



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105659156 B

(45)授权公告日 2019.02.01

(21)申请号 201480058454.2

(22)申请日 2014.10.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105659156 A

(43)申请公布日 2016.06.08

(30)优先权数据
2013-220596 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/JP2014/078147 2014.10.22(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/060366 JA 2015.04.30(73)专利权人 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)
G08G 73/10(2006.01)(56)对比文件
W0 2012133826 A1,2012.10.04,
CN 101205469 A,2008.06.25,
CN 101614912 A,2009.12.30,
CN 1356356 A,2002.07.03,
CN 101663348 A,2010.03.03,
审查员 谭欣

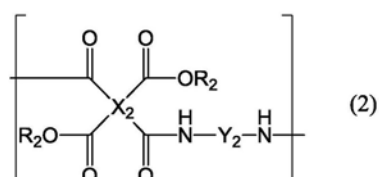
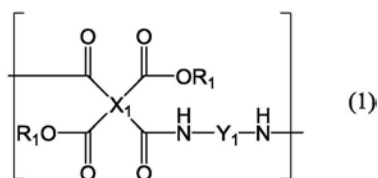
权利要求书3页 说明书28页

(54)发明名称

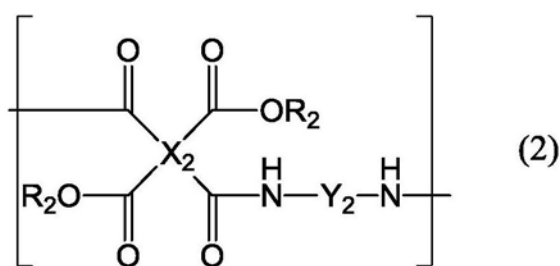
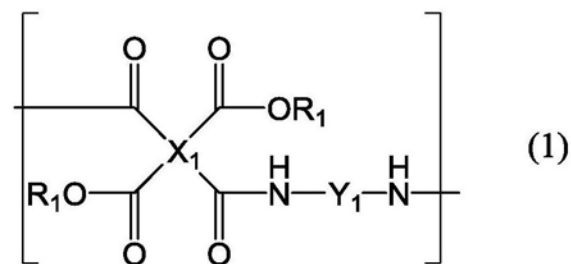
液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件

(57)摘要

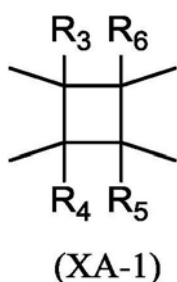
提供用于获得具有良好的密封密合性和余像特性、照射紫外线后产生的分解产物的去除性优异的液晶取向膜的液晶取向剂。一种液晶取向剂,其含有选自聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少1种聚合物,所述聚酰亚胺前体具有式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元。其中, X_1 、 X_2 为4价有机基团; Y_1 、 Y_2 为2价有机基团; R_1 、 R_2 为氢原子或碳数1~5的烷基。



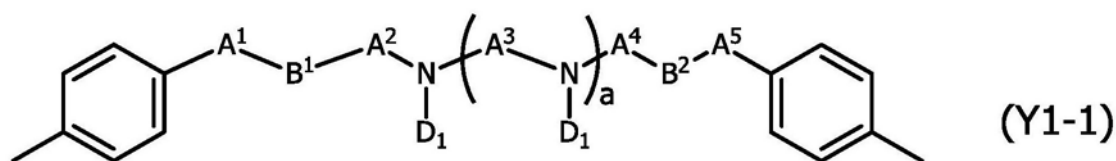
1.一种液晶取向剂,其特征在于,其含有选自聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少1种聚合物,所述聚酰亚胺前体具有下述式(1)所示的结构单元和下述式(2)所示的结构单元,



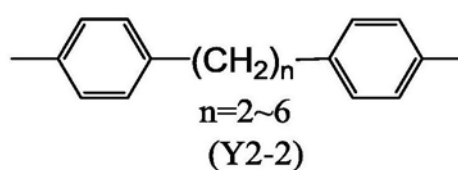
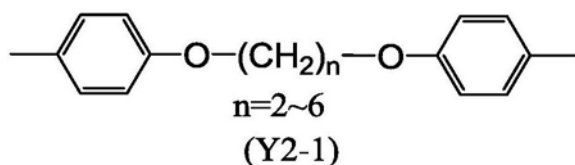
其中, X₁和X₂为式(XA-1)所示的4价有机基团; Y₁为下述式(Y1-1)所示的2价有机基团; Y₂为下述式(Y2-1)或(Y2-2)所示的2价有机基团; R₁和R₂各自独立地为氢原子或碳数1~5的烷基,



其中,R₃、R₄、R₅和R₆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,

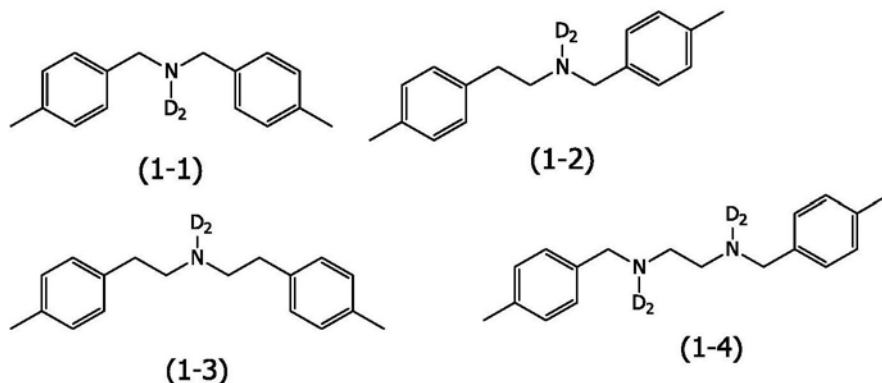


其中, A¹和A⁵各自独立地为单键或碳数1~5的亚烷基; A²和A⁴各自独立地为碳数1~5的亚烷基; A³为碳数1~6的亚烷基或亚环烷基; B¹和B²各自独立地为单键、-O-、-NH-、-NMe-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-C(=O)NMe-、-OC(=O)-、-NHC(=O)-、或-N(Me)C(=O)-; D₁是因热而被置换成氢原子的基团, a为0或1,



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(2)所示的结构单元。

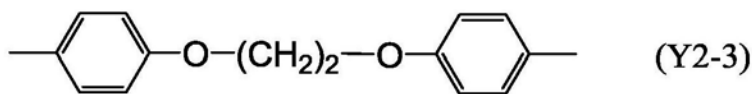
3. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,所述式(1)所示的结构单元中的Y₁为选自下述式(1-1)~(1-4)组成的组中的至少1种,



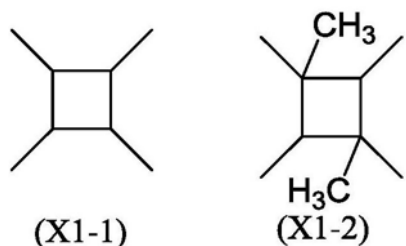
其中,D₂为叔丁氧基羰基或9-芴基甲氧基羰基。

4. 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用所述式(1-2)表示。

5. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,所述式(2)所示的结构单元中的Y₂用下述式(Y2-3)表示,



6. 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X₁和所述式(2)所示的结构单元中的X₂各自独立地用下述式(X1-1)或(X1-2)表示,



7. 一种液晶取向膜的制造方法,其中,对涂布权利要求1~6中任一项所述的液晶取向剂并烧成而得到的膜照射偏振紫外线后,用水或者水与有机溶剂的混合溶剂进行接触处理。

8. 根据权利要求7所述的液晶取向膜的制造方法,其中,水与有机溶剂的混合溶剂以20/80~80/20的质量比包含水和有机溶剂。

9. 根据权利要求7或8所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述有机溶剂为2-丙醇、甲醇、乙醇、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。

10. 根据权利要求7或8所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述有机溶剂为2-丙醇、甲醇或乙醇。

11. 根据权利要求7或8所述的液晶取向膜的制造方法,其中,在所述接触处理之后,将前述膜在150℃以上进行加热。

12.一种液晶取向膜,其是利用权利要求7~11中任一项所述的液晶取向膜的制造方法而得到的。

13.一种液晶表示元件,其具备权利要求12所述的液晶取向膜。

液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制作液晶取向膜的液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜、以及液晶表示元件。更详细而言,涉及用于形成能够利用光取向法、即照射偏振紫外线代替摩擦处理来赋予液晶取向能力的液晶取向膜的液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜、以及液晶表示元件。

