



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109913241 B

(45) 授权公告日 2022.07.26

(21) 申请号 201910180313.2

(22) 申请日 2015.08.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109913241 A

(43) 申请公布日 2019.06.21

(30) 优先权数据
2014-183327 2014.09.09 JP

(62) 分案原申请数据
201510530411.6 2015.08.26

(73) 专利权人 JSR株式会社
地址 日本东京港区东新桥一丁目9番2号

(72) 发明人 榎下幸志 杉山文隆

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 彭雪瑞 臧建明

(51) Int. Cl.
G02F 1/1337 (2006.01)
C09K 19/56 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2011090220 A, 2011.05.06

CN 102108300 A, 2011.06.29

JP S5545746 A, 1980.03.31

CN 101687991 A, 2010.03.31

CN 101144943 A, 2008.03.19

WO 2013008822 A1, 2013.01.17

JP 2011090220 A, 2011.05.06

US 5756650 A, 1998.05.26

JP 2010111783 A, 2010.05.20

Tadanori Kurosawa et al. Inducing a high twisted conformation in the polyimide structure by bulky donor moieties for the development of non-volatile memory. 《European Polymer Journal》. 2013, 第49卷 (第10期),

刘明等. 侧链密度对聚酰亚胺取向膜性能的影响. 《液晶与显示》. 2013, (第01期),

审查员 郭少文

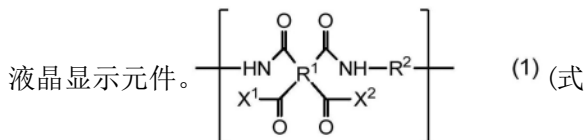
权利要求书1页 说明书32页 附图2页

(54) 发明名称

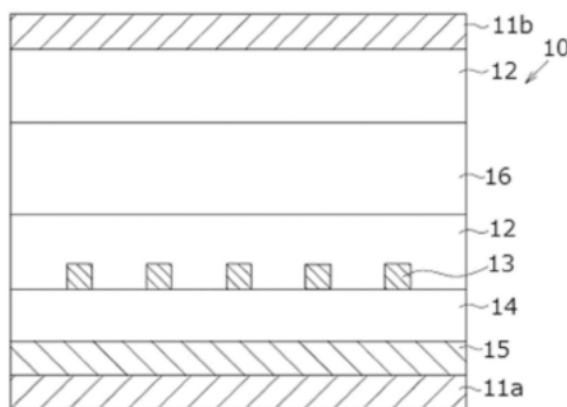
液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件

(57) 摘要

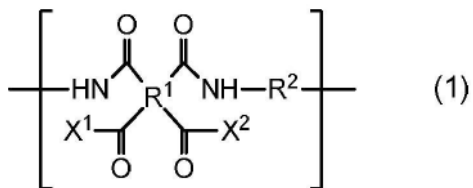
本发明涉及一种液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件。本发明使具有下述式(1)所表示的部分结构的聚合物(P)含于液晶取向剂中, 获得一种可平衡良好地适当表现出各种特性的



(1)中, R¹为四价有机基, R²为二价有机基; X¹及X²分别独立地为羟基或者碳数1~40的一价有机基; 其中, X¹及X²的至少任一者为如下的一价有机基: 所述一价有机基具有选自由两个以上的芳香环直接键结于氮原子上的芳香族胺结构、杂环基、聚合性基及光重排性基所组成的组群中的一种)。



1. 一种液晶取向剂,其特征在于含有:
具有下述式(1)所表示的部分结构的聚合物(P);以及
聚合物(Q),其为聚酰胺酸,



式(1)中, R^1 为四价有机基, R^2 为二价有机基; X^1 及 X^2 分别独立地为羟基或者碳数1~40的一价有机基;其中, X^1 及 X^2 的至少任一者为如下的一价有机基:所述一价有机基具有两个以上的芳香环直接键结于氮原子上的芳香族胺结构;

相对于所述聚合物(P)及所述聚合物(Q)的合计100重量份,所述聚合物(P)的含有比例为40重量份以上且99重量份以下。

2. 一种液晶取向膜,其特征在于:使用根据权利要求1所述的液晶取向剂而形成。
3. 一种液晶显示元件,其特征在于:包括根据权利要求2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

[0001] 相关分案申请

[0002] 本专利申请是申请号为201510530411.6的名称为“液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件”的发明专利申请的分案申请,原申请的申请日是2015年08月26日。

技术领域

[0003] 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

[0004] 以往,液晶显示元件已开发出电极结构或所使用的液晶分子的物性、制造步骤等不同的多种驱动方式,例如已知扭转向列(Twisted Nematic,TN)型或超扭转向列(Super Twisted Nematic,STN)型、垂直取向(Vertical Alignment,VA)型、共面切换(In-Plane Switching,IPS)型、边缘场切换(fringe field switching,FFS)型等各种液晶显示元件。这些液晶显示元件具有用以使液晶分子取向的液晶取向膜。就耐热性或机械强度、与液晶的亲合性等各种特性良好的方面而言,液晶取向膜的材料通常使用聚酰胺酸或聚酰亚胺。

[0005] 另外,近年来,提出了将聚酰胺酸酯用于聚合物成分的至少一部分的液晶取向剂(例如参照专利文献1)。专利文献1中公开了:使聚酰胺酸酯及聚酰胺酸作为聚合物成分而含有于液晶取向剂中,并且使聚酰胺酸酯的重量平均分子量小于聚酰胺酸。依据该专利文献1中记载的液晶取向剂,专利文献1中记载有如下主旨:在液晶取向膜的膜表面产生的微细凹凸减少,液晶显示元件的液晶取向性以及电特性得到改善。

[0006] [现有技术文献]

[0007] [专利文献]

[0008] [专利文献1]国际公开第2011/115078号

发明内容

[0009] [发明所要解决的问题]

[0010] 近年来,大画面且高精细的液晶电视成为主体,另外,智能手机或平板PC等小型显示终端的普及推进,对液晶面板的高精细化的要求进一步提高。另外,随着近年来的液晶显示元件的多用途化,液晶显示元件被设想在更严酷的状况下使用。因此,液晶显示元件较理想为平衡良好地适当表现出所要求的各种特性。

[0011] 本发明的目的之一为提供一种液晶取向剂,其能够获得可平衡良好地适当表现出各种特性的液晶显示元件。

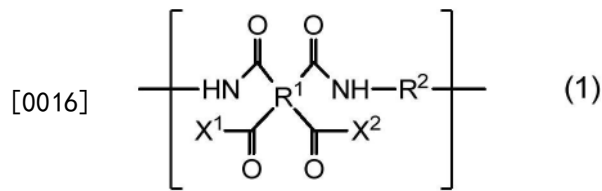
[0012] [解决问题的技术手段]

[0013] 本发明人为了达成如上所述的现有技术的问题而积极研究,发现可通过在酰胺酸结构的羧基部分导入功能性官能基来解决所述问题。具体而言,提供以下的液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件。

[0014] 本公开的一方面为提供一种液晶取向剂,其含有具有下述式(1)所表示的部分结

构的聚合物(P)。

[0015] [化1]



[0017] (式(1)中, R^1 为四价有机基, R^2 为二价有机基; X^1 及 X^2 分别独立地为羟基或者碳数1~40的一价有机基;其中, X^1 及 X^2 的至少任一者为如下的一价有机基:所述一价有机基具有选自两个以上的芳香环直接键结于氮原子上的芳香族胺结构、杂环基、聚合性基及光重排性基所组成的组群中的一种)

[0018] 另外,另一方面为提供一种液晶取向膜,其是使用所述液晶取向剂来形成。另外,提供包括所述液晶取向膜的液晶显示元件。

[0019] [发明的效果]

[0020] 通过使液晶取向剂的聚合物成分的至少一部分中含有具有特定的部分结构的聚合物(P),能够获得可平衡良好地表现出各种特性的液晶显示元件。

附图说明

[0021] 图1是FFS型液晶单元的概略构成图。

[0022] 图2的(a)、图2的(b)是通过摩擦处理来制造液晶显示元件时所使用的顶电极的平面示意图。图2的(a)为顶电极的俯视图,图2的(b)为顶电极的部分放大图。

[0023] 图3是表示系统的驱动电极的图。

[0024] 图4的(a)、图4的(b)是通过光取向处理来制造液晶显示元件时所使用的顶电极的平面示意图。图4的(a)为顶电极的俯视图,图4的(b)为顶电极的部分放大图。

[0025] [符号的说明]

[0026] 10:液晶显示元件

[0027] 11a、11b:玻璃基板

[0028] 12:液晶取向膜

[0029] 13:顶电极

[0030] 14:绝缘层

[0031] 15:底电极

[0032] 16:液晶层

[0033] d1:电极的线宽

[0034] d2:电极间的距离

[0035] A、B、C、D、E:电极

[0036] F:像素边缘部分

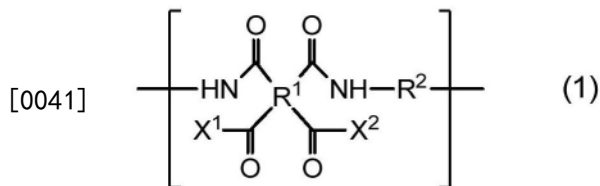
具体实施方式

[0037] 以下,对调配于本公开的液晶取向剂中的成分、以及视需要而任意调配的其他成分进行说明。

[0038] <聚合物(P)>

[0039] 本公开的液晶取向剂含有具有下述式(1)所表示的部分结构的聚合物(P)。

[0040] [化2]



[0042] (式(1)中, R^1 为四价有机基, R^2 为二价有机基; X^1 及 X^2 分别独立地为羟基或者碳数1~40的一价有机基;其中, X^1 及 X^2 的至少任一者为如下的一价有机基:具有选自两个以上的芳香环直接键结于氮原子上的芳香族胺结构、杂环基、聚合性基及光重排性基所组成的组群中的一种)

[0043] 所述式(1)中, X^1 及 X^2 的碳数1~40的一价有机基例如可列举:碳数1~40的一价烷基;对烷基的亚甲基以-O-、-S-、-CO-、-COO-、-COS-、-NR³-、-CO-NR³-、-Si(R³)₂- (其中, R^3 为氢原子或碳数1~12的一价烷基)、-N=N-、-SO₂-等进行取代而成的一价基;对该一价基及烷基的键结于碳原子上的氢原子的至少一个以卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、羟基、烷氧基、硝基、氨基、巯基、亚硝基、烷基硅烷基、烷氧基硅烷基、硅烷醇基、亚磺酰基(sulfinyl group)、膦基、羧基、氰基、磺基、酰基等进行取代而成的一价基;具有杂环的一价基等。其中, X^1 及 X^2 的至少任一者为如下的一价有机基:所述一价有机基具有选自两个以上的芳香环直接键结于氮原子上的芳香族胺结构(以下也称为“特定芳香族胺结构”)、杂环基、聚合性基及光重排性基所组成的组群中的一种功能性官能基。

[0044] 此处,本说明书中“烷基”是包含链状烷基、脂环式烷基及芳香族烷基的含义。所谓“链状烷基”是指在主链上不含环状结构,而是仅由链状结构所构成的直链状烷基以及分支状烷基。其中,可以饱和,也可以不饱和。所谓“脂环式烷基”是指仅包含脂环式烃的结构作为环结构,而不含芳香环结构的烷基。其中,未必需要仅由脂环式烃的结构所构成,也包含在其一部分中具有链状结构的烷基。所谓“芳香族烷基”是指包含芳香环结构作为环结构的烷基。其中,未必需要仅由芳香环结构所构成,也可以在其一部分中包含链状结构或脂环式烃的结构。

[0045] 聚合物(P)可通过将有机化学的常法适当组合来合成。作为合成方法的一例,例如可列举如下方法等:使四羧酸二酐与具有所述功能性官能基的化合物(E)进行反应,来合成具有所述功能性官能基的四羧酸二酯,继而,使所得的四羧酸二酯与二胺进行反应。

[0046] 此外,本说明书中所谓“四羧酸二酯”是指四羧酸所具有四个羧基中的两个被酯化的化合物。所谓“四羧酸二酯二卤化物”是指四羧酸所具有四个羧基中的两个被酯化,且其余的两个被卤化的化合物。

[0047] [四羧酸二酐]

[0048] 聚合物(P)的合成中使用的四羧酸二酐例如可列举脂肪族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐等。作为这些四羧酸二酐的具体例,脂肪族四羧酸二酐例如可列举:丁烷四羧酸二酐等;

[0049] 脂环式四羧酸二酐例如可列举:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、5-(2,5-二氧化四氢咪喃-3-基)-3a,4,5,9b-四氢萘并[1,2-c]咪喃-1,3-二

酮、5-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-8-甲基-3a,4,5,9b-四氢萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、3-氧杂双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺环-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮)、5-(2,5-二氧化四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧基甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、双环[3.3.0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸2:4,6:8-二酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸2:3,5:6-二酐、4,9-二氧杂三环[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、乙二胺四乙酸二酐、环戊烷四羧酸二酐等；

[0050] 芳香族四羧酸二酐例如可列举：均苯四甲酸二酐、乙二醇双(偏苯三甲酸酐酯)、1,3-丙二醇双(偏苯三甲酸酐酯)等；除此以外，可使用日本专利特开2010-97188号公报中记载的四羧酸二酐。聚合物(P)的合成中使用的四羧酸二酐可将这些化合物的一种单独使用或者将两种以上组合使用。此外，所述式(1)中的R¹为由四羧酸二酐而来的四价基，即自四羧酸二酐中去除两个酸酐基而成的残基。

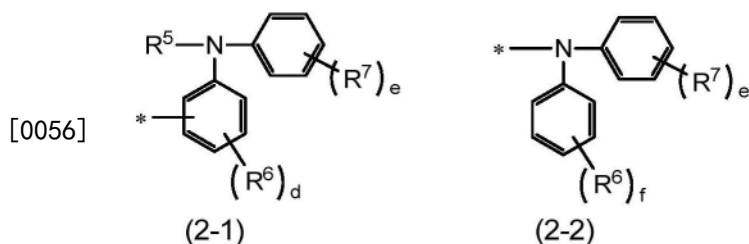
[0051] 这些化合物中，四羧酸二酐优选为包含选自双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸2:3,5:6-二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、5-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-3a,4,5,9b-四氢萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-8-甲基-3a,4,5,9b-四氢萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、双环[3.3.0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸2:4,6:8-二酐、环己烷四羧酸二酐、以及均苯四甲酸二酐所组成的组群中的至少一种化合物。相对于聚合物(P)的合成中使用的四羧酸二酐的总量，这些优选化合物的使用量(在使用两种以上的情况下为其合计量)优选为设为5摩尔%以上，更优选为设为10摩尔%以上，更优选为设为20摩尔%以上。

[0052] [化合物(E)]

[0053] (具有特定芳香族胺结构的化合物)

[0054] 在化合物(E)为具有特定芳香族胺结构的化合物(以下也称为“化合物(E-1)”)的情况下，特定芳香族胺结构中的直接键结于氮原子上的芳香环例如可列举：苯环、萘环、蒽环等。优选为苯环。作为特定芳香族胺结构的优选具体例，例如可列举下述式(2-1)所表示的基团、以及下述式(2-2)所表示的基团等。

