



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104395820 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201380031946. 8

代理人 胡烨

(22) 申请日 2013. 04. 17

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G02F 1/1337(2006. 01)

2012-094759 2012. 04. 18 JP

C08G 73/10(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/061420 2013. 04. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/157586 JA 2013. 10. 24

(71) 申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 作本直树 山极大辉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

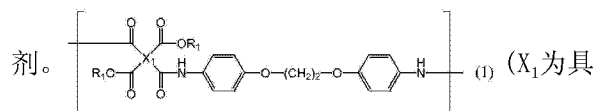
权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

光取向法用的液晶取向剂、液晶取向膜和液晶显示元件

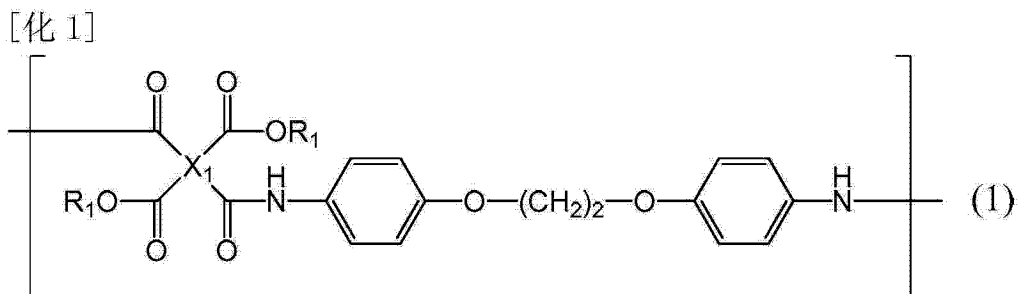
(57) 摘要

本发明提供用于获得即使在使用清洗液进行清洗的情况下也具有良好残影特性的光取向法用的液晶取向膜的液晶取向剂、液晶取向膜及液晶显示元件。光取向法用的液晶取向剂包含选自以式(1)表示的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的至少1种聚合物,以及有机溶



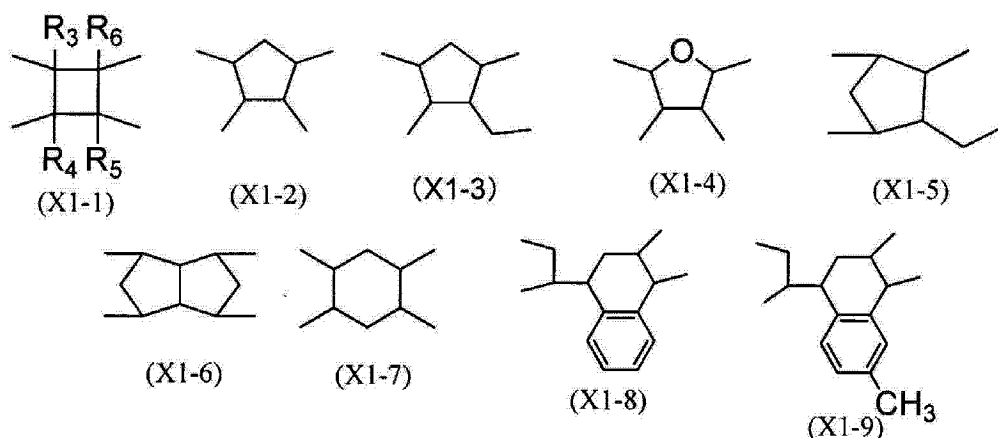
有特定结构的4价有机基团、氢原子或碳数1~4的烷基)。

1. 一种光取向法用的液晶取向剂,其特征在于,含有选自具有以下式(1)表示的结构单元的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的至少1种聚合物,以及有机溶剂,



式(1)中, X_1 是选自以下式(X1-1)~(X1-9)表示的结构的至少1种, R_1 是氢原子或碳数1~4的烷基;

[化2]



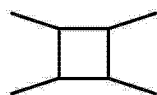
式(X1-1)中, R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 分别独立地为氢原子、卤原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的链烯基、炔基或苯基,彼此可以相同或不同。

2. 如权利要求1所述的光取向法用的液晶取向剂,其特征在于,所述聚合物是选自聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的至少1种,所述聚酰亚胺前体中,相对于全部结构单元1摩尔,含有60摩尔%以上的以式(1)表示的结构单元。

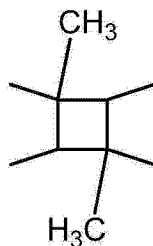
3. 如权利要求1或2所述的光取向法用的液晶取向剂,其特征在于,所述式(1)中, X_1 是选自以式(X1-1)表示的结构的至少1种。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的光取向法用的液晶取向剂,其特征在于,所述式(1)中, X_1 是选自以下式(X1-10)~(X1-11)表示的结构的至少1种:

[化 3]



(X1-10)



(X1-11)。

5. 如权利要求 1～4 中任一项所述的光取向法用的液晶取向剂,其特征在于,具有以式 (1) 表示的结构单元的聚酰亚胺前体或该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的重均分子量为 5000～300000。

6. 如权利要求 1～4 中任一项所述的光取向法用的液晶取向剂,其特征在于,所述聚合物的含量为 1 重量%以上且 10 重量%以下。

7. 一种液晶取向膜,其特征在于,通过将权利要求 1～6 中任一项所述的光取向法用的液晶取向剂涂布、烧成而得到。

8. 一种液晶取向膜,其特征在于,通过将权利要求 1～6 中任一项所述的光取向法用的液晶取向剂涂布、烧成,接着,照射直线偏振的紫外线后用清洗液进行清洗而得到。

9. 一种液晶显示元件,其特征在于,具备权利要求 7 或 8 所述的液晶取向膜。

光取向法用的液晶取向剂、液晶取向膜和液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制作液晶取向膜的液晶取向剂、由该液晶取向剂制得的液晶取向膜、以及液晶显示元件。详细而言,涉及能够通过代替摩擦处理的光取向处理法、即照射偏振的紫外线来赋予液晶取向能力的液晶取向膜的形成用液晶取向剂,由所述液晶取向剂制得的液晶取向膜以及液晶显示元件。

背景技术

[0002] 用于液晶电视、液晶显示器等的液晶显示元件通常在元件内设有用于控制液晶的取向状态的液晶取向膜。

[0003] 目前,根据工业上最普遍的方法,该液晶取向膜是通过用棉、尼龙、聚酯等布朝一方向擦拭形成于电极基板上的由聚酰胺酸和 / 或将其酰亚胺化了的聚酰亚胺形成的膜表面、即所谓的摩擦处理来制作的。

[0004] 在液晶取向膜的取向过程中对膜面进行摩擦处理的方法是简便且生产性优异的工业上有用的方法。但是,对液晶显示元件的高性能化、高清晰化、大型化的要求日益提高,由摩擦处理引起的取向膜表面的伤痕、扬尘、机械力或静电的影响、以及取向处理面内的不均匀性等各种问题日渐明显。

[0005] 作为代替摩擦处理的方法,已知通过照射偏振紫外线来赋予液晶取向能力的光取向法。对基于光取向法的液晶取向处理,根据机理提出了利用光异构化反应的处理、利用光交联反应的处理、利用光分解反应的处理等(参考非专利文献 1)。

[0006] 在专利文献 1 中,提出了将主链上具有环丁烷环等脂环结构的聚酰亚胺膜用于光取向法的方法。在用于采用了聚酰亚胺的光取向用取向膜的情况下,与其他相比具有高耐热性,因此可期待其有效性。

[0007] 上述光取向法,作为非摩擦取向处理方法,不仅有可以在工业上以简便的制造工艺进行生产的优点,而且在 IPS 驱动方式或边缘电场转换(以下简称 FFS)驱动方式的液晶显示元件中,通过使用由上述光取向法得到的液晶取向膜,与由摩擦处理法而得的液晶取向膜相比,由于可以期待液晶显示元件的对比度或视角特性的提高等液晶显示元件性能的提高,因此作为具有前景的液晶取向处理方法而受到关注。

[0008] 作为 IPS 驱动方式或 FFS 驱动方式的液晶显示元件中所用的液晶取向膜,除了优良的液晶取向性或电特性等基本特性之外,还需要抑制由 IPS 驱动方式或 FFS 驱动方式的液晶显示元件中产生的长期交流驱动引起的残影。

[0009] 但是,通过光取向法而得的液晶取向膜与采用摩擦的液晶取向膜相比,存在相对于高分子膜的取向方向的各向异性小的问题。如果各向异性小,则无法得到足够的液晶取向性,制成液晶显示元件时也会出现产生残影等问题。相对于此,作为提高通过光取向法而得的液晶取向膜的各向异性的方法,提出了在光照射后将因光照射而导致所述聚酰亚胺的主链被切断而生成的低分子量成分除去的方法(专利文献 2)。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1：日本专利特开平 9-297313 号公报

[0013] 专利文献 2：日本专利特开 2011-107266 号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献 1：“液晶光取向膜”木户胁、市村功能材料（「液晶光配向膜」木戸脇、市村機能材料）1997 年 11 月号 Vol. 17No. 1113-22 页

发明内容

[0016] 发明所要解决的技术问题

[0017] 液晶元件的制造工序中包括对形成有液晶取向膜的基板进行清洗的工序。作为该清洗工序中所用的清洗液，可使用以水或 2-丙醇为主成分的清洗液。

[0018] 但是，本申请发明人进行了研究后发现，将由具有环丁烷等脂环结构的四羧酸二酐及其衍生物和芳香族二胺构成的聚酰亚胺前体及其酰亚胺化聚合物涂布、烧成而得的光取向法用的液晶取向膜，通过用以水或 2-丙醇等有机溶剂为主成分的清洗液进行清洗，特性明显变差。具体而言，发现通过对所得的膜进行清洗，由于长期交流驱动而产生残影。

[0019] 本发明的目的是提供用于得到光取向法用的液晶取向膜的光取向法用的液晶取向剂，所述光取向法用的液晶取向膜即使在用以水或 2-丙醇为主成分的清洗液对液晶取向膜进行了清洗的情况下也能获得良好的残影特性，还提供由该液晶取向剂得到的液晶取向膜、以及具备该液晶取向剂的液晶显示元件。

[0020] 解决技术问题所采用的技术方案

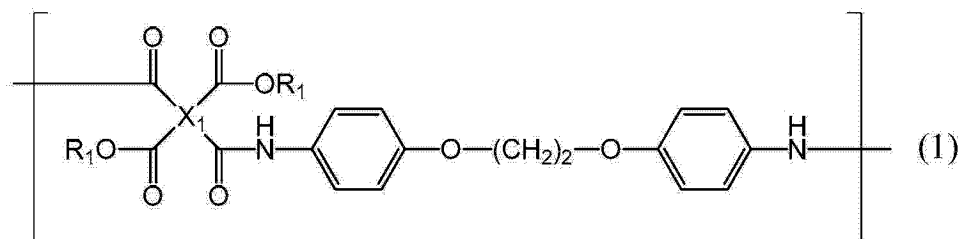
[0021] 本发明人为了达到上述目的，进行了认真研究，结果发现通过含有选自具有特定结构的脂环结构的四羧酸二酐及其衍生物和具有特定结构的二胺化合物而得的聚酰亚胺前体、以及该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的至少 1 种聚合物的光取向法用的液晶取向剂，能够达到上述目的。

