



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118244543 A

(43) 申请公布日 2024. 06. 25

(21) 申请号 202311766676.7

(22) 申请日 2023.12.21

(66) 本国优先权数据

202211665747.X 2022.12.23 CN

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 作本直树 王裕

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

权利要求书3页 说明书39页

(54) 发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件

(57) 摘要

[课题]提供抑制酰胺交换反应且对AC残影的耐性优异的含有2种以上聚酰胺酸的液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜和液晶表示元件。[解决手段]提供抑制酰胺交换反应且对AC残影的耐性优异的含有2种以上聚酰亚胺前体的液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件。所述液晶取向剂包含:含有2种以上聚合物的聚合物成分(P)、以及(C)成分,所述聚合物成分(P)满足特定条件(i)~(iii)中至少一个,(C)成分的含量在将液晶取向剂中的全部成分设为100质量%时为0.1质量%以上且不足11质量%,(C)成分为:在分子内具有1~4个羟基且具有1~4个羧基的碳数1~20的脂肪族化合物(C_{HA})。

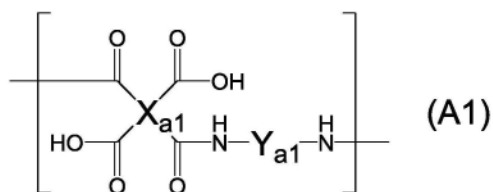
1. 一种液晶取向剂,其包含:含有2种以上聚合物的聚合物成分(P)、以及(C)成分,所述聚合物成分(P)满足以下条件(i)~(iii)中至少一个,

(C)成分的含量在将液晶取向剂中的全部成分设为100质量%时为0.1质量%以上且不足11质量%,

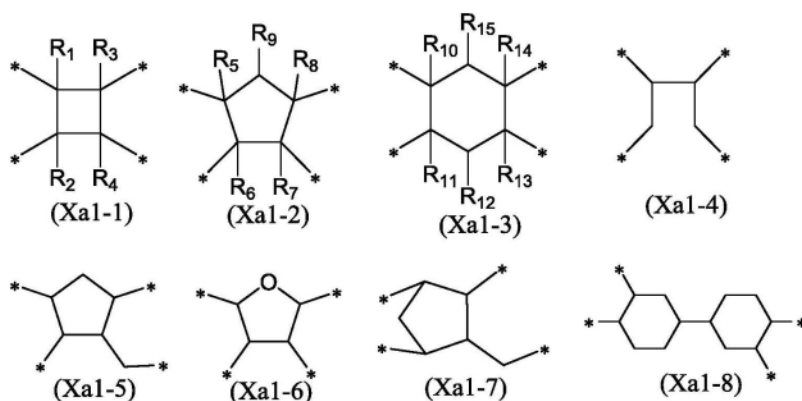
(i) 聚合物成分(P1),其包含2种以上的聚酰亚胺前体(A),所述聚酰亚胺前体(A)具有1种以上的结构单元且具有下述式(A1)所示的结构单元(a1);

(ii) 聚合物成分(P2),其包含2种以上的聚酰亚胺前体(B),所述聚酰亚胺前体(B)为与所述聚酰亚胺前体(A)不同的聚合物、并且具有1种以上的结构单元且具有下述式(B1)所示的结构单元(b1);

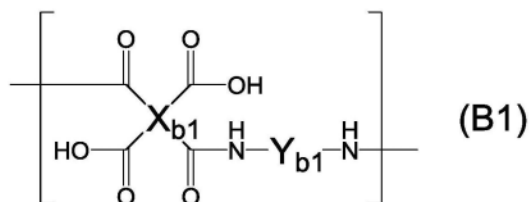
(iii) 聚合物成分(P3),其包含所述聚酰亚胺前体(A)和所述聚酰亚胺前体(B),



式(A1)中, X_{a1} 表示选自由下述式(Xa1-1)~(Xa1-8)组成的组中的四价有机基团, Y_{a1} 表示二价有机基团,



式(Xa1-1)~(Xa1-3)中, $R_1 \sim R_{15}$ 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、碳数2~6的炔基、含有氟原子的碳数1~6的一价有机基团、或苯基,任选相同或不同,*表示连接键,



式(B1)中, X_{b1} 表示碳数6~30的具有芳香族基团的四价有机基团,与 X_{b1} 键合的羰基碳中的至少一个与 X_{b1} 的芳香族基团键合, Y_{b1} 表示二价有机基团,

(C)成分为:在分子内具有1~4个羟基且具有1~4个羧基的碳数1~20的脂肪族化合物(C_{HA})。

2. 根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,所述化合物(C_{HA})选自如下化合物:碳数1~19的脂肪族烃的至少1~4个氢原子被羟基取代且其它的1~4个氢原子被羧基取代而得到

的化合物($c1_{HA}$) ;化合物($c1_{HA}$)的与不同的2个碳原子键合的仲碳原子($-\text{CH}_2-$)的一部分彼此独立地被 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、或 $-\text{C}(=\text{O})-$ 置换而成的化合物($c2_{HA}$) ;向化合物($c1_{HA}$)所具有的碳-碳键之间插入 $-\text{O}-$ 而成的化合物($c3_{HA}-1$) ;或者向化合物($c2_{HA}$)所具有的除羰基碳以外的碳-碳键之间插入 $-\text{O}-$ 而成的化合物($c3_{HA}-2$) ,

其中,化合物($c1_{HA}$)、化合物($c2_{HA}$)、化合物($c3_{HA}-1$)和化合物($c3_{HA}-2$)的碳数为2~20。

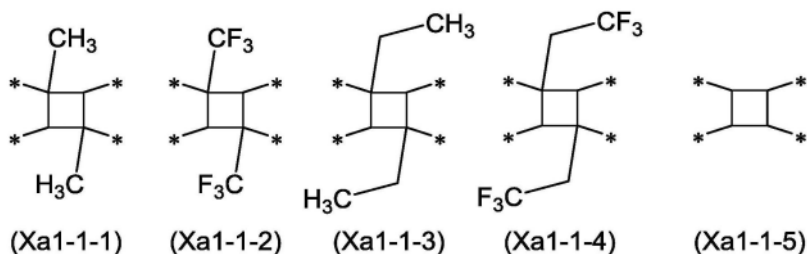
3. 根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,所述化合物(C_{HA})所具有的羧基数为1。

4. 根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,所述化合物(C_{HA})为 α -羟基酸、 β -羟基酸、或者相当于这两者的化合物。

5. 根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,所述(C)成分为选自乙醇酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸中的至少1种化合物。

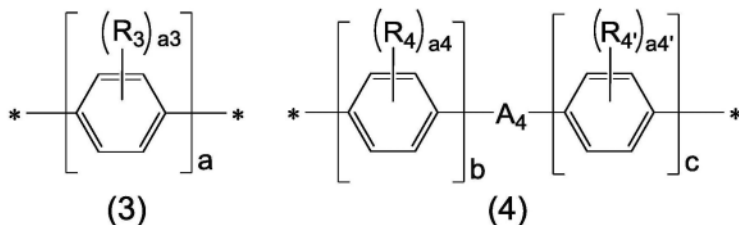
6. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,所述式(A1)中, X_{a1} 为上述式(Xa1-1)所示的四价有机基团。

7. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,所述式(A1)中, X_{a1} 为选自由下述式(Xa1-1-1)~(Xa1-1-5)组成的组中的四价有机基团,



式中,*表示连接键。

8. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,所述式(A1)中, Y_{a1} 为选自由下述式(3)~(4)组成的组中的二价有机基团,



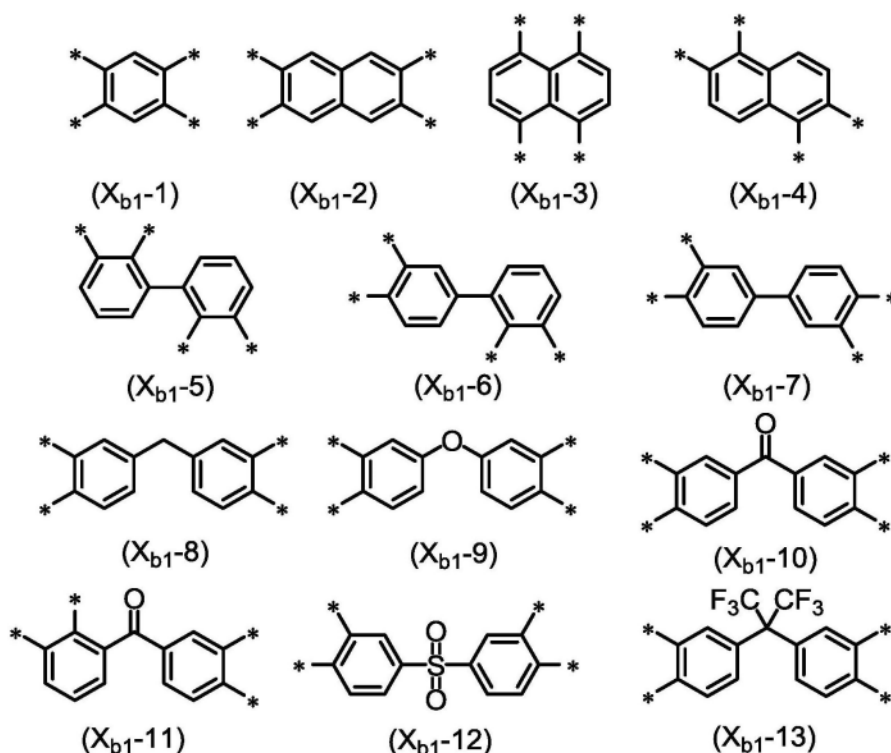
式(3)和(4)中, R_3 、 R_4 和 R_4' 彼此独立地表示卤素原子、羟基、任选被保护的氨基、巯基、硝基、磷酸基、或碳数1~20的一价有机基团,

A_4 表示酯键、酰胺键、硫酯键、或碳数2~20的二价有机基团,其中,不包括1,4-亚苯基、该亚苯基上的氢原子中的1~4个被 R_4 和 R_4' 取代的二价有机基团、或这些二价有机基团彼此连接而成的二价有机基团,

$a3$ 、 $a4$ 和 $a4'$ 彼此独立地为0~4的整数,

a 为1~4的整数, b 和 c 彼此独立地为1~2的整数,在 R_3 、 R_4 、 R_4' 存在多个时, R_3 、 R_4 和 R_4' 的结构任选相同或不同,在 $a3$ 、 $a4$ 和 $a4'$ 存在多个时,彼此任选相同或不同,*表示连接键。

9. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,所述式(B1)中, X_{b1} 为选自由下述式($X_{b1}-1$)~($X_{b1}-13$)组成的组中的四价有机基团,



式中,*表示连接键。

10. 根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,所述式(B1)中,X_{b1}为选自所述式(X_{b1}-1)~(X_{b1}-7)组成的组中的四价有机基团。

11. 根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,构成聚合物成分(P)的聚合物不具有酸脱离子性基团。

12. 一种液晶取向膜,其由权利要求1~11中任一项所述的液晶取向剂得到。

13. 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):将权利要求1~11中任一项所述的液晶取向剂涂布到基板上的工序;

工序(2):对涂布的所述液晶取向剂进行烧成的工序;

工序(3):对由工序(2)得到的所述膜进行取向处理的工序。

14. 根据权利要求13所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述取向处理为光取向处理。

15. 根据权利要求14所述的液晶取向膜的制造方法,其中,在工序(3)之后,还包括下述的烧成工序:

烧成工序:在150℃~300℃下烧成的工序。

16. 一种液晶取向膜,其通过权利要求13~15中任一项所述的液晶取向膜的制造方法而形成。

17. 一种液晶表示元件,其具备权利要求12所述的液晶取向膜。

18. 一种液晶表示元件,其具备权利要求16所述的液晶取向膜。

19. 一种液晶表示元件的制造方法,其包括形成权利要求12或16所述的液晶取向膜。

液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件。

背景技术

[0002] 液晶表示元件例如具备被夹持在元件基板与彩色滤光片基板之间的液晶层、对液晶层施加电场的像素电极和公共电极、控制液晶层的液晶分子的取向性的液晶取向膜、切换向像素电极供给的电信号的薄膜晶体管(TFT)等。作为液晶分子的驱动方式,已知有TN(扭转向列;Twisted Nematic)方式、VA(垂直取向;Vertical Alignment)方式等纵电场方式、IPS(平面切换;In-Plane Switching)方式、FFS(边界电场切换;Fringe Field Switching)方式等横电场方式。

[0003] 现在,工业上最普及的液晶取向膜如下制作:对于形成在电极基板上的、由以聚酰胺酸和/或使其酰亚胺化而成的聚酰亚胺为代表的聚合物形成的膜的表面,进行用棉、尼龙、聚酯等的布沿一方向擦拭的所谓刷磨处理,从而制作(例如参照专利文献1)。刷磨处理是简便且生产率优异的工业上有用的方法。另一方面,作为伴随液晶表示元件的高性能化、高清晰化、大型化而取代刷磨处理的取向处理方法,已知通过照射偏振的辐射线来赋予液晶取向能力的光取向法。光取向法提出了利用光异构化反应、利用光交联反应、利用光分解反应等的方法(例如参照专利文献2、非专利文献1)。

[0004] 另外,作为形成液晶取向膜的液晶取向剂,已知含有特性不同的2种以上聚酰胺酸的液晶取向剂。对于这种液晶取向剂,已知在制备、保存的过程中发生酰胺交换反应,导致聚合物组成发生平均化(例如参照专利文献3)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:W02016/063834号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2011-107266号公报

[0009] 专利文献3:W02012/057337号公报

[0010] 非专利文献

[0011] 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第13~22页

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 近年来,大屏幕且高清的液晶表示元件成为主流,而且智能手机、平板PC、汽车导航之类的小型表示终端的普及推进,对于液晶表示元件的高品质化的需求比以往任何时候都高。特别是对于以IPS方式、FFS方式为代表的液晶表示元件中使用的液晶取向膜,要求高的取向控制力以抑制因长期交流驱动产生的残影(以下也称为AC残影)。

[0014] 使用含有特性不同的2种以上聚酰胺酸的液晶取向剂时,从制造成本的观点出发

是优选的,另一方面,由于产生酰胺交换反应的问题,因此产生了不一定能满足上述所示那样高水平的要求的问题。

[0015] 根据以上,本发明的目的在于提供抑制酰胺交换反应且对AC残影的耐性优异的含有2种以上聚酰胺酸的液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜、以及液晶表示元件。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现,使用如下的液晶取向剂对实现上述目的而言极其有效,从而完成了本发明,即,所述液晶取向剂包含:含有具有特定四羧酸残基的结构单元的第一聚酰亚胺前体、具有特定四羧酸残基的第二聚酰亚胺前体、以及具有羟基的特定的化合物。

[0018] 本发明包括以下的方式。

[0019] 一种液晶取向剂,其包含:含有2种以上聚合物的聚合物成分(P)、以及(C)成分,

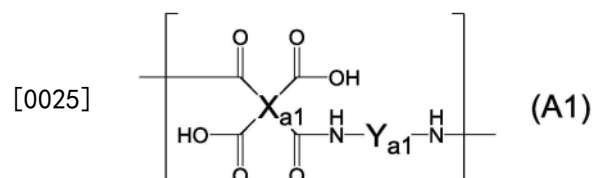
[0020] 前述聚合物成分(P)满足以下条件(i)~(iii)中至少一个,

[0021] (C)成分的含量在将液晶取向剂中的全部成分设为100质量%时为0.1质量%以上且不足11质量%。

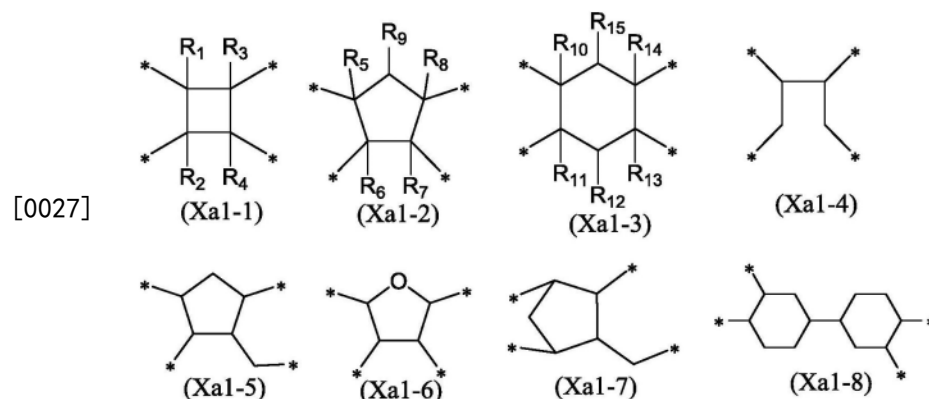
[0022] (i) 聚合物成分(P1),其包含2种以上的聚酰亚胺前体(A),所述聚酰亚胺前体(A)具有1种以上的结构单元且具有下述式(A1)所示的结构单元(a1)。

[0023] (ii) 聚合物成分(P2),其包含2种以上的聚酰亚胺前体(B),所述聚酰亚胺前体(B)为与上述聚酰亚胺前体(A)不同的聚合物、并且具有1种以上的结构单元且具有下述式(B1)所示的结构单元(b1)。

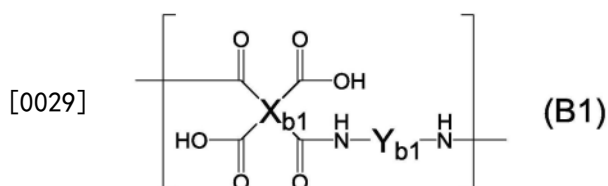
[0024] (iii) 聚合物成分(P3),其包含上述聚酰亚胺前体(A)和上述聚酰亚胺前体(B)。