[0055] [化3]



[0057] (式(2-1)及式(2-2)中，R⁵为氢原子或一价烃基；R⁶及R⁷分别独立地为一价取代基；d为0~4的整数，e及f分别独立地为0~5的整数；“*”表示结合键)

[0058] 所述式(2-1)中，R⁵的一价烃基例如可列举：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等直链状或分支状的烷基，环己基、苯基、甲基苯基等。就液晶显示元件的残像特性(特别是因通过施加直流电压而蓄积的残留电荷所引起的称为“DC残像”的残像特性)的改善效果高的方面而言，R⁵优选为氢原子、甲基或者苯基，更优选为氢原子。

[0059] R⁶及R⁷的一价取代基例如可列举：卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、

碳数1~20的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数3~20的环烷基、碳数5~20的芳基(苯基、甲基等)、硝基、羟基、氨基、巯基、亚硝基、烷基硅烷基、烷氧基硅烷基、硅烷醇基、亚磺酸基、膦基、羧基、氰基、磺基、酰基等。

[0060] d、e及f优选为0或1。

[0061] 化合物(E-1)例如可列举下述式(3-1)所表示的化合物等。

[0062] [化4]

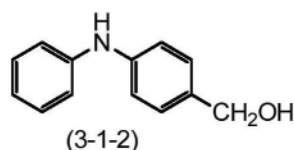
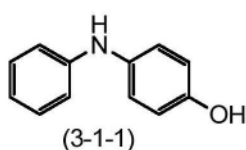
[0063] $A^1-R^{11}-OH$ (3-1)

[0064] (式(3-1)中, A^1 为所述式(2-1)所表示的基团或者所述式(2-2)所表示的基团, R^{11} 为单键或二价烃基)

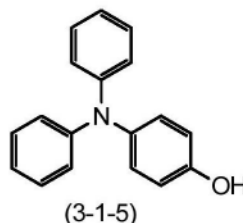
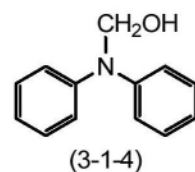
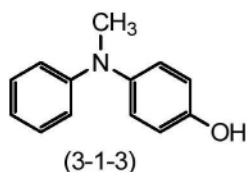
[0065] 所述式(3-1)中, R^{11} 的二价烃基可列举链状烃基、脂环式烃基及芳香族烃基。作为这些烃基的具体例, 二价链状烃基例如可列举: 亚甲基、亚乙基、丙二基、丁二基、戊二基、己二基、庚二基、辛二基、壬二基、癸二基等, 这些烃基可以是直链状, 也可以是分支状。另外, R^{11} 的二价脂环式烃基可列举: 亚环己基、 $-R^c-(CH_2)_n-$ (其中, R^c 为亚环己基, n 为1~5的整数) 等, 二价芳香族烃基例如可列举: 亚苯基、亚联苯基、 $-Ph-(CH_2)_n-$ (其中, Ph 为亚苯基, n 为1~5的整数) 等。

[0066] 作为所述式(3-1)所表示的化合物的具体例, 例如可列举下述式(3-1-1)~式(3-1-5)分别所表示的化合物等。此外, 化合物(E-1)可单独使用一种或者将两种以上组合使用。

[0067] [化5]



[0068]



[0069] 在使用化合物(E-1)的情况下, 可获得在所述式(1)中的 X^1 及 X^2 的至少任一者中具有特定芳香族胺结构的聚合物(P)。通过含有此种聚合物(P)的液晶取向剂, 就获得残留DC少、电特性及可靠性良好的液晶显示元件的方面而言优选。

[0070] (具有杂环基的化合物)

[0071] 在化合物(E)为具有杂环基的化合物(以下也称为“化合物(E-2)”)的情况下, 就液晶显示元件的可靠性的改善效果高的方面而言, 该杂环基优选为含氮杂环基, 例如可列举: 自吡咯、咪唑、吡唑、三唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、吡啶、喹啉、苯并咪唑、嘌呤、喹啉、异喹啉、茶啶、喹啉、酞嗪、三嗪、噻唑、异噻唑、苯并噻唑、5,6,7,8-四氢喹啉、哌啶、哌嗪、吡咯烷、六亚甲基亚胺、十氢喹啉等的含氮杂环中去除 n 个氢原子而成的 n 价基等。这些中, 杂环基所具有的杂环优选为吡咯、咪唑、吡唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、三嗪、三唑、吡嗪或者苯并咪唑。

[0072] 杂环基也可以是在环部分中导入有取代基的基团。该取代基例如可列举: 氟原子、氯原子、碘原子等卤素原子; 甲基、乙基、丙基等烷基; 甲氧基、乙氧基、丙氧基等烷氧基; 环

己基等环烷基；苯基、甲基等芳基等。

[0073] 化合物(E-2)例如可列举下述式(3-2)所表示的化合物等。

[0074] [化6]

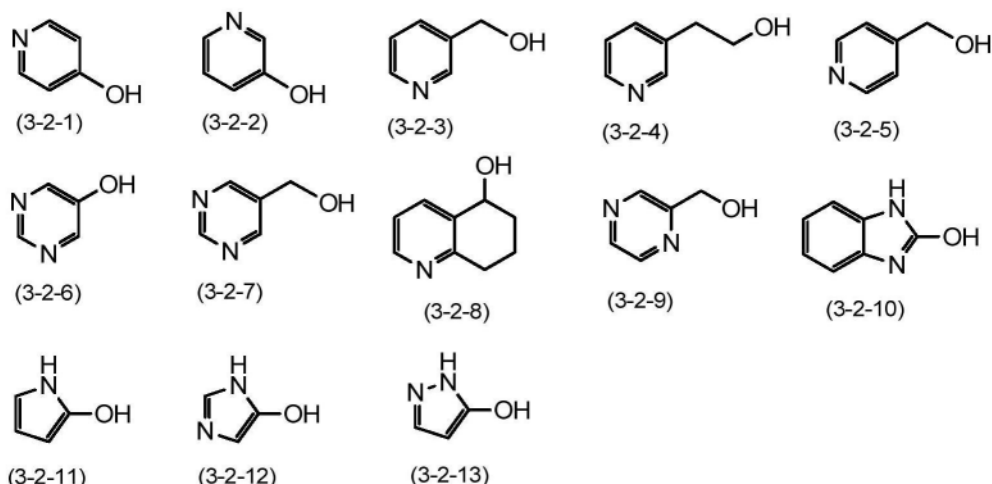
[0075] $A^2-R^{12}-OH$ (3-2)

[0076] (式(3-2)中, A^2 为含氮杂环基, R^{12} 为单键或二价烃基)

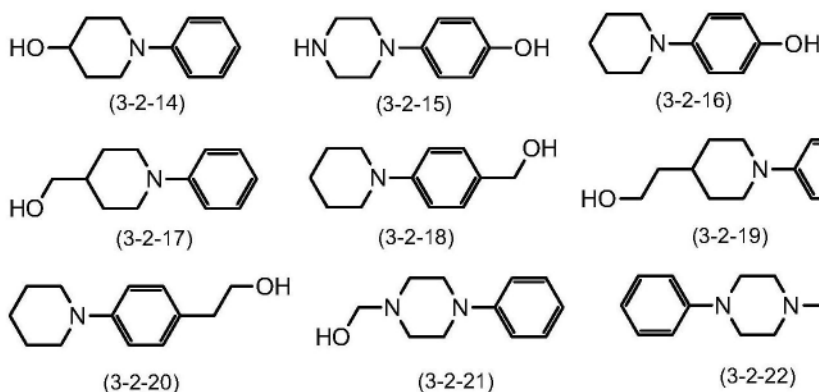
[0077] 所述式(3-2)中, R^{12} 的二价烃基的说明可应用所述式(3-1)的 R^{11} 的说明。

[0078] 作为所述式(3-2)所表示的化合物的具体例, 例如可列举下述式(3-2-1)~式(3-2-22)分别所表示的化合物等。此外, 化合物(E-2)可单独使用一种或者将两种以上组合使用。

[0079] [化7]



[0081] [化8]

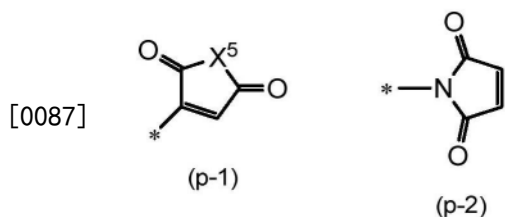


[0083] 在使用化合物(E-2)的情况下, 可获得在所述式(1)中的 X^1 及 X^2 的至少任一者中具有杂环基的聚合物(P)。通过含有此种聚合物(P)的液晶取向剂, 就获得可靠性及电特性良好的液晶显示元件的方面而言优选。

[0084] (具有聚合性基的化合物)

[0085] 关于化合物(E)为具有聚合性基的化合物(以下也称为“化合物(E-3)”)的情况, 聚合性基可列举利用光或热而开始聚合的基团。聚合性基例如可列举具有聚合性不饱和键的基团等, 这些基团的具体例例如可列举(甲基)丙烯酰基氧基、苯乙烯基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基氧基($CH_2=CH-O-$)、下述式(p-1)及式(p-2)

[0086] [化9]



[0088] (式(p-1)中, X^5 为氧原子或-NH-; “*”表示结合键)

[0089] 所表示的基团等。此外, (甲基) 丙烯酰基氧基为包含“丙烯酰基氧基”及“甲基丙烯酰基氧基”的含义。(甲基) 丙烯酰胺基为包含“丙烯酰胺基”及“甲基丙烯酰胺基”的含义。其中, 就对光或热的反应性高的方面而言, 聚合性基优选为(甲基) 丙烯酰基氧基。

[0090] 化合物(E-3)例如可列举下述式(3-3)所表示的化合物等。

[0091] [化10]

[0092] $A^3-R^{13}-OH$ (3-3)

[0093] (式(3-3)中, A^3 为聚合性基, R^{13} 为单键或二价烃基)

[0094] 所述式(3-3)中, R^{13} 的二价烃基的说明可应用所述式(3-1)的 R^{11} 的说明。

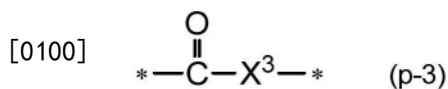
[0095] 作为所述式(3-3)所表示的化合物的具体例, 例如可列举: (甲基) 丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸2-羟基丁酯、羟基乙基(甲基) 丙烯酰胺、2-乙氧基氧基乙醇、2-(4-乙氧基苄基氧基) 乙醇、N-(羟基甲基) 顺丁烯二酰亚胺、N-羟基顺丁烯二酰亚胺等。化合物(E-3)可单独使用一种或者将两种以上组合使用。

[0096] 在使用化合物(E-3)的情况下, 可获得在所述式(1)中的 X^1 及 X^2 的至少任一者上具有聚合性基的聚合物(P)。通过含有此种聚合物(P)的液晶取向剂, 就可使在通过光照射来赋予取向性的情况下的预倾角特性良好的方面、获得电特性及可靠性良好的液晶显示元件的方面而言优选。

[0097] (具有光重排性基的化合物)

[0098] 化合物(E)的一例可列举具有光重排性基的化合物(以下也称为“化合物(E-4)”)。化合物(E-4)所具有的光重排性基为具有通过光照射而引起重排反应的结构官能基, 例如可列举具有下述式(p-3)所表示的结构(以下也称为“含芳香族酯的结构”)的基团等。

[0099] [化11]



[0101] (式(p-3)中, X^3 为硫原子、氧原子或-NH-; “*”分别表示结合键; 其中, 两个“*”中至少一个键结于芳香环上)

[0102] 所述式(p-3)中, “*”所键结的芳香环例如可列举: 苯环、萘环、蒽环等。两个“*”只要至少一个键结于芳香环上即可, 但就光响应性的观点而言, 优选为两个“*”分别键结于芳香环上。

[0103] 具有光重排性基的化合物(E-4)例如是由下述式(3-4)所表示。

[0104] [化12]

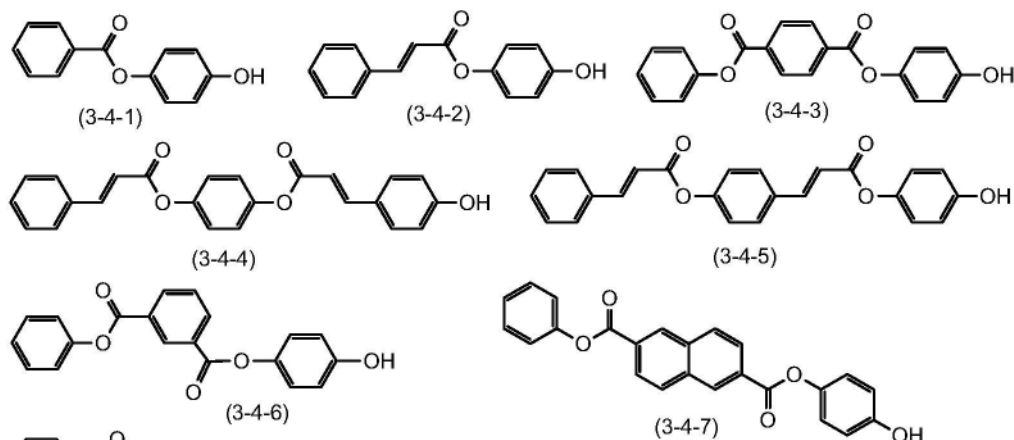
[0105] $A^4R^{14}OH$ (3-4)

[0106] (式(3-4)中, A^4 为光重排性基, R^{14} 为单键或二价烃基)

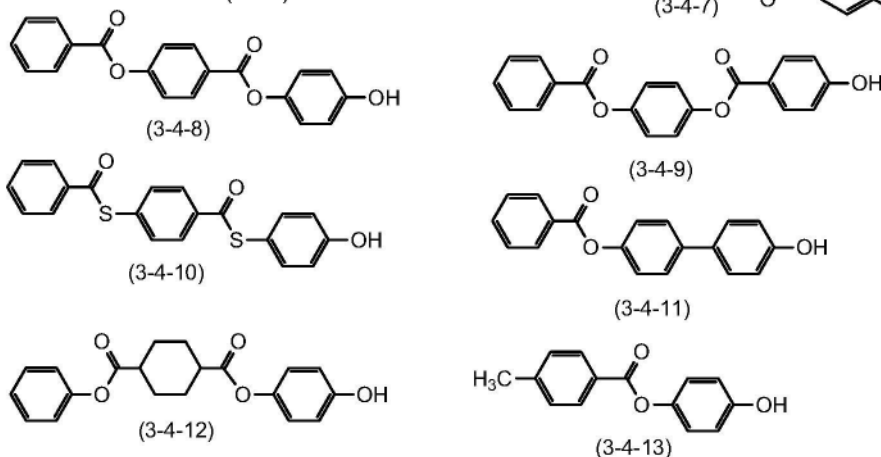
[0107] 所述式(3-4)中, R^{14} 的二价烃基的说明可应用所述式(3-1)的 R^{11} 的说明。

