(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117280277 A
(43)申请公布日 2023.12.22

(21)申请号 202280033268.8
(22)申请日 2022.04.28
(30)优先权数据
2021-078636 2021.05.06 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/019330 2022.04.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/234820 JA 2022.11.10

(71)申请人 日产化学株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 中原翔一朗 新津新平 仲井崇 玉井友基
(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)

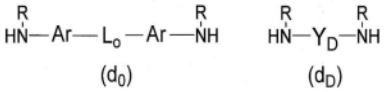
权利要求书4页 说明书27页

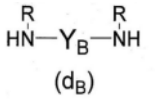
(54)发明名称

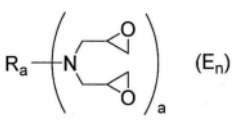
液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件

(57)摘要

本发明提供一种液晶取向剂,其即使在将负型液晶用作液晶材料的情况下也能得到显示不良(线残像)的发生率低的液晶显示元件。一种液晶取向剂,其含有聚合物(A)、聚合物(B)以及交联性化合物(C)。聚合物(A):将作为如下二胺成分与四羧酸衍生物成分的反应物的聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,所述二胺成分含有式(d_0)所示的二胺和式(d_D)所示的二胺。聚合物(B):作为如下二胺成分与四羧酸衍生物成分的反应物的聚酰亚胺前体,所述二胺成分由"H—N(R)—$Y_{D'}$—N(R)—H"($Y_{D'}$表示在分子内具有基团"—N(D')—"(D'表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基)的二价有机基团。R与式(d_D)的R含义相同)所示的二胺($d_{D',B}$)和下述式(d_B)所示的二胺(其中,二胺($d_{D',B}$)除外)构成。其中,该聚酰亚胺前体不具有酰亚胺环结构。交联性化合物(C):式(E_n)所示的环氧系化合物(式(d_0)中,两个Ar各自独立地表示二价苯环、联苯结构或萘环,所述环上的任意氢原子任选地被一价基团取代。L_o表示—O—(—Ar'—O—)$_n$—(n为0~3的整数。Ar'表示二价苯环、联苯结构,所述环上的任意氢原子任选地被一价基团取代)、—(CH_2)$_n$—(n为2~18的整数)、或该—(CH_2)$_n$—的—CH_2—的至少一部分被—O—、—C(=O)—或—O—C(=O)—中的任意者取代而成的基团。式(d_D)中,Y_D表示在分子内具有基团"—N(D)—"(D表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基)的二价有机基团。式(d_0)和式(d_D)中,多个R各自独立地表示氢原子或一价有机基团。)(Y_B表示满足以下的条件(1)和(2)的二价有机基团。R与所述式(d_0)的R含义相同。)条件(1):不具有选自由含氮原子的杂环和仲氨基及叔氨基(其中,源自基团"—N(D')—"(D'表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基)的氨基除外)构成的组中的含氮原子的结构。条件(2):在分子内不具有碳原子数6以上的侧链基团。(a为2~4的整数,R_a为a价有机基团,与a个N的键合部位为脂肪族碳原子。)







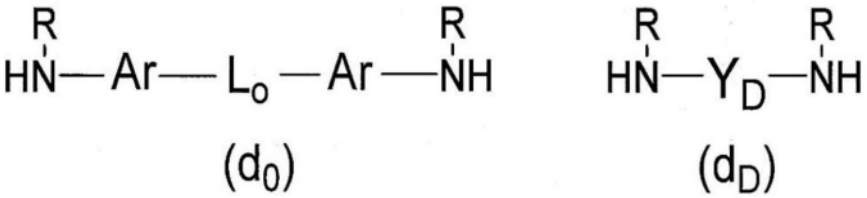
CN 117280277 A

1.一种液晶取向剂,其特征在于,含有下述的聚合物A、聚合物B以及交联性化合物C,

聚合物A:将作为如下二胺成分与四羧酸衍生物成分的反应物的聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,所述二胺成分含有下述式(d_0)所示的二胺和下述式(d_D)所示的二胺;

聚合物B:作为如下二胺成分与四羧酸衍生物成分的反应物的聚酰亚胺前体,所述二胺成分由"H—N(R)—$Y_{D'}$—N(R)—H"所示的二胺$d_{D',B}$和下述式(d_B)所示且二胺$d_{D',B}$除外的二胺构成,其中,该聚酰亚胺前体不具有酰亚胺环结构,所述H—N(R)—$Y_{D'}$—N(R)—H中,$Y_{D'}$表示在分子内具有基团"—N(D')—"的二价有机基团,其中D'表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基,R与式(d_D)的R含义相同;

交联性化合物C:下述式(E_n)所示的环氧系化合物,



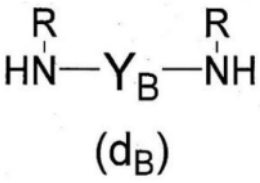
(d_0)　　(d_D)

式(d_0)中,两个Ar各自独立地表示二价苯环、联苯结构或萘环,所述环上的任意氢原子任选地被一价基团取代,

L_o表示—O—(—Ar'—O—)$_n$—、—$(CH_2)_n$—、或该—$(CH_2)_n$—的—CH_2—的至少一部分被—O—、—C(=O)—或—O—C(=O)—中的任意者取代而成的基团,所述—O—(—Ar'—O—)$_n$—中n为0~3的整数;Ar'表示二价苯环、联苯结构,所述环上的任意氢原子任选地被一价基团取代;在Ar'为多个的情况下,多个Ar'任选地相同或不同,所述—$(CH_2)_n$—中n为2~18的整数,

式(d_D)中,Y_D表示在分子内具有基团"—N(D)—"的二价有机基团,其中D表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基,

式(d_0)和式(d_D)中,多个R各自独立地表示氢原子或一价有机基团,

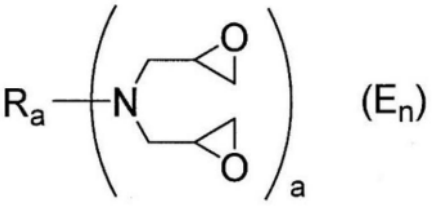


(d_B)

式(d_B)中,Y_B表示满足以下的条件1和2的二价有机基团,R与所述式(d_0)的R含义相同,

条件1:不具有选自由含氮原子的杂环和仲氨基或叔氨基构成的组中的含氮原子的结构,其中,源自基团"—N(D')—"的氨基除外,其中D'表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基,

条件2:不具有碳原子数6以上的侧链基团,



(E_n)

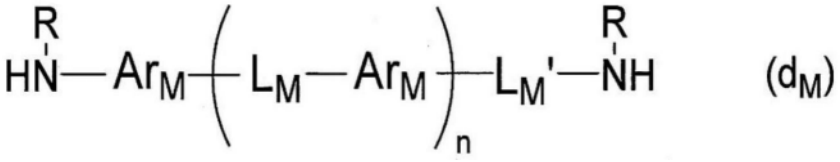
式(E_n)中,a为2~4的整数,R_a为a价有机基团,与a个N的键合部位为脂肪族碳原子。

2.根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,

所述聚合物A中的聚酰亚胺的酰亚胺化率为10～100％。

3.根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

在所述聚合物B中,所述二胺成分包含下述式(d_M)所示的二胺,



式(d_M)中,L_M表示单键、－CH_2－、－CO－、－O－或－C(CH_3)$_2$－;L_M'表示单键或－(CH_2)$_m$－,其中m为1～2的整数;Ar_M表示二价苯环,所述环上的任意氢原子任选地被一价基团取代;在Ar_M存在多个的情况下,多个Ar_M任选地相同或不同;多个R各自独立地表示氢原子或一价有机基团;n为0～1的整数。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述式(d_0)所示的二胺的含量相对于在聚合物A的制造中使用的所述二胺成分的全部成分为50～95摩尔％。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述式(d_D)所示的二胺的含量相对于在聚合物A的制造中使用的所述二胺成分的全部成分为5～50摩尔％。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的液晶取向剂,其中,

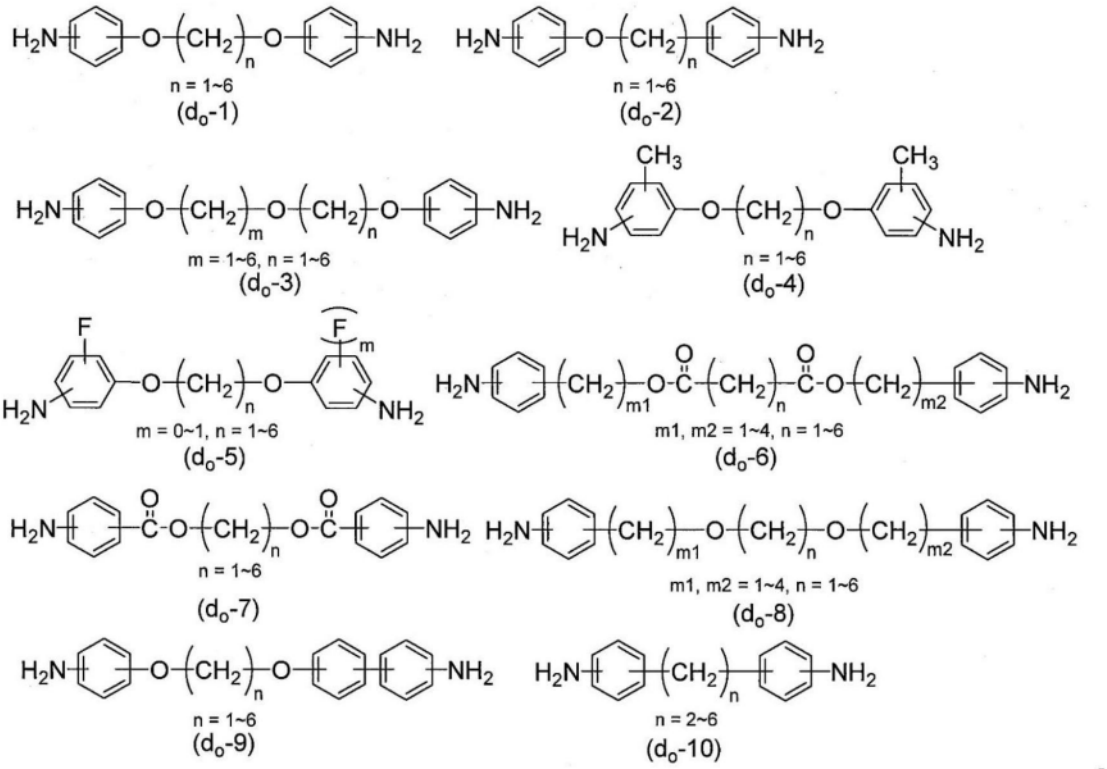
在聚合物A的制造中使用的所述四羧酸衍生物成分含有非环式脂肪族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐、或它们的衍生物。

7.根据权利要求6所述的液晶取向剂,其中,

在聚合物A的制造中使用的所述四羧酸衍生物成分含有具有选自由苯环、环丁烷环结构、环戊烷环结构以及环已烷环结构构成的组中的至少一种部分结构的四羧酸二酐或它们的衍生物。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述式(d_0)所示的二胺为选自由3,3'－二氨基二苯基醚、3,4'－二氨基二苯基醚、4,4'－二氨基二苯基醚、下述式(d_0－1)～(d_0－10)所示的化合物、1,7－双(4－氨基苯氧基)庚烷、1,7－双(3－氨基苯氧基)庚烷、1,8－双(4－氨基苯氧基)辛烷、1,8－双(3－氨基苯氧基)辛烷、1,9－双(4－氨基苯氧基)壬烷、1,9－双(3－氨基苯氧基)壬烷、1,10－双(4－氨基苯氧基)癸烷、1,10－双(3－氨基苯氧基)癸烷、1,11－双(4－氨基苯氧基)十一烷、1,11－双(3－氨基苯氧基)十一烷、1,12－双(4－氨基苯氧基)十二烷、1,12－双(3－氨基苯氧基)十二烷、1,4－双(4－氨基苯氧基)苯、1,3－双(4－氨基苯氧基)苯、4,4'－双(4－氨基苯氧基)联苯、4,4'－双(4－氨基苯氧基)二苯基醚、1,4－双[4－(4－氨基苯氧基)苯氧基]苯、1,2－双(6－氨基－2－萘氧基)乙烷、1,2－双(6－氨基－2－萘基)乙烷以及6－[2－(4－氨基苯氧基)乙氧基]－2－萘胺构成的组中的至少一种二胺,



9.根据权利要求1～8中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述式(d_D)所示的二胺是芳香族二胺d_{n1}或芳香族二胺d_{n2},所述芳香族二胺d_{n1}是在分子内具有一个芳香环的芳香族二胺,是芳香环上的任意氢原子中的至少一个被具有基团"—N(D)—"的一价基团取代而成的;所述芳香族二胺d_{n2}是在分子内具有两个芳香环的芳香族二胺,是该两个芳香环由选自由单键、—CH_2—、—$C(CH_3)_2$—、—O—、—C(=O)—、—O—C(=O)—、—NR—C(=O)—、—NR—、碳原子数2～20的亚烷基、以及该亚烷基的任意的—CH_2—被—O—、—$Si(CH_3)_2$—、—C(=O)—、—O—C(=O)—、—NR—C(=O)—或—NR—取代而成的二价基团构成的组中的二价基团L_n连结的芳香族二胺,且满足i:芳香环上的任意氢原子被具有"—N(D)—"的一价基团取代、或ii:上述二价基团L_n具有基团"—N(D)—"中的至少一个条件,所述—NR—C(=O)—中R表示氢原子、碳原子数1～5的烷基、苯基或基团"—D",所述—NR—中R表示氢原子、碳原子数1～5的烷基、苯基或基团"—D"。

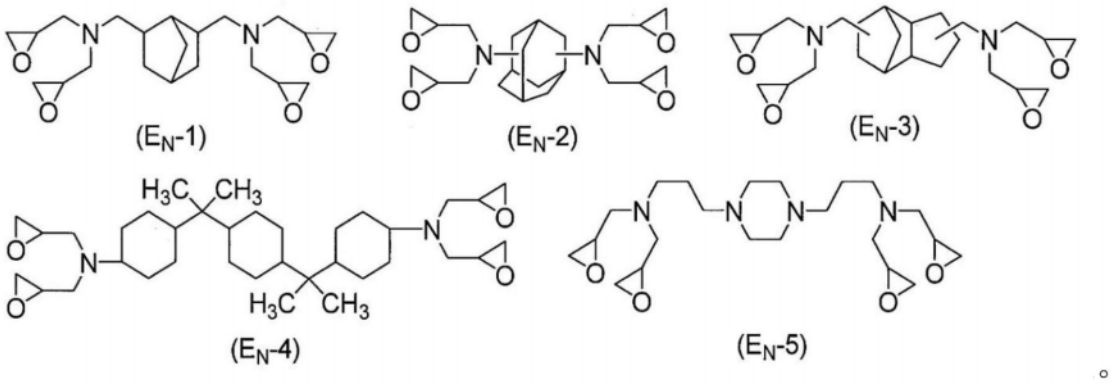
10.根据权利要求1～9中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述聚合物A与所述聚合物B的含有比例以聚合物A/聚合物B的质量比计为10/90～90/10。

