



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113366381 B

(45) 授权公告日 2024. 12. 17

(21) 申请号 202080011835.0

(22) 申请日 2020.01.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113366381 A

(43) 申请公布日 2021.09.07

(30) 优先权数据
2019-014146 2019.01.30 JP
2019-100642 2019.05.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.07.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/003238 2020.01.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/158818 JA 2020.08.06

(73) 专利权人 日产化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 别府功一朗 新津新平 仲井崇
望月大

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.
G02F 1/1337 (2006.01)
G08G 73/10 (2006.01)
G08L 79/08 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2015135464 A, 2015.07.27

审查员 冯熙

权利要求书6页 说明书28页

(54) 发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜以及使用了该液晶取向膜的液晶显示元件

(57) 摘要

本发明提供一种能得到兼备DC亮度缓和速度快和抑制闪变的变化的液晶取向膜的液晶取向剂。本发明的液晶取向剂的特征在于,含有下述聚合物(A)、聚合物(B)以及聚合物(C)。聚合物(A):选自由下述(i)~(iii)构成的组中的至少一种聚合物。(i)通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰胺酸,该二胺成分含有选自由式[1]所示的二胺和式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二胺,所述四羧酸成分由芳香族四羧酸二酐构成。(ii)通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰胺酸酯,该二胺成分含有选自由式[1]所示的二胺和式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二胺。(iii)将使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,该二胺成分含有选自由式[1]所示的二胺和式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二

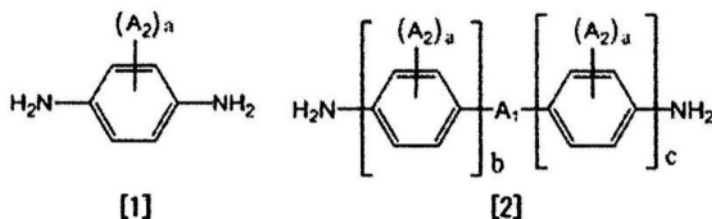
胺。聚合物(B):选自由通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰亚胺前体、以及由该聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物,该二胺成分含有式[3]所示的二胺。聚合物(C):通过使二胺成分(其中,该二胺成分不含式[3]所示的二胺)与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰胺酸,该四羧酸成分由脂环式四羧酸二酐和/或脂肪族四羧酸二酐构成。(式[1]~式[3]由说明书中所定义。)

1. 一种液晶取向剂,其特征在于,含有:下述聚合物A、聚合物B以及聚合物C,

聚合物A:选自由下述(i)和(iii)构成的组中的至少一种聚合物,

(i) 通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰胺酸,该二胺成分含有选自由下述式[1]所示的二胺和下述式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二胺,所述四羧酸成分由芳香族四羧酸二酐构成,

(iii) 将使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,该二胺成分含有选自由下述式[1]所示的二胺和下述式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二胺,

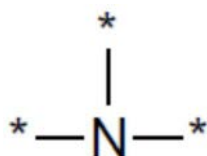


式[1]和[2]中, A_1 为单键、醚键、酯键、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、碳原子数2~20的亚烷基、或该亚烷基中的 $-CH_2-$ 的一部分或全部被选自由醚键、酯键、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、环亚己基以及亚苯基构成的组中的至少一种基团取代而成的基团、环亚己基或亚苯基, A_2 为碳原子数1~5的烷基或烷氧基, a 为0~4的整数,在 a 为2以上的整数的情况下, A_2 可以相同也可以不同, b 和 c 分别独立地为1~2的整数,

聚合物B:选自由通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰亚胺前体、以及由该聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物,该二胺成分含有下述式[3]所示的二胺,



式中, X 具有在构成五元环或六元环的含氮芳香族杂环的碳原子上键合有芳香族烃环的结构、或者具有下述式所示的结构,



* 与除羰基以外的结构键合,并且至少一个与芳香环基团键合,

聚合物C:通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰胺酸,其中,该二胺成分不含所述式[3]所示的二胺,所述四羧酸成分由脂环式四羧酸二酐和/或脂肪族四羧酸二酐构成。

2. 根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,

聚合物A中的所述式[1]和[2]中, A_1 为单键、碳原子数2~20的亚烷基、或该亚烷基中的 $-CH_2-$ 的一部分或全部被选自由醚键和亚苯基构成的组中的至少一种基团取代而成的基团。

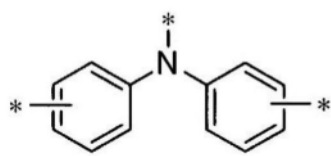
3. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

聚合物A中的所述式[1]和[2]中, A_1 为单键、碳原子数1~10的亚烷基或亚苯基,其中,所述亚烷基的至少一个 $-CH_2-$ 被醚基或酯基取代, A_2 为 CH_3 , a 为0~1的整数, b 为1, c 为1~2的

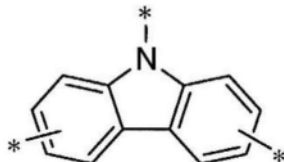
整数。

4. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,
式[1]和[2]所示的二胺的使用量相对于用于制造聚合物A的二胺成分的总量为30~100摩尔%。

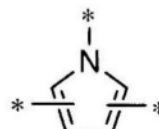
5. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,
聚合物B中的所述式[3]所示的二胺具有下述式[3-1]~[3-3]所示的结构,



[3-1]



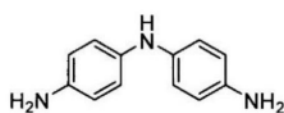
[3-2]



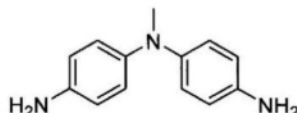
[3-3]

式中,*表示键合键, 其中, 在式[3-3]中, 来自构成含氮芳香族杂环的碳原子的键合键中的至少一个与芳香族烃环键合。

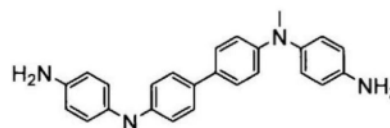
6. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,
聚合物B中的所述式[3]所示的二胺选自由下述式构成的组中的二胺,



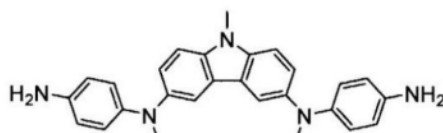
(B-1)



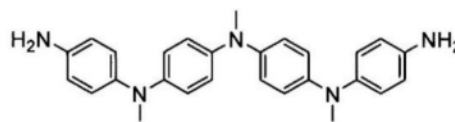
(B-2)



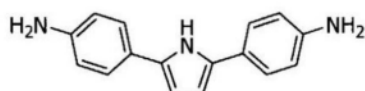
(B-3)



(B-4)



(B-5)

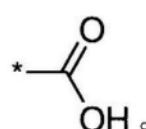
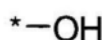
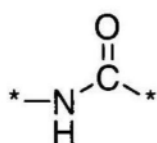
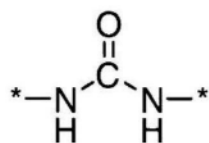


(B-6)

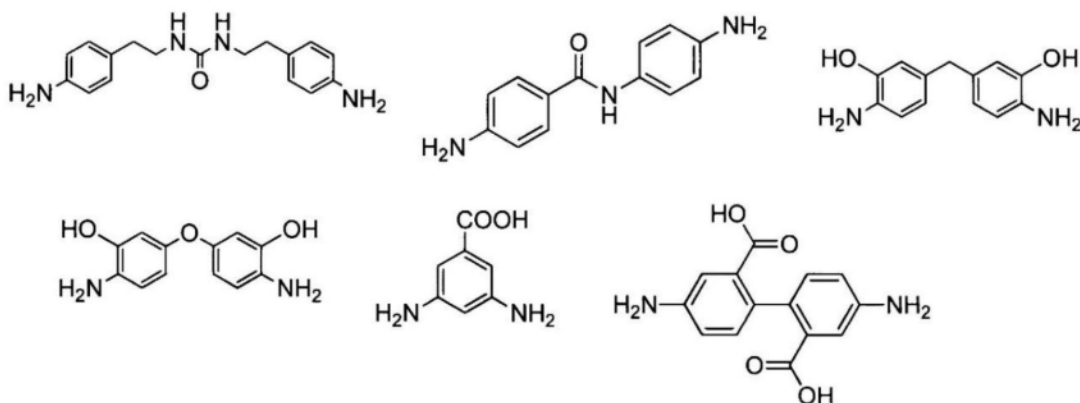
7. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,
聚合物C中的二胺成分包含下述式[4]所示的二胺,



式中,Y具有下述式所示的结构中的任一个以上,*为键合键,



8. 根据权利要求7所述的液晶取向剂, 其中,
所述式[4]所示的二胺为选自由下述式构成的组中的二胺,



9. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,

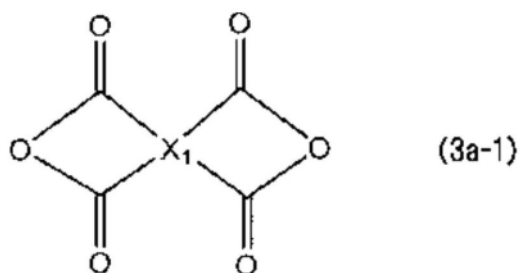
聚合物A的 (iii) 中的四羧酸成分由芳香族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、脂肪族四羧酸二酐或它们的衍生物构成。

10. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,

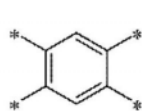
聚合物A的 (iii) 中的四羧酸成分由脂环式四羧酸二酐、脂肪族四羧酸二酐或它们的衍生物构成。

11. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,

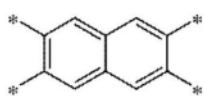
聚合物A中的芳香族四羧酸二酐为下述式 (3a-1) 所示的化合物,



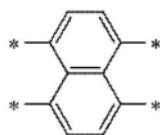
上述式中, X_1 为下述式 (A-1) ~ (A-12) 和 (A-14) ~ (A-28) 中的任意式, *表示键合键,



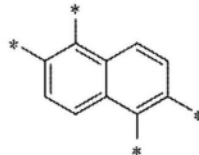
(A-1)



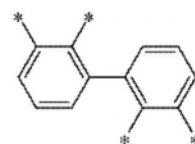
(A-2)



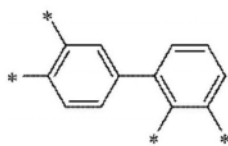
(A-3)



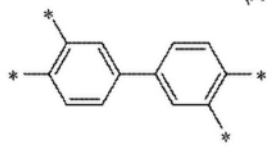
(A-4)



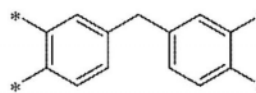
(A-5)



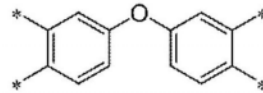
(A-6)



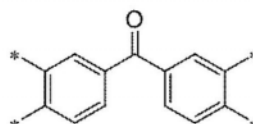
(A-7)



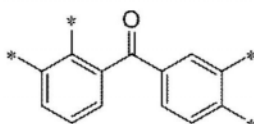
(A-8)



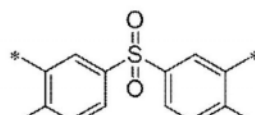
(A-9)



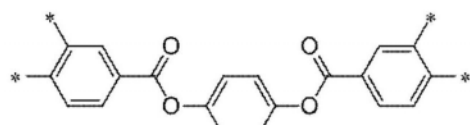
(A-10)



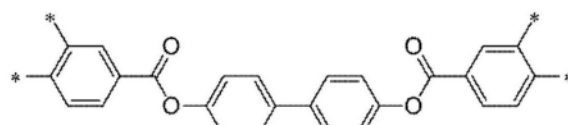
(A-11)



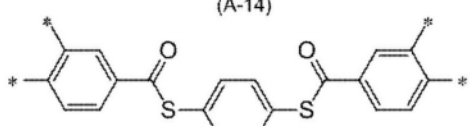
(A-12)



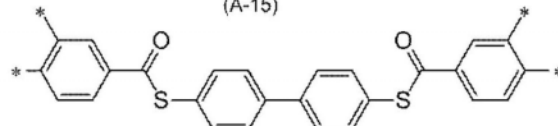
(A-14)



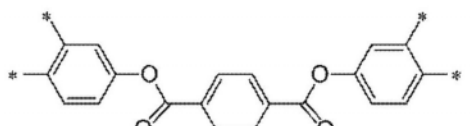
(A-15)



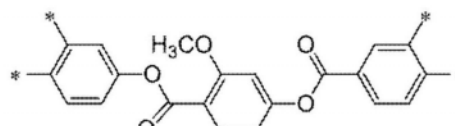
(A-16)



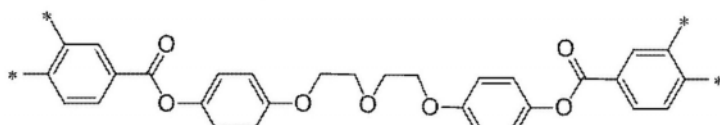
(A-17)



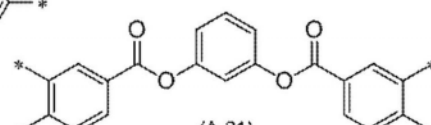
(A-18)



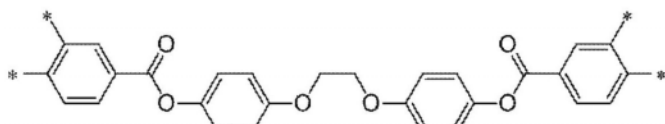
(A-19)



