



(10) 授权公告号 CN 112703447 B

(45) 授权公告日 2024. 12. 13

(21) 申请号 201980059567.7

(22) 申请日 2019.09.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112703447 A

(43) 申请公布日 2021.04.23

(30) 优先权数据
2018-173034 2018.09.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.11

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/035868 2019.09.12

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/054797 JA 2020.03.19

(73) 专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 野田尚宏 三宅一世

(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
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
G02F 1/1337 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 107615145 A, 2018.01.19
Qing Liu, et al.. Cyclobutane
Derivatives As Novel Nonpeptidic Small
Molecule Agonists of Glucagon-Like
Peptide-1 Receptor. Journal of medicinal
chemistry. 2011, 第55卷(第1期), 250-267.

审查员 章园园

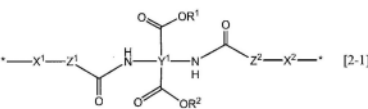
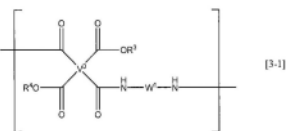
权利要求书4页 说明书40页

(54) 发明名称

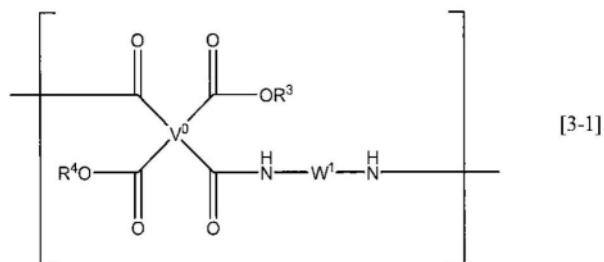
液晶取向剂、液晶取向膜及液晶表示元件以
及二胺及其制造方法以及聚合物

(57) 摘要

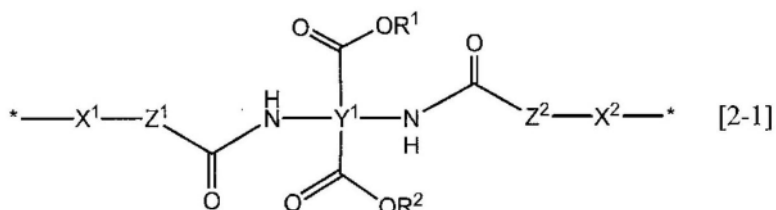
一种液晶取向剂,其含有选自包含下述式
[3-1]所示结构单元的聚酰亚胺前体及作为其酰
亚胺化合物的聚酰亚胺中的至少一种聚合物。式
[3-1]中, V^0 为源自四羧酸衍生物的四价的有机
基团, W^1 为下述式[2-1]所示的二价的有机基团,
 R^3 及 R^4 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~5
的烷基。式[2-1]中, Y^1 为具有脂环式结构的四价
的有机基团, X^1 、 X^2 为二价的有机基团, Z^1 、 Z^2 各自
独立地为单键、-NH-、或-O-, R^1 及 R^2 各自独立地
表示碳原子数1~5的烷基,*表示键合的部位。



1. 一种液晶取向剂,其含有选自包含下述式[3-1]所示结构单元的聚酰亚胺前体及作为其酰亚胺化合物的聚酰亚胺中的至少一种聚合物,



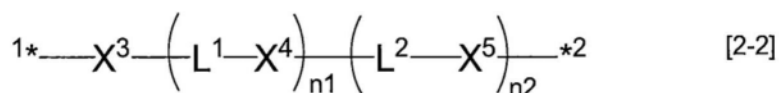
式[3-1]中, V^0 为源自四羧酸衍生物的四价的有机基团, W^1 为下述式[2-1]所示的二价的有机基团, R^3 及 R^4 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~5的烷基,



式[2-1]中, Y^1 为具有脂环式结构的四价的有机基团, X^1 、 X^2 为二价的有机基团, Z^1 、 Z^2 各自独立地为单键、-NH-、或-O-; R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基,*表示键合的部位。

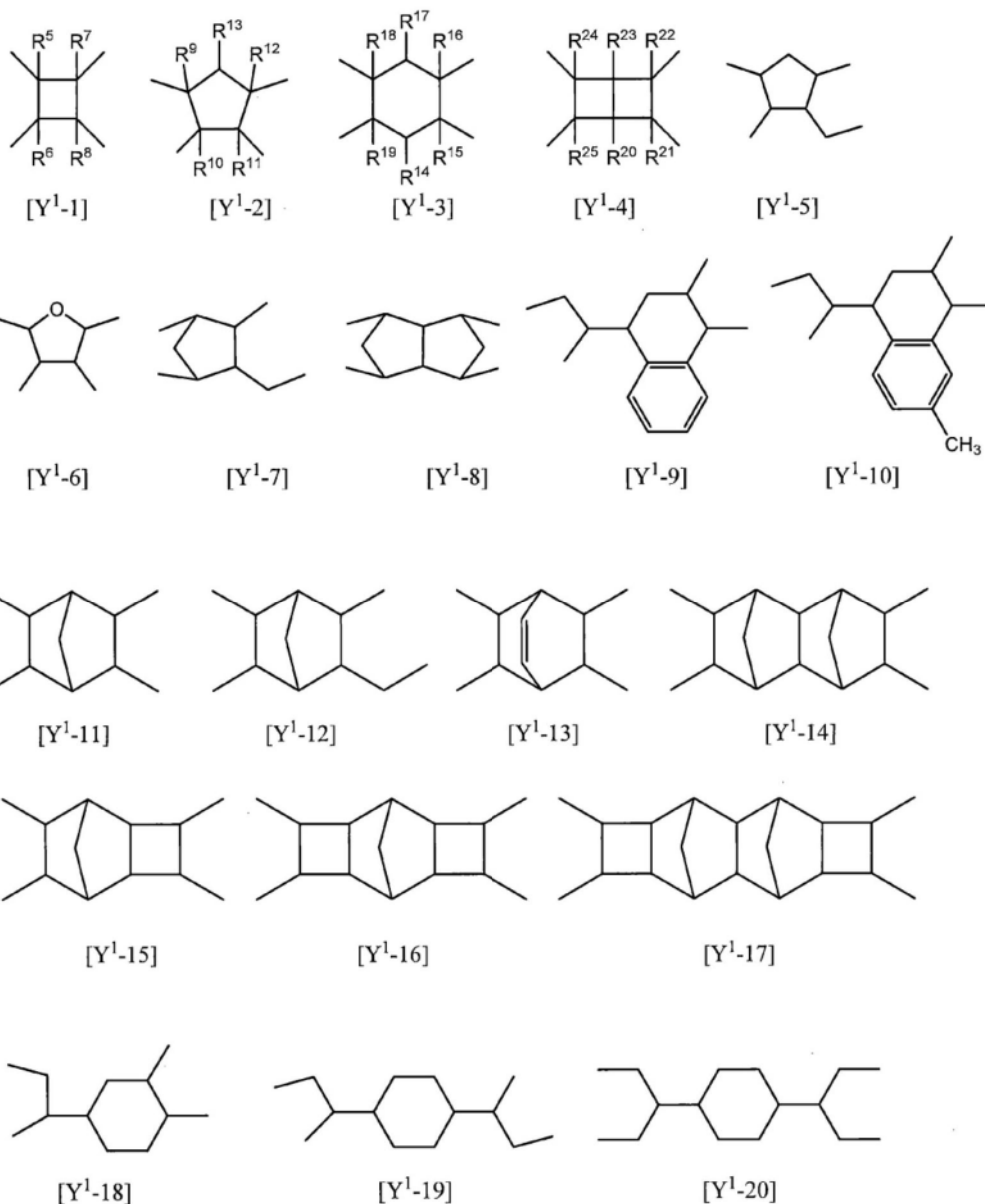
2. 根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,所述式[2-1]的 X^1 、 X^2 为具有亚苯基的二价的有机基团。

3. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,所述式[2-1]的 X^1 、 X^2 为下述式[2-2]所示的二价的有机基团,



式[2-2]中, X^3 、 X^5 独立地表示任选具有取代基的亚苯基; X^4 表示碳数10以下的二价的基团; L^1 、 L^2 独立地表示单键、-O-、或-S-; $n1$ 、 $n2$ 独立地表示0或1;*1、*2表示键合部位,*1、*2中一者与 Z^1 或 Z^2 键合、另一者与氮原子键合。

4. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,所述式[2-1]中,具有脂环式结构的四价的有机基团选自下述式 $[Y^1-1]$ ~式 $[Y^1-20]$,

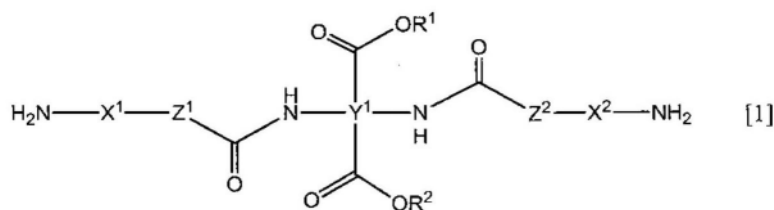


式[Y¹-1]~式[Y¹-4]中,R⁵~R²⁵各自独立地为氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的1价的有机基团或苯基,任选相同或不同。

5.一种液晶取向膜,其由权利要求1~4中任一项所述的液晶取向剂得到。

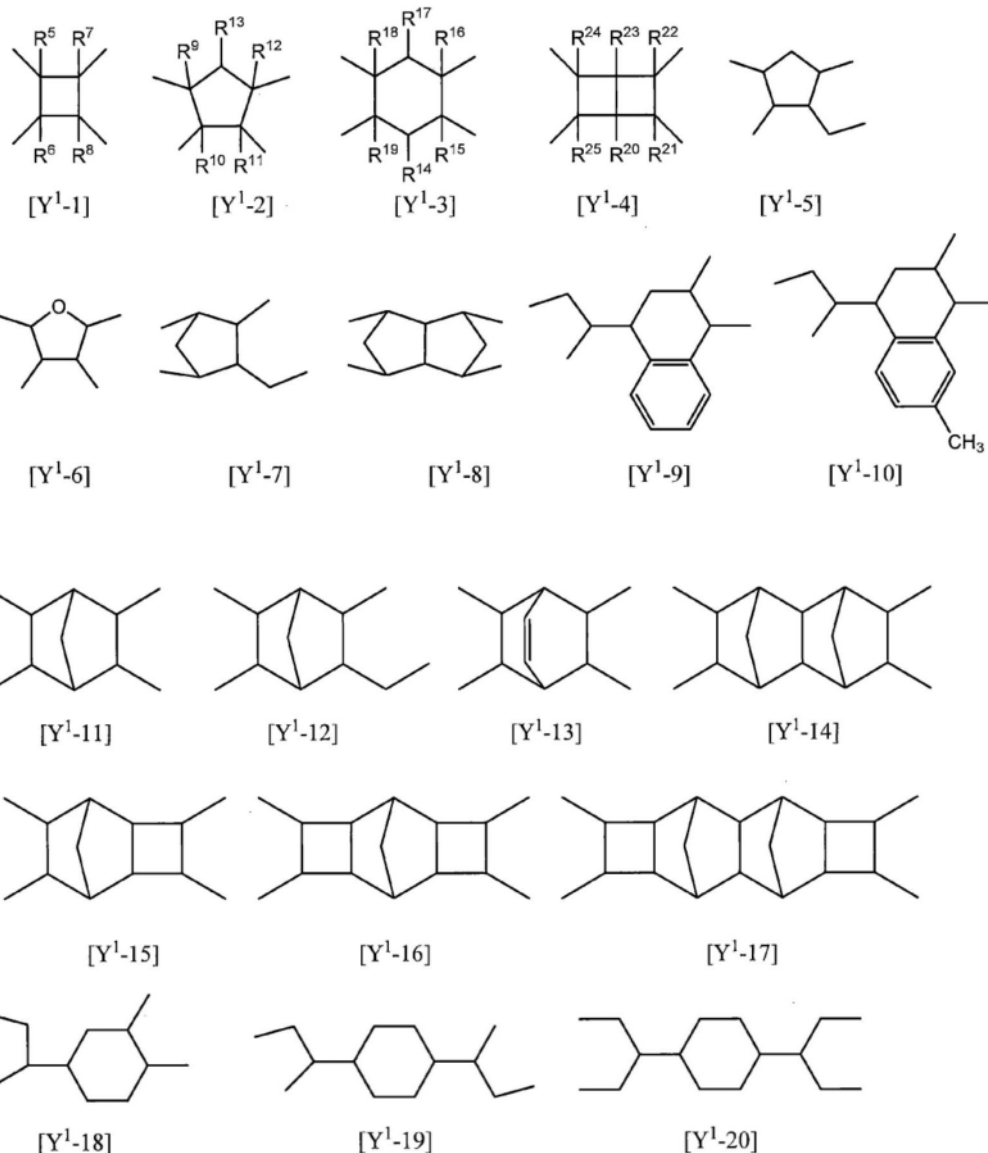
6.一种液晶表示元件,其具备权利要求5所述的液晶取向膜。

7.下述式[1]所示的二胺,



式[1]中,Y¹为具有脂环式结构的四价的有机基团,X¹、X²为二价的有机基团,Z¹、Z²各自独立地为单键、-NH-、或-O-,R¹及R²各自独立地表示碳原子数1~5的烷基,

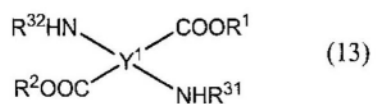
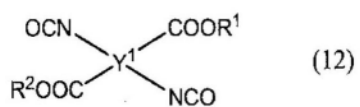
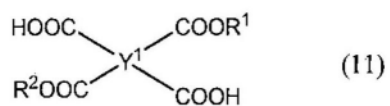
所述具有脂环式结构的四价的有机基团选自下述式[Y¹-1]~式[Y¹-20],



式[Y¹-1]~式[Y¹-4]中,R⁵~R²⁵各自独立地为氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的1价的有机基团或苯基,任选相同或不同。

8.一种聚合物,其由包含权利要求7所述的二胺的二胺成分得到。

9.一种二胺化合物的制造方法,其中,以下述式(11)的化合物为起始原料,经由下述式(12)的化合物或下述式(13)的化合物,生成权利要求7所述的二胺,



式(11) ~ (13)中, Y^1 为如权利要求7所限定的具有脂环式结构的四价的有机基团, R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数1 ~ 5的烷基, 并且, 式(13)中, R^{31} 及 R^{32} 表示氢原子或氨基的保护基团。

液晶取向剂、液晶取向膜及液晶表示元件以及二胺及其制造方法以及聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及新型的液晶取向剂及液晶取向膜、以及液晶表示元件以及新型的二胺及其制造方法以及聚合物。

背景技术

[0002] 目前,液晶表示元件被广泛用作个人电脑、手机、电视接收器等的表示部。液晶表示元件具备:例如夹持于元件基板与滤色器基板之间的液晶层、用于对液晶层施加电场的像素电极及共用电极、用于控制液晶层的液晶分子的取向性的液晶取向膜、用于使供给至像素电极的电信号开关的薄膜晶体管(TFT)等。这些之中,液晶取向膜通过将包含作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸(也称为“聚酰胺酸”)、作为其酰亚胺化物的聚酰亚胺的溶液的聚酰亚胺系的液晶取向剂涂布于基板并进行成膜来制作。

[0003] 近年来,液晶表示元件的高性能化、大面积化、表示器件的节电化等在推进,此外,还在各种环境下使用,对液晶取向膜要求的特性变得严格。因此,通过聚酰胺酸、聚酰亚胺的结构的变更、特性不同的聚酰胺酸、聚酰亚胺的混合、添加添加剂等各种方法,进行液晶取向性、电特性等的改善、以及预倾角的控制等。

[0004] 作为提高液晶取向膜的特性的方法的一例,提出了应用作为聚酰胺酸的原料的、具有新型结构的二胺。例如,专利文献1中公开了一种液晶取向剂,其含有具有新型结构的二胺和脂肪族四羧酸衍生物,通过使用该液晶取向剂,能够提供电压保持率优异、并且能减少电荷蓄积的液晶表示元件。

[0005] 但是,随着液晶表示元件的高性能化,对液晶取向膜所要求的特性也变得严格,仅通过现有的技术难以满足全部要求特性。

[0006] 另一方面,作为使液晶取向的通常的方法,使用了在玻璃等基板上涂布聚酰亚胺等高分子薄膜,并将其表面用尼龙、聚酯等纤维沿规定方向进行摩擦的刷磨法。但是,该刷磨法有如下担心:纤维与高分子薄膜的摩擦导致产生微细的尘埃、发生静电放电,在液晶面板制造时引起深刻的问题。

[0007] 因此,为了解决刷磨法的问题点,已知有在不对高分子膜进行摩擦的情况下、通过用于使液晶取向的光照射来诱发各向异性的光取向法。对于光取向法,通过偏振紫外线的照射,使液晶取向膜中含有的聚合物发生光分解反应、光交联反应等光反应从而将液晶的取向方向固定化。这样的光取向法在液晶表示元件的高精细化、对高品质化的要求高涨中,正在向作为横向电场驱动方式的IPS方式(In-Plane Switching)、FFS方式(Fringe Field Switching)的液晶表示元件中应用(例如,参照专利文献2)。另外,对于IPS方式,近年来为了进一步提高取向能力,正在开发与PSA方式组合的方法。

[0008] 但是,光取向法中使用的聚酰亚胺通常溶剂溶解性差,因此难以在以聚酰亚胺的溶液状态进行涂布而形成取向膜的过程中直接涂布聚酰亚胺。因此,涂布溶解性优异的聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等前体,经过热处理工序而形成聚酰亚胺后,进行光照射使其取向,但

为了对聚酰亚胺膜进行光照射从而得到充分的液晶取向,需要较多的能量。因此,实际上难以确保生产率,也存在为了得到光照射后的取向稳定性而进一步需要热处理工序这样的约束。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:国际公开第2010/053128号