11.根据权利要求1～10中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述交联性化合物C选自由N,N,N',N'—四缩水甘油基—1,2—二氨基环己烷、N,N,N',N'—四缩水甘油基—1,3—二氨基环己烷、N,N,N',N'—四缩水甘油基—1,4—二氨基环己烷、双(N,N—二缩水甘油基—4—氨基环己基)甲烷、双(N,N—二缩水甘油基—2—甲基—4—氨基环己基)甲烷、双(N,N—二缩水甘油基—3—甲基—4—氨基环己基)甲烷、1,3—双(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,4—双(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,3—双(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)苯、1,4—双(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)苯、1,3,5—三(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,3,5—三(N,N—二缩水甘油基氨基甲基)苯

以及下述式(E_N—1)～(E_N—5)所示的化合物构成的组中的至少一种,



12.根据权利要求1～11中任一项所述的液晶取向剂,其中,

所述液晶取向剂还含有交联性化合物C以外的交联性化合物和/或密合助剂。

13.一种液晶取向膜,其是由如权利要求1～12中任一项所述的液晶取向剂得到的。

14.根据权利要求13所述的液晶取向膜,其为水平取向型。

15.一种液晶显示元件,其具备如权利要求13或14所述的液晶取向膜。

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、液晶取向膜以及液晶显示元件。

背景技术

[0002] 液晶显示元件构成为由一对具备电极的透明基板夹持液晶层。并且,在液晶显示元件中,为了使液晶在基板间成为所期望的取向状态,将由有机材料构成的有机膜用作液晶取向膜。即,液晶取向膜为液晶显示元件的构成构件,形成于夹持液晶的基板的与液晶相接的面,起到在该基板间使液晶向一定的方向取向的作用。而且,通过液晶取向膜,能控制液晶的预倾角。已知主要通过选择聚酰亚胺的结构来降低预倾角的方法(参照专利文献1、2)等。

[0003] 近年来,随着液晶显示元件的高性能化,除了大画面且高精细的液晶电视等用途以外,在车载用例如汽车导航系统、仪表盘;监视用摄像机、医疗用摄像机的监控器等中也使用液晶显示元件,从视角特性的需求考虑,在液晶分子的驱动方式中也研究了视角特性优异的IPS(In-Plane Switching:面内转换)方式、FFS(Fringe Field Switching:边缘场开关)方式,在摩擦取向膜中也提出了聚酰亚胺系液晶取向膜(参照专利文献3)。

[0004] 此外,在IPS方式、FFS方式的液晶显示元件中,静电容易在液晶盒内蓄积,这些蓄积的电荷以液晶取向的紊乱、残像的形式对显示造成影响,显著降低液晶显示元件的显示品质。因此,要求能在短时间内减少产生的电荷,并且降低蓄积电荷的绝对值的液晶取向膜。在解决这些问题之际,在专利文献4中提出了一种液晶取向剂,其含有具有如下结构单元的聚酰胺酸或聚酰亚胺:具有芳香族四羧酸残基的结构单元和具有脂环式四羧酸残基的结构单元,在专利文献5中提出了一种液晶取向剂,其含有具有二苯胺骨架的聚酰亚胺前体。

[0005] 另外,近年来,从提高设计性的观点考虑,研究了将PET膜、聚碳酸酯膜用作基材的柔性液晶元件,提出了适合于形成液晶取向膜时基板的烧成温度低于200℃的低温烧成工艺的液晶取向膜材料(参照专利文献6)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平9—188761号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平10—123532号公报

[0010] 专利文献3:国际公开2019—082975号公报

[0011] 专利文献4:国际公开02—033481号公报

[0012] 专利文献5:国际公开2014—010402号公报

[0013] 专利文献6:国际公开2018—124167号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 在IPS驱动方式、FFS驱动方式等横向电场方式的液晶显示元件中,以往使用正型液晶,但通过使用负型液晶,能减小电极上部处的透射损失,提高对比度,因此最近正在研究应用了负型液晶的液晶显示元件。

[0016] 但是,本申请发明人进行了研究,结果可知,当将负型液晶用作液晶材料时,显示不良(线残像)的发生率高,无法得到显示品质优异的液晶显示元件。

[0017] 此外,若IPS方式、FFS方式的液晶盒的液晶取向的稳定性小,则长时间驱动液晶时,液晶不会恢复至初始的状态,成为对比度降低、残像的原因,因此,液晶取向的稳定性是重要的。另外,在最近的高亮度的液晶显示元件中,背光的亮度变高,由蓄积电荷产生的残像的视觉确认性也变高,因此比以往更加需要能降低蓄积电荷的绝对值,并且在短时间内减少产生的电荷的液晶取向膜。

[0018] 另一方面,为了应对上述的显示不良、低温烧成工艺,如专利文献6所记载的那样,研究了在聚酰亚胺中添加了具有叔胺结构的环氧系化合物的液晶取向剂,结果可知,在取向处理时容易发生聚酰亚胺膜的切削,通过现有技术解决这些所有问题变得困难。

[0019] 本发明的目的在于,鉴于上述情况,提供一种液晶取向剂,其即使在将负型液晶用作液晶材料的情况下也能得到显示不良(线残像)的发生率低的液晶显示元件。此外,提供一种液晶取向剂,其能得到液晶取向的稳定性高,能降低蓄积电荷的绝对值,并且在短时间内减少产生的电荷的液晶取向膜。而且,提供一种液晶取向剂,其能在200℃以下的低温烧成工艺中,得到取向处理时的膜的切削得到抑制的液晶取向膜。

[0020] 发明人等为了实现上述目的而反复进行了各种研究,结果发现,由下述构成得到的液晶取向剂对实现上述目的是最合适的,从而完成了本发明。

[0021] 用于解决问题的方案

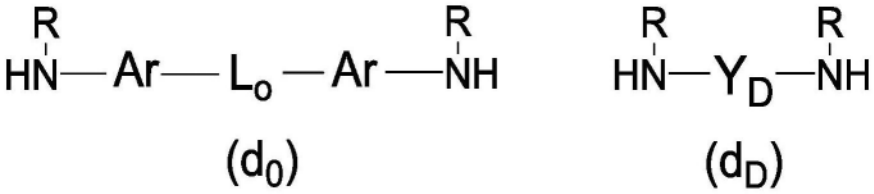
[0022] 因此,本发明基于上述见解,具有下述主旨。

[0023] 一种液晶取向剂,其特征在于,含有下述的聚合物(A)、聚合物(B)以及交联性化合物(C)。

[0024] 聚合物(A):将作为如下二胺成分与四羧酸衍生物成分的反应物的聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,所述二胺成分含有下述式(d_0)所示的二胺和下述式(d_D)所示的二胺。

[0025] 聚合物(B):作为如下二胺成分与四羧酸衍生物成分的反应物的聚酰亚胺前体,所述二胺成分由“H—N(R)—$Y_{D'}$—N(R)—H”($Y_{D'}$表示在分子内具有基团“—N(D')—”(D'表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基)的二价有机基团。R与式(d_D)的R含义相同)所示的二胺($d_{D',B}$)和下述式(d_B)所示的二胺(其中,二胺($d_{D',B}$)除外)构成。其中,该聚酰亚胺前体不具有酰亚胺环结构。

[0026] 交联性化合物(C):下述式(E_n)所示的环氧系化合物。

[0027] 

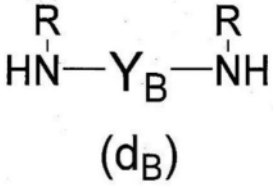
(d_0) (d_D)

[0028] (式(d_0)中,两个Ar各自独立地表示二价苯环、联苯结构或萘环,所述环上的任意氢原子任选地被一价基团取代。

[0029] L_o表示—O—(—Ar'—O—)$_n$—(n为0～3的整数。Ar'表示二价苯环、联苯结构,所述环上的任意氢原子任选地被一价基团取代。在Ar'为多个的情况下,多个Ar'任选地相同或不同)、—$(CH_2)_n$—(n为2～18的整数)、或该—$(CH_2)_n$—的—CH_2—的至少一部分被—O—、—C(=O)—或—O—C(=O)—中的任意者取代而成的基团。

[0030] 式(d_D)中,Y_D表示在分子内具有基团"—N(D)—"(D表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基)的二价有机基团。

[0031] 式(d_0)和式(d_D)中,多个R各自独立地表示氢原子或一价有机基团。)

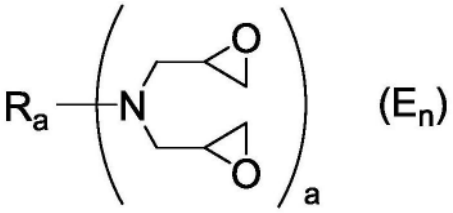
[0032] 

(d_B)

[0033] (Y_B表示满足以下的条件(1)和(2)的二价有机基团。R与上述式(d_0)的R含义相同。)

[0034] 条件(1):不具有选自由含氮原子的杂环和仲氨基或叔氨基(其中,源自基团"—N(D')—"(D'表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基)的氨基除外)构成的组中的含氮原子的结构。

[0035] 条件(2):不具有碳原子数6以上的侧链基团。

[0036] 

(E_n)

[0037] (a为2～4的整数,R_a为a价有机基团,与a个N的键合部位为脂肪族碳原子。)

[0038] 需要说明的是,在本说明书中,Boc表示叔丁氧羰基。作为卤素原子,可列举出:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。本说明书中所说的酰亚胺化率是指,酰亚胺基占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)的合计量的比例。

[0039] 发明效果

[0040] 通过使用本发明的液晶取向剂,即使在将负型液晶用作液晶材料的情况下也能得到显示不良(线残像)的发生率低的液晶显示元件。此外,能得到液晶取向的稳定性高,能降低蓄积电荷的绝对值,并且在短时间内减少产生的电荷的液晶取向膜。而且,能在200℃以下的低温烧成工艺中,得到取向处理时的膜的切削得到抑制的液晶取向膜,因此能得到显示品质优异的液晶显示元件。

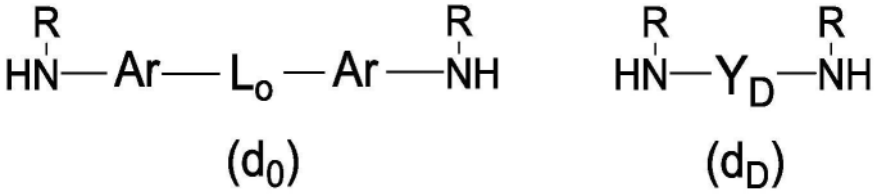
具体实施方式

[0041] <聚合物(A)>

[0042] 本发明的液晶取向剂含有聚合物(A),该聚合物(A)是将作为如下二胺成分与四羧酸衍生物成分的反应物的聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,所述二胺成分含有上述式(d_0)所示的二胺和上述式(d_D)所示的二胺。通过采用上述的方案,无需热酰亚胺化所必需的高温处理。此外,由于含有特定的二胺成分,因此所得到的液晶取向膜能得到液晶取向的稳定性高,此外显示不良(线残像)的发生率低的液晶显示元件。

[0043] 上述聚合物(A)可以通过将由含有四羧酸二酐的四羧酸衍生物成分和含有特定的二胺的二胺成分得到的聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到。从降低显示不良的发生率观点考虑,聚合物(A)中的聚酰亚胺的酰亚胺化率优选为10～100％。此外,酰亚胺化率的下限值优选为10％,更优选为20％,进一步优选为50％,最优选为70％,酰亚胺化率的上限值优选为100％,更优选为99％,进一步优选为95％。以下,对在聚合物(A)的制造中使用的材料的具体例子和制造方法进行详细说明。

[0044] 在本发明的液晶取向剂所含有的聚酰亚胺即聚合物(A)的制造中使用的二胺成分含有下述式(d_0)所示的二胺和下述式(d_D)所示的二胺。下述式(d_0)所示的二胺和下述式(d_D)所示的二胺分别可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

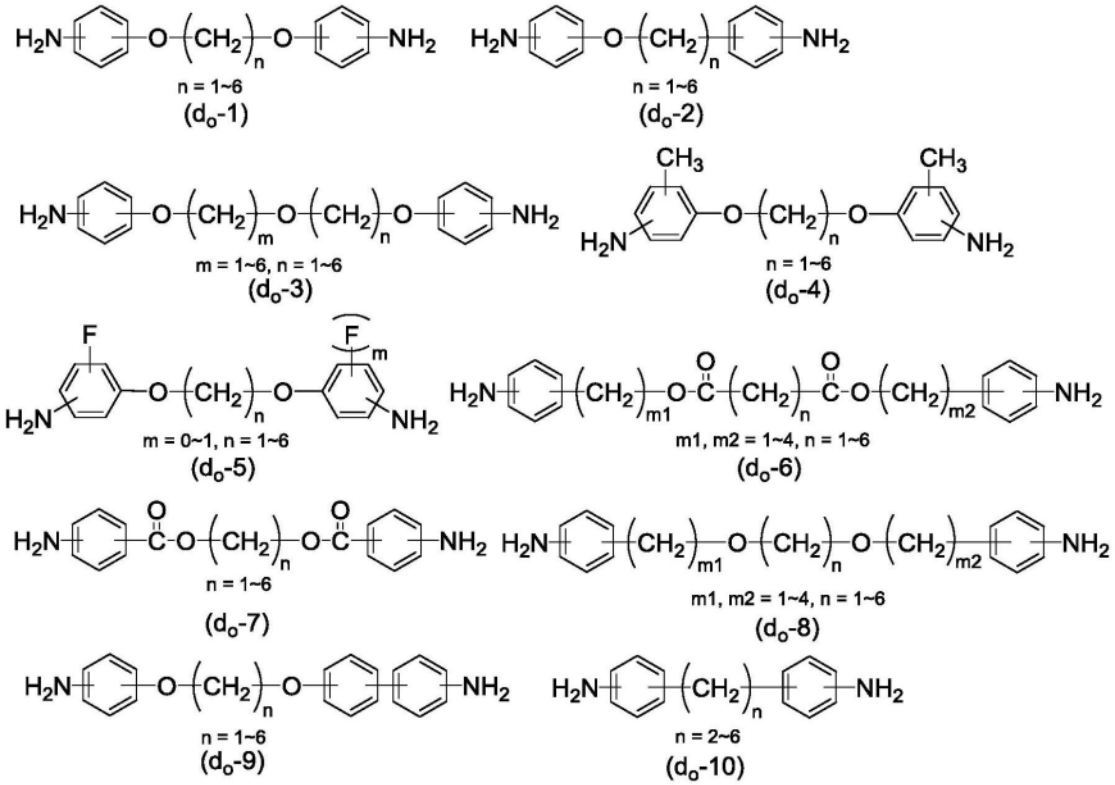
[0045] 

