



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103946738 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201280056047. 9

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(22) 申请日 2012. 09. 13

代理人 胡烨

(30) 优先权数据

2011-202229 2011. 09. 15 JP

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 73/10(2006. 01)

2014. 05. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/073515 2012. 09. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/039168 JA 2013. 03. 21

(71) 申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 堀隆夫 作本直树

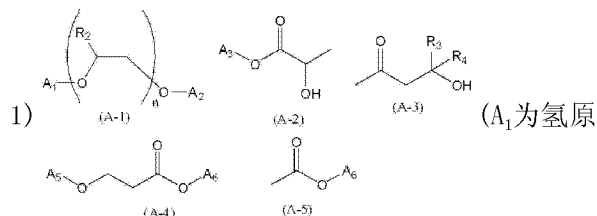
权利要求书3页 说明书34页

(54) 发明名称

液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜及液晶显示元件

(57) 摘要

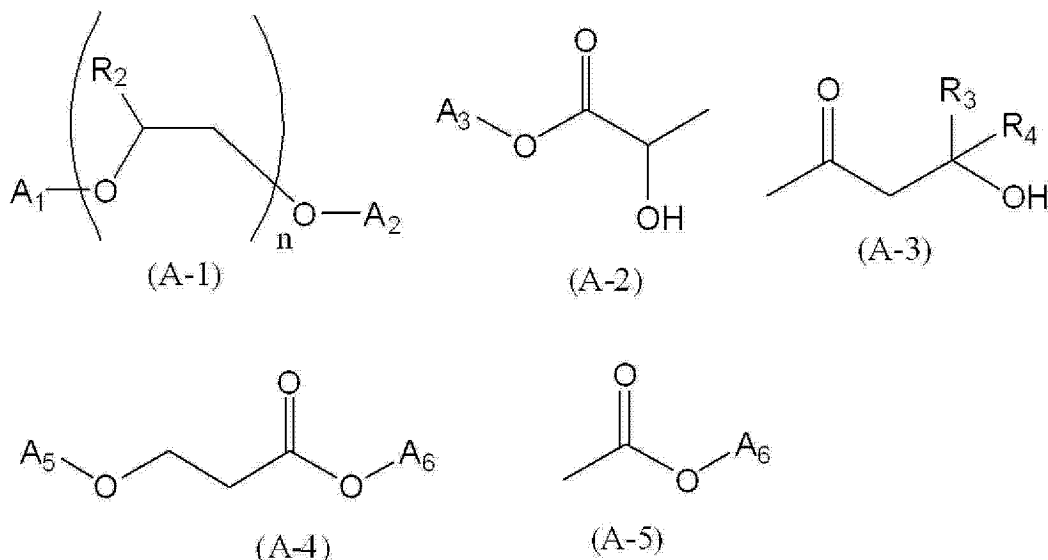
本发明提供可提高各向异性、抑制通过处理而产生的不均的液晶取向膜的制造方法。对于将含有选自聚酰亚胺和该聚酰亚胺的前体的至少一种聚合物的液晶取向剂在基板上涂布、烧成而得的膜照射偏振的放射线,接着用包含选自下述式(A-1)、式(A-2)、式(A-3)、式(A-4)和式(A-5)的至少一种有机溶剂的溶液进行接触处理(化



子或乙酰基, A₂为碳数1~6的烷基, R₂为氢原子或甲基, n为1或2。 A₃为碳数1~4的烷基。 R₃、R₄为氢原子或甲基。 A₅、A₆为碳数1~4的烷基。 A₆为碳数3~6的烷基或环烷基)。

1. 液晶取向膜的制造方法,其特征在于,对于将含有选自聚酰亚胺和该聚酰亚胺的前体的至少一种聚合物和有机溶剂的液晶取向剂在基板上涂布、烧成而得的酰亚胺化的膜,照射偏振的放射线,接着用包含选自下述式 (A-1)、式 (A-2)、式 (A-3)、式 (A-4) 和式 (A-5) 的至少一种有机溶剂的溶液进行接触处理;

[化 1]



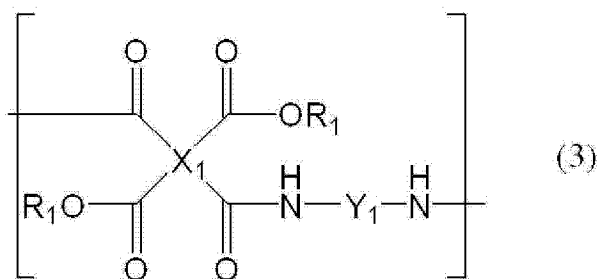
式 (A-1) 中, A_1 为氢原子或乙酰基, A_2 为碳数 1 ~ 6 的烷基, R_2 为氢原子或甲基, n 为 1 或 2 的整数;式 (A-2) 中, A_3 为碳数 1 ~ 4 的烷基;式 (A-3) 中, R_3 和 R_4 分别独立地为氢原子或甲基;式 (A-4) 中, A_5 和 A_6 分别独立地为碳数 1 ~ 4 的烷基;式 (A-5) 中, A_6 为碳数 3 ~ 6 的烷基或环烷基。

2. 如权利要求 1 所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述有机溶剂具有 100 ~ 180°C 的沸点。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述有机溶剂是 1- 甲氧基-2- 丙醇、乳酸乙酯、双丙酮醇、3- 甲氧基丙酸甲酯或 3- 乙氧基丙酸乙酯。

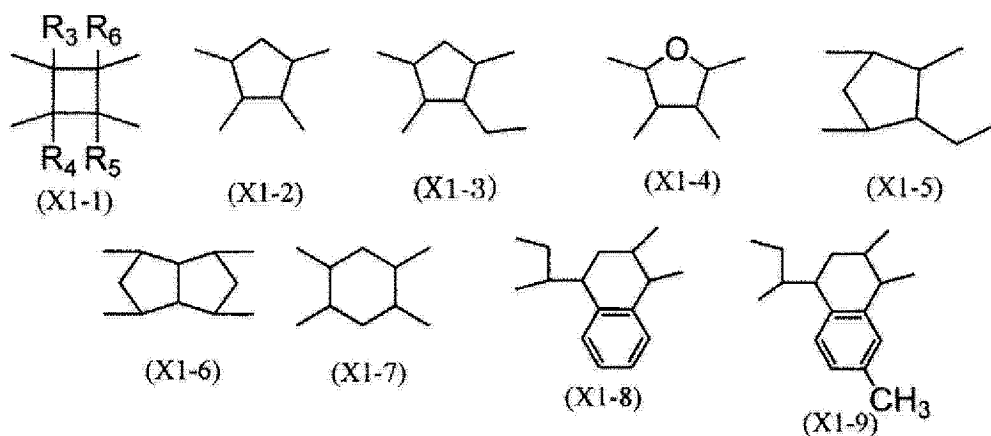
4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述聚合物含有选自具有下述式 (3) 表示的结构单元的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的至少一种聚合物;

[化 2]



式 (3) 中, X_1 为选自下述式 (X1-1) ~ (X1-9) 表示的结构的至少一种, Y_1 为 2 价有机基团, R_1 为氢原子或碳数 1 ~ 4 的烷基;

[化 3]



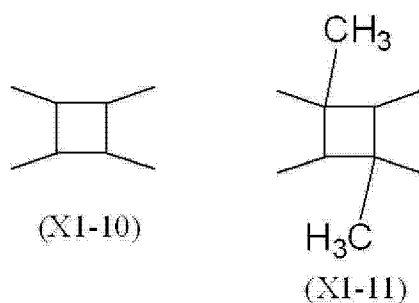
式 (X1-1) 中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 分别独立地为氢原子、卤素原子、碳数 1 ~ 6 的烷基、碳数 2 ~ 6 的链烯基、链烯基或苯基。

5. 如权利要求 4 所述的液晶取向膜的制造方法, 其中, 所述聚合物是选自相对于 1 摩尔的全部聚合物含有 60 摩尔%以上的上述式 (3) 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一种。

6. 如权利要求 4 所述的液晶取向膜的制造方法, 其中, 上述式 (3) 中, X_1 以上述式 (X1-1) 表示。

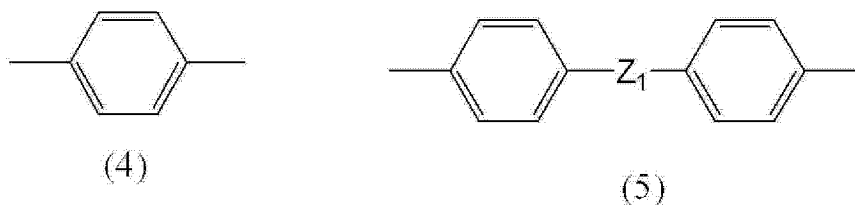
7. 如权利要求 4 所述的液晶取向膜的制造方法, 其中, 上述式 (3) 中, X_1 为选自下述式 (X1-10) ~ (X1-11) 表示的结构的至少一种;

[化 4]



8. 如权利要求 4 所述的液晶取向膜的制造方法, 其中, 上述式 (3) 中, Y_1 为选自下述式 (4) 和 (5) 表示的结构的至少一种;

[化 5]



式 (5) 中, Z_1 为单键、酯键、酰胺键、硫酯键或碳数 2 ~ 10 的 2 价有机基团。

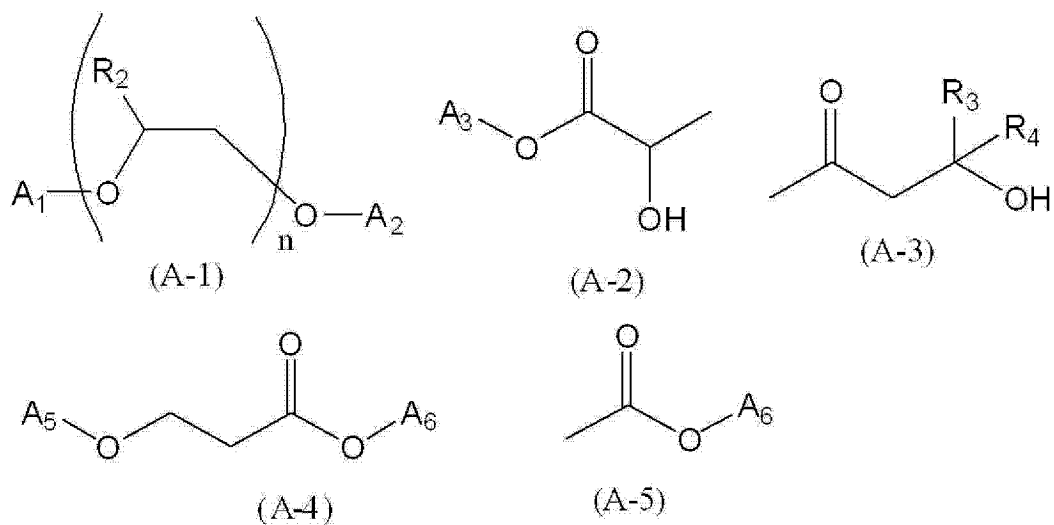
9. 如权利要求 8 所述的液晶取向膜的制造方法, 其中, 上述式 (3) 中, Y_1 为上述式 (4) 表示的结构。

10. 液晶取向膜的接触处理液, 其是对于将含有选自聚酰亚胺和该聚酰亚胺的前体的至少一种聚合物的液晶取向剂在基板上涂布、烧成而得的膜照射偏振的放射线而形成的液

晶取向膜的接触处理液，

其特征在于，由包含选自下述式 (A-1)、式 (A-2)、式 (A-3)、式 (A-4) 和式 (A-5) 的至少一种有机溶剂的溶液构成；

[化 6]



式 (A-1) 中， A_1 为氢原子或乙酰基， A_2 为碳数 1 ~ 6 的烷基， R_2 为氢原子或甲基， n 为 1 或 2 的整数；式 (A-2) 中， A_3 为碳数 1 ~ 4 的烷基；式 (A-3) 中， R_3 和 R_4 分别独立地为氢原子或甲基；式 (A-4) 中， A_5 和 A_6 分别独立地为碳数 1 ~ 4 的烷基；式 (A-5) 中， A_6 为碳数 3 ~ 6 的烷基或环烷基。

11. 液晶取向膜，其通过权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的液晶取向膜的制造方法而得。

12. 液晶显示元件，其特征在于，具有权利要求 11 所述的液晶取向膜。

液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜及液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及光取向法用的液晶取向膜的制造方法、通过该制造方法而得的液晶取向膜、以及具有所得的液晶取向膜的液晶显示元件。

