



(10) 申请公布号 CN 118401888 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 26

(21) 申请号 202280083811.5

(22) 申请日 2022.10.07

(30) 优先权数据

2021-170564 2021.10.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/037647 2022.10.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/068084 JA 2023.04.27

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 小西玲久 结城达也 原田佳和

福田一平 慈道圭太

(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)

C07D 253/08 (2006.01)

C07D 403/12 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

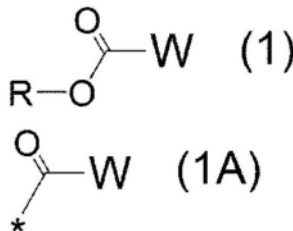
权利要求书5页 说明书26页

(54) 发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件、化合物以及聚合物

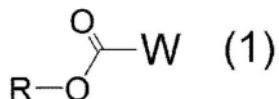
(57) 摘要

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使用了该液晶取向膜的液晶显示元件、以及能用于它们的化合物和聚合物，所述液晶取向剂能得到液晶取向膜面内的液晶的扭曲角度的不均(不均匀性)小的液晶取向膜。一种液晶取向剂，其含有选自由如下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一种以上聚合物(A)，所述聚酰亚胺前体通过使包含选自由四羧酸二酐及其衍生物构成的组中的至少一种化合物的四羧酸衍生物成分、二胺成分以及下述式(1)所示的活性酯化合物(B)进行反应而得到，所述聚合物(A)具有源自所述活性酯化合物(B)的下述式(1A)所示的基团。式(1) (各符号的定义如说明书所记载。)式(1A) (各符号的定义如说明书所记载。)

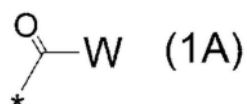


1. 一种液晶取向剂,其含有选自如下聚酰亚胺前体和作为该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物的聚酰亚胺构成的组中的一种以上聚合物A,所述聚酰亚胺前体通过使包含选自四羧酸二酐及其衍生物构成的组中的至少一种化合物的四羧酸衍生物成分、二胺成分以及下述式(1)所示的活性酯化合物B进行反应而得到,

所述聚合物A具有源自所述活性酯化合物B的下述式(1A)所示的基团,



式(1)中,W表示具有如下基团并且不包括Boc基的碳原子数为1~30的有机基团,所述基团具有一个以上选自*1—NH(Boc)、*1—N(Boc)₂以及“*1—N(Boc)—*1”构成的组中的保护氨基部位,其中,*1表示与碳原子键合的键合键;Boc表示叔丁氧羰基;R表示活性酯形成基团;其中,在R表示源自N—羟基丁二酰亚胺的基团的情况下,W具有两个以上所述保护氨基部位,



式(1A)中,W与式(1)含义相同;*表示与聚合物键合的键合键。

2. 根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,

所述R为从如下羟基化合物中去除了羟基而成的基团,所述羟基化合物选自1—羟基苯并三唑、1—羟基—7—偶氮苯并三唑、N—羟基丁二酰亚胺、2—氰基—2—(羟基亚氨基)乙酸乙酯、3,4—二氢—3—羟基—4—氧代—1,2,3—苯并三嗪、N—羟基—5—降冰片烯—2,3—二甲酰亚胺、2,3,4,5,6—五氟苯酚以及6—氯—1—羟基—1H—苯并三唑中。

3. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

所述W为从“W—COOH”所示的羧酸W中去除了羧基而成的基团,所述“W—COOH”中,W与式(1)含义相同,

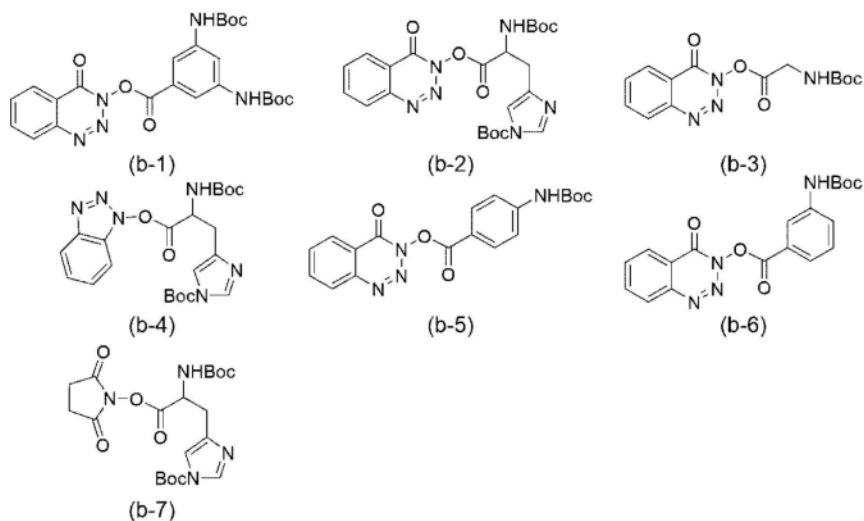
所述羧酸W通过对含羧基的单胺mA或具有两个以上氨基的含羧基的多胺pA所具有的氨基进行保护而得到。

4. 根据权利要求3所述的液晶取向剂,其中,

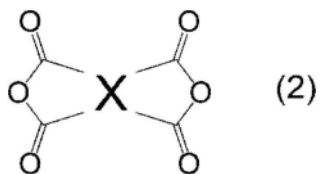
所述羧酸W、单胺mA以及多胺pA具有含氮原子的杂环或其衍生物。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的液晶取向剂,其中,

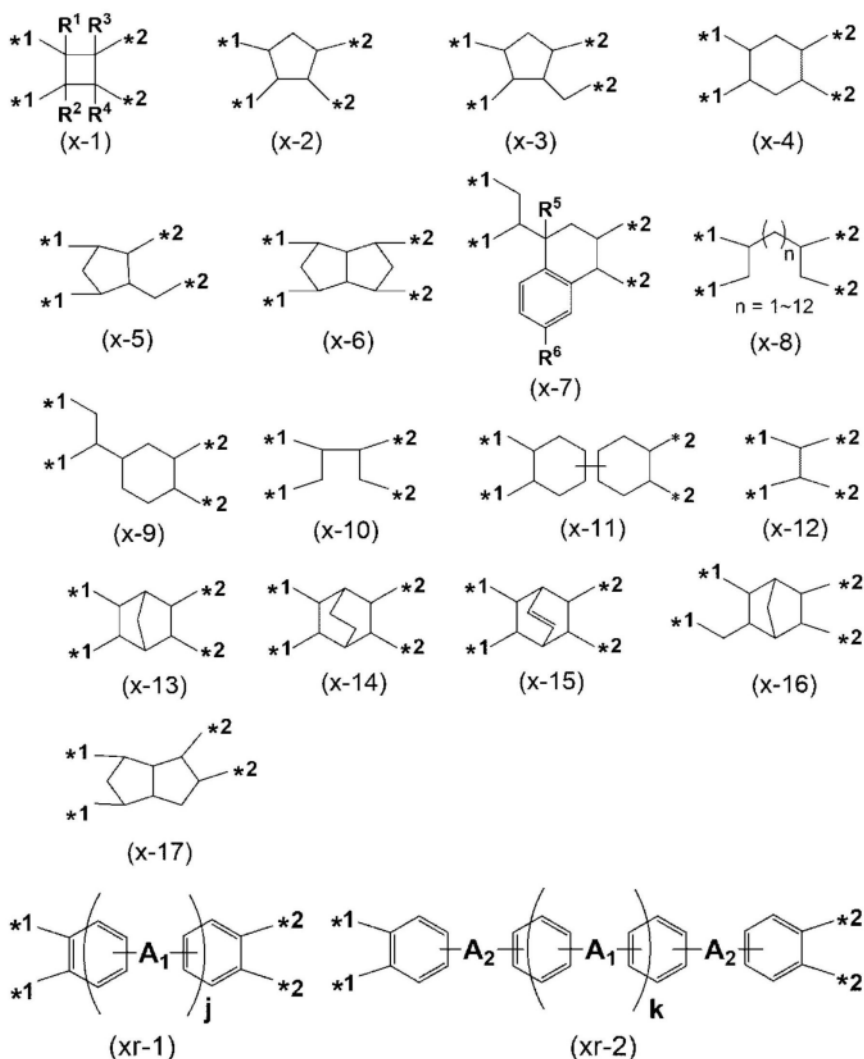
所述活性酯化合物B为下述式(b-1)~(b-7)所示的化合物中的至少任意种,



6. 根据权利要求1~5中任一项所述的液晶取向剂,其中,
所述四羧酸衍生物成分包含下述式(2)所示的四羧酸二酐,



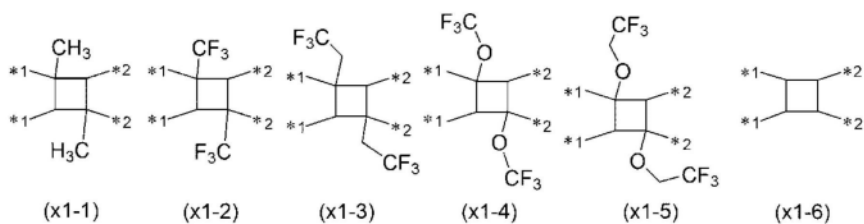
式(2)中,X表示选自由下述式(x-1)~(x-17)以及下述式(xr-1)~(xr-2)构成的组中的结构,



式(x-1)中, $R^1 \sim R^4$ 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、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数2~6的烷氧基烷基、碳原子数2~6的烷氧羰基、或苯基;式(x-7)中, R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子或甲基;式(xr-1)~(xr-2)中,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、磺酰基或酰胺基;式(xr-2)中的多个 A_2 各自任选地相同或不同;*1为与一方的酸酐基键合的键合键,*2为与另一方的酸酐基键合的键合键。

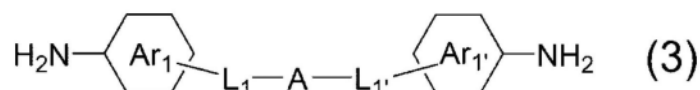
7. 根据权利要求6所述的液晶取向剂,其中,

所述式(x-1)选自由下述式(x1-1)~(x1-6)构成的组中,



式(x1-1)~(x1-6)中,*1为与一方的酸酐基键合的键合键,*2为与另一方的酸酐基键合的键合键。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的液晶取向剂, 其中,
所述二胺成分包含下述式(3)所示的二胺,



式(3)中, Ar_1 和 $\text{Ar}_{1'}$ 各自独立地表示苯环、联苯结构或萘环, 该苯环、该联苯结构或该萘环上的一个以上氢原子任选地被一价基团取代; L_1 和 $\text{L}_{1'}$ 各自独立地表示单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$; A 表示 $-\text{CH}_2-$ 、碳原子数2~12的亚烷基、或在该亚烷基的碳-碳键间插入 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 以及 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 中的至少任意基团而成的二价有机基团; A 所具有的任意的氢原子任选地被卤素原子取代。

9. 一种液晶取向膜的制造方法, 其包括:

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, 进行烧成, 根据需要对所得到的膜照射经偏振的放射线。

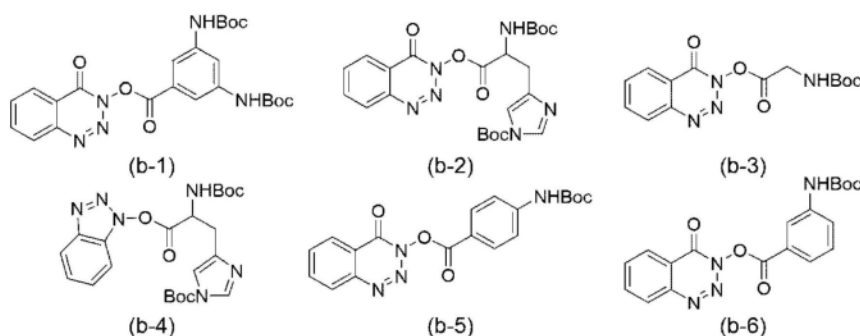
10. 根据权利要求9所述的液晶取向膜的制造方法, 其中,
所述烧成中的烧成温度为 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 。

