



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105849630 B

(45)授权公告日 2019.06.07

(21)申请号 201480070457.8

(22)申请日 2014.10.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105849630 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(30)优先权数据

2013-219840 2013.10.23 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/078134 2014.10.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/060357 JA 2015.04.30

(73)专利权人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 作本直树 山极大辉 饭沼洋介

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务
所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

G02F 1/1337(2006.01)

C08G 73/10(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 102649909 A, 2012.08.29,

CN 102667594 A, 2012.09.12,

CN 102002372 A, 2011.04.06,

CN 102893209 A, 2013.01.23,

审查员 杨蔚蔚

权利要求书8页 说明书54页

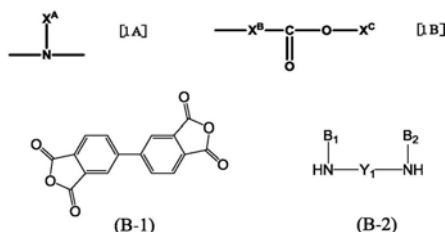
(54)发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件

(57)摘要

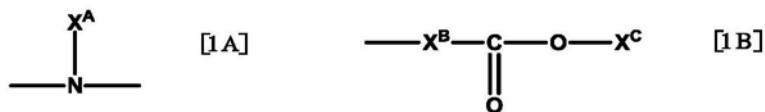
一种含有(A)成分和(B)成分的液晶取向剂。

(A)成分:选自由聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺组成的组中的至少1种聚合物,所述聚合物具有选自由式[1A]和[1B]组成的组中的至少1种结构。[1A] [1B] (X^A 、 X^C 各自独立地表示因热而被置换成氢原子的保护基。 X^B 表示单键或碳数1~40的有机基团,此时,与酯基(-COO-基)键合的原子是碳原子。)(B)成分:由包含式(B-1)的四羧酸二酐的四羧酸成分与包含式(B-2)的二胺的二胺成分得到的聚酰胺酸。(B-1)(B-2)(Y_1 为具有选自由氨基、亚氨基和含氮杂环组成的组中的至少1种结构的二价有机基团。 B_1 和 B_2 各自独立地为氢原子、任选具有取代基的碳数1~10的烷基等。)



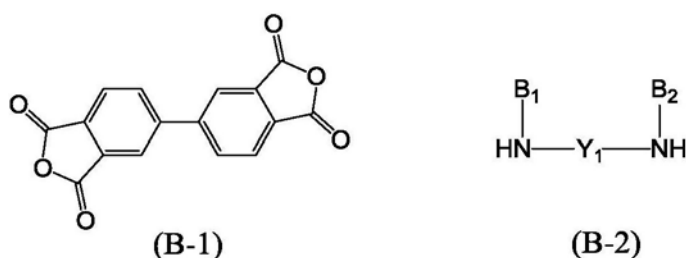
1. 一种液晶取向剂,其特征在于,其含有下述(A)成分和(B)成分:

(A)成分:选自自由聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺组成的组中的至少1种聚合物,所述聚合物具有选自下述式[1A]和[1B]组成的组中的至少1种结构,



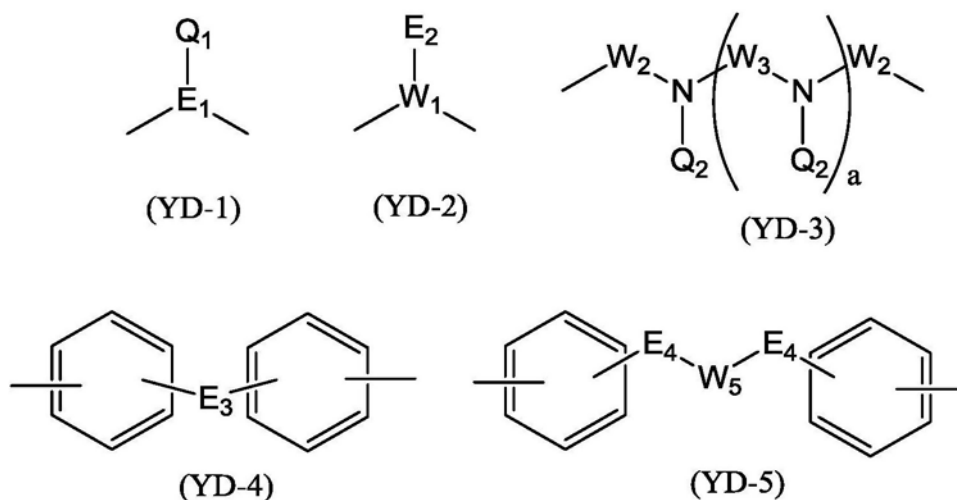
式[1A]和[1B]中, X^{A} 和 X^{C} 各自独立地表示因热而被置换成氢原子的保护基; X^{B} 表示单键或碳数1~40的有机基团,此时,与酯基即-COO-基键合的原子为碳原子,

(B)成分:选自自由聚酰胺酸和将该聚酰胺酸前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺组成的组中的至少1种聚合物,所述聚酰胺酸是通过包含下述式(B-1)的四羧酸二酐的四羧酸成分与包含下述式(B-2)的二胺的二胺成分的缩聚反应而得到的,



式(B-2)中, B_1 和 B_2 各自独立地为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烯基或碳数1~10的炔基,这些基团任选具有取代基;

所述式(B-2)中的 Y_1 为选自下述式(YD-1)~式(YD-5)所示的具有氮原子的二价有机基团组成的组中的至少1种,

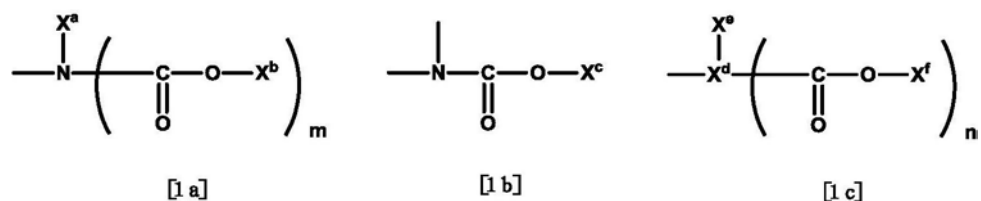


式(YD-1)中, E_1 为碳数3~15的含氮原子杂环, Q_1 为氢原子或任选具有取代基的碳数1~20的烃基;式(YD-2)中, W_1 为碳数1~10的烃基, E_2 为具有含氮原子杂环的碳数3~15的1价有机基团、或者被碳数1~6的脂肪族基取代的二取代氨基;式(YD-3)中, W_2 为碳数6~15且具有1~2个苯环的二价有机基团, W_3 为碳数2~5的亚烷基或亚联苯基, Q_2 为氢原子、碳数1~5的烷基或苯环, a 为0~1的整数;式(YD-4)中, E_3 为碳数3~15的含氮原子杂环;式(YD-5)中, E_4 为碳数3~15的含氮原子杂环, W_5 为碳数2~5的亚烷基;

所述式(YD-1)、式(YD-2)、式(YD-4)和式(YD-5)所述的 E_1 、 E_2 、 E_3 和 E_4 中的碳数3~15的含

氮原子杂环为选自由吡咯烷、吡咯、咪唑、吡唑、噁唑、噻唑、哌啶、哌嗪、吡啶、吡嗪、吡啶、苯并咪唑、喹啉和异喹啉组成的组中的至少1种。

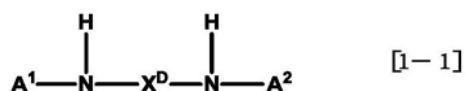
2. 根据权利要求1所述的液晶取向剂, 其中, 选自由所述式[1A]和[1B]组成的组中的至少1种结构为下述式[1a]、式[1b]或式[1c]的结构,



式[1a]中, X^a 在 m 为1时表示氢原子或碳数1~20的有机基团, X^b 表示因热而被置换成氢原子的保护基, m 表示1或2的整数, 其中, m 为2时, 不存在取代基 X^a ; 式[1b]中, X^c 表示因热而被置换成氢原子的保护基; 式[1c]中, X^d 表示单键或碳数1~20的有机基团, X^e 表示氢原子或碳数1~20的有机基团, X^f 表示因热而被置换成氢原子的保护基, n 表示1~4的整数。

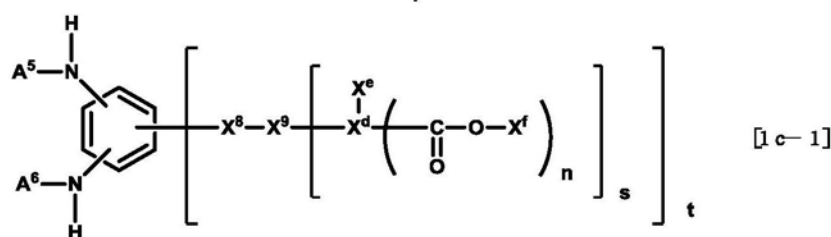
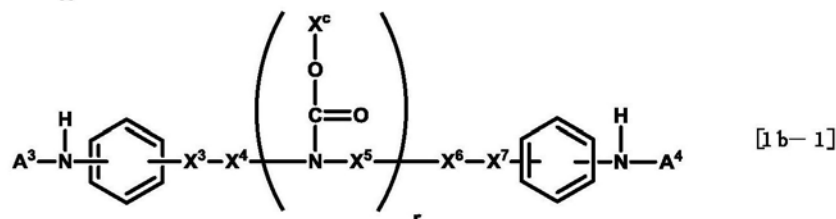
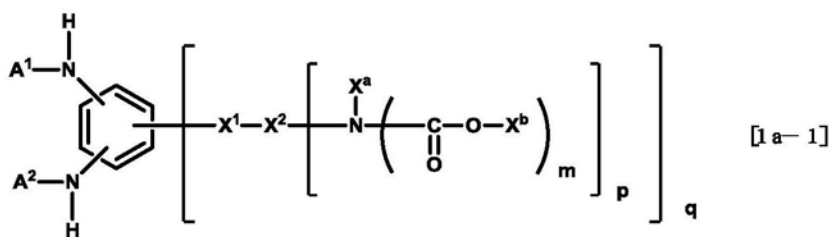
3. 根据权利要求2所述的液晶取向剂, 其中, 所述(A)成分是选自将含有如下二胺的二胺成分与四羧酸成分缩聚而得到的聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺中的至少一种聚合物, 所述二胺具有选自所述式[1a]、式[1b]和式[1c]所示结构中的至少1种结构。

4. 根据权利要求3所述的液晶取向剂, 其中, 所述二胺为下述式[1-1]所示的二胺,



式[1-1]中, X^D 表示具有选自由所述式[1a]、式[1b]和式[1c]组成的组中的至少1种结构的碳数5~50的有机基团, A^1 和 A^2 各自独立地为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烯基或碳数1~10的炔基, 这些基团任选具有取代基。

5. 根据权利要求4所述的液晶取向剂, 其中, 所述二胺为选自由下述式[1a-1]~式[1c-1]组成的组中的至少1种二胺,



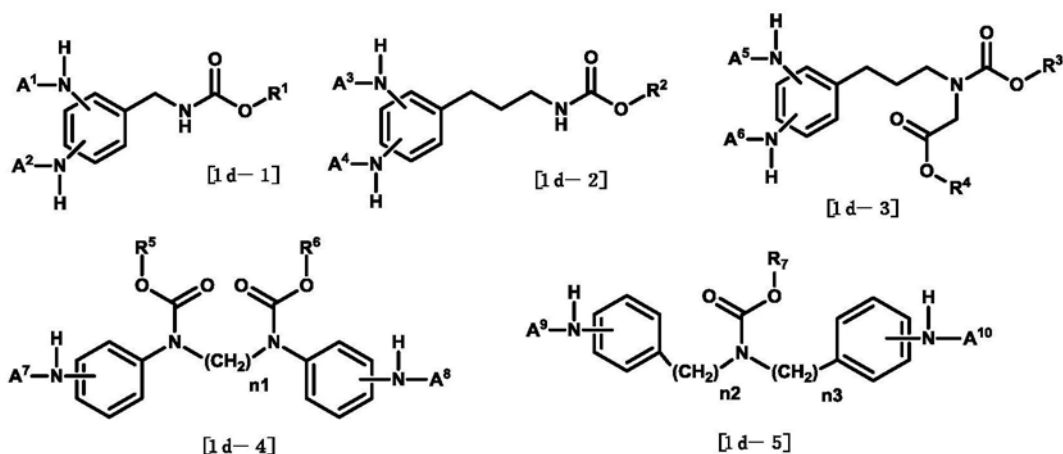
式[1a-1]中， X^1 表示单键、选自碳数1~10的亚烷基、-O-、-N(R^1)-、-CON(R^2)-、-N(R^3)CO-、-CH₂O-、-COO-和-OCO-中的至少1种有机基团，其中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或碳数1~3的烷基， X^2 表示单键或碳数1~10的亚烷基， X^a 在 m 为1时表示氢原子或碳数1~20的有机基团， X^b 表示因热而被置换成氢原子的保护基， m 表示1或2的整数，此时， m 为2时，不存在取代基 X^a ， p 表示1~4的整数， q 表示1~4的整数；

式[1b-1]中， X^3 和 X^7 各自独立地表示单键、选自碳数1~10的亚烷基、-O-、-N(R^1)-、-CON(R^2)-、-N(R^3)CO-、-CH₂O-、-COO-和-OCO-中的至少1种，其中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或碳数1~3的烷基， X^4 和 X^6 各自独立地表示单键或碳数1~10的亚烷基， X^5 表示单键或碳数1~10的亚烷基， X^c 表示因热而被置换成氢原子的保护基， r 表示1~4的整数；

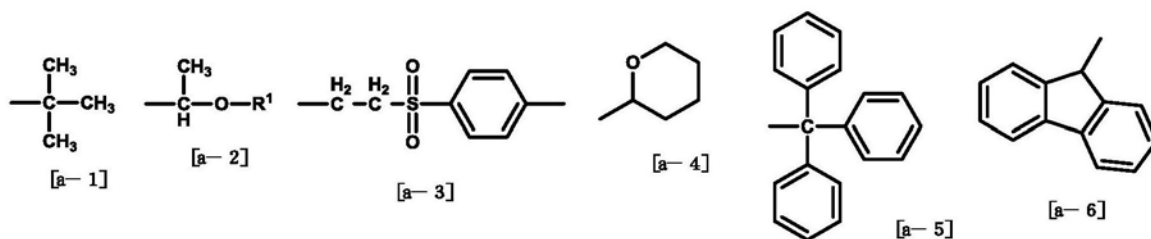
式[1c-1]中， X^8 表示单键、选自碳数1~10的亚烷基、-O-、-N(R^1)-、-CON(R^2)-、-N(R^3)CO-、-CH₂O-、-COO-和-OCO-中的至少1种，其中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或碳数1~3的烷基， X^9 表示单键或碳数1~10的亚烷基， X^d 表示单键或碳数1~20的有机基团， X^e 表示氢原子或碳数1~20的有机基团， X^f 表示因热而被置换成氢原子的保护基， n 表示1~4的整数， s 表示1~4的整数， t 表示1~4的整数；

式[1a-1]~式[1c-1]中， A^1 ~ A^6 各自独立地为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烯基或碳数1~10的炔基，这些基团任选具有取代基。

6. 根据权利要求5所述的液晶取向剂，其中，所述二胺为选自由下述式[1d-1]~式[1d-5]组成的组中的至少1种二胺，

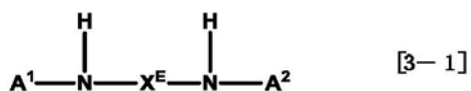


式[1d-1]～式[1d-5]中, $R^1 \sim R^7$ 各自独立地表示选自由下述式[a-1]～式[a-6]组成的组中的至少1种结构, $A^1 \sim A^{10}$ 各自独立地为氢原子、碳数1～10的烷基、碳数1～10的烯基或碳数1～10的炔基, 这些基团任选具有取代基,

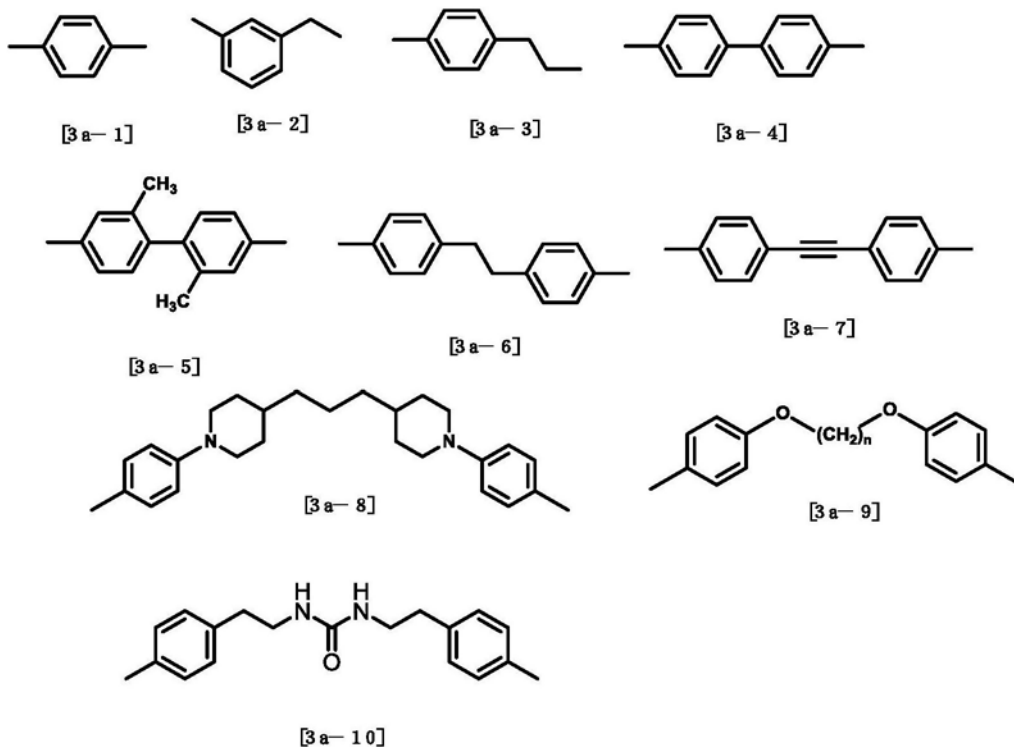


式[a-2]中, R^1 表示碳数1～5的烷基。

7. 根据权利要求1～6中任一项所述的液晶取向剂, 其中, 所述(A)成分的聚合物为选自由将包含下述式[3-1]所示二胺的二胺成分与四羧酸成分缩聚而得到的聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺组成的组中的至少1种,

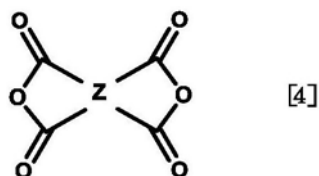


式[3-1]中, X^E 表示选自由下述式[3a-1]～式[3a-10]组成的组中的至少1种结构, A^1 和 A^2 各自独立地为氢原子、碳数1～10的烷基、碳数1～10的烯基或碳数1～10的炔基, 这些基团任选具有取代基,

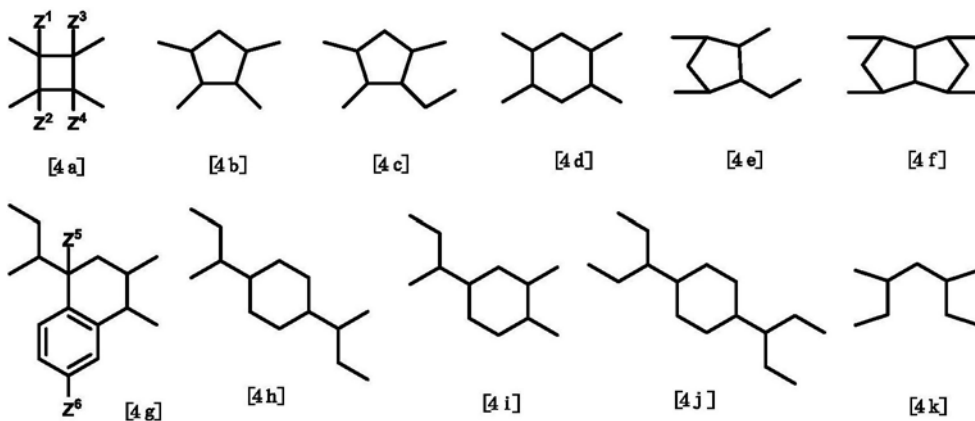


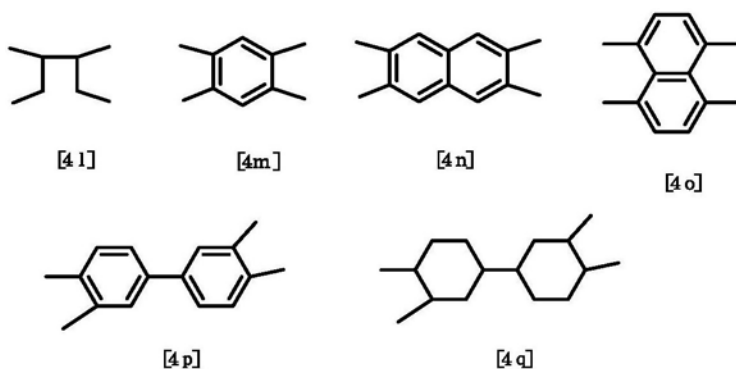
式[3a-9]中,n表示1~5的整数。

8. 根据权利要求1~6中任一项所述的液晶取向剂,其中,所述四羧酸成分为下述式[4]所示的四羧酸二酐,



Z表示选自由下述式[4a]~[4q]组成的组中的至少1种结构,





式[4a]中, $Z^1 \sim Z^4$ 各自独立地表示氢原子、甲基、乙基、丙基、氯原子或苯环; 式[4g]中, Z^5 和 Z^6 各自独立地表示氢原子或甲基。

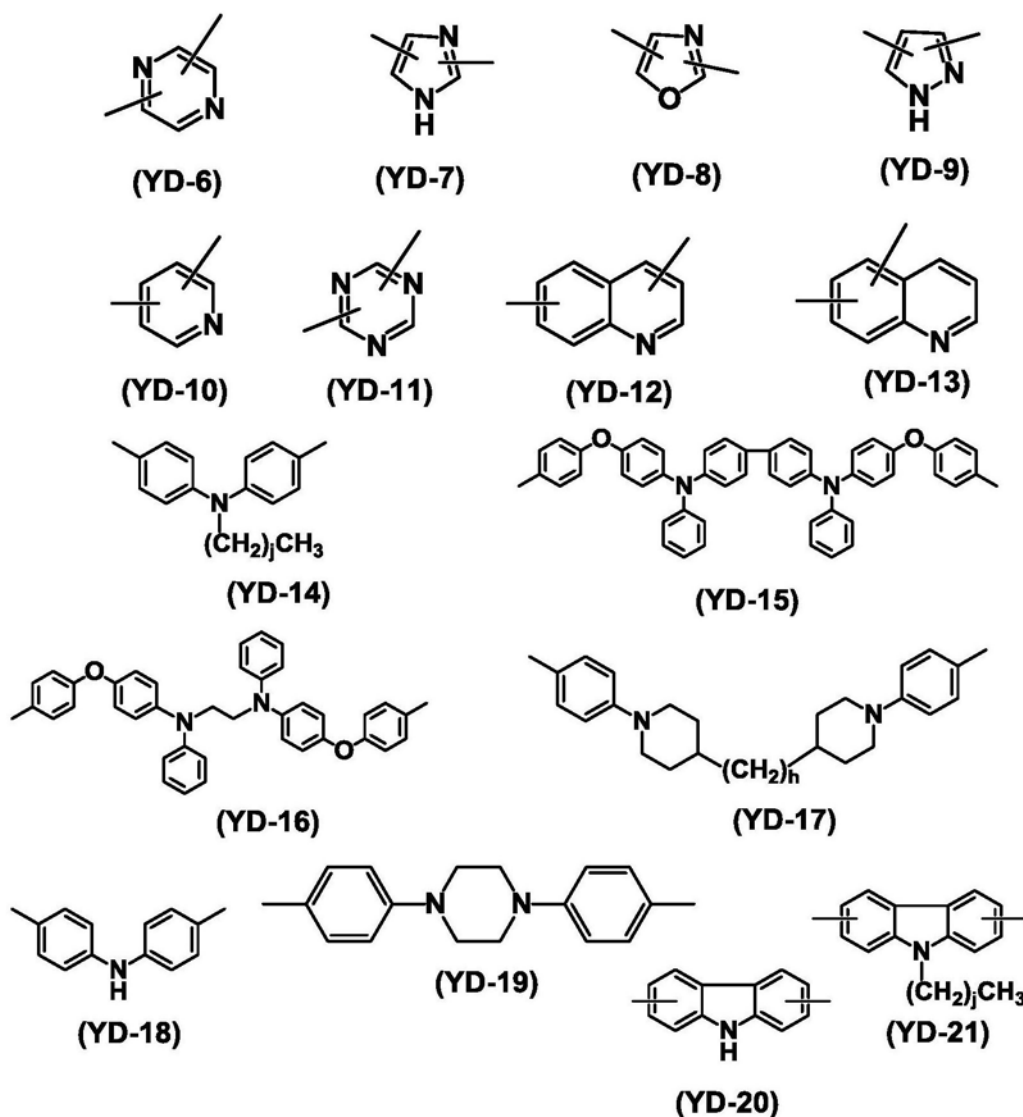
9. 根据权利要求8所述的液晶取向剂, 其中, 所述四羧酸成分是所述式[4]中的Z选自由所述式[4a]、式[4e]~式[4g]、式[4l]、式[4m]或式[4p]组成的组中的至少1种的四羧酸化合物。

10. 根据权利要求5所述的液晶取向剂, 其中, 所述(A)成分的聚合物中, 所述式[1a-1]、式[1b-1]和式[1c-1]所示的二胺为全部二胺成分100摩尔%中的5~30摩尔%。

11. 根据权利要求1~6中任一项所述的液晶取向剂, 其中, 所述(B)成分中, 所述式(B-1)所示的四羧酸二酐相对于全部四羧酸成分1摩尔为10~100摩尔%。

12. 根据权利要求1~6中任一项所述的液晶取向剂, 其中, 所述(B)成分中, 所述式(B-2)的二胺相对于全部二胺成分1摩尔为10~100摩尔%。

13. 根据权利要求1~6中任一项所述的液晶取向剂, 其中, 所述式(B-2)中的 Y_1 为选自由下述式(YD-6)~式(YD-21)所示的具有氮原子的二价有机基团组成的组中的至少1种,



式(YD-17)中, h 为1~3的整数;式(YD-14)和式(YD-21)中, j 为0~3的整数。

14. 根据权利要求13所述的液晶取向剂,其中,所述式(B-2)中的 Y_1 为选自所述式(YD-14)和式(YD-18)所示的具有氮原子的二价有机基团组成的组中的至少1种。

