



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103827211 B

(45)授权公告日 2017.06.06

(21)申请号 201280044162.4

菊池奈穗

(22)申请日 2012.07.11

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103827211 A

代理人 胡焯

(43)申请公布日 2014.05.28

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据
2011-153523 2011.07.12 JP

C08L 79/08(2006.01)

C08G 73/10(2006.01)

C08K 5/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.03.11

C09K 19/54(2006.01)

G02F 1/1337(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/067721 2012.07.11

(56)对比文件

CN 101679633 A, 2010.03.24,

CN 101395234 A, 2009.03.25,

CN 101040221 A, 2007.09.19,

WO 99/49360 A1, 1999.09.30,

JP 特开2010-209309 A, 2010.09.24,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/008852 JA 2013.01.17

审查员 涂赤枫

(73)专利权人 日产化学工业株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 三木德俊 后藤耕平 片山雅章

权利要求书3页 说明书41页

(54)发明名称

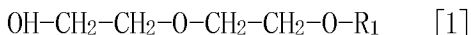
组合物、液晶取向处理剂、液晶取向膜及液晶显示元件

(57)摘要

本发明提供膜的形成中所用的组合物、特别是液晶取向膜的形成中所用的液晶取向处理剂、所得的液晶取向膜及液晶显示元件。所述组合物含有包括含有羧基的二胺化合物的二胺成分和四羧酸成分反应得到的聚酰亚胺前体和/或将聚酰亚胺前体酰亚胺化得到的聚酰亚胺,和下式[1]所示的化合物。 $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}_1$ [1]式[1]中, R_1 是碳数1~4的烷基。

1. 一种组合物,其特征在于,含有包括含有羧基的二胺化合物的二胺成分和四羧酸成分反应得到的聚酰亚胺前体和/或将该聚酰亚胺前体酰亚胺化得到的聚酰亚胺,和下式 [1] 所示的化合物,

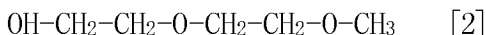
[化1]



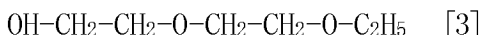
式 [1] 中, R_1 是碳数 1~4 的烷基。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,上式 [1] 所表示的化合物为下式 [2] 或下式 [3] 所表示的化合物,

[化2]



[化3]

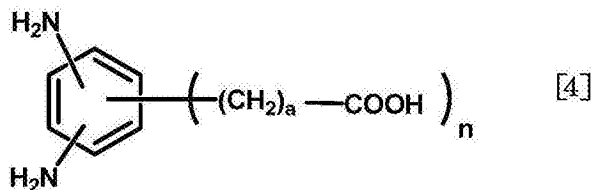


。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物,其特征在于,上述含有羧基的二胺化合物含有 $-(\text{CH}_2)_a-\text{COOH}$ 基,其中 a 为 0~4 的整数。

4. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,上述含有羧基的二胺化合物为下式 [4] 所表示的结构的二胺化合物,

[化4]

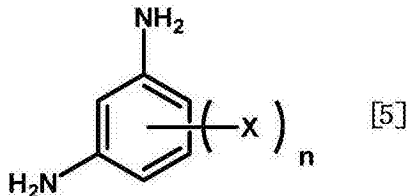


式 [4] 中, a 表示 0~4 的整数, n 表示 1~4 的整数。

5. 如权利要求 4 所述的组合物,其特征在于,所述二胺化合物的含量为上述二胺成分中的 20~100 摩尔%。

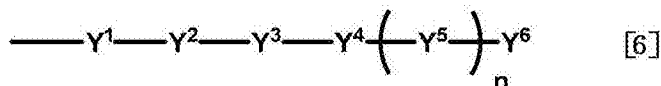
6. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,上述的二胺成分含有下式 [5] 所表示的结构的第 2 二胺化合物,

[化5]



式 [5] 中, X 为 $-(\text{CH}_2)_b-\text{OH}$ 基、碳数 1~22 的烃基、用碳数 1~6 的烃基取代了的二取代氨基或下式 [6] 表示的基团,其中 b 为 0~4 的整数, n 为 1~4 的整数,

[化6]

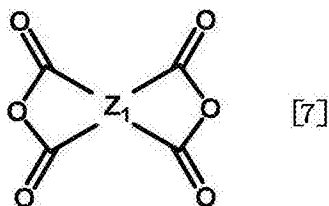


式 [6] 中, Y^1 是单键、 $-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$, 其中 a 为 1~15 的整数; Y^2 是单

键或(CH₂)_b-,其中b为1~15的整数;Y³是单键、-(CH₂)_c-、-O-、-CH₂O-、-COO-或OCO-,其中c为1~15的整数;Y⁴是选自苯环、环己基环及杂环的2价环状基团,或者是含有类固醇骨架的碳数12~25的2价有机基团,其中环状基团上任意的氢原子可被碳数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;Y⁵是选自苯环、环己基环及杂环的2价环状基团,其中环状基团上任意的氢原子可被碳数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;Y⁶是氢原子、碳数1~18的烷基、碳数1~18的含氟烷基、碳数1~18的烷氧基或碳数1~18的含氟烷氧基;n表示0~4的整数。

7.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,上述四羧酸二酐是以下式[7]所表示的化合物,

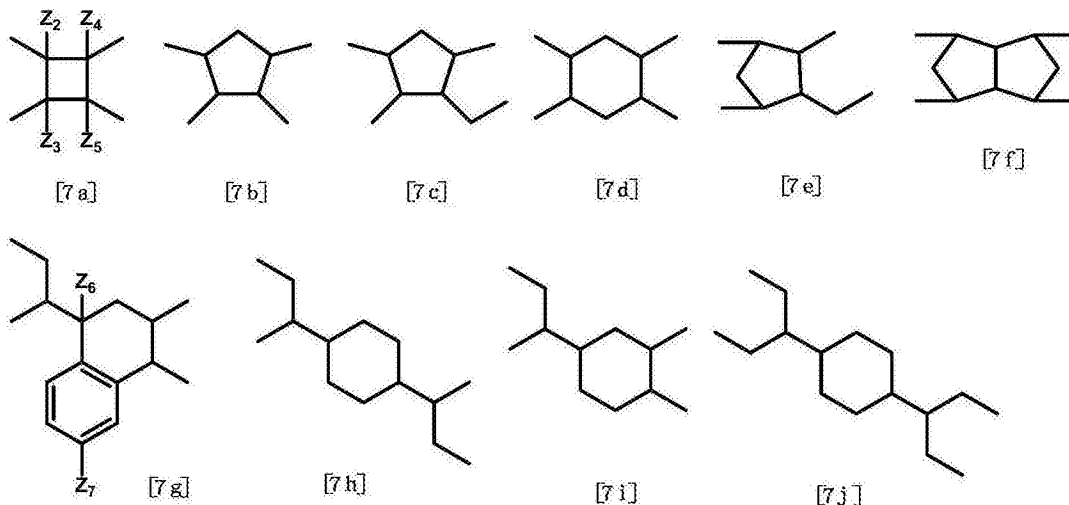
[化7]



式[7]中,Z₁为碳数4~13的4价有机基团、且含有碳数4~10的非芳香族环状烃基。

8.如权利要求7所述的组合物,其特征在于,Z₁是以下式[7a]~[7j]所表示的结构,

[化8]



式[7a]中,Z₂~Z₅为氢原子、甲基、氯原子或苯环,它们彼此可以相同或不同;式[7g]中,Z₆及Z₇为氢原子或甲基,它们彼此可以相同或不同。

9.液晶取向处理剂,其特征在于,含有权利要求1~8中的任一项所述的组合物。

10.液晶取向膜,其特征在于,由权利要求9所述的液晶取向处理剂获得。

11.液晶取向膜,其特征在于,使用权利要求9所述的液晶取向处理剂由喷墨法获得。

12.如权利要求10或11所述的液晶取向膜,其特征在于,被用于由在具备电极的一对基板间具有液晶层而构成的、经过下述工序而制造的液晶显示元件,该工序为:在上述一对基板间配置包含利用活性能量射线及热量中的至少一方进行聚合的聚合性化合物的液晶组合物,一边在上述电极间施加电压一边使上述聚合性化合物聚合。

13. 液晶显示元件,其特征在于,具有权利要求10或11所述的液晶取向膜。

14. 如权利要求13所述的液晶显示元件,其特征在于,其通过在具备电极和所述液晶取向膜的一对基板间具有液晶层而构成,并经过下述工序来制造,该工序为:在上述一对基板间配置包含利用活性能量射线及热量中的至少一方进行聚合的聚合性化合物的液晶组合物,一边在上述电极间施加电压一边使上述聚合性化合物聚合。

组合物、液晶取向处理剂、液晶取向膜及液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及膜的形成中所用的组合物、特别涉及液晶取向膜的形成中所用的液晶取向处理剂、所得的液晶取向膜及使用了该液晶取向膜的液晶显示元件。

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和绝缘性能等受到关注,在电子器件中被广泛用作层间绝缘膜及保护膜等。作为显示器件而公知的液晶显示元件中,由有机材料形成的有机膜被用作液晶取向膜。

[0003] 液晶取向膜是作为显示器件而被广泛使用的液晶显示元件的构成构件,形成于夹持液晶的基板表面,起到使液晶沿一定的方向取向的作用。而且,液晶取向膜除具有使液晶取向的作用外,还有控制液晶的预倾角的作用。

[0004] 近年来,在液晶显示元件实现高功能化、其使用范围扩大的过程中,还要求液晶取向膜具有用于抑制液晶显示元件的显示不良而实现高显示品质的性能及可靠性。

[0005] 现在,作为工业上使用的主要的液晶取向膜,广泛使用耐久性优异、适于控制液晶的预倾角的聚酰亚胺类有机膜。由该聚酰亚胺类有机膜形成的液晶取向膜可通过液晶取向处理剂、即包含作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸和/或对聚酰胺酸进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的溶液的组合物来形成。即、聚酰亚胺类的液晶取向膜通过将由聚酰亚胺的溶液或作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸的溶液形成的液晶取向处理剂涂布在基板上,通常在250℃左右的高温下进行烧成来形成(例如、参照专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利特开平09-278724号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 聚酰亚胺类的液晶取向膜通过将由聚酰亚胺的溶液或作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸的溶液形成的液晶取向处理剂涂布在基板上后烧成涂膜而形成,在涂布的时候,还要求提高涂布性,特别是提高对基板的浸润扩散性。在液晶取向膜形成工序中的涂布工序中,通过提高浸润扩散性,能抑制印刷涂布时小洞(日文:はじき)和气孔等缺陷的出现。

[0011] 聚酰亚胺类有机膜在电子器件中被广泛用作层间绝缘膜及保护膜等,可由含作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸或聚酰亚胺的溶液形成,与液晶取向膜同样要求提高涂布性。提高涂布性可有效抑制印刷涂布时的缺陷。

[0012] 于是,本发明的目的在于提供提高了涂布性、对基板的浸润扩散性高的能形成聚酰亚胺类有机膜的组合物、特别是能形成抑制了小洞和气孔等缺陷的出现的液晶取向膜的液晶取向处理剂、由该液晶取向处理剂得到的液晶取向膜、及具备该液晶取向膜的液晶显示元件。

[0013] 解决技术问题所采用的技术方案

[0014] 本发明具有以下要点。

[0015] (1) 一种组合物,其中,含有包括含有羧基的二胺化合物的二胺成分和四羧酸成分反应得到的聚酰亚胺前体和/或将聚酰亚胺前体酰亚胺化得到的聚酰亚胺,和下式[1]所示的化合物,

[0016] [化1]

[0017] $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_1$ [1]

[0018] 式[1]中, R_1 是碳数1~4的烷基。

[0019] (2) 上述(1)所述的组合物,其中,上式[1]所表示的化合物为下式[2]或下式[3]所表示的化合物,

[0020] [化2]

[0021] $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ [2]

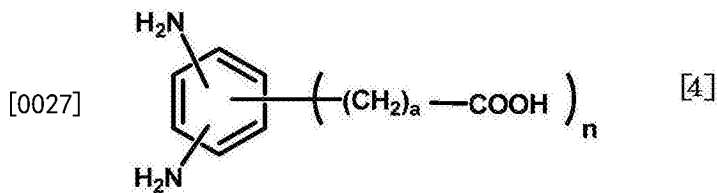
[0022] [化3]

[0023] $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ [3]。

[0024] (3) 上述(1)或(2)所述的组合物,其中,上述含有羧基的二胺化合物为含有 $-(\text{CH}_2)_a-\text{COOH}$ 基的二胺化合物,其中, a 为0~4的整数。

[0025] (4) 上述(1)~(3)中任一项所述的组合物,其中,上述含有羧基的二胺化合物为下式[4]所表示的结构二胺化合物,

[0026] [化4]

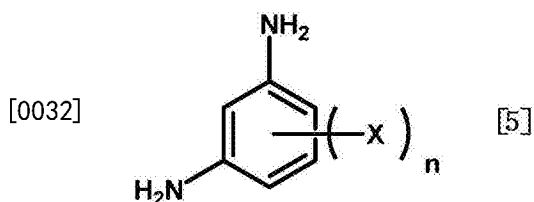


[0028] 式[4]中, a 表示0~4的整数, n 表示1~4的整数。

[0029] (5) 上述(1)~(4)中任一项所述的组合物,其中,所述二胺化合物的含量为上述二胺成分中的20~100摩尔%。

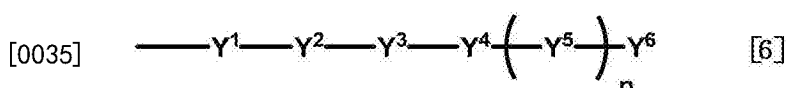
[0030] (6) 上述(1)~(5)中任一项所述的组合物,其中,上述的二胺成分中含有下式[5]所表示的结构二胺化合物,

[0031] [化5]



[0033] 式[5]中, X 为 $-(\text{CH}_2)_b-\text{OH}$ 基、碳数1~22的烃基、用碳数1~6的烃基取代了的二取代氨基或下式[6]表示的基团,其中 b 为0~4的整数, n 为1~4的整数,

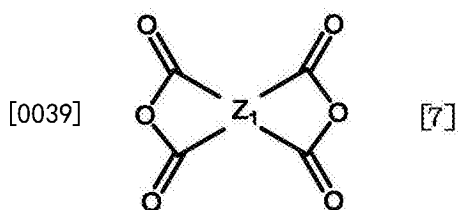
[0034] [化6]



[0036] 式[6]中, Y^1 是单键、 $-(CH_2)_a-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$, 其中a为1~15的整数; Y^2 是单键或 $(CH_2)_b-$, 其中b为1~15的整数; Y^3 是单键、 $-(CH_2)_c-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $OCO-$, 其中c为1~15的整数; Y^4 是选自苯环、环己基环及杂环的2价环状基团, 或者是含有类固醇骨架的碳数12~25的2价有机基团, 其中环状基团上任意的氢原子可被碳数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 是选自苯环、环己基环及杂环的2价环状基团, 其中环状基团上任意的氢原子可被碳数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^6 是氢原子、碳数1~18的烷基、碳数1~18的含氟烷基、碳数1~18的烷氧基或碳数1~18的含氟烷氧基; n表示0~4的整数。

[0037] (7) 上述(1)~(6)中任一项所述的组合物, 其中, 上述四羧酸二酐是以下式[7]所表示的化合物,

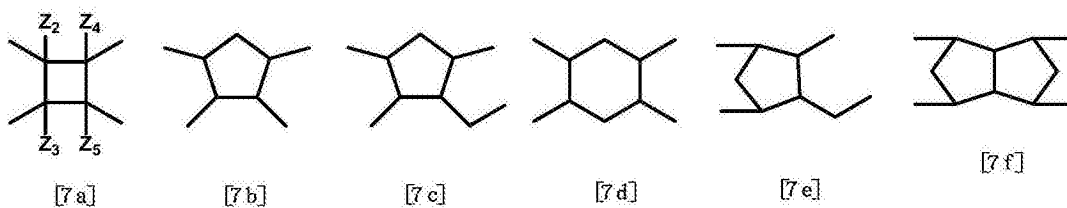
[0038] [化7]



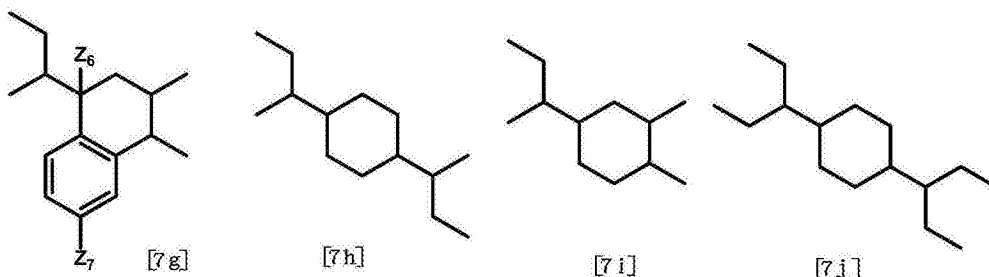
[0040] 式[7]中, Z_1 为碳数4~13的4价有机基团、且含有碳数4~10的非芳香族环状烃基。

[0041] (8) 上述(7)所述的组合物, 其中, Z_1 是以下式[7a]~[7j]所表示的结构,

[0042] [化8]



[0043]



[0044] 式[7a]中, $Z_2 \sim Z_5$ 为氢原子、甲基、氯原子或苯环, 它们彼此可以相同或不同; 式[7g]中, Z_6 及 Z_7 为氢原子或甲基, 它们彼此可以相同或不同。

[0045] (9) 液晶取向处理剂, 其中, 含有上述(1)~(8)中任一项所述的组合物。

[0046] (10) 液晶取向膜, 其由上述(9)所述的液晶取向处理剂获得。

[0047] (11) 液晶取向膜, 使用上述(9)所述的液晶取向处理剂, 由喷墨法获得。

[0048] (12) 上述(10)或(11)所述的液晶取向膜, 其被用于由在具备电极的一对基板间具有液晶层而构成的、经过下述工序而制造的液晶显示元件, 该工序为: 在上述一对基板间配置包含利用活性能量射线及热量中的至少一方进行聚合的聚合性化合物的液晶组合物, 一

