



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120209309 A

(43) 申请公布日 2025. 06. 27

(21) 申请号 202510347193.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2022.10.21

G08G 73/10 (2006.01)

(30) 优先权数据

G02F 1/1337 (2006.01)

2021-177004 2021.10.28 JP

G09K 19/56 (2006.01)

2021-189679 2021.11.22 JP

G07C 217/86 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

202280030488.5 2022.10.21

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 军司里枝 原田佳和 日向野敏行

芦泽亮一

(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

权利要求书4页 说明书25页

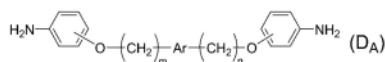
(54) 发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件及其所用的聚合物和二胺

(57) 摘要

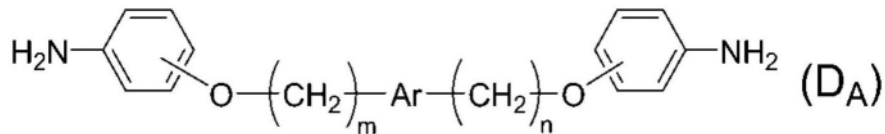
本发明提供一种液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜以及具备该液晶取向膜的高性能的液晶显示元件及其所用的聚合物和二胺,所述液晶取向剂使能得到液晶取向膜面内的液晶的扭转角度的偏差(不均匀性)小的液晶取向膜的光照射量的范围扩大,并且用于得到不产生由清洗工序引起的显示不均的液晶取向膜、形成具有高水接触角的液晶取向膜。一种液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜以及具备该液晶取向膜的液晶显示元件,所述液晶取向剂的特征在于,含有选自自由使用包含下述式(D<sub>A</sub>)所示的二胺(O)的二胺成分而得到的聚酰亚胺前体和作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物(P)。(各符号的定义如说明书中记载的那样。)

CN 120209309 A



1. 一种液晶取向剂,其特征在于,

含有选自由使用包含下述式(D<sub>A</sub>)所示的二胺(0)的二胺成分而得到的聚酰亚胺前体和作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物(P),



Ar表示二价的苯环、联苯结构、或萘环中的任一种二价芳香族基团,该苯环、联苯结构、或萘环上的任意氢原子任选地被一价基团取代;m、n各自独立地为1~3的整数,

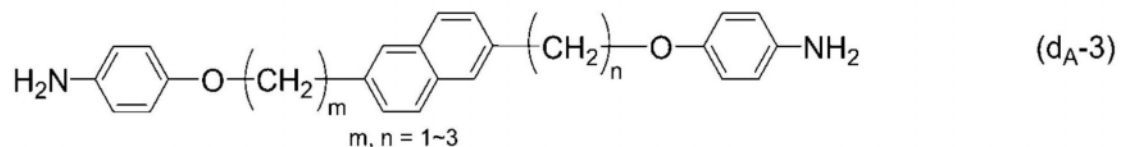
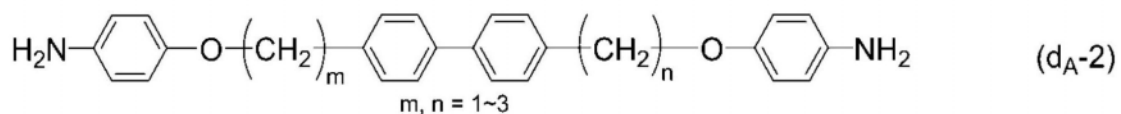
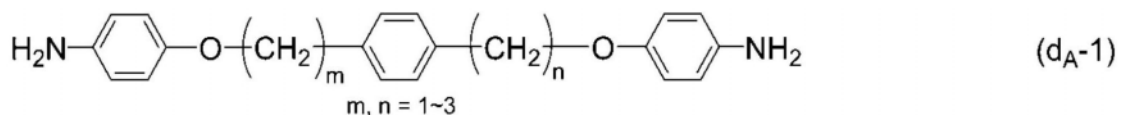
两端的氨基所键合的苯环上的任意氢原子任选地被一价基团取代。

2. 根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,

所述Ar选自1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、2-甲基-1,4-亚苯基、2-乙基-1,4-亚苯基、2-丙基-1,4-亚苯基、2-异丙基-1,4-亚苯基、2-甲氧基-1,4-亚苯基、2-乙氧基-1,4-亚苯基、2-丙氧基-1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,3-二甲基-1,4-亚苯基、4-甲基-1,3-亚苯基、5-甲基-1,3-亚苯基、4-氟-1,3-亚苯基、2,3,5,6-四甲基-1,4-亚苯基、联苯-4,4'-二基、2-甲基联苯-4,4'-二基、2-乙基联苯-4,4'-二基、2-丙基联苯-4,4'-二基、2-甲氧基联苯-4,4'-二基、2-乙氧基联苯-4,4'-二基、2-氟联苯-4,4'-二基、3-甲基联苯-4,4'-二基、3-乙基联苯-4,4'-二基、3-丙基联苯-4,4'-二基、3-甲氧基联苯-4,4'-二基、3-乙氧基联苯-4,4'-二基、3-氟联苯-4,4'-二基、2,2'-二甲基联苯-4,4'-二基、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二基、联苯-3,3'-二基、5-甲基联苯-3,3'-二基、5,5'-二甲基联苯-3,3'-二基、1,5-亚萘基、2,6-亚萘基、或1-甲基-2,6-亚萘基中。

3. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

所述二胺(0)为选自由下述式(d<sub>A</sub>-1)~(d<sub>A</sub>-3)构成的组中的任一种二胺,



在所述式(d<sub>A</sub>-1)~(d<sub>A</sub>-3)中,两端的氨基所键合的苯环、与亚烷基键合的苯环、联苯结构、或萘环上的任意氢原子任选地被一价基团取代;m和n各自独立地具有所述定义。

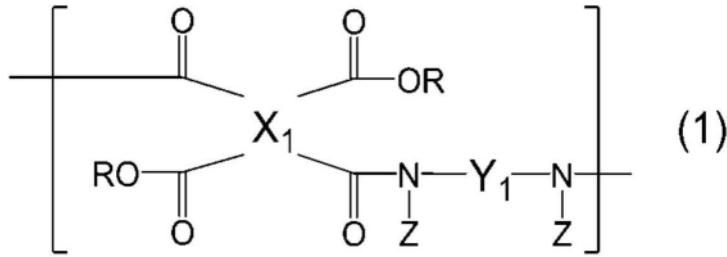
4. 根据权利要求1~4中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述两端的氨基所键合的苯环上的至少一个氢原子被卤素原子、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的氟烷基、或碳原子数1~3的氟烷氧基取代。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述聚合物(P)为具有选自由下述式(1)所示的重复单元(p1)和该重复单元(p1)的酰

亚胺化结构单元构成的组中的至少一种重复单元的聚合物,



式(1)中, $X_1$ 表示四价有机基团; $Y_1$ 为从所述式(DA)所示的二胺(0)中去除了两个氨基而得到的二价有机基团; $R$ 和 $Z$ 各自独立地表示氢原子或一价有机基团。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述聚合物(P)通过所述二胺成分与含有非环式脂肪族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐、或它们的衍生物的四羧酸成分的缩聚反应得到。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述二胺(0)的使用量相对于所述二胺成分为5摩尔%以上。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述液晶取向剂进一步含有聚合物(B),所述聚合物(B)是选自由使用不包含有所述二胺(0)的二胺成分而得到的聚酰亚胺前体和作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺构成的组中的至少一种。

9. 一种液晶取向膜,其由如权利要求1~8中任一项所述的液晶取向剂得到。

10. 一种液晶显示元件,其具备如权利要求9所述的液晶取向膜。

11. 一种液晶显示元件的制造方法,包括下述的工序(1)~(3),

工序(1):将如权利要求1~8中任一项所述的液晶取向剂涂布于基板上的工序;

工序(2):对涂布的所述液晶取向剂进行烧成,得到膜的工序;以及

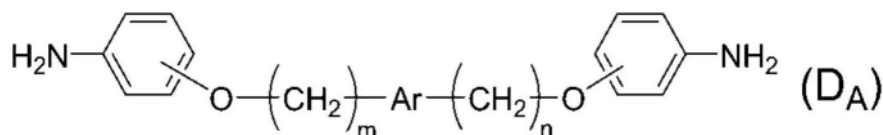
工序(3):对工序(2)中得到的所述膜进行取向处理的工序。

12. 根据权利要求11所述的液晶显示元件的制造方法,其中,

所述取向处理为光取向处理。

13. 一种聚合物,其特征在于,

所述聚合物是含有选自由使用包含下述式(D<sub>A</sub>)所示的二胺(0)的二胺成分而得到的聚酰亚胺前体和作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物(P),



Ar表示二价的苯环、联苯结构、或萘环中的任一种二价芳香族基团,该苯环、联苯结构、或萘环上的任意氢原子任选地被选自由卤素原子、碳原子数1~3的烷基、碳原子数2~3的烯基、碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的氟烷基、碳原子数2~3的氟烯基、碳原子数1~3的氟烷氧基、羧基、碳原子数1~3的烷基氧基羰基、氰基、以及硝基构成的组中的基团取代; $m$ 、 $n$ 各自独立地为1~3的整数,

两端的氨基所键合的苯环上的任意氢原子任选地被一价基团取代。

14. 根据权利要求13所述的聚合物,其中,

所述Ar选自1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、2-甲基-1,4-亚苯基、2-乙基-1,4-亚苯基、2-丙基-1,4-亚苯基、2-异丙基-1,4-亚苯基、2-甲氧基-1,4-亚苯基、2-乙氧基-1,4-亚苯基、2-丙氧基-1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,3-二甲基-1,4-亚苯基、4-甲基-1,3-亚苯基、5-甲基-1,3-亚苯基、4-氟-1,3-亚苯基、2,3,5,6-四甲基-1,4-亚苯基、联苯-4,4'-二基、2-甲基联苯-4,4'-二基、2-乙基联苯-4,4'-二基、2-丙基联苯-4,4'-二基、2-甲氧基联苯-4,4'-二基、2-乙氧基联苯-4,4'-二基、2-氟联苯-4,4'-二基、3-甲基联苯-4,4'-二基、3-乙基联苯-4,4'-二基、3-丙基联苯-4,4'-二基、3-甲氧基联苯-4,4'-二基、3-乙氧基联苯-4,4'-二基、3-氟联苯-4,4'-二基、2,2'-二甲基联苯-4,4'-二基、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二基、联苯-3,3'-二基、5-甲基联苯-3,3'-二基、5,5'-二甲基联苯-3,3'-二基、1,5-亚萘基、2,6-亚萘基、或1-甲基-2,6-亚萘基中。

15. 根据权利要求13或14所述的聚合物,其中,

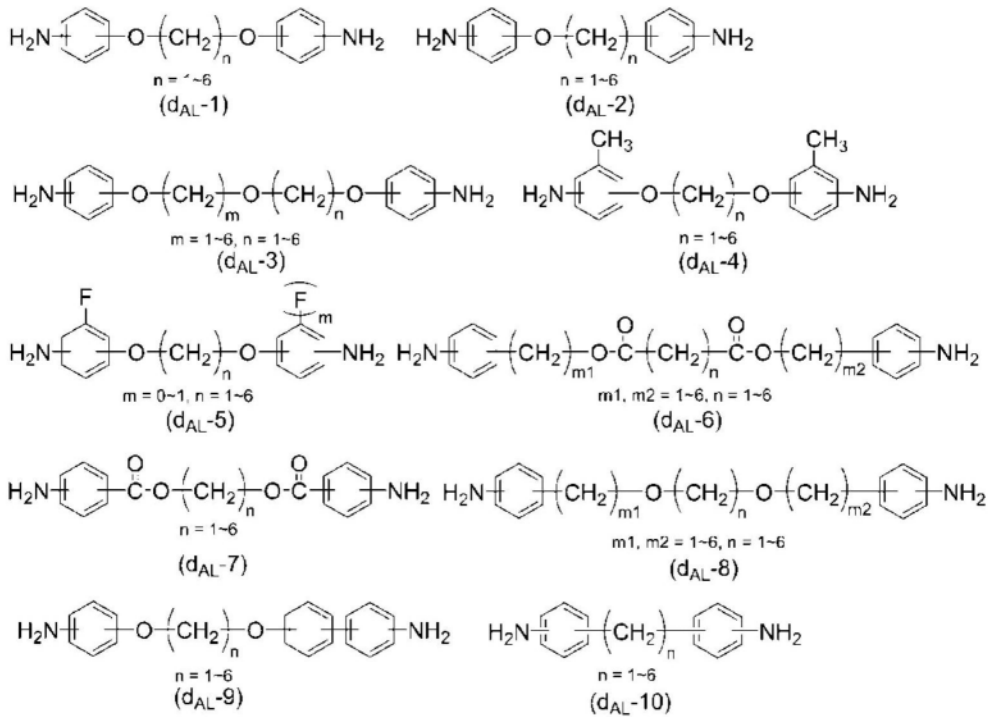
所述聚合物(P)通过所述二胺成分与含有非环式脂肪族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐、或它们的衍生物的四羧酸成分的缩聚反应得到。