15. 根据权利要求1~6中任一项所述的液晶取向剂,其中,所述(B)成分的聚合物相对于所述(A)成分的聚合物100质量份为40~250质量份。

16. 根据权利要求1~6中任一项所述的液晶取向剂,其含有选自N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮和 γ -丁内酯组成的组中的至少1种溶剂。

17. 根据权利要求1~6中任一项所述的液晶取向剂,其含有选自1-己醇、环己醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚和二丙二醇二甲醚组成的组中的至少1种溶剂。

18. 根据权利要求1~6中任一项所述的液晶取向剂,其包含选自如下交联性化合物组成的组中的至少1种:具有环氧基、异氰酸酯基、氧杂环丁基或环碳酸酯基的交联性化合物;具有选自羟基、羟基烷基或低级烷氧基烷基组成的组中的至少1种取代基的交联性化合物;以及,具有聚合性不饱和键的交联性化合物。

19. 一种液晶取向膜,其是涂布权利要求1~18中任一项所述的液晶取向剂并烧成而得

到的。

20. 一种液晶取向膜,其是使用权利要求1~18中任一项所述的液晶取向剂通过喷墨法而得到的。

21. 一种液晶取向膜,其是对权利要求19或20所述的液晶取向膜照射偏振辐射线而得到的。

22. 一种液晶表示元件,其具有权利要求19~21中任一项所述的液晶取向膜。

液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶取向剂、由该液晶取向剂得到的液晶取向膜、以及具备该液晶取向膜的液晶表示元件。

背景技术

[0002] 液晶电视、液晶显示器等中使用的液晶表示元件通常在元件内设置有用于控制液晶排列(也称为取向)状态的液晶取向膜。

[0003] 现在,工业上最普遍的液晶取向膜通过将电极基板上形成的树脂覆膜的表面用棉、尼龙、聚酯等布朝着一个方向摩擦、即进行所谓的刷磨处理法来制作,所述树脂覆膜由聚酰亚胺前体、例如聚酰胺酸(也称为聚AMIC酸。)、聚酰胺酸酯、将它们进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺等形成。

[0004] 在控制液晶取向膜的取向状态的工序(也称为液晶取向处理方法)中,对树脂覆膜的表面进行刷磨处理的方法简便且生产率优异,是工业上有用的方法。然而,对液晶表示元件的高性能化、高清晰化和大型化的要求日益提高,与刷磨处理相伴产生的液晶取向膜的表面划痕、产尘、机械外力和/或静电带来的影响、以及取向处理的面内不均匀性等各种问题变得明显。

[0005] 作为刷磨处理法的替代方法,已知的是,通过照射偏振紫外线来控制液晶取向状态的光取向处理。关于使用了光取向处理的液晶取向处理法,从机理上说提出了利用光异构化反应的方法、利用光交联反应的方法、以及利用光分解反应的方法等(参照非专利文献1)。

[0006] 另外,专利文献1中提出了将由主链具有环丁烷环等脂环结构的聚酰亚胺系树脂形成的树脂覆膜用于光取向处理。尤其是,将聚酰亚胺系树脂用于光取向法的液晶取向膜时,与其它树脂相比具有高耐热性,因此可期待其有用性。

[0007] 上述那样的光取向处理作为不进行刷磨的液晶取向处理,在工业方面还具有能够用简便的制造工艺生产的优点。进而,在IPS(In-Plane Switching,平面切换)驱动方式、FFS(Fringe Field Switching,边界电场切换)驱动方式的液晶表示元件中使用通过前述光取向处理得到的液晶取向膜时,与通过刷磨处理法得到的液晶取向膜相比,能够期待液晶表示元件的对比度、视野角特性的提高等,能够提高液晶表示元件的性能。因此,光取向处理法作为今后的液晶取向处理方法而备受关注。

[0008] 另一方面,作为IPS驱动方式、FFS驱动方式的液晶表示元件中使用的液晶取向膜,在液晶取向性、电特性等基本特性优异的基础上,还需要如下特性:抑制残影(以下记作由交流驱动导致的残影),并且,因直流电压而蓄积的残留电荷快速缓和,所述残影是因长时间的交流驱动而导致液晶恢复不到初期取向状态从而产生的。

[0009] 对于聚酰亚胺系的液晶取向膜而言,为了满足上述那样的要求而进行了各种提案。例如,作为至因直流电压而产生的残影消失为止的时间短的液晶取向膜,提出了使用如下液晶取向剂的液晶取向膜:在聚酰胺酸、含酰亚胺基的聚酰胺酸的基础上还含有特定结

构的叔胺的液晶取向剂;包含将具有吡啶骨架等的特定二胺用于原料的可溶性聚酰亚胺的液晶取向剂等(例如参照专利文献2和3)。

[0010] 另外,作为电压保持率高、并且至因直流电压而产生的残影消失为止的时间短的液晶取向膜,提出了使用如下液晶取向剂的液晶取向膜:在聚酰胺酸、其酰亚胺化聚合物等的基础上还含有极少量如下化合物的液晶取向剂,所述化合物选自分子内含有1个羧酸基的化合物、分子内含有1个羧酸酐基的化合物、以及分子内含有1个叔氨基的化合物(例如参照专利文献4)。

[0011] 另外,作为液晶取向性优异、电压保持率高、残影少、可靠性优异、且显示高预倾角的液晶取向膜,已知使用了如下液晶取向剂的液晶取向膜:包含由特定结构的四羧酸二酐和具有环丁烷环的四羧酸二酐与特定的二胺得到的聚酰胺酸、其酰亚胺化聚合物的液晶取向剂(例如参照专利文献5)。

[0012] 进而,对于横向电场驱动方式的液晶表示元件而言,作为由产生的交流驱动导致的残影的抑制方法,提出了使用液晶取向性良好、且与液晶分子的相互作用大的特定液晶取向膜的方法(参照专利文献6)。

[0013] 另外,IPS驱动方式、FFS驱动方式的液晶单元中,静电容易在液晶单元内蓄积,即使施加因驱动而产生的非对称电压,液晶单元内也会蓄积电荷,这些蓄积电荷会以液晶的取向紊乱、或者残影、余像的形式对表示造成影响,使液晶元件的表示品质显著降低。在这种状态下再次通电时,在初期阶段中就无法良好地进行液晶分子的控制而产生闪烁(flicker)等。尤其是,对于IPS驱动方式、FFS驱动方式而言,像素电极与共用电极的距离比纵向电场方式更近,因此电场对取向膜、液晶层的作用强,存在这种不良情况容易变得显著的问题。

[0014] 作为解决由上述交流驱动不对称而导致的电荷蓄积的方法,报告有如下方法:通过具备由第1取向膜和第2取向膜组成的液晶取向膜的液晶表示装置,能够抑制由交流驱动不对称而导致的电荷蓄积,且加快蓄积电荷的缓和,所述第1取向膜形成在电极上,所述第2取向膜是形成在第1取向膜表面且由苯均四酸二酐与二胺形成的聚合物,并且,第2取向膜的电阻低于第1取向膜(例如参照专利文献7)。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本特开平9-297313号公报

[0018] 专利文献2:日本特开平9-316200号公报

[0019] 专利文献3:日本特开平10-104633号公报

[0020] 专利文献4:日本特开平8-76128号公报

[0021] 专利文献5:日本特开平9-138414号公报

[0022] 专利文献6:日本特开平11-38415号公报

[0023] 专利文献7:日本特开2013-167782号公报

[0024] 非专利文献

[0025] 非专利文献1:“液晶光取向膜”,木户肋、市村功能材料1997年11月号、Vol.17No.11 13-22页

发明内容

[0026] 发明要解决的问题

[0027] 本发明人等针对获得由IPS驱动方式、FFS驱动方式的液晶表示元件中产生的交流驱动不对称导致的电荷蓄积受到抑制、因直流电压而蓄积的残留电荷快速缓和、以及由交流驱动导致的残影受到抑制的液晶取向膜的方法,着眼于将液晶取向性优异且液晶的取向控制力强的成分(I)与兼顾了由交流驱动不对称而导致的电荷蓄积受到抑制且因直流电压而蓄积的残留电荷快速缓和的成分(II)共混得到的液晶取向剂。但是,所述液晶取向剂尤其是在光取向处理法中不一定解决上述课题。

[0028] 即,由含有上述两种成分的液晶取向剂得到的液晶取向膜通过存在成分(II)而兼顾了由交流驱动不对称导致的电荷蓄积的抑制和因直流电压而蓄积的残留电荷的快速缓和,但导致液晶的取向控制力受到阻碍,液晶取向的稳定性不足,因交流驱动而产生残影,并一定能够满足这些特性中的全部。

[0029] 本发明的目的在于,对于将液晶取向性、液晶的取向控制力优异、液晶取向的稳定性高的成分与兼顾了由交流驱动不对称而导致的电荷蓄积的抑制和因直流电压而蓄积的残留电荷的快速缓和的成分共混得到的液晶取向剂而言,提供由交流驱动不对称而导致的电荷蓄积受到抑制、因直流电压而蓄积的残留电荷快速缓和、进而由交流驱动导致的残影受到抑制的液晶取向膜。

[0030] 进而,提供具有上述液晶取向膜的液晶表示元件、以及能够提供上述液晶取向膜的液晶取向剂。

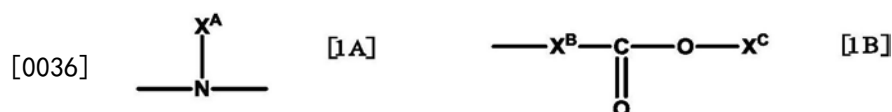
[0031] 用于解决问题的方案

[0032] 本发明人进行了深入研究,结果发现:具备含有特定结构的聚合物的液晶取向剂对于实现上述目的是极其有效的,从而完成了本发明。

[0033] 即,本发明具有如下主旨。

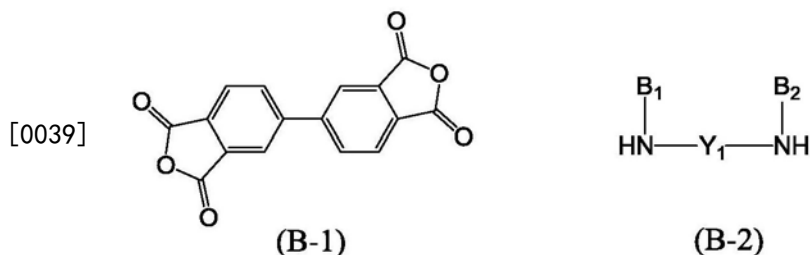
[0034] 1.一种液晶取向剂,其特征在于,其含有下述(A)成分和(B)成分。

[0035] (A)成分:选自由聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺组成的组中的至少1种聚合物,所述聚合物具有选自由下述式[1A]和[1B]组成的组中的至少1种结构。



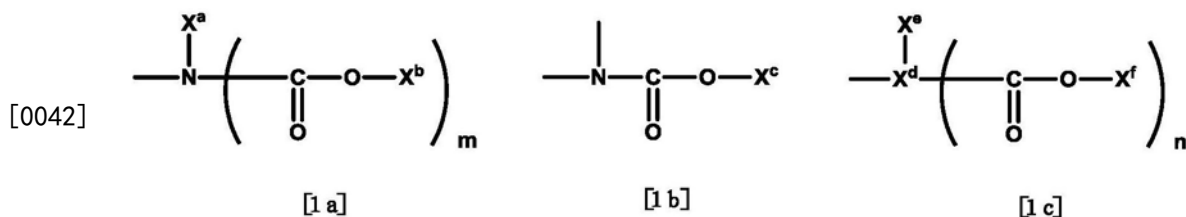
[0037] (X^{A} 和 X^{C} 各自独立地表示因热而被置换成氢原子的保护基。 X^{B} 表示单键或碳数1~40的有机基团,此时,与酯基(-COO-基)键合的原子为碳原子。)

[0038] (B)成分:选自由聚酰胺酸和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺组成的组中的至少1种聚合物,所述聚酰胺酸是通过包含下述式(B-1)的四羧酸二酐的四羧酸成分与包含下述式(B-2)的二胺的二胺成分的缩聚反应而得到的。



[0040] (式中, Y_1 为具有选自由氨基、亚氨基和含氮杂环组成的组中的至少1种结构的二价有机基团。 B_1 和 B_2 各自独立地为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烯基或碳数1~10的炔基,这些基团任选具有取代基。)

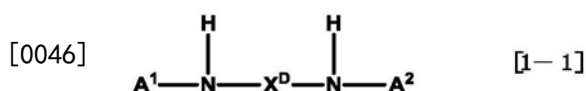
[0041] 2. 根据上述1所述的液晶取向剂,其中,选自由前述式[1A]和[1B]组成的组中的至少1种结构为下述式[1a]、式[1b]或式[1c]的结构。



[0043] (式[1a]中, X^a 在 m 为1时表示氢原子或碳数1~20的有机基团。 X^b 表示因热而被置换成氢原子的保护基。 m 表示1或2的整数。其中, m 为2时,不存在取代基 X^a 。式[1b]中, X^c 表示因热而被置换成氢原子的保护基。式[1c]中, X^d 表示单键或碳数1~20的有机基团, X^e 表示氢原子或碳数1~20的有机基团, X^f 表示因热而被置换成氢原子的保护基, n 表示1~4的整数。)

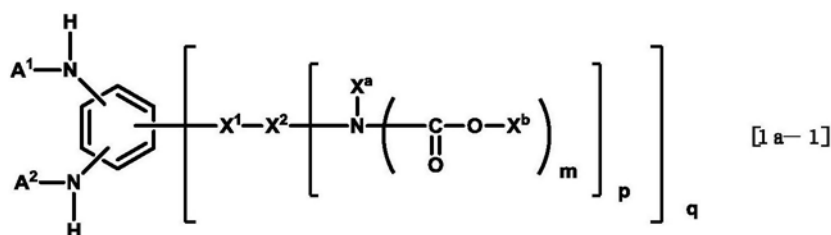
[0044] 3. 根据上述2所述的液晶取向剂,其中,前述(A)成分是选自将含有如下二胺的二胺成分与四羧酸成分缩聚而得到的聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺中的至少一种聚合物,所述二胺具有选自前述式[1a]、式[1b]和式[1c]所示结构中的至少1种结构。

[0045] 4. 根据上述3所述的液晶取向剂,其中,前述二胺为下述式[1-1]所示的二胺。

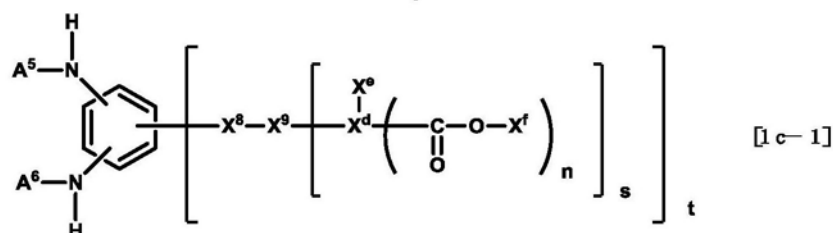
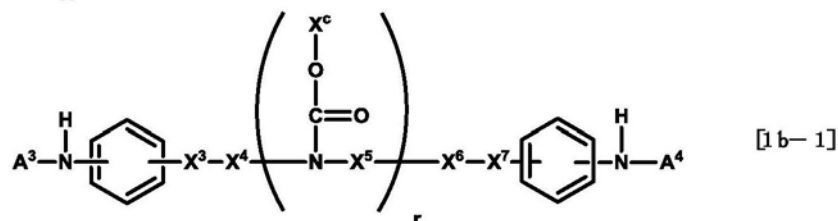


[0047] (式中, X^D 表示具有选自由前述式[1a]、式[1b]和式[1c]组成的组中的至少1种结构的碳数5~50的有机基团, A^1 和 A^2 各自独立地为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烯基或碳数1~10的炔基,这些基团任选具有取代基。)

[0048] 5. 根据上述4所述的液晶取向剂,其中,前述二胺为选自由下述式[1a-1]~式[1c-1]组成的组中的至少1种二胺。



[0049]

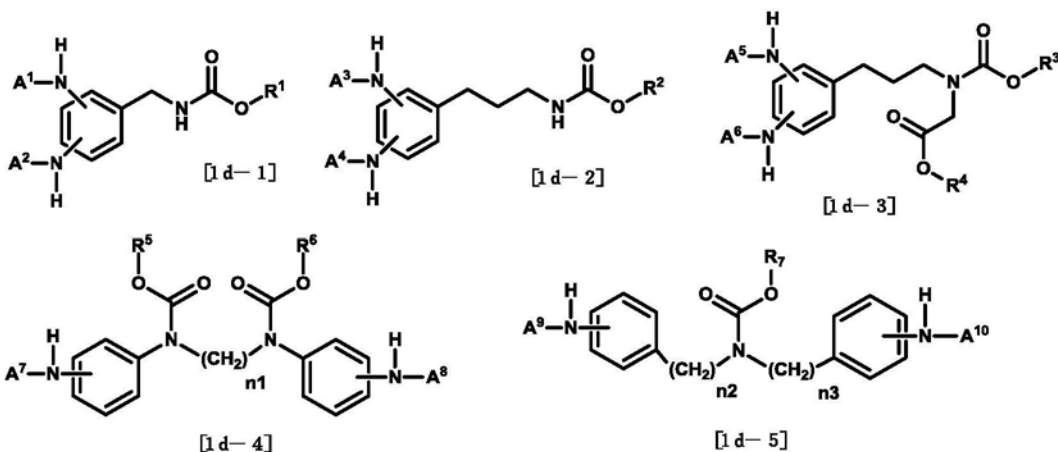


[0050] (式[1a-1]中, X^1 表示单键、选自碳数1~10的亚烷基、-O-、-N(R^1)-、-CON(R^2)-、-N(R^3)CO-、-CH₂O-、-COO-和-OCO-中的至少1种有机基团。其中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或碳数1~3的烷基。 X^2 表示单键或碳数1~10的亚烷基。 X^a 在 m 为1时表示氢原子或碳数1~20的有机基团。 X^b 表示因热而被置换成氢原子的保护基。 m 表示1或2的整数,此时, m 为2时,不存在取代基 X^a 。 p 表示1~4的整数, q 表示1~4的整数。

[0051] 式[1b-1]中, X^3 和 X^7 各自独立地表示单键、选自碳数1~10的亚烷基、-O-、-N(R^1)-、-CON(R^2)-、-N(R^3)CO-、-CH₂O-、-COO-和-OCO-中的至少1种。其中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或碳数1~3的烷基。 X^4 和 X^6 各自独立地表示单键或碳数1~10的亚烷基, X^5 表示单键或碳数1~10的亚烷基, X^c 表示因热而被置换成氢原子的保护基, r 表示1~4的整数。

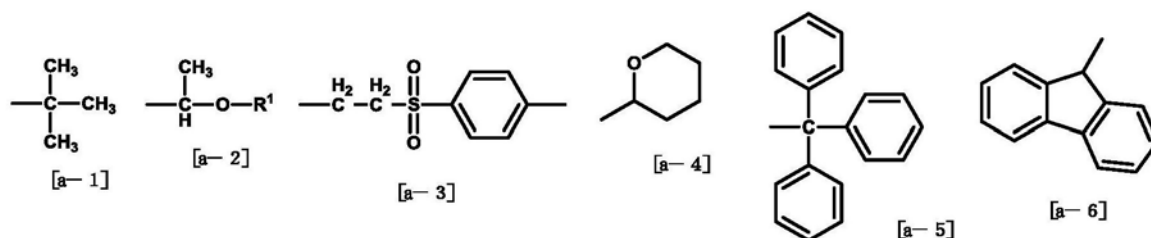
[0052] 式[1c-1]中, X^8 表示单键、选自碳数1~10的亚烷基、-O-、-N(R^1)-、-CON(R^2)-、-N(R^3)CO-、-CH₂O-、-COO-和-OCO-中的至少1种。其中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或碳数1~3的烷基。 X^9 表示单键或碳数1~10的亚烷基, X^d 表示单键或碳数1~20的有机基团, X^e 表示氢原子或碳数1~20的有机基团, X^f 表示因热而被置换成氢原子的保护基, n 表示1~4的整数, s 表示1~4的整数, t 表示1~4的整数,式[1a-1]~式[1c-1]中, A^1 ~ A^6 各自独立地为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烯基或碳数1~10的炔基,这些基团任选具有取代基。)

[0053] 6. 根据上述5所述的液晶取向剂,其中,前述二胺为选自由下述式[1d-1]~式[1d-5]组成的组中的至少1种二胺。



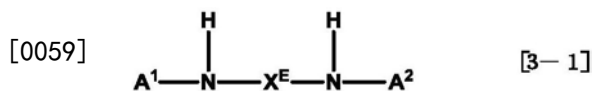
[0055] (式[1d-1]~式[1d-5]中, $R^1 \sim R^7$ 各自独立地表示选自由下述式[a-1]~式[a-6]组成的组中的至少1种结构, $A^1 \sim A^{10}$ 各自独立地为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烯基或碳数1~10的炔基,这些基团任选具有取代基。)

[0056]

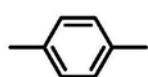


[0057] (式[a-2]中, R^1 表示碳数1~5的烷基。)

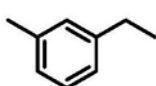
[0058] 7. 根据上述1~6中任一项所述的液晶取向剂,其中,前述(A)成分的聚合物为选自由将包含下述式[3-1]所示二胺的二胺成分与四羧酸成分缩聚而得到的聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺组成的组中的至少1种。



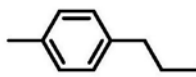
[0060] (式[3-1]中, X^E 表示选自由下述式[3a-1]~式[3a-10]组成的组中的至少1种结构, A^1 和 A^2 各自独立地为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烯基或碳数1~10的炔基,这些基团任选具有取代基。)



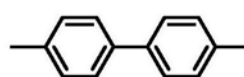
[3a-1]



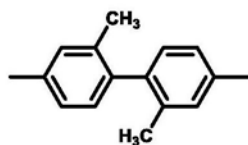
[3a-2]



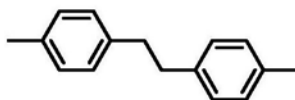
[3a-3]



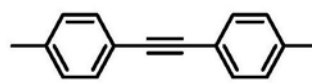
[3a-4]



[3a-5]

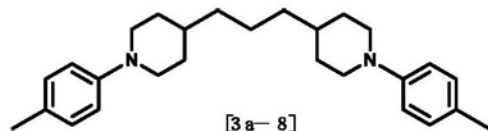


[3a-6]

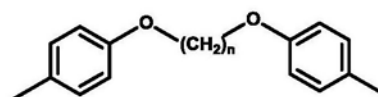


[3a-7]

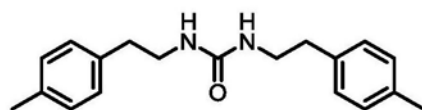
[0061]



[3a-8]



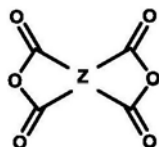
[3a-9]



[3a-10]

[0062] (式[3a-9]中,n表示1~5的整数。)

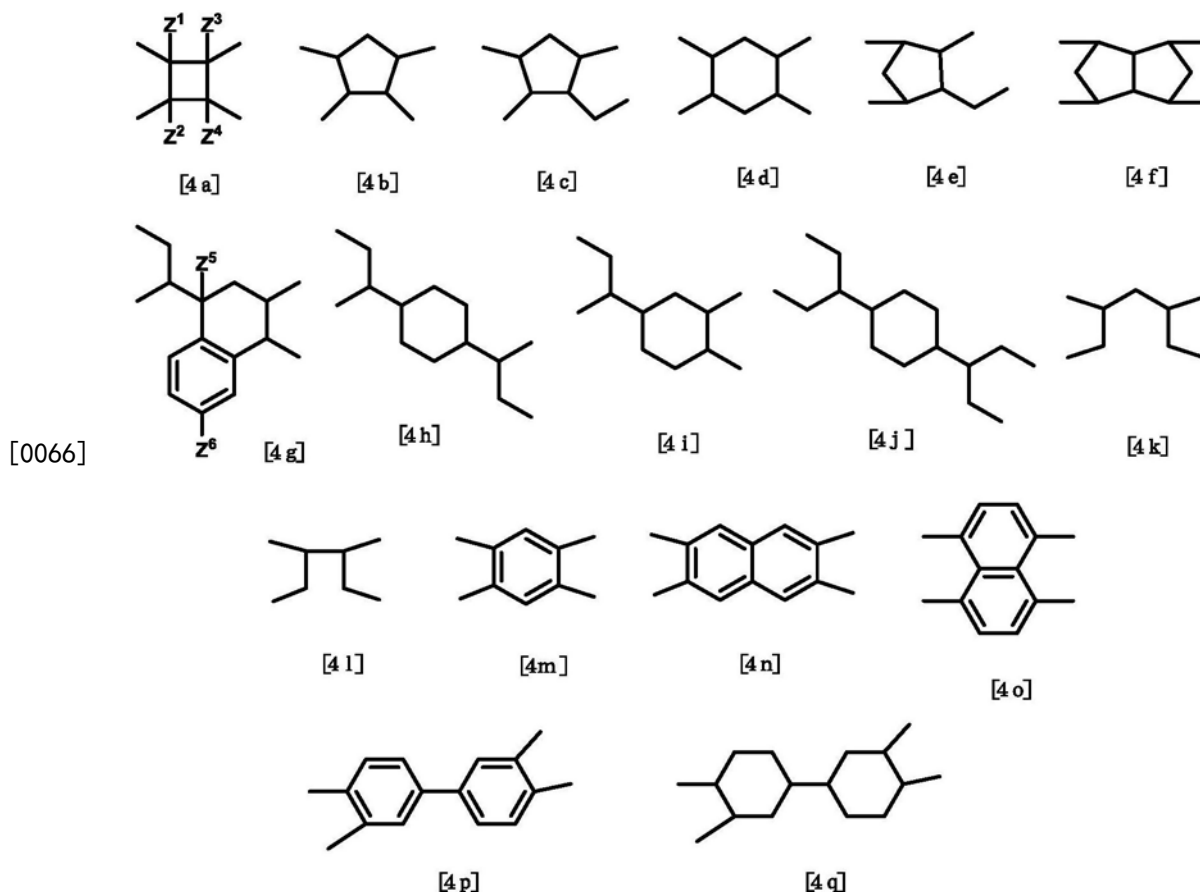
[0063] 8. 根据上述1~7中任一项所述的液晶取向剂,其中,前述四羧酸成分为下述式[4]所示的四羧酸二酐。



[4]

[0064]

[0065] (Z表示选自由下述式[4a]~[4q]组成的组中的至少1种结构。)



[0067] (式[4a]中, $Z^1 \sim Z^4$ 各自独立地表示氢原子、甲基、乙基、丙基、氯原子或苯环,式[4g]中, Z^5 和 Z^6 各自独立地表示氢原子或甲基。)