边在上述电极间施加电压一边使上述聚合性化合物聚合。(13)液晶显示元件,其具有上述(10)或(11)所述的液晶取向膜。

[0049] (14)上述(13)所述的液晶显示元件,其通过在具备电极和所述液晶取向膜的一对基板间具有液晶层而构成,并经过下述工序来制造,该工序为:在上述一对基板间配置包含利用活性能量射线及热量中的至少一方进行聚合的聚合性化合物的液晶组合物,一边在上述电极间施加电压一边使上述聚合性化合物聚合。

[0050] 发明的效果

[0051] 根据本发明,可提供能够形成涂布性优良的聚酰亚胺类的膜的组合物。特别是可提供涂布性优良,能形成抑制了小洞和气孔等缺陷的出现的液晶取向膜的液晶取向处理剂。

[0052] 使用本发明的液晶取向处理剂获得的液晶取向膜可形成无缺陷的膜,具备这样的液晶取向膜的液晶显示元件具有高特性和可靠性。

具体实施方式

[0053] 聚酰亚胺类的膜、特别是聚酰亚胺类液晶取向膜的形成如上所述,将聚酰亚胺或聚酰亚胺前体溶于溶剂而得的聚酰亚胺的溶液、或聚酰亚胺前体的溶液涂布于基板,并通过通常为200~300℃左右的温度下的烧成来形成。

[0054] 在聚酰亚胺类液晶取向膜的形成中,使用作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸的时候,通过加热进行聚酰胺酸的脱水闭环反应(热酰亚胺化)。

[0055] 另一方面,使用聚酰亚胺的溶液形成聚酰亚胺类液晶取向膜的时候,烧成工序的主要目的是从涂膜中除去溶剂。

[0056] 因此,使用聚酰亚胺溶液时的加热温度虽受所使用的溶剂的沸点的影响,但通常比使用聚酰胺酸的时候低。

[0057] 为形成聚酰亚胺类液晶取向膜而制备聚酰亚胺溶液的时候,由于必须使通常难以溶解的聚酰亚胺溶解,因此需要使用适当的溶剂。以往对于聚酰亚胺,选择使用N-甲基-2-吡咯烷酮(以下称为NMP)等极性溶剂。极性溶剂具有高表面张力特性,NMP也具有高表面张力特性。因此,在使用将NMP作为溶剂的聚酰亚胺溶液向基板涂布的时候,基板上的浸润扩散特性不良。其结果是,在涂膜上产生小洞和气孔等印刷涂布缺陷,有时难以形成特性均一的高品质液晶取向膜。

[0058] 如果聚酰亚胺溶液的制备能够使用具有更低表面张力的溶剂,则可使聚酰亚胺溶液的基板涂布性良好,能抑制小洞和气孔等印刷涂布缺陷的发生。

[0059] 即、如果能选择更低表面张力特性的溶剂溶解聚酰亚胺而制备聚酰亚胺溶液,则能够实现良好的涂布特性。这样的涂布性的提高,在电子器件的绝缘膜和保护膜等聚酰亚胺类的膜的形成中是必要的。涂布性的提高,可形成小洞和气孔等印刷涂布时发生的缺陷少、更均一的聚酰亚胺膜。

[0060] 由此可知,为了形成聚酰亚胺类的膜,特别是聚酰亚胺液晶取向膜,改善聚酰亚胺在溶剂中的溶解性的同时,需要对溶剂进行选择。所选择的溶剂,在考虑涂布性的同时,希望具备更低的表面张力特性。同时该情况下,需要选择与溶剂溶解性对应的聚酰亚胺结构。

[0061] 本发明人发现,通过使用特定结构的二胺化合物可获得具有特定结构的聚酰亚胺

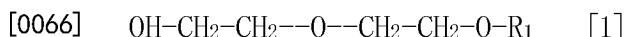
前体,而且通过对该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化,可获得溶解性得到改善的聚酰亚胺。与此同时,发现了能溶解该聚酰亚胺且低表面张力的化合物(也称为溶剂)。

[0062] 即、本发明中,能够得到将特定结构的聚酰亚胺溶解于特定溶剂中所得的组合物,并可构成液晶取向处理剂。同时,由获得的组合物得到的液晶取向处理剂的涂布性良好,适于形成液晶取向膜。获得的液晶取向膜适于提供高可靠性的液晶显示元件。

[0063] 本发明的组合物含有使聚酰亚胺前体脱水闭环得到的聚酰亚胺。该组合物,特别地,能够构成液晶取向处理剂。

[0064] 本发明的组合物的特征在于,含有包括含有羧基的二胺化合物的二胺成分和四羧酸成分反应得到的聚酰亚胺前体和/或将聚酰亚胺前体酰亚胺化得到的聚酰亚胺,和下式[1]所示的化合物。

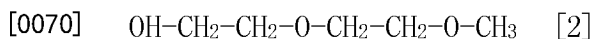
[0065] [化9]



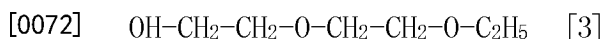
[0067] 式[1]中, R_1 是碳数1~4的烷基。

[0068] 上式[1]所表示的化合物,优选下式[2]或下式[3]所表示的化合物。式[1]所表示的化合物优选作为溶剂被包含在组合物中。

[0069] [化10]

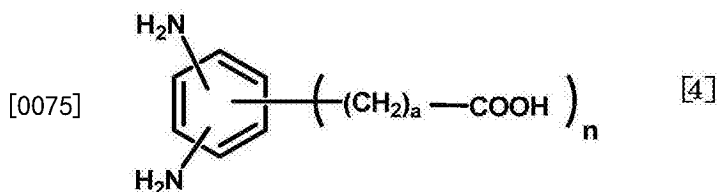


[0071] [化11]



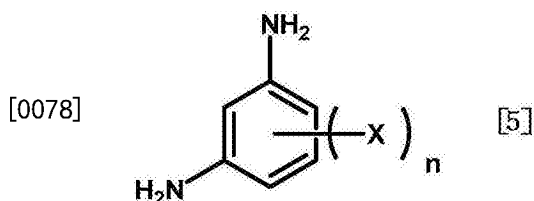
[0073] 形成聚酰亚胺前体的二胺成分,优选包含下式[4]的含有羧基的二胺化合物。另外,也可含有其他第2二胺化合物。作为第2二胺化合物,优选下式[5]所表示的结构的二胺化合物。

[0074] [化12]



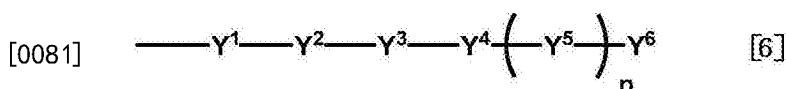
[0076] 式[4]中, a 表示0~4的整数, n 表示1~4的整数。

[0077] [化13]



[0079] 式[5]中, X 为 $-(\text{CH}_2)_b-\text{OH}$ 基(b 为0~4的整数)、碳数1~22的烃基、用碳数1~6的烃基取代了的二取代氨基或下式[6]表示的基团, n 为0~4的整数。

[0080] [化14]



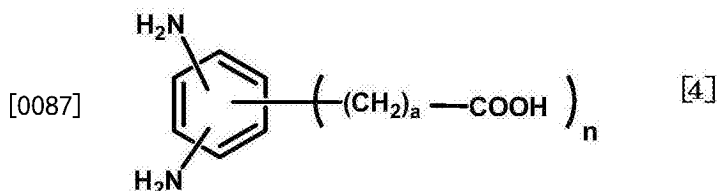
[0082] 式[6]中, Y^1 是单键、 $-(CH_2)_a-$ (a 为1~15的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $OCO-$ 。 Y^2 是单键或 $(CH_2)_b-$ (b 为1~15的整数)。 Y^3 是单键、 $-(CH_2)_c-$ (c 为1~15的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $OCO-$ 。 Y^4 是选自苯环、环己基环及杂环的2价环状基团,或者是含有类固醇骨架的碳数12~25的2价有机基团,其中环状基团上任意的氢原子可被碳数1~3的烷基、碳数1~3的烷氧基、碳数1~3的含氟烷基、碳数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代。 Y^5 是选自苯环、环己基环及杂环的2价环状基团,其中环状基团上任意的氢原子可被碳数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^6 是氢原子、碳数1~18的烷基、碳数1~18的含氟烷基、碳数1~18的烷氧基或碳数1~18的含氟烷氧基。 n 表示0~4的整数。

[0083] <含有羧基的二胺化合物>

[0084] 本发明中为得到聚酰亚胺前体而使用的含有羧基的二胺化合物,优选分子内含有 $-(CH_2)_a-COOH$ 基 (a 为0~4的整数)的二胺化合物。

[0085] 例如,可例举下式[4]所表示的结构二胺化合物。

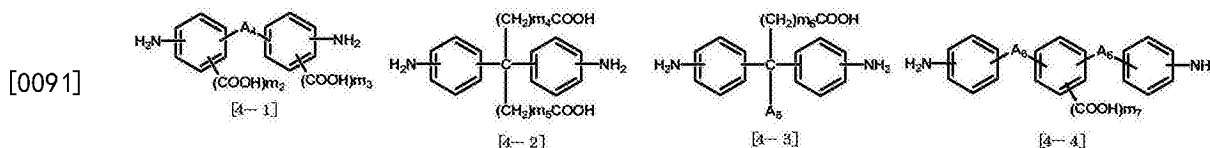
[0086] [化15]



[0088] 式[4]中, a 表示0~4的整数, n 表示1~4的整数。

[0089] 进一步可例举下式[4-1]~[4-4]所表示的分子内含有羧基的二胺化合物。

[0090] [化16]



[0092] 式[4-1]中, A_4 为单键、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CF_3)-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 或 $N(CH_3)CO-$; m_2 及 m_3 分别为0~4的整数,且 m_2+m_3 为1~4的整数。

[0093] 式[4-2]中, m_4 及 m_5 分别为1~5的整数。

[0094] 式[4-3]中, A_5 为碳数1~5的直链状或支链状烷基, m_6 为1~5的整数。

[0095] 式[4-4]中, A_6 是单键、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CF_3)-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 或 $N(CH_3)CO-$, m_7 是1~4的整数。

[0096] 含有羧基的二胺化合物的使用量,优选占全部二胺成分的10~100摩尔%,更优选20~100摩尔%。

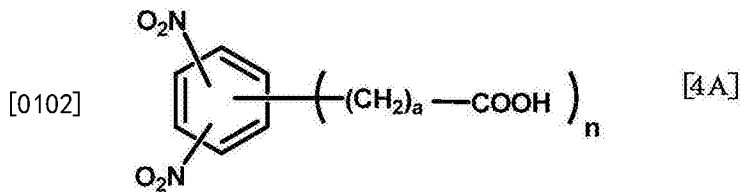
[0097] 上述含有羧基的二胺化合物,也可以根据作为组合物时在溶剂中的溶解性和涂布性、作为液晶取向膜后的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性,使用1种或将2种以上混合使用。

[0098] <二胺化合物的合成方法>

[0099] 对制造以式[4]表示的二胺化合物的方法没有特别限定,作为较好的方法,可例举以下方法。

[0100] 例如,式[4]所表示的二胺化合物可通过合成下式[4A]所表示的二硝基体后,再还原硝基使其转化成氨基来获得。

[0101] [化17]



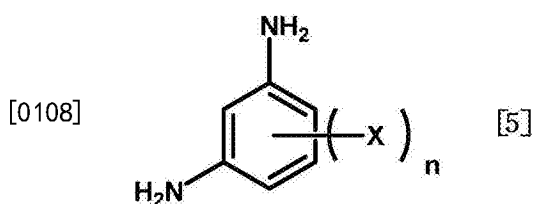
[0103] 式[4A]中,a表示0~4的整数,n表示1~4的整数。

[0104] 还原二硝基化合物的方法没有特别的限定,通常是通过使用钨-碳、氧化铂、阮内镍、铂黑、铈-氧化铝、硫化铂碳等作为催化剂,在乙酸乙酯、甲苯、四氢呋喃、二噁烷、醇类溶剂等溶剂中,用氢气、肼、氯化氢等进行还原的方法。

[0105] <第2二胺化合物>

[0106] 本发明的组合物中含有的二胺成分可包括下式[5]表示的二胺化合物作为第2二胺化合物。

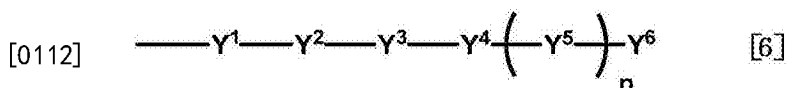
[0107] [化18]



[0109] 式[5]中,X是取代基.n表示0~4的整数。

[0110] 具体而言,式[5]中X表示 $-(CH_2)_b-OH$ 基(b为0~4的整数)、碳数1~22的烃基、用碳数1~6的烃基取代了的二取代氨基或下式[6]表示的基团。

[0111] [化19]



[0113] 式[6]中, Y^1 是单键、 $-(CH_2)_a-$ (a为1~15的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $OCO-$ 。其中,从容易进行侧链结构的合成的观点考虑,优选单键、 $-(CH_2)_a-$ (a为1~15的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 或 $COO-$,更优选单键、 $-(CH_2)_a-$ (a为1~10的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 或 $COO-$ 。

[0114] 式[6]中, Y^2 是单键或 $(CH_2)_b-$ (b为1~15的整数)。其中,优选单键或 $(CH_2)_b-$ (b为1~10的整数)。

[0115] 式[6]中, Y^3 是单键、 $-(CH_2)_c-$ (c为1~15的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $OCO-$ 。其中,从容易进行侧链结构的合成的观点考虑,优选单键、 $-(CH_2)_c-$ (c为1~15的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $OCO-$,更优选单键、 $-(CH_2)_c-$ (c为1~10的整数)、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $OCO-$ 。

[0116] 式[6]中, Y^4 是选自苯环、环己烷环及杂环的2价环状基团(这些环状基团上的任意的氢原子可以被碳数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)、或含有类固醇骨架的碳数12~25的2价有机基团。其中,优选选自

苯环及环己烷环的2价环状基团或含有类固醇骨架的碳数12~25的2价有机基团。

[0117] 式[6]中, Y^5 是选自苯环、环己烷环及杂环的2价环状基团, 这些环状基团上的任意的氢原子可以被碳数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。

[0118] 式[6]中, n 为0~4的整数。优选0~2的整数。

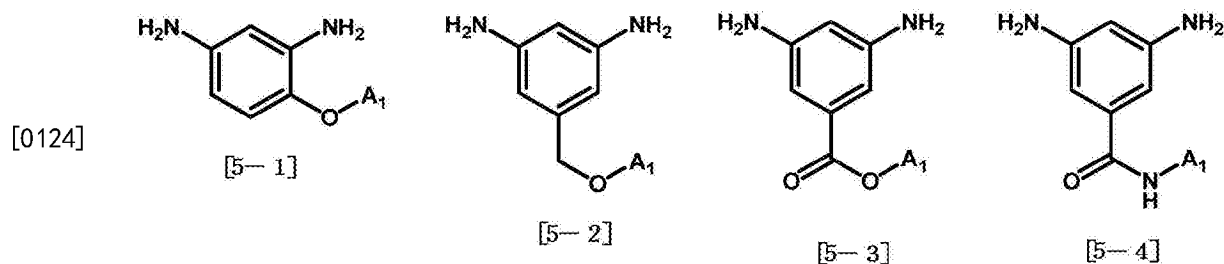
[0119] 式[6]中, Y^6 是碳数1~18的烷基、碳数1~18的含氟烷基、碳数1~18的烷氧基或碳数1~18的含氟烷氧基。其中, 优选碳数1~18的烷基、碳数1~10的含氟烷基、碳数1~18的烷氧基或碳数1~10的含氟烷氧基。更优选碳数1~12的烷基或碳数1~12的烷氧基。进一步优选碳数1~9的烷基或碳数1~9的烷氧基。

[0120] 作为构成式[5]的取代基X的、式[6]中的 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 及 n 的较好组合, 可例举与国际公开公报W02011/132751(2011.10.27公开)的第13页~第34页的表6~表47所记载的(2-1)~(2-629)同样的组合。并且, 本发明中的 Y^1 ~ Y^6 在国际公开公报的各表表示为Y1~Y6, 因此用 Y^1 ~ Y^6 将Y1~Y6替换即可。

[0121] 以下例举式[5]所表示的结构第2二胺化合物的具体例, 但并不局限于这些例子。

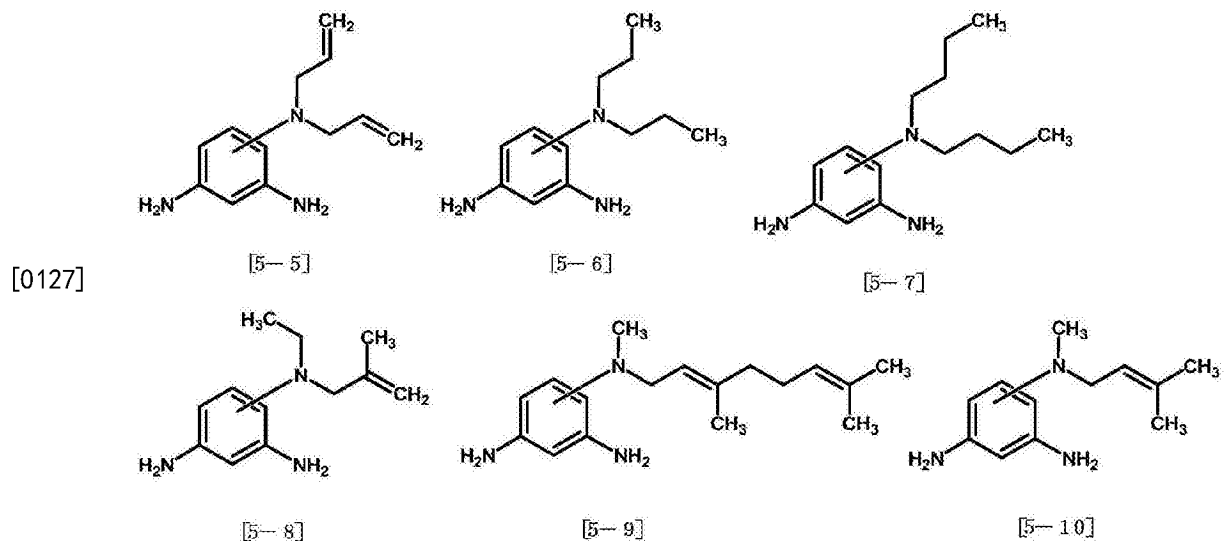
[0122] 即、除了间苯二胺、2,4-二甲基-间苯二胺、2,6-二氨基苯、2,4-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯酚、3,5-二氨基苄醇、2,4-二氨基苄醇、4,6-二氨基间苯二酚之外, 可举例下式[5-1]~[5-41]所表示的结构二胺化合物。