[0108] 作为所述式(3-4)所表示的化合物的具体例,例如可列举下述式(3-4-1)~式(3-4-13)分别所表示的化合物等。此外,化合物(E-4)可单独使用一种或者将两种以上组合使用。

[0109] [化13]



[0110]



[0111] 在使用化合物(E-4)的情况下,可获得在所述式(1)中的 X^1 及 X^2 的至少任一者上具有光重排性基的聚合物(P)。通过含有此种聚合物(P)的液晶取向剂,在获得AC残像少、电特性及可靠性良好的液晶显示元件的方面而言优选。

[0112] (四羧酸二酐与化合物(E)的反应)

[0113] 四羧酸二酐与化合物(E)的反应可视需要在有机溶媒中进行。所使用的有机溶媒只要对四羧酸二酐及化合物(E)为惰性,则并无特别限定,例如可列举:丙酮、甲基乙基酮等酮;己烷、庚烷、甲苯等烃;氯仿、1,2-二氯乙烷等卤素系烃;四氢呋喃、二乙醚、1,4-二噁烷等醚;乙腈、丙腈等腈化合物等。此外,这些有机溶媒可单独使用一种或者将两种以上组合使用。

[0114] 相对于四羧酸二酐1摩尔,化合物(E)的使用比例通常为2摩尔~100摩尔,优选为设为2摩尔~40摩尔。此时的反应温度可根据所使用的化合物(E)的种类来适当设定,优选为设为 -20°C ~ 150°C ,更优选为设为 0°C ~ 100°C 。反应时间优选为0.1小时~24小时,更优选为0.5小时~12小时。另外,反应后,可视需要进行再沉淀。然后,对于所得的沉淀物,视需要进行洗涤及干燥,由此可获得作为目标的四羧酸二酯。

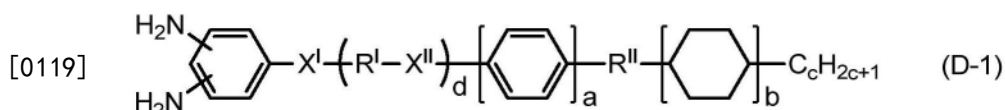
[0115] (二胺)

[0116] 与四羧酸二酯的反应(缩聚)中使用的二胺例如可列举脂肪族二胺、脂环式二胺、

芳香族二胺、二氨基有机硅氧烷等。作为这些二胺的具体例,脂肪族二胺例如可列举:间苯二甲胺、1,3-丙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷等;脂环式二胺例如可列举:1,4-二氨基环己烷、4,4'-亚甲基双(环己基胺)等;

[0117] 芳香族二胺例如可列举:十二烷氧基二氨基苯、十四烷氧基二氨基苯、十五烷氧基二氨基苯、十六烷氧基二氨基苯、十八烷氧基二氨基苯、胆甾烷氧基二氨基苯、胆甾烯氧基二氨基苯、二氨基苯甲酸胆甾烷基酯、二氨基苯甲酸胆甾烯基酯、二氨基苯甲酸羊毛甾烷基酯、3,6-双(4-氨基苯甲酰基氧基)胆甾烷、3,6-双(4-氨基苯氧基)胆甾烷、1,1-双(4-((氨基苯基)甲基)苯基)-4-丁基环己烷、1,1-双(4-((氨基苯基)甲基)苯基)-4-庚基环己烷、1,1-双(4-((氨基苯氧基)甲基)苯基)-4-庚基环己烷、1,1-双(4-((氨基苯基)甲基)苯基)-4-(4-庚基环己基)环己烷、N-(2,4-二氨基苯基)-4-(4-庚基环己基)苯甲酰胺、下述式(D-1)

[0118] [化14]

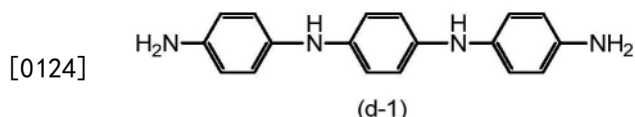


[0120] (式(D-1)中, X^I 及 X^{II} 分别独立地为单键、-O-、-COO-或-OCO-, R^I 为碳数1~3的烷二基, R^{II} 为单键或碳数1~3的烷二基, a 为0或1, b 为0~2的整数, c 为1~20的整数, d 为0或1;其中, a 及 b 不会同时成为0)

[0121] 所表示的化合物等含取向性基的二胺;

[0122] 4,4'-二氨基二苯基胺、N,N-双(4-氨基苯基)甲基胺、N-(3,5-二氨基苯基)苯胺、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、下述式(d-1)

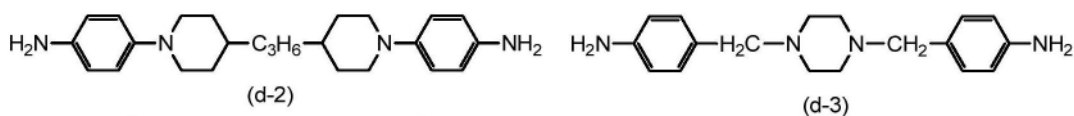
[0123] [化15]



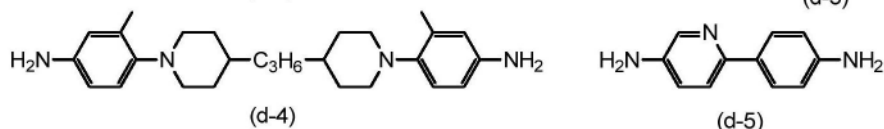
[0125] 所表示的化合物等具有特定芳香族胺结构的二胺;

[0126] 2,6-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、3,6-二氨基吡啶、3,6-二氨基咪唑、N-甲基-3,6-二氨基咪唑、1,4-双-(4-氨基苯基)-哌嗪、下述式(d-2)~式(d-5)

[0127] [化16]



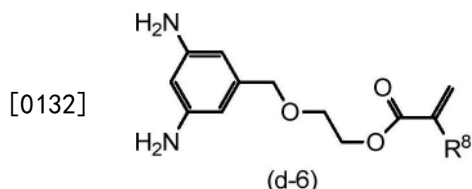
[0128]



[0129] 分别所表示的化合物等含杂环基的二胺;

[0130] 下述式(d-6)

[0131] [化17]

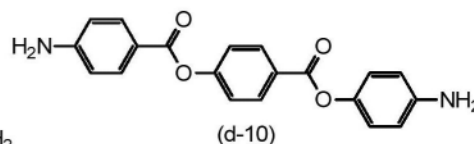
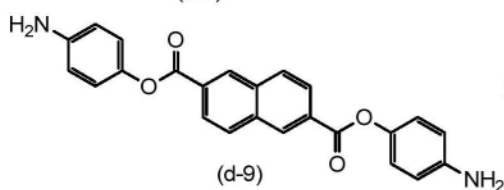
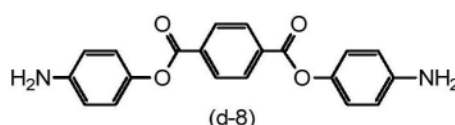
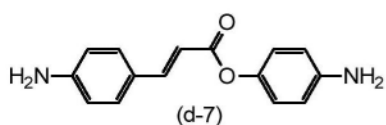


[0133] (式(d-6)中, R⁸为氢原子或甲基)

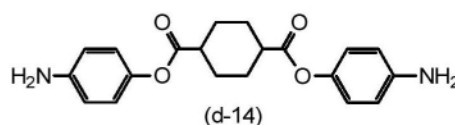
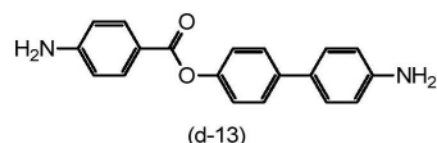
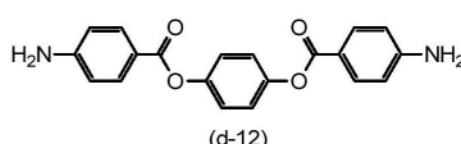
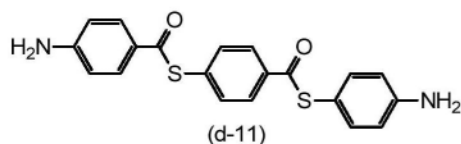
[0134] 所表示的化合物等含聚合性基的二胺;

[0135] 4-氨基苯基-4'-氨基苯甲酸酯、3,3'-二甲基-4-氨基苯基-4'-氨基苯甲酸酯、3-甲基-4-氨基苯基-4'-氨基苯甲酸酯、下述式(d-7)~(d-14)

[0136] [化18]



[0137]



[0138] 分别所表示的化合物等含光重排性基的二胺;

[0139] 对苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基胺、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基偶氮苯、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷、1,7-双(4-氨基苯氧基)庚烷、双[2-(4-氨基苯基)乙基]己二酸、1,5-二氨基萘、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、9,9-双(4-氨基苯基)芴、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、4,4'-(对亚苯基二亚异丙基)双苯胺、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、3,5-二氨基苯甲酸等其他二胺等;

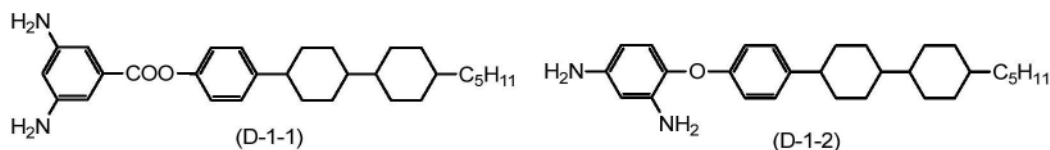
[0140] 二氨基有机硅氧烷例如可列举:1,3-双(3-氨基丙基)-四甲基二硅氧烷等,除此以外,可使用日本专利特开2010-97188号公报中记载的二胺。

[0141] 所述式(D-1)中的“-X^I-(R^I-X^{II})_d-”所表示的二价基优选为碳数1~3的烷二基、*-O-、*-COO-或*-O-C₂H₄-O- (其中,带有“*”的结合键与二氨基苯基键结)。基团“-C_cH_{2c+1}”例如可列举:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等,这些基团优选为直链状。二氨基苯基中的两个氨基优选为相对于其他基团而位于2,4-位或3,5-位。

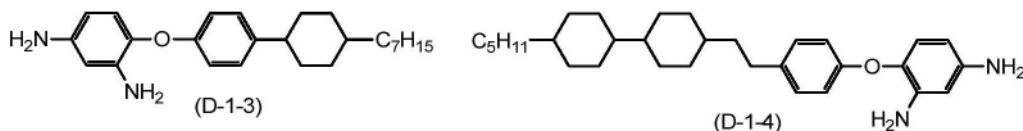
[0142] 作为所述式(D-1)所表示的化合物的具体例,例如可列举下述式(D-1-1)~式(D-

1-4) 分别所表示的化合物等。

[0143] [化19]



[0144]



[0145] 此外,反应中使用的二胺可将这些化合物的一种单独使用或者适当选择两种以上来使用。

[0146] 在应用于TN型、STN型或者垂直取向型液晶显示元件用的液晶取向剂的情况下,优选为使用含取向性基的二胺来作为聚合物(P)的合成中使用的二胺的至少一部分。含取向性基的二胺所具有的取向性基例如可列举:碳数4~20的烷基、碳数4~20的氟烷基、碳数4~20的烷氧基、碳数17~51的具有类固醇骨架的基团、具有多环结构的基团等。在使用含取向性基的二胺的情况下,就使液晶取向性良好的观点而言,相对于合成中使用的全部二胺,所述含取向性基的二胺的使用比例优选为设为3摩尔%以上,更优选为设为5摩尔%~70摩尔%。

[0147] 所述式(1)中的 R^2 为由二胺而来的二价基,即,自二胺中去除两个一级氨基而成的残基。此处,在将具有所述功能性官能基的二胺用于聚合物(P)的合成中使用的二胺的至少一部分的情况下,可在所述式(1)的 X^1 及 X^2 的至少任一者、及 R^2 中导入所述功能性官能基。该情况下,就可使每一分子聚合物的所述功能性官能基的数量增多,充分表现出该功能性官能基所具有的各种特性的方面而言优选。

[0148] 在使用具有所述功能性官能基的二胺的情况下,相对于合成中使用的全部二胺,所述具有所述功能性官能基的二胺的使用比例优选为设为5摩尔%以上,更优选为设为10摩尔%以上。

[0149] 在利用光取向法,对由液晶取向剂形成的涂膜赋予液晶取向能力的情况下,可将反应中使用的四羧酸二酐及二胺的至少一部分设为具有光取向性结构的化合物。光取向性结构可采用通过光异构化或光二聚化、光分解等而显示出光取向性的基团。具体而言,例如可列举:含有偶氮化合物或其衍生物作为基本骨架的含偶氮基、含有肉桂酸或其衍生物作为基本骨架的含肉桂酸的基团、含有查耳酮或其衍生物作为基本骨架的含查耳酮的基团、含有二苯甲酮或其衍生物作为基本骨架的含二苯甲酮的基团、含有香豆素或其衍生物作为基本骨架的含香豆素的基团、含有环丁烷或其衍生物作为基本骨架的含环丁烷的结构、含有双环[2.2.2]辛烯或其衍生物作为基本骨架的含双环[2.2.2]辛烯的结构、含有所述式(p-3)所表示的部分结构作为基本骨架的含芳香族酯的结构等。

[0150] 在使用具有光取向性结构的单体的情况,就光反应性的观点而言,相对于聚合物的合成中使用的单体的总量,所述单体的使用比例优选为设为20摩尔%以上,更优选为设为30摩尔%~80摩尔%。

[0151] (四羧酸二酯与二胺的反应)

[0152] 四羧酸二酯与二胺的反应优选为在脱水催化剂及碱的存在下,在有机溶媒中进行。提供给反应的四羧酸二酯与二胺的使用比例优选为相对于二胺的氨基1当量,四羧酸二酯的羧基成为0.2当量~2当量的比例,更优选为成为0.3当量~1.2当量的比例。

[0153] 此外,四羧酸二酯与二胺的反应时,也可并用选自自由四羧酸二酯以及不具有功能性官能基的四羧酸二酯所组成的组群中的至少一种化合物。该情况下,相对于聚合物(P)的合成中使用的四羧酸二酯以及四羧酸二酯的合计,四羧酸二酯以及不具有功能性官能基的四羧酸二酯的使用比例(在使用两种以上的情况下为其合计量)优选为设为50摩尔%以下,更优选为设为40摩尔%以下,尤其优选为设为30摩尔%以下。

[0154] 反应中使用的有机溶媒例如可列举:非质子性极性溶媒、酚系溶媒、醇、酮、酯、醚、卤化烃、烃等。这些有机溶媒中,优选为使用选自自由非质子性极性溶媒以及酚系溶媒所组成的组群(第一组群的有机溶媒)中的一种以上,或者选自第一组群的有机溶媒中的一种以上与选自自由醇、酮、酯、醚、卤化烃及烃所组成的组群(第二组群的有机溶媒)中的一种以上的混合物。在后者的情况下,相对于第一组群的有机溶媒以及第二组群的有机溶媒的合计量,第二组群的有机溶媒的使用比例优选为50重量%以下,更优选为40重量%以下,尤其优选为30重量%以下。

