



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105683827 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201480058445. 3

(22) 申请日 2014. 10. 22

(30) 优先权数据

2013-220595 2013. 10. 23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 04. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/078144 2014. 10. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/060363 JA 2015. 04. 30

(71) 申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 国见奈穗 作本直树 万代淳彦

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337(2006. 01)

C08G 73/10(2006. 01)

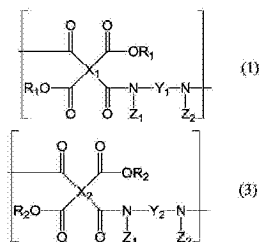
权利要求书3页 说明书38页

(54) 发明名称

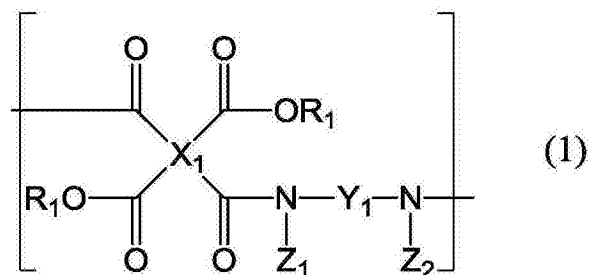
液晶取向剂、液晶取向膜和液晶取向元件

(57) 摘要

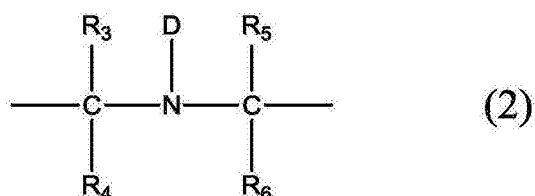
提供用于获得与密封剂的密合性和液晶取向性优异的液晶取向膜的液晶取向剂。一种液晶取向剂,其含有选自聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少1种聚合物,所述聚酰亚胺前体具有式(1)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元。其中, X_1 、 X_2 为4价有机基团; Y_1 为具有热脱离性基团的2价有机基团; Y_2 为2价有机基团; R_1 、 R_2 为氢原子或碳数1~5的烷基; Z_1 、 Z_2 为氢原子或者任选具有取代基的碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基。



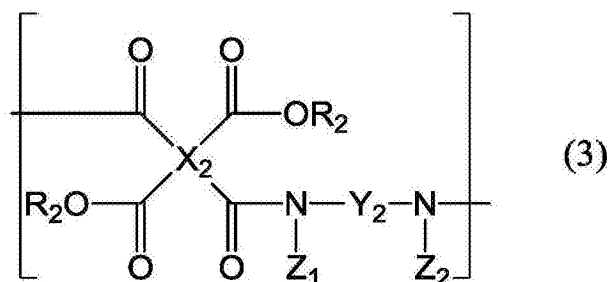
1. 一种液晶取向剂, 其特征在于, 其含有选自由聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少1种聚合物, 所述聚酰亚胺前体具有下述式(1)所示的结构单元和下述式(3)所示的结构单元,



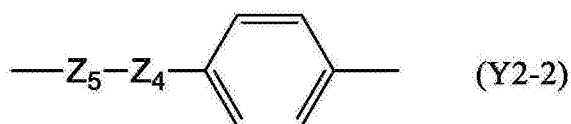
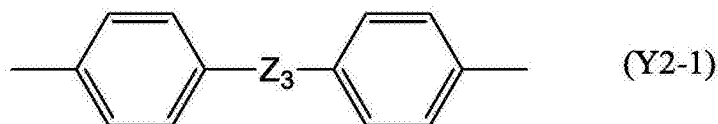
X₁为4价有机基团; Y₁为具有下述式(2)所示的键的2价有机基团; R₁为氢原子或碳数1~5的烷基, Z₁和Z₂各自独立地为氢原子或者任选具有取代基的碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基,



D是因热而被置换成氢原子的1价有机基团; R₃、R₄、R₅和R₆各自独立地为氢原子或碳数1~20的1价有机基团,



X₂为4价有机基团; Y₂为下述式(Y2-1)或(Y2-2)所示的2价有机基团; R₂为氢原子或碳数1~5的烷基; Z₁和Z₂各自独立地为氢原子或者任选具有取代基的碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基,

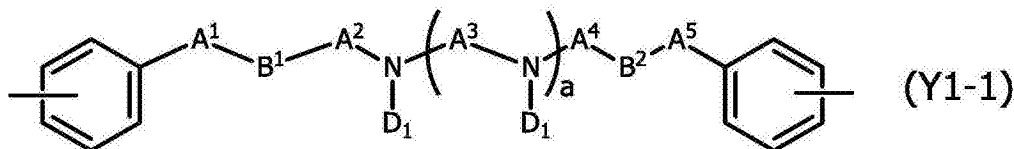


Z₃为具有碳数1~20的亚烷基的2价有机基团; Z₄为单键、-O-、-S-、-NR₁₂-、酯键、酰胺键、硫酯键、脲键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键; R₁₂为氢原子或甲基; Z₅为碳数2~20的亚烷基。

2. 根据权利要求1所述的液晶取向剂, 其中, 所述聚酰亚胺前体中, 相对于其具有的全部结构单元, 具有20~80摩尔%的式(1)所示的结构单元, 具有80~20摩尔%的式(3)所示

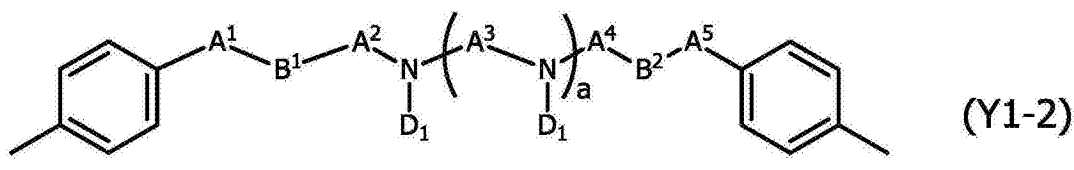
的结构单元。

3. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中, 所述式(1)所示的结构单元中的Y₁用下述式(Y1-1)表示,



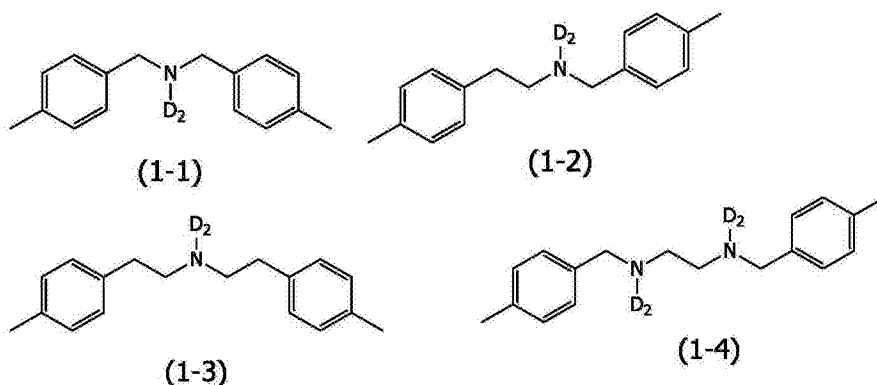
A¹和A⁵各自独立地为单键或碳数1~5的亚烷基; A²和A⁴各自独立地为碳数1~5的亚烷基; A³为碳数1~6的亚烷基或亚环烷基; B¹和B²各自独立地为单键、-O-、-NH-、-NMe-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-C(=O)NMe-、-OC(=O)-、-NHC(=O)-或-N(Me)C(=O)-; D₁为叔丁氧基羰基或9-苄基甲氧基羰基; a为0或1。

4. 根据权利要求3所述的液晶取向剂, 其中, 所述式(Y1-1)用下述式(Y1-2)表示,



5. 根据权利要求3或4所述的液晶取向剂, 其中, 所述式(Y1-1)和式(Y1-2)中的D₁为叔丁氧基羰基。

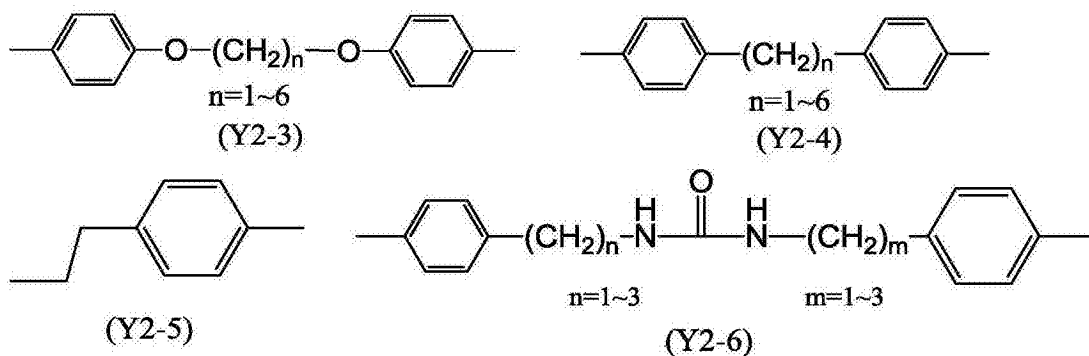
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的液晶取向剂, 其中, 所述式(1)所示的结构单元中的Y₁为选自由下述式(1-1)~(1-4)组成的组中的至少1种,



D₂为叔丁氧基羰基。

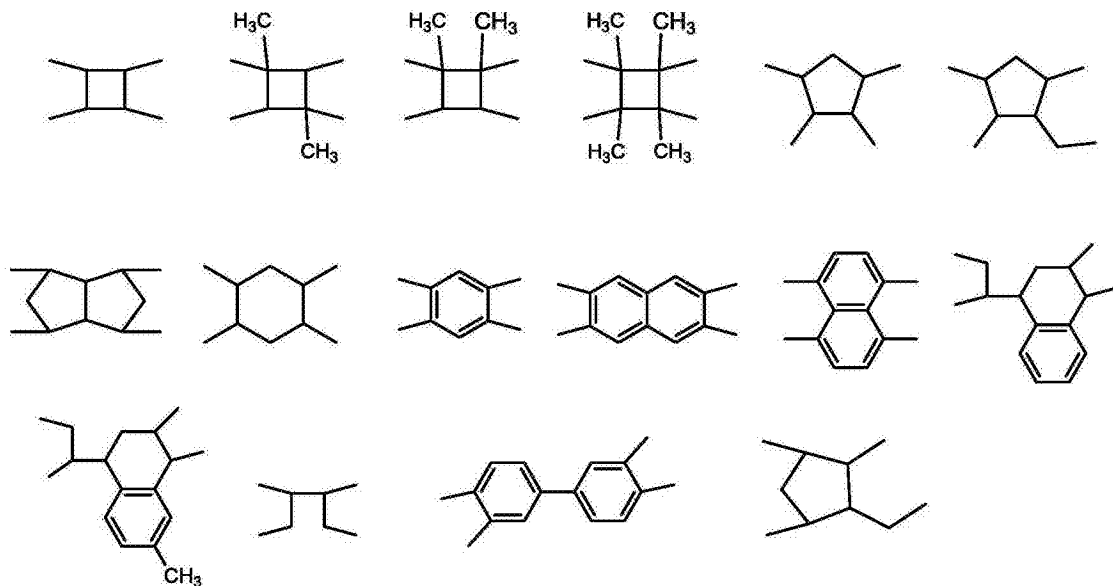
7. 根据权利要求6所述的液晶取向剂, 其中, 所述式(1)所示的结构单元中的Y₁用所述式(1-2)表示。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的液晶取向剂, 其中, 所述式(3)所示的结构单元中的Y₂为选自由下述式(Y2-3)~(Y2-6)所示的结构组成的组中的至少1种,



9. 根据权利要求8所述的液晶取向剂, 其中, 所述式(3)所示的结构单元中的Y₂用所述式(Y2-3)表示。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的液晶取向剂, 其中, 所述式(1)所示的结构单元中的X₁和所述式(3)所示的结构单元中的X₂各自独立地为选自下述式所示的结构组成的组中的至少1种,



11. 一种液晶取向膜, 其是涂布权利要求1~10中任一项所述的液晶取向剂并烧成而得到的。

12. 一种液晶取向膜, 其是涂布权利要求1~10中任一项所述的液晶取向剂并烧成, 进而照射偏振紫外线而得到的。

13. 一种液晶表示元件, 其具有权利要求11或12所述的液晶取向膜。

液晶取向剂、液晶取向膜和液晶取向元件

技术领域

[0001] 本发明涉及含有聚酰亚胺前体和/或聚酰亚胺的液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜、以及液晶取向元件,所述聚酰亚胺前体和/或聚酰亚胺具有因热而被置换成氢原子的保护基团(以下也称为热脱离性基团。)

背景技术

[0002] 液晶电视、液晶显示器等中使用的液晶表示元件通常在元件内设置有用于控制液晶排列状态的液晶取向膜。作为液晶取向膜,截止至今主要使用聚酰亚胺系的液晶取向膜,所述聚酰亚胺系的液晶取向膜是通过将以聚酰胺酸(聚AMIC酸)等聚酰亚胺前体、可溶性聚酰亚胺的溶液作为主要成分的液晶取向剂涂布于玻璃基板等并烧成而得到的。

[0003] 随着液晶表示元件的高清晰化,从抑制液晶表示元件的对比度降低、降低余像现象之类的要求出发,对于液晶取向膜而言,在表现出优异的液晶取向性、稳定的预倾角的基础上,电压保持率高、抑制因交流驱动而产生的余像、施加直流电压时的残留电荷少、和/或、因直流电压而蓄积的残留电荷快速缓和之类的特性逐渐变得重要。

[0004] 为了使聚酰亚胺系的液晶取向膜满足上述那样的要求而进行了各种提案。例如,作为至因直流电压而产生的余像消失为止的时间短的液晶取向膜而提出了:使用了在聚酰胺酸、含酰亚胺基的聚酰胺酸的基础上还含有特定结构的叔胺的液晶取向剂的液晶取向膜(专利文献1);使用了含有可溶性聚酰亚胺的液晶取向剂的液晶取向膜,所述可溶性聚酰亚胺的原料使用具有吡啶骨架等的特定二胺化合物(参照专利文献2)等。另外,作为电压保持率高、且至因直流电压而产生的余像消失为止的时间短的液晶取向膜,提出了使用如下液晶取向剂的液晶取向膜,所述液晶取向剂在含有聚酰胺酸、其酰亚胺化聚合物等的基础上,还含有极少量的选自分子内具有1个羧酸基的化合物、分子内具有1个羧酸酐基的化合物和分子内具有1个叔氨基的化合物中的化合物(参照专利文献3)。

[0005] 另外,作为液晶取向性优异、电压保持率高、余像少、可靠性优异且显示高预倾角的液晶取向膜,已知的是,使用了含有聚酰胺酸、其酰亚胺化聚合物的液晶取向剂的液晶取向膜,所述聚酰胺酸由特定结构的四羧酸二酐和具有环丁烷的四羧酸二酐和特定的二胺化合物得到(参照专利文献4)。另外,作为横向电场驱动方式的液晶表示元件中发生的由交流驱动导致的余像的抑制方法,提出了使用液晶取向性良好、且与液晶分子的相互作用大的特定液晶取向膜的方法(参照专利文献5)。

[0006] 另一方面,有报告称:作为构成聚酰亚胺系液晶取向剂的聚合物成分,聚酰胺酸酯不会因对其进行酰亚胺化时的加热处理而发生分子量的降低,因此,液晶的取向稳定性・可靠性优异(参照专利文献6)。聚酰胺酸酯通常存在体积电阻率高、施加直流电压时的残留电荷多等问题,因此报告了将聚酰胺酸酯与电特性方面优异的聚酰胺酸共混而得到的液晶取向剂(参照专利文献7)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

- [0009] 专利文献1:日本特开平9-316200号公报
 [0010] 专利文献2:日本特开平10-104633号公报
 [0011] 专利文献3:日本特开平8-76128号公报
 [0012] 专利文献4:日本特开平9-138414号公报
 [0013] 专利文献5:日本特开平11-38415号公报
 [0014] 专利文献6:日本特开2003-26918号公报
 [0015] 专利文献7:W02011/15080号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 如上所述,近年来,大画面且高清晰的液晶电视成为主流,针对余像的要求变得更严格,并且要求在严酷的使用环境下能够耐受长期使用的特性。与此同时,所用的液晶取向膜的可靠性必须比以往高,关于液晶取向膜的特性,不仅要求初始特性良好,例如还要求即使在高温下长时间暴露后也会维持良好的特性。

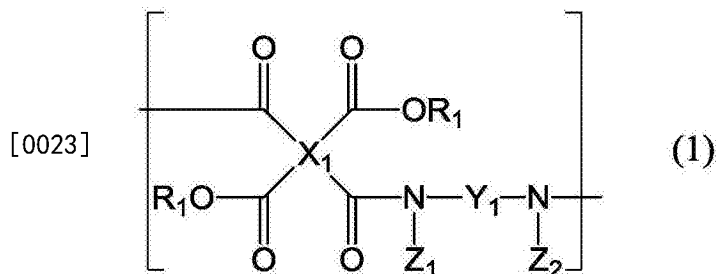
[0018] 另外,为了扩大最近的液晶表示元件中的有效像素面积,要求在基板的周边外缘部减小不形成像素的边框区域的所谓窄边框化。随着所述面板的窄边框化,使两片基板粘接而制作液晶表示元件时使用的密封剂被涂布在聚酰亚胺系液晶取向膜上,但聚酰亚胺不具有极性基团,因此存在如下问题:密封剂与液晶取向膜表面不形成共价键,基板彼此的粘接变得不充分。因此,提高聚酰亚胺系液晶取向膜与密封剂、基板的粘接性(密合性)成为课题。