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,工业上最普遍的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] 液晶取向膜的取向过程中的膜面的摩擦处理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、进而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,已知通过照射偏振的放射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,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] 另一方面,将聚酰亚胺应用于光取向用液晶取向膜时,与其他情况相比具有高耐热性,因此可期待其有用性。

[0007] 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。

[0008] 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,存在相对于高分子液晶取向膜的取向方向上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。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(参考专利文献 2)。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1 :日本专利特开平 9-297313 号公报

[0012] 专利文献 2 :日本专利特开 2011-107266 号公报

[0013] 非专利文献

[0014] 非专利文献 1 :“液晶光取向膜”木户肋、市村功能材料 1997 年 11 月号 Vol. 17、No. 1113 ~ 22 页(「液晶光配向膜」木戸脇、市村機能材料)

发明内容

[0015] 发明所要解决的技术问题

[0016] 本发明人经研究后确认,通过对聚酰亚胺膜或将聚酰亚胺前体涂布、烧成而得的聚酰亚胺膜照射偏振的放射线、然后进行浸渍在水或有机溶剂中等的处理,所得的液晶取向膜的各向异性提高。但是,本发明人发现,进行了这些处理的情况下,所得的液晶取向膜出现产生不均等问题,液晶取向膜的特性大幅受损。

[0017] 本发明的目的在于提供能提高通过光取向法而得的液晶取向膜的各向异性、并且抑制在进行处理的过程中产生不均的液晶取向膜的制造方法、通过该液晶取向膜的制造方法而得的液晶取向膜、以及具有通过该液晶取向膜的制造方法而得的液晶取向膜的液晶显示元件。

[0018] 解决技术问题所采用的技术方案

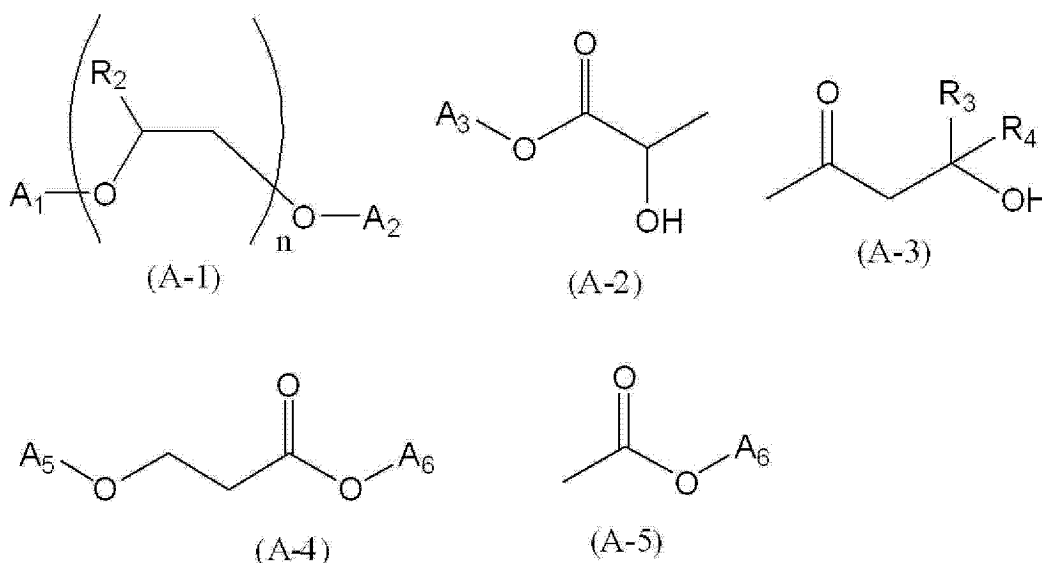
[0019] 本发明人为了达到上述目的反复进行了认真研究,结果发现,通过对聚酰亚胺膜或将聚酰亚胺前体涂布、烧成而得的膜照射偏振的放射线、接着用包含特定的有机溶剂的溶液进行浸渍等接触处理,可显著改善所得的液晶取向膜的各向异性,并且可解决上述液晶取向膜上产生不均的问题。

[0020] 综上所述,本发明以下述内容作为技术内容。

[0021] 1. 液晶取向膜的制造方法,其特征在于,对于将含有选自聚酰亚胺和该聚酰亚胺的前体的至少一种聚合物和有机溶剂的液晶取向剂在基板上涂布、烧成而得的酰亚胺化的膜,照射偏振的放射线,接着用包含选自下述式(A-1)、式(A-2)、式(A-3)、式(A-4)和式(A-5)的至少一种有机溶剂的溶液进行接触处理;

[0022] [化1]

[0023]



[0024] 式(A-1)中, A_1 为氢原子或乙酰基, A_2 为碳数1~6的烷基, R_2 为氢原子或甲基, n 为1或2的整数;式(A-2)中, A_3 为碳数1~4的烷基;式(A-3)中, R_3 和 R_4 分别独立地为氢原子或甲基;式(A-4)中, A_5 和 A_6 分别独立地为碳数1~4的烷基;式(A-5)中, A_6 为碳数3~6的烷基或环烷基。

[0025] 2. 上述1所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述有机溶剂具有100~180℃的沸点。

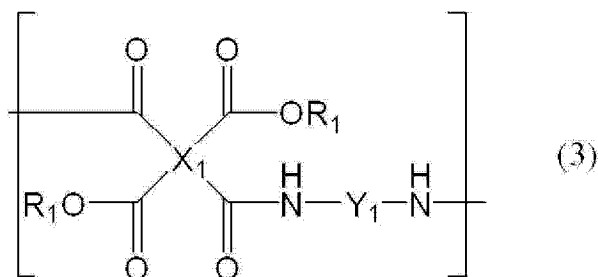
[0026] 3. 上述1或2所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述有机溶剂是1-甲氧

基-2-丙醇、乳酸乙酯、双丙酮醇、3-甲氧基丙酸甲酯或3-乙氧基丙酸乙酯。

[0027] 4. 上述1~3中任一项所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述聚合物含有选自具有下述式(3)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一种聚合物;

[0028] [化2]

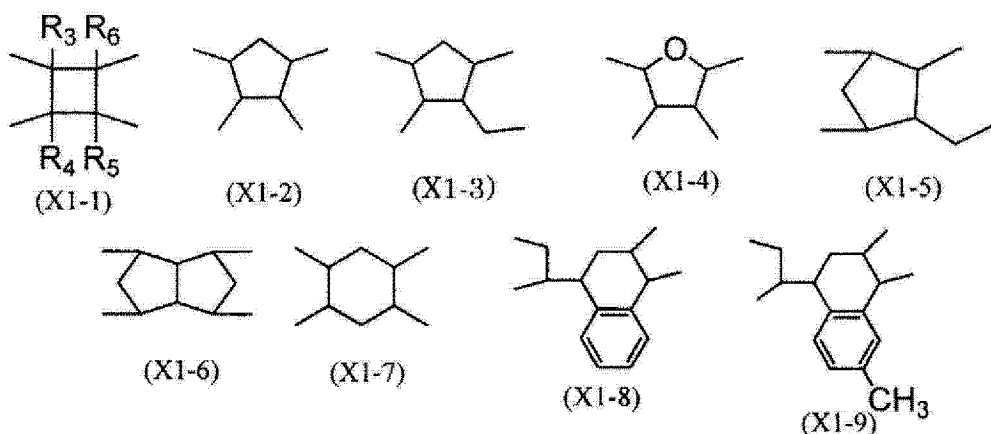
[0029]



[0030] 式(3)中, X_1 为选自下述式(X1-1)~(X1-9)表示的结构的至少一种, Y_1 为2价有机基团, R_1 为氢原子或碳数1~4的烷基;

[0031] [化3]

[0032]



[0033] 式(X1-1)中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 分别独立地为氢原子、卤素原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的链烯基、链烯基或苯基。

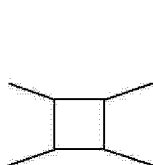
[0034] 5. 上述4所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述聚合物是选自相对于1摩尔的全部聚合物含有60摩尔%以上的上述式(3)表示的结构单元的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的至少一种。

[0035] 6. 上述4所述的液晶取向膜的制造方法,其中,上述式(3)中, X_1 以上述式(X1-1)表示。

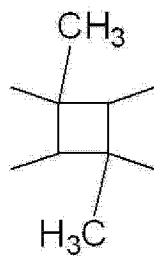
[0036] 7. 上述4所述的液晶取向膜的制造方法,其中,上述式(3)中, X_1 为选自下述式(X1-10)~(X1-11)表示的结构的至少一种。

[0037] [化4]

[0038]



(X1-10)

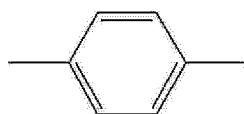


(X1-11)

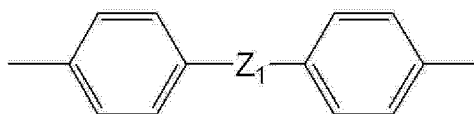
[0039] 8. 上述4所述的液晶取向膜的制造方法,其中,上述式(3)中, Y_1 为选自下述式(4)和(5)表示的结构至少一种;

[0040] [化5]

[0041]



(4)



(5)

[0042] 式(5)中, Z_1 为单键、酯键、酰胺键、硫酯键或碳数2~10的2价有机基团。

[0043] 9. 上述8所述的液晶取向膜的制造方法,其中,上述式(3)中, Y_1 为上述式(4)表示的结构。

[0044] 10. 液晶取向膜的接触处理液,其是对于将含有选自聚酰亚胺和该聚酰亚胺的前体的至少一种聚合物的液晶取向剂在基板上涂布、烧成而得的膜照射偏振的放射线而形成的液晶取向膜的接触处理液,其特征在于,由包含选自上述式(A-1)、式(A-2)、式(A-3)、式(A-4)和式(A-5)的至少一种有机溶剂的溶液构成。

[0045] 11. 液晶取向膜,其通过上述1~9中任一项所述的液晶取向膜的制造方法而得。

[0046] 12. 液晶显示元件,其具有上述11所述的液晶取向膜。

[0047] 发明的效果

[0048] 通过本发明的液晶取向膜的制造方法,可获得通过光取向法进行了取向处理的具有高各向异性的液晶取向膜,与此同时,所得的液晶取向膜可获得没有膜不均的均质的膜。

[0049] 综上所述,由本发明的制造方法而得的液晶取向膜的各向异性高,因此液晶取向限制力高,残影特性优异,用于液晶显示元件的情况下,可获得高品位的液晶显示元件。

[0050] 由将下述实施例和比较例进行对比的“表1”可知,通过本发明的液晶取向膜的制造方法而实现的上述提高各向异性的效果、抑制处理时的膜不均的产生的效果根据使用的溶剂而有很大差异。

[0051] 即,由下述“表1”可见,使用水、异丙醇等作为溶剂的情况下,几乎未见所得的液晶取向膜的各向异性的提高,与此同时,使用这些溶剂的情况下,所得的液晶取向膜也产生了不均。

[0052] 但是,用本发明的包含选自上述式(A-1)~(A-5)表示的化合物的至少一种有机溶剂的溶液进行了接触处理的情况下,液晶取向膜的各向异性的提高得到大幅改善,与此同时,可显著抑制所得的液晶取向膜上的不均的产生。

具体实施方式

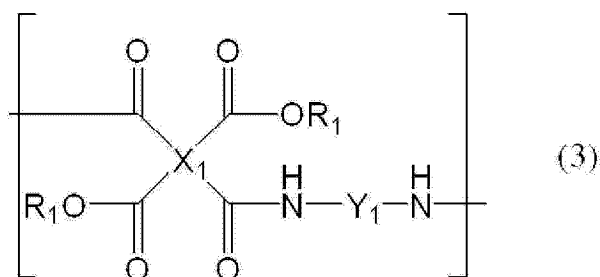
[0053] < 聚酰亚胺和该聚酰亚胺的前体 >

[0054] 本发明中,使用选自通过照射偏振的放射线而赋予各向异性的聚酰亚胺和该聚酰亚胺的前体的至少一种聚合物(以下也简称为聚合物)。只要是满足该条件的聚酰亚胺或聚酰亚胺前体,其结构就没有特别限定。

[0055] 如果要举出具体例,则因为所得的液晶取向膜的各向异性高,所以作为本发明中所用的聚合物,优选具有下述式(3)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。从在有机溶剂中的溶解性的观点考虑,特别优选具有下述式(3)表示的结构单元的聚酰亚胺前体。

[0056] [化6]

[0057]

