



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101205469 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200710160095. 3

2.

(22) 申请日 2007. 12. 24

CN 1140195 A, 1997. 01. 15, 说明书第 5 页倒数第 1 段至第 18 页第 1 段.

(30) 优先权数据

2006-345576 2006. 12. 22 JP

审查员 王海

(73) 专利权人 JSR 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 中田正一 角谷宪一 西川通则

熊野厚司

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 熊玉兰 李平英

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337(2006. 01)

G09K 19/38(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1408817 A, 2003. 04. 09, 说明书第 5 页第 1 段至第 29 页第 1 段.

EP 0611786 A1, 1994. 08. 24, 说明书第 5 页第 1 段至第 7 页倒数第 1 段.

CN 101137699 A, 2008. 03. 05, 对比制备例

权利要求书 4 页 说明书 14 页

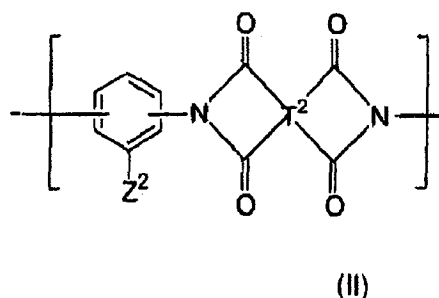
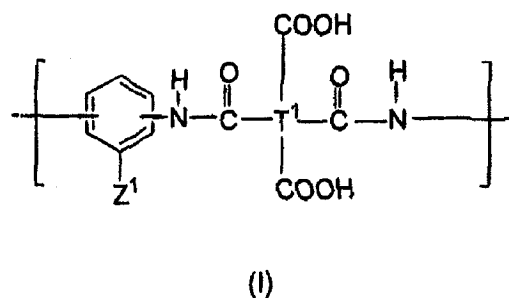
(54) 发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件及光学构件

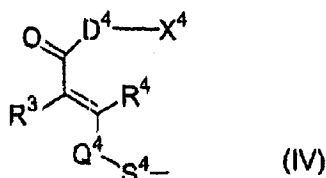
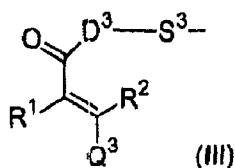
(57) 摘要

含有二胺成分使用 3,5-二氨基苄基肉桂酸酯等二胺得到的聚酰胺酸或其酰亚胺化聚合物的液晶取向剂。提供可以不进行摩擦处理而通过偏振或非偏振的放射线照射赋予液晶取向能力的液晶取向膜的形成中所使用的液晶取向剂。

1. 一种液晶取向剂,其特征在于,包含具有选自下式 (I) 和 (II) 分别表示的单元中的至少 1 个单元的聚合物,

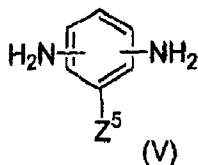


其中, T^1 和 T^2 彼此独立地为四价有机基团, Z^1 和 Z^2 彼此独立地为下式 (III) 所示的有机基团或下式 (IV) 所示的有机基团,



式中, D^3 和 D^4 彼此独立地为氧原子或 NR, 其中 R 为氢原子或碳原子数为 1 ~ 6 的烷基; S^3 和 S^4 彼此独立地是碳原子数为 0 ~ 1 的键合基团或单键, Q^3 为一价芳基, Q^4 为二价芳基, X^4 为一价有机基团, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地为氢原子或碳原子数为 1 ~ 6 的烷基,

其中所述聚合物为聚酰胺酸和酰亚胺化聚合物,并且所述聚酰胺酸是通过使四羧酸二酐与下式 (V) 所示的二胺化合物反应得到的,



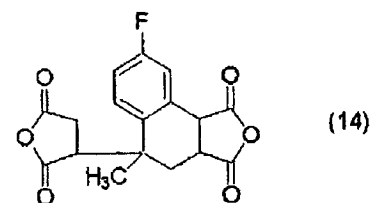
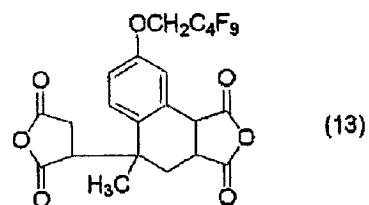
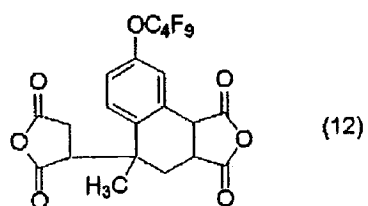
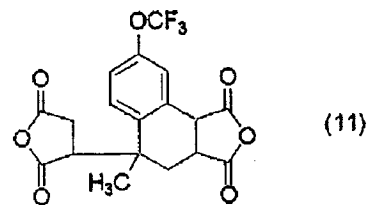
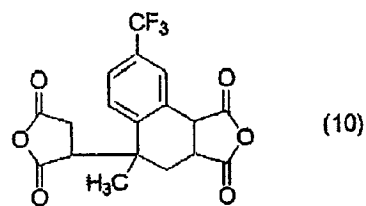
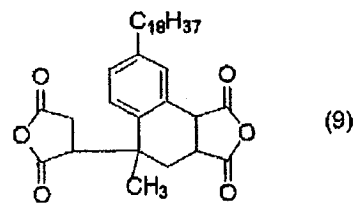
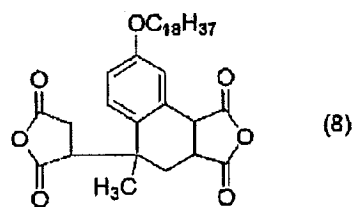
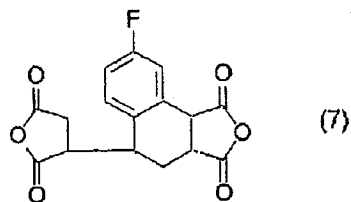
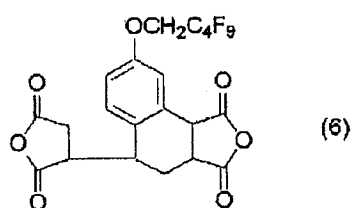
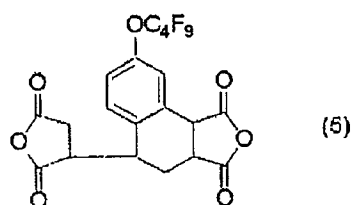
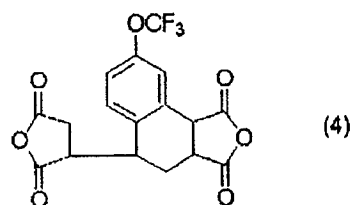
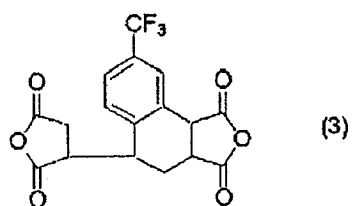
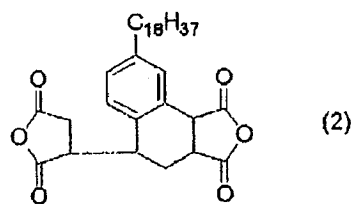
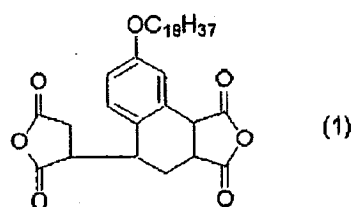
式中, Z^5 为上式 (III) 所示的有机基团或上式 (IV) 所示的有机基团,