[0026] (式(A1)中, X_{a1} 表示选自由下述式(Xa1-1)~(Xa1-8)组成的组中的四价有机基团, Y_{a1} 表示二价有机基团。)



[0028] (式(Xa1-1)~(Xa1-3)中, $R_1 \sim R_{15}$ 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、碳数2~6的炔基、含有氟原子的碳数1~6的一价有机基团、或苯基,任选相同或不同。*表示连接键。)



[0030] (式(B1)中, X_{b1} 表示碳数6~30的具有芳香族基团的四价有机基团,与 X_{b1} 键合的羰基碳中的至少一个与 X_{b1} 的芳香族基团键合。 Y_{b1} 表示二价有机基团。)

[0031] (C)成分为:在分子内具有1~4个羟基且具有1~4个羧基的碳数1~20的脂肪族化合物(C_{HA})

[0032] 需要说明的是,本说明书全篇中,以下的术语和简写的含义分别如下所述。卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0033] *在任意情况下均表示连接键。另外,Boc表示叔丁氧基羰基,Fmoc表示9-芴甲氧羰基。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,能够得到抑制酰胺交换反应且对AC残影的耐性优异的含有2种以上聚酰亚胺前体的液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜、以及液晶表示元件。另外,该液晶表示元件具有表示不良少的高表示品质。

[0036] 本发明得到上述效果的机理不一定清楚,但基本上可以推定如下。即,可以认为,通过添加具有羟基和羧基这两者的化合物而使酰胺酸中的羧酸周围的环境变化,抑制酰胺交换反应,由此液晶取向能力优异的聚酰亚胺前体表现出原本的功能,得到了上述效果。

具体实施方式

[0037] <聚合物成分(P)>

[0038] 本发明的液晶取向剂中含有的聚合物成分(P)是含有2种以上聚合物且满足以下的条件(i)~(iii)中至少一个的聚合物成分。

[0039] (i) 聚合物成分(P1),其包含2种以上聚酰亚胺前体(A),所述聚酰亚胺前体(A)具有1种以上的结构单元且具有上述式(A1)所示的结构单元(a1)。

[0040] (ii) 聚合物成分(P2),其包含2种以上聚酰亚胺前体(B),所述聚酰亚胺前体(B)为与上述聚酰亚胺前体(A)不同的聚合物、并且具有1种以上的结构单元且具有上述式(B1)所示的结构单元(b1)。

[0041] (iii) 聚合物成分(P3),其包含上述聚酰亚胺前体(A)和上述聚酰亚胺前体(B)。

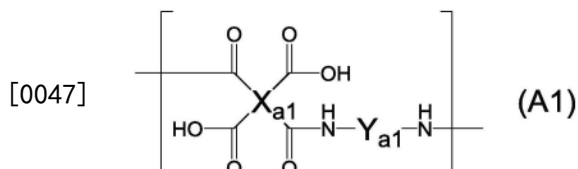
[0042] 聚合物成分(P)可以由不具有酸脱离性基团的聚合物构成。此处,酸脱离性基团是指具有因酸而断裂的键的基团,是通过上述键的断裂而使酸脱离性基团的一部分或全部自聚合物的主链发生脱离的基团。

[0043] 作为优选的酸脱离性基团,可列举出对氨基、羟基等加以保护的保护基。作为该保护基,可列举出氨基甲酸酯系保护基(作为具体例,有叔丁氧基羰基或9-芴基甲氧基羰基等)或者与被保护的氧原子一同形成缩醛结构、叔醚结构的基团等。

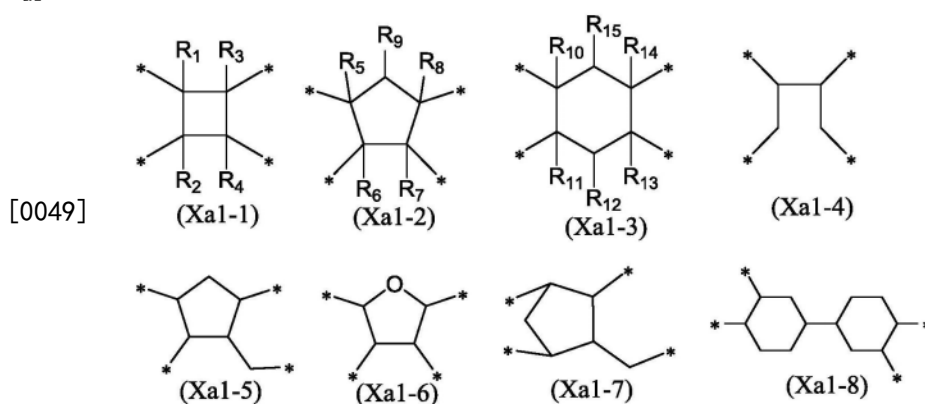
[0044] 不具有酸脱离性基团的聚合物通过使用例如不具有酸脱离性基团的原料成分(作为不具有酸脱离性基团的原料的具体例,有不具有酸脱离性基团的二胺、不具有酸脱离性基团的四羧酸二酐或其衍生物、不形成酸脱离性基团的末端修饰剂等)来获得。

[0045] <聚酰亚胺前体(A)>

[0046] 本发明的液晶取向剂中含有的聚合物成分(P1)和(P3)含有聚酰亚胺前体(A),所述聚酰亚胺前体(A)具有1种以上的结构单元、且具有下述式(A1)所示的结构单元(a1)。需要说明的是,聚酰亚胺前体(A)可以使用1种或2种以上的聚合物。另外,聚酰亚胺前体(A)可以具有1种结构单元,或可以具有2种以上的不同结构单元,或可以具有3种以上的不同结构单元,或可以具有4种以上的不同结构单元。



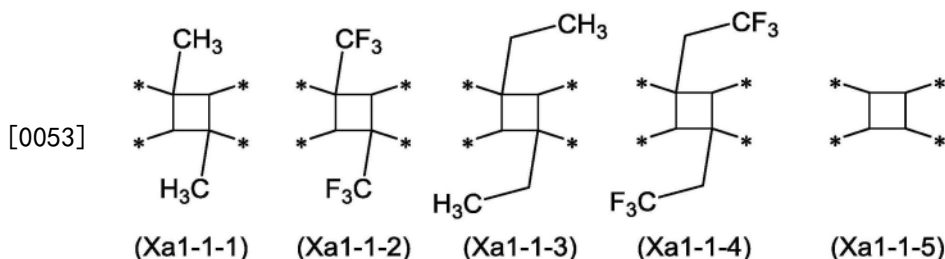
[0048] (式(A1)中, X_{a1} 表示选自由下述式(Xa1-1)~(Xa1-8)组成的组中的四价有机基团, Y_{a1} 表示二价有机基团。)



[0050] 式(Xa1-1)~(Xa1-3)中, $R_1 \sim R_{15}$ 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、碳数2~6的炔基、含有氟原子的碳数1~6的一价有机基团、或苯基,任选相同或不同。*表示连接键。

[0051] 作为上述 $R_1 \sim R_{15}$ 中的碳数1~6的烷基的具体例,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、n-戊基等。作为上述 $R_1 \sim R_{15}$ 中的碳数2~6的烯基的具体例,可列举出乙烯基、丙烯基、丁烯基等,它们可以是直链状也可以是支链状。作为上述 $R_1 \sim R_{15}$ 中的碳数2~6的炔基的具体例,可列举出乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基等。作为上述 $R_1 \sim R_{15}$ 中的含有氟原子的碳数1~6的一价有机基团,可列举出氟甲基、三氟甲基、五氟乙基、五氟丙基等。

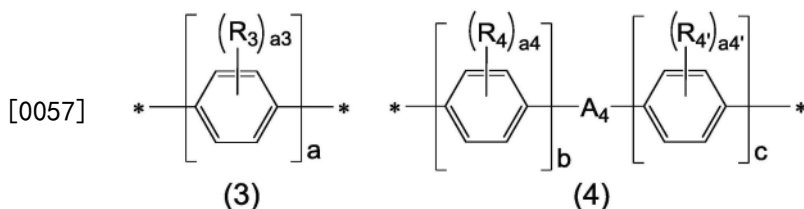
[0052] 从液晶的取向性、液晶表示元件的可靠性的观点出发,上述 X_{a1} 优选为上述式(Xa1-1)所示的四价有机基团。进而,从光反应性高的观点出发, $R_1 \sim R_4$ 彼此独立地为氢原子或甲基,优选 $R_1 \sim R_4$ 中的至少1个为甲基,更优选 $R_1 \sim R_4$ 中的至少2个为甲基。进一步优选的是 R_1 和 R_4 为甲基、且 R_2 和 R_3 为氢原子的情况。上述式(Xa1-1)优选为选自由下述式(Xa1-1-1)~(Xa1-1-5)组成的组中的四价有机基团。



[0054] 上述式(A1)中的 Y_{a1} 的二价有机基团没有特别限定,例如可列举出下述式(3)~(4)所示的二价有机基团。需要说明的是,上述二价有机基团通过例如使用具有上述二价有机基团的二胺作为用于获得聚酰亚胺前体(A)的二胺成分从而导入到聚酰亚胺前体(A)的结构单元中。

[0055] 从适宜得到本发明的效果的观点出发,构成聚酰亚胺前体(A)的结构单元中的至少一者优先具有选自下述式(3)~(4)所示的二价有机基团组成的组中的结构,更优选具有选自*键合于源自二胺的氮原子的下述式(3)~(4)所示的二价有机基团组成的组中的结构。

[0056] 另外,从适宜得到本发明的效果的观点出发,上述式(A1)中, Y_{a1} 优选为选自下述式(3)~(4)组成的组中的二价有机基团。



[0058] (式(3)和(4)中, R_3 、 R_4 和 R_4' 彼此独立地表示卤素原子、羟基、任选被保护的氨基、巯基、硝基、磷酸基、或碳数1~20的一价有机基团。

[0059] A_4 表示酯键、酰胺键、硫酯键、或碳数2~20的二价有机基团。其中,不包括1,4-亚苯基、该亚苯基上的氢原子中的1~4个被 R_4 和 R_4' 取代的二价有机基团、或这些二价有机基团彼此连接而成的二价有机基团。

[0060] a_3 、 a_4 和 a_4' 彼此独立地为0~4的整数。

[0061] a 为1~4的整数。 b 和 c 彼此独立地为1~2的整数。 R_3 、 R_4 、 R_4' 存在多个时, R_3 、 R_4 和 R_4' 的结构任选相同或不同。 a_3 、 a_4 和 a_4' 存在多个时,彼此任选相同或不同。*表示连接键。)

[0062] 作为上述式(3)和(4)的 R_3 、 R_4 和 R_4' 中的碳数1~20的一价有机基团,可列举出碳数1~20的一价烷基、将该烷基的任意亚甲基用-O-、-S-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-S-、-NR³- (其中, R^3 表示氢原子、碳数1~10的一价烷基、或叔丁氧基羰基。)、-CO-NR³- (其中, R^3 表示氢原子、碳数1~10的一价烷基、或叔丁氧基羰基。)、-Si(R^3)₂- (其中, R^3 表示氢原子或碳数1~10的一价烷基。)、-S(=O)₂-等(以下也将这些基团称为含杂原子基团(A)。)替换而成的一价基团(A)、一价烷基或者一价基团A的与碳原子键合的氢原子中的至少1个被卤素原子、羟基、烷氧基、硝基、任选用保护基团保护的氨基、巯基、亚硝基、烷基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基、硅烷醇基、亚磺基、膦基、羧基、氰基、磺基、酰基等取代而成的一价基团(A2)、具有杂环的一价基团。需要说明的是,基团(A)、基团(A2)和具有杂环的一价基团的碳数为1~20。

[0063] 作为 R_3 、 R_4 和 R_4' 中的碳数1~20的一价有机基团,其中,更优选碳数1~10的烷基、

碳数2~10的烯基、碳数2~10的炔基、以及将该烃基的任意亚甲基用上述含杂原子基团(A)替换而成的一价基团。

[0064] 作为上述任选被保护的氨基,可列举出 $-N(R)_2$,R表示氢原子、碳数1~10的一价烃基、或叔丁氧基羰基。

[0065] R_3 、 R_4 和 R_4' 中的碳数1~20的一价有机基团优选为甲基、甲氧基、乙烯基、卤素原子、羟基、任选用保护基团保护的氨基、或将碳数1~3的烷基所具有的氢原子中的至少一个用卤素原子或者任选被保护基团保护的氨基取代而成的一价基团。

[0066] 上述式(3)中的a优选为1~2的整数。上述式(3)中的a3优选为0~2的整数,a3存在多个时,彼此任选相同或不同。上述式(4)中的a4和a4'彼此独立地优选为0~2的整数,a4和a4'存在多个时,彼此任选相同或不同。

[0067] 作为上述式(4)的 A_4 中的碳数2~20的二价有机基团,可列举出碳数2~20的烃基;将该烃基所具有的任意亚烷基用 $-C(=O)-$ 、 $-NR-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-Si(R^0)_2-$ 和 $-O-C(=O)-$ 中的至少一个基团替换而成的二价有机基团(4a)(其中,二价有机基团(4a)的碳数为2~20。);在碳数2~20的烃基的末端和该烃基所具有的任意亚烷基的碳-碳键之间的至少1个以上位置插入 $-O-$ 而成的二价有机基团(4b);在二价有机基团(4a)所具有的任意亚烷基的碳-碳键之间的至少1个以上位置插入 $-O-$ 而成的二价有机基团(4c);具有杂环的碳数2~20的二价有机基团(4d);等。

[0068] 上述 $-NR-$ 中的R表示氢原子、碳数1~5的一价烃基、或叔丁氧基羰基。上述 $-Si(R^0)_2-$ 中的 R^0 表示氢原子或碳数1~10的一价烃基。

[0069] 作为上述烃基,可列举出链状烃基、或脂环式烃基、或者具有芳香族基团(作为芳香族基团中的芳香族环结构,例如有苯环、萘环、联苯结构、蒽环等)的烃基等。

[0070] 作为链状烃基的具体例,可列举出不具有环状结构的碳数1~20的二价直链状烃基或支链状烃基,优选为碳数1~20的亚烷基、碳数2~20的亚烯基、碳数2~20的亚炔基。

[0071] 作为脂环式烃基的具体例,可列举出脂环式结构(例如亚环己基或双亚环己基)、或具有脂环式结构和链状烃结构的烃基等。

[0072] 作为具有芳香族基团的烃基的具体例,可列举出芳香族基团、具有芳香族基团和链状烃结构的烃基、具有芳香族基团和脂环式结构的烃基等。

[0073] 作为上述二价有机基团(4d)中的杂环,可列举出哌啶环、哌嗪环、吗啉环、吡咯烷环、吡咯环、呋喃环、噻吩环、咪唑环、吡唑环、酰亚胺环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、吡啶环、嘧啶环、哒嗪环或吡嗪环、或在一部分结构中包含这些环结构的稠环等,上述环上的氢原子任选被取代。作为该取代基,可列举出卤素原子、甲基或甲氧基等。

[0074] 从适宜得到本发明的效果的观点出发,上述式(4)的 A_4 优选为基团“ $-L_1-A-L_1-$ ”或具有杂环的碳数2~20的二价有机基团。

[0075] 需要说明的是,基团“ $-L_1-A-L_1-$ ”中的 L_1 、 L_1' 和A的碳数的总和满足2~20。

[0076] L_1 和 L_1' 彼此独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-C(=O)-NR-$ 、 $-C(=O)-$ 、或 $-O-C(=O)-$,R表示氢原子、碳数1~5的一价烃基、或叔丁氧基羰基。

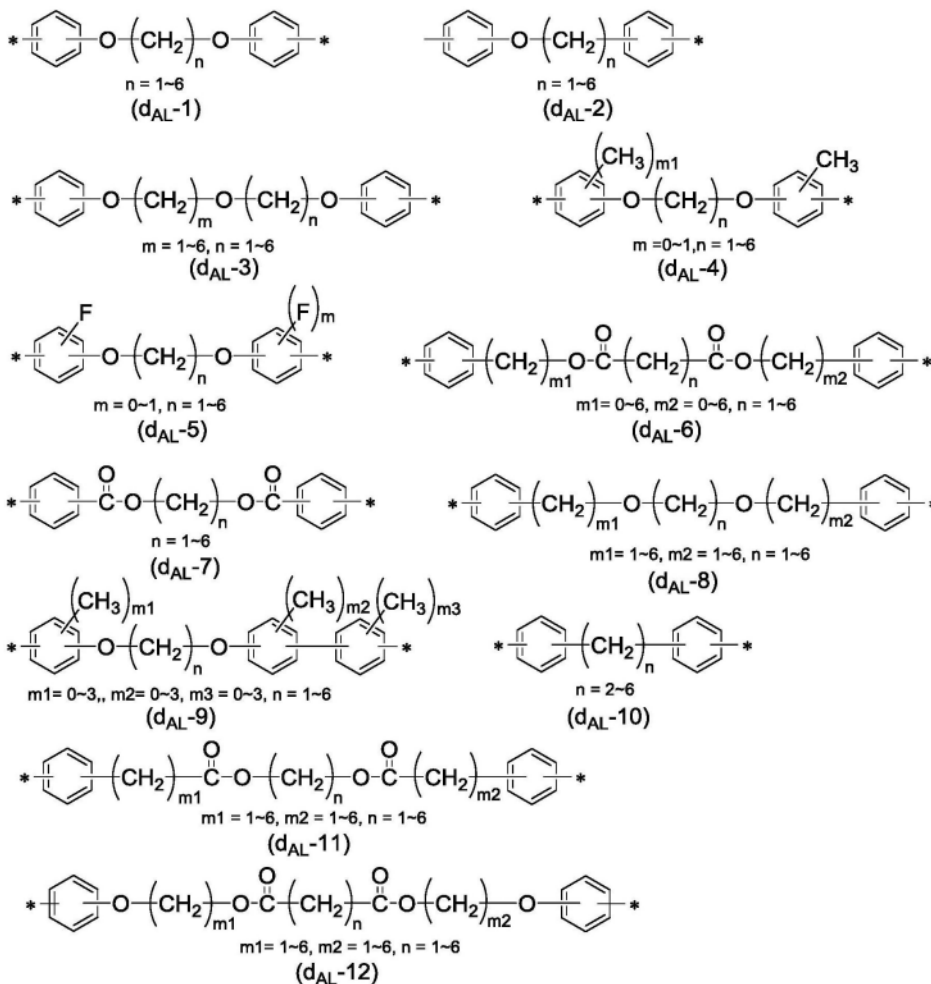
[0077] 从适宜得到本发明的效果的观点出发,基团“ $-L_1-A-L_1-$ ”中的A表示碳数1~12的亚烷基、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CR_0=CR_0-$ 、 $-C(=O)-O-$ (R_0 和 R_0' 彼此独立地表示氢原子或甲基。)、或在该亚烷基的碳-碳键之间插入 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-C(=O)-NR-$ 、 $-C(=O)-NR-C(=O)-$ 、 $-C$