[0022] 即，本发明以下述内容作为技术内容。

[0023] 1. 一种光取向法用的液晶取向剂，其含有选自具有以下式 (1) 表示的结构单元的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的至少 1 种聚合物，以及有机溶剂，

[0024] [化 1]

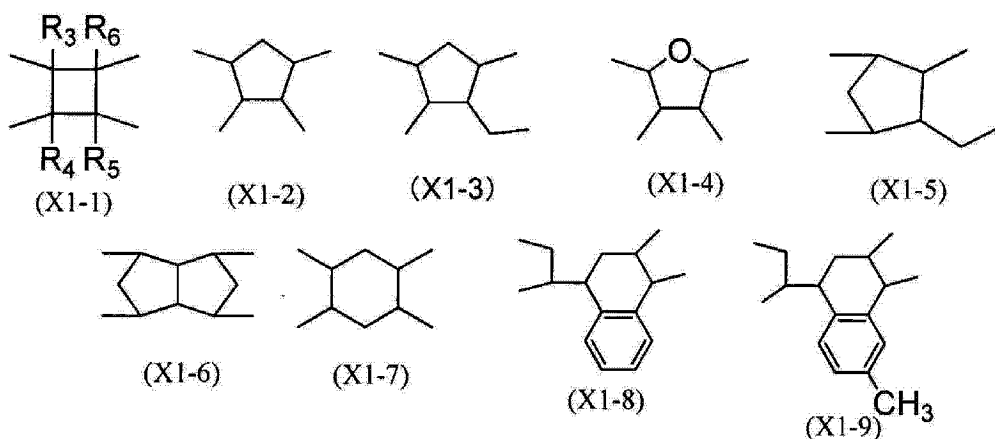
[0025]



[0026] 式 (1) 中， X_1 是选自以下式 (X1-1) ~ (X1-9) 表示的结构的至少 1 种， R_1 是氢原子或碳数 1 ~ 4 的烷基；

[0027] [化 2]

[0028]



[0029] 式 (X1-1) 中, R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 分别独立地为氢原子、卤原子、碳数 1 ~ 6 的烷基、碳数 2 ~ 6 的链烯基、炔基或苯基, 彼此可以相同或不同。

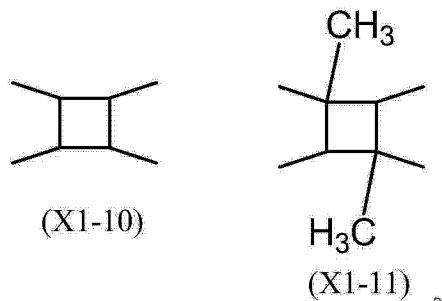
[0030] 2. 如上述 1 所述的光取向法用的液晶取向剂, 其中, 上述聚合物是选自聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的至少 1 种, 上述聚酰亚胺前体中, 相对于全部结构单元 1 摩尔, 含有 60 摩尔%以上的以式 (1) 表示的结构单元。

[0031] 3. 如上述 1 或 2 中任一项所述的光取向法用的液晶取向剂, 其中, 上述式 (1) 中, X_1 是以式 (X1-1) 表示的结构。

[0032] 4. 如上述 1 ~ 3 中任一项所述的光取向法用的液晶取向剂, 其中, 上述式 (1) 中, X_1 是选自以下式 (X1-10) ~ (X1-11) 表示的结构的至少 1 种:

[0033] [化 3]

[0034]



[0035] 5. 如上述 1 ~ 4 中任一项所述的光取向法用的液晶取向剂, 其中, 具有以式 (1) 表示的结构单元的聚酰亚胺前体或该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的重均分子量为 5000 ~ 300000。

[0036] 6. 如上述 1 ~ 4 中任一项所述的光取向法用的液晶取向剂, 其中, 上述聚合物的含量为 1 重量%以上且 10 重量%以下。

[0037] 7. 一种液晶取向膜, 其通过将上述 1 ~ 6 中任一项所述的光取向法用的液晶取向剂涂布、烧成而得到。

[0038] 8. 一种液晶取向膜, 其通过将上述 1 ~ 6 中任一项所述的光取向法用的液晶取向剂涂布、烧成, 接着, 照射直线偏振的紫外线后清洗而得到。

[0039] 9. 一种液晶显示元件, 其具备上述 7 或 8 所述的液晶取向膜。

[0040] 发明的效果

[0041] 由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜在照射偏振的紫外线, 赋予液晶取向膜

以各向异性后,即使使用以水或 2-丙醇等为主成分的清洗液进行清洗,液晶取向膜的特性也不会劣化,在制成 IPS 驱动方式或 FFS 驱动方式的液晶显示元件的液晶取向膜时,能够减少因长期的交流驱动引起的残影。

[0042] 由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜以较少的照射能量表现出良好的残影特性。

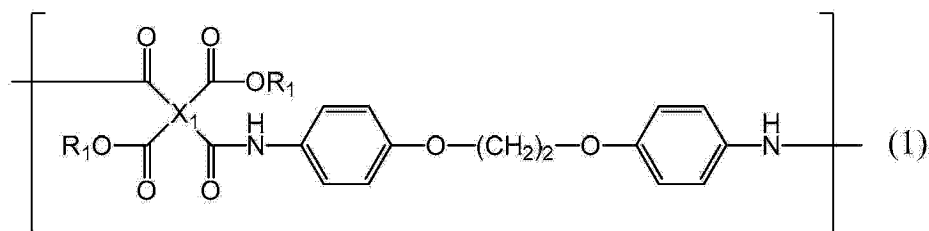
具体实施方式

[0043] <液晶取向剂>

[0044] 本发明的液晶取向剂是光取向法用的液晶取向剂,其特征是:含有选自具有以下式(1)表示的结构单元的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的至少 1 种聚合物,以及有机溶剂。

[0045] [化 4]

[0046]

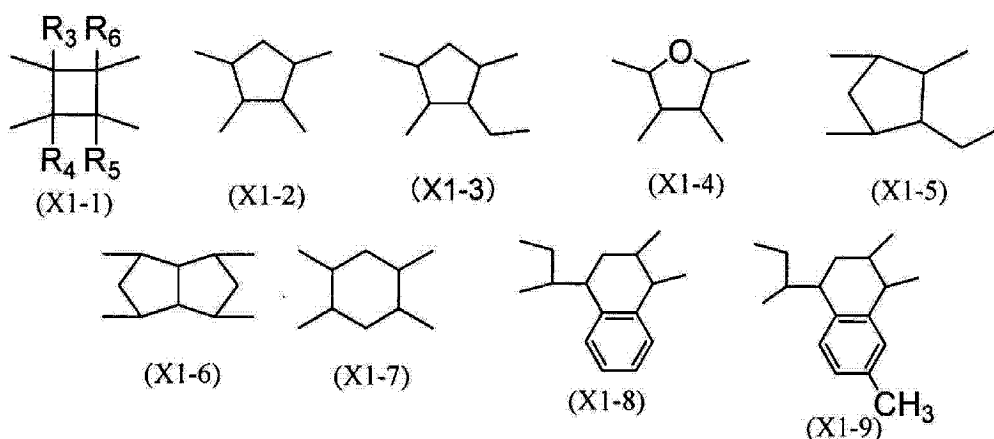


[0047] 式(1)中, R_1 为氢原子或碳数 1~4 的烷基。从通过加热进行酰亚胺化的难易程度的观点来看,特别优选氢原子或甲基。

[0048] 式(1)中, X_1 为选自以下式(X1-1)~(X1-9)表示的结构的至少 1 种。

[0049] [化 5]

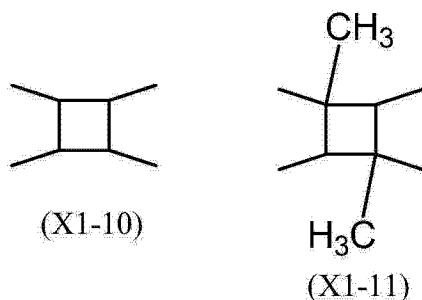
[0050]



[0051] 式(X1-1)中, R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 分别独立地为氢原子、卤原子、碳数 1~6 的烷基、碳数 2~6 的链烯基、炔基或苯基,彼此可以相同或不同。从液晶取向性的观点来看, R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 优选氢原子、卤原子、甲基、或乙基,更优选氢原子或甲基,进一步优选选自以下式(X1-10)~(X1-11)表示的结构的至少 1 种。

[0052] [化 6]

[0053]

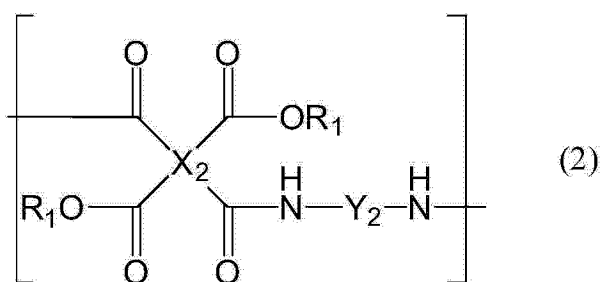


[0054] 在含有上述式 (1) 表示的结构单元的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物中,相对于聚合物中的全部结构单元 1 摩尔,上式 (1) 表示的结构单元的比例优选为 60 摩尔%~100 摩尔%。上述式 (1) 表示的结构单元的比例越高,能得到具有越好的液晶取向性的液晶取向膜,因此更优选 80 摩尔%~100 摩尔%,进一步优选 90 摩尔%~100 摩尔%。

[0055] 本发明的液晶取向剂也可以是除上述式 (1) 表示的结构单元以外含有下式 (2) 表示的结构单元的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物。

[0056] [化 7]

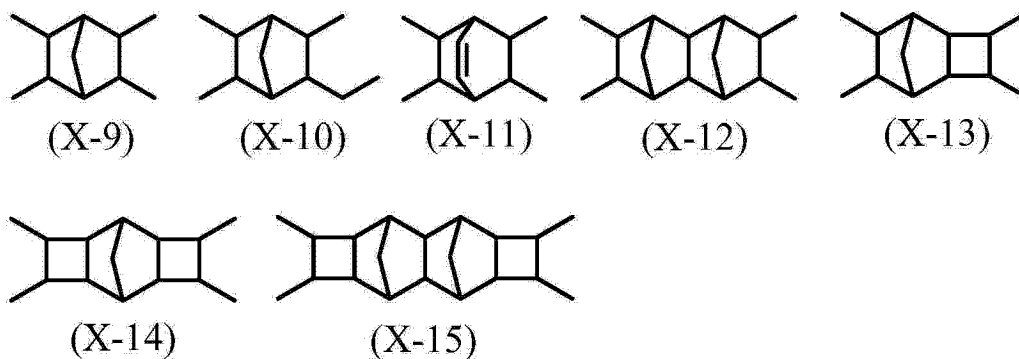
[0057]