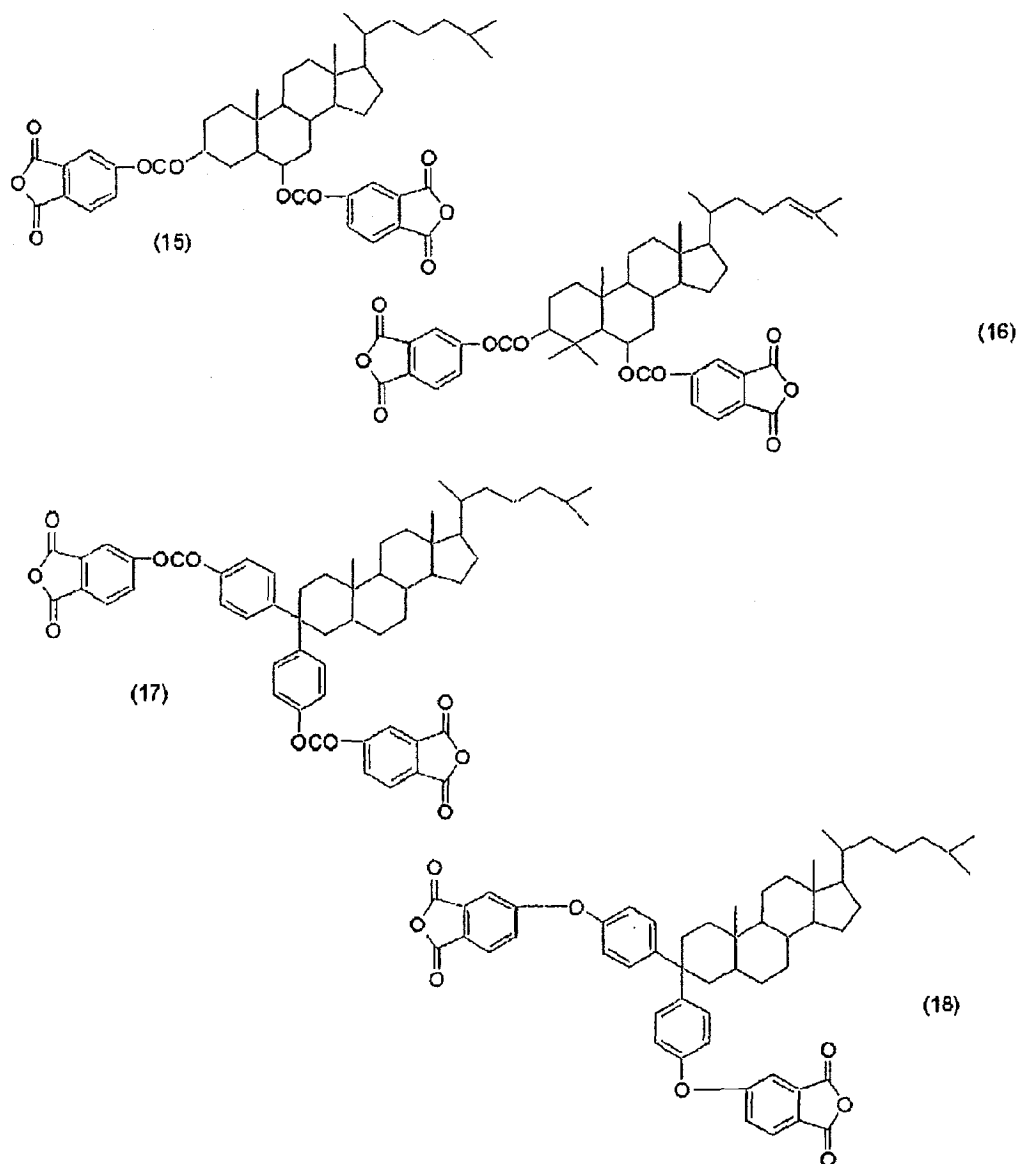
而所述酰亚胺化聚合物是通过将上述聚酰胺酸脱水闭环得到的,

其中,式 (V) 所示的二胺化合物选自 3,5-二氨基苄基肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基 4-甲氧基肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基 4-戊基肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基 4-氟肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基 4-三氟甲基肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基 3-甲氧基肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基

3-戊基肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基 3-氟肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基 3-三氟甲基肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基 3,4-二氟肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基 3,4,5-三氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-甲氧基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-戊基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-三氟甲基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-甲氧基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-戊基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-三氟甲基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3,4-二氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3,4,5-三氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-甲氧基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-戊基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-三氟甲基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-甲氧基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-戊基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-三氟甲基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3,4-二氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3,4,5-三氟肉桂酸酯、甲基 4'-(3,5-二氨基苄甲酰氧基)肉桂酸酯、乙基 4'-(3,5-二氨基苄甲酰氧基)肉桂酸酯、戊基 4'-(3,5-二氨基苄甲酰氧基)肉桂酸酯、苄基 4'-(3,5-二氨基苄甲酰氧基)肉桂酸酯、甲基 4'-(3,5-二氨基苄氧基)肉桂酸酯、乙基 4'-(3,5-二氨基苄氧基)肉桂酸酯、戊基 4'-(3,5-二氨基苄氧基)肉桂酸酯、苄基 4'-(3,5-二氨基苄氧基)肉桂酸酯、甲基 4'-(2,4-二氨基苄氧基)肉桂酸酯、乙基 4'-(2,4-二氨基苄氧基)肉桂酸酯、戊基 4'-(2,4-二氨基苄氧基)肉桂酸酯、苄基 4'-(2,4-二氨基苄氧基)肉桂酸酯、甲基 4'-(2,4-二氨基苄氧基)肉桂酸酯、乙基 4'-(2,4-二氨基苄氧基)肉桂酸酯、戊基 4'-(2,4-二氨基苄氧基)肉桂酸酯和苄基 4'-(2,4-二氨基苄氧基)肉桂酸酯,

其中,所述四羧酸二酐为选自2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、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、3,5,6-三羧基降冰片烷-2-乙酸二酐、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧化-3-呋喃基)萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧化-3-呋喃基)-8-甲基-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二氧化四氢呋喃亚甲基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸二酐、双环[2.2.2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐和下述式(1)至(18)所示的化合物中的至少一种,





2. 一种液晶取向膜的制造方法,其特征在于,向含权利要求1所述的液晶取向剂的薄膜上,照射偏振或非偏振的放射线赋予液晶取向能力。

3. 一种液晶取向膜,其通过权利要求2所述的方法制造。

4. 一种液晶显示元件,其特征在于,具有权利要求3所述的液晶取向膜。

5. 一种光学构件,其中,在权利要求3所述的液晶取向膜上使液晶物质取向后,固定取向状态。

液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件及光学构件

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件以及光学构件。更具体地说,涉及可以不进行摩擦处理而通过照射偏振的放射线赋予液晶取向能力的液晶取向膜的形成中所使用的液晶取向剂、该液晶取向膜、具有该液晶取向膜的液晶显示元件以及光学构件。

背景技术

[0002] 以往,具有使具有正的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上具有三明治结构,根据需要使液晶分子的长轴在基板间连续扭曲 $0 \sim 360$ 度而得到的 TN(扭曲向列、Twisted Nematic) 型、STN(超扭曲向列、Super Twisted Nematic) 型、IPS(横向电场切换、In Plane Switching) 型等液晶盒的液晶显示元件是已知的(参照日本特开昭 56-91277 号公报)。

[0003] 作为使该液晶盒中的液晶取向的方法,存在:在基板表面上形成有机膜、然后对该有机膜表面实施用人造丝等布材在一方向上摩擦的摩擦处理,由此赋予液晶取向能力的方法,在基板表面上倾斜气相沉积氧化硅的方法或使用ラングミュア・プロジェクト法(LB 法)形成具有长链烷基的单分子膜的方法等。其中,从基板尺寸、液晶的取向均一性、处理时间和处理成本方面考虑,一般为通过摩擦处理进行的方法。

[0004] 但是,若通过摩擦处理进行液晶的取向则由于在步骤内易产生灰尘或静电,存在灰尘附着于取向膜表面上、成为产生显示不良问题的原因的问题。特别是对于具有 TFT(Thin Film Transistor) 元件的基板,由于所产生的静电,产生 TFT 元件的电路破坏,存在引起收率降低的问题。进一步地,在今后日益高精密化的液晶显示元件中,由于随着图像的高密度化在基板表面上产生起伏,要求进一步均一地进行摩擦处理。

[0005] 作为使液晶盒中的液晶取向的其它的方法,已知通过向形成于基板表面的聚乙烯基肉桂酸酯、聚(4'-甲基丙烯酰氧基查尔酮)等光敏感性薄膜照射偏振或非偏振的放射线,赋予液晶取向能力的光取向技术。根据该方法,可以不产生静电或灰尘而实现均一的液晶取向(参照日本特开平 1-120528 号公报、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 2003-307736 号公报和日本特开 2004-163646 号公报)。

[0006] 此外,以往,在显示器、光电子学、光学领域中,使用偏振板、相位差板、旋光性光学膜等光学构件。这些光学构件有各种用途,例如,除了在液晶显示装置中,多用作偏振板、补偿板、视角改善膜等构件之外,在光盘装置中用作光学传感器元件用相位差板。