11. 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形成。

12. 一种液晶显示元件, 其具备如权利要求11所述的液晶取向膜。

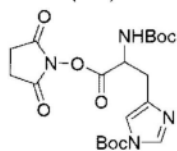
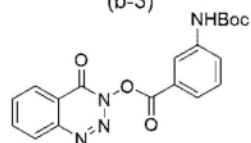
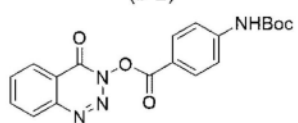
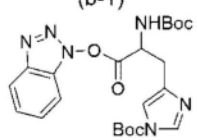
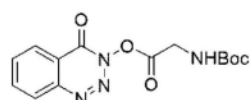
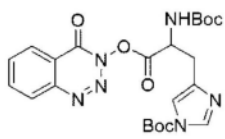
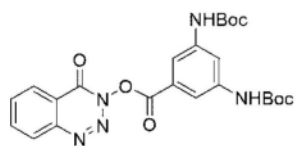
13. 根据权利要求12所述的液晶显示元件, 其中,
所述液晶显示元件为IPS驱动方式或FFS驱动方式。

14. 一种化合物, 其由下述式(b-1)~(b-6)表示,



15. 一种聚合物, 其是所述选自由如下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一种以上聚合物A, 所述聚酰亚胺前体通过使包含选自由四羧酸二酐及其衍生物构成的组中的至少一种化合物的四羧酸衍生物成分、二胺成分以及下述式(b-1)~(b-7)所示的活性酯化合物进行反应而得到,

所述聚合物A具有源自所述活性酯化合物的基团,



。

液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件、化合物以及聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件、以及能用于它们的化合物和聚合物。

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;取向膜,控制液晶层的液晶分子的取向性;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)方式等纵向电场方式;IPS(In-Plane Switching:面内转换)方式、FFS(Fringe Field Switching:边缘场开关)方式等横向电场方式。

[0003] 当前,工业上最普及的液晶取向膜是通过如下方式制作的,即,进行对形成于电极基板上的、由聚酰胺酸和/或将其酰亚胺化而成的聚酰亚胺所代表的聚合物构成的膜的表面用棉、尼龙、聚酯等的布沿一个方向摩擦的、所谓的摩擦处理。摩擦处理是简便且生产率优异的在工业上有用的方法。但是,随着液晶显示元件的高性能化、高清化、大型化,摩擦处理中产生的取向膜表面的损伤、发尘、机械力、由静电造成的影响,并且取向处理面内的不均匀性等各种问题变得明显。作为代替摩擦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)。

[0004] IPS驱动方式、FFS驱动方式的液晶显示元件要求高对比度,专利文献2中提出了一种液晶取向剂,其适合于在应用了提高对比度的负型液晶时也能得到良好的显示特性的液晶显示元件,所述液晶取向剂含有具有特定的结构的聚酰亚胺前体或聚酰亚胺。

[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:W02016/152928号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:“液晶光取向膜”木户胁、市村功能材料1997年11月号Vol.17, No.11 13~22页

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 近年来,大画面且高清的液晶显示元件成为主体,对液晶显示元件的高品质化的要求比以往更进一步提高。特别是,随着液晶显示元件大型化,会产生因制造工序中的偏差

而液晶显示元件面内的液晶的扭曲角度稍微不均这样的不良状况。这样的不均导致在液晶显示元件中设为黑显示时亮度在面内变得不均匀,降低液晶显示元件的品质等级。

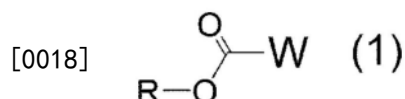
[0013] 根据以上内容,本发明的目的在于,提供一种液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜以及使用了该液晶取向膜的液晶显示元件、以及能用于它们的化合物和聚合物,所述液晶取向剂能得到液晶取向膜面内的液晶的扭曲角度的不均(不均匀性)小的液晶取向膜。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现,含有具有特定的化合物作为构成成分的聚合物的液晶取向剂用于实现上述的目的是极其有效的,从而完成了本发明。

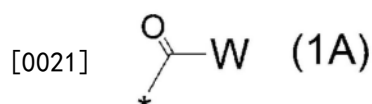
[0016] 本发明包含以下的方案。

[0017] 一种液晶取向剂,其含有选自由如下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一种以上聚合物(A),所述聚酰亚胺前体通过使包含选自由四羧酸二酐及其衍生物构成的组中的至少一种化合物的四羧酸衍生物成分、二胺成分以及下述式(1)所示的活性酯化合物(B)进行反应而得到,所述聚合物(A)具有源自上述活性酯化合物(B)的下述式(1A)所示的基团。



[0019] (W表示具有如下基团并且不包括Boc基的碳原子数为1~30的有机基团,所述基团具有选自由*1—NH(Boc)、*1—N(Boc)₂以及“*1—N(Boc)—*1”(*1表示与碳原子键合的键合键)构成的组中的保护氨基部位。Boc表示叔丁氧羰基。

[0020] R表示活性酯形成基团。其中,在R表示源自N—羟基丁二酰亚胺的基团的情况下,W具有两个以上上述保护氨基部位。)



[0022] (W与式(1)含义相同。*表示与聚合物键合的键合键。)

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明,能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使用了该液晶取向膜的液晶显示元件、以及能用于它们的化合物和聚合物,所述液晶取向剂能得到液晶取向膜面内的液晶的扭曲角度的不均(不均匀性)小的液晶取向膜。

[0025] 通过本发明得到上述效果的机理未必明确,但可认为以下所述的内容是原因之一。活性酯化合物(B)与聚合物末端反应,得到在末端引入有保护氨基的、疏水性高的聚合物。如此一来,将种类不同的聚合物混合时,引入有保护氨基的聚合物容易在膜表面偏向存在,因此能得到取向均匀性提高的液晶取向膜。此外,通过活性酯化合物(B)与聚合物末端进行反应,保护聚合物末端。其结果是,可认为在膜烧成时发生的由酰胺交换引起的聚合物的分子量降低得到抑制,因此能得到取向均匀性高的液晶取向膜。

具体实施方式

[0026] 以下,对含有特定的聚合物的液晶取向剂、使用该液晶取向剂形成的液晶取向膜以及具有该液晶取向膜的液晶显示元件详细地进行说明,以下记载的构成必要条件的说明是作为本发明的一个实施方案的一个例子,并不特定于这些内容。

[0027] 在以下的说明中,作为“卤素原子”,可列举出:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。“Boc”表示叔丁氧羰基,“*”表示键合位置。

[0028] <聚合物(A)>

[0029] 本发明的液晶取向剂含有聚合物(A)(以下,也称为聚酰亚胺系聚合物(A))。

[0030] 聚合物(A)为选自由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一种以上。

[0031] 聚合物(A)中的聚酰亚胺前体通过使四羧酸衍生物成分、二胺成分以及上述活性酯化合物(B)进行反应而得到。

[0032] 四羧酸衍生物成分包含选自由四羧酸二酐及其衍生物构成的组中的至少一种化合物(以下,也将它们统称为四羧酸二酐系化合物)。

[0033] 聚合物(A)具有源自活性酯化合物(B)的、上述式(1A)所示的基团。

[0034] 作为上述聚酰亚胺前体,可列举出:聚酰胺酸、聚酰胺酸酯。作为上述四羧酸二酐的衍生物,可列举出: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。

[0035] 需要说明的是,聚合物(A)其本身与本发明的液晶取向剂独立,也是本发明的对象。

[0036] <<聚酰亚胺系聚合物(A)>>

[0037] 在上述聚酰亚胺系聚合物(A)为聚酰胺酸的情况下,聚酰亚胺系聚合物(A)例如通过使包含四羧酸二酐的四羧酸衍生物成分、二胺成分以及活性酯化合物(B)进行聚合(缩聚)反应而得到。或者也可以在使包含四羧酸二酐的四羧酸衍生物成分与二胺成分进行反应,得到了包含未修饰的聚酰胺酸的聚合物溶液后,向该聚合物溶液中添加活性酯化合物(B),制备成为聚酰亚胺系聚合物(A)的聚酰胺酸。此外,上述聚酰亚胺系聚合物(A)中的聚酰亚胺通过对上述聚酰胺酸进行酰亚胺化而得到。而且,在上述聚酰亚胺系聚合物(A)为聚酰胺酸酯的情况下,可以通过后述的方法得到,通过对该聚酰胺酸酯进行酰亚胺化而得到聚酰亚胺。

[0038] <<<四羧酸二酐系化合物>>>

[0039] 上述四羧酸二酐系化合物例如可列举出:芳香族四羧酸二酐、非环式脂肪族四羧酸二酐或者脂环式四羧酸二酐、或它们的衍生物。在此,芳香族四羧酸二酐是通过包括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。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。

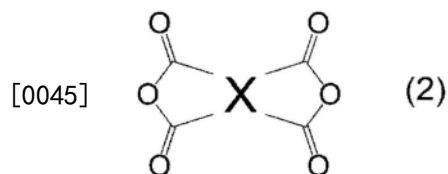
[0040] 就上述芳香族四羧酸二酐、或它们的衍生物而言,其中,从提高液晶取向性的观点考虑,优选为具有选自由苯环结构、萘环结构以及芳香族杂环结构构成的组中的至少一部分结构的四羧酸二酐或它们的衍生物。

[0041] 此外,脂环式四羧酸二酐是通过包括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,这四个羧基均不与芳香环键合。

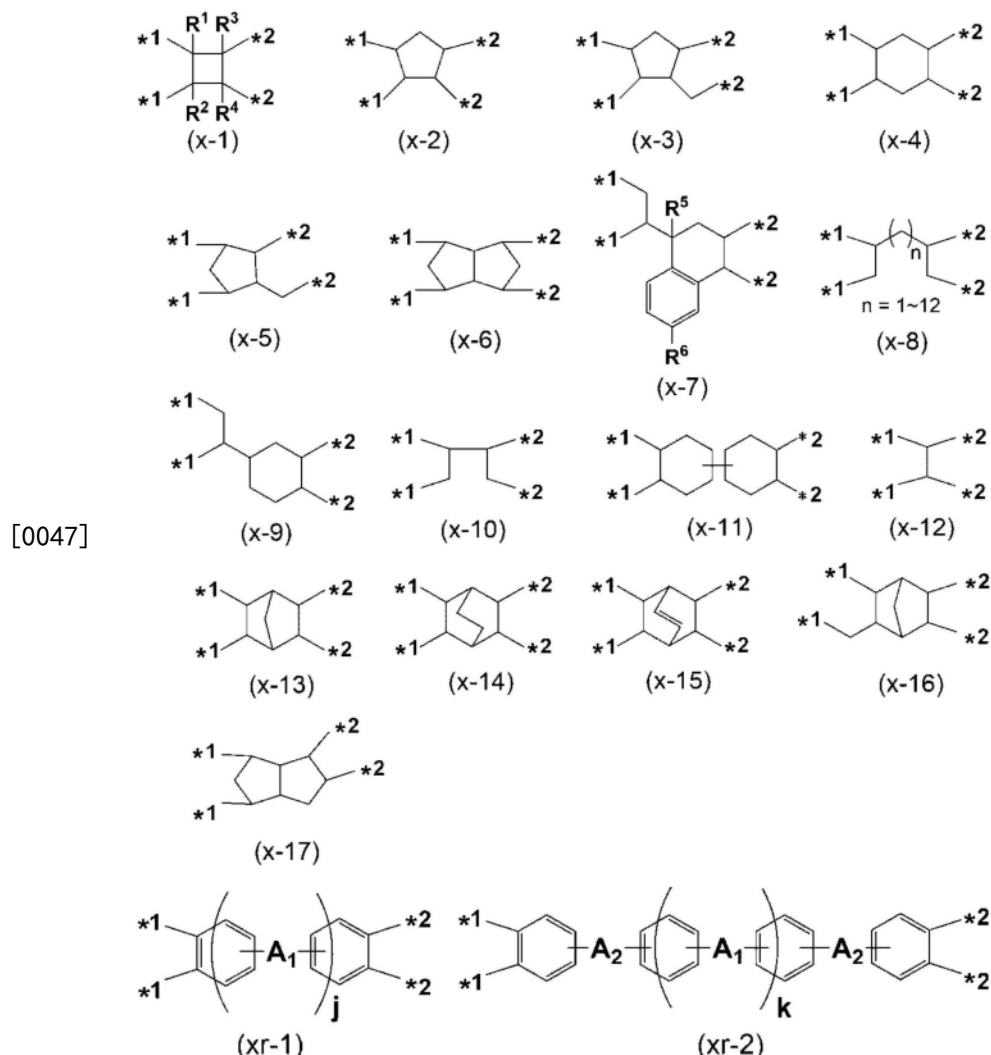
[0042] 此外,无需仅由脂环式结构构成,也可以在其一部分具有链状烃结构、芳香环结构。