[0155] 特别优选的有机溶媒优选为使用选自自由N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、四甲基脲、六甲基磷酰三胺、间甲酚、二甲酚及卤化苯酚所组成的组群中的一种以上作为溶媒,或者在所述比例范围内使用这些有机溶媒的一种以上与其他有机溶媒的混合物。有机溶媒的使用量(a)优选为设为相对于反应溶液的总量(a+b),反应中使用的单体的合计量(b)成为0.1重量%~50重量%的量。

[0156] 反应中使用的脱水催化剂例如可列举:4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉鎓卤化物、羰基咪唑、二环己基碳二酰亚胺、磷系缩合剂等。相对于四羧酸二酯1摩尔,这些脱水催化剂的使用比例优选为设为2摩尔~3摩尔,更优选为设为2摩尔~2.5摩尔。

[0157] 碱例如可优选使用吡啶、三乙基胺等三级胺。相对于二胺1摩尔,碱的使用比例优选为设为2摩尔~4摩尔,更优选为设为2摩尔~3摩尔。此外,出于促进反应进行的目的,所述反应可在路易斯酸的存在下进行。路易斯酸例如可列举氯化锂等卤化锂等。

[0158] 反应温度优选为-20℃~150℃,更优选为0℃~100℃。反应时间优选为0.1小时~24小时,更优选为0.5小时~12小时。

[0159] 以如上所述的方式,获得将聚合物(P)溶解而成的反应溶液。该反应溶液可直接提供给液晶取向剂的制备,也可以将反应溶液中所含的聚合物(P)分离后再提供给液晶取向剂的制备,或者还可以将分离的聚合物(P)纯化后再提供给液晶取向剂的制备。聚合物(P)的分离以及纯化可依据公知的方法来进行。

[0160] 此外,除了使四羧酸二酯与二胺进行反应的方法以外,聚合物(P)还可利用以下方法而获得,例如:[A]使聚酰胺酸与化合物(E)进行反应的方法;[B]使具有所述功能性官能基的四羧酸二酯二卤化物与二胺进行反应的方法等。聚合物(P)可仅具有酰胺酸酯结构,也可以是酰胺酸结构与酰胺酸酯结构并存的部分酯化物。

[0161] 此处,在方法[A]的情况下,与聚酰胺酸的反应中使用的化合物(E)只要具有所述功能性官能基,则并无特别限制,例如可列举:所述化合物(E-1)~化合物(E-4)、或具有所述功能性官能基的环氧化合物、硫醇化合物及胺化合物等。另外,在聚酰胺酸与化合物(E)

进行反应时,可与化合物(E)一起视需要并用不具有功能性官能基的其他酯化剂。其他酯化剂例如可列举:甲醇、乙醇等醇类;苯酚、甲酚等酚类;N,N-二甲基甲酰胺二乙基缩醛、N,N-二乙基甲酰胺二乙基缩醛等缩醛系化合物等。在使用其他酯化剂的情况下,相对于反应中使用的酯化剂的总量,所述其他酯化剂的使用比例优选为设为30摩尔%以下,更优选为设为20摩尔%以下。

[0162] 聚酰胺酸与化合物(E)的反应优选为在有机溶媒的存在下进行。此时,相对于聚酰胺酸的重复单元1摩尔,化合物(E)的使用比例优选为设为0.002摩尔~10摩尔,更优选为设为0.02摩尔~6摩尔。所使用的有机溶媒可应用四羧酸二酯与二胺的反应中使用的有机溶媒的说明。有机溶媒的使用量优选为设为相对于反应溶液的总量,聚酰胺酸成为0.1重量%~50重量%的量。反应温度优选为-20℃~200℃,更优选为0℃~120℃。反应时间优选为0.1小时~24小时,更优选为0.5小时~12小时。

[0163] 方法[B]中使用的四羧酸二酯二卤化物可通过使以所述方式获得的四羧酸二酯与亚硫酰氯等适当的氯化剂进行反应而获得。此外,与二胺的反应中使用的酸衍生物可仅为四羧酸二酯二卤化物,也可以并用四羧酸二酐。反应中使用的二胺可列举作为与四羧酸二酯的反应中可使用的二胺而例示的化合物等。提供给聚合物(P)的合成反应的四羧酸二酯二卤化物与二胺的使用比例优选为相对于二胺的氨基1当量,四羧酸二酯二卤化物的基团“-COX(X为卤素原子)”成为0.2当量~2当量的比例,更优选为成为0.3当量~1.2当量的比例。

[0164] 四羧酸二酯二卤化物与二胺的反应优选为在碱的存在下,在有机溶媒中进行。此时的反应温度优选为-30℃~150℃,更优选为-10℃~100℃。另外,反应时间优选为0.1小时~24小时,更优选为0.5小时~12小时。反应中使用的有机溶媒可应用四羧酸二酯与二胺的反应中可使用的有机溶媒的说明。有机溶媒的使用量优选为设为相对于反应溶液的总量,四羧酸二酯二卤化物以及二胺的合计量成为0.1重量%~50重量%的量。所述反应中使用的碱例如可优选使用:吡啶、三乙基胺等三级胺;氢化钠、氢化钾、氢氧化钠、氢氧化钾、钠、钾等碱金属类等。相对于二胺1摩尔,碱的使用量优选为设为2摩尔~4摩尔,更优选为设为2摩尔~3摩尔。

[0165] 以如上所述的方式获得的聚合物(P)优选为当将其制成浓度为15重量%的溶液时,具有20mPa·s~1,800mPa·s的溶液粘度者,更优选为具有50mPa·s~1,500mPa·s的溶液粘度者。此外,聚合物(P)的溶液粘度(mPa·s)是对使用聚合物(P)的良溶媒(例如γ-丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等)来制备的浓度为15重量%的聚合物溶液,使用E型旋转粘度计,在25℃下测定而得的值。

[0166] 聚合物(P)的利用凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)来测定的聚苯乙烯换算的重量平均分子量(M_w)优选为1,000~500,000,更优选为2,000~300,000。另外, M_w 与利用GPC来测定的聚苯乙烯换算的数量平均分子量(M_n)的比所表示的分子量分布(M_w/M_n)优选为7以下,更优选为5以下。通过处于所述分子量范围内,可确保液晶显示元件的良好的取向性以及稳定性。

[0167] <聚合物(Q)>

[0168] 本公开的液晶取向剂可仅含有聚合物(P)作为聚合物成分,也可以与聚合物(P)一起含有选自由聚酰胺酸及聚酰亚胺所组成的组群中的至少一种聚合物(Q)。此外,在使用含

有聚合物(P)及聚合物(Q)的液晶取向剂,在基板上形成涂膜的情况下,根据表面能量的差异,可能会使聚合物(P)偏在于涂膜的外层,由此推测获得所述效果。

[0169] (聚酰胺酸)

[0170] 作为聚合物(Q)的聚酰胺酸例如可通过使四羧酸二酐与二胺进行反应而获得。反应中使用的四羧酸二酐及二胺可应用聚合物(P)的合成中使用的四羧酸二酐及二胺的例示。

[0171] 提供给聚酰胺酸的合成反应的四羧酸二酐与二胺的使用比例优选为相对于二胺的氨基1当量,四羧酸二酐的酸酐基成为0.2当量~2当量的比例,更优选为成为0.3当量~1.2当量的比例。

[0172] 聚酰胺酸的合成反应优选为在有机溶媒中进行。此时的反应温度优选为-20℃~150℃,更优选为0℃~100℃。另外,反应时间优选为0.1小时~24小时,更优选为0.5小时~12小时。反应中使用的有机溶媒可应用四羧酸二酐与二胺的反应中使用的有机溶媒的例示。反应温度优选为-20℃~150℃,更优选为0℃~100℃。另外,反应时间优选为0.1小时~24小时,更优选为0.5小时~12小时。

[0173] 以如上所述的方式,获得将聚酰胺酸溶解而成的反应溶液。该反应溶液可直接提供给液晶取向剂的制备,也可以将反应溶液中所含的聚酰胺酸分离后再提供给液晶取向剂的制备,或者还可以将分离的聚酰胺酸纯化后再提供给液晶取向剂的制备。在对聚酰胺酸进行脱水闭环而形成聚酰亚胺的情况下,可将所述反应溶液直接提供给脱水闭环反应,也可以将反应溶液中所含的聚酰胺酸分离后再提供给脱水闭环反应,或者也可以将分离的聚酰胺酸纯化后再提供给脱水闭环反应。聚酰胺酸的分离以及纯化可依据公知的方法来进行。在含有聚酰胺酸作为聚合物(Q)的情况下,就不仅获得由于调配聚合物(P)而带来的效果,而且可进一步改善印刷性的方面而言优选。

[0174] (聚酰亚胺)

[0175] 作为聚合物(Q)的聚酰亚胺例如可通过对以所述方式合成的聚酰胺酸进行脱水闭环而酰亚胺化来获得。

[0176] 聚酰亚胺可以是对作为其前驱物的聚酰胺酸所具有的酰胺酸结构全部进行脱水闭环而成的完全酰亚胺化物,也可以是仅对酰胺酸结构的一部分进行脱水闭环而使酰胺酸结构与酰亚胺环结构并存的部分酰亚胺化物。反应中使用的聚酰亚胺的酰亚胺化率优选为20%以上,更优选为30%~99%,尤其优选为40%~99%。该酰亚胺化率是相对于聚酰亚胺的酰胺酸结构的数量与酰亚胺环结构的数量的合计,以百分率来表示酰亚胺环结构的数量所占的比例。此处,酰亚胺环的一部分也可以是异酰亚胺环。

[0177] 聚酰胺酸的脱水闭环优选为利用以下方法来进行:对聚酰胺酸进行加热的方法;或者将聚酰胺酸溶解于有机溶媒中,在该溶液中添加脱水剂及脱水闭环催化剂,视需要进行加热的方法。其中,优选为利用后者的方法。

[0178] 在聚酰胺酸的溶液中添加脱水剂及脱水闭环催化剂的方法中,脱水剂例如可使用乙酸酐、丙酸酐、三氟乙酸酐等酸酐。相对于聚酰胺酸的酰胺酸结构的1摩尔,脱水剂的使用量优选为设为0.01摩尔~20摩尔。脱水闭环催化剂例如可使用吡啶、三甲吡啶、二甲吡啶、三乙基胺等三级胺。相对于所使用的脱水剂1摩尔,脱水闭环催化剂的使用量优选为设为0.01摩尔~10摩尔。脱水闭环反应中使用的有机溶媒可列举作为四羧酸二酐与二胺的反应

中使用的化合物而例示的有机溶媒。脱水闭环反应的反应温度优选为 $0^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $10^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。反应时间优选为1.0小时 \sim 120小时，更优选为2.0小时 \sim 30小时。

[0179] 以所述方式获得含有聚酰亚胺的反应溶液。该反应溶液可直接提供给液晶取向剂的制备，也可以自反应溶液中去除脱水剂及脱水闭环催化剂后再提供给液晶取向剂的制备，也可以将聚酰亚胺分离后再提供给液晶取向剂的制备，或者还可以将分离的聚酰亚胺纯化后再提供给液晶取向剂的制备。这些纯化操作可依据公知的方法来进行。在含有聚酰亚胺作为聚合物(Q)的情况下，就不仅获得由于调配聚合物(P)而带来的效果，而且可改善电特性的方面而言优选。

[0180] 聚合物(Q)优选为当将其制成浓度为15重量%的溶液时，具有 $20\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 1,800\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的溶液粘度者，更优选为具有 $50\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 1,500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的溶液粘度者。此外，聚合物(Q)的溶液粘度($\text{mPa}\cdot\text{s}$)是对使用聚合物(Q)的良溶媒(例如 γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等)来制备的浓度为15重量%的聚合物溶液，使用E型旋转粘度计，在 25°C 下测定而得的值。

[0181] 聚合物(Q)的利用GPC而测定的聚苯乙烯换算的重量平均分子量(M_w)优选为1,000 \sim 500,000，更优选为2,000 \sim 300,000。另外， M_w 与利用GPC来测定的聚苯乙烯换算的数量平均分子量(M_n)的比所表示的分子量分布(M_w/M_n)优选为7以下，更优选为5以下。

[0182] 在本公开的液晶取向剂含有聚合物(Q)的情况下，聚合物(P)的含有比例优选为根据聚合物(P)所具有的所述功能性官能基的种类来适当设定。具体而言，在聚合物(P)在所述式(1)中的 X^1 及 X^2 的至少任一者中具有特定芳香族胺结构或者杂环基的情况下，优选为相对于聚合物(P)及聚合物(Q)的合计100重量份，将聚合物(P)的含有比例设为40重量份以上。若聚合物(P)的含有比例小于40重量份，则存在液晶显示元件的可靠性劣化的倾向。更优选为45重量份 \sim 99重量份，尤其优选为50重量份 \sim 97重量份，特别优选为60重量份 \sim 95重量份。

[0183] 在聚合物(P)在所述式(1)中的 X^1 及 X^2 的至少任一者中具有聚合性基的情况下，就对涂膜赋予适度高度的预倾角的观点而言，优选为相对于聚合物(P)及聚合物(Q)的合计100重量份，将聚合物(P)的含有比例设为3重量份以上，更优选为设为5重量份 \sim 95重量份，尤其优选为设为10重量份 \sim 90重量份，特别优选为设为15重量份 \sim 85重量份。

[0184] 在聚合物(P)在所述式(1)中的 X^1 及 X^2 的至少任一者中具有光重排性基的情况下，就充分获得液晶显示元件的残像特性(特别是由交流电压引起的称为“AC残像”的残像特性)的改善效果的观点而言，优选为相对于聚合物(P)及聚合物(Q)的合计100重量份，将聚合物(P)的含有比例设为3重量份以上，更优选为设为5重量份 \sim 95重量份，尤其优选为设为10重量份 \sim 90重量份，特别优选为设为15重量份 \sim 85重量份。

[0185] <其他成分>

[0186] 本公开的液晶取向剂也可以视需要而含有聚合物(P)及聚合物(Q)以外的成分(其他成分)。其他成分例如可列举聚合物(P)及聚合物(Q)以外的其他聚合物、分子内具有至少一个环氧基的化合物(以下称为“含环氧基的化合物”)、官能性硅烷化合物等。

[0187] [其他聚合物]

[0188] 所述其他聚合物可用于改善溶液特性或电特性。所述其他聚合物可列举在主骨架中具有例如在酰胺酸结构的羧基部分不具有所述功能性官能基的聚酰胺酸酯、聚有机硅氧

烷、聚酯、聚酰胺、纤维素衍生物、聚缩醛、聚苯乙烯衍生物、聚(苯乙烯-苯基顺丁烯二酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等的聚合物等。在将其他聚合物调配于液晶取向剂中的情况下,相对于液晶取向剂中所含的聚合物的合计100重量份,所述其他聚合物的调配比例优选为设为50重量份以下,更优选为设为0.1重量份~40重量份,尤其优选为设为0.1重量份~30重量份以下。

[0189] [含环氧基的化合物]

[0190] 含环氧基的化合物可用于提高液晶取向膜的与基板表面的粘接性或电特性。此种含环氧基的化合物例如可列举以下化合物作为优选者: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、1,6-己二醇二缩水甘油醚、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N-二缩水甘油基-氨基甲基环己烷、乙基缩水甘油醚等。除此以外,含环氧基的化合物的例子可使用国际公开第2009/096598号记载的含环氧基的聚有机硅氧烷。