[0058] 式 (2) 中, R_1 与上述式 (1) 的 R_1 的定义相同。 X_2 为 4 价有机基团,其结构没有特别限定。如果要举出具体例,则可例举下述式 (X-9) ~ (X-42) 的结构。从化合物的获得难易度的观点考虑, X_2 的结构优选 X-17、X-25、X-26、X-27、X-28、X-32 以及 X-39。此外,从获得在直流电压的作用下蓄积的残留电荷的弛豫快的液晶取向膜的观点考虑,优选使用具有芳香族环结构的四羧酸二酐,作为 X_2 的结构,更优选 X-26、X-27、X-28、X-32、X-35 或 X-37。

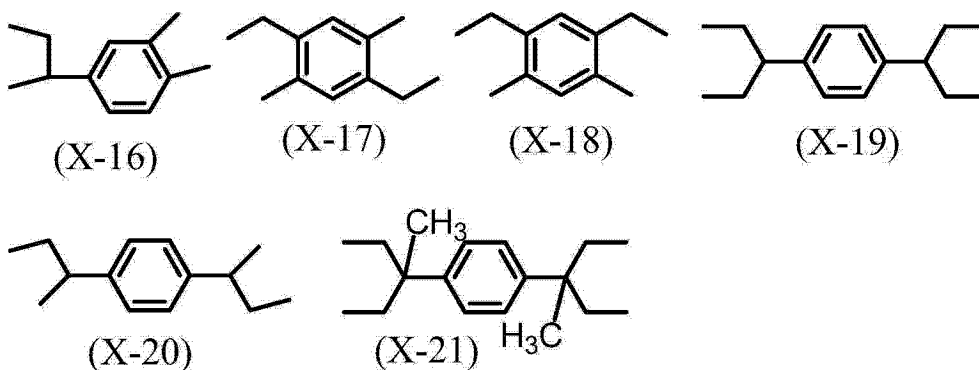
[0059] [化 8]

[0060]



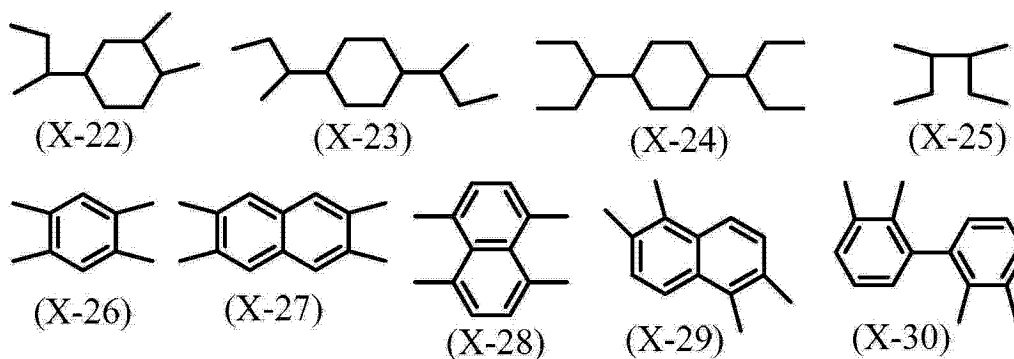
[0061] [化 9]

[0062]



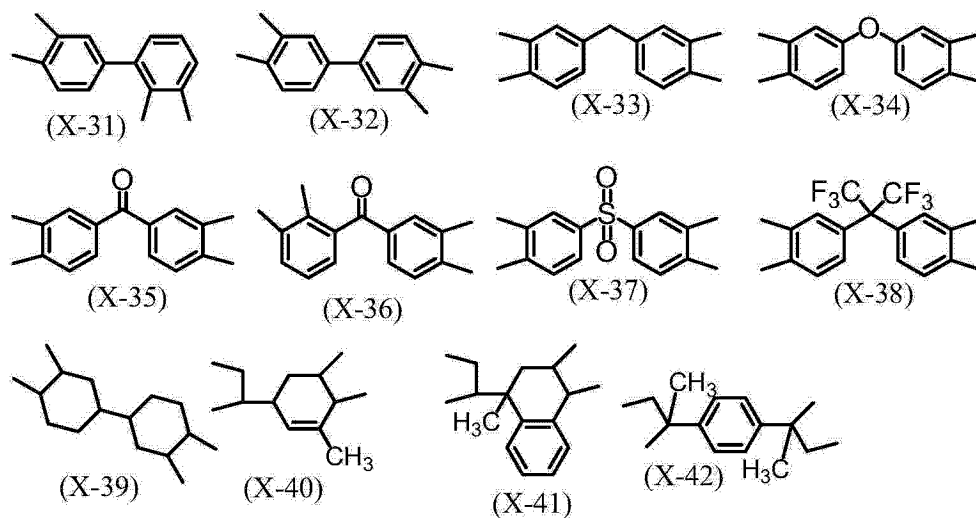
[0063] [化 10]

[0064]



[0065] [化 11]

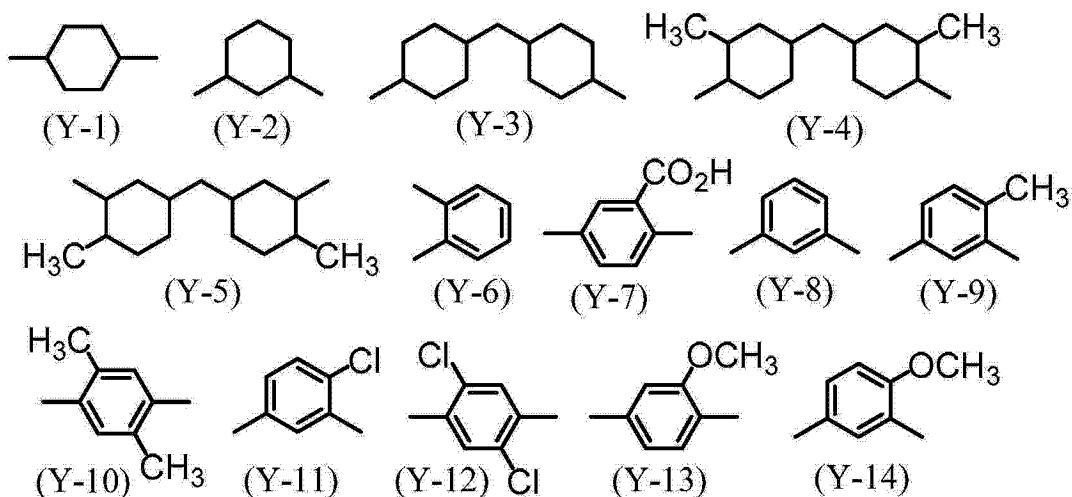
[0066]



[0067] 上述式 (2) 中, Y_2 为 2 价有机基团, 其结构没有特别限定。如果要举出 Y_2 的具体例, 则可例举下述式 (Y-1) ~ (Y-86) 的结构。

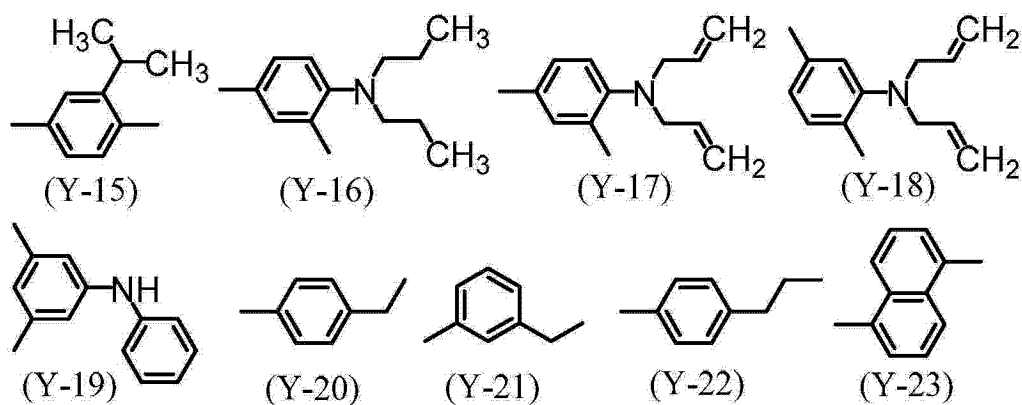
[0068] [化 12]

[0069]



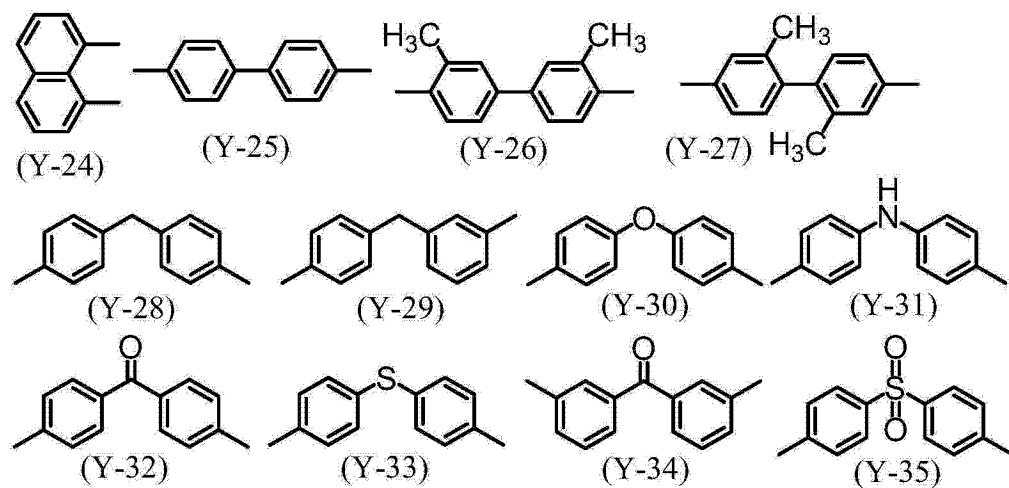
[0070] [化 13]

[0071]



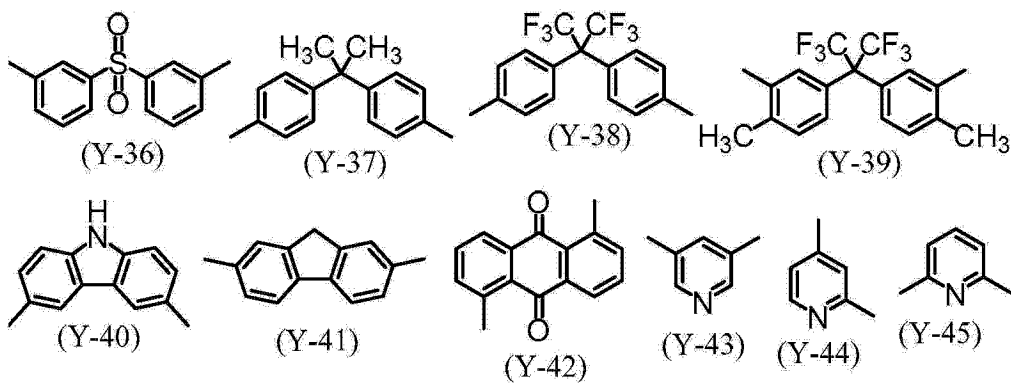
[0072] [化 14]