16. 根据权利要求13或14所述的聚合物,其中,

所述聚合物(P)通过所述二胺成分与含有1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二氟-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-双(三氟甲基)-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、或它们的衍生物的四羧酸成分的聚合反应得到。

17. 根据权利要求13或14所述的聚合物,其中,

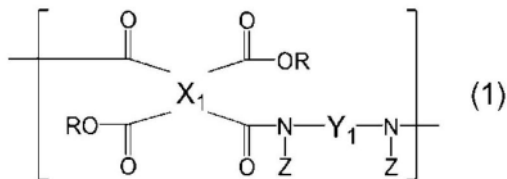
所述二胺成分还包含选自对苯二胺、2,3,5,6-四甲基对苯二胺、2,5-二甲基对苯二胺、间苯二胺、2,4-二甲基间苯二胺、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二氟-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氟-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,3'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氨基联苯、2,2'-二氨基联苯、2,3'-二氨基联苯、下述式( $d_{AL}-1$ )~( $d_{AL}-10$ )所示的二胺、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-双(4-氨基苯氧基)癸烷、1,10-双(3-氨基苯氧基)癸烷、1,11-双(4-氨基苯氧基)十一烷、1,11-双(3-氨基苯氧基)十一烷、1,12-双(4-氨基苯氧基)十二烷、1,12-双(3-氨基苯氧基)十二烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯基醚、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基]苯、1,2-双(6-氨基-2-萘氧基)乙烷、1,2-双(6-氨基-2-萘基)乙烷、6-[2-(4-氨基苯氧基)乙氧基]-2-萘胺、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)间苯二甲酸酯中的二胺,



在式(d<sub>AL</sub>-6)和(d<sub>AL</sub>-8)中,m1和m2各自独立地具有上述定义。

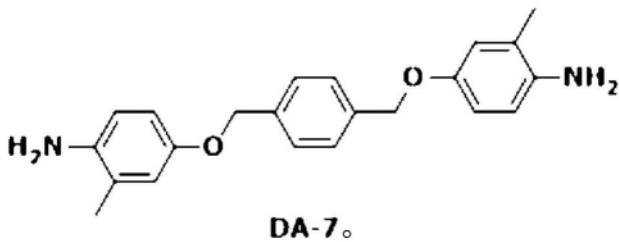
18. 根据权利要求13或14所述的聚合物,其中,

所述聚合物(P)为具有选自由下述式(1)所示的重复单元(p1)和该重复单元(p1)的酰亚胺化结构单元构成的组中的至少一种重复单元的聚合物,



式(1)中,X<sub>1</sub>表示四价有机基团;Y<sub>1</sub>为从所述式(DA)所示的二胺(0)中去除了两个氨基而得到的二价有机基团;R和Z各自独立地表示氢原子或一价有机基团。

19. 一种二胺,其由下述式DA-7表示,



## 液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件及其所用的聚合物和二胺

- [0001] 本申请是下述申请的分案申请：  
[0002] 发明名称：液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件。  
[0003] 国际申请日：2022年10月21日。  
[0004] 国际申请号：PCT/JP2022/039295。  
[0005] 国家申请号：202280030488.5。

### 技术领域

[0006] 本发明涉及一种液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜以及具备该液晶取向膜的液晶显示元件。

### 背景技术

[0007] 液晶显示元件在从便携电话、智能手机等的小型用途至电视用、显示器用等较大型的用途中广泛使用。此外，开发了电极结构、使用的液晶分子的物性等不同的各种驱动方式，例如已知使用了TN(Twisted Nematic:扭曲向列)方式、STN(Super Twisted Nematic:超扭曲向列)方式、VA(Vertical Alignment:垂直取向)方式、IPS(In-Plane Switching:共面转换)方式、FFS(Fringe Field Switching:边缘场开关)方式等各种模式的液晶显示元件。这些液晶显示元件通常具有为了控制液晶分子的排列状态不可或缺的液晶取向膜。作为液晶取向膜的材料，从耐热性、机械强度、与液晶的亲合性等各种特性良好的方面考虑，通常使用聚酰胺酸、聚酰亚胺。

[0008] 当前，工业上最普及的液晶取向膜通过进行所谓的摩擦(Rubbing)取向处理来制作，所述摩擦取向处理为利用棉、尼龙、聚酯等布对在电极基板上形成的聚酰亚胺等的树脂膜的表面沿单向进行摩擦。摩擦取向处理是简便且生产性优异的有用的方法。作为代替摩擦取向处理的取向处理方法，已知通过照射经偏振的放射线来赋予液晶取向能力的光取向处理法。就光取向处理法而言，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(例如，参照非专利文献1、专利文献1、专利文献2)。

- [0009] 现有技术文献  
[0010] 专利文献  
[0011] 专利文献1：日本特开平9—297313号公报  
[0012] 专利文献2：日本特开2004—206091号公报  
[0013] 非专利文献  
[0014] 非专利文献1：“液晶光取向膜”，功能材料，1997年11月号Vol.17, No.11, 13~22页

### 发明内容

- [0015] 发明所要解决的问题  
[0016] 近年来，随着液晶显示元件的高性能化，除了大画面且高清的液晶电视等以外，还

研究了应用于车载用、例如汽车导航系统、仪表盘、监视用摄像机、医疗用摄像机的监视器等。因此,对液晶显示元件的特别是高清化等高性能化的要求进一步提高,作为液晶取向膜,要求能使液晶显示元件的各种特性进一步良好的液晶取向膜。

[0017] 此外,随着液晶显示元件大型化,会发生由于制造工序中的偏差造成液晶显示元件面内的液晶的扭转角稍微不均这样的不良状况。这样的偏差会导致在液晶显示元件中设为黑显示时亮度在面内不均匀,降低液晶显示元件的品质。

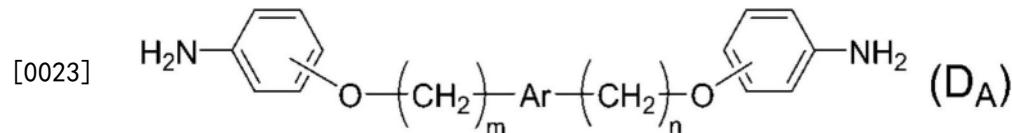
[0018] 而且,在上述摩擦取向处理、光取向处理中,为了去除杂质,有时在上述取向处理后实施利用溶剂的清洗工序。在该清洗工序中,发生在溶剂的缩珠、气刀干燥时产生液滴等,膜表面局部进行不均匀的清洗,在所得到的液晶显示元件中,有时会产生沿着气刀方向的线状的显示不均。

[0019] 本发明鉴于上述情况而完成,其目的在于,提供一种使能得到液晶取向膜面内的液晶的扭转角度的偏差(不均匀性)小的液晶取向膜的光照射量的范围扩大,并且用于得到不产生由清洗工序引起的显示不均的液晶取向膜、能形成具有高水接触角的液晶取向膜的液晶取向剂、以及具备该液晶取向膜的液晶显示元件。

[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 本发明人为了解决上述技术问题而进行了深入研究,结果发现,含有使用具有特定结构的二胺的聚合物的液晶取向剂用于实现上述目的是有效的,从而完成了本发明。

[0022] 本发明是一种液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜以及具有该液晶取向膜的液晶显示元件,上述液晶取向剂的特征在于,含有选自由使用包含下述式(D<sub>A</sub>)所示的二胺(O)的二胺成分而得到的聚酰亚胺前体和作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物(P)。



[0024] (Ar表示二价的苯环、联苯结构、或萘环中的任一种二价芳香族基团,该苯环、联苯结构、或萘环上的任意氢原子任选地被一价基团取代。m、n各自独立地为1~3的整数。

[0025] 两端的氨基所键合的苯环上的任意氢原子任选地被一价基团取代。)

[0026] 需要说明的是,在本发明中,作为卤素原子,可列举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。Boc表示叔丁氧基羰基。

[0027] 发明效果

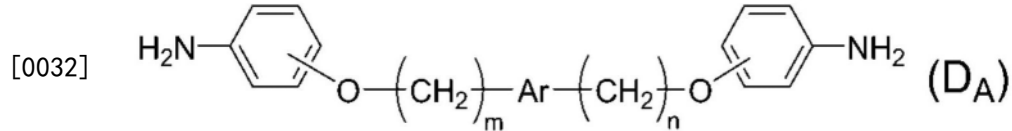
[0028] 根据本发明,能得到一种液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜以及具备该液晶取向膜的高性能的液晶显示元件,上述液晶取向剂使能得到液晶取向膜面内的液晶的扭转角度的偏差(不均匀性)小的液晶取向膜的光照射量的范围扩大,并且用于得到不产生由清洗工序引起的显示不均的液晶取向膜、形成具有高水接触角的液晶取向膜。

[0029] 得到本发明的上述效果的机理未必明确,但大致推定如下。可认为通过本发明的二胺(O)所含的氧基苯胺结构,得到液晶的扭转角的偏差小的液晶取向膜,通过芳香环、亚烷基等疏水性的烃的引入,提高水接触角,因此得到了上述效果。

## 具体实施方式

[0030] <特定二胺>

[0031] 如上所述,本发明的液晶取向剂的特征在于,含有选自由使用包含下述式(D<sub>A</sub>)所示的二胺(0)(在本发明中也称为特定二胺)的二胺成分而得到的聚酰亚胺前体和作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物(P)。



[0033] 在上述式(D<sub>A</sub>)中,Ar、m以及n各自如上述所定义的那样。

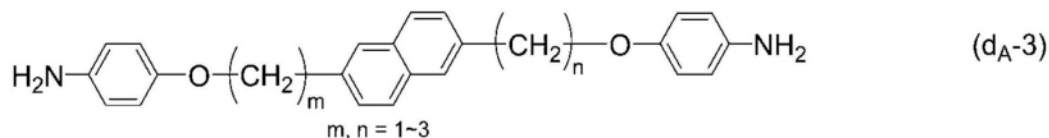
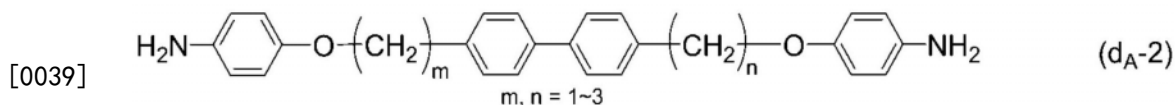
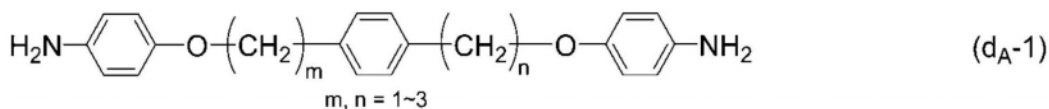
[0034] 在上述式(D<sub>A</sub>)中,从得到高液晶取向性的观点考虑,m、n优选为1~2。

[0035] 作为取代上述式(D<sub>A</sub>)中的Ar的苯环、联苯结构、或萘环上的氢原子的一价基团,可列举出:卤素原子、碳原子数1~3的烷基、碳原子数2~3的烯基、碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的氟烷基、碳原子数2~3的氟烯基、碳原子数1~3的氟烷氧基、羧基、羟基、碳原子数1~3的烷基氧基羰基、氰基、硝基等。其中,优选卤素原子、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的氟烷基、或碳原子数1~3的氟烷氧基。

[0036] 此外,两端的氨基所键合的苯环上的任意氢原子任选地被一价基团取代,作为该一价基团的具体例子,可列举出上述式(D<sub>A</sub>)中的Ar所举例示出的一价基团,作为优选的方案,可列举出同样的一价基团。

[0037] 作为Ar所示的二价芳香族基团的适当的例子,可列举出:1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、2-甲基-1,4-亚苯基、2-乙基-1,4-亚苯基、2-丙基-1,4-亚苯基、2-异丙基-1,4-亚苯基、2-甲氧基-1,4-亚苯基、2-乙氧基-1,4-亚苯基、2-丙氧基-1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,3-二甲基-1,4-亚苯基、4-甲基-1,3-亚苯基、5-甲基-1,3-亚苯基、4-氟-1,3-亚苯基、2,3,5,6-四甲基-1,4-亚苯基、联苯-4,4'-二基、2-甲基联苯-4,4'-二基、2-乙基联苯-4,4'-二基、2-丙基联苯-4,4'-二基、2-甲氧基联苯-4,4'-二基、2-乙氧基联苯-4,4'-二基、2-氟联苯-4,4'-二基、3-甲基联苯-4,4'-二基、3-乙基联苯-4,4'-二基、3-丙基联苯-4,4'-二基、3-甲氧基联苯-4,4'-二基、3-乙氧基联苯-4,4'-二基、3-氟联苯-4,4'-二基、2,2'-二甲基联苯-4,4'-二基、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二基、联苯-3,3'-二基、5-甲基联苯-3,3'-二基、5,5'-二甲基联苯-3,3'-二基、1,5-亚萘基、2,6-亚萘基、或1-甲基-2,6-亚萘基等。