[0123] [化20]



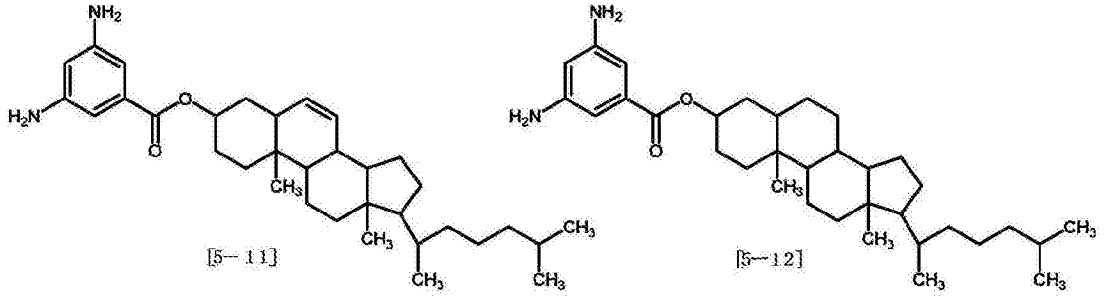
[0125] (式[5-1]~[5-4]中, A_1 为碳数1~22的烷基或含氟烷基。)

[0126] [化21]



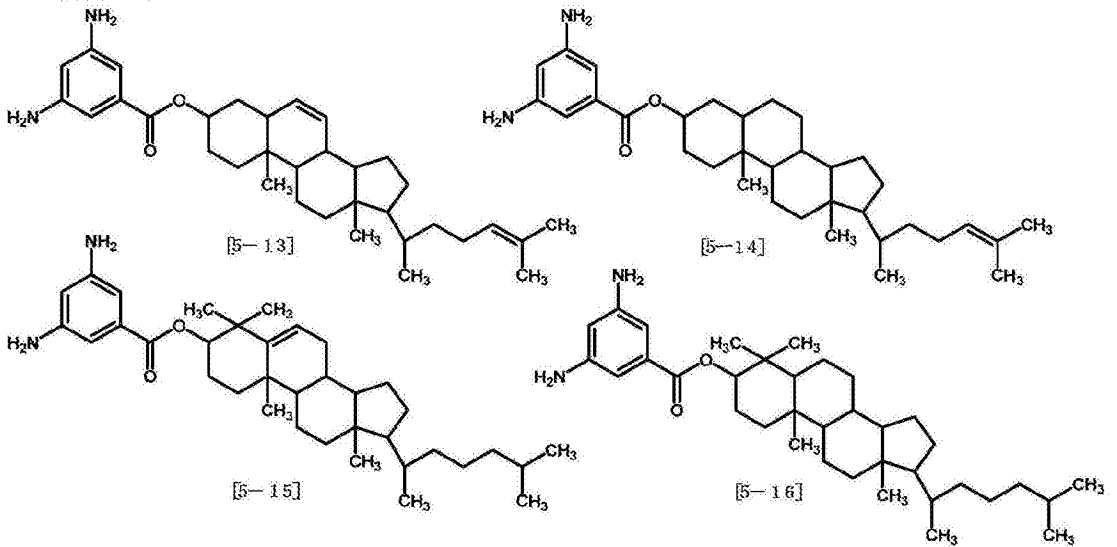
[0128] [化22]

[0129]



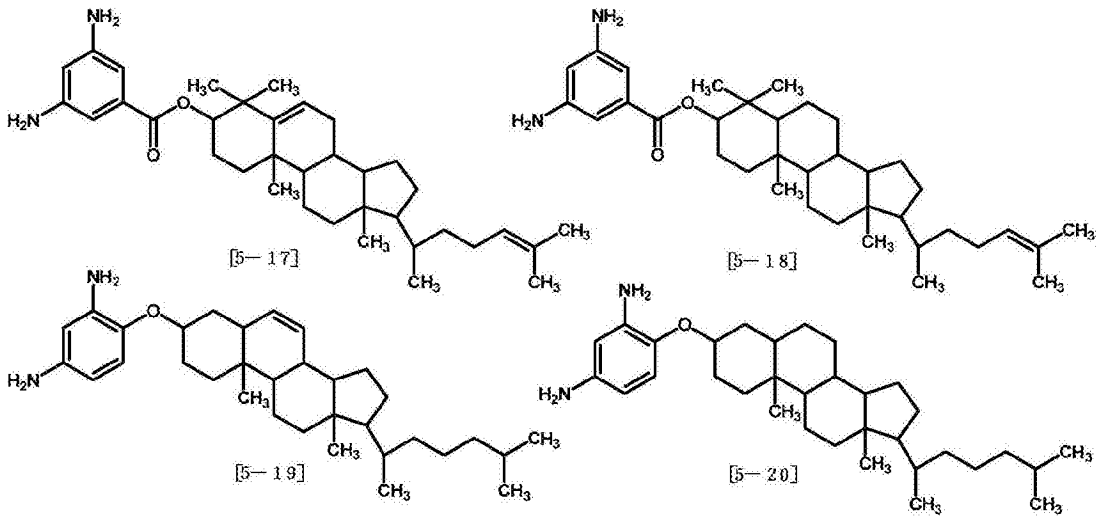
[0130] [化23]

[0131]

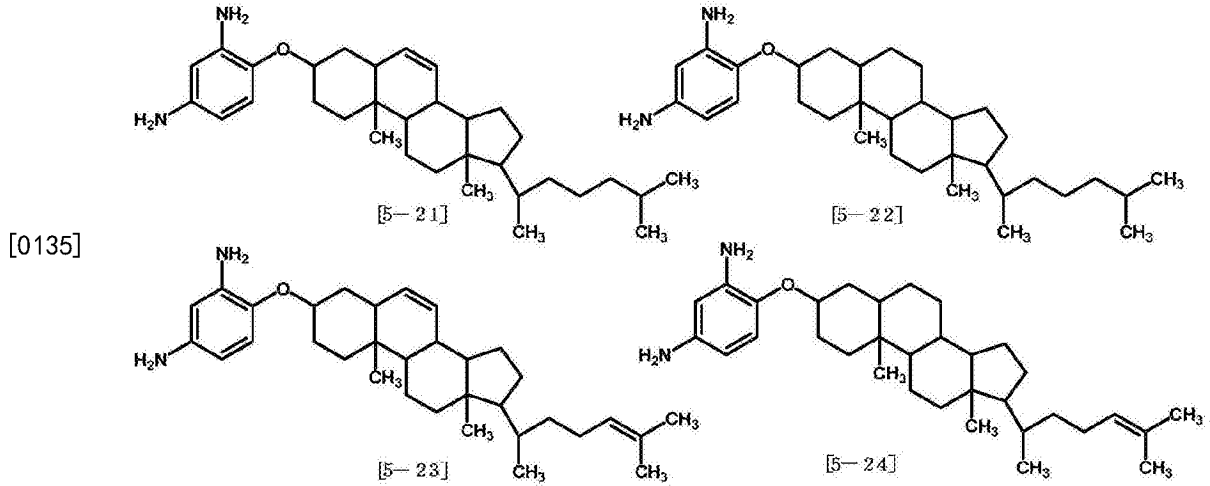


[0132] [化24]

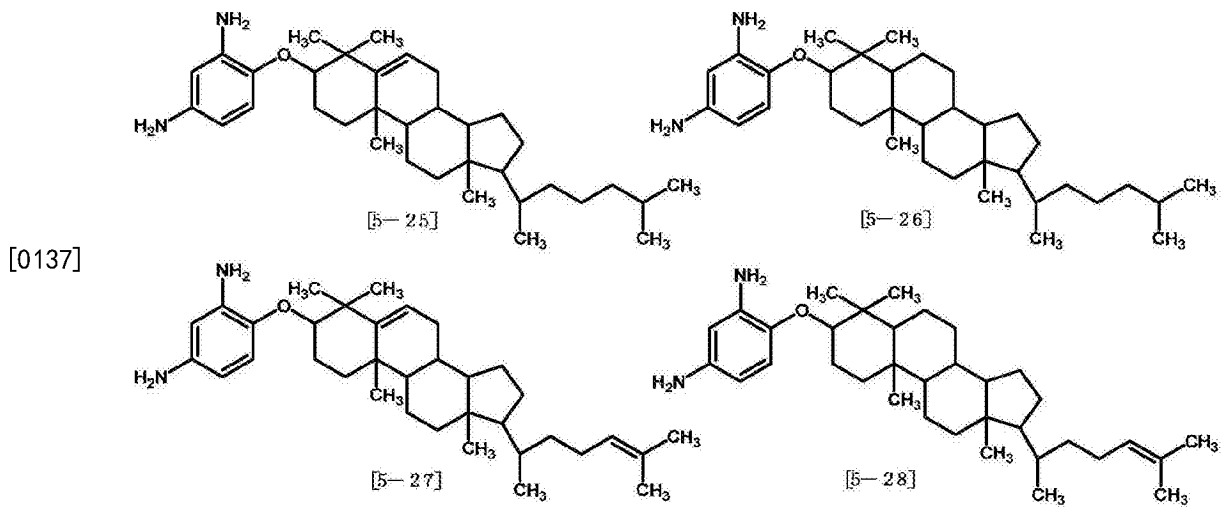
[0133]



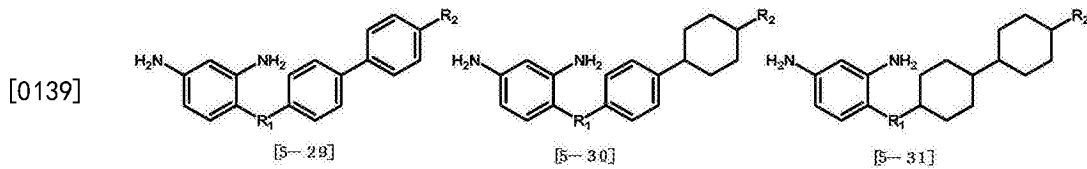
[0134] [化25]



[0136] [化26]

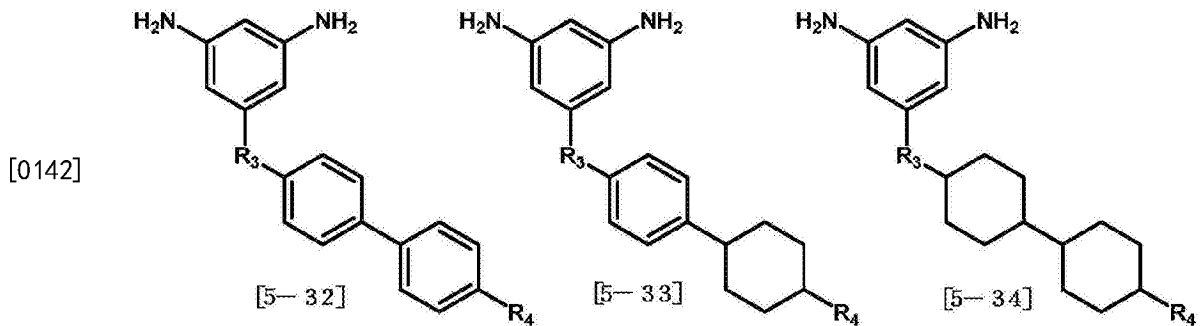


[0138] [化27]



[0140] (式 [5-29] ~ [5-31] 中, R₁ 为 -O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-COOCH₂- 或 CH₂OOC-, R₂ 为碳数 1 ~ 22 的烷基、烷氧基、含氟烷基或含氟烷氧基。)

[0141] [化28]

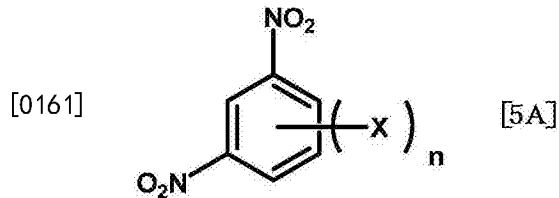


[0143] (式 [5-32] ~ [5-34] 中, R₃ 为 -COO-、-OCO-、-COOCH₂-、-CH₂OOC-、-CH₂O-、-OCH₂- 或

[0158] 对制造以式 [5] 表示的二胺化合物的方法没有特别限定,作为较好的方法,可例举以下方法。

[0159] 例如,式 [5] 所表示的二胺化合物可通过合成下式 [5A] 所表示的二硝基体后,再还原硝基使其转化成氨基来获得。

[0160] [化33]



[0162] 还原二硝基化合物的方法没有特别的限定,通常是通过使用钨-碳、氧化铂、阮内镍、铂黑、铈-氧化铝、硫化铂碳等作为催化剂,在乙酸乙酯、甲苯、四氢呋喃、二噁烷、醇类溶剂等溶剂中,用氢气、肼、氯化氢等进行还原的方法。另外,式 [5A] 中的X及n与上述的第2二胺化合物的式 [5] 中的定义相同。

[0163] <其他的二胺化合物>

[0164] 在不破坏本发明的效果的范围,可使用分子内含有羧基的二胺化合物、式 [5] 所表示的结构的其他结构的二胺化合物(称为其他二胺化合物)。可将它们并用得到聚酰亚胺前体后制得聚酰亚胺,制备含有所得聚酰亚胺的组合物作为液晶取向处理剂。

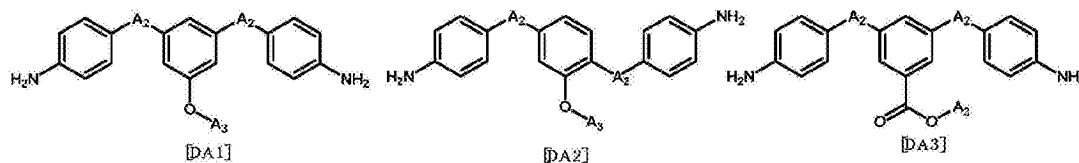
[0165] 以下例举其他的二胺化合物的具体例。

[0166] 作为其他二胺化合物,例如可例举:对苯二胺、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'-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'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、2,2'-二氨基二苯醚、2,3'-二氨基二苯醚、4,4'-磺酰基双苯胺、3,3'-磺酰基双苯胺、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'-二氨基二苯硫醚、3,3'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯胺、3,3'-二氨基二苯胺、3,4'-二氨基二苯胺、2,2'-二氨基二苯胺、2,3'-二氨基二苯胺、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

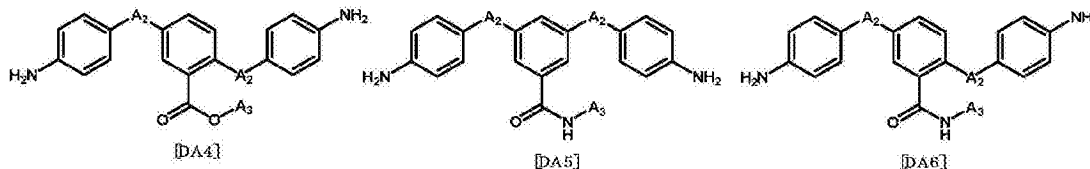
双(亚甲基)]二苯胺、3,4'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,4'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,3'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,3'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、1,4-亚苯基双[(4-氨基苯基)甲酮]、1,4-亚苯基双[(3-氨基苯基)甲酮]、1,3-亚苯基双[(4-氨基苯基)甲酮]、1,3-亚苯基双[(3-氨基苯基)甲酮]、1,4-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,4-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、双(4-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(3-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(4-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-双(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；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；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；等。

[0167] 此外,作为其他的二胺化合物,还可以例举在二胺侧链上具有烷基、含氟烷基、芳香环、脂肪族环或杂环的二胺化合物,或者具有由它们构成的大环状取代物的二胺化合物等。具体而言,可以例示以下式[DA1]~[DA13]所表示的二胺。

[0168] [化34]

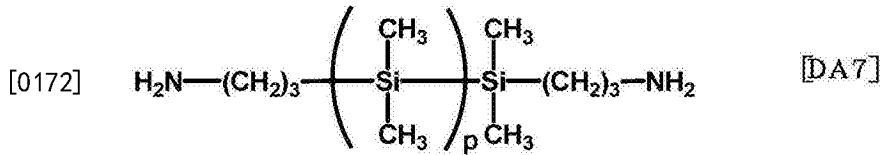


[0169]



[0170] (式[DA1]~[DA6]中,A₂为-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-或NH-,A₃为碳数1~22的直链状或支链状烷基、或碳数1~22的直链状或者支链状含氟烷基。)

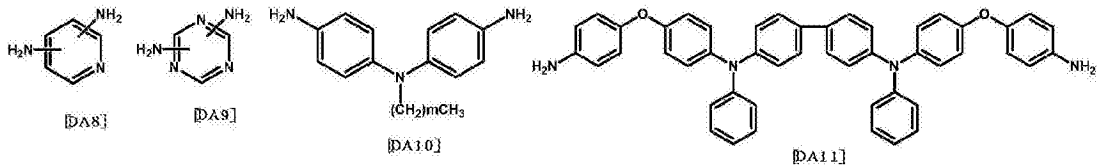
[0171] [化35]