[0019] 另外,液晶取向膜与密封剂、基板的密合性的改善必须在不降低液晶取向膜所具备的液晶取向性、电特性的条件下实现。

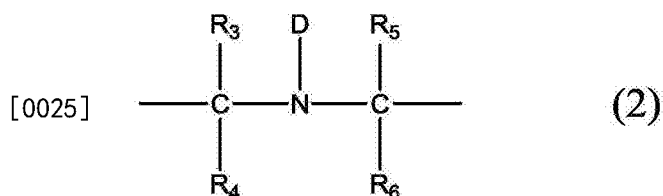
[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 本发明人进行深入研究时发现:通过包含选自由具有特定结构的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少1种聚合物的液晶取向剂,能够实现上述课题,从而实现了本发明。

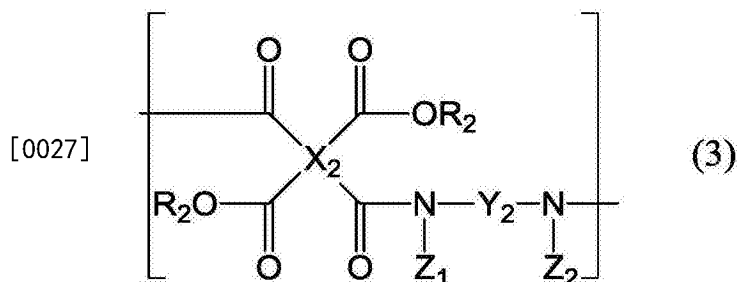
[0022] 1.一种液晶取向剂,其特征在于,其含有选自由聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少1种聚合物,所述聚酰亚胺前体具有下述式(1)所示的结构单元和下述式(3)所示的结构单元。



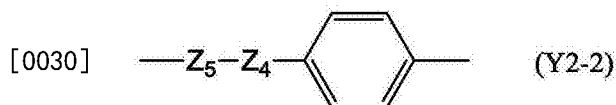
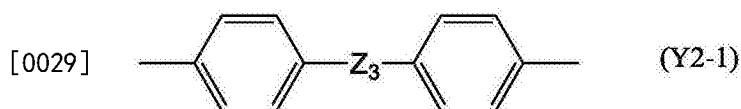
[0024] (X_1 为4价有机基团; Y_1 为具有下述式(2)所示的键的2价有机基团; R_1 为氢原子或碳数1~5的烷基; Z_1 和 Z_2 各自独立地为氢原子或者任选具有取代基的碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基。)



[0026] (D是因热而被置换成氢原子的1价有机基团;R₃、R₄、R₅和R₆各自独立地为氢原子或碳数1~20的1价有机基团。)



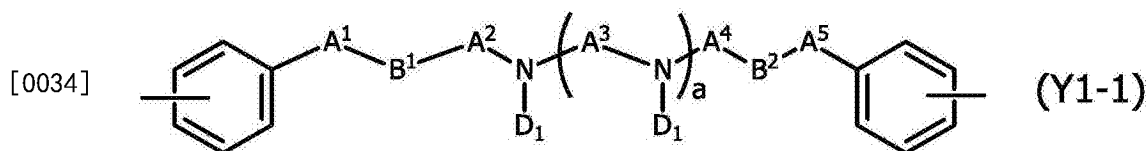
[0028] (X₂为4价有机基团;Y₂为下述式(Y2-1)或(Y2-2)所示的2价有机基团;R₂为氢原子或碳数1~5的烷基;Z₁和Z₂各自独立地为氢原子或者任选具有取代基的碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基。)



[0031] (Z₃为具有碳数1~20的亚烷基的2价有机基团;Z₄为单键、-O-、-S-、-NR₁₂-、酯键、酰胺键、硫酯键、脲键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键;R₁₂为氢原子或甲基;Z₅为碳数2~20的亚烷基。)

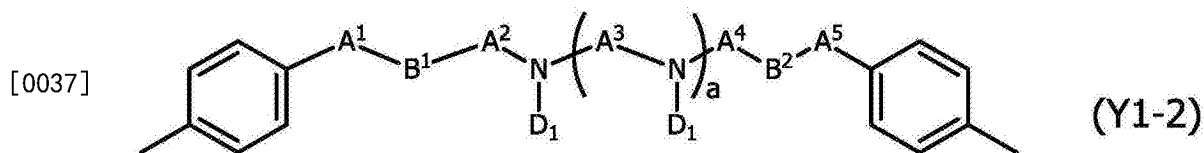
[0032] 2. 根据上述1所述的液晶取向剂,其中,前述聚酰亚胺前体中,相对于其具有的全部结构单元,具有20~80摩尔%的式(1)所示的结构单元,具有80~20摩尔%的式(3)所示的结构单元。

[0033] 3. 根据上述1或2所述的液晶取向剂,其中,前述式(1)所示的结构单元中的Y₁用下述式(Y1-1)表示。



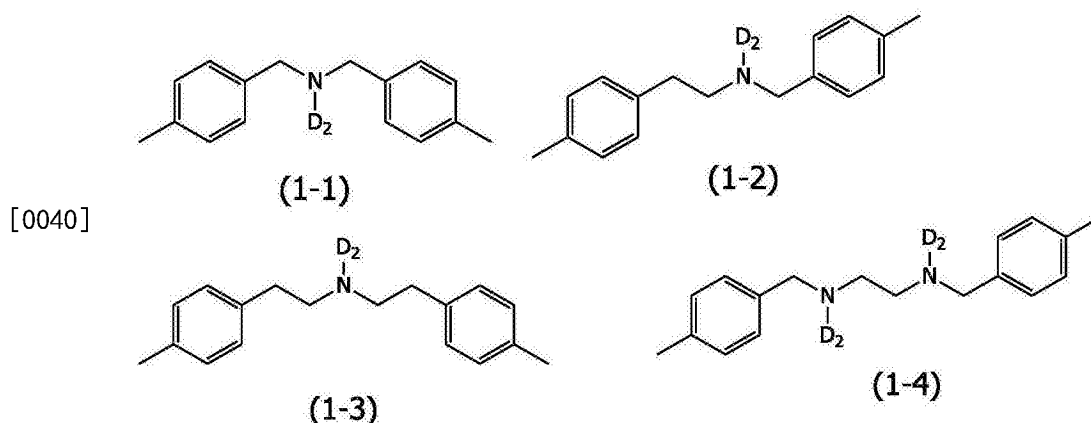
[0035] (A¹和A⁵各自独立地为单键或碳数1~5的亚烷基;A²和A⁴各自独立地为碳数1~5的亚烷基;A³为碳数1~6的亚烷基或亚环烷基;B¹和B²各自独立地为单键、-O-、-NH-、-NMe-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-C(=O)NMe-、-OC(=O)-、-NHC(=O)-或-N(Me)C(=O)-;D₁为叔丁氧基羰基或9-苄基甲氧基羰基;a为0或1。)

[0036] 4. 根据上述3所述的液晶取向剂,其中,前述式(Y1-1)用下述式(Y1-2)表示。



[0038] 5. 根据上述3或4所述的液晶取向剂,其中,前述式(Y1-1)和式(Y1-2)中的D₁为叔丁氧基羰基。

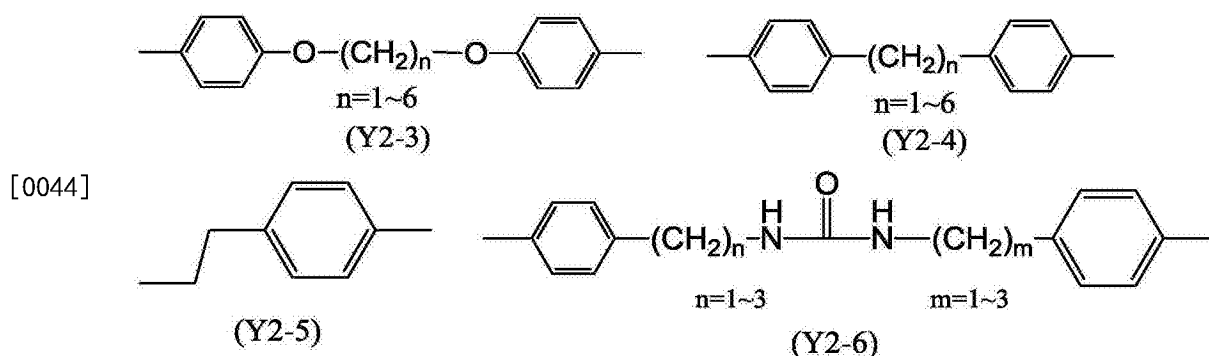
[0039] 6. 根据上述1~5中任一项所述的液晶取向剂,其中,前述式(1)所示的结构单元中的Y₁为选自由下述式(1-1)~(1-4)组成的组中的至少1种。



[0041] (D₂为叔丁氧基羰基。)

[0042] 7. 根据上述6所述的液晶取向剂,其中,前述式(1)所示的结构单元中的Y₁用前述式(1-2)表示。

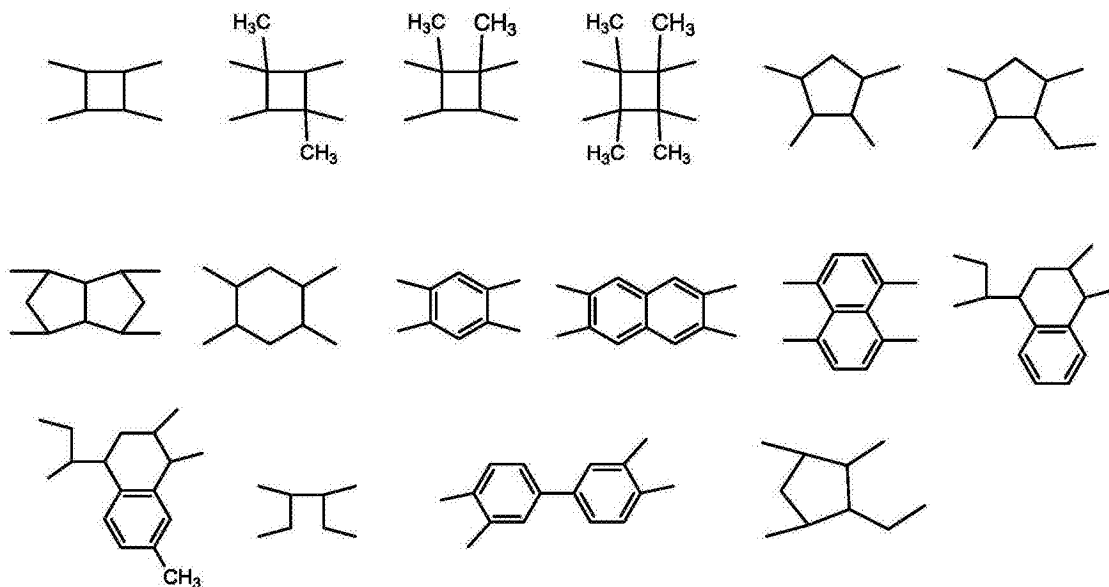
[0043] 8. 根据上述1~7中任一项所述的液晶取向剂,其中,前述式(3)所示的结构单元中的Y₂为选自由下述式(Y2-3)~(Y2-6)所示的结构组成的组中的至少1种。



[0045] 9. 根据上述8所述的液晶取向剂,其中,前述式(3)所示的结构单元中的Y₂用前述式(Y2-3)表示。

[0046] 10. 根据上述1~9中任一项所述的液晶取向剂,其中,前述式(1)所示的结构单元中的X₁和前述式(3)所示的结构单元中的X₂各自独立地为选自由下述式所示的结构组成的组中的至少1种。

[0047]



[0048] 11. 一种液晶取向膜, 其是涂布上述1~10中任一项所述的液晶取向剂并烧成而得到的。

[0049] 12. 一种液晶取向膜, 其是涂布上述1~10中任一项所述的液晶取向剂并烧成, 进而照射偏振紫外线而得到的。

[0050] 13. 一种液晶表示元件, 其具有上述11或12所述的液晶取向膜。

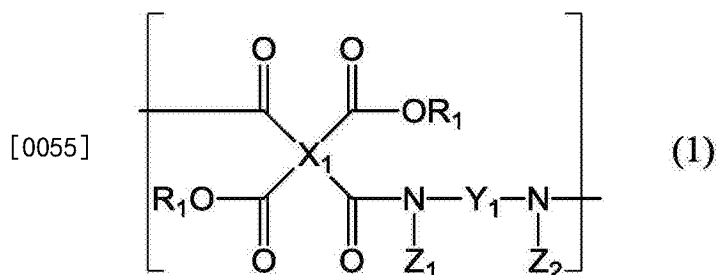
[0051] 发明的效果

[0052] 根据本发明的液晶取向剂, 能够得到具有可耐受严酷的使用环境中的长期使用的液晶取向性、且与密封剂的密合性优异的液晶取向膜。通过使用该液晶取向膜, 能够获得基板彼此的密合性优异、耐冲击的液晶表示元件。与密封剂的密合性得以提高的机理尚不明确, 可以认为: 保护基因加热而脱离并生成氨基, 结果导致液晶取向膜的表面露出作为极性基团的氨基, 通过所述氨基与密封剂中的官能团之间的相互作用, 液晶取向膜与密封剂的密合性提高。

具体实施方式

[0053] 本发明的液晶取向剂含有聚酰亚胺前体, 所述聚酰亚胺前体具有下述式(1)所示的结构单元和下述式(3)所示的结构单元。本发明中, 式(1)所示的结构单元和下述式(3)所示的结构单元可以存在于同一聚酰亚胺前体中, 另外, 式(1)所示的结构单元和下述式(3)所示的结构单元也可以存在于不同的聚酰亚胺前体中。

[0054] <聚酰亚胺前体中的式(1)所示的结构单元>



[0056] 式(1)中, X_1 为4价有机基团,此处,式(2)中的 X_1 在结构单元之间可以不相同, Y_1 为具有下述式(2)所示的键的2价有机基团。

[0057] R_1 为氢原子或碳数1~5的烷基,从基于加热的酰亚胺化的容易程度的观点出发,优选为氢原子或甲基。

[0058] Z_1 和 Z_2 各自独立地为氢原子或者任选具有取代基的碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基。

[0059] 作为上述碳数1~10的烷基的具体例,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、己基、辛基、癸基、环戊基、环己基等。作为上述碳数2~10的烯基,可列举出上述烷基中存在的1个以上 CH_2-CH_2 被置换成 $CH=CH$ 而成的基团。更具体而言,可列举出乙烯基、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。作为上述碳数2~10的炔基,可列举出上述烷基中存在的1个以上 CH_2-CH_2 被置换成 $C\equiv C$ 而成的基团,更具体而言,可列举出乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基等。

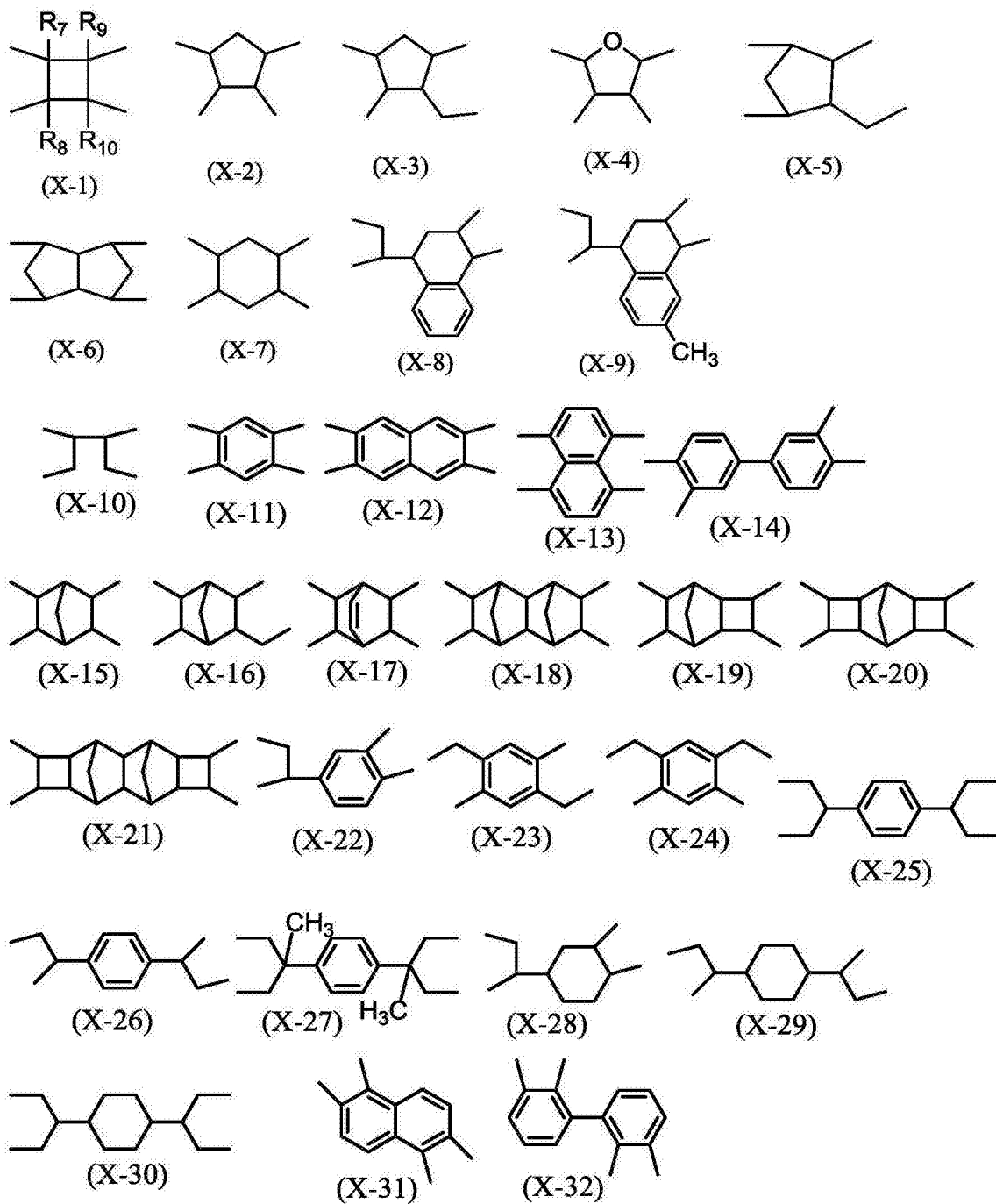
[0060] 上述碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基和碳数2~10的炔基任选具有取代基,进而,任选通过取代基而形成环结构。需要说明的是,通过取代基而形成环结构是指:取代基彼此键合而形成环结构或者取代基与一部分母骨架键合而形成环结构。

