



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105814141 B

(45)授权公告日 2018.12.11

(21)申请号 201480067004.X

保坂和義

(22)申请日 2014.10.10

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

(65)同一申请的已公布的文献号

务所(普通合伙) 11277

申请公布号 CN 105814141 A

代理人 刘新宇 李茂家

(43)申请公布日 2016.07.27

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08L 79/08(2006.01)

2013-213117 2013.10.10 JP

C08G 73/10(2006.01)

G02F 1/1337(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2016.06.07

CN 104140826 A, 2014.11.12, 说明书第15-

(86)PCT国际申请的申请数据

29段, 65-66段, 114-117段, 119-123段, 127段,

PCT/JP2014/077219 2014.10.10

140-170段, 231-232段, 260-261段, 266-273段, .

(87)PCT国际申请的公布数据

JP 10-7985 A, 1998.01.13, 全文.

W02015/053394 JA 2015.04.16

JP 2011-144217 A, 2011.07.28, 全文.

W0 2013/108854 A1, 2013.07.25, 全文.

(73)专利权人 日产化学工业株式会社

审查员 文雯

地址 日本东京都

(72)发明人 三木徳俊 桥本淳 若林晓子

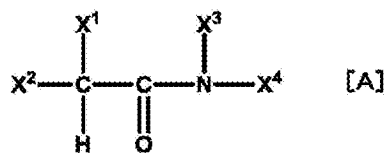
权利要求书4页 说明书48页 附图1页

(54)发明名称

组合物、液晶取向处理剂、液晶取向膜和液晶表示元件

(57)摘要

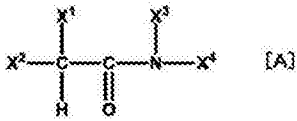
本发明提供一种组合物,其含有(A)成分:下述式[A](式中,X¹和X²各自独立地表示碳数1~3的烷基,X³和X⁴各自独立地表示碳数1~3的烷基)所示的溶剂;以及,(B)成分:选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少1种聚合物。



1. 一种组合物,其含有:

(A) 成分:下述式[A]所示的溶剂;以及

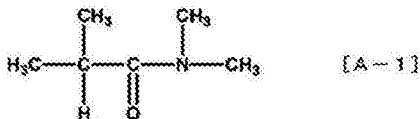
(B) 成分:选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少1种聚合物,



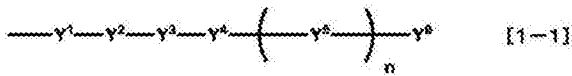
式[A]中, X^1 和 X^2 各自独立地表示碳数1~3的烷基, X^3 和 X^4 各自独立地表示碳数1~3的烷基,

所述组合物中包含选自如下交联性化合物中的至少1种交联性化合物:具有异氰酸酯基或环碳酸酯基的交联性化合物;具有选自由羟基烷基和低级烷氧基烷基组成的组中的至少1种取代基的交联性化合物;以及,具有聚合性不饱和键的交联性化合物。

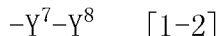
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述(A)成分的溶剂为下述式[A-1]所示的溶剂,



3. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中,所述(B)成分是将具有选自下述式[1-1]和式[1-2]所示结构中的至少1种结构的二胺化合物用于原料的一部分而得到的、选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少1种聚合物,

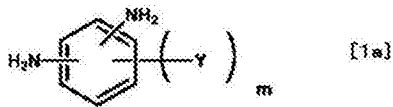


式[1-1]中, Y^1 表示选自单键、 $-(CH_2)_a-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 、 $-COO-$ 和 $-OCO-$ 中的至少1种键合基团,其中,a为1~15的整数; Y^2 表示单键或 $-(CH_2)_b-$,其中,b为1~15的整数; Y^3 表示选自单键、 $-(CH_2)_c-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 和 $-OCO-$ 中的至少1种键合基团,其中,c为1~15的整数; Y^4 表示选自苯环、环己烷环和杂环中的至少1种环的二价环状基团、或者具有类固醇骨架的碳数17~51的二价有机基团,所述环状基团上的任意氢原子任选被碳数1~3的烷基、碳数1~3的烷氧基、碳数1~3的含氟烷基、碳数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代; Y^5 表示选自苯环、环己烷环和杂环中的至少1种环的二价环状基团,这些环状基团上的任意氢原子任选被碳数1~3的烷基、碳数1~3的烷氧基、碳数1~3的含氟烷基、碳数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代;n表示0~4的整数; Y^6 表示选自碳数1~22的烷基、碳数2~22的烯基、碳数1~22的含氟烷基、碳数1~22的烷氧基和碳数1~22的含氟烷氧基中的至少1种,



式[1-2]中, Y^7 表示选自单键、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 、 $-COO-$ 和 $-OCO-$ 中的至少1种键合基团; Y^8 表示碳数8~22的烷基或碳数6~18的含氟烷基。

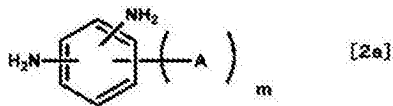
4. 根据权利要求3所述的组合物,其中,具有所述式[1-1]和式[1-2]所示结构的二胺化合物为下述式[1a]所示的二胺化合物,



式[1a]中,Y表示选自所述式[1-1]和式[1-2]所示结构中的至少1种结构,m表示1~4的整数。

5. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中,所述(B)成分的聚合物是将具有选自羧基(COOH基)和羟基(OH基)中的至少1种取代基的二胺化合物用于原料的一部分而得到的、选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少1种聚合物。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中,所述具有选自羧基和羟基中的至少1种取代基的二胺化合物是下述式[2a]所示的二胺化合物,

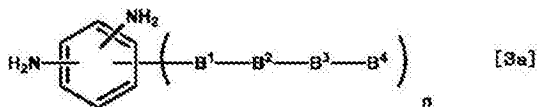


式[2a]中,A表示选自下述式[2-1]和式[2-2]中的至少1种结构的取代基,m表示1~4的整数,



式[2-1]中,a表示0~4的整数;式[2-2]中,b表示0~4的整数。

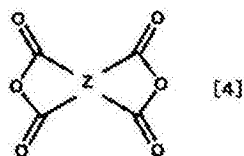
7. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中,所述(B)成分的聚合物是将下述式[3a]所示的二胺化合物用于原料的一部分而得到的、选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少1种聚合物,



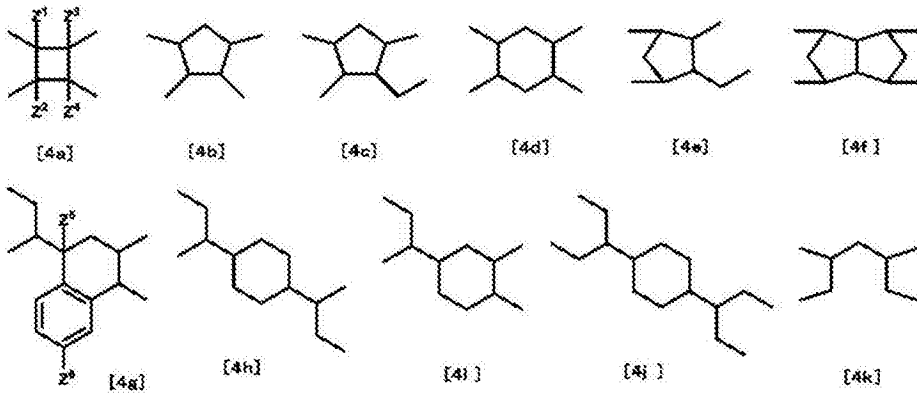
式[3a]中, B^1 表示选自-O-、-NH-、-N(CH₃)-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂O-、-OCO-、-CON(CH₃)-和-N(CH₃)CO-中的至少1种键合基团; B^2 表示选自单键、碳数1~20的脂肪族烃的二价基团、非芳香族环式烃的二价基团和芳香族烃的二价基团中的至少1种; B^3 表示选自单键、-O-、-NH-、-N(CH₃)-、-CONH-、-NHCO-、-COO-、-OCO-、-CON(CH₃)-、-N(CH₃)CO-和-O(CH₂)_m-中的至少1种键合基团,其中,m为1~5的整数; B^4 表示含氮杂环基;n表示1~4的整数。

8. 根据权利要求7所述的组合物,其中,所述二胺化合物是所述式[3a]中的 B^1 表示-CONH-、 B^2 表示碳数1~5的亚烷基、 B^3 表示单键、 B^4 表示咪唑基或吡啶基、n表示1的二胺化合物。

9. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中,所述(B)成分的聚合物是将下述式[4]所示的四羧酸成分用于原料的一部分而得到的、选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少1种聚合物,



式[4]中,Z表示选自下述式[4a]~式[4k]中的至少1种结构的基团,

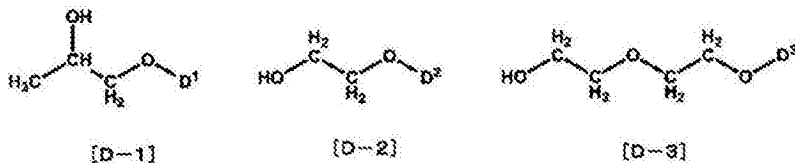


式[4a]中, $Z^1\sim Z^4$ 各自独立地表示氢原子、甲基、氯原子或苯基;式[4g]中, Z^5 和 Z^6 各自独立地表示氢原子或甲基。

10. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中,所述(B)成分的聚合物为选自聚酰胺烷基酯和聚酰亚胺中的至少1种聚合物。

11. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中,作为(C)成分,含有选自N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮和 γ -丁内酯中的至少1种溶剂。

12. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中,作为(D)成分,含有选自1-己醇、环己醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚、二丙二醇二甲醚和下述式[D-1]~式[D-3]所示溶剂中的至少1种溶剂,



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

13. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中,所述(A)成分为组合物中包含的溶剂整体的5~70质量%。

14. 根据权利要求11所述的组合物,其中,所述(C)成分为组合物中包含的溶剂整体的40~80质量%。

15. 根据权利要求12所述的组合物,其中,所述(D)成分为组合物中包含的溶剂整体的1~50质量%。

16. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中,所述(B)成分在组合物中为0.1质量%~30质量%。

17. 一种聚酰亚胺膜,其是由权利要求1~权利要求16中任一项所述的组合物得到的。

18. 一种液晶取向处理剂,其是由权利要求1~权利要求16中任一项所述的组合物得到的。

19. 一种液晶取向膜,其是使用权利要求18所述的液晶取向处理剂而得到的。

20. 一种液晶取向膜,其是使用权利要求18所述的液晶取向处理剂通过喷墨法而得到的。

21. 一种液晶表示元件,其具有权利要求19或权利要求20所述的液晶取向膜。

22. 根据权利要求19或权利要求20所述的液晶取向膜,其特征在于,其被用于在具备电

极的一对基板之间具有液晶层且经由如下工序而制造的液晶表示元件：在前述一对基板之间配置液晶组合物，所述液晶组合物包含利用活性能量射线和热中的至少一者而进行聚合的聚合性化合物，边对所述电极之间施加电压边使所述聚合性化合物聚合。

23. 一种液晶表示元件，其特征在于，其具有权利要求22所述的液晶取向膜。

24. 根据权利要求19或权利要求20所述的液晶取向膜，其特征在于，其被用于在具备电极的一对基板之间具有液晶层且经由如下工序而制造的液晶表示元件：在前述一对基板之间配置液晶取向膜，所述液晶取向膜包含利用活性能量射线和热中的至少一者而进行聚合的聚合性基团，边对所述电极之间施加电压边使所述聚合性基团聚合。

25. 一种液晶表示元件，其特征在于，其具有权利要求24所述的液晶取向膜。

组合物、液晶取向处理剂、液晶取向膜和液晶表示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成聚酰亚胺膜的组合物、用于制造液晶表示元件的液晶取向处理剂、由该液晶取向处理剂得到的液晶取向膜、以及使用了该液晶取向膜的液晶表示元件。

背景技术

[0002] 由高分子材料等有机材料形成的膜的形成容易度、绝缘性能等备受关注,其被广泛用作电子设备中的层间绝缘膜、保护膜等。其中,作为表示设备而广为人知的液晶表示元件中,由有机材料形成的有机膜被用作液晶取向膜。

[0003] 近年来,液晶表示元件被广泛实用于大画面的液晶电视、高清晰的移动用途(数码照相机、手机的表示部分)。与此相伴,与以往相比,所使用的基板大型化,进而基板高度差的凹凸逐渐变大。在这种状况下,从表示特性的观点出发,对于大型基板、高度差,要求均匀地涂布液晶取向膜。在该液晶取向膜的制作工序中,将使用了聚酰胺酸、溶剂可溶性聚酰亚胺(也称为聚酰亚胺)等聚酰亚胺系聚合物(也称为树脂)的液晶取向处理剂涂布于基板时,工业上通常用柔性印刷法、喷墨涂布法等进行。此时,液晶取向处理剂的溶剂中,在作为树脂溶解性优异的溶剂(也称为良溶剂)的N-甲基-2-吡咯烷酮(也称为NMP)、 γ -丁内酯(也称为 γ -BL)等的基础上,为了提高液晶取向膜的涂膜性,还混合有作为树脂溶解性低的溶剂(也称为不良溶剂)的乙二醇单丁醚等(例如参照专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平2-37324号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 聚酰亚胺系的有机膜(也称为聚酰亚胺膜)除了广泛用于液晶取向膜之外,还广泛用于电子设备中的层间绝缘膜、保护膜等。与液晶取向膜的情况相同地,可以由包含聚酰亚胺前体即聚酰胺酸或聚酰亚胺的溶液的组合物(也称为涂布溶液)来形成。并且,对于其它电子设备而言,也要求提高聚酰亚胺膜的涂膜性。即,提高聚酰亚胺膜的涂膜性对于抑制伴随涂布而产生的缺陷而言是有效的。

[0009] 另外,使用了用具有侧链的二胺化合物得到的聚酰胺酸、聚酰亚胺的液晶取向处理剂由于侧链部位的疏水性高,因此存在液晶取向膜的涂膜性降低的倾向。尤其是,在无法获得均匀涂膜性的情况下、即伴随收缩而产生针孔的情况下,制成液晶表示元件时,该部分成为表示缺陷。因此,为了获得均匀的涂膜性,需要增加涂布溶液对于基板的润湿扩展性高的不良溶剂的混合量。然而,不良溶剂的溶解聚酰胺酸、聚酰亚胺的能力差,因此大量混合时,存在树脂析出的问题。

[0010] 并且,近年来,面向智能手机、手机等移动用途而使用了液晶表示元件,这些用途中,为了确保尽可能多的表示面,为了使液晶表示元件的基板之间进行粘接而使用的密封

剂存在于液晶取向膜的接近端部的位置。因此,液晶取向膜的端部的涂膜性降低时、即液晶取向膜的端部不是直线时或者处于该端部隆起的状态时,液晶取向膜与密封剂的粘接(也称为密合)效果变低,使液晶表示元件的表示特性、可靠性降低。

[0011] 进而,使用了聚酰亚胺的组合物或液晶取向处理剂中,其中使用的作为溶剂的NMP、 γ -BL的沸点高,因此,制作层间绝缘膜、保护膜等聚酰亚胺膜和液晶取向膜时,需要在高温下进行烧成。因此,从削减能量成本的观点出发,制作这些聚酰亚胺膜和液晶取向膜时,要求在低温下进行烧成。

[0012] 因而,本发明的目的在于,提供兼具上述特性的组合物。即,本发明的目的在于,提供在形成聚酰亚胺膜时能够抑制伴随收缩而产生针孔、其端部的涂膜性也优异的组合物。此时,目的还在于,即使在低温下进行烧成也能够制作聚酰亚胺膜的组合物。

[0013] 另外,对于使用了本发明组合物液晶取向处理剂而言,提供在形成液晶取向膜时能够抑制伴随收缩而产生针孔、进而其端部的涂膜性也优异的液晶取向处理剂。尤其是,提供即使是使用了用具有侧链的二胺化合物得到的聚酰胺酸、聚酰亚胺的液晶取向处理剂,它们的特性也优异的液晶取向处理剂。进而,提供即使在制作液晶取向膜时以低温进行烧成,液晶表示元件的电特性、尤其是电压保持率(也称为VHR)也优异的液晶取向处理剂。

[0014] 并且,提供由前述组合物得到的聚酰亚胺膜、由前述液晶取向处理剂得到的液晶取向膜、以及具有前述液晶取向膜的液晶表示元件。

[0015] 用于解决问题的方案

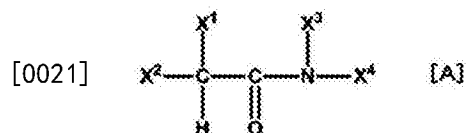
[0016] 本发明人进行了深入研究,结果发现:包含具有特定结构的溶剂和选自聚酰亚胺前体或聚酰亚胺中的至少1种聚合物的组合物对于实现上述目的是极其有效的,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明具有如下主旨。

[0018] (1) 一种组合物,其含有:

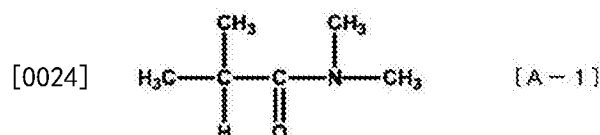
[0019] (A) 成分:下述式[A]所示的溶剂;以及

[0020] (B) 成分:选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少1种聚合物。

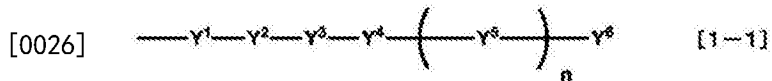


[0022] (式中, X^1 和 X^2 各自独立地表示碳数1~3的烷基, X^3 和 X^4 各自独立地表示碳数1~3的烷基)。

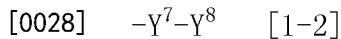
[0023] (2) 根据上述(1)所述的组合物,其中,前述(A)成分的溶剂为下述式[A-1]所示的溶剂。



[0025] (3) 根据上述(1)或上述(2)所述的组合物,其中,前述(B)成分是将具有选自下述式[1-1]和式[1-2]所示结构中的至少1种结构的二胺化合物用于原料的一部分而得到的、选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少1种聚合物。



[0027] (式中, Y^1 表示选自单键、 $-(CH_2)_a-$ (a 为 1~15 的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 、 $-COO-$ 和 $-OCO-$ 中的至少 1 种键合基团; Y^2 表示单键或 $(CH_2)_b-$ (b 为 1~15 的整数); Y^3 表示选自单键、 $-(CH_2)_c-$ (c 为 1~15 的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 和 $-OCO-$ 中的至少 1 种键合基团; Y^4 表示选自苯环、环己烷环和杂环中的至少 1 种环的二价环状基团、或者具有类固醇骨架的碳数 17~51 的二价有机基团, 前述环状基团上的任意氢原子任选被碳数 1~3 的烷基、碳数 1~3 的烷氧基、碳数 1~3 的含氟烷基、碳数 1~3 的含氟烷氧基或氟原子取代; Y^5 表示选自苯环、环己烷环和杂环中的至少 1 种环的二价环状基团, 这些环状基团上的任意氢原子任选被碳数 1~3 的烷基、碳数 1~3 的烷氧基、碳数 1~3 的含氟烷基、碳数 1~3 的含氟烷氧基或氟原子取代; n 表示 0~4 的整数; Y^6 表示选自碳数 1~22 的烷基、碳数 2~22 的烯基、碳数 1~22 的含氟烷基、碳数 1~22 的烷氧基和碳数 1~22 的含氟烷氧基中的至少 1 种);



[0029] (式中, Y^7 表示选自单键、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 、 $-COO-$ 和 $-OCO-$ 中的至少 1 种键合基团; Y^8 表示碳数 8~22 的烷基或碳数 6~18 的含氟烷基)

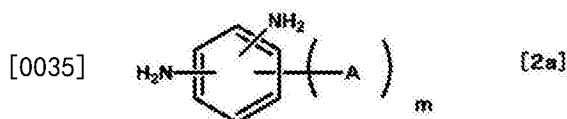
[0030] (4) 根据上述 (3) 所述的组合物, 其中, 具有前述式 [1-1] 和式 [1-2] 所示结构的二胺化合物为下述式 [1a] 所示的二胺化合物。



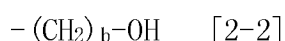
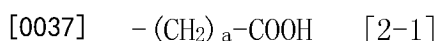
[0032] (式中, Y 表示选自前述式 [1-1] 和式 [1-2] 所示结构中的至少 1 种结构, m 表示 1~4 的整数)

[0033] (5) 根据上述 (1)~上述 (4) 中任一项所述的组合物, 其中, 前述 (B) 成分的聚合物是将具有选自羧基 ($COOH$ 基) 和羟基 (OH 基) 中的至少 1 种取代基的二胺化合物用于原料的一部分而得到的、选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少 1 种聚合物。

[0034] (6) 根据上述 (5) 所述的组合物, 其中, 前述具有选自羧基和羟基中的至少 1 种取代基的二胺化合物是下述式 [2a] 所示的二胺化合物。

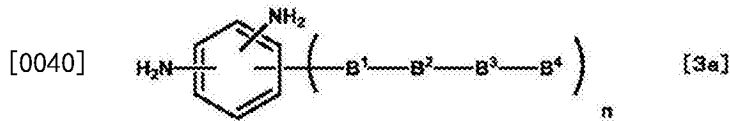


[0036] {式中, A 表示选自下述式 [2-1] 和式 [2-2] 中的至少 1 种结构的取代基, m 表示 1~4 的整数}



[0038] (式 [2-1] 中, a 表示 0~4 的整数; 式 [2-2] 中, b 表示 0~4 的整数)