(d_0) (d_D)

[0046] (式中的各记号的定义与上述同样。)

[0047] 上述式(d_0)中的Ar和L_o所含的Ar'所具有的苯环、联苯结构或萘环上的氢原子例如任选地被如下基团取代:卤素原子、碳原子数1～10(更优选为碳原子数1～5)的烷基、碳原子数2～10(更优选为碳原子数2～5)的烯基、碳原子数1～10(更优选为碳原子数1～5)的烷氧基、碳原子数1～10(更优选为碳原子数1～5)的氟烷基、碳原子数2～10(更优选为碳原子数2～5)的氟烯基、碳原子数1～10(更优选为碳原子数1～5)的氟烷氧基、羟基、碳原子数1～10(更优选为碳原子数1～5)的烷氧羰基、氰基、硝基等。

[0048] 上述式(d_0)所示的二胺优选为选自由3,3'－二氨基二苯基醚、3,4'－二氨基二苯基醚、4,4'－二氨基二苯基醚、下述式(d_0－1)～(d_0－10)所示的化合物、1,7－双(4－氨基苯氧基)庚烷、1,7－双(3－氨基苯氧基)庚烷、1,8－双(4－氨基苯氧基)辛烷、1,8－双(3－氨基苯氧基)辛烷、1,9－双(4－氨基苯氧基)壬烷、1,9－双(3－氨基苯氧基)壬烷、1,10－双(4－氨基苯氧基)癸烷、1,10－双(3－氨基苯氧基)癸烷、1,11－双(4－氨基苯氧基)十一烷、1,11－双(3－氨基苯氧基)十一烷、1,12－双(4－氨基苯氧基)十二烷、1,12－双(3－氨基苯氧基)十二烷、1,4－双(4－氨基苯氧基)苯、1,3－双(4－氨基苯氧基)苯、4,4'－双(4－氨基苯氧基)联苯、4,4'－双(4－氨基苯氧基)二苯基醚、1,4－双[4－(4－氨基苯氧基)苯氧基]苯、1,2－双(6－氨基－2－萘氧基)乙烷、1,2－双(6－氨基－2－萘基)乙烷以及6－[2－(4－氨基苯氧基)乙氧基]－2－萘胺构成的组中的至少一种二胺。

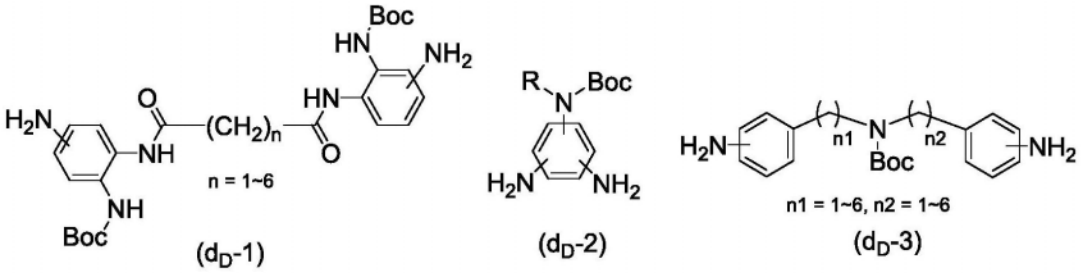


[0049]

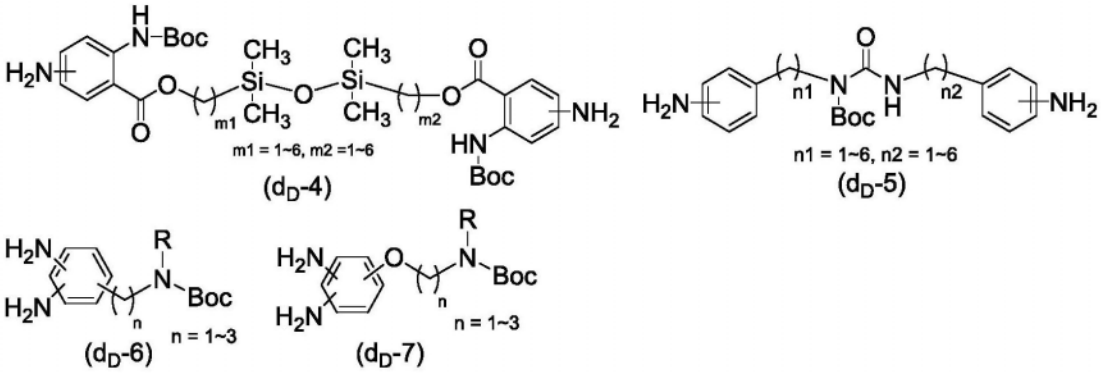
[0050] 从适当地得到本发明的效果的观点考虑,上述式(d_D)所示的二胺优选可列举出芳香族二胺(d_{n1})或芳香族二胺(d_{n2}),所述芳香族二胺(d_{n1})是在分子内具有一个芳香环的芳香族二胺,是芳香环上的任意氢原子中的至少一个被具有基团"—N(D)—"的一价基团取代而成的;所述芳香族二胺(d_{n2})是在分子内具有两个芳香环的芳香族二胺,是该两个芳香环由选自由单键、$—CH_2—$、$—C(CH_3)_2—$、—O—、—C(=O)—、—O—C(=O)—、—NR—C(=O)—(R表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、苯基或基团"—D")、—NR—(R表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、苯基或基团"—D")、碳原子数2~20的亚烷基、以及该亚烷基的任意的$—CH_2—$被—O—、$—Si(CH_3)_2—$、—C(=O)—、—O—C(=O)—、—NR—C(=O)—(R表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、苯基或基团"—D")或—NR—(R表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、苯基或基团"—D")取代而成的二价基团构成的组中的二价基团(L_n)连结的芳香族二胺,且满足(i)芳香环上的任意氢原子被具有"—N(D)—"的一价基团取代、或(ii)上述二价基团(L_n)具有基团"—N(D)—"中的至少一个条件。作为上述芳香环,例如可列举出:苯环、萘环、蒽环,优选苯环和萘环,更优选苯环。此外,上述芳香环上的任意氢原子任选地被如下基团取代:羟基、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、羧基、卤素原子、含氟原子的碳原子数1~5的一价有机基团、上述碳原子数1~5的烷基上的氢原子的一部分被羟基取代而成的一价有机基团。

[0051] 基团"—N(D)—"中的D表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基,只要是通过热而分解并脱离由此变换为基团"—NH—"的有机基团就没有特别限定。作为能通过热而脱离的有机基团即D的结构,可列举出:苄氧羰基、9—芴甲氧羰基、烯丙氧羰基、叔丁氧羰基(tert-butyloxy carbonyl)等所代表的氨基甲酸酯系的有机基团,从通过热而脱离的效率良好,在较低的温度下脱离,脱离时作为无害的气体而排出的观点考虑,特别优选叔丁氧羰基。

[0052] 上述式(d_D)所示的二胺优选为选自由下述式(d_D—1)～(d_D—7)中的二胺。



[0053]



[0054] (式(d_D—2)、式(d_D—6)以及式(d_D—7)中,R表示氢原子或叔丁氧羰基。)

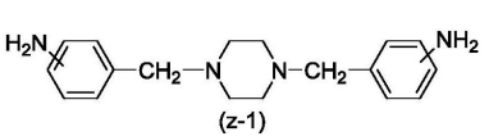
[0055] 上述式(d_0)所示的二胺的优选的含量相对于在聚合物(A)的制造中使用的所述二胺成分的全部成分优选为50～95摩尔%,更优选为50～90摩尔%。

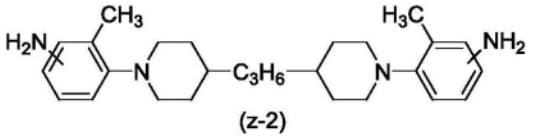
[0056] 上述式(d_D)的二胺的优选的含量相对于在聚合物(A)的制造中使用的所述二胺成分的全部成分优选为5～50摩尔%,更优选为10～50摩尔%。

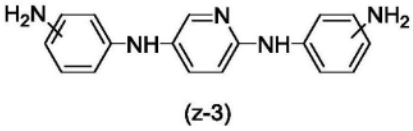
[0057] 在本发明的液晶取向剂所含有的聚合物(A)的制造中使用的二胺成分除了使用上述二胺以外,根据所要求的液晶取向剂的特性,还可以使用各种二胺(以下也称为其他二胺1)。上述其他二胺1分别可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

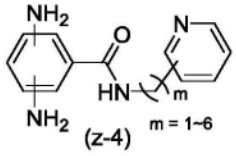
[0058] 作为其他二胺1,可列举出:对苯二胺、2,3,5,6—四甲基对苯二胺、2,5—二甲基对苯二胺、间苯二胺、2,4—二甲基间苯二胺、2,5—二氨基甲苯、2,6—二氨基甲苯、4—氨基苄胺、2—(4—氨基苯基)乙胺、4—(2—(甲基氨基)乙基)苯胺、4—(2—氨基乙基)苯胺、2—(6—氨基萘基)乙胺、2,2’—二甲基—4,4’—二氨基联苯、3,3’—二甲基—4,4’—二氨基联苯、3,3’—二甲氧基—4,4’—二氨基联苯、3,3’—二羟基—4,4’—二氨基联苯、2,2’—二氟—4,4’—二氨基联苯、3,3’—二氟—4,4’—二氨基联苯、2,2’—双(三氟甲基)—4,4’—二氨基联苯、3,3’—双(三氟甲基)—4,4’—二氨基联苯、3,4’—二氨基联苯、4,4’—二氨基联苯、3,3’—二氨基联苯、2,2’—二氨基联苯、2,3’—二氨基联苯、1,5—二氨基萘、1,6—二氨基萘、1,7—二氨基萘、2,5—二氨基萘、2,6—二氨基萘、2,7—二氨基萘、3,3’—二氨基二苯基甲烷、3,4’—二氨基二苯基甲烷、4,4’—二氨基二苯基甲烷、4,4’—磺酰基二苯胺、3,3’—磺酰基二苯胺、双(4—氨基苯基)硅烷、双(3—氨基苯基)硅烷、二甲基—双(4—氨基苯基)硅烷、二甲基—双(3—氨基苯基)硅烷、4,4’—硫代二苯胺、3,3’—硫代二苯胺、1,4—双(4—氨基苯基)苯、1,3—双(4—氨基苯基)苯、1,4—亚苯基双(4—氨基苯甲酸酯)、1,4—亚苯基双(3—氨基苯甲酸酯)、1,3—亚苯基双(4—氨基苯甲酸酯)、1,3—亚苯基双(3—氨基苯甲酸酯)、双(4—氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(3—氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(4—氨基苯基)间苯二甲酸酯、双(3—氨基苯基)间苯二甲酸酯;4,4’—二氨基偶氮苯或二氨基二苯

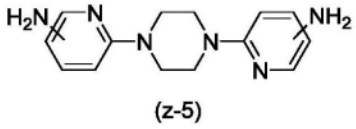
乙炔等具有光取向性基团的二胺;甲基丙烯酸2－(2,4－二氨基苯氧基)乙酯或2,4－二氨基－N,N－二烯丙基苯胺等在末端具有光聚合性基团的二胺;1－(4－(2－(2,4－二氨基苯氧基)乙氧基)苯基)－2－羟基－2－甲基丙酮、2－(4－(2－羟基－2－甲基丙酰基)苯氧基)乙基－3,5－二氨基苯甲酸酯等具有自由基聚合引发剂功能的二胺;4,4'－二氨基苯甲酰替苯胺等具有酰胺键的二胺;1,3－双(4－氨基苯基)脲、1,3－双(4－氨基苄基)脲、1,3－双(4－氨基苯乙基)脲等具有脲键的二胺;2,2'－双[4－(4－氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'－双[4－(4－氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2'－双(4－氨基苯基)六氟丙烷、2,2'－双(3－氨基苯基)六氟丙烷、2,2'－双(3－氨基－4－甲基苯基)六氟丙烷、2,2'－双(4－氨基苯基)丙烷、2,2'－双(3－氨基苯基)丙烷、2,2'－双(3－氨基－4－甲基苯基)丙烷、4,4'－二氨基二苯甲酮、1,4－双(4－氨基苄基)苯;2,6－二氨基吡啶、3,4－二氨基吡啶、2,4－二氨基嘧啶、3,6－二氨基咔唑、N－甲基－3,6－二氨基咔唑、1,4－双－(4－氨基苯基)－哌嗪、3,6－二氨基吖啶、N－乙基－3,6－二氨基咔唑、N－苯基－3,6－二氨基咔唑、N－(3－(1H－咪唑－1－基)丙基－3,5－二氨基苯甲酰胺、4－[4－[(4－氨基苯氧基)甲基]－4,5－二氢－4－甲基－2－噁唑基]－苯胺或下述式(z－1)～式(z－13)所示的二胺等含杂环的二胺、或4,4'－二氨基二苯胺、4,4'－二氨基二苯基－N－甲胺、N,N'－双(4－氨基苯基)－联苯胺、N,N'－双(4－氨基苯基)－N,N'－二甲基联苯胺或N,N'－双(4－氨基苯基)－N,N'－二甲基－1,4－苯二胺等具有二苯胺结构的二胺所代表的、具有选自由含氮原子的杂环、仲氨基或叔氨基构成的组中的至少一种含氮原子的结构(其中,源自基团"－N(D)－"(D表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基)的氨基除外。以下,也称为特定的含氮原子的结构)的二胺;2,4－二氨基苯酚、3,5－二氨基苯酚、3,5－二氨基苄醇、2,4－二氨基苄醇、4,6－二氨基间苯二酚、4,4'－二氨基－3,3'－二羟基联苯;2,4－二氨基苯甲酸、2,5－二氨基苯甲酸、3,5－二氨基苯甲酸、4,4'－二氨基联苯－3－羧酸、4,4'－二氨基二苯基甲烷－3－羧酸、4,4'－二氨基二苯基乙烷－3－羧酸、4,4'－二氨基联苯－3,3'－二羧酸、4,4'－二氨基联苯－2,2'－二羧酸、3,3'－二氨基联苯－4,4'－二羧酸、3,3'－二氨基联苯－2,4'－二羧酸、4,4'－二氨基二苯基甲烷－3,3'－二羧酸、4,4'－二氨基二苯基乙烷－3,3'－二羧酸、4,4'－二氨基二苯基醚－3,3'－二羧酸等具有羧基的二胺;1－(4－氨基苯基)－1,3,3－三甲基－1H－茚满－5－胺、1－(4－氨基苯基)－2,3－二氢－1,3,3－三甲基－1H－茚－6－胺;胆甾烷基氧基－3,5－二氨基苯、胆甾烯基氧基－3,5－二氨基苯、胆甾烷基氧基－2,4－二氨基苯、3,5－二氨基苯甲酸胆甾烷基酯、3,5－二氨基苯甲酸胆甾烯基酯、3,5－二氨基苯甲酸羊毛甾烷基酯以及3,6－双(4－氨基苯甲酰氧基)胆甾烷等具有甾体骨架的二胺;下述式(V－1)～(V－2)所示的二胺;1,3－双(3－氨基丙基)－四甲基二硅氧烷等具有硅氧烷键的二胺;间苯二甲胺、1,3－丙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺等非环式脂肪族二胺;1,3－双(氨基甲基)环己烷、1,4－二氨基环己烷、4,4'－亚甲基双(环己胺)等脂环式二胺;在国际公开第2018/117239号中记载的式(Y－1)～(Y－167)中的任意式所示的基团键合两个氨基而成的二胺等。