[0043] 就上述非环式脂肪族或脂环式四羧酸二酐、或它们的衍生物而言,其中,从提高液晶取向性的观点考虑,优选为具有选自自由环丁烷环结构、环戊烷环结构以及环己烷环结构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。

[0044] 就上述芳香族四羧酸二酐、非环式脂肪族四羧酸二酐或者脂环式四羧酸二酐而言,其中,优选下述式(2)所示的四羧酸二酐。



[0046] (式(2)中,X表示选自自由下述式(x-1)~(x-17)以及下述式(xr-1)~(xr-2)构成的组中的结构。)

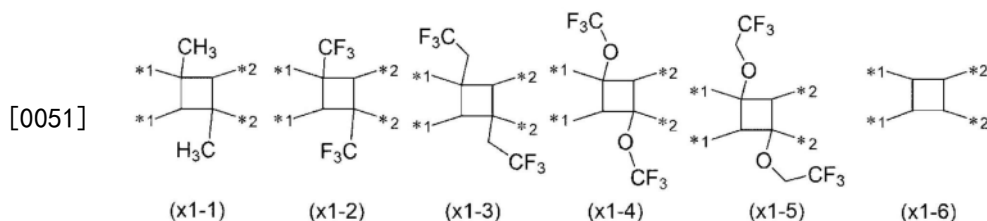


[0048] (式(x-1)中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数2~6的烷氧基烷基、碳原子数2~6的烷氧羰基、或苯基。式

(x-7)中, R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子或甲基。式(xr-1)~(xr-2)中,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、磺酰基或酰胺基。式(xr-2)中的多个 A_2 各自任选地相同或不同。*1为与一方的酸酐基键合的键合键,*2为与另一方的酸酐基键合的键合键。)

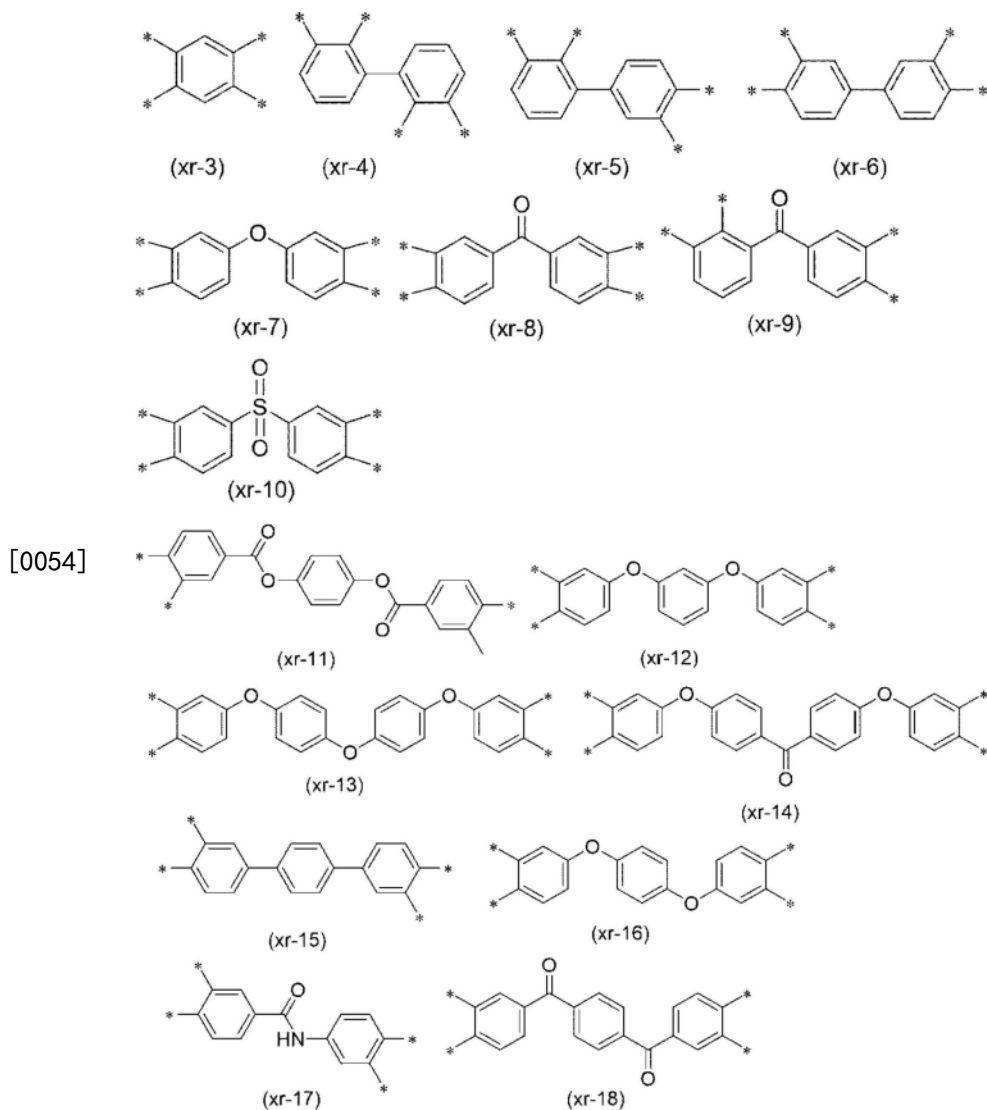
[0049] 作为上述式(2)所示的四羧酸二酐的优选的具体例子,可列举出:X选自上述式(x-1)~(x-8)、(x-10)~(x-11)以及(xr-1)~(xr-2)中的四羧酸二酐。

[0050] 就上述式(x-1)而言,其中,优选选自由下述式(x1-1)~(x1-6)构成的组中。



[0052] (*1为与一方的酸酐基键合的键合键,*2为与另一方的酸酐基键合的键合键。)

[0053] 作为上述式(xr-1)、(xr-2)的优选的具体例子,可列举出下述式(xr-3)~(xr-18)。



[0055] (上述式中,*为与酸酐基键合的键合键。)

[0056] 制造聚酰亚胺系聚合物(A)时的、上述式(2)所示的四羧酸二酐或其衍生物的使用量相对于与二胺成分反应的全部四羧酸衍生物成分1摩尔优选为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。

[0057] <<<活性酯化合物(B)>>>

[0058] 本发明的聚酰亚胺系聚合物(A)通过使用上述式(1)所示的活性酯化合物(B)而得到。通过采用这样的方案,能赋予制成液晶显示元件时的扭曲角度的不均(不均匀性)小的功能。

[0059] 需要说明的是,活性酯化合物(B)其本身与本发明的液晶取向剂独立,也是本发明的对象。

[0060] 在上述式(1)中,R表示活性酯形成基团。

[0061] 在此,“活性酯形成基团”是指如下化学基团:与其所键合的羰基一并,在与形成酰胺基的含氨基的化合物的偶联反应、其他偶联反应中,形成将所述羰基活性化的酯。

[0062] 活性酯形成基团的例子可列举出从如下羟基化合物中去除了羟基而成的基团:1-羟基苯并三唑(HOBt)、1-羟基-7-偶氮苯并三氮唑(HOAt)、N-羟基丁二酰亚胺(HOSu)、2-氰基-2-(羟基亚氨基)乙酸乙酯(oxyma)、3,4-二氢-3-羟基-4-氧代-1,2,3-苯并三嗪(HOObt或HODhbt)、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺(HONB)、2,3,4,5,6-五氟苯酚(HOPfp)或6-氯-1-羟基-1H-苯并三唑(Cl-HOBt)等羟基化合物(例如参照WATANABE Chemical的目录,Amino acids and chiral building blocks to new medicine。以下,也将它们统称为羟基化合物(Ae))。其中,从适当地得到本发明的效果的观点考虑,优选从HOBt、HOAt、HOSu或HOObt中去除了羟基而成的基团,更优选从HOBt、HOAt或HOObt中去除了羟基而成的基团。

[0063] 此外,在活性酯形成基团表示源自HOSu的基团的情况下,W具有两个以上所述保护氨基部位。

[0064] 可认为源自HOSu的活性酯较难以与聚合物末端反应,因此在该情况下,通过引入两个以上保护氨基部位,能得到充分的效果。

[0065] 上述式(1)的W表示具有如下基团并且不包括Boc基的碳原子数为1~30的有机基团,所述基团具有一个以上选自自由*1-NH(Boc)、*1-N(Boc)₂以及“*1-N(Boc)-*1”(*1表示与碳原子键合的键合键)构成的组中的保护氨基部位。在保护氨基部位为两个以上的情况下,各保护氨基部位任选地相同或不同。

[0066] 从适当地得到本发明的效果的观点考虑,保护氨基部位的数量为一个以上,从液晶取向性的效果的方面考虑,保护氨基部位的数量优选为四个以下。

[0067] 作为W中的上述的不包括Boc基的碳原子数为1~30的有机基团,优选碳原子数为1~12的有机基团,更优选碳原子数为1~6的有机基团。

[0068] 具体而言,W可列举出从“W-COOH”(W与式(1)含义相同。以下,也称为羧酸(W))所示的羧酸中去除了羧基而成的基团。上述活性酯化合物(B)例如由羧酸(W)和上述羟基化合物(Ae)合成。

[0069] 上述羧酸(W)在分子内具有如下基团,所述基团具有选自自由*1-NH(Boc)、*1-N(Boc)₂以及“*1-N(Boc)-*1”(*1表示与碳原子键合的键合键)构成的组中的保护氨基部

位。

[0070] 上述羧酸(W)例如通过对含羧基的单胺(mA)或含羧基的二胺所代表的、具有两个以上氨基的含羧基的多胺(pA)所具有的氨基进行保护而得到。需要说明的是,氨基的保护可以是对胺所具有的氨基的一部分进行保护,也可以是对全部氨基进行保护。

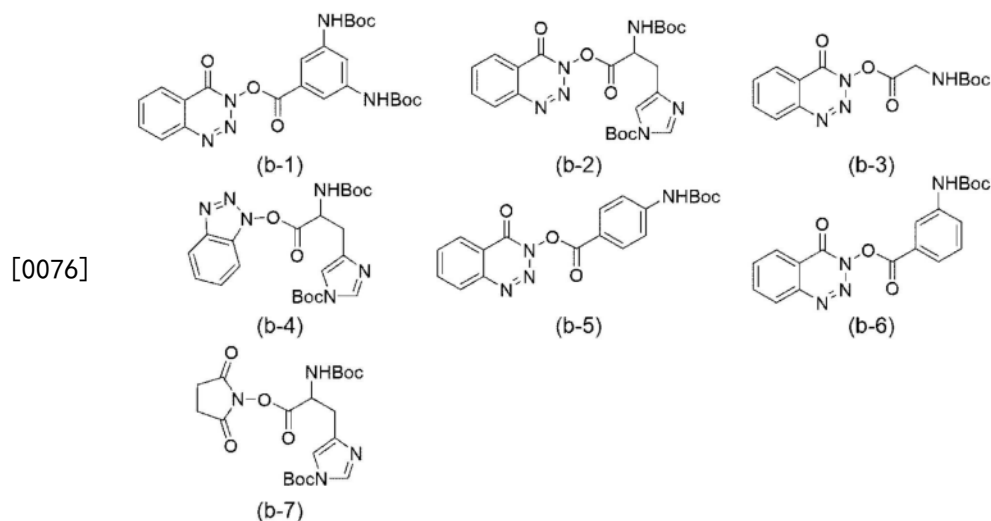
[0071] 作为单胺(mA)的具体例子,可列举出:1-羧基-8-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、1-羧基-4-氨基萘、1-羧基-3-氨基萘、1-羧基-2-氨基萘、1-氨基-7-羧基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-羧基-4-氨基萘、2-羧基-3-氨基萘、1-氨基-2-羧基萘、2-氨基烟酸、4-氨基烟酸、5-氨基烟酸、6-氨基烟酸、3-氨基邻甲基苯甲酸、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸或4-氨基苯甲酸等芳香族单胺;甘氨酸、丙氨酸、蛋氨酸、异亮氨酸、正亮氨酸、苯丙氨酸或脯氨酸等脂肪族单胺。

