(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116234856 B
(45)授权公告日 2024.04.09

(21)申请号 202180063541.7
(22)申请日 2021.07.08
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116234856 A
(43)申请公布日 2023.06.06
(30)优先权数据
2020-123004 2020.07.17 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.16
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/025836 2021.07.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/014470 JA 2022.01.20
(73)专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 结城达也 日向野敏行 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)
C08G 73/10(2006.01)
(56)对比文件
CN 102649909 A,2012.08.29
CN 107250901 A,2017.10.13
CN 109923469 A,2019.06.21
CN 110546559 A,2019.12.06
CN 110869842 A,2020.03.06
WO 2017217413 A1,2017.12.21
WO 2018051956 A1,2018.03.22
审查员 李颀

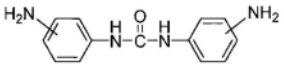
权利要求书4页 说明书28页

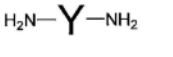
(54)发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件

(57)摘要

本发明提供一种能使残影迅速地消失、能在高精细的液晶显示装置中显示高显示品质的液晶取向膜。一种液晶取向剂,其特征在于,所述液晶取向剂含有选自由聚酰亚胺前体、以及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(A),所述聚酰亚胺前体使用包含下述式(1a)所示的二胺和下述式(1b)所示的二胺的二胺成分和包含芳香族四羧酸二酐或其衍生物的四羧酸衍生物成分而得到,所述二胺成分中,相对于所使用的二胺成分1摩尔包含5~95摩尔%的所述式(1a)所示的二胺。(式(1a)中,苯环上的任意氢原子任选地被一价取代基取代。)(式(1b)中,Y按照说明书定义。)

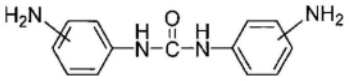

(1a)


(1b)

CN 116234856 B

1.一种液晶取向剂,其特征在于,

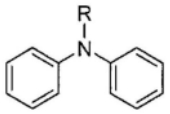
所述液晶取向剂含有选自由聚酰亚胺前体、以及作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物A,所述聚酰亚胺前体使用包含下述式(1a)所示的二胺和下述式(1b)所示的二胺的二胺成分和包含芳香族四羧酸二酐或其衍生物的四羧酸衍生物成分而得到,所述二胺成分中,相对于所使用的二胺成分1摩尔包含5～95摩尔%的所述式(1a)所示的二胺,


(1a)

苯环上的任意氢原子任选地被一价取代基取代,

H_2N-Y-NH_2　(1b)

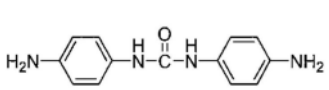
Y表示在分子内具有下述式(b)所示的胺结构的二价有机基团,

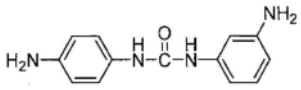

(b)

R表示氢原子、碳原子数1～10的链状烃基、或所述碳原子数1～10的链状烃基的碳—碳键间具有—O—的基团;苯环上的任意氢原子任选地被选自由碳原子数1～3的烷基、碳原子数1～3的烷氧基、碳原子数1～3的含氟原子烷基、碳原子数1～3的含氟原子烷氧基以及氟原子构成的组中的至少一种取代。

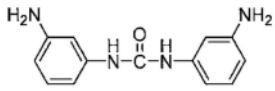
2.根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,

式(1a)所示的二胺为下述式(1a—1)～(1a—3)所示的二胺,


(1a-1)


(1a-2)

。

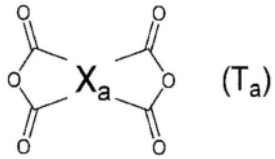

(1a-3)

3.根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

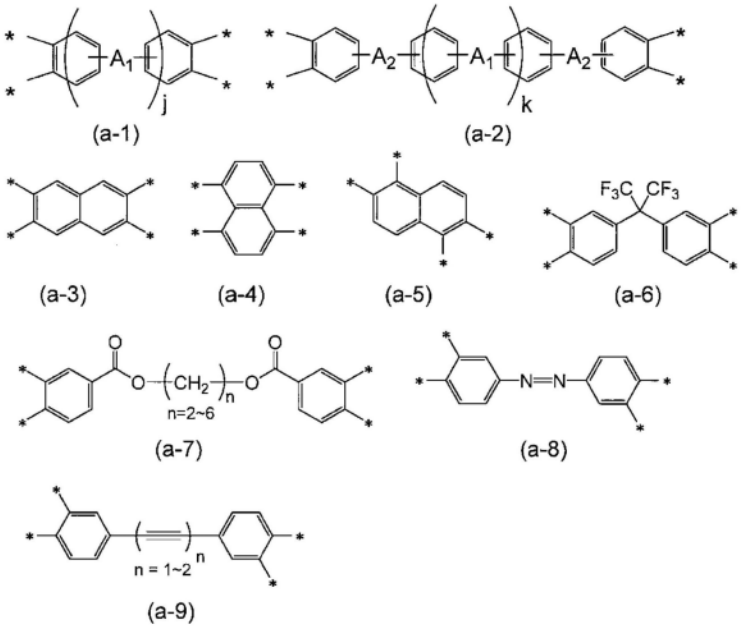
所述二胺成分中的5～95摩尔%为所述式(1b)所示的二胺。

4.根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

所述芳香族四羧酸二酐由下述式(T_a)表示,


(T_a)

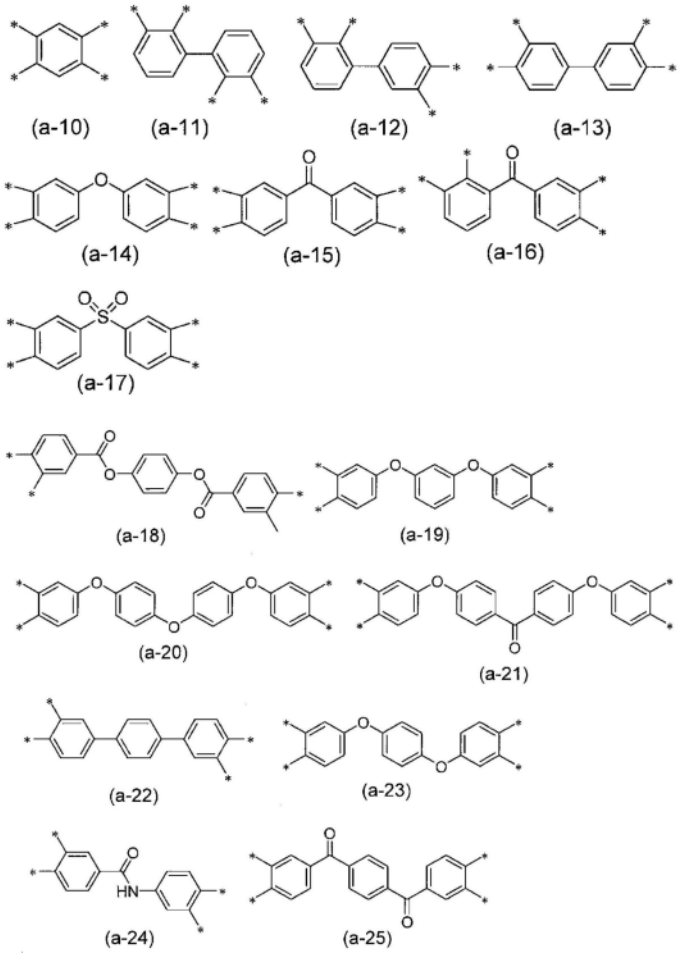
X_a表示选自由下述式(a—1)～(a—9)构成的组中的结构,



j和k为0或1的整数,A_1和A_2各自独立地表示单键、—O—、—CO—、—COO—、亚苯基、—SO_2—、或—NRCO—,其中R表示氢原子或甲基;*表示与酸酐基键合的键合键;在式(a—2)中,两个A_2任选地相同或不同。

5.根据权利要求4所述的液晶取向剂,其中,

所述式(a—1)或(a—2)表示选自由下述式(a—10)~(a—25)构成的组中的结构,



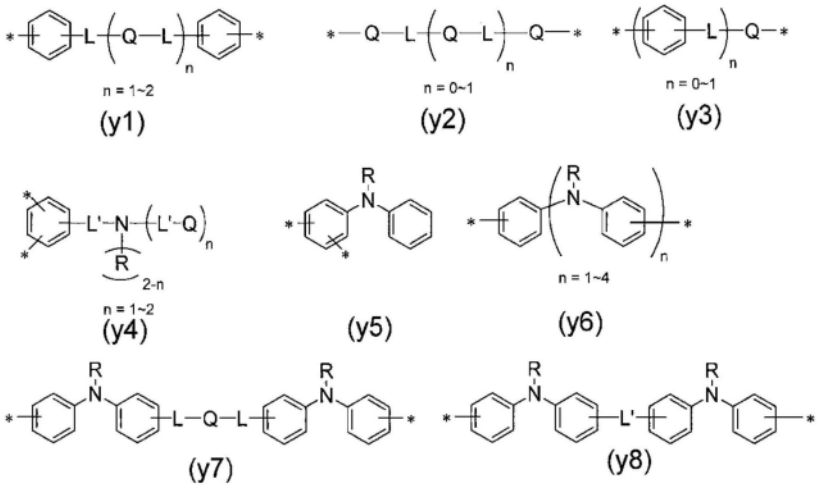
式中的“*”表示与酸酐基键合的键合键。

6.根据权利要求4所述的液晶取向剂,其中,

相对于所使用的四羧酸衍生物成分1摩尔,所述四羧酸衍生物成分包含10～100摩尔%的所述式(T$_a$)所示的芳香族四羧酸二酐或其衍生物。

7.根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

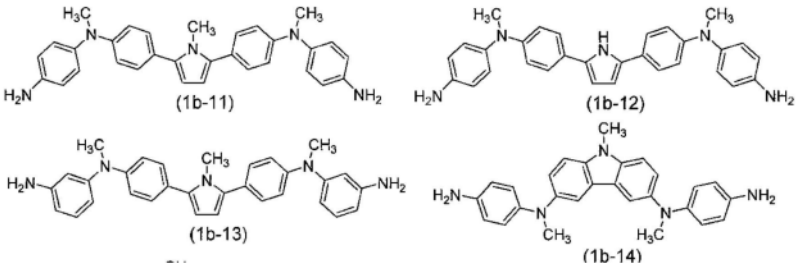
上述Y为下述式(y1)～(y8)所示的二价有机基团,



R与上述式(b)为相同含义;Q表示任选地被取代的含氮原子的杂环;L各自独立地表示单键、—O—、—C(=O)—、—NR—、—NRCO—、—CH_2—、—$(CH_2)_n$—、或将所述—$(CH_2)_n$—中的—CH_2—的至少一部分由—O—、—C(=O)—、—NR—、或—NRCO—取代而成的基团,其中,R与上述式(b)为相同含义,n表示2～12的整数;L’各自独立地表示单键、—C(=O)—、—CH_2—、—$(CH_2)_n$—、或将所述—$(CH_2)_n$—中的—CH_2—的至少一部分由—O—或—C(=O)—取代而成的基团,其中,n表示2～12的整数;苯环上的任意氢原子任选地被选自由碳原子数1～3的烷基、碳原子数1～3的烷氧基、碳原子数1～3的含氟原子烷基、碳原子数1～3的含氟原子烷氧基以及氟原子构成的组中的至少一种取代;L、Q、R以及L’在一个式中存在多个的情况下,任选地各自独立地相同或不同。

8.根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

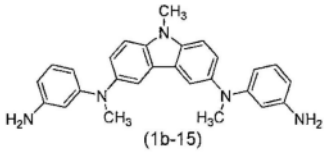
所述式(1b)所示的二胺选自下述式(1b—11)～(1b—15)所示的二胺、下述式(1b’—1)～(1b’—11)所示的二胺,

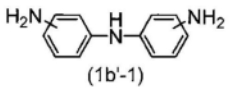

(1b-11)

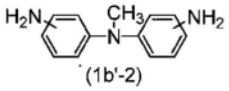
(1b-12)

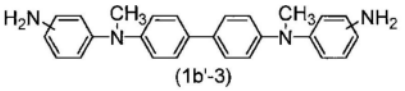
(1b-13)

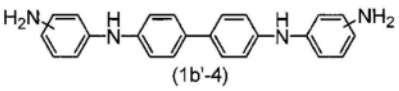
(1b-14)

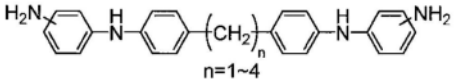

(1b-15)

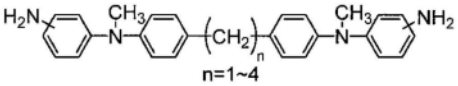

(1b'-1)