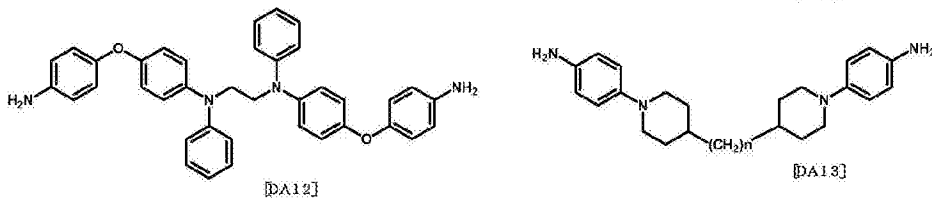
[0173] (式 [DA7] 中, p 为 1~10 的整数。)

[0174] 在不破坏本发明的效果的范围, 可使用下式 [DA8]~[DA13] 所表示的二胺化合物。

[0175] [化36]

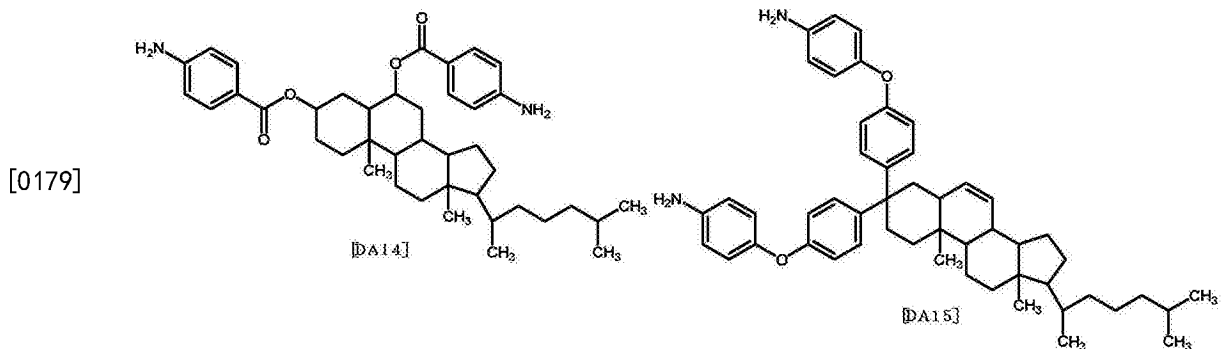


[0176]



[0177] (式 [DA10] 中, m 为 0~3 的整数, 式 [DA13] 中, n 为 1~5 的整数。) 并且, 也可使用下式 [DA14] 及式 [DA15] 所表示的二胺化合物。

[0178] [化37]

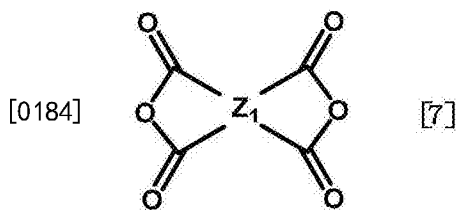


[0180] 上述其他的二胺化合物, 也可以根据作为组合物时在溶剂中的溶解性和涂布性, 作为液晶取向膜后的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等在液晶取向膜中的重要特性, 使用 1 种或将 2 种以上混合使用。

[0181] <四羧酸二酐成分>

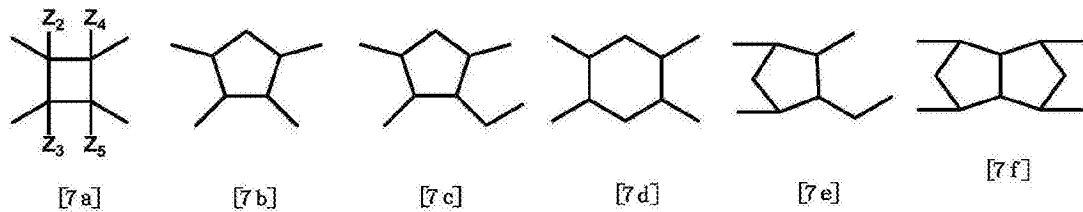
[0182] 为了得到本发明的聚酰亚胺前体, 优选使用以下式 [7] 所表示的具有脂环结构的四羧酸二酐 (也称为特定四羧酸二酐) 作为四羧酸二酐成分的一部分。

[0183] [化38]

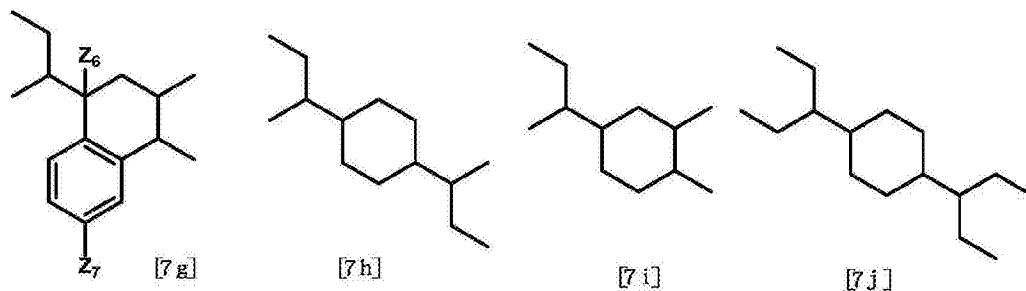


[0185] 式 [7] 中, Z_1 是碳数 4~13 的 4 价有机基团, 且含有碳数 4~10 的非芳香族环状烃基。具体而言, 优选下式 [7a]~[7j] 所表示的基团。

[0186] [化 39]



[0187]



[0188] 式 [7a] 中, $Z_2 \sim Z_5$ 是氢原子、甲基、氯原子或苯环, 各基团彼此可以相同或不同。

[0189] 式 [7g] 中, Z_6 及 Z_7 是氢原子或甲基, 各基团彼此可以相同或不同。

[0190] 式 [7] 中, 从聚合反应性及合成的容易性考虑, Z_1 基团优选式 [7a]、式 [7c]、式 [7d]、式 [7e]、式 [7f] 或式 [7g] 所表示的基团。其中, 更优选式 [7a]、式 [7e]、式 [7f] 或式 [7g] 所表示的基团, 特别优选式 [7e] 或式 [7f]。

[0191] 使用式 [7f] 结构的四羧酸二酐的时候, 使其占全部四羧酸二酐成分的 20 质量% 以上, 可得到所希望的效果。更优选在 30 质量% 以上。也可使聚酰亚胺合成中使用的四羧酸二酐成分全部为式 [7f] 的四羧酸二酐。

[0192] 在不破坏本发明的效果的范围内, 可使用特定四羧酸二酐以外的其他四羧酸成分。

[0193] 作为其他的四羧酸成分, 可例举: 四羧酸、四羧酸二酰卤、四羧酸二酐、四羧酸的羧酸基被二烷基酯化了的酯化物、四羧酸二酰卤的羧酸基被二烷基酯化了的酯化物等。

[0194] 作为其具体例, 例如可例举: 均苯四甲酸、2,3,6,7-萘四甲酸、1,2,5,6-萘四甲酸、1,4,5,8-萘四甲酸、2,3,6,7-蒽四甲酸、1,2,5,6-蒽四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、2,3,3',4'-联苯四甲酸、双(3,4-二羧基苯基)醚、3,3',4,4'-二苯酮四甲酸、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-吡啶四甲酸、2,6-双(3,4-二羧基苯基)吡啶、3,3',4,4'-二苯砜四甲酸、3,4,9,10-菲四甲酸、1,3-二苯基-1,2,3,4-环丁烷四甲酸等。

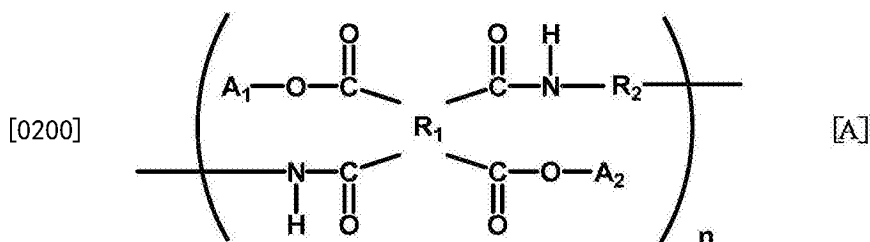
[0195] 考虑到形成的液晶取向膜的液晶取向性、电压保持特性、蓄积电荷等特性, 可从上述的四羧酸成分中选择 1 种或 2 种以上使用。

[0196] <特定聚合物及溶剂>

[0197] 本发明的特定聚合物是指, 由包括含有羧基的二胺化合物的二胺成分和四羧酸成分反应得到的聚酰亚胺前体(聚酰胺酸)和/或使该聚酰亚胺前体脱水闭环而得到的聚酰亚胺构成的聚合物。

[0198] 本发明的聚酰亚胺前体为下式 [A] 所表示的结构。

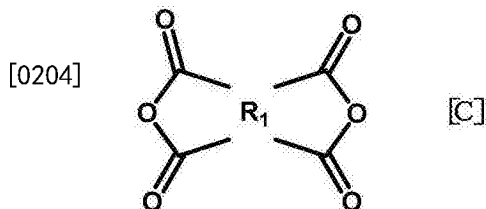
[0199] [化40]



[0201] (式 [A] 中, R_1 是 4 价有机基团, R_2 是 2 价有机基团, A_1 及 A_2 是氢原子或碳数 1~8 的烷基, 各基团可以彼此相同或不同, n 表示正整数)。

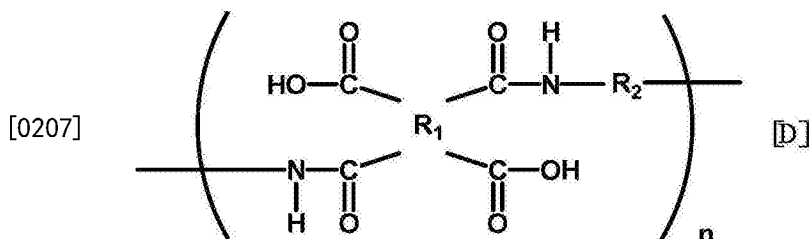
[0202] 本发明的特定聚合物, 从通过采用以下式 [B] 所表示的二胺成分和下式 [C] 所表示的四羧酸二酐作为原料可比较简便地获得的理由考虑, 优选由下式 [D] 所表示的重复单元的结构式构成的聚酰胺酸酰亚胺化而得的聚酰亚胺。

[0203] [化41]



[0205] (式 [B] 及式 [C] 中, R_1 及 R_2 具有与式 [A] 中的定义相同的意义)。

[0206] [化42]



[0208] (式 [B] 及式 [C] 中, R_1 及 R_2 具有与式 [A] 中的定义相同的意义)。

[0209] 特定聚合物的合成方法没有特别限定, 通常如上所述由二胺成分和四羧酸成分反应得到。因此, 从聚酰亚胺前体获得的聚酰亚胺, 由二胺成分和四羧酸成分反应获得的聚酰亚胺前体制备而成。

[0210] 一般而言, 可通过使选自四羧酸及其衍生物的至少 1 种的四羧酸成分和由 1 种或多种二胺化合物构成的二胺成分反应来获得聚酰胺酸。具体而言, 可使用下述方法: 使四羧酸二酐和二胺成分缩聚而获得聚酰胺酸的方法, 使四羧酸和二胺成分进行脱水缩聚反应而获得聚酰胺酸的方法, 或者使四羧酸二酰卤和二胺成分缩聚而获得聚酰胺酸的方法。

[0211] 为了获得聚酰胺酸烷基酯, 可使用下述方法: 使羧酸基进行二烷基酯化而得的四羧酸和二胺成分缩聚的方法, 使羧酸基进行二烷基酯化而得的四羧酸二酰卤和二胺成分缩聚的方法, 或者将聚酰胺酸的羧基转化成酯的方法。

[0212] 为了获得聚酰亚胺,可使用使上述的聚酰胺酸或聚酰胺酸烷基酯闭环制成聚酰亚胺的方法。

[0213] 本发明的特定聚合物,通过使包括分子内含有羧基的二胺化合物的二胺成分与上述具有脂环结构的四羧酸成分反应而获得,或者进而将所得的聚酰亚胺前体酰亚胺化而获得特定聚合物。

[0214] 上述由二胺成分与四羧酸成分获得的特定聚合物在溶剂中的溶解性有所提高。而且含有特定溶剂的组合物的涂布性也有提高。

[0215] 为了获得本发明的特定聚合物,优选使用上式[4]所表示的结构二胺化合物,其使用量优选为获得聚酰亚胺的反应中所采用的二胺成分全体的10~100摩尔%,更优选20~100摩尔%。

[0216] 在为了获得本发明的特定聚合物而使用的二胺成分含有上式[5]所表示的结构二胺化合物的时候,其使用量优选为获得特定聚合物的反应中使用的二胺成分全体的90摩尔%以下,更优选80摩尔%以下。此时,从与分子内含有羧基的二胺化合物的较好使用量的关系考虑,优选20摩尔%以上。

[0217] 为了获得本发明的特定聚合物,可使用公知的合成方法,通过二胺成分与四羧酸成分的反应获得聚酰胺酸,然后得到聚酰亚胺。作为获得聚酰胺酸的方法,可使用例如二胺成分与四羧酸成分在有机溶剂中反应的方法。该方法由于在有机溶剂中以较高的效率进行反应且产生的副产物少,因此从该方面考虑是优选的。

[0218] 在后文描述的适当有机溶剂中合成聚酰亚胺前体,进行脱水闭环反应获得聚酰亚胺后,分离聚酰亚胺,通过溶解在含有选自上式[1]所表示的化合物的至少1种化合物的溶剂中,可获得本发明的组合物。

[0219] 作为用于二胺成分和四羧酸成分的反应的有机溶剂,只要是生成的聚酰亚胺前体可溶解的溶剂,则没有特别限定。

[0220] 作为其具体例,可例举:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲亚砜、 γ -丁内酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮、甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮等。

[0221] 这些有机溶剂可以单独使用,也可以混合使用。此外,即使是不能溶解聚酰亚胺前体的溶剂,也可以在生成的聚酰亚胺前体不析出的范围内混合入上述有机溶剂后使用。另外,因为有机溶剂中的水分阻碍聚合反应,并且成为使生成的聚酰亚胺前体水解的原因,所以较好使用脱水干燥后的有机溶剂。

[0222] 也可以使用下述方法:在使二胺成分和四羧酸成分在有机溶剂中反应时,对将二胺成分分散或溶解于有机溶剂后的溶液进行搅拌,再直接添加四羧酸成分或者将四羧酸成分分散或溶解在有机溶剂中进行添加的方法。此外,相反地还可以例举下述方法:在将四羧酸成分分散或溶解于有机溶剂中而得的溶液中添加二胺成分的方法、或交替地添加四羧酸成分和二胺成分的方法等。本发明中,可以使用这些方法中的任一种。此外,在二胺成分或四羧酸成分由多种化合物构成的情况下,可以使其在预先混合的状态下反应,也可以使其分别依次反应,还可以使分别反应而得的低分子量聚合物混合反应来获得高分子量聚合物。

[0223] 二胺成分和四羧酸成分反应的温度可在-20~150℃的范围内任意选择,但考虑到

反应效率,较好在 $-5\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围内。此外,反应可以在任意的浓度下进行。但是,如果浓度过低,则难以获得高分子量的聚酰亚胺前体。另一方面,如果浓度过高,则反应液的粘性变得过高而难以进行均匀的搅拌。因此,优选 $1\sim 50$ 质量%,更优选 $5\sim 30$ 质量%。此外,也可以反应初期在高浓度下进行,之后追加有机溶剂。

[0224] 在用于获得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 $0.8\sim 1.2$ 。与通常的缩聚反应相同,该摩尔比越接近于 1.0 ,生成的聚合物的分子量越大。因此,可以根据情况进行适当选择,从而确定总摩尔比。

[0225] 本发明的聚酰亚胺可通过如上述使聚酰亚胺前体脱水闭环来获得。该聚酰亚胺作为用于得到液晶取向膜的聚合物是有用的。

[0226] 本发明的聚酰亚胺中,聚酰亚胺前体的脱水闭环率(酰亚胺化率)不需要一定为 100% ,可以根据用途或目的在例如 $35\sim 95\%$ 的范围内、更好在 $45\sim 80\%$ 的范围内进行调整。

[0227] 作为使聚酰亚胺前体酰亚胺化的方法,可例举直接加热聚酰亚胺前体的溶液的热酰亚胺化,在聚酰亚胺前体的溶液中添加催化剂的催化酰亚胺化等。

[0228] 使聚酰亚胺前体在溶液中进行热酰亚胺化时的温度为 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、优选 $120\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。聚酰亚胺前体的酰亚胺化较好在将由酰亚胺化反应生成的水除去至反应体系外的同时进行。

[0229] 聚酰亚胺前体的催化酰亚胺化可通过在聚酰亚胺前体溶液中添加碱性催化剂和酸酐,且在 $-20\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、较好在 $0\sim 180^{\circ}\text{C}$ 下搅拌而进行。碱性催化剂的量为酰胺酸基的 $0.5\sim 30$ 摩尔倍,较好是 $2\sim 20$ 摩尔倍,酸酐的量为酰胺酸基的 $1\sim 50$ 摩尔倍,较好是 $3\sim 30$ 摩尔倍。

[0230] 作为碱性催化剂,可例举吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等。其中优选吡啶,因为其具有使反应进行的合适的碱性。

[0231] 作为酸酐,可例举乙酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐等。其中优选乙酸酐,因为其具有反应结束后易于纯化的特点。采用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。