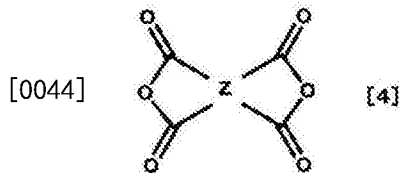
[0039] (7) 根据上述 (1)~上述 (6) 中任一项所述的组合物, 其中, 前述 (B) 成分的聚合物是将下述式 [3a] 所示的二胺化合物用于原料的一部分而得到的、选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少 1 种聚合物。



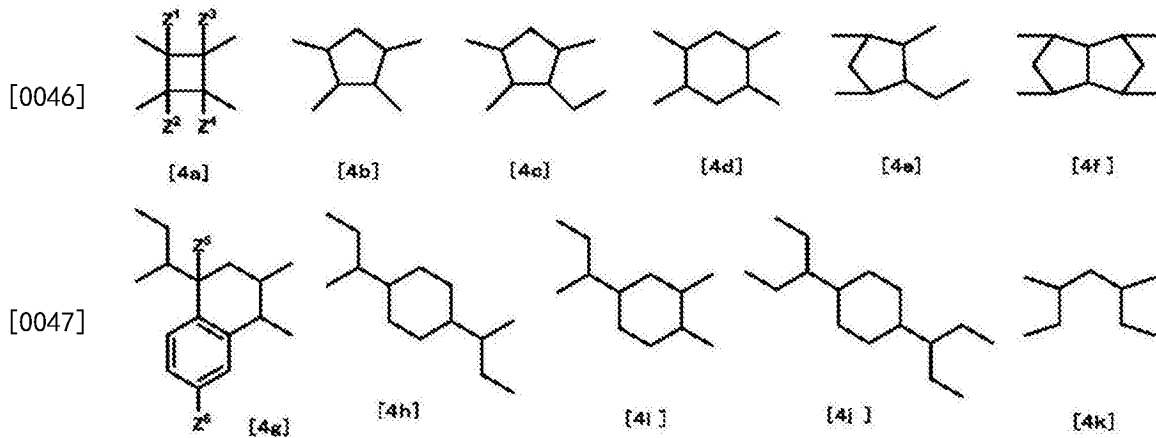
[0041] (式中, B^1 表示选自 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHC(O)-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 和 $-N(CH_3)CO-$ 中的至少1种键合基团; B^2 表示选自单键、碳数1~20的脂肪族烃的二价基团、非芳香族环式烃的二价基团和芳香族烃的二价基团中的至少1种; B^3 表示选自单键、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHC(O)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 和 $-O(CH_2)_m-$ (m 为1~5的整数)中的至少1种键合基团; B^4 表示含氮杂环基; n 表示1~4的整数)

[0042] (8) 根据上述(7)所述的组合物,其中,前述二胺化合物是前述式[3a]中的 B^1 表示 $-CONH-$ 、 B^2 表示碳数1~5的亚烷基、 B^3 表示单键、 B^4 表示咪唑基或吡啶基、 n 表示1的二胺化合物。

[0043] (9) 根据上述(1)~上述(8)中任一项所述的组合物,其中,前述(B)成分的聚合物是将下述式[4]所示的四羧酸化合物用于原料的一部分而得到的、选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少1种聚合物。



[0045] (式中, Z 表示选自下述式[4a]~式[4k]中的至少1种结构的基团)

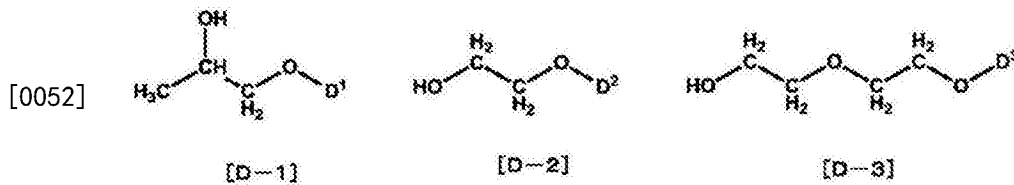


[0048] (式[4a]中, $Z^1 \sim Z^4$ 各自独立地表示氢原子、甲基、氯原子或苯基;式[4g]中, Z^5 和 Z^6 各自独立地表示氢原子或甲基)

[0049] (10) 根据上述(1)~上述(9)中任一项所述的组合物,其中,前述(B)成分的聚合物为选自聚酰胺酸烷基酯和聚酰亚胺中的至少1种聚合物。

[0050] (11) 根据上述(1)~上述(10)中任一项所述的组合物,其中,作为(C)成分,含有选自N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮和 γ -丁内酯中的至少1种溶剂。

[0051] (12) 根据上述(1)~上述(11)中任一项所述的组合物,其中,作为(D)成分,含有选自1-己醇、环己醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚、二丙二醇二甲醚和下述式[D-1]~式[D-3]所示溶剂中的至少1种溶剂。



[0053] (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)

[0054] (13) 根据上述(1)~上述(12)中任一项所述的组合物, 其中, 组合物中包含选自如下交联性化合物中的至少1种交联性化合物: 具有环氧基、异氰酸酯基、氧杂环丁基或环碳酸酯基的交联性化合物; 具有选自由羟基、羟基烷基和低级烷氧基烷基组成的组中的至少1种取代基的交联性化合物; 以及, 具有聚合性不饱和键的交联性化合物。

[0055] (14) 根据上述(1)~上述(13)中任一项所述的组合物, 其中, 前述(A)成分为组合物中包含的溶剂整体的5~70质量%。

[0056] (15) 根据上述(11)~上述(14)中任一项所述的组合物, 其中, 前述(C)成分为组合物中包含的溶剂整体的40~80质量%。

[0057] (16) 根据上述(12)~上述(15)中任一项所述的组合物, 其中, 前述(D)成分为组合物中包含的溶剂整体的1~50质量%。

[0058] (17) 根据上述(1)~上述(16)中任一项所述的组合物, 其中, 前述(B)成分在组合物中为0.1质量%~30质量%。

[0059] (18) 一种聚酰亚胺膜, 其是由上述(1)~上述(17)中任一项所述的组合物得到的。

[0060] (19) 一种液晶取向处理剂, 其是由上述(1)~上述(17)中任一项所述的组合物得到的。

[0061] (20) 一种液晶取向膜, 其是使用上述(19)所述的液晶取向处理剂而得到的。

[0062] (21) 一种液晶取向膜, 其是使用上述(19)所述的液晶取向处理剂通过喷墨法而得到的。

[0063] (22) 一种液晶表示元件, 其具有上述(20)或上述(21)所述的液晶取向膜。

[0064] (23) 根据上述(20)或上述(21)所述的液晶取向膜, 其特征在于, 其被用于在具备电极的一对基板之间具有液晶层且经由如下工序而制造的液晶表示元件: 在前述一对基板之间配置液晶组合物, 所述液晶组合物包含利用活性能量射线和热中的至少一者而进行聚合的聚合性化合物, 边对前述电极之间施加电压边使前述聚合性化合物聚合。

[0065] (24) 一种液晶表示元件, 其特征在于, 其具有上述(23)所述的液晶取向膜。

[0066] (25) 根据上述(20)或上述(21)所述的液晶取向膜, 其特征在于, 其被用于在具备电极的一对基板之间具有液晶层且经由如下工序而制造的液晶表示元件: 在前述一对基板之间配置液晶取向膜, 所述液晶取向膜包含利用活性能量射线和热中的至少一者而进行聚合的聚合性基团, 边对前述电极之间施加电压边使前述聚合性基团聚合。

[0067] (26) 一种液晶表示元件, 其特征在于, 其具有上述(25)所述的液晶取向膜。

[0068] 发明的效果

[0069] 本发明的包含具有特定结构的溶剂和选自聚酰亚胺前体或聚酰亚胺中的至少1种聚合物的组合物能够制作在形成聚酰亚胺膜时可抑制伴随收缩而产生针孔、其端部的涂膜性也优异的聚酰亚胺膜。此时, 即使在低温下进行烧成也能够制作聚酰亚胺膜。

[0070] 另外,对于使用了本发明组合物的液晶取向处理剂而言,提供在形成液晶取向膜时能够抑制伴随收缩而产生针孔、进而其端部的涂膜性也优异的液晶取向处理剂。尤其是,提供即使是使用了用具有侧链的二胺化合物得到的聚酰胺酸、聚酰亚胺的液晶取向处理剂,它们的特性也优异的液晶取向处理剂。进而,提供即使在制作液晶取向膜时以低温进行烧成,液晶表示元件的电特性、尤其是电压保持率(VHR)也优异的液晶取向处理剂。

[0071] 另外,通过将本发明的组合物用作液晶取向处理剂,能够提供可抑制伴随收缩而产生针孔、进而其端部的涂膜性也优异的液晶取向膜。尤其是,即使是使用了用具有侧链的二胺化合物得到的聚酰胺酸、聚酰亚胺的液晶取向处理剂,也能够提供这些特性优异的液晶取向膜。进而,能够提供即使在制作液晶取向膜时以低温进行烧成,液晶表示元件的电特性、尤其是电压保持率(VHR)也优异的液晶取向膜。因而,具有由本发明的液晶取向处理剂得到的液晶取向膜的液晶表示元件的可靠性优异,可适合地用于大画面且高清晰的液晶电视、中小型的汽车导航系统、智能手机等。

附图说明

[0072] 图1是涂布于玻璃基板的聚酰亚胺膜的端部直线性的示意图。

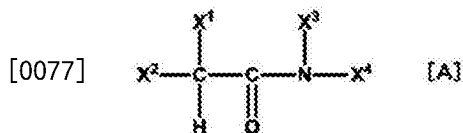
[0073] 图2是涂布于玻璃基板的聚酰亚胺膜的端部隆起的示意图。

具体实施方式

[0074] 以下针对本发明进行详细说明。

[0075] 本发明是含有下述(A)成分和(B)成分的组合、液晶取向处理剂、使用该液晶取向处理剂而得到的液晶取向膜、以及具有该液晶取向膜的液晶表示元件。

[0076] (A)成分:下述式[A]所示的溶剂(也称为特定溶剂)。



[0078] (式[A]中, X^1 和 X^2 各自独立地表示碳数1~3的烷基, X^3 和 X^4 各自独立地表示碳数1~3的烷基)。

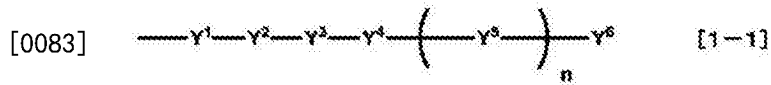
[0079] (B)成分:选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少1种聚合物(也称为特定聚合物)。

[0080] 本发明的特定溶剂可用作能够使聚酰亚胺前体和聚酰亚胺等聚酰亚胺系聚合物溶解的溶剂(也称为良溶剂),进而,还有提高聚酰亚胺膜和液晶取向膜的涂膜性的效果。即,与通常用于良溶剂的NMP相比,本发明的特定溶剂作为溶剂的表面张力低,因此,使用了特定溶剂的涂布溶液与不使用其的涂布溶液相比,涂布溶液对于基板的润湿扩展性变高。由此,制成聚酰亚胺膜和液晶取向膜时,这些膜的端部直线性变高。进而,由于涂布溶液对于基板的润湿扩展性变高,因此还能够抑制伴随收缩而产生针孔。

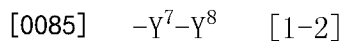
[0081] 进而,与通常用作良溶剂的NMP、 γ -BL相比,本发明的特定溶剂的沸点低。因此,在制作聚酰亚胺膜和液晶取向膜时能够以低温进行烧成。因此,尤其是能够得到即使在制作液晶取向膜时以低温进行烧成,液晶表示元件的VHR也优异的液晶取向膜。

[0082] 并且,本发明的(B)成分为选自聚酰亚胺前体或聚酰亚胺中的至少1种聚合物。其

中,将本发明的组合物用于液晶取向处理剂来制作液晶取向膜时,优选使用选自聚酰亚胺前体或聚酰亚胺中的至少1种聚合物(也称为特定聚合物),所述聚合物具有选自下述式[1-1]和式[1-2]所示结构中的至少1种侧链(也统称为特定侧链结构)。



[0084] (式[1-1]中, Y^1 表示选自单键、 $-(CH_2)_a-$ (a 为1~15的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHC O-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 、 $-COO-$ 和 $-OC O-$ 中的至少1种键合基团; Y^2 表示单键或 $-(CH_2)_b-$ (b 为1~15的整数); Y^3 表示选自单键、 $-(CH_2)_c-$ (c 为1~15的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 和 $-OC O-$ 中的至少1种键合基团; Y^4 表示选自苯环、环己烷环和杂环中的至少1种环的二价环状基团、或者具有类固醇骨架的碳数17~51的二价有机基团,前述环状基团上的任意氢原子任选被碳数1~3的烷基、碳数1~3的烷氧基、碳数1~3的含氟烷基、碳数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代; Y^5 表示选自苯环、环己烷环和杂环中的至少1种环的二价环状基团,这些环状基团上的任意氢原子任选被碳数1~3的烷基、碳数1~3的烷氧基、碳数1~3的含氟烷基、碳数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代; n 表示0~4的整数; Y^6 表示选自碳数1~22的烷基、碳数2~22的烯基、碳数1~22的含氟烷基、碳数1~22的烷氧基和碳数1~22的含氟烷氧基中的至少1种)。



[0086] (式[1-2]中, Y^7 表示选自单键、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHC O-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)CO-$ 、 $-COO-$ 和 $-OC O-$ 中的至少1种键合基团; Y^8 表示碳数8~22的烷基或碳数6~18的含氟烷基)。

[0087] 其中,前述式[1-1]所示的特定侧链结构在侧链部分具备:苯环、环己基环或杂环二价环状基团、或者具有类固醇骨架的碳数17~51的二价有机基团。这些苯环、环己基环或杂环的二价环状基团、或者具有类固醇骨架的碳数17~51的二价有机基团显示出刚直的结构。由此,侧链部位的热稳定性提高,抑制由制作液晶取向膜时的烧成而导致的侧链部位的分解,能够得到VHR优异的液晶取向膜。

[0088] 从以上的观点出发,本发明的包含特定溶剂和选自聚酰亚胺前体或聚酰亚胺中的至少1种聚合物的组合物成为涂膜性优异、且即使在低温下进行烧成也能够形成聚酰亚胺膜的组合物。

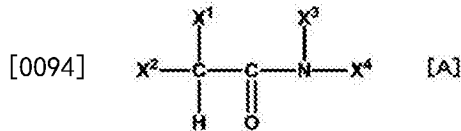
[0089] 另外,由本发明的组合物得到的液晶取向处理剂能够得到涂膜性优异的液晶取向膜。进而,能够得到即使制作液晶取向膜时以低温进行烧成,液晶表示元件的VHR也优异的液晶取向膜。因此,通过使用该液晶取向膜,能够提供表示特性优异且可靠性高的液晶表示元件。

[0090] 并且,由本发明的包含特定溶剂和选自具有前述式[1-1]所示的特定侧链结构的聚酰亚胺前体或聚酰亚胺中的至少1种聚合物的组合物得到的液晶取向处理剂能够得到前述效果更优异的液晶取向膜,即能够得到即使制作液晶取向膜时以低温进行烧成,液晶表示元件的VHR也优异的液晶取向膜。因此,通过使用该液晶取向膜,能够提供表示特性更优异且可靠性更高的液晶表示元件。

[0091] 以下,进一步详细说明本发明的实施方式。

[0092] <特定溶剂>

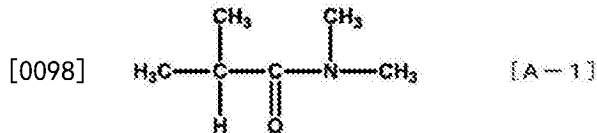
[0093] 本发明的特定溶剂为下述式[A]所示的溶剂。



[0095] 式[A]中, X¹和X²各自独立地表示碳数1~3的烷基(例如,甲基、乙基、丙基或异丙基), 优选表示甲基或乙基, 特别优选表示甲基。

[0096] 式[A]中, X³和X⁴各自独立地表示碳数1~3的烷基(例如,甲基、乙基、丙基或异丙基), 优选表示甲基或乙基, 特别优选表示甲基。

[0097] 具体而言, 优选为下述式[A-1]所示的物质。



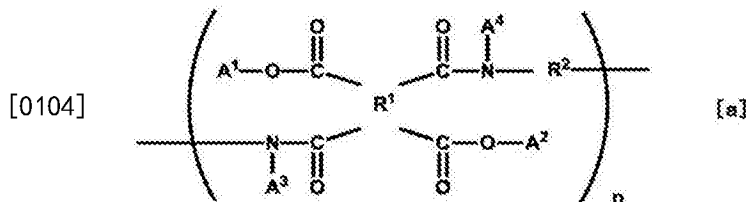
[0099] 为了进一步提高上述涂布溶液对于基板的润湿扩展性, 优选本发明的特定溶剂的量为组合物和液晶取向处理剂中包含的溶剂整体的5~80质量%。其中, 优选为5~75质量%。更优选为5~70质量%, 进一步优选为10~60质量%。

[0100] 组合物和液晶取向处理剂中的溶剂整体之中, 本发明的特定溶剂的量越多, 则本发明的效果、即涂布溶液对于基板的润湿扩展性变得越高, 能够得到涂膜性优异的聚酰亚胺膜和液晶取向膜。

[0101] <特定聚合物>

[0102] 本发明的(B)成分即特定聚合物为选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺(也统称为聚酰亚胺系聚合物)中的至少1种聚合物。其中, 本发明的聚酰亚胺系聚合物优选为使二胺成分与四羧酸成分反应而得到的聚酰亚胺前体或聚酰亚胺。

[0103] 聚酰亚胺前体为下述式[a]所示的结构。



[0105] (式[a]中, R¹为四价有机基团; R²为二价有机基团; A¹和A²各自独立地表示氢原子或碳数1~5的烷基; A³和A⁴各自独立地表示氢原子、碳数1~5的烷基或乙酰基; n表示正整数)。

[0106] 作为前述二胺成分, 可列举出分子内具有2个伯氨基或仲氨基的二胺化合物。

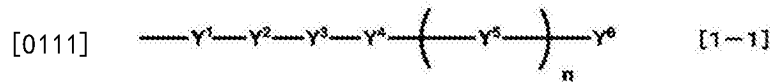
[0107] 另外, 作为前述四羧酸成分, 可列举出四羧酸化合物、四羧酸二酐、四羧酸二酰卤化合物、四羧酸二烷基酯化合物或四羧酸二烷基酯二酰卤化合物。

[0108] 为了获得式[a]中的A¹和A²为氢原子的聚酰胺酸, 可以通过使前述分子内具有2个伯氨基或仲氨基的二胺化合物与四羧酸化合物或四羧酸酐反应来得到。

[0109] 为了得到式[a]中的A¹和A²为碳数1~5的烷基的聚酰胺酸烷基酯, 可以通过使前述二胺化合物与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反应来得到。另外, 也可以向利用前述方法得到的聚酰胺酸中的式[a]所示的A¹和A²导入

碳数1~5的烷基。

[0110] 本发明的聚酰亚胺系聚合物优选为将具有选自下述式[1-1]和式[1-2]所示结构中的至少1种特定侧链结构的二胺化合物用于原料的一部分而得到的、选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少1种聚合物。



[0112] 式[1-1]中, Y¹表示选自单键、-(CH₂)_a- (a为1~15的整数)、-O-、-CH₂O-、-CONH-、-NHCO-、-CON(CH₃)-、-N(CH₃)CO-、-COO-和-OCO-中的至少1种键合基团。其中, 从原料获取性、合成容易度的观点出发, 优选为单键、-(CH₂)_a- (a为1~15的整数)、-O-、-CH₂O-或-COO-。更优选为单键、-(CH₂)_a- (a为1~10的整数)、-O-、-CH₂O-或-COO-。

[0113] 式[1-1]中, Y²表示单键或-(CH₂)_b- (b为1~15的整数)。其中, 优选为单键或-(CH₂)_b- (b为1~10的整数)。

[0114] 式[1-1]中, Y³表示选自单键、-(CH₂)_c- (c为1~15的整数)、-O-、-CH₂O-、-COO-和-OCO-中的至少1种键合基团。其中, 从合成容易度的观点出发, 优选为单键、-(CH₂)_c- (c为1~15的整数)、-O-、-CH₂O-或-COO-。更优选为单键、-(CH₂)_c- (c为1~10的整数)、-O-、-CH₂O-或-COO-。

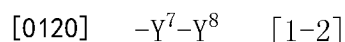
[0115] 式[1-1]中, Y⁴为选自苯环、环己烷环和杂环中的至少1种环的二价环状基团, 这些环状基团上的任意氢原子任选被碳数1~3的烷基、碳数1~3的烷氧基、碳数1~3的含氟烷基、碳数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代。进而, Y⁴可以是选自具有类固醇骨架的碳数17~51的有机基团中的二价有机基团。其中, 从合成容易度的观点出发, 优选为苯环或环己烷环的二价环状基团、或者具有类固醇骨架的碳数17~51的二价有机基团。