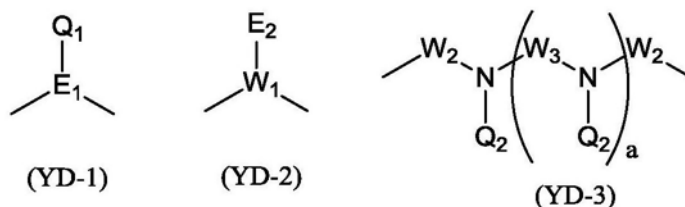
[0068] 9. 根据上述8所述的液晶取向剂,其中,前述四羧酸成分是前述式[4]中的Z选自由前述式[4a]、式[4e]~式[4g]、式[4l]、式[4m]或式[4p]组成的组中的至少1种的四羧酸化合物。

[0069] 10. 根据上述5~9中任一项所述的液晶取向剂,其中,前述(A)成分的聚合物中,前述式[1a-1]、式[1b-1]和式[1c-1]所示的二胺为全部二胺成分100摩尔%中的5~30摩尔%。

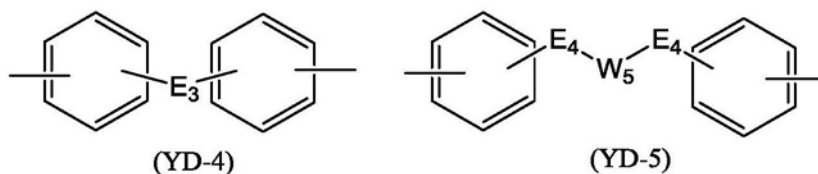
[0070] 11. 根据上述1~10中任一项所述的液晶取向剂,其中,前述(B)成分中,前述式(B-1)所示的四羧酸二酐相对于全部四羧酸成分1摩尔为10~100摩尔%。

[0071] 12. 根据上述1~11中任一项所述的液晶取向剂,其中,前述(B)成分中,前述式(B-2)的二胺相对于全部二胺成分1摩尔为10~100摩尔%。

[0072] 13. 根据上述1~12中任一项所述的液晶取向剂,其中,前述式(B-2)中的 Y_1 为选自由下述式(YD-1)~式(YD-5)所示的具有氮原子的二价有机基团组成的组中的至少1种。



[0073]

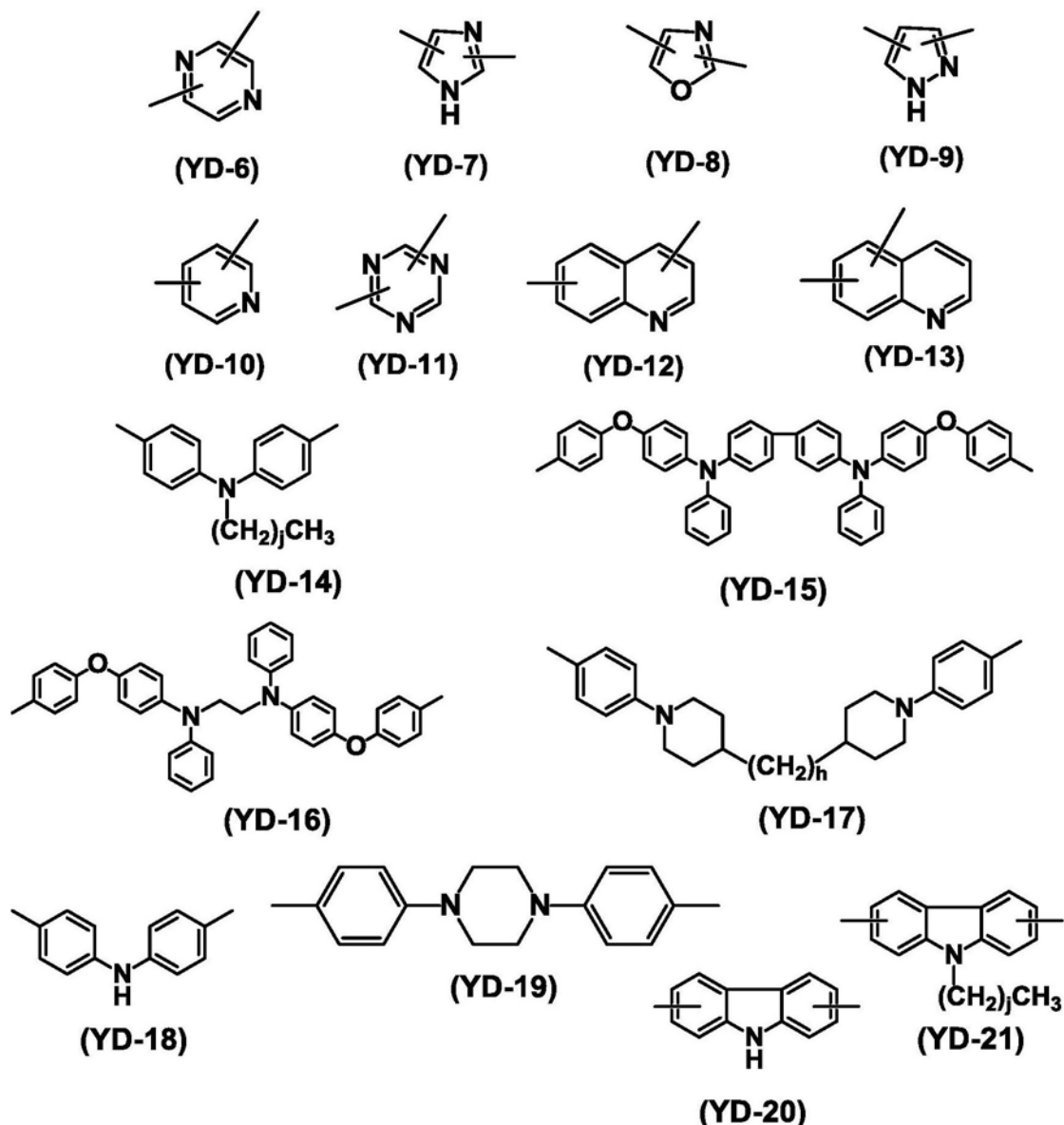


[0074] (式(YD-1)中, E_1 为碳数3~15的含氮原子杂环, Q_1 为氢原子或任选具有取代基的碳数1~20的烃基。式(YD-2)中, W_1 为碳数1~10的烃基, E_2 为具有含氮原子杂环的碳数3~15的1价有机基团、或者被碳数1~6的脂肪族基取代的二取代氨基。式(YD-3)中, W_2 为碳数6~15且具有1~2个苯环的二价有机基团, W_3 为碳数2~5的亚烷基或亚联苯基, Q_2 为氢原子、碳数1~5的烷基或苯环。 a 为0~1的整数。式(YD-4)中, E_3 为碳数3~15的含氮原子杂环。式(YD-5)中, E_4 为碳数3~15的含氮原子杂环, W_5 为碳数2~5的亚烷基。)

[0075] 14. 根据上述1~13中任一项所述的液晶取向剂, 其中, 前述式(YD-1)、式(YD-2)、式(YD-4)、和式(YD-5)所述的 E_1 、 E_2 、 E_3 和 E_4 中的碳数3~15的含氮原子杂环为选自由吡咯烷、吡咯、咪唑、吡唑、噁唑、噻唑、哌啶、哌嗪、吡啶、吡嗪、喹啉、苯并咪唑、喹啉和异喹啉组成的组中的至少1种。

[0076] 15. 根据上述1~14中任一项所述的液晶取向剂, 其中, 前述式(B-2)中的 Y_1 为选自由下述式(YD-6)~式(YD-21)所示的具有氮原子的二价有机基团组成的组中的至少1种。

[0077]



[0078] (式(YD-17)中, h 为1~3的整数,式(YD-14)和式(YD-21)中, j 为0~3的整数。)

[0079] 16. 根据上述15所述的液晶取向剂,其中,前述式(B-2)中的 Y_1 为选自由前述式(YD-14)和式(YD-18)所示的具有氮原子的二价有机基团组成的组中的至少1种。

[0080] 17. 根据上述1~16中任一项所述的液晶取向剂,其中,前述(B)成分的聚合物相对于前述(A)成分的聚合物100质量份为40~250质量份。

[0081] 18. 根据上述1~17中任一项所述的液晶取向剂,其含有选自由N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮和 γ -丁内酯组成的组中的至少1种溶剂。

[0082] 19. 根据上述1~18中任一项所述的液晶取向剂,其含有选自由1-己醇、环己醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚和二丙二醇二甲醚组成的组中的至少1种溶剂。

[0083] 20. 根据上述1~19中任一项所述的液晶取向剂,其包含选自由如下交联性化合物组成的组中的至少1种:具有环氧基、异氰酸酯基、氧杂环丁基或环碳酸酯基的交联性化合物;具有选自由羟基、羟基烷基或低级烷氧基烷基组成的组中的至少1种取代基的交联性化

合物;以及,具有聚合性不饱和键的交联性化合物。

[0084] 21.一种液晶取向膜,其是涂布上述1~20中任一项所述的液晶取向剂并烧成而得到的。

[0085] 22.一种液晶取向膜,其是使用上述1~20中任一项所述的液晶取向剂通过喷墨法而得到的。

[0086] 23.一种液晶取向膜,其是对上述21或22所述的液晶取向膜照射偏振辐射线而得到的。

[0087] 24.一种液晶表示元件,其具有上述21~23中任一项所述的液晶取向膜。

[0088] 发明的效果

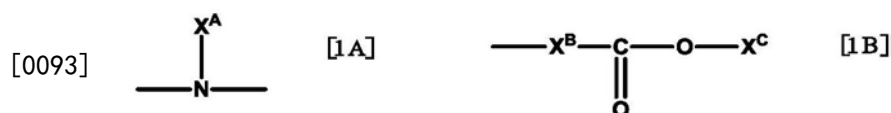
[0089] 本发明的包含选自具有特定结构的聚酰亚胺前体或聚酰亚胺中的至少1种聚合物共计两种的液晶取向剂能够形成由交流驱动不对称导致的电荷蓄积受到抑制、因直流电压而蓄积的残留电荷快速缓和、进而由交流驱动导致的残影也受到抑制的液晶取向膜。其作为照射偏振辐射线而得到的光取向处理法用的液晶取向膜是特别有用的。

[0090] 另外,具有由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜的液晶表示元件的可靠性优异,可适合地用于大画面且高清晰的液晶电视、中小型的汽车导航系统、智能手机等。

具体实施方式

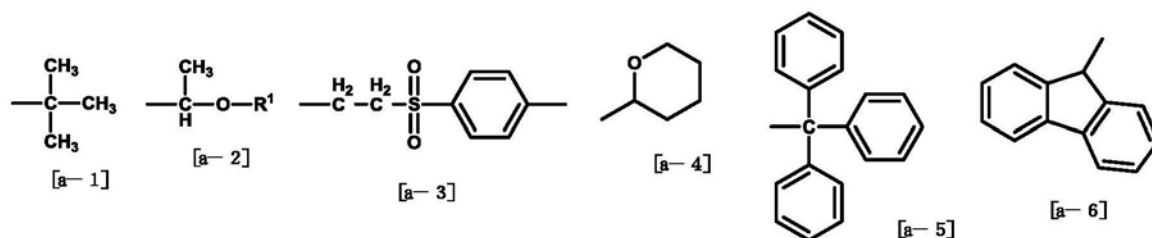
[0091] <特定结构(1A)和特定结构(1B)>

[0092] 本发明的(A)成分(以下也称为特定聚合物(A))为选自由聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺组成的组中的至少1种聚合物,所述聚合物具有选自由下述式[1A](也称为特定结构(1A))和[1B](也称为特定结构(1B))组成的组中的至少1种结构。



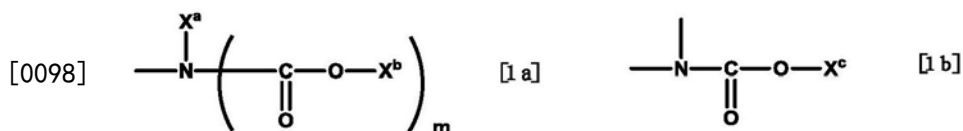
[0094] 式[1A]中, X^{A} 表示因热而被置换成氢原子的基团。该基团键合于氮原子,因热而脱离并被置换成氢原子,形成氨基,从而称为保护基。所述保护基因热而脱离并被置换成氢原子的温度优选为制作液晶取向膜时的烧成温度、即150~300℃、更优选为200~270℃。所述保护基只要因热而脱离并被置换成氢原子,就没有特别限定,具体而言,优选为具有选自由下述式[a-1]~式[a-6]组成的组中的至少1种的保护基,其中,优选为具有式[a-1]或[a-6]所示结构的保护基。

[0095]



[0096] (式[a-2]中, R^1 表示碳数1~5的烷基。)

[0097] 式[1A]优选为下述式[1a]和式[1b]所示的结构。

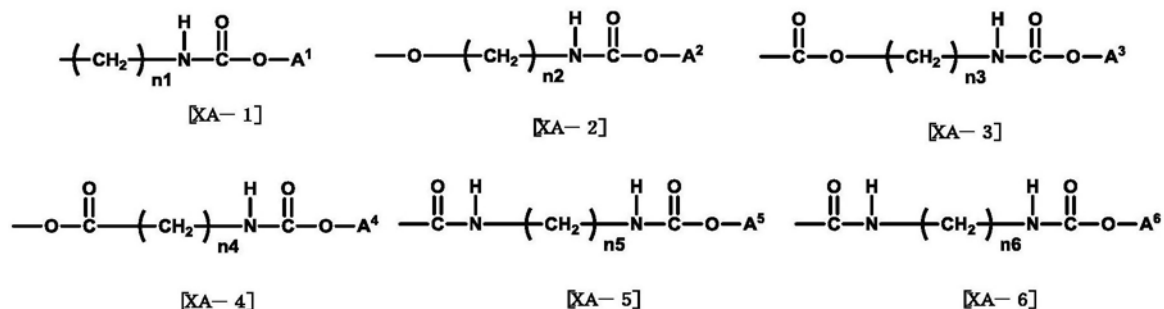


[0099] 式[1a]中, X^a 表示氢原子或碳数1~20的有机基团。其中, 优选为氢原子或碳数1~10的有机基团。式[1a]中的 X^b 和式[1b]中的 X^c 是因热而被置换成氢原子的基团, 是羧基的保护基。 X^b 、 X^c 与上述的 X^a 相同, 针对优选例也相同。

[0100] 式[1a]中, m 表示1或2的整数, m 为2时, 不存在取代基 X^a 。 m 优选为1。

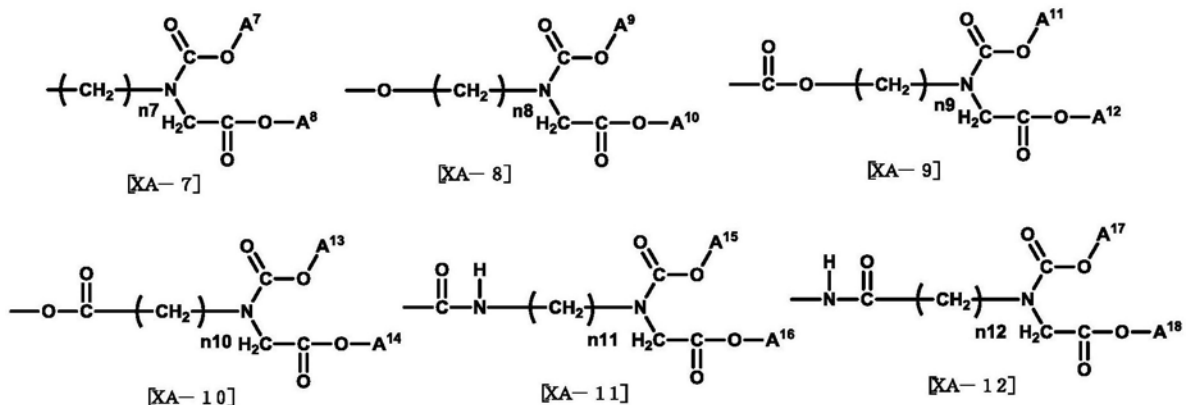
[0101] 作为具有式[1a]和/或[1b]结构的具体例, 可列举出下述式[XA-1]~式[XA-12]的结构。

[0102]



[0103] (式[XA-1]~式[XA-6]中, $\text{A}^1 \sim \text{A}^6$ 各自独立地为选自由前述式[a-1]~式[a-6]组成的组中的至少1种。式[XA-1]中, n_1 表示0~10的整数, 式[XA-2]~式[XA-6]中, $n_2 \sim n_6$ 表示1~10的整数。)

[0104]

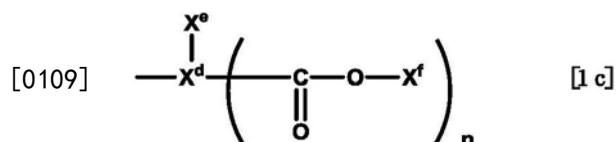


[0105] (式[XA-7]~式[XA-12]中, $\text{A}^7 \sim \text{A}^{18}$ 各自独立地为选自由前述式[a-1]~式[a-6]组成的组中的至少1种。式[XA-7]中, n_7 表示0~10的整数, 式[XA-8]~式[XA-12]中, $n_8 \sim n_{12}$ 表示1~10的整数。)

[0106] 式[1B]中, X^b 表示单键或碳数1~40的有机基团。作为碳数1~40的有机基团, 具体而言, 可列举出任选包含醚键(-O-)、酰胺键(-CONH-或NHCO-)、酯键(-COO-或OCO-)、硫醚键(-S-)或硫酯键(-S(=O)₂-)的亚烷基、亚芳基或它们的组合。此时, 与式[1B]中的酯基(-COO-)键合的原子是碳原子。

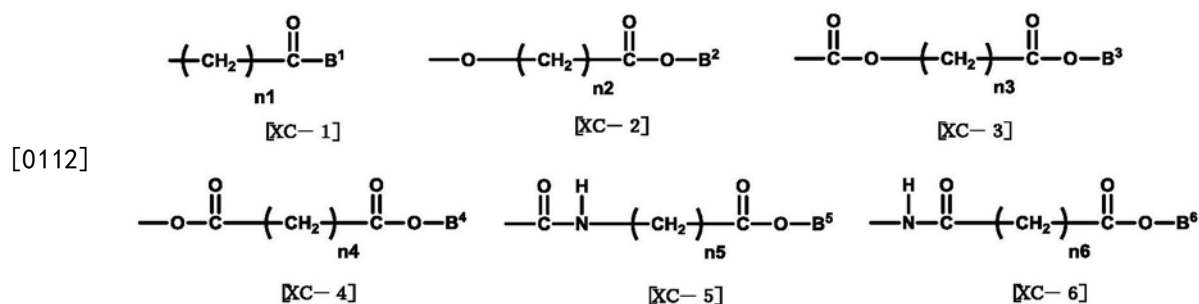
[0107] 式[1B]中, X^c 是因热而被置换成氢原子的基团, 是羧基的保护基。 X^b 、 X^c 与上述的 X^a 相同, 针对优选例也相同。

[0108] 作为前述式[1B],优选为下述式[1c]所示的结构。



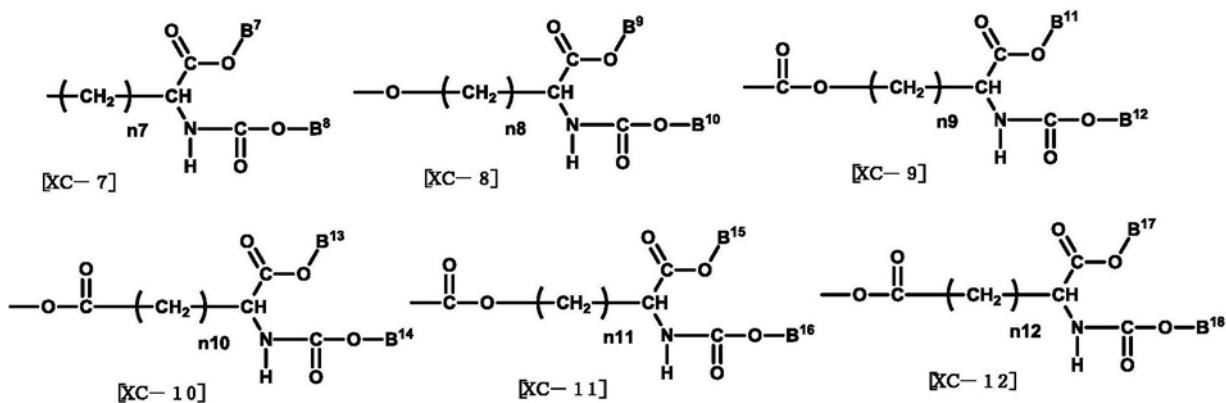
[0110] 式[1c]中, X^d 表示单键或碳数1~20的有机基团,此时, X^d 为单键时,不存在取代基 X^e 。其中,优选为单键或碳数1~10的有机基团。 X^e 在 X^d 不是单键时表示氢原子或碳数1~20的有机基团。其中,优选为氢原子或碳数1~10的有机基团。 X^f 是因热而被置换成氢原子的基团,是羧基的保护基。 X^f 与上述 X^A 相同,针对优选例也相同。 n 表示1~4的整数。其中,优选为1或2。

[0111] 作为式[1c]的结构的具体例,可列举出下述式[XC-1]~[XC-12]的结构。



[0113] (式[XC-1]~式[XC-6]中, $\text{B}^1 \sim \text{B}^6$ 各自独立地为选自由前述式[a-1]~式[a-6]组成的组中的至少1种。式[XC-1]中, n_1 表示0~10的整数,式[XC-2]~式[XC-6]中, $n_2 \sim n_6$ 表示1~10的整数。)

[0114]

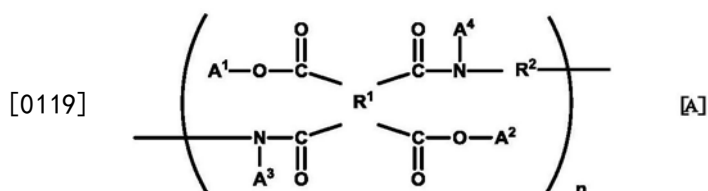


[0115] (式[XC-7]~式[XC-12]中, $\text{B}^7 \sim \text{B}^{18}$ 各自独立地为选自由前述式[a-1]~式[a-6]组成的组中的至少1种。式[XC-7]中, n_7 表示0~10的整数,式[XC-8]~式[XC-12]中, $n_8 \sim n_{12}$ 表示1~10的整数。)

[0116] <特定聚合物(A)>

[0117] 本发明的特定聚合物(A)是选自由聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺(也统称为聚酰亚胺系聚合物)组成的组中的至少1种聚合物。其中,本发明的聚酰亚胺系聚合物优选为使二胺成分与四羧酸成分反应而得到的聚酰亚胺前体、或者将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺。

[0118] 聚酰亚胺前体是指下述式[A]所示的结构。



[0120] (式[A]中, R^1 为四价有机基团, R^2 为二价有机基团, A^1 和 A^2 各自独立地表示氢原子或碳数1~5的烷基。 A^3 和 A^4 各自独立地为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烯基或碳数1~10的炔基, 这些基团任选具有取代基。 n 表示正整数。)

[0121] 作为前述二胺成分, 可列举出分子内具有2个伯氨基或仲氨基的二胺。

[0122] 作为前述四羧酸成分, 可列举出四羧酸、四羧酸二酐、四羧酸二卤化物、四羧酸二烷基酯、或四羧酸二烷基酯二卤化物。

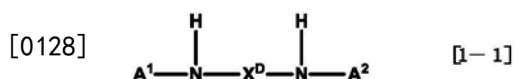
[0123] 为了获得式[A]中的 A^1 和 A^2 为氢原子的聚酰胺酸, 前述分子内具有2个伯氨基或仲氨基时, 能够通过使其与四羧酸化合物或四羧酸二酐反应来获得。

[0124] 为了获得式[A]中的 A^1 和 A^2 为碳数1~5的烷基的聚酰胺酸烷基酯, 可以通过使前述二胺与四羧酸二卤化物、四羧酸二烷基酯或四羧酸二烷基酯二卤化物反应而得到。另外, 也可以向利用前述方法得到的聚酰胺酸中导入式[A]所示的 A^1 和 A^2 的碳数1~5的烷基。

[0125] 本发明的特定聚合物(A)为具有选自由特定结构(1A)和特定结构(1B)组成的组中的至少1种的聚合物。

[0126] 将本发明的特定结构(1A)或特定结构(1B)导入至特定聚合物(A)的方法没有特别限定, 优选将具有特定结构(1A)或特定结构(1B)的二胺用作二胺成分。特别优选使用具有前述式[1a]、式[1b]或式[1c]所示结构的二胺。

[0127] 具体而言, 优选使用下述式[1-1]所示的二胺(也称为特定二胺(1))。



[0129] 式[1-1]中, A^1 和 A^2 各自独立地为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烯基或碳数1~10的炔基, 这些基团任选具有取代基。

[0130] 作为烷基的具体例, 可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、己基、辛基、癸基、环戊基、环己基等。

[0131] 作为烯基, 可列举出将上述烷基中存在的1个以上 CH_2-CH_2 结构置换成 $CH=CH$ 结构而得到的基团。具体而言, 可列举出乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、2-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-戊烯基、2-己烯基、环丙烯基、环戊烯基、环己烯基等。

[0132] 作为炔基, 可列举出将前述烷基中存在的1个以上 CH_2-CH_2 结构置换成 $C\equiv C$ 结构而得到的基团。具体而言, 可列举出乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基等。

[0133] 上述烷基、烯基和炔基只要总碳数为1~10则可以具有取代基, 进而, 也可以借助取代基而形成环结构。需要说明的是, 借助取代基而形成环结构是指取代基彼此形成环、或者取代基与一部分母骨架键合而形成环结构。

[0134] 作为取代基的例子, 可列举出卤素基团、羟基、硫醇基、硝基、芳基、有机氧基、有机硫基、有机甲硅烷基、酰基、酯基、硫酯基、磷酸酯基、酰胺基、烷基、烯基、炔基等。

[0135] 作为属于取代基的卤素基团, 可列举出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0136] 作为属于取代基的芳基, 可列举出苯基。该芳基可以进一步取代有前述的其它取

代基。

[0137] 作为属于取代基的有机氧基,可例示出 $-O-R$ 所示的结构。作为R,可例示出前述烷基、烯基、炔基、芳基等。这些R可以进一步取代有前述取代基。作为烷氧基的具体例,可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基等。

[0138] 作为属于取代基的有机硫基,可例示出 $-S-R$ 所示的结构。作为R,可例示出前述烷基、烯基、炔基、芳基等。这些R可以进一步取代有前述取代基。作为烷硫基的具体例,可列举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基等。