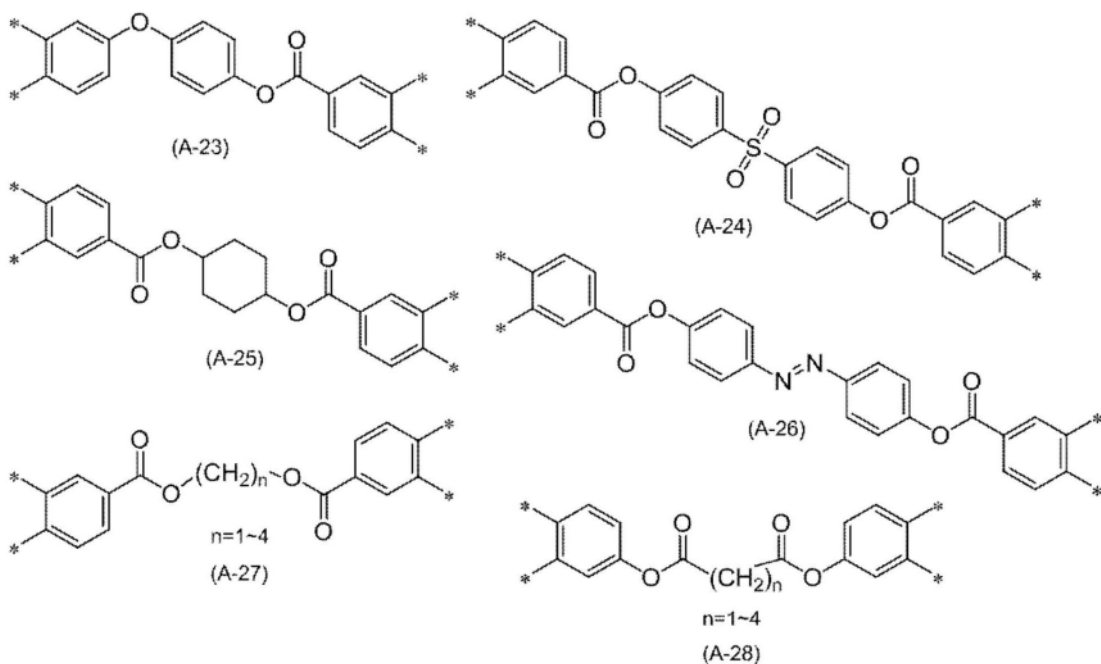
(A-20)



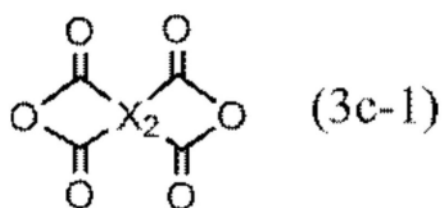
(A-21)



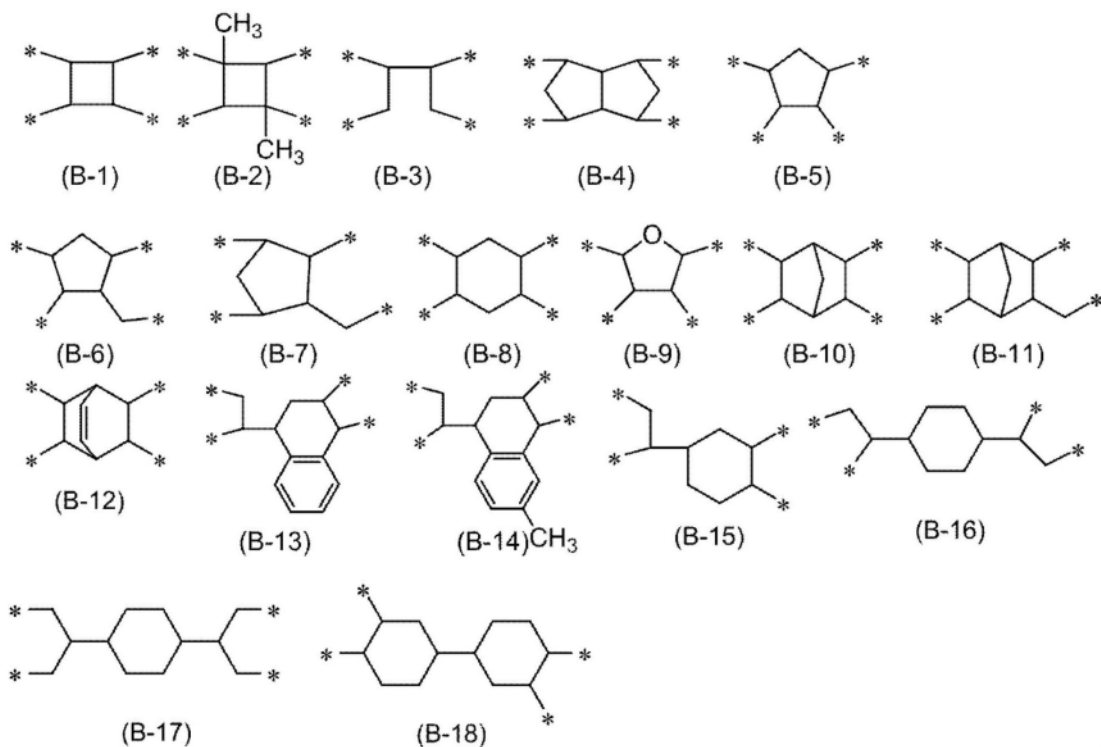
(A-22)



12. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,
聚合物C中的脂环式四羧酸二酐和/或脂肪族四羧酸二酐为下述式(3c-1)所示的化合物,



上述式中, X_2 为下述式(B-1) ~ (B-18)中的任意式, *表示键合键,



13. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,
含有相对于聚合物A~C的合计量100质量%为10~50质量%的聚合物A。
14. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,
含有相对于聚合物A~C的合计量100质量%为10~70质量%的聚合物B。
15. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂, 其中,
含有相对于聚合物A~C的合计量100质量%为10~50质量%的聚合物C。
16. 一种液晶取向膜, 其由权利要求1~15中任一项所述的液晶取向剂得到。
17. 一种液晶显示元件, 其具有权利要求16所述的液晶取向膜。

液晶取向剂、液晶取向膜以及使用了该液晶取向膜的液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶取向剂、液晶取向膜以及使用了该液晶取向膜的液晶显示元件。

背景技术

[0002] 作为用于液晶显示元件等的液晶取向膜,广泛使用聚酰亚胺系的树脂膜。该聚酰亚胺系的液晶取向膜通过将以聚酰胺酸(polyamide acid)(也称为聚酰胺酸(polyamic acid))、聚酰胺酸酯、聚酰亚胺等聚合物和溶剂作为主成分的液晶取向剂涂布于基板来制作。

[0003] 近年来,液晶显示元件的高性能化、大面积化,显示设备的省电化等推进,除此以外,也逐渐变得在各种环境中使用液晶显示元件,伴随于此,各种问题变得显著。例如,静电容易在液晶盒内蓄积,蓄积于液晶取向膜的电荷会以液晶取向的紊乱、残像的形式对显示造成影响,显著降低液晶显示元件的显示品质等级。此外,在长时间驱动液晶面板时,由于因驱动而产生的电荷的蓄积,因此通过施加正负非对称电压而闪变(flicker)的大小发生变化。

[0004] 在专利文献1~4中,记载了包含由4,4'-二氨基二苯基胺(DADPA)等低电阻材料得到的聚酰胺酸的液晶取向剂。

[0005] 然而,若在制造聚酰胺酸时使用低电阻材料,则DC亮度缓和速度变快,但有时闪变的变化变大。反之,若在制造聚酰胺酸时使用抑制了闪变的变化的材料,则有时DC亮度缓和速度会变慢。即,在以往的液晶取向膜中,DC亮度缓和速度快与抑制闪变的变化处于相对立(trade-off)的关系,有时无法兼备两者,成为了问题。

[0006] 除此以外,若使用低电阻材料,则有时由于着色而降低基板的透射率,成为了问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利第5900328号公报

[0010] 专利文献2:国际公开第2018/062440号公报

[0011] 专利文献3:日本专利第6280701号公报

[0012] 专利文献4:日本专利第6314488号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于,提供一种能得到兼备DC亮度缓和速度快和抑制闪变的变化的液晶取向膜的液晶取向剂。此外,本发明的目的在于,提供一种即使在使用了低电阻材料的情况下,也能得到基板的透射率高的液晶取向膜的液晶取向

剂。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究,其结果是,发现通过特定的液晶取向剂来满足上述的问题。

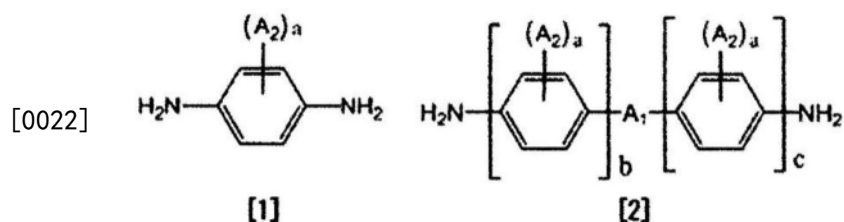
[0017] 一种液晶取向剂,其特征在于,含有:下述聚合物(A)、聚合物(B)以及聚合物(C)。

[0018] 聚合物(A):选自由下述(i)~(iii)构成的组中的至少一种聚合物。

[0019] (i)通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰胺酸,该二胺成分含有选自由下述式[1]所示的二胺和下述式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二胺,所述四羧酸成分由芳香族四羧酸二酐构成。

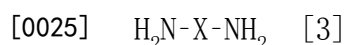
[0020] (ii)通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰胺酸酯,该二胺成分含有选自由下述式[1]所示的二胺和下述式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二胺。

[0021] (iii)将使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,该二胺成分含有选自由下述式[1]所示的二胺和下述式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二胺。

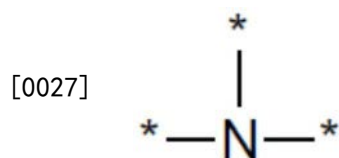


[0023] (式[1]和[2]中, A_1 为单键、醚键、酯键、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、碳原子数2~20的亚烷基、或该亚烷基中的 $-CH_2-$ 的一部分或全部被选自由醚键、酯键、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、环亚己基以及亚苯基构成的组中的至少一种基团取代而成的基团、环亚己基或亚苯基。 A_2 为氟原子或碳原子数1~5的烷基或烷氧基(其中,该烷基或烷氧基的任意的氢原子任选地被氟原子取代)。a为0~4的整数,在a为2以上的整数的情况下, A_2 可以相同也可以不同。b和c分别独立地为1~2的整数。)

[0024] 聚合物(B):选自由通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰亚胺前体、以及由该聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物,该二胺成分含有下述式[3]所示的二胺。



[0026] (式中,X具有在构成五元环或六元环的含氮芳香族杂环的碳原子上键合有芳香族烃环的结构、或者具有下述式所示的结构,



[0028] *与除羰基以外的结构键合,并且至少一个与芳香环基团键合。)

[0029] 聚合物(C):通过使二胺成分(其中,该二胺成分不含所述式[3]所示的二胺)与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰胺酸,所述四羧酸成分由脂环式四羧酸二酐和/或脂肪族四羧酸二酐构成。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明的液晶取向剂,能得到兼备DC亮度缓和速度快和抑制闪变的变化的液晶取向膜。此外,根据本发明的液晶取向剂,即使在使用了低电阻材料的情况下,也能得到基板的透射率高的液晶取向膜。

具体实施方式

[0032] <聚合物(A)>

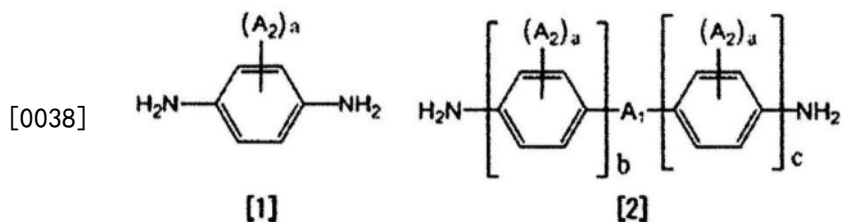
[0033] 本发明的液晶取向剂中所含有的聚合物(A)为以下的聚合物。

[0034] 聚合物(A):选自由下述(i)~(iii)构成的组中的至少一种聚合物。

[0035] (i)通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰胺酸,该二胺成分含有选自由下述式[1]所示的二胺和式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二胺,所述四羧酸成分由芳香族四羧酸二酐构成。

[0036] (ii)通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰胺酸酯,该二胺成分含有选自由下述式[1]所示的二胺和式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二胺。

[0037] (iii)将使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,该二胺成分含有选自由下述式[1]所示的二胺和式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二胺。



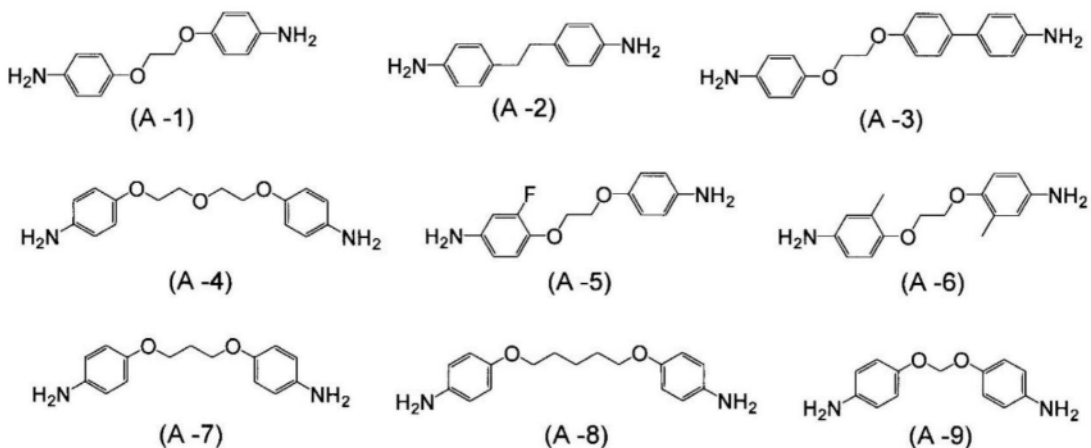
[0039] (式[1]和[2]中, A_1 为单键、醚键、酯键、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、碳原子数2~20的亚烷基、或该亚烷基中的 $-CH_2-$ 的一部分或全部被选自由醚键、酯键、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、环亚己基以及亚苯基构成的组中的至少一种基团取代而成的基团、环亚己基或亚苯基。 A_2 为氟原子或碳原子数1~5的烷基或烷氧基(其中,该烷基或烷氧基的任意的氢原子任选地被氟原子取代)。 a 为0~4的整数,在 a 为2以上的整数的情况下, A_2 可以相同也可以不同。 b 和 c 分别独立地为1~2的整数。)

[0040] (用于制造聚合物(A)的二胺成分)