[0072] 作为多胺(pA)的具体例子,可列举出:3,5-二氨基苯甲酸等二氨基苯甲酸类;4,4'-二氨基联苯-3-羧酸等羧基联苯系化合物;4,4'-二氨基二苯基甲烷-3-羧酸或4,4'-二氨基二苯基乙烷-3-羧酸等羧基二苯基烷烃类;4,4'-二氨基二苯基醚-3-羧酸或4,4'-二氨基二苯基醚-3-羧酸等羧基二苯基醚类所代表的芳香族多胺;精氨酸、赖氨酸、鸟氨酸或组氨酸等脂肪族多胺。

[0073] 就上述羧酸(W)、单胺(mA)以及多胺(pA)而言,从适当得到本发明的效果的观点考虑,其中,优选具有含氮原子的杂环或其衍生物。作为该含氮原子的杂环的具体例子,可列举出:氮丙啶、氮杂环丁烷、吡咯、咪唑、咪唑啉、吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、吡啶、吡啶、吡啶、苯并咪唑或咪唑。此外,作为含氮原子的杂环的衍生物的具体例子,可列举出该含氮原子的杂环所具有的任意的氢原子被取代基取代而成的化合物。

[0074] 作为上述取代基,例如可列举出:直链状或支链状的碳原子数1~4的烷基、直链状或支链状的碳原子数1~4的烷氧基、羟基、卤素原子、硝基、氰基、三氟甲基、-NR₇R₈或-CONR₇R₈基,R₇和R₈各自独立地表示氢原子、直链状或支链状的碳原子数1~4的烷基。

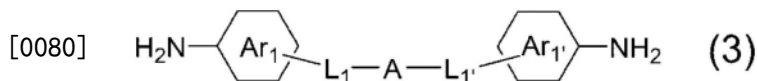
[0075] 上述式(1)所示的活性酯化合物优选为下述式(b-1)~(b-7)所示的化合物中的任意种。



[0077] 制造聚酰亚胺系聚合物(A)时的活性酯化合物(B)的使用比例相对于使用的二胺成分的合计100摩尔份优选为0.01~50摩尔份,更优选为0.1~30摩尔份。

[0078] <<<二胺成分>>>

[0079] 用于制造聚酰亚胺前体的二胺成分没有特别限定,优选包含下述式(3)所示的二胺的二胺成分。



[0081] (式(3)中,Ar₁和Ar_{1'},各自独立地表示苯环、联苯结构或萘环,该苯环、该联苯结构或该萘环上的一个以上氢原子任选地被一价基团取代。L₁和L_{1'},各自独立地表示单键、—O—、—C(=O)—、—C(=O)—O—或—O—C(=O)—。A表示—CH₂—、碳原子数2~12的亚烷基、或在该亚烷基的碳—碳键间插入—O—、—C(=O)—O—以及—O—C(=O)—中的至少任意基团而成的二价有机基团。A所具有的任意的氢原子任选地被卤素原子取代。)

[0082] 上述式(3)中的Ar₁和Ar_{1'},各自独立地表示苯环、联苯结构或萘环。该苯环、该联苯结构或该萘环上的一个以上氢原子任选地被一价基团取代,作为该一价基团,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、碳原子数2~3的烷氧羰基、氰基、硝基等。

[0083] 在上述式(3)的Ar₁和Ar_{1'},中,氨基和L₁或L_{1'}在苯环的键合位置优选为1,4—位或1,3—位,更优选为1,4—位。氨基和L₁或L_{1'}在联苯结构的键合位置优选为4,4'—位或3,3'—位,更优选为4,4'—位。氨基和L₁或L_{1'}在萘环的键合位置优选为1,5—位或2,6—位,更优选为2,6—位。

[0084] 作为Ar₁和Ar_{1'}的优选的具体例子,可列举出:苯环、联苯结构、萘环。

[0085] 上述式(3)的A表示—CH₂—、或碳原子数2~12的亚烷基、或在该亚烷基的碳—碳键间插入—O—、—C(=O)—O—以及—O—C(=O)—中的至少任意基团而成的二价有机基团。A所具有的任意的氢原子任选地被卤素原子取代。

[0086] 碳原子数2~12的亚烷基可以为直链状也可以为支链状,优选为直链状。

[0087] 插入至二价有机基团的—O—、—C(=O)—O—以及—O—C(=O)—各自可以为一个也可以为多个。

[0088] 作为A的优选的具体例子,可列举出碳原子数2~6的直链状亚烷基。

[0089] 以下,列举出上述式(3)中的基团—L₁—A—L_{1'}—的优选的具体例子。

[0090] —(CH₂)_n—。

[0091] —O—(CH₂)_n—。

[0092] —O—(CH₂)_n—O—。

[0093] —C(=O)—(CH₂)_n—C(=O)—。

[0094] —O—C(=O)—(CH₂)_n—O—。

[0095] —O—C(=O)—(CH₂)_n—O—C(=O)—。

[0096] —O—C(=O)—(CH₂)_n—C(=O)—O—。

[0097] —C(=O)—O—(CH₂)_n—O—C(=O)—。

[0098] —(CH₂)_{m1}—O—(CH₂)_n—O—(CH₂)_{m2}—。

[0099] —(CH₂)_{m1}—O—C(=O)—(CH₂)_n—C(=O)—O—(CH₂)_{m2}—。

[0100] —(CH₂)_{m1}—C(=O)—O—(CH₂)_n—O—C(=O)—(CH₂)_{m2}—。

[0101] 在上述基团 $-L_1-A-L_1-$ 的优选的具体例子中,n为1~12的整数,更优选为2~12的整数,进一步优选为2~6的整数。 m_1 、 m_2 以及 n' 的合计为3~12的整数,优选为6~12的整数。 m_1 和 m_2 各自优选为1~4的整数,更优选为2~4的整数。 n' 优选为1~6的整数,更优选为2~6的整数,更进一步优选为2~4的整数。

[0102] 式(3)所示的二胺的比例相对于二胺成分1摩尔优选为1摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,进一步优选为20摩尔%以上。

[0103] 聚酰亚胺系聚合物(A)也可以包含上述中记载的二胺以外的其他二胺。以下列举其他二胺的例子,但本发明不限于于此。在除了上述式(3)所示的二胺以外,还并用其他二胺的情况下,式(3)所示的二胺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。以下列举其他二胺的例子,但本发明不限于于此。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。

[0104] 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、1,4-二氨基-2,5-二甲氧基苯、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、4-氨基苄胺、2-(4-氨基苯基)乙胺、具有仲氨基和伯氨基的半芳香族二胺(优选为4-(2-(甲基氨基)乙基)苯胺)(在此,半芳香族二胺是指,一方的氨基与芳香环键合,另一方的氨基不与芳香环键合的二胺)、4-(2-氨基乙基)苯胺、2-(6-氨基-2-萘基)乙胺、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、3-三氟甲基-4,4'-二氨基联苯、2-三氟甲基-4,4'-二氨基联苯、3-氟-4,4'-二氨基联苯、2-氟-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、1,5-二氨基萘、1,6-二氨基萘、1,7-二氨基萘、2,6-二氨基萘、2,7-二氨基萘; N,N' -双(4-氨基苯基)-环丁烷-(1,2,3,4)-四羧酸二酰亚胺、 N,N' -双(4-氨基苯基)-1,3-二甲基环丁烷-(1,2,3,4)-四羧酸二酰亚胺、 N,N' -双(2,2'-双(三氟甲基)-4'-氨基-1,1'-联苯-4-基)-环丁烷-(1,2,3,4)-四羧酸二酰亚胺等具有四羧酸二酰亚胺结构的二胺。

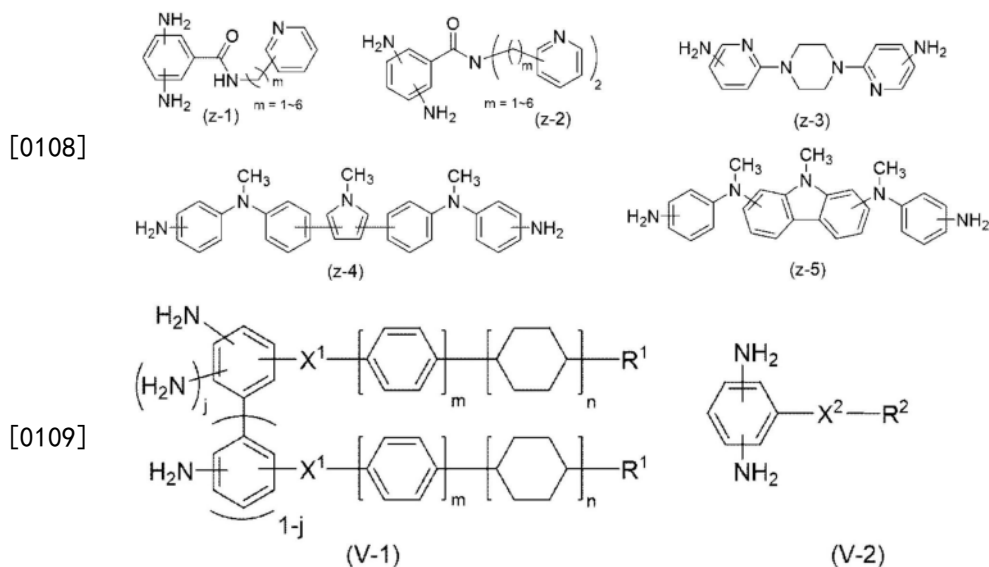
[0105] 1,4-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,4-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、双(4-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(3-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(4-氨基苯基)间苯二甲酸酯、双(3-氨基苯基)间苯二甲酸酯;4,4'-二氨基偶氮苯、二氨基二苯乙炔、4,4'-二氨基查耳酮、或[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯或[4-[(E)-3-[[5-氨基-2-[4-氨基-2-[(E)-3-[4-[4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酰基]氧基苯基]丙-2-烯酰基]氧基甲基]苯基]甲氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯所代表的具有肉桂酸酯结构的芳香族二胺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-二烯丙基苯胺等在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'-二氨基苯甲酰替苯胺等具有酰胺键的二胺;1,3-双(4-氨基苯基)脲等具有脲键的二胺; $H_2N-Y_D-NH_2$ (Y_D 表示分子内具有 $-N(D)-$ (D 表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基)的二价有机基团)等具有热脱离性基团的二胺。