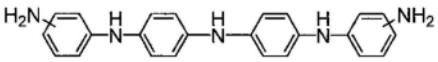

(1b'-2)

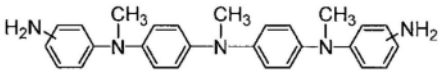

(1b'-3)

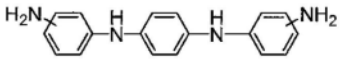

(1b'-4)

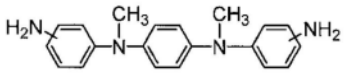

n=1~4 (1b'-5)

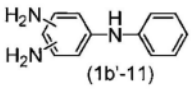

n=1~4 (1b'-6)


(1b'-7)


(1b'-8)


(1b'-9)


(1b'-10)


(1b'-11)。

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。

11.一种液晶取向膜的制造方法,其包括下述的工序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:对涂布后的液晶取向剂进行烧成的工序;以及

工序3:对工序2中得到的膜进行取向处理的工序。

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,液晶显示装置广泛用作个人计算机、智能手机、便携式电话、电视接收机等的显示部。液晶显示装置例如具备:液晶层,夹持于元件基板与滤色器基板之间;像素电极和共用电极,对液晶层施加电场;液晶取向膜,控制液晶层的液晶分子的取向性;以及薄膜晶体管(TFT:Thin Film Transistor),对供给至像素电极的电信号进行转换(switching)等。作为液晶分子的驱动方式,已知:TN(Twisted Nematic:扭曲向列)方式、VA(Vertical Alignment:垂直取向)方式等纵电场方式;IPS(In—Plane Switching:共面转换)方式、FFS(Fringe Field Switching:边缘场开关)方式等横电场方式。

[0003] 目前,工业上最普及的液晶取向膜通过进行所谓的刷磨(Rubbing)处理来制作,所述刷磨处理是利用棉、尼龙、聚酯等布,对在电极基板上形成的、以聚酰胺酸和/或将其酰亚胺化而成的聚酰亚胺为代表的高分子膜的表面沿单向进行摩擦。刷磨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,通过刷磨处理产生的取向膜的表面的损伤、扬尘、由机械力、静电造成的影响、进而取向处理面内的不均匀性等各种问题变得明显。作为代替刷磨处理的取向处理方法,已知通过照射经偏振的放射线,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(例如参照非专利文献1、专利文献1、专利文献2)。进而,还已知使用如下技术的生产工艺:预先在液晶组合物中添加光聚合性化合物,一边对液晶盒施加电压一边照射紫外线,由此加快液晶的响应速度的技术(PSA(Polymer Sustained Alignment:聚合物稳定取向)方式元件)(例如,参照专利文献3)。

[0004] 作为液晶取向膜要求的特性之一,可列举出液晶显示元件的显示不良少的高显示品质。特别是,在最近急速高精细化的便携式电话、平板型的终端中,高显示品质受到重视,针对被称为所谓“残影现象”或简称为“残影”这样的显示不良的要求也愈发严格。例如,要求实现具有即使产生残影也使其迅速地消失的特性的液晶取向膜,专利文献4中公开了含有使特定的二胺与特定的芳香族四羧酸衍生物以规定量反应而得到的聚酰亚胺前体的液晶取向剂。

[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2016/152928号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2003—307720号公报

[0010] 专利文献4:国际公开2013/062115号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 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.11 13～22页

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 但是,在以往的液晶取向膜中,使残影迅速地消失的特性并不充分。即,以往的液晶取向膜只要所使用的环境受到限制,就可充分地发挥特性,但近年来,要求液晶显示装置能在极低温(—20℃)至高温为止的广泛的温度范围内充分发挥特性。此外,由于液晶显示装置的高精细化进展,因此残影的视觉辨认性与以往相比较变高。根据以上,要求使残影比以往更迅速地消失的液晶取向膜。

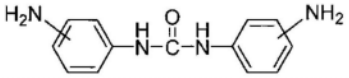
[0015] 因此,本发明的目的在于提供能使残影迅速地消失、能在高精细的液晶显示装置中显示高显示品质的液晶取向膜。进一步,本发明的目的还在于提供用于得到所述液晶取向膜的液晶取向剂、以及使用了所述液晶取向膜的液晶显示元件。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人为了实现上述技术问题而进行了深入研究,结果发现,使用如下液晶取向剂而形成的液晶取向膜用于实现上述的目的是极其有效的,从而完成了本发明,所述液晶取向剂包含使用特定量的特定的二胺成分和芳香族四羧酸二酐作为必须成分而得到的聚合物。

[0018] 本发明包括以下的方案。

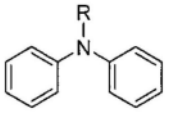
[0019] 一种液晶取向剂,其特征在于,所述液晶取向剂含有选自由聚酰亚胺前体、以及作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物(A),所述聚酰亚胺前体使用包含下述式(1a)所示的二胺和下述式(1b)所示的二胺的二胺成分和包含芳香族四羧酸二酐或其衍生物的四羧酸衍生物成分而得到,所述二胺成分中,相对于所使用的二胺成分1摩尔包含5～95摩尔%的所述式(1a)所示的二胺。

[0020]  (1a)

[0021] (苯环上的任意氢原子任选地被一价取代基取代。)

[0022] H_2N-Y-NH_2 (1b)

[0023] (Y表示在分子内具有选自由任选地被取代的含氮原子的杂环和下述式(b)所示的胺结构构成的组中的至少一个结构的二价有机基团。)

[0024]  (b)

[0025] (R表示氢原子、碳原子数1～10的链状烃基、或所述碳原子数1～10的链状烃基的碳—碳键间具有—O—的基团。苯环上的任意氢原子任选地被选自由碳原子数1～3的烷基、碳原子数1～3的烷氧基、碳原子数1～3的含氟原子烷基、碳原子数1～3的含氟原子烷氧基以及氟原子构成的组中的至少一种取代。)

[0026] 发明效果

[0027] 根据本发明,能提供能使残影迅速地消失、能在高精细的液晶显示装置中显示高显示品质的液晶取向膜。此外,根据本发明,还能提供用于得到所述液晶取向膜的液晶取向

剂、以及使用了所述液晶取向膜的液晶显示元件。

[0028] 得到本发明的上述效果的机理未必明确,但可认为下述为原因之一。

[0029] 即,可认为苯基或含氮原子的杂环与脲基直接键合而共轭体系变宽,由此电子的迁移率提高,缓和速度提高。

具体实施方式

[0030] 在本说明书中,作为卤素原子,可列举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。此外,在本说明书中,Boc表示叔丁氧基羰基。

[0031] 以下,对含有使用特定量的特定的二胺成分和芳香族四羧酸二酐作为必须成分而得到的聚合物的液晶取向剂、使用所述液晶取向剂而形成的液晶取向膜、以及具有所述液晶取向膜的液晶显示元件进行详细说明,但以下记载的构成要件的说明是作为本发明的一个实施方式的一个例子,并不特定于这些内容。

[0032] (液晶取向剂)

[0033] 本发明的液晶取向剂含有聚合物(A)。

[0034] 作为本发明的液晶取向剂的优选的实施方式,可列举出含有聚合物(A)和有机溶剂的液晶取向剂。

[0035] 此外,本发明的液晶取向剂也可以含有聚合物(A)以外的聚合物(例如,后述的聚合物(B))。

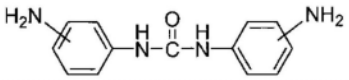
[0036] <聚合物(A)>

[0037] 聚合物(A)含有选自由聚酰亚胺前体、以及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(A),所述聚酰亚胺前体使用包含上述式(1a)所示的二胺(以下也称为特定二胺(1a))和上述式(1b)所示的二胺(以下也称为特定二胺(1b))的二胺成分和包含芳香族四羧酸二酐或其衍生物的四羧酸衍生物成分而得到,相对于所使用的二胺成分1摩尔包含5~95摩尔%的所述式(1a)所示的二胺。

[0038] 作为这样的聚合物的具体例子,例如可列举出聚酰胺酸和聚酰胺酸酯等具有酰亚胺前体结构的聚酰亚胺前体、作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺。

[0039] 《特定二胺(1a)》

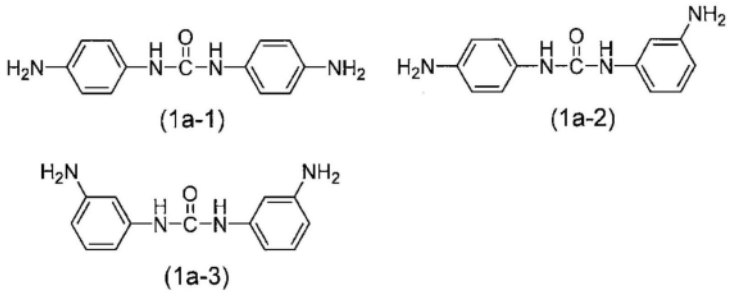
[0040] 本发明中使用的特定二胺(1a)由下述式(1a)表示。

[0041]  (1a)

[0042] (苯环上的任意氢原子任选地被一价取代基取代。)

[0043] 作为上述苯环上的一价取代基,例如可列举出:卤素原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的烯基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的氟烷基、碳原子数2~10的氟烯基、碳原子数1~10的氟烷氧基、羧基、碳原子数1~10的烷基氧基羰基、氰基、硝基等。

[0044] 从高效地得到本发明效果的观点考虑,若列举出特定二胺(1a)的优选的具体例子,则可列举出下述式(1a-1)~(1a-3)所示的二胺,但不限定于这些。

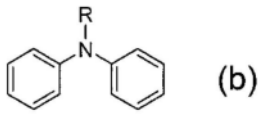
[0045] 

[0046] 《特定二胺(1b)》

[0047] 本发明中使用的特定二胺(1b)由下述式(1b)表示。

[0048] H_2N-Y-NH_2 (1b)

[0049] (Y表示在分子内具有选自由任选地被取代的含氮原子的杂环和下述式(b)所示的胺结构构成的组中的至少一个结构的二价有机基团。)

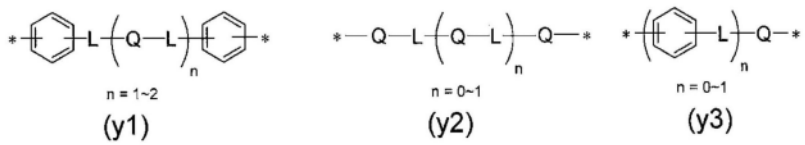
[0050]  (b)

[0051] (R表示氢原子、碳原子数1～10的链状烃基、或所述碳原子数1～10的链状烃基的碳—碳键间具有—O—的基团。苯环上的任意氢原子任选地被选自由碳原子数1～3的烷基、碳原子数1～3的烷氧基、碳原子数1～3的含氟原子烷基、碳原子数1～3的含氟原子烷氧基以及氟原子构成的组中的至少一种取代。)

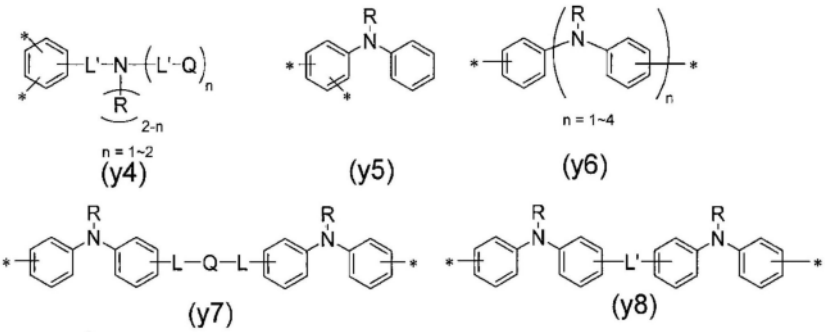
[0052] 作为上述含氮原子的杂环,例如可列举出:吡咯、咪唑、吡唑、三唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、吲哚、苯并咪唑、嘌呤、喹啉、异喹啉、萘啶、喹喔啉、酞嗪、三嗪、咔唑、吖啶、哌啶、哌嗪、吡咯烷、环己亚胺等。其中,优选为吡咯、吡啶、嘧啶、吡嗪、苯并咪唑、哌啶、哌嗪、喹啉、咔唑或吖啶。含氮原子的杂环上的任意氢原子任选地被选自由碳原子数1～3的烷基、碳原子数1～3的烷氧基、碳原子数1～3的含氟原子烷基、碳原子数1～3的含氟原子烷氧基以及氟原子构成的组中的至少一种取代。

[0053] 作为上述R的碳原子数1～10的链状烃基,可列举出:甲基、乙基等烷基;乙烯基等烯基;乙炔基等炔基。其中,优选为碳原子数1～10的烷基,进一步优选为甲基、乙基。