[0232] 从聚酰亚胺的反应溶液中回收生成的聚酰亚胺时,将反应溶液投入到沉淀溶剂中使其沉淀即可。作为用于沉淀的沉淀溶剂,可例举甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲苯、苯、水等。投入到沉淀溶剂中而沉淀的聚合物可以在过滤回收之后,在常压或减压下、常温或加热下进行干燥。另外,如果将沉淀回收的聚合物进行再溶解于溶剂并再沉淀回收的操作 $2\sim 10$ 次,则可以减少聚合物中的杂质。作为此时的沉淀溶剂,如果在上述例举出的沉淀溶剂中选用3种以上的溶剂,则纯化效率进一步提高,因此理想。

[0233] 本发明的组合物中含有的特定聚合物的分子量,考虑到使用其而得的涂膜的强度、涂膜形成时的操作性以及涂膜的均匀性,利用GPC(凝胶渗透色谱法)测定的重均分子量优选 $5000\sim 1000000$,更优选 $10000\sim 150000$ 。

[0234] <液晶取向处理剂>

[0235] 本发明的液晶取向处理剂是由上述组合物制成的用于形成液晶配向膜的涂布液,是将形成聚合物膜的聚合物成分溶解在溶剂中得到的溶液状组合物。聚合物成分中,含有

选自上述本发明的特定聚合物的至少一种聚合物。液晶取向处理剂中的聚合物成分的含量,优选0.1~20质量%,更优选1~15质量%,特别优选2~10质量%。

[0236] 本发明中,液晶取向处理剂中所含的聚合物成分可以全部是本发明的特定聚合物。另外,也可与本发明的特定聚合物以外的其他聚合物混合。此时,聚合物成分中的其他聚合物的含量为0.5~15质量%,优选1~10质量%。

[0237] 作为其他聚合物,可例举使包括含有羧基的二胺化合物的二胺成分和四羧酸成分反应得到的特定聚合物以外的聚酰亚胺前体和/或将聚酰亚胺前体酰亚胺化得到的聚酰亚胺。

[0238] 还有,作为聚酰亚胺以外的聚合物,具体而言,可例举丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、聚苯乙烯、聚酰胺等。

[0239] 本发明的液晶取向处理剂中,上述特定聚合物以在溶剂中溶解的状态含有。作为所用的溶剂,较好是包含溶解作为本发明的特定聚合物的聚酰亚胺的、例如与NMP相比具有低表面张力特性的化合物的溶剂。

[0240] 具体而言,较好使用含有下式[1]所表示的化合物的溶剂。

[0241] [化43]

[0242] $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{---R}_1$ [1]

[0243] 式[1]中, R_1 是碳数1~4的烷基。

[0244] 其中,上式[1]所表示的化合物优选下式[2]或下式[3]所表示的化合物。

[0245] [化44]

[0246] $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ [2]

[0247] [化45]

[0248] $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ [3]

[0249] 上式[1]所表示的化合物可以是1种,也可以是2种以上的混合物。通过使用上式[1]所表示的化合物作为溶剂,可以提供涂布性优良的液晶取向处理剂。

[0250] 本发明的液晶取向处理剂中,从通过涂布形成均匀的膜的观点考虑,溶剂的含量优选70~99质量%。其含量可根据目标液晶取向膜的膜厚进行适当改变。作为溶剂,可使用上式[1]所表示的化合物中的任一种,或将式[1]所表示的数种化合物混合使用。

[0251] 而且,作为液晶取向处理剂中的溶剂,在不妨碍涂布性的提高的范围内,可混有上式[1]所表示的化合物以外的其他有机溶剂。

[0252] 作为其他有机溶剂,具体可例举:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲亚砜、 γ -丁内酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮、甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮等。这些溶剂可以单独使用,也可以混合使用。

[0253] 含有上述其他有机溶剂的情况下,其含有量在全部溶剂的50质量%以下,优选40质量%以下。更优选30质量%以下。

[0254] 在不破坏本发明的效果的范围内,为了提高液晶取向处理剂涂布时形成的膜的膜厚均匀性及表面平滑性,本发明的液晶取向处理剂可含有用于提高涂布性的不良溶剂。

[0255] 作为不良溶剂的具体例,可例举下述例子。例如: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、丙醚、丁醚、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-丁氧基乙醇、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇甲基乙基醚、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、乙二醇一乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸异丙烯酯、碳酸亚乙酯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、乙二醇异丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇乙二醇单异戊醚、乙二醇单己醚、2-(己氧基)乙醇、糠醇、二乙二醇、丙二醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、1-(丁氧基乙氧基)丙醇、丙二醇单甲基醚乙酸酯、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、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基乙酸酯、二乙二醇乙酸酯、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙醚、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、乳酸异戊酯等。这些不良溶剂可以使用1种或将多种混合使用。

[0256] 含有上述不良溶剂的时候，上式[1]所表示的化合物的含有量在全部溶剂中占90质量%以下，优选70质量%以下。更优选40质量%以下。

[0257] 还有，本发明的液晶取向处理剂可以在不破坏本发明的效果的范围内，使用可提高涂布液晶取向处理剂时膜的膜厚均匀性或表面平滑性的化合物、可提高液晶取向膜和基板之间的密合性的化合物等。

[0258] 作为使膜的膜厚均匀性及表面平滑性提高的化合物，可例举氟类表面活性剂、硅氧烷类表面活性剂、非离子性表面活性剂等。更具体而言，可例举例如エフトップEF301、EF303、EF352(照明产品株式会社(トーケムプロダクツ社)制)、メガファックF171、F173、R-30(大日本油墨化学株式会社(大日本インキ社)制)、フロラードFC430、FC431(住友3M株式会社(住友スリーエム社)制)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子株式会社(旭硝子社)制)等。这些表面活性剂的使用比例相对于液晶取向处理剂中包含的树脂成分100质量份，较好是0.01~2质量份，更好是0.01~1质量份。

[0259] 作为提高液晶取向膜和基板的密合性的化合物的具体例，可例举以下所示的含官能性硅烷的化合物及含环氧基的化合物。例如，可例举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-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、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亚乙基三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、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(氧乙烯基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-双(氧乙烯基)-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-间二甲苯二胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷等。

[0260] 使用能够提高与基板的密合性的化合物时,其添加量相对于液晶取向处理剂中含有的树脂成分,即上述特定聚合物100质量份,优选0.1~30质量份,更优选1~20质量份。如果不足0.1质量份,则无法期待密合性提高的效果,如果多于30质量份,则有时液晶的取向性变差。

[0261] 本发明的液晶取向处理剂,在不破坏本发明的效果的范围内,还可以含有具有环氧基、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、羟烷基、及低级烷氧基烷基的至少1种取代基的交联性化合物,或具有聚合性不饱和键的交联性化合物。

[0262] 作为具有环氧基或异氰酸酯基的交联性化合物,可例举例如双酚丙酮缩水甘油醚、线型酚醛环氧树脂、甲酚线型酚醛环氧树脂、异氰脲酸三缩水甘油酯、四缩水甘油基氨基联二亚苯、四缩水甘油基间二甲苯二胺、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、四缩水甘油基间二甲苯二胺、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、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。

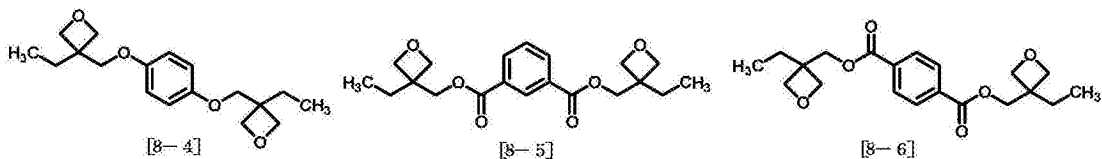
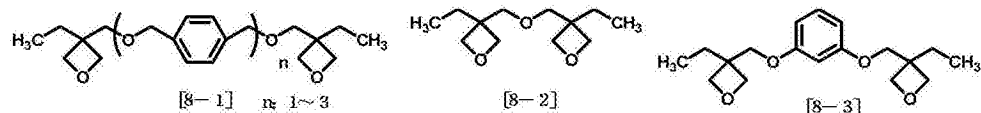
[0263] 作为具有氧杂环丁烷基的交联性化合物,是具有至少2个下式[8]所表示的氧杂环丁烷基的交联性化合物。

[0264] [化46]

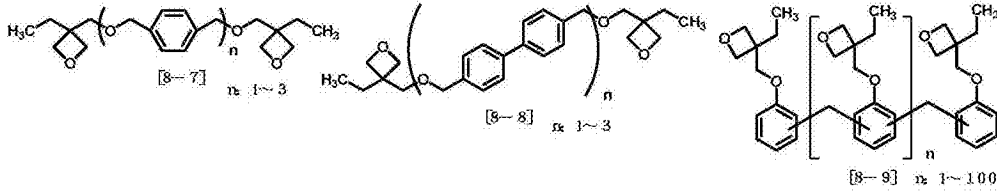


[0266] 具体而言,是下式[8-1]~[8-11]所表示的交联性化合物。

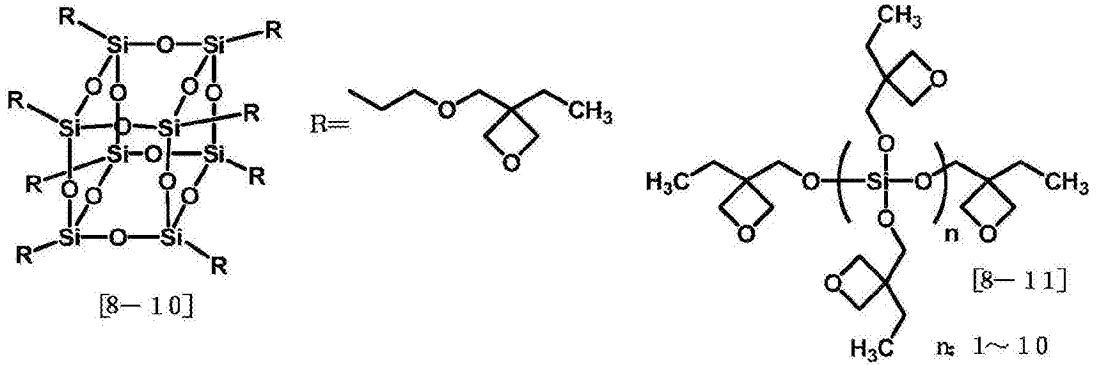
[0267] [化47]



[0269] [化48]

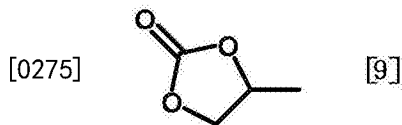


[0271] [化49]



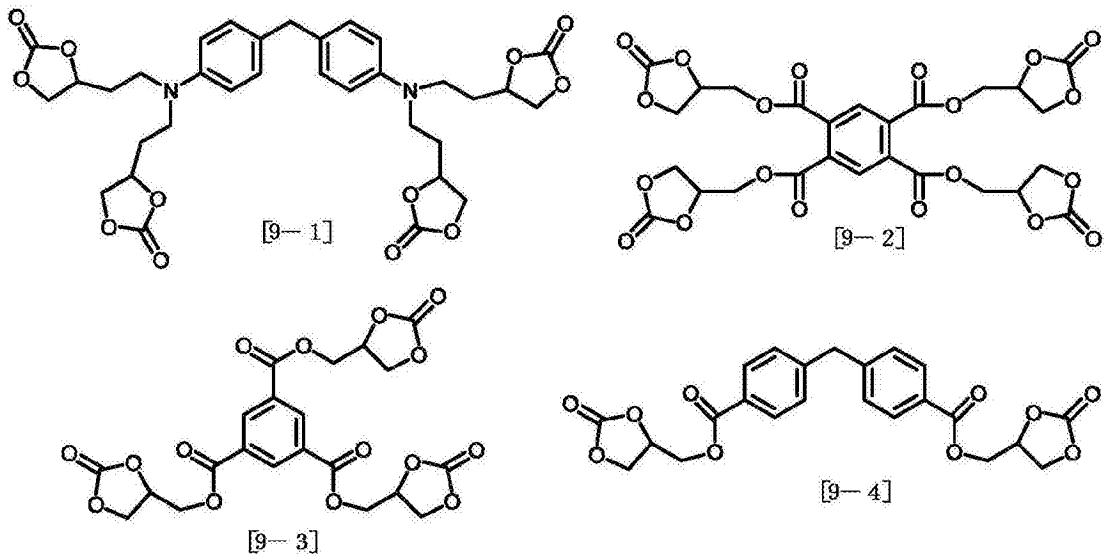
[0273] 作为具有环碳酸酯基的交联性化合物,是具有至少2个下式[9]所表示的环碳酸酯基的交联性化合物。

[0274] [化50]

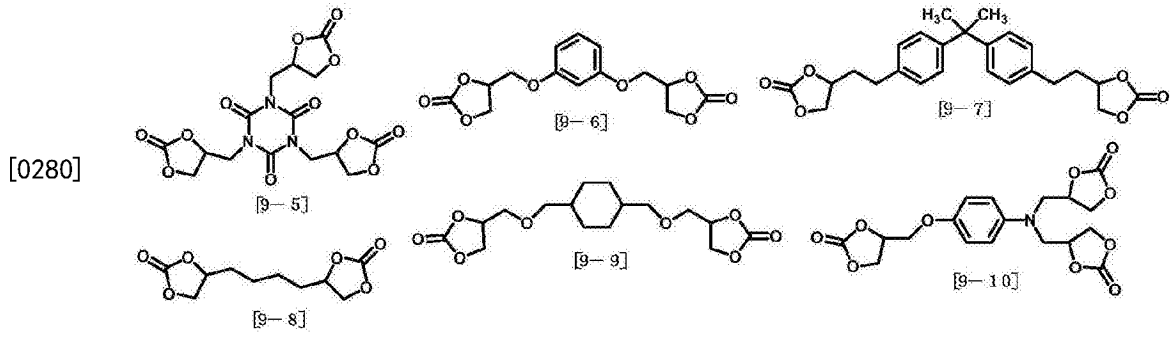


[0276] 具体而言,是下式[9-1]~[9-37]所表示的交联性化合物。

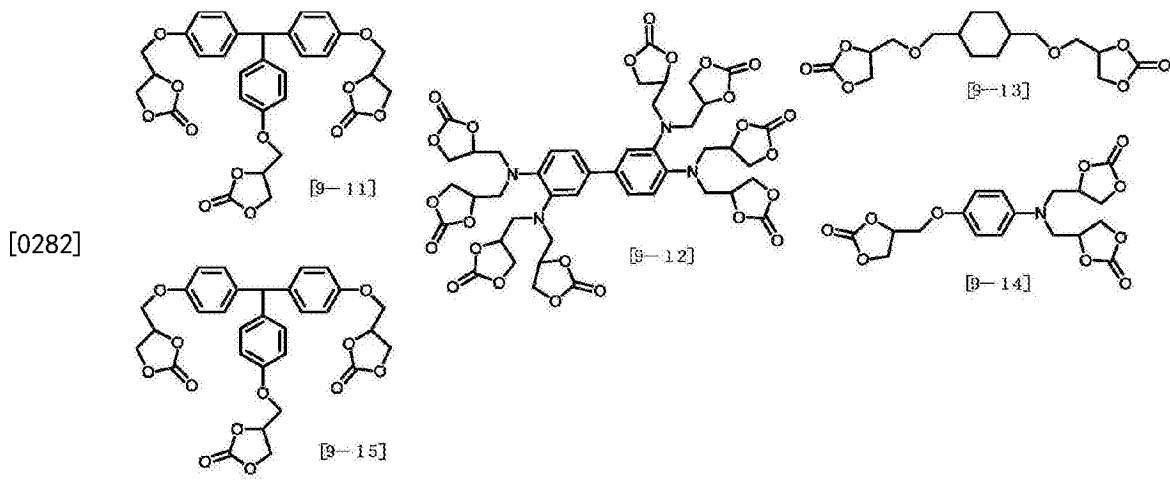
[0277] [化51]



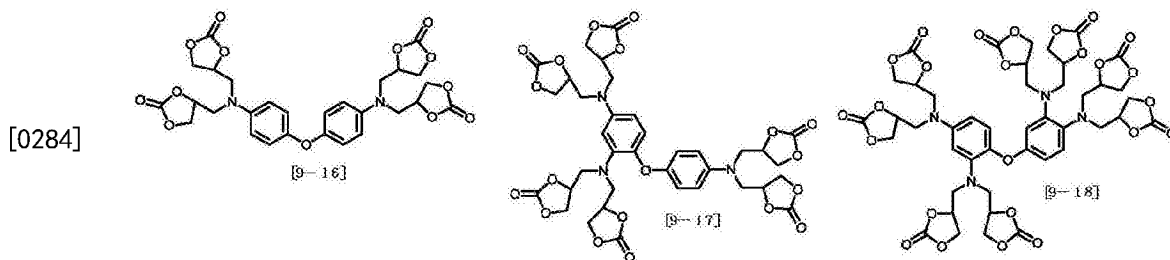
[0279] [化52]



