有良好的电特性的液晶取向膜的液晶取向剂，以及使用该液晶取向剂的、消除伴随液晶取向膜的摩擦处理的问题、可靠性高、不易产生显示不均和密封材料周边的污垢的液晶显示元件。光取向用液晶取向剂及具有由该液晶取向剂通过光取向法得到的液晶取向膜的液晶显示元件，所述光取向用液晶取向剂的特征在于，含有聚酰胺酸或由该聚酰胺酸得到的聚酰亚胺中的至少一方，所述聚酰胺酸由含有下述式(1)表示的二胺的二胺成分与含有具有脂环结构的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分反应聚合得到；式中，R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>中，2个为伯氨基，其余为氢原子或除伯氨基以外的1价有机基团，可以分别相同或不同。

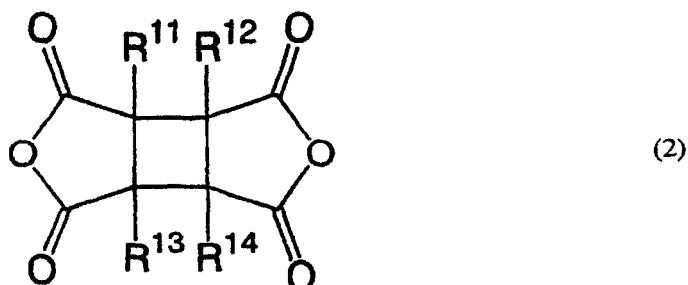


1. 一种光取向用液晶取向剂，其特征在于，含有聚酰胺酸或由该聚酰胺酸得到的聚酰亚胺中的至少一方，所述聚酰胺酸由含有下述式(1)表示的二胺的二胺成分与含有具有脂环结构的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分反应聚合得到；



式中，R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>中，2个为伯氨基，其余为氢原子或除伯氨基以外的1价有机基团，可以分别相同或不同。

2. 如权利要求1所述的光取向用液晶取向剂，其特征在于，具有脂环结构的四羧酸二酐为下述式(2)表示的四羧酸二酐；



式中，R<sup>11</sup>～R<sup>14</sup>分别独立地表示氢原子或碳原子数1～4的烷基。

3. 一种液晶显示元件，其特征在于，具有通过以下步骤形成的液晶取向膜：1)将权利要求1或2中任一项所述的光取向用液晶取向剂涂布在基板上的步骤和2)对该基板照射偏光紫外线的步骤。

## 光取向用液晶取向剂及使用它的液晶显示元件

### 技术领域

本发明涉及用于通过光取向法形成液晶取向膜的光取向用液晶取向剂及使用它的液晶显示元件。

### 背景技术

液晶显示元件现在作为实现薄型·轻量的显示装置被广泛使用。已知液晶显示元件的显示特性受到液晶的取向性、液晶的预倾角(Pretilt angle)的大小、预倾角的稳定性、电特性等的较大影响。为了提高这样的液晶显示元件的显示特性，重要的不仅是所用的液晶材料，还有与该液晶直接接触、决定其取向状态的液晶取向膜。

现在，液晶取向膜中主要将聚酰胺酸或聚酰亚胺的树脂溶液用作液晶取向剂，将它们涂布在基板上后，进行烧结，在该涂膜表面通过人造丝布或尼龙布加压摩擦，进行所谓摩擦(rubbing)处理而形成。由聚酰亚胺或其前体聚酰胺酸得到液晶取向膜的方法可以用涂布·烧结树脂溶液的简便过程制成耐热性、耐溶剂性良好的涂膜，通过摩擦处理可以容易地使液晶定向，所以至今在工业上广泛普及。

然而，作为目前广泛普及的取向方法的摩擦处理时，存在液晶取向膜的碎屑和垃圾的附着引起显示缺陷的问题。此外，存在由于摩擦时产生的静电，TFT(薄膜晶体管)元件被破坏而造成显示不良的问题。另外，近年来由于基板的大型化，出现了无法进行均一的摩擦处理的问题。

作为避免这样的摩擦处理的问题的方法，提出了对形成于基板上的膜照射紫外线等，不进行摩擦处理而制成液晶取向膜的方法(光取向法)。

对于该光取向法用的膜材料也提出了各种方案，报告有例如作为使用聚酰亚胺的膜，采用在来源于四羧酸的结构部位具有脂环结构的聚酰亚胺的膜，可以使液晶分子均一且稳定地取向(参看例如专利文献1)。

另一方面，作为液晶取向膜所必需的特性，重要的不仅是液晶的良好的取向性，还有作为液晶元件时的电特性。目前为止，作为改善聚酰亚胺类液晶取向膜的

电特性的方法，提出了通过添加化合物的方法、通过选择作为聚酰亚胺的原料的二酸酐和二胺的方法等。已知例如作为通过选择二胺的例子，使用具有对亚苯基结构的二胺的聚酰亚胺在高温下的电压保持率高(参看例如专利文献2)。

但是，通过紫外线等的照射引起化学变化的光取向法的情况下，电特性上经常会出现由以往采用摩擦处理的液晶取向膜难以预期的结果，与采用摩擦处理的液晶取向膜相比，采用光取向法的液晶取向膜的电特性在许多情况下较差。特别是伴随由紫外线等引起的聚合物分解的情况下，与以往的摩擦法相比，存在液晶盒中杂质离子的量增加、电压保持率低下的问题。该电压保持率的下降会引起液晶显示平板的可靠性下降、发生显示不均、密封剂周边产生不均等问题。因此，关于采用光取向法的液晶取向膜的电特性的改善，必须从与以往采用摩擦处理的液晶取向膜不同的角度进行材料的开发。