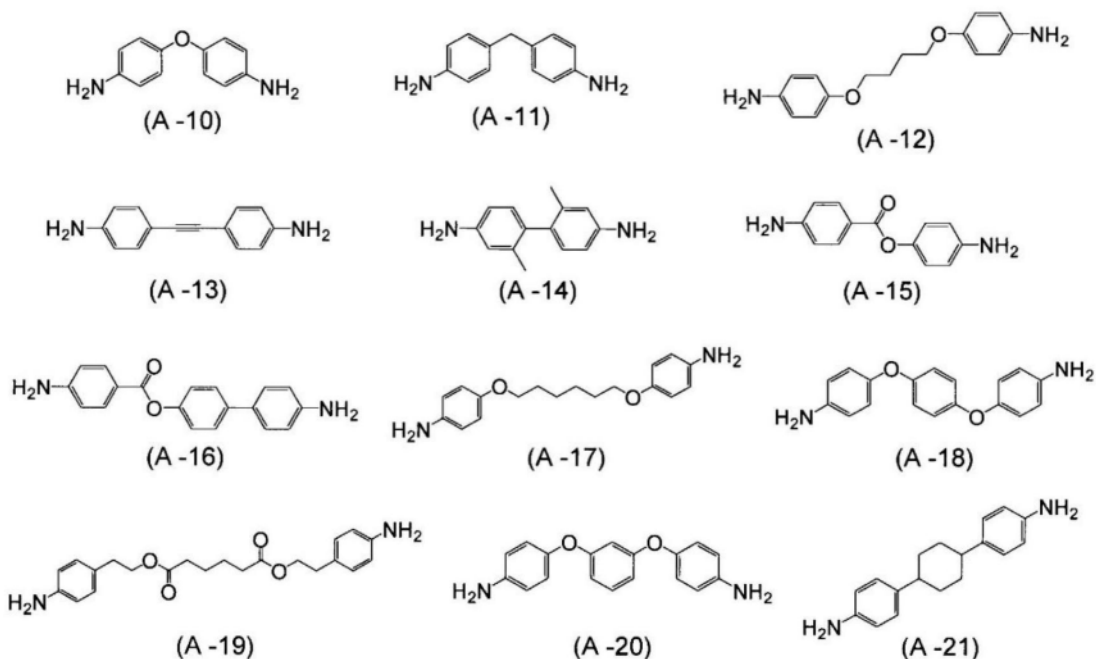
[0041] 用于制造聚合物(A)的二胺成分含有选自由上述式[1]所示的二胺和式[2]所示的二胺构成的组中的至少一种二胺。

[0042] 上述式[1]~式[2]中,优选的是, A_1 为单键、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、碳原子数2~10的亚烷基、或该亚烷基中的 $-CH_2-$ 的一部分或全部被选自由醚键、酯键、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、环亚己基以及亚苯基构成的组中的至少一种基团取代而成的基团、环亚己基或亚苯基, A_2 为 CH_3 , a 为0~1的整数, b 为1, c 为1~2的整数。

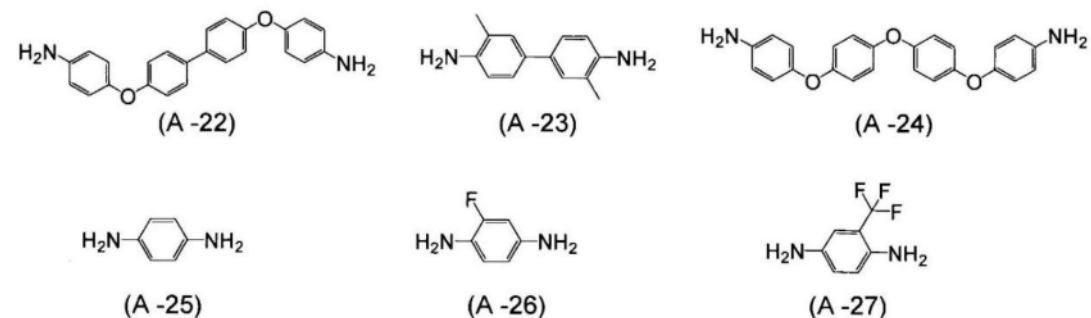
[0043] 作为式[1]~式[2]所示的二胺的例子,可列举出以下的二胺。



[0044]



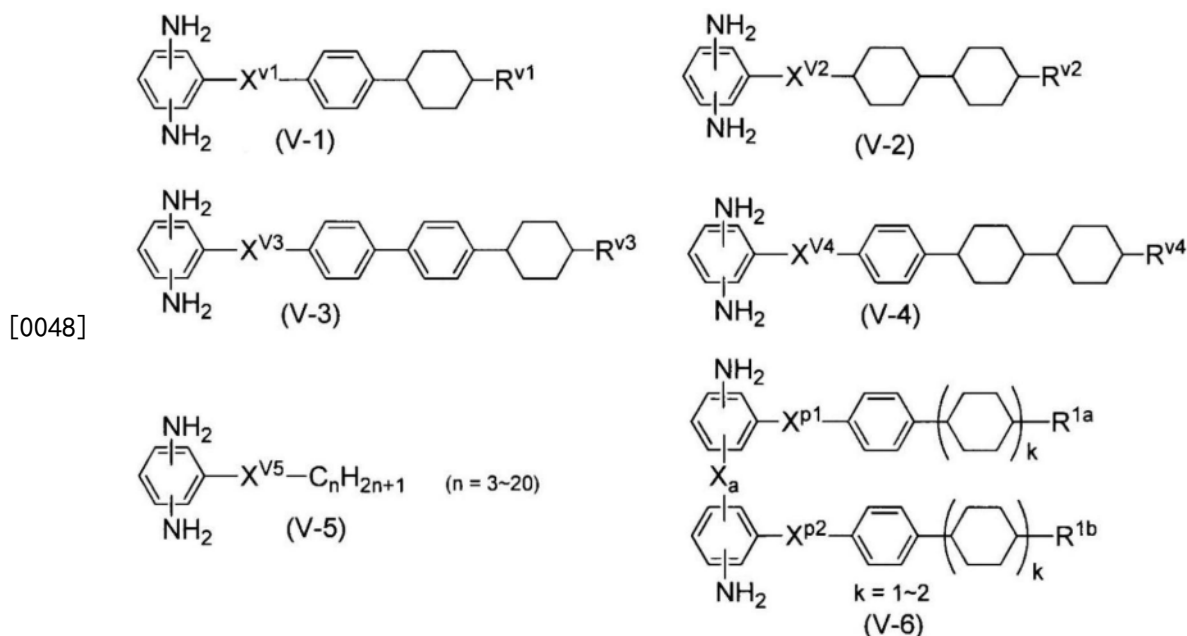
[0045]



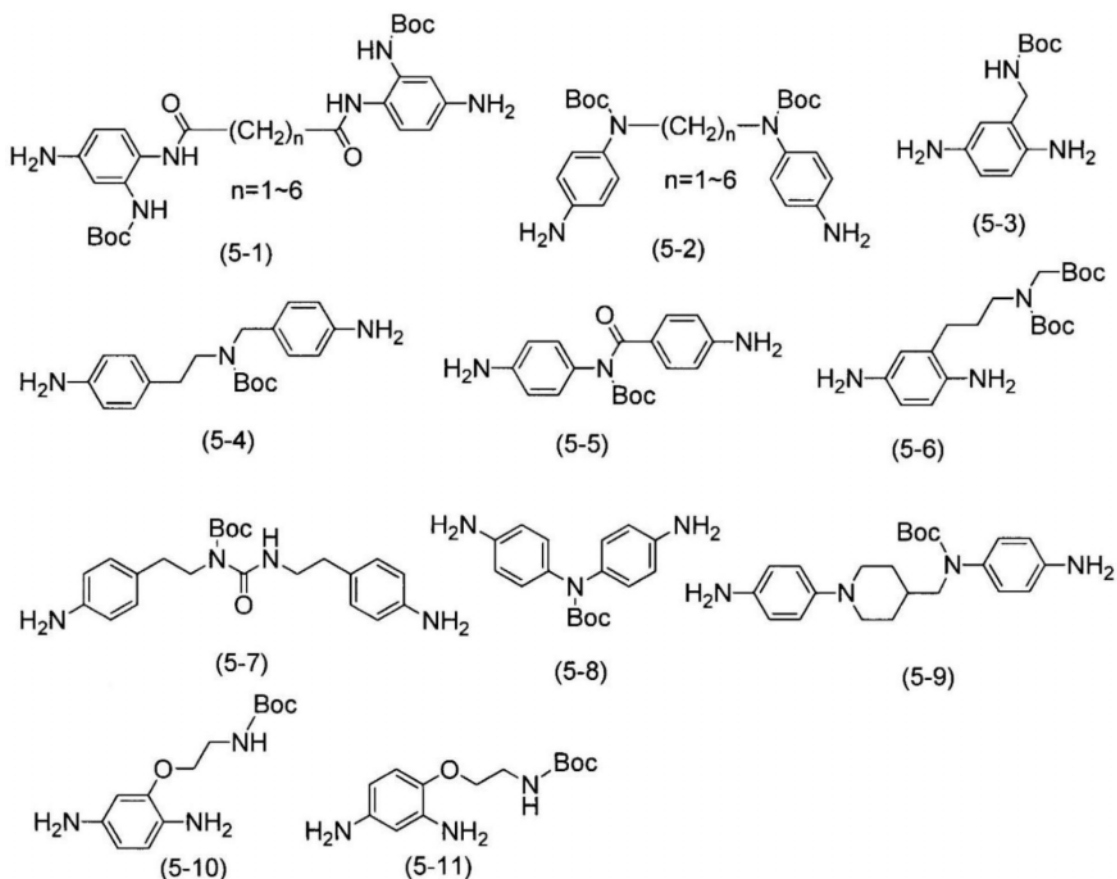
[0046] 式[1]和[2]所示的二胺的使用量相对于用于制造聚合物(A)的二胺成分的总量为30~100摩尔%,更优选为40~100摩尔%,进一步优选为50~100摩尔%。

[0047] 此外,作为用于制造本发明的液晶取向剂中所含有的聚合物(A)的二胺成分,可以使用式[1]和[2]所示的二胺以外的任意的二胺(以下,也称为“其他二胺”)。作为其他二胺的具体例子,可列举出: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-(2-氨基乙基)苯胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基偶氮苯、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、1,4-二氨基萘、1,5-二氨基萘、2,6-二氨基萘、2,7-二氨基萘、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2'-双(4-氨基苯基)丙烷、甲基丙烯酸2-(2,4-二氨基苯氧基)乙酯、2,4-二氨基-N,N-二烯丙基苯胺等在末端具有光聚合性基团的二胺；胆甾烷基(cholestanyl)氧基-3,5-二氨基苯、胆甾醇基(cholestenyl)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醇酯、3,5-二氨基苯甲酸胆甾醇酯、3,5-二氨基苯甲酸羊毛甾醇酯、3,6-双(4-氨基苯甲酰基氧基)胆甾烷等具有甾体(steroid)骨架的二胺；下述式(V-1)~(V-6)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；下述式(5-1)~(5-11)等具有基团“-N(D)-”(D表示通过加热而脱离,被氢原子取代的保护基团,优选为叔丁氧基羰基)的二胺等芳香族二胺；间苯二甲胺、乙二胺、1,3-丙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺等脂肪族二胺；对环己烷二胺、4,4'-亚甲基双(环己胺)等脂环式二胺。



[0049] (上述式(V-1)~(V-6)中, $X^{v1} \sim X^{v4}$ 、 $X^{p1} \sim X^{p8}$ 分别独立地表示 $-(CH_2)_a-$ (a为1~15的整数)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$, X^{v5} 表示 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 。 X_a 表示单键、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ (m表示1~6的整数), $R^{v1} \sim R^{v4}$ 、 $R^{1a} \sim R^{1b}$ 分别独立地表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基或碳原子数2~20的烷氧基烷基)



[0051] (Boc表示叔丁氧基羰基。)

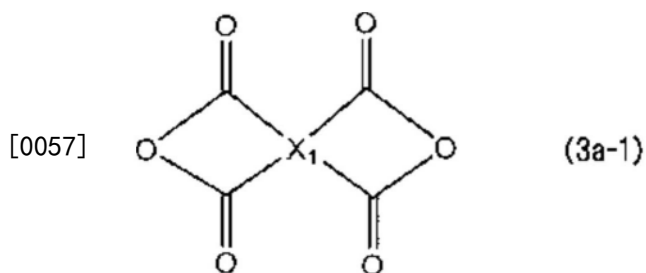
[0052] 用于制造本发明的聚合物(A)的二胺成分也可以根据聚合物(A)在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜的情况下的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性,使用一种或混合使用两种以上。

[0053] (用于制造聚合物(A)的四羧酸成分)

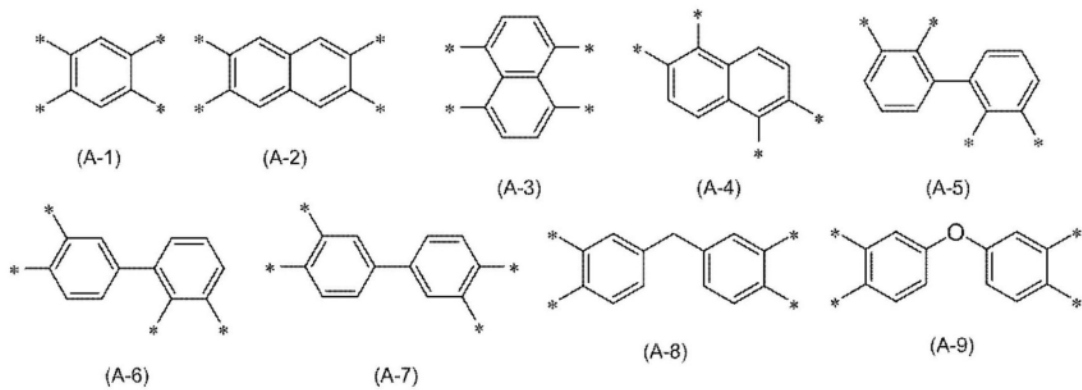
[0054] 用于制造聚合物(A)的(i)聚酰胺酸的四羧酸成分由芳香族四羧酸二酐构成。

[0055] 在此,芳香族四羧酸二酐是指,通过与相同或不同的芳香环键合的四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。在该情况下,若芳香环为一个,则优选通过与该芳香环键合的四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。此外,若芳香环为两个以上,则优选如下酸二酐:通过与一个芳香环键合的两个羧基进行分子内脱水,并且与其他芳香环键合的两个羧基进行分子内脱水,而得到的酸二酐;或者通过与邻接的两个芳香环中的一个键合的羧基和与另一个键合的羧基进行分子内脱水,并且与邻接的两个芳香环中的一个键合的羧基和与另一个键合的羧基进行分子内脱水,而得到的酸二酐。