[0007] 作为该光学构件的制造方法,以往已知使用拉伸取向的树脂膜的方法等很多方法。但是,通过该方法制造的光学构件,在其全部表面上具有相同的光学特性,不能得到在面内的不同的区域中具有不同的光学特性的光学构件。

[0008] 另一方面,现有发明(参照日本特开平 6-289374 号公报和日本特开 2004-20658

号公报)公开了,在通过光取向技术形成于基板上的液晶取向膜上,使具有光学功能的液晶物质取向后,固定取向状态的方法。通过该方法,可以容易地制造在面内的不同区域中具有不同的光学特性的光学构件。

[0009] 如此,通过上述光取向技术制造的液晶取向膜,可以有效地适用于液晶显示元件和光学构件。但是,在利用聚乙烯基肉桂酸酯等光交联性材料的现有的光取向技术中,存在得到稳定的液晶取向能力所必需的放射线照射量较多等问题。即,该液晶取向膜中,由于由通过放射线照射产生的交联结构保持液晶取向膜的各向异性,放射线照射量不充分大时,该液晶取向能力不稳定。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于,提供可以不进行摩擦处理而通过照射偏振或非偏振的放射线赋予液晶取向能力的液晶取向膜的形成中所使用的液晶取向剂。

[0011] 本发明的其它目的在于,提供液晶取向膜。

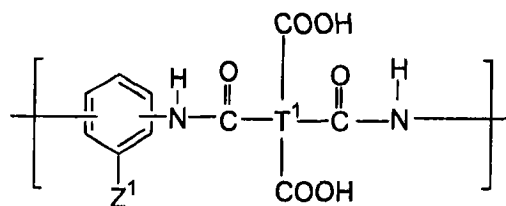
[0012] 本发明的进一步其它目的在于,提供液晶显示元件。

[0013] 本发明的进一步其它目的在于,提供光学构件。

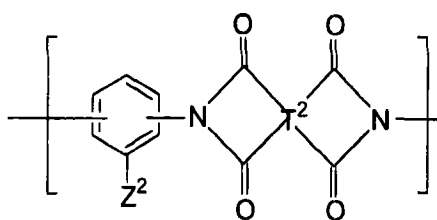
[0014] 本发明的进一步其它目的和优点由下述说明可知。

[0015] 根据本发明,本发明的上述目的和优点,第1通过液晶取向剂达成,该液晶取向剂的特征在于,包含具有选自下式(I)和(II)分别表示的单元中的至少1个单元的聚合物,

[0016]



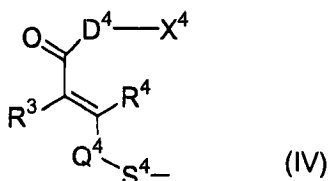
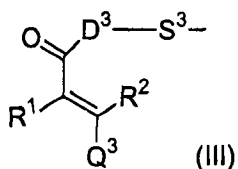
(I)



(II)

[0017] (其中, T^1 和 T^2 彼此独立地为四价有机基团, Z^1 和 Z^2 彼此独立地为下式(III)所示的有机基团或下式(IV)所示的有机基团,

[0018]



[0019] 其中， D^3 和 D^4 彼此独立地为氧原子或 NR (R 为氢原子或碳原子数为 1～6 的烷基)， S^3 和 S^4 彼此独立地是碳原子数为 0～1 的键合基团或单键， Q^3 为一价芳基， Q^4 为二价芳基， X^4 为一价有机基团， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地为氢原子或碳原子数为 1～6 的烷基。)

[0020] 根据本发明，本发明的上述目的和优点，第 2 通过液晶取向膜的制造方法达成，该制造方法的特征在于，向含有本发明的液晶取向剂的薄膜上，照射偏振或非偏振的放射线赋予液晶取向能力。

[0021] 根据本发明，本发明的上述目的和优点，第 3 通过液晶取向膜达成，该液晶取向膜通过本发明的上述制造方法制造。

[0022] 根据本发明，本发明的上述目的和优点，第 4 通过液晶显示元件达成，该液晶显示元件具有本发明的液晶取向膜。

[0023] 根据本发明，本发明的上述目的和优点，第 5 通过光学构件达成，该光学构件使用本发明的液晶取向膜。

具体实施方式

[0024] 液晶取向剂

[0025] 本发明的液晶取向剂包含具有选自上式 (I) 和 (II) 分别表示的单元中的至少 1 个单元的聚合物（下文也称为“特定聚合物”）。

[0026] 上式 (I) 中的 T^1 和上式 (II) 中的 T^2 为四价有机基团。

[0027] 上式 (I) 中的 Z^1 和上式 (II) 中的 Z^2 为上式 (III) 所示的有机基团或上式 (IV) 所示的有机基团（下文也称为“光反应部位”），具有向液晶取向膜照射偏振或非偏振的放射线时，进行方位选择性的光反应，表现出液晶取向能力的特性。本发明中所使用的特定聚合物中，由于上述光反应部位与聚酰胺酸或刚直的聚酰亚胺主链牢固地键合，通过光反应产生的结构的取向稳定性高。从而，本发明的液晶取向膜，即使是较少的放射线照射量，也表现出稳定的液晶取向性。

[0028] 上式 (III) 中的 D^3 和上式 (IV) 中的 D^4 彼此独立地为氧原子或 NR (R 为氢原子或碳原子数为 1～6 的烷基)，优选为氧原子或 NH ，更优选为氧原子。

[0029] 上式 (III) 中的 S^3 和上式 (IV) 中的 S^4 彼此独立地是碳原子数为 0～1 的键合基团或单键。作为 S^3 所示的键合基团，优选为亚甲基。此外，作为 S^4 所示的键合基团，优选为亚甲基、羰基、酯键、氨基甲酸酯键（ウレタン結合）、脲键、碳酸酯键、醚键、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 所示的基团、 $-\text{OCH}_2-$ 所示的基团、和 $-\text{SO}_2-$ 所示的基团。作为 S^3 和 S^4 ，其中，优选为单键和亚甲基、

[0030] 上式 (III) 中的 Q^3 为一价芳基。更具体地说，可以举出苯基、联苯基、萘基等碳原

子数为 6 ~ 12 的一价芳基以及这些基团中的 1 个或 2 个以上氢原子被卤原子、碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的卤代烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 6 的卤代烷氧基或氰基取代而得到的基团。作为这些一价芳基,优选为苯基、4- 甲氧基苯基、4- 戊基苯基、4- 氟苯基、3- 甲氧基苯基、3- 戊基苯基、3- 氟苯基、3,4- 二氟苯基、3,4,5- 三氟苯基、4- 三氟甲基苯基、3- 三氟甲基苯基、联苯基、4- 氟联苯基、3,4- 二氟联苯基、3,4,5- 三氟联苯基、1- 萘基、4- 甲氧基 -1- 萘基、2- 萘基和 6- 甲氧基 -2- 萘基。

[0031] 上式 (IV) 中的 Q^4 为二价芳基。更具体地说,可以举出例如,亚苯基、亚联苯基、亚萘基等碳原子数为 6 ~ 12 的二价芳基以及这些基团中的 1 个或 2 个以上氢原子被卤原子、碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的卤代烷基、碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 6 的卤代烷氧基或氰基取代而得到的基团。作为这些二价芳基,优选为 1,2- 亚苯基、3- 氟 -1,2- 亚苯基、4- 氟 -1,2- 亚苯基、3- 甲氧基 -1,2- 亚苯基、4- 甲氧基 -1,2- 亚苯基、3- 甲基 -1,2- 亚苯基、4- 甲基 -1,2- 亚苯基、1,3- 亚苯基、2- 氟 -1,3- 亚苯基、4- 氟 -1,3- 亚苯基、5- 氟 -1,3- 亚苯基、2- 甲氧基 -1,3- 亚苯基、4- 甲氧基 -1,3- 亚苯基、5- 甲氧基 -1,3- 亚苯基、2- 甲基 -1,3- 亚苯基、4- 甲基 -1,3- 亚苯基、5- 甲基 -1,3- 亚苯基、1,4- 亚苯基、2- 氟 -1,4- 亚苯基、2- 甲氧基 -1,4- 亚苯基、2- 甲基 -1,4- 亚苯基、4,4'- 亚联苯基、3,4'- 亚联苯基、3,3'- 亚联苯基、1,4- 亚萘基和 2,6- 亚萘基。