[0054] 从高效地得到本发明效果的观点考虑,上述Y优选为下述式(y1)～(y8)所示的二价有机基团。上述Y在包含上述式(b)所示的胺结构的情况下,优选为下述式(y5)～(y8)所示的结构。



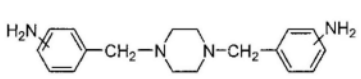
[0055]



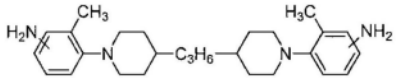
[0056] (R与上述式(b)为相同含义。Q表示任选地被取代的含氮原子的杂环。L各自独立地表示单键、—O—、—C(=O)—、—NR—(R与上述式(b)为相同含义)、—NRCO—(R与上述式(b)为相同含义)、—CH_2—、—$(CH_2)_n$—(n表示2~12的整数)、或将所述—$(CH_2)_n$—中的—CH_2—的至少一部分由—O—、—C(=O)—、—NR—(R与上述式(b)为相同含义)、或—NRCO—(R与上述式(b)为相同含义)取代而成的基团。L'各自独立地表示单键、—C(=O)—、—CH_2—、—$(CH_2)_n$—(n表示2~12的整数)、或将所述—$(CH_2)_n$—中的—CH_2—的至少一部分由—O—或—C(=O)—取代而成的基团。苯环上的任意氢原子任选地被选自由碳原子数1~3的烷基、碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的含氟原子烷基、碳原子数1~3的含氟原子烷氧基以及氟原子构成的组中的至少一种取代。L、Q、R以及L'在一个式中存在多个的情况下,任选地各自独立地相同或不同。)

[0057] 从高效地得到本发明效果的观点考虑,若列举出特定二胺(1b)的优选的具体例子,则可列举出:下述式(1b—1)~(1b—20)所示的二胺、下述式(1b'—1)~(1b'—11)所示的二胺、2,6—二氨基吡啶、3,4—二氨基吡啶、2,4—二氨基嘧啶、3,6—二氨基咔唑以及N—甲基—3,6—二氨基咔唑,但不限定于这些。

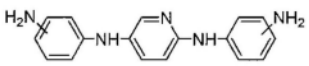
[0058]



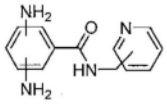
(1b-1)



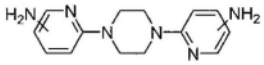
(1b-2)



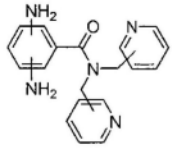
(1b-3)



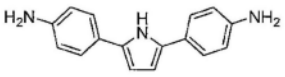
(1b-4)



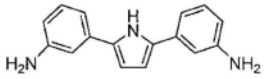
(1b-5)



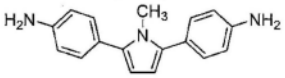
(1b-6)



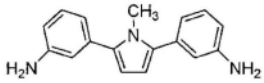
(1b-7)



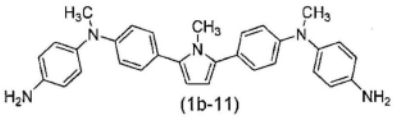
(1b-8)



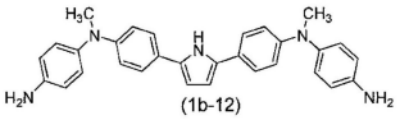
(1b-9)



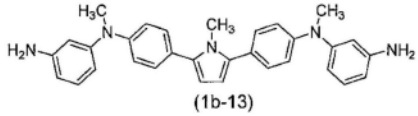
(1b-10)



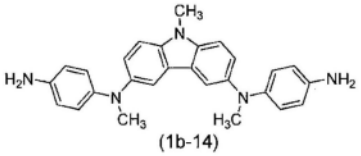
(1b-11)



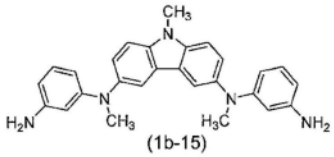
(1b-12)



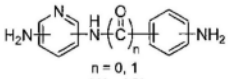
(1b-13)



(1b-14)

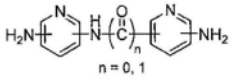


(1b-15)



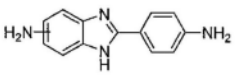
n = 0, 1

(1b-16)

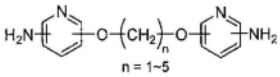


n = 0, 1

(1b-17)

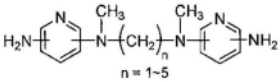


(1b-18)



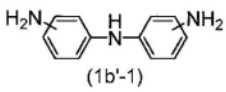
n = 1~5

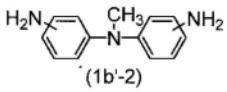
(1b-19)

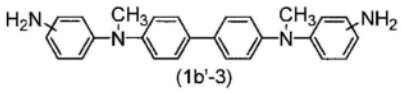


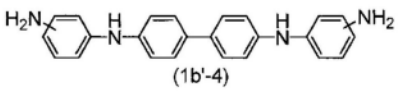
n = 1~5

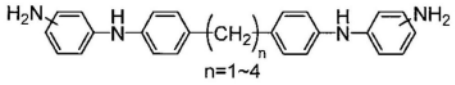
(1b-20)

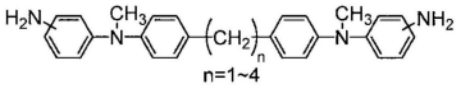

(1b'-1)


(1b'-2)

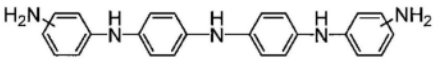

(1b'-3)

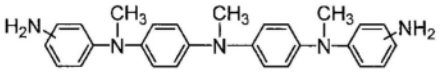

(1b'-4)

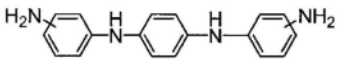

(1b'-5)

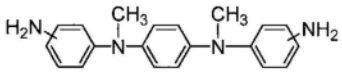

(1b'-6)

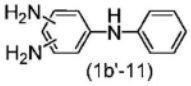
[0059]


(1b'-7)


(1b'-8)


(1b'-9)


(1b'-10)


(1b'-11)

[0060] 《二胺成分》

[0061] 用于得到聚合物(A)的二胺成分中,相对于所使用的二胺成分1摩尔包含5～95摩尔%的上述特定二胺(1a)所示的二胺,并且,包含特定二胺(1b)。上述特定二胺(1a)和特定二胺(1b)可以分别自由一种二胺构成,也可以由两种二胺构成。

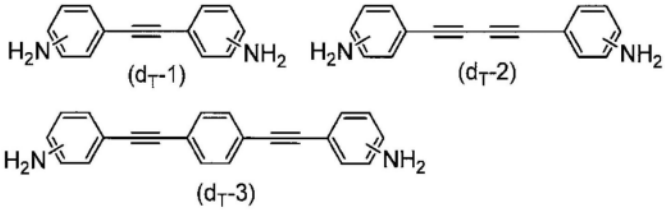
[0062] 就用于得到聚合物(A)的二胺成分中的特定二胺(1a)所示的二胺的比例而言,相对于所使用的二胺成分1摩尔,更优选包含10～90摩尔%,进一步优选包含10～80摩尔%。此外,就用于得到聚合物(A)的二胺成分中的特定二胺(1b)的比例而言,相对于所使用的二胺成分1摩尔,优选包含5～95摩尔%,更优选包含10～90摩尔%,进一步优选包含20～90摩尔%。

[0063] 作为用于得到聚合物(A)的二胺成分,可以使用上述特定二胺(1a)和特定二胺(1b)以外的其他二胺。作为其他二胺,可列举出以下二胺。

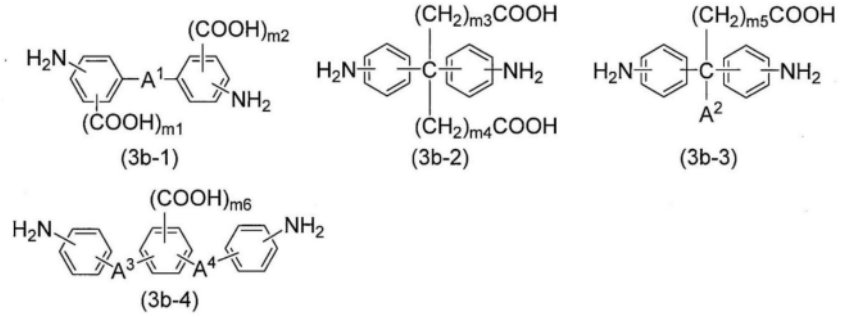
[0064] 4,4'－二氨基偶氮苯以及下述式(d_T－1)～(d_T－3)所示的二胺等具有光取向性基团的二胺;2,4－二氨基苯酚、3,5－二氨基苯酚、3,5－二氨基苯甲醇、2,4－二氨基苯甲醇、4,6－二氨基间苯二酚、2,4－二氨基苯甲酸、2,5－二氨基苯甲酸、3,5－二氨基苯甲酸以及下述式(3b－1)～式(3b－4)所示的二胺化合物等具有羧基的二胺;3,3'－二氨基二苯基甲烷、4,4'－二氨基二苯基甲烷、3,4'－二氨基二苯基甲烷、4－(2－(甲基氨基)乙基)苯胺、4,4'－二氨基二苯甲酮、1,4－双(4－氨基苄基)苯、1,4－双(4－氨基苯氧基)苯、1,3－双(4－氨基苯氧基)苯、4,4'－二氨基二苯基醚、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;下述式(h－1)～(h－3)所示的二胺等具有脲键的二胺;下述式(h－4)～(h－6)所示的具有酰胺键

的二胺;甲基丙烯酸2—(2,4—二氨基苯氧基)乙酯以及2,4—二氨基—N,N—二烯丙基苯胺等在末端具有光聚合性基团的二胺;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;下述式(0x—1)～(0x—2)等具有噁唑啉结构的二胺;下述式(2)或式(2i)所示的二胺等。

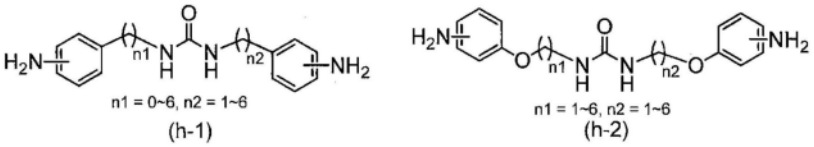
[0065]



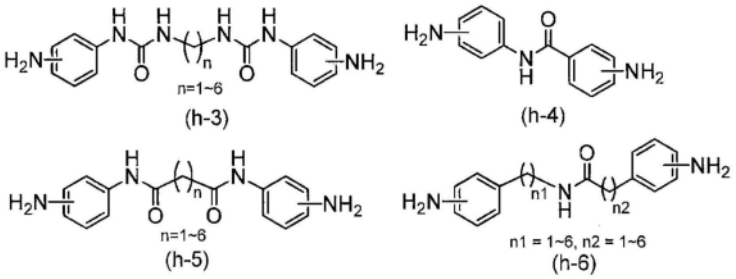
[0066]

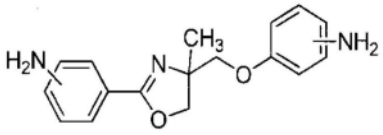


[0067] (式(3b—1)中,A^1表示单键、—CH_2—、—C_2H_4—、—$C(CH_3)_2$—、—CF_2—、—$C(CF_3)_2$—、—O—、—CO—、—NH—、—$N(CH_3)$—、—CONH—、—NHCO—、—CH_2O—、—OCH_2—、—COO—、—OCO—、—$CON(CH_3)$—或—$N(CH_3)CO$—,m1和m2各自独立地表示0～4的整数,且m1+m2表示1～4的整数。式(3b—2)中,m3和m4各自独立地表示1～5的整数。式(3b—3)中,A^2表示碳原子数1～5的直链或支链烷基,m5表示1～5的整数。式(3b—4)中,A^3和A^4各自独立地表示单键、—CH_2—、—C_2H_4—、—$C(CH_3)_2$—、—CF_2—、—$C(CF_3)_2$—、—O—、—CO—、—NH—、—$N(CH_3)$—、—CONH—、—NHCO—、—CH_2O—、—OCH_2—、—COO—、—OCO—、—$CON(CH_3)$—或—$N(CH_3)CO$—,m6表示1～4的整数。)

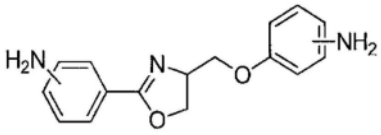


[0068]



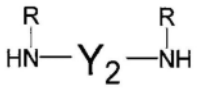


(Ox-1)

