



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104737067 B

(45)授权公告日 2017.11.21

(21)申请号 201380054560.9

(22)申请日 2013.10.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104737067 A

(43)申请公布日 2015.06.24

(30)优先权数据
2012-241048 2012.10.31 JP
2013-014249 2013.01.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.04.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/079482 2013.10.31

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/069550 JA 2014.05.08

(73)专利权人 捷恩智株式会社
地址 日本东京千代田区大手町二丁目2番1号
专利权人 捷恩智石油化学株式会社

(72)发明人 片野裕子 平野幸夫 伊泽启介
近藤史尚

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
代理人 杨贝贝 臧建明

(51)Int.Cl.
G02F 1/1337(2006.01)
C08G 73/10(2006.01)
C09K 19/12(2006.01)
C09K 19/32(2006.01)
C09K 19/34(2006.01)
C09K 19/42(2006.01)
G02F 1/13(2006.01)

(56)对比文件
CN 101299119 A,2008.11.05,
JP 2010-49230 A,2010.03.04,
审查员 辛迪迪

权利要求书14页 说明书86页

(54)发明名称

液晶显示元件及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种液晶显示元件及其制造方法,其具有:经相向配置的一对基板;形成于上述一对基板各自的相向面的一个或两个上的电极组群;连接于上述电极组群的多个有源式元件;形成于上述一对基板各自的相向面上的液晶取向膜;以及形成于上述一对基板之间的液晶层;并且上述取向膜经由以下步骤而制作:对由主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物所得的涂膜或者经由煅烧该涂膜的步骤所得的膜照射经直线偏振的光,赋予取向控制能力;而且,上述液晶层为具有负的介电异向性的液晶组合物。本发明提供一种残像特性优异且取向稳定性良好的液晶显示元件。

1. 一种液晶显示元件,具有:

经相向配置的一对基板;

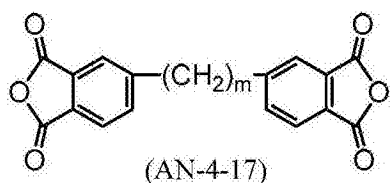
形成于上述一对基板各自的相向面的一个或两个上的电极组群;

连接于上述电极组群的多个有源式元件;

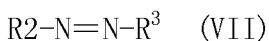
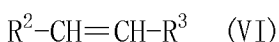
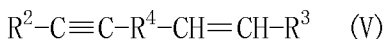
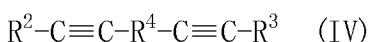
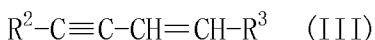
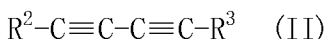
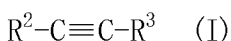
形成于上述一对基板各自的上述相向面上的液晶取向膜;以及

形成于上述一对基板之间的液晶层;并且

上述液晶取向膜是经由以下步骤而制作:对由主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物所得的涂膜或者经由煅烧上述涂膜的步骤所得的膜照射经直线偏振的光,赋予取向控制能力,上述具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物为使下述式 (AN-4-17) 所表示的四羧酸二酐、以及具有选自下述式 (I) ~ 式 (VII) 中的光异构化结构的四羧酸二酐或二胺的至少一种反应所得,

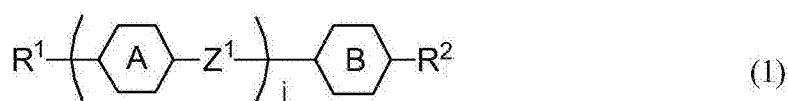


式 (AN-4-17) 中, m 为 4~8 的整数,



式 (I) ~ 式 (VII) 中, R^2 及 R^3 独立为具有 $-NH_2$ 或 $-CO-O-CO-$ 的一价有机基, R^4 为具有芳香环的二价有机基;

上述液晶层为含有选自下述式 (1) 所表示的液晶化合物的组群中的至少一种液晶化合物作为第一成分、且具有负的介电异向性的液晶组合物,



其中, R^1 及 R^2 独立为碳数 1~12 的烷基、碳数 1~12 的烷氧基、碳数 2~12 的烯基或任意的氢经氟取代的碳数 2~12 的烯基;

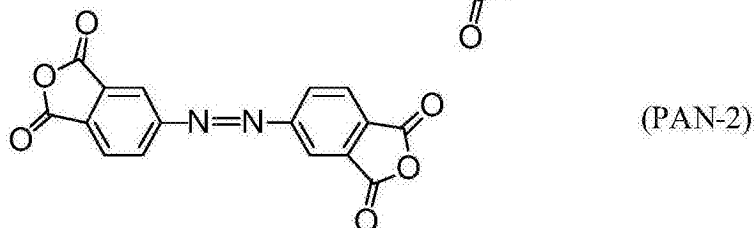
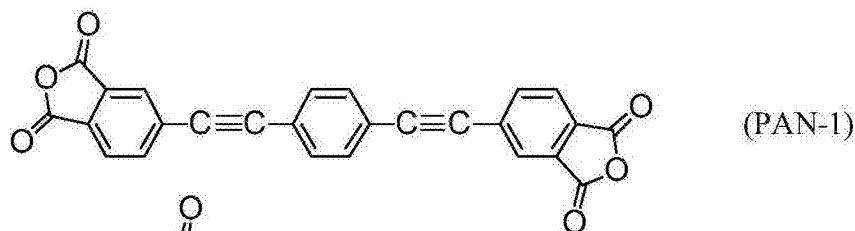
环 A 及环 B 独立为 1,4-亚环己基、四氢吡喃-2,5-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,5-二氟-1,4-亚苯基、2,3-二氟-1,4-亚苯基、2-氟-3-氯-1,4-亚苯基、2,3-二氟-6-甲基-1,4-亚苯基、2,6-萘二基或 7,8-二氟二氢苯并呋喃-2,6-二基, 环 A 及环 B 的至少一个为 2,3-二氟-1,4-亚苯基、2-氟-3-氯-1,4-亚苯基、2,3-二氟-6-甲基-1,4-亚苯基或 7,8-二氟二氢苯并呋喃-2,6-二基;

Z^1 独立为单键、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-CF_2O-$; 而且,

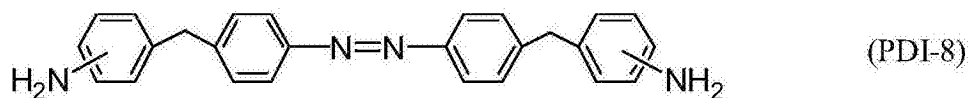
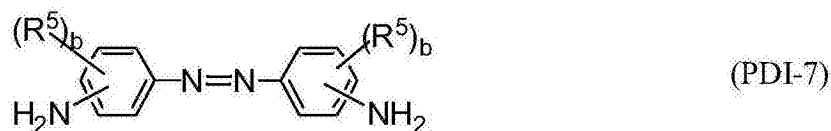
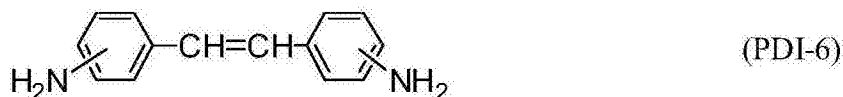
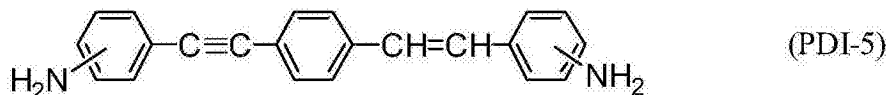
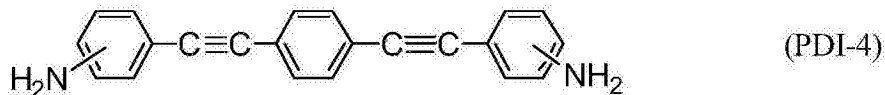
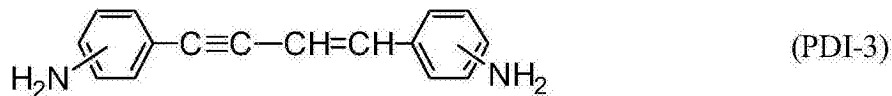
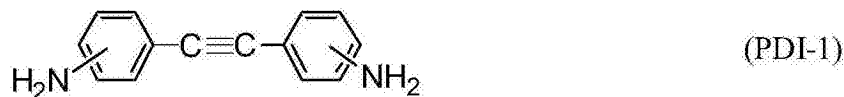
j 为 1、2 或 3。

2. 根据权利要求1所述的液晶显示元件,其特征在于:对上述液晶层施加的电场具有相对于基板面而平行的成分。

3. 根据权利要求1所述的液晶显示元件,其中具有光异构化结构的上述四羧酸二酐为选自下述式 (PAN-1) 及式 (PAN-2) 中的至少一种,



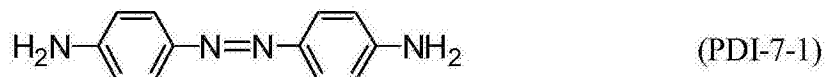
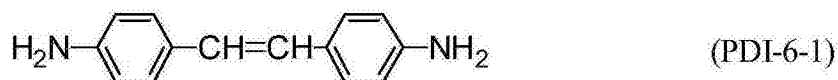
4. 根据权利要求1所述的液晶显示元件,其中具有光异构化结构的上述二胺为选自下述式 (PDI-1) ~ 式 (PDI-8) 中的至少一种,



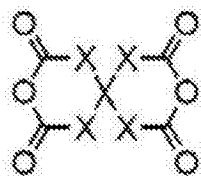
式 (PDI-1) ~ 式 (PDI-8) 中,未于构成环的任一碳原子上固定键结位置的基团表示上述环上的键结位置为任意,

式(PDI-7)中, R^5 独立为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{COOCH}_3$,
而且,b为0~2的整数。

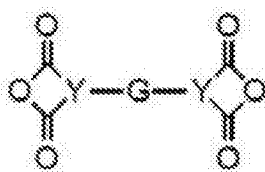
5.根据权利要求4所述的液晶显示元件,其中具有光异构化结构的上述二胺为选自下述式(PDI-6-1)及式(PDI-7-1)中的至少一种,



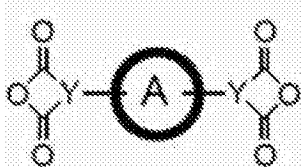
6.根据权利要求1所述的液晶显示元件,含有选自下述式(AN-I)~式(AN-VII)所表示的四羧酸二酐的组群中的至少一种来作为具有选自式(I)~式(VII)中的光异构化结构的上述四羧酸二酐以外的其他四羧酸二酐,



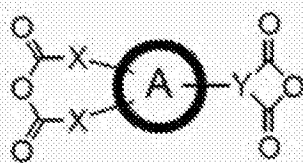
(AN-I)



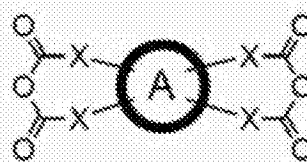
(AN-II)



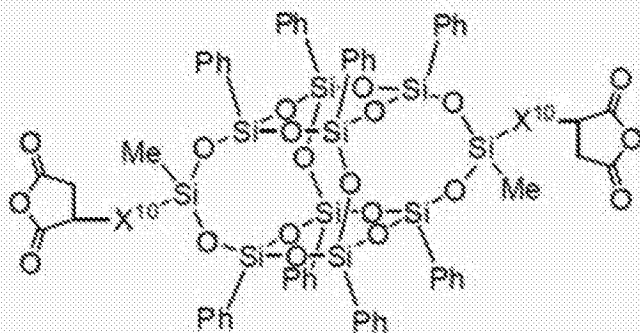
(AN-III)



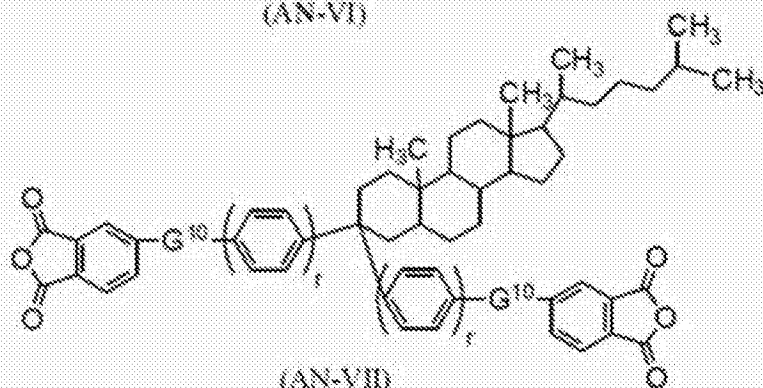
(AN-IV)



(AN-V)



(AN-VI)



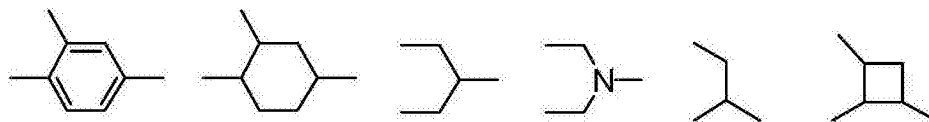
(AN-VII)

式 (AN-I)、式 (AN-IV) 及式 (AN-V) 中, X 独立为单键或 $-\text{CH}_2-$;

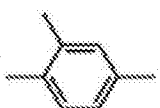
式 (AN-II) 中, G 为单键、碳数 1~20 的亚烷基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 或下述式 (G13-1) 所表示的二价基;



式 (AN-II) ~ 式 (AN-IV) 中, Y 独立为选自下述三价基的组群中的一个;



上述基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代;

在式 (AN-II) 中, Y 为  时, G 不为碳数 1~20 的亚烷基;

式 (AN-III) ~ 式 (AN-V) 中, 环 A 为碳数 3~10 的单环式烃基或碳数 6~30 的缩合多环式烃基, 上述基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代, 环上的结合键连结于构成环的任意的碳上, 2 根结合键也可连结于同一个碳上;

式 (AN-VI) 中, X^{10} 为碳数 2~6 的亚烷基;

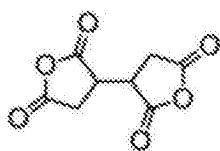
Me 为甲基;

Ph 为苯基;

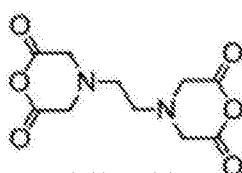
式 (AN-VII) 中, G^{10} 独立为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$; 而且,

r 独立为 0 或 1。

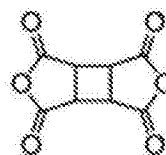
7. 根据权利要求 6 所述的液晶显示元件, 含有选自由下述式 (AN-1-1)、式 (AN-1-13)、式 (AN-2-1)、式 (AN-3-1)、式 (AN-3-2)、式 (AN-4-5)、式 (AN-4-21)、式 (AN-4-28)、式 (AN-4-29)、式 (AN-7-2)、式 (AN-10) 及式 (AN-11-3) 所组成的组群中的至少一种来作为具有选自式 (I) ~ 式 (VII) 中的光异构化结构的上述四羧酸二酐以外的其他四羧酸二酐,



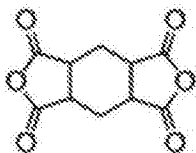
(AN-1-1)



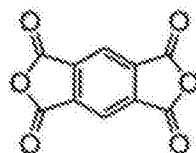
(AN-1-13)



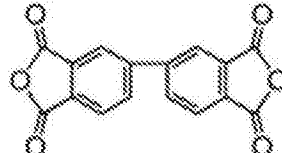
(AN-2-1)



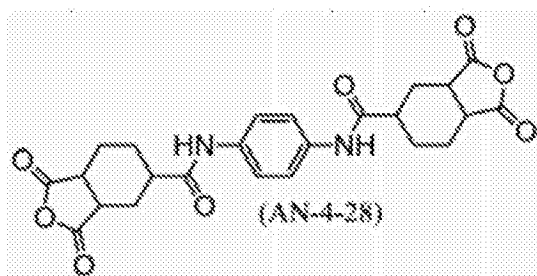
(AN-3-1)



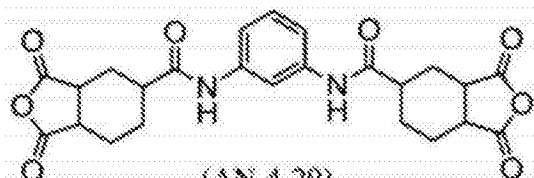
(AN-3-2)



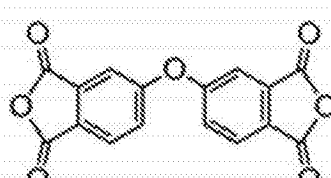
(AN-4-5)



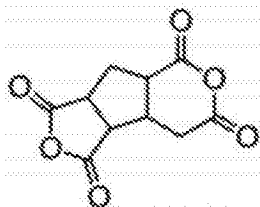
(AN-4-28)



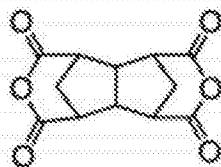
(AN-4-29)



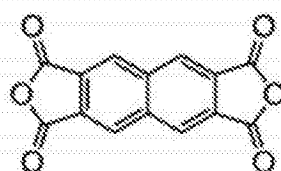
(AN-4-21)



(AN-7-2)

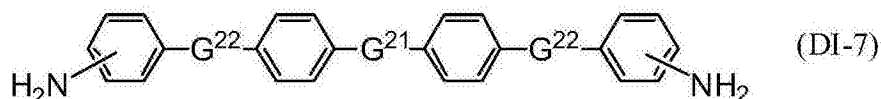
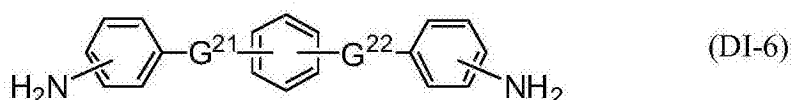
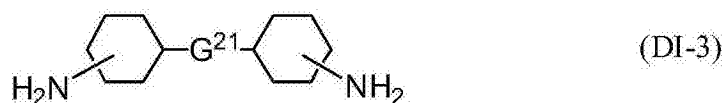


(AN-10)



(AN-11-3)

8. 根据权利要求1所述的液晶显示元件, 含有选自由下述式 (DI-1) ~ 式 (DI-15) 所组成的组群中的至少一种来作为具有选自式 (I) ~ 式 (VII) 中的光异构化结构的上述二胺以外的其他二胺,

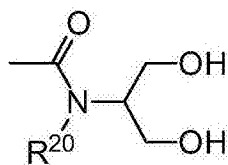


式 (DI-1) 中, m 为 1~12 的整数;

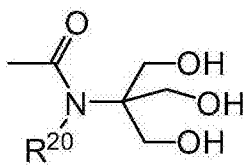
式 (DI-3) 及式 (DI-5) ~ 式 (DI-7) 中, G^{21} 独立为单键、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONCH}_3-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-$, m' 独立为 1~12 的整数, k 为 1~5 的整数;

式 (DI-6) 及式 (DI-7) 中, G^{22} 独立为单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 或碳数 1~10 的亚烷基;

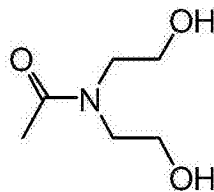
式 (DI-2) ~ 式 (DI-7) 中的环己烷环及苯环的任意的 $-\text{H}$ 可经 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 或苄基所取代, 此外于式 (DI-4) 中, 可经下述式 (DI-4-a) ~ 式 (DI-4-c) 所取代,



(DI-4-a)



(DI-4-b)

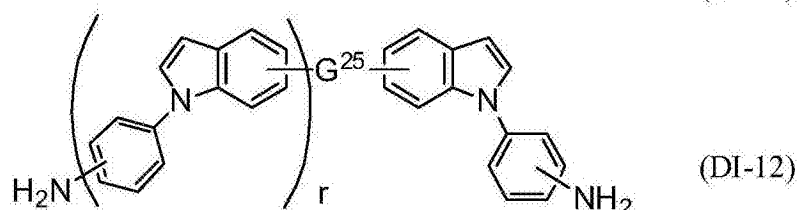
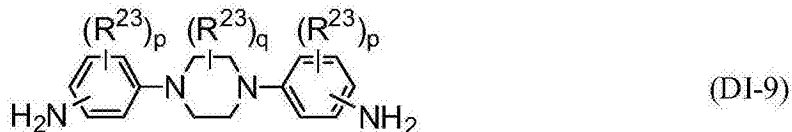
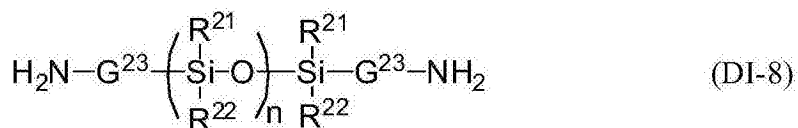


(DI-4-c)

式 (DI-4-a) 及式 (DI-4-b) 中, R^{20} 独立为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$;

式 (DI-2) ~ 式 (DI-7) 中, 未于构成环的任一碳原子上固定键结位置的基团表示上述环上的键结位置为任意;

而且, $-\text{NH}_2$ 于环己烷环或苯环上的键结位置为除了 G^{21} 或 G^{22} 的键结位置以外的任意位置;



式 (DI-8) 中, R^{21} 及 R^{22} 独立为碳数 1~3 的烷基或苯基;

G^{23} 独立为碳数 1~6 的亚烷基、亚苯基或经烷基取代的亚苯基;

n 为 1~10 的整数;

式 (DI-9) 中, R^{23} 独立为碳数 1~5 的烷基、碳数 1~5 的烷氧基或 -Cl;

p 独立为 0~3 的整数;

q 为 0~4 的整数;

式 (DI-10) 中, R^{24} 为 -H、碳数 1~4 的烷基、苯基或苄基;

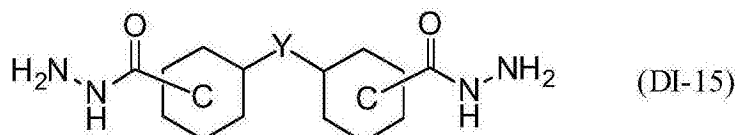
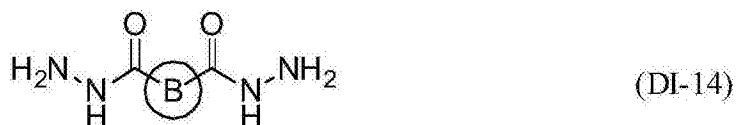
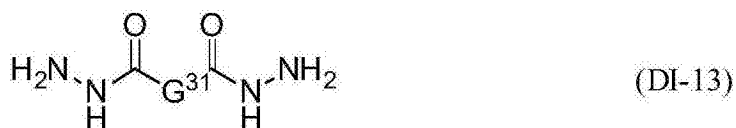
式 (DI-11) 中, G^{24} 为 -CH₂- 或 -NH-;

式 (DI-12) 中, G^{25} 为单键、碳数 2~6 的亚烷基或 1,4-亚苯基;

r 为 0 或 1;

式 (DI-12) 中, 未于构成环的任一碳原子上固定键结位置的基团表示上述环上的键结位置为任意;

而且, 式 (DI-9)、式 (DI-11) 及式 (DI-12) 中, 键结于苯环上的 -NH₂ 的键结位置为任意位置;



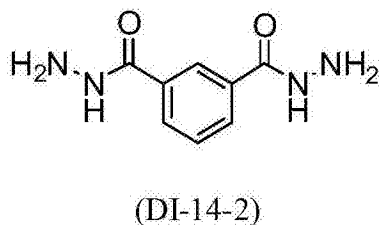
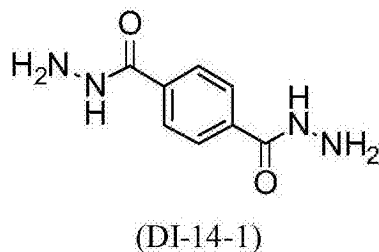
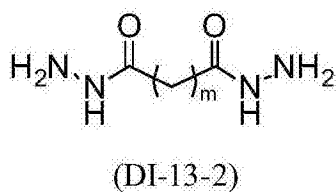
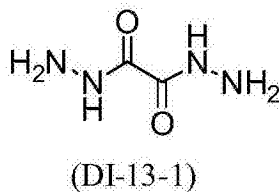
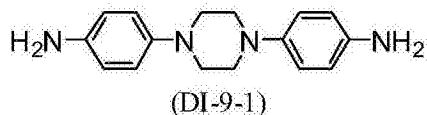
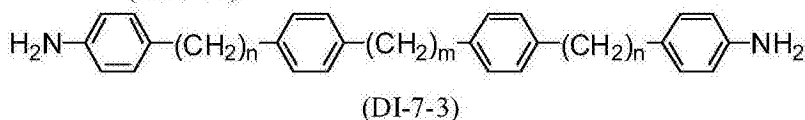
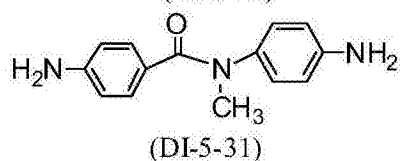
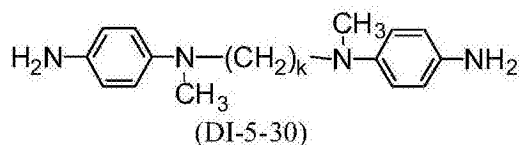
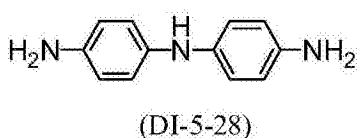
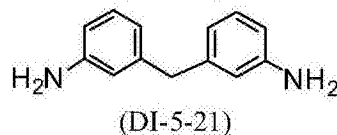
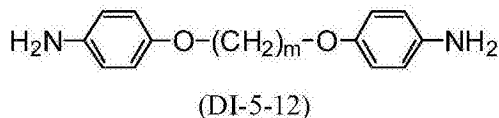
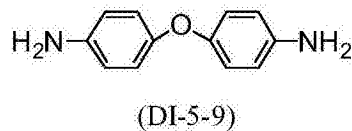
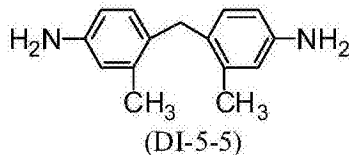
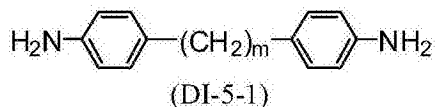
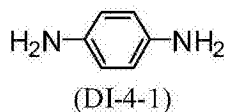
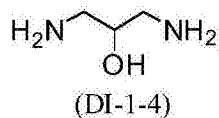
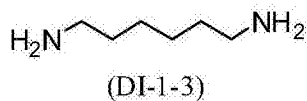
式 (DI-13) 中, G^{31} 为单键、碳数 1~20 的亚烷基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$;

式 (DI-14) 中, 环 B 为环己烷环、苯环或萘环, 上述基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代;

式 (DI-15) 中, 环 C 分别独立为环己烷环或苯环, 上述基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代;

而且, Y 为单键、碳数 1~20 的亚烷基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的液晶显示元件, 含有选自由下述式 (DI-1-3)、式 (DI-1-4)、式 (DI-4-1)、式 (DI-5-1)、式 (DI-5-5)、式 (DI-5-9)、式 (DI-5-12)、式 (DI-5-21)、式 (DI-5-28)、式 (DI-5-30)、式 (DI-5-31)、式 (DI-7-3)、式 (DI-9-1)、式 (DI-13-1)、式 (DI-13-2)、式 (DI-14-1) 或式 (DI-14-2) 所组成的组群中的至少一种来作为具有选自式 (I)~式 (VII) 中的光异构化结构的上述二胺以外的其他二胺,



式 (DI-5-1)、式 (DI-5-12)、式 (DI-7-3) 及式 (DI-13-2) 中, m 为 1~12 的整数; 式 (DI-5-30) 中, k 为 1~5 的整数;

而且, 式 (DI-7-3) 中, n 为 1 或 2。

10. 一种液晶显示元件, 其液晶取向膜是由液晶取向剂所形成, 上述液晶取向剂含有权利要求 1 至 9 中任一项所述的主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物、以及其他聚

合物。

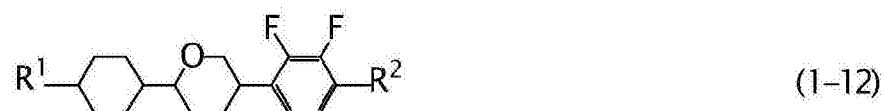
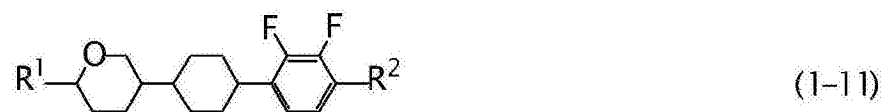
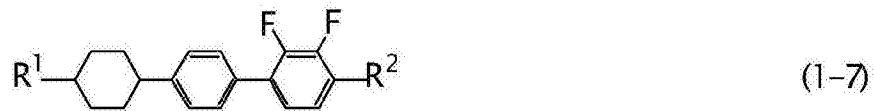
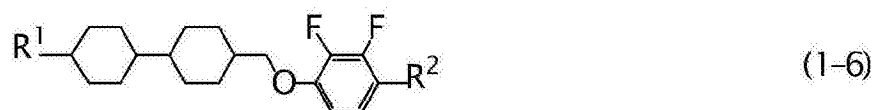
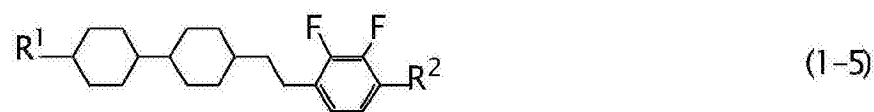
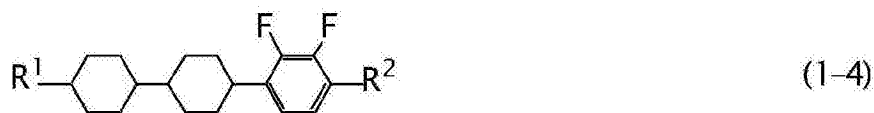
11. 根据权利要求10所述的液晶显示元件,其中上述液晶取向膜是由上述液晶取向剂所形成,上述液晶取向剂还含有选自自由烯基取代耐地酰亚胺化合物、具有自由基聚合性不饱和双键的化合物、恶嗪化合物、恶唑啉化合物及环氧化合物所组成的化合物组群中的至少一种。

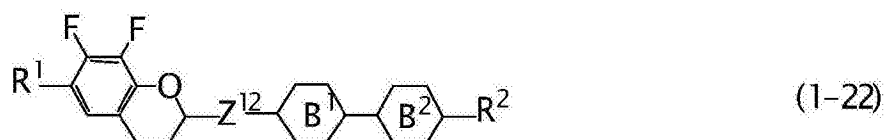
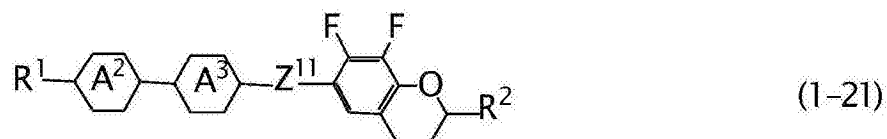
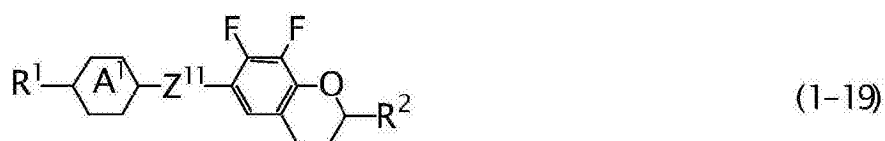
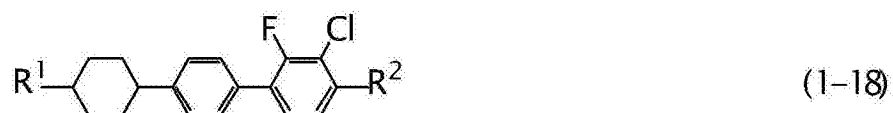
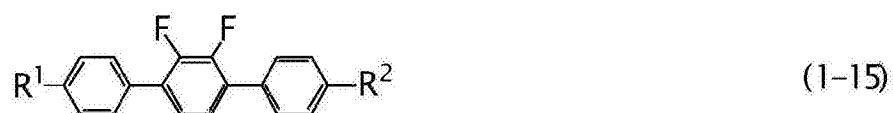
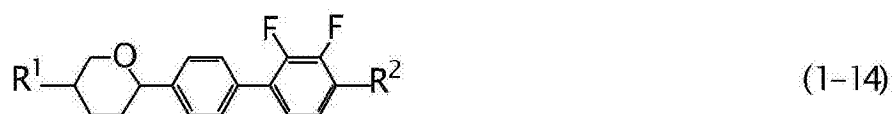
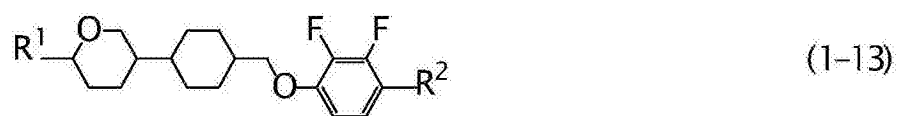
12. 根据权利要求1至11中任一项所述的液晶显示元件,其是经由以下步骤制作:将上述液晶取向剂涂布于基板上的步骤;对涂布有上述液晶取向剂的上述基板进行加热干燥的步骤;以及其后照射上述经直线偏振的光而赋予上述取向控制能力的步骤。

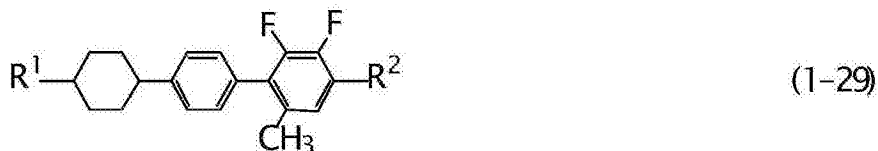
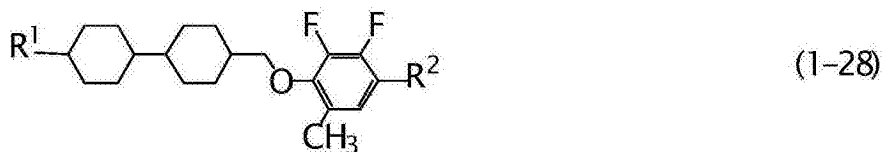
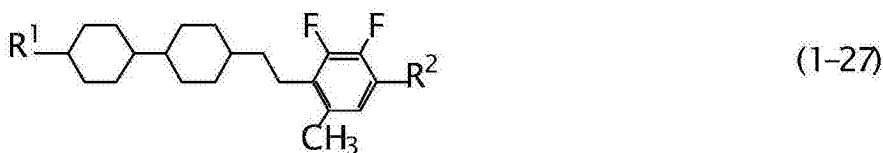
13. 根据权利要求1至11中任一项所述的液晶显示元件,其是经由以下步骤而形成:将上述液晶取向剂涂布于基板上的步骤;对涂布有上述液晶取向剂的上述基板进行加热干燥的步骤;其后照射上述经直线偏振的光而赋予上述取向控制能力的步骤;以及继而对膜进行加热煅烧的步骤。

14. 根据权利要求1至11中任一项所述的液晶显示元件,其是经由以下步骤而形成:将上述液晶取向剂涂布于基板上的步骤;对涂布有上述液晶取向剂的上述基板进行加热干燥的步骤;对经干燥的膜进行加热煅烧的步骤;以及其后照射上述经直线偏振的光来赋予上述取向控制能力的步骤。

15. 根据权利要求1至11中任一项所述的液晶显示元件,其中上述具有负的介电异向性的液晶组合物含有选自式(1-1)~式(1-32)所表示的液晶化合物的组群中的至少一种液晶化合物作为上述第一成分,



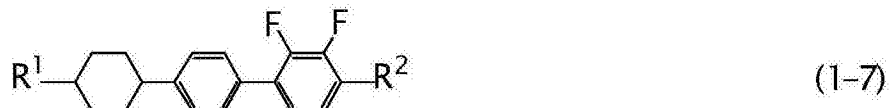
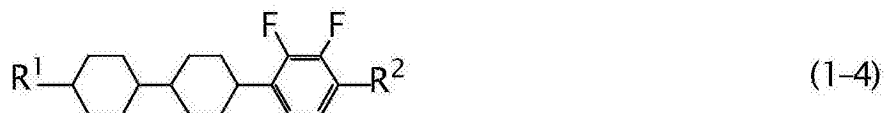




其中, R^1 及 R^2 独立为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数2~12的烯基或任意的氢经氟取代的碳数2~12的烯基; 环 A^1 、环 A^2 、环 A^3 、环 B^1 及环 B^2 独立为1,4-亚环己基或1,4-亚苯基; Z^{11} 及 Z^{12} 独立为单键、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 或 $-COO-$ 。

16. 根据权利要求15所述的液晶显示元件, 其中上述具有负的介电异向性的液晶组合

物含有选自式 (1-1)、式 (1-4)、式 (1-7) 及式 (1-32) 所表示的液晶化合物的组群中的至少一种液晶化合物作为上述第一成分,



其中, R^1 及 R^2 独立为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数2~12的烯基或任意的氢经氟取代的碳数2~12的烯基。

液晶显示元件及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有光取向膜的液晶显示元件及其制造方法。

背景技术

[0002] 伴随着视角扩大技术、动画技术的开发、进步,液晶显示器已于各种用途中广泛普及。

[0003] 近年来,为了进一步提供高清晰、广视角的液晶显示装置,正在进行液晶的驱动方法的改良。例如,于专利文献1中揭示有一种于玻璃基板的面上利用平行电场的共面切换(In Plane Switching,IPS)模式(Mode)的液晶显示元件。另外,于专利文献2中,揭示有一种使用对IPS技术进行进一步改良所得的边缘场切换(Fringe-Field Switching,FFS)技术来提高开口率的液晶显示装置。

[0004] 另外,不仅是元件,对构成液晶显示装置的液晶组合物、取向膜材料等也正在进行改良。例如,IPS模式或FFS方式的元件于液晶层中藉由平行于基板面的电场来驱动液晶分子,然而于电极附近产生电力线(line of electric force)的方向相对于基板面接近垂直的所谓“纵电场”。若于该些方式的元件中使用具有正的介电异向性的液晶组合物,则于施加电压的状态下液晶分子沿着电力线的方向排列,故于电极附近液晶分子排列于纵向上,因此引起显示不良。为了用作液晶显示装置,必须遮蔽该显示不良部分,故有无法充分提高开口率的问题。相对于此,若于FFS元件中使用具有负的介电异向性的液晶组合物,则液晶分子的长轴旋转至相对于施加电场的方向而垂直的方向上,故即便于对液晶分子施加纵电场的区域中,也以朝向相对于基板而几乎为水平的方向的方式驱动液晶分子的长轴。即,即便为电极附近的产生“纵电场”的区域,也可防止元件的显示不良,故可提高开口率(参照专利文献3、专利文献4)。

[0005] 另一方面,对于取向膜材料,提出了光取向法来代替现有的摩擦处理,上述光取向法对取向膜照射偏光紫外线而引起取向膜的光分解反应、光二聚化反应或光异构化反应,藉此对液晶分子赋予预倾角及方向性(参照专利文献5、专利文献6)。光取向法有以下优点:与摩擦法相比较取向的均匀性更高,另外由于为非接触的取向法,故不会对膜造成损伤,可减少灰尘或静电等引起液晶显示元件的显示不良的原因等。

[0006] 然而,于利用取向膜的光分解反应的方法(以下有时简称为“光分解法”)的情况下,有取向膜的分解产物“短分子成分”残存,残像特性、热稳定性、电气稳定性降低等而使显示性能劣化的问题(专利文献7),尚有改善的余地。

[0007] [现有技术文献]

[0008] [专利文献]

[0009] [专利文献1]日本专利特开平10-062767号公报

[0010] [专利文献2]日本专利特开平11-202356号公报

[0011] [专利文献3]日本专利特开2003-322869号公报

[0012] [专利文献4]日本专利特开2010-66645号公报

- [0013] [专利文献5]日本专利特开平07-318942号公报
 [0014] [专利文献6]日本专利特开2009-173792号公报
 [0015] [专利文献7]日本专利特开2007-199681号公报

发明内容

[0016] 发明解决的课题

[0017] 本发明的课题在于,使用含有主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物的取向膜以及具有负的介电异向性的液晶分子,来提供一种残像特性优异、且取向稳定性良好的液晶显示元件。

[0018] 解决课题的手段

[0019] 本发明包含以下构成。

[0020] [1]一种液晶显示元件,具有:

[0021] 经相向配置的一对基板;

[0022] 形成于上述一对基板各自的相向面的一个或两个上的电极组群;

[0023] 连接于上述电极组群的多个有源式元件;

[0024] 形成于上述一对基板各自的相向面上的液晶取向膜;以及

[0025] 形成于上述一对基板之间的液晶层;并且

[0026] 上述液晶取向膜是经由以下步骤而制作:对由主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物所得的涂膜或者经由煅烧该涂膜的步骤所得的膜照射经直线偏振的光,赋予取向控制能力;而且,