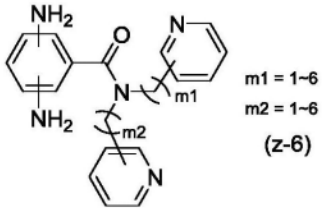

(z-1)


(z-2)

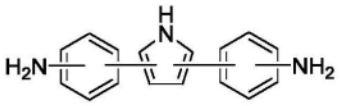

(z-3)

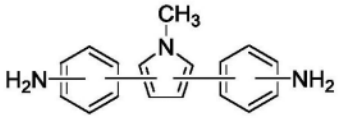

(z-4)

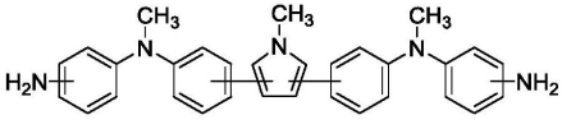

(z-5)

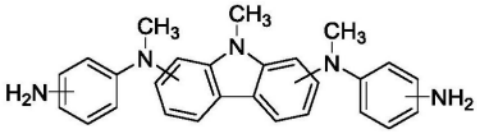

(z-6)

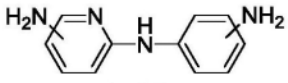
[0059]

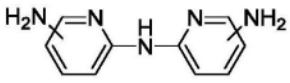

(z-7)

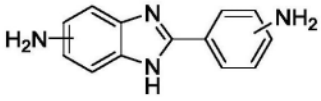

(z-8)


(z-9)

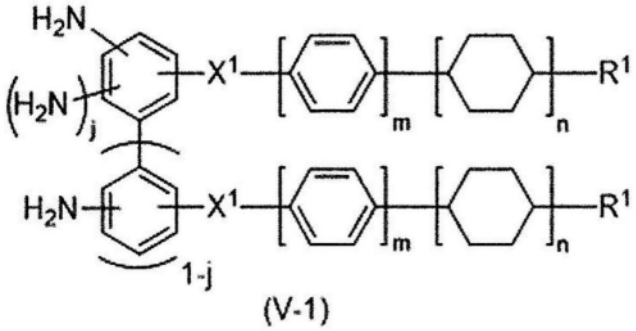

(z-10)

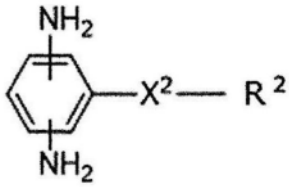

(z-11)


(z-12)


(z-13)

[0060]


(V-1)


(V-2)

[0061] (式(V—1)中,m、n为1～3的整数(其中,满足1≤m+n≤4),j为0或1的整数,X^1表示—$(CH_2)_a$—(a为1～15的整数)、—CONH—、—NHCO—、—CO—N(CH_3)—、—NH—、—O—、—CH_2O—、—CH_2—OCO—、—COO—或—OCO—,R^1表示氟原子、碳原子数1～10的含氟原子的烷基、碳原子数1～10的含氟原子的烷氧基、碳原子数3～10的烷基、碳原子数3～10的烷氧基或碳原子数3～10的烷氧基烷基。

[0062] 式(V—2)中,X^2表示—O—、—CH_2O—、—CH_2—OCO—、—COO—或—OCO—。R^2表示碳原子数1～20的含氟原子的烷基、碳原子数3～20的烷基。

[0063] 上述式中,在m、n、X^1、R^1存在两个的情况下,各自独立地具有上述定义。)

[0064] 在除了使用上述式(d_0)和(d_D)的二胺以外还使用其他二胺1的情况下,上述其他二胺1的使用量相对于在聚合物(A)的制造中使用的全部二胺成分优选为5～40摩尔%,更优选为10～40摩尔%。此外,上述式(d_0)和(d_D)的二胺的含量的合计相对于在聚合物(A)的制造中使用的全部二胺成分优选为95摩尔%以下,优选为90摩尔%以下。

[0065] ＜四羧酸衍生物＞

[0066] 在本发明的聚合物(A)的制造中使用的四羧酸衍生物成分不仅可以使用四羧酸二酐,还可以使用作为其衍生物的四羧酸二卤化物化合物、四羧酸二烷基酯、四羧酸二烷基酯二卤化物等。所述四羧酸衍生物成分可以单独使用一种四羧酸二酐或其衍生物,也可以组合使用两种以上。

[0067] 作为上述四羧酸二酐或其衍生物的具体例子,可列举出:非环式脂肪族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐、或它们的衍生物。其中,从适当地得到本发明的效果的观点考虑,更优选包含具有选自由苯环、环丁烷环结构、环戊烷环结构以及环己烷环结构构成的组中的至少一种部分结构的四羧酸二酐或它们的衍生物(以下,将它们统称为具有特定的部分结构的四羧酸衍生物),进一步优选包含具有选自由环丁烷环结构、环戊烷环结构以及环己烷环结构构成的组中的至少一种部分结构的四羧酸二酐或它们的衍生物。

[0068] 需要说明的是,芳香族四羧酸二酐是通过包括与芳香环键合的至少一个羧基在内的四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。

[0069] 非环式脂肪族四羧酸二酐是通过与链状烃结构键合的四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。其中,无需仅由链状烃结构构成,也可以在其一部分具有脂环式结构、芳香环结构。

[0070] 脂环式四羧酸二酐是通过包括与脂环式结构键合的至少一个羧基在内的四个羧基进行分子内脱水而得到的酸二酐。其中,这四个羧基都不与芳香环键合。此外,无需仅由脂环式结构构成,也可以在其一部分具有链状烃结构、芳香环结构。

[0071] 作为能在上述聚合物(A)的合成中使用的四羧酸衍生物成分,优选包含以下的四羧酸二酐或其衍生物(以下,将它们统称为特定的四羧酸衍生物)。

[0072] 1,2,3,4—丁烷四羧酸二酐等非环式脂肪族四羧酸二酐;1,2,3,4—环丁烷四羧酸二酐、1,2—二甲基—1,2,3,4—环丁烷四羧酸二酐、1,3—二甲基—1,2,3,4—环丁烷四羧酸二酐、1,3—二氯—1,2,3,4—环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4—四甲基—1,2,3,4—环丁烷四羧酸二酐、1,3—二氟—1,2,3,4—环丁烷四羧酸二酐、1,3—双(三氟甲基)—1,2,3,4—环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4—环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5—环己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'—二环己基四羧酸二酐、2,3,5—三羧基环戊基乙酸二酐、4—(2,5—二氧四氢呋喃—3—基)四氢萘—1,2—二羧酸二酐、5—(2,5—二氧四氢呋喃—3—基)—3a,4,5,9b—四氢萘并[1,2—c]呋喃—1,3—二酮、5—(2,5—二氧四氢呋喃—3—基)—8—甲基—3a,4,5,9b—四氢萘并[1,2—c]呋喃—1,3—二酮、双环[2.2.2]辛—7—烯—2,3,5,6—四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷—2,3,5,6—四羧酸二酐、2,4,6,8—四羧基双环[3.3.0]辛烷—2:4,6:8—二酐等脂环式四羧酸二酐;均苯四酸二酐、3,3',4,4'—二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'—联苯砜四羧酸二酐、1,4,5,8—萘四羧酸二酐、2,3,6,7—萘四羧酸二酐、3,3',4,4'—联苯醚四羧酸二酐、3,3',4,4'—全氟异亚丙基二苯二甲酸二酐、3,3',4,4'—联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'—联苯四羧酸二酐、4,4'—双(3,4—二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐、乙二醇双偏

苯三酸酐、4,4’－(六氟异亚丙基)二苯二甲酸酐、4,4’－羰基二苯二甲酸酐、4,4’－氧基二(1,4－亚苯基)双(苯二甲酸)二酐或4,4’－亚甲基二(1,4－亚苯基)双(苯二甲酸)二酐等芳香族四羧酸二酐;以及日本特开2010－97188号公报中记载的四羧酸二酐等。

[0073] 作为上述特定的四羧酸衍生物的更优选的例子,为1,2,3,4－丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4－环丁烷四羧酸二酐、1,2－二甲基－1,2,3,4－环丁烷四羧酸二酐、1,3－二甲基－1,2,3,4－环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4－四甲基－1,2,3,4－环丁烷四羧酸二酐、1,3－二氟－1,2,3,4－环丁烷四羧酸二酐、1,3－双(三氟甲基)－1,2,3,4－环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4－环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5－环己烷四羧酸二酐、3,3’,4,4’－二环己基四羧酸二酐、2,3,5－三羧基环戊基乙酸二酐、5－(2,5－二氧四氢呋喃－3－基)－3a,4,5,9b－四氢萘并[1,2－c]呋喃－1,3－二酮、5－(2,5－二氧四氢呋喃－3－基)－8－甲基－3a,4,5,9b－四氢萘并[1,2－c]呋喃－1,3－二酮、2,4,6,8－四羧基双环[3.3.0]辛烷－2:4,6:8－二酐、均苯四酸二酐、3,3’,4,4’－二苯甲酮四羧酸二酐、3,3’,4,4’－联苯砜四羧酸二酐、1,4,5,8－萘四羧酸二酐、2,3,6,7－萘四羧酸二酐、3,3’,4,4’－联苯醚四羧酸二酐、3,3’,4,4’－联苯四羧酸二酐、2,2’,3,3’－联苯四羧酸二酐、或它们的衍生物。

[0074] 上述具有特定的部分结构的四羧酸衍生物或特定的四羧酸衍生物的使用比例相对于所使用的全部四羧酸衍生物成分优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为50摩尔%以上。

[0075] ＜聚合物(B)＞

[0076] 本发明的液晶取向剂含有聚合物(B),其是作为如下二胺成分与四羧酸衍生物成分的反应物的聚酰亚胺前体,所述二胺成分由“H－N(R)－$Y_{D'}$－N(R)－H”($Y_{D'}$表示在分子内具有基团“－N(D’)－”(D’表示通过加热而脱离并取代为氢原子的保护基)的二价有机基团。R与式(d_D)的R含义相同)所示的二胺($d_{D'B}$)和上述式(d_B)所示的二胺(其中,二胺($d_{D'B}$)除外)构成。其中,就上述聚合物(B)而言,该聚酰亚胺前体不具有酰亚胺环结构。

[0077] 通过在聚合物(B)的制造中使用的二胺成分中含有上述二胺($d_{D'B}$),能在制成液晶取向膜时,使聚合物(B)在源自聚合物(A)的聚酰亚胺层偏向存在。因此,聚合物(B)所具有的膜强度的改善效果提高,取向处理时的膜的切削得到抑制。

[0078] 此外,在聚合物(B)的制造中使用的二胺成分包含上述式(d_B)所示的二胺。在此,二胺(d_B)所含的二价有机基团Y_B满足上述条件(1)和条件(2)。

[0079] 通过采用条件(1)的方案,聚合物的碱性度降低,聚合物(B)的热酰亚胺化反应得到抑制,因此能得到膜强度高的液晶取向膜。此外,通过采用条件(2)的方案,在IPS方式、FFS方式中液晶的取向限制力变高,能提高所得到的液晶取向膜的取向稳定性。

[0080] 在此,在具有选自由含氮原子的杂环和仲氨基或叔氨基(其中,源自基团“－N(D’)－”的氨基除外)构成的组中的含氮原子的结构的二价有机基团键合两个基团“－NHR”(R与上述式(d_B)中的R含义相同)而成的二胺,可列举出在上述聚合物(A)的其他二胺1中举例示出的具有特定的含氮原子的结构的二胺。

[0081] 作为上述式(d_B)所示的二胺,优选为具有一个苯环的芳香族二胺(I);具有两个苯环,两个苯环由单键连结的二胺(II－a);两个苯环由二价基团连结的芳香族二胺,该二价基团为氧原子或碳原子数1～3的有机基团,通过同一原子与两个苯环键合的芳香族二胺(II－b)。其中,芳香族二胺(I)、芳香族二胺(II－a)以及芳香族二胺(II－b)为上述二胺