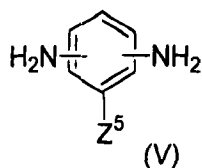
[0032] 此外,上式 (IV) 中的 X^4 为一价有机基团,优选为可以被取代基取代的碳原子数为 1 ~ 11 的一价有机基团。作为上述有机基团,可以举出例如,可以被取代基适当取代的碳原子数为 1 ~ 11 的烷基、碳原子数为 1 ~ 11 的卤代烷基和苯基。

[0033] 此外,上式 (III) 和 (IV) 中的 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地为氢原子或碳原子数为 1 ~ 6 的烷基,优选为氢原子或甲基,更优选为氢原子。

[0034] 特定聚合物

[0035] 本发明的液晶取向剂中所含有的特定聚合物,为具有选自上式 (I) 和 (II) 分别表示的单元中的至少 1 个单元的聚酰胺酸和酰亚胺化聚合物。作为特定聚合物的聚酰胺酸,通过使四羧酸二酐与下式 (V) 所示的二胺化合物反应得到,

[0036]



[0037] 式中, Z^5 为上式 (III) 所示的有机基团或上式 (IV) 所示的有机基团。此外,作为特定聚合物的酰亚胺化聚合物,通过将上述聚酰胺酸脱水闭环得到。

[0038] 二胺化合物

[0039] 作为特定聚合物的合成中所使用的上式 (V) 所示的二胺化合物,具体地说,可以举出,3,5- 二氨基苄基肉桂酸酯、3,5- 二氨基苄基 4- 甲氧基肉桂酸酯、3,5- 二氨基苄基 4- 戊基肉桂酸酯、3,5- 二氨基苄基 4- 氟肉桂酸酯、3,5- 二氨基苄基 4- 三氟甲基肉桂酸酯、3,5- 二氨基苄基 3- 甲氧基肉桂酸酯、3,5- 二氨基苄基 3- 戊基肉桂酸酯、3,5- 二氨基苄基 3- 氟肉桂酸酯、3,5- 二氨基苄基 3- 三氟甲基肉桂酸酯、3,5- 二氨基苄基 3,4- 二氟肉桂酸酯、3,5- 二氨基苄基 3,4,5- 三氟肉桂酸酯、2,4- 二氨基苄基肉桂酸酯、2,4- 二氨基苄基 4- 甲氧基肉桂酸酯、2,4- 二氨基苄基 4- 戊基肉桂酸酯、2,4- 二氨基苄基 4- 氟肉桂酸酯、2,

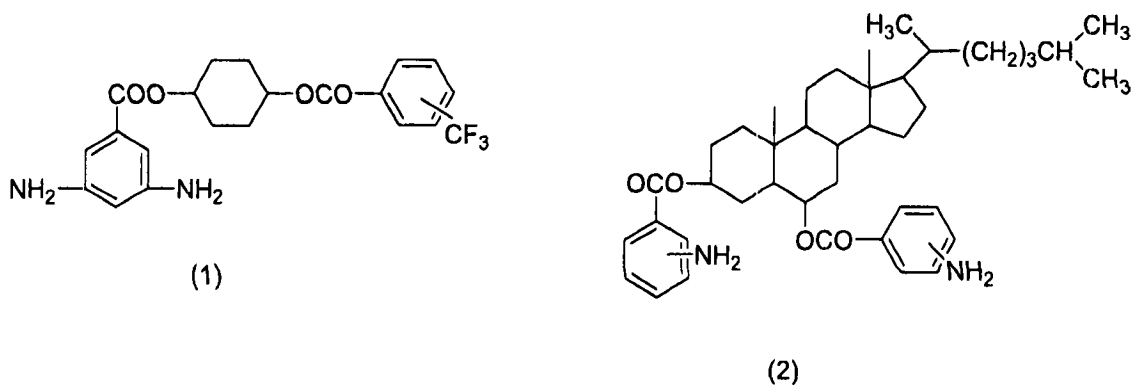
4-二氨基苄基 4-三氟甲基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-甲氧基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-戊基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-三氟甲基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3,4-二氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3,4,5-三氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-甲氧基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-戊基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-三氟甲基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-甲氧基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-戊基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3-三氟甲基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3,4-二氟肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 3,4,5-三氟肉桂酸酯、甲基 4,′-(3,5-二氨基苄基甲酰氧基)肉桂酸酯、乙基 4,′-(3,5-二氨基苄基甲酰氧基)肉桂酸酯、戊基 4,′-(3,5-二氨基苄基甲酰氧基)肉桂酸酯、苄基 4,′-(3,5-二氨基苄基甲酰氧基)肉桂酸酯、甲基 4′-(3,5-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯、乙基 4′-(3,5-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯、戊基 4′-(3,5-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯、苄基 4′-(3,5-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯、甲基 4′-(2,4-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯、乙基 4′-(2,4-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯、戊基 4′-(2,4-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯、苄基 4′-(2,4-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯、甲基 4′-(2,4-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯、乙基 4′-(2,4-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯、戊基 4′-(2,4-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯和苄基 4′-(2,4-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯。其中,优选为 3,5-二氨基苄基肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基 4-甲氧基肉桂酸酯、3,5-二氨基苄基 4-三氟甲基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-甲氧基肉桂酸酯、2,4-二氨基苄基 4-三氟甲基肉桂酸酯、甲基 4′-(2,4-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯、乙基 4′-(2,4-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯和戊基 4′-(2,4-二氨基苄基氧基)肉桂酸酯。这些二胺化合物可以单独或 2 种以上组合使用。

[0040] 这些二胺化合物可以通过国际公报 W099/51662 中记载的方法合成。

[0041] 在特定聚合物的聚酰胺酸的合成中,为了改善其性状、并赋予表现出预倾角(プレチルト角)或垂直取向性等功能,可以同时并用上式(V)所示的二胺化合物与其它的二胺化合物。

[0042] 作为上述其它的二胺化合物,可以举出例如,在日本特开 2004-163646 的段落 [0044] ~ [0046] 中,作为“其它的二胺化合物”和“具有特定的疏水基的二胺化合物”所举出的化合物。日本特开 2004-163646 的段落 [0044] ~ [0046] 的内容包括在本说明书中。其中,优选为对苯二胺、4,4′-二氨基二苯基甲烷、1,5-二氨基萘、2,7-二氨基茚、4,4′-二氨基二苯基醚、4,4′-(对亚苯基异亚丙基)二苯胺、2,2′-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2′-二(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2′-二[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4′-二氨基-2,2′-二(三氟甲基)联苯、4,4′-二[(4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基]-八氟联苯、1-十六烷基氧基-2,4-二氨基苯、1-十八烷基氧基-2,4-二氨基苯、1-胆甾烯氧基-2,4-二氨基苯、1-胆甾烷氧基-2,4-二氨基苯、十六烷基氧基(3,5-二氨基苄基甲酰基)、十八烷基氧基(3,5-二氨基苄基甲酰基)、胆甾烯氧基(3,5-二氨基苄基甲酰基)、胆甾烷氧基(3,5-二氨基苄基甲酰基)以及下式(1)和(2)分别表示的化合物。这些其它的二胺化合物可以单独或 2 种以上组合使用。

[0043]