[0139] 作为属于取代基的有机甲硅烷基,可例示出 $-Si-(R)_3$ 所示的结构。Si上的3个R可以相同或不同,可例示出前述烷基、烯基、炔基、芳基等。这些R可以进一步取代有前述取代基。作为烷基甲硅烷基的具体例,可列举出三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三戊基甲硅烷基、三己基甲硅烷基、戊基二甲基甲硅烷基、己基二甲基甲硅烷基等。

[0140] 作为属于取代基的酰基,可例示出 $-C(O)-R$ 所示的结构。作为R,可例示出前述烷基、烯基、芳基等。这些R可以进一步取代有前述取代基。酰基的具体例可列举出甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基、苯甲酰基等。

[0141] 作为属于取代基的酯基,可例示出 $-C(O)O-R$ 或 $-OC(O)-R$ 所示的结构。作为R,可例示出前述烷基、烯基、炔基、芳基等。这些R可以进一步取代有前述取代基。

[0142] 作为属于取代基的硫酸酯基,可例示出 $-C(S)O-R$ 或 $-OC(S)-R$ 所示的结构。作为R,可例示出前述烷基、烯基、炔基、芳基等。这些R可以进一步取代有前述取代基。

[0143] 作为属于取代基的磷酸酯基,可例示出 $-OP(O)-(OR)_2$ 所示的结构。两个R可以相同或不同,可例示出前述烷基、烯基、炔基、芳基等。这些R可以进一步取代有前述取代基。

[0144] 作为属于取代基的酰胺基,可例示出 $-C(O)NH_2$ 、 $-C(O)NHR$ 、 $-NHC(O)R$ 、 $-C(O)N(R)_2$ 或 $-NRC(O)R$ 所示的结构。这些R可以相同或不同,可例示出前述烷基、烯基、炔基、芳基等。这些R可以进一步取代有前述取代基。

[0145] 作为属于取代基的芳基,可列举出与前述芳基相同的基团。该芳基可以进一步取代有前述的其它取代基。

[0146] 作为属于取代基的烷基,可列举出与前述烷基相同的基团。该烷基可以进一步取代有前述的其它取代基。

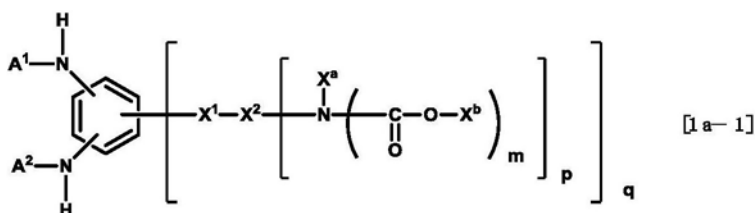
[0147] 作为属于取代基的烯基,可列举出与前述烯基相同的基团。该烯基可以进一步取代有前述的其它取代基。

[0148] 作为属于取代基的炔基,可列举出与前述炔基相同的基团。该炔基可以进一步取代有前述的其它取代基。

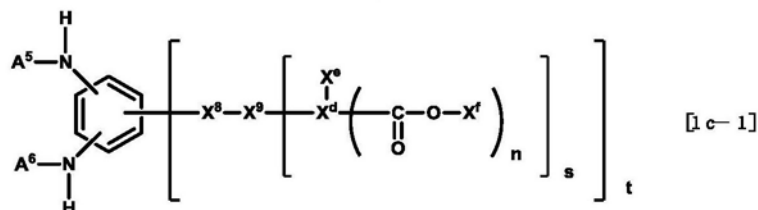
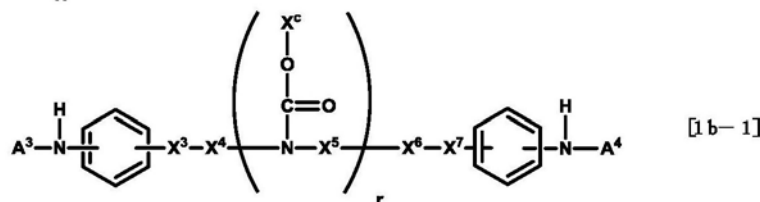
[0149] 通常,导入大体积的结构时,有可能使氨基的反应性、液晶取向性降低,因此,作为 A^1 和 A^2 ,更优选为氢原子或任选具有取代基的碳数1~5的烷基,特别优选为氢原子、甲基或乙基。

[0150] 式[1-1]中, X^D 表示具有选自前述式[1a]、式[1b]和式[1c]所示的结构组成的组中的至少1种的碳数5~50的有机基团。

[0151] 更具体而言,优选为下述式[1a-1]~式[1c-1]所示的二胺。



[0152]



[0153] 式[1a-1]中, X^1 表示单键、选自碳数1~10的亚烷基、-O-、-N(R¹)-、-CON(R²)-、-N(R³)CO-、-CH₂O-、-COO-和-OCO-中的至少1种。其中, R¹、R²和R³各自独立地表示氢原子或碳数1~3的烷基。其中, 优选为单键、-O-、-CONH-、-NHCO-、-COO-或-OCO-。

[0154] 式[1a-1]中, X^2 表示单键或碳数1~10的亚烷基。其中, 优选为单键或碳数1~5的亚烷基。

[0155] 式[1a-1]中, X^a 表示氢原子或碳数1~20的有机基团, 更优选为氢原子或碳数1~10的有机基团。作为碳数1~10的有机基团, 优选为-(CH₂)_n-COO-tBu (n表示1~5的整数, tBu表示叔丁基)。X^b与前述式[1A]中的X^a相同, 针对优选例也相同。

[0156] 式[1a-1]中, m表示1或2的整数, m为2时, 不存在取代基X^a。p表示1~4的整数。其中, 从原料获取性、合成容易度的观点出发, 优选为1~3, 更优选为1~2。q表示1~4的整数。其中, 从原料获取性、合成容易度的观点出发, 优选为1~3, 更优选为1~2。

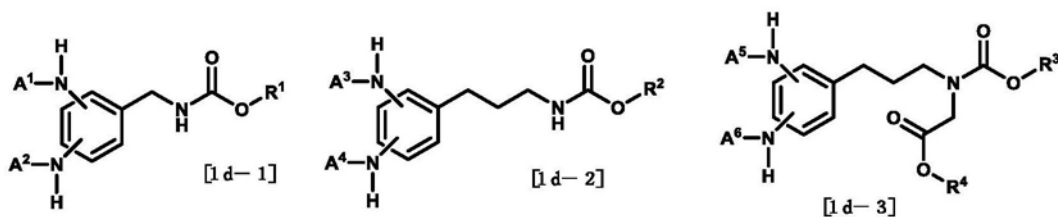
[0157] 式[1b-1]中, X³和X⁷与前述式[1a-1]中的X¹相同, 针对优选例也相同。X⁴、X⁵和X⁶与前述式[1a-1]中的X²相同, 针对优选例也相同。X^c与前述式[1A]中的X^a相同, 针对优选例也相同。r表示1~4的整数。其中, 从原料获取性、合成容易度的观点出发, 优选为1~3。更优选为1~2。

[0158] 式[1c-1]中, X⁸与前述式[1a-1]中的X¹为相同的定义, 针对优选例也相同。X⁹与前述式[1a-1]中的X²相同, 针对优选例也相同。X^d表示单键或碳数1~20的有机基团。其中, 优选为单键或碳数1~10的有机基团。更优选为单键或碳原子(>CH-)。X^e表示氢原子或碳数1~20的有机基团。X^d为单键时, 不存在取代基X^e。其中, 优选为氢原子或-NH-COO-tBu (tBu表示叔丁基)。X^f与前述式[1a]中的X^b相同, 针对优选例也相同。

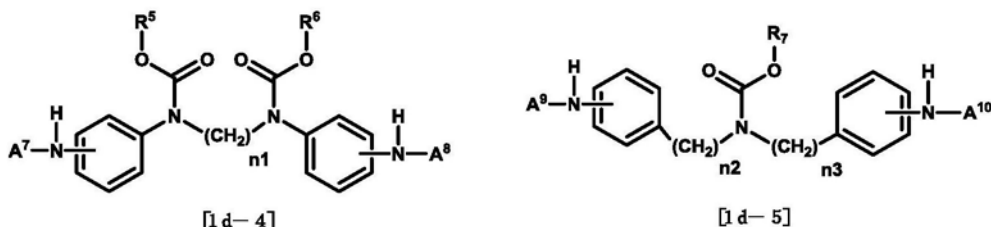
[0159] n、s和t表示1~4的整数。其中, 从原料获取性、合成容易度的观点出发, 分别优选为1~3, 更优选为1~2。

[0160] 式[1a-1]~式[1c-1]中, A¹~A⁶包括优选例在内均与式[1-1]的A¹和A²的定义相同。

[0161] 进而, 作为具体的二胺, 可列举出下述式[1d-1]~式[1d-9]的二胺。

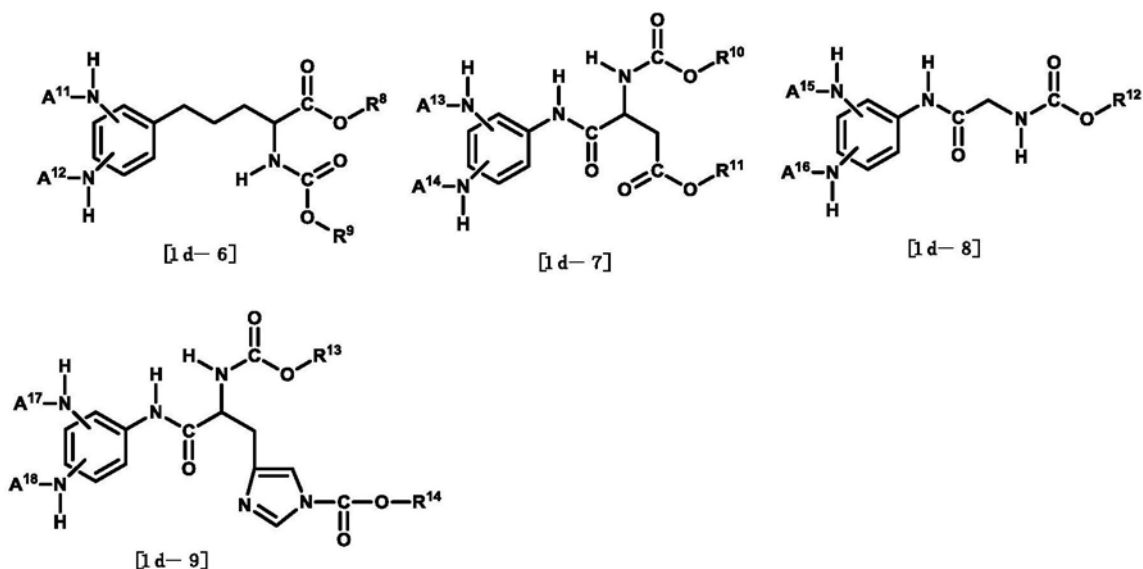


[0162]



[0163] 式[1d-1]~[1d-5]中, $R^1\sim R^7$ 各自独立地为选自由前述式[a-1]~式[a-6]组成的组中的至少1种。 $A^1\sim A^{10}$ 包括优选例在内均与式[1-1]的 A^1 和 A^2 的定义相同。

[0164]



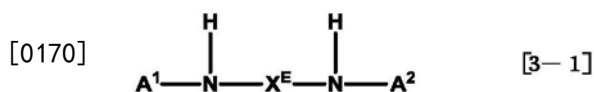
[0165] 式[1d-6]~式[1d-9]中, $R^8\sim R^{14}$ 各自独立地为选自由前述式[a-1]~式[a-6]组成的组中的至少1种。 $A^{11}\sim A^{18}$ 包括优选例在内均与式[1-1]的 A^1 和 A^2 的定义相同。

[0166] 作为本发明的特定二胺(1),优选使用选自由前述式[1d-1]~式[1d-5]所示的二胺组成的组中的至少1种。

[0167] 特定聚合物(A)中的特定二胺(1)优选为全部二胺成分100摩尔%中的5~40摩尔%。其中,优选为5~30摩尔%。更优选为5~20摩尔%。

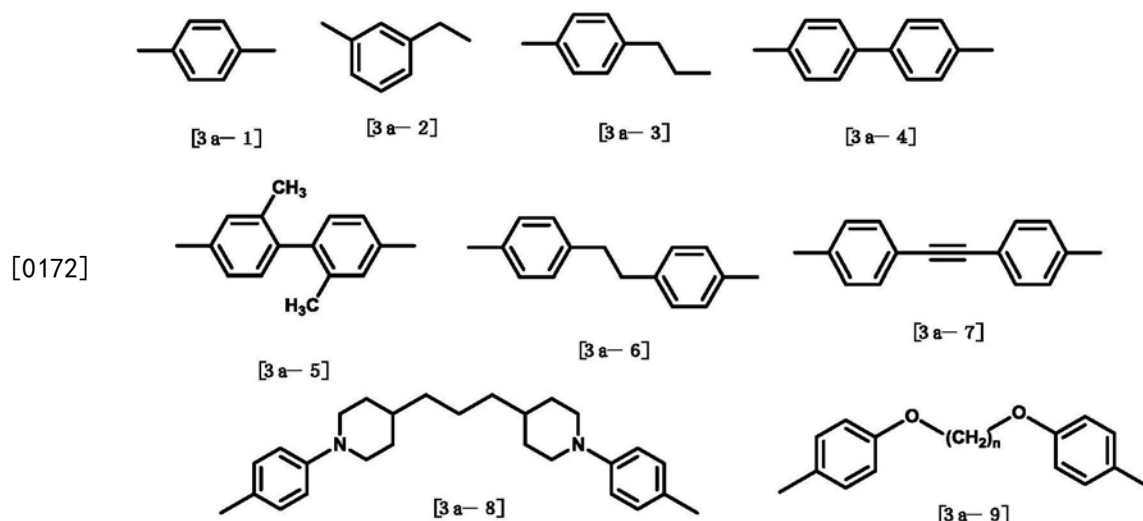
[0168] 特定二胺(1)也可以根据特定聚合物(A)在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性而使用1种或者混合使用2种以上。

[0169] 制造特定聚合物(A)时的二胺成分中,优选的是,在使用特定二胺(1)的同时,还使用下述式[3-1]所示的其它二胺(也称为特定的第2种二胺)。



[0170]

[0171] 式[3-1]中, X^E 为选自由下述式[3a-1]~式[3a-9]所示结构中的至少1个。



[0173] (式[3a-9]中,n表示1~5的整数。)

[0174] 式[3-1]中, A^1 和 A^2 各自独立地表示氢原子或碳数1~5的烷基。

[0175] 作为特定的第2种二胺,优选为式[3a-1]~式[3a-4]、式[3a-6]、式[3a-8]或式[3a-9]的二胺。更优选为式[3a-1]~式[3a-3]、式[3a-8]或式[3a-9]。特别优选为式[3a-1]、式[3a-2]或式[3a-9]。

[0176] 特定聚合物(A)中的特定的第2种二胺优选为所有二胺成分100摩尔%中的50~95摩尔%、更优选为60~95摩尔%、特别优选为80~95摩尔%。

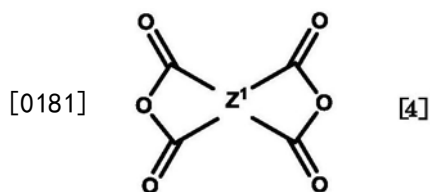
[0177] 特定的第2种二胺也可以根据特定聚合物(A)在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性使用1种或者混合使用2种以上。

[0178] 作为特定聚合物(A)和特定聚合物(B)的二胺成分,在不损害本发明效果的范围内,也可以在使用特定二胺(1)、特定二胺(2)和特定的第2种二胺的同时,使用其它的二胺(也称为其它二胺)。

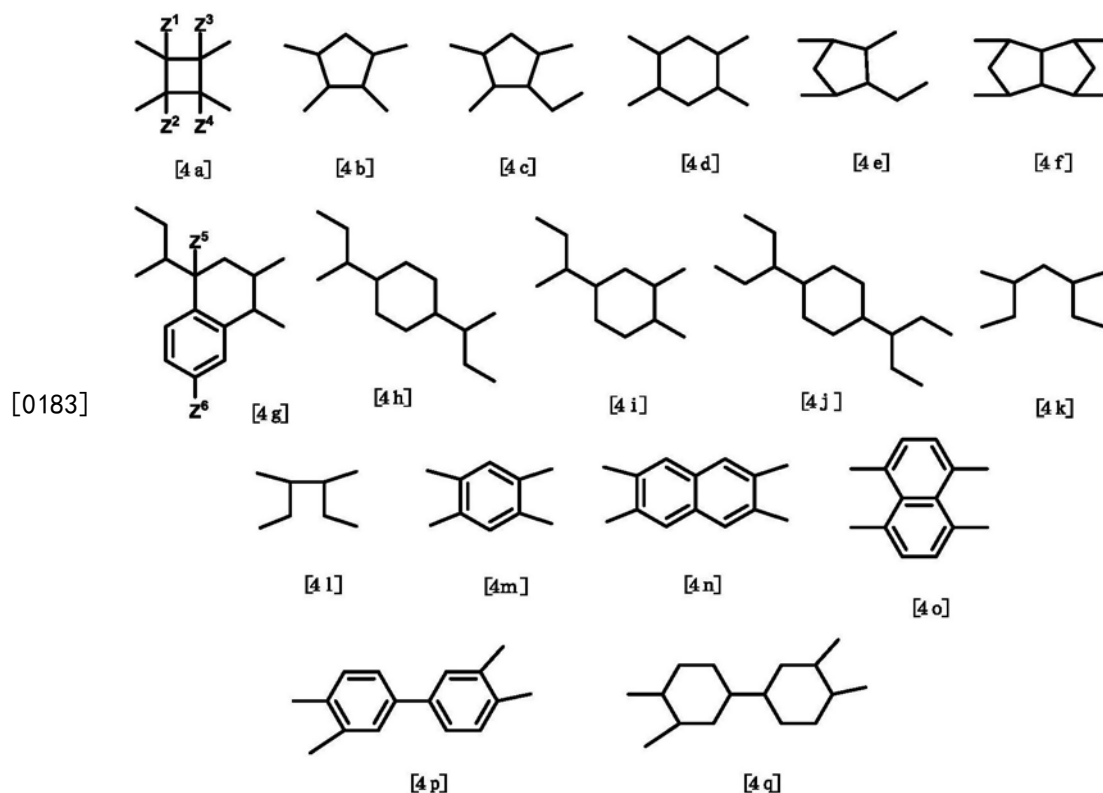
[0179] 作为其它二胺,可列举出2,4-二甲基间苯二胺、2,6-二氨基甲苯、间苯二胺、对苯二胺、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氟-4,4'-联苯、3,3'-三氟甲基-4,4'-二氨基联苯、3,4'-二氨基联苯、3,3'-二氨基联苯、2,2'-二氨基联苯、2,3'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氨基二苯基甲烷、2,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、2,2'-二氨基二苯基醚、2,3'-二氨基二苯基醚、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、4,4'-二氨基二苯基胺、3,3'-二氨基二苯基胺、3,4'-二氨基二苯基胺、2,2'-二氨基二苯基胺、2,3'-二氨基二苯基胺、N-甲基(4,4'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(3,3'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(3,4'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(2,2'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(2,3'-二氨基二苯基)胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、1,4-二氨基萘、2,2'-二氨基二苯甲酮、2,3'-二氨基二苯甲酮、1,5-二氨基萘、1,6-二氨基萘、1,7-二氨基萘、1,8-二氨基萘、2,5-二氨基萘、2,6-二氨基萘、2,7-二氨基萘、2,8-二氨基萘。

基萘、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷、1,2-双(3-氨基苯基)乙烷、1,3-双(4-氨基苯基)丙烷、1,3-双(3-氨基苯基)丙烷、1,4-双(4-氨基苯基)丁烷、1,4-双(3-氨基苯基)丁烷、双(3,5-二乙基-4-氨基苯基)甲烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,3-双(4-氨基苯基)苯、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、4,4'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,4'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,4'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,3'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,3'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、1,4-亚苯基双[(4-氨基苯基)甲酮]、1,4-亚苯基双[(3-氨基苯基)甲酮]、1,3-亚苯基双[(4-氨基苯基)甲酮]、1,3-亚苯基双[(3-氨基苯基)甲酮]、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、N,N'-(1,4-亚苯基)双(4-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,3-亚苯基)双(4-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,4-亚苯基)双(3-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,3-亚苯基)双(3-氨基苯甲酰胺)、N,N'-双(4-氨基苯基)对苯二甲胺、N,N'-双(3-氨基苯基)对苯二甲胺、N,N'-双(4-氨基苯基)间苯二甲胺、N,N'-双(3-氨基苯基)间苯二甲胺、9,10-双(4-氨基苯基)蒽、4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯基砜、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、1,3-双(4-氨基苯氧基)丙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)丁烷、1,4-双(3-氨基苯氧基)丁烷、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷、1,5-双(3-氨基苯氧基)戊烷、1,6-双(4-氨基苯氧基)己烷、1,6-双(3-氨基苯氧基)己烷、1,7-双(4-氨基苯氧基)庚烷、1,7-(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-(4-氨基苯氧基)癸烷、1,10-(3-氨基苯氧基)癸烷、1,11-(4-氨基苯氧基)十一烷、1,11-(3-氨基苯氧基)十一烷、1,12-(4-氨基苯氧基)十二烷、1,12-(3-氨基苯氧基)十二烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、或者这些氨基为仲氨基的二胺。其它二胺可以使用1种或者混合使用2种以上。

[0180] 作为用于制造特定聚合物(A)的四羧酸成分,优选为下述式[4]所示的四羧酸二酐。此时,不仅可以使式[4]所示的特定四羧酸二酐,还可以使用作为其四羧酸衍生物的四羧酸、四羧酸二卤化物、四羧酸二烷基酯或四羧酸二烷基酯二卤化物(也将四羧酸二酐及其衍生物统称为特定四羧酸成分)。



[0182] (式[4]中,Z表示选自由下述式[4a]~式[4q]组成的组中的至少1种。)

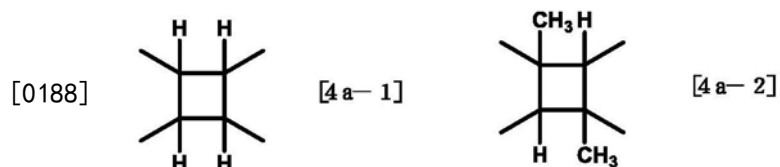


[0184] 式[4a]中, $Z^1 \sim Z^4$ 各自独立地表示氢原子、甲基、乙基、丙基、氯原子或苯环。

[0185] 式[4g]中, Z^5 和 Z^6 各自独立地表示氢原子或甲基。

[0186] 从合成容易度、制造聚合物时的聚合反应性容易度的观点出发, 式[4]中的 Z^1 为式[4a]、式[4c]~[4g]、式[4k]~式[4m]或式[4p], 更优选为式[4a]、式[4e]~式[4g]、式[4l]、式[4m]或式[4p]。特别优选为式[4a]、式[4e]、式[4f]、式[4l]、式[4m]或式[4p]。

[0187] 更具体而言, 优选为下述式[4a-1]或式[4a-2]。



[0189] 特定聚合物(A)和(B)中的特定四羧酸成分优选为全部四羧酸成分100摩尔%中的50~100摩尔%, 更优选为70~100摩尔%, 特别优选为80~100摩尔%。

[0190] 特定四羧酸成分也可以根据特定聚合物(A)在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性而使用1种或者混合使用2种以上。

[0191] 特定聚合物(A)的聚酰亚胺系聚合物中, 在不损害本发明效果的范围内, 也可以使用除了特定四羧酸成分之外的其它四羧酸成分。

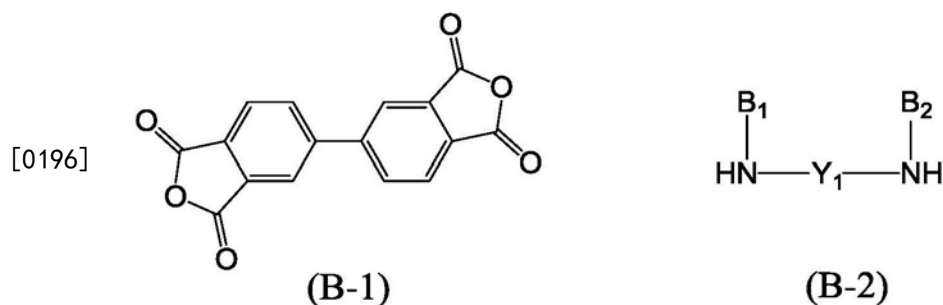
[0192] 作为其它的四羧酸成分, 可列举出下述的四羧酸化合物、四羧酸二酐、四羧酸二卤化物、四羧酸二烷基酯或四羧酸二烷基酯二卤化物。

[0193] 其它的四羧酸成分具体而言可列举出1,2,5,6-萘四羧酸、1,4,5,8-萘四羧酸、1,2,5,6-蒽四羧酸、3,3',4,4'-联苯四羧酸、2,3,3',4-联苯四羧酸、双(3,4-二羧基苯基)醚、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、双(3,4-二羧基苯基)砜、双(3,4-二羧基苯基)甲烷、2,2-双

(3,4-二羧基苯基)丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、双(3,4-二羧基苯基)二甲基硅烷、双(3,4-二羧基苯基)二苯基硅烷、2,3,4,5-吡啶四羧酸、2,6-双(3,4-二羧基苯基)吡啶、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸、3,4,9,10-茈四羧酸、1,3-二苯基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸等。其它的四羧酸成分可以使用1种或者混合使用2种以上。

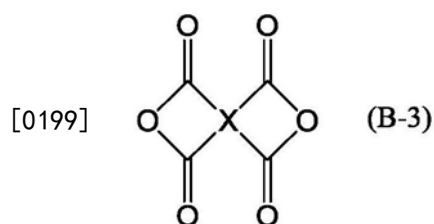
[0194] <特定聚合物(B)>

[0195] 本发明的液晶取向剂含有选自由聚酰胺酸和该聚酰胺酸的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少1种聚合物和有机溶剂,所述聚合物是通过包含下述式(B-1)所示的四羧酸二酐的四羧酸成分与包含下述式(B-2)所示的二胺的二胺成分的缩聚反应而得到的。