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,主要使用将液晶取向剂涂布于玻璃基板等并烧成而得到的聚酰亚胺系液晶取向膜,所述液晶取向剂以聚酰胺酸(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。当今,根据工业上最普及的方法,该液晶取向膜通过用棉、尼龙、聚酯等的布沿着单一方向摩擦电极基板上形成的聚酰亚胺系液晶取向膜的表面、即进行摩擦处理来制作。

[0003] 在液晶取向膜的取向过程中对膜面进行摩擦处理的方法是简便且生产率优异的工业上有用的方法。但是,对液晶表示元件的高性能化、高清晰化、大型化的要求逐渐提高,因摩擦处理而产生的取向膜的表面划痕、起尘、由机械力或静电带来的影响、以及取向处理面内的不均匀性等各种问题变得明显。

[0004] 作为替代摩擦处理的方法,已知通过照射偏振紫外线而赋予液晶取向能力的光取向法。针对基于光取向法的液晶取向处理,在机理上提出了: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(非专利文献1)。另外,专利文献1提出了将主链具有环丁烷环等脂环结构的聚酰亚胺膜用于光取向法。

[0005] 上述那样的光取向法不仅具有在工业上也能够利用简便的制造工艺进行生产的优点,而且,在对基板沿水平方向(横向)施加电场并对液晶分子进行转换的横向电场(IPS: In Plane Switching)驱动方式、边缘场转换(以下记作FFS)驱动方式的液晶表示元件中,与利用摩擦处理法得到的液晶取向膜相比,通过使用由上述光取向法得到的液晶取向膜,能够期待液晶表示元件的对比度、视野角特性的提高。

[0006] 作为IPS驱动方式、FFS驱动方式的液晶表示元件中使用的液晶取向膜,在优异的液晶取向性、电特性等基本特性的基础上,需要抑制由IPS驱动方式、FFS驱动方式的液晶表示元件中产生的长期交流驱动导致的余像。

[0007] 但是,与利用摩擦而得到的液晶取向膜相比,通过光取向法而得到的液晶取向膜存在相对于高分子膜取向方向的各向异性小这一问题。各向异性小时,无法获得充分的液晶取向性,在制成液晶表示元件时,存在会产生余像等问题。对此,作为提高由光取向法而得到的液晶取向膜的各向异性的方法,提出了:通过加热而去除如下的低分子成分(分解产物),所述低分子成分是由于前述聚酰亚胺的主链因光照射而被切断从而生成的(专利文献2)。

[0008] 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。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开平9-297313号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2011-107266号公报

[0013] 非专利文献

[0014] 非专利文献1:《液晶光取向膜》木户脇、市村机能材料1997年11月号Vol.17No.11 13-22页

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

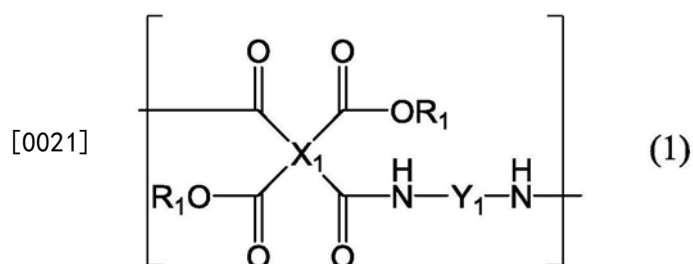
[0016] 本发明的目的在于,提供即使在通过照射偏振辐射线的光取向法来赋予液晶取向能力的情况下也能够获得与液晶表示元件中的密封剂、基板的粘接性(密合性)优异的液晶取向膜的液晶取向剂。

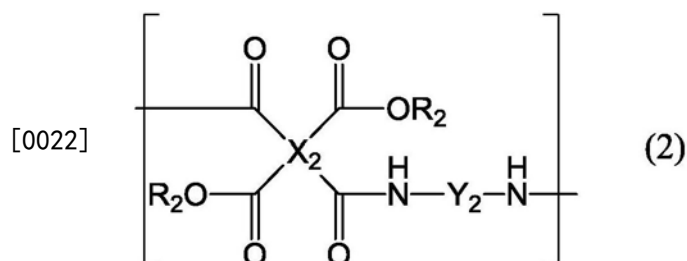
[0017] 另外,本发明的目的在于,提供能够获得长时间驱动后的余像特性良好、显示优异的黑亮度(对比度)的IPS驱动方式或FFS驱动方式的液晶表示元件的液晶取向膜。

[0018] 用于解决问题的方案

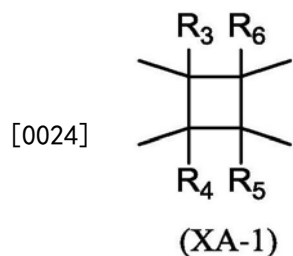
[0019] 本发明人进行深入研究时发现:通过含有选自聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少1种聚合物的液晶取向剂,能够实现上述课题,从而实现了本发明,所述聚酰亚胺前体是由具有脂肪族氨基的芳香族二胺和具有环丁烷结构的四羧酸二酐得到的,所述脂肪族氨基被因热而置换成氢原子的保护基团(以下也称为热脱离性基团。)取代。

[0020] 1.一种液晶取向剂,其特征在于,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下述式(1)所示的结构单元和下述式(2)所示的结构单元。

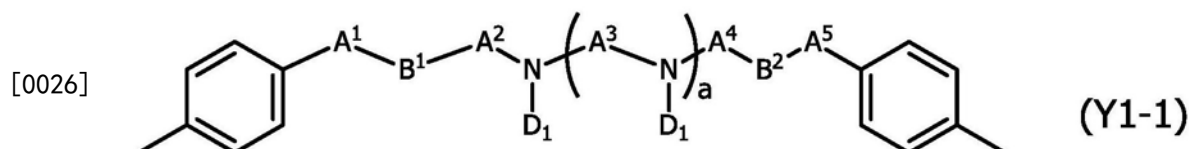




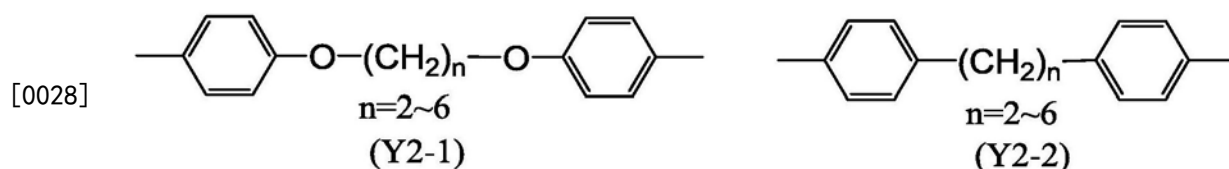
[0023] (其中, X_1 和 X_2 为下述式(XA-1)所示的4价有机基团; Y_1 为下述式(Y1-1)所示的2价有机基团; Y_2 为下述式(Y2-1)或(Y2-2)所示的2价有机基团; R_1 和 R_2 各自独立地为氢原子或碳数1~5的烷基。)



[0025] (其中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 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。)

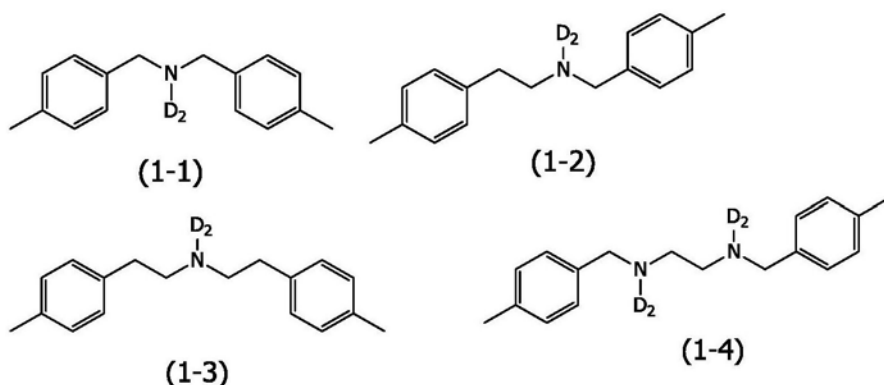


[0027] (其中, A^1 和 A^5 各自独立地为单键或碳数1~5的亚烷基; A^2 和 A^4 各自独立地为碳数1~5的亚烷基; A^3 为碳数1~6的亚烷基或亚环烷基; B^1 和 B^2 各自独立地为单键、-O-、-NH-、-NMe-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-C(=O)NMe-、-OC(=O)-、-NHC(=O)-、或-N(Me)C(=O)-; D_1 为因热而被置换成氢原子的基团, a 为0或1。)

