



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105122128 B

(45)授权公告日 2017. 11. 28

(21)申请号 201480020966.X

(22)申请日 2014.02.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105122128 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据
2013-026054 2013.02.13 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.10.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/053188 2014.02.12

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/126102 JA 2014.08.21

(73)专利权人 日产化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 巴幸司 菊池奈穗 片山雅章
三木德俊

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

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

(56)对比文件
JP H08220542 A,1996.08.30,
CN 102649909 A,2012.08.29,
TW 201219451 A,2012.05.16,
WO 2011132751 A1,2011.10.27,
审查员 李国斌

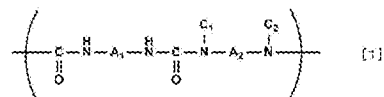
权利要求书3页 说明书28页

(54)发明名称

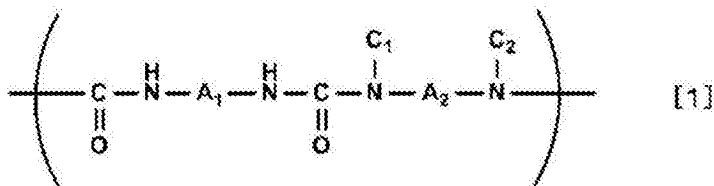
液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜、液晶表示元件和液晶取向剂

(57)摘要

通过将液晶取向剂涂布于基板后进行烧成,从而得到酰亚胺化率为50~70%的液晶取向膜,所述液晶取向剂含有:选自具有下述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体和具有下述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺中的至少一种聚合物。(式[1]中,A₁为2价有机基团;A₂为2价有机基团;C₁和C₂为氢原子或碳原子数1~3的烷基,任选彼此相同或不同。)



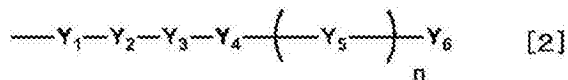
1. 一种液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 通过将液晶取向剂涂布于基板后进行烧成, 从而得到酰亚胺化率为50~70%的液晶取向膜, 所述液晶取向剂含有: 选自具有下述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体和具有下述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺中的至少一种聚合物,



式[1]中, A₁为2价有机基团; A₂为2价有机基团; C₁和C₂为氢原子或碳原子数1~3的烷基, 任选彼此相同或不同。

2. 根据权利要求1所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 在210℃以下进行所述烧成。

3. 根据权利要求1或2所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 所述聚合物具有下述式[2]所示的侧链,



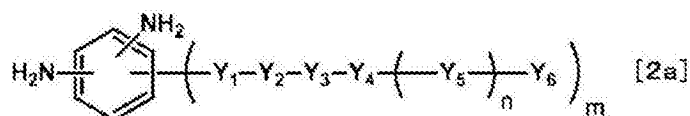
式[2]中, Y₁为单键、-(CH₂)_a-、-O-、-CH₂O-、-COO-或-OCO-, 其中, a为1~15的整数; Y₂为单键或-(CH₂)_b-, 其中, b为1~15的整数; Y₃为单键、-(CH₂)_c-、-O-、-CH₂O-、-COO-或-OCO-, 其中, c为1~15的整数; Y₄表示选自苯环、环己烷环和杂环中的2价环状基团、或者具有类固醇骨架的碳原子数17~51的2价有机基团, 所述环状基团上的任意氢原子任选被碳原子数1~3的烷基、碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的含氟烷基、碳原子数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代; Y₅表示选自苯环、环己烷环和杂环中的2价环状基团, 这些环状基团上的任意氢原子任选被碳原子数1~3的烷基、碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的含氟烷基、碳原子数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代; n为0~4的整数; Y₆为碳原子数1~18的烷基、碳原子数1~18的含氟烷基、碳原子数1~18的烷氧基或碳原子数1~18的含氟烷氧基。

4. 根据权利要求1或2所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 所述聚合物是使下述(a)成分、(b)成分和(c)成分反应而得到的,

- (a) 成分: 分子内含有2个异氰酸酯基的化合物、
- (b) 成分: 分子内含有2个伯氨基或仲氨基的化合物、
- (c) 成分: 四羧酸衍生物。

5. 根据权利要求4所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 所述(b)成分为具有上述式[2]所示的侧链的化合物。

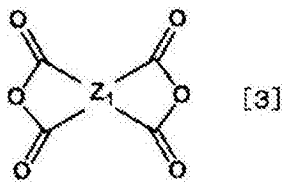
6. 根据权利要求4所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 所述(b)成分为下述式[2a]所示的化合物,



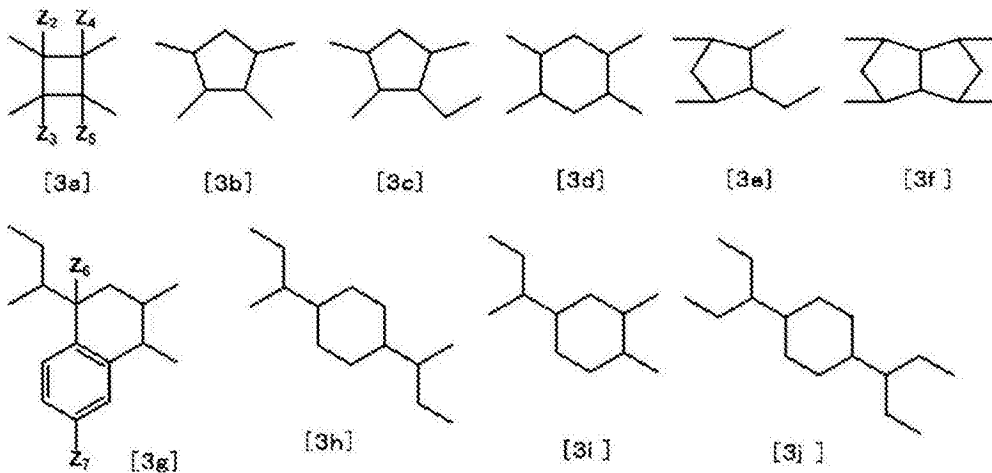
式[2a]中, Y₁为单键、-(CH₂)_a-、-O-、-CH₂O-、-COO-或-OCO-, 其中, a为1~15的整数; Y₂为单键或-(CH₂)_b-, 其中, b为1~15的整数; Y₃为单键、-(CH₂)_c-、-O-、-CH₂O-、-COO-或-OCO-, 其

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 2 价环状基团、或者具有类固醇骨架的碳原子数 17~51 的 2 价有机基团, 所述环状基团上的任意氢原子任选被碳原子数 1~3 的烷基、碳原子数 1~3 的烷氧基、碳原子数 1~3 的含氟烷基、碳原子数 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 2 价环状基团, 这些环状基团上的任意氢原子任选被碳原子数 1~3 的烷基、碳原子数 1~3 的烷氧基、碳原子数 1~3 的含氟烷基、碳原子数 1~3 的含氟烷氧基或氟原子取代; n 为 0~4 的整数; Y_6 为碳原子数 1~18 的烷基、碳原子数 1~18 的含氟烷基、碳原子数 1~18 的烷氧基或碳原子数 1~18 的含氟烷氧基; 另外, m 为 1~4 的整数; $-(Y_1-Y_2-Y_3-Y_4-(Y_5)_n-Y_6)_m$ 表示取代基 $Y_1-Y_2-Y_3-Y_4-(Y_5)_n-Y_6$ 存在 m 个, m 为 2 以上时, 各取代基任选相同或不同。

7. 根据权利要求 4 所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 所述 (c) 成分为下述式 [3] 所示的四羧酸二酐,



式 [3] 中, Z_1 为下述式 [3a]~式 [3j] 所示的结构,



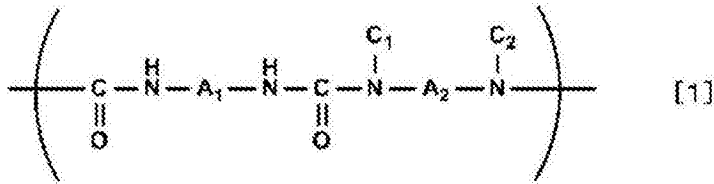
式 [3a] 中, $Z_2 \sim Z_5$ 为氢原子、甲基、氯原子或苯环, 任选彼此相同或不同; 式 [3g] 中, Z_6 和 Z_7 为氢原子或甲基, 任选彼此相同或不同。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 液晶取向剂中的所述聚合物为 0.1~30 质量%。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 通过喷墨法进行所述涂布。

10. 一种液晶取向膜, 其特征在于, 其是通过权利要求 1~9 中任一项所述的液晶取向膜的制造方法而制造的。

11. 一种液晶取向膜, 其特征在于, 其含有具有下述式 [1] 所示的重复单元的聚酰亚胺, 酰亚胺化率为 50~70%,



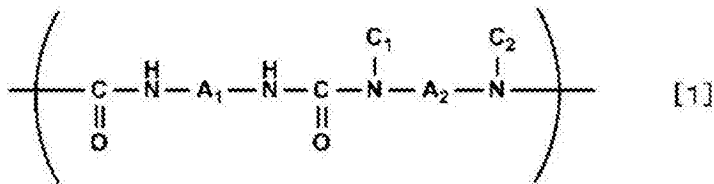
式[1]中,A₁为2价有机基团;A₂为2价有机基团;C₁和C₂为氢原子或碳原子数1~3的烷基,任选彼此相同或不同。

12. 根据权利要求10或11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,所述工序为:在所述一对基板之间配置液晶组合物,所述液晶组合物包含因活性能量射线和热中的至少一者而聚合的聚合性化合物,边对所述电极间施加电压边使所述聚合性化合物聚合。

13. 根据权利要求10或11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,所述工序为:在所述一对基板之间配置液晶取向膜,所述液晶取向膜包含因活性能量射线和热中的至少一者而聚合的聚合性基团,边对所述电极间施加电压边使所述聚合性基团聚合。

14. 一种液晶表示元件,其特征在于,其具有权利要求10~13中任一项所述的液晶取向膜。

15. 一种液晶取向剂,其特征在于,其含有具有下述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体,



式[1]中,A₁为2价有机基团;A₂为2价有机基团;C₁和C₂为氢原子或碳原子数1~3的烷基,任选彼此相同或不同。

液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜、液晶表示元件和液晶取向剂

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜、使用了液晶取向膜的液晶表示元件、以及制作液晶取向膜时使用的液晶取向剂。

背景技术

[0002] 液晶电视、液晶显示器等中使用的液晶表示元件作为用于实现体积薄・质量轻的表示设备而在现在广泛使用。在液晶表示元件中，液晶取向膜起到使液晶沿着一定的方向取向这一作用。当今，工业上利用的主要液晶取向膜是通过将包含聚酰亚胺前体即聚酰胺酸(也被称为聚酰胺酸)、聚酰胺酸酯、聚酰亚胺的溶液的液晶取向剂涂布于基板并烧成而形成的。

[0003] 在这种液晶取向膜的形成中，产生烧成温度高时无法使用耐热性低的基板等问题，因此期望降低烧成温度。作为能够以较低的烧成温度形成液晶取向膜的技术，例如公开了含有如下聚合物的液晶取向膜，所述聚合物在同一分子中包含聚脲系重复结构单元和聚酰亚胺系重复结构单元(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08-220542号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