[0038] 作为上述式(D<sub>A</sub>)的优选的例子,可列举出下述式(d<sub>A</sub>-1)~(d<sub>A</sub>-3)。在下述式(d<sub>A</sub>-1)~(d<sub>A</sub>-3)中,两端的氨基所键合的苯环、与亚烷基键合的苯环、联苯结构、或萘环上的任意氢原子任选地被一价基团取代,作为该一价基团的具体例子,可列举出上述式(D<sub>A</sub>)中的Ar所举例示出的一价基团,作为优选的方案可列举出同样的一价基团。作为上述式(d<sub>A</sub>-1)~(d<sub>A</sub>-3)中的两端的氨基所键合的苯环上的氢原子的取代基进一步优选的一价基团为甲基。此外,在两端的氨基所键合的苯环上的氢原子被取代的情况下,在各个苯环中,更优选1~2个氢原子被取代,进一步优选1个氢原子被取代。上述两端的氨基所键合的苯环上的至少一个氢原子任选地被卤素原子、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的氟烷基、或碳原子数1~3的氟烷氧基取代。

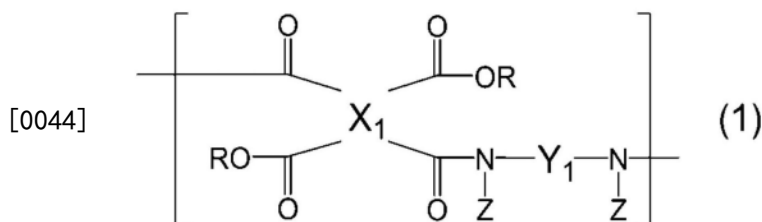


[0040] (m和n各自独立地具有上述定义。)

[0041] (聚合物(P))

[0042] 本发明的液晶取向剂所含有的聚合物(P)为使用含有上述二胺(0)的二胺成分而得到的聚酰亚胺前体、或作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺。在此,聚酰亚胺前体是能通过聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等的酰亚胺化而得到聚酰亚胺的聚合物。聚合物(P)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0043] 上述聚合物(P)可以是具有选自下述式(1)所示的重复单元(p1)和该重复单元(p1)的酰亚胺化结构单元构成的组中的至少一种重复单元的聚合物。



[0045] (式(1)中, $X_1$ 表示四价有机基团。 $Y_1$ 为从上述特定二胺中去除了两个氨基而得到的二价有机基团。R和Z各自独立地表示氢原子或一价有机基团。)

[0046] 作为上述式(1)中的R和Z中的一价有机基团,可列举出:碳原子数1~6的一价烷基、由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2-$ (其中, $\text{R}^3$ 为氢原子或碳原子数1~6的一价烷基)、 $-\text{SO}_2-$ 等取代该烷基的亚甲基而成的一价基团A、由卤素原子、羟基、烷氧基、硝基、氨基、巯基、亚硝基、烷基硅烷基、烷氧基硅烷基、硅烷醇基、亚磺基、膦基、羧基、氰基、磺基、酰基等取代上述一价烷基或上述一价基团A的与碳原子键合的氢原子的至少一个而成的一价基团、具有杂环的一价基团。

[0047] 作为上述式(1)中的R和Z中的一价有机基团,其中,优选碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、或叔丁氧基羰基,进一步优选碳原子数1~3的烷基,更进一步优选甲基。

[0048] 从适当地得到本发明效果的观点考虑,R和Z各自独立地优选氢原子或碳原子数1~3的烷基,更优选氢原子或甲基。

[0049] 作为上述式(1)中的 $X_1$ ,例如可列举出后述的源自四羧酸二酐或其衍生物的四价有机基团。作为上述 $X_1$ 中的四羧酸二酐或其衍生物的优选的方案,可列举出:后述的能用于聚合物(P)的合成的四羧酸二酐或其衍生物的优选的方案。

[0050] 作为上述聚合物(P)的聚酰亚胺前体的聚酰胺酸(P')可以通过含有上述二胺(0)的二胺成分与四羧酸成分的聚合反应得到。上述二胺(0)可以单独使用一种,也可以组合使

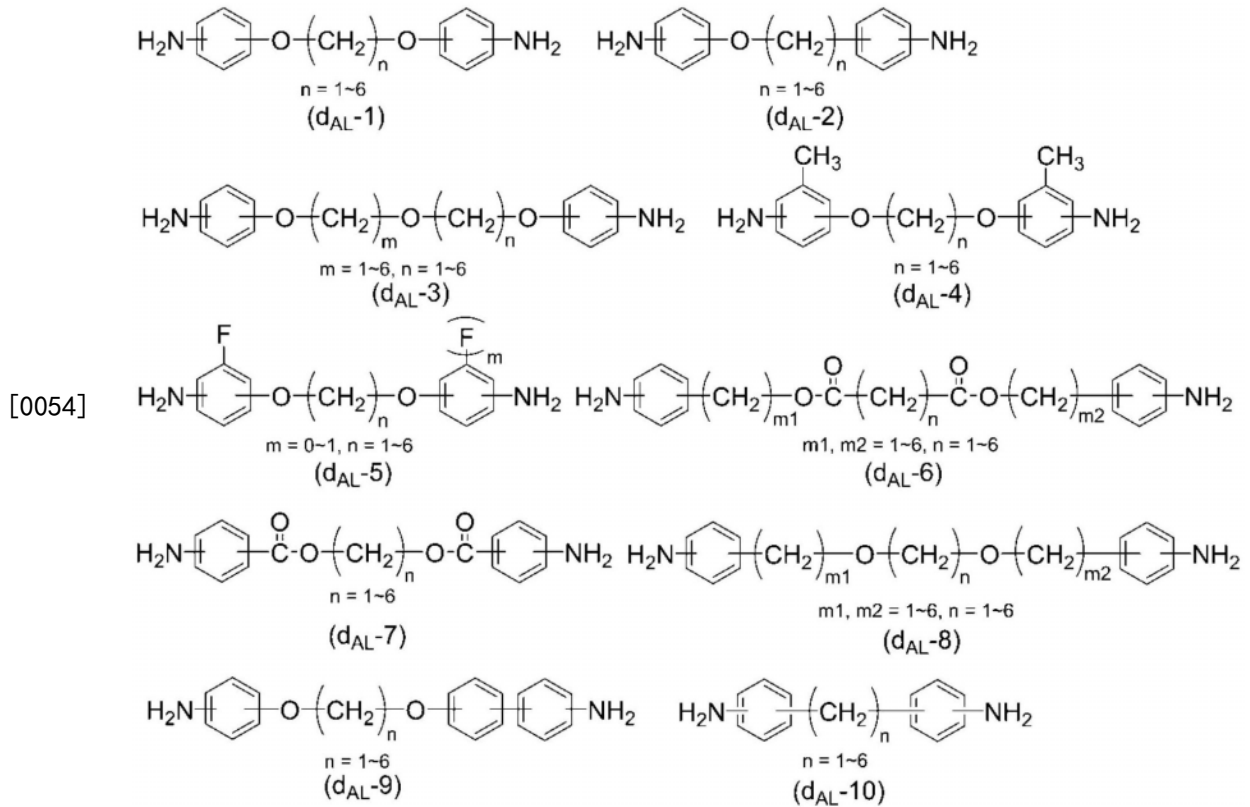
用两种以上。

[0051] 二胺(0)的使用量相对于全部二胺成分优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,进一步优选为20摩尔%以上。

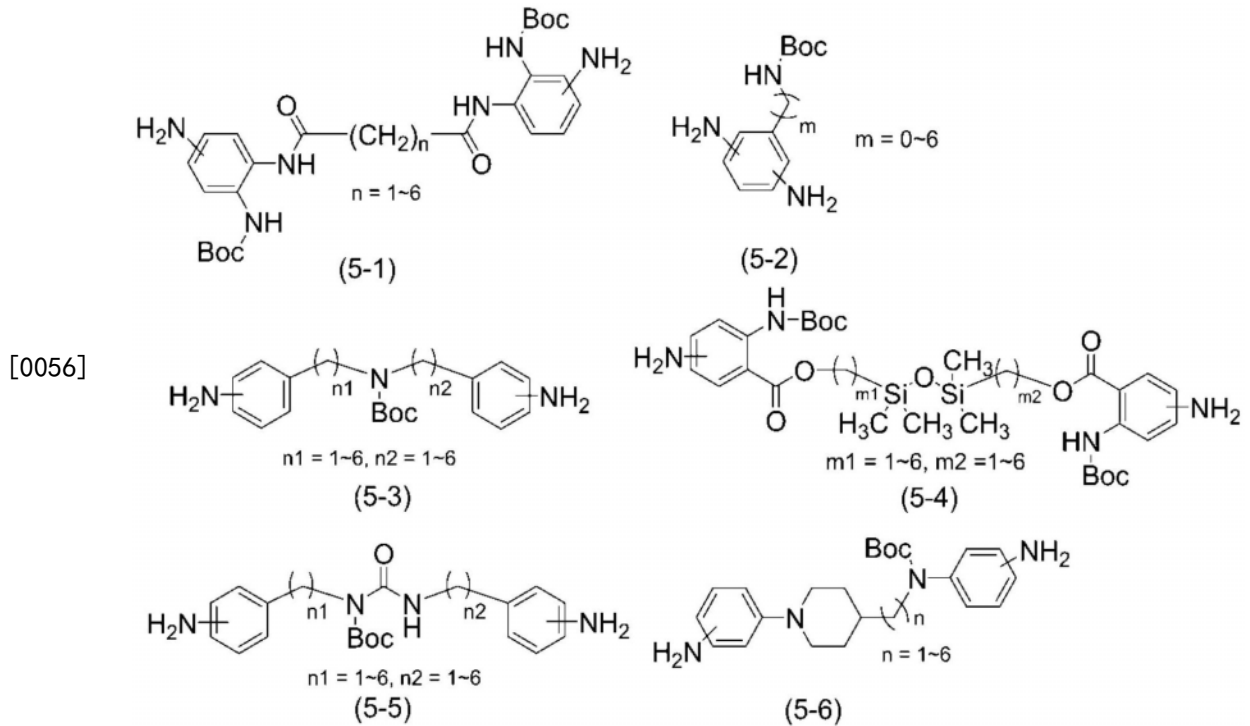
[0052] 用于上述聚酰胺酸(P')的制造的二胺成分也可以包含除了二胺(0)以外的二胺(以下也称为其他二胺)。在除了上述二胺(0)以外还并用其他二胺的情况下,二胺(0)相对于二胺成分的使用量优选为90摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下。

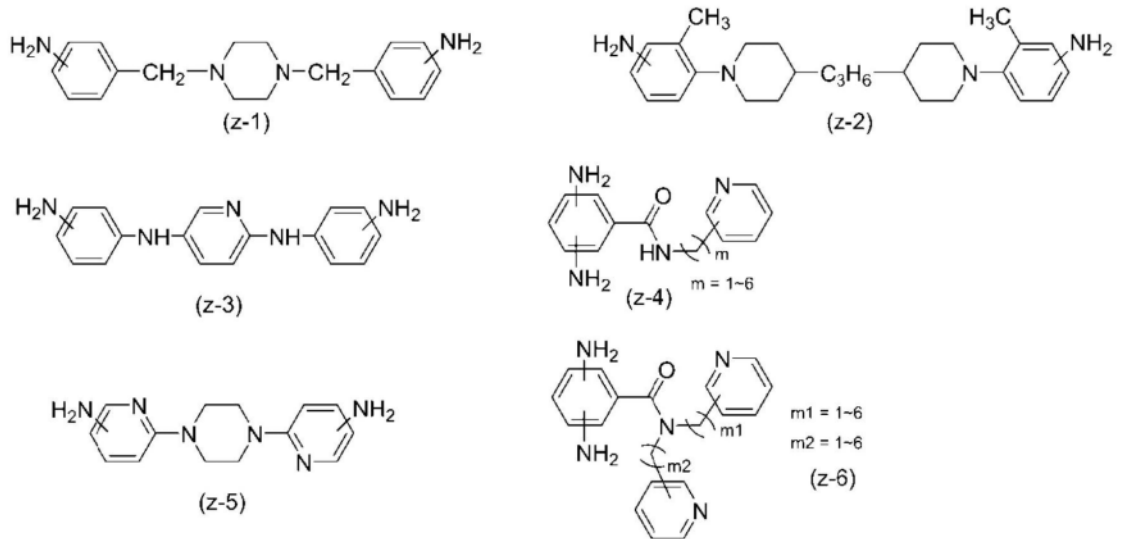
[0053] 以下列举出其他二胺的例子,但并不限于此。上述其他二胺可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。对苯二胺、2,3,5,6-四甲基对苯二胺、2,5-二甲基对苯二胺、间苯二胺、2,4-二甲基间苯二胺、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二氟-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氟-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,3'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,4'-二氨基联苯、4,4'-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、下述式(d<sub>AL</sub>-1)~(d<sub>AL</sub>-10)所示的二胺、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-双(4-氨基苯氧基)癸烷、1,10-双(3-氨基苯氧基)癸烷、1,11-双(4-氨基苯氧基)十一烷、1,11-双(3-氨基苯氧基)十一烷、1,12-双(4-氨基苯氧基)十二烷、1,12-双(3-氨基苯氧基)十二烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯基醚、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基]苯、1,2-双(6-氨基-2-萘氧基)乙烷、1,2-双(6-氨基-2-萘基)乙烷、6-[2-(4-氨基苯氧基)乙氧基]-2-萘胺、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(以下也将这些二胺称为其他二胺(a));4,4'-二氨基偶氮苯或二氨基二苯乙炔等具有光取向性基团的二胺;甲基丙烯酸2-(2,4-二氨基苯氧基)乙酯或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;1-(4-(2-(2,4-二氨基苯氧基)乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基丙酮、2-(4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基)乙基3,5-二氨基苯甲酸酯等具有自由基聚合引发剂功能的二胺;4,4'-二氨基苯甲酰苯胺等具有酰胺键的二胺、1,3-双(4-氨基苯基)脲、1,3-双(4-氨基苄基)脲、1,3-双(4-氨基苯乙基)脲等具有脲键的二胺;3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、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、4,4'-二氨基二苯甲酮、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,3-双(4-氨基苯基)苯、1,4-双(4-氨基苄基)苯;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、1,4-双-(4-氨基苯基)-哌嗪、3,6-二氨基吡啶、N-乙基-3,6-二氨基咪唑、N-苄基-3,6-二氨基咪唑、N-[3-(1H-咪唑-1-基)丙基]