(=O)-O-、-Si(R^a)₂-和-O-C(=O)-中的至少任一基团而成的二价有机基团、-O-Ar-O-、-O-C(=O)-Ar-C(=O)-O-、-C(=O)-O-Ar-O-C(=O)-。其中,L₁和L₁表示单键时,A表示除亚甲基以外的基团。

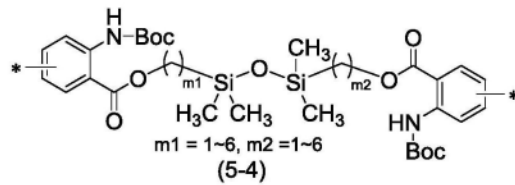
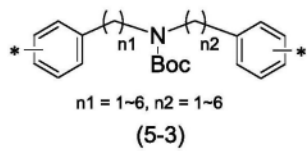
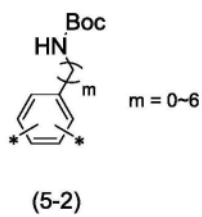
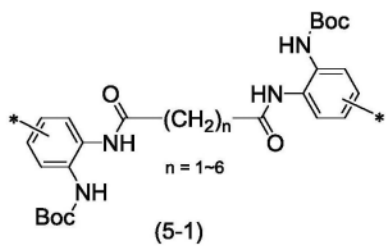
[0078] 上述-C(=O)-NR-和-C(=O)-NR-C(=O)-中的R表示氢原子、碳数1~5的一价烷基、或叔丁氧基羰基。-Si(R^a)₂-中的R^a表示氢原子或碳数1~3的一价烷基。A所具有的任意氢原子任选用卤素原子取代。

[0079] 上述-O-Ar-O-、-O-C(=O)-Ar-C(=O)-O-和-C(=O)-O-Ar-O-C(=O)-中的Ar表示亚苯基或联苯结构。

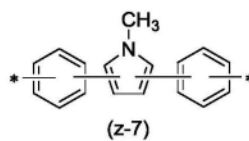
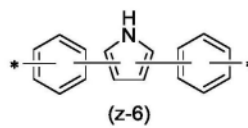
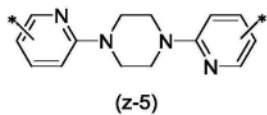
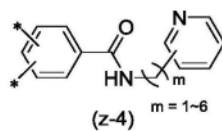
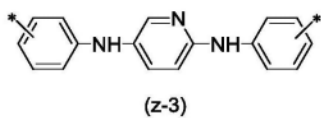
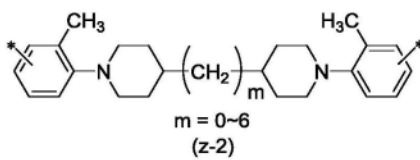
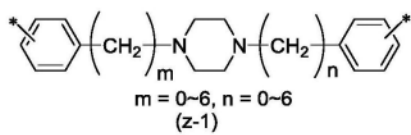
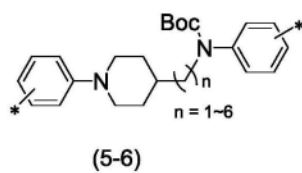
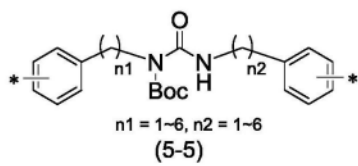
[0080] 作为上述式(3)和(4)的更优选的具体例,可列举出下述式(d_{AL}-1)~(d_{AL}-12)、(5-1)~(5-6)、(z-1)~(z-7)、(o2-1)~(o2-12)、(h-1)~(h-13)和(Im-1)~(Im-6)所示的结构。需要说明的是,下述式(d_{AL}-1)~(d_{AL}-8)、(5-1)~(5-6)、(z-1)~(z-7)、(o2-1)~(o2-12)和(h-1)~(h-13)所示的结构中,与*键合的苯环的键合位置设为1,4-位。下述式(d_{AL}-9)中,全部苯环的键合位置设为1,4-位。

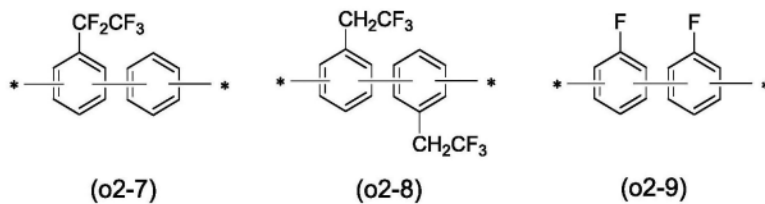
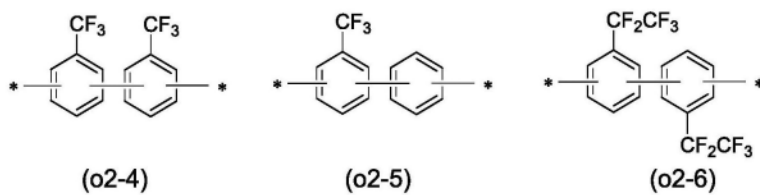
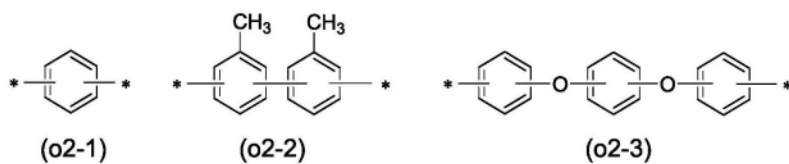


[0082] (式(d_{AL}-6)中,m1和m2为0时,m1、m2和n的总和为1~12,m1和m2中的至少一者为0以外的整数时,m1、m2和n的总和为2~12。式(d_{AL}-8)中,m1、m2和n的总和为3~12。式(d_{AL}-11)和式(d_{AL}-12)中,m1、m2和n的总和为3~12。))

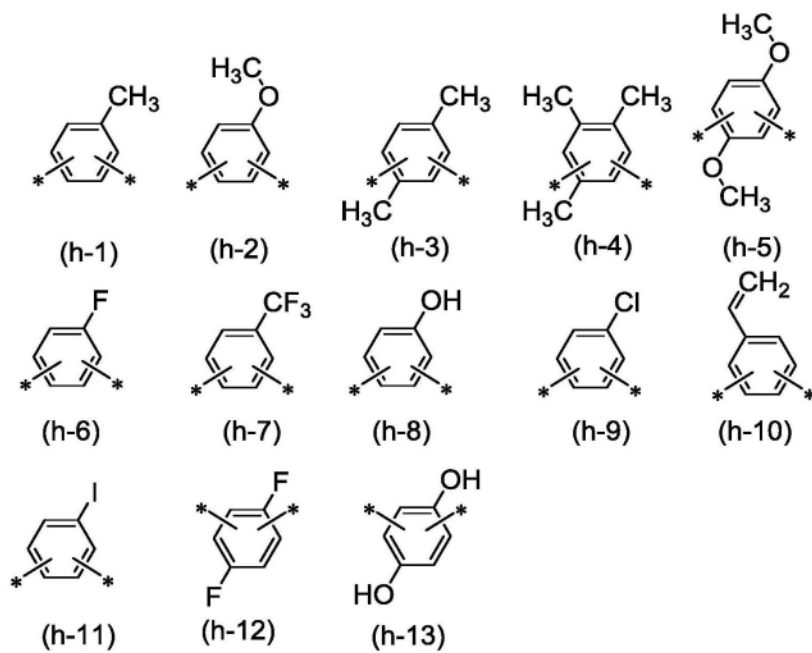
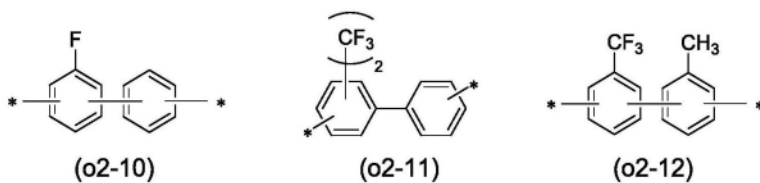


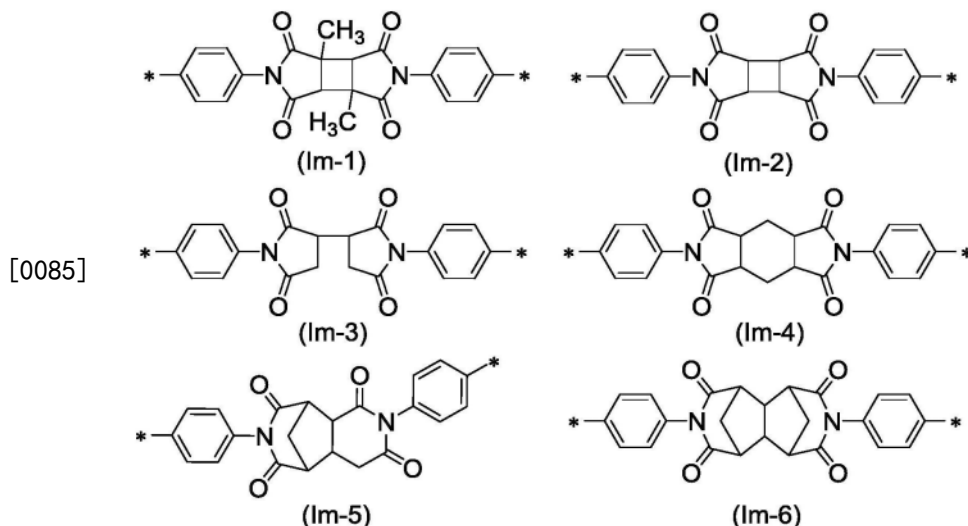
[0083]





[0084]



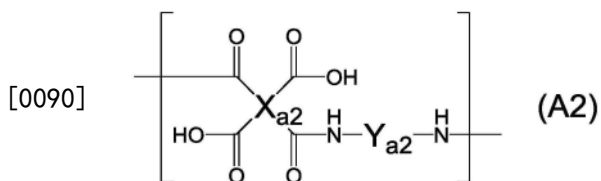


[0086] 另外,上述式(A1)中的 Y_{a1} 的二价有机基团可以为除上述式(3)~(4)所示的二价有机基团以外的其它结构。

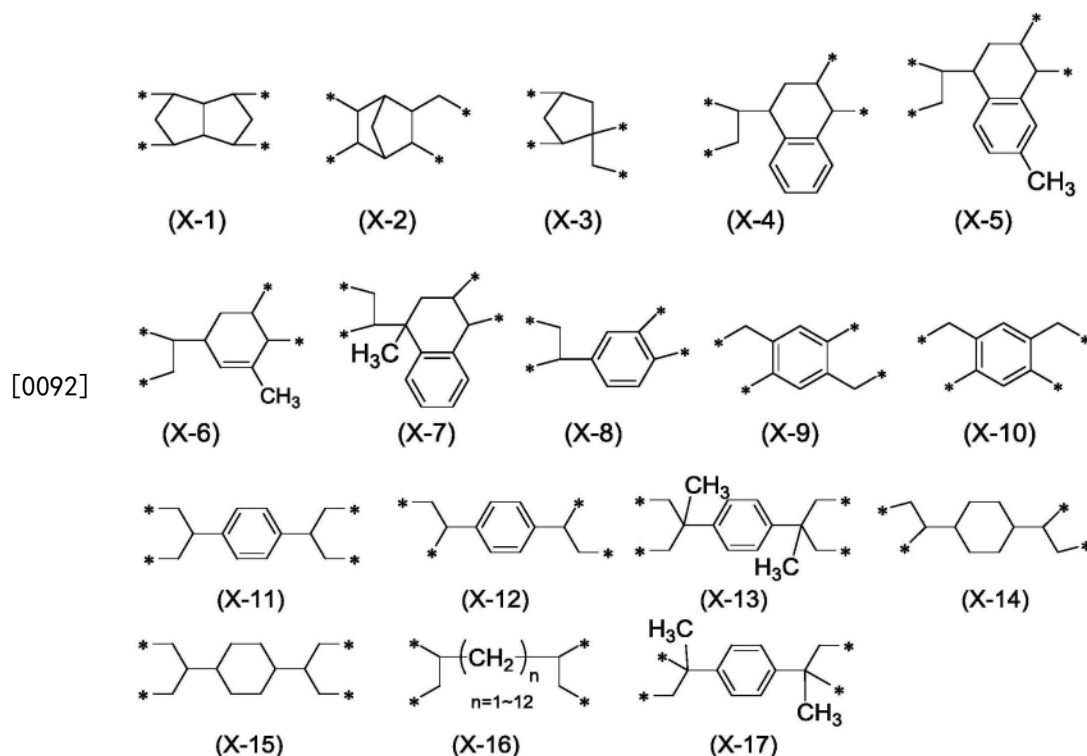
[0087] 作为其它结构,可列举出上述式(3)中的与*键合的苯环的键合位置从1,4-位变更为2,5-位而得到的二价有机基团(3L);上述式(4)中的与*键合的至少一个苯环的键合位置从1,4-位变更为2,5-位而得到的二价有机基团(4L);或从以下的二胺中去除2个氨基而得到的二价有机基团等。需要说明的是,上述二价有机基团(3L)和(4L)中, R_3 、 R_4 、 R_4' 、 A_4 、 a_3 、 a_4 、 a_4' 、 a 、 b 和 c 的优选方式与上述式(3)~(4)含义相同。

[0088] 1,2-双(6-氨基-2-萘氧基)乙烷、1,2-双(6-氨基-2-萘基)乙烷、或6-[2-(4-氨基苯氧基)-2-萘胺等具有萘环的芳香族二胺、4,4'-二氨基偶氮苯、3,3'-二氨基二苯甲烷、3,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、3,3'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、3,6-二氨基咪唑、N-甲基-3,6-二氨基咪唑、3,6-二氨基吡啶、N-乙基-3,6-二氨基咪唑、N-苯基-3,6-二氨基咪唑、4,4'-二氨基二苯胺、4,4'-二氨基二苯基-N-甲胺、4-(2-(甲基氨基)乙基)苯胺、4-(2-氨基乙基)苯胺、1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基-1H-茛满-5-胺、1-(4-氨基苯基)-2,3-二氢-1,3,3-三甲基-1H-茛满-6-胺、胆甾烷氧基-3,5-二氨基苯、胆甾烯氧基-3,5-二氨基苯、胆甾烷氧基-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和3,6-双(4-氨基苯甲酰氧基)胆甾烷等具有类固醇骨架的二胺、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、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)、在W02018/117239号中记载的式(Y-1)~(Y-167)中的任一者所示的基团上键合2个氨基而得到的二胺等。

[0089] 从适宜得到本发明的效果的观点出发,上述聚酰亚胺前体(A)可以为具有上述式(A1)所示的结构单元(a1)且还具有下述式(A2)所示的结构单元(a2)的聚酰亚胺前体。



[0091] (式(A2)中, X_{a2} 表示下述式(X-1)~(X-17)中任一者所示的四价有机基团、或源自芳香族四羧酸二酐的四价有机基团, Y_{a2} 表示二价有机基团。)

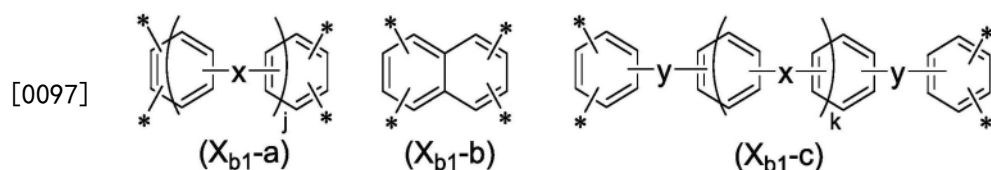


[0093] 作为上述式(A2)中的 Y_{a2} 的二价有机基团的具体例,包括优选方式在内,可列举出上述式(A1)中的 Y_{a1} 的二价有机基团中例示的结构。

[0094] 从由残留DC导致的残影少的观点出发,聚酰亚胺前体(A)可以为包含具有如下的二价有机基团的结构单元的聚合物,即,所述二价有机基团是从具有脲键的二价有机基团;具有酰胺键的二价有机基团;具有选自由含氮原子杂环、仲氨基和叔氨基组成的组中的至少一种含氮原子结构的二价有机基团;以及具有羧基的二价有机基团所组成的组中选择的二价有机基团。