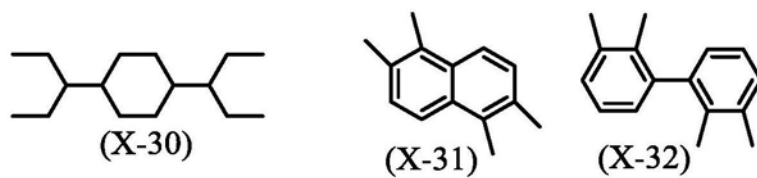
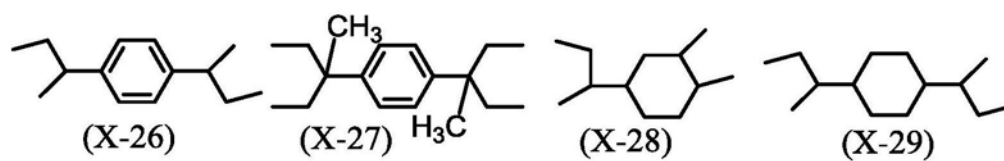
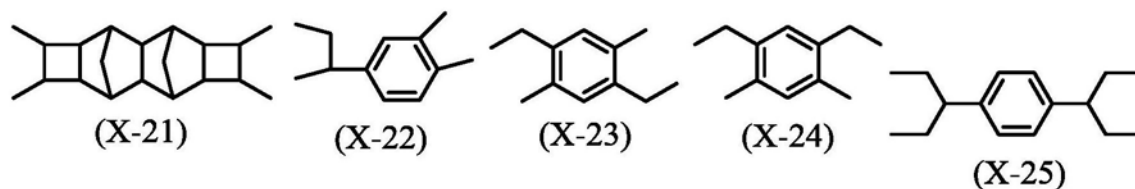
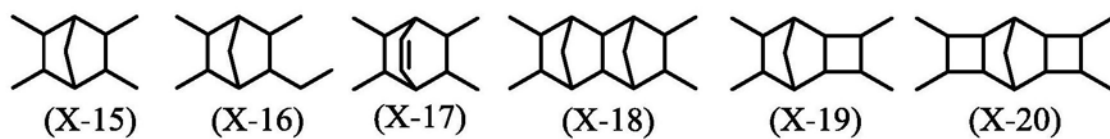
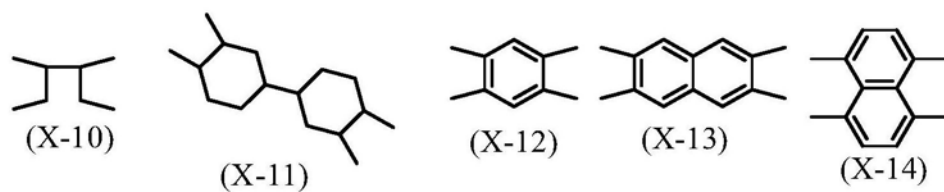
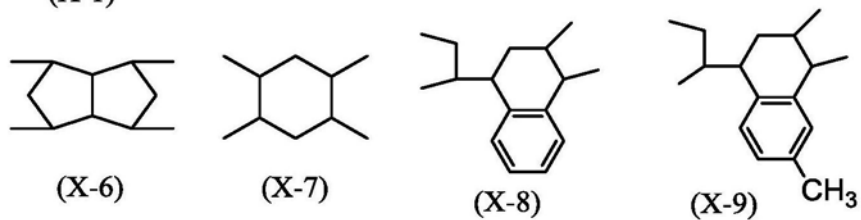
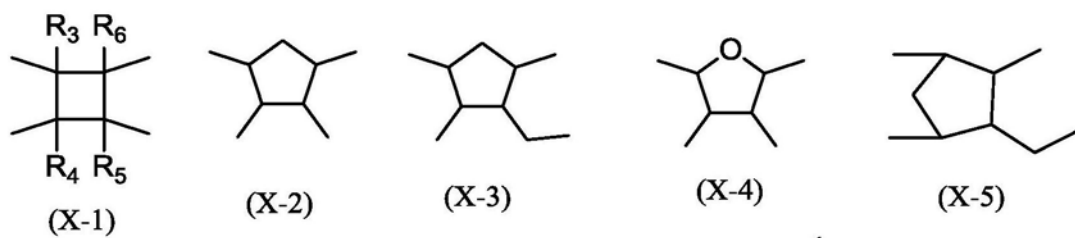
[0197] 式(B-1)所示的四羧酸二酐的比例过少时,无法获得本发明的效果。因此,式(B-1)所示的四羧酸二酐的比例相对于全部四羧酸二酐1摩尔优选为10~100摩尔%、更优选为30~100摩尔%、进一步优选为50~100摩尔%。

[0198] 液晶取向剂所含有的聚酰胺酸中,除了使用上述式(B-1)所示的四羧酸二酐之外,还可以使用下述式(B-3)所示的四羧酸二酐。

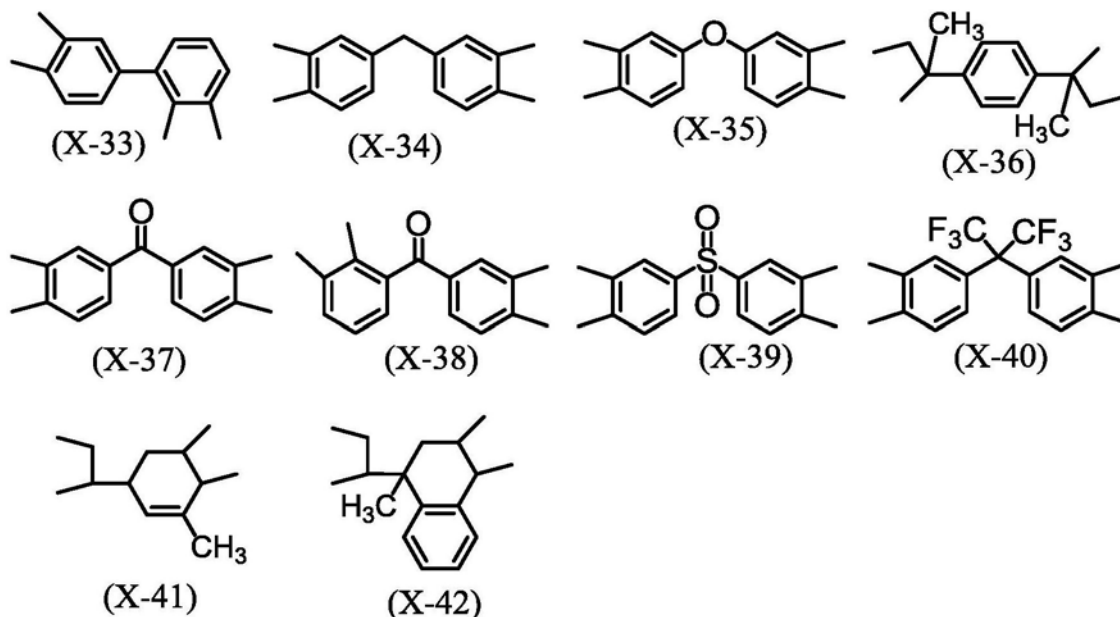


[0200] 式(B-3)中,X为四价有机基团,其结构没有特别限定。若列举出具体例,则可列举出下述式(X-1)~式(X-42)。

[0201]

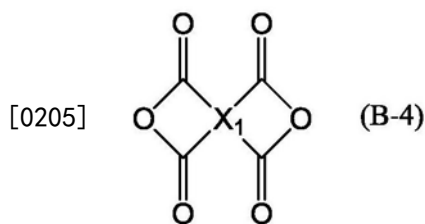


[0202]



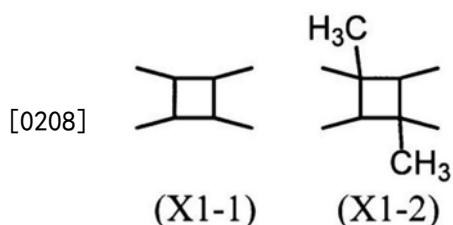
[0203] 式(X-1)中, $R_3 \sim R_6$ 各自独立地为氢原子、碳数1~6的烷基或苯基,更优选为氢原子或甲基。

[0204] 从化合物的获取性的观点出发,作为四羧酸二酐,优选为选自由下述式(B-4)所示的结构组成的组中的至少1种。



[0206] (式[B-4]中, X_1 为选自由上述式(X-1)~式(X-14)所示的结构组成的组中的至少1种。)

[0207] 由于能够进一步提高所得液晶取向膜的可靠性,因此,作为 X_1 ,优选为仅由上述式(X-1)~式(X-7)和式(X-11)之类的脂肪族基团构成的结构(任选包含氧原子),更优选为式(X-1)的结构。进而,为了显示良好的液晶取向性,作为 X_1 的结构,进一步优选为下述式(X1-1)或式(X1-2)。



[0209] 式(B-3)所示的四羧酸二酐的比例变多时,有可能损害本发明的效果,故不优选。因此,式(B-3)所示的四羧酸二酐的比例相对于全部四羧酸二酐1摩尔优选为0~90摩尔%、更优选为0~70摩尔%、进一步优选为0~50摩尔%。

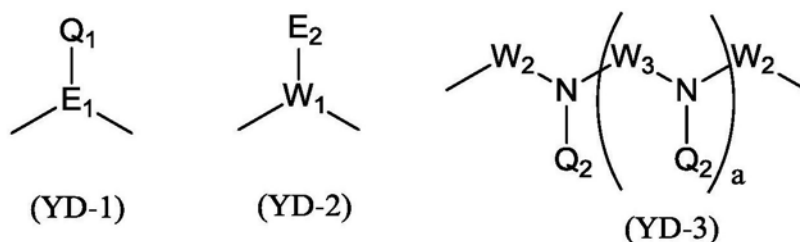
[0210] 式(B-2)中, Y_1 为具有选自由氨基、亚氨基和含氮杂环组成的组中的至少1种结构的二价有机基团, B_1 和 B_2 各自独立地为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烯基或碳数1

~10的炔基,这些基团任选具有取代基。

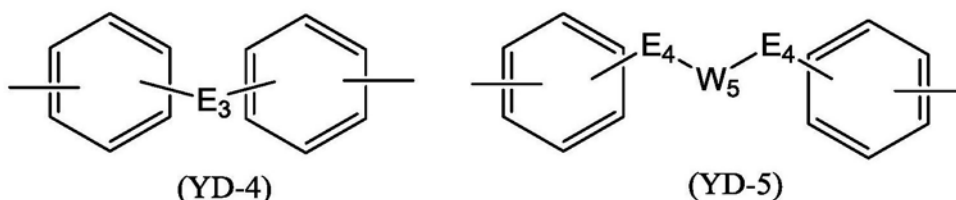
[0211] 关于这些基团,与前述式[1-1]中的 A^1 和 A^2 的定义相同,针对优选例也相同。

[0212] 通常,导入大体积的结构时,有可能使氨基的反应性、液晶取向性降低,因此,作为 B_1 和 B_2 ,更优选为氢原子或任选具有取代基的碳数1~5的烷基,特别优选为氢原子、甲基或乙基。

[0213] 作为式(B-2)中的 Y_1 ,只要具有选自由氨基、亚氨基和含氮杂环组成的组中的至少1种结构,则有机基团没有特别限定。作为具体例,可列举出下述式(YD-1)~式(YD-5)所示的具有选自由氨基、亚氨基和含氮杂环组成的组中的至少1种结构的二价有机基团。



[0214]



[0215] 式(YD-1)中, E_1 为碳数3~15的含氮原子杂环, Q_1 为氢原子或任选具有取代基的碳数1~20的烃基。

[0216] 式(YD-2)中, W_1 为碳数1~10的烃基, E_2 为具有含氮原子杂环的碳数3~15的1价有机基团、或者被碳数1~6的脂肪族基取代的二取代氨基。

[0217] 式(YD-3)中, W_2 为碳数6~15且具有1~2个苯环的二价有机基团, W_3 为碳数2~5的亚烷基或亚联苯基, Q_2 为氢原子、碳数1~5的烷基或苯环, a 为0~1的整数。

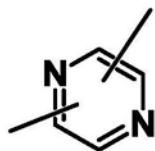
[0218] 式(YD-4)中, E_3 为碳数3~15的含氮原子杂环。

[0219] 式(YD-5)中, E_4 为碳数3~15的含氮原子杂环, W_5 为碳数2~5的亚烷基。

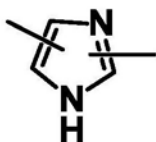
[0220] 作为式(YD-1)、式(YD-2)、式(YD-4)和式(YD-5)中的 E_1 、 E_2 、 E_3 和 E_4 的碳数3~15的含氮原子杂环,只要是公知的结构就没有特别限定。其中,可列举出吡咯烷、吡咯、咪唑、吡唑、噁唑、噻唑、哌啶、哌嗪、吡啶、吡嗪、吡啶、苯并咪唑、喹啉、异喹啉等,更优选为哌嗪、哌啶、吡啶、苯并咪唑、咪唑、呋唑或吡啶。

[0221] 进而,作为式(B-2)中的 Y_1 的具体例,可列举出下述式(YD-6)~式(YD-21)所示的具有氮原子的二价有机基团。由于能够抑制由交流驱动导致的电荷蓄积,因此,更优选为式(YD-14)~式(YD-21),特别优选为式(YD-14)或式(YD-18)。

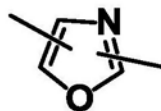
[0222]



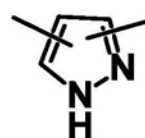
(YD-6)



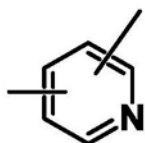
(YD-7)



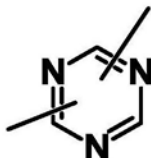
(YD-8)



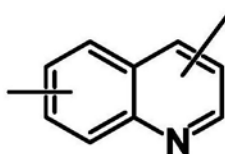
(YD-9)



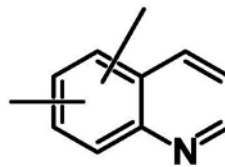
(YD-10)



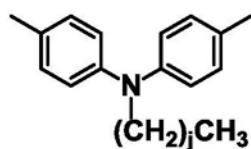
(YD-11)



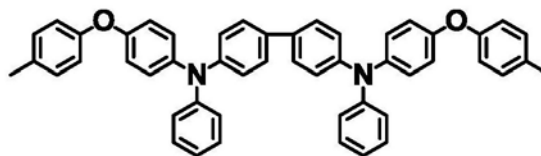
(YD-12)



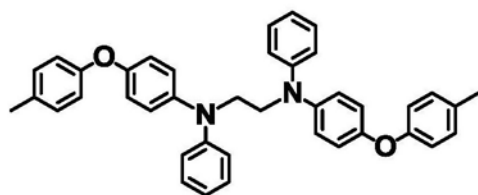
(YD-13)



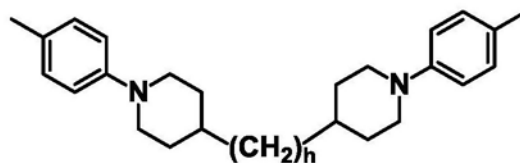
(YD-14)



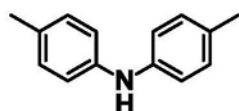
(YD-15)



(YD-16)



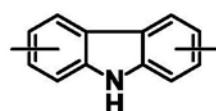
(YD-17)



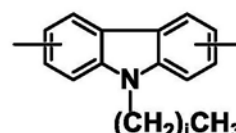
(YD-18)



(YD-19)



(YD-20)



(YD-21)

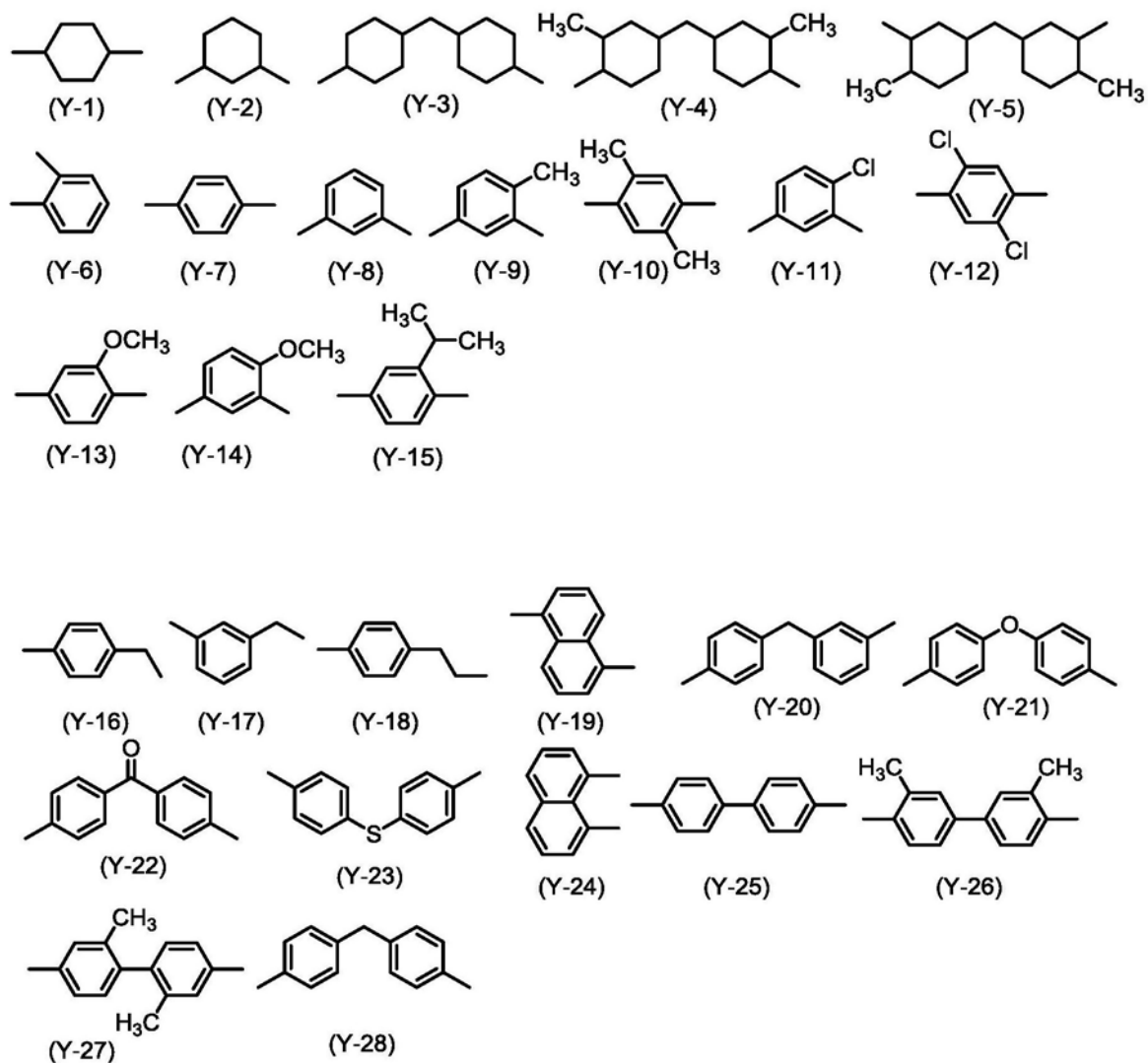
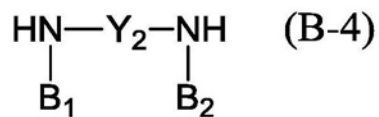
[0223] 式(YD-17)中, h 为 1~3 的整数, 式(YD-14)和式(YD-21)中, j 为 0~3 的整数。

[0224] 本发明的聚酰胺酸和该聚酰胺酸的酰亚胺化聚合物中的式(B-2)所示的二胺的比例相对于全部二胺 1 摩尔优选为 10~100 摩尔%、更优选为 30~100 摩尔%、进一步优选为 50~100 摩尔%。

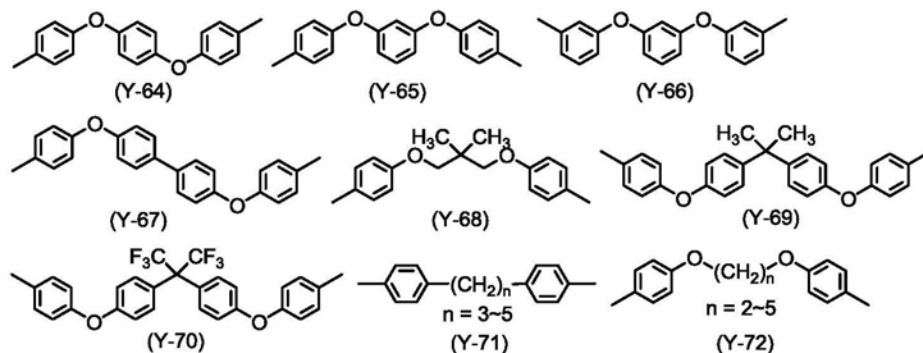
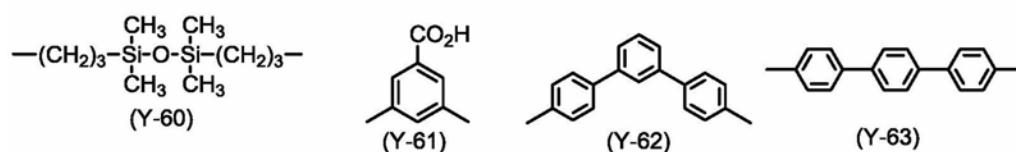
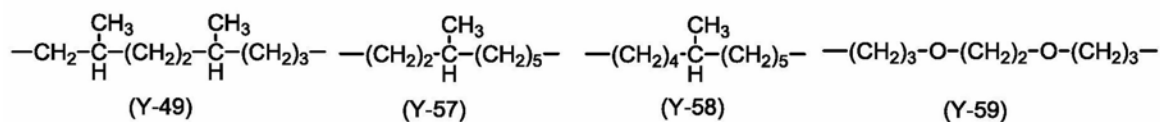
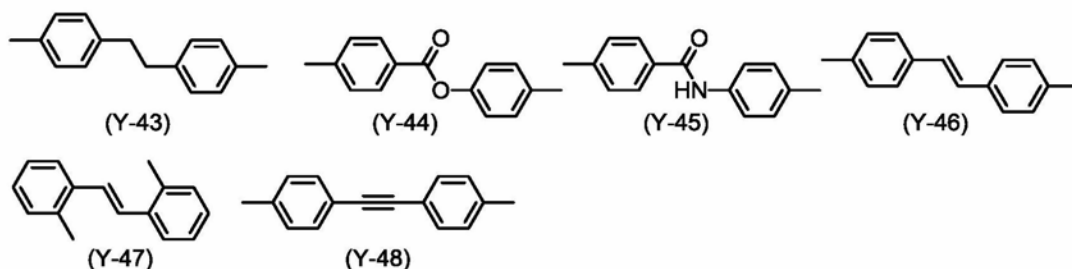
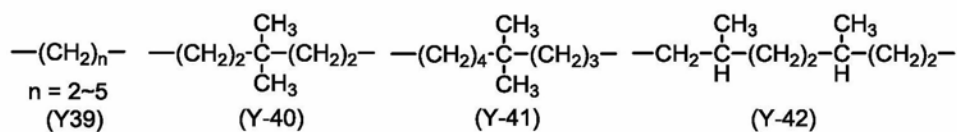
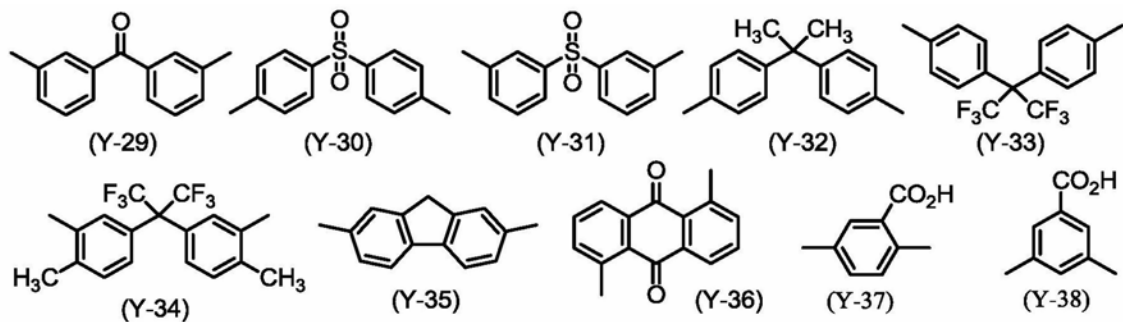
[0225] 本发明的液晶取向剂所含有的聚酰胺酸中, 除了使用上述式(B-2)所示的二胺之外, 还可以使用下述式(B-5)所示的二胺。

[0226] 下述式(B-5)中的 Y_2 为二价有机基团, 其结构没有特别限定, 可以混合存在有兩種以上。若例示出具体例, 则可列举出下述式(Y-1)~式(Y-76)所示结构的二价有机基团。下述式(B-5)中的 B_1 和 B_2 包括优选例在内均与式(B-2)的 B_1 和 B_2 的定义相同。

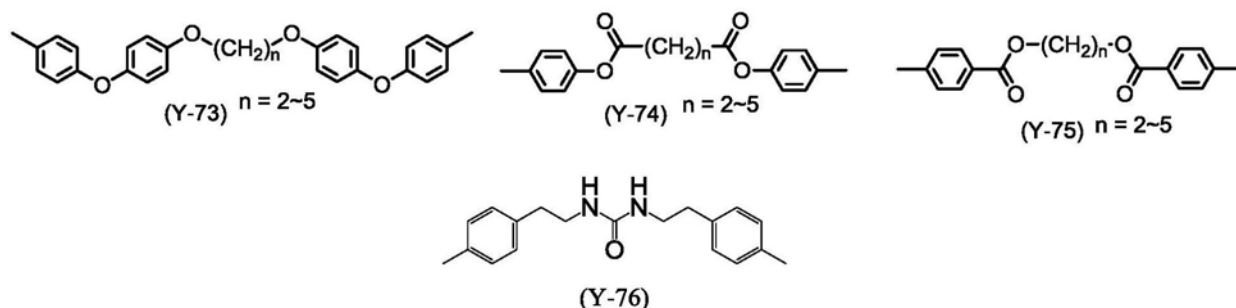
[0227]



[0228]



[0229]



[0230] 其中,为了得到良好的液晶取向性,优选为线性高的二胺,优选为作为Y₂而具有式(Y-7)、式(Y-21)~式(Y-23)、式(Y-25)~式(Y-27)、式(Y-43)~式(Y-46)、式(Y-48)、式(Y-63)、式(Y-71)或式(Y-73)~式(Y-76)所示的二价有机基团的二胺。

[0231] 式(B-5)所示的二胺的比例变多时,有可能损害本发明的效果,故不优选。因此,式(B-5)所示的二胺的比例相对于全部二胺1摩尔优选为0~90摩尔%、更优选为0~70摩尔%、进一步优选为0~50摩尔%。

