



(10) 授权公告号 CN 115210637 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 23

(21) 申请号 202180018328.4

(22) 申请日 2021.02.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115210637 A

(43) 申请公布日 2022.10.18

(30) 优先权数据
2020-039387 2020.03.06 JP
2020-123014 2020.07.17 JP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.01(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/006672 2021.02.22(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/177080 JA 2021.09.10

(73) 专利权人 日产化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 石川和典 杉山崇明 小西玲久
福田一平(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.
G02F 1/1337 (2006.01)
G08G 73/10 (2006.01)(56) 对比文件
CN 101548228 A, 2009.09.30
CN 109564368 A, 2019.04.02

审查员 许庆蕾

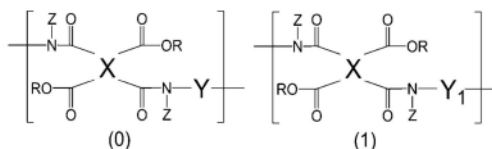
权利要求书3页 说明书32页

(54) 发明名称

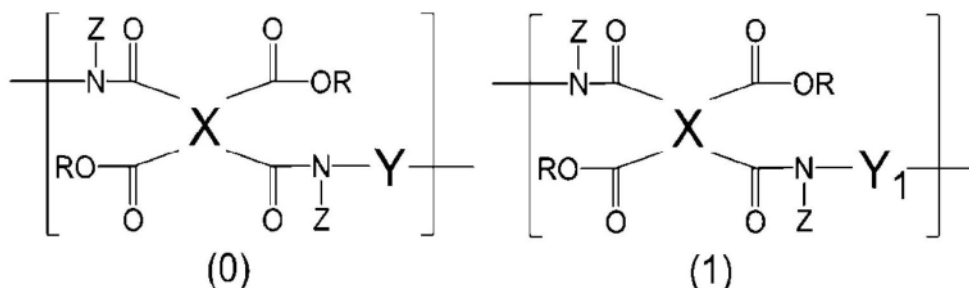
液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件

(57) 摘要

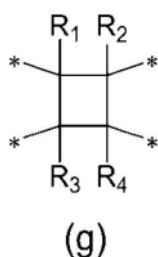
本发明提供一种适于光取向法用的液晶取向剂,该液晶取向剂能得到具有高液晶取向性并抑制黑显示时的面内的亮度不均、对比度提高的液晶显示元件。一种液晶取向剂,其含有聚合物(A),该聚合物(A)为含有下式(0)的重复单元和下式(1)的重复单元的聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物,所述酰亚胺化聚合物的酰亚胺化率为80%~95%。(式中,X表示由下式(g)表示的四价有机基团,Y表示源自满足条件(1)和条件(2)的芳香族二胺的二价有机基团,Y₁表示源自满足以下的条件(1)和条件(3)的芳香族二胺(d1)的二价有机基团,R、Z分别独立地表示氢原子或碳原子数1~6的烷基。在式(0)和式(1)中,X任选地彼此相同或不同。)



1. 一种液晶取向剂,其特征在于,含有聚合物(A),所述聚合物(A)为含有由下式(0)表示的重复单元(a0)和由下式(1)表示的重复单元(a1)的聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物,所述酰亚胺化聚合物的酰亚胺化率为80%~95%,



式(0)和式(1)中,X表示由下式(g)表示的四价有机基团,Y表示源自满足以下的条件(1)和条件(2)的芳香族二胺(d0)的二价有机基团,Y为源自1,3-二氨基苯、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、双(4-氨基苯氧基)甲烷、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷、1,3-双(4-氨基苯乙基)脲、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2-双(3-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、4,4'-二氨基二苯甲酮或1,3-双(4-氨基苯氧基)苯的二价有机基团,Y₁表示源自满足以下的条件(1)和条件(3)的芳香族二胺(d1)的二价有机基团,R、Z分别独立地表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,X任选地彼此相同或不同,



式(g)中,R₁至R₄分别独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团或苯基,R₁至R₄中的至少一个表示上述定义中的氢原子以外的基团,此外,所述烷基、烯基、炔基以及含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团中所含的-CH₂-的一部分任选地被-O-取代,*表示键合键,

条件(1):不具有碳原子数6以上的侧链基团,

条件(2):源自氨基的两个碳-氮键轴相互不平行,

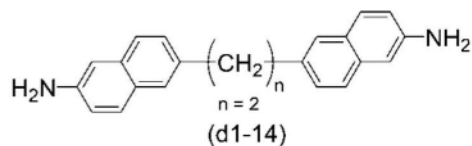
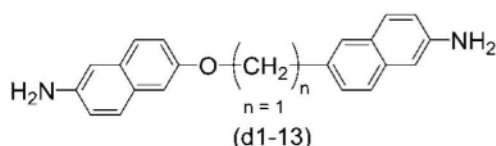
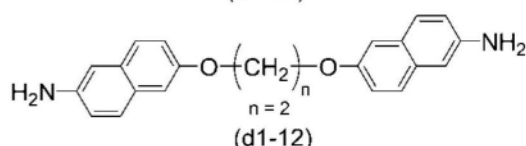
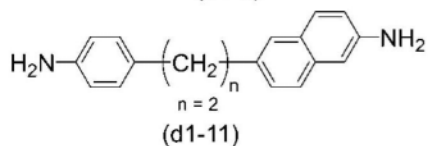
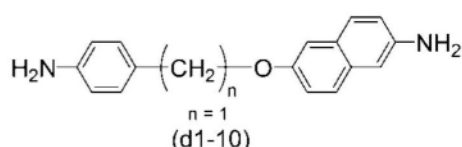
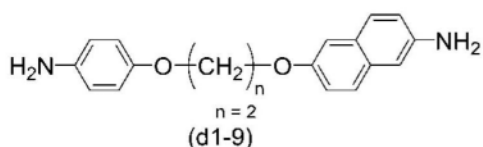
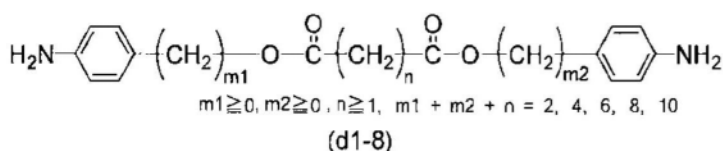
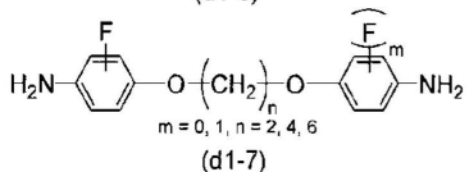
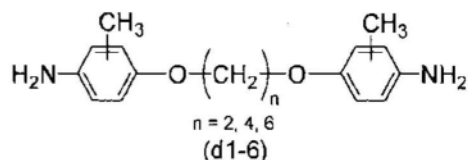
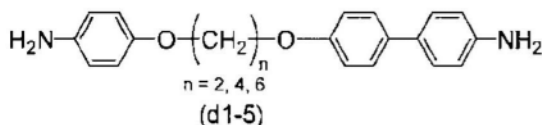
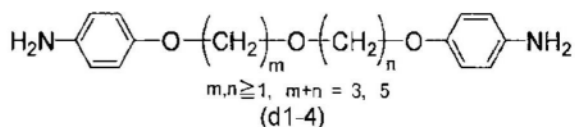
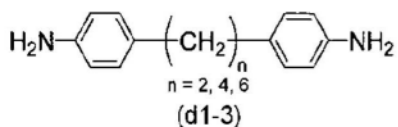
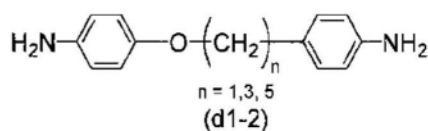
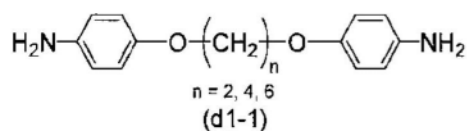
条件(3):源自氨基的两个碳-氮键轴相互平行,具有由下式(0)表示的部分结构,



式(0)中,Ar分别独立地表示苯环、联苯结构、萘环,环上的任意氢原子任选地被卤素原子或一价有机基团取代,Q₂表示-(CH₂)_n-或将所述-(CH₂)_n-的任意的-CH₂-由-O-、-C(=O)-或-O-C(=O)-中的任一个取代而成的基团,*表示键合键,所述-(CH₂)_n-中n为整数2~18。

2. 根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,

所述式(1)中的Y₁为源自由下式(d1-1)~(d1-14)表示的二胺的二价有机基团,

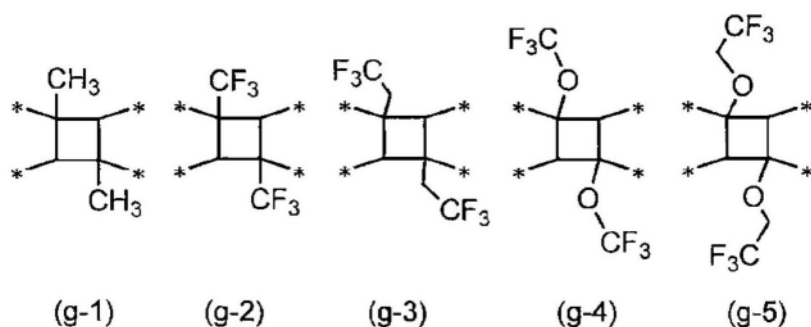


3. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,

所述重复单元(a0)、重复单元(a1)以及它们的经酰亚胺化的重复单元的合计相对于全部重复单元为5摩尔%以上。

4. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,

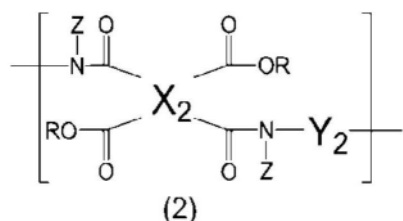
由所述式(g)表示的四价有机基团为由下式(g-1)~(g-5)中的任意式表示的四价有机基团,



式 (g-1) ~ 式 (g-5) 中,*表示键合键。

5. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

所述聚合物(A)为进一步具有与所述重复单元(a0)或(a1)不同的由下式(2)表示的重复单元(a2)的聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物,



式中, X_2 表示四价有机基团, Y_2 表示源自不具有碳原子数6以上的侧链基团的芳香族二胺的二价有机基团,R、Z与所述式(0)的R、Z含义相同。

6. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

芳香族二胺(d0)和芳香族二胺(d1)中任一者或两者为碳原子数4~40的芳香族二胺。

7. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

所述液晶取向剂为光取向法用液晶取向剂。

8. 一种液晶取向膜,其由如权利要求1~7中任一项所述的液晶取向剂得到。

9. 一种液晶显示元件,其具备如权利要求8所述的液晶取向膜。

10. 一种液晶取向膜的制造方法,其包括下述工序(1)~(3),

工序(1):将如权利要求1~7中任一项所述的液晶取向剂涂布于基板上的工序;

工序(2):对工序(1)中涂布的液晶取向剂进行加热而得到膜的工序;

工序(3):对工序(2)中得到的膜照射经偏振的紫外线的工序。

11. 根据权利要求10所述的液晶取向膜的制造方法,其中,

进一步包括下述的工序(4),

工序(4):对工序(3)中得到的膜在100℃以上且高于工序(2)的温度下进行烧成的工序。

12. 根据权利要求10或11所述的液晶取向膜的制造方法,其中,

所述工序(2)为在40~180℃的温度范围下进行加热而得到膜的工序。

13. 一种液晶显示元件,其具备通过如权利要求10~12中任一项所述的液晶取向膜的制造方法得到的液晶取向膜。

液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件。

背景技术

[0002] 以往,液晶显示装置被广泛用作个人计算机、智能手机、便携电话、电视接收机等
的显示部。液晶显示装置例如具备被夹持于元件基板与彩色滤光片基板之间的液晶层、对
液晶层施加电场的像素电极和共通电极、对液晶层的液晶分子的取向性进行控制的取向
膜、对向像素电极供给的电信号进行切换的薄膜晶体管(TFT)等。作为液晶分子的驱动方
式,已知有TN方式、VA方式等纵向电场方式;IPS方式、FFS(边缘场开关)方式等横向电场方
式。

[0003] 当前,工业上最普及的液晶取向膜通过进行所谓的摩擦(Rubbing)处理来制作,所
述摩擦处理为利用棉、尼龙、聚酯等布,对形成于电极基板上的、由聚酰胺酸和/或将其酰亚
胺化而成的聚酰亚胺形成的膜的表面进行单向摩擦。摩擦处理是简便且生产性优异的工业
上有用的方法。但是,随着液晶显示元件的高性能化、高精细化、大型化,存在如下各种问
题:在摩擦处理中产生的取向膜的表面的损伤、起尘、机械力、静电造成的影响、以及取向处
理面内的不均匀性等。作为代替摩擦处理的取向处理方法,已知有通过照射经偏振的放射
线而赋予液晶取向能力的光取向法。就光取向法而言,提出了利用光异构化反应的方法、利
用光交联反应的方法、利用光分解反应的方法等(参照非专利文献1、专利文献1)。

[0004] 作为液晶显示元件的构成部件的液晶取向膜是用于使液晶均匀地排列的膜,液晶
取向性是重要特性之一。但是,与利用以往的摩擦处理得到的液晶取向膜相比,利用上述光
取向法得到的液晶取向膜存在液晶取向性变低的倾向,具备该液晶取向膜的液晶显示装置
的适用范围受到限制。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平9—297313号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2015/050135号小册子

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:“液晶光取向膜”木户胁,市村功能材料1997年11月号Vol.17,
No.1113~22页

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 此外,在实际的液晶显示元件中,由于制造上的不均等,造成在液晶显示元件面内
扭转角稍微不均。这样一来,由于这样的面内不均,在液晶显示元件中,黑显示时的亮度在
面内产生不均。

[0013] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的之一在于提供一种适于光取向法用的液

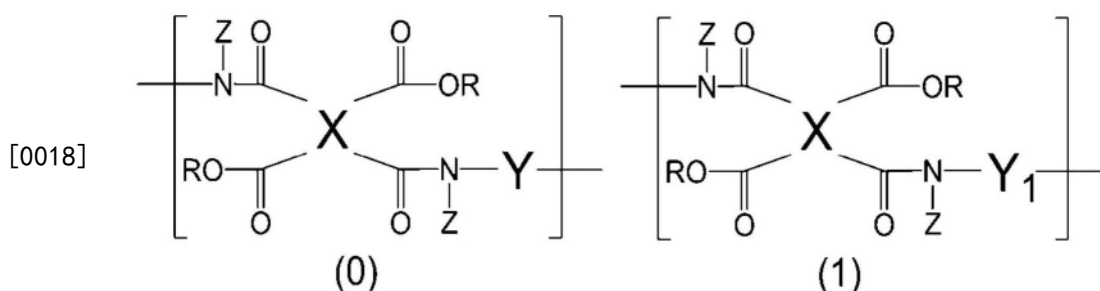
晶取向剂,该液晶取向剂能得到具有高液晶取向性并抑制黑显示时的面内的亮度不均、对比度提高的液晶显示元件。

[0014] 用于解决问题的方案

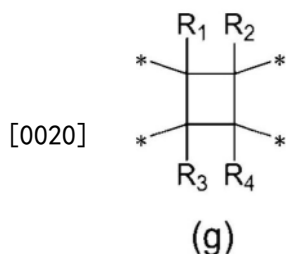
[0015] 本发明人进行了深入研究,结果发现如下事实,从而完成了本发明,即,通过使用含有特定的成分的液晶取向剂,能够解决上述问题。具体而言,主旨如下所述。

[0016] 需要说明的是,在整个本说明书中,作为卤素原子,可列举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,*表示键合键。

[0017] 一种液晶取向剂,其特征在于,含有聚合物(A),该聚合物(A)为含有由下式(0)表示的重复单元(a0)和由下式(1)表示的重复单元(a1)的聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物,上述酰亚胺化聚合物的酰亚胺化率为80%~95%。