[0095] 在上述情况下,更优选的是, Y_{a1} 、 Y_{a2} 中的二价有机基团为从具有脲键的二价有机基团;具有酰胺键的二价有机基团;具有选自由含氮原子杂环、仲氨基和叔氨基组成的组中的至少一种含氮原子结构的二价有机基团;以及具有羧基的二价有机基团所组成的组中选择的二价有机基团,作为优选方式,可列举出后述特定二价有机基团的优选方式。

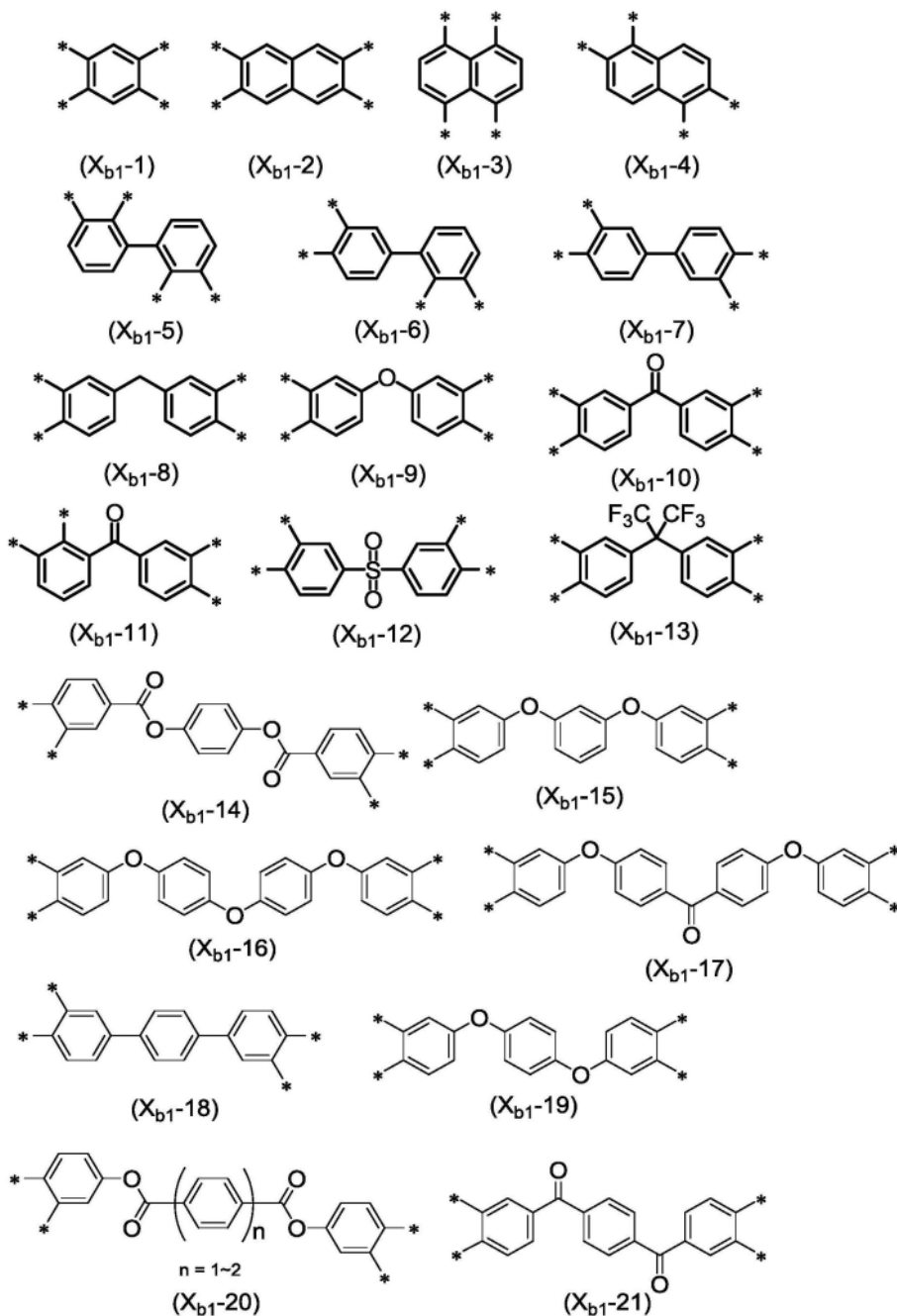
[0096] 上述芳香族四羧酸二酐是指,包含键合于芳香环(苯环、萘环等)的至少1个羧基且通过4个羧基发生分子内脱水而得到的酸二酐。其中,无需仅由芳香环结构构成,可以在其一部分具有链状烃结构、脂环式结构。作为优选的具体例,可列举出下述式(X_{b1-a})~(X_{b1-c})中任一者所示的四价有机基团,更优选列举出下述式(X_{b1-1})~(X_{b1-21})中任一者所示的四价有机基团。



[0098] (x 和 y 彼此独立地为单键、醚、羰基、酯、碳数1~10的烷二基、1,4-亚苯基、磺酰基

或酰胺键。j和k为0或1。)

[0099]



[0101] 从适宜得到本发明的效果的观点出发,聚酰亚胺前体(A)优选以聚酰亚胺前体(A)所具有的全部结构单元的10~100摩尔%包含结构单元(a1),更优选包含15~100摩尔%。

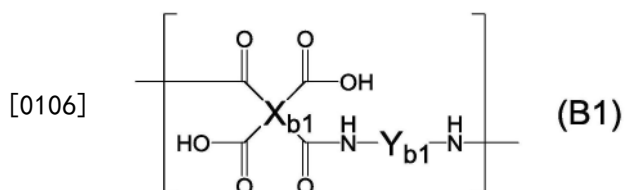
[0102] 从适宜得到本发明的效果的观点出发,聚酰亚胺前体(A)优选以聚酰亚胺前体(A)所具有的全部结构单元的10~100摩尔%包含具有上述式(3)~(4)所示的二价有机基团的结构单元,更优选包含15~100摩尔%。

[0103] 聚酰亚胺前体(A)包含除结构单元(a1)以外的结构单元时,优选以聚酰亚胺前体(A)所具有的全部结构单元的95摩尔%以下包含上述结构单元(a1),更优选包含90摩尔%以下。

[0104] <聚酰亚胺前体(B)>

[0105] 本发明的液晶取向剂中含有的聚合物成分(P2)和(P3)含有聚酰亚胺前体(B),所

述聚酰亚胺前体(B)是与聚酰亚胺前体(A)不同的聚合物,并且具有1种以上的结构单元且具有下述式(B1)所示的结构单元(b1)。需要说明的是,聚酰亚胺前体(B)可以使用1种或2种以上的聚合物。另外,聚酰亚胺前体(B)可以具有1种结构单元,或可以具有2种以上的不同结构单元,或可以具有3种以上的不同结构单元,或可以具有4种以上的不同结构单元。



[0107] (式(B1)中, X_{b1} 表示碳数6~30的具有芳香族基团的四价有机基团,与 X_{b1} 键合的羰基碳中的至少一个与 X_{b1} 的芳香族基团键合。 Y_{b1} 表示二价有机基团。)

[0108] 上述式(B1)中的 X_{b1} 表示碳数6~30的具有芳香族基团的四价有机基团,与 X_{b1} 键合的羰基碳中的至少一个与 X_{b1} 的芳香族基团键合。更优选为源自酸二酐的四价有机基团,所述酸二酐包含键合于芳香环(苯环、萘环等)的至少1个羧基且通过4个羧基发生分子内脱水而得到。其中,无需仅由芳香环结构构成,可以在其一部分具有链状烃结构、脂环式结构。

[0109] 作为 X_{b1} 的优选的具体例,可列举出源自芳香族四羧酸化合物的四价有机基团。 X_{b1} 优选为上述式(X_{b1} -a)~(X_{b1} -c)中任一者所示的四价有机基团,更优选为上述式(X_{b1} -1)~(X_{b1} -21)中任一者所示的四价有机基团,进一步优选为上述式(X_{b1} -1)~(X_{b1} -13)中任一者所示的四价有机基团。更加优选为选自上述式(X_{b1} -1)~(X_{b1} -7)组成的组中的四价有机基团。

[0110] 作为上述 Y_{b1} 中的二价有机基团,可列举出上述 Y_{a1} 中例示的二价有机基团。从由残留DC导致的残影少的观点出发,聚酰亚胺前体(B)优选为包含具有如下的二价有机基团的结构单元的聚合物,即,所述二价有机基团是从具有脲键的二价有机基团;具有酰胺键的二价有机基团;具有选自由含氮原子杂环、仲氨基和叔氨基组成的组中的至少一种含氮原子结构的二价有机基团;以及具有羧基的二价有机基团所组成的组中选择的二价有机基团(也将它们统称为特定二价有机基团。)

[0111] 另外,从由残留DC导致的残影少的观点出发,聚酰亚胺前体(B)优选为包含 Y_{b1} 为上述特定二价有机基团的结构单元的聚合物。

[0112] 进而,作为上述 Y_{b1} 中的二价有机基团,从适宜地获得本发明效果的观点出发,优选为上述式(3)~(4)所示的二价有机基团;从选自由3,3'-二氨基二苯甲烷、3,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、3,3'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚和4,4'-二氨基二苯醚组成的组中的二胺去除2个氨基而得到的二价有机基团(也将它们统称为特定二价有机基团b2。)

[0113] 作为上述具有脲键的二价有机基团,例如可列举出上述式(4)的 A_4 具有基团“-NH-C(=O)-NR-”的、上述式(4)所示的二价有机基团。

[0114] 作为上述具有酰胺键的二价有机基团,可列举出上述式(4)的 A_4 具有酰胺键的、上述式(4)所示的二价有机基团。

[0115] 作为上述选自由含氮原子杂环、仲氨基和叔氨基组成的组中的至少一种含氮原子结构的二价有机基团,可列举出从如下的二胺去除2个氨基而得到的二价有机基团,即,所述二胺是选自由2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、3,6-二氨基咪唑、N-

甲基-3,6-二氨基咪唑、3,6-二氨基吡啶、N-乙基-3,6-二氨基咪唑、N-苯基-3,6-二氨基咪唑、具有上述式(z-1)~式(z-7)所示的结构二胺等含杂环二胺;以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-苯二胺为代表的具有二苯胺结构的二胺组成的组中的二胺。

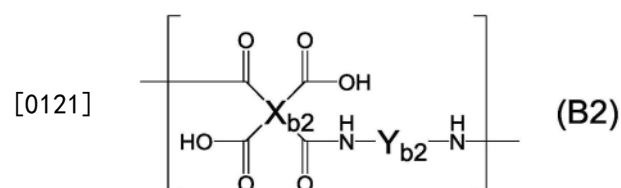
[0116] 作为上述具有羧基的二价有机基团,可列举出从2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸、3,5-二氨基苯甲酸、4,4'-二氨基联苯-3-羧酸、4,4'-二氨基二苯甲烷-3-羧酸、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷-3-羧酸、4,4'-二氨基联苯-3,3'-二羧酸、4,4'-二氨基联苯-2,2'-二羧酸、3,3'-二氨基联苯-4,4'-二羧酸、3,3'-二氨基联苯-2,4'-二羧酸、4,4'-二氨基二苯甲烷-3,3'-二羧酸、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷-3,3'-二羧酸、4,4'-二氨基二苯醚-3,3'-二羧酸等具有羧基的二胺去除2个氨基而得到的二价有机基团。

[0117] 从由残留DC导致的残影少的观点出发,聚酰亚胺前体(B)优选以聚酰亚胺前体(B)所含的全部结构单元的1摩尔%以上、优选5摩尔%以上、更优选10摩尔%以上、进一步优选20摩尔%以上包含具有上述特定二价有机基团的结构单元(更优选具有与源自二胺的氮原子键合的上述特定二价有机基团的结构单元)。

[0118] 另外,从由残留DC导致的残影少的观点出发,聚酰亚胺前体(B)优选以聚酰亚胺前体(B)所含的全部结构单元的1摩尔%以上、优选5摩尔%以上、更优选10摩尔%以上、进一步优选20摩尔%以上包含 Y_{b1} 为上述特定二价有机基团的结构单元。

[0119] 进而,关于聚酰亚胺前体(B),从适宜地获得本发明效果的观点出发,优选以聚酰亚胺前体(B)所含的全部结构单元的1摩尔%以上、优选5摩尔%以上、更优选10摩尔%以上、进一步优选20摩尔%以上包含 Y_{b1} 为上述特定二价有机基团b2的结构单元。另外,可以以聚酰亚胺前体(B)所含的全部结构单元的95摩尔%以下、90摩尔%以下或80摩尔%以下包含 Y_{b1} 为上述特定二价有机基团b2的结构单元。

[0120] 从适宜得到本发明的效果的观点出发,上述聚酰亚胺前体(B)可以为具有上述式(B1)所示的结构单元(b1)且还具有下述式(B2)所示的结构单元(b2)的聚酰亚胺前体。



[0122] (式(B2)中, X_{b2} 表示源自非环式脂肪族四羧酸二酐或脂环式四羧酸二酐的四价有机基团, Y_{b2} 表示二价有机基团。)

[0123] 需要说明的是,非环式脂肪族四羧酸二酐为通过键合于链状烃结构的4个羧基发生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,可以在其一部分具有脂环式结构、芳香环结构。

[0124] 脂环式四羧酸二酐为包含键合于脂环式结构的至少1个羧基且通过4个羧基发生分子内脱水而得到的酸二酐。其中,这4个羧基均不键合于芳香环。另外,无需仅由脂环式结构构成,可以在其一部分具有链状烃结构、芳香环结构。

[0125] 作为上述式(B2)中的 Y_{b2} 的二价有机基团的具体例,包括优选方式在内,可列举出上述式(B1)中的 Y_{b1} 的二价有机基团中例示的结构。

[0126] 从适宜得到本发明的效果的观点出发, X_{b2} 优选为上述式 (X-1) ~ (X-17)、或 (Xa1-1) ~ (Xa1-8) 中任一者所示的四价有机基团。

[0127] 从适宜得到本发明的效果的观点出发, 聚酰亚胺前体 (B) 优选以聚酰亚胺前体 (B) 所具有的全部结构单元的 10 ~ 100 摩尔 % 包含结构单元 (b1), 更优选包含 15 ~ 100 摩尔 %。

[0128] 另外, 聚酰亚胺前体 (B) 包含除结构单元 (b1) 以外的结构单元时, 优选以聚酰亚胺前体 (B) 所具有的全部结构单元的 95 摩尔 % 以下包含结构单元 (b1), 更优选包含 90 摩尔 % 以下。

[0129] 聚酰亚胺前体 (B) 优选以聚酰亚胺前体 (B) 所具有的全部结构单元的 5 摩尔 % 以上包含上述结构单元 (b2), 更优选包含 10 摩尔 % 以上。另外, 优选以聚酰亚胺前体 (B) 所具有的全部结构单元的 90 摩尔 % 以下包含上述结构单元 (b2), 更优选包含 85 摩尔 % 以下。

[0130] 上述聚合物成分 (P) 中的、第一聚酰亚胺前体的含量与第二聚酰亚胺前体的含量的质量比率 (第一聚酰亚胺前体的含量/第二聚酰亚胺前体的含量) 优选为 10/90 ~ 90/10、更优选为 20/80 ~ 90/10、进一步优选为 20/80 ~ 80/20。

[0131] 从由残留 DC 导致的残影少的观点出发, 聚酰亚胺前体 (A) 的含量与聚酰亚胺前体 (B) 的含量的质量比率 (聚酰亚胺前体 (A) 的含量/聚酰亚胺前体 (B) 的含量) 优选为 10/90 ~ 90/10、更优选为 20/80 ~ 90/10、进一步优选为 20/80 ~ 80/20。

[0132] <聚酰亚胺前体 (A) 和聚酰亚胺前体 (B) 的制造方法>

[0133] 本发明中的聚酰亚胺前体 (A) 和 (B) 例如可以通过 W02013/157586 号公报中记载的已知方法合成。

[0134] 具体而言, 通过使包含四羧酸二酐的四羧酸衍生物成分与二胺成分在溶剂中发生 (缩聚) 反应而得到。作为溶剂, 只要生成的聚合物溶解, 就没有特别限定。

[0135] 例如, 合成具有上述式 (A1) 所示的重复单元的聚酰亚胺前体 (A) 时, 作为二胺成分, 使用具有 $-NH-Y_{a1}-NH-$ 的结构 (Y_{a1} 与式 (A1) 的 Y_{a1} 的定义相同。) 的二胺, 另外, 作为四羧酸衍生物成分, 使用具有上述式 (X_{a1}) 的结构 (X_{a1} 与式 (A1) 的 X_{a1} 的定义相同。) 的四羧酸二酐。

[0136] 供于聚酰亚胺前体的合成反应的四羧酸二酐与二胺的使用比例优选为相对于二胺的氨基 1 当量, 四羧酸二酐的酸酐基成为 0.5 ~ 2 当量的比例, 进一步优选为四羧酸二酐的酸酐基成为 0.8 ~ 1.2 当量的比例。与通常的缩聚反应同样地, 该四羧酸二酐的酸酐基的当量越接近 1 当量, 生成的聚酰亚胺前体的分子量越大。

[0137] 聚酰亚胺前体的合成反应中的反应温度优选为 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。另外, 反应时间优选为 0.1 ~ 24 小时、更优选为 0.5 ~ 12 小时。

[0138] 聚酰亚胺前体的合成反应可以在任意的浓度下进行, 反应液中的聚酰亚胺前体的浓度优选为 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, 然后追加溶剂。