($d_{D',B}$)以外的二胺,满足上述条件(1)和条件(2)。

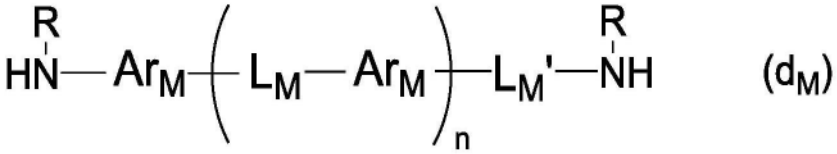
[0082] 作为上述式(d_B)所示的二胺的更优选的具体例子,可列举出:后述的式(d_M)所示的二胺、上述式(d_0-1)~(d_0-10)所示的化合物、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯基醚、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基]苯、1,2-双(6-氨基-2-萘氧基)乙烷、1,2-双(6-氨基-2-萘基)乙烷、以及6-[2-(4-氨基苯氧基)乙氧基]-2-萘胺、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,3-双(4-氨基苯基)苯、1,4-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,4-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、双(4-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(3-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(4-氨基苯基)间苯二甲酸酯、双(3-氨基苯基)间苯二甲酸酯、上述具有光取向性基团的二胺、上述具有酰胺键的二胺、上述具有脲键的二胺、或1,4-双(4-氨基苄基)苯等。

[0083] 作为上述二胺($d_{D',B}$)的具体例子,包括优选的方案在内可列举出在上述二胺(d_D)中举例示出的二胺。上述二胺($d_{D',B}$)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0084] 此外,基团"-N(D')-"的D'的具体例子包括优选的方案在内可列举出在上述基团"-N(D)-"的D中举例示出的结构。

[0085] 上述式($d_{D',B}$)的二胺的优选的含量相对于在聚合物(B)的制造中使用的二胺成分的全部二胺成分优选为5~40摩尔%,更优选为10~40摩尔%。

[0086] 从适当地得到本发明的效果的观点考虑,在聚合物(B)的制造中使用的二胺成分优选包含下述式(d_M)所示的二胺。

[0087] 

(d_M)

[0088] (L_M表示单键、-CH_2-、-CO-、-O-或-$C(CH_3)_2$-。L_M'表示单键或-$(CH_2)_m$-(m为1~2的整数)。Ar_M表示二价苯环,所述环上的任意氢原子任选地被一价基团取代。在Ar_M存在多个的情况下,多个Ar_M任选地相同或不同。多个R各自独立地表示氢原子或一价有机基团。n为0~1的整数。)

[0089] Ar_M的苯环上的氢原子任选地被如下基团取代:卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基、碳原子数1~5的烷氧基、碳原子数1~5的氟烷基、碳原子数2~5的氟烯基、碳原子数1~5的氟烷氧基、羟基、碳原子数1~5的烷氧羰基、羟基、羧基、氰基、硝基等。

[0090] 作为上述式(d_M)所示的二胺的优选的具体例子,可列举出:对苯二胺、2,3,5,6-四甲基对苯二胺、2,5-二甲基对苯二胺、间苯二胺、2,4-二甲基间苯二胺、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、3-氨基苄胺、4-氨基苄胺、2-(4-氨基苯基)乙胺、4-(2-(甲基氨基)乙基)苯胺、4-(2-氨基乙基)苯胺、2-(6-氨基萘基)乙胺、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二氟-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氟-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,3'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氨基联苯、2,2'-二氨基联苯、

2,3'－二氨基联苯、3,3'－二氨基二苯基甲烷、3,4'－二氨基二苯基甲烷、4,4'－二氨基二苯基醚、3,4'－二氨基二苯基醚、4,4'－二氨基二苯基甲烷、2,2'－双(4－氨基苯基)丙烷、2,2'－双(3－氨基苯基)丙烷、2,2'－双(3－氨基－4－甲基苯基)丙烷、4,4'－二氨基二苯甲酮、其他二胺1中记载的上述具有羧基的二胺。其中,更优选为对苯二胺、间苯二胺、3－氨基苄胺、4－氨基苄胺、2－(4－氨基苯基)乙胺、4－(2－(甲基氨基)乙基)苯胺、4－(2－氨基乙基)苯胺、2,2'－二甲基－4,4'－二氨基联苯、3,4'－二氨基二苯基甲烷、4,4'－二氨基二苯基甲烷、4,4'－二氨基二苯甲酮、4,4'－二氨基二苯基醚。

[0091] 上述二胺(d_M)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0092] 上述式(d_M)的二胺的优选的含量优选为在聚合物(B)的制造中使用的二胺成分的全部二胺成分的60～95摩尔%,更优选为60～90摩尔%。

[0093] 作为在聚合物(B)的制造中使用的二胺成分,也可以使用上述二胺($d_{D'B}$)和二胺(d_M)以外的二胺(以下,也称为其他二胺2)。作为其他二胺2的具体例子,是用于得到上述聚合物(A)的二胺成分,且满足上述条件(1)和(2)的二胺。

[0094] 在上述聚合物(B)的制造中使用的四羧酸衍生物成分的具体例子包括优选的具体例子在内可列举出与在聚合物(A)中举例示出的化合物同样的化合物。在聚合物(B)的制造中使用的四羧酸衍生物成分更优选的是,进一步优选为上述具有特定的部分结构的四羧酸衍生物或特定的四羧酸衍生物,最优选使用上述特定的四羧酸衍生物的更优选的具体例子。此外,相对于在聚合物(B)制造中使用的全部四羧酸衍生物成分优选含有10摩尔%以上,更优选含有20摩尔%以上,进一步优选含有50摩尔%以上的上述具有特定的部分结构的四羧酸衍生物或特定的四羧酸衍生物。

[0095] 此外,从能得到降低蓄积电荷的绝对值,并且在短时间内减少产生的电荷的液晶取向膜的观点考虑,在上述聚合物(B)的制造中使用的四羧酸衍生物成分优选含有上述芳香族四羧酸二酐或其衍生物,其中,优选为具有苯环结构的四羧酸二酐或其衍生物。更优选为在上述特定的四羧酸衍生物中举例示出的芳香族四羧酸二酐或其衍生物。

[0096] 在聚合物(A)的制造中使用的四羧酸衍生物成分和在聚合物(B)的制造中使用的四羧酸衍生物成分任选地相同或不同。

[0097] 从适当地得到本发明的效果的观点考虑,聚合物(A)与聚合物(B)的含有比例以[聚合物(A)]/[聚合物(B)]的质量比计优选为10/90～90/10,更优选为20/80～90/10,进一步优选为20/80～80/20。

[0098] ＜聚合物(A)、聚合物(B)的制造方法＞

[0099] 在本发明的液晶取向剂所含有的聚合物(A)和聚合物(B)的制造中使用的聚酰胺酸或聚酰胺酸酯等的聚酰亚胺前体例如可以通过下述方法合成。

[0100] (聚酰胺酸的合成)

[0101] 聚酰胺酸的合成通过使包含上述二胺的二胺成分与包含上述四羧酸二酐或其衍生物的四羧酸衍生物成分在有机溶剂中反应来进行。就供于聚酰胺酸的合成反应的四羧酸二酐与二胺的使用比例而言,四羧酸二酐的酸酐基相对于二胺的氨基1当量优选成为0.5～2当量的比例,进一步优选成为0.8～1.2当量的比例。与通常的缩聚反应同样,该四羧酸二酐的酸酐基的当量越接近1当量,生成的聚酰胺酸的分子量越大。

[0102] 聚酰胺酸的合成反应中的反应温度优选为－20～150℃,更优选为0～100℃。此

外,反应时间优选为0.1～24小时,更优选为0.5～12小时。

[0103] 聚酰胺酸的合成反应可以在任意浓度下进行,优选为1～50质量%,更优选为5～30质量%。也可以反应初期以高浓度进行,之后追加溶剂。

[0104] 作为上述有机溶剂的具体例子,可列举出:环己酮、环戊酮、N－甲基－2－吡咯烷酮、N－乙基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯、N,N－二甲基甲酰胺、N,N－二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、1,3－二甲基－2－咪唑啉酮。此外,在聚合物的溶剂溶解性高的情况下,可以使用甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮、丙二醇单甲基醚、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、二乙二醇单甲基醚或二乙二醇单乙基醚等溶剂。

[0105] (聚酰胺酸酯的合成)

[0106] 聚酰胺酸酯例如可以通过如下已知的方法得到:[I]使通过上述的方法得到聚酰胺酸与酯化剂反应的方法、[II]使四羧酸二酯与二胺反应的方法、[III]使四羧酸二酯二卤化物与二胺反应的方法等。

[0107] (聚酰亚胺的合成)

[0108] 通过使上述聚酰亚胺前体闭环(酰亚胺化),能得到聚酰亚胺。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保持该状态加热的热酰亚胺化、或在聚酰亚胺前体的溶液中添加催化剂的催化酰亚胺化。

[0109] 在溶液中使聚酰亚胺前体热酰亚胺化的情况下的温度通常为100～400℃,优选为120～250℃,优选一边将由酰亚胺化反应生成的水去除至体系外一边进行。

[0110] 聚酰亚胺前体的催化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,优选在－20～250℃,更优选在0～180℃下搅拌。碱性催化剂的量优选为酰胺酸基的0.5～30摩尔倍,更优选为2～20摩尔倍,酸酐的量优选为酰胺酸基的1～50摩尔倍,更优选为3～30摩尔倍。作为碱性催化剂,可列举出吡啶、三乙胺等。作为酸酐,可列举出:乙酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐等。基于催化酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调节催化剂量和反应温度、反应时间来控制。

[0111] 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至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。

[0112] 聚酰亚胺前体和聚酰亚胺的通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定出的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)优选为1000～500000,更优选为2000～300000。此外,Mw与通过GPC测定出的聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)之比所表示的分子量分布(Mw/Mn)优选为15以下,更优选为10以下。通过处于该分子量范围,能确保液晶显示元件的良好的取向性。

[0113] ＜封端剂＞

[0114] 合成本发明中的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺时,也可以与包含四羧酸二酐或其衍生物的四羧酸衍生物成分和包含上述二胺的二胺成分一并使用适当的封端剂来合成封端型的聚合物。封端型的聚合物具有提高由涂膜得到的液晶取向膜的膜硬度、提高密封剂与取向膜的密合性的效果。

[0115] 作为本发明中的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺的末端的例子,可列举出:氨基、羧基、酸酐基或源自后述的封端剂的基团。氨基、羧基、酸酐基可以通过通常的缩合反应来得到,或

通过使用以下的封端剂封端来得到。

[0116] 作为封端剂,例如可列举出:乙酸酐、马来酸酐、纳迪克酸酐、苯二甲酸酐、衣康酸酐、环己烷二羧酸酐、3－羟基苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、3－((3－三甲氧基甲硅烷基)丙基)－3,4－二氢呋喃－2,5－二酮、4,5,6,7－四氟异苯并呋喃－1,3－二酮、4－乙炔基苯二甲酸酐等酸酐;二碳酸二叔丁酯、二碳酸二烯丙酯等二碳酸二酯化合物;丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯、烟酰氯等氯羰基化合物;苯胺、2－氨基苯酚、3－氨基苯酚、4－氨基水杨酸、5－氨基水杨酸、6－氨基水杨酸、2－氨基苯甲酸、3－氨基苯甲酸、4－氨基苯甲酸、环己胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺等单胺化合物;异氰酸乙酯、异氰酸苯酯、异氰酸萘酯、或异氰酸2－丙烯酰氧基乙酯以及异氰酸2－甲基丙烯酰氧基乙酯等具有不饱和键的异氰酸酯等。

[0117] 封端剂的使用比例相对于使用的二胺成分的合计100摩尔份优选设为0.01～20摩尔份,更优选设为0.01～10摩尔份。

[0118] ＜液晶取向剂＞

[0119] 本发明的液晶取向剂含有聚合物(A)和聚合物(B)以及后述的交联性化合物(C)。本发明的液晶取向剂除了含有聚合物(A)、聚合物(B)以外,还可以含有其他聚合物。作为其他聚合物的种类,可列举出:聚酯、聚酰胺、聚脲、聚有机硅氧烷、纤维素衍生物、聚缩醛、聚苯乙烯或其衍生物、聚(苯乙烯－苯基马来酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等。

[0120] 其他聚合物可以单独使用一种,此外也可以组合使用两种以上。其他聚合物的含有比例相对于液晶取向剂中所含的聚合物的合计100质量份优选为30质量份以下,更优选为1～25质量份,进一步优选为1～20质量份。

[0121] 液晶取向剂用于制作液晶取向膜,从形成均匀的薄膜这一观点考虑,采取涂布液的形态。在本发明的液晶取向剂中,也优选为含有上述的聚合物成分和有机溶剂的涂布液的形态。

[0122] 上述涂布液所含有的有机溶剂只要均匀溶解聚合物成分就没有特别限定,例如可列举出: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、甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、3－甲氧基－N,N－二甲基丙酰胺、3－丁氧基－N,N－二甲基丙酰胺、N－正丙基－2－吡咯烷酮、N－异丙基－2－吡咯烷酮、N－正丁基－2－吡咯烷酮、N－叔丁基－2－吡咯烷酮、N－正戊基－2－吡咯烷酮、N－甲氧基丙基－2－吡咯烷酮、N－乙氧基乙基－2－吡咯烷酮、N－甲氧基丁基－2－吡咯烷酮、N－环己基－2－吡咯烷酮(也将它们统称为“良溶剂”)等。其中,优选N－甲基－2－吡咯烷酮、N－乙基－2－吡咯烷酮、3－甲氧基－N,N－二甲基丙酰胺、3－丁氧基－N,N－二甲基丙酰胺或γ－丁内酯。良溶剂的含量优选为液晶取向剂所含的溶剂整体的20～99质量%,更优选为20～90质量%,特别优选为30～80质量%。

[0123] 此外,液晶取向剂所含有的有机溶剂优选除了使用上述溶剂以外还使用并用了提高涂布液晶取向剂时的涂布性、涂膜的表面平滑性的溶剂(也称为不良溶剂)的混合溶剂。以下说明并用的不良溶剂的具体例子,但并不限定于此。不良溶剂的含量优选为液晶取向剂所含的溶剂整体的1～80质量%,更优选为10～80质量%,特别优选为20～70质量%。不良溶剂的种类和含量根据液晶取向剂的涂布装置、涂布条件、涂布环境等来适当选择。

[0124] 作为不良溶剂,例如可列举出: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、1,2－丁氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、4－羟基－4－甲基－2－戊酮、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二丁基醚、3－乙氧基乙酸丁酯、1－甲基乙酸戊酯、2－乙基乙酸丁酯、2－乙基乙酸已酯、乙二醇单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、乙二醇单丁基醚、乙二醇单异戊基醚、乙二醇单已基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丁基醚、1－(2－丁氧基乙氧基)－2－丙醇、2－(2－丁氧基乙氧基)－1－丙醇、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇二甲基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇单丙基醚、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、2－(2－乙氧基乙氧基)乙酸乙酯、二乙二醇乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙基醚、乙酸环已酯、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、二乙二醇单乙基醚、二异丁基酮(2,6－二甲基－4－庚酮)等。