[0019] (式(0)和式(1)中,X表示由下式(g)表示的四价有机基团,Y表示源自满足以下的条件(1)和条件(2)的芳香族二胺(d0)的二价有机基团,Y₁表示源自满足以下的条件(1)和条件(3)的芳香族二胺(d1)的二价有机基团,R、Z分别独立地表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,X任选地彼此相同或不同。)



[0021] (式(g)中,R₁至R₄分别独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团或苯基,R₁至R₄中的至少一个表示上述定义中的氢原子以外的基团,此外,上述烷基、烯基、炔基以及含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团中所含的—CH₂—的一部分任选地被—O—取代。)

[0022] 条件(1):不具有碳原子数6以上的侧链基团。

[0023] 条件(2):源自氨基的两个碳—氮键轴相互不平行。

[0024] 条件(3):源自氨基的两个碳—氮键轴相互平行,具有由下式(0)表示的部分结构。

[0025] *—Ar—Q₂—Ar* (0)

[0026] (式(0)中,Ar分别独立地表示苯环、联苯结构或萘环,环上的任意氢原子任选地被卤素原子或一价有机基团取代,Q₂表示—(CH₂)_n—(n为整数2~18)、或将上述—(CH₂)_n—的任意的—CH₂—由—O—、—C(=O)—或—O—C(=O)—中的任一个取代而成的基团,*表示键合键。)

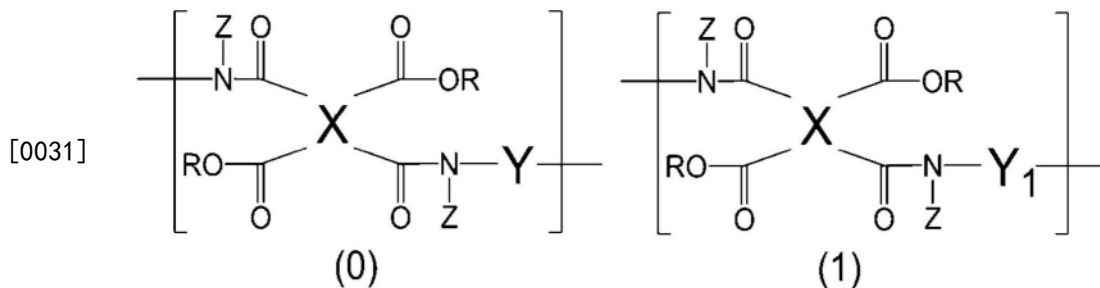
[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明,提供高液晶取向性和抑制黑显示时的面内的亮度不均的对比度优异的液晶显示元件以及能得到该液晶显示元件的适于光取向法用的液晶取向剂。

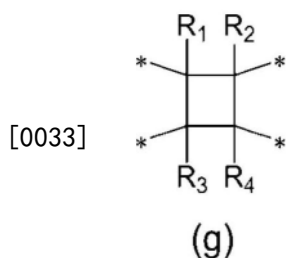
具体实施方式

[0029] <聚合物(A)>

[0030] 本发明的液晶取向剂含有聚合物(A),该聚合物(A)为含有由上述式(0)表示的重复单元(a0)和由上述式(1)表示的重复单元(a1)的聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物,上述酰亚胺化聚合物的酰亚胺化率为80%~95%。



[0032] (式(0)和式(1)中,X表示由下式(g)表示的四价有机基团,Y表示源自满足以下的条件(1)和条件(2)的芳香族二胺(d0)的二价有机基团,Y₁表示源自满足以下的条件(1)和条件(3)的芳香族二胺(d1)的二价有机基团,R、Z分别独立地表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,X任选地彼此相同或不同。)



[0034] (式(g)中,R₁至R₄分别独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团或苯基,R₁至R₄中的至少一个表示上述定义中的氢原子以外的基团,此外,上述烷基、烯基、炔基以及含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团中所含的—CH₂—的一部分任选地被—O—取代,*表示键合键。)

[0035] 条件(1):不具有碳原子数6以上的侧链基团。

[0036] 条件(2):源自氨基的两个碳—氮键轴相互不平行。

[0037] 条件(3):源自氨基的两个碳—氮键轴相互平行,具有由下式(0)表示的部分结构。

[0038] *-Ar-Q₂-Ar-* (0)

[0039] (式(0)中,Ar分别独立地表示苯环、联苯结构或萘环,环上的任意氢原子任选地被卤素原子或一价有机基团取代,Q₂表示—(CH₂)_n—(n为整数2~18)或将上述—(CH₂)_n—的任意的—CH₂—由—O—、—C(=O)—或—O—C(=O)—中的任一个取代而成的基团,*表示键合键。)

[0040] 通过采用这样的构成,能得到高液晶取向性和对比度优异的液晶显示元件。

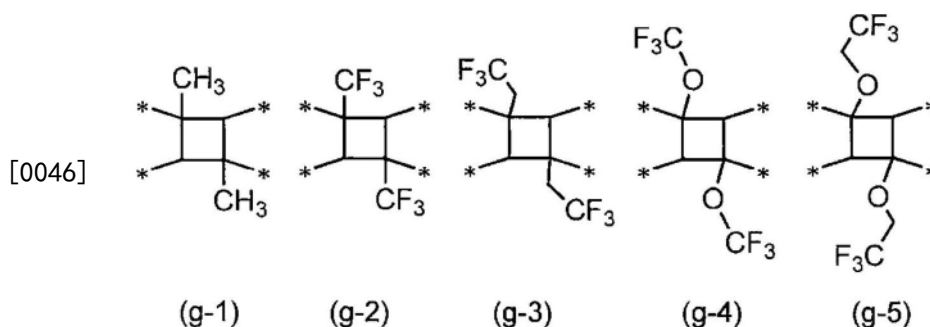
[0041] 在此,上述条件(3)的“源自氨基的两个碳—氮键轴相互平行”是指,在利用球/棒状的分子结构模型(例如丸善出版社制HGS分子结构模型)表示芳香族二胺时,源自氨基的两个碳—氮键轴能配置为相互平行。此外,上述条件(2)的“源自氨基的两个碳—氮键轴相互不平行”是指,在利用球/棒状的分子结构模型表示芳香族二胺时,源自氨基的两个碳—氮键轴无法配置为相互平行。

[0042] 作为上述以外的方法,例如,在使用分子建模(Chem3D Ultra Version 16.0.1.4),利用默认MM2力场设定进行分子结构的优化和能量的最小化,使最小(均方根)RMS梯度收敛于0.010而进行的情况下,可以将源自氨基的两个碳—氮键轴配置为相互平行的情况定义为上述条件(3)的“源自氨基的两个碳—氮键轴相互平行”,将源自氨基的两个碳—氮键轴未配置为相互平行的情况定义为上述条件(2)的“源自氨基的两个碳—氮键轴相互不平行”。

[0043] 作为上述式(g)的 $R_1 \sim R_4$ 中的碳原子数1~6的烷基的具体例,可列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基等。作为上述 $R_1 \sim R_4$ 中的碳原子数2~6的烯基的具体例,例如可列举出:乙烯基、丙烯基、丁烯基等,它们可以为直链状也可以为支链状。作为上述 $R_1 \sim R_4$ 中的碳原子数2~6的炔基的具体例,例如可列举出:乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基等。作为上述 $R_1 \sim R_4$ 中的卤素原子,可列举出:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。作为含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团,可列举出:氟甲基、三氟甲基等。此外,上述烷基、烯基、炔基以及含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团中所含的 $-CH_2-$ 的一部分任选地被 $-O-$ 取代。

[0044] 需要说明的是,从高效地得到本发明的效果的观点考虑, R_1 至 R_4 中的至少一个表示上述定义中的氢原子以外的基团。通过采用上述构成,聚酰亚胺膜的光反应性提高,得到的液晶取向膜的面内各向异性提高,因此会抑制制造时产生的液晶显示元件面内的扭转角的不均引起的对比度的下降。

[0045] 从光反应性高的观点考虑,其中,由上述式(g)表示的四价有机基团优选由下式(g-1)~(g-5)中的任一式表示的四价有机基团,进一步优选由下式(g-1)表示的四价有机基团。*表示键合键。



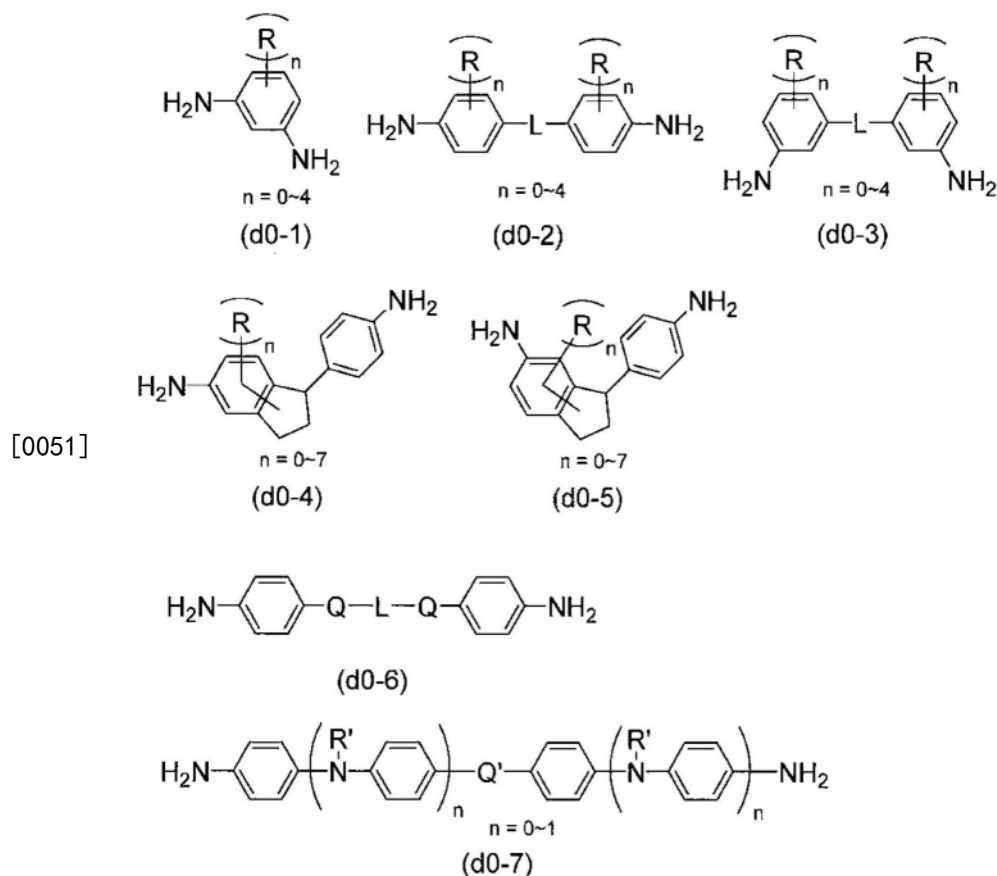
[0047] 上述式(0)中的Ar的环上的任意氢原子可以被卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团等一价有机基团取代。作为这些一价有机基团的具体例,可列举出上述 $R_1 \sim R_4$ 所例示出的结构。

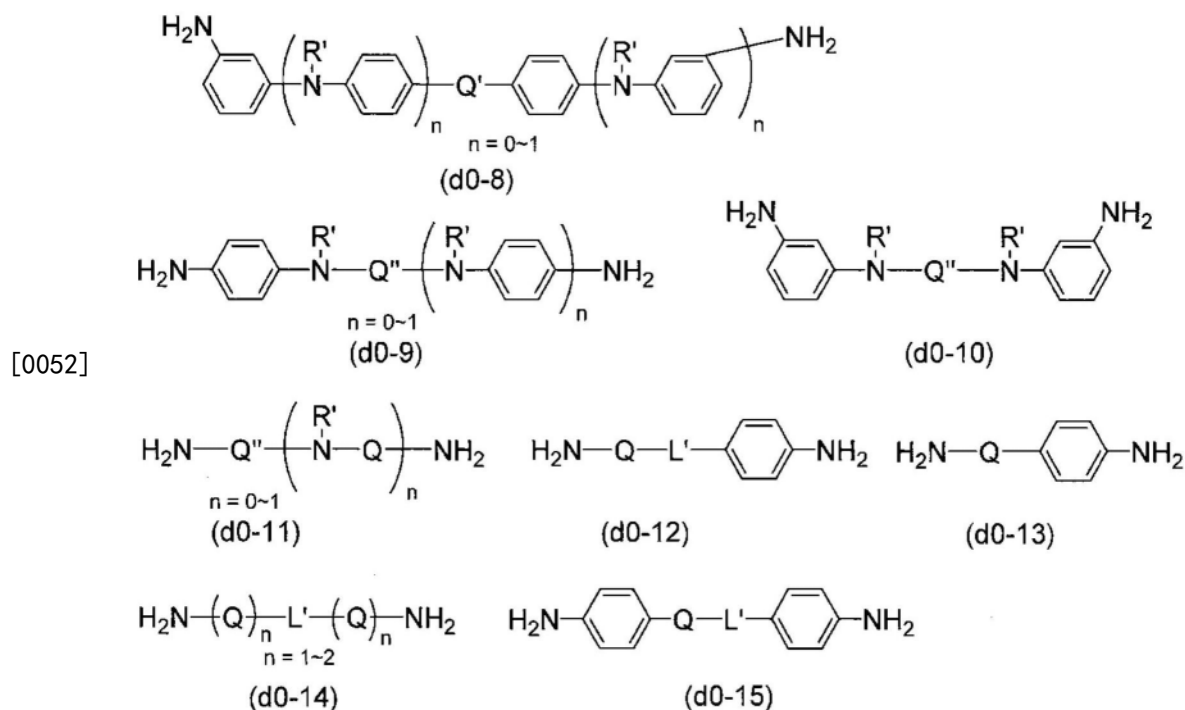
[0048] (芳香族二胺(d0))

[0049] 从高效地得到本发明的效果的观点考虑,其中,上述芳香族二胺(d0)优选碳原子

数4~40的芳香族二胺。作为具体例,可列举出:分子内含有一个芳香环的芳香族二胺;分子内含有两个芳香环,该两个芳香环由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}-$ (R表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、苯基、叔丁氧基羰基)、碳原子数2~20的亚烷基或该亚烷基的 $-\text{CH}_2-$ 的一部分被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}-$ 取代的二价有机基团连结,连结基所具有的主链方向的碳原子、氧原子、硅原子以及氮原子的合计数量为奇数个的芳香族二胺;分子内具有一个芳香环和茚满结构的芳香族二胺;分子内具有三个以上芳香环的芳香族二胺;具有杂环结构的芳香族二胺。作为上述芳香环,例如可列举出:苯环、萘环、蒽环,优选苯环和萘环,更优选苯环。此外,上述芳香环上的氢原子的一部分可以被羟基、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、羧基、卤素原子、含有氟原子的碳原子数1~5的一价有机基团、上述碳原子数1~5的烷基上的氢原子的一部分被羟基取代的基团或 $-\text{NH}(\text{Boc})$ (Boc表示叔丁氧基羰基)取代。

[0050] 更具体而言,可列举出:由下式(d0-1)~(d0-15)表示的芳香族二胺、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚。



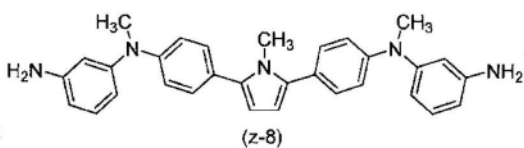
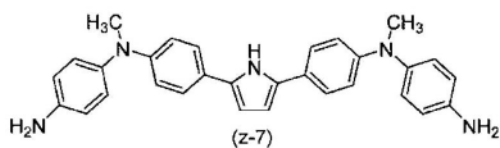
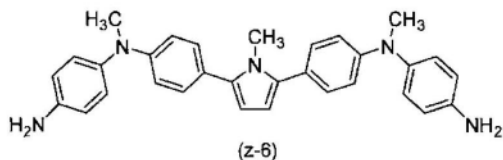
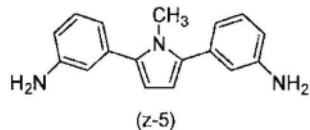
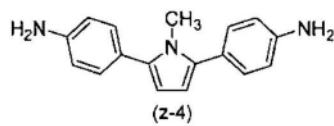
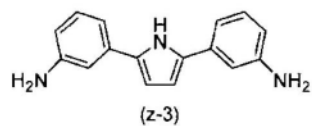
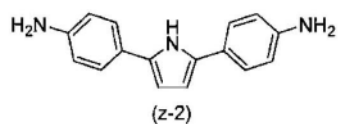
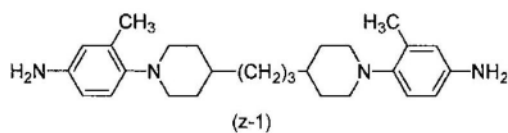