[0139] 作为使二胺成分与四羧酸衍生物成分反应时的上述溶剂的具体例, 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。另外, 聚合物的溶剂溶解性高时, 可以使用甲乙酮、环己酮、环戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、或 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}^1$ (D^1 表示碳数 1 ~ 3 的烷基。)、 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}^2$ (D^2 表示碳数 1 ~ 3 的烷基。)、 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{D}^3$ (D^3 表示碳数 1 ~ 4 的烷基。) 所示的溶剂。这些溶剂可以单独使用, 也可以混合使用。

[0140] 作为上述 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}^1$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}^2$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{D}^3$ 所示的溶剂的具体例,可列举出丙二醇单甲醚、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、二乙二醇单乙醚等。

[0141] <聚合物的溶液粘度·分子量>

[0142] 本发明的聚酰亚胺前体(A)和聚酰亚胺前体(B)在将其制成浓度10~15质量%的溶液时具有例如10~1000mPa·s的溶液粘度从操作性的观点出发是优选的,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)是针对使用该聚合物的良溶剂(例如 γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等)制备的浓度10~15质量%的聚合物溶液用E型旋转粘度计在25℃下测定的值。

[0143] 上述聚酰亚胺前体(A)和聚酰亚胺前体(B)的通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)优选为1000~500000、更优选为2000~300000。另外,由 M_w 与通过GPC测定的聚苯乙烯换算的数均分子量(M_n)之比表示的分子量分布(M_w/M_n)优选为15以下、更优选为10以下。处于该分子量范围从适宜得到本发明的效果的观点出发是优选的。

[0144] <封端剂>

[0145] 合成本发明中的聚酰亚胺前体(A)和聚酰亚胺前体(B)时,可以与如上所述的四羧酸衍生物成分和二胺成分一起使用适当的封端剂,制成封端型的聚合物。封端型的聚合物具有提高通过涂膜得到的液晶取向膜的膜硬度、和/或提高密封剂与液晶取向膜的密合特性的效果。

[0146] 作为本发明中的聚酰亚胺前体(A)、聚酰亚胺前体(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、酸酐基可以通过通常的缩合反应或通过使用以下的封端剂来封闭末端从而得到,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、邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、环己烷二甲酸酐、3-羟基邻苯二甲酸酐、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-乙炔基邻苯二甲酸酐等酸酐;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、2-丙烯酰氧基乙基异氰酸酯和2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸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。

[0148] 封端剂的使用比例相对于使用的二胺成分的总和100摩尔份优选为0.01~20摩尔份、更优选为0.01~10摩尔份。

[0149] <化合物(C)>

[0150] 本发明的液晶取向剂包含在分子内具有1~4个羟基且具有1~4个羧基的碳数1~20的脂肪族化合物(C_{HA})。另外,化合物(C_{HA})可以具有1种或2种以上的化合物。

[0151] 脂肪族化合物(C_{HA})为包括链状化合物或脂环式化合物的化合物。

[0152] 链状化合物是指不含环状结构而仅由链状结构构成的直链状化合物和支链状化合物。脂环式化合物是指包含脂肪族环的结构作为环结构,且不含芳香环结构的化合物。脂环式化合物可以仅由脂肪族环的结构构成,也包括在其一部分具有链状结构的化合物。链

状化合物和脂环式化合物可以为饱和化合物,也可以为碳-碳键的一部分被双键或三键置换而得到的不饱和化合物。

[0153] 从适宜地获得本发明效果的观点出发,上述化合物(C_{HA})的碳数优选为2~18、2~10、2~6。

[0154] 从适宜地获得本发明效果的观点出发,上述化合物(C_{HA})所具有的羧基数量更优选为1~3个、进一步优选为1~2个、最优选为1个。

[0155] 作为上述化合物(C_{HA})的优选具体例,可列举出例如:碳数1~19的脂肪族烃的至少1~4个氢原子被羟基取代且其它的1~4个氢原子被羧基取代而得到的化合物($c1_{HA}$);化合物($c1_{HA}$)的与不同的2个碳原子键合的仲碳原子($-CH_2-$)的一部分彼此独立地被 $-C(=O)-O-$ 、或 $-C(=O)-$ 置换而成的化合物($c2_{HA}$);向化合物($c1_{HA}$)所具有的碳-碳键之间插入 $-O-$ 而成的化合物($c3_{HA}-1$);或者向化合物($c2_{HA}$)所具有的除羰基碳以外的碳-碳键之间插入 $-O-$ 而成的化合物($c3_{HA}-2$)等。其中,化合物($c1_{HA}$)、化合物($c2_{HA}$)、化合物($c3_{HA}-1$)和化合物($c3_{HA}-2$)的碳数为2~20。上述脂肪族烃可以为不含环状结构的碳数1~19的非环式脂肪族烃,也可以为包含环状结构的碳数3~19的环式脂肪族烃。

[0156] 上述羟基和羧基所键合的碳原子中的至少一个可以为伯碳原子,也可以为仲碳原子,或者,还可以为叔碳原子。

[0157] 从适宜地获得本发明效果的观点出发,上述化合物(C_{HA})优选为 α -羟基酸、 β -羟基酸、或者相当于这两者的化合物等。

[0158] 此处,将羧基所键合的碳原子设为基准碳原子时,将具有羟基与该基准碳原子键合的结构的化合物称为 α -羟基酸,将具有羟基与该基准碳的相邻碳原子键合的结构的化合物称为 β -羟基酸。另外,上述化合物(C_{HA})包括满足 α -羟基酸和 β -羟基酸这两者的条件的化合物。上述(C_{HA})为手性化合物时,可以使用L体、D体和DL体中的任意者。

[0159] 作为上述化合物(C_{HA})的更优选的具体例,可列举出乙醇酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、 β -羟基丁酸。尤其是,特别优选为乙醇酸、乳酸。

[0160] 化合物(C_{HA})的含量的总和在将液晶取向剂中的全部成分设为100质量%时为0.1质量%以上且不足11质量%。化合物(C_{HA})的含量的总和在将液晶取向剂中的全部成分设为100质量%时更优选为0.2质量%以上、进一步优选为0.3质量%以上。

[0161] 另外,液晶取向剂的除(C)成分以外的成分的总质量在液晶取向剂的全部质量中所占的比例在将液晶取向剂中的全部成分设为100质量%时为99.9质量%以下、更优选为99.8质量%以下、进一步优选为99.7质量%以下。进而,液晶取向剂的除(C)成分以外的成分的总质量在液晶取向剂的全部质量中所占的比例在将液晶取向剂中的全部成分设为100质量%时大于88质量%。

[0162] 本发明的液晶取向剂含有有机溶剂(其中不包括(C)成分。)。作为有机溶剂的具体例,可列举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基乳酰胺、N,N-二甲基丙酰胺、四甲基脲、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、甲乙酮、环己酮、环戊酮、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、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”)。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-二甲基丙烷酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺或 γ -丁内酯。良溶剂的含量在将液晶取向剂中的全部成分设为100质量%时优选为20质量%以上、优选为30质量%以上。

[0163] 另外,液晶取向剂中含有的有机溶剂优选使用除了上述溶剂之外还组合使用用于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。不良溶剂的含量在将液晶取向剂中的全部成分设为100质量%时优选为1质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为10质量%以上。

[0164] 另外,上述良溶剂和不良溶剂的含量的总和在将液晶取向剂中的全部成分设为100质量%时优选为99.9质量%以下、更优选为99.8质量%以下、进一步优选为99.7质量%以下。

[0165] 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、涂布环境等适宜选择。以下说明上述不良溶剂的具体例,但不限于于这些。

[0166] 可列举出二异丙基醚、二异丁基醚、二异丁基甲醇(2,6-二甲基-4-庚醇)、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚、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、二乙二醇甲乙醚、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、二丙二醇二甲基醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丙醚、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基乙酸酯、二乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙醚、乙酸环己酯、乙酸4-甲基-2-戊酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯、二乙二醇单乙醚、二异丁基酮(2,6-二甲基-4-庚酮)等。

[0167] 作为不良溶剂,其中,优选二异丁基甲醇、丙二醇单丁醚、丙二醇二乙酸酯、二乙二醇二乙基醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二甲基醚、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。

[0168] 作为良溶剂与不良溶剂的优选的溶剂组合,可列举出N-甲基-2-吡咯烷酮与乙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与乙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与丙二醇单丁醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁醚、N-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-乙基-2-吡咯烷酮与3-乙氧基丙酸乙酯与丙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与3-乙氧基丙酸乙酯与二乙二醇单丙醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与3-乙氧基丙酸乙酯与二乙二醇单丙醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与乙二醇单丁醚乙酸酯、N-乙基-2-吡咯烷酮与二丙二醇二甲基醚、N,N-二甲基乳酰胺与乙二醇单丁醚、N,N-二甲基乳酰胺与丙二醇二乙酸酯、N-乙基-2-吡咯烷酮与二乙二醇二乙基醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与二乙二醇单乙醚与丁基溶纤剂乙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮与二乙二醇单甲醚与丁基溶纤剂乙酸酯、N,N-二甲基乳酰胺与二乙二醇二乙基

醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二乙二醇二乙基醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与N-甲基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮、N-乙基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与丙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二异丁基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二丙二醇单甲醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与丙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与丙二醇二乙酸酯、N-乙基-2-吡咯烷酮与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二丙二醇二甲基醚、 γ -丁内酯与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二异丁基酮、 γ -丁内酯与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与丙二醇二乙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与丙二醇单丁醚与二异丁基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与丙二醇单丁醚与二异丙基醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与丙二醇单丁醚与二异丁基甲醇、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与二丙二醇二甲基醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁醚与二丙二醇二甲基醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁醚与二丙二醇单甲醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与二乙二醇二乙基醚与二丙二醇单甲醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁醚与丙二醇二乙酸酯、N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁醚与二异丁基酮、N-乙基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与二异丁基酮、N-乙基-2-吡咯烷酮与N,N-二甲基乳酰胺与二异丁基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮与乙二醇单丁醚与乙二醇单丁醚乙酸酯、 γ -丁内酯与乙二醇单丁醚乙酸酯与二丙二醇二甲基醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与乙二醇单丁醚乙酸酯与丙二醇二甲基醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与乙酸4-甲基-2-戊酯与乙二醇单丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与环己酮与丙二醇单甲醚等。

[0169] 液晶取向剂中的固体成分浓度(液晶取向剂的除溶剂以外的成分的总质量在液晶取向剂的全部质量中所占的比例)考虑粘性、挥发性等来适宜选择,优选为1~10质量%的范围。从形成均匀且无缺陷的涂膜的方面出发,优选为1质量%以上,从溶液的保存稳定性的方面出发,优选为10质量%以下。特别优选的固体成分浓度为2~8质量%。

[0170] 固体成分浓度的范围可以根据在基板上涂布液晶取向剂时所用的方法来适宜选择。例如进行旋涂的情况下,特别优选固体成分浓度为1.5~4.5质量%。利用印刷法的情况下,特别优选将固体成分浓度设为3~9质量%,由此将溶液粘度设为12~50mPa·s。利用喷墨法的情况下,特别优选将固体成分浓度设为1~5质量%,由此将溶液粘度设为3~15mPa·s。制备液晶取向剂时的温度优选为10~50℃、更优选为20~30℃。

[0171] 液晶取向剂中的聚合物成分的浓度可以根据要形成的涂膜的厚度的设定来适宜变更。从形成均匀且无缺陷的涂膜的方面出发,液晶取向剂中的聚合物成分的浓度(聚合物的总浓度)优选为1质量%以上,从溶液的保存稳定性的方面出发,优选为10质量%以下。特别优选的聚合物的浓度为2~8质量%。

[0172] 从适宜得到本公开的效果的观点出发,液晶取向剂中的聚合物成分(P)的含量(构成聚合物成分(P)的聚合物的总量)相对于液晶取向剂中所含的聚合物成分的总计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。

[0173] 液晶取向剂包含后述的其它聚合物时,聚合物成分(P)的含量相对于液晶取向剂中所含的聚合物的总计100质量份优选为99.9质量份以下、更优选为99质量份以下。

[0174] 此外,本发明的液晶取向剂还可以根据需要含有上述以外的成分。作为该成分,例如可列举出除聚酰亚胺前体(A)和(B)以外的其它聚合物;选自由具有从环氧基、异氰酸酯基、氧杂环丁基、环碳酸酯基、封端异氰酸酯基、羟基和烷氧基中选择的至少1种取代基的交

联性化合物(其中不包括上述化合物(C_{HA})。)以及具有聚合性不饱和基团的交联性化合物组成的组中的至少1种化合物;官能性硅烷化合物;金属螯合化合物;固化促进剂;表面活性剂;抗氧化剂;敏化剂;防腐剂;用于调整液晶取向膜的介电常数、电阻的化合物;用于促进酰亚胺化的化合物等。

[0175] 若举出其它聚合物的具体例,则可列举出选自聚硅氧烷、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚氨酯、聚有机硅氧烷、纤维素衍生物、聚缩醛、聚苯乙烯衍生物、聚(苯乙烯-马来酸酐)共聚物、聚(异丁烯-马来酸酐)共聚物、聚(乙烯基醚-马来酸酐)共聚物、聚(苯乙烯-苯基马来酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯组成的组中的聚合物等。

[0176] 作为聚(苯乙烯-马来酸酐)共聚物的具体例,可列举出SMA1000、2000、3000(Cray Valley公司制)、GSM301(Gifu Shellac Manufacturing.Co.,Ltd.制)等,作为聚(异丁烯-马来酸酐)共聚物的具体例,ISOBAM-600(KURARAY CO.,LTD.制),作为聚(乙烯基醚-马来酸酐)共聚物的具体例,可列举出Gantrez AN-139(甲基乙烯基醚马来酸酐树脂、Assurant公司制)。其它聚合物可以单独使用一种,或者也可以组合使用两种以上。其它聚合物的含有比例相对于液晶取向剂中所含的聚合物的总计100质量份优选为90质量份以下、更优选为80质量份以下。另外,其它聚合物的含有比例相对于液晶取向剂中所含的聚合物的总计100质量份优选为0.1质量份以上、更优选为1质量份以上。

[0177] 作为上述交联性化合物的优选的具体例,可列举出乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、二溴新戊二醇二缩水甘油醚、1,3,5,6-四缩水甘油基-2,4-己二醇、Epicoat 828(三菱化学株式会社制)等双酚A型环氧树脂、Epicoat 807(三菱化学株式会社制)等双酚F型环氧树脂、YX-8000(三菱化学株式会社制)等氢化双酚A型环氧树脂、YX6954BH30(三菱化学株式会社制)等含联苯骨架环氧树脂、EPPN-201(日本化药株式会社制)等苯酚酚醛清漆型环氧树脂、EOCN-102S(日本化药株式会社制)等(邻,间,对-)甲酚酚醛清漆型环氧树脂、TEPIC(日产化学株式会社制)等异氰脲酸三缩水甘油酯、Celloxide2021P(DAICEL株式会社制)等脂环式环氧树脂、以N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、或N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷为代表的含有叔氮原子的化合物、四(缩水甘油氧基甲基)甲烷等具有2个以上环氧乙烷基的化合物;W02011/132751号公报的第[0170]~[0175]段中记载的具有2个以上氧杂环丁基的化合物;Coronate AP Stable M、Coronate 2503、2515、2507、2513、2555、Millionate MS-50(以上为东曹株式会社制)、Takenate B-830、B-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N、B-874N、B-882N(以上为三井化学株式会社制)等具有封端异氰酸酯基的化合物;2,2'-双(2-噁唑啉)、2,2'-双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-双(5-甲基-2-噁唑啉)、1,2,4-三(2-噁唑啉基)-苯、Epocros(日本触媒株式会社制)那样的具有噁唑啉基的化合物;W02011/155577号公报的第[0025]~[0030]、[0032]段中记载的具有环碳酸酯基的化合物;N,N,N',N'-四(2-羟基乙基)己二酰二胺、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等具有羟基、烷氧基的化合物;甘油单(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯(1,2-,1,3-体混合物)、甘油三(甲基)丙烯酸酯、1,3-二甘油醇酸二(甲基)丙烯酸甘油酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇单

(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、五乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、六乙二醇单(甲基)丙烯酸酯所示的化合物。上述交联性化合物的含量相对于液晶取向剂中所含的聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份、更优选为0.1~20质量份。

[0178] 作为上述用于调整介电常数、电阻的化合物,可列举出3-氨基甲基吡啶等具有含氮原子芳香族杂环的单胺。具有含氮原子芳香族杂环的单胺的含量相对于液晶取向剂所含的聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份、更优选为0.1~20质量份。

[0179] 作为上述官能性硅烷化合物的优选的具体例,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-脲丙基三甲氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、三[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]异氰脲酸酯、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷等。官能性硅烷化合物的含量相对于液晶取向剂所含的聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份、更优选为0.1~20质量份。

[0180] 作为上述用于促进酰亚胺化的化合物,优选具有碱性部位(例:伯氨基、脂肪族杂环(例:吡咯烷骨架)、芳香族杂环(例:咪唑环、吡啶环)、或胍基等)的化合物(其中不包括上述交联性化合物和密合助剂。)、或在烧成时产生上述碱性部位的化合物。更优选为在烧成时产生上述碱性部位的化合物,若举出优选的具体例,则可列举出氨基酸所具有的碱性部位的一部分或全部被保护起来的氨基酸。作为上述氨基酸所具有的碱性部位的保护基团,可列举出Boc基等氨基甲酸酯系保护基团。作为上述氨基酸的具体例,可列举出甘氨酸、丙氨酸、半胱氨酸、蛋氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、缬氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸、脯氨酸、羟基脯氨酸、精氨酸、组氨酸、赖氨酸、鸟氨酸。若举出用于促进酰亚胺化的化合物的更优选的具体例,则可列举出N- α -(9-苄基甲氧基羰基)-N- τ -(叔丁氧基羰基)-L-组氨酸。本发明的液晶取向剂中所含有的上述用于促进酰亚胺化的化合物的含量相对于液晶取向剂所含的聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份、更优选为0.1~20质量份、进一步优选为5~20质量份。