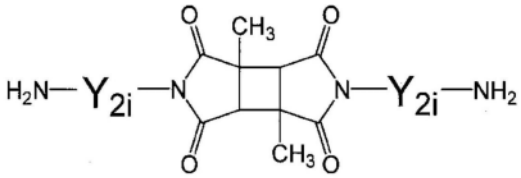


(Ox-2)

[0069]

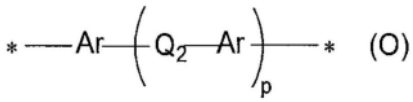


(2)

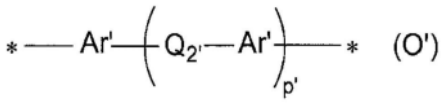


(2i)

[0070] (Y_2表示下述式(0)所示的二价有机基团。两个R各自独立地表示氢原子或碳原子数1～6的烷基。两个Y_{2i}各自独立地表示下述式(0')所示的二价有机基团。)

[0071]  (O)

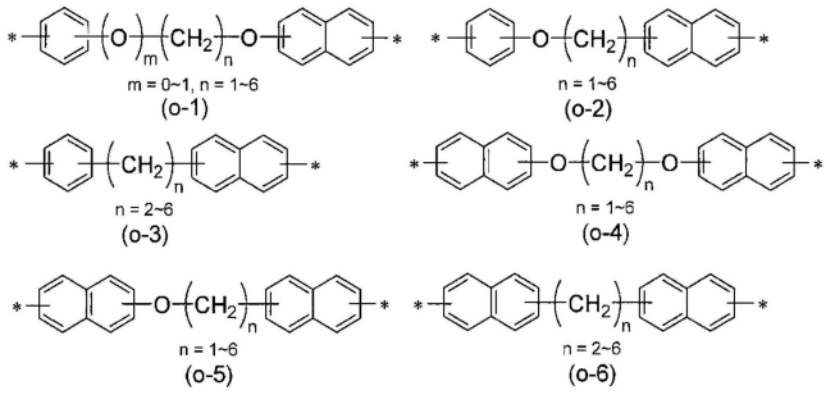
[0072] (Ar表示二价苯环、联苯结构或萘环。两个Ar任选地相同或不同,所述苯环、联苯结构或萘环的任意氢原子任选地被一价取代基取代。p为0或1的整数。Q_2表示－$(CH_2)_n$－(n为2～18的整数)、或将所述－$(CH_2)_n$－中的－CH_2－的至少一部分由－O－、－C(=O)－或－O－C(=O)－的任一个取代而成的基团。*表示键合键。)

[0073]  (O')

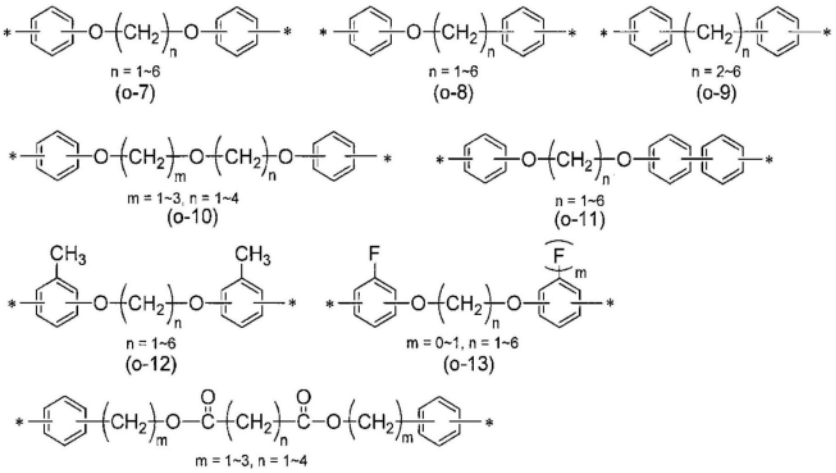
[0074] (Ar'表示二价苯环或联苯结构。两个Ar'任选地相同或不同,所述苯环或联苯结构的任意氢原子任选地被一价取代基取代。p'为0或1的整数。$Q_{2'}$表示－$(CH_2)_n$－(n为2～18的整数)、或将所述－$(CH_2)_n$－中的－CH_2－的至少一部分由－O－、－C(=O)－或－O－C(=O)－的任一个取代而成的基团。*表示键合键。)

[0075] 作为上述式(0)、(0')中的苯环、联苯结构或萘环的取代基,例如可列举出:卤素原子、碳原子数1～10的烷基、碳原子数2～10的烯基、碳原子数1～10的烷氧基、碳原子数1～10的氟烷基、碳原子数2～10的氟烯基、碳原子数1～10的氟烷氧基、羧基、羟基、碳原子数1～10的烷基氧基羰基、氰基、硝基等。

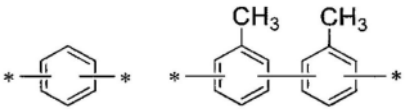
[0076] 从提高液晶取向性的观点考虑,上述式(0)所示的二价有机基团优选为下述式(o－1)～(o－16)所示的二价有机基团。式中,*表示键合键。



[0077]



[0078]



[0079] (在式(o—14)中,两个m各自独立地表示1～3的整数。)

[0080] 此外,从提高液晶取向性的观点考虑,上述式(0')所示的二价有机基团优选为上述式(o—7)～(o—16)所示的二价有机基团。

[0081] 《四羧酸衍生物成分》

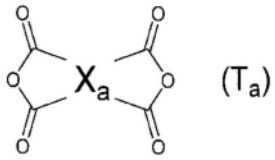
[0082] 在制造上述聚合物(A)的情况下,与二胺成分反应的四羧酸衍生物成分不仅可以使用四羧酸二酐,还可以使用四羧酸二卤化物、四羧酸二烷基酯、或四羧酸二烷基酯二卤化物等四羧酸二酐的衍生物。四羧酸衍生物成分可以单独使用一种四羧酸二酐或其衍生物,也可以组合两种以上使用。

[0083] 用于得到聚合物(A)的四羧酸衍生物成分包含芳香族四羧酸二酐或其衍生物,可以由一种芳香族四羧酸二酐或其衍生物构成,也可以由两种以上芳香族四羧酸二酐或其衍生物构成。

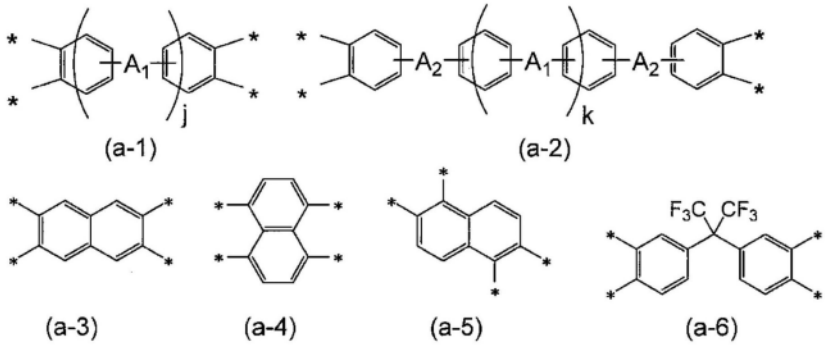
[0084] 在此,芳香族四羧酸二酐是指,通过包含与芳香环键合的至少一个羧基在内的四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。其中,无需仅由芳香环结构构成,其一部分也可以具有链状烃结构、脂环式结构。

[0085] 作为芳香族四羧酸二酐或其衍生物的例子,可列举出下述式(T_a)所示的芳香族四

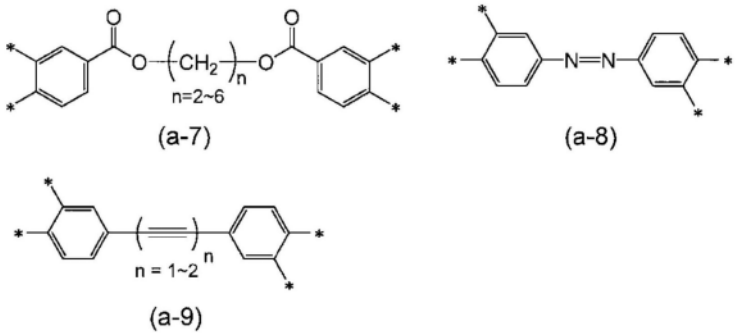
羧酸二酐或其衍生物。

[0086] 

[0087] (X_a表示选自由下述式(a－1)～(a－9)构成的组中的结构。)

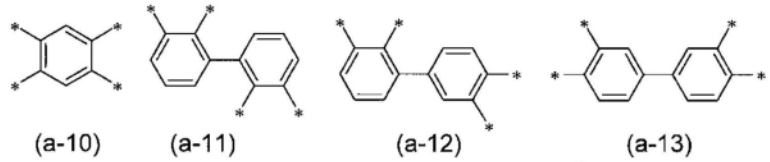


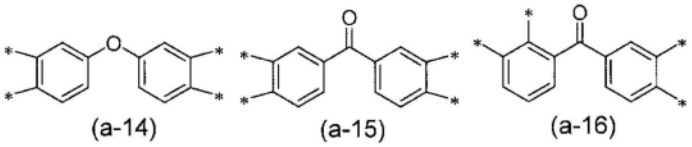
[0088]

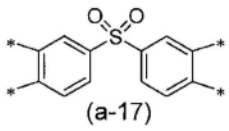


[0089] (j和k为0或1的整数,A_1和A_2各自独立地表示单键、－O－、－CO－、－COO－、亚苯基、$－SO_2－$、或－NRCO－(R表示氢原子或甲基)。*表示与酸酐基键合的键合键。在式(a－2)中,两个A_2任选地相同或不同。)

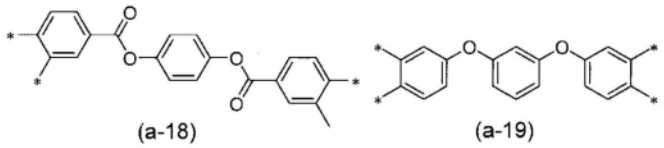
[0090] 作为上述式(a－1)、(a－2)的优选的具体例子,可列举出下述式(a－10)～(a－25)。需要说明的是,式中的“*”表示与酸酐基键合的键合键。

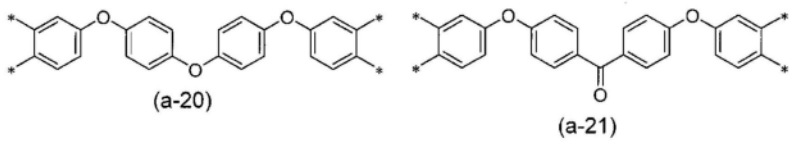


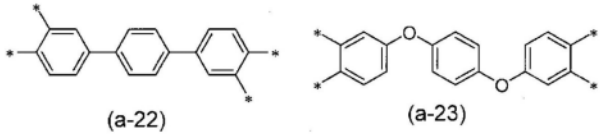


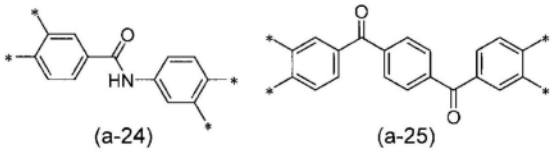


[0091]









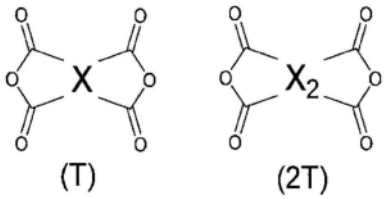
[0092] 就上述式(T_a)所示的芳香族四羧酸二酐或其衍生物的使用比例而言,相对于聚合物(A)的合成中使用的全部四羧酸衍生物成分1摩尔,优选为10～100摩尔%,更优选为20～100摩尔%,进一步优选为50～100摩尔%。

[0093] 聚合物(A)的制造中使用的四羧酸二酐及其衍生物可以含有上述式(T_a)所示的芳香族四羧酸二酐或其衍生物以外的四羧酸二酐或其衍生物(以下为其他四羧酸二酐或其衍生物)。作为其他四羧酸二酐或其衍生物的例子,可列举出非环式脂肪族或脂环式四羧酸二酐或它们的衍生物。

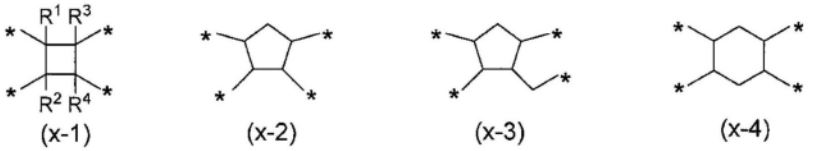
[0094] 在此,非环式脂肪族四羧酸二酐是通过与链状烃结构键合的四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。其中,无需仅由链状烃结构构成,其一部分也可以具有脂环式结构、芳香环结构或氧原子等杂原子。此外,脂环式四羧酸二酐是通过包含与脂环式结构键合的至少一个羧基在内的四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。其中,这四个羧基均未与芳香环键合。此外,无需仅由脂环式结构构成,其一部分也可以具有链状烃结构、芳香环结构。