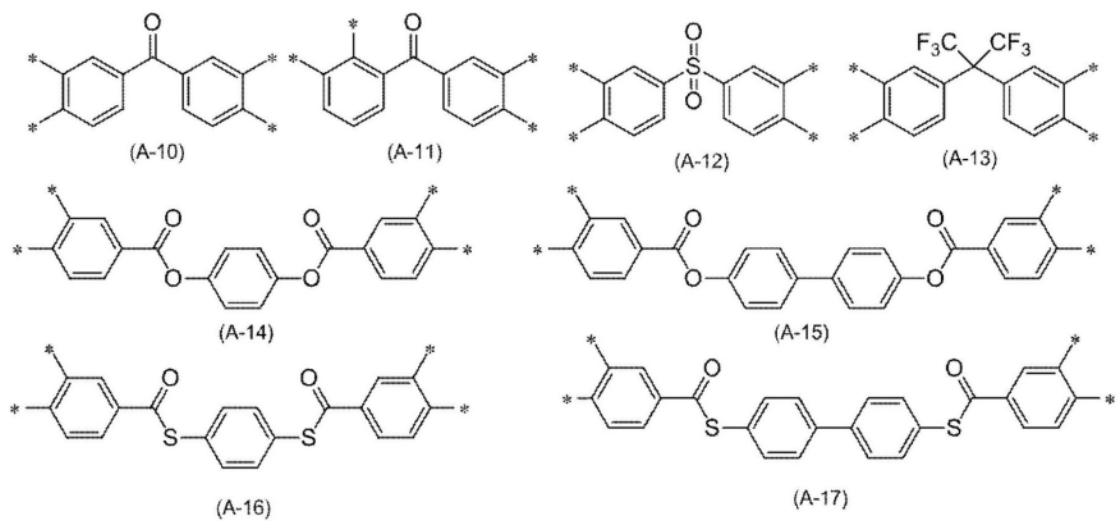
[0056] 作为芳香族四羧酸二酐,例如,可列举出下述式(3a-1)所示的化合物。

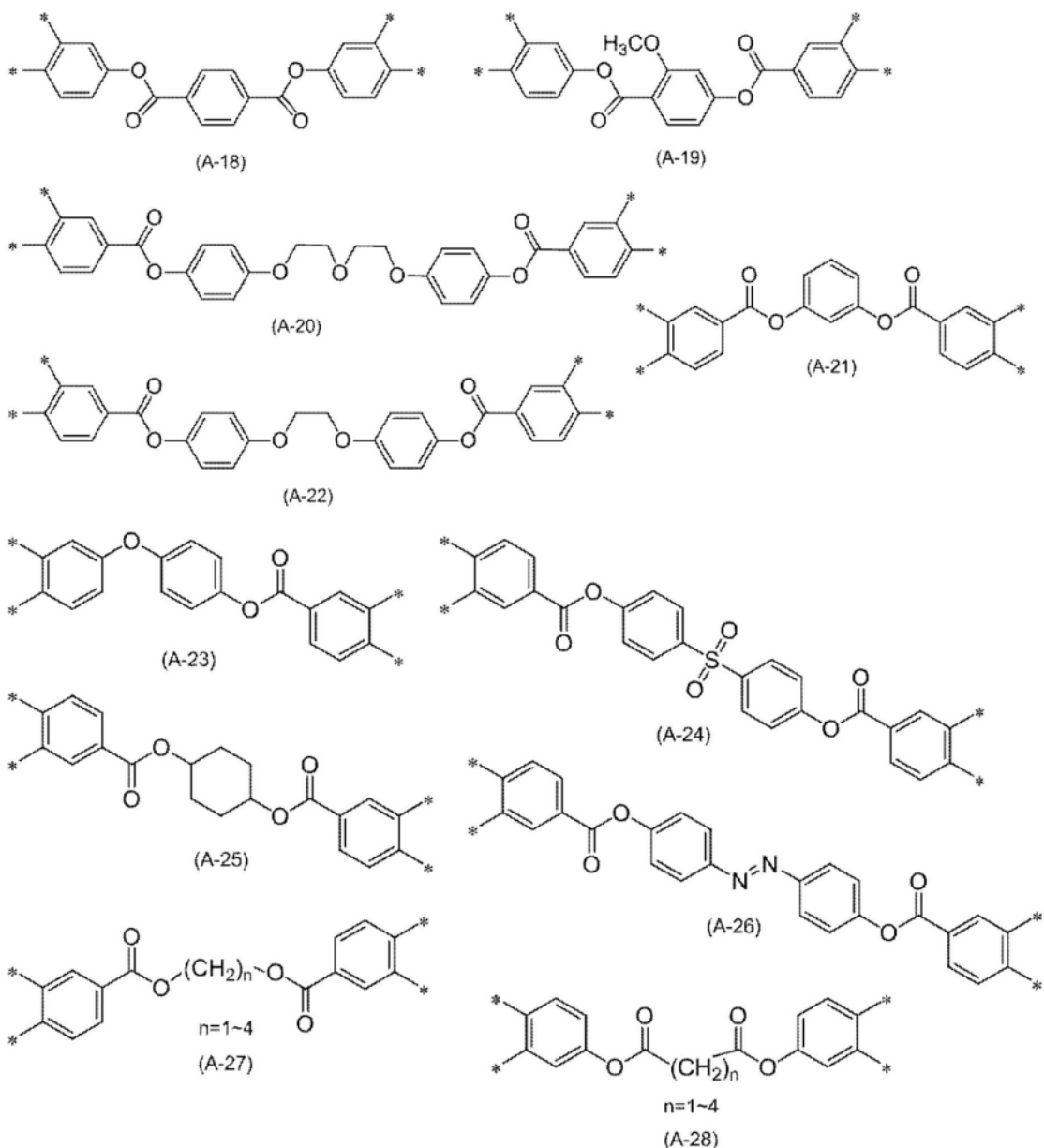


[0058] 上述式中, X_1 为下述式 (A-1) ~ (A-28) 中的任意式。*表示键合键。



[0059]





[0061] 作为用于制造聚合物(A)的(ii)聚酰胺酸酯或(iii)聚酰亚胺的四羧酸成分,可以使用任意的四羧酸二酐或其衍生物(四羧酸、四羧酸二卤化物、四羧酸二烷基酯或四羧酸二烷基酯二卤化物)。

[0062] 用于制造聚合物(A)的(ii)聚酰胺酸酯或(iii)聚酰亚胺的四羧酸成分优选由芳香族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐或脂肪族四羧酸二酐或它们的衍生物构成。芳香族四羧酸二酐可列举出上述的芳香族四羧酸二酐,脂环式四羧酸二酐或脂肪族四羧酸二酐可列举出聚合物(C)中的脂环式四羧酸二酐或脂肪族四羧酸二酐。用于制造聚合物(A)的(ii)聚酰胺酸酯或(iii)聚酰亚胺的芳香族四羧酸二酐的优选的具体例子可列举出所述式(3a-1)所示的化合物,脂环式四羧酸二酐或脂肪族四羧酸二酐的优选的具体例子可列举出下述的下式(3c-1)所示的化合物。

[0063] 用于制造本发明的聚合物(A)的四羧酸成分可以根据聚合物(A)在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜的情况下的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性,使用一种或混合使用两种以上。

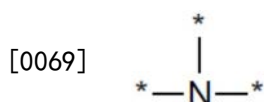
[0064] <聚合物(B)>

[0065] 本发明的液晶取向剂中所含有的聚合物(B)为以下的聚合物。

[0066] 聚合物(B):选自由通过使二胺成分与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰亚胺前体、以及由该聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺构成的组中的至少一种聚合物,该二胺成分含有下述式[3]所示的二胺。

[0067] $H_2N-X-NH_2$ [3]

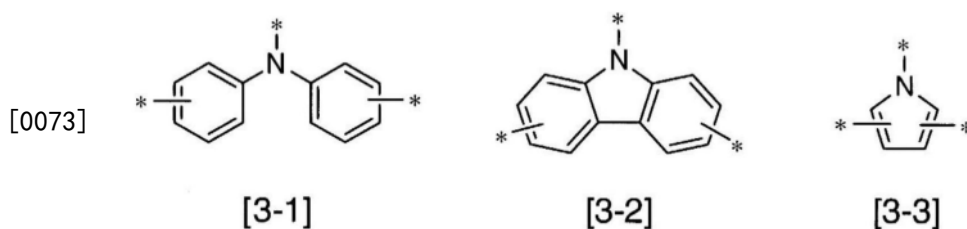
[0068] (式中,X具有在构成五元环或六元环的含氮芳香族杂环的碳原子上键合有芳香族烃环的结构、或者具有下述式所示的结构,



[0070] *与除羰基以外的结构键合,并且至少一个与芳香环基团键合。)

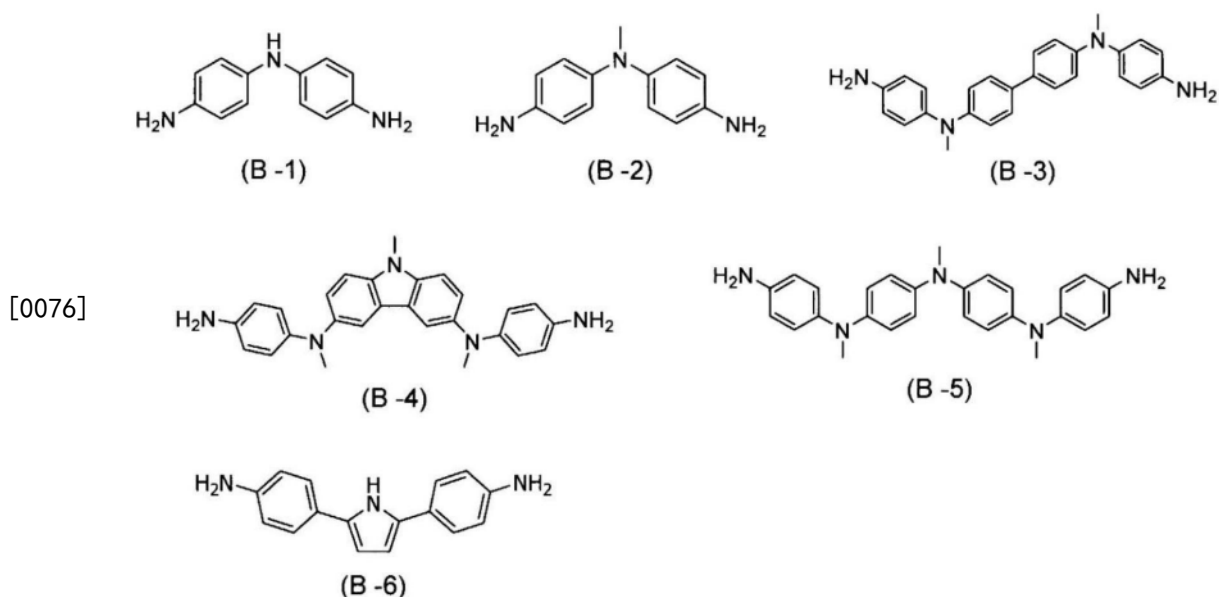
[0071] 需要说明的是,“芳香环基团”是指,从芳香环去除n个氢原子而成的n价的基团,作为该芳香环的具体例子,可列举出:苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、茚环以及涤纶(terylene)环等。此外,作为所述五元环或六元环的含氮芳香族杂环的具体例子,可列举出:吡咯环、吡啶环等。作为芳香族烃环的具体例子,可列举出:苯环、萘环等。

[0072] 式[3]所示的二胺优选具有下述式[3-1]~[3-3]所示的结构。



[0074] (式中,*表示键合键。其中,在式[3-3]中,来自构成含氮芳香族杂环的碳原子的键合键中的至少一个与芳香族烃环键合。)

[0075] 作为式[3]所示的二胺的例子,可列举出以下的二胺。



[0077] 式[3]所示的二胺的使用量相对于用于聚合物(B)的二胺成分的总量为30~100摩

尔%,更优选为40~100摩尔%,进一步优选为50~100摩尔%。

[0078] 作为用于制造本发明的液晶取向剂中所含有的聚合物(B)的二胺成分,可以使用式[3]所示的二胺以外的任意的二胺,例如所述其他二胺。

[0079] 用于制造本发明的聚合物(B)的二胺成分也可以根据聚合物(B)在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜的情况下的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性,使用一种或混合使用两种以上。

[0080] 作为用于制造本发明的液晶取向剂中所含有的聚合物(B)的四羧酸成分,可以使用任意的四羧酸二酐或其衍生物。作为用于制造聚合物(B)的四羧酸二酐的更优选的具体例子,可列举出:用于制造所述聚合物(A)的芳香族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐或脂肪族四羧酸二酐。芳香族四羧酸二酐的优选的具体例子可列举出所述式(3a-1)所示的化合物,脂环式四羧酸二酐或脂肪族四羧酸二酐的优选的具体例子可列举出后述的下述式(3c-1)所示的化合物。

[0081] 用于制造本发明的聚合物(B)的四羧酸成分也可以根据聚合物(B)在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜的情况下的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性,使用一种或混合使用两种以上。

[0082] <聚合物(C)>

[0083] 本发明的液晶取向剂中所含有的聚合物(C)为以下的聚合物。

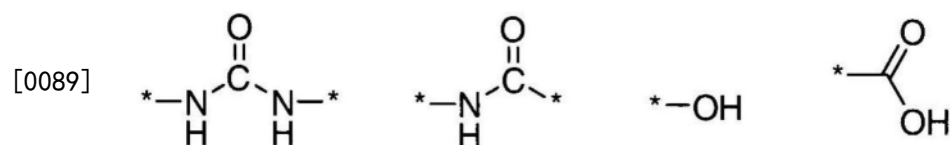
[0084] 聚合物(C):通过使二胺成分(其中,该二胺成分不含式[3]所示的二胺)与四羧酸成分进行聚合反应而得到的聚酰胺酸,所述四羧酸成分由脂环式四羧酸二酐和/或脂肪族四羧酸二酐构成。