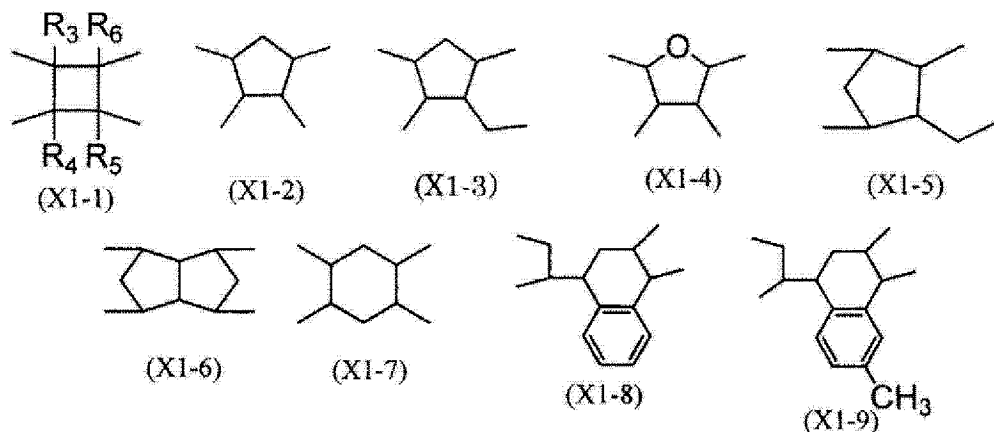


[0058] 式(3)中, R_1 为氢原子或碳数1~4的烷基。从通过加热进行酰亚胺化的难易程度的观点考虑,特别优选氢原子或甲基。

[0059] X_1 是选自下述式(X1-1)~(X1-9)表示的结构的至少一种。

[0060] [化7]

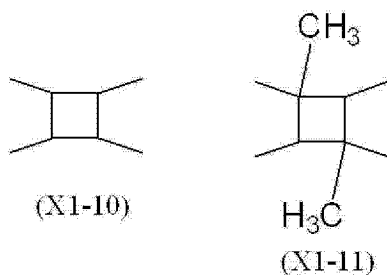
[0061]



[0062] 式(X1-1)中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 分别独立地为氢原子、卤素原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的链烯基、链烯基或苯基,可以相同也可以不同。从液晶取向性的观点考虑, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 分别独立地优选氢原子、卤素原子、甲基或乙基,更优选氢原子或甲基。 X_1 更好是选自下述式(X1-10)~(X1-11)表示的结构的至少一种。

[0063] [化8]

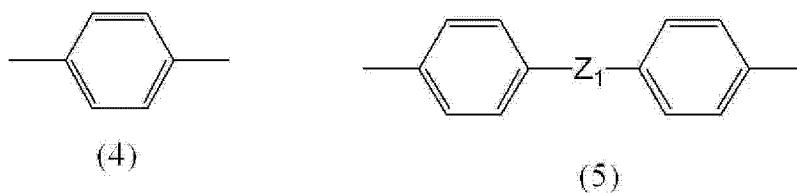
[0064]



[0065] Y_1 为 2 价有机基团,其结构无特别限定。因为所得的液晶取向膜的各向异性高,所以较好是选自下述式 (Y1-1) 和 (Y1-2) 表示的结构的至少一种。

[0066] [化 9]

[0067]



[0068] 式 (5) 中, Z_1 为单键、酯键、酰胺键、硫酯键或碳数 2 ~ 10 的 2 价有机基团。

[0069] Z_1 中, 酯键以 $-C(O)O-$ 或 $-OC(O)-$ 表示。酰胺键可以示出以 $-C(O)NH-$ 、 $-C(O)NR-$ 、 $-NHC(O)-$ 或 $-NRC(O)-$ 表示的结构。R 是碳数 1 ~ 10 的烷基、链烯基、炔基、芳基或它们的组合。

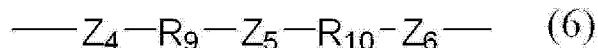
[0070] 作为上述烷基的具体例,可例举甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、己基、辛基、环戊基、环己基、双环己基等。作为链烯基,可例举将上述烷基中存在的 1 个以上的 CH_2-CH_2 结构取代为 $CH=CH$ 结构的基团,更具体而言,可例举乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、2-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-戊烯基、2-己烯基、环丙烯基、环戊烯基、环己烯基等。作为炔基,可例举将上述烷基中存在的 1 个以上的 CH_2-CH_2 结构取代为 $C\equiv C$ 结构的基团,更具体而言,可例举乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基等。作为芳基,可例举如苯基。

[0071] 硫酯键可以示出以 $-C(O)S-$ 或 $-SC(O)-$ 表示的结构。

[0072] Z_1 为碳数 2 ~ 10 的有机基团时,可以用下述式 (6) 的结构表示。

[0073] [化 10]

[0074]



[0075] 式 (6) 中, Z_4 、 Z_5 和 Z_6 分别独立地为单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{11}-$ 、酯键、酰胺键、硫酯键、脲键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键。 R_{11} 为氢原子、甲基或叔丁氧基羰基。

[0076] Z_4 、 Z_5 和 Z_6 中的酯键、酰胺键和硫酯键可以示出与上述的酯键、酰胺键和硫酯键同样的结构。

[0077] 脲键可以示出以 $-NH-C(O)NH-$ 或 $-NR-C(O)NR-$ 表示的结构。R 是碳数 1 ~ 10 的烷基、链烯基、炔基、芳基或它们的组合,这些基团可以例举与上述烷基、链烯基、炔基和芳基同样的例子。

[0078] 碳酸酯键可以示出以 $-O-C(O)-O-$ 表示的结构。

[0079] 氨基甲酸酯键可以示出以 $-NH-C(O)-O-$ 、 $-O-C(O)-NH-$ 、 $-NR-C(O)-O-$ 或 $-O-C(O)-NR$

-表示的结构。R 是碳数 1 ~ 10 的烷基、链烯基、炔基、芳基或它们的组合,这些基团可以例举与上述烷基、链烯基、炔基和芳基同样的例子。

[0080] 式 (6) 中的 R_9 和 R_{10} 分别独立地为选自单键、碳数 1 ~ 10 的亚烷基、亚链烯基、亚炔基、亚芳基或由它们组合而成的基团的结构。 R_9 和 R_{10} 中的任一个为单键的情况下, R_9 或 R_{10} 中的任一个为选自碳数 2 ~ 10 的亚烷基、亚链烯基、亚炔基、亚芳基或由它们组合而成的基团的结构。

[0081] 上述亚烷基可以例举从上述烷基中除去 1 个氢原子的结构。更具体地,可例举亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,2-亚丁基、1,2-亚戊基、1,2-亚己基、2,3-亚丁基、2,4-亚戊基、1,2-亚环丙基、1,2-亚环丁基、1,3-亚环丁基、1,2-亚环戊基、1,2-亚环己基等。

[0082] 亚链烯基可以例举从上述链烯基中除去 1 个氢原子的结构。更具体地,可例举 1,1-亚乙烯基、1,2-亚乙烯基、1,2-亚乙烯亚甲基、1-甲基-1,2-亚乙烯基、1,2-亚乙烯-1,1-亚乙基、1,2-亚乙烯-1,2-亚乙基、1,2-亚乙烯-1,2-亚丙基、1,2-亚乙烯-1,3-亚丙基、1,2-亚乙烯-1,4-亚丁基、1,2-亚乙烯-1,2-亚丁基等。

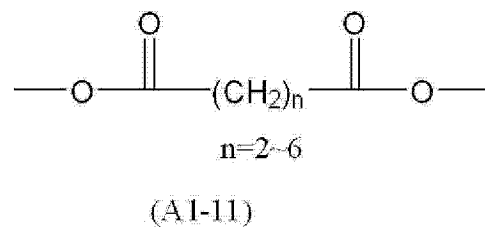
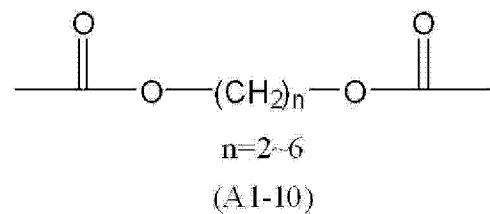
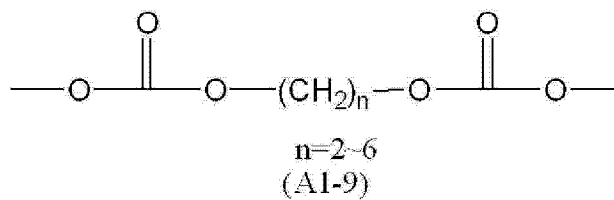
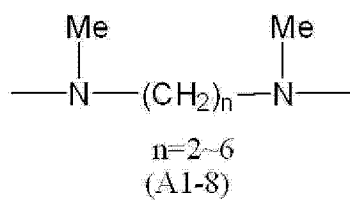
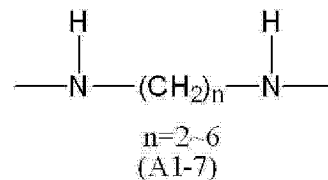
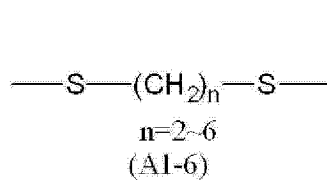
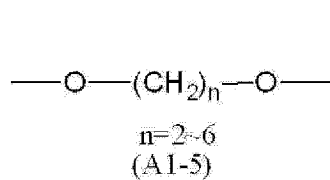
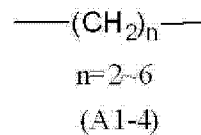
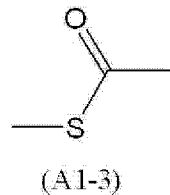
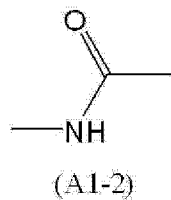
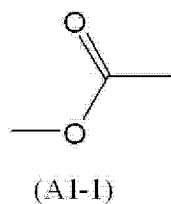
[0083] 亚炔基可以例举从上述炔基中除去 1 个氢原子的结构。更具体地,可例举亚乙炔基、亚乙炔基亚甲基、亚乙炔基-1,1-亚乙基、亚乙炔基-1,2-亚乙基、亚乙炔基-1,2-亚丙基、亚乙炔基-1,3-亚丙基、亚乙炔基-1,4-亚丁基、亚乙炔基-1,2-亚丁基等。

[0084] 亚芳基可以例举从上述芳基中除去 1 个氢原子的结构。更具体地,可例举 1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基等。

[0085] Y_1 含有线性高的结构和刚性结构的情况下,为了得到具有良好的液晶取向性的液晶取向膜,作为 Z_1 的结构更优选单键或下述式 (A1-1) ~ (A15-25) 的结构。

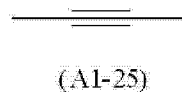
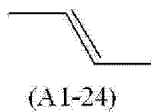
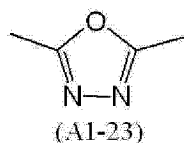
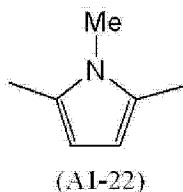
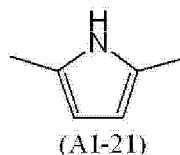
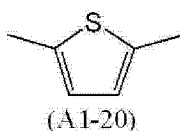
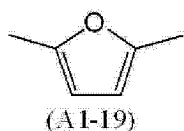
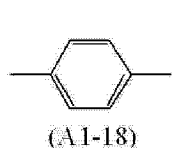
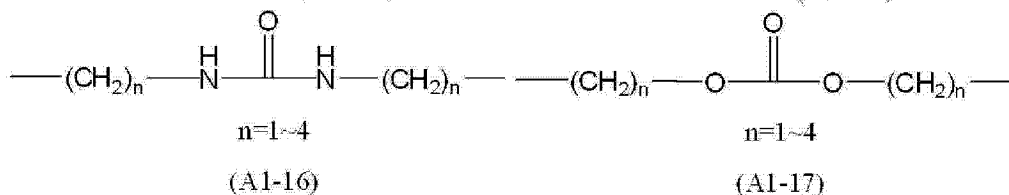
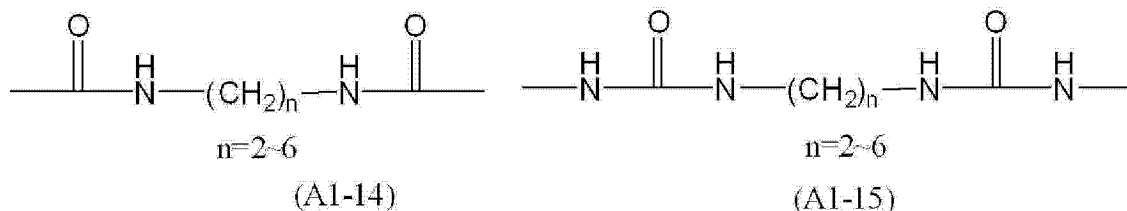
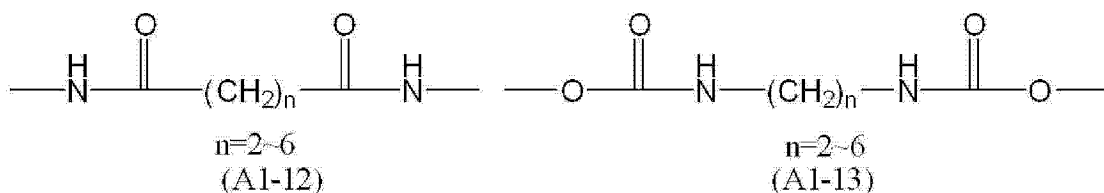
[0086] [化 11]