3,5-二氨基苯甲酰胺、4-[4-[(4-氨基苯氧基)甲基]-4,5-二氢-4-甲基-2-噁唑啉]-苯胺、或下述式(z-1)~式(z-13)所示的二胺等含杂环的二胺、或4,4'-二氨基二苯基胺、4,4'-二氨基二苯基-N-甲胺、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、或N,N'-双(4-氨基苯基)-N,N'-二甲基-1,4-苯二胺等具有二苯基胺结构的二胺所代表的、具有选自由含氮原子的杂环、仲氨基以及叔氨基构成的组中的至少一种含氮原子的结构(以下也称为特定的含氮原子的结构)的二胺(其中,在分子内不具有通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基团所键合的氨基);2,4-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯酚、3,5-二氨基苄基醇、2,4-二氨基苄基醇、4,6-二氨基间苯二酚、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基联苯;2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸、3,5-二氨基苯甲酸、4,4'-二氨基联苯-3-羧酸、4,4'-二氨基二苯基甲烷-3-羧酸、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷-3-羧酸、4,4'-二氨基联苯-3,3'-二羧酸、4,4'-二氨基联苯-2,2'-二羧酸、3,3'-二氨基联苯-4,4'-二羧酸、3,3'-二氨基联苯-2,4'-二羧酸、4,4'-二氨基二苯基甲烷-3,3'-二羧酸、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷-3,3'-二羧酸、4,4'-二氨基二苯基醚-3,3'-二羧酸等具有羧基的二胺;4-(2-(甲基氨基)乙基)苯胺、4-(2-氨基乙基)苯胺、1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基-1H-茛满-5-胺、1-(4-氨基苯基)-2,3-二氢-1,3,3-三甲基-1H-茛-6-胺;下述式(5-1)~(5-6)等具有基团“-N(D)-”(D表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基团,优选为氨基甲酸酯系保护基团,更优选为叔丁氧基羰基)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以及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、下述式(V-1)~(V-2)所示的二胺;1,3-双(3-氨基丙基)-四甲基二硅氧烷等具有硅氧烷键的二胺;间苯二甲胺、1,3-丙烷二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-二氨基环己烷、4,4'-亚甲基双(环己胺)、国际公开第2018/117239号中记载的式(Y-1)~(Y-167)中的任一个所示的基团上键合有两个氨基的二胺等。

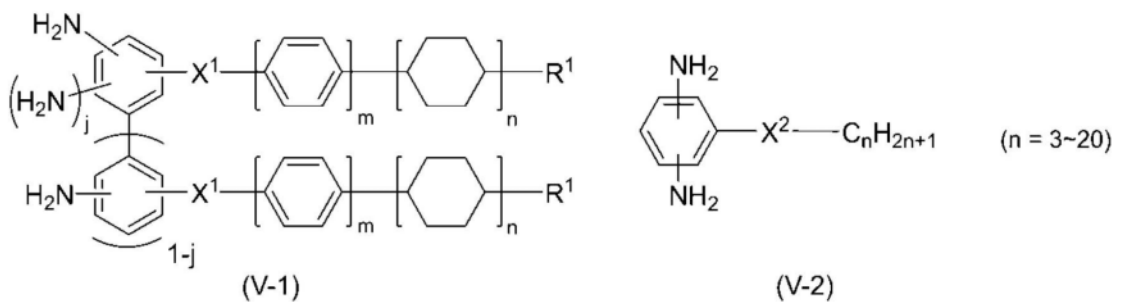
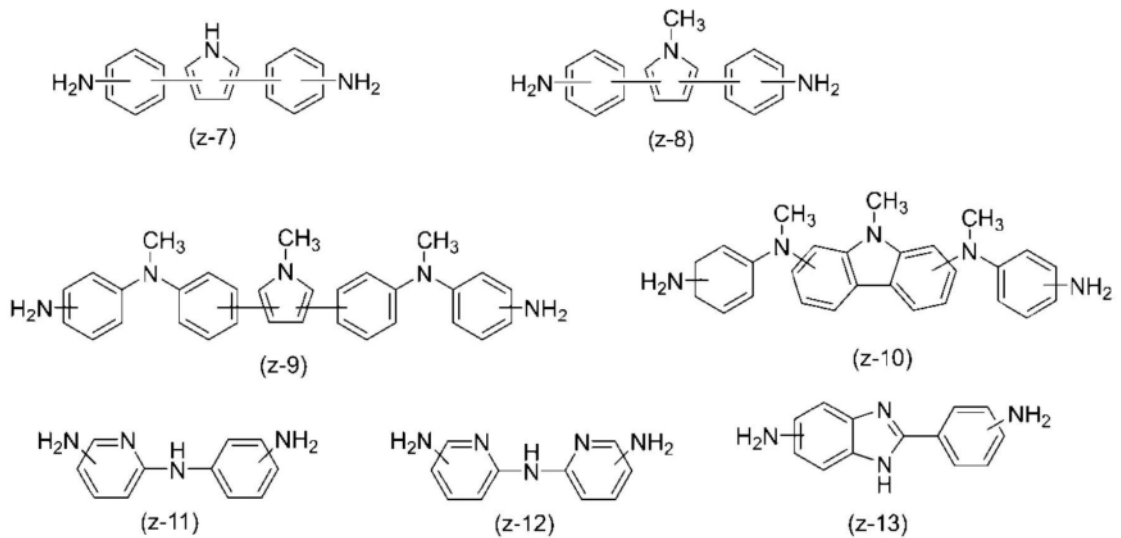


[0055] (在式 (d<sub>AL</sub>-6) 和 (d<sub>AL</sub>-8) 中, m<sub>1</sub> 和 m<sub>2</sub> 各自独立地具有上述定义。)





[0057]



[0058] 上述式(V-1)中,  $m, n$ 各自独立地为0~3的整数, 满足 $1 \leq m+n \leq 4$ 。  $j$ 为0或1的整数。 $X^1$ 表示 $-(CH_2)_a-$  ( $a$ 为1~15的整数)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-N(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ 、或 $-OCO-$ 。 $R^1$ 表示氟原子、碳原子数1~10的含氟原子的烷基、碳原子数1~10的含氟原子的烷氧基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、以及碳原子数2~10的烷氧基烷基等一价基团。上述式(V-2)中,  $X^2$ 表示 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ 、或 $-OCO-$ 。在存在两个 $m, n, X^1, R^1$ 的情况下, 各自独立地具有上述定义。

[0059] 就用于上述聚酰胺酸(P')的制造的二胺成分而言, 从适当地得到本发明效果的观

点考虑,其中,优选包含选自上述其他二胺(a)构成的组中的至少一种二胺。

[0060] 在除了上述二胺(O)以外还使用其他二胺的情况下,上述其他二胺的使用量相对于用于聚合物(P)的制造的全部二胺成分优选为10~90摩尔%,更优选为20~80摩尔%。

[0061] (四羧酸成分)

[0062] 在制造上述聚酰胺酸(P')的情况下,与二胺成分反应的四羧酸成分不仅可以使四羧酸二酐,还可以使用四羧酸、四羧酸二卤化物、四羧酸二烷基酯、或四羧酸二烷基酯二卤化物等四羧酸二酐的衍生物。

[0063] 上述四羧酸二酐或其衍生物可列举出非环式脂肪族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐、或它们的衍生物。其中,更优选包含具有选自自由苯环、环丁烷环、环戊烷环以及环己烷环构成的组中的至少一种部分结构的四羧酸二酐或它们的衍生物。特别是进一步优选包含具有选自自由环丁烷环、环戊烷环以及环己烷环构成的组中的至少一种结构的四羧酸二酐或它们的衍生物。

[0064] 上述四羧酸二酐或其衍生物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0065] 需要说明的是,非环式脂肪族四羧酸二酐是通过与链状烃结构键合的四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。其中,无需仅由链状烃结构构成,也可以在其一部分具有脂环式结构、芳香环结构。

[0066] 脂环式四羧酸二酐是通过包含与脂环式结构键合的至少一个羧基在内的四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。其中,这四个羧基均未与芳香环键合。此外,无需仅由脂环式结构构成,也可以在其一部分具有链状烃结构、芳香环结构。

[0067] 芳香族四羧酸二酐是通过包含与芳香环键合的至少一个羧基在内的四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。其中,无需仅由芳香环结构构成,也可以在其一部分具有链状烃结构、脂环式结构。

[0068] 作为能用于上述聚酰胺酸(P')的制造的四羧酸成分,优选包含以下的四羧酸二酐或其衍生物(在本发明中,也将它们统称为特定的四羧酸衍生物)。

[0069] 1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐等非环式脂肪族四羧酸二酐;1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二氯-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二氟-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-双(三氟甲基)-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、4-(2,5-二氧代四氢咪喃-3-基)四氢萘-1,2-二羧酸酐、5-(2,5-二氧代四氢咪喃-3-基)-3a,4,5,9b-四氢萘并[1,2-c]咪喃-1,3-二酮、5-(2,5-二氧代四氢咪喃-3-基)-8-甲基-3a,4,5,9b-四氢萘并[1,2-c]咪喃-1,3-二酮、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、2,4,6,8-四羧基双环[3.3.0]辛烷-2:4,6:8-二酐等脂环式四羧酸二酐;均苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)-2,2-二苯基丙烷二酐、乙二醇双脱水偏苯三酸酯、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐、4,4'-羰基二邻苯二甲酸酐、4,4'-(1,4-亚苯基二氧基)双

(苯二甲酸酐)、或4,4'-亚甲基二(1,4-亚苯基二亚甲基)双(苯二甲酸酐)等芳香族四羧酸二酐;以及日本特开2010-97188号公报中记载的四羧酸二酐等。

[0070] 作为上述特定的四羧酸衍生物的优选的例子,为1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二氟-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-双(三氟甲基)-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、5-(2,5-二氧代四氢呋喃-3-基)-3a,4,5,9b-四氢萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二氧代四氢呋喃-3-基)-8-甲基-3a,4,5,9b-四氢萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、2,4,6,8-四羧基双环[3.3.0]辛烷-2:4,6:8-二酐、均苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、或它们的衍生物。

[0071] 上述特定的四羧酸衍生物的使用比例相对于所使用的全部四羧酸成分优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为50摩尔%以上。

[0072] (液晶取向剂)

[0073] 本发明的液晶取向剂是聚合物(P)以及根据需要使用的其他成分优选分散或溶解于适当的溶剂中而成的液态的组合物。

[0074] 本发明的液晶取向剂所含的聚合物成分的合计含量也可以根据欲形成的涂膜的厚度的设定来适当变更,但从形成均匀且无缺陷的涂膜的方面考虑,相对于液晶取向剂的总质量优选为1质量%以上,从溶液的保存稳定性的方面考虑优选为10质量%以下。

[0075] 本发明所使用的聚合物(P)的含量相对于液晶取向剂中所含的聚合物的合计100质量份,优选为1~100质量份,更优选为10~100质量份,特别优选为20~100质量份。

[0076] 本发明的液晶取向剂可以含有除了聚合物(P)以外的其他聚合物。当列举出其他聚合物的具体例子时,可列举出选自如下物质构成的组中的聚合物等:选自自由使用不含有上述特定二胺的二胺成分而得到的聚酰亚胺前体和作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物(在本发明中也称为聚合物(B))、聚硅氧烷、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚有机硅氧烷、纤维素衍生物、聚缩醛、聚苯乙烯衍生物、聚(苯乙烯-马来酸酐)共聚物、聚(异丁烯-马来酸酐)共聚物、聚(乙烯基醚-马来酸酐)共聚物、聚(苯乙烯-苯基马来酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯。

[0077] 作为聚(苯乙烯-马来酸酐)共聚物的具体例子,可列举出SMA1000、SMA2000、SMA3000(Cray Valley公司制)、GSM301(Gifu Shellac Manufacturing公司制)等,作为聚(异丁烯-马来酸酐)共聚物的具体例子,可列举出ISOBAM-600(Kuraray公司制)。作为聚(乙烯基醚-马来酸酐)共聚物的具体例子,可列举出Gantrez AN-139(甲基乙烯基醚马来酸酐树脂,Ashland公司制)。