[0106] 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、4,4'-磺酰基二苯胺、3,3'-磺酰基二苯胺、双(4-氨基苯基)硅烷、双(3-氨基苯基)硅烷、二甲基-双(4-氨基苯基)硅烷、二甲基-双(3-氨基苯基)硅烷、4,4'-硫代二苯胺、3,3'-硫代二苯胺、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、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,3-双(4-氨基苯基)苯、4,4'-二氨基二苯甲酮、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-噁唑基]-苯胺、4-[4-[(4-氨基苯氧基)甲基]-4,5-二氢-2-噁唑基]-苯胺、1,4-双(对氨基苄基)哌嗪、4,4'-[丙烷-1,3-二基双(哌啶-1,4-二基)]二苯胺、4-(4-氨基苯氧基羰基)-1-(4-氨基苯基)哌啶、2,5-双(4-氨基苯基)吡咯、4,4'-(1-甲基-1H-吡咯-2,5-二基)双[苯胺]、1,4-双-(4-氨基苯基)-哌嗪、2-N-(4-氨基苯基)吡啶-2,5-二胺、2-N-(5-氨基吡啶-2-基)吡啶-2,5-二胺、2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑、2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并咪唑、5-(1H-苯并咪唑-2-基)苯-1,3-二胺或者下述式(z-1)~式(z-5)所示的二胺等含杂环的二胺、或4,4'-二氨基二苯胺、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'-二甲基联苯胺或者N,N'-双(4-氨基苯基)-N,N'-二甲基-1,4-苯二胺等具有二苯胺结构的二胺所代表的、具有选自含氮原子的杂环、仲氨基或叔氨基构成的组中的至少一种含氮原子的结构(其中,不包括源自 $-N(D)-$ (D 表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基)的氨基)的二胺。

[0107] 2,4-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯酚、3,5-二氨基苄醇、2,4-二氨基苄醇、4,6-二氨基间苯二酚、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;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;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)胆甾烷等具有甾体骨架的二胺;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-丙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺等非环式脂肪族二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-二氨基环己烷、4,

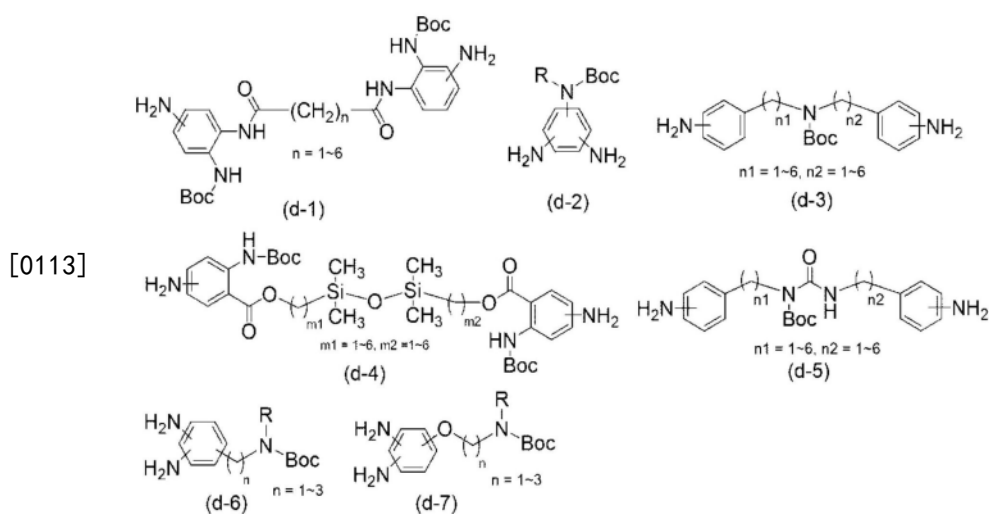
4'-亚甲基双(环己胺)等脂环式二胺、W02018/117239号中记载的式(Y-1)~(Y-167)中的任意式所示的基团键合有两个氨基而成的二胺等。



[0110] (式(V-1)中,m和n各自为0~3的整数(其中,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3~10的烷基、碳原子数3~10的烷氧基或碳原子数3~10的烷氧基烷基。式(V-2)中, X^2 表示 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$, R^2 表示碳原子数3~30的烷基、碳原子数3~20的含氟原子的烷基。在存在两个m、n、 X^1 以及 R^1 的情况下,各自独立地具有上述定义。)

[0111] 需要说明的是,上述其他二胺所具有的-N(D)-中的D优选为苄氧羰基、9-芴甲氧羰基、烯丙氧羰基、Boc等所代表的氨基甲酸酯系的保护基,就通过热而脱离的效率良好,在较低的温度下脱离,脱离时作为无害的气体而排出的观点而言,特别优选Boc。

[0112] 作为上述其他二胺而举例示出的具有热脱离性基团的二胺的优选的例子,可列举出选自下述式(d-1)~(d-7)中的二胺。



[0114] (式(d-2)、(d-6)以及(d-7)中,R表示氢原子或Boc。)

[0115] 在使用上述具有热脱离性基团的二胺作为用于制造聚酰亚胺前体的二胺成分的

情况下,从适当地得到本发明的效果的观点考虑,优选的是,相对于二胺成分1摩尔优选为5~40摩尔%,更优选为5~35摩尔%,进一步优选为5~30摩尔%。

[0116] 本发明的液晶取向剂也可以含有聚合物(A)以外的其他聚合物。作为其他聚合物的具体例子,可列举出选自如下物质构成的组中的聚合物等:选自不使用上述式(1)所示的活性酯化合物(B)作为原料而使用四羧酸衍生物成分和二胺成分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(Q)、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)衍生物以及聚(甲基)丙烯酸酯。作为上述聚合物(Q),从提高电压保持率的观点考虑,可列举出选自使用含有上述具有含氮原子的结构的二胺的二胺成分得到的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化物构成的组中的至少一种聚合物(以下,也称为聚酰亚胺系聚合物(Q))。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)。

[0117] 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成分100质量份优选为10~90质量份,更优选为20~80质量份。

[0118] 需要说明的是,在本说明书中聚合物成分是指液晶取向剂所含有的聚合物(A)和聚合物(A)以外的其他聚合物的总称。在液晶取向剂所含有的聚合物仅为聚合物(A)的情况下,聚合物成分是指聚合物(A)。

[0119] 作为用于得到上述聚酰亚胺系聚合物(Q)的四羧酸衍生物成分,例如可列举出:包含在上述聚酰亚胺系聚合物(A)中举例示出的四羧酸二酐系化合物的四羧酸衍生物成分。就用于得到聚酰亚胺系聚合物(Q)的四羧酸二酐系化合物而言,其中,优选上述式(2)所示的四羧酸二酐或其衍生物。上述式(2)所示的四羧酸二酐或其衍生物的使用量相对于与二胺成分反应的全部四羧酸衍生物成分1摩尔优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上。

[0120] <聚酰亚胺前体的制造方法>

[0121] 作为聚酰亚胺前体之一的聚酰胺酸可以通过以下的方法来制造。具体而言,通过使包含四羧酸二酐的四羧酸衍生物成分与上述二胺成分在有机溶剂的存在下优选在-20~150℃,更优选在0~50℃下优选进行30分钟~24小时,更优选进行1~12小时反应(缩聚反应)来合成。

[0122] 作为在上述的反应中使用的有机溶剂的具体例子,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。它们也可以混合使用两种以上。

[0123] 反应可以以任意浓度进行,优选为1~50质量%,更优选为5~30质量%。也可以反

应初期以高浓度进行,然后追加溶剂。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,该摩尔比越接近1.0,生成的聚酰胺酸的分子量越大。

[0124] 上述反应中得到的聚酰胺酸可以通过将反应溶液一边充分搅拌一边注入至不良溶剂中,使聚酰胺酸析出来回收。此外,进行几次析出,用不良溶剂进行清洗后,常温或者加热干燥,由此能得到纯化后的聚酰胺酸的粉末。不良溶剂没有特别限定,可列举出:水、甲醇、乙醇、己烷、丁基溶纤剂、丙酮、甲苯等。

[0125] 作为聚酰亚胺前体之一的聚酰胺酸酯可以通过如下已知的方法来制造:(1)对上述聚酰胺酸进行酯化的方法;(2)基于包含四羧酸二酯二氯化物的四羧酸衍生物成分与二胺成分的反应的方法;(3)使包含四羧酸二酯的四羧酸衍生物成分与二胺进行缩聚的方法等。

[0126] 上述聚酰胺酸、聚酰胺酸酯也可以是在制造它们时,与如上所述的四羧酸衍生物成分和二胺成分一并使用适当的封端剂得到的末端修饰型的聚合物。

[0127] 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、偏苯三酸酐、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、异氰酸2-丙烯酰氧基乙酯以及异氰酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯等具有不饱和键的异氰酸酯等单异氰酸酯化合物;异硫氰酸乙酯、异硫氰酸烯丙酯等异硫氰酸酯化合物等。

[0128] 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40摩尔份以下,更优选设为30摩尔份以下。此外,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摩尔份以上,更优选设为0.1摩尔份以上。

[0129] <聚酰亚胺的制造方法>

[0130] 在本发明中使用的聚酰亚胺通过利用已知的方法对上述的聚酰亚胺前体进行酰亚胺化来制造。

[0131] 在聚酰亚胺中,聚酰胺酸或聚酰胺酸酯所具有的官能团的闭环率(也称为酰亚胺化率)不一定必须为100%,可以根据用途、目的来任意调整。

[0132] 就本发明的聚合物(A)中的聚酰亚胺的酰亚胺化率而言,例如从降低显示不良的发生率的观点考虑,可以设为20~100%、或50~99%、或70~99%。

[0133] 作为对上述聚酰胺酸或聚酰胺酸酯进行酰亚胺化而得到聚酰亚胺的方法,可列举出:对上述聚酰胺酸或聚酰胺酸酯的溶液保持该状态进行加热的热酰亚胺化或向上述聚酰胺酸或聚酰胺酸酯的溶液中添加催化剂(例如:吡啶等碱性催化剂、乙酸酐等酸酐)的催化酰亚胺化。

[0134] <聚合物的溶液粘度/分子量>

[0135] 就在本发明中使用的聚酰胺酸、聚酰胺酸酯以及聚酰亚胺而言,在将其制成浓度10~15质量%的溶液时,从作业性的观点考虑,例如优选具有10~1000mPa·s的溶液粘度,

但没有特别限定。需要说明的是,上述聚合物的溶液粘度(mPa·s)是使用E型旋转粘度计,在25℃下对使用所述聚合物的良溶剂(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。

[0136] 上述聚酰胺酸、聚酰胺酸酯以及聚酰亚胺的利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定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与利用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。通过在这样的分子量范围,能确保液晶显示元件的良好的液晶取向性。

[0137] <液晶取向剂>

[0138] 本发明的液晶取向剂用于制作液晶取向膜,从形成均匀的薄膜的观点考虑,采用涂布液的形态。在本发明的液晶取向剂中,也优选为含有上述的聚合物成分和溶剂的涂布液。

[0139] 本发明的液晶取向剂所含有的聚合物成分的含量(浓度)也可以根据欲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,相对于液晶取向剂的整体量优选为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。

[0140] 就液晶取向剂中的聚合物(A)的含有比例而言,从适当地得到本公开的效果的观点考虑,相对于液晶取向剂所含的聚合物的合计100质量份优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为50质量份以上。液晶取向剂包含其他聚合物的情况下的聚合物(A)的含有比例相对于液晶取向剂中所含的聚合物成分100质量份优选为10~90质量份,更优选为20~80质量份。

[0141] 液晶取向剂所含有的溶剂只要均匀溶解聚合物成分就没有特别限定。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-(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 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%。

[0142] 此外,液晶取向剂所含有的溶剂优选除了使用上述溶剂以外还使用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。以下说明并用的不良溶剂的具体例子,但限于此。

[0143] 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、丙二醇二乙酸酯、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、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙酸乙酯、二乙二醇二乙酸酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙醚、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、二乙二醇单乙醚、二异丁基酮(2,6-二甲基-4-庚酮)等。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。

[0144] 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。

[0145] 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、 γ -丁内酯以及乙二醇单丁醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯以及丙二醇单丁醚;N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、4-羟基-4-甲基-2-戊酮以及二乙二醇二乙醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、丙二醇单丁醚以及二异丁基酮;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、丙二醇单丁醚以及二异丙醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、丙二醇单丁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醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、丙二醇单丁醚以及二丙二醇二甲醚等。

[0146] 本发明的液晶取向剂也可以追加含有除了聚合物成分和溶剂以外的成分(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的强度的化合物(以下,也称为交联性化合物);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;用于调整液晶取向膜的介电常数、电阻的电介质、导电物质等。