[0012] 专利文献2:日本特开2013-080193号公报

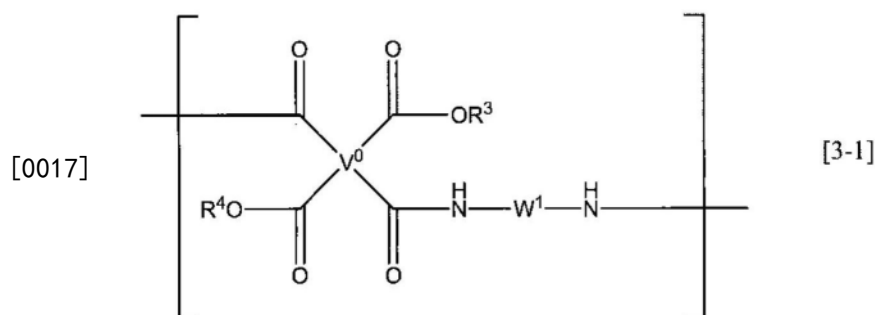
发明内容

[0013] 发明要解决的问题

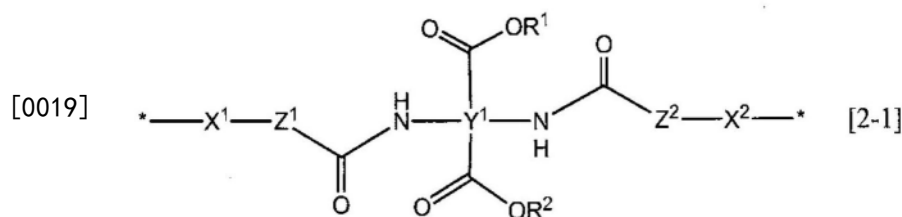
[0014] 本发明鉴于这样的情况,其目的在于,提供使用了用于实现液晶表示元件的特性提高的新的二胺的液晶取向剂、液晶取向膜及液晶表示元件以及二胺及其制造方法以及聚合物。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 用于解决前述问题的本发明的方式作为一种液晶取向剂,其含有选自包含下述式[3-1]所示结构单元的聚酰亚胺前体及作为其酰亚胺化合物的聚酰亚胺中的至少一种聚合物。



[0018] 式[3-1]中, V^0 为源自四羧酸衍生物的四价的有机基团, W^1 为下述式[2-1]所示的二价的有机基团, R^3 及 R^4 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~5的烷基。



[0020] 式[2-1]中, Y^1 为具有脂环式结构的四价的有机基团, X^1 、 X^2 为二价的有机基团, Z^1 、 Z^2 各自独立地为单键、-NH-、或-O-, R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基,*表示键合的部位。

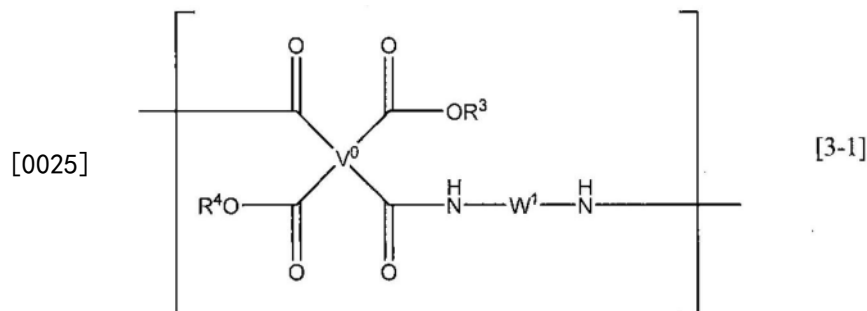
[0021] 发明的效果

[0022] 利用本发明,能够提供用于实现液晶表示元件的特性提高的新的液晶取向剂、液晶取向膜及液晶表示元件、以及新的二胺及其制造方法以及聚合物。

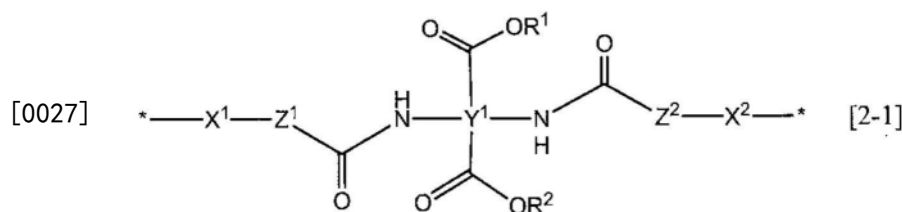
具体实施方式

[0023] 以下,更详细地对本发明进行说明。

[0024] 本发明的液晶取向剂含有选自包含下述式[3-1]所示结构单元的聚酰亚胺前体及作为其酰亚胺化合物的聚酰亚胺中的至少一种聚合物(以下,也称为特定聚合物A)。进而,具体而言,包含所述特定聚合物A和有机溶剂。



[0026] 式中, V^0 为源自四羧酸衍生物的四价的有机基团, W^1 为下述式[2-1]所示的二价的有机基团, R^3 及 R^4 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~5的烷基。

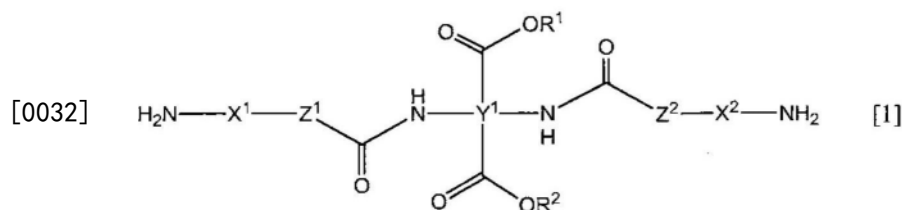


[0028] 式中, Y^1 为具有脂环式结构的四价的有机基团, X^1 、 X^2 为二价的有机基团, Z^1 、 Z^2 各自独立地为单键、-NH-、或-O-, R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基,*表示键合的部位。

[0029] 上述中,式[2-1]的结构为源自下述式[1]所示的二胺(以下,也称为本发明的二胺)的二价的基团,因此,首先对本发明的二胺进行说明。需要说明的是,式[2-1]中的 Y^1 、 X^1 、 X^2 、 Z^1 、 Z^2 、 R^1 及 R^2 的具体例、优选的结构分别与式[1]的说明中所示的具体例、优选的结构相同。另外,式[3-1]中, W^1 只要为式[2-1]所示的二价的有机基团,则在同一聚合物中可以为1种,也可以混合有2种以上。

[0030] <二胺>

[0031] 本发明的二胺由下述式[1]所示。



[0033] 式中, Y^1 为具有脂环式结构的四价的有机基团, X^1 、 X^2 为二价的有机基团, Z^1 、 Z^2 各自独立地为单键、-NH-、或-O-, R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基。

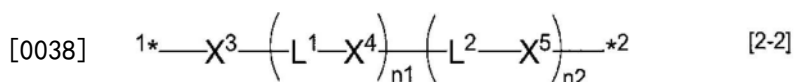
[0034] 作为 R^1 及 R^2 所示的碳原子数1~5的烷基,例如,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基等,作为碳原子数2~5的烯基,例如,可列举出乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊

烯基、3-戊烯基、4-戊烯基等,作为碳原子数2~5的炔基,例如,可列举出乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基(炔丙基)、3-丁炔基、戊炔基等。这些之中,从液晶取向性的观点出发, R^1 及 R^2 优选甲基或乙基,更优选甲基。

[0035] X^1 、 X^2 为二价的有机基团,其结构没有特别限定,优选碳数为30以下的有机基团。

[0036] 另外,从液晶取向性的观点出发,优选具有亚苯基。

[0037] 作为特别优选的结构,可以举出下述式[2-2]所示的二价的基团。



[0039] 式中, X^3 、 X^5 独立地表示可以具有取代基的亚苯基; X^4 表示碳数10以下的二价的基团; L^1 、 L^2 独立地表示单键、-O-、或-S-; $n1$ 、 $n2$ 独立地表示0或1;*1、*2表示键合部位。对于*1、*2,一者与 Z^1 或 Z^2 键合,另一者与氮原子键合。

[0040] 作为 X^3 、 X^5 的亚苯基可以具有的取代基的具体例,例如,可列举出碳数1~5的烷基及烷氧基、碳数1~5的氟烷基及氟烷氧基、氟原子等。

[0041] 作为 X^4 的优选的具体例,可列举出选自下述(a)~(d)中的二价的基团。

[0042] (a):从碳数1~10的烃去掉2个氢原子而得的基团。

[0043] (b):在前述(a)具有的一个以上碳-碳键间夹有选自-O-、-S-、-SO₂-中的连接基团的结构基团。

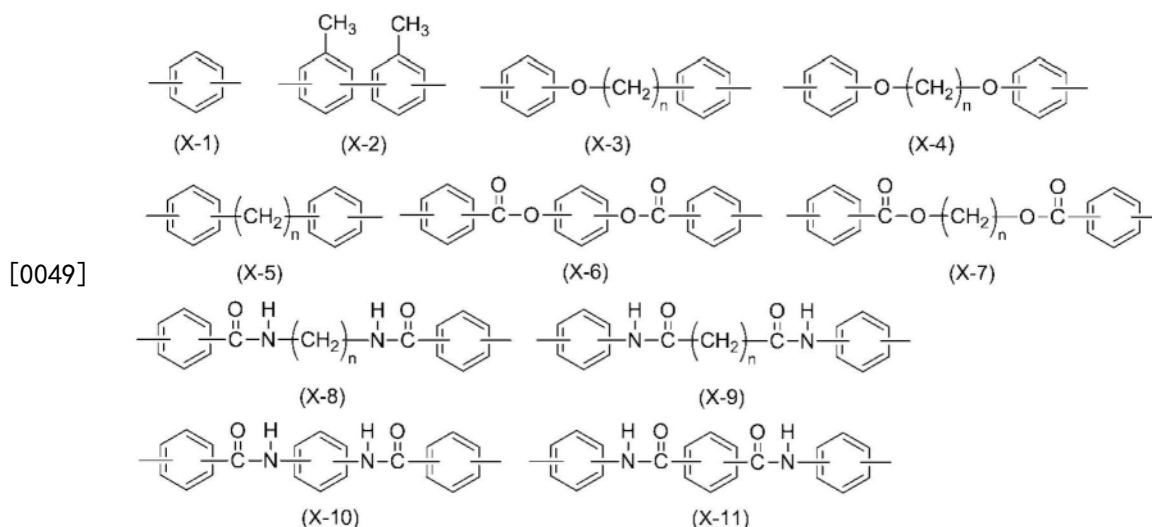
[0044] (c):将前述(a)或(b)具有的一个以上的碳原子用硅原子或氮原子置换而得的结构基团。

[0045] (d):将前述(a)~(c)具有的一个以上的亚甲基(-CH₂-)用羰基(-CO-)置换而得的结构基团。

[0046] 前述(a)的“烃”可以为饱和烃,也可以为不饱和烃,另外,可以为直链状或具有支链的链状结构,也可以为环状结构或包含环状结构的结构。

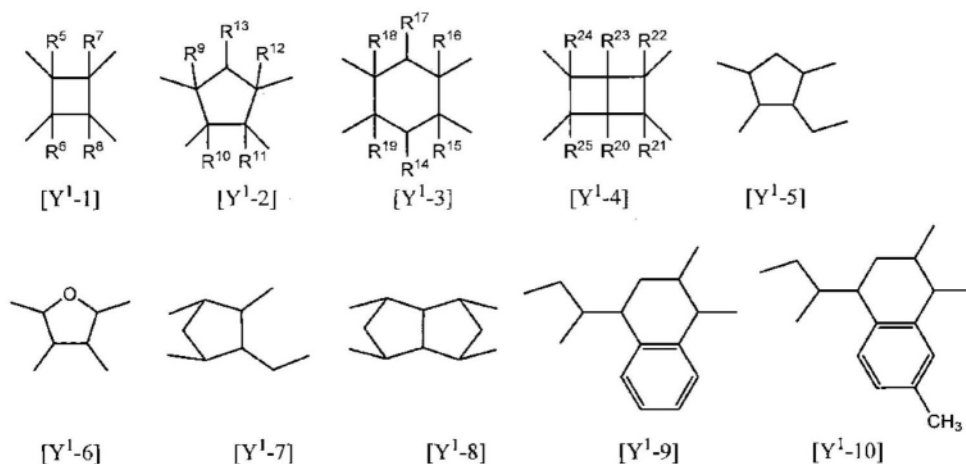
[0047] 需要说明的是,前述(c)中,采用将碳原子用氮原子置换而得的结构的情况下,原本的碳原子限于键合有氢原子的碳原子,用氮原子置换后的结构中,将该氢原子删除。

[0048] 作为 X^1 、 X^2 的进一步优选的结构,可以举出(X-1)~(X-11)所示的结构。

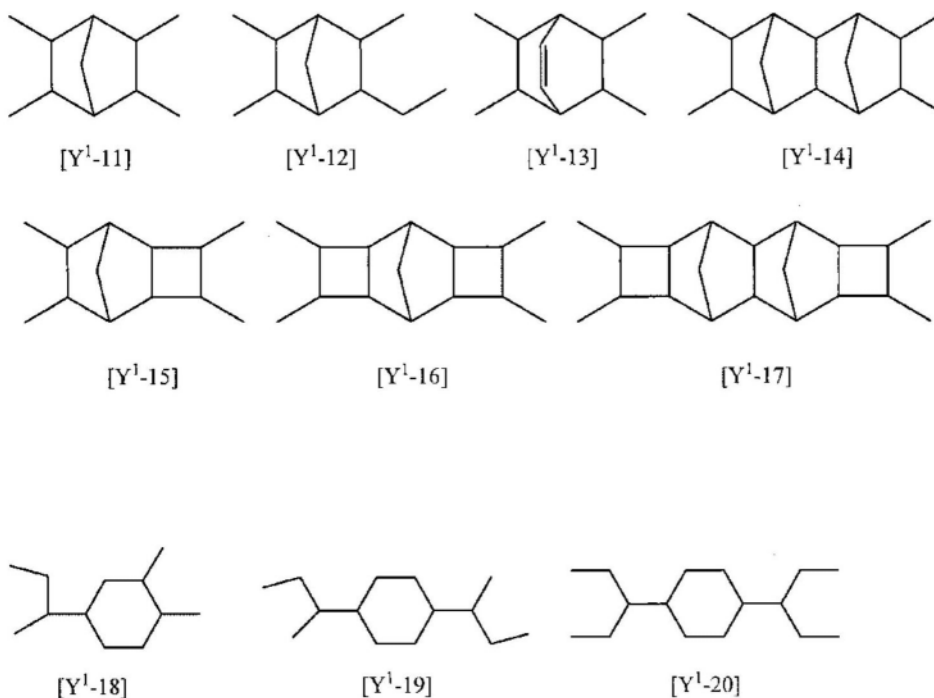


[0050] (n表示1~6的整数。)

[0051] 上述式[1]中,作为具有脂环式结构的四价的有机基团,其结构没有特别限定,作为具体例,可以举出下述式[Y¹-1]~式[Y¹-20]。

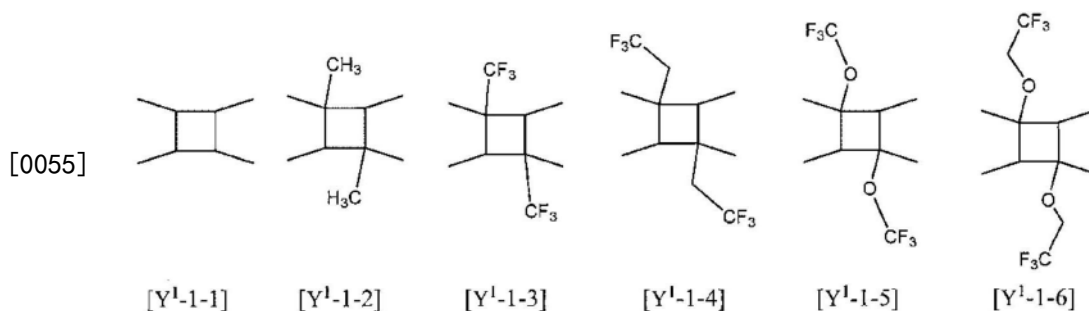


[0052]



[0053] 式[Y¹-1]~式[Y¹-4]中,R⁵~R²⁵各自独立地为氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的1价的有机基团或苯基,可以相同或不同。从液晶取向性的观点出发,R⁵~R²⁵优选氢原子、卤素原子、甲基或乙基,更优选氢原子或甲基。

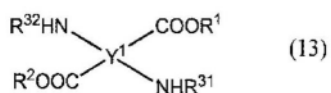
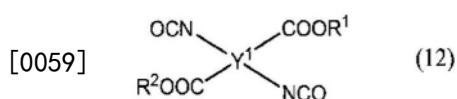
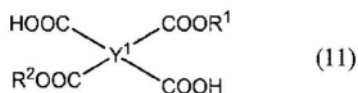
[0054] 上述中,优选式[Y¹-1],作为式[Y¹-1]的具体的结构,可列举出下述式[Y¹-1-1]~式[Y¹-1-6]所示的结构。从液晶取向剂的液晶取向性及光反应的灵敏度的观点出发,特别优选下述式[Y¹-1-1]所示的结构。



[0056] 以下,对二胺的合成方法进行说明。

[0057] 式[1]的二胺的合成方法具有下述第1工序:将以下的式(11)所示的具有脂环式结构的四羧酸二烷基酯作为起始原料,经由式(12)的异氰酸酯化合物或异氰酸酯化合物而得到式(13)的胺衍生物。

[0058] 由式(11)的具有脂环式结构的四羧酸二烷基酯得到式(12)的异氰酸酯化合物的方法可以举出下述方法:由式(11)的羧酸(-COOH)生成羧酸叠氮化合物(-COON₃),经由Curtius重排或施密特重排等重排反应,形成异氰酸酯化合物(-NCO)的方法;或利用由羧酸(-COOH)经由羟基酰胺衍生物(-CONHOH、-CONHOTs;Ts为甲苯磺酰基(对甲苯磺酸基))而生成异氰酸酯化合物的洛森重排的方法等。需要说明的是,这样生成的异氰酸酯化合物通过与水、叔丁醇等反应,能够形成式(13)的胺衍生物,所述化合物能够由式(11)的化合物直接生成。需要说明的是,式(13)的化合物中的R³¹及R³²为氢原子的情况下,即,使式(12)的二异氰酸酯化合物与水反应的情况下,例如通过使二碳酸二叔丁酯、4-硝基苄基氯、氯甲酸苄酯、氯甲酸苄酯等氨基保护试剂反应并形成氨基保护体,有时纯化变得容易,结果合成变得容易。