[0061] 作为该取代基的例子,可列举出卤素基团、羟基、硫醇基、硝基、芳基、有机氧基、有机硫基、有机甲硅烷基、酰基、酯基、硫酯基、磷酸酯基、酰胺基、烷基、烯基、炔基等。

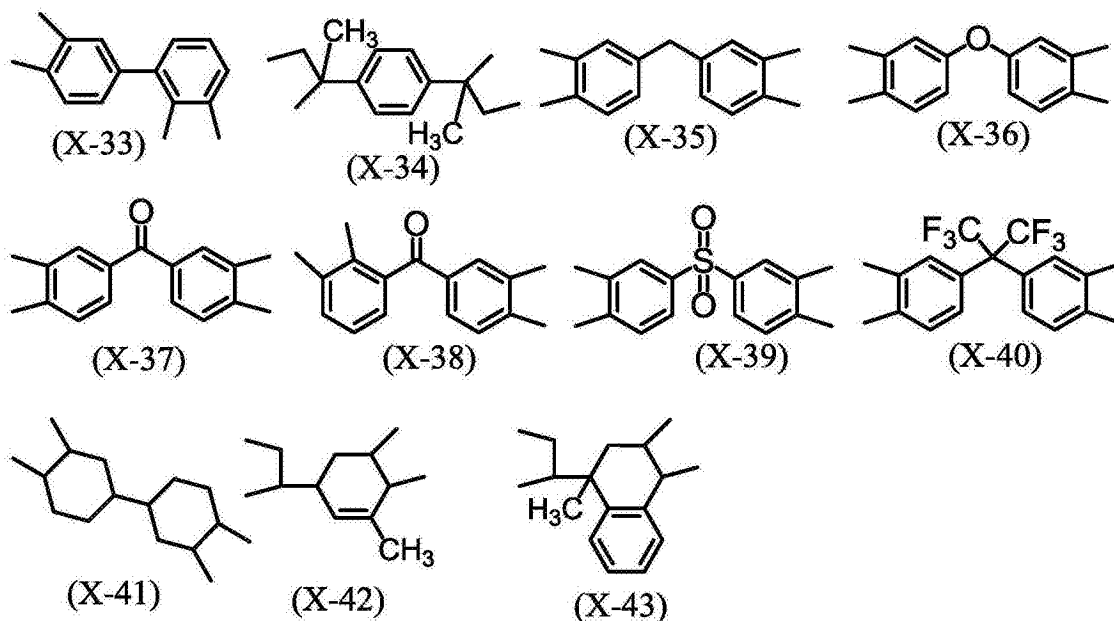
[0062] 对于聚酰亚胺前体而言,通常,在导入体积大的结构时,有可能使氨基的反应性、液晶取向性降低,因此,作为 Z_1 和 Z_2 ,更优选为氢原子或任选具有取代基的碳数1~5的烷基,特别优选为氢原子、甲基或乙基。

[0063] X_1 只要为4价有机基团就没有特别限定,另外, X_1 可以混合存在2种以上。若例示出 X_1 的具体例,则可列举出下述式(X-1)~(X-43)。从获取性的观点出发,更优选为(X-1)~(X-14)。

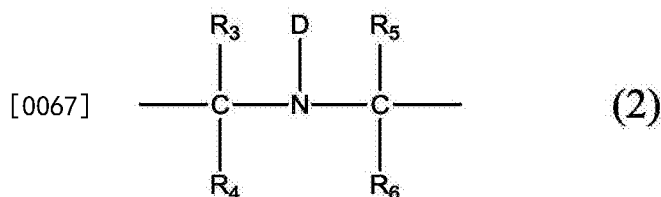
[0064]



[0065]



[0066] 上述式(X-1)中的 $R_7 \sim R_{10}$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、碳数2~6的炔基、或者苯基。 $R_7 \sim R_{10}$ 为体积大的结构时,有可能使液晶取向性降低,因此,更优选为氢原子、甲基或乙基,特别优选为氢原子或甲基。



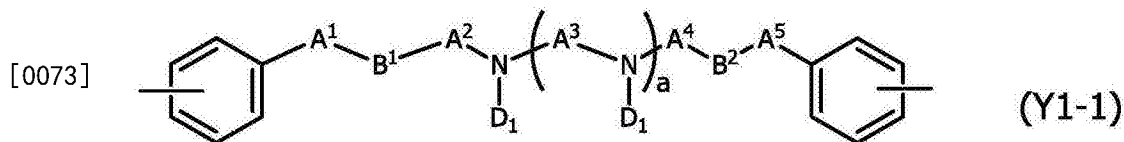
[0068] 式(2)中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地为氢原子或任选具有取代基的碳数1~20的1价的烃基。尤其是为体积大的取代基时,有可能使液晶取向性降低,因此,优选为氢原子、碳数1~6的烷基、或者苯基,特别优选为氢原子或甲基。

[0069] D是因热而被置换成氢原子的保护基、即热脱离性基团。D是氨基的保护基,只要是因热而被置换成氢原子的官能团,就对其结构没有特别限定。从液晶取向剂的保存稳定性的观点出发,该热脱离性基团D优选在室温下不会脱离,优选为通过80℃以上的热而脱离的保护基,进一步优选为通过100℃以上的热而脱离的保护基,特别优选为通过120℃以上的热而脱离的保护基。脱离温度优选为250℃以下、更优选为230℃以下。过高的脱离温度会招致聚合物的分解,故不优选。

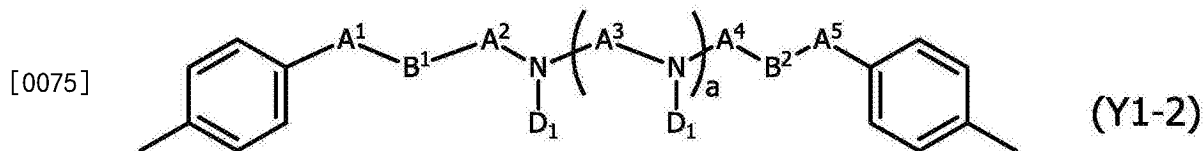
[0070] 从脱离温度的观点出发,D特别优选为叔丁氧基羰基或9-芴基甲氧基羰基。

[0071] 上述式(2)所示的键的特征在于具有如下的结构:与热脱离性基团键合的氮原子的剩余两个原子键均键合于脂肪族碳原子。例如,与上述氮原子的剩余两个原子键中的一者或两者键合于形成芳香环的碳原子的情况相比,该结构因加热而生成的氨基碱性高,因此,具有与密封剂中的官能团的反应性变高的优点。

[0072] 作为具有上述式(2)所示的键的2价有机基团,优选下述式(Y1-1)表示。



[0074] 具有上述式(2)所示的键的2价有机基团之中,为式(Y1-2)所示的基团时,所得液晶取向膜的液晶取向性变高,故而特别优选。



[0076] 上述式(Y1-2)和式(Y1-2)中,A¹和A⁵各自独立地为单键或碳数1~5的亚烷基,从与密封剂中的官能团的反应性的观点出发,优选为单键或亚甲基。A²和A⁴为碳数1~5的亚烷基,优选为亚甲基或亚乙基。

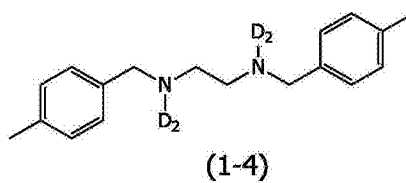
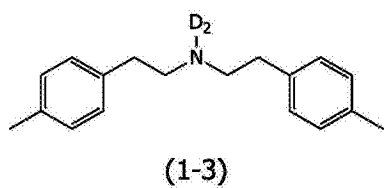
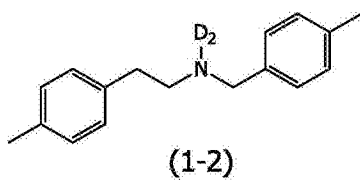
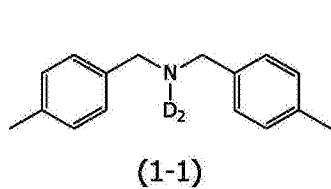
[0077] A³为碳数1~6的亚烷基或亚环烷基,从与密封剂中的官能团的反应性的观点出发,优选为亚甲基或亚乙基。

[0078] B¹和B²各自独立地为单键、-O-、-NH-、-NMe-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-C(=O)NMe-、-OC(=O)-、-NHC(=O)-或-N(Me)C(=O)-,从所得液晶取向膜的液晶取向性的观点出发,优选为单键或-O-。

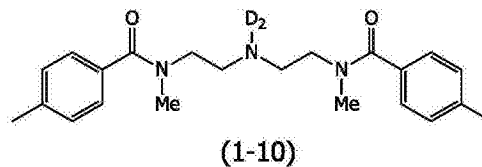
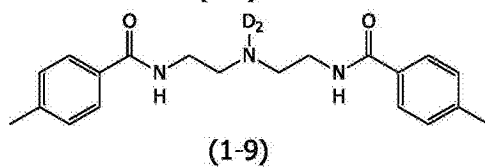
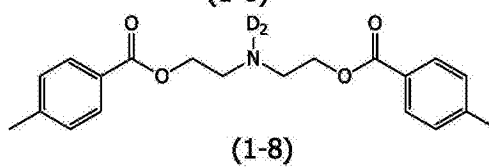
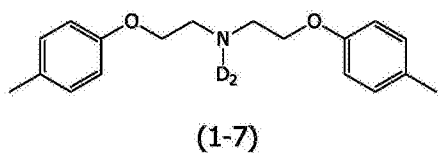
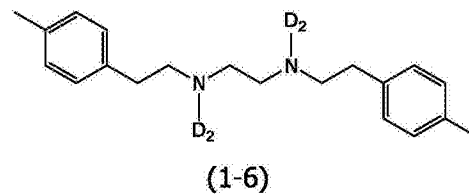
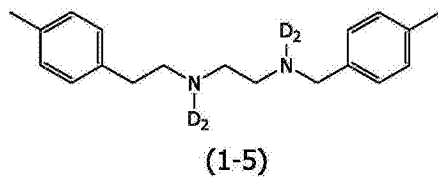
[0079] D₁为叔丁氧基羰基或9-苄基甲氧基羰基,从脱保护的温度的观点出发,优选为叔丁氧基羰基。

[0080] a为0或1。

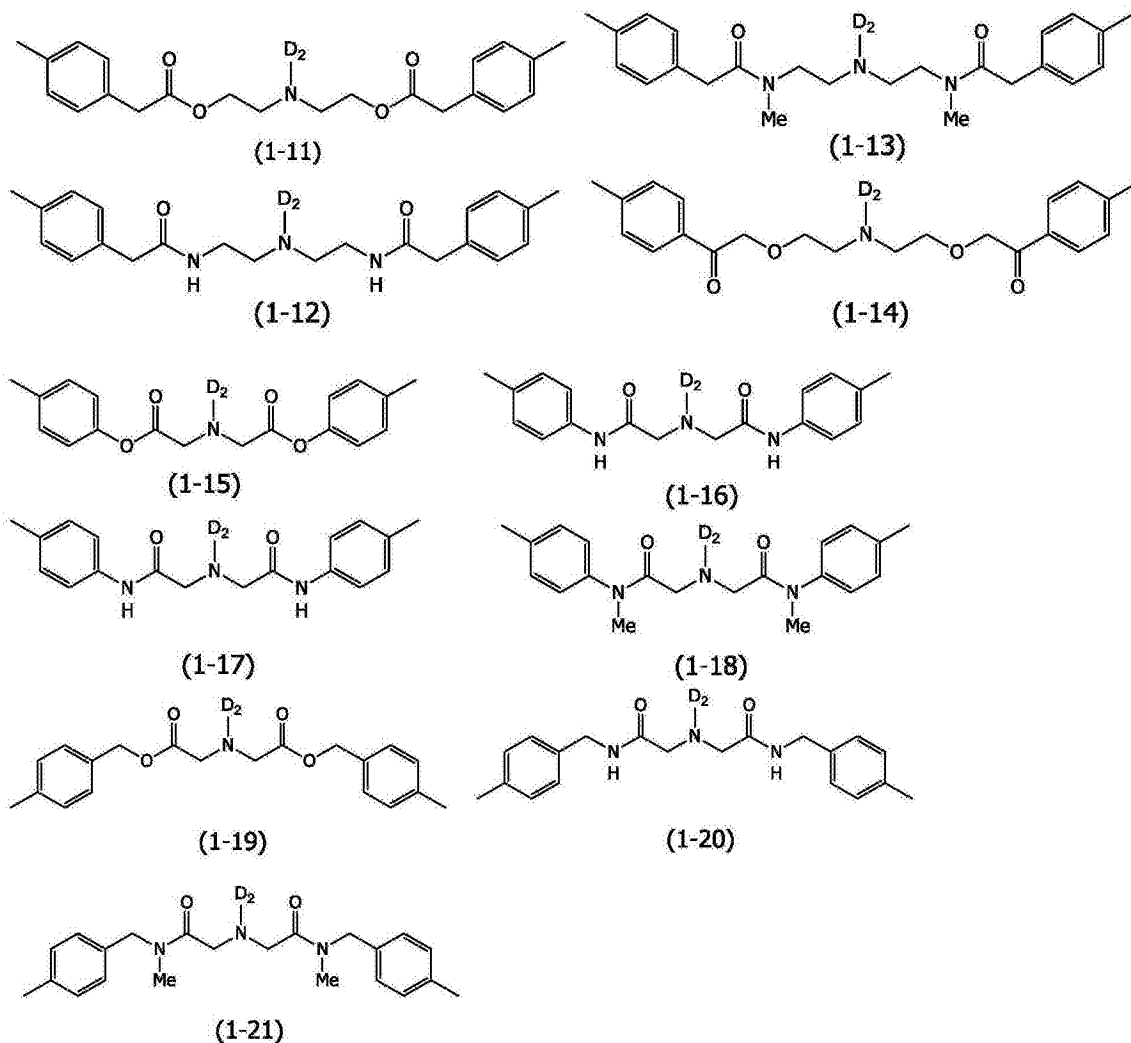
[0081] 聚酰亚胺前体中,Y₁可以存在2种以上。为了获得良好的液晶取向性,优选将线性高的二胺导入至聚酰亚胺前体或聚酰亚胺中。作为Y₁的具体例,可列举出下述式(1-1)~(1-21)。



[0082]



[0083]

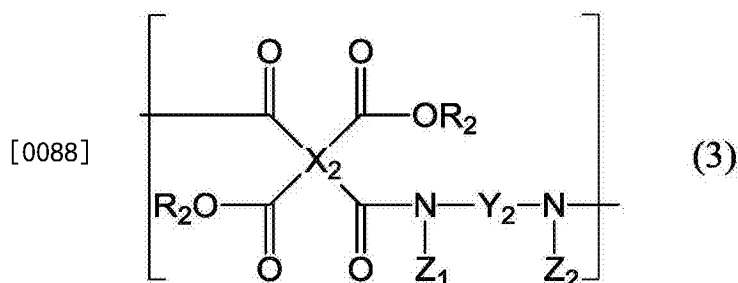


[0084] 式(1-1)~(1-21)中, Me表示甲基, D_2 表示叔丁氧基羰基。

[0085] 其中, 作为 Y_1 的具体例, 更优选为式(1-1)~(1-4), 特别优选为式(1-2)。

[0086] 含有上述式(1)所示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, 上述式(1)所示的结构单元的比率优选为20~80摩尔%、更优选为20~60摩尔%。