[0116] 式[1-1]中, Y⁵表示选自苯环、环己烷环和杂环中的至少1种环的二价环状基团, 这些环状基团上的任意氢原子任选被碳数1~3的烷基、碳数1~3的烷氧基、碳数1~3的含氟烷基、碳数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代。其中, 优选为苯环或环己烷环。

[0117] 式[1-1]中, n表示0~4的整数。其中, 从原料获取性、合成容易度的观点出发, 优选为0~3。更优选为0~2。

[0118] 式[1-1]中, Y⁶表示选自碳数1~22的烷基、碳数2~22的烯基、碳数1~22的含氟烷基、碳数1~22的烷氧基和碳数1~22的含氟烷氧基中的至少1种。其中, 优选为碳数1~18的烷基、碳数2~18的烯基、碳数1~10的含氟烷基、碳数1~18的烷氧基或碳数1~10的含氟烷氧基。更优选为碳数1~12的烷基、碳数2~12的烯基或碳数1~12的烷氧基。特别优选为碳数1~9的烷基或碳数1~9的烷氧基。

[0119] 作为式[1-1]中的Y¹~Y⁶与n的优选组合, 可列举出与国际公开公报第2011/132751 (2011.10.27公开) 的13页~34页的表6~表47所公开的(2-1)~(2-629)相同的组合。需要说明的是, 国际公开公报的各表中, 本发明中的Y¹~Y⁶被示作Y1~Y6, 但Y1~Y6可理解为Y¹~Y⁶。另外, 国际公开公报的各表所公开的(2-605)~(2-629)中, 本发明中的具有类固醇骨架的碳数17~51的有机基团被示作具有类固醇骨架的碳数12~25的有机基团, 但具有类固醇骨架的碳数12~25的有机基团可理解为具有类固醇骨架的碳数17~51的有机基团。



[0121] 式[1-2]中, Y⁷表示选自单键、-O-、-CH₂O-、-CONH-、-NHCO-、-CON(CH₃)-、-N(CH₃)

CO-、-COO-和-OCO-中的至少1种键合基团。其中,优选为单键、-O-、-CH₂O-、-CONH-、-CON(CH₃)-或-COO-。更优选为单键、-O-、-CONH-或-COO-。

[0122] 式[1-2]中,Y⁸表示碳数8~22的烷基或碳数6~18的含氟烷基。其中,优选为碳数8~18的烷基。

[0123] 作为本发明的特定侧链结构,从能够得到高且稳定的液晶垂直取向性的观点出发,优选使用式[1-1]所示的结构。

[0124] 对于将本发明的特定侧链结构导入至特定聚合物的方法,没有特别限定,优选将具有特定侧链结构的二胺化合物用于二胺成分。

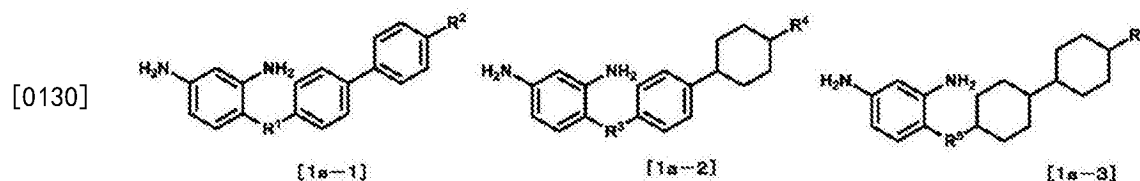
[0125] 具体而言,优选使用下述式[1a]所示的二胺化合物(也称为特定侧链型二胺化合物)。此时,也可以使用下述式[1a]中的氨基为仲氨基的二胺化合物。



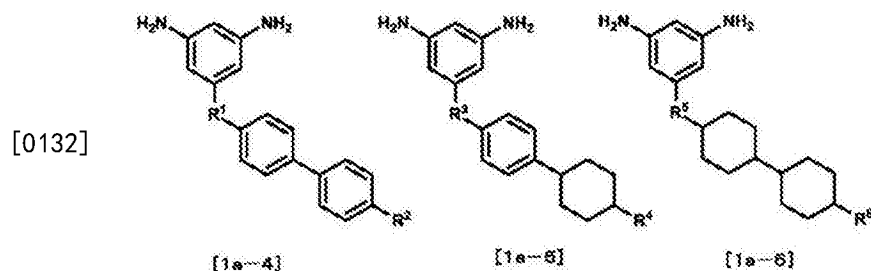
[0127] 式[1a]中,Y表示选自前述式[1-1]和式[1-2]所示结构中的至少1种结构。需要说明的是,式[1a]中的Y表示式[1-1]时的Y¹~Y⁶与n的优选组合如上所述。

[0128] 式[1a]中,m表示1~4的整数。其中,优选为1。

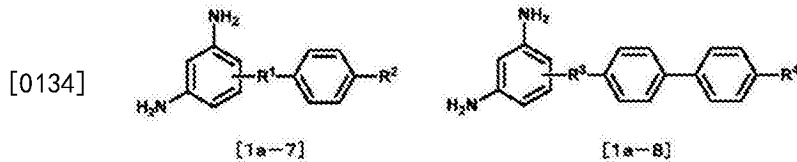
[0129] 本发明的特定侧链型二胺化合物的具体例可列举出例如下述式[1a-1]~式[1a-34]所示的二胺化合物、以及它们的氨基为仲氨基的二胺化合物。



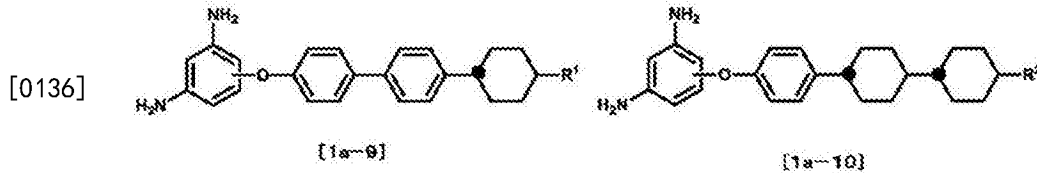
[0131] (式[1a-1]~式[1a-3]中,R¹、R³和R⁵各自独立地表示-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-COOCH₂-或-CH₂OCO-;式[1a-1]~式[1a-3]中,R²、R⁴和R⁶各自独立地表示碳数1~22的直链状或分枝状的烷基、碳数1~22的直链状或分枝状的烷氧基、碳数1~22的直链状或分枝状的含氟烷基、或者碳数1~22的含氟烷氧基)。



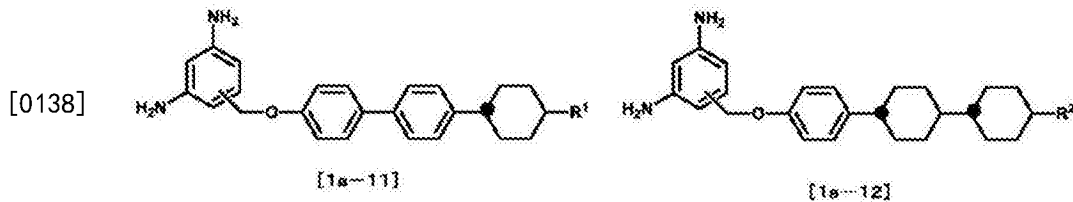
[0133] (式[1a-4]~式[1a-6]中,R¹、R³和R⁵各自独立地表示-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-COOCH₂-、-CH₂OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-或-CH₂-;式[1a-4]~式[1a-6]中,R²、R⁴和R⁶各自独立地表示碳数1~22的直链状或分枝状的烷基、碳数1~22的直链状或分枝状的烷氧基、碳数1~22的直链状或分枝状的含氟烷基、或者碳数1~22的含氟烷氧基)。



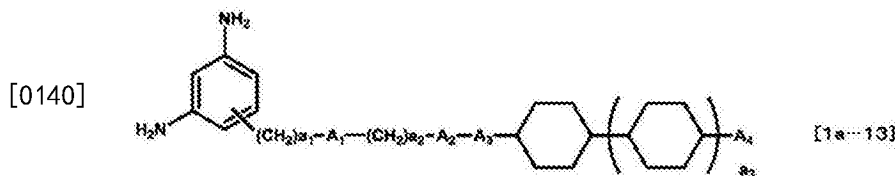
[0135] (式[1a-7]和式[1a-8]中, R^1 和 R^3 各自独立地表示 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 或 $-NH-$; R^2 和 R^4 各自独立地表示氟基、氰基、三氟甲基、硝基、偶氮基、甲酰基、乙酰基、乙酰氧基或羟基)。



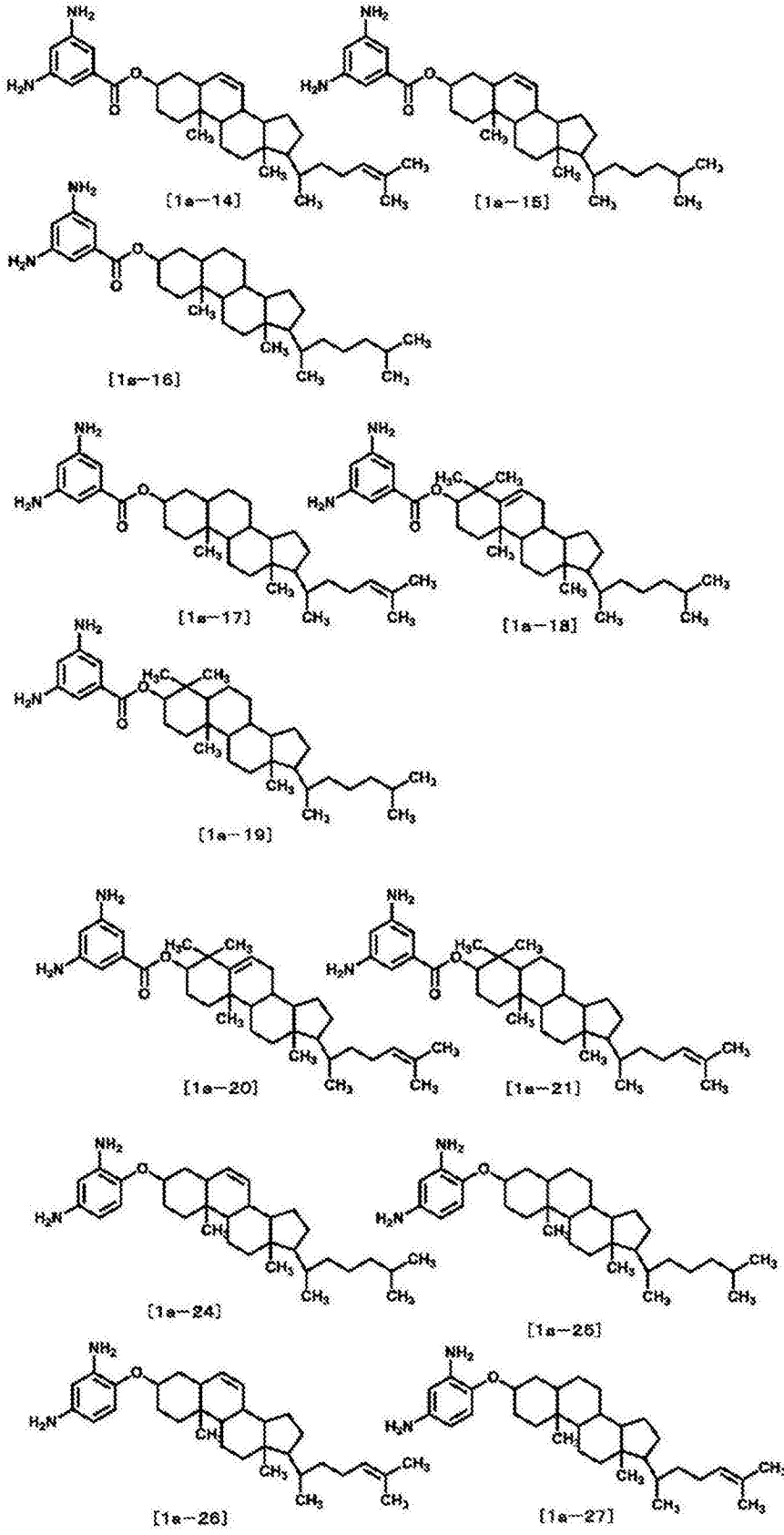
[0137] (式[1a-9]和式[1a-10]中, R^1 和 R^2 各自独立地表示碳数3~12的直链状或分枝状的烷基,1,4-环亚己基的顺-反异构分别为反式异构体)。



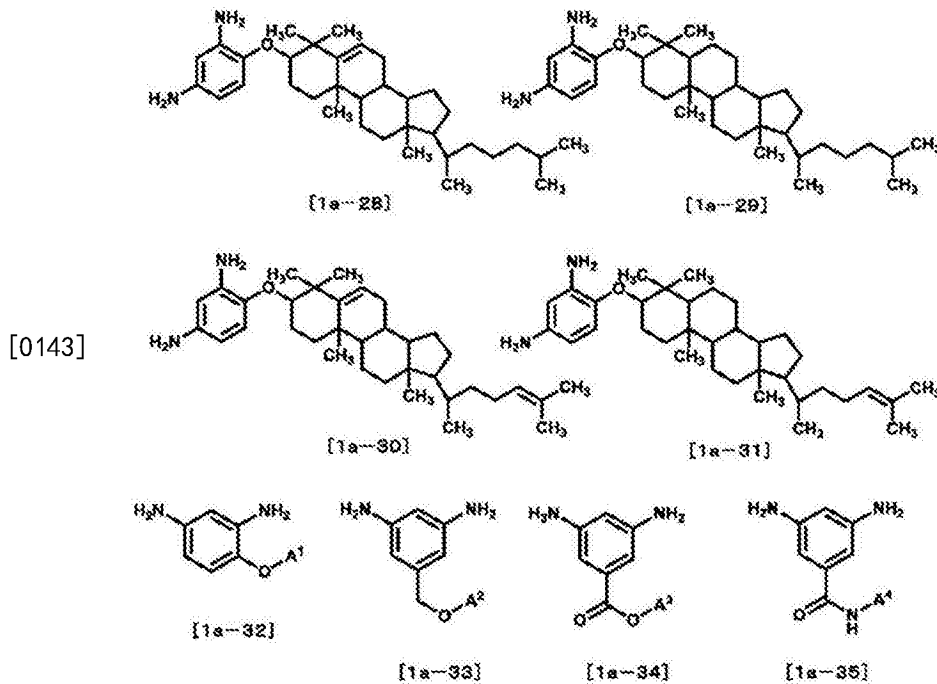
[0139] (式[1a-11]和式[1a-12]中, R^1 和 R^2 各自独立地表示碳数3~12的直链状或分枝状的烷基,1,4-环亚己基的顺-反异构分别为反式异构体)。



[0141] (式[1a-13]中, A_4 为任选被氟原子取代的碳数3~20的直链状或分枝状的烷基; A_3 为1,4-环亚己基或1,4-亚苯基; A_2 为氧原子或 $-COO-*$ (其中,标记“*”的键与 A_3 进行键合); A_1 为氧原子或 $-COO-*$ (其中,标记“*”的键与 $(CH_2)_{a_2}$ 进行键合)。另外, a_1 为0或1的整数; a_2 为2~10的整数; a_3 为0或1的整数)。



[0142]



[0144] (式[1a-32]~式[1a-35]中, A¹~A⁴各自独立地表示碳数1~22的烷基或含氟烷基)。

[0145] 前述式[1a-1]~[1a-21]、[1a-24]~[1a-35]中, 特别优选结构的特定侧链型二胺化合物为式[1a-1]~式[1a-6]、式[1a-9]~式[1a-13]或式[1a-24]~式[1a-31]。

[0146] 本发明的特定聚合物中的特定侧链型二胺化合物优选为二胺成分整体的10摩尔%以上且80摩尔%以下。特别优选为10摩尔%以上70摩尔%以下。

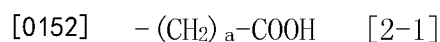
[0147] 本发明的特定侧链型二胺化合物也可根据本发明的特定聚合物在溶剂中的溶解性、组合物和液晶取向处理剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性而使用1种或混合2种以上使用。

[0148] 本发明的特定聚合物优选为将具有选自羧基(COOH基)和羟基(OH基)中的至少1种取代基的二胺化合物用于二胺成分而得到的聚合物。

[0149] 具体而言, 优选使用下述式[2a]所示的二胺化合物。此时, 也可以使用下述式[2a]中的氨基为仲氨基的二胺化合物。



[0151] 式[2a]中, A表示选自下述式[2-1]和式[2-2]中的至少1种结构的取代基。



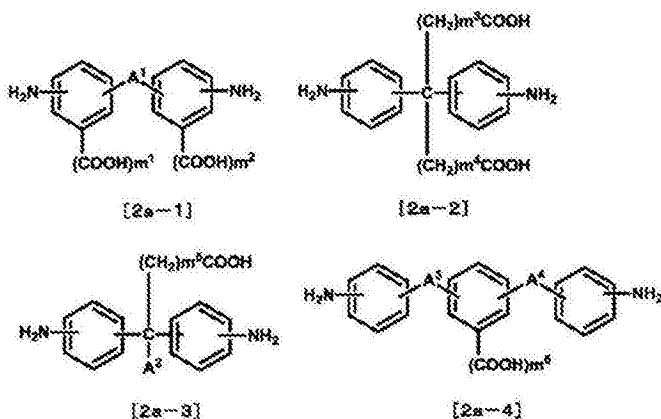
[0153] 式[2-1]中, a表示0~4的整数。

[0154] 式[2-2]中, b表示0~4的整数。

[0155] 式[2a]中, m表示1~4的整数。

[0156] 更具体而言, 可列举出2,4-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯醇、2,4-二氨基苯醇、4,6-二氨基间苯二酚、2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸或3,5-二氨基苯甲酸。其中, 优选为2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸或3,5-二氨基苯甲酸。

[0157] 另外,也可以使用下述式[2a-1]~式[2a-4]所示的二胺化合物和它们的氨基为仲氨基的二胺化合物。

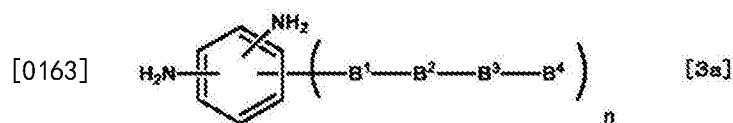


[0159] (式[2a-1]中, A^1 表示选自单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 中的至少1种键合基团, m^1 和 m^2 各自独立地表示0~4的整数且 m^1+m^2 表示1~4的整数;式[2a-2]中, m^3 和 m^4 各自独立地表示1~5的整数;式[2a-3]中, A^2 表示碳数1~5的直链或分枝的烷基, m^5 表示1~5的整数;式[2a-4]中, A^3 和 A^4 各自独立地表示选自单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 中的至少1种键合基团, m^6 表示1~4的整数)。

[0160] 本发明的特定聚合物中的具有选自羧基(COOH基)和羟基(OH基)中的至少1种取代基的二胺化合物优选为二胺成分整体的10摩尔%以上且80摩尔%以下。特别优选为10摩尔%以上且70摩尔%以下。

[0161] 本发明的具有选自羧基(COOH基)和羟基(OH基)中的至少1种取代基的二胺化合物可根据本发明的特定聚合物在溶剂中的溶解性、组合物和液晶取向处理剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性而使用1种或混合2种以上使用。

[0162] 本发明的特定聚合物优选使用具有下述式[3a]所示的含氮杂环的二胺化合物和它们的氨基为仲氨基的二胺化合物。



[0164] 式[3a]中, B^1 表示选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 中的至少1种键合基团。其中, 优选为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$, 这是因为容易合成二胺化合物。更优选为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 或 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 。特别优选为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 。

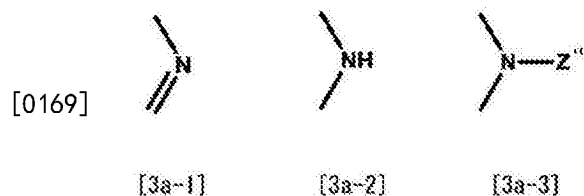
[0165] 式[3a]中, B^2 表示选自单键、碳数1~20的脂肪族烃的二价基团、非芳香族环式烃的二价基团和芳香族烃的二价基团中的至少1种。碳数1~20的脂肪族烃的二价基团可以是直链状, 也可以为分枝状。另外, 还可以具有不饱和键。其中, 优选为碳数1~10的亚烷基。另外, 作为非芳香族烃的具体例, 可列举出环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、环壬烷环、环癸烷环、环十一烷环、环十二烷环、环十三烷环、环十四烷环、环十五烷环、环十六烷环、环十七烷环、环十八烷环、环十九烷环、环二十烷环、三环二十碳

烷环、三环二十二烷环、双环庚烷环、十氢萘环、降冰片烯环或金刚烷环等。其中,优选为环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、降冰片烯环或金刚烷环。作为芳香族烷基的具体例,可列举出苯环、萘环、四氢萘环、甘菊环、茛环、茛环、葱环、菲环或非那烯环等。其中,优选为苯环、萘环、四氢萘环、茛环或葱环。

[0166] 作为式[3a]中的优选 B^2 ,为单键、碳数1~10的亚烷基、或者选自环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、降冰片烯环、金刚烷环、苯环、萘环、四氢萘环、茛环和葱环中的至少1种环的二价基团。其中,优选为单键、碳数1~5的亚烷基、或者环己烷环或苯环的二价基团。