[0125] 其中,优选二异丁基甲醇、丙二醇单丁基醚、丙二醇二乙酸酯、二乙二醇二乙基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇二甲基醚、4－羟基－4－甲基－2－戊酮、乙二醇单丁基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯或二异丁基酮。

[0126] 作为良溶剂与不良溶剂的优选的溶剂的组合,可列举出:N－甲基－2－吡咯烷酮与乙二醇单丁基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯以及乙二醇单丁基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯以及丙二醇单丁基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮与丙二醇单丁基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮与4－羟基－4－甲基－2－戊酮;N－乙基－2－吡咯烷酮与丙二醇二乙酸酯;N,N－二甲基乳酰胺与二异丁基酮;N－甲基－2－吡咯烷酮与3－乙氧基丙酸乙酯;N－乙基－2－吡咯烷酮与3－乙氧基丙酸乙酯;N－甲基－2－吡咯烷酮、3－乙氧基丙酸乙酯以及二丙二醇单甲基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮、3－乙氧基丙酸乙酯以及丙二醇单丁基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、3－乙氧基丙酸乙酯以及二乙二醇单丙基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮、3－乙氧基丙酸乙酯以及二乙二醇单丙基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮与乙二醇单丁基醚乙酸酯;N－乙基－2－吡咯烷酮与二丙二醇二甲基醚;N,N－二甲基乳酰胺与乙二醇单丁基醚;N,N－二甲基乳酰胺与丙二醇二乙酸酯;N－乙基－2－吡咯烷酮与二乙二醇二乙基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮、二乙二醇单乙基醚以及丁基溶纤剂乙酸酯;N－甲基－2－吡咯烷酮、二乙二醇单甲基醚以及丁基溶纤剂乙酸酯;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、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－乙基－2－吡咯烷酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及丙二醇单丁基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及二异丁基酮;N－甲基－2－吡咯烷酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及二丙二醇单甲基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及丙二醇单丁基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及丙二醇二乙酸酯;N－乙基－2－吡咯烷酮、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及二丙二醇二甲基醚;γ－丁内酯、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及二异丁基酮;γ－丁内酯、4－羟基－4－甲基－2－戊酮以及丙二醇二乙酸酯;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯、丙二醇单丁基醚以及二异丁基酮;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯、丙二醇单丁基醚以

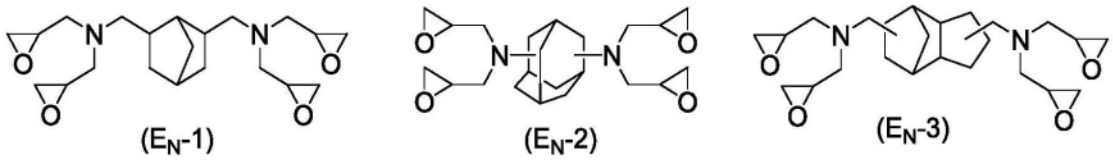
及二异丙基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯、丙二醇单丁基醚以及二异丁基甲醇;N－甲基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯以及二丙二醇二甲基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、丙二醇单丁基醚以及二丙二醇二甲基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮、丙二醇单丁基醚以及二丙二醇单甲基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮、二乙二醇二乙基醚以及二丙二醇单甲基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮、丙二醇单丁基醚以及丙二醇二乙酸酯;N－乙基－2－吡咯烷酮、丙二醇单丁基醚以及二异丁基酮;N－乙基－2－吡咯烷酮、γ－丁内酯以及二异丁基酮;N－乙基－2－吡咯烷酮、N,N－二甲基乳酰胺以及二异丁基酮;N－甲基－2－吡咯烷酮、乙二醇单丁基醚以及乙二醇单丁基醚乙酸酯;γ－丁内酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯以及二丙二醇二甲基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮、乙二醇单丁基醚乙酸酯以及丙二醇二甲基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、乙酸4－甲基－2－戊酯以及乙二醇单丁基醚;N－乙基－2－吡咯烷酮、乙酸环己酯、二丙酮醇环己酮以及丙二醇单甲基醚;环戊酮与丙二醇单甲基醚;N－甲基－2－吡咯烷酮、环己酮以及丙二醇单甲基醚;四甲基脲与4－羟基－4－甲基－2－戊酮;四甲基脲与丙二醇二乙酸酯;N,N－二甲基丙酰胺与丙二醇单丁基醚;四甲基脲与丙二醇单丁基醚;四甲基脲、环己酮以及丙二醇单甲基醚;N,N－二甲基丙酰胺与丙二醇单甲基醚;N,N－二甲基丙酰胺与乙二醇单丁基醚乙酸酯;N,N－二甲基丙酰胺与乙二醇单丁基醚;四甲基脲与丙二醇单甲基醚;N,N－二甲基丙酰胺、环己酮以及二乙二醇二乙基醚;N,N－二乙基甲酰胺与丙二醇单甲基醚;N,N－二乙基甲酰胺与4－羟基－4－甲基－2－戊酮;N,N－二乙基甲酰胺与丙二醇单甲基醚等。

[0127] ＜交联性化合物(C)＞

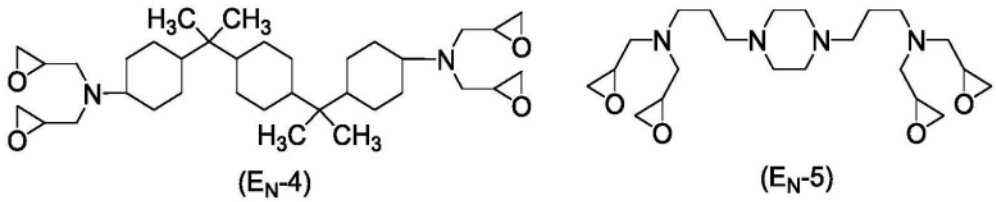
[0128] 本发明的液晶取向剂含有上述交联性化合物(C)。通过采用上述的方案,烧成时与环氧交联剂的交联反应进行,因此热酰亚胺化反应即聚合物(B)成分所含的酰亚胺前体的热酰亚胺化反应得到抑制。因此,所得到的液晶取向膜的酰亚胺化的结构减少,因此能得到降低蓄积电荷的绝对值,并且在短时间内减少产生的电荷的液晶取向膜。

[0129] 本发明的液晶取向剂中的交联性化合物(C)的含量相对于液晶取向剂所含的聚合物成分100质量份优选为0.5～20质量份,更优选为1～15质量份。

[0130] 作为上述交联性化合物(C)的具体例子,可列举出:N,N,N',N'－四缩水甘油基－1,2－二氨基环己烷、N,N,N',N'－四缩水甘油基－1,3－二氨基环己烷、N,N,N',N'－四缩水甘油基－1,4－二氨基环己烷、双(N,N－二缩水甘油基－4－氨基环己基)甲烷、双(N,N－二缩水甘油基－2－甲基－4－氨基环己基)甲烷、双(N,N－二缩水甘油基－3－甲基－4－氨基环己基)甲烷、1,3－双(N,N－二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,4－双(N,N－二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,3－双(N,N－二缩水甘油基氨基甲基)苯、1,4－双(N,N－二缩水甘油基氨基甲基)苯、1,3,5－三(N,N－二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,3,5－三(N,N－二缩水甘油基氨基甲基)苯、下述式(E_N－1)～(E_N－5)所示的化合物等。交联性化合物(C)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。



[0131]



[0132] 本发明的液晶取向剂也可以追加含有除了聚合物(A)、(B)以及交联性化合物(C)以外的成分(以下,也称为添加剂成分)。作为这样的添加剂成分,可列举出:用于提高液晶取向膜与基板的密合性、液晶取向膜与密封剂的密合性的密合助剂;交联性化合物(C)以外的用于提高液晶取向膜的强度的化合物(以下,也称为其他交联性化合物);用于调整液晶取向膜的介电常数、电阻的电介质或导电物质;酰亚胺化促进剂等。

[0133] 作为上述其他交联性化合物,可列举出选自由如下物质构成的组中的至少一种交联性化合物:交联性化合物(C)以外的作为具有环氧乙烷基的化合物的交联性化合物(C1);作为具有选自由氧杂环丁烷基、嵌段异氰酸酯基、噁唑啉基、环碳酸酯基、羟基以及烷氧基中的至少一种取代基的化合物的交联性化合物(C2);以及作为具有聚合性不饱和基团的化合物的交联性化合物(C3)。

[0134] 作为上述交联性化合物(C1)的具体例子,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、2,2—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、jER828(Mitsubishi Chemical公司制)等双酚A型环氧树脂、jER807(Mitsubishi Chemical公司制)等双酚F型环氧树脂、YX—8000(Mitsubishi Chemical公司制)等氢化双酚A型环氧树脂、YX6954BH30(Mitsubishi Chemical公司制)等含联苯骨架的环氧树脂、EPPN—201(日本化药公司制)等苯酚酚醛清漆型环氧树脂、EOCN—102S(日本化药公司制)等(邻、间、对—)甲酚酚醛清漆型环氧树脂、TEPIC(日产化学公司制)等三缩水甘油基异氰脲酸酯、Celloxide 2021P(大赛璐化学工业公司制)等脂环式环氧树脂、N,N,N',N'—四缩水甘油基—1,4—苯二胺、N,N,N',N'—四缩水甘油基—2,2'—二甲基—4,4'—二氨基联苯、2,2—双[4—(N,N—二缩水甘油基—4—氨基苯氧基)苯基]丙烷、N,N,N',N'—四缩水甘油基—4,4'—二氨基二苯基甲烷、四(缩水甘油基氧基甲基)甲烷、以及日本特开平10—338880号公报的第0037段中记载的化合物、国际公开第2017/170483号中记载的化合物等。

[0135] 作为上述交联性化合物(C2)和(C3)的具体例子,可列举出:国际公开2011/132751号公报的第0170段~第0175段中记载的具有两个以上氧杂环丁烷基的化合物;CORONATE AP stable M、CORONATE 2503、2515、2507、2513、2555、MILLIONATE MS—50(以上为Tosoh公司制)、TAKENATE B—830、B—815N、B—820NSU、B—842N、B—846N、B—870N、B—874N、B—882N(以上为三井化学公司制)等具有嵌段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—2)—苯、Epocros(日本触媒公司制)这样的具有噁唑啉基的化合物;国际公开2011/

155577号公报的第0025段～第0030段、第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－3,5－二甲氧基甲基苯基)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;单(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯(1,2－、1,3－型混合物)、三(甲基)丙烯酸甘油酯、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。

[0136] 上述化合物是交联性化合物的一个例子,并不限定于此。例如可列举出:在国际公开第2015/060357号的53页第0105段～55页第0116段中公开的上述以外的成分等。此外,交联性化合物也可以组合两种以上。

[0137] 本发明的液晶取向剂中的交联性化合物(C1)～(C3)的含量相对于液晶取向剂所含的聚合物成分100质量份优选为0.5～20质量份,更优选为1～15质量份。

[0138] 作为上述密合助剂,例如可列举出:3－氨基丙基三甲氧基硅烷、3－氨基丙基三乙氧基硅烷、3－氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、2－氨基丙基三甲氧基硅烷、2－氨基丙基三乙氧基硅烷、N－(2－氨基乙基)－3－氨基丙基三甲氧基硅烷、N－(2－氨基乙基)－3－氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3－脲基丙基三甲氧基硅烷、3－脲基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2－(3,4－环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3－环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3－环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3－环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3－环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3－丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、三(3－三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、3－巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3－巯基丙基三甲氧基硅烷、3－异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等官能性硅烷化合物。在使用官能性硅烷化合物的情况下,其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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] ＜液晶取向膜/液晶显示元件＞

[0142] 本发明的液晶取向膜由上述液晶取向剂得到。本发明的液晶取向膜可以用于水平取向型或垂直取向型(VA型)的液晶取向膜,但其中是优选用于IPS方式或FFS方式等水平取向型的液晶显示元件的液晶取向膜。本发明的液晶显示元件具备上述液晶取向膜。本发明的液晶显示元件例如可以通过包括以下工序(1)～(3)的方法来制造。

[0143] (1)将液晶取向剂涂布于基板上的工序

[0144] 例如通过辊涂机法、旋涂法、印刷法、喷墨法等适当的涂布方法,将本发明的液晶取向剂涂布于设有经图案化的透明导电膜的基板的一面。在此,作为基板,只要是透明性高的基板就没有特别限定,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,若为仅单侧的基板,则也可以使用硅晶片等不透明的物体,该情况下的电极也可以使用铝等反射光的材料。此外,在制造IPS方式或FFS方式的液晶显示元件的情况下,使用设有由图案化为梳齿型的透明导电膜或金属膜构成的电极的基板和未设有电极的对置基板。

[0145] (2)对涂膜进行烧成的工序

[0146] 涂布液晶取向剂后,出于防止已涂布的液晶取向剂的液体滴落等目的,优选首先实施预加热(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。而且,优选进一步实施加热(后烘)工序。该后烘温度优选为80~200℃,更优选为120~180℃。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。

[0147] 可以将在上述工序(1)或(2)中形成的涂膜保持该状态用作液晶取向膜,也可以对该涂膜实施取向能力赋予处理。作为取向能力赋予处理,例如可列举出: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磨擦的摩擦处理;对涂膜照射偏振或非偏振的放射线的光取向处理等。

[0148] 在光取向处理中,作为对涂膜照射的放射线,例如可以使用包含波长150~800nm的光的紫外线和可见光线。在放射线为偏振的情况下,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,照射可以从与基板表面垂直的方向进行,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。

[0149] (3)制作液晶盒的工序

[0150] 如上所述地准备两张形成有液晶取向膜的基板,在对置配置的两张基板之间配置液晶。具体而言可列举出以下的两种方法。就第一方法而言,首先,以各自的液晶取向膜对置的方式隔开间隙(盒间隙)对置配置两张基板。接着,使用密封剂贴合两张基板的周边部,向由基板表面和密封剂划分出的盒间隙内注入填充液晶组合物,与膜面接触后,密封注入孔。