作为使光取向法用的膜材料的电特性改善的方法，提出了通过在侧链上具有共轭烯酮结构的含有聚苯乙烯衍生物结构单元和马来酰亚胺结构单元的聚合物得到电特性良好的液晶取向膜(参看例如专利文献3)。此外，还提出了通过使用由具有聚合性马来酰亚胺基的单体构成的光取向膜用材料得到的具有良好的电压保持率的光取向膜(参看例如专利文献4)。

然而，采用光取向法的液晶取向膜与采用摩擦处理的液晶取向膜相比，取向膜材料的选择不算多。特别是对于使目前用作为采用摩擦处理的液晶取向膜具有实际效果的聚酰亚胺类材料的取向膜，从电特性的角度没有提出适合采用光取向法的液晶取向膜的结构。

专利文献1:日本专利特开平9-297313号公报

专利文献2:日本专利特开平5-341291号公报

专利文献3:日本专利特开2000-281724号公报

专利文献4:日本专利特开2002-317013号公报

## 发明内容

### 发明要解决的课题

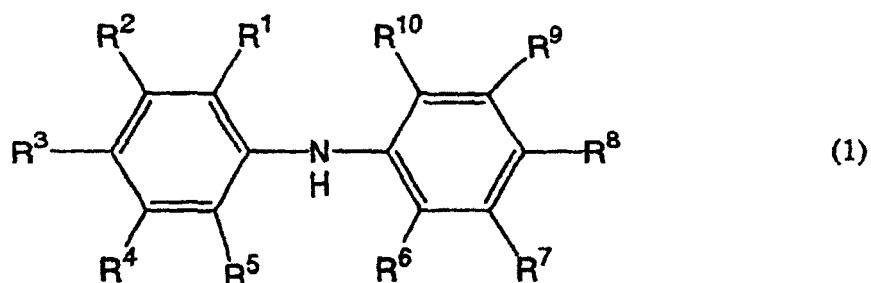
本发明是鉴于上述的情况而完成的，其目的在于，对于使用作为采用摩擦处理的液晶取向膜具有实际效果的聚酰亚胺类材料的取向膜，提供用于通过光取向法得到不仅具有良好的液晶取向性、而且具有良好的电特性、特别是电压保持特性高、离子量小、积蓄电荷少等特性的液晶取向膜的液晶取向剂。此外，

目的还在于提供消除伴随液晶取向膜的摩擦处理的问题、可靠性高、不易产生显示不均和密封材料周边的污垢的液晶显示元件。

### 解决课题的方法

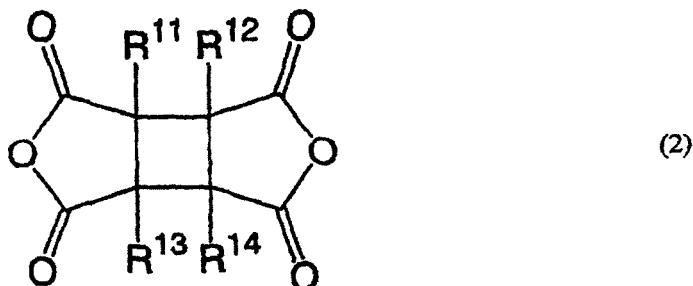
本发明人为了解决上述课题而进行认真研究后，完成了本发明。即，本发明为以下所示的光取向用液晶取向剂和液晶显示元件。

1. 光取向用液晶取向剂，其特征在于，含有聚酰胺酸或由该聚酰胺酸得到的聚酰亚胺中的至少一方，所述聚酰胺酸由含有下述式(1)表示的二胺的二胺成分与含有具有脂环结构的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分反应聚合得到。



(式中，R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>中，2个为伯氨基，其余为氢原子或除伯氨基以外的1价有机基团，可以分别相同或不同)

2. 如上述1所述的光取向用液晶取向剂，其特征在于，具有脂环结构的四羧酸二酐为下述式(2)表示的四羧酸二酐。



(式中，R<sup>11</sup>~R<sup>14</sup>分别独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基)

3. 液晶显示元件，其特征在于，具有通过以下步骤形成的液晶取向膜：将上述1或2中任一项所述的光取向用液晶取向剂涂布在基板上的步骤；对该基板照射偏光紫外线的步骤。

### 发明的效果

本发明的光取向用液晶取向剂通过光取向法可以得到电压保持特性良好、离子量小而且积蓄电荷少的液晶取向膜。此外，具有由本发明的液晶取向剂得到的采用光取向法的液晶取向膜的液晶显示元件中，伴随液晶取向膜的摩擦处理的问题得到消除，而且具有良好的电特性。因此，可以制成可靠性高、不易

产生显示不均和密封材料周边的污垢的液晶显示装置，可以适用于TN元件、STN元件、TFT液晶元件，以及横向电场型液晶显示元件、垂直取向型液晶显示元件等使用向列型液晶的基于各种方式的显示元件。此外，通过选择所用的液晶，也可以用于铁电性和反铁电性的液晶显示元件。

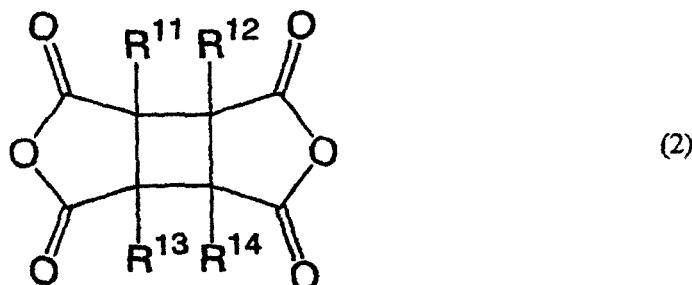
### 实施发明的最佳方式

以下，对本发明进行详细说明。

本发明的液晶取向剂含有由四羧酸二酐成分与二胺成分反应聚合得到的聚酰胺酸或由该聚酰胺酸得到的聚酰亚胺中的至少一方，为了实现基于偏光紫外线照射的取向性、高电压保持特性、少电荷积蓄特性，其特征在于该四羧酸二酐成分的至少一部分为具有脂环结构的四羧酸二酐、该二胺成分的至少一部分为通式(1)表示的二胺。