[0167] 式[3a]中, B^3 表示选自单键、-O-、-NH-、-N(CH₃)-、-CONH-、-NHC(O)-、-COO-、-OCO-、-CON(CH₃)-、-N(CH₃)CO-和-O(CH₂)_m- (m为1~5的整数)中的至少1种键合基团。其中,优选为单键、-O-、-COO-、-OCO-或-O(CH₂)_m- (m为1~5的整数)。更优选为单键、-O-、-OCO-或-O(CH₂)_m- (m为1~5的整数)。

[0168] 式[3a]中, B^4 为含氮杂环基,是含有选自下述式[3a-1]、式[3a-2]和式[3a-3]中的至少1种结构的杂环基团。



[0170] (式[3a-3]中, Z^{11} 表示碳数1~5的烷基)。

[0171] 更具体而言,可列举出吡咯环、咪唑环、噁唑环、噻唑环、吡唑环、吡啶环、嘧啶环、喹啉环、吡唑啉环、异喹啉环、咪唑啉环、嘌呤环、噻二唑环、哒嗪环、吡唑啉环、三嗪环、吡唑烷环、三唑环、吡嗪环、苯并咪唑环、噌啉环、菲咯啉环、吲哚环、喹啉环、苯并噻唑环、吩噻嗪环、噁二唑环或吡啶环等。其中,优选为吡咯环、咪唑环、吡唑环、吡啶环、嘧啶环、哒嗪环、三嗪环、三唑环、吡嗪环或苯并咪唑环。更优选为吡咯环、咪唑环、吡唑环、吡啶环或嘧啶环。另外,式[3a]中的 B^3 优选键合于 B^4 所包含的不与式[3a-1]、式[3a-2]和式[3a-3]的结构相邻的环原子。

[0172] 式[3a]中,n为1~4的整数,从其与四羧酸成分的反应性的观点出发,优选为1或2。

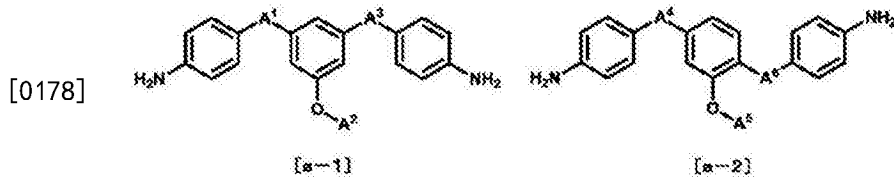
[0173] 式[3a]中的 B^1 ~ B^4 与n的特别优选的组合是 B^1 表示-CONH-、 B^2 表示碳数1~5的亚烷基、 B^3 表示单键、 B^4 表示咪唑环或吡啶环、n表示1的二胺化合物。

[0174] 式[3a]中的两个氨基(-NH₂)的键合位置没有限定。具体而言,相对于侧链的键合基团(- B^1 -),可列举出苯环上的2,3的位置、2,4的位置、2,5的位置、2,6的位置、3,4的位置或3,5的位置。其中,从合成聚酰胺酸时的反应性的观点出发,优选为2,4的位置、2,5的位置或3,5的位置。还考虑到合成二胺化合物时的容易性时,更优选为2,4的位置或2,5的位置。

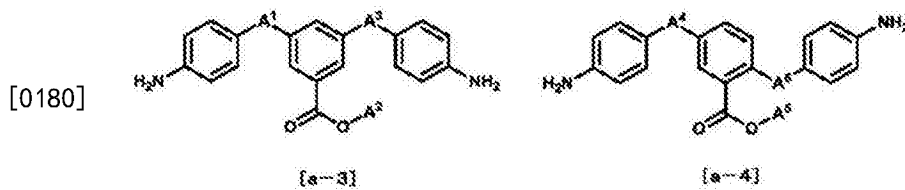
[0175] 本发明的特定聚合物中的前述式[3a]所示的具有含氮杂环的二胺化合物优选为二胺成分整体的10摩尔%以上且80摩尔%以下。特别优选为10摩尔%以上且70摩尔%以下。

[0176] 本发明的前述式[3a]所示的具有含氮杂环的二胺化合物还可根据本发明的特定聚合物在溶剂中的溶解性、组合物和液晶取向处理剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性而使用1种或混合2种以上使用。

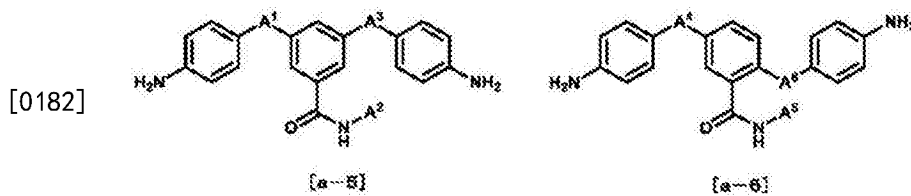
[0177] 本发明的特定聚合物中,在不损害本发明效果的范围内,作为其它二胺化合物,也可以使用下述式[a-1]~式[a-13]所示的二胺化合物和它们的氨基为仲氨基的二胺化合物。



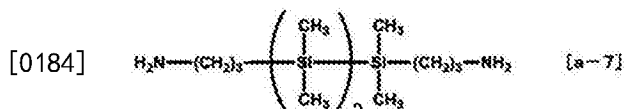
[0179] (式[a-1]中,A¹和A³各自独立地表示选自-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-和-NH-中的至少1种键合基团,A²表示碳数1~22的直链状或分枝状的烷基、或者碳数1~22的直链状或分枝状的含氟烷基;式[a-2]中,A⁴和A⁶各自独立地表示选自-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-和-NH-中的至少1种键合基团,A⁵表示碳数1~22的直链状或分枝状的烷基、或者碳数1~22的直链状或分枝状的含氟烷基)。



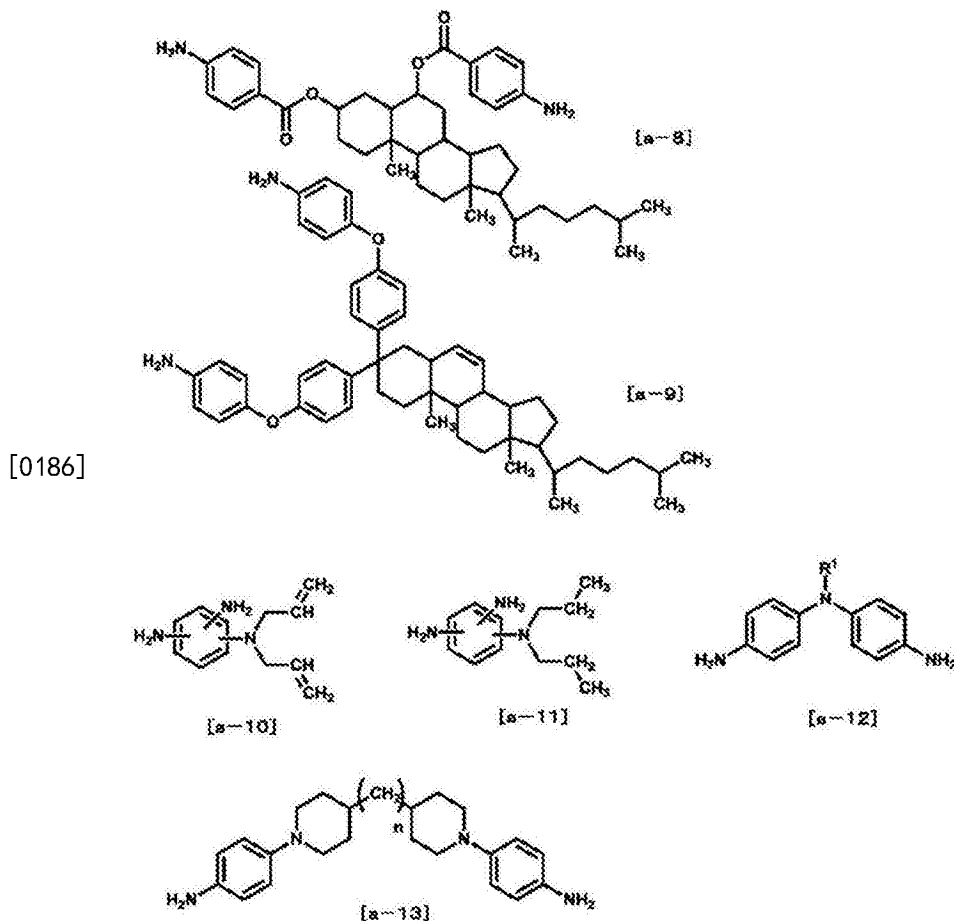
[0181] (式[a-3]中,A¹和A³各自独立地表示选自-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-和-NH-中的至少1种键合基团,A²表示碳数1~22的直链状或分枝状的烷基、或者碳数1~22的直链状或分枝状的含氟烷基;式[a-4]中,A⁴和A⁶各自独立地表示选自-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-和-NH-中的至少1种键合基团,A⁵表示碳数1~22的直链状或分枝状的烷基、或者碳数1~22的直链状或分枝状的含氟烷基)。



[0183] (式[a-5]中,A¹和A³各自独立地表示选自-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-和-NH-中的至少1种键合基团,A²表示碳数1~22的直链状或分枝状的烷基、或者碳数1~22的直链状或分枝状的含氟烷基;式[a-6]中,A⁴和A⁶各自独立地表示选自-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-和-NH-中的至少1种键合基团,A⁵表示碳数1~22的直链状或分枝状的烷基、或者碳数1~22的直链状或分枝状的含氟烷基)。



[0185] (式[a-7]中,p表示1~10的整数)。



[0187] (式[a-12]中, R¹表示氢原子或碳数1~5的烷基;式[a-13]中, n表示1~10的整数)。

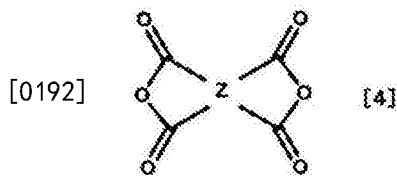
[0188] 进而,作为其它二胺化合物,也可以使用下述的二胺化合物和它们的氨基为仲氨基的二胺化合物。

[0189] 具体而言,可列举出对苯二胺、2,3,5,6-四甲基对苯二胺、2,5-二甲基对苯二胺、间苯二胺、2,4-二甲基间苯二胺、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氟-4,4'-二氨基联苯、3,3'-三氟甲基-4,4'-二氨基联苯、3,4'-二氨基联苯、3,3'-二氨基联苯、2,2'-二氨基联苯、2,3'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氨基二苯基甲烷、2,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、2,2'-二氨基二苯基醚、2,3'-二氨基二苯基醚、4,4'-磺酰基二苯胺、3,3'-磺酰基二苯胺、双(4-氨基苯基)硅烷、双(3-氨基苯基)硅烷、二甲基-双(4-氨基苯基)硅烷、二甲基-双(3-氨基苯基)硅烷、4,4'-硫代二苯胺、3,3'-硫代二苯胺、4,4'-二氨基二苯基胺、3,3'-二氨基二苯基胺、3,4'-二氨基二苯基胺、2,2'-二氨基二苯基胺、2,3'-二氨基二苯基胺、N-甲基(4,4'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(3,3'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(3,4'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(2,2'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(2,3'-二氨基二苯基)胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、1,4-二氨基萘、2,2'-二氨基二苯甲酮、2,3'-二氨基二苯甲酮、1,5-二氨基萘、1,6-二氨基萘、1,7-二氨基

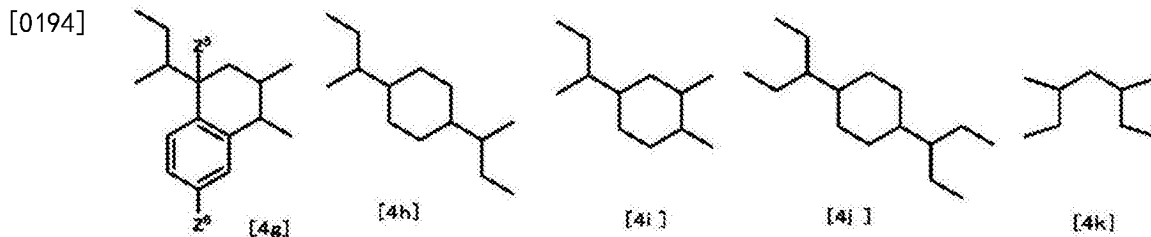
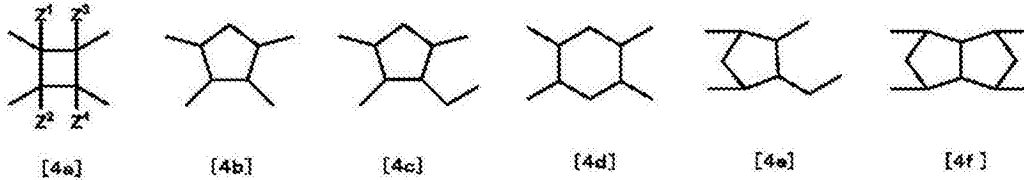
萘、1,8-二氨基萘、2,5-二氨基萘、2,6-二氨基萘、2,7-二氨基萘、2,8-二氨基萘、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷、1,2-双(3-氨基苯基)乙烷、1,3-双(4-氨基苯基)丙烷、1,3-双(3-氨基苯基)丙烷、1,4-双(4-氨基苯基)丁烷、1,4-双(3-氨基苯基)丁烷、双(3,5-二乙基-4-氨基苯基)甲烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,3-双(4-氨基苯基)苯、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、4,4'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,4'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,4'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,3'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,3'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、1,4-亚苯基双[(4-氨基苯基)甲酮]、1,4-亚苯基双[(3-氨基苯基)甲酮]、1,3-亚苯基双[(4-氨基苯基)甲酮]、1,3-亚苯基双[(3-氨基苯基)甲酮]、1,4-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,4-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、双(4-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(3-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(4-氨基苯基)间苯二甲酸酯、双(3-氨基苯基)间苯二甲酸酯、N,N'-(1,4-亚苯基)双(4-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,3-亚苯基)双(4-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,4-亚苯基)双(3-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,3-亚苯基)双(3-氨基苯甲酰胺)、N,N'-双(4-氨基苯基)对苯二甲胺、N,N'-双(3-氨基苯基)对苯二甲胺、N,N'-双(4-氨基苯基)间苯二甲胺、N,N'-双(3-氨基苯基)间苯二甲胺、9,10-双(4-氨基苯基)蒽、4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯基砷、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2'-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(3-氨基-4-甲基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2'-双(3-氨基苯基)丙烷、2,2'-双(3-氨基-4-甲基苯基)丙烷、1,3-双(4-氨基苯氧基)丙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)丁烷、1,4-双(3-氨基苯氧基)丁烷、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷、1,5-双(3-氨基苯氧基)戊烷、1,6-双(4-氨基苯氧基)己烷、1,6-双(3-氨基苯氧基)己烷、1,7-双(4-氨基苯氧基)庚烷、1,7-(3-氨基苯氧基)庚烷、1,8-双(4-氨基苯氧基)辛烷、1,8-双(3-氨基苯氧基)辛烷、1,9-双(4-氨基苯氧基)壬烷、1,9-双(3-氨基苯氧基)壬烷、1,10-(4-氨基苯氧基)癸烷、1,10-(3-氨基苯氧基)癸烷、1,11-(4-氨基苯氧基)十一烷、1,11-(3-氨基苯氧基)十一烷、1,12-(4-氨基苯氧基)十二烷、1,12-(3-氨基苯氧基)十二烷等芳香族二胺化合物、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷等脂环式二胺化合物；1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷等脂肪族二胺化合物。

[0190] 本发明的其它二胺化合物也可根据本发明的特定聚合物在溶剂中的溶解性、组合物和液晶取向处理剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性而使用1种或混合2种以上使用。

[0191] 作为用于制作本发明的特定聚合物即这些聚酰亚胺系聚合物的四羧酸成分,优选使用下述式[4]所示的四羧酸二酐。此时,不仅可以使式[4]所示的四羧酸二酐,还可以使用其四羧酸衍生物即四羧酸、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(也将式[4]所示的四羧酸二酐及其衍生物统称为特定四羧酸成分)。



[0193] (式[4]中,Z表示选自下述式[4a]~式[4k]所示结构中的至少1种结构)。



[0195] 式[4a]中, $Z^1 \sim Z^4$ 各自独立地表示氢原子、甲基、乙基、丙基、氯原子或苯基。

[0196] 式[4g]中, Z^5 和 Z^6 各自独立地表示氢原子或甲基。

[0197] 式[4]中的Z之中,从合成容易度、制造聚合物时的聚合反应性容易度的观点出发,优选为式[4a]、式[4c]~式[4g]或式[4k]所示结构的四羧酸二酐及其四羧酸衍生物。更优选为式[4a]或式[4e]~式[4g]所示的结构。特别优选为[4a]、式[4e]或式[4f]所示结构的四羧酸二酐及其四羧酸衍生物。

[0198] 本发明的特定聚合物中的特定四羧酸成分在全部四羧酸成分100摩尔%中优选为1摩尔%~100摩尔%。其中,优选为5摩尔%~95摩尔%。更优选为20摩尔%~80摩尔%。

[0199] 本发明的特定四羧酸成分也可根据本发明的特定聚合物在溶剂中的溶解性、组合物和液晶取向处理剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性而使用1种或混合2种以上使用。

[0200] 本发明的特定聚合物中,在不损害本发明效果的范围内,也可以使用特定四羧酸成分以外的其它四羧酸成分。作为其它四羧酸成分,可列举出以下示出的四羧酸化合物、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。

[0201] 即,作为其它四羧酸成分,可列举出1,2,5,6-萘四羧酸、1,4,5,8-萘四羧酸、1,2,5,6-蒽四羧酸、3,3',4,4'-联苯四羧酸、2,3,3',4-联苯四羧酸、双(3,4-二羧基苯基)醚、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、双(3,4-二羧基苯基)砜、双(3,4-二羧基苯基)甲烷、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、双(3,4-二羧基苯基)二甲基硅烷、双(3,4-二羧基苯基)二苯基硅烷、2,3,4,5-吡啶四羧酸、2,6-双(3,4-二羧基苯基)吡啶、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸、3,4,9,10-茈四羧酸或1,3-二苯基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸等。

[0202] 本发明的其它四羧酸成分也可根据本发明的特定聚合物在溶剂中的溶解性、组合物和液晶取向处理剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性而使用1种或混合2种以上使用。

[0203] <特定聚合物的制作方法>

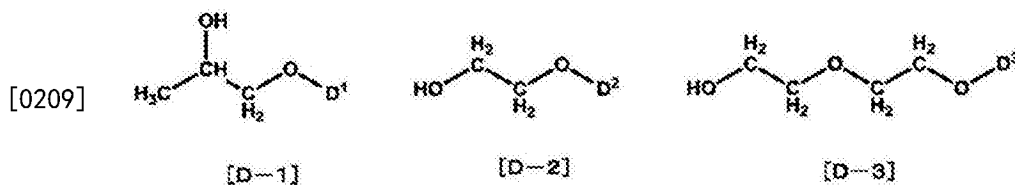
[0204] 本发明中,用于制作特定聚合物即这些聚酰亚胺系聚合物的方法没有特别限定。通常使二胺成分与四羧酸成分反应而得到。一般来说,可列举出:使选自四羧酸二酐及其四羧酸的衍生物组成的组中的至少1种四羧酸成分与包含1种或多种二胺化合物的二胺成分反应而得到聚酰胺酸的方法。具体而言,可以使用如下方法:使四羧酸二酐与伯二胺化合物或仲二胺化合物缩聚而得到聚酰胺酸的方法、使四羧酸与伯二胺化合物或仲二胺化合物发生脱水缩聚反应而得到聚酰胺酸的方法、或者使四羧酸二酐化合物与伯二胺化合物或仲二胺化合物缩聚而得到聚酰胺酸的方法。

[0205] 为了得到聚酰胺酸烷基酯,可以使用如下方法:使将羧基二烷基酯化的四羧酸与伯二胺化合物或仲二胺化合物缩聚的方法、使将羧基二烷基酯化的四羧酸二酐化合物与伯二胺化合物或仲二胺化合物缩聚的方法、或者将聚酰胺酸的羧基转换成酯的方法。

[0206] 为了得到聚酰亚胺,可以使用使前述聚酰胺酸或聚酰胺酸烷基酯闭环而制成聚酰亚胺的方法。

[0207] 关于二胺成分与四羧酸成分的反应,通常使二胺成分与四羧酸成分在溶剂中进行。作为此时使用的溶剂,可以使用本发明的特定溶剂,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。下述列举出反应使用的溶剂的具体例,但不限定于这些例子。

[0208] 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,在聚酰亚胺前体的溶剂溶解性高的情况下,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]所示的溶剂。



[0210] (式[D-1]中, D^1 表示碳数1~3的烷基;式[D-2]中, D^2 表示碳数1~3的烷基;式[D-3]中, D^3 表示碳数1~4的烷基)。

[0211] 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,也可以混合至前述溶剂中使用。另外,溶剂中的水分会阻碍聚合反应,还会成为使所生成的聚酰亚胺前体水解的原因,因此溶剂优选在脱水干燥后使用。