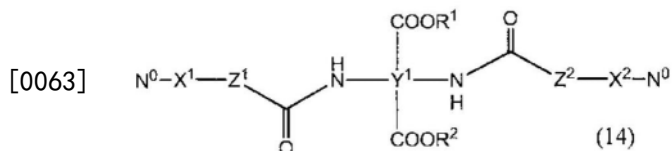


[0060] 式(11)~(13)中,Y¹为具有脂环式结构的二价的有机基团,R¹及R²各自独立地表示碳原子数1~5的烷基。另外,式(13)中,R³¹及R³²表示氢原子或氨基的保护基团。

[0061] 此处,作为R³¹及R³²所示的氨基的保护基团,可以举出苄基、硝基苄基、CBz基(苄氧基羰基)、Boc基(叔丁氧基羰基)、Fmoc基(9-苄基甲氧基羰基),但不限于此。

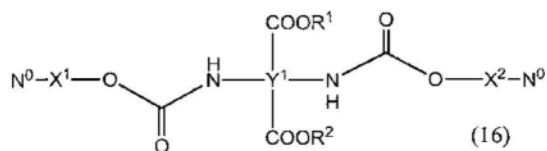
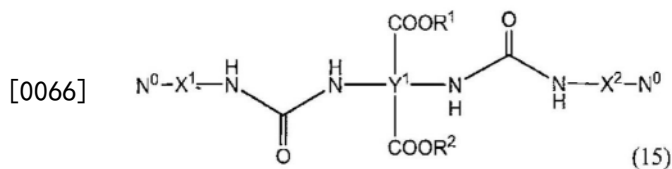
[0062] 本发明的二胺化合物的合成方法具备:使式(12)的异氰酸酯化合物与H-Z²-X²-N⁰(Z²表示-O-或-NH-,X²表示2价的有机基团,N⁰表示能够转化为氨基的基团。X²的具体例、优

选的结构分别与式[1]的说明中所示的具体例、优选的结构相同。)所示的胺化合物、醇化合物反应的方法;或使式(13)的胺化合物根据需要经过脱保护等工序转化为活性的胺化合物,与 $C1-C(=O)-X^2-N^0$ (X^2 表示2价的有机基团, N^0 表示能够转化为氨基的基团。)所示的酰氯化合物、 $OCN-X^2-N^0$ (X^2 表示2价的有机基团, N^0 表示能够转化为氨基的基团。)所示的异氰酸酯化合物、 $C1-C(=O)-O-X^2-N^0$ (X^2 表示2价的有机基团, N^0 表示能够转化为氨基的基团。)所示的氯甲酸衍生物等反应而得到下述式(14)的二胺化合物前体的第2工序。 N^0 为能够转化为氨基的基团,可以举出硝基或保护氨基等。另外,保护氨基只要为能够容易地脱保护并转化为氨基的基团,就没有特别限定,可以举出将氨基的1个氢用苄基、硝基苄基、CBz基(苄氧基羰基)、Boc基(叔丁氧基羰基)、Fmoc基(9-苄基甲氧基羰基)取代而成的基团。

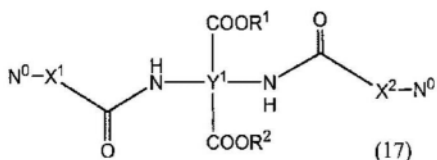


[0064] N⁰表示硝基或保护氨基。

[0065] 作为式(14)的化合物的具体例,可以举出以下的式(15)~式(17)。此处,式(15)的化合物为使式(12)的异氰酸酯化合物与具备氨基且具备硝基或保护氨基的化合物(例如, $\text{H}_2\text{N}-\text{X}^2-\text{N}^0$ 所示的化合物)反应而生成的化合物。另外,式(16)的化合物为使式(12)的异氰酸酯化合物与具备羟基且具备硝基或保护氨基的化合物(例如, $\text{HO}-\text{X}^2-\text{N}^0$ 所示的化合物)反应而生成的化合物。另外,式(17)的化合物为使式(13)的二酰胺化合物与具有硝基或保护氨基的酰氯化合物反应、或在适当的缩合剂的存在下与具有硝基或保护氨基的羧酸反应而生成的化合物。



[0067]

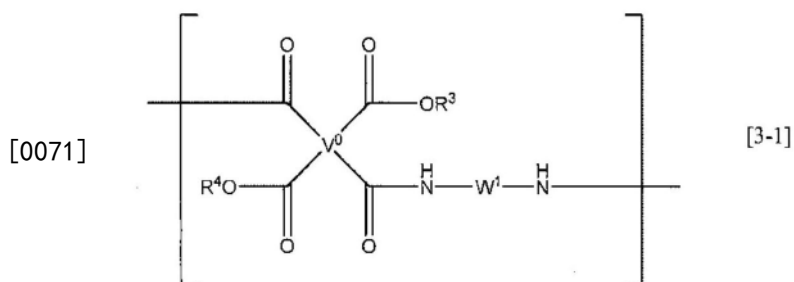


[0068] 本发明的二胺化合物的合成方法具有将式(14)的化合物的硝基或保护氨基转化为氨基的第3工序,由此,能够制造式(1)的二胺化合物。需要说明的是,本发明中,第1工序及第2工序也可以分别进行,但可以使第1工序及第2工序连续进行或作为一个工序而进行。

[0069] <特定聚合物A>

[0070] 本发明的特定聚合物A为选自包含下述式[3-1]所示结构单元的聚酰亚胺前体及

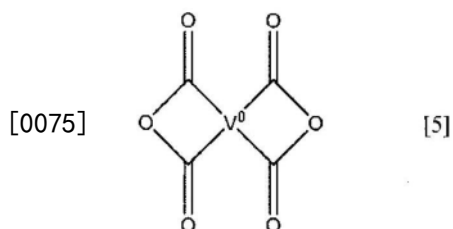
作为其酰亚胺化合物的聚酰亚胺中的至少一种聚合物,通过上述式[1]所示的二胺与四羧酸衍生物的反应而得到。



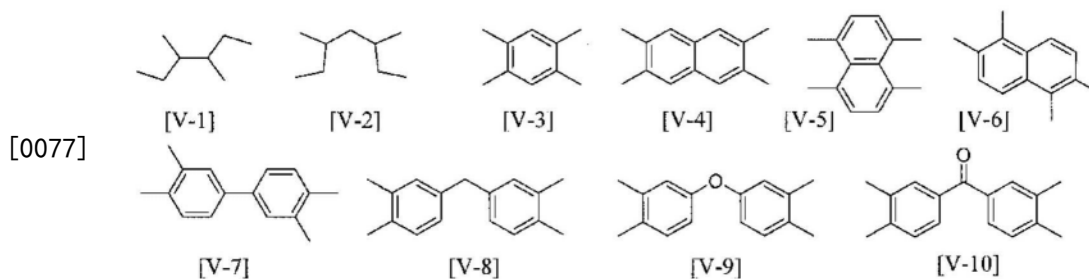
[0072] 式中, R^3 及 R^4 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~5的烷基。作为碳原子数1~5的烷基,例如,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基等,作为碳原子数2~5的烯基,例如,可列举出乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基等,作为碳原子数2~5的炔基,例如,可列举出乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基(炔丙基)、3-丁炔基、戊炔基等。这些之中,从加热时的酰亚胺化反应容易进行的观点出发, R^3 及 R^4 优选氢原子、甲基或乙基,更优选氢原子或甲基。

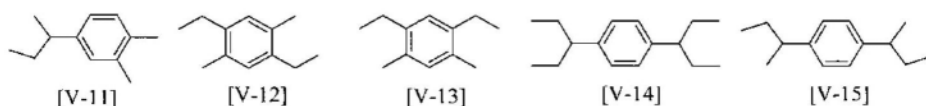
[0073] V^0 为源自四羧酸衍生物的四价的有机基团,其结构没有特别限定。另外, V^0 根据聚合物在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶的取向性、电压保持率、电荷蓄积等所需的特性的水平来适宜选择,在同一聚合物中可以为1种,也可以混合存在有2种以上。

[0074] 作为四羧酸衍生物,可以举出四羧酸二酐、四羧酸二酰卤化合物、四羧酸二烷基酯化合物或四羧酸二烷基酯二酰卤化合物。例如,对于作为式[3-1]中的 V^0 的来源的四羧酸二酐,可列举出下述式[5]所示的化合物。

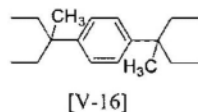


[0076] 作为式[3-1]及式[5]中的 V^0 的具体例,可以举出前述式[1]中作为 Y^1 的具体例而示出的具有脂环式结构的四价的有机基团、及下述式[V-1]~[V-16]所示的四价的有机基团等,但本发明不限于这些。

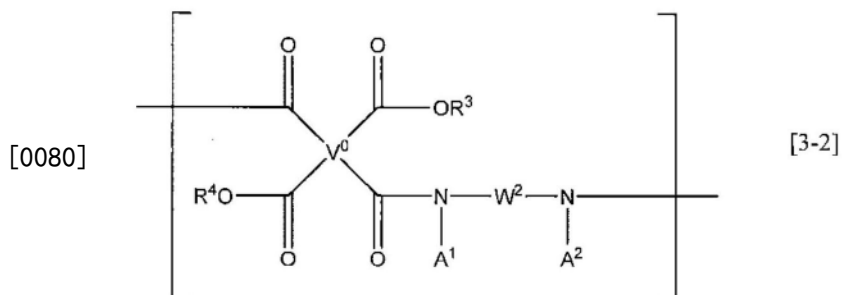




[0078]



[0079] 本发明的特定聚合物A可以包含除前述式[3-1]所示结构单元以外的结构单元。例如,作为除式[3-1]以外的结构单元,可以举出下述式[3-2]所示的结构单元。

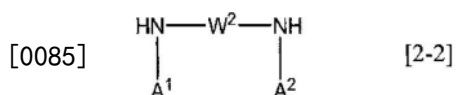


[0081] 式中, V^0 为源自四羧酸衍生物的四价的有机基团, W^2 为除前述式[2-1]所示的结构以外的二价的有机基团, R^3 、 R^4 、 A^1 及 A^2 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~5的烷基。

[0082] V^0 、 R^3 、 R^4 的具体例及优选的结构分别可以举出与式[3-1]相同者。其中,本发明的实施方式中,在式[3-1]所示结构单元和式[3-2]所示的结构单元中, V^0 、 R^3 、 R^4 的具体的结构不必相同。

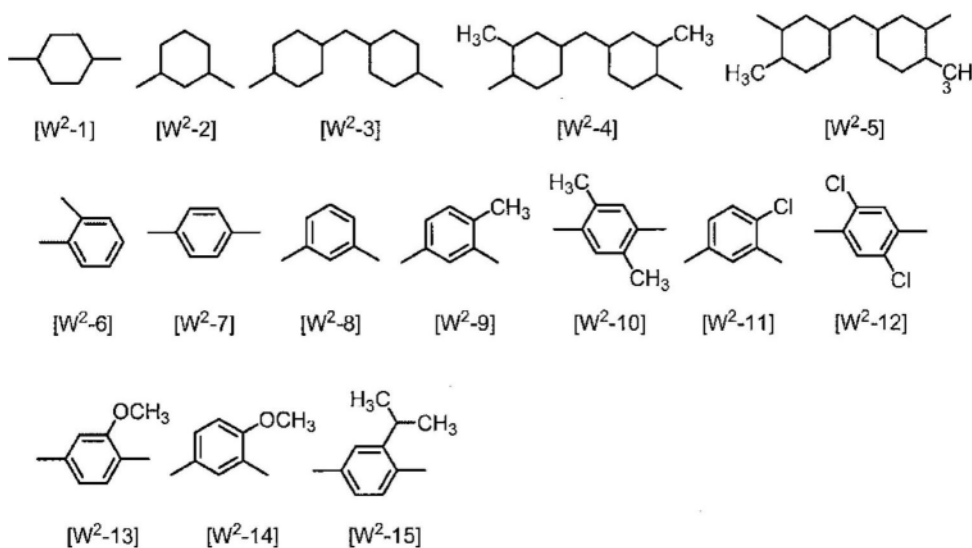
[0083] A^1 及 A^2 中的碳原子数1~5的烷基的具体例可以举出 R^3 及 R^4 所示的具体例。从液晶取向性的观点出发, A^1 及 A^2 优选氢原子或甲基。

[0084] W^2 为源自除前述式[1]所示的二胺以外的二胺(以下,也称为其他二胺)的二价的有机基团,只要为除前述式[2-1]所示的结构以外的二价的有机基团,其结构就没有特别限定。作为其他二胺,可列举出下述式[2-2]所示的化合物。

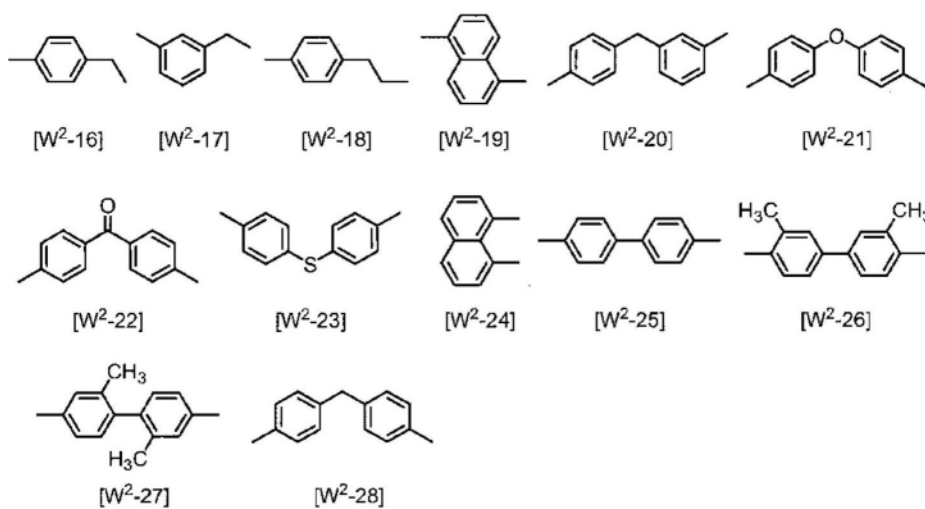


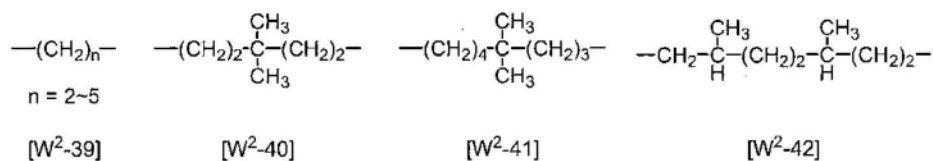
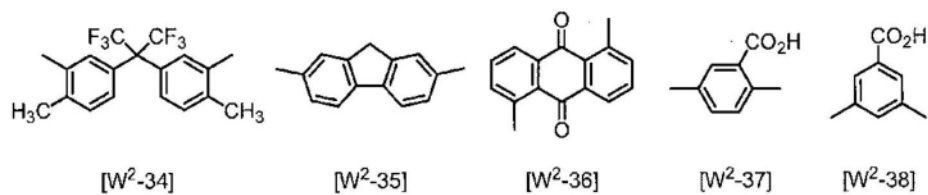
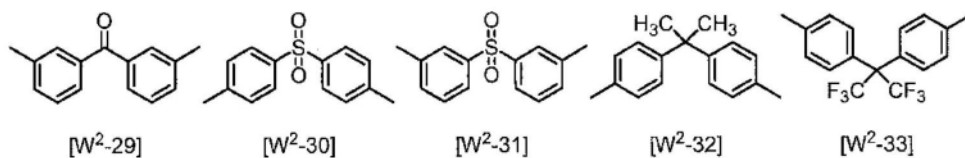
[0086] W^2 、 A^1 及 A^2 分别表示与式[3-2]相同。

[0087] 以下,举出 W^2 的结构的具体例,但本发明不限定于这些。

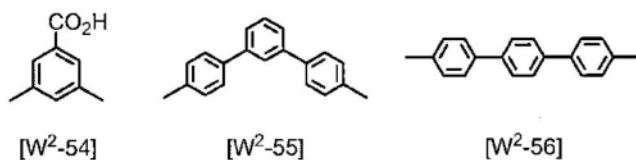
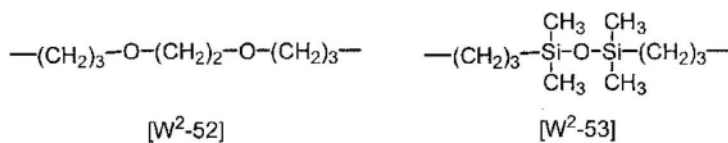
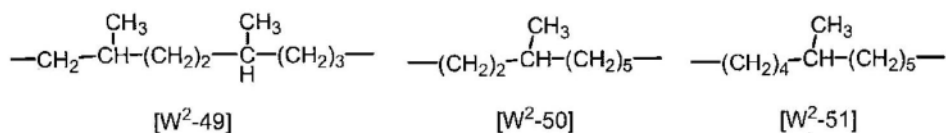
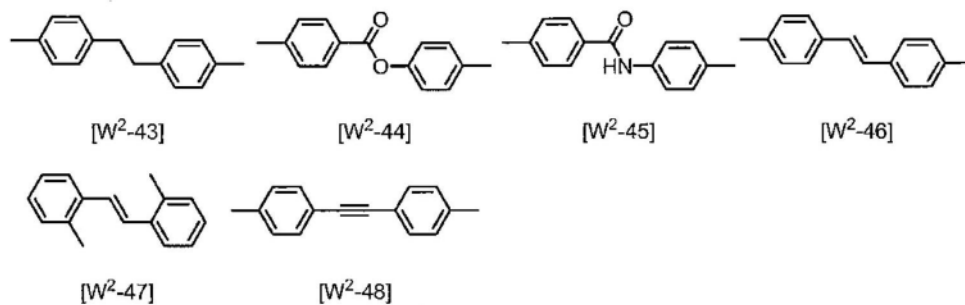