[0087]



[0088] [化12]

[0089]



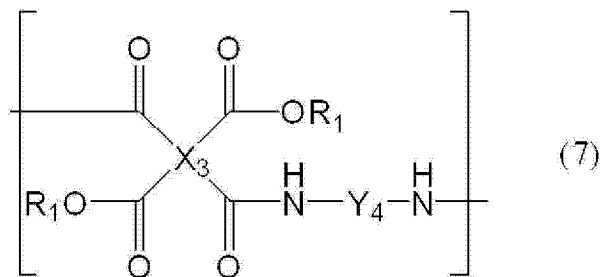
[0090] Y_1 的结构是越刚性的结构,能得到液晶取向性越优异的液晶取向膜,因此作为 Y_1 的结构,特别优选上述式 (4) 表示的结构。

[0091] 含有上述式 (3) 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,上述式 (3) 表示的结构单元的比例相对于 1 摩尔的全部聚合物中的全部结构单元优选为 60 ~ 100 摩尔%。上述式 (3) 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,因此更优选为 80 ~ 100 摩尔%,进一步优选为 90 ~ 100 摩尔%。

[0092] 本发明的聚合物成分也可以是除了上述式 (3) 表示的结构单元以外还含有下述式 (7) 表示的结构单元的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体。

[0093] [化 13]

[0094]

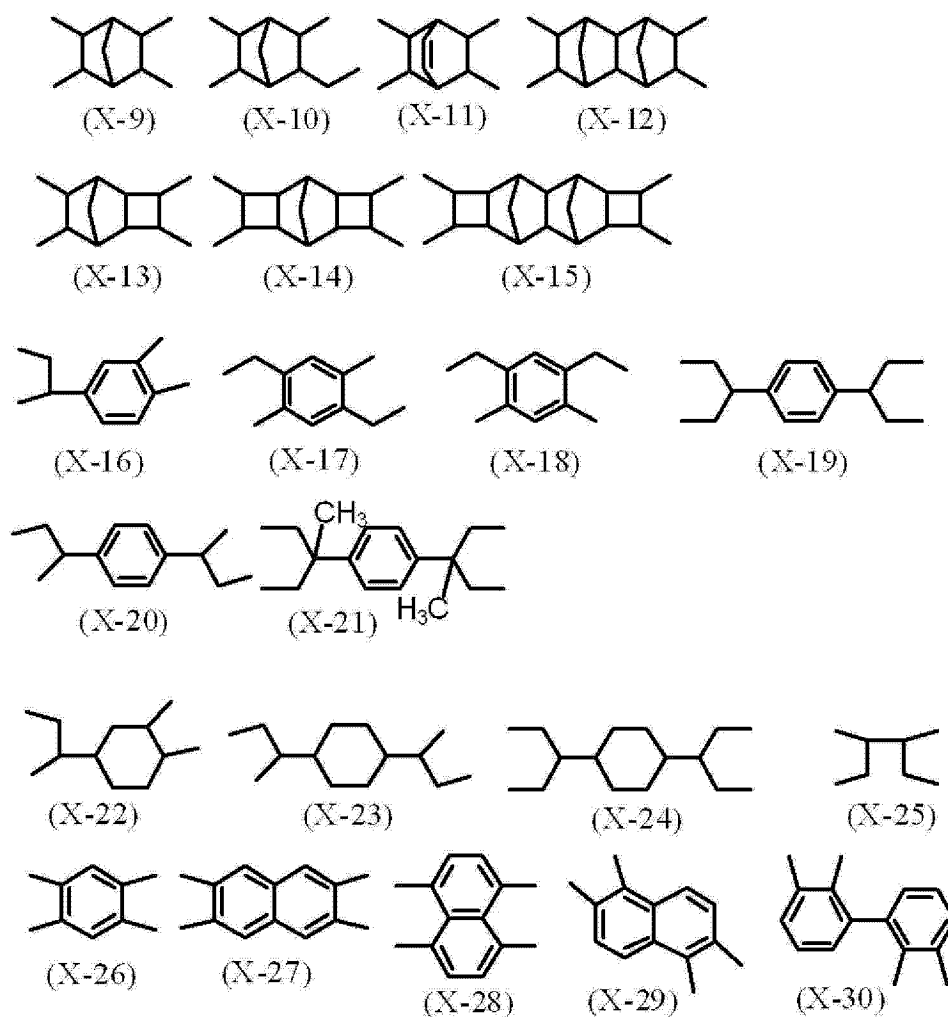


[0095] 式 (7) 中, R_1 是与上述式 (3) 的 R_1 相同的定义。

[0096] X_3 为 4 价有机基团, 其结构无特别限定。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_3 的结构优选 X-17、X-25、X-26、X-27、X-28、X-32 或 X-39。此外, 从获得在直流电压的作用下蓄积的残留电荷的缓和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_3 的结构, 更优选 X-26、X-27、X-28、X-32、X-35 或 X-37。

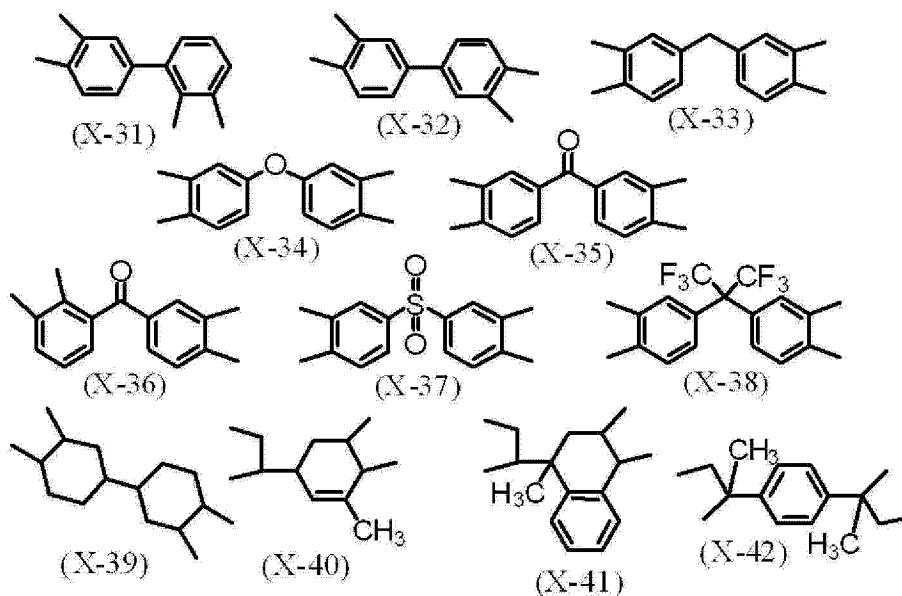
[0097] [化 14]

[0098]



[0099] [化 15]

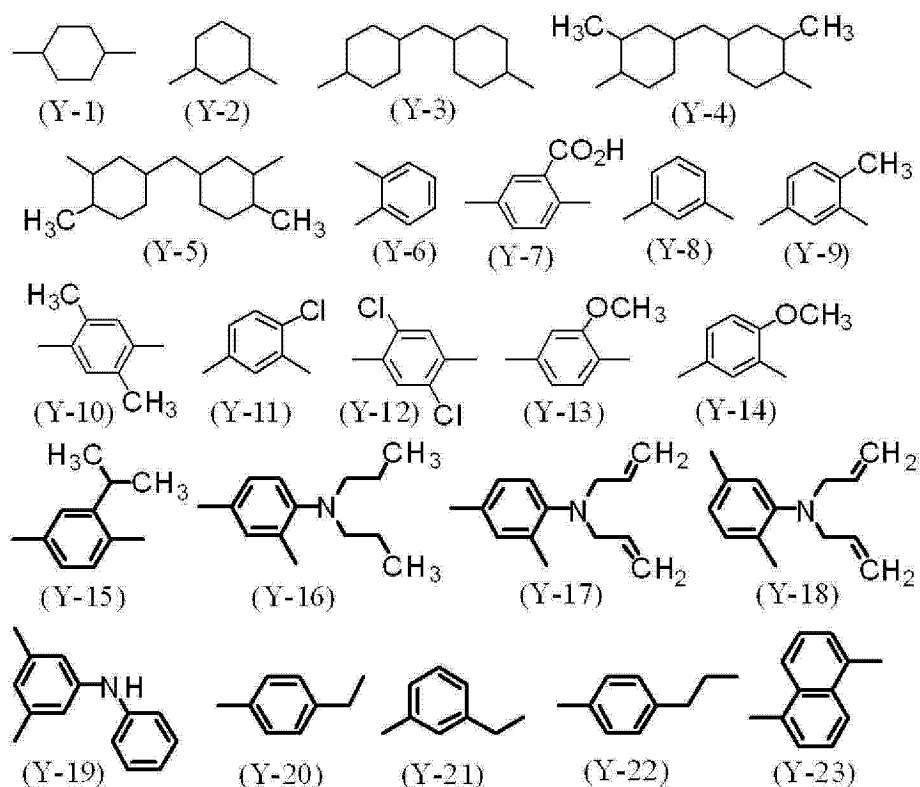
[0100]



[0101] 上述式(7)中, Y_4 为2价有机基团,其结构无特别限定。如果要举出 Y_4 的具体例,则可例举下述式(Y-1)~(Y-74)的结构。

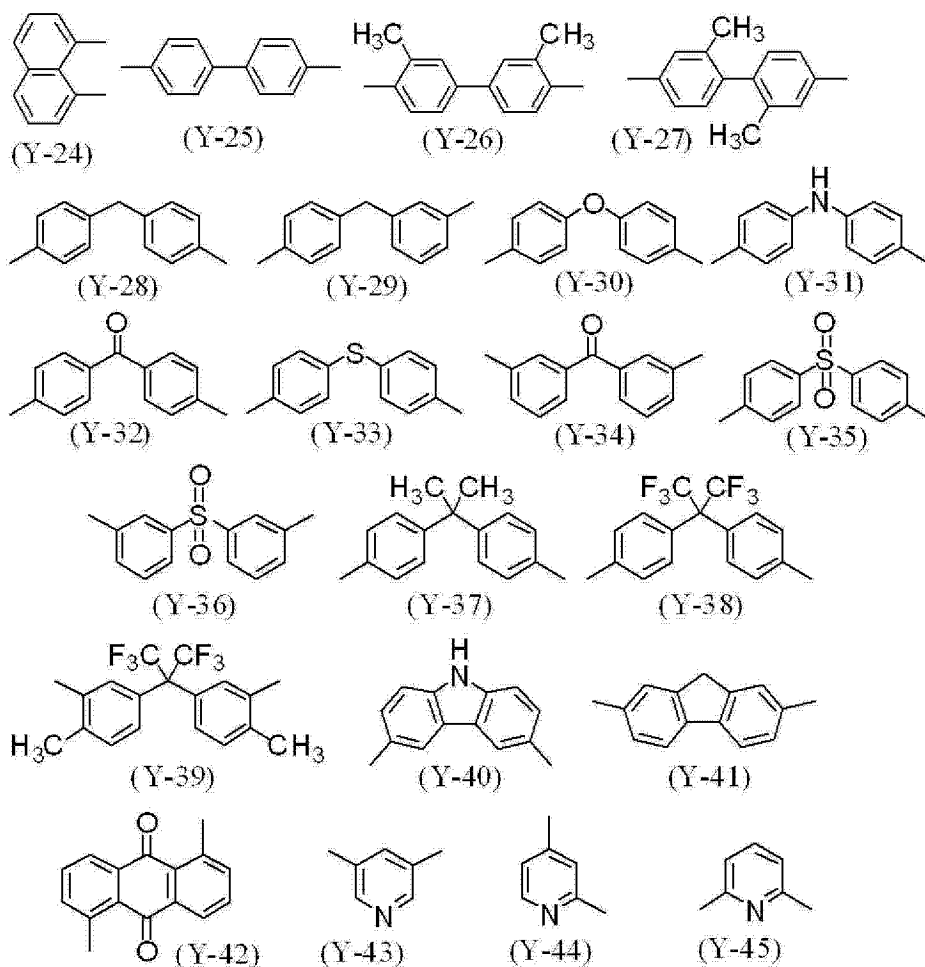
[0102] [化16]