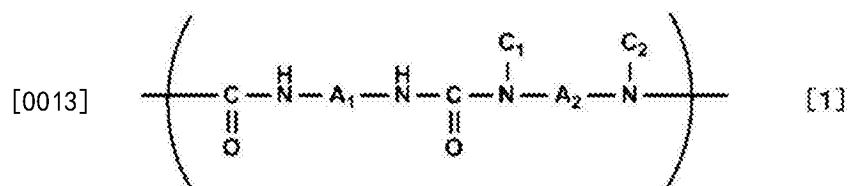
[0008] 然而，专利文献1的液晶取向膜存在残留DC高这一问题。另外，对于液晶取向膜而言，作为其它电特性，还要求电压保持率高。

[0009] 本发明的目的在于，解决上述的现有技术问题，其目的在于，提供能够以低温烧成来形成残留DC低且电压保持率高的液晶取向膜的液晶取向膜制造方法、液晶取向膜、液晶表示元件和液晶取向剂。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 解决上述课题的本发明以如下内容作为主旨。

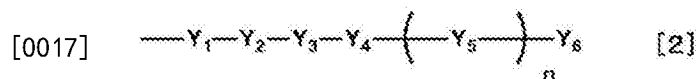
[0012] 1.一种液晶取向膜的制造方法，其特征在于，通过将液晶取向剂涂布于基板后进行烧成，从而得到酰亚胺化率为50~70%的液晶取向膜，所述液晶取向剂含有：选自具有下述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体和具有下述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺中的至少一种聚合物。



[0014] (式[1]中, A₁为2价有机基团; A₂为2价有机基团; C₁和C₂为氢原子或碳原子数1~3的烷基, 任选彼此相同或不同。)

[0015] 2. 根据1. 所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 在210℃以下进行前述烧成。

[0016] 3. 根据1. 或2. 所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 前述聚合物具有下述式[2]所示的侧链。



[0018] (式[2]中, Y₁为单键、-(CH₂)_a- (a为1~15的整数)、-O-、-CH₂O-、-COO-或-OCO-, Y₂为单键或-(CH₂)_b- (b为1~15的整数), Y₃为单键、-(CH₂)_c- (c为1~15的整数)、-O-、-CH₂O-、-COO-或-OCO-, Y₄表示选自苯环、环己烷环和杂环中的2价环状基团、或者具有类固醇骨架的碳原子数17~51的2价有机基团, 前述环状基团上的任意氢原子任选被碳原子数1~3的烷基、碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的含氟烷基、碳原子数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代, Y₅表示选自苯环、环己烷环和杂环中的2价环状基团, 这些环状基团上的任意氢原子任选被碳原子数1~3的烷基、碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的含氟烷基、碳原子数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代, n为0~4的整数, Y₆为碳原子数1~18的烷基、碳原子数1~18的含氟烷基、碳原子数1~18的烷氧基或碳原子数1~18的含氟烷氧基。)

[0019] 4. 根据1.~3. 中任一项所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 前述聚合物是使下述(a)成分、(b)成分和(c)成分反应而得到的。

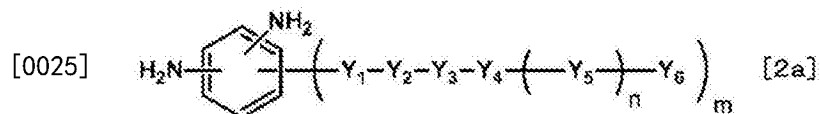
[0020] (a)成分: 分子内含有2个异氰酸酯基的化合物、

[0021] (b)成分: 分子内含有2个伯氨基或仲氨基的化合物、

[0022] (c)成分: 四羧酸衍生物。

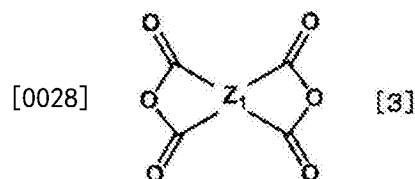
[0023] 5. 根据4. 所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 前述(b)成分为具有前述式[2]所示的侧链的化合物。

[0024] 6. 根据4. 所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 前述(b)成分为下述式[2a]所示的化合物。



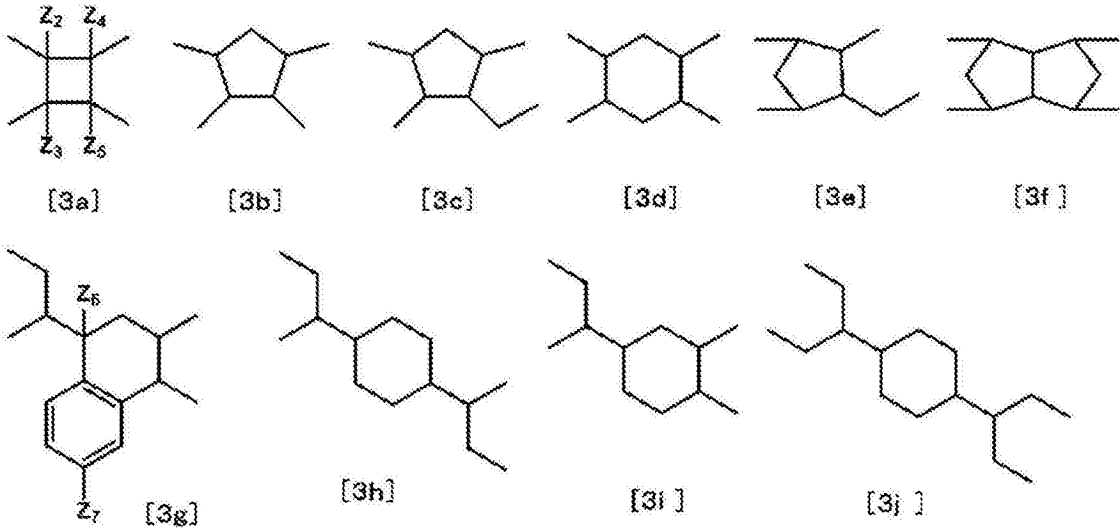
[0026] (式[2a]中, Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅、Y₆、n与式[2]中的Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅、Y₆、n相同, m为1~4的整数, -(Y₁-Y₂-Y₃-Y₄-(Y₅)_n-Y₆)_m表示取代基Y₁-Y₂-Y₃-Y₄-(Y₅)_n-Y₆存在m个, m为2以上时, 各取代基任选相同或不同。)

[0027] 7. 根据4.~6. 中任一项所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 前述(c)成分为下述式[3]所示的四羧酸二酐。



[0029] (式[3]中, Z₁为下述式[3a]~式[3j]所示的结构)。

[0030]



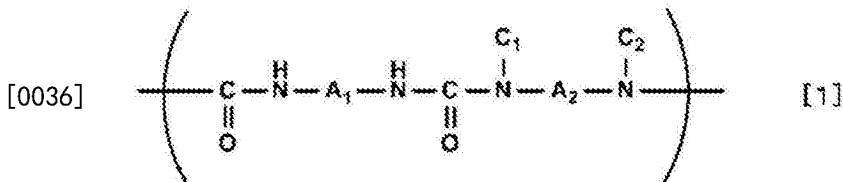
[0031] (式[3a]中, $Z_2 \sim Z_5$ 为氢原子、甲基、氯原子或苯环, 任选彼此相同或不同; 式[3g]中, Z_6 和 Z_7 为氢原子或甲基, 任选彼此相同或不同)。

[0032] 8. 根据1.~7.中任一项所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 液晶取向剂中的前述聚合物为0.1~30质量%。

[0033] 9. 根据1.~8.中任一项所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 通过喷墨法进行前述涂布。

[0034] 10. 一种液晶取向膜, 其特征在于, 其是通过1.~9.中任一项所述的液晶取向膜的制造方法而制造的。

[0035] 11. 一种液晶取向膜, 其特征在于, 其含有具有下述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺, 酰亚胺化率为50~70%。



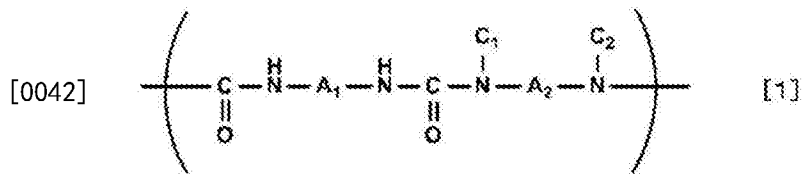
[0037] (式[1]中, A_1 为2价有机基团; A_2 为2价有机基团; C_1 和 C_2 为氢原子或碳原子数1~3的烷基, 任选彼此相同或不同。)

[0038] 12. 根据10.或11.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, 所述工序为: 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因活性能量射线和热中的至少一者而聚合的聚合性化合物, 边对前述电极间施加电压边使前述聚合性化合物聚合。

[0039] 13. 根据10.或11.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, 所述工序为: 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因活性能量射线和热中的至少一者而聚合的聚合性基团, 边对前述电极间施加电压边使前述聚合性基团聚合。

[0040] 14. 一种液晶表示元件, 其特征在于, 其具有10.~13.中任一项所述的液晶取向膜。

[0041] 15. 一种液晶取向剂, 其特征在于, 其含有具有下述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体。



[0043] (式[1]中, A₁为2价有机基团, A₂为2价有机基团, C₁和C₂为氢原子或碳原子数1~3的烷基, 任选彼此相同或不同。)

[0044] 发明的效果

[0045] 根据本发明, 通过使用含有具有式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、具有式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺的液晶取向剂, 进行涂布和烧成而形成酰亚胺化率为50~70%的液晶取向膜, 能够得到残留DC低且电压保持率高的液晶取向膜。并且, 能够使烧成温度为例如210℃以下的低温, 因此作为基板也可以使用耐热性较低的塑料制基板等, 另外, 能够抑制由高温烧成导致的液晶表示元件的滤色器的颜色特性劣化、降低液晶表示元件制造中的能量成本。

具体实施方式

[0046] 以下, 针对本发明进行详细说明。

[0047] 本发明的液晶取向膜的制造方法通过将液晶取向剂涂布于基板后进行烧成, 从而得到酰亚胺化率为50~70%的液晶取向膜, 所述液晶取向剂含有: 选自具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体和具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺中的至少一种聚合物。

[0048] 本发明的液晶取向膜的制造中使用的液晶取向剂含有: 具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、或具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺。理所当然地, 也可以含有具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、以及具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺这两者。另外, 还可以含有多种具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、多种具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺。需要说明的是, 聚酰亚胺前体是指聚酰胺酸、聚酰胺酸酯。

[0049] 具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺(以下也记作“具有式[1]所示的重复单元的聚合物”)优选具有上述式[2]所示的侧链。具有上述式[2]所示的侧链时, 能够制作可使液晶垂直取向的液晶取向膜。例如, 式[1]所示的重复单元具有式[2]所示的侧链时, A₁、A₂具有式[2]所示的结构。另外, 详细而言, 后述聚酰亚胺前体、聚酰亚胺的重复单元可以具有上述式[2]所示的侧链。

[0050] 式[1]中, Y₁表示单键、-(CH₂)_a- (a为1~15的整数)、-O-、-CH₂O-、-COO-或-OCO-。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-。

[0051] 式[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)。

[0052] 式[1]中, Y_3 表示单键、 $-(CH_2)_c-$ (c 为1~15的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 。其中,从合成容易度的观点出发,优选为单键、 $-(CH_2)_c-$ (c 为1~15的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 或 $-COO-$ 。更优选为单键、 $-(CH_2)_c-$ (c 为1~10的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 或 $-COO-$ 。

[0053] 式[1]中, Y_4 表示选自苯环、环己烷环和杂环中的2价环状基团、或者具有类固醇骨架的碳原子数17~51的2价有机基团,环状基团上的任意氢原子任选被碳原子数1~3的烷基、碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的含氟烷基、碳原子数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代。其中,从合成容易度的观点出发,优选为苯环、环己烷环或具有类固醇骨架的碳原子数17~51的有机基团。