[0087] <聚酰亚胺前体中的式(3)所示的结构单元>



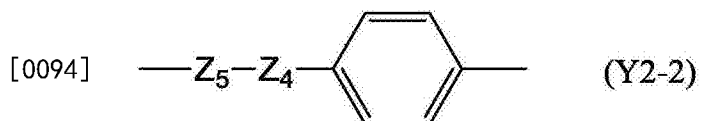
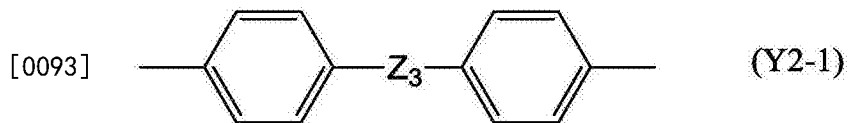
[0089] 式(3)中, X_2 为4价有机基团, 此处, 式(3)中的 X_2 在结构单元之间可以不相同, Y_2 为下述式(Y2-1)或(Y2-2)所示的2价有机基团。

[0090] R_2 为氢原子或碳数1~5的烷基, 从基于加热的酰亚胺化的容易程度的观点出发,

优选为氢原子或甲基。

[0091] Z_1 和 Z_2 与上述式(1)中的各自的定义相同。

[0092] 式(3)中, X_2 包括优选例在内均与式(1)的 X_1 的定义相同。

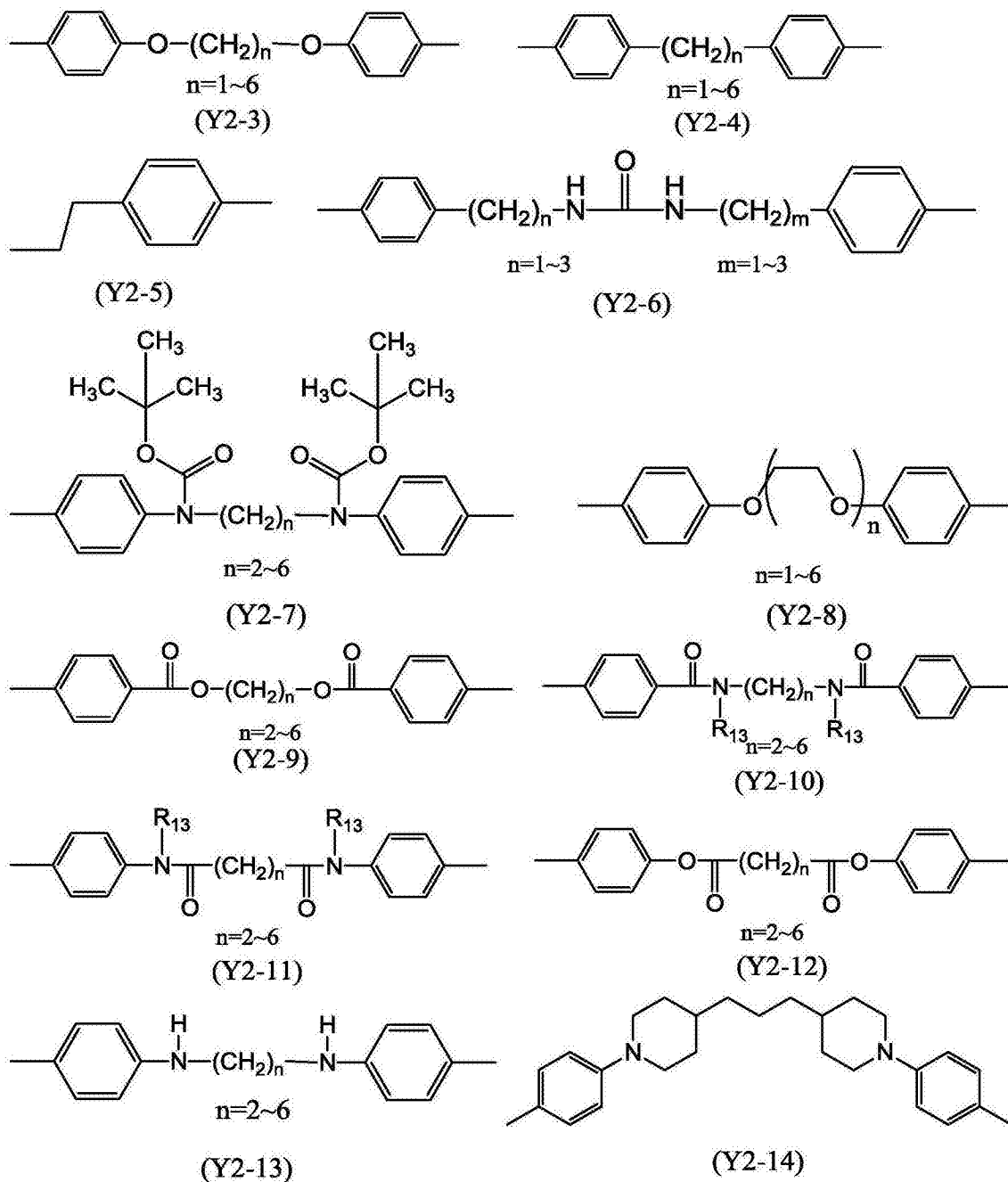


[0095] 式(Y2-1)中的 Z_3 为具有碳数1~20的亚烷基的2价有机基团。

[0096] 式(Y2-2)中的 Z_4 为单键、-O-、-S-、-NR₁₂-、酯键、酰胺键、硫酯键、脲键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键, R_{12} 为氢原子或甲基。

[0097] Z_5 为碳数1~20的亚烷基,碳数多时,担心液晶取向性会降低,因此,优选为碳数1~10的亚烷基。上述式(3)所示的结构单元中的 Y_2 可以存在2种以上,作为 Y_2 的具体例,可列举出下述式(Y2-3)~(Y2-14)。

[0098]

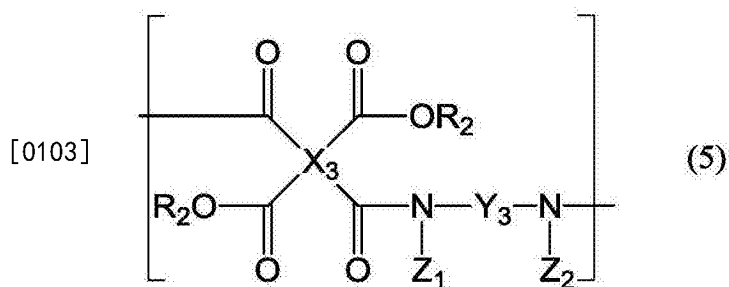


[0099] 上述式(Y2-10)和(Y2-11)中, R_{13} 为氢原子或碳数1~10的烷基, 碳数过多时, 会使液晶取向性降低, 因此, 优选为氢原子、甲基或乙基。

[0100] 从液晶取向性的观点出发, 作为 Y_2 , 优选为式(Y2-3)、(Y2-4)、(Y2-5)或(Y2-6), 特别优选为式(Y2-3)或式(Y2-5)。

[0101] 选自由具有上述式(3)所示结构单元的聚酰亚胺前体以及该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少1种聚合物中, 相对于全部结构单元, 上述式(3)所示的结构单元的比率优选为20~80摩尔%、更优选为40~80摩尔%。

[0102] 本发明的聚酰亚胺前体可以是除了包含上述式(1)和上述式(3)所示结构单元之外, 还含有下述式(5)所示结构单元的聚酰亚胺前体。



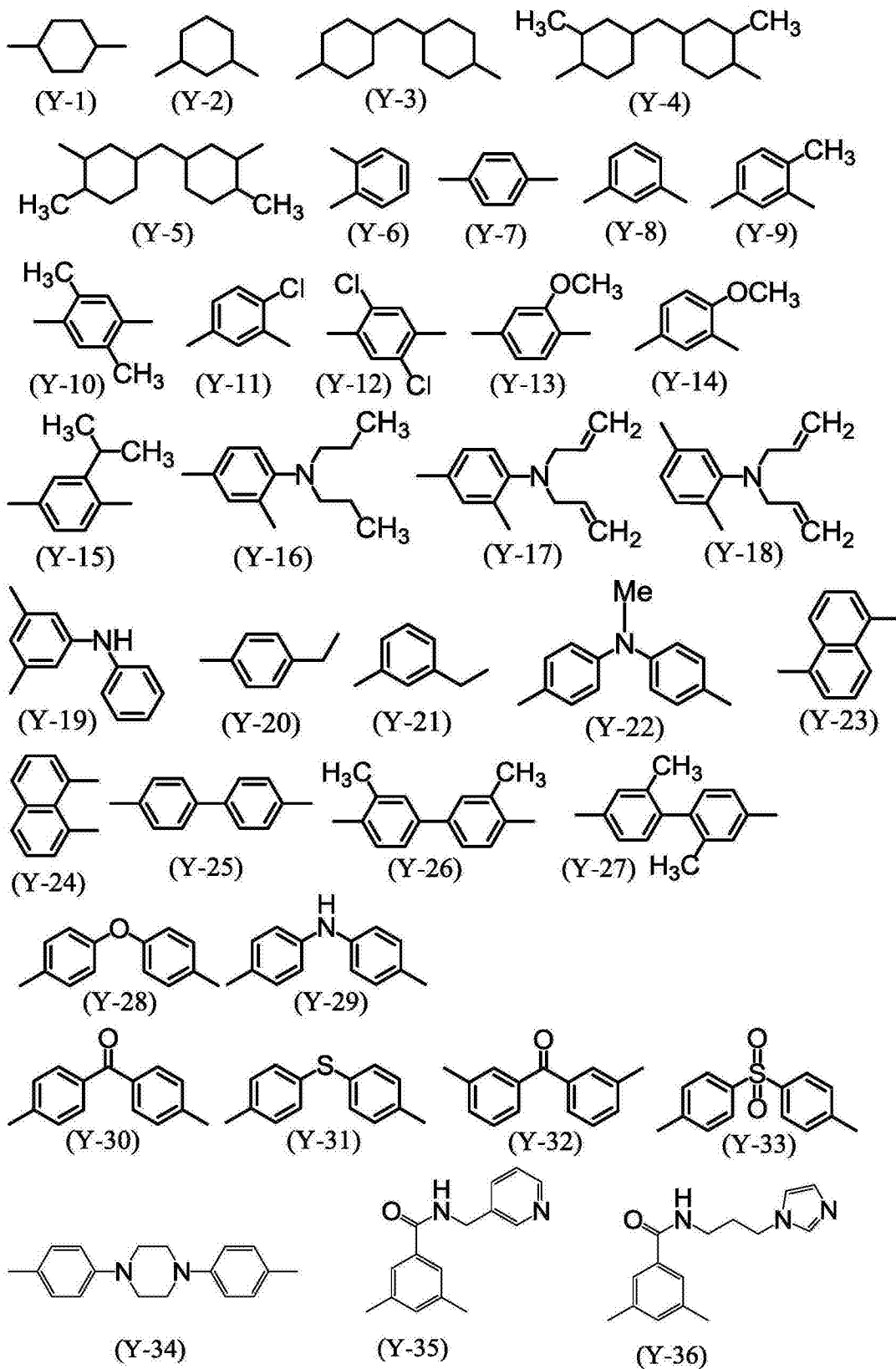
[0104] 式(5)中, R_2 、 Z_1 和 Z_2 包括优选例在内均与上述式(3)的 R_2 、 Z_1 和 Z_2 的定义相同。

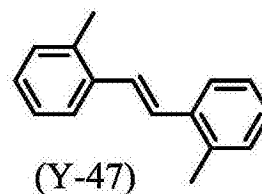
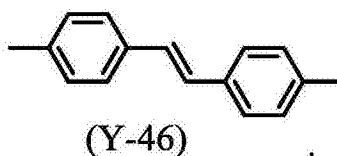
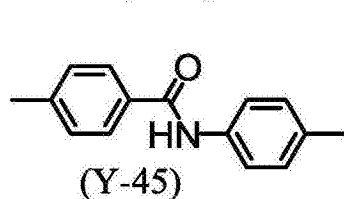
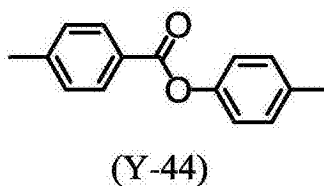
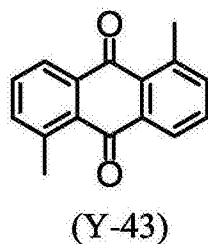
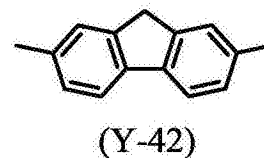
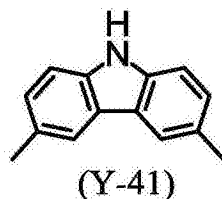
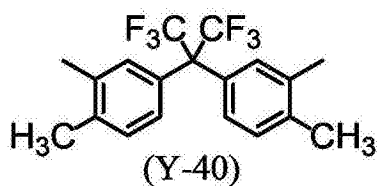
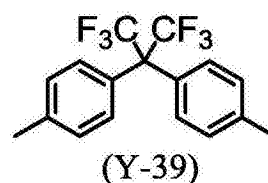
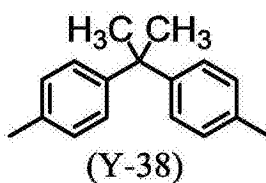
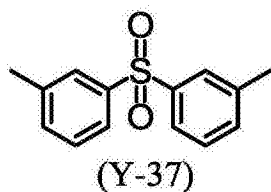
[0105] 式(5)中, X_3 为4价的有机基团, 包括优选例在内均与上述式(1)中的 X_1 的定义相同。

[0106] 式(5)中, Y_3 为上述 Y_1 、 Y_2 以外的2价有机基团。作为 Y_3 的具体例, 可列举出下述式(Y-1)~(Y-99), 可以是其中的2种以上。

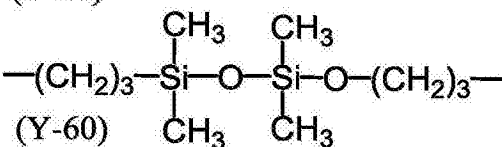
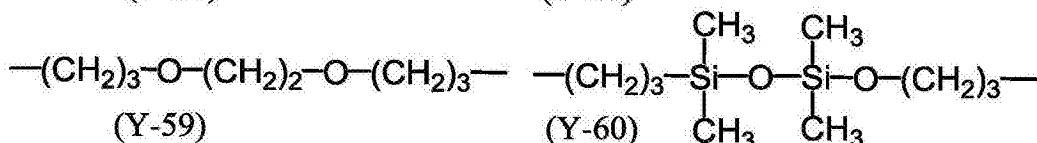
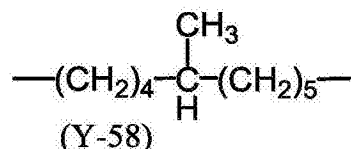
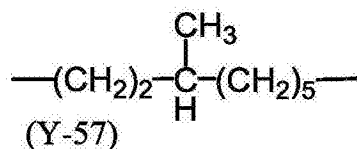
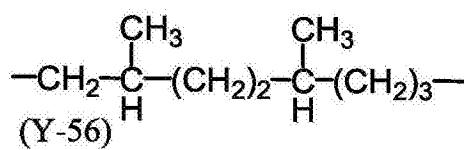
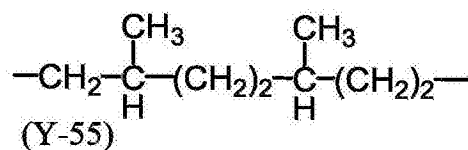
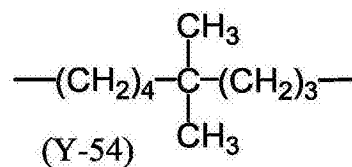
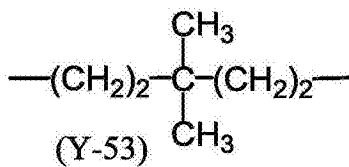
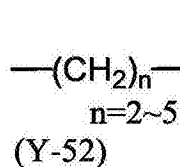
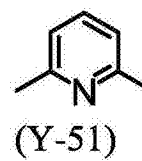
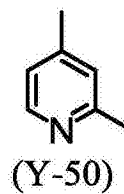
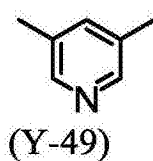
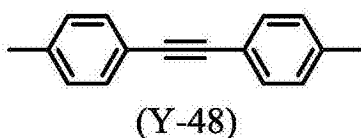
[0107] 想要提高预倾角时, 优选使用侧链具有长链烷基、芳香族环、脂肪族环、类固醇骨架、或者将它们组合而成的结构的二胺。因此, 从预倾角的观点出发, Y_3 优选为Y-76、Y-77、Y-78、Y-79、Y-80、Y-81、Y-82、Y-83、Y-84、Y-85、Y-86、Y-87、Y-88、Y-89、Y-90、Y-91、Y-92、Y-93、Y-94、Y-95、Y-96或Y-97。通过以所有二胺的1~50摩尔%、更优选5~20摩尔%的量添加这些二胺, 能够表现出任意的预倾角。

[0108]