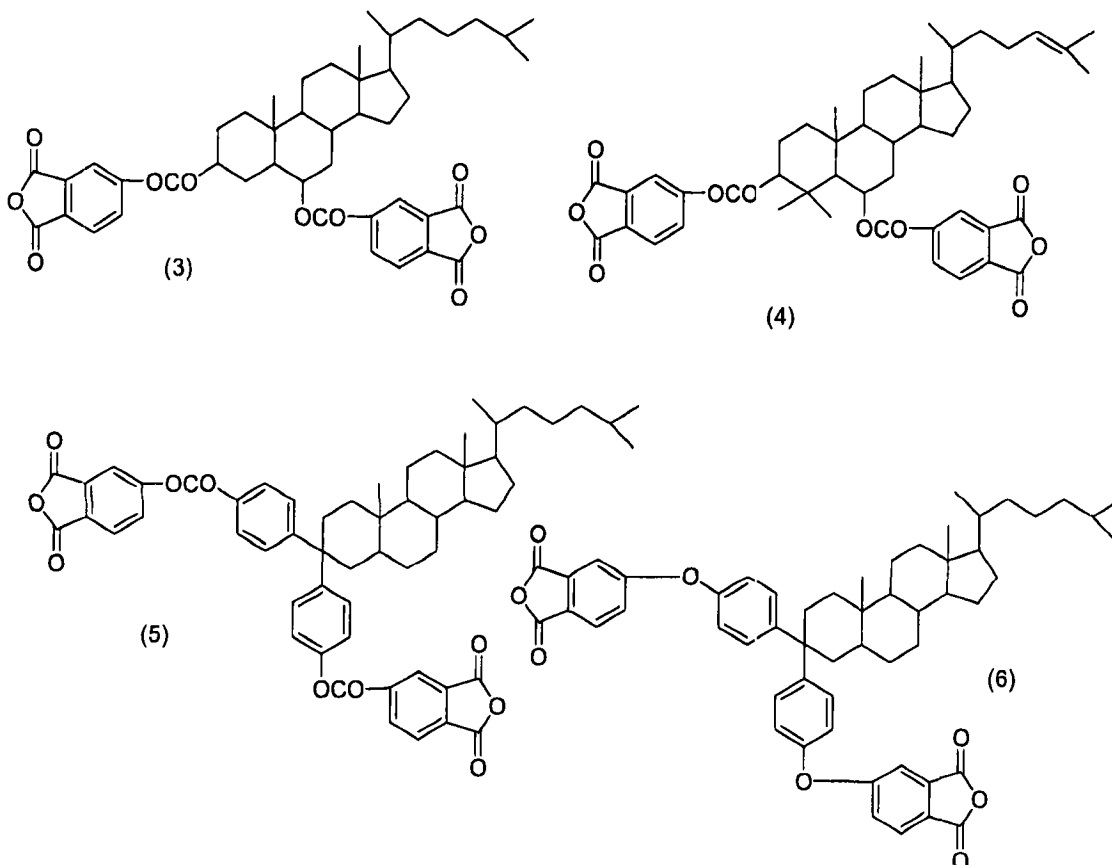


[0044] 上述其它的二胺化合物的用量,优选小于全部二胺化合物的 50 摩尔%。

[0045] 四羧酸二酐

[0046] 作为特定聚合物的合成中所使用的四羧酸二酐,可以举出例如,在日本特开 2004-163646 的段落 [0039] ~ [0042] 中,作为“其它的四羧酸二酐”和“具有特定疏水基的四羧酸二酐”所举出的化合物。日本特开 2004-163646 的段落 [0039] ~ [0042] 合并于本说明书中。此外,其中,优选为 1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧化-3-呋喃基)萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧化-3-呋喃基)-8-甲基-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、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-环丁烷四羧酸二酐、均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯基砒四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯基醚四羧酸二酐和下式 (3) ~ (6) 分别表示的化合物。这些四羧酸二酐可以单独或 2 种以上组合使用。

[0047]



[0048] 特定聚合物

[0049] 用于作为特定聚合物的聚酰胺酸的合成反应的四羧酸二酐和二胺化合物的使用比率,优选相对于二胺化合物所含有的氨基 1 当量,四羧酸二酐的酸酐基为 0.5 ~ 2 当量的比率,进一步优选为 0.7 ~ 1.2 当量的比率。

[0050] 聚酰胺酸的合成反应,在有机溶剂中,优选在 -20 ~ 150℃、更优选 0 ~ 100℃ 的温度条件下进行。其中,作为有机溶剂,若为可以溶解合成的聚酰胺酸的有机溶剂,则不特别限定,可以举出例如, N- 甲基 -2- 吡咯烷酮、N, N- 二甲基乙酰胺、N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基咪唑啉酮、二甲基亚砷、 γ - 丁内酯、四甲基脲、六甲基磷酰三胺 (ヘキサメチルホスホルトリアミド) 等非质子类极性溶剂,间甲酚、二甲苯酚、苯酚、卤代苯酚等酚类溶剂。此外有机溶剂的用量 (a),优选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。

[0051] 上述有机溶剂,可以在所生成的聚酰胺酸不析出的范围内并用聚酰胺酸的不良溶剂醇、酮、酯、醚、卤代烃、烃等。作为上述不良溶剂的具体例子,可以举出例如,甲醇、乙醇、异丙醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、1,4- 丁二醇、三乙二醇、乙二醇单甲基醚、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基甲氧基丙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、草酸二乙酯、丙二酸二乙酯、二乙基醚、乙二醇甲基醚、乙二醇乙基醚、乙二醇正丙基醚、乙二醇异丙基醚、乙二醇正丁基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇乙基醚乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、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、异戊基丙酸酯、异戊基异丁酸酯、二异戊基醚等。

[0052] 如此,得到溶解有聚酰胺酸的反应溶液。然后,将该反应溶液注入大量的不良溶剂中得到析出物,减压下将该析出物干燥,由此得到聚酰胺酸。然后,将该反应溶液注入大量的不良溶剂中得到析出物,减压下将该析出物干燥或用蒸发器减压蒸馏除去反应溶液,由此可以得到聚酰胺酸。此外,可以通过进行 1 次或数次将该聚酰胺酸再次溶解于有机溶剂中、然后用不良溶剂析出的步骤或用蒸发器减压蒸馏除去的步骤,纯化聚酰胺酸。

[0053] 本发明中所使用的酰亚胺化聚合物,可以通过将上述聚酰胺酸脱水闭环来制备。聚酰胺酸的脱水闭环,通过 (i) 对聚酰胺酸进行加热的方法,或 (ii) 将聚酰胺酸溶解于有机溶剂中、向该溶液中添加脱水剂和脱水闭环催化剂根据需要进行加热的方法进行。

[0054] 上述 (i) 的对聚酰胺酸进行加热的方法中,反应温度优选为 50 ~ 200℃、更优选为 60 ~ 170℃。反应温度小于 50℃ 时,脱水闭环反应未充分进行,若反应温度超过 200℃ 则所得到的酰亚胺化聚合物和未反应的聚酰胺酸的分子量有可能降低。

[0055] 另一方面,上述 (ii) 的向聚酰胺酸的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,例如,可以使用乙酸酐、丙酸酐、三氟乙酸酐等酸酐。脱水剂的用量,相对于聚酰胺酸的重复单元 1 摩尔,优选为 0.01 ~ 20 摩尔。此外,作为脱水闭环催化剂,例如,可以使用吡啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶、三乙胺等叔胺。但是不限于此。脱水闭环催化剂的用量,相对于所使用的脱水剂 1 摩尔,优选为 0.01 ~ 10 摩尔。而且,作为脱水闭环反应中所使用的有机溶剂,可以举出作为聚酰胺酸的合成中所使用的有机溶剂所举出的有机溶剂。脱水闭环反应的反应温度优选为 0 ~ 180℃、更优选为 10 ~ 150℃。此外,通过对如此

得到的反应溶液,进行与聚酰胺酸的纯化方法相同的操作,可以纯化酰亚胺化聚合物。

[0056] 酰亚胺化聚合物可以为部分脱水闭环形成的酰亚胺化率较低的聚合物。本发明中所使用的酰亚胺化聚合物的酰亚胺化率优选为 40% 以上,进一步优选为 80% 以上。其中,“酰亚胺化率”以形成酰亚胺环的重复单元的个数相对于聚合物中的重复单元的总数的比率表示。此时,酰亚胺环的一部分可以为异酰亚胺环。酰亚胺化率可以通过下述方法求得。

[0057] 酰亚胺化聚合物的酰亚胺化率测定方法

[0058] 室温下将酰亚胺化聚合物减压干燥后,溶解于氘化二甲基亚砷中,以四甲基硅烷为基准物质在室温下测定 $^1\text{H-NMR}$,通过下式 (i) 所示的式子可以求得。

[0059] 酰亚胺化率 (%) = $(1 - A^1/A^2 \times \alpha) \times 100$ (i)

[0060] A^1 : 来源于 NH 基的质子的峰面积 (10ppm)

[0061] A^2 : 来源于其它的质子的峰面积

[0062] α : 聚合物的前体 (聚酰胺酸) 中,其它质子的个数相对于 NH 基的质子 1 个的比率。

[0063] 末端修饰型的聚合物

[0064] 上述聚酰胺酸和酰亚胺化聚合物可以为分子量得到调节的末端修饰型。该末端修饰型可以通过在合成聚酰胺酸时,向反应体系中添加酸单酐、单胺化合物、单异氰酸酯化合物等来合成。其中,作为酸单酐,可以举出例如,马来酸酐、酞酸酐、衣康酸酐、正癸基琥珀酸酐、正十二烷基琥珀酸酐、正十四烷基琥珀酸酐、正十六烷基琥珀酸酐等。此外,作为单胺化合物,可以举出例如,苯胺、环己基胺、正丁基胺、正戊基胺、正己基胺、正庚基胺、正辛基胺、正壬基胺、正癸基胺、正十一烷基胺、正十二烷基胺、正十三烷基胺、正十四烷基胺、正十五烷基胺、正十六烷基胺、正十七烷基胺、正十八烷基胺、正二十烷基胺等。此外,作为单异氰酸酯化合物,可以举出例如,苯基异氰酸酯、萘基异氰酸酯等。