[0147] 作为上述交联性化合物,例如可列举出选自具有如下取代基的交联性化合物(c-1)和具有聚合性不饱和基团的交联性化合物(c-2)构成的组中的至少一种交联性化合物,所述取代基选自环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉结构、环碳酸酯基、封端异氰酸酯基、羟基以及烷氧基中的至少一种。

[0148] 作为上述交联性化合物(c-1)、(c-2)的优选的具体例子,可列举出以下的化合物。作为具有环氧基的化合物,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、四(缩水甘油基氧基甲基)甲烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,4-苯二胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2-双[4-(N,N-二缩水甘油基-4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷等叔氮原子与芳香族碳原子键

合的化合物;N,N,N',N'—四缩水甘油基—1,2—二氨基环己烷、N,N,N',N'—四缩水甘油基—1,3—二氨基环己烷、N,N,N',N'—四缩水甘油基—1,4—二氨基环己烷、双(N,N—二缩水甘油基—4—氨基环己基)甲烷、双(N,N—二缩水甘油基—2—甲基—4—氨基环己基)甲烷、双(N,N—二缩水甘油基—3—甲基—4—氨基环己基)甲烷、1,3—双(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,4—双(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,3—双(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)苯、1,4—双(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)苯、1,3,5—三(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,3,5—三(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)苯等叔氮原子与脂肪族碳原子键合的化合物、TEPIC(日产化学公司制)等异氰脲酸三缩水甘油酯等异氰脲酸酯化合物、日本特开平10—338880号公报的第0037段中记载的化合物、W02017/170483号公报中记载的化合物等。

[0149] 作为具有氧杂环丁烷基的化合物,1,4—双[(3—乙基—3—氧杂环丁烷基)甲氧基]甲基}苯(ARON OXETANE OXT—121(XD0))、双[2—(3—氧杂环丁烷基)丁基]醚(ARON OXETANE OXT—221(DOX))、1,4—双[(3—乙基氧杂环丁烷—3—基)甲氧基]苯(HQOX)、1,3—双[(3—乙基氧杂环丁烷—3—基)甲氧基]苯(RSOX)、1,2—双[(3—乙基氧杂环丁烷—3—基)甲氧基]苯(CTOX)、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等。

[0150] 作为具有噁唑啉结构的化合物,2,2'—双(2—噁唑啉)、2,2'—双(4—甲基—2—噁唑啉)等化合物;如EPOCROS(商品名,株式会社日本触媒制)那样的具有噁唑啉基的聚合物、低聚物;日本特开2007—286597号公报的第0115段中记载的化合物等。

[0151] 作为具有环碳酸酯基的化合物,N,N,N',N'—四[(2—氧代—1,3—二氧戊环—4—基)甲基]—4,4'—二氨基二苯基甲烷、N,N'—二[(2—氧代—1,3—二氧戊环—4—基)甲基]—1,3—苯二胺、W02011/155577号公报的第0025段~第0030段、第0032段中记载的化合物等。

[0152] 作为具有封端异氰酸酯基的化合物,CORONATE AP stable M、CORONATE 2503、2515、2507、2513、2555、MILLIONATE MS—50(以上,TOSOH公司制);TAKENATE B—830、B—815N、B—820NSU、B—842N、B—846N、B—870N、B—874N、B—882N(以上,三井化学公司制);日本特开2014—224978号公报的第0046段~第0047段中记载的具有两个以上保护异氰酸酯基的化合物;W02015/141598号公报的第0119段~第0120段中记载的具有三个以上保护异氰酸酯基的化合物等。

[0153] 作为具有羟基和/或烷氧基的化合物,N,N,N',N'—四(2—羟基乙基)己二酰二胺、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、W02015/072554号公报、日本特开2016—118753号公报的第0058段中记载的化合物、日本特开2016—200798号公报中记载的化合物、W02010/074269号公报中记载的化合物等。

[0154] 作为具有聚合性不饱和基团的交联性化合物,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)丙烯酸酯等。

[0155] 上述化合物为交联性化合物的一个例子,不限于于此。例如可列举出W02015/060357号公报的53页第0105段~55页第0116段中公开的上述以外的成分等。此外,交联性化合物也可以组合两种以上。

[0156] 在使用交联性化合物的情况下,液晶取向剂中的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0.5~20质量份,更优选为1~15质量份。

[0157] 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-3-三乙氧基甲硅烷基丙基三亚乙基四胺、N-3-三甲氧基甲硅烷基丙基三亚乙基四胺、10-三甲氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三乙氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、三[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]异氰脲酸酯、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等硅烷偶联剂。

[0158] 在使用密合助剂的情况下,液晶取向剂中的密合助剂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。

[0159] 作为电介质或导电物质,例如可列举出3-氨基甲基吡啶等具有含氮的芳香族杂环的单胺等。

[0160] 在使用电介质或导电物质的情况下,液晶取向剂中的电介质或导电物质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。

[0161] (液晶取向膜)

[0162] 本发明的液晶取向膜使用上述本发明的液晶取向剂形成。

[0163] 本发明的液晶取向膜的制造方法例如包括:将上述的液晶取向剂涂布于基板,进行烧成而得到膜,对该膜照射经偏振的放射线。

[0164] 作为本发明的液晶取向膜的制造方法的优选的方案,例如可列举出包括如下工序的液晶取向膜的制造方法:将上述的液晶取向剂涂布于基板的工序(工序(1));对涂布后的液晶取向剂进行烧成的工序(工序(2));以及根据情况对工序(2)中得到的膜进行取向处理的工序(工序(3))。

[0165] <工序(1)>

[0166] 作为在本发明中使用的涂布液晶取向剂的基板,只要为透明性高的基板就没有特

别限定,也可以使用玻璃基板、氮化硅基板、丙烯酸基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等。此时,若使用形成有用于驱动液晶的ITO(Indium Tin Oxide)电极等的基板,则从工艺的简化的方面考虑是优选的。此外,在反射型的液晶显示元件中,若为仅单侧的基板,则也可以使用硅晶片等不透明的物体,该情况下的电极也可以使用铝等反射光的材料。

[0167] 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,可以优选使用利用喷墨法的涂布、成膜法。

[0168] <工序(2)>

[0169] 工序(2)是对涂布于基板上的液晶取向剂进行烧成,形成膜的工序。在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上述溶剂蒸发;或进行聚合物中的酰胺酸或酰胺酸酯的热酰亚胺化。涂布本发明的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。就使液晶取向剂的溶剂蒸发的温度而言,作为加热单元的温度,例如可以在40~180℃下进行,但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,例如为1~10分钟,优选为1~5分钟。在除了进行使溶剂蒸发的工序以外,还进行聚合物中的酰胺酸或酰胺酸酯的热酰亚胺化的工序的情况下,可以在使上述溶剂蒸发的工序之后进行如下工序:作为加热单元的温度,例如在150~300℃,优选在150~250℃的温度范围内进一步进行烧成。作为热酰亚胺化的工序中的烧成时间,没有特别限定,例如为5~40分钟,优选为5~30分钟。

[0170] 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5~300nm,更优选为10~200nm。

[0171] <工序(3)>

[0172] 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VA方式或PSA(Polymer Sustained Alignment:聚合物稳定取向)方式等垂直取向型的液晶显示元件中,可以将形成的涂膜保持该状态用作液晶取向膜,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,可以为摩擦处理法,但优选为光取向处理法。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向一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。

[0173] 上述放射线的照射量优选为1~10000mJ/cm²,更优选为100~5000mJ/cm²。此外,在照射放射线的情况下,为了改善液晶取向性,也可以对上述具有膜状物的基板一边在50~250℃下进行加热一边照射。如此制作出的上述液晶取向膜能使液晶分子在一定方向稳定地取向。

[0174] 而且,也可以对通过上述的方法照射了经偏振的放射线的液晶取向膜使用溶剂与其进行接触处理,或对照射了放射线的液晶取向膜进行加热处理。

[0175] 作为在上述接触处理中使用的溶剂,只要为溶解通过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。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。

[0176] 作为上述的接触处理,可列举出浸渍处理、喷雾处理(也称为喷涂处理)。从高效溶解通过放射线的照射而由膜状物生成的分解物的方面考虑,这些处理中的处理时间优选为10秒~1小时。其中,更优选进行1分钟~30分钟浸渍处理。此外,上述接触处理时的溶剂可以常温也可以加温,优选为10~80℃,更优选为20~50℃。除此以外,从分解物的溶解性的方面考虑,也可以根据需要进行超声波处理等。

[0177] 在上述接触处理之后,优选进行利用水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮等低沸点溶剂的漂洗(也称为冲洗)、烧成。此时,可以进行冲洗和烧成中的任一者,或也可以进行两者。烧成的温度优选为150~300℃,更优选为180~250℃,进一步优选为200~230℃。此外,烧成的时间优选为10秒~30分钟,更优选为1分钟~10分钟。

[0178] 对上述的照射了放射线的涂膜的加热处理优选设为在50~300℃下进行1分钟~30分钟,更优选设为在120~250℃下进行1分钟~30分钟。

[0179] (液晶显示元件)

[0180] 本发明的液晶显示元件具有本发明的液晶取向膜。

[0181] 从得到高液晶取向性的观点考虑,本发明的液晶取向膜作为IPS方式、FFS方式等横向电场方式的液晶显示元件的液晶取向膜是优选的,特别是,作为FFS方式的液晶显示元件的液晶取向膜是有用的。

[0182] 液晶显示元件可以通过如下方式制造:在得到带有由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜的基板后,通过已知的方法制作液晶盒,向该液晶盒内配置液晶。具体而言可列举出以下两种方法。

[0183] 就第一方法而言,首先,以各自的液晶取向膜对置的方式隔开间隙(盒间隙)对置配置两张基板。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,与膜面接触后,密封注入孔。

[0184] 第二方法是被称为ODF(One Drop Fill:液晶滴注)方式的方法。例如将紫外光固化性的密封剂涂布于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场所,进一步向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贴合另一方的基板,将液晶组合物推展至基板的整面,与膜面接触。接着,对基板的整面照射紫外光,使密封剂固化。

[0185] 无论在利用第一方法和第二方法中的哪种方法的情况下,均理想的是,进一步加热至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。

[0186] 需要说明的是,在对涂膜进行了摩擦处理的情况下,两张基板以各涂膜的摩擦方向彼此成为规定的角度,例如成为正交或逆平行的方式对置配置。在进行了光取向处理的情况下也同样,以取向方向彼此成为规定的角度,例如成为正交或逆平行的方式对置配置。

[0187] 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近晶相液晶,其中优选向列相液晶。

[0188] 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)的组合物且介电常数各向异性为正的液晶组合物(也称为正型液晶组合物、正型液晶)、介电常数

各向异性为负的液晶组合物(也称为负型液晶组合物、负型液晶)中的任意种,优选为负型液晶材料。

[0189] 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、甾体骨架、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通过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、呈近晶相的液晶组合物或呈胆甾相的液晶组合物。

[0190] 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:下述具有聚合性基团的化合物等光聚合性单体、光学活性的化合物(例如MERCK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。

[0191] 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。

[0192] 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。

[0193] 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。

[0194] 接着,进行偏振板的设置。具体而言,在两张基板的与液晶层相反一侧的面贴合一对偏振板。作为偏振板,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延伸取向一边吸收碘而成的。

[0195] 实施例

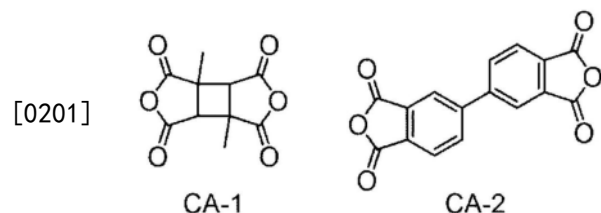
[0196] 以下,列举实施例,对本发明进一步详细地进行说明,但本发明不限定解释为这些。使用的化合物的简称和各物性的测定方法如下所述。

[0197] (有机溶剂)