[0078] 其中,从减少源自残留DC的残影的方面考虑,更优选聚合物(B)。

[0079] 上述其他聚合物可以单独使用一种,此外也可以组合使用两种以上。其他聚合物的含有比例相对于液晶取向剂中所含的聚合物的合计100质量份优选为90质量份以下,更优选为10~90质量份,进一步优选为20~80质量份。

[0080] 上述聚合物(P)的含量相对于液晶取向剂中所含的聚合物的合计100质量份可以为90质量份以下,也可以为80质量份以下。

[0081] (聚合物(B))

[0082] 就用于上述聚合物(B)的制造的四羧酸成分的具体例子而言,包括优选的具体例子在内可列举出与聚合物(P)所举例示出的化合物同样的化合物。更优选的是,用于聚合物(B)的制造的四羧酸成分更优选包含具有选自自由苯环、环丁烷环、环戊烷环以及环己烷环构成的组中的至少一种部分结构的四羧酸二酐或它们的衍生物,进一步优选上述特定的四羧酸衍生物,最优选使用上述特定的四羧酸衍生物的更优选的具体例子。

[0083] 此外,上述特定的四羧酸衍生物的使用量相对于用于聚合物(B)的制造的全部四羧酸成分,优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为50摩尔%以上。

[0084] 作为用于得到聚合物(B)的二胺成分,例如可列举出上述聚合物(P)所举例示出的二胺。其中,优选包含选自自由分子内具有选自自由脲键、酰胺键、羧基以及羟基构成的组中的至少一种基团的二胺、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、上述式(d<sub>AL</sub>-1)~(d<sub>AL</sub>-10)所示的二胺以及上述具有特定的含氮原子的结构的二胺构成的组中的至少一种二胺(在本发明中也将它们称为特定二胺(b))。上述二胺成分可以单独使用一种二胺,也可以组合使用两种以上。

[0085] 在使用上述特定二胺(b)的情况下,其使用量优选为用于聚合物(B)的制造的全部二胺成分的10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上。在使用除了特定二胺(b)以外的二胺的情况下,其使用量优选为用于聚合物(B)的制造的全部二胺成分的90摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下。

[0086] (聚酰胺酸的制造)

[0087] 聚酰胺酸的制造通过使二胺成分与四羧酸成分在有机溶剂中反应而进行。供于聚酰胺酸的制造反应的四羧酸成分与二胺成分的使用比例优选相当于二胺成分的氨基1当量四羧酸成分的酸酐基成为0.5~2当量的比例,进一步优选相当于二胺成分的氨基1当量四羧酸成分的酸酐基为0.8~1.2当量。与通常的缩聚反应同样,该四羧酸成分的酸酐基的当量越接近1当量,生成的聚酰胺酸的分子量越大。

[0088] 聚酰胺酸的制造中的反应温度优选为-20~150℃,更优选为0~100℃。此外,反应时间优选为0.1~24小时,更优选为0.5~12小时。聚酰胺酸的制造可以在任意的浓度下进行。聚酰胺酸的浓度优选为1~50质量%,更优选为5~30质量%。反应初期以高浓度进行,然后,也可以追加溶剂。

[0089] 作为上述有机溶剂的具体例子,可列举出:环己酮、环戊酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、γ-丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。此外,在聚合物的溶剂溶解性高的情况下,可以使用甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、二乙二醇单甲醚、或二乙二醇单乙醚等溶剂。

[0090] (聚酰胺酸酯的制造)

[0091] 聚酰胺酸酯例如可以通过如下方法等已知的方法得到:[I]使通过上述的方法得到的聚酰胺酸与酯化剂反应的方法;[II]使四羧酸二酯与二胺反应的方法;[III]使四羧酸二酯二卤化物与二胺反应的方法。

[0092] (聚酰亚胺的制造)

[0093] 就聚酰亚胺而言,可以通过使上述聚酰胺酸或聚酰胺酸酯等聚酰亚胺前体闭环(酰亚胺化)来得到聚酰亚胺。需要说明的是,本说明书中所说的酰亚胺化率是指酰亚胺基在源自四羧酸二酐或其衍生物的酰亚胺基与羧基(或其衍生物)的合计量中所占的比例。酰亚胺化率不一定必须为100%,可以根据用途、目的来任意调整。

[0094] 作为使聚酰亚胺前体酰亚胺化的方法,可列举出将聚酰亚胺前体的溶液直接进行加热的热酰亚胺化、或向聚酰亚胺前体的溶液中添加催化剂的催化酰亚胺化。

[0095] 使聚酰亚胺前体在溶液中进行热酰亚胺化情况下的温度优选为100~400℃,更优选为120~250℃,优选一边将通过酰亚胺化反应生成的水去除至体系外一边进行。

[0096] 聚酰亚胺前体的催化酰亚胺化可以通过向聚酰亚胺前体的溶液中添加碱性催化剂和酸酐,优选在-20~250℃、更优选在0~180℃下搅拌来进行。碱性催化剂的量优选为酰胺酸基的0.5~30摩尔倍,更优选为酰胺酸基的2~20摩尔倍,酸酐的量优选为酰胺酸基的1~50摩尔倍,更优选为酰胺酸基的3~30摩尔倍。作为碱性催化剂,可列举出:吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、或三辛胺等,其中,吡啶具有对于使反应进行而言适度的碱性,因此优选。作为酸酐,可列举出:乙酸酐、偏苯三酸酐、或苯均四酸酐等,其中,若使用乙酸酐,则反应结束后的提纯变得容易,因此优选。基于催化酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调节催化剂量、反应温度、反应时间来控制。

[0097] 在从聚酰亚胺前体或聚酰亚胺的反应溶液中回收生成的聚酰亚胺前体或聚酰亚胺的情况下,只要将反应溶液投入至溶剂中并使其沉淀即可。作为用于沉淀的溶剂,可列举出甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲苯、苯、水等。投入溶剂中并沉淀的聚合物经过滤并回收后,可以在常压或减压下、常温或进行加热来干燥。此外,对回收后的聚合物反复进行2~10次用有机溶剂再溶解、再沉淀回收的操作时,能减少聚合物中的杂质。作为此时的溶剂,例如可列举出醇、酮或烃等,若使用选自这些之中的三种以上的溶剂,则提纯的效率进一步提高,因此优选。

[0098] 也可以在制造本发明中的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺时,与包含四羧酸二酐或其衍生物的四羧酸成分和包含上述二胺的二胺成分一并使用适当的封端剂来制造封端型的聚合物。封端型的聚合物具有提高通过涂膜而得到的液晶取向膜的膜硬度、提高密封剂与液晶取向膜的密合特性的效果。

[0099] 作为本发明中的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺的末端的例子,可列举出氨基、羧基、酸酐基或源自后述的封端剂的基团。氨基、羧基、酸酐基可以通过通常的缩合反应得到,或通过使用以下的封端剂进行封端而得到。

[0100] 作为封端剂,例如可列举出:乙酸酐、马来酸酐、纳迪克酸酐、苯二甲酸酐、衣康酸酐、1,2-环己烷二羧酸酐、3-羟基苯二甲酸酐、苯偏三酸酐、3-(3-三甲氧基甲硅烷基)丙基)-3,4-二氢呋喃-2,5-二酮、4,5,6,7-四氟异苯并呋喃-1,3-二酮、4-乙炔基苯二甲酸酐等酸酐;二碳酸二叔丁酯、二碳酸二烯丙酯等二碳酸二酯化合物;丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯、烟酰氯等氯羰基化合物;苯胺、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、环己胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺等单胺化合物;异氰酸乙酯、异氰酸苯酯、异氰酸萘酯、或异氰酸2-丙烯酰氧基乙酯、异氰酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯等具有不饱和键的异氰

酸酯等。

[0101] 封端剂的使用比例相对于使用的二胺成分的合计100摩尔份优选设为0.01~20摩尔份,更优选设为0.01~10摩尔份。

[0102] 聚酰亚胺前体和聚酰亚胺的通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定出的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)优选为1000~500000,更优选为2000~300000。此外,Mw与通过GPC测定出的聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)之比所示的分子量分布(Mw/Mn)优选为15以下,更优选为10以下。通过在该分子量范围内,能确保液晶显示元件的良好的液晶取向性。

[0103] 本发明的液晶取向剂所含有的有机溶剂只要均匀溶解聚合物(P)、根据需要添加的其他聚合物,就没有特别限定。例如可列举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基乳酰胺、N,N-二甲基丙酰胺、四甲基脲、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、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、N-正丙基-2-吡咯烷酮、N-异丙基-2-吡咯烷酮、N-正丁基-2-吡咯烷酮、N-叔丁基-2-吡咯烷酮、N-正戊基-2-吡咯烷酮、N-(3-甲氧基丙基)-2-吡咯烷酮、N-(2-乙氧基乙基)-2-吡咯烷酮、N-(4-甲氧基丁基)-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮(也将它们统称为良溶剂)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 $\gamma$ -丁内酯。良溶剂的含量优选为液晶取向剂所含的溶剂整体的20~99质量%,更优选为20~90质量%,特别优选为30~80质量%。

[0104] 此外,液晶取向剂所含有的有机溶剂优选使用除了上述溶剂以外还并用了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。以下说明不良溶剂的具体例子,但并不限于此。不良溶剂的含量优选为液晶取向剂所含的溶剂整体的1~80质量%,更优选为10~80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。

[0105] 作为不良溶剂,例如可列举出:二异丙醚、二异丁醚、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、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二丁醚、3-乙氧基乙酸丁酯、1-甲基乙酸戊酯、2-乙基乙酸丁酯、2-乙基乙酸己酯、乙二醇单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、乙二醇单丁醚、乙二醇单异戊醚、乙二醇单己醚、丙二醇单甲醚、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、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丙醚、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、二乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙醚、乙酸环己酯、乙酸4-甲基-2-戊酯、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、乳酸异戊酯、二乙二醇单乙醚、二异丁基酮(2,6-二甲基-4-庚酮)等。

[0106] 其中,优选二异丁基甲醇、丙二醇单丁醚、丙二醇二乙酸酯、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、乙二醇单丁醚乙酸酯或二异丁基酮。

[0107] 作为良溶剂与不良溶剂的优选的溶剂的组合,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 $\gamma$ -丁内酯与乙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 $\gamma$ -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-乙基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮、N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇二乙酸酯、N,N-二甲基乳酰胺与二异丁基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮与3-乙氧基丙酸乙酯、N-乙基-2-吡咯烷酮与3-乙氧基丙酸乙酯、N-甲基-2-吡咯烷酮与3-乙氧基丙酸乙酯与二丙二醇单甲醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与3-乙氧基丙酸乙酯与丙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与3-乙氧基丙酸乙酯与二乙二醇单丙醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与3-乙氧基丙酸乙酯与二乙二醇单丙醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与乙二醇单丁醚乙酸酯、N-乙基-2-吡咯烷酮与二丙二醇二甲醚、N,N-二甲基乳酰胺与乙二醇单丁醚、N,N-二甲基乳酰胺与丙二醇二乙酸酯、N-乙基-2-吡咯烷酮与二乙二醇二乙醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与二乙二醇单乙醚与丁基溶纤剂乙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮与二乙二醇单甲醚与丁基溶纤剂乙酸酯、N,N-二甲基乳酰胺与二乙二醇二乙醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 $\gamma$ -丁内酯与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二乙二醇二乙醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与N-甲基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮、N-乙基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与丙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二异丁基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二丙二醇单甲醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与丙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与丙二醇二乙酸酯、N-乙基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二丙二醇二甲醚、 $\gamma$ -丁内酯与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二异丁基酮、 $\gamma$ -丁内酯与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与丙二醇二乙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮与 $\gamma$ -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 $\gamma$ -丁内酯与丙二醇单丁醚与二异丁基甲醇、N-甲基-2-吡咯烷酮与 $\gamma$ -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、N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁醚与二丙二醇单甲醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与二乙二醇二乙醚与二丙二醇单甲醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁醚与丙二醇二乙酸酯、N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁醚与二异丁基酮、N-乙基-2-吡咯烷酮与 $\gamma$ -丁内酯与二异丁基酮、N-乙基-2-吡咯烷酮与N,N-二甲基乳酰胺与二异丁基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮与乙二醇单丁醚与乙二醇单丁醚乙酸酯、 $\gamma$ -丁内酯与乙二醇单丁醚乙酸酯与二丙二醇二甲醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与乙二醇单丁醚乙酸酯与丙二醇二甲醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与乙酸4-甲基-2-戊酯与乙二醇单丁醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与乙酸环己酯与4-羟基-4-甲基-2-戊酮、环己酮与丙二醇单甲醚、环戊酮与丙二醇单甲醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与环己酮与丙二醇单甲醚等。

[0108] (液晶取向剂)

[0109] 本发明的液晶取向剂除了上述聚合物(P)、上述其他聚合物以及上述有机溶剂以外,还可以含有除此以外的成分(以下也称为添加剂成分)。作为上述的添加剂成分,例如可列举出:选自由具有选自环氧乙烷基、氧杂环丁烷基、封端异氰酸酯基、噁唑啉基、环碳酸酯基、羟基以及烷氧基中的至少一种取代基的交联性化合物以及具有聚合性不饱和基团的交