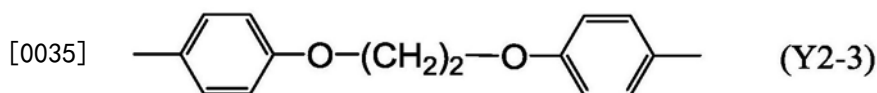


[0029] 2. 根据上述1所述的液晶取向剂,其中,前述聚酰亚胺前体中,相对于其具有的全部结构单元,具有20~80摩尔%的式(1)所示的结构单元,具有80~20摩尔%的式(2)所示的结构单元。

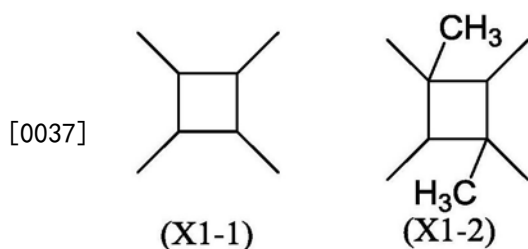
[0030] 3. 根据上述1或2所述的液晶取向剂,其中,前述式(1)所示的结构单元中的 Y_1 为选自下述式(1-1)~(1-4)组成的组中的至少1种。



[0031]

[0032] (其中, D₂为叔丁氧基羰基。)[0033] 4. 根据上述1~3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用前述式(1-2)表示。[0034] 5. 根据上述1~4中任一项所述的液晶取向剂, 其中, 前述式(2)所示的结构单元中的Y₂用下述式(Y2-3)表示。

[0035]

[0036] 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X₁和前述式(2)所示的结构单元中的X₂各自独立地用下述式(X1-1)或(X1-2)表示。

[0037]

[0038] 7. 一种液晶取向膜的制造方法, 其中, 对涂布上述1~6中任一项所述的液晶取向剂并烧成而得到的膜照射偏振紫外线后, 用水或者水与有机溶剂的混合溶剂进行接触处理。

[0039] 8. 根据上述7所述的液晶取向膜的制造方法, 其中, 水与有机溶剂的混合溶剂以20/80~80/20的质量比包含水和有机溶剂。

[0040] 9. 根据上述7或8所述的液晶取向膜的制造方法, 其中, 前述有机溶剂为2-丙醇、甲醇、乙醇、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。

[0041] 10. 根据上述7~9中任一项所述的液晶取向膜的制造方法, 其中, 前述有机溶剂为2-丙醇、甲醇或乙醇。

[0042] 11. 根据上述7~10中任一项所述的液晶取向膜的制造方法, 其中, 在前述接触处理之后, 将前述膜在150℃以上进行加热。

[0043] 12. 一种液晶取向膜, 其是利用上述7~11中任一项所述的液晶取向膜的制造方法而得到的。

[0044] 13. 一种液晶表示元件, 其具备上述12所述的液晶取向膜。

[0045] 发明的效果

[0046] 根据本发明的液晶取向剂, 能够获得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:保护基团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。

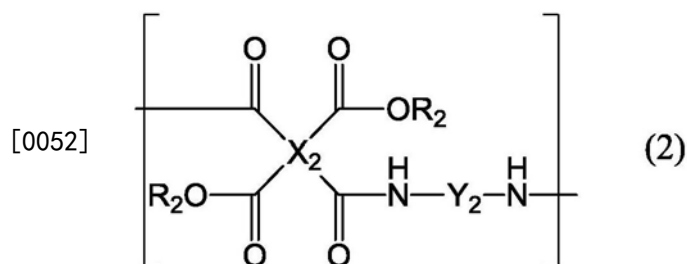
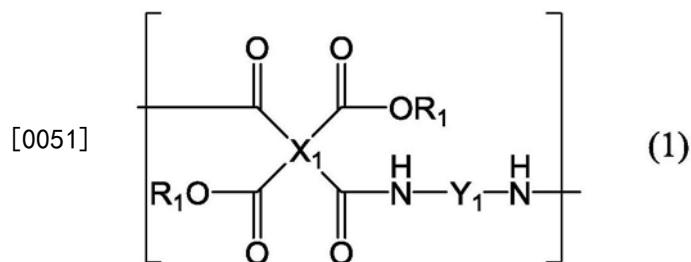
[0047] 由本发明的液晶取向剂形成的液晶取向膜即使在通过照射偏振辐射线的光取向法来赋予液晶取向能力的情况下,也能够通过与水性液体接触的处理而有效地去除因照射而产生的、构成液晶取向膜的聚合物等的分解产物。能够简便地去除分解产物的机理尚不明确,可以认为:由于通过加热而生成的氨基,分解物在水性液体中的溶解性提高。

[0048] 进而,通过将本发明的液晶取向剂用于IPS驱动方式、FFS驱动方式的液晶表示元件,能够获得长时间驱动后的余像特性良好且显示优异的黑亮度(对比度)的液晶表示元件。

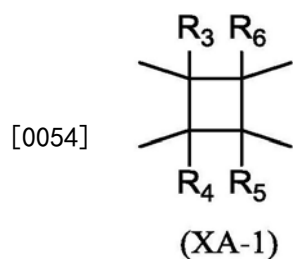
具体实施方式

[0049] <液晶取向剂>

[0050] 本发明的液晶取向剂特征在于,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(2)所示的结构单元。本发明中,式(1)所示的结构单元和下述式(2)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(2)所示的结构单元也可以存在于不同的聚酰亚胺前体中。



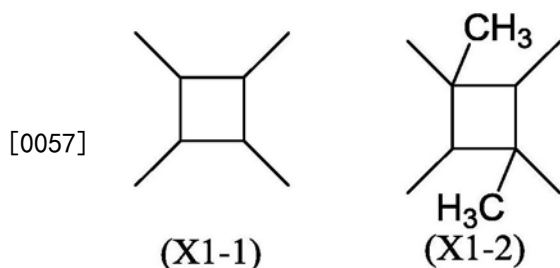
[0053] 式(1)和式(2)中, X_1 和 X_2 为下述式(XA-1)所示的4价有机基团。



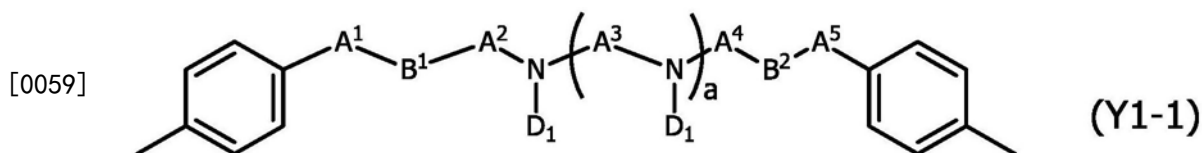
[0055] 式(XA-1)中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地为氢原子、卤素原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、碳数2~6的炔基、或者苯基。从液晶取向性的观点出发, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立

地优选为氢原子、卤素原子、甲基或乙基,更优选为氢原子或甲基。

[0056] X_1 和 X_2 优选各自独立地为下述式(X1-1)或(X1-2)所示的4价有机基团。



[0058] 上述式(1)和式(2)中, Y_1 为下述式(Y1-1)所示的2价有机基团, Y_2 为下述式(Y2-1)或(Y2-2)所示的2价有机基团, R_1 和 R_2 各自独立地为氢原子或碳数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, R_1 和 R_2 优选各自独立地为氢原子或甲基。



[0060] 式(Y1-1)中, A^1 和 A^5 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。 A^2 和 A^4 为碳数1~5的亚烷基,优选为亚甲基或亚乙基。

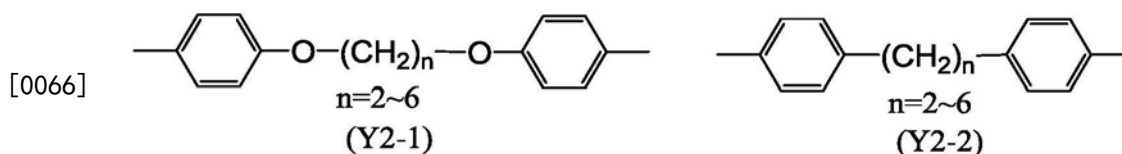
[0061] A^3 为碳数1~6的亚烷基或亚环烷基,从与密封剂中的官能团的反应性的观点出发,优选为亚甲基或亚乙基。