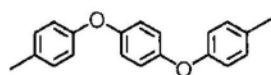
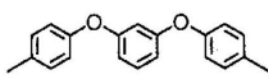
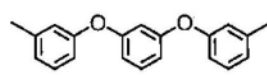
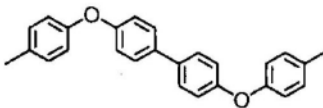
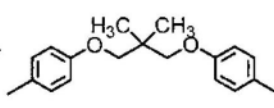
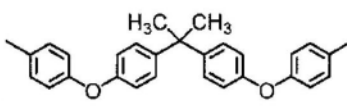
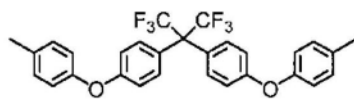
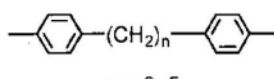
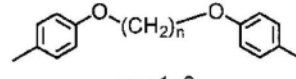
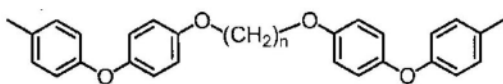
[0088]



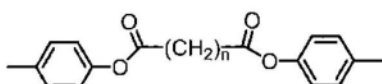
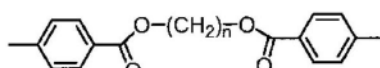
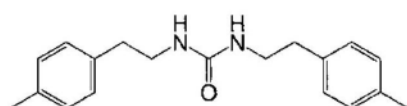
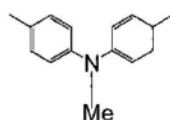
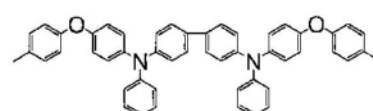
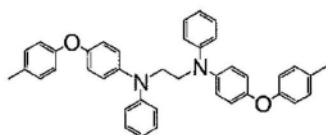
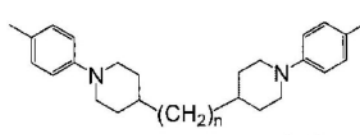
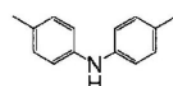
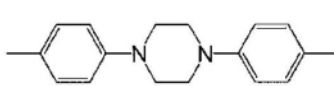
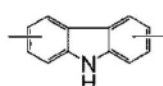
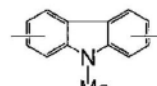


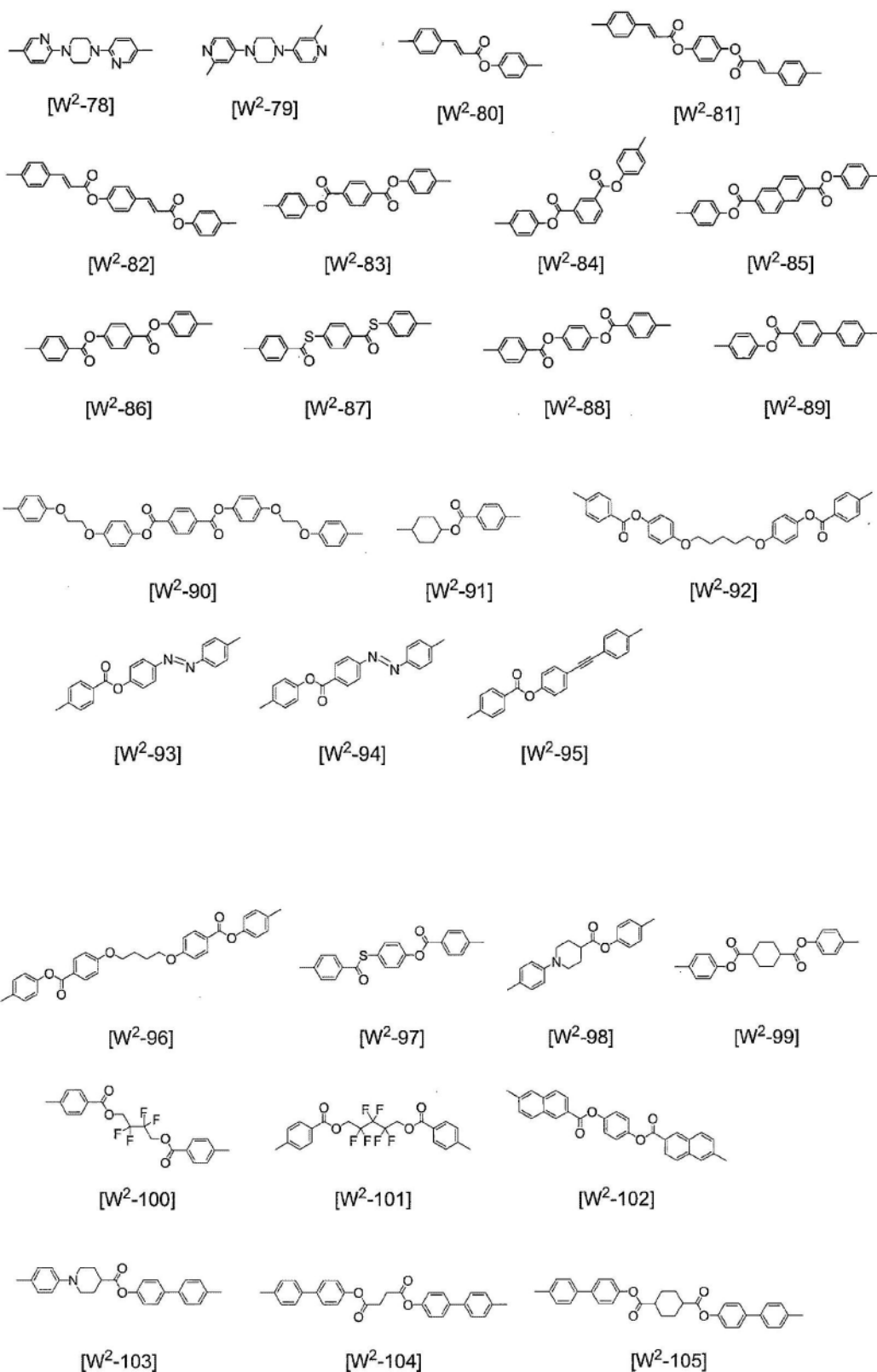
[0089]

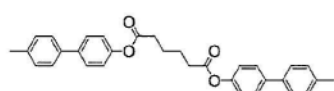
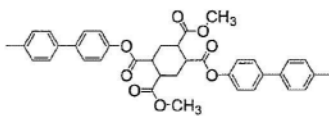
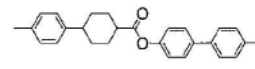
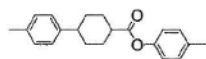
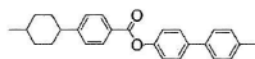
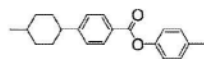
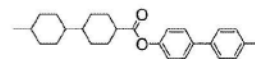
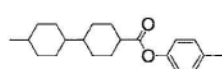
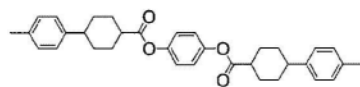
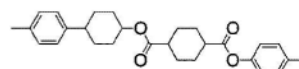
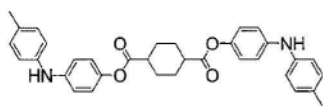
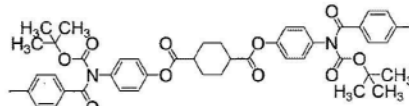
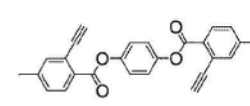


[W²-57][W²-58][W²-59][W²-60][W²-61][W²-62][W²-63][W²-64][W²-65][W²-66]

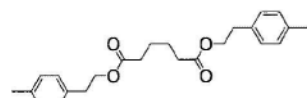
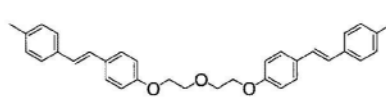
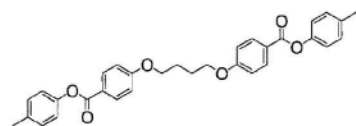
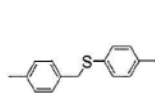
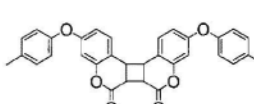
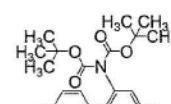
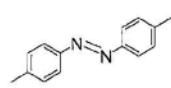
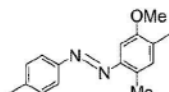
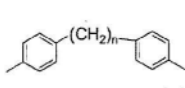
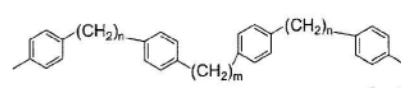
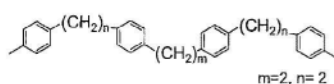
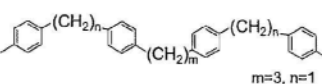
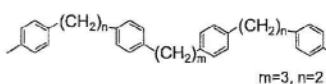
[0090]

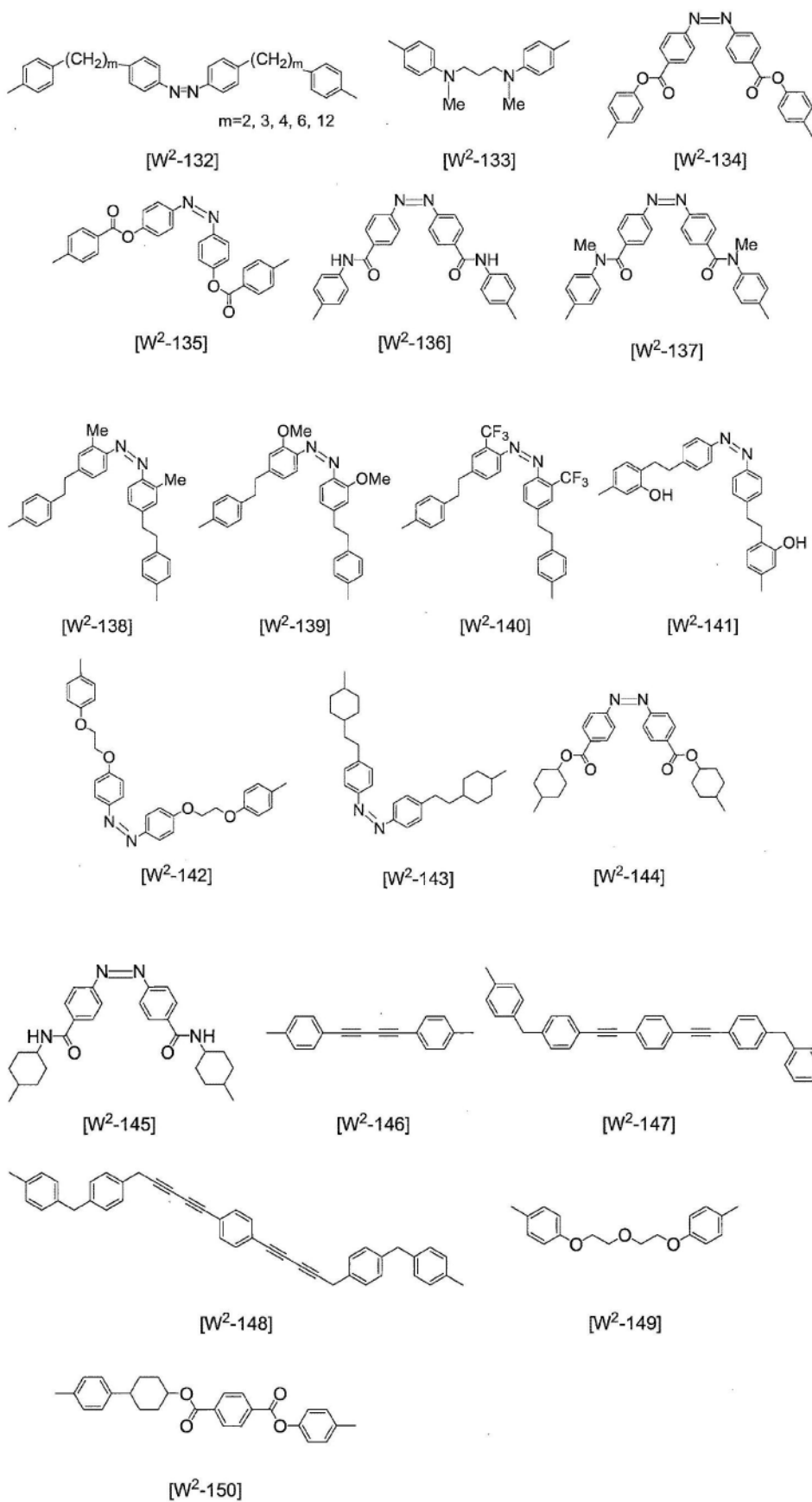
[W²-67][W²-68][W²-69][W²-70][W²-71][W²-72][W²-73][W²-74][W²-75][W²-76][W²-77]

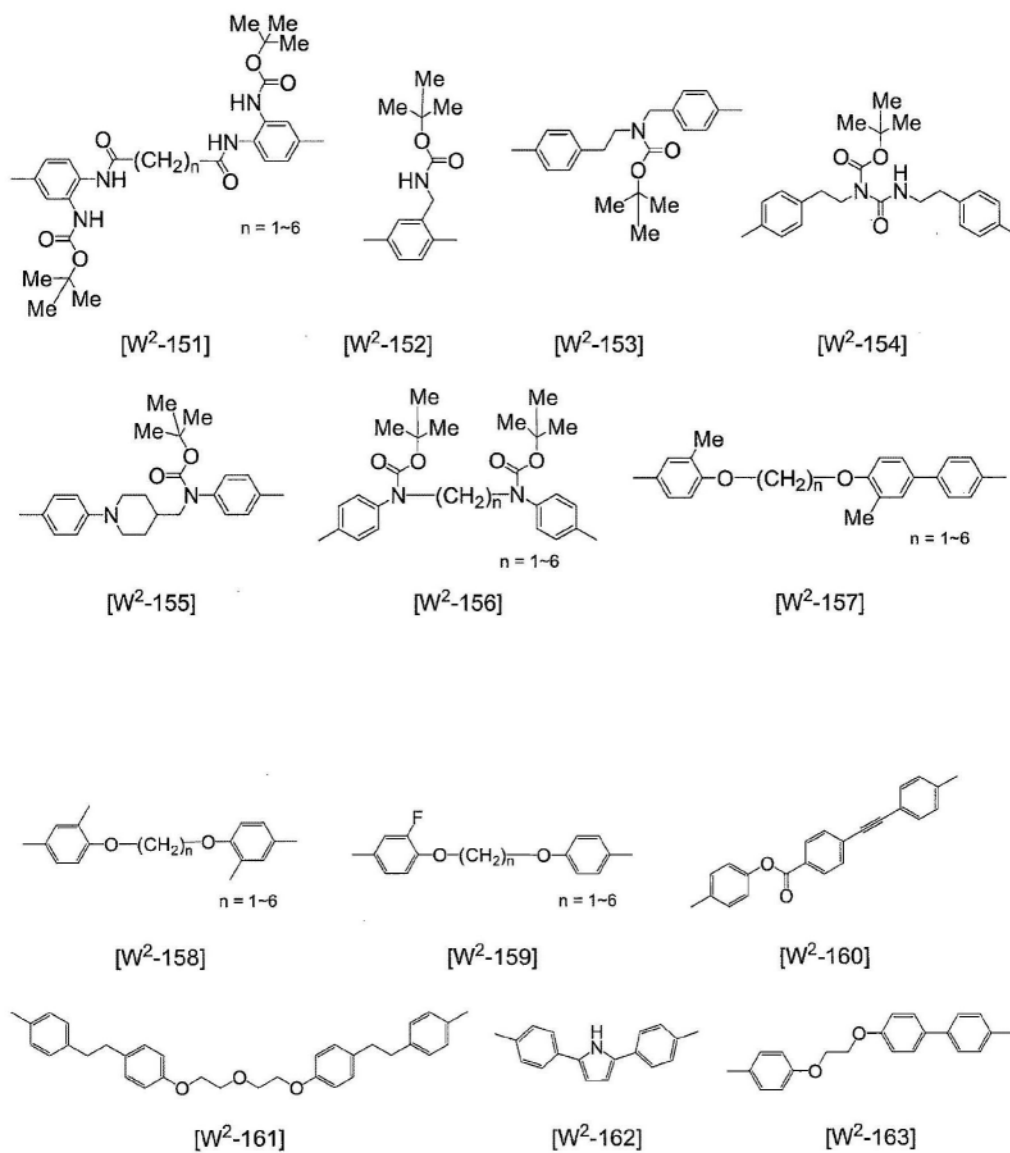


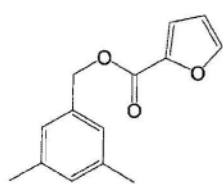
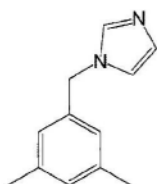
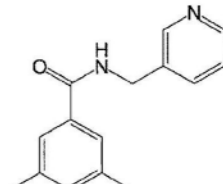
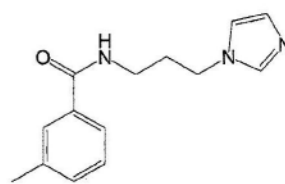
[W²-106][W²-107][W²-108][W²-109][W²-110][W²-111][W²-112][W²-113][W²-114][W²-115][W²-116][W²-117][W²-118]

[0092]

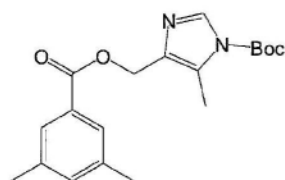
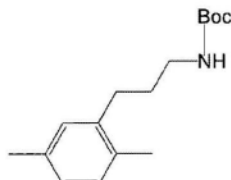
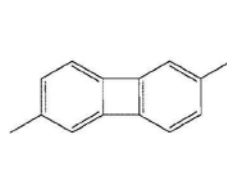
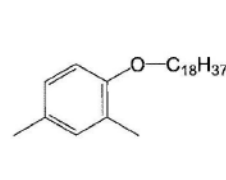
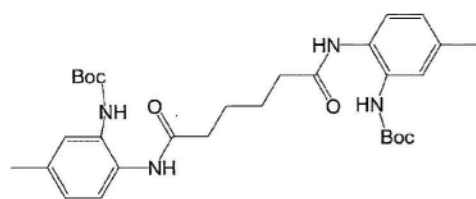
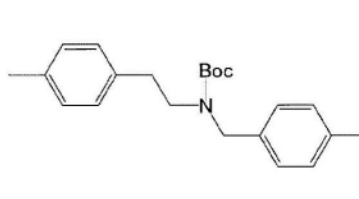
[W²-119][W²-120][W²-121][W²-122][W²-123][W²-124][W²-125][W²-126][W²-127][W²-128][W²-129][W²-130][W²-131]