[0054] 式[1]中, Y_5 表示选自苯环、环己烷环和杂环中的2价环状基团,这些环状基团上的任意氢原子任选被碳原子数1~3的烷基、碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的含氟烷基、碳原子数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。

[0055] 式[1]中, n 为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。

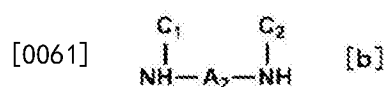
[0056] 式[1]中, Y_6 为碳原子数1~18的烷基、碳原子数1~18的含氟烷基、碳原子数1~18的烷氧基或碳原子数1~18的含氟烷氧基。其中,优选为碳原子数1~18的烷基、碳原子数1~10的含氟烷基、碳原子数1~18的烷氧基或碳原子数1~10的含氟烷氧基。更优选为碳原子数1~12的烷基或碳原子数1~12的烷氧基。特别优选为碳原子数1~9的烷基或碳原子数1~9的烷氧基。

[0057] 式[1]中,作为 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 和 n 的优选组合,可列举出与国际公开公报W02011/132751(2011.10.27公开)的13项~34项的表6~表47中记载的(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 Y_1 ~ Y_6 被示作 $Y1$ ~ $Y6$,但 $Y1$ ~ $Y6$ 也理解为 Y_1 ~ Y_6 。

[0058] 具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体例如可以通过使分子内含有2个异氰酸酯基的化合物即(a)成分与分子内含有2个伯氨基或仲氨基的化合物即(b)成分与四羧酸衍生物即(c)成分反应来制造。

[0059] (a)成分是 $O=C=N-A_1-N=C=O$ (A_1 与式[1]中的 A_1 相同)所示的化合物。作为 A_1 ,可列举出氢原子任选被碳原子数1~5的烷基取代的2价的苯环、亚烷基、脂肪族环、或者包含它们的组合的取代基等。作为(a)成分的具体例,可列举出作为芳香族二异氰酸酯的邻苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯类(例如,2,4-二异氰酸甲酯)、1,4-二异氰酸-2-甲氧基苯酯、2,5-二异氰酸二甲苯酯类、2,2'-双(4-二异氰酸根合苯基)丙烷、4,4'-二异氰酸二苯基甲烷、4,4'-二异氰酸二苯醚、4,4'-二异氰酸二苯砜、3,3'-二异氰酸二苯砜、2,2'-二异氰酸二苯甲酮等;作为脂肪族二异氰酸酯的异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、四甲基亚乙基二异氰酸酯等。其中,2,4-二异氰酸甲酯从获取性、聚合反应性、电压保持率的观点出发是优选的。

[0060] (b)成分是下述式[b]所示的化合物。



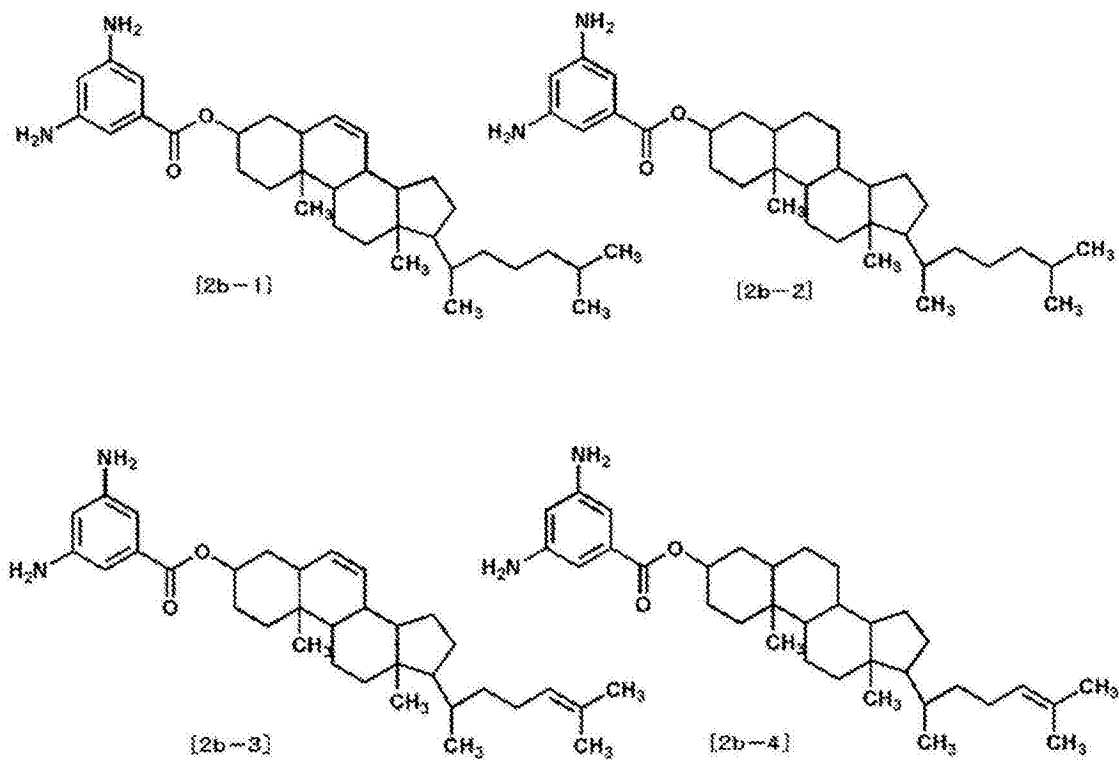
[0062] (式[b]中, C_1 、 C_2 、 A_2 与式[1]中的 C_1 、 C_2 、 A_2 相同)

[0063] 作为A₂,可列举出来源于(b)成分的化合物的2价有机基团。作为(b)成分的具体例,可列举出上述式[2a]所示的化合物。

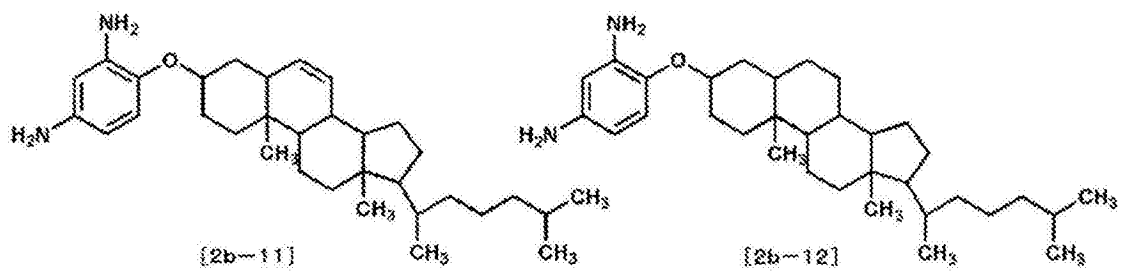
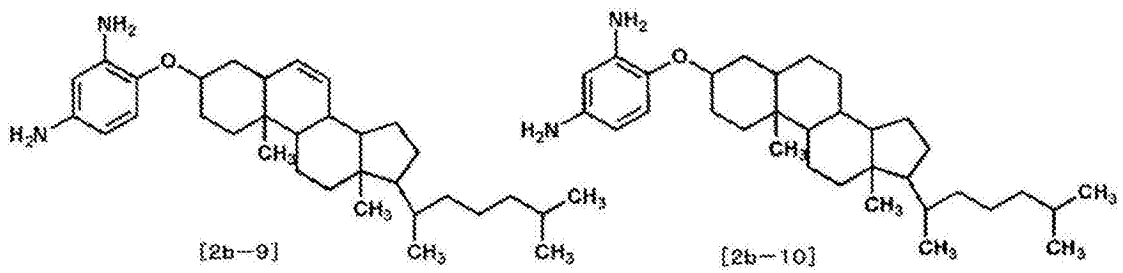
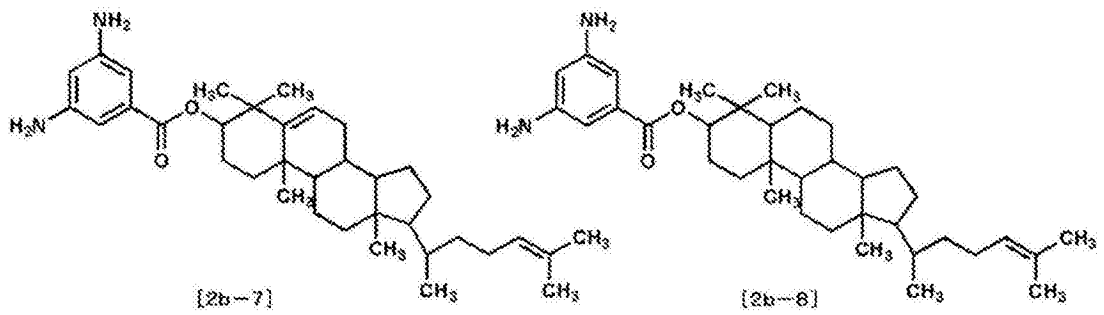
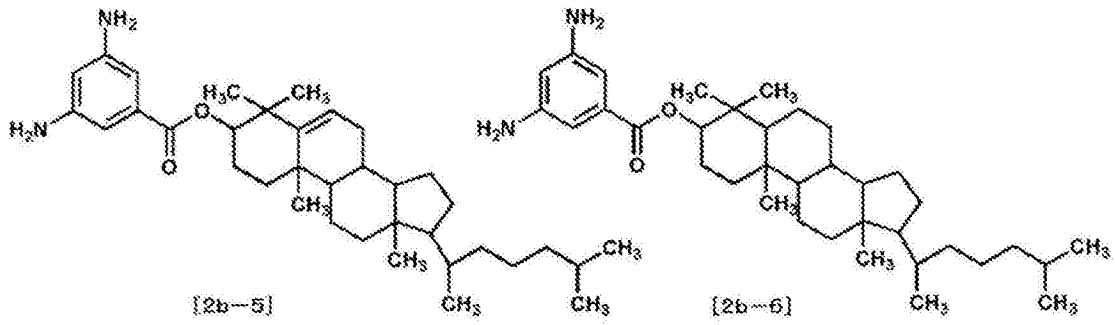
[0064] 上述式[2a]中的两个氨基(-NH₂)的键合位置没有限定。具体而言,相对于侧链的键合基团(- (Y₁-Y₂-Y₃-Y₄- (Y₅)_n-Y₆)_m),可列举出苯环上的2,3的位置、2,4的位置、2,5的位置、2,6的位置、3,4的位置或3,5的位置。其中,从合成具有式[1]所示的重复单元的聚合物时的反应性的观点出发,优选为2,4的位置、2,5的位置或3,5的位置。进一步考虑到合成式[2a]所示的化合物时的容易性时,更优选为2,4的位置或2,5的位置。