[0027] 上述液晶层为含有选自下述式(1)所表示的液晶化合物的组群中的至少一种液晶化合物作为第一成分、且具有负的介电异向性的液晶组合物,

[0028] [化1]



[0030] 其中, R^1 及 R^2 独立为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数2~12的烯基或任意的氢经氟取代的碳数2~12的烯基;环A及环B独立为1,4-亚环己基、四氢吡喃-2,5-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,5-二氟-1,4-亚苯基、2,3-二氟-1,4-亚苯基、2-氟-3-氯-1,4-亚苯基、2,3-二氟-6-甲基-1,4-亚苯基、2,6-萘二基或7,8-二氟二氢苯并呋喃-2,6-二基,环A及环B的至少一个为2,3-二氟-1,4-亚苯基、2-氟-3-氯-1,4-亚苯基、2,3-二氟-6-甲基-1,4-亚苯基或7,8-二氟二氢苯并呋喃-2,6-二基; Z^1 独立为单键、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-CF_2O-$;j为1、2或3。

[0031] [2]如第[1]项所记载的液晶显示元件,对液晶层施加的电场具有相对于上述基板面而平行的成分。

[0032] [3]如第[1]项或第[2]项所记载的液晶显示元件,其中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物为使具有选自下述式(I)~式(VII)中的光异构化结构的四羧酸二酐或二胺的至少一种反应所得的聚酰胺酸或其衍生物,

[0033] [化2]

[0034] $R^2 - C \equiv C - R^3 \quad (I)$

[0035] $R^2-C\equiv C-C\equiv C-R^3$ (II)

[0036] $R^2-C\equiv C-CH=CH-R^3$ (III)

[0037] $R^2-C\equiv C-R^4-C\equiv C-R^3$ (IV)

[0038] $R^2-C\equiv C-R^4-CH=CH-R^3$ (V)

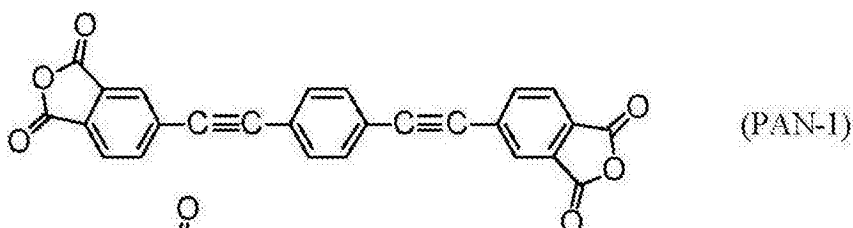
[0039] $R^2-CH=CH-R^3$ (VI)

[0040] $R^2-N=N-R^3$ (VII)

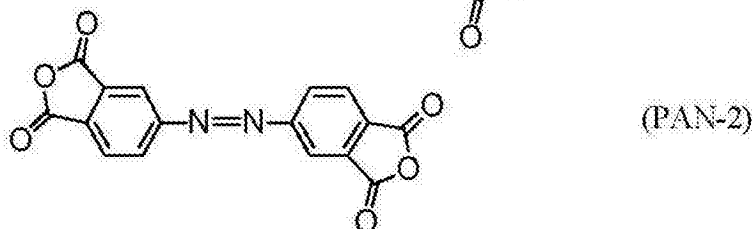
[0041] 式(I)~式(VII)中, R^2 及 R^3 独立为具有 NH_2 或 $-CO-O-CO-$ 的一价有机基, R^4 为含有芳香环的二价有机基。

[0042] [4]如第[3]项所记载的液晶显示元件,其中具有光异构化结构的四羧酸二酐为选自下述式(PAN-1)及式(PAN-2)中的至少一种,

[0043] [化3]

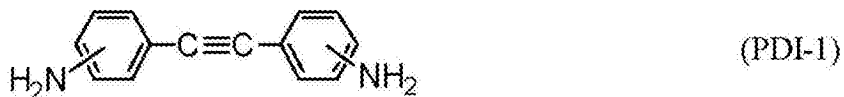


[0044]



[0045] [5]如第[3]项所记载的液晶显示元件,其中具有光异构化结构的二胺为选自下述式(PDI-1)~式(PDI-8)中的至少一种,

[0046] [化4]



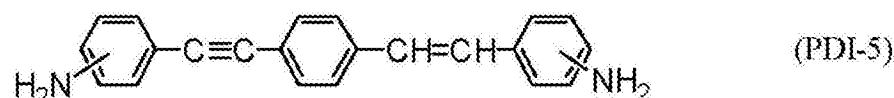
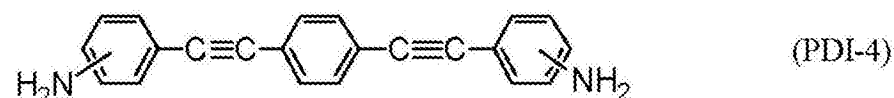
[0047]



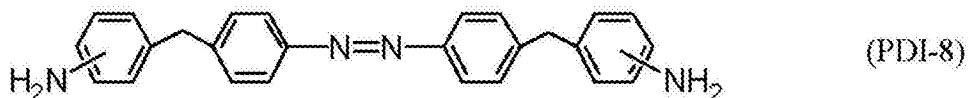
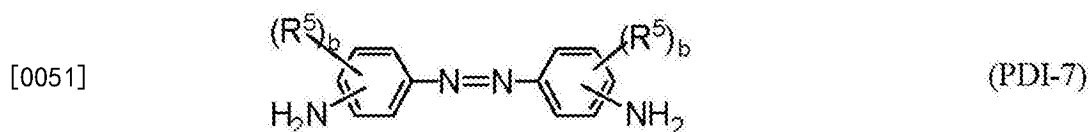
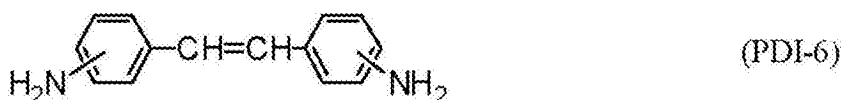
[0048] [化5]



[0049]



[0050] [化6]



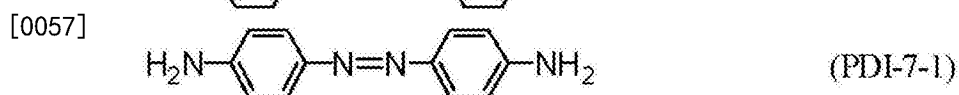
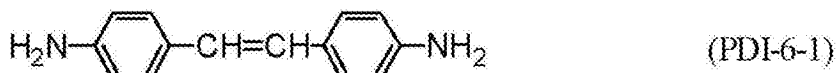
[0052] 式 (PDI-1) ~ 式 (PDI-8) 中, 未于构成环的任一碳原子上固定键结位置的基团表示该环中的键结位置为任意,

[0053] 式 (PDI-7) 中, R^5 独立为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{COOCH}_3$,

[0054] 而且, b 为 0 ~ 2 的整数。

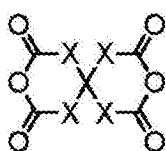
[0055] [6] 如第 [5] 项所记载的液晶显示元件, 其中具有光异构化结构的二胺为选自下述式 (PDI-6-1) 及式 (PDI-7-1) 中的至少一种,

[0056] [化7]

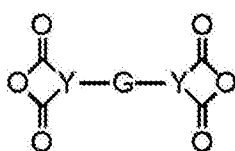


[0058] [7] 如第 [3] 项至第 [6] 项中任一项所记载的液晶显示元件, 含有选自下述式 (AN-I) ~ 式 (AN-VII) 所表示的四羧酸二酐的组群中的至少一种来作为具有光异构化结构的四羧酸二酐以外的其他四羧酸二酐,

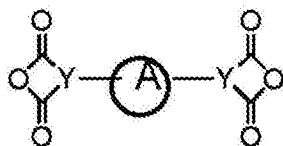
[0059] [化8]



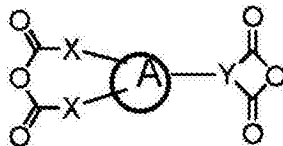
(AN-I)



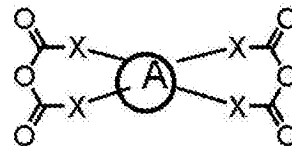
(AN-II)



(AN-III)

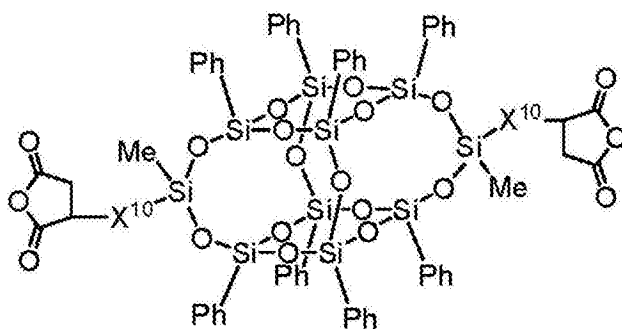


(AN-IV)

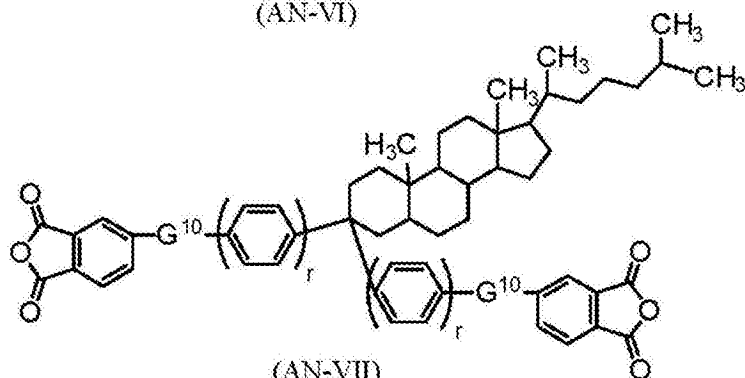


(AN-V)

[0060]



(AN-VI)



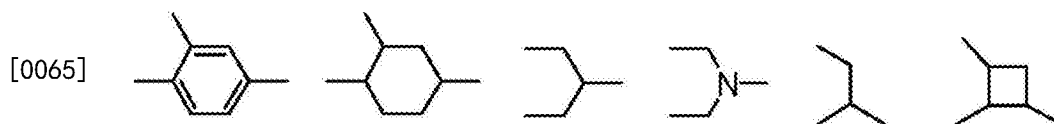
(AN-VII)

[0061] 式 (AN-I)、式 (AN-IV) 及式 (AN-V) 中, X 独立为单键或 $-\text{CH}_2-$;

[0062] 式 (AN-II) 中, G 为单键、碳数 1~20 的亚烷基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$;

[0063] 式 (AN-II) ~ 式 (AN-IV) 中, Y 独立为选自下述三价基的组群中的一个;

[0064] [化9]



[0065] 该些基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代;

[0067] 式 (AN-III) ~ 式 (AN-V) 中, 环 A 为碳数 3~10 的单环式烃基或碳数 6~30 的缩合多环式烃基, 该基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代, 环上的结合键连结于构成环的任意的碳上, 2 根结合键也可连结于同一个碳上;

[0068] 式 (AN-VI) 中, X^{10} 为碳数 2~6 的亚烷基;

[0069] Me 为甲基;

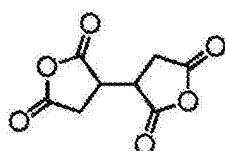
[0070] Ph为苯基;

[0071] 式(AN-VII)中, G^{10} 独立为-O-、-COO-或-OCO-;而且,

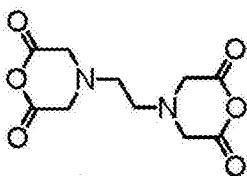
[0072] r独立为0或1。

[0073] [8]如第[7]项所记载的液晶显示元件,含有选自由下述式(AN-1-1)、式(AN-1-13)、式(AN-2-1)、式(AN-3-1)、式(AN-3-2)、式(AN-4-5)、式(AN-4-17)、式(AN-4-21)、式(AN-4-28)、式(AN-4-29)、式(AN-7-2)、式(AN-10)及式(AN-11-3)所组成的组群中的至少一种来作为具有选自式(I)~式(VII)中的光异构化结构的四羧酸二酐以外的其他四羧酸二酐,

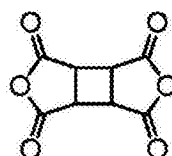
[0074] [化10]



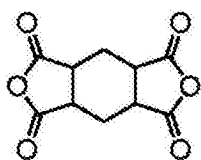
(AN-1-1)



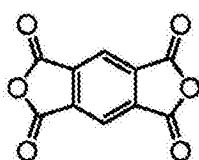
(AN-1-13)



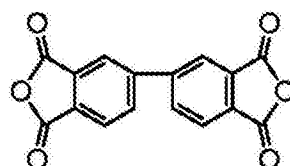
(AN-2-1)



(AN-3-1)

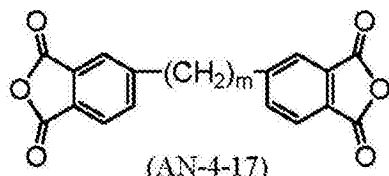


(AN-3-2)

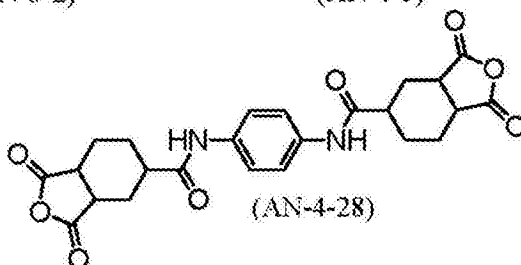


(AN-4-5)

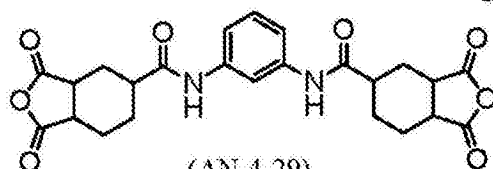
[0075]



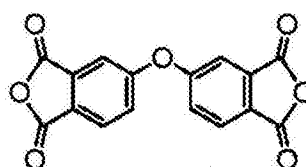
(AN-4-17)



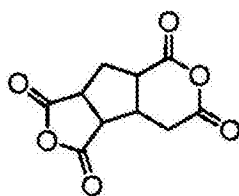
(AN-4-28)



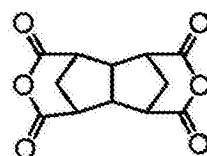
(AN-4-29)



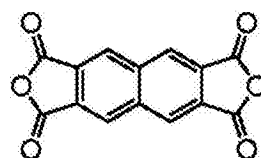
(AN-4-21)



(AN-7-2)



(AN-10)

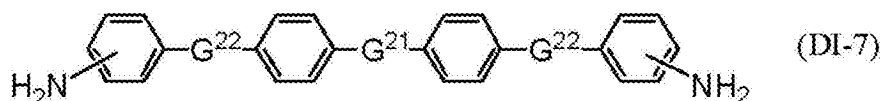
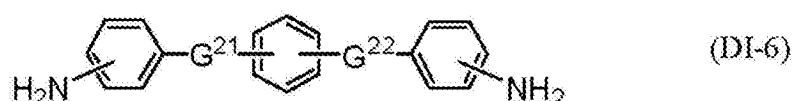
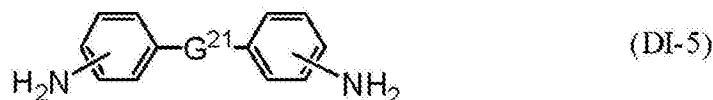
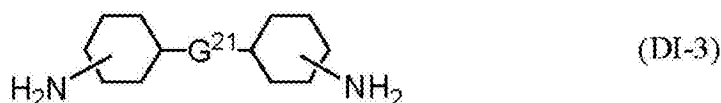


(AN-11-3)

[0076] 式(AN-4-17)中,m为1~12的整数。

[0077] [9]如第[3]项至第[8]项中任一项所记载的液晶显示元件,含有选自由下述式(DI-1)~式(DI-15)所组成的组群中的至少一种来作为具有选自式(I)~式(VII)中的光异构化结构的二胺以外的其他二胺,

[0078] [化11]



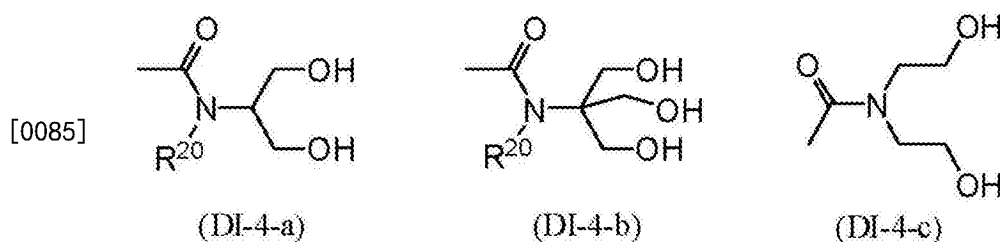
[0080] 式 (DI-1) 中, m 为 1~12 的整数;

[0081] 式 (DI-3) 及式 (DI-5) ~ 式 (DI-7) 中, G^{21} 独立为单键、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONCH}_3-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{m'}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{m'}-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_{m'}-\text{S}-$, m' 独立为 1~12 的整数, k 为 1~5 的整数;

[0082] 式 (DI-6) 及式 (DI-7) 中, G^{22} 独立为单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 或碳数 1~10 的亚烷基;

[0083] 式 (DI-2) ~ 式 (DI-7) 中的环己烷环及苯环的任意的 $-\text{H}$ 可经 $-\text{F}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 或苄基所取代, 此外于式 (DI-4) 中, 可经下述式 (DI-4-a) ~ 式 (DI-4-c) 所取代,

[0084] [化12]

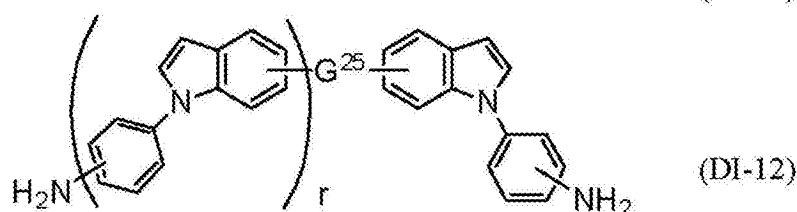
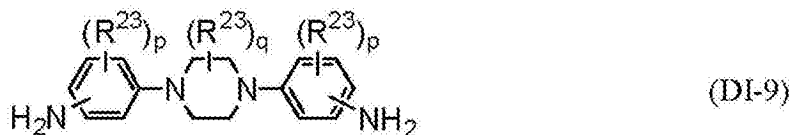
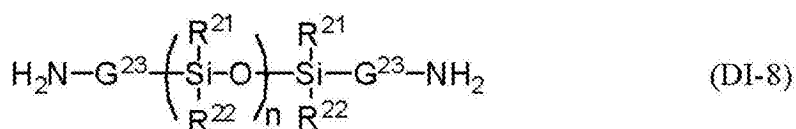


[0086] 式 (DI-4-a) 及式 (DI-4-b) 中, R^{20} 独立为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$;

[0087] 式 (DI-2) ~ 式 (DI-7) 中, 未于构成环的任一碳原子上固定键结位置的基团表示该环上的键结位置为任意;

[0088] 而且, $-\text{NH}_2$ 于环己烷环或苯环上的键结位置为除了 G^{21} 或 G^{22} 的键结位置以外的任意位置;

[0089] [化13]



[0091] 式 (DI-8) 中, R^{21} 及 R^{22} 独立为碳数 1~3 的烷基或苯基;

[0092] G^{23} 独立为碳数 1~6 的亚烷基、亚苯基或经烷基取代的亚苯基;

[0093] n 为 1~10 的整数;

[0094] 式 (DI-9) 中, R^{23} 独立为碳数 1~5 的烷基、碳数 1~5 的烷氧基或 -Cl;

[0095] p 独立为 0~3 的整数;

[0096] q 为 0~4 的整数;

[0097] 式 (DI-10) 中, R^{24} 为 -H、碳数 1~4 的烷基、苯基或苄基;

[0098] 式 (DI-11) 中, G^{24} 为 -CH₂- 或 -NH-;

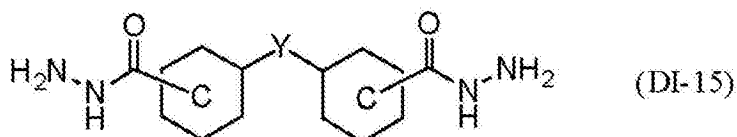
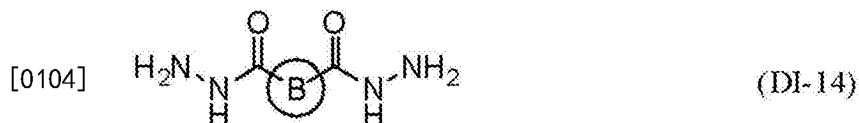
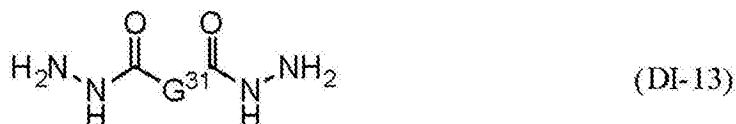
[0099] 式 (DI-12) 中, G^{25} 为单键、碳数 2~6 的亚烷基或 1,4-亚苯基;

[0100] r 为 0 或 1;

[0101] 式 (DI-12) 中, 未于构成环的任一碳原子上固定键结位置的基团表示该环上的键结位置为任意;

[0102] 而且, 式 (DI-9)、式 (DI-11) 及式 (DI-12) 中, 键结于苯环上的 -NH₂ 的键结位置为任意位置;

[0103] [化14]



[0105] 式 (DI-13) 中, G^{31} 为单键、碳数 1~20 的亚烷基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$;

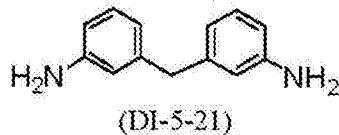
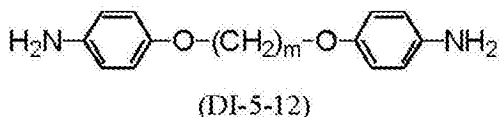
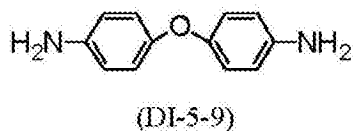
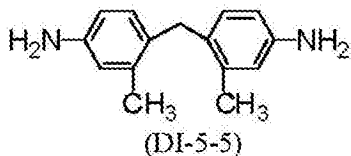
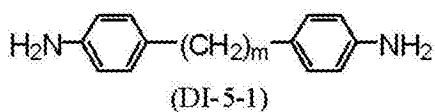
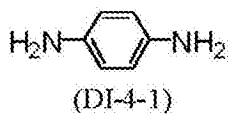
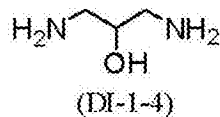
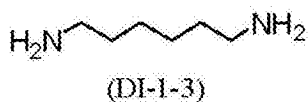
[0106] 式 (DI-14) 中, 环 B 为环己烷环、苯环或萘环, 该基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代;

[0107] 式 (DI-15) 中, 环 C 分别独立为环己烷环或苯环, 该基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代;

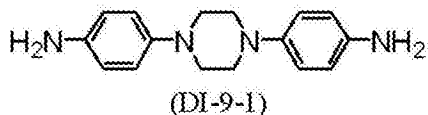
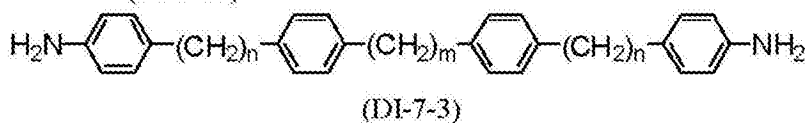
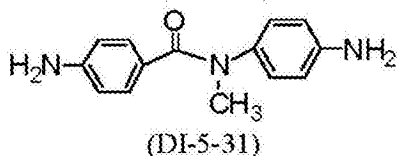
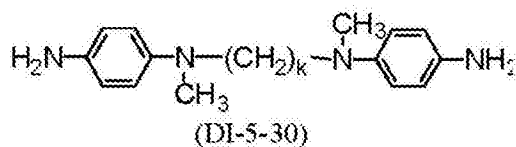
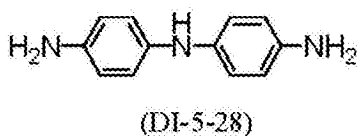
[0108] 而且, Y 为单键、碳数 1~20 的亚烷基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 。

[0109] [10] 如第 [9] 项所记载的液晶显示元件, 含有选自由下述式 (DI-1-3)、式 (DI-1-4)、式 (DI-4-1)、式 (DI-5-1)、式 (DI-5-5)、式 (DI-5-9)、式 (DI-5-12)、式 (DI-5-21)、式 (DI-5-28)、式 (DI-5-30)、式 (DI-5-31)、式 (DI-7-3)、式 (DI-9-1)、式 (DI-13-1)、式 (DI-13-2)、式 (DI-14-1) 或式 (DI-14-2) 所组成的组群中的至少一种来作为具有选自式 (I)~式 (VII) 中的光异构化结构的二胺以外的其他二胺,

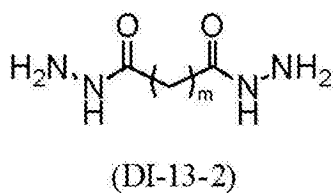
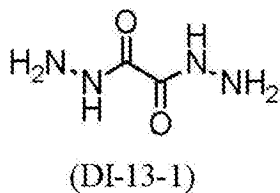
[0110] [化15]



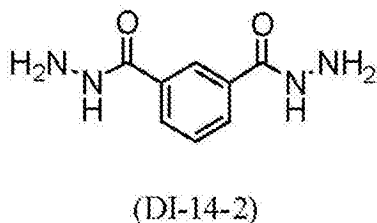
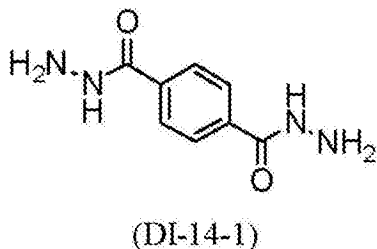
[0111]



[0112] [化16]



[0113]



[0114] 式 (DI-5-1)、式 (DI-5-12)、式 (DI-7-3) 及式 (DI-13-2) 中, m 为 1~12 的整数; 式 (DI-5-30) 中, k 为 1~5 的整数;

[0115] 而且, 式 (DI-7-3) 中, n 为 1 或 2。

[0116] [11] 一种液晶显示元件, 其液晶取向膜是由液晶取向剂所形成, 上述液晶取向剂含有如第 [1] 项至第 [10] 项中任一项所记载的主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍

生物、以及其他聚合物。

[0117] [12]如第[1]项至第[11]项中任一项所记载的液晶显示元件,其中液晶取向膜是由液晶取向剂所形成,上述液晶取向剂还含有选自自由烯基取代耐地酰亚胺化合物、具有自由基聚合性不饱和双键的化合物、恶嗪化合物、恶唑啉化合物及环氧化合物所组成的化合物组群中的至少一种。

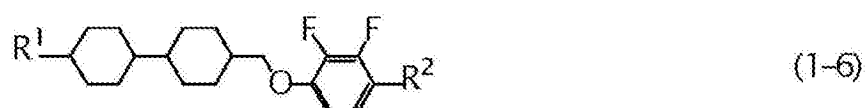
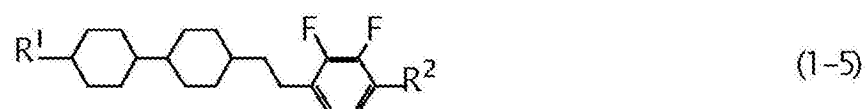
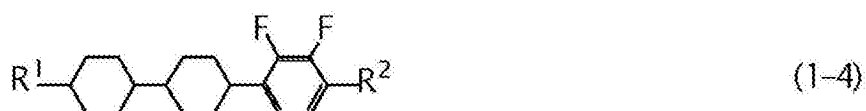
[0118] [13]如第[1]项至第[12]项中任一项所记载的液晶显示元件,其是经由以下步骤而制作:将液晶取向剂涂布于基板上的步骤;对涂布有液晶取向剂的基板进行加热干燥的步骤;以及其后照射经直线偏振的光而赋予取向控制能力的步骤。

[0119] [14]如第[1]项至第[12]项中任一项所记载的液晶显示元件,其是经由以下步骤而形成:将液晶取向剂涂布于基板上的步骤;对涂布有液晶取向剂的基板进行加热干燥的步骤;其后照射经直线偏振的光而赋予取向控制能力的步骤;以及继而对上述膜进行加热煅烧的步骤。

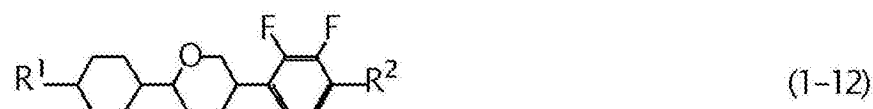
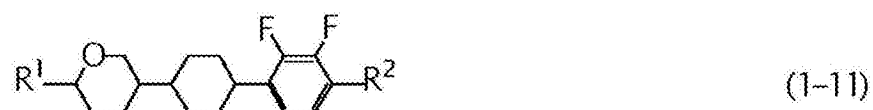
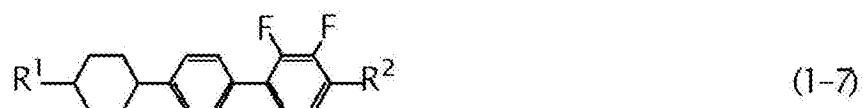
[0120] [15]如第[1]项至第[12]项中任一项所记载的液晶显示元件,其是经由以下步骤而形成:将液晶取向剂涂布于基板上的步骤;对涂布有液晶取向剂的基板进行加热干燥的步骤;对经干燥的膜进行加热煅烧的步骤;以及其后照射经直线偏振的光而赋予取向控制能力的步骤。

[0121] [16]如第[1]项至第[15]项中任一项所记载的液晶显示元件,其中具有负的介电异向性的液晶组合物含有选自式(1-1)~式(1-32)所表示的液晶化合物的组群中的至少一种液晶化合物作为第一成分,

[0122] [化17]

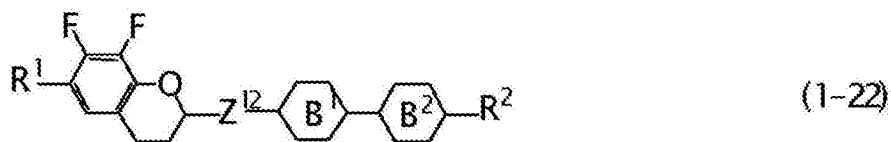
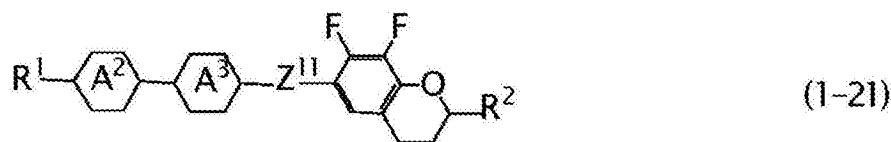
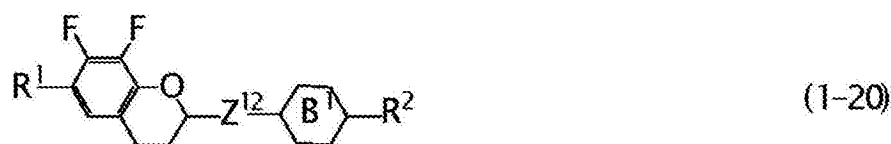
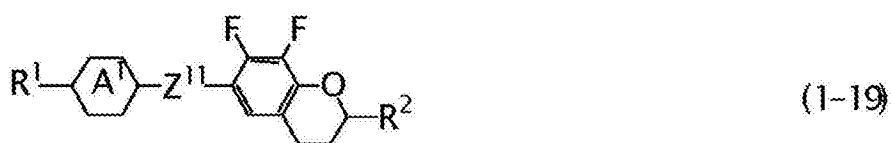
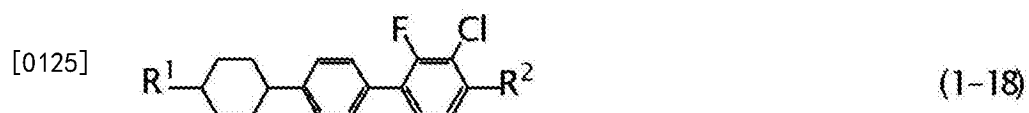
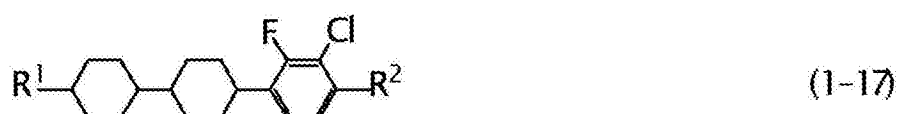
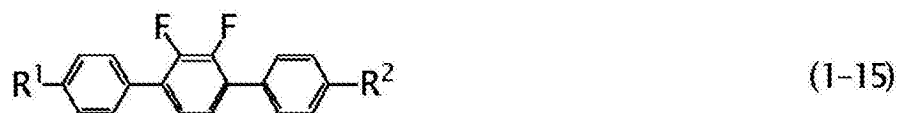
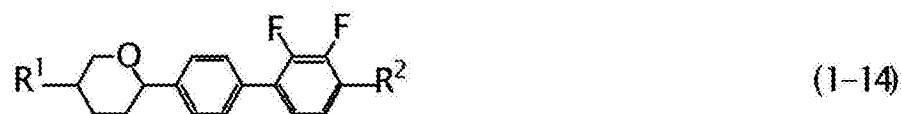
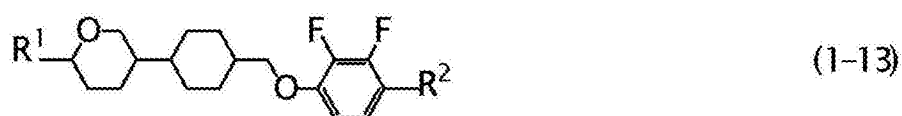


[0123]

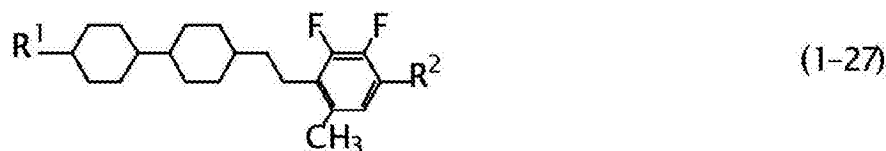


[0124]

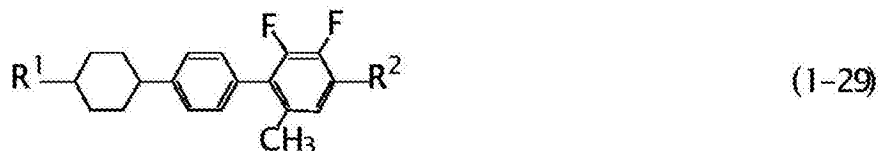
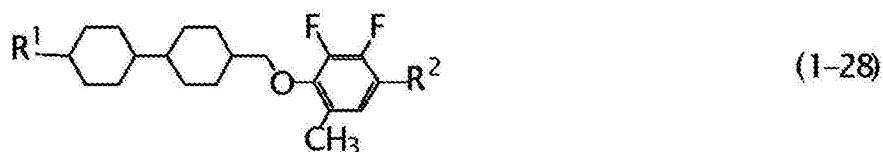
[化18]



[0126] [化19]



[0127]

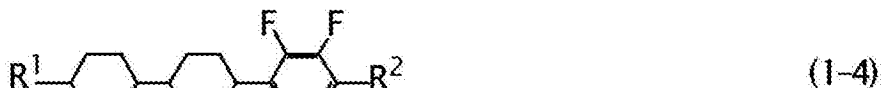


[0128] 其中, R^1 及 R^2 独立为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数2~12的烯基或任意的氢经氟取代的碳数2~12的烯基; 环 A^1 、环 A^2 、环 A^3 、环 B^1 及环 B^2 独立为1,4-亚环己基或1,4-亚苯基; Z^{11} 及 Z^{12} 独立为单键、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 或 $-COO-$ 。

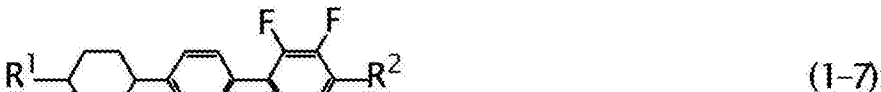
[0129] [17]如第[16]项所记载的液晶显示元件,其中具有负的介电异向性的液晶组合物

含有选自式(1-1)、式(1-4)、式(1-7)及式(1-32)所表示的液晶化合物的组群中的至少一种液晶化合物作为第一成分,

[0130] [化20]



[0131]



[0132] 其中, R^1 及 R^2 独立为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数2~12的烯基或任意的氢经氟取代的碳数2~12的烯基。

[0133] 发明的效果

[0134] 若使用本发明的含有主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物的取向膜与具有负的介电异向性的液晶分子来制作液晶显示元件,则可获得取向性优异、且残像特性良好的液晶显示元件。

具体实施方式

[0135] 本发明具有:经相向配置的一对基板;形成于上述一对基板各自的相向面的一个或两个上的电极组群;连接于上述电极组群的多个有源式元件;形成于上述一对基板各自的相向面上的液晶取向膜;以及形成于上述一对基板之间的液晶层;并且上述取向膜含有主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物,且是经由照射经直线偏振的光而赋予取向控制能力的步骤来制作,而且上述液晶层为具有负的介电异向性的液晶组合物。

[0136] 另外,本发明对上述液晶层施加的电场具有相对于上述基板面而平行的成分。

[0137] 有时将上述具有负的介电异向性的液晶组合物简单地表示为“负型液晶组合物”,将具有正的介电异向性的液晶组合物简单地表示为“正型液晶组合物”。

[0138] 另外,本发明的液晶显示元件中所用的液晶取向膜为主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物,由于在聚合物主链中导入光异构化结构,故以具有光异构化结构的四羧酸二酐或具有光异构化结构的二胺中的至少一种作为必需成分、且包含其他四羧酸二酐与其他二胺的反应产物。其他四羧酸二酐可列举脂肪族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐等。其他二胺例如可列举非侧链型二胺、侧链型二胺、酰肼(hydrazide)。此种聚酰胺酸的衍生物例如可列举:可溶性聚酰亚胺、聚酰胺酸酯、聚酰肼酸、聚酰胺酸酰胺及聚酰肼酸-酰胺酸等,更具体可列举:1) 聚酰胺酸的所有氨基与羧基进行脱水闭环反应所得的聚酰亚胺;2) 上述基团局部地进行脱水闭环反应所得的部分聚酰亚胺;3) 将聚酰胺酸的羧基转变成酯所得的聚酰胺酸酯;4) 将四羧酸二酐化合物所含的酸二酐的一部分替换成有机二羧酸进行反应所得的聚酰胺酸-聚酰胺共聚物;进而5) 使该聚酰胺酸-聚酰胺共聚

物的一部分或全部进行脱水闭环反应所得的聚酰胺酰亚胺等。上述聚酰胺酸或其衍生物可为一种化合物,也可为两种以上。

[0139] 有时也将由上述主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物所形成的取向膜简单地表示为“光取向膜”。

[0140] 本发明的液晶显示元件中所用的光取向膜为照射经直线偏振的光而赋予取向控制能力的光取向膜。

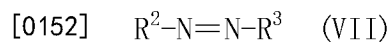
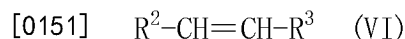
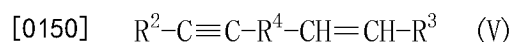
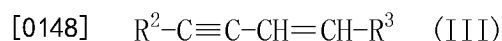
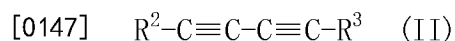
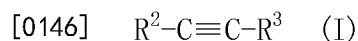
[0141] 于藉由光照射来赋予取向控制能力时,若将本发明的液晶取向剂涂布于基板上,并藉由预加热使其干燥后,介隔偏光板来照射紫外线的直线偏光,则与偏光方向大致平行的聚合物主链的感光性基发生光异构化。藉由将与偏光方向大致平行的聚合物的主链选择性地光异构化,形成膜的聚合物的主链中,相对于所照射的紫外线的偏光方向而大致朝向直角方向的成分起支配作用。因此,于对基板进行加热使聚酰胺酸进行脱水、闭环而制成聚酰亚胺膜后,使用该基板来组装单元(ceII),注入至所组成的单元中的液晶组合物的液晶分子使长轴于相对于所照射的紫外线的偏光方向成直角的方向上对齐而进行取向。对膜照射紫外线的直线偏光的步骤可在用以进行聚酰亚胺化的加热步骤之前,也可在进行加热而加以聚酰亚胺化后。

[0142] 对本发明中所用的用语加以说明。定义化学结构式时所用的“任意的”表示不仅位置而且个数也为任意。化学结构式中,以六边形包围文字(例如A)的基团是指环结构的基团(环A)。