[0073]



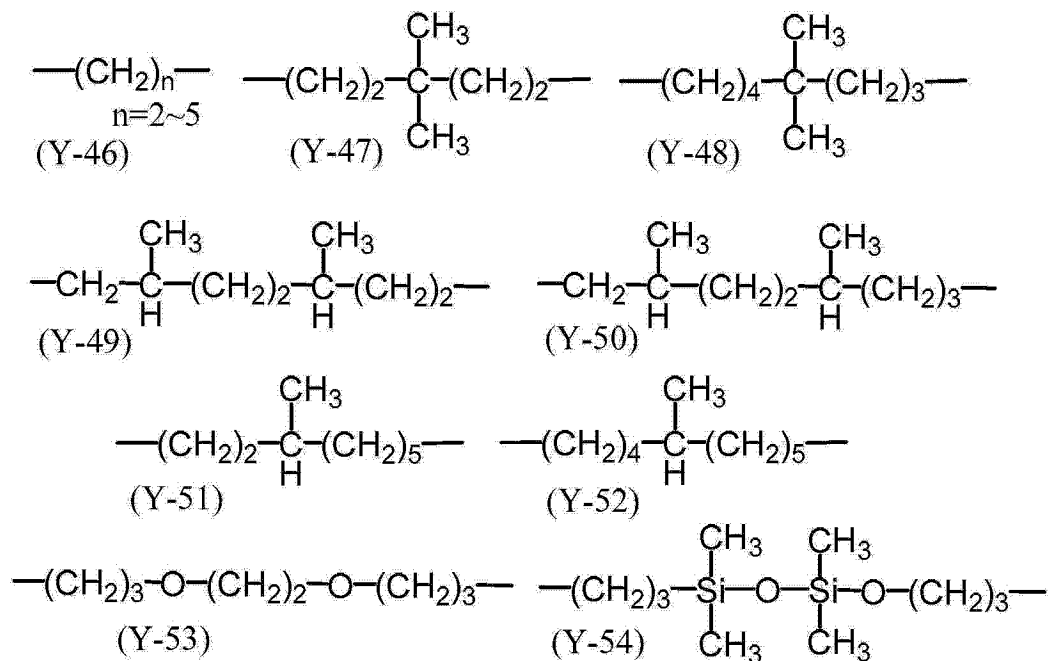
[0074] [化 15]

[0075]



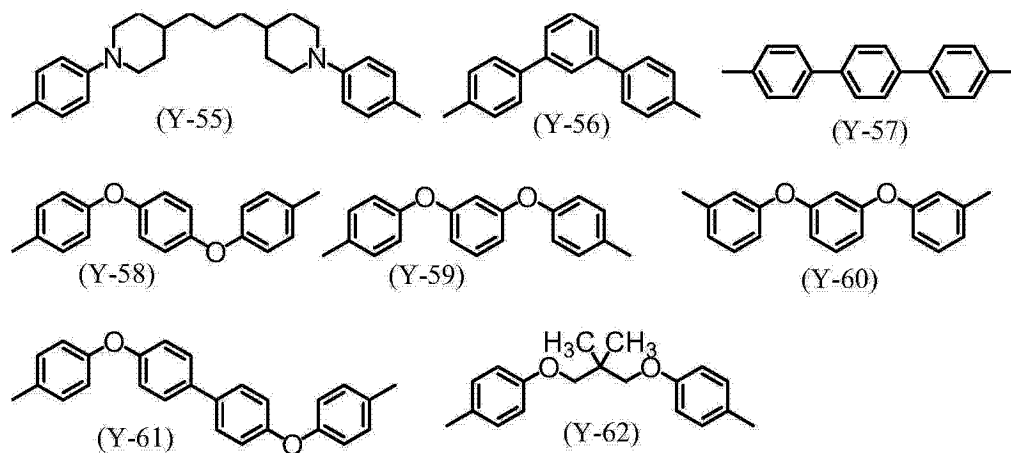
[0076] [化 16]

[0077]



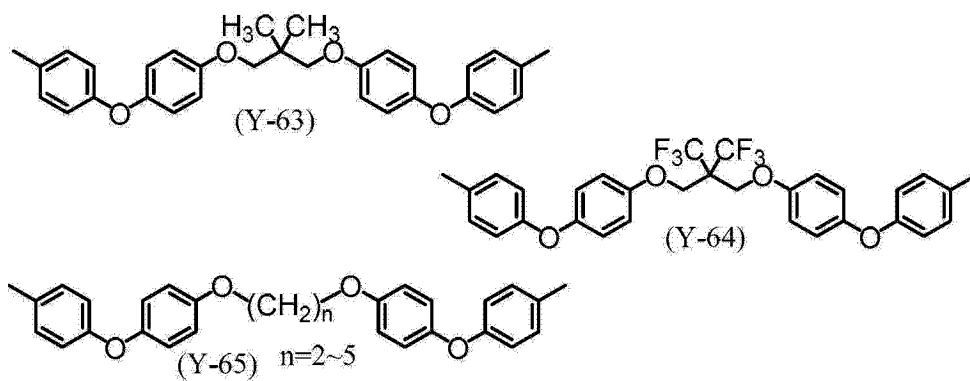
[0078] [化 17]

[0079]



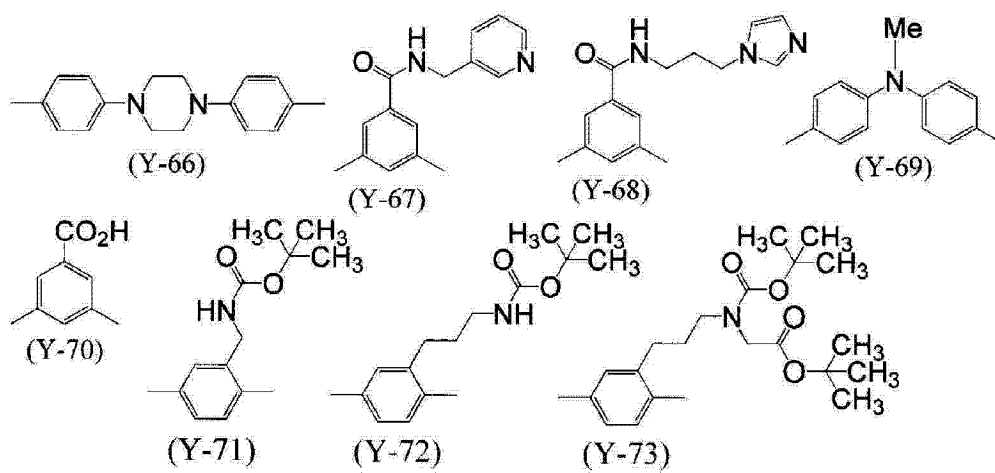
[0080] [化 18]

[0081]



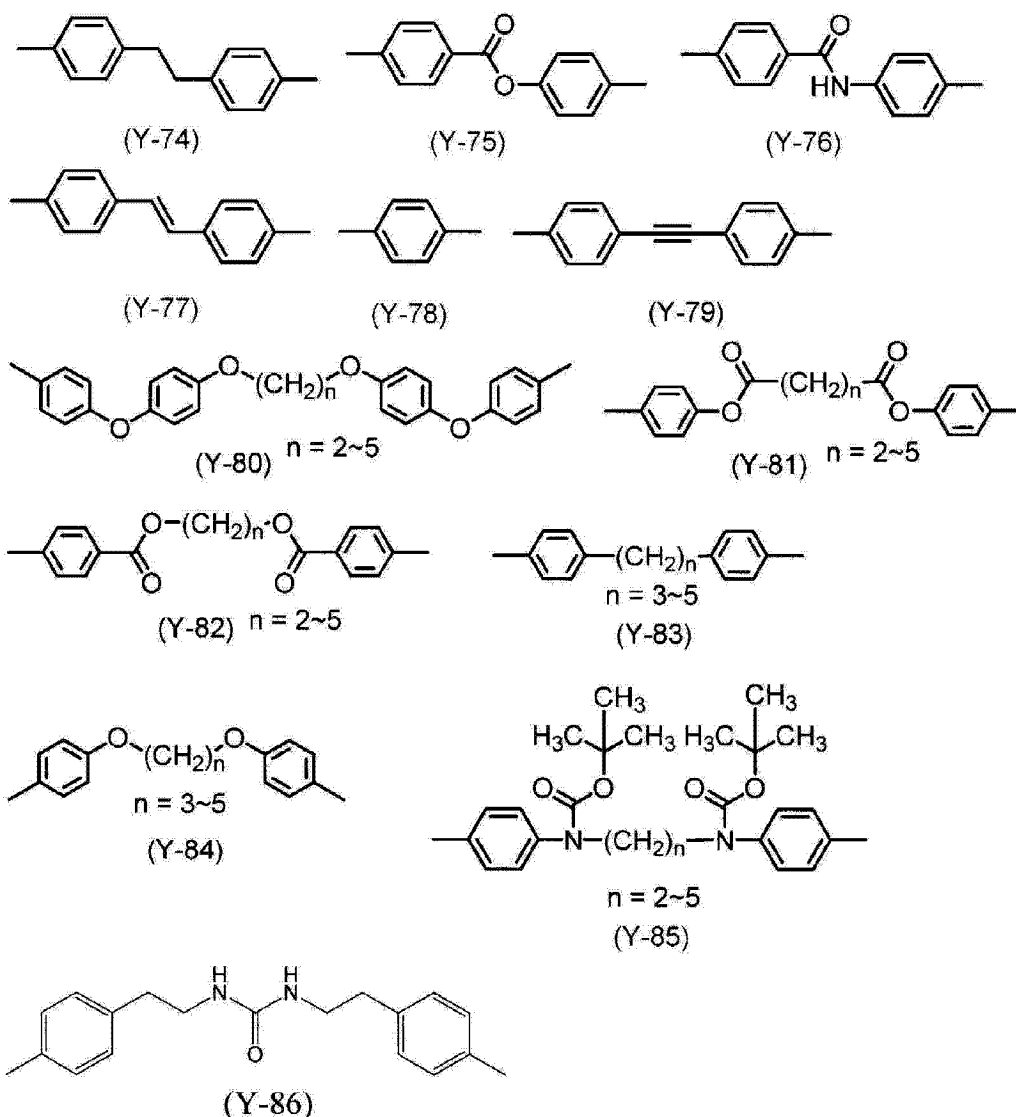
[0082] [化 19]

[0083]



[0084] [化 20]

[0085]



[0086] 为了能够期待液晶取向性的提高,作为 Y_2 的结构,优选直线性高的结构。作为具体的例子,更优选 Y-74、Y-75、Y-76、Y-77 或 Y-78。

[0087] 此外,为了能够期待聚酰亚胺前体和聚酰亚胺对有机溶剂的溶解性的提高,作为 Y_2 的结构,更优选 Y-8、Y-20、Y-21、Y-22、Y-28、Y-29、Y-30、Y-71、Y-72、Y-73 或 Y-85。