[0062] B^1 和 B^2 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-。

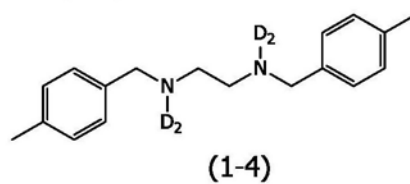
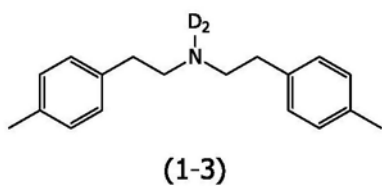
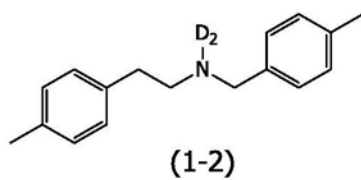
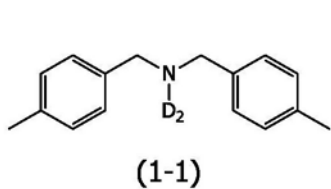
[0063] D_1 是因热而被置换成氢原子的基团、即热脱离性基团。该基团是氨基的保护基,只要是因热而被置换成氢原子的官能团,就对其结构没有特别限定。从液晶取向剂的保存稳定性的观点出发,该热脱离性基团优选在室温下不会脱离,优选为通过80℃以上的热而脱离的保护基,进一步优选为通过100℃以上的热而脱离的保护基,特别优选为通过120℃以上的热而脱离的保护基。脱离温度优选为250℃以下、更优选为230℃以下。过高的脱离温度会招致聚合物的分解,故不优选。

[0064] 从脱离温度的观点出发, D_1 特别优选为叔丁氧基羰基或9-苄基甲氧基羰基。

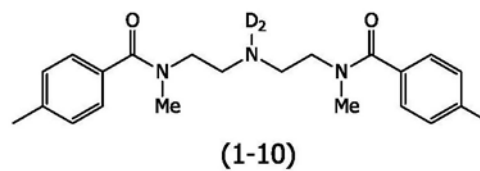
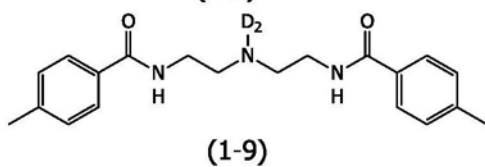
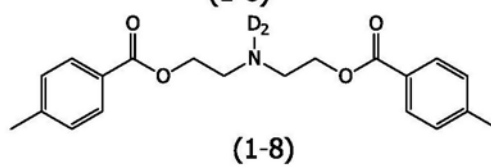
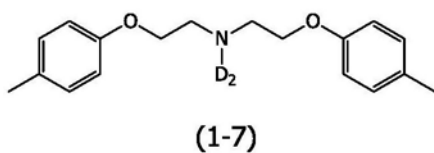
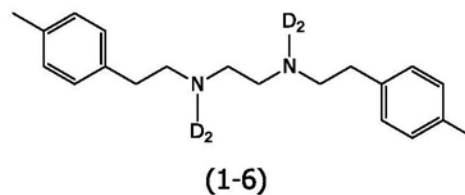
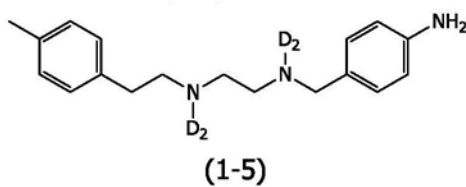
[0065] a 为0或1。

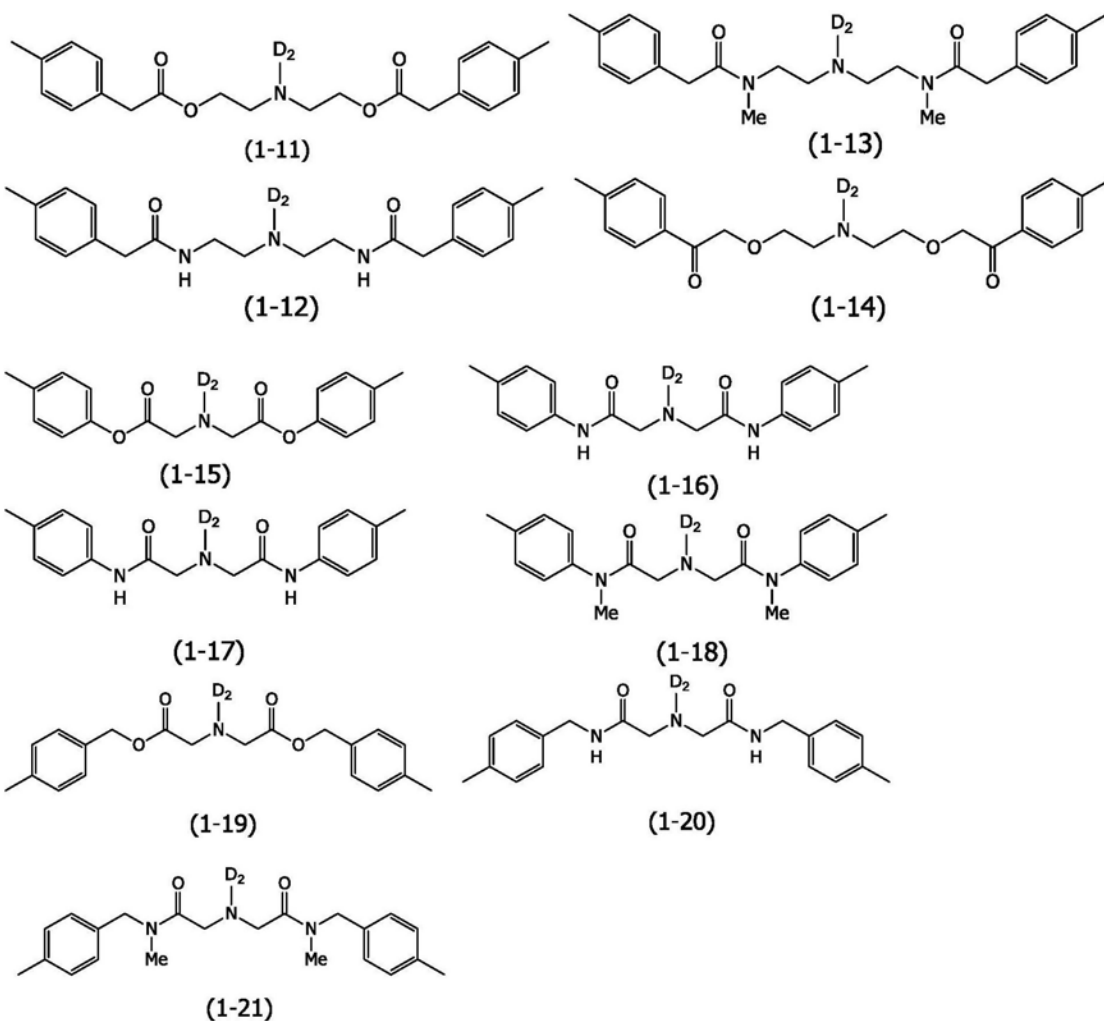


[0067] 上述式(1)所示的结构单元中的 Y_1 可以存在2种以上,作为具体例,可列举出下述式(1-1)~式(1-21)。



[0068]

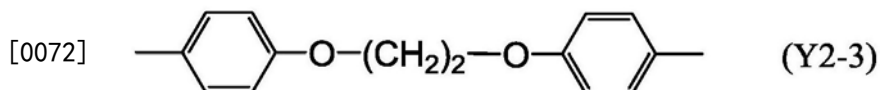




[0069]

[0070] 式(1-1)~(1-21)中,Me表示甲基,D₂为因热而被置换成氢原子的基团,优选为叔丁氧基羰基。

[0071] 作为上述式(2)所示的结构单元中的Y₂的具体例,可列举出下述式(Y2-3)。



[0073] 在选自具有上述式(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(1)所示的结构单元的比率优选为20~80摩尔%、更优选为30~60摩尔%。

[0074] 在选自具有上述式(2)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(2)所示的结构单元的比率优选为20~80摩尔%,从液晶取向性的观点出发,更优选为30~70摩尔%。

[0075] <聚酰亚胺前体的制造-聚酰胺酸的制造>

[0076] 本发明中的具有式(1)所示结构单元和式(2)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(2)所示结构单元的聚酰亚胺前体可以分别单独制造,也可以通过混合两者来制造。

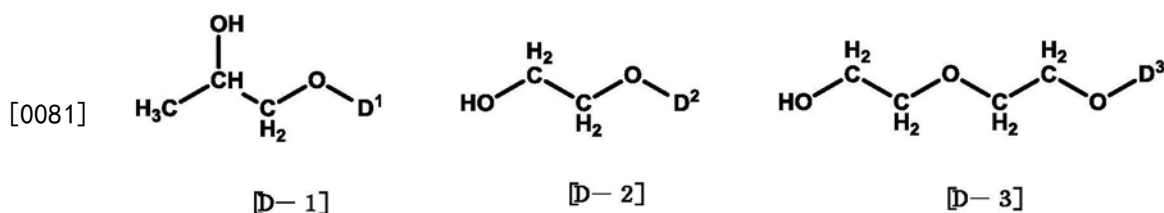
[0077] 另一方面,优选的是,如下所述那样,作为要与四羧酸或其二酐发生缩聚的二胺,