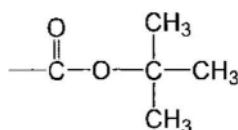
[W²-164][W²-165][W²-166][W²-167]

[0095]

[W²-168][W²-169][W²-170][W²-171][W²-172][W²-173]

[0096] 需要说明的是,式中的Boc基表示下述所示的叔丁氧基羰基。

[0097]



Boc

[0098] 特定聚合物A除了式[3-1]的结构单元以外同时还包含式[3-2]的结构单元的情况下,相对于式[3-1]的结构单元和式[3-2]的结构单元的总和,式[3-1]的结构单元优选为10摩尔%以上、更优选为20摩尔%以上、特别优选为30摩尔%以上。

[0099] 对于特定聚合物A的分子量,由含有该聚合物的液晶取向剂得到液晶取向膜的情况下,考虑其涂膜(液晶取向膜)的强度、涂膜形成时的操作性、及涂膜的均匀性,通过GPC(凝胶渗透色谱,Gel Permeation Chromatography)法测定的重均分子量优选为2,000~500,000、更优选为5,000~300,000、进一步优选为10,000~100,000。

[0100] <聚合物的制造方法>

[0101] 接着,对本发明的液晶取向剂包含的聚合物的主要制造方法进行说明。需要说明的是,以下说明的方法为制造例,但不限于此。

[0102] 例如,特定聚合物A为聚酰胺酸的情况下,所述聚合物通过作为四羧酸衍生物的四羧酸二酐与二胺成分的反应而得到。通过该反应得到聚酰胺酸时,可以使用公知的合成方法。其合成方法为使四羧酸二酐与二胺成分在有机溶剂中反应的方法。所述方法在比较容易在有机溶剂中进行、并且不产生副产物方面是有利的。

[0103] 作为上述反应中使用的有机溶剂,只要生成的聚酰胺酸(聚合物)可溶解,就没有特别限定,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、N-甲基己内酰胺、二甲基亚砷、四甲基脲、吡啶、二甲基砷、六甲基亚砷、 γ -丁内酯、异丙醇、甲氧基甲基戊醇、二戊烯、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲乙酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁醚、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇叔丁基醚、二丙二醇单甲醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇单乙酸酯单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单乙酸酯单乙醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单乙酸酯单丙醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙基醚、乙基异丁基醚、二异丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁基醚、二异丁基酮、甲基环己烯、丙基醚、二己基醚、二噁烷、正己烷、正戊烷、正辛烷、乙醚、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲基乙酯、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、二乙二醇二甲醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺等。这些可以单独使用,也可以混合使用。另外,即使为不使聚酰胺酸(聚合物)溶解的溶剂,也可以在生成的聚酰胺酸不析出的范围内混合至上述有机溶剂中而使用。特别是,有机溶剂中的水分成为阻碍聚合反应,进而使生成的聚酰胺酸水解的原因,因此有机溶剂优选使用尽量进行了脱水干燥的有机溶剂。

[0104] 使四羧酸二酐与二胺成分在有机溶剂中反应时,可列举出:对使二胺成分分散或溶解于有机溶剂而成的溶液进行搅拌,直接添加四羧酸二酐、或者使四羧酸二酐分散或溶解于有机溶剂而进行添加的方法;向使四羧酸二酐分散或溶解于有机溶剂而成的溶液中添加二胺成分的方法;交替添加四羧酸二酐和二胺成分的方法等,可以使用这些中的任意方法。另外,四羧酸二酐或二胺成分包含多种化合物的情况下,可以在预先混合的状态下反应,可以单独依次反应,也可以进一步使单独反应所得的低分子量体混合反应而形成高分子量体。

[0105] 此时的缩聚的温度可以选择 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的任意温度,优选为 $-5^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围。另外,缩聚反应可以在任意浓度下进行,若浓度过低,则变得难以得到高分子量的聚合物,若浓度过高,则反应液的粘性变得过高从而难以进行均匀的搅拌,因此四羧酸二酐和二胺成分在反应溶液中的总浓度优选设为 $1 \sim 50$ 质量%、更优选设为 $5 \sim 30$ 质量%。可以反应初期在高浓度下进行,其后,追加有机溶剂。

[0106] 在聚酰胺酸的聚合反应中,四羧酸二酐的总摩尔数与二胺成分的总摩尔数之比(四羧酸二酐的总摩尔数/二胺成分的总摩尔数)优选为 $0.8 \sim 1.2$ 。通常的缩聚反应同样,该摩尔比越接近 1.0 ,生成的聚酰胺酸的分子量越大。

[0107] 特定聚合物A为聚酰胺酸酯的情况下,可以通过四羧酸二酯二酰氯与二胺成分的反应、使四羧酸二酯与二胺成分在适当的缩合剂、碱的存在下反应来得到。或者,也可以通过上述方法预先合成聚酰胺酸,利用高分子反应而对酰胺酸中的羧酸进行酯化,从而得到。

[0108] 具体而言,例如,可以通过使四羧酸二酯二酰氯与二胺在碱和有机溶剂的存在下、于 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、优选 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、反应30分钟 ~ 24 小时、优选1小时 ~ 4 小时来合成聚酰胺酸酯。

[0109] 作为碱,可以使用吡啶、三乙胺、4-二甲基氨基吡啶等,为了使反应温和地进行,优选吡啶。对于碱的添加量,从为容易去除的量、并且容易得到高分子量体的观点出发,相对于四羧酸二酯二酰氯,优选为2倍摩尔~4倍摩尔。

[0110] 另外,使四羧酸二酯与二胺成分在缩合剂存在下缩聚的情况下,作为碱,可以使用亚磷酸三苯酯、二环己基碳二亚胺、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐、N,N'-羰基二咪唑、二甲氧基-1,3,5-三嗪基甲基吗啉鎓、0-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲鎓四氟硼酸盐、0-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲鎓六氟磷酸盐、(2,3-二氢-2-硫代-3-苯并噁唑基)膦酸二苯酯、4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)4-甲氧基吗啉盐酸盐n-水合物等。

[0111] 另外,使用上述缩合剂的方法中,通过添加路易斯酸作为添加剂,从而反应高效地进行。作为路易斯酸,优选氯化锂、溴化锂等卤化锂。路易斯酸的添加量优选相对于反应的二胺或四羧酸二酯为0.1倍摩尔量~1.0倍摩尔量。

[0112] 对于上述的反应中使用的溶剂,可以在与上述所示的合成聚酰胺酸时使用的溶剂同样的溶剂中进行,从单体及聚合物的溶解性方面出发,优选N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯,这些可以使用1种或混合使用2种以上。对于合成时的浓度,从不易引起聚合物的析出、并且容易得到高分子量体的观点出发,四羧酸二酯二酰氯、四羧酸二酯等四羧酸衍生物和二胺成分在反应溶液中的总浓度优选1质量%~30质量%,更优选5质量%~20质量%。另外,为了防止四羧酸二酯二酰氯的水解,聚酰胺酸酯的合成中使用的溶剂尽可能进行了脱水为好,优选在氮气气氛中、防止外部气体的混入。

[0113] 特定聚合物A为聚酰亚胺的情况下,通过使作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸、聚酰胺酸酯闭环酰亚胺化来获得。对于该聚酰亚胺,闭环率(酰亚胺化率)不必为100%,可以根据用途、目的来任意调整。

[0114] 作为使聚酰胺酸酰亚胺化的方法,可列举出将聚酰胺酸的溶液直接加热的热酰亚胺化、向聚酰胺酸的溶液中添加催化剂的催化酰亚胺化等。

[0115] 使聚酰胺酸在溶液中热酰亚胺化时的温度为100℃~400℃,优选为120℃~250℃,优选一边将通过酰亚胺化反应生成的水去除到体系外一边进行。

[0116] 聚酰胺酸的催化酰亚胺化可以通过向聚酰胺酸的溶液中添加碱性催化剂和酸酐,在-20℃~250℃、优选0℃~180℃下搅拌来进行。碱性催化剂的量为酰胺酸基的0.5摩尔倍~30摩尔倍、优选2摩尔倍~20摩尔倍,酸酐的量为酰胺酸基的1摩尔倍~50摩尔倍、优选3摩尔倍~30摩尔倍。作为碱性催化剂,可以举出吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等,其中,吡啶因具有对于使反应进行而言适度的碱性而优选。作为酸酐,可以举出乙酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐等,其中,使用乙酸酐时反应结束后的纯化变容易,因此优选。基于催化酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调节催化剂量和反应温度、反应时间来控制。

[0117] 另外,如上所述,通过将聚酰胺酸酯在高温下加热,促进脱醇并使其闭环,也能够得到聚酰亚胺。

[0118] 需要说明的是,从聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等聚酰亚胺前体、聚酰亚胺的反应溶液中回收生成的聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰亚胺的情况下,可以将反应溶液投入到不良溶剂中使其沉淀。作为沉淀中使用的不良溶剂,可以举出甲醇、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、水等。投入至不良溶剂并沉淀的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺

可以在进行过滤并回收后、在常压或减压下进行常温干燥或加热干燥。另外,若重复2~10次使沉淀回收的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺再溶解于有机溶剂并进行再沉淀回收的操作,则能够减少聚合物中的杂质。作为此时的不良溶剂,例如,可列举出醇类、酮类、烃等,使用选自这些中的3种以上的不良溶剂时,纯化的效率进一步提高,因此优选。

[0119] 这样得到的本发明的聚合物可以溶解于规定的有机溶剂而用作液晶取向剂。该液晶取向剂在液晶表示元件中在控制液晶层的液晶分子的取向性的液晶取向膜中使用。以下,对含有本发明的聚合物的液晶取向剂进行说明。

[0120] <液晶取向剂>

[0121] 本发明的液晶取向剂含有选自上述特定聚合物A中的至少一种聚合物。

[0122] 其中,本发明的液晶取向剂中含有的聚合物可以全部为本发明的特定聚合物A,另外,本发明的特定聚合物A中,可以含有2种以上不同的结构。或者,也可以在本发明的特定聚合物A的基础上还含有其他聚合物。作为其他聚合物的种类,可以举出聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺酸酯、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚有机硅氧烷、纤维素衍生物、聚缩醛、聚苯乙烯或其衍生物、聚(苯乙烯-苯基马来酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等。

[0123] 其中,优选聚酰胺酸。作为其他聚合物的聚酰胺酸,例如可列举出包含前述式[3-2]中 R^3 、 R^4 均为氢原子的结构单元的聚酰胺酸。特别是将在式[3-2]的 W^2 中具有含氮芳香族杂环、键合于芳香族基团的氮原子的聚酰胺酸混合至本发明的液晶取向剂时,从使用本发明的液晶取向剂制作的液晶表示元件的电荷蓄积的缓和速度的提高的观点出发是优选的。

[0124] 本发明的液晶取向剂含有其他聚合物的情况下,本发明的聚合物相对于全部聚合物成分的比例优选为5质量%以上,作为其一例,可列举出5~95质量%。本发明的聚合物的比例可以根据液晶取向剂、液晶取向膜的特性来适宜选择。

[0125] 本发明的液晶取向剂用于制作液晶取向膜,从形成均匀的薄膜的观点出发,通常采用涂布液的形态。本发明的液晶取向剂也优选为含有前述的聚合物成分和使该聚合物成分溶解的有机溶剂的涂布液。此时,液晶取向剂中的聚合物的浓度可以根据想要形成的涂膜的厚度的设定进行适宜变更。从形成均匀且没有缺陷的涂膜的方面出发,优选为1质量%以上,从溶液的保存稳定性的方面出发,优选设为10质量%以下。特别优选的聚合物的浓度为2~8质量%。

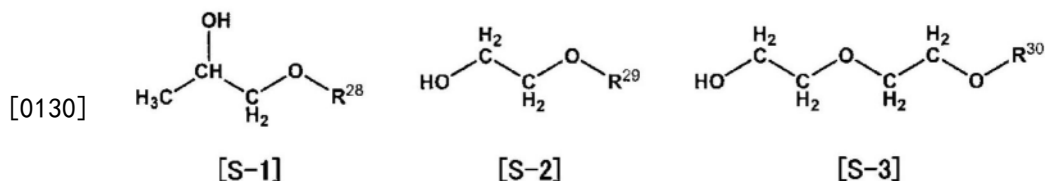
[0126] 本发明的液晶取向剂中含有的有机溶剂只要为使聚合物溶解的有机溶剂就没有特别限定。作为其具体例,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、 γ -丁内酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮、甲乙酮、环己酮、环戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮等。其中,优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯。需要说明的是,此处例示的有机溶剂可以单独使用,也可以混合使用。进而,即使为不使聚合物溶解的溶剂,也可以在生成的聚合物不析出的范围内混合至有机溶剂中来使用。

[0127] 另外,液晶取向剂中含有的有机溶剂通常使用在如上所述的溶剂的基础上组合使用提高涂布液晶取向剂时的涂布性、涂膜的表面平滑性的溶剂而成的混合溶剂,本发明的液晶取向剂中也适合使用这样的混合溶剂。下述举出组合使用的有机溶剂的具体例,但不限于于这些。

[0128] 例如,可以举出乙醇、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、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、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、乙酸3-乙氧基丁酯、乙酸1-甲基戊酯、乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、乙二醇单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、乙二醇单丁醚、乙二醇单异戊基醚、乙二醇单己基醚、2-(己基氧基)乙醇、糠醇、二乙二醇、丙二醇、丙二醇单丁醚、1-(丁氧基乙氧基)丙醇、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基乙酸酯、二乙二醇乙酸酯、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲基乙酯、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、乳酸异戊酯等溶剂。

[0129] 另外,除了上述溶剂以外,例如,还可以使用下述式[S-1]~式[S-3]所示的溶剂。



[0131] 式[S-1]及式[S-2]中, R^{28} 及 R^{29} 表示碳原子数1~3的烷基。作为碳原子数1~3的烷基,例如,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基等。另外,式[S-3]中, R^{30} 表示碳原子数1~4的烷基。作为碳原子数1~4的烷基,例如,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。

[0132] 组合使用的有机溶剂之中,优选使用1-己醇、环己醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇单丁醚、二乙二醇二乙基醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇单丁醚或二丙二醇二甲基醚。这样的溶剂的种类及含量根据液晶取向剂的涂布装置、涂布条件、涂布环境等来适宜选择。

[0133] 另外,这些溶剂优选为液晶取向剂中包含的溶剂整体的20质量%~99质量%。其中,优选20质量%~90质量%。更优选为20质量%~70质量%。

[0134] 本发明的液晶取向剂还可以追加含有除聚合物成分及有机溶剂以外的成分。作为这样的追加成分,可列举出用于提高液晶取向膜与基板的密合性、液晶取向膜与密封剂的密合性的密合助剂、用于提高液晶取向膜的强度的交联剂、用于调整液晶取向膜的介电常数、电阻的电介质、导电物质等。作为这些追加成分的具体例,在液晶取向剂相关的公知的文献中公开了各种,若要例示其一例,则可列举出国际公开第2015/060357号的[0105]~

[0116]段中公开的成分等。

[0135] <液晶取向膜>

[0136] 本发明的液晶取向膜由上述液晶取向剂得到。若举出由液晶取向剂得到液晶取向膜的方法的一例,则可列举出下述方法:将涂布液形态的液晶取向剂涂布于基板,进行干燥并进行烧成,对所得膜通过刷磨处理法或光取向处理法实施取向处理。

[0137] 作为涂布本发明的液晶取向剂的基板,只要为透明性高的基板,就没有特别限定,也可以与玻璃基板、氮化硅基板一起使用丙烯酸类基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等。此时,若使用形成有用于驱动液晶的ITO电极等的基板,则从工艺的简化的方面出发是优选的。另外,在反射型的液晶表示元件中,如果仅为单侧的基板,则也可以使用硅晶圆等不透明的物体,该情况下的电极也可以使用铝等使光反射的材料。

[0138] 液晶取向剂的涂布方法没有特别限定,工业上通常为丝网印刷、胶版印刷、柔性印刷、喷墨法等。作为其他涂布方法,有浸渍法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂器法、喷雾法等,可以根据目的使用这些方法。

[0139] 对于将液晶取向剂涂布于基板上后的烧成通过热板、热风循环炉、红外线炉等加热手段在50~300℃、优选80~250℃下进行,可以使溶剂蒸发从而形成涂膜(液晶取向膜)。在烧成后形成的涂膜的厚度若过厚,则在液晶表示元件的消耗电力的方面不利,若过薄,则有时液晶表示元件的可靠性降低,因此优选为5nm~300nm、更优选为10nm~100nm。使液晶水平取向、倾斜取向的情况下,通过刷磨或偏振紫外线照射等对烧成后的涂膜进行处理。

[0140] 将液晶取向剂涂布于基板上后,通过热板、热循环型烘箱、IR(红外线)型烘箱等加热手段使溶剂蒸发,进行烧成。涂布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。通常为了将含有的溶剂充分去除,可列举出在50℃~120℃下进行1分钟~10分钟烧成、其后在150℃~300℃下进行5分钟~120分钟烧成的条件。

[0141] 本发明的液晶取向膜适合作为IPS方式、FFS方式等横向电场方式的液晶表示元件的液晶取向膜,特别是作为FFS方式的液晶表示元件的液晶取向膜有用。

[0142] <液晶表示元件>

[0143] 本发明的液晶表示元件具备上述的液晶取向膜,得到带有由上述液晶取向剂得到的液晶取向膜的基板后,通过已知的方法制作液晶单元,使用该液晶单元而制成元件。若举出一例,则为具备如下液晶单元的液晶表示元件,所述液晶单元具有:以相对的方式配置的2张基板、设置于基板间的液晶层、和设置于基板与液晶层之间的由本发明的液晶取向剂形成的液晶取向膜。

[0144] 作为本发明的液晶表示元件中使用的基板,只要为透明性高的基板,就没有特别限定,通常为在基板上形成有用于驱动液晶的透明电极的基板。作为具体例,可以举出与上述的液晶取向膜中记载的基板同样的基板。

