



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115380244 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 08

(21) 申请号 202180026171.X

(22) 申请日 2021.03.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115380244 A

(43) 申请公布日 2022.11.22

(30) 优先权数据
2020-060306 2020.03.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/011521 2021.03.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/200291 JA 2021.10.07

(73) 专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 丰田美希 军司里枝

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.
G02F 1/1337 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(56) 对比文件
TW 200406623 A, 2004.05.01
JP 2009175684 A, 2009.08.06
WO 2016047771 A1, 2016.03.31
JP 2016186568 A, 2016.10.27

审查员 李国斌

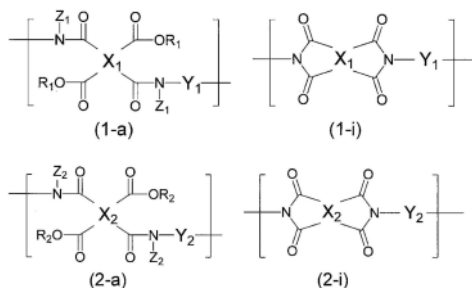
权利要求书5页 说明书30页

(54) 发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜、以及液晶显示元件

(57) 摘要

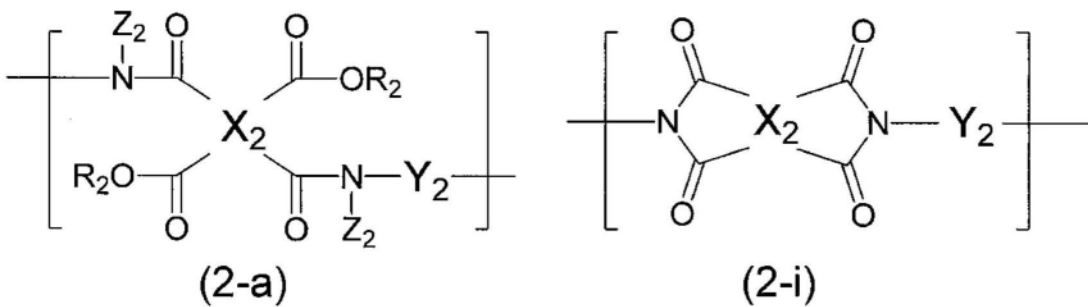
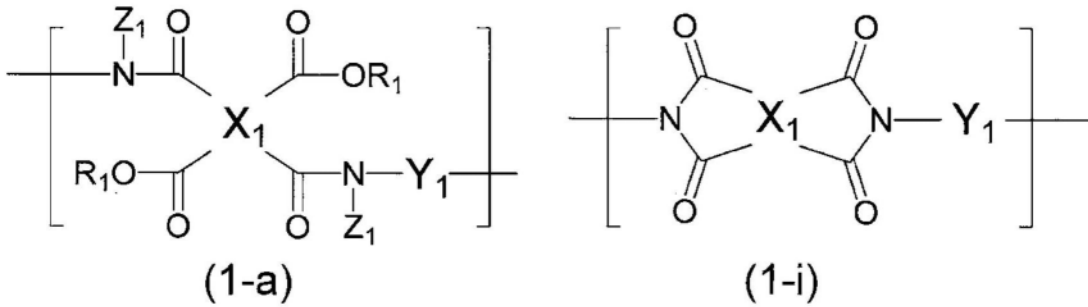
本发明提供一种液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜以及使用了该液晶取向膜的液晶显示元件,所述液晶取向剂能得到即使长时间暴露于高温高湿下后电压保持率也高,此外蓄积的电荷的缓和快,残像特性优异的液晶取向膜。本发明还提供一种液晶取向剂,由该液晶取向剂得到的液晶取向膜以及使用了该液晶取向膜的液晶显示元件,所述液晶取向剂能得到具有高光透射率的液晶取向膜。本发明的液晶取向剂含有具有第一重复单元(a1)和第二重复单元(a2)的聚合物成分,所述第一重复单元(a1)选自由下述式(1-a)所示的重复单元和下述式(1-i)所示的重复单元构成的组中,所述第二重复单元(a2)选自由下述式(2-a)所示的重复单元和下述式(2-i)所示的重复单元构成的组中。(各取代基的含义如说明书所记载的那样。)



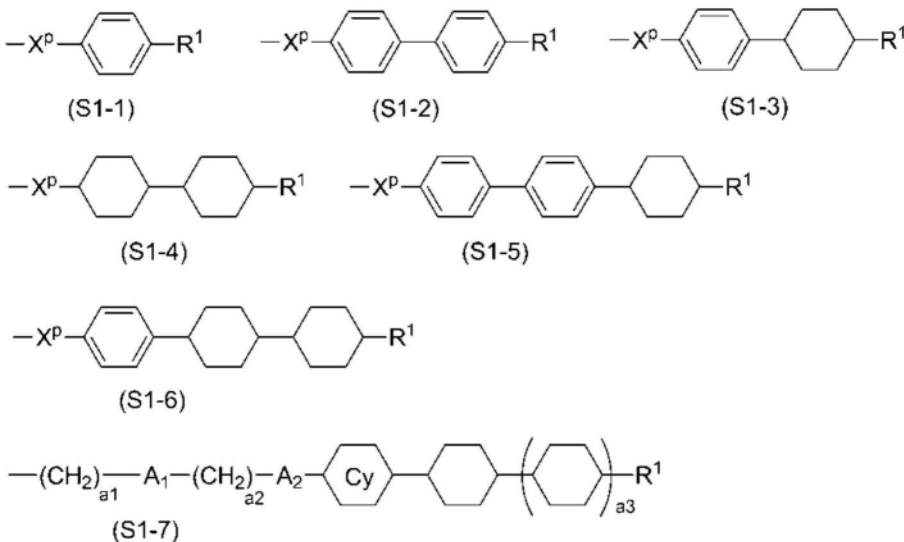
1. 一种液晶取向剂,其含有具有第一重复单元 (a1) 和第二重复单元 (a2) 的聚合物成分,

所述第一重复单元 (a1) 选自由下述式 (1-a) 所示的重复单元和下述式 (1-i) 所示的重复单元构成的组中,

所述第二重复单元 (a2) 选自由下述式 (2-a) 所示的重复单元和下述式 (2-i) 所示的重复单元构成的组中,

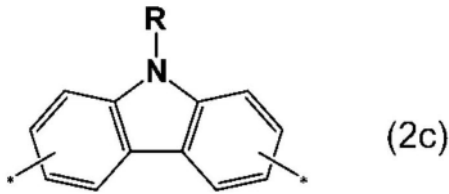


式中, X_1 、 X_2 表示四价有机基团; Y_1 表示具有下述式 (S1-1) ~ (S1-7) 所示的结构中的任意结构的二价有机基团; Y_2 表示下述式 (2c) 所示的二价有机基团; 两个 R_1 、 R_2 分别独立地表示氢原子或一价有机基团; 两个 Z_1 、 Z_2 分别独立地表示氢原子或一价有机基团,



式 (S1-1) ~ (S1-7) 中, R^1 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; X^p 表示 $-(CH_2)_a-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-N(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$, 所述 $-(CH_2)_a-$ 中, a 为整数 1 ~ 15; A_1 表示氧原子或 $-COO-*$, 其中, 带有 “*” 的键合键与 $(CH_2)_{a_2}$ 键合; A_2 表示氧原子或 $-$

COO—,其中,带有“*”的键合键与 $(\text{CH}_2)_{a_2}$ 键合; a_1 、 a_3 分别独立地为整数0或1, a_2 为整数1~10,Cy表示1,4-亚环己基或1,4-亚苯基,



式(2c)中,R表示氢原子或一价有机基团;*表示键合键。

2.根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,

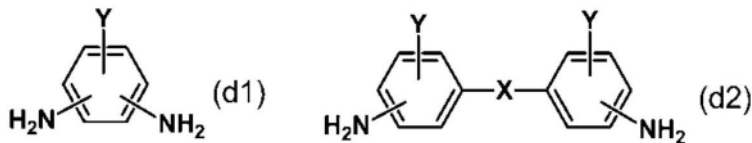
所述聚合物成分含有选自由在同一分子内具有所述重复单元(a1)和所述重复单元(a2)的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物构成的组中的至少一种聚合物。

3.根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,

所述聚合物成分含有聚合物(P-a1)与聚合物(P-a2)的混合物,所述(P-a1)为选自由具有所述重复单元(a1)的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物构成的组中的至少一种聚合物,所述(P-a2)为选自由具有所述重复单元(a2)的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物构成的组中的至少一种聚合物。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的液晶取向剂,其中,

在所述式(1-a)和所述式(1-i)中, Y_1 为源自下述式(d1)或式(d2)所示的二胺的二价有机基团,



式(d1)、式(d2)中,X表示单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NHC}=\text{O}-$ 、或 $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OCO}-$ 的二价有机基团;m为整数1~8;Y表示所述式(S1-1)~(S1-7)中的任意结构;在所述式(d2)中,两个Y任选地彼此相同或不同。

5.根据权利要求1~3中任一项所述的液晶取向剂,其中,

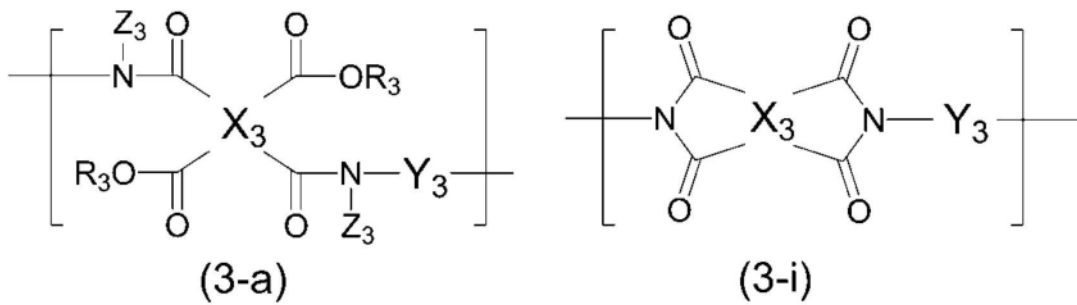
在所述式(2c)中,R表示氢原子、碳原子数1~12的烷基、烷氧基烷基或苯基。

6.根据权利要求1~3中任一项所述的液晶取向剂,其中,

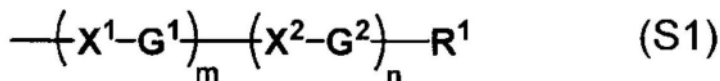
在所述式(2-a)和所述式(2-i)中, Y_2 为从选自由3,6-二氨基咪唑、9-甲基-3,6-二氨基咪唑、9-乙基-3,6-二氨基咪唑以及9-苯基-3,6-二氨基咪唑构成的组中的咪唑去除两个氨基而成的基团。

7.根据权利要求1~3中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述聚合物成分还具有第三重复单元(a3),所述第三重复单元(a3)选自由下述式(3-a)所示的重复单元和下述式(3-i)所示的重复单元构成的组中,



式中, X_3 表示四价有机基团; Y_3 表示二价有机基团, 表示除了具有式 (S1) ~ (S3) 所示的结构的二价有机基团和所述式 (2c) 所示的二价有机基团以外的二价有机基团; 两个 R_3 、两个 Z_3 分别与式 (1-a) 的 R_1 、 Z_1 同义,



式 (S1) 中, X^1 和 X^2 分别独立地表示单键、 $\text{---}(\text{CH}_2)_a\text{---}$ 、 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 $\text{---CON}(\text{CH}_3)\text{---}$ 、 ---NH--- 、 ---O--- 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 或 $\text{---}((\text{CH}_2)_{a1}\text{---A}_1)_{m1}\text{---}$, 所述 $\text{---}(\text{CH}_2)_a\text{---}$ 中, a 为整数 1 ~ 15; 所述 $\text{---}((\text{CH}_2)_{a1}\text{---A}_1)_{m1}\text{---}$ 中, a_1 为整数 1 ~ 15, A_1 表示 ---O--- 或 ---COO--- , m_1 为整数 1 ~ 2; G^1 和 G^2 分别独立地表示选自自由碳原子数 6 ~ 12 的二价芳香族基团和碳原子数 3 ~ 8 的二价脂环式基团构成的组中的二价环状基团; 所述环状基团上的任意氢原子任选地被取代; m 和 n 分别独立地为整数 0 ~ 3, $m+n$ 为 1 ~ 6; R^1 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, 形成 R^1 的任意氢原子任选地被氟原子取代; 在存在多个 X^1 、 X^2 、 G^1 、 G^2 、 a_1 、 m_1 以及 A_1 的情况下, 存在多个的 X^1 、 X^2 、 G^1 、 G^2 、 a_1 、 m_1 以及 A_1 分别独立地具有上述定义,



式 (S2) 中, X^3 表示单键、 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 $\text{---CO---N}(\text{CH}_3)\text{---}$ 、 ---NH--- 、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---COO--- 或 ---OCO--- ; R^2 表示碳原子数 1 ~ 20 的烷基或碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基烷基, 形成 R^2 的任意氢原子任选地被氟原子取代,



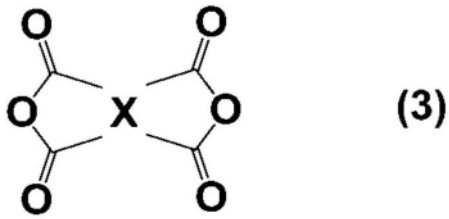
式 (S3) 中, X^4 表示 ---CONH--- 、 ---NHCO--- 、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---COO--- 或 ---OCO--- ; R^3 表示具有甾体骨架的结构。

8. 根据权利要求 7 所述的液晶取向剂, 其中,

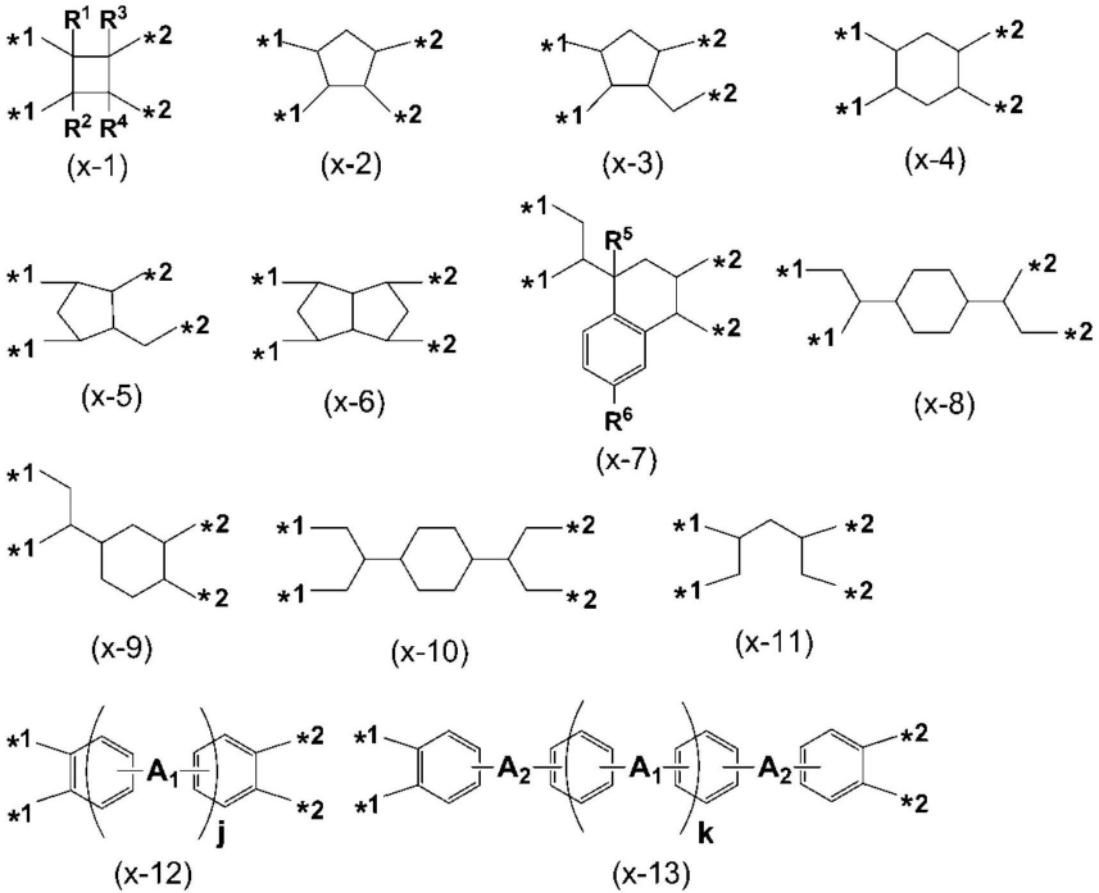
所述聚合物成分含有聚合物 (P-a1+a2) 与聚合物 (P-a1+a3) 的混合物, 所述 (P-a1+a2) 为选自由在同一分子内具有所述第一重复单元 (a1) 和所述第二重复单元 (a2) 的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物构成的组中的至少一种聚合物, 所述 (P-a1+a3) 为选自由在同一分子内具有所述第一重复单元 (a1) 和所述第三重复单元 (a3) 的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物构成的组中的至少一种聚合物。

9. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的液晶取向剂, 其中,

所述聚合物成分由选自由使用含有下述式 (3) 所示的四羧酸二酐或其衍生物的四羧酸成分得到的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物构成的组中的至少一种聚合物构成,



式(3)中,X表示选自由下述(x-1)~(x-13)构成的组中的结构,



(x-1)~(x-13)中, $R^1 \sim R^4$ 分别独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团或苯基; R^5 和 R^6 分别独立地表示氢原子或甲基; j 和 k 为整数0或1, A_1 和 A_2 分别独立地表示单键、-O-、-CO-、-COO-、亚苯基、磺酰基、或酰胺基;*1为与一方的酸酐基键合的键合键,*2为与另一方的酸酐基键合的键合键;在所述式(x-13)中,两个 A_2 任选地彼此相同或不同。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述液晶取向剂还含有选自由具有异氰酸酯基或环碳酸酯基的化合物、具有低级烷氧基烷基的化合物以及具有嵌段异氰酸酯基的化合物构成的组中的至少一种交联性化合物。

11. 根据权利要求3所述的液晶取向剂,其中,

所述聚合物(P-a2)的含量相对于所述聚合物(P-a1)的含量的质量比率为5/95~95/5。

12. 一种液晶取向膜,其是使用如权利要求1~11中任一项所述的液晶取向剂而形成的。

13. 一种液晶显示元件,其具备如权利要求12所述的液晶取向膜。

14. 一种液晶显示元件的制造方法,其为如下的方法:

将如权利要求1~11中任一项所述的液晶取向剂涂布于具有导电膜的一对基板上而形成涂膜,以所述涂膜隔着液晶分子的层相对的方式对置配置而形成液晶盒,在向所述一对基板所具有的导电膜间施加了电压的状态下,对所述液晶盒进行光照射。

液晶取向剂、液晶取向膜、以及液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜、以及具有该液晶取向膜的液晶显示元件。

背景技术

[0002] 以往,作为液晶显示元件,电极结构、使用的液晶分子的物性等不同的各种驱动方式正在开发,例如已知TN(Twisted Nematic:扭曲向列)型、STN(Super Twisted Nematic:超扭曲向列)型、VA(Vertical Alignment:垂直取向)型、IPS型(In Plane Switching:平面转换)、FFS(Fringe Field Switching:边缘场开关)型等各种显示元件。这些液晶显示元件具有用于使液晶分子取向的液晶取向膜。作为液晶取向膜的材料,例如已知聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺等。

[0003] 在作为液晶显示元件的驱动方式之一的VA型的液晶显示元件中,已知预先向液晶组合物中添加光聚合性化合物,并且使用聚酰亚胺系等垂直取向膜,对液晶盒一边施加电压一边照射紫外线,由此加快液晶的响应速度的技术(PSA(Polymer Sustained Alignment:聚合物稳定取向)方式元件)(例如,参照专利文献1和非专利文献1)。

[0004] 另一方面,在此种的液晶显示元件中,当在液晶盒内蓄积静电或者,此外电荷因施加通过驱动产生的正负非对称电压而在液晶盒内蓄积时,这些蓄积的电荷作为液晶取向的紊乱、残像而对显示造成影响,显著降低液晶元件的显示品质等级。作为解决这样的问题的液晶取向膜,在专利文献2中提出了具有吡咯结构的聚酰亚胺系液晶取向膜。

[0005] 此外,近年来,大画面且高精细的液晶电视广泛实用化,就这样的用途中的液晶显示元件而言,与迄今为止的主要显示文字、静止图像的显示器用途相比,对残像的要求变得更严格,并且要求能耐受严酷的使用环境下的长期使用的特性。因此,在此使用的液晶取向膜需要与以往相比可靠性高,关于液晶取向膜的电特性,要求不仅初期特性良好,例如,即使长时间暴露于高温高湿下后,也维持良好的特性。作为解决这样的问题的液晶取向膜,在专利文献3中,提出了具有二苯胺结构的聚酰亚胺系液晶取向膜。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2003—307720号公报

[0009] 专利文献2:国际公开2019/013339号公报

[0010] 专利文献3:国际公开2009/093709号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:K.Hanaoka,SID 04DIGEST,P1200—1202

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 再者,在4K、8K这样超高精细的液晶显示元件中,黑矩阵(BM:black matrix)、TFT

等的占有率变大,面板的开口率会降低,因此显示部的透射率的提高受到重视。

[0015] 鉴于上述的情况,本发明的目的在于,提供一种液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜以及使用了该液晶取向膜的液晶显示元件,所述液晶取向剂能得到即使长时间暴露于高温高湿下后电压保持率也高,此外蓄积的电荷的缓和快,残像特性优异的液晶取向膜。

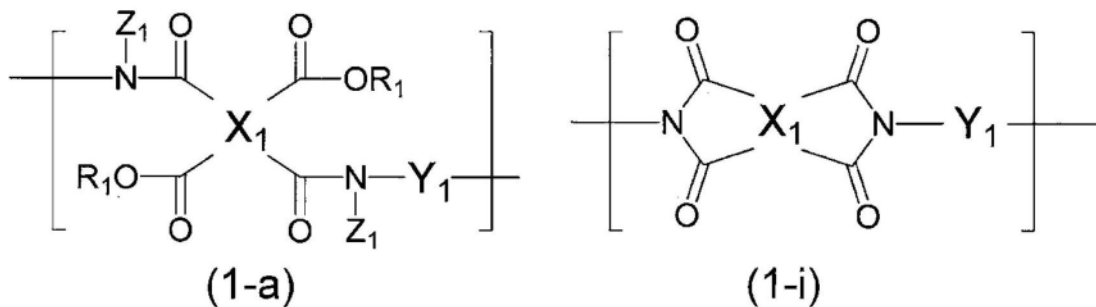
[0016] 其目的还在于,提供一种液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜以及使用了该液晶取向膜的液晶显示元件,所述液晶取向剂能得到具有高光透射率的液晶取向膜。

[0017] 用于解决问题的方案

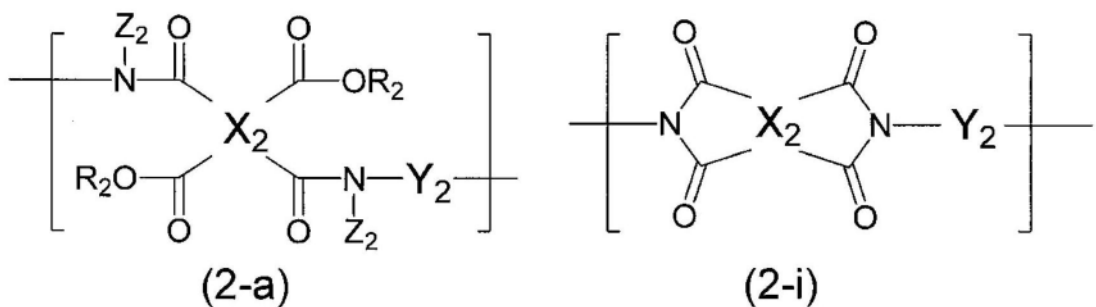
[0018] 本发明人为了实现上述问题进行了深入研究,结果发现,含有特定的成分的液晶取向剂用于实现上述的目的是有效的,从而完成了本发明。

[0019] 本发明基于该见解,以下述内容为主旨。

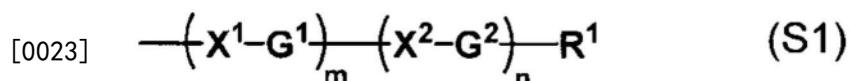
[0020] 一种液晶取向剂,其含有具有第一重复单元(a1)和第二重复单元(a2)的聚合物成分,所述第一重复单元(a1)选自由下述式(1-a)所示的重复单元和下述式(1-i)所示的重复单元构成的组中,所述第二重复单元(a2)选自由下述式(2-a)所示的重复单元和下述式(2-i)所示的重复单元构成的组中。



[0021]

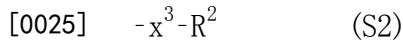


[0022] (X₁、X₂表示四价有机基团。Y₁表示具有下述式(S1)~(S3)所示的结构中的任意结构的二价有机基团。Y₂表示下述式(2c)所示的二价有机基团。两个R₁、R₂分别独立地表示氢原子或一价有机基团。两个Z₁、Z₂分别独立地表示氢原子或一价有机基团。)

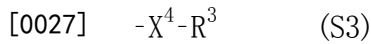


[0024] (X¹和X²分别独立地表示单键、-(CH₂)_a- (a为整数1~15)、-CONH-、-NHC0-、-CON(CH₃)-、-NH-、-0-、-C00-、-0C0-或-((CH₂)_{a1}-A₁)_{m1}-。其中,a1为整数1~15,A₁表示-0-或-C00-,m₁为整数1~2。G¹和G²分别独立地表示选自由碳原子数6~12的二价芳香族基团和碳原子数3~8的二价脂环式基团构成的组中的二价环状基团。

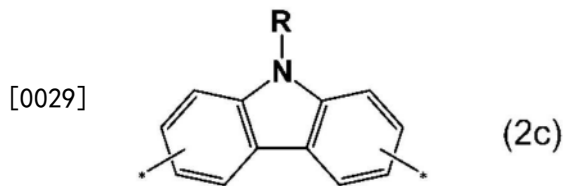
上述环状基团上的任意氢原子任选地被取代。 m 和 n 分别独立地为整数 $0 \sim 3$, $m+n$ 为 $1 \sim 6$, 优选为 $1 \sim 4$ 。 R^1 表示碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷基、碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷氧基或碳原子数 $2 \sim 20$ 的烷氧基烷基, 形成 R^1 的任意氢原子任选地被氟原子取代。在存在多个 X^1 、 X^2 、 G^1 、 G^2 、 a_1 、 m_1 以及 A_1 的情况下, 存在多个的 X^1 、 X^2 、 G^1 、 G^2 、 a_1 、 m_1 以及 A_1 分别独立地具有上述定义。)



[0026] (X^3 表示单键、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC}=\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OC}=\text{O}-$ 。 R^2 表示碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷基或碳原子数 $2 \sim 20$ 的烷氧基烷基, 形成 R^2 的任意氢原子任选地被氟原子取代。)



[0028] (X^4 表示 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC}=\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OC}=\text{O}-$ 。 R^3 表示具有甾体骨架的结构。)



[0030] (R表示氢原子或一价有机基团。*表示键合键。)

[0031] 需要说明的是, 在本说明书中, *在任意情况下均表示键合键。Boc表示叔丁氧基羰基。作为卤素原子, 可列举出: 氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。作为氨基甲酸酯系保护基, 可列举出叔丁氧基羰基、9-芴甲氧基羰基。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明的液晶取向剂, 能得到即使长时间暴露于高温高湿下后电压保持率也高, 此外蓄积的电荷的缓和快, 残像特性优异的液晶取向膜。

[0034] 而且, 根据本发明的液晶取向剂, 能得到具有高光透射率的液晶取向膜。

[0035] 本发明得到上述效果的机理未必明确, 可认为以下所述的内容为原因之一。即, 可认为通过使用包含上述聚合物的液晶取向剂, 而即使在高温高湿下也不易引起聚合物的水解, 因此能得到电压保持率高的液晶取向膜。此外可认为, 将光透射率降低的主要原因之一即聚合物的氧化剂作为模型化合物求出可见区域中的吸光度, 其结果是, 由上述聚合物构成的氧化剂的吸光度极小, 因此能得到具有高光透射率的液晶取向膜。

具体实施方式

[0036] 以下对本公开的液晶取向剂所含的各成分和根据需要任意配合的其他成分进行说明。

[0037] <聚合物成分>

[0038] 本发明的液晶取向剂含有具有第一重复单元(a1)和第二重复单元(a2)的聚合物成分, 所述第一重复单元(a1)选自由上述式(1-a)所示的重复单元和上述式(1-i)所示的重复单元构成的组中, 所述第二重复单元(a2)选自由上述式(2-a)所示的重复单元和上述式(2-i)所示的重复单元构成的组中。

[0039] 作为上述聚合物成分的具体方案, 可列举出: (i) 选自由在同一分子内具有上述第一重复单元(a1)和上述第二重复单元(a2)的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺

化聚合物构成的组中的至少一种聚合物(P-a1+a2)(以下,也称为共聚物);(ii)聚合物(P-a1)与聚合物(P-a2)的混合物(以下,也称为共混聚合物),所述(P-a1)为选自由具有上述第一重复单元(a1)的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物构成的组中的至少一种聚合物,所述(P-a2)为选自由具有上述第二重复单元(a2)的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物构成的组中的至少一种聚合物。上述共聚物或上述共混聚合物可以单独使用,也可以组合使用。

[0040] 需要说明的是,上述聚合物成分还可以进一步含有选自由不具有第一重复单元(a1)和第二重复单元(a2)的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物构成的组中的至少一种聚合物。

[0041] 在上述聚合物成分为上述共聚物的情况下,上述第一重复单元(a1)和上述第二重复单元(a2)的合计优选为构成上述共聚物的重复单元整体的5~100摩尔%,更优选为10~100摩尔%。

[0042] 此外,上述重复单元(a1)的含有比例优选为构成上述共聚物的重复单元整体的1~90摩尔%,更优选为1~85摩尔%。

[0043] 在上述聚合物成分为上述共混聚合物的情况下,在提高液晶取向性的方面,上述重复单元(a1)的含有比例优选为构成上述聚合物(P-a1)的重复单元整体的1摩尔%以上且99摩尔%以下,更优选为2摩尔%以上且95摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以上且90摩尔%以下。

[0044] 此外,就高效地得到本发明的效果的观点而言,上述重复单元(a2)的含有比例为构成上述聚合物(P-a2)的重复单元整体的5摩尔%以上且90摩尔%以下,更优选为10摩尔%以上且80摩尔%以下。

[0045] 此外,上述聚合物(P-a2)的含量相对于上述聚合物(P-a1)的含量的质量比率优选为5/95~95/5,更优选为10/90~90/10。

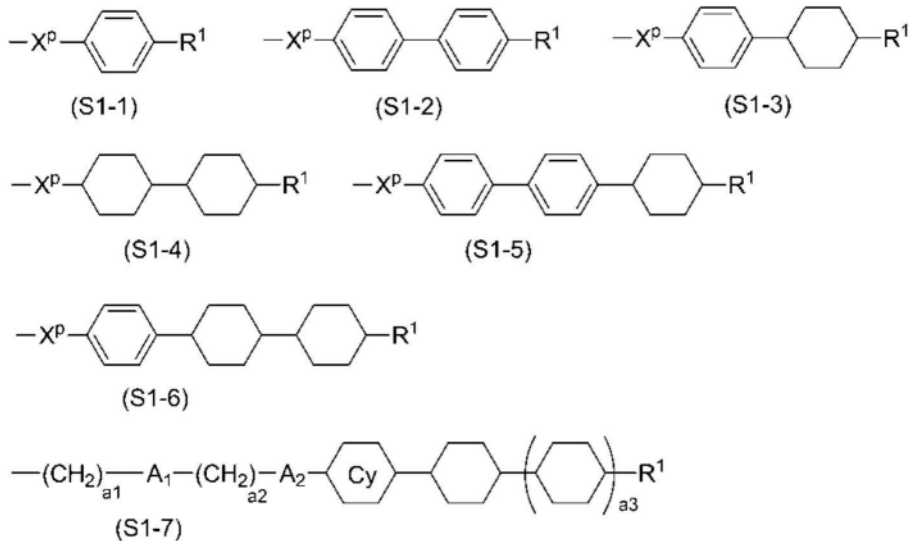
[0046] (第一重复单元(a1))