[0212] 使二胺成分与四羧酸成分在溶剂中反应时,可列举出如下方法:搅拌使二胺成分分散或溶解于溶剂而成的溶液,直接添加四羧酸成分或者使其分散或溶解至溶剂并添加的方法;反之,向使四羧酸成分分散或溶解于溶剂而成的溶液中添加二胺成分的方法;交替地添加二胺成分和四羧酸成分的方法等,可以使用这些中的任一方法。另外,分别使用多种二胺成分或四羧酸成分进行反应时,可以在预先混合了的状态下发生反应,也可以分别依次反应,还可以是单独反应而成的低分子量体发生混合反应而制成聚合物。此时的聚合温度可以选择 -20°C ~ 150°C 的任意温度,优选为 -5°C ~ 100°C 的范围。另外,反应可以以任意浓度来进行,但浓度过低时,难以获得高分子量的聚合物,浓度过高时,反应液的粘性变得过高、难以均匀搅拌。因此,优选为1~50质量%、更优选为5~30质量%。可以反应初始以高浓

度进行,其后追加溶剂。

[0213] 聚酰亚胺前体的聚合反应中,二胺成分的总摩尔数与四羧酸成分的总摩尔数之比优选为0.8~1.2。与通常的缩聚反应同样地,该摩尔比越接近1.0,则生成的聚酰亚胺前体的分子量变得越大。

[0214] 本发明的聚酰亚胺是使前述聚酰亚胺前体闭环而得到的聚酰亚胺,该聚酰亚胺中,酰胺酸基的闭环率(也称为酰亚胺化率)不一定必须是100%,可以根据用途、目的来任意调整。

[0215] 作为使聚酰亚胺前体进行酰亚胺化的方法,可列举出:将聚酰亚胺前体的溶液直接加热的热酰亚胺化或者向聚酰亚胺前体的溶液中添加催化剂的催化酰亚胺化。

[0216] 使聚酰亚胺前体在溶液中进行热酰亚胺化时的温度为100℃~400℃、优选为120℃~250℃,优选的是,一边将酰亚胺化反应中生成的水排出至体系外,一边进行热酰亚胺化。

[0217] 聚酰亚胺前体的催化酰亚胺化可以通过向聚酰亚胺前体的溶液中添加碱性催化剂和酸酐,以-20℃~250℃、优选以0℃~180℃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、优选为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、优选为3摩尔倍~30摩尔倍。作为碱性催化剂,可列举出吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺或三辛胺等,其中,吡啶具有对于推进反应而言适度的碱性,故而优选。作为酸酐,可列举出醋酸酐、苯偏三酸酐或苯均四酸酐等,其中,使用醋酸酐时,反应结束后的纯化变得容易,故而优选。基于催化酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调整催化剂量和反应温度、反应时间来控制。

[0218] 从聚酰亚胺前体或聚酰亚胺的反应溶液中回收所生成的聚酰亚胺前体或聚酰亚胺时,可以将反应溶液投入至溶剂中使其沉淀。作为用于沉淀的溶剂,可列举出甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲乙酮、甲基异丁基酮、甲苯、苯、水等。投入至溶剂而使其沉淀的聚合物在过滤回收后,可以在常压或减压下进行常温干燥或加热干燥。另外,将使沉淀回收的聚合物再次溶解于溶剂并进行再沉淀回收的操作重复2次~10次时,能够减少聚合物中的杂质。作为此时的溶剂,可列举出例如醇类、酮类或烃等,使用选自这些之中的3种以上溶剂时,纯化效率进一步提高,故而优选。

[0219] <组合物/液晶取向处理剂>

[0220] 本发明的组合物和使用了其的液晶取向处理剂是用于形成聚酰亚胺膜和液晶取向膜(也统称为树脂覆膜)的涂布溶液,是含有特定溶剂和特定聚合物的用于形成树脂覆膜的涂布溶液。

[0221] 本发明的特定聚合物可以使用聚酰胺酸、聚酰胺酸烷基酯和聚酰亚胺中的任意聚酰亚胺系聚合物。其中,优选为聚酰胺酸烷基酯或聚酰亚胺。更优选为聚酰亚胺。

[0222] 本发明的组合物和液晶取向处理剂中的全部聚合物成分可以全部是本发明的特定聚合物。此时,也可以混合使用2种以上的本发明的特定聚合物。另外,特定聚合物中还可以混合有除此之外的其它聚合物。作为除此之外的聚合物,可列举出纤维素系聚合物、丙烯酸类聚合物、甲基丙烯酸类聚合物、聚苯乙烯、聚酰胺或聚硅氧烷等。此时,除此之外的其它聚合物的含量相对于本发明的特定聚合物100质量份为0.5质量份~30质量份。其中,优选为1质量份~20质量份。

[0223] 另外,将本发明的组合物作为液晶取向处理剂来形成液晶取向膜时,特定聚合物优选使用本发明的具有前述式[1-1]所示的特定侧链结构的特定聚合物。其中,优选使用的是,使用了具有式[1-1]所示的特定侧链结构的式[1a]所示的特定侧链型二胺化合物的特定聚合物。尤其是,关于针对TN(扭转向列(Twisted Nematic))模式、VA(垂直取向(Vertical Alignment))模式等需要液晶预倾角的模式的液晶取向膜,使用了特定侧链型二胺化合物的特定聚合物较佳。另外,此时,可以将使用了特定侧链型二胺化合物的特定聚合物与未使用特定侧链型二胺化合物的特定聚合物混合使用。此时,未使用特定侧链型二胺化合物的特定聚合物的含量相对于使用了特定侧链型二胺化合物的特定聚合物100质量份优选为10质量份~300质量份。尤其,优选为20质量份~200质量份。

[0224] 关于本发明的组合物和液晶取向处理剂中的溶剂,从通过涂布而形成均匀树脂覆膜的观点出发,溶剂的含量优选为70~99.9质量%。该含量可根据聚酰亚胺膜和液晶取向膜的目标膜厚来适当变更。

[0225] 另外,作为此时的溶剂,可以全部是本发明的特定溶剂,也可以同时使用溶解本发明的特定聚合物的溶剂、即良溶剂。下述列举出良溶剂的具体例,但不限定于这些例子。

[0226] 例如为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。

[0227] 其中,优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯(以上也称为(C)成分)。

[0228] 这些(C)成分优选为组合物和液晶取向处理剂中包含的溶剂整体的1~70质量%。其中,优选为5~65质量%。更优选为5~60质量%,进一步优选为10~60质量%。

[0229] 前述良溶剂也可根据本发明的特定聚合物在溶剂中的溶解性、组合物和液晶取向处理剂的涂布性而使用1种或混合2种以上使用。

[0230] 本发明的组合物和液晶取向处理剂中,在不损害本发明效果的范围内,还优选使用使涂布组合物和液晶取向处理剂时的树脂覆膜的涂膜性、表面平滑性提高的有机溶剂、即不良溶剂。下述列举出不良溶剂的具体例,但不限定于这些例子。

[0231] 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、二丙醚、二丁醚、二己醚、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、1,2-丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二丁醚、2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、2-庚酮、4-庚酮、3-乙氧基丁基乙酸酯、1-甲基戊基乙酸酯、2-乙基丁基乙酸酯、2-乙基己基乙酸酯、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、乙二醇单异戊醚、乙二醇单己醚、2-(己氧基)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、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸丙二醇单乙醚、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、或者前述式[D-1]~式[D-3]所示的溶剂等。

[0232] 其中,优选使用1-己醇、环己醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚、二丙二醇二甲醚或前述式[D-1]~式[D-3]所示的溶剂(以上也称为(D)成分)。

[0233] 这些(D)成分优选为组合物和液晶取向处理剂中包含的溶剂整体的10~80质量%。其中,优选为10~70质量%。更优选为20~70质量%,进一步优选为20~60质量%。

[0234] 前述不良溶剂也可根据本发明的特定聚合物在溶剂中的溶解性、组合物和液晶取向处理剂的涂布性而使用1种或混合2种以上使用。

[0235] 本发明的组合物和液晶取向处理剂中优选导入如下交联性化合物:具有环氧基、异氰酸酯基、氧杂环丁基或环碳酸酯基的交联性化合物;具有选自羟基、羟基烷基和低级烷氧基烷基中的至少1种取代基的交联性化合物;或者,具有聚合性不饱和键的交联性化合物。这些取代基、聚合性不饱和键需要在交联性化合物中存在2个以上。

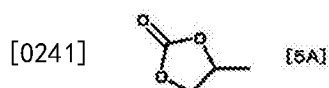
[0236] 作为具有环氧基或异氰酸酯基的交联性化合物,例如可列举出双酚丙酮缩水甘油醚、苯酚酚醛清漆环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂、三缩水甘油基异氰脲酸酯、四缩水甘油基氨基联苯、四缩水甘油基间苯二甲胺、四缩水甘油基-1,3-双(氨基乙基)环己烷、四苯基缩水甘油醚乙烷、三苯基缩水甘油醚乙烷、双酚六氟乙酰基二缩水甘油醚、1,3-双(1-(2,3-环氧丙氧基)-1-三氟甲基-2,2,2-三氟甲基)苯、4,4-双(2,3-环氧丙氧基)八氟联苯、三缩水甘油基对氨基苯酚、四缩水甘油基间苯二甲胺、2-(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)-2-(4-(1,1-双(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)乙基)苯基)丙烷或1,3-双(4-(1-(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)-1-(4-(1-(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)-1-甲基乙基)苯基)乙基)苯氧基)-2-丙醇等。

[0237] 具有氧杂环丁基的交联性化合物是具有至少2个下述式[4A]所示的氧杂环丁基的交联性化合物。



[0239] 具体而言,可列举出国际公开公报第2011/132751(2011.10.27公开)的58项~59项所公开的式[4a]~式[4k]所示的交联性化合物。

[0240] 作为具有环碳酸酯基的交联性化合物,为具有至少2个下述式[5A]所示的环碳酸酯基的交联性化合物。



[0242] 具体而言,可列举出国际公开公报第2012/014898(2012.2.2公开)的76项~82项所公开的式[5-1]~式[5-42]所示的交联性化合物。

[0243] 作为具有选自由羟基和烷氧基组成的组中的至少1种取代基的交联性化合物,例

如可列举出具有羟基或烷氧基的氨基树脂,例如密胺树脂、脲树脂、胍胺树脂、甘脲-甲醛树脂、琥珀酰胺-甲醛树脂或乙撑脲-甲醛树脂等。具体而言,可以使用氨基的氢原子被羟甲基或烷氧基甲基或这两者取代而成的密胺衍生物、苯并胍胺衍生物、或者甘脲。该密胺衍生物或苯并胍胺衍生物也可以以二聚体或三聚体的形式存在。它们优选每1个三嗪环具有平均3个以上且6个以下的羟甲基或烷氧基甲基。

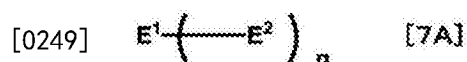
[0244] 作为这种密胺衍生物或苯并胍胺衍生物的例子,可列举出市售品的每1个三嗪环取代有平均3.7个甲氧基甲基的MX-750、每1个三嗪环取代有平均5.8个甲氧基甲基的MW-30(以上为三和化学株式会社制),CYMEL 300、301、303、350、370、771、325、327、703、712等甲氧基甲基化密胺;CYMEL 235、236、238、212、253、254等甲氧基甲基化丁氧基甲基化密胺;CYMEL 506、508等丁氧基甲基化密胺;CYMEL 1141之类的含羧基的甲氧基甲基化异丁氧基甲基化密胺;CYMEL 1123之类的甲氧基甲基化乙氧基甲基化苯并胍胺;CYMEL 1123-10之类的甲氧基甲基化丁氧基甲基化苯并胍胺;CYMEL 1128之类的丁氧基甲基化苯并胍胺;CYMEL 1125-80之类的含羧基的甲氧基甲基化乙氧基甲基化苯并胍胺(以上为Mitsui Cytec Ltd制)。另外,作为甘脲的例子,可列举出CYMEL 1170之类的丁氧基甲基化甘脲、CYMEL 1172之类的羟甲基化甘脲等、Powder link 1174之类的甲氧基羟甲基化甘脲等。

[0245] 作为具有羟基或烷氧基的苯或酚性化合物,例如可列举出1,3,5-三(甲氧基甲基)苯、1,2,4-三(异丙氧基甲基)苯、1,4-双(仲丁氧基甲基)苯或2,6-二羟基甲基对叔丁基苯酚等。

[0246] 更具体而言,可列举出国际公开公报第2011/132751(2011.10.27公开)的62页~66页所公开的、式[6-1]~式[6-48]所示的交联性化合物。

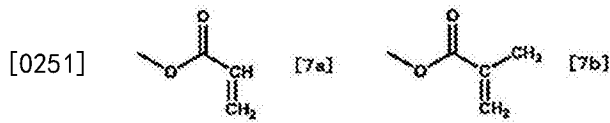
[0247] 作为具有聚合性不饱和键的交联性化合物,例如可列举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙氧基三羟甲基丙烷或甘油聚缩水甘油醚聚(甲基)丙烯酸酯等分子内具有3个聚合性不饱和基团的交联性化合物;进而,乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷双酚型二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯二(甲基)丙烯酸酯或羟基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等分子内具有2个聚合性不饱和基团的交联性化合物;以及,(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基-2-羟基丙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟基丙酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯或N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等分子内具有1个聚合性不饱和基团的交联性化合物等。

[0248] 并且,也可以使用下述式[7A]所示的化合物。



[0250] (式[7A]中, E^1 表示选自环己烷环、双环己烷环、苯环、联苯环、三联苯环、萘环、苧

环、萸环和菲环中的至少1种, E²表示选自下述式[7a]或式[7b]中的基团, n表示1~4的整数)。



[0252] 上述化合物是交联性化合物的一例, 但不限于于它们。另外, 本发明的组合物和液晶取向处理剂中使用的交联性化合物可以是1种, 也可以组合2种以上。

[0253] 本发明的组合物和液晶取向处理剂中的交联性化合物的含量相对于全部聚合物成分100质量份优选为0.1质量份~150质量份。其中, 为了使交联反应推进而表现出目标效果, 相对于全部聚合物成分100质量份, 优选为0.1质量份~100质量份。更优选为1质量份~50质量份。

[0254] 本发明的组合物和液晶取向处理剂中, 在不损害本发明效果的范围内, 可以使用使涂布组合物和液晶取向处理剂时的树脂覆膜的膜厚均匀性、表面平滑性提高的化合物。

[0255] 作为使树脂覆膜的膜厚均匀性、表面平滑性提高的化合物, 可列举出氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂、非离子系表面活性剂等。

[0256] 更具体而言, 例如可列举出Eftop EF301、EF303、EF352(以上, Tohkem products Corporation制); Megafac F171、F173、R-30(以上, 大日本油墨株式会社制); Fluorad FC430、FC431(以上, Sumitomo 3M Limited制); AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(以上, 旭硝子株式会社制)等。

[0257] 这些表面活性剂的使用比例相对于组合物和液晶取向处理剂中含有的全部聚合物成分100质量份优选为0.01质量份~2质量份、更优选为0.01质量份~1质量份。

[0258] 进而, 本发明的组合物和液晶取向处理剂中, 作为促进树脂覆膜中的电荷移动、促进元件脱电荷的化合物, 也可以添加国际公开公报第2011/132751(2011.10.27公开)的69页~73页所公开的、式[M1]~式[M156]所示的含氮杂环胺化合物。该胺化合物可以直接添加至组合物和液晶取向处理剂中, 优选的是, 用适当的溶剂制成浓度为0.1质量%~10质量%、优选为1质量%~7质量%的溶液后再添加。作为该溶剂, 只要是溶解上述特定聚合物的溶剂, 就没有特别限定。

[0259] 本发明的组合物和液晶取向处理剂中, 除了上述贫溶剂、交联性化合物、使树脂覆膜的膜厚均匀性和/或表面平滑性提高的化合物以及促进脱电荷的化合物之外, 只要在不损害本发明效果的范围内, 也可以添加用于变更树脂覆膜的介电常数、导电性等电特性的介电体、导电物质。

[0260] <聚酰亚胺膜>

[0261] 本发明的组合物可以涂布在基板上并烧成, 然后用作聚酰亚胺膜。作为此时使用的基板, 根据目标设备, 也可以使用玻璃基板、硅晶片、丙烯酸类基板、聚碳酸酯基板或PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)基板等塑料基板等。另外, 还可以将聚酰亚胺膜直接用作薄膜基板。组合物的涂布方法没有特别限定, 工业上通常为利用浸渍法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法、喷涂法、丝网印刷、胶版印刷、柔性印刷或喷墨法等进行的方法。它们可以根据目的而使用这些方法。

[0262] 将组合物涂布在基板上后, 可以利用热板、热循环型烘箱或IR(红外线)型烘箱等

加热手段,在50~300℃、优选在80~250℃下使溶剂蒸发,从而制成聚酰亚胺膜。本发明的使用了特定溶剂的组合物的情况下,即使以200℃以下的温度也能够制作聚酰亚胺膜。烧成后的聚酰亚胺膜的厚度可根据目的而调整至0.01~100μm。

[0263] <液晶取向膜/液晶表示元件>

[0264] 使用了本发明组合物的液晶取向处理剂可以涂布在基板上并烧成后,利用刷磨处理、光照射等进行取向处理,从而能够用作液晶取向膜。另外,在VA模式等垂直取向用途的情况下,即使未进行取向处理也可以用作液晶取向膜。作为此时使用的基板,只要是透明性高的基板就没有特别限定,除了玻璃基板之外,还可以使用丙烯酸类基板、聚碳酸酯基板或PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)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(氧化铟锡)电极等的基板。另外,为反射型的液晶表示元件时,若仅是单侧的基板,则也可以使用硅晶片等不透明的基板,作为此时的电极,也可以使用铝等会反射光的材料。

[0265] 液晶取向处理剂的涂布方法没有特别限定,工业上通常是利用丝网印刷、胶版印刷、柔性印刷或喷墨法等进行的方法。作为其它涂布方法,有浸渍法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法或喷涂法等,可以根据目的使用这些方法。

[0266] 将液晶取向处理剂涂布在基板上后,利用热板、热循环型烘箱或IR(红外线)型烘箱等加热手段,根据液晶取向处理剂中使用的溶剂,以30~300℃、优选以30~250℃的温度使溶剂蒸发,从而能够制成液晶取向膜。本发明的使用了特定溶剂的液晶取向处理剂的情况下,即使以200℃以下的温度也能够制作液晶取向膜。烧成后的液晶取向膜的厚度过厚时,在液晶表示元件的耗电方面是不利的,厚度过薄时,液晶表示元件的可靠性有时会降低,因此优选为5~300nm、更优选为10~150nm。使液晶水平取向、倾斜取向时,通过刷磨或偏振紫外线照射等对烧成后的液晶取向膜进行处理。

[0267] 关于本发明的液晶表示元件,通过前述方法由本发明的液晶取向处理剂得到带液晶取向膜的基板后,利用公知方法制作液晶单元,从而制成液晶表示元件。

[0268] 作为液晶单元的制作方法,可例示出如下方法:准备形成有液晶取向膜的一对基板,在单个基板的液晶取向膜上散布间隔物,以液晶取向膜面朝向内侧的方式粘贴于另一个基板,减压注入液晶并进行密封的方法;或者,向散布有间隔物的液晶取向膜面滴加液晶后,粘贴基板并进行密封的方法等。

[0269] 进而,本发明的液晶取向处理剂还优选用于在具备电极的一对基板之间具有液晶层且经由如下工序而制造的液晶表示元件:在一对基板之间配置液晶组合物,所述液晶组合物包含利用活性能量射线和热中的至少一者而进行聚合的聚合性化合物,对电极之间施加电压且通过照射活性能量射线和加热中的至少一者而使聚合性化合物聚合。此处,作为活性能量射线,适合为紫外线。作为紫外线,波长为300~400nm、优选为310~360nm。通过加热进行聚合时,加热温度为40~120℃、优选为60~80℃。另外,紫外线的照射和加热可以同时进行。

[0270] 前述液晶表示元件利用PSA(Polymer Sustained Alignment)方式来控制液晶分子的预倾。在PSA方式中,预先向液晶材料中混入少量的光聚合性化合物、例如混入光聚合性单体,组装液晶单元后,在对液晶层施加规定电压的状态下,对光聚合性化合物照射紫外线等,利用所生成的聚合物控制液晶分子的预倾。生成聚合物时的液晶分子的取向状态即

便是在去除电压后也被记住,因此通过控制液晶层中形成的电场等,能够调整液晶分子的预倾。另外,在PSA方式中,不需要刷磨处理,因此适合于难以通过刷磨处理来控制预倾的垂直取向型液晶层的形成。

[0271] 即,在本发明的液晶表示元件中,利用前述方法由本发明的液晶取向处理剂得到带液晶取向膜的基板后,制作液晶单元,利用紫外线的照射和加热中的至少一者使聚合性化合物聚合,从而能够控制液晶分子的取向。

[0272] 若列举出制作PSA方式的液晶单元的一例,则可列举出如下方法:准备形成有液晶取向膜的一对基板,在单个基板的液晶取向膜上散布间隔物,以液晶取向膜面朝向内侧的方式粘贴于另一个基板,减压注入液晶并密封的方法;或者,向散布了间隔物的液晶取向膜面上滴加液晶后,粘贴基板并进行密封的方法等。

[0273] 向液晶中混合因热、紫外线照射而聚合的聚合性化合物。作为聚合性化合物,可列举出分子内具有1个以上丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基等聚合性不饱和基团的化合物。此时,聚合性化合物相对于液晶成分100质量份优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~5质量份。聚合性化合物不足0.01质量份时,聚合性化合物不会聚合而无法控制液晶的取向,多于10质量份时,未反应的聚合性化合物变多、液晶表示元件的余像特性降低。