将提供式(1)所示结构单元的二胺和提供式(2)所示结构单元的二胺各使用1种以上,来制造具有式(1)所示结构单元和式(2)所示结构单元的聚酰亚胺前体。

[0078] 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(2)中的X₂的四羧酸或其二酐与提供Y₁的二胺和赋予Y₂的二胺在有机溶剂的存在下以-20℃~150℃、优选以0℃~50℃进行30分钟~24小时、优选1~12小时的缩聚反应,从而制造。

[0079] 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。

[0080] 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、二甲基亚砜或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]~式[D-3]所示的有机溶剂。



[0082] 式[D-1]中,D¹表示碳数1~3的烷基;式[D-2]中,D²表示碳数1~3的烷基;式[D-3]中,D³表示碳数1~4的烷基。

[0083] 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,也可以混合在所述溶剂中来使用。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。

[0084] 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%。

[0085] 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。

[0086] <聚酰亚胺前体的制造-聚酰胺酸酯的制造>

[0087] 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。

[0088] (A) 由聚酰胺酸进行制造时

[0089] 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以-20℃~150℃、优选以0℃~50℃反应30分钟~24小时、优选反应1~4小时来制造。

[0090] 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。

[0091] 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%。

[0092] (B)通过四羧酸二酯二氯化物与二胺的反应来制造时

[0093] 聚酰胺酸酯可以由四羧酸二酯二氯化物和二胺来制造。

[0094] 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以-20℃~150℃、优选以0℃~50℃反应30分钟~24小时、优选反应1~4小时来制造。

[0095] 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。

[0096] 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脱水,优选在氮气气氛中从而防止外气混入。

[0097] (C)由四羧酸二酯和二胺进行制造时

[0098] 聚酰胺酸酯可以通过将四羧酸二酯与二胺进行缩聚来制造。

[0099] 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以0℃~150℃、优选以0℃~100℃反应30分钟~24小时、优选反应3~15小时来制造。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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)或上述(B)的制造方法。

[0104] 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。

[0105] <聚酰亚胺>

[0106] 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,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。

[0107] 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。

[0108] 进行酰亚胺化反应时的温度为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 进行酰亚胺化反应的温度为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、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。

[0112] 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。

[0113] 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,从而使聚合物析出。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。

[0114] 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。

[0115] <液晶取向剂>

[0116] 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,所述聚酰亚胺前体具有上述式(1)所示的结构单元和上述式(2)所示的结构单

元。

[0117] 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2,500~150000、进一步优选为5000~50000。

[0118] 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重量%以上,从溶液的保存稳定性的观点出发,优选设为10重量%以下。

[0119] 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。

[0120] 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-戊酮等。

[0121] 其中,优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯。

[0122] 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]~式[D-3]所示的溶剂。

[0123] 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%。

[0124] 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。

[0125] 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、乳酸异戊酯或前述式[D-1]~式[D-

3]所示的溶剂等。

[0126] 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。

[0127] 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%。

[0128] 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的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或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。

[0129] <液晶取向膜的制造方法>

[0130] 本发明的液晶取向膜优选通过包括如下工序的液晶取向膜的制造方法来制造:将液晶取向剂涂布于基板并烧成的工序、对所得膜照射偏振紫外线的工序;用水或水与有机溶剂的混合溶剂对照射了紫外线的膜进行接触处理的工序。

[0131] 水与有机溶剂的混合溶剂中,水与有机溶剂的混合比以质量比计为20/80~80/20、优选为40/60~60/40、特别优选为50/50。

[0132] 作为有机溶剂的具体例,可列举出2-丙醇、甲醇、乙醇、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。其中,从因紫外线照射而产生的分解产物的溶解性的观点出发,作为有机溶剂,优选为2-丙醇、甲醇或乙醇,特别优选为2-丙醇。

[0133] (1) 将液晶取向剂涂布于基板并烧成的工序

[0134] 通过将如上操作而得到的液晶取向剂涂布于基板并干燥、烧成,能够得到聚酰亚胺膜或者将聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而成的膜。

[0135] 作为涂布本发明中使用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,若仅是单侧的基板,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。作为本发明中使用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。

[0136] 涂布本发明中使用的液晶取向剂后的干燥、烧成工序可以选择任意的温度和时间。通常,为了充分地去去除所含有的有机溶剂,以50~120℃使其干燥1分钟~10分钟,其后以150~300℃烧成5分钟~120分钟。烧成后的涂膜厚度没有特别限定,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。

[0137] (2) 对所得膜照射偏振紫外线的工序

[0138] 通过对利用上述(1)的方法而得到的膜照射偏振紫外线(也称为光取向处理),从而赋予各向异性。

[0139] 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。

[0140] 作为光取向处理的具体例,可列举出:对前述涂膜表面照射直线偏振的紫外线,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。作为紫外线的波长,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。

[0141] 前述辐射线的照射量优选处于1~10000mJ/cm²的范围、特别优选处于100~5000mJ/cm²的范围。

[0142] (3) 对照射了紫外线的膜进行接触处理的工序

[0143] 由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜优选用水或水与有机溶剂的混合溶剂进行接触处理。由此,作为液晶取向膜,能够进一步表现出良好的特性。

[0144] 作为液晶取向膜的接触处理,优选为浸渍处理、喷雾(喷涂)处理等膜与液体充分接触的处理。作为接触处理,优选的是,将膜在水或者包含水与有机溶剂的混合溶剂的水性液中进行优选为10秒~1小时、更优选为1分钟~30分钟的浸渍处理的方法。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。

[0145] 水与有机溶剂的混合溶剂以水与有机溶剂的质量比计优选以20/80~80/20的方式包含水与有机溶剂、更优选以40/60~60/40的方式包含水与有机溶剂。作为有机溶剂,可列举出2-丙醇、甲醇、乙醇、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。其中,优选为2-丙醇、甲醇或乙醇,特别优选为2-丙醇。

[0146] 在上述接触处理之后,为了去除所使用的有机溶剂,可以进行利用水、2-丙醇、丙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。

[0147] (4) 膜的加热工序

[0148] 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℃。

[0149] 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。

[0150] <液晶表示元件>

[0151] 本发明的液晶表示元件的特征在于,其具备通过前述液晶取向膜的制造方法而得到的液晶取向膜。

[0152] 本发明的液晶表示元件在利用上述方法由本发明所述的液晶取向剂通过前述液晶取向膜的制造方法而得到带液晶取向膜的基板后,利用公知的方法制作液晶单元,使用其来制成液晶表示元件。

[0153] 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。

[0154] 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。

[0155] 接着,在各基板上形成本发明的液晶取向膜。接着,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

[0156] 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。

[0157] 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。

[0158] 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。前述无机填充剂可以混合使用2种以上。

[0159] 实施例

[0160] 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和各特性的测定方法如下所示。

[0161] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0162] BCS:丁基溶纤剂

[0163] 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

[0164] DA-1:1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷

[0165] DA-2:2-叔丁氧基羰基氨基甲基对苯二胺(式中,Boc表示叔丁氧基羰基)

[0166] DA-3: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)

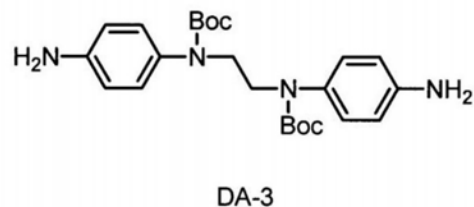
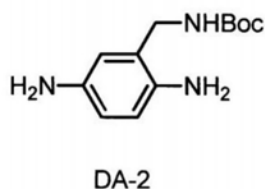
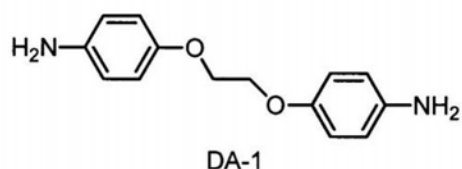
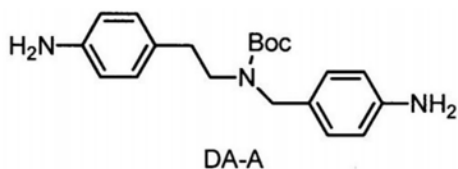
[0167] DA-5:下述式(DA-5)

[0168] DA-6:下述式(DA-6)