[0065] 更具体而言,式[2a]为下述式[2b-1]~式[2b-29]所示的结构。

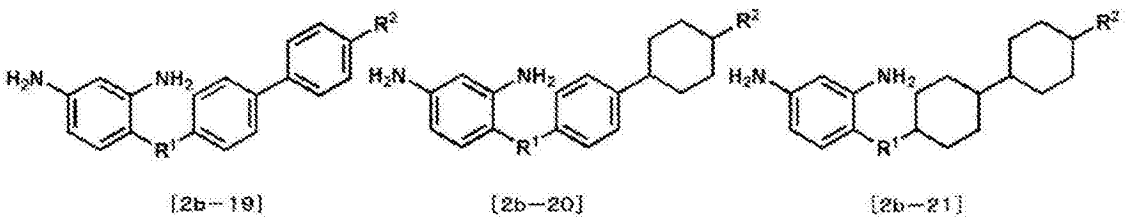
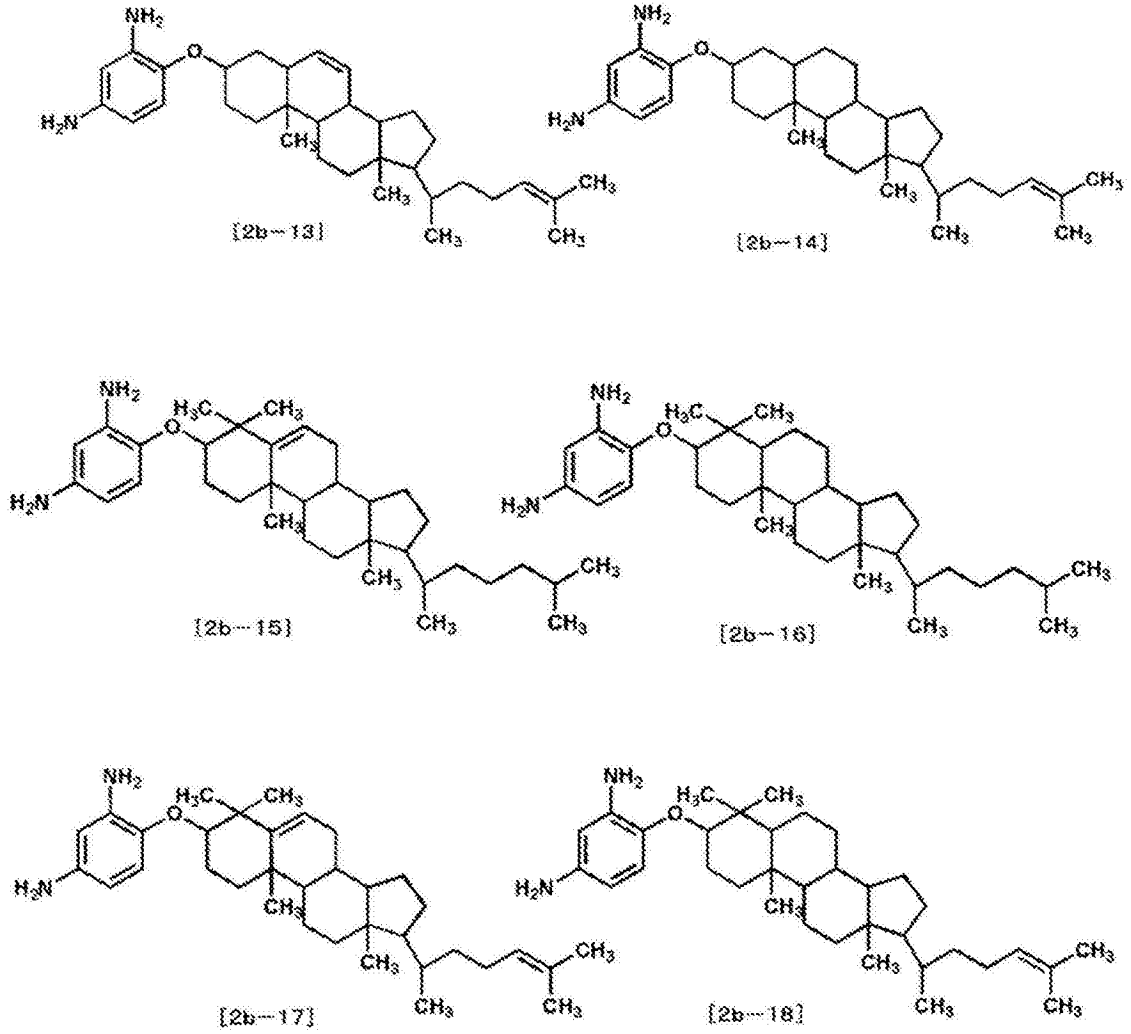
[0066]



[0067]

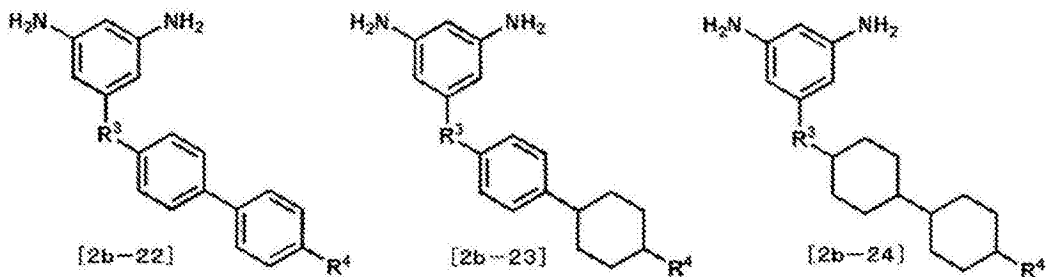


[0068]



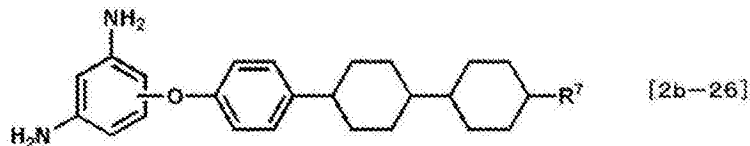
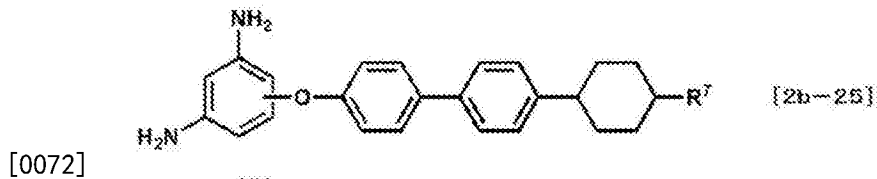
[0069] (式[2b-19]~式[2b-21]中, R¹表示-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-COOCH₂-或-CH₂OCO-, R²表示碳原子数1~18的烷基、烷氧基、含氟烷基或含氟烷氧基)。

[0070]

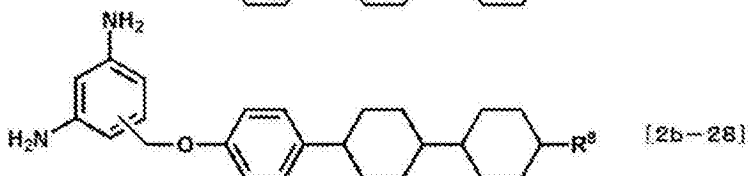
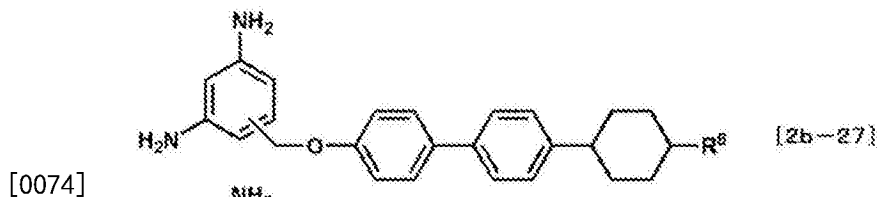


[0071] (式[2b-22]~式[2b-24]中, R³表示-COO-、-OCO-、-COOCH₂-、-CH₂OCO-、-CH₂O-、-

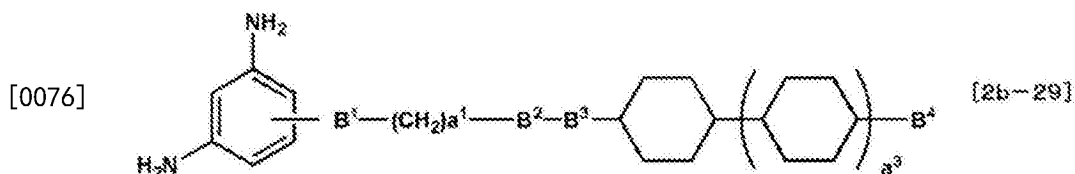
OCH₂-或-CH₂-, R⁴表示碳原子数1~18的烷基、烷氧基、含氟烷基或含氟烷氧基)。



[0073] (式[2b-25]和式[2b-26]中, R⁷表示碳原子数3~12的烷基。需要说明的是, 1,4-环亚己基的顺-反异构分别优选为反式异构体)。



[0075] (式[2b-27]和式[2b-28]中, R⁸表示碳原子数3~12的烷基。需要说明的是, 1,4-环亚己基的顺-反异构分别优选为反式异构体)。



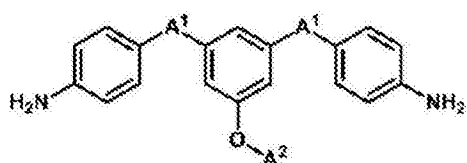
[0077] (式[2b-29]中, B⁴表示任选被氟原子取代的碳原子数3~18的烷基, B³表示1,4-环亚己基或1,4-亚苯基, B²表示氧原子或-COO-* (其中, 附带"*"的键与B³进行键合), B¹表示氧原子或-COO-* (其中, 附带"*"的键与(CH₂)_{a¹}进行键合)。另外, a¹表示2~10的整数, a³表示0或1的整数)。

[0078] 使用式[2a]所示的化合物时, 如上所述那样, 能够使液晶垂直取向。式[2a]所示的化合物优选为(b)成分整体的5摩尔%以上且80摩尔%以下。更优选的是, 从液晶取向性的观点出发, 式[2a]所示的化合物为(b)成分整体的5摩尔%以上且60摩尔%。特别优选的是, 为(b)成分整体的10摩尔%以上且60摩尔%以下。

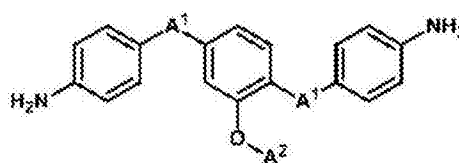
[0079] 作为式[2a]所示的化合物以外的(b)成分, 可列举出间苯二胺、2,4-二甲基间苯二胺、2,6-二氨基甲苯、2,4-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯酚、3,5-二氨基苄醇、2,4-二氨基苄醇、4,6-二氨基间苯二酚, 以及下式[2b-30]~[2b-41]所示结构的二胺化合物。

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)对苯二甲酰胺、N,N'-双(3-氨基苯基)对苯二甲酰胺、N,N'-双(4-氨基苯基)间苯二甲酰胺、N,N'-双(3-氨基苯基)间苯二甲酰胺、9,10-双(4-氨基苯基)蒽、4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯基砜、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-双(4-氨基苯氧基)癸烷、1,10-双(3-氨基苯氧基)癸烷、1,11-双(4-氨基苯氧基)十一烷、1,11-双(3-氨基苯氧基)十一烷、1,12-双(4-氨基苯氧基)十二烷、1,12-双(3-氨基苯氧基)十二烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、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、1,11-二氨基十一烷或1,12-二氨基十二烷等。

[0088] 另外,作为(b)成分,还可列举出二胺侧链具有烷基、含氟烷基、芳香环、脂肪族环或杂环的化合物;以及具有由它们形成的大环状取代体的化合物等。具体而言,可例示出下式[DA1]~[DA13]所示的二胺化合物。

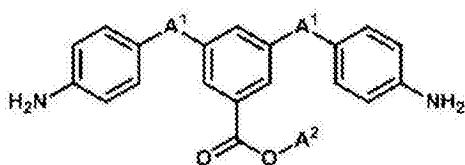


[DA1]