[0232] <特定聚合物(A)和特定聚合物(B)的制造方法>

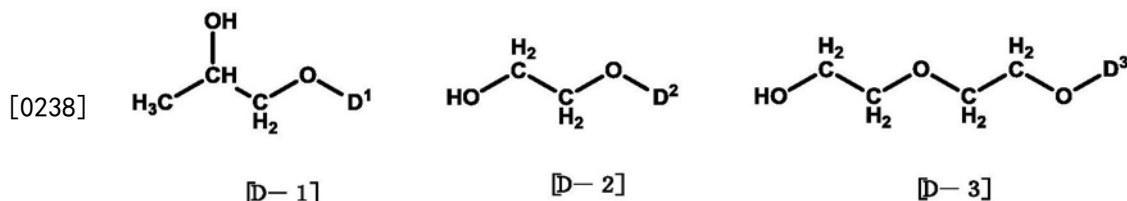
[0233] 本发明中,用于制造特定聚合物(A)和特定聚合物(B)的方法没有特别限定。通常使二胺成分与四羧酸成分反应而得到。一般来说,可列举出:使选自四羧酸二酐及其四羧酸的衍生物组成的组中的至少1种四羧酸成分与包含1种或多种二胺的二胺成分反应而得到聚酰胺酸的方法。具体而言,可以使用如下方法:使四羧酸二酐与伯二胺或仲二胺缩聚而得到聚酰胺酸的方法、使四羧酸与伯二胺或仲二胺发生脱水缩聚反应而得到聚酰胺酸的方法、或者使四羧酸二卤化物与伯二胺或仲二胺缩聚而得到聚酰胺酸的方法。

[0234] 为了得到聚酰胺酸烷基酯,可以使用如下方法:使对羧酸基进行二烷基酯化而得到的四羧酸与伯二胺或仲二胺缩聚的方法、使对羧酸基进行二烷基酯化而得到的四羧酸二卤化物与伯二胺或仲二胺缩聚的方法、或者将聚酰胺酸的羧基转换成酯的方法。

[0235] 为了获得聚酰亚胺,可以使用使前述聚酰胺酸或聚酰胺酸烷基酯闭环而制成聚酰亚胺的方法。

[0236] 二胺成分与四羧酸成分的反应通常在溶剂中进行。作为此时使用的溶剂,只要是溶解所生成的聚酰亚胺前体的溶剂就没有特别限定。下述列举出反应所用的溶剂的具体例,但不限于这些例子。

[0237] 例如,可列举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮或γ-丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜或1,3-二甲基咪唑啉酮。另外,聚酰亚胺前体的溶剂溶解性高时,可以使用甲乙酮、环己酮、环戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、或者下述式[D-1]~式[D-3]所示的溶剂。



[0239] (式[D-1]中,D¹表示碳数1~3的烷基,式[D-2]中,D²表示碳数1~3的烷基,式[D-3]中,D³表示碳数1~4的烷基。)

[0240] 这些溶剂可以单独使用,也可以混合使用。进而,即使是不溶解聚酰亚胺前体的溶剂,在所生成的聚酰亚胺前体不会析出的范围内,也可以混合至前述溶剂中使用。另外,溶剂中的水分会阻碍聚合反应、还成为使生成的聚酰亚胺前体水解的原因,因此溶剂优选在脱水干燥后使用。

[0241] 使二胺成分与四羧酸成分在溶剂中反应时,可列举出如下方法:搅拌使二胺成分分散或溶解于溶剂而成的溶液,直接添加四羧酸成分或者使其分散或溶解至溶剂后再添加的方法;反之,向使四羧酸成分分散或溶解于溶剂而成的溶液中添加二胺成分的方法;交替地添加二胺成分和四羧酸成分的方法等,可以使用这些中的任意方法。另外,分别使用多种二胺成分或四羧酸成分并使其反应时,可以在预先混合了的状态下发生反应,也可以分别依次反应,还可以是单独反应而成的低分子量体发生混合反应而制成聚合物。

[0242] 此时的聚合温度可以选择 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 中的任意温度,优选为 $-5\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0243] 另外,反应可以以任意浓度来进行,但浓度过低时,难以获得高分子量的聚合物,浓度过高时,反应液的粘性变得过高、难以均匀搅拌。因此,优选为 $1\sim 50$ 质量%、更优选为 $5\sim 30$ 质量%。反应初期以高浓度进行,其后可以追加溶剂。

[0244] 聚酰亚胺前体的聚合反应中,二胺成分的总摩尔数与四羧酸成分的总摩尔数之比优选为 $0.8\sim 1.2$ 。与通常的缩聚反应同样地,该摩尔比越接近 1.0 ,则生成的聚酰亚胺前体的分子量变得越大。

[0245] 聚酰亚胺是使前述聚酰亚胺前体闭环而得到的聚酰亚胺,该聚酰亚胺中,酰胺酸基的闭环率(也称为酰亚胺化率)不一定需要是 100% ,可以根据用途、目的来任意调整。

[0246] 作为使聚酰亚胺前体进行酰亚胺化的方法,可列举出:将聚酰亚胺前体的溶液直接加热的热酰亚胺化、或者向聚酰亚胺前体的溶液中添加催化剂的催化酰亚胺化。

[0247] 使聚酰亚胺前体在溶液中进行热酰亚胺化时的温度为 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $120\sim 250^{\circ}\text{C}$,优选的是,一边将酰亚胺化反应中生成的水排出至体系外,一边进行热酰亚胺化的方法。

[0248] 聚酰亚胺前体的催化酰亚胺化可以通过向聚酰亚胺前体的溶液中添加碱性催化剂和酸酐,以 $-20\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、优选以 $0\sim 180^{\circ}\text{C}$ 搅拌来进行。

[0249] 碱性催化剂的量为酰胺酸基的 $0.5\sim 30$ 摩尔倍、优选为 $2\sim 20$ 摩尔倍,酸酐的量为酰胺酸基的 $1\sim 50$ 摩尔倍、优选为 $3\sim 30$ 摩尔倍。

[0250] 作为碱性催化剂,可列举出吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等。其中,吡啶具有适于推进反应的碱性,故而优选。

[0251] 作为酸酐,可列举出醋酸酐、苯偏三酸酐、苯均四酸酐等。其中,使用醋酸酐时,反应结束后的精制变得容易,故而优选。

[0252] 基于催化酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调整催化剂量和反应温度、反应时间来控制。

[0253] 从聚酰亚胺前体或聚酰亚胺的反应溶液中回收所生成的聚酰亚胺前体或聚酰亚胺时,可以将反应溶液投入至溶剂中使其沉淀。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、甲乙酮、甲基异丁基酮、甲苯、苯、水等。投入至溶剂而使其沉淀的聚合物在过滤回收后,可以在常压或减压下进行常温干燥或加热干燥。另外,将使沉淀回收的聚合物再次溶解于溶剂并进行再沉淀回收的操作重复 $2\sim 10$ 次时,能够

减少聚合物中的杂质。作为此时的溶剂,可列举出例如醇类、酮类、烃等。使用选自这些之中的3种以上溶剂时,精制效率进一步提高,故而优选。

[0254] 本发明中,特定聚合物(A)和(B)优选使用聚酰胺酸烷基酯。

[0255] 将用于制造本发明的聚酰胺酸烷基酯的更具体方法示于下述(1)~(3)。

[0256] (1)通过聚酰胺酸的酯化反应进行制造的方法

[0257] 由二胺成分和四羧酸成分制造聚酰胺酸,对其羧基(COOH基)进行化学反应、即酯化反应,从而制造聚酰胺酸烷基酯的方法。

[0258] 酯化反应是使聚酰胺酸与酯化剂在溶剂的存在下以 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ (优选以 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$)反应30分钟~24小时(优选反应1~4小时)的方法。

[0259] 作为前述酯化剂,优选为能够在酯化反应后容易去除的酯化剂,可列举出N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二乙基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二丙基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二新戊基丁基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二叔丁基缩醛、1-甲基-3-对甲苯基三氮烯、1-乙基-3-对甲苯基三氮烯、1-丙基-3-对甲苯基三氮烯、4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基氯化吗啉等。酯化剂的用量相对于聚酰胺酸的重复单元1摩尔优选为2~6摩尔当量。其中,优选为2~4摩尔当量。

[0260] 作为前述酯化反应中使用的溶剂,从聚酰胺酸在溶剂中的溶解性的观点出发,可列举出前述二胺成分与四羧酸成分的反应中使用的溶剂。其中,优选为N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯。这些溶剂可以使用1种或混合使用2种以上。

[0261] 前述酯化反应中,从聚酰胺酸不易析出的观点出发,溶剂中的聚酰胺酸的浓度优选为1~30质量%。其中,优选为5~20质量%。

[0262] (2)通过二胺成分与四羧酸二酯二氯化物的反应进行制造的方法

[0263] 具体而言,是使二胺成分与四羧酸二酯二氯化物在碱和溶剂的存在下以 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ (优选以 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$)反应30分钟~24小时(优选为1~4小时)的方法。

[0264] 碱可以使用吡啶、三乙胺、4-二甲氨基吡啶等。其中,由于反应会温和地进行,因此优选为吡啶。碱的用量优选为能够在反应后容易去除的量,相对于四羧酸二酯二氯化物,优选为2~4倍摩尔。其中,更优选为2~3倍摩尔。

[0265] 关于溶剂,从所得聚合物、即聚酰胺酸烷基酯在溶剂中的溶解性的观点出发,可列举出前述二胺成分与四羧酸成分的反应中使用的溶剂。其中,优选为N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯。这些溶剂可以使用1种或混合使用2种以上。

[0266] 从聚酰胺酸烷基酯不易析出的观点出发,反应的溶剂中的聚酰胺酸烷基酯的浓度优选为1~30质量%。其中,优选为5~20质量%。另外,为了防止四羧酸二酯二氯化物的水解,用于制作聚酰胺酸烷基酯的溶剂优选尽可能进行了脱水。进而,优选的是,反应在氮气气氛中进行,从而防止大气混入。

[0267] (3)通过二胺成分与四羧酸二酯的反应进行制造的方法

[0268] 具体而言,是使二胺成分与四羧酸二酯在缩合剂、碱和溶剂的存在下以 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ (优选以 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$)进行30分钟~24小时(优选3~15小时)的缩聚反应的方法。

[0269] 缩合剂可以使用亚磷酸三苯酯、二环己基碳二亚胺、1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)

碳二亚胺盐酸盐、N,N'-羰基二咪唑、二甲氧基-1,3,5-三吡嗪甲基吗啉鎓、O-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸酯、O-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸酯、(2,3-二氢-2-硫代-3-苯并噁唑基)膦酸二苯基等。缩合剂的用量相对于四羧酸二酯优选为2~3倍摩尔,特别优选为2~2.5倍摩尔。

[0270] 碱可以使用吡啶、三乙胺等叔胺。碱的用量优选为能够在缩聚反应后容易去除的量,相对于二胺成分优选为2~4倍摩尔,更优选为2~3倍摩尔。

[0271] 从所得聚合物、即聚酰胺酸烷基酯在溶剂中的溶解性的观点出发,缩聚反应中使用的溶剂可列举出前述二胺成分与四羧酸成分的反应中使用的溶剂。其中,优选为N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯。这些溶剂可以使用1种或混合使用2种以上。

[0272] 另外,缩聚反应中,通过添加路易斯酸作为添加剂,反应会有效地进行。作为路易斯酸,优选为氯化锂、溴化锂等卤化锂。路易斯酸的用量相对于二胺成分优选为0.1~10倍摩尔。其中,优选为2.0~3.0倍摩尔。

[0273] 从利用上述方法(1)~(3)得到的聚酰胺酸烷基酯的溶液中回收聚酰胺酸烷基酯时,可以将反应溶液投入至溶剂而使其沉淀。作为沉淀中使用的溶剂,可列举出水、甲醇、乙醇、2-丙醇、己烷、丁基溶纤剂、丙酮、甲苯等。为了去除前述使用的添加剂、催化剂类,投入至溶剂而使其沉淀的聚合物优选使用上述溶剂进行多次清洗操作。过滤回收后,聚合物可以在常压或减压下进行常温干燥或加热干燥。另外,将使沉淀回收的聚合物再次溶解于溶剂并进行再沉淀回收的操作重复2次~10次,能够减少聚合物中的杂质。

[0274] 聚酰胺酸烷基酯优选利用前述方法(1)或(2)来制造。

[0275] <液晶取向剂>

[0276] 本发明的液晶取向剂是用于形成液晶取向膜(也称为树脂覆膜)的涂布溶液,其含有特定聚合物(A)、特定聚合物(B)和有机溶剂。

[0277] 液晶取向剂中的特定聚合物(B)的比例相对于特定聚合物(A) 100质量份优选为10~900质量份。其中,优选为25~400质量份,更优选为40~250质量份。最优选为60~160质量份。

[0278] 本发明的液晶取向剂中的所有聚合物成分可以均是本发明的特定聚合物(A)和(B),也可以混合有除此之外的其它聚合物。作为除此之外的聚合物,可列举出不具有特定结构(1A)、特定结构(1B)和特定结构(2)的聚酰亚胺前体和聚酰亚胺。进而,还可列举出纤维素系聚合物、丙烯酸类聚合物、甲基丙烯酸类聚合物、聚苯乙烯、聚酰胺或聚硅氧烷等。此时,除此之外的其它聚合物的含量相对于特定聚合物(A)和(B)的合计100质量份为0.5~15质量份。其中,优选为1~10质量份。

[0279] 另外,液晶取向剂中的有机溶剂的含量优选为70~99.9质量%。该含量可根据液晶取向剂的涂布方法、液晶取向膜的目标膜厚来适当变更。

[0280] 液晶取向剂中使用的有机溶剂若含有会溶解特定聚合物(A)和特定聚合物(B)的溶剂(也称为良溶剂)就没有特别限定。下述列举出良溶剂的具体例,但不限于这些例子。

[0281] 例如可列举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、1,3-二甲基咪唑啉酮、甲乙酮、环己酮、环戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮等。

[0282] 其中,优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯。

[0283] 进而,特定聚合物(A)和特定聚合物(B)在溶剂中的溶解性高时,优选使用前述式[D-1]~式[D-3]所示的溶剂。

[0284] 本发明的液晶取向剂中的良溶剂优选为液晶取向剂中包含的溶剂整体的20~99质量%。其中,优选为20~90质量%。更优选为30~80质量%。

[0285] 本发明的液晶取向剂中,在不损害本发明效果的范围内,可以使用使涂布液晶取向剂时的液晶取向膜的涂膜性、表面平滑性提高的溶剂(也称为不良溶剂)。下述列举出不良溶剂的具体例,但不限于这些例子。

[0286] 例如可列举出乙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、叔戊醇、3-甲基-2-丁醇、新戊醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、环己醇、1-甲基环己醇、2-甲基环己醇、3-甲基环己醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二丙醚、二丁醚、二己醚、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、1,2-丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二丁醚、2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、2-庚酮、4-庚酮、3-乙氧基丁基乙酸酯、1-甲基戊基乙酸酯、2-乙基丁基乙酸酯、2-乙基己基乙酸酯、乙二醇单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、乙二醇单丁醚、乙二醇单异戊醚、乙二醇单己醚、2-(己氧基)乙醇、糠醇、二乙二醇、丙二醇、丙二醇单丁醚、1-(丁氧基乙氧基)丙醇、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、三丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇二乙醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基乙酸酯、二乙二醇乙酸酯、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸丙二醇单乙醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲基乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯、前述式[D-1]~[D-3]所示的溶剂等。

[0287] 其中,优选使用1-己醇、环己醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚或二丙二醇二甲醚。

[0288] 这些不良溶剂优选为液晶取向剂中包含的溶剂整体的1~80质量%。其中,优选为10~80质量%。更优选为20~70质量%。

[0289] 本发明的液晶取向剂中优选含有如下交联性化合物:具有环氧基、异氰酸酯基、氧杂环丁基或环碳酸酯基的交联性化合物;具有选自羟基、羟基烷基和低级烷氧基烷基组成的组中的至少1种取代基的交联性化合物;或者,具有聚合性不饱和键的交联性化合物。这些取代基、聚合性不饱和键需要在交联性化合物中存在2个以上。

[0290] 作为具有环氧基或异氰酸酯基的交联性化合物,可列举出双酚丙酮缩水甘油醚、苯酚酚醛清漆环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂、三缩水甘油基异氰脲酸酯、四缩水甘油基氨基联苯、四缩水甘油基间苯二甲胺、四缩水甘油基-1,3-双(氨基乙基)环己烷、四苯基缩水甘油醚乙烷、三苯基缩水甘油醚乙烷、双酚六氟乙酰基二缩水甘油醚、1,3-双(1-(2,3-环

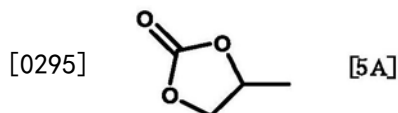
氧丙氧基)-1-三氟甲基-2,2,2-三氟甲基)苯、4,4-双(2,3-环氧丙氧基)八氟联苯、三缩水甘油基对氨基苯酚、四缩水甘油基间苯二甲胺、2-(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)-2-(4-(1,1-双(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)乙基)苯基)丙烷、1,3-双(4-(1-(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)-1-(4-(1-(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)-1-甲基乙基)苯基)乙基)苯氧基)-2-丙醇等。

[0291] 具有氧杂环丁基的交联性化合物是具有至少2个下述式[4A]所示的氧杂环丁基的交联性化合物。



[0293] 具体而言,可列举出国际公开公报W02011/132751(2011.10.27公开)的58~59页所公开的式[4a]~[4k]所示的交联性化合物。

[0294] 作为具有环碳酸酯基的交联性化合物,为具有至少2个下述式[5A]所示的环碳酸酯基的交联性化合物。



[0296] 具体而言,可列举出国际公开公报W02012/014898(2012.2.2公开)的76~82页所公开的式[5-1]~[5-42]所示的交联性化合物。

[0297] 作为具有选自羟基和烷氧基组成的组中的至少1种取代基的交联性化合物,例如可列举出具有羟基或烷氧基的氨基树脂,例如密胺树脂、脲树脂、胍胺树脂、甘脲-甲醛树脂、琥珀酰胺-甲醛树脂、乙撑脲-甲醛树脂等。具体而言,可以使用氨基的氢原子被羟甲基和/或烷氧基甲基取代的密胺衍生物、苯并胍胺衍生物、或者甘脲。该密胺衍生物或苯并胍胺衍生物可以以二聚体或三聚体的形式存在。它们优选每1个三嗪环具有平均3个以上且6个以下的羟甲基或烷氧基甲基。

[0298] 作为这种密胺衍生物或苯并胍胺衍生物的例子,可列举出市售品的每1个三嗪环取代有平均3.7个甲氧基甲基的MX-750、每1个三嗪环取代有平均5.8个甲氧基甲基的MW-30(以上为三和化学株式会社制),CYMEL 300、301、303、350、370、771、325、327、703、712等甲氧基甲基化密胺;CYMEL 235、236、238、212、253、254等甲氧基甲基化丁氧基甲基化密胺;CYMEL 506、508等丁氧基甲基化密胺;CYMEL 1141之类的含羧基的甲氧基甲基化异丁氧基甲基化密胺;CYMEL 1123之类的甲氧基甲基化乙氧基甲基化苯并胍胺;CYMEL 1123-10之类的甲氧基甲基化丁氧基甲基化苯并胍胺;CYMEL 1128之类的丁氧基甲基化苯并胍胺;CYMEL 1125-80之类的含羧基的甲氧基甲基化乙氧基甲基化苯并胍胺(以上为Mitsui Cytec Ltd制)等。

[0299] 另外,作为甘脲的例子,可列举出CYMEL 1170之类的丁氧基甲基化甘脲、CYMEL 1172之类的羟甲基化甘脲等、Powder link 1174之类的甲氧基羟甲基化甘脲等。

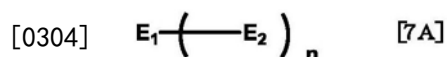
[0300] 作为具有羟基或烷氧基的苯或苯酚性化合物,例如可列举出1,3,5-三(甲氧基甲基)苯、1,2,4-三(异丙氧基甲基)苯、1,4-双(仲丁氧基甲基)苯、2,6-二羟基甲基对叔丁基苯酚等。

[0301] 更具体而言,可列举出国际公开公报W02011/132751.(2011.10.27公开)的62~66

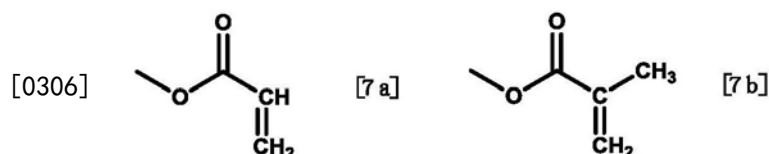
页所公开的、式[6-1]～[6-48]所示的交联性化合物。

[0302] 作为具有聚合性不饱和键的交联性化合物,例如可列举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙氧基三羟甲基丙烷、甘油聚缩水甘油醚聚(甲基)丙烯酸酯等分子内具有3个聚合性不饱和基团的交联性化合物;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷双酚型二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等分子内具有2个聚合性不饱和基团的交联性化合物;(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、2-苯氧基-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、3-氯-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等分子内具有1个聚合性不饱和基的交联性化合物等。

[0303] 进而,也可以使用下述式[7A]所示的化合物。



[0305] (式[7A]中,E₁表示选自由环己烷环、双环己烷环、苯环、联苯环、三联苯环、萘环、芴环、蒽环和菲环组成的组中的至少1种环,E₂表示选自由下述式[7a]和[7b]组成的组中的至少1种基团,n表示1~4的整数。)



[0307] 上述化合物是交联性化合物的一例,但不限于它们。

[0308] 另外,本发明的液晶取向剂中使用的交联性化合物可以是1种,也可以组合2种以上。

[0309] 交联性化合物的含量相对于全部聚合物成分100质量份优选为0.1~150质量份。其中,为了使交联反应推进而表现出目标效果,相对于全部聚合物成分100质量份,优选为0.1~100质量份。更优选为1~50质量份。

[0310] 液晶取向剂中,在不损害本发明效果的范围内,可以含有使涂布液晶取向剂时的液晶取向膜的膜厚均匀性、表面平滑性提高的化合物。

[0311] 作为使液晶取向膜的膜厚均匀性、表面平滑性提高的化合物,可列举出氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂、非离子系表面活性剂等。

[0312] 更具体而言,例如可列举出Eftop EF301、EF303、EF352(以上,Tohkem products Corporation制);Megafac F171、F173、R-30(以上,大日本油墨株式会社制);Fluorad FC430、FC431(以上,Sumitomo 3M Limited制);AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(以上,旭硝子株式会社制)等。

[0313] 这些表面活性剂的使用比例相对于液晶取向剂中含有的全部聚合物成分100质量

份优选为0.01~2质量份、更优选为0.01~1质量份。

[0314] 进而,本发明的液晶取向剂中,作为促进液晶取向膜中的电荷移动、促进元件脱电荷的化合物,也可以添加国际公开公报W02011/132751(2011.10.27公开)的69~73页所公开的、式[M1]~[M156]所示的含氮杂环胺化合物。该胺化合物可以直接添加至液晶取向剂,优选使用适当的溶剂制成浓度为0.1~10质量%、优选为1~7质量%的溶液后再添加。作为这些溶剂,只要是溶解上述特定聚合物(A)和特定聚合物(B)的溶剂,就没有特别限定。

[0315] 本发明的液晶取向剂中,除了上述不良溶剂、交联性化合物、使树脂覆膜或液晶取向膜的膜厚均匀性、表面平滑性提高的化合物、以及促进脱电荷的化合物之外,只要在不损害本发明效果的范围内,则也可以添加用于变更液晶取向膜的介电常数、导电性等电特性的介电体、导电物质。

[0316] <液晶取向膜和液晶表示元件>

[0317] 液晶取向膜是将前述液晶取向剂涂布于基板并干燥、烧成而得到的膜。

[0318] 作为要涂布液晶取向剂的基板,只要是透明性高的基板就没有特别限定,也可以将玻璃基板、氮化硅基板与丙烯酸类基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等一同使用。此时,使用形成有用于驱动液晶的ITO电极等的基板时,从简化工艺的观点出发是优选的。另外,反射型的液晶表示元件中,若仅是单侧的基板,则也可以使用硅晶片等不透明物,此时的电极也可以使用铝等会反射光的材料。

[0319] 液晶取向剂的涂布方法没有特别限定,工业上通常为丝网印刷、胶版印刷、柔性印刷、喷墨法等。作为其它的涂布方法,有浸渍法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法、喷涂法等,可以根据目的使用这些方法。

[0320] 将液晶取向剂涂布在基板上,然后利用热板、热循环型烘箱、IR(红外线)型烘箱等加热手段使溶剂蒸发,从而能够制成液晶取向膜。

[0321] 涂布液晶取向剂后的干燥、烧成工序可以选择任意的温度、时间。通常为了充分去除所含有的溶剂,可列举出以50~120℃烧成1~10分钟,其后,以150~300℃烧成5~120分钟的条件。

[0322] 烧成后的液晶取向膜的厚度没有特别限定,厚度过薄时,液晶表示元件的可靠性有时会降低,因此优选为5~300nm。其中,优选为10~200nm。

[0323] 作为对所得液晶取向膜进行取向处理的方法,可列举出前述刷磨处理法、光取向处理法等,优选为光取向处理法。

[0324] 作为光取向处理法的具体例,可列举出:对前述液晶取向膜的表面照射沿着一定方向偏振的辐射线,根据情况进一步以150~250℃的温度进行加热处理,从而赋予液晶取向性(也称为液晶取向能力)的方法。作为辐射线,可以使用具有100~800nm波长的紫外线或可见光线。其中,优选为具有100~400nm波长的紫外线,更优选为具有200~400nm波长的紫外线。

[0325] 另外,为了改善液晶取向性,可以对具有液晶取向膜的基板一边以50~250℃进行加热,一边照射辐射线。

[0326] 辐射线的照射量优选为1~10,000mJ/cm²。其中,优选为100~5,000mJ/cm²。这样操作而制造的液晶取向膜能够使液晶分子稳定地沿着一定的方向进行取向。

[0327] 进而,也可以使用水、溶剂对照射了偏振辐射线的液晶取向膜进行接触处理。作为

使用的溶剂,只要是溶解因辐射线的照射而由液晶取向膜生成的分解物的溶剂,就没有特别限定。作为具体例,可列举出水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲乙酮、1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯、丁基溶纤剂、乳酸乙酯、乳酸甲酯、二丙酮醇、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、醋酸环己酯等。其中,从通用性、溶剂安全性的观点出发,优选为水、2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇或乳酸乙酯。更优选为水、1-甲氧基-2-丙醇或乳酸乙酯。这些溶剂可以是1种,也可以组合2种以上。

[0328] 作为本发明中的接触处理,可列举出浸渍处理、喷雾处理(也称为喷涂处理)。从有效地溶解因辐射线而由液晶取向膜生成的分解物这一观点出发,这些处理的处理时间优选为10秒~1小时。其中,优选进行1~30分钟的浸渍处理。另外,前述接触处理时的溶剂的温度可以是常温也可以是加温,优选为10~80℃。其中,优选为20~50℃。从分解物的溶解性的观点出发,还可以根据需要进行超声波处理等。