[0085] 用于制造聚合物(C)的二胺成分不含式[3]所示的二胺。

[0086] 作为用于制造聚合物(C)的二胺成分,例如,可列举出下述式[4]所示的二胺。

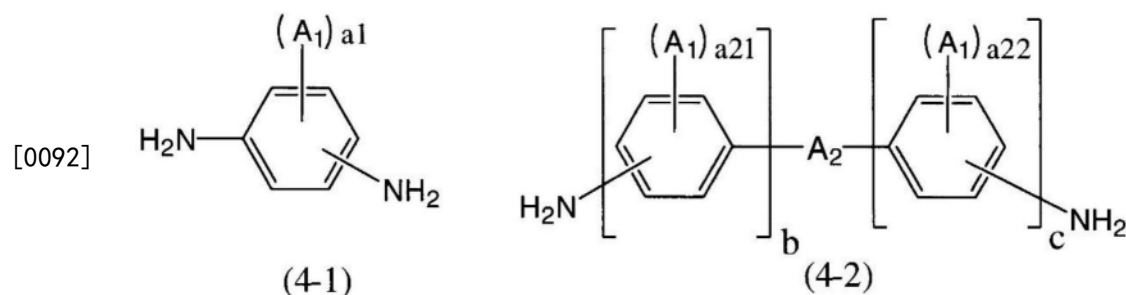
[0087] $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$ [4]

[0088] (式中,Y具有下述式所示的结构中的任一个以上,



[0090] *为键合键。)

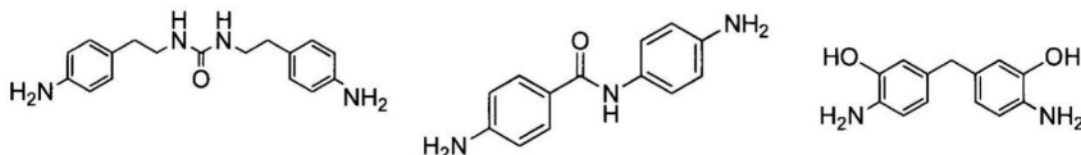
[0091] 作为所述Y的更优选的具体例子,优选具有至少一个上述所示的部分结构,并且具有至少一个苯环的二价有机基团。若列举所述式[4]所示的二胺的更优选的具体例子,则可列举出下述式(4-1)~(4-2)的二胺。



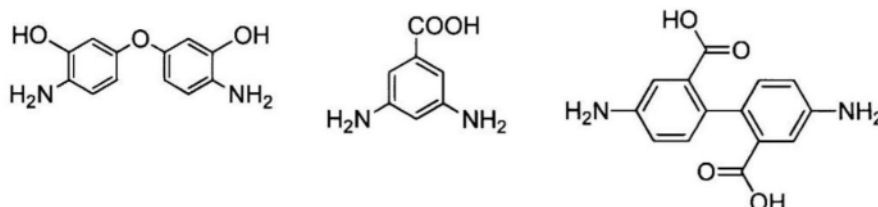
[0093] (式中, A_1 为羟基、羧基、氟原子、或碳原子数1~5的烷基或烷氧基(其中,该烷基或

烷氧基的任意的氢原子任选地被氟原子取代), A_1 中的至少一个表示羟基或羧基。 A_2 为单键、醚键、酯键、碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基、碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基的一部分被脲键或酰胺键取代而成的二价有机基团、或该二价有机基团中的 $-\text{CH}_2-$ 的一部分或全部被选自醚键、酯键、环亚己基以及亚苯基构成的组中的至少一种基团取代而成的基团。 a_1 为 1 ~ 4 的整数。 a_{21} 、 a_{22} 为 0 ~ 4 的整数。在 a_1 、 a_{21} 或 a_{22} 为 2 以上的整数的情况下, A_1 可以相同也可以不同。在 A_2 表示单键或碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基的情况下, a_{21} 或 a_{22} 中的任一者为 0 以外的整数。 b 和 c 分别独立地为 1 ~ 2 的整数。)

[0094] 所述式 [4] 所示的二胺优选为下述的二胺, 特别优选为下述式所示的 1,3-双(4-氨基苯乙基)脲。



[0095]



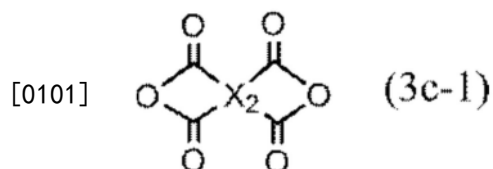
[0096] 用于制造本发明的聚合物 (C) 的二胺成分可以根据聚合物 (C) 在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜的情况下的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性, 使用一种或混合使用两种以上。作为用于制造聚合物 (C) 的二胺成分, 可以使用所述式 [3] 所示的二胺或所述式 [4] 所示的二胺以外的任意的二胺, 例如所述其他二胺。

[0097] 用于制造聚合物 (C) 的四羧酸成分由脂环式四羧酸二酐和/或脂肪族四羧酸二酐构成。

[0098] 在此, 脂肪族四羧酸二酐为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。

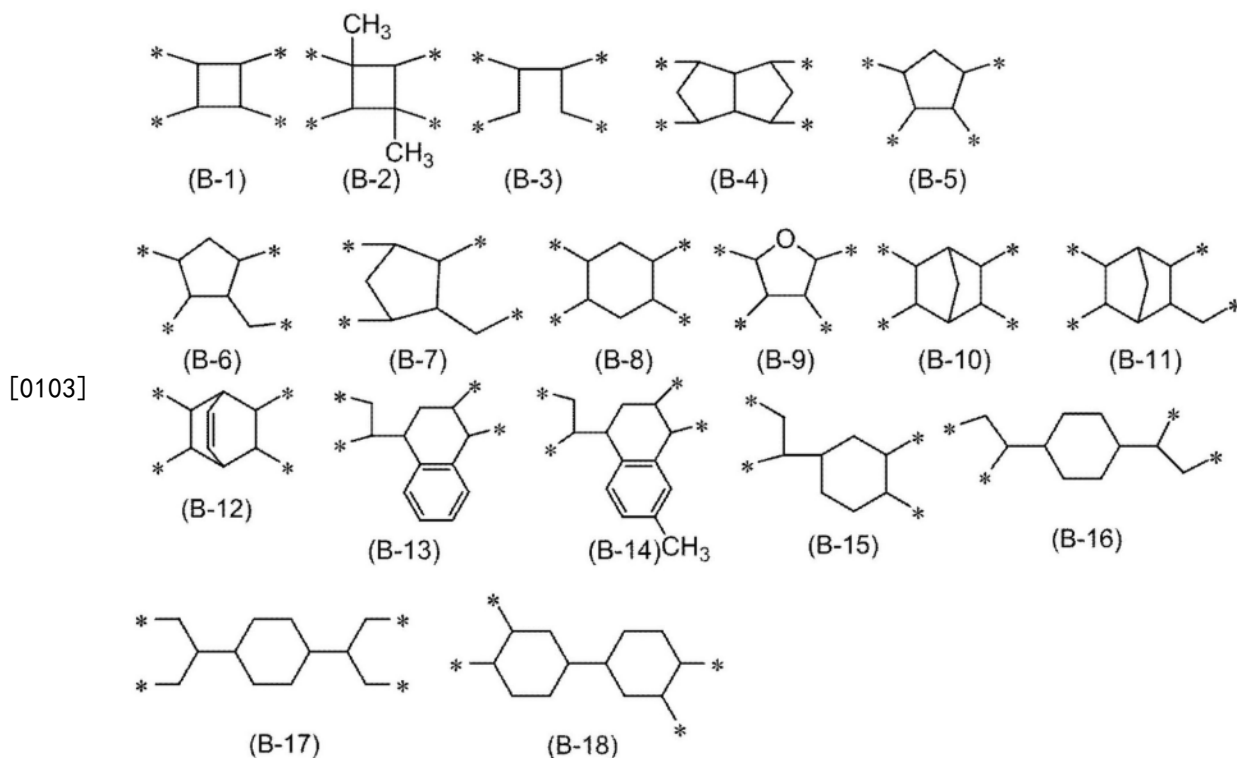
[0099] 脂环式四羧酸二酐为通过包含与脂环式结构键合的至少一个羧基且四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。其中, 这四个羧基均未与芳香环键合。此外, 无需仅由脂环式结构构成, 其一部分也可以具有链状烃结构、芳香环结构。

[0100] 作为脂肪族四羧酸二酐或脂环式四羧酸二酐, 例如, 可列举出下述式 (3c-1) 所示的化合物。



[0101]

[0102] 上述式中, X_2 为下述式 (B-1) ~ (B-18) 中的任意式。*表示键合键。



[0104] 用于制造本发明的聚合物 (C) 的四羧酸成分也可以根据聚合物 (C) 在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、作为液晶取向膜的情况下的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性,使用一种或混合使用两种以上。

[0105] <聚合物 (A) ~ (C) 的制造方法>

[0106] 本发明的液晶取向剂中可含有的聚酰亚胺前体是指聚酰胺酸或聚酰胺酸酯。

[0107] 二胺成分与四羧酸成分的反应通常在溶剂中进行。作为此时使用的溶剂,只要溶解生成的聚酰亚胺前体溶解就没有特别限定。下述列举出反应所使用的溶剂的具体例子,但不限于这些例子。

[0108] 例如,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、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺、二甲基亚砜或1,3-二甲基-咪唑啉酮。此外,在聚酰亚胺前体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-戊酮或乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丙醚等。

[0109] 这些溶剂可以单独使用,也可以混合使用。进一步,即使为不溶解聚酰亚胺前体的溶剂,也可以在生成的聚酰亚胺前体不析出的范围与所述溶剂混合使用。此外,溶剂中的水分阻碍聚合反应,进而成为使生成的聚酰亚胺前体水解的原因,因此溶剂优选使用经脱水干燥的溶剂。

[0110] 使二胺成分与四羧酸成分在溶剂中反应时,可列举出如下方法:对使二胺成分分散或溶解于溶剂而成的溶液进行搅拌,直接添加四羧酸成分,或使四羧酸成分分散或溶解于溶剂来添加的方法;相反地,向使四羧酸成分分散或溶解于溶剂而成的溶液中添加二胺成分的方法;对反应体系交替地添加二胺成分和四羧酸成分的方法等,可以使用它们中的任一种方法。此外,在分别使用多种二胺成分或四羧酸成分并使其反应的情况下,可以以预先混合的状态来使其反应,也可以单独地依次反应,还可以使单独地反应而成的低分子量

物混合而反应来制成聚合物。

[0111] 使二胺成分与四羧酸成分缩聚的温度可以选择 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 中的任意的温度,优选为 $-5 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围。反应可以以任意的浓度进行,但若浓度过低,则变得难以得到高分子量的聚合物,若浓度过高,则反应液的粘性变得过高而难以进行均匀的搅拌。因此,聚合物的浓度优选为1~50质量%,更优选为5~30质量%。反应初期以高浓度进行,之后可以追加溶剂。

[0112] 在得到聚酰亚胺前体的聚合反应中,四羧酸成分的合计摩尔数与二胺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,生成的聚酰亚胺前体的分子量越大。

[0113] 聚酰亚胺使聚酰亚胺前体闭环而得到。在该聚酰亚胺中,酰胺酸(amic acid)基(酰胺酸(amide acid)基)的闭环率(也称为酰亚胺化率)无需一定为100%,可以根据用途、目的来任意调整。

[0114] 作为使聚酰亚胺前体酰亚胺化的方法,可列举出:将聚酰亚胺前体的溶液直接加热的热酰亚胺化、或向聚酰亚胺前体的溶液中添加催化剂的催化剂酰亚胺化。

[0115] 使聚酰亚胺前体在溶液中热酰亚胺化的情况下的温度优选为 $100 \sim 400^{\circ}\text{C}$,更优选为 $120 \sim 250^{\circ}\text{C}$,优选一边将通过酰亚胺化反应生成的水去除至体系外一边进行酰亚胺化反应的方法。聚酰亚胺前体的催化剂酰亚胺化可以通过如下方式进行:向聚酰亚胺前体的溶液中添加碱性催化剂和酸酐,在 $-20 \sim 250^{\circ}\text{C}$,优选在 $0 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 下进行搅拌。

[0116] 碱性催化剂的量优选为酰胺酸基的0.5~30摩尔倍,更优选为2~20摩尔倍,酸酐的量优选为酰胺酸基的1~50摩尔倍,更优选为3~30摩尔倍。

[0117] 作为碱性催化剂,可列举出:吡啶、三乙基胺、三甲基胺、三丁基胺、三辛基胺等。其中,吡啶具有使反应进行的适度碱性,因此优选。

[0118] 作为酸酐,可列举出:乙酸酐、苯偏三酸酐,苯均四酸酐(pyromellitic anhydride)等。特别是,若使用乙酸酐,则反应结束后的纯化变得容易,因此优选。通过催化剂酰亚胺化得到的酰亚胺化率可以调节催化剂量、反应温度、反应时间来控制。

[0119] 在对由反应溶液生成的聚酰亚胺前体或由此得到的聚酰亚胺进行回收的情况下,向溶剂中投入反应溶液使其沉淀即可。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。投入至溶剂而沉淀的聚合物过滤而回收后,可以在常压或减压下,常温或进行加热来干燥。此外,若重复2~10次使沉淀回收的聚合物再次溶解于溶剂中,进行再沉淀回收的操作,则能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,纯化的效率更进一步上升,因此优选。

[0120] 在本发明中,在聚酰亚胺前体为聚酰胺酸酯的情况下,作为用于制造该聚酰亚胺前体的具体的方法,例如可列举出国际公开公报W02011-115077号的第[0054]~[0062]段所记载的方法。

[0121] 聚酰亚胺前体或由此得到的聚酰亚胺也可以通过末端修饰剂来对其末端进行修饰。通过对末端进行修饰,可得到提高密封剂与液晶取向膜的粘接性的效果。

[0122] 作为末端修饰剂,可列举出叔丁基氧基羰基化剂,可列举出:N-叔丁氧基羰基咪唑、碳酸叔丁基苯酯、胍基甲酸叔丁酯、氯甲酸叔丁酯、二碳酸二叔丁酯等。作为末端修饰

剂,优选二碳酸二叔丁酯。

[0123] <液晶取向剂>

[0124] 本发明的实施方案为含有聚合物(A)、聚合物(B)以及聚合物(C)的液晶取向剂。

[0125] 从液晶的取向限制力的观点考虑,液晶取向剂中的聚合物(A)的含量相对于聚合物(A)~(C)的合计量100质量%优选为10~50质量%,更优选为10~30质量%。