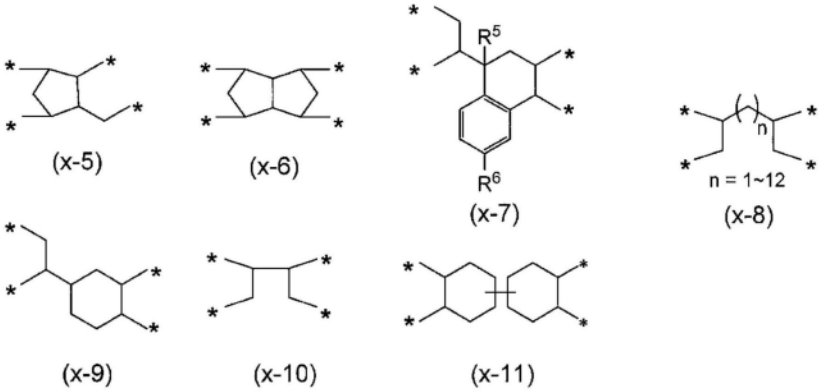
[0095] 作为上述其他四羧酸二酐或其衍生物的优选的例子,可列举出下述式(T)和下述式(2T)所示的四羧酸二酐或它们的衍生物。上述其他四羧酸二酐或其衍生物可以单独使用

一种,也可以组合两种以上使用。从液晶取向性的观点考虑,优选为下述式(T)所示的非环式脂肪族或脂环式四羧酸二酐。

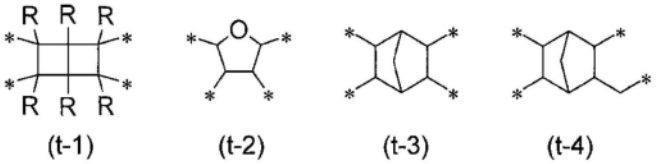
[0096] 

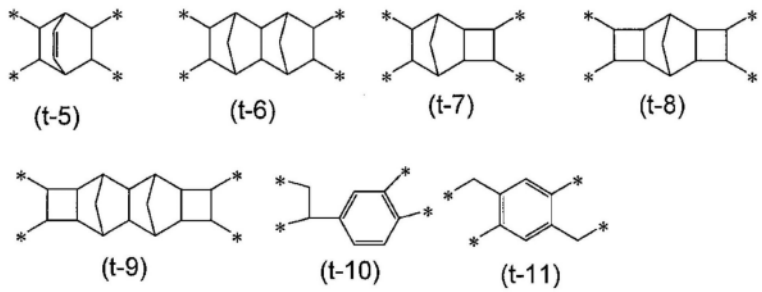
[0097] (X表示选自由下述式(x—1)~(x—11)构成的组中的结构。X_2表示选自由下述式(t—1)~(t—19)构成的组中的结构。)

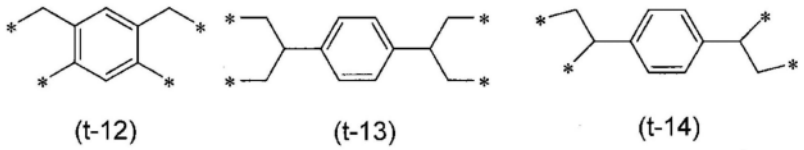


[0098] 

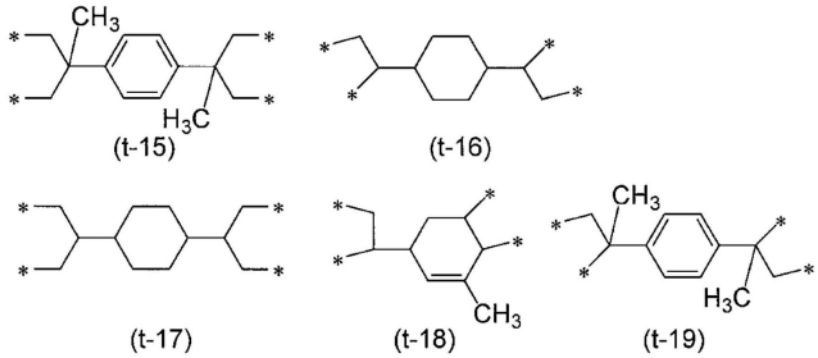
[0099] (R^1~R^4各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团或苯基。R^5和R^6各自独立地表示氢原子或甲基。*表示与酸酐基键合的键合键。)



[0100] 



[0101]

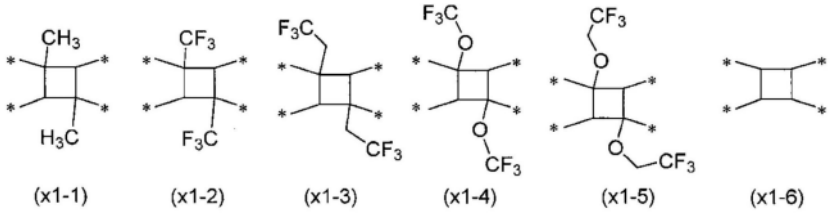


[0102] (*表示与酸酐基键合的键合键。在式(t－1)中,六个R各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1～6的烷基、碳原子数2～6的烯基、碳原子数2～6的炔基、含有氟原子的碳原子数1～6的一价有机基团或苯基。从液晶取向性的方面考虑,R优选为氢原子、卤素原子、甲基或乙基,更优选为氢原子、或甲基。)

[0103] 作为上述式(T)所示的脂环式四羧酸二酐或其衍生物的优选的具体例子,X更优选为上述式(x－1)～(x－6)。

[0104] 其中,上述式(x－1)优选选自由下述式(x1－1)～(x1－6)构成的组中。

[0105]



[0106] (*表示与酸酐基键合的键合键。)

[0107] 其中,用于得到聚合物(A)的四羧酸衍生物成分可以不含X表示选自由上述式(x－1)～(x－7)构成的组中的结构的、所述式(T)所示的脂环式四羧酸二酐。

[0108] ＜聚合物(B)＞

[0109] 从提高液晶取向性的观点考虑,本发明的液晶取向剂可以含有选自由聚酰亚胺前体、以及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聚合物(B)(其中聚合物(A)除外),所述聚酰亚胺前体使用四羧酸衍生物成分和二胺成分而得到。若列举出这样的聚合物的具体例子,则可列举出:选自由使用四羧酸衍生物成分和不含上述特定二胺(1a)的二胺成分而得到的聚酰亚胺前体以及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聚合物。

[0110] 作为上述聚酰亚胺前体的具体例子,可列举出聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等。

[0111] 聚合物(B)可以单独使用一种,或可以组合两种以上使用。

[0112] 作为用于得到聚合物(B)的四羧酸衍生物成分,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。作为非环式脂肪族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐的具体例子,可列举出聚合物(A)中举例示出的四羧酸二酐。其中作为优选的四羧酸衍生物成分,优选为上述式(T_a)所示的芳香族四羧酸

二酐或其衍生物、上述式(T)所示的脂环式四羧酸二酐或其衍生物(以下,也将它们统称为特定的四羧酸衍生物成分(b))。上述四羧酸衍生物成分可以单独使用一种四羧酸二酐或其衍生物,也可以组合两种以上使用。

[0113] 就上述特定的四羧酸衍生物成分(b)的使用比例而言,相对于聚合物(B)的合成中使用的全部四羧酸衍生物成分1摩尔,优选为1~100摩尔%,更优选为5~100摩尔%,进一步优选为10~100摩尔%。

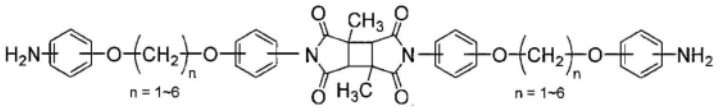
[0114] 作为用于得到聚合物(B)的二胺成分,可列举出上述聚合物(A)中举例示出的二胺。其中,从提高液晶取向性的观点考虑,优选为:4,4'-二氨基偶氮苯以及上述式(d_T-1)~(d_T-3)所示的二胺等具有光取向性基团的二胺;3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4-(2-(甲基氨基)乙基)苯胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、1,4-双(4-氨基苄基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二氨基二苯基醚;上述式(h-1)~(h-3)所示的二胺等具有脲键的二胺;上述式(h-4)~(h-6)所示的具有酰胺键的二胺;甲基丙烯酸2-(2,4-二氨基苯氧基)乙酯和2,4-二氨基-N,N-二烯丙基苯胺等在末端具有光聚合性基团的二胺;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;上述式(Ox-1)~(Ox-2)等具有噁唑啉结构的二胺;上述式(2)或式(2i)所示的二胺。

[0115] 上述式(2)或式(2i)所示的二胺的优选的方案与上述相同。

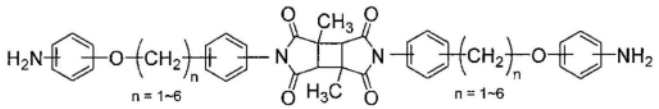
[0116] 在用于得到聚合物(B)的二胺成分中,可以使用两种以上的上述式(2)所示的二胺,例如,可以是Y_2为上述式(o-1)~(o-14)所示的二价有机基团的上述式(2)的二胺与Y_2为上述式(o-15)~(o-16)所示的二价有机基团的上述式(2)的二胺的组合。

[0117] 作为上述式(2i)所示的二胺的优选的具体例子,可列举出下述式(2i-1)~(2i-5)所示的化合物。

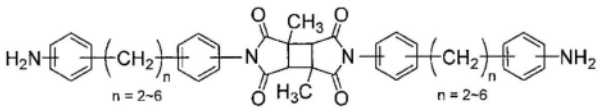
[0118]



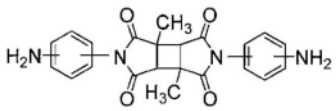
(2i-1)



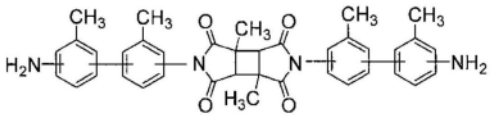
(2i-2)



(2i-3)



(2i-4)



(2i-5)

[0119] (在式(2i-1)和式(2i-2)中,两个n各自独立地表示1~6的整数。在式(2i-3)中,两个n各自独立地表示2~6的整数。)

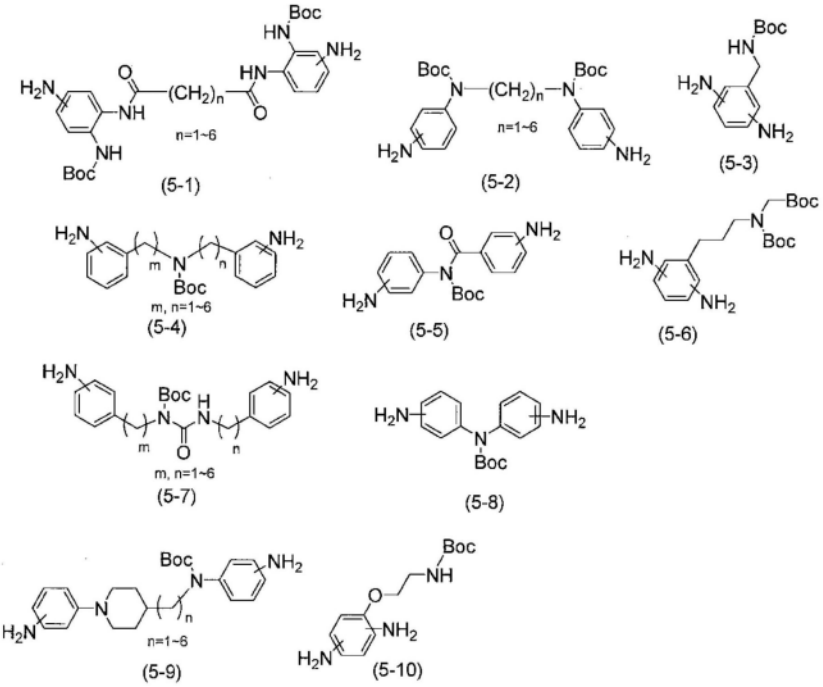
[0120] 从提高液晶取向性的观点考虑,就聚合物(B)而言,相对于聚合物(B)的合成中使用的二胺成分1摩尔,可以使用1~95摩尔%的下述二胺,也可以使用30~95摩尔%的下述