[0191] 在将含环氧基的化合物调配于液晶取向剂中的情况下,相对于液晶取向剂中所含的聚合物的合计100重量份,所述含环氧基的化合物的调配比例优选为设为40重量份以下,更优选为设为0.1重量份~30重量份。

[0192] [官能性硅烷化合物]

[0193] 官能性硅烷化合物可出于提高液晶取向剂的印刷性的目的而使用。此种官能性硅烷化合物例如可列举:3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-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、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、10-三甲氧基硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷等。

[0194] 在将其他官能性硅烷化合物调配于液晶取向剂中的情况下,相对于液晶取向剂中所含的聚合物的合计100重量份,所述其他官能性硅烷化合物的调配比例优选为设为2重量份以下,更优选为设为0.02重量份~0.2重量份。

[0195] 此外,除了所述化合物以外,其他成分还可列举:分子内具有至少一个氧杂环丁基的化合物或抗氧化剂、金属螯合物化合物、硬化促进剂、表面活性剂、填充剂、分散剂、增感剂等。

[0196] <溶剂>

[0197] 本公开的液晶取向剂制备成将聚合物(P)、以及视需要使用的其他成分优选为分散或溶解于适当的溶媒中而成的液状组合物。

[0198] 所使用的有机溶媒例如可列举:N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、 γ -丁内酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇单甲醚、乳酸丁酯、乙酸丁酯、甲基甲氧基丙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇-正丙醚、乙二醇-异丙醚、乙二醇-正丁醚(丁基溶纤剂)、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二异丁基酮、丙酸异戊酯、异丁酸异戊酯、二异戊基醚、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。这些有机溶媒可单独使用或者将两种以上混合使用。

[0199] 液晶取向剂中的固体成分浓度(液晶取向剂的溶媒以外的成分的合计重量在液晶取向剂的总重量中所占的比例)可考虑到粘性、挥发性等来适当选择,优选为1重量%~10重量%的范围。即,液晶取向剂通过以后述方式涂布于基板表面,优选为进行加热,从而形成作为液晶取向膜的涂膜或者成为液晶取向膜的涂膜。此时,在固体成分浓度小于1重量%的情况下,涂膜的膜厚变得过小而难以获得良好的液晶取向膜。另一方面,在固体成分浓度超过10重量%的情况下,涂膜的膜厚变得过大而难以获得良好的液晶取向膜,另外,存在液晶取向剂的粘性增大而涂布性下降的倾向。

[0200] 特别优选的固体成分浓度的范围根据在基板上涂布液晶取向剂时所使用的方法而不同。例如在利用旋转器法来涂布于基板上的情况下,固体成分浓度(液晶取向剂中的溶媒以外的全部成分的合计重量在液晶取向剂的总重量中所占的比例)特别优选为1.5重量%~4.5重量%的范围。在利用印刷法的情况下,特别优选为将固体成分浓度设为3重量%~9重量%的范围,由此将溶液粘度设为12mPa·s~50mPa·s的范围。在利用喷墨法的情况下,特别优选为将固体成分浓度设为1重量%~5重量%的范围,由此将溶液粘度设为3mPa·s~15mPa·s的范围。制备液晶取向剂时的温度优选为10℃~50℃,更优选为20℃~30℃。

[0201] <液晶显示元件>

[0202] 本公开的液晶显示元件包括使用所述说明的液晶取向剂来形成的液晶取向膜。液晶显示元件的运作模式并无特别限定,例如可应用于TN型、STN型、VA型(包含垂直取向-多域垂直取向(Vertical Alignment-Multi-domain Vertical Alignment,VA-MVA)型、垂直取向-图案垂直取向(Vertical Alignment-Patterned Vertical Alignment,VA-PVA)型等)、IPS型、FFS型、光学补偿弯曲(Optically Compensated Bend,OCB)型等多种运作模式。

[0203] 液晶显示元件例如可通过包含以下的步骤(1)~步骤(3)的步骤来制造。步骤(1)根据所需的运作模式而使用不同的基板。步骤(2)及步骤(3)在各运作模式中共用。

[0204] [步骤(1):涂膜的形成]

[0205] 首先,在基板上涂布液晶取向剂,继而对涂布面进行加热,由此在基板上形成涂膜。

[0206] (1-1)在制造例如TN型、STN型或者VA型液晶显示元件的情况下,首先,将两块设置有经图案化的透明导电膜的基板作为一对,优选为利用胶版印刷法、旋转涂布法、辊涂布机法或者喷墨印刷法,在所述基板的各透明性导电膜形成面上分别涂布液晶取向剂。基板例如可使用:浮法玻璃、钠玻璃等玻璃;包含聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚醚砜、聚碳酸酯、聚(脂环式烯烃)等塑料的透明基板。设置于基板的其中一面的透明导电膜可使用包含氧化锡(SnO₂)的奈塞(NESA)膜(美国PPG公司注册商标)、包含氧化铟-氧化锡(In₂O₃-SnO₂)的氧化铟锡(Indium Tin Oxide,ITO)膜等。为了获得经图案化的透明导电膜,例如可利用以下方法:形成无图案的透明导电膜后,通过光蚀刻来形成图案的方法;形成透明导电膜时使用具有所需图案的掩模的方法等。涂布液晶取向剂时,为了使基板表面以及透明导电膜与涂膜的粘接性更良好,也可以对基板表面中形成涂膜的面,实施预先涂布官能性硅烷化合物或官能性钛化合物等的预处理。

[0207] 涂布液晶取向剂后,出于防止所涂布的液晶取向剂的流挂等目的,优选为实施预加热(预烘烤)。预烘烤温度优选为30℃~200℃,更优选为40℃~150℃,特别优选为40℃~

100℃。预烘烤时间优选为0.25分钟~10分钟,更优选为0.5分钟~5分钟。然后,出于将溶剂完全去除,视需要对存在于聚合物中的酰胺酸结构进行热酰亚胺化的目的,而实施煅烧(后烘烤)步骤。此时的煅烧温度(后烘烤温度)优选为80℃~300℃,更优选为120℃~250℃。后烘烤时间优选为5分钟~200分钟,更优选为10分钟~100分钟。以所述方式形成的膜的膜厚优选为0.001μm~1μm,更优选为0.005μm~0.5μm。

[0208] (1-2) 在制造IPS型或FFS型液晶显示元件的情况下,在设置有包含经图案化为梳齿型的透明导电膜或者金属膜的电极的基板的电极形成面、与未设置电极的对向基板的一面,分别涂布液晶取向剂,继而对各涂布面进行加热,由此形成涂膜。此时所使用的基板及透明导电膜的材质、涂布方法、涂布后的加热条件、透明导电膜或者金属膜的图案化方法、基板的预处理、以及所形成的涂膜的优选膜厚与所述(1-1)相同。金属膜可使用例如包含铬等金属的膜。

[0209] 在所述(1-1)及(1-2)的任一种情况下,均通过在基板上涂布液晶取向剂后,去除有机溶媒而形成液晶取向膜或者成为液晶取向膜的涂膜。此时,也可以通过在涂膜形成后进一步加热,而使调配于液晶取向剂中的聚酰胺酸、聚酰胺酸酯及聚酰亚胺进行脱水闭环反应,从而形成进一步经酰亚胺化的涂膜。

[0210] [步骤(2):取向能力赋予处理]

[0211] 在制造TN型、STN型、IPS型或FFS型液晶显示元件的情况下,实施对所述步骤(1)中形成的涂膜赋予液晶取向能力的处理。由此,液晶分子的取向能力被赋予至涂膜而成为液晶取向膜。取向能力赋予处理可列举摩擦处理、光取向处理等,所述摩擦处理利用卷绕有包含例如尼龙、人造丝、棉等纤维的布的辊,对涂膜向一定方向进行擦拭;所述光取向处理对涂膜照射偏光或者非偏光的放射线。另一方面,在制造VA型液晶显示元件的情况下,可将所述步骤(1)中形成的涂膜直接用作液晶取向膜,也可以对该涂膜实施取向能力赋予处理。

[0212] 光取向处理中,对涂膜照射的放射线例如可使用包含150nm~800nm波长的光的紫外线以及可见光线。在放射线为偏光的情况下,可以是直线偏光,也可以是部分偏光。另外,在所使用的放射线为直线偏光或者部分偏光的情况下,可自垂直的方向对基板面进行照射,也可以自倾斜方向进行照射,或者也可以将这些照射组合进行。在照射非偏光的放射线的情况下,照射的方向设为倾斜方向。

[0213] 所使用的光源例如可使用:低压水银灯、高压水银灯、氙灯、金属卤化物灯、氙共振灯、氙灯、准分子激光等。优选的波长区域的紫外线可利用将光源与例如滤光器、衍射光栅等并用的方法等而获得。放射线的照射量优选为100J/m²~50,000J/m²,更优选为300J/m²~20,000J/m²。另外,为了提高反应性,也可以一边对涂膜加温,一边对涂膜进行光照射。加温时的温度通常为30℃~250℃,优选为40℃~200℃,更优选为50℃~150℃。

[0214] 此外,也可以对摩擦处理后的液晶取向膜进一步进行以下处理,以使液晶取向膜在每个区域具有不同的液晶取向能力:通过对液晶取向膜的一部分照射紫外线,而使液晶取向膜的一部分区域的预倾角变化的处理;或在液晶取向膜表面的一部分形成抗蚀剂膜后,在与刚才的摩擦处理不同的方向进行摩擦处理,然后去除抗蚀剂膜的处理。该情况下,能够改善所得的液晶显示元件的视野特性。

[0215] 在制造聚合物稳定取向(Polymer sustained alignment,PSA)型液晶显示元件的情况下,可直接使用所述步骤(1)中形成的涂膜来实施以下的步骤(3),但出于控制液晶分

子的倒塌,利用简易方法来进行取向分割的目的,也可以进行弱的摩擦处理等取向处理。适合于VA型液晶显示元件的液晶取向膜也可以适合于PSA型液晶显示元件。另外,在使用含有含聚合性基的成分的液晶取向剂来形成涂膜的情况下,直接使用所述(1)中形成的涂膜来实施以下的步骤(3)。

[0216] [步骤(3):液晶单元的构筑]

[0217] (3-1) 准备两块以所述方式形成有液晶取向膜的基板,在对向配置的两块基板间配置液晶,由此制造液晶单元。为了制造液晶单元,例如可列举以下的两种方法。首先,第一方法为以往已知的方法。该方法中,首先以各个液晶取向膜对向的方式,经由间隙(单元间隙)而将两块基板对向配置,使用密封剂将两块基板的周边部贴合,在由基板表面以及密封剂所划分的单元间隙内注入填充液晶后,将注入孔密封,由此制造液晶单元。另外,第二方法为称为液晶滴注(One Drop Fill,ODF)方式的方法。该方法中,在形成有液晶取向膜的两块基板中的其中一块基板上的既定部位,例如涂布紫外光硬化性的密封剂,进而在液晶取向膜面上的既定的数个部位滴加液晶后,以液晶取向膜对向的方式贴合另一块基板。接着,使液晶在基板的整个面上铺开,继而对基板的整个面照射紫外光而使密封剂硬化,由此制造液晶单元。在利用任一种方法的情况下,均理想为对以所述方式制造的液晶单元、进而加热至所使用的液晶取得各向同性相的温度为止,然后缓缓冷却至室温,由此消除液晶填充时的流动取向。

[0218] 作为密封剂,例如可使用含有硬化剂以及作为间隔物的氧化铝球的环氧树脂等。另外,液晶可列举向列型液晶以及碟状液晶,其中优选为向列型液晶,例如可使用:希夫碱(Schiff base)系液晶、氧化偶氮(azoxy)系液晶、联苯系液晶、苯基环己烷系液晶、酯系液晶、三联苯系液晶、联苯基环己烷系液晶、嘧啶系液晶、二噁烷系液晶、双环辛烷系液晶、立方烷(cubane)系液晶等。另外,也可以在这些液晶中添加以下物质来使用:例如氯化胆甾醇(cholesteryl chloride)、胆甾醇壬酸酯(cholesteryl nonanoate)、胆甾醇碳酸酯(cholesteryl carbonate)等胆甾醇液晶(cholesteric liquid crystal);以商品名“C-15”、“CB-15”(默克(Merck)公司制造)来销售的手性剂;对癸氧基苯亚甲基-对氨基-2-甲基丁基肉桂酸酯等铁电液晶等。

[0219] (3-2) 在制造PSA型液晶显示元件的情况下,除了与液晶一起注入或滴加光聚合性化合物的方面以外,以与所述(3-1)相同的方式构筑液晶单元。然后,在对一对基板所具有的导电膜间施加电压的状态下对液晶单元进行光照射。此处施加的电压可设为例如5V~50V的直流或者交流。另外,所照射的光可使用包含例如150nm~800nm波长的光的紫外线以及可见光线,优选为包含300nm~400nm波长的光的紫外线。照射光的光源例如可使用低压水银灯、高压水银灯、氙灯、金属卤化物灯、氙共振灯、氙灯、准分子激光等。此外,所述优选的波长区域的紫外线可利用将光源与例如滤光器、衍射光栅等并用的方法等而获得。光的照射量优选为 $1,000\text{J}/\text{m}^2$ 以上且小于 $200,000\text{J}/\text{m}^2$,更优选为 $1,000\text{J}/\text{m}^2\sim 100,000\text{J}/\text{m}^2$ 。

[0220] (3-3) 在使用包含具有光聚合性基的聚合物作为聚合物(P)的液晶取向剂,在基板上形成涂膜的情况下,也可以通过经过在对一对基板所具有的导电膜间施加电压的状态下对液晶单元进行光照射的步骤,来制造液晶显示元件。所施加的电压、或所照射的光的条件可应用所述(3-2)的说明。

[0221] 接着,可通过在液晶单元的外侧表面贴合偏光板而获得液晶显示元件。贴合于液

晶单元的外表面的偏光板可列举：以醋酸纤维素保护膜夹持被称为“H膜”的偏光膜而成的偏光板或者包含H膜其本身的偏光板，所述“H膜”是使聚乙烯醇一边延伸取向一边吸收碘而成的膜。

[0222] 本公开的液晶显示元件可有效地应用于多种装置，例如可用于：钟表、便携型游戏机、文字处理器、笔记型个人电脑、汽车导航系统、摄录机、个人数字助理(Personal Digital Assistant, PDA)、数码照相机、手机、智能手机、各种监视器、液晶电视、信息显示器等的各种显示装置。

[0223] [实施例]

[0224] 以下，通过实施例，对本发明进一步进行具体说明，但本发明并不限于这些实施例。

[0225] 以下的例子中，利用以下方法来测定聚合物的重量平均分子量 M_w 及聚合物溶液的溶液粘度。此外，以下，有时将式X所表示的化合物简记为“化合物X”。

[0226] [聚合物的重量平均分子量 M_w]