[0145] 另外,液晶取向膜是通过在该基板上涂布本发明的液晶取向剂后进行烧成而形成的,详细情况如上所述。

[0146] 构成本发明的液晶表示元件的液晶层的液晶材料没有特别限定,可以举出向列液晶及近晶型液晶,其中优选向列液晶,可以使用正型液晶材料、负型液晶材料中的任意者。具体而言,可以使用例如Merck公司制的MLC-2003、MLC-6608、MLC-6609、MLC-3019、MLC-2041、MLC-7026-100等。

[0147] 具体而言,准备透明的玻璃制的基板,在一个基板上设置共用电极,在另一基板上设置段电极。这些电极可以采用例如ITO电极,可以进行图案化以使能够实现期望的图像显示。接着,在各基板上以覆盖共用电极和段电极的方式设置绝缘膜。绝缘膜例如可以采用通过溶胶-凝胶法形成的包含 SiO_2 - TiO_2 的膜。接着,在如前所述的条件下在各基板上形成液晶取向膜。

[0148] 接着,在形成有液晶取向膜的2张基板中的一个基板上的规定位置配置例如紫外线固化性的密封剂,进而在液晶取向膜面上的规定的多个部位配置液晶后,以液晶取向膜相对的方式贴合另一基板并压接,由此将液晶在液晶取向膜前面铺开,对基板的整面照射紫外线来使密封剂固化,由此得到液晶单元。

[0149] 或者,作为在基板上形成液晶取向膜后的工序,在一个基板上的规定位置配置密封剂时,预先设置可从外部填充液晶的开口部,在不配置液晶的状态下贴合基板后,通过设置于密封剂的开口部向液晶单元内注入液晶材料,接着,用粘接剂对该开口部进行密封从而得到液晶单元。液晶材料的注入可以为真空注入法,也可以为在大气中利用毛细管现象的方法。

[0150] 上述的任意方法中,为了确保向液晶单元内填充液晶材料的空间,均优选采用:在一个基板上设置柱状的突起、或在一个基板上散布间隔物或在密封剂中混入间隔物、或者将它们组合等的手段。

[0151] 接着,进行偏光板的设置。具体而言,优选在2张基板的与液晶层处于相反侧的面贴附一对偏光板。

[0152] 需要说明的是,本发明的液晶取向膜及液晶表示元件只要使用本发明的液晶取向剂,就不限定于上述的记载,也可以通过其他公知的方法制作。由液晶取向剂得到液晶表示元件为止的工序例如除了在日本特开2015-135393号公报的[0074]段~[0081]段等中公开以外,还在很多文献中也公开了。

[0153] 如上地操作,使用本发明的液晶取向剂制作的液晶表示元件的可靠性优异,可以适合于大画面且高清晰的液晶电视等。

[0154] 实施例

[0155] 以下举出实施例,更具体地对本发明进行说明。但是,本发明不限于这些实施例来解释。

[0156] 用于将实施例中使用的各材料溶解的通用溶剂及作为实施例中使用的各材料的原料的单体的化学结构式如下所示。

[0157] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0158] GBL: γ -丁内酯

[0159] BCS:丁基溶纤剂

[0160] DC-1:1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

[0161] DC-2:双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐

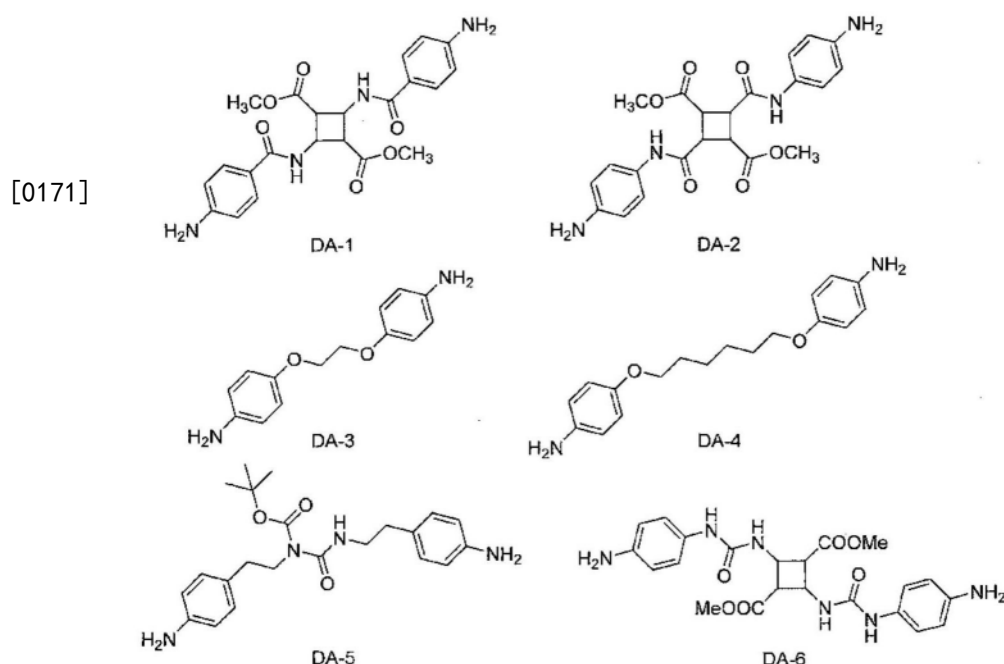
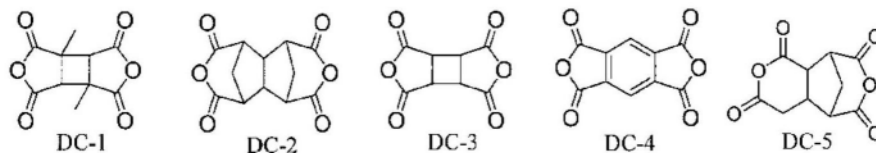
[0162] DC-3:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

[0163] DC-4:均苯四甲酸酐

[0164] DC-5:四氢-1H-5,9-甲烷吡喃并[3,4-d]氧杂卓-1,3,6,8(4H)-四酮

[0165] DA-1:2,4-双((4-氨基苯甲酰胺)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯

- [0166] DA-2:2,4-双((4-氨基苯基)氨基甲酰基)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯
 [0167] DA-3:1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷
 [0168] DA-4:1,2-双(4-氨基苯氧基)己烷
 [0169] DA-5:1-叔丁氧基羰基-1,3-双(4-氨基苯乙基)脲
 [0170] DA-6:2,4-双((4-氨基苯基)脲基)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯



[0172] 实施例中使用的各材料的合成方法、各特性的测定方法如下所示。

[0173] [粘度]

[0174] 合成例中,聚酰胺酸溶液的粘度使用E型粘度计TVE-22H(东机产业株式会社制)、以样品量1.1mL、锥形转子TE-1(1°34'、R24)、温度25℃来测定。

[0175] [分子量]

[0176] 对于分子量,利用GPC(常温凝胶渗透色谱)装置进行测定,以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算值的形式算出数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw)。

[0177] GPC装置:Shodex公司制(GPC-101)、柱:Shodex公司制(KD803、KD805的串联)、柱温度:50℃、洗脱液:N,N-二甲基甲酰胺(作为添加剂,溴化锂·水合物(LiBr·H₂O)为30mmol/L、磷酸·无水晶(正磷酸)为30mmol/L、四氢呋喃(THF)为10ml/L)、流速:1.0ml/分钟

[0178] 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900,000、150,000、100,000、30,000)、及Polymer Laboratories Ltd.制聚乙二醇(峰顶分子量(Mp)约12,000、4,000、1,000)。对于测定,为了避免峰重叠,对将900,000、100,000、

12,000、1,000这4种混合而成的样品、及将150,000、30,000、4,000这3种混合而成的样品这2种样品分别进行测定。

[0179] [酰亚胺化率的测定]

[0180] 将聚酰亚胺粉末20mg放入NMR样品管(NMR采样管标准,φ5(草野科学株式会社制)),添加氘化二甲基亚砷(DMSO-d₆,0.05%TMS(四甲基硅烷)混合品)(0.53ml),施加超声波使其完全溶解。对该溶液用NMR测定仪(JNW-ECA500)(JEOL DATUM LTD.制)测定500MHz的质子NMR。对于酰亚胺化率,确定将源自在酰亚胺化前后未变化的结构的质子作为基准质子,使用该质子的峰累积值和9.5ppm~11.0ppm附近出现的源自酰胺酸的NH基的质子峰累积值通过以下的式子来求出。其中,通过下式算出的酰亚胺化率采用将源自不参与聚合反应的单体中包含的NH基的质子峰除外时的数值。

[0181] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0182] 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为聚酰胺酸(酰亚胺化率为0%)的情况下的基准质子相对于1个酰胺酸的NH基质子的个数比例。

[0183] [FFS模式用液晶单元的制作]

[0184] 制作具备边缘场切换(Fringe Field Switching:FFS)模式液晶表示元件的构成的液晶单元。

[0185] 首先,准备带电极的基板。基板是30mm×35mm的大小、厚度为0.7mm的玻璃基板。在基板上形成有作为第1层的构成对电极的、具备实心状图案的ITO电极。在第1层的对电极上形成有作为第2层的通过CVD法成膜的SiN(氮化硅)膜。第2层的SiN膜的膜厚为500nm,作为层间绝缘膜而发挥功能。在第2层的SiN膜上,作为第3层,配置对ITO膜进行图案化而形成的梳齿状的像素电极,形成第1像素及第2像素这2个像素。对于各像素的尺寸,纵向约为10mm,横向约为5mm。此时,第1层的对电极与第3层的像素电极通过第2层的SiN膜的作用而电绝缘。

[0186] 第3层的像素电极具有将中央部分弯曲而成的<字形状的电极要素排列多个而构成的梳齿状的形状。各电极要素的短边方向的宽度为3μm,电极要素间的间隔为6μm。形成各像素的像素电极是将中央部分弯曲而成的<字形状的电极要素排列多个而构成的,因此各像素的形状不为长方形状,具备与电极要素同样地在中央部分弯曲的、类似粗的<字的形状。而且,各像素以其中央的弯曲部分为界线而被分割为上下,具有弯曲部分的上侧的第1区域和下侧的第2区域。

[0187] 将各像素的第1区域和第2区域进行比较时,构成它们的像素电极的电极要素的形成方向不同。即,以后述的液晶取向膜的直线偏振紫外(LPUV)光的偏振方向为基准的情况下,在像素的第1区域中像素电极的电极要素以形成+80°的角度(顺时针)形成,在像素的第2区域中像素电极的电极要素以形成-80°的角度(逆时针)的方式形成。即,在各像素的第1区域和第2区域中,以通过像素电极与对电极之间的电压施加而诱发的液晶的、基板面内的旋转动作(面内切换)的方向彼此成为反方向的方式构成。

[0188] 接着,将液晶取向剂用1.0μm的过滤器过滤后,在准备的上述带电极的基板和在背面形成有ITO膜的具有高度4μm的柱状间隔物的玻璃基板上,通过旋涂进行涂布。在80℃的热板上进行2分钟干燥,对涂膜面借助偏光板照射消光比为26:1以上的经直线偏振的波长

254nm的紫外线后,在230℃的热风循环式烘箱中进行30分钟烧成,形成膜厚100nm的涂膜。将上述2张基板设为一组,在基板上印刷密封剂,将另1张基板以液晶取向膜面所面向的取向方向成为0°的方式贴合后,使密封剂固化而制作空单元。对该空单元通过减压注入法注入液晶MLC-3019(Merck公司制),对注入口进行密封,得到FFS驱动液晶单元。

[0189] [残影评价]

[0190] 以两张偏振片所成的角为90°的方式配置偏振片,将其该状态设为交叉棱镜。在所述两张偏振片间配置上述的残影评价用的液晶单元,观察注入的液晶的取向状态。对于具体的评价法,通过观察注入的液晶是否在液晶单元中均匀地进行取向来判断。液晶单元中的液晶不均匀地进行取向的情况下可看到亮线,根据两张偏振片与液晶的取向方向所成的角度,无法观察到清晰的明/暗视野。另一方面,液晶单元中的液晶均匀地进行取向的情况下看不到亮线,根据两张偏振片与液晶的取向方向所成的角度,能够观察到清晰的明/暗视野。作为评价基准,将完全未看到上述的亮线、能够观察到清晰的明/暗视野时记为“良好”,将尽管能够观察到清晰的明/暗视野、但可稍微看到亮线时记为“可”,将无法观察到清晰的明/暗视野、可看到清晰的亮线时记为“不良”。

[0191] [表示不良评价]

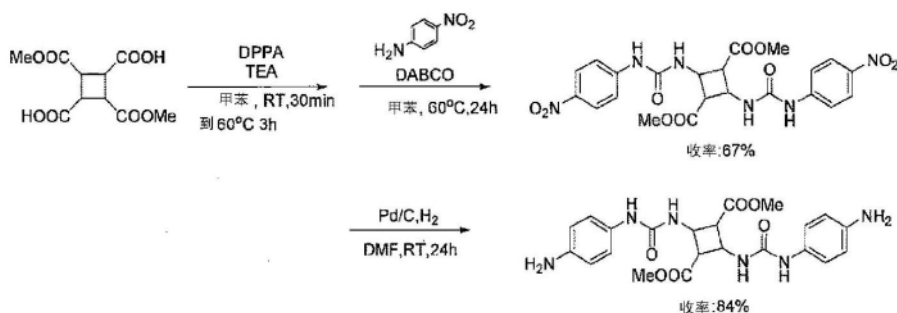
[0192] 进行上述中制作的液晶单元的表示不良评价。对于评价,通过将上述中制作的液晶单元在60℃的加热烘箱中加热2周以上后用偏光显微镜(ECLIPSE E600WPOL)(NIKON CORPORATION制)进行观察来进行。具体而言,相对于偏振片以交叉棱镜来设置液晶单元,用将透镜倍率设为5倍的偏光显微镜进行观察,数出确认到的亮点数,将亮点数小于5个记为“良好”,将5个以上记为“不良”。

[0193] [液晶取向性评价]

[0194] 进行上述中制作的液晶单元的取向性评价。作为评价法,将液晶单元配置为在偏光板交叉棱镜下亮度最小的状态,进行刚刚制作后及进行了再取向处理(110℃下加热1小时、恢复至室温)后的取向状态的比较。将在刚刚制作液晶单元后未观察到流动取向、域等的情况记为○,将通过再取向处理而流动取向、域等消失的情况记为△,将再取向后也观察到前述的取向缺陷的情况记为×。

[0195] “单体合成例”

[0196] 合成例1 2,4-双(3-(4-氨基苯基)脲基)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯的合成



[0197]

[0198] <第1工序>

[0199] 2,4-双(3-(4-硝基苯基)脲基)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯的合成

[0200] 在安装有氮气导入管的1L的4口烧瓶中,称取双(甲氧基羰基)环丁烷-1,3-二羧酸(100.0g:384.23mmol),加入甲苯(500.0g),加入三乙胺(97.2g:960.58mmol)、叠氮磷酸二

苯酯[DPPA] (232.6g:845.31mmol),在氮气气氛下于室温进行30分钟搅拌后,升温至60℃,进而进行3小时反应。随着反应进行,产生气体,确认气体的产生停止了。使反应溶液恢复到室温,加入1,4-二氮杂-二环[2.2.2]辛烷[DABCO] (2.15g:19.21mmol)、4-硝基苯胺(116.76g:845.31mmol)、四氢呋喃(200.0g),再次升温至60℃,在氮气气氛下进行24小时反应。通过TLC确认原料的消失后,将反应溶液移至分液漏斗。此时有机层被分为2层,因此分取下面的层,投入至甲醇中进行搅拌时,固体析出。通过过滤回收该固体。用100ml的纯水对一方的上层进行3次清洗,利用旋转蒸发仪对有机层进行溶剂蒸馏去除,结果固体析出了。回收该粗产物并与前述中得到的固体混合,用甲醇(300.0g)进行2次加热清洗(回流:1小时),进行真空干燥,由此得到浅黄色的固体(136.56g:收率67%)。结构确认通过核磁共振波谱[¹H-NMR(400MHz)]来进行,确认了为目标物。以下示出测定数据。

[0201] ¹H-NMR(400MHz:D6-DMSO) δ:9.34(s:2H)、8.11(q:4H)、7.60(q:4H)、7.04(d:2H)、4.78(q:2H)、4.07(m:2H)、3.60(s:6H)

[0202] <第2工序>

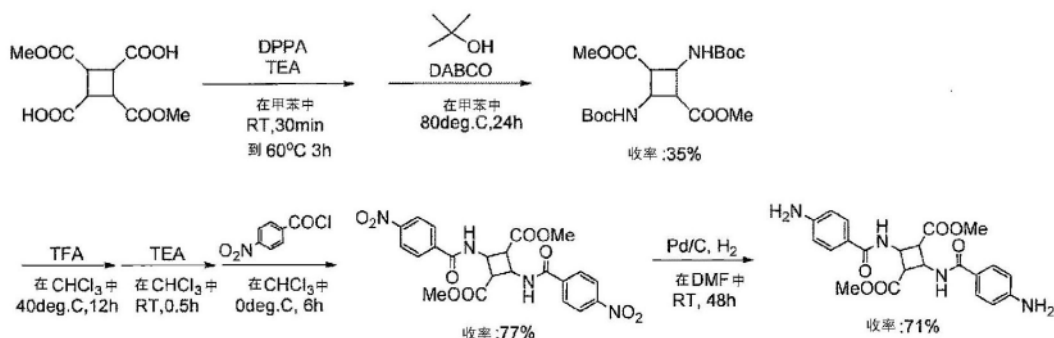
[0203] 2,4-双(3-(4-氨基苯基)脲基)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯的合成

[0204] 在1L的4口烧瓶中加入通过前述的操作得到的2,4-双(3-(4-硝基-苯基)脲基)-环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯(100.0g:188.52mmol)、10%钯碳(10.0g)、加入经充分脱气的N,N-二甲基甲酰胺(500.0g),置换氢气,边在60℃下强烈搅拌边进行24小时反应。确认原料的消失,在热的状态下通过过滤将钯碳去除,进而加入活性炭(30g),在60℃下搅拌3小时,进行热过滤。将滤液投入至1L的甲醇中,在10℃下搅拌一阵后,固体析出。通过过滤回收得到的固体,用300.0g的甲醇进行2次加热清洗,进行真空干燥,由此得到目标物乳白色固体74.5g。结构确认通过核磁共振波谱[¹H-NMR(400MHz)]来进行,确认为目标物。以下示出测定数据。