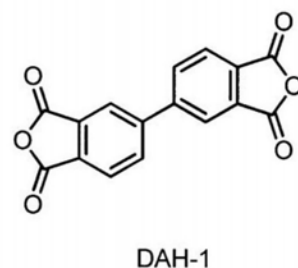
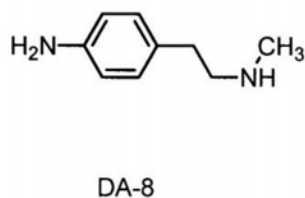
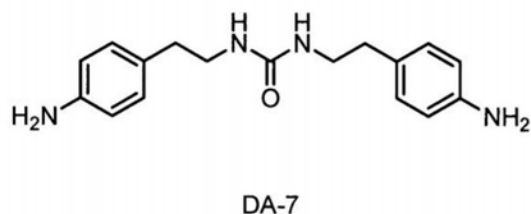
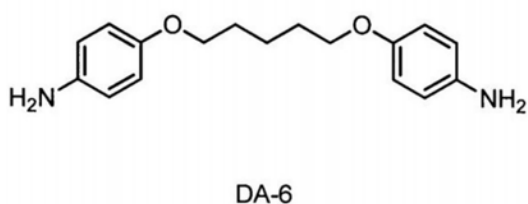
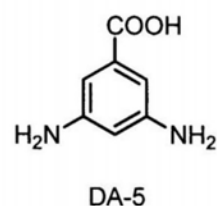
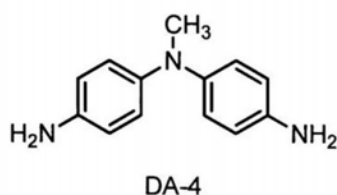
[0169] DA-7:下述式(DA-7)

[0170] DA-8:下述式(DA-8)

[0171] DAH-1:下述式(DAH-1)



[0172]



[0173] 实施例中使用的各特性的测定方法如下所示。

[0174] 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

[0175] 溶剂：氘代二甲基亚砷 (DMSO-d₆)

[0176] 标准物质：四甲基硅烷 (TMS)

[0177] 累积次数：8或32

[0178] [¹³C {¹H} NMR]

[0179] 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

[0180] 溶剂：氘代二甲基亚砷 (DMSO-d₆)

[0181] 标准物质：四甲基硅烷 (TMS)

[0182] 累积次数：256

[0183] [DSC]

[0184] 装置:差示扫描量热测定装置DSC1STARe系统(Mettler-Toledo International Inc.制)

[0185] 样品盘:密闭型Au盘

[0186] 升温速度:10℃/分钟

[0187] 熔点:分析最低温度下的吸热峰温度

[0188] [粘度]

[0189] 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。

[0190] [分子量]

[0191] 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。)

[0192] GPC装置:Shodex公司制(GPC-101)

[0193] 柱:Shodex公司制(KD803、KD805串联)

[0194] 柱温:50℃

[0195] 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·无水晶体(正磷酸)为30mmol/L、四氢呋喃(THF)为10ml/L)

[0196] 流速:1.0ml/分钟

[0197] 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、100000、30000)和Polymer Laboratories Ltd.制造的聚乙二醇(峰值分子量(Mp)约为12000、4000、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、1000这4种混合而成的样品;以及,将150000、30000、4000这3种混合而成的样品。

[0198] <酰亚胺化率的测定>

[0199] 将聚酰亚胺粉末20mg放入NMR样品管(NMR取样管规格、Φ5(草野科学株式会社制))中,添加氘代二甲基亚砷(DMSO-d₆、0.05%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9.5ppm~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。

[0200] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0201] 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。

[0202] <密合性的评价>

[0203] 密合性评价的样品如下那样地制作。在30mm×40mm的ITO基板上通过旋涂来涂布液晶取向剂。使所涂布的基板在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对该涂膜面照射波

长254nm的紫外线后,进而隔着偏振片照射消光比为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。

[0204] 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造的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、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℃的温度使其热固化1小时,从而制作样品。

[0205] 其后,对于样品基板,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,测定剥离时的压力(N)。

[0206] <液晶单元的制作>

[0207] 利用如下方法,制作具备FFS(边缘场转换,Fringe Field Switching)模式液晶表示元件的构成的液晶单元。

[0208] 首先准备带电电极的基板。基板是尺寸为30mm $\times$ 50mm且厚度为0.7mm的玻璃基板。在基板上,作为第1层,形成了用于构成对向电极且具备实心状图案的ITO电极。在第1层的对向电极上,作为第2层,形成了利用CVD法而成膜的SiN(氮化硅)膜。作为第2层的SiN膜的膜厚为500nm,其作为层间绝缘膜而发挥功能。在作为第2层的SiN膜上,作为第3层,配置将ITO膜图案化而形成的梳齿状像素电极,从而形成第1像素和第2像素这两个像素。各像素的尺寸是:纵10mm且横约为5mm。此时,第1层的对向电极与第3层的像素电极因第2层的SiN膜的作用而呈电绝缘。

[0209] 第3层的像素电极具有中央部分发生弯曲的“<”形电极要素经多个排列而构成的梳齿状形状。各电极要素的宽度方向的宽度是3 μ m,电极要素间的间隔为6 μ m。形成各像素的像素电极由中央部分发生弯曲的“<”形电极要素多个排列而构成,因此各像素的形状不是长方形,而是具备与电极要素同样地在中央部分发生弯曲的、类似于粗体的“<”的形状。并且,各像素以该中央的弯曲部分为界被上下分割,具有弯曲部分上侧的第1区域和下侧的第2区域。

[0210] 对比各像素的第1区域和第2区域时,构成它们的像素电极的电极要素的形成方向不同。即,将后述液晶取向膜的摩擦方向作为基准时,在像素的第1区域中,以呈现+10°的角度(顺时针)的方式形成像素电极的电极要素,在像素的第2区域中,以呈现-10°的角度(顺时针)的方式形成像素电极的电极要素。即,各像素的第1区域与第2区域如下构成:通过在像素电极与对向电极之间施加电压而诱发的液晶的、基板面内的旋转动作(平面切换)的方向互为相反方向。

[0211] 接着,用孔径为1.0 μ m的过滤器过滤所得液晶取向剂后,通过旋涂而涂布在所准备的上述带电电极的基板和背面形成有ITO膜且具有高度为4 μ m的柱状间隔物的玻璃基板。在80℃的加热板上干燥5分钟后,用230℃的热风循环式烘箱进行20分钟烧成,形成膜厚为100nm的涂膜。隔着偏振片对该涂膜面照射消光比为10:1以上的直线偏振且波长为254nm的紫外线。使该基板在选自水和有机溶剂中的至少1种溶剂中浸渍3分钟,接着使其在纯水中浸渍1分钟,在150℃~300℃的热板上加热5分钟,得到带液晶取向膜的基板。将上述两片基板作

为一组,在基板上印刷密封剂,将另一片基板以液晶取向膜面面对面且取向方向为 0° 的方式进行贴合后,使密封剂固化,从而制作空单元。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,得到FFS驱动液晶单元。其后,将所得液晶单元以 110°C 加热1小时,放置一夜后,用于各评价。

[0212] <由长期交流驱动导致的余像评价>

[0213] 对于由上述方法制作的液晶单元,在 60°C 的恒温环境下以60Hz的频率施加120小时的 $\pm 5\text{V}$ 的交流电压。其后,使液晶单元的像素电极与对向电极之间呈现短路状态,直接在室温下放置一天。

[0214] 放置后,将液晶单元设置在以偏振轴垂直的方式配置的2片偏振片之间,在未施加电压的状态下点亮背光,调整液晶单元的配置角度,以使透射光的亮度达到最小。然后,将使液晶单元从第1像素的第2区域最暗的角度旋转至第1区域最暗的角度时的旋转角度作为角度 Δ 而算出。第2像素也同样地,将第2区域与第1区域进行比较,算出同样的角度 Δ 。并且,将第1像素和第2像素的角度 Δ 值的平均值作为液晶单元的角度 Δ 而算出,交流驱动残影 Δ 不足0.3时记作“良好”,为0.3以上时记作“不良”。

[0215] <液晶单元的亮点的评价(对比度)>

[0216] 上述制作的液晶单元的对比度评价通过黑亮度的评价来进行。具体而言,用crossed Nichol prism设置液晶单元,利用倍率设为5倍的偏光显微镜(ECLIPSE E600WPOL)(尼康株式会社制)观察液晶单元,数出可确认的亮点数。