[0053] (上述式中,R表示羟基、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、羧基、卤素原子、含有氟原子的碳原子数1~5的一价有机基团、或上述碳原子数1~5的烷基上的氢原子的一部分被羟基取代的基团,R'表示氢原子或碳原子数1~5的烷基。此外,在具有多个R和R'的情况下,各R和R'任选地彼此相同或不同。L表示—CH₂—、—C(CH₃)₂—、—O—、—C(=O)—、—O—C(=O)—O—、—NR—C(=O)—NR—、—NR—(R表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、苯基、或叔丁氧基羰基)、碳原子数2~20的亚烷基或该亚烷基的—CH₂—的一部分被—O—、—Si(CH₃)₂—、—C(=O)—、—O—C(=O)—、—NR—C(=O)—或—NR—取代的二价有机基团,主链方向的碳原子、氧原子、硅原子以及氮原子的合计数量为奇数个。L'表示上述L中定义的二价有机基团中的—NR—以外的二价有机基团。Q、Q'、Q''表示杂环。但是,在Q'与苯环之间形成的各个键相互不平行,在式(d0-10)、式(d0-11)中,在Q''与氮原子之间形成的各个键相互不平行。在式(d0-9)中,在n为0的情况下,在Q''与氮原子之间形成的各个键相互平行,在n为1的情况下,在Q''与氮原子之间形成的各个键相互不平行。此外,在式(d0-13)中,在Q与相邻的氮原子和碳原子之间分别形成的键彼此不平行。在上述式中具有多个Q的情况下,各Q任选地彼此相同或不同。此外,上述同一式中的n任选地彼此相同或不同。)

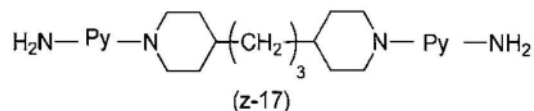
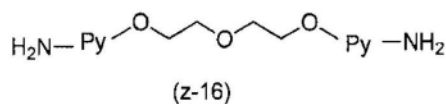
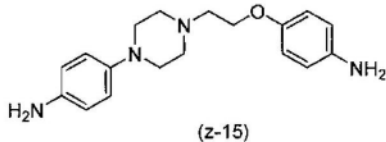
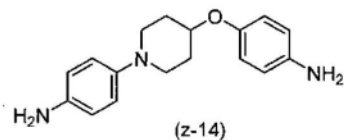
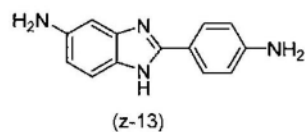
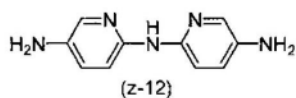
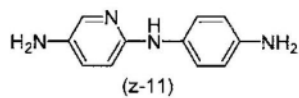
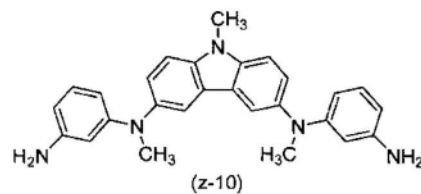
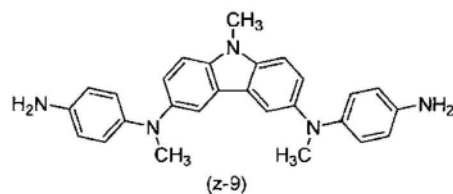
[0054] 作为上述Q、Q'、Q''中的杂环的具体例,可列举出:吡咯、咪唑、吡唑、三唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、吡啶、苯并咪唑、嘌呤、喹啉、异喹啉、茶啉、喹啉、酞嗪、三嗪、呋唑、吡啶、嘧啶、咪唑、六亚甲基亚胺、噁唑啉等。需要说明的是,上述杂环上的任意氢原子可以被选自碳原子数1~3的烷基、碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的含氟烷基、碳原子数1~3的含氟烷氧基以及氟原子构成的组中的至少一种取代。杂环的更优选的具体例为吡咯、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、苯并咪唑、呋唑、嘧啶、嘧啶、噁唑啉。上述“在Q'与苯环之间形成的各个键相互不平行”例如举出吡啶为例时,表示与苯环键合的吡啶的键合位置为2,4-位、2,6-位、3,5-位,“在Q''与氮原子之间形成的各个键相互不平行”例如举出吡啶为例时,表示与氮原子键合的吡啶的键合位置为2,4-位、2,6-位或3,5-位。“在Q''与氮原子之间形成的各个键相互平行”例如举出吡啶为例时,表示与氮原子键合的吡啶的键合位置为

2,5—位。此外,“在Q与相邻的氮原子和碳原子之间分别形成的键相互不平行”举出吡啶为例时,表示与相邻的氮原子或碳原子键合的吡啶的键合位置为2,4—位、2,6—位或3,5—位。

[0055] 作为进一步优选的芳香族二胺(d0)的具体例,可列举出:1,3—二氨基苯、2,4—二氨基甲苯、2,6—二氨基甲苯、2,4—二氨基苯酚、3,5—二氨基苯酚、2,4—二氨基苄醇、4,6—二氨基间苯二酚、3,5—二氨基苄醇、2,4—二氨基苯甲酸、3,5—二氨基苯甲酸、3,3'—二氨基二苯基甲烷、4,4'—二氨基二苯基甲烷、双(4—氨基苯氧基)甲烷、1,5—双(4—氨基苯氧基)戊烷、1,3—双(4—氨基苯乙基)脲、4,4'—二氨基二苯基醚、2,2—双(3—氨基苯基)丙烷、2,2—双(4—氨基苯基)丙烷、4,4'—二氨基二苯甲酮、1—(4—氨基苯基)—1,3,3—三甲基—1H—茚满—5—胺、1—(4—氨基苯基)—2,3—二氢—1,3,3—三甲基—1H—茚—6—胺、由下式(Dp-1)~(Dp-2)表示的二胺、由下式(5-1)~(5-4)表示的二胺、1,3—双(4—氨基苯氧基)苯、双[4—(4—氨基苯氧基)苯基]醚、2,6—二氨基吡啶、3,4—二氨基吡啶、2,4—二氨基嘧啶、3,6—二氨基咪唑、N—甲基—3,6—二氨基咪唑、3,6—二氨基吡啶、N—乙基—3,6—二氨基咪唑、下式(z-1)~式(z-17)、下式(0x-1)~式(0x-2)等在分子内含有杂环的芳香族二胺、或由下式(Si-1)表示的二胺。在下式(5-1)~(5-4)中,“Boc”表示叔丁氧基羰基。

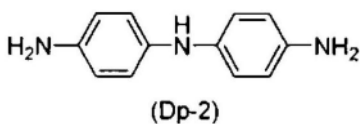
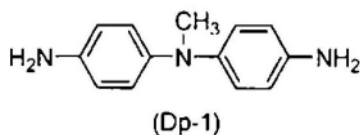


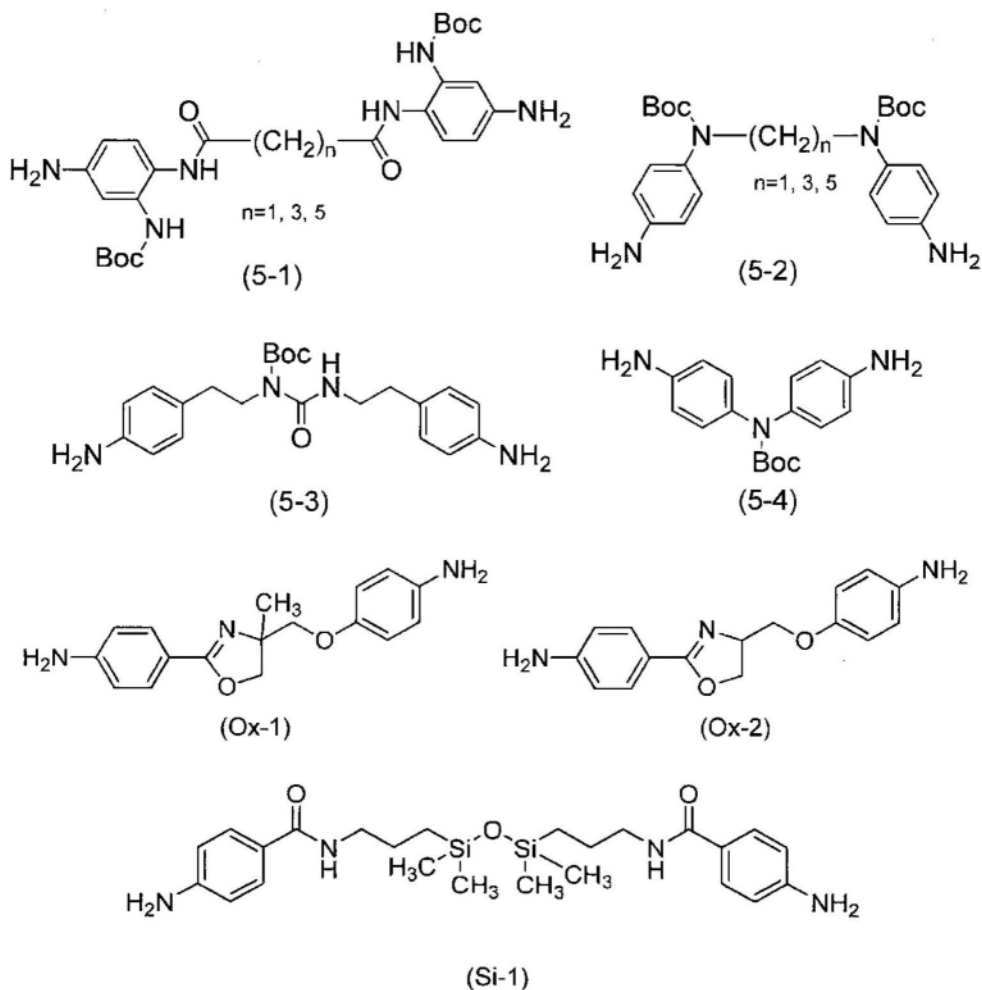
[0056]



[0057] (式中,Py分别独立地表示2,5-亚吡啶基(pyridinylene)或2,5-亚嘧啶基(pyrimidinylene)。

[0058]



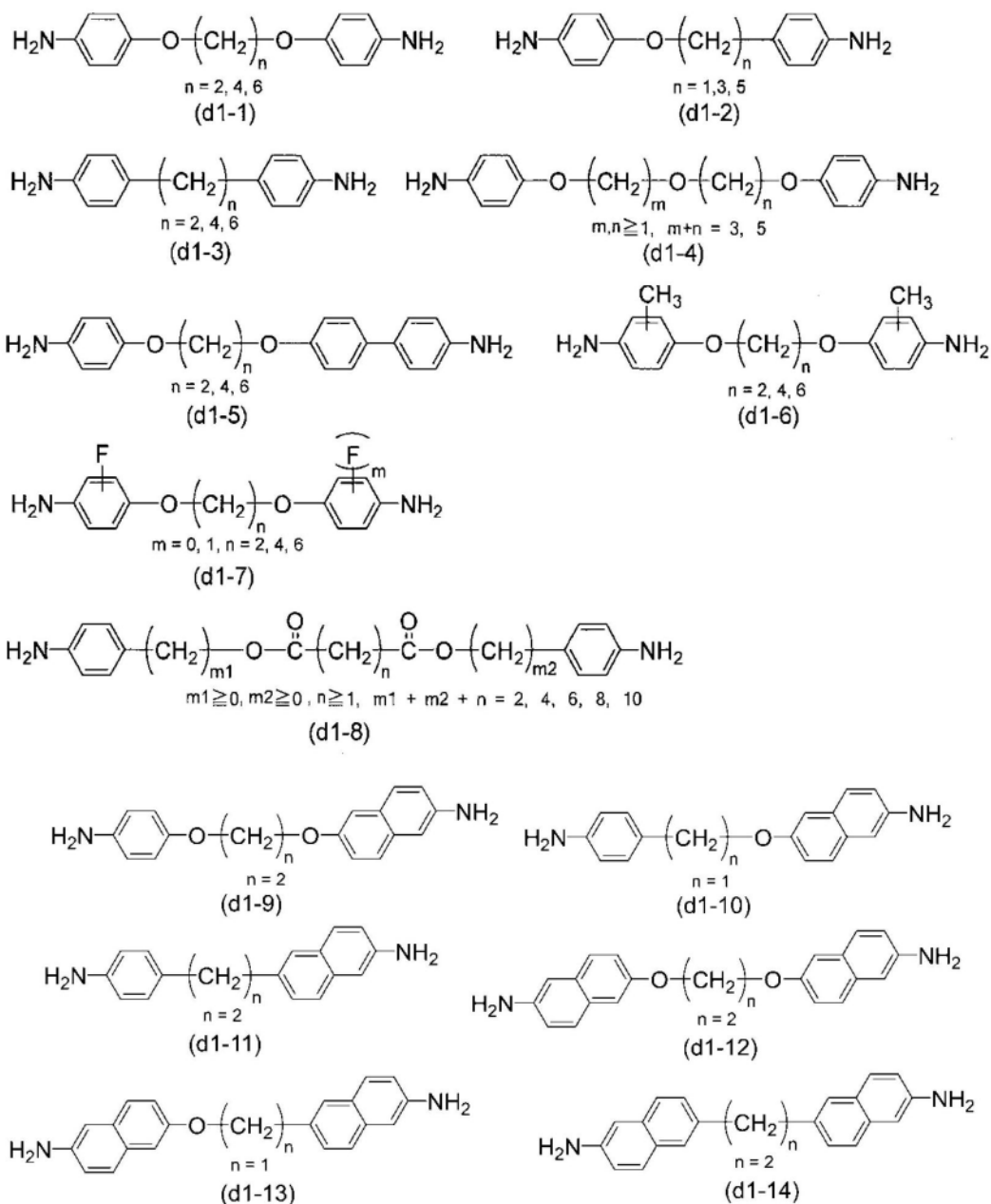


[0060] 从提高液晶取向性的观点考虑,上述式(1)中的Y优选源自1,3-二氨基苯、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、双(4-氨基苯氧基)甲烷、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷、1,3-双(4-氨基苯乙基)脲、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2-双(3-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、4,4'-二氨基二苯甲酮或1,3-双(4-氨基苯氧基)苯的二价有机基团。

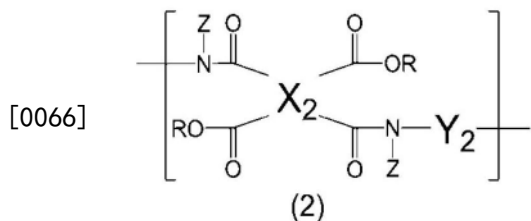
[0061] (芳香族二胺(d1))

[0062] 从高效地得到本发明的效果的观点考虑,其中,上述芳香族二胺(d1)优选碳原子数4~40的芳香族二胺。此外,上述(d1)中的 Q_2 所具有的主链方向的碳原子和氧原子的合计数优选为偶数个。主链方向的碳原子和氧原子的优选合计数为 $2n$ (n 表示整数1~9,优选为1~8,更优选为1~6)。作为芳香族二胺的具体例,可列举出在由上式(0)表示的部分结构上键合有两个氨基的芳香族二胺。