[0047] 在上述式(1-a)和上述式(1-i)中, Y_1 表示具有上述式(S1)~(S3)所示的结构的双价有机基团。 Y_1 优选为源自具有上述式(S1)~(S3)所示的结构的双胺的双价有机基团。

[0048] 作为具有上述式(S1)~(S3)所示的结构的双价有机基团的具体例子,可列举出源自侧链具有上述式(S1)~(S3)所示的结构芳香族二胺(d)的双价有机基团。具有上述式(S1)~(S3)所示的结构的双价有机基团优选为从上述芳香族二胺(d)去除两个氨基而成的基团。

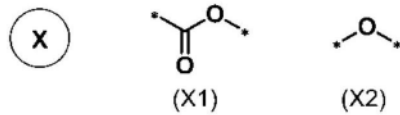
[0049] 在上述式(S1)的 G^1 和 G^2 中,作为上述环状基团上的取代基,例如,可列举出选自由卤素原子、含卤素原子的烷基、含卤素原子的烷氧基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烯基、以及上述含卤素原子的烷基、含卤素原子的烷氧基、烷基、烷氧基以及烯基中的任意亚甲基所具有的碳-碳键被氧原子中断的含杂原子的基团构成的组中的取代基。

[0050] 作为上述式(S1)所示的结构的具体例子,可列举出下述式(S1-1)~(S1-7)所示的结构。作为上述式(S3)所示的结构的具体例子,可列举出(S3-a)所示的结构。需要说明的是,式(S3-a)中,X表示式(X1)、式(X2)或 $-CH_2O-$,Co1表示式(Co1-1)、式(Co1-2)或式(Co1-3),G表示式(G1)、式(G2)、式(G3)或式(G4)。

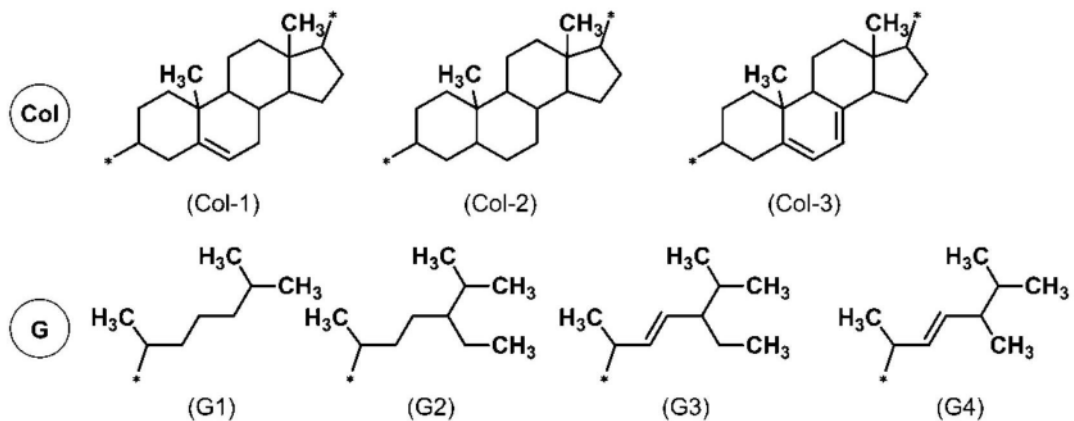


[0051]

[0052] 上述式中, R^1 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。 X^p 表示 $-(CH_2)_a-$ (a 为整数 1 ~ 15)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-N(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 。 A_1 表示氧原子或 $-COO-*$ (其中, 带有“*”的键合键与 $(CH_2)_{a_2}$ 键合), A_2 表示氧原子或 $*-COO-$ (其中, 带有“*”的键合键与 $(CH_2)_{a_2}$ 键合), a_1 、 a_3 分别独立地为整数 0 或 1, a_2 为整数 1 ~ 10, Cy 表示 1,4-亚环己基或 1,4-亚苯基。



[0053]

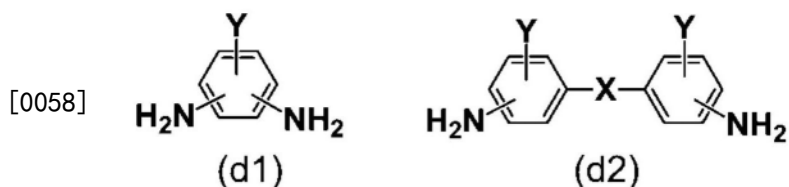


[0054] 在上述式 (S2) 中, 从提高液晶取向性的观点考虑, X^3 优选 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 。

[0055] 从液晶取向性的观点考虑, R^2 优选碳原子数 3 ~ 20 的烷基或碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基烷基。形成 R^2 的任意氢原子任选地被氟原子取代。

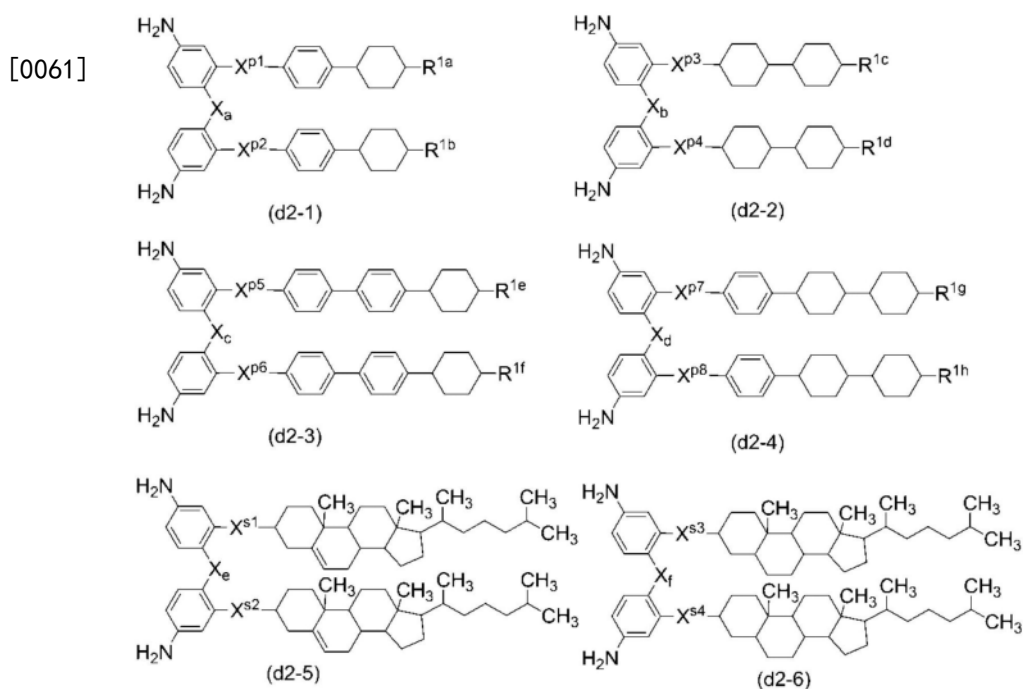
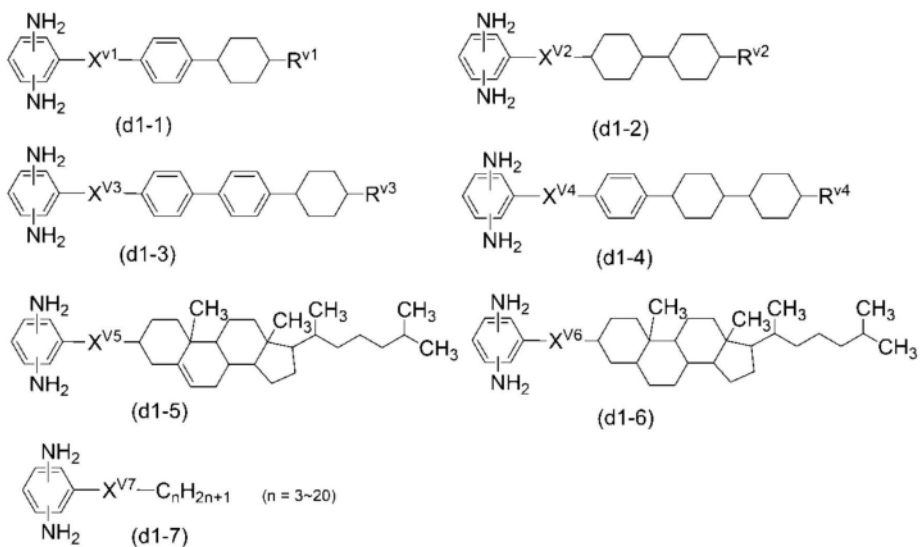
[0056] 上述芳香族二胺 (d) 优选具有至少一个苯环。

[0057] 作为芳香族二胺 (d) 的具体例子, 可列举出下述式 (d1) 或式 (d2) 所示的二胺。



[0059] (X表示单键、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-(CH_2)_m-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-(CH_2)_m-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-NHCO-$ 或 $-COO-(CH_2)_m-OCO-$ 的二价有机基团。 m 为整数1~8。 Y 表示上述式(S1)~(S3)中的任意结构。在上述式(d2)中,两个 Y 任选地彼此相同或不同。)

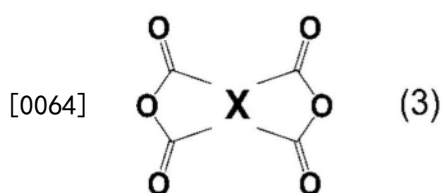
[0060] 作为上述式(d1)所示的二胺的优选的例子,可列举出下述式(d1-1)~(d1-7)。作为上述式(d2)所示的二胺的优选例子,可列举出下述式(d2-1)~(d2-6)。



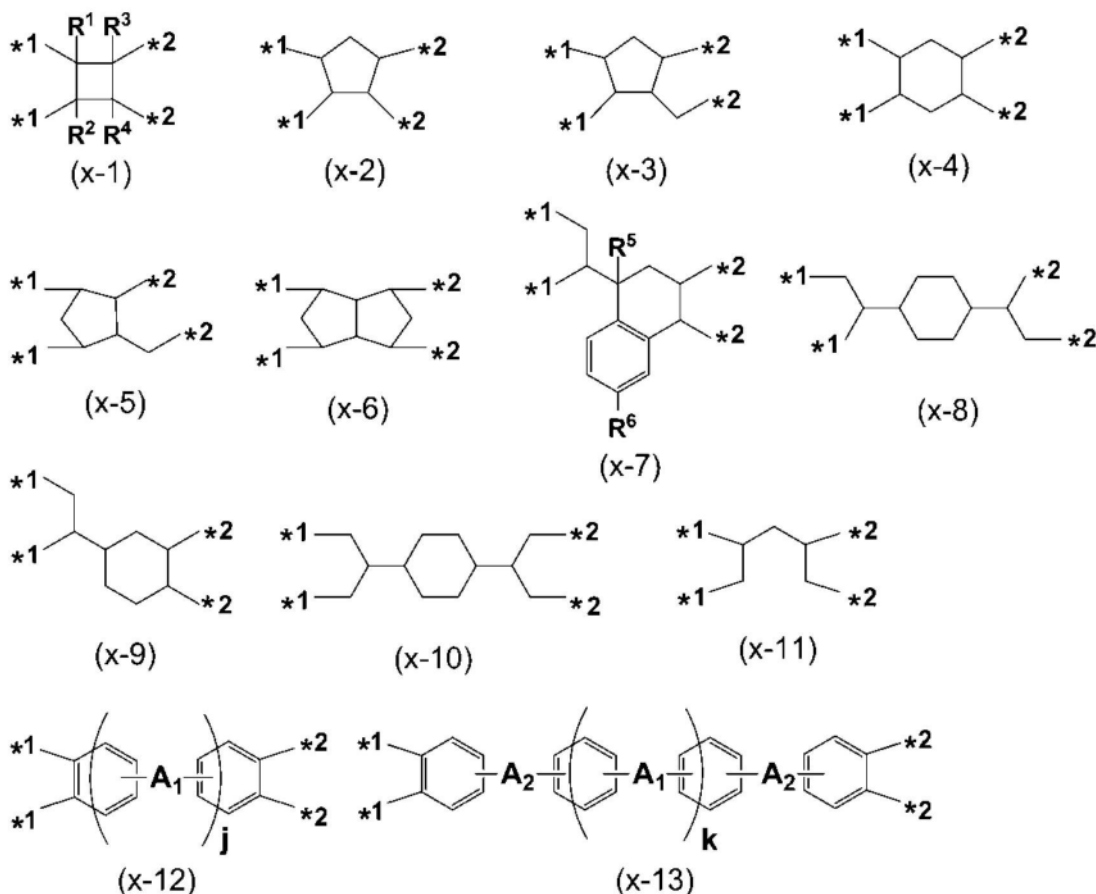
[0062] ($X^{v1} \sim X^{v4}$ 、 $X^{p1} \sim X^{p8}$ 分别独立地表示 $-(CH_2)_a-$ (a 为整数1~15)、 $-CONH-$ 、 $-$

NHCO—、—CO—N(CH₃)—、—NH—、—O—、—CH₂O—、—CH₂—OCO—、—COO—、或—OCO—, X^{v5} ~ X^{v6}、X^{s1} ~ X^{s4} 分别独立地表示—O—、—CH₂O—、—COO—或—OCO—。X^{v7} 表示单键、—CONH—、—NHCO—、—CO—N(CH₃)—、—NH—、—O—、—CH₂O—、—COO—或—OCO—。X_a ~ X_f 表示单键、—O—、—NH—、或—O—(CH₂)_m—O— (m表示整数1~8), R^{v1} ~ R^{v4}、R^{1a} ~ R^{1h} 分别独立地表示—C_nH_{2n+1} (n表示整数1~20)、或—O—C_nH_{2n+1} (n表示整数2~20)。

[0063] 在上述式(1-a)和上述式(1-i)中, X₁表示四价有机基团。X₁优选表示源自四羧酸二酐或其衍生物的四价有机基团。作为该四价有机基团,可列举出:源自非环式脂肪族四羧酸二酐或其衍生物的四价有机基团、源自脂环式四羧酸二酐或其衍生物的四价有机基团或源自芳香族四羧酸二酐或其衍生物的四价有机基团,优选源自下述式(3)所示的四羧酸二酐或其衍生物的四价有机基团。



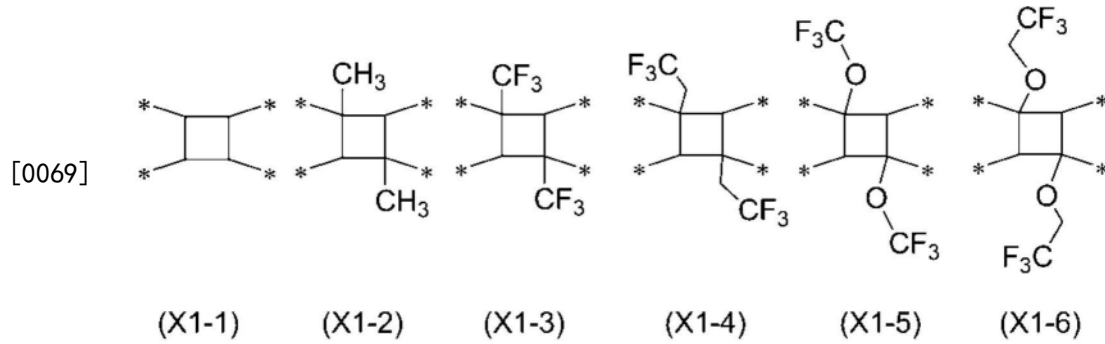
[0065] (X表示选自下述式(x-1)~(x-13)中的任意的结构。)