[0329] 前述接触处理之后,优选利用水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲乙酮等低沸点溶剂进行冲洗(也称为润洗),进行液晶取向膜的烧成。此时,可以进行润洗和烧成中的任一者,也可以进行两者。烧成的温度优选为150~300℃。其中,优选为180~250℃。更优选为200~230℃。另外,烧成的时间优选为10秒~30分钟。其中,优选为1~10分钟。

[0330] 本发明的液晶取向膜适合作为IPS方式、FFS方式等横向电场方式的液晶表示元件的液晶取向膜,尤其是作为FFS方式的液晶表示元件的液晶取向膜是有用的。

[0331] 关于本发明的液晶表示元件,获得附带由上述液晶取向剂得到的液晶取向膜的基板后,利用已知的方法制作液晶单元,使用该液晶单元制成元件。

[0332] 作为液晶单元的制作方法的一例,以无源矩阵结构的液晶表示元件为例进行说明。需要说明的是,也可以是构成图像表示的各像素部分设置有TFT(薄膜晶体管,Thin Film Transistor)等转换元件的有源矩阵结构的液晶表示元件。

[0333] 具体而言,准备透明的玻璃制基板,在一个基板上设置共用电极,在另一个基板上设置段电极。这些电极可以进行图案化用以制成例如ITO电极、实现期望的图像表示。接着,在各基板上设置绝缘膜来覆盖共用电极和段电极。绝缘膜例如可以制成通过溶胶-凝胶法而形成的包含SiO₂-TiO₂的膜。接着,在前述那样的条件下,在各基板上形成液晶取向膜,在一个基板上以彼此的液晶取向膜面相对的方式重叠另一个基板,将周边用密封剂进行粘接。为了控制基板间隙,密封剂中通常优选预先混入间隔物。另外,优选在未设置密封剂的面内部分也预先散布用于控制基板间隙的间隔物。优选密封剂的一部分预先设置能够从外部填充液晶的开口部。

[0334] 其后,通过设置于密封剂的开口部向被两片基板和密封剂包围的空间内注入液晶材料。接着,将该开口部用粘接剂密封。注入可以利用真空注入法,也可以使用在大气中利用毛细管现象的方法。

[0335] 作为液晶材料,可以任意使用正型液晶材料、负型液晶材料。接着,进行偏振片的设置。具体而言,优选在两片基板的与液晶层相反一侧的表面上粘贴一对偏振片。

[0336] 通过使用本发明的液晶取向剂,能够得到抑制由交流驱动导致的残影、且与密封剂和基底基板的密合性得以兼顾的液晶取向膜。尤其是,对照射偏振辐射线而得到的光取向处理法用液晶取向膜是有用的。

[0337] 实施例

[0338] 以下列举出实施例来更具体地说明本发明,但本发明不限于它们。需要说明的是,以下使用的化合物的简称和各特性的测定方法如下所示。

[0339] GBL: γ -丁内酯

[0340] BCS: 丁基溶纤剂

[0341] DA-A: 参照下述式 (DA-A)

[0342] DA-1: 参照下述式 (DA-1)

[0343] DA-2: 参照下述式 (DA-2)

[0344] DA-3: 参照下述式 (DA-3)

[0345] DA-4: 参照下述式 (DA-4)

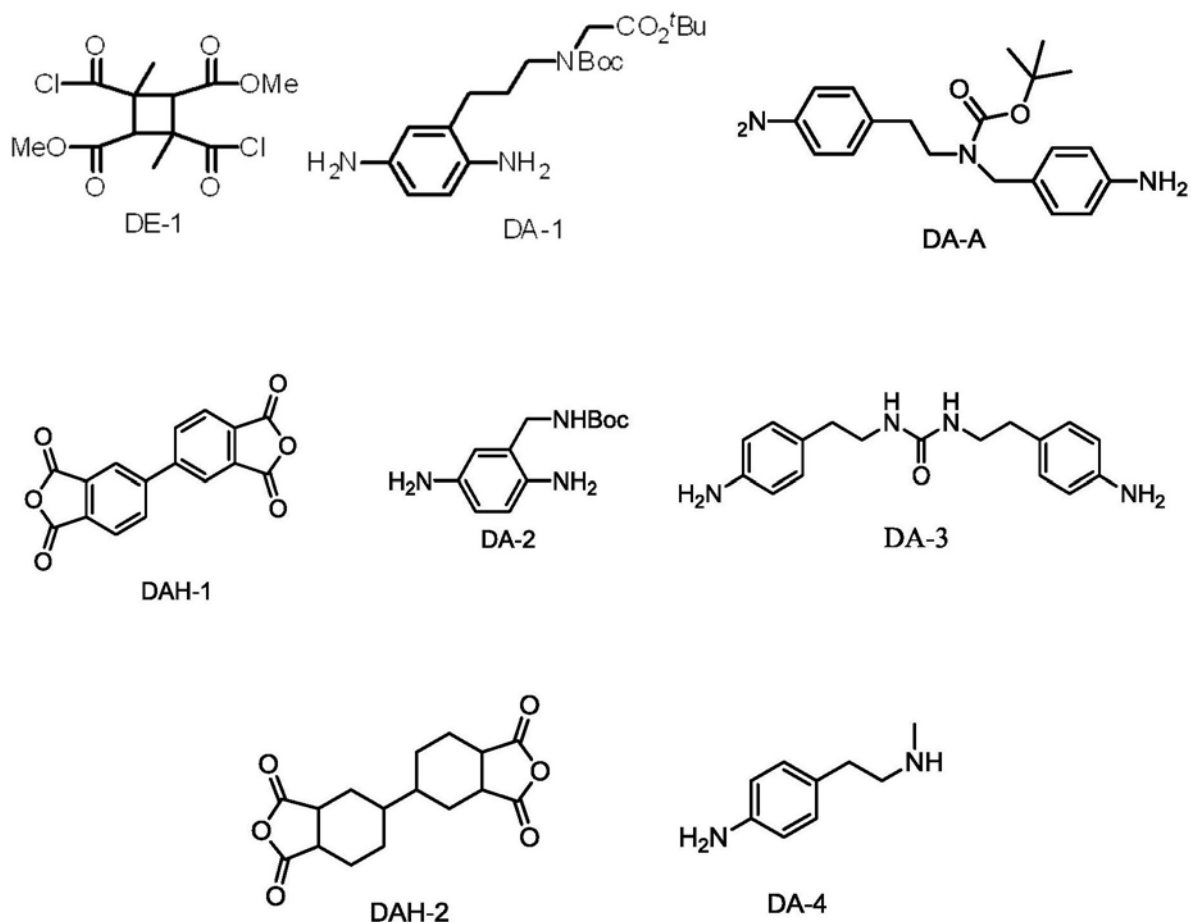
[0346] DE-1: 参照下述式 (DE-1)

[0347] DAH-1: 参照下述式 (DAH-1)

[0348] DAH-2: 参照下述式 (DAH-2)

[0349] 添加剂A: N- α -(9-苄基甲氧基羰基)-N- τ -叔丁氧基羰基-L-组氨酸

[0350]



[0351] [¹H NMR]

[0352] 装置: 傅立叶变换型超导核磁共振装置 (FT-NMR) INOVA-400 (Varian公司制) 400MHz

[0353] 溶剂: 氘代二甲基亚砷 (DMSO-d₆)

[0354] 标准物质: 四甲基硅烷 (TMS)

- [0355] 累算次数:8或32
- [0356] $[^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}]$
- [0357] 装置:傅里叶变换型超导核磁共振装置(FT-NMR) INOVA-400 (Varian公司制) 100MHz
- [0358] 溶剂:氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6)
- [0359] 标准物质:四甲基硅烷(TMS)
- [0360] 累算次数:256
- [0361] [熔点测定(DSC)]
- [0362] 装置:差示扫描量热测定装置DSC1STARe系统(梅特勒托利多公司制)
- [0363] 锅:密闭型Au锅
- [0364] 升温速度:10℃/分钟
- [0365] 熔点:分析最低温下的吸热峰温度
- [0366] [粘度]
- [0367] 聚酰胺酸酯和聚酰胺酸溶液的粘度使用E型粘度计TVE-22H(东机产业株式会社制)在样品量1.1mL、锥形转子TE-1(1°34'、R24)、温度25℃的条件下进行测定。
- [0368] [分子量]
- [0369] 聚酰胺酸酯的分子量通过GPC(常温凝胶渗透色谱)装置进行测定,以聚乙二醇和聚环氧乙烷换算值的形式算出数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)。
- [0370] GPC装置:Shodex公司制(GPC-101)
- [0371] 柱:Shodex公司制(KD803、KD805串联)
- [0372] 柱温:50℃
- [0373] 洗脱液:N,N-二甲基甲酰胺(作为添加剂,溴化锂一水合物($\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$)为30mmol/L(升)、磷酸·无水结晶(正磷酸)为30mmol/L、四氢呋喃(THF)为10ml/L)
- [0374] 流速:1.0ml/分钟
- [0375] 标准曲线制作用标准样品:东曹株式会社制TSK标准聚环氧乙烷(重均分子量(M_w)约900,000、150,000、100,000、和30,000)、以及、Polymer Laboratories Ltd.制聚乙二醇(峰位分子量(M_p)约12,000、4,000和1,000)。测定中,为了避免峰的重叠,分别针对将900,000、100,000、12,000、1,000这4种混合得到的样品以及将150,000、30,000、4,000这3种混合得到的样品共计两种样品进行测定。
- [0376] [酰亚胺化率的测定]
- [0377] 合成例中的聚酰亚胺的酰亚胺化率如下操作来测定。将聚酰亚胺粉末20mg投入至NMR样品管(NMR样品管规格、 $\phi 5$ (草野科学株式会社制)),添加氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6 、0.05质量%TMS(四甲基硅烷)混合品)(0.53ml),用超声波使其完全溶解。利用NMR测定机(JNW-ECA500)(JEOL DATUM公司制)对该溶液测定500MHz的质子NMR。酰亚胺化率将源自酰亚胺化前后不发生变化的结构的质子作为基准质子来确定,使用该质子的峰积算值和源自9.5ppm~10.0ppm附近出现的酰胺酸的NH基的质子峰积算值利用以下式子求出。。
- [0378] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$
- [0379] 上述式中,x为源自酰胺酸的NH基的质子峰积算值、y为基准质子的峰积算值、 α 为聚酰胺酸(酰亚胺化率为0%)时的基准质子相对于酰胺酸的NH基质子1个的个数比例。

[0380] [喷墨印刷]

[0381] 实施例中记载的喷墨印刷利用下述所示的装置、条件来进行。装置名：基于喷墨印刷的微细图案涂布装置(Hitachi Plant Technologies, Ltd. 制、HIS-200-1H)

[0382] 涂布基板：100×100mm的ITO基板

[0383] 涂布面积：72×80mm

[0384] 涂布条件：分辨率15 μ m、载物台速度40mm/秒、频率2000Hz、脉冲宽度9.6微秒、液滴量42p1、间隔宽度60 μ m、间隔长度141 μ m、施加电压：15V、喷嘴间隙0.5mm

[0385] [液晶单元的制作]

[0386] 制作具备FFS(Fringe Field Switching)模式液晶表示元件构成的液晶单元。首先准备带电极的基板。基板是大小为30mm×50mm且厚度为0.7mm的玻璃基板。在基板上，作为第1层而形成了构成对向电极且具备实心状图案的ITO电极。在第1层的对向电极上，作为第2层而形成了利用CVD法而成膜的SiN(氮化硅)膜。第2层的SiN膜的膜厚为500nm，作为层间绝缘膜而发挥功能。在第2层的SiN膜上，作为第3层而配置有对ITO膜进行图案化而形成的梳齿状像素电极，形成了第1像素和第2像素这两种像素。各像素的尺寸为纵10mm且横约5mm。此时，第1层的对向电极与第3层的像素电极通过第2层的SiN膜的作用而被电绝缘。

[0387] 第3层的像素电极具有中央部分发生弯曲的“<”字形电极要素经多个排列而构成的梳齿状形状。各电极要素的宽度方向的宽度是3 μ m，电极要素间的间隔为6 μ m。形成各像素的像素电极由中央部分发生弯曲的“<”字形的电极要素多个排列而构成，因此各像素的形状不是长方形状，而具备与电极要素同样地在中央部分发生弯曲的、类似于粗体的“<”字的形状。并且，各像素以其中央的弯曲部分为界被上下分割，具有弯曲部分的上侧的第1区域和下侧的第2区域。

[0388] 对比各像素的第1区域和第2区域时，构成它们的像素电极的电极要素的形成方向不同。即，将所述液晶取向膜的刷磨方向作为基准时，在像素的第1区域中，以呈现+10°的角度(顺时针)的方式形成像素电极的电极要素，在像素的第2区域中，以呈现-10°的角度(顺时针)的方式形成像素电极的电极要素。即，各像素的第1区域与第2区域如下构成：通过在像素电极与对向电极之间施加电压而诱发的液晶的、基板面内的旋转动作(平面切换)的方向互为相反方向。

[0389] 接着，将所得液晶取向剂用1.0 μ m的过滤器过滤后，通过旋涂而涂布在所准备的上述带电极的基板和背面形成有ITO膜且具有高度4 μ m的柱状间隔物的玻璃基板。在80℃的热板上使其干燥5分钟后，用230℃的热风循环式烘箱进行20分钟烧成，从而形成膜厚100nm的涂膜。对该涂膜面实施刷磨、偏振紫外线照射等取向处理，得到带液晶取向膜的基板。将上述的两片基板作为一组，在基板上印刷密封剂，以液晶取向膜面彼此相对且取向方向达到0°的方式粘贴另1片基板后，使密封剂固化而制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入液晶MLC-2041(MERCK CORPORATION制)，密封注入口，从而得到FFS驱动液晶单元。其后，将所得液晶单元以110℃加热1小时，放置一晚后用于各评价。

[0390] [由长期交流驱动导致的残影的评价]

[0391] 准备与上述残影评价中使用的液晶单元为相同结构的液晶单元。

[0392] 使用该液晶单元，在60℃的恒温环境下以60Hz的频率施加120小时的 ± 5 V交流电压。其后，使液晶单元的像素电极与对向电极之间呈现短路状态，直接在室温下放置一日。

[0393] 放置后,将液晶单元设置于以偏振光轴垂直的方式配置的两片偏振片之间,在未施加电压的状态下点亮背光,调整液晶单元的配置角度以使透过光的亮度达到最小。并且,将使液晶单元从第1像素的第2区域达到最暗的角度旋转至第1区域达到最暗的角度时的旋转角度作为角度 Δ 而算出。第2像素也同样地对比第2区域和第1区域,算出同样的角度 Δ 。并且,将第1像素和第2像素的角度 Δ 值的平均值作为液晶单元的角度 Δ 而算出,交流驱动余像 Δ 低于0.3时记作“良好”,为0.3以上时记作“不良”。

[0394] [由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的评价]

[0395] 将制作的液晶单元设置于以偏振光轴垂直的方式配置的两片偏振片之间,在未施加电压的状态下点亮LED背光,调整液晶单元的配置角度以使透过光的亮度达到最小。

[0396] 接着,一边对该液晶单元施加频率为30Hz的交流电压一边测定V-T曲线(电压-透射率曲线),将相对透射率达到50%的交流电压作为驱动电压而算出。

[0397] 以LED光照射不到液晶单元的方式进行遮光。进而,对液晶单元施加30分钟的频率1kHz且20mV的矩形波。

[0398] 其后,在点亮LED的同时,进行相对透射率达到50%的交流驱动,测定刚点灯后的V-F(电压-闪烁曲线)曲线,算出消除由交流驱动不对称导致的电荷蓄积的补偿电压值。其后,每隔1分钟测定最小补偿电压值变化量,算出自刚点灯后至30分钟为止进行变化时的最大电压值。此时,最大补偿电压的变化量超过20mV时,定义并评价为“不良”。另外,最大补偿电压的变化量不超过20mV时,定义并评价为“良好”。

[0399] [电荷缓和特性]

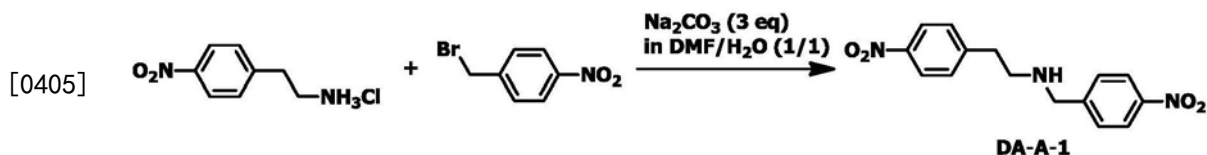
[0400] 将上述液晶单元置于光源上,测定45℃温度下的V-T特性(电压-透射率特性)后,对施加了 $\pm 1.5\text{V}/60\text{Hz}$ 的矩形波的状态下的液晶单元的透射率(T_a)进行测定。其后,在45℃的温度下施加10分钟的 $\pm 1.5\text{V}/60\text{Hz}$ 的矩形波后,重叠直流2V而使其驱动120分钟。切断直流电压,再次分别测定仅以 $\pm 1.5\text{V}/60\text{Hz}$ 的矩形波驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟时的液晶单元的透射率(T_b),根据各时间下的透射率(T_b)与初始透射率(T_a)之差(ΔT),算出因残留在液晶表示元件内的电压而产生的透射率的差值。

[0401] (合成例1)

[0402] 芳香族二胺化合物(DA-A):N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苄基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺的合成

[0403] 按照如下所示的3步骤的路线来合成芳香族二胺化合物(DA-A)。另外,芳香族二胺化合物(DA-A)符合上述的特定二胺化合物(2)。

[0404] 第1步骤:N-(2-(4-硝基苄基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺(DA-A-1)的合成



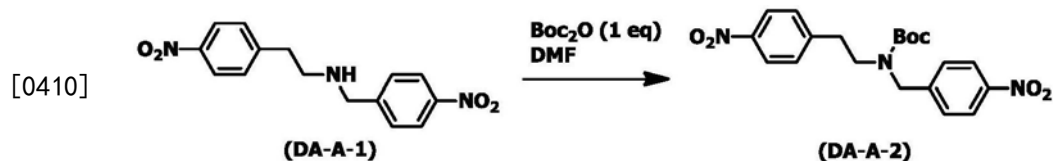
[0406] 将2-(4-硝基苄基)乙胺盐酸盐(50.0g、247mmol)溶解于水(300g)和DMF(50.0g),添加碳酸钠(78.4g、740mmol),在25℃下耗费1小时滴加4-硝基苄基溴化物(53.3g、247mmol)的DMF溶液(200g)。滴加过程中,追加DMF/水=1/1(w/w、100g),消除由析出物导致的搅拌不良。直接在室温下搅拌20小时,进而以40℃搅拌4小时,通过HPLC(高效液相色谱)确认原料的消失。其后,将反应液自然冷却至室温,过滤析出物,用水(150g)清洗2次、用2-

丙醇 (50.0g) 清洗2次,以50℃进行减压干燥,从而得到N-2-(4-硝基苄基)乙基-N-(4-硝基苄基)胺(白色固体、收量:73g、收率:99%)。

[0407] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.18 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 8.15 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.59, (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.52 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 3.87 (s, 2H, CH_2), 2.91 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2), 2.80 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2), 2.46 (s, 1H, NH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 149.8, 149.5, 146.6, 146.3, 130.3, 129.2, 123.7, 123.6, 52.4, 50.0, 36.0 (each s).

[0408] 熔点 (DSC): 123℃

[0409] 第2步骤:N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-硝基苄基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺 (DA-A-2) 的合成

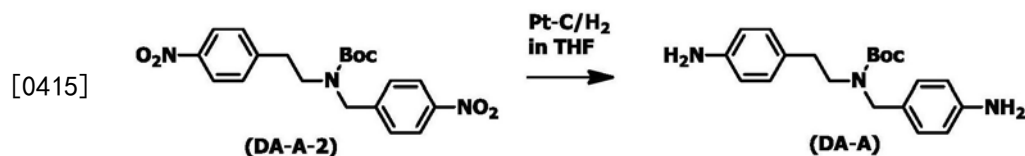


[0411] 将N-2-(4-硝基苄基)乙基-N-4-硝基苄基胺 (73g、0.24mol) 溶解于DMF (371g), 在2~8℃下耗费10分钟滴加二碳酸二叔丁酯 (54g、0.24mol)。其后,以20℃搅拌4小时,利用HPLC确认原料的消失。接着,减压蒸馏去除DMF,向反应液中添加醋酸乙酯 (371g),用水 (371g) 清洗3次。其后,在减压下浓缩有机相,从而得到橙色的油(粗收量:96g、粗收率:97%)。将该粗产物用二氧化硅胶柱色谱(己烷/醋酸乙酯=7/3 (v/v, $R_f=0.3$))进行精制,从而得到黄色的油(粗收量:82.0g、粗收率:82.8% (2步骤))。向该黄色油中添加甲醇 (118g),以50℃使其溶解后,一边搅拌一边冷却,以0~5℃搅拌30分钟后,过滤并干燥,从而得到N-叔丁氧基羰基-N-2-(4-硝基苄基)乙基-N-4-硝基苄基胺(白色粉末,收量:74.5g、收率:78% (2步骤))。

[0412] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.22 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 8.18-8.16 (br, 2H, C_6H_4), 7.51 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.48 (br, 2H, C_6H_4), 4.57-4.54 (br, 2H, CH_2), 3.55-3.49 (br, 2H, CH_2), 2.97 (br, 2H, CH_2), 1.36-1.32 (br, 9H, tert-Bu). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 155.2, 154.8, 147.9, 147.5, 147.1, 147.0, 146.5, 130.6, 128.7, 128.4, 124.0, 123.8, 79.7, 50.3, 49.2, 48.4, 34.3, 34.0, 28.2 (each s).

[0413] 熔点 (DSC): 77℃

[0414] 第3步骤:N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苄基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺 (DA-A) 的合成



[0416] 将N-叔丁氧基羰基-N-2-(4-硝基苄基)乙基-N-4-硝基苄基胺 (74g、0.18mol) 溶解于四氢呋喃 (370g), 添加3质量% 铂-碳 (7.4g), 在氢气气氛中、室温下搅拌72小时。用HPLC确认原料消失,通过过滤去除催化剂,浓缩并干燥滤液,从而以淡黄色油的形式得到DA-A的粗产物(粗收量:66g、粗收率:105%)。在80℃下将其溶解于甲苯 (198g) 后,以2℃搅拌1小时而使结晶析出。对析出的固体进行过滤并干燥,从而得到DA-A (白色粉末、收量:56g、收率:90%)。

[0417] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) : δ 6.92 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4) , 6.84–6.76 (br, 2H, C_6H_4) , 6.54 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4) , 6.50 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4) , 4.98 (s, 2H, NH_2) , 4.84 (s, 2H, NH_2) , 4.16 (br, 2H, CH_2) , 3.13 (br, 2H, CH_2) , 2.51 (br, 2H, CH_2) , 1.41 (s, 9H, tert-Bu) . ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO}-d_6$) : δ 155.4, 154.9, 148.2, 147.2, 129.5, 129.3, 129.1, 128.9, 126.6, 125.7, 114.5, 114.3, 78.9, 78.8, 50.2, 49.2, 48.4, 33.9, 33.3, 28.5 (each s) .