二胺,也可以使用40～90摩尔%的下述二胺,即,所述二胺是选自由4,4'－二氨基偶氮苯、上述式(d_T－1)～(d_T－3)所示的二胺、3,3'－二氨基二苯基甲烷、4,4'－二氨基二苯基甲烷、3,4'－二氨基二苯基甲烷、4－(2－(甲基氨基)乙基)苯胺、4,4'－二氨基二苯甲酮、1,4－双(4－氨基苄基)苯、1,4－双(4－氨基苯氧基)苯、1,3－双(4－氨基苯氧基)苯、4,4'－二氨基二苯基醚、上述式(h－1)～(h－3)所示的二胺、上述式(h－4)～(h－6)所示的二胺、上述式(2)所示的二胺以及上述式(2i)所示的二胺构成的组中的至少一种二胺。

[0121] 从提高所得到的液晶取向显示元件的电压保持率的观点考虑,聚合物(A)和聚合物(B)的至少一种可以在分子内具有基团"－N(D)－(D表示氨基甲酸酯系保护基团)"。具有基团"－N(D)－(D表示氨基甲酸酯系保护基团)"的聚合物可以通过如下方法来得到:将具有基团"－N(D)－(D表示氨基甲酸酯系保护基团)"的单体例如具有基团"－N(D)－(D表示氨基甲酸酯系保护基团)"的二胺用于原料的至少一部分的方法;或使用后述的封端剂的方法。作为上述氨基甲酸酯系保护基团,可列举出叔丁氧基羰基、9－芴基甲氧基羰基。

[0122] 作为具有基团"－N(D)－(D表示氨基甲酸酯系保护基团)"的二胺,更优选具有至少一个苯环等芳香族基团。进一步优选除去基团"(D)"以外的残基为碳原子数6～30的二胺。作为具有基团"－N(D)－(D表示氨基甲酸酯系保护基团)"的二胺的具体例子,例如,可列举出下述式(5－1)～(5－10)所示的化合物。

[0123]



[0124] (Boc表示叔丁氧基羰基。)

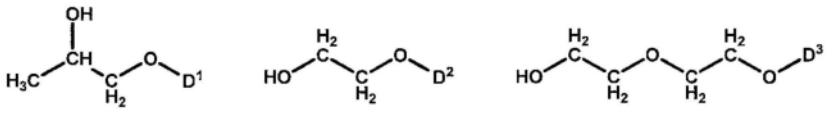
[0125] 从提高液晶显示元件的电压保持率的观点考虑,就具有基团"－N(D)－(D表示氨基甲酸酯系保护基团)"的二胺的使用比例而言,相对于聚合物的合成中使用的二胺成分1摩尔,优选为1摩尔%以上,更优选为2摩尔%以上。此外,所述使用比例优选为50摩尔%以下,更优选为40摩尔%以下,进一步优选为35摩尔%以下。

[0126] 出于高效地得到本发明效果的观点考虑,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。

[0127] ＜聚合物(A)、聚合物(B)的制造方法＞

[0128] 聚合物(A)或(B)的制造通过使上述二胺成分与四羧酸衍生物成分在溶剂中进行(缩聚)反应来进行。在聚合物(A)或(B)的一部分包含酰胺酸结构的情况下,例如,通过使四羧酸二酐成分与二胺成分反应,可得到具有酰胺酸结构的聚合物(聚酰胺酸)。作为溶剂,只要溶解产生的聚合物就不特别限定。

[0129] 作为上述溶剂的具体例子,可列举出: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、或下述式[D－1]～[D－3]所示的溶剂。

[0130] 

[D－1] [D－2] [D－3]

[0131] (式[D－1]中,D^1表示碳原子数1～3的烷基,式[D－2]中,D^2表示碳原子数1～3的烷基,式[D－3]中,D^3表示碳原子数1～4的烷基)。

[0132] 这些溶剂可以单独使用,也可以混合使用。进而,即使是不溶解聚合物的溶剂,也可以在产生的聚合物不析出的范围内与上述溶剂混合使用。

[0133] 使二胺成分与四羧酸衍生物成分在溶剂中反应时,反应可以在任意的浓度下进行,但优选为1～50质量%,更优选为5～30质量%。也可以反应初期在高浓度下进行,之后追加溶剂。

[0134] 在反应中,二胺成分的合计摩尔数与四羧酸衍生物成分的合计摩尔数之比优选为0.8～1.2。与通常的缩聚反应同样地,该摩尔比越接近1.0,产生的聚合物(A)、聚合物(B)的分子量越大。

[0135] 包含酰胺酸酯结构的聚合物(聚酰胺酸酯)例如可以通过如下已知的方法得到:[I]使上述的方法中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等。

[0136] 本发明的液晶取向剂中含有的聚合物(A)或(B)中的酰亚胺化物可以使上述中得到的聚合物闭环而得到。就所述酰亚胺化物而言,酰胺酸基或其衍生物所具有的官能团的闭环率(也称为酰亚胺化率)未必需要为100%,可以根据用途、目的任意地调整。

[0137] 从提高液晶取向性的观点考虑,聚合物(B)的酰亚胺化率优选为20%～100%,优选为50%～95%,进一步优选为60%～90%。

[0138] 作为得到酰亚胺化物的方法,可列举出:直接对上述反应中得到的聚合物的溶液进行加热的热酰亚胺化、或在聚合物的溶液中添加催化剂的催化酰亚胺化。在溶液中使其热酰亚胺化的情况下的温度优选为100℃～400℃,更优选为120℃～250℃,优选一边将由酰亚胺化反应产生的水去除至体系外一边进行。

[0139] 上述催化酰亚胺化可以通过在反应中得到的聚合物的溶液中添加碱性催化剂和酸酐,在优选－20℃～250℃、更优选0℃～180℃下搅拌来进行。碱性催化剂的量为酰胺酸基的优选0.5～30摩尔倍、更优选2～20摩尔倍,酸酐的量为酰胺酸基的优选1～50摩尔倍,更优选为3～30摩尔倍。作为碱性催化剂,可列举出吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺

等,其中,吡啶具有对于使反应进展而适度的碱性,因此优选。作为酸酐,可列举出乙酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐等,其中,在使用乙酸酐时,反应结束后的纯化变得容易,因此优选。催化酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调节催化剂量和反应温度、反应时间来控制。

[0140] 在从上述酰亚胺化的反应溶液中回收产生的酰亚胺化物的情况下,只要将反应溶液投入溶剂中使其沉淀即可。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。投入溶剂中而沉淀出的聚合物可以在过滤而回收后,在常压或减压下常温或加热来干燥。此外,若反复进行2～10次使沉淀回收的聚合物再溶解于溶剂,进行再沉淀回收的操作,则可以减少聚合物中的杂质。作为此时的溶剂,例如,可列举出醇类、酮类、烃等,若使用选自其中的三种以上的溶剂,则纯化的效率进一步提高,因此优选。

[0141] ＜聚合物的溶液粘度、分子量＞

[0142] 从作业性的观点考虑,优选本发明中使用的聚合物(A)或(B)在将它们制成浓度10～15质量％的溶液时,例如具有10mPa·s～1000mPa·s的溶液粘度,但不特别限定。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℃下对于所述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％的聚合物溶液测定出的值。

[0143] 上述聚合物(A)或(B)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2000～500000。此外,Mw与通过GPC测定出的聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)之比所表示的分子量分布(Mw/Mn)优选为15以下,更优选为10以下。通过处于这样的分子量范围,可以确保液晶显示元件的良好的取向性和稳定性。

[0144] ＜封端剂＞

[0145] 在合成本发明中的聚合物(A)、聚合物(B)时,可以与上述四羧酸衍生物成分和二胺成分一并使用适当的封端剂来合成封端型的聚合物。封端型的聚合物具有提高由涂膜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。

[0146] 作为本发明中的聚合物(A)、聚合物(B)的末端的例子,可列举出氨基、羧基、酸酐基或它们的衍生物。氨基、羧基、酸酐基或它们的衍生物可以通过通常的缩合反应来得到,或通过使用以下的封端剂封端来得到,所述衍生物例如可以使用以下的封端剂同样地得到。

[0147] 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、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、4,5,6,7－四氟苯二甲酸酐－1,3－二酮、4－乙炔基苯二甲酸酐等酸酐;二碳酸二叔丁酯、二碳酸二烯丙基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、环己基胺、正丁基胺、正戊基胺、正己基胺、正庚基胺、正辛基胺等单胺化合物;乙基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、萘基异氰酸酯等单异氰酸酯化合物等。

[0148] 就封端剂的使用比例而言,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。

[0149] ＜液晶取向剂中的其他成分＞

[0150] 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。

[0151] 液晶取向剂用于制作液晶取向膜,从形成均匀的薄膜这一观点考虑,采取涂布液的形态。在本发明的液晶取向剂中,也优选含有所述的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想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的方面考虑,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。特别优选的聚合物的浓度为2~8质量%。

[0152] 液晶取向剂中的聚合物(A)的含量可以根据液晶取向剂的涂布方法、目标的液晶取向膜的膜厚来适当变更,但优选为2~10质量%,特别优选为3~7质量%。

[0153] 液晶取向剂中含有的有机溶剂只要均匀地溶解聚合物成分就不特别限定。作为其具体例子,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—甲基—2—吡咯烷酮、N—乙基—2—吡咯烷酮、二甲基亚砜、γ—丁内酯、γ—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—甲氧基丙基—2—吡咯烷酮、N—乙氧基乙基—2—吡咯烷酮、N—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,优选为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%。

[0154] 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。并用的不良溶剂的具体例子如下所述,但不限定于这些。不良溶剂的含量优选为液晶取向剂中包含的溶剂整体的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。

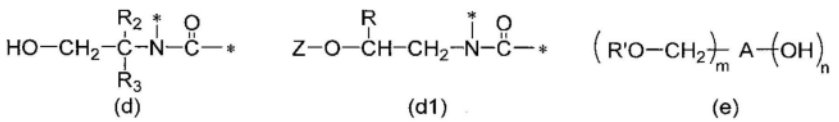
[0155] 例如,二异丙基醚、二异丁基醚、二异丁基甲醇(2,6—二甲基—4—庚醇)、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚、1,2—丁氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、4—羟基—4—甲基—2—戊酮、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二丁基醚、3—乙氧基丁基乙酸酯、1—甲基戊基乙酸酯、2—乙基丁基乙酸酯、2—乙基己基乙酸酯、乙二醇单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、乙二醇单丁基醚(丁基溶纤剂)、乙二醇单异戊基醚、乙二醇单己基醚、丙二醇单丁基醚、1—(2—丁氧基乙氧基)—2—丙醇、2—(2—丁氧基乙氧基)—1—丙醇、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇二甲基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、2—(2—乙氧基乙氧基)乙基乙酸酯、二乙二醇乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、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、乳酸异戊酯、二乙二醇单乙基醚、二异丁基酮(2,6—二甲基—4—庚酮)等。

[0156] 其中,优选二异丁基甲醇、丙二醇单丁基醚、丙二醇二乙酸酯、二乙二醇二乙基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇二甲基醚、4－羟基－4－甲基－2－戊酮、乙二醇单丁基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯或二异丁基酮。

[0157] 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基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯以及乙二醇单丁基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯以及丙二醇单丁基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮与丙二醇单丁基醚;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－吡咯烷酮与乙二醇单丁基醚乙酸酯;N－乙基－2－吡咯烷酮与二丙二醇二甲基醚;N,N－二甲基乳酰胺与乙二醇单丁基醚;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基醚;N,N－二甲基乳酰胺与二乙二醇二乙基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯和4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及二乙二醇二乙基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮、N－甲基－2－吡咯烷酮以及4－羟基－4－甲基－2－戊酮;N－乙基－2－吡咯烷酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及丙二醇单丁基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及二异丁基酮;N－甲基－2－吡咯烷酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及二丙二醇单甲基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及丙二醇单丁基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及丙二醇二乙酸酯;γ－丁内酯、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及二异丁基酮;γ－丁内酯、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及丙二醇二乙酸酯;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯、丙二醇单丁基醚以及二异丁基酮;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯、丙二醇单丁基醚以及二异丙基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯、丙二醇单丁基醚以及二异丁基甲醇;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯以及二丙二醇二甲基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、丙二醇单丁基醚以及二丙二醇二甲基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮、丙二醇单丁基醚以及二丙二醇单甲基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮、丙二醇单丁基醚以及丙二醇二乙酸酯;N－乙基－2－吡咯烷酮、丙二醇单丁基醚以及二异丁基酮;N－乙基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯以及二异丁基酮;N－乙基－2－吡咯烷酮、N,N－二甲基乳酰胺以及二异丁基酮等。