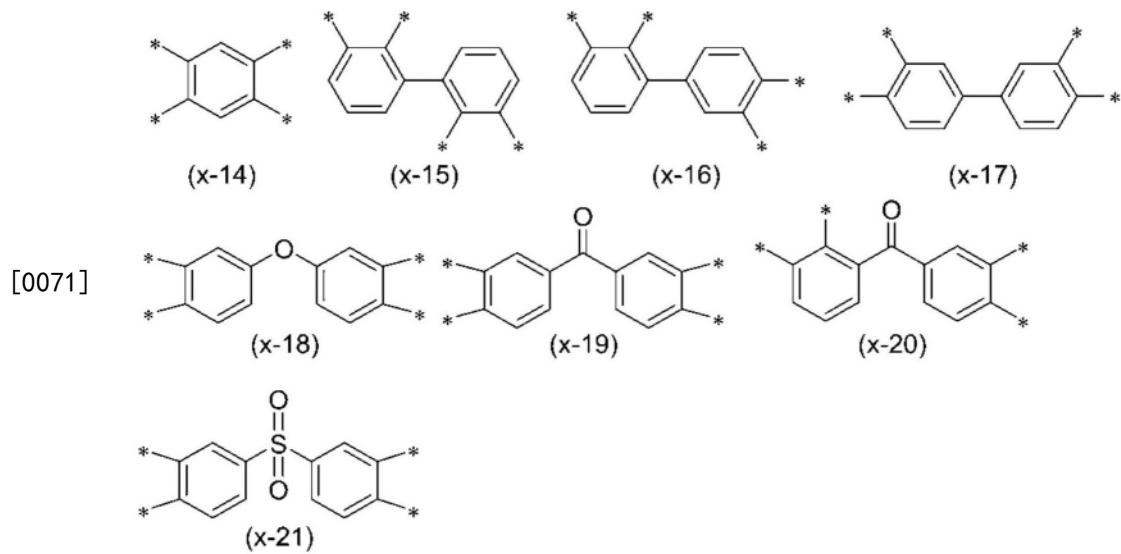
[0067] (R¹ ~ R⁴分别独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、含有氟原子的碳原子数1~6的一价有机基团或苯基。R⁵和R⁶分别独立地表示氢原子或甲基。j和k为整数0或1, A₁和A₂分别独立地表示单键、—O—、—CO—、—COO—、亚苯基、磺酰基或酰胺基。*1为与一方的酸酐基键合的键合键,*2为与另一

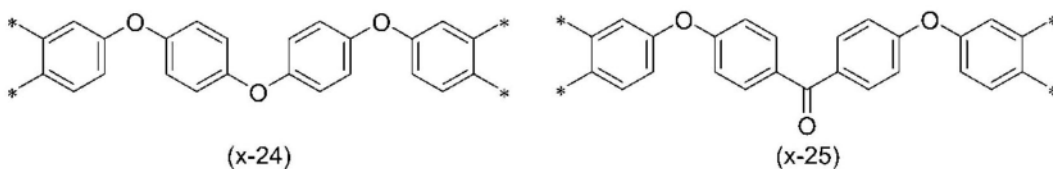
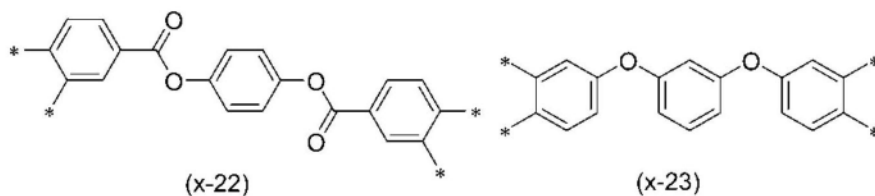
方的酸酐基键合的键合键。在上述式(x-13)中,两个A₂任选地彼此相同或不同。)

[0068] 作为上述式(x-1)的更优选具体例子,可列举出下述式(X1-1)~(X1-6)。

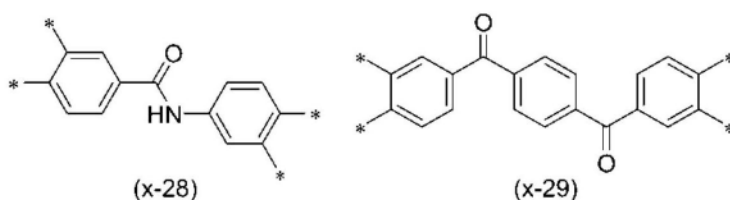
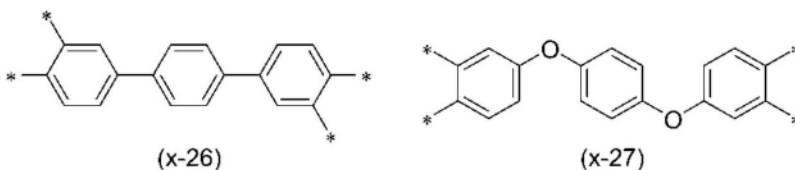


[0070] 作为上述式(x-12)、(x-13)的优选具体例子,可列举出下述式(x-14)~(x-29)。





[0072]



[0073] 作为上述式(3)所示的四羧酸二酐或其衍生物的优选例子,可列举出X为上述式(x-1)~(x-7)、(x-11)~(x-13)的式(3)所示的四羧酸二酐或其衍生物。

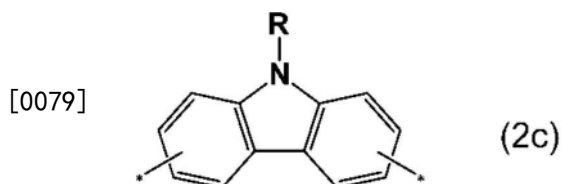
[0074] 在上述式(1-a)中,两个 R_1 分别独立地表示氢原子或一价有机基团。作为该一价有机基团的例子,可列举出氢原子或碳原子数1~5的烷基。两个 R_1 分别独立地优选表示氢原子或碳原子数1~3的烷基。

[0075] 在上述式(1-a)中,两个 Z_1 分别独立地表示氢原子或一价有机基团。作为该一价有机基团的例子,可列举出:氢原子、任选地具有取代基的碳原子数1~10的烷基、任选地具有取代基的碳原子数2~10的烯基、任选地具有取代基的碳原子数2~10的炔基、叔丁氧基羰基或9-芴甲氧基羰基。作为上述取代基,例如,可列举出:卤素原子、羟基、羧基、氨基、腈基等。两个 Z_1 优选分别独立地表示氢原子或甲基。

[0076] 在上述式(1-a)和上述式(1-i)中, X_1 、 Y_1 、 R_1 、 Z_1 分别可以为一种,也可以为两种以上。

[0077] (第二重复单元(a2))

[0078] 在上述式(2-a)和上述式(2-i)中, Y_2 表示下述式(2c)所示的二价有机基团。



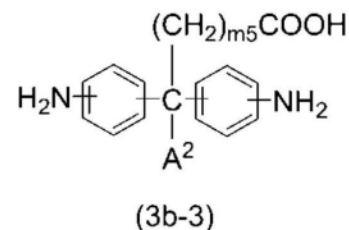
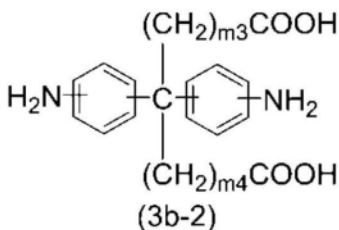
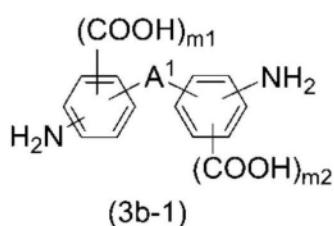
[0080] (R表示氢原子或一价有机基团。)

[0081] 作为上述式(2c)中的R的一价有机基团,例如可列举出:碳原子数1~12的烷基、烷氧基烷基、苯基等。作为碳原子数1~12的烷基,可列举出:甲基、乙基、丙基等。

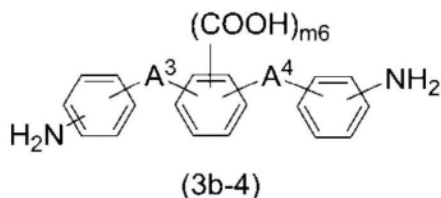
上述共聚物的重复单元整体的10~95摩尔%,更优选为20~90摩尔%。

[0097] 在聚合物成分为上述共混聚合物的情况下,上述聚合物(P-a1+a3)的含量相对于上述聚合物(P-a1+a2)的含量的质量比率优选为5/95~95/5,更优选为10/90~90/10。

[0098] Y_3 优选表示源自二胺的二价有机基团。作为 Y_3 的二价有机基团的具体例子,可列举出从如下二胺(以下,也称为其他二胺)去除两个氨基而成的有机基团,但并不限于此,所述二胺为:对亚苯基二胺、间亚苯基二胺、4-(2-(甲基氨基)乙基)苯胺、2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸、3,5-二氨基苯甲酸、以及下述式(3b-1)~式(3b-4)所示的二胺化合物等具有羧基的二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷、1,3-双(4-氨基苯基)丙烷、1,4-双(4-氨基苯基)丁烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷、1,2-双(4-氨基-2-甲基苯氧基)乙烷、1,3-双(4-氨基苯氧基)丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)丁烷、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷、1,6-双(4-氨基苯氧基)己烷、4-(2-(4-氨基苯氧基)乙氧基)-3-氟苯胺、二(2-(4-氨基苯氧基)乙基)醚、4-氨基-4'-(2-(4-氨基苯氧基)乙氧基)联苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯、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、1,3-双(4-氨基苯乙基)脲等具有脲键的二胺、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、下述式(R1)~(R5)等具有自由基引发功能的二胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、9,9-双(4-氨基苯基)芴等通过光照射而显示增感作用的具有光增感功能的二胺、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、下述式(z-1)~(z-18)等具有杂环的二胺、下述式(Dp-1)~(Dp-9)等具有二苯胺骨架的二胺、下述式(5-1)~(5-10)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,优选为叔丁氧基羰基)的二胺、下述式(0x-1)~(0x-2)等具有噁唑啉结构的二胺等。

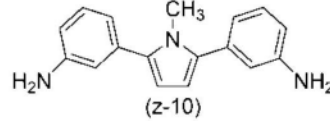
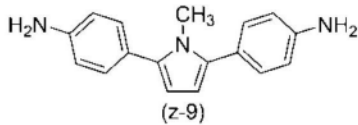
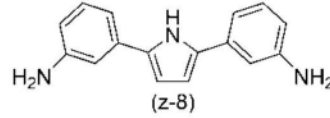
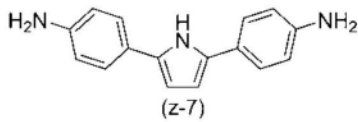
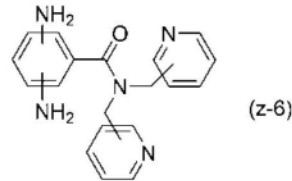
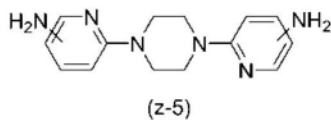
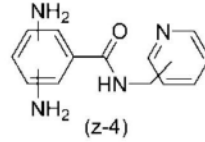
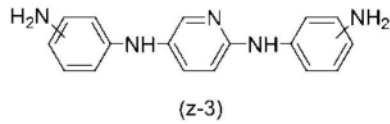
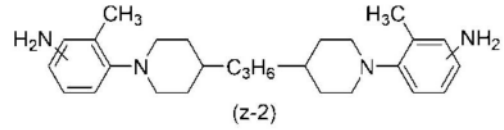
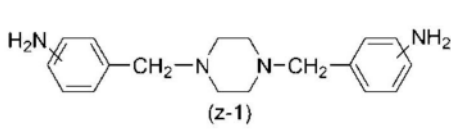


[0099]

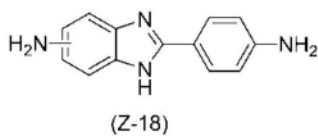
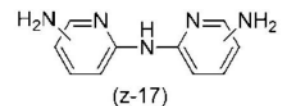
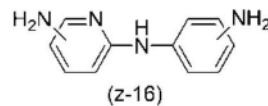
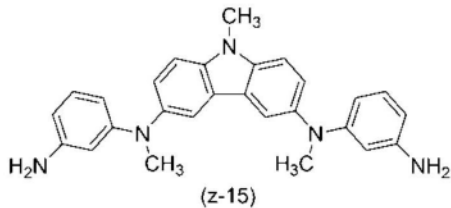
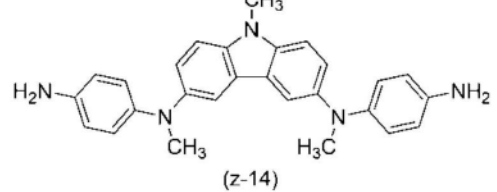
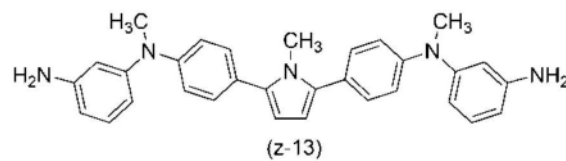
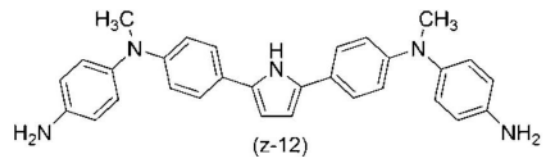
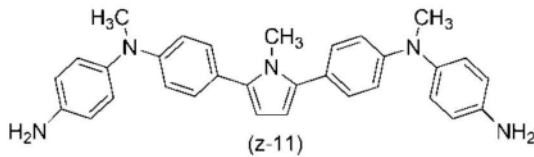


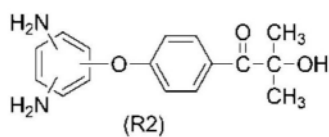
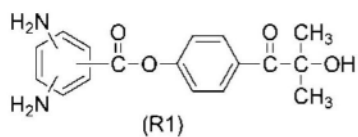
[0100] (式(3b-1)中, A^1 表示单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$, m_1 和 m_2 分别独立地表示整数0~4,并且 m_1+m_2 表示整数1~4。式(3b-2)中, m_3 和 m_4 分别独立地表示整数1~5。式(3b-3)中, A^2 表示碳

原子数1~5的直链或支链烷基, m5表示整数1~5。式(3b-4)中, A³和A⁴分别独立地表示单键、-CH₂-、-C₂H₄-、-C(CH₃)₂-、-CF₂-、-C(CF₃)₂-、-O-、-CO-、-NH-、-N(CH₃)-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-CO-N(CH₃)-或-N(CH₃)CO-, m6表示整数1~4。

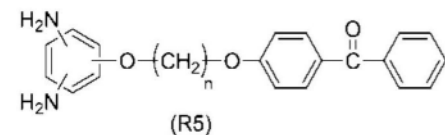
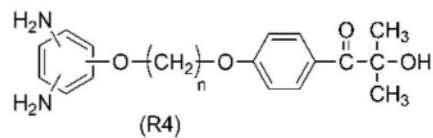
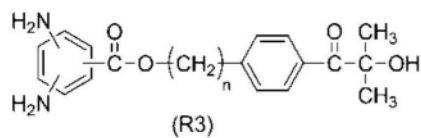


[0101]

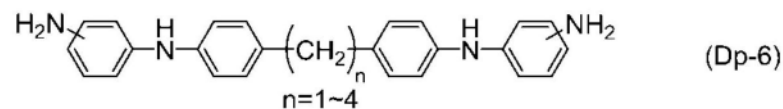
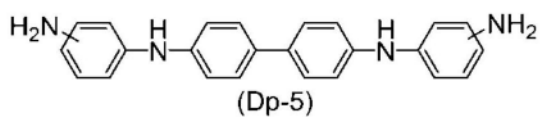
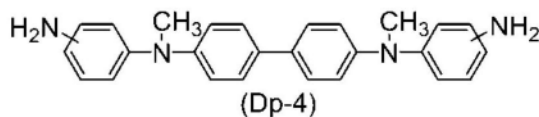
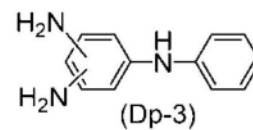
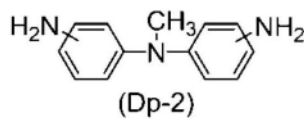
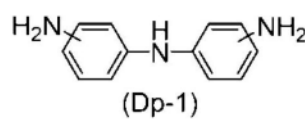