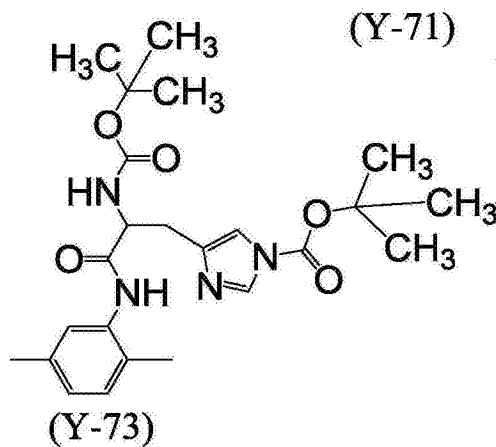
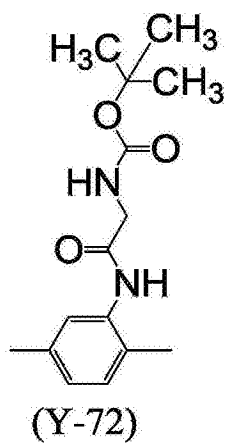
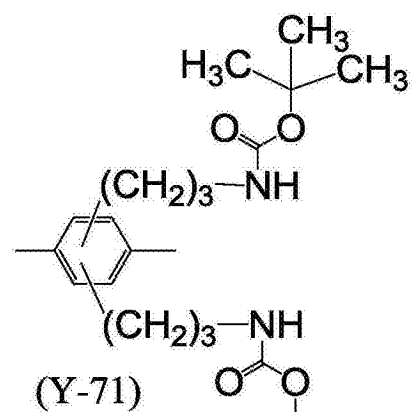
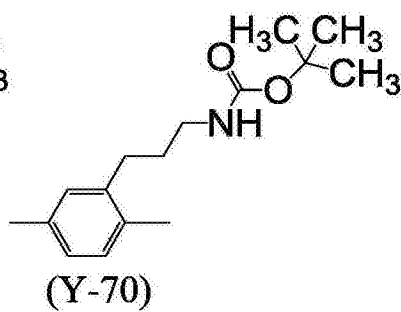
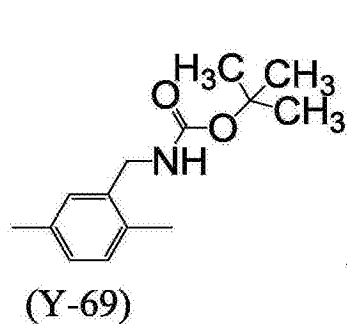
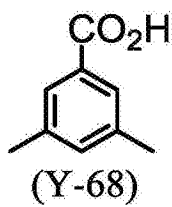
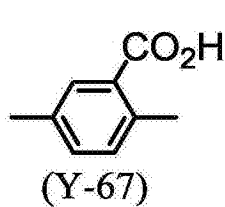
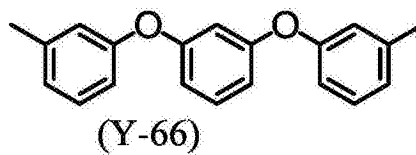
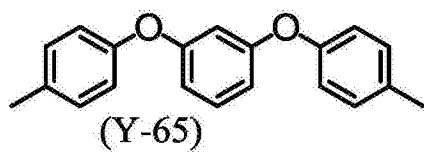
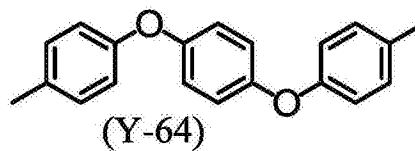
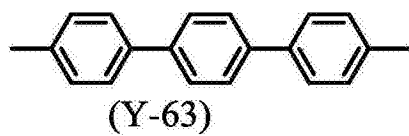
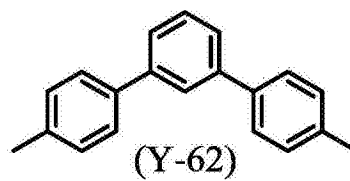
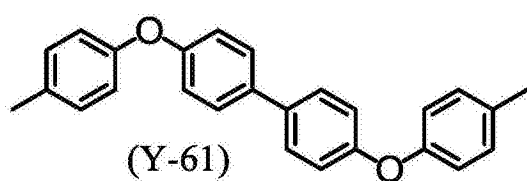


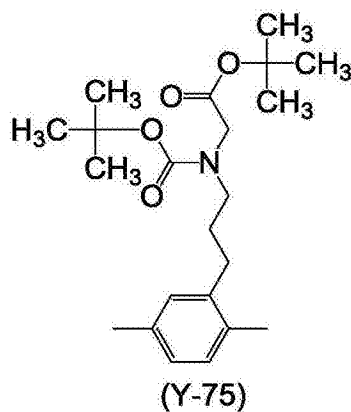
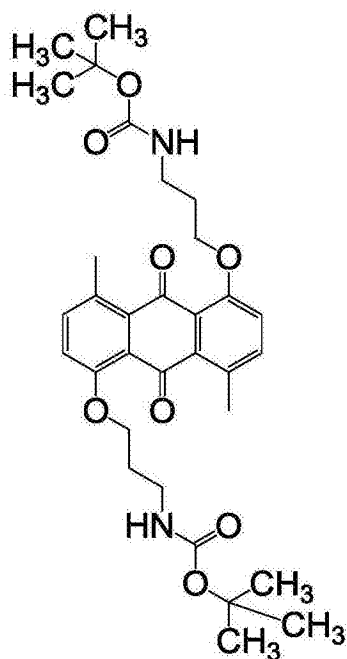


[0109]

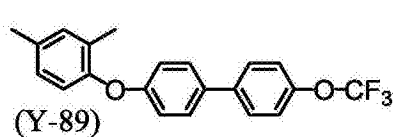
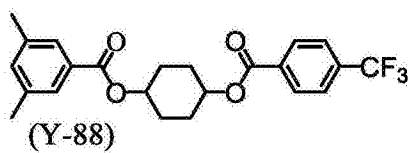
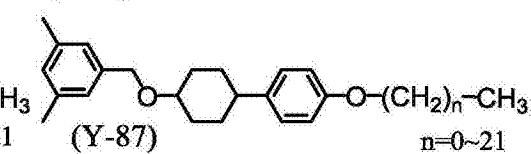
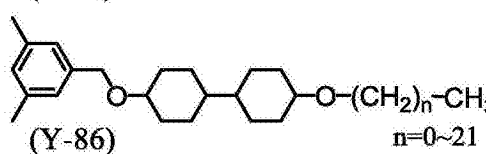
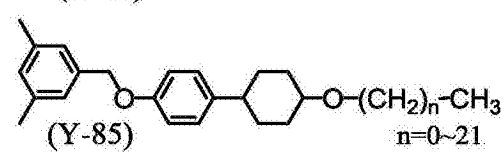
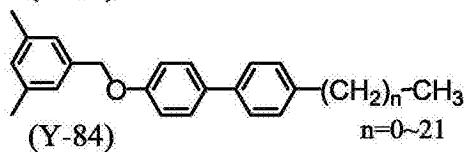
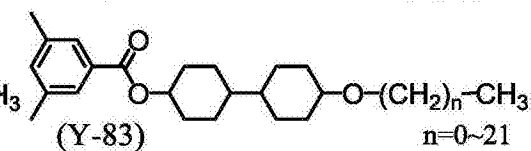
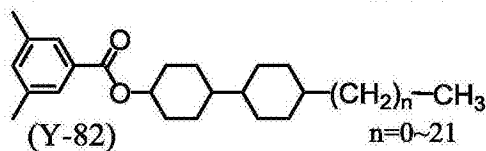
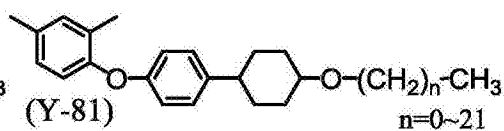
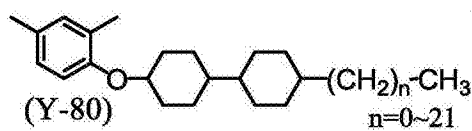
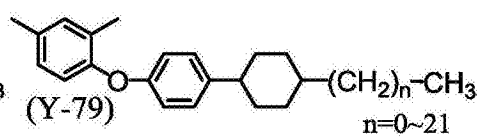
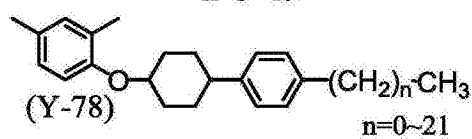
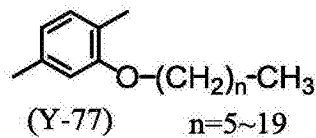
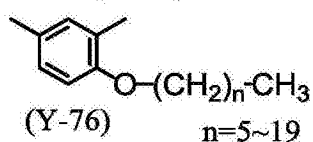


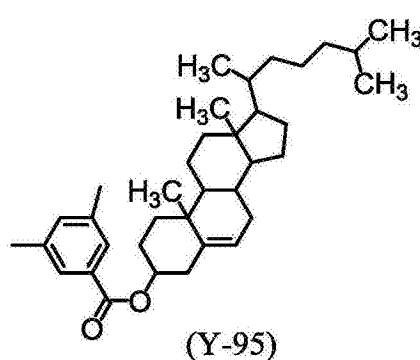
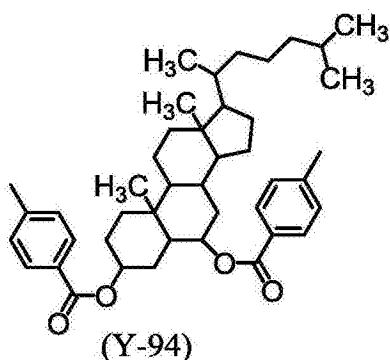
[0110]



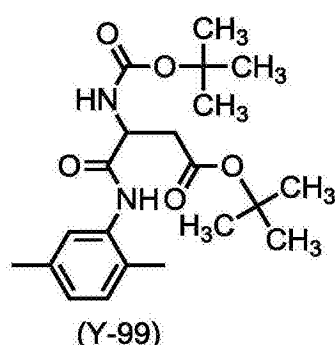
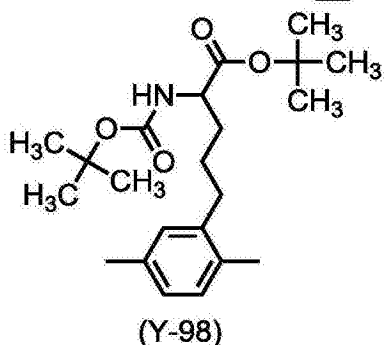
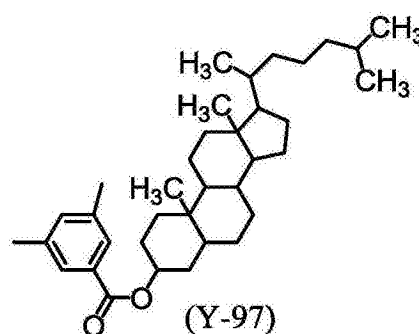
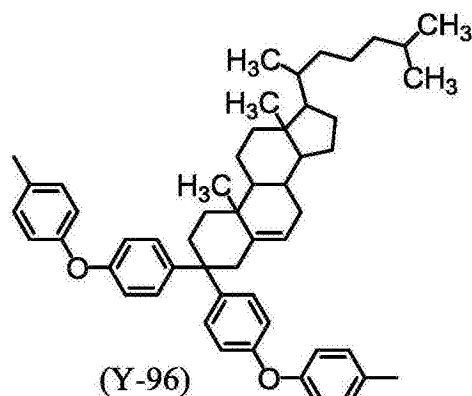


[0111]





[0112]



[0113] <聚酰亚胺前体的制造-聚酰胺酸的制造>

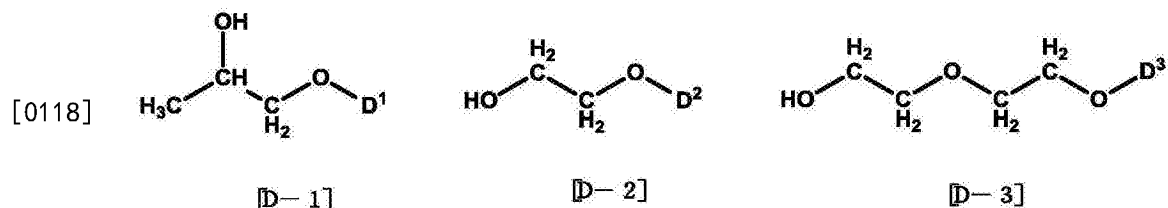
[0114] 本发明中使用的具有式(1)所示结构单元和式(3)所示结构单元的聚酰亚胺前体、即聚酰胺酸通过如下方法来制造。需要说明的是,本发明中,具有式(1)所示结构单元的聚酰亚胺前体和具有式(3)所示结构单元的聚酰亚胺前体可以分别单独制造,但优选的是如下所述那样,作为要与四羧酸或其二酐发生缩聚的二胺,将提供式(1)所示结构单元的二胺和提供式(3)所示结构单元的二胺分别使用1种以上,来制造具有式(1)所示结构单元的聚酰亚胺前体和具有式(3)所示结构单元的聚酰亚胺前体。

[0115] 此时,通过使提供上述式(1)中的X₁的四羧酸或其二酐和提供上述式(3)中的X₂的四羧酸或其二酐与提供Y₁的二胺和提供Y₂的二胺在有机溶剂的存在下,在-20~150℃、优选0~50℃下进行30分钟~24小时、优选1~12小时的缩聚反应,从而制造。

[0116] 二胺与四羧酸的反应通常在有机溶剂中进行。作为此时使用的有机溶剂,只要是溶解所生成的聚酰亚胺前体的溶剂就没有特别限定。下述列举出反应所用的有机溶剂的具体例,但不限于这些例子。

[0117] 例如可列举出:N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮或γ-丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷或1,3-二甲基咪唑啉酮。另外,聚酰亚胺前体的

溶剂溶解性高时,可以使用甲乙酮、环己酮、环戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮或下述式[D-1]~[D-3]所示的有机溶剂。



[0119] 上述式[D-1]中, D^1 表示碳数1~3的烷基;式[D-2]中, D^2 表示碳数1~3的烷基;式[D-3]中, D^3 表示碳数1~4的烷基。

[0120] 这些溶剂可以单独使用,也可以混合使用。进而,即使是不溶解聚酰亚胺前体的溶剂,在所生成的聚酰亚胺前体不会析出的范围内,也可以混合在前述溶剂中使用。另外,溶剂中的水分会阻碍聚合反应,还会成为使生成的聚酰亚胺前体水解的原因,因此,优选使用脱水干燥后的溶剂。

[0121] 从难以发生聚合物的析出且容易获得高分子量体的观点出发,反应体系中的聚酰胺酸聚合物的浓度优选为1~30质量%、更优选为5~20质量%。

[0122] 如上那样操作而得到的聚酰胺酸可以通过将反应溶液一边充分搅拌一边注入至不良溶剂中,从而使聚合物析出而回收。另外,也可以通过进行数次析出并用不良溶剂清洗,然后进行常温干燥或加热干燥,从而获得经精制的聚酰胺酸粉末。对不良溶剂没有特别限定,可列举出水、甲醇、乙醇、己烷、丁基溶纤剂、丙酮、甲苯等。

[0123] <聚酰亚胺前体的制造-聚酰胺酸酯的制造>

[0124] 本发明的聚酰亚胺前体为聚酰胺酸酯时,能够通过如下所示的(A)、(B)或(C)的制法来制造。

[0125] (A)由聚酰胺酸进行制造时

[0126] 聚酰胺酸酯可通过对如上那样制造的聚酰胺酸进行酯化来制造。具体而言,可以通过使聚酰胺酸与酯化剂在有机溶剂的存在下、在-20~150℃、优选0~50℃下反应30分钟~24小时、优选反应1~4小时来制造。

[0127] 作为酯化剂,优选能够通过精制而容易地去除,可列举出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-甲基吗啉氯化物等。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。

[0128] 从聚合物的溶解性出发,上述反应中使用的溶剂优选为N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或γ-丁内酯,它们可以使用1种或者混合使用2种以上。从难以发生聚合物的析出且容易获得高分子量体的观点出发,制造时的浓度优选为1~30质量%、更优选为5~20质量%。

[0129] (B)通过四羧酸二酯二氯化物与二胺的反应来制造时

[0130] 聚酰胺酸酯可以由四羧酸二酯二氯化物和二胺来制造。

[0131] 具体而言,可以通过使四羧酸二酯二氯化物与二胺在碱和有机溶剂的存在下、在-

20~150℃、优选0~50℃下反应30分钟~24小时、优选反应1~4小时来制造。

[0132] 作为前述碱,可以使用吡啶、三乙胺、4-二甲氨基吡啶等,为了使反应平稳地进行,优选为吡啶。从碱的添加量为容易去除的量且容易获得高分子量体的观点出发,碱的添加量相对于四羧酸二酯二氯化物优选为2~4倍摩尔。

[0133] 从单体和聚合物的溶解性出发,上述反应中使用的溶剂优选为N-甲基-2-吡咯烷酮或γ-丁内酯,它们可以使用1种或者混合使用2种以上。从聚合物难以发生析出且容易获得高分子量体的观点出发,制造时的聚合物浓度优选为1~30质量%、更优选为5~20质量%。另外,为了防止四羧酸二酯二氯化物水解,用于制造聚酰胺酸酯的溶剂优选尽可能地进行了脱水,优选在氮气气氛中从而防止外气混入。

[0134] (C)由四羧酸二酯和二胺进行制造时

[0135] 聚酰胺酸酯可以通过将四羧酸二酯和二胺进行缩聚来制造。

[0136] 具体而言,可以通过使四羧酸二酯与二胺在缩合剂、碱和有机溶剂的存在下、在0~150℃、优选0~100℃下反应30分钟~24小时、优选反应3~15小时来制造。