[0103]



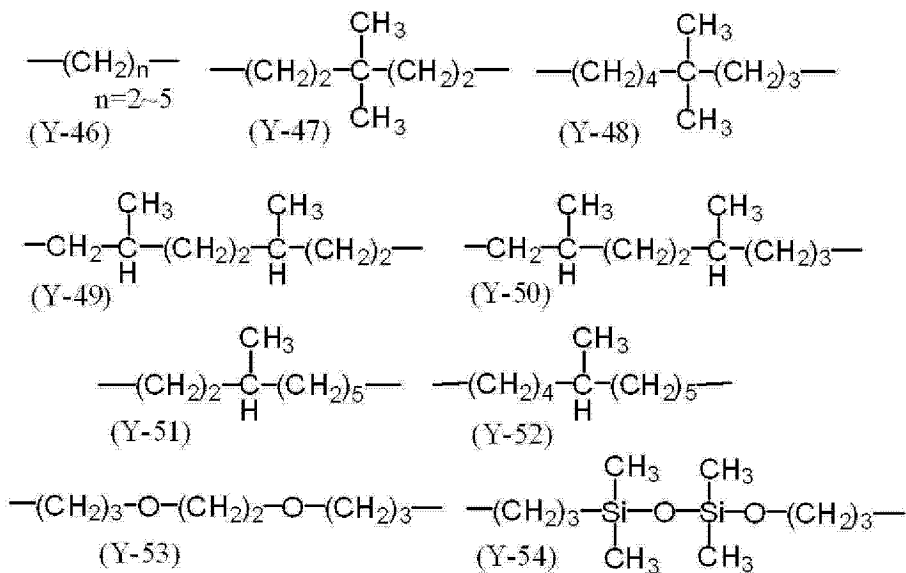
[0104] [化17]

[0105]



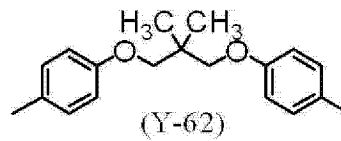
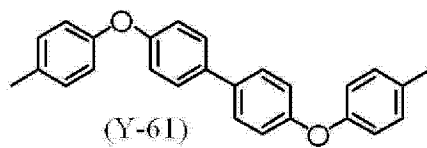
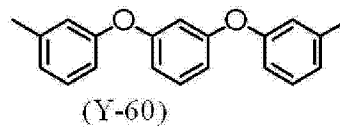
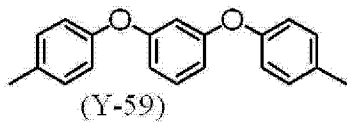
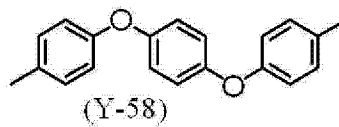
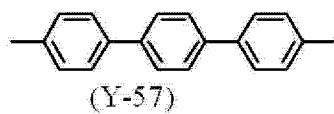
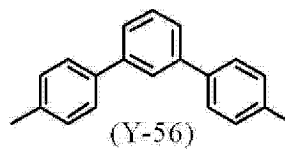
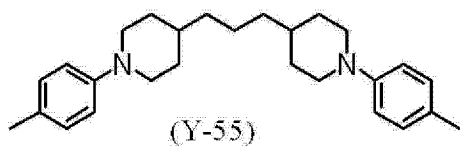
[0106] [化 18]

[0107]



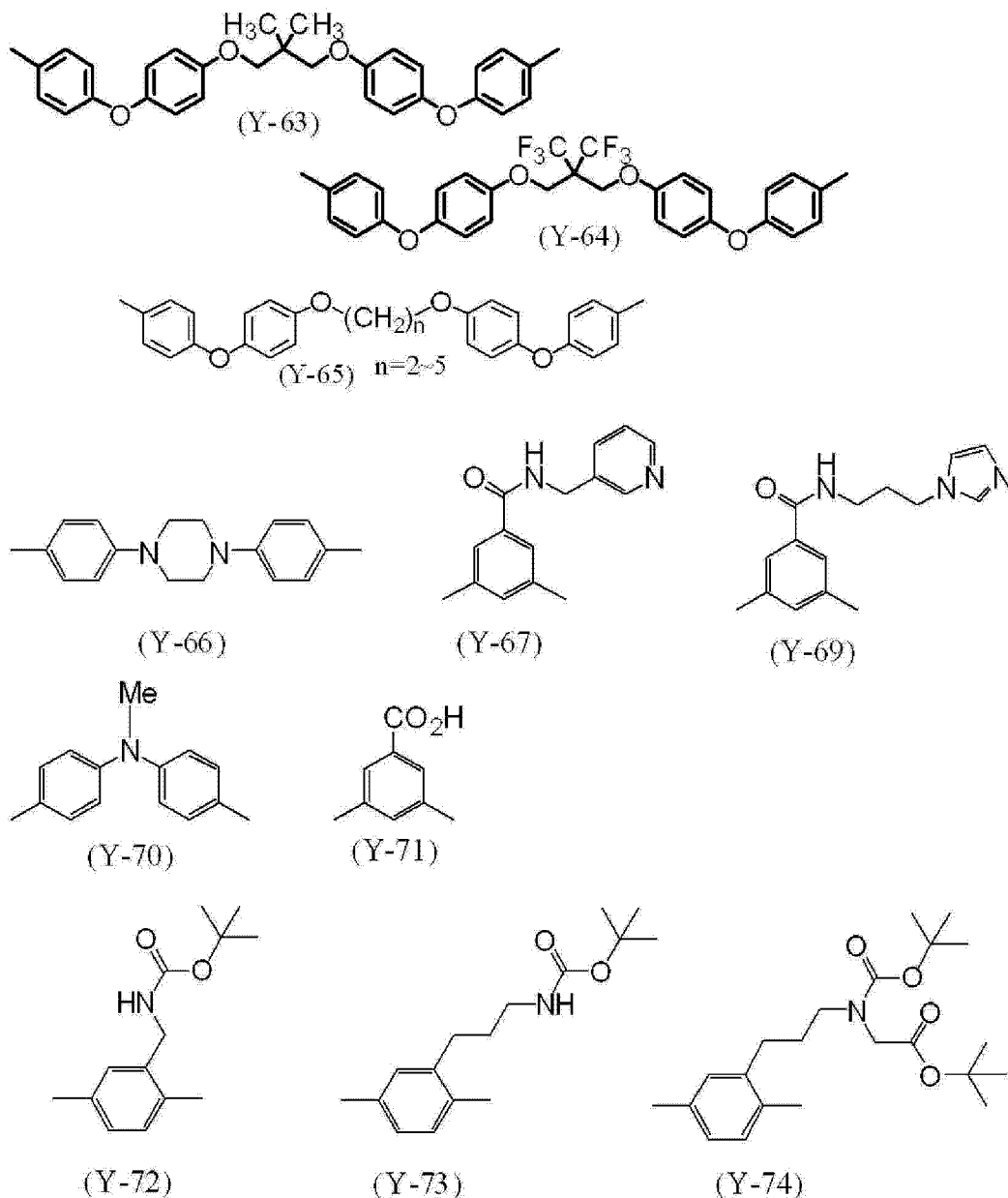
[0108] [化 19]

[0109]



[0110] [化 20]

[0111]



[0112] 因为聚合物成分在有机溶剂中的溶解性优异,所以作为式(7)中的 Y_4 ,优选含有具有Y-8、Y-20、Y-21、Y-22、Y-28、Y-29、Y-30、Y-72、Y-73或Y-74的结构的结构单元。

[0113] 聚合物成分中的上述式(7)表示的结构单元的比例高的情况下,为了降低液晶取向膜的液晶取向性,上述式(7)表示的结构单元的比例相对于1摩尔的全部结构单元优选为0~40摩尔%,更优选为0~20摩尔%。

[0114] <聚酰胺酸酯的制造方法>

[0115] 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)~(3)的方法来合成。

[0116] (1) 由聚酰胺酸进行合成的情况

[0117] 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。

[0118] 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~24小时、优选1~4小时来合成。

[0119] 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、4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉鎓氯化物等。酯化剂的添加量相对于 1 摩尔的聚酰胺酸的重复单元优选为 2 ~ 6 摩尔当量,更优选为 2 ~ 4 摩尔当量。

[0120] 从聚合物的溶解性考虑,上述反应中使用的有机溶剂较好是 N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯等,这些有机溶剂可以使用 1 种或 2 种以上混合使用。

[0121] 从不易引起聚合物的析出、且容易获得高分子量体的观点考虑,合成时的有机溶剂中的聚合物的浓度优选为 1 ~ 30 质量%,更优选为 5 ~ 20 质量%。

[0122] (2) 通过四羧酸二酯二酰氯和二胺的反应进行合成的情况

[0123] 聚酰胺酸酯可由四羧酸二酯二酰氯和二胺合成。

[0124] 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。

[0125] 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,更优选为 2 ~ 3 倍摩尔。

[0126] 从单体和聚合物的溶解性考虑,上述反应中使用的有机溶剂较好是 N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯等,这些有机溶剂可以使用 1 种或 2 种以上混合使用。

[0127] 从不易引起聚合物的析出、且容易获得高分子量体的观点考虑,合成时的有机溶剂中的聚合物浓度优选为 1 ~ 30 质量%,更优选为 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使用的有机溶剂优选最大程度地脱水,反应优选在氮气氛围中进行以防止外界气体的混入。

[0128] (3) 由四羧酸二酯和二胺来合成聚酰胺酸的情况

[0129] 聚酰胺酸酯可通过使四羧酸二酯和二胺缩聚来合成。

[0130] 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。

[0131] 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、0-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲鎓四氟硼酸盐、0-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲鎓六氟磷酸盐、(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,更优选为 2 ~ 2.5 倍摩尔。

[0132] 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考虑,碱的添加量相对于二胺成分优选为 2 ~ 4 倍摩尔,更优选为 2 ~ 3 倍摩尔。

[0133] 作为上述有机溶剂,可例举 N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺等。

[0134] 另外,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 ~ 5 倍摩尔,更优选为 2 ~ 3 倍摩尔。

[0135] 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 (2) 的合成方法。

[0136] 如上所述制得的聚酰胺酸酯的溶液可通过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。对不良溶剂无特别限定,可例举水、甲醇、乙醇、2-丙醇、己烷、丁基溶纤剂、丙酮、甲苯等,优选水、甲醇、乙醇、2-丙醇等。

[0137] < 聚酰胺酸的制造方法 >

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 从单体和聚合物的溶解性考虑,上述反应中使用的有机溶剂较好是 N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯等,这些有机溶剂可以使用 1 种或 2 种以上混合使用。

[0141] 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%。

[0142] 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。对不良溶剂无特别限定,可例举水、甲醇、乙醇、2-丙醇、己烷、丁基溶纤剂、丙酮、甲苯等,优选水、甲醇、乙醇、2-丙醇等。

[0143] < 聚酰亚胺的制造方法 >

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 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的足够的碱性。

[0147] 进行酰亚胺化反应时的温度可以为 $-20^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$,优选为 $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$,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 倍摩尔,优选为 2 $\sim$ 20 倍摩尔。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。

[0148] 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。

[0149] 化学酰亚胺化可通过在有机溶剂中、于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。

[0150] 进行酰亚胺化反应时的温度可以为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$,优选为 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$,反应时间可以为 $1\sim 100$ 小时。碱性催化剂的量为聚酰胺酸基的 $0.5\sim 30$ 倍摩尔,优选为 $2\sim 20$ 倍摩尔,酸酐的量为聚酰胺酸基的 $1\sim 50$ 倍摩尔,优选为 $3\sim 30$ 倍摩尔。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。

[0151] 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,因此较好是通过下述方法,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。