[0063] 从提高液晶取向性的观点考虑,上述式(1)中的 Y_1 优选源自由下式(d1-1)~(d1-14)表示的二胺的二价有机基团。

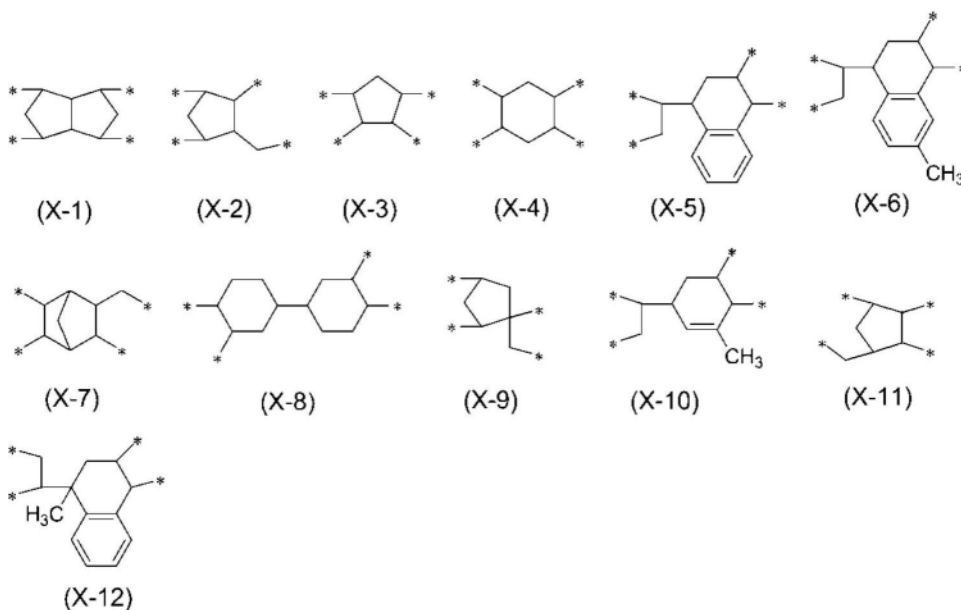


[0065] 上述聚合物 (A) 还可以是进一步具有与上述重复单元 (a0) 或 (a1) 不同的由下式 (2) 表示的重复单元 (a2) 的聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物。

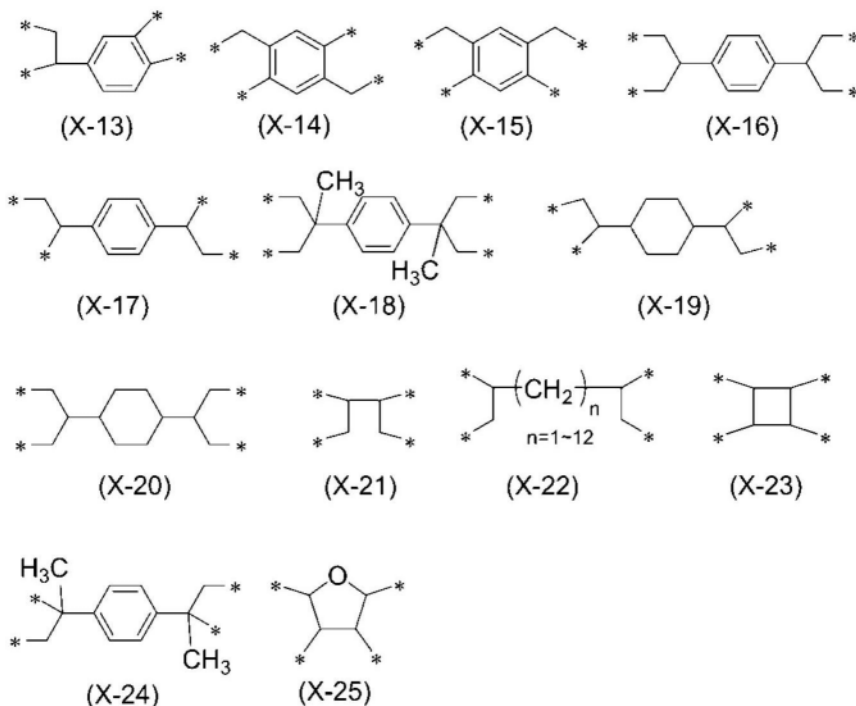


[0067] 上述式 (2) 中, X_2 表示四价有机基团, Y_2 表示源自不具有碳原子数 6 以上的侧链基团的芳香族二胺的二价有机基团, R 、 Z 与上述式 (0) 的 R 、 Z 含义相同。但是, 在 X_2 与由上述式 (g) 表示的四价有机基团含义相同的情况下, Y_2 表示上述式 (0) 中的由 Y 定义的二价有机基团或上述式 (1) 中的由 Y_1 定义的二价有机基团以外的结构。作为 X_2 的具体例, 除了由上述式 (g) 表示的四价有机基团以外, 还可列举出由下式 (X-1) ~ (X-25) 中的任意式表示的四价有机

基团、源自芳香族四羧酸二酐的四价有机基团等。

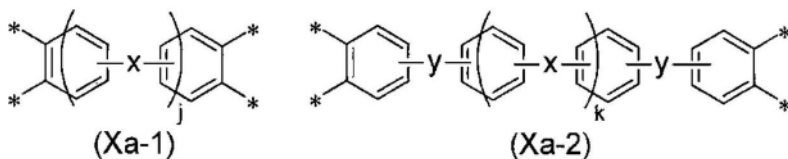


[0068]

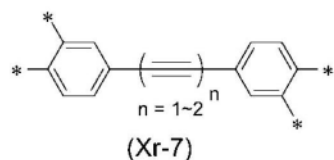
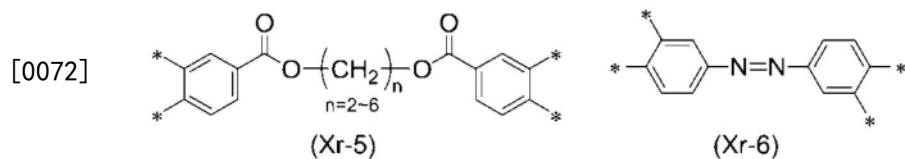
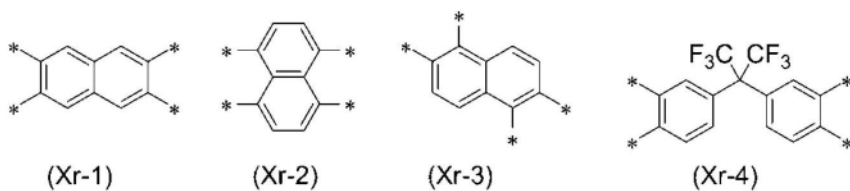


[0069] 在此,芳香族四羧酸二酐是指通过与苯环、萘环等芳香环键合的羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。若列举具体例,则可列举出由下式(Xa-1)~(Xa-2)中的任意式表示的四价有机基团、由下式(Xr-1)~(Xr-7)表示的四价有机基团。

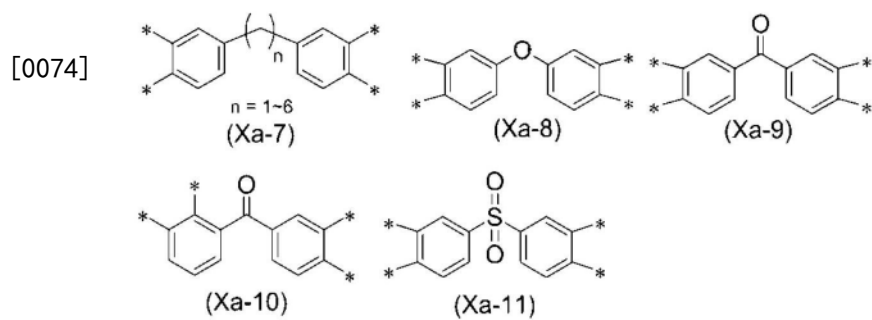
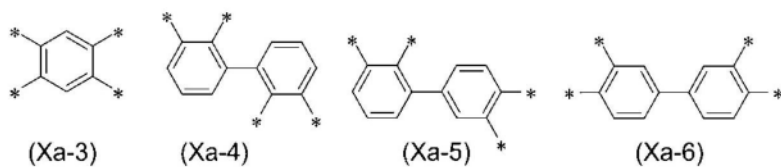
[0070]

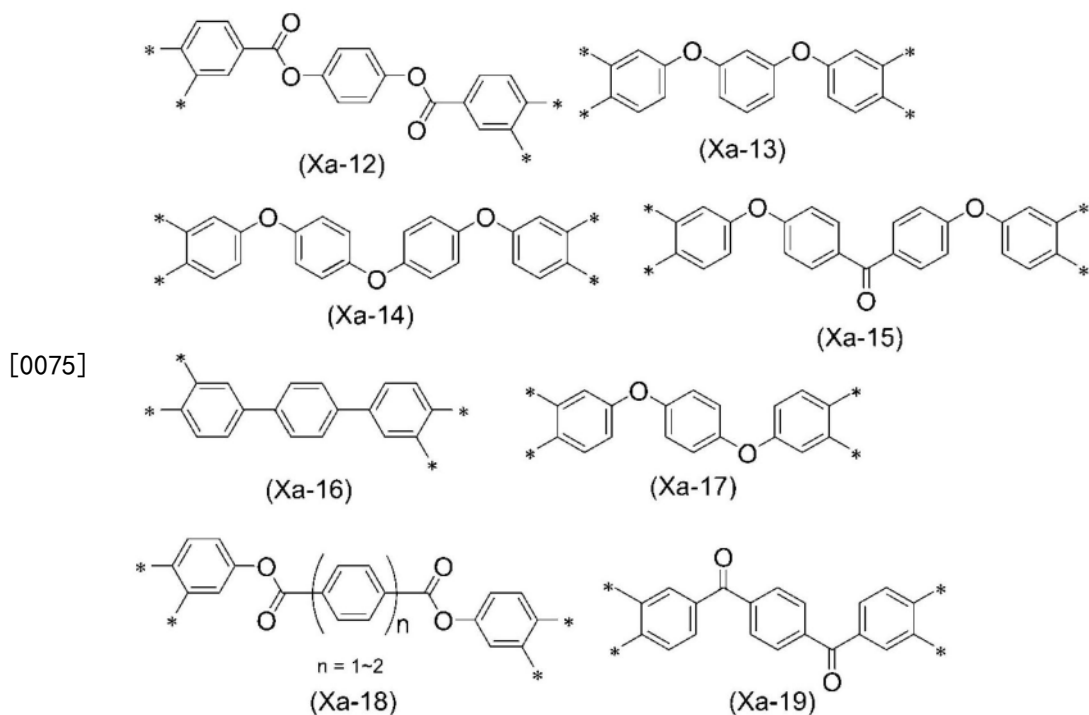


[0071] (上述式(Xa-1)~(Xa-2)中,x和y分别独立地为单键、醚、羰基、酯、碳原子数1~10的链烷二基、1,4-亚苯基、磺酰基或酰胺基。j和k为整数0或1。*表示键合键。)



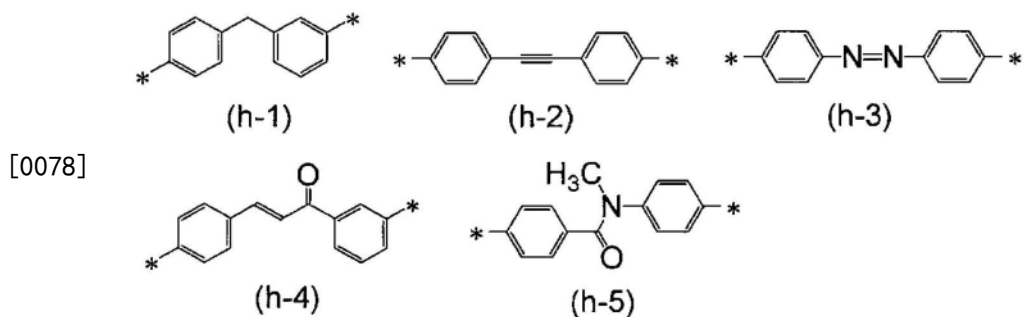
[0073] 由上述式 (Xa-1) 或 (Xa-2) 表示的四价有机基团可以由下式 (Xa-3) ~ (Xa-19) 中的任意式表示的结构。



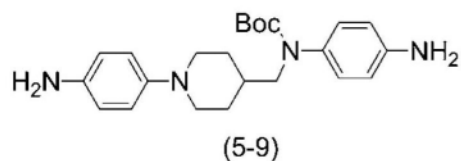
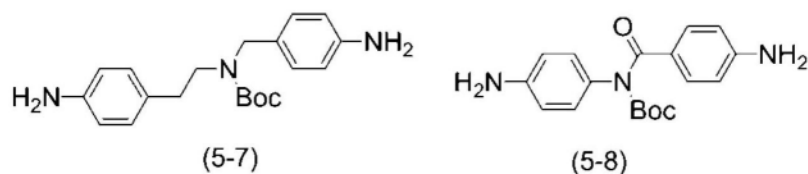
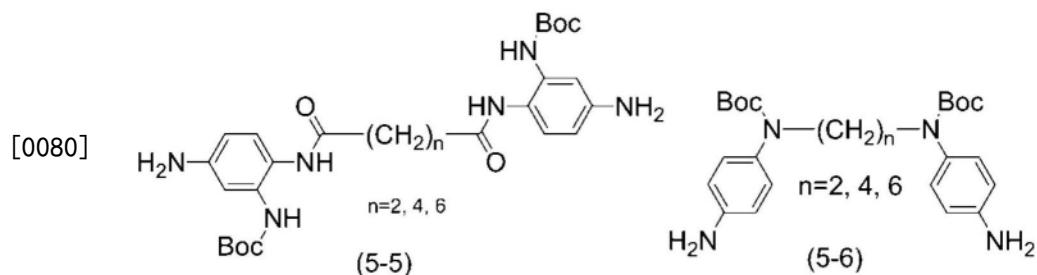
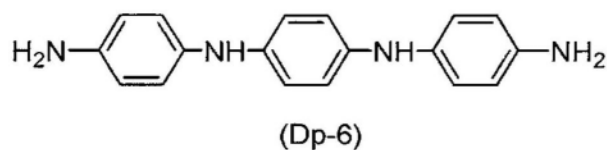
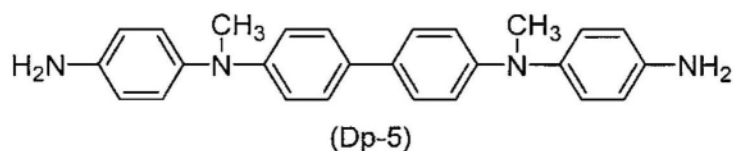


[0076] 从高效地得到本发明的效果的观点考虑, X_2 优选为由上述式 (g) 表示的四价有机基团或由上述式 (X-1) ~ (X-25) 中的任意式表示的四价有机基团, 更优选为由上述式 (g) 表示的四价有机基团。