[0227] M_w 为利用以下条件下的GPC来测定的聚苯乙烯换算值。

[0228] 管柱：东曹(Tosoh)(股)制造, TSKgelGRCXLII

[0229] 溶剂：四氢呋喃

[0230] 温度：40℃

[0231] 压力：68kgf/cm²

[0232] [聚合物溶液的溶液粘度]

[0233] 使用E型旋转粘度计，在25℃下测定聚合物溶液的溶液粘度(mPa·s)。

[0234] <聚合物的合成[1]>

[0235] [合成例1-1：聚合物(A-1-1)的合成]

[0236] 将作为四羧酸二酐的100摩尔份的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、及作为化合物(E)的200摩尔份的4-羟基二苯基胺(所述式(3-1-1)所表示的化合物)添加于四氢呋喃中，进行搅拌。将所得的沉淀物过滤分离，以丙酮洗涤后进行减压干燥，由此以粉末状获得化合物(AE-1-1)作为四羧酸二酯。继而，使100摩尔份的化合物(AE-1-1)溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)中后，在其中添加作为二胺的100摩尔份的4,4'-二氨基二苯基胺，使其溶解。在该溶液中添加300摩尔份的4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉鎓氯化物(DMT-MM, 15±2重量%水合物)，在室温下进行4小时反应，获得含有聚合物(A-1-1)作为聚酰胺酸酯的溶液。所得的聚合物(A-1-1)的重量平均分子量 M_w 为91,000，聚合物粘度为400mPa·s。对于聚合物溶液，在20℃下静置3天，结果并未凝胶化，保存稳定性良好。

[0237] [合成例1-2~合成例1-4]

[0238] 除了将反应中使用的四羧酸二酯及二胺的种类及量变更为如下述表1所述以外，以与合成例1-1相同的方式合成聚酰胺酸酯。此外，除了将所使用的四羧酸二酐及化合物(E)的种类加以变更以外，通过与合成例1-1相同的操作来进行利用化合物(E)的四羧酸二酐的开环反应。对于合成例1-2~合成例1-4中获得的各聚合物溶液，在20℃下静置3天，结果均未凝胶化，保存稳定性良好。

[0239] [表1]

单体		合成例 1-1	合成例 1-2	合成例 1-3	合成例 1-4	合成例 1-5
[0240] 酸衍生物	AE-1-1	100	-	100	50	-
	AE-1-2	-	100	-	-	-
	AE-1-3	-	-	-	-	100
	AN-1	-	-	-	50	-
二胺	DA-1	100	100	-	-	100
	DA-2	-	-	100	100	-
聚合物名称		A-1-1	A-1-2	A-1-3	A-1-4	B-1-1

[0241] 关于四羧酸二酐,表1中的数值表示相对于反应中使用的四羧酸二酐的总量而言的使用比例(摩尔%),关于二胺,表1中的数值表示相对于反应中使用的二胺的总量而言的使用比例(摩尔%)(关于以下的表4、表7及表10也相同)。

[0242] 表1中的酸衍生物以及二胺的略称如以下所述。

[0243] (酸衍生物)

[0244] AE-1-1:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐与4-羟基二苯基胺(所述式(3-1-1)所表示的化合物)的反应产物

[0245] AE-1-2:均苯四甲酸二酐与4-羟基二苯基胺(所述式(3-1-1)所表示的化合物)的反应产物

[0246] AE-1-3:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二乙酯(1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐与乙醇的反应产物)

[0247] AN-1:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

[0248] (二胺)

[0249] DA-1:4,4'-二氨基二苯基胺

[0250] DA-2:4,4'-二氨基二苯基醚

[0251] [合成例1-5:聚合物(B-1-1)的合成]

[0252] 将作为四羧酸二酐的20g的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐添加于200mL的乙醇中。将所得的沉淀物过滤分离,以乙醇洗涤后进行减压干燥,由此以粉末状获得化合物(AE-1-3)作为四羧酸二酯。继而,使100摩尔份的化合物(AE-1-3)溶解于NMP中后,在其中添加作为二胺的100摩尔份的4,4'-二氨基二苯基胺,使其溶解。在该溶液中添加300摩尔份的4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉鎓氯化物(DMT-MM,15±2重量%水合物),在室温下进行4小时反应,获得含有聚合物(B-1-1)作为聚酰胺酸酯的溶液。所得的聚合物(B-1-1)的重量平均分子量 M_w 为118,000,聚合物粘度为520mPa·s。

[0253] [合成例1-6:聚合物(B-1-2)的合成]

[0254] 将作为四羧酸二酐的100摩尔份的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、以及作为二胺的100摩尔份的4,4'-二氨基二苯基胺溶解于NMP中,在30℃下进行6小时反应,获得含有聚合物(B-1-2)作为聚酰胺酸的溶液。利用NMP将所得的聚合物溶液制备成15重量%,测定该溶液的聚合物粘度的结果为420mPa·s。

[0255] [合成例1-7:聚合物(B-1-3)的合成]

[0256] 将作为四羧酸二酐的100摩尔份的均苯四甲酸二酐、以及作为二胺的100摩尔份的1,5-双(氨基苯氧基)戊烷溶解于NMP中,在30℃下进行6小时反应,获得含有聚合物(B-1-3)作为聚酰胺酸的溶液。利用NMP将所得的聚合物溶液制备成15重量%,测定该溶液的聚合物粘度的结果为380mPa·s。

[0257] <液晶取向剂的制备以及评价[1]>

[0258] [实施例1-1]

[0259] (1) 液晶取向剂的制备

[0260] 将作为聚合物的合成例1-1中获得的聚合物(A-1-1)溶解于包含N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)及丁基溶纤剂(BC)的混合溶媒(NMP:BC=50:50(重量比))中,制成固体成分浓度为3.5重量%的溶液。利用孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器将该溶液进行过滤,由此制备液晶取向剂(R1-1)。

[0261] (2) 涂布膜的表面凹凸性的评价

[0262] 使用旋转器,将所述制备的液晶取向剂(R1-1)涂布于玻璃基板上,在 80°C 的加热板上进行1分钟预烘烤后,在对库内进行了氮气置换的 200°C 的烘箱中加热(后烘烤)1小时,由此形成平均膜厚为 $0.1\mu\text{m}$ 的涂膜。利用原子力显微镜(Atomic Force Microscope,AFM)对所得的涂膜的表面进行观察,测定中心平均粗糙度(Ra)。以如下方式进行评价:将Ra小于5nm的情况评价为表面凹凸性“良好”,将5nm以上且小于10nm的情况评价为“可”,将10nm以上的情况评价为“不良”。本实施例中 $Ra=7\text{nm}$,表面凹凸性为“可”。

[0263] (3) 利用摩擦处理的FFS型液晶显示元件的制造

[0264] 制作图1所示的FFS型液晶显示元件10。首先,将在其中一面具有电极对的玻璃基板11a、以及未设置有电极的对向玻璃基板11b作为一对,所述电极对依次形成有不具有图案的底电极15、作为绝缘层14的氮化硅膜、以及经图案化为梳齿状的顶电极13,在玻璃基板11a的具有透明电极的面以及对向玻璃基板11b的一面上,使用旋转器来分别涂布所述(1)中制备的液晶取向剂(R1-1),形成涂膜。继而,对该涂膜在 80°C 的加热板上进行1分钟预烘烤后,在对库内进行了氮气置换的烘箱中以 230°C 加热(后烘烤)15分钟,形成平均膜厚为 $0.1\mu\text{m}$ 的涂膜。将其中使用的顶电极13的平面示意图示于图2的(a)、图2的(b)中。此外,图2的(a)为顶电极13的俯视图,图2的(b)为图2的(a)的由虚线包围的部分C1的放大图。本实施例中,将电极的线宽 d_1 设为 $4\mu\text{m}$,将电极间的距离 d_2 设为 $6\mu\text{m}$ 。另外,顶电极13是使用电极A、电极B、电极C及电极D的四系统的驱动电极。图3中示出所使用的驱动电极的构成。该情况下,底电极15作为对四系统的驱动电极的全部发挥作用的共用电极而发挥作用,四系统的驱动电极的区域分别成为像素区域。

[0265] 继而,利用棉,对形成于玻璃基板11a、11b上的涂膜的各表面实施摩擦处理,制成液晶取向膜12。图2的(b)中,以箭头表示对形成于玻璃基板11a上的涂膜的摩擦方向。继而,在一对基板中的其中一块基板的具有液晶取向膜的面的外缘涂布密封剂后,将这些基板以相互的基板11a、11b的摩擦方向成为反平行的方式,经由直径为 $3.5\mu\text{m}$ 的间隔物来贴合,使密封剂硬化。继而,自液晶注入口向一对基板间注入液晶MLC-6221(默克(Merck)公司制造),形成液晶层16。进而,在基板11a、11b的外侧两面,以两块偏光板的偏光方向相互正交的方式贴合偏光板(图示略),由此制作液晶显示元件10。

[0266] (4) DC残像特性的评价(严酷条件)

[0267] 对于所述制造的FFS型液晶显示元件,在 100°C 的环境温度下施加直流20V的电压500小时,利用闪烁消除法(flicker elimination method)来求出刚切断直流电压后的液晶单元内所残留的电压(残留DC电压)。以如下方式进行评价:将残留DC电压的值小于300mV的情况评价为“良好”,将300mV以上且小于500mV的情况评价为“可”,将500mV以上的情况评价为“不良”。其结果为,实施例1-1中,液晶显示元件的残留DC电压的值为50mV,是“良好”的

评价。

[0268] (5) DC残像特性的评价(通常条件)

[0269] 对于所述制造的FFS型液晶显示元件,在25℃的环境温度下施加直流10V的电压20小时,利用闪烁消除法来求出刚切断直流电压后的液晶单元内所残留的电压(残留DC电压)。以如下方式进行评价:将残留DC电压的值小于300mV的情况评价为“良好”,将300mV以上且小于500mV的情况评价为“可”,将500mV以上的情况评价为“不良”。其结果为,实施例1-1中,液晶显示元件的残留DC电压的值为10mV,是“良好”的评价。

[0270] (6) 电压保持率的测定

[0271] 对于所述制造的FFS型液晶显示元件,在23℃下以0.5微秒的施加时间、2000毫秒的跨度施加1V的电压后,测定自施加解除起2000毫秒后的电压保持率(VHR)。此外,测定装置是使用东阳特克尼卡(Toyo Technica)(股)制造的VHR-1。以如下方式进行评价:将电压保持率为95%以上的情况评价为“良好”,将90%以上且小于95%的情况评价为“可”,将小于90%的情况评价为“不良”。其结果为,实施例1-1中,电压保持率为98%,是“良好”的结果。

[0272] (7) 可靠性的评价

[0273] 对于所述制造的FFS型液晶显示元件,以与所述(6)相同的方式测定电压保持率,将其值作为初始VHR(VHR_{BF})。继而,对于初始VHR测定后的液晶显示元件,在发光二极管(light emitting diode,LED)灯照射下,在60℃的烘箱中静置1000小时。然后,将该液晶显示元件在室温下静置而自然冷却至室温后,以与所述(6)相同的方式测定电压保持率(VHR_{AF})。另外,利用下述数式(EX-1),求出应力赋予前后的电压保持率的变化率(ΔVHR (%))。

[0274] $\Delta VHR = ((VHR_{BF} - VHR_{AF}) \div VHR_{BF}) \times 100 \cdots (EX-1)$

[0275] 可靠性的评价如下:将变化率 ΔVHR 小于10%的情况评价为“良好”,将10%以上且小于20%的情况评价为“可”,将20%以上的情况评价为“不良”。其结果为,本实施例的液晶显示元件中, $\Delta VHR = 4\%$,可靠性“良好”。

[0276] [实施例1-2~实施例1-6、以及比较例1-1~比较例1-2]

[0277] 除了将所使用的聚合物的种类及量变更为如下述表2所述以外,以与实施例1-1相同的方式制备液晶取向剂。另外,使用所制备的液晶取向剂,以与实施例1-1相同的方式制造涂膜及液晶显示元件,进行各种评价。评价结果示于下述表3中。

[0278] [表2]

	液晶取向剂			
	聚合物 1		聚合物 2	
	种类	量 (重量份)	种类	量 (重量份)
[0279] 实施例 1-1	A-1-1	100	-	-
实施例 1-2	A-1-2	100	-	-
实施例 1-3	A-1-3	100	-	-
实施例 1-4	A-1-4	100	-	-
实施例 1-5	A-1-1	70	B-1-3	30
实施例 1-6	A-1-1	50	B-1-3	50
比较例 1-1	B-1-1	100	-	-
比较例 1-2	B-1-2	100	-	-

[0280] [表3]

	涂膜		液晶单元							
	表面凹凸性 (印刷性)		RDC 严酷条件 (DC 20 V, 100°C×500 h)		RDC 通常条件 (DC 10 V, 25°C×20 h)		VHR (初始)		可靠性	
	Ra	判定	mV	判定	mV	判定	[%]	判定	ΔVHR [%]	判定
[0281] 实施例 1-1	7	可	50	良	10	良	98	良	4	良
实施例 1-2	8	可	250	良	150	良	96	良	10	可
实施例 1-3	6	可	100	良	50	良	97	良	6	良
实施例 1-4	4	良	320	可	150	良	96	良	8	良
实施例 1-5	5	良	200	良	80	良	97	良	9	良
实施例 1-6	3	良	350	可	180	良	96	良	14	可
比较例 1-1	9	可	520	不良	260	良	98	良	3	良
比较例 1-2	4	良	550	不良	280	良	96	良	19	可

[0282] 如表3所示,实施例1-1~实施例1-6中,关于涂膜的表面凹凸性、以及液晶显示元件的电压保持率、DC残像特性以及可靠性,均为“良好”或者“可”的结果,取得各种特性的平衡。与此相对,比较例中,DC残像特性较实施例差。

[0283] <聚合物的合成[2]>

[0284] [合成例2-1~合成例2-4]

[0285] 除了将反应中使用的四羧酸二酯及二胺的种类及量变更为如下述表4所述以外,以与合成例1-1相同的方式合成聚酰胺酸酯。此外,除了将所使用的四羧酸二酐及化合物(E)的种类加以变更以外,通过与合成例1-1相同的操作来进行利用化合物(E)的四羧酸二酐的开环反应。对于合成例2-1~合成例2-4中获得的各聚合物溶液,在20°C下静置3天,结果均未凝胶化,保存稳定性良好。

[0286] [表4]

单体		合成例 2-1	合成例 2-2	合成例 2-3	合成例 2-4	合成例 2-5
[0287] 酸衍生物	AE-2-1	100	-	100	50	-
	AE-2-2	-	100	-	-	-
	AE-2-3	-	-	-	-	100
	AN-1	-	-	-	50	-
二胺	DA-2	-	-	100	100	-
	DA-3	100	100	-	-	100
聚合物名称		A-2-1	A-2-2	A-2-3	A-2-4	B-2-1

[0288] 表4中的酸衍生物以及二胺的略称如以下所述。

[0289] (酸衍生物)

[0290] AE-2-1:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐与4-羟基吡啶(所述式(3-2-1)所表示的化合物)的反应产物

[0291] AE-2-2:均苯四甲酸二酐与4-羟基吡啶(所述式(3-2-1)所表示的化合物)的反应产物

[0292] AE-2-3:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二乙酯(1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐与乙醇的反应产物)