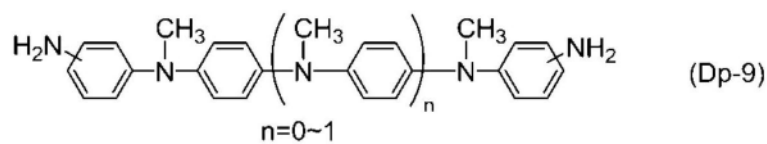
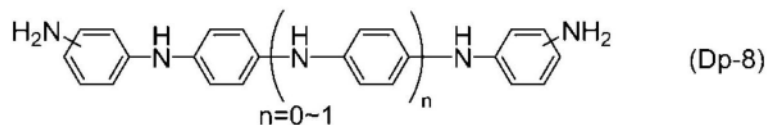
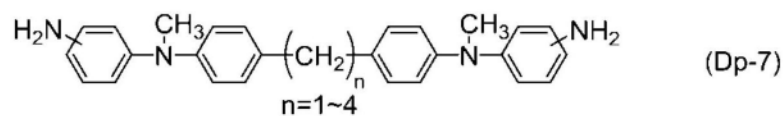
[0102]

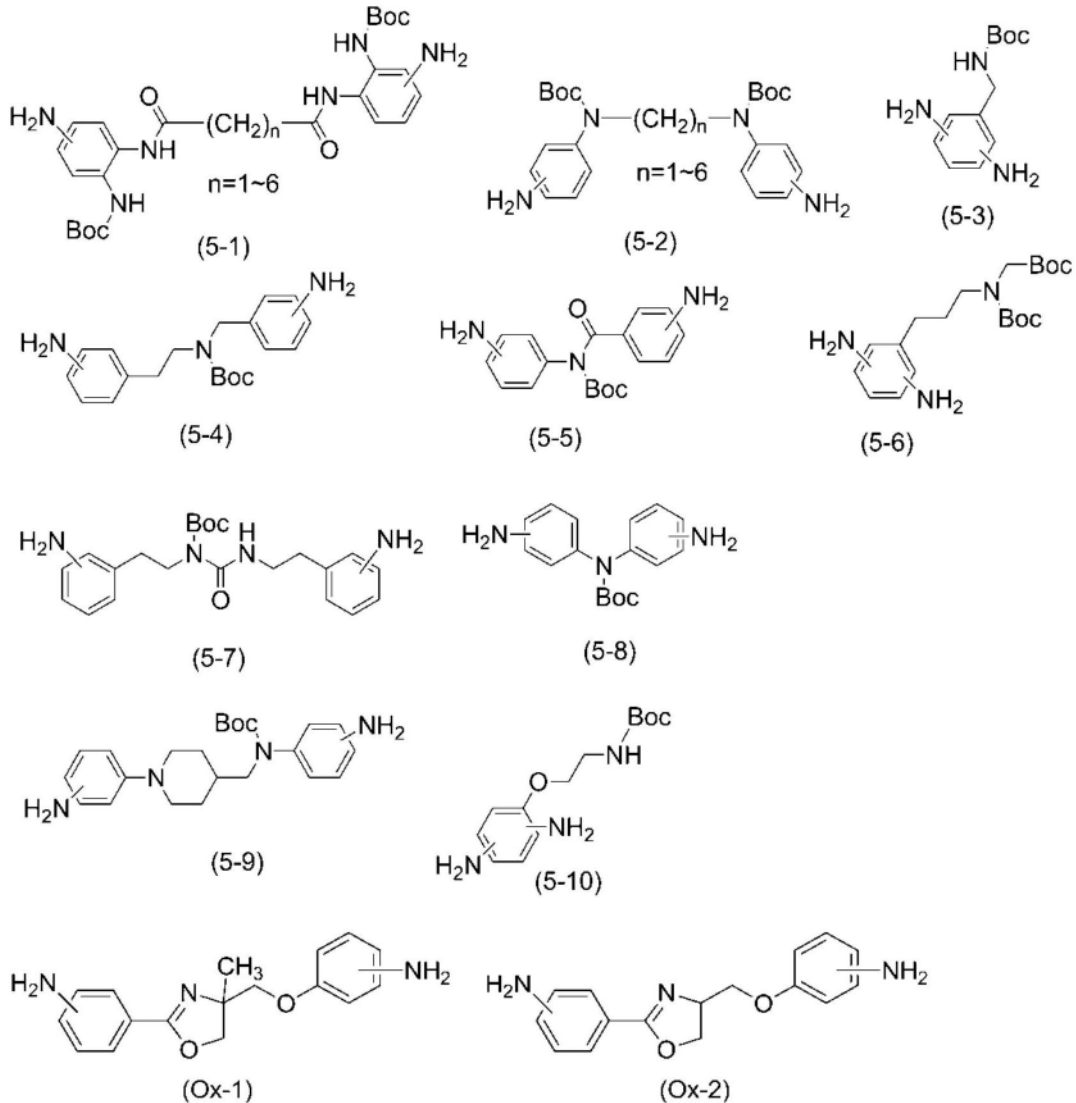


[0103] (在式 (R3) ~ (R5) 中, n 为整数 1 ~ 6。)



[0104]





[0106] 从加快使用PSA方式、SC-PVA(Patterned Vertical Alignment:图像垂直取向)模式的液晶显示元件的响应速度的方面考虑,上述4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、在末端具有光聚合性基团的二胺、上述式(R1)~(R5)所示的二胺、上述式(z-1)~(z-18)所示的二胺在制造上述聚合物成分的情况下可以使用一种或两种以上。

[0107] 作为其他二胺,上述中,从优选得到本发明的效果的观点考虑,优选对亚苯基二胺、3,5-二氨基苯甲酸、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、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、上述式(R1)~(R5)所示的二胺、上述式(z-1)~(z-18)所示的二胺、上述式(Dp-1)~(Dp-9)所示的二胺、上述式(Ox-1)~(Ox-2)所示的二胺。

[0108] 上述式(3-a)和上述式(3-i)中的 X_3 可列举出与上述式(1-a)和上述式(1-i)中的 X_1 相同的基团。

[0109] 上述式(3-a)中的 R_3 可列举出与上述式(1-a)中的 R_1 相同的基团。

[0110] 上述式(3-a)中的 Z_3 可列举出与上述式(1-a)中的 Z_1 相同的基团。

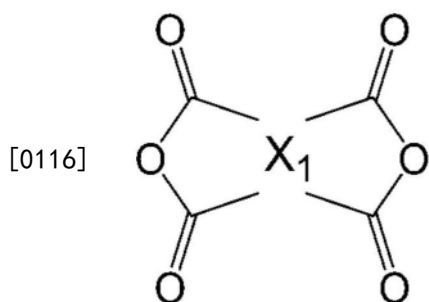
[0111] 在上述式(3-a)和上述式(3-i)中, X_3 、 Y_3 、 R_3 、 Z_3 分别可以为一种,也可以为两种以上。

[0112] <聚合物的制造方法>

[0113] 在本发明中使用的聚酰亚胺前体可列举出聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等。在本发明中使用的聚酰亚胺前体例如可以通过如国际公开公报W02013/157586所记载的公知的方法合成。

[0114] 具体而言,通过使二胺成分与四羧酸衍生物成分在溶剂中进行(缩聚)反应来合成。作为上述四羧酸衍生物成分,可列举出四羧酸二酐或其衍生物(四羧酸二卤化物、四羧酸二酯或四羧酸二酯二卤化物)。在聚合物的一部分包含酰胺酸结构的情况下,例如,通过使四羧酸二酐成分与二胺成分反应,能得到具有酰胺酸结构的聚合物(聚酰胺酸)。作为溶剂,只要溶解生成的聚合物就没有特别限定。

[0115] 例如,在得到具有 R_1 为氢原子的上述式(1-a)所示的重复单元的聚合物的情况下,作为二胺成分,使用具有 $-N(Z_1)-Y_1-N(Z_1)-$ 的结构(Y_1 、 Z_1 的定义与上述式(1-a)相同)的二胺,此外,作为四羧酸衍生物成分,使用具有下述式的结构的四羧酸衍生物。



[0117] (X_1 的定义与上述式(1-a)相同。)

[0118] 此外,可以通过使上述聚酰亚胺前体闭环(酰亚胺化)来得到聚酰亚胺。需要说明的是,在本说明书中所说的酰亚胺化率是指,源自四羧酸二酐或其衍生物的酰亚胺基和羧基(或其衍生物)的合计量中酰亚胺基所占的比例。在聚酰亚胺中,酰亚胺化率未必需要为100%,可以根据用途、目的来任意调整。

[0119] 从担保溶解性的观点考虑,本发明的液晶取向剂所含有的聚酰亚胺的酰亚胺化率为10%~95%,优选为20%~95%,更优选为30%~90%。

[0120] 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。

[0121] 使聚酰亚胺前体在溶液中热酰亚胺化的情况下的温度为100~400°C,优选为120~250°C,优选一边将通过酰亚胺化反应的生成的水去除至体系外一边进行。

[0122] 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-20~250°C,优选在0~180°C下搅拌。碱性催化剂的量为酰胺酸基的0.5~30摩尔倍,优选为2~20摩尔倍,酸酐的量为酰胺酸基的1~50摩尔倍,优选为3~30摩尔倍。作为碱性催化剂,可列举出:吡啶、三乙基胺、三甲基胺、三丁基胺或三辛基胺等,吡啶具有使反应进行的适度的碱性,因此优选。作为酸酐,可列举出:乙酸酐、偏苯三酸酐或均苯四酸酐(pyromellitic anhydride)等,其中若使用乙酸酐,则反应结束后的提纯变得容易,因此优选。利用催化剂酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调节催化剂量和反应温度、反应时间来控制。

[0123] 在从聚酰亚胺前体或聚酰亚胺的反应溶液中回收生成的聚酰亚胺前体或聚酰亚

胺的情况下,只要将反应溶液投入溶剂中使其沉淀即可。作为用于沉淀的溶剂,可列举出:甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲苯、苯、水等。投入溶剂中而沉淀出的聚合物可以在过滤而回收后,在常压或者减压下常温或者加热来干燥。此外,若反复进行2~10次使沉淀回收到的聚合物再溶解于有机溶剂,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、酮类或烃等,若使用选自其中三种以上的溶剂,则提纯的效率进一步提高,因此优选。

[0124] 在本发明中使用的聚合物的分子量在考虑到由此得到的液晶取向膜的强度、膜形成时的作业性以及涂膜性的情况下,通过GPC(Gel Permeation Chromatography)法测定出的按重均分子量计优选设为5000~1000000,更优选为10000~150000。

[0125] 在本发明的液晶取向膜的制造方法中使用的聚合物成分的配合比例没有特别限定,例如,液晶取向剂所含的聚合物成分的总量为0.1~30质量%,优选为3~10质量%。

[0126] 此外,例如,液晶取向剂所含的上述共聚物(聚合物(P-a1+a2))的含量为1.5~9质量%,优选为2.5~9质量%。

[0127] 而且,例如,液晶取向剂所含的上述共混聚合物(聚合物(P-a1)与聚合物(P-a2)的混合物)的合计含量为1.5~9质量%,优选为2.5~9质量%。

[0128] 此外,在用于制造液晶取向膜的液晶取向剂中,也可以混合上述共聚物和上述共混聚合物以外的其他聚合物。此时,其他聚合物的含量为聚合物成分总量的0.5质量%~15质量%,优选为1质量%~10质量%。作为其他聚合物,可列举出:上述共聚物和上述共混聚合物以外的聚酰亚胺前体或其酰亚胺化聚合物、丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、聚苯乙烯、聚酰胺或聚硅氧烷等。

[0129] 液晶取向剂所含有的溶剂只要能溶解聚合物就没有特别限定,例如,可列举出: γ -戊内酯、 γ -丁内酯等内酯溶剂; γ -丁内酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、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-吡咯烷酮等内酰胺溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基乳酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙烷酰胺等酰胺溶剂;4-羟基-4-甲基-2-戊酮、2,6-二甲基-4-庚酮(二异丁基酮)、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙基醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单异丙基醚、乙二醇-正丁基醚(丁基溶纤剂),乙二醇二甲基醚、乙二醇乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇单甲基醚、丙酸异戊酯、异丁酸异戊酯、二异丙醚、二异戊基醚;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯溶剂;1-己醇、环己醇、1,2-乙二醇、2,6-二甲基-4-庚醇(二异丁基甲醇)等。它们可以单独或混合两种以上使用。

[0130] 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基醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯以及乙二醇单丁基醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁

内酯以及丙二醇单丁基醚;N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁基醚;N-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基醚;N-乙基-2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮以及4-羟基-4-甲基-2-戊酮;N-甲基-2-吡咯烷酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮以及二异丁基酮;N-甲基-2-吡咯烷酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮以及二丙二醇单甲基醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮以及丙二醇单丁基醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮以及丙二醇二乙酸酯; γ -丁内酯、4-羟基-4-甲基-2-戊酮以及二异丁基酮; γ -丁内酯、4-羟基-4-甲基-2-戊酮以及丙二醇二乙酸酯;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、丙二醇单丁基醚以及二异丁基酮;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、丙二醇单丁基醚以及二异丙基醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、丙二醇单丁基醚以及二异丁基甲醇;N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯以及二丙二醇二甲基醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、丙二醇单丁基醚以及二丙二醇二甲基醚等。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。

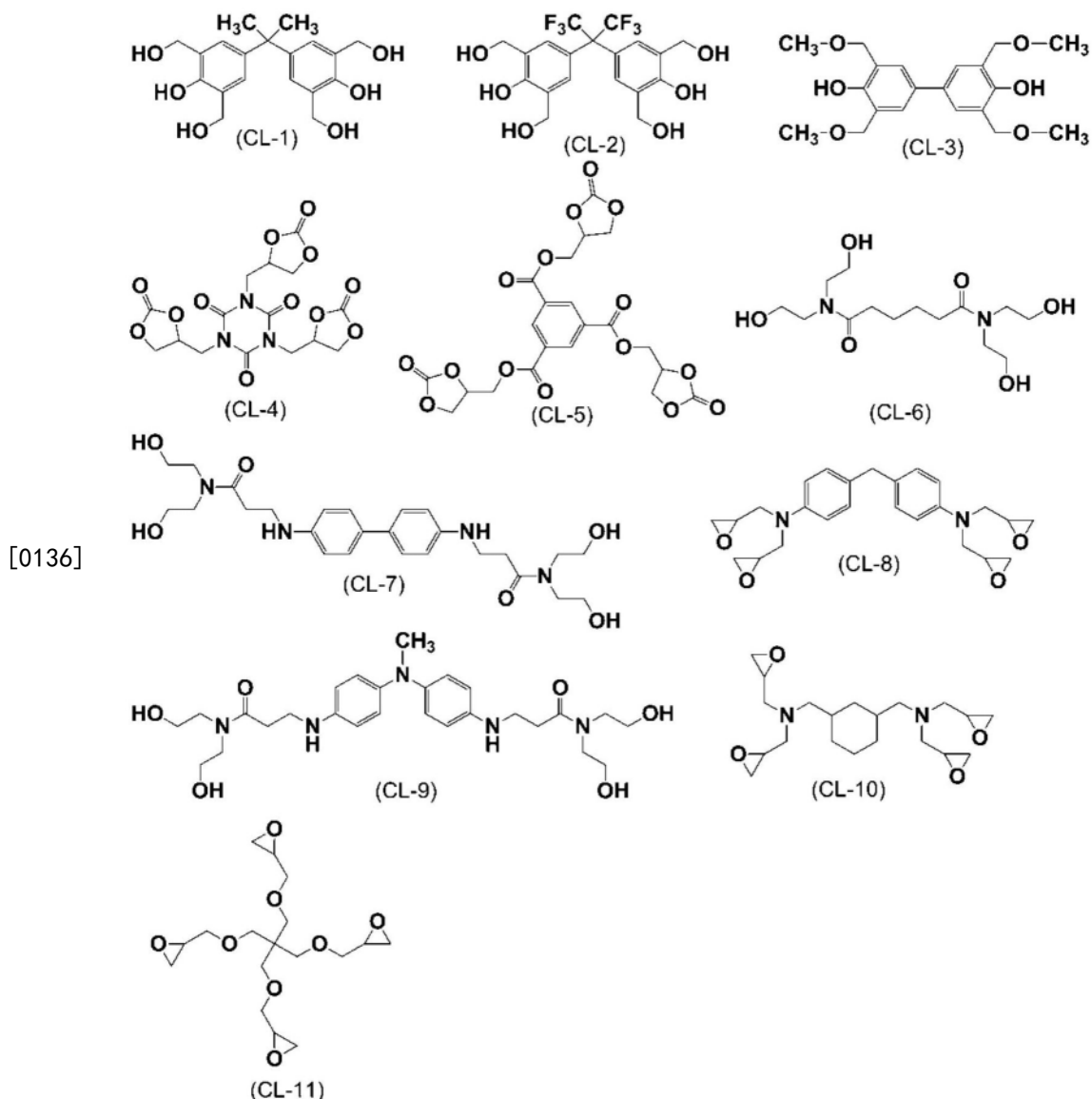
[0131] <液晶取向剂>

[0132] 本发明的液晶取向剂也可以添加根据需要上述以外的其他成分,例如交联性化合物、官能性硅烷化合物、表面活性剂、具有光聚合性基团的化合物等。

[0133] 交联性化合物可以出于提高液晶取向膜的强度的目的来使用。作为该交联性化合物,可列举出:国际公开公报W02016/047771的第[0109]~[0113]段所记载的具有异氰酸酯基或环碳酸酯基的化合物、或具有选自低级烷氧基烷基构成的组中的至少一种基团的化合物,此外,具有嵌段异氰酸酯基的化合物等。