[0088] < 聚酰胺酸酯的制造方法 >

[0089] 本发明中所用的作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸酯可通过以下所示的 (1)、(2) 或 (3) 的方法来合成。

[0090] (1) 由聚酰胺酸进行合成的情况

[0091] 聚酰胺酸酯可通过将由四羧酸二酐和二胺获得的聚酰胺酸进行酯化来合成。

[0092] 具体而言,可通过使聚酰胺酸和酯化剂在有机溶剂的存在下,于 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、优选 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 反应 30 分钟 $\sim$ 24 小时、优选 1 $\sim$ 4 小时来合成。

[0093] 作为酯化剂,优选可通过纯化容易地除去的酯化剂,可例举 N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二乙基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二丙基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二新戊基丁基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二叔丁基缩醛、1-甲基-3-对甲苯基三氮烯、1-乙基-3-对甲苯基三氮烯、1-丙基-3-对甲苯基三氮烯、氯化 4-(4,6-二甲氧

基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉鎓盐等。酯化剂的添加量相对于聚酰胺酸的重复单元 1 摩尔优选为 2~6 摩尔当量。

[0094] 上述反应中所使用的溶剂,从聚合物的溶解性来看,优选 N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯,这些溶剂可以使用 1 种或将 2 种以上混合使用。从不易发生聚合物的析出、且容易获得高分子量体的观点考虑,合成时的浓度优选 1~30 质量%,更优选 5~20 质量%。

[0095] (2) 通过四羧酸二酯二酰氯和二胺的反应进行合成的情况

[0096] 聚酰胺酸酯可由四羧酸二酯二酰氯和二胺合成。

[0097] 具体而言,可通过使四羧酸二酯二酰氯和二胺在碱和有机溶剂的存在下,于 -20~150℃、优选 0~50℃ 反应 30 分钟~24 小时、优选 1~4 小时来合成。

[0098] 上述碱可使用吡啶、三乙胺、4-二甲基氨基吡啶等,为了使反应温和地进行,优选吡啶。从为易除去的量且容易获得高分子量体的观点考虑,碱的添加量相对于四羧酸二酯二酰氯优选为 2~4 倍摩尔。

[0099] 上述反应中所使用的溶剂,从单体以及聚合物的溶解性考虑,优选 N-甲基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯,这些溶剂可以使用 1 种或将 2 种以上混合使用。从不易发生聚合物的析出、且容易获得高分子量体的观点考虑,合成时聚合物浓度优选为 1~30 质量%,更优选 5~20 质量%。此外,为了防止四羧酸二酯二酰氯的水解,聚酰胺酸酯的合成中所使用的溶剂优选尽可能脱水的状态,优选在氮气气氛中进行,以防止外来气体的混入。

[0100] (3) 由四羧酸二酯和二胺来合成聚酰胺酸酯的情况

[0101] 聚酰胺酸酯可通过使四羧酸二酯和二胺缩聚来合成。

[0102] 具体而言,可通过使四羧酸二酯和二胺在缩合剂、碱和有机溶剂的存在下,于 0℃~150℃、优选 0℃~100℃ 反应 30 分钟~24 小时、优选 3~15 小时来合成。

[0103] 作为上述缩合剂,可使用亚磷酸三苯酯、二环己基碳二亚胺、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐、N,N'-羰基二咪唑、二甲氧基-1,3,5-三嗪甲基吗啉鎓、O-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸盐、O-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸盐、(2,3-二氢-2-硫代-3-苯并噁唑基)膦酸二苯酯等。缩合剂的添加量相对于四羧酸二酯优选为 2~3 倍摩尔。

[0104] 上述碱可使用吡啶、三乙胺等叔胺。从为易除去的量且容易获得高分子量体的观点来看,碱的添加量相对于二胺成分优选为 2~4 倍摩尔。

[0105] 此外,上述反应中,加入路易斯酸作为添加剂可使反应高效地进行。作为路易斯酸,优选氯化锂、溴化锂等卤化锂。路易斯酸的添加量相对于二胺成分优选为 0~1.0 倍摩尔。

[0106] 在上述 3 种聚酰胺酸酯的合成方法中,为了得到高分子量的聚酰胺酸酯,特别优选上述 (1) 或上述 (2) 的合成方法。

[0107] 如上所述制得的聚酰胺酸酯的溶液可通过在充分搅拌的同时注入到不良溶剂中来使聚合物析出。进行数次析出并用不良溶剂清洗后,在常温下或加热干燥,可以获得经纯化的聚酰胺酸酯的粉末。对不良溶剂没有特别限定,可例举水、甲醇、乙醇、己烷、丁基溶纤剂、丙酮、甲苯等。

[0108] < 聚酰胺酸的制造方法 >

[0109] 本发明中所用的作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸酯可通过以下所示的方法来合成。

[0110] 具体而言,可通过使四羧酸二酐和二胺在有机溶剂的存在下,于 $-20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、优选 $0^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 反应30分钟 $\sim$ 24小时、优选1 $\sim$ 12小时来合成。

[0111] 上述反应中所使用的有机溶剂,从单体和聚合物的溶解性考虑,优选N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯,这些可以使用1种或将2种以上混合使用。从不易发生聚合物的析出、且容易获得高分子量体的观点考虑,聚合物的浓度优选为1 $\sim$ 30质量%,更优选为5 $\sim$ 20质量%。

[0112] 如上所述制得的聚酰胺酸可通过在将反应溶液充分搅拌的同时注入到不良溶剂中来使聚合物析出并回收。另外,进行数次析出并用不良溶剂清洗后,通过常温或加热干燥可获得经纯化的聚酰胺酸的粉末。对不良溶剂没有特别限定,可例举水、甲醇、乙醇、己烷、丁基溶纤剂、丙酮、甲苯等。

[0113] <聚酰亚胺的制造方法>

[0114] 本发明中所用的聚酰亚胺可通过将上述聚酰胺酸酯或聚酰胺酸酰亚胺化来制造。在由聚酰胺酸酯制造聚酰亚胺的情况下,简便的是化学酰亚胺化,该化学酰亚胺化是使上述聚酰胺酸酯溶液或聚酰胺酸酯树脂粉末溶解于有机溶剂,在所得的聚酰胺酸溶液中添加碱性催化剂。化学酰亚胺化是在较低的温度下进行酰亚胺化反应,并且在酰亚胺化的过程中不易发生聚合物分子量的降低,因此优选。

[0115] 化学酰亚胺化可通过将欲酰亚胺化的聚酰胺酸酯在有机溶剂中、在碱性催化剂的存在下搅拌来进行。作为有机溶剂,可使用上述聚合反应时所用的溶剂。作为碱性催化剂,可例举吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等。其中优选三乙胺,因为其具有使反应进行所需的足够的碱性。

[0116] 进行酰亚胺化反应时的温度可以为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$,优选 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$,反应时间可以为1 $\sim$ 100小时。碱性催化剂的量为酰胺酸酯基的0.5 $\sim$ 30摩尔倍,优选为2 $\sim$ 20摩尔倍。获得的聚合物的酰亚胺化率可通过调节催化剂量、温度、反应时间来控制。酰亚胺化反应后的溶液中残留有添加的催化剂等,因此优选通过下述方法,回收制得的酰亚胺化聚合物并用有机溶剂再溶解后,作为本发明的液晶取向剂。

[0117] 由聚酰胺酸制造聚酰亚胺的情况下,简便的是化学酰亚胺化,该化学酰亚胺化是在由二胺成分和四羧酸二酐的反应制得的上述聚酰胺酸的溶液中添加催化剂。化学酰亚胺化是在较低的温度下进行酰亚胺化反应,并且在酰亚胺化的过程中不易发生聚合物分子量的降低,因此优选。

[0118] 化学酰亚胺化可通过在有机溶剂中、在碱性催化剂和酸酐的存在下搅拌欲酰亚胺化的聚合物来进行。作为有机溶剂,可使用上述聚合反应时所用的溶剂。作为碱性催化剂,可例举吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等。其中优选吡啶,因为其具有使反应进行所需的合适的碱性。此外,作为酸酐,可例举乙酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐等,其中,使用乙酸酐时易于进行反应结束后的纯化,因此优选。

[0119] 进行酰亚胺化反应时的温度可以为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$,优选 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$,反应时间可以为1 $\sim$ 100小时。碱性催化剂的量为酰胺酸基的0.5 $\sim$ 30摩尔倍,优选2 $\sim$ 20摩尔倍,酸酐的量为酰胺酸基的1 $\sim$ 50摩尔倍,优选3 $\sim$ 30摩尔倍。获得的聚合物的酰亚胺化率可通过调节催化剂量、温度、反应时间来控制。

[0120] 聚酰胺酸酯或聚酰胺酸的酰亚胺化反应后的溶液中残留有添加的催化剂等,因此优选通过下述方法,回收制得的酰亚胺化聚合物并用有机溶剂再溶解后,作为本发明的液晶取向剂。

[0121] 如上所述制得的聚酰亚胺的溶液可通过在充分搅拌的同时注入到不良溶剂中来使聚合物析出。进行数次析出并用不良溶剂清洗后,在常温下或加热干燥,可以获得经纯化的聚酰胺酸酯的粉末。

[0122] 对前述不良溶剂无特别限定,可例举甲醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙醇、甲苯、苯等。

[0123] < 液晶取向剂 >

[0124] 本发明中所用的液晶取向剂具有特定结构的聚合物溶解在有机溶剂中的溶液的形态。选自具有上述式(1)表示的结构单元的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的至少1种聚合物的分子量以重均分子量计优选2000~500000,更优选5000~300000,进一步优选10000~100000。另外,数均分子量优选1000~250000,更优选2500~150000,进一步优选5000~50000。

[0125] 本发明中所用的液晶取向剂的聚合物的浓度可以根据想要形成的涂膜的厚度的设定而适当改变,从形成均匀的无缺陷的涂膜的观点考虑,优选在1重量%以上,从溶液的保存稳定性的观点考虑优选在10重量%以下。

[0126] 本发明中所用的液晶取向剂中所含有的有机溶剂只要是特定结构的聚合物均匀地溶解的有机溶剂即可,无特别限定。如果要举出其具体例,则可例举N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、二甲亚砜、二甲砜、γ-丁内酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺等。这些溶剂可以使用1种或将2种以上混合使用。另外,即使是单独使用时无法均匀地溶解聚合物的溶剂,只要在聚合物不析出的范围内,也可与上述有机溶剂混合。

[0127] 本发明中所用的液晶取向剂除了包含以溶解特定结构的聚合物为目的的有机溶剂之外,还可包含以提高将液晶取向剂涂布于基板时的涂膜均匀性为目的的溶剂。该溶剂通常使用与上述有机溶剂相比低表面张力的溶剂。若例举其具体例,则可举出乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡比醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、单乙酸丙二醇酯、二乙酸丙二醇酯、丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-单乙醚-2-乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、二丙二醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯等。这些溶剂可并用2种以上。