[0293] AN-1:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

[0294] (二胺)

[0295] DA-2:4,4'-二氨基二苯基醚

[0296] DA-3:2-(4-氨基苯基)-5-氨基吡啶(所述式(d-5)所表示的化合物)

[0297] [合成例2-5:聚合物(B-2-1)的合成]

[0298] 通过与合成例1-5相同的操作来合成1,2,3,4-环丁烷四羧酸二乙酯(化合物(AE-

2-3))。继而,使100摩尔份的化合物(AE-2-3)溶解于NMP中后,在其中添加作为二胺的100摩尔份的2-(4-氨基苯基)-5-氨基吡啶,使其溶解。在该溶液中添加300摩尔份的4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉鎓氯化物(DMT-MM,15±2重量%水合物),在室温下进行4小时反应,获得含有聚合物(B-2-1)作为聚酰胺酸酯的溶液。所得的聚合物(B-2-1)的重量平均分子量 M_w 为80,000,聚合物粘度为320mPa·s。

[0299] [合成例2-6:聚合物(B-2-2)的合成]

[0300] 将作为四羧酸二酐的100摩尔份的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、以及作为二胺的100摩尔份的2-(4-氨基苯基)-5-氨基吡啶溶解于NMP中,在30°C下进行6小时反应,获得含有聚合物(B-2-2)作为聚酰胺酸的溶液。利用NMP将所得的聚合物溶液制备成15重量%,测定该溶液的聚合物粘度的结果为300mPa·s。

[0301] [合成例2-7:聚合物(B-2-3)的合成]

[0302] 通过进行与所述合成例1-7相同的操作,获得含有聚合物(B-2-3)来作为以均苯四甲酸二酐及1,5-双(氨基苯氧基)戊烷作为原料的聚酰胺酸的溶液。

[0303] <液晶取向剂的制备以及评价[2]>

[0304] [实施例2-1]

[0305] (1) 液晶取向剂的制备

[0306] 将作为聚合物的合成例2-1中获得的聚合物(A-2-1)溶解于包含NMP及丁基溶纤剂(butyl cellosolve,BC)的混合溶媒(NMP:BC=50:50(重量比))中,制成固体成分浓度为3.5重量%的溶液。利用孔径为0.2 μ m的过滤器将该溶液进行过滤,由此制备液晶取向剂(R2-1)。

[0307] (2) 涂布膜的表面凹凸性的评价

[0308] 除了将所使用的液晶取向剂变更为所述(1)中获得的液晶取向剂(R2-1)的方面以外,进行与实施例1-1的(2)相同的操作,由此评价涂布膜的表面凹凸性。其结果为,本实施例中, $R_a=9$ nm,表面凹凸性为“可”。

[0309] (3) FFS型液晶显示元件的制造

[0310] 除了将所使用的液晶取向剂变更为所述(1)中获得的液晶取向剂(R2-1)的方面以外,进行与实施例1-1的(3)相同的操作,由此制造FFS型液晶显示元件。

[0311] (4) 电压保持率的测定

[0312] 对于所述(3)中制造的FFS型液晶显示元件,以与所述实施例1-1的(6)相同的方式测定电压保持率(VHR)。其结果为,VHR为99%,是“良好”的结果。

[0313] (5) 可靠性的评价

[0314] 对于所述(3)中制造的FFS型液晶显示元件,以与所述实施例1-1的(7)相同的方式测定电压保持率(VHR_{BF} 以及 VHR_{AF})。另外,根据应力赋予前后的电压保持率的变化率 ΔVHR 来评价液晶显示元件的可靠性。其结果为, ΔVHR 为6%,判断为可靠性“良好”。

[0315] [实施例2-2~实施例2-6、以及比较例2-1~比较例2-2]

[0316] 除了将聚合物的种类及量变更为如下述表5所述以外,以与实施例2-1相同的方式制备液晶取向剂。另外,使用所制备的液晶取向剂,以与实施例2-1相同的方式制造涂膜以及液晶显示元件,进行各种评价。评价结果示于下述表6中。

[0317] [表5]

	液晶取向剂			
	聚合物 1		聚合物 2	
	种类	量 (重量份)	种类	量 (重量份)
[0318] 实施例 2-1	A-2-1	100	-	-
实施例 2-2	A-2-2	100	-	-
实施例 2-3	A-2-3	100	-	-
实施例 2-4	A-2-4	100	-	-
实施例 2-5	A-2-1	70	B-2-3	30
实施例 2-6	A-2-1	50	B-2-3	50
比较例 2-1	B-2-1	100	-	-
比较例 2-2	B-2-2	100	-	-

[0319] [表6]

	涂膜		液晶单元			
	表面凹凸性 (印刷性)		VHR (初始)		可靠性	
	Ra	判定	[%]	判定	Δ VHR [%]	判定
[0320] 实施例 2-1	9	可	99	良	6	良
实施例 2-2	9	可	94	可	19	可
实施例 2-3	8	可	97	良	8	良
实施例 2-4	2	良	96	良	15	可
实施例 2-5	5	良	98	良	9	良
实施例 2-6	4	良	96	良	18	可
比较例 2-1	7	可	92	可	25	不可
比较例 2-2	5	良	91	可	30	不可

[0321] 如表6所示,实施例2-1~实施例2-6中,关于涂膜的表面凹凸性、以及液晶显示元件的电压保持率及可靠性,均为“良好”或者“可”的结果,取得各种特性的平衡。与此相对,比较例中,可靠性的评价较实施例差。

[0322] <聚合物的合成[3]>

[0323] [合成例3-1~合成例3-5]

[0324] 除了将反应中使用的四羧酸二酯及二胺的种类及量变更为如下述表7所述以外,以与合成例1-1相同的方式合成聚酰胺酸酯。此外,除了将所使用的四羧酸二酐及化合物(E)的种类加以变更以外,通过与合成例1-1相同的操作来进行利用化合物(E)的四羧酸二酐的开环反应。对于合成例3-1~合成例3-5中获得的各聚合物溶液,在20℃下静置3天,结果均未凝胶化,保存稳定性良好。

[0325] [表7]

单体	合成例 3-1	合成例 3-2	合成例 3-3	合成例 3-4	合成例 3-5	合成例 3-6
[0326] 酸衍生物	AE-3-1	100	-	-	100	50
	AE-3-2	-	100	-	-	-
	AE-3-3	-	-	100	-	-
	AE-3-4	-	-	-	-	100
	AN-2	-	-	-	-	50
二胺	DA-4	90	90	90	-	100
	DA-5	10	10	10	10	-
	DA-6	-	-	-	90	90
聚合物名称	A-3-1	A-3-2	A-3-3	A-3-4	A-3-5	B-3-1

[0327] 表7中的酸衍生物以及二胺的略称如以下所述。

[0328] (酸衍生物)

[0329] AE-3-1:2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐与甲基丙烯酸2-羟基乙酯的反应产物

[0330] AE-3-2:双环[3.3.0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐与甲基丙烯酸2-羟基乙酯的反应

产物

[0331] AE-3-3:均苯四甲酸二酐与甲基丙烯酸2-羟基乙酯的反应产物

[0332] AE-3-4:2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐与乙醇的反应产物

[0333] AN-2:2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐

[0334] (二胺)

[0335] DA-4:所述式(d-6)中的R⁸为甲基的化合物

[0336] DA-5:胆甾烷氧基-2,4-二氨基苯

[0337] DA-6:对苯二胺

[0338] [合成例3-6:聚合物(B-3-1)的合成]

[0339] 将作为四羧酸二酐的20g的2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐添加于200mL的乙醇中。将所得的沉淀物过滤分离,以乙醇洗涤后进行减压干燥,以粉末状获得化合物(AE-3-4)作为四羧酸二酯。继而,使100摩尔份的化合物(AE-3-4)溶解于NMP中后,在其中添加作为二胺的100摩尔份的化合物(DA-4),使其溶解。在该溶液中添加300摩尔份的4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉鎓氯化物(DMT-MM,15±2重量%水合物),在室温下进行4小时反应,获得含有聚合物(B-3-1)作为聚酰胺酸酯的溶液。所得的聚合物(B-3-1)的重量平均分子量M_w为103,000,聚合物粘度为450mPa·s。

[0340] [合成例3-7:聚合物(B-3-2)的合成]

[0341] 将作为四羧酸二酐的100摩尔份的2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、以及作为二胺的100摩尔份的化合物(DA-4)溶解于NMP中,在30℃下进行6小时反应,获得含有聚合物(B-3-2)作为聚酰胺酸的溶液。利用NMP将所得的聚合物溶液制备成15重量%,测定该溶液的聚合物粘度的结果为280mPa·s。

[0342] [合成例3-8:聚合物(B-3-3)的合成]

[0343] 除了使用作为四羧酸二酐的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、作为二胺的对苯二胺的方面以外,进行与上述合成例1-7相同的操作,由此获得含有聚合物(B-3-3)作为聚酰胺酸的溶液。利用NMP将所得的聚合物溶液制备成15重量%,测定该溶液的聚合物粘度的结果为320mPa·s。

[0344] <液晶取向剂的制备以及评价[3]>

[0345] [实施例3-1]

[0346] (1)液晶取向剂的制备

[0347] 将作为聚合物的合成例3-1中获得的聚合物(A-3-1)溶解于包含NMP及丁基溶纤剂(BC)的混合溶媒(NMP:BC=50:50(重量比))中,制成固体成分浓度为3.5重量%的溶液。利用孔径为0.2μm的过滤器对该溶液进行过滤,由此制备液晶取向剂(R3-1)。

[0348] (2)涂布膜的表面凹凸性的评价

[0349] 除了将所使用的液晶取向剂变更为上述(1)中获得的液晶取向剂(R3-1)的方面以外,进行与实施例1-1的(2)相同的操作,由此评价涂布膜的表面凹凸性。其结果为,本实施例中,R_a=8nm,表面凹凸性为“可”。

[0350] (3)VA型液晶单元的制造

[0351] 使用液晶取向膜印刷机(日本写真印刷(股)制造),将上述(1)中制备的液晶取向剂(R3-1)涂布于分别具有经图案化为狭缝状、且被划分为多个区域的ITO电极的两块玻璃

基板的各电极面上,在80℃的加热板上加热(预烘烤)1分钟而去除溶媒后,在150℃的加热板上加热(后烘烤)10分钟,形成平均膜厚为600 Å的涂膜。对于该涂膜,在超纯水中进行1分钟超声波洗涤后,在100℃洁净烘箱中干燥10分钟,由此获得具有成为液晶取向膜的涂膜的基板。重复该操作,获得一对(两块)具有涂膜的基板。此外,所使用的电极的图案是与PSA模式中的电极图案同种的图案。

[0352] 继而,在所述一对基板的具有涂膜的各外缘,涂布加入有直径为5.5μm的氧化铝球的环氧树脂粘接剂后,以涂膜面相对的方式重叠压接,使粘接剂硬化。继而,自液晶注入口向一对基板间填充向列型液晶(默克(Merck)公司制造,MLC-6608)后,利用丙烯酸系光硬化粘接剂将液晶注入口密封。然后,对所得的液晶单元的电极间施加频率为60Hz的交流10V,在液晶驱动的状态下,使用光源利用金属卤化物灯的紫外线照射装置,以100,000J/m²的照射量,自液晶单元的外侧照射紫外线。此外,该照射量是使用以波长365nm基准进行测量的光量计来测量的值。

[0353] (4) 预倾角的测定

[0354] 使用所述制造的液晶单元来测定预倾角。此处,依据非专利文献(T.J.谢弗(T.J.Scheffer)等人,《应用物理学杂志(Journal of Applied Physics, J. Appl. Phys.)》第19卷第2013页(1980))中记载的方法,将通过使用He-Ne激光光的结晶旋转法来测定的液晶分子的自基板面起的倾斜角的值作为预倾角。以如下方式进行评价:将预倾角的测定值小于88.0°的情况评价为“良好”,将88.0°以上且小于89.0°的情况评价为“可”,将89.0%以上的情况评价为“不良”。其结果为,本实施例中为87.0°,是预倾角特性“良好”的评价。

[0355] (5) 电压保持率的测定

[0356] 对于所述(3)中制造的液晶单元,以与所述实施例1-1的(6)相同的方式测定电压保持率(VHR)。其结果为,VHR为97%,是“良好”的结果。

[0357] (6) 可靠性的评价

[0358] 对于所述(3)中制造的液晶单元,以与所述实施例1-1的(7)相同的方式测定电压保持率(VHR_{BF}以及VHR_{AF})。另外,根据应力赋予前后的电压保持率的变化率ΔVHR来评价液晶显示元件的可靠性。其结果为,ΔVHR为5%,判断为可靠性“良好”。

[0359] [实施例3-2~实施例3-7、以及比较例3-1~比较例3-2]

[0360] 除了将聚合物的种类及量变更为如下述表8所述以外,以与实施例3-1相同的方式制备液晶取向剂。另外,使用所制备的液晶取向剂,以与实施例3-1相同的方式制备涂膜以及液晶单元,进行各种评价。评价结果示于下述表9中。

[0361] [表8]

	液晶取向剂			
	聚合物		聚合物	
	种类	量 (重量份)	种类	量 (重量份)
[0362] 实施例 3-1	A-3-1	100	-	-
实施例 3-2	A-3-2	100	-	-
实施例 3-3	A-3-3	100	-	-
实施例 3-4	A-3-4	100	-	-
实施例 3-5	A-3-5	100	-	-
实施例 3-6	A-3-1	20	B-3-3	80
实施例 3-7	A-3-1	10	B-3-3	90
比较例 3-1	B-3-1	100	-	-
比较例 3-2	B-3-2	100	-	-

[0363] [表9]

	涂膜		液晶单元					
	表面凹凸性 (印刷性)		预倾角		VHR (初始)		可靠性	
	Ra [nm]	判定	[°]	判定	[%]	判定	Δ VHR [%]	判定
[0364] 实施例 3-1	8	可	87.0	良	97	良	5	良
实施例 3-2	8	可	87.7	良	96	良	9	良
实施例 3-3	9	可	87.6	良	94	可	14	可
实施例 3-4	7	可	87.8	良	97	良	8	良
实施例 3-5	3	良	88.3	可	96	良	9	良
实施例 3-6	3	良	88.5	可	95	良	6	良
实施例 3-7	5	良	88.9	可	95	良	7	良
比较例 3-1	8	可	89.5	不良	97	良	8	良
比较例 3-2	4	良	89.3	不良	95	良	16	可

[0365] 如表9所示,实施例3-1~实施例3-7中,关于涂膜的表面凹凸性、以及液晶显示元件的预倾角特性、电压保持率及可靠性,均为“良好”或者“可”的结果。与此相对,比较例中难以赋予预倾角。

[0366] <聚合物的合成[4]>

[0367] [合成例4-1~合成例4-4]

[0368] 除了将反应中使用的四羧酸二酯及二胺的种类及量变更为如下述表10所述以外,以与合成例1-1相同的方式合成聚酰胺酸酯。此外,除了将所使用的四羧酸二酐及化合物(E)的种类加以变更以外,通过与合成例1-1相同的操作来进行利用化合物(E)的四羧酸二酐的开环反应。对于合成例4-1~合成例4-4中获得的各聚合物溶液,在20℃下静置3天,结果均未凝胶化,保存稳定性良好。