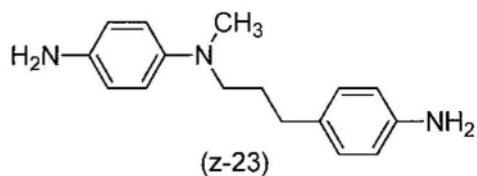
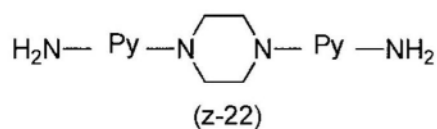
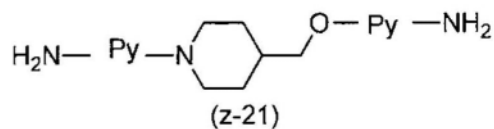
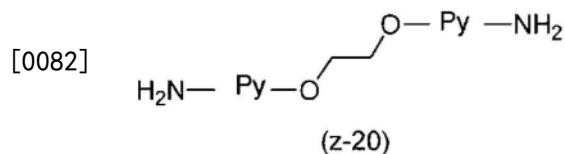
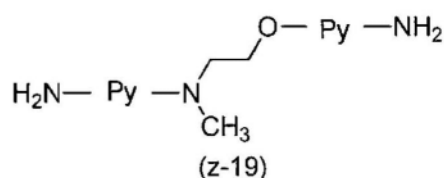
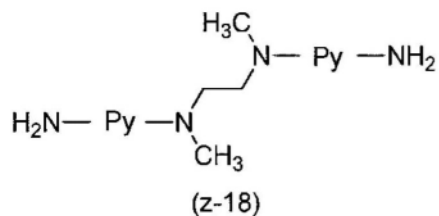
[0077] 作为 Y_2 的二价有机基团的具体例, 除了上述式 (0) 中的由 Y 定义的二价有机基团或上述式 (1) 中的由 Y_1 定义的二价有机基团以外, 还可列举出: 从对苯二胺、4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氟-4,4'-二氨基联苯、3,3'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、1,4-二氨基萘、1,5-二氨基萘、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺等二胺中去除两个氨基而得到的基团; 由下式 (h-1) 表示的二价有机基团; 下式 (h-2) ~ (h-4) 等具有光取向性基团的二价有机基团; 由 (h-5) 表示的二价有机基团; 从4-(2-(甲基氨基)乙基)苯胺、4-(2-氨基乙基)苯胺、2,5-二氨基苯甲酸、4,4'-二氨基联苯-3,3'-二羧酸、下式 (Dp-5) ~ (Dp-6) 等具有二苯基胺骨架的二胺、下式 (5-5) ~ (5-9) 等分子内具有“—N(D)—(D表示氨基甲酸酯系保护基、更优选表示叔丁氧基羰基)”的二胺、由 (z-18) ~ (z-23) 表示的二胺等二胺中去除两个氨基而得到的基团。



[0079] (上述式中,*表示键合键。)

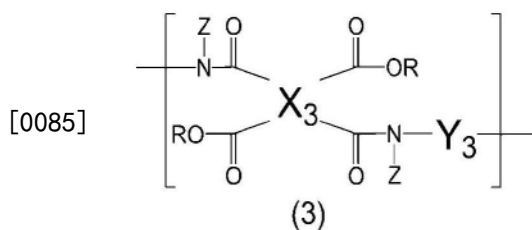


[0081] (上述式中,Boc表示叔丁氧基羰基。)



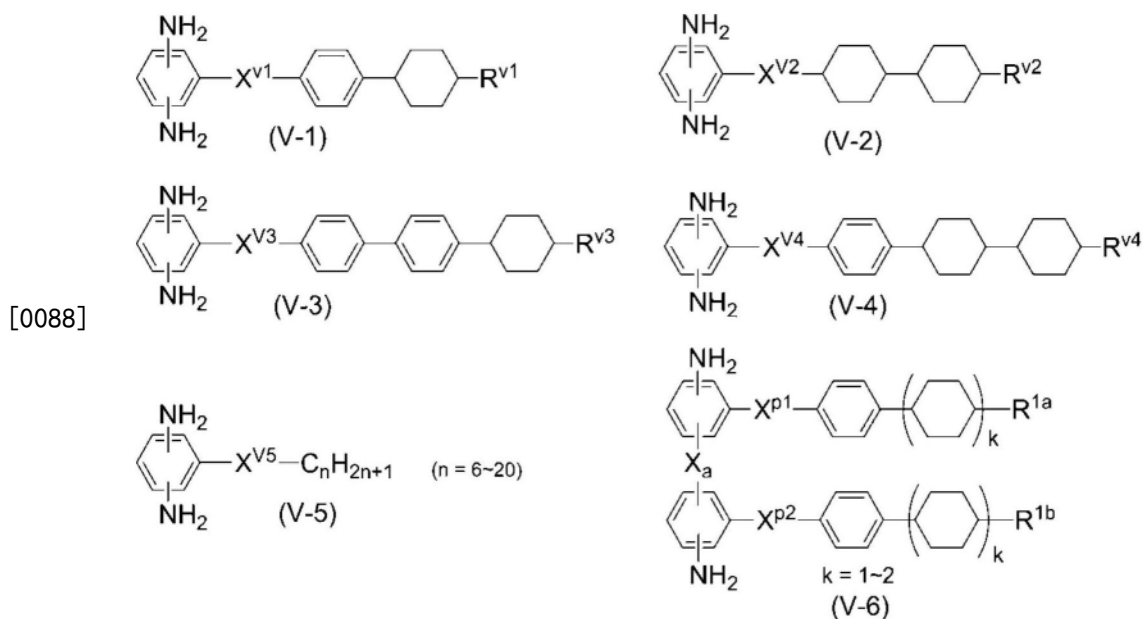
[0083] (上述式中,Py分别独立地表示2,5-亚吡啶基或2,5-亚嘧啶基。)

[0084] 上述聚合物(A)还可以为进一步具有与上述重复单元(a0)、(a1)、(a2)不同的由下式(3)表示的重复单元(a3)的聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物。



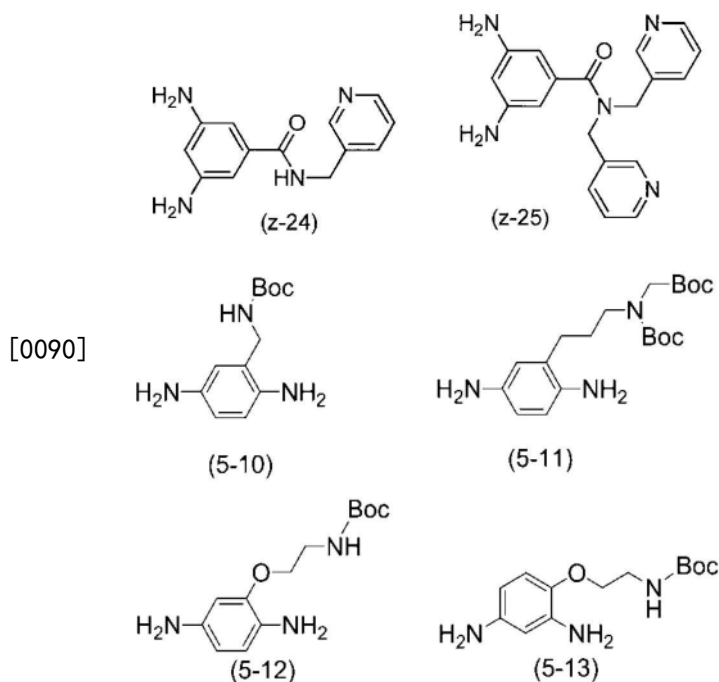
[0086] 式中, X_3 表示四价有机基团, Y_3 表示上述式 (2) 中的由 Y_2 定义的二价有机基团以外的二价有机基团, R 、 Z 与上述式 (0) 的 R 、 Z 含义相同。但是, 在 X_3 与由上述式 (g) 表示的四价有机基团含义相同的情况下, Y_3 表示上述式 (0) 中的由 Y 定义的二价有机基团或上述式 (1) 中的由 Y_1 定义的二价有机基团以外的结构。作为 X_3 的具体例, 可列举出上述式 (2) 中的由 X_2 例示出的结构, 从适当地得到本发明的效果的观点考虑, 优选为由上述式 (g) 表示的四价有机基团。

[0087] 作为 Y_3 的二价有机基团的具体例, 可列举出: 从 N -苯基-3,6-二氨基吡啶、甲基丙烯酸2-(2,4-二氨基苯氧基)乙酯、2,4-二氨基-N,N-二烯丙基苯胺等末端具有光聚合性基团的二胺, 胆甾烷基氧基-3,5-二氨基苯、胆甾烯基氧基-3,5-二氨基苯、胆甾烷基氧基-2,4-二氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸胆甾烷基酯、3,5-二氨基苯甲酸胆甾烯基酯、3,5-二氨基苯甲酸羊毛甾烷基酯、3,6-双(4-氨基苯甲酰氧基)胆甾烷等具有类固醇骨架的二胺, 由下式 (V-1) ~ (V-6) 表示的二胺, 由下式 (z-24) ~ (z-25) 表示的二胺, 由下式 (5-10) ~ (5-13) 表示的二胺, 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二胺中去除两个氨基而得到的基团; 国际公开公报2018/117239号中记载的由式 (Y-1) ~ (Y-167) 中的任意式表示的基团。从适当地得到本发明的效果的观点考虑, Y_3 优选为从由式 (5-10) ~ (5-13) 表示的二胺中去除两个氨基而得到的基团。



[0089] (上述式 (V-1) ~ (V-6) 中, $X^{V1} \sim X^{V4}$, $X^{p1} \sim X^{p2}$ 分别独立地表示 $-(CH_2)_a-$ (a 为整数 1 ~ 15)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-$

COO—或—OCO—, X^{v5} 表示—O—、—CH₂O—、—CH₂OCO—、—COO—或—OCO—, X_a 表示单键、—O—、—NH—、—O—(CH₂)_m—O—(m表示整数1~6), $R^{v1} \sim R^{v4}$ 、 $R^{1a} \sim R^{1b}$ 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基或碳原子数2~20的烷氧基烷基。)



[0091] (上述式中, Boc表示叔丁氧基羰基。)

[0092] 从得到本发明的效果的观点考虑, 聚合物(A)中, 重复单元(a0)、重复单元(a1)以及它们的经酰亚胺化的重复单元的合计相对于全部重复单元优选为5摩尔%以上, 更优选为10摩尔%以上。

[0093] 从得到本发明的效果的观点考虑, 聚合物(A)中, 重复单元(a1)以及其经酰亚胺化的重复单元相对于全部重复单元优选包含1~40摩尔%, 更优选包含1~35摩尔%, 进一步优选包含1~30摩尔%。

[0094] 从得到本发明的效果的观点考虑, 聚合物(A)中, 重复单元(a2)以及其经酰亚胺化的重复单元相对于全部重复单元优选包含1~95摩尔%, 更优选包含1~90摩尔%, 进一步优选包含5~90摩尔%。

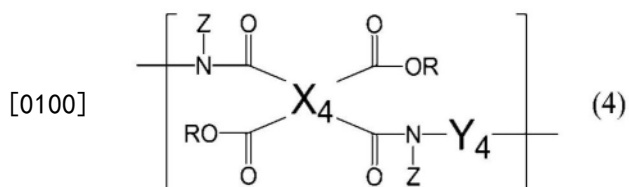
[0095] 从得到本发明的效果的观点考虑, 聚合物(A)中, 重复单元(a3)以及其经酰亚胺化的重复单元相对于全部重复单元优选包含1~40摩尔%, 更优选包含1~30摩尔%, 进一步优选包含1~25摩尔%。

[0096] 需要说明的是, 聚合物(A)所具有的经酰亚胺化的重复单元为95摩尔%以下。

[0097] 在聚合物(A)包含重复单元(a0)、重复单元(a1)以及它们的经酰亚胺化的重复单元以外的重复单元的情况下, 重复单元(a0)、重复单元(a1)以及它们的经酰亚胺化的重复单元的合计优选为95摩尔%以下, 进一步优选为90摩尔%以下。

[0098] <聚合物(B)>

[0099] 本发明的液晶取向剂除了上述聚合物(A)以外, 还可以含有选自自由聚酰亚胺前体和酰亚胺化率小于80%的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物(B)。从高效地得到本发明的效果的观点考虑, 作为聚合物(B), 可列举出具有由下式(4)表示的重复单元的聚合物。



[0101] (上述式(4)中, X_4 为四价有机基团, Y_4 为二价有机基团。 Z 分别独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数1~10的烷基、可以具有取代基的碳原子数2~10的烯基、可以具有取代基的碳原子数2~10的炔基、叔丁氧基羰基或9-芴基甲氧基羰基, R 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。)

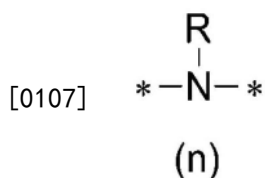
[0102] 作为上述式(4)的 X_4 中的四价有机基团,可列举出源自脂肪族四羧酸二酐的四价有机基团、源自脂环式四羧酸二酐的四价有机基团或源自芳香族四羧酸二酐的四价有机基团,作为具体例,可列举出上述 X_2 所例示出的四价有机基团。从高效地得到本发明的效果的观点考虑, X_4 优选为由上述式(g)表示的四价有机基团、由上述式(X-1)~(X-25)中的任意式表示的四价有机基团、由上述式(Xa-1)~(Xa-2)表示的四价有机基团或由上述式(Xr-1)~(Xr-7)表示的四价有机基团(也将它们总称为“特定的四价有机基团”)。

[0103] 从高效地得到本发明的效果的观点考虑,聚合物(B)优选包含聚合物(B)中所含的全部重复单元的5摩尔%以上的 X_4 为上述特定的四价有机基团的重复单元,更优选包含10摩尔%以上。

[0104] 作为上述式(4)的 Y_4 中的二价有机基团,可列举出上述式(0)中的 Y 或上述式(1)~(3)中的 Y_1 ~ Y_3 所例示出的二价有机基团。从源自残留DC的残像少的观点考虑,聚合物(B)优选为包含 Y_4 为下述二价有机基团(也将它们总称为“特定的二价有机基团”)的重复单元的聚合物,该二价有机基团选自由从具有选自由含氮杂环、仲氨基以及叔氨基构成的组中的至少一种含氮结构(以下,也称为含氮结构)的二胺、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、具有羧基的二胺中去除两个氨基而得到的二价有机基团,以及从1,3-双(4-氨基苯乙基)脲等具有脲键的二胺中去除两个氨基而得到的二价有机基团构成的组中。

[0105] 作为上述含氮杂环,例如可列举出:吡咯、咪唑、吡唑、三唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、吡啶、苯并咪唑、嘌呤、喹啉、异喹啉、茶啶、喹啉、酞嗪、三嗪、呋唑、吡啶、哌啶、哌嗪、吡咯烷、六亚甲基亚胺等。其中,优选吡啶、嘧啶、吡嗪、哌啶、哌嗪、喹啉、呋唑或吡啶。

[0106] 具有含氮结构的二胺可具有的仲氨基和叔氨基例如由下式(n)表示。



[0108] 在上述式(n)中, R 表示氢原子或碳原子数1~10的一价烃基,“*”表示与烃基键合的键合键。

[0109] 作为上述式(n)中的 R 的一价烃基,例如可列举出:甲基、乙基、丙基等烷基;环己基等环烷基;苯基、甲基苯基等芳基等。 R 优选为氢原子或甲基。

[0110] 作为具有含氮结构的二胺的具体例,例如可列举出:2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、3,6-二氨基呋唑、N-甲基-3,6-二氨基呋唑、1,4-双-(4-

氨基苯基) — 哌嗪、3,6-二氨基吡啶、N-乙基-3,6-二氨基吡嗪、N-苯基-3,6-二氨基吡嗪、N,N'-双(4-氨基苯基) — 联苯胺、N,N'-双(4-氨基苯基) — N,N'-二甲基联苯胺、4,4'-二氨基二苯基胺、N,N-双(4-氨基苯基) — 甲基胺、由上述式(Dp-1) ~ 式(Dp-6)表示的二胺或由上述式(z-1) ~ 式(z-25)表示的二胺。

[0111] 作为上述具有羧基的二胺的具体例,可列举出:2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸、3,5-二氨基苯甲酸或4,4'-二氨基联苯-3,3'-二羧酸。

[0112] 就源自残留DC的残像少的观点而言,聚合物(B)可以包含聚合物(B)中所含的全部重复单元的1摩尔%以上的、 Y_4 为上述特定的二价有机基团的重复单元,也可以包含5摩尔%以上的该重复单元。

[0113] 就源自残留DC的残像少的观点而言,聚合物(A)与聚合物(B)的含有比例以[聚合物(A)]/[聚合物(B)]的质量比计可以为10/90 ~ 90/10,也可以为20/80 ~ 90/10,也可以为20/80 ~ 80/20。

[0114] <聚酰胺酸、聚酰胺酸酯以及聚酰亚胺的制造方法>

[0115] 本发明中使用的作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸酯、聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物即聚酰亚胺例如可以通过国际公开公报W02013/157586所记载的公知的方法来合成。