[0181] (液晶取向膜和液晶表示元件)

[0182] 本发明的液晶表示元件具备使用上述液晶取向剂形成的液晶取向膜。

[0183] 本发明的液晶取向膜例如可以通过包括以下的工序(1)~(2)的方法、包括工序(1)~(3)的方法来制造。

[0184] 液晶表示元件的驱动模式没有特别限定,例如可以应用于TN方式、STN方式、垂直取向方式(包括VA-MVA方式、VA-PVA方式等。)、面内切换方式(IPS方式、FFS方式)、光学补偿弯曲方式(OCB方式)等各种驱动模式。

[0185] 本发明的液晶表示元件例如可以通过包括以下的工序(1)~(4)的方法、包括工序

(1) ~ (2) 和 (4) 的方法、包括工序 (1) ~ (3)、(4-2) 和 (4-4) 的方法、或包括工序 (1) ~ (3)、(4-3) 和 (4-4) 的方法来制造。

[0186] 另外,本发明的液晶表示元件的一个方式为具备通过包括以下的工序 (1) ~ (2)、或工序 (1) ~ (3) 的液晶取向膜的制造方法而形成的液晶取向膜的液晶表示元件。

[0187] <工序 (1): 将液晶取向剂涂布到基板上的工序>

[0188] 工序 (1) 为将液晶取向剂涂布到基板上的工序。工序 (1) 的具体例如下。

[0189] 在设有经图案化的透明导电膜的基板的一个面上,通过例如辊涂法、旋涂法、印刷法、喷墨法等适宜的涂布方法涂布液晶取向剂。此处,作为基板的材质,只要是透明性高的基板,就没有特别限定,除了可以使用玻璃、氮化硅,还可以使用丙烯酸类、聚碳酸酯等塑料等。另外,反射型的液晶表示元件中,若仅为单侧的基板,则也可以使用硅晶圆等不透明的物体,此时的电极也可以使用铝等反射光的材料。另外,制造 IPS 方式或 FFS 方式的液晶表示元件的情况下,使用设有由图案化为梳齿型的透明导电膜或金属膜形成的电极的基板与未设有电极的对向基板。

[0190] IPS 方式的液晶表示元件中使用的梳齿电极基板即 IPS 基板例如具有基材、形成在基材上且配置为梳齿状的多个线状电极、以及在基材上以覆盖线状电极的方式形成的液晶取向膜。

[0191] 需要说明的是,FFS 方式的液晶表示元件中使用的梳齿电极基板即 FFS 基板例如具有基材、形成在基材上的面电极、形成在面电极上的绝缘膜、形成在绝缘膜上且配置为梳齿状的多个线状电极、以及在绝缘膜上以覆盖线状电极的方式形成的液晶取向膜。

[0192] 作为将液晶取向剂涂布到基板上使其成膜的方法,可列举出丝网印刷、胶版印刷、柔性印刷、喷墨法、或喷雾法等。其中,可以适宜使用利用喷墨法的涂布、成膜法。

[0193] <工序 (2): 对涂布的液晶取向剂进行烧成的工序>

[0194] 工序 (2) 为对涂布于基板上的液晶取向剂进行烧成而形成膜的工序。工序 (2) 的具体例如下。

[0195] 工序 (1) 中将液晶取向剂涂布到基板上后,可以利用热板、热循环型烘箱或 IR (红外线) 型烘箱等加热手段而使溶剂蒸发、或进行以聚酰胺酸为代表的聚酰亚胺前体的热酰亚胺化。涂布液晶取向剂后的干燥、烧成工序可以选择任意的温度和时间,也可以进行多次。作为对液晶取向剂进行烧成的温度,例如可以在 40 ~ 180℃ 下进行。从缩短工艺的观点出发,可以在 40 ~ 150℃ 下进行。作为烧成时间,就没有特别限定,可列举出 1 ~ 10 分钟或 1 ~ 5 分钟。进行以聚酰胺酸为代表的聚酰亚胺前体的热酰亚胺化时,可以在上述工序后追加例如在 150 ~ 300℃ 或 150 ~ 250℃ 下进行烧成的工序。作为烧成时间,没有特别限定,可列举出 5 ~ 40 分钟或 5 ~ 30 分钟的烧成时间。

[0196] 烧成后的膜状物的膜厚过薄时,有时液晶表示元件的可靠性降低,因此优选 5 ~ 300nm、更优选 10 ~ 200nm。

[0197] <工序 (3): 对由工序 (2) 得到的膜进行取向处理的工序>

[0198] 工序 (3) 为根据情况对由工序 (2) 得到的膜进行取向处理的工序。即,对于 IPS 方式或 FFS 方式等水平取向方式的液晶表示元件,对该涂膜进行赋予取向能力的处理。另一方面,对于 VA 方式或 PSA 方式等垂直取向方式的液晶表示元件,可以将形成的涂膜直接用作液晶取向膜,但也可以对该涂膜进行赋予取向能力的处理。作为液晶取向膜的取向处理方法,

可列举出刷磨取向处理法、光取向处理法。作为光取向处理法,可列举出:在上述膜状物的表面,照射优选沿一定方向偏振的放射线,优选进行加热处理,从而赋予液晶取向性(也称为液晶取向能力)的方法。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、更优选200~400nm的波长的紫外线。

[0199] 上述放射线的照射量优选为1~10000mJ/cm²,其中,更优选为100~5000mJ/cm²。另外,照射放射线的情况下,为了改善液晶取向性,可以一边将具有上述膜状物的基板在50~250℃下加热一边进行照射。如此制作的上述液晶取向膜可以使液晶分子沿一定方向稳定地取向。

[0200] 作为照射光的光源,可以使用例如低压汞灯、高压汞灯、深紫外灯、氙灯、金属卤化物灯、氩共振灯、氙灯、汞氙灯、准分子激光器(例如KrF准分子激光器)、荧光灯、LED灯、卤素灯(例如钠灯)、微波激发无极灯等。

[0201] 另外,使用偏振状态的光作为照射光的情况下,偏振光的消光比越高,越能赋予更高的各向异性,因此例如紫外线的情况下,偏振紫外线的消光比更优选为10:1以上、进一步优选为20:1以上。

[0202] 进而,对于通过上述方法照射了偏振放射线的涂膜或进行了刷磨取向处理的涂膜,可以使用水、溶剂来进行接触处理。另外,进行了上述取向处理的膜也可以不进行接触处理,而是进行加热处理。进而,也可以对进行了上述接触处理的膜进一步进行加热处理。

[0203] 作为上述接触处理中使用的溶剂,只要是溶解因照射放射线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,可列举出水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲乙酮、1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯、丁基溶纤剂、乳酸乙酯、乳酸甲酯、二丙酮醇、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸环己酯等。溶剂可以为1种,也可以组合2种以上。

[0204] 上述针对照射了放射线的涂膜、或进行了接触处理的膜的加热处理的温度更优选为50~300℃、更优选为120~300℃、进一步优选为150~300℃、最优选为150~250℃。作为加热处理的时间,分别优选设为1~30分钟。

[0205] <工序(4):制作液晶单元的工序>

[0206] 准备如上所述形成有液晶取向膜的基板2张,在相对配置的2张基板之间配置液晶。具体而言可列举出以下的2个方法。

[0207] 关于第一方法,首先,以各自的液晶取向膜相对的方式隔着空隙(间隙)将2张基板相对配置。接着,使用密封剂将2张基板的周边部粘贴,在利用基板表面和密封剂划分的间隙内注入填充液晶组合物使其与膜面接触后,将注入孔密封。

[0208] 另外,第二方法为被称为ODF(One Drop Fill)方式的方法。在形成有液晶取向膜的2张基板之中的一个基板上的规定场所,涂布例如紫外光固化性的密封剂,进而在液晶取向膜面上的规定的多个位置滴加液晶组合物。然后,以液晶取向膜相对的方式粘贴另一个基板,按压液晶组合物使其铺展至基板的整面并与膜面接触。接着,对基板的整面照射紫外光,使密封剂固化。利用任一方法时,理想的均是,进一步加热至所使用的液晶组合物呈各向同性相的温度,然后缓慢冷却至室温,从而去除液晶填充时的流动取向。

[0209] 需要说明的是,对涂膜进行了刷磨取向处理的情况下,2张基板以各涂膜中的刷磨方向彼此成规定的角度、例如正交或逆平行的方式相对配置。

[0210] 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。

[0211] 作为上述液晶组合物,没有特别限制,可列举出作为包含至少一种液晶化合物(液晶分子)的组合物、且呈向列相的液晶组合物(以下也称为向列型液晶。)、呈近晶相的液晶、或呈胆甾相的液晶组合物,其中优选向列型液晶。另外,可以使用介电常数各向异性为正或负的各种液晶组合物。需要说明的是,以下将介电常数各向异性为正的液晶组合物称为正型液晶,将介电常数各向异性为负的液晶组合物称为负型液晶。

[0212] 上述液晶组合物可以包含具有氟原子、羟基、氨基、含氟原子基(例如、三氟甲基)、氰基、烷基、烷氧基、烯基、异硫氰酸酯基、杂环、环烷烃、环烯烃、类固醇骨架、苯环、或萘环的液晶化合物,可以包含在分子内具有2个以上表现液晶性的刚直的部位(介晶骨架)的化合物(例如刚直的二个联苯结构或三联苯结构用烷基连接而成的双介晶化合物)。

[0213] 另外,从提高液晶取向性的观点出发,上述液晶组合物可以进一步含有添加物。这种添加物可列举出具有聚合性基团((甲基)丙烯酸酯基等)的化合物等光聚合性单体;光学活性的化合物(例:Merck&Co., Inc.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;或阻聚剂等。

[0214] 作为正型液晶,可列举出Merck&Co., Inc.制的ZLI-2293、ZLI-4792、MLC-2003、MLC-2041、MLC-3019、或MLC-7081等。

[0215] 作为负型液晶,例如可列举出Merck&Co., Inc.制的MLC-6608、MLC-6609、MLC-6610、MLC-7026、或MLC-7026-100等。

[0216] 另外,作为含有具有聚合性基团的化合物的液晶,可列举出Merck&Co., Inc.制的MLC-3023。

[0217] 本发明的液晶取向剂也优选用于如下的液晶表示元件(PSA方式的液晶表示元件):其在具备电极的一对基板之间具有液晶层而成,其经过在一对基板之间配置包含利用活性能量射线和热中的至少一者发生聚合的聚合性化合物的液晶组合物,一边对电极间施加电压一边利用活性能量射线的照射和加热中的至少一者使聚合性化合物聚合的工序而制造。

[0218] 另外,本发明的液晶取向剂也优选用于如下的液晶表示元件(SC-PVA方式的液晶表示元件):其在具备电极的一对基板之间具有液晶层而成,其经过在上述一对基板之间配置包含利用活性能量射线和热中的至少一者发生聚合的聚合性基团的液晶取向膜,对电极间施加电压的工序而制造。

[0219] <工序(4-2):PSA方式的液晶表示元件的情况>

[0220] 除了注入或滴加含有聚合性化合物的液晶组合物之外,与上述(4)同样地实施。作为聚合性化合物,例如可列举出在分子内具有1个以上丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基等聚合性不饱和基团的聚合性化合物。

[0221] <工序(4-3):SC-PVA方式的液晶表示元件的情况>

[0222] 也可以采用在与上述(4)同样操作后,经过后述照射紫外线的工序来制造液晶表示元件的方法。根据该方法,与制造上述PSA方式的液晶表示元件的情况同样地,能够以少的光照射量得到响应速度优异的液晶表示元件。具有聚合性基团的化合物可以为在分子内具有1个以上的上述聚合性不饱和基团的化合物,其含量相对于液晶取向剂中含有的聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份、更优选为1~20质量份。另外,上述聚合性基团可

以是液晶取向剂中使用的聚合物所具有的,作为这种聚合物,例如可列举出将包含末端具有上述光聚合性基团的二胺的二胺成分用于反应而得到的聚合物。

[0223] <工序(4-4):照射紫外线的工序>

[0224] 在由上述(4-2)或(4-3)得到的一对基板所具有的导电膜间施加电压的状态下对液晶单元进行光照射。此处施加的电压例如可以采用5~50V的直流或交流。另外,作为照射的光,例如可以使用包含150~800nm的波长的光的紫外线和可见光线,优选包含300~400nm的波长的光的紫外线。作为照射光的光源,例如可以使用低压汞灯、高压汞灯、氙灯、金属卤化物灯、氩共振灯、氙灯、准分子激光器等。光的照射量优选为1000~200000J/m²、更优选为1000~100000J/m²。

[0225] 此外,通过根据需要在液晶单元的外侧表面粘贴偏光板,从而能够得到液晶表示元件。作为在液晶单元的外表面粘贴的偏光板,可列举出对边将聚乙烯醇拉伸取向边使其吸收碘而成的被称为“H膜”的偏光膜用醋酸纤维素保护膜夹持而得到的偏光板或由H膜自身构成的偏光板。

[0226] 实施例

[0227] 以下举出实施例,更详细说明本发明,但本发明不限于这些。使用的化合物的简写和各特性的测定方法如下。

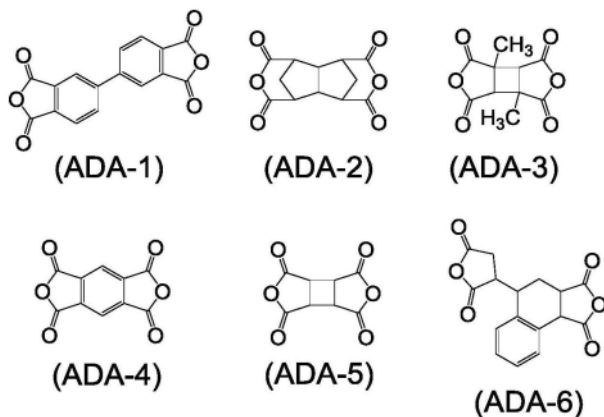
[0228] (溶剂)

[0229] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0230] BCS:丁基溶纤剂

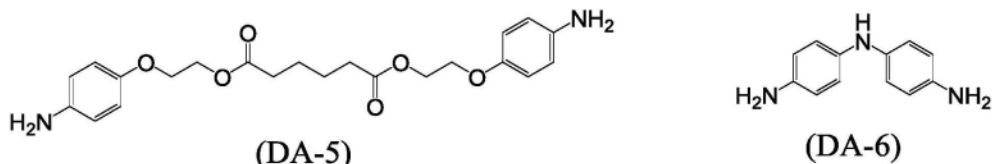
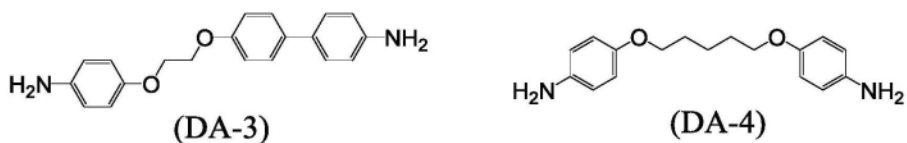
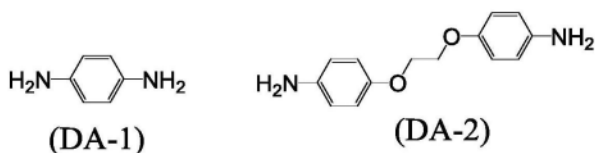
[0231] (四羧酸二酐)

[0232] (ADA-1)~(ADA-6):分别由下述式(ADA-1)~(ADA-6)表示的化合物

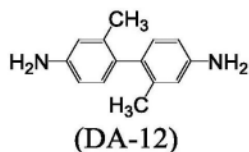
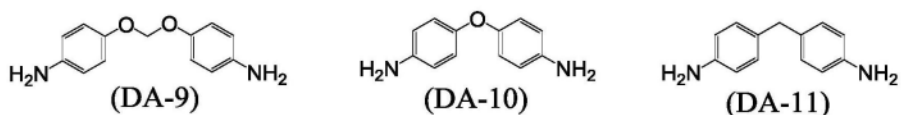
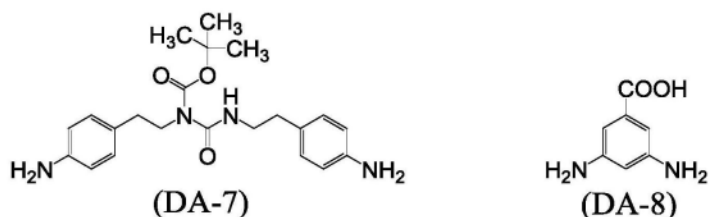


[0234] (二胺)

[0235] (DA-1)~(DA-12):分别由下述式(DA-1)~(DA-12)表示的化合物



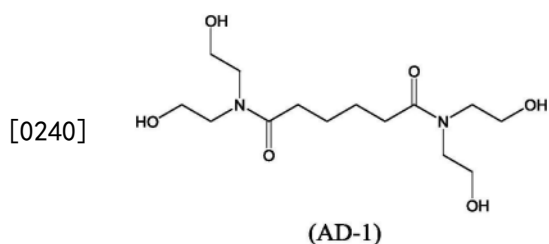
[0236]



[0237] (添加剂)

[0238] AD-1: 下述式 (AD-1) 所示的化合物

[0239] 添加剂A:N- α -(9-苄氧基羰基)-N- τ -(叔丁氧基羰基)-L-组氨酸添加剂B:3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷



[0241] [粘度的测定]

[0242] 合成例中,聚酰胺酸溶液的粘度使用E型粘度计TVE-22H(东机产业株式会社制),使用样品量1.1mL、锥形转子TE-1(1°34'、R24),在温度25℃下测定。