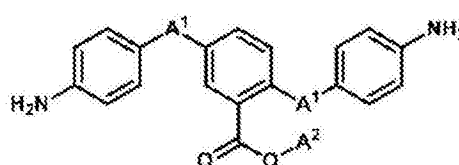


[DA2]

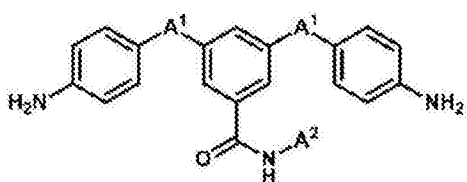
[0089]



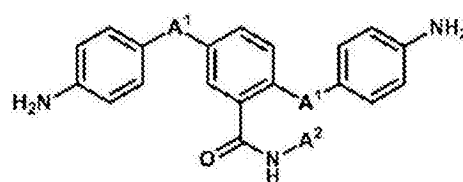
[DA3]



[DA4]

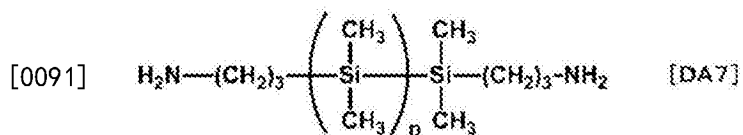


[DA5]



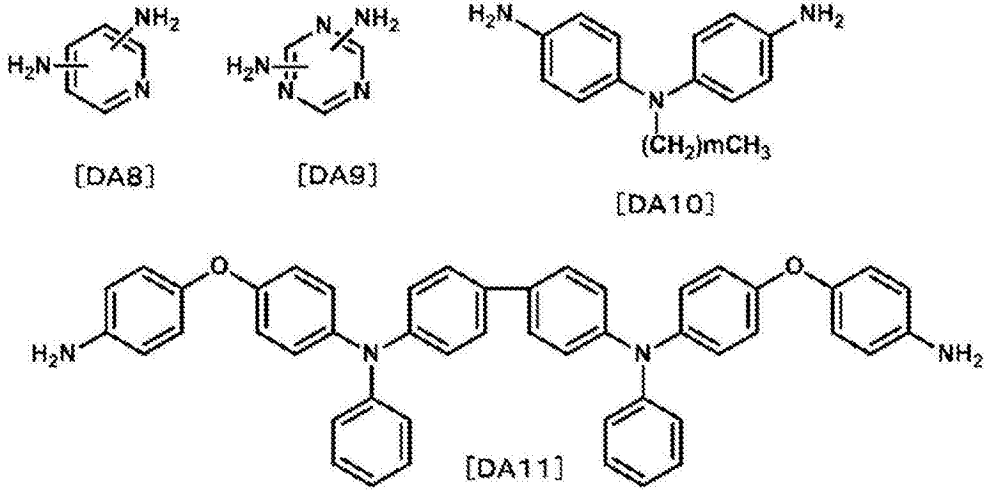
[DA6]

[0090] (式[DA1]~式[DA6]中, A¹表示-COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -CH₂-, -O-, -CO-或-NH-, A²表示碳原子数1~22的直链状或支链状的烷基或碳原子数1~22的直链状或支链状的含氟烷基)。

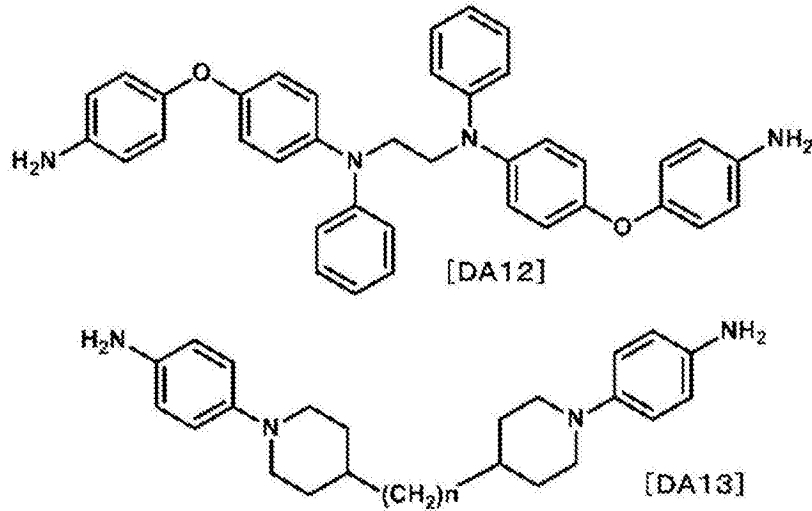


[0092] (式[DA7]中, p表示1~10的整数)。

[0093] 另外, 作为(b)成分, 也可以使用下式[DA8]~式[DA13]所示的二胺化合物。

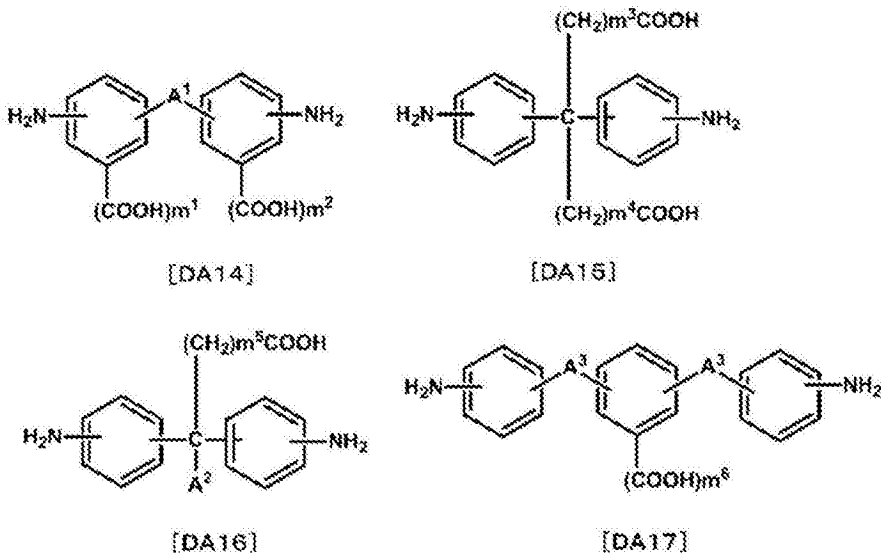


[0094]



[0095] (式[DA10]中,m表示0~3的整数;式[DA13]中,n表示1~5的整数)。

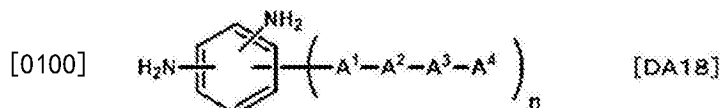
[0096] 进而,在不损害本发明效果的范围内,也可以使用下式[DA14]~式[DA17]所示的二胺化合物。



[0097]

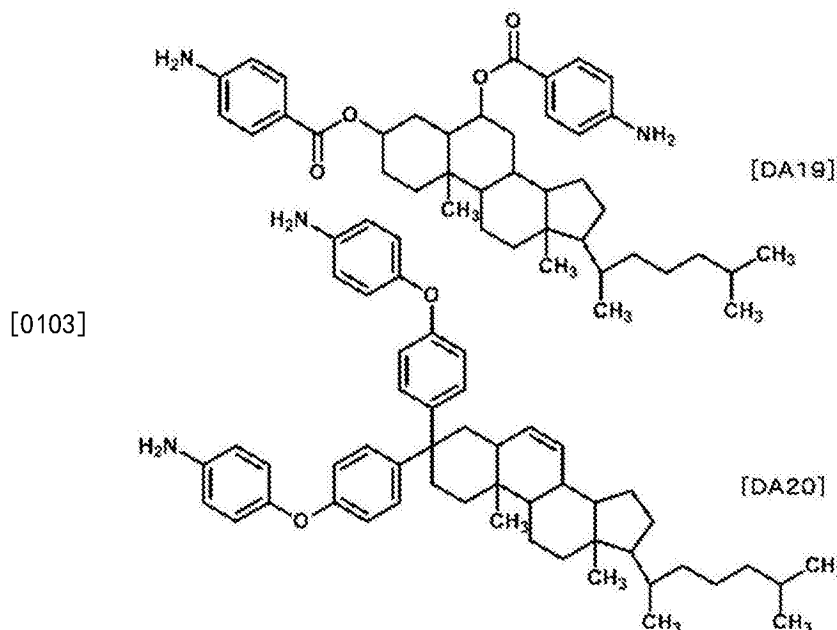
[0098] (式[DA14]中, A^1 表示单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$, m^1 和 m^2 分别表示0~4的整数, 且 m^1+m^2 表示1~4的整数; 式[DA15]中, m^3 和 m^4 分别表示1~5的整数; 式[DA16]中, A^2 表示碳原子数1~5的直链烷基或支化烷基, m^5 表示1~5的整数; 式[DA17]中, A^3 表示单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$, m^6 表示1~4的整数。)

[0099] 另外, 在不损害本发明效果的范围内, 也可以使用下式[DA18]所示的二胺化合物。



[0101] (式[DA18]中, A^1 为选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 中的2价有机基团, A^2 为单键、碳原子数1~20的脂肪族烃基、非芳香族环式烃基或芳香族烃基, A^3 选自单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 或 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m-$ (m 为1~5的整数), A^4 为含氮芳香族杂环, n 为1~4的整数。)

[0102] 另外, 作为其它二胺化合物, 也可以使用下式[DA19]和式[DA20]所示的二胺化合物。



[0104] 关于上述(b)成分, 根据具有式[1]所示的重复单元的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取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性, 也可以使用1种或者将两种以上混合使用。

[0105] (c)成分为四羧酸衍生物, 可列举出例如上述式[3]所示的四羧酸二酐。式[3]中, 从合成容易度、制造聚合物时的聚合反应性的容易度的观点出发, Z_1 优选为式[3a]、式[3c]、式[3d]、式[3e]、式[3f]或式[3g]所示的结构。更优选为式[3a]、式[3e]、式[3f]或式[3g]所示的结构, 特别优选为式[3a]、式[3e]、式[3f]或式[3g]。

[0106] 式[3]所示的四羧酸二酐优选为(c)成分整体的1摩尔%以上。更优选为5摩尔%以上,特别优选为10摩尔%以上。

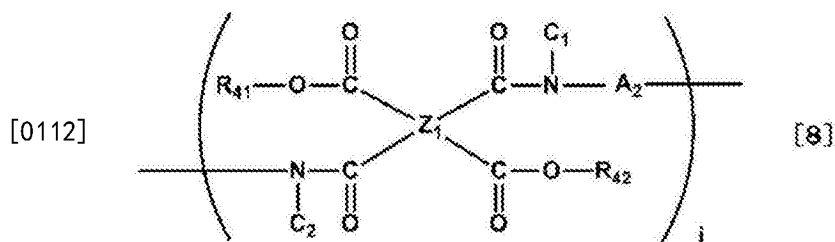
[0107] 另外,使用Z₁为式[3e]、式[3f]或式[3g]的结构式[3]所示的四羧酸二酐时,其用量优选为(c)成分整体的20摩尔%以上、进一步优选为30摩尔%以上。进而,(c)成分可以全部是Z₁为式[3e]、式[3f]或式[3g]的结构式[3]所示的四羧酸二酐。

[0108] 作为式[3]所示的四羧酸二酐以外的(c)成分,可列举出以下所示的四羧酸化合物、四羧酸二酐或四羧酸二卤化物。即,作为式[3]所示的四羧酸二酐以外的(c)成分,可列举出苯均四酸、2,3,6,7-萘四羧酸、1,2,5,6-萘四羧酸、1,4,5,8-萘四羧酸、2,3,6,7-蒽四羧酸、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。