[0152] 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合物的粉末。

[0153] 对上述不良溶剂无特别限定,可例举甲醇、2-丙醇、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,优选甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮等。

[0154] <液晶取向剂>

[0155] 本发明中所用的液晶取向剂具有聚合物成分溶解在有机溶剂中的溶液的形态。聚合物的分子量以重均分子量计优选为 $2000\sim 500000$,更优选为 $5000\sim 300000$,进一步优选为 $10000\sim 100000$ 。另外,数均分子量优选为 $1000\sim 250000$,更优选为 $2500\sim 150000$,进一步优选为 $5000\sim 50000$ 。

[0156] 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,较好是1质量%以上,从溶液的保存稳定性的观点考虑较好是10质量%以下。特别优选的聚合物的浓度为 $2\sim 8$ 质量%。

[0157] 本发明中所用的液晶取向剂中所含有的有机溶剂只要是聚合物成分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成分的溶剂,只要在聚合物不析出的范围内,也可与上述有机溶剂混合。

[0158] 本发明中所用的液晶取向剂除了包含以溶解聚合物成分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。作为其具体例,可例举乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、单乙酸丙二醇酯、二乙酸丙二醇酯、丙二醇-1-单甲基醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-单乙基醚-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。

[0159] 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胺酸的酰亚胺化高效地进行为目的的酰亚胺化促进剂等。

[0160] < 液晶取向膜的制造方法 >

[0161] 本发明的液晶取向膜的制造方法包括：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放射线的工序；用特定的有机溶剂对照射过放射线的膜进行接触处理的工序。

[0162] (1) 将液晶取向剂涂布于基板、进行烧成的工序

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 涂布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，在 50 ~ 120℃、优选 60 ~ 100℃使其干燥 1 ~ 10 分钟，然后在 150 ~ 300℃、优选 200 ~ 250℃烧成 5 ~ 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 ~ 300nm，优选 10 ~ 200nm。

[0166] (2) 对所得的膜照射偏振的放射线的工序

[0167] 对通过上述 (1) 的方法得到的膜照射偏振的放射线（以下也称为光取向处理），从而在与偏振方向垂直的方向上赋予各向异性。

[0168] 作为光取向处理的具体例，可例举在上述涂膜表面上照射向一定方向偏振的放射线，根据情况进一步在 150 ~ 250℃的温度下进行加热处理，赋予液晶取向能力的方法。放射线的波长可以使用具有 100 ~ 800nm 的波长的紫外线和可见光。其中，优选具有 100 ~ 400nm 的波长的紫外线，特别优选具有 200 ~ 400nm 的波长的紫外线。

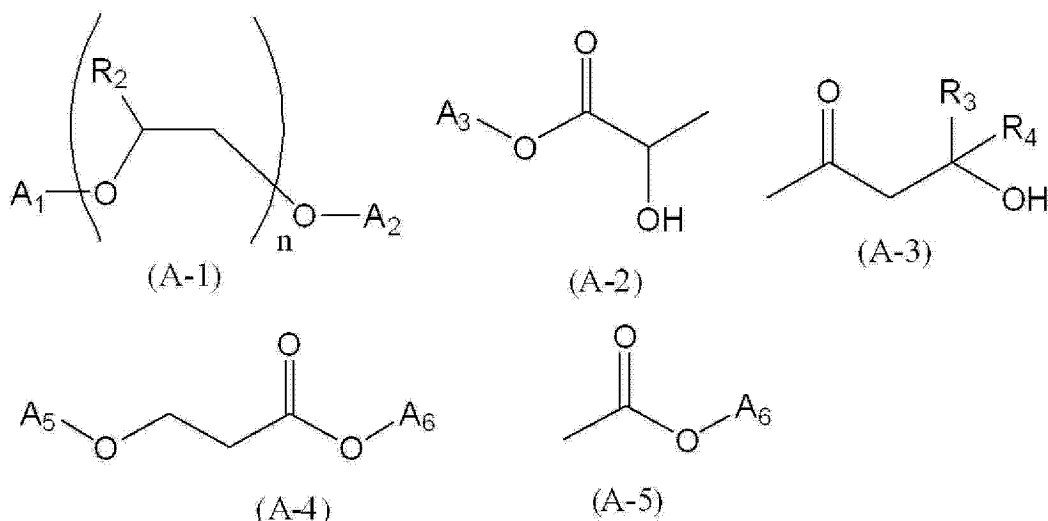
[0169] 上述放射线的照射量优选在 1 ~ 10000mJ/cm² 的范围内，特别优选在 100 ~ 5000mJ/cm² 的范围内。

[0170] (3) 用包含有机溶剂的溶液对照射过放射线的膜进行接触处理的工序

[0171] 如上所述照射过偏振的放射线的膜随后用包含特定的有机溶剂的溶液进行接触处理。这里所用的有机溶剂是选自下述式 (A-1)、式 (A-2)、式 (A-3)、式 (A-4) 和式 (A-5) 的至少一种有机溶媒或有机溶剂。

[0172] [化 21]

[0173]



[0174] 式 (A-1) 中, A_1 为氢原子或乙酰基, A_2 为碳数 1 ~ 6 的烷基, R_2 为氢原子或甲基, n 为 1 或 2 的整数。

[0175] 式 (A-2) 中, A_3 为碳数 1 ~ 4 的烷基。

[0176] 式 (A-3) 中, R_3 和 R_4 分别独立地为氢原子或甲基。

[0177] 式 (A-4) 中, A_5 和 A_6 分别独立地为碳数 1 ~ 4 的烷基。

[0178] 式 (A-5) 中, A_6 为碳数 3 ~ 6 的烷基或环烷基。

[0179] 作为上述式 (A-1) ~ (A-5) 的有机溶剂, 合适的是沸点优选为 100 ~ 180℃、更优选为 110 ~ 160℃ 的水溶性的有机溶剂。沸点高的情况下, 会残存在膜中, 对液晶取向膜的特性造成不良影响, 另一方面, 沸点低的情况下, 因为容易挥发, 所以膜容易产生不均, 不理想。

[0180] 上述式 (A-1) ~ (A-5) 的有机溶剂中, 因为容易获得各向异性高、无不均的液晶取向膜, 所以较好是选自 1- 甲氧基 -2- 丙醇、1- 甲氧基 -2- 丙醇乙酸酯、丁基溶纤剂、乳酸乙酯、乳酸甲酯、双丙酮醇、3- 甲氧基丙酸甲酯、3- 乙氧基丙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和乙酸环己酯的至少一种。特别是选自 1- 甲氧基 -2- 丙醇和乳酸乙酯的至少一种。

[0181] 包含接触处理中使用的有机溶剂的溶液也可以在不损害本发明的效果的范围内包含上述式 (A-1) ~ (A-5) 的有机溶剂以外的其它溶媒或溶剂。作为其它溶剂无特别限定, 可例举水、甲醇、乙醇、2- 丙醇、丙酮、甲基乙基酮等。特别是从通用性和安全性的观点考虑, 更优选水。

[0182] 含有上述其它溶剂的情况下, 选自上述式 (A-1) ~ (A-5) 的至少一种有机溶剂的含量相对于接触处理中使用的溶液的总量优选为 10 ~ 100 质量%, 更优选为 30 ~ 100 质量%, 特别优选为 50 ~ 100 质量%。

[0183] 本发明中, 照射过偏振的放射线的膜与包含有机溶剂的溶液的接触处理通过浸渍处理、喷雾 (spray) 处理等、优选使膜和液体充分接触的处理来进行。其中, 较好是将膜在包含有机溶剂的溶液中浸渍处理优选 10 秒 ~ 1 小时、更优选 1 ~ 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, 优选于 10 ~ 80℃、更优选于 20 ~ 50℃ 实施。另外, 可以根据需要实施超声波等加强接触的方法。

[0184] 上述接触处理后, 为了除去所使用的溶液中的有机溶剂, 可以用水、甲醇、乙醇、2- 丙醇、丙酮、甲基乙基酮等低沸点溶剂进行洗涤 (冲洗) 和干燥中的任一者或两者。作为

干燥时的温度,较好是 80 ~ 250℃,更好是 80 ~ 150℃。

[0185] < 液晶显示元件 >

[0186] 本发明的液晶显示元件是在获得带有通过本发明的制造方法由液晶取向剂得到的液晶取向膜的基板后,用已知的方法制造液晶晶胞,用该液晶晶胞制成液晶显示元件。

[0187] 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。

[0188] 首先,准备透明的玻璃制的基板,在一方的基板上设置共用电极,在另一方的基板上设置段电极。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 SiO₂-TiO₂ 构成的膜。

[0189] 接着,在各基板上形成本发明的液晶取向膜。

[0190] 接着,在一方的基板上以彼此的取向膜面相对的方式重叠另一方的基板,将周边用密封材料粘接。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。

[0191] 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,将该开口部用粘接剂密封。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通过本发明的液晶取向膜的制造方法制得的液晶取向膜作为液晶取向膜,所以残影特性优异,能够适合用于大画面且高清晰的液晶电视等。

[0192] 实施例

[0193] 以下,例举实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限于此。

[0194] 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。

[0195] NMP :N- 甲基 -2- 吡咯烷酮

[0196] GBL : γ - 丁内酯

[0197] BCS :丁基溶纤剂

[0198] IPA :2- 丙醇

[0199] PGMEA :1- 甲氧基 -2- 丙醇乙酸酯

[0200] PG :丙二醇

[0201] MMP :3- 甲氧基丙酸甲酯

[0202] DE-1 :下式 (DE-1)

[0203] DA-1 :下式 (DA-1)

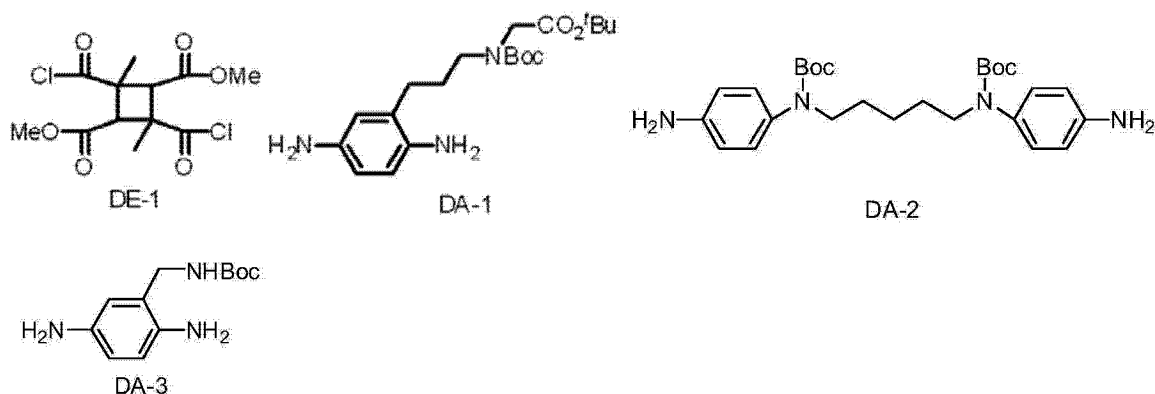
[0204] DA-2 :下式 (DA-2)

[0205] DA-3 :下式 (DA-3)

[0206] 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

[0207] [化 22]

[0208]



[0209] 以下示出分子量、取向膜的各向异性以及膜不均的评价方法。

[0210] [分子量]

[0211] 聚酰胺酸酯的分子量是采用 GPC (常温凝胶渗透色谱) 装置进行测定,以聚乙二醇和聚环氧乙烷换算值算出数均分子量 (Mn) 和重均分子量 (Mw)。

[0212] GPC 装置 :Shodex 公司 (昭和电工株式会社) 制 (GPC-101)

[0213] 柱 :昭和电工株式会社制 (KD803、KD805 的串联)

[0214] 柱温 :50℃

[0215] 洗脱液 :N, N- 二甲基甲酰胺 (作为添加剂,溴化锂 - 水合物 (LiBr · H₂O) 为 30mmol/L (升)、磷酸酐结晶 (o- 磷酸) 为 30mmol/L、四氢呋喃 (THF) 为 10ml/L)

[0216] 流速 :1.0ml/ 分钟

[0217] 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。

[0218] [取向膜的各向异性]

[0219] 如下所述进行取向膜的各向异性的测定。

[0220] 用岛津制作所株式会社 (島津製作所社) 制的紫外 - 可见 - 近红外分光光度计 (UV-3100PC) 进行测定。根据所得的取向膜的取向方向上的吸光度 (235nm 的值) 以及取向方向垂直的方向上的吸光度来测定各向异性的大小。