[0369] [表10]

单体	合成例 4-1	合成例 4-2	合成例 4-3	合成例 4-4	合成例 4-5
[0370] 酸衍生物	AE-4-1	100	-	100	50
	AE-4-2	-	100	-	-
	AE-4-3	-	-	-	-
	AN-3	-	-	-	50
二胺	DA-6	-	-	100	100
	DA-7	100	100	-	100
聚合物名称	A-4-1	A-4-2	A-4-3	A-4-4	B-4-1

[0371] 表10中的酸衍生物以及二胺的略称如以下所述。

[0372] (酸衍生物)

[0373] AE-4-1:均苯四甲酸二酐与苯甲酸4-羟基苯基酯(所述式(3-4-1)所表示的化合物)的反应产物

[0374] AE-4-2:2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐与苯甲酸4-羟基苯基酯(所述式(3-4-1)所表示的化合物)的反应产物

[0375] AE-4-3:均苯四甲酸二酐与乙醇的反应产物

[0376] AN-3:均苯四甲酸二酐

[0377] (二胺)

[0378] DA-6:对苯二胺

[0379] DA-7:4-氨基苯基-4'-氨基苯甲酸酯

[0380] [合成例4-5:聚合物(B-4-1)的合成]

[0381] 将作为四羧酸二酐的20g的均苯四甲酸二酐添加于200mL的乙醇中。将所得的沉淀物过滤分离,以乙醇洗涤后进行减压干燥,以粉末状获得化合物(AE-4-3)作为四羧酸二酐。继而,使100摩尔份的化合物(AE-4-3)溶解于NMP中后,在其中添加作为二胺的100摩尔份的4-氨基苯基-4'-氨基苯甲酸酯,使其溶解。在该溶液中添加300摩尔份的4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉鎓氯化物(DMT-MM,15±2重量%水合物),在室温下进行4小时反应,获得含有聚合物(B-4-1)作为聚酰胺酸酯的溶液。所得的聚合物(B-4-1)的重量平均分子量Mw为97,000,聚合物粘度为420mPa·s。

[0382] [合成例4-6:聚合物(B-4-2)的合成]

[0383] 将作为四羧酸二酐的100摩尔份的均苯四甲酸二酐、以及作为二胺的100摩尔份的4-氨基苯基-4'-氨基苯甲酸酯溶解于NMP中,在30℃下进行6小时反应,获得含有聚合物(B-4-2)作为聚酰胺酸的溶液。利用NMP将所得的聚合物溶液制备成15重量%,测定该溶液的聚合物粘度的结果为350mPa·s。

[0384] [合成例4-7:聚合物(B-4-3)的合成]

[0385] 除了使用作为四羧酸二酐的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、作为二胺的对苯二胺的方面以外,进行与所述合成例1-7相同的操作,由此获得含有聚合物(B-4-3)作为聚酰胺酸的溶液。

[0386] <液晶取向剂的制备以及评价[4]>

[0387] [实施例4-1]

[0388] (1)液晶取向剂的制备

[0389] 将作为聚合物的合成例4-1中获得的聚合物(A-4-1)溶解于包含NMP及丁基溶纤剂(BC)的混合溶媒(NMP:BC=50:50(重量比))中,制成固体成分浓度为3.5重量%的溶液。利用孔径为0.2μm的过滤器对该溶液进行过滤,由此制备液晶取向剂(R4-1)。

[0390] (2)涂布膜的表面凹凸性的评价

[0391] 除了将所使用的液晶取向剂变更为所述(1)中获得的液晶取向剂(R4-1)的方面以外,进行与实施例1-1的(2)相同的操作,由此评价涂布膜的表面凹凸性。其结果为,本实施例中Ra=9nm,表面凹凸性为“可”。

[0392] (3)利用光取向法的FFS型液晶显示元件的制造

[0393] 使用旋转器,在与所述实施例1-1的(3)相同的一对玻璃基板11a、11b的各表面,分别涂布所述(1)中制备的液晶取向剂(R4-1)来形成涂膜。继而,对该涂膜在80℃的加热板上进行1分钟预烘烤后,在对库内进行了氮气置换的烘箱中以230℃加热(后烘烤)15分钟,形成平均膜厚为1,000 Å的涂膜。将其中使用的顶电极13的平面示意图示于图4的(a)、图4的

(b)中。此外,图4的(a)为顶电极13的俯视图,图4的(b)为图4的(a)的由虚线包围的部分C1的放大图。本实施例中,使用具有电极的线宽 d_1 为 $4\mu\text{m}$ 、电极间的距离 d_2 为 $6\mu\text{m}$ 的顶电极的基板。此外,作为顶电极13,与上述实施例1-1的(3)同样,使用电极A、电极B、电极C及电极D的四系统的驱动电极(参照图3)。

[0394] 继而,对于这些涂膜的各表面,分别使用Hg-Xe灯以及格兰泰勒棱镜,自基板法线方向照射 $300\text{J}/\text{m}^2$ 的包含 313nm 的明线的偏光紫外线,获得具有液晶取向膜的一对基板。此时,偏光紫外线的照射方向设为自基板法线方向,以将偏光紫外线的偏光面投影至基板上的线段的方向成为图4中的双向箭头的方向的方式来设定偏光面方向,然后进行光照射处理。

[0395] 继而,在上述基板中的其中一块基板的具有液晶取向膜的面外周,通过网版印刷来涂布加入有直径为 $5.5\mu\text{m}$ 的氧化铝球的环氧树脂粘接剂后,使一对基板的液晶取向膜面对向,以将偏光紫外线的偏光面投影至基板上的方向成为平行的方式重叠压接,在 150°C 下花1小时使粘接剂进行热硬化。继而,自液晶注入口向基板间隙中填充默克(Merck)公司制造的液晶“MLC-6221”后,利用环氧树脂粘接剂将液晶注入口密封。然后,为了消除液晶注入时的流动取向,将其加热至 150°C 后缓缓冷却至室温。进而,在基板11a、11b的外侧两面贴合偏光板,由此制作液晶显示元件。此时,偏光板中的其中一块是使其偏光方向成为与液晶取向膜的偏光紫外线的偏光面在基板面上的射影方向平行的方式来贴附,且另一块是使其偏光方向与刚才的偏光板的偏光方向正交的方式来贴附。

[0396] (4) AC残像特性的评价

[0397] 将上述(3)中制造的FFS型液晶显示元件置于 25°C 、1气压的环境下。将底电极作为四系统的驱动电极全部的共用电极,将底电极的电位设定为 0V 电位(接地电位)。一边将电极B及电极D与共用电极短路而设为 0V 施加状态,一边对电极A及电极C施加包含 5V 交流电压的合成电压100小时。经过100小时后,即刻对电极A~电极D全部施加交流 1.5V 的电压。然后,测定自对电极A~电极D全部开始施加交流 1.5V 的电压的时刻起,直至以目视不再能够确认到驱动应力施加区域(电极A及电极C的像素区域)与驱动应力非施加区域(电极B及电极D的像素区域)的亮度差为止的时间,将其作为残像消除时间 T_s 。此外,该时间越短,越难以产生残像。将残像消除时间 T_s 小于30秒的情况评价为“良好”,将30秒以上且小于120秒的情况评价为“可”,将120秒以上的情况评价为“不良”,结果,本实施例的液晶显示元件的残像消除时间 T_s 为10秒,被评价为残像特性“良好”。

[0398] (5) 电压保持率的测定

[0399] 对于上述(3)中制造的FFS型液晶显示元件,以与上述实施例1-1的(6)相同的方式测定电压保持率(VHR)。其结果为,VHR为96%,是“良好”的结果。

[0400] (6) 可靠性的评价

[0401] 使用上述(3)中制造的液晶显示元件,以与上述实施例1-1的(7)相同的方式测定电压保持率(VHR_{BF} 以及 VHR_{AF})。另外,根据应力赋予前后的电压保持率的变化率 ΔVHR 来评价液晶显示元件的可靠性。其结果为, ΔVHR 为12%,被评价为可靠性“可”。

[0402] [实施例4-2~实施例4-6、以及比较例4-1~比较例4-2]

[0403] 除了将聚合物的种类及量变更为如下述表11所述以外,以与实施例4-1相同的方式制备液晶取向剂。另外,使用所制备的液晶取向剂,以与实施例4-1相同的方式制造涂膜

以及液晶单元,进行各种评价。评价结果示于下述表12中。

[0404] [表11]

	液晶取向剂			
	聚合物		聚合物	
	种类	量 (重量份)	种类	量 (重量份)
实施例 4-1	A-4-1	100	-	-
实施例 4-2	A-4-2	100	-	-
实施例 4-3	A-4-3	100	-	-
实施例 4-4	A-4-4	100	-	-
实施例 4-5	A-4-1	20	B-4-3	80
实施例 4-6	A-4-1	10	B-4-3	90
比较例 4-1	B-4-1	100	-	-
比较例 4-2	B-4-2	100	-	-

[0406] [表12]

	涂膜		液晶单元					
	表面凹凸性 (印刷性)		AC 残像 (DC 5 V_室温×100h)		VHR (初始)		可靠性	
	Ra [nm]	判定	Ts [sec]	判定	[%]	判定	ΔVHR [%]	判定
实施例 4-1	9	可	10	良	96	良	12	可
实施例 4-2	8	可	35	可	98	良	2	良
实施例 4-3	7	可	40	可	97	良	14	可
实施例 4-4	4	良	50	可	96	良	15	可
实施例 4-5	8	良	15	良	98	良	5	良
实施例 4-6	5	良	60	可	95	良	8	良
比较例 4-1	7	可	150	不良	97	良	8	良
比较例 4-2	3	良	200	不良	95	良	16	可

[0408] 如表12所示,实施例4-1~实施例4-6中,关于涂膜的表面凹凸性、以及液晶显示元件的AC残像特性、电压保持率及可靠性,均为“良好”或者“可”的结果。与此相对,比较例中,AC残像特性为“不良”的评价,较实施例差。

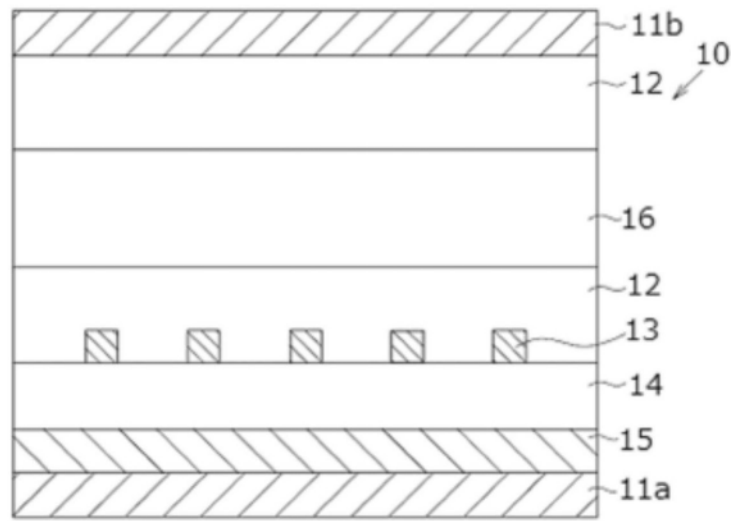


图1

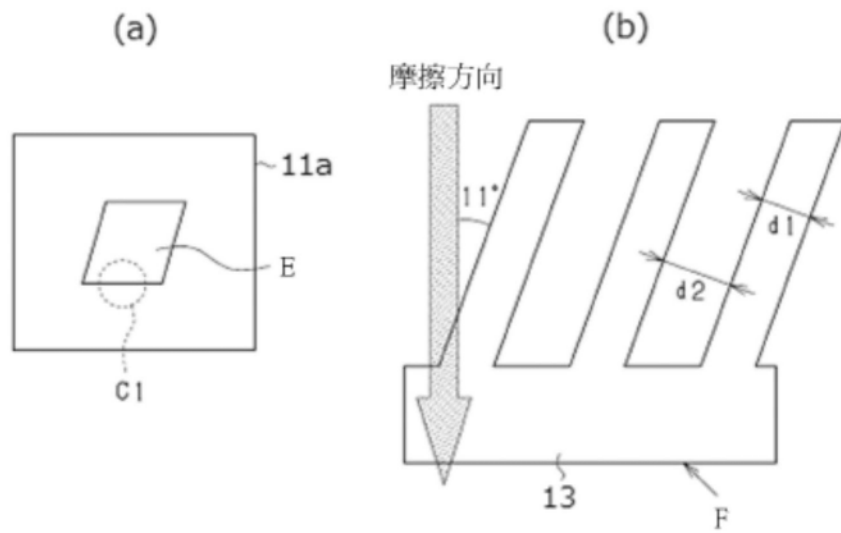


图2

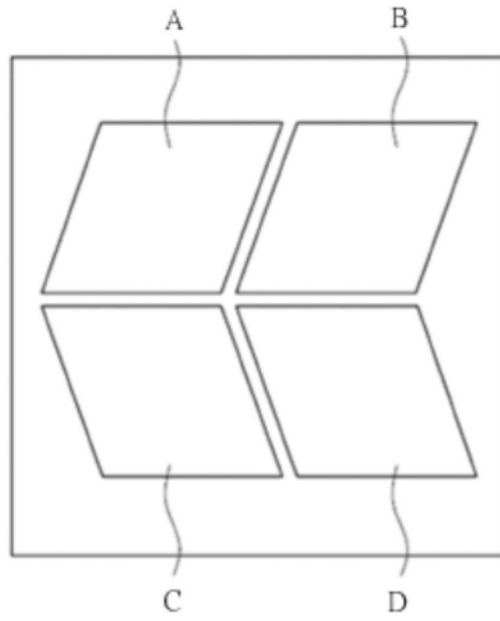


图3

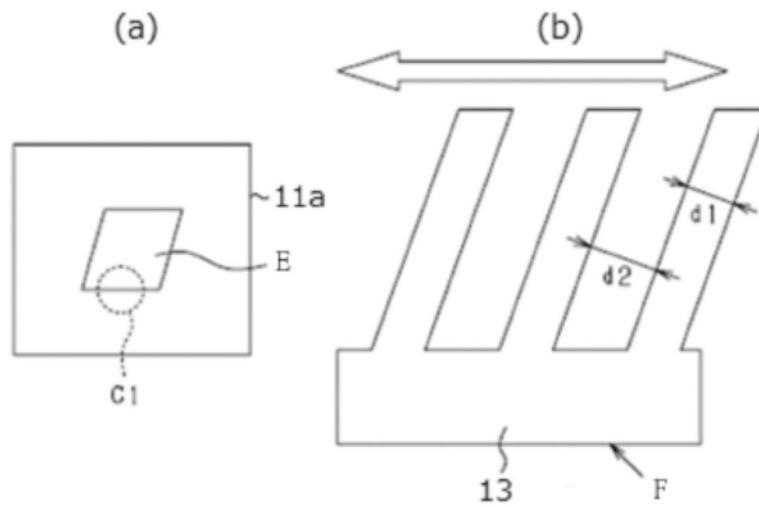


图4