联性化合物构成的组中的至少一种交联性化合物;官能性硅烷化合物;金属螯合化合物;固化促进剂;表面活性剂;抗氧化剂;增感剂;防腐剂;用于调整所得到的液晶取向膜的介电常数、电阻的化合物等。

[0110] 作为上述交联性化合物的优选的具体例子,可列举出: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、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、EPIKOTE 828 (MITSUBISHI CHEMICAL公司制)等双酚A型环氧树脂、EPIKOTE 807 (MITSUBISHI CHEMICAL公司制)等双酚F型环氧树脂、YX-8000 (MITSUBISHI CHEMICAL公司制)等氢化双酚A型环氧树脂、YX6954BH30 (MITSUBISHI CHEMICAL公司制)等含联苯骨架的环氧树脂、EPPN-201 (日本化药公司制)等苯酚酚醛清漆型环氧树脂、EOCN-102S (日本化药公司制)等(邻、间、对)甲酚酚醛清漆型环氧树脂、TEPIC (日产化学公司制)等异氰脲酸三缩水甘油酯、CELOXIDE 2021P (Daicel Chemical Industries公司制)等脂环式环氧树脂、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、或N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷所代表的含有叔氮原子的化合物;四(缩水甘油基氧基甲基)甲烷等具有两个以上环氧乙烷基的化合物;W02011/132751号公报的第0170段~第0175段中记载的具有两个以上氧杂环丁烷基的化合物;CORONATE APstable M、CORONATE 2503、2515、2507、2513、2555、MILLIONATE MS-50 (以上为TOSOH公司制)、TAKENATE B-830、B-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N、B-874N、B-882N (以上为三井化学公司制)等具有封端异氰酸酯基的化合物;2,2'-双(2-噁唑啉)、2,2'-双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-双(5-甲基-2-噁唑啉)、1,2,4-三-(2-噁唑啉基-2)-苯、EPOCROS (NIPPON SHOKUBAI公司制)的那样的具有噁唑啉基的化合物;W02011/155577号公报的第0025段~第0030段、第0032段中记载的具有环碳酸酯基的化合物;N,N,N',N'-四(2-羟基乙基)己二酰胺、2,2-双(4-羟基-3,5-二羟基甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲氧基甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二羟基甲基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷等具有羟基、烷氧基的化合物;单(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯(1,2-、1,3-型混合物)、三(甲基)丙烯酸甘油酯、甘油1,3-二甘油醇酸二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、五乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、六乙二醇单(甲基)丙烯酸酯所示的化合物。

[0111] 上述交联性化合物的含量相对于液晶取向剂所含的聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份,更优选为0.1~20质量份。

[0112] 作为上述用于调整介电常数、电阻的化合物,可列举出3-氨基甲基吡啶等具有含氮原子的芳香族杂环的单胺。具有含氮原子的芳香族杂环的单胺的含量相对于液晶取向剂所含的聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份,更优选为0.1~20质量份。

[0113] 作为上述官能性硅烷化合物的优选的具体例子,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、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-乙氧基环己基)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-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]异氰尿酸酯、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-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等。官能性硅烷化合物的含量相对于液晶取向剂所含的聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份,更优选为0.1~20质量份。

[0114] 液晶取向剂中的固体成分浓度(液晶取向剂的除了溶剂以外的成分的合计质量占液晶取向剂的总质量的比例)考虑粘性、挥发性等而适当选择,优选为1~10质量%。

[0115] 特别优选的固体成分浓度的范围根据将液晶取向剂涂布于基板时使用的方法而不同。例如在使用旋涂法的情况下,固体成分浓度特别优选为1.5~4.5质量%。在利用印刷法的情况下,特别优选将固体成分浓度设为3~9质量%,由此将溶液粘度设为12~50mPa·s。在利用喷墨法的情况下,特别优选将固体成分浓度设为1~5质量%,由此将溶液粘度设为3~15mPa·s。制备液晶取向剂时的温度优选为10~50℃,更优选为20~30℃。

[0116] (液晶取向膜和液晶显示元件)

[0117] 本发明的液晶显示元件具备使用上述液晶取向剂形成的液晶取向膜。液晶显示元件的动作模式没有特别限定,例如可以应用于TN(Twisted Nematic:扭曲向列)方式、STN(Super Twisted Nematic:超扭曲向列)方式、垂直取向方式(包括VA(Vertical Alignment:垂直取向)—MVA(Multi-domain Vertical Alignment:多象限垂直取向)方式、VA—PVA(Patterned Vertical Alignment:图案垂直取向)方式等)、共面转换方式(IPS(In-Plane Switching)方式)、FFS(Fringe Field Switching:边缘场开关)方式)、光学补偿弯曲方式(OCB:Optically Compensated Bend方式)等各种动作模式。

[0118] 本发明的液晶显示元件例如可以通过包括以下的工序(1)~(4)的方法、包括工序(1)~(2)以及(4)的方法、包括工序(1)~(3)、(4-2)以及(4-4)的方法、或包括工序(1)~(3)、(4-3)以及(4-4)的方法来制造。

[0119] <工序(1):将液晶取向剂涂布于基板上的工序>

[0120] 工序(1)是将液晶取向剂涂布于基板上的工序。工序(1)的具体例子如下所述。

[0121] 将液晶取向剂例如通过辊涂法、旋涂法、印刷法、喷墨法、或喷涂法等适当的涂布方法涂布于设有经图案化的透明导电膜的基板的一面。在此,作为基板的材质,只要是透明性高的基板就没有特别限定,也可以与玻璃、氮化硅一起使用丙烯酸、聚碳酸酯等塑料等。此外,在反射型的液晶显示元件中,如果仅为单侧的基板,则也可以使用硅晶片等不透明物,该情况下的电极也可以使用铝等反射光的材料。此外,在制造IPS方式或FFS方式的液晶显示元件的情况下,使用设有由图案化为梳齿型的透明导电膜或金属膜构成的电极的基板、和未设有电极的对置基板。

[0122] 作为在IPS方式的液晶显示元件中使用的梳齿电极基板的IPS基板例如具有:基材;形成于基材上并配置为梳齿状的多个线状电极;以及以覆盖线状电极的方式形成于基材上的液晶取向膜。

[0123] 需要说明的是,作为在FFS方式的液晶显示元件中使用的梳齿电极基板的FFS基板例如具有:基材;形成于基材上的面电极;形成于面电极上的绝缘膜;形成于绝缘膜上并配置为梳齿状的多个线状电极;以及以覆盖线状电极的方式形成于绝缘膜上的液晶取向膜。

[0124] 作为将液晶取向剂涂布于基板进行成膜的方法的更优选的例子,可列举出:丝网印刷、胶印印刷、或柔版印刷等印刷法、旋涂法、喷墨法、或喷涂法等。其中,可以适当使用由柔版印刷、旋涂法、或喷墨法进行的涂布、成膜方法。

[0125] <工序(2):对所涂布的液晶取向剂进行烧成的工序>

[0126] 工序(2)是对涂布于基板上的液晶取向剂进行烧成而形成膜的工序。工序(2)的具体例子如下所述。

[0127] 在工序(1)中将液晶取向剂涂布于基板上后,可以利用加热板、热循环型烘箱或IR(红外线)型烘箱等加热单元,使溶剂蒸发,或进行聚酰胺酸所代表的聚酰亚胺前体的热酰亚胺化。涂布液晶取向剂后的干燥、烧成工序可以选择任意的温度和时间,也可以进行多次。作为对液晶取向剂进行烧成的温度,例如可以在40~180℃下进行。从缩短工艺的观点考虑,可以在40~150℃下进行。作为烧成时间,没有特别限定,可列举出1~10分钟或1~5分钟。在进行聚酰胺酸所代表的聚酰亚胺前体的热酰亚胺化的情况下,在上述工序后,例如也可以追加在150~300℃或150~250℃下进行烧成的工序。作为烧成时间,没有特别限定,例如可列举出5~40分钟,优选5~30分钟的烧成时间。

[0128] 若烧成后的膜状物的膜厚过薄,则有时液晶显示元件的可靠性会降低,因此优选5~300nm,更优选10~200nm。

[0129] <工序(3):对工序(2)中得到的膜进行取向处理的工序>

[0130] 工序(3)是根据情况对工序(2)中得到的膜进行取向处理的工序。即,在IPS方式或FFS方式等水平取向方式的液晶显示元件中,对该涂膜进行取向能力赋予处理。另一方面,在VA方式或PSA(Polymer Sustained Alignment:聚合物稳定取向)方式等垂直取向方式的液晶显示元件中,可以将形成的涂膜直接用作液晶取向膜,但也可以对该涂膜实施取向能力赋予处理。作为液晶取向膜的取向处理方法,可列举出摩擦取向处理法、光取向处理法。作为光取向处理法,可列举出如下方法:向上述膜状物的表面照射沿固定方向偏振的放射线,根据情况进行加热处理,赋予液晶取向性(也称为液晶取向能力)。作为放射线,可以使用具有100~800nm的波长的紫外线或可见光线。其中,优选为具有100~400nm的波长的紫外线,更优选为具有200~400nm的波长的紫外线。

[0131] 上述放射线的照射量优选为1~10000mJ/cm<sup>2</sup>,其中,更优选为100~5000mJ/cm<sup>2</sup>。

[0132] 此外,在照射放射线的情况下,为了改善液晶取向性,也可以一边在50~250℃下加热具有上述膜状物的基板一边照射放射线。如上所述制作出的上述液晶取向膜能使液晶分子在固定的方向稳定地取向。

[0133] 而且,在上述的方法中,也可以使用水、溶剂对照射了经偏振的放射线的涂膜、进行了摩擦取向处理的涂膜进行接触处理。此外,进行了上述取向处理的膜也可以不进行接触处理而进行加热处理。而且,也可以对进行了上述接触处理的膜进一步进行加热处理。

[0134] 作为在上述接触处理中使用的溶剂,只要是溶解因放射线的照射而由膜状物生成的分解物的溶剂,就没有特别限定。作为具体例子,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、乙酸环己酯等。溶剂可以为一种,也可以组合两种以上。

[0135] 对上述照射了放射线的涂膜进行加热处理的温度更优选为50~300℃,进一步优选为120~250℃。作为加热处理的时间,优选各自设为1~30分钟。

[0136] <工序(4):制作液晶盒的工序>

[0137] 准备两片如上所述形成有液晶取向膜的基板,在对置配置的两片基板间配置液晶。具体而言,可列举出以下两种方法。

[0138] 第一方法首先以各个液晶取向膜对置的方式隔着间隙(盒间隙)将两片基板对置配置。接着,使用密封剂将两片基板的周边部贴合,向通过基板表面和密封剂划分出的盒间隙内注入填充液晶组合物而与膜面接触后,密封注入孔。

[0139] 作为上述液晶组合物,没有特别限制,可以使用包含至少一种液晶化合物(液晶分子)的组合物,并且介电常数各向异性为正或负的各种液晶组合物。需要说明的是,以下也将介电常数各向异性为正的液晶组合物称为正型液晶,也将介电常数各向异性为负的液晶组合物称为负型液晶。

[0140] 上述液晶组合物可以包含具有氟原子、羟基、氨基、含氟原子的基团(例如:三氟甲基)、氰基、烷基、烷氧基、烯基、异硫氰酸酯基、杂环、环烷烃、环烯烃、类固醇骨架、苯环、或萘环的液晶化合物,也可以包含分子内具有两个以上体现液晶性的刚性的部位(介晶骨架)的化合物(例如,刚性的两个联苯结构、或三联苯结构被烷基连结而成的双介晶化合物等)。液晶组合物可以为呈向列相的液晶组合物、呈层列相的液晶组合物、或呈胆甾相的液晶组合物。

[0141] 此外,从提高液晶取向性的观点考虑,上述液晶组合物也可以进一步添加添加物。这样的添加物可列举出:具有聚合性基团(甲基丙烯酰基等)的化合物等光聚合性单体;光学活性的化合物(例如:MERCK(株)公司制的S-811等);抗氧化剂;紫外线吸收剂;色素;消泡剂;聚合引发剂;或聚合抑制剂等。

[0142] 作为正型液晶,可列举出MERCK公司制的ZLI-2293、ZLI-4792、MLC-2003、MLC-2041、MLC-3019或MLC-7081等。

[0143] 作为负型液晶,例如可列举出MERCK公司制的MLC-6608、MLC-6609、MLC-6610、MLC-6882、MLC-6886、MLC-7026、MLC-7026-000、MLC-7026-100、或MLC-7029等。

[0144] 此外,在PSA模式中,作为含有具有聚合性基团的化合物的液晶,可列举出MERCK公司制的MLC-3023。

[0145] 此外,第二方法是被称为ODF(One Drop Fill:液晶滴注)方式的方法。在形成有液晶取向膜的两片基板中的一片基板上的规定的场所例如涂布紫外光固化性的密封剂,进一步在液晶取向膜面上的规定的几处滴加液晶组合物。然后,以液晶取向膜对置的方式与另一方的基板贴合,将液晶组合物推开至基板的整面而与膜面接触。接着,对基板的整面照射紫外光,使密封剂固化。无论在利用哪一种方法的情况下,理想的是,均进一步加热至所使用的液晶组合物成为各向同相的温度后,缓慢冷却至室温,由此去除液晶填充时的流动取向。