[0109] 关于(c)成分,根据具有式[1]所示的重复单元的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取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性,也可以使用1种或者将两种以上混合使用。

[0110] 通过使这种(a)成分、(b)成分和(c)成分发生聚合反应,能够制造具有式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体。例如,作为(c)成分而使用四羧酸二酐时,能够制造具有式[1]所示的重复单元的聚酰胺酸。并且,将所得具有式[1]所示的重复单元的聚酰胺酸的羧基转换成酯时,能够制造具有式[1]所示的重复单元的聚酰胺酸酯。需要说明的是,通过使这些具有式[1]所示的重复单元的聚酰胺酸、具有式[1]所示的重复单元的聚酰胺酸酯闭环(酰亚胺化),能够得到具有式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺。

[0111] 此处,由(a)成分与(b)成分构成上述式[1]所示的重复单元。另外,由(b)成分与(c)成分构成聚酰亚胺前体、聚酰亚胺的重复单元。由(b)成分与(c)成分构成的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺的重复单元例如可用下述式[8]表示。上述式[1]中,A₁为源自属于原料的(a)成分的基团,C₁、C₂、A₂为源自属于原料的(b)成分的基团。另外,上述式[8]中,C₁、C₂、A₂为源自属于原料的(b)成分的基团,Z₁为源自属于原料的(c)成分的基团。



[0113] (式[8]中,A₂、C₁、C₂与式[b]相同,Z₁与式[3]的Z₁相同,R₄₁和R₄₂为氢原子或碳原子数1~8的烷基,任选彼此相同或不同,j表示正整数。)

[0114] 对于具有式[1]所示的重复单元的聚合物所具有的式[1]所示的重复单元,可以是C₁、C₂、A₁和A₂分别为1种且仅是同一式[1]所示的重复单元,另外,也可以是C₁、C₂、A₁和A₂为多种且是多种式[1]所示的重复单元。

[0115] 另外,对于具有式[1]所示的重复单元的聚合物所具有的式[8]所示的重复单元,可以是 C_1 、 C_2 、 A_2 、 R_{41} 和 R_{42} 分别为1种且仅是同一式[8]所示的重复单元,另外,也可以是 C_1 、 C_2 、 A_2 、 R_{41} 和 R_{42} 为多种且是多种式[8]所示的重复单元。

[0116] (a)成分、(b)成分和(c)成分的反应通常在有机溶剂中进行。作为此时使用的有机溶剂,只要溶解所生成的聚酰亚胺前体就没有特别限定。作为具体例,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-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、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁基醚、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、三丙二醇甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙醚、乙基异丁基醚、二异丁烯、戊基乙酸酯、丁基丁酸酯、丁基醚、二异丁基酮、甲基环己烯、丙醚、二己醚、二噁烷、正己烷、正戊烷、正辛烷、二乙醚、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸丙二醇单乙醚、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、二甘醇二甲醚或4-羟基-4-甲基-2-戊酮等。它们可以单独使用,也可以混合使用。进而,即使为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,也可以混合至上述溶剂来使用。另外,有机溶剂中的水分会阻碍聚合反应、还成为使所生成的聚酰亚胺前体水解的原因,因此优选使用脱水干燥后的有机溶剂。

[0117] 作为使(a)成分、(b)成分和(c)成分反应的顺序,可列举出例如使(a)成分与(b)成分发生反应后,添加(c)成分使其反应的方法。通过这样地使其反应,所得具有式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体成为式[1]所示的重复单元与式[8]所示的重复单元无规键合而成的无规共聚物,故而优选。

[0118] 另一方面,包括使(a)成分与(b)成分反应而得到包含式[1]所示的重复单元的脲系聚合物的工序、以及使(b)成分与(c)成分反应而得到包含式[8]所示的重复单元的聚酰亚胺前体的工序,其后使所得包含式[1]所示的重复单元的脲系聚合物与包含式[8]所示的重复单元的聚酰亚胺前体发生反应的方法中,所得具有式[1]所示的重复单元的聚合物成为聚脲与聚酰亚胺前体的嵌段共聚物这样的结构、即与上述无规共聚物相比由各自聚合度更大的脲系聚合物与聚酰亚胺前体形成的聚合物结构。此时,有时产生溶解性的降低、制成液晶取向剂时的涂布性的恶化等问题。

[0119] 使(a)成分、(b)成分和(c)成分发生反应的温度可以选择 -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具有式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体,浓度过高时,反应液的粘性过高而难以均匀搅拌。因此,(a)成分、(b)成分和(c)成分的总浓度在反应液中优选为1~50质量%、更优选为5~30质量%。反应初期以高浓度进行且其后追加有机溶剂亦可。

[0120] 要发生反应的(a)成分、(b)成分和(c)成分的比例例如以摩尔比计优选为(a)成分

和(c)成分的总量:(b)成分=0.8:1~1.2:1。(a)成分在(a)成分和(c)成分的总量中所占的比例为20摩尔%~60摩尔%时,会兼顾电压保持率和残留DC,故而优选。这是因为:(a)成分的比例过小时,有时低温烧成时的电压保持率变低,(a)成分的比例过大时,残留DC容易积存。

[0121] 另外,通过使作为聚酰亚胺前体的具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰胺酸、具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰胺酸酯闭环(酰亚胺化),能够得到具有式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺。其中,本发明的液晶取向膜的制造方法中使用的液晶取向剂所含有的具有式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺中,酰胺酸基的闭环率(也称为酰亚胺化率)必须不足50%。需要说明的是,本说明书中提及的酰亚胺化率是指酰亚胺基在源自四羧酸二酐的酰亚胺基和羧基的总量中所占的比例。

[0122] 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。

[0123] 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的方法。

[0124] 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,在-20~250℃、优选0~180℃下进行搅拌来实施。碱性催化剂的量为酰胺酸基的0.5~30摩尔倍、优选为2~20摩尔倍,酸酐的量为酰胺酸基的1~50摩尔倍、优选为3~30摩尔倍。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,吡啶具有适于推进反应的碱性,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,反应结束后的精制变得容易,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。

[0125] 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。投入至溶剂并使其沉淀的聚合物在过滤回收后可以在常压或减压下常温干燥或进行加热来干燥。另外,将使沉淀回收的聚合物再次溶解于有机溶剂并进行再沉淀回收的操作重复2~10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,使用从这些之中选择的3种以上溶剂时,精制效率进一步提高,故而优选。

[0126] 关于本发明中使用的具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺的分子量,考虑到由其得到的液晶取向膜的强度、形成膜时的操作性和涂膜性时,优选的是,利用GPC(凝胶渗透色谱, Gel Permeation Chromatography)法测定的重均分子量为5,000~1,000,000、更优选为10,000~150,000。

[0127] 本发明的液晶取向膜的制造方法中使用的液晶取向剂所含有的具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺的配混比例没有特别限定,例如,具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体和具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺的总量为0.1~30质量%、优选为3~10质量%。

[0128] 另外,用于制造液晶取向膜的液晶取向剂中,聚合物成分可以仅为具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺,另外,也可以混合有除此之外的其它聚合物。此时,其它聚合物的含量为聚合物成分总量的0.5质量%~15质量%、优选为1质量%~10质量%。作为除此之外的其它聚合物,可列举出不具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺。进而,可列举出丙烯酸类聚合物、甲基丙烯酸类聚合物、聚苯乙烯、聚酰胺或聚硅氧烷等。

[0129] 液晶取向剂所含有的溶剂只要能够溶解具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺,就没有特别限定,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-甲基己内酰胺、2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基亚砷、四甲基脲、吡啶、二甲基砷、六甲基亚砷、 γ -丁内酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮、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、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、二甘醇二甲醚和4-羟基-4-甲基-2-戊酮等有机溶剂。它们可以单独使用,也可以混合使用。

[0130] 关于液晶取向剂所含有的溶剂,从通过涂布而形成均匀的液晶取向膜这一观点出发,溶剂的含量优选为70~99.9质量%。该含量可以根据液晶取向膜的目标膜厚来适当变更。

[0131] 在不损害本发明效果的范围内,液晶取向剂中可以使用使涂布液晶取向剂时的液晶取向膜的涂膜性、表面平滑性提高的有机溶剂、即不良溶剂。

[0132] 作为提高涂膜性、表面平滑性的不良溶剂的具体例,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、乙二醇单乙醚、乙二醇二乙醚、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、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丙醚、二乙二醇异丙醚或二乙二醇单丁醚、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、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、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇二乙醚乙酸酯、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、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、乳酸正丁酯或乳酸异戊酯等溶剂的表面张力低的有机溶剂。

[0133] 这些不良溶剂可以使用1种也可以混合多种使用。使用上述那样的不良溶剂时,优

选为液晶取向剂中包含的有机溶剂整体的5~80质量%、更优选为20~60质量%。

[0134] 在不损害本发明效果的范围内,液晶取向剂中也可以添加具有环氧基、异氰酸酯基、氧杂环丁烷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组成的组中的至少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、聚合性不饱和键在交联性化合物中需要存在2个以上。

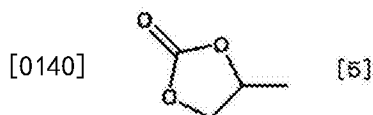
[0135] 作为具有环氧基或异氰酸酯基的交联性化合物,可列举出例如双酚丙酮缩水甘油醚、苯酚酚醛清漆环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂、三缩水甘油基异氰脲酸酯、四缩水甘油基氨基联苯、四缩水甘油基间苯二甲胺、四缩水甘油基-1,3-双(氨基乙基)环己烷、四苯基缩水甘油醚乙烷、三苯基缩水甘油醚乙烷、双酚六氟乙酰基二缩水甘油醚、1,3-双(1-(2,3-环氧丙氧基)-1-三氟甲基-2,2,2-三氟甲基)苯、4,4-双(2,3-环氧丙氧基)八氟联苯、三缩水甘油基对氨基苯酚、四缩水甘油基间苯二甲胺、2-(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)-2-(4-(1,1-双(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)乙基)苯基)丙烷或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。

[0136] 具有氧杂环丁烷基的交联性化合物是具有至少2个下式[4]所示的氧杂环丁烷基的交联性化合物。



[0138] 具体而言,可列举出国际公开公报W02011/132751(2011.10.27公开)的58页~59页中记载的式[4a]~式[4k]所示的交联性化合物。

[0139] 作为具有环碳酸酯基的交联性化合物,是具有至少2个下式[5]所示的环碳酸酯基的交联性化合物。



[0141] 具体而言,可列举出国际公开公报W02012/01132751(2012.2.2公开)的76页~82页中记载的式[5-1]~式[5-42]所示的交联性化合物。

[0142] 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,可列举出例如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。

[0143] 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

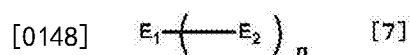
基化密胺;CYMEL 1123之类的甲氧基甲基化乙氧基甲基化苯并胍胺;CYMEL 1123-10之类的甲氧基甲基化丁氧基甲基化苯并胍胺;CYMEL 1128之类的丁氧基甲基化苯并胍胺;CYMEL 1125-80之类的含羧基甲氧基甲基化乙氧基甲基化苯并胍胺(以上为三井サイアミド公司制)。另外,作为甘脲的例子,可列举出CYMEL 1170之类的丁氧基甲基化甘脲、CYMEL 1172之类的羟甲基化甘脲等;Powder link 1174之类的甲氧基羟甲基化甘脲等。

[0144] 作为具有羟基或烷氧基的苯或苯酚性化合物,可列举出例如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。