[0143] 对为了制造本发明的液晶显示元件中所用的聚酰胺酸或其衍生物而使用的四羧酸二酐加以说明。以下,“四羧酸二酐”的记载不仅表示单独使用四羧酸二酐的情形,也表示将多种四羧酸二酐以混合物的形式使用的情形。

[0144] 本发明的具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物是藉由使具有选自下述式(I)~式(VII)中的光异构化结构的四羧酸二酐或二胺的至少一种进行反应所得。

[0145] [化21]

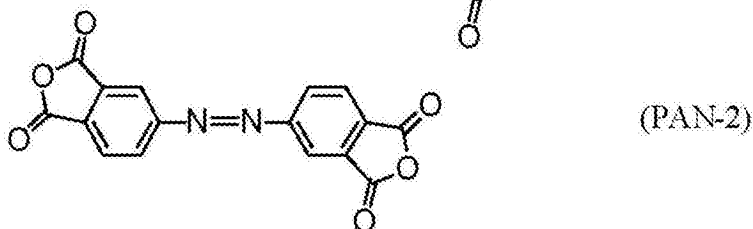
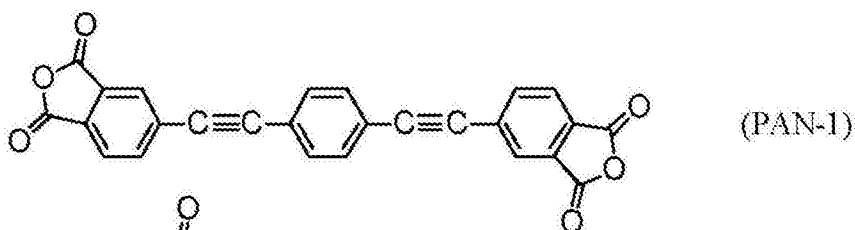


[0153] 式(I)~式(VII)中, R^2 及 R^3 独立为具有 $-NH_2$ 或 $-CO-O-CO-$ 的一价有机基, R^4 为含有芳香环的二价有机基。

[0154] 本发明中所用的光取向膜藉由将具有选自上述式(I)~式(VII)中的至少一种光异构化结构的四羧酸二酐或二胺的至少一种用于材料中,可发挥良好的感光性。

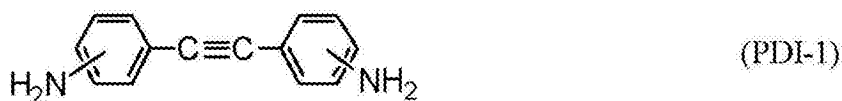
[0155] 较佳的具有光异构化结构的四羧酸二酐材料可列举下述式(PAN-1)或式(PAN-2)。

[0156] [化22]

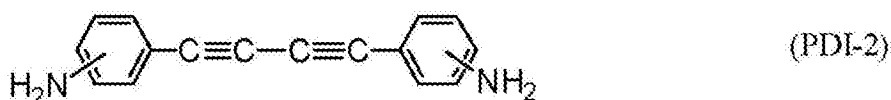


[0158] 较佳的具有光异构化结构的二胺材料可列举下述式 (PDI-1) ~ 式 (PDI-8)。

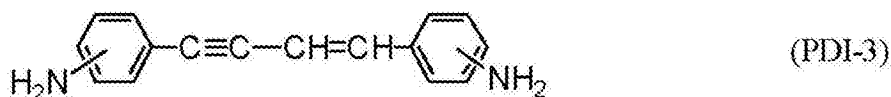
[0159] [化23]



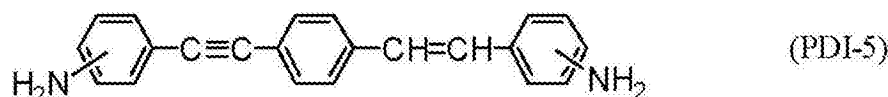
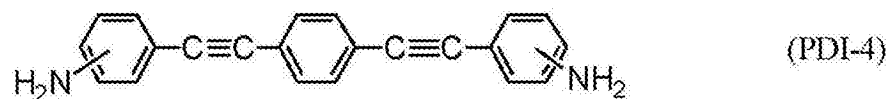
[0160]



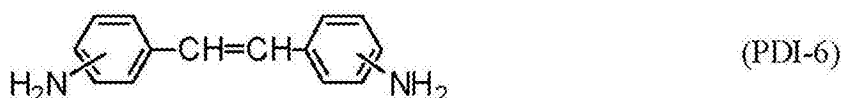
[0161] [化24]



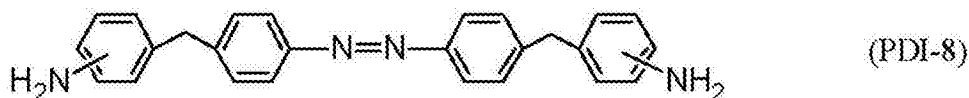
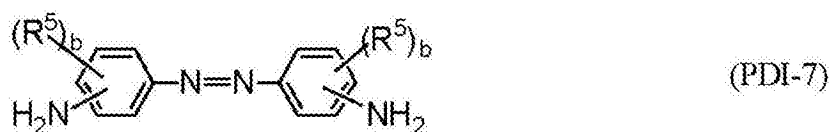
[0162]



[0163] [化25]



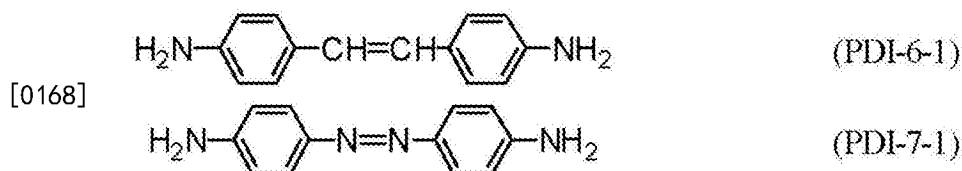
[0164]



[0165] 式 (PDI-1) ~ 式 (PDI-8) 中, 未于构成环的任一碳原子上固定键结位置的基团表示该环上的键结位置为任意, 式 (PDI-7) 中, R^5 独立为 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CF_3$ 或 $-COOCH_3$, 而且, b 为 0 ~ 2 的整数。

[0166] 进而, 就反应性及感光性的方面而言, 更佳为下述式 (PDI-6-1) 或式 (PDI-7-1)。

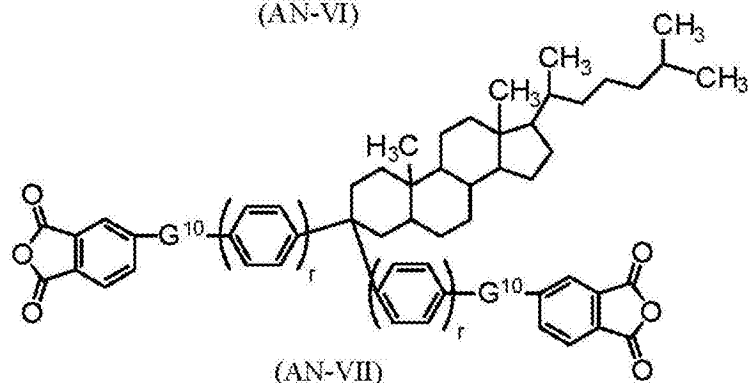
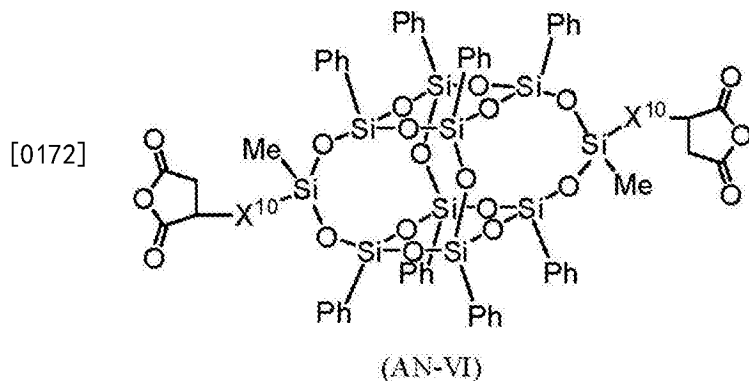
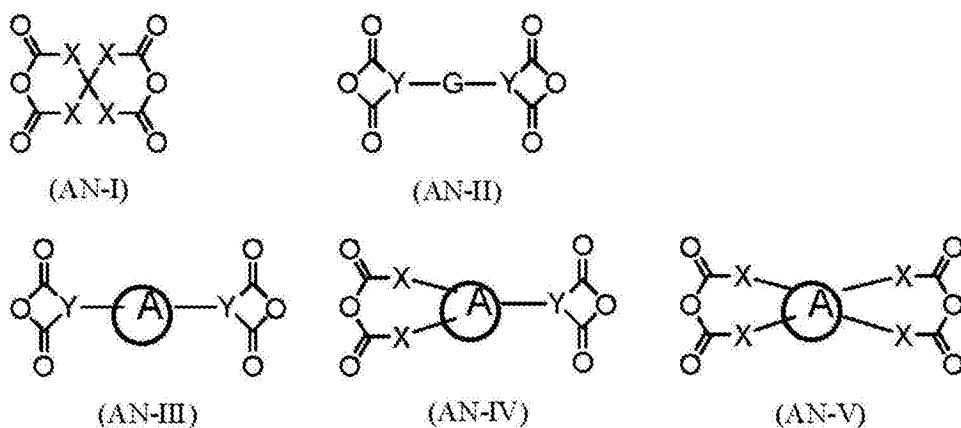
[0167] [化26]



[0169] 可进一步使用上述具有光异构化结构的四羧酸二酐以外的四羧酸二酐,可自公知的四羧酸二酐中无限制地选择。此种四羧酸二酐可属于二羧酸二酐直接键结于芳香环的芳香族系(包含杂芳香环系)、及二羧酸二酐不直接键结于芳香环的脂肪族系(包含杂环系)的任一组群中。

[0170] 就原料获取的容易性或聚合物聚合时的容易性、膜的电气特性的方面而言,此种四羧酸二酐的较佳例可列举式(AN-I)~式(AN-VII)所表示的四羧酸二酐。

[0171] [化27]

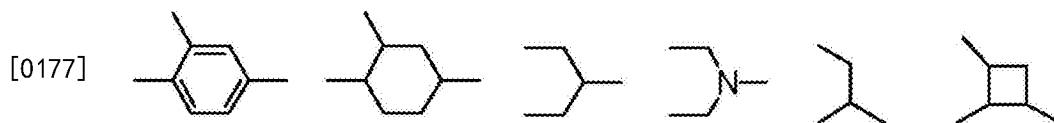


[0173] 式(AN-I)、式(AN-IV)及式(AN-V)中,X独立为单键或-CH₂-;

[0174] 式(AN-II)中,G为单键、碳数1~20的亚烷基、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-或-C(CF₃)₂-;

[0175] 式 (AN-II) ~ 式 (AN-IV) 中, Y 独立为选自下述三价基的组群中的一个,

[0176] [化28]



[0178] 该些基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代;

[0179] 式 (AN-III) ~ 式 (AN-V) 中, 环A为碳数3~10的单环式烃基或碳数6~30的缩合多环式烃基, 该基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代, 环上的结合键连结于构成环的任意的碳上, 2根结合键也可连结于同一个碳上;

[0180] 式 (AN-VI) 中, X^{10} 为碳数2~6的亚烷基;

[0181] Me为甲基;

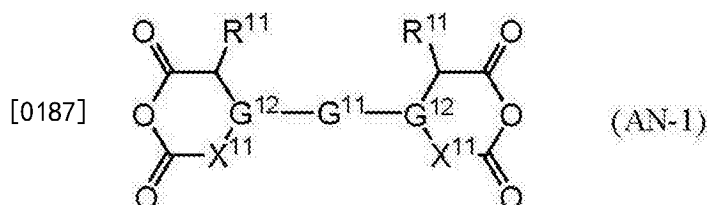
[0182] Ph为苯基;

[0183] 式 (AN-VII) 中, G^{10} 独立为 -O-、-COO- 或 -OCO-; 而且,

[0184] r 独立为0或1。

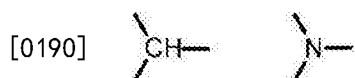
[0185] 更详细可列举以下的式 (AN-1) ~ 式 (AN-16-14) 的式子所表示的四羧酸二酐。

[0186] [化29]



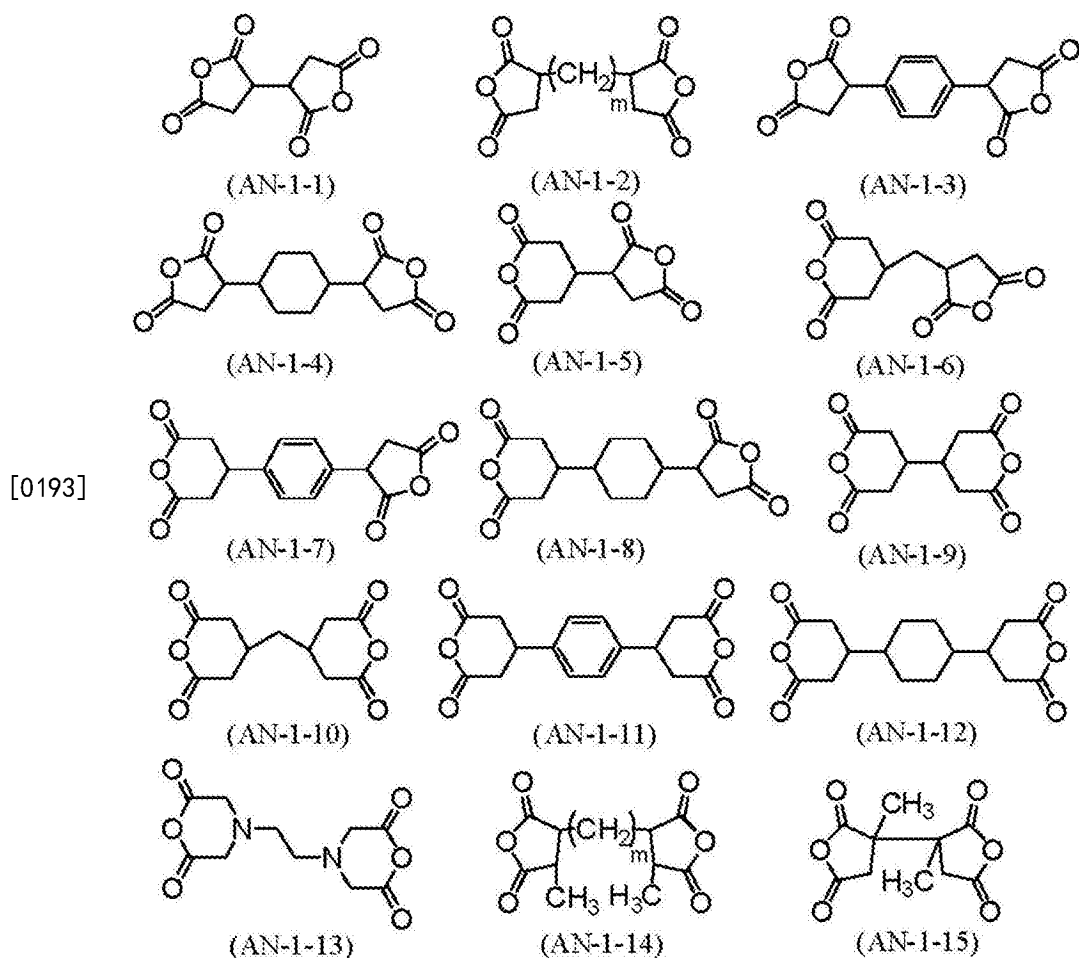
[0188] 式 (AN-1) 中, G^{11} 为单键、碳数1~12的亚烷基、1,4-亚苯基或1,4-亚环己基。 X^{11} 独立为单键或 -CH₂-。 G^{12} 独立为下述三价基的任一个。

[0189] [化30]



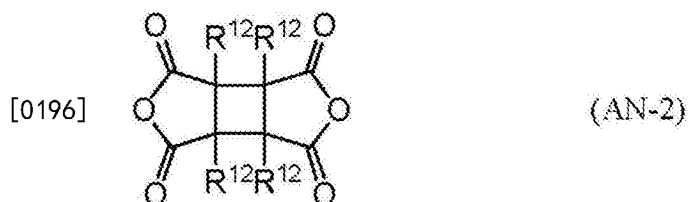
[0191] 于 G^{12} 为 CH 时, CH 的氢可经取代为 -CH₃。于 G^{12} 为 N 时, G^{11} 不为单键及 -CH₂-, X^{11} 不为单键。而且, R^{11} 为 -H 或 -CH₃。式 (AN-1) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0192] [化31]



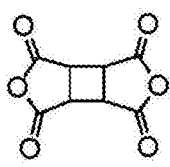
[0194] 式 (AN-1-2) 及式 (AN-1-14) 中, m 为 1~12 的整数。

[0195] [化32]

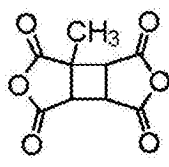


[0197] 式 (AN-2) 中, R^{12} 独立为 -H、-CH₃、-CH₂CH₃ 或苯基。式 (AN-2) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

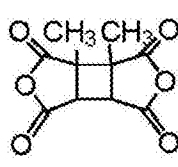
[0198] [化33]



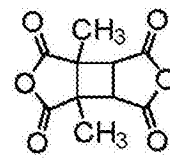
(AN-2-1)



(AN-2-2)

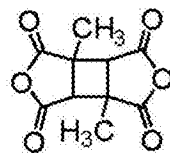


(AN-2-3)

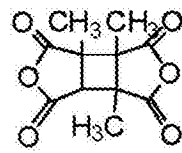


(AN-2-4)

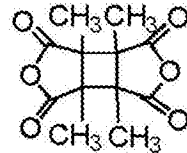
[0199]



(AN-2-5)

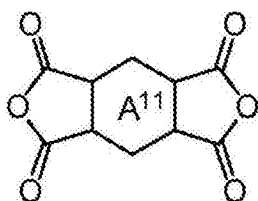


(AN-2-6)



(AN-2-7)

[0200] [化34]

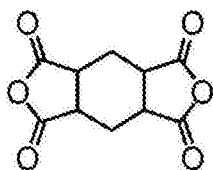


[0201]

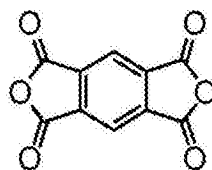
(AN-3)

[0202] 式 (AN-3) 中, 环 A^{11} 为环己烷环或苯环。式 (AN-3) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0203] [化35]

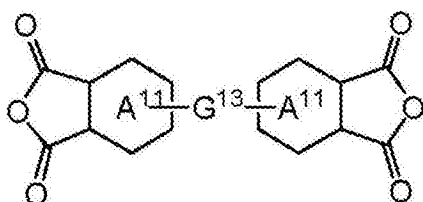


(AN-3-1)



(AN-3-2)

[0205] [化36]

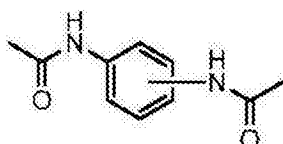


[0206]

(AN-4)

[0207] 式 (AN-4) 中, G^{13} 为单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 或下述式 (G13-1) 所表示的二价基。

[0208] [化37]



[0209]

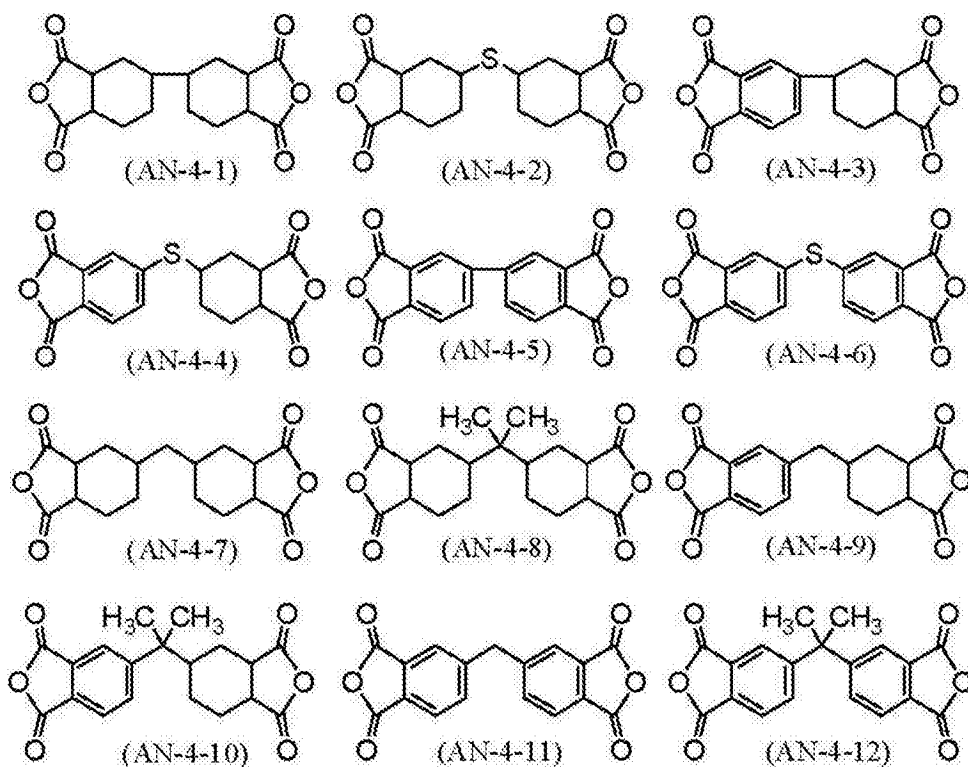
(G13-1)

[0210] 式 (G13-1) 中的亚苯基较佳为1,4-亚苯基及1,3-亚苯基。

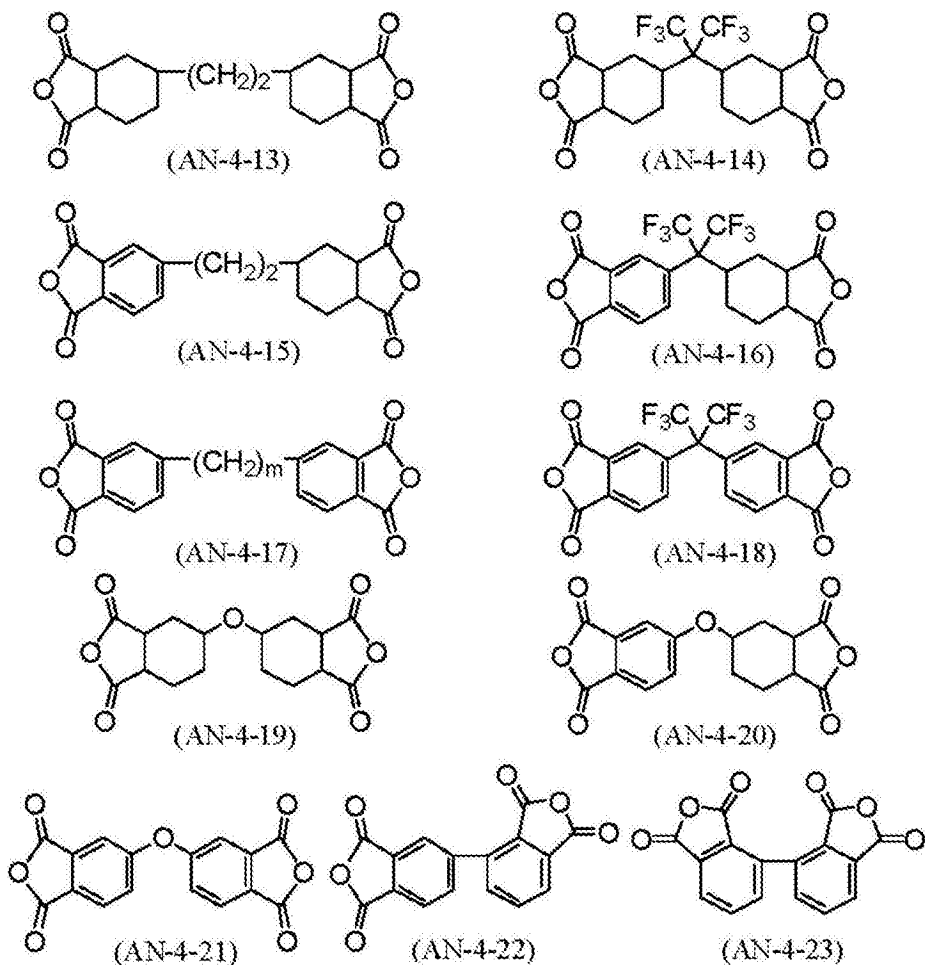
[0211] 环 A^{11} 分别独立为环己烷环或苯环。 G^{13} 可键结于环 A^{11} 的任意位置。式 (AN-4) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0212] [化38]

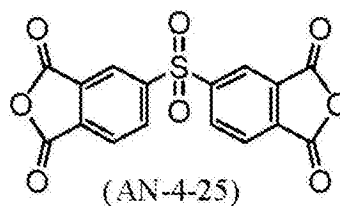
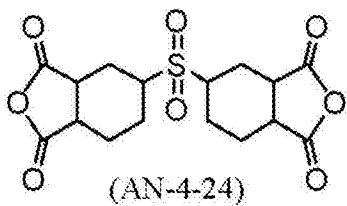
[0213]



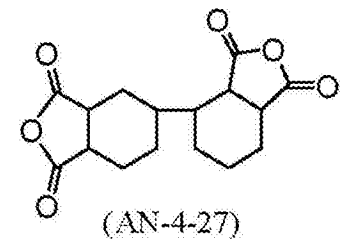
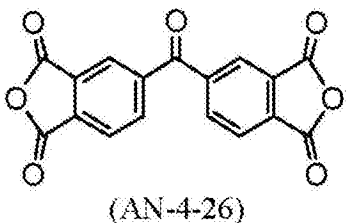
[0214] [化39]

[0216] 式(AN-4-17)中, m 为1~12的整数。

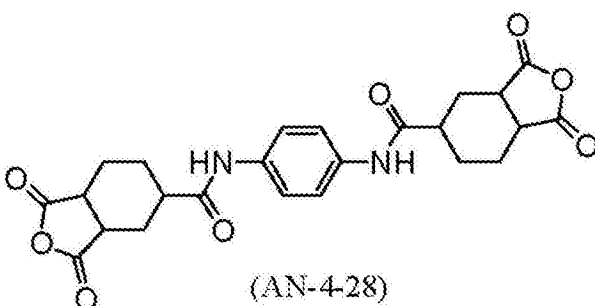
[0217] [化40]



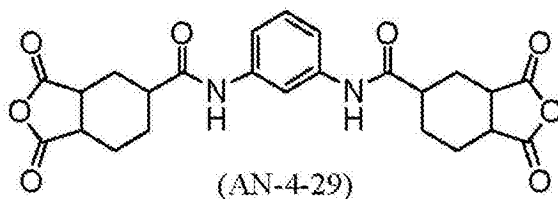
[0218]



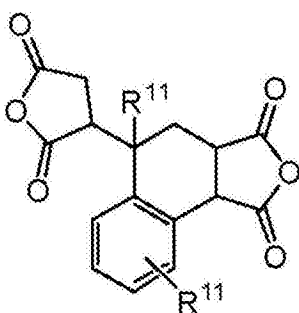
[0219] [化41]



[0220]



[0221] [化42]

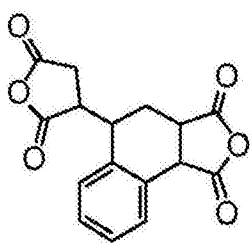


[0222]

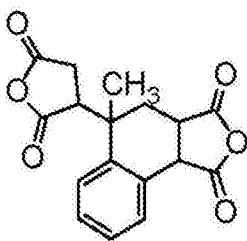
[0223] 式 (AN-5) 中, R^{11} 为-H或- CH_3 。未于构成苯环的碳原子上固定键结位置的 R^{11} 表示苯环上的键结位置为任意。式 (AN-5) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0224] [化43]

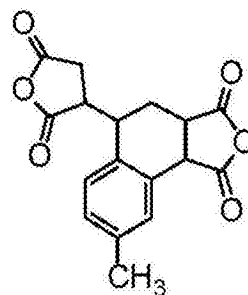
[0225]



(AN-5-1)



(AN-5-2)

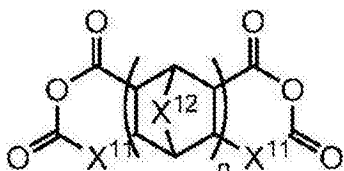


(AN-5-3)

[0226]

[化44]

[0227]

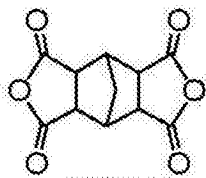


(AN-6)

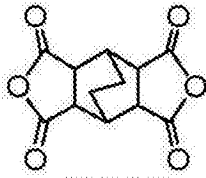
[0228] 式(AN-6)中, X^{11} 独立为单键或 $-\text{CH}_2-$ 。 X^{12} 为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 。 n 为1或2。式(AN-6)所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0229]

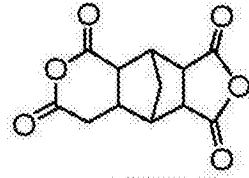
[化45]



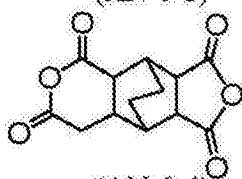
(AN-6-1)



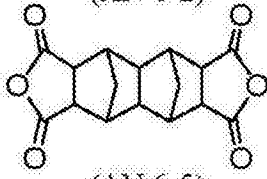
(AN-6-2)



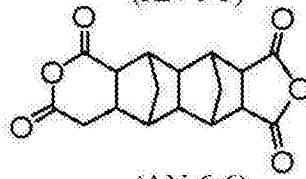
(AN-6-3)



(AN-6-4)

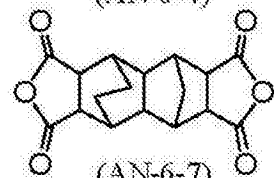


(AN-6-5)

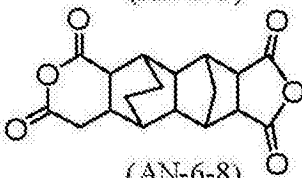


(AN-6-6)

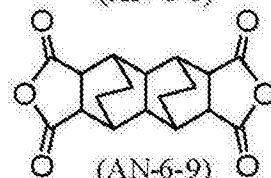
[0230]



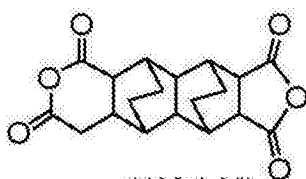
(AN-6-7)



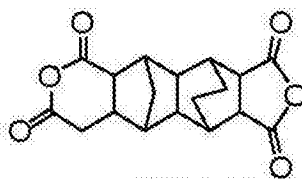
(AN-6-8)



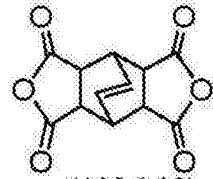
(AN-6-9)



(AN-6-10)



(AN-6-11)

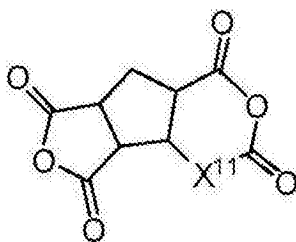


(AN-6-12)

[0231]

[化46]

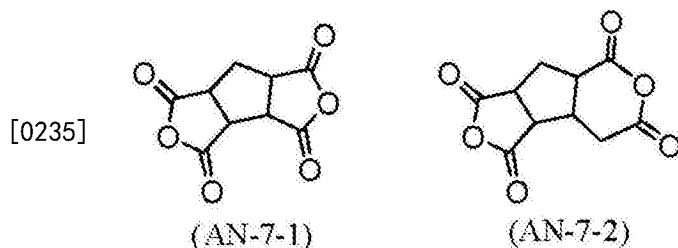
[0232]



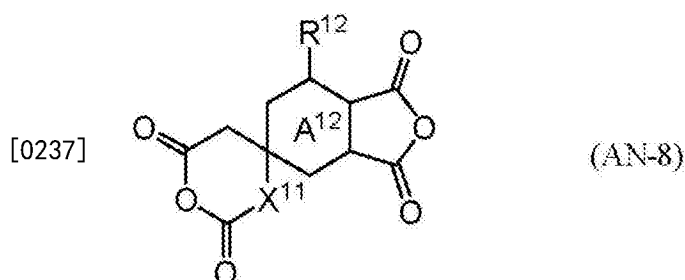
(AN-7)

[0233] 式 (AN-7) 中, X^{11} 为单键或 $-\text{CH}_2-$ 。式 (AN-7) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0234] [化47]

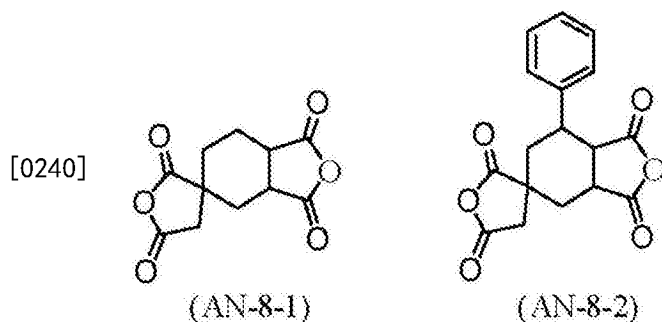


[0236] [化48]

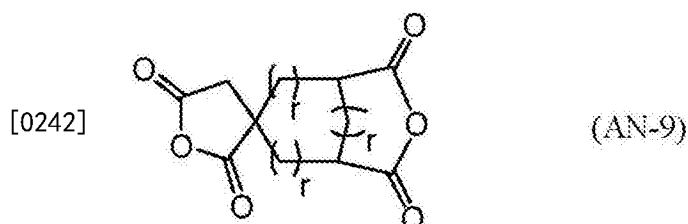


[0238] 式 (AN-8) 中, X^{11} 为单键或 $-\text{CH}_2-$ 。 R^{12} 为 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或苯基, 环 A^{12} 为环己烷环或环己烯环。式 (AN-8) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0239] [化49]

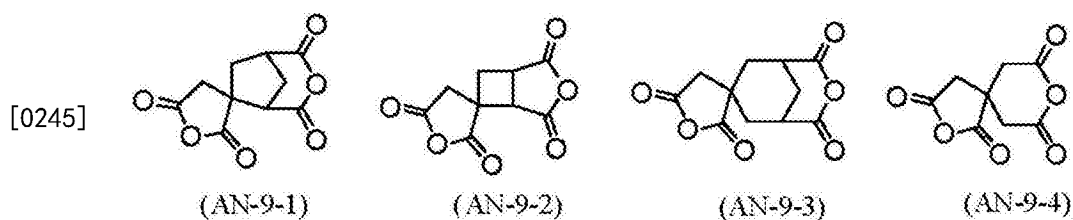


[0241] [化50]



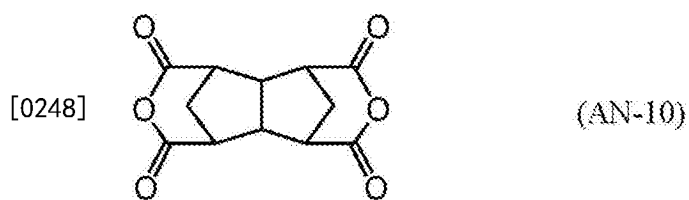
[0243] 式 (AN-9) 中, r 分别独立为 0 或 1。式 (AN-9) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0244] [化51]

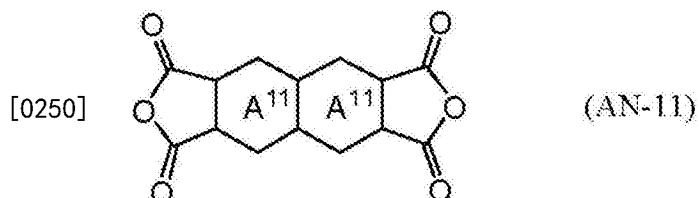


[0246] 式 (AN-10) 为下述四羧酸二酐。

[0247] [化52]

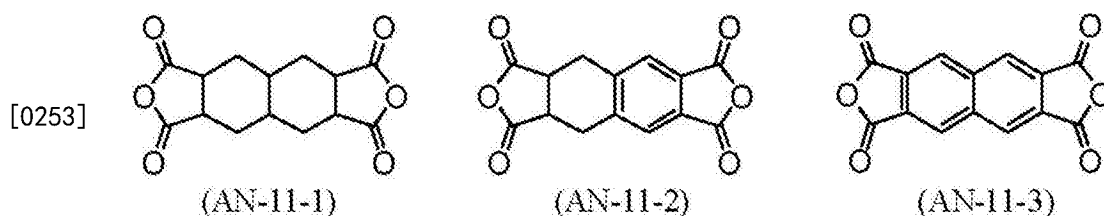


[0249] [化53]

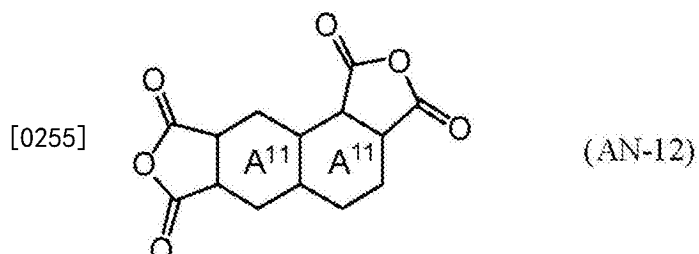


[0251] 式 (AN-11) 中, 环 A^{11} 独立为环己烷环或苯环。式 (AN-11) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0252] [化54]

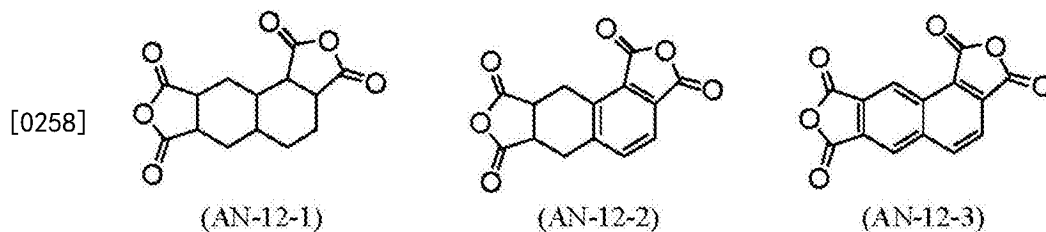


[0254] [化55]



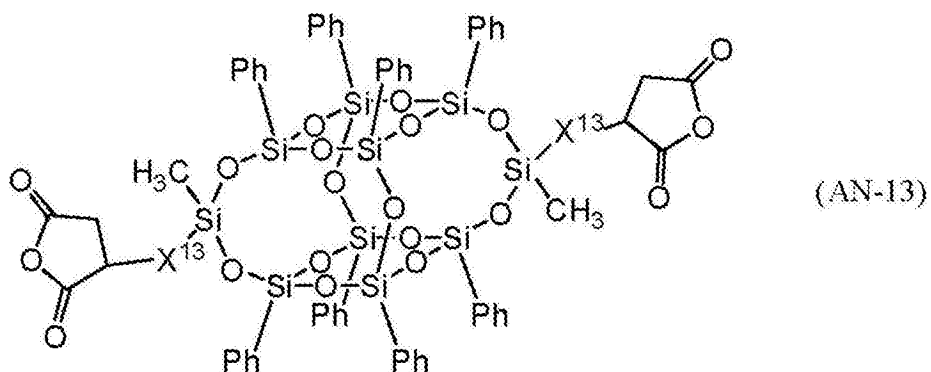
[0256] 式 (AN-12) 中, 环 A^{11} 分别独立为环己烷环或苯环。式 (AN-12) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0257] [化56]



[0259] [化57]

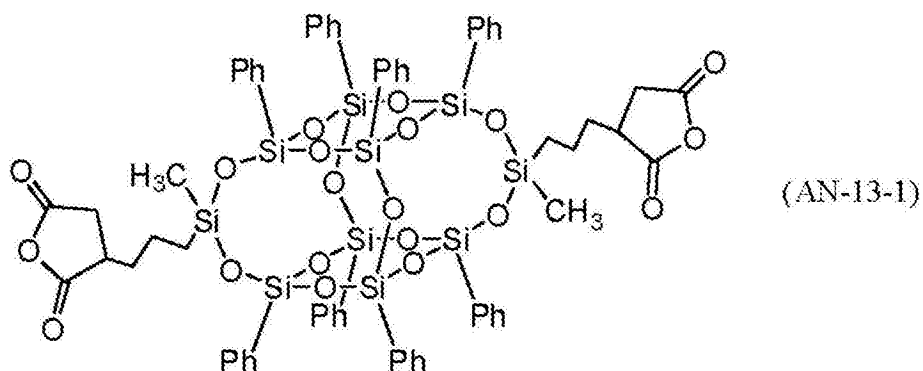
[0260]



[0261] 式 (AN-13) 中, X^{13} 为碳数 2~6 的亚烷基, Ph 为苯基。式 (AN-13) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