[0151] 此外,第二方法是被称为ODF(One Drop Fill:液晶滴注)方式的方法。例如将紫外光固化性的密封剂涂布于形成有液晶取向膜的两张基板中的一方的基板上的规定的部位,进一步向液晶取向膜面上的规定的几处滴加液晶组合物。之后,以液晶取向膜对置的方式贴合另一方的基板,将液晶组合物推展至基板整面,与膜面接触。接着,对基板整面照射紫外光,使密封剂固化。无论在利用哪种方法的情况下,均理想的是,进一步加热至使用的液晶组合物成为各向同性相的温度后,缓慢冷却至室温,由此去除液晶填充时的流动取向。

[0152] 需要说明的是,在对涂膜进行了摩擦处理的情况下,两张基板以各涂膜的摩擦方向彼此成为规定的角度,例如成为正交或逆平行的方式对置配置。

[0153] 作为密封剂,例如可以使用含有固化剂和作为间隔物的氧化铝球的环氧树脂等。作为液晶组合物,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

合物的、呈向列相的液晶组合物(以下,也称为向列相液晶)、呈近晶相的液晶组合物以及近晶相液晶组合物,其中优选向列相液晶。此外,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,以下也将介电常数各向异性为正的液晶组合物称为正型液晶,也将介电常数各向异性为负的液晶组合物称为负型液晶。

[0154] 上述液晶组合物可以包含具有氟原子、羟基、氨基、含氟原子的基团(例如三氟甲基)、氰基、烷基、烷氧基、烯基、异硫氰酸酯基、杂环、环烷烃、环烯烃、甾体骨架、苯环或萘环的液晶化合物,也可以包含在分子内具有两个以上体现液晶性的刚性的部位(介晶骨架)的化合物(例如,刚性的两个联苯结构或三联苯结构通过烷基连结而成的双介晶化合物)。

[0155] 此外,从提高液晶取向性的观点考虑,上述液晶组合物也可以进一步含有添加物。这样的添加物可列举出:具有聚合性基团的化合物等光聚合性单体;光学活性的化合物(例:Merck(株)公司制的S－811等);抗氧化剂;紫外线吸收剂;色素;消泡剂;聚合引发剂;或聚合抑制剂等。

[0156] 作为正型液晶,可列举出:Merck公司制的ZLI－2293、ZLI－4792、MLC－2003、MLC－2041、MLC－3019或MLC－7081等。

[0157] 作为负型液晶,例如可列举出:Merck公司制的MLC－6608、MLC－6609、MLC－6610、MLC－7026或MLC－7026－100等。

[0158] 此外,作为含有具有聚合性基团的化合物的液晶,可列举出Merck公司制的MLC－3023。

[0159] 并且,可以通过根据需要将偏振板贴合于液晶盒的外侧表面来得到液晶显示元件。作为贴合于液晶盒的外侧表面的偏振板,例如可列举出:利用乙酸纤维素保护膜夹着被称为“H膜”的偏振膜而成的偏振板;或由H膜其本身构成的偏振板,所述H膜是一边使聚乙烯醇延伸取向一边吸收碘而成的。

[0160] 本发明的液晶取向膜除了上述用途的液晶取向膜以外,还可以应用于各种用途,例如也可以用于相位差膜用的液晶取向膜;扫描天线、液晶阵列天线用的液晶取向膜或透射散射型的液晶调光元件用的液晶取向膜。进而,也可以用于液晶取向膜以外的用途,例如保护膜(例:滤色器用的保护膜)、间隔膜、层间绝缘膜、防反射膜、布线被覆膜、防带电膜、电动机绝缘膜(柔性显示器的栅极绝缘膜)。

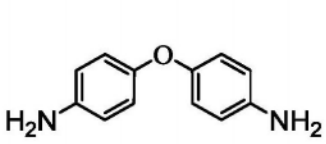
[0161] 本发明的液晶显示元件能有效应用于各种装置,例如能用于时钟、便携式游戏机、文字处理机、笔记本型电脑、汽车导航系统、便携式摄像机(camcorder)、PDA(Personal Digital Assistant:掌上电脑)、数码相机、便携式电话、智能手机、各种监控器、液晶电视、信息显示器等各种显示装置。

[0162] 实施例

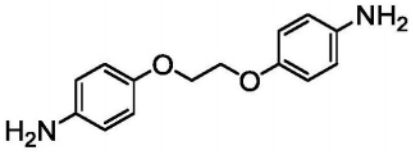
[0163] 以下,列举实施例,对本发明进一步具体地进行说明,但本发明并不限定于此。以下的化合物的简称和各特性的测定方法如下所述。

[0164] (二胺)

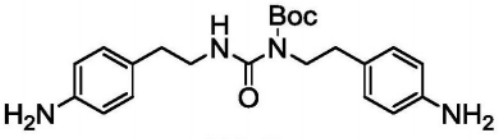
[0165]



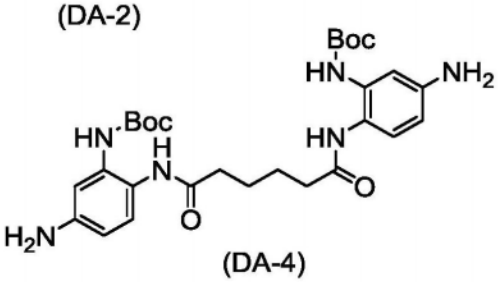
(DA-1)



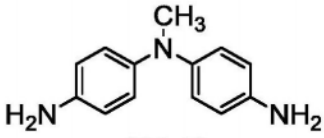
(DA-2)



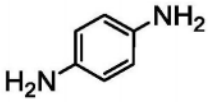
(DA-3)



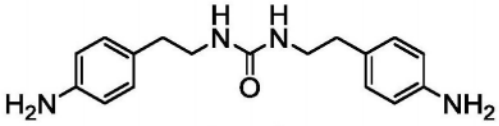
(DA-4)



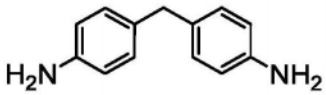
(DA-5)



(DA-6)



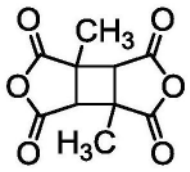
(DA-7)



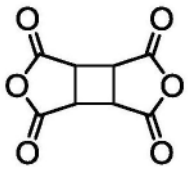
(DA-8)

[0166] (四羧酸二酐)

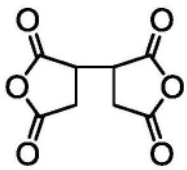
[0167]



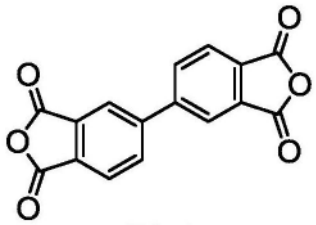
CA-1



CA-2



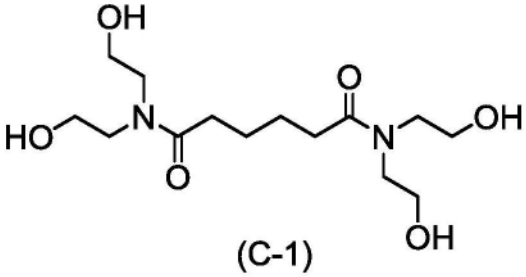
CA-3



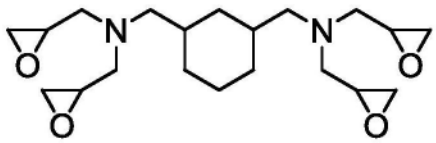
CA-4

[0168] (交联性化合物)

[0169]



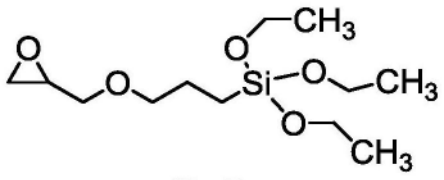
(C-1)



(C-2)

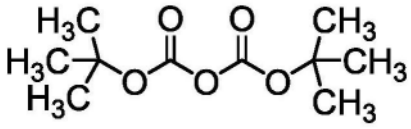
[0170] (密合助剂)

[0171]



(D-1)

[0172] (封端剂)

[0173] 

(E-1)

[0174] (有机溶剂)

[0175] NMP:N—甲基—2—吡咯烷酮。

[0176] GBL:γ—丁内酯。

[0177] BCS:丁基溶纤剂(乙二醇单丁基醚)。

[0178] <酰亚胺化率的测定>

[0179] 向NMR样品管(NMR标准取样管,φ5(草野科学公司制))中加入聚酰亚胺粉末20mg,添加氘代二甲基亚砜(DMSO—d_6,0.05%TMS(四甲基硅烷)混合品)(0.53mL),施加超声波使其完全溶解。利用NMR测定器(JNW—ECA500)(日本电子DATUM公司制)对该溶液测定出500MHz的质子NMR。就酰亚胺化率而言,将源自在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在9.5ppm~10.0ppm附近出现的源自酰胺酸的NH基的质子峰积分值,通过下式求出。

[0180] 酰亚胺化率(%)=(1—α·x/y)×100

[0181] 在上述式中,x为源自酰胺酸的NH基的质子峰积分值,y为基准质子的峰积分值,α为聚酰胺酸(酰亚胺化率为0%)的情况下的、基准质子相对于酰胺酸的一个NH基质子的个数比例。

[0182] [聚合物的合成]

[0183] <合成例1>

[0184] 向带有搅拌装置和氮导入管的300mL四口烧瓶中量取DA—2(8.60g,35.2mmol)、DA—4(5.34g,9.59mmol)以及DA—3(7.65g,19.1mmol),以固体成分浓度成为12质量%的方式加入NMP,一边输送氮一边搅拌使其溶解。一边在水冷下搅拌该二胺溶液,一边添加CA—1(9.32g,41.6mmol),进一步以固体成分浓度成为15质量%的方式加入NMP,在氮气气氛下、40℃下搅拌3小时。进而,添加CA—2(2.82g,14.3mmol),进一步以固体成分浓度成为15质量%的方式加入NMP,在氮气气氛下、23℃下搅拌4小时,得到了聚酰胺酸溶液(PAA—A—1)。

[0185] 向加入有搅拌子的300mL三角烧瓶中分取上述中得到的聚酰胺酸溶液(PAA—A—1)80.0g,加入NMP 70.0g、乙酸酐6.97g以及吡啶1.80g,在室温下搅拌30分钟后,在55℃下反应3小时。将该反应溶液投入至560g的甲醇中,滤出所得到的沉淀物。用甲醇对该沉淀物进行清洗后,在温度60℃下减压干燥,得到了聚酰亚胺的粉末。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为75%。

[0186] 向加入有搅拌子的300mL三角烧瓶中分取该聚酰亚胺的粉末9.00g,加入NMP 36.0g,在50℃下搅拌20小时使其溶解,得到了固体成分浓度为20质量%的聚酰亚胺(PI—A—1)的溶液。

[0187] 将制作合成例1中得到的聚酰亚胺(PI—A—1)的溶液时使用的二胺和四羧酸衍生物的种类和使用量、E—1的有无以及酰亚胺化率示于表1。

[0188] <合成例2>

[0189] 向带有搅拌装置和氮导入管的200mL四口烧瓶中量取DA－1(8.04g,40.2mmol)、DA－3(4.36g,10.9mmol)以及DA－4(12.2g,21.9mmol),加入NMP 98.4g,一边输送氮一边搅拌使其溶解。一边在水冷下搅拌该二胺溶液,一边添加CA－3(9.40g,47.4mmol),进一步加入NMP 37.6g,在氮气气氛下、50℃下搅拌2小时。进而,添加CA－2(4.65g,23.7mmol),进一步加入NMP 18.6g,在氮气气氛下、23℃下搅拌2小时,得到了聚酰胺酸的溶液(PAA－A－2)。

[0190] 向加入有搅拌子的200mL三角烧瓶中分取所得到的上述聚酰胺酸的溶液100g,添加E－1(1.24g,5.68mmol),在40℃下搅拌15小时,得到了经封端的聚酰胺酸(PAA－A－3)的溶液。

[0191] 向加入有搅拌子的200mL三角烧瓶中分取上述(PAA－A－3)的溶液100g,加入NMP 66.7g、乙酸酐14.2g、吡啶4.70g,在室温下搅拌30分钟后,在60℃下反应4小时。将该反应溶液投入至650g的甲醇中,滤出所得到的沉淀物。用甲醇对该沉淀物进行清洗后,在温度80℃下减压干燥,得到了聚酰亚胺的粉末(酰亚胺化率:89%)。

[0192] 进而,向加入有搅拌子的100mL三角烧瓶中分取该聚酰亚胺的粉末9.60g,加入NMP 70.4g,在70℃下搅拌24小时使其溶解,得到了固体成分浓度为12质量%的聚酰亚胺(PI－A－2)的溶液。

[0193] 将制作合成例2中得到的聚酰亚胺(PI－A－2)的溶液时使用的二胺和四羧酸衍生物的种类和使用量、E－1的有无以及酰亚胺化率示于表1。

[0194] ＜合成例3＞

[0195] 向带有搅拌装置和氮导入管的1L四口烧瓶中量取DA－3(38.26g,96.0mmol)和DA－8(44.41g,224.0mmol),以固体成分浓度成为12质量%的方式加入NMP 606.2g,一边输送氮一边搅拌使其溶解。一边在水冷下搅拌该二胺溶液,一边加入CA－2(48.32g,246.4mmol)和NMP 166.1g,在氮气气氛下、水冷下搅拌2小时。进而,添加CA－4(18.83g,64.0mmol),进一步加入NMP 76.6g,在氮气气氛下、50℃下搅拌15小时,得到了固体成分浓度为15质量%的聚酰胺酸(PAA－B－1)的溶液。

[0196] ＜合成例4～7＞

[0197] 使用下述表2所示的二胺和四羧酸衍生物,分别使用与合成例3相同的有机溶剂,按与合成例3同样的顺序实施,由此得到了下述表2所示的聚酰胺酸(PAA－B－2)～(PAA－B－5)的溶液。

[0198] ＜合成例8＞

[0199] 向带有搅拌装置和氮导入管的1L四口烧瓶中量取DA－8(39.65g,200.0mmol)和DA－5(42.66g,200.0mmol),以固体成分浓度成为12%质量的方式加入NMP 603.6g,一边输送氮一边搅拌使其溶解。一边在水冷下搅拌该二胺溶液,一边加入CA－2(74.52g,380.0mmol)和NMP 285.1g,在氮气气氛下、水冷下搅拌4小时,得到了固体成分浓度为15质量%的聚酰胺酸(PAA－B－6)的溶液。

[0200] 将制作合成例8中得到的聚酰胺酸(PAA－B－6)的溶液时使用的二胺和四羧酸衍生物的种类和使用量示于表2。

[0201] [表1]