[0274] 制作液晶单元后,一边对液晶单元施加交流或直流的电压,一边加热、照射紫外线而使聚合性化合物聚合。由此,能够控制液晶分子的取向。

[0275] 此外,本发明的液晶取向处理剂还优选用于在具备电极的一对基板之间具有液晶层且经由如下工序而制造的液晶表示元件、即SC-PVA模式:在前述一对基板之间配置液晶取向膜,所述液晶取向膜包含利用活性能量射线和热中的至少一者而进行聚合的聚合性基团,在电极之间施加电压。此处,作为活性能量射线,适合为紫外线。作为紫外线,波长为300~400nm、优选为310~360nm。利用加热进行聚合时,加热温度为40~120℃、优选为60~80℃。另外,可以同时施加紫外线和加热。

[0276] 为了得到包含利用活性能量射线和热中的至少一者而进行聚合的聚合性基团的液晶取向膜,可列举出:将包含该聚合性基团的化合物添加在液晶取向处理剂中的方法、使用包含聚合性基团的聚合物成分的方法。

[0277] 若列举出制作SC-PVA模式的液晶单元的一例,则可列举出如下方法:准备形成有本发明的液晶取向膜的一对基板,在单个基板的液晶取向膜上散布间隔物,以液晶取向膜面朝向内侧的方式粘贴另一个基板,减压注入液晶并密封的方法;或者,向散布有间隔物的液晶取向膜面上滴加液晶后,粘贴基板并进行密封的方法等。

[0278] 制作液晶单元后,一边对液晶单元施加交流或直流的电压,一边加热、照射紫外线,从而能够控制液晶分子的取向。

[0279] 如上那样操作,本发明的液晶取向处理剂会形成涂膜性优异的液晶取向膜,进而,会形成即使在制作液晶取向膜时以低温进行烧成,液晶表示元件的电特性即VHR也优异的液晶取向膜。因而,具有由本发明的液晶取向处理剂得到的液晶取向膜的液晶表示元件的可靠性优异,可适合地用于大画面且高清晰的液晶电视、中小型的汽车导航系统、智能手机等。

[0280] 实施例

[0281] 以下列举出实施例来进一步详细说明本发明,但不限于于它们。

[0282] “本发明的合成例、实施例和比较例中使用的简称”

[0283] 合成例、实施例和比较例中使用的简称如下所示。

[0284] <用于制造本发明的聚酰亚胺系聚合物的单体>

[0285] (本发明的特定侧链型二胺化合物)

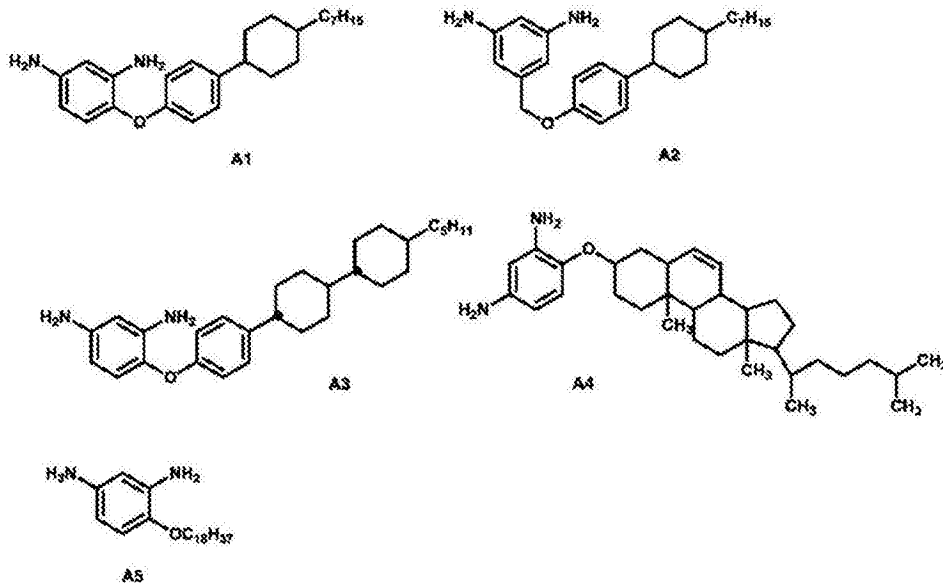
[0286] A1:1,3-二氨基-4-(4-(反式-4-正庚基环己基)苯氧基)苯(本发明的具有式[1-1]所示的特定侧链结构的特定侧链型二胺化合物)

[0287] A2:1,3-二氨基-4-(4-(反式-4-正庚基环己基)苯氧基甲基)苯(本发明的具有式[1-1]所示的特定侧链结构的特定侧链型二胺化合物)

[0288] A3:1,3-二氨基-4-{4-(反式-4-(反式-4-正戊基环己基)环己基)苯氧基}苯(本发明的具有式[1-1]所示的特定侧链结构的特定侧链型二胺化合物)

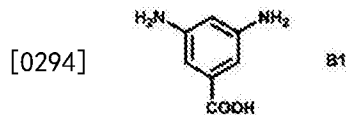
[0289] A4:下述式[A4]所示的二胺化合物(本发明的具有式[1-1]所示的特定侧链结构的特定侧链型二胺化合物)

[0290] A5:1,3-二氨基-4-十八烷氧基苯(本发明的具有式[1-2]所示的特定侧链结构的特定侧链型二胺化合物)



[0292] (本发明的式[2a]所示的二胺化合物)

[0293] B1:3,5-二氨基苯甲酸(本发明的式[2a]所示的具有羧基(COOH基)的二胺化合物)

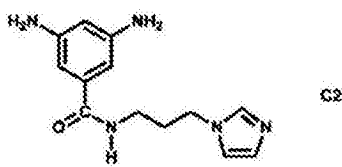
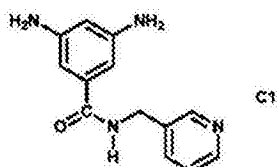


[0295] (本发明的式[3a]所示的二胺化合物)

[0296] C1:下述式[C1]所示的二胺化合物(本发明的式[3a]所示的具有含氮杂环的二胺化合物)

[0297] C2:下述式[C2]所示的二胺化合物(本发明的式[3a]所示的具有含氮杂环的二胺化合物)

[0298]

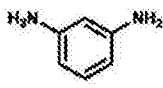
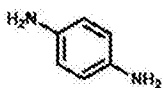


[0299] (其它二胺化合物)

[0300] D1: 对苯二胺

[0301] D2: 间苯二胺

[0302]



[0303] (特定四羧酸成分)

[0304] E1: 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

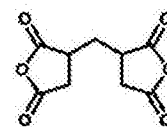
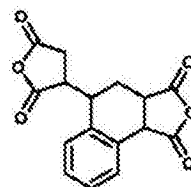
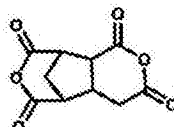
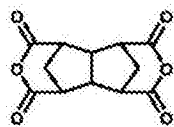
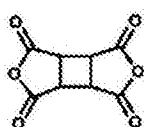
[0305] E2: 双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐

[0306] E3: 下述式[E3]所示的四羧酸二酐

[0307] E4: 下述式[E4]所示的四羧酸二酐

[0308] E5: 下述式[E5]所示的四羧酸二酐

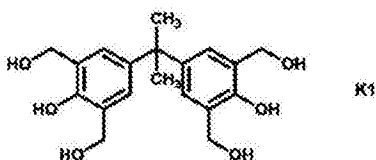
[0309]



[0310] <本发明中使用的交联性化合物>

[0311] K1: 下述式[K1]所示的交联性化合物

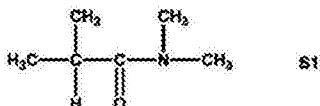
[0312]



[0313] <本发明的特定溶剂>

[0314] S1: 下述式[S1]所示的溶剂(本发明的式[A-1]所示的特定溶剂)

[0315]



[0316] <其它的溶剂>

[0317] NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮

[0318] NEP: N-乙基-2-吡咯烷酮

[0319] γ -BL: γ -丁内酯

[0320] BCS: 乙二醇单丁醚

[0321] PB: 丙二醇单丁醚

[0322] EC: 二乙二醇单乙醚

[0323] DME:二丙二醇二甲醚

[0324] “本发明的聚酰亚胺系聚合物的分子量的测定”

[0325] 关于合成例中的聚酰亚胺前体和聚酰亚胺的分子量,使用常温凝胶渗透色谱(GPC)装置(GPC-101)(昭和电工株式会社制)、柱(KD-803、KD-805)(Shodex公司制),如下操作来测定。

[0326] 柱温:50℃

[0327] 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(升)、磷酸·无水晶体(正磷酸)为30mmol/L、四氢呋喃(THF)为10ml/L)

[0328] 流速:1.0ml/分钟

[0329] 标准曲线制作用标准样品:TSK标准聚环氧乙烷(分子量:约900000、150000、100000和30000)(东曹株式会社制)和聚乙二醇(分子量:约12000、4000和1000)(Polymer Laboratories Ltd.制)。

[0330] “本发明的聚酰亚胺的酰亚胺化率的测定”

[0331] 合成例中的聚酰亚胺的酰亚胺化率如下操作来测定。将聚酰亚胺粉末20mg投入至NMR(核磁共振)样品管(NMR样品管规格、φ5(草野科学株式会社制)),添加氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆、0.05质量%TMS(四甲基硅烷)混合品)(0.53ml),用超声波使其完全溶解。利用NMR测定机(JNW-ECA500)(JEOL DATUM公司制)对该溶液测定500MHz的质子NMR。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作为基准质子来确定,使用该质子的峰积分值和9.5ppm~10.0ppm附近出现的源自酰胺酸的NH基的质子峰积分值利用以下式子求出。

[0332] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0333] 上述式中,x为源自酰胺酸的NH基的质子峰积分值、y为基准质子的峰积分值、α为聚酰胺酸(酰亚胺化率为0%)时的基准质子相对于酰胺酸的NH基质子1个的个数比例。

[0334] “本发明的聚酰亚胺系聚合物的合成”

[0335] <合成例1>

[0336] 在S1(37.1g)中混合E1(5.21g、26.6mmol)、A1(5.12g、13.5mmol)和B1(2.05g、13.5mmol),以40℃反应8小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液(1)。该聚酰胺酸的数均分子量为25800、重均分子量为86900。

[0337] <合成例2>

[0338] 在S1(24.7g)中混合E2(3.40g、13.6mmol)、B1(4.19g、27.6mmol)和D1(0.74g、6.89mmol),以80℃反应5小时后,添加E1(4.00g、20.4mmol)和S1(12.3g),以40℃反应6小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液(2)。该聚酰胺酸的数均分子量为26200、重均分子量为86400。

[0339] <合成例3>

[0340] 向利用合成例2的合成方法得到的聚酰胺酸溶液(2)(30.0g)中添加NMP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(3.95g)和吡啶(2.50g),以60℃反应2小时。将该反应溶液投入至甲醇(460ml)中,并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末(3)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为53%,数均分子量为22100、重均分子量为60900。

[0341] <合成例4>

[0342] 在NEP (24.2g) 中混合E2 (3.96g、15.8mmol)、B1 (4.14g、27.2mmol)、C1 (0.39g、1.60mmol) 和D2 (0.35g、3.20mmol), 以80℃反应5小时后, 添加E1 (3.10g、15.8mmol) 和NEP (12.1g), 以40℃反应6小时, 从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0343] 向所得聚酰胺酸溶液 (30.0g) 中添加NEP而稀释至6质量%后, 作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐 (4.40g) 和吡啶 (3.30g), 以80℃反应3.5小时。将该反应溶液投入至甲醇 (460ml) 中, 并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗, 以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末 (4)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为80%, 数均分子量为19900、重均分子量为55100。

[0344] <合成例5>

[0345] 在S1 (24.8g) 中混合E2 (3.22g、12.9mmol)、A2 (4.62g、11.7mmol)、B1 (1.78g、11.7mmol) 和D1 (0.28g、2.60mmol), 以80℃反应5小时后, 添加E1 (2.52g、12.9mmol) 和S1 (12.4g), 以40℃反应6小时, 从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液 (5)。该聚酰胺酸的数均分子量为20900、重均分子量为72100。

[0346] <合成例6>

[0347] 向利用合成例5的合成方法得到的聚酰胺酸溶液 (5) (30.0g) 中添加NMP而稀释至6质量%后, 作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐 (3.95g) 和吡啶 (2.40g), 以70℃反应3.5小时。将该反应溶液投入至甲醇 (460ml) 中, 并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗, 以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末 (6)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为73%, 数均分子量为19900、重均分子量为53900。

[0348] <合成例7>

[0349] 在NMP (24.5g) 中混合E2 (1.31g、5.23mmol)、A3 (3.44g、7.94mmol)、C1 (2.57g、10.6mmol) 和D2 (0.86g、7.94mmol), 以80℃反应5小时后, 添加E1 (4.10g、20.9mmol) 和NMP (12.3g), 以40℃反应6小时, 从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0350] 向所得聚酰胺酸溶液 (30.0g) 中添加NMP而稀释至6质量%后, 作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐 (4.50g) 和吡啶 (3.30g), 以80℃反应3.5小时。将该反应溶液投入至甲醇 (460ml) 中, 并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗, 以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末 (7)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为80%, 数均分子量为15900、重均分子量为43800。

[0351] <合成例8>

[0352] 在NMP (24.2g) 中混合E2 (1.23g、4.91mmol)、A2 (3.92g、9.94mmol)、C2 (2.58g、9.94mmol) 和D2 (0.54g、4.97mmol), 以80℃反应5小时后, 添加E1 (3.85g、19.6mmol) 和NMP (12.1g), 以40℃反应6小时, 从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0353] 向所得聚酰胺酸溶液 (30.0g) 中添加NMP而稀释至6质量%后, 作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐 (3.85g) 和吡啶 (2.50g), 以60℃反应2小时。将该反应溶液投入至甲醇 (460ml) 中, 并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗, 以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末 (8)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为55%, 数均分子量为16900、重均分子量为46900。

[0354] <合成例9>

[0355] 在NEP (24.8g) 中混合E2 (2.55g、10.2mmol)、A4 (2.55g、5.17mmol)、B1 (0.39g、

2.58mmol)、C2(3.35g、12.9mmol)和D2(0.56g、5.17mmol),以80℃反应5小时后,添加E1(3.00g、15.3mmol)和NEP(12.4g),以40℃反应6小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0356] 向所得聚酰胺酸溶液(30.5g)中添加NEP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(3.95g)和吡啶(2.55g),以60℃反应3小时。将该反应溶液投入至甲醇(460ml)中,并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末(9)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为61%,数均分子量为16000、重均分子量为44800。

[0357] <合成例10>

[0358] 在NMP(23.3g)中混合E2(1.20g、4.78mmol)、A5(3.65g、9.69mmol)、C2(2.51g、9.69mmol)和D2(0.52g、4.84mmol),以80℃反应5小时后,添加E1(3.75g、19.1mmol)和NMP(11.6g),以40℃反应6小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0359] 向所得聚酰胺酸溶液(30.0g)中添加NMP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(3.80g)和吡啶(2.55g),以60℃反应2小时。将该反应溶液投入至甲醇(460ml)中,并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末(10)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为56%,数均分子量为16200、重均分子量为48100。

[0360] <合成例11>

[0361] 在NMP(37.3g)中混合E3(7.50g、33.5mmol)、B1(3.61g、23.7mmol)、C1(0.41g、1.69mmol)和D1(0.92g、8.47mmol),以40℃反应8小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0362] 向所得聚酰胺酸溶液(30.0g)中添加NMP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(4.20g)和吡啶(3.10g),以80℃反应2.5小时。将该反应溶液投入至甲醇(460ml)中,并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末(11)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为75%,数均分子量为19800、重均分子量为53900。

[0363] <合成例12>

[0364] 在NMP(35.9g)中混合E3(5.90g、26.3mmol)、A2(4.21g、10.7mmol)、B1(0.41g、2.67mmol)和D2(1.44g、13.3mmol),以40℃反应8小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0365] 向所得聚酰胺酸溶液(30.0g)中添加NMP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(4.50g)和吡啶(3.35g),以80℃反应3.5小时。将该反应溶液投入至甲醇(460ml)中,并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末(12)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为81%,数均分子量为18200、重均分子量为51600。

[0366] <合成例13>

[0367] 在NMP(36.7g)中混合E3(5.50g、24.5mmol)、A4(2.45g、4.97mmol)、B1(0.19g、1.24mmol)、C2(3.54g、13.7mmol)和D2(0.54g、4.97mmol),以40℃反应8小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0368] 向所得聚酰胺酸溶液(30.5g)中添加NMP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(3.90g)和吡啶(2.60g),以60℃反应3.5小时。将该反应溶液投入至甲醇(460ml)中,并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末(13)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为65%,数均分子量为18500、重均分子量为50200。

[0369] <合成例14>

[0370] 在NEP(23.8g)中混合E4(5.21g、17.3mmol)、A1(4.60g、12.1mmol)、B1(0.67g、4.39mmol)和D1(0.59g、5.49mmol),以80℃反应6小时后,添加E1(0.85g、4.33mmol)和NEP(11.9g),以40℃反应6小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0371] 向所得聚酰胺酸溶液(30.0g)中添加NEP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(3.80g)和吡啶(2.50g),以60℃反应2小时。将该反应溶液投入至甲醇(460ml)中,并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末(14)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为55%,数均分子量为16800、重均分子量为45300。

[0372] <合成例15>

[0373] 在NMP(23.9g)中混合E4(3.29g、11.0mmol)、A2(3.51g、8.88mmol)、C1(1.61g、6.66mmol)、C2(1.15g、4.44mmol)和D2(0.24g、2.22mmol),以80℃反应6小时后,添加E1(2.15g、11.0mmol)和NMP(12.0g),以40℃反应6小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0374] 向所得聚酰胺酸溶液(30.1g)中添加NMP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(4.20g)和吡啶(3.15g),以80℃反应2.5小时。将该反应溶液投入至甲醇(460ml)中,并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末(15)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为73%,数均分子量为15900、重均分子量为43800。

[0375] <合成例16>

[0376] 在NMP(23.5g)中混合E5(4.30g、20.3mmol)、A3(3.89g、8.98mmol)、C2(1.33g、5.13mmol)和D2(1.25g、11.6mmol),以80℃反应6小时后,添加E1(0.99g、5.07mmol)和NMP(11.8g),以40℃反应6小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0377] 向所得聚酰胺酸溶液(30.0g)中添加NMP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(3.85g)和吡啶(2.40g),以60℃反应2小时。将该反应溶液投入至甲醇(460ml)中,并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末(16)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为51%,数均分子量为15700、重均分子量为44500。

[0378] <合成例17>

[0379] 在NMP(24.3g)中混合E5(4.10g、19.3mmol)、B1(4.47g、29.4mmol)和D2(0.35g、3.26mmol),以80℃反应6小时后,添加E2(3.22g、12.9mmol)和NMP(12.1g),以80℃反应6小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0380] 向所得聚酰胺酸溶液(30.0g)中添加NMP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(4.20g)和吡啶(3.20g),以80℃反应2.5小时。将该反应溶液投入至甲醇

(460ml)中,并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末(17)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为73%,数均分子量为16200、重均分子量为48100。

[0381] <合成例18>

[0382] 在NEP(23.9g)中混合E5(2.95g、13.9mmol)、A2(3.71g、9.39mmol)、B1(0.36g、2.35mmol)、C1(1.14g、4.70mmol)、C2(1.22g、4.70mmol)和D1(0.25g、2.35mmol),以80℃反应6小时后,添加E2(2.32g、9.27mmol)和NEP(11.9g),以80℃反应6小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液。

[0383] 向所得聚酰胺酸溶液(30.0g)中添加NMP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(4.20g)和吡啶(3.20g),以80℃反应2小时。将该反应溶液投入至甲醇(460ml)中,并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以100℃进行减压干燥而得到聚酰亚胺粉末(18)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为68%,数均分子量为15500、重均分子量为45100。

[0384] <合成例19>

[0385] 在NMP(22.5g)中混合E2(3.10g、12.4mmol)、B1(3.82g、25.1mmol)和D1(0.68g、6.28mmol),以80℃反应5小时后,添加E1(3.65g、18.6mmol)和NMP(11.3g),以40℃反应6小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液(19)。该聚酰胺酸的数均分子量为27900、重均分子量为88900。

[0386] <合成例20>

[0387] 在NMP(24.2g)中混合E2(3.13g、12.5mmol)、A2(4.49g、11.4mmol)、B1(1.73g、11.4mmol)和D1(0.27g、2.53mmol),以80℃反应5小时后,添加E1(2.45g、12.5mmol)和NMP(12.1g),以40℃反应6小时,从而得到树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液(20)。该聚酰胺酸的数均分子量为22200、重均分子量为76900。

[0388] 将本发明的聚酰亚胺系聚合物示于表1和表2。

[0389] [表1]

[0390]