[0146] 需要说明的是,在对涂膜进行了摩擦取向处理的情况下,两片基板以各涂膜的摩擦方向相互成为规定的角度、例如成为正交或逆平行的方式对置配置。

[0147] 作为密封剂,例如可以使用含有固化剂和作为间隔物的氧化铝球的环氧树脂等。作为液晶,可列举出向列相液晶和层列相液晶,其中优选向列相液晶。

[0148] 本发明的液晶取向剂也优选用于如下的液晶显示元件(PSA方式的液晶显示元件):在具备电极的一对基板之间具有液晶层,在一对基板之间配置包含通过活性能量射线和热中的至少一种进行聚合的聚合性化合物的液晶组合物,对电极间施加电压并且通过照射活性能量射线和加热中的至少一种,经过使聚合性化合物聚合的工序来制造。

[0149] 此外,本发明的液晶取向剂也优选用于如下的液晶显示元件(SC-PVA方式的液晶显示元件):在具备电极的一对基板之间具有液晶层,在上述一对基板之间配置包含通过活性能量射线和热中的至少一种进行聚合的聚合性基团的液晶取向膜,经过对电极间施加电压的工序来制造。

[0150] <工序(4-2):PSA方式的液晶显示元件的情况>

[0151] 除了注入或滴加含有聚合性化合物的液晶组合物这一点以外,与上述(4)同样地实施。作为聚合性化合物,例如可列举出分子内具有一个以上丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基等聚合性不饱和基团的聚合性化合物。

[0152] <工序(4-3):SC-PVA方式的液晶显示元件的情况>

[0153] 也可以采用与上述(4)同样地进行后,经过后述的照射紫外线的工序来制造液晶显示元件的方法。根据该方法,与制造上述PSA方式的液晶显示元件的情况同样,能以少的光照射量得到响应速度优异的液晶显示元件。具有聚合性基团的化合物可以是在分子内具有一个以上上述聚合性不饱和基团的化合物,其含量相对于全部聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份,更优选为1~20质量份。此外,在液晶取向剂中使用的聚合物可以具有上述聚合性基团,作为这样的聚合物,例如可列举出将二胺成分用于反应中而得到的聚合物,上述二胺成分包含在末端具有上述光聚合性基团的二胺。

[0154] <工序(4-4):照射紫外线的工序>

[0155] 在向上述(4-2)或(4-3)中得到的一对基板所具有的导电膜间施加了电压的状态下,对液晶盒进行光照射。在此施加的电压可以是例如5~50V的直流或交流。此外,作为照射的光,例如可以使用包含150~800nm的波长的光的紫外线和可见光线,优选包含300~400nm的波长的光的紫外线。作为照射光的光源,例如可以使用低压汞灯、高压汞灯、氙灯、金属卤化物灯、氙共振灯、氙灯、准分子激光器等。光的照射量优选为1000~200000J/m<sup>2</sup>,更优选为1000~100000J/m<sup>2</sup>。

[0156] 并且,可以通过根据需要在液晶盒的外侧表面贴合偏振片来得到液晶显示元件。作为在液晶盒的外表面贴合的偏振片,可列举出:利用乙酸纤维保护膜夹着被称为“H膜”的偏振膜而成的偏振片;或由H膜本身构成的偏振片,上述H膜是一边使聚乙烯醇拉伸取向一边吸收碘而成的。

[0157] 实施例

[0158] 以下列举实施例,对本发明进一步详细地进行说明,但本发明并不被这些实施例限定性解释。所使用的化合物的简称和各特性的测定方法如下所述。

[0159] (溶剂)

[0160] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0161] BCS:乙二醇单丁醚。

[0162] DMF:N,N-二甲基甲酰胺。

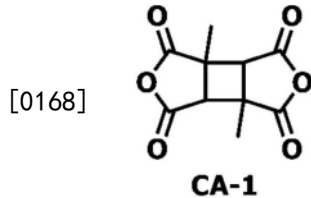
[0163] DMAc:N,N-二甲基乙酰胺。

[0164] THF:四氢呋喃。

[0165] IPA:2-丙醇。

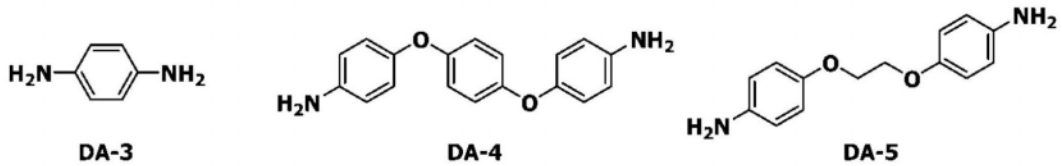
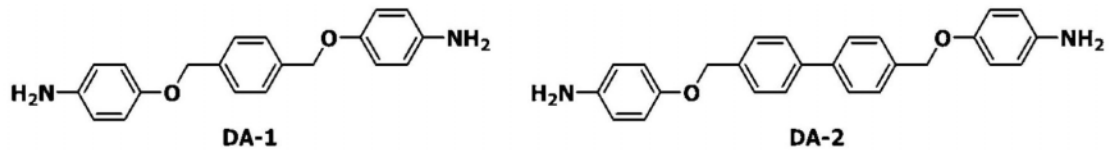
[0166] (四羧酸二酐)

[0167] CA-1:由下述式(CA-1)表示的化合物。

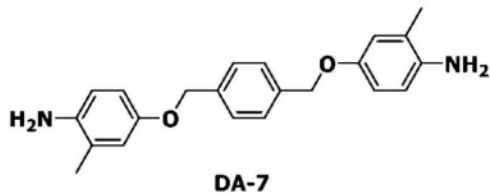
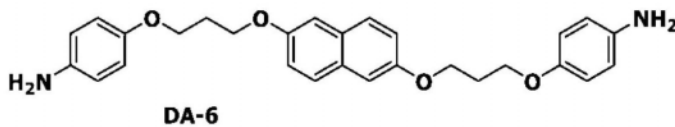


[0169] (二胺)

[0170] DA-1~DA-7:分别由下述式(DA-1)~(DA-7)表示的化合物。本发明的特定二胺的范围所含的二胺为由下述式(DA-1)、(DA-2)以及(DA-7)表示的化合物。



[0171]



[0172] <分子量的测定>

[0173] 利用下述的常温GPC(凝胶渗透色谱)装置进行测定,以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算值的形式计算出Mn和Mw。

[0174] GPC装置:GPC-101(昭和电工公司制),色谱柱:GPC KD-803、GPC KD-805(昭和电工公司制)的串联,色谱柱温度:50℃,洗脱液:N,N-二甲基甲酰胺(作为添加剂,溴化锂一水合物(LiBr·H<sub>2</sub>O)为30mmol/L,磷酸无水晶体(正磷酸)为30mmol/L,四氢呋喃(THF)为10mL/L),流速:1.0mL/分钟。

[0175] 校正曲线制作用标准样品:TSK标准聚环氧乙烷(分子量;约900000、150000、100000以及30000)(TOSOH公司制)和聚乙二醇(分子量;约12000、4000以及1000)(Polymer Laboratories公司制)。

[0176] [单体的合成]

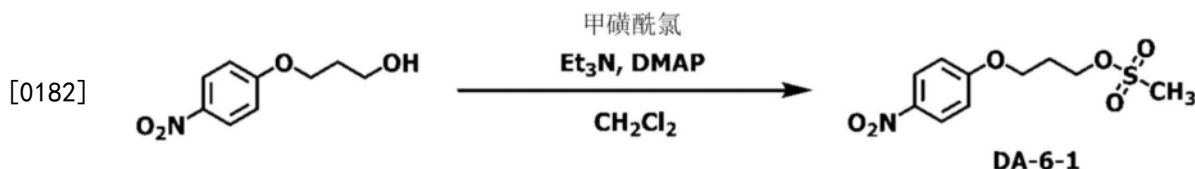
[0177] DA-1购入并使用市售品(Chemieliva Pharmaceutical公司制)。

[0178] DA-2利用Journal of Molecular Structure(2018),1169,46-58中记载的合成方法来合成。

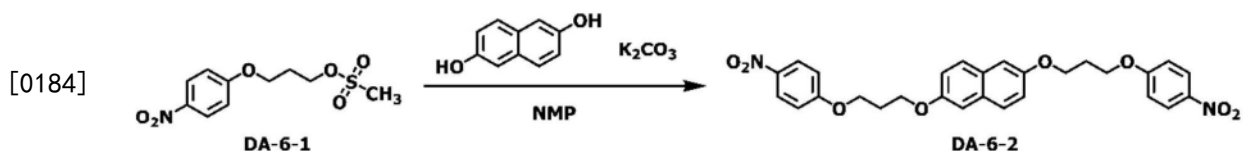
[0179] DA-6和DA-7为文献等未公开的新型化合物,以下对合成方法进行详述。

[0180] (单体合成例1;DA-6的合成)

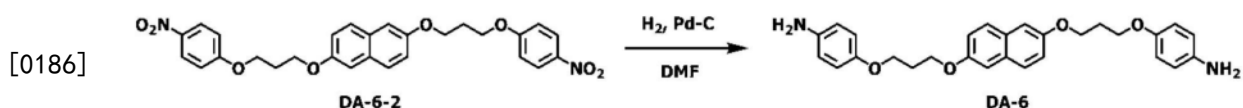
[0181] 按照下述示出的路径合成了DA-6。



[0183] 向3-(4-硝基苯氧基)丙烷-1-醇(Chemieliva Pharmaceutical公司制, 16.0g, 81.1mmol)中加入二氯甲烷(320g)使其溶解后,在冰冷下冷却。向其中加入三乙胺(12.3g, 122mmol)、甲磺酰氯(9.76g, 85.2mmol)、以及4-二甲基氨基吡啶(1.0g, 8.1mmol),在室温下搅拌15小时,使其反应。向反应液中加入纯水(160g),进行分液并回收有机层,按1当量盐酸(80g)、纯水(80g)的顺序分液清洗,将有机层浓缩,由此得到了DA-6-1(产量20.8g, 75.4mmol, 产率93%)。



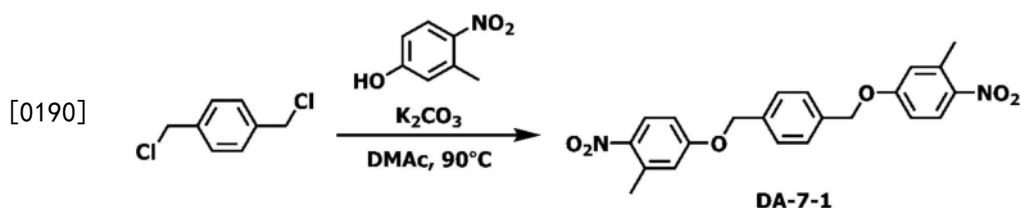
[0185] 向2,6-二羟基萘(5.00g, 31.2mmol)中加入NMP(50g)、DA-6-1(18.9g, 68.7mmol)以及碳酸钾(10.8g, 78mmol),在100℃下搅拌18小时,使其反应。向反应液中加入纯水(100g),由此使晶体析出。将所得到的晶体滤出,利用纯水进行再制浆清洗后,加入DMF(500g)在100℃下使其完全溶解,利用甲醇/水(1:1,体积比)使其结晶化,由此得到了DA-6-2(产量15.2g, 29.3mmol, 产率94%)。



[0187] 向DA-6-2(5.00g, 9.64mmol)中加入DMF(50g)和碳担载钯(5%Pd碳粉末(50%含水量)K型,N.E.CHEMCAT公司制,0.50g),在80℃、氢气氛下、在加压条件(0.3MPa)下搅拌12小时。由于晶体析出,因此追加DMF(100g),通过过滤去除碳担载钯。向所得到的滤液中加入IPA(150g),使其结晶化,由此得到了DA-6(3.76g, 8.20mmol, 产率85%)。

[0188] (单体合成例2;DA-7的合成)

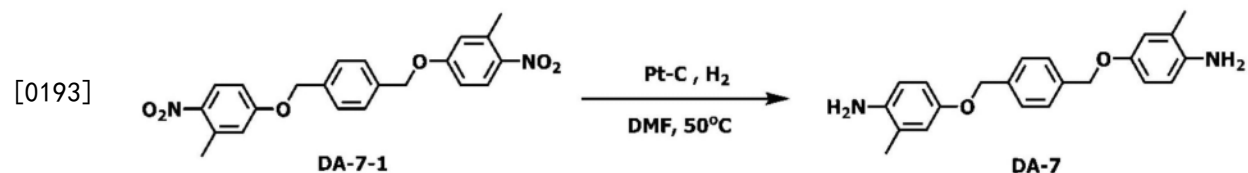
[0189] 按照下述示出的路径合成了DA-7。



[0191] 在500mL四口烧瓶中,使对二氯苜(7.0g, 40mmol)溶解于DMAc(140g),加入4-硝基

间甲酚(12.8g, 84mmol)和碳酸钾(16.5g, 120mmol)并在90℃下搅拌3小时,使其反应。使反应液冷却至室温后,一边搅拌一边加入纯水(280g)使晶体析出。滤出所得到的晶体,按纯水、THF、乙腈(各35g)的顺序进行滤饼清洗。然后,在40℃下使其减压干燥,由此得到了DA-7-1(产量:15.5g, 38mmol, 白色固体,产率:95%)。根据以下示出的<sup>1</sup>H-NMR的结果,确认了该固体为DA-7-1。