[0243] (二胺的合成)

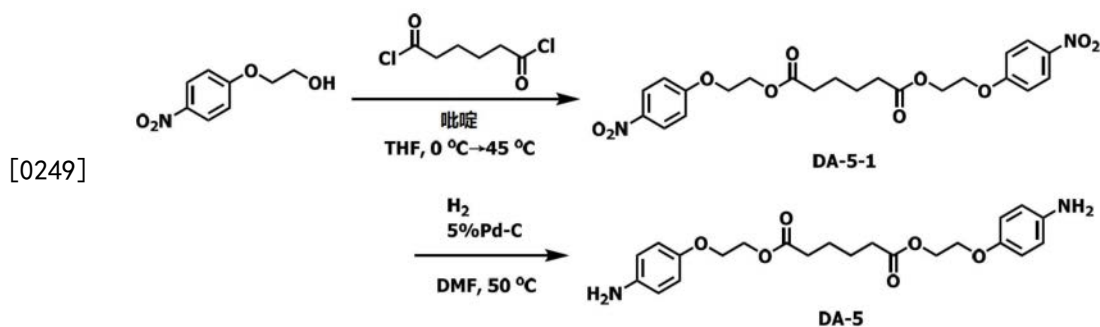
[0244] 下述单体合成例1中的产物通¹H-NMR分析来鉴定。分析条件如下所述。

[0245] 装置:BRUKER ADVANCE IIII-500MHz

[0246] 测定溶剂:氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆)

[0247] 基准物质:四甲基硅烷(TMS) ($\delta 0.0\text{ppm}$ for ^1H)

[0248] <单体合成例1:DA-5的合成>



[0250] 相对于2-(4-硝基苯氧基)乙醇(30.0g,0.164mol),投入THF(四氢呋喃、120g)和吡啶(14.0g,0.177mol),边在冰浴(0°C)中冷却边搅拌。在得到的溶液中滴加溶解于THF(60g)的己二酰氯(17.0g,0.0929mol),滴加结束后,在室温(25°C)下搅拌20分钟,然后在 45°C 下搅拌18小时。反应结束后,冷却至室温(25°C),添加水(540g)使晶体析出。使通过过滤得到的晶体干燥,得到粗晶体(39g)。在粗晶体中添加THF(300g),在 70°C 下加热搅拌,边在冰浴(0°C)中冷却边添加甲醇(400g)而使其重结晶。对其进行过滤,使得到的晶体干燥,得到DA-5-1(产量:34.0g,0.0713mol,收率88%)。

[0251] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : δ (ppm) = 8.19(d, $J=9.5\text{Hz}$, 4H), 7.16(d, $J=9.5\text{Hz}$, 4H), 4.37(q, 4H), 4.34(q, 4H), 2.33(t, 4H), 1.54-1.51(m, 4H) .

[0252] 相对于上述得到的DA-5-1(29.0g,0.0609mol)添加DMF(N,N-二甲基甲酰胺、290g)并氮气置换后,添加碳负载钯(5%Pd碳粉末(含水晶)K型、N.E.CHEMCAT CORPORATION制)(2.32g)并再次氮气置换,安装氢气泰德拉袋,在 50°C 下加热搅拌18小时。反应结束后,使其通过膜滤器而去除碳负载钯后,在滤液中添加水(1000g)并搅拌而使晶体析出。对其进行过滤,得到粗晶体(24g)。在粗晶体中添加THF(92g),在 50°C 下加热搅拌,打浆清洗,接着在冰浴(0°C)中冷却后,过滤,使得到的晶体干燥,得到晶体(22g)。在得到的晶体中添加DMF(66g),在 50°C 下加热搅拌,接着在冰浴(0°C)中冷却后,添加乙腈(88g)进行重结晶。对其进行过滤,使得到的晶体干燥,得到DA-5(产量:17.0g,0.0408mol,收率67%)。

[0253] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : δ (ppm) = 6.65(d, $J=9.0\text{Hz}$, 4H), 6.49(d, $J=9.0\text{Hz}$, 4H), 4.60(s, 4H), 4.26(t, 4H), 4.01(t, 4H), 2.33(t, 4H), 1.56-1.53(m, 4H) .

[0254] (聚合物的合成)

[0255] <合成例1>

[0256] 在带搅拌装置且带氮气导入管的500mL四口烧瓶中取2.16g(20.0mmol)DA-1、7.33g(30.0mmol)DA-2、9.61g(30.0mmol)DA-3、7.97g(20.0mmol)DA-7,添加311.3g的NMP,边送入氮气边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加20.85g(93.0mmol)ADA-3,进而以固体成分浓度成为12质量%的方式添加40.1g的NMP,在 40°C 下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-1)。该聚酰胺酸的粘度为 $405\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0257] <合成例2>

[0258] 在带搅拌装置且带氮气导入管的200mL四口烧瓶中取6.38g(32.0mmol)DA-6、1.22g(8.0mmol)DA-8,添加110.1g的NMP,边送入氮气边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加11.18g(38.0mmol)ADA-1,进而以固体成分浓度成为12质量%的方式添加27.5g

的NMP,在25℃下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-2)。该聚酰胺酸的粘度为398mPa·s。

[0259] <合成例3>

[0260] 在带搅拌装置和氮气导入管的100mL的四口烧瓶中称取3.44g (12.0mmol) DA-4、1.25g (3.0mmol) DA-5,添加45.8g的NMP,边送入氮气边搅拌使其溶解。一边在水冷下搅拌该二胺溶液,一边添加3.13g (14.0mmol) ADA-3,进而添加11.5g的NMP,在氮气气氛下在40℃下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-3)。该聚酰胺酸的粘度为320mPa·s。

[0261] <合成例4>

[0262] 在带搅拌装置和氮气导入管的100mL的茄形烧瓶中称取3.19g (16.0mmol) DA-6、0.61g (4.00mmol) DA-8,添加33.3g的NMP,边送入氮气边搅拌使其溶解。一边在水冷下搅拌该二胺溶液,一边添加1.25g (5.0mmol) ADA-2,进而添加3.7g的NMP,在氮气气氛下在50℃下搅拌2小时。进而,添加32.0g的NMP,接着添加5.41g (18.4mmol) ADA-1,进而添加7.7g的NMP,在氮气气氛下在70℃下搅拌12小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-4)。该聚酰胺酸的粘度为320mPa·s。

[0263] <合成例5>

[0264] 向带搅拌装置和氮气导入管的2000ml四口烧瓶中投入DA-9(13.7g、59.3mmol),添加NMP 153.3g,边送入氮气边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加ADA-1(16.6g、56.5mmol),进而添加NMP 17.0g,在氮气气氛下在40℃下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-5)。该聚酰胺酸溶液在25℃下的粘度为504mPa·s。

[0265] <合成例6>

[0266] 在带搅拌装置和氮气导入管的100mL四口烧瓶中称取DA-10 1.85g (9.23mmol) 和DA-8 2.10g (13.82mmol),添加NMP 39.7g,边送入氮气边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加ADA-4 4.82g (22.08mmol),进而添加NMP 10.0g,在室温下搅拌24小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-6)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为257mPa·s。

[0267] <合成例7>

[0268] 向带搅拌装置和氮气导入管的100ml四口烧瓶中投入DA-4 7.45g (26.0mmol),添加NMP 67.0g,边送入氮气边搅拌使其溶解。一边在冰冷下搅拌该二胺溶液,一边添加ADA-4 4.86g (24.8mmol),进而,以固体成分浓度成为12质量%的方式添加NMP 23.3g,一边在氮气气氛下在50℃下进行加热,一边搅拌20小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-7)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为530mPa·s。

[0269] <合成例8>

[0270] 向带搅拌装置和氮气导入管的100ml四口烧瓶中投入DA-11 0.99g (5.00mmol)、DA-6 3.99g (20.0mmol),添加NMP 57.2g,边送入氮气边搅拌使其溶解。一边在冰冷下搅拌该二胺溶液,一边添加ADA-6 1.50g (5.00mmol) 和NMP 1.07g,在氮气气氛下在水冷下搅拌3小时。其后,添加ADA-5 3.53g (18.0mmol),进而,以固体成分浓度成为10质量%的方式添加NMP 31.8g,再次,在氮气气氛下在水冷下搅拌3小时,得到聚酰胺酸溶液(PAA-8)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为165mPa·s。

[0271] <合成例9>

[0272] 向带搅拌装置和氮气导入管的100ml四口烧瓶中投入DA-12 7.45g (30.0mmol),添加NMP 92.3g,边送入氮气边搅拌使其溶解。一边在冰冷下搅拌该二胺溶液,一边添加ADA-3

6.22g (27.8mmol), 进而, 以固体成分浓度成为12质量%的方式添加NMP 7.94g, 再次, 一边在氮气气氛下在40℃下进行加热, 一边搅拌24小时, 得到聚酰胺酸溶液(PAA-9)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为347mPa·s。

[0273] 将上述合成例中得到的聚酰胺酸的规格示于表1。表中, 四羧酸成分的括弧内的数值表示相对于聚合所使用的四羧酸成分的总量100摩尔份所使用的各四羧酸二酐的量(摩尔份)。二胺成分的括弧内的数值表示相对于聚合所使用的二胺成分的总量100摩尔份所使用的各二胺的量(摩尔份)。

[0274] [表1]

	聚酰胺酸	四羧酸成分		二胺成分			
合成例 1	PAA-1	ADA-3 (100)	-	DA-1 (20)	DA-2 (30)	DA-3 (30)	DA-7 (20)
合成例 2	PAA-2	ADA-1 (100)	-	DA-6 (80)	DA-8 (20)		-
合成例 3	PAA-3	ADA-3 (100)	-	DA-4 (80)	DA-5 (20)	-	
合成例 4	PAA-4	ADA-1 (79)	ADA-2 (21)	DA-6 (80)	DA-8 (20)	-	-
合成例 5	PAA-5	ADA-1 (100)		DA-9 (100)			
合成例 6	PAA-6	ADA-4 (40)		DA-8 (60)	DA-10 (40)		
合成例 7	PAA-7	ADA-4 (100)		DA-4 (100)			
合成例 8	PAA-8	ADA-5 (80)	ADA-6 (20)	DA-6 (80)	DA-11 (20)		
合成例 9	PAA-9	ADA-3 (100)		DA-12 (100)			

[0275] [表1]

[0276] (液晶取向剂的制作)

[0277] <例1>

[0278] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1) 8.67g、合成例2中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-2) 8.67g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 11.14g、DL-乳酸(MACKLIN公司制、品名:DL-乳酸、纯度:85~90%) 0.20g、BCS 8.00g, 进而加入添加剂A0.21g, 用磁力搅拌器搅拌30分钟, 得到液晶取向剂(AL-1)。

[0279] <例2>

[0280] 通过与上述例1相同的方法制备液晶取向剂(AL-1)后, 将得到的液晶取向剂在25℃下静置48小时, 得到液晶取向剂(AL-1-48h)。

[0281] <例3>

[0282] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1) 8.67g、合成例2中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-2) 8.67g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 10.94g、DL-乳酸(MACKLIN公司制、品名:DL-乳酸、纯度:85~90%) 0.40g、BCS 8.00g, 进而加入添加剂A0.21g, 用磁力搅拌器搅拌30分钟, 得到液晶取向剂(AL-2)。

[0283] <例4>

[0284] 通过与上述例3相同的方法制备液晶取向剂(AL-2)后,将得到的液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-2-48h)。

[0285] <例5>

[0286] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1) 8.67g、合成例2中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-2) 8.67g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 11.24g、柠檬酸(MACKLIN公司制、品名:柠檬酸、纯度:99.5%以上) 0.2g、BCS 8.00g,进而加入添加剂A0.21g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-3)。

[0287] <例6>

[0288] 通过与上述例5相同的方法制备液晶取向剂(AL-3)后,将得到的液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-3-48h)。

[0289] <例7>

[0290] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1) 8.67g、合成例2中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-2) 8.67g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 10.94g、柠檬酸(MACKLIN公司制、品名:柠檬酸、纯度:99.5%以上) 0.4g、BCS 8.00g,进而加入添加剂A0.21g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-4)。

[0291] <例8>

[0292] 通过与上述例7相同的方法制备液晶取向剂(AL-4)后,将得到的液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-4-48h)。

[0293] <例9>

[0294] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1) 8.67g、合成例2中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-2) 8.67g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 11.34g、BCS 8.00g,进而加入添加剂A0.21g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-5)。

[0295] <例10>

[0296] 通过与上述例9相同的方法制备液晶取向剂(AL-5)后,将得到的液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-5-48h)。

[0297] <例11>

[0298] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例3中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-3) 5.20g、合成例4中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-4) 12.13g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 11.35g、DL-乳酸(MACKLIN公司制、品名:DL-乳酸、纯度:85~90%) 0.2g、BCS8.00g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-6)。

[0299] <例12>

[0300] 通过与上述例11相同的方法制备液晶取向剂(AL-6)后,将得到的液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-6-48h)。

[0301] <例13>

[0302] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例3中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-3)

5.20g、合成例4中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-4)12.13g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 11.55g、BCS 8.00g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-7)。

[0303] <例14>

[0304] 通过与上述例13相同的方法制备液晶取向剂(AL-7)后,将得到的液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-7-48h)。

[0305] 例1~14中得到的液晶取向剂的第一聚合物、第二聚合物、(C)成分的种类和(C)成分的比率如下述表2所示。

[0306] 下述例子中,例1~8和例11~12为本发明的实施例,例9~10和例13~14为比较例。

[0307] 表中,(C)成分的括弧内的数值表示相对于各液晶取向剂的总量100质量份的各化合物的含量(质量份)。

[0308] [表2]

	液晶取向剂	第一聚合物	第二聚合物	(C)成分 (比率)	25℃静置时间
例 1	AL-1	PAA-1	PAA-2	乳酸 (0.5 质量%)	—
例 2	AL-1-48h	PAA-1	PAA-2	乳酸 (0.5 质量%)	48 小时
例 3	AL-2	PAA-1	PAA-2	乳酸 (1.0 质量%)	—
例 4	AL-2-48h	PAA-1	PAA-2	乳酸 (1.0 质量%)	48 小时
例 5	AL-3	PAA-1	PAA-2	柠檬酸 (0.5 质量%)	—
例 6	AL-3-48h	PAA-1	PAA-2	柠檬酸 (0.5 质量%)	48 小时
例 7	AL-4	PAA-1	PAA-2	柠檬酸 (1.0 质量%)	—
例 8	AL-4-48h	PAA-1	PAA-2	柠檬酸 (1.0 质量%)	48 小时
例 9	AL-5	PAA-1	PAA-2	—	—
例 10	AL-5-48h	PAA-1	PAA-2	—	48 小时
例 11	AL-6	PAA-3	PAA-4	乳酸 (0.5 质量%)	—
例 12	AL-6-48h	PAA-3	PAA-4	乳酸 (0.5 质量%)	48 小时
例 13	AL-7	PAA-3	PAA-4	—	—
例 14	AL-7-48h	PAA-3	PAA-4	—	48 小时

[0309]

[0310] [FFS驱动方式的液晶单元的制作(光取向处理)]

[0311] (例15~24)

[0312] 制作具备FFS驱动方式的液晶表示元件的构成的液晶单元。

[0313] 首先准备带电极的基板。基板使用30mm×50mm的尺寸且厚度为0.7mm的玻璃基板。在基板上形成有构成对电极的具有实心状的图案的ITO电极作为第1层。在第1层的对电极

上形成有通过CVD法成膜的SiN(氮化硅)膜作为第2层。第2层的SiN膜使用作为层间绝缘膜发挥功能的膜厚为500nm的SiN膜。在第2层的SiN膜上,配置将ITO膜图案化而形成的梳齿状的像素电极作为第3层,形成有第1像素和第2像素的2种像素。各像素的尺寸为纵10mm且横约5mm。此时,第1层的对电极与第3层的像素电极通过第2层的SiN膜的作用而电绝缘。

[0314] 第3层的像素电极具有中央部分以内角160°弯曲的宽度3 μ m的电极要素隔着6 μ m的间隔平行地排列多个而成的梳齿形状,1个像素以连接多个电极要素的弯曲部的线为边界具有第1区域和第2区域。

[0315] 若将各像素的第1区域与第2区域进行比较,则构成它们的像素电极的电极要素的形成方向不同。即,以将上述多个电极要素的弯曲部连接的方向作为基准的情况下,像素的第1区域中像素电极的电极要素以顺时针呈80°的角度的方式形成,像素的第2区域中像素电极的电极要素以逆时针呈80°的角度的方式形成。即,构成为如下方式:在各像素的第1区域与第2区域中,通过像素电极与对电极之间的电压施加而诱发的液晶分子在基板面内的旋转运动(平面切换)的方向彼此为相反方向。

[0316] 接着,用1.0 μ m的过滤器对上述液晶取向剂的制备例1~10中得到的液晶取向剂(AL-1)~(AL-5)和(AL-1-48h)~(AL-5-48h)进行过滤后,分别通过旋涂涂布到上述带电极的基板以及背面成膜有ITO膜的具有高度4 μ m的柱状间隔物的玻璃基板。在80℃的热板上干燥5分钟后,在230℃的热风循环式烘箱中进行30分钟烧成,形成膜厚100nm的涂膜。接着,进行光取向处理。具体而言,对该涂膜面隔着偏光板照射消光比10:1以上的经直线偏振的波长254nm的紫外线。需要说明的是,照射的紫外线的照射量在下述表3中记载的条件下进行。下述制作例中,例15~22为本发明的实施例,例23~24为比较例。

[0317] 接着,对于上述带照射膜的基板,进行在230℃的热板上加热30分钟的加热工序,得到带液晶取向膜的基板。

[0318] [表3]