[0158] 本发明的液晶取向剂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。

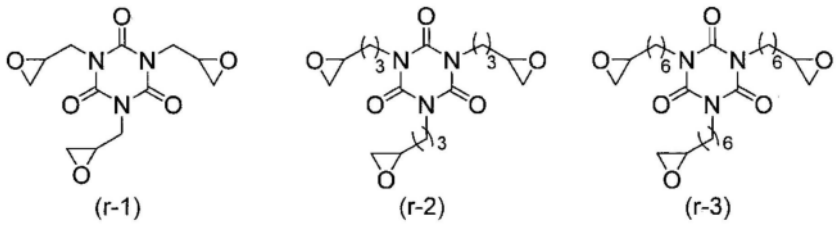
[0159] 作为上述交联性化合物,从对AC残影表现出良好的耐性、膜强度的改善大的观点考虑,也可以为选自具有选自由环氧乙烷基、氧杂环丁烷基、保护异氰酸酯基、保护异硫氰酸酯基、包含噁唑啉环结构的基团、包含米氏酸结构的基团、环碳酸酯基、下述式(d)所示的基团以及下述式(d1)所示的基团构成的组中的至少一种基团的化合物、或下述式(e)所示的化合物中的化合物。

[0160] 

(d) (d1) (e)

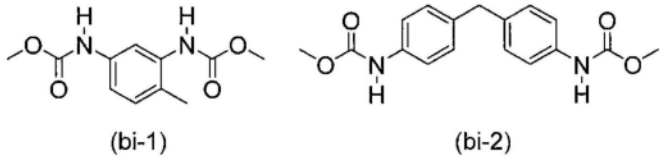
[0161] (R_2和R_3各自独立地为氢原子、碳原子数1～3的烷基或“*－CH_2－OH”。*表示键合键。R表示碳原子数1～6的烷基、碳原子数2～6的烯基、或碳原子数2～6的炔基。Z表示氢原子、碳原子数1～4的烷基、碳原子数2～6的烯基、或碳原子数2～6的炔基。A表示具有芳香环的(m+n)价有机基团。R’表示氢原子或碳原子数1～5的烷基。m表示1～6的整数,n表示0～4的整数。)

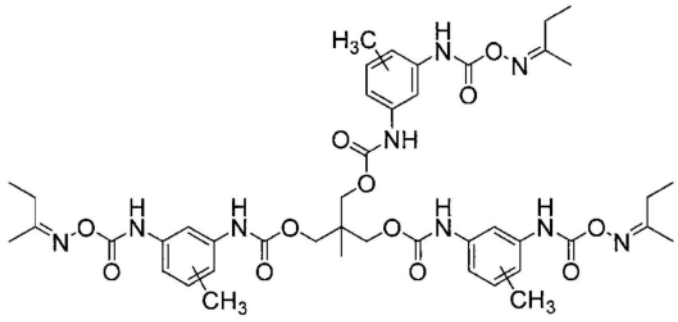
[0162] 作为具有环氧乙烷基的化合物的具体例子,可列举出日本特开平10－338880号公报的第[0037]段中记载的化合物、国际公开第2017/170483号中记载的骨架具有三嗪环的化合物等具有两个以上环氧乙烷基的化合物。其中,可以为N,N,N’,N’－四环氧丙基间二甲苯二胺、1,3－双(N,N－二环氧丙基氨基甲基)环己烷、N,N,N’,N’－四环氧丙基－4,4’－二氨基二苯基甲烷、N,N,N’,N’－四环氧丙基对苯二胺、下述式(r－1)～(r－3)所示的化合物等含有氮原子的化合物。

[0163] 
(r-1) (r-2) (r-3)

[0164] 作为具有氧杂环丁烷基的化合物的具体例子,可列举出国际公开第2011/132751号的第[0170]～[0175]段中记载的具有两个以上氧杂环丁烷基的化合物等。

[0165] 作为具有保护异氰酸酯基的化合物的具体例子,可列举出日本特开2014－224978号公报的第[0046]～[0047]段中记载的具有两个以上保护异氰酸酯基的化合物、国际公开第2015/141598号的第[0119]～[0120]段中记载的具有三个以上保护异氰酸酯基的化合物等,也可以为下述式(bi－1)～(bi－3)所示的化合物。


(bi-1) (bi-2)

[0166] 
(bi-3)

[0167] 作为具有保护异硫氰酸酯基的化合物的具体例子,可列举出日本特开2016－200798号公报中记载的具有两个以上保护异硫氰酸酯基的化合物。

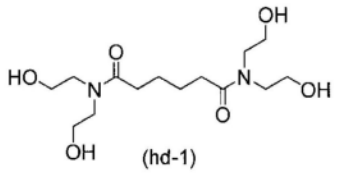
[0168] 作为具有包含噁唑啉环结构的基团的化合物的具体例子,可列举出日本特开2007－286597号公报的第[0115]段中记载的包含两个以上噁唑啉结构的化合物。

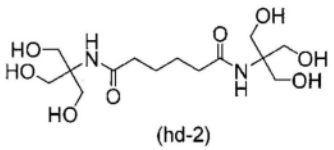
[0169] 作为具有包含米氏酸结构的基团的化合物的具体例子,可列举出国际公开第2012/091088号中记载的具有两个以上米氏酸结构的化合物。

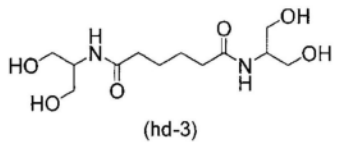
[0170] 作为具有环碳酸酯基的化合物的具体例子,可列举出国际公开第2011/155577号中记载的化合物。

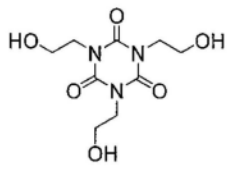
[0171] 作为上述式(d)所示的基团R_2、R_3的碳原子数1～3的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基等。

[0172] 作为具有上述式(d)所示的基团的化合物的具体例子,可列举出国际公开第2015/072554号、日本特开2016－118753号公报的第[0058]段中记载的具有两个以上所述式(d)所示的基团的化合物、日本特开2016－200798号公报中记载的化合物等,可以为下述式(hd－1)～(hd－8)所示的化合物。

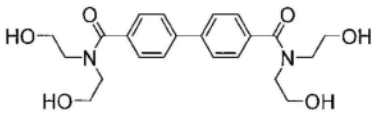

(hd-1)

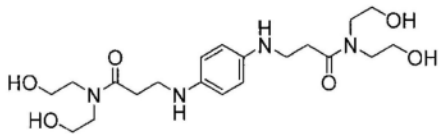

(hd-2)

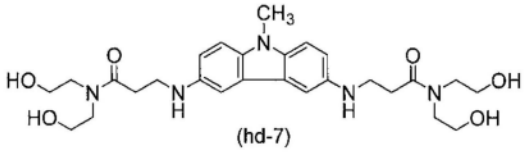

(hd-3)

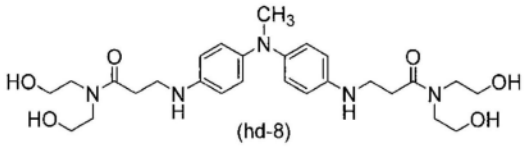

(hd-4)

[0173]

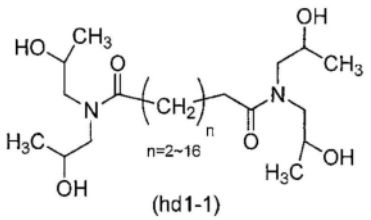

(hd-5)

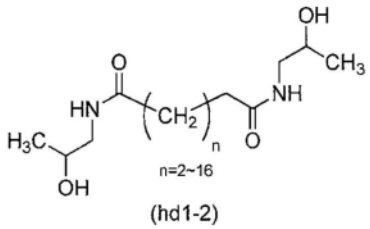

(hd-6)


(hd-7)

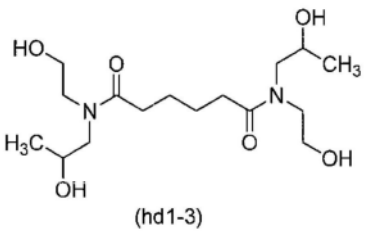

(hd-8)

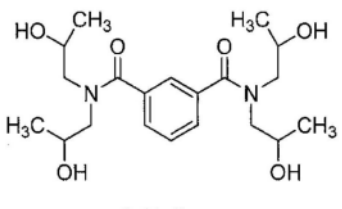
[0174] 作为具有上述(d1)所示的基团的化合物的具体例子,可列举出国际公开第2019/142927号中记载的化合物,更优选的是,可以为下述式(hd1－1)～(hd1－4)所示的化合物。


(hd1-1)

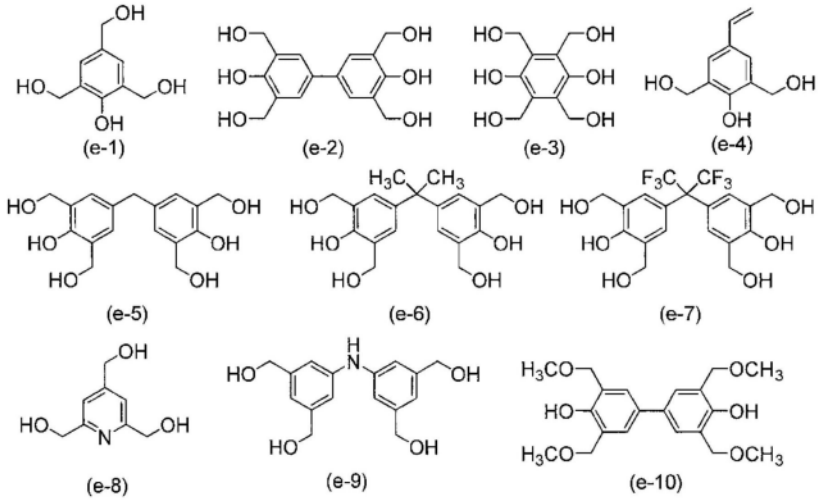

(hd1-2)

[0175]


(hd1-3)


(hd1-4)

[0176] 作为上述式(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团键合而成的(m+n)价有机基团、具有芳香族杂环的(m+n)价基团。作为上述芳香族烃,例如可列举出苯、萘等。作为芳香族杂环,可列举出上述含氮原子结构中举例示出的芳香族杂环。作为上述连结基团,可列举出碳原子数1～10的亚烷基、或从所述亚烷基中去掉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,所述亚烷基的任意氢原子任选地被氟原子或三氟甲基等有机基团取代。作为上述式(e)的R'中的碳原子数1～5的烷基,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。若列举出具体例子,则可列举出国际公开第2010/074269号中记载的化合物、下述式(e－1)～(e－10)所示的化合物。

[0177] 

[0178] 上述化合物为交联性化合物的一个例子,并不限定于此。例如,可列举出国际公开第2015/060357号的第53页[0105]～第55页[0116]中公开的除了上述以外的成分等。此外,交联性化合物也可以组合两种以上。

[0179] 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包含的聚合物成分100质量份,优选为0.5～20质量份,从交联反应进行且对AC残影表现出良好的耐性的观点考虑,更优选为1～15质量份。

[0180] 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亚乙基三胺、N－三甲氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、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、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)异氰脲酸酯、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残影表现出良好的耐性的观点考虑,相对于液晶取向剂中包含的

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。

[0181] ＜液晶取向膜、液晶显示元件＞

[0182] 本发明的液晶取向膜由上述液晶取向剂得到。本发明的液晶取向膜可以用于水平取向型或垂直取向型(VA型)的液晶取向膜,但其中是适用于IPS方式或FFS方式等水平取向型的液晶显示元件的液晶取向膜。本发明的液晶显示元件具备上述液晶取向膜。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)或工序(1)～(2)以及(4)的方法来制造。

[0183] ＜工序(1):将液晶取向剂涂布于基板上的工序＞

[0184] 例如通过辊涂机法、旋涂法、印刷法、喷墨法等适当的涂布方法,将本发明的液晶取向剂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,只要是透明性高的基板,就没有特别限定,可以使用与玻璃基板、氮化硅基板一并使用丙烯酸基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等。此外,在反射型的液晶显示元件中,若仅为单侧的基板,也可以使用硅晶片等不透明的物体,在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型或FFS型的液晶元件的情况下,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。

[0185] 作为将液晶取向剂涂布于基板进行成膜的方法,可列举出丝网印刷、胶印印刷、柔版印刷、喷墨法或喷涂法等。其中,可以优选使用基于喷墨法的涂布、成膜法。

[0186] ＜工序(2):对涂布后的液晶取向剂进行烧成的工序＞

[0187] 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。将液晶取向剂涂布于基板上后,可以通过加热板、热循环型烘箱或IR(红外线)型烘箱等加热单元,使溶剂蒸发,或者进行聚酰胺酸或聚酰胺酸酯的热酰亚胺化。涂布本发明的液晶取向剂之后的干燥、烧成工序可以选择任意的温度、时间,可以进行多次。作为干燥温度,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。作为干燥时间没有特别限定,但可列举出1分钟～10分钟或1分钟～5分钟。在进行聚酰胺酸或聚酰胺酸酯的热酰亚胺化的情况下,在上述干燥工序之后,例如可以追加在150℃～300℃或150℃～250℃的温度范围内进行烧成的工序。作为烧成时间没有特别限定,但可列举出5分钟～40分钟或5分钟～30分钟的烧成时间。