[0217] 亮点数不足10个时记作“良好”、亮点数为10个以上时记作“不良”。

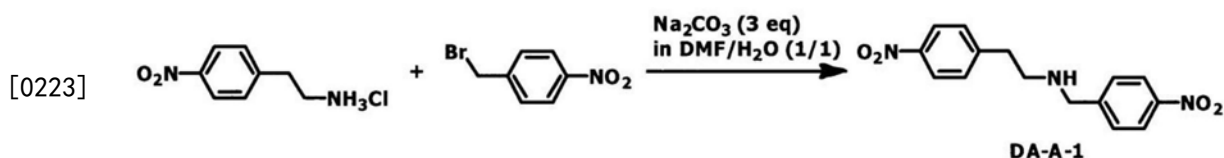
[0218] <二胺化合物的合成>

[0219] [芳香族二胺化合物(DA-A)的合成]

[0220] 经由以下示出的3步骤的路径来合成芳香族二胺化合物(DA-A)。

[0221] (合成例1)

[0222] 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

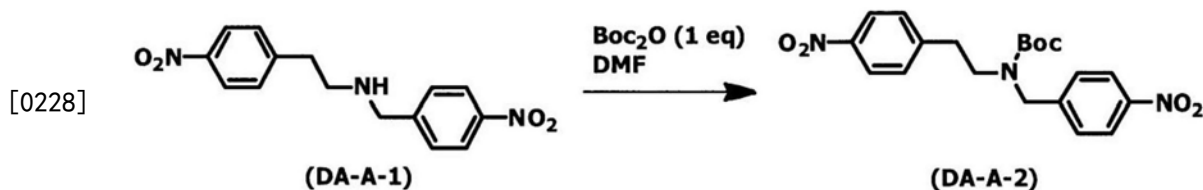


[0224] 将2-(4-硝基苯基)乙胺盐酸盐(50.0g、247mmol)溶解于水(300g)、DMF(50.0g),添加碳酸钠(78.4g、740mmol),在 25°C 下耗费1小时滴加4-硝基苄基溴化物(53.3g、247mmol)的DMF溶液(200g)。滴加过程中,追加DMF/水=1/1(w/w、100g),消除由析出物导致的搅拌不良。直接在室温下搅拌20小时,进而以 40°C 搅拌4小时,然后利用高效液相色谱(以下简称为HPLC)确认原料的消失。其后,将反应液自然冷却至室温,对析出物进行过滤,用水(150g)清洗2次,并用2-丙醇(50.0g)清洗2次,在 50°C 下进行减压干燥,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%)。

[0225] ^1H NMR(DMSO- d_6): δ 8.18(d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 8.15(d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.59, (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.52(d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 3.87(s, 2H, CH_2), 2.91(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2), 2.80(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2), 2.46(s, 1H, NH). ^{13}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).

[0226] 熔点 (DSC) : 123°C

[0227] 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

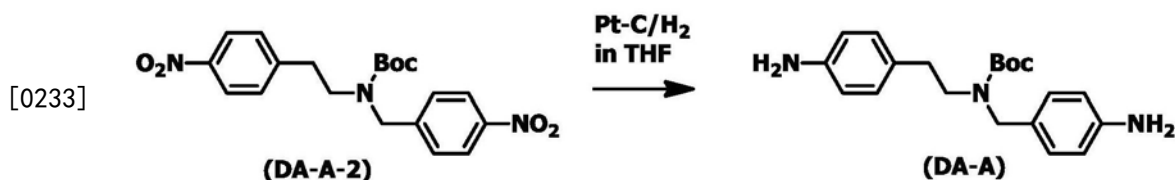


[0229] 将N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄胺 (73g、0.24mol) 溶解于DMF (371g), 在2~8°C下耗费10分钟滴加二碳酸二叔丁酯 (54g、0.24mol)。其后, 以20°C搅拌4小时, 确认原料的消失。接着, 减压蒸馏去除DMF, 向反应液中添加醋酸乙酯 (371g), 用水 (371g) 清洗3次。其后, 浓缩有机相而得到橙色油 (粗收量: 96g、粗收率: 97%)。利用硅胶柱色谱 (己烷/醋酸乙酯=7/3 (v/v, R_f=0.3) 对该粗产物进行精制, 从而得到黄色油。(粗收量: 82.0g、粗收率: 82.8% (2步骤))。向该黄色油中添加甲醇 (118g), 以50°C使其溶解后, 一边搅拌一边冷却, 以0~5°C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))。

[0230] ¹H NMR (DMSO-d₆) : δ8.22 (d, J=8.4Hz, 2H, C₆H₄), 8.18-8.16 (br, 2H, C₆H₄), 7.51 (d, J=8.4Hz, 2H, C₆H₄), 7.48 (br, 2H, C₆H₄), 4.57-4.54 (br, 2H, CH₂), 3.55-3.49 (br, 2H, CH₂), 2.97 (br, 2H, CH₂), 1.36-1.32 (br, 9H, tert-Bu). ¹³C {¹H} NMR (DMSO-d₆) : δ155.2, 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).

[0231] 熔点 (DSC) : 77°C

[0232] 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



[0234] 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%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%)。将其以80°C溶解于甲苯 (198g) 后, 以2°C搅拌1小时, 从而使结晶析出。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%)。

[0235] ¹H NMR (DMSO-d₆) : δ6.92 (d, J=8.0Hz, 2H, C₆H₄), 6.84-6.76 (br, 2H, C₆H₄), 6.54 (d, J=8.0Hz, 2H, C₆H₄), 6.50 (d, J=8.0Hz, 2H, C₆H₄), 4.98 (s, 2H, NH₂), 4.84 (s, 2H, NH₂), 4.16 (br, 2H, CH₂), 3.13 (br, 2H, CH₂), 2.51 (br, 2H, CH₂), 1.41 (s, 9H, tert-Bu). ¹³C {¹H} NMR (DMSO-d₆) : δ155.4, 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).

[0236] 熔点 (DSC) : 103°C

[0237] (实施例1)

[0238] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取DA-1 2.93g (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),进而添加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℃下的粘度为205mPa·s。另外,该聚酰胺酸的Mn为10530、Mw为29900。

[0239] 向100ml锥形瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-1) 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(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。

[0240] (实施例2)

[0241] 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139ml甲醇中,滤取所析出的沉淀物,接着,用139ml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。

[0242] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为75%、Mn为7120、Mw为12485。

[0243] 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24小时而使其溶解,得到聚酰亚胺溶液(PI-1)。进而,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、BCS 4.00g,以25℃混合8小时,从而得到液晶取向剂(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。

[0244] (实施例3)

[0245] 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-2)。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。

[0246] 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-2) 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137ml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。

[0247] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为67%、Mn为13480、Mw为24000。

[0248] 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、BCS 4.00g,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。

[0249] (实施例4)

[0250] 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-3)。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。

[0251] 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1.69g、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。

[0252] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为68%、Mn为8300、Mw为22020。

[0253] 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-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。

[0254] (实施例5)

[0255] 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NMP 82.57g,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-4)。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。

[0256] 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 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。

[0257] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为75%、Mn为13930、Mw为30010。

[0258] 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、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。

[0259] (实施例6)

[0260] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取DA-4 4.27g (20.00mmol)、DA-5 0.76g (5.00mmol),添加NMP 31.31g、GBL 44.73g,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DAH-17.19g (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-5)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为810mPa·s。

[0261] 向放入了搅拌子的100mL样品管中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-5) 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-5)。

[0262] (实施例7)

[0263] 向带搅拌装置和带氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取DA-6 1.43g (5.00mmol)、DA-7 2.98g (10.00mmol)、DA-8 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-6)的溶液。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为190mPa·s。

[0264] 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) 14.65g,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-6)。

[0265] (比较例1)

[0266] 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 9.01g使得固体成分浓度达到10质量%,在室温下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-7)。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16530、Mw为37900。

[0267] 向100ml锥形瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-7) 18.00g,添加NMP 6.00g、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。

[0268] (比较例2)

[0269] 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-2 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-8)。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。

[0270] 向100ml锥形瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-8) 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。

[0271] (比较例3)

[0272] 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-3 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-9)。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。

[0273] 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-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。

[0274] 将上述实施例1~7中得到的液晶取向剂(A-1)~(A-7)和比较例1~3中得到的液晶取向剂(B-1)~(B-3)的详情示于下述的表1。

[0275] [表1]

[0276]