[0221]

$$\text{各向异性的大小} = \frac{\text{取向方向的吸光度 (235nm)}}{\text{垂直方向的吸光度 (235nm)}}$$

[0222] [膜不均]

[0223] 膜不均的评价是用肉眼观察浸渍处理后的带膜基板,如下所述进行分类。

[0224] ○ :无不均

[0225] △ :可见较少不均

[0226] × :可见较大不均或白化

[0227] < 合成例 1>

[0228] 使带有搅拌装置的 500mL 四口烧瓶内成为氮气氛,投入 4.58g (42.4mmol) 的

对苯二胺,进而投入 1.79g(4.71mmol) 的 DA-1 后,加入 84.7g 的 NMP、254g 的 GBL 和作为碱的 8.40g(106mmol) 吡啶,搅拌使其溶解。接着,一边搅拌该二胺溶液,一边添加 14.4g(44.2mmol) 的 DE-1,在 15℃下反应一晚。搅拌一晚后,加入 1.23g(13.6mmol) 的丙烯酰氯,在 15℃下反应 4 小时。一边搅拌一边将得到的聚酰胺酸酯溶液加入到 1477g 的 IPA 中,滤取析出的白色沉淀,接着用 738g 的 IPA 清洗 5 次,经干燥获得 17.3g 白色的聚酰胺酸酯树脂粉末。收率为 96.9%。另外,该聚酰胺酸酯的分子量为 $M_n = 14288$ 、 $M_w = 29956$ 。

[0229] 将 3.69g 得到的聚酰胺酸酯树脂粉末取至 100ml 三角烧瓶中,添加 33.2g 的 GBL,在室温下搅拌 24 小时使其溶解,得到聚酰胺酸酯溶液。

[0230] <合成例 2>

[0231] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中取 5.26g 合成例 1 中得到的聚酰胺酸酯溶液,加入 3.16g 的 GBL、2.11g 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。

[0232] <合成例 3>

[0233] 使带有搅拌装置的 500mL 四口烧瓶内成为氮气气氛,投入 2.50g(23.1mmol) 的对苯二胺,进而投入 0.59g(1.22mmol) 的 DA-2 后,加入 42.8g 的 NMP、129g 的 GBL 和作为碱的 4.34g(54.9mmol) 吡啶,搅拌使其溶解。接着,一边搅拌该二胺溶液,一边添加 7.44g(22.9mmol) 的 DE-1,在 15℃下反应一晚。搅拌一晚后,加入 0.63g(7.01mmol) 的丙烯酰氯,在 15℃下反应 4 小时。一边搅拌一边将得到的聚酰胺酸酯溶液加入到 574g 的 IPA 中,滤取析出的白色沉淀,接着用 382g 的 IPA 清洗 5 次,经干燥获得 8.82g 白色的聚酰胺酸酯树脂粉末。收率为 97.8%。此外,该聚酰胺酸酯的分子量为 $M_n = 16617$ 、 $M_w = 37387$ 。

[0234] 将 0.80g 得到的聚酰胺酸酯树脂粉末取至 100ml 三角烧瓶中,添加 7.20g 的 GBL,在室温下搅拌 24 小时使其溶解,得到聚酰胺酸酯溶液。

[0235] <合成例 4>

[0236] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中取 8.00g 合成例 3 中得到的聚酰胺酸酯溶液,加入 8.01g 的 GBL、4.00g 的 BCS 和 0.28g 的添加剂 A,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂 B。

[0237] <合成例 5>

[0238] 使带有搅拌装置的 500mL 四口烧瓶内成为氮气气氛,投入 1.23g(11.3mmol) 的对苯二胺,进而投入 0.80g(3.77mmol) 的 4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷后,加入 27.0g 的 NMP、91.2g 的 GBL 和作为碱的 2.69g(34.0mmol) 吡啶,搅拌使其溶解。接着,一边搅拌该二胺溶液,一边添加 4.61g(14.2mmol) 的 DE-1,在 15℃下反应一晚。搅拌一晚后,加入 0.39g(4.34mmol) 的丙烯酰氯,在 15℃下反应 4 小时。一边搅拌一边将得到的聚酰胺酸酯溶液加入到 384g 的 IPA 中,滤取析出的白色沉淀,接着用 256g 的 IPA 清洗 5 次,经干燥获得 5.11g 白色的聚酰胺酸酯树脂粉末。收率为 89.6%。此外,该聚酰胺酸酯的分子量为 $M_n = 14806$ 、 $M_w = 32719$ 。

[0239] 将 0.80g 得到的聚酰胺酸酯树脂粉末取至 100ml 三角烧瓶中,添加 7.20g 的 GBL,在室温下搅拌 24 小时使其溶解,得到聚酰胺酸酯溶液。

[0240] <合成例 6>

[0241] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中取 8.01g 合成例 5 中得到的聚酰胺酸酯溶液,加

入 8.01g 的 GBL、4.00g 的 BCS 和 0.28g 的添加剂 A,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂 C。

[0242] <合成例 7>

[0243] 使带有搅拌装置的 500mL 四口烧瓶内成为氮气气氛,投入 2.80g(25.9mmol) 的对苯二胺,进而投入 1.45g(6.47mmol) 的 DA-3 后,加入 111g 的 NMP 和作为碱的 6.18g(78.1mmol) 吡啶,搅拌使其溶解。接着,一边搅拌该二胺溶液,一边添加 9.89g(30.4mmol) 的 DE-1,在 15℃ 下反应一晚。搅拌一晚后,加入 0.38g(4.21mmol) 的丙烯酰氯,在 15℃ 下反应 4 小时。一边搅拌一边将得到的聚酰胺酸酯溶液加入到 1230g 的水中,滤取析出的白色沉淀,接着用 1230g 的 IPA 清洗 5 次,经干燥获得 10.2g 白色的聚酰胺酸酯树脂粉末。收率为 83.0%。另外,该聚酰胺酸酯的分子量为 $M_n = 20786$, $M_w = 40973$ 。

[0244] 将 0.798g 得到的聚酰胺酸酯树脂粉末取至 100ml 三角烧瓶中,添加 7.18g 的 GBL,在室温下搅拌 24 小时使其溶解,得到聚酰胺酸酯溶液。

[0245] <合成例 8>

[0246] 在加入有搅拌子的 20mL 取样管中取 7.98g 合成例 7 中得到的聚酰胺酸酯溶液,加入 8.03g 的 GBL、4.00g 的 BCS 和 0.28g 的添加剂 A,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂 D。

[0247] <合成例 9>

[0248] 在带有搅拌装置和氮导入管的 300mL 四口烧瓶内投入 46.0g(0.43mol) 的对苯二胺、17.8g(0.075mol) 的 DA-3 和 1389g 的 NMP,搅拌使其溶解。一边搅拌该溶液一边添加 107g(0.48mol) 的 1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐,再加入 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 215mPa·s。另外,该聚酰胺酸的分子量为 $M_n = 12629$ 、 $M_w = 29521$ 。

[0249] <合成例 10>

[0250] 在加入有搅拌子的 50mL 取样管中取 11.0g 合成例 9 中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1)、5.00g 的 NMP、4.01g 的 BCS 和 0.15g 的添加剂 A,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂 E。

[0251] <合成例 11>

[0252] 在带有搅拌装置和氮导入管的 100ml 四口烧瓶内取 4.25g(20.0mmol) 的 4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷,加入 70.9g 的 NMP,边通入氮边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加 3.82g(19.5mmol) 的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐,再加入 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-2)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 $M_n = 13966$ 、 $M_w = 33163$ 。

[0253] <合成例 12>

[0254] 在加入有搅拌子的 20ml 取样管中取 12.2g 合成例 11 中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-2),加入 5.12g 的 NMP 和 2.90g 的 BCS,用磁力搅拌器搅拌 30 分钟,得到液晶取向剂 F。

[0255] <合成例 13>

[0256] 在带有搅拌装置和氮导入管的 100ml 四口烧瓶内取 5.17g(20.0mmol) 的 1,3-双(4-氨基苯氧基)丙烷,加入 72.0g 的 NMP,边通入氮边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶

液一边添加 3.79g (19.3mmol) 的 1, 2, 3, 4- 环丁烷四羧酸二酐, 再加入 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 162mPa · s。另外, 该聚酰胺酸的分子量为 $M_n = 25902$ 、 $M_w = 40413$ 。

[0257] < 合成例 14>

[0258] 在加入有搅拌子的 20ml 取样管中取 11.9g 合成例 13 中得到的聚酰胺酸溶液 (PAA-3), 加入 3.98g 的 NMP 和 3.97g 的 BCS, 用磁力搅拌器搅拌 30 分钟, 得到液晶取向剂 G。

[0259] < 实施例 1>

[0260] 将合成例 2 中得到的液晶取向剂 A 用 1.0 μm 的滤器过滤后, 旋涂在玻璃基板上, 在温度 80℃ 的加热板上干燥 3 分钟后, 于 230℃ 烧成 10 分钟, 得到膜厚为 100nm 的聚酰亚胺膜。隔着偏振片对该涂膜面照射 1.2J/cm² 的 254nm 紫外线。

[0261] 接着, 将如上所述制得的带膜基板在 PGME (沸点: 120℃) 中于 25℃ 浸渍 3 分钟后, 用 IPA 冲洗 (洗涤) 1 分钟, 在 80℃ 的烘箱内干燥 10 分钟, 得到液晶取向膜。测定所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性, 结果各向异性的大小为 1.84。另外, 用肉眼观察液晶取向膜, 结果未见不均。

[0262] < 实施例 2>

[0263] 与实施例 1 同样地, 使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A, 在基板上涂布、干燥、烧成, 对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板, 将该带膜基板在 PGMEA (沸点: 146℃) 中于 25℃ 浸渍 3 分钟后, 用 IPA 冲洗 1 分钟, 在 80℃ 的烘箱内干燥 10 分钟, 得到液晶取向膜。

[0264] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.51。另外, 用肉眼观察液晶取向膜, 结果未见不均。

[0265] < 实施例 3>

[0266] 与实施例 1 同样地, 使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A, 在基板上涂布、干燥、烧成, 对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板, 将该带膜基板在 PGME/ 水 = 1/1 (体积比) 混合溶剂中浸渍 3 分钟后, 用 IPA 冲洗 1 分钟, 在 80℃ 的烘箱内干燥 10 分钟, 得到液晶取向膜。

[0267] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.69。另外, 用肉眼观察液晶取向膜, 结果未见不均。

[0268] < 实施例 4>

[0269] 与实施例 1 同样地, 使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A, 在基板上涂布、干燥、烧成, 对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板, 将该带膜基板在乳酸乙酯 (沸点: 154℃) 中于 25℃ 浸渍 3 分钟后, 用 IPA 冲洗 1 分钟, 在 80℃ 的烘箱内干燥 10 分钟, 得到液晶取向膜。

[0270] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.9。另外, 用肉眼观察液晶取向膜, 结果未见不均。

[0271] < 实施例 5>

[0272] 与实施例 1 同样地, 使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A, 在基板上涂布、干燥、烧成, 对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板, 将该带膜基板在丁基溶纤剂 (沸

点:169℃)中于25℃浸渍10分钟后,用IPA冲洗1分钟,在80℃的烘箱内干燥10分钟,得到液晶取向膜。

[0273] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为1.69。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0274] <实施例6>

[0275] 与实施例1同样地,使用合成例2中得到的液晶取向剂A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在PGME(沸点:124℃)中于25℃浸渍3分钟后,用水冲洗1分钟,在80℃的烘箱内干燥10分钟,得到液晶取向膜。

[0276] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为1.82。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0277] <实施例7>

[0278] 与实施例1同样地,使用合成例2中得到的液晶取向剂A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在乳酸乙酯(沸点:154℃)中于25℃浸渍3分钟后,用水冲洗1分钟,在80℃的烘箱内干燥10分钟,得到液晶取向膜。

[0279] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为1.84。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0280] <实施例8>

[0281] 与实施例1同样地,使用合成例2中得到的液晶取向剂A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在双丙酮醇(沸点:169℃)中于25℃浸渍3分钟后,用水冲洗1分钟,在80℃的烘箱内干燥10分钟,得到液晶取向膜。

[0282] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为1.77。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0283] <实施例9>

[0284] 与实施例1同样地,使用合成例2中得到的液晶取向剂A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在MMP(沸点:145℃)中于25℃浸渍3分钟后,用水冲洗1分钟,在80℃的烘箱内干燥10分钟,得到液晶取向膜。

[0285] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为1.77。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0286] <实施例10>