[0137] 前述缩合剂可以使用亚磷酸三苯酯、二环己基碳二亚胺、1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐、N,N'-羰基二咪唑、二甲氧基-1,3,5-三嗪基甲基吗啉、0-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸酯、0-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸酯、(2,3-二氢-2-硫杂-3-苯并噁唑基)磷酸二苯酯等。缩合剂的添加量相对于四羧酸二酯优选为2~3倍摩尔。

[0138] 作为前述碱,可以使用吡啶、三乙胺等叔胺。从碱的添加量为容易去除的量且容易获得高分子量体的观点出发,碱的添加量相对于二胺优选为2~4倍摩尔。

[0139] 另外,上述反应中,通过添加路易斯酸作为添加剂,反应会有效地推进。作为路易斯酸,优选为氯化锂、溴化锂等卤化锂。路易斯酸的添加量相对于二胺优选为0~1.0倍摩尔。

[0140] 上述3种聚酰胺酸酯的制造方法之中,由于能够获得高分子量的聚酰胺酸酯,因此特别优选上述(A)或(B)的制造方法。

[0141] 如上那样操作而得到的聚酰胺酸酯的溶液可以通过一边搅拌一边注入至不良溶剂中来使聚合物析出。可以进行数次析出并用不良溶剂清洗,然后进行常温干燥或加热干燥,从而获得经精制的聚酰胺酸酯粉末。不良溶剂没有特别限定,可列举出水、甲醇、乙醇、己烷、丁基溶纤剂、丙酮、甲苯等。

[0142] <聚酰亚胺>

[0143] 本发明中使用的聚酰亚胺可通过对作为聚酰亚胺前体的前述聚酰胺酸酯或聚酰胺酸进行酰亚胺化来制造。由聚酰胺酸酯制造聚酰亚胺时,如下的化学酰亚胺化是简便的:向前述聚酰胺酸酯溶液或者使聚酰胺酸酯树脂粉末溶解于有机溶剂而得到的聚酰胺酸溶液中添加碱性催化剂。化学酰亚胺化在较低的温度下进行酰亚胺化反应,在酰亚胺化的过程中难以发生聚合物的分子量降低,故而优选。

[0144] 化学酰亚胺化可通过在有机溶剂中在碱性催化剂的存在下搅拌想要使其酰亚胺化的聚酰胺酸酯来进行。作为有机溶剂,可以使用前述聚合反应时使用的溶剂。作为碱性催化剂,可列举出吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等。其中,三乙胺具有足以使反应进行的碱性,故而优选。

[0145] 进行酰亚胺化反应时的温度为 $-20\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，反应时间可以以1～100小时来进行。碱性催化剂的量为酰胺酸酯基的0.5～30摩尔倍、优选为2～20摩尔倍。所得聚合物的酰亚胺化率可通过调整催化剂量、温度、反应时间来控制。酰亚胺化反应后的溶液中残留有所添加的催化剂等，因此，优选的是，通过下述手段来回收所得的酰亚胺化聚合物，并用有机溶剂再次溶解，制成本发明的液晶取向剂。

[0146] 由聚酰胺酸制造聚酰亚胺时，向通过二胺与四羧酸二酐的反应而得到的前述聚酰胺酸的溶液中添加催化剂的化学酰亚胺化是简便的。化学酰亚胺化在较低的温度下进行酰亚胺化反应，在酰亚胺化的过程中难以发生聚合物的分子量降低，故而优选。

[0147] 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想要使其酰亚胺化的聚酰胺酸来进行。作为有机溶剂，可以使用前述聚合反应时使用的溶剂。作为碱性催化剂，可列举出吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等。其中，吡啶具有对于使反应进行而言为适度的碱性，故而优选。另外，作为酸酐，可列举出醋酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐等，其中，使用醋酸酐时，反应结束后容易精制，故而优选。

[0148] 进行酰亚胺化反应时的温度为 $-20\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，反应时间可以以1～100小时来进行。碱性催化剂的量为酰胺酸基的0.5～30摩尔倍、优选为2～20摩尔倍，酸酐的量为酰胺酸基的1～50摩尔倍、优选为3～30摩尔倍。所得聚合物的酰亚胺化率可通过调整催化剂量、温度、反应时间来控制。

[0149] 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所添加的催化剂等，因此，优选的是，通过下述手段来回收所得的酰亚胺化聚合物，并用有机溶剂再次溶解，制成本发明的液晶取向剂。

[0150] 如上那样操作而得到的聚酰亚胺的溶液可以通过一边充分搅拌一边注入至不良溶剂中而使聚合物析出。可以进行数次析出并用不良溶剂清洗，然后进行常温干燥或加热干燥，从而获得经精制的聚酰胺酸酯粉末。

[0151] 前述不良溶剂没有特别限定，可列举出甲醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲乙酮、甲基异丁基酮、乙醇、甲苯、苯等。

[0152] <液晶取向剂>

[0153] 本发明的液晶取向剂具有使选自聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少1种聚合物(以下也称为特定结构聚合物)溶于有机溶剂而成的溶液的形态，所述聚酰亚胺前体含有上述式(1)所示的结构和上述式(3)的结构单元。特定结构聚合物的分子量以重均分子量计优选为2000～500000、更优选为5000～300000、进一步优选为10000～100000。另外，数均分子量优选为1000～250000、更优选为2500～150000、进一步优选为5000～50000。

[0154] 本发明所使用的液晶取向剂中的聚合物浓度可根据想要形成的涂膜厚度的设定来适当变更，从形成均匀且无缺陷的涂膜的观点出发，优选为1质量%以上，从溶液的保存稳定性的观点出发，优选设为10质量%以下。

[0155] 本发明所使用的液晶取向剂中含有的有机溶剂只要是均匀溶解特定结构聚合物的溶剂就没有特别限定。

[0156] 例如可列举出：N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、 γ -丁内酯、1,3-二甲基咪唑啉酮、甲乙酮、环己酮、环戊酮或

4-羟基-4-甲基-2-戊酮。

[0157] 其中,优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯。

[0158] 进而,本发明的聚合物在溶剂中的溶解性高时,优选使用前述式[D-1]~[D-3]所示的有机溶剂。

[0159] 本发明的液晶取向剂中的良溶剂优选为液晶取向剂中包含的溶剂整体的20~99质量%、更优选为20~90质量%、特别优选为30~80质量%。

[0160] 本发明的液晶取向剂可以在不损害本发明效果的范围内使用使涂布液晶取向剂时的液晶取向膜的涂膜性、表面平滑性提高的溶剂(也称为不良溶剂)。下述列举出不良溶剂的具体例,但不限于这些例子。

[0161] 例如可列举出乙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、叔戊醇、3-甲基-2-丁醇、新戊醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、环己醇、1-甲基环己醇、2-甲基环己醇、3-甲基环己醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二丙基醚、二丁基醚、二己基醚、二噁烷、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚、1,2-丁氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二丁基醚、2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、2-庚酮、4-庚酮、醋酸-3-乙氧基丁酯、醋酸-1-甲基戊酯、醋酸-2-乙基丁酯、醋酸-2-乙基己酯、乙二醇单醋酸酯、乙二醇二醋酸酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、乙二醇单丁基醚、乙二醇单异戊基醚、乙二醇单己基醚、2-(己氧基)乙醇、糠醇、二乙二醇、丙二醇、丙二醇单丁基醚、1-(丁氧基乙氧基)丙醇、丙二醇单甲基醚醋酸酯、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇单甲基醚、乙二醇单甲基醚醋酸酯、乙二醇单乙基醚醋酸酯、乙二醇单丁基醚醋酸酯、乙二醇单醋酸酯、乙二醇二醋酸酯、二乙二醇单乙基醚醋酸酯、二乙二醇单丁基醚醋酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基醋酸酯、二乙二醇醋酸酯、三乙二醇、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸丙二醇单乙基醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯、前述式[D-1]~[D-3]所示的溶剂等。

[0162] 其中,优选使用1-己醇、环己醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇单丁基醚、乙二醇单丁基醚或二丙二醇二甲基醚。

[0163] 这些不良溶剂优选为液晶取向剂中包含的溶剂整体的1~80质量%、更优选为10~80质量%、特别优选为20~70质量%。

[0164] 本发明的液晶取向剂中,除了添加上述物质之外,只要在不损害本发明效果的范围内,还可以添加上述特定结构聚合物以外的聚合物、用于变更液晶取向膜的介电常数、导电性等电特性的介电体或导电物质、用于提高液晶取向膜与基板的密合性的硅烷偶联剂、用于提高制成液晶取向膜时的膜硬度、致密度的交联性化合物、进而在烧成涂膜时用于使通过加热聚酰亚胺前体而带来的酰亚胺化有效地进行的酰亚胺化促进剂等。

[0165] <液晶取向膜>

[0166] <液晶取向膜的制造方法>

[0167] 本发明的液晶取向膜是将上述液晶取向剂涂布于基板并干燥、烧成而得到的膜。作为涂布本发明的液晶取向剂的基板,只要是透明性高的基板就没有特别限定,可以使用玻璃基板、氮化硅基板、亚克力基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等,从简化工艺的观点出发,优选使用形成有用于驱动液晶的ITO电极等的基板。另外,在反射型的液晶表示元件中,若仅是单侧基板,则也可以使用硅晶片等不透明的基板,此时的电极也可以使用铝等会反射光的材料。

[0168] 作为本发明的液晶取向剂的涂布方法,可列举出旋涂法、印刷法、喷墨法等。关于涂布本发明的液晶取向剂后的干燥、烧成工序,通常为了充分地去去除所含有的有机溶剂,以50~120℃干燥1~10分钟,其后以150~300℃烧成5~120分钟。烧成后的涂膜厚度没有特别限定,但厚度过薄时,液晶表示元件的可靠性有时会降低,因此为5~300nm、优选为10~200nm。

[0169] 作为对所得液晶取向膜进行取向处理的方法,可列举出摩擦法、光取向法等。

[0170] 摩擦法可利用现有的摩擦装置来进行。作为此时的摩擦布的材质,可列举出棉、尼龙、人造丝等。作为摩擦处理的条件,通常使用转速为300~2000rpm、送给速度为5~100mm/s、压入量为0.1~1.0mm的条件。其后,使用纯水、醇等通过超声波清洗来去除因摩擦而产生的残渣。

[0171] 作为光取向法的具体例,可列举出如下方法:对前述涂膜表面照射沿着一定方向进行偏振的辐射线,根据情况进一步以150~250℃的温度进行加热处理,从而赋予液晶取向能力的方法。作为辐射线,可以使用具有100~800nm的波长的紫外线和可见光线。其中,优选为具有100~400nm的波长的紫外线,特别优选为具有200~400nm的波长的紫外线。另外,为了改善液晶取向性,可以在将涂膜基板以50~250℃进行加热的同时,对其照射辐射线。前述辐射线的照射量优选为1~10000mJ/cm²、特别优选为100~5000mJ/cm²。如上操作而制作的液晶取向膜可以使液晶分子稳定地沿着一定的方向进行取向。

[0172] 偏振紫外线的消光比越高,则越能够赋予更高的各向异性,故而优选。具体而言,直线偏振的紫外线的消光比优选为10:1以上、更优选为20:1以上。

[0173] 上述照射了偏振辐射线的膜可以接着与包含选自水和有机溶剂中的至少1种的溶剂进行接触处理。

[0174] 作为接触处理中使用的溶剂,只要是溶解因光照射而生成的分解物的溶剂,就没有特别限定。作为具体例,可列举出水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲乙酮、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、醋酸丙酯、醋酸丁酯、醋酸环己酯等。这些溶剂可以组合使用2种以上。

[0175] 从通用性、安全性的观点出发,更优选为选自由水、2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇和乳酸乙酯组成的组中的至少1种。特别优选为水、2-丙醇、或者水与2-丙醇的混合溶剂。

[0176] 本发明中,照射了偏振辐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(喷涂)处理等使膜与液优选充分接触那样的处理来进行。其中,优选的是,将膜在包含有机溶剂的溶液中进行优选为10秒~1小时、更优选为1~30分钟浸渍处理的方法。接触处理可以在常温下进行,也可以加温,优选以10~80℃、更优选以20~50℃来实施。另外,

根据需要可以实施超声波等提高接触的手段。

[0177] 在上述接触处理后,为了去除所用溶液中的有机溶剂,可以进行利用水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲乙酮等低沸点溶剂的涮洗(冲洗)或干燥中的任一者,或者进行这两者。

[0178] 上述利用溶剂进行了接触处理的膜可以出于溶剂的干燥、膜中的分子链的再取向的目的而以60~300℃进行加热。温度越高,则越会促进膜中的分子链的再取向,但温度过高时,存在伴有分子链的断裂的担心,因此,优选为150~250℃、更优选为180~250℃、特别优选为200~230℃。

[0179] 加热时间过短时,有可能得不到本发明的效果,加热时间过长时,分子链有可能发生分解,因此,优选为10秒~30分钟、更优选为1~10分钟。

[0180] <液晶表示元件>

[0181] 本发明的液晶表示元件具备由前述液晶取向剂得到的液晶取向膜。本发明的液晶表示元件在得到具有所述液晶取向膜的基板后,利用公知方法制作液晶单元,使用其来制成液晶表示元件。

[0182] 作为液晶单元制作方法的一例,以无源矩阵结构的液晶表示元件为例进行说明。另外,也可以是构成图像表示的各像素部分设置有TFT(薄膜晶体管,Thin Film Transistor)等转换元件的有源矩阵结构的液晶表示元件。

[0183] 首先,准备透明的玻璃制基板,在一个基板上设置共用电极,在另一个基板上设置段电极(segment electrode)。这些电极例如可以制成ITO电极,被图案化以便能够实现期望的图像表示。接着,在各基板上设置绝缘膜来覆盖共用电极和段电极。绝缘膜例如可以制成包含由溶胶-凝胶法形成的SiO₂-TiO₂的膜。

[0184] 接着,在各基板上形成本发明的液晶取向膜。进而,在一个基板上以彼此的取向膜面面对面的方式重叠另一个基板,周围用密封材料粘接。为了控制基板间隙,密封材料中通常预先混入了间隔物。另外,优选的是,未设置密封材料的面内部分也预先散布了用于控制基板间隙的间隔物。密封材料的局部预先设置能够从外部填充液晶的开口部。

[0185] 接着,通过密封材料中设置的开口部,向被两片基板与密封材料包围的空间内注入液晶材料。其后,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管现象的方法。接着,进行偏振片的设置。具体而言,在两片基板的与液晶层处于相反侧的表面上粘贴一对偏振片。通过经由如上工序,能够获得本发明的液晶表示元件。

[0186] 本发明中,作为密封剂,例如可以使用具有环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、羟基、烯丙基、乙酰基等反应性基团且通过紫外线照射、加热而固化的树脂。特别优选使用具有环氧基和(甲基)丙烯酰基这两种反应性基团的固化树脂系。

[0187] 本发明的密封剂还可以出于提高粘接性、耐湿性的目的而配混无机填充剂。作为可使用的无机填充剂,没有特别限定,具体而言,可列举出球状二氧化硅、熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、氧化钛、钛黑、碳化硅、氮化硅、氮化硼、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、硫酸钙、云母、滑石、粘土、氧化铝、氧化镁、氧化锆、氢氧化铝、硅酸钙、硅酸铝、硅酸锂铝、硅酸锆、钛酸钡、玻璃纤维、碳纤维、二硫化钼、石棉等,优选为球状二氧化硅、熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、氧化钛、钛黑、氮化硅、氮化硼、碳酸钙、硫酸钡、硫酸钙、云母、滑石、粘土、氧化铝、氢氧化铝、硅酸钙、硅酸铝等。前述无机填充剂可以混合使用2种以上。

[0188] 实施例

[0189] 以下列举出实施例,进一步详细说明本发明,但本发明不受它们的限定。本实施例和比较例中使用的化合物的简称如下所示。

[0190] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0191] BCS:丁基溶纤剂

[0192] DA-A:N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺

[0193] DA-1:1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷

[0194] DA-2:N-2-(4-氨基苯基乙基)-N-甲基胺

[0195] DA-3:2-叔丁氧基羰基氨基甲基对苯二胺(Boc:叔丁氧基羰基)

[0196] DA-4:N,N'-双(4-氨基苯基)-N,N'-双(叔丁氧基羰基)-1,2-二氨基乙烷(式中,Boc表示叔丁氧基羰基)

[0197] DA-5:下述式(DA-5)