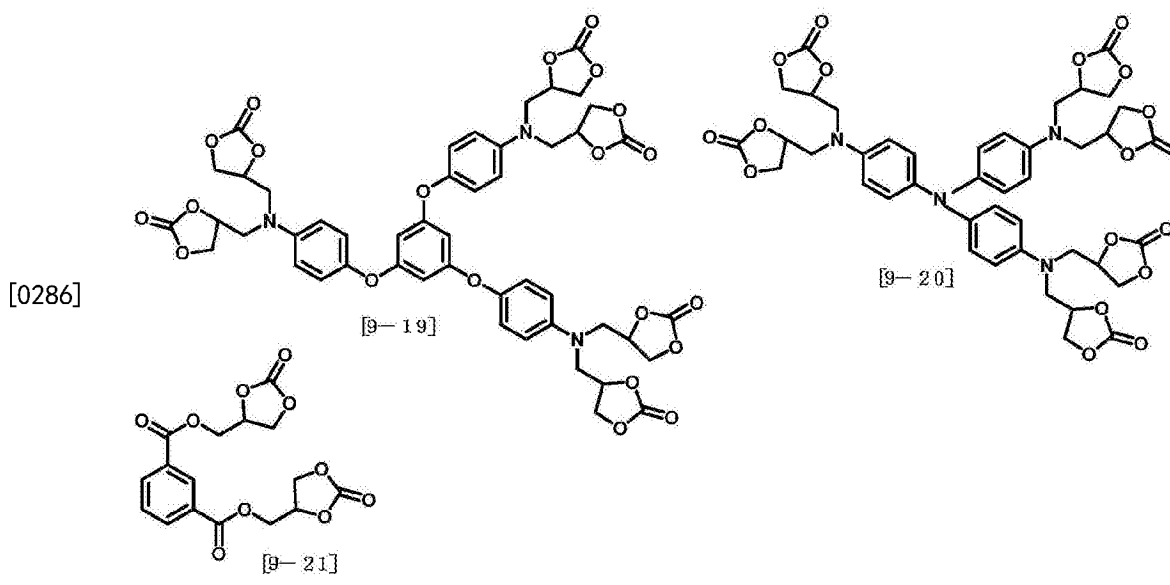
[0281] [化53]



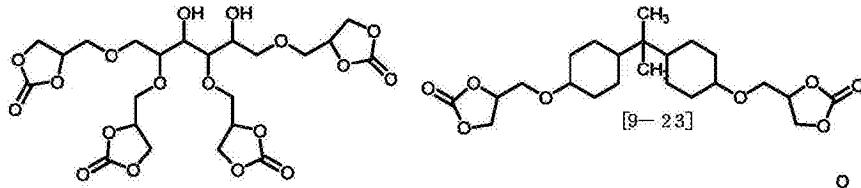
[0283] [化54]



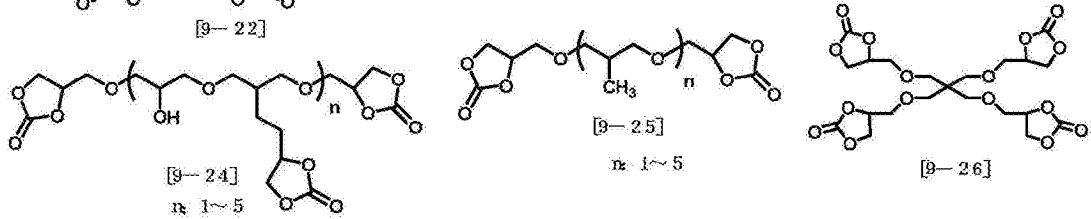
[0285] [化55]



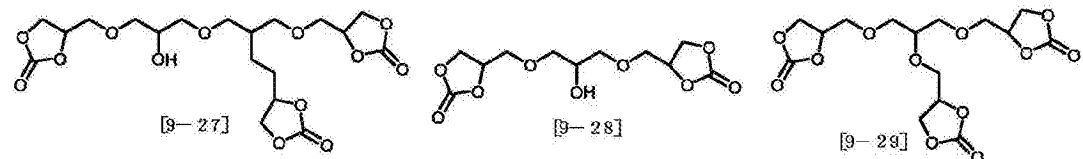
[0287] [化56]



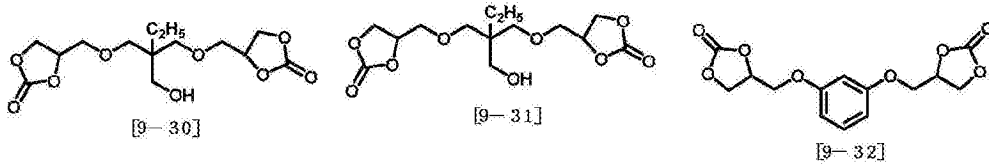
[0288]



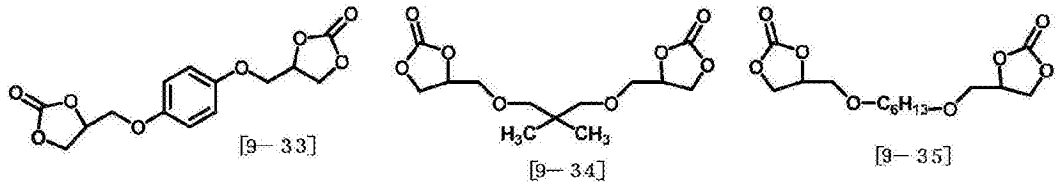
[0289] [化57]



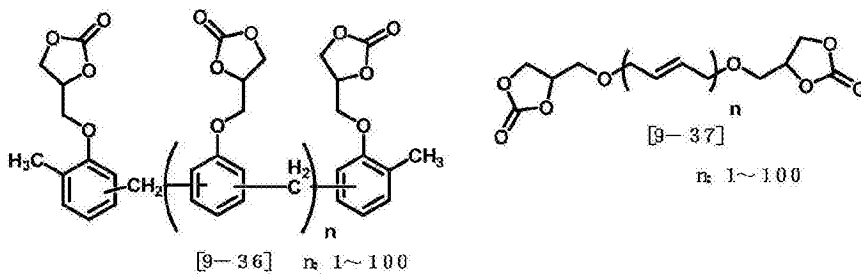
[0290]



[0291] [化58]



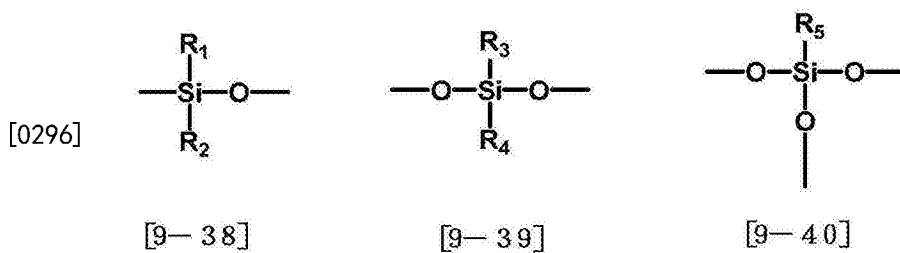
[0292]



[0293] (式 [9-24] 中, n 为 1~5 的整数, 式 [9-25] 中, n 为 1~9 的整数, 式 [9-36] 中, n 为 1~100 的整数, 式 [9-37] 中, n 为 1~10 的整数。)

[0294] 还可例举具有下式 [9-38] ~ [9-40] 所表示的至少 1 种结构的聚硅氧烷。

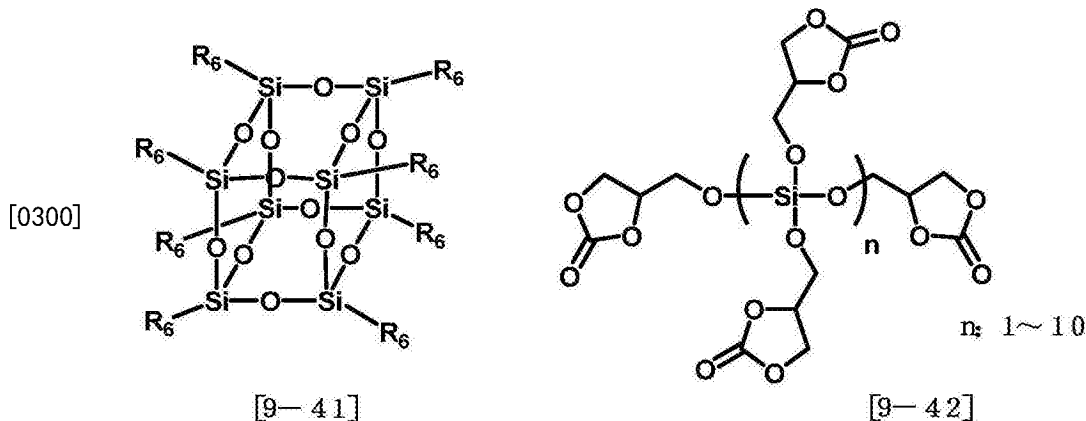
[0295] [化59]



[0297] (式 [9-38] ~ [9-40] 中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 分别独立地为式 [9] 所表示的结构、氢原子、羟基、碳数 1~10 的烷基、烷氧基、脂肪族环或芳香族环, 至少 1 个是式 [9] 所表示的结构)。

[0298] 更具体而言, 可例举下式 [9-41] 及式 [9-42] 的化合物。

[0299] [化60]



[0301] (式 [9-41] 中, R_6 分别独立地为式 [9] 所表示的结构、氢原子、羟基、碳数 1~10 的烷基、烷氧基、脂肪族环或芳香族环, 至少 1 个是式 [9] 所表示的结构。式 [9-42] 中, n 为 1~10 的整数。)

[0302] 作为具有选自羟基及烷氧基的至少 1 种取代基的交联性化合物, 例如可例举具有羟基或烷氧基的氨基树脂, 例如三聚氰胺树脂、脲醛树脂、胍胺树脂、甘脲-甲醛树脂、琥珀酰胺-甲醛树脂、亚乙基脲-甲醛树脂等。具体而言, 可以使用氨基的氢原子被羟甲基和/或烷氧基甲基取代了的三聚氰胺衍生物、苯并胍胺衍生物或甘脲。三聚氰胺衍生物或苯并胍胺衍生物也可能以二聚体或三聚体的形式存在。它们较好是相对于每 1 个三嗪环平均具有 3 个以上 6 个以下的羟甲基或烷氧基甲基。

[0303] 作为三聚氰胺衍生物或苯并胍胺衍生物的例子, 可例举作为市售品的每 1 个三嗪环平均被 3.7 个甲氧基甲基取代了的 MX-750、每 1 个三嗪环平均被 5.8 个甲氧基甲基取代了的 MW-30 (以上为三和化学株式会社 (三和ケミカル社) 制), サイメル 300、301、303、350、370、771、325、327、703、712 等甲氧基甲基化三聚氰胺、サイメル 235、236、238、212、253、254 等甲氧基甲基化丁氧基甲基化三聚氰胺、サイメル 506、508 等丁氧基甲基化三聚氰胺、サイメル 1141 之类的含羧基的甲氧基甲基化异丁氧基甲基化三聚氰胺、サイメル 1123 之类的甲氧基甲基化乙氧基甲基化苯并胍胺、サイメル 1123-10 之类的甲氧基甲基化丁氧基甲基化苯并胍胺、サイメル 1128 之类的丁氧基甲基化苯并胍胺、サイメル 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 (以上为三井氰胺株式会社 (三井サイアミド社) 制) 等。作为甘脲的例子, 可例举 サイメル 1170 之类的丁氧基甲基化甘脲、サイメル 1172 之类的羟甲基化甘脲、パウダーリンク 1174 之类的甲氧基羟甲基化甘脲等。

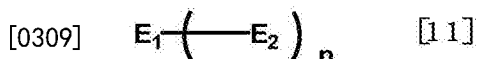
[0304] 作为具有羟基或烷氧基的苯或苯酚性化合物, 可例举例如 1,3,5-三(甲氧基甲基)苯、1,2,4-三(异丙氧基甲基)苯、1,4-双(仲丁氧基甲基)苯、2,6-二羟甲基对叔丁基苯酚等。

[0305] 具体而言, 可例举记载于国际公开公报 W02011/132751 (2011.10.27 公开) 的第 62 页 ~ 第 66 页的式 [6-1] ~ [6-48] 所表示的交联性化合物。

[0306] 作为具有聚合性不饱和键的交联性化合物,例如可例举三羟甲基丙烷三(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;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、羟基新戊酸新戊二醇二(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、邻苯二甲酸-2-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙酯、(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、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。

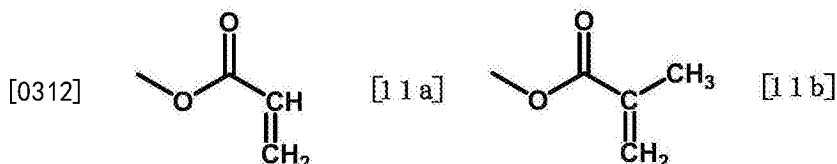
[0307] 还可以使用下式 [11] 所表示的化合物。

[0308] [化61]



[0310] 式 [11] 中, E_1 是选自环己烷环、双环己烷环、苯环、联苯环、联三苯环、萘环、茚环、蒽环及菲环的基团, E_2 是选自下式 [11a] 及式 [11b] 的基团, n 为 1~4 的整数。

[0311] [化62]



[0313] 上述化合物是交联性化合物的一例,并不限于此。

[0314] 此外,本发明的液晶取向处理剂中所含的交联性化合物既可以是 1 种,也可以是 2 种以上的组合。

[0315] 本发明的液晶取向处理剂中,交联性化合物的含量相对于聚合物成分 100 质量份优选 0.1~150 质量份。为了使交联反应而表现出目标效果、且使液晶的取向性不下降,相对于聚合物成分 100 质量份更优选 0.1~100 质量份,特别优选 1~50 质量份。

[0316] 本发明的液晶取向处理剂中除了上述物质以外,只要是在不破坏本发明的效果的范围内,则可以添加用于达到提高液晶取向膜的介电常数、导电性等电特性的目的的电介质和导电物质。

[0317] 作为促进使用液晶取向处理剂而形成的液晶取向膜中的电荷转移、促进使用该液晶取向膜的液晶晶胞的电荷释放的化合物,可添加国际公开公报 W02011/132751 (2011.10.27 公开) 的第 69 页~第 73 页所记载的式 [M1]~[M156] 所表示的含氮杂环胺化合物。这些胺化合物也可以直接添加到组合物的溶液中,较好用合适的溶剂制成浓度为 0.1~

10质量%、优选1~7质量%的溶液后再添加。对于溶剂,如果是上式[1]以外的、能够溶解聚酰胺酸和聚酰亚胺的有机溶剂,则没有特别的限定。

[0318] <液晶取向膜及液晶显示元件>

[0319] 本发明的液晶取向处理剂在涂布于基板上并烧成后,可以进行摩擦处理或光照射等取向处理,从而用作液晶取向膜。此外,用于垂直取向用途等情况下,即使不进行取向处理也可以形成液晶取向膜。

[0320] 作为基板,只要是透明性高的基板即可,无特别限定,除玻璃基板外,也可以使用丙烯酸基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等。从工艺简化的观点来看,较好使用形成有用于液晶驱动的ITO电极等的基板。另外,反射型液晶显示元件中,也可以使用硅晶片等不透明的基板,但仅限于单侧的基板,此时的电极也可以使用铝等反射光的材料。

[0321] 对液晶取向处理剂的涂布方法没有特别限定,工业上通常采用通过丝网印刷、胶版印刷、柔版印刷、喷墨法等进行涂布的方法。作为其他涂布方法,还有浸涂法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法、喷涂法等,可以根据目的使用这些方法。本发明的取向处理剂在使用以上的涂布法的情况下,涂布性也良好。

[0322] 将液晶取向处理剂涂布于基板上后,在作为特定聚合物主要含有聚酰亚胺的时候,可以通过加热板、热循环式炉、IR(红外线)型炉等加热装置在50~300℃、较好在80~250℃下使溶剂蒸发,从而形成涂膜。

[0323] 烧成后的涂膜的厚度优选5~300nm,更优选10~100nm,因为如果过厚则在液晶显示元件的能耗方面不理想,而如果过薄则有时液晶显示元件的可靠性下降。使液晶水平取向或倾斜取向时,通过摩擦、偏光紫外线照射等对烧成后的涂膜实施处理。

[0324] 本发明的液晶显示元件是通过上述方法由本发明的液晶取向处理剂获得带液晶取向膜的基板后,通过公知的方法制造液晶晶胞而成的液晶显示元件。

[0325] 作为液晶晶胞的制造方法,可例示如下方法:准备形成有液晶取向膜的一对基板,在一块基板的液晶取向膜上散布间隔物,以液晶取向膜面处于内侧的方式将另一块基板贴合,减压注入液晶并密封的方法;在散布有间隔物的液晶取向膜面上滴加液晶之后,将基板贴合而进行密封的方法等。

[0326] 本发明的液晶取向膜适用于由在具备电极的一对基板间具有液晶层而构成的、经过下述工序而制造的液晶显示元件,该工序为:在一对基板间配置包含利用活性能量射线及热量中的至少一方进行聚合的聚合性化合物的液晶组合物,一边在电极间施加电压一边通过活性能量射线的照射及加热中的至少一方使聚合性化合物聚合。这里,活性能量射线优选紫外线。

[0327] 上述液晶显示元件通过PSA(Polymer Sustained Alignment:聚合物稳定取向)方式来控制液晶分子的预倾角。PSA方式中,在液晶材料中预先混入少量的光聚合性化合物、例如光聚合性单体,组装好液晶晶胞后,在对液晶层施加规定的电压的状态下向光聚合性化合物照射紫外线等,利用生成的聚合物来控制液晶分子的预倾角。聚合物生成时的液晶分子的取向状态在除去电压后也会被记忆,所以通过控制液晶层中形成的电场等,可以调整液晶分子的预倾角。此外,采用PSA方式时,不需要摩擦处理,所以适合难以通过摩擦处理来控制预倾角的垂直取向型的液晶层的形成。

[0328] 即,本发明的液晶显示元件可通过上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,制造液晶晶胞,通过紫外线的照射及加热中的至少一方使聚合性化合物聚合,从而控制液晶分子的取向。

[0329] 若例举制造PSA方式的液晶晶胞的一例,可例举如下方法:准备形成有液晶取向膜的一对基板,在一块基板的液晶取向膜上散布间隔物,以液晶取向膜面处于内侧的方式将另一块基板贴合,减压注入液晶并密封的方法;或在散布有间隔物的液晶取向膜面上滴加液晶之后,将基板贴合而进行密封的方法等。

[0330] 液晶中可混合通过加热或照射紫外线进行聚合的聚合性化合物。作为聚合性化合物,可例举分子内具有1个以上的丙烯酸酯基、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0.01~10质量份,更优选0.1~5质量份。聚合性化合物如果不足0.01质量份,则聚合性化合物不聚合,无法进行液晶的取向控制,如果多于10质量份,则未反应的聚合性化合物增多,液晶显示元件的烧屏特性(日文:焼き付き特性)下降。