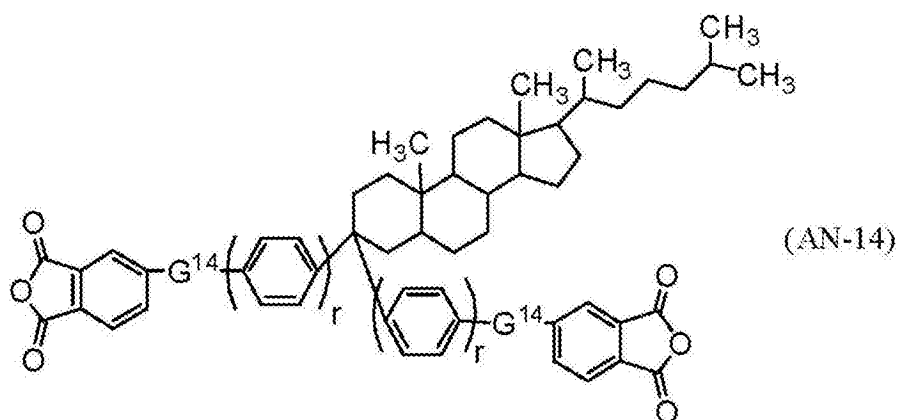
[0262] [化58]

[0263]



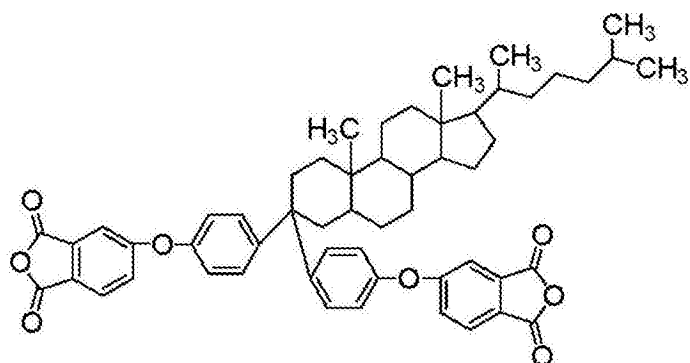
[0264] [化59]

[0265]



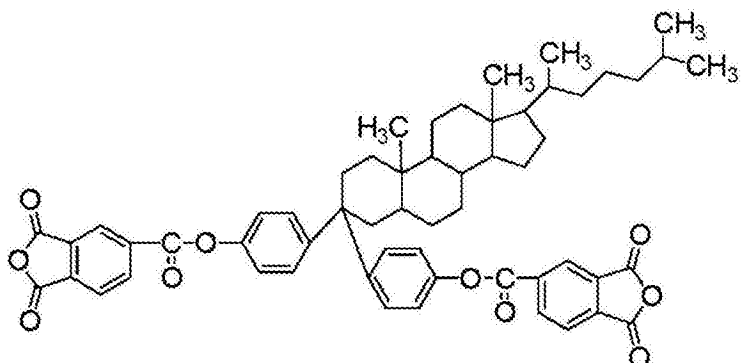
[0266] 式 (AN-14) 中, G^{14} 独立为 -O-、-COO- 或 -OCO-, r 独立为 0 或 1。式 (AN-14) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0267] [化60]

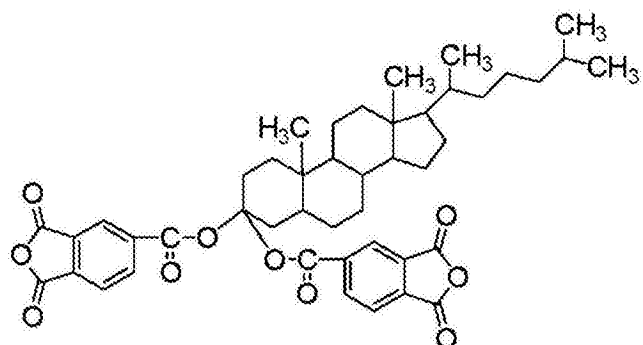


(AN-14-1)

[0268]



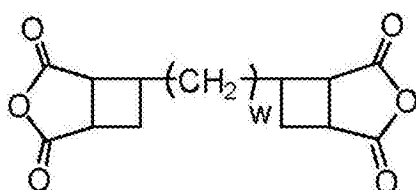
(AN-14-2)



(AN-14-3)

[0269] [化61]

[0270]

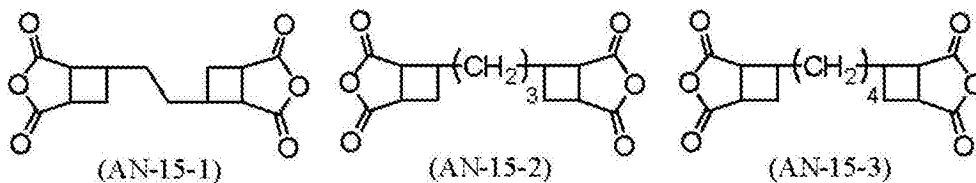


(AN-15)

[0271] 式 (AN-15) 中, w 为 1~10 的整数。式 (AN-15) 所表示的四羧酸二酐的例子可列举下述式所表示的化合物。

[0272] [化62]

[0273]



(AN-15-1)

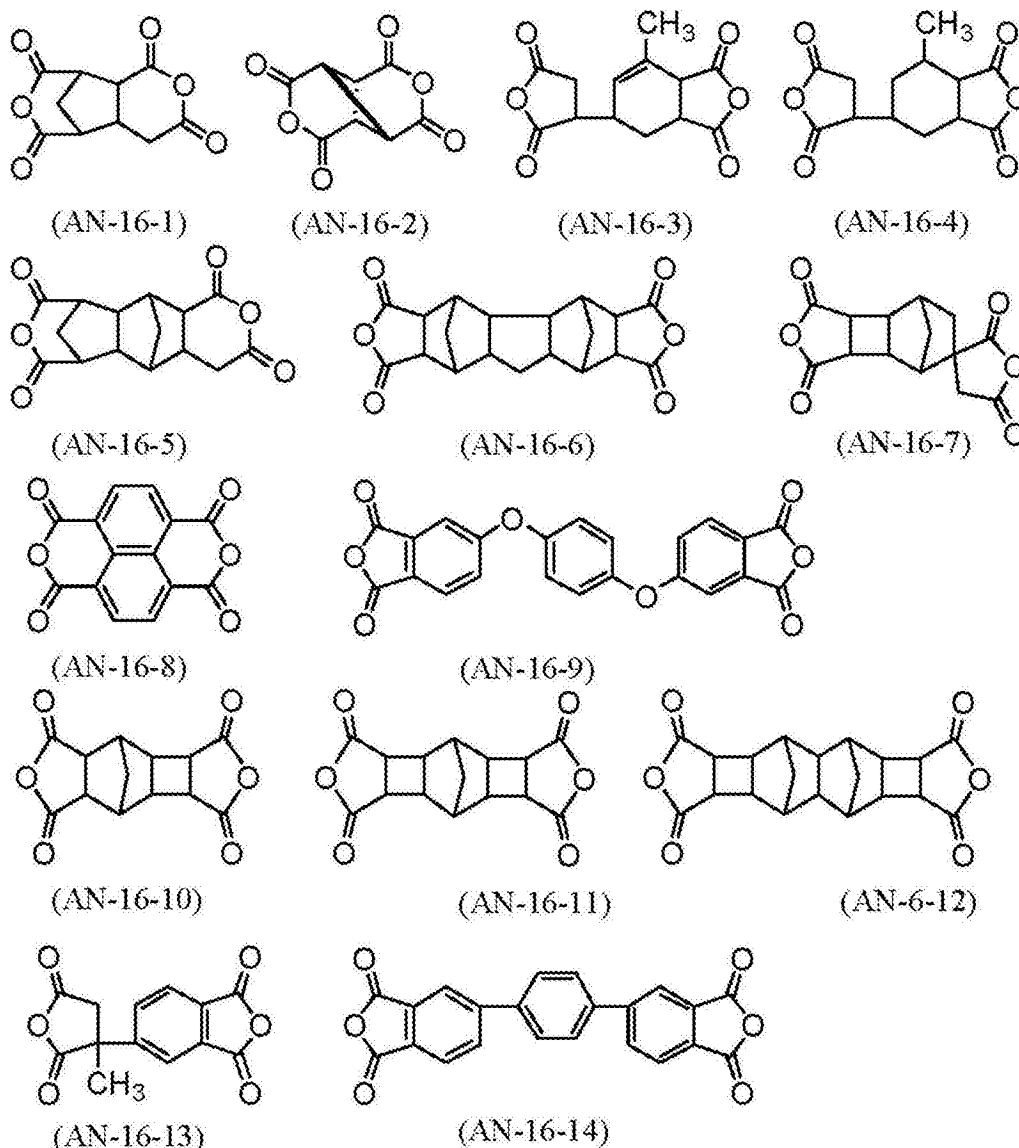
(AN-15-2)

(AN-15-3)

[0274] 除上述以外的四羧酸二酐可列举下述化合物。

[0275] [化63]

[0276]



[0277] 于重视提高液晶显示元件的取向性的情形时,上述酸二酐中,尤佳为式(AN-1-1)、式(AN-1-13)、式(AN-2-1)、式(AN-3-1)、式(AN-4-17)、式(AN-4-28)式及(AN-4-29)所表示的化合物。

[0278] 于重视提高液晶显示元件的透射率的情形时,上述酸二酐中,尤佳为式(AN-1-1)、式(AN-1-13)、式(AN-2-1)、式(AN-3-1)、式(AN-4-28)、式(AN-4-29)、式(AN-7-2)及式(AN-10)所表示的化合物。

[0279] 于重视提高液晶显示元件的电气特性的情形时,上述酸二酐中,尤佳为式(AN-3-2)、式(AN-4-5)、式(AN-4-17)、式(AN-4-21)、式(AN-7-2)、式(AN-10)、及式(AN-11-3)所表示的化合物。

[0280] 对为了制造本发明的液晶显示元件中所用的聚酰胺酸及其衍生物而使用的二胺加以说明。于制造本发明的聚酰胺酸或其衍生物时,可进一步使用上述具有光异构化结构的二胺化合物以外的二胺化合物,可自公知的二胺化合物中无限制地选择。

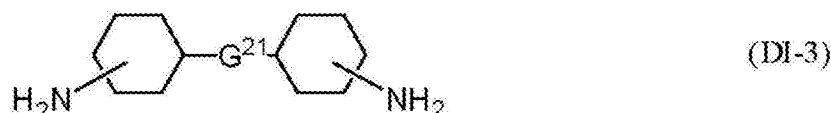
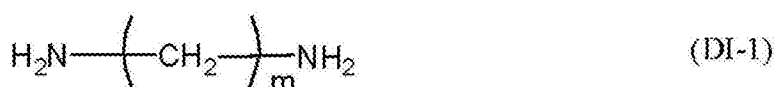
[0281] 二胺化合物可根据其结构而分为两种。即,于以连结2个氨基的骨架作为主链来观察时,具有自主链分支的基团、即侧链基的二胺与不具有侧链基的二胺。该侧链基为具有增大预倾角的效果的基团。具有此种效果的侧链基必须为碳数3以上的基团,具体例可列举:

碳数3以上的烷基、碳数3以上的烷氧基、碳数3以上的烷氧基烷基及具有类固醇(steroid)骨架的基团。以下基团也具有作为侧链基的效果:具有一个以上的环,且其末端的环含有碳数1以上的烷基、碳数1以上的烷氧基及碳数2以上的烷氧基烷基的任一个作为取代基的基团。以下说明中,有时将具有此种侧链基的二胺称为侧链型二胺。而且,有时将不具有此种侧链基的二胺称为非侧链型二胺。

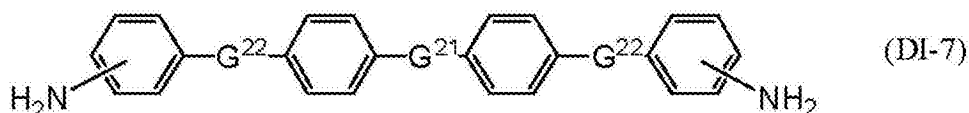
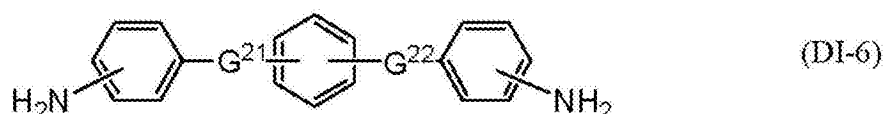
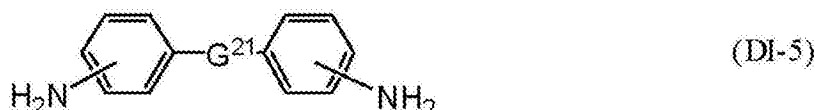
[0282] 藉由将非侧链型二胺与侧链型二胺适当地区分使用,可分别与必要的预倾角相对应。侧链型二胺较佳为以不损及本发明的特性的程度并用。另外,关于侧链型二胺及非侧链型二胺,较佳为以提高对液晶的垂直取向性、电压保持率、残像特性及取向性为目的而取舍选择来使用。

[0283] 对非侧链型二胺加以说明。已知的不具有侧链的二胺可列举以下的式(DI-1)~式(DI-15)的二胺。

[0284] [化64]



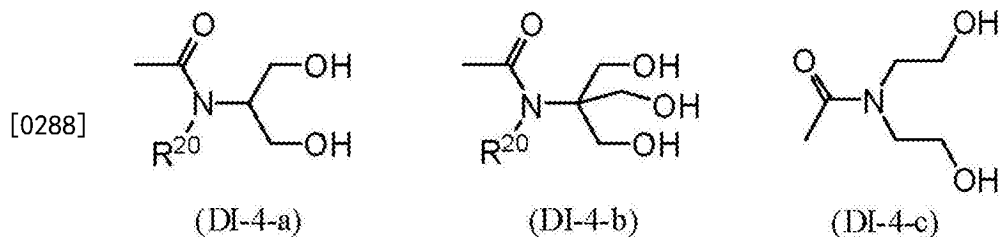
[0285]



[0286] 上述式(DI-1)中,m为1~12的整数,亚烷基的任意的氢可经取代为-OH。式(DI-3)及式(DI-5)~式(DI-7)中,G²¹独立为单键、-NH-、-O-、-S-、-S-S-、-SO₂-、-CO-、-CONH-、-CONCH₃-、-NHCO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_{m'}-、-O-(CH₂)_{m'}-O-、-N(CH₃)-(CH₂)_k-N(CH₃)-或-S-(CH₂)_{m'}-S-,m'独立为1~12的整数,k为1~5的整数。式(DI-6)及式(DI-7)中,G²²独立为单键、-O-、-S-、-CO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-或碳数1~10的亚烷基。式(DI-2)~式(DI-7)中的环己烷环及苯环的任意的-H可经-F、-CH₃、-OH、-CF₃、-CO₂H、-CONH₂或苄基所取代,此外于式(DI-4)中,可经下述式(DI-4-a)~式(DI-4-c)所取代。未于构成环的碳原子上固定键

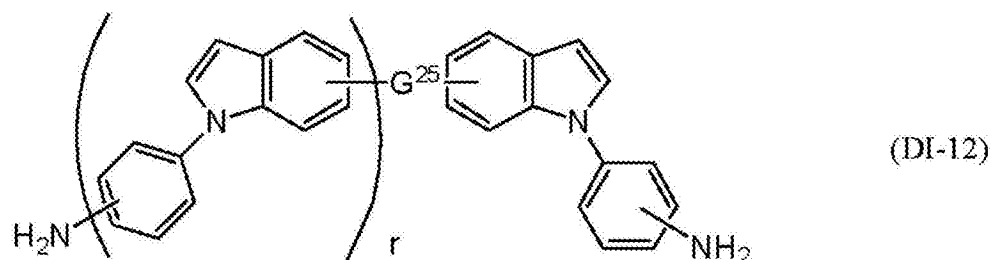
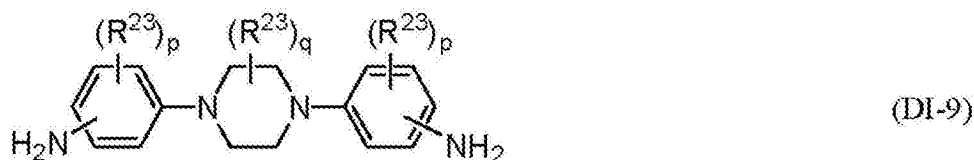
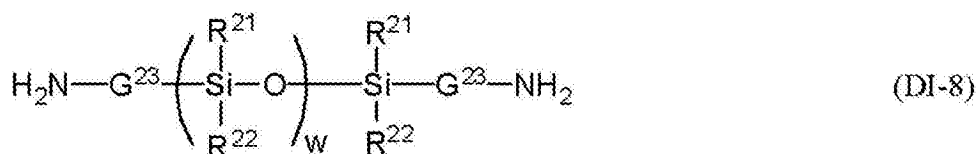
结位置的基团表示该环上的键结位置为任意。而且, $-\text{NH}_2$ 于环己烷环或苯环上的键结位置为除了 G^{21} 或 G^{22} 的键结位置以外的任意位置。

[0287] [化65]



[0289] 式 (DI-4-a) 及式 (DI-4-b) 中, R^{20} 独立为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ 。

[0290] [化66]



[0292] 式 (DI-8) 中, R^{21} 及 R^{22} 独立为碳数 1~3 的烷基或苯基, G^{23} 独立为碳数 1~6 的亚烷基、亚苯基或经烷基取代的亚苯基, w 为 1~10 的整数。

[0293] 式 (DI-9) 中, R^{23} 独立为碳数 1~5 的烷基、碳数 1~5 的烷氧基或 $-\text{Cl}$, p 独立为 0~3 的整数, q 为 0~4 的整数。

[0294] 式 (DI-10) 中, R^{24} 为 $-\text{H}$ 、碳数 1~4 的烷基、苯基或苄基。

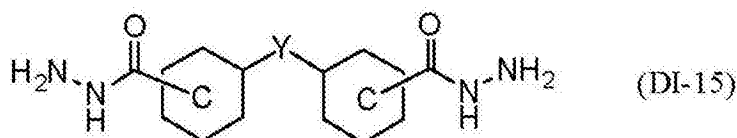
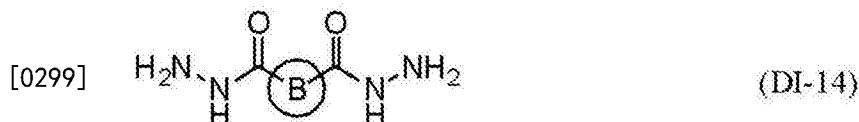
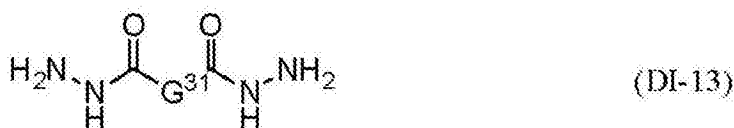
[0295] 式 (DI-11) 中, G^{24} 为 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{NH}-$ 。

[0296] 式 (DI-12) 中, G^{25} 为单键、碳数 2~6 的亚烷基或 1,4-亚苯基, r 为 0 或 1。而且, 未于构

成环的碳原子上固定键结位置的基团表示该环上的键结位置为任意。

[0297] 式 (DI-9)、式 (DI-11) 及式 (DI-12) 中, 键结于苯环上的 -NH_2 的键结位置为任意位置。

[0298] [化67]



[0300] 式 (DI-13) 中, G^{31} 为单键、碳数 1~20 的亚烷基、 -CO- 、 -O- 、 -S- 、 $\text{-SO}_2\text{-}$ 、 $\text{-C(CH}_3)_2\text{-}$ 或 $\text{-C(CF}_3)_2\text{-}$;

[0301] 式 (DI-14) 中, 环 B 为环己烷环、苯环或萘环, 该基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代;

[0302] 式 (DI-15) 中, 环 C 分别独立为环己烷环或苯环, 该基团的任意的氢可经甲基、乙基或苯基所取代; 而且, Y 为单键、碳数 1~20 的亚烷基、 -CO- 、 -O- 、 -S- 、 $\text{-SO}_2\text{-}$ 、 $\text{-C(CH}_3)_2\text{-}$ 或 $\text{-C(CF}_3)_2\text{-}$ 。

[0303] 上述式 (DI-1) ~ 式 (DI-15) 的不具有侧链的二胺可列举以下的式 (DI-1-1) ~ 式 (DI-15-6) 的具体例。

[0304] 以下示出式 (DI-1) ~ 式 (DI-3) 所表示的二胺的例子。

[0305] [化68]



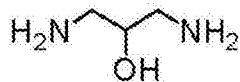
(DI-1-1)



(DI-1-2)



(DI-1-3)



(DI-1-4)

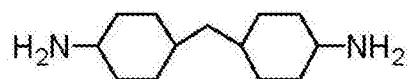
[0306]



(DI-2-1)



(DI-2-2)



(DI-3-1)



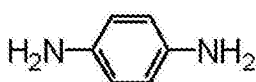
(DI-3-2)



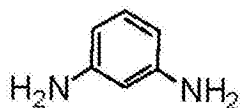
(DI-3-3)

[0307] 以下示出式 (DI-4) 所表示的二胺的例子。

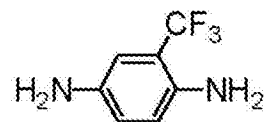
[0308] [化69]



(DI-4-1)

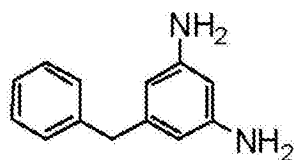


(DI-4-2)

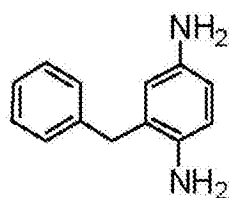


(DI-4-3)

[0309]

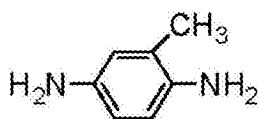


(DI-4-4)

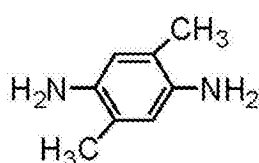


(DI-4-5)

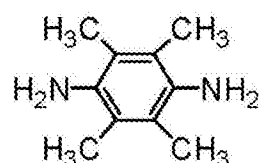
[0310] [化70]



(DI-4-6)

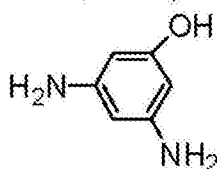


(DI-4-7)

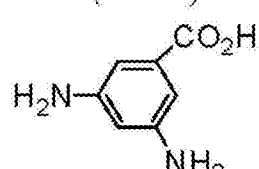


(DI-4-8)

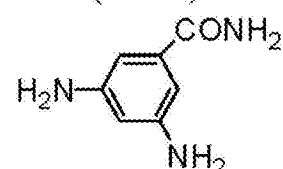
[0311]



(DI-4-9)



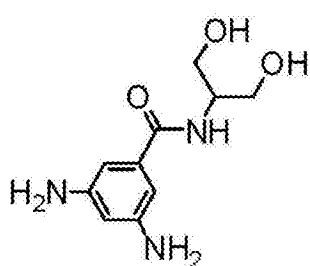
(DI-4-10)



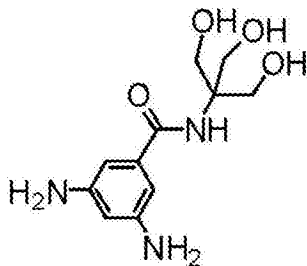
(DI-4-11)

[0312] [化71]

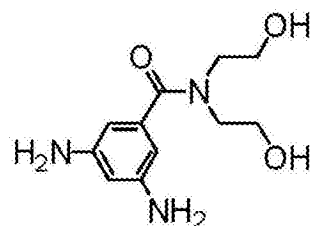
[0313]



(DI-4-12)



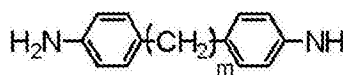
(DI-4-13)



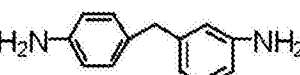
(DI-4-14)

[0314] 以下示出式 (DI-5) 所表示的二胺的例子。

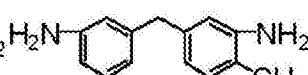
[0315] [化72]



(DI-5-1)



(DI-5-2)



(DI-5-3)

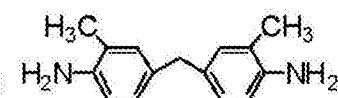
[0316]



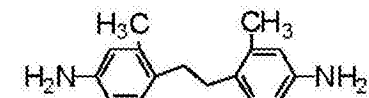
(DI-5-4)



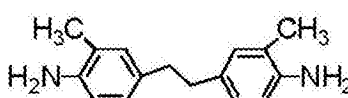
(DI-5-5)



(DI-5-6)



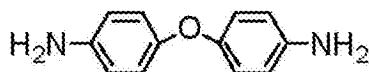
(DI-5-7)



(DI-5-8)

[0317] 式 (DI-5-1) 中, m 为 1~12 的整数。

[0318] [化73]

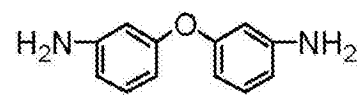


(DI-5-9)

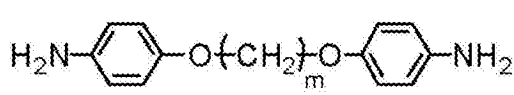


(DI-5-10)

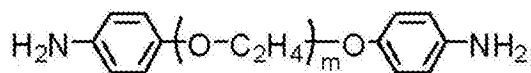
[0319]



(DI-5-11)



(DI-5-12)



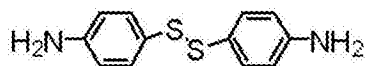
(DI-5-13)

[0320] 式 (DI-5-12) 及式 (DI-5-13) 中, m 为 1~12 的整数。

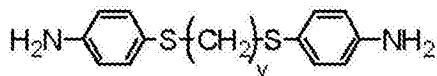
[0321] [化74]



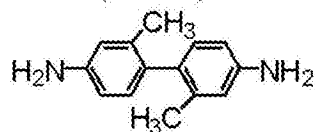
(DI-5-14)



(DI-5-15)



(DI-5-16)

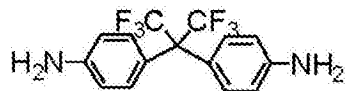


(DI-5-17)

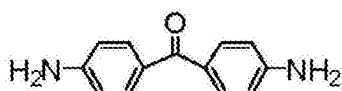
[0322]



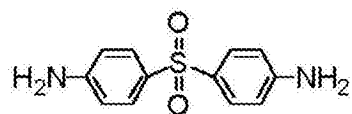
(DI-5-18)



(DI-5-19)



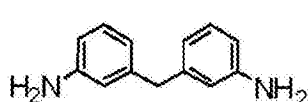
(DI-5-20)



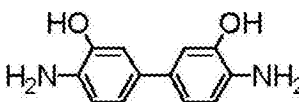
(DI-5-21)

[0323] 式 (DI-5-16) 中, v 为 1~6 的整数。

[0324] [化75]



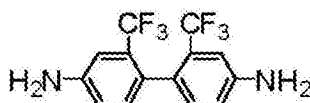
(DI-5-22)



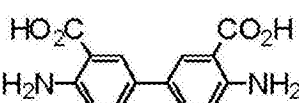
(DI-5-23)



(DI-5-24)



(DI-5-25)

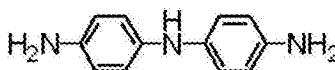


(DI-5-26)

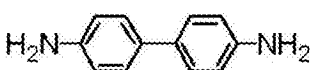


(DI-5-27)

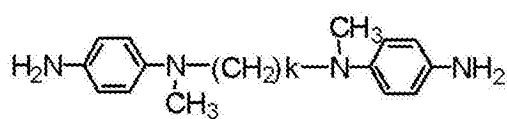
[0325]



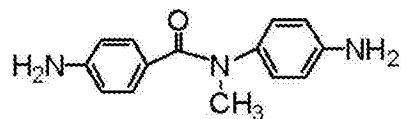
(DI-5-28)



(DI-5-29)



(DI-5-30)

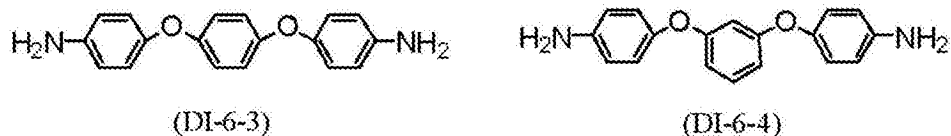
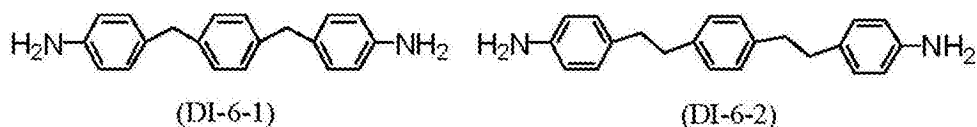


(DI-5-31)

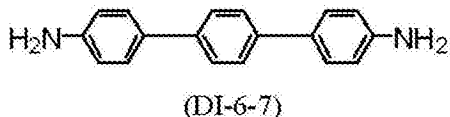
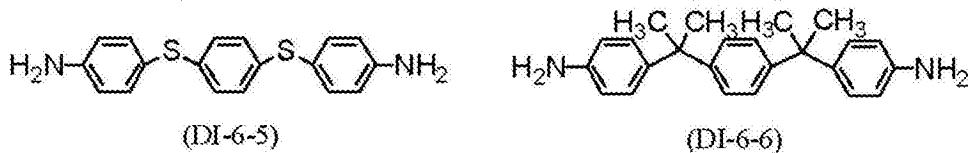
[0326] 式 (DI-5-30) 中, k 为 1~5 的整数。

[0327] 以下示出式 (DI-6) 所表示的二胺的例子。

[0328] [化76]

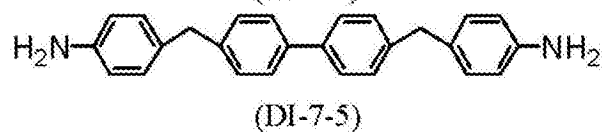
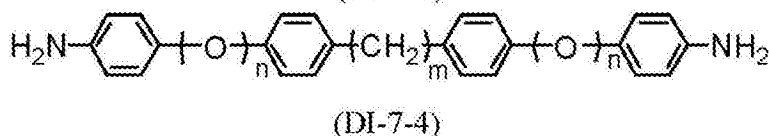
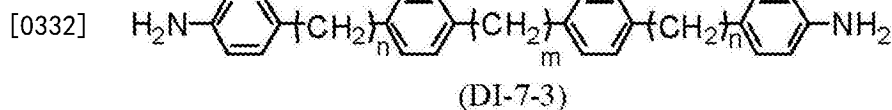
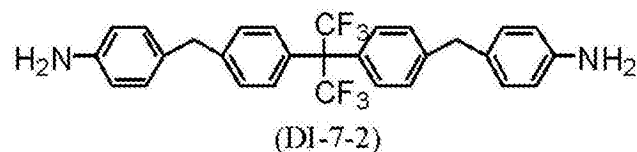
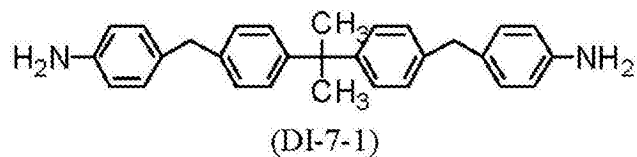


[0329]



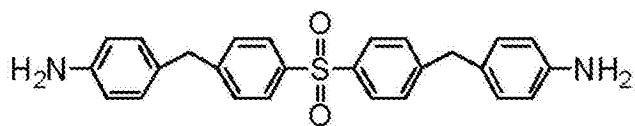
[0330] 以下示出式 (DI-7) 所表示的二胺的例子。

[0331] [化77]

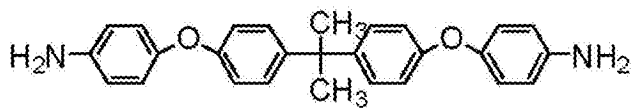


[0333] 式 (DI-7-3) 及式 (DI-7-4) 中, m 为 1~12 的整数, n 独立为 1 或 2。

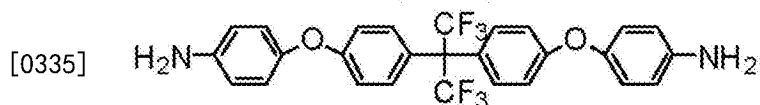
[0334] [化78]



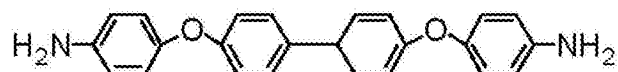
(DI-7-6)



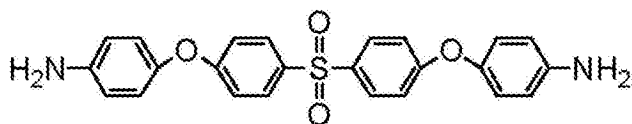
(DI-7-7)



(DI-7-8)



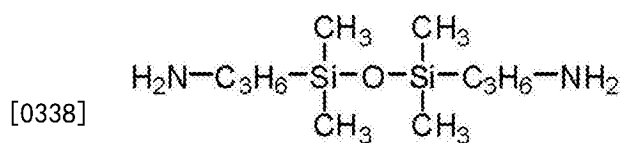
(DI-7-9)



(DI-7-10)

[0336] 以下示出式 (DI-8) 所表示的二胺的例子。

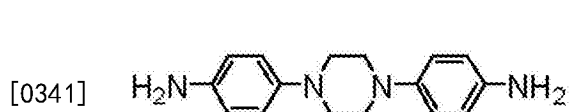
[0337] [化79]



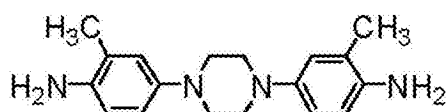
(DI-8-1)

[0339] 以下示出式 (DI-9) 所表示的二胺的例子。

[0340] [化80]

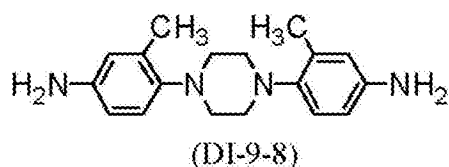
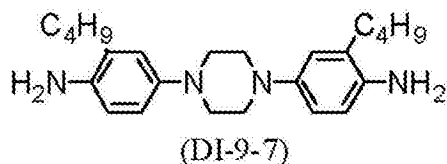
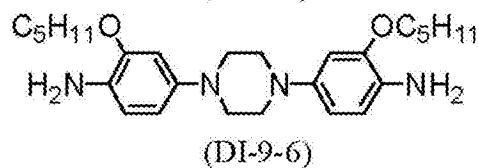
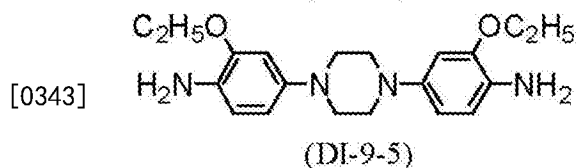
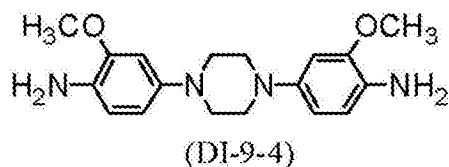
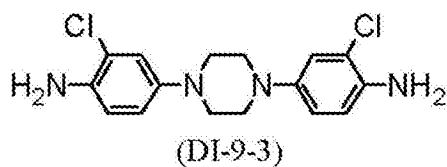


(DI-9-1)

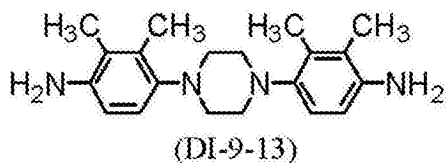
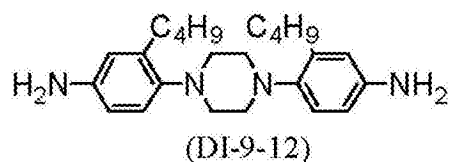
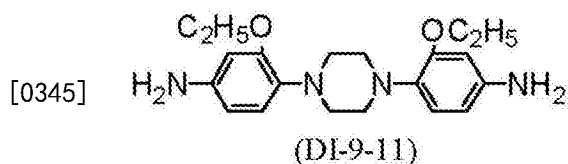
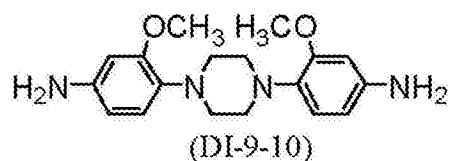
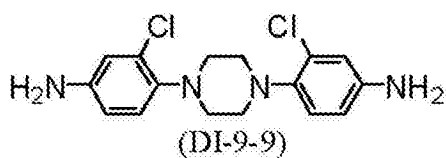


(DI-9-2)

[0342] [化81]

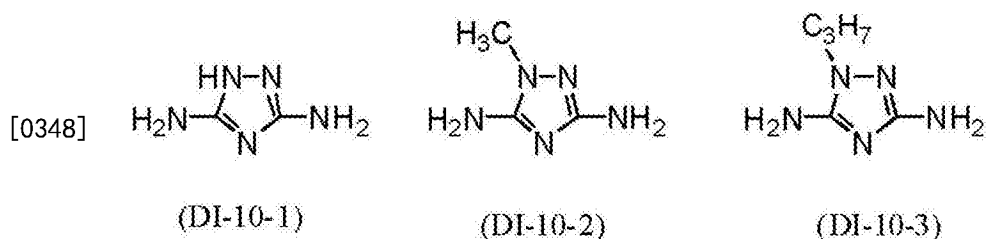


[0344] [化82]



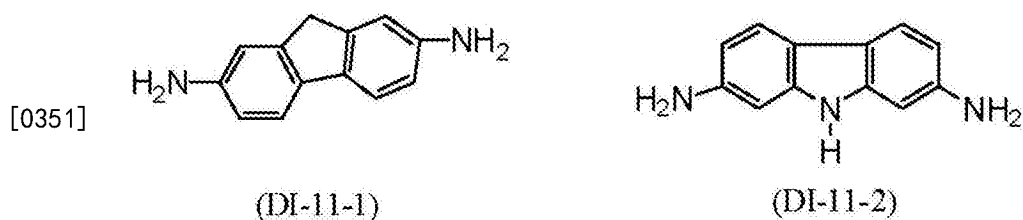
[0346] 以下示出式 (DI-10) 所表示的二胺的例子。

[0347] [化83]



[0349] 以下示出式 (DI-11) 所表示的二胺的例子。

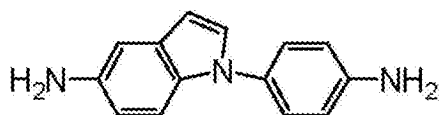
[0350] [化84]



[0352] 以下示出式 (DI-12) 所表示的二胺的例子。

[0353] [化85]

[0354]

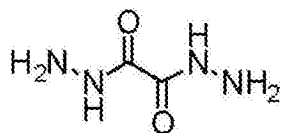


(DI-12-1)

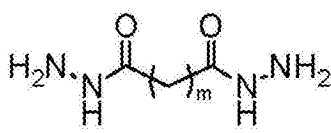
[0355] 以下示出式 (DI-13) 所表示的二胺的例子。

[0356] [化86]

[0357]



(DI-13-1)



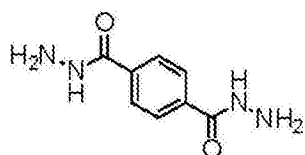
(DI-13-2)

[0358] 式 (DI-13-2) 中, m 为 1~12 的整数。

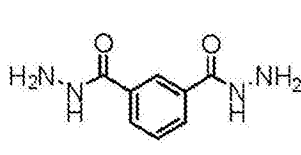
[0359] 以下示出式 (DI-14) 所表示的二胺的例子。

[0360] [化87]

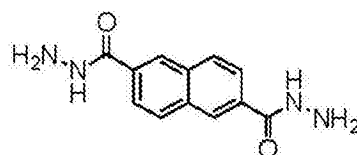
[0361]



(DI-14-1)



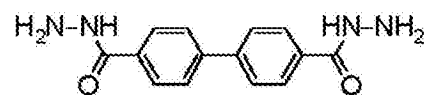
(DI-14-2)



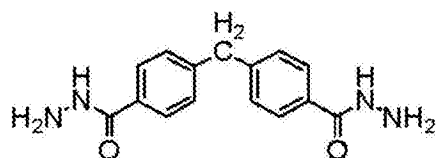
(DI-14-3)

[0362] 以下示出式 (DI-15) 所表示的二胺的例子。

[0363] [化88]

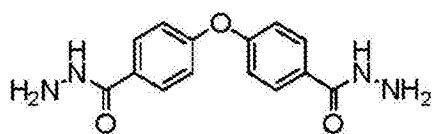


(DI-15-1)

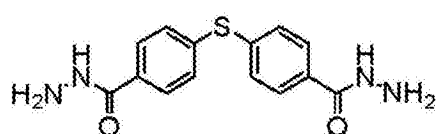


(DI-15-2)

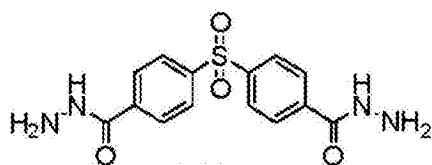
[0364]