作为本发明的液晶取向剂所用的具有脂环结构的四羧酸二酐的具体例子，可以例举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, 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, 4, 5-四氢呋喃四羧酸二酐、1, 2, 4, 5-环己烷四羧酸二酐、2, 3, 5-三羧基环戊基乙酸二酐、3, 4-二羧基-1-环己基琥珀酸二酐、3, 4-二羧基-1, 2, 3, 4-四氢-1-萘基琥珀酸二酐等，但并不局限于这些例子。此外，这些四羧酸二酐可以单独使用，也可以组合使用。

此外，具有脂环结构的四羧酸二酐中，由于表现出高电压保持特性、而且可得到基于偏光紫外线照射的良好的液晶取向性，较好是使用下述式(2)



(式中，R<sup>11</sup>～R<sup>14</sup>分别独立地表示氢原子或碳原子数1～4的烷基)

表示的四羧酸二酐。上述式中的R<sup>11</sup>～R<sup>14</sup>分别独立地表示氢原子或碳原子数1～4的烷基，较好是氢原子或甲基，更好是氢原子。具体来说，较好是使用1, 2, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐、1, 2-二甲基-1, 2, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐、1, 3-二甲基-1, 2, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐、1, 2, 3, 4-四甲基-1, 2, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐，

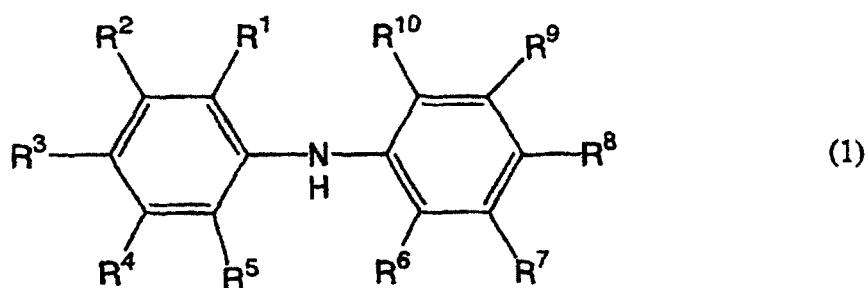
更好是1, 2, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐。

本发明的液晶取向剂所使用的四羧酸二酐成分也可以组合上述具有脂环结构的四羧酸二酐和其它四羧酸二酐使用。作为其它四羧酸二酐，可以例举二环[3, 3, 0]辛烷-2, 4, 6, 8-四羧酸二酐等具有脂环结构的四羧酸二酐，1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸二酐等脂肪族四羧酸二酐，均苯四酸二酐、3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸二酐、2, 2', 3, 3'-联苯四羧酸二酐、2, 3, 3', 4'-联苯四羧酸二酐、3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2, 3, 3', 4'-二苯甲酮四羧酸二酐、二(3, 4-二羧基苯基)醚二酐、二(3, 4-二羧基苯基)砜二酐、1, 2, 5, 6-萘四羧酸二酐、2, 3, 6, 7-萘四羧酸二酐、1, 4, 5, 8-萘四羧酸二酐等芳族四羧酸二酐，但并不局限于这些例子。此外，可以将这些四羧酸二酐中的一种或多种与具有脂环结构的四羧酸二酐组合使用。

这些其它四羧酸二酐中，均苯四酸二酐、3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸二酐、3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1, 4, 5, 8-萘四羧酸二酐虽然有使电压保持特性下降的倾向，但具有液晶的取向性良好、使积蓄电荷进一步减少的效果。因此，在着重于使积蓄电荷进一步减少的情况下，较好是将这些四羧酸二酐与具有脂环结构的四羧酸二酐组合使用。

本发明的液晶取向剂所使用的四羧酸二酐成分中，具有脂环结构的四羧酸二酐的优选的比例为20~100摩尔%，较好是50~100摩尔%。通过增加具有脂环结构的四羧酸二酐的比例，可以得到更好的光取向性，能够获得高电压保持特性。

作为本发明的液晶取向剂所使用的通式(1)

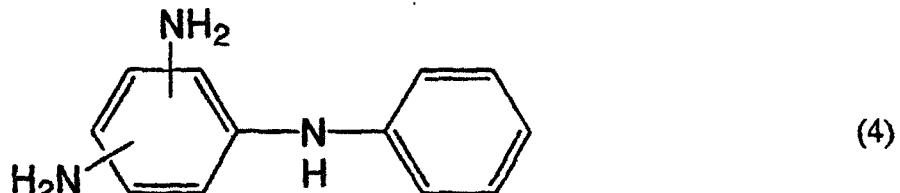


(式中，R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>中，2个为伯氨基，其余为氢原子或除伯氨基以外的1价有机基团，可以分别相同或不同)

表示的二胺的具体例子，可以例举如式(3)所示在不同苯环上分别带有伯氨基的二胺、



如式(4)所示在同一苯环上带有2个伯氨基的二胺。



此外，这些二胺的苯环上的氢原子可以被除伯氨基以外的1价有机基团取代。作为该1价有机基团，可以例举碳原子数1~20的烷基或烯基、环烷基、苯基、联苯基、联三苯基、氟原子或者由它们的组合构成的基团等。这些通式(1)表示的二胺中，从与四羧酸二酐的反应性和制成取向膜后的液晶取向性的角度来看，较好是4,4'-二氨基二苯胺、2,4-二氨基二苯胺，最好是4,4'-二氨基二苯胺。