[0128] 本发明的液晶取向剂中,除了上述成分外,只要在不损害本发明的效果的范围内,也可以添加本发明记载的聚合物以外的聚合物、以改变液晶取向膜的介电常数或导电性等电特性为目的的电介质或导电物质、以提高液晶取向膜与基板的密合性为目的的硅烷偶联剂、以提高制成液晶取向膜时的膜的硬度或致密度为目的的交联性化合物、以及以在烧成涂膜时使聚酰亚胺前体的基于加热的酰亚胺化高效地进行为目的的酰亚胺化促进剂等。

[0129] < 液晶取向膜的制造方法 >

[0130] 本发明的液晶取向膜较好是通过包括下述工序的液晶取向膜的制造方法来制造:

将液晶取向剂涂布于基板、进行烧成的工序；对所得的膜照射偏振的紫外线的工序；对照射紫外线后的膜用水或 2- 丙醇为主成分的清洗液进行清洗的工序。

[0131] (1) 将液晶取向剂涂布于基板、进行烧成的工序

[0132] 将如上所述制得的液晶取向剂涂布于基板，干燥，烧成，从而得到聚酰亚胺膜或聚酰亚胺前体酰亚胺化的膜。

[0133] 作为涂布本发明中所用的液晶取向剂的基板，只要是透明性高的基板则无特别限定，可以使用玻璃基板、氮化硅基板、丙烯酸基板或聚碳酸酯基板等塑料基板等，从使生产工艺简化的角度出发，优选使用形成有用于液晶驱动的 ITO 电极等的基板。另外，反射型液晶显示元件中，可以使用硅晶片等不透明的物质，但仅限于一侧的基板，此时的电极也可以使用铝等反光材料。作为本发明中所用的液晶取向剂的涂布方法，可例举旋涂法、印刷法、喷墨法等。

[0134] 涂布本发明中所用的液晶取向剂后的干燥、烧成工序可选择任意温度和时间。通常，为了充分除去含有的有机溶剂，于 $50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 使其干燥 1 分钟 $\sim$ 10 分钟，之后于 $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 烧成 5 分钟 $\sim$ 120 分钟。烧成后的涂膜的厚度无特别限定，但如果过薄，则有时液晶显示元件的可靠性会降低，因此为 $5 \sim 300\text{nm}$ ，优选 $10 \sim 200\text{nm}$ 。

[0135] (2) 对所得的膜照射偏振的紫外线的工序

[0136] 对通过上述 (1) 的方法得到的膜照射偏振的紫外线（以下也称为光取向处理），从而赋予各向异性。

[0137] 偏振后的紫外线的消光比越高，能够赋予越高的各向异性，因而优选。具体而言，直线偏振的紫外线的消光比优选为 10:1 以上，更优选 20:1 以上。

[0138] 作为光取向处理的具体例，可例举对上述涂膜表面照射直线偏振的紫外线，根据情况还可以在 $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行加热处理，赋予液晶取向能力的方法。作为紫外线射线的波长，优选具有 $100\text{nm} \sim 400\text{nm}$ 的波长的紫外线，特别优选具有 $200\text{nm} \sim 400\text{nm}$ 的波长的紫外线。

[0139] 上述放射线的照射量优选在 $1 \sim 10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内，特别优选在 $100 \sim 5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内。

[0140] (3) 对照射紫外线后的膜进行清洗的工序

[0141] 由本发明的液晶取向剂所得的液晶取向膜的特征是：通过用以水或 2- 丙醇为主成分的清洗液进行清洗，液晶取向膜表现出良好的特性。2- 丙醇比水更容易溶解膜中的有机物，所以作为本发明的液晶取向膜的清洗液，更优选含有 2- 丙醇的清洗液。

[0142] 作为液晶取向膜的清洗方法，优选浸渍处理、喷雾 (spray) 处理等的膜与液体充分接触的处理。其中，优选将膜在清洗液中浸渍处理 10 秒 $\sim$ 1 小时、更优选 1 $\sim$ 30 分钟的方法。接触处理可以在常温下进行也可以在加温下进行，优选在 $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 下实施。另外，可以根据需要实施超声波等加强接触的方法。

[0143] 上述接触处理后，为了除去所使用的有机溶剂，可以进行使用水、2- 丙醇、丙酮等低沸点溶剂的洗涤（冲洗）和干燥中的任一种或两种。作为干燥温度，优选 $80 \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

[0144] < 液晶显示元件 >

[0145] 本发明的液晶显示元件的特征是具备通过上述液晶取向膜的制造方法得到的液

晶取向膜。

[0146] 本发明的液晶显示元件是通过上述的方法由本发明记载的液晶取向处理剂通过上述液晶取向膜的制造方法得到带液晶取向膜的基板后,用公知的方法制造液晶晶胞,使用该液晶晶胞而制成的液晶显示元件。

[0147] 作为液晶晶胞的制造方法的一例,以无源矩阵结构的液晶显示元件为例进行说明。另外,也可以是在构成图像显示的各像素部分设有 TFT(薄膜晶体管(Thin Film Transistor))等开关元件的有源矩阵结构的液晶显示元件。

[0148] 首先,准备透明玻璃制的基板,在一个基板上设置共用电极,在另一个基板上设置段电极。这些电极例如可以是 ITO 电极,形成为能进行所需图像显示的图案。接着,在各基板上以被覆共用电极和段电极的形式设置绝缘膜。绝缘膜例如可以通过溶胶-凝胶法形成的由 SiO_2 - TiO_2 构成的膜。

[0149] 接着,在各基板上形成本实施方式的液晶取向膜。接着,在一个基板上以彼此的取向膜面相对的方式重叠另一基板,将周边用密封材料粘结。为了控制基板间隙,在密封材料中通常预先混入间隔物。另外,较好是在未设置密封材料的面内部分也预先散布用于控制基板间隙的间隔物。在密封材料的一部分预先设置能从外部填充液晶的开口部。

[0150] 接着,通过设置于密封材料的开口部,向由两块基板和密封材料围成的空间内注入液晶材料。然后,将该开口部用接合剂密封。注入可以使用真空注入法,也可以使用在大气中利用毛细现象的方法。接着,进行偏振片的设置。具体而言,在两块基板的与液晶层相反的一侧的面上粘贴一对偏振片。经过以上工序,可获得本发明的液晶显示元件。该液晶显示元件由于使用本发明的液晶取向膜作为液晶取向膜,所以残影特性优异,能够适合于大画面且高清晰的液晶电视等。

[0151] 实施例

[0152] 以下,例举实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限于此。本实施例以及比较例中使用的化合物的缩写以及各特性的测定方法如下所述。

[0153] NMP :N- 甲基 -2- 吡咯烷酮

[0154] BCS :丁基溶纤剂

[0155] DA-2 :下式 (DA-2)

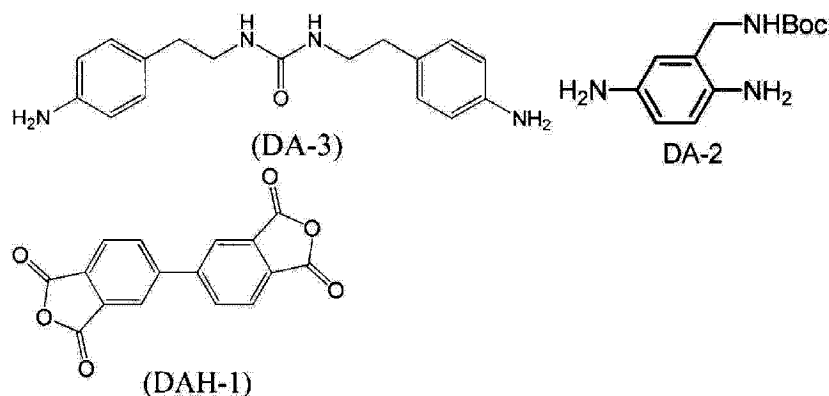
[0156] DA-3 :下式 (DA-3)

[0157] DAH-1 :下式 (DAH-1)

[0158] 添加剂 A :N- α - (9- 苄基甲氧基羰基)-N- τ - 叔丁氧基羰基 -L- 组氨酸

[0159] [化 21]

[0160]



[0161] [粘度]

[0162] 合成例中,聚酰亚胺前体溶液的粘度使用E型粘度计TVE-22H(东机产业株式会社(東機産業社)制),在试样量1.1mL、圆锥状转子TE-1(1° 34'、R24)、温度25℃的条件下测定。

[0163] [分子量]

[0164] 另外,聚酰亚胺前体和该酰亚胺化聚合物的分子量通过GPC(常温凝胶渗透色谱)装置进行测定,以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算值算出数均分子量(以下也称为Mn)以及重均分子量(以下也称为Mw)。

[0165] GPC装置:昭和电工株式会社(Shodex社)制(GPC-101)

[0166] 柱:昭和电工株式会社制(KD803、KD805的串联)

[0167] 柱温:50℃

[0168] 洗脱液:N,N'-二甲基甲酰胺(作为添加剂,溴化锂一水合物(LiBr·H₂O)为30毫摩尔/升、磷酸无水结晶(o-磷酸)为30毫摩尔/升、四氢呋喃(THF)为10mL/L)

[0169] 流速:1.0mL/分钟

[0170] 校正曲线制作用标准试样:东曹公司(東ソー社)制TSK标准聚环氧乙烷(重均分子量(Mw)约900000、150000、100000、30000)及聚合物实验室公司(ポリマーラボラトリー社)制聚乙二醇(尖峰分子量(Mp)约12000、4000、1000)。为了避免峰重叠,对两个试样分别进行测定,即混合了900000、100000、12000、1000这4种的试样及混合了150000、30000、4000这3种的试样。

[0171] [液晶晶胞的制作]

[0172] 制作具有边缘场开关(Fringe Field Switching:以下称为FFS)模式液晶显示元件的结构的液晶晶胞。

[0173] 首先,准备带电极的基板。基板是尺寸为30mm×50mm、厚度为0.7mm的玻璃基板。在基板上,作为第一层形成有构成对置电极的、具有垫状(日文:ベタ状)的图案的ITO电极。在第一层的对置电极上,作为第二层形成有由CVD法形成的SiN(氮化硅)膜。

[0174] 第二层的SiN膜的膜厚是500nm,起到层间绝缘膜的作用。在第二层的SiN膜上,作为第三层,配置将ITO膜图案化而形成的、篦齿状的像素电极,形成第一像素及第二像素这两种像素。各像素的尺寸是纵10mm、横约5mm。此时,第一层的对置电极与第三层的像素电极由于第二层的SiN膜的作用而电绝缘。

[0175] 第三层的像素电极具有排列多个中央部分弯曲的、“く”字形状的电极元件而构成

的篦齿状的形状。各电极元件的短边方向宽度为 $3\mu\text{m}$ ，电极元件间的间隔为 $6\mu\text{m}$ 。形成各像素的像素电极由排列多个中央部分弯曲的、“ $\angle$ ”字形状的电极元件而构成，所以各像素的形状不是长方形状，而是具有与电极元件同样地中央部分弯曲的、像粗的“ $\angle$ ”字的形状。于是，各像素以其中央的弯曲部分为界被上下分割，具有弯曲部分的上侧的第一区域和下侧的第二区域。