	聚酰胺酸系 聚合物	二胺成分				特定四羧酸二酐	酰亚胺化率 (%)
		特定例链型 二胺化合物	式[2a]所示的 二胺化合物	式[3a]所示的 二胺化合物	其它二胺化合物		
合成例1	聚酰胺酸溶液 (1)	A1(5.12g, 13.5mmol)	B1(2.05g, 13.5mmol)	—	—	E1(5.2[g, 26.6mmol)	*1
合成例2	聚酰胺酸溶液 (2)	—	B1(4.19g, 27.6mmol)	—	D1(0.74g, 6.89mmol)	E1(4.00g, 20.4mmol), E2(3.40g, 13.6mmol)	*1
合成例3	聚酰胺酸粉末 (3)	—	B1(4.19g, 27.6mmol)	—	D1(0.74g, 6.89mmol)	E1(4.00g, 20.4mmol), E2(3.40g, 13.6mmol)	53
合成例4	聚酰胺酸粉末 (4)	—	B1(4.14g, 27.2mmol)	C1(0.39g, 1.60mmol)	D2(0.35g, 3.20mmol)	E1(3.10g, 15.6mmol), E2(3.96g, 15.8mmol)	80
合成例5	聚酰胺酸溶液 (5)	A2(4.62g, 11.7mmol)	B1(1.78g, 11.7mmol)	—	D1(0.28g, 2.60mmol)	E1(2.52g, 12.9mmol), E2(3.22g, 12.9mmol)	*1
合成例6	聚酰胺酸粉末 (6)	A2(4.62g, 11.7mmol)	B1(1.78g, 11.7mmol)	—	D1(0.28g, 2.60mmol)	E1(2.52g, 12.9mmol), E2(3.22g, 12.9mmol)	73
合成例7	聚酰胺酸粉末 (7)	A3(3.44g, 7.94mmol)	—	C1(2.57g, 10.6mmol)	D2(0.56g, 7.94mmol)	E1(4.10g, 20.8mmol), E2(1.31g, 5.23mmol)	80
合成例8	聚酰胺酸粉末 (8)	A2(3.92g, 9.94mmol)	—	C2(2.59g, 9.94mmol)	D2(0.54g, 4.97mmol)	E1(3.85g, 19.6mmol), E2(1.23g, 4.91mmol)	55
合成例9	聚酰胺酸粉末 (9)	A4(2.55g, 5.17mmol)	B1(0.39g, 2.58mmol)	C2(3.35g, 12.9mmol)	D2(0.56g, 5.17mmol)	E1(3.00g, 15.3mmol), E2(2.55g, 10.2mmol)	61
合成例10	聚酰胺酸粉末 (10)	A5(3.65g, 9.69mmol)	—	C2(2.51g, 9.69mmol)	D2(0.52g, 4.84mmol)	E1(3.75g, 18.1mmol), E2(1.20g, 4.78mmol)	56

[0391] *1:聚酰胺酸。

[0392] [表2]

[0393]

	聚酰胺酸系 聚合物	二胺成分				特定四羧酸二酐	酰亚胺化率 (%)
		特定例链型 二胺化合物	式[2a]所示的 二胺化合物	式[3a]所示的 二胺化合物	其它二胺化合物		
合成例11	聚酰胺酸粉末 (11)	—	B1(3.61g, 23.7mmol)	C1(0.41g, 1.69mmol)	D1(0.92g, 8.47mmol)	E3(7.50g, 33.5mmol)	75
合成例12	聚酰胺酸粉末 (12)	A2(4.21g, 10.7mmol)	B1(0.41g, 2.67mmol)	—	D2(1.44g, 13.3mmol)	E3(5.90g, 26.3mmol)	81
合成例13	聚酰胺酸粉末 (13)	A4(2.45g, 4.97mmol)	B1(0.19g, 1.24mmol)	C2(3.54g, 13.7mmol)	D2(0.54g, 4.97mmol)	E3(5.50g, 24.5mmol)	65
合成例14	聚酰胺酸粉末 (14)	A1(4.60g, 12.1mmol)	B1(0.67g, 4.39mmol)	—	D1(0.59g, 5.49mmol)	E1(0.85g, 4.33mmol), E4(5.21g, 17.3mmol)	55
合成例15	聚酰胺酸粉末 (15)	A2(3.51g, 8.88mmol)	—	C1(1.61g, 6.66mmol), C2 (1.15g, 4.44mmol)	D2(0.24g, 2.22mmol)	E1(2.15g, 11.0mmol), E4(3.29g, 11.0mmol)	73
合成例16	聚酰胺酸粉末 (16)	A3(3.89g, 8.98mmol)	—	C2(1.33g, 5.13mmol)	D2(1.25g, 11.6mmol)	E1(0.99g, 5.07mmol), E5(4.30g, 20.3mmol)	51
合成例17	聚酰胺酸粉末 (17)	—	B1(4.47g, 29.4mmol)	—	D2(0.35g, 3.28mmol)	E2(3.22g, 12.9mmol), E5(4.10g, 19.3mmol)	73
合成例18	聚酰胺酸粉末 (18)	A2(3.71g, 9.39mmol)	B1(0.36g, 2.35mmol)	C1(1.14g, 4.70mmol), C2 (1.22g, 4.70mmol)	D1(0.25g, 2.35mmol)	E2(2.32g, 9.27mmol), E5(2.95g, 13.9mmol)	68
合成例19	聚酰胺酸溶液 (19)	—	B1(3.62g, 25.1mmol)	—	D1(0.68g, 6.28mmol)	E1(3.65g, 18.6mmol), E2(3.10g, 12.4mmol)	*1
合成例20	聚酰胺酸溶液 (20)	A2(4.49g, 11.4mmol)	B1(1.73g, 11.4mmol)	—	D1(0.27g, 2.53mmol)	E1(2.45g, 12.5mmol), E2(3.13g, 12.5mmol)	*1

[0394] *1:聚酰胺酸。

[0395] “本发明的组合物和液晶取向处理剂的制造”

[0396] 下述实施例1~实施例20、比较例1~比较例4中记载组合物的制造例。另外,这些组合物还用于液晶取向处理剂的评价。

[0397] 将本发明的组合物和液晶取向处理剂示于表3~表5。

[0398] 使用本发明的实施例和比较例中得到的组合物和液晶取向处理剂,进行“组合物

和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”、“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”、“液晶取向处理剂的喷墨涂布性的评价”、“液晶单元的制作和液晶取向性的评价(PSA单元)”和“液晶单元的制作和液晶取向性的评价(SC-PVA单元)”。

[0399] “组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”

[0400] 使用通过本发明的实施例和比较例的方法得到的组合物,进行聚酰亚胺膜的针孔的评价。具体而言,将这些组合物用孔径为 $1\mu\text{m}$ 的膜滤器进行加压过滤,对未清洗的Cr蒸镀基板(纵 $100\text{mm}\times$ 横 100mm 、厚度 1.0mm)进行印刷。印刷机使用简易印刷机S15型(日本写真印刷株式会社制),在印刷面积相对于基板中心为 $80\times 80\text{mm}$ 的范围、印刷压力为 0.2mm 、一次性基板为5片、自印刷至预干燥为止的时间为90秒、预干燥在热板上以 70°C 为5分钟、主烧成在热循环型清洁烘箱中以 160°C 为15分钟的条件下进行。

[0401] 其后,确认所得带聚酰亚胺膜的基板的针孔数量。具体而言,在钠灯下目视观察该带聚酰亚胺膜的基板,数出聚酰亚胺膜上的针孔数量。需要说明的是,针孔的数量越少,则组合物中的析出物越少,记作该评价优异。

[0402] 表6~表8示出实施例和比较例中得到的针孔数量。

[0403] 需要说明的是,本发明的实施例和比较例中得到的组合物能够用于液晶取向处理剂。因此,本发明的实施例和比较例中得到的组合物的聚酰亚胺膜的针孔评价也作为液晶取向膜的针孔评价。

[0404] “组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”

[0405] 使用在前述“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”中得到的带聚酰亚胺膜的基板,进行聚酰亚胺膜的涂膜端部的评价、即聚酰亚胺膜的端部直线性的评价(也称为直线性的评价)和聚酰亚胺膜的端部隆起(也称为隆起的评价)的评价。

[0406] 聚酰亚胺膜的端部直线性的评价通过用光学显微镜观察相对于印刷方向为右侧端部的聚酰亚胺膜来进行。更具体而言,测定在光学显微镜的25倍倍率下观察得到的聚酰亚胺膜图像的图1中的(1)与(2)的差异、即图1中的A的长度。此时,全部聚酰亚胺膜的图像均在同一倍率下获得。该A的长度越短,则视作聚酰亚胺膜的端部直线性越优异。

[0407] 聚酰亚胺膜的端部隆起的评价通过用光学显微镜观察相对于印刷方向为右侧端部的聚酰亚胺膜来进行。具体而言,测定在光学显微镜的25倍倍率下观察得到的聚酰亚胺膜图像的图2中的B的长度。此时,全部聚酰亚胺膜图像均在同一倍率下获得。该B的长度越短,则视作聚酰亚胺膜的端部隆起越优异。

[0408] 表6~表8示出实施例和比较例中得到的前述A的长度和B的长度。

[0409] 需要说明的是,本发明的实施例和比较例中得到的组合物可以用于液晶取向处理剂。因此,本实施例和比较例中得到的聚酰亚胺膜的涂膜端部的评价也作为液晶取向膜的涂膜端部的评价。

[0410] “电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”

[0411] 使用本发明的实施例和比较例中得到的液晶取向处理剂,进行电压保持率(VHR)的评价。具体而言,将这些液晶取向处理剂用孔径为 $1\mu\text{m}$ 的膜滤器进行加压过滤,旋涂于用纯水和IPA(异丙醇)清洗过的带ITO电极的基板(纵 $40\text{mm}\times$ 横 30mm 、厚度 0.7mm)的ITO面,在热板上以 80°C 加热处理3分钟,并用热循环型清洁烘箱以 160°C 加热处理15分钟,从而得到

带膜厚为100nm的液晶取向膜的ITO基板。利用辊直径为120mm的刷磨装置,使用人造丝布,在辊转速:300rpm、辊前进速度:20mm/秒、压入量:0.4mm的条件下,对该ITO基板的涂膜面进行刷磨处理。

[0412] 准备2片所得带液晶取向膜的ITO基板,以液晶取向膜面为内侧夹持6 μ m的间隔物地组合,印刷紫外线固化型的密封剂。接着,以另一个基板与液晶取向膜面面对面的方式进行贴合后,进行用于使紫外线固化型的密封剂固化的处理,从而得到空单元。具体而言,使用照度为60mW的金属卤化物灯,截去310nm以下的波长,照射以365nm换算为5J/cm²的紫外线,其后,在热循环型清洁烘箱中以120℃加热处理60分钟,从而得到空单元。通过减压注入法向该空单元中注入向列液晶,从而得到液晶单元(普通单元)。

[0413] 需要说明的是,使用了通过实施例2~实施例4的方法得到的液晶取向处理剂(2)~液晶取向处理剂(4)、通过实施例12的方法得到的液晶取向处理剂(12)、通过实施例19的方法得到的液晶取向处理剂(19)、通过比较例1的方法得到的液晶取向处理剂(21)、以及通过比较例2的方法得到的液晶取向处理剂(22)的液晶单元中的液晶使用了MLC-2003(MERCK CORPORATION制)。

[0414] 另外,使用了通过前述之外的实施例和比较例得到的液晶取向处理剂的液晶单元中的液晶使用了MLC-6608(MERCK CORPORATION制)。

[0415] 在80℃的温度下对所得液晶单元以60 μ s施加1V电压,测定50ms后的电压,将电压能够保持至何种程度作为电压保持率(VHR)来进行计算。需要说明的是,测定使用电压保持率测定装置(VHR-1)(TOYO Corporation制),在电压(Voltage): \pm 1V、脉冲宽度(Pulse Width):60 μ s、帧周期(Frame Period):50ms的设定下进行。

[0416] 进而,将VHR的测定结束后的液晶单元在温度80℃的高温槽内保管720小时,再次在与上述相同的条件下进行VHR的测定(也称为高温槽保管后)。

[0417] 关于评价,在刚制作液晶单元后的VHR值的基础上,高温槽内保管后的VHR值相对于刚制作液晶单元后的VHR值的降低小,则视作良好。

[0418] 表9~表11示出实施例和比较例中得到的电压保持率(VHR)的值。

[0419] “液晶取向处理剂的喷墨涂布性的评价”

[0420] 使用通过本发明的实施例4的方法得到的液晶取向处理剂(4)、通过实施例7的方法得到的液晶取向处理剂(7)、以及通过实施例15的方法得到的液晶取向处理剂(15),进行喷墨涂布性的评价。具体而言,将这些液晶取向处理剂用孔径为1 μ m的膜滤器进行加压过滤,喷墨涂布机使用HIS-200(Hitachi Plant Technologies, Ltd. 制),在用纯水和IPA清洗过的ITO(氧化铟锡)蒸镀基板上,在涂布面积为70 \times 70mm、喷嘴间距为0.423mm、扫描间隔为0.5mm、涂布速度为40mm/秒、自涂布起至预干燥为止的时间为60秒、预干燥在热板上以70℃为5分钟、主烧成用热循环型清洁烘箱以160℃为15分钟的条件下进行涂布。

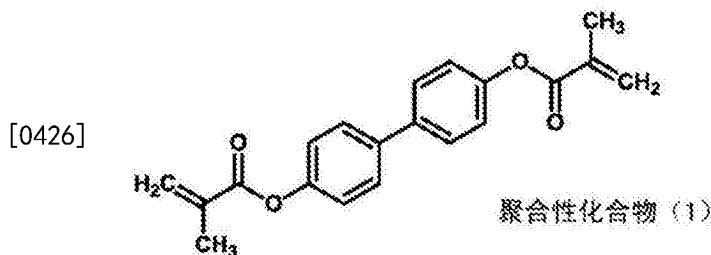
[0421] 在钠灯下目视观察所得带液晶取向膜的基板,数出液晶取向膜上的针孔数量,结果任意实施例中得到的液晶取向膜的针孔均少于5个。另外,任意实施例均能够得到涂膜均匀性优异的液晶取向膜。

[0422] 进而,使用所得带液晶取向膜的基板,在前述“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”的条件下,进行VHR(普通单元)的评价。

[0423] “液晶单元的制作和液晶取向性的评价(PSA单元)”

[0424] 使用通过本发明的实施例6的方法得到的液晶取向处理剂(6)、通过实施例9的方法得到的液晶取向处理剂(9)、以及通过实施例14的方法得到的液晶取向处理剂(14),进行液晶单元的制作和液晶取向性的评价(PSA单元)。具体而言,将这些液晶取向处理剂用孔径为 $1\mu\text{m}$ 的膜滤器进行加压过滤,旋涂于用纯水和IPA清洗过的中心带 $10\times 10\text{mm}$ 的图案间隔 $20\mu\text{m}$ 的ITO电极的基板(纵 $40\text{mm}\times$ 横 30mm 、厚度 0.7mm)和中心带 $10\times 40\text{mm}$ 的ITO电极的基板(纵 $40\text{mm}\times$ 横 30mm 、厚度 0.7mm)的ITO面,在热板上以 80°C 加热处理3分钟,并用热循环型清洁烘箱以 160°C 加热处理15分钟,从而得到带膜厚为 100nm 的液晶取向膜的基板。

[0425] 将这些带液晶取向膜的基板以液晶取向膜面为内侧夹持 $6\mu\text{m}$ 的间隔物地组合,用密封剂粘接周围来制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入液晶,所述液晶是将下述式所示的聚合性化合物(1)以聚合性化合物(1)相对于100质量%向列液晶(MLC-6608)(MERCK CORPORATION制)为0.3质量%的方式混合至向列液晶(MLC-6608)而得到的,密封注入入口而得到液晶单元。



[0427] 边对所得液晶单元施加交流 5V 的电压,边使用照度为 60mW 的金属卤化物灯,截去 350nm 以下的波长,照射以 365nm 换算为 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 的紫外线,得到液晶的取向方向受到控制的液晶单元(PSA单元)。对液晶单元照射紫外线时的照射装置内的温度为 50°C 。

[0428] 测定该液晶单元的紫外线照射前和紫外线照射后的液晶的响应速度。响应速度测定自透射率 90% 至透射率 10% 的 $T90\rightarrow T10$ 。

[0429] 与紫外线照射前的液晶单元相比,任意实施例中得到的PSA单元在紫外线照射后的液晶单元的响应速度均变快,因此确认了液晶的取向方向受到控制。另外,通过利用偏振光显微镜(ECLIPSE E600WPOL)(尼康公司制)进行观察而确认了:任意液晶单元的液晶都均匀地取向。

[0430] “液晶单元的制作和液晶取向性的评价(SC-PVA单元)”

[0431] 使用通过本发明的实施例6的方法得到的液晶取向处理剂(6)、通过实施例9的方法得到的液晶取向处理剂(9)、以及通过实施例14的方法得到的液晶取向处理剂(14),进行液晶单元的制作和液晶取向性的评价(SC-PVA单元)。具体而言,向这些液晶取向处理剂中添加相对于液晶取向处理剂中的全部聚合物成分100质量%为2质量%的前述所示的聚合性化合物(1),以 25°C 搅拌4小时。其后,将所得液晶取向处理剂用孔径为 $1\mu\text{m}$ 的膜滤器进行加压过滤,旋涂于用纯水和IPA清洗过的中心带 $10\times 10\text{mm}$ 的图案间隔 $20\mu\text{m}$ 的ITO电极的基板(纵 $40\text{mm}\times$ 横 30mm 、厚度 0.7mm)和中心带 $10\times 40\text{mm}$ 的ITO电极的基板(纵 $40\text{mm}\times$ 横 30mm 、厚度 0.7mm)的ITO面,在热板上以 80°C 加热处理3分钟,并用热循环型清洁烘箱以 160°C 加热处理15分钟,从而得到带膜厚为 100nm 的液晶取向膜的基板。

[0432] 将这些带液晶取向膜的基板以液晶取向膜面为内侧夹持 $6\mu\text{m}$ 的间隔物地组合,用密封剂粘接周围来制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入向列液晶(MLC-6608)

(MERCK CORPORATION制),密封注入口而得到液晶单元。

[0433] 边对所得液晶单元施加交流5V的电压,边使用照度为60mW的金属卤化物灯,截去350nm以下的波长,照射以365nm换算为20J/cm²的紫外线,得到液晶的取向方向受到控制的液晶单元(SC-PVA单元)。对液晶单元照射紫外线时的照射装置内的温度为50℃。

[0434] 测定该液晶单元的紫外线照射前和紫外线照射后的液晶的响应速度。响应速度测定自透射率90%至透射率10%的T90→T10。

[0435] 与紫外线照射前的液晶单元相比,任意实施例1中得到的SC-PVA单元在紫外线照射后的液晶单元的响应速度均变快,因此确认了液晶的取向方向受到控制。另外,通过利用偏振光显微镜(ECLIPSE E600WPOL)(尼康公司制)进行观察而确认了:任意液晶单元的液晶都均匀地取向。

[0436] <实施例1>

[0437] 向利用合成例1的合成方法得到的树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液(1)(10.0g)中添加S1(8.17g)、K1(0.18g)、NEP(3.92g)和PB(19.6g),以25℃搅拌8小时,从而得到组合物(1)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(1)也作为液晶取向处理剂(1)而用于评价。

[0438] 使用所得组合物(1)和液晶取向处理剂(1),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0439] <实施例2>

[0440] 向利用合成例2的合成方法得到的树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液(2)(10.5g)中添加S1(16.8g)和BCS(16.4g),以25℃搅拌4小时,从而得到组合物(2)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(2)也作为液晶取向处理剂(2)而用于评价。

[0441] 使用所得组合物(2)和液晶取向处理剂(2),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0442] <实施例3>

[0443] 向利用合成例3的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(3)(1.60g)中添加S1(13.8g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(11.3g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(3)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(3)也作为液晶取向处理剂(3)而用于评价。

[0444] 使用所得组合物(3)和液晶取向处理剂(3),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0445] <实施例4>

[0446] 向利用合成例4的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(4)(1.70g)中添加S1(14.1g)和NEP(9.37g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(9.37g)和PB(14.1g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(4)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(4)作为液晶取向处理剂(4)而用于评价。

[0447] 使用所得组合物(4)和液晶取向处理剂(4),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”和“液晶取向处理剂的喷墨涂布性的评价”。

[0448] <实施例5>

[0449] 向利用合成例5的合成方法得到的树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液(5)(10.0g)中添加S1(14.0g)和BCS(17.7g),以25℃搅拌4小时,从而得到组合物(5)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(5)也作为液晶取向处理剂(5)而用于评价。

[0450] 使用所得组合物(5)和液晶取向处理剂(5),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0451] <实施例6>

[0452] 向利用合成例6的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(6)(1.70g)中添加S1(14.7g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(12.0g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(6)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(6)也作为液晶取向处理剂(6)而用于评价。

[0453] 使用所得组合物(6)和液晶取向处理剂(6),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”、“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”、“液晶单元的制作和液晶取向性的评价(PSA单元)”和“液晶单元的制作和液晶取向性的评价(SC-PVA单元)”。

[0454] <实施例7>

[0455] 向利用合成例6的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(6)(1.65g)中添加S1(9.10g)和NEP(13.7g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加PB(22.8g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(7)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(7)作为液晶取向处理剂(7)而用于评价。

[0456] 使用所得组合物(7)和液晶取向处理剂(7),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”和“液晶取向处理剂的喷墨涂布性的评价”。