[0331] 制成液晶晶胞后,一边对液晶晶胞施加交流或直流的电压,一边加热或照射紫外线,使聚合性化合物聚合。藉此来控制液晶分子的取向。

[0332] 还有,本发明的液晶取向处理剂优选用于如下液晶显示元件,该液晶显示元件由在具备电极的一对基板间具有液晶层而构成、且经过下述工序而制得,该工序为:在一对基板间配置包含利用活性能量射线及热量中的至少一方进行聚合的聚合性基团的液晶取向膜后在电极间施加电压这里,活性能量射线优选紫外线。

[0333] 为了获得包含利用活性能量射线及热量中的至少一方进行聚合的聚合性基团的液晶取向膜,可例举在液晶取向处理剂中添加含该聚合性基团的化合物的方法,及使用含聚合性基团的聚合物成分的方法等。本发明的液晶取向处理剂含有具有利用热量或紫外线的照射而反应的双键部位的特定化合物,所以可以通过紫外线的照射及加热中的至少一方来控制液晶分子的取向。

[0334] 若例举制造液晶晶胞的一例,可例举如下方法:准备形成有液晶取向膜的一对基板,在一块基板的液晶取向膜上散布间隔物,以液晶取向膜面处于内侧的方式将另一块基板贴合,减压注入液晶并密封的方法;或在散布有间隔物的液晶取向膜面上滴加液晶之后,将基板贴合而进行密封的方法等。

[0335] 经过上述例示的工序,可获得本发明的液晶显示元件。这些液晶显示元件由于具有本发明的液晶取向膜,所以制造工艺的温度更低、可靠性优异,适用于大画面且高清晰的液晶电视等。

[0336] 本发明的组合物,在用于形成液晶取向膜的液晶取向处理剂以外的用途中,可用于形成聚酰亚胺膜。例如,在其他电子器件中,可用于形成层间绝缘膜及保护膜。此时本发明的组合物可根据其用途添加各种成分。

[0337] 实施例

[0338] 以下,例举实施例进行说明,但本发明不应被解释为受这些实施例限定。

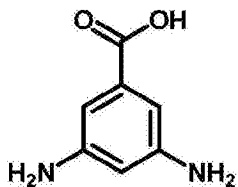
[0339] 本实施例及比较例中所用的缩写如下所示。

[0340] <分子内含有羧基的二胺化合物>

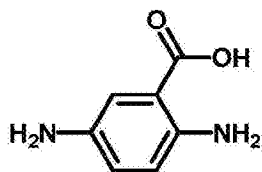
[0341] D1:3,5-二氨基苯甲酸

[0342] D2:1,4-二氨基苯甲酸

[0343] [化63]



D1



D2

[0344]

[0345] <式 [5] 所表示的结构的第2二胺化合物>

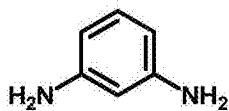
[0346] D3: 间苯二胺

[0347] D4: 二胺5:1,3-二氨基-4-(十八烷氧基)苯

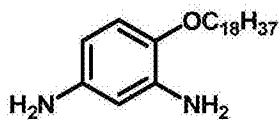
[0348] D5: 二胺6:1,3-二氨基-4-[4-(反-4-正庚基环己基)苯氧基]苯

[0349] D6: 1,3-二氨基-4-[4-[反-4-(反-4-正戊基环己基)环己基]苯氧基]苯

[0350] [化64]

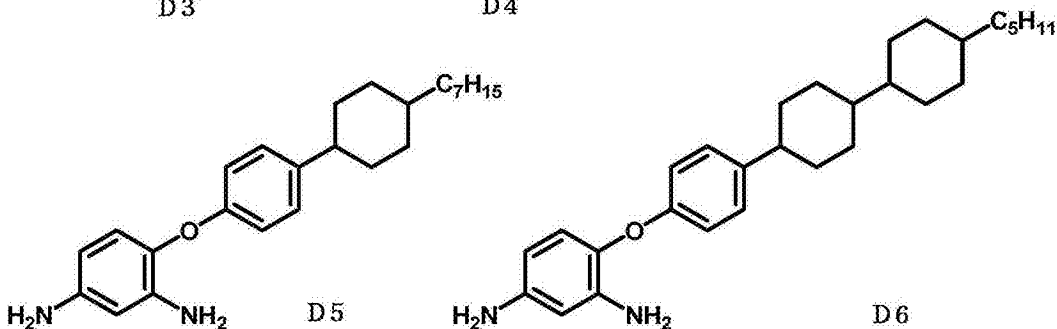


D3



D4

[0351]



D5

D6

[0352] <其他的二胺化合物>

[0353] D7: 对苯二胺

[0354] [化65]



D7

[0355]

[0356] <四羧酸二酐>

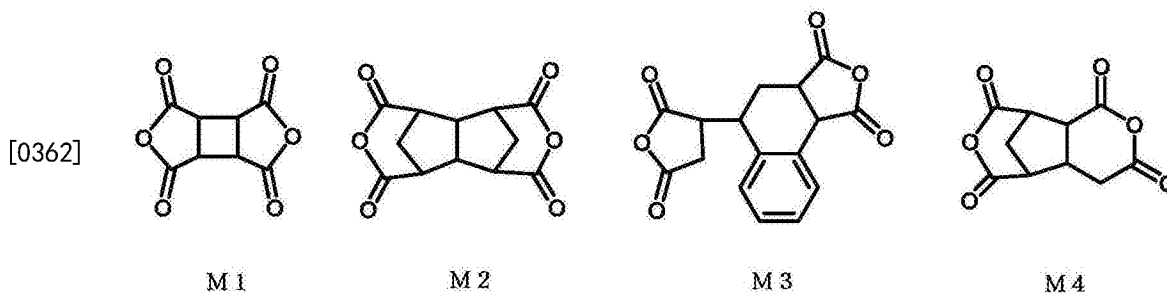
[0357] M1: 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

[0358] M2: 二环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐

[0359] M3: 3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐

[0360] M4: 2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐

[0361] [化66]



[0363] <式 [1] 所表示的结构的化合物 (有机溶剂)>

[0364] DEME: 二乙二醇单甲醚

[0365] DEEE: 二乙二醇单乙醚

[0366] <其他的化合物 (溶剂)>

[0367] NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮

[0368] BCS: 乙二醇单丁醚

[0369] 聚酰胺酸和聚酰亚胺的分子量以及酰亚胺化率等物性按照如下方法进行评价。

[0370] (聚酰胺酸和聚酰亚胺的分子量测定)

[0371] 聚酰胺酸和聚酰亚胺的分子量是使用常温凝胶渗透色谱 (GPC) 装置 (GPC-101) (昭和电工株式会社 (昭和電工社) 制)、和色谱柱 (KD-803、KD-805) (肖德士株式会社 (Shodex 社) 制) 按照以下方法测定。

[0372] 柱温: 50℃

[0373] 洗脱液: N,N'-二甲基甲酰胺 (作为添加剂, 溴化锂水合物 (LiBr · H₂O) 为 30 毫摩尔/L (升)、磷酸酐结晶 (o-磷酸) 为 30 毫摩尔/L、四氢呋喃 (THF) 为 10ml/L)

[0374] 流速: 1.0ml/分钟

[0375] 校正曲线制作用标准试样: 东曹公司 (東ソー社) 制 TSK 标准聚环氧乙烷 (分子量约 900000、150000、100000 及 30000) 及聚合物实验室公司 (ポリマーラボラトリー社) 制聚乙二醇 (分子量约 12000、4000 及 1000)。

[0376] (酰亚胺化率的测定)

[0377] 合成例中的聚酰亚胺的酰亚胺化率如下进行测定。将聚酰亚胺粉末 (20mg) 加入到 NMR 取样管 (NMR 取样管的规格 φ 5, 草野科学株式会社 (草野科学社) 制), 添加氘代二甲亚砜 (DMSO-d₆、0.05 质量% TMS (四甲基硅烷) 混合物) (0.53ml), 施加超声波使其完全溶解。对于该溶液, 用 NMR 测定仪 (JNW-ECA500) (日本电子丹丁株式会社 (日本電子データム社) 制) 测定了 500MHz 的质子 NMR。酰亚胺化率如下所述求得: 利用来自于在酰亚胺化前后不发生变化的结构的质子作为标准质子, 利用该质子峰的累积值以及来自于 9.5~10.0ppm 的附近出现的酰胺酸的 NH 基的质子峰的累积值, 通过下式来求得。

[0378] 酰亚胺化率 (%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0379] 上式中, x 是来自于酰胺酸的 NH 基的质子峰的积分值, y 是标准质子峰的积分值, α 是为聚酰胺酸 (酰亚胺化率为 0%) 时相对于酰胺酸的 1 个 NH 基质子的标准质子的个数比例。

[0380] <聚酰亚胺的合成>

[0381] <合成例 1>

[0382] 将 M2 (3.94g, 15.7 毫摩尔)、D1 (1.60g, 10.5 毫摩尔)、及 D6 (4.56g, 10.5 毫摩尔) 在 NMP (30.31g) 中混合, 使其于 80℃ 反应 5 小时后, 添加 M1 (1.01g, 5.2 毫摩尔) 和 NMP (14.1g),

使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0383] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(1.93g)及吡啶(1.49g),使其于80℃反应3小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(A)。该聚酰亚胺(A)的酰亚胺化率为55%,数均分子量为21300,重均分子量为63800。

[0384] <合成例2>

[0385] 将M2(4.32g,17.3毫摩尔)、D1(2.80g,18.4毫摩尔)、及D6(2.00g,4.6毫摩尔)在NMP(27.3g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(1.07g,5.5毫摩尔)和NMP(13.4g),使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0386] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.29g)及吡啶(1.78g),使其于80℃反应3小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(B)。该聚酰亚胺(B)的酰亚胺化率为51%,数均分子量为18400,重均分子量为57100。

[0387] <合成例3>

[0388] 将M2(9.01g,36.0毫摩尔)、D2(6.57g,43.2毫摩尔)、及D6(2.09g,4.8毫摩尔)在NMP(53.0g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(2.21g,11.3毫摩尔)和NMP(26.5g),使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0389] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.44g)及吡啶(1.90g),使其于90℃反应2.5小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(C)。该聚酰亚胺(C)的酰亚胺化率为52%,数均分子量为15700,重均分子量为50100。

[0390] <合成例4>

[0391] 将M2(5.07g,20.3毫摩尔)、及D1(4.11g、27.0毫摩尔)在NMP(27.5g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(1.22g,6.2毫摩尔)和NMP(14.1g),使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0392] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.63g)及吡啶(2.04g),使其于90℃反应2.5小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(D)。该聚酰亚胺(D)的酰亚胺化率为49%,数均分子量为15700,重均分子量为47000。

[0393] <合成例5>

[0394] 将M2(6.13g,24.5毫摩尔)、及D1(3.80g,25.0毫摩尔)在NMP(39.7g)中混合,使其于80℃反应16小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0395] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.54g)及吡啶(1.97g),使其于90℃反应3.5小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得

聚酰亚胺粉末(E)。该聚酰亚胺(E)的酰亚胺化率为49%，数均分子量为14800，重均分子量为42200。

[0396] <合成例6>

[0397] 将M2(17.7g,70.7毫摩尔)、D1(8.20g,53.9毫摩尔)、及D6(12.6g,29.0毫摩尔)在NMP(115.5g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(2.35g,12.0毫摩尔)和NMP(47.6g),使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0398] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.48g)及吡啶(1.28g),使其于90℃反应2小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(F)。该聚酰亚胺(F)的酰亚胺化率为53%,数均分子量为18900,重均分子量为51400。

[0399] <合成例7>

[0400] 将M2(5.25g,21.0毫摩尔)、D1(4.15g,27.3毫摩尔)、及D6(6.40g,14.7毫摩尔)在NMP(47.4g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(4.10g,20.9毫摩尔)和NMP(31.9g),使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0401] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.15g)及吡啶(1.67g),使其于80℃反应3.5小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(G)。该聚酰亚胺(G)的酰亚胺化率为63%,数均分子量为19400,重均分子量为60400。

[0402] <合成例8>

[0403] 将M2(1.67g,6.7毫摩尔)、D1(2.14g,14.1毫摩尔)、及D6(3.35g,7.7毫摩尔)在NMP(21.5g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(2.93g,14.9毫摩尔)和NMP(18.9g),使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0404] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.20g)及吡啶(1.71g),使其于50℃反应1.5小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(H)。该聚酰亚胺(H)的酰亚胺化率为55%,数均分子量为21600,重均分子量为61400。

[0405] <合成例9>

[0406] 将M2(4.13g,16.5毫摩尔)、D1(2.34g,15.4毫摩尔)、及D4(2.49g,6.6毫摩尔)在NMP(26.9g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(1.03g,5.3毫摩尔)和NMP(13.1g),使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0407] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.24g)及吡啶(1.73g),使其于80℃反应3小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(I)。该聚酰亚胺(I)的酰亚胺化率为55%,数均分子量为18900,重均分子量为59000。

[0408] <合成例10>

[0409] 将M2(4.13g, 16.5毫摩尔)、D1(2.34g, 15.4毫摩尔)、及D5(2.51g, 6.6毫摩尔)在NMP(27.0g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(1.04g, 5.3毫摩尔)和NMP(13.1g),使其于40℃反应小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0410] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.23g)及吡啶(1.73g),使其于80℃反应3小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(J)。该聚酰亚胺(J)的酰亚胺化率为50%,数均分子量为19700,重均分子量为60000。

[0411] <合成例11>

[0412] 将M2(4.13g, 16.5毫摩尔)、D2(2.34g, 15.4毫摩尔)、及D5(2.51g, 6.6毫摩尔)在NMP(27.0g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(1.06g, 5.4毫摩尔)和NMP(13.2g),使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0413] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.23g)及吡啶(1.73g),使其于80℃反应3小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(K)。该聚酰亚胺(K)的酰亚胺化率为52%,数均分子量为17900,重均分子量为57600。

[0414] <合成例12>

[0415] 将M2(8.07g, 32.3毫摩尔)、D1(4.58g, 30.1毫摩尔)、及D6(5.61g, 12.9毫摩尔)在NMP(54.8g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(2.05g, 10.5毫摩尔)和NMP(26.5g),使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0416] 在该聚酰胺酸溶液(80.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(17.25g)及吡啶(5.35g),使其于100℃反应3小时。将该反应溶液投入到甲醇(1010ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(L)。该聚酰亚胺(L)的酰亚胺化率为80%,数均分子量为20500,重均分子量为53100。

[0417] <合成例13>

[0418] 将M2(17.7g, 70.7毫摩尔)、D1(8.18g, 53.8毫摩尔)、及D6(12.5g, 28.8毫摩尔)在NMP(115.5g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(2.28g, 11.7毫摩尔)和NMP(47.6g),使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0419] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.48g)及吡啶(1.28g),使其于100℃反应2.5小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(M)。该聚酰亚胺(M)的酰亚胺化率为70%,数均分子量为19300,重均分子量为54000。

[0420] <合成例14>

[0421] 将M3(6.91g, 23.0毫摩尔)、D1(2.45g, 16.1毫摩尔)、及D5(2.63g, 6.9毫摩尔)在NMP(47.9g)中混合,使其于40℃反应40小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0422] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂

添加乙酸酐(3.92g)及吡啶(3.04g),使其于40℃反应1.5小时。将该反应溶液投入到甲醇(260ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(N)。该聚酰亚胺(N)的酰亚胺化率为69%,数均分子量为10900,重均分子量为24400。

[0423] <合成例15>

[0424] 将M4(5.13g,22.9毫摩尔)、D1(2.45g,16.1毫摩尔)、及D5(2.63g、6.9毫摩尔)在NMP(40.8g)中混合,使其于60℃反应24小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0425] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(2.30g)及吡啶(1.78g),使其于90℃反应2小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(O)。该聚酰亚胺(O)的酰亚胺化率为49%,数均分子量为15800,重均分子量为36500。

[0426] <合成例16>

[0427] 将M4(5.13g,22.9毫摩尔)、D1(2.45g,16.1毫摩尔)、及D5(2.63g、6.9毫摩尔)在NMP(40.8g)中混合,使其于60℃反应24小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0428] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(4.59g)及吡啶(1.78g),使其于100℃反应3小时。将该反应溶液投入到甲醇(260ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(P)。该聚酰亚胺(P)的酰亚胺化率为77%,数均分子量为14600,重均分子量为32200。

[0429] <合成例17>

[0430] 将M2(5.07g,20.3毫摩尔)、及D1(4.11g、27.0毫摩尔)在NMP(27.5g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(1.22g,6.2毫摩尔)和NMP(14.1g),使其于40℃反应6小时,获得聚酰胺酸溶液。

[0431] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(5.26g)及吡啶(2.04g),使其于100℃反应4小时。将该反应溶液投入到甲醇(250ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(Q)。该聚酰亚胺(Q)的酰亚胺化率为79%,数均分子量为15000,重均分子量为45700。

[0432] <合成例18>

[0433] 将M2(2.87g,11.5毫摩尔)、D3(1.24g,11.5毫摩尔)、及D1(0.70g,4.6毫摩尔)、D6(3.00g,6.9毫摩尔)在NMP(23.5g)中混合,使其于80℃反应5小时后,添加M1(2.21g,11.3毫摩尔)和NMP(16.7g),使其于40℃反应6小时反应,获得聚酰胺酸溶液。

[0434] 在该聚酰胺酸溶液(20.0g)中添加NMP以稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐(4.66g)及吡啶(1.81g),使其于50℃反应3小时。将该反应溶液投入到甲醇(256ml)中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末(R)。该聚酰亚胺(R)的酰亚胺化率为49%,数均分子量为20700,重均分子量为61100。