[0176] 对各像素的第一区域和第二区域进行比较时，发现构成它们的像素电极的电极元件的形成方向是不同的。即、将后述的液晶取向膜的摩擦方向作为基准的情况下，像素的第一区域中，像素电极的电极元件以呈 $+10^\circ$ 的角度（顺时针方向）的方式形成，像素的第二区域中，像素电极的电极元件以呈 -10° 的角度（顺时针方向）的方式形成。即、各像素的第一区域和第二区域中，以由像素电极和对置电极之间的电压施加而激起的液晶在基板面内的旋转动作（平面内切换）的方向为彼此相反的方向的方式构成。

[0177] 接着，将所得的液晶取向剂用 $1.0\mu\text{m}$ 的滤器过滤后，对所准备的上述带电极的基板和在背面形成有 ITO 膜并具有高 $4\mu\text{m}$ 的柱状间隔物的玻璃基板通过旋涂涂布进行了涂布。在 80°C 的加热板上干燥 5 分钟后，在 230°C 的热风循环式炉内烧成 20 分钟，形成膜厚 100nm 的涂膜。隔着偏振片对该涂膜面照射消光比为 10:1 以上的直线偏振的波长 254nm 的紫外线，得到带液晶取向膜的基板。

[0178] 将上述 2 片基板作为一组，在基板上印刷密封剂，贴合另一片基板以使液晶取向膜的相对取向方向为 0° ，然后，使密封剂固化而制得空晶胞。在该空晶胞中通过减压注入法注入液晶 MLC-2041（默克公司制），密封注入口，得到 FFS 驱动液晶晶胞。然后，将所得的液晶晶胞在 110°C 下加热 1 小时，放置一晚后用于各评价。

[0179] （长期交流驱动引起的残影评价）

[0180] 准备与上述的残影评价中使用的液晶晶胞同样的结构的液晶晶胞。

[0181] 使用该液晶晶胞，在 60°C 的恒温环境下，施加 200 小时的频率 60Hz 、 $\pm 5\text{V}$ 的交流电压。然后，使液晶晶胞的像素电极和对置电极之间处于短路状态，在该状态下于室温放置一天。

[0182] 放置后，将液晶晶胞设置在以偏光轴正交的方式配置的两块偏振片之间，在未施加电压的状态下使背光源发光，以使透射光的亮度达到最小的条件调整了液晶晶胞的配置角度。接着，将从第一像素的第二区域达到最暗的角度起到第一区域达到最暗的角度为止使液晶晶胞旋转时的旋转角度作为角度 Δ 进行计算。在第二像素中也同样，比较第二区域和第一区域，算出同样的角度 Δ 。接着，将第一像素和第二像素的角度 Δ 值的平均值作为液晶晶胞的角度 Δ 进行计算。

[0183] [酰亚胺化率的测定]

[0184] 合成例中的聚酰亚胺的酰亚胺化率如下进行测定。将 20mg 的聚酰亚胺粉末加入到 NMR 取样管（NMR 取样管的规格 $\phi 5$ （草野科学株式会社（草野科学製）制）），添加氘代二甲亚砜（ $\text{DMSO}-d_6$ 、 0.05% TMS（四甲基硅烷）混合物）（ 0.53ml ），施加超声波使其完全溶解。对于该溶液，用 NMR 测定仪（JNW-ECA500）（日本电子丹丁株式会社（日本電子データム社）制）测定了 500MHz 的质子 NMR。

[0185] 酰亚胺化率如下所述求得：将来自于在酰亚胺化前后不发生变化的结构的质子定为标准质子，利用该质子峰的积分值以及 $9.5\text{ppm} \sim 10.0\text{ppm}$ 的附近出现的来自于酰胺酸的

NH 基的质子峰的积分值,通过下式来求得。

[0186] 酰亚胺化率 (%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0187] 上式中, x 是来自于酰胺酸的 NH 基的质子峰的积分值, y 是标准质子的峰积分值, α 是为聚酰胺酸(酰亚胺化率为 0%)时相对于酰胺酸的 1 个 NH 基质子的标准质子的个数比例。

[0188] (合成例 1)

[0189] 在带有搅拌装置和氮气导入管的 100mL 四口烧瓶内加入 4.89g(20.02 毫摩尔)的 1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷,添加 69.75g 的 NMP,一边供给氮气一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加 3.72g(18.97 毫摩尔)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐,进一步加入 NMP 使固体成分浓度达到 10 质量%,在室温下搅拌 24 小时,得到聚酰胺酸(PAA-1)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度 25℃ 下的粘度为 143mPa·s。另外,该聚酰胺酸的分子量为 $M_n = 12777$ 、 $M_w = 29720$ 。

[0190] (合成例 2)

[0191] 在带有搅拌装置和氮气导入管的 2000mL 四口烧瓶中加入 110.47g(452 毫摩尔)的 1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷、18.94g(79.5 毫摩尔)的 DA-2,添加 1587g 的 NMP,一边供给氮气一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加 111.18g(496 毫摩尔)的 1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐,进一步加入 NMP 使固体成分浓度达到 12 质量%,在 40℃ 下搅拌 20 小时,得到聚酰胺酸(PAA-2)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度 25℃ 下的粘度为 183mPa·s。另外,该聚酰胺酸的分子量为 $M_n = 12356$ 、 $M_w = 25544$ 。

[0192] (合成例 3)

[0193] 在带有搅拌装置和氮气导入管的 3000mL 四口烧瓶中加入 950g 所得的聚酰胺酸溶液(PAA-2),添加 678g 的 NMP,搅拌 30 分钟。在所得的聚酰胺酸溶液中添加 77.11g 的乙酸酐、19.92g 的吡啶,在 60℃ 下加热 3 小时,进行了化学酰亚胺化。将所得的反应液一边搅拌一边投入 6600mL 的甲醇中,过滤回收析出的沉淀物,接着用 6600mL 的甲醇清洗 3 次,用 2000mL 的甲醇清洗 2 次。通过将所得的树脂粉末在 60℃ 下干燥 12 小时,得到聚酰亚胺树脂粉末。

[0194] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为 75%,分子量为 $M_n = 8156$ 、 $M_w = 17408$ 。

[0195] 在投入了搅拌子的 200mL 三角烧瓶中加入 20.69g 的所得的聚酰亚胺树脂粉末,添加 151.71g 的 NMP,在 40℃ 下搅拌 24 小时使其溶解,得到聚酰亚胺溶液(PI-1)。

[0196] (合成例 4)

[0197] 在带有搅拌装置和氮气导入管的 200mL 四口烧瓶中加入 4.20g(17.19 毫摩尔)的 1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷、7.70g(25.81 毫摩尔)的 DA-3,添加 158g 的 NMP,一边供给氮气一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加 12.02g(40.85 毫摩尔)的 DAH-1,进一步加入 NMP 使固体成分浓度达到 12 质量%,在室温下搅拌 24 小时,得到聚酰胺酸(PAA-6)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度 25℃ 下的粘度为 390mPa·s。

[0198] (合成例 5)

[0199] 在带有搅拌装置和氮气导入管的 500mL 四口烧瓶中加入 8.81g(44.0 毫摩尔)的 4,4'-二氨基二苯基乙烷,19.69g(65.99 毫摩尔)的 DA-3,添加 146g 的 NMP,一边供给氮气一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加 6.54g(33.0 毫摩尔)的 1,2,3,4-丁烷

四羧酸二酐,进一步添加 NMP 以使固体成分浓度达到 15 质量%,在室温下搅拌 2 小时。

[0200] 接着,添加 146g 的 NMP、22.01g(74.81 毫摩尔)的 DAH-1,进一步添加 NMP 使固体成分浓度达到 12 质量%,在室温下搅拌 24 小时,得到聚酰胺酸(PAA-7)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度 25℃下的粘度为 399mPa·s。

[0201] (合成例 6)

[0202] 在带有搅拌装置和氮气导入管的 1000mL 四口烧瓶中加入 59.75g(200 毫摩尔)的 DA-3,添加 284g 的 NMP,一边供给氮气一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加 11.89g(60.01 毫摩尔)的 1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐,进一步添加 NMP 以使固体成分浓度达到 15 质量%,在室温下搅拌 2 小时。

[0203] 接着,添加 284g 的 NMP、39.43g(134 毫摩尔)的 DAH-1,进一步添加 NMP 使固体成分浓度达到 12 质量%,在室温下搅拌 24 小时,得到聚酰胺酸(PAA-8)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度 25℃下的粘度为 405mPa·s。

[0204] (合成例 7)

[0205] 在带有搅拌装置和氮气导入管的 2000mL 四口烧瓶中加入 63.76g(320 毫摩尔)的 4,4'-二氨基二苯基胺、12.17g(79.99 毫摩尔)的 3,5-二氨基苯甲酸,添加 1094g 的 NMP,一边供给氮气一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加 112.59g(383 毫摩尔)的 DAH-1,进一步加入 NMP 使固体成分浓度达到 12 质量%,在室温下搅拌 24 小时,得到聚酰胺酸(PAA-9)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度 25℃下的粘度为 384mPa·s。

[0206] (合成例 8)

[0207] 在带有搅拌装置和氮气导入管的 2000mL 四口烧瓶中加入 119.35g(400 毫摩尔)的 DA-3,添加 1536g 的 NMP,一边供给氮气一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加 39.43g(386 毫摩尔)的 DAH-1,进一步添加 NMP 使固体成分浓度达到 12 质量%,在室温下搅拌 24 小时,得到聚酰胺酸(PAA-10)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度 25℃下的粘度为 372mPa·s。

[0208] (比较合成例 1)

[0209] 在带有搅拌装置和氮气导入管的 100mL 四口烧瓶中加入 4.25g(20.02 毫摩尔)的 4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷,添加 70.85g 的 NMP,一边供给氮气一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加 3.82g(19.48 毫摩尔)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐,进一步加入 NMP 使固体成分浓度达到 10 质量%,在室温下搅拌 24 小时,得到聚酰胺酸(PAA-3)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度 25℃下的粘度为 156mPa·s。另外,该聚酰胺酸的分子量为 $M_n = 13966$ 、 $M_w = 33163$ 。

[0210] (比较合成例 2)

[0211] 在带有搅拌装置和氮气导入管的 100mL 四口烧瓶中加入 5.17g(20.01 毫摩尔)的 1,3-双(4-氨基苯氧基)丙烷,添加 72.03g 的 NMP,一边供给氮气一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加 3.79g(19.33 毫摩尔)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐,进一步加入 NMP 使固体成分浓度达到 10 质量%,在室温下搅拌 24 小时,得到聚酰胺酸(PAA-4)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度 25℃下的粘度为 162mPa·s。另外,该聚酰胺酸的分子量为 $M_n = 25902$ 、 $M_w = 40413$ 。

[0212] (比较合成例 3)