[0457] <实施例8>

[0458] 向利用合成例7的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(7)(1.60g)中添加S1(6.27g)和NEP(7.52g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(2.51g)和PB(8.77g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(8)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(8)也作为液晶取向处理剂(8)而用于评价。

[0459] 使用所得组合物(8)和液晶取向处理剂(8),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0460] <实施例9>

[0461] 向利用合成例8的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(8)(1.60g)中添加S1(7.52g)和NMP(5.01g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加PB(10.0g)和DME(2.51g),以

40℃搅拌5小时,从而得到组合物(9)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(9)也作为液晶取向处理剂(9)而用于评价。

[0462] 使用所得组合物(9)和液晶取向处理剂(9),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”、“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”、“液晶单元的制作和液晶取向性的评价(PSA单元)”和“液晶单元的制作和液晶取向性的评价(SC-PVA单元)”。

[0463] <实施例10>

[0464] 向利用合成例9的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(9)(1.65g)中添加S1(10.3g)和NEP(7.76g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加PB(6.46g)和EC(1.29g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(10)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(10)也作为液晶取向处理剂(10)而用于评价。

[0465] 使用所得组合物(10)和液晶取向处理剂(10),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0466] <实施例11>

[0467] 向利用合成例10的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(10)(1.60g)中添加S1(3.76g)和NEP(10.0g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(11.3g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(11)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(11)也作为液晶取向处理剂(11)而用于评价。

[0468] 使用所得组合物(11)和液晶取向处理剂(11),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0469] <实施例12>

[0470] 向利用合成例11的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(11)(1.70g)中添加S1(5.33g)和 γ -BL(13.3g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(7.99g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(12)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(12)也作为液晶取向处理剂(12)而用于评价。

[0471] 使用所得组合物(12)和液晶取向处理剂(12),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0472] <实施例13>

[0473] 向利用合成例12的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(12)(1.65g)中添加S1(7.76g)和NMP(5.17g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(5.17g)和PB(7.76g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(13)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(13)也作为液晶取向处理剂(13)而用于评价。

[0474] 使用所得组合物(13)和液晶取向处理剂(13),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0475] <实施例14>

[0476] 向利用合成例13的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(13)(1.60g)中添加S1(5.01g)和NEP(7.52g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加PB(12.5g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(14)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(14)也作为液晶取向处理剂(14)而用于评价。

[0477] 使用所得组合物(14)和液晶取向处理剂(14),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”、“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”、“液晶单元的制作和液晶取向性的评价(PSA单元)”和“液晶单元的制作和液晶取向性的评价(SC-PVA单元)”。

[0478] <实施例15>

[0479] 向利用合成例13的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(13)(1.70g)中添加S1(4.69g)和 γ -BL(18.8g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(9.37g)和PB(14.1g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(15)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(15)作为液晶取向处理剂(15)而用于评价。

[0480] 使用所得组合物(15)和液晶取向处理剂(15),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”和“液晶取向处理剂的喷墨涂布性的评价”。

[0481] <实施例16>

[0482] 向利用合成例14的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(14)(1.60g)中添加S1(12.5g)和NEP(2.51g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加K1(0.08g)和BCS(10.0g),以40℃搅拌5小时,从而得到组合物(16)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(16)也作为液晶取向处理剂(16)而用于评价。

[0483] 使用所得组合物(16)和液晶取向处理剂(16),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0484] <实施例17>

[0485] 向利用合成例15的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(15)(1.60g)中添加S1(15.0g)和 γ -BL(2.51g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加K1(0.08g)、BCS(2.51g)和PB(5.01g),以40℃搅拌5小时,从而得到组合物(17)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(17)也作为液晶取向处理剂(17)而用于评价。

[0486] 使用所得组合物(17)和液晶取向处理剂(17),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0487] <实施例18>

[0488] 向利用合成例16的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(16)(1.70g)中添加S1(2.66g)和NEP(10.7g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(5.33g)和PB(7.99g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(18)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(18)也作为液晶取向处理剂(18)而用于评价。

[0489] 使用所得组合物(18)和液晶取向处理剂(18),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0490] <实施例19>

[0491] 向利用合成例17的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(17)(1.60g)中添加S1(8.77g)和NMP(5.01g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(8.77g)和EC(2.51g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(19)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(19)也作为液晶取向处理剂(19)而用于评价。

[0492] 使用所得组合物(19)和液晶取向处理剂(19),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0493] <实施例20>

[0494] 向利用合成例18的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(18)(1.60g)中添加S1(10.0g)和NEP(3.76g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(3.76g)和PB(7.52g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(20)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(20)也作为液晶取向处理剂(20)而用于评价。

[0495] 使用所得组合物(20)和液晶取向处理剂(20),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0496] <比较例1>

[0497] 向利用合成例19的合成方法得到的树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液(19)(10.0g)中添加NMP(16.0g)和BCS(15.7g),以25℃搅拌4小时,从而得到组合物(21)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(21)也作为液晶取向处理剂(21)而用于评价。

[0498] 使用所得组合物(21)和液晶取向处理剂(21),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0499] <比较例2>

[0500] 向利用合成例3的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(3)(1.70g)中添加NMP(14.7g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(12.0g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(22)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(22)也作为液晶取向处理剂(22)而用于评价。

[0501] 使用所得组合物(22)和液晶取向处理剂(22),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0502] <比较例3>

[0503] 向利用合成例20的合成方法得到的树脂固体成分浓度为25质量%的聚酰胺酸溶液(20)(10.5g)中添加NMP(14.7g)和BCS(18.5g),以25℃搅拌4小时,从而得到组合物(23)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物

(23) 也作为液晶取向处理剂(23)而用于评价。

[0504] 使用所得组合物(23)和液晶取向处理剂(23),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0505] <比较例4>

[0506] 向利用合成例6的合成方法得到的聚酰亚胺粉末(6)(1.65g)中添加NMP(14.2g),以70℃搅拌24小时而使其溶解。向该溶液中添加BCS(11.6g),以40℃搅拌3小时,从而得到组合物(24)。未观察到该组合物产生浑浊、析出物等异常,确认为均匀的溶液。需要说明的是,该组合物(24)也作为液晶取向处理剂(24)而用于评价。

[0507] 使用所得组合物(24)和液晶取向处理剂(24),进行“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(针孔的评价)”、“组合物和液晶取向处理剂的印刷性的评价(涂膜端部的评价)”和“电压保持率(VHR)的评价(普通单元)”。

[0508] [表3]

	组合物	液晶取向处理剂	聚酰亚胺系聚合物	溶剂		固体成分浓度*3
				特定溶剂(比率)*1	其它溶剂(比率)*2	
实施例1	组合物(1)	液晶取向处理剂(1)	聚酰胺酸溶液(1)	S1(40)	NEP(10), PB(50)	6.0
实施例2	组合物(2)	液晶取向处理剂(2)	聚酰胺酸溶液(2)	S1(60)	BCS(40)	6.0
实施例3	组合物(3)	液晶取向处理剂(3)	聚酰亚胺粉末(3)	S1(55)	BCS(45)	6.0
实施例4	组合物(4)	液晶取向处理剂(4)	聚酰亚胺粉末(4)	S1(30)	NEP(20), BCS(20), PB(30)	3.5
实施例5	组合物(5)	液晶取向处理剂(5)	聚酰胺酸溶液(5)	S1(55)	BCS(45)	6.0
实施例6	组合物(6)	液晶取向处理剂(6)	聚酰亚胺粉末(6)	S1(55)	BCS(45)	6.0
实施例7	组合物(7)	液晶取向处理剂(7)	聚酰亚胺粉末(6)	S1(20)	NEP(30), PB(50)	3.5
实施例8	组合物(8)	液晶取向处理剂(8)	聚酰亚胺粉末(7)	S1(25)	NEP(30), BCS(10), PB(35)	6.0
实施例9	组合物(9)	液晶取向处理剂(9)	聚酰亚胺粉末(8)	S1(30)	NMP(20), PB(40), DME(10)	6.0
实施例10	组合物(10)	液晶取向处理剂(10)	聚酰亚胺粉末(9)	S1(40)	NEP(30), PB(25), EC(5)	6.0

[0509]

[0510] *1:表示相对于全部溶剂100质量份的特定溶剂的导入量(质量份)。

[0511] *2:表示相对于全部溶剂100质量份的其它溶剂的导入量(质量份)。

[0512] *3:表示组合物和液晶取向处理剂中的全部聚合物所占的比例(质量%)。

[0513] [表4]

[0514]

	组合物	液晶取向处理剂	聚酰亚胺系聚合物	溶剂		固体成分浓度*3
				特定溶剂(比率)*1	其它溶剂(比率)*2	
实施例11	组合物(11)	液晶取向处理剂(11)	聚酰亚胺粉末(10)	SI(15)	NEP(40), BCS(45)	6.0
实施例12	组合物(12)	液晶取向处理剂(12)	聚酰亚胺粉末(11)	SI(20)	γ-BL(50), BCS(30)	6.0
实施例13	组合物(13)	液晶取向处理剂(13)	聚酰亚胺粉末(12)	SI(30)	NMP(20), BCS(20), PB(30)	6.0
实施例14	组合物(14)	液晶取向处理剂(14)	聚酰亚胺粉末(13)	SI(20)	NEP(30), PB(50)	6.0
实施例15	组合物(15)	液晶取向处理剂(15)	聚酰亚胺粉末(13)	SI(10)	γ-BL(40), BCS(20), PB(30)	3.5
实施例16	组合物(16)	液晶取向处理剂(16)	聚酰亚胺粉末(14)	SI(50)	NEP(10), BCS(40)	6.0
实施例17	组合物(17)	液晶取向处理剂(17)	聚酰亚胺粉末(15)	SI(60)	γ-BL(10), BCS(10), PB(20)	6.0
实施例18	组合物(18)	液晶取向处理剂(18)	聚酰亚胺粉末(16)	SI(10)	NEP(40), BCS(20), PB(30)	6.0
实施例19	组合物(19)	液晶取向处理剂(19)	聚酰亚胺粉末(17)	SI(35)	NMP(20), BCS(35), EC(10)	6.0
实施例20	组合物(20)	液晶取向处理剂(20)	聚酰亚胺粉末(18)	SI(40)	NEP(15), BCS(15), PB(30)	6.0

[0515] *1:表示相对于全部溶剂100质量份的特定溶剂的导入量(质量份)。

[0516] *2:表示相对于全部溶剂100质量份的其它溶剂的导入量(质量份)。

[0517] *3:表示组合物和液晶取向处理剂中的全部聚合物所占的比例(质量%)。

[0518] [表5]

[0519]

	组合物	液晶取向处理剂	聚酰亚胺系聚合物	溶剂		固体成分浓度*3
				特定溶剂(比率)*1	其它溶剂(比率)*2	
比较例1	组合物(21)	液晶取向处理剂(21)	聚酰胺酸溶液(19)	—	NMP(60), BCS(40)	6.0
比较例2	组合物(22)	液晶取向处理剂(22)	聚酰亚胺粉末(3)	—	NMP(55), BCS(45)	6.0
比较例3	组合物(23)	液晶取向处理剂(23)	聚酰胺酸溶液(20)	—	NMP(55), BCS(45)	6.0
比较例4	组合物(24)	液晶取向处理剂(24)	聚酰亚胺粉末(6)	—	NMP(55), BCS(45)	6.0

[0520] *1:表示相对于全部溶剂100质量份的特定溶剂的导入量(质量份)。

[0521] *2:表示相对于全部溶剂100质量份的其它溶剂的导入量(质量份)。

[0522] *3:表示组合物和液晶取向处理剂中的全部聚合物所占的比例(质量%)。

[0523] [表6]

[0524]

	组合物	液晶取向处理剂	针孔的评价 (针孔的数量 (个))	涂膜端部的评价	
				直线性的评价(A 的长度)	隆起的评价 (B的长度)
实施例1	组合物(1)	液晶取向处理剂(1)	<5	1.5mm	<2mm
实施例2	组合物(2)	液晶取向处理剂(2)	<5	1.5mm	<2mm
实施例3	组合物(3)	液晶取向处理剂(3)	<5	2mm	2.5mm
实施例4	组合物(4)	液晶取向处理剂(4)	<5	—	—
实施例5	组合物(5)	液晶取向处理剂(5)	<5	2mm	2.5mm
实施例6	组合物(6)	液晶取向处理剂(6)	<5	2.5mm	3mm
实施例7	组合物(7)	液晶取向处理剂(7)	<5	—	—
实施例8	组合物(8)	液晶取向处理剂(8)	<5	<1mm	<2mm
实施例9	组合物(9)	液晶取向处理剂(9)	<5	1.5mm	2mm
实施例10	组合物(10)	液晶取向处理剂(10)	<5	<1mm	<2mm

[0525] [表7]

	组合物	液晶取向处理剂	针孔的评价 (针孔的数量 (个))	涂膜端部的评价	
				直线性的评价(A 的长度)	隆起的评价 (B的长度)
实施例11	组合物(11)	液晶取向处理剂(11)	<5	1.5mm	2.5mm
实施例12	组合物(12)	液晶取向处理剂(12)	<5	2mm	3mm
实施例13	组合物(13)	液晶取向处理剂(13)	<5	1.5mm	2mm
实施例14	组合物(14)	液晶取向处理剂(14)	<5	<1mm	<2mm
实施例15	组合物(15)	液晶取向处理剂(15)	<5	—	—
实施例16	组合物(16)	液晶取向处理剂(16)	<5	1.5mm	2mm
实施例17	组合物(17)	液晶取向处理剂(17)	<5	1.5mm	2.5mm
实施例18	组合物(18)	液晶取向处理剂(18)	<5	<1mm	<2mm
实施例19	组合物(19)	液晶取向处理剂(19)	<5	2mm	2.5mm
实施例20	组合物(20)	液晶取向处理剂(20)	<5	1.5mm	2mm

[0527] [表8]

	组合物	液晶取向处理剂	针孔的评价 (针孔的数量 (个))	涂膜端部的评价	
				直线性的评价(A 的长度)	隆起的评价 (B的长度)
比较例1	组合物(21)	液晶取向处理剂(21)	21	4mm	5mm
比较例2	组合物(22)	液晶取向处理剂(22)	28	4.5mm	5.5mm
比较例3	组合物(23)	液晶取向处理剂(23)	36	5mm	5.5mm
比较例4	组合物(24)	液晶取向处理剂(24)	42	5.5mm	6mm

[0529] [表9]

[0530]

	液晶取向处理剂	电压保持率 (VHR) (%)	
		刚制作液晶单元后	高温槽保管后
实施例1	液晶取向处理剂(1)	93.2	89.8
实施例2	液晶取向处理剂(2)	92.2	86.2
实施例3	液晶取向处理剂(3)	93.8	91.5
实施例4	液晶取向处理剂(4)	95.8	94.5
实施例5	液晶取向处理剂(5)	92.6	86.6
实施例6	液晶取向处理剂(6)	95.5	94.0
实施例7	液晶取向处理剂(7)	95.5	94.0
实施例8	液晶取向处理剂(8)	95.6	94.3
实施例9	液晶取向处理剂(9)	93.7	91.7
实施例10	液晶取向处理剂(10)	94.8	93.0

[0531]

[表10]

	液晶取向处理剂	电压保持率 (VHR) (%)	
		刚制作液晶单元后	高温槽保管后
实施例11	液晶取向处理剂(11)	93.3	90.7
实施例12	液晶取向处理剂(12)	95.6	94.0
实施例13	液晶取向处理剂(13)	95.7	94.3
实施例14	液晶取向处理剂(14)	95.0	93.3
实施例15	液晶取向处理剂(15)	95.0	93.2
实施例16	液晶取向处理剂(16)	94.5	92.6
实施例17	液晶取向处理剂(17)	95.4	94.1
实施例18	液晶取向处理剂(18)	92.8	90.4
实施例19	液晶取向处理剂(19)	95.5	93.7
实施例20	液晶取向处理剂(20)	94.4	92.6

[0533]

[表11]

	液晶取向处理剂	电压保持率 (VHR) (%)	
		刚制作液晶单元后	高温槽保管后
[0534] 比较例 1	液晶取向处理剂 (21)	91.4	81.7
比较例 2	液晶取向处理剂 (22)	92.9	86.6
比较例 3	液晶取向处理剂 (23)	91.9	82.2
比较例 4	液晶取向处理剂 (24)	94.5	88.8

[0535] 由上述结果可知：与由比较例的组合物得到的聚酰亚胺膜相比，由本发明实施例的组合物得到的聚酰亚胺膜显示出不发生针孔的均匀涂膜性，进而，聚酰亚胺膜的端部直线性高且其端部的隆起变小。具体而言，是使用了本发明的 (A) 成分即特定溶剂的组合物与不使用特定溶剂的组合物对比、即实施例2与比较例1的对比、实施例3与比较例2的对比、实施例5与比较例3的对比、以及实施例6与比较例4的对比。这些比较例与对应的实施例相比，呈现聚酰亚胺膜上的针孔数量多、进而聚酰亚胺膜的涂膜端部的涂膜性也差的结果。另外，这些实施例的组合物还作为液晶取向处理剂而用于评价，因此，使用了这些组合物的实施例的结果也视作液晶取向处理剂的结果。

[0536] 另外，与由比较例的液晶取向处理剂得到的液晶取向膜相比，由使用了本发明组合物的液晶取向处理剂得到的液晶取向膜能够得到即使在制作液晶取向膜时以低温进行烧成，液晶表示元件的电压保持率（也称为VHR）也优异的结果。具体而言，是使用了本发明的 (A) 成分即特定溶剂的液晶取向处理剂与不使用特定溶剂的液晶取向处理剂对比、即实施例2与比较例1的对比、实施例3与比较例2的对比、实施例5与比较例3的对比、以及实施例6与比较例4的对比。这些比较例与对应的实施例相比，VHR的值变低。尤其是，不仅刚制作液晶单元后的VHR值低，高温槽保管后的VHR值也低，即呈现与高温相伴的VHR的降低明显的结果。

[0537] 产业上的可利用性

[0538] 本发明的组合物在形成聚酰亚胺膜时，能够得到可抑制伴随收缩而产生针孔、其端部的涂膜性也优异的聚酰亚胺膜。此时，即使以低温进行烧成也能够制作聚酰亚胺膜。

[0539] 另外，将本发明的组合物用于液晶取向处理剂时，能够得到可抑制伴随收缩而产生的针孔、其端部的涂膜性也优异的液晶取向膜。进而，即使在制作液晶取向膜时以低温进行烧成，也会形成液晶表示元件的电特性、尤其是电压保持率（也称为VHR）优异的液晶取向膜。因而，具有由本发明的液晶取向处理剂得到的液晶取向膜的液晶表示元件的可靠性优异，可适合地用于大画面且高清晰的液晶电视、中小型的汽车导航系统、智能手机等，对于TN元件、STN元件、TFT液晶元件、尤其是VA模式、PSA模式和SC-PVA模式等的垂直取向型液晶表示元件是有用的。

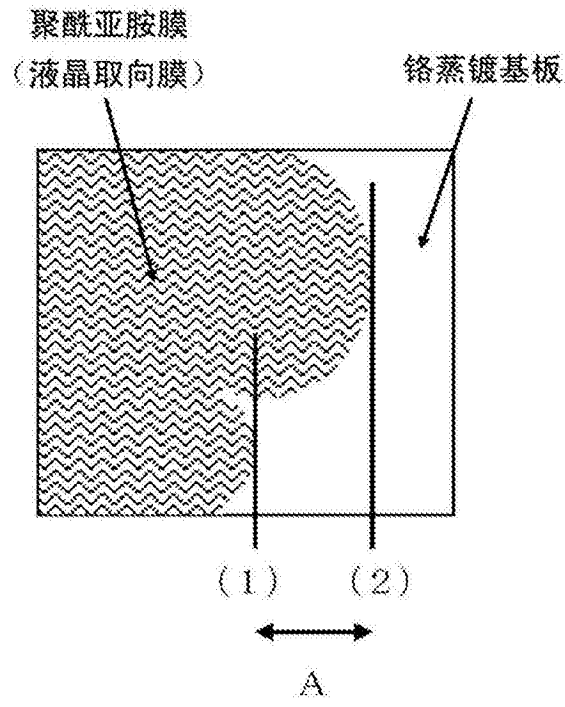


图1

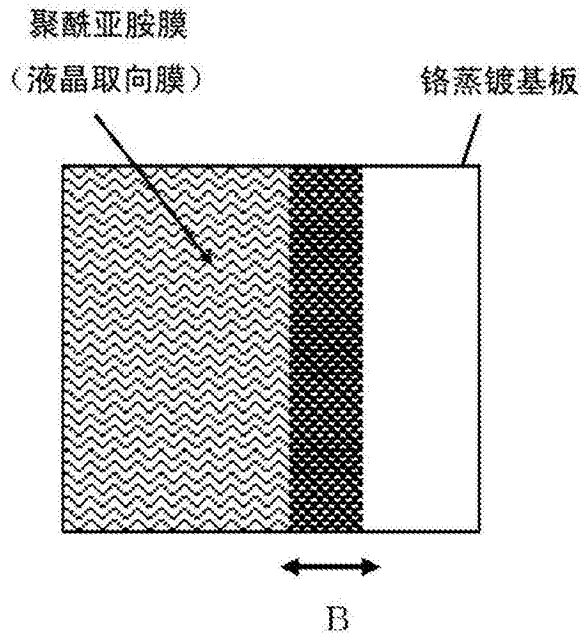


图2