[0435] <合成例19>

[0436] 将M2 (2.87g, 11.5毫摩尔)、D7 (1.24g, 11.5毫摩尔)、及D1 (0.70g, 4.6毫摩尔)、D6 (3.00g, 6.9毫摩尔) 在NMP (23.5g) 中混合, 使其于80℃反应5小时后, 添加M1 (2.24g, 11.4毫摩尔) 和NMP (16.7g), 使其于40℃反应6小时反应, 获得聚酰胺酸溶液。

[0437] 在该聚酰胺酸溶液 (20.0g) 中添加NMP以稀释至6质量%后, 作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐 (4.66g) 及吡啶 (1.81g), 使其于50℃反应3小时。将该反应溶液投入到甲醇 (256ml) 中, 过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗, 在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末 (S)。该聚酰亚胺 (S) 的酰亚胺化率为51%, 数均分子量为16200, 重均分子量为49900。

[0438] <合成例20>

[0439] 将M2 (5.63g, 22.5毫摩尔)、及D7 (3.24g, 30.0毫摩尔) 在NMP (26.6g) 中混合, 使其于40℃反应5小时后, 添加M1 (1.24g, 6.3毫摩尔) 和NMP (13.8g), 使其于25℃反应6小时, 获得聚酰胺酸溶液。

[0440] 在该聚酰胺酸溶液 (20.0g) 中添加NMP以稀释至5质量%后, 作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐 (2.96g) 及吡啶 (2.29g), 使其于90℃反应2.5小时。将该反应溶液投入到甲醇 (300ml) 中, 过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗, 在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末 (T)。该聚酰亚胺 (T) 的酰亚胺化率为51%, 数均分子量为15300, 重均分子量为68800。该聚酰亚胺未使用作为二胺成分的分子内含有羧基的二胺化合物。

[0441] <合成例21>

[0442] 将M2 (11.2g, 44.8毫摩尔)、及D3 (6.49g, 60.0毫摩尔) 在NMP (53.2g) 中混合, 使其于80℃反应5小时后, 添加M1 (2.73g, 14.0毫摩尔) 和NMP (28.7g), 使其于40℃反应6小时, 获得聚酰胺酸溶液。

[0443] 在该聚酰胺酸溶液 (30.0g) 中添加NMP以稀释至6质量%后, 作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐 (4.44g) 及吡啶 (3.44g), 使其于90℃反应2.5小时。将该反应溶液投入到甲醇 (380ml) 中, 过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗, 在100℃下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末 (U)。该聚酰亚胺 (U) 的酰亚胺化率为50%, 数均分子量为17600, 重均分子量为52000。该聚酰亚胺未使用作为二胺成分的分子内含有羧基的二胺化合物。

[0444] 关于合成例1~21所得的聚酰亚胺的组成、酰亚胺化率汇总示于表1中。

[0445] [表1]

	聚酰亚胺粉末	二胺化合物			酰亚胺化率 (%)
合成例 1	(A)	D1	D6		55
合成例 2	(B)	D1	D6		51
合成例 3	(C)	D1	D6		52
合成例 4	(D)	D1			49
合成例 5	(E)	D1			49
合成例 6	(F)	D1	D6		53
合成例 7	(G)	D1	D6		63
合成例 8	(H)	D1	D6		55
合成例 9	(I)	D1	D4		55
合成例 10	(J)	D1	D5		50
合成例 11	(K)	D2	D5		52
合成例 12	(L)	D1	D6		80
合成例 13	(M)	D1	D6		70
合成例 14	(N)	D1	D5		69
合成例 15	(O)	D1	D5		49
合成例 16	(P)	D1	D5		77
合成例 17	(Q)	D1			79
合成例 18	(R)	D1	D3	D6	49
合成例 19	(S)	D1	D7	D6	51
合成例 20	(T)	D7			51
合成例 21	(U)	D3			50

[0447] <聚酰亚胺的溶解性试验>

[0448] <实施例1~19、比较例1及比较例2>

[0449] 作为实施例1~19,使用合成例1~19中得到的聚酰亚胺粉末(A)~(S)、比较对溶剂DEME(二乙二醇单甲醚)以及DEEE(二乙二醇单乙醚)的溶解性。

[0450] 同样地,作为比较例1及2,使用合成例20及21中得到的聚酰亚胺粉末(T)和(U)、比较对溶剂DEME以及DEEE的溶解性。

[0451] 试验方法如下所述。即、在各聚酰亚胺粉末(A)~(S)(1.0g)中添加DEME(15.7g),于25℃搅拌24小时,目视确认有无浑浊或析出等,以确认溶解性。

[0452] 并且,使用DEEE,通过与上述相同的方法进行试验,目视确认有无浑浊或析出等,以确认溶解性。

[0453] 此时,将不发生浑浊或析出、得到均匀的溶液视为可溶解,将发生浑浊或析出视为不溶。

[0454] 实施例1~19、比较例1及比较例2的溶解性试验的结果汇总示于表2中。

[0455] [表2]

[0456]

凡例	聚酰亚胺粉末	DEME	DEEE
实施例1	A	溶解	溶解
实施例2	B	溶解	溶解

实施例3	C	溶解	溶解
实施例4	D	溶解	溶解
实施例5	E	溶解	溶解
实施例6	F	溶解	溶解
实施例7	G	溶解	溶解
实施例8	H	溶解	溶解
实施例9	I	溶解	溶解
实施例10	J	溶解	溶解
实施例11	K	溶解	溶解
实施例12	L	溶解	溶解
实施例13	M	溶解	溶解
实施例14	N	溶解	溶解
实施例15	O	溶解	溶解
实施例16	P	溶解	溶解
实施例17	Q	溶解	溶解
实施例18	R	溶解	溶解
实施例19	S	溶解	溶解
比较例1	T	不溶	不溶
比较例2	U	不溶	不溶

[0457] 根据实施例1~19得到的结果,确认实施例的聚酰亚胺粉末(A)~(S)在DEME和DEEE中均匀溶解。另一方面,可知比较例的聚酰亚胺粉末(T)和(U)不溶于这些溶剂。

[0458] <含有聚酰亚胺和溶剂的组合物及液晶取向处理剂的制备>

[0459] <实施例20~27>

[0460] 在合成例1、合成例8、合成例9、合成例10、合成例12、合成例14、合成例15和合成例16得到的聚酰亚胺粉末(A)、(H)、(I)、(J)、(L)、(N)、(O)和(P)(各2.0g)中分别加入DEME(28.0g),于50℃搅拌24小时,使各聚酰亚胺溶解。确认任何聚酰亚胺溶液都没有发现浑浊或析出等异常,为均匀的溶液。

[0461] 接着,将所得的各聚酰亚胺溶液用细孔径1 μ m的膜过滤器进行加压过滤,获得聚酰亚胺成分的含量为5质量%的液晶取向处理剂(1)~(8)。

[0462] <实施例28~35>

[0463] 在合成例1、合成例8、合成例9、合成例10、合成例12、合成例14、合成例15和合成例16得到的聚酰亚胺粉末(A)、(H)、(I)、(J)、(L)、(N)、(O)和(P)(各2.0g)中分别加入DEEE(28.0g),于50℃搅拌24小时,使各聚酰亚胺溶解。确认任何聚酰亚胺溶液都没有发现浑浊或析出等异常,为均匀的溶液。

[0464] 接着,将所得的各聚酰亚胺溶液用细孔径1 μ m的膜过滤器进行加压过滤,获得聚酰亚胺成分的含量为5质量%的液晶取向处理剂(9)~(16)。

[0465] <实施例36~39>

[0466] 在合成例1、合成例10、合成例12和合成例16得到的聚酰亚胺粉末(A)、(J)、(L)和(P)(各2.0g)中分别加入DEME(26.0g),于50℃搅拌24小时,使各聚酰亚胺溶解。然后,在得

到的各溶液中分别加入NMP (12.0g)并搅拌,得到各聚酰亚胺溶液。确认任何聚酰亚胺溶液都没有发现浑浊或析出等异常,为均匀的溶液。

[0467] 接着,将所得的各聚酰亚胺溶液用细孔径1 μ m的膜过滤器进行加压过滤,获得聚酰亚胺成分的含量为5质量%的液晶取向处理剂(17)~(20)。

[0468] <实施例40~43>

[0469] 在合成例1、合成例10、合成例12和合成例16得到的聚酰亚胺粉末(A)、(J)、(L)和(P)(各2.0g)分别加入DEME (18.0g),于50℃搅拌24小时,使各聚酰亚胺溶解。然后,在得到的各溶液中分别加入NMP (12.0g)和BCS (8.0g)并搅拌,得到各聚酰亚胺溶液。确认任何聚酰亚胺溶液都没有发现浑浊或析出等异常,为均匀的溶液。

[0470] 接着,将所得的各聚酰亚胺溶液用细孔径1 μ m的膜过滤器进行加压过滤,获得聚酰亚胺成分的含量为5质量%的液晶取向处理剂(21)~(24)。

[0471] <实施例44~47>

[0472] 在合成例1、合成例10、合成例12和合成例16得到的聚酰亚胺粉末(A)、(J)、(L)和(P)(各2.0g)中分别加入DEEE (18.0g),于50℃搅拌24小时,使各聚酰亚胺溶解。然后,在得到的各溶液中分别加入NMP (12.0g),得到各聚酰亚胺溶液。确认任何聚酰亚胺溶液都没有发现浑浊或析出等异常,为均匀的溶液。

[0473] 接着,将所得的各聚酰亚胺溶液用细孔径1 μ m的膜过滤器进行加压过滤,获得聚酰亚胺成分的含量为5质量%的液晶取向处理剂(25)~(28)。

[0474] <比较例3>

[0475] 在实施例1的聚酰亚胺粉末(A) (2.0g)中添加NMP (31.3g),于50℃搅拌24小时,使聚酰亚胺溶解。确认该聚酰亚胺溶液中没有发现混浊或析出等异常,为均匀的溶液。

[0476] 接着,将所得的各聚酰亚胺溶液用细孔径1 μ m的膜过滤器进行加压过滤,获得聚酰亚胺成分的含量为6质量%的液晶取向处理剂(29)。

[0477] 实施例20~47和比较例3所得到的液晶取向处理剂中的溶剂及其溶解性示于表3及表4中。

[0478] [表3]

[0479]

	聚酰亚胺粉末	溶剂	其他溶剂	聚酰亚胺粉末的溶解性
实施例20	(A)	DEME		均匀溶解
实施例21	(H)	DEME		均匀溶解
实施例22	(I)	DEME		均匀溶解
实施例23	(J)	DEME		均匀溶解
实施例24	(L)	DEME		均匀溶解
实施例25	(N)	DEME		均匀溶解
实施例26	(O)	DEME		均匀溶解
实施例27	(P)	DEME		均匀溶解
实施例28	(A)	DEEE		均匀溶解
实施例29	(H)	DEEE		均匀溶解
实施例30	(I)	DEEE		均匀溶解

实施例31	(J)	DEEE		均匀溶解
实施例32	(L)	DEEE		均匀溶解
实施例33	(N)	DEEE		均匀溶解
实施例34	(O)	DEEE		均匀溶解
实施例35	(P)	DEEE		均匀溶解
实施例36	(A)	DEME	NMP	均匀溶解
实施例37	(J)	DEME	NMP	均匀溶解
实施例38	(L)	DEME	NMP	均匀溶解
实施例39	(P)	DEME	NMP	均匀溶解
实施例40	(A)	DEME	NMP, BCS	均匀溶解
实施例41	(J)	DEME	NMP, BCS	均匀溶解
实施例42	(L)	DEME	NMP, BCS	均匀溶解
实施例43	(P)	DEME	NMP, BCS	均匀溶解
实施例44	(A)	DEEE	NMP	均匀溶解
实施例45	(J)	DEEE	NMP	均匀溶解
实施例46	(L)	DEEE	NMP	均匀溶解
实施例47	(P)	DEEE	NMP	均匀溶解

[0480] [表4]

[0481]

	聚酰亚胺粉末	溶剂	其他溶剂	聚酰亚胺粉末的溶解性
比较例	(A)	-	NMP	均匀溶解

[0482] <液晶取向膜的制作与液晶显示元件的制造>

[0483] 使用由实施例20~47所得的液晶取向处理剂(1)~(28)制造液晶取向膜,并制造使用了该液晶取向膜的液晶显示元件。作为液晶显示元件,制造了与液晶取向膜的特性相对应的垂直取向的液晶晶胞。

[0484] 作为液晶晶胞的制造方法,将液晶取向处理剂(1)~(28)旋涂于带ITO电极的玻璃基板(厚0.7mm、宽30mm、长40mm),在80℃的加热板上干燥5分钟,于220℃下烧成,形成膜厚100nm的作为涂膜的液晶取向膜,得到带液晶取向膜的基板。在基板上所形成的任一液晶取向膜的膜厚的均匀性都优良,可知液晶取向处理剂(1)~(28)表现出优良的涂布性。

[0485] 准备两块上述带液晶取向膜的基板,在一方的液晶取向膜面上散布6μm的间隔物后,在其上印刷密封剂(XN-1500T,三井化学株式会社(三井化学社)制)。接着,以使液晶取向膜与另一方的基板相对的方式进行贴合后,通过将密封剂在热循环型洁净炉中于150℃加热处理90分钟进行固化来制造空晶胞。采用减压注入法,向该空晶胞中注入向列型液晶(MLC-6608,默克公司(メルク社)制),将注入口密封,得到垂直取向的液晶晶胞。

[0486] 对所得的液晶晶胞用偏光显微镜观察液晶的取向状态,确认形成了没有缺陷的、均匀的液晶的垂直取向。

[0487] 液晶显示元件的液晶的取向状态的结果示于表5中。

[0488] [表5]

	液晶取向处理剂	聚酰亚胺粉末	溶剂	其他溶剂	液晶晶胞的液晶取向
实施例 20	(1)	(A)	DEME		垂直取向
实施例 21	(2)	(H)	DEME		垂直取向
实施例 22	(3)	(I)	DEME		垂直取向
实施例 23	(4)	(J)	DEME		垂直取向
实施例 24	(5)	(L)	DEME		垂直取向
实施例 25	(6)	(N)	DEME		垂直取向
实施例 26	(7)	(O)	DEME		垂直取向
实施例 27	(8)	(P)	DEME		垂直取向
实施例 28	(9)	(A)	DEEE		垂直取向
实施例 29	(10)	(H)	DEEE		垂直取向
实施例 30	(11)	(I)	DEEE		垂直取向
实施例 31	(12)	(J)	DEEE		垂直取向
实施例 32	(13)	(L)	DEEE		垂直取向
实施例 33	(14)	(N)	DEEE		垂直取向
实施例 34	(15)	(O)	DEEE		垂直取向
实施例 35	(16)	(P)	DEEE		垂直取向
实施例 36	(17)	(A)	DEME	NMP	垂直取向
实施例 37	(18)	(J)	DEME	NMP	垂直取向
实施例 38	(19)	(L)	DEME	NMP	垂直取向
实施例 39	(20)	(P)	DEME	NMP	垂直取向
实施例 40	(21)	(A)	DEME	NMP, BCS	垂直取向
实施例 41	(22)	(J)	DEME	NMP, BCS	垂直取向
实施例 42	(23)	(L)	DEME	NMP, BCS	垂直取向
实施例 43	(24)	(P)	DEME	NMP, BCS	垂直取向
实施例 44	(25)	(A)	DEEE	NMP	垂直取向
实施例 45	(26)	(J)	DEEE	NMP	垂直取向
实施例 46	(27)	(L)	DEEE	NMP	垂直取向
实施例 47	(28)	(P)	DEEE	NMP	垂直取向

[0489] <印刷性试验>

[0491] 使用实施例20、实施例28、实施例36、实施例40、实施例44以及比较例3中获得的液晶取向处理剂进行印刷。印刷是使用简易印刷机(S15型,日本照片印刷公司(日本写真印刷社)制),在洗净的铬蒸镀基板上,以印刷面积8cm×8cm,印压0.2mm,废基板5片,从印刷至预干燥的时间为90秒,预干燥温度为70℃,预干燥时间5分钟的条件进行。

[0492] 气孔的确认通过在钠灯下进行肉眼观察进行。具体而言,在钠灯下对涂膜整体进行肉眼观察,对涂膜面上存在的气孔数进行计数。

[0493] 膜厚不均匀的确认通过光学显微镜进行。具体而言,用光学显微镜观察涂膜面,判断涂膜面无膜厚不均匀的为A,涂膜面有部分膜厚不均匀的为B,涂膜面整体膜厚不均匀的为C。

[0494] 结果汇总示于表6。

[0495] [表6]

	液晶取向处理剂	聚酰亚胺粉末	溶剂	其他溶剂	印刷性	
					气孔	膜厚不均匀
实施例 20	(1)	(A)	DEME		<10	A
实施例 28	(9)	(A)	DEEE		<10	A
实施例 36	(17)	(A)	DEME	NMP	<15	A
实施例 40	(21)	(A)	DEME	NMP, BCS	<5	A
实施例 44	(25)	(A)	DEEE	NMP	<15	A
比较例 3	(29)	(A)		NMP	<40	C

[0497] 由以上结果可知,由包含使用包括含有羧基的特定结构的二胺化合物的二胺成分得到的聚酰亚胺前体和/或将聚酰亚胺前体酰亚胺化后得到的聚酰亚胺和化合物(溶剂)的组合物可获得本发明的液晶取向处理剂,该液晶取向处理剂的涂布性优良。并且,可知使用本发明的液晶取向处理剂得到的液晶取向膜可提供缺陷少、可靠性高的液晶显示元件。

[0498] 产业上利用的可能性

[0499] 本发明的组合物能广泛用于电子器件中的层间绝缘膜及保护膜等膜的形成,特别是作为液晶取向处理剂,可用于形成涂布性优良、抑制了小洞和气孔等缺陷的出现、可靠性高的液晶取向膜。

[0500] 这里引用2011年7月12日提出申请的日本专利申请2011-153523号的说明书、权利要求书及摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。