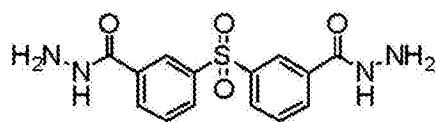
(DI-15-3)



(DI-15-4)



(DI-15-5)



(DI-15-6)

[0365] 对侧链型二胺加以说明。侧链型二胺的侧链基可列举以下基团。

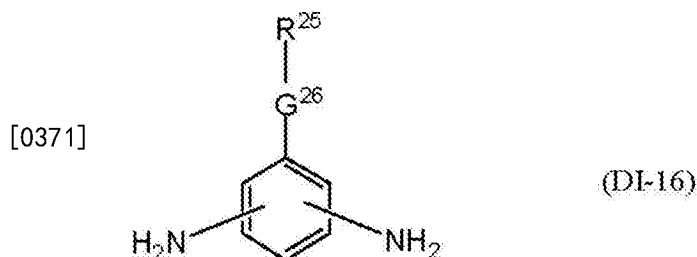
[0366] 侧链基首先可列举：烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷氧基羰基、烷基氨基羰基、烯基、烯氧基、烯基羰基、烯基羰氧基、烯氧基羰基、烯基氨基羰基、炔基、炔氧基、炔基羰基、炔基羰氧基、炔氧基羰基、炔基氨基羰基等。这些基团的烷基、烯基及炔基均为碳数3以上的基团。其中，烷氧基烷基中，只要基团总体为碳数3以上即可。这些基团可为直链状也可为分支链状。

[0367] 继而,以末端的环具有碳数1以上的烷基、碳数1以上的烷氧基或碳数2以上的烷氧基烷基作为取代基为条件,可列举:苯基、苯基烷基、苯基烷氧基、苯氧基、苯基羰基、苯基羰氧基、苯氧基羰基、苯基氨基羰基、苯基环己氧基、碳数3以上的环烷基、环己基烷基、环己氧基、环己氧基羰基、环己基苯基、环己基苯基烷基、环己基苯氧基、双(环己基)氧基、双(环己基)烷基、双(环己基)苯基、双(环己基)苯基烷基、双(环己基)氧基羰基、双(环己基)苯氧基羰基及环己基双(苯基)氧基羰基等环结构的基团。

[0368] 进而可列举以下的环集合基,该环集合基为具有2个以上的苯环的基团、具有2个以上的环己烷环的基团或由苯环及环己烷环所构成的2环以上的基团,且结合基独立为单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-或碳数1~3的亚烷基,末端的环具有碳数1以上的烷基、碳数1以上的氟取代烷基、碳数1以上的烷氧基或碳数2以上的烷氧基烷基作为取代基。具有类固醇骨架的基团也有效用作侧链基。

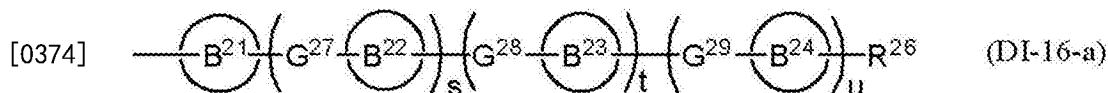
[0369] 具有侧链的二胺可列举以下的式(DI-16)~式(DI-20)所表示的化合物。

[0370] [化89]



[0372] 式(DI-16)中, G^{26} 为单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CO-、-CONH-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-或-(CH₂)_{m'}-, m' 为1~12的整数。 G^{26} 的较佳例为单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-及碳数1~3的亚烷基,尤佳例为单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-CH₂-及-CH₂CH₂-。 R^{25} 为碳数3~30的烷基、苯基、具有类固醇骨架的基团或下述式(DI-16-a)所表示的基团。该烷基中,任意的-H可经-F取代,而且任意的-CH₂-可经-O-、-CH=CH-或-C≡C-取代。该苯基的-H可经-F、-CH₃、-OCH₃、-OCH₂F、-OCHF₂、-OCF₃、碳数3~30的烷基或碳数3~30的烷氧基所取代,该环己基的-H可经碳数3~30的烷基或碳数3~30的烷氧基所取代。键结于苯环上的-NH₂的键结位置表示于该环上为任意位置,但该键结位置较佳为间位或对位。即,于将基团“ R^{25} - G^{26} ”的键结位置设定为1位时,2个键结位置较佳为3位与5位、或2位与5位。

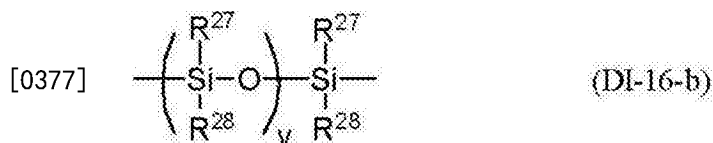
[0373] [化90]



[0375] 式(DI-16-a)中, G^{27} 、 G^{28} 及 G^{29} 为结合基,该些基团独立为单键或碳数1~12的亚烷基,该亚烷基的一个以上的-CH₂-可经-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-CH=CH-所取代。环 B^{21} 、环 B^{22} 、环 B^{23} 及环 B^{24} 独立为1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、1,3-二恶烷-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、吡啶-2,5-二基、萘-1,5-二基、萘-2,7-二基或蒽-9,10-二基,环 B^{21} 、环 B^{22} 、环 B^{23} 及环 B^{24} 中,任意的-H可经-F或-CH₃所取代, s 、 t 及 u 独立为0~2的整数,且该等的合计值为1~5,于 s 、 t 或 u 为2时,各括弧内的2个结合基可相同也可不同,而且,2个环可相同也可不同。 R^{26} 为-F、-OH、碳数1~30的烷基、碳数1~30的氟取代烷基、碳数1~30的烷氧基、-CN、-OCH₂F、-OCHF₂或-OCF₃,该碳数1~30的烷基的任意的-CH₂-可经下述式(DI-16-b)所表示的二价基所

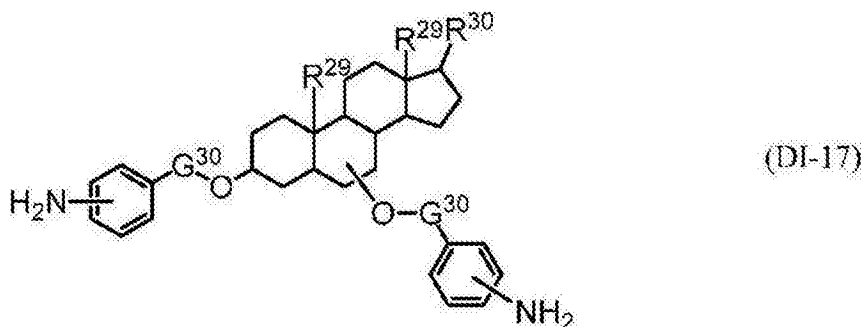
取代。

[0376] [化91]

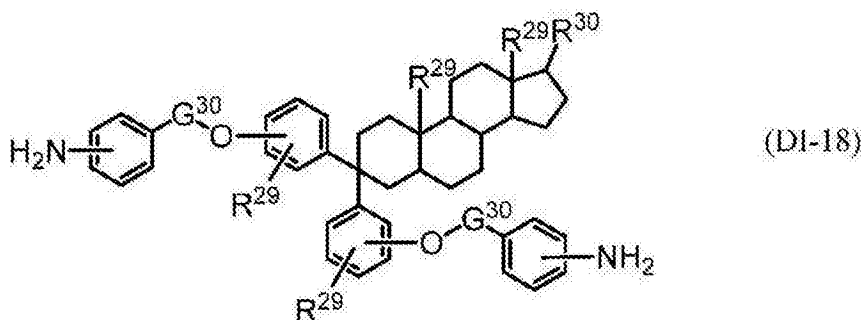


[0378] 式 (DI-16-b) 中, R^{27} 及 R^{28} 独立为碳数 1~3 的烷基, v 为 1~6 的整数。 R^{26} 的较佳例为碳数 1~30 的烷基及碳数 1~30 的烷氧基。

[0379] [化92]



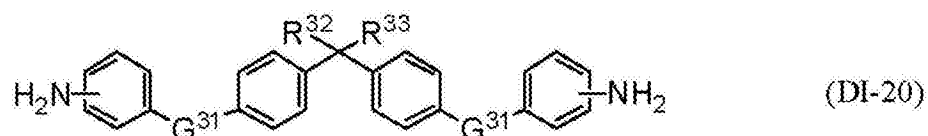
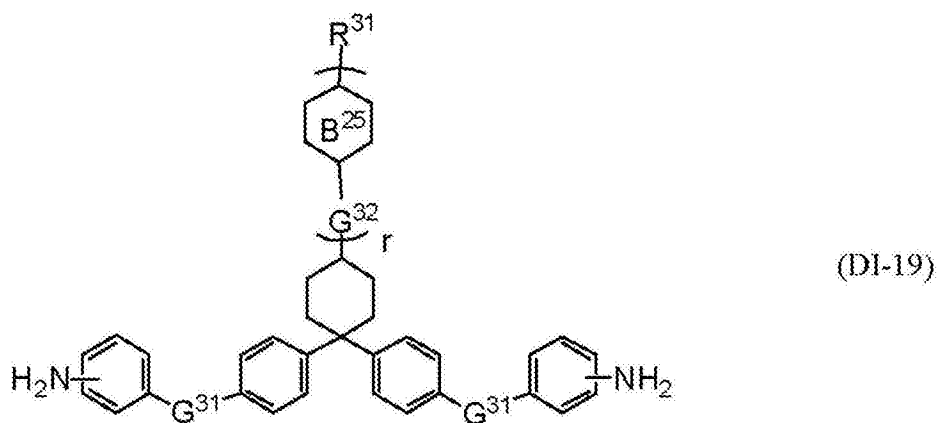
[0380]



[0381] 式 (DI-17) 及式 (DI-18) 中, G^{30} 独立为单键、-CO- 或 -CH₂-, R^{29} 独立为 -H 或 -CH₃, R^{30} 为 -H、碳数 1~20 的烷基或碳数 2~20 的烯基。式 (DI-18) 中的苯环的一个 -H 可经碳数 1~20 的烷基或苯基所取代。而且, 未于构成环的任一碳原子上固定键结位置的基团表示该环上的键结位置为任意。较佳为式 (DI-17) 的 2 个基团 “-亚苯基- G^{30} -O-” 中的一个键结于类固醇核的 3 位, 另一个键结于类固醇核的 6 位。式 (DI-18) 中的 2 个基团 “-亚苯基- G^{30} -O-” 对苯环的键结位置较佳为相对于类固醇核的键结位置而分别为间位或对位。式 (DI-17) 及式 (DI-18) 中, 键结于苯环上的 -NH₂ 表示该环上的键结位置为任意。

[0382] [化93]

[0383]

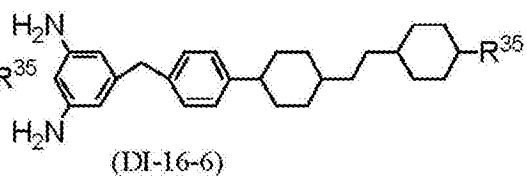
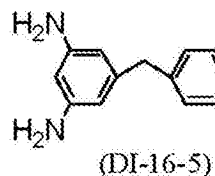
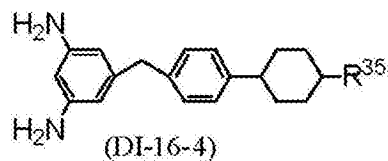
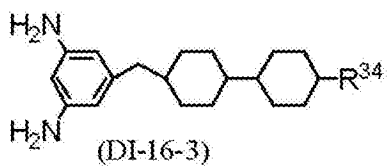
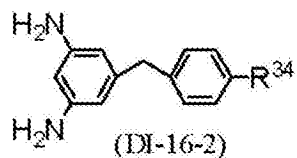
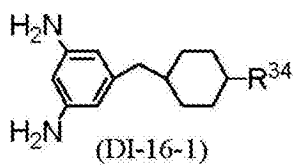


[0384] 式 (DI-19) 及式 (DI-20) 中, G^{31} 独立为 -O- 或碳数 1~6 的亚烷基, G^{32} 为单键或碳数 1~3 的亚烷基。 R^{31} 为 -H 或碳数 1~20 的烷基, 该烷基的任意的 -CH₂- 可经 -O-、-CH=CH- 或 -C≡C- 所取代。 R^{32} 为碳数 6~22 的烷基, R^{33} 为 -H 或碳数 1~22 的烷基。环 B^{25} 为 1,4-亚苯基或 1,4-亚环己基, r 为 0 或 1。而且, 键结于苯环上的 -NH₂ 表示该环上的键结位置为任意, 但较佳为相对于 G^{31} 的键结位置而独立为间位或对位。

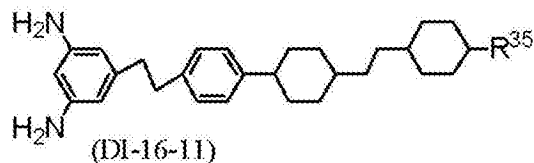
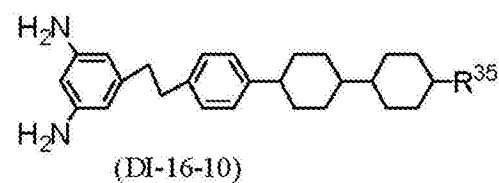
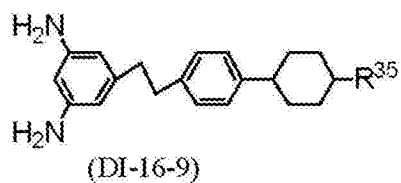
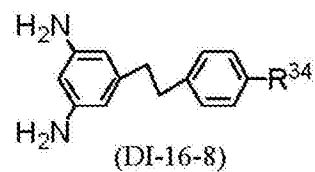
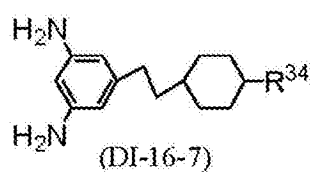
[0385] 以下例示侧链型二胺的具体例。上述式 (DI-16) ~ 式 (DI-20) 的具有侧链的二胺化合物可列举下述式 (DI-16-1) ~ 式 (DI-20-3) 所表示的化合物。

[0386] 以下示出式 (DI-16) 所表示的化合物的例子。

[0387] [化94]

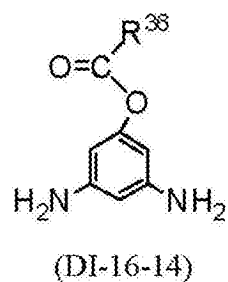
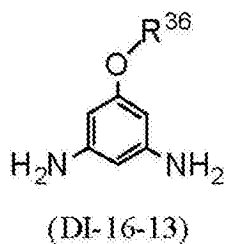
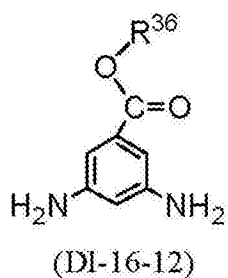


[0388]

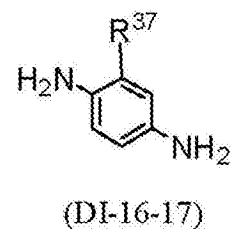
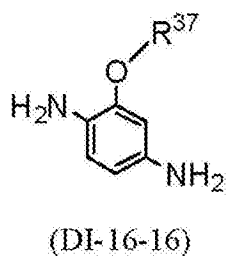
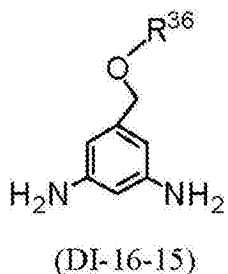


[0389] 式(DI-16-1)～式(DI-16-11)中, R^{34} 为碳数1～30的烷基或碳数1～30的烷氧基, 较佳为碳数5～25的烷基或碳数5～25的烷氧基。 R^{35} 为碳数1～30的烷基或碳数1～30的烷氧基, 较佳为碳数3～25的烷基或碳数3～25的烷氧基。

[0390] [化95]

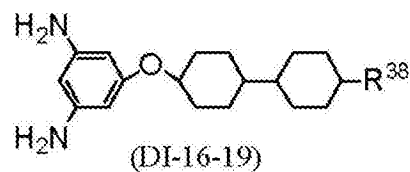
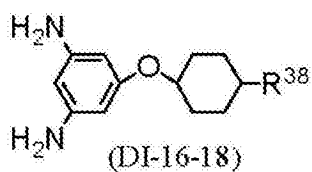


[0391]

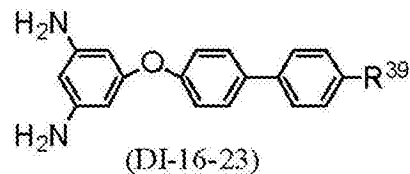
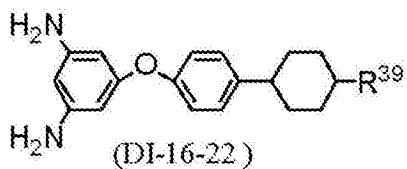
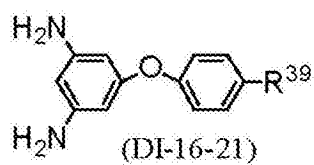
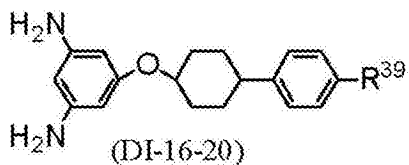


[0392] 式 (DI-16-12) ~ 式 (DI-16-17) 中, R^{36} 为碳数 4~30 的烷基, 较佳为碳数 6~25 的烷基。 R^{37} 为碳数 6~30 的烷基, 较佳为碳数 8~25 的烷基。

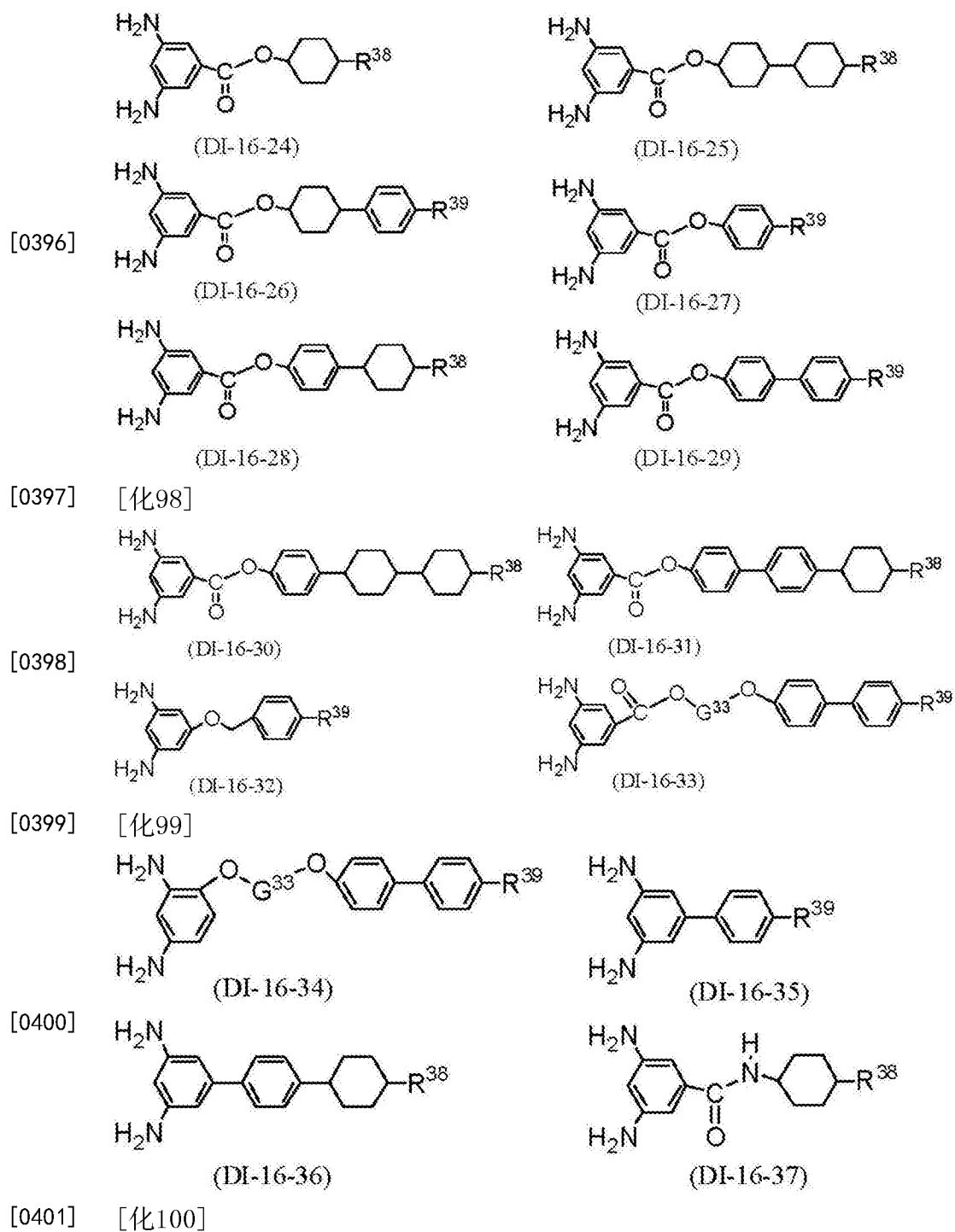
[0393] [化96]

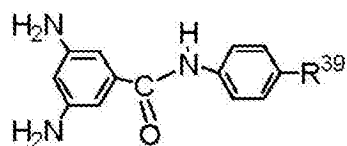


[0394]

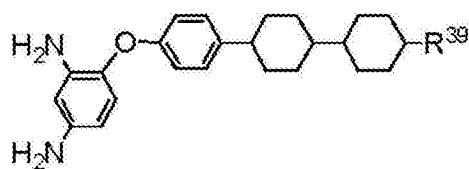


[0395] [化97]

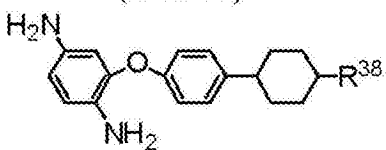




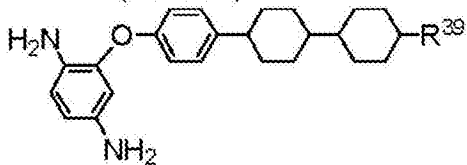
(DI-16-38)



(DI-16-39)

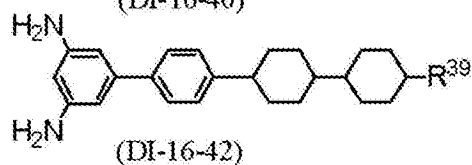


(DI-16-40)

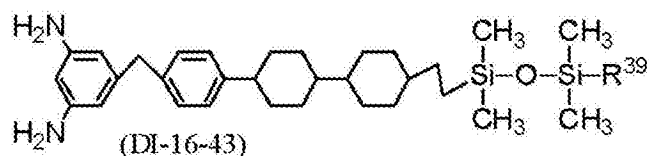


(DI-16-41)

[0402]



(DI-16-42)

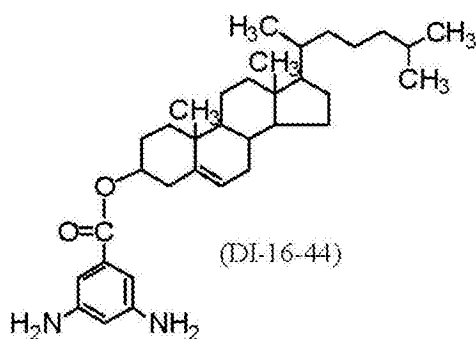


(DI-16-43)

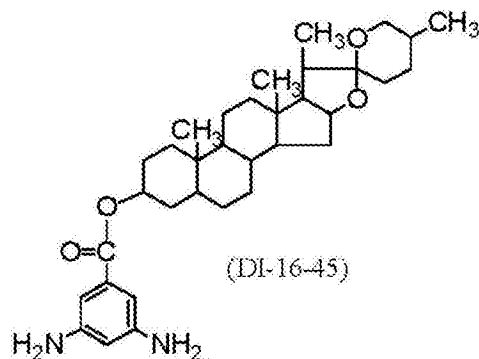
[0403] 式 (DI-16-18) ~ 式 (DI-16-43) 中, R^{38} 为碳数 1~20 的烷基或碳数 1~20 的烷氧基, 较佳为碳数 3~20 的烷基或碳数 3~20 的烷氧基。 R^{39} 为 -H、-F、碳数 1~30 的烷基、碳数 1~30 的烷氧基、-CN、-OCHF₂ 或 -OCF₃, 较佳为碳数 3~25 的烷基或碳数 3~25 的烷氧基。而且, G^{33} 为碳数 1~20 的亚烷基。

[0404] [化101]

[0405]

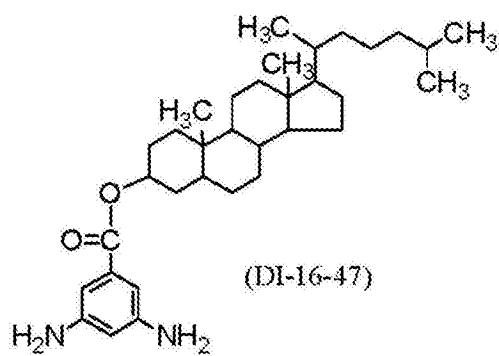
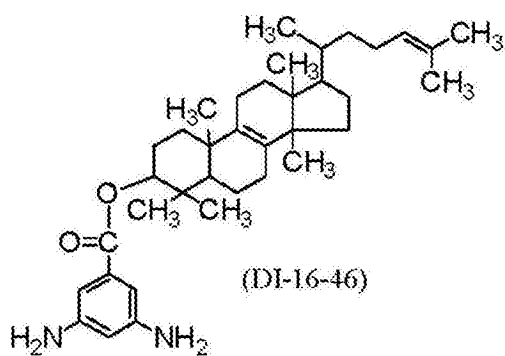


(DI-16-44)

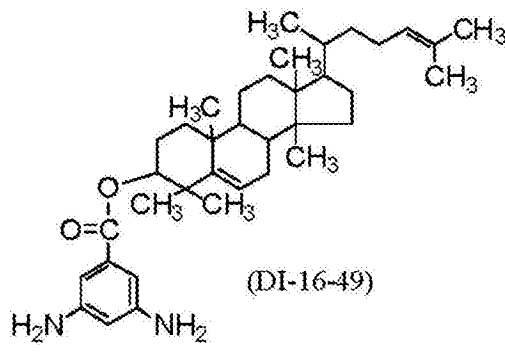
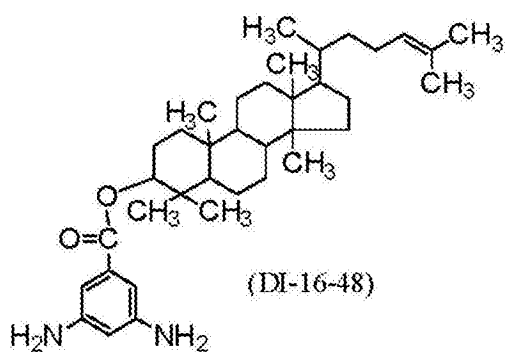


(DI-16-45)

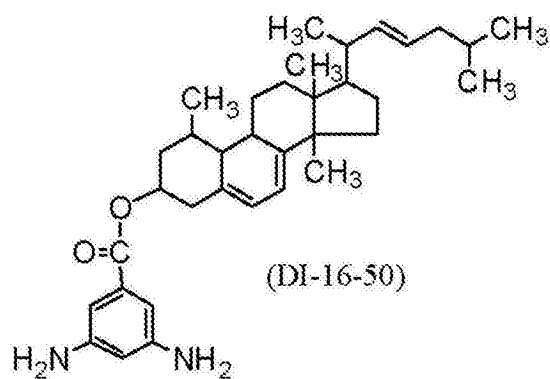
[0406] [化102]



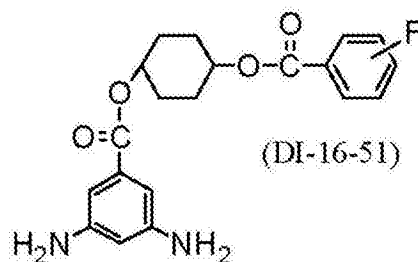
[0407]



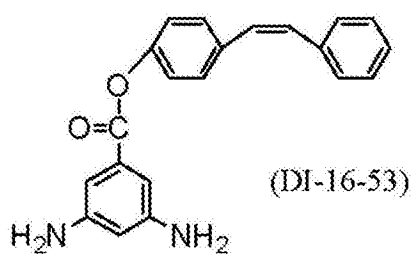
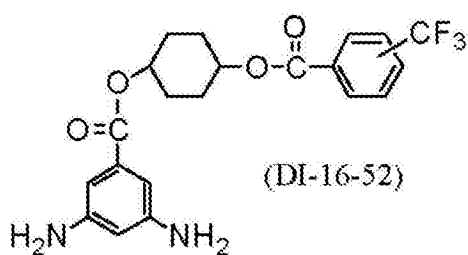
[0408] [化103]



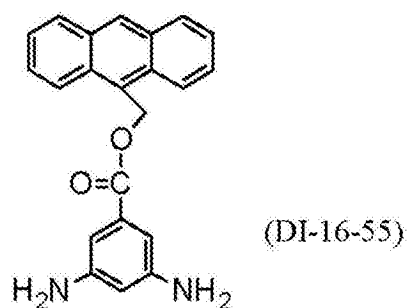
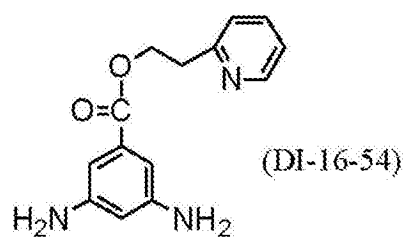
[0409]



[0410] [化104]

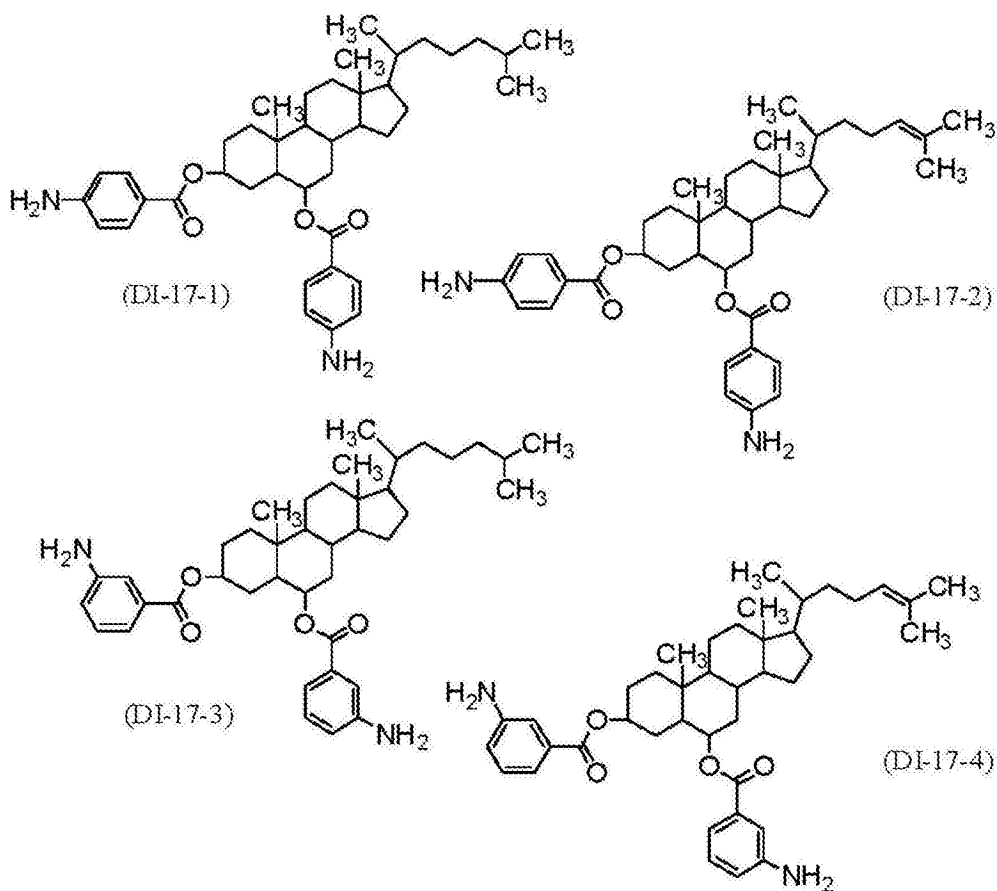


[0411]



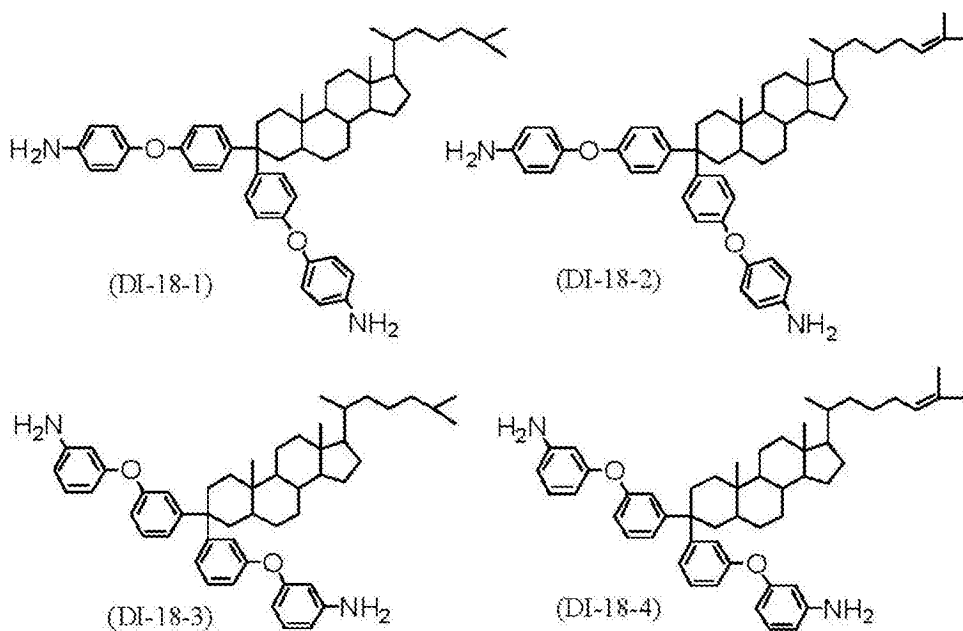
[0412] 以下示出式 (DI-17) 所表示的化合物的例子。

[0413] [化105]

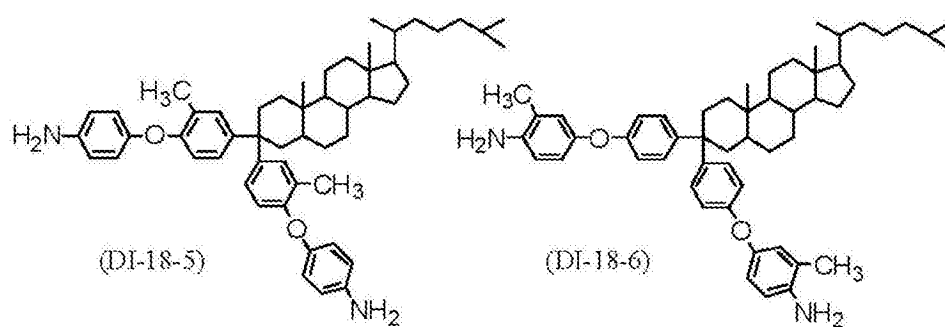


[0415] 以下示出式 (DI-18) 所表示的化合物的例子。

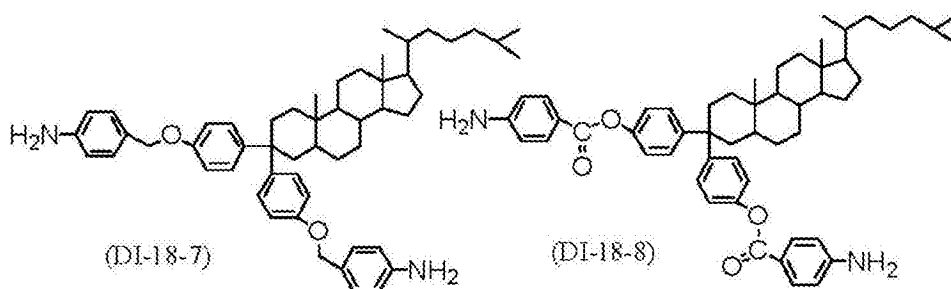
[0416] [化106]



[0418] [化107]

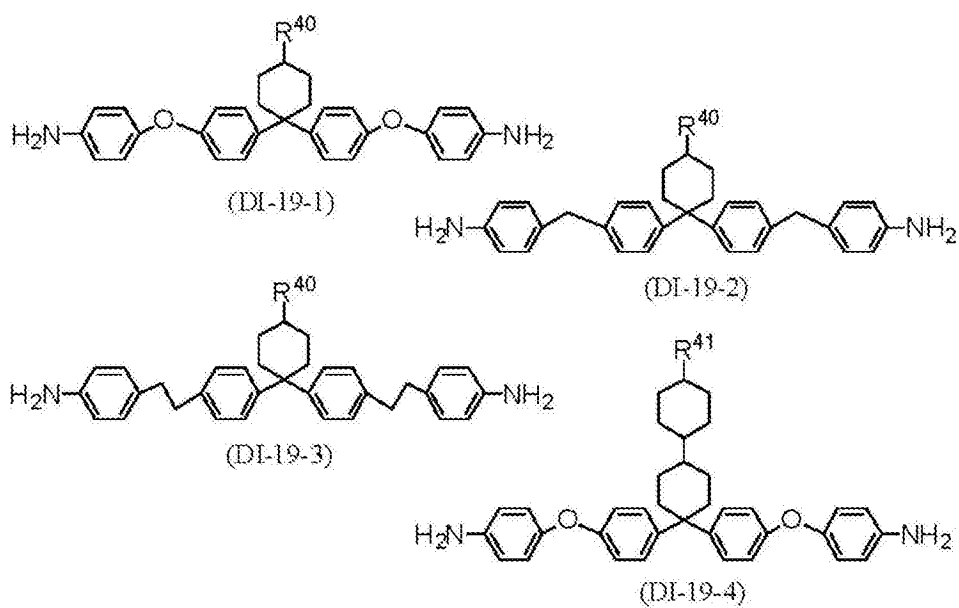


[0419]

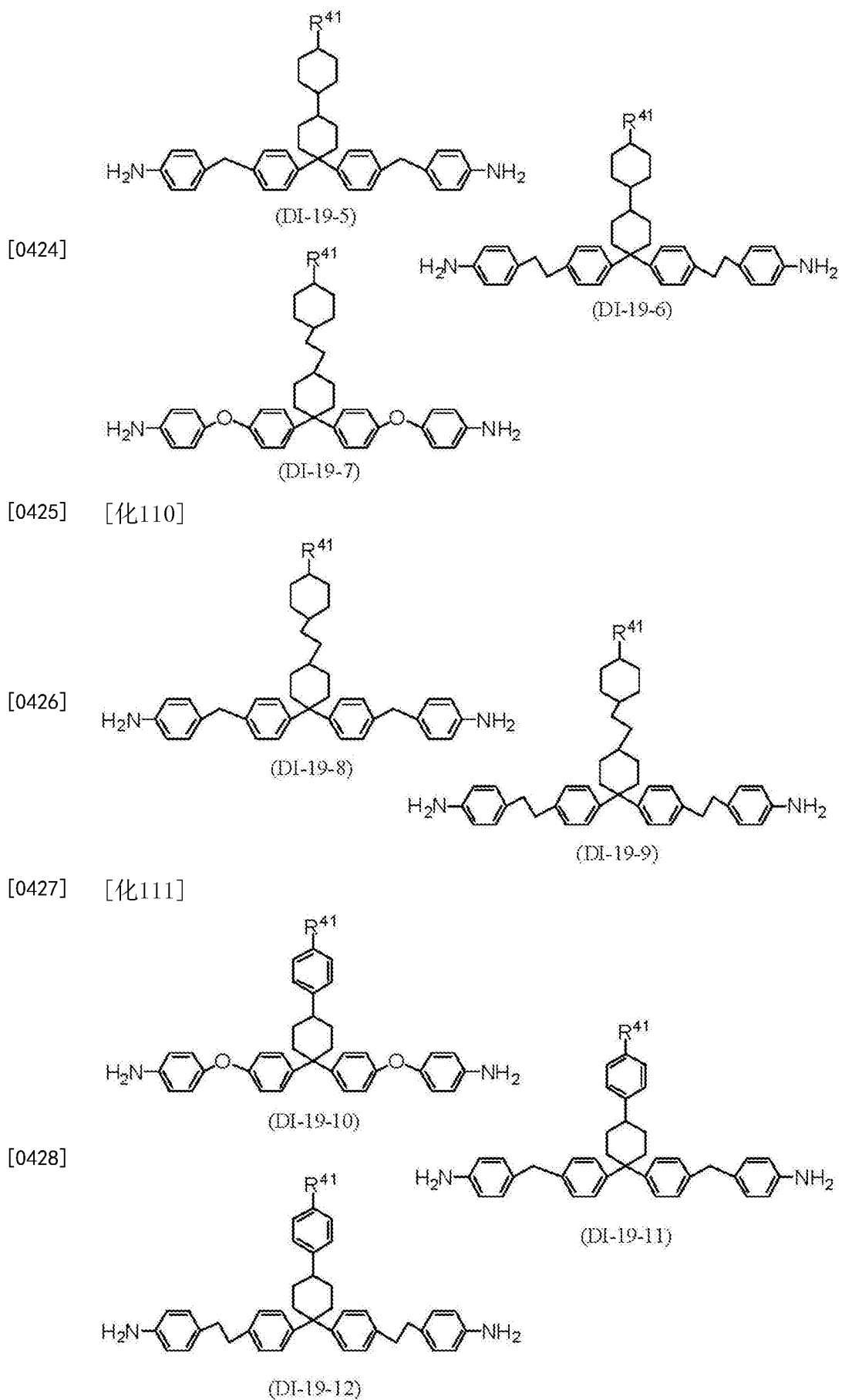


[0420] 以下示出式 (DI-19) 所表示的化合物的例子。

[0421] [化108]