[0213] 在带有搅拌装置和氮气导入管的 3000mL 四口烧瓶中添加 1378g 的 NMP、98.05g(0.502 摩尔)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。一边搅拌该四羧酸二酐的浆料液一边添加 52.18g(0.483 摩尔)的对苯二胺,进一步加入 NMP 使固体成分浓度达到 8 质量%,在室温下搅拌 24 小时,得到聚酰胺酸(PAA-5)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度 25℃下的粘度为 182mPa·s。另外,该聚酰胺酸的分子量为 $M_n = 18712$ 、 $M_w = 41702$ 。

[0214] (实施例 1)

[0215] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中加入 12.00g 的由合成例 1 得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1),添加 4.03g 的 NMP 和 4.00g 的 BCS,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂(A-1)。

[0216] (比较例 1)

[0217] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中加入 12.06g 的由比较合成例 1 得到的聚酰胺酸溶液(PAA-3),添加 4.09g 的 NMP 和 4.03g 的 BCS,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂(B-1)。

[0218] (比较例 2)

[0219] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中加入 12.06g 的由比较合成例 2 得到的聚酰胺酸溶液(PAA-4),添加 4.02g 的 NMP 和 4.13g 的 BCS,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂(B-2)。

[0220] (比较例 3)

[0221] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中加入 5.02g 的由比较合成例 3 得到的聚酰胺酸溶液(PAA-5),添加 3.00g 的 NMP 和 2.00g 的 BCS,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂(B-3)。

[0222] (实施例 2)

[0223] 将由实施例 1 得到的液晶取向剂(A-1)用 1.0 μm 的滤器过滤后,对所准备的上述带电极的基板和在背面形成有 ITO 膜并具有高 4 μm 的柱状间隔物的玻璃基板通过旋涂涂布进行了涂布。在 80℃的加热板上干燥 5 分钟后,在 230℃的热风循环式炉内烧成 20 分钟,形成膜厚 100nm 的涂膜。隔着偏振片对该涂膜面以 1.0J/cm² 照射消光比为 26:1 的直线偏振的波长 254nm 的紫外线。

[0224] 接着,浸渍于 2-丙醇中,进行 3 分钟超声波清洗后,在 80℃的热风循环式炉内干燥 5 分钟,得到带液晶取向膜的基板。将上述 2 片基板作为一组,在基板上印刷密封剂,贴合另一片基板以使液晶取向膜的相对取向方向为 0°,然后,使密封剂固化而制得空晶胞。在该空晶胞中通过减压注入法注入液晶 MLC-2041(默克公司制),密封注入口,得到 FFS 驱动液晶晶胞。然后,将所得的液晶晶胞在 110℃下加热 1 小时,放置一晚后实施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 0.57 度。

[0225] (实施例 3)

[0226] 除了用水对带取向膜的基板进行清洗以外,通过与实施例 2 同样的方法制造了 FFS 驱动液晶晶胞。对于该 FFS 驱动液晶晶胞实施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 0.61 度。

[0227] (比较例 4)

[0228] 除了使用比较例 1 中得到的液晶取向剂(B-1)之外,用与实施例 2 同样的方法制

作了 FFS 驱动液晶晶胞。对于该 FFS 驱动液晶晶胞实施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 0.74 度。

[0229] (比较例 5)

[0230] 除了使用比较例 2 中得到的液晶取向剂 (B-2) 之外,用与实施例 2 同样的方法制作了 FFS 驱动液晶晶胞。对于该 FFS 驱动液晶晶胞实施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 1.28 度。

[0231] (比较例 6)

[0232] 除了使用比较例 3 中得到的液晶取向剂 (B-3),隔着偏光板以 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 照射 254nm 的紫外线以外,通过与实施例 3 同样的方法制作了 FFS 驱动液晶晶胞。对于该 FFS 驱动液晶晶胞实施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 1.02 度。

[0233] [表 1]

[0234]

	液晶取向剂	清洗液	长期交流驱动引起的残影 (角度 Δ)
实施例 2	(A-1)	2-丙醇	0.57°
实施例 3	(A-1)	水	0.61°
比较例 4	(B-1)	2-丙醇	0.74°
比较例 5	(B-2)	2-丙醇	1.28°
比较例 6	(B-3)	2-丙醇	1.02°

[0235] (实施例 4)

[0236] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中加入 10.73g 由合成例 3 得到的聚酰亚胺溶液 (PI-1),添加 5.27g 的 NMP 和 4.00g 的 BCS,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂 (A-2)。

[0237] (实施例 5)

[0238] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中加入 5.56g 由合成例 3 得到的聚酰亚胺溶液 (PI-1)、5.47g 由合成例 4 得到的聚酰胺酸溶液 (PAA-6),添加 4.97g 的 NMP、4.01g 的 BCS 和 0.19g 的添加剂 A,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂 (A-3)。

[0239] (实施例 6)

[0240] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中加入 5.54g 由合成例 3 得到的聚酰亚胺溶液 (PI-1)、5.07g 由合成例 5 得到的聚酰胺酸溶液 (PAA-7),添加 5.38g 的 NMP、4.01g 的 BCS 和 0.19g 的添加剂 A,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂 (A-4)。

[0241] (实施例 7)

[0242] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中加入 5.52g 由合成例 3 得到的聚酰亚胺溶液 (PI-1)、5.49g 由合成例 6 得到的聚酰胺酸溶液 (PAA-8),添加 4.99g 的 NMP、4.00g 的 BCS 和 0.19g 的添加剂 A,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂 (A-5)。

[0243] (实施例 8)

[0244] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中加入 5.49g 由合成例 3 得到的聚酰亚胺溶液 (PI-1)、5.22g 由合成例 7 得到的聚酰胺酸溶液 (PAA-9),添加 5.28g 的 NMP、4.03g 的 BCS 和 0.19g 的添加剂 A,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂 (A-6)。

[0245] (实施例 9)

[0246] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中加入 5.54g 由合成例 3 得到的聚酰亚胺溶液 (PI-1)、5.48g 由合成例 8 得到的聚酰胺酸溶液 (PAA-10), 添加 4.98g 的 NMP、4.01g 的 BCS 和 0.19g 的添加剂 A, 用磁力搅拌器搅拌 30 分钟, 得到液晶取向剂 (A-7)。

[0247] (实施例 10)

[0248] 将由实施例 4 得到的液晶取向剂 (A-2) 用孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ 的滤器过滤后, 对所准备的上述带电极的基板和在背面形成有 ITO 膜并具有高 $4\ \mu\text{m}$ 的柱状间隔物的玻璃基板通过旋涂布进行了涂布。在 80°C 的加热板上干燥 5 分钟后, 在 230°C 的热风循环式炉内烧成 20 分钟, 形成膜厚 100nm 的涂膜。隔着偏振片对该涂膜面以 $0.2\text{J}/\text{cm}^2$ 照射消光比为 26:1 的直线偏振的波长 254nm 的紫外线。

[0249] 接着, 在 2-丙醇中浸渍后, 在 80°C 的热风循环式炉内干燥 5 分钟, 得到带液晶取向膜的基板。将上述 2 片基板作为一组, 在基板上印刷密封剂, 贴合另一片基板以使液晶取向膜的相对取向方向为 0° , 然后, 使密封剂固化而制得空晶胞。在该空晶胞中通过减压注入法注入液晶 MLC-2041 (默克公司制), 密封注入口, 得到 FFS 驱动液晶晶胞。然后, 将所得的液晶晶胞在 110°C 下加热 1 小时, 放置一晚后实施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 0.53 度。

[0250] (实施例 11)

[0251] 除了使用实施例 5 中得到的液晶取向剂 (A-3) 之外, 用与实施例 10 同样的方法制作了 FFS 驱动液晶晶胞。对于该 FFS 驱动液晶晶胞实施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 0.51 度。

[0252] (实施例 12)

[0253] 除了使用实施例 6 中得到的液晶取向剂 (A-4) 之外, 用与实施例 10 同样的方法制作了 FFS 驱动液晶晶胞。对于该 FFS 驱动液晶晶胞实施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 0.55 度。

[0254] (实施例 13)

[0255] 除了使用实施例 7 中得到的液晶取向剂 (A-5) 之外, 用与实施例 10 同样的方法制作了 FFS 驱动液晶晶胞。对于该 FFS 驱动液晶晶胞实施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 0.50 度。

[0256] (实施例 14)

[0257] 除了使用实施例 8 中得到的液晶取向剂 (A-6) 之外, 用与实施例 10 同样的方法制作了 FFS 驱动液晶晶胞。对于该 FFS 驱动液晶晶胞实施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 0.48 度。

[0258] (实施例 15)

[0259] 除了使用实施例 9 中得到的液晶取向剂 (A-7) 之外, 用与实施例 10 同样的方法制作了 FFS 驱动液晶晶胞。对于该 FFS 驱动液晶晶胞实施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 0.51 度。

[0260] (实施例 16)

[0261] 除了用水和 2-丙醇混合溶液 (水:2-丙醇 = 50:50) 对带取向膜的基板进行清洗以外, 通过与实施例 10 同样的方法制造了 FFS 驱动液晶晶胞。对于该 FFS 驱动液晶晶胞实

施了长期交流驱动引起的残影评价。长期交流驱动后的该液晶晶胞的角度 Δ 的值为 0.40 度。

[0262] [表 2]

[0263]

	液晶取向剂	清洗液	长期交流驱动引起的残影 (角度 Δ)
实施例 10	(A-2)	2-丙醇	0.53°
实施例 11	(A-3)	2-丙醇	0.51°
实施例 12	(A-4)	2-丙醇	0.55°
实施例 13	(A-5)	2-丙醇	0.50°
实施例 14	(A-6)	2-丙醇	0.48°
实施例 15	(A-7)	2-丙醇	0.51°
实施例 16	(A-8)	水:2-丙醇=50:50	0.40°

[0264] 产业上利用的可能性

[0265] 由本发明的液晶取向剂所得的液晶取向膜能够减少在 IPS 驱动方式或 FFS 驱动方式的液晶显示元件中发生的因交流驱动引起的残影, 获得残影特性优异的 IPS 驱动方式或 FFS 驱动方式的液晶显示元件。因此, 作为 IPS 驱动方式或 FFS 驱动方式的液晶显示元件或液晶电视的液晶取向膜特别有用。

[0266] 在这里引用 2012 年 4 月 18 日提出申请的日本专利申请 2012-094759 号的说明书、权利要求书和说明书摘要的全部内容作为本发明说明书的揭示。

专利名称(译)	光取向法用的液晶取向剂、液晶取向膜和液晶显示元件		
公开(公告)号	CN104395820A	公开(公告)日	2015-03-04
申请号	CN201380031946.8	申请日	2013-04-17
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
[标]发明人	作本直树 山极大辉		
发明人	作本直树 山极大辉		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/105 C08G73/1078 C09D179/08 G02F1/133723		
代理人(译)	胡烨		
优先权	2012094759 2012-04-18 JP		
其他公开文献	CN104395820B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供用于获得即使在使用清洗液进行清洗的情况下也具有良好的残影特性的光取向法用的液晶取向膜的液晶取向剂、液晶取向膜及液晶显示元件。光取向法用的液晶取向剂包含选自以式(1)表示的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的至少1种聚合物，以及有机溶剂。(X1为具有特定结构的4价有机基团、氢原子或碳数1~4的烷基)。