[0065] 溶液粘度

[0066] 特定聚合物制成 10 重量%的溶液时,优选具有 20 ~ 800mPa · s 的粘度,更优选具有 30 ~ 500mPa · s 的粘度。

[0067] 而且,聚合物的溶液粘度 (mPa · s),通过使用规定的溶剂,对于稀释成固体成分浓度为 10 重量%的溶液,使用 E 型旋转粘度计在 25℃ 下测定。

[0068] 液晶取向剂

[0069] 本发明的液晶取向剂含有含特定聚合物的溶液。作为此时所使用的溶剂,若为可以溶解该聚合物的有机溶剂则不特别限定。作为该溶剂,可以举出例如,作为聚酰胺酸的合成中所使用的溶剂所举出的有机溶剂。它们可以单独或 2 种以上组合使用。此外,也可以并用作为聚酰胺酸的合成中所使用的不良溶剂所举出的不良溶剂。优选的溶剂组成是组合上述溶剂得到的、聚合物不在取向剂中析出且取向剂的表面张力为 25 ~ 40mN/m 的组成。

[0070] 本发明的液晶取向剂中的固体成分浓度在考虑粘性、挥发性等的基础上来选择,优选为 1 ~ 10 重量%。即,将本发明的液晶取向剂涂布于基板表面上形成成为液晶取向膜的涂膜,固体成分浓度小于 1 重量%时,该涂膜的膜厚过小,难以得到良好的液晶取向膜。固体成分浓度超过 10 重量%时,涂膜的膜厚过大,难以得到良好的液晶取向膜,此外,液晶取向剂的粘性增大,涂布特性易变差。

[0071] 特别优选的固体成分浓度的范围根据向基板涂布液晶取向剂时所使用的方法不

同而不同。例如,通过旋涂法进行时,特别优选为 1.5 ~ 4.5 重量%。通过印刷法进行时,使固体成分浓度为 3 ~ 9 重量%,由此,特别优选使溶液粘度为 12 ~ 50mPa · s。通过喷墨法进行时,使固体成分浓度为 1 ~ 5 重量%,由此特别优选溶液粘度为 3 ~ 15mPa · s。

[0072] 此外,制备本发明的液晶取向剂时的温度优选为 0℃ ~ 200℃,更优选为 20℃ ~ 60℃。

[0073] 其它的添加剂

[0074] 本发明的液晶取向剂,为了改善溶液特性和电学特性,可以同时含有特定聚合物和其它的聚合物。作为上述其它的聚合物,可以举出例如,特定聚合物之外的聚酰胺酸或聚酰亚胺、聚酰胺酸酯、聚酯、聚酰胺、聚硅氧烷、纤维素衍生物、聚缩醛、聚苯乙烯衍生物、聚(苯乙烯-苯基马来酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等。其中,从耐热性和电学特性方面考虑,优选为聚酰胺酸。此外,特定聚合物相对于液晶取向剂中所含有的全部聚合物的比率优选为 1 ~ 100 重量%,更优选为 10 ~ 90 重量%,特别优选为 10 ~ 70 重量%。

[0075] 此外,本发明的液晶取向剂,为了使预倾角稳定以及提高涂膜强度,也可以含有各种热固化性的交联剂。作为热固化性交联剂,含有多官能环氧基的化合物是有效的,可以使用双酚 A 型环氧树脂、苯酚线型酚醛清漆环氧树脂(フェノールノボラック型エポキシ樹脂)、甲酚线型酚醛清漆环氧树脂(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、环状脂肪族环氧树脂、缩水甘油基酯类环氧树脂、缩水甘油基二胺类环氧树脂、杂环环氧树脂、含有环氧基的丙烯酸树脂等。市售品中,可以举出例如,エポライト 400E、エポライト 3002(共荣社油脂化学工业(株)制),エピコート 828、エピコート 152,エポキシノボラック 180S(油化シエルエポキシ(株)制)等。这些含有多官能环氧基的化合物的配合比率,相对于特定聚合物 100 重量份,优选为 40 重量份以下,更优选为 0.1 ~ 30 重量份。

[0076] 进一步地,使用上述含有多官能环氧基的化合物时,为了高效地产生交联反应,可以添加 1-苄基-2-甲基咪唑等碱催化剂。

[0077] 此外,本发明的液晶取向剂,为了改善与基板的粘合性,可以含有含官能性硅烷的化合物。作为含官能性硅烷的化合物,可以举出例如,3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-三乙氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、10-三甲氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三乙氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-二(氧基亚乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-二(氧基亚乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷以及日本特开昭 63-291922 号公报中记载的四羧酸二酐和含有氨基的硅烷化合物的反应物等。这些含官能性硅烷的化合物的配合比率,相对于特定聚合物 100 重量份,优选为 2 重量份以下,更优选为 0.2 重量份以下。

[0078] 液晶取向膜

[0079] 作为使用本发明的液晶取向剂形成液晶取向膜的方法,可以举出例如下述方法。

首先在设置有透明导电膜的基板的透明导电膜一侧,例如通过辊涂法、旋涂法、印刷法、喷墨法等涂布本发明的液晶取向剂,然后进行加热形成涂膜。

[0080] 作为上述基板,例如,可以使用由浮法玻璃、钠玻璃等玻璃,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚醚砜、聚碳酸酯、脂环聚烯烃等塑料膜构成的透明基板。

[0081] 作为上述透明导电膜,可以使用含有 SnO_2 的 NESA 膜、含有 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 的 ITO 膜等。这些透明导电膜的图案形成时,使用光刻法、预先使用掩模的方法等。

[0082] 涂布液晶取向剂时,为了使基板和透明导电膜与涂膜的粘合性更优异,可以在基板和透明导电膜上预先涂布含官能性硅烷的化合物、钛酸酯等。在涂布液晶取向剂后,为了防止涂布的取向剂的液体下垂等,优选实施预备加热(预烘)。预烘温度优选为 $30 \sim 200^\circ\text{C}$,更优选为 $40 \sim 150^\circ\text{C}$,特别优选为 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 。然后,为了完全除去溶剂、将聚酰胺酸热酰亚胺化,实施烧结(后烘)步骤。该烧结(后烘)温度优选为 $80 \sim 300^\circ\text{C}$,更优选为 $120 \sim 250^\circ\text{C}$ 。如此,含有聚酰胺酸的本发明的液晶取向剂,通过在涂布后除去有机溶剂形成将成为液晶取向膜的涂膜,进一步通过进行加热进行脱水闭环,可以形成进一步酰亚胺化的液晶取向膜。所形成的液晶取向膜的膜厚优选为 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$,更优选为 $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。

[0083] 然后,向上述涂膜照射直线偏振以及部分偏振的放射线或非(无)偏振的放射线,根据需要进一步在 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 的温度下进行加热处理,赋予液晶取向能力。作为放射线,可以使用具有 $150\text{nm} \sim 800\text{nm}$ 的波长的紫外线和可见光线。优选为具有 $300\text{nm} \sim 400\text{nm}$ 的波长的紫外线。所使用的放射线为直线偏振以及部分偏振时,照射可以由垂直于基板面的方向进行或为了赋予预倾角由倾斜方向进行,此外,还可以组合这两者进行。照射无偏振的放射线时,照射的方向必须为倾斜方向。

[0084] 作为上述光源,例如,可以使用低压水银灯、高压水银灯、氙灯、金属卤化物灯、氩共振灯、氙灯、准分子激光、半导体激光、发光二极管等。此外,上述优选的波长区域的紫外线可以通过并用过滤器、衍射光栅等和上述光源的方法等来得到。