[0423] [化109]

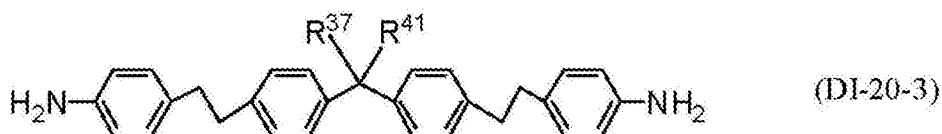
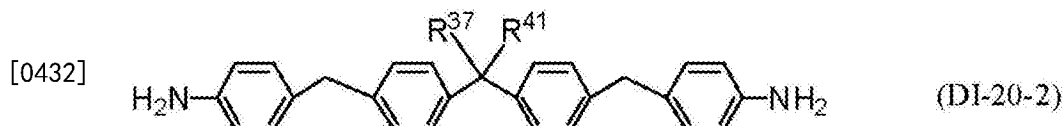
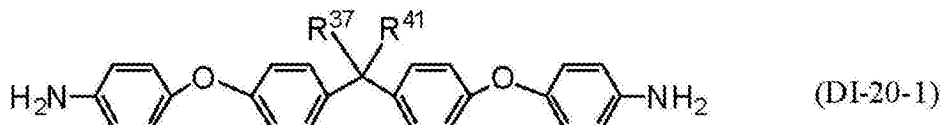


[0429] 式(DI-19-1)～式(DI-19-12)中, R^{40} 为-H或碳数1～20的烷基, 较佳为-H或碳数1～

10的烷基,而且 R^{41} 为-H或碳数1~12的烷基。

[0430] 以下示出式(DI-20)所表示的化合物的例子。

[0431] [化112]

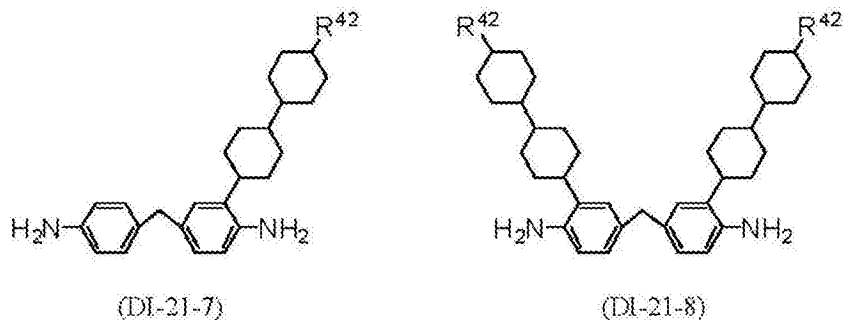
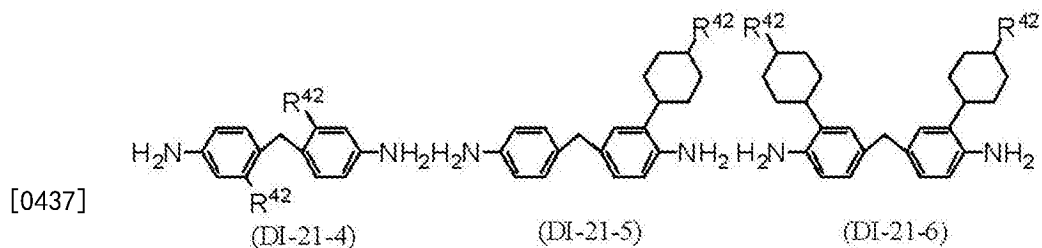
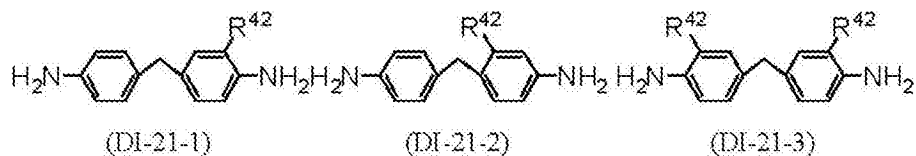


[0433] 式(DI-20-1)~式(DI-20-3)中, R^{37} 为碳数6~30的烷基, R^{41} 为-H或碳数1~12的烷基。

[0434] 本发明的二胺也可使用上述式(PDI-1)~式(PDI-8)所表示的感光性二胺及式(DI-1-1)~式(DI-20-3)所表示的二胺以外的二胺。此种二胺例如可列举式(DI-16-1)~式(DI-20-3)以外的具有侧链结构的二胺。

[0435] 例如可列举下述式(DI-21-1)~式(DI-21-8)所表示的化合物。

[0436] [化113]



[0438] 式(DI-21-1)~式(DI-21-8)中, R^{42} 分别独立表示碳数3~30的烷基。

[0439] 各二胺中,也可于单胺相对于二胺的比率为40mol% (摩尔百分比)以下的范围内将二胺的一部分替换成单胺。此种替换可引起生成聚酰胺酸时的聚合反应的终止(termination),从而可抑制聚合反应的进一步进行。因此,可藉由此种替换来容易地控制所得的聚合物(聚酰胺酸或其衍生物)的分子量,例如可于不损及本发明的效果的情况下改善液晶取向剂的涂布特性。可替换成单胺的二胺只要不损及本发明的效果,则可为一种也可为两种以上。上述单胺例如可列举:苯胺、4-羟基苯胺、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、正十八烷基胺及正二十烷基胺。

[0440] 上述聚酰胺酸或其衍生物也可于其单体中还含有单异氰酸酯化合物。藉由在单体中含有单异氰酸酯化合物,可修饰所得的聚酰胺酸或其衍生物的末端,调节分子量。藉由使用该末端修饰型的聚酰胺酸或其衍生物,例如可于不损及本发明的效果的情况下改善液晶取向剂的涂布特性。就上述观点而言,相对于单体中的二胺及四羧酸二酐的总量,单体中的单异氰酸酯化合物的含量较佳为1mol%~10mol%。上述单异氰酸酯化合物例如可列举异氰酸苯酯及异氰酸萘酯。

[0441] 上述二胺的具体例中,于重视进一步提高液晶的取向性的情形时,二胺较佳为式(DI-1-3)、式(DI-5-1)、式(DI-5-12)、式(DI-7-3)、式(DI-13-2)、式(DI-14-1)或式(DI-14-2)所表示的二胺。

[0442] 上述二胺的具体例中,于重视进一步提高反应性、感光性的情形时,二胺较佳为式(DI-1-4)、式(DI-4-1)、式(DI-5-1)、式(DI-5-12)、式(DI-5-28)、式(DI-5-30)、式(DI-9-1)、式(DI-13-1)、式(DI-13-2)、式(DI-14-1)或式(DI-14-2)所表示的二胺。

[0443] 上述二胺的具体例中,于重视进一步提高透射率的情形时,二胺较佳为式(DI-1-3)、式(DI-1-4)、式(DI-13-1)、式(DI-13-2)、式(DI-14-1)或式(DI-14-2)所表示的二胺。

[0444] 上述二胺的具体例中,于重视进一步提高电气特性的情形时,二胺较佳为式(DI-4-1)、式(DI-5-5)、式(DI-5-9)、式(DI-5-21)、式(DI-5-28)、式(DI-5-30)、式(DI-5-31)、式(DI-9-1)、式(DI-14-1)或式(DI-14-2)所表示的二胺。

[0445] 本发明中所用的用以制造取向膜的液晶取向剂中所用的聚酰胺酸可藉由使酸二酐与二胺成分于溶剂中反应而获得。该合成反应除了原料的选择以外无需特殊的条件,可直接应用通常的聚酰胺酸合成中的条件。所使用的溶剂将于之后叙述。

[0446] 上述液晶取向剂也可所谓掺杂型(blend type),也可还含有聚酰胺酸或其衍生物,也可还含有除聚酰胺酸或其衍生物以外的其他成分。其他成分可为一种也可为两种以上。

[0447] 另外,例如上述液晶取向剂也可于不损及本发明的效果的范围(较佳为上述聚酰胺酸或其衍生物的20重量%以内的量)内,还含有丙烯酸聚合物、丙烯酸酯聚合物及作为四羧酸二酐、二羧酸或其衍生物与二胺的反应产物的聚酰胺酰亚胺等其他聚合物成分。

[0448] 上述聚酰胺酸或其衍生物可与用于形成聚酰亚胺的膜的公知的聚酰胺酸或其衍生物同样地制造。四羧酸二酐的总添加量较佳为设定为与二胺的总摩尔数大致等摩尔(摩尔比为0.9~1.1左右)。

[0449] 上述聚酰胺酸或其衍生物的分子量以聚苯乙烯换算的重量平均分子量(Mw)计,较

佳为10,000~500,000,更佳为20,000~200,000。上述聚酰胺酸或其衍生物的分子量可藉由凝胶渗透层析(Gel Permeation Chromatography, GPC)法的测定来求出。

[0450] 上述聚酰胺酸或其衍生物可藉由以下方式确认其存在:藉由红外线(Infrared, IR)、核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR),对在大量的不良溶剂中进行沉淀所得的固体成分进行分析。另外,可藉由KOH或NaOH等强碱的水溶液对上述聚酰胺酸或其衍生物的分解物的有机溶剂进行萃取,利用气相层析(Gas Chromatography, GC)、高效液相层析(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)或气相层析-质谱分析(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)对萃取物进行分析,藉此确认所使用的单体。

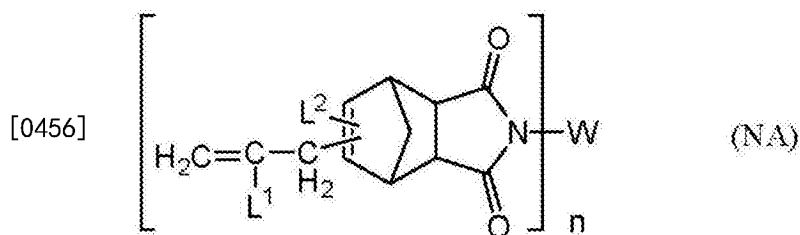
[0451] <烯基取代耐地酰亚胺化合物>

[0452] 例如,为了使液晶显示元件的电气特性长期稳定,本发明的液晶取向剂也可还含有烯基取代耐地酰亚胺化合物。烯基取代耐地酰亚胺化合物可使用一种,也可并用两种以上。根据上述目的,相对于聚酰胺酸或其衍生物,烯基取代耐地酰亚胺化合物的含量较佳为1重量%~100重量%,更佳为1重量%~70重量%,进而佳为1重量%~50重量%。

[0453] 以下,对耐地酰亚胺化合物加以具体说明。

[0454] 烯基取代耐地酰亚胺化合物较佳为可于溶解本发明中所用的聚酰胺酸或其衍生物的溶剂中溶解的化合物。此种烯基取代耐地酰亚胺化合物的例子可列举下述式(NA)所表示的化合物。

[0455] [化114]

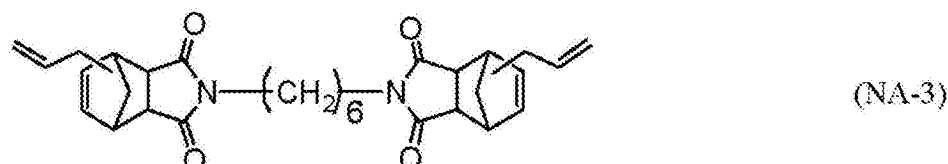
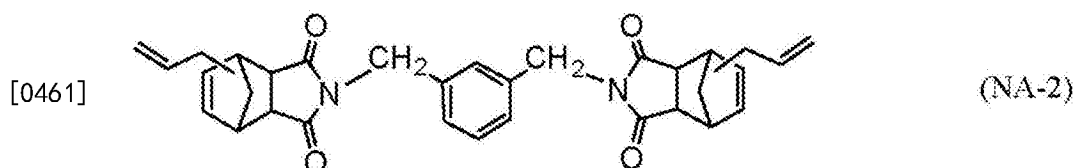
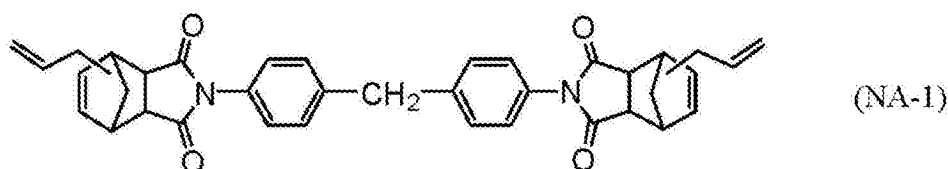


[0457] 式(NA)中, L^1 及 L^2 独立为-H、碳数1~12的烷基、碳数3~6的烯基、碳数5~8的环烷基、芳基或苄基, n 为1或2。

[0458] 式(NA)中,于 $n=1$ 时, W 为碳数1~12的烷基、碳数2~6的烯基、碳数5~8的环烷基、碳数6~12的芳基、苄基、 $-Z^1-(O)_r-(Z^2O)_k-Z^3-H$ (此处, Z^1 、 Z^2 及 Z^3 独立为碳数2~6的亚烷基, r 为0或1,而且, k 为1~30的整数)所表示的基团、 $-(Z^4)_r-B-Z^5-H$ (此处, Z^4 及 Z^5 独立为碳数1~4的亚烷基或碳数5~8的亚环烷基, B 为亚苯基,而且, r 为0或1)所表示的基团、 $-B-T-B-H$ (此处, B 为亚苯基,而且, T 为 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$)所表示的基团或该些基团的1个~3个-H经-OH所取代的基团。

[0459] 较佳的烯基取代耐地酰亚胺化合物可列举:下述式(NA-1)所表示的双{4-(烯丙基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺)苯基}甲烷、式(NA-2)所表示的N,N'-间苯二甲基-双(烯丙基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺)、及式(NA-3)所表示的N,N'-六亚甲基-双(烯丙基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺)。

[0460] [化115]



[0462] <具有自由基聚合性不饱和双键的化合物>

[0463] 例如,为了使液晶显示元件的电气特性长期稳定,本发明的液晶取向剂可还含有具有自由基聚合性不饱和双键的化合物。具有自由基聚合性不饱和双键的化合物可为一种化合物,也可两种以上的化合物。再者,具有自由基聚合性不饱和双键的化合物中不包括烯基取代耐地酰亚胺化合物。根据上述目的,相对于聚酰胺酸或其衍生物,具有自由基聚合性不饱和双键的化合物的含量较佳为1重量%~100重量%,更佳为1重量%~70重量%,进而佳为1重量%~50重量%。

[0464] 以下对具有自由基聚合性不饱和双键的化合物加以具体说明。

[0465] 具有自由基聚合性不饱和双键的化合物可列举:(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酸衍生物及双马来酰亚胺。具有自由基聚合性不饱和双键的化合物更佳为具有2个以上的自由基聚合性不饱和双键的(甲基)丙烯酸衍生物。

[0466] 较佳的(甲基)丙烯酸衍生物可列举:N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N,N'-二羟基亚乙基-双丙烯酰胺、亚乙基双丙烯酸酯及4,4'-亚甲基双(N,N-二羟基亚乙基丙烯酸酯苯胺)。

[0467] 双马来酰亚胺例如可列举:K.I.化成(股)制造的BMI-70及BMI-80,以及大和化成工业(股)制造的BMI-1000、BMI-3000、BMI-4000、BMI-5000及BMI-7000。

[0468] <恶嗪化合物>

[0469] 例如,为了使液晶显示元件的电气特性长期稳定,本发明的液晶取向剂也可还含有恶嗪化合物。恶嗪化合物可为一种化合物,也可两种以上的化合物。根据上述目的,相对于聚酰胺酸或其衍生物,恶嗪化合物的含量较佳为0.1重量%~50重量%,更佳为1重量%~40重量%,进而佳为1重量%~20重量%。

[0470] 以下,对恶嗪化合物加以具体说明。

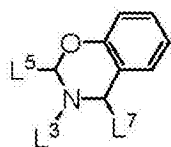
[0471] 恶嗪化合物较佳为可溶于溶解聚酰胺酸或其衍生物的溶剂中、此外具有开环聚合性的恶嗪化合物。

[0472] 另外,恶嗪化合物的恶嗪结构的个数并无特别限定。

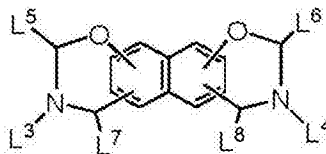
[0473] 恶嗪的结构中已知各种结构。本发明中,恶嗪的结构并无特别限定,恶嗪化合物的恶嗪结构中,可列举苯并恶嗪或萘并恶嗪等具有含有缩合多环芳香族基的芳香族基的恶嗪的结构。

[0474] 恶嗪化合物例如可列举下述式 (OX-1) ~ 式 (OX-6) 所示的化合物。再者, 下述式中, 朝向环的中心而表示的键表示键结于构成环且可键结取代基的任一个碳上。

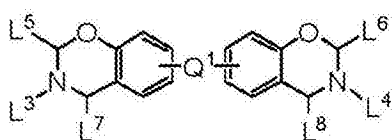
[0475] [化116]



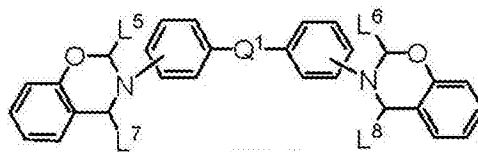
(OX-1)



(OX-2)

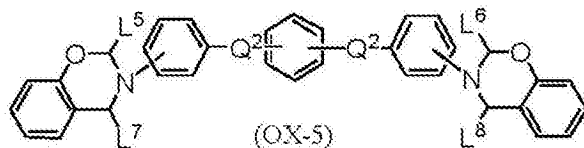


(OX-3)

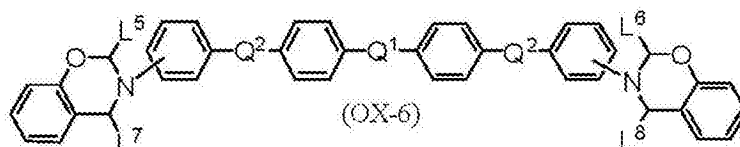


(OX-4)

[0476]



(OX-5)



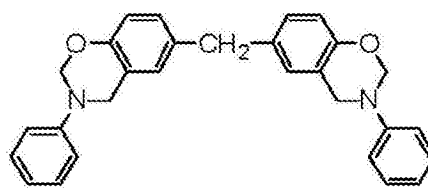
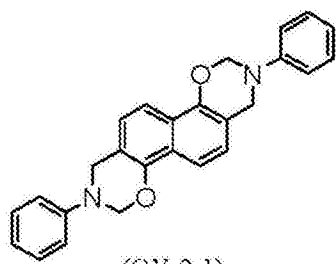
(OX-6)

[0477] 式 (OX-1) ~ 式 (OX-3) 中, L^3 及 L^4 为碳数 1 ~ 30 的有机基, 式 (OX-1) ~ 式 (OX-6) 中, L^5 ~ L^8 为 -H 或碳数 1 ~ 6 的烃基, 式 (OX-3)、式 (OX-4) 及式 (OX-6) 中, Q^1 为单键、-O-、-S-、-S-S-、-SO₂-、-CO-、-CONH-、-NHCO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_v-、-O-(CH₂)_v-O-、-S-(CH₂)_v-S-, 此处, v 为 1 ~ 6 的整数, 式 (OX-5) 及式 (OX-6) 中, Q^2 独立为单键、-O-、-S-、-CO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂- 或碳数 1 ~ 3 的亚烷基, Q^2 中的键结于苯环、萘环上的氢可独立地经 -F-、-CH₃-、-OH-、-COOH-、-SO₃H-、-PO₃H₂ 所取代。

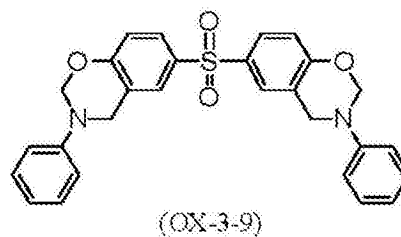
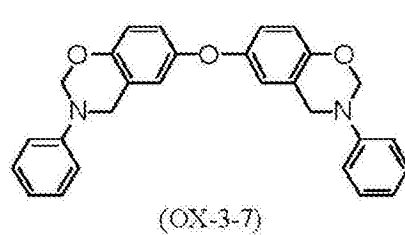
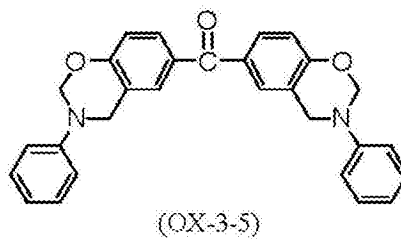
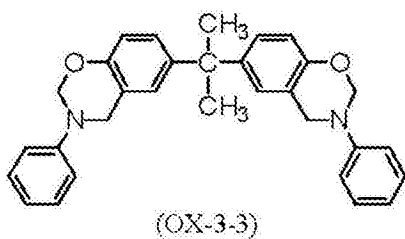
[0478] 另外, 恶嗪化合物中, 包括侧链中具有恶嗪结构的低聚物或聚合物、主链中具有恶嗪结构的低聚物或聚合物。

[0479] 上述式 (OX-1) ~ 式 (OX-6) 的恶嗪化合物中, 更佳的具体例可列举: 下述式 (OX-2-1)、式 (OX-3-1)、式 (OX-3-3)、式 (OX-3-5)、式 (OX-3-7)、式 (OX-3-9)、式 (OX-4-1) ~ 式 (OX-4-6)、式 (OX-5-3)、式 (OX-5-4) 及式 (OX-6-2) ~ 式 (OX-6-4) 所表示的恶嗪化合物。

[0480] [化117]

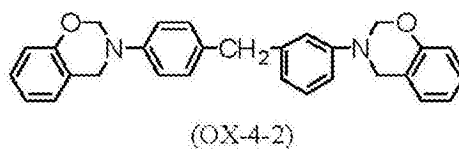
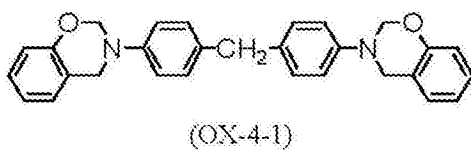


[0481]

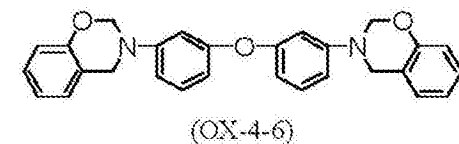
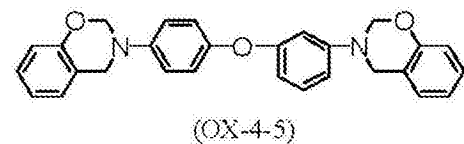
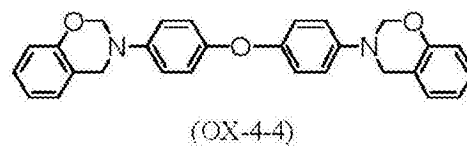
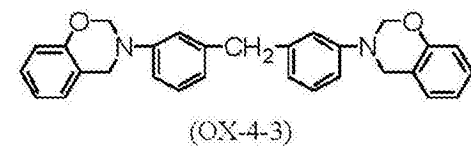


[0482]

[化118]

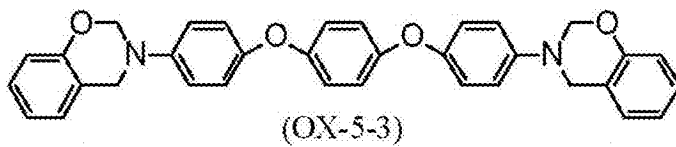


[0483]

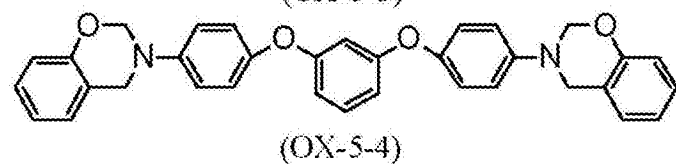


[0484]

[化119]

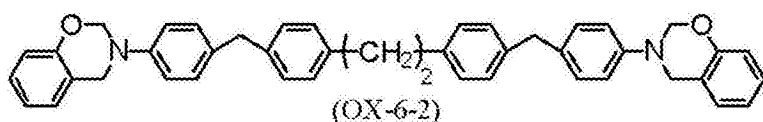


[0485]

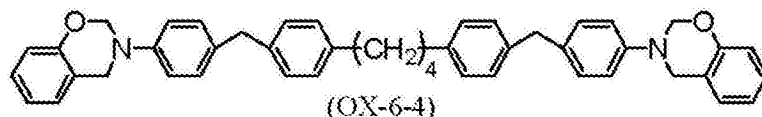
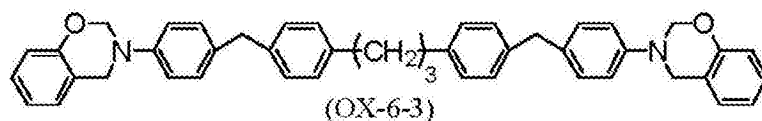


[0486]

[化120]



[0487]



[0488] <恶唑啉化合物>

[0489] 例如,为了使液晶显示元件的电气特性长期稳定,本发明的液晶取向剂也可还含有恶唑啉化合物。恶唑啉化合物为具有恶唑啉结构的化合物。恶唑啉化合物可为一种化合物,也可两种以上的化合物。根据上述目的,相对于聚酰胺酸或其衍生物,恶唑啉化合物的含量较佳为0.1重量%~50重量%,更佳为1重量%~40重量%,进而佳为1重量%~20重量%。或者,根据上述目的,恶唑啉化合物的含量较佳为将恶唑啉化合物中的恶唑啉结构换算成恶唑啉时,相对于聚酰胺酸或其衍生物而为0.1重量%~40重量%。

[0490] 以下,对恶唑啉化合物加以具体说明。

[0491] 恶唑啉化合物可于一个化合物中仅具有一种恶唑啉结构,也可具有两种以上的恶唑啉结构。另外,恶唑啉化合物只要于一个化合物中具有一个恶唑啉结构即可,较佳为具有2个以上的恶唑啉结构。另外,恶唑啉化合物可为侧链中具有恶唑啉环结构的聚合物,也可共聚物。侧链中具有恶唑啉结构的聚合物可为侧链中具有恶唑啉结构的单体的均聚物,也可侧链中具有恶唑啉结构的单体与不具有恶唑啉结构的单体的共聚物。侧链中具有恶唑啉结构的共聚物可为侧链中具有恶唑啉结构的两种以上的单体的共聚物,也可侧链中具有恶唑啉结构的两种以上的单体与不具有恶唑啉结构的单体的共聚物。

[0492] 恶唑啉结构较佳为以恶唑啉结构中的氧及氮的一个或两个与聚酰胺酸的羰基可反应的方式存在于恶唑啉化合物中的结构。

[0493] 恶唑啉化合物例如可列举:2,2'-双(2-恶唑啉)、1,2,4-三-(2-恶唑啉基-2)-苯、4-呋喃-2-基亚甲基-2-苯基-4H-恶唑-5-酮、1,4-双(4,5-二氢-2-恶唑基)苯、1,3-双(4,5-二氢-2-恶唑基)苯、2,3-双(4-异丙基-2-恶唑啉-2-基)丁烷、2,2'-双-4-苄基-2-恶唑啉、2,6-双(异丙基-2-恶唑啉-2-基)吡啶、2,2'-异亚丙基双(4-第三丁基-2-恶唑啉)、2,2'-异亚丙基双(4-苄基-2-恶唑啉)、2,2'-亚甲基双(4-第三丁基-2-恶唑啉)及2,2'-亚甲基双(4-苄基-2-恶唑啉)。除了该些化合物以外,也可列举艾伯卡洛斯(Epocros)(商品名,日本触媒(股)制造)那样的具有恶唑基的聚合物或低聚物。该些化合物中,更佳可列举1,3-双(4,5-二氢-2-恶唑基)苯。

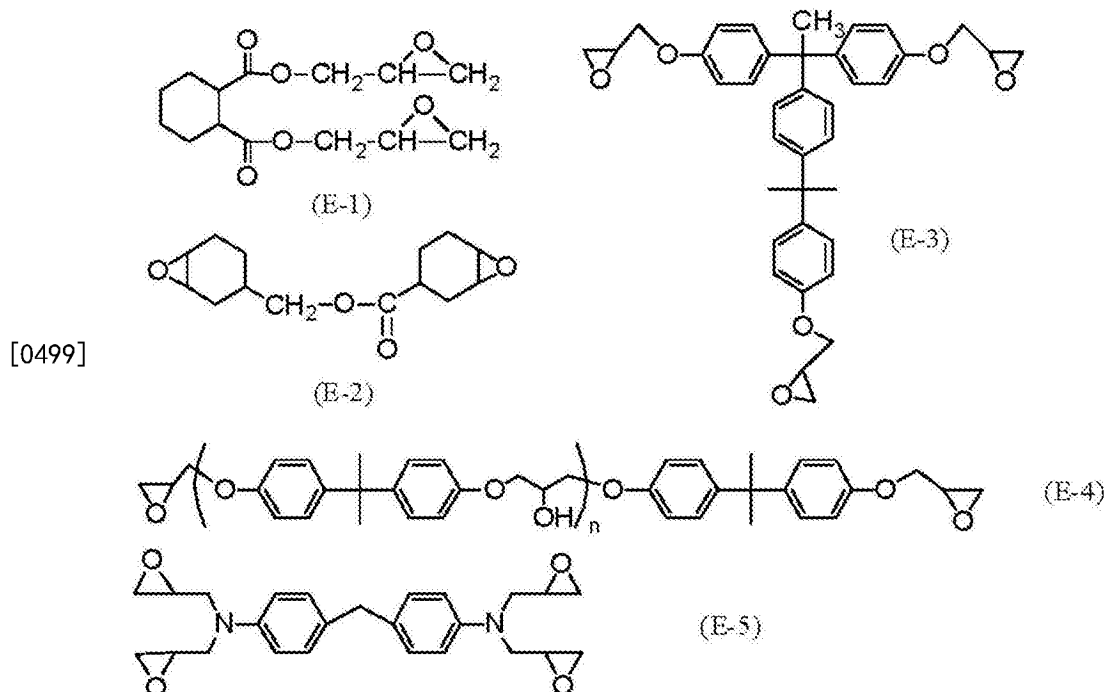
[0494] <环氧化合物>

[0495] 例如,为了使液晶显示元件的电气特性长期稳定,本发明的液晶取向剂也可还含有环氧化合物。环氧化合物可为一种化合物,也可两种以上的化合物。根据上述目的,相对于聚酰胺酸或其衍生物,环氧化合物的含量较佳为0.1重量%~50重量%,更佳为1重量%~40重量%,进而佳为1重量%~20重量%。

[0496] 以下,对环氧化合物加以具体说明。

[0497] 环氧化合物例如可列举：双酚A型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、脂环式环氧树脂、具有环氧乙烷的单体的聚合物、及具有环氧乙烷的单体与其他单体的共聚物、下述结构式(E1)～结构式(E3)及结构式(E5)所表示的化合物、及下述通式(E4)所表示的化合物等。

[0498] [化121]



[0500] 通式(E4)中, n 表示0~10的整数。

[0501] 进而,具体而言,上述环氧树脂可列举:商品名“艾比科特(Epikote)807”、“艾比科特(Epikote)815”、“艾比科特(Epikote)825”、“艾比科特(Epikote)827”。

[0502] 通式(E4)所表示的化合物可列举:商品名“艾比科特(Epikote)828”、“艾比科特(Epikote)190P”、“艾比科特(Epikote)191P”、商品名“艾比科特(Epikote)1004”、“艾比科特(Epikote)1256”(以上为日本环氧树脂(股)制造),商品名“阿拉带特(AraIdite)CY177”。

[0503] 结构式(E1)所表示的化合物可列举商品名“阿拉带特(AraIdite)CY184”(日本汽巴(Ciba Japan)(股)制造)。

[0504] 结构式(E2)所表示的化合物可列举商品名“赛罗西德(CeIloxide)2021P”、“EHPE-3150”(大赛璐(DaiceI)化学工业(股)制造)。

[0505] 结构式(E3)所表示的化合物可列举商品名“特科莫(Techmore)VG3101L”(三井化学(股)制造)。

[0506] 结构式(E5)所表示的化合物可列举“4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)”(西格玛-奥德里奇(Sigma-Aldrich)公司制造)。

[0507] 该些化合物中,就取向层的透明性及平坦性良好的观点而言,较佳为上述环氧化合物含有作为通式(E4)所表示的化合物($n=0\sim4$ 的化合物的混合物)的“艾比科特(Epikote)828”、作为结构式(E1)所表示的化合物的“阿拉带特(AraIdite)CY184”(日本汽巴嘉基(Ciba-Geigy Japan)(股)制造)、作为结构式(E2)所表示的化合物的商品名“赛罗西德(CeIloxide)2021P”(大赛璐(DaiceI)化学工业(股)制造)、作为结构式(E3)所表示的化

合物的商品名“特科莫(Techmore) VG3101L”(三井化学(股)制造)及结构式(E5)所表示的化合物“4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)”(西格玛-奥德里奇(Sigma-Aldrich)公司制造)。

[0508] 另外,例如上述液晶取向剂也可还含有各种添加剂。各种添加剂例如可列举除聚酰胺酸及其衍生物以外的高分子化合物、及低分子化合物,可根据各自的目的而选择使用。

[0509] 例如,上述高分子化合物可列举于有机溶剂中具有可溶性的高分子化合物。就控制所形成的液晶取向膜的电气特性或取向性的观点而言,较佳为将此种高分子化合物添加至本发明的液晶取向剂中。该高分子化合物例如可列举:聚酰胺、聚氨基甲酸酯、聚脲、聚酯、聚环氧化物、聚酯多元醇、硅酮改性聚氨基甲酸酯及硅酮改性聚酯。

[0510] 另外,上述低分子化合物例如可列举:1)期望提高涂布性时用于该目的的表面活性剂、2)必须提高抗静电性时的抗静电剂、3)期望提高与基板的密接性时的硅烷偶合剂或钛系的偶合剂、另外4)于低温下进行酰亚胺化的情形时的酰亚胺化触媒。

[0511] 硅烷偶合剂例如可列举:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基三甲氧基硅烷、对氨基苯基三甲氧基硅烷、对氨基苯基三乙氧基硅烷、间氨基苯基三甲氧基硅烷、间氨基苯基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(三乙氧基硅烷基)-1-丙胺及N,N'-双[3-(三甲氧基硅烷基)丙基]乙二胺。较佳的硅烷偶合剂为3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0512] 酰亚胺化触媒例如可列举:三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺等脂肪族胺类;N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、甲基取代苯胺、羟基取代苯胺等芳香族胺类;吡啶、甲基取代吡啶、羟基取代吡啶、喹啉、甲基取代喹啉、羟基取代喹啉、异喹啉、甲基取代异喹啉、羟基取代异喹啉、咪唑、甲基取代咪唑、羟基取代咪唑等环式胺类。上述酰亚胺化触媒较佳为选自N,N-二甲基苯胺、邻羟基苯胺、间羟基苯胺、对羟基苯胺、邻羟基吡啶、间羟基吡啶、对羟基吡啶及异喹啉中的一种或两种以上。

[0513] 硅烷偶合剂的添加量通常为聚酰胺酸或其衍生物的总重量的0重量%~20重量%,较佳为0.1重量%~10重量%。

[0514] 相对于聚酰胺酸或其衍生物的羰基,酰亚胺化触媒的添加量通常为0.01当量~5当量,较佳为0.05当量~3当量。

[0515] 其他添加剂的添加量根据其用途而不同,通常为聚酰胺酸或其衍生物的总重量的0重量%~100重量%,较佳为0.1重量%~50重量%。

[0516] 另外,例如就调整液晶取向剂的涂布性或者上述聚酰胺酸或其衍生物的浓度的观点而言,上述液晶取向剂也可还含有溶剂。上述溶剂只要为具有溶解高分子成分的能力的溶剂,则可无特别限制地应用。上述溶剂广泛包括于聚酰胺酸、可溶性聚酰亚胺等高分子成分的制造步骤或用途方面通常使用的溶剂,可根据使用目的而适当选择。上述溶剂可为一种,也可两种以上的混合溶剂。

[0517] 溶剂可列举上述聚酰胺酸或其衍生物的亲溶剂、或以改善涂布性为目的的其他溶剂。

[0518] 作为对于聚酰胺酸或其衍生物的亲溶剂的非质子性极性有机溶剂,可列举:N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基咪唑啉酮(dimethylimidazolidinone)、N-甲基己内酰胺、N-甲基丙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、二乙基乙酰胺、 γ -丁内酯等内酯。

[0519] 以改善涂布性等为目的的其他溶剂的例子可列举:乳酸烷基酯、3-甲基-3-甲氧基丁醇、四氢萘(tetraIn)、异佛尔酮、乙二醇单丁醚等乙二醇单烷基醚、二乙二醇单乙醚等二乙二醇单烷基醚、乙二醇单烷基乙酸酯或乙二醇单苯基乙酸酯、三乙二醇单烷基醚、丙二醇单甲醚或丙二醇单丁醚等丙二醇单烷基醚、丙二酸二乙酯等丙二酸二烷基酯、二丙二醇单甲醚等二丙二醇单烷基醚、该些化合物的乙酸酯类等酯化合物。

[0520] 该些溶剂中,上述溶剂尤佳为N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基咪唑啉酮、 γ -丁内酯、乙二醇单丁醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚及二丙二醇单甲醚。

[0521] 上述取向剂中的聚酰胺酸的浓度较佳为0.1重量%~40重量%。于将该取向剂涂布于基板上时,为了调整膜厚,有时需要进行预先藉由溶剂将所含有聚酰胺酸稀释的操作。

[0522] 上述取向剂中的固体成分浓度并无特别限定,只要根据下述各种涂布法来选择最适当的值即可。通常为了抑制涂布时的不均一或针孔(pin hole),相对于清漆重量,该固体成分浓度较佳为0.1重量%~30重量%,更佳为1重量%~10重量%。

[0523] 对本发明的液晶取向膜加以详细说明。本发明的液晶取向膜是藉由对上述本发明的液晶取向剂的涂膜进行加热而形成的膜。本发明的液晶取向膜可利用由液晶取向剂来制作液晶取向膜的通常方法而获得。例如,本发明的液晶取向膜可藉由经由以下步骤而获得:形成本发明的液晶取向剂的涂膜的步骤、进行加热干燥的步骤及进行加热煅烧的步骤。另外,视需要也可于涂膜步骤、加热干燥步骤之后照射光,或于加热煅烧步骤之后照射光来赋予异向性。

[0524] 涂膜可藉由以下方式形成:与通常的液晶取向膜的制作同样地,于液晶显示元件的基板上涂布本发明的液晶取向剂。基板可列举:可设置氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)电极、氧化铟锌($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, IZO)电极、铟镓氧化锌(In-Ga-ZnO_4 , IGZO)电极或彩色滤光片(color filter)等的玻璃制基板。

[0525] 将液晶取向剂涂布于基板上的方法通常已知旋转器(spinner)法、印刷法、浸渍法、滴加法、喷墨法等。该些方法于本发明中也可同样地应用。

[0526] 上述加热干燥步骤通常已知有于烘箱或红外炉中进行加热处理的方法、于热板上进行加热处理的方法等。加热干燥步骤较佳为于溶剂可蒸发的范围内的温度下实施,更佳为于与加热煅烧步骤中的温度相比较而相对较低的温度下实施。具体而言,加热干燥温度较佳为30℃~150℃的范围,更佳为50℃~120℃的范围。

[0527] 上述加热煅烧步骤可于上述聚酰胺酸或其衍生物发生脱水、闭环反应所必需的条件下进行。上述涂膜的煅烧通常已知有于烘箱或红外炉中进行加热处理的方法、于热板上进行加热处理的方法等。该些方法也可于本发明中同样地应用。通常较佳为于100℃~300℃左右的温度下进行1分钟~3小时,更佳为120℃~280℃,进而佳为150℃~250℃。