[0205] ¹H-NMR(400MHz:D6-DMSO) δ:8.01(s:4H)、6.95(q:4H)、6.49(d:2H)、6.45(q:4H)、4.75(q:2H)、4.73(br:4H)、3.64(s:6H)、3.35(m:2H)

[0206] 合成例2

[0207] 2,4-双(4-氨基苯甲酰胺基)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯的合成



[0209] <第1工序>

[0210] 2,4-双((叔丁氧基羰基)氨基)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯的合成

[0211] 在安装有氮气导入管的2L的4口烧瓶中,称取双(甲氧基羰基)环丁烷-1,3-二羧酸(100g:418mmol),加入甲苯(1000g),加入三乙胺(92.0g:916mmol)、叠氮磷酸二苯酯[DPPA](252g:916mmol),在氮气气氛下于室温进行30分钟搅拌后,升温至60℃,进而进行3小时反

应。随着反应进行,产生气体,确认气体的产生停止了。将反应溶液冷却至室温,加入1,4-二氮杂-二环[2.2.2]辛烷[DABCO] (2.35:20.9mmol)、叔丁醇(155g:2.09 $\times 10^3$ mmol),升温至80℃,在氮气气氛下进行24小时加热搅拌。反应结束后,将反应溶液在-20℃下冷却,使产物重结晶。对该固体使用作为良溶剂的乙酸乙酯、作为不良溶剂的己烷使其重结晶,对其进行真空干燥,由此得到目标白色固体(60.0g:145mmol、收率:35%)。产物的结构确认通过核磁共振波谱 [$^1\text{H-NMR}$ (400MHz)] 来进行,确认为目标物。以下示出测定数据。

[0212] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz:D6-DMSO) δ :7.40-7.38(s-s:2H)、4.51-4.49(q:2H)、3.56(s:6H)、3.42-3.38(q:2H)、1.36(s:18H)

[0213] <第2工序>

[0214] 2,4-双(4-硝基苯甲酰胺基)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯的合成

[0215] 在安装有氮气导入管的2L的4口烧瓶中称取通过前述操作得到的2,4-双((叔-丁氧基羰基)氨基)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯(60.0g:145mmol),加入氯仿(600.0g),在冰浴中加入三氟乙酸[TFA] (164g:1.45 $\times 10^3$ mmol),在40℃下进行12小时加热搅拌。将其反应溶液冷却至0℃左右,加入三乙胺(32.1g:318mmol),室温下进行0.5小时搅拌。其后,轻轻滴加溶解在氯仿670g中的4-硝基苯甲酰氯(67.0g:602mmol),室温下进行6小时搅拌。反应结束后,将反应溶液浓缩,用纯水200ml进行3次清洗,用饱和食盐水200ml进行1次清洗。其后,使用作为良溶剂的氯仿、作为不良溶剂的己烷使其重结晶,对得到的固体进行真空干燥,由此得到目标浅黄色固体56.0g(112mmol)。产物的结构确认通过核磁共振波谱 [$^1\text{H-NMR}$ (400MHz)] 来进行,确认为目标物。以下示出测定数据。

[0216] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz:D6-DMSO) δ :9.29-9.27(d:2H)、8.37(d-d:4H)、8.06(d-d:4H)、5.23-5.17(m:2H)、3.86-3.82(m:2H)、3.55(s:6H)

[0217] <第3工序>

[0218] 2,4-双(4-氨基苯甲酰胺基)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯的合成

[0219] 在1L的4口烧瓶中加入通过前述操作得到的2,4-双(4-硝基苯甲酰胺基)环丁烷-1,3-二羧酸二甲酯(20.0g:112mmol)、负载有10%钯的活性炭(11.2g)、经充分脱气的N,N-二甲基甲酰胺(500g),将氢气填充置换到体系中,室温下进行48小时强搅拌。反应结束后,去除钯碳,对N,N-二甲基甲酰胺进行减压浓缩。将析出的固体溶解于最少量的DMF,使用作为不良溶剂的己烷,由此进行重结晶。将得到的固体分散于甲醇中,于80℃下进行6小时加热搅拌。其后,通过过滤回收固体,进行减压干燥,由此得到目标的白色固体(35.0g:79.5mmol、收率:71%)。结构确认通过核磁共振波谱 [$^1\text{H-NMR}$ (400MHz)] 来进行,确认为目标物。以下示出测定数据。

[0220] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz:D6-DMSO) δ :8.36-8.34(d-d:2H)、7.56-7.53(q:4H)、6.55-6.52(q:4H)、5.65(br:4H)、5.14-5.08(q:2H)、3.76-3.72(q:2H)、3.49(s:6H)

[0221] [合成例1]

[0222] 在带搅拌装置且带氮气导入管的50mL四口烧瓶中,取5.06g(11.5mmol)DA-1,加入NMP 20.3g,一边送氮气一边在70℃下进行30分钟加热搅拌,使其溶解。通过水冷将该二胺溶液冷却至室温后,边搅拌边添加2.37g(11.3mmol)DC-1,进而加入NMP 9.50g,在40℃下进行24小时加热搅拌,得到聚酰胺酸的溶液(PAA-1)。该聚酰胺酸的溶液在温度25℃下的粘度为300mPa \cdot s。另外,该聚酰胺酸的分子量及分子量分布为 $M_n=1.27\times 10^4$ 、 $M_w=3.07\times 10^4$ 、

$M_w/M_n=2.41$ 。

[0223] [合成例2、3、4、5、6]

[0224] 使用下述表1所示的二胺成分、四羧酸成分、及NMP,反应温度、固体成分浓度分别与合成例1同样地实施,由此得到下述表1所示的聚酰胺酸溶液PAA-2、PAA-3、PAA-4、PAA-5、PAA-6。另外,得到的聚酰胺酸的粘度、及分子量示于下述表2。

[0225] [表1]

合成例	聚酰胺酸聚合物	二胺成分					四羧酸成分	
		DA-1 (mmol)	DA-2 (mmol)	DA-3 (mmol)	DA-4 (mmol)	DA-5 (mmol)	DC-1 (mmol)	DC-2 (mmol)
合成例 1	PAA-1	11.5	0	0	0	0	11.3	0
合成例 2	PAA-2	0	11.5	0	0	0	11.3	0
合成例 3	PAA-3	8.16	0	5.44	0	0	13.2	0
合成例 4	PAA-4	6.60	0	0	4.40	0	10.8	0
合成例 5	PAA-5	0	0	11.2	0	2.80	11.0	2.10
合成例 6	PAA-6	0	0	11.2	0	2.80	12.9	0

[0227] [表2]

聚酰胺酸聚合物	物性值			
	M_n	M_w	M_w/M_n	粘度
PAA-1	12747	30725	2.41	300
PAA-2	9436	27888	2.96	200
PAA-3	11800	27958	2.37	224
PAA-4	9027	21383	2.37	172
PAA-5	10077	24506	2.43	184
PAA-6	9527	23063	2.42	181

[0229] [合成例7]

[0230] 在带搅拌装置且带氮气导入管的100ml四口烧瓶中,取得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1) 55.0g,加入NMP 18.3g,室温下进行30分钟搅拌。在得到的聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐 5.12g (50.7mmol)、吡啶1.59g (20.1mmol),在55℃下进行6小时加热搅拌,进行化学酰亚胺化。边搅拌边将得到的反应液投入至218ml的甲醇,回收析出的沉淀物,接着,用218ml的甲醇进行3次清洗。使得到的树脂粉末在60℃下进行12小时干燥,由此得到聚酰亚胺树脂粉末(PIP-1)。该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为95%以上。

[0231] [合成例8]

[0232] 使用聚酰胺酸溶液(PAA-2),通过乙酸酐及吡啶的导入量、以及反应温度分别与合成例7同样的步骤实施化学酰亚胺化。但是,在加热搅拌中析出凝胶状的固体成分,不能正

确地进行化学酰亚胺化。

[0233] [合成例9]

[0234] 在带搅拌装置且带氮气导入管的50ml四口烧瓶中,取得到的聚酰胺酸溶液(PAA-3) 24.0g,加入NMP 8.00g,室温下进行30分钟搅拌。在得到的聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐 2.56g (25.0mmol)、吡啶1.19g (15.1mmol),在55℃下进行4小时加热搅拌,进行化学酰亚胺化。边搅拌边将得到的反应液投入到107ml的甲醇中,回收析出的沉淀物,接着,用107ml的甲醇进行3次清洗。使得到的树脂粉末在60℃下进行12小时干燥,由此得到聚酰亚胺树脂粉末(PIP-3)。该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为95%以上。

[0235] [合成例10]

[0236] 在带搅拌装置且带氮气导入管的50ml四口烧瓶中,取得到的聚酰胺酸溶液(PAA-3) 18.0g,加入NMP 6.00g,室温下进行30分钟搅拌。在得到的聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐 0.77g (7.53mmol)、吡啶0.30g (3.80mmol),在55℃下进行2小时加热搅拌,进行化学酰亚胺化。边搅拌边将得到的反应液投入至75.2ml的甲醇中,回收析出的沉淀物,接着,用75.2ml的甲醇进行3次清洗。使得到的树脂粉末在60℃下进行12小时干燥,由此得到聚酰亚胺树脂粉末(PIP-4)。该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为73%。

[0237] [合成例11]

[0238] 在带搅拌装置且带氮气导入管的50ml四口烧瓶中,取得到的聚酰胺酸溶液(PAA-4) 44.0g,加入NMP 14.7g,室温下进行30分钟搅拌。在得到的聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐 4.50g (44.1mmol)、吡啶2.09g (26.5mmol),在55℃下进行2小时加热搅拌,进行化学酰亚胺化。边搅拌边将得到的反应液投入至196ml的甲醇中,回收析出的沉淀物,接着,用196ml的甲醇进行3次清洗。使得到的树脂粉末在60℃下进行12小时干燥,由此得到聚酰亚胺树脂粉末(PIP-5)。该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为95%以上。

[0239] [合成例12]

[0240] 在带搅拌装置且带氮气导入管的100ml四口烧瓶中,取得到的聚酰胺酸溶液(PAA-5) 96.5g,加入NMP 32.2g,室温下进行30分钟搅拌。在得到的聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐 7.03g (68.9mmol)、吡啶3.64g (46.0mmol),在55℃下进行2小时加热搅拌,进行化学酰亚胺化。边搅拌边将得到的反应液投入至433ml的甲醇中,回收析出的沉淀物,接着,用433ml的甲醇进行3次清洗。使得到的树脂粉末在60℃下进行12小时干燥,由此得到聚酰亚胺树脂粉末(PIP-6)。该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为62%。

[0241] [合成例13]

[0242] 使用聚酰胺酸溶液(PAA-6),通过乙酸酐及吡啶的导入量、以及反应温度分别与合成例12同样的步骤实施化学酰亚胺化,得到聚酰亚胺树脂粉末(PIP-7)。该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为68%。

[0243] 将合成例7、8、9、10、11、12、13中得到的聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率示于下述表3。

[0244] [表3]

[0245]

	聚酰胺酸聚合物	聚酰亚胺树脂粉末	酰亚胺化率(%)
合成例7	PAA-1	PIP-1	>95
合成例8	PAA-2	PIP-2	固体成分析出
合成例9	PAA-3	PIP-3	>95
合成例10	PAA-3	PIP-4	73
合成例11	PAA-4	PIP-5	>95
合成例12	PAA-5	PIP-6	62
合成例13	PAA-6	PIP-7	68

[0246] [合成例14]

[0247] 取聚酰亚胺树脂粉末(PIP-1)5.56g至50ml茄形烧瓶中,以固体成分浓度成为12%的方式加入NMP 40.7g,在70℃进行24小时搅拌、溶解,得到聚酰亚胺溶液(PIS-1)。在该液晶取向剂中未看到浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。该聚酰亚胺溶液的分子量及分子量分布为 $M_n=1.30 \times 10^4$ 、 $M_w=3.35 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.56$ 。

[0248] [合成例15]

[0249] 使用聚酰亚胺树脂固体(PIP-2),通过与合成例14同样的方法得到聚酰亚胺溶液(PIS-2)。但是,生成了不需要的物质,不能得到均匀的聚酰亚胺溶液。

[0250] [合成例16、17、18、19、20]

[0251] 使用聚酰亚胺树脂粉末(PIP-3、PIP-4、PIP-5、PIP-6、PIP-7),通过与合成例14同样的方法,得到聚酰亚胺溶液(PIS-3、PIS-4、PIS-5、PIS-6、PIS-7)。另外,得到的聚酰亚胺溶液的分子量示于下述表4。

[0252] [表4]

[0253]

	聚酰亚胺溶液	物性值		
		Mn	Mw	Mw/Mn
合成例14	PIS-1	13029	33530	2.56
合成例15	PIS-2	无	无	无
合成例16	PIS-3	13050	30300	2.32
合成例17	PIS-4	9391	26613	2.83
合成例18	PIS-5	10347	23436	2.26
合成例19	PIS-6	11824	27303	2.31
合成例20	PIS-7	8713	19715	2.26

[0254] 将通过使DA-1或DA-2与DC-1逐次聚合而得到的聚酰胺酸溶液化学酰亚胺化时,包

含DA-1的聚酰胺酸能够正常地进行化学闭环,但包含DA-2的聚酰胺酸在化学闭环中析出凝胶状的固体成分,不能实现评价。

[0255] 通过使用本权利要求中包含的DA-1类似物,与DA-2类似物相比,在制成聚酰胺酸及使其化学闭环而形成聚酰亚胺时对溶剂的溶解性特异性地更好。另外,作为本权利要求中包含的材料PIS-1、PIS-3、PIS-4、PIS-5显示出作为液晶取向膜可耐受实用的特性,进而能实现表示不良的风险的降低,因此示于以下。

[0256] [合成例21]

[0257] 在放有搅拌子的20ml样品管中,取合成例1中得到的聚酰亚胺溶液(PIS-1)6.50g,加入NMP 1.00g、GBL溶液3.53g、及BCS 3.00g,用磁力搅拌器进行2小时搅拌,得到液晶取向剂(A-1)。使用该液晶取向剂(A-1)按照下述所示的步骤进行液晶取向性评价及亮点评价用液晶单元的制作。

[0258] [合成例22]

[0259] 使用聚酰亚胺溶液(PIS-3、PIS-4、PIS-5、PIS-6、PIS-7),通过与合成例21同样的方法得到液晶取向剂(A-2、A-3、A-4、A-5、A-6、A-7)。

[0260] 使用该液晶取向剂(A-2、A-3、A-4、A-5、A-6、A-7),按照下述所示的步骤进行液晶取向性评价及亮点评价用液晶单元的制作。

[0261] [实施例1]

[0262] 将合成例21中得到的液晶取向剂(A-1)用1.0 μ m的过滤器过滤后,通过旋涂在30mm \times 40mm的ITO基板上涂布液晶取向剂,在80 $^{\circ}$ C的热板上进行2分钟干燥,对涂膜面隔着偏光板以0.15J/cm²至0.40J/cm²之间的各种曝光量照射消光比为26:1的经直线偏振的波长254nm的紫外线后,在230 $^{\circ}$ C的热风循环式烘箱中进行17分钟烧成,得到带液晶取向膜的基板。将得到的上述2张基板设为一组,在基板上印刷密封剂,将另1张基板以液晶取向膜面相对且取向方向成为0 $^{\circ}$ 的方式贴合后,使密封剂固化而制作空单元。对该空单元通过减压注入法注入液晶MLC-3019(Merck公司制),对注入口进行密封,得到液晶取向性液晶单元。将各个残影评价结果示于下述表5。需要说明的是,液晶取向性基于前述的评价基准来进行评价。

[0263] [实施例2、3、4]

[0264] 代替液晶取向剂(A-1),使用各液晶取向剂(A-2、A-3、A-4),另外,通过使紫外线的照射量、及烧成温度与实施例1同样的方法制作残影评价用液晶单元。将各个残影评价结果示于下述表5。

[0265] [比较例1、2]

[0266] 代替液晶取向剂(A-1),使用各液晶取向剂(A-5、A-6),另外,通过使紫外线的照射量、及烧成温度与实施例1同样的方法制作残影评价用液晶单元。将各个残影评价结果示于下述表5。

[0267] [表5]

[0268]

	聚酰亚胺聚合物 /酰亚胺化率	液晶取向剂	曝光量(mJ/cm^2)							
			100<	100	150	200	250	300	350	400
实施例1	PIS-1 />95%	A-1	×	×	×	△	○	○	○	○
实施例2	PIS-3 />95%	A-2	△	△	○	○	○	○	○	○
实施例3	PIS-4 /73%	A-3	△	○	○	△	×	×	×	×
实施例4	PIS-5 />95%	A-4	△	○	○	△	×	×	×	×
比较例1	PIS-6 /62%	A-5	×	×	△	○	○	○	△	×
比较例2	PIS-7 /68%	A-6	×	×	×	×	×	×	×	×

[0269] 包含本权利要求中记载的DA-1和DC-1的液晶取向剂(A-1、A-2、A-3、A-4)在曝光量为 $0.10\text{J}/\text{cm}^2$ 至 $0.40\text{J}/\text{cm}^2$ 之间时显示非常良好的残影特性。另外,使用DA-1并且使用了其他种类的二胺成分和DC-1的共聚型聚酰亚胺也显示良好的残影特性,残影特性的好坏、曝光量根据组合的二胺成分而发生变动。作为例子,通过使DA-1和DA-3共聚而得到的液晶取向剂(A-2)在曝光量为 $0.10\text{J}/\text{cm}^2$ 至 $0.40\text{J}/\text{cm}^2$ 之间时在更广的曝光量范围中显示更良好的残影特性。进而,对于使用在对包含DA-1和DA-3的聚酰胺进行化学酰亚胺化的工序中控制了酰亚胺化率的聚酰亚胺溶液(PIS-3)而制作的液晶取向剂(A-3),在 $0.10\text{J}/\text{cm}^2$ 左右显示良好的残影特性,因此为能够以非常低的曝光量得到良好的残影特性的材料。进而,包含DA-1和DA-4的液晶取向剂(A-4)也与前述的液晶取向剂(A-3)同样地,能以非常低的曝光量得到非常良好的残影特性。