作为本发明的液晶取向剂所使用的二胺成分必需含有通式(1)表示的二胺，但也可以与其它二胺组合使用。

可与通式(1)表示的二胺组合使用的二胺没有特别限定，可以例举以下的具体例子。作为脂环二胺的例子，可以例举1,4-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己胺和异佛尔酮二胺。此外，作为碳环芳族二胺的例子，可以例举邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、二氨基甲苯类(例如2,4-二氨基甲苯)、1,4-二氨基-2-甲氧基苯、2,5-二氨基二甲苯类、1,3-二氨基-4-氯苯、1,4-二氨基-2,5-二氯苯、1,3-二氨基-4-异丙基苯、4,4'-二氨基二苯基-2,2'-丙烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氨基苊、4,4'-二氨基苊、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基苯甲酸苯酯、2,2'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基苯偶酰、二(4-氨基苯基)氧膦、二(3-氨基苯基)甲基氢氧化硫、二(4-氨基苯基)苯基氧膦、二(4-氨基苯基)环己基氧膦、N,N'-二(4-氨基苯基)-N-苯胺、N,N-二(4-氨基苯基)-N-甲胺、4,4'-二氨基二苯基脲、1,8-二氨基萘、1,5-二氨基萘、1,5-二氨基蒽醌、二氨基芴、二(4-氨基苯基)二乙基硅烷、二(4-氨基苯基)二甲基硅烷、二(4-氨基苯基)四甲基二硅氧烷、

3, 4'-二氨基二苯醚、联苯胺、2, 2'-二甲基联苯胺、2, 2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、4, 4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、2, 2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、1, 4-二(4-氨基苯氧基)苯、1, 3-二(4-氨基苯氧基)苯等。

另外，作为杂环二胺类，可以例举2, 6-二氨基吡啶、2, 4-二氨基吡啶、2, 4-二氨基均三嗪、2, 7-二氨基二苯并呋喃、2, 7-二氨基咔唑、3, 7-二氨基吩噻嗪、2, 5-二氨基-1, 3, 4-噻二唑、2, 4-二氨基-6-苯基均三嗪等。作为脂肪族二胺的例子，可以例举二氨基甲烷、1, 2-二氨基乙烷、1, 3-二氨基丙烷、1, 4-二氨基丁烷、1, 6-二氨基己烷、1, 7-二氨基庚烷、1, 8-二氨基辛烷、1, 9-二氨基壬烷、1, 10-二氨基癸烷、1, 3-二氨基-2, 2-二甲基丙烷、1, 4-二氨基-2, 2-二甲基丁烷、1, 6-二氨基-2, 5-二甲基己烷、1, 7-二氨基-2, 5-二甲基庚烷、1, 7-二氨基-4, 4-二甲基庚烷、1, 7-二氨基-3-甲基庚烷、1, 9-二氨基-5-甲基壬烷、2, 11-二氨基十二烷、1, 12-二氨基十八烷、1, 2-二(3-氨基丙氧基)乙烷等。

可与通式(1)表示的二胺组合使用的二胺中，从光取向性的角度来看，较好是邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺和二氨基甲苯类(例如2, 4-二氨基甲苯)、1, 4-二氨基-2-甲氧基苯、2, 5-二氨基二甲苯类等苯二胺衍生物，最好是对苯二胺。为了得到良好的光取向性，使用对苯二胺的情况下，优选的比例为10摩尔%以上，较好是30摩尔%以上。

此外，为了提高液晶的预倾角，可以同时使用在上述二胺上结合了已知具有提高倾角的效果的有机基团的结构的二胺，这样的有机基团有长链烷基、全氟烷基、甾族骨架基团等。若例举其具体的一个例子，可以是具有在间苯二胺的苯环上通过醚键结合了长链烷基的结构的1, 3-二氨基-4-十二烷氧基苯等。

本发明的液晶取向剂所用的二胺成分中，为了得到高电压保持率，通式(1)表示的二胺的优选比例为10~100摩尔%，较好是30~100摩尔%。

通过本发明的液晶取向剂所用的四羧酸二酐成分和二胺成分在有机溶剂中混合反应，可以制成聚酰胺酸，通过使该聚酰胺酸脱水环化，可以得到聚酰亚胺。

作为使四羧酸二酐成分和二胺成分在有机溶剂中混合的方法，可以例举搅拌在有机溶剂中分散或溶解了二胺成分的溶液、将四羧酸二酐成分直接或者分散或溶解在有机溶剂中进行添加的方法，相反地将二胺成分添加到在有机溶剂中分散或溶解了四羧酸二酐成分的溶液中的方法，交替地添加四羧酸二酐成分

和二胺成分的方法等，本发明中可以是其中任一种方法。此外，四羧酸二酐成分或二胺成分由多种化合物构成的情况下，可以在将这些多种成分预先混合的状态下进行反应，也可以分别依次进行反应。

使四羧酸二酐成分和二胺成分在有机溶剂中反应时的温度通常为0~150°C，较好是5~100°C，更好是10~80°C。温度高时聚合反应较快结束，但如果过高，则会无法得到高分子量的聚合物。此外，反应可以在任意的浓度下进行，但如果浓度过低，则难以得到高分子量的聚合物，如果浓度过高，则反应液的粘性过高，难以搅拌均匀，所以较好是1~50重量%，更好是5~30重量%。可以在反应初期以高浓度进行，然后追加有机溶剂。