[0126] 从蓄积电荷的缓和特性的观点考虑,液晶取向剂中的聚合物(B)的含量相对于聚合物(A)~(C)的合计量100质量%优选为10~70质量%,更优选为40~60质量%。

[0127] 从DC的蓄积电荷量的观点考虑,液晶取向剂中的聚合物(C)的含量相对于聚合物(A)~(C)的合计量100质量%优选为10~50质量%,更优选为10~30质量%。

[0128] 本发明的液晶取向剂也可以含有聚合物(A)~(C)以外的其他聚合物。作为除此以外的聚合物,也可列举出:纤维素系聚合物、丙烯酸聚合物、甲基丙烯聚合物、聚苯乙烯、聚酰胺、聚硅氧烷等。除此以外的其他聚合物的含量相对于聚合物(A)~(C)的合计100质量份优选为0.5~15质量份,更优选为1~10质量份。

[0129] 此外,液晶取向剂通常含有有机溶剂,有机溶剂的含量相对于液晶取向剂优选为70~99.9质量%。该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而适当变更。

[0130] 液晶取向剂中使用的有机溶剂优选为使聚合物(A)~(C)溶解的溶剂(也称为良好溶剂)。例如,可列举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、 γ -丁内酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮、甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺等。其中,优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺或 γ -丁内酯。

[0131] 本发明的液晶取向剂中的良好溶剂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%。

[0132] 本发明的液晶取向剂可以使用涂布液晶取向剂时提高液晶取向膜的涂膜性、表面平滑性的溶剂(也称为不良溶剂)。下述列举出其具体例子。

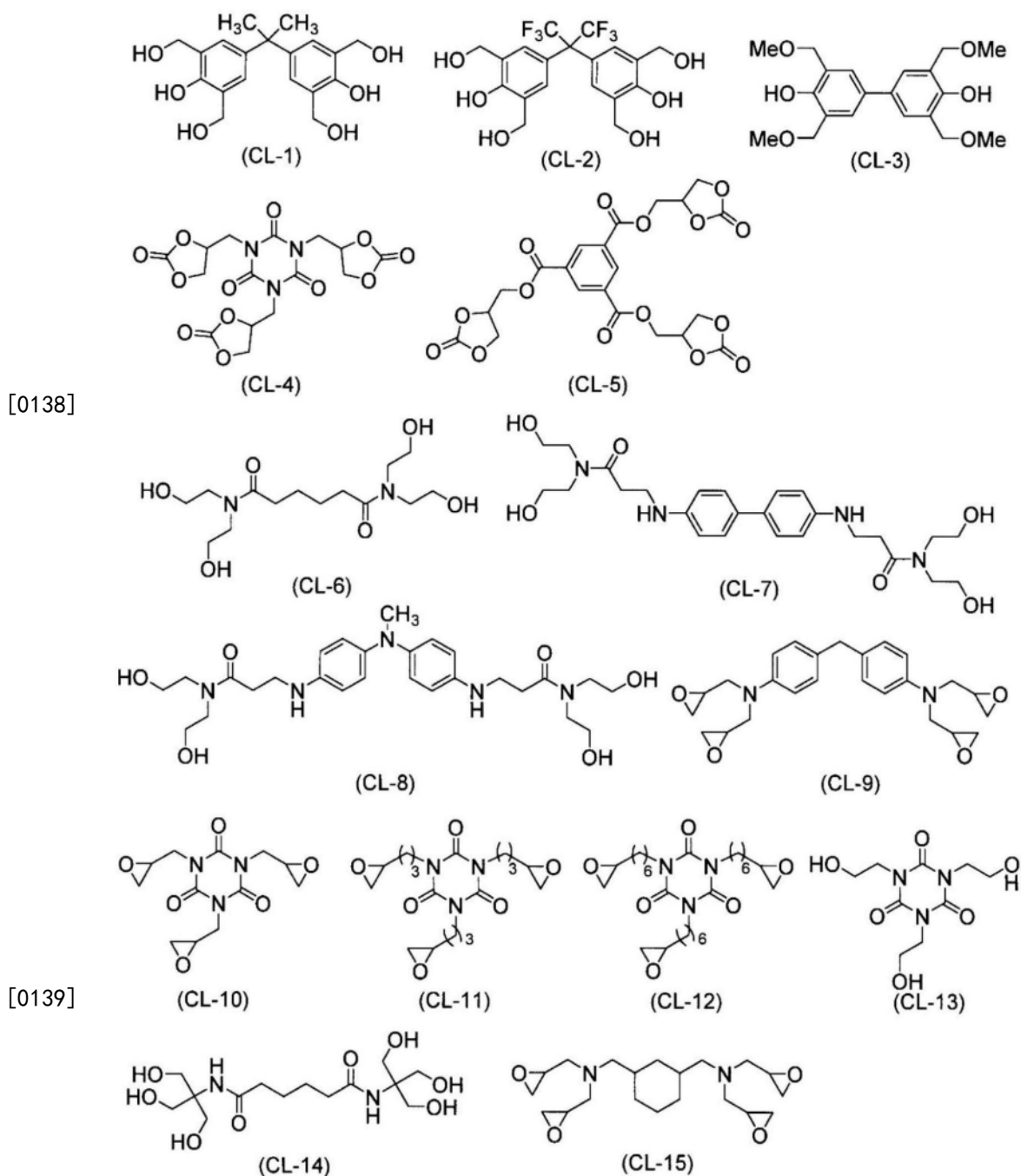
[0133] 例如,可列举出:二异丙醚、二异丁醚、二异丁基甲醇(2,6-二甲基-4-庚醇)、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、1,2-丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二丁醚、3-乙氧基丁基乙酸酯、1-甲基戊基乙酸酯、2-乙基丁基乙酸酯、2-乙基己基乙酸酯、乙二醇单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、乙二醇单丁醚、乙二醇单异戊基醚、乙二醇单己基醚、丙二醇单丁醚、1-(2-丁氧基乙氧基)-2-丙醇、2-(2-丁氧基乙氧基)-1-丙醇、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙酸乙酯、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。

[0134] 其中,作为优选的溶剂的组合,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2,6-二甲基-4-庚酮;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2,6-二甲基-4-庚醇;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯以及二丙二醇二甲醚;等。这些不良溶剂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%。这样的溶剂的种类和含量可以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。

[0135] 在本发明的液晶取向剂中,也可以含有:以使液晶取向膜的介电常数、导电性等电特性变化为目的的介电体;以提高液晶取向膜与基板的密合性为目的的硅烷偶联剂;以提高制成液晶取向膜时的膜的硬度、致密度为目的的交联性化合物;进而以在对涂膜进行烧成时使通过聚酰亚胺前体的加热进行的酰亚胺化高效地进行为目的的酰亚胺化促进剂等。

[0136] 作为提高液晶取向膜与基板的密合性的化合物,可列举出:含官能性硅烷的化合物、含环氧基的化合物,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-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、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、2-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-三乙氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、10-三甲氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三乙氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-双(氧基亚乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-双(氧基亚乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、2,2-二溴新戊二醇二缩水甘油醚、1,3,5,6-四缩水甘油-2,4-己二醇、N,N,N',N',-四缩水甘油间二甲苯二胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油氨基甲基)环己烷、或N,N,N',N',-四缩水甘油-4,4'-二氨基二苯基甲烷等。

[0137] 此外,在本发明的液晶取向剂中,为了提高液晶取向膜的机械强度,也可以添加以下的添加剂(CL-1)~(CL-15)。



[0140] 上述的添加剂的含量相对于液晶取向剂所含有的聚合物成分的100质量份优选为0.1~30质量份。更优选为0.5~20质量份。

[0141] <液晶取向膜的制造方法>

[0142] 液晶取向膜通过将上述液晶取向剂涂布于基板上而形成覆膜,优选进行干燥,接着进行烧成而得到。作为基板,优选透明性高的基板,作为其材质,可以使用玻璃、氮化硅等陶瓷;丙烯酸系、聚碳酸酯等塑料等。作为基板,从工艺的简化的方面考虑,优选使用形成有用于驱动液晶的ITO(Indium Tin Oxide:氧化铟锡)电极等的基板。此外,在反射型的液晶显示元件中,单侧的基板可以使用硅晶片等不透明的基板,其电极也可以使用铝等反射光的材料。

[0143] 由液晶取向剂在基板上形成覆膜的方法在工业上可以使用丝网印刷、胶印印刷、

柔性印刷、喷墨法等,此外,也可以根据目的使用浸渍法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法、喷涂法等。

[0144] 在基板上形成了液晶取向剂的覆膜后,优选的是,覆膜通过加热板、热循环型烘箱、IR(红外线)型烘箱等加热单元,优选在30~120℃,更优选在50~120℃下优选进行1分钟~10分钟,更优选进行1分钟~5分钟的干燥处理来使溶剂蒸发。

[0145] 在进行聚合物中的酰亚胺前体的热酰亚胺化的情况下,接着,由液晶取向剂得到的覆膜通过与上述的干燥处理相同的加热单元,优选在120~250℃,更优选在150~230℃下进行烧成处理。烧成处理的时间根据烧成温度而不同,优选为5分钟~1小时,更优选为5分钟~40分钟。

[0146] 上述烧成处理后的覆膜的厚度没有特别限定,若过薄,则有时液晶显示元件的可靠性会降低,若过厚,则所得到的液晶取向膜的电阻会变大,因此优选为5~300nm,更优选为10~200nm。

[0147] 上述烧成处理后,所得到的覆膜进行取向处理。作为取向处理的方法,可列举出:刷磨处理法、光取向处理法等。

[0148] 作为光取向处理的具体例子,向所述覆膜的表面照射偏向一定方向的放射线。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,优选具有100~400nm的波长的紫外线,更优选具有200~400nm的波长的紫外线。为了改善液晶取向性,可以一边将涂膜有液晶取向膜的基板在50~250℃下加热,一边向其照射紫外线。此外,所述放射线的照射量优选为1~10000mJ/cm²。其中,优选为100~5000mJ/cm²。这样制作出的液晶取向膜可以使液晶分子稳定地取向为一定的方向。

[0149] 经偏振的紫外线的消光比越高,越能赋予更高的各向异性,因此优选。具体而言,偏振为直线的紫外线的消光比优选为10:1以上,更优选为20:1以上。

[0150] 也可以对实施了上述取向处理的覆膜进一步实施选自自由加热处理和利用溶剂进行的接触处理构成的组中的至少一种处理。

[0151] 取向处理后的加热处理可以通过与上述的干燥处理、烧成处理相同的加热单元来进行,优选在180~250℃下进行,更优选在180~230℃下进行。加热处理的温度在上述的范围进行的情况下,能提高通过所得到的液晶取向膜而得到的液晶显示元件的对比度。

[0152] 加热处理的时间根据加热温度而不同,但优选为5分钟~1小时,更优选为5~40分钟。

[0153] 作为利用上述溶剂的接触处理所使用的溶剂,只要为溶解附着于液晶取向膜的杂质等的溶剂,就没有特别限定。

[0154] 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。这些溶剂可以为一种也可以为两种以上。

[0155] 作为上述接触处理,可列举出:浸渍处理、喷雾处理(也称为喷涂处理)。这些处理中的处理时间优选为10秒~1小时,特别是,可列举出进行1~30分钟浸渍处理的方案。此外,接触处理时的温度可以为常温也可以加热,优选为10~80℃,可列举出20~50℃。接触

处理时,根据需要还可以进行超声波处理等。

[0156] 在所述接触处理之后,也可以进行利用水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮等低沸点溶剂进行的冲洗(也称为淋洗)、干燥。此时,可以进行淋洗和干燥中的任一者,也可以进行两者。干燥温度优选为50~150℃,可列举出80~120℃。此外,干燥时间优选为10秒~30分钟,优选为1~10分钟。

[0157] 也可以在进行了利用上述溶剂的接触处理后,实施所述取向处理后的加热处理。通过采用这样的方案,可得到液晶取向性优异的液晶取向膜。

[0158] <液晶显示元件>

[0159] 本发明的液晶取向膜可以应用于TN(Twisted Nematic:扭曲向列)方式、STN(Super Twisted Nematic:超扭曲向列)方式、IPS(In-Plane Switching:平面转换)方式、FFS(Fringe Field Switching:边缘场开关)方式、VA(Vertical Alignment:垂直取向)方式、MVA(Multi-domain Vertical Alignment:多畴垂直取向)方式、PSA(Polymer Sustained Alignment:聚合物稳定取向)方式等各种驱动模式,优选作为IPS方式、FFS方式等横电场方式的液晶显示元件的液晶取向膜,特别是,作为FFS方式的液晶显示元件是有用的。本发明的液晶显示元件为由上述液晶取向剂得到了带有液晶取向膜的基板后,通过已知的方法制作液晶盒,使用该液晶盒制成的元件。

[0160] 作为液晶盒的制作方法的一个例子,以无源矩阵结构的液晶显示元件为例子进行说明。需要说明的是,也可以是在构成图像显示的各像素部分设有TFT(Thin Film Transistor:薄膜晶体管)等转换元件的有源矩阵(active matrix)结构的液晶显示元件。

[0161] 具体而言,准备透明的玻璃制的基板,在一方的基板上设置公共电极,在另一方的基板上设置分段电极。这些电极例如可以设为ITO电极,以能进行所期望的图像显示的方式被图案化。接着,在各基板上以覆盖公共电极和分段电极的方式设为绝缘膜。绝缘膜例如可以设为通过溶胶-凝胶法形成的由SiO₂-TiO₂构成的膜。接着,在所述的条件下,在各基板上形成液晶取向膜,将一方的基板与另一方的基板以相互的液晶取向膜面对置的方式叠合,将周边利用密封剂粘接。在密封剂中,为了控制基板间隙,通常优选混入间隔物。此外,优选在不设密封剂的面内部分也散布基板间隙控制用的间隔物。在密封剂的一部分中,预先设置能从外部填充液晶的开口部。

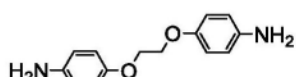
[0162] 然后,通过设于密封剂的开口部,向由两张基板和密封剂包围的空间内注入液晶材料。接着,利用粘接剂密封该开口部。就注入而言,可列举出:真空注入法、在大气中利用了毛细管现象的方法,也可以使用ODF(One Drop Fill:液晶滴注)法。作为液晶材料,也可以使用介电各向异性为正负中的任一者。在本发明中,从液晶取向性的观点考虑,优选具有负介电各向异性的液晶一方,可以根据用途区分使用。