[0418] 熔点 (DSC) : 103°C

[0419] (合成例2)

[0420] 在附带搅拌装置和附带氮气导入管的3000mL四口烧瓶中,量取1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷110.47g (452mmol)、DA-2 18.94g (79.8mmol),添加NMP 1587g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐111.18g (496mmol),进而以固体成分浓度达到12质量%的方式添加NMP,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-1)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度 25°C 下的粘度为 $183\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0421] (合成例3)

[0422] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的2000ml四口烧瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-1) 950g,添加NMP 677.5g,并搅拌30分钟。向所得聚酰胺酸溶液中添加醋酸酐77.10g、吡啶19.92g,以 60°C 加热3小时,进行化学酰亚胺化。将所得反应液一边搅拌一边投入至5177g甲醇,滤取所析出的沉淀物,接着,用5177g甲醇清洗3次,用1726g甲醇清洗2次。将所得树脂粉末以 60°C 干燥12小时,从而得到聚酰亚胺树脂粉末。

[0423] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为74%、分子量为 $M_n=8755$ 、 $M_w=19663$ 。

[0424] 向放有搅拌子的200ml样品管中量取所得聚酰亚胺树脂粉末20.34g,添加NMP 149.2g,以 40°C 搅拌24小时而使其溶解,从而得到聚酰亚胺溶液(SPI-1)。

[0425] (合成例4)

[0426] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取对苯二胺2.92g (27.0mmol)和DA-2 0.71g (3.0mmol),添加NMP 81.76g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐6.46g (28.8mmol),进而以固体成分浓度达到10重量%的方式添加NMP,在室温下搅拌4小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-2)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度 25°C 下的粘度为 $230\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0427] (合成例5)

[0428] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷2.93g (12.00mmol)、DA-A 4.43g (11.99mmol),添加NMP81.98g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐5.35g (23.88mmol),进而以固体成分浓度达到12质量%的方式添加NMP 9.11g,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸溶液(PAA-3)。该聚酰胺酸溶液的温度 25°C 下的粘度为 $205\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0429] (合成例6)

[0430] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100ml四口烧瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-3) 20g,添加NMP 14.29g,并搅拌30分钟。向所得聚酰胺酸溶液中添加醋酸酐1.48g、吡啶0.38g,以 60°C 加热3小时,进行化学酰亚胺化。将所得反应液一边搅拌一边投入至139ml

的甲醇,滤取所析出的沉淀物,接着,用139ml的甲醇清洗3次。将所得树脂粉末以60℃干燥12小时,从而得到聚酰亚胺树脂粉末(SPI-2)。

[0431] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为75%、分子量为 $M_n=8156$ 、 $M_w=17408$ 。

[0432] (合成例7)

[0433] 使附带搅拌装置的500mL四口烧瓶内呈现氮气气氛,添加对苯二胺2.80g (25.9mmol),进一步添加DA-1 1.45g (6.47mmol)后,添加NMP 111g和作为碱的吡啶6.18g (78.1mmol),搅拌而使其溶解。接着,一边搅拌该二胺溶液一边添加DE-1 9.89g (30.4mmol),以15℃反应一晚。搅拌一晚后,添加丙烯酰氯0.38g (4.21mmol),以15℃反应4小时。将所得聚酰胺酸酯的溶液一边搅拌一边投入至1230g水,滤取所析出的白色沉淀,接着,用1230g的IPA清洗5次并干燥,从而得到白色的聚酰胺酸酯树脂粉末10.2g。收率为83.0%。另外,该聚酰胺酸酯的分子量为 $M_n=20,786$ 、 $M_w=40,973$ 。

[0434] 将所得聚酰胺酸酯树脂粉末7.96g采取至100mL锥形瓶,添加GBL 72.1g,在室温下搅拌24小时,使其溶解而得到聚酰胺酸酯溶液(PAE-1)。

[0435] (合成例8)

[0436] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的1000mL四口烧瓶中量取4,4'-二氨基二苯基胺39.89g (200.2mmol)、3,5-二氨基苯甲酸7.60g (49.95mmol),添加NMP 282g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐14.88g (75.10mmol),进而以固体成分浓度达到15质量%的方式添加NMP,在室温下搅拌2小时。接着,添加NMP 283g并添加DAH-1 50.3g (171.0mmol),进而以固体成分浓度达到12质量%的方式添加NMP,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-4)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为393mPa·s。

[0437] (合成例9)

[0438] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的2000mL四口烧瓶中量取4,4'-二氨基二苯基胺63.76g (320mmol)、3,5-二氨基苯甲酸12.17g (79.99mmol),添加NMP 1094g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加DAH-1 112.59g (383mmol),进而以固体成分浓度达到12质量%的方式添加NMP,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-5)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为384mPa·s。

[0439] (合成例10)

[0440] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的1000mL四口烧瓶中量取4,4'-二氨基二苯基胺33.48g (168.0mmol)、DA-3 21.48g (71.99mmol),添加NMP 803.1g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加DAH-1 66.73g (226.8mmol),进而以固体成分浓度达到12质量%的方式添加NMP,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-6)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为380mPa·s。

[0441] (合成例11)

[0442] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的200mL四口烧瓶中量取4,4'-二氨基二苯基胺4.44g (20.82mmol)、3,5-二氨基苯甲酸0.79g (5.19mmol),添加NMP 15.71g、GBL 73.08g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加DAH-1 7.39g (25.12mmol),进而以固体成分浓度达到12质量%的方式添加NMP,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-7)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为530mPa·s。

[0443] (比较合成例1)

[0444] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的2000mL四口烧瓶中量取DA-3 119.35g (400mmol),添加NMP 1536g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加DAH-1 39.43g (386mmol),进而以固体成分浓度达到12质量%的方式添加NMP,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-9)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为372mPa·s。

[0445] (合成例12)

[0446] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的10L可分离烧瓶中量取1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷488.58g (2mol)、DA-A 184.69g (0.5mol),添加NMP7772.47g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐504.38g (2.25mol),进而以固体成分浓度达到12质量%的方式添加NMP,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-10)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为192.6mPa·s。

[0447] (合成例13)

[0448] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的3000ml四口烧瓶中量取所得聚酰胺酸溶液(PAA-10)2400g,添加NMP 800g,并搅拌30分钟。向所得聚酰胺酸溶液中添加醋酸酐186.20g、吡啶48.1g,以60℃加热3小时,进行化学酰亚胺化。将所得反应液一边搅拌一边投入至13.21L的甲醇,滤取所析出的沉淀物,接着,用13.21L的甲醇清洗3次,用4.30L的甲醇清洗2次。将所得树脂粉末以60℃干燥12小时,从而得到聚酰亚胺树脂粉末。

[0449] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为74%、分子量为 $M_n=6737$ 、 $M_w=14181$ 。

[0450] 向放有搅拌子的200ml样品管中量取所得聚酰亚胺树脂粉末20.34g,添加NMP 149.2g,以40℃搅拌24小时而使其溶解,从而得到聚酰亚胺溶液(SPI-3)。

[0451] (合成例14)

[0452] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取DA-4 0.87g (5.8mmol)和4,4'-二氨基二苯基胺4.62g (23.2mmol),添加NMP 63.24g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加DAH-1 4.27g (14.5mmol)和1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐2.56g (13.05mmol),进而以固体成分浓度达到12重量%的方式添加NMP,在室温下搅拌4小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-11)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为593mPa·s。

[0453] (合成例15)

[0454] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取4,4'-二氨基二苯基甲烷1.11g (14.0mmol)和4,4'-二氨基二苯基胺4.46g (22.4mmol),添加NMP 62.02g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加DAH-1 4.12g (14mmol)和1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐2.38g (12.18mmol),进而以固体成分浓度达到12重量%的方式添加NMP,在室温下搅拌4小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-12)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为590mPa·s。

[0455] (合成例16)

[0456] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的5L可分离烧瓶中量取3,5-二氨基苯甲酸31.64g (0.2mol)和4,4'-二氨基二苯基胺165.78g (0.83mol),添加NMP1270.36g,一边输送

氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加DAH-2 95.57g (0.31mol), 进而以固体成分浓度达到15重量%的方式添加NMP, 在室温下搅拌4小时。其后, 添加DAH-1 201.95g (0.69mol), 以固体成分浓度达到12重量%的方式添加NMP, 在室温下搅拌4小时, 从而得到聚酰胺酸(PAA-13)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为435mPa·s。

[0457] (合成例17)

[0458] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取4,4'-二氨基二苯基甲烷1.11g (14.0mmol) 和4,4'-二氨基二苯基胺4.46g (22.4mmol), 添加NMP 64.41g, 一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加DAH-1 5.77g (19.6mmol) 和1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐1.207g (6.16mmol), 进而以固体成分浓度达到12重量%的方式添加NMP, 在室温下搅拌4小时, 从而得到聚酰胺酸(PAA-14)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为387mPa·s。

[0459] (合成例18)

[0460] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取DA-4 0.84g (5.6mmol) 和4,4'-二氨基二苯基胺4.46g (22.4mmol), 添加NMP 63.03g, 一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加DAH-1 5.77g (19.6mmol) 和1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐1.207g (6.16mmol), 进而以固体成分浓度达到12重量%的方式添加NMP, 在室温下搅拌4小时, 从而得到聚酰胺酸(PAA-15)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为396mPa·s。

[0461] (合成例19)

[0462] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取4,4'-二氨基二苯基甲烷1.11g (14.0mmol) 和4,4'-二氨基二苯基胺4.46g (22.4mmol), 添加NMP 67.90g, 一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加DAH-1 5.77g (19.6mmol) 和DAH-2 1.89g (6.16mmol), 进而以固体成分浓度达到12重量%的方式添加NMP, 在室温下搅拌4小时, 从而得到聚酰胺酸(PAA-16)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为386.8mPa·s。

[0463] (合成例20)

[0464] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取DA-4 0.81g (5.4mmol) 和4,4'-二氨基二苯基胺4.30g (21.6mmol), 添加NMP 64.14g, 一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加DAH-2 1.81g (5.94mmol) 和DAH-1 5.56g (18.9mmol), 进而以固体成分浓度达到12重量%的方式添加NMP, 在室温下搅拌4小时, 从而得到聚酰胺酸(PAA-17)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为304.0mPa·s。

[0465] (合成例21)

[0466] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取4,4'-二氨基二苯基胺3.82g (19.2mmol)、3,5-二氨基苯甲酸0.73g (4.8mmol), 添加NMP 15.38g、GBL 30.76g, 一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液, 一边添加DAH-1 4.51g (15.3mmol), 在室温下搅拌4小时。进而, 添加1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐1.41g (7.2mmol), 以固体成分浓度达到12质量%的方式添加GBL, 在室温下搅拌24小时, 从而得到聚酰胺酸(PAA-18)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为308.4mPa·s。

[0467] (合成例22)

[0468] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取4,4'-二氨基二苯基胺3.82g (19.2mmol)、4,4'-二氨基二苯基甲烷0.95g (4.8mmol),添加NMP 16.74g、GBL 33.48g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加DAH-1 6.63g (22.6mmol),进而以固体成分浓度达到12质量%的方式添加GBL,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-19)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为324.4mPa·s。

[0469] (合成例23)

[0470] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取4,4'-二氨基二苯基胺2.86g (14.4mmol)、3,5-二氨基苯甲酸0.73g (4.8mmol),添加NMP15.78g、GBL 31.55g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加DAH-1 6.63g (22.6mmol),进而以固体成分浓度达到12质量%的方式添加GBL,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-20)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为335.5mPa·s。

[0471] (合成例24)

[0472] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取4,4'-二氨基二苯基胺3.99g (20.0mmol)、3,5-二氨基苯甲酸0.76g (5.0mmol),添加NMP15.45g、GBL 3.86g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐2.48g (12.5mmol),在室温下搅拌4小时。进而,添加DAH-1 3.31g (11.25mmol),以固体成分浓度达到12质量%的方式添加GBL,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-21)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为285.2mPa·s。

[0473] (合成例25)

[0474] 向附带搅拌装置和附带氮气导入管的100mL四口烧瓶中量取1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷2.81g (11.5mmol)、DA-A 4.24g (11.5mmol),添加NMP64.03g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加DAH-1 1.35g (4.6mmol),在室温下搅拌4小时。进而,添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐4.06g (18.1mmol),以固体成分浓度达到12质量%的方式添加NMP,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸(PAA-22)的溶液。该聚酰胺酸溶液的温度25℃下的粘度为132.0mPa·s。

[0475] (实施例1)

[0476] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例3得到的聚酰亚胺溶液(SPI-1) 5.49g、利用合成例8得到的聚酰胺酸溶液(PAA-4) 5.14g,添加0.3质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液1.24g、NMP 4.14g、BCS 4.02g添加,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-1)。

[0477] (实施例2)

[0478] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例4得到的聚酰胺酸溶液(PAA-2) 5.50g、利用合成例9得到的聚酰胺酸溶液(PAA-5) 4.64g,添加0.3质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液1.10g、NMP4.76g、BCS 4.01g和添加剂A0.17g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-2)。

[0479] (实施例3)

[0480] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例3得到的聚酰亚胺溶液(SPI-1) 5.64g、利用合成例10得到的聚酰胺酸溶液(PAA-6) 5.14g,添加0.3质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液1.24g、NMP3.98g、BCS 4.02g和添加剂A 0.19g,用磁力搅

拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-3)。

[0481] (实施例4)

[0482] 向放有搅拌子的200mL锥形瓶中量取利用合成例6得到的聚酰亚胺溶液(SPI-2) 5.50g、利用合成例9得到的聚酰胺酸溶液(PAA-5) 5.21g,添加0.3质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液1.24g、NMP 4.04g、BCS 4.02g和添加剂A 0.19g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-4)。

[0483] (实施例5)

[0484] 向放有搅拌子的200mL锥形瓶中量取利用合成例7得到的聚酰胺酸酯溶液(PAE-1) 12.40g、利用合成例11得到的聚酰胺酸溶液(PAA-7) 15.5g,添加NMP 4.96g、GBL 47.14g、PB 20.02g和添加剂A 0.43g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-5)。

[0485] (比较例1)

[0486] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例3得到的聚酰亚胺溶液(SPI-1) 5.44g、利用比较合成例1得到的聚酰胺酸溶液(PAA-9) 5.17g,添加0.3质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液1.24g、NMP 4.15g、BCS 4.02g和添加剂A 0.19g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(B-1)。

[0487] (实施例6)

[0488] 将实施例1中得到的液晶取向剂(AL-1)用1.0 μ m的过滤器过滤后,通过旋涂而涂布在所准备的上述带电极的基板和背面形成有ITO膜且具有高度4 μ m的柱状间隔物的玻璃基板。在80℃的热板上干燥5分钟后,用230℃的热风循环式烘箱进行20分钟烧成,从而形成膜厚为100nm的涂膜。对该涂膜面隔着偏振片照射消光比为26:1的经直线偏振的波长254nm的紫外线0.2J/cm²。使该基板在25℃的乳酸乙酯中浸渍5分钟,接着在25℃的纯水中浸渍1分钟,在200℃的热板上干燥5分钟,从而得到带液晶取向膜的基板。将上述的两片基板作为一组,在基板上印刷密封剂,以液晶取向膜面彼此相对且取向方向达到0°的方式粘贴另1片基板后,使密封剂固化而制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入液晶MLC-2041(MERCK CORPORATION制),密封注入口,从而得到FFS驱动液晶单元。其后,将所得液晶单元以110℃加热1小时,放置一晚。

[0489] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为6.9%、2.0%、1.1%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0490] (实施例7)

[0491] 将实施例2中得到的液晶取向剂(AL-2)用1.0 μ m的过滤器过滤后,通过旋涂而涂布在所准备的上述带电极的基板和背面形成有ITO膜且具有高度4 μ m的柱状间隔物的玻璃基板。在80℃的热板上干燥5分钟后,用230℃的热风循环式烘箱进行20分钟烧成,从而形成膜厚为100nm的涂膜。对该涂膜面隔着偏振片照射消光比为26:1的经直线偏振的波长254nm的紫外线0.5J/cm²。将该基板在230℃的热风循环式烘箱中进行20分钟烧成,得到带液晶取向膜的基板。将上述的两片基板作为一组,在基板上印刷密封剂,以液晶取向膜面彼此相对且取向方向达到0°的方式粘贴另1片基板后,使密封剂固化而制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入液晶MLC-2041(MERCK CORPORATION制),密封注入口,从而得到FFS驱动液

晶单元。其后,将所得液晶单元以110℃加热1小时,放置一晚。

[0492] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为6.1%、1.9%、0.9%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0493] (实施例8)

[0494] 除了使用实施例3中得到的液晶取向剂(AL-3)之外,利用与实施例6相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0495] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为6.7%、0.5%、0.3%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0496] (实施例9)

[0497] 使用实施例4中得到的液晶取向剂(AL-4),在照射偏振紫外线后,用25℃的纯水代替乳酸乙酯来进行5分钟的接触处理,除此之外,利用与实施例6相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0498] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为4.0%、0.9%、0.5%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0499] (实施例10)

[0500] 使用实施例5中得到的液晶取向剂(AL-5),利用喷墨印刷来涂布液晶取向剂,除此之外,利用与实施例7相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0501] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为8.4%、1.4%、0.9%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0502] (比较例2)

[0503] 除了使用比较例1中得到的液晶取向剂(B-1)之外,利用与实施例6相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0504] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为9.9%、0.5%、0.2%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以上,不良。

[0505] [表1]

[0506]

	液晶取向剂	由长期交流驱动 导致的残影
实施例 6	AL-1	良好
实施例 7	AL-2	良好
实施例 8	AL-3	良好
实施例 9	AL-4	良好
实施例 10	AL-5	良好
比较例 2	B-1	良好

[0507] [表2]

[0508]

	液晶取向剂	电荷缓和特性(ΔT)				由交流驱动不对称 导致的电荷蓄积值 的评价
		0 分钟	5 分钟	10 分钟	20 分钟	
实施例 6	AL-1	6.90%	2.00%	1.10%	0%	良好
实施例 7	AL-2	6.10%	1.90%	0.90%	0%	良好
实施例 8	AL-3	6.70%	0.90%	0.50%	0%	良好
实施例 9	AL-4	4.00%	0.90%	0.50%	0%	良好
实施例 10	AL-5	8.40%	1.40%	0.90%	0%	良好
比较例 2	B-1	9.90%	0.50%	0.20%	0%	不良

[0509] (实施例11)

[0510] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例13得到的聚酰亚胺溶液(SPI-3) 3.18g、利用合成例14得到的聚酰胺酸溶液(PAA-11) 4.47g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP1.34g、GBL 5.4g、BCS 3.60g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-6)。

[0511] (实施例12)

[0512] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例13得到的聚酰亚胺溶液(SPI-3) 3.18g、利用合成例15得到的聚酰胺酸溶液(PAA-12) 4.10g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP1.46g、GBL 5.4g、BCS 3.60g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-7)。

[0513] (实施例13)

[0514] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例13得到的聚酰亚胺溶液(SPI-3) 3.18g、利用合成例16得到的聚酰胺酸溶液(PAA-13) 4.05g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP1.50g、GBL 5.4g、BCS 3.60g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-8)。

[0515] (实施例14)

[0516] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例13得到的聚酰亚胺溶液(SPI-3) 3.18g、利用合成例17得到的聚酰胺酸溶液(PAA-14) 3.99g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP1.56g、GBL 5.40g、BCS 3.60g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-9)。

[0517] (实施例15)

[0518] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例13得到的聚酰亚胺溶液(SPI-3) 3.18g、利用合成例18得到的聚酰胺酸溶液(PAA-15) 3.89g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP1.66g、GBL 5.40g、BCS 3.60g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-10)。

[0519] (实施例16)

[0520] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例13得到的聚酰亚胺溶液(SPI-3) 3.18g、利用合成例19得到的聚酰胺酸溶液(PAA-16) 3.79g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP1.76g、GBL 5.40g、BCS 3.60g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-11)。

[0521] (实施例17)

[0522] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例13得到的聚酰亚胺溶液(SPI-3) 3.18g、利用合成例20得到的聚酰胺酸溶液(PAA-17) 3.96g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP1.58g、GBL 5.40g、BCS 3.60g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-12)。

[0523] (实施例18)

[0524] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例7得到的聚酰胺酸酯溶液(PAE-1) 4.8g、利用合成例21得到的聚酰胺酸溶液(PAA-18) 6.02g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP2.83g、GBL 9.74g、BCS 6.00g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-13)。

[0525] (实施例19)

[0526] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例7得到的聚酰胺酸酯溶液(PAE-1) 4.8g、利用合成例22得到的聚酰胺酸溶液(PAA-19) 6.17g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP1.91g、GBL 9.62g、BCS 6.00g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-14)。

[0527] (实施例20)

[0528] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例7得到的聚酰胺酸酯溶液(PAE-1) 4.8g、利用合成例23得到的聚酰胺酸溶液(PAA-20) 5.99g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP1.95g、GBL 9.77g、BCS 6.00g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-15)。

[0529] (实施例21)

[0530] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例7得到的聚酰胺酸酯溶液(PAE-1) 4.8g、利用合成例24得到的聚酰胺酸溶液(PAA-21) 6.10g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP1.92g、GBL 9.67g、BCS 6.00g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-16)。

[0531] (实施例22)

[0532] 向放有搅拌子的50mL锥形瓶中量取利用合成例25得到的聚酰胺酸溶液(PAA-22) 4.8g、利用合成例9得到的聚酰胺酸溶液(PAA-5) 6.09g,添加1.0质量%的3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的NMP溶液0.9g、NMP1.96g、GBL 9.77g、BCS 6.00g,用磁力搅拌器搅拌30分钟,从而得到液晶取向剂(AL-17)。

[0533] (实施例23)

[0534] 将实施例11中得到的液晶取向剂(AL-6)用1.0 μm 的过滤器过滤后,通过旋涂而涂布在所准备的上述带电极的基板和背面形成有ITO膜且具有高度4 μm 的柱状间隔物的玻璃基板。在80℃的热板上干燥5分钟后,用230℃的热风循环式烘箱进行20分钟烧成,从而形成膜厚为100nm的涂膜。对该涂膜面隔着偏振片照射消光比为26:1的经直线偏振的波长254nm的紫外线0.2J/cm²。使该基板在25℃的乳酸乙酯中浸渍5分钟,接着在25℃的纯水中浸渍1分钟,在200℃的热板上干燥5分钟,从而得到带液晶取向膜的基板。将上述的两片基板作为一组,在基板上印刷密封剂,以液晶取向膜面彼此相对且取向方向达到0°的方式粘贴另1片基板后,使密封剂固化而制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入液晶MLC-2041(MERCK CORPORATION制),密封注入口,从而得到FFS驱动液晶单元。其后,将所得液晶单元以110℃加热1小时,放置一晚。

[0535] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为4.5%、0.8%、0.4%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0536] (实施例24)

[0537] 除了使用实施例12中得到的液晶取向剂(AL-7)之外,利用与实施例23相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0538] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为6.8%、1.2%、0.7%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0539] (实施例25)

[0540] 除了使用实施例13中得到的液晶取向剂(AL-8)之外,利用与实施例23相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0541] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为6.9%、1.2%、0.8%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0542] (实施例26)

[0543] 除了使用实施例14中得到的液晶取向剂(AL-9)之外,利用与实施例23相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0544] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为6.5%、1.2%、0.6%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0545] (实施例27)

[0546] 除了使用实施例15中得到的液晶取向剂(AL-10)之外,利用与实施例23相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0547] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。

[0548] 评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为5.5%、1.1%、0.7%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0549] (实施例28)

[0550] 除了使用实施例16中得到的液晶取向剂(AL-11)之外,利用与实施例23相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0551] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为7.3%、1.2%、0.6%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0552] (实施例29)

[0553] 除了使用实施例17中得到的液晶取向剂(AL-12)之外,利用与实施例23相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0554] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为7.8%、1.4%、0.7%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0555] (实施例30)

[0556] 将实施例18中得到的液晶取向剂(AL-13)用1.0 μ m的过滤器过滤后,通过旋涂而涂布在所准备的上述带电极的基板和背面形成有ITO膜且具有高度4 μ m的柱状间隔物的玻璃基板。在80℃的热板上干燥5分钟后,用230℃的热风循环式烘箱进行20分钟烧成,从而形成膜厚为100nm的涂膜。对该涂膜面隔着偏振片照射消光比为26:1的经直线偏光的波长254nm的紫外线0.5J/cm²。将该基板在230℃的热风循环式烘箱中进行20分钟烧成,得到带液晶取向膜的基板。将上述的两片基板作为一组,在基板上印刷密封剂,以液晶取向膜面彼此相对且取向方向达到0°的方式粘贴另1片基板后,使密封剂固化而制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入液晶MLC-2041(MERCK CORPORATION制),密封注入口,从而得到FFS驱动液晶单元。其后,将所得液晶单元以110℃加热1小时,放置一晚。

[0557] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为6.5%、0.2%、0.2%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0558] (实施例31)

[0559] 除了使用实施例19中得到的液晶取向剂(AL-14)之外,利用与实施例30相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0560] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为5.9%、0.3%、0.2%和0%。评价由交流驱动不对称

导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0561] (实施例32)

[0562] 除了使用实施例20中得到的液晶取向剂(AL-15)之外,利用与实施例30相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0563] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为4.9%、0.6%、0.3%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0564] (实施例33)

[0565] 除了使用实施例21中得到的液晶取向剂(AL-16)之外,利用与实施例30相同的方法制作FFS驱动液晶单元。

[0566] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为6.3%、0.3%、0.2%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0567] (实施例34)

[0568] 将实施例22中得到的液晶取向剂(AL-17)用1.0 μ m的过滤器过滤后,通过旋涂而涂布在所准备的上述带电极的基板和背面形成有ITO膜且具有高度4 μ m的柱状间隔物的玻璃基板。在80℃的热板上干燥5分钟后,用230℃的热风循环式烘箱进行20分钟烧成,从而形成膜厚为100nm的涂膜。将该涂膜面用人造丝布进行刷磨(辊直径:120mm、辊转速:1000rpm、移动速度:20mm/秒、压入长度:0.3mm)后,在异丙醇与纯水的3/7混合溶剂中照射1分钟的超声波而进行清洗,通过鼓风而去除水滴后,在230℃的热风循环式烘箱中进行20分钟烧成,得到带液晶取向膜的基板。将上述的两片基板作为一组,在基板上印刷密封剂,以液晶取向膜面彼此相对且取向方向达到0°的方式粘贴另1片基板后,使密封剂固化而制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入液晶MLC-2041(MERCK CORPORATION制),密封注入口,从而得到FFS驱动液晶单元。其后,将所得液晶单元以110℃加热1小时,放置一晚。

[0569] 针对该FFS驱动液晶单元,评价由长期交流驱动导致的残影的结果,长期交流驱动后的该液晶单元的角度 Δ 值为0.3度以下,良好。评价电荷缓和特性的结果,交流驱动0分钟、5分钟、10分钟和20分钟的 ΔT 分别为4.0%、0.9%、0.5%和0%。评价由交流驱动不对称导致的电荷蓄积值的结果,驱动30分钟的最大补偿电压的变化量为20mV以下,良好。

[0570] [表3]

[0571]

	液晶取向剂	由长期交流驱动导致的残影
实施例11	AL-6	良好
实施例12	AL-7	良好
实施例13	AL-8	良好
实施例14	AL-9	良好
实施例15	AL-10	良好
实施例16	AL-11	良好

实施例17	AL-12	良好
实施例18	AL-13	良好
实施例19	AL-14	良好
实施例20	AL-15	良好
实施例21	AL-16	良好
实施例22	AL-17	良好

[0572] [表4]

[0573]

	液晶取向剂	电荷缓和特性 (ΔT)				由交流驱动不对称导致的 电荷蓄积值的评价
		0分钟	5分钟	10分钟	20分钟	
实施例11	AL-6	4.50%	0.80%	0.40%	0%	良好
实施例12	AL-7	6.80%	1.20%	0.70%	0%	良好
实施例13	AL-8	6.90%	1.20%	0.80%	0%	良好
实施例14	AL-9	6.50%	1.20%	0.60%	0%	良好
实施例15	AL-10	5.50%	1.10%	0.70%	0%	良好
实施例16	AL-11	7.30%	1.20%	0.60%	0%	良好
实施例17	AL-12	7.80%	1.40%	0.70%	0%	良好
实施例18	AL-13	6.50%	0.20%	0.20%	0%	良好
实施例19	AL-14	5.90%	0.30%	0.20%	0%	良好
实施例20	AL-15	4.90%	0.60%	0.30%	0%	良好
实施例21	AL-16	6.30%	0.30%	0.20%	0%	良好
实施例22	AL-17	4.00%	0.90%	0.50%	0%	良好

[0574] 产业上的可利用性

[0575] 由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜能够抑制由交流驱动不对称导致的电荷蓄积、因直流电压而蓄积的残留电荷会快速缓和,进而,能够抑制由交流驱动导致的残影,作为残影特性优异、IPS驱动方式和/或FFS驱动方式的液晶表示元件和/或液晶电视的液晶取向膜是有用的。

[0576] 尤其是,本发明的液晶表示元件可适合地用于大画面且高清晰的液晶电视、中小型的汽车导航系统、智能手机等。

[0577] 需要说明的是,2013年10月23日申请的日本专利申请2013-219840号的说明书、权利要求书和摘要的全部内容援引至此,作为本发明的说明书的公开内容。

专利名称(译)	液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件		
公开(公告)号	CN105849630B	公开(公告)日	2019-06-07
申请号	CN201480070457.8	申请日	2014-10-22
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
[标]发明人	作本直树 山极大辉 饭沼洋介		
发明人	作本直树 山极大辉 饭沼洋介		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10 C08L79/08		
CPC分类号	C08G73/1082 C08L79/08 G02F1/133723 C09K19/56		
代理人(译)	刘新宇		
优先权	2013219840 2013-10-23 JP		
其他公开文献	CN105849630A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种含有(A)成分和(B)成分的液晶取向剂。(A)成分：选自由聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺组成的组中的至少1种聚合物，所述聚合物具有选自由式[1A]和[1B]组成的组中的至少1种结构。[1A][1B](XA、XC各自独立地表示因热而被置换成氢原子的保护基。XB表示单键或碳数1~40的有机基团，此时，与酯基(-COO-基)键合的原子是碳原子。)。 (B)成分：由包含式(B-1)的四羧酸二酐的四羧酸成分与包含式(B-2)的二胺的二胺成分得到的聚酰胺酸。(B-1)(B-2)(Y1为具有选自由氨基、亚氨基和含氮杂环组成的组中的至少1种结构的二价有机基团。B1和B2各自独立地为氢原子、任选具有取代基的碳数1~10的烷基等。)