[0188] 烧成后的膜状物若过薄,则有时液晶显示元件的可靠性降低,因此优选为5nm～300nm,更优选为10nm～200nm。

[0189] ＜工序(3):对工序(2)中得到的膜进行取向处理的工序＞

[0190] 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方式等水平取向型的液晶显示元件中,对所述涂膜进行取向能力赋予处理。另一方面,在VA方式或PSA模式等垂直取向型的液晶显示元件中,可以将形成的涂膜直接用作液晶取向膜,但也可以对所述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,可列举出刷磨处理法、光取向处理法。作为光取向处理法,可列举出如下方法:对上述膜状物的表面照射沿着一定方向偏振的放射线,根据情况,优选在150℃～250℃的温度下进行加热处理,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100nm～800nm的波长的紫外线或可见光。其中,优选具有100nm～400nm的波长的紫外线,更优选具有200nm～400nm的波长的紫外线。

[0191] 上述放射线的照射量优选为1mJ/cm^2～10000mJ/cm^2。其中,优选为100mJ/cm^2～5000mJ/cm^2。此外,在照射放射线的情况下,为了改善液晶取向性,可以对具有上述膜状物的基板一边在50℃～250℃下进行加热一边进行照射。如此制作出的上述液晶取向膜能使液晶分子在一定的方向稳定地取向。

[0192] 进而,在上述的方法中,也可以使用溶剂使照射经偏振的放射线的液晶取向膜与这些溶剂进行接触处理,或对照射了放射线的液晶取向膜进行加热处理。

[0193] 作为上述接触处理中使用的溶剂,只要是溶解由放射线的照射从膜状物产生的分解物的溶剂,就不特别限定。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。其中,从通用性、溶剂的安全性的方面考虑,优选为水、2－丙醇、1－甲氧基－2－丙醇或乳酸乙酯,更优选为水、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。

[0194] 对上述的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,优选分别设为1分钟～30分钟。

[0195] ＜工序(4):制作液晶盒的工序＞

[0196] 准备两张如上述形成有液晶取向膜的基板,在对置配置的两张基板间配置液晶。具体而言可列举出以下的两种方法。第一方法中,首先,以各自的液晶取向膜对置的方式隔着间隙(盒间隙)将两张基板对置配置。接着,使用密封剂将两张基板的周边部贴合,向由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。

[0197] 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张基板中的一方的基板上的规定的部位例如涂布紫外光固化性的密封剂,进一步向液晶取向膜面上的规定的几处滴加液晶组合物。之后,以液晶取向膜对置的方式贴合另一方的基板,将液晶组合物推展至基板整面,与膜面接触。接着,对基板整面照射紫外光,使密封剂固化。无论在利用哪种方法的情况下,均理想的是,进一步加热至所使用的液晶组合物成为各向同性相的温度后,缓慢冷却至室温,由此去除液晶填充时的流动取向。

[0198] 需要说明的是,在对涂膜进行刷磨处理的情况下,两张基板以各涂膜的刷磨方向呈规定的角度、例如正交或逆平行的方式对置配置。

[0199] 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,其中优选为向列相液晶。

[0200] 并且,可以根据需要通过在液晶盒的外侧表面贴合偏振板来得到液晶显示元件。作为贴合于液晶盒的外表面的偏振板,可列举出:利用乙酸纤维素保护膜夹着被称为“H膜”的偏振膜而成的偏振板;或由H膜其本身构成的偏振板,所述H膜是一边使聚乙烯醇拉伸取向一边吸收碘而成的。

[0201] 本发明的液晶显示元件可以有效地应用于各种装置,例如可以用于时钟、便携式游戏机、文字处理机、笔记本型电脑、车载导航系统、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、液晶电视、信息显示器等各种显示装置。此外,上述液晶取向剂中包含的聚合物组合物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透射散射型

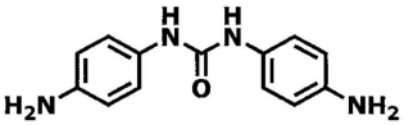
的液晶调光元件用的液晶取向膜,或可以用于这些以外的用途,例如滤色器的保护膜、柔性显示器的栅极绝缘膜、基板材料。

[0202] [实施例]

[0203] 以下,列举实施例,对本发明进一步详细地进行说明,但本发明并不限定于此。使用的化合物的简称和各物性的测定方法如以下所述。

[0204] (特定二胺)

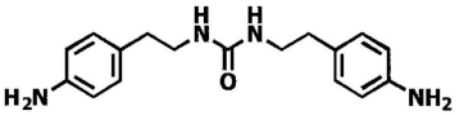
[0205] WA—1:下述式(WA—1)所示的化合物。

[0206] 

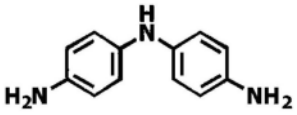
WA-1

[0207] (其他二胺)

[0208] A1～A2:分别为下述式(A1)～(A2)所示的化合物。

[0209] 

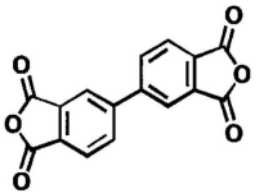
A1



A2

[0210] (四羧酸二酐)

[0211] B1:下述式(B1)所示的化合物。

[0212] 

B1

[0213] (溶剂)

[0214] NMP:N—甲基—2—吡咯烷酮。

[0215] BCS:乙二醇单丁基醚。

[0216] (粘度的测定)

[0217] 就溶液的粘度而言,使用E型粘度计TVE—22H(东机产业公司制),样品量1.1mL,锥形转子TE—1(1°34',R24),在温度25℃下进行了测定。

[0218] <聚合物的合成>

[0219] (合成例1)

[0220] 将WA—1(1.26g,5.20mmol)、A2(4.14g,20.8mmol)、以及B1(7.34g,25.0mmol)在NMP(93.5g)中混合,在70℃下反应15小时,得到了树脂固体成分浓度12质量%的聚酰胺酸溶液(PAA—1)(粘度:483mPa·s)。需要说明的是,二胺成分中的WA—1的比例相对于二胺成分1摩尔为20摩尔%。

[0221] (比较合成例1)

[0222] 将A1(1.55g,5.20mmol)、A2(4.14g,20.8mmol)以及B1(7.34g,25.0mmol)在NMP(95.6g)中混合,在70℃下反应15小时,得到了树脂固体成分浓度12质量%的聚酰胺酸溶液

(PAA—R1)(粘度:461mPa·s)。

[0223] ＜液晶取向剂的制备＞

[0224] (实施例1)

[0225] 向合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA—1)(3.75g)中加入NMP(4.25g)、BCS(2.00g),在室温下搅拌2小时,得到了液晶取向剂(V—1)。该液晶取向剂中未发现浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。

[0226] (比较例1)

[0227] 向比较合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA—R1)(3.75g)中加入NMP(4.25g)、BCS(2.00g),在室温下搅拌2小时,得到了液晶取向剂(V—R1)。该液晶取向剂中未发现浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。

[0228] 使用上述中得到的液晶取向剂按以下所示的顺序制作FFS驱动液晶盒,进行了残影评价。

[0229] ＜FFS型液晶显示元件的制作＞

[0230] 制作具备边缘场开关(Fringe Field Switching:FFS)模式液晶显示元件的构成的液晶盒。

[0231] 首先,准备了带有电极的基板。基板是30mm×35mm的大小且厚度为0.7mm的玻璃基板。在基板上,作为第一层,形成有构成对置电极的、具备密实状的图案的ITO电极。在第一层的对置电极上,作为第二层,形成有通过CVD(化学蒸镀)法而成膜的SiN(氮化硅)膜。第二层的SiN膜的膜厚为500nm,作为层间绝缘膜发挥功能。在第二层的SiN膜上,作为第三层,配置有将ITO膜图案化而形成的梳齿状的像素电极,形成有第一像素和第二像素这两种像素。各像素的尺寸为长10mm且宽约5mm。此时,第一层的对置电极与第三层的像素电极因第二层的SiN膜的作用而电绝缘。

[0232] 第三层的像素电极具有中央部分以内角160°弯折的宽3μm的电极元素隔开6μm的间隔且平行地排列多个而成的梳齿形状,一个像素以连结多个电极元素的弯折部的线为边界,具有第一区域和第二区域。

[0233] 若比较各像素的第一区域与第二区域,则构成它们的像素电极的电极元素的形成方向不同。即,在以后述的液晶取向膜的刷磨方向为基准的情况下,在像素的第一区域中,像素电极的电极元素以成为+10°的角度(顺时针)的方式形成,在像素的第二区域中,像素电极的电极元素以成为—10°的角度(顺时针)的方式形成。即,在各像素的第一区域和第二区域中,通过像素电极与对置电极之间的电压施加而感应的液晶在基板面内的旋转动作(In—Plane Switching:共面转换)的方向构成为彼此成为相反的方向。

[0234] 接着,利用孔径1.0μm的过滤器对实施例和比较例中得到的液晶取向剂进行了过滤后,利用旋涂涂布分别涂布于准备好的上述带有电极的基板和在背面具有成膜有ITO膜的高度4μm的柱状间隔物的玻璃基板。在80℃的加热板上使其干燥5分钟后,用230℃的热风循环式烘箱进行20分钟烧成,得到了膜厚100nm的聚酰亚胺膜。用人造丝布对该聚酰亚胺膜进行了刷磨(辊直径:120mm,辊转速:500rpm,移动速度:30mm/sec,推入长度:0.3mm,刷磨方向:相对于第三层IZO梳齿电极倾斜了10°的方向)后,在纯水中照射1分钟超声波进行清洗,利用鼓风去除了水滴。之后,在80℃下进行15分钟干燥,得到了带有液晶取向膜的基板。将这两张带有液晶取向膜的基板作为一组,在基板上以留有液晶注入口的形式印刷密封剂,

贴合另一张基板,以使液晶取向膜面相对,刷磨方向为逆平行。之后,使密封剂固化,制作出盒间隙为4μm的空盒。通过减压注入法向该空盒中注入负型液晶MLC－7026－100(MERCK公司制),密封注入口,得到了FFS方式的液晶盒。之后,对所得到的液晶盒在120℃下进行1小时加热,在23℃下放置一晚后,用于液晶取向性的评价。

[0235] ＜蓄积电荷的缓和速度测定＞

[0236] 将上述中制作的液晶盒设置于以偏振轴正交的方式配置的两张偏振板之间,在使像素电极与对置电极短路而成为相同电位的状态下,事先从两张偏振板的下方照射LED背光,调节液晶盒的角度以使在两张偏振板的上方测定的LED背光透射光的亮度成为最小。接着,一边向该液晶盒施加频率60Hz的交流电压,一边测定V－T曲线(电压－透射率曲线),计算出相对透射率成为23％的交流电压作为驱动电压。

[0237] 在残影评价中,一边施加相对透射率成为23％的频率60Hz的交流电压来驱动液晶盒,一边同时施加1V的直流电压驱动120分钟。之后,仅停止施加直流电压,仅通过交流电压进一步驱动15分钟。

[0238] 将从停止施加直流电压的时间点开始至经过10分钟为止,相对透射率缓和为25％以下的情况设为“良好”,将相对透射率降低至25％以下需要10分钟以上的情况定义为“不良”来进行了评价。将结果示于表1。

[0239] 需要说明的是,依照上述的方法的残影评价在液晶盒的温度成为40℃的状态的温度条件下进行。

[0240] [表1]

[0241]

	液晶取向剂	蓄积电荷的缓和速度
实施例1	V-1	良好
比较例1	V-R1	不良

[0242] 根据上述的结果可知,由使用了二胺WA-1的液晶取向剂得到的液晶取向膜显示出在由使用了二胺A1的液晶取向剂得到的液晶取向膜以上的蓄积电荷的缓和速度。具体地在表1所示的实施例1与比较例1的比较中示出。

[0243] 使用了由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜的液晶显示元件可以适用于液晶显示元件。而且,这些元件在以显示为目的的液晶显示器,进而,在控制光的透射和截断的调光窗、光快门(shutter)等中也是有用的。

[0244] 需要说明的是,将2020年7月17日申请的日本专利申请2020-123004号的说明书、权利要求书、附图以及摘要的全部内容引用于此,作为本发明的说明书的公开而引入。