[0116] 本发明的聚合物(A)通过使上述聚酰亚胺前体进行酰亚胺化来得到。聚合物(A)中,聚酰亚胺前体所具有的重复单元被闭环,但闭环的重复单元相对于聚酰亚胺前体所具有的全部重复单元的比例(也称为闭环率或酰亚胺化率)为80% ~ 95%,优选为82% ~ 95%,更优选为85% ~ 95%。

[0117] 通过采用上述的构成,得到的液晶取向膜具有高的液晶取向性,因此能够得到上述的本发明的效果。

[0118] <聚合物的溶液粘度/分子量>

[0119] 对于本发明中使用的聚酰胺酸、聚酰胺酸酯以及聚酰亚胺,在将其制成浓度10 ~ 15质量%的溶液时,从作业性的观点考虑,优选具有例如10 ~ 1000mPa · s的溶液粘度,但没有特别限定。需要说明的是,上述聚合物的溶液粘度(mPa · s)是使用E型旋转粘度计在25°C下对该聚合物的使用良溶剂(例如 γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等)制备出的浓度10 ~ 15质量%的聚合物溶液进行测定而得到的值。

[0120] 上述聚酰胺酸、聚酰胺酸酯以及聚酰亚胺的利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)优选为1000 ~ 500000,更优选为2000 ~ 300000。此外, M_w 与利用GPC测定的聚苯乙烯换算的数均分子量(M_n)之比所示的分子量分布(M_w/M_n)优选为15以下,更优选为10以下。通过在这样的分子量范围内,能确保液晶显示元件的良好的取向性和稳定性。

[0121] <液晶取向剂>

[0122] 本发明的液晶取向剂含有聚合物(A)和根据需要的聚合物(B)。本发明的液晶取向剂除了聚合物(A)、聚合物(B)以外,还可以含有其他聚合物。作为其他聚合物的种类,可列举出:聚酯、聚酰胺、聚脲、聚有机硅氧烷、纤维素衍生物、聚缩醛、聚苯乙烯或其衍生物、聚(苯乙烯-苯基马来酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等。

[0123] 液晶取向剂用于制作液晶取向膜,从形成均匀的薄膜的观点考虑,采用涂布液的形态。对于本发明的液晶取向剂,也优选为含有上述聚合物成分和有机溶剂的涂布液。此

时,液晶取向剂中的聚合物的浓度可以根据要形成的涂膜的厚度的设定来适当变更。从形成均匀且无缺陷的涂膜方面考虑,优选为1质量%以上,从溶液的保存稳定性方面考虑,优选为10质量%以下。特别优选的聚合物的浓度为2~8质量%。

[0124] 液晶取向剂中含有的有机溶剂只要是聚合物成分均匀溶解的有机溶剂就没有特别限定。作为其具体例,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-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、 γ -丁内酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺(将它们总称为“良溶剂”)等。其中,优选N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺或 γ -丁内酯。良溶剂的含量优选为液晶取向剂中所含的溶剂整体的20~99质量%,更优选为20~90质量%,特别优选为30~80质量%。

[0125] 此外,液晶取向剂中含有的有机溶剂优选使用除了上述溶剂以外还并用提高涂布液晶取向剂时的涂布性、涂膜的表面平滑性的溶剂(也称为不良溶剂)的混合溶剂。以下示出并用的不良溶剂的具体例,但并不限于此。

[0126] 例如,可列举出:二异丙基醚、二异丁基醚、二异丁基甲醇(2,6-二甲基-4-庚醇)、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、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二丁醚、3-乙氧基丁基醋酸酯、1-甲基戊基醋酸酯、2-乙基丁基醋酸酯、2-乙基己基醋酸酯、乙二醇单醋酸酯、乙二醇二醋酸酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、乙二醇单丁醚、乙二醇单异戊基醚、乙二醇单己基醚、丙二醇单丁醚、1-(2-丁氧基乙氧基)-2-丙醇、2-(2-丁氧基乙氧基)-1-丙醇、丙二醇单甲醚醋酸酯、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、乙二醇单丁基醚醋酸酯、乙二醇单醋酸酯、乙二醇二醋酸酯、二乙二醇单乙基醚醋酸酯、二乙二醇单丁基醚醋酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基醋酸酯、二乙二醇醋酸酯、丙二醇二乙醋酸酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙基醚、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊基酯、二乙二醇单乙基醚、二异丁基酮(2,6-二甲基-4-庚酮)等。

[0127] 其中,优选二异丁基甲醇、丙二醇单丁醚、丙二醇二乙醋酸酯、二乙二醇二乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二甲醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚醋酸酯或二异丁基酮。

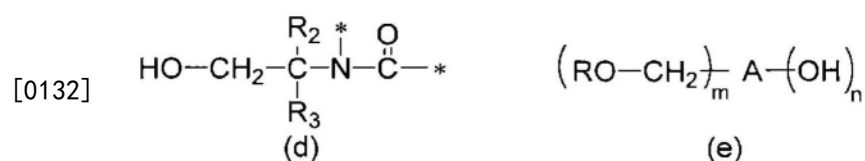
[0128] 不良溶剂的含量优选为液晶取向剂中所含的溶剂整体的1~80质量%,更优选为20~80质量%,特别优选为20~70质量%。不良溶剂的种类和含量根据液晶取向剂的涂布装置、涂布条件、涂布环境等来适当选择。

[0129] 作为良溶剂与不良溶剂的优选的溶剂组合,可列举出:N-甲基-2-吡咯烷酮与乙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与乙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与丙二醇单丁醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二乙二醇二乙醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与丙二醇单丁醚与二异丁基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与丙二醇单丁醚与二异丙醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与二丙二醇二甲醚、N-甲基-

2-吡咯烷酮与丙二醇单丁醚与二丙二醇二甲醚等。

[0130] 本发明的液晶取向剂也可以追加含有聚合物成分和有机溶剂以外的成分(以下,也称为添加剂成分)。作为这样的添加剂成分,可列举出用于提高液晶取向膜与基板的密合性、液晶取向膜与密封剂的密合性的密合助剂、用于促进酰亚胺化的化合物、用于提高液晶取向膜的强度的化合物(以下,也称为交联性化合物)、用于调整液晶取向膜的介电常数、电阻的电介质、导电物质等。

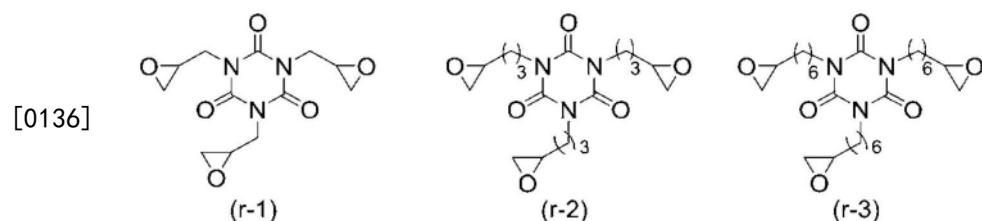
[0131] 作为上述交联性化合物,从对AC残像表现出良好的耐性、膜强度的改善高的观点考虑,也可以为选自具有选自环氧乙烷基、氧杂环丁烷基、保护异氰酸酯基、保护异硫氰酸酯基、包含噁唑啉环结构的基团、包含米氏酸(Meldrum's acid)结构的基团、环碳酸酯基、以及下式(d)所示的基团构成的组中的至少一种基团的化合物,以及下式(e)所示的化合物构成的组中的至少一种化合物(以下,也将它们总称为化合物(C))。



[0133] (式(d)中, R_2 和 R_3 分别独立地为氢原子、碳原子数1~3的烷基或“ $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ”,*表示键合键。式(e)中,A表示具有芳香环的(m+n)价有机基团,R表示氢原子或碳原子数1~5的烷基,m表示整数1~6,n表示整数0~4。)

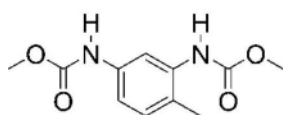
[0134] 在式(e)中,上述A的芳香环上的氢原子可以被卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团等一价有机基团取代。

[0135] 作为具有环氧乙烷基的化合物的具体例,可列举出:日本特开平10-338880号公报的段落[0037]所记载的化合物、国际公开公报W02017/170483号所记载的骨架具有三嗪环的化合物等具有两个以上环氧乙烷基的化合物。其中,也可以是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'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N',N'-四缩水甘油基-对苯二胺、由下式(r-1)~(r-3)表示的化合物等含有氮原子的化合物。

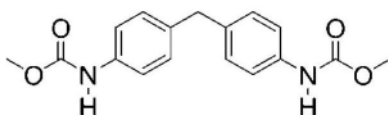


[0137] 作为具有氧杂环丁烷基的化合物的具体例,可列举出国际公开公报2011/132751号的段落[0170]~[0175]所记载的具有两个以上氧杂环丁烷基的化合物等。

[0138] 作为具有保护异氰酸酯基的化合物的具体例,可列举出:日本特开2014-224978号公报的段落[0046]~[0047]所记载的具有两个以上保护异氰酸酯基的化合物、国际公开公报2015/141598号的段落[0119]~[0120]所记载的具有三个以上保护异氰酸酯基的化合物等,也可以是由下式(bi-1)~(bi-3)表示的化合物。

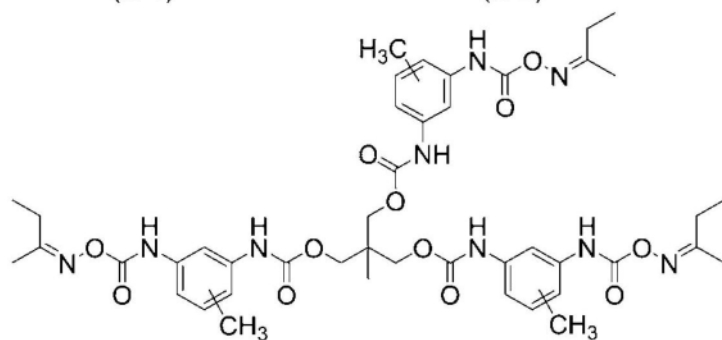


(bi-1)



(bi-2)

[0139]



(bi-3)

[0140] 作为具有保护异硫氰酸酯基的化合物的具体例,可列举出日本特开2016—200798号公报所记载的具有两个以上保护异硫氰酸酯基的化合物。

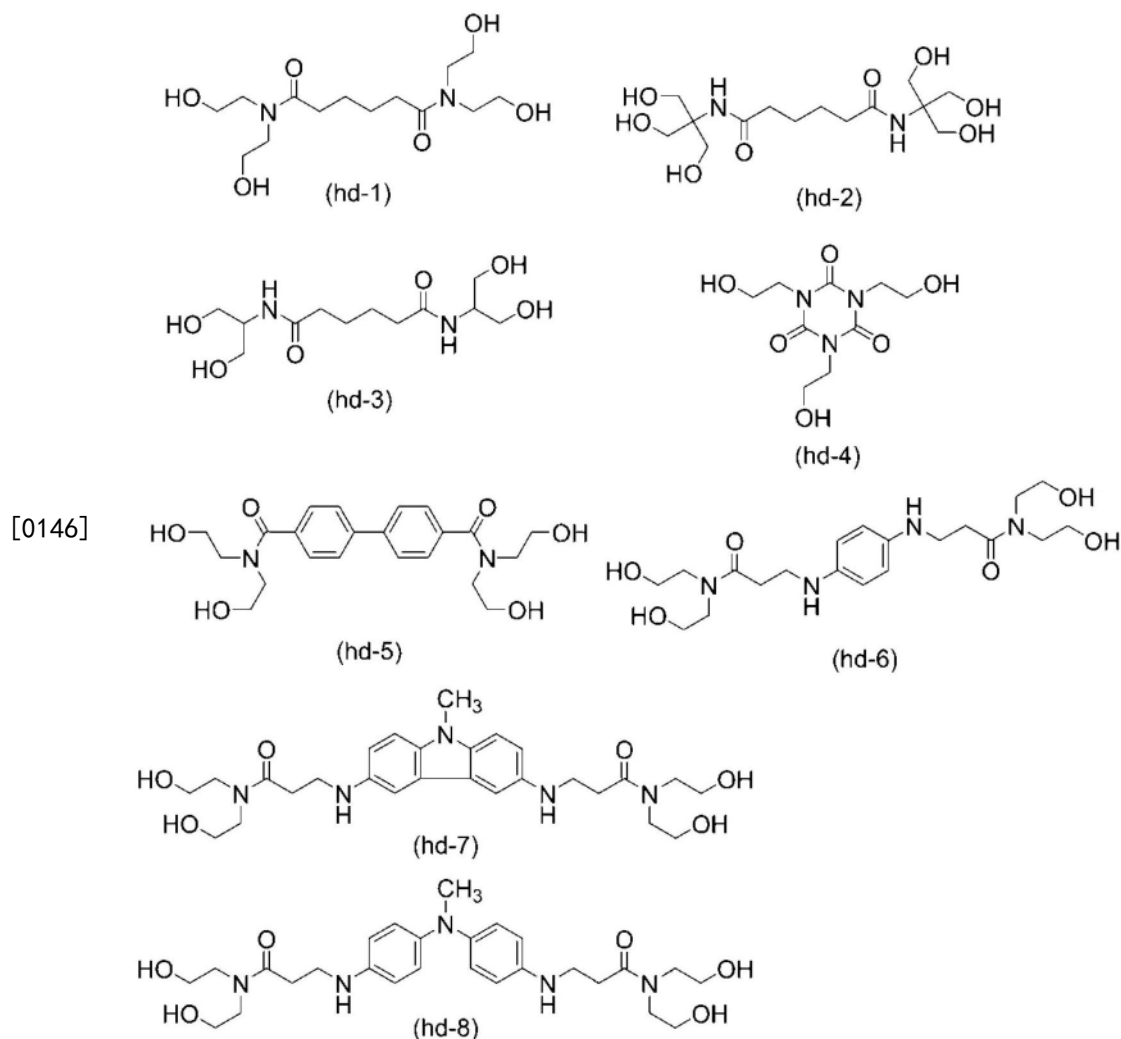
[0141] 作为具有包含噻唑啉环结构的基团的化合物的具体例,可列举出日本特开2007-286597号公报的段落[0115]所记载的包含两个以上噻唑啉环结构的化合物。

[0142] 作为具有包含米氏酸结构的基团的化合物的具体例,可列举出国际公开公报W02012/091088号所记载的具有两个以上米氏酸结构的化合物。

[0143] 作为具有环碳酸酯基的化合物的具体例,可列举出国际公开公报W02011/155577号所记载的化合物。

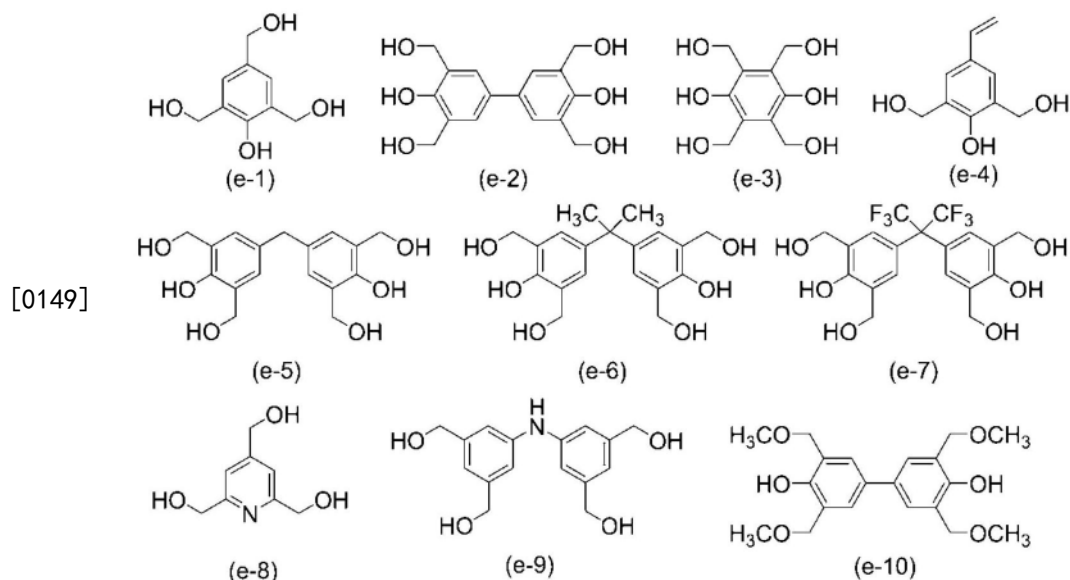
[0144] 作为由式(d)表示的基团的 R_2 、 R_3 的碳原子数1~3的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基。