[0134] 嵌段异氰酸酯化合物能作为市售品获取,例如,可以优选使用CORONATE AP STABLE M、CORONATE 2503、2515、2507、2513、2555、MILLIONATE MS-50(以上,Tosoh公司制)、TAKENATE B-830、B-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N、B-874N、B-882N(以上,三井化学公司制)等。

[0135] 作为优选的交联性化合物的具体例子,可列举出下述式(CL-1)~(CL-11)所示的化合物。



[0137] 上述为交联性化合物的一个例子,并不限于此。此外,用于本发明的液晶取向剂的交联性化合物可以为一种,也可以组合两种以上。

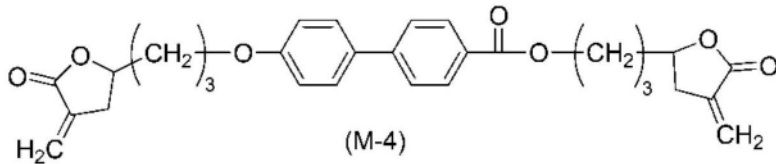
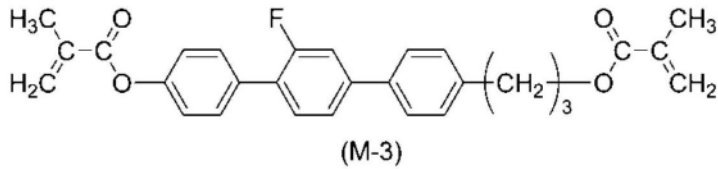
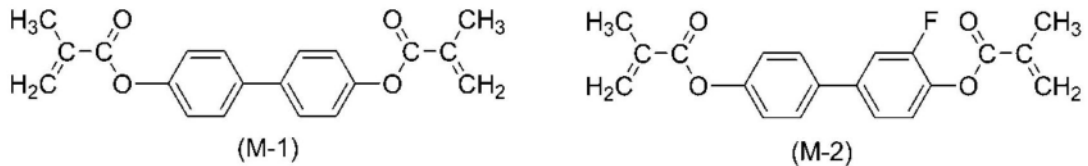
[0138] 本发明的液晶取向剂中的其他交联性化合物的含量相对于全部聚合物成分100质量份为0.1~150质量份、或0.1~100质量份、或1~50质量份。

[0139] 官能性硅烷化合物可以出于提高液晶取向膜与基底基板的密合性的目的来使用。作为具体例子,可列举出国际公开公报2014/119682的第[0019]段所记载的硅烷化合物。官能性硅烷化合物的含量相对于全部聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份,更优选为0.5~20质量份。

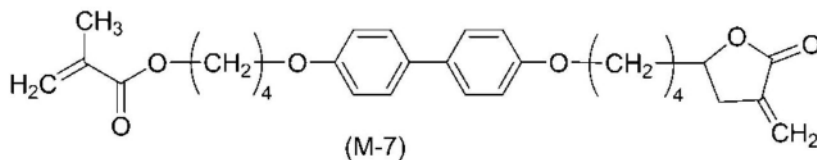
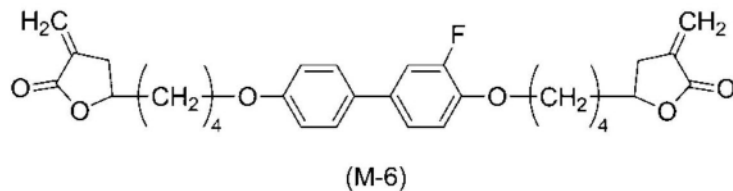
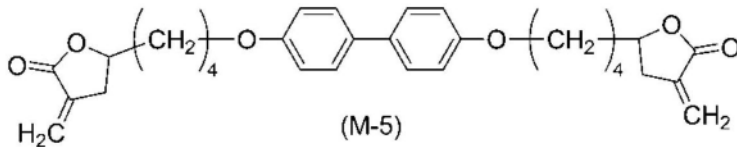
[0140] 表面活性剂可以出于提高液晶取向膜的膜厚的均匀性、表面平滑性的目的来使用。作为上述化合物,可列举出:氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂、非离子系表面活性剂等。它们的具体例子可列举出国际公开公报W02016/047771的第[0117]段所记载的表面活性剂。表面活性剂的使用量相对于液晶取向剂所含有的全部聚合物成分100质量份优选为0.01~2质量份,更优选为0.01~1质量份。

[0141] 具有光聚合性基团的化合物可列举出在分子内具有一个以上丙烯酸酯基、甲基丙

烯酸酯基等聚合性不饱和基团的化合物,例如如下述式(M-1)~(M-7)所示的化合物。



[0142]



[0143] 而且,在本发明的液晶取向剂中,作为促进液晶取向膜中的电荷移动而促进元件的电荷脱出的化合物,可以添加国际公开公报W02011/132751号(2011.10.27公开)的第[0194]~[0200]段所记载的式[M1]~式[M156]所示的含氮原子的杂环胺化合物,更优选添加3-氨基甲基吡啶、4-氨基甲基吡啶。该胺化合物可以直接添加至液晶取向剂,但优选在制成浓度0.1~10质量%,优选为1~7质量%的溶液后添加。该溶剂只要溶解上述聚合物就没有特别限定。

[0144] 在本发明的液晶取向剂中,也可以出于对涂膜进行烧成时高效地进行通过加热进行的酰亚胺化的目的添加酰亚胺化促进剂等。

[0145] 液晶取向剂中的固体成分浓度(液晶取向剂的溶剂以外的成分的合计质量占液晶取向剂的总质量的比例)考虑粘性、挥发性等来适当选择,优选为0.5~15质量%,更优选为1~10质量%的范围。

[0146] 特别优选的固体成分浓度的范围根据将液晶取向剂涂布于基板时使用的方法而不同。例如在利用旋涂法的情况下,固体成分浓度特别优选为1.5~4.5质量%的范围。在利用印刷法的情况下,特别优选的是,将固体成分浓度设为3~9质量%的范围,由此将溶液粘

度设为12~50mPa·s的范围。在利用喷墨法的情况下,特别优选的是,将固体成分浓度设为1~5质量%的范围,由此,将溶液粘度设为3~15mPa·s的范围。

[0147] <液晶取向膜/液晶显示元件>

[0148] 本发明的液晶取向膜由上述液晶取向剂得到。本发明的液晶取向膜能用于水平取向型或垂直取向型的液晶取向膜,为其中适合于VA方式或PSA模式等垂直取向型的液晶显示元件的液晶取向膜。本发明的液晶显示元件具备上述液晶取向膜。本发明的液晶显示元件例如可以通过包括以下的工序(1)~(3)或工序(1)~(4)的方法来制造。此外,本发明的液晶取向膜可以优选用于通过如下液晶显示元件的制造方法得到的液晶显示元件,即,涂布于具有导电膜的一对基板上而形成涂膜,以上述涂膜隔着液晶分子的层相对的方式对置配置而形成液晶盒,在向上述一对基板所具有的导电膜间施加了电压的状态下对所述液晶盒进行光照射。更具体而言,为后述的PSA型液晶显示元件、SC-PVA模式用液晶显示元件。

[0149] (1) 将液晶取向剂涂布于基板上的工序

[0150] 通过例如辊涂机法、旋涂法、印刷法、喷墨法等适当的涂布方法,将本发明的液晶取向剂涂布于设有进行了图案化的透明导电膜的基板的一面。在此,作为基板,只要为透明性高的基板就没有特别限定,也可以与玻璃基板、氮化硅基板一并使用丙烯酸基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等。此外,在反射型的液晶显示元件中,若仅为单侧的基板,也可以使用硅晶片等不透明物,该情况下的电极也可以使用铝等反射光的材料。

[0151] (2) 对涂膜进行烧成的工序

[0152] 液晶取向剂涂布后,出于防止涂布后的取向剂的液体流挂等目的,优选首先实施预备加热(预烘)。预烘温度优选为30~200℃,更优选为40~150℃,特别优选为40~100℃。预烘时间优选为0.25~10分钟,更优选为0.5~5分钟。并且优选进一步实施加热(后烘)工序。该后烘温度优选为80~300℃,更优选为120~250℃。后烘时间优选为5~200分钟,更优选为10~100分钟。如此形成的膜的膜厚优选为5~300nm,更优选为10~200nm。

[0153] 可以将上述工序(1)中形成的涂膜保持原样用作液晶取向膜,也可以对该涂膜实施取向能力赋予处理。作为取向能力赋予处理,可列举出:例如利用将由尼龙、人造丝、棉等纤维构成的布卷绕而成的卷对涂膜向一定方向进行摩擦的刷磨处理;对涂膜照射偏振或非偏振的放射线的光取向处理等。

[0154] 在光取向处理中,作为对涂膜照射的放射线,例如可以使用包含150~800nm的波长的光的紫外线和可见光线。在放射线偏振的情况下,可以为直线偏振也可以为部分偏振。此外,在使用的放射线为直线偏振或部分偏振的情况下,照射可以从与基板面垂直的方向进行,也可以从倾斜方向进行,或也可以将它们组合进行。在照射非偏振的放射线的情况下,照射的方向设为倾斜方向。

[0155] (3) 形成液晶层的工序

[0156] (3-1) VA型液晶显示元件的情况

[0157] 如上所述准备两片形成有液晶取向膜的基板,在对置配置的两片基板间配置液晶。具体而言可列举出以下的两种方法。第一方法为以往已知的方法。首先,以各自的液晶取向膜对置的方式隔着间隙(盒间隙)将两片基板对置配置。接着,使用密封剂将两片基板的周边部贴合,向由基板表面和密封剂划分出的盒间隙内注入填充液晶组合物而与膜面接触后,封装注入孔。

[0158] 此外,第二方法为被称为ODF(One Drop Fill:液晶滴注)方式的方法。在形成了液晶取向膜的两片基板中的一方的基板上的规定的场所,例如涂布紫外光固化性的密封剂,进一步向液晶取向膜面上的规定的几处滴加液晶组合物。然后,以液晶取向膜对置的方式贴合另一方的基板,将液晶组合物推展至基板的整面,与膜面接触。接着,对基板的整面照射紫外光将密封剂固化。在利用任意方法的情况下,理想的是,均进一步将所使用的液晶组合物加热至成为各向同相的温度后,缓慢冷却至室温,由此去除液晶填充时的流动取向。

[0159] (3-2) 制造PSA型液晶显示元件的情况

[0160] 注入或滴加含有聚合性化合物的液晶组合物,除此方面以外,与上述(3-1)同样。作为聚合性化合物,例如可列举出如上述式(M-1)~(M-7)所示的聚合性化合物。

[0161] (3-3) 使用包含具有聚合性基团的化合物的液晶取向剂,在基板上形成涂膜的情况

[0162] 与上述(3-1)同样地进行后,也可以采用经过后述的照射紫外线的工序来制造液晶显示元件的方法。根据该方法,与制造上述PSA型液晶显示元件的情况同样,能以少的光照射量得到响应速度优异的液晶显示元件。具有聚合性基团的化合物可以为如上述式(M-1)~(M-7)所示的、在分子内具有一个以上的丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基等聚合性不饱和基团的化合物,其含量相对于全部聚合物成分100质量份优选为0.1~30质量份,更优选为1~20质量份。此外,上述聚合性基团也可以具有用于液晶取向剂的聚合物,作为这样的聚合物,例如可列举出将如下二胺成分用于反应而得到的聚合物,所述二胺成分包含在末端具有上述光聚合性基团的二胺。

[0163] (4) 照射紫外线的工序

[0164] 在向上述(3-2)或(3-3)中得到的一对基板所具有的导电膜间施加了电压的状态下,对液晶盒进行光照射。在此施加的电压例如可以设为5~50V的直流或交流。此外,作为照射的光,例如可以使用包含150~800nm的波长的光的紫外线和可见光线,优选包含300~400nm的波长的光的紫外线。作为照射光的光源,例如可以使用低压汞灯、高压汞灯、氙灯、金属卤化物灯、氩共振灯、氙灯、准分子激光器等。作为光的照射量,优选为1000~200000J/m²,更优选为1000~100000J/m²。

[0165] 并且,可以通过在液晶盒的外侧表面贴合偏振板来得到液晶显示元件。作为在液晶盒的外表面贴合的偏振板,可列举出:被称为“H膜”的偏振膜而成的偏振板;或由H膜本身构成的偏振板,所述H膜是利用乙酸纤维素保护膜夹着一边使聚乙烯醇延伸取向,一边吸收碘而成的。

[0166] 本发明的液晶显示元件能有效用于各种装置,例如,能用于时钟、便携式游戏机、文字处理机(word processor)、笔记本型电脑、车载导航系统、便携式摄像机(camcorder)、PDA(Personal Digital Assistant:掌上电脑)、数码相机、便携电话、智能手机、各种监控器、液晶电视、信息显示器等各种显示装置。

[0167] 实施例

[0168] 以下,基于实施例进一步进行详细叙述,但本发明不受实施例的任何限定。

[0169] <液晶取向剂的合成>

[0170] 在下述液晶取向剂的制备中使用的简称如下所述。

[0171] (酸二酐)

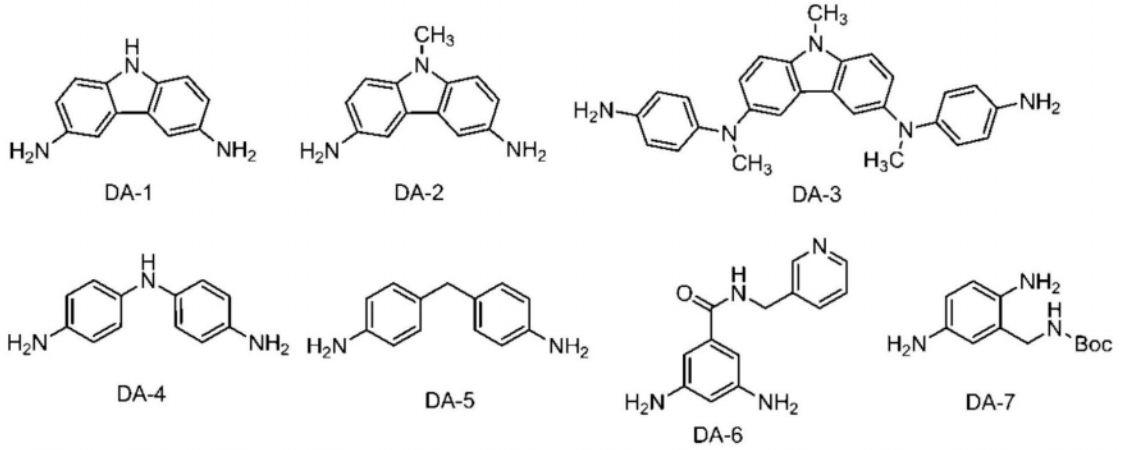
[0172] BODA:双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐。