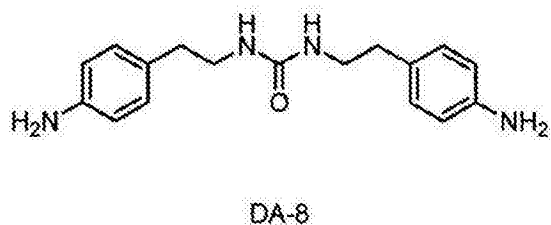
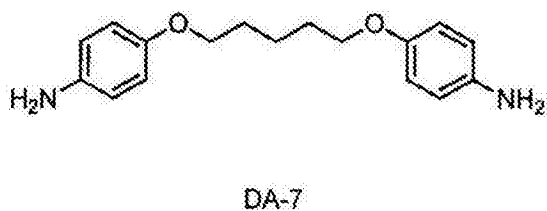
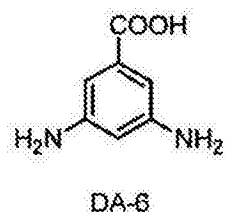
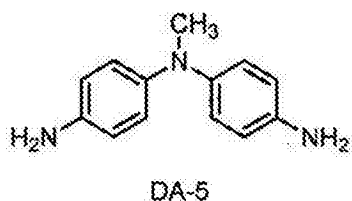
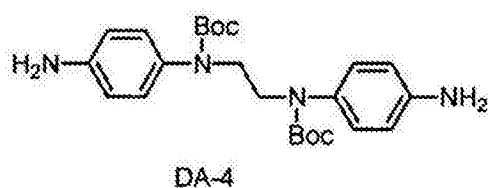
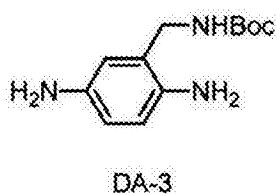
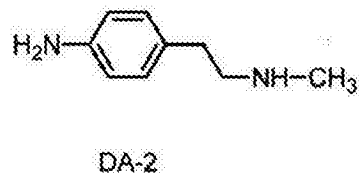
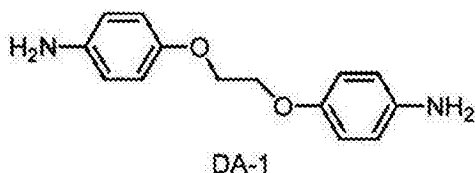
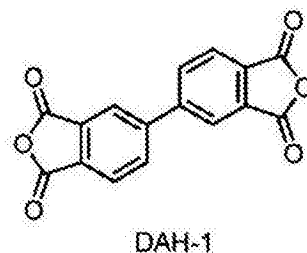
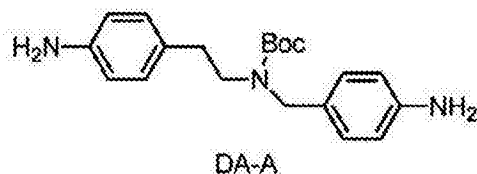
[0198] DA-6:下述式(DA-6)

[0199] DA-7:下述式(DA-7)

[0200] DA-8:下述式(DA-8)

[0201] DAH-1:下述式(DAH-1)

[0202]



[0203] 实施例中的各特性的测定方法如下所示。

[0204] [^1H NMR][0205] 装置：傅立叶变换型超导核磁共振装置(FT-NMR)INOVA-400(Varian公司制)
400MHz[0206] 溶剂：氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6)

[0207] 标准物质：四甲基硅烷(TMS)

[0208] 累积次数：8或32

[0209] [$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR][0210] 装置：傅立叶变换型超导核磁共振装置(FT-NMR)INOVA-400(Varian公司制)
100MHz[0211] 溶剂：氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6)

- [0212] 标准物质:四甲基硅烷(TMS)
- [0213] 累积次数:256
- [0214] [DSC]
- [0215] 装置:差示扫描量热测定装置DSC1STARe系统(Mettler-Toledo International Inc.制)
- [0216] 样品盘:密闭型Au盘
- [0217] 升温速度:10℃/分钟
- [0218] 熔点:分析最低温度下的吸热峰温度
- [0219] [粘度]
- [0220] 聚酰亚胺前体溶液的粘度使用E型粘度计TVE-22H(东机产业株式会社制),在样品量1.1mL、锥形转子TE-1(1°34'、R24)、温度25℃下进行测定。
- [0221] [分子量]
- [0222] 聚酰亚胺前体和该酰亚胺化聚合物的分子量通过GPC(常温凝胶浸透色谱)装置进行测定,以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算值的形式算出数均分子量(以下也称为Mn。)和重均分子量(以下也称为Mw。)
- [0223] GPC装置:Shodex公司制(GPC-101)
- [0224] 柱:Shodex公司制(KD803与KD805串联)
- [0225] 柱温:50℃
- [0226] 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30mmol/L、磷酸·无水晶(正磷酸)为30mmol/L、四氢呋喃(THF)为10mL/L)
- [0227] 流速:1.0mL/分钟
- [0228] 标准曲线制作用标准样品:东曹株式会社制TSK标准聚环氧乙烷(重均分子量(Mw)约为900000、150000、以及100000、30000)和Polymer Laboratories Ltd.制造的聚乙二醇(峰值分子量(Mp)约为12000、4000和1000)。测定中,为了避免峰的重叠,分别测定了以下两种样品:将900000、100000、12000和1000这4种混合而成的样品;以及,将150000、30000和4000这3种混合而成的样品。
- [0229] <酰亚胺化率的测定>
- [0230] 将聚酰亚胺粉末20mg放入NMR样品管(NMR取样管规格、Φ5(草野化学株式会社制)),添加氘代二甲基亚砷(DMSO-d₆、0.05质量%TMS(四甲基硅烷)混合品)(0.53mL),施加超声波而使其完全溶解。将该溶液利用NMR测定器(JNW-ECA500)(JEOL DATUM公司制)测定500MHz的质子NMR。关于酰亚胺化率,将源自酰亚胺化前后不发生变化的结构的质子确定为基准质子,使用该质子的峰累积值和9.5~10.0ppm附近出现的源自酰胺酸的NH基的质子峰累积值,利用下式来求出。
- [0231] 酰亚胺化率(%)=(1-α·x/y)×100
- [0232] 上述式中,x为源自酰胺酸的NH基的质子峰累积值、y为基准质子的峰累积值、α为在聚酰胺酸(酰亚胺化率为0%)的情况下基准质子个数相对于1个酰胺酸的NH基质子的比例。
- [0233] <密合性的评价>
- [0234] 对于密封密合性评价用样品,利用岛津制作所制造的台式精密万能试验机(AGS-

X500N)固定上下基板的端部后,从基板中央部的上部进行按压,测定发生剥离时的压力(N)。

[0235] <液晶取向性的评价>

[0236] 利用偏光显微镜(ECLIPSE E600WPOL)(尼康株式会社制)观察液晶单元的取向状态,将没有取向缺陷的记作“良好”、将存在取向缺陷的记作“不良”。

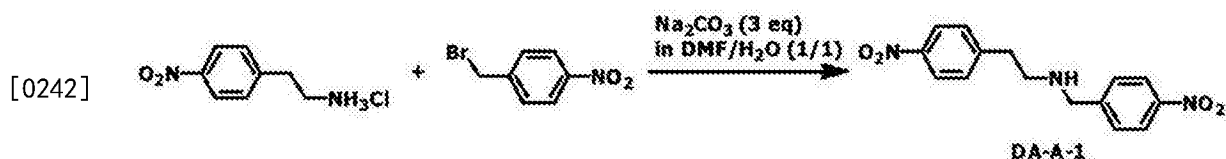
[0237] <二胺化合物的合成>

[0238] [芳香族二胺化合物(DA-A)的合成]

[0239] 按照以下所示的3步骤进行合成。

[0240] (合成例1)

[0241] 第1步骤:N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺(DA-A-1)的合成

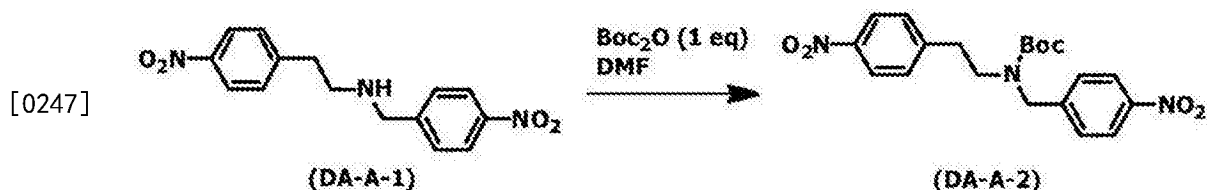


[0243] 将2-(4-硝基苯基)乙胺盐酸盐(50.0g、247mmoI)溶解于水(300g)和DMF(N,N-二甲基甲酰胺)(50.0g),添加碳酸钠(78.4g、740mmoI),进而在25℃下耗费1小时滴加4-硝基苄基溴化物(53.3g、247mmoI)的DMF溶液(200g)。滴加过程中,追加DMF/水=1/1(w/w、100g),消除由析出物导致的搅拌不良。直接在室温下搅拌20小时,进而以40℃搅拌4小时,然后利用高效液相色谱(以下简称为HPLC)确认原料的消失。其后,将反应液自然冷却至室温,对析出物进行过滤,用水(150g)清洗2次,用2-丙醇(50.0g)清洗2次,在50℃下进行减压干燥,从而得到N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-(4-硝基苄基)胺(白色固体、收量:73g、收率:99%)。

[0244] ^1H NMR(DMSO- d_6): δ 8.18(d, J =8.8Hz, 2H, C_6H_4), 8.15(d, J =8.8Hz, 2H, C_6H_4), 7.59, (d, J =8.8Hz, 2H, C_6H_4), 7.52(d, J =8.8Hz, 2H, C_6H_4), 3.87(s, 2H, CH_2), 2.91(t, J =7.0Hz, 2H, CH_2), 2.80(t, J =7.0Hz, 2H, CH_2), 2.46(s, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DMSO- d_6): δ 149.8, 149.5, 146.6, 146.3, 130.3, 129.2, 123.7, 123.6, 52.4, 50.0, 36.0(each s).

[0245] 熔点(DSC):123℃

[0246] 第2步骤:N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺(DA-A-2)的合成



[0248] 将N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄胺(73g、0.24mol)溶解于DMF(371g),在2~8℃下耗费10分钟滴加二碳酸二叔丁酯(54g、0.24mol)。其后,以20℃搅拌4小时,利用HPLC确认原料的消失。接着,减压蒸馏去除DMF,接着,向反应液中添加醋酸乙酯(371g),用水(371g)清洗3次。其后,浓缩有机层而得到橙色油(粗收量:96g、粗收率:97%)。利用硅胶柱色谱(己烷/醋酸乙酯=7/3(v/v、Rf=0.3)对该粗产物进行精制,从而得到黄色油。(粗收量:82.0g、粗收率:82.8%(2步骤))。

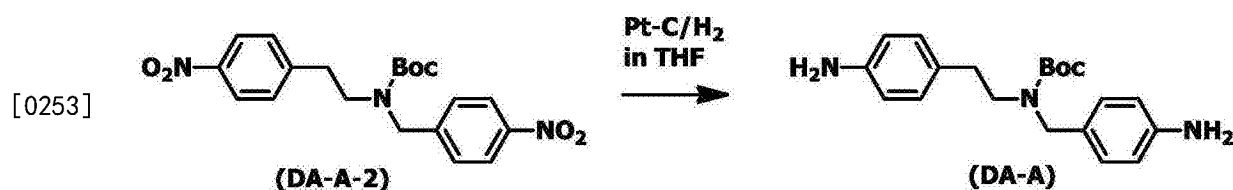
[0249] 向该黄色油中添加甲醇(118g),以50℃使其溶解后,一边搅拌一边冷却,以0~5℃

搅拌30分钟后,过滤并干燥,从而得到N-叔丁氧基羰基-N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄胺(白色粉末、收量:74.5g、收率:78%(2步骤))。

[0250] ^1H NMR(DMSO- d_6): δ 8.22(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 8.18–8.16(br, 2H, C_6H_4), 7.51(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.48(br, 2H, C_6H_4), 4.57–4.54(br, 2H, CH_2), 3.55–3.49(br, 2H, CH_2), 2.97(br, 2H, CH_2), 1.36–1.32(br, 9H, tert-Bu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DMSO- d_6): δ 155.2, 154.8, 147.9, 147.5, 147.1, 147.0, 146.5, 130.6, 128.7, 128.4, 124.0, 123.8, 79.7, 50.3, 49.2, 48.4, 34.3, 34.0, 28.2(each s).

[0251] 熔点(DSC): 77°C

[0252] 第3步骤: N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺(DA-A)的合成



[0254] 将N-叔丁氧基羰基-N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄胺(74g、0.18mol)溶解于四氢呋喃(370g),添加3质量%铂-碳(7.4g),在氢气气氛下以室温搅拌72小时。利用HPLC确认原料的消失,通过过滤而去除催化剂,浓缩滤液并干燥,从而得到淡黄色油形式的DA-A的粗产物(粗收量:66g、粗收率:105%)。接着,以80°C溶解于甲苯(198g)后,以2°C搅拌1小时,使晶体析出。对析出的固体进行过滤并干燥,从而得到DA-A(白色粉末、收量:56g、收率:90%)。

[0255] ^1H NMR(DMSO- d_6): δ 6.92(d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.84–6.76(br, 2H, C_6H_4), 6.54(d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.50(d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 4.98(s, 2H, NH_2), 4.84(s, 2H, NH_2), 4.16(br, 2H, CH_2), 3.13(br, 2H, CH_2), 2.51(br, 2H, CH_2), 1.41(s, 9H, tert-Bu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DMSO- d_6): δ 155.4, 154.9, 148.2, 147.2, 129.5, 129.3, 129.1, 128.9, 126.6, 125.7, 114.5, 114.3, 78.9, 78.8, 50.2, 49.2, 48.4, 33.9, 33.3, 28.5(each s).

[0256] 熔点(DSC): 103°C

[0257] (实施例1)

[0258] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL(毫升)的四颈烧瓶中量取DA-12.93g(12.00mmol)、DA-A 4.43g(11.99mmol),添加NMP 81.98g,一边通入氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐5.35g(23.88mmol),进一步添加NMP 9.11g使得固体成分浓度达到12质量%,在室温下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-1)。该聚酰胺酸溶液在温度25°C下的粘度为205mPa·s。另外,该聚酰胺酸的Mn为10530、Mw为29900。

[0259] 向100mL锥形瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-1)15.00g,添加NMP9.00g和BCS 6.00g,以25°C混合8小时,得到液晶取向剂(A-1)。该液晶取向剂中未观察到浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。

[0260] (实施例2)

[0261] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-1)20g,添加NMP 14.29g并搅拌30分钟。向所得聚酰胺酸溶液中添加醋酸酐1.48g、吡啶

0.38g,以60℃加热3小时,进行化学酰亚胺化。将所得反应液一边搅拌一边投入至139mI甲醇中,滤取所析出的沉淀物,接着,用139mI甲醇清洗3次。将所得树脂粉末以60℃干燥12小时,从而得到聚酰亚胺树脂粉末。

[0262] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为75%、Mn为7120、Mw为12485。

[0263] 向放入了搅拌子的50mL锥形瓶中量取所得聚酰亚胺树脂粉末1.80g,添加NMP 13.20g,以40℃搅拌溶解24小时,得到聚酰亚胺溶液(PI-1)。向100mL锥形瓶中量取所得聚酰亚胺溶液(PI-1)10.00g,添加NMP 6.02g和BCS 4.00g,以25℃混合8小时,得到液晶取向剂(A-2)。该液晶取向剂中未观察到浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。

[0264] (实施例3)

[0265] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取DA-1 1.91g(7.82mmol)、DA-2 1.56g(10.40mmol)、DA-A 2.67g(7.81mmol),添加NMP55.18g,一边通入氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加均苯四酸二酐5.22g(23.92mmol),进而添加NMP 28.04g使得固体成分浓度达到12质量%,在室温下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-2)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为600mPa·s。另外,该聚酰胺酸的Mn为17370、Mw为41450。

[0266] 向100mL锥形瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-2)15.00g,添加NMP9.00g和BCS 6.00g,以25℃混合8小时,得到液晶取向剂(A-3)。该液晶取向剂中未观察到浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。

[0267] (实施例4)

[0268] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取DA-1 3.52g(14.40mmol)、DA-A 3.55g(9.60mmol),添加NMP 81.60g,一边通入氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐5.30g(23.64mmol),进而添加NMP 9.07g使得固体成分浓度达到12质量%,在室温下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-3)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为230mPa·s。另外,该聚酰胺酸的Mn为19890、Mw为39960。

[0269] 接着,向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-3)25g,添加NMP 8.33g并搅拌30分钟。向所得聚酰胺酸溶液中添加醋酸酐1.78g、吡啶0.46g,以55℃加热3小时,进行化学酰亚胺化。将所得反应液一边搅拌一边投入至137mI甲醇中,滤取所析出的沉淀物,接着,用140mI甲醇清洗3次。将所得树脂粉末以60℃干燥12小时,从而得到聚酰亚胺树脂粉末。

[0270] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为67%、Mn为13480、Mw为24000。

[0271] 接着,向放入了搅拌子的50mL锥形瓶中量取所得聚酰亚胺树脂粉末2.42g,添加NMP 17.75g,以40℃搅拌24小时而使其溶解,得到聚酰亚胺溶液(PI-2)。进而,向100mL锥形瓶中量取所得聚酰亚胺溶液(PI-2)10.00g,添加NMP 6.00g和BCS 4.00g,以25℃混合8小时,得到液晶取向剂(A-4)。该液晶取向剂中未观察到浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。

[0272] (实施例5)

[0273] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取DA-1 2.25g(9.20mmol)、DA-A 5.10g(13.80mmol),添加NMP 82.47g,一边通入氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌

该二胺溶液一边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐5.15g(22.98mmol),进而添加NMP 9.07g使得固体成分浓度达到12质量%,在室温下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-4)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为120mPa·s。另外,该聚酰胺酸的Mn为12120、Mw为29310。