[0145] 作为具有由式(d)表示的基团的化合物的具体例,可列举出:国际公开公报W02015/072554号、日本特开2016-118753号公报的段落[0058]所记载的、具有两个以上由式(d)表示的基团的化合物,日本特开2016-200798号公报所记载的化合物等,也可以是由下式(hd-1)~(hd-8)表示的化合物。



[0147] 作为式(e)的A中的具有芳香环的(m+n)价有机基团,可列举出:碳原子数6~30的(m+n)价芳香族烃基、碳原子数6~30的芳香族烃基直接或经由连结基键合的(m+n)价有机基团、具有芳香族杂环的(m+n)价基团。作为芳香族烃基,例如可列举出苯、萘等。作为芳香族杂环,例如可列举出:吡咯环、咪唑环、吡唑环、吡啶环、嘧啶环、喹啉环、异喹啉环、呋唑环、哒嗪环、吡嗪环、苯并咪唑环、吲哚环、喹啉环、吡啶环等。作为连结基,可列举出:—NR—(R为氢原子或甲基)、碳原子数1~10的亚烷基、或从亚烷基去除一个氢原子而得到的基团、二价或三价的环己烷环等。需要说明的是,亚烷基的任意氢原子可以被氟原子或三氟甲基等有机基团取代。作为式(e)的R中的碳原子数1~5的烷基,可列举出上述式(g)中的R₁~R₄所例示出的烷基的具体例。

[0148] 若列举出具体例,则可列举出国际公开公报W02010/074269号所记载的化合物、由下式(e-1)~(e-10)表示的化合物。

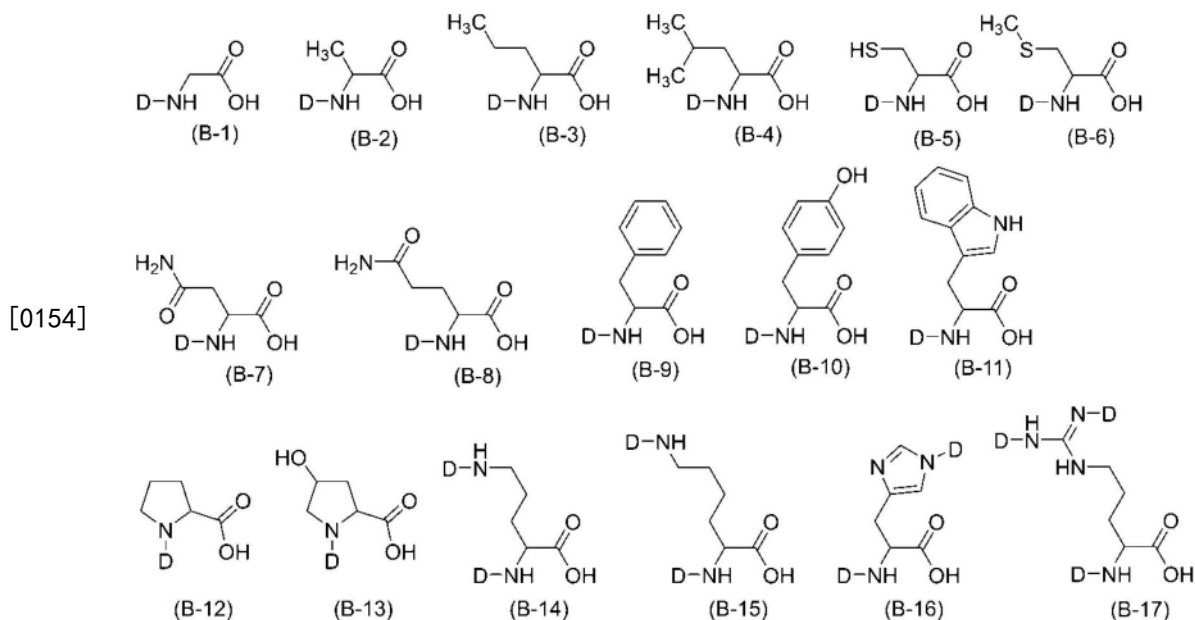


[0150] 上述化合物为交联性化合物的一个例子,并不限于这些。例如,可列举出国际公开公报2015/060357号的53页[0105]~55页[0116]所公开的上述以外的成分等。此外,交联性化合物可以组合两种以上。

[0151] 本发明的液晶取向剂中的交联性化合物的含量相对于液晶取向剂中所含的聚合物成分100质量份优选为0.5~20质量份,从交联反应进行且对AC残像表现出良好的耐性的观点考虑,更优选为1~15质量份。

[0152] 作为上述密合助剂,例如可列举出:3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、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乙基三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三乙基三胺、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(氧基亚乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-双(氧基亚乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、三-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷等硅烷偶联剂。在使用硅烷偶联剂的情况下,从对AC残像表现出良好的耐性的观点考虑,相对于液晶取向剂中所含的聚合物成分100质量份,优选为0.1~30质量份,更优选为0.1~20质量份。

[0153] 作为上述用于促进酰亚胺化的化合物,优选具有碱性部位(例:伯氨基、脂肪族杂环(例:吡咯烷骨架)、芳香族杂环(例:咪唑环、吡啶环)、或胍基等)的化合物(其中,上述交联性化合物和密合助剂除外)、或在烧成时产生上述碱性部位的化合物。更优选在烧成时产生上述碱性部位的化合物,若列举出具体例,则可列举出由下式(B-1)~(B-17)表示的化合物。用于促进酰亚胺化的化合物的含量相对于聚合物(A)所具有的酰胺酸或酰胺酸酯部位1摩尔优选为2摩尔以下,更优选为1摩尔以下,进一步优选为0.5摩尔以下为良好。



[0155] (上述式中(B-1)~(B-17)中,D表示通过加热而脱离的有机基团,优选为叔丁氧基羰基或9-芴基甲氧基羰基中的任意种,在具有多个D的情况下,各D任选地彼此相同或不同。)

[0156] <液晶取向膜的制造方法>

[0157] 使用本发明的液晶取向剂的液晶取向膜的制造方法的特征在于,依次进行如下工序:将上述的液晶取向剂涂布于基板上的工序(工序(1));对涂布的液晶取向剂进行加热而得到膜的工序(工序(2));对工序(2)中得到的膜照射经偏振的紫外线的工序(工序(3));根据需要进行进一步对工序(3)中得到的膜在100℃以上且高于工序(2)的温度下进行烧成的工序(工序(4))。

[0158] <工序(1)>

[0159] 作为涂布本发明中使用的液晶取向剂的基板,只要是透明性高的基板就没有特别限定,也可以使用玻璃基板、氮化硅基板、丙烯酸基板或聚碳酸酯基板等塑料基板等。此时,若使用形成有用于驱动液晶的ITO电极等的基板,则从工艺的简化方面考虑是优选的。此外,在反射型的液晶显示元件中,若仅为单侧的基板,则也可以使用硅晶片等不透明物,在该情况下的电极也可以使用铝等反射光的材料。

[0160] 液晶取向剂的涂布方法没有特别限定,工业上通常为利用丝网印刷、胶印印刷、柔性印刷或喷墨法等进行的方法。作为其他涂布方法,有浸渍法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法或喷涂法等,这些方法可以根据目的来使用。

[0161] <工序(2)>

[0162] 工序(2)是对涂布于基板上的液晶取向剂进行加热而形成膜的工序。具体而言,可

利用加热板、热循环型烘箱或IR(红外线)型烘箱等加热单元,使工序(1)中涂布于基板上的液晶取向剂的溶剂蒸发,或者进行聚合物中的酰胺酸或酰胺酸酯的热酰亚胺化。在工序(1)中涂布于基板上的液晶取向剂的加热工序可以选择任意的温度和时间,也可以进行多次。作为加热温度,例如可以在40~180℃下进行,从缩短工艺的观点考虑,优选在40~150℃下进行,更优选在40~120℃下进行。作为加热时间,没有特别限定,可列举出1~10分钟或1~5分钟。在进行聚合物中的酰胺酸或酰胺酸酯的热酰亚胺化的情况下,在上述工序后,例如可以在190~250℃或200~240℃的温度范围下进行加热的工序。作为加热时间,没有特别限定,可列举出5~40分钟或5~30分钟的加热时间。

[0163] <工序(3)>

[0164] 工序(3)是对工序(2)中得到的膜照射经偏振的紫外线的工序。作为紫外线的波长,优选200~400nm,其中,更优选具有200~300nm的波长的紫外线。为了改善液晶取向性,也可以一边在50~250℃下对涂布有液晶取向膜的基板进行加热,一边照射紫外线。此外,上述放射线的照射量优选为1~10000mJ/cm²,更优选为100~5000mJ/cm²。如此制作出的液晶取向膜能使液晶分子在规定的方向上稳定地取向。

[0165] 经偏振的紫外线的消光比越高,越能赋予更高的各向异性,因此优选。具体而言,呈线性偏振的紫外线的消光比优选为10:1以上,更优选为20:1以上。

[0166] <工序(4)>

[0167] 工序(4)是对工序(3)中得到的膜在100℃以上且比工序(2)高的温度下进行烧成的工序。烧成温度只要是100℃以上且比工序(2)中的烧成温度高,就没有特别限定,优选为150~300℃,更优选为150~250℃,进一步优选为200~250℃。烧成时间优选为5~120分钟,更优选为5~60分钟,进一步优选为5~30分钟。

[0168] 若烧成后的液晶取向膜的厚度过薄,则有时液晶显示元件的可靠性下降,因此优选为5~300nm,更优选为10~200nm。

[0169] 进而,也可以在上述工序(3)或(4)中任一工序后,使用水、溶剂对所得到的液晶取向膜进行接触处理。

[0170] 作为上述接触处理中使用的溶剂,只要是溶解因紫外线的照射而由液晶取向膜生成的分解物的溶剂,就没有特别限定。作为具体例,可列举出:水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯、丁基溶纤剂、乳酸乙酯、乳酸甲酯、二丙酮醇、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯或乙酸环己酯等。其中,从通用性、溶剂的安全性的方面考虑,优选水、2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇或乳酸乙酯,更优选水、1-甲氧基-2-丙醇或乳酸乙酯。溶剂可以为一种,也可以组合两种以上。

[0171] 作为上述的接触处理,即对照射了经偏振的紫外线的液晶取向膜利用水、溶剂进行处理的方法,可列举出:浸渍处理、喷雾处理(也称为喷洒(spray)处理)。从高效地溶解因紫外线而由液晶取向膜生成的分解物的方面考虑,这些处理的处理时间优选为10秒~1小时。其中,优选进行1~30分钟浸渍处理。此外,上述接触处理时的溶剂可以是常温也可以进行加温,优选为10~80℃,更优选为20~50℃。除此以外,从分解物的溶解性方面考虑,也可以根据需要进行超声波处理等。

[0172] 在上述接触处理之后,优选进行利用水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮或甲基乙基酮

等低沸点溶剂的漂洗(也称为冲洗)或液晶取向膜的烧成。此时,可以进行冲洗和烧成中的任一者,也可以进行两者。烧成的温度优选为150~300℃,其中更优选为180~250℃,进一步优选为200~230℃。此外,烧成的时间优选为10秒~30分钟,其中更优选为1~10分钟。

[0173] <液晶取向膜>

[0174] 本发明的液晶取向膜由上述液晶取向剂得到。

[0175] 本发明的液晶取向膜适合作为IPS方式、FFS方式等横向电场方式的液晶显示元件的液晶取向膜,特别是作为FFS方式的液晶显示元件的液晶取向膜是有用的。

[0176] <液晶显示元件>

[0177] 本发明的液晶显示元件具备上述液晶取向膜。

[0178] 在得到带有由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜的基板后,利用已知的方法制作液晶盒,使用该液晶盒来得到液晶显示元件。

[0179] 作为液晶盒的制作方法的一个例子,以无源矩阵结构的液晶显示元件为例进行说明。需要说明的是,也可以是在构成图像显示的各像素部分设有TFT(Thin Film Transistor:薄膜晶体管)等转换元件的有源矩阵结构的液晶显示元件。

[0180] 具体而言,准备透明的玻璃制的基板,在一个基板上设置公共电极,在另一个基板上设置分段电极(Segment electrode)。这些电极例如可以采用ITO电极,以能够进行所期望的图像显示的方式被图案化。接着,在各基板上,以被覆公共电极和分段电极的方式设置绝缘膜。绝缘膜例如可以采用通过溶胶—凝胶法形成的 SiO_2 — TiO_2 的膜。

[0181] 接着,在各基板上形成液晶取向膜,在一个基板以彼此的液晶取向膜面相对的方式叠合另一个基板,利用密封剂粘接周边。在密封剂中,为了控制基板间隙,通常预先混入间隔物,此外,优选在未设置密封剂的面内部分也预先散布基板间隙控制用的间隔物。在密封剂的一部分预先设置有能够从外部填充液晶的开口部。接着,通过设于密封剂的开口部,向由两片基板和密封剂包围的空间内注入液晶材料,之后,利用粘接剂封闭该开口部。注入可以使用真空注入法,也可以使用在大气中利用了毛细管现象的方法。液晶材料可以使用正型液晶材料、负型液晶材料中的任意种。接着,进行偏振片(Polarizer)的设置。具体而言,在两片基板的与液晶层相反一侧的面贴合一偏振片。

[0182] 通过使用本发明的制造方法,能够抑制在IPS驱动方式、FFS驱动方式的液晶显示元件中产生的长期交流驱动引起的残像。此外,在工序(2)中,在40~150℃的温度范围去除有机溶剂后实施工序(3),由此能够以比以往少的工序数得到液晶取向膜。本发明的液晶取向剂可以特别优选地用于包括如下工序的液晶取向膜的制造方法中:在工序(2)中在40~150℃的温度范围去除有机溶剂后实施工序(3)的工序。

[0183] 实施例

[0184] 以下列举实施例,对本发明进一步具体地进行说明,但本发明并不限于这些实施例。以下的化合物的缩写和各特性的测定方法如下所述。

[0185] (溶剂)

[0186] NMP:N—甲基—2—吡咯烷酮

[0187] BCS:丁基溶纤剂

[0188] (二胺)