	液晶取向剂	聚合物	二胺
实施例1	(A-1)	聚酰胺酸(PAA-1)	DA-1、DA-A
实施例2	(A-2)	聚酰亚胺(PI-1)	DA-1、DA-A
实施例3	(A-3)	聚酰亚胺(PI-2)	DA-1、DA-A
实施例4	(A-4)	聚酰亚胺(PI-3)	DA-1、DA-A
实施例5	(A-5)	聚酰亚胺(PI-4)	DA-1、DA-A、对苯二胺
实施例6	(A-6)	聚酰亚胺(PI-1) 聚酰胺酸(PAA-5)	DA-1、DA-A、DA-4、DA-5
实施例7	(A-7)	聚酰亚胺(PI-1) 聚酰胺酸(PAA-6)	DA-1、DA-A、DA-6、DA-7、 DA-8
比较例1	(B-1)	聚酰胺酸(PAA-7)	DA-1
比较例2	(B-2)	聚酰胺酸(PAA-8)	DA-1、DA-2
比较例3	(B-3)	聚酰胺酸(PAA-9)	DA-1、DA-3

[0277] (实施例8)

[0278] 将实施例1中得到的液晶取向剂(A-1)用孔径为1.0μm的过滤器过滤后,利用上述<密合性的评价>的方法制作样品,进行密封密合性的评价。密合强度为12.7N。

[0279] (实施例9)

[0280] 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,利用上述<密合性的评价>的方法制作样品,进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为13.2N。

[0281] (实施例10)

[0282] 除了使用实施例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)之外,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品,进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为11.0N。

[0283] (实施例11)

[0284] 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,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为11.0N。

[0285] (实施例12)

[0286] 除了使用实施例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)之外,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品,进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为10.2N。

[0287] (实施例13)

[0288] 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),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,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为10.3N。

[0289] (实施例14)

[0290] 除了使用实施例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)之外,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品,进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为15.1N。

[0291] (实施例15)

[0292] 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,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品。进行密封密合性评价的结果,剥离时的强度为15.4N。

[0293] (实施例16)

[0294] 除了使用实施例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)之外,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品,进行密封密合性评价的结果,剥离时的强度为12.9N。

[0295] (实施例17)

[0296] 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,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为13.1N。

[0297] (实施例18)

[0298] 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,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为25.2N。

[0299] (实施例19)

[0300] 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,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品。进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为20.0N。

[0301] (比较例4)

[0302] 除了使用比较例1中得到的液晶取向剂(B-1)之外,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品,进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为3.7N。

[0303] (比较例5)

[0304] 除了使用比较例2中得到的液晶取向剂(B-2)之外,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品,进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为8.0N。

[0305] (比较例6)

[0306] 除了使用比较例3中得到的液晶取向剂(B-3)之外,利用与上述<密合性的评价>相同的方法制作样品,进行密封密合性评价,结果剥离时的强度为7.3N。

[0307] [表2]

[0308]

	液晶取向剂	接触处理的溶剂	密合强度[N]
实施例8	(A-1)	纯水	12.7
实施例9	(A-1)	纯水/2-丙醇=1/1	13.2
实施例10	(A-2)	纯水	11.0
实施例11	(A-2)	纯水/2-丙醇=1/1	11.0
实施例12	(A-3)	纯水	10.2
实施例13	(A-3)	纯水/2-丙醇=1/1	10.3
实施例14	(A-4)	纯水	15.1
实施例15	(A-4)	纯水/2-丙醇=1/1	15.4
实施例16	(A-5)	纯水	12.9
实施例17	(A-5)	纯水/2-丙醇=1/1	13.1
实施例18	(A-6)	纯水/2-丙醇=1/1	25.2
实施例19	(A-7)	纯水/2-丙醇=1/1	20.0
比较例4	(B-1)	纯水	3.7
比较例5	(B-2)	纯水	8.0
比较例6	(B-3)	纯水	7.3

[0309] (实施例20)

[0310] 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,通过旋涂而涂布于所准备的上述带电极的基板和背面形成有ITO膜且具有高度为4 μ m的柱状间隔物的玻璃基板上。在80℃的热板上干燥5分钟后,用230℃的热风循环式烘箱进行20分钟烧成,形成膜厚为100nm的涂膜。隔着偏振片以0.2J/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。使该基板在纯水中浸渍3分钟,在230℃的热板上干燥14分钟,得到带液晶取向膜的基板。将上述两片基板作为一组,在基板上印刷密封剂,将另一片基板以液晶取向膜面面对面、取向方向为0°的方式进行粘贴后,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FFS驱动液晶单元。其后,将所得液晶单元以110℃加热1小时,放置一夜,实施由长期交流驱动导致的余像评价。长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,为良好。另外,进行单元中的亮点观察,结果亮点数不足10个,为良好。

[0311] (实施例21)

[0312] 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20相同的方法制作FFS驱动液晶单元。对该FFS驱动液晶单元实施由长期交流驱动导致的余像评价。长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,为良好。另外,进行单元中的亮点观察,结果亮点数不足10个,为良好。

[0313] (实施例22)

[0314] 除了使用实施例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)之外,利用与实施例20相同的方法制作FFS驱动液晶单元。对该FFS驱动液晶单元实施由长期交流驱动导致的余像评价。长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,为良好。另外,进行单元中的亮点观察,结果亮点数不足10个,为良好。

[0315] (实施例23)

[0316] 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),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20相同的方法制作FFS驱动液晶单元。对该FFS驱动液晶单元实施由长期交流驱动导致的余像评价。长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,为良好。另外,进行单元中的亮点观察,结果亮点数不足10个,为良好。

[0317] (实施例24)

[0318] 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20相同的方法制作FFS驱动液晶单元。对该FFS驱动液晶单元实施由长期交流驱动导致的余像评价。长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,为良好。另外,进行单元中的亮点观察,结果亮点数不足10个,为良好。

[0319] (实施例25)

[0320] 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20相同的方法制作FFS驱动液晶单元。对该FFS驱动液晶单元实施由长期交流驱动导致的余像评价。长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,为良好。另外,进行单元中的亮点观察,结果亮点数不足10个,为良好。

[0321] (实施例26)

[0322] 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20相同的方法制作FFS驱动液晶单元。针对该FFS驱动液晶单元,实施由长期交流驱动导致的余像评价。长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,为良好。另外,进行单元中的亮点观察,结果亮点数不足10个,为良好。

[0323] (实施例27)

[0324] 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20相同的方法制作FFS驱动液晶单元。对该FFS驱动液晶单元实施由长期交流驱动导致的余像评价。长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,为良好。另外,进行单元中的亮点观察,结果亮点数不足10个,为良好。

[0325] (比较例7)

[0326] 除了使用比较例1中得到的液晶取向剂(B-1)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1)之外,利用与实施例20相同的方法制作FFS驱动液晶单元。对该FFS驱动液晶单元实施由长期交流驱动导致的余像评价。长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以上,为不良。另外,进行单元中的亮点观察,结果亮点数为10个以上,为不良。

[0327] (比较例8)

[0328] 除了使用比较例2中得到的液晶取向剂(B-2)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1)之外,利用与实施例20相同的方法制作FFS驱动液晶单元。对该FFS驱动液晶单元实施由长期交流驱动导致的余像评价。长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以上,为不良。另外,进行单元中的亮点观察,结果亮点数为10个以上,为不良。

[0329] (比较例9)

[0330] 除了使用比较例3中得到的液晶取向剂(B-3)来代替实施例1中得到的液晶取向剂(A-1)之外,利用与实施例20相同的方法制作FFS驱动液晶单元。对该FFS驱动液晶单元实施由长期交流驱动导致的余像评价。长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以上,为不良。另外,进行单元中的亮点观察,结果亮点数为10个以上,为不良。

[0331] 产业上的可利用性

[0332] 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的液晶取向膜。另外,对于由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜而言,作为对比度降低的主要原因的亮点少,且能够降低由IPS驱动方式、FFS驱动方式的液晶表示元件中发生的交流驱动而导致的余像,能够得到余像特性优异的IPS驱动方式、FFS驱动方式的液晶表示元件。因此,能够应用于要求高表示品质的液晶表示元件。

[0333] 需要说明的是,将2013年10月23日申请的日本专利申请2013-220596号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容援引至此,作为本发明的说明书的公开内容。

专利名称(译)	液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件		
公开(公告)号	CN105659156B	公开(公告)日	2019-02-01
申请号	CN201480058454.2	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	C08G73/10 C08G73/1067 C08G73/1071 C09K19/56 G02F1/133723 G02F1/133788 G02F2001/133738 B05D3/007		
代理人(译)	刘新宇		
审查员(译)	谭欣		
优先权	2013220596 2013-10-23 JP		
其他公开文献	CN105659156A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供用于获得具有良好的密封密合性和余像特性、照射紫外线后产生的分解产物的去除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(2)所示的结构单元。其中，X₁、X₂为4价有机基团；Y₁、Y₂为2价有机基团；R₁、R₂为氢原子或碳数1~5的烷基。