[0085] 本发明中的“预倾角”表示液晶分子由平行于基板面的方向倾斜的角度。

[0086] 液晶显示元件

[0087] 使用本发明的液晶取向剂形成的液晶显示元件,如下制造。准备形成有上述液晶取向膜的基板,将 2 块所述基板对置,使照射液晶取向膜的直线偏振放射线的偏振方向形成规定的角度,基板之间的周边部用密封剂密封,填充液晶,密封填充孔构成液晶盒。然后,对液晶盒加热至所使用的液晶形成各向同性相的温度后,优选冷却至室温,除去注入时的流动取向。

[0088] 然后,通过在其两面上贴合偏振板使偏振板的偏振方向与各基板的液晶取向膜容易取向的轴形成规定的角度,制成液晶显示元件。通过对形成有液晶取向膜的 2 块基板中所照射的直线偏振放射线的偏振方向所成的角度以及各基板与偏振板的角度进行调整,可以任意地得到具有 TN 型、STN 型液晶盒的液晶显示元件。

[0089] 作为上述密封剂,例如,可以使用固化剂和含有作为间隔体的氧化铝球的环氧树脂等。

[0090] 作为上述液晶,例如,可以使用向列型液晶、近晶型液晶等。对于 TN 型液晶盒和 STN 型液晶盒,优选为具有形成向列型液晶的正的介电各向异性的液晶,例如,可以使用联

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、二噁烷类液晶、二环辛烷类液晶、立方烷类液晶等。此外,可以向上述液晶中进一步添加胆甾基氯(コレステリクロライド)、胆甾醇壬酸酯、胆甾醇碳酸酯等胆甾液晶或以商品名 C-15、CB-15(メルク公司生产)销售的手性剂(カイラル剂)等来使用。进一步地,还可以使用对癸氧基苯亚甲基-对氨基-2-甲基丁基肉桂酸酯等强介电性液晶。此外,对于垂直取向型液晶盒,优选为具有形成向列型液晶的负的介电各向异性的液晶,例如,可以使用二氰基苯类液晶、哒嗪类液晶、希夫碱类液晶、氧化偶氮类液晶、联苯类液晶、苯基环己烷类液晶等。

[0091] 作为用于液晶盒的外侧的偏振板,可以举出用乙酸纤维素保护膜夹持使聚乙烯醇拉伸取向的同时吸收碘得到的被称为 H 膜的偏振膜而成的偏振板或含有 H 膜本身的偏振板等。

[0092] 光学构件

[0093] 本发明的光学构件例如可以通过日本特开 2004-20658 号公报中记载的各种方法制造。其中,特别优选的方法是在本发明的液晶取向膜上涂布聚合性液晶材料,进行取向后,通过用放射线照射使其聚合、固化的方法。

[0094] 如上所述,若使用本发明的液晶取向剂,与通过以往的光取向法形成液晶取向膜的情况相比,可以以较少的放射线照射量得到液晶取向能力的稳定性高的液晶取向膜。因此,将该液晶取向膜适用于液晶显示元件时,可以比以往更廉价地制造显示特性优异的液晶显示元件。此外,将本发明的液晶取向膜适用于光学构件的制造时,可以比以往更廉价地制造面内均一性优异的光学构件。因此,这些液晶显示元件和光学构件可以有效地适用于各种装置中,例如合适地用于台式计算机、手表、台钟、系数显示板、文字处理机、个人计算机、液晶电视或光盘装置等显示装置中。

[0095] 实施例

[0096] 虽然下文通过实施例对本发明进行具体的说明,但是本发明不被这些实施例所限定。

[0097] [酰亚胺化聚合物的酰亚胺化率测定方法]

[0098] 室温下将酰亚胺化聚合物减压干燥后,溶解于氘化二甲基亚砷中,以四甲基硅烷为基准物质在室温下测定 $^1\text{H-NMR}$,通过下式(i)所示的式子求得。

$$[0099] \quad \text{酰亚胺化率}(\%) = (1 - A^1/A^2 \times \alpha) \times 100 \quad (1)$$

[0100] A^1 :来源于 NH 基的质子的峰面积(10ppm)

[0101] A^2 :来源于其它的质子的峰面积

[0102] α :聚合物的前体(聚酰胺酸)中,其它质子的个数相对于 NH 基的质子 1 个的比率。

[0103] [溶液粘度]

[0104] 聚合物的溶液粘度(mPa·s),通过使用规定的溶剂,对于稀释成固体成分浓度为 10% 的溶液,使用 E 型旋转粘度计在 25℃ 下测定。

[0105] 合成例 1

[0106] 聚酰胺酸的聚合

[0107] 将 2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐 0.1 摩尔(22g)和 3,5-二氨基苄基肉桂酸酯 0.1

摩尔 (27g) 溶解于 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 300g 中, 60℃ 下反应 6 小时, 得到固体成分浓度为 10 重量% 时的溶液粘度为 50mPa · s 的聚酰胺酸溶液 (下文称为“聚合物 1a”) 约 340g。

[0108] 酰亚胺化反应

[0109] 向 175g 的聚合物 1a 中添加 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 210g、吡啶 7.9g 和乙酸酐 10.2g, 120℃ 下脱水闭环 4 小时。进行酰亚胺化反应后, 用新的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮对体系内的溶剂进行溶剂置换 (通过本操作将酰亚胺化反应中所使用的吡啶、乙酸酐除去到体系外), 得到固体成分浓度约为 10 重量%、固体成分浓度为 10 重量% 时 (N- 甲基 -2- 吡咯烷酮溶液) 的溶液粘度约为 55mPa · s、酰亚胺化率约为 50% 的酰亚胺化聚合物溶液 (下文称为“聚合物 1b”) 约 220g。

[0110] 合成例 2

[0111] 聚酰胺酸的聚合

[0112] 除了使用 2,4- 二氨基苯基肉桂酸酯 0.1 摩尔 (25g) 来代替 3,5- 二氨基苄基肉桂酸酯 0.1 摩尔 (27g) 之外, 与合成例 1 同样地操作, 得到固体成分浓度为 10 重量% 时的溶液粘度为 45mPa · s 的聚酰胺酸溶液 (下文称为“聚合物 2a”) 约 340g。

[0113] 酰亚胺化反应

[0114] 除了使用 176g 的聚合物 2a 来代替 175g 的聚合物 1a 之外, 与合成例 1 同样地操作, 得到固体成分浓度约为 10 重量%、固体成分浓度为 10 重量% 时 (N- 甲基 -2- 吡咯烷酮溶液) 的溶液粘度约为 50mPa · s、酰亚胺化率约为 47% 的酰亚胺化聚合物溶液 (下文称为“聚合物 2b”) 约 210g。

[0115] 合成例 3

[0116] 聚酰胺酸的聚合

[0117] 除了使用甲基 4'-(3,5- 二氨基苯甲酰氧基) 肉桂酸酯 0.1 摩尔 (31g) 来代替 3,5- 二氨基苄基肉桂酸酯 0.1 摩尔 (27g) 之外, 与合成例 1 同样地操作, 得到固体成分浓度为 10 重量% 时的溶液粘度为 37mPa · s 的聚酰胺酸溶液 (下文称为“聚合物 3a”) 约 350g。

[0118] 酰亚胺化反应

[0119] 除了使用 179g 的聚合物 3a 来代替 175g 的聚合物 1a 之外, 与合成例 1 同样地操作, 得到固体成分浓度约为 10 重量%、固体成分浓度为 10 重量% 时 (N- 甲基 -2- 吡咯烷酮溶液) 的溶液粘度约为 45mPa · s、酰亚胺化率约为 43% 的酰亚胺化聚合物溶液 (下文称为“聚合物 3b”) 约 240g。

[0120] 比较合成例 1

[0121] 聚酰胺酸的聚合

[0122] 将 2,3,5- 三羧基环戊基乙酸二酐 0.1 摩尔 (22g) 和对苯二胺 0.1 摩尔 (11g) 溶解于 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 300g 中, 60℃ 下反应 6 小时, 得到固体成分浓度为 10 重量%、溶液粘度为 78mPa · s 的聚酰胺酸溶液 (下文称为“聚合物 Aa”) 约 330g。

[0123] 酰亚胺化反应

[0124] 向 200g 的聚合物 Aa 中添加 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 90g、吡啶 9.5g 和乙酸酐 12.3g, 120℃ 下脱水闭环 4 小时。进行酰亚胺化反应后, 用新的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮对体系内的溶剂进行溶剂置换 (通过本操作将酰亚胺化反应中所使用的吡啶、乙酸酐除去到体系外), 得到固体成分浓度约为 10 重量%、固体成分浓度为 10 重量% 时 (N- 甲基 -2- 吡咯烷酮溶液)