上述反应时所使用的有机溶剂只要是溶解生成的聚酰胺酸，没有特别限定，若要例举其具体例子，可以例举N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酯、二甲亚砜、四甲基脲、吡啶、二甲砜、六甲基亚砜、γ-丁内酯等。它们可以单独使用，也可以混合使用。另外，即使是不溶解聚酰胺酸的溶剂，在不析出生成的聚酰胺酸的范围内，可以混合到上述溶剂中使用。此外，有机溶剂中的水分阻碍聚合反应，而且使生成的聚酰胺酸水解，所以较好是使用尽量脱水干燥了的有机溶剂。

聚酰胺酸的聚合反应所用的四羧酸二酐成分和二胺成分的比例以摩尔比表示较好是为1:0.8~1:1.2。与通常的缩聚反应同样地，该摩尔比越接近1:1，得到的聚酰胺酸的分子量越大。聚酰胺酸的分子量如果过小，则由其得到的涂膜的强度会不充分，相反地，如果聚酰胺酸的分子量过大，则由其制造的液晶取向剂的粘度过高，涂膜形成时的操作性、涂膜的均一性会变差。因此，本发明的液晶取向剂所用的聚酰胺酸以GPC测定的重均分子量(以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算)较好是2000~250000，更好是4000~200000。

如上所述得到的聚酰胺酸可以直接用于本发明的液晶取向剂，也可以脱水环化形成聚酰亚胺后使用。但是，根据聚酰胺酸的结构不同，会出现由于酰亚胺化反应而不溶化，难以用于液晶取向剂的情况。该情况下，可以不将聚酰胺酸中的酰胺酸基全部酰亚胺化，在保持适度的溶解性的范围内使其酰亚胺化。

将聚酰胺酸脱水环化的酰亚胺反应一般有将聚酰胺酸的溶液直接加热的热酰亚胺化、将催化剂添加到聚酰胺酸的溶液中的化学酰亚胺化。其中，由于不易引起得到的聚酰亚胺的分子量下降，较好是在较低温度下进行酰亚胺化反应的化学酰亚胺化。

化学酰亚胺化可以通过将聚酰胺酸在有机溶剂中于碱性催化剂和酸酐的存在下搅拌来进行。这时的反应温度为-20~250℃，较好是0~180℃，反应时间可以以1~100小时进行。碱性催化剂的量以摩尔计为酰胺酸基的0.5~30倍、较好是2~20倍，酸酐的量以摩尔计为酰胺酸基的1~50倍、较好是3~30倍。若碱性催化剂和酸酐的量少，则反应不能充分进行，而若过多，则反应结束后难以完全除去。作为这时所使用的碱性催化剂，可以例举吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等，其中由于具有使反应进行的适度的碱性，较好是吡啶。此外，作为酸酐，可以例举乙酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐等。其中，如果使用乙酸酐，则反应结束后容易纯化，所以是理想的。作为有机溶剂，可以使用前述的聚酰胺酸合成时所使用的溶剂。采用化学酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调节催化剂量和反应温度、反应时间来进行控制。

这样得到的聚酰亚胺溶液在溶液内残存有添加的催化剂，所以为了用于本发明的液晶取向剂，较好是将聚酰亚胺溶液投入到搅拌中的弱溶剂来进行沉淀回收。作为聚酰亚胺的沉淀回收所用的弱溶剂，没有特别限定，可以例举甲醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁酮、乙醇、甲苯、苯等。通过投入到弱溶剂中沉淀的聚酰亚胺过滤·洗净并回收后，在常压或减压下，进行常温或加热干燥，可以制成粉末。将该粉末再溶解于良溶剂中进行再沉淀，将该操作重复2~10次，也可以纯化聚酰亚胺。通过一次沉淀回收操作无法完全除去杂质时，较好是进行该纯化工序。作为这时的弱溶剂，如果使用醇类、酮类、烃类等3种以上的弱溶剂，可以进一步提高纯化的效率，所以是理想的。

此外，聚酰胺酸也可以通过同样的操作进行沉淀回收和纯化。不希望本发明的液晶取向剂中含有聚酰胺酸的聚合所用的溶剂的情况下、或反应溶液中存在未反应的单体成分或杂质的情况下，进行该沉淀回收和纯化即可。

本发明的液晶取向剂含有如上得到的具有特定结构的聚酰胺酸或将该聚酰胺酸脱水环化得到的聚酰亚胺中至少一方，通常采取将这些树脂溶解在有机溶剂中的树脂溶液的构成。为了制成树脂溶液，可以直接使用聚酰胺酸或聚酰亚胺的反应溶液，也可以将从反应液沉淀回收的产物再溶解在有机溶剂中。

作为该有机溶剂，只要是使所含的树脂成分溶解，没有特别限定，若要例举其具体例子，可以例举N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酯、2-吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、

二甲亚砜、四甲基脲、吡啶、二甲砜、六甲基亚砜、 $\gamma$ -丁内酯等，它们可以单独使用，也可以多种混合使用。

此外，即使是单独无法使树脂成分溶解的溶剂，只要是在不使树脂成分析出的范围内，也可以混合到本发明的液晶取向剂中。特别是，已知通过适度混合乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、丙二醇一乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-单乙醚-2-乙酸酯、一缩二丙二醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯等具有低表面张力的溶剂，在涂布到基板上时可以提高涂膜均一性，对本发明的液晶取向剂也是适用的。

本发明的液晶取向剂的固体成分浓度可以根据所要形成的液晶取向膜的厚度设定而适当改变，较好是设为1～10重量%。1重量%未满时，难以形成均匀的、没有缺陷的涂膜，若多于10重量%，则溶液的保存稳定性会变差。

另外，为了提高涂膜对基板的粘附性，本发明的液晶取向剂中可以添加硅烷偶联剂等添加剂，还可以混合2种以上的聚酰胺酸或聚酰亚胺，或者添加其它树脂成分。

如上得到的本发明的液晶取向剂可以在过滤后涂布到基板上，干燥、烧结而制成涂膜，通过对该涂膜面朝相对基板面一定的方向照射偏光的紫外线或电子射线来进行光取向处理，从而制成液晶取向膜使用。