[0274] 接着,向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-4)25g,添加NMP 8.33g并搅拌30分钟。向所得聚酰胺酸溶液中添加醋酸酐1.69g、吡啶0.44g,以55℃加热3小时,进行化学酰亚胺化。将所得反应液一边搅拌一边投入至136mL甲醇中,滤取所析出的沉淀物,接着,用136mL甲醇清洗3次。将所得树脂粉末以60℃干燥12小时,从而得到聚酰亚胺树脂粉末。

[0275] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为68%、Mn为8300、Mw为22020。

[0276] 接着,向放入了搅拌子的50mL锥形瓶中量取所得聚酰亚胺树脂粉末2.38g,添加NMP 17.45g,以40℃搅拌24小时而使其溶解,得到聚酰亚胺溶液(PI-3)。进而,向100mL锥形瓶中量取所得聚酰亚胺溶液(PI-3)10.00g,添加NMP 6.00g、BCS 4.00g,以25℃混合8小时,得到液晶取向剂(A-5)。该液晶取向剂中未观察到浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。

[0277] (实施例6)

[0278] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取对苯二胺0.54g(5.00mmol)、DA-1 1.83g(7.50mmol)、DA-A 4.62g(12.50mmol),添加NMP82.57g,一边通入氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐5.57g(24.83mmol),进而添加NMP9.17g使得固体成分浓度达到12质量%,在室温下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-5)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为132mPa·s。另外,该聚酰胺酸的Mn为19150、Mw为34500。

[0279] 接着,向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-5)25g,添加NMP 9.17g并搅拌30分钟。向所得聚酰胺酸溶液中添加醋酸酐3.66g、吡啶0.95g,以55℃加热3小时,进行化学酰亚胺化。将所得反应液一边搅拌一边投入至320mL甲醇中,滤取所析出的沉淀物,接着,用140mL甲醇清洗3次。将所得树脂粉末以60℃干燥12小时,从而得到聚酰亚胺树脂粉末。

[0280] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为75%、Mn为13930、Mw为30010。

[0281] 接着,向放入了搅拌子的50mL锥形瓶中量取所得聚酰亚胺树脂粉末3.60g,添加NMP 26.40g,以40℃搅拌24小时而使其溶解,得到聚酰亚胺溶液(PI-4)。进而,向100mL锥形瓶中量取所得聚酰亚胺溶液(PI-4)10.00g,添加NMP 6.00g和BCS 4.00g,以25℃混合8小时,得到液晶取向剂(A-6)。该液晶取向剂中未观察到浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。

[0282] (实施例7)

[0283] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取DA-5 4.27g(20.00mmol)、DA-6 0.76g(5.00mmol),添加NMP 31.31g、GBL 44.73g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加DAH-1 7.19g(24.45mmol),进而添加NMP 13.57g使得固体成分浓度达到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810mPa·s。

[0284] 接着,向放入了搅拌子的100mL样品管中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-6)22.00g、

实施例2中得到的聚酰亚胺溶液(PI-1)14.67g,添加NMP 27.33g和BCS 16.00g,用磁力搅拌器搅拌2小时,得到液晶取向剂(A-7)。

[0285] (实施例8)

[0286] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取DA-7 1.43g(5.00mmol)、DA-8 2.98g(10.00mmol)、DA-2 1.50g(10.00mmol),添加NMP 65.23g,一边通入氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐4.56g(23.25mmol),进而添加NMP 29.00g使得固体成分浓度达到10质量%,在室温下搅拌24小时,得到聚酰胺酸(PAA-7)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为190mPa·s。

[0287] 进而,向放入了搅拌子的100mL样品管中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-7)22.00g、实施例2中得到的聚酰亚胺溶液(PI-1)14.65g,添加NMP 27.36g和BCS 16.00g,用磁力搅拌器搅拌2小时,得到液晶取向剂(A-8)。

[0288] (比较例1)

[0289] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取DA-1 5.37g(21.98mmol),添加NMP 54.05g,一边通入氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐4.64g(20.70mmol),进而添加NMP 36.04g使得固体成分浓度达到12质量%,在室温下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-8)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为520mPa·s。另外,该聚酰胺酸的Mn为17900、Mw为43950。

[0290] 接着,向100mL锥形瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-8)18.00g,添加NMP 6.00g和BCS 6.00g,以25℃混合8小时,得到液晶取向剂(B-1)。该液晶取向剂中未观察到浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。

[0291] (比较例2)

[0292] 向带搅拌装置和带氮气导入管的50mL四颈烧瓶中量取DA-1 1.71g(7.00mmol)、DA-3 1.66g(7.00mmol),添加NMP 41.93g,一边通入氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐2.98g(13.31mmol),进而添加NMP 4.66g使得固体成分浓度达到12质量%,在室温下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-9)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为225mPa·s。另外,该聚酰胺酸的Mn为14780、Mw为30350。

[0293] 接着,向100mL锥形瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-9)15.00g,添加NMP 9.00g和BCS 6.00g,以25℃混合8小时,得到液晶取向剂(B-2)。该液晶取向剂中未观察到浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。

[0294] (比较例3)

[0295] 向带搅拌装置和带氮气导入管的50mL四颈烧瓶中量取DA-1 1.34g(5.50mmol)、DA-4 2.43g(5.50mmol),添加NMP 40.39g,一边通入氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐2.35g(10.49mmol),进而添加NMP 4.49g使得固体成分浓度达到12质量%,在室温下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-10)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为185mPa·s。另外,该聚酰胺酸的Mn为20600、Mw为42900。

[0296] 接着,向100mL锥形瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-10)15.00g,添加NMP 9.00g和BCS 6.00g,以25℃混合8小时,得到液晶取向剂(B-3)。该液晶取向剂中未观察到浑浊、析

出等异常,确认为均匀的溶液。

[0297] 将实施例1~8中得到的液晶取向剂(A-1)~(A-8)和比较例1~3中得到的液晶取向剂(B-1)~(B-3)的详情示于下述表1。需要说明的是,表1中,1,3-环丁烷表示1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐,均苯四表示均苯四酸二酐,环丁烷表示1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。

[0298] [表1]

[0299]

	液晶取向剂	聚合物	二胺	羧酸
实施例1	(A-1)	聚酰胺酸 (PAA-1)	DA-1、DA-A	1,3-环丁烷
实施例2	(A-2)	聚酰亚胺 (PI-1)	DA-1、DA-A	1,3-环丁烷
实施例3	(A-3)	聚酰胺酸 (PAA-2)	DA-1、DA-2、 DA-A	均苯四
实施例4	(A-4)	聚酰亚胺 (PI-2)	DA-1、DA-A	1,3-环丁烷
实施例5	(A-5)	聚酰亚胺 (PI-3)	DA-1、DA-A	1,3-环丁烷
实施例6	(A-6)	聚酰亚胺 (PI-4)	DA-1、DA-A、 对苯二胺	1,3-环丁烷
实施例7	(A-7)	聚酰亚胺 (PI-1) 聚酰胺酸 (PAA-6)	DA-1、DA-A、 DA-5、DA-6	1,3-环丁烷、 DAH-1
实施例8	(A-8)	聚酰亚胺 (PI-1) 聚酰胺酸 (PAA-7)	DA-1、DA-A、 DA-2、DA-7、 DA-8	1,3-环丁烷、 环丁烷
比较例1	(B-1)	聚酰胺酸	DA-1	1,3-环丁烷
比较例2	(B-2)	聚酰胺酸 (PAA-7)	DA-1、DA-3	1,3-环丁烷
比较例3	(B-3)	聚酰胺酸 (PAA-8)	DA-1、DA-4	1,3-环丁烷

[0300] (实施例9)

[0301] 将实施例1中得到的液晶取向剂(A-1)用孔径为1.0 μ m的过滤器过滤后,旋涂于纵30mm $\times$ 横40mm $\times$ 厚度1.1mm的长方形ITO基板上。使其在80℃的热板上干燥2分钟后,在230℃的热风循环式烘箱中进行14分钟的烧成,形成膜厚为100nm的涂膜。隔着偏振片以200mJ/cm²对该涂膜面照射消光比为26:1的直线偏振且波长为254nm的紫外线。将该基板在纯水中浸渍3分钟,在230℃的热板上加热14分钟,得到带液晶取向膜的基板。

[0302] 准备这样操作而得到的两片基板,在一片基板的液晶取向膜面上涂布粒径为4 μ m的微珠间隔物(日挥触媒化成株式会社制、真丝球SW-D1 4.0)后,在距离基板短边侧5mm的位置滴加密封剂(协立化学株式会社制、XN-1500T)。此时,以贴合后的密封剂的直径达到

3mm的方式调整密封剂滴加量。接着,以使另一片基板的液晶取向膜面为内侧且基板的重合宽度达到1cm的方式进行贴合。用夹具固定已贴合的两片基板后,以150℃使其热固化1小时,从而制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为12.7N。

[0303] 需要说明的是,将2片与上述密封密合性评价用样品同样地制作的带液晶取向膜的基板作为一组,使一片基板的液晶取向膜面为内侧,涂布粒径为4 μ m的间隔物(日挥触媒化成株式会社制、真丝球SW-D1 4.0)后,印刷密封剂(协立化学株式会社制造的XN-1500T)。接着,将另一片基板以液晶取向膜面面对面、取向方向为0°的方式进行贴合后,使密封剂固化而制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入液晶MLC-2041(MERCK CORPORATION制),密封注入口,从而得到液晶单元。

[0304] 确认所得液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0305] (实施例10)

[0306] 照射偏振紫外线后,将基板在纯水/2-丙醇=1/1(体积比、以下相同。)的混合溶液中浸渍3分钟,接着在纯水中浸渍1分钟,来代替在纯水中浸渍3分钟,除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密封密合性评价用样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为13.2N。

[0307] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例10中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0308] (实施例11)

[0309] 使用实施例2中得到的液晶取向剂(A-2)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1),除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为11.0N。

[0310] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例11中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0311] (实施例12)

[0312] 使用实施例2中得到的液晶取向剂(A-2)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1),且照射偏振紫外线后,将基板在纯水/2-丙醇=1/1的混合溶液中浸渍3分钟,接着在纯水中浸渍1分钟,来代替在纯水中浸渍3分钟,除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为11.0N。

[0313] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例12中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0314] (实施例13)

[0315] 将实施例1中得到的液晶取向剂(A-1)用孔径为1.0 μ m的过滤器过滤后,旋涂于纵30mm×横40mm×厚度0.1mm的长方形ITO基板上。使其在80℃的热板上干燥2分钟后,在230℃的热风循环式烘箱中进行14分钟的烧成,形成膜厚为100nm的涂膜。使用辊径为120mm的摩擦装置,在辊转速300rpm、辊前进速度20mm/sec、压入量0.1mm的条件下,用人造丝布对该涂膜面进行摩擦处理,在纯水中浸渍1分钟并进行超声波清洗,用80℃的热循环烘箱使其干燥,得到带液晶取向膜的基板。

[0316] 接着,利用与实施例9相同的方法制作密封密合性评价用的样品,进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为13.1N。

[0317] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例13中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0318] (实施例14)

[0319] 使用实施例3中得到的液晶取向剂(A-3)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1),除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为25.8N。

[0320] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例14中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0321] (实施例15)

[0322] 使用实施例4中得到的液晶取向剂(A-4)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1),除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为10.2N。

[0323] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例15中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0324] (实施例16)

[0325] 使用实施例4中得到的液晶取向剂(A-4)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1),且照射偏振紫外线后,将基板在纯水/2-丙醇=1/1的混合溶液中浸渍3分钟,接着在纯水中浸渍1分钟,来代替在纯水中浸渍3分钟,除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为10.3N。

[0326] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例16中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0327] (实施例17)

[0328] 使用实施例5中得到的液晶取向剂(A-5)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1),除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为15.1N。

[0329] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例17中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0330] (实施例18)

[0331] 使用实施例5中得到的液晶取向剂(A-5)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1),且照射偏振紫外线后,将基板在纯水/2-丙醇=1/1的混合溶液中浸渍3分钟,接着在纯水中浸渍1分钟,来代替在纯水中浸渍3分钟,除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为15.4N。

[0332] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例18中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0333] (实施例19)

[0334] 使用实施例6中得到的液晶取向剂(A-6)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1),除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为12.9N。

[0335] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例19中也制作液晶单元,确认该液晶单

元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0336] (实施例20)

[0337] 使用实施例6中得到的液晶取向剂(A-6)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1),且照射偏振紫外线后,将基板在纯水/2-丙醇=1/1的混合溶液中浸渍3分钟,接着在纯水中浸渍1分钟,来代替在纯水中浸渍3分钟,除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为13.1N。

[0338] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例20中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0339] (实施例21)

[0340] 使用实施例7中得到的液晶取向剂(A-7)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1),且照射偏振紫外线后,将基板在纯水/2-丙醇=1/1的混合溶液中浸渍3分钟,接着在纯水中浸渍1分钟,来代替在纯水中浸渍3分钟,除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为25.2N。

[0341] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例21中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0342] (实施例22)

[0343] 使用实施例8中得到的液晶取向剂(A-8)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1),且照射偏振紫外线后,将基板在纯水/2-丙醇=1/1的混合溶液中浸渍3分钟,接着在纯水中浸渍1分钟,来代替在纯水中浸渍3分钟,除此之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为20.0N。

[0344] 另外,与实施例9的情况同样操作,在实施例22中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0345] (比较例4)

[0346] 除了使用比较例1中得到的液晶取向剂(B-1)之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为3.7N。

[0347] 另外,与实施例9的情况同样操作,在比较例4中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果在液晶单元中观察到透光,存在取向缺陷,为不良。

[0348] (比较例5)

[0349] 除了使用比较例2中得到的液晶取向剂(B-2)之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为8.0N。

[0350] 另外,与实施例9的情况同样操作,在比较例5中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果在液晶单元中观察到透光,存在取向缺陷,为不良。

[0351] (比较例6)

[0352] 除了使用比较例3中得到的液晶取向剂(B-3)之外,利用与实施例9相同的方法制作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为7.3N。

[0353] 另外,与实施例9的情况同样操作,在比较例6中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果在液晶单元中观察到透光,存在取向缺陷,为不良。

[0354] (比较例7)

[0355] 除了使用比较例1中得到的液晶取向剂(B-1)之外,利用与实施例9相同的方法制

作密合性评价用的样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为3.5N。

[0356] 另外,与实施例9的情况同样操作,在比较例7中也制作液晶单元,确认该液晶单元中的液晶的取向状态,结果没有取向缺陷,为良好。

[0357] [表2]

[0358]

	液晶取向剂	密封密合性[N]	液晶取向性
实施例9	液晶取向剂(A-1)	12.7	良好
实施例10	液晶取向剂(A-1)	13.2	良好
实施例11	液晶取向剂(A-2)	11.0	良好
实施例12	液晶取向剂(A-2)	11.0	良好
实施例13	液晶取向剂(A-1)	13.1	良好
实施例14	液晶取向剂(A-3)	25.8	良好
实施例15	液晶取向剂(A-4)	10.2	良好
实施例16	液晶取向剂(A-4)	10.3	良好
实施例17	液晶取向剂(A-5)	15.1	良好
实施例18	液晶取向剂(A-5)	15.4	良好
实施例19	液晶取向剂(A-6)	12.9	良好
实施例20	液晶取向剂(A-6)	13.1	良好
实施例21	液晶取向剂(A-7)	25.2	良好
实施例22	液晶取向剂(A-8)	20.0	良好
比较例4	液晶取向剂(B-1)	3.7	不良
比较例5	液晶取向剂(B-2)	8.0	不良
比较例6	液晶取向剂(B-3)	7.3	不良
比较例7	液晶取向剂(B-1)	3.5	良好

[0359] 产业上的可利用性

[0360] 通过使用本发明的液晶取向剂,能够获得具有高密封密合性且没有取向缺陷的液晶取向膜。由此,具有由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜的液晶表示元件对于扩大该元件的有效像素面积而言是有用的,可用于表示品质优异、可靠性高的液晶表示元件。

[0361] 需要说明的是,将2013年10月23日申请的日本专利申请2013-220595号的说明书、权利要求书和摘要的全部内容援引至此,作为本发明说明书的公开内容。

专利名称(译)	液晶取向剂、液晶取向膜和液晶取向元件		
公开(公告)号	CN105683827A	公开(公告)日	2016-06-15
申请号	CN201480058445.3	申请日	2014-10-22
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	国见奈穗 作本直树 万代淳彦		
发明人	国见奈穗 作本直树 万代淳彦		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/0273 C08G73/1042 C08G73/105 C08G73/1067 C08G73/1071 C08G73/1078 C09D179/08 C09K19/56 G02F1/133723 C08G73/10		
代理人(译)	刘新宇		
优先权	2013220595 2013-10-23 JP		
其他公开文献	CN105683827B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供用于获得与密封剂的密合性和液晶取向性优异的液晶取向膜的液晶取向剂。一种液晶取向剂，其含有选自自由聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少1种聚合物，所述聚酰亚胺前体具有式(1)所示的结构单元和式(3)所示的结构单元。其中，X₁、X₂为4价有机基团；Y₁为具有热脱离性基团的2价有机基团；Y₂为2价有机基团；R₁、R₂为氢原子或碳数1~5的烷基；Z₁、Z₂为氢原子或者任选具有取代基的碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基。