的溶液粘度为 $85\text{mPa} \cdot \text{s}$ 、酰亚胺化率约为 50% 的酰亚胺化聚合物溶液（下文称为“聚合物 Ab”）约 150g。

[0125] 参考例 1

[0126] 用 γ -丁内酯/丁基溶纤剂 (1/1) 的比率的混合溶剂稀释由比较合成例 1 得到的聚合物 Ab, 制成固体成分浓度为 2.5 重量% 的溶液, 用孔径为 $1\mu\text{m}$ 的过滤器滤过该溶液, 制备液晶取向剂（下文称为“液晶取向剂 P”）。将该溶液使用旋涂机以 $0.1\mu\text{m}$ 的膜厚涂布于带有由 ITO 膜构成的透明电极的玻璃基板的透明电极面上, 180°C 下干燥 1 小时形成薄膜。对于该薄膜, 使用具有卷缠了尼龙制的布的辊的摩擦器, 以 500rpm 的辊旋转速度、 $1\text{cm}/\text{秒}$ 的台（ステージ）移动速度进行摩擦处理。接着, 对于进行了上述摩擦处理的一对基板, 在形成有液晶取向膜的面上丝网印刷涂布加有直径为 $5.5\mu\text{m}$ 的氧化铝球的环氧树脂粘合剂后, 使摩擦方向垂直来重合基板并压粘, 150°C 下用 1 小时使粘合剂热固化。然后, 通过液晶注入口向一对基板之间填充向列型液晶（メルク公司生产的 MLC-6221）后, 用环氧类粘合剂密封液晶注入口。进一步地, 为了消除液晶注入时的流动取向, 将其在 150°C 下加热后缓慢冷却至室温后, 使偏振板的偏振方向与各基板的液晶取向膜的摩擦方向一致来将偏振板贴合于基板的外侧两面上, 制造液晶显示元件, 此时液晶的取向性优异。施加电压 5V 时, 对响应所施加的电压的 ON-OFF、液晶显示元件的明暗的变化进行观察。

[0127] 参考例 2

[0128] 与参考例 1 同样地操作, 使用旋涂机以 $0.1\mu\text{m}$ 的膜厚将液晶取向剂 P 涂布于玻璃基板上, 180°C 下干燥 1 小时形成薄膜。对该薄膜, 使用具有卷缠了尼龙制的布的辊的摩擦器, 以 500rpm 的辊旋转速度、 $1\text{cm}/\text{秒}$ 的台移动速度进行摩擦处理。

[0129] 将 4-(4-正丁基环己基) 环己基丙烯酸酯 50 重量份、4-(4-正丙基环己基) 苯基丙烯酸酯 50 重量份、光聚合引发剂 IRGACURE907（注册商标）（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ公司生产）(2-甲基-1-[4-(甲基硫基) 苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮) 1 重量份和作为溶剂的丙二醇单甲基醚乙酸酯 100 重量份混合, 制备聚合性液晶。

[0130] 在进行了摩擦处理的取向膜上, 使用旋涂机涂布该聚合性液晶使其取向。然后, 为了使涂布的聚合性液晶聚合、固化, 在氮气氛围下使用高压水银灯以 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 照射紫外线 1 分钟。聚合性液晶中的溶剂通过紫外线照射升温挥发、除去。

[0131] 如此, 得到无色透明且面内具有均一的延迟轴方位（遅行軸方位）和光程差（リターデーション）的相位差板。

[0132] 实施例 1

[0133] 除了使用由合成例 1 得到的聚合物 1a 来代替聚合物 Ab 之外与参考例 1 同样地操作, 制备液晶取向剂（下文称为“液晶取向剂 1a”）。使用该液晶取向剂, 与参考例 1 同样地在基板上形成薄膜, 对该薄膜表面, 使用ランテクニカルサービス公司生产的紫外线偏振曝光装置 LPU-2000S, 照射直线偏振的紫外线 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ (313nm)。然后, 除了使重合液晶取向膜的方向沿着紫外线的偏振方向来代替摩擦方向之外, 用与参考例 1 同样的方法制造液晶显示元件, 结果液晶的取向性良好。在与参考例 1 相同的条件下施加电压时, 对响应所施加的电压的 ON-OFF、液晶显示元件的明暗的变化进行观察。

[0134] 实施例 2 ~ 3

[0135] 除了使用由合成例 2 ~ 3 得到的聚合物 2a ~ 3a 来代替聚合物 Ab 之外, 与参考例

1 同样地操作,制备液晶取向剂(下文分别称为“液晶取向剂 2a ~ 3a”)。

[0136] 除了使用液晶取向剂 2a ~ 3a 来代替液晶取向剂 1a 之外,与实施例 1 同样地操作制造液晶显示元件,结果液晶的取向性良好。在与参考例 1 相同的条件下施加电压时,对响应所施加的电压的 ON-OFF、液晶显示元件的明暗的变化进行观察。

[0137] 实施例 4 ~ 6

[0138] 除了使用由合成例 1 ~ 3 得到的聚合物 1b ~ 3b 来代替聚合物 Ab 之外,与参考例 1 同样地操作,制备液晶取向剂(下文分别称为“液晶取向剂 1b ~ 3b”)。

[0139] 除了使用液晶取向剂 1b ~ 3b 来代替液晶取向剂 1a 之外,与实施例 1 同样地操作制造液晶显示元件,结果液晶的取向性良好。在与参考例 1 相同的条件下施加电压时,对响应所施加的电压的 ON-OFF、液晶显示元件的明暗的变化进行观察。

[0140] 实施例 7

[0141] 使用液晶取向剂 1a,与参考例 2 同样地在基板上形成薄膜,对该薄膜表面,使用 ランテクニカルサービス公司生产的紫外线偏振曝光装置 LPU-2000S,照射直线偏振的紫外线 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ (313nm)。然后,与参考例 2 同样地操作,涂布聚合性液晶,进一步进行聚合、固化,制成相位差板。

[0142] 如此,得到无色透明且面内具有均一的延迟轴方位和光程差的相位差板。

[0143] 实施例 8 ~ 9

[0144] 除了使用液晶取向剂 2a ~ 3a 来代替液晶取向剂 1a 之外,与实施例 7 同样地操作,制成相位差板。

[0145] 如此,得到无色透明且面内具有均一的延迟轴方位和光程差的相位差板。

[0146] 实施例 10 ~ 12

[0147] 除了使用液晶取向剂 1b ~ 3b 来代替液晶取向剂 1a 之外,与实施例 7 同样地操作,制成相位差板。

[0148] 如此,得到无色透明且面内具有均一的延迟轴方位和光程差的相位差板。

[0149] 比较例 1

[0150] 除了使用液晶取向剂 P 之外,与实施例 1 同样地制造液晶显示元件时,未发现液晶取向。

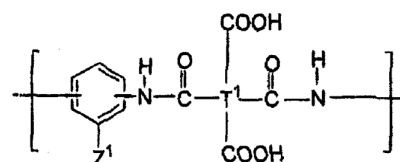
[0151] 比较例 2

[0152] 除了使用液晶取向剂 P 之外,与实施例 2 同样地操作制造相位差板。所得到的相位差板模糊,此外不具有光程差。

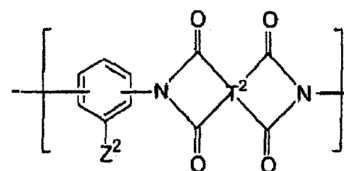
专利名称(译)	液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件及光学构件		
公开(公告)号	CN101205469B	公开(公告)日	2013-03-27
申请号	CN200710160095.3	申请日	2007-12-24
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
[标]发明人	中田正一 角谷宪一 西川通则 熊野厚司		
发明人	中田正一 角谷宪一 西川通则 熊野厚司		
IPC分类号	G02F1/1337 C09K19/38		
代理人(译)	李平英		
审查员(译)	王海		
优先权	2006345576 2006-12-22 JP		
其他公开文献	CN101205469A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

含有二胺成分使用3, 5-二氨基苄基肉桂酸酯等二胺得到的聚酰胺酸或其酰亚胺化聚合物的液晶取向剂。提供可以不进行摩擦处理而通过偏振或非偏振的放射线照射赋予液晶取向能力的液晶取向膜的形成中所使用的液晶取向剂。



(I)



(II)