[0173] CBDA:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。

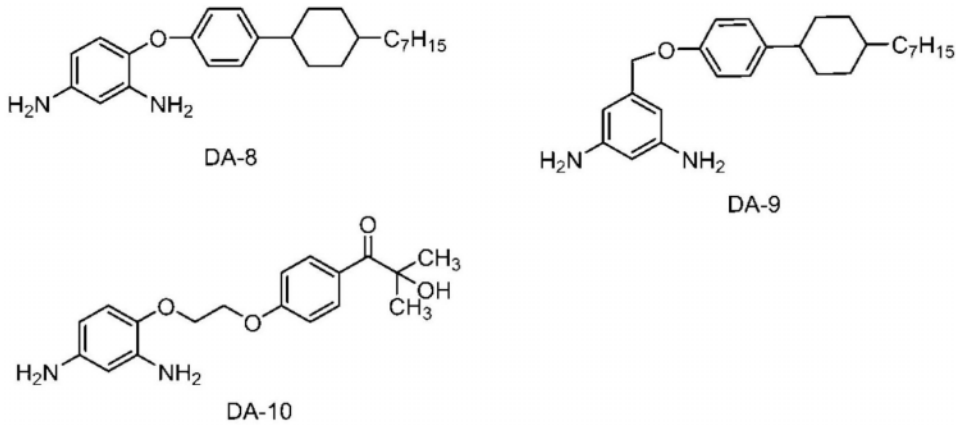
[0174] TCA:2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐。

[0175] (二胺)

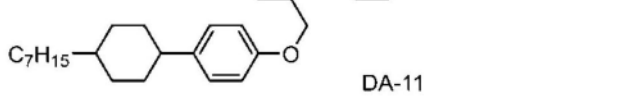
[0176] DA-1~DA-11:分别为下述式(DA-1)~(DA-11)所示的化合物。



[0177]

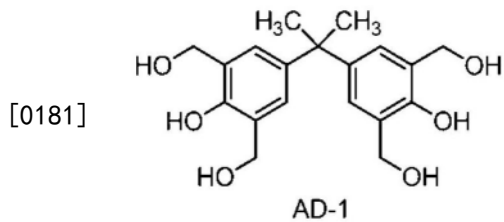


[0178]



[0179] (添加剂)

[0180] AD-1: 下述式(AD-1)所示的化合物。



[0182] (溶剂)

[0183] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮,BCS:丁基溶纤剂。

[0184] <分子量测定>

[0185] 测定装置:SENSHU科学公司制常温凝胶渗透色谱(GPC)(SSC-7200);色谱柱:Shodex公司制色谱柱(KD-803、KD-805串联);色谱柱温度:50℃;洗脱液:N,N-二甲基甲酰胺(作为添加剂,溴化锂一水和物(LiBr·H₂O)为30mmol/L,磷酸/无水晶体(o-磷酸)为30mmol/L,四氢呋喃(THF)为10mL/L);流速:1.0mL/分钟;校正曲线制作用标准样品:Tosoh公司制TSK标准聚氧化乙烯(分子量约900000、150000、100000、30000)、以及Polymer Laboratory公司制聚乙二醇(分子量约12000、4000、1000)。

[0186] <酰亚胺化率的测定>

[0187] 向NMR样品管(草野科学公司制NMR标准取样管φ5)中加入聚酰亚胺粉末20mg,添加氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆,0.05%TMS混合品)1.0mL,施加超声波使其完全溶解。利用日本电子DATUM公司制NMR测定器(JNW-ECA500)对该溶液测定出500MHz的质子NMR。

[0188] 化学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,使用该质子的峰积分值和9.5~10.0ppm附近出现的源自酰胺酸的NH基的质子峰积分值,利用下式来求出。需要说明的是,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。

[0189] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0190] <合成例1>

[0191] 将BODA(2.50g,10.0mmol)、DA-1(2.76g,14.0mmol)、以及DA-8(2.28g,6.0mmol)在NMP(30.2g)中溶解,在60℃下反应3小时后,加入CBDA(1.92g,9.8mmol)和NMP(7.7g),在40℃下反应4小时,得到了聚酰胺酸溶液(1)。该聚酰胺酸的数均分子量Mn为10360,重均分子量Mw为30350。

[0192] <合成例2>

[0193] 将BODA(2.50g,10.0mmol)、DA-2(2.96g,14.0mmol)、以及DA-8(2.28g,6.0mmol)在NMP(31.0g)中溶解,在60℃下反应3小时后,加入CBDA(1.92g,9.8mmol)和NMP(7.7g),在40℃下反应4小时,得到了聚酰胺酸溶液(2)。该聚酰胺酸的Mn为12140,Mw为37600。

[0194] <合成例3>

[0195] 将BODA(2.50g,10.0mmol)、DA-4(2.79g,14.0mmol)、以及DA-8(2.28g,6.0mmol)在NMP(30.3g)中溶解,在60℃下反应3小时后,加入CBDA(1.92g,9.8mmol)和NMP(7.7g),在40℃下反应4小时,得到了聚酰胺酸溶液(3)。该聚酰胺酸的Mn为12630,Mw为36540。

[0196] <合成例4>

[0197] 将BODA(2.50g,10.0mmol)、DA-3(5.90g,14.0mmol)、以及DA-8(2.28g,6.0mmol)在NMP(38.3g)中混合,在60℃下反应3小时后,加入CBDA(1.81g,9.2mmol)和NMP(7.8g),在40℃下反应3小时,得到了聚酰胺酸溶液(4)。该聚酰胺酸的Mn为12340,Mw为46260。

[0198] <合成例5>

[0199] 将BODA(2.50g,10.0mmol)、DA-1(1.58g,8.0mmol)、DA-6(1.94g,8.0mmol)以及DA-9(1.58g,4.0mmol)在NMP(30.4g)中混合,在60℃下反应3小时后,加入CBDA(1.94g,9.9mmol)和NMP(7.7g),在40℃下反应3小时,得到了聚酰胺酸溶液(5-a)。该聚酰胺酸的Mn为11450,Mw为37590。向所得到的聚酰胺酸溶液(5-a)(6.0g)中加入NMP(6.0g)和BCS

(8.0g),在室温下搅拌2小时,由此得到了聚酰胺酸溶液(5)。

[0200] <合成例6>

[0201] 向合成例5中得到的聚酰胺酸溶液(5-a)(20.0g)中加入NMP稀释为6.5质量%后,加入作为酰亚胺化催化剂的乙酸酐(4.27g)和吡啶(1.33g),在50℃下反应3小时。将该反应溶液投入甲醇(270mL)中,滤出所得到的沉淀物。利用甲醇对该沉淀物进行清洗,在60℃下减压干燥,得到了聚酰亚胺粉末。该聚酰亚胺粉末的酰亚胺化率为37%,Mn为10980,Mw为34300。向所得到的聚酰亚胺粉末(3.0g)中加入NMP(22.0g),在70℃下搅拌12小时使其溶解,得到了聚酰亚胺溶液(1)。

[0202] <合成例7>

[0203] 将BODA(2.50g,10.0mmol)、DA-2(1.69g,8.0mmol)、DA-6(1.94g,8.0mmol)以及DA-9(1.58g,4.0mmol)在NMP(30.8g)中混合,在60℃下反应3小时后,加入CBDA(1.94g,9.9mmol)和NMP(7.8g),在40℃下反应3小时,得到了聚酰胺酸溶液(6-a)。该聚酰胺酸的Mn为10860,Mw为36010。向所得到的聚酰胺酸溶液(6-a)(6.0g)中加入NMP(6.0g)和BCS(8.0g),在室温下搅拌2小时,由此得到了聚酰胺酸溶液(6)。

[0204] <合成例8>

[0205] 向合成例7中得到的聚酰胺酸溶液(6-a)(20.0g)中加入NMP稀释为6.5质量%后,加入作为酰亚胺化催化剂的乙酸酐(4.23g)和吡啶(1.31g),在50℃下反应3小时。将该反应溶液投入甲醇(270mL)中,滤出所得到的沉淀物。利用甲醇对该沉淀物进行清洗,在60℃下减压干燥,得到了聚酰亚胺粉末。该聚酰亚胺粉末的酰亚胺化率为53%,Mn为9920,Mw为32300。向所得到的聚酰亚胺粉末(3.0g)中加入NMP(22.0g),在70℃下搅拌12小时使其溶解,得到了聚酰亚胺溶液(2)。

[0206] <合成例9>

[0207] 将BODA(2.50g,10.0mmol)、DA-4(1.59g,8.0mmol)、DA-6(1.94g,8.0mmol)以及DA-9(1.58g,4.0mmol)在NMP(30.4g)中混合,在60℃下反应3小时后,加入CBDA(1.92g,9.8mmol)和NMP(7.7g),在40℃下反应3小时,得到了聚酰胺酸溶液(7-a)。该聚酰胺酸的Mn为11030,Mw为33050。向所得到的聚酰胺酸溶液(7-a)(6.0g)中加入NMP(6.0g)和BCS(8.0g),在室温下搅拌2小时,由此得到了聚酰胺酸溶液(7)。

[0208] <合成例10>

[0209] 向合成例9中得到的聚酰胺酸溶液(7-a)(20.0g)中加入NMP稀释为6.5质量%后,加入作为酰亚胺化催化剂的乙酸酐(4.27g)和吡啶(1.32g),在50℃下反应3小时。将该反应溶液投入甲醇(270mL)中,滤出所得到的沉淀物。利用甲醇对该沉淀物进行清洗,在60℃下减压干燥,得到了聚酰亚胺粉末。该聚酰亚胺粉末的酰亚胺化率为58%,Mn为10490,Mw为31280。向所得到的聚酰亚胺粉末(3.0g)中加入NMP(22.0g),在70℃下搅拌12小时使其溶解,得到了聚酰亚胺溶液(3)。

[0210] <合成例11>

[0211] 将BODA(2.50g,10.0mmol)、DA-3(3.37g,8.0mmol)、DA-7(1.42g,6.0mmol)以及DA-8(2.28g,6.0mmol)在NMP(38.3g)中混合,在60℃下反应3小时后,加入CBDA(1.95g,9.9mmol)和NMP(7.8g),在40℃下反应3小时,得到了聚酰胺酸溶液。该聚酰胺酸的Mn为9100,Mw为24540。向所得到的聚酰胺酸溶液(20.0g)中加入NMP稀释为6.5质量%后,加入作

为酰亚胺化催化剂的乙酸酐(3.54g)和吡啶(1.10g),在80℃下反应3小时。将该反应溶液投入甲醇(230mL)中,滤出所得到的沉淀物。利用甲醇对该沉淀物进行清洗,在60℃下减压干燥,得到了聚酰亚胺粉末。该聚酰亚胺粉末的酰亚胺化率为78%,Mn为9040,Mw为21020。向所得到的聚酰亚胺粉末(3.0g)中加入NMP(22.0g),在70℃下搅拌12小时使其溶解,得到了聚酰亚胺溶液(4)。

[0212] <合成例12>

[0213] 将TCA(4.37g,19.5mmol)、DA-1(1.58g,8.0mmol)、DA-6(1.94g,8.0mmol)以及DA-9(1.58g,4.0mmol)在NMP(37.9g)中混合,在60℃下反应6小时,得到了聚酰胺酸溶液。该聚酰胺酸的Mn为11860,Mw为45870。向所得到的聚酰胺酸溶液(20.0g)中加入NMP稀释为6.5质量%后,加入作为酰亚胺化催化剂的乙酸酐(8.53g)和吡啶(1.32g),在80℃下反应4小时。将该反应溶液投入甲醇(285mL)中,滤出所得到的沉淀物。利用甲醇对该沉淀物进行清洗,在60℃下减压干燥,得到了聚酰亚胺粉末。该聚酰亚胺粉末的酰亚胺化率为66%,Mn为10500,Mw为41300。向所得到的聚酰亚胺粉末(3.0g)中加入NMP(22.0g),在70℃下搅拌12小时使其溶解,得到了聚酰亚胺溶液(5)。

[0214] <合成例13>

[0215] 将TCA(4.46g,19.9mmol)、DA-4(1.59g,8.0mmol)、DA-6(1.45g,6.0mmol)以及DA-8(2.28g,6.0mmol)在NMP(39.1g)中混合,在60℃下反应6小时,得到了聚酰胺酸溶液。该聚酰胺酸的Mn为11900,Mw为44800。向所得到的聚酰胺酸溶液(20.0g)中加入NMP稀释为6.5质量%后,加入作为酰亚胺化催化剂的乙酸酐(6.66g)和吡啶(1.29g),在100℃下反应2小时。将该反应溶液投入甲醇(243mL)中,滤出所得到的沉淀物。利用甲醇对该沉淀物进行清洗,在60℃下减压干燥,得到了聚酰亚胺粉末。该聚酰亚胺粉末的酰亚胺化率为73%,Mn为10500,Mw为40300。向所得到的聚酰亚胺粉末(3.0g)中加入NMP(22.0g),在70℃下搅拌12小时使其溶解,得到了聚酰亚胺溶液(6)。

[0216] <合成例14>

[0217] 将TCA(4.42g,19.7mmol)、DA-3(3.37g,8.0mmol)、DA-8(2.28g,6.0mmol)以及DA-7(1.42g,6.0mmol)在NMP(46.0g)中混合,在60℃下反应6小时,得到了聚酰胺酸溶液。该聚酰胺酸的Mn为11750,Mw为54510。向所得到的聚酰胺酸溶液(20.0g)中加入NMP稀释为6.5质量%后,加入作为酰亚胺化催化剂的乙酸酐(5.65g)和吡啶(1.09g),在80℃下反应2小时。将该反应溶液投入甲醇(239mL)中,滤出所得到的沉淀物。利用甲醇对该沉淀物进行清洗,在60℃下减压干燥,得到了聚酰亚胺粉末。该聚酰亚胺粉末的酰亚胺化率为71%,Mn为10700,Mw为48300。向所得到的聚酰亚胺粉末(3.0g)中加入NMP(22.0g),在70℃下搅拌12小时使其溶解,得到了聚酰亚胺溶液(7)。

[0218] <合成例15>

[0219] 将BODA(2.50g,10.0mmol)、DA-5(0.99g,5.0mmol)、DA-10(0.66g,2.0mmol)、DA-7(1.43g,6.0mmol)以及DA-9(2.76g,7.0mmol)在NMP(33.4g)中混合,在60℃下反应3小时后,加入CBDA(1.93g,9.8mmol)和NMP(7.7g),在40℃下反应3小时,得到了聚酰胺酸溶液。该聚酰胺酸的Mn为11900,Mw为44800。向所得到的聚酰胺酸溶液(20.0g)中加入NMP稀释为6.5质量%后,加入作为酰亚胺化催化剂的乙酸酐(3.96g)和吡啶(1.23g),在50℃下反应3小时。将该反应溶液投入甲醇(270mL)中,滤出所得到的沉淀物。利用甲醇对该沉淀物进行

清洗,在60℃下减压干燥,得到了聚酰亚胺粉末。该聚酰亚胺粉末的酰亚胺化率为59%,Mn为9260,Mw为23400。向所得到的聚酰亚胺粉末(3.0g)中加入NMP(22.0g),在70℃下搅拌12小时使其溶解后,加入NMP(5.0g)和BCS(20.0g),在室温下搅拌2小时,由此得到了聚酰亚胺溶液(8)。

[0220] <合成例16>

[0221] 将TCA(4.45g,19.8mmol)、DA-5(1.39g,7.0mmol)、DA-10(1.65g,5.0mmol)、DA-7(0.94g,4.0mmol)以及DA-11(3.03g,4.0mmol)在NMP(45.9g)中混合,在60℃下反应6小时,得到了聚酰胺酸溶液。该聚酰胺酸的Mn为10360,Mw为27730。向所得到的聚酰胺酸溶液(20.0g)中加入NMP稀释为6.5质量%后,加入作为酰亚胺化催化剂的乙酸酐(7.10g)和吡啶(1.10g),在80℃下反应4小时。将该反应溶液投入甲醇(240mL)中,滤出所得到的沉淀物。利用甲醇对该沉淀物进行清洗,在60℃下减压干燥,得到了聚酰亚胺粉末。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为68%,Mn为10210,Mw为23320。向所得到的聚酰亚胺粉末(3.0g)中加入NMP(22.0g),在70℃下搅拌12小时使其溶解后,加入NMP(5.0g)和BCS(20.0g),在室温下搅拌2小时,由此得到了聚酰亚胺溶液(9)。

[0222] 上述合成例中得到的各聚合物的规格如下述的表1所示。

[0223] [表1]