[0145] 更具体而言,可列举出国际公开公报W02011/132751(2011.10.27公开)的62页~66页中记载的式[6-1]~式[6-48]所示的交联性化合物。

[0146] 作为具有聚合性不饱和键的交联性化合物,可列举出例如三羟甲基丙烷三(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;以及,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、2-苯氧基-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、3-氯-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、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。

[0147] 进而,也可以使用下式[7]所示的化合物。



[0149] (式[7]中, E_1 表示选自由环己烷环、双环己烷环、苯环、联苯环、三联苯基环、萘环、芴环、蒽环或菲环组成的组中的基团, E_2 表示选自下式[7a]或式[7b]中的基团, n 表示1~4的整数。)



[0151] 上述化合物为交联性化合物的一例,但不限于于它们。另外,液晶取向剂中使用的交联性化合物可以是1种,也可以组合两种以上。

[0152] 液晶取向剂中的交联性化合物的含量相对于所有聚合物成分100质量份优选为0.1~150质量份。为了推进交联反应而表现出目标的效果,相对于所有聚合物成分100质量份,更优选为0.1~100质量份,尤其是最优选为1~50质量份。

[0153] 应用使用了本发明组合物的液晶取向处理剂制成液晶取向膜时,作为促进液晶取向膜中的电荷移动、促进使用了该液晶取向膜的液晶单元的脱电荷的化合物,优选添加国际公开公报W02011/132751(2011.10.27公开)的69页~73页中记载的式[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中,优选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,只要是使上述特定聚酰亚胺系聚合物溶解的有机溶剂,就没有特别限定。

[0154] 在不损害本发明效果的范围内,液晶取向剂可以含有使涂布液晶取向剂时的液晶取向膜的膜厚均匀性、表面平滑性提高的化合物。进而,也可以含有使液晶取向膜与基板的密合性提高的化合物等。

[0155] 作为使液晶取向膜的膜厚均匀性、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。

[0156] 更具体而言,可列举出例如Eftop EF301、EF303、EF352(以上为Tohkem products Corporation制);Megafac F171、F173、R-30(以上为DIC Corporation制);Fluorad FC430、FC431(以上为Sumitomo 3M Limited制);AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(以上为旭硝子株式会社制)等。这些表面活性剂的使用比例相对于液晶取向剂中含有的所有聚合物成分100质量份优选为0.01~2质量份、更优选为0.01~1质量份。

[0157] 作为使液晶取向膜与基板的密合性提高的化合物的具体例,可列举出以下示出的含官能性硅烷的化合物、含环氧基的化合物。

[0158] 可列举出例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲丙基三甲氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-三乙氧基甲硅烷基丙基三乙三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三乙三胺、10-三甲氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三乙氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-双(氧亚乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-双(氧亚乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、2,2-二溴新戊二醇二缩水甘油醚、1,3,5,6-四缩水甘油基-2,4-己二醇、N,N,N',N',-四缩水甘油基间苯二甲胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油氨基甲基)环己烷或N,N,N',N',-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷等。

[0159] 使用这些使液晶取向膜与基板密合的化合物时,相对于液晶取向剂中含有的所有聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份、更优选为1~20质量份。不足0.1质量份时,无法期待提高密合性的效果,多于30质量份时,有时液晶取向剂的保存稳定性变差。

[0160] 液晶取向剂中,除了上述不良溶剂、交联性化合物、使液晶取向膜的膜厚均匀性或表面平滑性提高的化合物以及使其与基板密合的化合物之外,只要在不损害本发明效果的范围内,则可以添加用于变更液晶取向膜的介电常数、导电性等电特性的介电体、导电物

质。

[0161] 本发明中,通过将这种液晶取向剂涂布在基板上,然后进行烧成,从而得到酰亚胺化率为50~70%的液晶取向膜。

[0162] 作为基板,根据目标设备,可以使用玻璃基板、硅晶片、丙烯酸类基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等。从简化工艺的观点出发,优选使用形成有用于驱动液晶的ITO(Indium Tin Oxide)电极等的基板。另外,在反射型的液晶表示元件中,若仅是单侧基板,则也可以使用硅晶片等不透明的基板,作为此时的电极,也可以使用铝等会反射光的材料。本发明中,能够降低烧成温度,因此也可以使用属于耐热性低的基板的塑料基板等。

[0163] 将液晶取向剂涂布于基板的方法没有特别限定,工业上通常为利用浸涂法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法、喷雾法、丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷或喷墨法等进行的方法。可以根据目的使用它们。

[0164] 将液晶取向剂涂布在基板上,然后进行烧成。烧成条件是使烧成后得到的液晶取向膜的酰亚胺化率达到50~70%的条件。例如,烧成温度为210℃以下、优选为120~200℃。另外,烧成时间例如为5分钟~2小时、优选为10分钟~30分钟。像这样,能够以较低的温度进行烧成,因此能够使用耐热性低的塑料基板。另外,能够抑制由高温烧成导致的液晶表示元件的滤色器的色特性劣化、降低液晶表示元件的制造中的能量成本。

[0165] 作为进行烧成的加热手段,可列举出热循环型烘箱或IR(红外线)型烘箱等。进行烧成而得到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,而厚度过薄时,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10~100nm。

[0166] 使液晶水平取向、倾斜取向时,利用刷磨或偏光紫外线照射等对烧成而得到的液晶取向膜进行处理。另外,在垂直取向用途等的情况下,即使不进行取向处理也能够用作液晶取向膜。

[0167] 像这样,通过将含有具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺的液晶取向剂涂布于基板后进行烧成从而得到的酰亚胺化率为50~60%的液晶取向膜或许因为酰亚胺化率低、存在大量羧基且具有式[1]所示的重复单元,如后述实施例所示那样,残留DC低且电压保持率高。另一方面,例如如专利文献1的那样,在包含聚脲的重复单元(专利文献1的通式(I))和聚酰亚胺的重复单元(专利文献1的通式(II))的液晶取向膜的情况下,与本发明相比,残留DC非常高。需要说明的是,专利文献1中,在涂布液晶取向剂后以低温进行烧成,但在烧成前的液晶取向剂的阶段中制成了聚酰亚胺,因此专利文献1中得到的液晶取向膜的酰亚胺化率与本发明不同,非常高。

[0168] 关于本发明的液晶表示元件,利用上述方法涂布液晶取向剂并烧成而得到附带液晶取向膜的基板后,利用公知的方法制作液晶单元,从而制成液晶表示元件。若列举出一例,则为具备如下液晶单元的液晶表示元件,所述液晶单元具备:相对配置的2块基板、设置在基板之间的液晶层、以及设置于基板与液晶层之间且利用本发明的上述液晶取向膜的制造方法形成的液晶取向膜。作为这种本发明的液晶表示元件,可列举出扭转向列(TN: Twisted Nematic)方式、垂直取向(VA: Vertical Alignment)方式、水平取向(IPS: In-Plane Switching)方式、OCB取向(OCB: Optically Compensated Bend)等的各种液晶表示元件。

[0169] 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。

[0170] 液晶可以使用带有正介电各向异性的正型液晶、带有负介电各向异性的负型液晶,具体而言,可以使用例如Merck Corporation制的MLC-2003、MLC-6608、MLC-6609等。

[0171] 另外,本发明的液晶取向膜也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,所述工序为:在一对基板之间配置液晶组合物,所述液晶组合物包含因活性能量射线和热中的至少一者而聚合的聚合性化合物,在电极之间施加电压,同时通过照射活性能量射线和加热中的至少一者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。紫外线的波长为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,也可以同时进行紫外线照射和加热。

[0172] 上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。例如,在使用活性能量射线的PSA方式中,通过预先向液晶材料中混入少量的光聚合性化合物、例如光聚合性单体,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活性能量射线而使其聚合,利用所生成的聚合物控制液晶分子的预倾。生成该聚合物时的液晶分子的取向状态即使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。

[0173] PSA方式的液晶单元制作与上述相同,可列举出如下方法:准备形成有液晶取向膜的一对基板,在一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滴加液晶后,粘贴基板并密封的方法等。

[0174] 并且,在PSA方式的情况下,向液晶中混入因热、活性能量射线照射而聚合的聚合性化合物。作为聚合性化合物,可列举出在分子内具有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的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而液晶表示元件的图像保留(焼き付き)特性降低。

[0175] 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、照射活性能量射线而使聚合性化合物聚合。由此能够控制液晶分子的取向。

[0176] 此外,本发明的液晶取向膜还可以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(SC-PVA),所述工序为: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因活性能量射线和热中的至少一者而聚合的聚合性基团,在电极间施加电压,同时使聚合性基团聚合。此处,作为活性能量射线,适合为紫外线。紫外线的波长为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,可以同时进行的紫外线照射和加热。

[0177] 为了得到包含因活性能量射线和热中的至少一者而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至上述液晶取向剂中的方法。另外,可列举出如下方法:作为(a)成分、(b)成分、(c)成分使用包含聚合性基团的化合物等,使液晶取向剂中含有的具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体、具有上述式[1]所示的重复单元且且酰亚胺化率不足50%的聚酰亚胺包含聚合性基团。

[0178] 并且,通过准备形成有包含这种因活性能量射线和热中的至少一者而聚合的聚合性基团的液晶取向膜的一对基板后,与上述同样地,在一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滴加液晶后,粘贴基板并进行密封的方法等,能够制作液晶单元。

[0179] 并且,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、照射活性能量射线,从而能够控制液晶分子的取向。

[0180] 如上那样操作,使用本发明的液晶取向膜制作的液晶表示元件的残留DC低且电压保持率高,因此可靠性优异,可适用于画面大且高清晰的液晶电视等。另外,由于烧成温度低,因此能够将质量轻的塑料等用作基板,能够实现液晶表示元件的轻量化。

[0181] 实施例

[0182] 以下列举出实施例进行说明。需要说明的是,本发明不受它们的限定性解释。以下使用的简称如下所示。

[0183] (二异氰酸酯)

[0184] A-1:2,4-二异氰酸甲苯酯

[0185] (四羧酸二酐)

[0186] B-1:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

[0187] (二胺化合物)

[0188] C-1:1-氨基-3-氨甲基-3,5,5-三甲基环己烷

[0189] C-2:N-(3-吡啶甲基)-3,5-二氨基苯甲酰胺

[0190] C-3:1,3-二氨基-4-{4-(4-正庚基环己基)苯氧基}苯

[0191] (有机溶剂)

[0192] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0193] BCS:丁基溶纤剂

[0194] 以下示出本实施例中进行的测定方法。

[0195] (聚合物的分子量测定)

[0196] 聚酰胺酸和聚酰亚胺的分子量如下算出:利用GPC(常温凝胶渗透色谱)装置测定该聚酰胺酸、聚酰亚胺,以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算值的形式算出数均分子量和重均分子量。

[0197] GPC装置:昭和电工株式会社制GPC-101、

[0198] 柱:Shodex公司制造的柱(KD-803、KD-805的串联)

[0199] 柱温:50℃

[0200] 洗脱液:N,N'-二甲基甲酰胺(作为添加剂,溴化锂一水合物(LiBr·H₂O)为30mmol/L、磷酸·无水结晶(正磷酸)为30mmol/L、四氢呋喃(THF)为10ml/L)

[0201] 流速:1.0ml/分钟

[0202] 标准曲线制作用标准样品：东曹株式会社制造的TSK标准聚环氧乙烷(分子量约为900,000、150,000、100,000、30,000)和Polymer Laboratories Ltd.制造的聚乙二醇(分子量约为12,000、4,000、1,000)