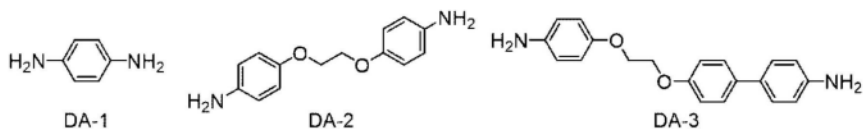
[0198] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0199] BCS:丁基溶纤剂(乙二醇单丁醚)。

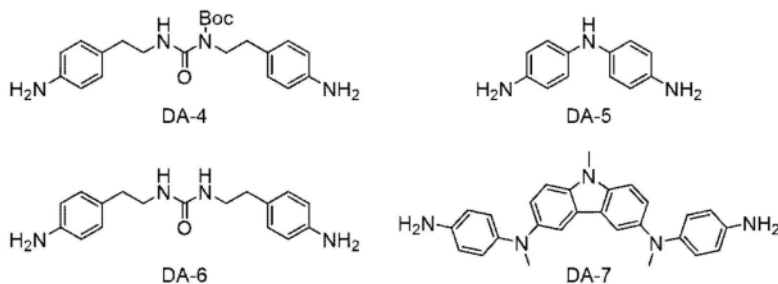
[0200] (四羧酸二酐)



[0202] (二胺)

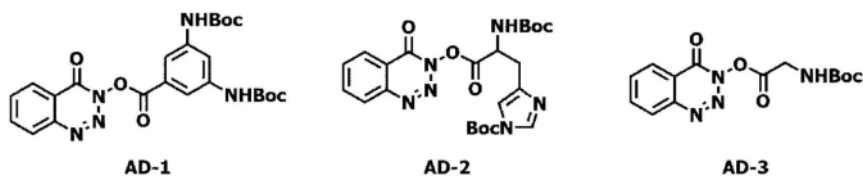


[0203]

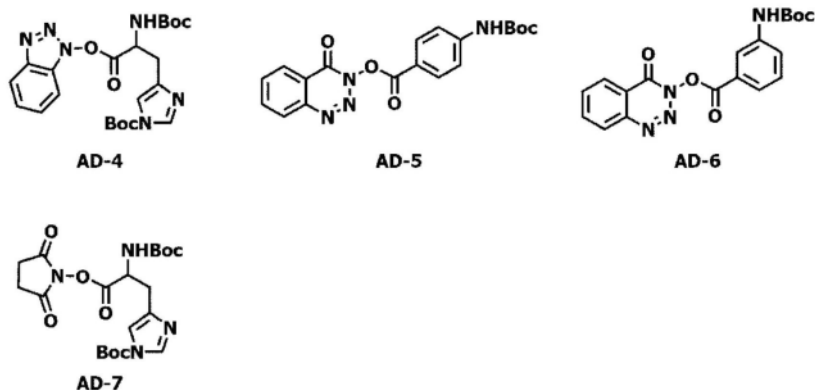


[0204]

(末端修饰剂)



[0205]



[0206] <粘度的测定>

[0207] 使用E型粘度计TVE-22H(东机产业公司制),样品量1.1mL,使用锥形转子TE-1(1°34',R24),在温度25℃下进行了测定。

[0208] [末端修饰剂的合成]

[0209] AD-1~AD-6为文献等未公开的新型化合物,以下对合成法进行详述。需要说明的是,AD-7购入并使用了市售品(MERCK公司制)。

[0210] 下述单体合成例1~6中记载的产物通过¹H-NMR分析进行了鉴定(分析条件如下所述)。

[0211] 装置:BRUKER公司制ADVANCE III-500MHz。

[0212] 测定溶剂:氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆)或氘代氯仿(CDC1₃)。

[0213] 基准物质:四甲基硅烷(TMS)(¹H中为δ0.0ppm)。

[0214] 本发明中的简称分别表示以下的含义。

[0215] Boc₂O:二碳酸二叔丁酯。

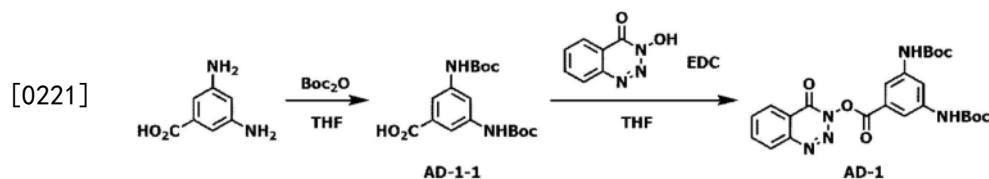
[0216] THF:四氢呋喃。

[0217] DMF:N,N-二甲基甲酰胺。

[0218] EDC:1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳化二亚胺。

[0219] BOP试剂:苯并三唑基-N-羟基三(二甲基氨基)磷鎓六氟磷酸盐。

[0220] <单体合成例1AD-1的合成>



[0222] <AD-1-1的合成>

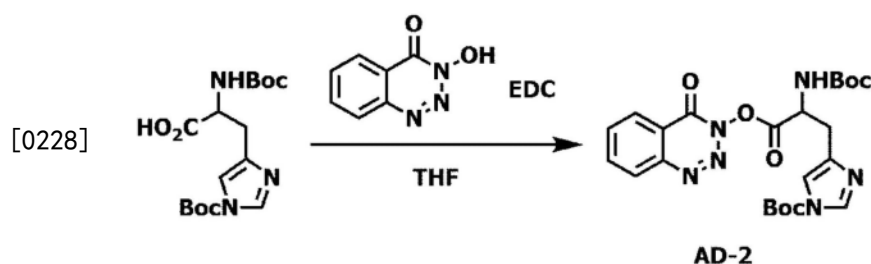
[0223] 向烧瓶内加入3,5-二氨基苯甲酸(6.08g,40mmol)和THF(50g),使其溶解后,向上述烧瓶内加入用THF(10g)将Boc₂O(21.8g,100mmol)溶解而成的溶液,在60℃下搅拌15小时,使其进行反应。反应结束后,加入乙酸乙酯(60g)和纯水(60g),进行分液操作,用纯水对有机层进行两次清洗。对所得到的有机层进行浓缩,在40℃下使其真空干燥,由此得到了AD-1-1。(产量:12.7g,36mmol,白色固体,产率:90%)。

[0224] <AD-1的合成>

[0225] 向烧瓶内加入AD-1-1(1.75g,4.96mmol)和THF(12.3g),使其溶解,加入EDC(1.16g,7.44mmol),在室温(25℃)下搅拌30分钟。然后,加入用THF(5.3g)将3,4-二氢-3-羟基-4-氧代-1,2,3-苯并三嗪(0.816g,5.00mmol)溶解而成的溶液,在室温(25℃)下搅拌15小时。反应结束后,加入乙酸乙酯(18g)和纯水(18g),进行分液操作,用纯水对有机层进行两次清洗。对所得到的有机层进行浓缩,在40℃下使其真空干燥,由此得到了AD-1(产量:1.80g,3.62mmol,茶褐色固体,产率:73%)。根据以下所示的¹H-NMR的结果,确认了该固体为AD-1。

[0226] 在DMSO-d₆中的¹H-NMR(500MHz):δ(ppm)=9.78(s,2H),8.39-8.37(m,2H),8.25-8.18(m,1H),8.08-8.04(m,4H),1.49(s,18H)。

[0227] <单体合成例2AD-2的合成>

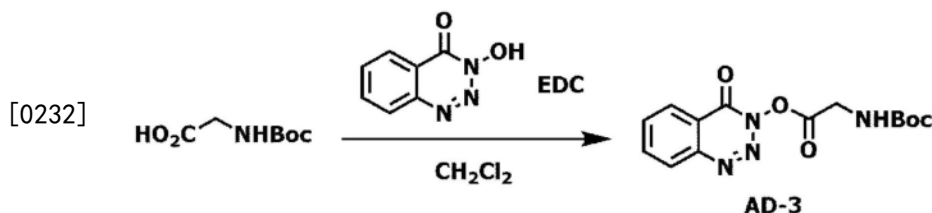


[0229] 向烧瓶内加入N,N'-二(叔丁氧羰基)-L-组氨酸(1.86g,5.23mmol)和THF(18.6g),使其溶解,加入EDC(0.812g,5.23mmol),在室温(25℃)下搅拌30分钟。然后,向上述烧瓶内滴加用THF(3.7g)将3,4-二氢-3-羟基-4-氧代-1,2,3-苯并三嗪(0.853g,5.23mmol)溶解而成的溶液,在室温(25℃)下搅拌12小时,使其进行反应。向反应液中加入乙酸乙酯(37g)和纯水(37g),进行分液操作,用饱和碳酸氢钠水溶液对有机层进行清洗,对所得到的有机层进行浓缩,得到了AD-2的粗体。用硅胶柱色谱法(洗脱液:乙酸乙酯/庚烷=1/1(容量比))对粗体进行纯化,由此得到了AD-2(产量:1.10g,2.20mmol,黄褐色固体,产率:42%)。根据以下所示的¹H-NMR的结果,确认了该固体为AD-2。

[0230] 在DMSO-d₆中的¹H-NMR(500MHz):δ(ppm)=8.35-8.32(m,2H),8.22-8.18(m,

2H), 8.05—8.02 (m, 1H), 7.74—7.72 (m, 1H), 7.43—7.38 (m, 1H), 4.84—4.79 (m, 1H), 3.32—3.07 (m, 2H), 1.58—1.42 (m, 18H)。

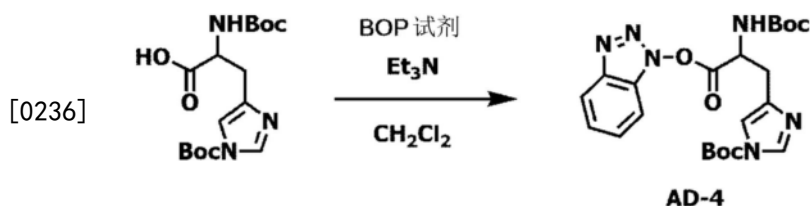
[0231] <单体合成例3AD-3的合成>



[0233] 向烧瓶内加入N-(叔丁氧羰基)甘氨酸(3.50g, 20.0mmol)和二氯甲烷(35g),使其溶解,加入EDC(3.26g, 21.0mmol),在室温(25℃)下搅拌30分钟。然后,加入3,4-二氢-3-羟基-4-氧代-1,2,3-苯并三嗪(3.59g, 22.0mmol),在室温(25℃)下搅拌18小时,使其进行反应。反应结束后,加入二氯甲烷(35g)和纯水(35g),进行分液操作。用饱和碳酸氢钠水溶液对所得到的有机层进行清洗,对有机层进行浓缩,得到了AD-3的粗体。向粗体中加入庚烷和乙酸乙酯,在50℃下使其加热溶解后,冷却至室温,使晶体析出。将晶体滤出,在40℃下使其真空干燥,由此得到了AD-3(产量:1.41g, 4.40mmol, 白色固体, 产率:22%)。根据以下所示的¹H-NMR的结果,确认了该固体为AD-3。

[0234] 在DMSO-d₆中的¹H-NMR(500MHz): δ(ppm) = 8.35—8.33 (m, 2H), 8.22—8.20 (m, 1H), 8.05—8.04 (m, 1H), 7.60 (s, 1H), 4.30—4.22 (m, 2H) 1.41 (s, 9H)。

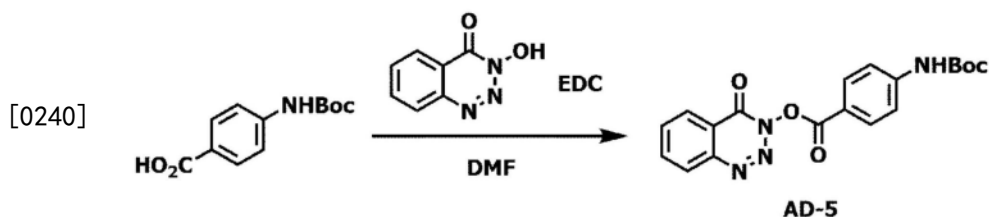
[0235] <单体合成例4AD-4的合成>



[0237] 向烧瓶内加入N,N'-二叔丁氧羰基组氨酸(17.7g, 49.8mmol)、三乙胺(6.28g, 62.1mmol)以及二氯甲烷(247g),将所得到的溶液冷却至2℃。进一步向上述烧瓶内加入BOP试剂(22.1g, 50.0mmol),在10℃下搅拌1小时,使其进行反应。反应后,将析出的晶体滤出,用2-丙醇(70.0g)对固体进行两次清洗,用乙腈(70.0g)对固体进行两次清洗,在40℃下使所得到的湿品真空干燥,由此得到了AD-4(产量:8.31g, 17.6mmol, 性状:白色固体, 产率:35%)。根据以下所示的¹H-NMR的结果,确认了该固体为AD-4。