[0270] 另一方面,比较例1中所示的包含DA-3和DA-5以及DC-1和DC-2的液晶取向剂(A-5)显示良好的残影特性,但需要 $0.20\text{J}/\text{cm}^2$ 以上的曝光量。从所需曝光量的观点出发,上述液晶取向剂(A-2、A-3、A-4)显示良好的残影特性时的所需曝光量为 $0.10\text{J}/\text{cm}^2$ 左右即可,因此启示了本权利要求中包含的DA-1的优越性。进而,可以通过高分子单元的组合来调节所需曝光量,因此也可以在考虑实际的制造现场时实现用户所希望的节拍时间。

[0271] 另外,由DA-3和DA-5以及DC-1得到的液晶取向剂(A-6)具有与上述液晶取向剂(A-1、A-2、A-3、A-4)类似的母骨架,但未得到良好的残影特性,因此启示了使用本权利要求中包含的DA-1的优越性。

[0272] [实施例5]

[0273] 将在实施例1中使用液晶取向剂(A-1)而制作的残影评价用的液晶单元在 60°C 的加热烘箱中加热2周以上后,用偏光显微镜(ECLIPSE E600WPOL)(NIKON CORPORATION制)进行观察,由此来进行。需要说明的是,判断基准如前述,根据通过偏光显微镜观察确认到的亮点数,将亮点数小于5个记为“良好”,将5个以上记为“不良”。将各自的长期交流驱动后的该液晶单元的亮点评价结果示于表6。

[0274] [实施例6、7、8]

[0275] 代替液晶取向剂(A-1),使用各液晶取向剂(A-2、A-3、A-4),另外,通过使紫外线的照射量、及烧成温度与实施例5同样的方法制作表示不良评价用液晶单元。将各表示不良评价结果示于下述表6。

[0276] [比较例3、4]

[0277] 代替液晶取向剂(A-1),使用各液晶取向剂(A-5、A-6),另外,通过使紫外线的照射量、及烧成温度与实施例5同样的方法制作表示不良评价用液晶单元。将各表示不良评价结果示于下述表6。

[0278] [表6]

[0279]

实施例	聚酰亚胺聚合物 / 酰亚胺化率	液晶取向剂	表示不良评价
实施例5	P I S - 1 /> 95 %	A - 1	良好
实施例6	P I S - 3 /> 95 %	A - 2	良好
实施例7	P I S - 4 /73 %	A - 3	良好
实施例8	P I S - 5 /> 95 %	A - 4	良好
比较例3	P I S - 6 /62 %	A - 5	不良
比较例4	P I S - 7 /68 %	A - 6	不良

[0280] 包含本权利要求中记载的DA-1和DC-1的液晶取向剂(A-1、A-2、A-3、A-4)在评价不良评价中显示非常良好的结果。另一方面,包含比较例1所示的通过使DA-3和DA-5及DC-1和DC-2共聚而得到的可溶性聚酰亚胺、通过使DA-3和DA-5及DC-1共聚而得到的可溶性聚酰亚胺的液晶取向剂看不到不良。包含使用了本权利要求中包含的DA-1的可溶性聚酰亚胺的液晶取向剂对表示不良的抑制也有效果。

[0281] [合成例23]

[0282] DC-3/DA-6聚酰胺酸的聚合

[0283] 在带搅拌装置且带氮气导入管的50mL四口烧瓶中,取4.00g (8.50mmol) DA-6,加入NMP 40.58g,边送氮气边在室温℃下进行10分钟搅拌、溶解。边搅拌边将1.54g (7.64mmol) DC-3添加至该二胺溶液中,在室温℃下进行24小时加搅拌,得到浓度12质量%的聚酰胺酸的溶液(PAA-8)。该聚酰胺酸的溶液在温度25℃下的粘度为420mPa·s。另外,该聚酰胺酸的分子量及分子量分布为 $M_n=9.82 \times 10^3$ 、 $M_w=2.16 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.20$ 。

[0284] [合成例24、25、26、27、28、29]

[0285] 使用下述表7所示的二胺成分、四羧酸成分、及NMP,反应温度、固体成分浓度分别与合成例1同样地实施,由此得到下述表7所示的聚酰胺酸溶液PAA-9、PAA-10、PAA-11、PAA-12、PAA-13、PAA-14。另外,得到的聚酰胺酸的粘度、及分子量示于下述表8。

[0286] [表7]

[0287]

合成例	聚酰胺酸聚合物	二胺成分		四羧酸成分			
		DA-3 (mmol)	DA-6 (mmol)	DC-1 (mmol)	DC-3 (mmol)	DC-4 (mmol)	DC-5 (mmol)
合成例 2 3	PAA-8	0	8.50	0	7.64	0	0
合成例 2 4	PAA-9	0	8.50	7.64	0	0	0
合成例 2 5	PAA-10	0	8.50	4.25	3.57	0	0
合成例 2 6	PAA-11	0	8.50	0	3.40	4.25	0
合成例 2 7	PAA-12	0	8.50	0	3.57	0	4.25
合成例 2 8	PAA-13	4.25	4.25	7.64	0	0	0
合成例 2 9	PAA-14	17.9	0	0	16.7	0	0

[0288] [表8]

[0289]

聚酰胺酸聚合物	物性值			
	Mn	Mw	Mw/Mn	粘度
PAA-8	9820	21600	2.20	250
PAA-9	10124	23692	2.34	300
PAA-10	9450	26460	2.45	280
PAA-11	8873	25466	2.87	320
PAA-12	9133	23106	2.53	250
PAA-13	9437	24724	2.62	180
PAA-14	10670	24861	2.33	120

[0290] [合成例30]

[0291] 在带搅拌装置且带氮气导入管的100ml四口烧瓶中,分别取得到的聚酰胺酸溶液(PAA-8、PAA-9、PAA-10、PAA-11、PAA-12、PAA-13、PAA-14)30.0g,加入NMP 30.0g,室温下进行30分钟搅拌。在得到的聚酰胺酸溶液中加入相对于聚酰胺酸的羧酸为5mol倍量的乙酸酐、及5mol倍量的吡啶,在70℃下进行3小时加热搅拌,进行化学酰亚胺化。边搅拌边将得到的反应液投入到500ml的甲醇中,回收析出的沉淀物,接着,用300ml的甲醇进行3次清洗。将得到的树脂粉末在80℃下进行12小时干燥,由此得到聚酰亚胺树脂粉末(PIP-8、PIP-9、PIP-10、PIP-11、PIP-12、PIP-13)。关于PIP-14,在化学酰亚胺化中发生了凝胶化,因此不能得到聚酰亚胺。将该聚酰亚胺树脂粉末的分子量及酰亚胺化率示于以下的表9。

[0292] [表9]

聚酰胺酸聚合物	物性值			
	M _n	M _w	M _w /M _n	酰亚胺化率(%)
PIP-8	9253	21600	2.17	>95
PIP-9	9735	23692	2.24	>95
PIP-10	9330	26460	2.25	>95
PIP-11	8311	25466	2.33	>95
PIP-12	8753	23106	2.42	>73
PIP-13	9029	24724	2.35	>95
PIP-14	—	—	—	—

[0293] [实施例7~12]

[0295] 在50ml茄形烧瓶称取上述中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-8~PAA-14)10.0g,加入NMP 4.00g、BCS 6.0g,在室温下进行24小时搅拌,得到液晶取向剂(A-8~A-14)。需要说明的是,A-14用作比较对象。

[0296] [实施例13~18]

[0297] 在50ml茄形烧瓶中称取上述中得到的聚酰亚胺树脂粉末(PIP-8~PIP-13)2.0g,加入NMP 18.0g,在室温下进行24小时搅拌,进而加入NMP 6.67g、BCS 6.67g,进行1小时搅拌,得到液晶取向剂(A-15~A-20)。

[0298] [试验例1]

[0299] 对于实施例7~18中得到的取向剂A-8~A-20,基于下述方法,实施液晶取向膜的评价。另外,作为比较对象,使用A-14(比较例3)及日产化学株式会社制的SE-6414(比较例4)。

[0300] <液晶取向性及电压保持率、预倾角的评价>

[0301] 液晶取向性及电压保持率、预倾角如下地来评价。

[0302] [液晶取向性观察及电压保持率・预倾角测定用液晶单元的制作]

[0303] 将液晶取向剂用1.0μm的过滤器过滤后,通过旋涂涂布在带电极的基板(横30mm×纵40mm的大小、厚度为0.7mm的玻璃基板。电极宽度10mm×长度40mm的矩形、厚度35nm的ITO电极)上。准备在80℃的热板上进行1分钟干燥后、用IR式烘箱在120℃下进行了20分钟烧成的基板和在230℃下进行了烧成的基板。膜厚在烧成后成为100nm。对该液晶取向膜用人造丝布(吉川化工制YA-20R)进行刷磨(辊直径:120mm、辊转速:1000rpm、移动速度:20mm/秒、压入长度:0.4mm)后,在纯水中进行1分钟超声波照射来进行清洗,通过吹气将水滴去除后,在80℃下进行15分钟干燥而得到带液晶取向膜的基板。

[0304] 准备2张上述的带液晶取向膜的基板,在其1张的液晶取向膜面上散布4μm的间隔物后,从其上印刷密封剂,将另1张基板以刷磨方向为反方向、并且膜面相面对的方式贴合后,使密封剂固化而制作空单元。向该空单元通过减压注入法注入MLC-3019(Merck公司

制),将注入口密封而得到液晶单元。其后,观察液晶的取向性后,将液晶单元在110℃下加热1小时,在23℃下放置一晚,得到电压保持率测定用液晶单元。

[0305] 使用通过上述步骤得到的电压保持率测定用液晶单元,在60℃的温度下施加1V的电压60 μ s,测定166.7ms后的电压,计算能够保持多少电压作为电压保持率。需要说明的是,电压保持率的测定中使用TOYO Corporation.制的VHR-1电压保持率测定装置。

[0306] [预倾角的评价]

[0307] 预倾角的测定使用Optometrics Corporation制AxoScan穆勒矩阵旋光仪。

[0308] [耐刷磨性的评价]

[0309] 将液晶取向剂用1.0 μ m的过滤器过滤后,通过旋涂涂布在带电极的基板(横30mm \times 纵40mm的大小、厚度为1.1mm的玻璃基板。电极宽度10mm \times 长度40mm的矩形、厚度35nm的ITO电极)上。准备在80℃的热板上进行1分钟干燥后,用IR式烘箱在120℃下进行了20分钟烧成的基板和在230℃下进行了烧成的基板。膜厚在烧成后成为100nm。对该液晶取向膜用人造丝布(吉川化工制YA-20R)进行刷磨(辊直径:120mm、辊转速:1000rpm、移动速度:20mm/秒、压入长度:0.5mm)后,用共焦激光显微镜进行耐刷磨性的评价。剥离的情况下记为剥离,看到很多碎屑、划痕的情况下记为不良,良好的情况下记为良好。

[0310] [液晶取向性的评价]

[0311] 基于与实施例1同样的评价基准进行液晶取向性的评价。需要说明的是,将前述评价基准的“O”记为“良好”,将前述评价基准的“ \times ”记为“不良”。

[0312] 将上述的各种评价的结果示于表10~表13。

[0313] <取向剂印刷性、耐刷磨性、单元表示特性评价结果>

[0314] [表10]

[0315] 120℃烧成

[0316]

实施例	液晶取向剂	材料	耐刷磨性	液晶取向性
7	A-8	PAA-8	良好	良好
8	A-9	PAA-9	良好	良好
9	A-10	PAA-10	良好	良好
10	A-11	PAA-11	良好	良好
11	A-12	PAA-12	良好	良好
12	A-13	PAA-13	良好	良好
13	A-15	PIP-8	良好	良好
14	A-16	PIP-9	良好	良好
15	A-17	PIP-10	良好	良好
16	A-18	PIP-11	良好	良好
17	A-19	PIP-12	良好	良好
18	A-20	PIP-13	良好	良好
比较例3	A-14	PAA-14	不良	不良
比较例4	SE-6414	-	不良	不良

[0317] [表11]

[0318] 120℃烧成

[0319]

实施例	液晶取向剂	材料	预倾角 [°]	VHR [%] 60℃, 1667ms
7	A-8	PAA-8	0.6	92.2
8	A-9	PAA-9	0.7	95.3
9	A-10	PAA-10	0.5	94.2
10	A-11	PAA-11	0.6	92.2
11	A-12	PAA-12	0.4	95.5
12	A-13	PAA-13	0.6	93.3
13	A-15	PIP-8	1.0	97.9
14	A-16	PIP-9	0.9	98.1
15	A-17	PIP-10	1.0	98.8
16	A-18	PIP-11	0.9	96.9
17	A-19	PIP-12	1.2	97.9
18	A-20	PIP-13	1.1	96.5
比较例3	A-14	PAA-14	1.7	48.6
比较例4	SE-6414	—	2.8	21.5

[0320] [表12]

[0321] 230℃烧成

[0322]

实施例	液晶取向剂	材料	耐刷磨性	液晶取向性
7	A-8	PAA-8	良好	良好
8	A-9	PAA-9	良好	良好
9	A-10	PAA-10	良好	良好
10	A-11	PAA-11	良好	良好
11	A-12	PAA-12	良好	良好
12	A-13	PAA-13	良好	良好
13	A-15	PIP-8	良好	良好
14	A-16	PIP-9	良好	良好
15	A-17	PIP-10	良好	良好
16	A-18	PIP-11	良好	良好
17	A-19	PIP-12	良好	良好
18	A-20	PIP-13	良好	良好
比较例3	A-14	PAA-14	不良	良好
比较例4	SE-6414	-	良好	良好

[0323] [表13]

[0324] 230℃烧成

[0325]

实施例	液晶取向剂	材料	预倾角 [°]	VHR [%] 60℃、1667ms
7	A-8	PAA-8	1.2	96.5
8	A-9	PAA-9	0.9	98.0
9	A-10	PAA-10	1.0	98.6
10	A-11	PAA-11	0.8	97.1
11	A-12	PAA-12	1.0	97.9
12	A-13	PAA-13	0.9	97.4
13	A-15	PIP-8	1.0	96.3
14	A-16	PIP-9	1.1	98.5
15	A-17	PIP-10	0.9	99.0
16	A-18	PIP-11	1.1	97.9
17	A-19	PIP-12	1.0	97.9
18	A-20	PIP-13	1.0	98.8
比较例3	A-14	PAA-14	2.2	91.8
比较例4	SE-6414	—	2.5	94.5

[0326] 通过120℃烧成进行成膜的情况下,特别是聚酰胺酸在该条件下不能进行酰亚胺化,因此有物理强度变得非常弱、膜通过刷磨处理而被刮削、液晶的取向也恶化的倾向,但使用了本发明的二胺的聚酰胺酸及聚酰亚胺在低温烧成下耐刷磨性也非常优异、液晶取向性也良好。进而有预倾角也非常小、VHR也高的特性。

[0327] 进而,本发明的二胺能够使溶解性非常高,未导入的PAA-14不能实现化学酰亚胺化,但关于作为二胺成分导入了50mol%的PIP-13,即使将酰亚胺化率设为95%以上也能够没有问题地进行调整,得到了良好的取向膜特性。通常,组入DC-1、DC-4这样的溶解性非常差的成分的情况下,往往化学酰亚胺化困难,但通过使用本发明的二胺,能够调整高酰亚胺化率的可溶性聚酰亚胺。通过制成可溶性聚酰亚胺,进而也能够提高可靠性。

[0328] 230℃烧成的情况下,比较例的材料也进行酰亚胺化,因此耐刷磨性和液晶取向性、可靠性提高,但本发明的取向剂显示良好的特性,预倾角有若干提高的倾向,与比较对象相比有非常小的优点。进而可靠性也变得非常高。

[0329] 因此,通过使用本发明的二胺,可制作与低温烧成到高温烧成对应的液晶取向剂,进而能够得到预倾非常低的取向膜。

[0330] [试验例2]

[0331] 将实施例14、实施例15、实施例18中得到的液晶取向剂(A-16、A-17、A-20)及比较例的液晶取向剂A-5用1.0μm的过滤器过滤后,通过旋涂在30mm×40mm的ITO基板上涂布液晶取向剂,在80℃的热板上进行2分钟干燥,对涂膜面隔着偏光板在0.1~1.0J/cm²的范围分别照射消光比为26:1的经直线偏振的波长254nm的紫外线后,在150℃的热风循环式烘箱中进行20分钟烧成,得到带液晶取向膜的基板。将得到的上述2张基板设为一组,在基板上印刷密封剂,将另1张基板以液晶取向膜面相面对且取向方向成为0°的方式贴合后,使密封剂固化而制作空单元。向该空单元中通过减压注入法注入液晶MLC-3019(Merck公司制),将注入口密封而得到液晶取向性液晶单元。将各液晶取向性的结果示于以下表14。需要说明的是,基于与实施例1同样的评价基准进行评价。

[0332] [表14]

[0333]

	液晶取向剂	聚酰亚胺聚合物	液晶取向性
实施例1 4	A-1 6	PIP-9 >95%	○ (0.2 J)
实施例1 5	A-1 7	PIP-10 >95%	○ (0.2 J)
实施例1 8	A-2 0	PIP-13 >95%	○ (0.1 J)
比较例1	A-5	PIS-6 62%	×

[0334] 可知:使用了本发明的二胺和DC-1的可溶性聚酰亚胺是在临时干燥后照射UV并在150℃进行烧成而成的,显示取向性。比较例1的材料在高温时显示取向性,但在低温下无论UV的照射强度怎样均不显示取向性。因此可知,通过使用本发明的二胺,能够实现低温下的光取向。

[0335] 产业上的可利用性

[0336] 由本发明的二胺得到的聚酰胺酸、聚酰亚胺在溶剂中的溶解性优异,因此使目前为止在溶解性的观点方面无法实现的液晶取向剂及膜的制造成为可能。另外,可以在从刷磨用取向膜到光取向膜中广泛地应用。特别是认为可以应对作为今后横向电场方式的趋势的低温烧成、低预倾角材料、光取向的工序简化等。

[0337] 具备由本发明的材料制造的液晶取向膜的液晶表示元件的残影特性、长期表示的稳定化优异,可以适宜地用于大画面且高清晰的液晶电视、中小型的车载导航系统、智能手机等。进而,在制造工序中可更简便地制作,因此可以期待成品率、生产效率的提高。