[0163] 将液晶材料注入液晶盒(cell)后,进行偏振板的设置。具体而言,优选在两张基板的与液晶层相反一侧的面贴合一对偏振板。

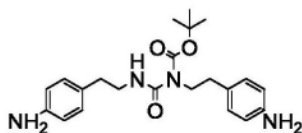
[0164] [实施例]

[0165] 以下列举出实施例,对本发明进一步具体地进行说明,但本发明并不限于此。以下的化合物的简称和各特性的测定方法如下所述。

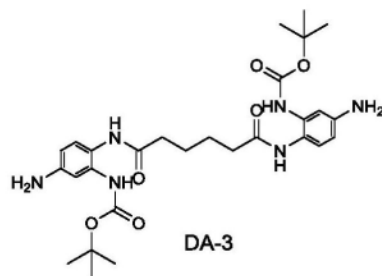
[0166] (二胺)



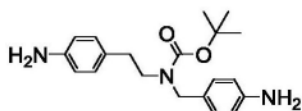
DA-1



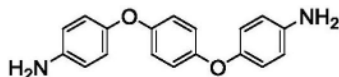
DA-2



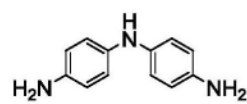
DA-3



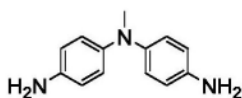
DA-4



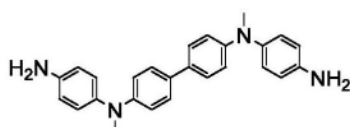
DA-5



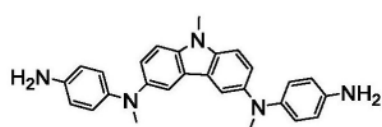
DA-6



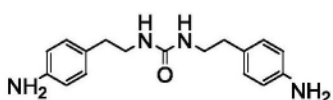
DA-7



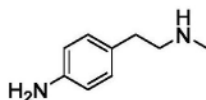
DA-8



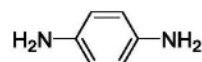
DA-9



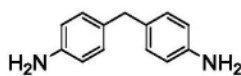
DA-10



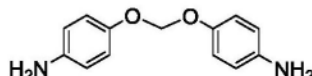
DA-11



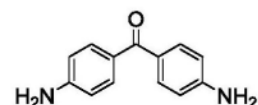
DA-12



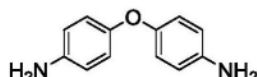
DA-13



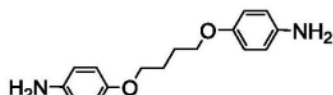
DA-14



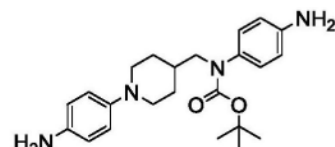
DA-15



DA-16

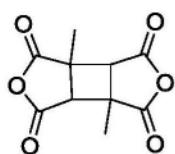


DA-17

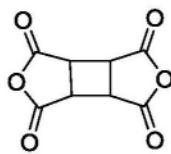


DA-18

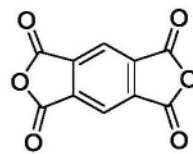
[0168] (四羧酸二酐)



CA-1

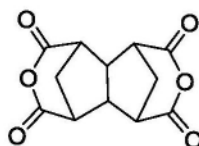


CA-2

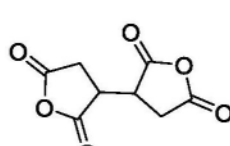


CA-3

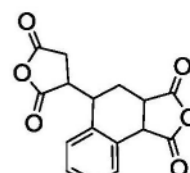
[0169]



CA-4



CA-5

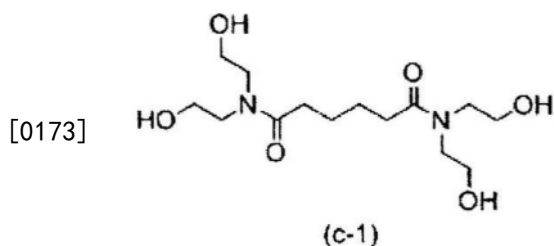


CA-6

[0170] (末端修饰剂)

[0171] 二碳酸二叔丁酯 (Boc2O)。

[0172] (添加剂)



[0174] (s-1): 3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷。

[0175] (有机溶剂)

[0176] NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0177] GBL: γ -丁内酯。

[0178] BCS: 丁基溶纤剂。

[0179] <酰亚胺化率的测定>

[0180] 向NMR样品管(NMR标准取样管, ϕ 5(草野科学公司制))中加入聚酰亚胺粉末20mg, 添加氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆, 0.05% TMS(四甲基硅烷)混合品)(0.53ml), 施加超声波使其完全溶解。利用NMR测定机(JNW-ECA500)(日本电子DATUM公司制)对该溶液测定出500MHz的质子NMR。酰亚胺化率以下述方式求出: 将源自酰亚胺化前后不变化的结构的质子确定为基准质子, 通过使用该质子的峰积分值和源自在9.5ppm~10.0ppm附近出现的酰胺酸的NH基的质子峰积分值, 利用下式来求出。

[0181] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0182] 在上述式中, x为源自酰胺酸的NH基的质子峰积分值, y为基准质子的峰积分值, α 为聚酰胺酸(酰亚胺化率为0%)的情况下的基准质子相对于酰胺酸的一个NH基质子的个数比例。

[0183] [聚合物的合成]

[0184] <合成例1>

[0185] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的四口烧瓶中称取10.3g (42.5mmol) 的DA-1、7.8g (14.0mmol) 的DA-3、4.78g (14.0mmol) 的DA-4, 以固体成分浓度成为15质量%的方式添加NMP, 一边输送氮, 一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液, 一边添加10.2g (45.5mmol) 的CA-1, 进一步以固体成分浓度成为18质量%的方式加入NMP。在40℃下搅拌1小时后, 在室温下添加3.57g (18.2mmol) 的CA-2, 进一步以固体成分浓度成为18质量%的方式加入NMP。将该聚合溶液搅拌3小时, 得到了聚酰胺酸溶液(PA-I)。

[0186] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的100mL四口烧瓶中量取所得到的上述聚酰胺酸溶液(PA-I) 100.0g, 添加作为末端修饰剂的二碳酸二叔丁酯(Boc2O) 4.06g (18.6mmol), 在40℃下搅拌15小时后, 得到了经末端修饰的聚酰胺酸溶液(PAboc-I)。

[0187] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的100mL四口烧瓶中量取所得到的上述经末端修饰的聚酰胺酸溶液(PAboc-I) 100.0g, 以固体成分浓度成为12质量%的方式加入NMP, 搅拌30分钟。向所得到的聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐10.54g、吡啶2.72g, 在室温下搅拌30分钟后, 在55℃下进行2小时15分钟加热搅拌, 进行了化学酰亚胺化。将所得到的反应液一边搅拌一边投入至反应液质量的3.5倍量的甲醇中, 过滤析出的沉淀物, 接着, 利用甲醇进行3次

清洗。将所得到的树脂粉末在80℃下进行12小时真空干燥,由此得到了聚酰亚胺(SPI1-1)的粉末。该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为75%。以固体成分浓度成为15质量%的方式向所得到的聚酰亚胺(SPI1-1)中加入NMP,在70℃下搅拌15小时,得到了固体成分浓度为15质量%的聚酰亚胺(SPI1-1)的溶液。

[0188] <合成例2~6>

[0189] 使用下述表1所示的二胺和四羧酸衍生物,分别以与合成例1相同的顺序进行实施,由此得到了下述表1所示的聚酰亚胺(SPI1-1)~(SPI1-6)的溶液。表1中,就化合物名称下方所标记的数值而言,对于四羧酸成分,表示合成所使用的四羧酸衍生物的质量(g),对于二胺成分,表示合成所使用的二胺的质量(g)。对于末端修饰处理,记载为Boc2O的情况以与合成例1相同的顺序实施,记载为无的情况为未进行末端修饰处理的情况。

[0190] [表1]

		酸二酐[g]		二胺[g]			末端修饰	酰亚胺化率 [%]	
[0191]	合成例1	SPI 1-1	CA-1	CA-2	DA-1	DA-3	DA-4	Boc2O	75
			10.2	3.57	10.3	7.80	4.78		
	合成例2	SPI 1-2	CA-1	CA-2	DA-1	DA-2	DA-3	无	75
			10.2	4.05	9.41	8.37	5.85		
	合成例3	SPI 1-3	CA-1	CA-3	DA-1	DA-3	DA-4	Boc2O	65
			10.2	3.82	10.3	7.80	4.78		
合成例4	SPI 1-4	CA-1	CA-3	DA-1	DA-3	DA-4	Boc2O	65	
		10.2	3.82	8.73	5.43	6.66			
合成例5	SPI 1-5	CA-2	CA-5	DA-2	DA-3	DA-5	无	85	
		2.2	4.51	4.18	2.92	5.63			
合成例6	SPI 1-6	CA-2	CA-5	DA-3	DA-4	DA-5	Boc2O	95	
		2.2	4.51	4.18	2.92	5.63			

[0192] <合成例7~28>

[0193] 使用下述表2所示的二胺和四羧酸衍生物,分别以与合成例1相同的顺序进行实施,由此得到了下述表1所示的聚酰胺酸(PAA2-1~PAA2-15、PAA3-1~PAA3-7)的溶液。表2中,就化合物名称下方所标记的数值而言,对于四羧酸成分,表示合成所使用的四羧酸衍生物的质量(g),对于二胺成分,表示合成所使用的二胺的质量(g)。

[0194] [表2]

[0195]

		酸二酐[g]		二胺[g]		
合成例 7	PAA 2-1	CA-2 5.44	-	DA-9 7.59	DA-10 3.58	-
合成例 8	PAA 2-2	CA-2 3.44	CA-3 1.00	DA-7 1.96	DA-9 2.91	DA-14 1.59
合成例 9	PAA 2-3	CA-2 2.92	CA-3 0.87	DA-9 2.53	DA-12 0.65	DA-13 1.59
合成例 10	PAA 2-4	CA-2 2.91	-	DA-9 3.79	DA-13 1.19	-
合成例 11	PAA 2-5	CA-2 2.91	-	DA-9 2.53	DA-13 0.89	DA-15 0.96
合成例 12	PAA 2-6	CA-2 2.96	-	DA-9 3.79	DA-16 1.2	-
合成例 13	PAA 2-7	CA-2 6.25	CA-4 8.13	DA-9 11.0	DA-14 8.98	-
合成例 14	PAA 2-8	CA-2 2.17	CA-4 1.28	DA-9 2.87	DA-12 0.37	DA-14 1.57
合成例 15	PAA 2-9	CA-2 2.23	CA-4 1.28	DA-9 2.87	DA-13 0.67	DA-14 1.57
合成例 16	PAA 2-10	CA-2 1.29	CA-4 1.88	DA-9 1.9	DA-10 2.24	DA-11 0.45
合成例 17	PAA 2-11	CA-2 1.38	CA-4 1.88	DA-9 3.79	DA-13 1.19	-
合成例 18	PAA 2-12	CA-2 10.5	-	DA-17 14.3	-	-
合成例 19	PAA 2-13	CA-2 8.63	-	DA-6 7.97	DA-13 1.98	-
合成例 20	PAA 2-14	CA-2 5.76	CA-6 2.40	DA-6 6.38	DA-13 1.59	-
合成例 21	PAA 2-15	CA-2 7.53	-	DA-9 6.75	DA-12 1.23	DA-13 2.38
合成例 22	PAA 3-1	CA-2 3.21	-	DA-10 3.04	DA-11 1.35	-
合成例 23	PAA 3-2	CA-2 2.44	CA-4 1.13	DA-10 3.22	DA-11 1.08	-
合成例 24	PAA 3-3	CA-2 1.57	CA-4 2.25	DA-10 3.22	DA-11 1.08	-
合成例 25	PAA 3-4	CA-2 0.71	CA-4 3.38	DA-10 3.22	DA-11 1.08	-
合成例 26	PAA 3-5	CA-4 4.30	-	DA-10 3.22	DA-11 1.08	-
合成例 27	PAA 3-6	CA-3 6.07	-	DA-17 6.64	DA-18 2.30	
合成例 28	PAA 3-7	CA-3 6.07	-	DA-1 2.12	DA-17 4.15	DA-18 2.30

[0196] [液晶取向剂的制备]

[0197] <实施例1>

[0198] 使用合成例1中得到的聚酰亚胺(SPI1-1)的溶液、合成例7中得到的聚酰胺酸溶液(PAA2-1)、合成例24中得到的聚酰胺酸溶液(PAA3-3),利用NMP、GBL以及BCS进行稀释,将添加剂(c-1)以相对于所有聚合物100质量份成为3质量份的方式添加,进一步将添加剂(s-1)以相对于所有聚合物100质量份成为1质量份的方式添加,在室温下搅拌。接着,利用孔径0.5 μ m的过滤器对该所得到的溶液进行过滤,由此得到了聚合物的成分比率为(SPI1-1):(PAA2-1):(PAA3-3)=30:40:30(固体成分换算质量比)、溶剂组成比为NMP:GBL:BCS

=30:35.5:30(质量比)、聚合物固体成分浓度成为4.5质量%的液晶取向剂(1)(下述的表3)。该液晶取向剂未观察到浑浊、析出等异常,确认到为均匀的溶液。

[0199] <实施例2~33、比较例1~7>

[0200] 除此使用了下述表3的聚合物以外,与实施例1同样地实施,由此得到了液晶取向剂(2)~(33)和(R1)~(R7)。

[0201] [表3]