[0528] 对利用光取向法的本发明的液晶取向膜的形成方法加以详细说明。使用光取向法的本发明的液晶取向膜可藉由以下方式形成:将涂膜加热干燥后,照射放射线的直线偏光

或非偏光,藉此对涂膜赋予异向性,其后对该膜进行加热煅烧。或者本发明的液晶取向膜可藉由以下方式形成:将涂膜加热干燥,进行加热煅烧后,照射放射线的直线偏光或非偏光。就取向性的方面而言,放射线的照射步骤较佳为于加热煅烧步骤之前进行。

[0529] 进而,为了提高液晶取向膜的液晶取向能力,也可对涂膜进行加热同时照射放射线的直线偏光或非偏光。放射线的照射可于对涂膜进行加热干燥的步骤、或进行加热煅烧的步骤中进行,也可于加热干燥步骤与加热煅烧步骤之间进行。该步骤中的加热干燥温度较佳为 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的范围,更佳为 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的范围。另外,该步骤中的加热煅烧温度较佳为 $30^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的范围,更佳为 $50^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0530] 放射线例如可使用含有波长为 $150\text{nm}\sim 800\text{nm}$ 的光的紫外线或可见光,较佳为含有 $300\text{nm}\sim 400\text{nm}$ 的光的紫外线。另外,可使用直线偏光或非偏光。该些光只要为可对上述涂膜赋予液晶取向能力的光,则并无特别限定,于欲对液晶表现出强的取向限制力的情形时,较佳为直线偏光。

[0531] 本发明的液晶取向膜即便于低能量的光照射下也可显示出高的液晶取向能力。上述放射线照射步骤中的直线偏光的照射量较佳为 $0.05\text{J}/\text{cm}^2\sim 20\text{J}/\text{cm}^2$,更佳为 $0.5\text{J}/\text{cm}^2\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 。另外,直线偏光的波长较佳为 $200\text{nm}\sim 400\text{nm}$,更佳为 $300\text{nm}\sim 400\text{nm}$ 。直线偏光对膜表面的照射角度并无特别限定,于欲表现出对液晶的强的取向限制力的情形时,就缩短取向处理时间的观点而言,较佳为相对于膜表面而尽可能垂直。另外,本发明的液晶取向膜藉由照射直线偏光,可使液晶在相对于直线偏光的偏光方向而垂直的方向上取向。

[0532] 于欲表现出预倾角的情形时对上述膜照射的光可与上述同样地为直线偏光,也可为非偏光。于欲表现出预倾角的情形时对上述膜照射的光的照射量较佳为 $0.05\text{J}/\text{cm}^2\sim 20\text{J}/\text{cm}^2$,尤佳为 $0.5\text{J}/\text{cm}^2\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$,其波长较佳为 $250\text{nm}\sim 400\text{nm}$,尤佳为 $300\text{nm}\sim 380\text{nm}$ 。于欲表现出预倾角的情形时对上述膜照射的光相对于上述膜表面的照射角度并无特别限定,就缩短取向处理时间的观点而言,较佳为 $30^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 度。

[0533] 照射放射线的直线偏光或非偏光的步骤中使用的光源可无限制地使用:超高压水银灯、高压水银灯、低压水银灯、深紫外(Deep UV)灯、卤素灯、金属卤化物灯、高功率金属卤化物灯、氙气灯、水银氙气灯、准分子灯、KrF准分子激光、荧光灯、发光二极管(Light Emitting Diode,LED)灯、钠灯、微波激发无电极灯等。

[0534] 本发明的液晶取向膜可藉由还包括上述步骤以外的其他步骤的方法而较佳地获得。例如,本发明的液晶取向膜无需利用清洗液对煅烧或放射线照射后的膜进行清洗的步骤,但也可为了方便其他步骤而设置清洗步骤。

[0535] 利用清洗液的清洗方法可列举:刷洗(brushing)、喷射(jet spray)、蒸汽清洗或超音波清洗等。该些方法可单独进行,也可并用。清洗液可使用:纯水,或甲醇、乙醇、异丙醇等各种醇类,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类,二氯甲烷等卤素系溶剂,丙酮、甲基乙基酮等酮类,但不限于该些溶剂。当然,该些清洗液是使用经充分纯化而杂质少的。此种清洗方法于本发明的液晶取向膜的形成中的上述清洗步骤中也可应用。

[0536] 为了提高本发明的液晶取向膜的液晶取向能力,可于加热煅烧步骤的前后、摩擦步骤的前后、或者偏光或非偏光的放射线照射的前后,使用热或光的退火处理。该退火处理中,退火温度为 $30^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$,较佳为 $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$,时间较佳为1分钟 $\sim$ 2小时。另外,退火处理中使用的退火光中,可列举UV灯、荧光灯、LED灯等。光的照射量较佳为 $0.3\text{J}/\text{cm}^2\sim 10\text{J}/$

cm²。

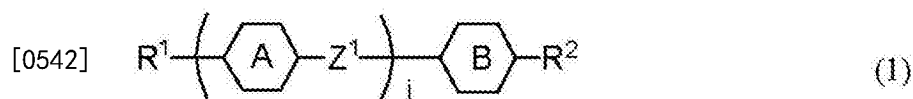
[0537] 上述液晶取向膜的膜厚并无特别限定,较佳为10nm~300nm,更佳为30nm~150nm。本发明的液晶取向膜的膜厚可藉由阶差计(step profiler)或椭圆偏光仪(eIIipsometer)等公知的膜厚测定装置来测定。

[0538] 上述取向膜具有特别大的取向异性性。此种异性性的大小可藉由日本专利特开2005-275364等中记载的使用偏光IR的方法来评价。另外,也可如以下的实施例所示那样藉由使用椭圆偏光法(eIIipsometry)的方法来评价。于使用本发明的取向膜作为液晶组合物用取向膜的情形时,可认为具有更大的膜的异性性的材料对液晶组合物具有大的取向限制力。

[0539] 对本发明的元件中所用的液晶层加以说明。本发明的元件中所用的液晶层为具有负的介电异性性的液晶组合物。

[0540] 具有负的介电异性性的液晶组合物含有选自下述式(1)所表示的液晶化合物的组群中的至少一种液晶化合物作为第一成分。

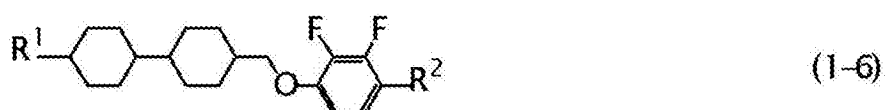
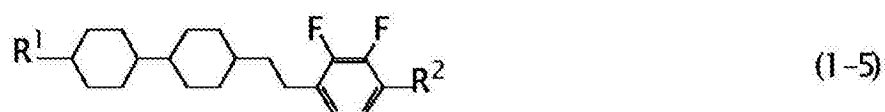
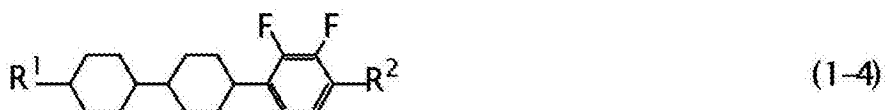
[0541] [化122]



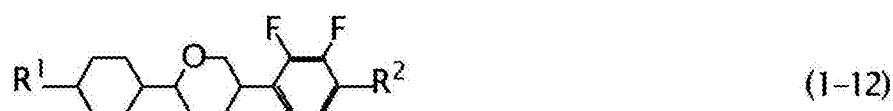
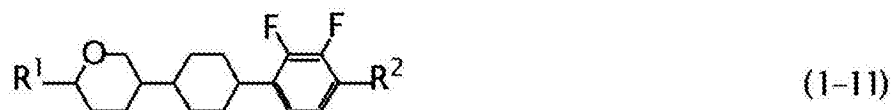
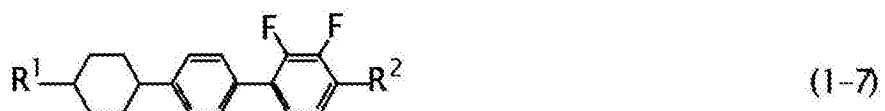
[0543] 此处,R¹及R²独立为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数2~12的烯基或任意的氢经氟取代的碳数2~12的烯基;环A及环B独立为1,4-亚环己基、四氢吡喃-2,5-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,5-二氟-1,4-亚苯基、2,3-二氟-1,4-亚苯基、2-氟-3-氯-1,4-亚苯基、2,3-二氟-6-甲基-1,4-亚苯基、2,6-萘二基或7,8-二氟二氢苯并呋喃-2,6-二基,此处,环A及环B的至少一个为2,3-二氟-1,4-亚苯基、2-氟-3-氯-1,4-亚苯基、2,3-二氟-6-甲基-1,4-亚苯基或7,8-二氟二氢苯并呋喃-2,6-二基;Z¹独立为单键、-(CH₂)₂-、-CH₂O-、-COO-或-CF₂O-;j为1、2或3。

[0544] 上述式(1)的液晶化合物的具体例可列举下述式(1-1)~式(1-32)所表示的化合物。

[0545] [化123]

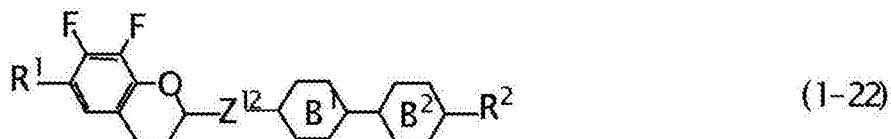
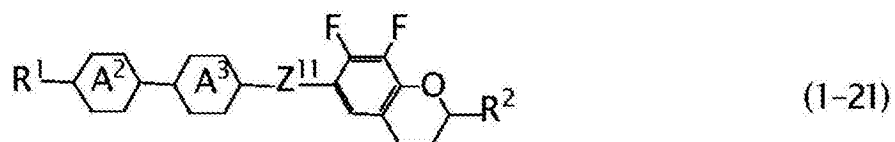
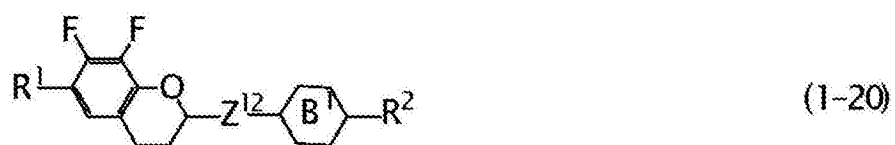
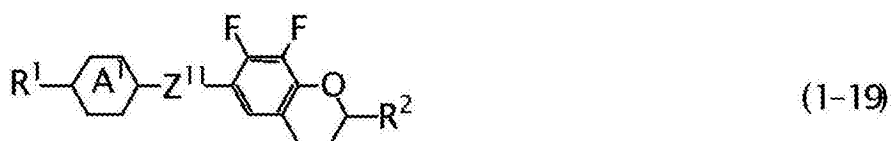
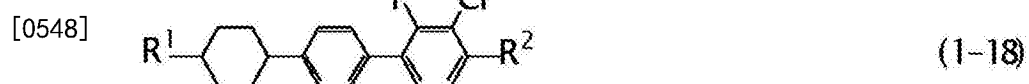
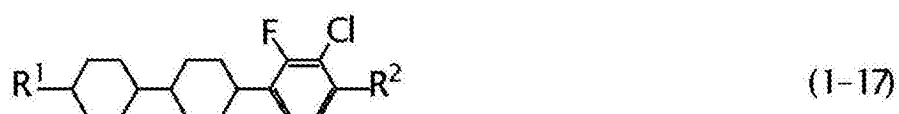
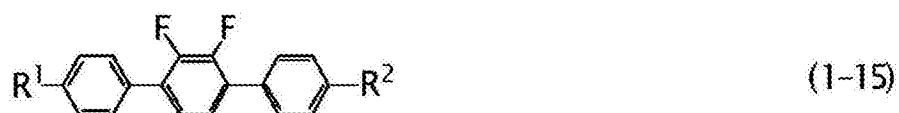
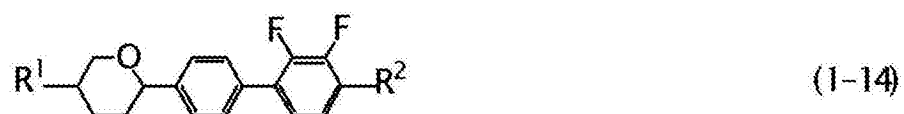
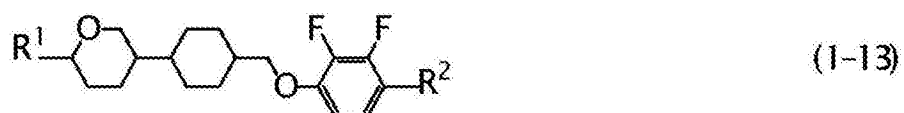


[0546]

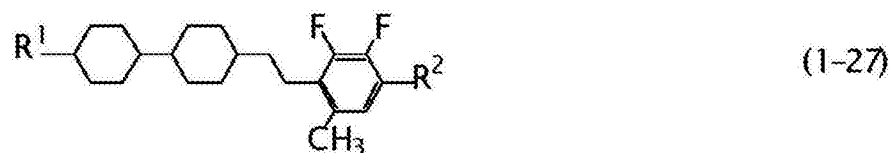
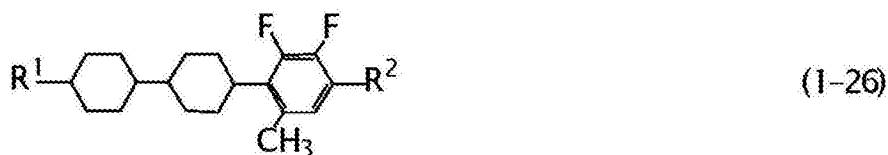


[0547]

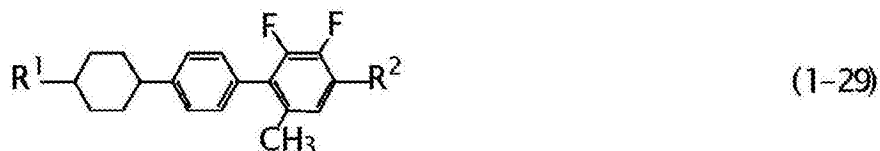
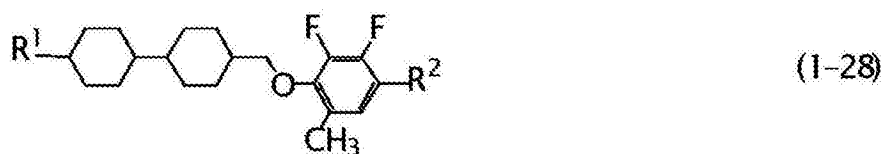
[化124]



[0549] [化125]



[0550]



[0551] 此处, R^1 及 R^2 独立为碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数2~12的烯基或任意的氢经氟取代的碳数2~12的烯基。为了提高对紫外线或热的稳定性等, 较佳的 R^1 或 R^2 为碳数1~12的烷基, 或为了提高介电异向性的绝对值, 较佳的 R^1 或 R^2 为碳数1~12的烷氧基。

[0552] 较佳的烷基为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基。为了降低粘度, 更

佳的烷基为乙基、丙基、丁基、戊基或庚基。

[0553] 较佳的烷氧基为甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基或庚氧基。为了降低粘度,更佳的烷氧基为甲氧基或乙氧基。

[0554] 较佳的烯基为乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基或5-己烯基。为了降低粘度,更佳的烯基为乙烯基、1-丙烯基、3-丁烯基或3-戊烯基。该些烯基中的-CH=CH-的较佳立体构型依存于双键的位置。为了降低粘度等,1-丙烯基、1-丁烯基、1-戊烯基、1-己烯基、3-戊烯基、3-己烯基那样的烯基中较佳为反式(trans)。2-丁烯基、2-戊烯基、2-己烯基那样的烯基中较佳为顺式(cis)。该些烯基中,直链烯基优于分支的烯基。

[0555] 任意的氢经氟取代的烯基的较佳例为2,2-二氟乙烯基、3,3-二氟-2-丙烯基、4,4-二氟-3-丁烯基、5,5-二氟-4-戊烯基及6,6-二氟-5-己烯基。为了降低粘度,更佳例为2,2-二氟乙烯基及4,4-二氟-3-丁烯基。

[0556] 环A及环B独立为1,4-亚环己基、四氢吡喃-2,5-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,5-二氟-1,4-亚苯基、2,3-二氟-1,4-亚苯基、2-氟-3-氯-1,4-亚苯基、2,3-二氟-6-甲基-1,4-亚苯基、2,6-萘二基、7,8-二氟二氢苯并呋喃-2,6-二基,此处,环A及环B的至少一个为2,3-二氟-1,4-亚苯基、2-氟-3-氯-1,4-亚苯基、2,3-二氟-6-甲基-1,4-亚苯基、7,8-二氟二氢苯并呋喃-2,6-二基,于j为2或3时,任意2个环A可相同也可不同。为了提高介电异向性,较佳的环A及环B分别为2,3-二氟-1,4-亚苯基或四氢吡喃-2,5-二基,为了降低粘度,较佳的环A及环B为1,4-亚环己基。

[0557] 环A¹、环A²、环A³、环B¹及环B²独立为1,4-亚环己基或1,4-亚苯基。为了降低粘度,较佳的环A¹、环A²、环A³、环B¹及环B²分别为1,4-亚环己基。

[0558] Z¹独立为单键、-(CH₂)₂-、-CH₂O-、-COO-、-CF₂O-,于j为2或3时,任意2个Z¹可相同也可不同,为了提高介电异向性,较佳的Z¹为-CH₂O-,为了降低粘度,较佳的Z¹为单键。

[0559] Z¹¹及Z¹²独立为单键、-(CH₂)₂-、-CH₂O-或-COO-。为了提高介电异向性,较佳的Z¹¹及Z¹²为-CH₂O-,为了降低粘度,较佳的Z¹¹及Z¹²为单键。

[0560] j为1、2或3。为了降低下限温度,较佳的j为1,为了提高上限温度,较佳的j为2。

[0561] 上述具有负的介电异向性的液晶组合物中,作为第一成分的较佳的化合物(1)为化合物(1-1)、化合物(1-4)、化合物(1-7)或化合物(1-32)。

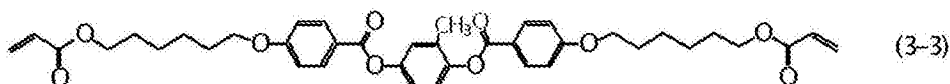
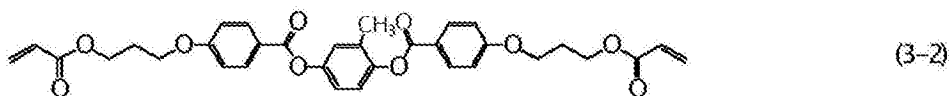
[0562] 上述具有负的介电异向性的液晶组合物的较佳例可列举:日本专利特开昭57-114532号公报、日本专利特开平2-4725号公报、日本专利特开平4-224885号公报、日本专利特开平8-40953号公报、日本专利特开平8-104869号公报、日本专利特开平10-168076号公报、日本专利特开平10-168453号公报、日本专利特开平10-236989号公报、日本专利特开平10-236990号公报、日本专利特开平10-236992号公报、日本专利特开平10-236993号公报、日本专利特开平10-236994号公报、日本专利特开平10-237000号公报、日本专利特开平10-237004号公报、日本专利特开平10-237024号公报、日本专利特开平10-237035号公报、日本专利特开平10-237075号公报、日本专利特开平10-237076号公报、日本专利特开平10-237448号公报(EP967261A1说明书)、日本专利特开平10-287874号公报、日本专利特开平10-287875号公报、日本专利特开平10-291945号公报、日本专利特开平11-029581号公报、日本专利特开平11-080049号公报、日本专利特开2000-256307公报、日本专利特开2001-

019965公报、日本专利特开2001-072626公报、日本专利特开2001-192657公报、日本专利特开2010-037428公报、国际公开第2011/024666号手册、国际公开第2010/072370号手册、日本专利特表2010-537010公报、日本专利特开2012-077201公报、日本专利特开2009-084362公报等中揭示的液晶组合物。

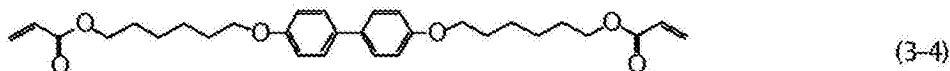
[0563] 另外,例如就提高取向性的观点而言,例如本发明的元件中所用的液晶组合物也可还添加添加物。此种添加物为光聚合性单体、光学活性的化合物、抗氧化剂、紫外线吸收剂、色素、消泡剂、聚合起始剂、聚合抑制剂等。

[0564] 以改善液晶的取向性为目的的光聚合性单体或低聚物的最佳结构可列举(3-1)~(3-6)的结构。

[0565] [化126]



[0566]

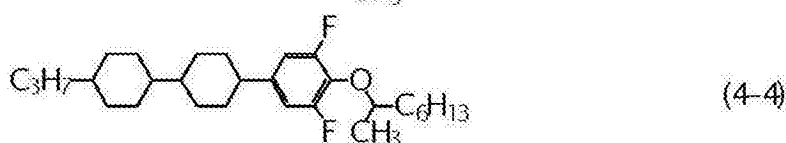
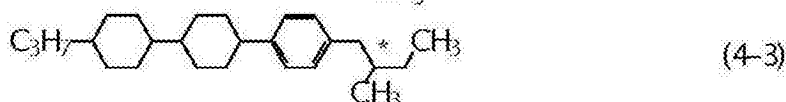
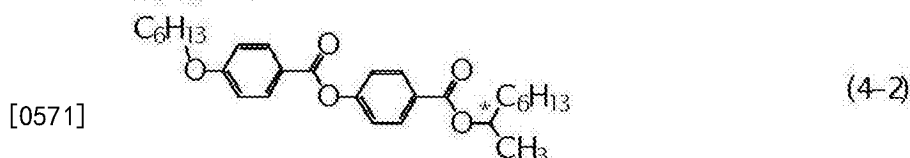
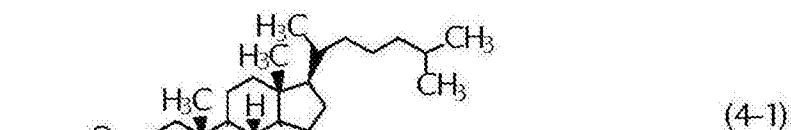


[0567] 为了表现出决定聚合后的液晶的倾斜方向的效果,光聚合性单体或低聚物理想的是0.01重量%以上。另外,为了使聚合后的聚合物的取向效果适当,或者为了于紫外线照射后避免未反应的单体或低聚物溶出至液晶中,理想的是30重量%以下。

[0568] 为了诱发液晶的螺旋结构而赋予扭转角,将光学活性的化合物混合至组合物中。此种化合物的例子为化合物(4-1)~化合物(4-4)。

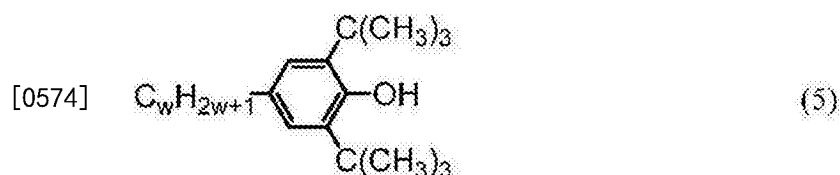
[0569] 光学活性的化合物的较佳比例为5重量%以下。更佳比例为0.01重量%~2重量%的范围。

[0570] [化127]



[0572] 为了防止由大气中的加热导致的电阻率降低,或为了于长时间使用元件后不仅于室温下而且于高温下也维持大的电压保持率,将抗氧化剂混合至液晶组合物中。

[0573] [化128]



[0575] 抗氧化剂的较佳例为w为1~9的整数的化合物(5)等。化合物(5)中,较佳的w为1、3、5、7或9。更佳的w为1或7。w为1的化合物(5)由于挥发性大,故于防止由大气中的加热导致的电阻率降低时有效。w为7的化合物(5)由于挥发性小,故于长时间使用元件后不仅于室温下而且于高温下也维持大的电压保持率的方面有效。为了获得该效果,抗氧化剂的较佳比例为50ppm以上,为了不降低液晶组合物的向列相的上限温度,或为了不提高液晶组合物的向列相的下限温度,抗氧化剂的较佳比例为600ppm以下。更佳的比例为100ppm~300ppm的范围。

[0576] 紫外线吸收剂的较佳例为二苯甲酮衍生物、苯甲酸酯衍生物、三唑衍生物等。另外,具有立体阻碍的胺那样的光稳定剂也较佳。为了获得上述效果,该些吸收剂或稳定剂的较佳比例为50ppm以上,为了不降低液晶组合物的向列相的上限温度、或不提高液晶组合物的向列相的下限温度,该些吸收剂或稳定剂的较佳比例为10000ppm以下。更佳的比例为100ppm~10000ppm的范围。

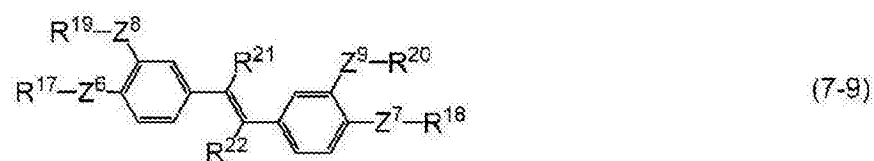
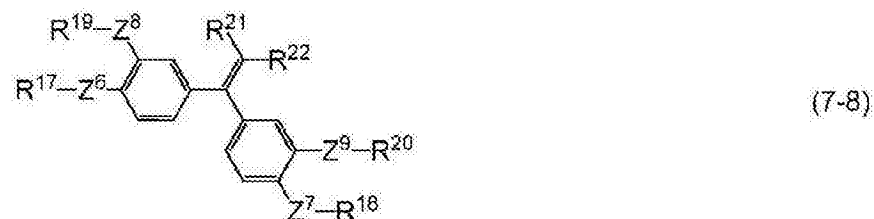
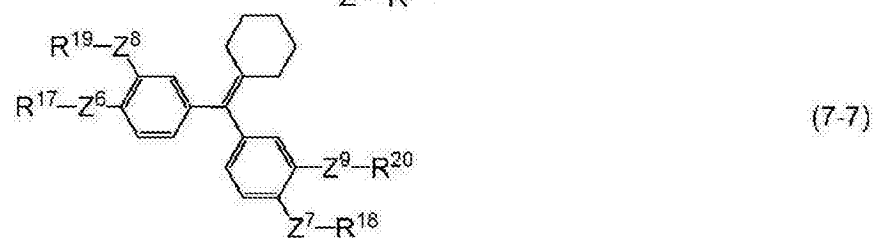
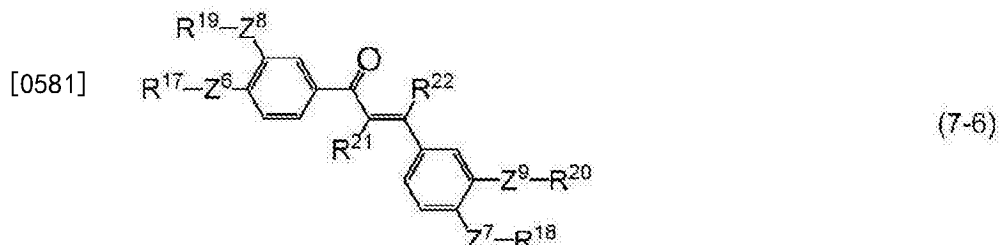
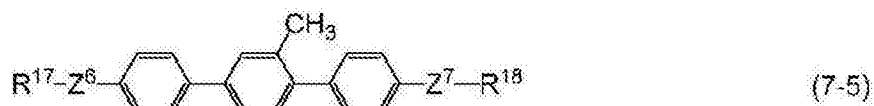
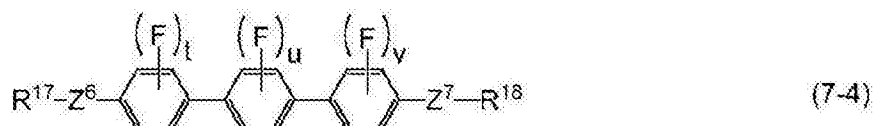
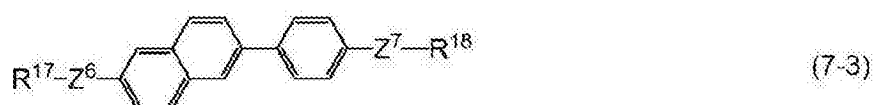
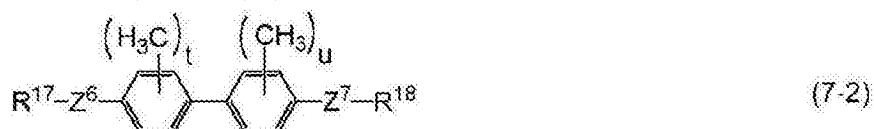
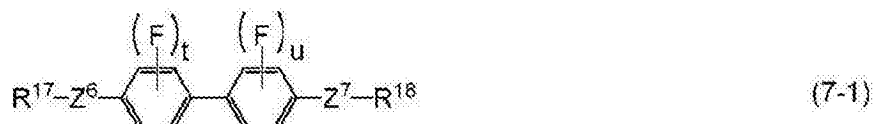
[0577] 为了适合于宾主 (Guest host, GH) 模式的元件,将偶氮系色素、蒽醌系色素等那样的二色性色素 (dichroic dye) 混合至组合物中。色素的较佳比例为0.01重量%~10重量%的范围。

[0578] 为了防止起泡,将二甲基硅油、甲基苯基硅油等消泡剂混合至组合物中。为了获得上述效果,消泡剂的较佳比例为1ppm以上,为了防止显示不良,消泡剂的较佳比例为1000ppm以下。更佳比例为1ppm~500ppm的范围。

[0579] 为了适合于聚合物支持取向 (polymer sustained alignment, PSA) 模式的元件,将可聚合的化合物混合至组合物中。可聚合的化合物的较佳例为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基化合物、乙烯氧基化合物、丙烯基醚、环氧化合物 (氧杂环丙烷、氧杂环丁烷)、乙烯酮

等具有可聚合的基团的化合物。尤佳例为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的衍生物。此种化合物的例子为化合物(7-1)~化合物(7-9)。为了获得上述效果,可聚合的化合物的较佳比例为约0.05重量%以上,为了防止显示不良,可聚合的化合物的较佳比例为约10重量%以下。更佳比例为约0.1重量%~约2重量%的范围。

[0580] [化129]



[0582] 此处, R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及 R^{20} 独立为丙烯酰基或甲基丙烯酰基, R^{21} 及 R^{22} 独立为氢、卤素或碳数1~10的烷基, Z^6 、 Z^7 、 Z^8 及 Z^9 独立为单键或碳数1~12的亚烷基, 至少一个 $-CH_2-$ 可经 $-O-$ 或 $-CH=CH-$ 所取代, t 、 u 及 v 为0、1或2。

[0583] 混合聚合起始剂作为容易产生自由基或离子而引发链聚合反应所必需的物质。例如, 作为光聚合起始剂的伊鲁卡 (Irgacure) 651 (注册商标)、伊鲁卡 (Irgacure) 184 (注册商标) 或达罗卡 (Darocure) 1173 (注册商标) (日本汽巴 (Ciba Japan K.K.)) 对于自由基聚合而言适当。可聚合的化合物较佳为以0.1重量%~5重量%的范围而含有光聚合起始剂。尤佳为以1重量%~3重量%的范围而含有光聚合起始剂。

[0584] 以如下目的而混合聚合抑制剂: 于自由基聚合系中, 与由聚合起始剂或单体所产生的自由基迅速反应而变化为稳定的自由基或中性的化合物, 结果使聚合反应停止。聚合抑制剂于结构上可分为若干类。其中一种为三-对硝基苯基甲基、二-对氟苯基胺等那样其自身稳定的自由基, 另一种为与存在与聚合系中的自由基容易地反应而变化为稳定的自由基的, 硝基、亚硝基、氨基、多羟基化合物等为其代表例。后者的代表例可列举对苯二酚、二甲氧基苯等。为了获得上述效果, 聚合抑制剂的较佳比例为5ppm以上, 为了防止显示不良, 聚合抑制剂的较佳比例为1000ppm以下。更佳比例为5ppm~500ppm的范围。

[0585] 本发明的液晶显示元件具有: 经相向配置的一对基板; 形成于上述一对基板各自的相向面的一个或两个上的电极组群; 连接于上述电极组群的多个有源式元件; 形成于上述一对基板各自的相向面上的液晶取向膜; 以及形成于上述一对基板之间的液晶层。上述取向层、液晶层分别是使用上述本发明的取向层、液晶层。

[0586] 上述基板中, 可使用上文于本发明的取向层中所述的玻璃制基板, 上述电极只要为形成于基板的一个面上的电极, 则并无特别限定。此种电极中, 例如可列举ITO、IZO、IGZO或金属的蒸镀膜等。另外, 电极可形成于基板的一个面的整个面上, 例如也能以经图案化的所需形状形成。电极的上述所需形状中, 例如可列举梳型或锯齿结构等。电极可形成于一对基板中的一个基板上, 也可形成于两个基板上。电极的形成的形态根据液晶显示元件的种类而不同, 例如于IPS型液晶显示元件、FFS型液晶显示元件的情况下于上述一对基板的一个上配置电极, 其他液晶显示元件的情况下于上述一对基板的两个上配置电极。于上述基板或电极上形成上述液晶取向膜。

[0587] 上述液晶层是藉由液晶组合物所形成, 上述液晶组合物是密封至以上述一对基板中的一个基板的形成有取向层的面朝向另一基板的方式而相向的一对基板间的间隙中。

[0588] 本发明的液晶显示元件是藉由以下方式而获得: 于一对基板的至少一个上形成本发明的取向层, 使所得的一对基板以取向层向内的方式隔着隔离件 (spacer) 而相向, 于形成于基板间的间隙中封入液晶组合物而形成液晶层。本发明的液晶显示元件的制造中, 视需要也可包括对基板贴附偏光膜等的进一步的步骤。

[0589] 上述液晶层是以藉由形成有液晶取向膜的面相向的上述一对基板夹持液晶组合物的形态而形成。液晶层的形成时, 视需要可使用微粒子或树脂片材等介入至上述一对基板间而形成适当间隔的隔离件。

[0590] [实施例]

[0591] 以下, 藉由实施例对本发明加以说明, 但本发明不限于该些实施例。实施例中的液晶显示元件的评价法如下。

[0592] <重量平均分子量(Mw)>

[0593] 聚酰胺酸的重量平均分子量是藉由使用2695分离模组(separation module)、2414示差折射计(沃特世(Waters)制造)利用GPC法测定,并进行聚苯乙烯换算而求出。利用磷酸-二甲基甲酰胺(DMF)混合溶液(磷酸/DMF=0.6/100;重量比)将所得的聚酰胺酸以聚酰胺酸浓度成为约2重量%的方式稀释。管柱是使用HSPgel RT MB-M(沃特世(Waters)制造),将上述混合溶液作为展开剂,于管柱温度为50℃、流速为0.40mL/min的条件下进行测定。标准聚苯乙烯是使用东曹(股)制造的TSK标准聚苯乙烯。

[0594] <液晶显示元件的评价法>

[0595] <1.预倾角>

[0596] 使用分光椭圆偏光仪M-2000U(J.A.沃兰股份有限公司(J.A.Woollam Co.lnc.)制造)来求出预倾角。

[0597] <2.AC残像(亮度变化率)>

[0598] 测定后述液晶显示元件的亮度-电压特性(B-V特性)。将其设定为施加应力前的亮度-电压特性:B(before(前))。继而,对元件施加4.5V、60Hz的交流20分钟后,短路1秒钟,再次测定亮度-电压特性(B-V特性)。将其设定为施加应力后的亮度-电压特性:B(after(后))。根据该些值使用下述式来估算亮度变化率 $\Delta B(\%)$ 。

[0599] $\Delta B(\%) = [B(\text{after}) - B(\text{before})] / B(\text{before})$ (式1)

[0600] 该些测定是参考国际公开2000/43833号手册来进行。可谓电压0.75V下的 $\Delta B(\%)$ 的值越小,越可防止AC残像的产生。

[0601] <3.取向稳定性(液晶取向轴稳定性)>

[0602] 求出后述液晶显示元件的电极侧的液晶取向轴的变化率。测定施加应力前的电极侧的液晶取向角度 $\varphi(\text{before})$,其后,对元件施加20分钟的矩形波4.5V、60Hz后,短路1秒钟,于1秒钟后及5分钟后再测定电极侧的液晶取向角度 $\varphi(\text{after})$ 。根据该些值,使用下述式来估算1秒钟后及5分钟后的液晶取向角度的变化 $\Delta\varphi(\text{deg.})$ 。

[0603] $\Delta\varphi(\text{deg.}) = \varphi(\text{after}) - \varphi(\text{before})$ (式2)

[0604] 该些测定是参考J.希尔费可(J.Hilfiker),B.乔斯(B.Johs),C.赫辛格(C.Herzinger),J.F.艾尔曼(J.F.Elman),E.蒙巴奇(E.Montbach),D.布莱恩(D.Bryant),以及P.J.柏斯(P.J.Bos)的“固体薄膜(Thin Solid Films)”(455-456,(2004) 596-600)来进行。可谓 $\Delta\varphi$ 越小则液晶取向轴的变化率越小,液晶取向轴的稳定性越良好。

[0605] 实施例中所用的溶剂、添加剂、液晶组合物如下。

[0606] <溶剂>

[0607] N-甲基-2-吡咯啉酮:NMP

[0608] 丁基溶纤剂(乙二醇单丁醚):BC

[0609] <添加剂>

[0610] 添加剂(Ad1):双[4-(烯丙基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺)苯基]甲烷

[0611] 添加剂(Ad2):N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷

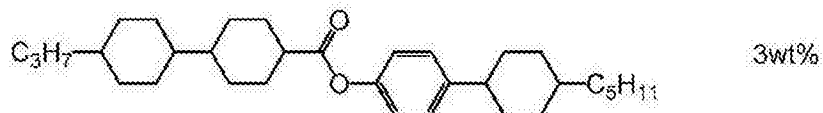
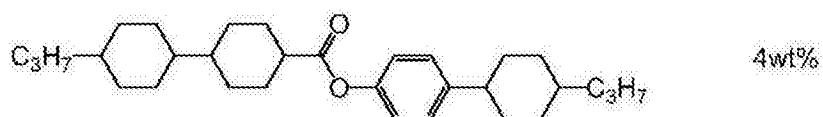
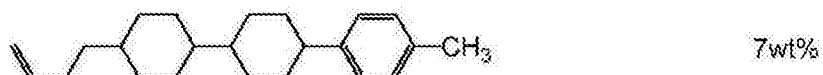
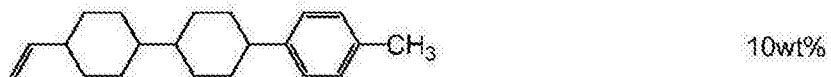
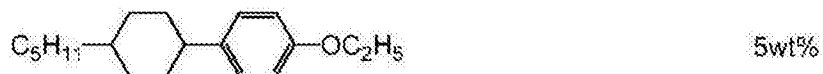
[0612] 添加剂(Ad3):3-氨基丙基三乙氧基硅烷

[0613] 添加剂(Ad4):2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷

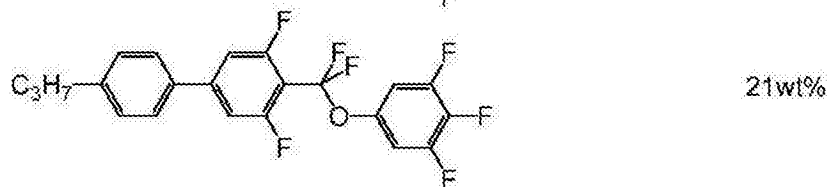
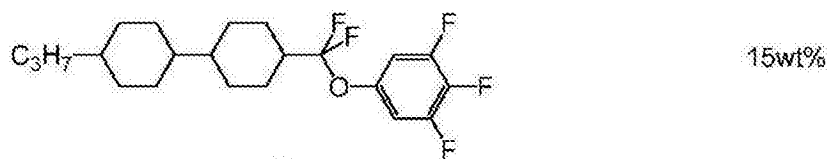
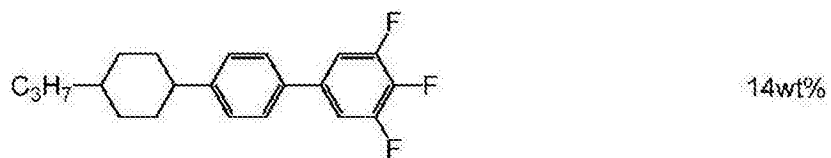
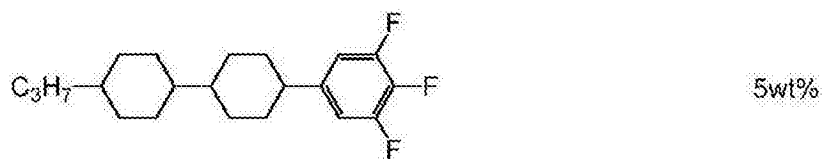
[0614] <液晶组合物>