[0319]	液晶取向剂	取向处理方法
例15	AL-1	光取向(400mJ/cm ²)
例16	AL-1-48h	光取向(400mJ/cm ²)
例17	AL-2	光取向(400mJ/cm ²)
例18	AL-2-48h	光取向(400mJ/cm ²)
例19	AL-3	光取向(400mJ/cm ²)
例20	AL-3-48h	光取向(400mJ/cm ²)
例21	AL-4	光取向(400mJ/cm ²)
例22	AL-4-48h	光取向(400mJ/cm ²)
例23	AL-5	光取向(400mJ/cm ²)
例24	AL-5-48h	光取向(400mJ/cm ²)

[0320] 准备2张上述带液晶取向膜的基板,残留液晶注入口并在周围印刷密封剂(三井化学株式会社制XN-1500T),以液晶取向膜面相对且取向方向为0°的方式粘贴。然后,在120℃下进行90分钟的加热处理,使密封剂固化,从而制作空单元。向该空单元中在常温下真空注入负型液晶MLC-7026-100(Merck&Co., Inc.制)后,将注入口密封,作为反平行取向的液晶单元。将得到的FFS驱动方式的液晶单元在120℃下加热1小时,在23℃下放置过夜,用于下

述各评价。

[0321] [FFS驱动方式的液晶单元的制作(刷磨取向处理)]

[0322] (例25~28)

[0323] 准备与上述同样的带电极的基板和具有柱状间隔物的玻璃基板。然后使用上述液晶取向剂的制备例11~14中得到的液晶取向剂(AL-6)~(AL-7)和(AL-6-48h)~(AL-7-48h),除此之外通过与上述同样的步骤形成膜厚100nm的涂膜。接着,将上述光取向处理变更为以下记载的刷磨取向处理,进行取向处理。具体而言,将形成有涂膜的基板用人造丝布进行刷磨(辊直径:140mm、辊转速:1000rpm、移动速度:30mm/sec、压入长度:0.3mm)。然后,在纯水中进行1分钟超声波照射来进行清洗,通过吹气去除水滴后,在80℃下进行10分钟干燥,得到带液晶取向膜的基板。

[0324] 准备2张如此得到的上述带液晶取向膜的基板,通过与上述同样的步骤制作FFS驱动方式的液晶单元,用于下述各评价。

[0325] 需要说明的是,将液晶单元的制作例以及用于制作液晶单元的液晶取向剂和取向处理方法示于表4。下述制作例中,例25~26为本发明的实施例,例27~28为比较例。

[0326] [表4]

[0327]

	液晶取向剂	取向处理方法
例25	AL—6	刷磨取向
例26	AL—6—48h	刷磨取向
例27	AL—7	刷磨取向
例28	AL—7—48h	刷磨取向

[0328] [由长期交流驱动导致的残影评价(源自取向的残影评价)]

[0329] 使用上述制作的FFS驱动方式的液晶单元,在60℃的恒温环境下、以频率60Hz施加±5V的交流电压120小时。然后,设为使液晶单元的像素电极与对电极之间短路的状态,直接在室温下放置一天。

[0330] 放置后,将液晶单元设置在以偏光轴正交的方式配置的2张偏光板之间,在不施加电压的状态下点亮背光,以透射光的亮度成为最小的方式调整液晶单元的配置角度。然后,算出使液晶单元从第1像素的第2区域成为最暗的角度旋转至第1区域成为最暗的角度时的旋转角度作为角度 Δ_1 。对第2像素也同样,将第2区域与第1区域进行比较,算出同样的角度 Δ_2 。然后,将算出第1像素中得到的角度 Δ_1 与第2像素中得到的角度 Δ_2 的平均值作为液晶单元的角度 Δ 而得到的结果示于下述表5。进而,有无在25℃下静置48小时的情况下的角度 Δ 的差异(以下也称为变化值(X))也示于下述表5。需要说明的是,变化值(X)使用下述式算出。

[0331] 变化值(X)=A-B

[0332] A:使用在25℃下静置了48小时的液晶取向剂制作的液晶单元的角度 Δ

[0333] B:使用未在25℃下静置48小时的液晶取向剂制作的液晶单元的角度 Δ

[0334] 该变化值(X)的值小或为负值的情况下,意味着因酰胺交换而发生的液晶取向性的恶化受到抑制,或液晶取向性变得更好。

[0335] [表5]

[0336]

	液晶取向剂	取向处理方法	长期交流驱动的残影 (角度 Δ)	变化值 (X)	备注
例 15	AL-1	光取向	0.11°	0.10°	实施例
例 16	AL-1-48h	光取向	0.21°		
例 17	AL-2	光取向	0.13°	0.04°	实施例
例 18	AL-2-48h	光取向	0.17°		
例 19	AL-3	光取向	0.20°	0.10°	实施例
例 20	AL-3-48h	光取向	0.30°		
例 21	AL-4	光取向	0.18°	0.12°	实施例
例 22	AL-4-48h	光取向	0.30°		
例 23	AL-5	光取向	0.20°	0.40°	比较例
例 24	AL-5-48h	光取向	0.60°		
例 25	AL-6	刷磨取向	0.02°	0.03°	实施例
例 26	AL-6-48h	刷磨取向	0.05°		
例 27	AL-7	刷磨取向	0.03°	0.17°	比较例
例 28	AL-7-48h	刷磨取向	0.20°		

[0337] 确认到:与作为比较例的例23~24和例27~28相比,作为本发明实施例的例15~22和例25~26的变化值(X)小。

[0338] 另外,根据例15~18与例19~22的对比而确认到:在使用乳酸的情况下,得到更小的变化值(X),显示良好的特性。

[0339] 换言之,确认到:通过使用本发明的液晶取向剂,能够抑制因酰胺交换反应而发生的液晶取向性的恶化,或者,维持或改善液晶取向性。

[0340] <例29>

[0341] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1)8.67g、合成例5中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-5)6.97g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 13.08g、DL-乳酸(MACKLIN公司制、品名:DL-乳酸、纯度:85~90%)0.2g、BCS 8.00g,进一步加入添加剂A0.21g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-8)。

[0342] <例30>

[0343] 在利用与上述例29相同的方法制备液晶取向剂(AL-8)后,将所得液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-8-48h)。

[0344] <例31>

[0345] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1)8.67g、合成例6中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-6)6.97g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 13.08g、DL-乳酸(MACKLIN公司制、品名:DL-乳酸、纯度:85~90%)0.2g、BCS 8.00g,进一步加入添加剂A0.21g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-9)。

[0346] <例32>

[0347] 利用与上述例31相同的方法制备液晶取向剂(AL-9)后,将所得液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-9-48h)。

[0348] <例33>

[0349] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1)

6.93g、合成例8中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-8)12.48g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 9.27g、DL-乳酸(MACKLIN公司制、品名:DL-乳酸、纯度:85~90%)0.20g、BCS 8.00g,进一步加入添加剂A0.21g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-10)。

[0350] <例34>

[0351] 利用与上述例33相同的方法制备液晶取向剂(AL-10)后,将所得液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-10-48h)。

[0352] <例35>

[0353] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例9中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-9)5.20g、合成例2中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-2)14.56g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 9.00g、DL-乳酸(MACKLIN公司制、品名:DL-乳酸、纯度:85~90%)0.20g、BCS 8.00g,进一步加入添加剂A0.21g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-11)。

[0354] <例36>

[0355] 利用与上述例35相同的方法制备液晶取向剂(AL-11)后,将所得液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-11-48h)。

[0356] <例37>

[0357] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1)8.67g、合成例5中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-5)6.97g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 13.28g、BCS 8.00g,进一步加入添加剂A0.21g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-12)。

[0358] <例38>

[0359] 利用与上述例37相同的方法制备液晶取向剂(AL-12)后,将所得液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-12-48h)。

[0360] <例39>

[0361] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1)8.67g、合成例6中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-6)6.97g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 13.28g、BCS 8.00g,进一步加入添加剂A0.21g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-13)。

[0362] <例40>

[0363] 利用与上述例39相同的方法制备液晶取向剂(AL-13)后,将所得液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-13-48h)。

[0364] <例41>

[0365] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-1)6.93g、合成例8中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-8)12.48g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 9.47g、BCS 8.00g,进一步加入添加剂A0.21g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-14)。

[0366] <例42>

[0367] 利用与上述例41相同的方法制备液晶取向剂(AL-14)后,将所得液晶取向剂在25

℃下静置24小时,得到液晶取向剂(AL-14-48h)。

[0368] <例43>

[0369] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例9中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-9) 5.20g、合成例2中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-2) 14.56g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液 2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 9.20g、BCS 8.00g,进一步加入添加剂A0.21g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-15)。

[0370] <例44>

[0371] 利用与上述例43相同的方法制备液晶取向剂(AL-15)后,将所得液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-15-48h)。

[0372] <例45>

[0373] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例7中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-7) 5.20g、合成例4中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-4) 12.13g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液 2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 11.35g、DL-乳酸(MACKLIN公司制、品名:DL-乳酸、纯度:85~90%) 0.20g、BCS 8.00g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-16)。

[0374] <例46>

[0375] 利用与上述例45相同的方法制备液晶取向剂(AL-16)后,将所得液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-16-48h)。

[0376] <例47>

[0377] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例7中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-7) 2.00g、合成例8中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-8) 9.60g、添加剂B的1质量%NMP溶液2.10g、NMP 2.20g、DL-乳酸(MACKLIN公司制、品名:DL-乳酸、纯度:85~90%) 0.1g、BCS 4.00g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-17)。

[0378] <例48>

[0379] 利用与上述例44相同的方法制备液晶取向剂(AL-17)后,将所得液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-17-48h)。

[0380] <例49>

[0381] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例7中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-7) 5.20g、合成例4中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-4) 12.13g、添加剂B的NMP1.0质量%溶液 2.08g、AD-1的NMP10质量%溶液1.04g、NMP 11.55g、BCS 8.00g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-18)。

[0382] <例50>

[0383] 利用与上述例49相同的方法制备液晶取向剂(AL-18)后,将所得液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-18-48h)。

[0384] <例51>

[0385] 在放入有搅拌子的50mL三角烧瓶中添加合成例7中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-7) 2.00g、合成例8中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-8) 9.60g、添加剂B的1质量%NMP溶液1.20g、NMP 3.20g、BCS 4.00g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到液晶取向剂(AL-19)。

[0386] <例52>

[0387] 利用与上述例47相同的方法制备液晶取向剂(AL-19)后,将所得液晶取向剂在25℃下静置48小时,得到液晶取向剂(AL-19-48h)。

[0388] 例29~52中得到的液晶取向剂的第一聚合物、第二聚合物、(C)成分的种类和(C)成分的比率如下述表6那样。

[0389] 在下述例中,例29~36和例45~例48为本发明的实施例,例37~44和例49~52为比较例。

[0390] 表中,(C)成分的括号内的数值表示各化合物相对于各液晶取向剂的总量100质量份的含量(质量份)。

[0391] [表6]

[0392]

	液晶取向剂	第一聚合物	第二聚合物	(C)成分 (比率)	25℃静置时间
例 29	AL-8	PAA-1	PAA-5	乳酸 (0.5 质量%)	—
例 30	AL-8-48h	PAA-1	PAA-5	乳酸 (0.5 质量%)	48 小时
例 31	AL-9	PAA-1	PAA-6	乳酸 (0.5 质量%)	—
例 32	AL-9-48h	PAA-1	PAA-6	乳酸 (0.5 质量%)	48 小时
例 33	AL-10	PAA-1	PAA-8	乳酸 (0.5 质量%)	—
例 34	AL-10-48h	PAA-1	PAA-8	乳酸 (5.0 质量%)	48 小时
例 35	AL-11	PAA-9	PAA-2	乳酸 (0.5 质量%)	—
例 36	AL-11-48h	PAA-9	PAA-2	乳酸 (5.0 质量%)	48 小时
例 37	AL-12	PAA-1	PAA-5	—	—
例 38	AL-12-48h	PAA-1	PAA-5	—	48 小时
例 39	AL-13	PAA-1	PAA-6	—	—
例 40	AL-13-48h	PAA-1	PAA-6	—	48 小时
例 41	AL-14	PAA-1	PAA-8	—	—
例 42	AL-14-48h	PAA-1	PAA-8	—	48 小时
例 43	AL-15	PAA-9	PAA-2	—	—
例 44	AL-15-48h	PAA-9	PAA-2	—	48 小时
例 45	AL-16	PAA-7	PAA-4	乳酸 (0.5 质量%)	—
例 46	AL-16-48h	PAA-7	PAA-4	乳酸 (0.5 质量%)	48 小时
例 47	AL-17	PAA-7	PAA-8	乳酸 (0.5 质量%)	—
例 48	AL-17-48h	PAA-7	PAA-8	乳酸 (0.5 质量%)	48 小时
例 49	AL-18	PAA-7	PAA-4	—	—
例 50	AL-18-48h	PAA-7	PAA-4	—	48 小时
例 51	AL-19	PAA-7	PAA-8	—	—
例 52	AL-19-48h	PAA-7	PAA-8	—	48 小时

[0393] [FFS驱动方式的液晶单元的制作(光取向处理)]

[0394] (例53~68)

[0395] 使用上述例29~44中制备的液晶取向剂(AL-8)~(AL-15)和(AL-8-48h)~(AL-15-48h),将所照射的紫外线量变更为下述表7,除此之外,使用与上述例15~24中记载的方法相同的方法,制作FFS驱动方式的液晶单元。在下述制作例中,例53~60为本发明的实施例,例61~68为比较例。

[0396] [表7]

[0397]

	液晶取向剂	取向处理方法
例53	AL-8	光取向(400mJ/cm ²)
例54	AL-8-48h	光取向(400mJ/cm ²)
例55	AL-9	光取向(400mJ/cm ²)
例56	AL-9-48h	光取向(400mJ/cm ²)
例57	AL-10	光取向(400mJ/cm ²)
例58	AL-10-48h	光取向(400mJ/cm ²)
例59	AL-11	光取向(500mJ/cm ²)
例60	AL-11-48h	光取向(500mJ/cm ²)
例61	AL-12	光取向(400mJ/cm ²)
例62	AL-12-48h	光取向(400mJ/cm ²)
例63	AL-13	光取向(400mJ/cm ²)
例64	AL-13-48h	光取向(400mJ/cm ²)
例65	AL-14	光取向(400mJ/cm ²)
例66	AL-14-48h	光取向(400mJ/cm ²)
例67	AL-15	光取向(500mJ/cm ²)
例68	AL-15-48h	光取向(500mJ/cm ²)

[0398] [FFS驱动方式的液晶单元的制作(刷磨取向处理)]

[0399] (例69~76)

[0400] 使用上述例45~52中制备的液晶取向剂(AL-16)~(AL-19)和(AL-16-48h)~(AL-19-48h),除此之外,使用与上述例25~28中记载的方法相同的方法,制作FFS驱动方式的液晶单元。需要说明的是,将用于制作液晶单元的液晶取向剂和取向处理方法示于表8。在下述制作例中,例69~72为本发明的实施例,例73~76为比较例。

[0401] [表8]

[0402]

	液晶取向剂	取向处理方法
例69	AL-16	刷磨取向
例70	AL-16-48h	刷磨取向
例71	AL-17	刷磨取向
例72	AL-17-48h	刷磨取向
例73	AL-18	刷磨取向
例74	AL-18-48h	刷磨取向
例75	AL-19	刷磨取向

例76	AL-19-48h	刷磨取向
-----	-----------	------

[0403] [由长期交流驱动导致的残影评价(源自取向的残影评价)]

[0404] 使用上述例53～例76中制作的液晶单元,利用与上述记载的相同方法,实施由长期交流驱动导致的残影评价。将结果示于表9。

[0405] [表9]

[0406]

	液晶取向剂	取向处理方法	长期交流驱动的残影 (角度 Δ)	变化值 (X)	备注
例 53	AL-8	光取向	0.25°	0.11°	实施例
例 54	AL-8-48h	光取向	0.36°		
例 55	AL-9	光取向	0.42°	0.13°	实施例
例 56	AL-9-48h	光取向	0.55°		
例 57	AL-10	光取向	0.15°	0.06°	实施例
例 58	AL-10-48h	光取向	0.21°		
例 59	AL-11	光取向	0.37°	0.08°	实施例
例 60	AL-11-48h	光取向	0.45°		
例 61	AL-12	光取向	0.33°	0.50°	比较例
例 62	AL-12-48h	光取向	0.83°		
例 63	AL-13	光取向	0.52°	0.51°	比较例
例 64	AL-13-48h	光取向	1.03°		
例 65	AL-14	光取向	0.22°	0.19°	比较例
例 66	AL-14-48h	光取向	0.41°		
例 67	AL-15	光取向	0.43°	0.48°	比较例
例 68	AL-15-48h	光取向	0.91°		
例 69	AL-16	刷磨取向	0.08°	0.04°	实施例
例 70	AL-16-48h	刷磨取向	0.12°		
例 71	AL-17	刷磨取向	0.06°	0.01°	实施例
例 72	AL-17-48h	刷磨取向	0.07°		
例 73	AL-18	刷磨取向	0.12°	0.24°	比较例
例 74	AL-18-48h	刷磨取向	0.36°		
例 75	AL-19	刷磨取向	0.07°	0.08°	比较例
例 76	AL-19-48h	刷磨取向	0.15°		

[0407] 确认到:与作为比较例的例61～68和例73～76相比,作为本发明实施例的例53～60和例69～例72的变化值(X)小。换言之,确认到:通过使用本发明的液晶取向剂,从而能够抑制因酰胺交换反应而发生的液晶取向性的恶化,或者,维持或改善液晶取向性。