这时，作为所用的基板，只要是透明性高的基板，没有特别限定，可以使用玻璃基板、丙烯酸基板或聚碳酸酯基板等塑料基板等。从过程简化的角度来看，较好是使用形成了用于液晶驱动的ITO电极等的基板。此外，对于反射型液晶显示元件，也可以只在单侧的基板上使用硅片等不透明的物质，这时的电极可以使用铝等反射光的材料。

作为液晶取向剂的涂布方法，可以例举旋涂法、印刷法、喷墨法等。其中，考虑到生产性方面，转印法在工业上被广泛使用，也适用于本发明的液晶取向剂。

涂布液晶取向剂后的干燥步骤不是必需的，但在对于每块基板涂布后到烧结为止的时间不一致的情况下、或涂布后没有立即烧结的情况下，较好是包含干燥步骤。该干燥中将溶剂蒸发至涂膜形状不因基板的搬运等而变形的程度即

可，对于该干燥方法没有特别限定。若例举具体例子，可以采用在50~150℃、较好是80~120℃的加热板上干燥0.5~30分钟、较好是1~5分钟的方法。

液晶取向剂的烧结可以在100~350℃的任意温度下进行，较好是150℃~300℃，更好是200℃~250℃。液晶取向剂中含有聚酰胺酸情况下，由聚酰胺酸向聚酰亚胺的转化率根据该烧结温度的不同而不同，本发明的液晶取向剂不需要100%酰亚胺化。但是，较好是在比液晶盒制造过程中必需的密封剂固化等的热处理温度高出10℃以上的温度下进行烧结。

烧结后的涂膜厚度若过厚，则在液晶显示元件的电力消耗方面是不利的，若过薄，则液晶显示元件的可靠性会下降，所以为5~300nm，较好是10~100nm。

对如上得到的聚酰亚胺膜从相对基板一定的方向照射通过偏振片偏光的紫外线。作为所用紫外线的波长，一般可以使用100nm~400nm范围的紫外线，较好是根据所用的聚酰亚胺的种类通过滤镜等选择最适的波长。此外，紫外线的照射时间一般在数秒到数小时的范围内，但考虑到工业上的生产性和由于照射量增大而引起电压保持率下降的可能性，较好是根据以可得到良好的取向性的必需量使用的聚酰亚胺的种类进行选择。

本发明的液晶显示元件如下制造：通过上述的方法由本发明的液晶取向剂得到带有液晶取向膜的基板后，以公知的方法制成液晶盒，制成液晶显示元件。若要例举液晶盒制造的例子，一般的方法是将形成了液晶取向膜的1对基板夹着1~30μm、较好是2~10μm的间隔物设置，使采用光照射的取向方向呈0~270°的任意角度，周围用密封剂固定，注入液晶后密封。对于封入液晶的方法没有特别限定，可以例举将制成的液晶盒内减压后注入液晶的真空法、滴加液晶后进行密封的滴加法等。

由此，使用本发明的光取向用液晶取向剂制成的液晶显示元件具有良好的电特性，因此可以制成可靠性高、不易产生显示不均和密封材料周边的污垢的液晶显示装置。尤其，可以适用于TN元件、STN元件、TFT元件，以及横向电场型液晶显示元件、垂直取向型液晶显示元件等使用向列型液晶的基于各种方式的显示元件。此外，通过选择所用的液晶，也可以用于铁电性和反铁电性的液晶显示元件。

以下，例举实施例，对本发明进行更详细的说明，但本发明并不局限于这些实施例。

## 实施例

本实施例中使用的缩写的说明

(四羧酸二酐)

CBDA:1, 2, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐

1, 3DM-CBDA:1, 3-二甲基-1, 2, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐

(二胺)

4, 4'DADPA:4, 4'-二氨基二苯胺

p-PDA:对苯二胺

DDE:4, 4'-二氨基二苯醚

(有机溶剂)

NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

BCS:丁基溶纤剂

(合成例1)CBDA/4, 4'DADPA

将19. 61g (0. 1mol) 作为四羧酸二酐成分的CBDA、19. 13g (0. 096mol) 作为二胺成分的4, 4'DADPA在348. 6g NMP中混合，在室温下反应5小时，得到聚酰胺酸溶液A。聚合反应容易且均一地进行，得到的聚酰胺酸的重均分子量以GPC-101(Shodex制)进行测定的结果为50000(以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算)。再加入NMP和BCS，使该溶液呈聚酰胺酸4重量%、NMP 76重量%、BCS 20重量%，得到本发明的液晶取向剂。

(合成例2)CBDA/4, 4'DADPA、CBDA/p-PDA

将19. 61g (0. 1mol) 作为四羧酸二酐成分的CBDA、10. 38g (0. 096mol) 作为二胺成分的p-PDA在269. 9g NMP中混合，在室温下反应5小时，得到聚酰胺酸溶液B。聚合反应容易且均一地进行，得到的聚酰胺酸的重均分子量与合成例1同样地进行测定的结果为47000。将合成例1中得到的聚酰胺酸溶液A和聚酰胺酸溶液B以1:1的固体成分比混合，得到均一的溶液。再加入NMP和BCS，使该溶液呈聚酰胺酸4重量%、NMP 76重量%、BCS 20重量%，得到本发明的液晶取向剂。

(比较合成例1)CBDA/p-PDA

加入NMP和BCS，使合成例2中得到的溶液B呈聚酰胺酸4重量%、NMP 76重量%、BCS 20重量%，得到用于比较的液晶取向剂。

(比较合成例2)CBDA/DDE

将19. 41g (0. 099mol) 作为四羧酸二酐成分的CBDA、20. 02g (0. 1mol) 作为二胺成分的DDE在223. 48g NMP中混合，在室温下反应5小时，得到聚酰胺酸溶液C。