[0287] 除了照射0.5J/cm²的254nm紫外线以外,与实施例1同样地进行。使用合成例4中得到的液晶取向剂B,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在PGME(沸点:120℃)中于25℃浸渍3分钟后,用IPA冲洗1分钟,在80℃的烘箱内干燥10分钟,得到液晶取向膜。

[0288] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为1.72。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0289] <实施例11>

[0290] 除了照射0.5J/cm²的254nm紫外线以外,与实施例1同样地进行。使用合成例4

中得到的液晶取向剂 B,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在乳酸乙酯(沸点:154℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0291] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 2.11。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0292] < 实施例 12>

[0293] 除了照射 0.5J/cm² 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 6 中得到的液晶取向剂 C,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 PGME(沸点:120℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0294] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.53。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0295] < 实施例 13>

[0296] 除了照射 0.5J/cm² 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 6 中得到的液晶取向剂 C,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在乳酸乙酯(沸点:154℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0297] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.94。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0298] < 实施例 14>

[0299] 除了照射 0.5J/cm² 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 8 中得到的液晶取向剂 D,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 PGME(沸点:120℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0300] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.40。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0301] < 实施例 15>

[0302] 除了照射 0.5J/cm² 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 8 中得到的液晶取向剂 D,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在乳酸乙酯(沸点:154℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0303] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.70。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0304] < 实施例 16>

[0305] 除了照射 0.5J/cm² 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 PGME(沸点:120℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0306] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.37。另外,用肉眼观察液晶

取向膜,结果未见不均。

[0307] < 实施例 17>

[0308] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在乳酸乙酯(沸点: 154°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0309] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.77。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0310] < 实施例 18>

[0311] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 10 中得到的液晶取向剂 E,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 PGME(沸点: 120°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0312] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.33。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0313] < 实施例 19>

[0314] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 10 中得到的液晶取向剂 E,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在乳酸乙酯(沸点: 154°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0315] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.2。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0316] < 实施例 20>

[0317] 除了照射 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 12 中得到的液晶取向剂 F,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 PGME(沸点: 120°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0318] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.15。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0319] < 实施例 21>

[0320] 除了照射 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 12 中得到的液晶取向剂 F,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在乳酸乙酯(沸点: 154°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0321] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.12。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0322] < 实施例 22>

[0323] 除了照射 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 14 中得到的液晶取向剂 G,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到

带膜基板,将该带膜基板在 PGME(沸点:120℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0324] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.11。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0325] < 实施例 23>

[0326] 除了照射 1.0J/cm² 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 14 中得到的液晶取向剂 G,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在乳酸乙酯(沸点:154℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0327] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.10。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果未见不均。

[0328] < 比较例 1>

[0329] 与实施例 1 同样地,使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 IPA(沸点:82.4℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0330] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.2。另外,用肉眼观察取向膜,结果可见较少不均。

[0331] < 比较例 2>

[0332] 与实施例 1 同样地,使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在水(沸点:100℃)中浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0333] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.25。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果可见较少不均。

[0334] < 比较例 3>

[0335] 与实施例 1 同样地,使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 PG(沸点:187℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0336] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.45。另外,用肉眼观察取向膜,结果可见较大不均或白化。

[0337] < 比较例 4>

[0338] 与实施例 1 同样地,使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 GBL(沸点:204℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0339] 所得的液晶取向膜的膜完全溶解,无法进行各向异性的测定和膜厚的测定。

[0340] < 比较例 5>

[0341] 与实施例 1 同样地,使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 NMP(沸点:202℃)中于 25℃浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80℃的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向

膜。

[0342] 所得的液晶取向膜的膜完全溶解,无法进行各向异性的测定和膜厚的测定。

[0343] <比较例 6>

[0344] 与实施例 1 同样地,使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,该带膜基板上的液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.18。未观察到液晶取向膜的膜不均。

[0345] <比较例 7>

[0346] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 4 中得到的液晶取向剂 B,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 IPA(沸点: 82.4°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0347] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.19。另外,用肉眼观察取向膜,结果可见较少不均。

[0348] <比较例 8>

[0349] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 4 中得到的液晶取向剂 B,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在水(沸点: 100°C) 中浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0350] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.17。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果可见较少不均。

[0351] <比较例 9>

[0352] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 4 中得到的液晶取向剂 B,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,该带膜基板上的液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.12。未观察到液晶取向膜的膜不均。

[0353] <比较例 10>

[0354] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 6 中得到的液晶取向剂 C,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 IPA(沸点: 82.4°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0355] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.12。另外,用肉眼观察取向膜,结果可见较少不均。

[0356] <比较例 11>

[0357] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 6 中得到的液晶取向剂 C,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在水(沸点: 100°C) 中浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0358] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.16。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果可见较少不均。

[0359] < 比较例 12>

[0360] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 6 中得到的液晶取向剂 C,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,该带膜基板上的液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.11。未观察到液晶取向膜的膜不均。

[0361] < 比较例 13>

[0362] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 8 中得到的液晶取向剂 D,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 IPA(沸点: 82.4°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0363] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.19。另外,用肉眼观察取向膜,结果可见较少不均。

[0364] < 比较例 14>

[0365] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 8 中得到的液晶取向剂 D,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在水(沸点: 100°C) 中浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0366] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.19。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果可见较少不均。

[0367] < 比较例 15>

[0368] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 8 中得到的液晶取向剂 D,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,该带膜基板上的液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.12。未观察到液晶取向膜的膜不均。

[0369] < 比较例 16>

[0370] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 IPA(沸点: 82.4°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0371] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.17。另外,用肉眼观察取向膜,结果可见较少不均。

[0372] < 比较例 17>

[0373] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在水(沸点: 100°C) 中浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0374] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.17。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果可见较少不均。

[0375] < 比较例 18>

[0376] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 A,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,该带膜基板上的液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.12。未观察到液晶取向膜的膜不均。

[0377] <比较例 19>

[0378] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 10 中得到的液晶取向剂 E,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 IPA(沸点: 82.4°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0379] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.11。另外,用肉眼观察取向膜,结果可见较少不均。

[0380] <比较例 20>

[0381] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 10 中得到的液晶取向剂 E,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在水(沸点: 100°C) 中浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0382] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.11。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果可见较少不均。

[0383] <比较例 21>

[0384] 除了照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 10 中得到的液晶取向剂 E,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,该带膜基板上的液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.08。未观察到液晶取向膜的膜不均。

[0385] <比较例 22>

[0386] 除了照射 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 12 中得到的液晶取向剂 F,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 IPA(沸点: 82.4°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0387] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.04。另外,用肉眼观察取向膜,结果可见不均。

[0388] <比较例 23>

[0389] 除了照射 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 12 中得到的液晶取向剂 F,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在水(沸点: 100°C) 中浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0390] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.10。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果可见较少不均。

[0391] <比较例 24>

[0392] 除了照射 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 12

中得到的液晶取向剂 F,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,该带膜基板上的液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.06。未观察到液晶取向膜的膜不均。

[0393] < 比较例 25>

[0394] 除了照射 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 14 中得到的液晶取向剂 G,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在 IPA(沸点: 82.4°C) 中于 25°C 浸渍 3 分钟后,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0395] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.09。另外,用肉眼观察取向膜,结果可见不均。

[0396] < 比较例 26>

[0397] 除了照射 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 14 中得到的液晶取向剂 G,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,将该带膜基板在水(沸点: 100°C) 中浸渍 3 分钟后,用 IPA 冲洗 1 分钟,在 80°C 的烘箱内干燥 10 分钟,得到液晶取向膜。

[0398] 所得液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.09。另外,用肉眼观察液晶取向膜,结果可见较少不均。

[0399] < 比较例 27>

[0400] 除了照射 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外线以外,与实施例 1 同样地进行。使用合成例 14 中得到的液晶取向剂 G,在基板上涂布、干燥、烧成,对所得的聚酰亚胺膜照射紫外线而得到带膜基板,该带膜基板上的液晶取向膜的取向方向上的各向异性的大小为 1.07。未观察到液晶取向膜的膜不均。

[0401] 关于上述实施例 1 ~ 22 和比较例 1 ~ 27,将使用的溶剂的种类、所得的液晶取向膜的各向异性的大小以及膜不均的情况汇总示于表 1。

[0402] [表 1]

[0403]

	溶剂	冲洗液	各向异性的大小	膜不均
实施例 1	PGME	IPA	1.84	○
实施例 2	PGMEA	IPA	1.51	○
实施例 3	PGME/ 水 = 1/1	IPA	1.69	○
实施例 4	乳酸乙酯	IPA	1.9	○
实施例 5	丁基溶纤剂	IPA	1.69	○
实施例 6	PGME	水	1.82	○
实施例 7	乳酸乙酯	水	1.84	○

实施例 8	双丙酮醇	水	1.77	○
实施例 9	MMP	水	1.77	○
实施例 10	PGME	IPA	1.72	○
实施例 11	乳酸乙酯	IPA	2.11	○
实施例 12	PGME	IPA	1.53	○
实施例 13	乳酸乙酯	IPA	1.94	○
实施例 14	PGME	IPA	1.40	○
实施例 15	乳酸乙酯	IPA	1.70	○
实施例 16	PGME	IPA	1.37	○
实施例 17	乳酸乙酯	IPA	1.77	○
实施例 18	PGME	IPA	1.33	○
实施例 19	乳酸乙酯	IPA	1.20	○
实施例 20	PGME	IPA	1.15	○
实施例 21	乳酸乙酯	IPA	1.12	○
实施例 22	PGME	IPA	1.11	○
实施例 23	乳酸乙酯	IPA	1.10	○
比较例 1	IPA	—	1.2	△
比较例 2	水	IPA	1.25	△
比较例 3	PG	IPA	1.45	×
比较例 4	GBL	—	无法测定	全部溶解
比较例 5	NMP	—	无法测定	全部溶解
比较例 6	无处理	—	1.18	—
比较例 7	IPA	—	1.19	△
比较例 8	水	IPA	1.17	△

比较例 9	无处理	—	1. 12	—
比较例 10	IPA	—	1. 12	Δ
比较例 11	水	IPA	1. 16	Δ
比较例 12	无处理	—	1. 11	—
比较例 13	IPA	—	1. 19	Δ
比较例 14	水	IPA	1. 19	Δ
比较例 15	无处理	—	1. 12	—
比较例 16	IPA	—	1. 7	Δ
比较例 17	水	IPA	1. 17	Δ
比较例 18	无处理	—	1. 12	—
比较例 19	IPA	—	1. 11	Δ
比较例 20	水	IPA	1. 11	Δ
比较例 21	无处理	—	1. 11	—
比较例 22	IPA	—	1. 04	Δ
比较例 23	水	IPA	1. 10	Δ
比较例 24	无处理	—	1. 06	—
比较例 25	IPA	—	1. 09	Δ
比较例 26	水	IPA	1. 09	Δ
比较例 27	无处理	—	1. 07	—

[0404] 产业上利用的可能性

[0405] 通过本发明的制造方法制得的液晶取向膜具有高各向异性,可广泛用于 TN 元件、STN 元件、TFT 液晶元件、以及垂直取向型的液晶显示元件等。还有,通过赋予高各向异性,可减少来自于液晶取向性的残影、例如在 IPS 驱动方式或 FFS 驱动方式的液晶显示元件中产生的由交流驱动引起的残影,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。

[0406] 在这里引用 2011 年 9 月 15 日提出申请的日本专利申请 2011-202229 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)	液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜及液晶显示元件		
公开(公告)号	CN103946738A	公开(公告)日	2014-07-23
申请号	CN201280056047.9	申请日	2012-09-13
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	堀隆夫 作本直树		
发明人	堀隆夫 作本直树		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/1075 C08G73/1078 C08L79/08 G02F1/133723 G02F1/133788		
代理人(译)	胡烨		
优先权	2011202229 2011-09-15 JP		
其他公开文献	CN103946738B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供可提高各向异性、抑制通过处理而产生的不均的液晶取向膜的制造方法。对于将含有选自聚酰亚胺和该聚酰亚胺的前体的至少一种聚合物的液晶取向剂在基板上涂布、烧成而得的膜照射偏振的放射线，接着用包含选自下述式(A-1)、式(A-2)、式(A-3)、式(A-4)和式(A-5)的至少一种有机溶剂的溶液进行接触处理(化1)(A1为氢原子或乙酰基，A2为碳数1~6的烷基，R2为氢原子或甲基，n为1或2。A3为碳数1~4的烷基。R3、R4为氢原子或甲基。A5、A6为碳数1~4的烷基。A6为碳数3~6的烷基或环烷基)。