[0238] 在CDCl₃中的¹H-NMR(500MHz): δ(ppm) = 8.09 (d, 1H, J=1.0Hz), 8.03 (d, 1H, J=8.4Hz), 7.61 (d, 1H, J=8.3Hz), 7.52 (t, 1H, J=7.2Hz), 7.41 (t, 1H, J=8.0Hz), 7.38 (s, 1H), 6.18 (d, 1H, J=7.0Hz), 4.99 (q, 1H, J=6.7Hz), 3.39—3.25 (m, 2H), 1.63 (s, 9H), 1.48 (s, 9H)。

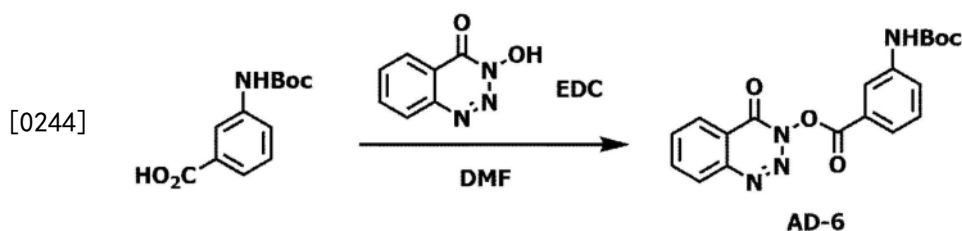
[0239] <单体合成例5AD-5的合成>



[0241] 在烧瓶内使4-(叔丁氧羰基氨基)苯甲酸(5.12g, 21.6mmol)溶解于DMF(51g)中, 加入3,4-二氢-3-羟基-4-氧代-1,2,3-苯并三嗪(3.88g, 23.8mmol), 在室温(25℃)下搅拌30分钟。然后, 向反应液中加入EDC(3.52g, 22.7mmol), 在室温(25℃)下搅拌18小时, 使其进行反应。反应结束后, 加入纯水(150g)和甲苯(100g), 进行分液操作。用饱和碳酸氢钠水溶液对所得到的有机层进行清洗后, 在有机层中白色固体析出, 因此滤出, 在40℃下使其真空干燥, 得到了AD-5(产量: 7.10g, 18.6mmol, 产率: 86%)。根据以下所示的¹H-NMR的结果, 确认了该固体为AD-5。

[0242] 在DMSO-d₆中的¹H-NMR(500MHz): δ(ppm) = 10.01(s, 1H), 8.39–8.36(m, 2H), 8.24–8.22(m, 1H), 8.16–8.14(m, 2H), 8.06–8.04(m, 1H), 7.85–7.78(m, 2H), 1.50(s, 9H)。

[0243] <单体合成例6AD-6的合成>



[0245] 使用了3-(叔丁氧羰基氨基)苯甲酸来代替4-(叔丁氧羰基氨基)苯甲酸, 除此以外, 与单体合成例5同样地实施, 由此得到了AD-6(产量: 4.70g, 12.3mmol, 产率: 93%)。根据以下所示的¹H-NMR的结果, 确认了该固体为AD-6。

[0246] 在DMSO-d₆中的¹H-NMR(500MHz): δ(ppm) = 9.82(s, 1H), 8.50(s, 1H), 8.40–8.37(m, 2H), 8.25–8.22(m, 1H), 8.08–8.05(m, 1H), 7.85–7.82(m, 2H), 7.62–7.59(m, 1H), 1.50(s, 9H)。

[0247] [聚合物的合成]

[0248] <合成例1>

[0249] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的100mL四口烧瓶中加入DA-1(1.08g, 9.99mmol)、DA-2(3.66g, 15.0mmol)、DA-3(4.81g, 15.0mmol)、DA-4(3.98g, 9.99mmol)以及NMP(132.0g), 一边输送氮一边在室温下搅拌1小时。然后, 加入CA-1(10.6g, 47.2mmol)和NMP(44.4g), 在40℃下搅拌12小时, 由此得到了固体成分浓度12质量%的聚酰胺酸(PAA-0)的溶液(粘度: 440mPa·s)。

[0250] <合成例2>

[0251] 向加入有搅拌子的50mL三角烧瓶中量取聚酰胺酸PAA-0的溶液(40.0g), 加入作为末端修饰剂的AD-1(1.00g, 1.094mmol), 在40℃下搅拌12小时, 由此得到了经末端修饰的聚酰胺酸(PAA-1)的溶液。

[0252] <合成例3~8>

[0253] 分别添加了1.094mmol的AD-2~AD-7来代替作为末端修饰剂的AD-1, 除此以外, 按与合成例2同样的顺序得到了经末端修饰的聚酰胺酸(PAA-2)~(PAA-7)的溶液。

[0254] <合成例9>

[0255] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的50mL四口烧瓶中加入DA-5(1.59g, 7.98mmol)、DA-6(0.790g, 2.65mmol)、DA-7(1.12g, 2.66mmol)以及NMP(47.8g), 一边输送

氮一边在室温下搅拌1小时。然后,加入CA-2(3.73g,12.7mmol)和NMP(5.30g),在70℃下搅拌12小时,由此得到了固体成分浓度12质量%的聚酰胺酸(PAA-B1)的溶液(粘度:390mPa·s)。

[0256] [试样溶液的制备]

[0257] <比较例1>

[0258] 向加入有搅拌子的50mL的三角烧瓶中量取合成例1中得到的聚酰胺酸(PAA-0)的溶液(1.50g),添加合成例9中得到的聚酰胺酸(PAA-B1)的溶液(3.50g)。进一步加入NMP(2.00g)和BCS(3.00g),用磁力搅拌器搅拌整夜,得到了液晶取向剂(AL-C1)。

[0259] <实施例1~7>

[0260] 分别使用了1.50g的(PAA-1)~(PAA-7)来代替聚酰胺酸(PAA-0),除此以外,按与比较例1同样的顺序得到了液晶取向剂(AL-1)~(AL-7)。

[0261] 关于上述制备出的试样溶液,总结于下述表1。

[0262] [表1]

	液晶取向剂	聚酰胺酸1	末端修饰剂		聚酰胺酸2
			种类	添加量(mmol)	
比较例1	AL-C1	PAA-0	无	-	PAA-B1
实施例1	AL-1	PAA-1	AD-1	1.094	
实施例2	AL-2	PAA-2	AD-2	1.094	
实施例3	AL-3	PAA-3	AD-3	1.094	
实施例4	AL-4	PAA-4	AD-4	1.094	
实施例5	AL-5	PAA-5	AD-5	1.094	
实施例6	AL-6	PAA-6	AD-6	1.094	
实施例7	AL-7	PAA-7	AD-7	1.094	

[0264] [液晶盒的制作]

[0265] 制作出具备FFS模式液晶显示元件的构成的液晶盒。

[0266] 首先,准备了带有电极的基板。基板使用35mm×40mm的长方形且厚度为0.7mm的玻璃基板。在基板上形成有构成对置电极的、具备密实状的图案的ITO电极(厚度:50nm,电极幅:长20mm、宽10mm)作为第一层,在第一层的对置电极上形成有通过CVD(化学气相沉积)法成膜的SiN(氮化硅)膜作为第二层。第二层的SiN膜使用了作为层间绝缘膜而发挥功能的膜厚为300nm的SiN膜。在第二层的SiN膜上配置有将ITO膜图案化而形成的梳齿状的像素电极作为第三层,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。

[0267] 第三层的像素电极具有中央部分以内角160°弯曲的宽3μm的电极元素隔开6μm的间隔成为平行的方式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曲部的线为边界分别具有第一区域和第二区域。

[0268] 接着,用孔径1.0μm的过滤器分别对上述比较例1以及实施例1~7中得到的液晶取向剂AL-C1以及AL-1~AL-7进行了过滤后,通过旋涂法涂布于上述中准备好的带有电极的基板(第一玻璃基板)的表面和在背面成膜有ITO膜的、具有高度4μm的柱状间隔物的玻璃基板(第二玻璃基板)的表面。接着,在80℃的加热板上干燥2分钟后,在230℃的IR型烘箱中进行30分钟烧成,形成了厚度100nm的涂膜。对该涂膜面照射500mJ/cm²的经由偏振板而消光比26:1的直线偏振的波长254nm的紫外线来实施取向处理,进一步在230℃的IR型烘箱中进行30分钟烧成,得到了带有液晶取向膜的基板。需要说明的是,就在上述带有电极的基板形成的液晶取向膜而言,以将像素弯曲部的内角等分的方向与液晶的取向方向正交的方式

进行了取向处理,就在第二玻璃基板形成的液晶取向膜而言,以制作液晶盒时第一玻璃基板上的液晶的取向方向与第二玻璃基板上的液晶的取向方向一致的方式进行了取向处理。以上述两张基板为一组,留下液晶注入口,在周围印刷密封剂(三井化学公司制XN—1500T),以液晶取向膜面相向且取向方向为 0° 的方式贴合另一张基板。然后,对密封剂在 150°C 下进行60分钟的加热处理,使其固化,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FFS驱动液晶盒。然后,将所得到的液晶盒在 120°C 下加热1小时,放置一晚后用于评价。

[0269] [对比度的面内均匀性的评价]

[0270] 使用AXOMETRICS公司制的AxoStep高精度穆勒矩阵成像旋光仪(High—Precision Mueller Matrix Imaging Polarimeter),进行了液晶盒的扭曲角度的不均的评价。将上述中制作出的液晶盒设置于测定台,在不施加电压的状态下,对像素面内的圆形延迟(Circular Retardance)的分布进行测定,计算出标准偏差 σ 的3倍即 3σ 。可以说该 3σ 的值越小面内均匀性越良好。作为评价基准,将上述 3σ 值为1.50以下的情况设为“◎”,将上述 3σ 值大于1.50且为2.00以下的情况设为“○”,将上述 3σ 值大于2.00的情况设为“×”。

[0271] 将比较例1以及实施例1~7中的对比度的面内均匀性的评价结果示于下述表2。

[0272] [表2]

	液晶取向剂	末端修饰剂种类	对比度面内均匀性	
			3σ 值($^\circ$)	评价
比较例1	AL-C1	无	2.10	×
实施例1	AL-1	AD-1	1.69	○
实施例2	AL-2	AD-2	1.45	◎
实施例3	AL-3	AD-3	1.62	○
实施例4	AL-4	AD-4	1.43	◎
实施例5	AL-5	AD-5	1.78	○
实施例6	AL-6	AD-6	1.62	○
实施例7	AL-7	AD-7	1.79	○

[0274] 如表2所示,使用含有经末端修饰剂AD—1~AD—7进行了末端修饰的聚酰胺酸的实施例1~7的液晶取向剂AL—1~AL—7得到的液晶取向膜与使用不含经末端修饰的聚酰胺酸的比较例1的液晶取向剂AL—C1得到的液晶取向膜相比,对比度的面内均匀性良好。

[0275] 产业上的可利用性

[0276] 由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜能优选用于IPS驱动方式、FFS驱动方式的液晶显示元件所代表的各种液晶显示元件。并且,这些显示元件不限于以显示为目的的液晶显示器,而且在控制光的透射和阻隔的调光窗、光学快门等中也是有用的。

[0277] 需要说明的是,将2021年10月18日申请的日本专利申请2021—170564号的说明书、权利要求书以及摘要的全部内容援引于此,作为本发明的说明书的公开而引入。