聚合反应容易且均一地进行，得到的聚酰胺酸的重均分子量与合成例1同样地进行测定的结果为65000。再加入NMP和BCS，使该溶液呈聚酰胺酸4重量%、NMP 76重量%、BCS 20重量%，得到用于比较的液晶取向剂。

#### (实施例1)

将合成例1中得到的本发明的液晶取向剂旋涂到带有透明电极的玻璃基板上，在80℃的加热板上干燥5分钟后，用220℃的热风循环式加热炉进行烧结30分钟，形成膜厚100nm的涂膜。对该涂膜面通过偏光片以5J/cm<sup>2</sup>照射313nm的紫外线，得到带液晶取向膜的基板。

为了对液晶盒的电特性进行评价，准备2块上述带液晶取向膜的基板，在其中1块的液晶取向膜面上散布4μm的间隔物。从其上印刷密封剂，按液晶取向膜面相对、光取向方向正交地粘合另1块基板后，使密封剂固化，制成空盒。通过减压注入法在该空盒中注入液晶MLC-2003(マルク・ジャパン制)，封闭注入口，得到扭曲向列型液晶盒。将该液晶盒进行120℃的热处理30分钟，然后在室温下慢慢冷却，对盒进行了观察，取向性良好。

#### 电压保持特性的评价

对上述液晶盒在23℃的温度下施加4V的电压60μs，测定16.67ms后的电压，将电压可以保持多少作为电压保持率进行计算。此外，在90℃的温度下也进行同样的测定。其结果，23℃下的电压保持率为99.2%，90℃下的电压保持率为86.4%。

#### 离子密度的评价

对上述液晶盒在23℃的温度下用“液晶盒离子密度测定系统(2.0版)”(东阳テクニカ株式会社制)以三角波振幅10V、频率0.01Hz的条件测定离子密度。其结果，离子密度为110pC/cm<sup>2</sup>。

#### 电荷积蓄特性的评价

对上述液晶盒在23℃的温度下施加重叠了3V的直流电压的30Hz/±30V的方波60分钟，通过光学闪烁消去法测定刚切断3V直流电后残留在液晶盒内的残留电压。其结果，积蓄电荷为0V。

#### (实施例2)

使用合成例2中得到的本发明的液晶取向剂，进行与实施例1同样的评价。其中，光照射通过偏光片以1J/cm<sup>2</sup>照射254nm的紫外线来进行。其结果示于后述的表1。

## (比较例1)

使用比较合成例1中得到的液晶取向剂，进行与实施例1同样的评价。其中，光照射通过偏光片以1J/cm<sup>2</sup>照射254nm的紫外线来进行。其结果示于后述的表1。

## (比较例2)

使用比较合成例2中得到的液晶取向剂，进行与实施例1同样的评价。其中，光照射通过偏光片以1J/cm<sup>2</sup>照射254nm的紫外线来进行。其结果示于后述的表1。

[表1]

	液晶取向剂	取向性	电压保持率(%)		离子密度 (pC/cm <sup>2</sup> )	积蓄电荷 (V)
			23℃	90℃		
实施例1	合成例1	良好	99.2	86.4	110	0
实施例2	合成例2	良好	98.6	70.6	460	0.1
比较例1	比较合成例1	良好	96.8	43.8	1900	1.8
比较例2	比较合成例2	良好	94.2	33.9	3500	1.2

## (合成例3)CBDA/pPDA(0.7)、4,4'DADPA(0.3)

将18.63g(0.095mol)作为四羧酸二酐成分的CBDA、作为二胺成分的7.57g(0.07mol)p-PDA和5.98g(0.03mol)4,4'DADPA在289.6g NMP中混合，在室温下反应5小时，得到聚酰胺酸溶液D。聚合反应容易且均一地进行，得到的聚酰胺酸的重均分子量以GPC-101(Shodex制)进行测定的结果为28800(以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算)。再加入NMP和BCS，使该溶液呈聚酰胺酸6重量%、NMP 74重量%、BCS 20重量%，得到本发明的液晶取向剂。

## (合成例4)CBDA/pPDA(0.5)、4,4'DADPA(0.5)

将18.63g(0.095mol)作为四羧酸二酐成分的CBDA、作为二胺成分的5.41g(0.05mol)p-PDA和9.96g(0.05mol)4,4'DADPA在306.0g NMP中混合，在室温下反应5小时，得到聚酰胺酸溶液E。聚合反应容易且均一地进行，得到的聚酰胺酸的重均分子量以GPC-101(Shodex制)进行测定的结果为28600(以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算)。再加入NMP和BCS，使该溶液呈聚酰胺酸6重量%、NMP 74重量%、BCS 20重量%，得到本发明的液晶取向剂。

## (合成例5)1,3DM-CBDA、CBDA/4,4'DADPA

将作为四羧酸二酐成分的11.21g(0.05mol)1,3DM-CBDA和8.82g(0.045mol)CBDA、作为二胺成分的19.93g(0.1mol)4,4'DADPA在359.6g NMP中混合，在室温下反应5小时，得到聚酰胺酸溶液F。聚合反应容易且均一地进行，得到的聚

酰胺酸的重均分子量以GPC-101(Shodex制)进行测定的结果为30300(以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算)。再加入NMP和BCS,使该溶液呈聚酰胺酸6重量%、NMP 74重量%、BCS 20重量%,得到本发明的液晶取向剂。