[0202]

	聚合物	二胺			四羧酸衍生物		E－1	酰亚胺化率
合成例1	PI－A－1	DA－2 8.60g	DA－3 7.65g	DA－4 5.34g	CA－1 9.32g	CA－2 2.82g	无	75%
合成例2	PI－A－2	DA－1 8.04g	DA－3 4.36g	DA－4 12.2g	CA－3 9.40g	CA－2 4.65g	有	89%

[0203] [表2]

[0204]

	聚合物	二胺		四羧酸衍生物	
合成例3	PAA－B－1	DA－3 38.26g	DA－8 44.41g	CA－2 48.32g	CA－4 18.83g
合成例4	PAA－B－2	DA－4 55.11g	DA－8 45.80g	CA－2 49.83g	CA－4 19.42g
合成例5	PAA－B－3	DA－4 55.11g	DA－6 24.98g	CA－2 49.83g	CA－4 19.42g
合成例6	PAA－B－4	DA－8 75.34g	－	CA－2 57.37g	CA－4 22.36g
合成例7	PAA－B－5	DA－7 32.23g	DA－8 49.96g	CA－2 52.24g	CA－4 21.18g
合成例8	PAA－B－6	DA－5 42.66g	DA－8 39.65g	CA－2 74.52g	－

[0205] [液晶取向剂的制备]

[0206] ＜实施例1～4、比较例1～5＞

[0207] 在200mL的三角烧瓶中,分别将合成例1～8中得到的聚酰胺酸和聚酰亚胺的溶液称取出下述表3所示的量。一边搅拌一边依次加入NMP、GBL、含10质量%交联性化合物的NMP溶液、含1质量%密合助剂的GBL溶液、BCS,在室温下搅拌2小时,得到了液晶取向剂(1)～(9)。

[0208] [表3]

[0209]

	液晶取向剂	聚合物1	聚合物2	含10质量%交联性化合物的NMP溶液	含1质量%密合助剂的GBL溶液	NMP	GBL	BCS
实施例1	(1)	PI－A－1 5.50g	PAA－B－1 29.33g	C－2 2.75g	D－1 5.50g	12.42g	24.50g	20.00g
实施例2	(2)	PI－A－1 8.25g	PAA－B－2 25.67g	C－2 2.75g	D－1 5.50g	13.33g	24.50g	20.00g
实施例3	(3)	PI－A－2 9.17g	PAA－B－1 29.33g	C－2 2.75g	D－1 5.50g	8.75g	24.50g	20.00g
实施例4	(4)	PI－A－1 8.25g	PAA－B－3 25.67g	C－2 2.75g	D－1 5.50g	13.33g	24.50g	20.00g
比较例1	(5)	PI－A－1 27.50g	-	C－2 2.75g	D－1 5.50g	19.75g	24.50g	20.00g
比较例2	(6)	PI－A－1 5.50g	PAA－B－1 29.33g	C－1 2.75g	D－1 5.50g	12.42g	24.50g	20.00g
比较例3	(7)	PI－A－1 5.50g	PAA－B－4 29.33g	C－2 2.75g	D－1 5.50g	12.42g	24.50g	20.00g
比较例4	(8)	PI－A－1 5.50g	PAA－B－5 29.33g	C－2 2.75g	D－1 5.50g	12.42g	24.50g	20.00g
比较例5	(9)	PI－A－1 5.50g	PAA－B－6 29.33g	C－2 2.75g	D－1 5.50g	12.42g	24.50g	20.00g

[0210] [FFS方式的液晶显示元件的制作]

[0211] 制作出具备边缘场开关(Fringe Field Switching:FFS)模式液晶显示元件的构成的液晶盒。

[0212] 首先,准备了带有电极的基板。基板是大小为30mm×35mm且厚度为0.7mm的玻璃基板。在基板上,形成有构成对置电极的、具备密实状的图案的ITO电极作为第一层,在第一层的对置电极上,形成有通过CVD法成膜的SiN(氮化硅)膜作为第二层。第二层的SiN膜使用作为层间绝缘膜发挥功能的、膜厚为500nm的膜。在第二层的SiN膜上,配置有将ITO膜图案化

而形成的梳齿状的像素电极作为第三层,形成有第一像素和第二像素这两种像素。各像素的尺寸为长10mm且宽约5mm。此时,第一层的对置电极与第三层的像素电极因第二层的SiN膜的作用而电绝缘。

[0213] 第三层的像素电极具有多个中央部分以内角160°弯曲的宽3μm的电极元素隔开6μm的间隔成为平行的方式排列而成的梳齿形状,一个像素以连结多个电极元素的弯曲部的线为边界具有第一区域和第二区域。

[0214] 当对各像素的第一区域与第二区域进行比较时,构成它们的像素电极的电极元素的形成方向不同。即,在以连结上述多个电极元素的弯曲部的方向为基准的情况下,在像素的第一区域中形成为像素电极的电极元素成顺时针80°的角度,在像素的第二区域中形成为像素电极的电极元素成逆时针80°。即,在各像素的第一区域和第二区域中,构成为由于像素电极与对置电极之间的电压施加而引起的液晶在基板面内的旋转动作(面内转换)的方向彼此成为反方向。

[0215] 接着,将液晶取向剂(1)~(9)分别用孔径1.0μm的过滤器过滤后,利用旋涂涂布,涂布于准备好的上述带有电极的基板,在80℃的加热板上干燥5分钟后,在150℃的IR式烘箱中进行20分钟烧成,得到了膜厚60nm的聚酰亚胺膜。利用人造丝布对该聚酰亚胺膜进行了摩擦取向处理(辊直径:120mm,辊转速:1000rpm,移动速度:30mm/sec,压入长度:0.3mm,摩擦方向:相对于连结第三层的像素电极的上述多个电极元素的弯曲部为180°的方向)后,在纯水中进行1分钟超声波照射来进行清洗,利用鼓风去除了水滴。之后,在80℃下干燥15分钟,得到了带有液晶取向膜的基板。此外,对作为对置基板的在背面形成有ITO电极的、具有高度为4μm的柱状间隔物的玻璃基板也与上述同样地进行处理,得到了实施了取向处理的带有液晶取向膜的基板。以这两张带有液晶取向膜的基板为一组,在一方的基板上以留下液晶注入口的形式印刷密封剂(三井化学公司制XN—1500T),以液晶取向膜面相向、摩擦方向成为逆平行的方式贴合另一张基板。之后,在150℃下进行60分钟的加热处理,使密封剂固化,制作出盒间隙为4μm的空盒。通过减压注入法向该空盒中注入负型液晶MLC—7026—100(Merck公司制),密封注入口,得到了FFS方式的液晶盒。之后,将所得到的液晶盒在120℃下加热1小时,在23℃下放置一晚后用于液晶取向性的评价。

[0216] [电压保持率测定用液晶盒的制作]

[0217] 将液晶取向剂(1)~(9)分别用1.0μm的过滤器过滤后,利用旋涂涂布,涂布于带有电极的基板(宽30mm×长40mm的大小且厚度为1.1mm的玻璃基板,在所述玻璃基板上形成有宽10mm×长40mm的矩形且厚度35nm的ITO电极)。在50℃的加热板上干燥5分钟后,在150℃的IR式烘箱中进行20分钟烧成,形成膜厚60nm的涂膜,得到了带有液晶取向膜的基板。利用人造丝布(吉川化工制YA—20R)对该液晶取向膜进行了摩擦取向处理(辊直径:120mm,辊转速:1000rpm,移动速度:30mm/sec,压入长度:0.3mm)后,在纯水中进行1分钟超声波照射来进行清洗,利用鼓风去除了水滴后,在80℃下干燥15分钟,得到了带有液晶取向膜的基板。

[0218] 准备两张上述的带有液晶取向膜的基板,在其中一张的液晶取向膜面上散布了4μm的间隔物后,从其上方印刷密封剂(三井化学公司制XN—1500T),以摩擦方向为反方向且膜面相向的方式贴合另一张基板后,在150℃下进行60分钟的加热处理,使密封剂固化,制作出空盒。通过减压注入法向该空盒中注入负型液晶MLC—7026—100(Merck公司制),密封注入口,得到了液晶盒。之后,将所得到的液晶盒在120℃下加热1小时,在23℃下放置一晚,

得到了电压保持率测定用液晶盒。

[0219] [评价]

[0220] 1.基于长期交流驱动的取向稳定性评价

[0221] 使用在上述FFS方式的液晶显示元件的制作中制作出的液晶盒。

[0222] 使用该液晶盒,在表面温度为50℃的高亮度背光(光源:LED,亮度:20000cd/m^2)上,以频率60Hz施加±10V的交流电压168小时。之后,使液晶盒的像素电极与对置电极之间处于短路的状态,保持该状态在室温下放置一天。

[0223] 放置后,将液晶盒设置于以偏振轴正交的方式配置的两张偏振板之间,在未施加电压的状态下点亮背光,调整液晶盒的配置角度以使透射光的亮度成为最小。然后,计算出使液晶盒从第一像素的第二区域成为最暗的角度旋转至第一区域成为最暗的角度时的旋转角度作为角度Δ。第二像素也同样,对第二区域与第一区域进行比较,计算出同样的角度Δ。

[0224] 液晶取向稳定性以该角度Δ小于0.4°的情况定义为“良好”,角度Δ为0.4°以上的情况定义为“不良”进行了评价。将评价结果示于表4。

[0225] 2.蓄积电荷的缓和时间测定

[0226] 将与上述(FFS方式的液晶显示元件的制作)同样地制作出的液晶盒设置于以偏振轴正交的方式配置的两张偏振板之间,在使像素电极与对置电极短路而处于相同电位的状态下,从两张偏振板的下方照射LED背光,调节液晶盒的角度以使在两张偏振板上测定的LED背光透射光的亮度成为最小。接着,一边对该液晶盒施加频率60Hz的交流电压,一边测定V—T曲线(电压—透射率曲线),计算出相对透射率成为23%的交流电压作为驱动电压。

[0227] 在残像评价中,一边施加相对透射率成为23%的频率60Hz的交流电压来驱动液晶盒,一边同时施加1V的直流电压,驱动120分钟。之后,仅停止施加直流电压,仅通过交流电压进一步驱动15分钟。

[0228] 从停止施加直流电压的时间点至经过10分钟为止,将相对透射率缓和至25%以下的情况定义为“良好”,将相对透射率降低至25%以下为止需要10分钟以上的情况定义为“不良”进行了评价。

[0229] 需要说明的是,按照上述方法的残像评价在液晶盒的温度为40℃的状态的温度条件下进行。将评价结果示于表4。

[0230] 3.基于交流驱动的电荷的蓄积量评价

[0231] 将与上述(FFS方式的液晶显示元件的制作)同样地制作出的液晶盒设置于以偏振轴正交的方式配置的两张偏振板之间,在使像素电极与对置电极短路而处于相同电位的状态下,从两张偏振板的下方照射LED背光,调节液晶盒的角度以使在两张偏振板上测定的LED背光透射光的亮度成为最小。接着,一边对该液晶盒施加频率60Hz的交流电压,一边测定V—T曲线(电压—透射率曲线),计算出相对透射率成为23%的交流电压作为驱动电压。

[0232] 在残像评价中,施加相对透射率成为100%的频率60Hz的交流电压来驱动液晶盒60分钟。之后施加相对透射率为23%的交流电压,一边扫描DC电压,一边对能使显示闪烁最小化的施加电压进行了计测。将该能使显示闪烁最小化的施加电压的绝对值作为电荷蓄积量,在该值超过100mV的情况下定义为“不良”,在该值为100mV以下的情况下定义为“良好”进行了评价。

[0233] 需要说明的是,按照上述方法的残像评价在液晶盒的温度为40℃的状态的温度条件下进行。将评价结果示于表4。

[0234] 4.背光下的电压保持率的稳定性评价

[0235] 在60℃的温度下对上述的电压保持率测定用液晶盒施加1V的电压60μsec,测定167msec后的电压,计算出电压能保持多少作为电压保持率。将其作为初始的电压保持率。

[0236] 接着,作为背光耐性试验,将该液晶盒在表面温度为50℃的高亮度背光(光源:LED,亮度:20000cd/m^2)的照射下放置168小时。与上述同样地测定出该液晶盒的电压保持率。将其作为耐性试验后的电压保持率。

[0237] 就电压保持率的背光耐性而言,从初始值减去耐性试验后的值而得到的值若小于5%则定义为“良好”,若为5%以上则定义为“不良”进行了评价。将评价结果示于表4。

[0238] 5.耐摩擦性的评价

[0239] 将液晶取向剂(1)~(9)分别利用旋涂涂布,涂布于ITO基板。在60℃的加热板上干燥1分30秒后,在150℃的IR式烘箱中进行20分钟烧成,形成了膜厚100nm的涂膜。之后,利用人造丝布(吉川化工制YA-20R)对该液晶取向膜连续进行两次二度摩擦(辊直径:120mm,辊转速:1000rpm,移动速度:20mm/sec,压入长度:0.5mm),在利用激光共聚焦显微镜对膜的表面进行观察时,将有伤痕的情况定义为“不良”,将没有伤痕的情况定义为“良好”进行了评价。将评价结果示于表4。

[0240] 对于使用上述实施例1~4和比较例1~5的各液晶取向剂的液晶显示元件,将如上所述实施的评价结果示于下述表4。

[0241] [表4]

[0242]

	液晶取向剂	长期驱动下的取向稳定性	蓄积电荷的缓和时间	交流驱动下的电荷蓄积量	电压保持率的稳定性	耐摩擦性
实施例1	(1)	良好	良好	良好	良好	良好
实施例2	(2)	良好	良好	良好	良好	良好
实施例3	(3)	良好	良好	良好	良好	良好
实施例4	(4)	良好	良好	良好	良好	良好
比较例1	(5)	良好	不良	良好	良好	不良
比较例2	(6)	良好	良好	不良	良好	不良
比较例3	(7)	不良	良好	良好	良好	不良
比较例4	(8)	良好	良好	良好	良好	不良
比较例5	(9)	不良	良好	不良	不良	良好

[0243] 产业上的可利用性

[0244] 本发明的液晶取向剂对形成IPS驱动方式、FFS驱动方式等广泛的液晶显示元件中的液晶取向膜是有用的。

[0245] 需要说明的是,将2021年5月6日申请的日本专利申请2021-078636号的说明书、权利要求书以及摘要的全部内容援引于此,作为本发明的说明书公开而引入。