[0192] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz) in DMSO-d<sub>6</sub>: δ (ppm) = 8.06 (d, 2H)、7.50 (s, 4H)、7.15 (d, 2H)、7.06 (s, 2H)、5.25 (s, 4H)、2.55 (s, 6H)。



[0194] 在氮气氛下,向1L四口烧瓶中加入上述得到的DA-7-1(15.5g, 38mmol)、DMF(466g)以及碳担载铂(3%Pt碳粉末(50%含水量),Evonik公司制,1.5g),置换为氢气氛后,在50℃下搅拌18小时,使其反应。反应结束后,使用膜滤器去除碳担载铂,使滤液浓缩。加入IPA(150g)使晶体析出,在室温下搅拌后将晶体滤出。利用IPA(75g)对所得到的晶体进行滤饼清洗,在40℃下使其减压干燥,由此得到了DA-7(产量:10.8g, 31mmol, 灰色固体,产率:81%)。根据以下示出的<sup>1</sup>H-NMR的结果,确认了该固体为DA-7。

[0195] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz) in DMSO-d<sub>6</sub>: δ (ppm) = 7.39 (4H, s)、6.66-6.51 (6H, m)、4.93 (4H, s)、4.38 (4H, s)、2.02 (6H, s)。

[0196] [聚合物的合成]

[0197] <合成例1>

[0198] 向带搅拌装置和氮导入管的50mL四口烧瓶中加入DA-3(0.541g, 5.00mmol)、DA-1(1.60g, 5.00mmol)以及NMP(15.7g),一边输送氮一边在室温下搅拌使其溶解。然后,加入CA-1(2.15g, 9.60mmol)和NMP(15.8g),在40℃下搅拌24小时,由此得到了固体成分浓度12质量%的聚酰胺酸(PAA-1)的溶液。该聚酰胺酸的Mn为13500, Mw为39800。

[0199] <合成例2>

[0200] 向带搅拌装置和氮导入管的50mL四口烧瓶中加入DA-3(0.541g, 5.00mmol)、DA-2(1.98g, 5.00mmol)以及NMP(18.5g),一边输送氮一边在室温下搅拌使其溶解。然后,加入CA-1(2.15g, 9.60mmol)和NMP(15.8g),在40℃下搅拌24小时,由此得到了固体成分浓度12质量%的聚酰胺酸(PAA-2)的溶液。该聚酰胺酸的Mn为14600, Mw为45600。

[0201] <合成例3>

[0202] 向带搅拌装置和氮导入管的50mL四口烧瓶中加入DA-3(0.541g, 5.00mmol)、DA-4(1.46g, 5.00mmol)以及NMP(14.7g),一边输送氮一边在室温下搅拌使其溶解。然后,加入CA-1(2.15g, 9.60mmol)和NMP(15.8g),在40℃下搅拌24小时,由此得到了固体成分浓度12质量%的聚酰胺酸(PAA-3)的溶液。该聚酰胺酸的Mn为10900, Mw为29700。

[0203] <合成例4>

[0204] 向带搅拌装置和氮导入管的50mL四口烧瓶中加入DA-3(0.541g, 5.00mmol)、DA-5(1.22g, 5.00mmol)以及NMP(12.9g),一边输送氮一边在室温下搅拌使其溶解。然后,加入CA-1(2.12g, 9.45mmol)和NMP(15.5g),在40℃下搅拌24小时,由此得到了固体成分浓度12

质量%的聚酰胺酸(PAA-4)的溶液。该聚酰胺酸的Mn为11200,Mw为28500。

[0205] <合成例5>

[0206] 向带搅拌装置和氮导入管的50mL四口烧瓶中加入DA-3(0.541g,5.00mmol)、DA-6(2.29g,5.00mmol)以及NMP(20.8g),一边输送氮一边在室温下搅拌使其溶解。然后,加入CA-1(2.15g,9.60mmol)和NMP(15.8g),在40℃下搅拌24小时,由此得到了固体成分浓度12质量%的聚酰胺酸(PAA-5)的溶液。该聚酰胺酸的Mn为18400,Mw为139800。

[0207] <合成例6>

[0208] 向带搅拌装置和氮导入管的50mL四口烧瓶中加入DA-3(0.541g,5.00mmol)、DA-7(1.74g,5.00mmol)以及NMP(16.7g),一边输送氮一边在室温下搅拌使其溶解。然后,加入CA-1(2.13g,9.49mmol)和NMP(15.6g),在40℃下搅拌24小时,由此得到了固体成分浓度12质量%的聚酰胺酸(PAA-6)的溶液。该聚酰胺酸的Mn为11900,Mw为30400。

[0209] 将上述合成例中得到的聚酰胺酸溶液的规格示于表1。在表1中,四羧酸成分和二胺成分的括号内的数值表示相对于在各聚合工序中使用的二胺成分的合计量100摩尔份的、各四羧酸成分和各二胺成分的使用量(摩尔份)。

[0210] [表1]

	聚酰胺酸	四羧酸成分	二胺成分		固体成分浓度 [wt%]	分子量	
			特定二胺	其他二胺		Mn	Mw
合成例1	PAA-1	CA-1(96)	DA-1(50)	DA-3(50)	12	13,500	39,800
合成例2	PAA-2	CA-1(96)	DA-2(50)	DA-3(50)	12	14,600	45,600
[0211] 合成例3	PAA-3	CA-1(96)	—	DA-3(50) DA-4(50)	12	10,900	29,700
合成例4	PAA-4	CA-1(94.5)	—	DA-3(50) DA-5(50)	12	11,200	28,500
合成例5	PAA-5	CA-1(96)	—	DA-3(50) DA-6(50)	12	18,400	139,800
合成例6	PAA-6	CA-1(95)	DA-7(50)	DA-3(50)	12	11,900	30,400

[0212] [液晶取向剂的制备]

[0213] <实施例1>

[0214] 向上述合成例1中得到的聚酰胺酸(PAA-1)的溶液(10.0g)中加入NMP(14.0g)和BCS(6.00g),在室温下搅拌30分钟,由此得到了液晶取向剂(AL-1)。

[0215] <实施例2~3,比较例1~3>

[0216] 除了将使用的聚酰胺酸的溶液从(PAA-1)置换为(PAA-2)~(PAA-6)这一点以外,与实施例1同样地实施,由此得到了液晶取向剂(AL-2)~(AL-6)。

[0217] 将上述实施例和比较例中得到的液晶取向剂的规格示于表2。

[0218] [表2]

	液晶取向剂	聚酰胺酸	固体成分 浓度[wt%]	溶剂组成[wt%]	
				NMP	BCS
实施例1	AL-1	PAA-1	4	76	20
[0219] 实施例2	AL-2	PAA-2	4	76	20
实施例3	AL-6	PAA-6	4	76	20
比较例1	AL-3	PAA-3	4	76	20
比较例2	AL-4	PAA-4	4	76	20
比较例3	AL-5	PAA-5	4	76	20

[0220] 确认了如上所述地得到的液晶取向剂(AL-1)~(AL-6)中未观察到浑浊、析出等异常,是均匀的溶液。使用所得到的液晶取向剂进行了对比度的面内均匀性的评价和水接触角的评价。

[0221] [液晶盒的制作]

[0222] 使用上述得到的液晶取向剂按如下述所示的顺序进行液晶盒的制作。分别用孔径 $1.0\mu\text{m}$ 的过滤器对液晶取向剂进行了过滤后,通过旋涂法涂布于带ITO电极的玻璃基板(长 $40\text{mm}\times$ 宽 $30\text{mm}\times$ 厚度 $0.7\text{mm}$ ),在 $80^\circ\text{C}$ 的加热板上干燥60秒后,在 $230^\circ\text{C}$ 的红外线加热炉中进行20分钟烧成,形成了膜厚 $100\text{nm}$ 的液晶取向膜。向该涂膜面经由偏振片以 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 或 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 或 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 中的任一个照射消光比26:1的经直线偏振的波长 $254\text{nm}$ 的紫外线,来实施取向处理,进一步在 $230^\circ\text{C}$ 的红外线加热炉中进行30分钟烧成,得到了带液晶取向膜的基板(第一玻璃基板)。以取向方向与第一玻璃基板正交的方式进行取向处理,除此以外,与上述同样地得到了带液晶取向膜的基板(第二玻璃基板)。以上述两片基板为一组,在其中一片液晶取向膜上涂布直径 $4\mu\text{m}$ 的珠状间隔物(日挥触媒化成公司制,真丝球,SW-D1),除了液晶注入口以外在周围印刷密封剂(三井化学公司制,XN-1500T),以液晶取向膜面相对且取向方向为 $0^\circ$ 的方式贴合另一片基板。然后,在 $150^\circ\text{C}$ 下进行60分钟的加热处理,使密封剂固化而制作出空盒。通过减压注入法向该空盒中注入液晶MLC-3019(MERCK公司制),密封注入口,得到了液晶盒。然后,将所得到的液晶盒在 $120^\circ\text{C}$ 下加热1小时后用于评价。

[0223] [对比度的面内均匀性的评价]

[0224] 使用AXOMETRICS公司制AxoStep来进行液晶盒的扭转角的不均的评价。将上述制作出的液晶盒设置于测定台,在不施加电压的状态下,对像素面内的Circular Retardance的分布进行测定,计算出标准偏差 $\sigma$ 的3倍即 $3\sigma$ 。可以说该 $3\sigma$ 的值越小面内均匀性越好。作为评价基准,分别将上述 $3\sigma$ 值为3.00以下的情况设为“○”,将上述 $3\sigma$ 值大于3.00且为5.00以下的情况设为“△”,将上述 $3\sigma$ 值大于5.00的情况设为“×”。将结果示于表3。

[0225] [水接触角的评价]

[0226] 分别用孔径 $1.0\mu\text{m}$ 的过滤器对上述得到的液晶取向剂进行了过滤后,通过旋涂法涂布于带ITO电极的玻璃基板(长 $40\text{mm}\times$ 宽 $30\text{mm}\times$ 厚度 $1.1\text{mm}$ ),在 $80^\circ\text{C}$ 的加热板上干燥60秒后,在 $230^\circ\text{C}$ 的红外线加热炉中进行20分钟烧成,形成了膜厚 $100\text{nm}$ 的液晶取向膜。向该涂膜面经由偏振片以 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射消光比26:1的经直线偏振的波长 $254\text{nm}$ 的紫外线,进一步在 $230^\circ\text{C}$ 的红外线加热炉中进行30分钟烧成,得到了带液晶取向膜的基板。针对该基板,利用全自动接触角计(协和界面科学公司制,DM-701)对水的接触角进行测定。作为评价基准,将水接触角大于 $50^\circ$ 的情况设为“○”,将水接触角为 $50^\circ$ 以下的情况设为“×”。将结果示于表3。

[0227] [表3]

	面内均匀性 ( $3\sigma$ of C.R.)			水接触角 [°]
	400mJ/cm <sup>2</sup>	600mJ/cm <sup>2</sup>	800mJ/cm <sup>2</sup>	
[0228] 实施例1	2.56(O)	2.29(O)	1.98(O)	53(O)
实施例2	1.43(O)	1.62(O)	1.63(O)	51(O)
实施例3	1.95(O)	1.51(O)	1.72(O)	58(O)
比较例1	3.14( $\Delta$ )	29.7(x)	83.0(x)	50(x)
比较例2	1.90(O)	3.99( $\Delta$ )	5.12(x)	48(x)
比较例3	37.8(x)	28.3(x)	28.6(x)	55(O)

[0229] 如表3所示,使用实施例1~3的液晶取向剂(AL-1)、(AL-2)以及(AL-6)得到的液晶取向膜与使用比较例1~3的液晶取向剂(AL-3)~(AL-5)得到的液晶取向膜相比,在广泛的曝光量范围内示出良好的面内均匀性,并且水接触角高。

[0230] 产业上的可利用性

[0231] 由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜在各种动作模式的液晶显示元件中广泛使用,例如也可以用于相位差膜用的液晶取向膜、扫描天线、液晶阵列天线用的液晶取向膜或作为透射散射型的液晶调光元件用的液晶取向膜。

[0232] 本发明的液晶显示元件可以有效应用于具有各种功能的装置,例如能用于液晶电视、时钟、便携式游戏机、文字处理器、笔记本电脑、汽车导航系统、便携式摄像机(camcorder)、PDA(Personal Digital Assistant:掌上电脑)、数码相机、便携电话、智能手机、各种监控器、信息显示器等。

[0233] 需要说明的是,将2021年10月28日申请的日本专利申请2021-177004号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容以及2021年11月22日申请的日本专利申请2021-189679号的说明书、权利要求书、附图和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。