(合成例6)1,3DM-CBDA、CBDA/p-PDA 1,3DM-CBDA、CBDA/DADPA

将作为四羧酸二酐成分的11.21g(0.05mol)1,3DM-CBDA和9.02g(0.046mol)CBDA、作为二胺成分的10.81g(0.1mol)p-PDA在279.4g NMP中混合,在室温下反应5小时,得到聚酰胺酸溶液G。聚合反应容易且均一地进行,得到的聚酰胺酸的重均分子量以GPC-101(Shodex制)进行测定的结果为31300(以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算)。将合成例5中得到的聚酰胺酸溶液F和聚酰胺酸溶液G以1:1的固体成分比混合,得到均一的溶液。再加入NMP和BCS,使该溶液呈聚酰胺酸6重量%、NMP 74重量%、BCS 20重量%,得到本发明的液晶取向剂。

(合成例7)CBDA/4,4'DADPA、CBDA/DDE

将合成例1中得到的聚酰胺酸溶液A和比较合成例2中得到的聚酰胺酸溶液C以1:1的固体成分比混合,得到均一的溶液。再加入NMP和BCS,使该溶液呈聚酰胺酸4重量%、NMP 76重量%、BCS 20重量%,得到本发明的液晶取向剂。

(合成例8)CBDA/4,4'DADPA、DDE

将18.63g(0.095mol)作为四羧酸二酐成分的CBDA、作为二胺成分的10.01g(0.05mol)DDE和9.96g(0.05mol)4,4'DADPA在347.4g NMP中混合,在室温下反应5小时,得到聚酰胺酸溶液H。聚合反应容易且均一地进行,得到的聚酰胺酸的重均分子量以GPC-101(Shodex制)进行测定的结果为28000(以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算)。再加入NMP和BCS,使该溶液呈聚酰胺酸6重量%、NMP 74重量%、BCS 20重量%,得到本发明的液晶取向剂。

(比较合成例3)

加入NMP和BCS,使合成例6中得到的溶液G呈聚酰胺酸6重量%、NMP 74重量%、BCS 20重量%,得到用于比较的液晶取向剂。

(实施例3)

使用合成例3中得到的本发明的液晶取向剂,进行与实施例1同样的评价。其中,光照射通过偏光片以1J/cm<sup>2</sup>照射254nm的紫外线来进行。其结果示于后述的表2。

(实施例4)

使用合成例4中得到的本发明的液晶取向剂,进行与实施例1同样的评价。

其中，光照射通过偏光片以 $5\text{J}/\text{cm}^2$ 照射313nm的紫外线来进行。其结果示于后述的表2。

(实施例5)

使用合成例5中得到的本发明的液晶取向剂，进行与实施例1同样的评价。其中，光照射通过偏光片以 $2.5\text{J}/\text{cm}^2$ 照射313nm的紫外线来进行。其结果示于后述的表2。

(实施例6)

使用合成例6中得到的本发明的液晶取向剂，进行与实施例1同样的评价。其中，光照射通过偏光片以 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 照射254nm的紫外线来进行。其结果示于后述的表2。

(实施例7)

使用合成例7中得到的本发明的液晶取向剂，进行与实施例1同样的评价。其中，光照射通过偏光片以 $5\text{J}/\text{cm}^2$ 照射313nm的紫外线来进行。其结果示于后述的表2。

(实施例8)

使用合成例8中得到的本发明的液晶取向剂，进行与实施例1同样的评价。其中，光照射通过偏光片以 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 照射254nm的紫外线来进行。其结果示于后述的表2。

(比较例3)

使用比较合成例3中得到的本发明的液晶取向剂，进行与实施例1同样的评价。其中，光照射通过偏光片以 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 照射254nm的紫外线来进行。其结果示于后述的表2。

[表2]

	液晶取向剂	取向性	电压保持率(%)		离子密度 (pC/cm <sup>2</sup> )	积蓄电荷 (V)
			23℃	90℃		
实施例3	合成例3	良好	98.1	70.4	490	0.1
实施例4	合成例4	良好	98.2	72.5	400	0.1
实施例5	合成例5	良好	98.9	84.1	110	0
实施例6	合成例6	良好	98.8	80.3	250	0.1
实施例7	合成例7	良好	96.5	70.1	700	0.1
实施例8	合成例8	良好	96.5	69.8	680	0.1
比较例3	比较合成例3	良好	97.5	53.4	1000	1.7

---

在这里引用作为本申请要求优先权的基础的日本专利愿2004-050979号(2004年2月26日向日本专利厅提出申请)的说明书的全部内容,作为本发明说明书的揭示采用。

专利名称(译)	光取向用液晶取向剂及使用它的液晶显示元件		
公开(公告)号	<a href="#">CN100437301C</a>	公开(公告)日	2008-11-26
申请号	CN200580005592.5	申请日	2005-02-24
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
[标]发明人	筒井皇晶 军司里枝 酒井隆宏		
发明人	筒井皇晶 军司里枝 酒井隆宏		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
优先权	2004050979 2004-02-26 JP		
其他公开文献	CN1922540A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

## 摘要(译)

本发明提供用于通过光取向法得到不仅具有良好的液晶取向性、而且具有良好的电特性的液晶取向膜的液晶取向剂，以及使用该液晶取向剂的、消除伴随液晶取向膜的摩擦处理的问题、可靠性高、不易产生显示不均和密封材料周边的污垢的液晶显示元件。光取向用液晶取向剂及具有由该液晶取向剂通过光取向法得到的液晶取向膜的液晶显示元件，所述光取向用液晶取向剂的特征在于，含有聚酰胺酸或由该聚酰胺酸得到的聚酰亚胺中的至少一方，所述聚酰胺酸由含有下述式(1)表示的二胺的二胺成分与含有具有脂环结构的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分反应聚合得到；式中，R1～R10中，2个为伯氨基，其余为氢原子或除伯氨基以外的1价有机基团，可以分别相同或不同。