[0203] (聚酰亚胺的酰亚胺化率的测定)

[0204] 聚酰亚胺的酰亚胺化率如下操作来测定。

[0205] 将聚酰亚胺粉末20mg投入至NMR样品管,添加氘代二甲基亚砷(DMSO-d₆、0.05% TMS(四甲基硅烷)混合品)0.53ml,使其完全溶解。利用JEOL DATUM公司制造的NMR测定器(JNM-ECA500)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,使用该质子的峰积算值和源自9.5ppm~10.0ppm附近处出现的酰胺酸的NH基的质子峰积算值,利用下式来求出。

[0206] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0207] 上述式中,x为源自酰胺酸的NH基的质子峰积算值,y为基准质子的峰积算值, 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。

[0208] <合成例1>

[0209] 在NMP(23g)中混合A-1(1.56g、9.00mmol)、C-1(1.53g、8.98mmol)、C-2(1.30g、5.36mmol)、C-3(1.37g、3.59mmol),以40℃反应15小时后,添加B-1(1.65g、8.46mmol)、NMP(19g),进而反应6小时,从而得到聚合物溶液A(具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰胺酸的溶液)(聚合物浓度为15质量%)。该聚合物的数均分子量为16,020、重均分子量为49,319。

[0210] <合成例2>

[0211] 在NMP(19g)中混合A-1(0.783g、4.50mmol)、C-1(1.53g、8.98mmol)、C-2(1.30g、5.36mmol)、C-3(1.37g、3.59mmol),以40℃反应15小时后,添加B-1(2.63g、13.4mmol)、NMP(23g),进而反应6小时,从而得到聚合物溶液B(具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰胺酸的溶液)(聚合物浓度为15质量%)。该聚合物的数均分子量为11,555、重均分子量为37,656。

[0212] <比较合成例1>

[0213] 在NMP(50g)中混合A-1(3.82g、21.9mmol)、C-1(1.87g、10.9mmol)、C-2(1.59g、6.59mmol)、C-3(1.67g、4.38mmol)后,以40℃反应15小时,从而得到聚合物溶液C(聚脲的溶液)(聚合物浓度为15质量%)。该聚合物的数均分子量为12,731、重均分子量为32,967。

[0214] <比较合成例2>

[0215] 在NMP(42g)中混合B-1(3.35g、17.0mmol)、C-1(1.53g、8.98mmol)、C-2(1.30g、5.36mmol)、C-3(1.37g、3.59mmol)后,以40℃反应15小时,从而得到聚合物溶液D(聚酰胺酸的溶液)(聚合物浓度为15质量%)。该聚合物的数均分子量为14,833、重均分子量为38,984。

[0216] <比较合成例3>

[0217] 向合成例1记载的聚合物溶液A(20g)中添加NMP而稀释至浓度达到6质量%后,作为酰亚胺化催化剂,添加醋酸酐(3.65g)、吡啶(1.70g),以50℃反应3小时。将该反应溶液注入至甲醇(200g),滤取所生成的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,以100℃减压干燥而得到白色粉末。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为100%,数均分子量为13,084、重均分子量为40,857。

[0218] 向该粉末1.99g中添加NMP 11.3g,以50℃搅拌30小时而使其溶解后,得到聚合物溶液E(具有上述式[1]所示的重复单元且酰亚胺化率100%的聚酰亚胺的溶液)(聚合物浓度为15质量%)。

[0219] <实施例1>液晶取向剂的制备和液晶单元的制作

[0220] 向利用合成例1得到的聚合物溶液A中添加NMP、BCS并搅拌,以聚合物达到6质量%、NMP达到64质量%、BCS达到30质量%的方式进行制备。将该溶液用孔径为1 μ m的薄膜过滤器进行加压过滤,从而得到液晶取向剂。

[0221] 将所得液晶取向剂旋涂于附带ITO电极的玻璃基板,在80℃的热板上干燥5分钟后,利用180℃的IR式烘箱进行15分钟烧成,形成膜厚为100nm的涂膜(液晶取向膜),从而得到附带液晶取向膜的基板。准备两片该附带液晶取向膜的基板,在其中1片液晶取向膜面上散布4 μ m的间隔物后,在其上印刷密封剂,以液晶取向膜面面对面的方式粘贴另1片基板后,使密封剂固化而制作空单元。利用减压注入法向该空单元中注入液晶MLC-6608(Merck Japan制),密封注入口而得到液晶单元。

[0222] <实施例2和比较例1~3>

[0223] 除了分别使用由合成例2和比较合成例1~3得到的聚合物溶液B~E来代替由合成例1得到的聚合物溶液A之外,与实施例1同样操作,从而得到液晶取向剂、液晶取向膜和液晶单元。

[0224] <实施例3>

[0225] 除了将烧成温度设为200℃之外,与实施例1同样操作,从而得到液晶取向剂、液晶取向膜和液晶单元。

[0226] <比较例4>

[0227] 除了将烧成温度设为230℃之外,与实施例1同样操作,从而得到液晶取向剂、液晶取向膜和液晶单元。

[0228] <实施例4>

[0229] 向利用合成例1得到的聚合物溶液A中添加NMP、BCS并搅拌,制备成聚合物达到3.5质量%、NMP达到66.5质量%、BCS达到30质量%。将该溶液用孔径为1 μ m的薄膜过滤器进行加压过滤,以-15℃保管48小时后,进行喷墨涂布性的评价。喷墨涂布机使用了HIS-200(Hitachi Plant Technologies, Ltd. 制)。涂布在经用纯水和IPA清洗的ITO(氧化铟锡)蒸镀基板上以喷嘴间距0.423mm、扫描间距0.5mm、涂布速度40mm/秒进行。其后放置60秒,在80℃的热板上干燥5分钟后,利用180℃的IR式烘箱进行15分钟烧成,形成膜厚为100nm的涂膜(液晶取向膜)而得到附带液晶取向膜的基板,与实施例1同样操作,从而得到液晶单元。

[0230] <电压保持率的测定>

[0231] 针对由实施例1~4和比较例1~4得到的液晶单元,在80℃的温度下施加60 μ s的1V电压,测定50ms后的电压,将电压能够保持为何种程度作为电压保持率来评价。将结果示于表1。

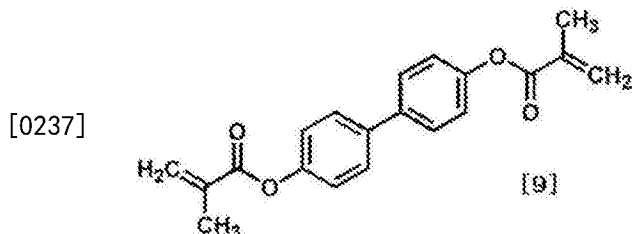
[0232] <残留DC的测定>

[0233] 针对由实施例1~4和比较例1~4得到的液晶单元施加30Hz、6Vpp的交流电压和1V的直流电压,在23℃的温度下驱动24小时。其后评价闪烁,将其强度达到最小的施加电压作为残留DC(闪烁消除法)。将结果示于表1。

[0234] <液晶单元的制作和液晶取向性的评价(PSA单元)>

[0235] 使用将由实施例1得到的聚合物溶液A、由实施例2得到的聚合物溶液B用孔径为1 μ m的薄膜过滤器进行加压过滤并以-15 $^{\circ}$ C保管48小时的溶液,进行液晶单元的制作和液晶取向性的评价(PSA单元)。将该溶液旋涂于经用纯水和IPA清洗的中心带10 \times 10mm的图案间隔为20 μ m的ITO电极的基板(纵40mm \times 横30mm、厚0.7mm)和中心带10 \times 40mm的ITO电极的基板(纵40mm \times 横30mm、厚0.7mm)的ITO面上,在80 $^{\circ}$ C的热板上干燥5分钟后,利用180 $^{\circ}$ C的IR式烘箱进行15分钟烧成,形成膜厚为100nm的涂膜(液晶取向膜)而得到附带液晶取向膜的基板。将涂膜面用纯水清洗后,在热循环型清洁烘箱中以100 $^{\circ}$ C加热处理15分钟,从而得到附带液晶取向膜的基板。

[0236] 将该附带液晶取向膜的基板以液晶取向膜面置于内侧的方式夹持6 μ m的间隔物进行组合,用密封剂粘接周围来制作空单元。利用减压注入法在该空单元中注入液晶,所述液晶是在向列液晶(MLC-6608)(Merck Japan制)中相对于向列液晶(MLC-6608)100质量%混合有下式[9]所示的聚合性化合物0.3质量%而成的,密封注入入口而得到液晶单元。



[0238] 一边对所得液晶单元施加交流5V的电压,一边使用照度为60mW的金属卤化物灯,截掉350nm以下的波长,按照365nm换算进行20J/cm²的紫外线照射,从而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 $^{\circ}$ C。

[0239] 测定该液晶单元的照射紫外线前和照射紫外线后的液晶的响应速度。响应速度针对从透射率90%至透射率10%的T90 \rightarrow T10进行测定。

[0240] 关于由实施例得到的PSA单元,与照射紫外线前的液晶单元相比,照射紫外线后的液晶单元的响应速度变快,因此确认了液晶的取向方向受到控制。另外,任意液晶单元均利用偏光显微镜(ECLIPSE E600WPOL)(尼康株式会社制)进行观察,确认了液晶均一地取向。

[0241] <液晶取向膜的酰亚胺化率的测定>

[0242] 实施例1~4和比较例1~4中,在获得附带液晶取向膜的基板的阶段,测定液晶取向膜的酰亚胺化率。液晶取向膜的酰亚胺化率的测定方法如下。将液晶取向剂旋涂于带ITO电极的玻璃基板,在80 $^{\circ}$ C的热板上干燥5分钟后,利用IR式烘箱进行烧成,形成膜厚为100nm的涂膜(液晶取向膜),从而得到带液晶取向膜的基板。将该液晶取向膜用切刀进行切削,利用FT-IR基于KBr法进行酰亚胺化率的测定。

[0243] 其结果,如表1所示那样,具有使用实施例1~实施例4的液晶取向剂且酰亚胺化率为50~70%的液晶取向膜的液晶单元的电电压保持率高、残留DC小,所述实施例1~实施例4的液晶取向剂含有具有上述式[1]所示的重复单元的聚酰亚胺前体。另一方面,具有仅包含聚脲的液晶取向膜的比较例1的液晶单元的电电压保持率高,但残留DC高。另外,具有比较例2的仅包含不具有式[1]所示的重复单元的聚酰胺酸的液晶取向膜的液晶单元的残留DC小,但电压保持率低。另外,具有酰亚胺化率高的液晶取向膜的比较例3和比较例4的液晶单元的电电压保持率高,但残留DC大。需要说明的是,由于测定了残留DC和电压保持率等电特性,

因此可以说所测定的液晶取向膜的液晶取向性也良好。

[0244] [表1]

[0245]

	聚合物溶液	烧成温度 [℃]	电压保持率 [%]	残留DC [V]	液晶取向膜的酰亚胺化率 [%]
实施例 1	聚合物溶液 A	180	94.2	0.03	5.5
实施例 2	聚合物溶液 B	180	93.3	0.01	5.6
实施例 3	聚合物溶液 A	200	94.5	0.07	7.0
实施例 4	聚合物溶液 A	180	94.2	0.03	5.5
比较例 1	聚合物溶液 C	180	93.5	0.81	—
比较例 2	聚合物溶液 D	180	90.3	0.01	6.5
比较例 3	聚合物溶液 E	180	96.3	0.20	9.5
比较例 4	聚合物溶液 A	230	94.6	0.45	9.2