[0615] 正型液晶组合物:

[化130]



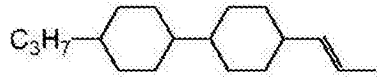
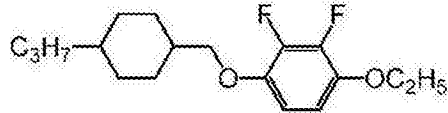
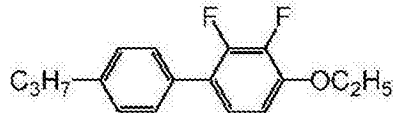
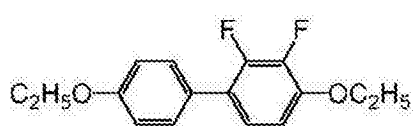
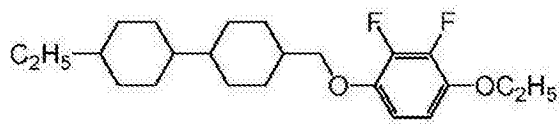
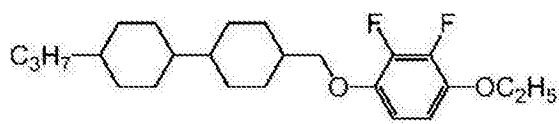
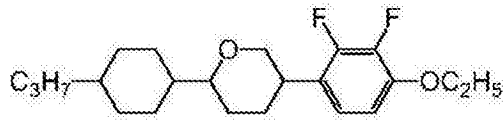
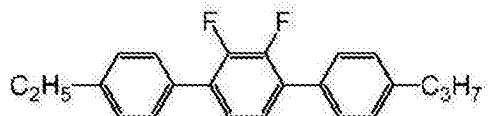
[0617]



[0618] 负型液晶组合物A:

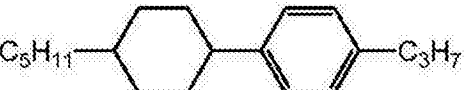
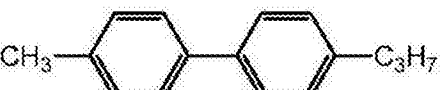
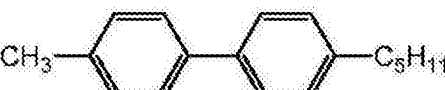
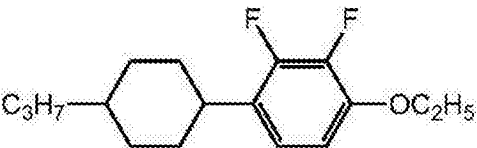
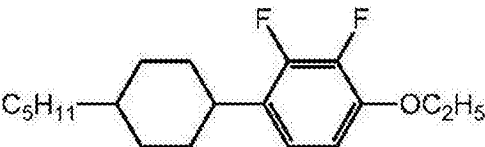
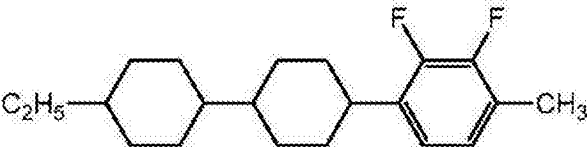
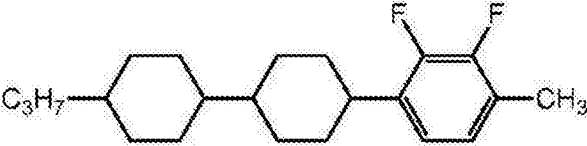
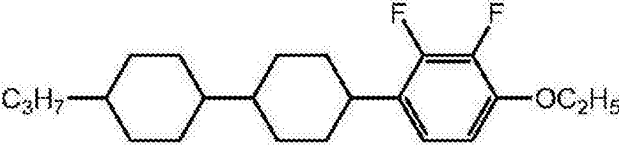
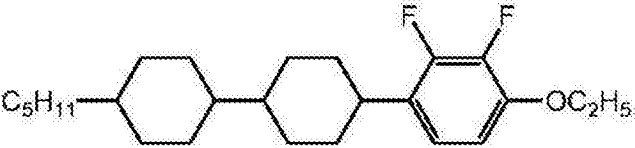
[化131]

[0620]

	29wt%
	10wt%
	5wt%
	11wt%
	4wt%
	10wt%
	19wt%
	4wt%
	8wt%

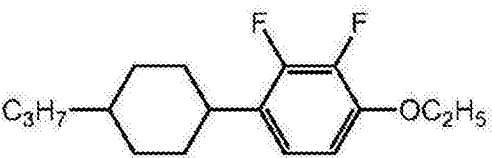
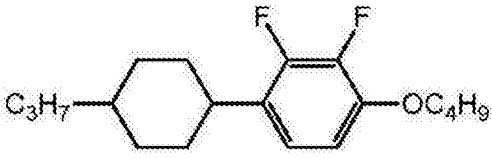
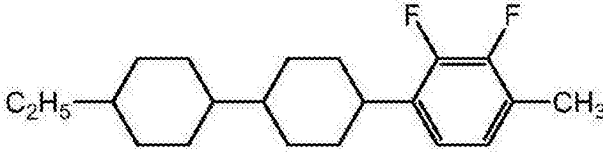
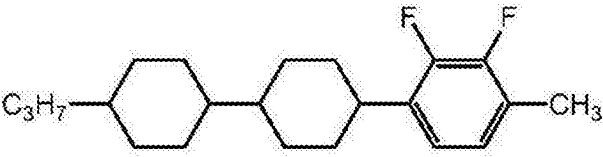
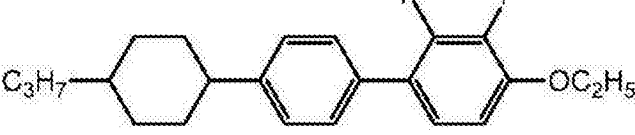
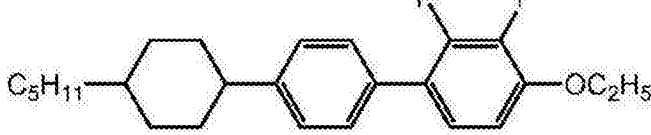
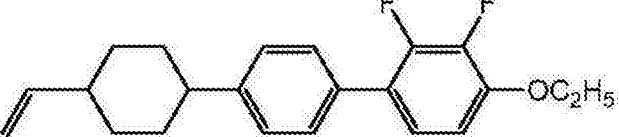
[0621] 负型液晶组合物B:

[0622] [化132]

		5wt%
		7wt%
		8wt%
		8wt%
		14wt%
[0623]		14wt%
		10wt%
		10wt%
		12wt%
		12wt%

[0624] 负型液晶组合物C:

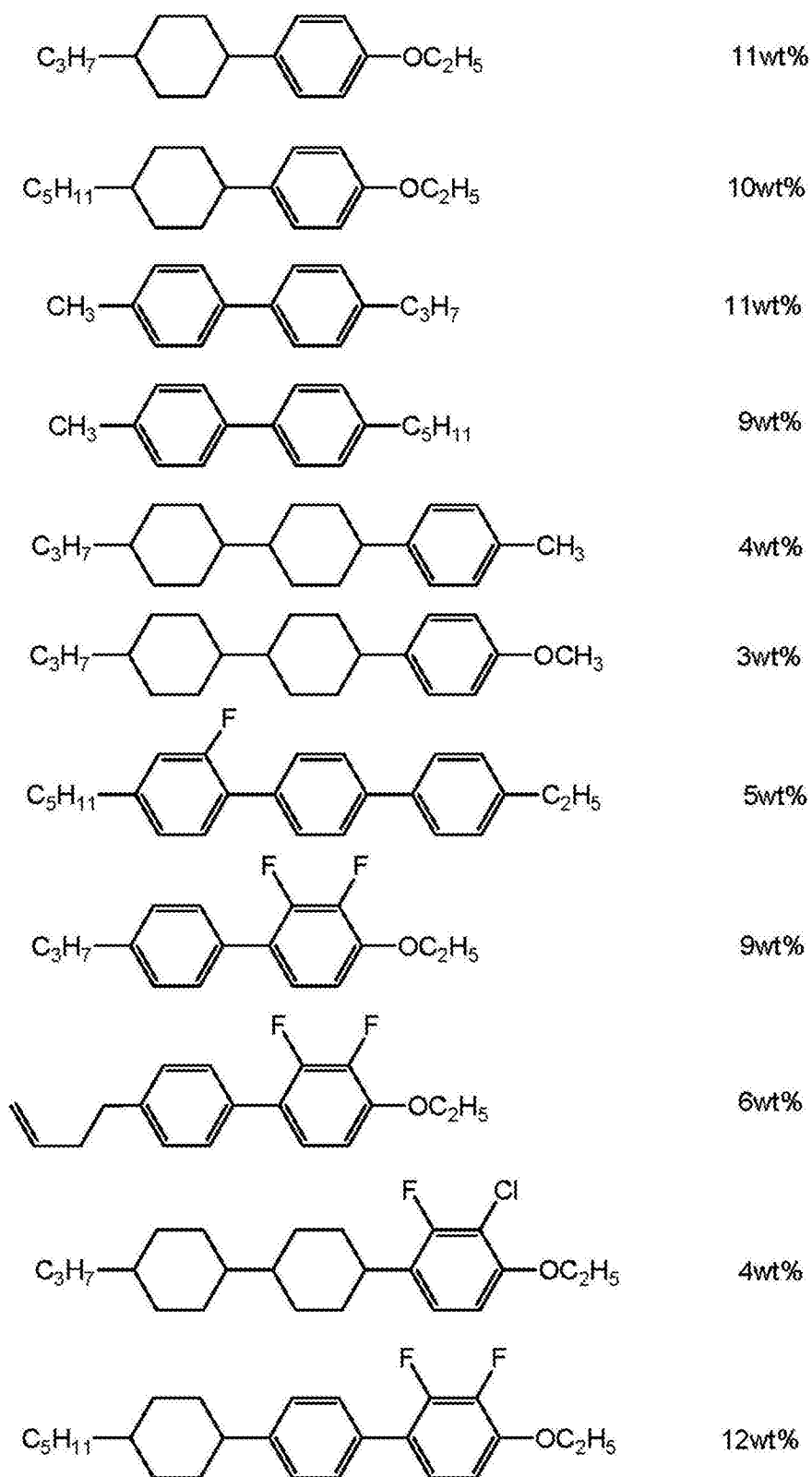
[0625] [化133]

		13wt%
		9wt%
		12wt%
		12wt%
[0626]		12wt%
		12wt%
		11wt%
		10wt%
		9wt%

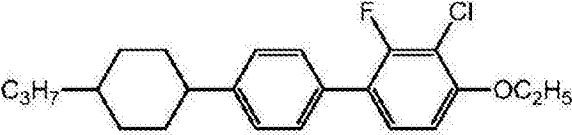
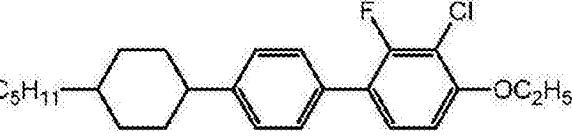
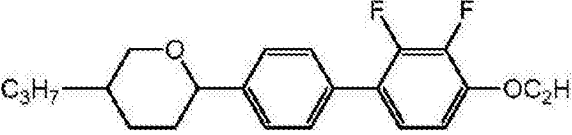
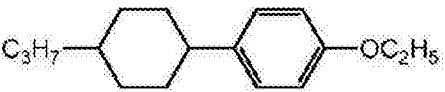
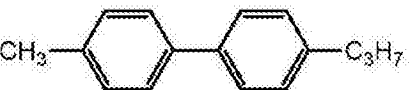
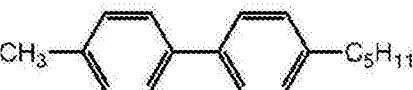
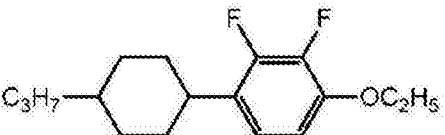
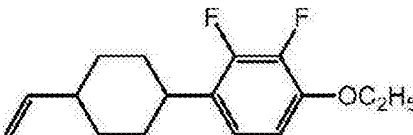
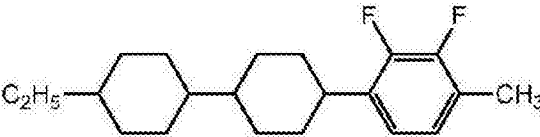
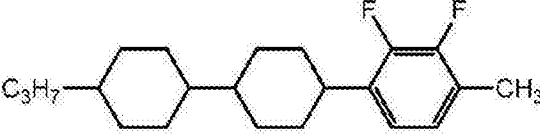
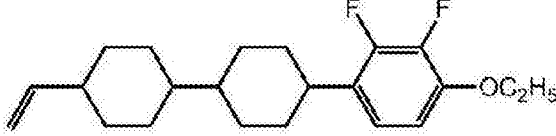
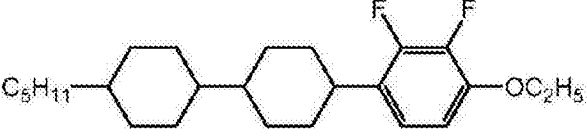
[0627] 负型液晶组合物D:

[0628] [化134]

[0629]



[0630] [化135]

		5wt%
[0631]		6wt%
		5wt%
[0632]	负型液晶组合物E:	
[0633]	[化136]	
		5wt%
		7wt%
		8wt%
		8wt%
		14wt%
[0634]		14wt%
		10wt%
		10wt%
		12wt%
		12wt%

[0635] <1. [A]的聚酰胺酸的合成>

[0636] [合成例1]

[0637] 于具备温度计、搅拌机、原料投入添加口及氮气导入口的50mL的褐色四口烧瓶中,加入二胺(DI-5-1, m=2) 0.2102g、二胺(DI-9-1) 0.0664g、二胺(PDI-6-1) 0.2082g、二胺(PDI-7-1) 0.5778g及脱水NMP 18.5g,于干燥氮气流下搅拌溶解。继而加入酸二酐(AN-1-13) 0.1268g、酸二酐(AN-4-17, m=8) 1.8106g及脱水NMP 18.5g,于室温下持续搅拌24小时。于该反应溶液中加入BC 10.0g,获得聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液。将该聚酰胺酸溶液作为PA1。PA1中所含的聚酰胺酸的重量平均分子量为39,400。

[0638] [合成例2~合成例8]

[0639] 除了如表1所示那样变更四羧酸二酐及二胺以外,依据合成例1来制备聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液(PA2)~聚酰胺酸溶液(PA8)。包括合成例1的结果而将所得的聚酰胺酸的重量平均分子量的测定结果汇总于表1中。

[0640] [表1]

合成例 No.	聚酰胺酸 No.	四羧酸二酐 (mol%)	二胺 (mol%)	重量平均 分子量
1	PA1	AN-1-13 (10) AN-4-17 (m=8) (90)	DI-5-1 (m=2) (20) DI-9-1 (5) PDI-6-1 (20) PDI-7-1 (55)	39,400
2	PA2	AN-3-1 (30) AN-4-17 (m=8) (70)	DI-5-1 (m=2) (50) PDI-7-1 (50)	42,000
3	PA3	AN-4-17 (m=8) (100)	DI-5-1 (m=4) (40) PDI-7-1 (60)	32,000
4	PA4	AN-4-21 (100)	DI-5-1 (m=4) (25) PDI-7-1 (75)	21,700
5	PA5	AN-4-21 (100)	DI-5-4 (50) PDI-7-1 (50)	28,600
6	PA6	PAN-2 (100)	DI-2-1 (20) PDI-7-1 (80)	40,700
7	PA7	AN-4-17 (m=8) (100)	DI-19-7 ($R^{41}=C_7H_{15}$) (3) PDI-7-1 (97)	17,500
8	PA8	AN-4-17 (m=8) (100)	DI-4-13 (10) DI-16-5 ($R^{35}=C_3H_7$) (5) PDI-7-1 (85)	15,200

[0642] <2. [B]的聚酰胺酸的合成>

[0643] [合成例9]

[0644] 于具备温度计、搅拌机、原料投入添加口及氮气导入口的50mL的褐色四口烧瓶中,加入二胺(DI-4-1) 0.7349g及脱水NMP 18.5g,于干燥氮气流下搅拌溶解。继而加入酸二酐(AN-1-1) 0.6732g、酸二酐(AN-4-28) 1.5918g及脱水NMP 18.5g,于室温下持续搅拌24小时。

于该反应溶液中加入BC 10.0g,获得聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液。将该聚酰胺酸溶液作为PA9。PA9所含的聚酰胺酸的重量平均分子量为51,000。

[0645] [合成例10~合成例24]

[0646] 除了如表2所示那样变更四羧酸二酐及二胺以外,依据合成例9来制备聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液 (PA10) ~ 聚酰胺酸溶液 (PA24)。包括合成例9的结果而将所得的聚酰胺酸的重量平均分子量的测定结果汇总于表2中。

[0647] [表2]

合成例 No.	聚酰胺酸 No.	四羧酸二酐 (mol%)	二胺 (mol%)	重量平均 分子量
9	PA9	AN-1-1 (50) AN-4-28 (50)	DI-4-1 (100)	51,000
10	PA10	AN-1-1 (5) AN-2-1 (95)	DI-5-1 (m=1) (90) DI-5-4 (10)	79,200
11	PA11	AN-1-1 (5) AN-2-1 (95)	DI-5-1 (m=8) (100)	72,200
12	PA12	AN-1-13 (40) AN-3-2 (60)	DI-5-1 (m=4) (100)	84,000
13	PA13	AN-1-13 (40) AN-3-2 (40) AN-4-28 (20)	DI-5-1 (m=4) (80) DI-14-1 (20)	71,100
14	PA14	AN-1-13 (20) AN-4-28 (80)	DI-14-1 (100)	100,600
15	PA15	AN-2-1 (100)	DI-2-1 (50) DI-9-1 (50)	90,200
16	PA16	AN-2-1 (100)	DI-4-1 (100)	86,400
17	PA17	AN-2-1 (100)	DI-5-1 (m=1) (80) DI-9-1 (20)	90,800
18	PA18	AN-2-1 (80) AN-3-1 (20)	DI-5-1 (m=1) (100)	69,900
19	PA19	AN-2-1 (70) AN-3-2 (30)	DI-5-1 (m=1) (80) DI-9-1 (20)	74,000
20	PA20	AN-2-1 (100)	DI-5-1 (m=2) (80) DI-5-30 (20)	90,500
21	PA21	AN-3-1 (10) AN-3-2 (50) AN-4-28 (40)	DI-4-1 (100)	68,600
22	PA22	AN-3-1 (100)	DI-1-3 (100)	101,000
23	PA23	AN-4-5 (100)	DI-1-3 (100)	75,200
24	PA24	AN-2-1 (50) AN-3-2 (50)	DI-4-1 (100)	76,000

[0648]

[0649] 将作为聚合物[A]的合成例1中合成的聚酰胺酸PA1与作为聚合物[B]的合成例9中合成的聚酰胺酸PA9以重量比为[A]/[B]=3.0/7.0混合,作为PA25。

[0650] 除了变更[A]成分与[B]成分聚酰胺酸的种类及[A]/[B]混合比以外,依据PA25来制备聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液(PA26)~聚酰胺酸溶液(PA43)。包括PA25而将[A]成分与[B]成分聚酰胺酸的种类及[A]/[B]混合比汇总于表3中。

[0651] [表3]

[0652]

聚酰胺酸 No.	[A]成分的聚酰胺酸 No.	[B]成分的聚酰胺酸 No.	[A]/[B]混合比 (重量比)
PA25	PA1	PA9	3.0/7.0
PA26	PA2	PA10	3.0/7.0
PA27	PA2	PA11	3.0/7.0
PA28	PA2	PA12	3.0/7.0
PA29	PA3	PA13	3.0/7.0
PA30	PA3	PA14	2.0/8.0
PA31	PA4	PA15	2.0/8.0
PA32	PA4	PA16	2.0/8.0
PA33	PA5	PA17	3.0/7.0
PA34	PA5	PA18	3.0/7.0
PA35	PA6	PA19	3.0/7.0
PA36	PA3	PA20	3.0/7.0
PA37	PA3	PA21	3.0/7.0
PA38	PA4	PA22	2.5/7.5
PA39	PA4	PA23	2.5/7.5
PA40	PA7	PA12	3.0/7.0
PA41	PA7	PA24	3.0/7.0
PA42	PA8	PA19	3.0/7.0
PA43	PA8	PA24	3.0/7.0

[0653] 如表4所示,于合成例3中制备的聚合物固体成分浓度6重量%的聚酰胺酸溶液(PA3)中,以相对于聚合物重量而为5重量%的比例添加添加剂(Ad1)。将所得的聚酰胺酸溶液作为PA44。

[0654] 如表4所示那样于聚酰胺酸溶液中以表中所示的比例添加添加剂(Ad2)~添加剂(Ad4),制备聚酰胺酸溶液(PA45)~聚酰胺酸溶液(PA48)。

[0655] [表4]

[0656]

聚酰胺酸No.	聚酰胺酸溶液	添加剂	添加量(重量%)
PA44	PA3	Ad1	5
PA45	PA30	Ad2	5
PA46	PA35	Ad3	4

PA47	PA37	Ad4	3
PA48	PA41	Ad4	0.5

[0657] [比较合成例1]

[0658] 于具备温度计、搅拌机、原料投入添加口及氮气导入口的100mL的褐色四口烧瓶中,加入二胺(D1-4-1) 2.1325g及脱水NMP 74g,于干燥氮气流下搅拌溶解。继而加入酸二酐(AN-2-1) 3.8675g及BC 10.0g,于室温下搅拌24小时,获得聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液。将该聚酰胺酸溶液作为PA49。PA49所含的聚酰胺酸的重量平均分子量为120,500。

[0659] <2.液晶显示元件的制作>

[0660] [实施例1]

[0661] <液晶显示元件的制作方法>

[0662] 于合成例1中制备的聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液(PA1)中,添加NMP/BC=4/1(重量比)的混合溶剂,将聚合物固体成分浓度稀释至4重量%而制成液晶取向剂。利用旋转器(三笠(Mikasa)股份有限公司制造,旋涂机(1H-DX2)),将液晶取向剂分别涂布于带有柱状隔离件(column spacer)的玻璃基板与带有ITO电极的玻璃基板各1片上。再者,也包括以下的实施例、比较例,根据液晶取向剂的粘度来调整旋转器的转速,使取向膜成为下述膜厚。制成聚酰胺酸溶液涂膜后,于热板(亚速旺(As-One)股份有限公司制造,EC热板(EC-1200N))上以70℃加热干燥80秒钟。继而,使用牛尾(Ushio)电机(股)制造的多光源灯(Multi-light) ML-501C/B,对基板自铅垂方向介隔偏光板来照射紫外线的直线偏光。关于此时的曝光能量,使用牛尾电机(股)制造的紫外线累计光量计U1T-150(受光器UVD-S365)来测定光量,以于波长365nm下成为 $2.0\text{J}/\text{cm}^2 \pm 0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 的方式来调整曝光时间。继而,于洁净烘箱(爱斯佩克(Espec)股份有限公司制造,洁净烘箱(PVHC-231))中以230℃进行15分钟加热处理,形成膜厚为 $100\text{nm} \pm 10\text{nm}$ 的取向膜。

[0663] 使于基板上形成有取向膜的2片基板的形成有取向膜的面相向,以对各取向膜照射的紫外线的偏光方向平行的方式,进一步于相向的取向膜之间形成用以注入液晶组合物的空隙而进行贴合,组装单元厚度为 $4\mu\text{m}$ 的空FFS单元。另外,用以对该空FFS单元注入液晶的注入口是设置于注入时液晶的流动方向与对取向膜照射的紫外线的偏光方向大致平行的位置。于所制作的空FFS单元中真空注入上述负型液晶组合物A,制作液晶显示元件。

[0664] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件利用上述记载的方法来测定预倾角,结果为 0.0° 。另外,未确认到流动取向,取向性良好。

[0665] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件藉由上述记载的方法来测定亮度变化率AB(%),结果为5.2%。

[0666] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件藉由上述记载的方法来测定液晶取向轴稳定性 $\Delta\phi$ (deg.),结果初始值为 0.024deg. ,5分钟后的值为 0.017deg. 。

[0667] [实施例2~实施例21]

[0668] 于聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液PA2、聚酰胺酸溶液PA25~聚酰胺酸溶液PA39及聚酰胺酸溶液PA44~聚酰胺酸溶液PA47中分别加入NMP/BC=4/1(重量比)的混合溶剂,将聚合物固体成分浓度稀释至4重量%而制成液晶取向剂。使用所得的液晶取向剂,利用依据实施例1的方法来制作FFS液晶显示元件,注入负型液晶组合物。测定所得的

FFS液晶显示元件的预倾角、亮度变化率 ΔB (%)以及液晶取向轴稳定性 $\Delta\phi$ (deg.)。将所得的结果与实施例1的结果一并汇总于表5中。

[0669] [比较例1、比较例2]

[0670] 于聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液PA1或聚酰胺酸溶液PA25中加入NMP/BC=4/1(重量比)的混合溶剂,将聚合物固体成分浓度稀释至4重量%而制成液晶取向剂。使用所得的液晶取向剂,利用依据实施例1的方法来制作FFS液晶显示元件,注入正型液晶组合物。测定所得的FFS液晶显示元件的预倾角、亮度变化率 ΔB (%)以及液晶取向轴稳定性 $\Delta\phi$ (deg.)。将所得的结果与实施例1~实施例21的结果一并汇总于表5中。

[0671] [比较例3、比较例4]

[0672] 于聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液PA49中添加NMP/BC=4/1(重量比)的混合溶剂,将聚合物固体成分浓度稀释至4重量%而制成液晶取向剂。将所得的液晶取向剂涂布于基板上制成涂膜后,于70℃下加热干燥80秒钟。继而于230℃下进行15分钟加热处理,形成膜厚为100nm $\pm$ 10nm的取向膜。继而,使用牛尾电机(股)制造的多光源灯(Multi-light)ML-501C/B,对基板自铅垂方向介隔偏光板来照射紫外线的直线偏光。关于此时的曝光能量,使用牛尾电机(股)制造的紫外线累计光量计UIT-150(受光器UVD-S254)来测定光量,以于波长254nm下成为2.0J/cm² $\pm$ 0.1J/cm²的方式来调整曝光时间。其后,利用依据实施例1的方法来制作FFS液晶显示元件,分别注入正型液晶组合物、负型液晶组合物A。

[0673] 测定所得的FFS液晶显示元件的预倾角、亮度变化率 ΔB (%)以及液晶取向轴稳定性 $\Delta\phi$ (deg.)。将所得的结果与实施例1~实施例21及比较例1、比较例2的结果一并汇总于表5中。

[0674] [实施例22]

[0675] 于聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液(PA27)中加入NMP/BC=4/1(重量比)的混合溶剂,将聚合物固体成分浓度稀释至4重量%而制成液晶取向剂。利用旋转器(三笠(Mikasa)股份有限公司制造,旋涂机(1H-DX2))将液晶取向剂涂布于玻璃基板上。涂布聚酰胺酸溶液后,于热板(亚速旺(As-One)股份有限公司制造,EC热板(EC-1200N))上以70℃加热干燥80秒钟,使用牛尾电机(股)制造的多光源灯(Multi-light)ML-501C/B,对基板自铅垂方向介隔偏光板来照射紫外线的直线偏光。关于此时的曝光能量,使用牛尾电机(股)制造的紫外线累计光量计UIT-150(受光器UVD-S365)来测定光量,以于波长365nm下成为0.7J/cm² $\pm$ 0.1J/cm²的方式来调整曝光时间。紫外线曝光中,将基板的温度加热至50℃。紫外线的照射是以防紫外线膜来覆盖装置总体,于室温、空气中进行。继而,于洁净烘箱(爱斯佩克(Espec)股份有限公司制造,洁净烘箱(PVHC-231))中,以230℃进行15分钟加热处理,形成膜厚为100nm $\pm$ 10nm的取向膜。

[0676] 使于基板上形成有取向膜的2片基板的形成有取向膜的面相向,以对各取向膜照射的紫外线的偏光方向平行的方式,进一步于相向的取向膜之间形成用以注入液晶组合物的空隙而进行贴合,组装单元厚度为4 μ m的空FFS单元。另外,用以对该空FFS单元注入液晶的注入口是设置于注入时液晶的流动方向与对取向膜照射的紫外线的偏光方向大致平行的位置。于所制作的空FFS单元中真空注入上述负型液晶组合物B,制作液晶显示元件。

[0677] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件藉由上述记载的方法来测定预倾角,结果为

0.0°。另外,未确认到流动取向,取向性良好。

[0678] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件藉由上述记载的方法来测定亮度变化率 ΔB (%),结果为2.1%。

[0679] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件藉由上述记载的方法来测定液晶取向轴稳定性 $\Delta\phi$ (deg.),结果初始值为0.019deg.,5分钟后的值为0.010deg.。

[0680] [实施例23~实施例25]

[0681] 于聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液(PA40、PA42及PA48)中添加NMP/BC=4/1(重量比)的混合溶剂,将聚合物固体成分浓度稀释至4重量%而制成液晶取向剂。使用所得的液晶取向剂,利用依据实施例22的方法来制作液晶显示元件。将所得的FFS液晶显示元件的预倾角、亮度变化率 ΔB (%)以及液晶取向轴稳定性 $\Delta\phi$ (deg.)的结果与实施例22的结果一并汇总于表5中。

[0682] [实施例26]

[0683] 于聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液(PA34)中添加NMP/BC=4/1(重量比)的混合溶剂,将聚合物固体成分浓度稀释至4重量%而制成液晶取向剂。藉由旋转器(三笠(Mikasa)股份有限公司制造,旋涂机(1H-DX2))将液晶取向剂涂布于玻璃基板上。涂布聚酰胺酸溶液后,于热板(亚速旺(As-One)股份有限公司制造,EC热板(EC-1200N))上以70℃加热干燥80秒钟,使用牛尾电机(股)制造的UV灯(UVL-1500M2-N1),对基板自铅垂方向介隔偏光板来照射紫外线的直线偏光。关于此时的曝光能量,使用牛尾电机(股)制造的紫外线累计光量计U1T-150(受光器UVD-S365)来测定光量,以于波长365nm下成为 $1.0\text{J}/\text{cm}^2 \pm 0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 的方式来调整曝光时间。紫外线的照射是以防紫外线膜来覆盖装置整体,于室温、空气中进行。继而,于洁净烘箱(爱斯佩克(Espec)股份有限公司制造,洁净烘箱(PVHC-231))中以230℃进行15分钟加热处理,形成膜厚为 $100\text{nm} \pm 10\text{nm}$ 的取向膜。

[0684] 使于基板上形成有取向膜的2片基板的形成有取向膜的面相向,以对各取向膜照射的紫外线的偏光方向平行的方式,进一步于相向的取向膜间形成用以注入液晶组合物的空隙而进行贴合,组装单元厚度为 $4\mu\text{m}$ 的空FFS单元。另外,用以对该空FFS单元注入液晶的注入口是设置于注入时液晶的流动方向与对取向膜照射的紫外线的偏光方向大致平行的位置。于所制作的空FFS单元中真空注入上述负型液晶组合物B,制作液晶显示元件。

[0685] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件藉由上述记载的方法来测定预倾角,结果为0.0°。另外,未确认到流动取向,取向性良好。

[0686] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件藉由上述记载的方法来测定亮度变化率 ΔB (%),结果为2.3%。

[0687] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件藉由上述记载的方法来测定液晶取向轴稳定性 $\Delta\phi$ (deg.),结果初始值为0.013deg.,5分钟后的值为0.010deg.。

[0688] [实施例27、实施例28]

[0689] 于聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液(PA41及PA43)中添加NMP/BC=4/1(重量比)的混合溶剂,将聚合物固体成分浓度稀释至4重量%而制成液晶取向剂。使用所得的液晶取向剂,利用依据实施例26的方法来制作液晶显示元件。与实施例26的结果一并汇总于表5中。

[0690] [实施例29]

[0691] 于聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液(PA33)中添加NMP/BC=4/1(重量比)的混合溶剂,将聚合物固体成分浓度稀释至4重量%而制成液晶取向剂。利用旋转器(三笠(Mikasa)股份有限公司制造,旋涂机(1H-DX2))将液晶取向剂分别涂布于带有柱状隔离件的玻璃基板与带有ITO电极的玻璃基板各1片上。再者,也包括以下的实施例、比较例,根据液晶取向剂的粘度来调整旋转器的转速,使取向膜成为下述膜厚。制成聚酰胺酸溶液涂膜后,于热板(亚速旺(As-one)股份有限公司制造,EC热板(EC-1200N))上以70℃加热干燥80秒钟。继而,使用牛尾电机(股)制造的多光源灯(Multi-light)ML-501C/B,对基板自铅垂方向介隔偏光板来照射紫外线的直线偏光。关于此时的曝光能量,使用牛尾电机(股)制造的紫外线累计光量计UIT-150(受光器UVD-S365)来测定光量,以于波长365nm下成为 $2.0\text{J}/\text{cm}^2 \pm 0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 的方式来调整曝光时间。继而,于洁净烘箱(爱斯佩克(Espec)股份有限公司制造,洁净烘箱(PVHC-231))中以230℃进行15分钟加热处理,形成膜厚为 $100\text{nm} \pm 10\text{nm}$ 的取向膜。

[0692] 使于基板上形成有取向膜的2片基板的形成有取向膜的面相向,以对各取向膜照射的紫外线的偏光方向平行的方式,进一步于相向的取向膜之间形成用以注入液晶组合物的空隙而进行贴合,组装单元厚度为 $4\mu\text{m}$ 的空FFS单元。另外,用以对该空FFS单元注入液晶的注入口是设置于注入时液晶的流动方向与对取向膜照射的紫外线的偏光方向大致平行的位置。于所制作的空FFS单元中真空注入上述负型液晶组合物C,制作液晶显示元件。

[0693] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件藉由上述记载的方法来测定预倾角,结果为 0.0° 。另外,未确认到流动取向,取向性良好。

[0694] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件藉由上述记载的方法来测定亮度变化率 $\Delta B(\%)$,结果为5.2%。

[0695] 使用上述所制作的FFS液晶显示元件藉由上述记载的方法来测定液晶取向轴稳定性 $\Delta\phi(\text{deg.})$,结果初始值为 0.024deg. ,5分钟后的值为 0.017deg. 。

[0696] [实施例30~实施例34]

[0697] 于聚合物固体成分浓度为6重量%的聚酰胺酸溶液PA41、聚酰胺酸溶液PA44、聚酰胺酸溶液PA41、聚酰胺酸溶液PA33及聚酰胺酸溶液PA43中分别加入NMP/BC=4/1(重量比)的混合溶剂,将聚合物固体成分浓度稀释至4重量%而制成液晶取向剂。使用所得的液晶取向剂,利用依据实施例1的方法来制作FFS液晶显示元件,注入负型液晶组合物C~负型液晶组合物E。测定所得的FFS液晶显示元件的预倾角、亮度变化率 $\Delta B(\%)$ 以及液晶取向轴稳定性 $\Delta\phi(\text{deg.})$ 。将所得的结果与实施例1的结果一并汇总于表5中。

[0698] [表5]

[0699]

实施例 No.	清漆 No.	液晶	预倾角 (deg)	流动取向 (有/无)	AC 残像 ΔB (%)	液晶取向轴稳定性 $\Delta\phi$ (deg)	
						初始	5 分钟后
实施例 1	PA1	负型 A	0.0	无	5.2	0.024	0.017
实施例 2	PA2	负型 A	0.0	无	4.8	0.024	0.013
实施例 3	PA25	负型 A	0.0	无	2.8	0.021	0.010
实施例 4	PA26	负型 A	0.0	无	1.7	0.019	0.011
实施例 5	PA27	负型 A	0.0	无	3.5	0.023	0.013
实施例 6	PA28	负型 A	0.0	无	1.6	0.013	0.008
实施例 7	PA29	负型 A	0.0	无	1.6	0.015	0.009
实施例 8	PA30	负型 A	0.0	无	2.0	0.022	0.010
实施例 9	PA31	负型 A	0.0	无	2.4	0.027	0.015
实施例 10	PA32	负型 A	0.0	无	2.8	0.024	0.011
实施例 11	PA33	负型 A	0.0	无	3.1	0.025	0.013
实施例 12	PA34	负型 A	0.0	无	2.5	0.011	0.010
实施例 13	PA35	负型 A	0.0	无	1.8	0.014	0.009
实施例 14	PA36	负型 A	0.0	无	2.2	0.016	0.014
实施例 15	PA37	负型 A	0.0	无	1.5	0.017	0.010
实施例 16	PA38	负型 A	0.0	无	1.3	0.019	0.011
实施例 17	PA39	负型 A	0.0	无	1.5	0.020	0.011
实施例 18	PA44	负型 A	0.0	无	5.0	0.023	0.015
实施例 19	PA45	负型 A	0.0	无	2.0	0.021	0.010
实施例 20	PA46	负型 A	0.0	无	1.5	0.015	0.009
实施例 21	PA47	负型 A	0.0	无	1.5	0.016	0.010
实施例 22	PA27	负型 B	0.0	无	2.1	0.019	0.010
实施例 23	PA40	负型 B	0.0	无	1.2	0.015	0.009
实施例 24	PA42	负型 B	0.0	无	1.1	0.015	0.008
实施例 25	PA48	负型 B	0.0	无	1.5	0.018	0.011
实施例 26	PA34	负型 B	0.0	无	2.3	0.013	0.010
实施例 27	PA41	负型 B	0.0	无	1.4	0.020	0.011
实施例 28	PA43	负型 B	0.0	无	1.0	0.014	0.009
实施例 29	PA33	负型 C	0.0	无	2.5	0.021	0.013
实施例 30	PA41	负型 C	0.0	无	2.0	0.026	0.013
实施例 31	PA44	负型 D	0.0	无	3.1	0.019	0.01

[0700]

实施例 32	PA41	负型 D	0.0	无	1.6	0.019	0.009
实施例 33	PA33	负型 E	0.0	无	2.3	0.021	0.014
实施例 34	PA43	负型 E	0.0	无	1.1	0.015	0.008
比较例 1	PA1	正型	0.0	无	8.0	0.039	0.022
比较例 2	PA25	正型	0.0	无	5.2	0.035	0.020
比较例 3	PA49	正型	0.0	无	12.3	0.090	0.041
比较例 4	PA49	负型 A	0.0	无	9.1	0.063	0.046

[0701] 由实施例1～实施例34与比较例1～比较例4的比较得知,本发明的液晶显示元件使AC残像减少,液晶取向性轴的稳定性高。

[0702] 产业上的可利用性

[0703] 根据本发明,可使用含有主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物的取向膜与具有负的介电异向性的液晶分子,来提供一种残像特性优异、且取向稳定性良好的液晶显示元件。

专利名称(译)	液晶显示元件及其制造方法		
公开(公告)号	CN104737067B	公开(公告)日	2017-11-21
申请号	CN201380054560.9	申请日	2013-10-31
[标]申请(专利权)人(译)	捷恩智株式会社 捷恩智石油化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	捷恩智株式会社 捷恩智石油化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	捷恩智株式会社 捷恩智石油化学株式会社		
[标]发明人	片野裕子 平野幸夫 伊泽启介 近藤史尚		
发明人	片野裕子 平野幸夫 伊泽启介 近藤史尚		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10 C09K19/12 C09K19/32 C09K19/34 C09K19/42 G02F1/13		
CPC分类号	C08G73/1042 C08G73/1067 C08G73/1071 C08G73/1078 C08G73/1096 C08K5/353 C08K5/357 C08L63/00 C09D179/08 C09K19/2007 C09K19/24 C09K19/3402 C09K19/3809 C09K2019/122 C09K2019/123 C09K2019/161 C09K2019/181 C09K2019/188 C09K2019/3009 C09K2019/301 C09K2019/3016 C09K2019/3036 C09K2019/3037 C09K2019/325 C09K2019/3408 C09K2019/3422 G02F1/133723 G02F1/133788 G02F2001/133397 G02F2001/13712 C09K19/3003 C09K19/3066 C09K2019/548 Y10T428/10 Y10T428/1005 C09K19/542 G02F1/134363		
代理人(译)	杨贝贝		
优先权	2012241048 2012-10-31 JP 2013014249 2013-01-29 JP		
其他公开文献	CN104737067A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种液晶显示元件及其制造方法，其具有：经相向配置的一对基板；形成于上述一对基板各自的相向面的一个或两个上的电极组群；连接于上述电极组群的多个有源式元件；形成于上述一对基板各自的相向面上的液晶取向膜；以及形成于上述一对基板之间的液晶层；并且上述取向膜经由以下步骤而制作：对由主链中具有光异构化结构的聚酰胺酸或其衍生物所得的涂膜或者经由煅烧该涂膜的步骤所得的膜照射经直线偏振的光，赋予取向控制能力；而且，上述液晶层为具有负的介电异向性的液晶组合物。本发明提供一种残像特性优异且取向稳定性良好的液晶显示元件。