	液晶 取向剂	第一成分		第二成分		第三成分	
		种类	量(质量%)	种类	量(质量%)	种类	量(质量%)
实施例1	(1)	SPI 1-1	30	PAA 2-1	40	PAA 3-3	30
实施例2	(2)	SPI 1-2	30	PAA 2-1	40	PAA 3-3	30
实施例3	(3)	SPI 1-1	20	PAA 2-1	40	PAA 3-3	40
实施例4	(4)	SPI 1-1	30	PAA 2-3	40	PAA 3-3	30
实施例5	(5)	SPI 1-4	30	PAA 2-1	40	PAA 3-1	30
实施例6	(6)	SPI 1-1	30	PAA 2-1	40	PAA 3-2	30
实施例7	(7)	SPI 1-1	30	PAA 2-1	40	PAA 3-4	30
实施例8	(8)	SPI 1-1	30	PAA 2-1	40	PAA 3-5	30
实施例9	(9)	SPI 1-3	30	PAA 2-1	40	PAA 3-3	30
实施例10	(10)	SPI 1-3	30	PAA 2-1	40	PAA 3-4	30
实施例11	(11)	SPI 1-3	30	PAA 2-1	40	PAA 3-5	30
实施例12	(12)	SPI 1-4	30	PAA 2-1	40	PAA 3-3	30
实施例13	(13)	SPI 1-4	30	PAA 2-1	40	PAA 3-4	30
实施例14	(14)	SPI 1-4	30	PAA 2-1	40	PAA 3-5	30
实施例15	(15)	SPI 1-1	30	PAA 2-5	40	PAA 3-3	30
实施例16	(16)	SPI 1-1	30	PAA 2-6	40	PAA 3-3	30
实施例17	(17)	SPI 1-1	30	PAA 2-7	40	PAA 3-3	30
实施例18	(18)	SPI 1-1	30	PAA 2-8	40	PAA 3-3	30
实施例19	(19)	SPI 1-1	30	PAA 2-9	40	PAA 3-3	30
实施例20	(20)	SPI 1-1	30	PAA 2-4	40	PAA 3-3	30
实施例21	(21)	SPI 1-1	30	PAA 2-4	50	PAA 3-3	20
实施例22	(22)	SPI 1-1	20	PAA 2-4	50	PAA 3-3	30
实施例23	(23)	SPI 1-1	20	PAA 2-4	60	PAA 3-3	20
实施例24	(24)	SPI 1-1	20	PAA 2-4	70	PAA 3-3	10
实施例25	(25)	SPI 1-1	20	PAA 2-11	50	PAA 3-3	30
实施例26	(26)	SPI 1-1	20	PAA 2-11	60	PAA 3-3	20
实施例27	(27)	SPI 1-1	20	PAA 2-11	70	PAA 3-3	10
实施例28	(28)	SPI 1-6	30	PAA 2-4	40	PAA 3-3	30
实施例29	(29)	SPI 1-6	20	PAA 2-4	50	PAA 3-3	30
实施例30	(30)	SPI 1-6	20	PAA 2-4	60	PAA 3-3	20
实施例31	(31)	SPI 1-6	20	PAA 2-4	70	PAA 3-3	10
实施例32	(32)	SPI 1-6	20	PAA 2-11	50	PAA 3-3	30
实施例33	(33)	SPI 1-6	30	PAA 2-1	40	PAA 3-3	30
比较例1	(R1)	SPI 1-2	30	PAA 2-1	40	PAA 3-7	30
比较例2	(R2)	SPI 1-1	30	PAA 2-1	40	PAA 2-15	30
比较例3	(R3)	SPI 1-2	40	PAA 2-7	60	-	-
比较例4	(R4)	SPI 1-6	30	PAA 2-4	70	-	-
比较例5	(R5)	SPI 1-6	30	PAA 2-1	70	-	-
比较例6	(R6)	PAA 2-12	20	PAA2-14	80	-	-
比较例7	(R7)	SPI 1-2	10	PAA2-13	70	PAA 3-6	20

[0203] [液晶显示元件的制作]

[0204] 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。

[0205] 首先,准备了带有电极的基板。基板为 $35\text{mm}\times 40\text{mm}$ 的大小且厚度为 0.7mm 的玻璃基板。在基板上,作为第一层,形成了构成对置电极的、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,形成了通过CVD法而成膜的SiN(氮化硅)膜。第二层的SiN膜的膜厚为 500nm ,作为层间绝缘膜而发挥功能。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,形成了第一像素和第二像素这两种像素。各像素的尺寸为纵 10mm 且横约 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。

[0206] 第三层的像素电极具有将中央部分弯折的“<”符号形状的电极元素排列多个而构成的梳齿状的形状。各电极元素的短尺寸方向的宽度为 $3\mu\text{m}$,电极元素之间的间隔为 $6\mu\text{m}$ 。形成各像素的像素电极构成为由排列多个中央部分的弯折的“<”符号形状的电极元素,因此各像素的形状不是长方形状,而是具备与电极元素同样地在中央部分弯折的、与粗体的“<”符号”类似的形状。并且,各像素以其中央的弯折部分为边界上下分割,具有弯折部分的上侧的第一区域和下侧的第二区域。

[0207] 将各像素的第一区域与第二区域进行比较,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 $+10^\circ$ 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(面内/转换(in-plane/switching))的方向构成为相互成为相反的方向。

[0208] 接着,通过旋涂涂布,将液晶取向剂在上述带有电极的基板和背面成膜有ITO膜的高度 $4\mu\text{m}$ 的具有柱状间隔物的玻璃基板上,涂布利用 $1.0\mu\text{m}$ 的过滤器过滤的液晶取向剂,在 80°C 的加热板上干燥2分钟。然后,在 230°C 的热风循环式烘箱中进行30分钟烧成,得到了带有膜厚 100nm 的液晶取向膜的基板。利用人造丝布(吉川化工制YA-20R)对该带有液晶取向膜的基板表面进行了刷磨(辊直径: 120mm ,辊转速: 1000rpm ,移动速度: 20mm/sec ,压入长度: 0.4mm)后,在纯水中照射1分钟超声波来进行清洗,利用鼓风去除了水滴后,在 80°C 下干燥15分钟,得到了带有液晶取向膜的基板。将所得到的两张带有液晶取向膜的基板作为一组,以在基板上残留液晶注入入口的形式印刷密封剂,将另一张基板以液晶取向膜面相向,刷磨方向成为反向平行的方式贴合。然后,使密封剂固化,制作出单元间隙为 $4\mu\text{m}$ 的空单元。通过减压注入法,向该空盒中注入液晶MLC-3019(MERCK公司制),密封注入入口,得到了FFS方式的液晶显示元件。然后,将所得到的液晶显示元件在 120°C 下加热1小时,在 23°C 下放置一晚后用于评价。

[0209] [DC蓄积量评价]

[0210] 对于在上述制作出的FFS驱动液晶盒,设置于以偏振轴正交的方式配置而成的两张偏振板之间,在使像素电极与对置电极短路而成为相同电位的状态下,从两张偏振板的下方照射LED背光,调节液晶盒的角度以使两张偏振板上测定的LED背光透射光的亮度成为最小。本评价在液晶盒的温度为 23°C 的状态的温度条件下进行。

[0211] 接着,一边对该液晶盒施加频率 30Hz 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%或100%的交流电压作为驱动电压。在 23°C 下,对液晶

盒施加30分钟频率1kHz且20mV的矩形波。

[0212] 然后,施加45分钟相对透射率成为100%的交流驱动,在此期间一边每3分钟测定最小偏移电压值,一边计算出从测定开始至45分钟后为止的变化量作为DC蓄积量。

[0213] 蓄积的电荷作为液晶取向的紊乱、残像而对显示造成影响,液晶元件的显示品质等级显著降低,因此可以说,驱动时产生的DC蓄积量越小越良好。在本发明中,将DC蓄积量为150mV以下的情况设为特别良好。

[0214] [蓄积电荷的缓和特性]

[0215] 对于在上述制作出的FFS驱动液晶盒,设置于以偏振轴正交的方式配置而成的两张偏振板之间,在使像素电极与对置电极短路而成为相同电位的状态下,从两张偏振板的下方照射LED背光,调节液晶盒的角度以使两张偏振板上测定的LED背光透射光的亮度成为最小。本评价在液晶盒的温度为23℃的状态的温度条件下进行。

[0216] 接着,一边对该液晶盒施加频率30Hz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%或100%的交流电压作为驱动电压。在23℃下,对液晶盒施加30分钟频率1kHz且20mV的矩形波。

[0217] 然后,一边对该液晶盒施加频率30Hz的矩形波,一边测定23℃的温度下的V-T特性(电压-透射率特性),计算出相对透射率成为23%的交流电压。该交流电压相当于亮度相对于电压的变化大的区域,因此经由亮度来评价蓄积电荷是合适的。

[0218] 接着,在相对透射率成为23%的交流电压下,并且施加5分钟频率30Hz的矩形波后,叠加+1.0V的直流电压驱动30分钟。然后,切断直流电压,再次在相对透射率成为23%的交流电压下,并且仅施加30分钟频率30Hz的矩形波。

[0219] 蓄积的电荷的缓和越快,叠加直流电压时向液晶盒的电荷蓄积也越快,因此蓄积电荷的缓和特性以刚叠加直流电压后的相对透射率从30%以上的状态降低至23%为止所需的时间来评价。可以说该时间越短,蓄积电荷的缓和特性越良好。具体而言,从开始施加直流电压的时间点开始至经过30分钟为止,将相对透射率降低至30%以下的时间进行了数值化。将相对透射率在10分钟以内降低至30%以下的情况评价为“◎”,若超过10分钟且20分钟以内则评价为“○”,若超过20分钟且30分钟以内则评价为“△”,将相对透射率在30分钟时也未降低至30%以下的情况评价为“×”。

[0220] [基于长期交流驱动的残像特性评价]

[0221] 对上述制作出的FFS驱动液晶盒,在60℃的恒温环境下,施加120小时频率60Hz且±5V的交流电压。然后,使液晶盒的像素电极与对置电极之间成为短路的状态,保持该状态在室温下放置一天。

[0222] 关于进行了上述的处理的液晶盒,将电压无施加状态下像素的第一区域的液晶的取向方向与第二区域的液晶的取向方向的偏移以角度的方式计算出。

[0223] 具体而言,在以偏振轴正交的方式配置而成的两张偏振板之间设置液晶盒,点亮背光,以像素的第一区域的透射光强度成为最小的方式调整液晶盒的配置角度,接着,求出以像素的第二区域的透射光强度成为最小的方式旋转液晶盒时所需的旋转角度。

[0224] 可以说,该旋转角度的值越小,基于长期交流驱动的残像特性越良好。具体而言,将旋转角度为0.5度以下的情况评价为“◎”,若旋转角度超过0.5度且1.0度以下则评价为“○”,若旋转角度超过1.0度且1.5度以下则评价为“△”,将旋转角度进一步超过2.0度的情

况评价为“×”。

[0225] [光学特性(透明性)的评价]

[0226] 准备了40mm×40mm的大小且厚度为1.0mm的石英基板。接着,利用1.0μm的过滤器对液晶取向剂进行了过滤后,旋涂于上述石英基板。接着,在80℃的加热板上干燥2分钟,在230℃下烧成20分钟,在各基板上得到了膜厚100nm的聚酰亚胺膜。

[0227] 透明性的评价通过测定以所述方法得到的基板的透射率来进行。具体而言,测定装置使用UV-3600(岛津制作所公司制),在温度25℃、扫描波长300~800nm的条件下测定出透射率。此时,在参考文献(参照例)中使用未涂布任何物质的石英基板来进行。就评价而言,计算出400~800nm的波长的平均透射率,透射率越高,透明性越优异。

[0228] 关于使用上述实施例1~33和比较例1~7的各液晶取向剂的液晶显示元件,将如上所述实施的DC蓄积量、蓄积电荷的缓和特性、基于长期交流驱动的残像特性、光学特性的评价结果示于下述表4。

[0229] [表4]

[0230]

	液晶取向剂	DC蓄积量	蓄积电荷的缓和特性	基于长期交流驱动的残像特性	光学特性(透射率)
实施例1	(1)	82mV	⊙	⊙	96.0%
实施例2	(2)	43 mV	○	⊙	95.2%
实施例3	(3)	29 mV	○	⊙	95.6%
实施例4	(4)	38 mV	○	⊙	94.8%
实施例5	(5)	53 mV	○	⊙	94.7%
实施例6	(6)	69 mV	○	⊙	94.7%
实施例7	(7)	39 mV	○	⊙	95.4%
实施例8	(8)	55 mV	⊙	⊙	95.3%
实施例9	(9)	19 mV	○	⊙	95.1%
实施例10	(10)	28 mV	○	⊙	95.2%
实施例11	(11)	22 mV	⊙	⊙	94.8%
实施例12	(12)	7 mV	○	⊙	94.9%
实施例13	(13)	14 mV	○	⊙	95.0%
实施例14	(14)	20 mV	⊙	⊙	95.1%
实施例15	(15)	-3 mV	○	⊙	95.4%
实施例16	(16)	-5.7 mV	○	⊙	95.8%
实施例17	(17)	8.8 mV	○	⊙	95.9%
实施例18	(18)	20 mV	○	⊙	95.5%
实施例19	(19)	21 mV	○	⊙	95.6%
实施例20	(20)	-8 mV	○	⊙	95.9%
实施例21	(21)	22 mV	⊙	⊙	95.5%
实施例22	(22)	-9 mV	⊙	⊙	95.7%
实施例23	(23)	95 mV	⊙	⊙	95.3%
实施例24	(24)	115 mV	⊙	⊙	95.0%
实施例25	(25)	118 mV	⊙	⊙	95.6%
实施例26	(26)	127 mV	⊙	⊙	95.1%
实施例27	(27)	136 mV	⊙	⊙	94.7%
实施例28	(28)	9 mV	⊙	⊙	95.3%
实施例29	(29)	22 mV	⊙	○	94.9%
实施例30	(30)	118 mV	⊙	○	94.8%
实施例31	(31)	130 mV	⊙	○	94.1%
实施例32	(32)	74 mV	⊙	○	94.8%
实施例33	(33)	125 mV	○	○	95.4%
比较例1	(R1)	168 mV	⊙	⊙	95.7%
比较例2	(R2)	185 mV	○	⊙	94.7%
比较例3	(R3)	191 mV	⊙	⊙	94.0%
比较例4	(R4)	416 mV	⊙	○	94.0%
比较例5	(R5)	500 mV	⊙	○	94.3%
比较例6	(R6)	71 mV	○	○	93.6%
比较例7	(R7)	20 mV	△	○	94.2%

[0231] 可知,使用本发明的实施例的液晶取向剂的液晶显示元件抑制了DC蓄积量,并且高度地兼顾了其他特性。

[0232] 产业上的可利用性

[0233] 本发明的液晶取向剂在形成IPS驱动方式、FFS驱动方式等的广泛的液晶显示元件中的液晶取向膜中是有用的。

[0234] 需要说明的是,将2019年01月30日申请的日本专利申请2019—014146号和2019年05月29日申请的日本专利申请2019—100642号的说明书、权利要求书以及摘要的所有内容援引于此,作为本发明的说明书的公开而引入。