[0189] DA—1~DA—13:分别由下式(DA—1)~式(DA—13)表示的化合物

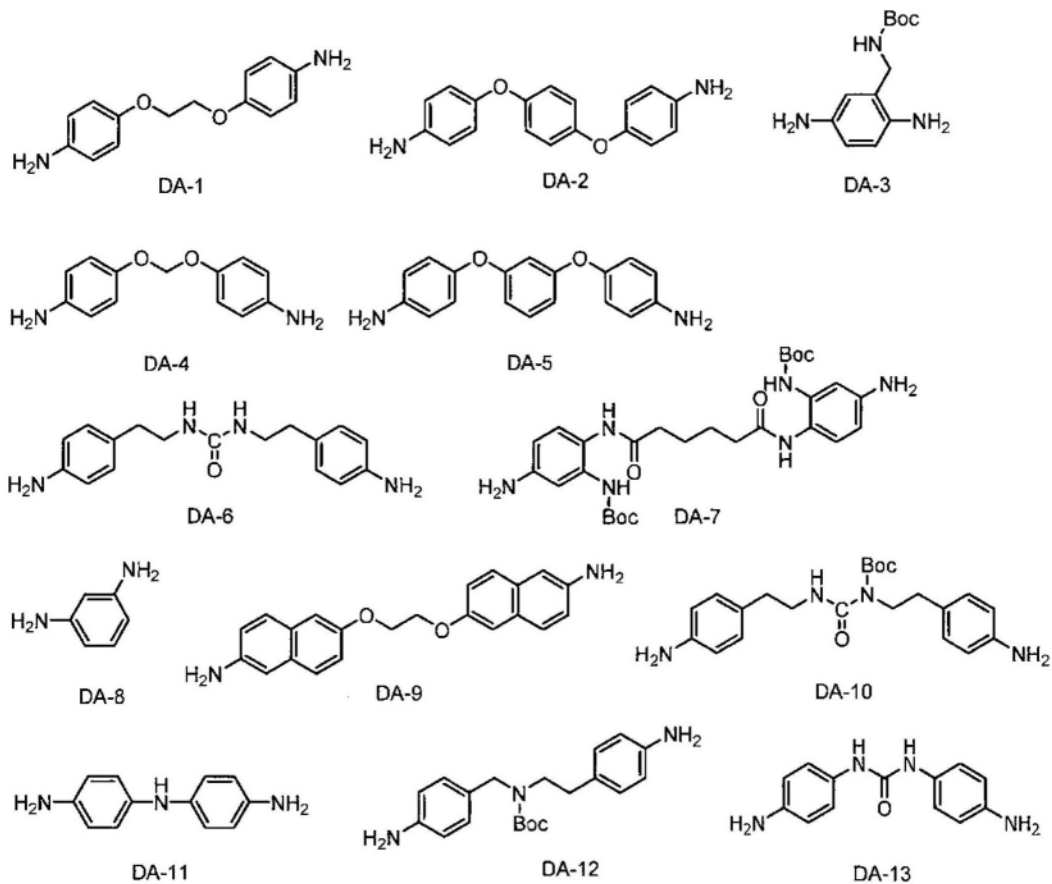
[0190] (四羧酸二酐)

[0191] CA-1 ~ CA-3: 分别由下式 (CA-1) ~ 式 (CA-3) 表示的化合物 (添加剂)

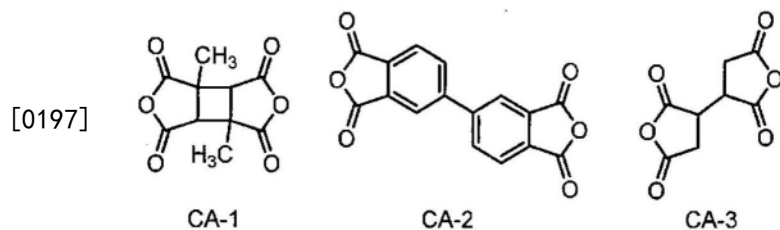
[0192] C-1: 由下式 (C-1) 表示的化合物

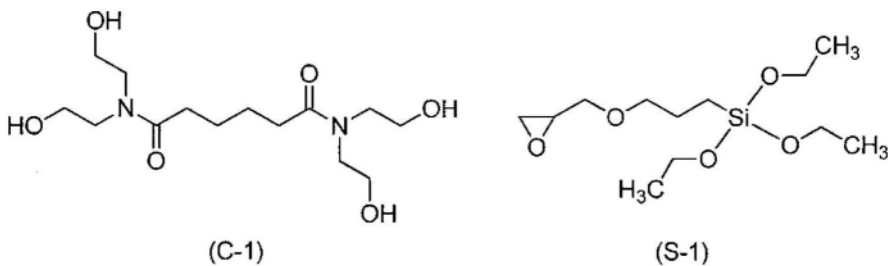
[0193] S-1: 由下式 (S-1) 表示的化合物

[0194] F-1: 由下式 (F-1) 表示的化合物

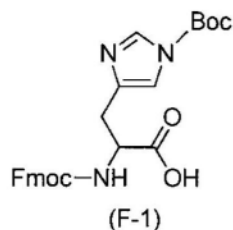


[0196] (上述式中, Boc 表示叔丁氧基羰基。)





[0198]



(F-1)

[0199] (上述式中,Boc表示叔丁氧基羰基。Fmoc表示9-芴基甲氧基羰基。)

[0200] <酰亚胺化率的测定>

[0201] 向NMR样品管(NMR标准取样管, φ 5(草野科学公司制))中加入聚酰亚胺粉末20mg, 添加氘代二甲基亚砷(DMSO-d₆, 0.05% TMS(四甲基硅烷)混合品)(0.53mL), 施加超声波使其完全溶解。将该溶液在NMR测定机(JNW-ECA500)(日本电子DATUM公司制)中测定出500MHz的质子NMR。酰亚胺化率以下述方式求出: 将源自酰亚胺化前后不变化的结构的质子确定为基准质子, 使用该质子的峰积分值和9.5ppm~10.0ppm附近出现的源自酰胺酸的NH基的质子峰积分值, 利用下式来求出。

[0202] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0203] 在上述式中,x为源自酰胺酸的NH基的质子峰积分值,y为基准质子的峰积分值, α 为聚酰胺酸(酰亚胺化率为0%)的情况下的基准质子相对于酰胺酸的一个NH基质子的个数比例。

[0204] [聚合物的合成例]

[0205] <合成例1>

[0206] 向带有搅拌装置和氮导入管的100mL的茄形烧瓶中量取5.62g (19.2mmol) 的DA-2、4.18g (10.5mmol) 的DA-10以及2.92g (5.24mmol) 的DA-7,加入50.9g的NMP,一边输送氮一边搅拌使其溶解。一边在水冷下搅拌该二胺溶液,一边添加4.50g (22.7mmol) 的CA-3,进一步加入18.0g的NMP,在氮气氛下50℃下搅拌1小时。进一步添加2.63g (11.7mmol) 的CA-1,以浓度成为20质量%的方式加入NMP,在40℃下搅拌24小时,得到了聚酰胺酸的溶液。

[0207] 向放入搅拌子的100mL三角烧瓶中分取该聚酰胺酸的溶液25.0g,加入8.33g的NMP、2.96g(按与聚酰胺酸的摩尔比计3当量)的乙酸酐、0.766g(按与聚酰胺酸的摩尔比计等量)的吡啶,在室温下搅拌30分钟后,在55℃下反应3小时。将该反应溶液投入170g的甲醇中,滤出所得到的沉淀物。利用甲醇对该沉淀物进行了清洗后,在温度80℃下进行减压干燥,得到了聚酰亚胺树脂粉末(酰亚胺化率:86%)。进而,向放入搅拌子的500mL三角烧瓶中分取该聚酰亚胺树脂粉末4.00g,加入29.3g的NMP,在70℃下搅拌24小时使其溶解,得到了聚酰亚胺溶液(PI-1)。

[0208] <合成例2>

[0209] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的200mL四口烧瓶中量取2.44g (10.0mmol) 的

DA—1、2.37g (10.0mmol) 的DA—3、2.30g (10.0mmol) 的DA—4、2.98g (10.0mmol) 的DA—6以及3.44g (10.0mmol) 的DA—9,以浓度成为12质量%的方式加入NMP,一边输送氮一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加10.6g (47.2mmol) 的CA—1,以浓度成为12质量%的方式加入NMP,在40℃下搅拌24小时,得到了聚酰胺酸的溶液。

[0210] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的100mL四口烧瓶中分取所得到的聚酰胺酸溶液35g (8.7mmol),加入11.7g的NMP,搅拌30分钟。向所得到的聚酰胺酸溶液中加入2.67g (按与聚酰胺酸的摩尔比计3当量) 的乙酸酐、0.69g (按与聚酰胺酸的摩尔比计等量) 的吡啶,在55℃下加热3小时,进行化学酰亚胺化。将所得到的反应液一边搅拌一边投入150ml的甲醇中,滤取析出的沉淀物,实施两次同样的操作,由此清洗树脂粉末后,在60℃下减压干燥12小时,由此得到了聚酰亚胺树脂粉末。该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为86%。将所得到的聚酰亚胺树脂粉末3.60g分取到100ml三角烧瓶中,以固体成分浓度成为12质量%的方式加入NMP,在70℃下搅拌24小时使其溶解,得到了聚酰亚胺溶液 (PI—2)。

[0211] <合成例3~5>

[0212] 将使用的单体的种类和量如下表1所记载那样进行变更,除此以外,以与合成例2同样的方法得到了聚酰亚胺溶液 (PI—3) ~ (PI—5)。

[0213] <合成例6>

[0214] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的200mL四口烧瓶中取2.69g (9.0mmol) 的DA—6和7.17g (36.0mmol) 的DA—11,以浓度成为12质量%的方式加入NMP,一边输送氮一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加12.2g (41.4mmol) 的CA—2,以浓度成为12质量%的方式加入NMP,在70℃下搅拌24小时,得到了聚酰胺酸的溶液 (PAA—1)。

[0215] 需要说明的是,表1中,就括号内的数值而言,对于四羧酸成分,表示各化合物相对于用于合成的四羧酸衍生物的合计量100摩尔份的配合比例(摩尔份),对于二胺成分,表示各化合物相对于用于合成的二胺的合计量100摩尔份的配合比例(摩尔份)。对于有机溶剂,表示各有机溶剂相对于用于聚酰亚胺溶液的制备的有机溶剂的合计量100质量份的配合比例(质量份)。

[0216] [表1]

[0217]

	聚合物	二胺成分			四羧酸成分	酰亚胺化率 (%)	固体成分浓度 (%)	有机溶剂
		二胺 (d0)	二胺 (d1)	其他二胺				
合成例1	PI-1	DA-10 (30)		DA-2 (55) DA-7 (15)	CA-1 (35) CA-3 (65)	86	12	NMP (100)
合成例2	PI-2	DA-4 (20) DA-6 (20)	DA-1 (20) DA-9 (20)	DA-3 (20)	CA-1 (100)	86	12	NMP (100)
合成例3	PI-3	DA-8 (20)	DA-1 (40) DA-9 (20)	DA-12 (20)	CA-1 (100)	86	12	NMP (100)
合成例4	PI-4	DA-5 (20) DA-6 (20)	DA-1 (20) DA-9 (20)	DA-3 (20)	CA-1 (100)	83	12	NMP (100)
合成例5	PI-5	DA-4 (20) DA-13 (20)	DA-1 (20) DA-9 (20)	DA-3 (20)	CA-1 (100)	89	12	NMP (100)
合成例6	PAA-1	DA-6 (20) DA-11 (80)			CA-2 (100)	-	12	NMP (100)

[0218] [液晶取向剂的制备]

[0219] <比较例1>

[0220] 在放入搅拌子的样品管中,向合成例1中得到的聚酰亚胺溶液(PI-1)中加入NMP和BCS进行稀释,以相对于聚合物固体成分100质量份分别成为1质量份、10质量份、15质量份的方式加入S-1、C-1以及F-1并搅拌30分钟。如此,得到了聚酰亚胺(PI-1)的固体成分浓度为6质量%、溶剂组成以质量比计为NMP:BCS=80:20的液晶取向剂(R1)。

[0221] <实施例1~8>

[0222] 将使用的聚合物成分如下表2所记载那样进行变更,除此以外,以与上述比较例1

同样的方法实施,分别得到了液晶取向剂(1)~(8)。表2中,就括号内的数值而言,对于聚合物和添加剂,分别表示各聚合物成分或添加剂相对于用于液晶取向剂的制备的聚合物成分的合计100质量份的配合比例(质量份)。对于有机溶剂,表示各有机溶剂相对于用于液晶取向剂的制备的有机溶剂的合计量100质量份的配合比例(质量份)。

[0223] [表2]

	液晶取向剂	聚合物	添加剂	有机溶剂
比较例1	(R1)	PI-1(100)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
实施例1	(1)	PI-2(100)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
实施例2	(2)	PI-3(100)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
实施例3	(3)	PI-4(100)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
实施例4	(4)	PI-2(50) PAA-1(50)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
实施例5	(5)	PI-3(50) PAA-1(50)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
实施例6	(6)	PI-4(50) PAA-1(50)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
实施例7	(7)	PI-5(100)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
实施例8	(8)	PI-5(50) PAA-1(50)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)

[0225] 使用如上得到的液晶取向剂,按照以下所示的步骤制作FFS驱动液晶盒,进行特性评价。

[0226] [FFS驱动液晶盒的结构]

[0227] 边缘场开关(Fringe Field Switching:FFS)模式用的液晶盒将表面形成有由面形状的共通电极—绝缘层—梳齿形状的像素电极构成的FOP(Finger on Plate)电极层的第一玻璃基板与在表面具有高度 $3.5\mu\text{m}$ 的柱状间隔物并在背面形成有用于抗静电的ITO膜的第二玻璃基板作为一组。上述的像素电极具有中央部分以内角 160° 弯曲的宽度 $3\mu\text{m}$ 的电极元件隔开 $6\mu\text{m}$ 的间隔平行地排列有多个的梳齿形状,一个像素以连结多个电极元件的弯曲部的线为界具有第一区域和第二区域。

[0228] 需要说明的是,形成于第一玻璃基板的液晶取向膜以将像素弯曲部的内角等分的方向与液晶的取向方向正交的方式进行取向处理,形成于第二玻璃基板的液晶取向膜以在制作液晶盒时使第一基板上的液晶的取向方向与第二基板上的液晶的取向方向一致的方式进行取向处理。

[0229] [液晶盒的制作]

[0230] 在上述一组玻璃基板各自的表面,通过旋涂涂布来对利用 $1.0\mu\text{m}$ 的过滤器过滤的液晶取向剂进行涂布,在 80°C 的加热板上干燥2分钟。之后,对涂膜面以 $150\sim 350\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射了借助偏振片使消光比为26:1的经线性偏振的波长 254nm 的紫外线,接着在 230°C 的热风循环式烘箱中进行30分钟烧成,得到两片带有膜厚 100nm 的液晶取向膜的基板。

[0231] 接着,在上述一组带有液晶取向膜的一个基板上印刷密封剂,以液晶取向膜面相对的方式贴合另一个基板,使密封剂固化来制作空盒。通过减压注入法将液晶(merck公司制,MLC-3019)在常温下真空注入该空盒,将注入口封闭,得到了FFS驱动液晶盒。之后,将得到的液晶盒在 120°C 下加热1小时(以下,也称为“ISO处理”),放置一晚后用于各评价。

[0232] <液晶取向性评价>

[0233] 使用ISO处理前的液晶盒,将具有初期流动取向的液晶盒定义为“不良”、以及将没有初期流动取向的液晶盒定义为“良好”来进行评价。

[0234] <对比度的面内均匀性评价>

[0235] 使用SHINTECH公司制OPTIPRO—micro进行液晶显示元件的扭转角的评价。将制作出的液晶盒设置于测定台,在无电压施加的状态下,对第一像素面内进行20点测定,计算出标准偏差。就评价而言,在扭转角标准偏差为0.5以上的情况下定义为“不良”,在小于0.5的情况下定义为“良好”来进行评价。

[0236] <评价结果>

[0237] 关于使用上述实施例1~8和比较例1中得到的液晶取向剂(1)~(8)和(R1)而得到的液晶显示元件,将评价结果示于表3。

[0238] [表3]

[0239]

	液晶取向剂	聚合物	液晶取向性	对比度的面内均匀性
比较例1	(R1)	PI-1(100)	不良	不良
实施例1	(1)	PI-2(100)	良好	良好
实施例2	(2)	PI-3(100)	良好	良好
实施例3	(3)	PI-4(100)	良好	良好
实施例4	(4)	PI-2(50) PAA-1(50)	良好	良好
实施例5	(5)	PI-3(50) PAA-1(50)	良好	良好
实施例6	(6)	PI-4(50) PAA-1(50)	良好	良好
实施例7	(7)	PI-5(100)	良好	良好
实施例8	(8)	PI-5(50) PAA-1(50)	良好	良好

[0240] 产业上的可利用性

[0241] 本发明的液晶取向剂广泛用于TN方式、VA方式等纵向电场方式,特别是IPS方式、FFS方式等横向电场方式的液晶显示元件。

[0242] 需要说明的是,将2020年3月6日申请的日本专利申请2020-039387号和2020年7月17日申请的日本专利申请2020-123014号的说明书、权利要求书以及摘要的全部内容引用至此,作为本发明的说明书的公开而引入。