合成例	聚酰胺酸溶液	四羧酸成分				二胺成分			酰亚胺化率(%)
		CBDA	BODA	DA-1	DA-2	DA-3	DA-4	DA-6	
合成例1	聚酰胺酸溶液(1)	1.92g 9.8mmol	2.50g 10.0mmol	2.76g 14.0mmol	—	—	—	DA-8 2.28g 6.0mmol	—
合成例2	聚酰胺酸溶液(2)	1.92g 9.8mmol	2.50g 10.0mmol	2.96g 14.0mmol	—	—	—	DA-8 2.28g 6.0mmol	—
合成例3	聚酰胺酸溶液(3)	1.92g 9.8mmol	2.50g 10.0mmol	—	DA-4 2.79g 14.0mmol	—	—	DA-8 2.28g 6.0mmol	—
合成例4	聚酰胺酸溶液(4)	1.81g 9.2mmol	2.50g 10.0mmol	—	DA-3 5.90g 14.0mmol	—	—	DA-8 2.28g 6.0mmol	—
合成例5	聚酰胺酸溶液(5)	1.94g 9.9mmol	2.50g 10.0mmol	1.58g 8.0mmol	—	DA-6 1.94g 8.0mmol	—	DA-9 1.58g 4.0mmol	—
合成例6	聚酰亚胺溶液(1)	1.94g 9.9mmol	2.50g 10.0mmol	1.58g 8.0mmol	—	DA-6 1.94g 8.0mmol	—	DA-9 1.58g 4.0mmol	37
合成例7	聚酰胺酸溶液(6)	1.94g 9.9mmol	2.50g 10.0mmol	1.69g 8.0mmol	—	DA-6 1.94g 8.0mmol	—	DA-9 1.58g 4.0mmol	—
合成例8	聚酰亚胺溶液(2)	1.94g 9.9mmol	2.50g 10.0mmol	1.69g 8.0mmol	—	DA-6 1.94g 8.0mmol	—	DA-9 1.58g 4.0mmol	53
合成例9	聚酰胺酸溶液(7)	1.92g 9.8mmol	2.50g 10.0mmol	—	DA-4 1.59g 8.0mmol	DA-6 1.94g 8.0mmol	—	DA-9 1.58g 4.0mmol	—
合成例10	聚酰亚胺溶液(3)	1.92g 9.8mmol	2.50g 10.0mmol	—	DA-4 1.59g 8.0mmol	DA-6 1.94g 8.0mmol	—	DA-9 1.58g 4.0mmol	58
合成例11	聚酰亚胺溶液(4)	1.95g 9.9mmol	2.50g 10.0mmol	—	DA-3 3.37g 8.0mmol	—	DA-7 1.42g 6.0mmol	DA-8 2.28g 6.0mmol	78
合成例12	聚酰亚胺溶液(5)	TCA 4.37g 19.5mmol	—	DA-1 1.58g 8.0mmol	—	DA-6 1.94g 8.0mmol	—	DA-9 1.58g 4.0mmol	66
合成例13	聚酰亚胺溶液(6)	TCA 4.46g 19.9mmol	—	—	DA-4 1.59g 8.0mmol	DA-6 1.45g 6.0mmol	—	DA-8 2.28g 6.0mmol	73
合成例14	聚酰亚胺溶液(7)	TCA 4.42g 19.7mmol	—	—	DA-3 3.37g 8.0mmol	DA-7 1.42g 6.0mmol	—	DA-8 2.28g 6.0mmol	71
合成例15	聚酰亚胺溶液(8)	CBDA 1.93g 9.8mmol	BODA 2.50g 10.0mmol	—	DA-5 0.99g 5.0mmol	DA-7 1.43g 6.0mmol	DA-10 0.66g 2.0mmol	DA-9 2.76g 7.0mmol	59
合成例16	聚酰亚胺溶液(9)	TCA 4.45g 19.8mmol	—	—	DA-5 1.39g 7.0mmol	DA-7 0.94g 4.0mmol	DA-10 1.65g 5.0mmol	DA-11 3.03g 4.0mmol	68

[0224] <液晶取向剂的制备>

[0226] [实施例1]

[0227] 向合成例1中得到的聚酰胺酸溶液(1)(6.0g)中加入NMP(6.0g)和BCS(8.0g),在室温下搅拌2小时,由此得到了液晶取向剂(A-1)。

[0228] [实施例2、比较例1、2]

[0229] 分别使用了聚酰胺酸溶液(2)、(3)、(4)来代替聚酰胺酸溶液(1),除此以外,与实施例1同样地得到了实施例2、比较例1、2的液晶取向剂(A-2)、(B-1)、(B-2)。

[0230] [实施例3]

[0231] 向合成例6中得到的聚酰亚胺溶液(1)(10.0g)中加入NMP(2.0g)和BCS(8.0g),在室温下搅拌2小时,由此得到了液晶取向剂(A-3)。

[0232] [实施例4、5、比较例3~6]

[0233] 分别使用了聚酰亚胺溶液(2)、(5)、(3)、(4)、(6)、(7)来代替聚酰亚胺溶液(1),除此以外,与实施例3同样地得到了实施例4、5、比较例3~6的液晶取向剂(A-4)、(A-5)、(B-3)~(B-6)。

[0234] [实施例6]

[0235] 将合成例5中得到的聚酰胺酸溶液(5)(7.0g)、合成例15中得到的聚酰亚胺溶液(8)(3.0g)以及AD-1(0.06g)混合,得到了液晶取向剂(C-1)。

[0236] [实施例7、比较例7]

[0237] 分别使用聚酰胺酸溶液(6)、(7)来代替聚酰胺酸溶液(5),除此以外,与实施例6同样地得到了实施例7、比较例7的液晶取向剂(C-2)、(C-3)。

[0238] [比较例8]

[0239] 将比较例4中得到的液晶取向剂(B-4)(7.0g)、合成例16中得到的聚酰亚胺溶液(9)(3.0g)以及AD-1(0.06g)混合,得到了液晶取向剂(C-4)。

[0240] [表2]

	液晶取向剂	溶液成分	添加剂成分
实施例 1	(A-1)	聚酰胺酸溶液 (1)	—
实施例 2	(A-2)	聚酰胺酸溶液 (2)	—
比较例 1	(B-1)	聚酰胺酸溶液 (3)	—
比较例 2	(B-2)	聚酰胺酸溶液 (4)	—
实施例 3	(A-3)	聚酰亚胺溶液 (1)	—
实施例 4	(A-4)	聚酰亚胺溶液 (2)	—
比较例 3	(B-3)	聚酰亚胺溶液 (3)	—
比较例 4	(B-4)	聚酰亚胺溶液 (4)	—
[0241] 实施例 5	(A-5)	聚酰亚胺溶液 (5)	—
比较例 5	(B-5)	聚酰亚胺溶液 (6)	—
比较例 6	(B-6)	聚酰亚胺溶液 (7)	—
实施例 6	(C-1)	聚酰胺酸溶液 (5), 聚酰亚胺溶液 (8)	AD-1
实施例 7	(C-2)	聚酰胺酸溶液 (6), 聚酰亚胺溶液 (8)	AD-1
比较例 7	(C-3)	聚酰胺酸溶液 (7), 聚酰亚胺溶液 (8)	AD-1
比较例 8	(C-4)	聚酰亚胺溶液 (4), 聚酰亚胺溶液 (9)	AD-1

[0242] 在如上所述得到的液晶取向剂 (A-1) ~ (A-5)、(B-1) ~ (B-6)、(C-1) ~ (C-4) 中未观察到浑浊、析出等异常, 确认到为均匀的溶液。使用所得到的液晶取向剂, 进行了透射率的评价、液晶盒的制作、电压保持率的评价、残留DC电压、残像特性的评价。

[0243] [透射率的评价]

[0244] 将实施例和比较例中得到的液晶取向剂 (A-1) ~ (A-4)、(B-1) ~ (B-3)、(C-1) ~ (C-4) 旋涂于石英基板, 在70°C的加热板上干燥90秒钟。然后, 在230°C的IR (红外线) 式烘箱中进行20分钟烧成, 形成膜厚100nm的涂膜, 得到了带有液晶取向膜的基板。将带有该液晶取向膜的基板设为内侧, 使用另一片石英基板出于防止光的干涉的目的夹着折射液 (岛津设备制造公司制接触液)。在透射率的评价中, 测定装置使用UV-3600 (岛津制作所公司制), 在温度25°C、扫描波长380~800nm下进行了测定。此时, 在参考中使用了利用未涂膜的两片石英基板夹着折射液。评价将550nm的波长的透射率作为基准, 将其值示于下述的表3。

[0245] [电压保持率和残留DC特性评价用液晶显示元件的制作]

[0246] 使用实施例和比较例中得到的液晶取向剂 (A-1) ~ (A-5)、(B-1) ~ (B-6)、(C-1) ~ (C-4), 按下述所示的顺序进行了液晶盒的制作。将液晶取向剂旋涂于带有ITO电极的玻璃基板, 在70°C的加热板上干燥90秒钟后, 在230°C的IR式烘箱中进行20分钟烧成, 形成了膜厚100nm的液晶取向膜。准备两片带有该液晶取向膜的基板, 在其一片的液晶取向膜上涂布直径4 μ m的珠状间隔物 (日挥催化剂化成公司制, 真丝球, SW-D1), 印刷了热固性密封剂 (三井化学公司制XN-1500T)。接着, 将另一方的基板的形成有液晶取向膜一侧的面设为内侧, 与之前的基板贴合后, 使密封剂固化而制作出空盒。通过减压注入法向该空盒中注入液晶MLC-3023 (MERCK公司制), 制作出液晶盒。接着, 在向该液晶盒施加了15V的DC电压的状态下, 从液晶盒的外侧照射10J/cm²通过了325nm以下截止滤光片的UV。需要说明的

是,UV的照度使用ORC公司制UV—M03A进行了测定。然后,出于使残存于液晶盒中的未反应的聚合性化合物失活的目的,在未施加电压的状态下东芝Lighting&Technology公司制UV—FL照射装置,照射30分钟UV(UV灯:FLR40SUV32/A—1)。

[0247] [残像特性评价用液晶显示元件的制作]

[0248] 使用实施例和比较例中得到的液晶取向剂(A—1)~(A—5)、(B—1)~(B—5)、(C—1)~(C—4),按下述所示的顺序进行了液晶盒的制作。将液晶取向剂分别旋涂于形成有像素尺寸为 $200\mu\text{m}\times 600\mu\text{m}$ 且线宽/线距(line/space)分别为 $3\mu\text{m}$ 的ITO电极图案的ITO电极基板(长:35mm,宽:30mm,厚度:0.7mm)和高度 $3.2\mu\text{m}$ 的光学间隔柱(photo spacer)被图案化的带有ITO电极的玻璃基板(长:35mm,宽:30mm,厚度:0.7mm)的ITO面上,在加热板上在 70°C 下干燥90秒钟后,在 230°C 的IR式烘箱中进行20分钟烧成,形成了膜厚100nm的液晶取向膜。需要说明的是,该形成有ITO电极图案的ITO电极基板被分割为四块的交叉格子(cross checker)(方格)图案,能按四个区域的每个分别驱动。

[0249] 接着,印刷密封剂(三井化学公司制XN—1500T)。接着,将另一方的基板的形成有液晶取向膜一侧的面设为内侧,与之前的基板贴合后,使密封剂固化而制作出空盒。通过减压注入法向该空盒中注入液晶MLC—3023(MERCK公司制),制作出液晶盒。在向该液晶盒施加了15V的DC电压的状态下,从该液晶盒的外侧照射 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 通过了325nm以下截止滤光片的UV。需要说明的是,UV的照度使用ORC公司制UV—M03A进行了测定。然后,出于使残存于液晶盒中的未反应的聚合性化合物失活的目的,在未施加电压的状态下使用东芝Lighting&Technology公司制UV—FL照射装置照射30分钟UV(UV灯:FLR40SUV32/A—1)。

[0250] [电压保持率的评价]

[0251] 使用UV照射后的电压保持率评价用的液晶盒测定出电压保持率。在 60°C 的热风循环烘箱中施加1V的电压 $60\mu\text{s}$,然后测定16.67msec后的电压,将电压保持了多少作为电压保持率而计算出。在电压保持率的测定中使用了TOYO Corporation公司制的VHR—1。将该值示于下述的表3。值越高越良好。

[0252] [熟化]

[0253] 将PSA处理后的液晶盒在设定为 85°C 、湿度85%的高温高湿烘箱中放置3~7天,在高温高湿条件下进行了熟化。此时,对初期、PSA处理后、以及熟化后的电压保持率进行了测定。此外,推算出基于熟化的电压保持率的降低值(Δ (PSA处理后—熟化后))。将各自的结果示于下述的表3。

[0254] [残留DC电压的评价]

[0255] 在 25°C 下对上述中制作出的电压保持率评价用的液晶盒施加100小时叠加有直流2V的30Hz、7.8Vpp的矩形波,通过闪烁消除法求出在切断直流电压1小时后的液晶盒内残留的电压(残留DC电压)。该值成为因DC蓄积而产生的残像的指标,该值为50mV以下时,设为残像特性优异即“良好”,在大于50mV的情况下设为“不良”。将结果示于下述的表3。

[0256] [残像特性]

[0257] 使用上述中制作出的残像特性评价用的液晶盒,向四个像素区域中对角线的两个区域施加60Hz、20Vp—p的交流电压,在 25°C 的温度下驱动168小时。然后,以5Vp—p的交流电压驱动全部四个像素区域,通过目视观察像素的亮度差。将几乎未确认到亮度差的状态设为“良好”,将能确认亮度差的状态设为“不良”。将评价结果示于表3。

[0258] [表3]

	液晶取向剂	透射率 (%)	残留 DC 电压 (mV) 1h 后	残像特性四个像素	电压保持率 (%)			
					初期	PSA 处理后	熟化后	Δ (PSA 处理后—熟化后)
实施例 1	A-1	99.9	良好 (11mV)	良好	83	73	—	—
实施例 2	A-2	99.8	良好 (13mV)	良好	86	75	—	—
比较例 1	B-1	98.0	良好 (21mV)	良好	72	57	—	—
比较例 2	B-2	96.6	良好 (14mV)	良好	79	70	—	—
实施例 3	A-3	99.9	良好 (21mV)	良好	95	92	46 ^{*1)}	46
实施例 4	A-4	99.9	良好 (19mV)	良好	91	89	33 ^{*1)}	56
[0259] 比较例 3	B-3	98.4	良好 (25mV)	良好	86	82	1 ^{*1)}	81
比较例 4	B-4	—	良好 (13mV)	良好	88	88	—	—
实施例 5	A-5	—	良好 (1mV)	良好	98	95	—	—
比较例 5	B-5	—	不良 (300mV)	良好	92	92	—	—
比较例 6	B-6	—	良好 (8mV)	—	85	89	—	—
实施例 6	C-1	99.8	良好 (14mV)	良好	96	91	30 ^{*2)}	61
实施例 7	C-2	99.8	良好 (21mV)	良好	96	91	24 ^{*2)}	67
比较例 7	C-3	98.9	良好 (10mV)	良好	96	91	3 ^{*2)}	88
比较例 8	C-4	99.3	良好 (0mV)	良好	91	93	—	—

[0260] *1) 熟化3天,*2) 熟化7天。

[0261] 如表3所示,使用实施例1~4、6、7的液晶取向剂(A-1)~(A-4)、(C-1)、(C-2)得到的液晶取向膜与对应的使用比较例1~3、7、8的液晶取向剂(B-1)~(B-3)、(C-3)、(C-4)得到的液晶取向膜相比,得到了高透射率,所述实施例1~4、6、7的液晶取向剂(A-1)~(A-4)、(C-1)、(C-2)含有使用具有式(S1)所示的结构二胺和具有式(2c)所示的结构二胺而得到的聚酰胺酸或聚酰亚胺。需要说明的是,透射率中的1%的差为本技术领域显著的差。

[0262] 此外,当使用实施例中的液晶取向剂时,可知能得到在电压保持率和熟化的评价中也具有高电压保持率的液晶取向膜。此外可知,能得到在残留DC电压的评价和残像特性评价中也显示良好的特性的液晶取向膜。

[0263] 需要说明的是,将2020年3月30日申请的日本专利出愿2020-060306号的说明书、权利要求书、附图以及摘要的全部内容援引于此,作为本发明的说明书的公开而引入。